

ナノ結晶 Si 製膜のための Si の反応性スパッタリングにおけるモード遷移

薄膜・表面物性研究室 多久島 和弘

M033504 Kazuhiro TAKUSHIMA

1. はじめに

ナノクリスタルシリコン(nc-Si)は、表面が酸素によって終端されている直径 3~4 nmのシリコン結晶の集合体である。このnc-Siは、バルク結晶では困難な発光デバイスへの応用が考えられる。近年、Si-SiO₂混合ターゲットをスパッタすることによってPL発光するnc-Siを形成した例が報告されている。我々は酸素(O₂)を用いたSiの反応性スパッタリングでも、O₂流量の制御によりnc-Siが作製できるのではないかと考え、本研究を始めた。

金属酸化物の薄膜を形成する反応性スパッタにおいては、反応ガスの流量に依存して、二つの安定なスパッタ状態(モード)が現れる。金属のターゲットがそのままスパッタされるメタルモードと、ターゲット表面が酸化された状態でスパッタされる酸化物モードである。メタルモードに比べ、酸化物モードでは膜形成速度が極端に低い。このため、反応ガス流量を変えると、ある流量を境にメタルモード・酸化物モード間の遷移が急激に起こる。さらに、この流量値は、ガス流量の増加時と減少時とで異なり、ガス流量と成膜速度などの関係を表すグラフにはヒステリシスが現れる。

本研究では、nc-Si膜の形成という最終目標を目指す中で、Ar/O₂混合ガスを用いたSiの反応性スパッタリングにおけるモード遷移の特徴を明らかにする。具体的には、DC放電の制御方式を定電流と定電力で行った場合で、放電電圧、分圧、成膜速度、プラズマの発光強度などの特性を調べた。さらに、定電力で製膜した膜の物性を測定した。

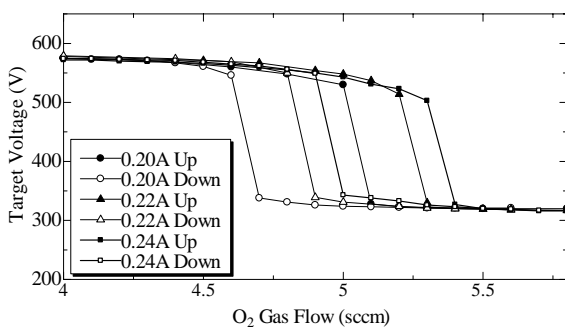


Fig.1 放電電圧の電流依存性 (1Pa)

2. 実験

Arを一定量(20 sccm)として、O₂を 0.6~10 sccmの範囲で導入し、SiをターゲットとしてDCマグネトロンスパッタを行った。スパッタガスであるAr圧力は1~10 Paとし、その後O₂の導入量を制御した。電源はADVANCED ENERGY社のMDX-1.5Kを用い、定電流(0.20~0.24 A)と定電力(40~160 W)の条件下で運転した。また、プラズマからの発光は、220 nm~871 nmの波長範囲で発光の分光測定を行った。

3. 結果・考察

Fig.1 に定電流で放電させた場合のO₂ガス流量と放電電圧との関係を示す。この特性が放電電流によってどのように変わるかも示してある。あるO₂ガス流量で、電圧値が急激に変化する現象が見られ、さらに流量の増加時と減少時でヒステリシスが生じた。放電電圧は、O₂増加にともなうプラズマインピーダンスの変化、酸化によるターゲットインピーダンスの上昇、ターゲット表面の酸化による2次電子放出係数の増加などによって変わる。

電流制御時は、放電電流を増やしても電圧はほとんど変わらず、ヒステリシスの幅もほとんど変化していない。しかし、遷移の起こるガス流量は電流増加によって高流量側に移行した。これは、電流値が上がって、ターゲットからスパッタされるSiが増加したため、遷移領域が移行したのだと考えられる。

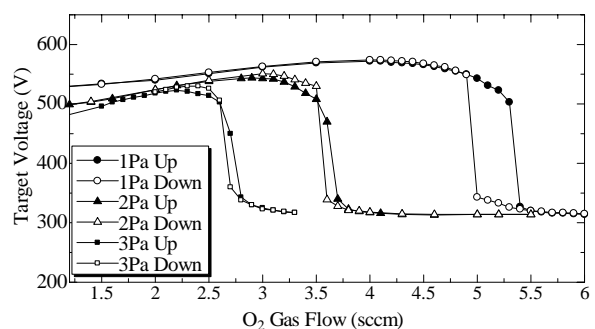


Fig.2 放電電圧の圧力依存性 (0.24A)

このヒステリシス特性が、放電圧を変えたときにどのように変わるかを Fig.2 に示す。圧力が増加するとメタルモード時の放電電圧は若干減少する傾向にある。また、高圧の方がより低流量側で遷移が起き、ヒステリシス領域も小さくなっている。この圧力依存性は、排気速度を絞って高圧環境を作っているためとも考えられるが、基板へ到達して酸素トラップとして機能する活性な Si 原子が減少することも影響していると考えている。

次に、電力制御で放電を行った結果を示す。電力一定で放電させると、電圧値の変化はなだらかとなり、O₂ガス流量増加時と減少時で同じ軌跡を描いた。SiをArガスでスパッタする場合に比べ、O₂ガスを導入すると、放電電圧は徐々に増加する。さらにガス流量を増加させると電圧値はゆっくり下がっていき、最後は酸化物モードで一定になる。

電力を一定にしていると、ターゲットの酸化による2次電子放出係数の増加やガスのイオン化エネルギーの低下によって放電電流が増加する。これが、酸化によるスパッタ率の減少と逆に作用するため、酸化物モードへの移行が緩やかになりヒステリシスも生じなかったのだと考えられる。

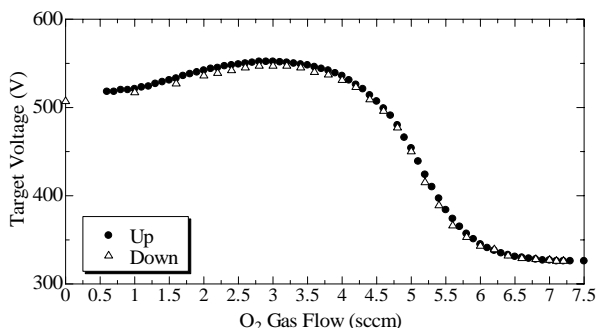


Fig.3 電力制御モードでの電圧特性 (1Pa 100W)

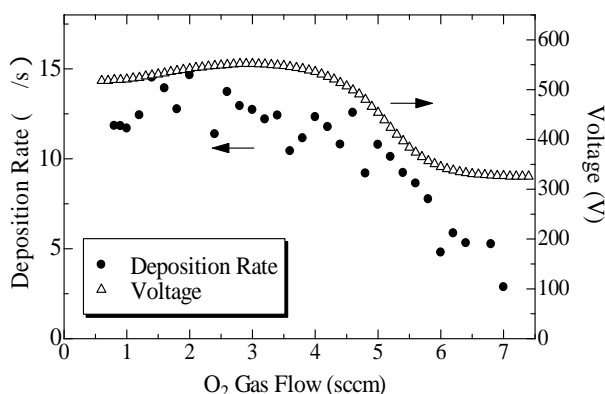


Fig.4 成膜速度と電圧の関係 (1Pa 100W)

さらに、放電電圧は成膜速度と Fig.4 に示すように強い相関があった。以上より、電力一定で運転した場合の成膜速度は、ガス流量でコントロールできることがわかる。これは、同時にSiO_xの組成xを制御できる可能性を示唆する。そこで、実際に製膜を行い、物性を比較した。1 Pa、100 W、Ar:20 sccmの条件を固定し、O₂流量を、5.4、4.5、3.0、1.4、1.0 sccmと変化させ、ガラス基板上にそれぞれ5分間製膜した。

O₂ 流量を 3.0 sccm以上にすると、透明な膜となった。これは、SiO₂膜と考えられる。注目したいのはO₂ 3.0 sccmの条件(放電電圧ではメタルモード)で、透明な膜ができたということは、基板上のSiO_x膜の酸化速度がかなり大きいことを示している。この結果は、本来、成膜速度の遅い酸化物を高速で製膜可能であることも示している。1.4 sccmでは、透明ではあるがオレンジの着色が認められるようになり、さらに 1.0 sccmまで流量を下げると、はっきりとオレンジ色になった。そこで、この 1.0 sccmの試料の透過スペクトルの測定を行い、吸収端を見積もったところ、1.6 eV付近の値が得られ (Fig.5) 間接遷移型の半導体であることがわかった。

4. 結論

電流一定モードの実験から、ヒステリシスの基本的な特性を知ることができた。電力一定により、メタルモードと酸化物モードへの移行をゆるやかにし、電圧値や成膜速度をコントロールすることができた。それらを元に、実際に製膜したところ、吸収端が 1.6 eV の間接遷移型の膜を作ることができた。

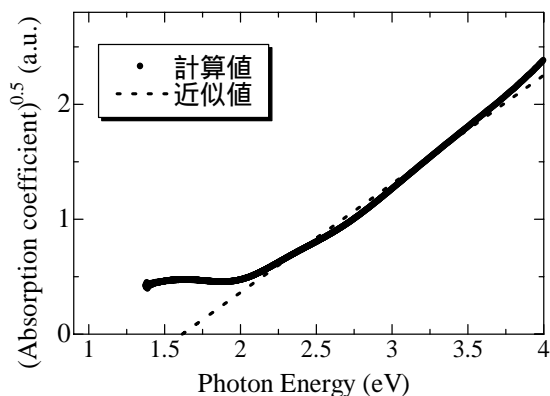


Fig.5 吸収端測定 (1Pa 100W O₂:1sccm 5min)