

中高圧力下のスパッタリング における粒子輸送過程

中野武雄

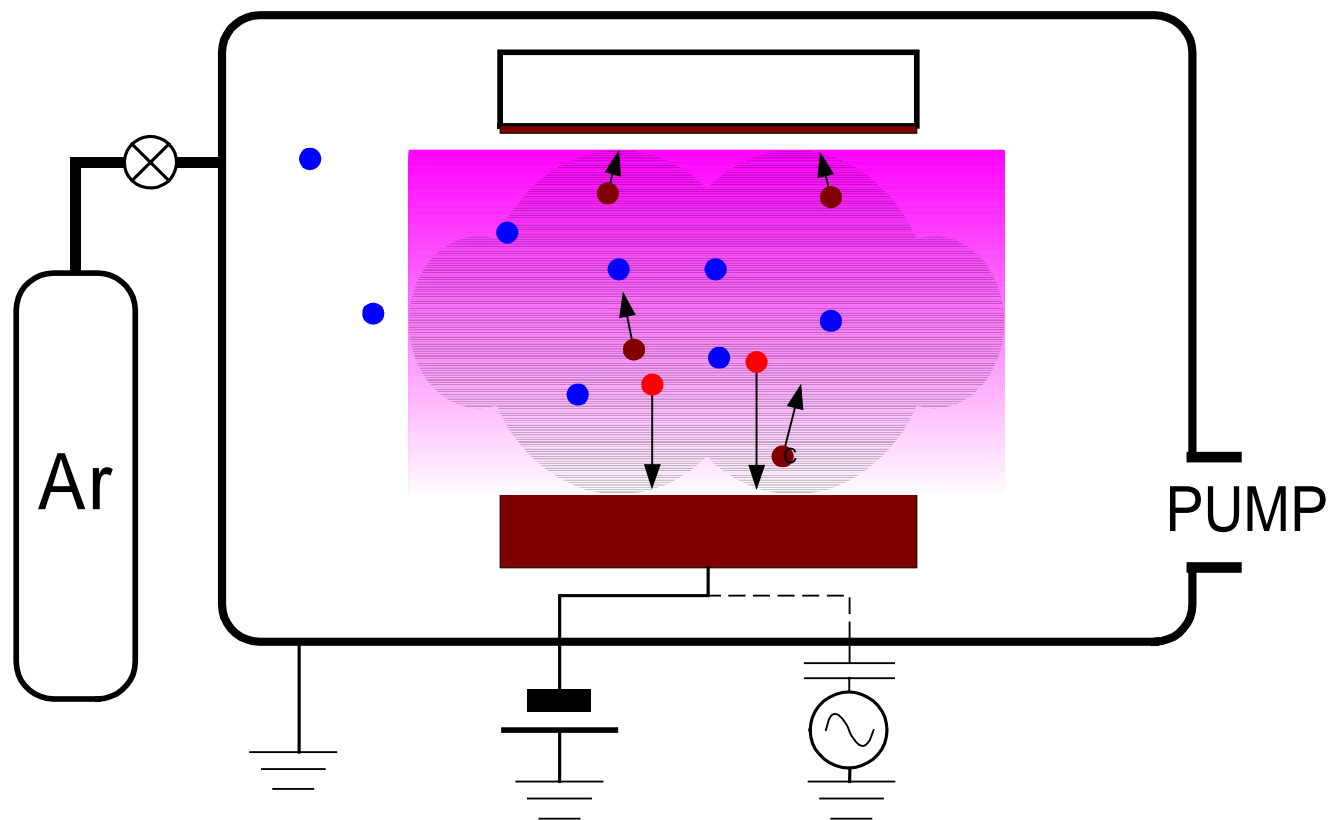
成蹊大学工学部

2001年12月12日

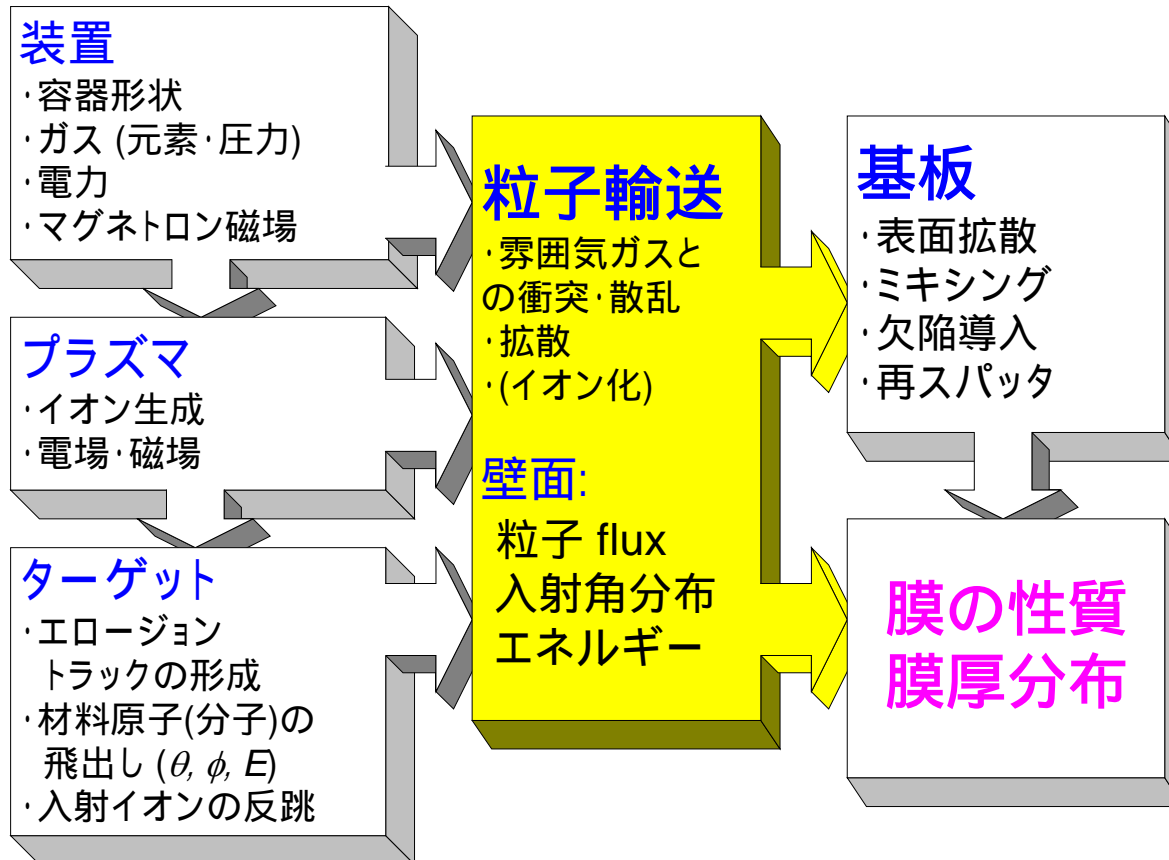
内容

- 序論・背景
- モンテカルロシミュレーション
 1. ターゲットからの放出過程
 2. 雰囲気ガスとの衝突
 3. 拡散過程の取扱い
- 粒子輸送過程の圧力依存性
 1. 銅スパッタ膜の膜厚分布
 2. 化合物スパッタ膜の組成変化
 3. (スパッタ粒子の空間密度評価)

スパッタ製膜プロセス(1)

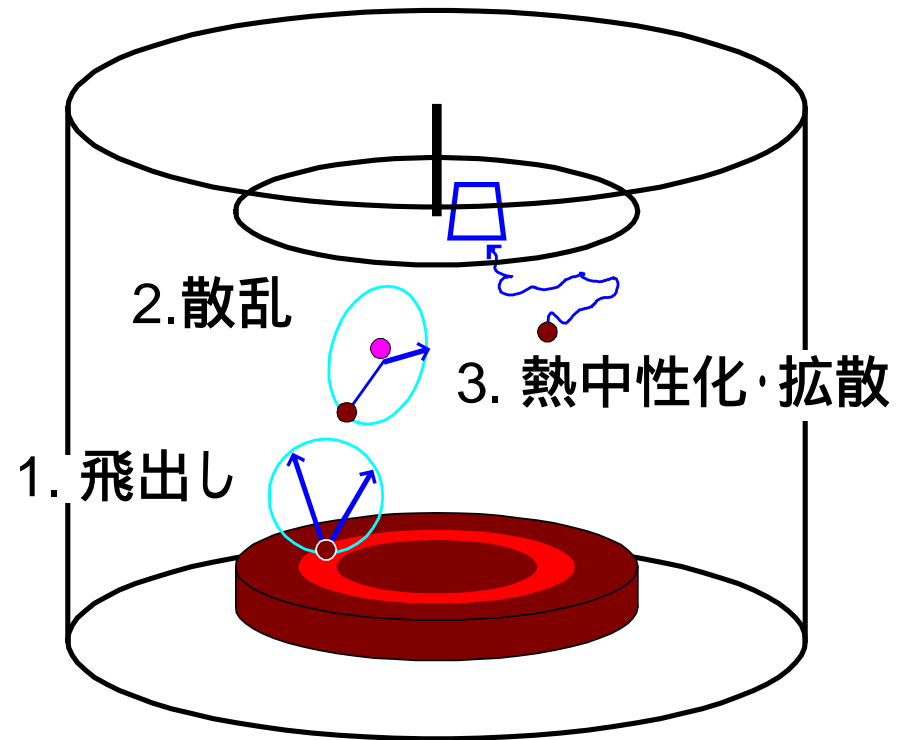


スパッタ製膜プロセス(2)



粒子輸送過程

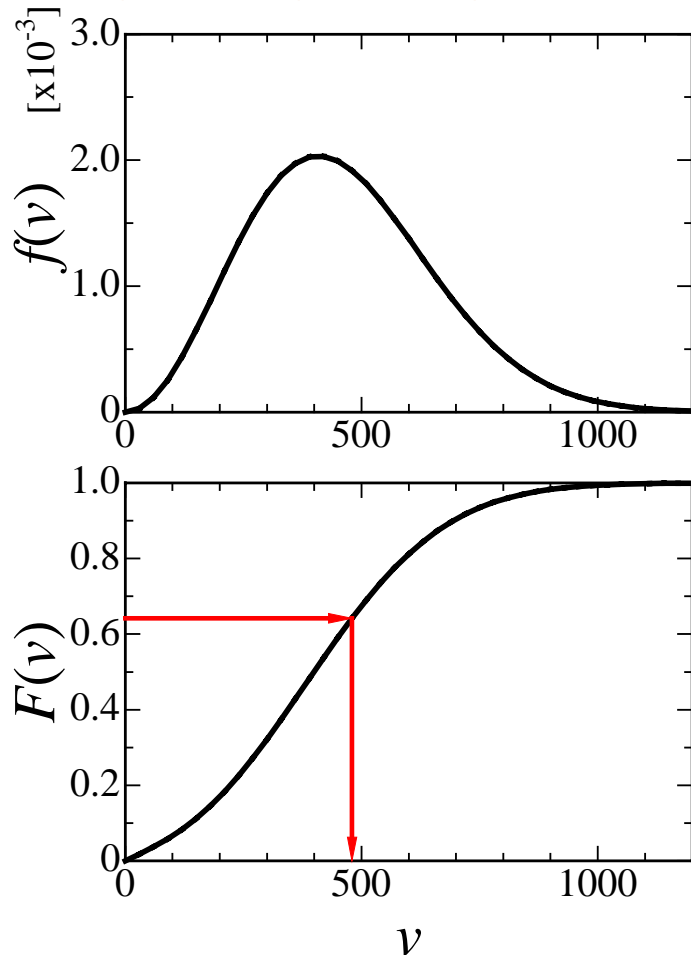
- スパッタ直後
($E_p = 1 \sim 10 \text{ eV}$)
- Ballistic な過程
($E_p \gg kT_g$)
- Diffusive な過程
($E_p \sim kT_g$)



モンテカルロ・シミュレーション

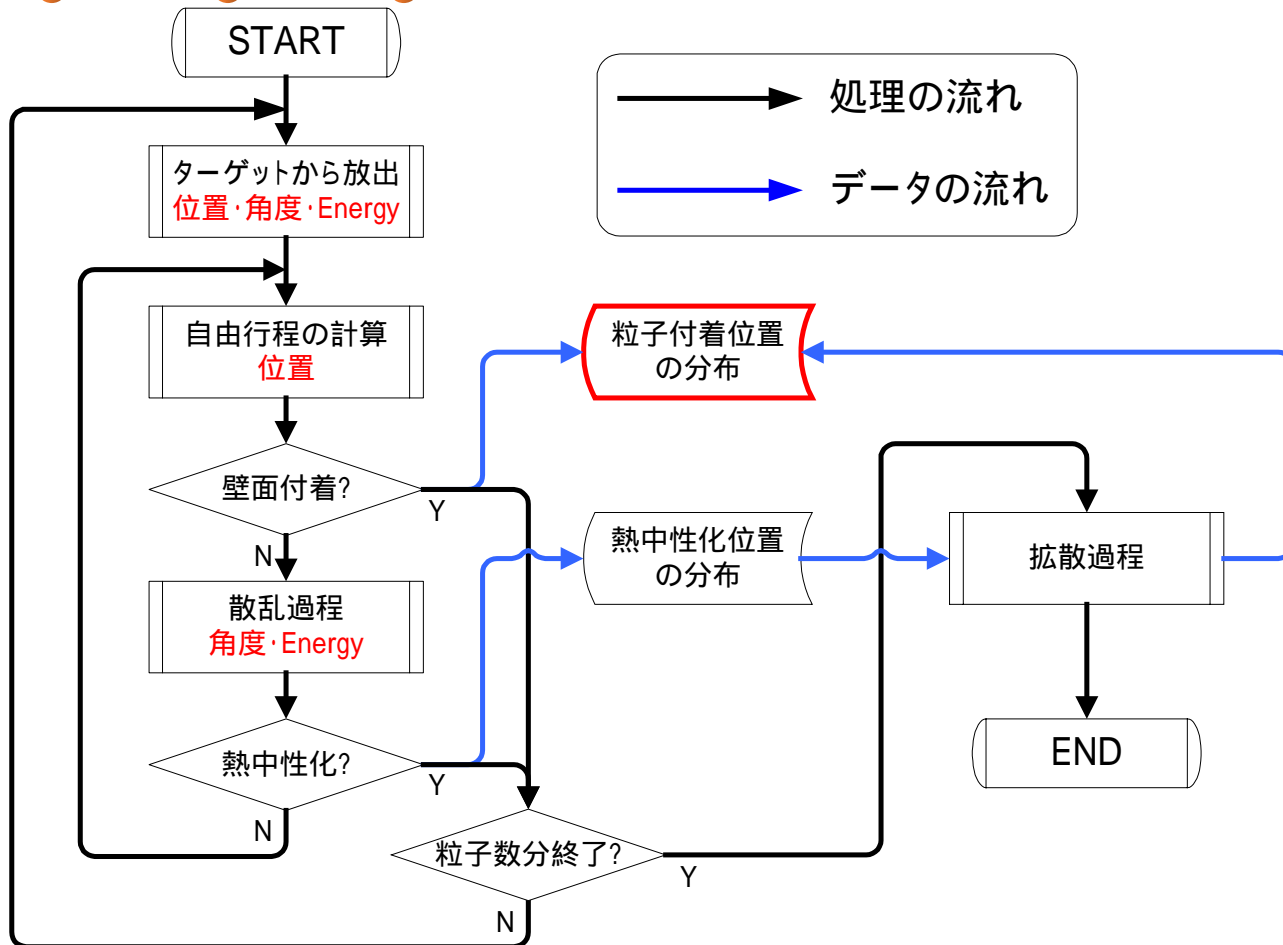
- 1980年代前半に、Somekh, Motohiro らによって独立に開発された。
- スパッタされた粒子の “life” を構成する各過程を確率的に取り扱う。
 - ターゲットからの飛び出し
 - ガスとの衝突・散乱
 - 熱中性化後の拡散
- 数十万～数百万個の粒子を追跡し、膜厚分布や基板面への入射エネルギー分布などを計算する。

モンテカルロ法の原理



- ある変数 v が適当な規則に従ってランダムに選ばれる場合、その確率密度関数 $f(v)$ を物理的なモデルに則って定義する。
- $f(v)$ に対する母関数 $F(v)$ を計算する。
- 計算機で 0~1 の乱数を発生させ、母関数から変数 v を求める。

シミュレーションの流れ



ターゲットからの放出(1) エネルギー分布

Thompsonの式

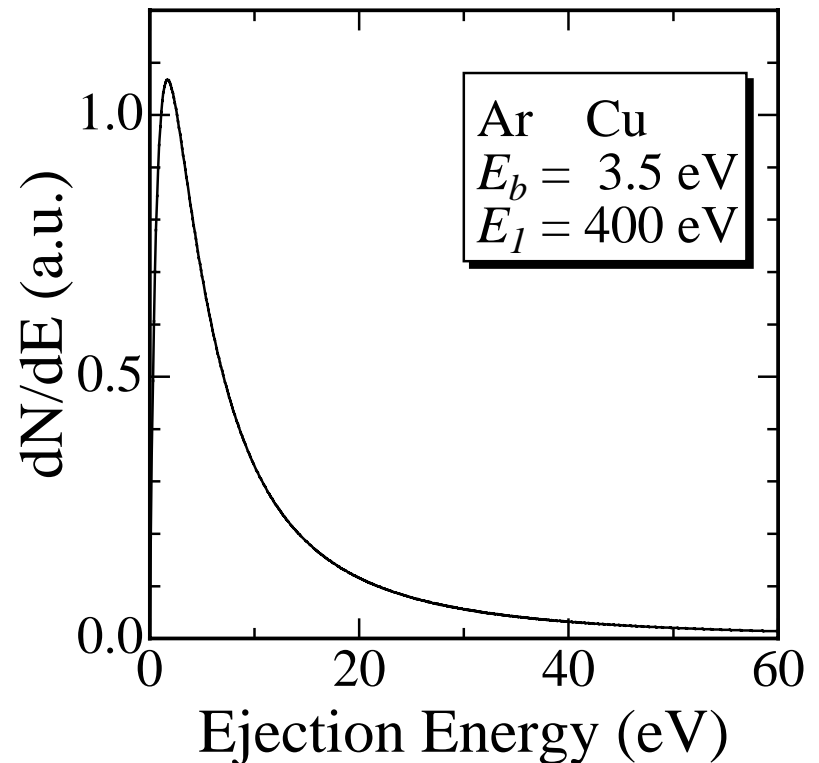
$$f(E) \propto E \frac{1 - \sqrt{(E_b + E) / \Lambda E_1}}{(E + E_b)^3}$$

$$\Lambda = 4M_I M_T / (M_I + M_T)^2$$

M_I, M_T : 入射イオン・ターゲット
原子の質量

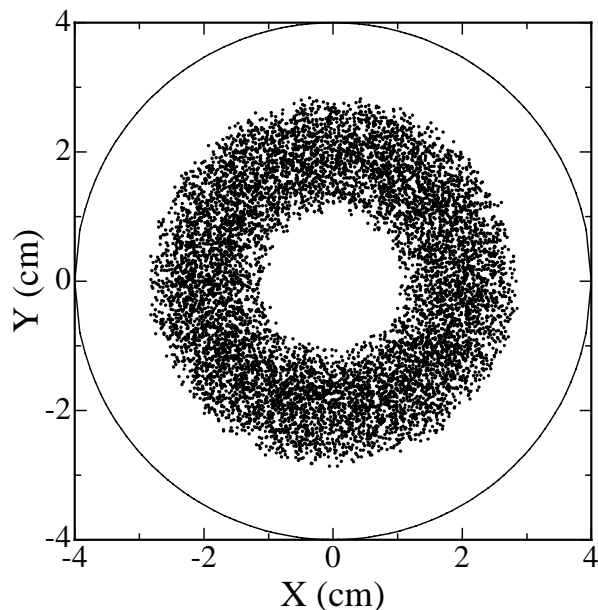
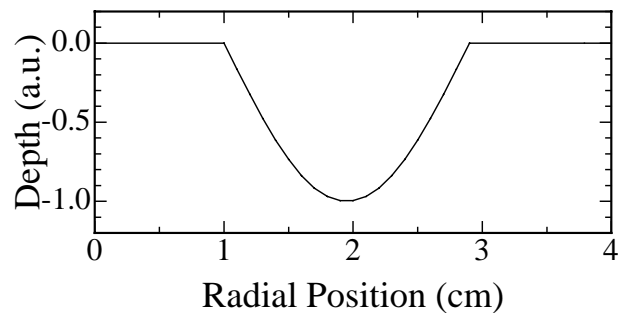
E_b : ターゲット材料の結合
エネルギー

E_1 : 入射イオンのエネルギー

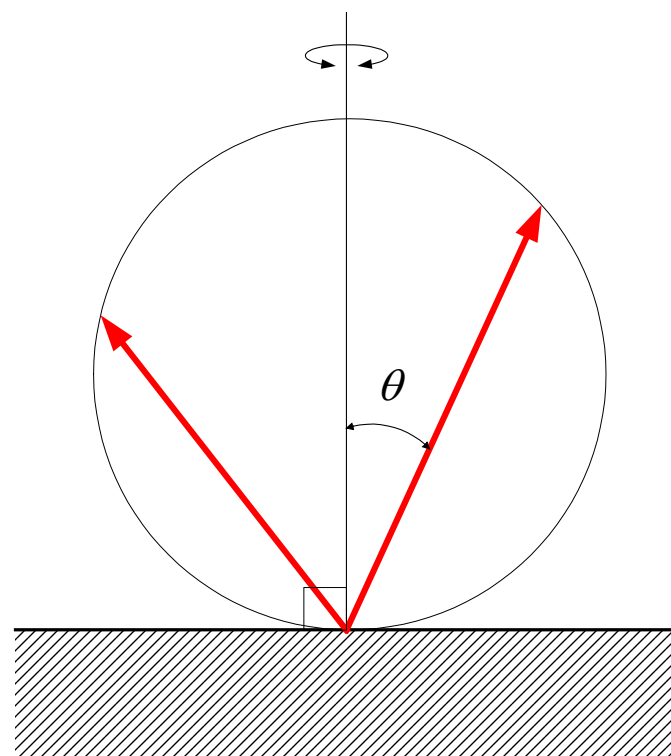


ターゲットからの放出(2)

放出位置・角度



$$f(\theta) \propto \cos \theta$$



霧困気ガスとの衝突

- ガスの速度分布には一様・等方な Maxwell 分布を仮定
- 粒子との相対速度の重みをかけて積分し、衝突周波数(および平均自由行程)を計算
- 被積分関数を確率分布関数と考え、衝突してくるガスの速度とガス - スパッタ粒子間の相対速度とを決定する

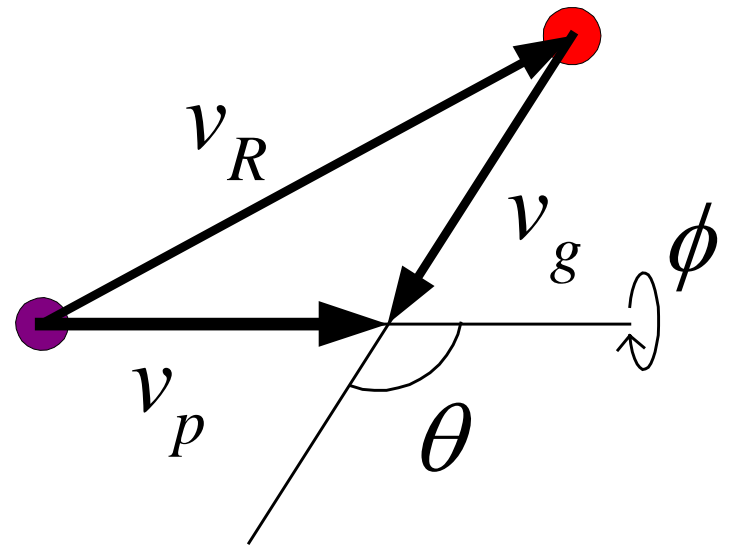
衝突周波数

$$d\nu = \sigma v_R n_g f(v_g) dv_g \frac{\sin \theta d\theta d\phi}{4\pi}$$

σ : 衝突断面積

$f(v_g)$: Maxwell分布

$$v_R^2 = v_p^2 + v_g^2 - 2v_p v_g \cos \theta$$



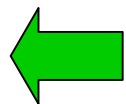
衝突周波数 (2)

$$\nu = \int_{v_g=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\nu \quad \Leftarrow (v_g, \theta) \rightarrow (v_g, v_R)$$

$$= 2\sqrt{\pi} \sigma n_g \alpha^{3/2} \int_0^{\infty} dv_g \frac{v_g}{v_p} \exp(-\alpha v_g^2) \int_{|v_p - v_g|}^{v_p + v_g} v_R^2 dv_R$$

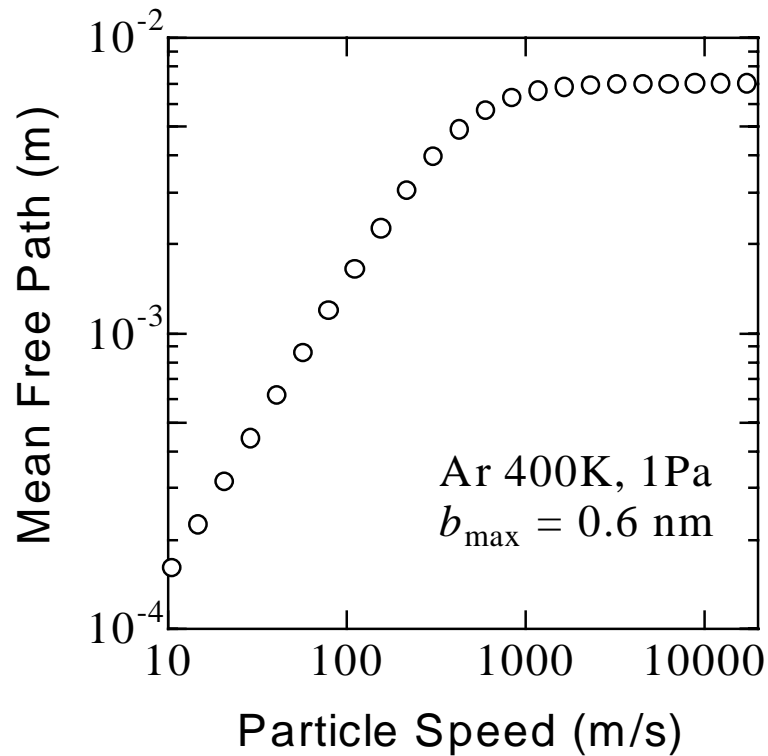
$$= \frac{2\sigma}{\sqrt{\pi}} \frac{n_g k T_g}{m_g v_p} \Psi(\alpha v_p) \quad \Leftarrow \Psi(x) = x \exp(-x^2) + (2x^2 + 1) \frac{\sqrt{\pi}}{2} \text{Erf}(x)$$

$$\lambda = \frac{v_p}{\nu}$$



平均自由行程

自由行程



$$v_p \gg v_g$$

平均自由行程が一定

$$v_p \ll v_g$$

衝突周波数が一定

MFP は粒子速度に比例

毎回の自由行程 l :

$$f(l) = \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right)$$

衝突ガス速度の決定

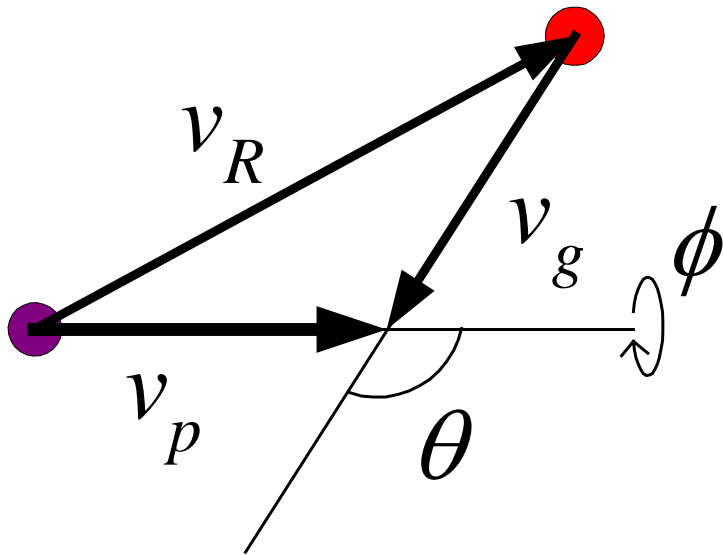
$$\nu = 2\sqrt{\pi} \sigma n_g \alpha^{3/2} \int_0^{\infty} dv_g \underbrace{\frac{v_g}{v_p} \exp(-\alpha v_g^2) \int_{|v_p - v_g|}^{v_p + v_g} v_R^2 dv_R}_{\nu'(v_p, v_g)}$$

$$V_g : w_1 = \nu'(v_p, V_g) / \nu'(v_p, \infty)$$

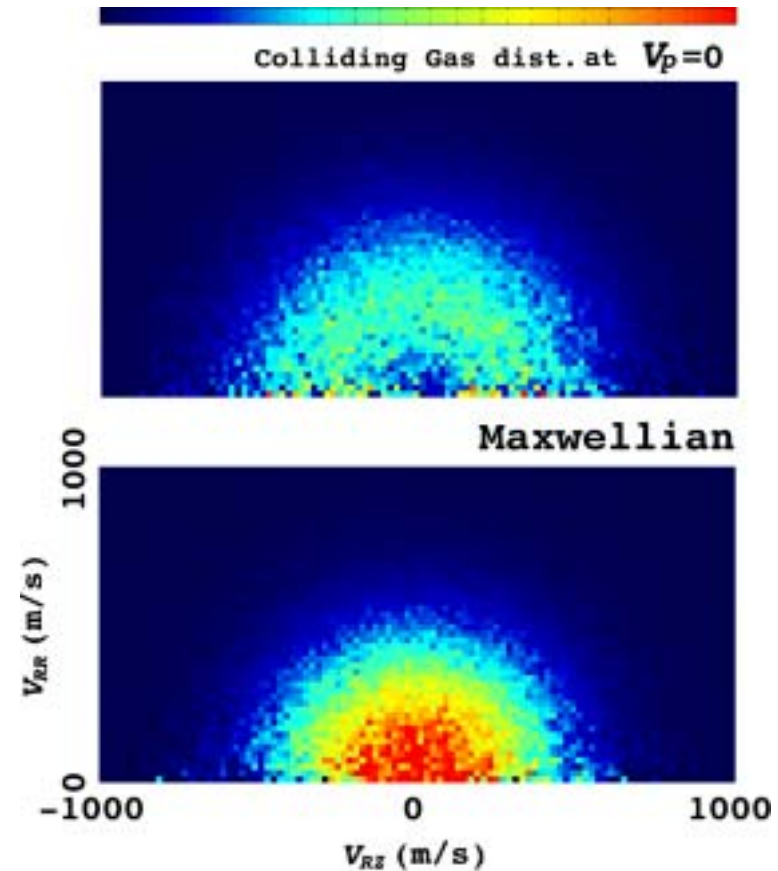
$$V_R : w_2 = \int_{|v_p - V_g|}^{V_R} v_R^2 dv_R / \int_{|v_p - V_g|}^{v_p + V_g} v_R^2 dv_R$$

w_1, w_2 : $[0, 1)$ 間の一様擬似乱数

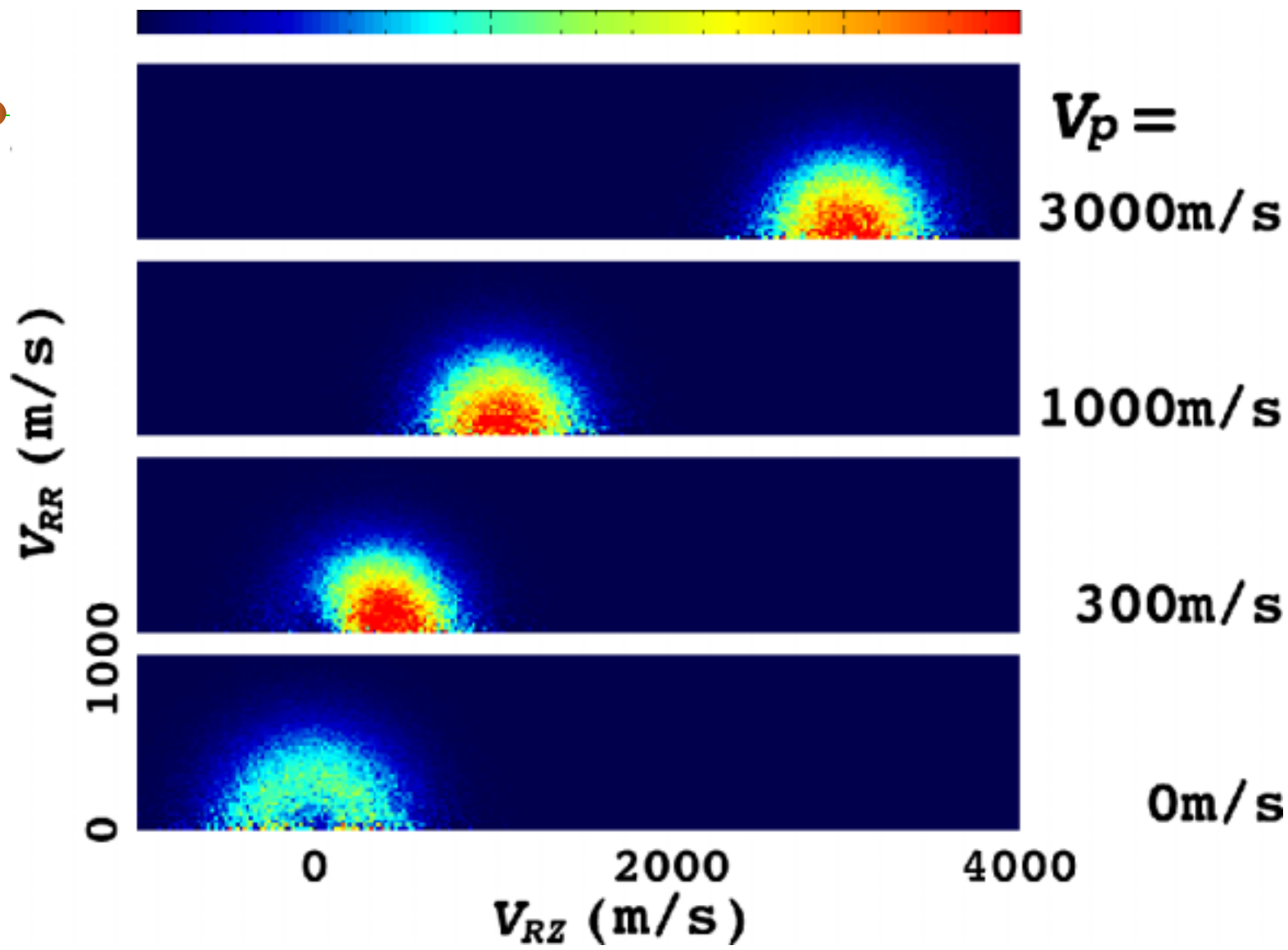
衝突ガスの速度分布



■ Gas: Ar, 400K



粒子速度依存性



散乱過程

実験室系

$$\mathbf{v}_p = v_p (\cos \theta_p \cos \varphi_p, \cos \theta_p \sin \varphi_p, \sin \theta_p)$$

↓
 v_p 相対系
(v_R を決定)

$$\mathbf{v}_p = v_p (0, 0, 1)$$

$$\mathbf{v}_g = v_g (\cos \theta_g \cos \varphi_g, \cos \theta_g \sin \varphi_g, \sin \theta_g)$$

$$\mathbf{v}_R = \mathbf{v}_p - \mathbf{v}_g$$

↓
重心系

(ポテンシャル散乱)

$$v_R (0, 0, 1) \rightarrow v_R (\cos \theta_s \cos \varphi_s, \cos \theta_s \sin \varphi_s, \sin \theta_s)$$

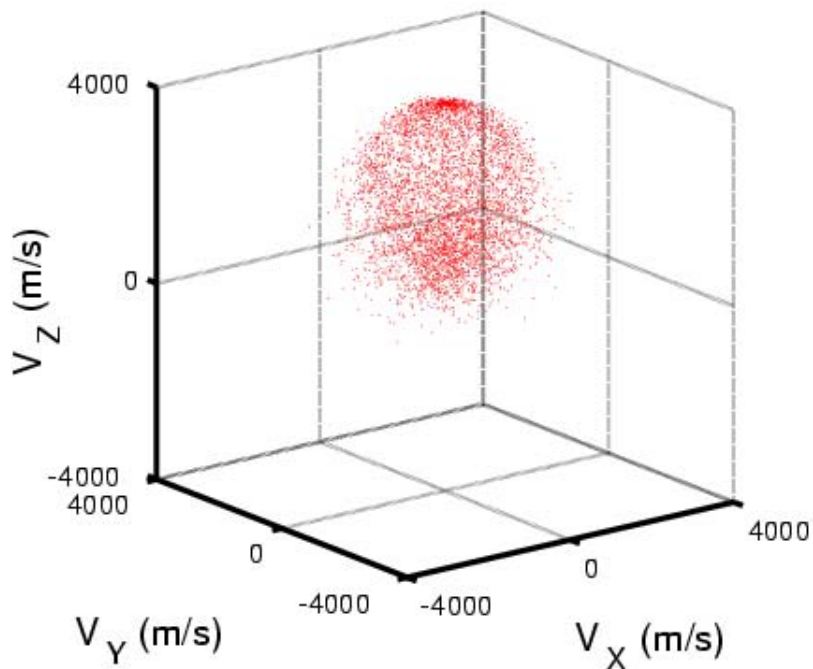
$$\theta_s = \pi - 2 \int_{r_0}^{\infty} \frac{b / r^2}{\sqrt{1 - (b / r)^2 - U(r) / (\mu v_R^2 / w)}} dr$$

高速粒子のガス中での拡散

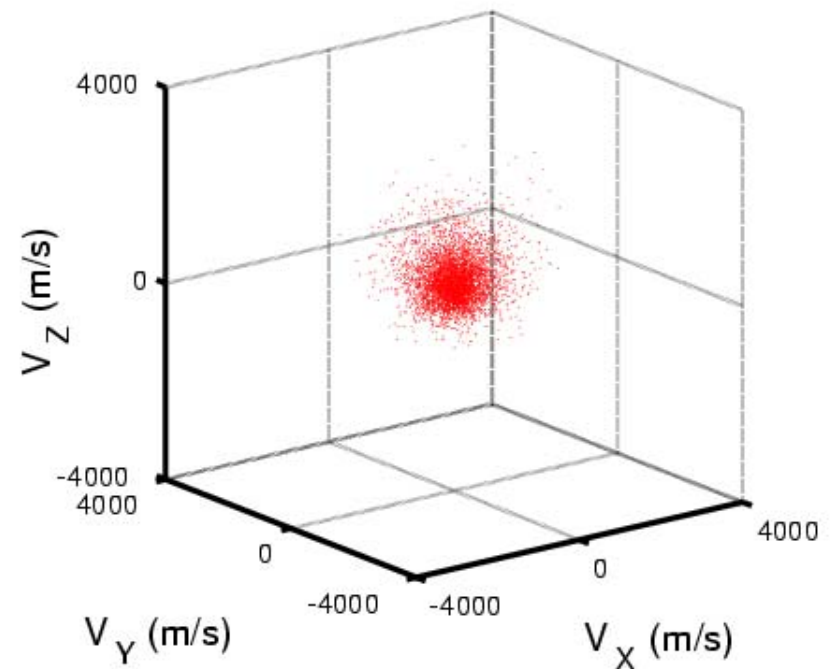
- 高速粒子: Cu, B, La 原子
- 初期エネルギー: 5eV
- ガス: Ar (5Pa, 400K)
- 原子間ポテンシャル: Born-Mayer 型
$$U(r) = A \exp(-br)$$
- 追跡時間: 1 ~ 200 μ s

速度空間での時間発展

Cu/Ar 5Pa

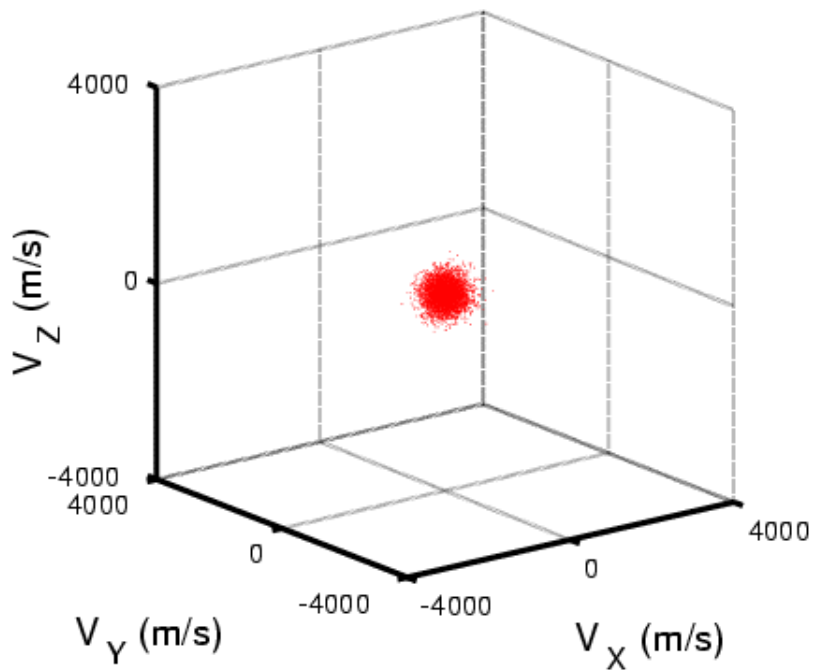


$T=2\mu\text{s}$

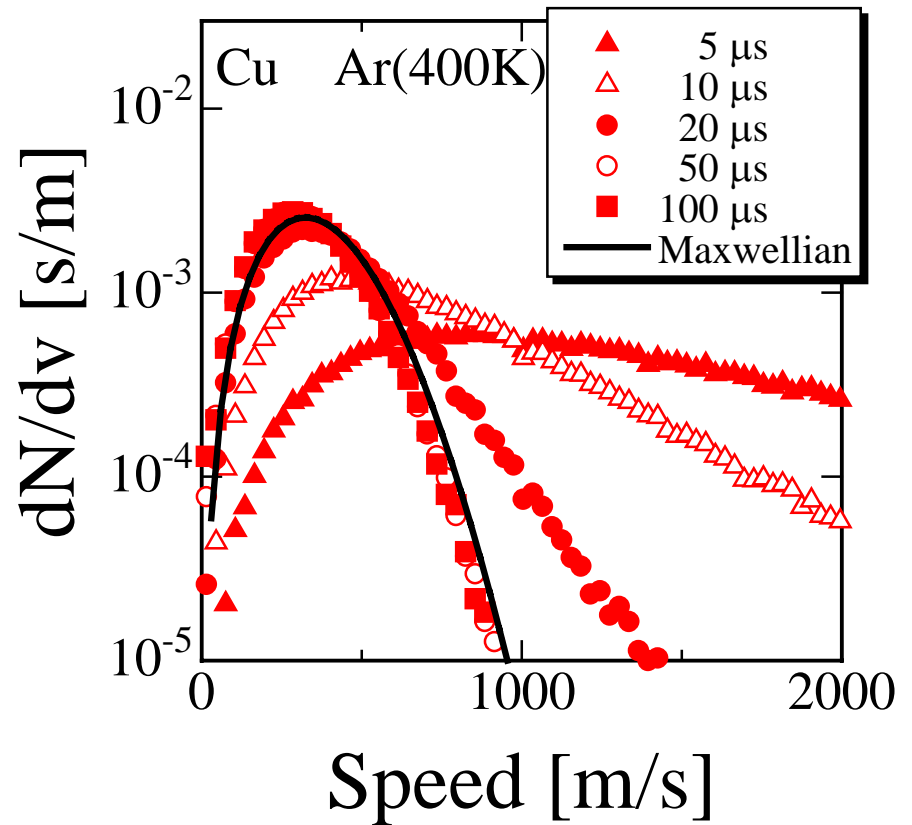


$T=10\mu\text{s}$

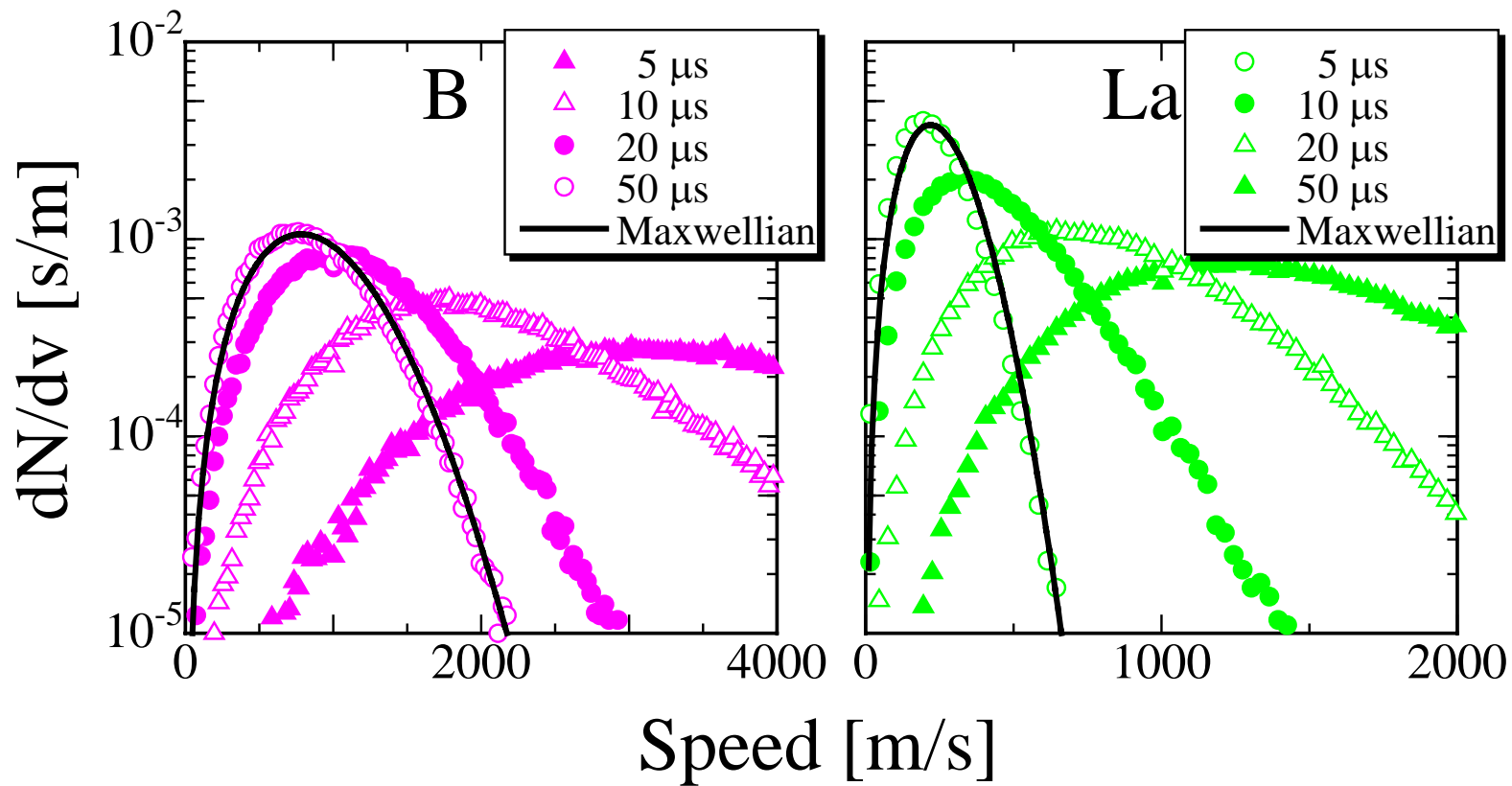
速度空間の時間発展



$T = 50 \mu\text{s}$



速さ分布の時間発展 (B, La)



拡散過程の取り扱い

- 運動エネルギーが適当な閾値 (ガスの熱エネルギーなど)を下まわったスパッタ粒子は、「熱中性化(Thermalization)」したとみなす。
- 熱中性化した粒子の拡散プロセスは Poisson 方程式 に支配される。
- 粒子の熱中性化が起こった地点を Poisson 方程式での粒子の湧き出しとする。一つの粒子に対応する湧き出しは、3次元デルタ関数とする。
- 境界での付着確率は 1 とする。

拡散過程(1) 拡散方程式

$$(0 \Rightarrow) \frac{\partial n_p(\mathbf{x})}{\partial t} = D \Delta n_p(\mathbf{x}) + \rho(\mathbf{x})$$

$$\rho(\mathbf{x}) = \frac{1}{T_{MC}} \sum_i^{N_{TH}} \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$$

T_{MC} : MC時間単位

境界条件: $n_p(\mathbf{x}_B) = 0$

単位面積への T_{MC} あたりの到達数:

$$F_{Th} = T_{MC} D \frac{\partial}{\partial n} n_p(\mathbf{x}_B) \quad \left(\frac{\partial}{\partial n} \equiv \mathbf{n} \cdot \text{grad} \right)$$

拡散過程(2) MCとの整合

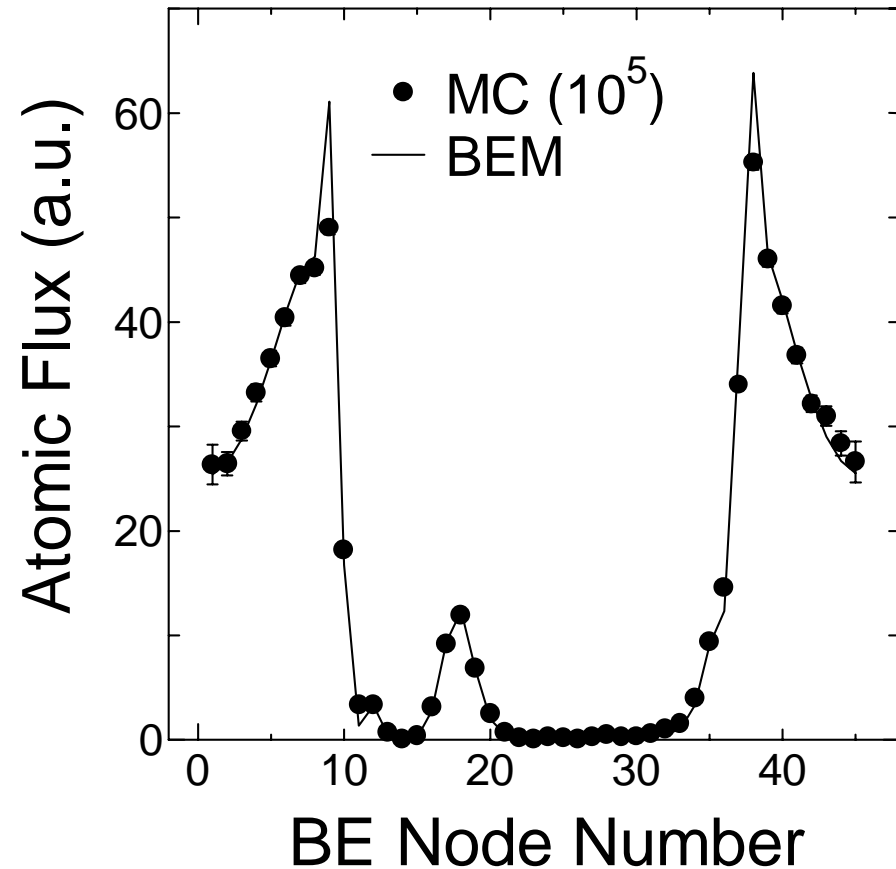
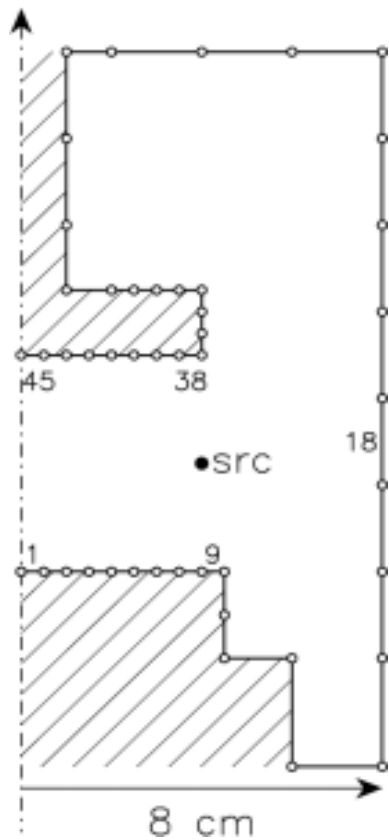
$\eta \equiv T_{MC} D n_p$ を定義すれば、

解くべき方程式: $\Delta \eta(\mathbf{x}) + \sum_i^{N_{TH}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) = 0$

境界条件: $\eta(\mathbf{x}_b) = 0$

単位面積あたりの粒子到着数: $\left. \frac{\partial \eta}{\partial n} \right|_{\Gamma}$

両手法の計算結果の比較



まとめ: シミュレーションポリシー

- 容器、境界条件
 - 回転対称
 - ガスの温度、圧力は一様
 - 壁面での付着確率は 1
- 粒子の飛び出し
 - 位置 エロージョントラックの深さを反映
 - Energy, 角度 Thompson の式、cosine 分布
- ガスとの散乱
 - ガスの熱運動 Maxwell 分布
 - 散乱ポテンシャル Born-Mayer型 ($U(r) = A \exp(-br)$)
- 拡散過程
 - Poisson 方程式を境界要素法(一定要素モデル)で解く。

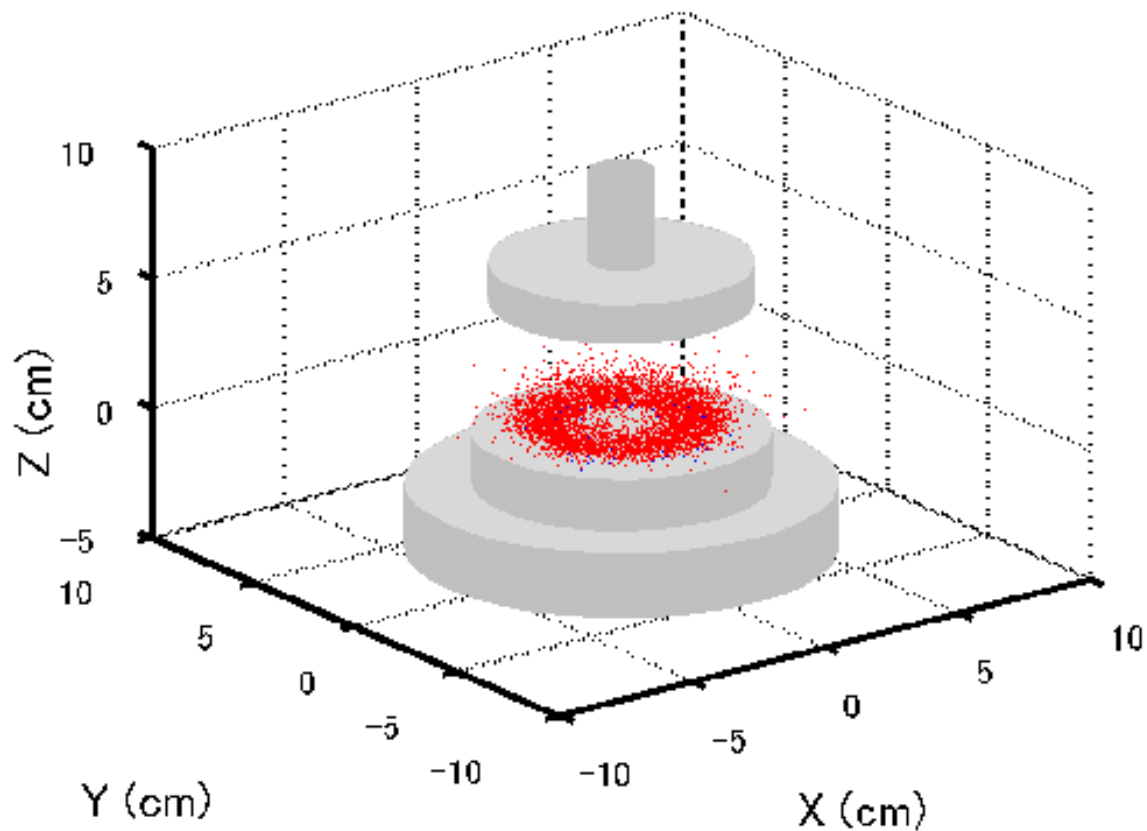
計算環境

- IBM 互換 PC
- Debian GNU/Linux
- コンパイラ: GNU C & Fortran
- ライブラリ:
 - LAPACK
 - SLATEC
 - Berkley Sparse Library
- ソースコード:
<http://surf.ap.seikei.ac.jp/HISPUT/>

シミュレーションの様子

Cu/Ar 5Pa

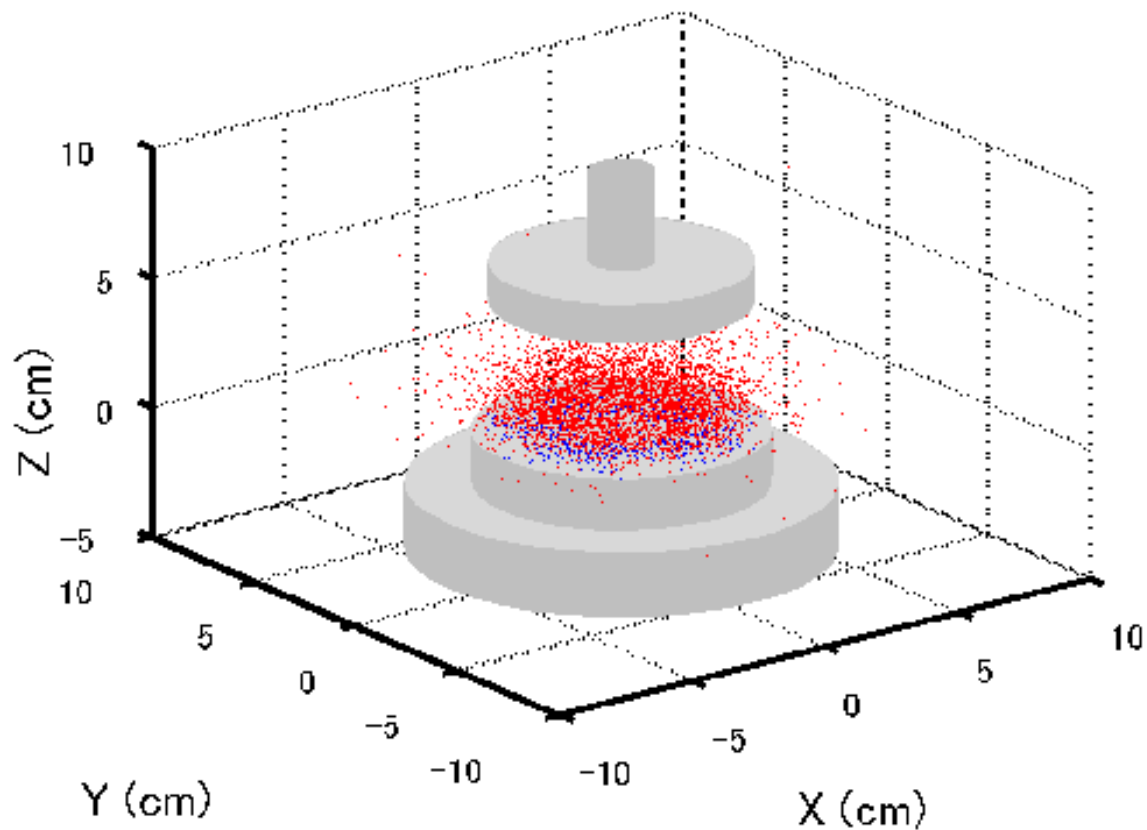
2 μ s



シミュレーションの様子

Cu/Ar 5Pa

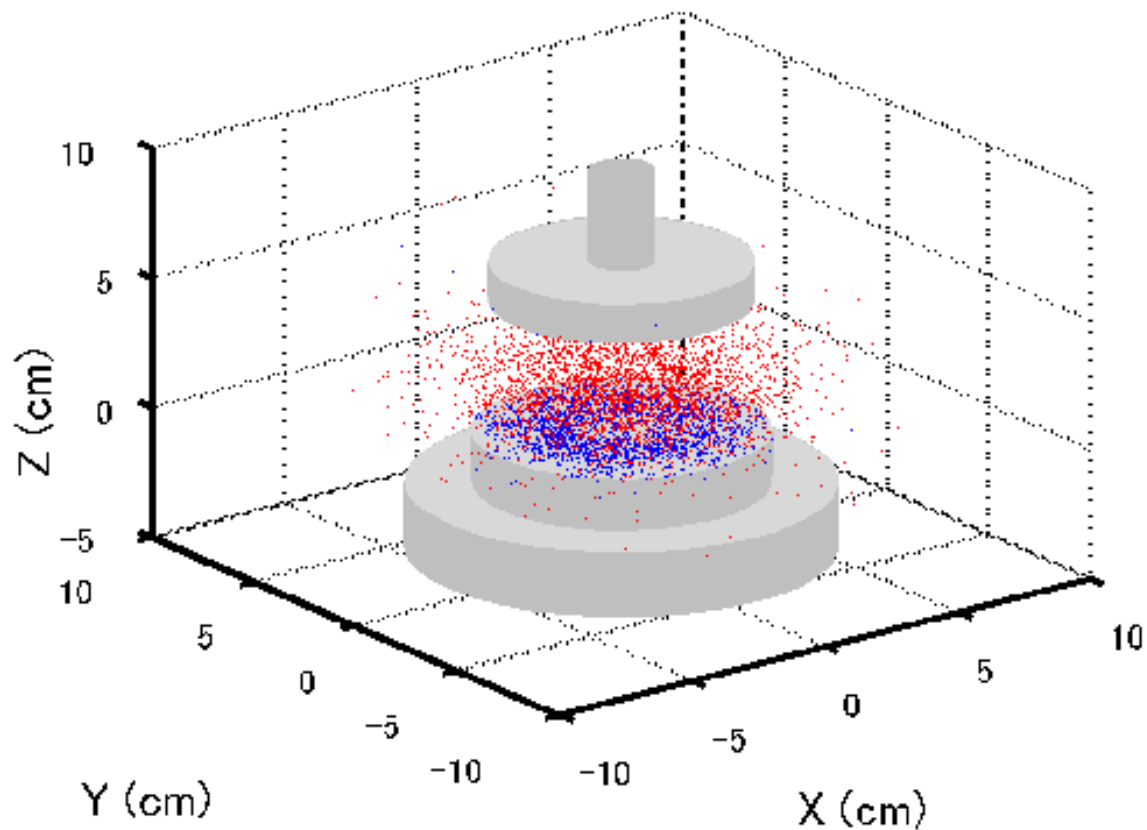
20 μ s



シミュレーションの様子

Cu/Ar 5Pa

200 μ s



粒子輸送過程の圧力依存性

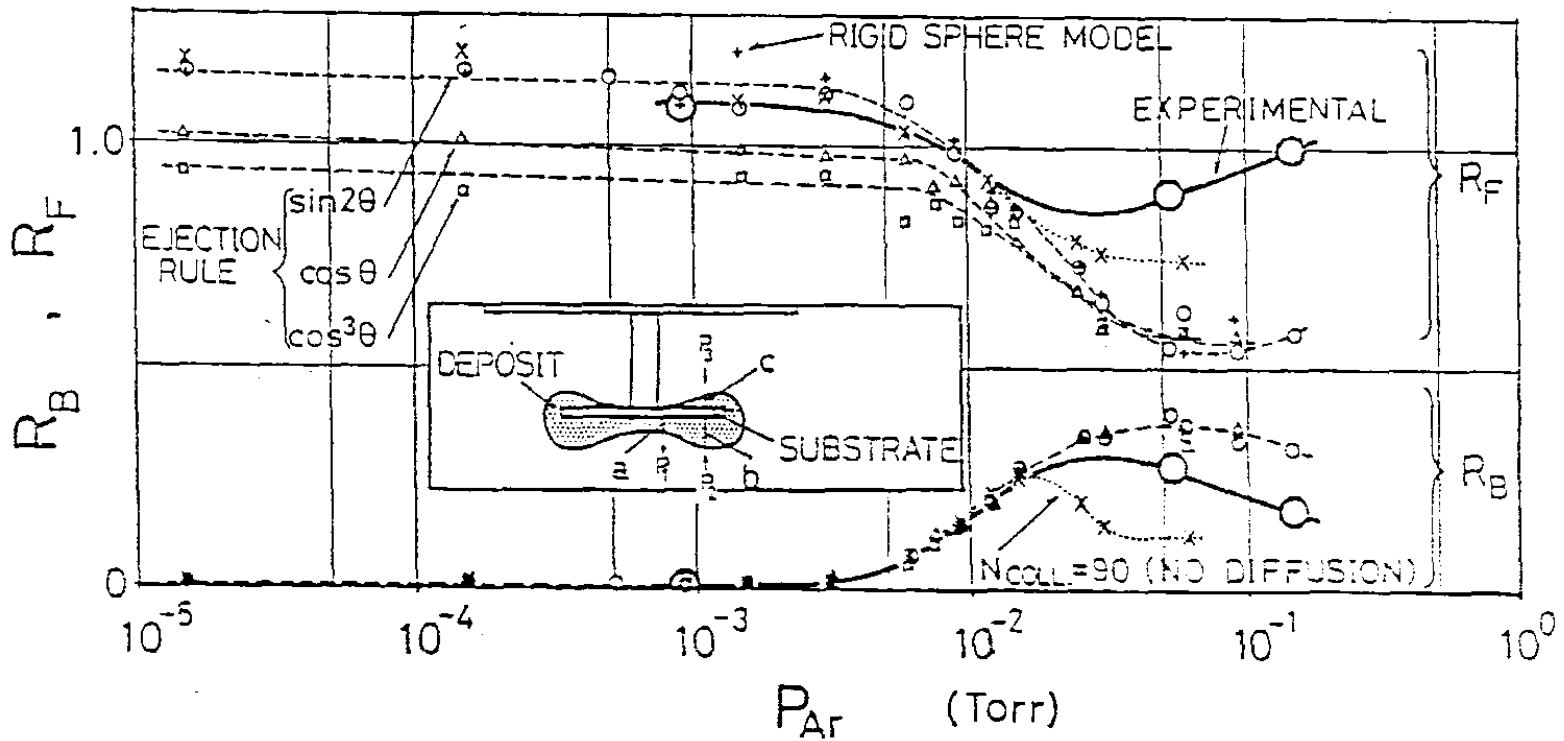


膜厚分布の圧力変化

- 膜厚分布 生産設備では重要
- 銅のスパッタ製膜過程に対するシミュレーションの再現性を check する。
- Motohiro らの報告(1986)

圧力が上昇すると、基板ホルダ裏面への付着量が一旦増え、更に圧力を上げると減少する。シミュレーションとの一致が良くなかったため、原因に関する考察も進んでいなかった。

元廣らの結果

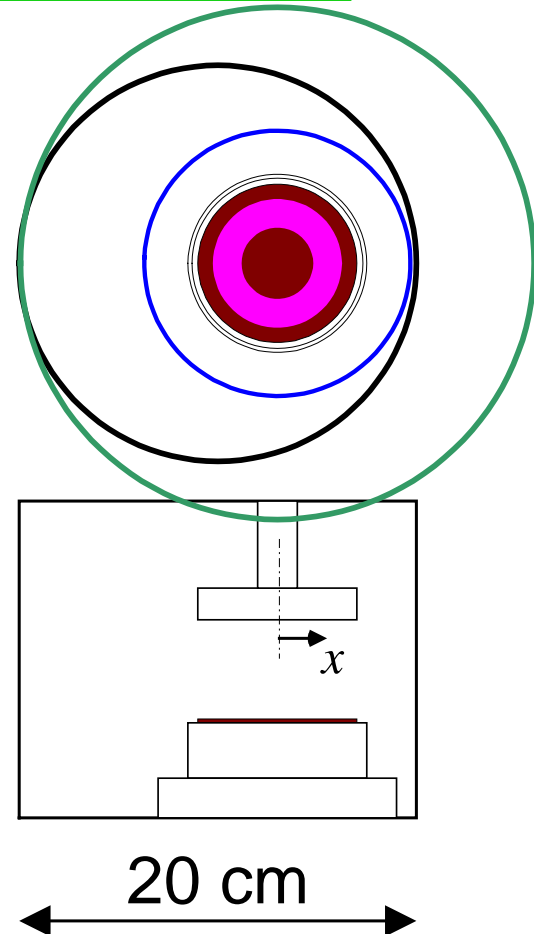
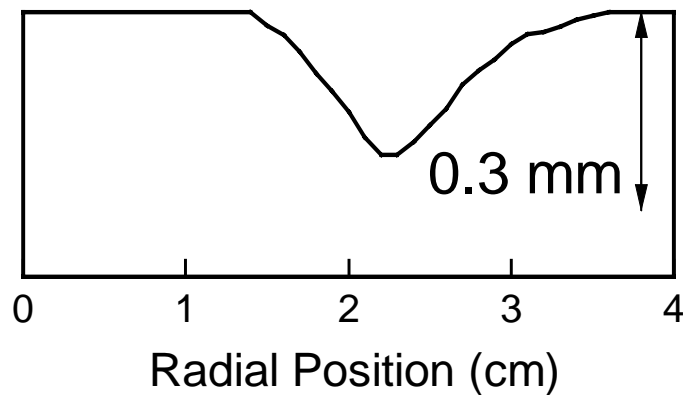


T. Motohiro JVST A4 (1986) 189.

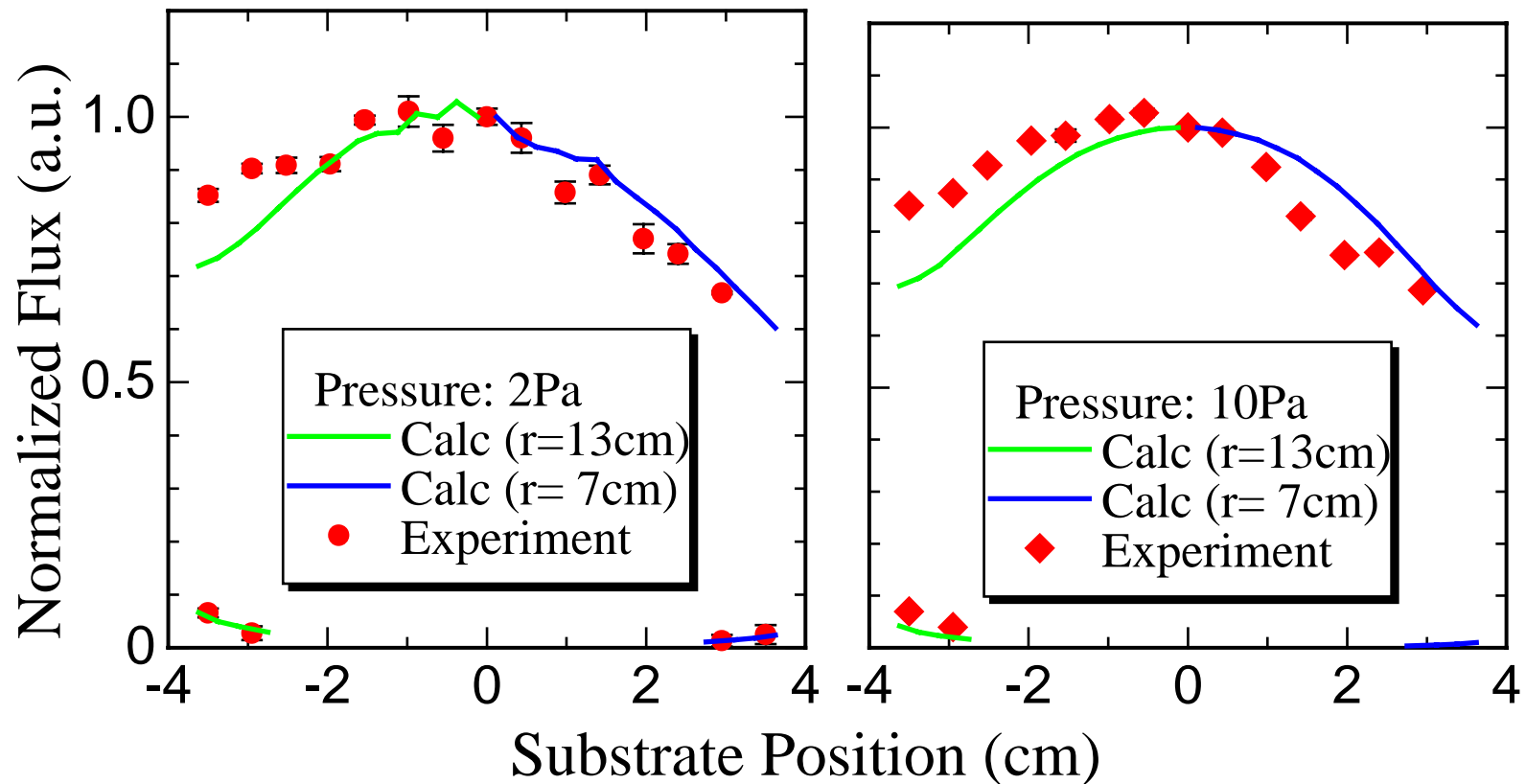
スパッタ製膜実験

DC マグネトロン
ターゲット: Cu
放電ガス: Ar

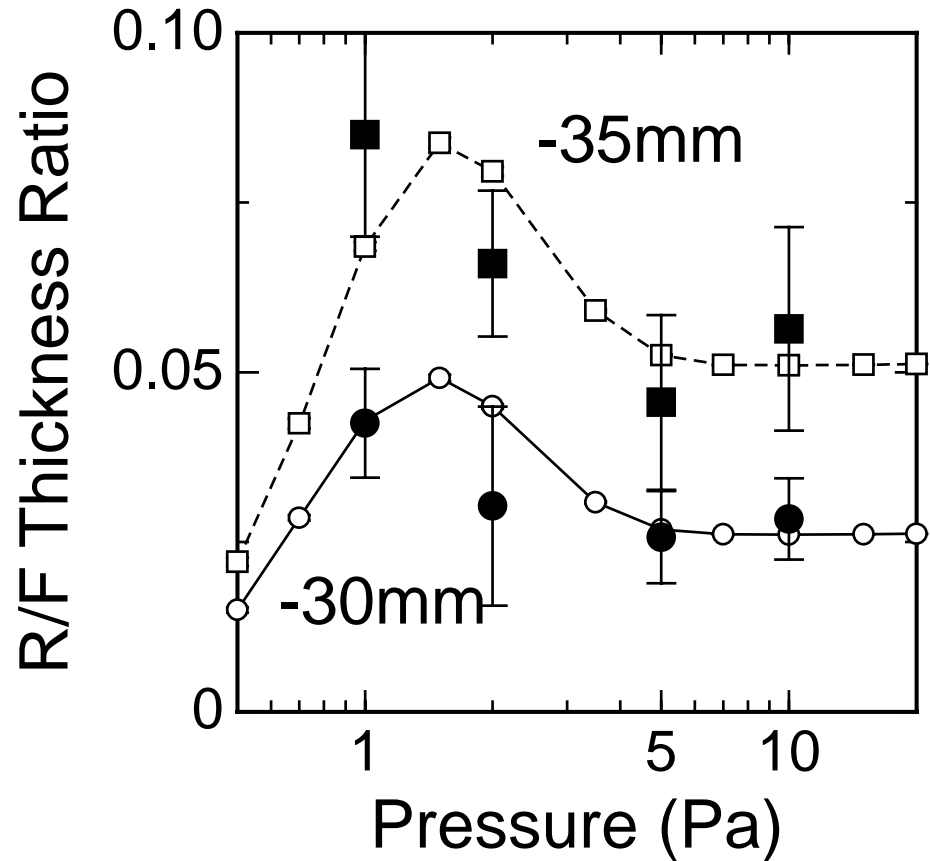
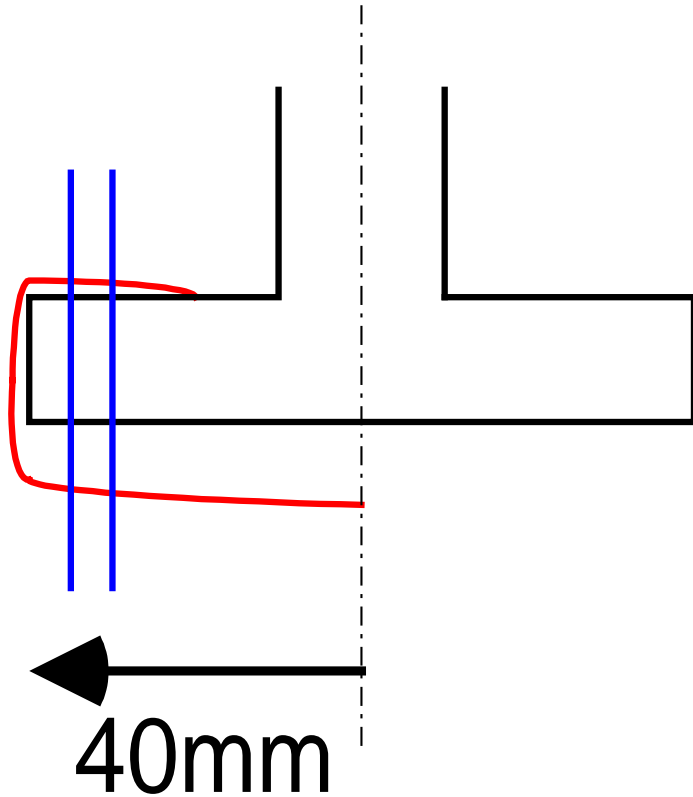
Erosion Track:



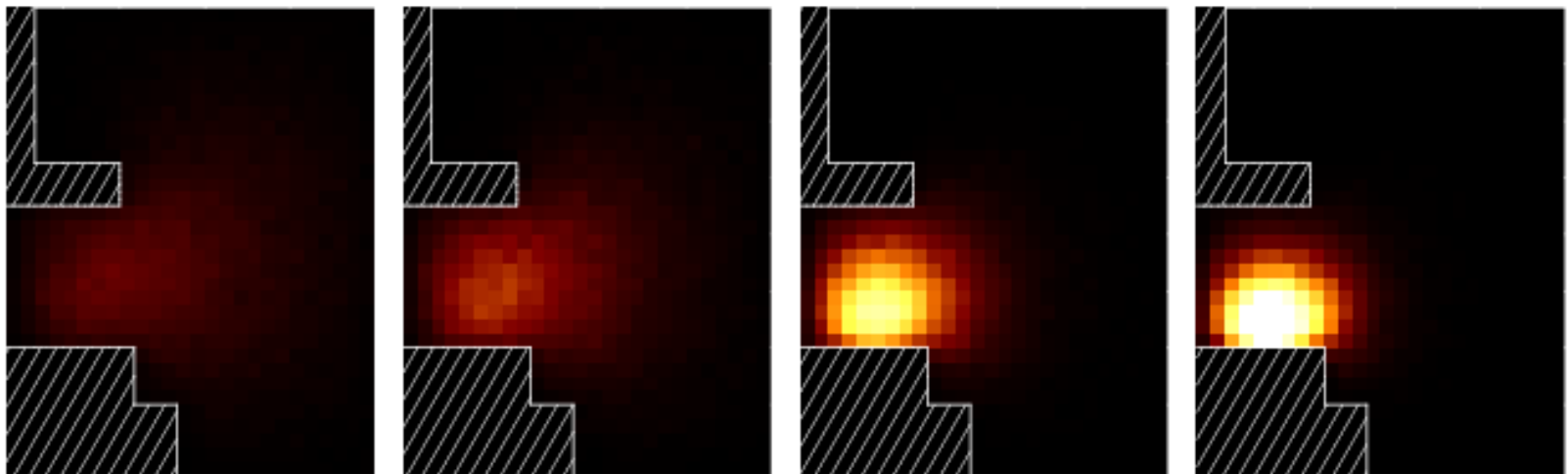
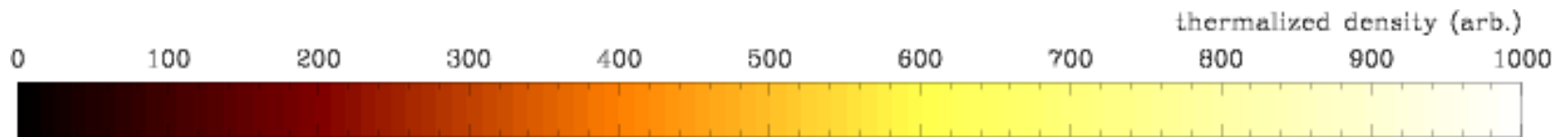
膜厚分布



背面へのまわり込み



熱中性化位置の圧力依存性



1.5Pa

2.0Pa

3.5Pa

5.0Pa

まとめ(1): 粒子のまわり込み付着

- 低圧側 (熱中性化が起こらない)

圧力が上昇し、Ar ガスとの衝突が増えると、裏面へまわり込む銅原子が多くなる。

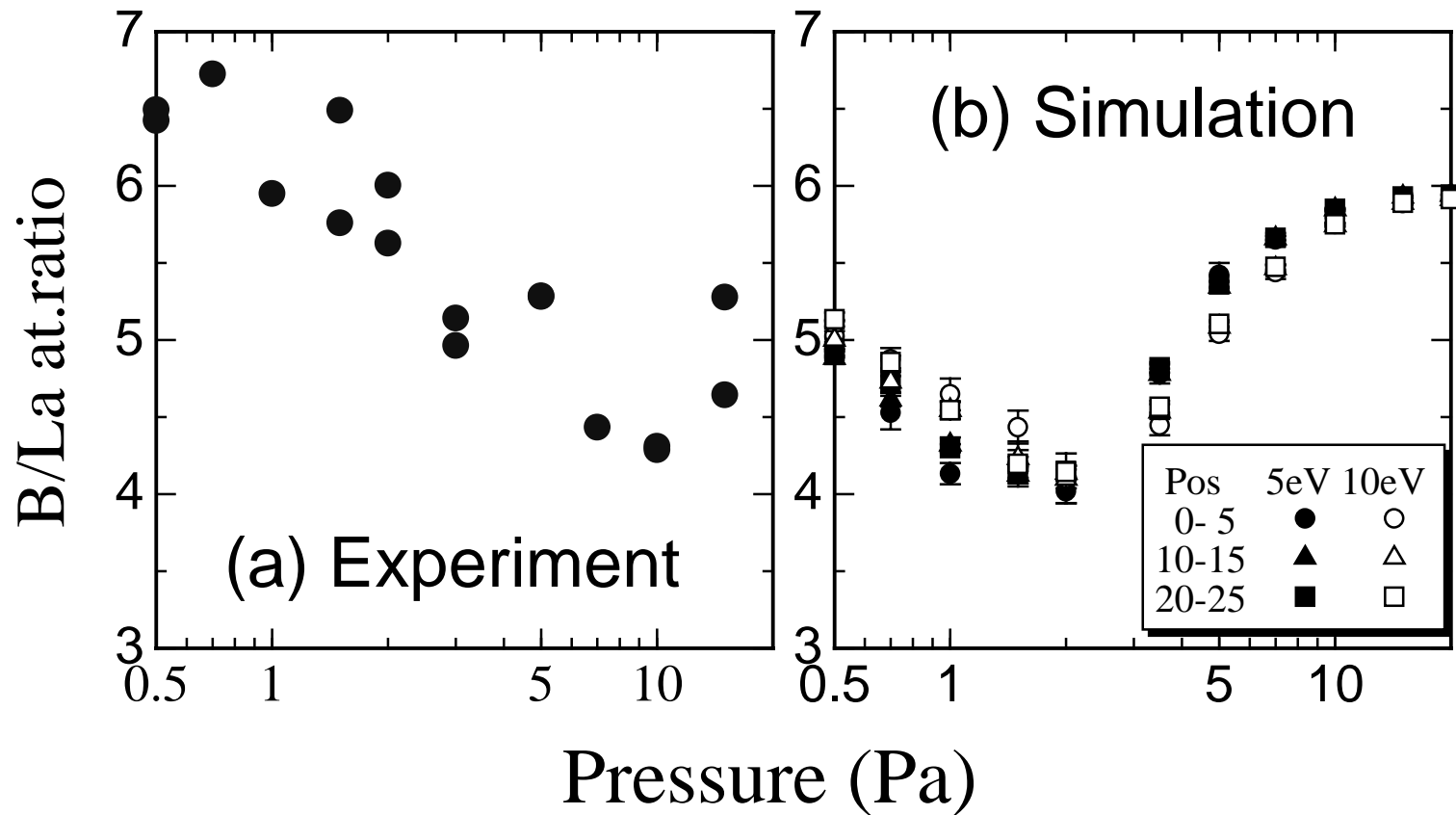
- 高圧側 (熱中性化が dominant)

高圧になると熱中性化がよりターゲット近傍で起こるため、基板裏面までの距離が大きくなって到達率が下がる。高圧の極限では、裏面/表面の到達率の比が一定に近づく。

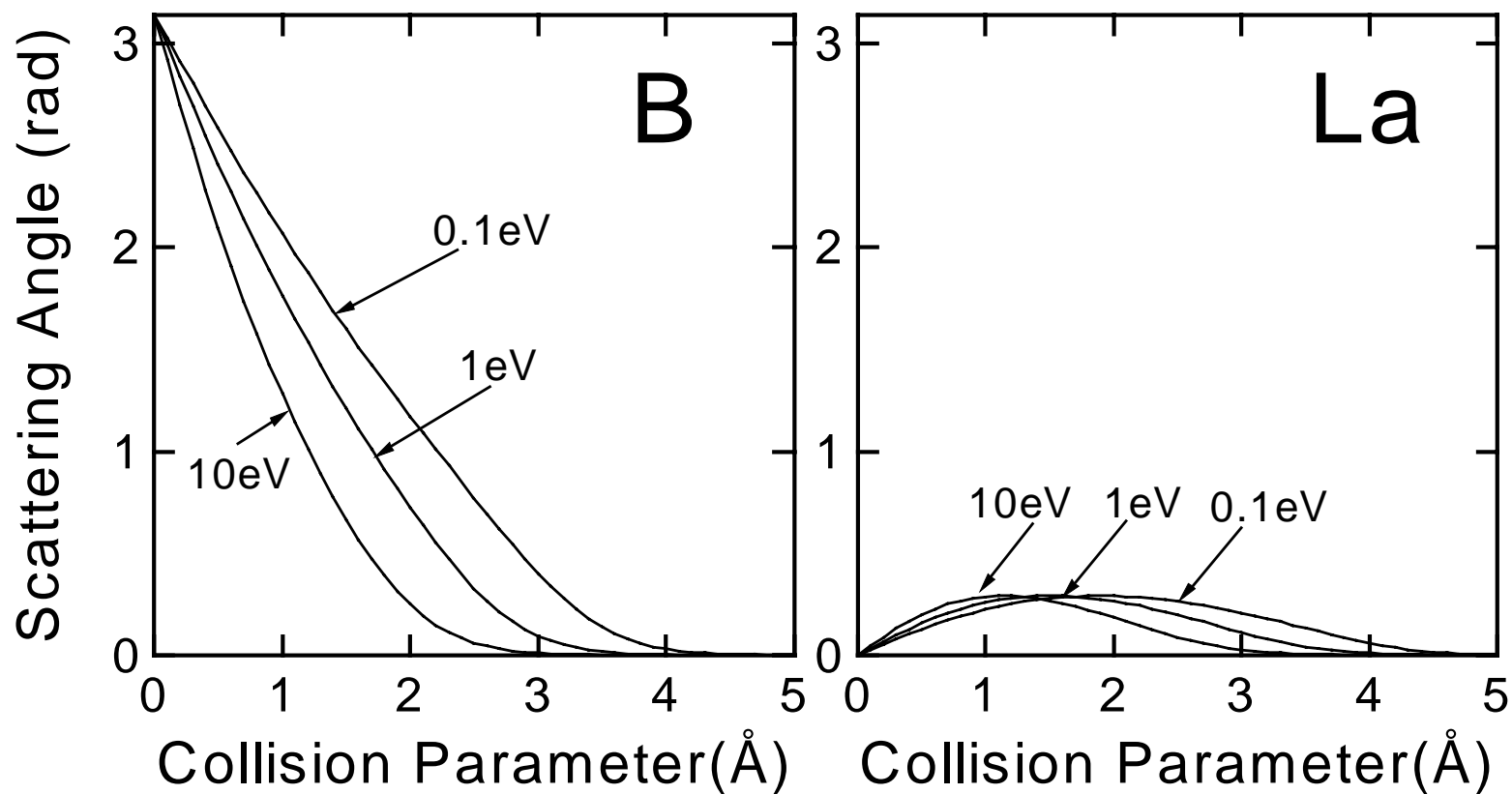
化合物スパッタ膜(LaB₆)

- ターゲット組成と膜組成がずれる。ずれの大きさは圧力によって変化する。
- Rossnagel(1989): 合金膜では、軽い元素が中間圧力で欠乏する傾向がある。
- LaB₆
 - 構成元素がいずれも non-volatile
 - ガスとの相対質量 $M_g M_p / (M_g + M_p)$ が Ar-B, Ar-La 間でほぼ等しい エネルギー伝達が同程度

膜組成の圧力依存性



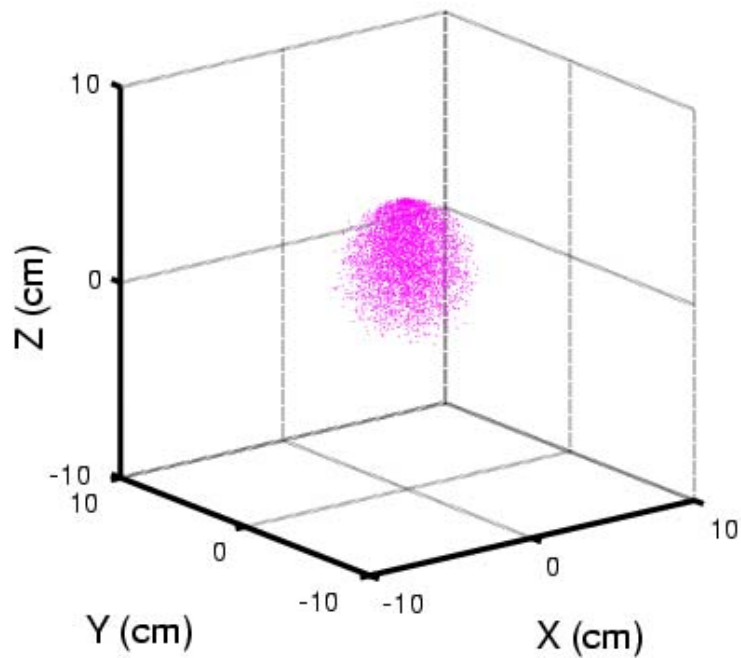
散乱角分布



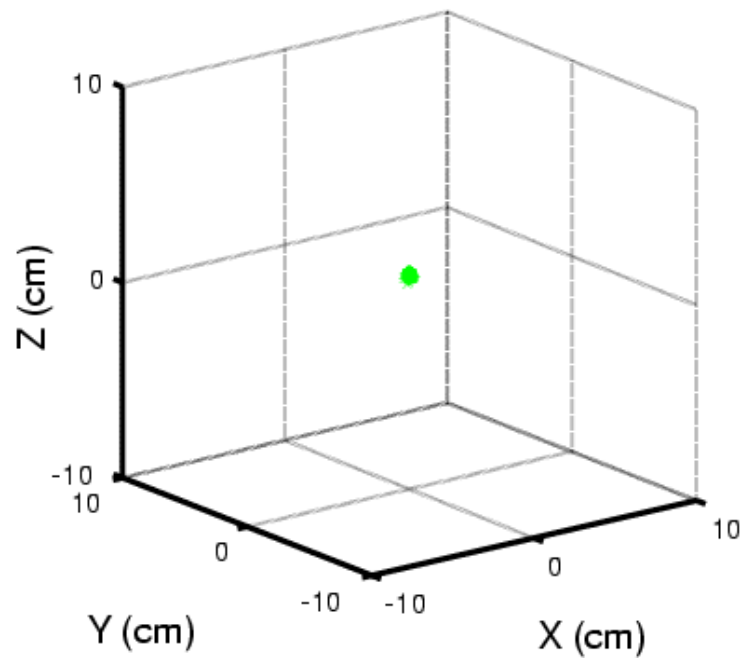
B, La の拡散

Ar 2Pa

$T=5\mu\text{s}$



B

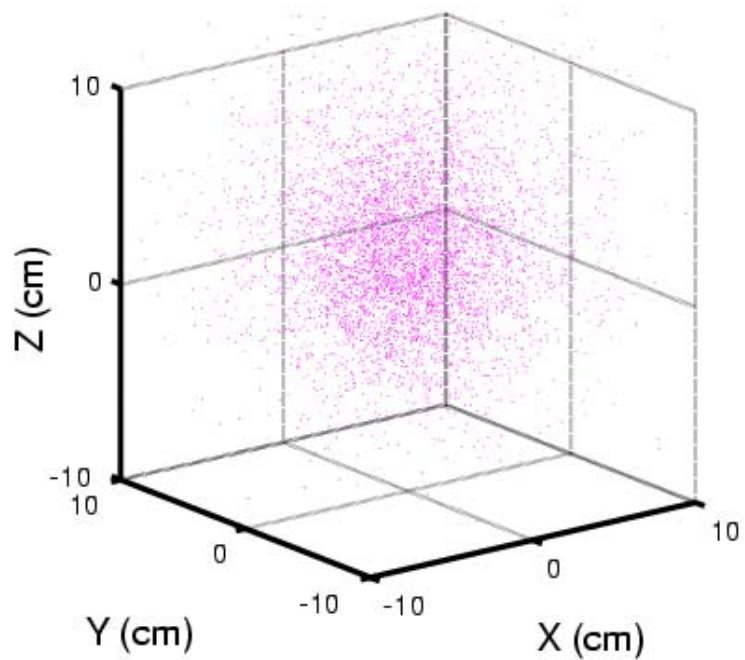


La

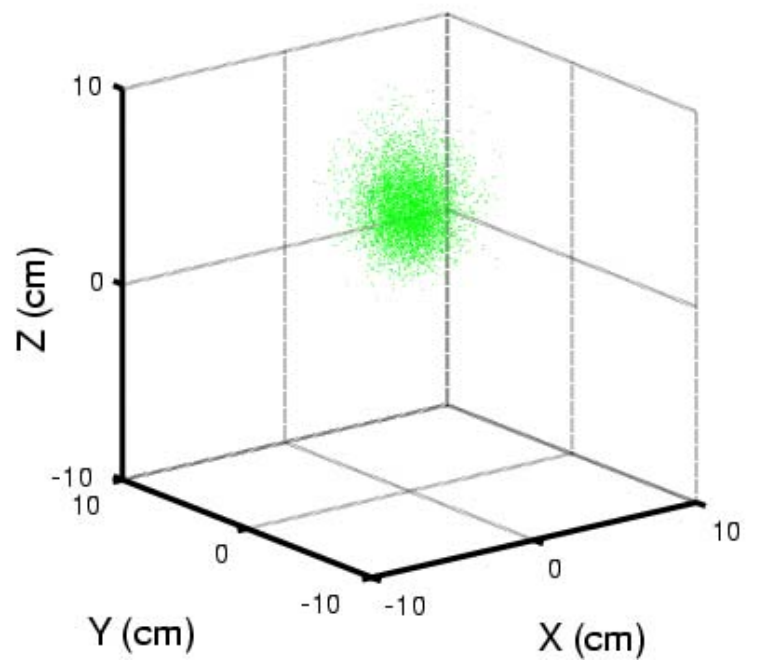
B, La の拡散

Ar 2Pa

$T=50\mu\text{s}$



B

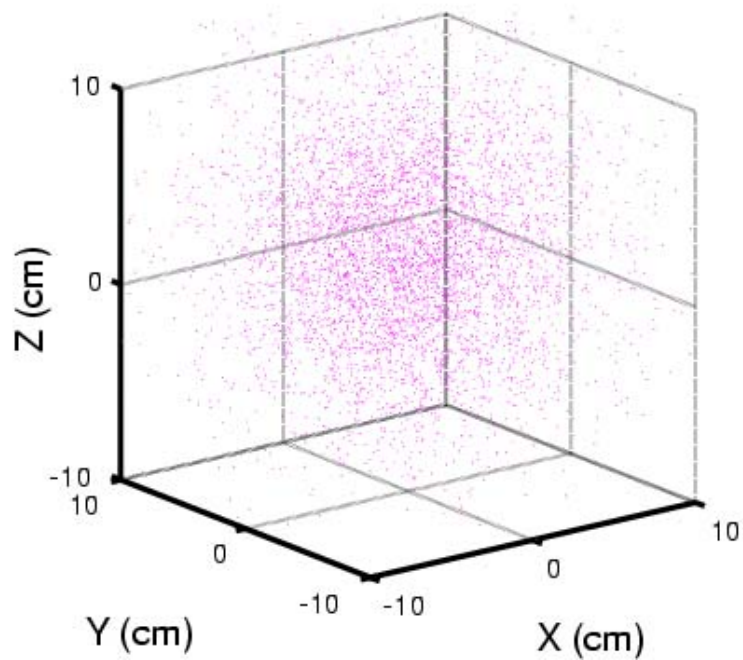


La

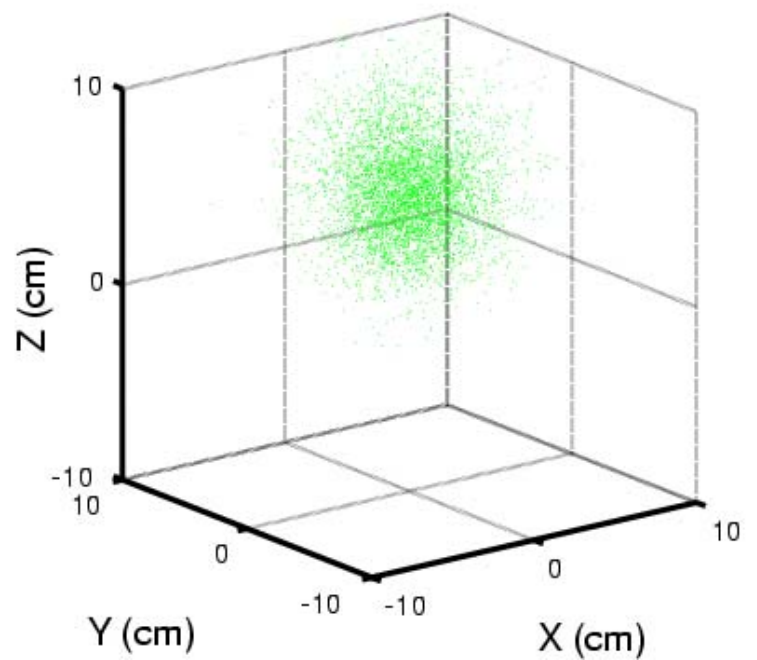
B, La の拡散

Ar 2Pa

$T=200\mu\text{s}$

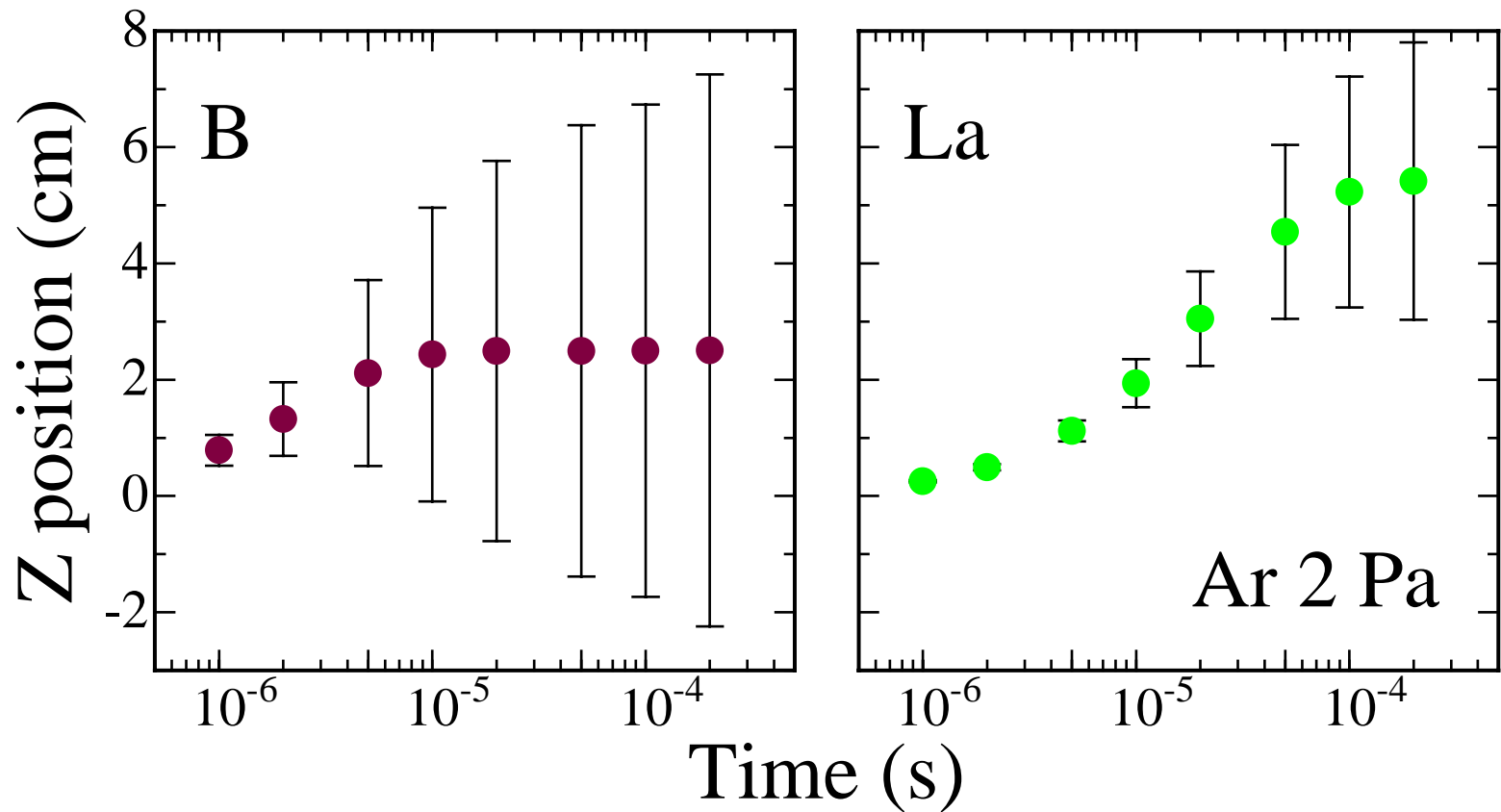


B

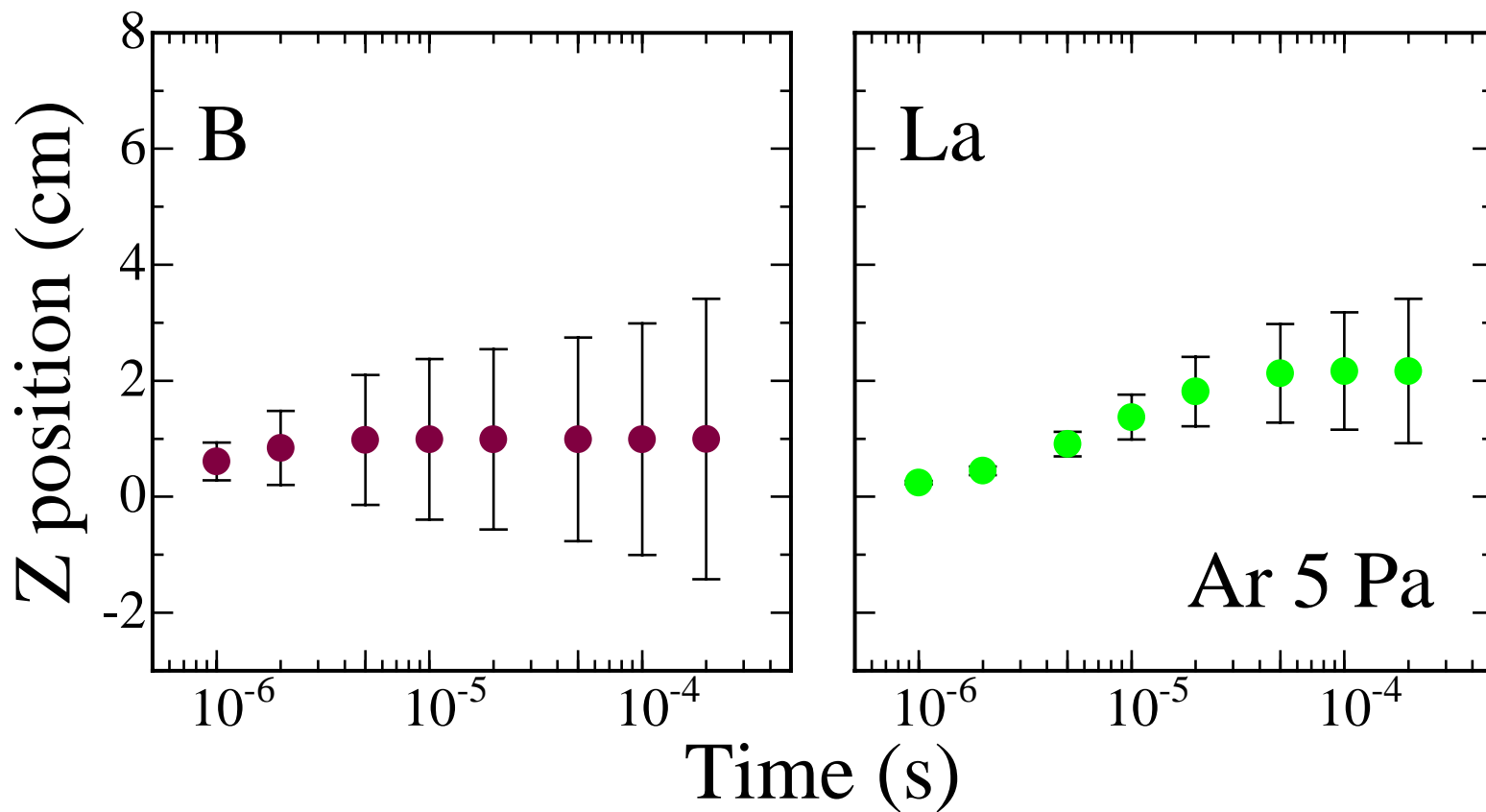


La

粒子のZ座標 (2Pa)



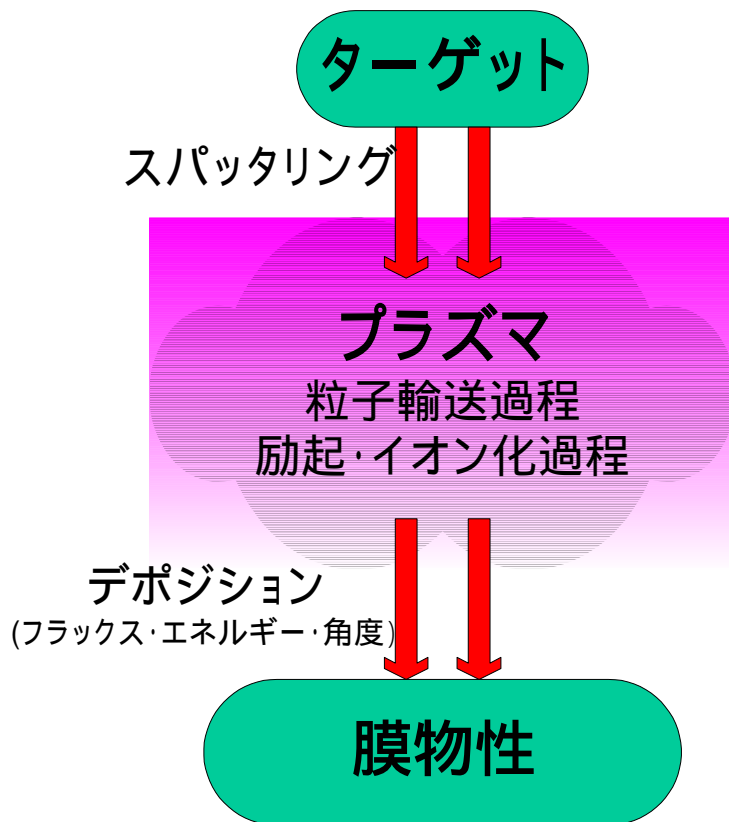
粒子のZ座標 (5Pa)



まとめ(2): 組成変化

- 低圧側 (熱中性化が起こらない)
ボロンの方がより後方に散乱されやすいため、圧力上昇とともにボロン組成が低下する。
- 中間圧力 (熱中性化が生じはじめる)
拡散過程には質量の差はあまり影響しないが、La は前方に「打ち込まれて」から熱中性化して拡散を開始するため、Bよりも基板への到達確率が高い。
- 高圧側 (熱中性化が dominant)
高圧になるほど熱中性化がターゲット近傍で起こり、拡散開始地点の差が小さくなって、組成は回復する。

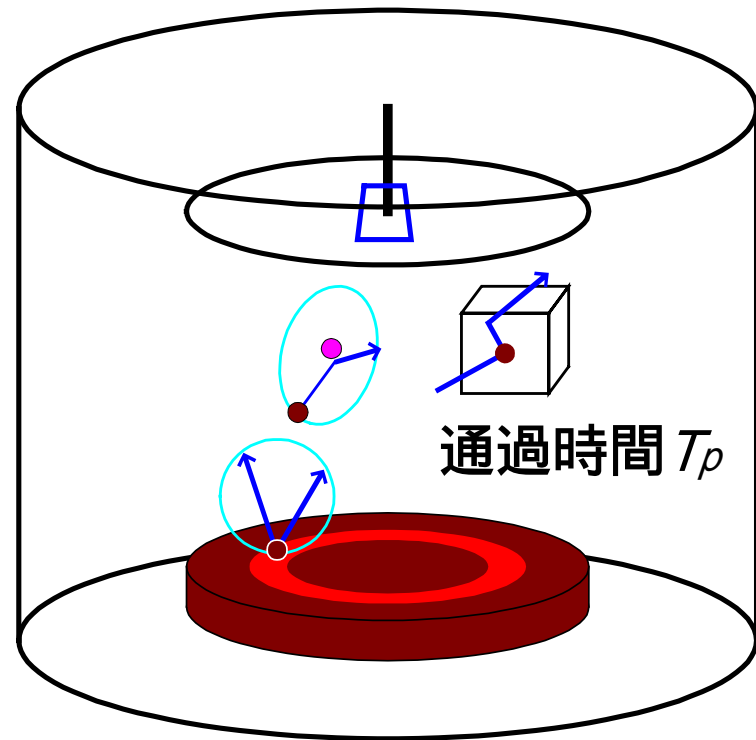
スパッタ原子の空間密度



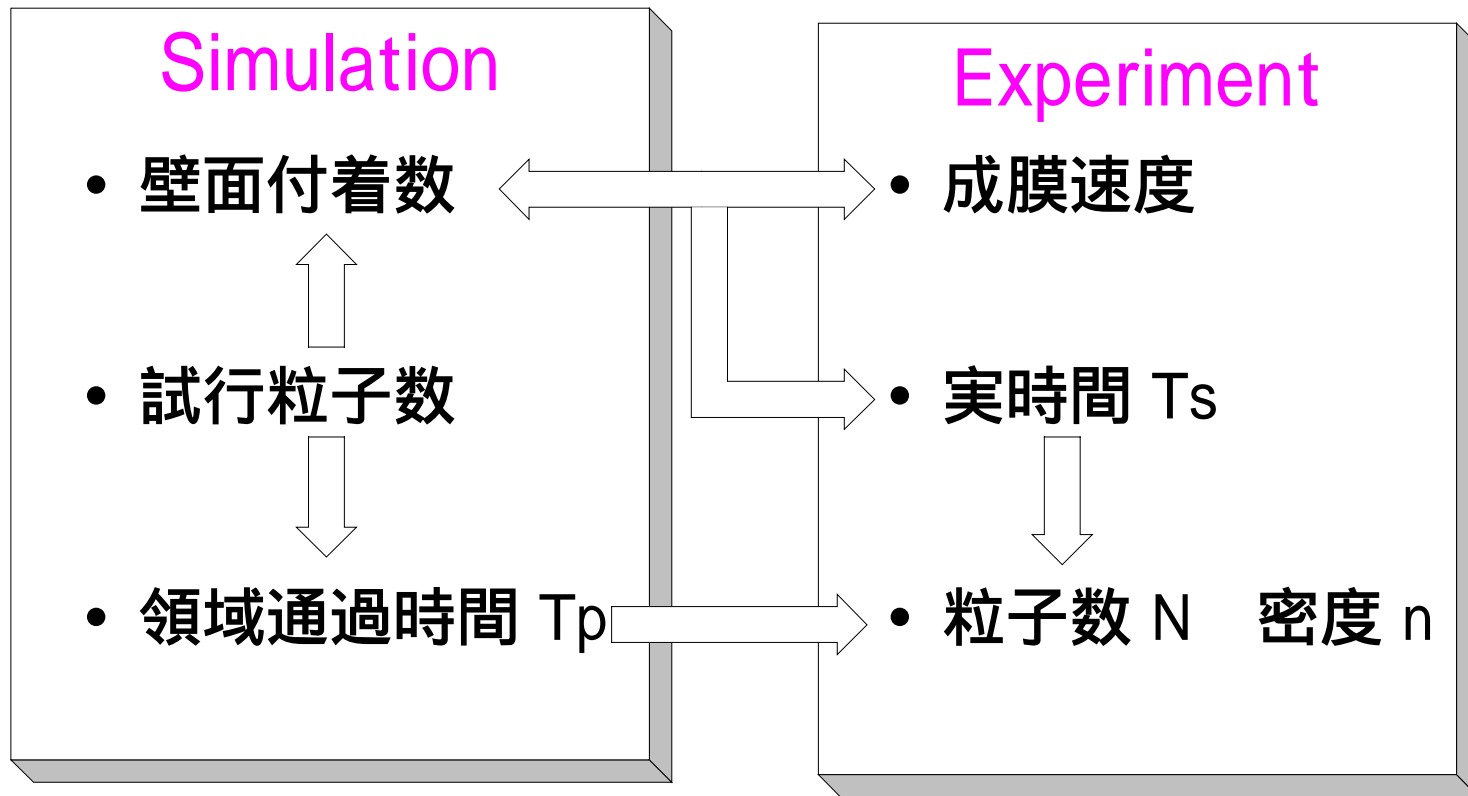
- 膜物性の改善のために、付着粒子のエネルギー・角度を制御
- “ionized sputtering” プラズマ中での励起・イオン化
- 粒子の空間密度・滞留時間などの評価が必要

MC 法と粒子密度

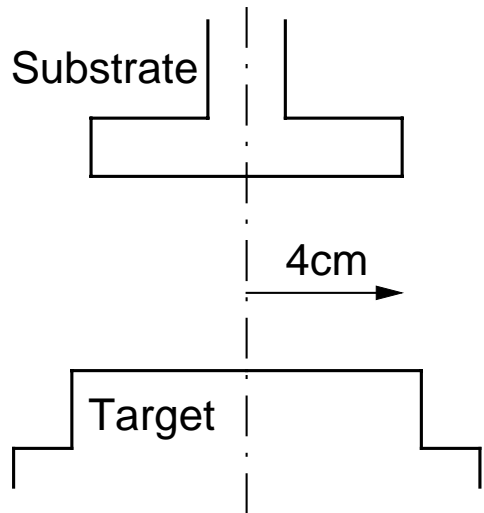
- 空間にセルを配置、それぞれを粒子が通過する時間を求める。
- 密度はセルを出入りする粒子のフラックスと滞留時間の積に比例。



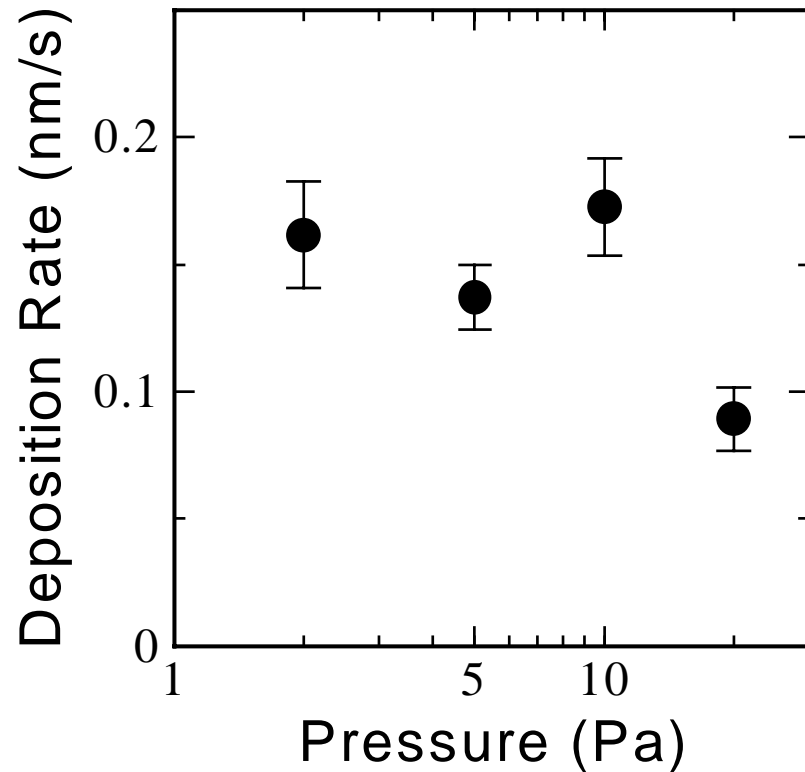
密度の導出



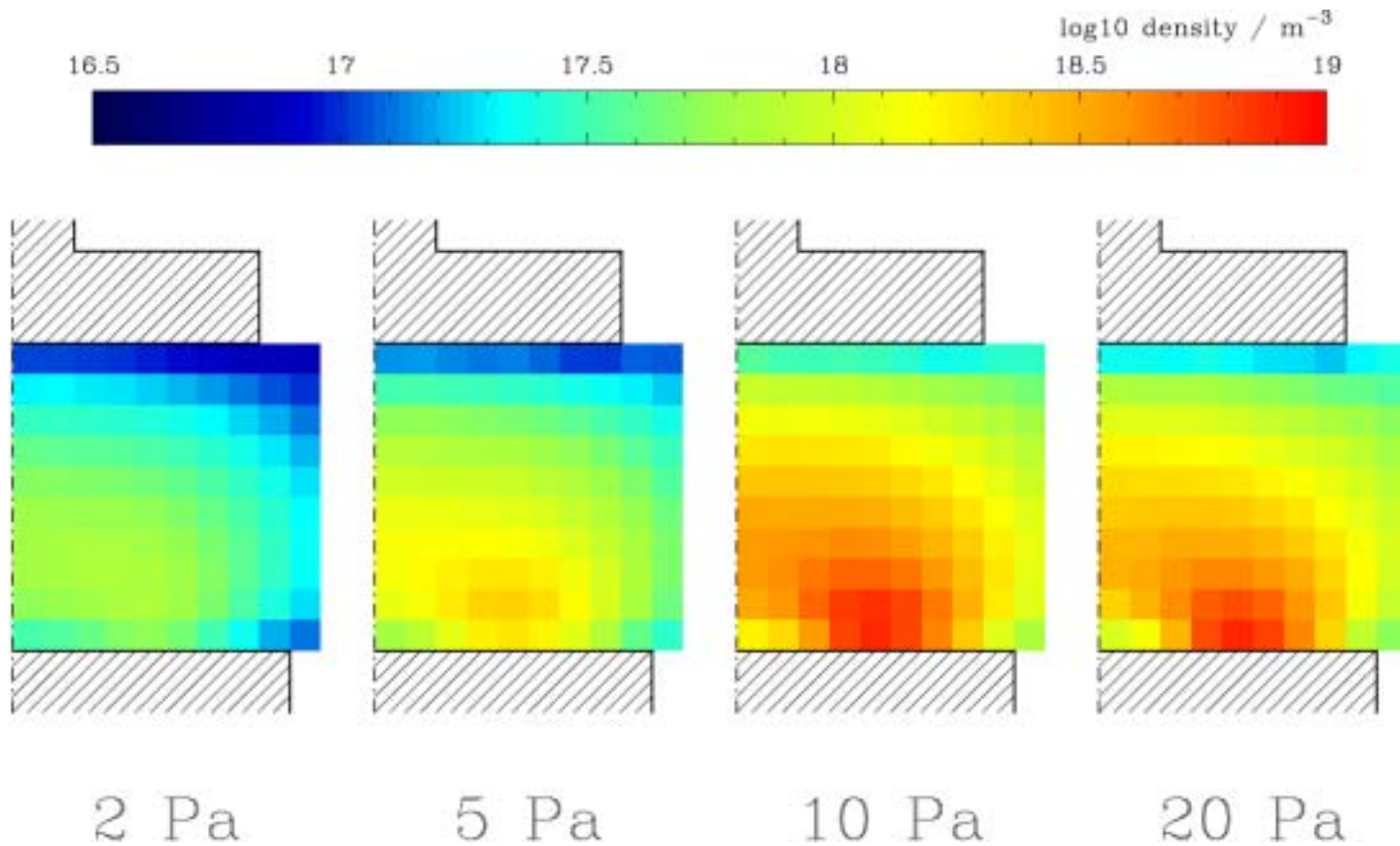
成膜実験



DC マグネトロンスパッタ
Target Cu / Gas Ar
Power 100W



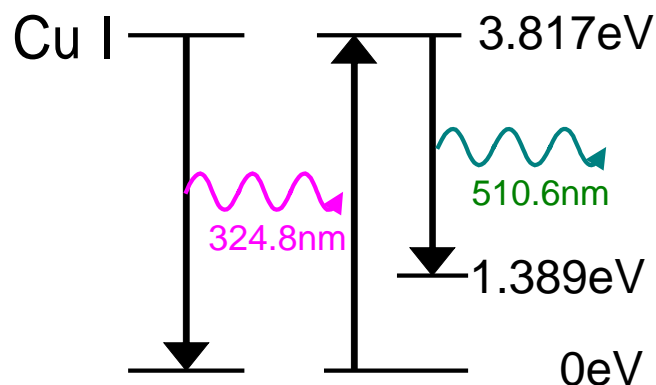
計算結果



最近の実験報告

- M. F. Dony, et al., JVST A18(3) pp.809 (2000)
Al 金属やガラスを Ar でスパッタ、吸収分光で密度を評価。
3.5cm の Al ターゲットに対し、RF 30 ~ 40W、Ar 圧力
40 ~ 80 mTorr で $3\text{-}4 \times 10^{11}\text{cm}^{-3}$ 程度。
- Y. Andrew, et al., JAP 88(6) pp.3208 (2000)
Cu/Ar イオン化スパッタの吸収分光。15cm のターゲッ
トに DC 0 ~ 200W で、10 ~ 30mTorr で $10^{12}\text{-}10^{13}\text{cm}^{-3}$ 。
イオン化用の RF コイル電力を上げると、Cu 密度も上昇。

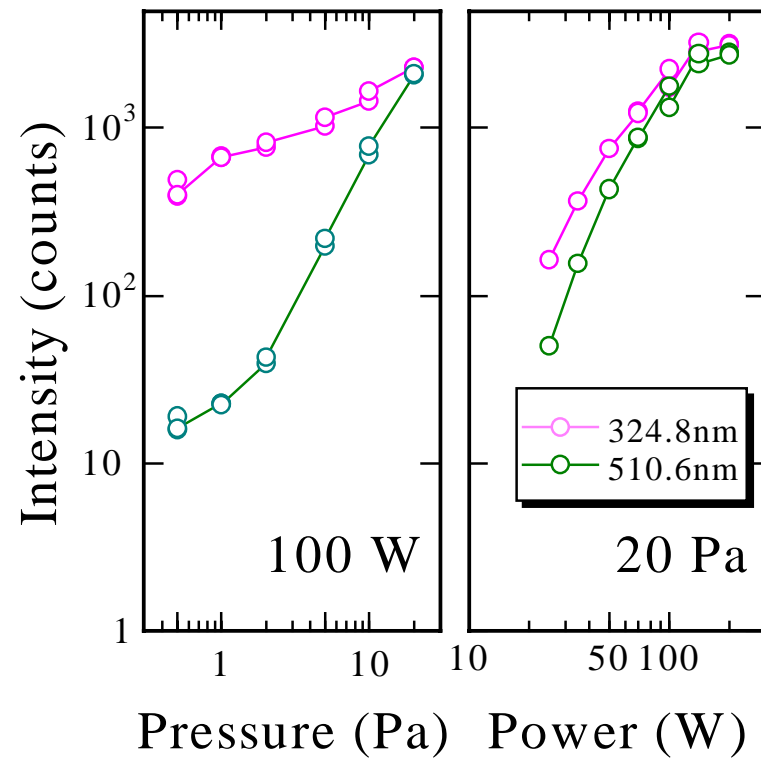
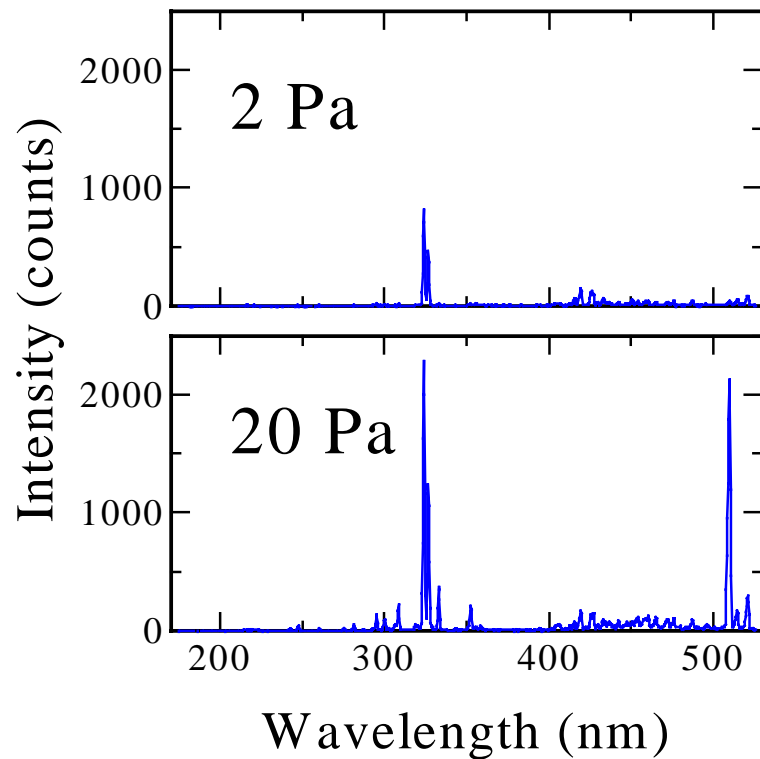
基底原子による発光の自己吸収



$n \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$\lambda_{324} \text{ (m)}$
10^{16}	1.4×10^{-1}
10^{17}	1.4×10^{-2}
10^{18}	1.4×10^{-3}

- Cu I 324.8 nm の発光は基底状態への遷移なので、周囲に Cu 原子があると吸収される。
- Cu 原子密度が大きくなると、同じ始状態の 510.6 nm の発光が相対的に大きくなる

Cu/ArプラズマでのOES



まとめ(3) 空間密度分布

- 圧力が高くなるにつれて密度が上昇した。
平均自由行程の減少と、速やかな減速とによって拡散係数が小さくなるため。
- Cu 原子からの発光の圧力・電力依存性
計算によって求めた粒子密度と、発光線の自己吸収効果によってうまく説明できた。

まとめ

- スパッタ製膜プロセスのモンテカルロシミュレーションを拡張し、数Pa以上の高い圧力でもシミュレートが可能になった。
 - ガス熱運動のMCシミュレーションへの取込み
 - 拡散輸送のPoisson方程式による取扱い
- 膜厚分布や化合物膜の組成変化の圧力依存性は、熱中性化前後のballisticな輸送とdiffusiveな輸送の競合で説明できる。
- 空間密度の導出など、スパッタ粒子の空間挙動に対してもMC法が利用できそう。