

## リアクティブスパッタリング法によるセラミックス系薄膜の合成

Preparation of Ceramic Thin Films by Reactive Sputtering

宇都野 太\*・安井 至\*\*

Futoshi UTSUNO and Itaru YASUI

リアクティブスパッタリング法とは、スパッタリング中にターゲット元素と反応性ガスを反応させながら化合物薄膜を形成する方法である。当研究室では、この方法を用いて溶融法では作成不可能な組成系のガラス薄膜の合成を試みている。本稿では、リアクティブスパッタリング法によるセラミックス系材料の合成と、 $\text{MoSi}_2$ ターゲットを用いて酸素雰囲気中でのリアクティブスパッタリング法によるMo-Si-O薄膜の合成と、スパッタリングにおける化合物ターゲットと金属ターゲットの関係について述べる。

## 1. はじめに

スパッタリングとは、固体ターゲットに加速されたイオンを衝突させ、そのターゲット元素を飛散させ、基板上にその粒子を堆積させて薄膜を作製する方法である。多くの場合、飛散したターゲット粒子はエネルギーを持った単原子である。このとき、スパッタガス中に、酸素や窒素あるいはエチレンなどを混入させておくと、酸化物、窒化物、あるいは炭化物が形成される。これをリアクティブスパッタリングと呼ぶ。スパッタリングの研究は、セラミックスの分野を問わず、盛んに行われており、リアクティブスパッタリング法は化合物薄膜を作製する方法として、ますます重要になっている。最近の研究例として、Bi系<sup>1),2)</sup>やYBC<sup>3)~5)</sup>などの超電導セラミックス、GaAs半導体<sup>6)</sup>、ITO<sup>7)</sup>や $\text{SnO}_2$ <sup>8)</sup>などの光学材料、 $\text{AlN}$ <sup>9),10)</sup>、 $\text{SiN}$ <sup>11)</sup>保護膜など数多くが報告されている。

当研究室では、結晶性の材料ではなく、スパッタリング法という本質的には超急冷的に薄膜を合成する方法を用いて、ターゲットとしてガラスの主成分のSi(ケイ素)含んだ金属間化合物であるシリサイド(ケイ化物)を使用して、酸素を含んだ雰囲気中でリアクティブスパッタリング法を行い、溶融法では作成されないようなガラス(アモルファス材料)の作製を試みている。本稿では、リアクティブスパッタリングによるセラミックス系薄膜の合成の概要を記述した後、 $\text{MoSi}_2$ ターゲットを用いたMo-Si-O系薄膜の合成を例として、その可能性・問題点などを解説する。

## 2. リアクティブスパッタリングとセラミックス材料

リアクティブスパッタリング法は、先にも述べたとおり、スパッタリング雰囲気中に、酸素・窒素・アセチレンなどの炭化水素ガス等を混入させ、酸化物、窒化物、炭化物等の化合物を成膜する方法をいう<sup>12)~14)</sup>。この方法では、導電性のよい金属ターゲットを用いて化合物薄膜を合成することが可能であり、工業的な直流式のスパッタリング装置を用いて化合物薄膜を作成することができる。また、化合物ターゲットを用いて、たとえば酸化物ターゲットを用いた場合でも、スパッタガス中に酸素を混入させて、作製される薄膜中の酸化物の酸素を補償し化学的に量論に近づけることもある。

リアクティブスパッタリング法の応用の一例として、 $\text{ZnO}$ 薄膜がテレビ用フィルターとして使用されている<sup>12),13),15)</sup>。合成方法は、金属 $\text{Zn}$ ターゲットを用い、スパッタガスとしてArと $\text{O}_2$ の混合ガス中での(時には $\text{H}_2\text{O}$ を混入させる場合もある)、リアクティブスパッタリングにより行われ、c軸配向した薄膜が得られる。この方法で作製された薄膜は、生産性が優れているばかりでなく、レーザーの光導波路としての特性も優れていることが知られている。

また、ターゲットを複数備えた装置による、セラミックス超電導体や強誘電体の薄膜の合成が行われており、たとえば、金属Pb, Zr, Tiターゲットを同時あるいは交互にスパッタすることにより、さまざまな組成の薄膜を堆積させることも可能である<sup>16)</sup>。

また、単一金属ではなく合金ターゲットを用いたリアクティブスパッタリングも行われており<sup>14)</sup>、その例としては、In-Sn合金ターゲットを用いてArと $\text{O}_2$ の雰囲気中で、ITO(Indium Tin Oxide)と呼ばれる透明で

\*東京大学生産技術研究所 第4部

\*\*東京大学生産技術研究所 付属先端素材開発研究センター

表1 リアクティブスパッタリングによる薄膜の合成

target	reactive gas	thin film	reference
Al	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlN	7, 8
Cr	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	CrN, Cu (O, N)	17
Nb	N <sub>2</sub>	NbN	18
Ru	O <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>	19
Si	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> , SiN, SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	11
Sn	O <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	8
Ta	O <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20
Ti	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> , TiN	20, 21
W	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	WC	14
Zn	O <sub>2</sub>	ZnO	12, 15
Zr	O <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	22
In-Sn	O <sub>2</sub>	ITO (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub> )	14
Ti-Al	N <sub>2</sub>	Ti-Al-N	23
Pb, Zr, Ti	O <sub>2</sub>	Pb (La, Zr) O <sub>3</sub>	16

導電率の高い薄膜が合成され、液晶ディスプレイの透明電極として使用されている。ただし、この ITO は、ITO 焼結体をターゲットとして用いて同じように Ar と O<sub>2</sub> 中でスパッタする場合もある<sup>7)</sup>。

そのほかにもさまざまな種類のターゲットを用いてリアクティブスパッタリングによって合成を行った報告例も多く(表1)、今後さらに応用されることが予想される。

ところで、合金ターゲットや化合物ターゲットを用いた場合、そのターゲットの組成と薄膜のそれはほぼ一致するとされている。ただし、ターゲットの温度が高く組成が熱拡散によって変化する場合や基板温度が高く再蒸発する場合のような特別な条件のときは必ずしも同一と

はならないことも報告されているが、これは、スパッタリングが、入射するイオンとスパッタ蒸発する粒子との運動量転移機構によっていることから理論的には理解される現象である<sup>13)</sup>。リアクティブスパッタリングの場合は、ターゲット表面上での反応性ガスとの化合物の生成や、粒子がスパッタ蒸発した後基板上に堆積するまでの輸送間で、反応性ガスとの衝突による拡散や反応、反応性ガスとの揮発性の高い中間生成物の生成など、ターゲットと薄膜の組成のズレとなる要因が多い。そこで、当研究室では、MoSi<sub>2</sub>を用いて反応性ガスとして酸素を用いてリアクティブスパッタリングを行いアモルファス薄膜の合成と、上述の現象を検討するために、MoSi<sub>2</sub>という化合物(合金)ターゲットに加え、複合ターゲット(図1)、単一金属ターゲットを用いてリアクティブスパッタリングの研究を行った。

### 3. ケイ化物ターゲットを用いたリアクティブスパッタリングによるアモルファス薄膜の作製

当研究室では、スパッタリングされた粒子を水冷した基板に堆積させるという方法で、アモルファス材料の合成を行ってきた。アモルファス材料として、もっとも知られているガラスは、一般的には SiO<sub>2</sub> を主成分としている。この Si を含んだ金属間化合物いわゆるシリサイド化合物(ケイ化物)の合成が盛んに行われるようになった。この金属間化合物を用いて、酸素を含んだ雰囲気中でリアクティブスパッタリングすることにより、溶融法では合成しえない組成系でもガラスが作製できることが考えられる。そこで、その試みとして Si を含んだ金属間化合物として MoSi<sub>2</sub> を選択し、反応性ガスとして O<sub>2</sub> を用いてリアクティブスパッタリングを行った。

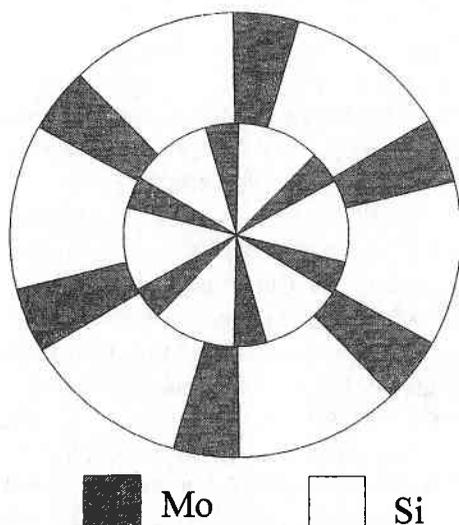


図1 複合ターゲットの模式図

3.1 Mo-Si-O 薄膜の合成

3.1.1 MoSi<sub>2</sub> ターゲット

薄膜の合成は、高周波マグネトロンスパッタリング装置を用い、スパッタガスとして高純度 Ar と高純度 O<sub>2</sub> のマスフローメータにより混合したものを使用した。スパッタリングの条件は、印加電圧 300W, ガス圧 1Pa である。基板には、ソーダライムガラスを用い、スパッタリング中には水冷した<sup>24)</sup>。

作製した薄膜は、合成した時のスパッタガス中の酸素濃度 (O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>+Ar, 流量比) により、金属状、不透明、透明膜のほぼ3種類に大別される薄膜が合成された。それらの薄膜の X 線回折測定によるといずれもアモルファス薄膜であった (図 2)。ガラス基板への付着状態もかなり良好であった。また、物性の一つとして薄膜の電気伝導度を四探針法で測定した。図 3 から、薄膜の酸化状態で電気伝導度が変化していることが観察され、薄膜の状態は作製する酸素濃度変化に対応して連続的に変わっていることがわかる。この方法により、容易にアモルファス薄膜が合成されることが例証された。

この薄膜の結合状態を ESCA により測定した。図 4 を見ると、Mo と Si の結合状態に差があることがわかる。酸素濃度 15% で作製された薄膜の状態は不透明であ

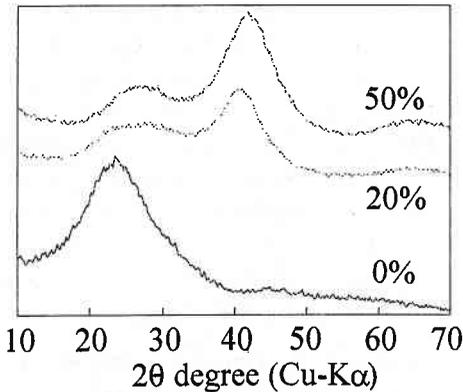


図 2 Mo-Si-O 薄膜の X 線回折パターン

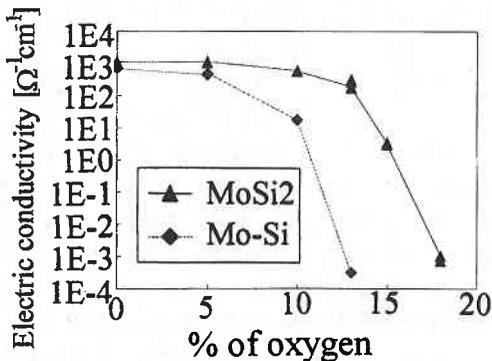


図 3 Mo-Si-O 薄膜の電気伝導度

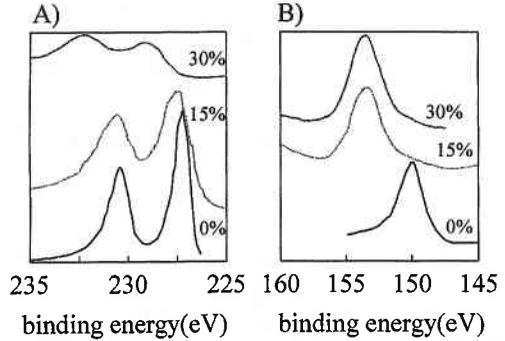


図 4 ESCA プロファイル (MoSi<sub>2</sub> 焼結体ターゲット); A) Mo, B) Si

るが、ESCA の結果では、Si のピークが、SiO<sub>2</sub> のピーク位置と一致しており (図 4 B)、一方、Mo のピークは、MoSi<sub>2</sub> や金属 Mo の位置と同じであった (図 4 A)。このことから、この酸素濃度で合成された薄膜中の酸素は、選択的に Si と結合しており、Mo は結合状態が MoSi<sub>2</sub> 中の Mo の結合と同じであることが推論された。この Mo の結合により、薄膜は不透明になっていると考えられた。スパッタリング中の酸素濃度により Mo と Si とは酸化の進行が異なっていることが観察され、これは、その元素と酸素との結合のしやすさに基づいていることが考えられる。

また、作製された薄膜の組成を EPMA により測定した (図 5)。酸素濃度 0% のとき、すなわちリアクティブスパッタリングではなく、一般のスパッタリングの場合は、薄膜とターゲットの組成は一致していた。また、透明な薄膜が形成される 28% 以上の酸素濃度でも組成が一致した。全体的にはターゲットと薄膜の組成は等しいが、酸素濃度 20% 前後では、薄膜中の Si の減少が見られた。

3.1.2 複合ターゲット

リアクティブスパッタリングでは、反応性ガスがある濃度以上になると、ターゲット表面上で化合物が生成され、スパッタリング速度が小さくなることが知られている<sup>14), 21), 25) ~ 27)</sup>。そこで、MoSi<sub>2</sub> ターゲットの場合のターゲットと薄膜の組成のズレが、ターゲットの表面上で生成される化合物に起因していることが考えられる。原子レベルで混合している MoSi<sub>2</sub> と比較するため、図 1 のようなターゲットを作製した。これは、作製される薄膜の組成分布がないように、金属 Mo と金属 Si を交互に配置し、それらの金属の密度からターゲットの元素数が、Si/Mo=2 になるように張り合わせたものである。以下では、この金属を張り合わせたターゲットを複合ターゲット (Mo-Si)、MoSi<sub>2</sub> からなるターゲットを焼結体ターゲット (MoSi<sub>2</sub>) と記述する。

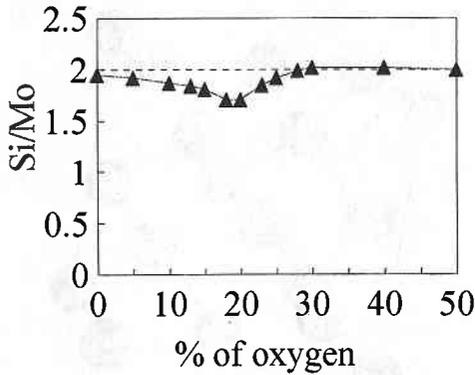


図5 薄膜の組成 (MoSi<sub>2</sub> 焼結体ターゲット)

スパッタリングの条件を焼結体ターゲットと同じ条件で薄膜を堆積させたところ、合成された薄膜は、ほぼ同じ状態であり、酸素濃度が増加するにつれて、金属状、不透明、透明薄膜が作製された。ESCAによるMoとSiの結合状態もほぼ同じ酸化の進行も同じであった(図6)。

一方、薄膜の組成は、酸素濃度0%のときにも薄膜中のターゲットのそれと比較してSi量が多く、焼結体ターゲットと同じように酸素濃度20%付近で、比較的Siが減少していたが、全体的には薄膜中のSi量がMoよりも多いことが観察された(図7)。

### 3.1.3 スパッタリング速度

焼結体・複合ターゲットの比較をスパッタリング速度と組成から行った。

スパッタリング速度は、薄膜の単位時間当たりの堆積重量とした。酸素濃度に対する薄膜のスパッタリング速度の変化を図8に示す。どちらのターゲットを使用しても、ある酸素濃度で急激なスパッタリング速度の減少が観察された。これは、リアクティブスパッタリングにはよく観察されることで、ターゲットの表面に反応性ガスとの反応による化合物が作成され、その化合物のスパッタリング速度が、金属のそれよりも小さいことよりこの現象が起こるといわれている<sup>14),21),25)~27)</sup>。また、焼結体ターゲットの方が複合ターゲットより、スパッタリング速度が高く、先の急激なスパッタリング速度の減少する酸素濃度も高いことが観察された。このスパッタリング速度の変化に応じて、薄膜の状態も変化していた。

この2つのターゲットを用いたときの、組成の酸素濃度に対するスパッタリング速度と組成の変化を比較すると、酸素濃度0%のときのスパッタリング速度が高いことと、焼結体ターゲットから作製された薄膜の組成がSi/Mo=2であることから、焼結体ターゲットは複合ターゲットよりも、MoとSiが密に詰まった状態であると考えられる。MoSi<sub>2</sub>, Mo, Si, 複合ターゲット

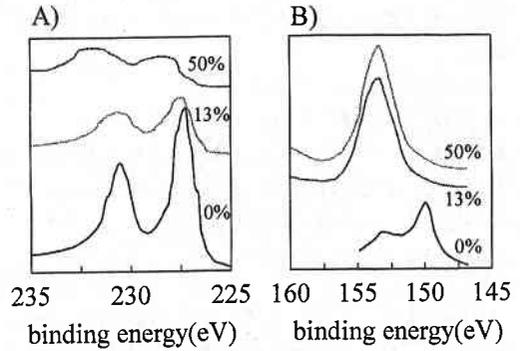


図6 ESCAプロファイル (Mo-Si 複合ターゲット) ; A)Mo, B)Si

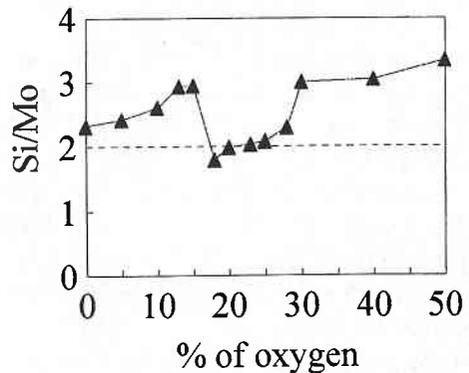


図7 薄膜の組成 (Mo-Si 複合ターゲット)

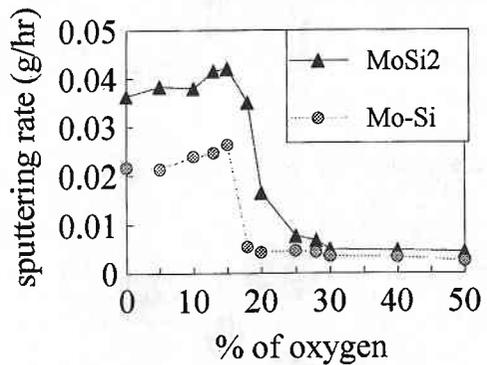


図8 スパッタリング速度

表2 各ターゲットの密度

	MoSi <sub>2</sub>	Mo	Si	Mo-Si <sup>1)</sup>
Density (g/cm <sup>3</sup> )	6.27	10.22	2.33	4.56 <sup>2)</sup>

1) 複合ターゲット

2) 複合ターゲットの平均密度 (面積比から算出)

(Mo-Si) の密度は表2のようになっている。焼結体ターゲットと複合ターゲットの密度dの比は、

$$d(\text{MoSi}_2)/d(\text{Mo-Si})=1.375$$

であり、酸素濃度が0%のときのスパッタリング速度  $r$  の比は、

$$r(\text{MoSi}_2)/r(\text{Mo-Si})=1.64$$

であり、あまり直接的な関連は見られないが、ターゲットが密に詰まったことにより、スパッタリング速度が増加したことが推定された。また、急激なスパッタリング速度の減少する酸素濃度が焼結体ターゲットの方が高いこともこのことから説明される。

また、組成に関してこの2つのターゲットで差がみられるのは、複合ターゲットの方がSiが飛び出しやすい状態である、あるいはSiの方が量的に多いことなどが考えられる。ターゲットの原子構造を見ると、 $\text{MoSi}_2$ とSiの構造をそれぞれ図9、10に示したが、どちらの構造においてもSi-Siの結合は疎な構造をとり、 $\text{MoSi}_2$ では、MoはそのSi-Si結合の間に位置している構造をとっている。一方、図には示さなかったが、金属Moは体心立方構造(bcc)をとり、密に詰まった構造を取っており、密度も $10.22\text{g}/\text{cm}^3$ と大きい。このことから、ターゲットの表面原子数を考慮することとした。焼結体ターゲットの場合、密度は6.27であるが、単位体積中のSiはMoの2倍の個数があることとその原子量から算出すると焼結体ターゲットのおおのこの元素の密度は、

$$d[\text{Si}(\text{MoSi}_2)]=2.32 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$d[\text{Mo}(\text{MoSi}_2)]=3.95 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

である。この密度を、原子の数(dn)で表すと、

$$\begin{aligned} dn[\text{Si}(\text{MoSi}_2)] &= 2.32 \times N_A / M_{\text{Si}} \\ &= 0.50 \times 10^{23} \text{ (個/cm}^3\text{)} \end{aligned}$$

$$dn[\text{Mo}(\text{MoSi}_2)]=0.25 \times 10^{23} \text{ (個/cm}^3\text{)}$$

$N_A$ :アボガドロ数

$M_{\text{Si}}$ :Siの原子量

となる。表面原子数(Sn)を考えると、

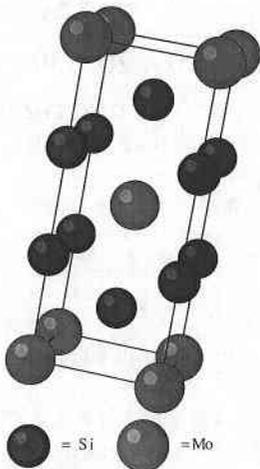


図9 MoSi<sub>2</sub>の構造

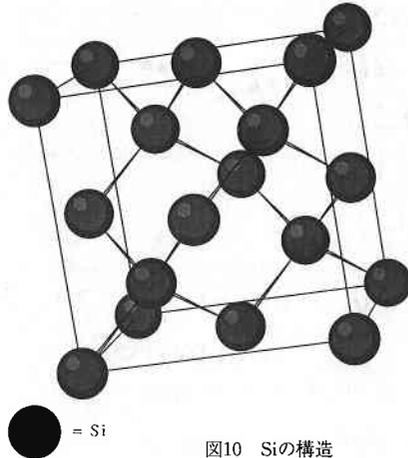


図10 Siの構造

$$\text{Sn} = dn^{2/3}$$

より、

$$\text{Sn}[\text{Si}(\text{MoSi}_2)]=1.357 \times 10^{15} \text{ (個/cm}^2\text{)}$$

$$\text{Sn}[\text{Mo}(\text{MoSi}_2)]=8.54_9 \times 10^{14} \text{ (個/cm}^2\text{)}$$

したがって、表面原子数比は、

$$\text{Sn}[\text{Si}(\text{MoSi}_2)]/\text{Sn}[\text{Mo}(\text{MoSi}_2)]=1.587$$

となる。

一方、複合ターゲットは、単一金属の表面原子数をまず計算すると

$$\text{Sn}[\text{Si}]=1.35_8 \times 10^{15} \text{ (個/cm}^2\text{)}$$

$$\text{Sn}[\text{Mo}]=1.61_2 \times 10^{15} \text{ (個/cm}^2\text{)}$$

となり、これに面積比を考えると

$$\text{Sn}[\text{Si}(\text{Mo-Si})]=9.77_0 \times 10^{14} \text{ (個/cm}^2\text{)}$$

$$\text{Sn}[\text{Mo}(\text{Mo-Si})]=4.52_2 \times 10^{14} \text{ (個/cm}^2\text{)}$$

であるから、その比は、

$$\text{Sn}[\text{Si}(\text{Mo-Si})]/\text{Sn}[\text{Mo}(\text{Mo-Si})]=2.16_0$$

となる。この表面原子数比を見ると、複合ターゲットは焼結体ターゲットに比べて表面のSiの数が多く、これがターゲットと薄膜の組成のズレとなっていることが考えられた。

### 3.1.4 単一金属ターゲットとの比較

つぎに、単一金属ターゲットを用いて同様な実験を行った。用いたターゲットは、複合ターゲットを作製したものと同一材質のMoとSiである。酸素濃度変化に対するそれらのターゲットのスパッタリング速度を図11に示す。焼結体・複合ターゲットとは少し異なっているが、ある酸素濃度で急激なスパッタリング速度の減少が観察されたが、その酸素濃度はどちらも焼結体・複合ターゲットとも異なっていた。また、先ほどの焼結体・複合ターゲットの考察同様にMoターゲットの方がSiよりもスパッタリング速度が大きいのは、ターゲットの

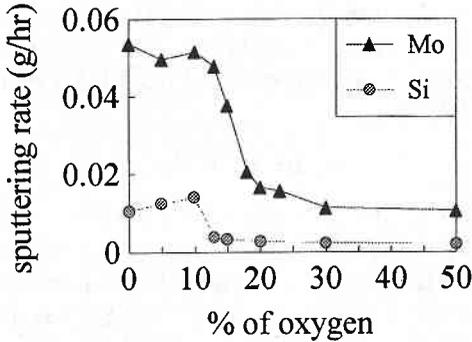


図11 単一金属ターゲットのスputtering速度

密度が大きいためであると考えることができる。

このスputtering速度と密度および表面原子数の考えから、まず、複合ターゲットを検討する。先にも述べたが、複合ターゲットは、これらの単一金属ターゲットをある割合で張り合わせたものであるから、単純にターゲット面積比と単一金属のスputtering速度から、酸素濃度0%の複合ターゲットのスputtering速度を算出すると、

$$r_{cal} = r_{Si} \times S_{Si} + r_{Mo} \times S_{Mo}$$

$$= 0.0227 \text{ (g/hr)}$$

$r_{Si}$ : 単一金属 Si ターゲットのスputtering速度

$S_{Si}$ : 複合ターゲットの Si の占める面積の割合

$r_{Mo}$ : 単一金属 Mo ターゲットのスputtering速度

$S_{Mo}$ : 複合ターゲットの Mo の占める割合

であり、実測の0.0215 (g/hr) にほぼ等しくなる。このことは、複合ターゲットの性質が、単一金属のターゲットの性質をあまり失っていない、すなわち張り合わさっているターゲットの金属間にはほとんど影響がないと考えることができる。

つぎに、焼結体ターゲットのスputtering速度を考える。まず、密度から計算する。MoSi<sub>2</sub>中の Si の密度と、金属の Si の密度がほぼ同じであることから、焼結体ターゲットの Si 量と、単一 Si ターゲットのそれは同じであるとした。Mo の場合は、MoSi<sub>2</sub>中の Mo の密度が3.95g/cm<sup>3</sup>であり、金属 Mo のそれは10.22g/cm<sup>3</sup>であるから、

$$3.95/10.22 = 0.386_4$$

であるので、Mo のスputtering速度を0.386倍として計算すると、

$$r_{cal}(\text{MoSi}_2) = 0.0311 \text{ (g/hr)}$$

であり、実測の0.0363g/hr よりも小さく見積もられる。つぎに、表面原子数比から、スputtering速度を見積もると、Si は密度も同じであるので変わらないが、Mo は、MoSi<sub>2</sub>中は $8.55 \times 10^{14}$ 個/cm<sup>2</sup>であり、金属 Mo では

$16.1 \times 10^{14}$ 個/cm<sup>2</sup>であるから、

$$Sn[\text{Mo}(\text{MoSi}_2)]/Sn[\text{Mo}] = 0.531_0$$

であるので、単一金属 Mo ターゲットのスputtering速度を0.531倍して計算した。

$$r_{cal}(\text{MoSi}_2) = 0.0389_5 \text{ (g/hr)}$$

算出されたスputtering速度は、焼結体ターゲットのそれをよく再現している。したがって、スputtering速度の面では、表面原子数比すなわち表面原子数を考えることで、焼結体ターゲットも金属 Mo と金属 Si の合成ターゲットであるとみなすことができる。

また、この焼結体ターゲットの表面原子数と複合ターゲットのそれとの比較で、薄膜とターゲットの組成ずれがあったことも、このスputtering速度の見積もりで説明する。複合ターゲットと単一金属ターゲットとの Si と Mo の表面原子数比 (R) はそれぞれ、

$$R(\text{Si}) = Sn[\text{Si}(\text{Mo}-\text{Si})]/Sn[\text{Si}] = 0.719$$

$$R(\text{Mo}) = Sn[\text{Mo}(\text{Mo}-\text{Si})]/Sn[\text{Mo}] = 0.280$$

となるから、作製される薄膜の組成をスputtering速度の比で考えることによって、

$$\{R(\text{Si}) \times r_{Si}/M_{Si}\} / \{R(\text{Mo}) \times r_{Mo}/M_{Mo}\} = 1.756$$

であり、MoSi<sub>2</sub>ターゲットで実際に作製される薄膜の組成がSi/Mo=2であることを考慮し、そのターゲットの Si と Mo の表面原子数比が1.587であるから、

$$(\text{Si}/\text{Mo})_{cal} = 1.75_6/1.58_7 \times 2 = 2.21$$

であり、実測の組成比は図7より、Si/Mo=2.32であることから、やや Si が少なく見積もられているが、薄膜の組成で Si が多くなることを予測することが可能であることが示唆された。

以上は、酸素を含まない雰囲気でのスputtering速度の検討であったが、酸素濃度が0%以外のときのスputtering速度について検討する。たとえば、酸素濃度10%のときのスputtering速度を焼結体・複合ターゲットについて計算すると、

$$r_{cal}(\text{MoSi}_2) = 0.0412 \text{ (g/hr)}$$

$$r_{cal}(\text{Mo}-\text{Si}) = 0.0245 \text{ (g/hr)}$$

であり、実測のスputtering速度は、焼結体ターゲットでは0.0380g/hr、複合ターゲットでは0.0238g/hrであるので、よく一致していた。また、その他の酸素濃度で計算したときの結果を図12に示したが、スputtering速度が急激に減少する酸素濃度付近では、各ターゲットによりその酸素濃度が異なることにより、計算値と実測値にずれが見られたが、それ以外の酸素濃度では、計算値と実測値のかなりよい一致が見られた。

また、複合ターゲットより作製された薄膜の組成を計算すると、

$$\text{Si}/\text{Mo} = 2.37$$

であり実測の2.61よりかなり低く見積もられたが、上記の考察がリアクティブスputteringの場合にも成り立

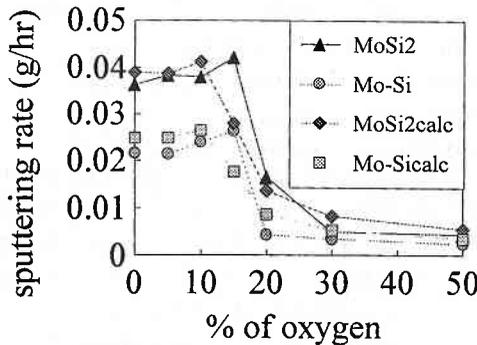


図12 単一金属ターゲットから算出したスパッタリング速度

つことが示された。複合ターゲットの場合の組成のズレは、各元素のターゲットの表面原子数やその表面状態に起因することが推測された。

また、焼結体ターゲットの場合に、スパッタリング速度が計算値と実測値で一致していない、すなわちスパッタリング速度が急激に減少する酸素濃度では、ターゲット表面状態が金属と化合物の中間的な状態であることが予測される。このことは、SiとMoの単一金属ターゲットのスパッタリング速度の変化において、ターゲット表面上に化合物が形成される酸素濃度がおおの異なることからも予想される。そのターゲットの状態が組成のズレ(図5)に起因していることが考えられる。スパッタされた粒子がターゲットから基板までの輸送で、軽元素の方が強く拡散されるために組成のズレという説<sup>14)</sup>もあるが、この場合では、図5のように酸素濃度30%以上ではそのズレが見られないことから、輸送間ではなくターゲット状態が起因していると考えられた。

### 3.1.5 まとめ

以上のことより、次の結果が得られた。

1. シリサイドターゲットを用いてリアクティブスパッタリング法により、容易にアモルファス材料が作製されることが実証された。
2. Mo-Si 複合ターゲットを用いても、MoSi<sub>2</sub>ターゲットと同じ性質の薄膜が得られることが推測された。
3. 焼結体・複合・単一金属ターゲットの4種類のターゲットを用いたときのスパッタリング速度の比較により、焼結体ターゲットと複合ターゲットの差が説明され、ターゲットの表面原子数比が、スパッタリング速度や薄膜の組成に影響することが示唆された。
4. MoSi<sub>2</sub>焼結体ターゲットから作製される薄膜の組成は、酸素濃度によりSiの濃度が低くなるが、おおむねターゲットのそれに近い組成であった。また、その組成のズレは、スパッタリング時の酸素濃度におけるター

ゲットの表面状態に起因すると考えられた。

5. MoSi<sub>2</sub> 焼結体、Mo-Si 複合ターゲットのスパッタリング速度は、単一金属のスパッタリングの合成で説明される。

## 4. おわりに

リアクティブスパッタリング法によるセラミックス系薄膜の合成を見てきた。スパッタリング速度が急激に減少する付近でのターゲットと薄膜の組成のズレは解明することはできなかったが、MoSi<sub>2</sub>のような化合物(合金)ターゲットも単一金属の組み合わせのターゲットであると考えることができた。シリサイドのような化合物ターゲットを用いてリアクティブスパッタリングを行った例はまだ少ないが、この方法では、さまざまなターゲットと種々の反応性ガスとの組み合わせで、新しい組成系のセラミックス材料の合成が可能である。化合物ターゲットにおける組成のズレなど、リアクティブスパッタリングには未知の部分が多いが、より多くの研究が行われ、高い機能を有した薄膜が作製されることを期待する。

(1993年9月28日受理)

## 参考文献

- 1) D. W. Face, M. J. Neal, M. M. Mathiesen, *Appl. Phys. Lett.*, 53[3], 246-8 (1988).
- 2) J. H. Kang, R. T. Kampwirth, K. G. Gray, *Appl. Phys. Lett.*, 52, 2080 (1988).
- 3) J. W. C. De Vries, B. Dam, M. G. J. Heijman, Maritza G. J., *Appl. Phys. Lett.*, 52[22], 1904-6 (1988)
- 4) H. Adachi, K. Setsune, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L709 (1987)
- 5) Y. Enomoto, T. Murakami, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L1248 (1988)
- 6) G. B. Stringfellow, R. Stall, W. Koschel, *Appl. Phys. Lett.*, 38, 156 (1981)
- 7) M. Buchanan, J. B. Webb, D. F. Williams, *Appl. Phys. Lett.*, 37, 213 (1980)
- 8) E. Leja, J. Korecki, K. Krop, et al., *Thin Solid Films*, 59 (2), 147-55 (1979)
- 9) T. Shiosaki, T. Yamamoto, T. Oda, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 36 (8), 643-5 (1980)
- 10) F. Takeda, T. Hata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19 (5), 1001-2 (1980)
- 11) W. Posadowski, *Thin Solid Films*, 69 (2), 149-55 (1980)
- 12) 応用物理学会/薄膜・表面物理分科会編, "薄膜作製ハンドブック", 共立出版, pp213-214
- 13) 和佐清孝, 早川 茂, "薄膜化技術", 共立出版, pp148-164
- 14) 小林春洋, "スパッタ薄膜-基礎と応用", 日刊工業新聞社, pp90-102
- 15) K. Kawagishi, et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, A4 (2), 210 (1986)
- 16) S. B. Krupanidhi, H. Hu, V. Kumar, V., *Ceram. Trans.*, 25pp. 49-57 (1992)

- 17) B. Navinsek et al., *Thin Solid Film*, 223 (1), 4 (1993)
- 18) A. Shoji et al., *Appl. Phys. Lett.*, 60 (13), 1624 (1992)
- 19) A. Belkind et al., *Thin Solid Film*, 207 (1,2), 29 (1992)
- 20) S. Schiller, U. Heisig, K. Steinfeld et al., *Thin Solid Films*, 63 (2), 369 (1979)
- 21) E. Kusano, *J. Appl. Phys.* 73 (12), 8565 (1993)
- 22) N. K. Huang et al., *Mat. Res. Bull.*, 27 (2), 239 (1992)
- 23) E. Kamijo, K. Urabe, M. Koizumi, *Mater. Sci. Monogr.*, 67, 529-34 (1991)
- 24) F. Utsuno, Y. Mori, A. Hayashi, I. Yasui, "Science and Technology of New Glass", edited by S. Sakka and N. Soga, 65-70 (1991)
- 25) J. Heller, *Thin Solid Film*, 17, 163 (1973)
- 26) T. Abe, T. Yamashita, *Thin Solid Film*, 30, 17 (1975)
- 27) S. Berg, H. O. Blom, et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, A7 (3), 1225 (1989)