

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3949209号  
(P3949209)

(45) 発行日 平成19年7月25日(2007.7.25)

(24) 登録日 平成19年4月27日(2007.4.27)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 3 C 14/34 (2006.01)

C 2 3 C 14/34 R

C 2 3 C 14/08 (2006.01)

C 2 3 C 14/34 A

H O 1 L 21/203 (2006.01)

C 2 3 C 14/08 Z

H O 1 L 21/285 (2006.01)

H O 1 L 21/203 S

H O 1 L 21/316 (2006.01)

H O 1 L 21/285 S

請求項の数 1 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-36527  
 (22) 出願日 平成9年2月20日(1997.2.20)  
 (65) 公開番号 特開平10-237640  
 (43) 公開日 平成10年9月8日(1998.9.8)  
 審査請求日 平成15年12月4日(2003.12.4)

(73) 特許権者 000231464  
 株式会社アルバック  
 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地  
 (74) 代理人 100060025  
 弁理士 北村 欣一  
 (74) 代理人 100082315  
 弁理士 田代 作男  
 (74) 代理人 100092381  
 弁理士 町田 悦夫  
 (72) 発明者 谷 典明  
 千葉県山武郡山武町横田523 日本真空  
 技術株式会社千葉超材料研究所内  
 (72) 発明者 中村 久三  
 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地 日本  
 真空技術株式会社内  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体膜の成膜方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

印加電圧1.5Vで板厚方向に測定した電気抵抗が $10^{-5}$ Ω・cm以下の $SrTiO_{3-x}$ 、 $BaTiO_{3-x}$ 、 $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_{3-x}$ 、 $LiNbO_{3-x}$ 、 $LiTaO_{3-x}$ 、 $(Pb_{0.8}La_{0.2})TiO_{3-x}$ 、 $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_{3-x}$ 、 $(Pb_{0.8}La_{0.2})(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_{3-x}$ (以上、 $x>0$ )で表される金属酸化物からなるセラミック材ターゲットを用いて直流スパッタリング法により誘電体膜を基板上に成膜する成膜方法において、該ターゲットに印加する負の直流電圧が500Hzの周波数で1パルス当りの時間長さ0.5μsecのパルス周期で正の電位に変化する印加電圧を用いてスパッタ成膜することを特徴とする誘電体膜の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は誘電体膜の成膜方法に関し、更に詳しくは直流スパッタ法により基板上にセラミック材から成る誘電体膜を得るための誘電体膜の成膜方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、セラミック材から成る誘電体膜を得る成膜方法としては、次の5通りが知られている。

(1) 目的とする膜と同じ構成のセラミック材ターゲット、即ち電気抵抗が無限大の金属酸

化物ターゲットを高周波スパッタ法を用いて成膜する方法、

(2) 目的とする膜を構成する金属材料から成るターゲット、即ち電気抵抗がほぼ0の合金ターゲットを高周波スパッタ法を用いて成膜する方法、

(3) 目的とする膜を構成する金属材料から成るターゲット、即ち電気抵抗がほぼ0の合金ターゲットを直流スパッタ法を用いて成膜する方法、

(4) 目的とする膜と同じ構成のセラミック材ターゲットがその焼成時の酸素欠損を引き起こす等の理由により電気抵抗が $10^{-5} \cdot \text{cm}$ 以下になった金属酸化物ターゲットを高周波スパッタ法を用いて成膜する方法、

(5) 目的とする膜と同じ構成のセラミック材ターゲットがその焼成時の酸素欠損を引き起こす等の理由により電気抵抗が $10^{-5} \cdot \text{cm}$ 以下になった金属酸化物ターゲットを直流スパッタ法を用いて成膜する方法。

10

【0003】

尚、前記成膜方法のうち、(4)と(5)の方法については本出願人が先に特開平7-109567号(特願平5-253383号)で提案せる成膜方法である。

【0004】

これらの成膜方法を用いて誘電体膜を得る場合、ターゲット組成に比べて一般に膜の酸素組成が小さくなるため、(1)(4)(5)の場合は比較的少量の酸素ガスを、また(2)(3)の場合には大量の酸素ガスをスパッタガス中に添加しながらスパッタすることが一般的である。

【0005】

また、(1)の成膜方法の場合は、ターゲットが絶縁体であるので、高周波スパッタ法しか利用することが出来ないが、(2)(3)(4)(5)の成膜方法の場合は、ターゲットが直流スパッタ出来る程度の電気抵抗であるので、高周波スパッタ法または直流スパッタ法も利用することが出来る。

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

前記従来の成膜方法である(1)(2)(3)(4)(5)の方法は次のような問題がある。即ち、

(1)の成膜方法の場合は、高周波スパッタ法のみしか成膜することが出来ないため、成膜速度は極端に遅い。

【0007】

(2)の成膜方法の場合は、高周波スパッタ法で成膜するため成膜速度が遅い。また、スパッタガス中に添加した酸素ガスによりターゲットの表面が徐々に酸化されるので、得られる誘電体膜の特性に経時変化が生じる。

30

【0008】

(3)の成膜方法の場合は、スパッタガス中に添加した酸素ガスによりターゲットの表面が徐々に酸化されるので、得られる誘電体膜の特性に経時変化が生じる。

また、ターゲット上にスパッタされない部分、所謂非エロージョン部に絶縁膜が堆積するため、直流印加による電位により絶縁膜が絶縁破壊され、ダストが生じ、目的とする良好な誘電体膜が得られない。

【0009】

(4)の成膜方法の場合は、ターゲットが既に酸化物であるため、経時変化は生じないが、高周波スパッタ法であるため、成膜速度は遅い。

40

【0010】

(5)の成膜方法の場合は、ターゲットが既に酸化物であるため、経時変化は生じず、かつ直流スパッタ法が利用することが出来るため、成膜速度が早い。

しかし非エロージョン部に堆積した膜は完全な絶縁体であるために絶縁破壊を生じてダストが発生することがある。

また、ターゲットの電気抵抗が金属ターゲットのようにほとんど0(例えば $10^{-5} \cdot \text{cm}$ 以下)ではなく高々 $10^{-5} \cdot \text{cm}$ から数ミリ $\cdot \text{cm}$ の範囲にあるため、高成膜速度を得ようと高い直流電力を印加すると印加電位のためターゲット表面やターゲット内の電気抵抗がやや高い部分と低い部分との境界にチャージ(電荷)が蓄積され、ターゲットが絶縁

50

破壊を生じてダストの発生原因になったり、最悪の場合はターゲットにひび割れが生じたりして安定放電が出来なくなる。

#### 【0011】

本発明は前記問題点を解消し、ターゲットの経時変化がなく、かつ異常放電や絶縁破壊によるダストの発生、ターゲット割れが生じることなく、高速で安定した誘電体膜を得るための誘電体膜の成膜方法を提供することを目的とする。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の誘電体膜の成膜方法は、印加電圧1.5Vで板厚方向に測定した電気抵抗が $10^{-4}$  cm以下のセラミック材ターゲットを用いて直流スパッタリング法により誘電体膜を基板上に成膜する成膜方法において、該ターゲットに印加する負の直流電圧が一定のパルス周期で正の電位に変化する印加電圧を用いてスパッタ成膜することを特徴とする。

10

#### 【0013】

また、前記ターゲットに印加する一定の周期のパルス時間を $0.5 \mu\text{sec}$ 以上としてもよい。

#### 【0014】

また、前記ターゲットに印加する一定のパルス周期の周波数を500Hz以上としてもよい。

#### 【0015】

また、前記セラミック材ターゲットを $\text{SrTiO}_{3-x}$ 、 $\text{BaTiO}_{3-x}$ 、 $(\text{BaSr})\text{TiO}_{3-x}$ 、 $\text{LiNbO}_{3-x}$ 、 $\text{LiTaO}_{3-x}$ 、 $\text{PbTiO}_{3-x}$ 、 $(\text{PbLa})\text{TiO}_{3-x}$ 、 $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_{3-x}$ 、 $(\text{PbLa})(\text{ZrTi})\text{O}_{3-x}$ の $\text{ABO}_{3-x}$  [ $(\text{A}:\text{B}:\text{O}=1:1:3-x(x>0))$ ] 型で表される金属酸化物から成るセラミック材としてもよい。

20

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

一般にターゲット材をスパッタ法にて基板上に膜を堆積させる場合、高周波スパッタ法もしくは直流スパッタ法が使用される。直流スパッタ法に比べて高周波スパッタ法はターゲットに印加したパワーがアルゴン(Ar)ガス等のスパッタガスがターゲット材をスパッタするエネルギーに使われる割合が低いいため成膜速度が遅いという欠点がある。

#### 【0017】

セラミック材から成るターゲットは一般に絶縁体であるが、焼成時に酸素欠損を引き起こさせたり、酸素を含まない合金ターゲットを用いたりすると、その電気抵抗が小さいため成膜速度が速い直流スパッタ法が可能になる。

30

#### 【0018】

しかし既に述べたように完全に金属から成る合金ターゲットを用いると、スパッタ中にターゲット表面が徐々に酸化して経時変化を生じてしまう。

従って、酸素欠損を引き起こした金属酸化物から成るターゲットは予め酸化されているため経時変化がないが、ある程度電気抵抗が小さいので直流スパッタ法による高速成膜が可能であるため、低抵抗(印加電圧1.5Vで板厚方向に測定した電気抵抗が $10^{-4}$  cm以下)セラミック材ターゲットを用いる場合が最も優れている。

#### 【0019】

しかしこの低抵抗セラミック材ターゲットを用いて直流スパッタを行う場合、より成膜速度を増加させるために、高いパワーを印加しようとする、ターゲットに印加された直流電位によりターゲットの表面もしくはターゲット内部にチャージ(電荷)が蓄積され、やがてそのチャージ(電荷)が一定量以上になると絶縁破壊を起こし、ミクロなクラックやダストが発生し、ひどい場合にはターゲットに割れが生じる。

40

#### 【0020】

これはターゲットが直流スパッタ法が可能に低抵抗であるが、金属のように完全な導体でなく、ターゲット焼成時にターゲット内部に酸素欠損が十分に行われている部分と、不十分な部分とがミクロに混在しており、全体としては $10^{-4}$  cm以下の低抵抗にはなっているが、ターゲットに直流電位の印加を続けると酸素欠損が不十分で周囲の部分よりもやや抵抗が高い部分にチャージ(電荷)が蓄積され、その蓄積されたチャージ(電荷)

50

量が徐々に多くなって、ついには絶縁破壊に至る。

【0021】

本発明の誘電体膜の成膜方法では、このような低抵抗セラミック材ターゲットを用いて直流スパッタする場合、ターゲットに連続した負のスパッタ電圧を印加してスパッタ成膜を行うのではなく、負の直流電圧が一定のパルス周期で、正の電位に変化する印加電圧を用いてスパッタ成膜するので、ターゲット上、もしくはターゲット内部に蓄積されたチャージ（電荷）が解放され、絶縁破壊を起こさず、従って、異常放電やターゲット割れ、ダストの発生を引き起こさない。

【0022】

この一定の周期で正に変化するパルス時間としては $0.5\mu\text{sec}$ 以上が好ましく、これにより小さい、即ちパルス時間が短いとターゲットに蓄積されたチャージ（電荷）を解放する効果が発揮されない。

10

【0023】

また、この一定の周期で正に変化するパルスの周波数としては $500\text{Hz}$ 以上が好ましく、これより低い周波数ではターゲットに蓄積されたチャージ（電荷）を解放する効果が発揮されない。

【0024】

一方、ターゲットに印加される電位が正の瞬間にはターゲットはスパッタされないため、パルス時間の長さと、その周波数が必要以上に大きくなると、成膜速度が低下してくるので、ターゲットに蓄積されたチャージ（電荷）を解放する効果が得られるパルス時間の長さ

20

【0025】

【実施例】

本発明の具体的実施例を比較例並びに従来法と共に説明する。

【0026】

実施例 1

チタン酸バリウム（ $\text{BaTiO}_3$ ）粉末とチタン酸ストロンチウム（ $\text{SrTiO}_3$ ）粉末を混合した後、真空中でホットプレスすることにより酸素欠損を引き起こしたチタン酸バリウムストロンチウム（ $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_{3-x}$ ）から成るセラミック材ターゲットを作製した。

30

このセラミック材ターゲットの印加電圧 $1.5\text{V}$ で板厚方向に測定した電気抵抗は $10\cdot\text{cm}$ であった。

【0027】

このセラミック材ターゲットをスパッタリング装置内に設置し、スパッタリング装置内の圧力を $1\times 10^{-4}\text{Pa}$ まで真空排気した後、酸素（ $\text{O}_2$ ）ガスを20%混合したアルゴン（ $\text{Ar}$ ）ガスを分圧 $1\text{Pa}$ まで導入し、 $600^\circ\text{C}$ に加熱したSiウェハーから成る基板上に（ $\text{BaSr}$ ） $\text{TiO}_3$ から成るセラミックの誘電体膜の成膜を10分間行った。

尚、成膜はマグネトロンスパッタ法を用いて行った。また、誘電体膜の膜厚は $100\text{nm}$ とした。

【0028】

40

この時ターゲットに印加された電力は $500\text{W}$ であり、また印加電圧 -  $190\text{V}$ に対し、 $500\text{Hz}$ の周波数で1パルス当りの時間長さ $0.5\mu\text{sec}$ の周期で、正電位側にパルスを印加した。

【0029】

成膜中目視により異常放電（アーキング）の回数を測定した。また、成膜後にターゲット表面を観察した。

その結果、異常放電回数は0回であり、ターゲット表面には何ら変化は生じていなかった。

【0030】

比較例 1

セラミック材ターゲットに印加する電圧を -  $190\text{V}$ の一定とした以外は、前記実施例 1 と同

50

様の方法で基板上にセラミック  $[(BaSr)TiO_3]$  から成る誘電体膜の成膜を行った。

【0031】

成膜中目視により異常放電（アーキング）の回数を測定した。また、成膜後にターゲット表面を観察した。

その結果、10分間の成膜中52回の異常放電が生じた。また、ターゲットには10数本のひび割れと、10箇所程度の欠けが生じていた。また、成膜後基板を観察したところ基板にはターゲットの細かいかけらが多数付着していた。

【0032】

実施例 2

10

ターゲットに印加する負の電圧に対して正電位側に变化するパルスの正電位になる1パルス当りの時間を10nsecから1msecまで变化させた以外は、前記実施例1と同様の方法で基板上にセラミック  $[(BaSr)TiO_3]$  から成る誘電体膜の成膜を行った。

【0033】

成膜中の正電位側に变化している1パルス当りの時間と、異常放電回数との関係を調べ、その結果を図1に示す。

【0034】

実施例 3

ターゲットに印加する負の電圧に対して正電位側に变化するパルスの周波数を50Hzから1MHzまで变化させた以外は、前記実施例1と同様の方法で基板上にセラミック  $[(BaSr)TiO_3]$  から成る誘電体膜の成膜を行った。

20

【0035】

成膜中の正電位側に变化させるパルスの周波数と、異常放電回数との関係を調べ、その結果を図2に示す。

【0036】

実施例 4 並びに従来法

セラミック材ターゲットとしてセラミック材組成中の酸素組成が化学量論組成よりも少ない、所謂酸素欠損を起こした組成の  $SrTiO_{3-x}$ 、 $BaTiO_{3-x}$ 、 $LiNbO_{3-x}$ 、 $LiTaO_{3-x}$ 、 $PbTiO_{3-x}$ 、 $(Pb_{0.8}La_{0.2})TiO_{3-x}$ 、 $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_{3-x}$ 、 $(Pb_{0.8}La_{0.2})(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_{3-x}$  から成る各セラミック材ターゲットを用いた以外は、前記実施例1と同様の方法で基板上に各セラミックから成る誘電体膜の成膜を行った。

30

【0037】

また、ターゲットに印加する電圧が前記実施例1と同様のパルス变化する場合と、ターゲットに印加する電圧が負の電位一定の場合とした従来法とで成膜中の異常放電の回数を比較した。その結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

ターゲット組成	ターゲットの電気抵抗 [Ω・cm]	ターゲットに印加する電位	異常放電回数 (10分間) [回]
SrTiO <sub>3-x</sub>	5	パルス (500Hz, 0.5 μsec) 法	0
		-190V一定 (従来法)	11
BaTiO <sub>3-x</sub>	4	パルス (500Hz, 0.5 μsec) 法	0
		-190V一定 (従来法)	8
LiNbO <sub>3-x</sub>	0.3	パルス (500Hz, 0.5 μsec) 法	0
		-190V一定 (従来法)	27
LiTaO <sub>3-x</sub>	0.7	パルス (500Hz, 0.5 μsec) 法	0
		-190V一定 (従来法)	20
(Pb <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> )TiO <sub>3-x</sub>	0.17	パルス (500Hz, 0.5 μsec) 法	0
		-190V一定 (従来法)	55
Pb(Zr <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> )O <sub>3-x</sub>	0.08	パルス (500Hz, 0.5 μsec) 法	0
		-190V一定 (従来法)	39
(Pb <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> )(Zr <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> )O <sub>3-x</sub>	0.31	パルス (500Hz, 0.5 μsec) 法	0
		-190V一定 (従来法)	58

## 【0039】

尚、表1中、パルス(500Hz,0.5μsec)法とは本発明の成膜方法の実施例を表す。

## 【0040】

実施例1と比較例1の結果から明らかなように、実施例1では比較例1に比べて、ターゲットに正電位側に变化するパルスを印加しているので、正電位が印加された瞬間、ターゲット表面、もしくはその近傍の比較的電気抵抗の高い部分に蓄積されたチャージ(電荷)が解放されるため、ターゲットの絶縁破壊や、それに伴う異常放電やダストの発生、ターゲットの割れが生じないことが確認された。

## 【0041】

また、図1(実施例2)の結果から明らかなように、成膜中にターゲットに蓄積されたチャージ(電荷)は正電位側に变化する一定の周期のパルス時間は0.5μsec以上の間隔でなければ十分に解放されないことが確認された。

## 【0042】

また、図2(実施例3)の結果から明らかなように、成膜中にターゲットに蓄積されたチャージ(電荷)は正電位側に变化するパルス周波数は500Hz以上でなければ十分に解放されないことが確認された。

## 【 0 0 4 3 】

また、表 1 から明らかなように、印加電圧 1.5V で板厚方向に測定した電気抵抗が  $10^{-4} \text{ cm}$  以下のセラミック材ターゲットであればその組成によらず、本発明の成膜方法を用いれば異常放電のない安定した成膜が行えることがわかった。

## 【 0 0 4 4 】

尚、前記実施例ではセラミック材ターゲットとして  $\text{ABO}_{3-X}$  [  $A : B : O = 1 : 1 : 3 - X (X > 0)$  ] 型で表され、かつターゲット板厚方向に 1.5V 印加した時の電気抵抗が  $10^{-4} \text{ cm}$  以下のセラミック材ターゲットを用いたが、同様の電気抵抗を示すセラミック材であれば、他の型のセラミック材ターゲットを用いてもよい。

## 【 0 0 4 5 】

10

## 【 発明の効果 】

本発明によるときは、電気抵抗が印加電圧 1.5V で板厚方向に測定した値が  $10^{-4} \text{ cm}$  以下のセラミック材ターゲットを用いて直流スパッタ法により基板上にセラミックの誘電体膜を成膜する際、該ターゲットに印加する負の直流電位を一定のパルス周期で正の電位に変化させるようにしたので、ターゲットに蓄積されるチャージが解放され、ターゲットが絶縁破壊を起こさず、従って、成膜中に異常放電が発生することがなく、また、ターゲットにひび割れを生じることなく、安定した良質の誘電体膜を基板上に成膜することが出来る等の効果がある。

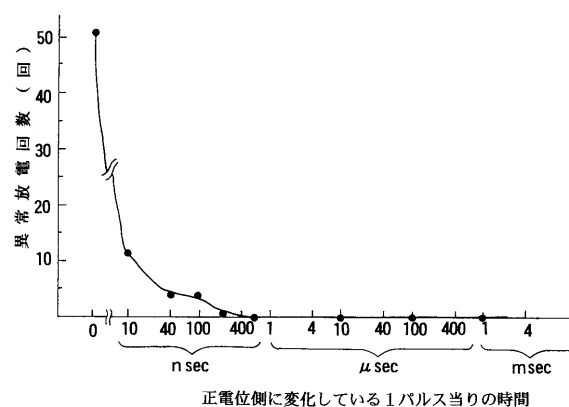
## 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 正電位側に变化している 1 パルス当りの時間と、異常放電回数との関係を表す特性線図、

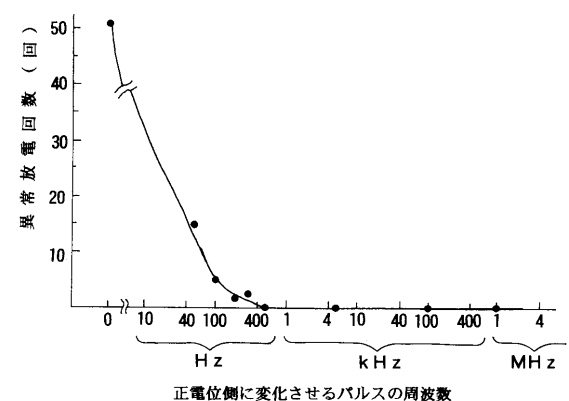
20

【 図 2 】 正電位側に变化させるパルスの周波数と、異常放電回数との関係を表す特性線図。

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 L 21/316 Y

(72)発明者 石川 道夫  
千葉県山武郡山武町横田 5 2 3 日本真空技術株式会社千葉超材料研究所内  
(72)発明者 鄒 紅 こう  
千葉県山武郡山武町横田 5 2 3 日本真空技術株式会社千葉超材料研究所内

審査官 小柳 健悟

(56)参考文献 特開平 0 7 - 1 0 9 5 6 7 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 1 2 6 8 4 5 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 2 2 4 3 7 9 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 0 4 1 6 3 6 ( J P , A )  
特開昭 6 4 - 0 1 5 3 7 0 ( J P , A )  
特開平 0 6 - 2 2 0 6 2 9 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C23C 14/34  
C23C 14/08  
H01L 21/203  
H01L 21/285  
H01L 21/316