UDC 621.793.14 : 621.385.64 : 621.315.611-416
546.17.621

論文

56-A61

反応性マグネトロンスパッタによる c 軸 配向 AlN 膜の作成

正員 武田 文雄 (富山高専)
非会員 盛 輝 樹 (富山高専)
非会員 高橋 隆一 (富山大)
非会員 畑 朋 延 (金沢大)

1. ま え が き

Ⅲ-V 族化合物の一種であり、六方晶系ウルツ鉱形結晶の窒化アルミニウム AlN は、非常に高温まで安定であり、熱伝導率が大きく、かつ絶縁性にも優れているため、主として耐熱絶縁材料として注目されてきた。しかも、最近、この結晶は比較的圧電性が大きく、また音速が大きいので、高周波帯で用いることのできる圧電材料として注目され⁽¹⁾、酸化亜鉛 ZnO に代わる有望な材料と考えられている。これまで AlN のエピタキシャル膜は真空蒸着法⁽²⁾、スパッタ法⁽³⁾、化学蒸着法⁽⁴⁾、イオンプレーティング法⁽⁵⁾などによりサファイヤ、スピネルなどの結晶基板上に 950~1,800 °C の高温で作成されてきた。しかし、これらの方法は高価な単結晶基板と高温を要するなどの欠点を持っている。AlN と同じウルツ鉱結晶構造を持つ ZnO は、スパッタ法で作成した場合には比較的容易に c 軸配向膜となるので、表面弾性波を利用したカラーテレビ用映像中間周波数 (VIF) フィルタや、表面弾性波増幅器、バルク波を利用した超音波顕微鏡などについての研究がなされてきた。AlN の c 軸配向膜をガラスなどの安価な非晶質基板上にスパッタ法で容易に作成

することが可能になれば、これを使い高周波帯で動作する電気音響トランスジューサなどを安価に作成できると考えられる。

これまでにも、低温のガラス基板上にアルミニウムターゲットを用いた反応性スパッタ法⁽⁶⁾⁽⁷⁾により、AlN 膜の作成が試みられてきた。しかし、これまでのところ配向性のない多結晶膜しか得られていない。そこで我々は改良形マグネトロンスパッタ装置⁽⁸⁾を試作し Al 板をターゲットにして反応性スパッタを行なったところ比較的低温のガラス基板上に良好な c 軸配向膜の作成が可能であることがわかった⁽⁹⁾。

本論文では、まず改良形マグネトロンスパッタ装置とそれによる AlN 膜作成方法を述べ、次にスパッタガスの種類による c 軸配向性およびそれらの膜の光学的ならびに電気的特性について述べる。

2. 改良形マグネトロンスパッタ装置

筆者らが製作し使用した改良形マグネトロンスパッタ装置を図 1 に示す。できるだけターゲット全面からスパッタされるように、永久磁石の一方の N 極はターゲット裏面中央に置き、他方の S 極をターゲットの周辺部に持ってきて漏れ磁束がターゲット外で収束するようにした⁽¹⁰⁾。しかし、これにより磁気回路が長くなり発散する形の磁束が多くなるので、これを押えると同時にターゲット表面近くに平行な磁界成分を増加させるため、ターゲットの上方にソレノイドコイルを置いた。このソレノイドコイルのターゲット側が永久磁石のターゲット中心の N 極と同じになる向きに直流電流を流すことにより平行な磁界成分を大幅に増加することができた。その結果、高電流密度における放電が可能になり、放電電流を 80 mA から 500 mA

Fabrication of c-Axis Oriented AlN Films by Reactive Magnetron Sputtering. By Fumio Takeda, Member, Teruki Mori, Non-member (Faculty of Electrical Engineering, Toyama Technical College), Takakazu Takahashi, Non-member (Department of Electrical Engineering, Faculty of Technology, Toyama University) & Tomonobu Hata, Non-member (Department of Electrical Engineering, Faculty of Technology, Kanazawa University).

武田文雄：正員，富山工業高等専門学校
盛 輝樹：非会員，富山工業高等専門学校
高橋隆一：非会員，富山大学工学部
畑 朋延：非会員，金沢大学工学部

図 1 改良形マグネトロンスパッタ装置の概略図
Fig. 1. Schematic diagram of the improved magnetron sputtering system.

の間で変化させても放電電圧の変化は 20 V 程度と小さかった。しかし、ガスの種類により放電電圧の変化が見られ、 N_2 の場合は 400 V 程度で NH_3 の場合の 280 V 程度より高くなった。 N_2 と NH_3 のガスを混合した場合には、混合比により放電電圧は 400 V から 280 V の間で変化した。この低電圧、高電流密度での放電は $10^{-4} \sim 10^{-1}$ Torr のガス圧領域で安定に持続できた。我々が試作した装置のソレノイドコイルに電流を流さない場合に相当する従来の直流マグネロン方式では、300 mA 程度の放電電流を安定に流すにはガス圧を 10^{-1} Torr 程度にしなくてはならない。しかし、このガス圧領域では AlN はほとんど基板上には堆積しない。ソレノイドコイルを設け $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Torr 領域で高電流密度の放電を行なうと、AlN が比較的大きい堆積速度で形成されるのが確認された。

真空排気系は油回転ポンプと油拡散ポンプを備えた致遠真空度 8×10^{-6} Torr の装置である。放電部のチェンバーとしては内径 65 mm の透明石英管を用いている。ターゲットの直径は 62 mm、厚さ 5 mm、純度 99.99% のアルミニウム板を用いた。スパッタされた AlN が基板ホルダー、石英管壁などに付着するが、それが厚くなり、はくりした場合に基板やターゲット上に落ちて作成膜の均一性、放電の安定性などに悪い影響を及ぼすので、基板とターゲットの配置は図 1 のように横形にした。基板の温度はスパッタ中にプラズマやターゲットからの熱放射により、自然に 230°C まで上昇するので、基板ホルダー内に内蔵させたヒータを用いて 230°C より最高 430°C までの範囲で変化させた。温度測定は基板裏面に接触させたクロメルアルメル熱電対で行なった。窒素ガス (99.999% 以上) およびアンモニアガス (99.99% 以上) は特別な純化はせず、市販ポンベから直接ステンレス鋼パイプを通して

チェンバー内に導入している。導入ガスの圧力はシュルツゲージを用いて測定した。 NH_3 ガスや混合ガスの場合には感度の補正は行わず、指示値をそのまま圧力値とした。

基板はパイレックスガラスおよび AlN とほぼ同じ程度の大きさ、すなわち $5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ の線膨張係数を有するホウケイ酸ガラス基板を脱脂のため重クロム混酸溶液で処理した後、蒸留水およびメチルアルコールにより超音波洗浄したものを乾燥窒素を吹きつけて乾燥して使用した。膜厚の測定は水酸化カリの水溶液によるマスクエッチングにより生じたステップの高さを表面粗さ計 (小坂研究所製 SE-4 A) により 0.1 μm の精度で測定した。

3. AlN 膜の作成

スパッタ膜が AlN であるか否かを調べるため、Cu-K α 線を用いた X 線ディフラクトメータ (島津製作所製 XD-5) により調べた。スパッタ膜は配向性が強く回折線が少ないので、膜を粉末にして回折線を多くしその回折角度より求められる面間隔を ASTM カードのデータと比較する方法を用いた。 N_2 ガス圧中で作成した試料の回折パターンを図 2 に、回折ピークより求めた面間隔と回折線強度を表 1 に示す。観測された面間隔は ASTM カード No. 8-262 の AlN のデータと一致し、Al による回折や同定不可能な回折は見られない。格子欠陥の存在のため少し着色していると考えられる膜でも無着色の試料と同じ結果を示した。同

表 1 堆積した物質と AlN の ASTM カード No. 8-262 の X 線回折データ

Table 1. X-ray diffraction data of the deposited material and ASTM card.

結 晶 面 (hkl)	ASTM 8-262		ス パ ッ タ 膜	
	面 間 隔 d (Å)	X線強度 (I/I_0)	面 間 隔 d (Å)	X線強度 (I/I_0)
(100)	2.70	100	2.698	100
(002)	2.49	60	2.494	90
(101)	2.372	70	2.384	74
(102)	1.829	20	1.831	20
(110)	1.557	30	1.559	40
(103)	1.414	20	1.416	32
(200)	1.348	6	1.349	8
(112)	1.320	18	1.321	20
(201)	1.301	8	1.301	9
(202)	1.186	4	1.187	3
(203)	1.047	6	1.046	5
(210)	1.019	4	1.017	4

図 2 N_2 ガス中で作成した膜を粉末にした試料の X 線回折パターン

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of powder sample which were made of crashing the sputtered film in N_2 gas.

様に NH_3 中で作った試料の粉末回折パターンは粉末粒度の違いにより回折ピーク強度の差は見られたが、回折角度は図 2 と同じ結果を示し AlN になっていることが確認された。

膜の堆積速度はターゲットと基板間の距離、放電電流、ガス圧などにより大幅に変化する。スパッタ条件としては堆積速度の大きくなる条件が望ましいが、堆積速度が大き過ぎると膜の表面が荒れ白濁するので、今回は白濁の起こらないターゲット基板間距離 40 mm、放電電流 300 mA の条件で行なった。この条件のもとでの堆積速度は N_2 ガス圧では約 $1.3 \mu\text{m/h}$ である。 NH_3 ガス圧の場合の堆積速度は N_2 の場合の半分程度であった。これは軽元素の水素イオンのスパッタ率が小さいことによるためと考えられる。

スパッタ後のターゲット表面は中心部に直径 5 mm 位の黒褐色のアルミニウムの窒化物が付着する以外は金属色を呈している。金属色部分はスパッタにより減少し黒褐色部分はむしろ厚くなる。またスパッタ中に放電部の発光をオプティカルファイバを用いて分光器（日本分光 CT-25 N グレーディング 600 本/mm）に導き発光スペクトルを調べた結果、Al のスペクトルは検出できたが AlN 分子のスペクトルは見いだされなかった。それで、改良形マグネトロンスパッタによる AlN 膜はターゲットから Al 原子がスパッタされ、これが基板に付着し、これと活性化された窒素原子が基板上で結合して生ずると考えられる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

スパッタ膜の色は NH_3 ガス圧中で作成した場合は無色で、非常に可視光での透過率の高い膜が形成できた。一方、 N_2 ガス圧中で作成したものは少し着色し膜厚が $5 \mu\text{m}$ 位になると淡い黄色を帯びる傾向にある。

図 3 透過率の波長依存性

Fig. 3. Spectrum of optical transparency.

特に 1×10^{-2} Torr 程度より高いガス圧で作成したものは着色の度合いが大きい。 3×10^{-3} Torr のガス圧中で石英板上に作成した膜の光の透過スペクトルを図 3 に示す。膜厚は両試料とも $5.8 \mu\text{m}$ である。反射率の波長依存性にほとんど違いは見られない。長波長での振動は膜内で繰返し反射された光の干渉効果によるものである。いずれの膜も長波長領域で透過率の良い膜であり、短波長でのなだらかな吸収は膜中の窒素空孔などの格子欠陥に起因するものと考えられる。 NH_3 中で作った膜は着色が少なく、また短波長まで透過率が低下しないことからみて、この膜のほうが N_2 中で作ったものより窒素空孔の小さい膜になっていると考えられる。この原因としては、前述のように N_2 より NH_3 のほうが放電電圧が低く解離エネルギーが小さい。そのため NH_3 の場合、放電プラズマ内は窒素のイオンや励起状態の中性粒子が多く活性の度合いが高

くなっていると考えられる。また NH_3 の場合には、水素イオンのスパッタ率が小さいため Al のスパッタ粒子が少ないことから、窒素原子とアルミニウム原子が化学量論比に結合し窒素空孔などの格子欠陥の小さい膜になると思われる。

4. 窒素ガス中で作成した AlN 膜

窒素ガス中でガラス基板上に作成した AlN 膜の c 軸配向性について X 線回折法により調べた。図 4 は窒素ガス中で作成した膜の X 線回折パターンである。回折は (002) (004) 面から起きていることがわかる。(002) (004) 面からだけ回折が起きていることは、AlN の基底面である (001) 面が膜面に平行になっていることを意味する。背面ラウエ X 線回折写真では (205) 面からの回折がリング状に観測され、 a 軸方向はそろっていないことがわかった。X 線ディフラクトメータと背面ラウエの結果より作成した膜は、 c 軸が基板面に垂直にそろった繊維状微結晶になっていることがわかった。この優先配向した繊維状微結晶での c 軸の膜面に対する垂直軸からの傾きの分散を調べるために (002) 面の回折が起こる $2\theta = 36.04^\circ$ に検出角度を固定し、X 線ビームと基板の間の角度 θ を変化させて得られるロッキングカーブの測定を行なった。この曲線はガウス分布で近似し、 c 軸の傾きの分散を標準偏差 σ で表わすと、我々の作成した AlN 膜の σ は $2.5 \sim 5.4^\circ$ 程度であった。また基板温度を $230 \sim 430^\circ\text{C}$ まで変え、 σ の基板温度依存性を調べたが明確な依存性は見られなかった。このような垂直 c 軸配向膜は、 $8 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 程度のガス圧範囲で作成できたが、 $2 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ と $8 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ の領域で作成した膜の X 線回折パターンは (100) (101) 面からの弱い回折が観測され、 c 軸配向性の弱い膜に

図 4 N_2 ガス中で作成した AlN 膜の X 線回折パターン

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of AlN film fabricated in N_2 gas.

図 5 N_2 ガス中で作成した膜の表面レプリカ写真

Fig. 5. Replica photograph of surface of the film sputtered in N_2 gas.

なった。平均的な c 軸傾斜角度を (002) 面の回折が起こる 2θ の半分の角度 $\theta = 18.02^\circ$ とロッキングカーブの最大値を示す角度との差で表わすと、作成した膜については 1 度以内であり、平均的に c 軸がほとんど基板面に垂直となった膜であることがわかった。

図 5 は作成した AlN 膜の表面レプリカの電子顕微鏡写真である。表面に先のとがった角すい状の結晶が現われているのが見られる。六方晶系の結晶の c 軸が膜面に垂直に成長した場合には基底面が (001) 面となる正六角形の結晶面が認められる可能性がある。膜の表面に成長しているのは六角すいとも考えられるが、写真からは明確には読み取れない。膜の断面を走査形電子顕微鏡写真で見ると、膜面に垂直に柱状の結晶が成長しているのが見られた。

5. アンモニアガス中で作成した AlN 膜

図 6 はアンモニアガス中で作成した膜厚 $5 \mu\text{m}$ の試料の X 線回折パターンである。(100) (110) (200) 面からの回折は見られるが、(002) (101) (102) 面からの回折は観測されない。このことは (100) (110) (200) 面が

図 6 NH_3 ガス中で作成した膜の X 線回折パターン

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of the film sputtered in NH_3 gas.

図7 X線回折の測定方法(a)とその回折写真(b)
Fig. 7. Measurement way of X-ray diffraction (a) and its photograph (b).

膜面に平行に成長、すなわち c 軸が膜面に平行になっていることを意味する。ガス圧によりこれらの回折面の相対的X線回折強度は変化し、ガス圧が上昇するにつれて(100)面より(110)面からの回折強度が強くなる傾向を示した。 N_2 ガス中で作成した膜の場合と同様に、この優先配向した微結晶膜の c 軸が膜面からどの程度傾いているかを調べるため、(100)面のロッキングカーブを測定した。このロッキングカーブは、 N_2 ガス圧中で作成した膜のようにガウス分布近似できないので、半値幅で表わすと12~16度程度の値になった。次に図7(a)のような幾何学的配置によりX線回折を行なった。X線ビームと膜面の角度 θ は AlN の(100)面のブラッグの回折条件を満足する $\theta = 16.61$ 度に近い角度に固定した。そのX線回折写真を図7(b)に示す。(100)面の回折が円弧状になっていることから、膜面に平行になっている c 軸はその軸の周りの回転には配向性がないことがわかる。このように面内 c 軸配向した膜は $5 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ Torr のガス圧領域で作成できた。

六方晶構造を持つ結晶薄膜を、真空蒸着あるいはスパッタなどで非晶質基板上に作成した場合は最密面である(001)面が優先的に成長し、 c 軸が膜面に垂直に配向しやすいと言われている。 N_2 ガス中で作成した膜はこの経験則に従っているが、 NH_3 ガス圧の場合は従わない。これまで基板温度 $900^\circ C$ のタンタルをコートした石英板上にアルゴンと窒素の混合ガスを用いて反応性スパッタ法で作った多結晶 AlN 膜⁽¹³⁾、あるいは $300 \sim 900^\circ C$ の金属膜上にアンモニアガス中、または窒素ガスの交流放電中で Al を蒸発させて作った多結晶 AlN⁽¹⁴⁾ 膜の c 軸配向性について報告されている。しかし、これらの膜はいずれも垂直 c 軸配向膜であった。Foster 氏⁽¹⁴⁾は AlN と同じウルツ鉱構造の ZnO

図8 NH_3 ガス中で作成した膜の表面レプリカ写真

Fig. 8. Replica photograph of surface of the film sputtered in NH_3 gas.

膜をスパッタ法で作成する場合、キシレンのような炭化水素を混入すると c 軸が膜面に平行になると報告している。我々の場合、拡散ポンプオイル中の炭化水素の影響については N_2 ガスを導入した実験と同じ装置を使っているので考えられない。また、スパッタ ZnO 膜の c 軸方向はスパッタガス圧の差異によって変化すると報告⁽¹⁵⁾もあるが、AlN の場合はガス圧の相違による配向の変化は見られなかった。

図8は NH_3 ガス中で作成した膜の表面レプリカの電子顕微鏡写真である。これは N_2 ガス中で作成した膜の図5とは大幅に異なり、表面には面内に伸びた微細なひだのような構造が見られ、また結晶粒も小さくなり平滑になっていることがわかる。X線回折曲線の半価幅から結晶粒の大きさを評価すると $140 \sim 200 \text{ \AA}$ 程度となり、電子顕微鏡観察によっても確認された。膜の断面の走査形電子顕微鏡観察では柱状の構造は見られなかった。

6. N_2 と NH_3 の混合ガス中で作成した AlN 膜

N_2 と NH_3 の混合ガス中で AlN 膜の作成を試みた。スパッタは混合ガス圧を 5×10^{-3} Torr にして行なった。 NH_3 の分圧による回折パターンの変化を最大の強度を示す回折線で規格化して図9に示す。 3×10^{-5} Torr の NH_3 分圧で作成したときには(100)(002)(101)(110)面からの回折が見られ、 c 軸配向性がないことがわかる。 5×10^{-5} Torr の分圧になると(110)(100)面での回折が起こり、 NH_3 のみのふんい気中でスパッタした膜の回折パターンとはほぼ同じである。これより、 NH_3 のガス圧が高くなっても同じような回折パターンになる。 NH_3 の分圧が低くなり、面内 c 軸配向が弱くなるにつれて淡黄色に着色する度合いが大きくなる傾向を示す。

N_2 ガスに NH_3 ガスを混合することにより面内 c 軸配向膜が成長する原因として、 NH_3 の分解により

図 9 NH₃ の分圧を変えたときの X線回折パターン

Fig. 9. X-ray diffraction intensities of the AlN films formed in various partial pressure of NH₃ gas.

できた水素原子が重要な役割をしていると考えられる。このことは NH₃ ガスの代わりに H₂ ガスを少量混合した場合でも同様な *c* 軸配向膜となる⁽¹⁶⁾ ことから予想される。しかし、この水素原子が AlN 膜中に取込まれているのか、また単に *c* 軸を決定する際の触媒のような働きをしているのかの明確な証拠は見つかっていない。

7. 電気的特性

AlN 膜を超音波トランスジューサや絶縁膜として応用する場合、誘電率・抵抗率を知る必要がある。そこで、AlN 膜を介して上下に Al 膜を電極とするサンドイッチ構造の試料を作り、Q メータ (YHP 4342 A) を用いて比誘電率、振動容量形電流計 (川口電機 MMA II-17) を用いて抵抗率の測定を行なった。比誘電率は試料により差があり 8.4~9.6 程度の値であったが、10kHz~2MHz までの範囲で周波数による変化は認められなかった。また、N₂ と NH₃ のガスの種類の違いによる差も見られなかった。この値は、Noreika 氏⁽¹⁷⁾により発表されている値の 8.5 と同程度か少し大きい値である。抵抗率は同じ構造の試料の電圧-電流特性を真空中で測定し、その直線部分より

算出した。電流は 10⁻¹³~10⁻¹² A の範囲で測定し、その結果、垂直 *c* 軸配向膜、面内 *c* 軸配向膜とも差がなく、10¹⁴~10¹⁵ Ω·cm と非常に高い抵抗率を持つ膜であった。

8. むすび

放電部分の周囲にソレノイドコイルを設け、ターゲット表面に平行な磁界を増加させた改良形直流マグネトロンスパッタ装置を試作した。その結果 10⁻⁴~10⁻³ Torr 領域で低電圧高電流密度放電が可能になり、Al をターゲットにして N₂ あるいは NH₃ 中でスパッタすれば、ガラス基板上に比較的低温で *c* 軸配向した AlN 膜の作成が可能であることがわかった。*c* 軸配向はガスの種類により変わり、N₂ の場合は膜面に垂直に配向し NH₃ の場合は膜面と平行に配向した。膜の比誘電率と抵抗率はそれぞれ 8.4~9.6, 10¹⁴~10¹⁵ Ω·cm 程度である。この AlN 膜の圧電膜としての応用に関する検討については今後行なう予定である。

終りに、電子顕微鏡観察に御援助いただいた富山工業高等専門学校 浦井助教授、また X 線回折に御協力いただいた富山大学工学部 石原氏に深く感謝いたします。

(昭和 55 年 9 月 22 日受付, 同 56 年 3 月 23 日再受付)

文 献

- (1) M. T. Wauk & D. K. Winslow: *Appl. Phys. Letters*, **13**, 286 (1968)
- (2) S. Yoshida, S. Misawa & A. Itoh: *ibid.*, **26**, 461 (1975)
- (3) A. J. Shuskus, T. M. Reeder & E. L. Paradis: *ibid.*, **24**, 155 (1974)
- (4) W. M. Yim, E. J. Stofko, P. J. Zanzucchi, J. I. Pankove, M. Ettenberg & S. L. Gilbert: *J. Appl. Phys.*, **44**, 292 (1973)
- (5) 柏木・雨宮・村山: 電子信通学会超音波研資 US 77, 76, 39 (昭 52)
- (6) 伊藤・三沢: 真空, **15**, 19 (昭 47-6)
- (7) 広畑・阿部・山科: 応用物理, **45**, 402 (昭 51-5)
- (8) T. Hata, T. Minamikawa, E. Noda, O. Morimoto & T. Hada: Proc. 10th Conf. Solid State Devices, Japan J. Appl. Phys. (suppl. 1), **18**, 219 (1979)
- (9) F. Takeda & T. Hata: *ibid.*, **19**, 1001 (1980)
- (10) 武田・盛・畑・高橋: 第 40 回応用物理学講演予稿集, p. 219 (昭 54)
- (11) 石井・佐藤・岩田: 電気化学, **38**, 492 (昭 45-6)
- (12) A. Itoh & S. Misawa: *Japan J. Appl. Phys.* (suppl. 2), Pt. 1, p. 467 (1974)
- (13) A. J. Noreika, M. H. Francombe & S. A. Zeitman: *J. Vac. Sci. Technol.*, **6**, 194 (1964)
- (14) N. F. Foster: *ibid.*, **6**, 111 (1969)
- (15) 和佐・早川: 応用物理, **48**, 760 (昭 54-8)
- (16) F. Takeda, T. Mori & T. Takahashi: *Japan J. Appl. Phys.*, **20**, L169 (1981)
- (17) A. J. Noreika, M. H. Francombe & S. A. Zeitman: *J. Vac. Sci. Technol.*, **6**, 194 (1969)