反応性スパッタリング法で作製した AlN 薄膜の結晶性 ——残留水蒸気の影響——

野村研二・石川由加里・柴田典義

(財)ファインセラミックスセンター, 456 名古屋市熱田区六野 2-4-1

Crystallinity of AlN Film Deposited by Reactive Sputtering Method ——Effects of Residual Water Vapor——

Kenji NOMURA, Yukari ISHIKAWA and Noriyoshi SHIBATA

Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1, Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya-shi 456

[Received June 1, 1994; Accepted August 30, 1994]

Effects of water vapor in a sputtering chamber on the AlN film crystallinity deposited by reactive sputtering method have been investigated. A very small water vapor pressure of $(2-6) \times 10^{-4}$ Pa resulted in a degradation of the AlN crystals. High temperature dehydration before deposition made it possible to synthesize high-quality c-axis oriented AlN films at low temperature.

Key-words: DC sputtering, AlN, Polycrystalline films, Oxide impurity, X-ray diffraction, XPS spectra

1. 緒 言

AlN は超音波伝播速度が高く、圧電性を有するため表面弾性波素子としての応用が期待されている。結晶性の優れた AlN 薄膜を Si 基板上に作製することは圧電性の特長を生かした高機能デバイスの開発、また素子の集積化等応用上利点が多い。

AlN 薄膜の作製には MBE, CVD 法などが用いられているが、これらの方法では薄膜成長に際して MBE 法では約 700°C¹⁾、CVD 法では約 600°C²⁾ という高い基板温度が要求される。これに対し反応性スパッタリング法を用いれば低温で薄膜形成が可能になり、デバイス作製上有利である。現在、c 軸配向 AlN 薄膜は反応性スパッタリング法を用いて約 300°C 程度³⁾ で作製可能であるが、CVD 法などで作製した AlN 薄膜と比較すると結晶性が劣っている。

そこで、本研究では低温で作製した薄膜の結晶性改善を目的として、反応性スパッタリング法を用いて AlN 薄膜を作製する際の残留ガス中の H₂O 量と結晶性の関係を調べた。その結果、AlN 薄膜中に H₂O が酸素の形で取り込まれて結晶性が劣化すること、更に残留ガス中の H₂O の低減化処理により c 軸配向 AlN 薄膜を低温で作製できることを明らかにした。

2. 実験方法

直流マグネトロンスパッタリング法を用いて AlN 薄膜の作製を行った。脱脂洗浄後、30 分間 HF エッチングを行った Si(111) 3°off 基板を用いた。基本的な成膜条件は次のとおりである。ターゲットは金属 Al, 原料ガスは N₂

と Ar の混合ガス (混合ガス比 3:2), パワーは 300 W, 成膜時間は 30 分, 成膜中の真空度は 3×10^{-1} Pa であった。成膜は室温で行い成膜直後の基板温度は 200°C 以下であった。

残留ガス中の H₂O の存在量は以下の方法で制御した。装置が試料交換時にチャンバーを大気にさらす設計になっていると大気中の水蒸気が試料交換時にチャンバー内に付着する。この状態で基板ホルダーを加熱するとチャンバー及び基板ホルダー等に付着した H₂O が脱離する。このとき、加熱温度が高いほど付着した H₂O が残留ガス中へ多く脱離するため、加熱温度により残留ガス中の H₂O の量を調節できる。また残留ガス中の H₂O を除去するためには基板ホルダーを 650°C にし、同時にチャンバーの加熱も行い約 2 時間放置してチャンバーやホルダーに付着した H₂O を脱離排気し、その後に室温に下げる処理を行った (以下脱水処理と呼ぶ)。

作製した試料の結晶性評価は、X 線回折 (XRD), 反射高速電子線回折 (RHEED) を用い、組成分析には X 線光電子分光 (XPS) を用いた。

3. 結果と考察

残留ガス中の H₂O が AlN 薄膜の結晶性に及ぼす影響を明らかにするために基板温度を室温、300°C, 500°C, 650°C に変えて成膜を行った。反応ガスを導入する前に真空に引ききったチャンバー内の残留ガス組成を図 1 に示す。質量 18 のピークがもっとも強く観測され、残留ガスの主成分は H₂O であることが確認された。更に基板温度を上昇させるにつれ、残留ガス中の H₂O の量も増大していき、基板温度が 650°C のときには、室温時の約 4 倍もの H₂O が存在していることを確認した。

基板温度 (残留ガス中の H₂O 量) に依存した単位膜厚当たりの XRD パターンの変化を図 2 に示す。成膜速度は基板温度に依存せず 1 $\mu\text{m/h}$ であった。室温で成膜した膜は AlN (002) ピークのみが観察され c 軸配向している。しかし基板温度を上昇させるにつれ AlN (002) ピークの強度が弱くなり、同時に全半値幅は室温で 0.06° が 500°C で 0.25° になり広がった。結晶性は明らかに基板温度の上

Fig. 1. Quadrupole mass spectra of residual gas in sputtering chamber at (a) room temperature, (b) 300°C, (c) 650°C and (d) after dehydration treatment.

Fig. 2. X-ray diffraction curves of AlN film on Si(111) without dehydration treatment deposited at (a) room temperature, (b) 300°C, (c) 500°C and (d) 650°C. Intensity of XRD curve was normalized by the thickness of AlN film.

昇とともに悪化した。通常、基板温度の上昇とともに結晶性は向上するがそれに反する結果になった。基板温度の上昇による結晶性の向上効果よりも、残留ガス中の H_2O による結晶性の悪化効果が大きかったと考えられる。

次に基板温度の影響を排除して、残留ガス中の H_2O そのものが AlN 薄膜の結晶性に与える影響を明らかにするために、脱水処理前と脱水処理後について成膜を行い比較した。図 1 から分かるように脱水処理により H_2O はほとんど除去できる。図 3 に両試料の単位膜厚当たりの XRD パターンを示す。成膜速度は H_2O の分圧に依存せず $1 \mu\text{m/h}$ で一定であった。双方とも AlN(002)ピークのみが観測され、 c 軸配向しているが、脱水処理後に成膜した

Fig. 3. X-ray diffraction curves of AlN film on Si(111) (a) with and (b) without dehydration treatment before deposition. Intensity of XRD curve was normalized by the thickness of AlN film.

Fig. 4. RHEED patterns of AlN film on Si(111) (a) with and (b) without dehydration treatment before deposition.

試料の方が、脱水処理前に成膜した試料に比べ AlN(002)ピークの強度が強く、明らかに結晶性の優れた c 軸配向 AlN 薄膜といえる。更に RHEED を用いて結晶性を評価した結果を図 4 に示す。脱水処理後に作製した試料は入射方位依存のないスポットパターンであり c 軸配向を示す。それに対して脱水処理前に作製した試料は、脱水処理後に作製した試料で観測されたスポットパターンと同時にリングパターンが観測され、 c 軸配向していない多結晶が混在していることが確認された。以上から残留ガス中の H_2O 分圧が 10^{-4} Pa 程度という低い含有量であっても、AlN 薄

膜の結晶性を著しく損なうことが明らかになった。

次に組成に関する比較を行った。図5に両試料のXPS

Fig. 5. Atomic concentration depth profiles measured by XPS. AlN films on Si(111) were deposited (a) after and (b) without dehydration treatment.

による深さ組成分布を示す。脱水処理前に作製した試料ではNとOが1対1の割合で表面から試料内部にわたって存在していた。XRDから判断するかぎりc軸配向していたにもかかわらず、酸素含有量が非常に大きいことが分かる。残留ガス中の H_2O は酸素の形でAlN薄膜中に取り込まれ、非晶質状のAl酸化物もしくは酸化窒化物($AlON$)を形成していると思われる。また脱水処理後に成膜した試料では、膜中の酸素濃度は装置のノイズレベルとほぼ同等であった。酸素の含有量は装置の測定感度以下まで低減されたといえる。つまり、脱水処理を行うことにより膜中への酸素混入を低減化できることが確認できた。

4. 結 言

反応性スパッタリング法を用いてAlN薄膜を形成する場合に、残留ガス中の H_2O が結晶性に及ぼす影響を調べ以下の結果を得た。

(1) 残留ガス中に存在する $(2\sim6) \times 10^{-4}$ Paという低い H_2O の含有量であっても膜中に酸素が多量に取り込まれ、AlN薄膜の結晶性を著しく損なう。

(2) 成膜前に残留ガス中の H_2O 分圧を 3×10^{-5} Pa以下に低減することにより、低温で結晶性の優れたc軸配向AlN薄膜の形成が可能になった。

文 献

- 1) M. Miyauchi, Y. Ishikawa and N. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1714-17 (1992).
- 2) Y. Someno, M. Sasaki and T. Hirai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L352-60 (1990).
- 3) H. Okano, Y. Takahashi, T. Tanaka, K. Shibata and S. Nakano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3346-51 (1992).