スパッタリング法による MnSb エピタキシャル薄膜の作製 —荷電粒子のエピタキシャル成長への影響—

Epitaxial Growth of MnSb Sputtered Films: Influence of Charged Particles of Epitaxial Growth

小熊 博・工藤大弥・斉藤 伸・荘司弘樹・高橋 研

東北大学大学院工学研究科電子工学専攻, 仙台市青葉区荒巻字青葉 05 (〒980-8579)

H. Oguma, H. Kudo, S. Saito, H. Shoji, and M. Takahashi

Dept. of Electronic Engineering, Tohoku Univ., Aoba-yama 05, Sendai 980-8579

(1998 年 10 月 14 日受理, 1999 年 1 月 21 日採録)

Ferromagnetic MnSb films were fabricated on Si (001), (110), and (111) single-crystal substrates by facing-target sputtering and conventional planar sputtering. As a result, epitaxial growth of MnSb was realized by facing-target sputtering. However, it was not realized by planar sputtering. According to the plasma diagnosis, this difference in epitaxial growth was caused either (1) by the damage of Si substrate and MnSb film by the bombardment of high energy electron and/or negative ion or (2) due to the lack of energy supply to MnSb clusters on substrate by the incidence of the positive ions so that MnSb clusters were restricted thus lattice matching to the Si single-crystal substrate. From these results, control of the energy and density of the charged particles was found to be very important for realizing epitaxial growth of MnSb sputtered films.

Key words: MnSb, facing-target sputtering, planar sputtering, epitaxial films, plasma diagnosis, charged particle

1. はじめに

六方晶 NiAs 型構造を有する強磁性体 MnSb は、磁性体と半導体との複合化素子への応用や量子ドットの形成を念頭としたエピタキシャル成長に関して最近盛んに研究されている¹⁾³⁾。

筆者らは、対向ターゲット式スパッタリング装置(以下対向式装置)を用い、種々の Si 単結晶基板上に MnSb エピタキシャル薄膜を作製し、加えて結晶配向面の制御に成功したことを既に報告している⁴⁾。このスパッタリング法によるエピタキシャル薄膜の作製の成功は、複合化素子の実用化への新たな可能性を示すものである。しかしながら、対向式装置の汎用性やターゲットコストの観点から、平行平板型のプレーナー式スパッタリング装置(以下プレーナー式装置)によるエピタキシャル薄膜の作製が望まれる。そこで、本研究では、プレーナー式装置による MnSb エピタキシャル薄膜の作製の検討を行った。その結果、対向式装置とプレーナー式装置間で結晶成長に著しい相違が観測された。この相違の原因をプラズマ診断により明らかにすることで、スパッタリング法による MnSb エピタキシャル成長条件を検討したので報告する。

2. 実験方法

試料は、プレーナー式 DC スパッタリング法を用い、Ar ガ

ス圧 10 mTorr の条件下で作製した。ターゲットには MnSb 合金ターゲットを用いた。基板には Si(001), Si(110), Si(111) 単結晶基板、および比較としてガラス基板を用いた。到達真空度は 4×10^{-6} Torr 以下である。基板温度 T_s は室温 R.T. から 400°C の範囲、成膜速度は 60~180 Å/min の範囲で変化させた。上記の薄膜作製条件は、エピタキシャル薄膜が得られている対向ターゲット式 DC スパッタリング法による成膜条件⁴⁾と全く同様である。試料の構造解析には X 線解析法を、膜面内の結晶方位軸はシュルツ反射法により測定した。

プラズマ診断は、プローブ法を用い、対向式装置およびプレーナー式装置の両装置について上記の薄膜作製条件下で行った。プローブは、基板表面から約 5 mm 上方に挿入し、プローブ印加電圧とプローブ電流との関係からプラズマパラメーターである電子温度 T_e 、電子密度 N_e 、空間電位 V_p を決定した⁵⁾。また、プラズマは電氣的に中性であることから、イオン密度 N_i は、電子密度 N_e と等しいとした。プローブは、表面積 1.0 mm² の Ta 線および表面積 39.3 mm² のステンレス円板を用いた。また、プラズマ診断中、スパッタ粒子のプローブへの付着によるプローブ表面積の変化を防ぐため、Ta 線を常時バッテリーで加熱した。一方、ステンレス円板には、加熱機構の付加が困難であるため、代わりに測定前に -200 V の直流電圧を印加しプローブをイオンでクリーニングすることにより測定毎のプローブ表面積の変化を除去した。

3. 実験結果および考察

3.1 プレーナー式装置を用いた MnSb 薄膜の結晶配向

Fig. 1 にプレーナー式装置によりガラス基板上に作製した MnSb 薄膜の X 線回折プロファイルを基板温度毎に示す。 $T_s = R.T.$, 100°C では、 $2\theta = 51^\circ$ 近傍に MnSb(110)面からの回折線が観測されている。 $T_s = 200^\circ\text{C}$ においては MnSb(110)面からの回折線の強度が減少し、 $2\theta = 34^\circ$ 近傍に MnSb(101)面からの回折線が観測され始める。 $T_s = 300^\circ\text{C}$, 400°C では、MnSb(101)面からの回折線の強度が増加する。このように、ガラス基板上に作製した MnSb 薄膜の支配配向面は基板温度の上昇に伴い、MnSb(110)面から MnSb(101)面へ変化する。この結果は、対向式装置を用いて作製した結果と全く同様であった。

Fig. 2 に一例として Si(111)単結晶基板上にプレーナー式装置を用いて作製した MnSb 薄膜の X 線回折プロファイル

を基板温度毎に示す。Si(111)単結晶基板上に作製した MnSb 薄膜の主配向面は、ガラス基板上に作製した MnSb 薄膜の結果と全く同様に、基板温度の上昇の伴い、MnSb(110)面から MnSb(101)面に変化する。シュルツ反射法により解析した結果、膜面内の結晶軸方位は無配向であり、同成膜条件下でエピタキシャル成長した対向式装置の結果と大きく異なっている。したがって、プレーナー式装置を用い Si(111)単結晶基板上に作製した MnSb 薄膜は、エピタキシャル成長していないことが明らかとなった。また、他の面の Si 単結晶基板上においても同様に、MnSb 薄膜はエピタキシャル成長していない。

3.2 プレーナー式装置および対向式装置のプラズマ診断

薄膜作製時にプラズマを用いるスパッタリング法では、基板や薄膜に対する、高エネルギーの電子や負イオンの入射による損傷^{6), 7)}や正イオンの入射による基板上的スパッタ粒子へのエネルギー供給⁸⁾により、薄膜の成長は大きく影響を受けることが知られている。プレーナー式装置と対向式装置間では、カソードと基板との位置関係、電場分布、磁場分布が大きく異なることから、Si 単結晶基板上に作製した場合における MnSb 薄膜のエピタキシャル成長に関する両装置間の著しい相違は、基板付近におけるプラズマ中の荷電粒子によって引き起こされている可能性がある。そこで、両装置の基板位置付近においてプラズマ診断を行い、荷電粒子の数およびエネルギーを評価した。

Fig. 3 に基板付近における電子温度 T_e の成膜速度依存性を両装置に関して示す。いずれの装置においても T_e は成膜速度に依らずほぼ一定値をとる。装置間の T_e を比較すると、プレーナー式装置では 4.0 eV 程度であるのに対し対向式装置では 0.3 eV である。したがって、 T_e はプレーナー式装置の方が対向式装置と比較し 1 桁程度高いことがわかった。プレーナー式装置の T_e に関して、直流低圧放電では、電子温度は高くても 2.0 eV 程度⁹⁾であることを考慮すると、4.0 eV という電子温度は非常に高い。このことは、プラズマ生成に寄与する電子以外のターゲットから発生する高エネルギー

Fig. 1 Change in the X-ray diffraction pattern of MnSb films on glass substrate as a function of T_s .

Fig. 2 Change in the X-ray diffraction pattern of MnSb films on Si(111) single-crystal substrate as a function of T_s .

の電子や負イオンの存在を示唆している。したがって、プレーナー式装置を用いて、MnSb エピタキシャル薄膜が得られなかった要因の一つとして、これら負の高エネルギー荷電粒子の入射により基板や薄膜が損傷し、その結果として、MnSb 薄膜のエピタキシャル成長を阻害したと考えられる。

Fig. 4 に基板付近における空間電位 V_p の成膜速度依存性を両装置に関して示す。いずれの装置においても V_p は成膜速度に依らずほぼ一定値をとる。装置間の V_p を比較すると、プレーナー式装置では 2.5 V 程度であるのに対し対向式装置では 1.5 V である。したがって、 V_p はプレーナー式装置の方が対向式装置と比較し 1 V 程度高いことがわかった。

Fig. 5 に基板付近における電子密度 N_e の成膜速度依存性を両装置に関して示す。いずれの装置においても N_e は成膜

Fig. 3 Changes in the electron temperature T_e as a function of the deposition rate.

Fig. 4 Changes in the space potential V_p as a function of the deposition rate.

速度の増加に伴い単調に増加する。装置間の N_e を比較すると、プレーナー式装置では 10^7 cm^{-3} 程度であるのに対し対向式装置では 10^9 cm^{-3} 程度である。したがって、 N_e はプレーナー式装置の方が対向式装置と比較し 2 桁程度低いことがわかった。

正イオンの入射による基板上的スパッタ粒子へのエネルギー供給量は、イオン 1 個あたり空間電位 V_p と基板電位 V_s との差であるイオン衝撃エネルギー $V_p - V_s$ とイオンの数との積に比例する⁸⁾。プラズマ診断より得られた V_p および $N_e (= N_i)$ から、正イオンの入射によるスパッタ粒子へのエネルギー供給量について考察する。

Fig. 5 Changes in the plasma density N_e as a function of the deposition rate.

Fig. 6 にイオン衝撃エネルギー $V_p - V_s$ とイオンの数 N_i との積の成膜速度依存性を両装置に関して示す。両装置ともに基板がアースに接地されているため基板電位 V_s は 0 V となり、イオン衝撃エネルギーは V_p となる。正イオン照射によるエネルギー供給量は、成膜速度の増加に伴い、プレーナー式装置、対向式装置ともに単調に増大する。装置間では、対向式装置が $10^9 \text{ eV} \cdot \text{cm}^{-3}$ 台、プレーナー式装置が $10^7 \text{ eV} \cdot \text{cm}^{-3}$ 台であり、プレーナー式装置の方が対向式装置と比較し、エネルギー供給量は 2 桁程度低いことがわかる。したがって、プレーナー式装置でエピタキシャル薄膜が得られなかった要因の一つとして、正イオン照射によるエネルギー供給量が不足し、その結果として、MnSb クラスタが Si 基板表面の原子配列と整合するように配向面が変化するほどのエネルギーを所持していないことが考えられる。

なお、成膜速度のエピタキシャル成長への影響について、 $T_s \geq 200^\circ\text{C}$ 、Ar ガス圧 10 mTorr 下で、対向式装置では、成膜速度に依らず MnSb 薄膜はエピタキシャル成長する。これに対し、プレーナー式装置では、成膜速度に依らずエピタキシャル成長していない。このように、エピタキシャル成長に重要な因子であると考えられる成膜速度に関して、いずれの装置においても有意な差異は観測されていないことより、本研究では、考慮していない。

また、プレーナー式装置と対向式装置によるスパッタ粒子の入射方向の違いによるエピタキシャル成長への影響についても、Ar ガス圧 10 mTorr 下では、星らのシュミレーションの結果¹⁰⁾から、対向式装置とプレーナー式装置間で Ar ガスによる散乱効果よりスパッタ粒子の入射方向に有意な差異がみられないことより、本研究では考慮していない。

以上のことから、プレーナー式装置を用いて MnSb エピタキシャル薄膜が得られなかった要因として、負の高エネルギー荷電粒子の入射による基板や薄膜の損傷または正イオン照射によるエネルギー供給量の不足が挙げられ、薄膜

Fig. 6 Changes in the $(V_p - V_s) \cdot N_i$ as a function of the deposition rate.

作製時において荷電粒子の数やエネルギーはスパッタリング法による MnSb エピタキシャル成長に対し非常に重要な因子であることが明らかとなった。

4. まとめ

プレーナー式スパッタリング装置を用い、エピタキシャル薄膜が得られている対向ターゲット式スパッタリング装置と同成膜条件下で MnSb 薄膜を作製した。加えて、対向ターゲット式スパッタリング装置とプレーナー式スパッタリング装置による MnSb 薄膜の作製結果と基板付近におけるプラズマ診断から、以下のことが明らかとなった。

- ① プレーナー式スパッタリング装置を用いた場合、Si 単結晶基板上に作製した MnSb 薄膜の主配向面は、基板温度の上昇に伴い MnSb(110)面から MnSb(101)面に変化し、対向ターゲット式スパッタリング装置を用いた場合のように、MnSb エピタキシャル薄膜は得られなかった。
- ② プレーナー式スパッタリング装置の基板付近における電子温度は、4.0 eV と非常に高い。このことは、負の高エネルギー荷電粒子の存在を示唆している。したがって、プレーナー式スパッタリング装置を用いて、MnSb エピタキシャル薄膜が得られなかった要因の一つとして、負の高エネルギー荷電粒子の入射により基板や薄膜が損傷し、その結果として、MnSb 薄膜のエピタキシャル成長を阻害したことが挙げられる。
- ③ 正イオン照射によるエネルギー供給量は、プレーナー式スパッタリング装置の方が対向ターゲット式スパッタリング装置と比較し 2 桁小さい。したがって、プレーナー式装置を用いてエピタキシャル薄膜が得られなかった要因の一つとして、正イオン照射によるエネルギー供給量が不足し、その結果として、MnSb クラスターが Si 基板表面の原子配列と整合するように結晶配向面が変化するほどのエネルギーを所持していないことが挙げられる。

以上のことから、薄膜作製時において荷電粒子の数やエネルギーは、スパッタリング法による MnSb エピタキシャル成長に非常に重要な因子であることが明らかとなった。

謝辞 プラズマ診断をするにあたり診断手法および解析結果について有益なご助言・ご討論を頂いた東北大学大学院工学研究科電子工学専攻の畠山力三教授、電気工学専攻の石田裕康技官ならびに学生諸氏に心より感謝いたします。

文献

- 1) H. Akinaga, Y. Suzuki, K. Tanaka, K. Ando, and T. Katayama: *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 141 (1995).
- 2) H. Tasuoka, K. Isaji, H. Kuwabara, Y. Nakanishi, T. Nakamura, and H. Fujiyasu: *Appl. Surf. Sci.*, **113-114**, 48 (1997).
- 3) T. Uragami, M. Mizuguchi, K. Ono, H. Fujioka, M. Oshima, M. Tanaka, and Y. Watanabe: *Abstracts of ISPM'98*, **80**, (1998).
- 4) 小熊 博, 齊藤 伸, 莊司 弘樹, 高橋 研: 日本応用磁気学会誌, **22**, 461 (1998).
- 5) 筒井信力: プラズマ基礎工学, 内田老鶴圃 (1986).
- 6) 山中 俊一, 直江 正彦, 星 陽一: 電気通信学会論文誌, J-60-C, **6**, 490 (1977).
- 7) 星 陽一, 直江 正彦, 山中俊一: 電気通信学会論文誌, J-65-C, **6**, 490 (1982).
- 8) T. Ohmi, T. Ichikawa, H. Iwabuchi, and T. Shibata: *J. Appl. Phys.*, **66**, 4756 (1989).
- 9) 八田 吉典: 気体放電, 近代科学社.
- 10) 星 陽一, 鈴木 英佐: *IONICS*, **21**, 37 (1995).