セラミックス系薄膜合成用ラジカルビーム源の 試作と評価

今井 文一・国森 公夫・野副 尚一*

筑波大学物質工学系 ☎305 つくば市天王台 1-1-1

* 物質工学工業技術研究所 ☎305 つくば市東 1-1

(1994 年 7 月 20 日受付, 1994 年 9 月 12 日掲載決定)

Development and Characterization of a Radical Beam Source for the Synthesis of Ceramic Thin Films

Fumikazu IMAI, Kimio KUNIMORI and Hisakazu NOZOYE*

Institute of Materials Science, University of Tsukuba
1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305

* National Institute of Materials and Chemical Research
1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received July 20, 1994: Accepted September 12, 1994)

We developed a newly designed radical beam source for the synthesis of high quality ceramic thin films. Radical species were generated by an electrodeless radio frequency discharge of 13.56 MHz. We succeeded in generation of stable atomic oxygen beam which contained few ionic species. Intensity of the beam was as high as 1.4×10^{16} atoms/cm²·s at 5 cm from the end of beam source. Epitaxial thin films of anatase form of TiO₂ and TiN were synthesized on MgO (100) single crystal substrates by using oxygen radical beam and nitrogen radical beam, respectively.

1. はじめに

近年セラミックス系薄膜の合成手法として、酸素や窒素などのラジカル種を利用した反応性蒸着法が注目されている。これまでの反応性蒸着法では、反応ガスとして O₂¹⁾をはじめとして、O₃²⁾, NO₂³⁾, N₂O⁴⁾, NH₃⁵⁾などが用いられてきた。しかしこれらの気体は毒性を伴うためその取り扱いには注意を必要とし、より安全かつ高効率での薄膜合成を可能にする新たな手法が求められてきた。そこでそれらの分子状気体に代わる新たなガスソースとして、気体放電によって生成するプラズマの利用が考えられるようになった。これまでに DC 放電^{6,7)}, RF 放電⁸⁻¹⁰⁾, ECR 放電¹¹⁻¹³⁾などを利用した種々のプラズマビーム源が開発され、すでに半導体の分野では、薄膜の酸化やクリーニングなどを目的とした ECR イオン源などが用いられている。しかしこれらの装置は低真空中

での動作を必要とするために薄膜表面が残留ガスなどに汚染されやすく、また荷電粒子による表面ダメージなどをひきおこすために高品質なセラミックス系薄膜の合成には向いていなかった。

そこでわれわれは高品質なセラミックス系薄膜の合成を目的とした、イオン種を含まない高出力中性ラジカルビーム源を試作し、薄膜合成に及ぼす効果について検討した。

2. 試 作

Fig. 1 に今回試作したラジカルビーム源の模式図を示す。本体の主な構成部品は、アルミナ製放電管、PBN 製エンドプレート、銅製誘導結合式放電コイル、ステンレス製シールドである。また放電管内壁材質が酸素ラジカルビーム強度に及ぼす効果について、石英、ほう酸でコーティングした石英、PBN の 3 種類の材質を用いて

Fig. 1 Schematic diagram of the radical beam source.

検討した結果、PBN を用いたときに最も強い中性ラジカルビームを発生できることがわかった¹⁴⁾。そのため今回の実験では PBN 製のスリーブを放電管内に挿入した。ラジカルビーム源の高真空中での動作を可能にするためには、放電管内を低真空 (0.1~1.0 Torr) に保ち放電を継続させ、エンドプレートに開けたオリフィスから効率よくビームを照射させる必要がある。真空中でのシール材としてパイトンの O リングが広く用いられているが、150℃ 以上では徐々に分解することが知られている。放電中のラジカルビーム源先端部の温度を測定したところ、360℃ 以上になることがわかった。そのためわれわれの装置では、エンドプレートを放電管開口部側にスプリングで押し付ける面シールの手法を用いることによって、エンドプレートの縁からの漏れをオリフィスを通過する全流量の 1/10 程度まで減らすことに成功した。

3. 評価

バリアブルリークバルブを介して放電管内にガスを導入し、13.56 MHz の高周波をコイルに供給して放電させた。放電の様子はビームソース後端に取り付けたビューポートより観察し、シリコンフォトダイオードを用いて 190 nm から 1100 nm の全発光強度測定と、マルチチャンネルアナライザーによる 300 nm から 800 nm の発光スペクトル分析を行った。

酸素プラズマの放電の様子は放電管内に導入する酸素の圧力によって大きく変化した。放電管内圧力が約 0.3 Torr から 0.5 Torr のとき、全発光強度は最も強くなり、赤紫色の酸素プラズマの生成が確認された。またこのときの蒸着装置内の真空度は 10^{-6} Torr 台であった。Fig. 2 に酸素プラズマの発光スペクトルを示す。777.4 nm に原子状酸素 (O^*) による非常に強い輝線スペクトル

Fig. 2 Emission spectra of oxygen plasma discharged in the beam source at 450 W of rf power.

ルが観察された。ほかに酸素分子イオン (O_2^+) なども観察されたが、それらのスペクトルの 777.4 nm に現れる輝線スペクトルに対する相対強度は 3 % 以下であった。水晶膜厚計上に蒸着した銀薄膜の酸化に伴う質量変化を計測し、ビーム強度を計算した結果、ラジカルビーム先端から 5 cm の位置で 1.4×10^{16} atoms/cm²・s 以上の原子状酸素ラジカルビームが発生していることがわかった。またそのときのイオン電流密度を測定したところ、 10^{12} ions/cm²・s 以下であることがわかった¹⁴⁾。

窒素プラズマも酸素プラズマ同様に、放電管内圧力が約 0.5 Torr のときに最も強い赤橙色の発光が観測された。窒素プラズマの場合、酸素プラズマに比較して非常に多くの発光スペクトルが得られた (Fig. 3)。それらのスペクトルは窒素ラジカル (N_2^* , N^*)、窒素分子イオン (N_2^+) に帰属することができ、最も強い 357.8 nm のスペクトルは窒素ラジカル (N_2^*) によるものであることがわかった。

Fig. 3 Emission spectra of nitrogen plasma discharged in the beam source at 450 W of rf power.

4. 応 用

薄膜の合成は、ベース真空度 2×10^{-7} Torr の真空蒸着装置内で行った。基板には $10 \times 10 \times 1$ mm³ の単結晶 MgO(100) 基板を用いた。基板表面温度 380°C で 1 時間脱ガスの後、電子ビーム蒸着源よりチタンを 0.05 nm/s で連続蒸着しながら酸素、窒素、およびそれぞれのラジカルビームを照射した。チタンの蒸着膜厚はいずれの場合も 100 nm とした。薄膜の成長過程は RHEED で観察し、XRD でキャラクタリゼーションを行った。

われわれは以前、パルス分子線交互蒸着法を用いて単結晶 MgO(100) 基板上に酸化チタン薄膜の合成を行い、酸素欠陥のために結晶格子が下地の影響を受けた (100) 配向の疑似アナターゼ型二酸化チタンがエピタキシャル成長することを見出した¹⁵⁾。本研究においてチタンと純酸素の連続蒸着法で薄膜を合成した結果、結晶性は悪いもののやはり (100) 配向した疑似アナターゼ型二酸化チタン薄膜が生成することがわかった。合成した薄膜は酸素欠陥により濃紺色であった。そこで純酸素より酸化効率が高いと考えられる酸素ラジカルビームを用いて、同様の連続蒸着法で酸化チタン薄膜を合成した。合成した薄膜は淡黄色透明であり、XRD 測定した結果、 48.26° と 109.24° にピークを認めることができ、これらはそれぞれアナターゼ型二酸化チタンの (200) 回折線 (面間隔 $1.892 \text{ \AA}$) および (400) 回折線 (面間隔 $0.9464 \text{ \AA}$) によく一致し、(100) 配向したアナターゼ型二酸化チタンであることがわかった (**Fig. 4**)。またその XRD ピーク強度も純酸素ビームを用いて合成した薄膜と比較して 10 倍以上強く、結晶性の良い良質なエピタキシャル薄膜が合成することがわかった。

窒素ラジカルを用いて窒化チタン薄膜を合成した場

Fig. 4 XRD pattern of titanium oxide thin film synthesized on MgO(100) single crystal substrate by using oxygen radical beam.

Fig. 5 XRD profiles of titanium nitride thin film synthesized on MgO(100) single crystal substrate by using nitrogen radical beam.

合、合成中継続して基板と同じ RHEED ストリークパターンが観察された。XRD 測定した結果、 42.64° と 92.80° にピークが認められ、それぞれ窒化チタン (TiN) の (200) 回折線 (面間隔 $2.1207 \text{ \AA}$) および (400) 回折線 (面間隔 $1.0604 \text{ \AA}$) と非常によく一致した (**Fig. 5**)。一方純窒素を用いて薄膜を合成した場合、ディフューズな RHEED パターンが観測され、XRD 測定により面間隔 $2.10 \text{ \AA}$ と $1.05 \text{ \AA}$ に相当するピークが観測された。これらのピークは窒素ラジカルを用いて合成した薄膜と同様に TiN に帰属できると考えられるが、基板の MgO 格子の影響を受けて面間隔が小さくなる方向へシフトしていることがわかる。TiN は MgO と同じく岩塩型結晶構造を形成し、またその格子定数 ($a = 4.242 \text{ \AA}$) も MgO の値 ($a = 4.213 \text{ \AA}$) と非常に近いため、酸化チタンと比較して MgO 基板上にエピタキシャル成長しやすいことが推測される。

5. ま と め

セラミックス薄膜合成を目的としたラジカルビーム源を開発した。イオン種をほとんど含まない中性ラジカルビームを発生させることに成功し、高品質な酸化チタン薄膜、窒化チタン薄膜の合成に有効であることがわかった。

文 献

- 1) T. Terashima and Y. Bando : J. Appl. Phys. **56**, 3445 (1984).
- 2) D. D. Berkley, B. R. Johnson, N. Anand, K. M. Beauchamp, L. E. Conroy, A. M. Goldman, J. Maps, K. Mauersberger, M. L. Mecartney, J. Morton, M. Tuominen and Y.-J. Zhang : Appl. Phys. Lett. **53**, 1973 (1988).
- 3) S. Watanabe, M. Kawai and T. Hanada : Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L 1111 (1990).
- 4) A. Gupta and B. W. Husse : Appl. Phys. Lett. **58**, 1211 (1991).
- 5) S. Yoshida, S. Misawa and A. Itoh : Appl. Phys. Lett. **26**, 461 (1975).
- 6) J. B. Beck and J. Ruzyllo : Thin Solid Films **136**, 173 (1986).
- 7) A. Schuhl, R. Cabanel, S. Lequien, B. Ghyselen, S. Tyc, G. Creuzet and J. Siejka : Appl. Phys. Lett. **57**, 819 (1990).
- 8) T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, Y. Bando and H. Mazaki : Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L 91 (1988).
- 9) K. Yamauchi, K. Takahashi and E. Yabe : Rev. Sci. Instrum. **64**, 2434 (1993).
- 10) R. M. Silver, A. B. Berezin, M. Wendman and A. L. de Lozanne : Appl. Phys. Lett. **52**, 2174 (1988).
- 11) A. Asmussen, R. Fritz, L. Mahoney, G. Fournier and G. Demaggio : Rev. Sci. Instrum. **61**, 282 (1990).
- 12) P. O'Keeffe, S. Komuro, S. Den, T. Morikawa and Y. Aoyagi : Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 3164 (1991).
- 13) T. Aida, A. Tsukamoto, K. Imagawa, T. Fukazawa, S. Saito, K. Shindo, K. Takagi and K. Miyauchi : Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L 635 (1989).
- 14) F. Imai, K. Kunimori and H. Nozoye : J. Vac. Sci. Technol., submitted.
- 15) 今井文一, 倉持宏実, 国森公夫, 内島俊雄, 近藤 寛, 新藤 斎, 野副尚一 : 表面科学 **13**(5), 266 (1992).