新素材・新物質薄膜作製装置に関する現状 ——酸化物薄膜作製装置と結晶制御技術を中心として——

鈴木康正*・深沢博之*・根岸敏夫*

(受付1992年12月28日, 掲載決定1993年1月9日)

The Status of Equipment for New Materials and New Substances Thin Film
——Mainly for Oxide Thin Film and Control Technic of the Crystal——

Yasumasa SUZUKI, Hiroyuki FUKASAWA and Toshio NEGISHI

(UHV System Division, ULVAC JAPAN, Ltd., 2500, Hagisono, Chigasaki-shi, Kanagawa)

(Received December 28, 1992, Accepted January 9, 1993)

1. はじめに

新素材・新物質とは、自然界に存在はするものの工業的応用がなされていない材料、もしくは自然界に通常存在しない新しい結晶構造や化学組成を持つ、人工的に作製された物質と考えられる。そのような材料の中で、近年その研究開発が活発に行われているものの一つに酸化物が挙げられる。1986年に発見された酸化物超伝導体(La系・Y系・Bi系等)はその代表的な例である。近年では圧電体として古くから研究されてきた BaTiO_3 ¹⁾, LSI用誘電体としての Ta_2O_5 ²⁾・PZT³⁾, 磁性材料としての Fe_2O_3 ⁴⁾・YIG⁵⁾, バッファ層としての CeO ⁶⁾など、各種酸化物の応用分野、研究範囲が拡がりつつある。また、これら酸化物については、新素材としての研究をはじめとして、それを応用した広い意味でのデバイス生産に至るまで、今後開発の進む材料の一つであると考えられる。一方、新素材・新物質の研究開発を進める上で物質を薄膜化することは、その応用を考える上で今や不可欠な状況になっている。本稿は、新素材・新物質薄膜作製装置の開発、製造を行うものの視点から、酸化物をはじめとした、新素材・新物質薄膜の作製方法に関し、その技術的問題点と解決手段を明確にし、今後の研究開発

に供することを目的とする。

2. 酸化物結晶

地球上の物質はそのほとんどが酸化物として存在しており、我々にとって酸化物はなじみの深いものである。しかし、これまで我々はその結合している酸素を不純物と称して除外し、酸化されている元素を単体に精製することに努力してきた。この結果、酸化物の結晶を人工的に作製しようとしたとき、その制御方法について酸化物以外の物質について得ている知識に比べ、少ないのが現状である。

3. 新素材・新物質薄膜作製に要求される環境とプロセス

3.1 新素材・新物質薄膜作製に要求される環境

新素材・新物質を薄膜化する目的としては次のような点が考えられる。

- 1) 高純度な結晶を得ることができる。
- 2) 結晶の周期性を人工的に制御することにより熱力学的平衡状態では作製困難な物質の合成が可能。
- 3) 異方性の強い物質の場合、その物性の結晶方位依存性を明らかにすることが容易。
- 4) LSI等のデバイス分野への応用に対応し易い形状にできる。

* 日本真空技術株式会社超高真空事業部
(〒253 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500)

高純度な結晶を得るためには、高純度な原料の使用、清浄環境での作製が必要になる。原料が高純度化し、含有不純物濃度が ppm~ppb オーダーとなってきた現在、各種薄膜作製プロセスが、その原点にたちかえり、超高真空をベースとした方向に動いているのは、至極当然の事であると考えられる。例えば超高真空のバックグラウンド圧力について比較的軽視されていたスパッタプロセスについても、残留水分の作製膜への悪影響の問題 (Al 膜における電気抵抗率の問題等) は見逃せなくなっている他、CVD プロセスに用いられる原料純度の向上に伴う原料導入系統およびプロセス環境清浄化の要求、ガスソース MBE (UHV-CVD) プロセスの使用分野拡大によるバックグラウンド圧力の低下等、その要求は多プロセスにわたる。

3.2 新素材・新物質薄膜作製のためのプロセス

新素材・新物質を薄膜化するプロセスには、古くから結晶成長技術として知られている MBE 法 (分子線エピタキシー法) をはじめとして、スパッタリング法、レーザーアブレーション法 (レーザー PVD 法)⁷⁾、CVD・MOCVD 法 (有機金属気相成長法)⁸⁾ 等が利用されている。新素材・新物質薄膜作製とはいえ基本的には既存の薄膜作製方法が用いられている。本項では、これら代表的な薄膜作製方法のうち結晶の組成制御性に優れているため、ヘテロ接合形成系で優れた成膜手段として知られている MBE 法と、薄膜作製方法として一般的なスパッタリング法について簡単に説明する。

3.2.1 MBE 法

MBE 法は、前述のように古くから結晶成長技術の一

つとして化合物半導体薄膜作製プロセス等に利用されてきた。本方法が優れた結晶成長手段として利用されるのは、次のような特徴を有するためである。

- 1) 基板温度、蒸発源の温度を独立に制御可能である。すなわち、結晶の成長温度 (基板温度) が蒸発源の温度に依存せず任意に制御でき、さらに蒸発源温度のコントロールにより分子線強度の正確な制御が可能で、作製膜を原子層レベルで制御できる。
 - 2) 大面積に均一に、かつ原子レベルで平坦な成膜を行える。
 - 3) 超高真空中でのプロセスであるため、作製膜への不純物混入が少なく、基板表面を清浄に保つことができる。
 - 4) 同時蒸着時に、複数の結晶構成原料の量を制御しながら成膜することが可能であるため、ドーパントの量も精密に制御可能である。
 - 5) 低温成長が可能であるため、急峻な界面を有する超格子の作製が可能である。
 - 6) 超高真空中でのプロセスであるため、RHEED 等 in-situ. での分析がおこなえ、プロセスを外部よりモニターすることが可能である。
- 高融点材料 (蒸気圧が非常に低い材料) に関しては、固体材料をクヌーセンセルで加熱蒸発させる MBE 法では対応できないといわれていたが、現在では蒸発源温度で 2000°C 程度までは対応可能なクヌーセンセルが開発され、酸化物超伝導体、磁性体等の研究開発も MBE 法によって数多く行われている。図 1 に実際の酸化物用 MBE 装置の例を示す。

図 1 酸化物用 MBE 装置

図2 RF-DC 結合バイアスパッタ装置概念図

図3 超高真空スパッタ装置

3.2.2 スパッタリング法

スパッタリング法は、プラズマ中のイオンによるターゲットのスパッタリング現象を用いた物理的成膜法であるため、金属・絶縁物をはじめとして広範囲な材料の成膜が可能である。また、プロセス自身が比較的単純なため種々薄膜作製に用いられる方法である。スパッタリ

図4 ヘリコンスパッタプラズマ源 (UFC-152フランジマウント)

ング法による成膜装置の種類には、ターゲットと基板を平行に相対して配置し、ターゲット側(カソード)に直流、または高周波を印可する方式、カソードにマグネットを組み込んだマグネトロン方式、基板とターゲットを直角、もしくはある角度をつけて配置したオフアクシス方式等がある。さらに、プラズマ中の荷電粒子、ターゲットに入射する荷電粒子のエネルギーを制御し作製膜の組成比制御と膜質を向上させるために、高周波の周波数を大きくし(～100 MHz)、同時にターゲット、基板のバイアス電圧を制御するRF-DC 結合バイアスパッタ法もその種類として挙げられる。図2にその概念図⁹⁾ 図3に装置外観を示す。最近では、ヘリコン波(ホイッスラー波)を利用して低いプロセス圧力で高密度プラズマを生成し、プラズマによる損傷が少なく、膜厚制御性に優れた薄膜を作製するための、ヘリコン波プラズマスパッタ装置も開発されている。図4にヘリコン波を利用したスパッタカソードを示す。

4. 酸化物薄膜作製プロセスの問題点とその対応

前述したプロセスを酸化物薄膜作製に適用しようとするときの問題点とその対応について述べる。

4.1 基板加熱機構(基板加熱ヒーター)の酸素による劣化

結晶成長の速度は、結晶成長に関与する粒子の基板上への堆積速度と結晶格子点への移動時間との相関によって決まる。基板上における原子の拡散には主に熱エネルギーが利用されており、いずれのプロセスにおいても成膜中には基板が加熱されている例がほとんどである。ランプ加熱方式以外の基板加熱機構(基板加熱ヒーター)が酸素が導入される真空チャンバー内に設置されている場合は、ヒーターをはじめ加熱されている部分は酸化される。注意しなければならないのは、酸化されるのはヒ

ーター線本体だけではなく、基板加熱機構を構成するリフレクター、絶縁碍子類も酸化されるということである。抵抗加熱式基板加熱機構の電極材等に使用されるMoについて、単体の時とその酸化物の時とで、その蒸気圧 10^{-2} Paになる温度を比べると、Moの2120°Cに対してMoO₃では680°Cと、極端に蒸気圧が高くなる。また、超高真空中でよく使用される絶縁材料であるPBN(Pyrolytic Boron Nitride)も、大気圧の空气中1400°Cで約0.2 mg/cm²/minの速度で酸化される。酸化物薄膜に関する研究が活発化の中で、我々は耐酸化性のある材料の調査、開発をおこない、大口径基板にも対応可能な高純度・高密度SiC焼結体製耐酸化基板加熱機構を開発した。同機構は1400°Cまで昇温しても数Paの酸素分圧雰囲気まで安定であり、すでに国内外で使用されている。

4.2 結晶中への酸素取り込み量不足

反応性スパッタ法によるSiO₂膜の作製では、スパッタリング用ガスであるArへ添加する酸素が、ある量以上であれば基板上に安定してSiO₂を得ることが可能である。しかし、酸化物超伝導体薄膜作製プロセスをはじめとして多くの酸化物薄膜作製プロセスにおいては、基板の膜への酸素取り込み量が不足する。これは、どちらかというとプロセスに対するハード（装置）側の問題と云うより酸化物結晶固有の問題であると考えられる。プロセスに放電現象や化学反応が関与するスパッタリング法やCVD・MOCVD法は結晶中への酸素取り込みに関して単純な議論はできないが、MBE法をはじめとする蒸着プロセスにおいては、プロセス自体が超高真空中で行われる例がほとんどであり、大量の酸素をプロセス中に導入することはできないという問題があった。これは、基板加熱機構の酸化、クローゼンセルをはじめとする蒸発源に使用されている加熱体の酸化および電子ビーム蒸発源のフィラメントの酸化が大きな理由である。また、特にMBE法においてはプロセス圧力の上昇が分子線を乱すことにもつながる。通常このような点を考慮してプロセス中の圧力（酸素分圧）は約 5×10^{-3} Pa以下に抑えられている。このような問題点に対応するため、反応性の高い活性な酸素（O₃、O、酸素イオン、N₂Oの分解、NO₂の分解等）をプロセスに用いる方法が行われている。活性酸素の生成法につき、そのいくつかを述べる¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾。

1) O₃の生成およびその分解によるOの生成

O₃の生成法としては、一般的に無声放電を利用したオゾナイザが使用される。市販のオゾナイザで得られるO₃濃度は、原料ガスにO₂を使用したとき5%程度である。これをそのままプロセスに導入する例のほか、オゾ

図5 UV光源

ナイザにO₂を通して得られた95%O₂+5%O₃を冷却し、蒸気圧の差を利用して分離し、O₃のみをプロセスに導入する例もある。高濃度オゾンには有害であるばかりでなく、液体O₃は非常に活性であるためその酸化力も強く、微量の有機物が混入しただけで爆発を起こす。そのため、この分離生成プロセスには清浄な容器及び配管系が要求される。その他のO₃生成法に光化学反応を利用したものがある。O₂に波長184.9 nmの紫外光を照射

図6 ECR ラジカル源外観図

1. 反応性ガス使用可能 O_2 , N_2 , Ar など
2. イオン加速電流 50 mA (Ar, 5 kV : 参考値)
3. イオン加速電圧 Max. 5 kV*
4. 電極 $\phi 80$ mm (有効電極開口径)
5. 取り合いフランジ UFC-253, UVG-200
6. ガス導入継手 VCR (1/8 インチ)
7. 冷却水流量 1.5 l/分, 2 kg/cm² (純水)

することによって O_3 が生成される。この方法を実際に MBE をはじめとする蒸着装置に適応させるため、我々は超高真空蒸着雰囲気中に効率よく紫外光を導入するための光源を開発し、その後ひろく使用されるようになった。この方法は光化学反応を利用しているため、作製膜にダメージを与える等の、プロセスへ与える悪影響がきわめて少ない特徴がある。光源を図5に示す。

さて、生成された O_3 は分子同士の衝突により分解され易く、また 200°C 以上の温度ではほぼ 100% 分解される。さらに、253.7 nm の紫外光によっても分解が起こることが知られている。 O_3 , O を使用したプロセスにおいて、 O_3 分解時には原子状酸素 O が発生しており、実際のところ、加熱された基板における結晶成長時に O_3 , O のどちらが支配的に寄与しているかは解っていない。しかし、 O_3 , O を用いたプロセスにおいては結晶中の酸素結合量が、 O_2 を用いたプロセスに比べ大きくなるという報告^{10,11)}、 O_3 を MBE 法に用いた酸化物超伝導体薄膜作製プロセスで、 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Pa で結晶成長に成功した報告等がなされている¹²⁾。高濃度 O_3 を使用した方法は酸化物超伝導体薄膜作製プロセスに、UV 光による光化

学反応を利用した方法は Ta_2O_5 薄膜作製プロセスに応用されている例が多く見受けられる²⁾。

2) 放電 (プラズマプロセス) を利用した活性酸素の生成

超高真空の蒸着雰囲気中に、石英管の外周に RF 電極を設置し、石英管の中で効率よく酸素プラズマを発生させ活性酸素を生成するための機構が開発され、使用されている。放電現象を利用しているため、石英管の中からオリフィスを通して基板近傍に供給される酸素には、ラジカル、電荷を持った酸素イオン等種々の状態が含まれているが、投入 RF 電力増大に伴い原子状酸素 O の生成量が増すことが分光分析で確認されている。本方法により、CuO の蒸着プロセスで O_2 導入時に酸化されなかった Cu が酸化された例の他、酸化物超伝導体薄膜作製プロセスにおいて結晶中の酸素欠損量が減少した等の報告がある¹³⁾。最近では、この方法が青色レーザー用 II-VI 族化合物半導体作製プロセスの窒素ドーピングソースに用いられ、大きな成果が報告されている¹⁴⁾。

上記の RF 放電による方法では放電圧力が 10^{-1} Pa 台程度でありそれ以下になると放電の維持が難しい。蒸着

プロセスは 10^{-3} Pa 以下で行われる場合がほとんどであるため、放電管先端にはこの2桁以上の差圧をつけるためのオリフィスが設置されている。しかし、このオリフィスの存在によって放電管の中で生成された活性種が消滅する確率が高くなる。ECR 放電は電子のサイクロトロン運動により放電気体の電離確率を高めることで、高密度プラズマが生成できるとともに、放電持続圧力を下げることが可能である。したがって放電管で生成された活性種を有効に基板に照射できる。酸化物薄膜作製プロセスに ECR が応用される例は数多くあり、その実績も多く報告されている。ECR ラジカル源（酸素用）の例を図6に示す。

さらに最近、ウェハプロセスへの応用が注目されているものにヘリコン波（ホイッスラー波）プラズマがある。ヘリコン波プラズマには次のような特徴がある。

- ・高い電子密度の（ $\geq 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ）プラズマが得られる。
- ・ヘリコン波の磁場に沿った位相速度は電離エネルギーにあたる電子の熱速度に近いので、ランダウ減衰の機構を利用してプラズマの発生が容易に可能である。
- ・周波数が数 MHz～数10 MHz 帯のため発振器が安価で大出力化が容易にできる。
- ・ECR 条件を用いず、電子に関連したモードであるため、同一周波数で多種類の気体のプラズマ生成が可能である。

このような特徴を活かして、酸化をはじめとする各種ガスの活性化源への応用も期待できる。

4.3 組成比制御

MBE 法は、本質的に安定した組成比制御が可能である。しかし、酸化物の成膜を行う場合には、前述のように強い酸化剤を使用するため、原料が酸化され、蒸発速度が変わりやすい。このための対策として、蒸発源部分の差動排気などが行われる例がある¹⁵⁾。また、モニター系も成膜時 in-situ で、表面状態、組成比を測定できる SREM や、RHEED-TRAXS などの装置が応用されつつあり^{16,17)}、MBE 法の、組成比制御に対しすぐれた方法といわれている。

一方、スパッタリング法の場合、ターゲットと実際の作製膜の組成比が一致しない問題があるが、これに対する対処として

- 1) ターゲット物質の化学量論比を予め膜での欠損分を補うようにしておく（Y 系超伝導体のスパッタリングプロセスにおいて $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ を得るためにターゲット材として、Cu を 4.3～4.6 にしておく等）
- 2) 放電ガス（主として Ar）に酸素ガスを添加して補う（反応成スパッタリング）
- 3) 入射 Ar エネルギーを制御し、ターゲット材と作

製膜の組成が変化しないようにする（RF-DC 結合バイアススパッタ）¹⁸⁾

などの試みがなされている。また、放電ガス Ar に酸素を添加する平行平板型反応性スパッタ法の場合、酸素が陰イオンとして基板に入射し、作製した膜をスパッタすることなどにより、酸素添加量を増すと共に成膜レートがおち、作製した膜の組成比が制御できない等の問題が生じる。これらの問題を防ぐための一つの手段として、オフアクシス¹⁹⁾が行われているが、オフアクシスによって生ずる成膜レートの低下の問題は残る。

5. ま と め

新素材・新物質薄膜作製装置に関して、その酸化物への適用を中心に簡単に振り返った。

真空中で原子、分子をコントロールして結晶を作り上げる技術は、結晶の周期性や組成を自由に变化させ、“設計された新しい結晶”を合成することを可能にした。このような技術が生まれてわずか20数年の間にこの方法によって得られた知見は数多く、今後この手法を用いてさまざまな新しい物性を持った物質が合成されると考えられる。新素材・新物質と呼ばれるこれらが、人々の生活を便利にそして豊かにするには、それらの物質が安定して作製でき、その物性が明らかになり、その後はその製品が安定して低コストで生産できるようになることが必要である。この実現をめざして、われわれは次に挙げる要素技術を確立すべく取り組んでいる。

- 1) 基板表面清浄化技術および基板清浄表面維持技術
- 2) 単原子層制御された物質作製技術
- 3) 原料の高純度化技術
- 4) 低温下における結晶成長技術
- 5) ドライ、ダストフリーシステム技術
- 6) ナノスケールテクノロジー

これらに基づいたコンポーネント開発、トータル技術としての装置開発が今後の課題となり、装置を使用する者と装置を作る者との協調した進歩が、今後の技術の進歩につながるであろう。

【文 献】

- 1) N. Homma, S. Okayama, H. Takahashi, S. Kawamoto, I. Yoshida, M. Kamei, T. Morishita, T. Haga and K. Yamaya: *Physica. C.*, **194** (1992) 430.
- 2) H. Shinriki, et al.: *Dig. of Symp. on VLSI Tech.*, **25** (1989).
- 3) 阿部, 豊田, 富田, 今井, 横田: 第38回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1991) 11-383.
- 4) 金田, 伊藤, 加島, 岡本, 二井, 藤井: 第38回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1991) 1-58.
- 5) 邑上, 伊藤, 武田: 第16回日本応用磁気学会概要

- 集 (1992) 7PA-2.
- 6) 井上, 他: Appl. Phys. Lett., Vol. 56 No. 14 (1992) 1332.
 - 7) 野中, 清水, 川合: 第52回応用物理学会学術講演会予稿集 (1991) 1-74.
 - 8) 安斎, 座間, 小田: 第53回応用物理学会学術講演会予稿集 (1992) 1-70.
 - 9) T. Ohmi, H. Iwabuchi, T. Shibata and T. Ichikawa: Appl. Phys. Lett., Vol. 54 No. 3 (1989) 253.
 - 10) Y. Nakayama, H. Ochimiszu, A. Maeda, A. Kwazu, K. Uchinokura and S. Tanaka: Jpn. J. of Appl. Phys., Vol. 28 No. 7 (1989) L1217~L1219.
 - 11) S. Watanabe, M. Kawai and T. Handa: Jpn. J. of Appl. Phys., Vol. 29 No. 7 (1990) L1111~L1113.
 - 12) M. Kawai, S. Watanabe, T. Handa: J. Vac. Sci. Technol., A8(6) (1990) 4104.
 - 13) 小原, 他: 第52回応用物理学会学術講演会予稿集 (1991) 1-70.
 - 14) M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt and H. Cheng: Appl. Phys. Lett., Vol. 59 No. 11 (1991) 1272.
 - 15) 小原, 澤, 幸坂: 第53回応用物理学会学術講演会予稿集 (1992) 1-84.
 - 16) 井野: 第52回応用物理学会学術講演会予稿集 (1991) 0-1291.
 - 17) 不破, 山室, 柳田, 重富, 清水, 山川: 第52回応用物理学会学術講演会予稿集 (1991) 11-559.
 - 18) N. Homma, H. Takahashi, S. Okayama, T. Morishita and S. Tanaka: J. of Materials Research Vol. 17 No. 4 (1992) 813.
 - 19) 木下, 佐藤, 内藤: 第53回応用物理学会学術講演会予稿集 (1992) 1-90.