成膜の基礎

鈴木基史^{*1}

Introduction to Thin Film Deposition

Motofumi SUZUKI^{*1}^{*1}Department of Micro Engineering, Kyoto University, Kyoto daigaku-Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 615-8540, Japan

(Received March 24, 2014, Accepted June 19, 2014)

Thin films have recently emerged as one of the most important building blocks of nanotechnology and are often prepared under vacuum conditions. For efficient production of high-quality thin films, it is important to understand the impact of the vacuum on each stage of the thin film deposition processes, including decomposition of the starting material, transport of its vapor, and deposition. This article discusses the general key aspects of the thin film deposition process from the viewpoint of vacuum science and technology.

1. はじめに

薄膜とは、おおむね厚さ数 μm より薄い固体の板であり、現代のナノテクノロジーを支える最も基本的な構成要素の一つである。集積回路やディスプレイはもちろんのこと、太陽電池、眼鏡の反射防止膜、装飾品へのコーティング、スナック菓子の袋など、我々の生活のいたるところで薄膜が活躍している。それらの多くが大気圧よりも低い圧力、すなわち真空中でのプロセスを経て生産されており、真空技術は、薄膜を再現性、耐久性よく大面積に均一に成膜するために不可欠の技術になっている。したがって、成膜の過程において真空中で起きる現象を理解することは、新しい機能薄膜の開発、生産性の改善、トラブルの解決のためにきわめて重要である。

現在、薄膜の研究・開発や生産には様々な成膜方法が用いられており、その一つ一つについて説明するためには紙面が足りないし、詳しい成書やハンドブック¹⁾が多数入手可能であるのでここでは議論しない。本稿では、「真空」という観点から成膜過程を概観し、その重要なポイントについて解説する。

2. 成膜の概要

薄膜を成膜するためには様々な方法が考案されており、図1にはそのごく一部をまとめてある。成膜方法が気相成長法か液相成長法かに関わらず、成膜過程は一般に、1) 原材料を原子、分子やそのクラスターに分解(分解・蒸発過程)し、2) 基板まで輸送(輸送過程)して、3) 基板表面に堆積させる(堆積過程)、という3つの素過程からなる。金箔の場合のように打撃によって延伸する方法や、薬品やイオンによるエッチングによって大きな物体を削って薄くする方法は通常は成膜とはいわないし、またそういった方法で作製したのも薄膜とはよばないのが一般的である。

液相成長法は真空装置を必要とせず、比較的安価な製造装置で大型の基板や複雑な形状の表面にも均一に薄膜を形成することができる。一方、気相成長法では真空装置が必要なため、装置の価格は高くなるが、不純物の制御性、膜厚の制御性、材料選択の自由度において優れており、上述のように幅広い分野で利用されている。

気相成長法は、図1に示したように物理的気相堆積法(PVD; Physical Vapor Deposition)と化学的気相堆積法

図1 主な成膜方法と成膜中の圧力。

^{*1} 京都大学大学院工学研究科マイクロエンジニアリング専攻
(〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 C3 棟)

薄膜の気相成長はおおむね以上のような素過程を経て進むが、分解・蒸発過程や蒸気の輸送過程には様々なバリエーションがあり、それぞれ異なる名前によって呼ばれている。その中で特に重要なものを図1に取り上げた。また、それぞれの成膜手法が実行される際の典型的な圧力を示してある。PVDはCVDに比べて低い圧力下で成膜される。PVDの中では

現実の分解・蒸発過程では、本来原料には含まれないガスも放出されることに注意しなければならない。購入したばかりの新しい原料はもちろん、メンテナンスなどのために成膜装置を大気に解放する際には原料も大気にさらされるため、表面には水や有機物が吸着する。それらは、原料の分解・蒸

発のためにエネルギーを与えたときにガスとなって成膜装置内に放出される。

以上のように、PVDの分解・蒸発過程では、原料が分解して放出されるガスや、原料や成膜装置壁面から脱離した水や有機物などのガスの分圧が高くなる。これらのガスは許容圧力を超えると、輸送過程や堆積過程を通じて薄膜の成長に影響する。また、真空蒸着の場合には原料以外にもフィラメントやボートなど、高温に加熱される部品があり、分解・蒸発過程で発生するガスはそれらの寿命を短くすることにもつながる。したがって、輸送過程と堆積過程を正しく理解し、薄膜の性能に悪い影響を及ぼさないように適切な条件で分解・蒸発を行うことが重要である。

3.2 輸送過程

3.2.1 PVDの場合

図1に示したように、典型的な真空蒸着は $10^{-5} \sim 10^{-3}$ Paの低圧で実施される。このような圧力範囲では残留ガスや原料蒸気の運動は気体分子運動論で議論できる。蒸発源から蒸発した蒸気は、圧力で決まる平均自由行程程度の距離を残留ガスと衝突せずに直進する。25℃の空気の平均自由行程 λ は、

$$\lambda = \frac{6.6}{p} [\text{mm}] \approx \frac{1}{p} [\text{cm}] \quad (1)$$

で表される²⁾。ここで p [Pa] は圧力である。原料蒸気が距離 l を、1度もガスに散乱されずに進む確率は、 $\exp(-l/\lambda)$ である。真空蒸着の場合の平均自由行程は10 m以上になるのに対して、基板と蒸発源の距離は長くても1 m程度であるから、原料蒸気のほとんどは1度も残留ガスと散乱することなく基板に到達することになる。このような、直線的な輸送を「弾道的 (ballistic) な輸送」という。スパタリングの中でもイオンビームスパタリングを用いる場合は成膜時の圧力が $p \approx 10^{-2}$ Pa程度なので、ターゲットからはじき出された原子はスパタリング粒子特有の高いエネルギーを持ったまま基板に向かって弾道的に輸送されることになる。一方、グロー放電を用いるマグネトロンスパタリングでは $p \approx 1$ Pa程度で、基板とターゲットの間の距離が10 cm程度なので、ターゲットからはじき出された原子は基板に到達するまでに数回ガスと衝突しながらランダムウォークする。ターゲット表面に垂直な方向の速度成分をもってはじき出された原子は、残留ガスと何度も衝突するうちに等方的なMaxwell分布へと移行する。このような輸送を「拡散的 (diffusive) な輸送」とよぶが、マグネトロンスパタリングの場合には弾道的な輸送と拡散的な輸送の移行領域にある。

原料蒸気の平均自由行程は成膜速度に直接影響する。原料蒸気が弾道的に輸送される条件では、原料から基板に向かって飛び出した蒸気はそのまま全て基板に到達する。しかしながら真空蒸着の場合でも、必要に応じて酸素などのガスを導入することがある。また、分解・蒸発過程における脱ガスによって成膜中の圧力が高くなることが起こりえる。それに伴って原料蒸気の平均自由行程が基板-蒸発源距離と同程度かそれ以上になると、原料蒸気が輸送中に散乱されて成膜速度が急速に低下することになる。マグネトロンスパタリングの

場合にも同様に、成膜時の圧力の増加は成膜速度の低下につながる。

問題2 原料蒸気の平均自由行程が1 cm, 10 cm, 1 m, 10 mの時、原料蒸気が残留ガスと1度も衝突せずに基板に到達する確率を求めなさい。ただし、蒸発源と基板の距離を50 cmとする。

つぎに、原料蒸気の輸送中の雰囲気ガスとの化学反応について考えてみる。化学反応が起きるためには少なくとも原料蒸気と雰囲気ガスの原子・分子が衝突する必要がある。エネルギーと運動量の保存を考慮すると三体衝突が必要になる。弾道的な輸送条件では原料蒸気と、残留ガスや外部から導入したガスとの衝突がないから化学反応は起きない。マグネトロンスパタリングの場合には主にArなどの希ガスを放電に用いるため、ターゲットからはじき出された原子とは反応しない。酸化物薄膜を成膜する場合には少量の酸素ガスを混合したガスが用いられるが、ターゲットからはじき出された原子が基板に到達するまでに酸素原子と衝突する回数はせいぜい1回程度であり、基本的に輸送中に酸化反応が起きることは期待していない。以上のようにPVDの輸送過程では、残留ガスや外部から導入したガスとの化学反応については考えないのが一般的である。

3.2.2 CVDの場合

CVDの場合には、原料蒸気は適当なキャリアガスとともに成膜装置に導入され、成膜時の圧力は中間流から粘性流の領域に相当する。原料蒸気はキャリアガスと十分な頻度で衝突して熱平衡状態に近い状態を維持しながらガスの流れによって輸送される。これはPVDの場合とは対照的に、CVDでは原料蒸気の輸送中に生じる熱分解や他のガスとの化学反応を積極的に利用するためである。

3.3 堆積過程

本項では主に堆積速度と入射頻度の関係から堆積過程の問題を議論する。通常堆積速度 r は単位時間あたりに成長する薄膜の厚さ、すなわちnm/sの単位で正確に管理される。堆積する物質の原子数密度を N_d [個/m³] とすると、単位面積、単位時間に堆積する原子の数 Ξ [個/m²・s] は、

$$\Xi = r \times 10^{-9} N_d \quad (2)$$

である。

問題3 Alを堆積速度0.5 nm/sで成膜するときの Ξ を求めなさい。Alの結晶構造はfccで格子定数は0.405 nmとしなさい。

一方、成膜装置に存在するガスが、表面の単位面積、単位時間に入射する分子数、すなわち入射頻度 Γ [個/m²・s]は²⁾、

$$\Gamma = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (3)$$

と表される。ここで m [kg] は分子の質量、 k [J/K] はボルツマン定数、 T [K] は温度である。

問題4 $T = 25^\circ\text{C}$, 10^{-3} Paで残留ガスのほとんどが水の場合の入射頻度を求めなさい。

問題3, 4 のような具体的な計算を行うと、1 nm/s程度の

図3 マグネトロンスパタリングによる Co/Cu 多層膜の成膜中の (a) 全圧と分圧の時間変化, (b) 水素, 水, 酸素の平均分圧と到達圧力の関係³⁾. Copyright (1998) The Japan Society of Applied Physics.

堆積速度の場合に表面に入射する原子数は、 10^{-3} Pa の圧力のもとでの入射頻度と同等の数になることがわかる。

残留ガス分子が堆積原子と結合しやすい場合、堆積原子の入射数がガスの入射頻度と同程度かそれ以下になると、無視できない量の残留ガスが不純物として薄膜内部に取り込まれることになる。不純物の量を減らすためには、堆積原子の入射数に比べて残留ガスの入射頻度を十分小さくすればよい。具体的には成膜速度を速くするか、成膜中の圧力を下げることによって不純物の量を減らすことができる。分子線エピタキシーは原子層レベルで精密に制御するため、低い堆積速度で成膜される。そこで不純物の混入をさけるため、超高真空の成膜装置が必要とされるのである。

一方、成膜装置に酸素などのガスを導入して堆積した原子と反応させて化合物薄膜の成膜を目指す場合、堆積原子の入射数に対して十分な量のガスの入射頻度が得られる条件を実現し、そのバランスを適切に制御することで必要な組成の薄膜を得る。

4. 実際の成膜例

本節では実際にマグネトロンスパタリングで巨大磁気抵抗効果を示す Co/Cu の多層膜を成膜した場合を例にとり、成膜中の分圧と多層膜の特性への影響について紹介する³⁾。図 3(a) は、Co/Cu 多層膜の成膜前から成膜終了まで成膜装置内の全圧と主要なガスの分圧をサンプリングした結果を示している。ちなみにこの実験で成膜装置を排気したポンプはクライオポンプである。成膜前の全圧は 10^{-4} Pa でそのほとんどが水である。スパタリングに必要な Ar ガスを導入して全圧を 4×10^{-1} Pa に保った。導入した Ar ガスの圧力は到達圧力より 3 桁高く、単純に考えれば残留ガスの存在は無視できるはずである。ところが実際には、Ar ガスの導入と同時に水の分圧も上昇し、この例では Ar の圧力の 1/2 以上にまで達している。また、放電開始と同時に水素ガスが発生し、その分圧は Ar と同程度になっている。この実験では、異なる到達圧力まで排気した後に成膜を開始し、到達圧力の様々な影響を調べた。図 3(b) は到達圧力と、成膜中の水素, 水, 酸素の分圧の平均値の関係をj示している。酸素の分圧が到達圧力に依存しないのに対して、水素と水の分圧は到

図4 マグネトロンスパタリングによって異なる成膜速度で作製した Co/Cu 多層膜の (a) MR 比と成膜前の到達圧力の関係, (b) MR 比と $\langle P_{H_2O} \rangle / r$ の関係³⁾. 多層膜は、1.0 nm/s (●), 3.0 nm/s (■), 5.0 nm/s (▲) の3種類の成膜速度で成膜した。Copyright (1998) The Japan Society of Applied Physics.

達圧力とともに増加することがわかる。このことは、水素や水が Ar ガスに混入していたのではなく、成膜装置の壁面等から放出されるガスが起源であることを示している。大量の Ar が導入されたときに、壁面からのガス放出量に変化はなくてもポンプの排気速度が影響を受け、ガス導入前の残留ガスの主成分であった水の分圧が上昇したものと考えられる。水素は放電によって水が分解して発生したものと思われる。クライオポンプによる水素の排気速度は遅いため、ひとたび成膜装置内で水素が発生すると、その分圧は他のガスに比べて高くなる。この実験は、実際の成膜中には思いのほか高い分圧の不純物ガスが存在しうることを示している。

図 4(a) は作製した Co/Cu 多層膜の磁気抵抗変化率 (MR 比) と到達圧力の関係を調べた結果である。Co/Cu 多層膜は、成膜速度を 0.1, 0.3, 0.5 nm/s の値で作製した。その結果、到達圧力が低くなるほど、また成膜速度が速くなるほど MR 比が大きくなることがわかった。堆積原子の入射数とガスの入射頻度の比によって MR 比を整理すると、図 4(b) に示したように水の平均分圧 $\langle P_{H_2O} \rangle$ と成膜速度の比によって MR 比を統一的に理解できることがわかった。このことは、

成膜中に表面に入射する水分子が MR 特性に悪い影響を与えており、特性の改善のためには水の分圧を下げることで、成膜速度を速くすることが有効であることを示している。このように、実際の成膜では理想とは異なる様々な因子が薄膜の特性に影響する。その因子を明らかにして特性の改善につなげるためには、真空科学・技術を理解することが重要である。

5. ま と め

本稿では、「真空」の観点から成膜の基礎を解説した。薄膜は、今日のナノテクノロジーにおける最も重要な構成要素

の一つであり、その多くが真空を使って成膜される。高性能の薄膜を効率的に成膜するためには、分解・蒸発、輸送、堆積といった成膜の素過程における真空の影響を理解することが重要である。

〔文 献〕

- 1) 薄膜ハンドブック, 日本学術振興会薄膜第131委員会(編)(オーム社, 東京, 2008)。
- 2) N. Matuda: J. Vac. Soc. Jpn., **56** (2013) 199.
- 3) T. Shiga, M. Suzuki, K. Mukasa and Y. Taga: Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) L580.