α - Al_2O_3 単結晶薄膜の分子層エピタキシー

大 矢 銀一郎*

1. は じ め に

薄膜エピタキシー技術は、近年、エレクトロニクスを支える極めて重要な基礎技術の一つとして大きく発展してきている。電子デバイスにおいては高性能化が追求されるとともに、新機能性の開発も活発に進められ、微細化の一途をたどっている。これに伴い、素子能動部を構成する薄膜は高品質単結晶化に加え、その成長、表面平滑性およびヘテロ接合界面急峻性等を原子層レベルの高精度で制御することの重要性が増大してきた。

現在、単原子層制御エピタキシーを実現しうる代表的な薄膜成長技術に、分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 法がある⁽¹⁾。しかし、最近、その究極的な方法として、原子層エピタキシー (Atomic Layer Epitaxy: ALE) 法が、Suntola らによって報告された⁽²⁾。この方法は、成長結晶の構成元素を単原子層毎に基板への化学吸着を利用して積層成長させる方法である。これは、さらに、原料に成長結晶の構成元素を含む化合物ガスを用いる方法へと進展している⁽³⁾⁽⁴⁾。この方法の場合、原料ガスには通常の化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法で用いるものを使用できる。原料ガスそれぞれを交互に基板上へ搬送することで、基板上では原料ガス毎の単分子層吸着とその吸着層間の反応により、薄膜結晶が単分子層オーダーで積層成長しうる。この方法は分子層エピタキシー (Molecular Layer Epitaxy: MLE) 法ともよばれる⁽³⁾。いずれの方法もデジタル薄膜成長法であり、膜厚は原料の供給回数で決定されるのが特徴である。これらの方法は、これまで、II-VI および III-V 族化合物半導体単結晶薄膜成長を中心に活発に検討されてきている⁽⁴⁾。

私共 (東北大学在籍時の研究グループ) は、このような薄膜成長技術を高品質単結晶ジョセフソン・トンネル接合素子開発に適用することを考えた。現在用いられているジョセフソン素子製作技術は、スパッタ成膜法を用いる多結晶 Nb/ AlO_x /Nb ジョセフソン・トンネル接合素子製作技術であるが、ほぼ完成の域に達しており、集積回路を製作できるまでに至っている⁽⁵⁾。しかし、将来の高性能超伝導

集積回路を実現するためには、素子の微細化・高電流密度化とともに超伝導薄膜における磁束の捕獲・脱離やトンネル障壁での電子の捕獲・脱離を阻止することが必要であり、そのためには素子の単結晶化が不可欠である。この場合、超伝導金属/絶縁体 (または半導体) 単結晶多層薄膜のヘテロエピタキシー、および絶縁体超薄膜の原子層制御エピタキシー技術の開発が重要な鍵を握っているといえる。

このような観点から、私共は単結晶 Nb/ α - Al_2O_3 /Nb ジョセフソン・トンネル接合素子を開発する目的で、その研究の一環として、トンネル障壁 (厚さ: ~ 2 nm) に用いる絶縁体 α - Al_2O_3 (サファイア) 単結晶超薄膜の製作を MLE 法を用いて初めて試み、そしてこれに成功した⁽⁶⁾⁽⁷⁾。本文では、MLE 法による、単結晶サファイア基板および単結晶 Nb 蒸着膜上への α - Al_2O_3 単結晶薄膜の製作を紹介する。

2. α - Al_2O_3 単結晶薄膜の製作

図 1 は本実験で使用された MLE 装置の概略図である。本装置は薄膜成長室、真空排気系、原料ガス導入系および 4 重極型質量分析装置 (QMS) 等から成る。反射電子回折 (RHEED) 装置も増設できる。薄膜成長室では 10^{-7} Pa 台の真空が実現される。用いられた原料ガスは AlCl_3 蒸気と He-15% O_2 混合ガスである。これらは交互に個別のガス導入管より薄膜成長室内の基板上へ送られる。ガス導入時間はそれぞれ 1 回当り 30 および 60 s である。このときのガス圧力はそれぞれ $(0.8 \sim 50) \times 10^{-3}$ および $\sim 8 \times 10^{-3}$ Pa である。

本実験では、まず、サファイア (1102) および (0001) 面基板上に成膜を行い、その MLE 機構についての知見も得

図 1 MLE 装置の概略図。

* 宇都宮大学教授；工学部電気電子工学科

1990年9月29日受理

図2 AlCl_3 蒸気導入圧力 P_{AlCl_3} に対する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜の成長速度 R .

た. 上述のガス条件では, 基板温度 $\sim 870\text{ K}$ 以上で, いずれの基板上にも $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜のホモエピタキシーの生ずることが見出された⁽⁶⁾⁽⁷⁾. 得られた薄膜は 1.76 ± 0.03 の屈折率をもつ. この値はバルク・サファイア結晶のそれに非常に近い. また, 成長温度は, 通常バルクの生成温度($\sim 1270\text{ K}$ 以上)に比し極めて低い. しかし, $\sim 870\text{ K}$ 以下の低基板温度で製作された薄膜は, 多結晶あるいは非晶質になる傾向がみられた⁽⁶⁾.

図2は, 933 K のサファイア基板上に成長された $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜の成長速度 R を AlCl_3 蒸気の導入圧力 P_{AlCl_3} の関数として示す. ここでは, 成長速度は2種類のガス導入1回当りに成長する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜の平均膜厚として定義する. R は, 基板の結晶方位には依らず, P_{AlCl_3} が $\sim 5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 以下のとき P_{AlCl_3} とともに増大するが, $\sim 5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 以上では飽和しほぼ一定となる. しかし, この最高成長速度は基板の結晶方位に依存し, サファイア($1\bar{1}02$)および(0001)面成長に対して, それぞれ 0.09_0 および 0.09_5 nm/cycle である. いずれの場合も, 成長膜厚はガス導入回数にほぼ比例して増大することが観察されており, これより, 得られた薄膜ではデジタルの成長が実現されているものと推定される⁽⁶⁾⁽⁷⁾.

この場合の基板に吸着するガス分子を特定するために, QMSを用いて, AlCl_3 蒸気導入時に基板近傍に存在するガスをモニターした. この結果, AlCl 分子が基板温度の増大とともに多量に発生することが見出された. これは, AlCl_3 蒸気が高温基板上で分解し, 生じた AlCl あるいは $\text{AlCl} \cdot \text{AlCl}_2$ 混合分子が基板に吸着そして脱離することを示唆するものである⁽⁸⁾. したがって, 成長速度にみられた飽和現象は, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造からも, 基板表面におけるこの吸着分子の吸着プロセスが1分子層で飽和し, その度毎に導入される O_2 分子との反応が直ちに起こることに基づいていると結論づけられる.

つぎに, 異なる装置を用いて製作された $\text{Nb}(100)$ 単結晶蒸着薄膜上に, 本 MLE 法を用いて $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜の成長

図3 Nb 単結晶薄膜上に成長された $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜の *in-situ* 観察による RHEED パターン.

を試みた. 図3は, 基板温度 $723 \sim 773\text{ K}$ で, 上述の成長速度飽和条件での20回のガス導入により成長された薄膜の RHEED パターンを示す. これから明らかなように, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ 薄膜の Nb 薄膜上でのヘテロエピタキシーが実現された. その表面平滑性は Nb 薄膜のそれに依存している. 両薄膜間では合金化は認められなかった⁽⁷⁾.

3. おわりに

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は優れた特性をもつ電子材料の1つであるが, その良質の単結晶薄膜は製作の困難さからほとんど利用されていない. 本実験により, MLE 法を用いることにより, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜のエピタキシャル成長が比較的低温で $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板のみならず Nb 薄膜上においても $\sim 0.1\text{ nm/cycle}$ の成膜速度で可能であることが示された. また, MLE 法は他の種々の酸化物薄膜の成長にも適用可能であることから, その超伝導・半導体・オプトエレクトロニクス等への広い応用が期待できる.

文 献

- (1) J. H. Neave and B. A. Joyce: Appl. Phys., **A31**(1983), 1.
- (2) T. Suntola and M. Antson: U. S. Patent No. 4 058 430 (1977).
- (3) J. Nishizawa, H. Abe and T. Kurabayashi: J. Electrochem. Soc., **132**(1985), 1197.
- (4) C. H. L. Goodman and M. V. Pessa: J. Appl. Phys., **60**(1986), R65.
- (5) 黒沢 格, 仲川 博, 幸坂 紳, 青柳昌宏, 高田 進: 電総研彙報, **53**(1989), 64.
- (6) G. Oya, M. Yoshida and Y. Sawada: Appl. Phys. Lett., **51**(1987), 1143.
- (7) G. Oya and Y. Sawada: J. Crys. Growth, **99**(1990), 572.
- (8) G. Oya and Y. Sawada: Acta Polytechnica Scandinavica, Ch 195, 1st Int. Symp. Atomic Layer Epitaxy, Ed. by L. Niinistö, The Finnish Academy of Technology, Helsinki, (1990), 185.