スパッタビーム法による薄膜の形成

島田 寛* 岡本 聡** 北上 修***

1. はじめに

薄膜形成技術の代表的なものとして、蒸着法、スパッタ法がある。よく知られているように、この二つの方法は、その形成過程に大きな差がある。著者らは、主に Fe などの金属薄膜のエピタキシャル成長過程を研究しているが、この二つの方法の長所を活かした方式として、スパッタビーム(SB)法なるものを試作、研究している⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。本稿では、まず蒸着およびスパッタ法のそれぞれの得失を挙げて、SB法で改良した点を説明し、つぎに Fe 薄膜を作製、評価して他の方法による実験結果と比較することにする。

蒸着、スパッタ法の原理はよく知られていて、ここで繰り返す必要もないが、簡単には以下のような得失がある。

蒸着法については、

(1) 熱による蒸発を利用して、蒸発速度は、蒸発物質の蒸気圧で決まる。したがって、制御パラメータは蒸発源の温度のみであり、膜堆積速度をモニタしてフィードバックすることにより精度の高い膜形成速度制御ができる。問題は、基板または膜表面に達する粒子の運動エネルギーが 1 eV 以下であり、簡単な計算によれば、表面に達した粒子は運動エネルギーを失うまでに数原子間距離程度しか移動せず、その後はある時間内に基板加熱などによる熱振動エネルギーを得て移動し、近辺の最低エネルギーポテンシャルの位置に落ち着く。したがって、良質のエピタキシャル成長のためには、最適基板温度の設定と膜堆積速度の抑制が必要であり、この

間の不純物混入を防ぐためには、清浄な雰囲気が必要となる。このような厳しい条件を実現した蒸着システムが分子線蒸着(MBE)であり、高度に制御した蒸発システム、超高真空雰囲気による膜成長が行える。

一方、スパッタ法は、希ガスのプラズマ中の高エネルギーイオン(数 100 eV 以上)の衝撃により、ターゲット(陰極)表面から原子(またはクラスター)が叩き出されるので、その運動エネルギーは 1~数 10 eV になり、熱振動状態に達する前の表面の移動距離は蒸着の場合の数倍から数 10 倍になる。このため、スパッタ法では比較的低い基板温度で早い結晶成長が期待できる。また、細かい差異はあるが、合金などの多元組成の薄膜が容易に得られることが、実用面では大きな利点になっている。しかし、放電を利用しているために、次のような制御しにくい問題がある。

- (1) プラズマ中の高エネルギーイオン、電子の膜成長への影響
- (2) 膜表面に達するスパッタ粒子の入射角度に広い分布がある
- (3) プラズマ衝撃による不純物の発生
- (4) 基板に達する前の中性希ガス分子によるスパッタ粒子の冷却

このような問題のために、高品質のエピタキシャル薄膜の作製には、もっぱら MBE が使われている。スパッタ法の特長を活かして MBE 的な成長技術に近付けるには、改善すべき点がたくさん残っているが、最近、スパッタ技術にも著しい進歩が見られる。例えば、超清浄雰囲気スパッタリング

* 東北大学教授；科学計測研究所(〒980-77 仙台市青葉区片平 2-1-1)

** 東北大学助手；科学計測研究所

*** 東北大学助教授；科学計測研究所

Growth of Thin Films by Sputter Beam Method; Yutaka Shimada, Satoshi Okamoto, Osamu Kitakami (Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University, Sendai)

Keywords: sputter beam method, iron thin film, epitaxial film, sputtering, magnetic properties

1997年3月10日受理

(上記の(3)の改善), ヘリコン波スパッタリング(上記の(2), (4)の改善)などであり, 超高真空技術, 超清浄ガス供給技術, ヘリコン波放電機構を導入している。

これらの新技术に比べて, ここで取り上げた SB 法は, 従来の放電機構およびスパッタリング技術の範囲をでていないが, 上記の 4 つの問題に対応すべく試作したものである。改善した点と試料の結晶性とを定量的に把握する段階には至っていないが, スパッタ法としてはより MBE に近づいた特長も出ているので, まずは構造を説明し, 次に αFe の多結晶膜, $\alpha\text{Fe}(001)$ エピタキシャル膜について, 高周波二極スパッタ(RF 法)の結果および MBE によって作製した αFe 膜の報告⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾と比較してその特長を明らかにする。

2. 試作スパッタビーム装置の特性

図 1 は, SB 装置の構造である。スパッタ室と膜形成室に分離していて, スパッタ室の構造は, 基本的には対向ターゲット方式で, 下側のターゲット中央にノズルがある。スパッタ室は小型で, 放電空間は液体窒素で冷却された壁で囲まれている。膜形成室の基板はスパッタ室のノズルから 175 mm

図1 SB装置の構造。

表1 SB法の薄膜作製条件。

到達真空度	スパッタ室	$<6 \times 10^{-5} \text{ Pa}$
	膜堆積室	$<8 \times 10^{-6} \text{ Pa}$
スパッタ気圧	スパッタ室	$5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$
	膜堆積室	$1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$
膜堆積速度(Fe)		$0.017 \sim 0.05 \text{ nm/s}$
基板温度		$300 \sim 670 \text{ K}$

の離れた位置にある。全体はOリングシールで高真空仕様である。実験では, RF法との比較のためにガラス基板上に αFe 多結晶膜, MBE との比較のためには GaAs(001)基板上に αFe のエピタキシャル膜を作製した。表1に作製条件を示す。図2はスパッタ室の放電特性である。通常対向ターゲット方式よりも動作電圧が高いが, 1 Pa 以下の Ar 気圧で十分安定な放電が得られている。図3(a), (b), (c)は, 探針法により測定したスパッタ室の電子密度, 膜形成室の電子密度およびイオン密度である。これより, スパッタ室のプラズマは通常のマグネトロン放電と同じ密度になっているが, 膜形成室ではプラズマ密度が低下している。特に基板付近では電子密度が4桁, イオン密度が約3桁低下している。電子密度がより低下する理由は, スパッタ室から漏れるプラズマ中の電子は, 図1のノズルに隣接する永久磁石の漏れ磁束にトラップされる効果のためである。この結果から, 前節に挙げた(1)の影響は通常のスパッタ法に比べて著しく低下している。間接的ではあるが, プラズマ密度低下の効果を基板温度で調べると, 図4のようになる。スパッタリング開始から 5.4 ks で 30 K 程度の上昇にとどまっている。RF法では 150~200 K 上昇するので, SB法では投入電力, 基板バイアスなどの他のスパッタ条件から独立した基板温度制御が可能である。次に, 前節の(2)については, 図1の構造からスパッタ粒子はほぼ垂直に基板に入射する。(3)については, スパッタ室での高速のマグネトロンスパッタリングによるゲッタ効果の促進と, 壁面冷却による不純物放出の抑制効果に対応している。次に(4)の問題であるが, 圧力 p の Ar ガス中の分子の平均自由行程は,

$$\lambda_{\text{Ar}} = 6.2/p(\text{mm}) \quad (1)$$

で表され, 通常のスパッタリングが行われる Ar ガス気圧 0.5 Pa では 12 mm であるが, SB法の膜堆積室の気圧 $1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ では 480 mm である。スパッタ粒子もこれで近似す

図2 スパッタ室のI-V特性。

図3 (a) スパッタ室のイオン密度.

(b) 膜堆積室の電子密度.

(c) 膜堆積室のイオン密度.

図4 膜堆積室の基板表面温度変化.

図5 Fe原子とArイオンの基板入射量の比較.

ると、本方法ではノズルから出た粒子は運動エネルギーを殆ど失わずに基板に達していると考えてよい。図5は、基板表面位置で測定したイオン電流の飽和値(探針が負の電位の場合)から求めたArイオン入射量とFe膜の堆積速度を換算したFe原子入射量の比較である。イオン密度が低下しているために、プラズマからの高エネルギーイオンの衝撃頻度は非常に少ないことがわかる。

3. Fe膜作製と評価

RF, SB法の両方で同じ作製条件(膜堆積速度(0.05 nm/s), ガラス基板使用)でFe多結晶膜を比較した。図6は、SEMで観察した試料の内部構造である。RFでは、斜め入射による柱状構造が明瞭に見えるが、SB法では内部構造らしきものは観察されない。膜の純度、内部欠陥密度を比較する尺度として、膜の電気抵抗の温度依存性 $\beta = \rho(300 K) / \rho(77 K)$ を測定すると、RFが1.6, SBが5.2であった。同時に測定したバルクのFeの値12.7には及ばないが、緻密な膜が形成されたことを示している。

図7は熱処理による結晶成長を調べた結果である。X線回折の(110)ピークの半値幅より推定した結晶粒径は、“析出のまま”ではあまり差がないが、SB法では熱処理により著しい成長を示し、結晶粒界に不純物、空隙が少ないことを示唆している。試料の磁化曲線から求めた H_c は、磁壁厚み(約80 nm)程度の幾何学的および磁気的な不均一性を反映するが、図8に示すように H_c は、“析出のまま”から600 K, 3.6 ksの熱処理でRFが870 A/mから2300 A/mに増えるのに対し、SBは2100 A/mから、240 A/mに低下した。Fe系の薄膜は、微結晶状態から熱処理によって結晶成長すると、 H_c が増大することはよく知られている。これは、微結晶状態では結晶粒相互の交換結合によって結晶磁気異方性が実効的に弱くなっているが、結晶成長によって個々の結晶の磁気異方性が強まるためと説明され、Herzerらによって粒径と H_c の関係が整理されている⁽¹²⁾。RFの結果はこれと一致している。しかし、SBの試料では逆の変化を示し、Herzerによる粒径— H_c のカーブからもはずれていて、結晶

図6 SEMによるFe膜の内部構造の比較.

図7 熱処理(各温度 3.6 ks)による結晶粒径の変化.

図8 熱処理による H_c の変化.

粒界での交換結合が通常が多結晶Fe膜よりも強いことを示唆している.

膜の純度については、XPSにより酸素含有量を測定した。Feの高い活性度のために定量的な把握はできなかったが、RFの試料に比べて酸素含有量は低下していた。

次に、GaAs(001)基板上に堆積したFe膜について評価を行った。GaAsの格子常数は α Feの格子常数の二倍に近い(ミスマッチは-1.4%)。このため、強磁性/半導体複合構造の代表的なものとして、GaAs/Feの結晶成長過程、磁気的性質の研究がすすんでいる。これに関連する研究のほとんどはMBEによるものであり、SB法のGaAs/FeがどれだけMBEに近付けるかを調べた。

GaAs(001)基板は特にエッチング処理などは行っていない。図9は、基板温度523 Kで作製したFe膜(厚さ100 nm, 堆積速度0.033 nm/s)のX線回折図形である。GaAs(004)の低角側に強い α Fe(002)が見られる。図9は、

α Fe(002)から求めたロッキングカーブの半値幅 $\Delta\theta_{50}$ と H_c の基板温度依存性である。523~573 Kで $\Delta\theta_{50}$ はGaAsの(004)とほぼ同等になる。 $\Delta\theta_{50}$ は膜面方向の結晶面の配向の程度を表しており、基板と同程度の配向度であることを意味している。図には比較のためにMBEによるFeエピタキシャル膜の例⁽⁸⁾を示した。GaAs/Feのエピタキシャル成長を促進するためには高い基板温度が必要であるが、FeとGaAsの界面反応による層(Fe_2As , FeAs_2 など)ができるので、基板温度には制限がある。図9のSB法では比較的低温で H_c が低く、また $\Delta\theta_{50}$ が全体に小さい。これは、スペッタ粒子の入射エネルギーがエピタキシャル成長を促進するので界面層の形成も少ないためと考えている。さらに、堆積速度を遅くした実験においても、 $\Delta\theta_{50}$ は変わらないが、 H_c が

図9 $\Delta\theta_{50}$, H_c の基板温度依存性.

図10 膜厚に対する $\Delta\theta_{50}$, H_c の変化.

高くなる傾向があり、界面反応の進行を示唆している。以上の実験では、0.04 nm/s までは変化のない Fe 膜が確認できたが、これ以上の堆積速度は装置の限界があり、今後の課題である。

図10は、膜厚に対する $\Delta\theta_{50}$, H_c の変化である。図中の GaAs/ZnSe/Fe⁽¹⁰⁾ は、界面の反応を抑制するためと、格子ミスマッチを改善するために ZnSe (100~400 nm) を挿入したものである。SB 法では広い膜厚範囲にわたって高い配向性と低い H_c を示し、図9の結果と同様な特長が現われている。また、FMR の測定結果から、共鳴曲線の半値幅は 2200 A/m で、MBE による試料⁽⁹⁾ の 2150 A/m とほぼ同等であった。

SB 法については、上記以外に GaAs/Fe(111)⁽⁷⁾, Fe₁₆N₂ の準安定相の作製と評価⁽³⁾⁽⁵⁾ を行い、通常のスパッタ法に比べて反応雰囲気制御、入射エネルギー制御に利点があることを確認している。

4. お わ り に

前項では、Fe のエピタキシャル膜について MBE と比較し、ほぼ同等の膜が得られることを示したが、現在試作した装置では、MBE の完成度に比べると、技術的課題が非常に多い。今後検討すべき課題を以下に挙げておく。

(1) スパッタ室からのプラズマを約4桁薄くすることができたが、その結晶成長への効果は定性的な把握に留まっている。また、反跳 Ar 粒子の基板表面への到達量も不明である。

(2) 膜堆積速度は現装置では Fe で最高 0.05 nm/s であり、膜形成速度の点で課題が残っている。これにはスパッタ室の改善が必要で、スパッタ室の小型化、超高空化への改造とともに検討する予定である。

文 献

- (1) 岡本 聡, 島田 寛: 日本応用磁気学会誌, **17**(1993), 307.
- (2) H. Funakai, S. Okamoto, O. Kitakami and Y. Shimada: Jpn. J. Appl. Phys., **33**(1994), L1304.
- (3) S. Okamoto, O. Kitakami and Y. Shimada: Jpn. J. Appl. Phys., **33**(1994), 6164.
- (4) 岡本 聡, 北上 修, 島田 寛: 東北大学科学計測研究所研究報告, **44**(1995), 27.
- (5) S. Okamoto, O. Kitakami and Y. Shimada: J. Appl. Phys., **79**(1996), 5250.
- (6) S. Okamoto, O. Kitakami and Y. Shimada: J. Appl. Phys., **79**(1996), 1678.
- (7) Y. Endo, O. Kitakami and Y. Shimada: J. Appl. Phys., **81**(1997), 344.
- (8) 小室又洋: 東北大学博士論文(1993年).
- (9) G. A. Prinz and J. J. Krebs: Appl. Phys. Lett., **39**(1981), 397.
- (10) B. J. Joker, J. J. Krebs, G. A. Prinz and S. B. Qadri: J. Cryst. Growth, **81**(1987), 524.
- (11) J. J. Krebs, B. T. Joker and G. A. Prinz: J. Appl. Phys., **61**(1987), 3744.
- (12) G. Herzer: IEEE Trans. on Magnetism, **26**(1990), 1397.