金属系多層膜の作製と評価 —エピタキシャル成長は可能か—

中 村 恵 吉*, 矢 田 雅 規*

Synthesis and Characterization of Metallic Multilayer Films —Comments on the Possibility of Epitaxial Growth—

Keikichi NAKAMURA* and Masanori YATA*

Key Words : Super Lattice, MBE, NbV Multilayer Film, PdTe Multilayer Film, Epitaxial Growth

金属系多層膜の作製法としてはスパッターおよびMBE法等の手段がある。スパッター法で作製する場合、膜の構造的性質はスパッター条件に強く依存する。また金属多層のエピタキシャル成長は金属／金属の組合せでは本質的に困難であるが、状態図上で2相共存する金属間化合物の組合せは一つの可能な方向を示している。

1. はじめに

分子線エピタキシー法（MBE法）によるⅢ-V族あるいはⅡ-VI族の化合物半導体超格子は、バルクと異なった電子的、光学的特性を持つ人工格子であることはよく知られている。また半導体超格子は原子が一層一層付着する、いわゆる原子層エピタキシーの機構で成長することが知られている。この成長は、ある基板温度において、精密なシャッター制御による分子線量制御をおこなうことなく、自然の摂理ともいふべき、化学結合からみて理にかなった分子線の付着確率の表面存在原子による著しい選択性によって得られていることが明らかになっている。これに対し金属／金属、金属／半導体（半金属）を組合せた超格子構造には新しい物理的、化学的特性が存在するだろうか、あるいはその成長において半導体超格子にみられるような単原子層成長が可能であろうか等、研究の意欲をかきたてる数々の問題が存在している。金属超格子（＝金属多層膜）に関しては、非常に多くの優れた解説書、データブック等^{1)~8)}が出版されており、主として構造、磁性、超伝導、弾性的特性、界面反応等の観点からまとめられている。金属多層膜の機能的特性はこれらの解説書を参照していただくとして、本稿においては、最も広く使われている薄膜形成の手段であるMBE、スパッター法において金属積層膜がどのように成長し得るか、また得られた積層膜はどのような構造上の特性を持っ

図1 分子線エピタキシー（MBE）装置の概略図

ているかについて2～3の例を中心に述べてみたい。

2. 金属多層膜の作製とその特性

2.1 装置

金属積層膜の作製法は基本的には複数（通常2元）の蒸着源を持つ蒸着装置で交互蒸着によって成長方向の積層周期を制御することにある。蒸着装置としては半導体超格子作成の場合と同様なMBE装置があり（図1）、複数のクヌードセンセル（K-セル、低熔点金属用）と電子銃（E-gun、高熔点金属用）を蒸着源として装備し、蒸着源上のシャッター開閉によって交互に金属の蒸着量の制御をおこない、望みの積層周期を得ることを基本としている。一方スパッター装置による多層膜の作製は、Kセルでは蒸着の不可能な高熔点金属を含む多層膜の作製に効果を発揮する。そのターゲット配置を図2-(a)および図2-(b)に示す。図2-(a)は通常の単元スパッター装置で交互蒸着が可能のように工夫されており、半円型の2種のターゲットをカソードの上に置き、その中間にシールドが設置されている。基板はシールドによって分離されたプラズマ（ターゲット）上に交互に滞在し、滞在時間はパルスモーター等で制御し任意の積層周期を持った

*金属材料技術研究所（〒305 茨城県つくば市千現1-2-1）
National Res. Inst. for Metals (2-1, Sengen 1-chome,
Tsukuba-shi, Ibaraki 305)

図2 A/B多層膜作製のためのスパッター装置内ターゲットおよび基板（ホルダー）配置図
(a)：単元スパッター装置，(b)：多元スパッター装置

多層膜を得ている。

2. 2 スパッター法による金属多層膜の作製

スパッター法は最も簡便に金属多層膜を作製できる手段であり、以下のような利点がある。

- (1)蒸発量（スパッター量）の時間的変化が安定であり膜厚センサーと組合せたフィードバック制御が不要。
- (2)装置が蒸着装置に比較して小型，かつ安価であり成膜速度が速い。
- (3)高融点金属のみならず，酸化物，窒化物等の超格子作製が可能。

一方以下のような問題点が考えられる。

- (1)スパッターが低真空のアルゴンガス中でおこなわれるため膜中にガス不純物がとり込まれる可能性がある。
- (2)高エネルギー粒子の基板衝撃による膜面損傷の可能性があり，単原子層制御に対する懸念が存在する。またスパッター粒子打込み効果による圧縮応力の存在はしばしば膜の基板からはく離等の現象をおこす。

スパッター装置として最も一般的な単元スパッター装置（100mmφマグネトロンカソード）による多層膜作製をNb/Vを例にとって示す。図1-(b)に示すようにNbとVの半円形のターゲットを組合せる。基板の回転は速度制御モーターで行い1/3～29rpmまで変化させた。同一スパッター条件ではNbの方がVよりスパッター収率が大きいのでNbターゲット側（A target側）に図に示すような組成調整シールドを設置している。MBE等の真空蒸着では基板を500～700℃に加熱しないと結晶性のよい膜は得られないが，スパッターの場合基板加熱なしでも結晶性のよい膜が得られる。しかしこの場合でも投入電力，Arガス圧と形成される膜の結晶性との間に密接な相関があり，投入電力が大きくかつArガス圧の低いほど結晶性のよい膜が得られる。図3にガラス基板上

図3 Nb/V多層膜（ $\Lambda=37^{\circ}\text{\AA}$ ）のX線回折パターンのスパッター時におけるAr圧（2，3，6 Pa）依存性

に積層した膜のX線回折パターン（CuK α ，（110）面間隔近傍）のArスパッター圧依存性を示している。Arガス圧の低いほど，積層構造からくるサテライト線の分離が明瞭になっており結晶性のよいことが理解できる。さらにAr圧を減少させた場合，膜中に蓄積された内部応力により膜の基板からはく離が生じている。

2. 3 膜の評価

積層状態のその場評価は後述するように反射高速電子回折（RHEED）がMBE等では重要な手段として使われているがスパッターでは作業ガス圧が高いため使われていない。膜形成後の評価としてはX線回折法が最も強力であり，その他オージェ電子分光（AES），透過電顕観察等がある。AES深さ分析で最も注意を要することはArイオンエッチングで誘起される界面拡散を加速電圧を小さくすることで，できるかぎり防止することである。分析手法としては通常のAES深さ分析の他，低い加速電圧（<1 kV）でイオンビームを走査してクレーターを掘り，クレーターの表面の組成を絞った電子ビームを走

図4 Cu/Ti多層膜 ($\Lambda = 66 \text{ \AA}$) を1 KeVのArイオンビームで $8 \times 8 \text{ mm}$ にイオンビームを走査して掘ったクレーターの吸収電流像(a)及び像の断面模式図(b)

査して観測することも可能である。図4-(a)はCu/Ti多層膜 ($\Lambda = 66 \text{ \AA}$) クレーターの吸収電流像でありCu(白)とTi(黒)のリングが交互に観察される⁹⁾。これは図4-(b)に示すように深さ方向に66Åの周期を持つ多層膜が横方向に約65,000倍に拡大されて観測されたことを示す。この吸収電流像からもスパッター蒸着したCu/Ti膜は層状成長していることがわかる。

面間隔 d_a のa原子が n_a 層、 d_b のb原子が n_b 層交互にN回積層した周期 $\Lambda = n_a d_a + n_b d_b$ の多層膜のX線回折パターンは n_a 、 n_b が大きければ ($>10^2$) 互いに独立した d_a 、 d_b の面間隔を持ったa、b金属の回折パターンと同じであるが、 n_a 、 n_b が小さくなると低角度側には

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2\Lambda} \cdot n \quad (n=1, 2, \dots, \lambda : \text{X線波長}) \dots(1)$$

の条件を満たす角度 θ に積層長周期による回折線が認められる他、高角度側には平均面間隔 $\bar{d} = (n_a d_a + n_b d_b) / (n_a + n_b)$ から生ずる主回折線のまわりに $\pm n$ 個のサテライト線が

$$\sin \theta = \left[\frac{\lambda}{2} \right] \left[\frac{1}{\bar{d}} \pm \frac{n}{\Lambda} \right] \quad n=1, 2, \dots \dots \dots(2)$$

を満足する回折角 θ に観測される。この場合サテライト線の位置、強度は n_a 、 n_b 、 d_a 、 d_b の他 a 、 b 層の原子散乱因子等にも強く影響を受ける¹⁰⁾。また観測される強度は理想的な a 、 b 原子層積層からのずれ、例えば a 、 b 原子の格子整合—不整合からくる整合ひずみ(coherent strain)や a 、 b 原子層の界面での混合等からも影響されるから観測強度とある積層状態のモデルとの比較を行

えば界面の状態、格子整合性等を評価することができる。

Nb/V多層膜評価の例を示す¹¹⁾。NbとVは共にV族のbcc金属であり、その格子定数は9%の差($a_{\text{Nb}}=3.30 \text{ \AA}$ 、 $a_{\text{V}}=3.03 \text{ \AA}$)があるが、ほぼ全率固溶である。スパッターで交互に蒸着したNb/V多層膜は図3にみられるように強い(110)配向を示す。しかし両者は異なった面間隔を持つため、

- (1)Nb/Vの界面に整合性がなく、各々独立の面間隔を持った多層膜である(=incoherent)
- (2)Nb/Vの界面に完全な整合性があり、その結果基板と平行の面間隔はNb層で4.5%の増加、V層で4.5%減少する(弾性定数が等しくポアソン比1/3を仮定)(=coherent)¹²⁾
- (3) (1)と(2)の中間の状態(partially coherent), が考えられる。今(3)の状態が存在すると仮定し、Nb、Vそれぞれの層は同じ部分整合ひずみの度合 η ($0 \leq \eta \leq 1$)を持つと仮定すれば(界面の方が強い整合ひずみを受ける方が合理的だが単純化して) d_{110} 面間隔は、

$$d_{110}^{\text{Nb}}(\eta) = d_{110}^{\text{Nb}}(\eta=0) + \eta \frac{\Delta d}{2} \dots \dots \dots(3)$$

$$d_{110}^{\text{V}}(\eta) = d_{110}^{\text{V}}(\eta=0) - \eta \frac{\Delta d}{2} \dots \dots \dots(4)$$

$$\Delta d = d_{110}^{\text{Nb}} - d_{110}^{\text{V}}$$

となる。ここで $\eta=0$ がincoherent、 $\eta=1$ がcoherentである。

図5にNb 10層、V 7層を交互に100層積層した多層

図5 (110)に配向したNb/V多層膜 ($\Lambda = 38.3 \text{ \AA}$) のX線回折パターンの整合ひずみ度合 η (0, 0.2, 0.3) 依存性

図6 PdTe(a) およびPdTe₂(b) 構造モデル

膜($\Lambda = 38 \text{ \AA}$ で図3の膜の積層状態に近い)の $2\theta = 40^\circ$ 近傍のX線回折パターンで計算したプロファイルの整合ひずみ度 η 依存性を示す。図3の実測回折パターンと比較した場合2 PaのAr圧でスパッターした場合は $\eta = 0.3$ の計算強度比とよく一致していることがわかる。これに対して6 PaのAr圧で積層した膜はNbとVの層に全く整合性のないことが図3との比較で理解できる。

Nb/Mo多層膜(室温基板に蒸着)についての透過電顕断面観察から多層膜は単相金属スパッター膜によくみられる柱状構造をしており¹³⁾、柱状晶内ではエピタキシャル成長をしていることが認められている。基板温度を上げた場合、膜全体にわたってエピタキシャル成長することも考えられる。事実Karkut等¹⁰⁾は700°Cに加熱したMgO基板上にスパッター蒸着でV/Moエピタキシャル膜を得たと報告しており、MBE法では700°C基板でNb/Taエピタキシャル膜を得たとの報告もある¹⁵⁾。しかし、このような高基板温度での多層膜の成長は界面における相互拡散を促進する可能性があり、基板温度の選択は良質な膜を形成する上で非常に重要である。

2. 4 MBE法による金属系多層膜の作製

金属系多層膜を作製する他の手段としては前述したMBE法がある。その特徴は超高真空中($\sim 10^{-8}$ Pa)で清浄な単結晶基板に1/10~数 $\text{\AA}/\text{s}$ の蒸着速度で蒸発分子線を軟着陸(高エネルギースパッター粒子と対比して)させることにある。従って結晶性のよい膜を得るためには軟着陸粒子(原子または分子)が基板上を移動、再配列に必要な基板温度を保つことが必要と同時に、エピタキシャル成長に必要な基板と膜との格子整合性、単原子層成長が可能な付着確率の表面存在原子層による選択性が必要である。これらの条件は化合物半導体超格子作製において満たされ、MBE法は最も有力な手段の一つとなっている。金属系多層膜作製の手段としてMBE法を考えた場合、以下のような利点がある。

- (1) 超高真空中でおこなわれるため、ガス不純物の吸着、混入がなく欠陥、不純物等の少ない膜が得られる。
- (2) スパッター蒸着等に見られる高エネルギー粒子衝撃による膜のダメージがない。

(3) RHEED, AES, XPSなどの分析手段でその場(in-situ)で膜の状態を評価しながら成膜が可能である。

しかしながら従来の多くの文献から知る限り、金属多層膜の作製にその利点が十分活かされているとはいえない。すなわち金属系多層膜の場合、その諸物性に結晶の完全性が化合物半導体ほど大きな影響を及ぼすとは考えておらず、むしろ界面相の形成をできる限り抑えることが重要であると考えられてきたからであろう。従ってエピタキシーを重視するよりも低温での成長、あるいは界面での拡散が起こりにくい高融点金属の組合せにより界面拡散を抑えた多層膜が考えられている。

金属系多層膜を考える一つの例としてPd/Te系について述べてみたい。Pdはフェルミ面での状態密度の大きい金属(超伝導は示さない)として知られ、Teはエネルギーギャップが0.3 eVと小さい半導体である。またPd-Teの2元系では7種の金属間化合物Pd₄Te, Pd₂Te, Pd_{2.5}Te, Pd₃Te₄, Pd₃Te₂, PdTe, PdTe₂が知られている。特にPdTe ($T_c = 3.8 \text{ K}$)はNiAs型、PdTe₂ ($T_c = 1.7 \text{ K}$)はCdI₂型であり(図6)、(001)面の積層順序を眺めるとPdとTeが交互に単原子層づつ積層された系である。しかし、PdとTeをMBE装置で室温に保持した基板に数10 $\text{\AA}$ ずつ交互に積層し多層膜を形成させてもTe層が島状成長して、層状構造をとらず多層構造から予想されるX線回折パターンを示さない。また積層周期を40 $\text{\AA}$ 以下とすると回折パターンはPdTe金属間化合物の形成を示しこの系ではPd/Teの多層膜は得られないことを示している。

以上のことからPd/Teの系において可能な多層膜は平衡状態図的に2相が共存し得る領域を持つ金属間化合物(例: PdTeとPdTe₂)の多層膜であろう。二つの相が共存し得るということは二つの相の各々の成分の化学ポテンシャルが等しいことを意味しており、二つの相の間に相互拡散が生じないことが期待され、界面相の形成を防ぐことができる意味で人工格子膜形成可能な理想的な系となり得るであろう。

ここでPd/Te系においても化合物半導体超格子成長にみられるような付着係数の選択性を示す例を紹介する¹⁶⁾。装置としては図1に示すMBE装置を用い、PdはE-gun, TeはK-セルにて蒸発させる。基板としては層状物質である2H-MoS₂(0001)を用い、880°Cのフラッシュ加熱により清浄表面を得ている。まずMoS₂(0001)基板上への付着係数をRHEED強度の時間変化より求めた。図7は基板に一定強度のTe₂分子線を入射した場合の付着確率の基板温度依存性を示す。室温では付着係数はほぼ1であるが50°Cから下がりはじめ、100°Cでは0.2以下、250°Cではほぼゼロとなる。これはMoS₂基板は表面に不對結合手を持たずVan der Waals力のみで結合するためと考えられ、基板温度250°C以上に保つこ

図7 MoS₂(0001)表面上Te₂分子線の付着係数の基板温度依存性

とによりTe₂分子の付着係数をゼロとすることができる。

基板温度を300~450℃に保ってPdとTe₂分子線を強度比1:1に保って同時に入射させるとTe₂の付着確率はゼロにはならずPd-Te金属間化合物膜が得られる。図8は合成した薄膜のRHEEDパターンを示す。これらのパターンとX線回折の解析結果から、得られた膜はPdTe₂の単結晶膜であることが明らかになった。その方位関係は、PdTe₂(001)∥MoS₂(0001), PdTe₂(100)∥MoS₂(10 $\bar{1}$ 0)となる。すなわちPd原子の存在によりTe₂分子の付着係数は1となる。同様に基板温度を450℃に保ってPd:Te₂の分子線強度を2:1の条件ではPdTeのエピタキシャル膜が得られる。従って基板温度を450℃に保ってPd:Te₂の分子線強度比を交互に1:1, 2:1と変えることによりPdTe₂/PdTeの金属間化合物多層エピタキシャル膜が得られることになり、化合物半導体成長にみられると同様な手法が金属多層膜作製に応用可能なことが示唆される。

3. おわりに

金属系多層膜は化合物半導体超格子に比べた場合、エピタキシャル成長、良質な界面構造の実現という意味では、まだほとんど開拓されていない分野である。これらは金属/金属が本質的に積層できないとの側面を持つ場合もあるが本稿で述べたように状態図上で共存する金属間化合物のエピタキシャル多層膜は一つの可能な方向を示していると思われる。

図8 MoS₂(0001)表面上にエピタキシャル成長したPdTe₂薄膜からのRHEEDパターン

(a): 入射電子線∥[100]PdTe₂

(b): 入射電子線∥[110]PdTe₂

おわりに本稿を書くにあたって、いろいろ討論をいただいた表面界面制御研究部長小川恵一博士に深く感謝いたします。

(1989-8-28 受理)

文 献

- 1) 山昌男監修; 最新多層膜材料データブック (サイエンスフォーラム, 1987)
- 2) 山本良一; 日本の科学と技術—ハイブリッド材料, p. 80 (科学技術庁, 1986)
- 3) 浅田雄司, 小川恵一; 日本の科学と技術—ハイブリッド材料, p. 85 (科学技術庁, 1986)
- 4) 新庄輝也; 固体物理, 21, 582 (1986)
- 5) 高橋三郎, 立木 晶; 固体物理, 21, 589 (1986)
- 6) 小尾徹久, 藤森啓安; 固体物理, 21, 599 (1986)
- 7) 安岡弘志; 固体物理, 21, 607 (1986)
- 8) 日本物理学会編; 半導体超格子の物理と応用 (培風館, 1984)
- 9) T. Hatano, K. Nakamura, Y. Asada, K. Ogawa and A. Oguchi; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25, 912 (1986)
- 10) A. Segmüller and A. E. Blakeslee; *J. Appl. Cryst.*, 6, 413 (1973)
- 11) K. Nakamura and K. Ogawa; *Z. Phys. Chem. N. F.*, (to be published)
- 12) K. Nakamura, K. Ogawa, H. Hatano and T. Matsumoto; *Acta Metall.*, 34, 2171 (1986)
- 13) 池田省三, 中村恵吉, 小川恵一; 日本金属学会講演概要, p. 368 (東京, 1987年4月)
- 14) M. G. Karkut, D. Ariosia, J. M. Tricone and O. Fisher; *Phys. Rev. B*, 32, 4800 (1985)
- 15) M. Dufin, J. E. Cunningham and C. P. Flynn; *J. Phys. F.*, 12, L75 (1982)
- 16) 矢田雅規, Philippe Reboul, 中村恵吉, 青木晴善, 宇治進也, 小川恵一; 応用物理学会秋期講演 (福岡, 1989年9月)