

## 1. 研究背景

### 1.1 緒言

近年、セラミックスが活躍する領域は極めて広い。そして、セラミックス薄膜の形成技術および評価技術の進歩には、目覚ましいものがある。これは一つには半導体素子製造プロセスの発展に負うところが大きい。なかでも、透明導電性膜 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ , ITO)<sup>1) 2)</sup>、超伝導薄膜 (YBCO)<sup>3) 4) 5) 6)</sup>、強誘電体薄膜<sup>7)</sup> (BT0<sup>8) 9) 10)</sup>, STO<sup>11)</sup>, BST<sup>12) 13)</sup>, PTO<sup>14) 15)</sup>, PZT<sup>16)</sup>、青色発光レーザー膜 ( $\text{GaN}^{17)$ ,  $\text{TiO}_2^{18)$ ) のようなセラミックス薄膜は、電子デバイス応用の中心として高品質な膜の要求が高い。そのため、高度な真空技術、気相化学堆積技術、さらにはイオン<sup>19) 20) 21) 22)</sup> やプラズマ<sup>23) 24) 25) 26)</sup> を薄膜形成に利用する技術が著しく発展し、これらの技術は半導体用薄膜の分野のみならず、他の分野にも広く移ってきたのである。最近では、光学薄膜<sup>27) 28) 29)</sup> ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ )、光機能触媒<sup>30) 31) 32)</sup> ( $\text{TiO}_2$ , CdS, ZnO)、新規ダイヤモンド系薄膜<sup>33) 34) 35)</sup> (BN, CN, BCN) 等の非電子デバイス系への利用も積極的である。なかでも $\text{TiO}_2$ はそれ自身だけで誘電体<sup>36)</sup>、光学薄膜<sup>26) 27) 28)</sup>、保護膜<sup>37)</sup>、光機能触媒<sup>29) 30)</sup>、超親水性膜<sup>38)</sup> など様々な機能を有し、かつメモリ応用へ期待のかかる強誘電体薄膜のほとんどに共通するキーマテリアルでもあり、昨今の注目度は群を抜いている。

セラミックスの分野では、元来薄膜技術は、工具の表面などをコーティングして耐久性を増す目的で主として利用されてきた。ところが最近では、機能性を持つ材料を薄膜化して他の機能と複合化させたり、またバルク材料では実現困難な機能を薄膜化により実現しようとする試みなどがなされるようになってきた。そしてこの技術の流れは、金属材料、セラミックス材料、有機材料の全ての材料分野で見られる。

では薄膜合成の際に要求されることは何であろうか？一般的には

- (1) 単相膜で目的とする組成比からずれない。
- (2) 膜表面が平滑で、基板との密着性が良い。
- (3) 高密度で空孔がなく膜の組織が均質である。
- (4) 結晶性がよく、バルク体と同等以上の特性を示す。
- (5) 基板にエピタキシャル成長が可能である。
- (6) より低い温度で薄膜形成が可能である。
- (7) 膜厚の制御が容易である。
- (8) 成膜コストが低い。

などが考えられる。当然目的とする物質、およびその使用目的によって上に述べた内容の具体的な数値や要求度は変化する。

セラミックス薄膜の成膜方法を挙げると大きく分けて二種類存在し、物理的蒸着法 (Physical Vapor Deposition: PVD) と称される、反応性蒸着法<sup>39)</sup>、電子ビーム蒸着法<sup>40)</sup>、MBE法<sup>41)42)43)44)45)46)</sup>、スパッタリング法<sup>47)48)49)50)</sup>、レーザーアブレーション法<sup>51)52)53)54)</sup>、イオンビーム法<sup>19)20)21)22)</sup>などと、化学的蒸着法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) と称される、熱CVD<sup>55)</sup>、MOCVD<sup>56)57)58)59)60)</sup>、プラズマ(MO)CVD<sup>61)62)63)</sup>、原子層エピタキシー (Atomic Layer Epitaxy: ALE)<sup>64)65)66)67)</sup>、Sol-Gel法<sup>68)69)</sup>などがある。PVD法は薄膜化させたい物質を固体から気体に物理変化させ、そして基板上で凝縮させて、目的とする薄膜を得る技術である。その際、抵抗加熱や電子ビーム加熱による蒸発、レーザーによるアブレイトまたはArなどの気体をイオン化させて固体サンプルにぶつけて、そのイオン衝突によってサンプルを叩き出させ、反応ガスなどと反応させ基板上に堆積させる技術である。長所としては、この手法ではほとんどの物質を蒸着できることが挙げられる。短所としては、良い真空が必要であったり、蒸着速度が遅かったりす

ることが挙げられる。次にCVD法は、化学的な反応過程を経て基板上に堆積させる技術である。つまり反応速度を決める大きな要素は、温度と反応気体の濃度である。またCVD試薬は一般に広い面積で均質な膜を得られ、比較的速い成膜速度を得られることも長所の一つである。しかし、アルカリ金属、アルカリ土類金属は良質なCVD試薬がないため、非常に反応させにくい。これは強誘電体薄膜のメモリ応用を考えた際Ba元素に関して大きな課題となっている。また最近では低温度化と高効率化をねらってプラズマを用いる手法が常套化している。プラズマ中に含まれる、ラジカルやイオン、電子といった化学的活性種を利用すると、薄膜合成の際、低温度化、反応促進化、熱的損傷の減少などの効果がある。それ故、これまでの装置にはイオンや電子等の荷電粒子が薄膜合成のポイントであることを優先し、荷電粒子による薄膜表面へのダメージ（スパッタリング）といった悪影響を懸念しつつも薄膜合成に利用してきた。しかし、高品質なエピタキシャル薄膜合成を考えた場合、プラズマCVDは低真空中で動作するため残留ガスによる汚染や、プラズマを使用することで、パラメータ増加に伴う制御性の複雑化、さらには前述の表面へのスパッタリングなどを勘案すると必ずしも最適な手法であるとは限らない。これらのはっきりしない事実を確認するには、荷電粒子と中性な活性種を分離した場合と、同時に供給した場合とで比較した研究が必要と思われる。

1980年代後半から1990年代前半にかけては、スパッタリングがなく反応性も高い中性の酸化源への期待が寄せられた。特に酸化物超伝導体のYBCOは酸素の保持能力が弱い。そのため高温超伝導体合成の過程において、種々の中性酸化源の探索が行われた。その結果、 $\text{Cu}_2\text{O}$ から $2\text{CuO}$ にするのに必要な温度（圧力）で酸化力を比較すると、 $\text{O}_2 < \text{N}_2\text{O} < \text{NO}_2 < \text{O}$ 、 $\text{O}_3$ の順列となることが分かった<sup>70)</sup>。このことから $\text{O}$ 、 $\text{O}_3$ は酸化源として非常に有効であることがいえる。これらはPVD、

CVDのどちらの成膜方法にも取り入れられ、成膜時に基板温度を100~400 °C前後低温化させることに寄与した。

我々の研究室では、放電条件と放電室内の材質（PBN）及び、エンドプレートとの併用により、従来にない高強度のラジカルビーム源の開発を行っている<sup>71)</sup>。その中で私は、中性で化学活性の高いラジカル種を酸素源または窒素源として、様々な応用に期待をもたれているTiO<sub>2</sub>薄膜<sup>72)73)</sup>とAlN<sup>74)</sup>薄膜の合成を例とし、高強度ラジカルビーム源を用いた新規の薄膜合成法の可能性を検討する研究を行った。また、この実験を行うことによってプラズマCVDにおける成膜の基礎過程を調べるのが可能ではないかと考えている、それはプラズマCVDは先ほど述べたように、プラズマ中にイオン、電子、中性な活性種などが含まれている。この実験では通常分離できない、これらの荷電粒子と中性種を分離できるため、従来推測の域を出なかったそれぞれの効果を調べる事が可能であると考えた。それに加えて、高強度の原子状酸素を主酸素源とした薄膜合成の研究はなく、新規の手法としても非常に興味深い研究であると位置づけられる。

ここでは、この研究に関する理解を深めるために実験環境と装置及びその原理について必要と思われることについて説明し、その後実際の実験及び結果考察を述べる。