



Title	酸化物薄膜の作成ならびにそのイオンビーム分析に関する研究
Author(s)	本多, 信一
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3129061
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

酸化物薄膜の作成ならびにその イオンビーム分析に関する研究

1997年

本 多 信 一

酸化物薄膜の作成ならびにその イオンビーム分析に関する研究

1997年

本 多 信 一

内容概要

本論文は、筆者が大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻博士後期課程在学中に行った、酸化物薄膜の作成ならびにそのイオンビーム分析に関する研究をまとめたものであり、7章より構成されている。

以下、各章毎にその内容の概要を述べる。

第1章では、本研究を行うに至った背景を述べ、本研究の目的及び薄膜研究における本研究の占める位置を明らかにした。酸化物薄膜は様々な特性を有していることから、工業製品に応用されるようになり、現在では欠くことできない重要な材料となっている。しかしながら、工業製品における技術的進歩に伴い、酸化物薄膜の示す特性に対する要求も厳しくなっている。このようなことから酸化物薄膜の作成法及び物性に対するさらに深い理解が求められている。一般に酸化物薄膜において、その最も基本的なものである酸素に注目して行われた研究はほとんどない。本章では、酸化物薄膜に対する酸素分析の重要性を述べると共に、本研究において行った酸化物薄膜の作成とその酸素分析を中心とした評価について、得られた結果を簡潔に述べ、各章間の関連を示した。

第2章では、薄膜の代表的な作成法と評価法であるスパッタ法とラザフォード後方散乱分光法(RBS法)について、その基礎事項と問題点を述べ、さらに本研究で新たに開発したスパッタ法である熱陰極ペニング型スパッタ法と酸素分析法として新たに確立した共鳴散乱RBS法について、その原理と特徴を説明した。

第3章では、酸化物薄膜の作成に用いた熱陰極ペニング型スパッタ装置そして酸素分析に用いた高エネルギーイオンビーム分析装置を中心に本研究で用いた実験装置と実験手法について述べた。

第4章では、共鳴散乱を酸素分析に応用する際に必要となる散乱断面積の較正について述べた。これまでに、較正法として様々なものが提案されているが、どの方法も高精度に酸素を分析するには不十分な点が見られる。そこで較正法を独自に開発し、酸化物薄膜の酸素分析に応用することを考えた。その較正法について詳細に述べると共に、定量分析における精度、分解能についても検討を行った。

第5章では、透明伝導性酸化物薄膜の代表的なものであるITO薄膜に関して行った評価結果について述べた。熱陰極ペニング型スパッタ装置を用いて異なる成膜条件でITO薄膜を作成し、膜中の酸素含有量と成膜条件及び膜の電気的、光学的特性との関係について調べた。まず始めにITO薄膜の基本的特性を調べた。その結果、基板温度を上昇させることによってITOの結晶化が始まることがわかった。またターゲット電圧を上昇させると2つの異なる結晶相が形成されることがわかった。そこで、次に高い基板温度と低いターゲット電圧でITO膜を作成し、ITOの結晶構造を維持した状態で、別の方法により酸素含有量を変化させることを試みた。このようにすることで、膜物性に及ぼす酸素以外の要因(結晶性)の影響を制限し、酸素含有量の影響を明らかにするのに適していると考え

えたからである。まず、酸素含有量を変化させるために成膜の際の酸素分圧を変化させて膜を作成し、その効果を調べた。その結果、キャリア密度は、酸素含有量に対し一次的に変化することがわかった。このことは、これまで支持されてた酸素空孔モデルの正当性を明らかにするものである。次に成膜後にアニールを施すことによって酸素含有量を変化させ、その効果を調べた。その結果、アニールによって膜の表面で酸素が抜け、膜の抵抗率及び透過率が減少することがわかった。またアニール前後の酸素含有量の変化から酸素の拡散定数、酸素空孔によるドーピング効率を求めた。次に成膜の際に基板にバイアス電圧をかけることによって Ar イオンを照射しながら膜を作成し、その効果を調べた。その結果、バイアス電圧をかけることによって膜の表面における酸素含有量が変化した。その酸素含有量の変化は膜の抵抗率及び透過率ときれいな相関関係を示すことがわかった。以上のことによって、共鳴散乱 RBS 法が酸化物薄膜の酸素の定量分析法として有効であることを示した。

第 6 章では、強誘電体酸化物薄膜の代表的なものである PZT、PTO、PLT 薄膜に関して行った評価結果を述べる。熱陰極ペニング型スパッタ装置及び通常のスパッタ装置によって異なる成膜条件で PZT、PTO、PLT 薄膜を作成し、膜中の酸素含有量と膜の結晶性との関係について調べた。ここで、酸素含有量を変化させるために、成膜後にアニールを施し、その効果を調べた。その結果、膜の界面における酸素の取り込みが基板に配向した膜を形成するのに重要であることがわかった。次に、通常のスパッタ装置で作成された c 軸配向 PTO、PLT 薄膜に対して、共鳴散乱 RBS 法にチャネリング法を組み合わせた手法 (共鳴散乱 RBS-Channeling 法) を用いて膜の酸素分析を行った。その結果、酸素の分布には不均一性がみられ、結晶内において酸素原子の乱れが存在することがわかった。これによって共鳴散乱 RBS-Channeling 法が、酸化物薄膜の結晶性の評価に有効であることを示した。

第 7 章では、本研究によって得られた結果を総括した。

目次

第1章 緒論	... 1
第2章 酸化物薄膜の作成とその評価	... 8
2.1 緒言	... 8
2.2 スパッタ法	... 9
2.3 熱陰極ペニング型スパッタ法	... 10
2.4 ラザフォード後方散乱分光法 (RBS 法)	... 13
2.4.1 元素の同定 (k 因子)	... 13
2.4.2 定量分析 (微分散乱断面積)	... 13
2.4.3 深さ方向の分布測定 (阻止能)	... 14
2.4.4 結晶性評価 (チャネリング)	... 15
2.5 共鳴散乱 RBS 法	... 16
2.6 電氣的、光学的特性の評価	... 19
2.7 X 線回折	... 21
2.8 結言	... 22
第3章 実験装置と実験手法	... 23
3.1 緒言	... 23
3.2.1 熱陰極ペニング型スパッタ装置	... 23
3.2.2 透明伝導性薄膜の作成	... 26
3.2.3 強誘電体薄膜の作成	... 28
3.3 高エネルギーイオンビーム分析装置	... 29
3.3.1 加速器	... 29
3.3.2 イオン源	... 30
3.3.3 入射イオンビーム	... 31
3.3.4 測定用真空チェンバーと散乱イオン検出系	... 31
3.3.5 試料ゴニオメータ	... 32
3.3.6 MCA のエネルギー較正	... 33
3.4 電氣的特性測定装置	... 33
3.5 透過率測定装置	... 34
3.6 X 線回折装置	... 34
3.7 結言	... 34
第4章 共鳴散乱を用いた酸素分析法	... 35
4.1 緒言	... 35
4.2 定量分析のための較正	... 35
4.2.1 直接法	... 35
4.2.2 シミュレーション	... 38
4.3 精度と分解能	... 39
4.4 共鳴散乱 RBS・Channeling 法	... 41
4.5 結言	... 42

第 5 章 透明伝導性薄膜 (ITO) の作成と評価	... 43
5.1 緒言	... 43
5.2 ITO の基本的特性	... 44
5.2.1 基板温度依存性	... 44
5.2.2 ターゲット電圧依存性	... 45
5.2.3 検討	... 47
5.3 酸素分圧の効果	... 48
5.3.1 酸素含有量の深さ分布	... 48
5.3.2 電氣的・光学的特性と結晶性	... 49
5.3.3 検討	... 51
5.4 ポストアニールの効果	... 52
5.4.1 酸素含有量の深さ分布	... 52
5.4.2 電氣的・光学的特性と結晶性	... 53
5.4.3 検討	... 55
5.5 基板バイアス電圧の効果	... 57
5.5.1 酸素含有量の深さ分布	... 57
5.5.2 電氣的・光学的特性と結晶性	... 58
5.5.3 検討	... 59
5.6 結言	... 60
第 6 章 強誘電体薄膜 (PZT, PTO, PLT) の作成と評価	... 61
6.1 緒言	... 61
6.2 PZT 薄膜におけるポストアニールの効果	... 61
6.2.1 酸素含有量の深さ分布	... 62
6.2.2 結晶性	... 63
6.2.3 検討	... 65
6.3 PTO、PLT 薄膜の酸素分析	... 67
6.3.1 酸素含有量の深さ分布	... 67
6.3.2 結晶性	... 68
6.3.3 検討	... 68
6.4 結言	... 69
第 7 章 総括	... 70
謝辞	... 72
参考文献	... 73
研究業績	... 78

第1章 緒論

酸化物薄膜は、現在、電子素子、集積回路、光学部品をはじめとして広範な工業製品に応用されている¹⁾。これは、酸化物薄膜が、導電性、磁性、誘電性、透明性に代表される種々の特性を有しているためであろう。例えば、電氣的性質という視点から見ると、酸化物として、絶縁体、半導体、金属そして超伝導体を挙げることができ、それぞれ異なる性質を示す²⁾。

このように酸化物薄膜は工学的に非常に重要かつ興味ある材料であることから、その成膜法及び物性に関して、盛んに研究が行われている。

薄膜の作成法^{3,4)}には、原子レベルでの成膜が可能である MBE(Molecular Beam Epitaxy) 法、レーザーアブレーション法、簡便である EB(Electron Beam evaporation) 法、大面積成膜に適しているスパッタ法といった様々なものがあるが、工業的には、コスト、生産性等の理由により、スパッタ法が普及している^{5,6)}。また、1989 年に Leskela ら⁷⁾によって酸化物超伝導薄膜の作成にスパッタ法が適していることが報告されて以来、様々な種類のスパッタ法において超伝導薄膜が作成されるようになり⁸⁻¹¹⁾、酸化物超伝導薄膜の作成の分野ではスパッタ法は欠かすことのできない手法の一つとなっている。また、近年、光学素子、電子素子の微細化に伴い酸化物薄膜の特性に対する要求は厳しくなっている。例えば代表的な透明伝導性酸化物薄膜である ITO 薄膜は、現在、フラットパネルディスプレイの透明電極、建築用、自動車用特殊ガラス、MIS(Metal-Insulator-Semiconductor) 型の太陽電池に実用化されているわけであるが、フラットパネルディスプレイにおいては高い表示品位を得るために $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下という極めて低い抵抗率をもった ITO 薄膜が必要とされている¹²⁾。しかしながら、実用化されているインラインスパッタ装置¹³⁾をはじめとして、スパッタ法において、現状ではこの要求に答えられていない。一般にスパッタリング条件によって膜特性が変化することは知られているが、スパッタ膜が示す物性に関しては、スパッタリング機構が複雑なこともあって、まだまだ不明な点が多い。従って、スパッタ法が薄膜の作成に有効である以上、スパッタ法に関して基礎的な立場に立った研究開発が必要であると思われる。実際に、従来のスパッタ法では困難であったスパッタリングの際に発生させるプラズマを制御して成膜するスパッタ法として、ECR(electron cyclotron resonance) スパッタ法¹⁴⁾、また多元ターゲットを用いて薄膜組成の制御性を向上させた multitarget magnetron スパッタ法¹⁵⁾などが報告されており、スパッタ装置の改良が図られている。

また、酸化物薄膜が示す物性に関してもこれまでとは異なった局面が現れている。例えば、代表的な強誘電体酸化物薄膜である PZT 薄膜は、超高集積化半導体メモリへの応用が検討されているわけであるが、膜厚が薄くなると複雑な電氣的特性を示すことが明らかになってきている^{16,17)}。これは、強誘電体薄膜の膜厚が、電極との接触や表面準位により形成される空乏層などのエネルギー帯の変化層の厚さや pn 接合の厚さと同程度の厚

さであることによると考えられているのであるが、これまでの半導体物理学や工学では説明がついていない。このようなことから、組成、構造といった酸化物薄膜の基本的性質と膜物性との相関についてさらに深い理解が必要であると思われる。ここで、膜特性を変化させる本質的な要因の一つとして膜中の酸素含有量が挙げられる。すなわち、成膜条件によって膜中の酸素含有量が変化し、膜特性に影響を及ぼすと考えられる。実際に、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) 超伝導薄膜においては、超伝導転移温度、あるいは反強磁性といった超伝導特性が酸素含有量の化学量論組成比からのずれに大きく依存することがよく知られている¹⁸⁾。しかしながら、ITO 薄膜をはじめとする一般の酸化物薄膜に対して膜中の酸素含有量に着目するといった非常に基礎的な研究はあまりなされていない。このように酸素分析に着目した研究が少ない原因として、酸素含有量を正確に見積もることが困難であるということが考えられる。

酸素の定量分析を行うための手法^{1,19)}としては、一般には EPMA (Electron Probe Micro Analysis) が用いられるが、強誘電体など、試料が絶縁物であるものや、ガラス基板上の ITO 薄膜のように母材の基板に多量の酸素を含むものなどには適用不可能である。SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)、AES (Auger Electron Spectroscopy) では相対的な酸素含有量の深さ分析は行えるが絶対量は不明であり、膜質を議論する上で最も必要な情報である化学量論組成比からのずれはわからない。ICP (Inductively Coupled Plasma) では酸素に対する感度が悪い。RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) では、絶対量が求まるものの、酸素などの軽元素に対する感度が悪い。この様に、高精度で酸素を分析できる手法は限られていることがわかる。ここで、RBS 法²⁰⁾に関していえば、非破壊で、元素の含有量の深さ分析が定量的に行え、その上結晶性を評価できるという特徴を有しているため、もし酸素に対する感度が上がれば、酸化物薄膜の評価に適しているといえる。そこで、高エネルギーのヘリウムと酸素原子とによる共鳴散乱現象²¹⁾に着目し、この現象を酸素の高精度分析に応用することを考えた。しかしながら、共鳴散乱を絶対量の測定に用いる場合、散乱断面積が現状では、理論的には導かれておらず、標準試料で散乱断面積を校正することにより可能となる²²⁻²⁸⁾。この校正の方法には、様々な方法が提案されているものの、高精度の酸素分析を行うには不十分な点が見うけられる。この散乱断面積の校正によって酸素の定量分析の精度が決まる為、校正法が非常に重要になってくる。そこで、独自に校正方法を開発することによって散乱断面積を校正し、高精度の酸素分析に応用することに成功した。

本研究では、スパッタ法による酸化物薄膜の作成とその酸素分析が重要であると考え、共鳴散乱 RBS 法を種々のスパッタ酸化物薄膜に応用し、高精度に酸素分析を行った。このことによって、酸化物薄膜の酸素含有量と物性との間に相関があるということが明らかになった。

本論文の構成を図 1.1 に示す。まず、酸化物薄膜研究の現状と酸化物薄膜における酸素

分析の必要性について本章において述べ、第2章において、熱陰極ペニング型スパッタ法及び共鳴散乱 RBS 法を中心に、スパッタリングによる薄膜作成とその評価の基礎事項について述べる。次に、第3章において、熱陰極ペニング型スパッタ装置と高エネルギーイオンビーム分析装置を中心に、実験装置と実験手法について述べ、第4章において共鳴散乱 RBS 法を酸素分析に応用する際に必要となる散乱断面積の校正について述べる。そして第5章と第6章において、作成された酸化物薄膜の評価結果について述べる。最後に、第7章で本研究で得られた結果について総括する。

本研究で行った各研究対象は、

- (1) 熱陰極ペニング型スパッタ法の開発 (第2章)
- (2) 共鳴散乱を用いた酸素分析法の開発 (第4章)
- (3) 透明伝導性薄膜の作成とその評価 (第5章)
- (4) 強誘電体薄膜の作成とその評価 (第6章)

であり、それぞれの対象において、従来の知見と本研究で得られた新しい結果について以下に簡単にまとめる。

1. 熱陰極ペニング型スパッタ法の開発 (第2章)

酸化物薄膜の作成法には、MBE(Molecular Beam Epitaxy)法、スパッタ法、CVD(Chemical Vapor Deposition)法等の様々な方法がある。中でもスパッタ法は、高融点金属の薄膜が容易に得られる、膜が緻密である、膜の密着性が良いといった多くの利点を持っており、広く実用化されている。スパッタ法は、スパッタリング方式によってまた様々に特徴付けられる。その代表的なスパッタ法として、マグネトロンスパッタ法、あるいはイオンビームスパッタ法が挙げられる。マグネトロンスパッタ法では、電界と磁界によってイオン化効率が上がり、低ガス圧、低電圧でのスパッタリングが可能であるという特徴を有している。しかしながら、スパッタ膜に特有の Ar ガスの膜中への混入という問題は完全に解決されたわけではなく、その低減が必要とされている。また、イオンビームスパッタ法は、イオン化プロセスとスパッタプロセスが完全に分離している。その為、制御性に優れている。しかしながら、装置が大掛かりになるという問題がある。本研究において開発された、熱陰極ペニング型スパッタ法では、まず、熱陰極を取り付けることによって、マグネトロンスパッタ法と比較して、さらに低ガス圧、低電圧でのスパッタリングが可能となっている。また、アンチカソード構造を取ることで、小型でありながら、イオン化プロセスとスパッタプロセスを分離することができ、制御性にも優れているという特徴を有している。また、軸方向の磁界によって、高エネルギーをもった荷電粒子を閉じ込めるために、膜へのダメージ^{8-11,29)}を少なくして成膜できる。この熱陰極ペニング型スパッタ法は各種酸化物薄膜の作成に非常に有効であると考えられる。

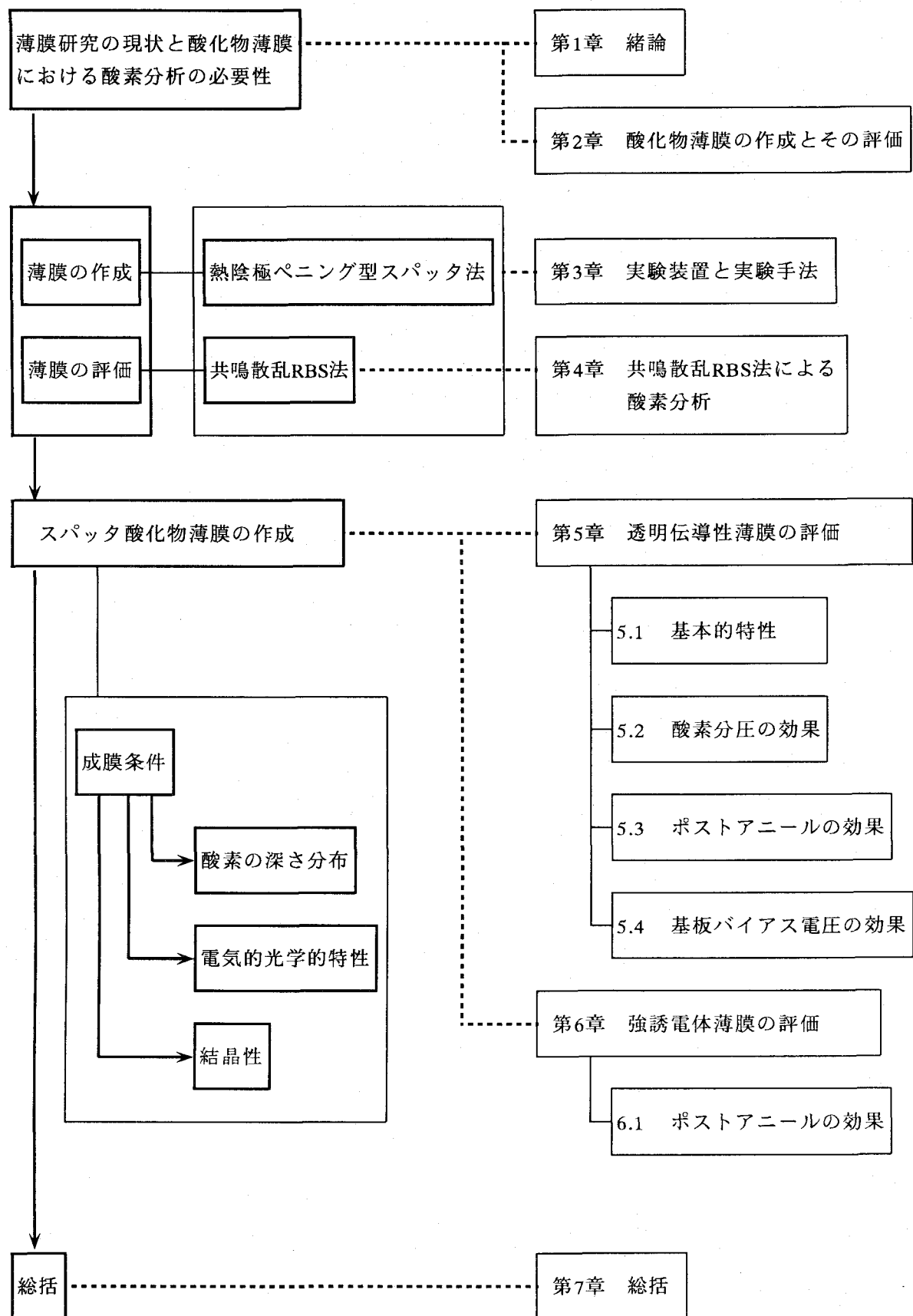


図 1.1 本論文の構成

2. 共鳴散乱を用いた酸素分析法の開発 (第4章)

共鳴散乱を利用することによって、酸素に対する感度を上げることが可能になるわけであるが、定量分析に応用する際、標準試料による散乱断面積の較正が必要となる。この較正法に関しては様々なものが提案されており、大きくは直接法とシミュレーションによる方法に分けられる。しかしながら、どの方法も高精度に酸素分析を行うには不十分な点があるように思われる。本研究では、独自に較正法を開発し、高精度に酸素の定量分析を行うことに成功した。この方法について詳細に述べると共に、共鳴散乱 RBS 法の精度と分解能についても検討を行った。

3 透明伝導性薄膜 (ITO) の作成とその評価 (第5章)

ITO 薄膜に代表される透明伝導性薄膜は、高い伝導率と可視光領域における高い透過率を有していることから、光エレクトロニクスの分野では欠かすことのできない材料となっており、液晶ディスプレイの透明電極、あるいは太陽電池等に実用化されている。これまでの研究から、膜の物性における酸素の役割の重要性についてはたびたび指摘されてきた。しかしながら実際に膜中の酸素の分析を行い、物性との相関を調べるといった研究はほとんどなされていない。そこで、熱陰極ペニング型スパッタ法により ITO 薄膜を作成し、共鳴散乱 RBS 法により酸素分析を行い、酸素の含有量と膜の電気的、光学特性との相関について調べた。

3.1 ITO 薄膜の基本的作成

ITO 薄膜の基本的特性 (電気的、光学的特性、結晶性) を調べるために、基板温度、ターゲット電圧等を変えて膜を作成し、評価を行った。抵抗率は、基板温度を上昇させることによって減少し、透過率は基板温度にはあまり依存しないことがわかった。またターゲット電圧を上昇させると、抵抗率においては増加傾向が見られ、透過率においては減少傾向が見られた。また結晶構造に関しては、基板温度を上昇させることにより結晶性が向上し、また、ターゲット電圧を下げることで配向性が増すことがわかった。次に結晶構造を保持した状態で、別の方法により膜中の酸素含有量を変化させることを試みた。結晶構造を保持することで、膜物性に及ぼす酸素以外の要因 (結晶性) の影響を制限し、酸素含有量の影響を明らかにするのに適していると考えたからである。

3.2 酸素分圧の効果

膜中の酸素含有量を変化させるために成膜の際の酸素分圧を変化させて成膜を行った。実際に酸素含有量を見積った結果、酸素分圧の上昇に伴い酸素含有量の深さ分布が大きく変化することがわかった。また、酸素の分布を深さ方向にわたって平均した平均酸素含有

量は、酸素分圧が上昇するにしたがって増加することがわかった。そして、キャリア密度と酸素含有量との関係を調べた結果、1 次的な相関関係があることを見出した。このことは、これまで支持されてきた酸素空孔モデルの正当性を明らかにする結果である。次に成膜後にアニールを施し、その効果を調べた。

3.3 ポストアニールの効果

ポストアニールを真空中で 400 °Cで行った。その結果、アニール前とアニール後では、膜の表面領域において酸素含有量が大きく減少していることがわかった。このことは、膜の電氣的、光学的特性に大きな影響を及ぼしており、キャリア密度は増加し、透過率は減少した。キャリア密度の増加に関しては、アニール後に形成された酸素空孔によるキャリアの発生が原因であると考えており、また透過率の減少に関しては、酸素欠損の形成による結晶性の低下が原因であると考えている。次に基板にバイアスをかけることによって Ar イオンを照射しながら膜を作成し、その効果を調べた。

3.4 基板バイアス電圧の効果

スパッタ法で成膜する場合、成膜中に発生する荷電粒子の膜の特性への影響に関しては、様々な議論がなされている。例えば、プラズマポテンシャルによるイオン照射の効果、あるいはターゲット電圧によって加速される酸化物ターゲットから発生する酸素の負イオンの効果などが挙げられる。この様なことから、基板にバイアス電圧を加えることによって、積極的に荷電粒子を膜に照射しながら成膜を行い、膜特性の変化、そして組成との関係を調べることは、非常に興味のある研究である。本研究では、成膜の際の基板バイアス電圧が膜の酸素分布と膜特性に及ぼす影響について調べた。その結果、膜の酸素分布、特に膜の表面領域の酸素含有量と膜特性との間に相関関係があるということがわかった。

4. 強誘電体薄膜 (PZT, PTO, PLT) 薄膜の作成とその評価 (第 6 章)

PZT 薄膜に代表される強誘電体薄膜は、その高い誘電率を利用した DRAM のキャパシタ絶縁材料、あるいは分極反転特性を利用した不揮発性メモリーへの応用が期待されており、様々な研究がなされている。しかしながら膜中の酸素含有量に着目するという基礎的研究はほとんど行われていない。そこで、熱陰極ペニング型スパッタ法により PZT 薄膜を作成し、共鳴散乱 RBS 法により酸素の分析を行い、酸素の含有量と膜の結晶性との相関について調べた。

PZT 薄膜を成膜後、異なる温度と時間でアニールを施した結果、膜の結晶性はアニール条件に大きく依存することがわかった。そして PZT 薄膜がエピタキシャル成長するためには、膜中に十分な酸素が取り込まれる必要があり、特に膜の界面の領域における酸素

含有量が重要であることがわかった。また通常のスパッタ法で作成された PTO、PLT 薄膜に対し、共鳴散乱 RBS にチャネリング法を組み合わせた手法を適用し、酸素含有量の深さ分布と結晶性を調べた。その結果、結晶内で酸素の乱れが生じており、それと同時に酸素分布が不均一になっていることがわかった。

これらの研究を通して、スパッタリングによる酸化物薄膜の作成法とイオンビームによる評価法を発展させ、それらを酸化物の作成とその評価に応用することにより、それぞれの手法の有効性を示すと共に、各研究対象において有意義な結果を得ることができたものとする。

2 章 酸化物薄膜の作成とその評価

2.1 緒言

近年、高温超伝導薄膜、透明伝導性薄膜に代表される酸化物薄膜、磁性薄膜や電子デバイスに関連した分野に欠かせない多層金属 (合金) 薄膜などを良く制御された条件のもとで作成したいという要求と共に、これを満たすような新しい手法の開発が盛んになってきている。このような状況の中で、最も先行していると思われるのが MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法である。しかし、高融点金属膜の関係するような分野においては、MBE 法では、まだまだ成膜が極めて難しく、用途が著しく制限されている。一方、簡便な化合物薄膜の作成法として古くから知られているスパッタ法において良い膜質を得る手法がマグネトロン方式により確立された結果、酸化物高温超伝導薄膜やその他の化合物薄膜作成の分野ではスパッタ法は欠かすことが出来ない手法の一つとなっている⁷⁾。しかしながら、上で述べたような制御された条件のもとでの多層膜形成という点から見ると、現状のマグネトロン方式によるスパッタ法 (マグネトロンスパッタ法) は必ずしも適しているとはいえない。特に、膜の組成をナノメータのオーダーで制御することが要求される場合、まだ不向きである。

一般に、スパッタ機構が複雑なため、スパッタ法により作成された化合物膜が示す物性についての系統的研究は蒸着膜ほど進んでいないのが現状である。したがって、スパッタ法が有効である以上、この様な基礎的立場に立った研究開発をさらに進める必要がある。この場合、膜物性がスパッタ条件に著しく依存するので、装置としてはスパッタ条件が一つでも多く独立に制御できるスパッタ方式を備えたもの、例えば新しい機能性化合物膜を設計する場合、それを試すことのできるような装置が必要である。この観点から、市販装置の大半は独立に制御できるスパッタ条件は少なく、実験用装置を独自で工夫するか、あるいは既存のものを改良する必要がある。

そこで、本研究において、一種の集束イオンビームによるスパッタ法であるが、従来のものとは異なる新しい “熱陰極ペニング型スパッタ法” を独自に開発してきた³⁰⁾。このスパッタ法では、低ガス圧、低電圧でのスパッタリングが可能であり、高純度の膜を作成できる、また軸方向の磁界によって荷電粒子による基板への衝撃^{29,36)}を抑制することができるなどの特徴がある。

次に、作成された薄膜を電子デバイスなどに応用することを考えた場合、あるいは新しいデバイスを設計する場合には、薄膜の組成、構造、電気的・光学的特性といった基礎データは必要不可欠であり、その意味からも薄膜の評価は重要であり、信頼できる評価結果が要求される。薄膜の評価法として、高エネルギーのイオンビームを用いたラザフォード後方散乱分光法 (RBS 法) がある。RBS 法は、非破壊で、元素の含有量の深さ分析が定量的に行え、その上結晶性を評価することができるという特徴を有しているため、薄膜の

評価などに広く応用されてきた。しかしながら、酸化物薄膜を分析する場合、酸素といった軽元素に対する感度が悪いため、有益な情報を与えない場合が多い。

一般に酸素の存在量を正確に求めることは困難であり、その手法も非常に限られている。RBS 法に関していえば、上記の特徴を有していることから、仮に酸素に対する感度が向上すれば種々の酸化物薄膜の評価に適していることは明らかである。

RBS 法において酸素に対する感度を向上させるための方法として、酸素とヘリウムイオンの共鳴散乱現象を利用する方法がある。しかしながら、これまでは、解析が複雑になることから、定量分析法として確立されていなかった。

そこで、本研究において高精度の酸素分析を目的として、共鳴散乱を利用した酸素の定量分析手法(共鳴散乱 RBS 法)を開発してきた。

本章では、酸化物薄膜の作成法である熱陰極ペニング型スパッタ法と評価法である共鳴散乱 RBS 法を中心に、酸化物薄膜の作成法と評価法の基礎事項とその応用例について述べる。そしてそれぞれの手法の持つ特徴を明らかにする。

2.2 スパッタ法^{3-6,32)}

数十 eV 以上の運動エネルギーを持つイオンビームを固体試料表面に照射したとき固体表面近傍の試料原子が入射イオンのエネルギーの一部を得て真空中に放出される。この現象はスパッタリング現象と呼ばれている⁶⁾。スパッタリング現象は、薄膜の作成に応用されるようになり、現在では、スパッタリングによる薄膜の形成法(スパッタ法)は、蒸着が困難な高融点材料や化合物でも比較的容易に膜形成ができること、付着力が大きいこと、そして大面積化が容易であることなどの理由で広く実用化されている⁵⁾。

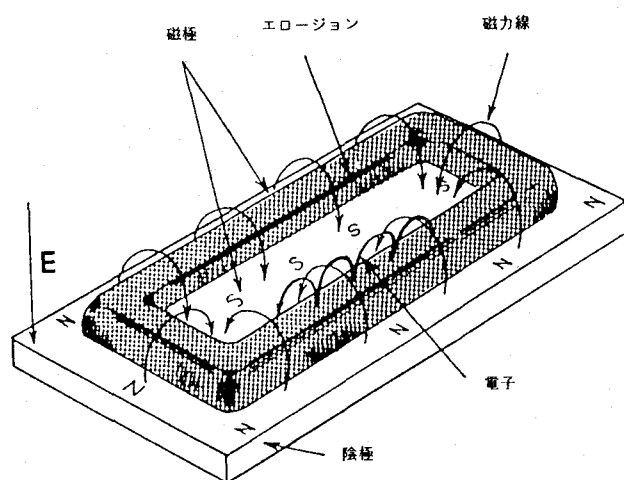


図 2.1 マグネトロンスパッタ法の原理図。

スパッタ法は蒸発源が原理的に点である真空蒸着法と比べ、ターゲットは面なので安定した大面積への均一なコーティングにおいて大きな優位性を持っている。しかし、同程度の入力パワーを材料に集めた場合、スパッタ法は真空蒸着法に比べて成膜速度が一桁近く小さくなる。この問題を解決するために開発されたのがマグネトロンスパッタ法⁴⁾である。このスパッタ法においては、図 2.1 に示す様な磁場をカソードに印加することにより、電子は磁場の強さ B に応じて決まるラーモア (Larmor) 半径 $r_L = m_e v / eB$ (m_e 、 v はそれぞれ電子の質量と速度) を半径とする円運動と直線運動を合成した、らせん運動

を行い、電極の近くに閉じ込められる、そしてこの効果によりカソード近傍のプラズマ密度が増加し、単位時間、単位面積当りにターゲットに衝突するイオンの密度が上る、その結果成膜速度を向上させることができる。さらに、スパッタ時にターゲットから放出される2次電子も磁場によりトラップされるので、基板への2次電子照射によるダメージや温度上昇も低減することが可能となる。

また、スパッタ法では、見方を変えればガス中蒸着であり、スパッタリング原子の散乱、ガス分子の膜中への混入などの幾つかの問題がある。この問題を解決するために開発されたのがイオンビームスパッタ法⁴⁾である。図2.2にイオンビームスパッタ法の原理を示す。この方法では、スパッタリングを起こさせるイオンをイオン源で作り、そこからイオンを取り出し、加速、集束させてイオンビームとし、別の真空槽におかれたターゲットに衝突させる。したがって、真空槽内を排気量の大きい真空ポンプで排気すれば、ターゲットと基板の存在する空間は 10^{-4} Torr程度またはそれ以下に排気することができ、スパッタリング原子は雰囲気ガスに散乱されることは少ない。また得られた薄膜中へのガス分子の混入も少ない。この方法では、スパッタリング条件が独立に精密に制御できる。すなわち、イオンビームの電流と加速電圧はイオン源内の電圧、ガス圧などでできまり、ターゲットと基板の電位に関係ない。さらにターゲットと基板を同電位(通常接地電位)にすることができるため、ターゲットからの電子や負イオンによる基板衝撃が起こらず基板温度を低く保つことができる。一方では、イオン源を分離する必要性から装置が大掛かりになる、レンズによって集束されたイオンビームを用いるため成膜速度が小さいといった問題もある。

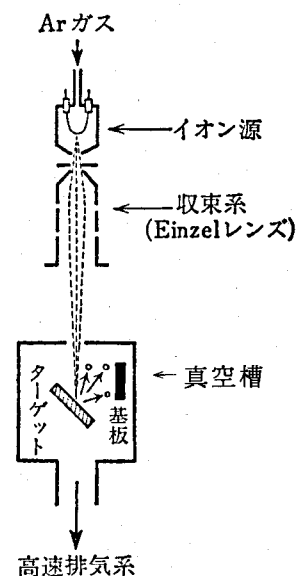


図2.2 イオンビームスパッタ法の原理図。

以上、代表的なスパッタ法についてその特徴を述べてきた。ここで取り上げた成膜速度、膜中へのガス分子の混入、荷電粒子による基板への衝撃といった問題は、スパッタリングを用いて薄膜を作成する際、常に注意しておかなければならない事項である。また、ここで述べたマグネトロンスパッタ法やイオンビームスパッタ法は新たに開発された熱陰極ペニング型スパッタ法の基礎となっている。

2.3 熱陰極ペニング型スパッタ法³⁰⁻³⁵⁾

図2.3に熱陰極ペニング型スパッタ法の原理図を示す。

スパッタリングを行うのに必要なイオンビームを作る方法として、真空中で陽極 - 陰極間でアーク放電をおこし、イオンビームの原料となる気体原子(分子)を電子で衝撃し、

イオン化した粒子を電界をかけて取り出す方法がある。

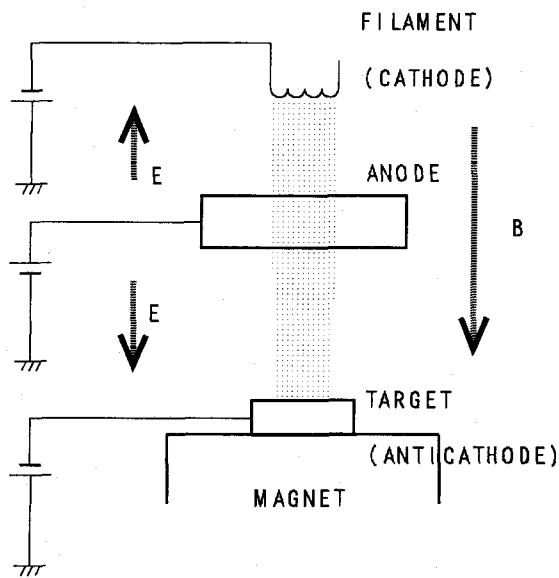


図 2.3 熱陰極ペニング型スパッタ法の原理図。

イオンとなるべき気体原子（分子）を衝撃するための電子は、陰極から供給されるものと電子衝撃により気体分子からはじきだされたものがある。これらが次々と連鎖的に他の気体原子を衝撃することにより、陽極 - 陰極間に電子とイオン化した気体粒子とが混在する領域ができる。これがプラズマである。放電を維持し、粒子をイオン化するのに十分なエネルギーをもつ電子を得るには、数十 kV の電圧をかけなければならない。しかし、図 2.3 に示すように熱陰極を用いた場合、電子は熱運動により高いエネルギーをもち、

容易に熱陰極より飛び出すことができるため、陽極 - 陰極間電圧が数十～数百 V 程度で放電を維持することができる。

次に、気体原子を効率良くイオン化するために、電子と気体原子との衝突確率を増加させることが考えられる。このための方法としては、気体の圧力を高め、気体の粒子の数を増やすことが考えられるが、これ以外の方法としては、磁界をかける方法がある。荷電粒子の運動方向に磁界をかけると、荷

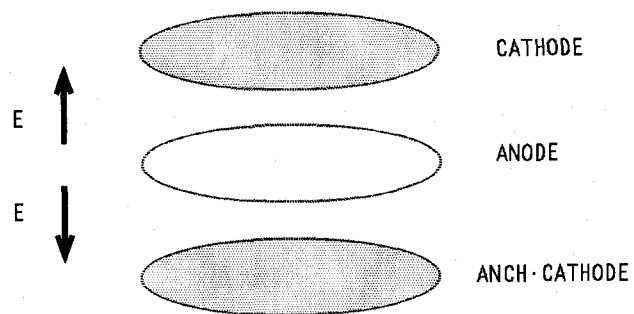


図 2.4 アンチカソード。

電粒子はローレンツ力を受けてらせん軌道を描いて運動する。このため陰極を出た電子が陽極に至るまでに進む距離が長くなり、気体の圧力を変えずに衝突回数を増加させることができる。また、壁面に拡散する電子及びイオンの数を減少させる効果があるのでイオン電流を増加させることができる。更に、プラズマ中の電子は、中性粒子やイオン化した粒子との衝突を繰り返しながら、やがて陽極に捕らえられ、陽極電流を流すことになるのだが、この電子が陽極に捕らえられる割合を減少させることができれば、気体粒子を効率良くイオン化することができる。このための方法として、図 2.4 のように、陽極を挟んで陰極の反対側にアンチカソードと呼ばれる電極をおく方法がある。プラズマ中の電子

は、リング状の陽極によって加速される。この電界方向に平行に磁界をかけておくと、電子はローレンツ力を受けてらせん軌道を描いて運動し磁束密度 B が十分大きい場合には、電子は陽極に捕らえられることなく通り抜け、陽極とアンチカソードによって作られる電界によって押し返される。この電子が十分な速度をもっていれば再び陽極を通り抜け電子は陽極を中心にして振動することになる。電子は気体粒子やイオンとの衝突を繰り返しながら徐々にエネルギーを失い、十分にエネルギーを失った電子のみが陽極に捕らえられる。このような、アンチカソードと磁界を用い、低ガス圧で起こされる放電は、ペニング放電と呼ばれる¹⁵¹⁾。

以上述べてきたように、熱陰極にペニング放電を組み合わせることによって、低電圧、低ガス圧でプラズマを形成することができる。そしてこうしたイオン化プロセスとは独立にターゲット材料に電圧を加えることによってスパッタリングを生じさせることができる。この方法が熱陰極ペニング型スパッタ法である。熱陰極ペニング型スパッタ法の特徴は、

- (1) 熱陰極を付加することによってプラズマ密度が高い、
 - (2) 比較的よい真空 ($\sim 10^{-4}$ Torr) で動作し、低ガス圧、低電圧でのスパッタリングが可能となる、
 - (3) プラズマを制御するパラメータ、例えば熱陰極加熱電流、陽極電圧、ターゲット電圧およびスパッタガス圧などが独立に選べ、スパッタ速度の制御が厳密に行える、
 - (4) 成膜に際し、基板表面が荷電粒子による衝撃を受けにくい構造になっている、
- などである。(4) の特徴は、例えば酸化物薄膜の作成の際、極めて重要である^{8-11,29)}。また、アンチカソード構造を一の真空槽内で実現することにより、装置の小型化が可能となる。

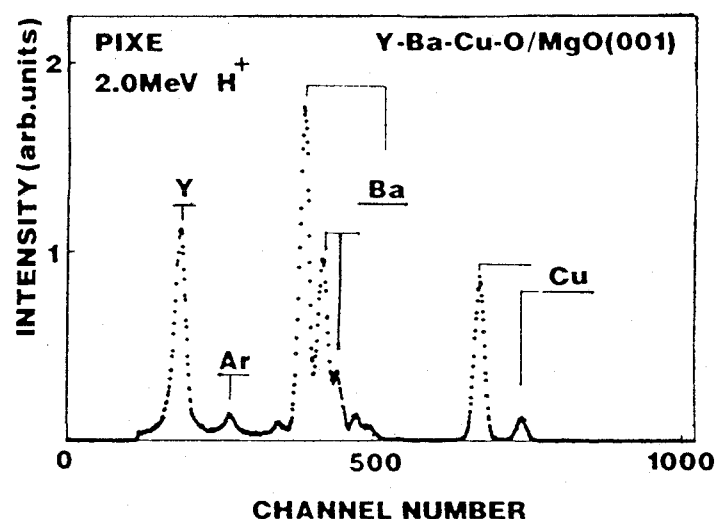


図 2.5 熱陰極ペニング型スパッタ法で作成された YBCO 膜の典型的な PIXE スペクトル。

熱陰極ペニング型スパッタ法の応用例として、超伝導薄膜 YBCO について述べる³¹⁾。図 2.5 は、MgO(100) 基板上に作成された YBCO 薄膜に対して得られた、典型的な PIXE スペクトルを示している。PIXE 法によって見積もられたスパッタガスである Ar の混入量は、2at%以下であり、スパッタ法としては高純度の膜が得られていることがわかった。

2.4 ラザフォード後方散乱分光法 (RBS 法)^{20,38)}

ラザフォード後方散乱分光法 (RBS 法) は、軽元素イオン (H^+ , He^+) を試料に照射し、後方に散乱された入射粒子のエネルギーを計測することで試料中の原子を分析する方法である。RBS 法は、

- (1) 非破壊分析である、
- (2) 迅速である、
- (3) 標準試料なしに定量分析ができる、
- (4) 深さ方向の分析測定ができる、
- (5) 結晶構造の解析ができる、

などの特徴を持っている。以下に RBS 法の原理について述べる。

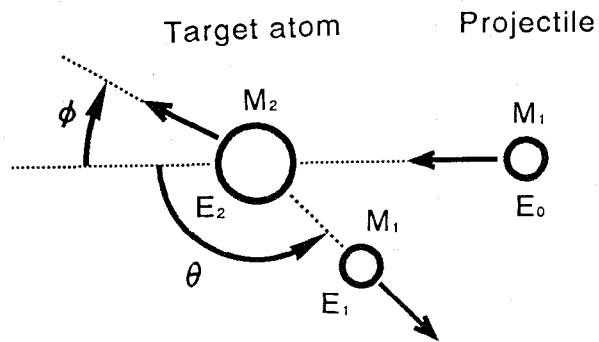


図 2.6 ラザフォード散乱。

2.4.1 元素の同定 (k 因子)

高速のイオンを固体の標的に照射するとイオンの一部は標的原子によってラザフォード散乱される。(図 2.6 参照。) 散乱後のイオンはエネルギーの一部を失い、 $E_1 = kE_0$ となる。ここで、 E_0 は入射イオンのエネルギー、 E_1 は散乱後のイオンのエネルギーである。また k は k 因子 (kinematic factor) と呼ばれ次式で与えられる。

$$k = \left[\frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (2-2)$$

ここで、 M_1 、 M_2 は、イオンと固体原子の質量、 θ は散乱角である。この式から標的原子が重いほど散乱後のイオンのエネルギーは大きいことがわかる。したがって、散乱イオンのエネルギーからそのイオンが散乱された原子の質量が求まり、元素の同定ができる。

2.4.2 定量分析 (微分散乱断面積)

RBS 法の感度は、微分散乱断面積で決まり次式で与えられる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \sqrt{1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta} + \cos \theta \right\}^2}{\sqrt{1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta}} \quad (2-3)$$

この式から元素の感度は原子番号の2乗に比例し、重い元素ほど感度が高くなることわかる。

図 2.7 に式 (2-3) を用いて得られた RBS 法における相対感度を示す。この図から酸素といった軽元素に対しては、非常に感度が悪くなるということがわかる。

この微分散乱断面積を用いて、標的に数種類の原子が存在するときには、おのおのの原子によって散乱されたイオンの収量から試料の原子組成を定量的に求めることができる。

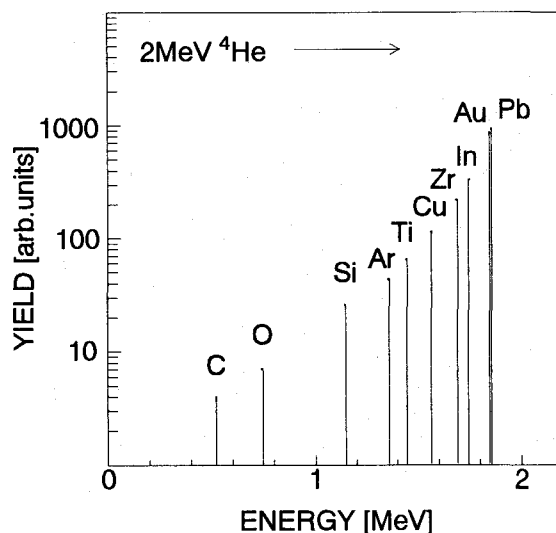


図 2.7 RBS の相対感度。

2.4.3 深さ方向の分布測定 (阻止能)

イオンは、固体内を進むときに固体内の軌跡の長さに比例したエネルギーを失う。このことからイオンが表面からどれくらいの深さで散乱したかを知ることができる。イオンが固体内で単位長さ進むときに失うエネルギーは阻止能と呼ばれ、文献に種々のイオンと標的原子の組み合わせに対して与えられている³⁹⁾。例えば、ヘリウムイオンが固体内を通過する際の阻止能 (電子的阻止能) は、以下の式で与えられる。

(i) $1 \text{ keV} \leq E \leq 10 \text{ MeV}$

$$S^{-1} = (S_{\text{LOW}})^{-1} + (S_{\text{HIGH}})^{-1} \quad (2-4)$$

$$S_{\text{LOW}} = A_1 E^{A_2} \quad (2-5)$$

$$S_{\text{HIGH}} = \left(\frac{A_3}{E/1000} \right) \ln \left\{ 1 + \left(\frac{A_4}{E/1000} \right) + \left(\frac{A_5 E}{1000} \right) \right\} \quad (2-6)$$

(ii) $10 \text{ MeV} < E$

$$S = \exp (A_6 + A_7 E E + A_8 E E^2 + A_9 E E^3) \quad (2-7)$$

$$E E = \ln (1/E) \quad (2-8)$$

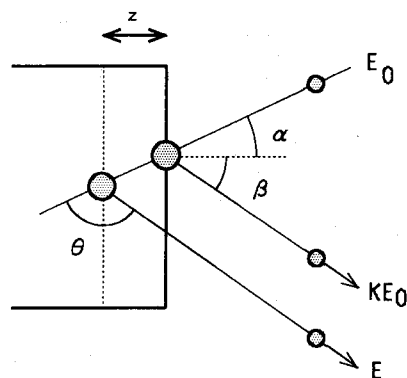


図 2.8 入射イオンの散乱過程。

ここで、 S は、阻止能を示し $[\text{eV}/(10^{15} \text{atoms}/\text{cm}^2)]$ の次元をもつ、 E はイオンのエネルギーを示し (i) において $[\text{keV}]$ 、(ii) において $[\text{MeV}]$ の次元をもつ。 $A_1 \sim A_9$ は、実験により求められる fitting parameter であり、標的の核種により決定される⁴⁰⁾。しかし、 ^3He に対する阻止能を求める場合は、 ^3He の入射エネルギーを

$$E(^4\text{He}) = (4/3) \cdot E(^3\text{He}) \quad (2-9)$$

として ^4He のエネルギーに換算して阻止能を求める必要がある。図 2.8 は、入射イオンの散乱過程を模式的に示したものである。図 2.8 に示すように、エネルギー E_0 のイオンが固体表面に角度 α で入射し、深さ z で散乱して、 β で出射する場合、観測されるイオンのエネルギーは、

$$E \approx k(E_0 - Sz \cos^{-1} \alpha) - Sz \cos^{-1} \beta \quad (2-10)$$

で与えられる。ここでは、簡単のため阻止能 S のエネルギー依存性は無視している。式 (2-10) を用いることによって、測定した散乱イオンのエネルギーを深さに変換することができ、散乱イオンの収量からその深さにおける試料の原子組成を求めることができる。

2.4.4 結晶性評価 (チャネリング)

単結晶をいろいろな角度からながめると、トンネルがあいているように見える角度がある。これは、その方向が結晶軸の方向と一致しているためである。結晶軸の方向に入射した粒子は、原子配列もしくは原子面と小角散乱をくりかえしながら、原子と衝突することなく進む。このような現象をチャネリング効果という。このとき、入射粒子 (Aligned beam) は原子と衝突しないため、結晶軸や面に平行でない方向、すなわちランダム方向 (Random beam) にくらべて散乱の収量は減少する。ここで述べたチャネリング効果は、結晶性の評価、不純物原子の格子位置の決定、格子欠陥の測定、固体表面の構造の決定、バックグラウンドの低減などに用いられている。ここでは、そのなかで、チャネリング効果を利用した結晶性の評価について述べる。図 2.10(a) のように試料 (S) をゴニオメータ (結晶を回転させる装置) に置き、平行度のよいイオンビームを照射しながら結晶を回転し (回転角: θ)、入射面から後方散乱してきた粒子を検出器 (D) で検出すると、 $\theta = 0$ で図 2.10(b) に示されるように収量が著しく減少する。これは、入射イオンが結晶原子と近接衝突する確率が、チャネリング方向の場合、ランダム方向から入射した場合よりも非常に小さいためである。図 2.10(b) における収量のくぼみをチャネリングディップといい、ランダム入射の時の収量を 1 としたとき

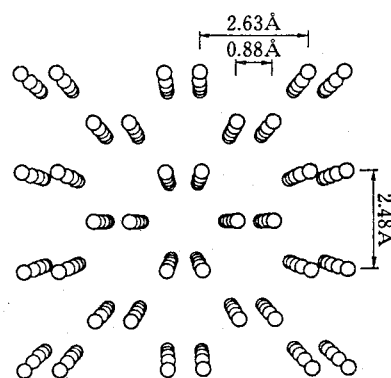


図 2.9 ダイヤモンド結晶 $\langle 110 \rangle$ 軸。

$\theta = 0$ における収量 χ_{min} を最小収量 (minimum yield)、収量が $(1 + \chi_{min})/2$ になるときの角 $\psi_{1/2}$ をチャネリングの半値角という。最小収量は、結晶の乱れている割合によって変化し、 χ_0 (乱れている割合が 0) からランダムなときの値 (完全に乱れている) までの間の値になり、

$$\chi_{min} = \chi_0 + \frac{n}{N}(1 - \chi_0), \quad (2-11)$$

で表わされる⁴¹⁾。ここで、 n/N が原子密度 N に対する乱れている量 n の割合である。式 (2-11) において、 $\chi_0 \approx 0$ とおくと $\chi_{min} \approx \frac{n}{N}$ となり、最小収量がそのまま乱れている割合を表わす⁴²⁾。このことにより、 χ_{min} の値を用いて結晶性の評価を行うことができる⁴³⁾。

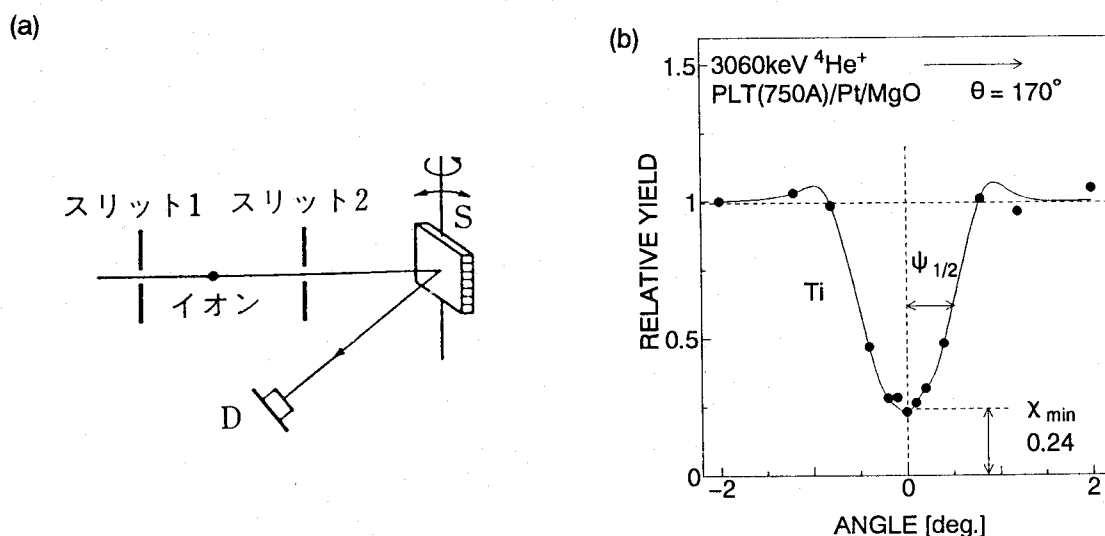


図 2.10 チャネリング効果の測定法とディップカーブ。

2.5 共鳴散乱 RBS 法^{44,45)}

共鳴散乱 RBS 法は RBS 法とはほぼ同様の分析法である。3~5MeV に加速された高速のヘリウムイオンを、酸素を含む試料に入射させ、後方に散乱された粒子を固体検出器 (SSD) で検出する。入射粒子としてヘリウムイオンを選び、エネルギーを 3.045MeV に設定すると、酸素原子と共鳴して散乱収量がラザフォード散乱に比べて増加する。

これは ^{16}O と ^4He の原子核が反応して複合核 ^{20}Ne が生まれ、再び ^{16}O と ^4He に分裂する現象であることが、共鳴エネルギーと ^{20}Ne のエネルギー準位の関係から知られている。しかし詳しい機構および核力に関しては不明である。この共鳴は鋭い散乱角依存性がある。

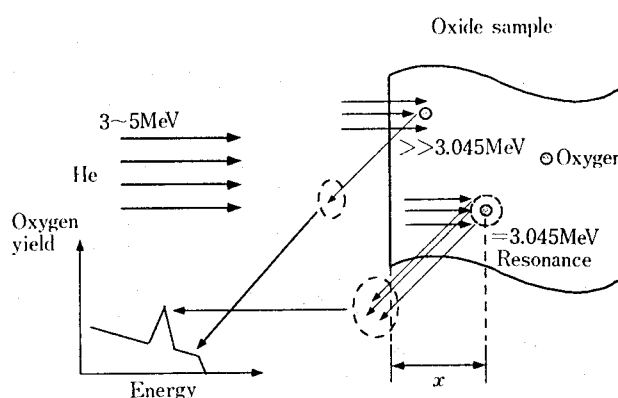


図 2.11 共鳴散乱 RBS 法の原理図。

り、実験室系の散乱角で $150\sim 180^\circ$ の間でのみ顕著に見られる。また、共鳴幅が約 10keV と非常に狭いのが特徴であり、結果として RBS 法に比べて深さ分解能が比較的よい。

この共鳴散乱の原理を模式的に図 2.11 に示す。

イオンのエネルギーがちょうど 3.045MeV になった深さで、そこに存在する酸素と共鳴散乱を起こし、強い酸素信号が得られる。イオンのエネルギーを $3\sim 5\text{MeV}$ 程度まで徐々に増加させると、試料中でエネルギーを失い 3.045MeV の共鳴の起こるところで散乱収量が増大することになる。したがって、入射エネルギーを変化させて測定することにより、試料中の酸素の深さ方向分布を得ることができる。

共鳴散乱を定量分析に応用する場合、散乱断面積が現状では理論的には導かれておらず、標準試料で散乱断面積を校正することにより可能となる。校正法に関しては第 4 章で詳しく述べる。さらに共鳴散乱法の特徴として、通常の RBS 法に比べて

1) 共鳴散乱をおこす特定の元素の感度がよい、

2) 深さ分解能がよい、

などが挙げられる。1) の検出感度は、通常の RBS 法が 5% 程度の酸素を含んでいなければ検出できないのに対して、共鳴散乱 RBS 法では、散乱断面積の増加分 (約 $10\sim 30$ 倍) ほど検出感度が上がり、通常 1% 程度でも検出可能となる。また、2) の深さ分解能は試料の種類によって異なり、通常、RBS 法が $200\sim 700\text{\AA}$ 程度であるのに対して、共鳴散乱では $40\sim 200\text{\AA}$ 程度である。

酸素の含有量を測定する手法として、一般には、電子プローブマイクロアナリシス (EPMA) が、用いられるが、強誘電体など、試料が絶縁物であるものや、ガラス基板上の ITO 薄膜のように、母材の基板に多量の酸素を含むものなどには適用不可能である。2 次イオン質量分析 (SIMS) やオージェ電子分光法 (AES) では相対的な酸素含有量の深さ分布は行えるが、絶対量は不明であり、膜質を議論する上で最も必要な情報である化学量論組成比からのずれはわからない。

表 2.1 酸素の定量法とその検出限界。

Method	Detection limits	
	[atom %]	[atom $\cdot \text{cm}^{-3}$]
2 MeV RBS	10	5×10^{21}
3.045 MeV resonance	0.5 - 1	5×10^{20}
AES	0.1	5×10^{19}
SIMS (1.10^{-3} Pa)	0.001	5×10^{17}
(1.10^{-8} Pa)	0.00002	1×10^{16}

以上のことから、共鳴散乱 RBS 法は、あまり薄いものでない限り、いかなる酸化膜に対しても酸素の分析が行え、しかもその絶対量を知ることができるという点が最大の特徴であるといえる。しかし、感度に関しては注意が必要であり、SIMS や AES と比較して

1~4桁程度落ちる。表 2.1 に主な酸素定量法とその検出限界を示す⁴⁵⁾。

共鳴散乱 RBS 法の応用例として、透明伝導性薄膜 ITO の酸素含有量の深さ分析について述べる。図 2.12 は、ITO 薄膜の共鳴散乱 RBS スペクトルを示しており、酸素ピークが顕著に観察される。このピークを利用して入射させるヘリウムイオンのエネルギーを変えることによって得られるのが、図 2.13 の酸素含有量の深さ分布であり、横軸に膜の表面からの深さ、縦軸に酸素含有量を示している。この分析結果に関する詳細は、第 5 章において述べる。

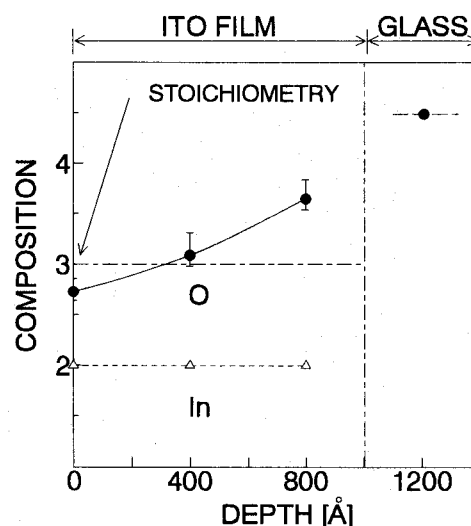
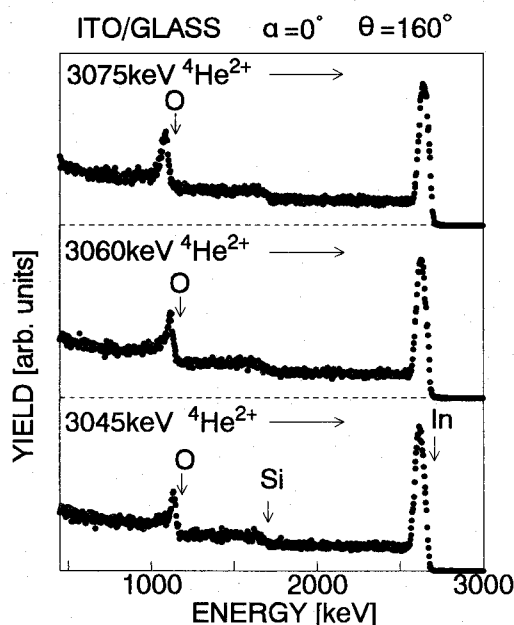


図 2.12 ITO 薄膜の共鳴散乱 RBS スペクトルの入射エネルギー依存性。

図 2.13 ITO 薄膜の酸素含有量の深さ分布。

さらに、共鳴散乱 RBS 法は、チャネリング法と組み合わせることによって膜の結晶性を高感度に分析することができる⁴⁶⁾。

図 2.14 に aligned beam と random beam を PTO 薄膜に対して入射した時に得られたそれぞれの共鳴散乱 RBS スペクトルを示す。Aligned スペクトルそして、random スペクトルの両方において、共鳴散乱による酸素ピークがはっきりと観察される。RBS 法のところで述べたように、薄膜の構成元素に対するチャネリング効果測定を行うことによって各元素の結晶格子

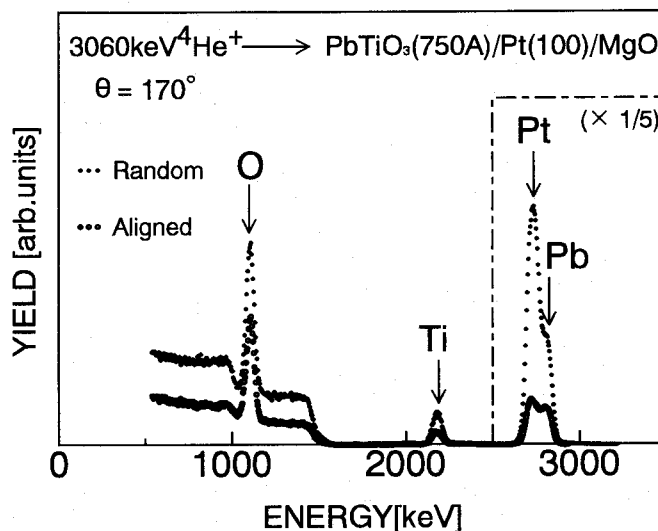


図 2.14 PTO 薄膜の共鳴散乱 RBS スペクトル。

内での乱れを評価できる。この

時、各元素の散乱収量 (面積) を用いてディップカーブを描く。例えば酸素についていえば、図 2.14 における酸素ピークの面積を用いる。従って、共鳴散乱によって酸素信号が高感度で得られるということは、高精度の酸素分析を行う上で非常に重要である。この分析結果に関する詳細は、第 6 章において述べる。

2.6 電氣的、光学的特性の評価^{1,48)}

電氣的及び光学的特性評価は最も基本的な薄膜の評価の一つである。以下に本研究で用いた電氣的及び光学的特性の評価法の原理について述べる。

抵抗率、ホール移動度 (以後、単に移動度と記す。)そしてキャリア密度といった薄膜の電氣的特性を測定する方法として van der Pauw 法がある^{49,50)}。van der Pauw 法は、測定の際にオーム性電極の形成を必要とするものの、誤差は小さく信頼性の高い評価法として知られている。

まず抵抗率は次のように求められる。図 2.17 のように、均一な厚さを持つ試料の任意の 4 点に試料に比較して十分小さな点状のオーム性電極、A, B, C, D を取り付ける。AB 間に電流 I を

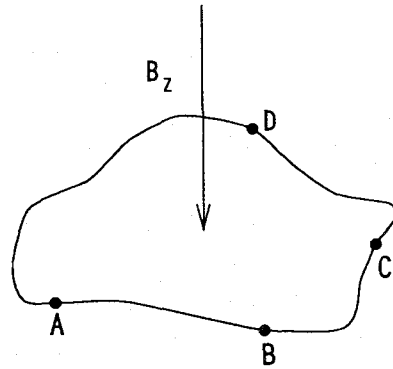


図 2.17 van der Pauw 法の原理図。

流したとき、電極 CD 間に電圧 V_{CD} が生じるとして、

$$R_{AB\ CD} = \frac{V_{AB}}{I_{CD}} [\Omega] \quad (2-12)$$

を定義する。同様に $R_{BC\ DA}$ を定めると、抵抗率 ρ [Ω cm] は次式で与えられる。

$$\rho = 2.266d(R_{AB\ CD} + R_{BC\ DA})f(x) \quad (2-13)$$

ここで、 d [$\text{\AA}$] は膜厚であり、

$$x = \min \left(\frac{R_{AB\ CD}}{R_{BC\ DA}}, \frac{R_{BC\ DA}}{R_{AB\ CD}} \right) \quad (2-14)$$

である。 $f(x)$ は、 $0 < x \leq 1$ で定義される関数で次の超越方程式の解である。

$$\frac{\ln 2}{f} = \ln \left\{ 2 \cosh \left(\frac{1 - x \ln 2}{1 + x f} \right) \right\} \quad (2-15)$$

また、移動度は次のように求められる。端子 AC 間に電流 I_{AC} を流し、端子 BD 間の電圧 V_{BD} を試料面に垂直な方向の磁界 B_Z があるときとないときについて測定する。

磁界 B_Z が零のときの

$$R_{BD\ AC}(0) = \frac{V_{BD}}{I_{AC}} [\Omega] \quad (2-16)$$

および磁界が B_Z のときの

$$R_{BD\ AC}(B_Z) = \frac{V_{BD}(B_Z)}{I_{AC}} [\Omega] \quad (2-17)$$

を用い、移動度 μ [cm^2/Vs] は、

$$\mu = \frac{d}{B\rho} [R_{BD\ AC}(B_Z) - R_{BD\ AC}(0)] \times 10^8 \quad (2-18)$$

となる。またキャリア密度 n [cm^{-3}] は、

$$n = \frac{1}{e\mu\rho} \quad (2-19)$$

となる。ここで、 $e = 1.602 \times 10^{-12}$ C である。

次に光学的特性として、透過率及び直接遷移によるバンドギャップを求める方法を述べる。透過率は、ダブルビーム法によって求めることができる。ダブルビーム法とは、一方を試料、他方を参照用試料(基板)として2種類の物質に光を通し、透過光に対してその差を検出することにより透過率が得られるという方法である。

光の吸収スペクトルには半導体のエネルギー帯構造が強く反映されており、その測定によりエネルギー帯に対する多くの基本的情報を得ることができる。したがって、バンドギャップを得るためには、吸収スペクトルを求めることが必要となる。

最も一般的な吸収スペクトルの測定法は、薄膜を透過する光の強さを直接測定する方法である。吸収係数 α 、厚さ l を持つ平行平板薄膜に光が垂直入射した場合の透過率 T_m は次の式で与えられる。

$$T_m = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha l)}{1 - R^2 \exp(-2n\alpha l)} \quad (2-20)$$

ここで R は半無限の厚さを有する試料の反射率である。多重反射が無視でき、かつ R が小さい場合、透過率 T_m は次式のように簡単になる。

$$T_m \approx (1 - R^2) \exp(-2l) \approx \exp(-\alpha l) \quad (2-21)$$

この式から膜の透過スペクトルが測定できれば、吸収スペクトルを得られるということがわかる。図 2.18 に透過スペクトルを示す。このスペクトルを式(2-22)に従って変換したのが図 2.19 の吸収スペクトルである。また、直接許容遷移の吸収係数 α は、次式によって与えられる^{51,52)}。

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2-22)$$

ここで、 A は定数、 $h\nu$ は光のエネルギー、 E_g は直接遷移によるバンドギャップである。この式から α^2 を縦軸に、 $h\nu$ を横軸にとって描くと直線関係が得られ、その直線と横軸との交点が E_g となることがわかる。このようにして直接遷移によるバンドギャップを決定で

きる。

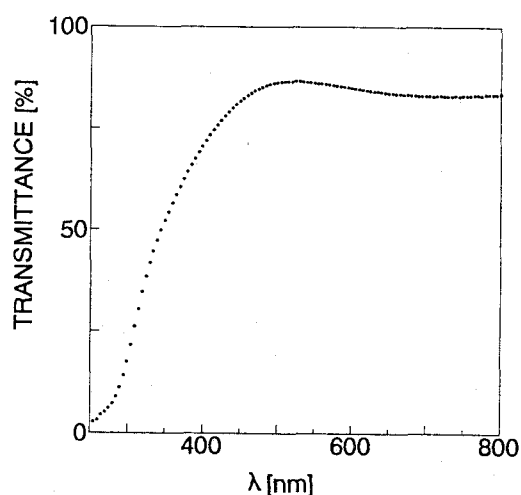


図 2.18 透過スペクトル。

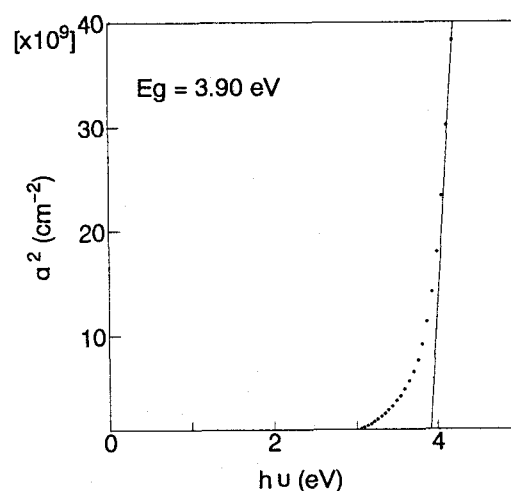


図 2.19 吸収スペクトル。

2.7 X 線回折 ⁴⁷⁾

X 線回折法は、単色化された X 線を結晶に入射させた時に生じる回折現象を利用して物質の状態を分析する手法である。図 2.15 にその原理図を示す。規則正しく並んだ原子で作られる格子面に対して、 θ の角度で X 線が入射した時、入射ビームに対して 2θ の角度の方向に X 線が観測されたとすると、その時の条件は次式で与えられる。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2-23)$$

これを Bragg の条件式と呼ぶ。

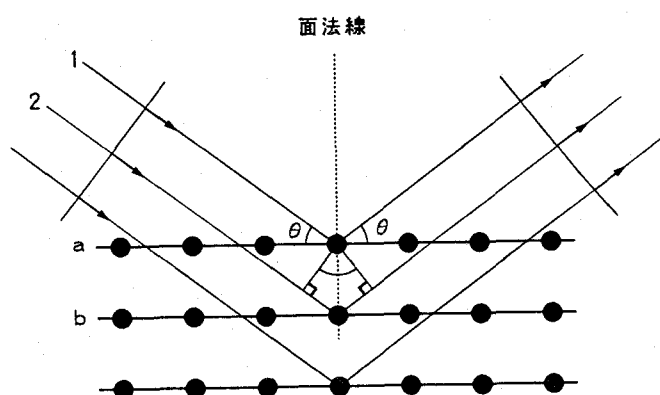


図 2.15 X 線回折の原理図。

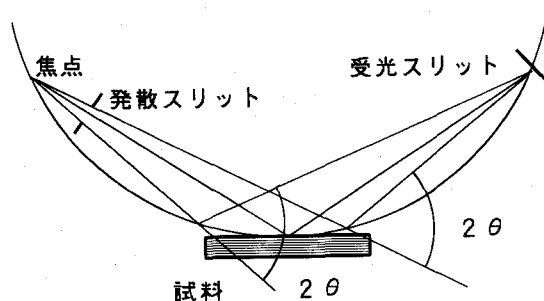


図 2.16 集中光学系。

図 2.15 において a の原子面によって散乱された X 線と b の原子面によって散乱された X 線の光路差 $2d \sin \theta$ が λ の n 倍であるような θ の時に位相が一致して散乱線が増幅され回折線を観測することができる。

X線回折法に用いる光学系には、集中法、平行ビーム法など測定の方法や、使用する検出器の種類によって各種の方法がある。最も標準的な光学系は、Bragg-Brentano による集中法である。図 2.16 にその光学系の原理図を示す。図中で焦点を起点とした入射ビームに対して試料面のなす角が θ の時、受光スリットが入射ビームに対してなす角は 2θ (倍角) となる。この時焦点、試料回転中心、受光スリットの 3 点は常に同一円周上 (円周の半径は θ とともに変わる。) に載っている。したがって、焦点を起点とした発散ビームは試料面上に広がるが、試料面からの回折線は円に内接し、同じ弧の上に立つすべての角は等しいという幾何学的定理により受光スリット位置へ集中してくる。この光学系の特徴は、

- (1) 大きな立体角の発散角ビームが試料面で回折され一点に集中するので X 線強度、分解能共に優れた光学系である、
- (2) 回折角度 (2θ) が高角度になるにしたがって X 線の試料への侵入深さが大きくなる、
- (3) 回折に寄与する結晶面は常に試料面に平行な面である、

などである。

本研究では、集中光学系を用いて広い範囲に渡って $\theta - 2\theta$ スキャンを行い、X 線回折パターンを得ている。そして、その X 線回折パターンから定性分析として、結晶性、配向性を調べる、また定量分析として格子定数を求めている。格子定数を求める際には、Si 粉末を用いて較正直線を作成し、それを元にして較正を行っている。

2.8 結言

本章では、本研究で用いた酸化物薄膜の作成法と作成された薄膜の評価法についてその原理と特徴を整理して述べた。本研究において開発された熱陰極ペニング型スパッタ法は、制御性に優れている、酸化物薄膜を作成する際に問題となっている成膜時に発生する高エネルギーの荷電粒子による膜への衝撃を抑制することができるという特徴を有しており、酸化物薄膜の作成法として適しているといえる。また、本研究において酸素定量法として確立した共鳴散乱 RBS 法は、非破壊で、元素の含有量の深さ分析を定量的に行え、その上結晶性を評価できるという従来の RBS 法の特徴をそのまま引き継いでいると同時に、従来の RBS 法では困難であった酸素に対する高感度の分析を行うことができる。ここで酸素に対する感度は、AES、SIMS と比較して劣ることに注意が必要ではあるが、絶対量を知ることができる、そしていかなる酸化物に対しても応用できるという他の手法にはない大きな特徴を有しており、酸化物薄膜の評価法として優れているといえる。

第3章 実験装置と実験手法

3.1 緒言

この章では、酸化物薄膜の作成に用いられた熱陰極ペニング型スパッタ装置と、作成された薄膜の酸素分析に用いられた高エネルギーイオン分析装置を中心に、実験装置と実験手法について詳しく述べる。

3.2 薄膜の作成

3.2.1 熱陰極ペニング型スパッタ装置

熱陰極ペニング型スパッタ装置の概略図を図 3.1 に示す。

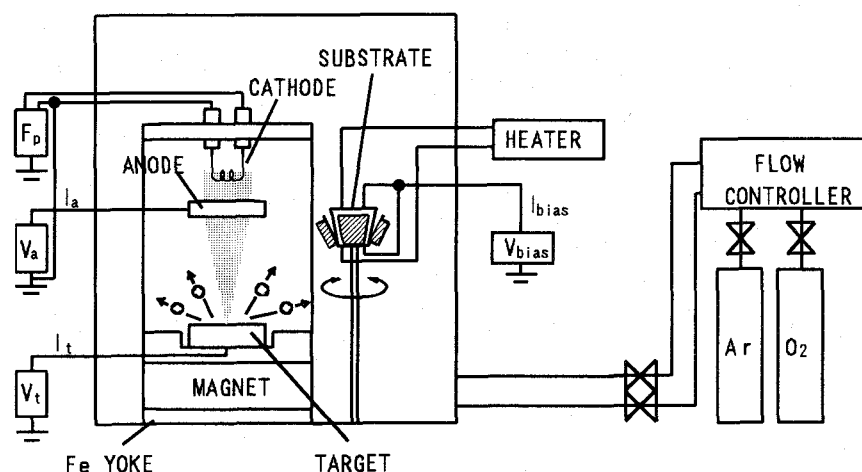


図 3.1 熱陰極ペニング型スパッタ装置。

熱陰極ペニング型スパッタ装置は、矩形の鉄ヨークに永久磁石を付けた構造をしており、熱陰極フィラメント (Cathod) は、図 3.1 に示す様に取り付けられている。この熱陰極フィラメントにより熱電子を供給する為、安定なプラズマを発生させるための条件が従来のペニング放電方式と著しく異なり、例えばアノード電圧 (V_a) が 100 V 以下でも高密度なプラズマが得られる。また、プラズマの発生とは独立にターゲット材料に電圧 (V_t) を加えることにより、スパッタリングレイトを制御することができる。ターゲット材料には DC、RF の両方の電圧が印加でき、それぞれ導電性、絶縁性のターゲット材料を用いた成膜が可能である。

熱陰極フィラメントには、タングステンをコイル状にしたものを、また永久磁石には、約 800 G の磁束密度のものを使用している。基板ホルダーは、ターゲットの法線に対し、45 度の方向に取り付けられており、基板がプラズマにさらされない配置となっている。また、基板ホルダーには成膜条件を変えるための幾つかの工夫が施されている。第 1 に、基板ホルダーには、ヒーターと熱電対が取り付けられており、基板の加熱及び基板温度のモニ

ターができるようになっている。第2に、基板ホルダーにはバイアス電圧を加えることができ、その時に流れるイオン電流のモニターも同時に行えるようになっている。

次に、熱陰極ペニング型スパッタ装置のプラズマの特性について調べた結果を述べる。図 3.2 は、プラズマが生成され、放電が安定する時のガス圧とアノード電圧の関係を示している。スパッタガスとして用いる Ar ガスの圧力が減少するにつれてアノード電圧が高くなっていることがわかる。そして、Ar のガス圧が $\sim 10^{-4}$ Torr という低ガス圧でも安定したプラズマが得られることがわかった。図 3.3 は、膜中の不純物とアノード電圧の関係を示している。不純物の含有量は、RBS 法によって調べている。図 3.3 から、アノード電圧が高くなると不純物の混入量が増えることがわかる。

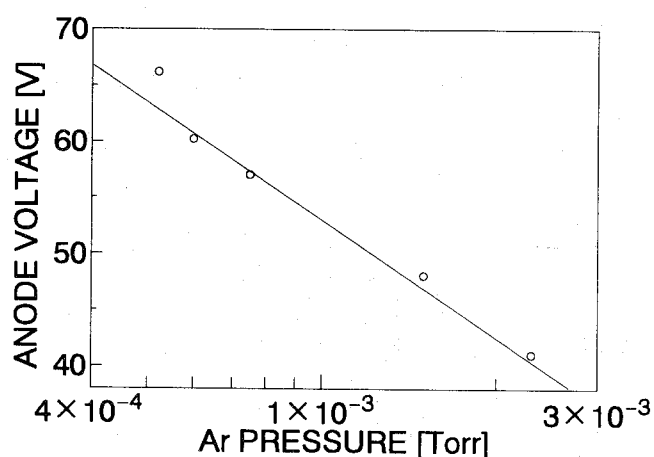


図 3.2 プラズマ生成限界点とスパッタリングガス圧の関係。

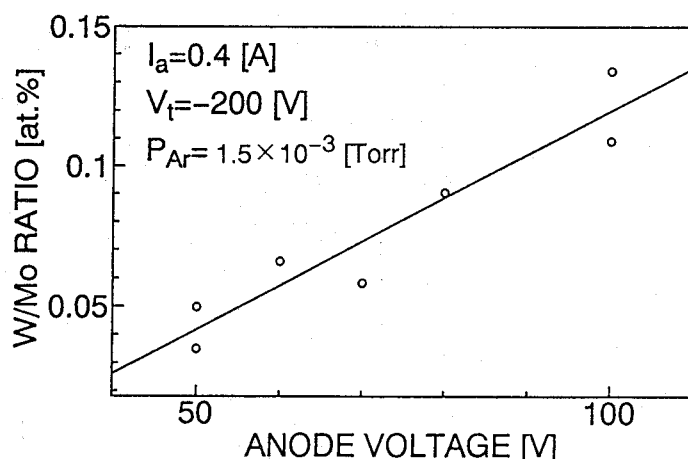


図 3.3 膜中の不純物とアノード電圧の関係。

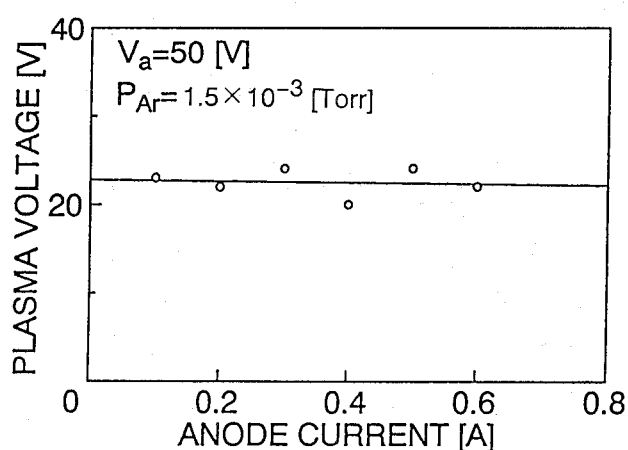


図 3.4 プラズマ電位とアノード電流の関係。

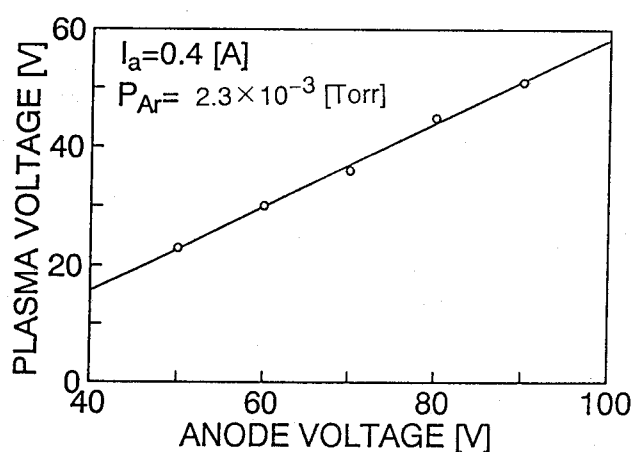


図 3.5 プラズマ電位とアノード電圧の関係。

次に図 3.4 はプラズマ電位とアノード電流の関係を示している。アノード電流は、熱陰極加熱電流によって制御している。また、プラズマ電位は、ラングミュア探針法³²⁻³⁵⁾を用いて測定している。図 3.4 から、プラズマ電位は、アノード電流に依存せず一定であることがわかる。図 3.5 は、プラズマ電位とアノード電圧の関係を示している。プラズマ電

位がアノード電圧が大きくなるにつれて上昇していることがわかる。スパッタリングによる薄膜形成の際、プラズマによって形成された荷電粒子は、プラズマ電位と基板との電位差で加速され、基板を衝撃すると考えられる。そして、最近ではこのような低エネルギー ($\leq 40\text{eV}$) のイオン照射が膜構造に影響を及ぼすことが明らかとなってきた¹⁴⁾。したがって、成膜の際のプラズマ電位を適切な大きさに設定することが重要となる。以上述べてきたように、熱陰極加熱電流、アノード電圧、Ar ガス圧を変化させることによってプラズマを制御することができるということ、不純物の混入量が変化するということがわかった。実際の酸化物薄膜の作成の際には得られたプラズマ特性を元にして、熱陰極加熱電流、アノード電圧、Ar ガス圧を決定した。

スパッタチェンバーには、ターボ分子ポンプ、その排気口にはロータリーポンプとつながっており、チェンバー内の真空排気を行っている。成膜の際にはベーキング及びゲッターポンプによりさらに高い真空度まで到達させることができ、ベース圧力は $\sim 10^{-8}$ Torr である。図 3.5 は、ゲッターポンプをいれる前と後の、チェンバー内の残留ガスを四重極質量分析計 (QMS)¹⁾ によって分析した結果を示している。図中の M は QMS の感度を表わし、値が小さいほど高感度となる。

ゲッターポンプをいれる前の QMS スペクトル (図 3.5(a)) から、この時、 H_2 、 H_2O 、 CO が主な不純物成分であることがわかる。一方、ゲッターポンプで真空引きを行った後の QMS スペクトル (図 3.5(b)) は、図 3.5(a) と比較して、 H_2O 、 CO のピークハイトが大きく減少していることがわかる。このことから、残留ガスにおける水の成分が大きく減少したといえる。

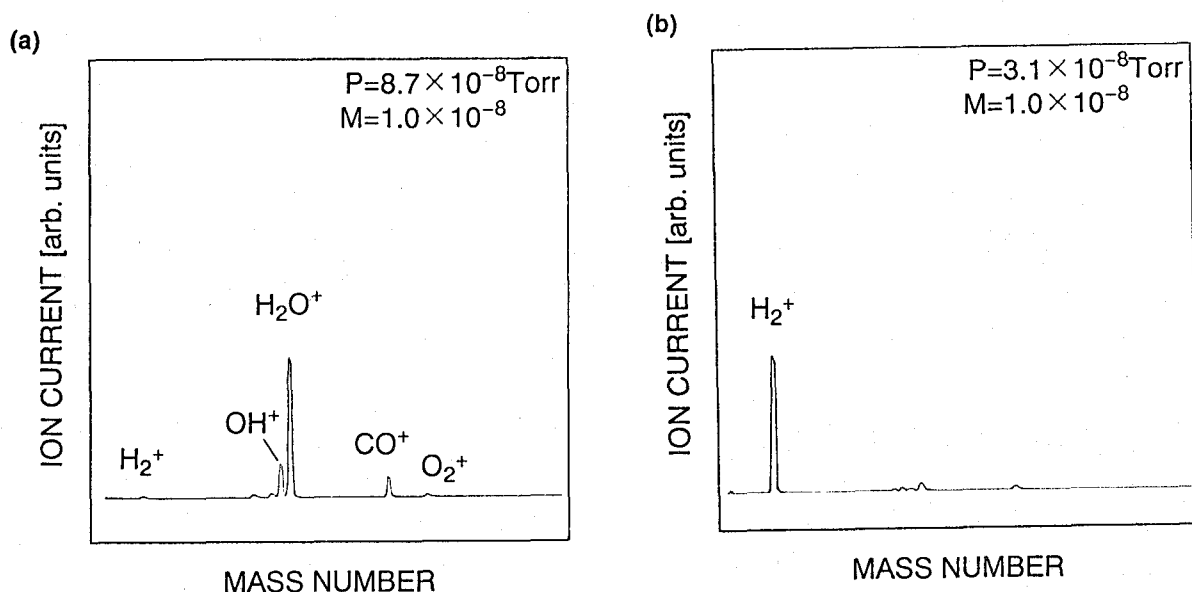


図 3.5 スパッタチェンバー内の残留ガスの分析。((a) ゲッターポンプをいれる前、(b) ゲッターポンプを入れた後。)

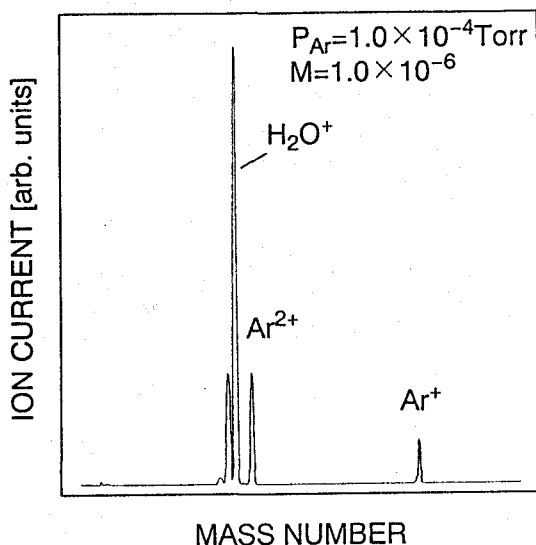


図 3.6 スパッタリングガスの分析。

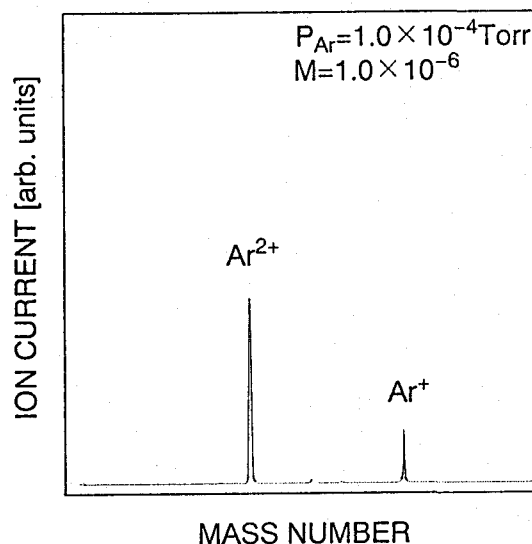


図 3.7 スパッタリングガスの分析。(ドライカラムを通した後。)

成膜の際に導入するガスは Flow Controller により一定の流量を保ちながらチャンバー内に導入される。チャンバー内には 2 種類のガスが導入できるようになっており、一方をスパッタリングガス (Ar)、そしてもう一方を反応性ガス (O_2) の導入に用いた。次に、導入ガスを QMS によって分析した結果を述べる。図 3.6 は、ベースまで真空排気を行った後に 1×10^{-4} Torr まで Ar を導入した時の QMS スペクトルである。図 3.6 を見ると Ar の信号以外に大きな H_2O の信号が見られる。これは、ガス導入もとである Ar ボンベに、元々水が混入していたためであると考えている。このガス中に含まれる H_2O を取り除くためにガスを高性能のドライヤーであるドライカラムを通してからチャンバー内に導入した。この時の QMS スペクトルを図 3.7 に示す。図 3.7 を見ると先ほど見られた H_2O の信号がほとんどなくなっていることがわかる。このことからドライカラムを用いることによって、不純物を取り除いた純粋なガスを導入することができる。

以上述べてきたチャンバー内あるいは、導入ガスに存在する残留不純物ガス、主に水は薄膜の特性に影響を及ぼすため、十分注意が必要である^{53,54)}。

3.2.2 透明伝導性薄膜の作成^{55,56)}

熱陰極ペニング型スパッタ装置による酸化物薄膜の作成として、透明伝導性薄膜 ITO を作成した。ターゲットには DC 電圧を印加し、その大きさによって成膜速度をコントロールした。まず始めに ITO 薄膜の基礎特性を得るために、熱陰極ペニング型スパッタ法の基本的パラメータである基板温度、Ar ガス圧、ターゲット電圧を変えて膜を作成し、評価を行った。次に膜中の酸素含有量を変化させるために、酸素分圧を変える、成膜後にアニールを施す、そして基板にバイアス電圧を印加するといった応用的成膜を行った。表 3.1 に

成膜条件を示す。ターゲット材料には In_2O_3 (SnO_2 : 5~10 wt%) の焼結体を用いた。ターゲットの組成については、一般に低抵抗 ITO 薄膜の作成のために SnO_2 が 5~10 wt% ドープされたものが使われていることから、本研究においても 5wt%あるいは、10wt%のターゲットを用いた。また基板に用いた Corning 7059 は、米国コーニング社製のノンアルカリガラスであり、膜特性に影響を及ぼす膜へのアルカリの拡散を心配する必要がなくなる⁵⁷⁾。基板は成膜前にイソプロピルアルコールの蒸気槽に挿入され、表面に付着した油脂などの溶解除去が施されている¹⁾。図 3.8 に作成された ITO 薄膜の典型的な X 線回折パターンを示す。Powder diffraction file から回折ピークは ITO の結晶構造として知られているビックスバイト構造を反映した反射によるものであることがわかった⁵⁸⁾。

表 3.1 ITO 薄膜の成膜条件

Anode Voltage (Va)	50V
Anode Current (Ia)	0. 3, 0. 6A
Target	$\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (SnO_2 : 5, 10wt%) In_2O_3
Substrate	Corning7059
Base Pressure	$\sim 10^{-8}$ Torr
Ar+O ₂ Pressure	5×10^{-4} Torr
O ₂ Pressure (Po)	$5 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ Torr
Target Voltage (Vt)	-50~-600V
Target Current (It)	20~40mA
Substrate Temperature (Ts)	RT~400℃
Substrate Bias Voltage (Vs)	0~-100V
Thickness	1000Å
Deposition Rate	20~30Å/min
Post-annealing	
Pressure	$\sim 10^{-8}$ Torr
Temperature	400℃
Time	2hour

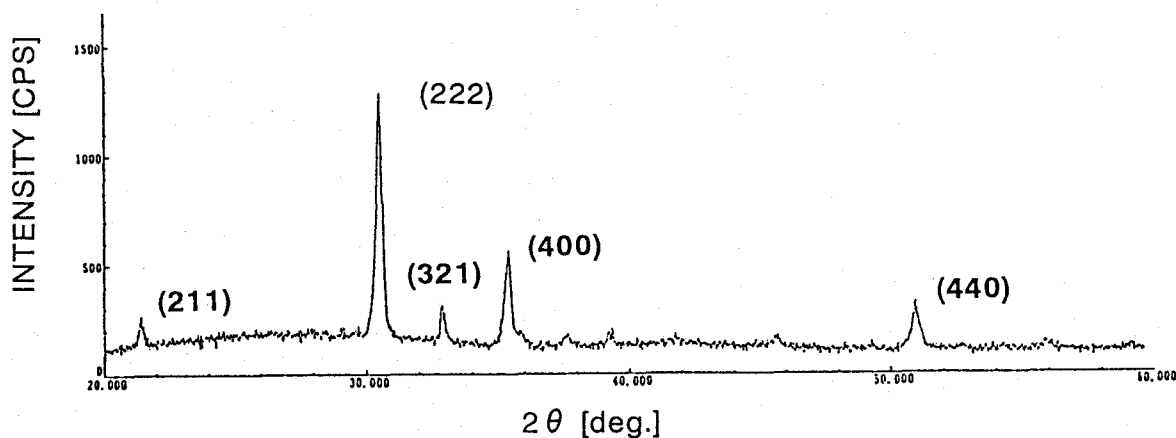


図 3.8 ITO 薄膜の典型的な X 線回折パターン。

3.2.3 強誘電体薄膜の作成 ⁵⁹⁻⁶²⁾

表 3.2 PZT 薄膜の成膜条件

Anode Voltage (Va)	50V
Anode Current (Ia)	0.6A
Target	Pb (Zr _{0.53} Ti _{0.47}) O ₃
Substrate	Pt/MgO (100)
Base Pressure	3.0×10 ⁻⁷ Torr
Ar+O ₂ Pressure	1.0×10 ⁻³ Torr
O ₂ Pressure (Po)	3×10 ⁻⁷ ~1.0×10 ⁻⁴ Torr
RF Power	50W
Substrate Temperature (Ts)	20~120℃
Thickness	2000Å
Deposition Rate	20~30Å/min
ポストアニール	
大気中	
Temperature	300~700℃
Time	10~120min

熱陰極ペニング型スパッタ装置を用いて、強誘電体薄膜の代表的なものである PZT 薄膜を作成した。ターゲットには絶縁物のスパッタリングを可能とするために RF 電圧を印加している。まず始めに膜を結晶化させるために、成膜後アニールを施した。次に、膜中の酸素含有量を変化させるために、アニール条件を変えろといった応用的成膜を行った。表 4.2 に成膜条件を示す。ターゲット材料には Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ の焼結体を用いた。ターゲットの組成に関しては、バルクの PZT での morphotropic phase boundary として知られる組成が Zr/Ti = 52/48 であり ⁶³⁾、この組成の周辺において、高い誘電率をもった PZT 薄膜が形成されるといった報告 ⁶²⁾ が数多くなされていることから、Zr/Ti = 53/47 の組成をもったターゲットを選んだ。また、基板にはペロブスカイト PZT の格子定数と近い格子定数を持った MgO 単結晶を用いた ⁵⁸⁾。基板表面は、劈開面の (100) 面である。MgO 基板には、PZT 薄膜のエピタキシャル成長を促進させるという目的で、(100) 面に配向させた白金膜を DC スパッタ法により約 1000Å MgO 基板上に作成した ⁶²⁾。エピタキシャル強誘電体薄膜は、低損失の光導波路素子として有望視されており、高い配向性をもった PZT 薄膜の作成を目的として、盛んに研究がなされている ^{64,65)}。また、基礎的な情報を得るための材料としても高い結晶性をもった PZT 薄膜を作成し、分析することは重要である。白金薄膜の成膜前に、MgO 基板は表面に付着した汚れを取り除くために、アセトンを用いて超音波洗浄が施されている。図 3.9 は MgO 基板上に作成された白金薄膜の X 線回折パターンを示しており、白金薄膜が基板の結晶方位と同じ方位をもって成長していることがわかる。さらに白金でコートされた基板上に作成された PZT 薄膜の X 線回折パターンを図 3.10 に示す。回折ピークは、PZT のペロブスカイト構造を反映した反射によるものであり ⁵⁸⁾、さらにそのピークから、PZT 膜は c 軸に配向しているという

ことがわかった。

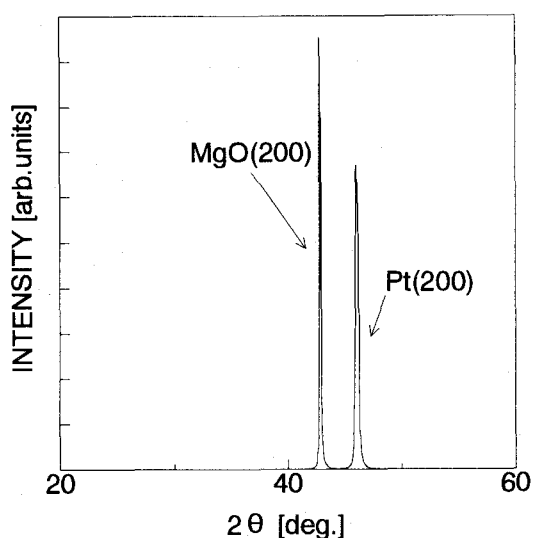


図 3.9 Pt 薄膜の典型的な X 線回折パターン。

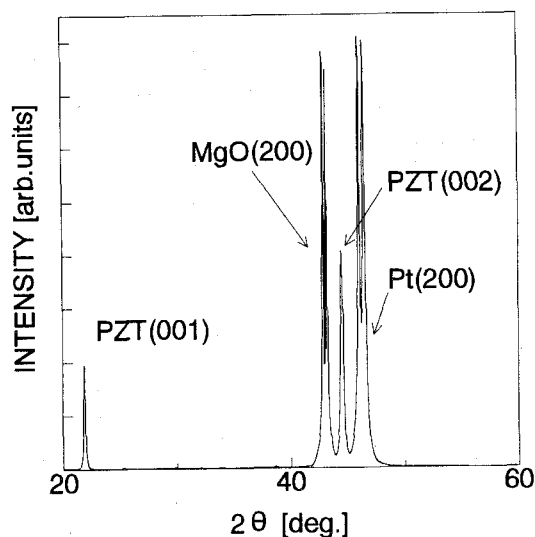


図 3.10 PZT 薄膜の典型的な X 線回折パターン。

3.3 高エネルギーイオン分析^{38,66,67)}

3.3.1 加速器

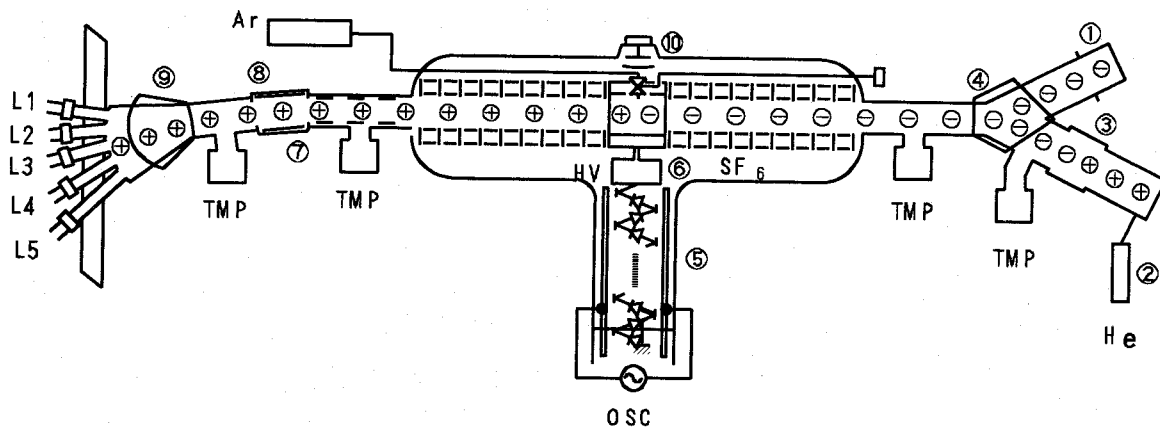
実験に用いた高エネルギーイオンビームは、米国 GIC 社製 1.7MV タンデム型加速器 (タンデトロン) により供給された。タンデム方式では、図 3.11 に示すように、負のイオン源を低エネルギー側に置き、コッククロフト・ウォルトン方式により得られる高電圧 (HV) までは、負イオンを加速する。ここで、負イオンをストリッピングガス (Ar) で正イオンに荷電変換し、高エネルギーのイオンビームを得るものである。HV ターミナル電圧は、最大 1700 kV まで昇圧可能であり、その変動は、± 1kV 以下である。

いま、HV ターミナル電圧を、 V_T [MV] とする。高エネルギー側で加速される正イオンの電荷を e ($= 1.602 \times 10^{-19}$ C) 単位で Z とすれば、加速電圧は、 $Z \cdot V_T$ [MV] である。負のイオン源からの入射エネルギーを E_i とし、 $Z = 1$ の負イオンを HV ターミナルまで加速するとすれば、全粒子エネルギーは、

$$E = (1 + Z) e V_T + E_i \quad (3-4)$$

となる。例えば、 $E_i = 16$ keV、 $V_T = 1.5$ MV の時、3 価の負イオンでは $E = 6.016$ MeV となり、2 価の負イオンでは $E = 4.516$ MeV の粒子エネルギーとなる。このように HV ターミナル電圧の 2 倍以上に相当する粒子エネルギーをイオンに与えるのが、タンデム方

式の利点である。



- (1) 固体負イオン源 (Cs スパッタ型)
- (2) 気体イオン源 (デュオプラズマトロン型)
- (3) Li 電荷変換カナル
- (4) イオン源切換マグネット
- (5) 高電圧発生器
- (6) 電荷変換カナル (ガス導入型)
- (7) ビーム集束レンズ (静電 Q ポール型)
- (8) エネルギー分析器 (15° 偏向型)
- (9) ビームライン切換マグネット
- (10) 静電誘導高電圧計 (GMV)

図 3.11 1.7MV タンデム型加速器

3.3.2 イオン源

負イオンの発生には、デュオプラズマトロンイオン源を用いた。これは、図 3.12 に示すように強磁場の熱陰極放電で、ガス中に生じる濃いプラズマを利用する放電管である。一度、正イオンとして取り出された後、Li 電荷変換カナルを通し、負イオンとして加

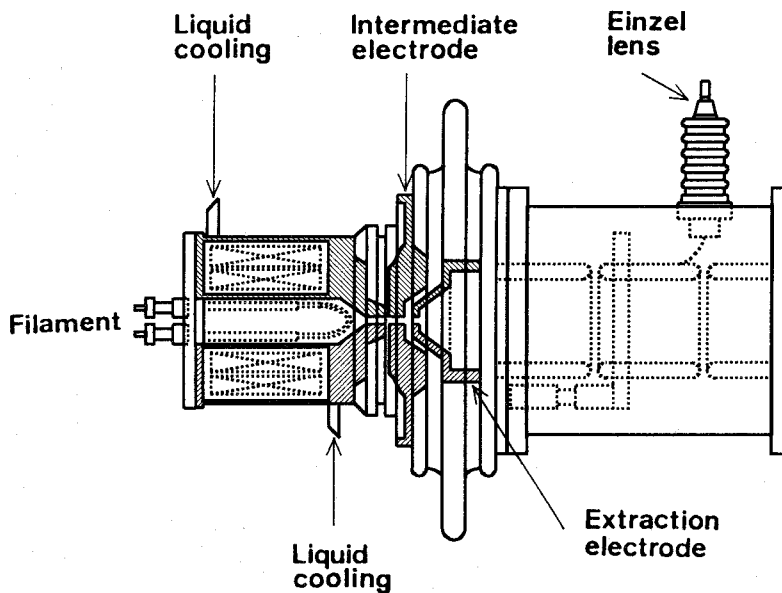


図 3.12 デュオプラズマトロンイオン源。

速管に導いてある。

3.3.3 入射イオンビーム

実験に用いた入射イオンビームは、ヘリウムイオン ($^4\text{He}^+$, $^4\text{He}^{2+}$) であり、ビームカレントは1~10 nA である。入射イオンビームのエネルギーの較正は、標準試料を用いて行った。図 3.13 は、標準試料である TiO_2 単結晶に対して得られた RBS スペクトルであり、実線がシミュレーション結果である。このようにして実験値とシミュレーション結果が最も一致したときのシミュレーションのパラメータとして、入射エネルギーを決定した。この入射エネルギーの値によって、膜のどの深さで共鳴散乱が生じるのかが決まるため、入射エネルギーの較正は重要である。また測定に要する時間は、イオンのエネルギー、試料や必要とする精度によって異なるが、約 10 分程度が標準である。

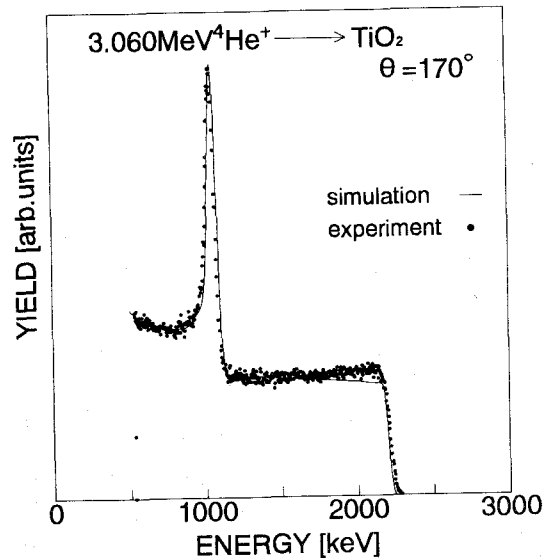


図 3.13 TiO_2 単結晶の共鳴散乱 RBS スペクトル。

3.3.4 測定用真空装置と散乱イオン検出系

実験に用いた測定用真空装置を図 3.14 に示す。0.6~5.1 MeV に加速されたヘリウムのイオンビームは、直径 2 mm のコリメータを通り、試料に照射される。コリメータで発生する 2 次電子放出のターゲット電流値への影響は、コリメータと試料との距離が約 20 cm あるために、存在しないと思われる。試料に当たる入射イオンビームの電流値の測定は、試料支持器を電氣的に

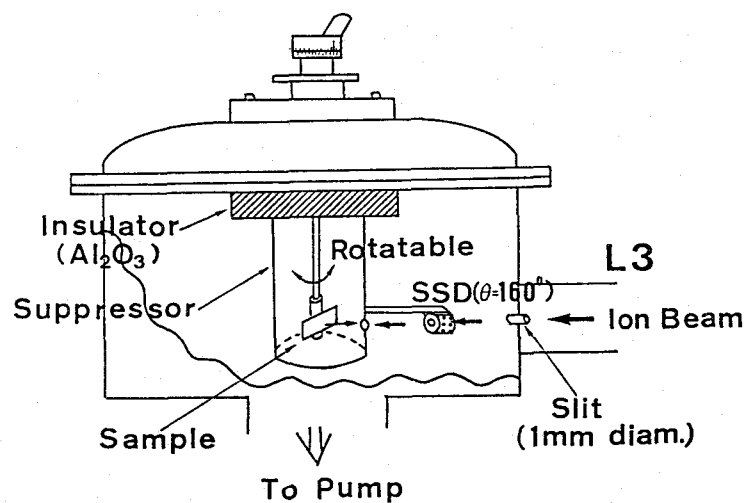


図 3.14 測定用真空装置。

チェンバーと絶縁し、これに電流計を接続して行い、電流積分器によって入射粒子数も測定している。また、試料からの 2 次電子を捕集するため、絶縁されたステンレス製円筒

(2次電子抑制箱)を試料支持器のまわりに配置し、両者をリード線で結び同電位としている。そして、この時得られる入射電流値は、10 nA 程度である。また、280 l/s のターボ分子ポンプ1基とロータリーポンプ1基によりチャンバー内は排気され $\sim 10^{-6}$ Torr の真空度に到達する。

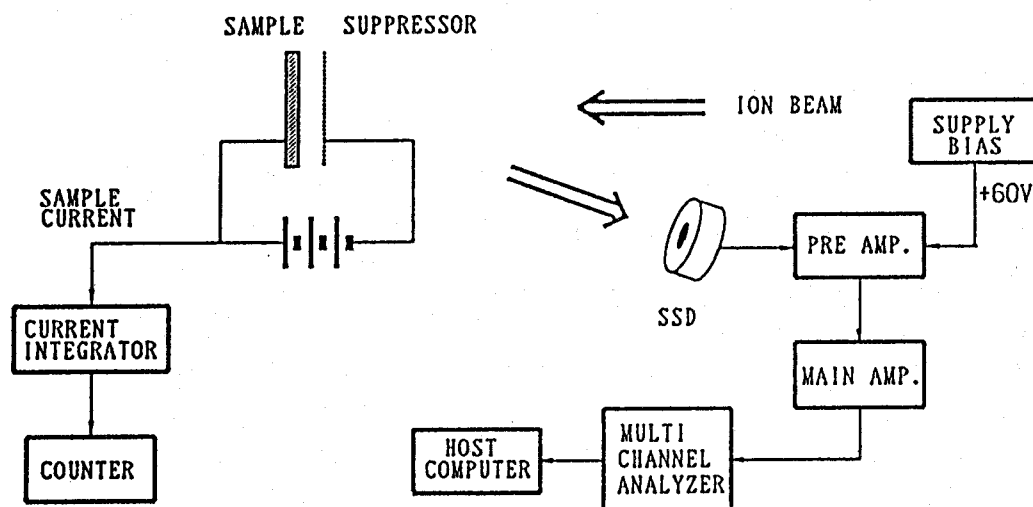


図 3.15 散乱イオン検出系。

次に、散乱イオン検出系の概略を図 3.15 に示す。散乱イオンの検出器は、18keV の分解能をもったシリコン表面障壁型検出器 (SSBD) を使用した。検出器で受けた電気信号は、ORTEC 社製前置増幅器、主増幅器で増幅された後に同社製 MCA に送られ測定される仕組みとなっている。ここで得られたエネルギースペクトルは、日本電気社製マイクロコンピュータに取り込まれフロッピーディスクにデータとして記録される。

3.3.5 試料ゴニオメータ

イオンビームと試料との幾何学的条件は、試料ゴニオメータを用いて決定した。試料ゴニオメータの概略を図 3.16 に示す。

試料ゴニオメータでは、1 方向の平行移動と、3 軸の回転 (回転ステップ 0.01°) が可能であり、このことによってイオンビームと試料の幾何学的条件を自由に変えることができる。また、イオンビームの照射による試料の組成ずれを防ぐために、イオンドーズ量が $40\mu\text{C}$ となる度に照射位置を変えて分析を行った。

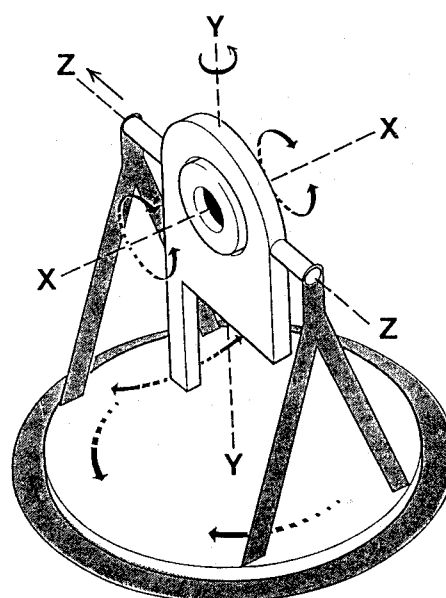


図 3.16 試料ゴニオメータ。

3.3.6 MCA のエネルギー較正⁶⁸⁾

RBS 法によって得られたスペクトルは MCA 上でエネルギーに応じたチャンネル数で与えられる。そこで MCA のチャンネル番号をエネルギーに換算する必要がある。ここで、検出器の種類やメインアンプのゲインや MCA の感度が増減すれば対応関係が変化するので、各実験に対して最も適切な対応関係を持つように条件を選んで、エネルギー較正を行わなければならない。本実験ではエネルギーの較正は、散乱された元素のピーク位置をもとにして行った。以下にこの方法について説明する。インアンプのゲインを、coarse gain = 500 で、MCA の感度を、conversion gain = 1024、offset = 0 と設定し、散乱角 $\theta = 160^\circ$ で、入射エネルギー 3.045 MeV の条件で、C、O、Si、Cu、Y、Ba のそれぞれのエッジやピークのチャンネル番号を測定し、それぞれの元素の kinematic factor からエネルギーの計算を行い、対応関係を求めた。その結果を図 3.17 に示す。

図 3.17 から最小 2 乗法によって求められた MCA のエネルギー較正直線は

$$(Energy) = a \times (Channel\ number) + b \quad [keV] \quad (3-5)$$

$$a=3.426$$

$$b=293.6$$

となった。

図 3.17 から MCA の線形性が良いこと及び散乱角の真値からのずれがわずかであることがわかる。

この較正法は、ピーク位置を決定する際に多少の誤差は入り込むものの、元素そのものを利用しているため、その出現位置に関しては極めて精度が高く、現在行われている最も優れた較正方法の一つである。

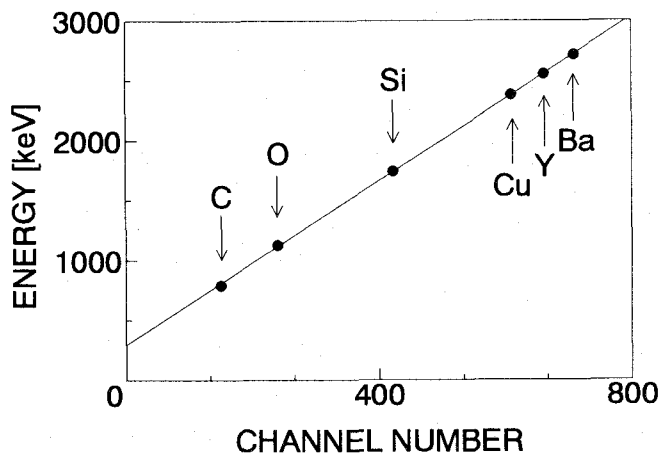


図 3.17 エネルギー較正直線。

3.4 電気的特性測定装置

ガラス基板上に作成された ITO 薄膜に関して、抵抗率、移動度、そしてキャリア密度の測定を、van der Pauw 法を用いて行った。測定装置は、定電流源、デジタルボルトメータ、電磁石、試料ホルダーなどから構成されており、試料電極のオーミック性をチェックした後、定電流源を用いて試料に 1~2mA の電流を流し、電極間の電圧をデジタルボルト

メータで読み取り、すでに調べられた膜厚と測定された電圧値により、抵抗率を求めた。次に試料に電磁石により 2000G の磁界を印加し、Hall 効果によって生じたホール電圧を測定し、キャリア密度、移動度を求めた。測定の際には、試料に流す電流の大きさによって測定値のドリフトなどが生じ測定が困難となるため、電流値の最適化のための予備測定を行った後に、実際の測定を行っている。また膜厚の測定には、光多重干渉法¹⁾を用いた。

3.5 透過率測定装置

ITO 薄膜の透過率の測定には島津製作所製の自記分光光度計を使用した。ダブルビーム法を用いており、光源には、重水素ランプとハロゲンランプを用い、紫外、可視領域の波長 ($\lambda = 200 \sim 800 \text{ nm}$) に対する透過率の測定を行った。また測定の際の参照用試料には Corning 7059 ガラス基板を用いている。

3.6 X 線回折装置⁴⁷⁾

ITO、PZT 薄膜の結晶性の評価には、理学電機製の自動 X 線回折計システム MXP シリーズを使用した。X 線源としては、 CuK_α を用い、その際の管電圧、管電流はそれぞれ 45 kV、140 mA に設定した。薄膜の結晶化度や、結晶粒の優先配向を求めるため、集中光学系を用いて、 2θ が $20 \sim 60^\circ$ の広い範囲の X 線回折パターンを、スキャンスピード $5^\circ/\text{min}$ の連続スキャンで測定している。さらに、回折ピークのプロファイルを正確に測定する場合には、スキャンスピードを $0.5^\circ/\text{min}$ と遅くして測定を行った。得られた回折パターンに対して適応化平滑法によりバックグラウンド部の雑音を除去した後、Savitzky-Golay 法で平滑化を行い、さらに、Rachiger 法をもちいて $\text{K}_{\alpha 2}$ の除去を行い (強度比は 0.5 としている。)、 $\text{K}_{\alpha 1}$ のみのプロファイルを求めている。回折角度の読み取りは、ピークプロファイルの重心位置を求めて、これに対する 2θ の値をピーク位置とした。

3.7 結言

本章では、酸化物薄膜の作成とその評価のために用いた実験装置と実験手法について、詳細に述べた。熱陰極ペニング型スパッタ装置は、独立に制御できるパラメータが多く、スパッタ法で作成された膜の物性を調べるのに適している。また、高エネルギーイオンビーム分析装置では、加速器において、ターミナル電圧で 1.7MV 昇圧可能であることから、通常の RBS 法はもちろんのこと共鳴散乱 RBS 法が使える、また試料ゴニオメータによりイオンビームの入射角を精密に制御できるため、チャネリング法も使える。したがって、膜の組成と同時に結晶性も評価でき、酸化物薄膜を分析するのに適している。これらの装置と手法を用いて以下の章に述べる各研究対象に応用することによって有意義な結果を得ることができた。

第4章 共鳴散乱を用いた酸素分析法 (共鳴散乱 RBS 法)

4.1 緒言

本章では、共鳴散乱 RBS 法を酸素の定量分析に応用する際に必要となる散乱断面積の較正を中心に、共鳴散乱を用いた酸素分析法について述べる。共鳴散乱を利用することによって、酸素に対する感度を上げることが可能になるわけであるが、定量分析に応用する際、標準試料による散乱断面積の較正が必要となる。この較正法に関しては様々なものが提案されており、大きくは直接法²³⁻²⁷⁾とシミュレーションによる方法^{21,22,28)}に分けられる。直接法の代表的なものである酸素ピークの高さを用いる方法では基板の信号によってしばしば大きな誤差を伴う²⁵⁾、またシミュレーションによる方法²²⁾では、酸素信号の形状に合わせようとする傾向があり、酸素ピークの高さに関して僅かなずれが見られる。このように、どちらの方法も高精度に定量分析を行うには不十分な点があるように思われる。そこで、独自に較正法を開発し、酸化物薄膜の酸素定量分析への応用に成功した。ここではその較正方法について詳細に述べる。また、定量分析における精度と分解能についても検討を行う。

4.2 定量分析のための較正

4.2.1 直接法

共鳴散乱 RBS 法を用いると、共鳴散乱現象により酸素の散乱断面積が増大し、酸素の収量の増大により、スペクトルにおいて鋭いピークが観察される。このピークの高さを用いることによって酸素の散乱断面積を較正することができる。しかしながら、基板の信号の影響、あるいは、酸素ピークの形状により、正確に酸素ピークの高さを求めることは困難であった。そこで、独自に酸素ピークの高さを求める方法を考案し、さらにその方法をプログラム化することにより、ピークの高さを正確に求め、その手続きを容易にすることに成功した。以下にその詳細を述べる。

考案した方法は酸素ピークの高さを酸素信号の面積から求めるものであり、2つの過程から構成されている。これらの模式図を図4.1と図4.2に示す。第1の手続きを以下に述べる。

- (1) 酸素信号が含まれる領域を暫定的に選択する。
- (2) 暫定的に選んだ領域の面積を計算する。
- (3) 選んだ領域の面積から図4.1(a)でAのラベルで示されたバックグラウンドの信号である台形の領域の面積をひく。
- (4) 残された三角形の領域が酸素による信号であることから、この面積を三角形の底辺にあたる水平方向の長さ Δx で割り、その後2を掛けることによって酸素信号によるピークの高さ Δy が求まる。(図4.1(b)参照。)

(5) 様々な酸素信号の領域に対して酸素ピークの高さ $\Delta y'$ を計算する。これらの手続きはプログラムによって処理される。

(6) この手続きを通して、最大値を持った酸素ピークの高さを真の酸素ピークの高さとする。

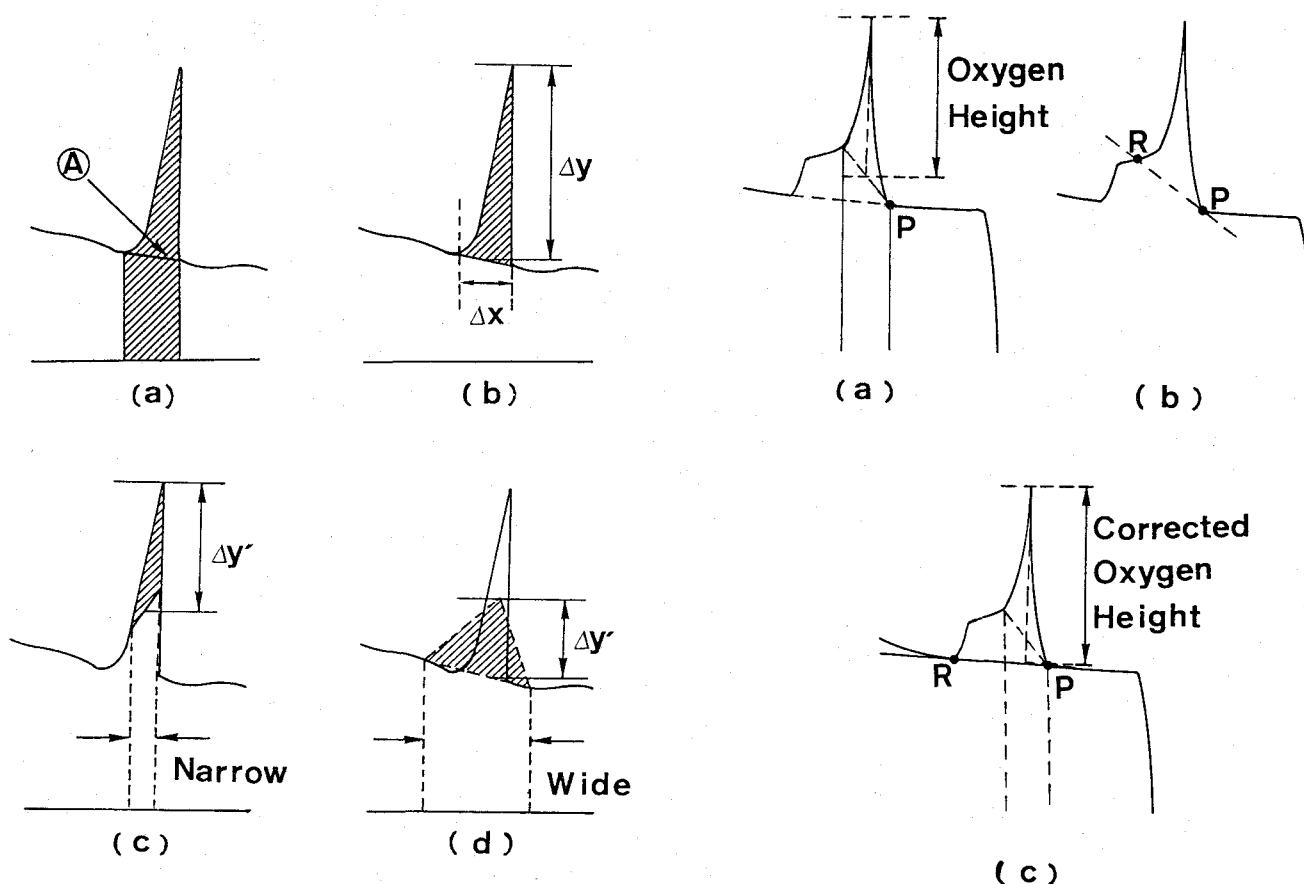


図 4.1 抽出過程の模式図。(補正なし。)

- (a) 酸素信号が含まれている領域を選択する。
- (b) バックグラウンドを引くことによって三角形の領域を抽出する。
- (c) 選択した領域が狭い場合、得られる酸素ピークの高さは、実際のものより小さくなる。
- (d) 選択した領域が広い場合、やはり得られる酸素ピークの高さは、実際のものより小さくなる。

もし、コンピュータが酸素信号の領域を実際の領域よりも狭く取った場合、計算される酸素ピークの高さは低く見積られる。(図 4.1(c) 参照。) 同様に、もしコンピュータが実際の領域よりも広く取った場合、酸素ピークの高さは低く見積られる (図 4.1(d) 参照)。このような過程により計算された酸素ピークの高さは最も大きいものになる。この段階で、一つの酸素ピークの高さを実際のスペクトルから抽出することができる。また同時に、コンピュータによって、選んだ領域における三角形の底辺の左位置と右位置も決定される。しかしながら、低エネルギー側にショルダーを持った酸素信号から酸素ピークの高さを正確に見積もる場合、特に膜厚の厚い酸化物薄膜を分析する際に生じるのであるが、上記の過程

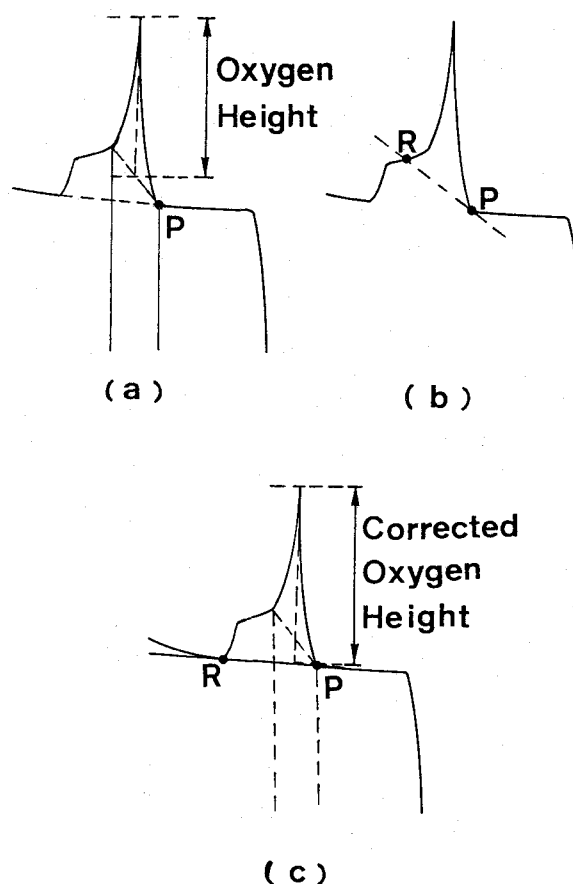


図 4.2 酸素ピークの抽出法の補正の模式図。

- (a) ピークの高さと右の点 P をメモリに保存する。
- (b) ある点 R をとり P と R を結ぶ。
- (c) 最小の傾きになるように直線 PR を選ぶ。

で計算されたピークの高さは、幾分小さくなる。この場合には、上記の抽出方法は良くなく、補正を行う必要がある。2つ目の過程は、このような低エネルギー側にショルダーを持つスペクトルから酸素ピークの高さを抽出する場合である。この手続きを以下に述べる。

(1) 第1の手続きによって決定された酸素ピークの高さと三角形の底辺における右の位置(点P)を保存しておく。(図4.2(a)参照。)

(2) 十分低いエネルギーの点から点Pにいたるまでの全ての点を選ぶ。(典型的な点としてRを図4.2(b)に示す。)。この場合、P点とR点を含んだ線を引くことができる。

(3) 最も小さい傾きを持った線を選択し、酸素ピークの高さの補正を行う。(図4.2(c)参照。)

これはバックグラウンドの信号に対する接線を引いていることを意味している。この手続きを実行することによって酸素信号の高さを正確に抽出することができる。

図4.3に5904ÅのSiO₂薄膜に対して行った典型的な抽出結果を示す。

第1の抽出結果が "Not Corrected Height" というラベルで示されており、また補正後の結果が "Corrected Height" というラベルで示されている。

このピークの高さの抽出手続きは与えられたスペクトルに対して再現性よく同一の値が得られるという利点をもっている。さらに補正の手続きにおいて、どの点から始めても得られる値は変わらない。このことは、実験誤差に注意は必要なものの、較正法として優れており、この手続きを用いることで、高精度の酸素分析が可能となることを意味している。

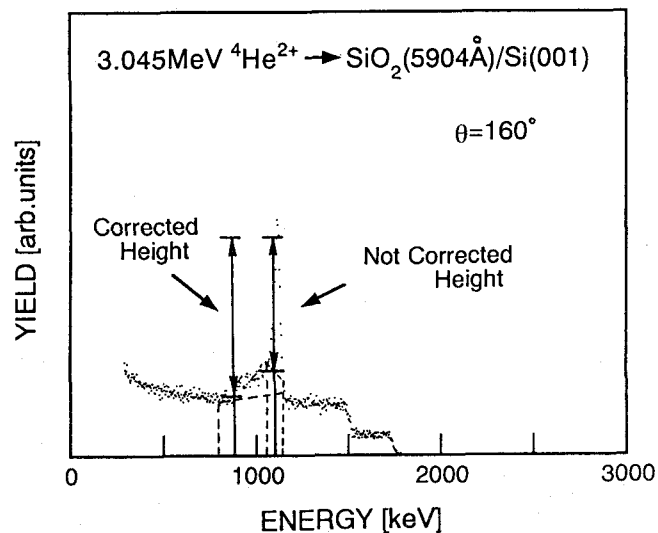


図4.3 膜厚5904ÅのSiO₂膜に対する典型的な抽出結果。

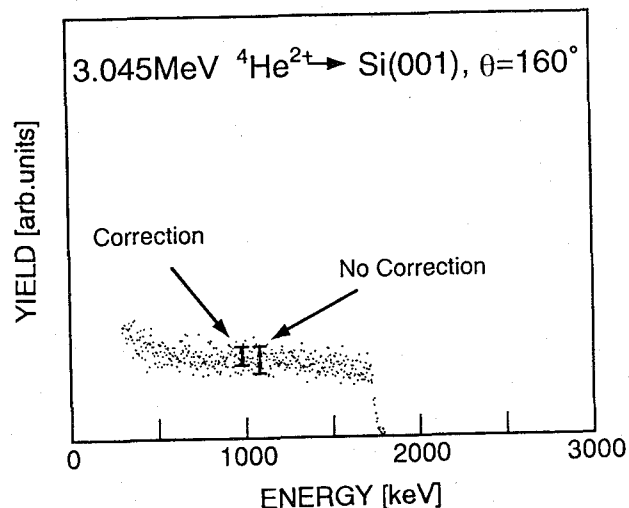


図4.4 酸素信号がない場合における"補正あり"と"補正なし"の抽出結果。

次に、この抽出プロセスの問題点について述べる。その問題点というのは、全く酸素の信号がないスペクトルにおいて、酸素ピークの高さが零にならないということである。

図 4.4 に酸素信号を全く含んでいないスペクトルに対する補正なしの場合とありの場合の抽出手続きの結果を示している。この場合、実際は零であるにもかかわらず何らかの小さな値を示す。この原因として、4.3 節で述べるが、酸素信号の強度 (酸素ピークの高さ) と SiO_2 薄膜の膜厚の関係を示す曲線が原点を通らないということが考えられる。

このように酸素含有量が非常に小さい場合には、系統誤差が現れるが、特に補正した場合には、それは十分無視できる。つまり酸素の信号が全くない酸素ピークの高さは、補正を実行した場合にはほとんどスペクトルにおける標準偏差となっており、補正を行わなかった場合にはスペクトル上のばらつきの最大と最小の差となっている。

4.2.2 シミュレーション

正確に抽出された酸素ピークの高さを酸素の定量分析に応用する際に、分析する試料の構成成分が少ない場合には問題はないが、多元系の試料を分析する場合には、得られる共鳴散乱スペクトルにおいてそれぞれの構成元素によるピークが分離せずに重なり、定量分析が複雑になることから、シミュレーションによって組成比を決定する必要性が生じる。この場合には、酸素のピークの高さによって求めた散乱断面積、つまり 3.045MeV の場合のみの

散乱断面積だけでは不十分であり、入射エネルギー、エネルギーロスを考慮にいたある程度の幅を持ったエネルギーに対する散乱断面積が必要となる。

共鳴散乱における酸素の散乱断面積は、文献などからその値を知ることができ、汎用のシミュレーター⁶⁹⁾には、文献から得られた散乱断面積が入力されている。しかしながらその散乱断面積を実際のシミュレーションに用いる際には、注意が必要である。図 4.5 は、J. A. Leavitt らが報告した値^{70,71)}を使って標準試料 (Si 基板上の SiO_2 膜) に対して得られた共鳴散乱 RBS スペクトルをシミュレートした結果を示している。図 4.5 を見ればわかるように、酸素ピークにおいて実験値とシミュレーション結果との間には大きなずれが見られる。そこでこのずれをなくすために与えられた散乱断面積の補正を行った。その結果、決定された酸素の散乱断面積のエネルギー依存性を図 4.6 に示す。ここで横軸がエネルギーであり、縦軸が、共鳴散乱における酸素の散乱断面積のラザフォード散乱に対

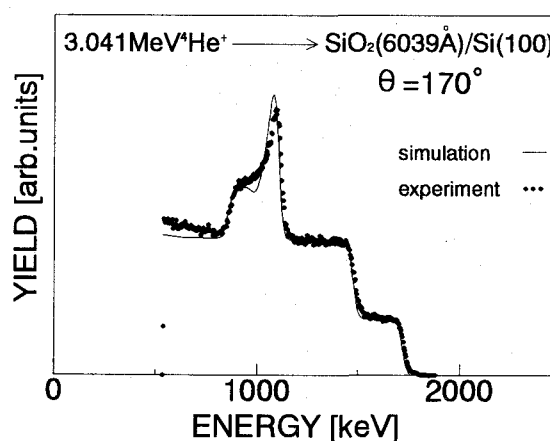


図 4.5 補正前の標準試料の共鳴散乱 RBS スペクトルに対するフィッティングの様子。

する増加分を表わす増加係数 (enhancement factor) を示している。そしてこの補正された酸素の散乱断面積を用いて同様にシミュレートした結果を図 4.7 に示す。図 4.7 を見ると実験値とシミュレーション結果とがきれいに一致していることがわかる。

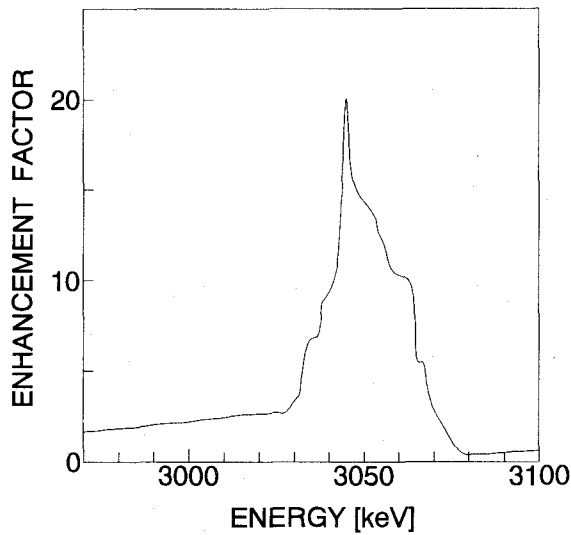


図 4.6 補正を行った酸素の散乱断面積のエネルギー依存性。

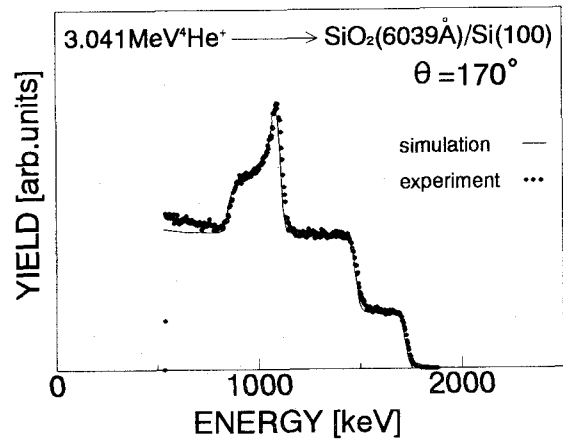


図 4.7 補正後の標準試料の共鳴散乱 RBS スペクトルに対するフィッティングの様子。

また同様に補正された酸素の散乱断面積を用いて強誘電体薄膜 (PTO, PLT 膜) の共鳴散乱 RBS スペクトルに対して行ったシミュレーション結果を図 4.8 に示す。実験値とシミュレーション結果とが良く一致していることがわかる。このようにして、多元系の酸化物に対しても酸素含有量を決定することができる。

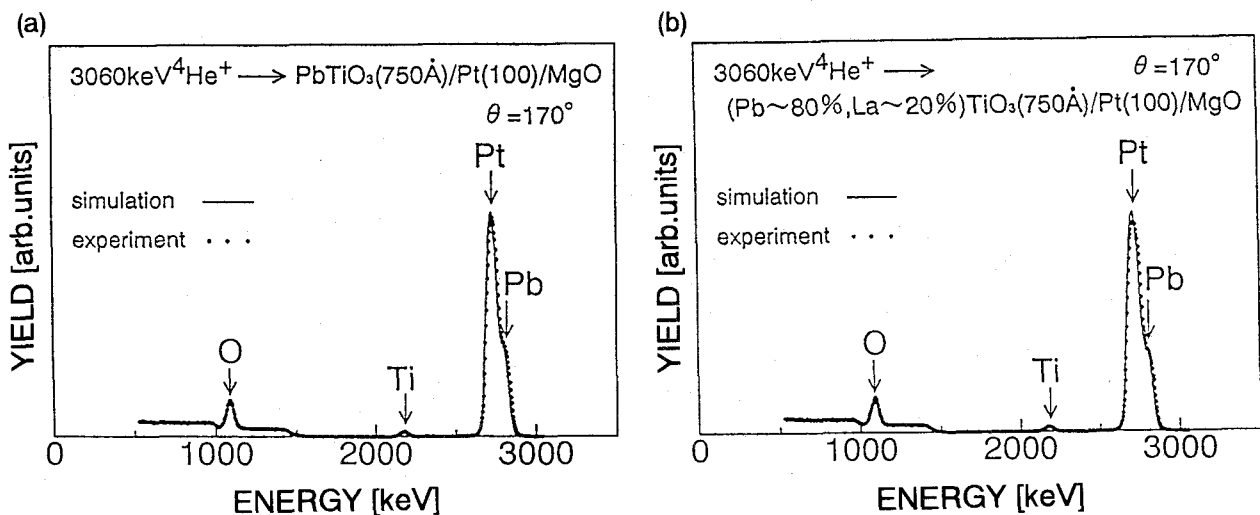


図 4.8 強誘電体薄膜の共鳴散乱 RBS スペクトルに対するシミュレーション結果。((a)PTO 膜、(b)PLT 膜。)

4.3 精度と分解能

共鳴散乱 RBS 法を酸素の定量分析に応用する際の精度及び分解能について検討する。まず、直接法で決定された酸素ピークの高さを酸素の定量分析に応用するためには、共鳴

散乱における酸素の散乱断面積のラザフォード散乱に対する増加分を表わす増加係数を算出する必要がある。増加係数 a は、標準試料として SiO_2 膜を用いた場合、入射イオンのエネルギーをほぼ 3.045MeV とした時に得られる酸素の最大のピークの高さと、その時のシリコンのピークの高さを用いて次の式によって与えられる。

$$a = \frac{\sigma_{\text{Si}} R_{\text{Si}} [\epsilon]_{\text{O}}^{\text{SiO}} H_{\text{O}}}{\sigma_{\text{O}} R_{\text{O}} [\epsilon]_{\text{Si}}^{\text{SiO}} H_{\text{Si}}}, \quad (4-1)$$

ここで、 σ_{Si} と σ_{O} はそれぞれ シリコンと酸素の微分散乱断面積であり、 R_{Si} と R_{O} は SiO_2 膜におけるシリコンと酸素の組成比であり、 $R_{\text{Si}} : R_{\text{O}} = 1 : 2$ である。 $[\epsilon]_{\text{Si}}^{\text{SiO}}$ と $[\epsilon]_{\text{O}}^{\text{SiO}}$ は SiO_2 膜中のヘリウムイオンがそれぞれシリコンと酸素に散乱された場合の阻止断面積因子である²⁰⁾。

表 4.1 異なる入射角で見積もられた酸素の増加係数。

Incident angle α (°)	Enhancement factor a
0	14.7
-20	15.2
40	15.2
average	15.0

表 4.1 は、式 (4-1) によって計算した増加係数であり、それぞれ、表面に対する法線を 0° 入射として、入射角が 0° 、 20° 、 40° の場合の値である。これらの値はほぼ同じであるため、それらの平均値として増加係数を $a = 15.0$ と決めた。この時の標準偏差は 2% であった。また、この増加係数を用いて各種酸化物薄膜の酸素含有量を決定した結果、その値の標準偏差は 5% であった。したがって増加係数に含まれる誤差を考慮すると、今回考案した酸素ピークの高さの抽出法による誤差は、2~5% であると考えられる。

式 (4-1) を見ればわかるように、増加係数は標準試料（この場合、 SiO_2 薄膜）の組成比がわかっているものとして計算されている。したがって、実際の標準試料の組成比がもしずれていれば、増加係数の値は信頼出来ないものになってしまう。このようなことから、定量分析における精度は、標準試料によって決まるといってよい。本研究では、標準試料として乾燥酸素雰囲気中で熱酸化によって作成した SiO_2 を選び、較正を行っている。

図 4.9 に、いろいろな膜厚の SiO_2 薄膜に対する酸素信号強度とそれに合うように、散乱断面積と共鳴幅、検出器の分解能をパラメータとして求めたシミュレーション曲線を示す。共鳴幅 7.16keV 、検出器の分解能 20keV としたときに、膜厚が非常に薄い場合（ほぼ原点）において僅かにずれが見られるものの全般的に実験値とよい一致を示す。このことから SiO_2 が全ての膜厚に対して、ほぼ均一な組成になっており、標準試料として適していることがわかる。膜厚が非常に薄い場合に見られるシミュレーション結果からのずれは、酸素ピーク抽出法の系統誤差あるいは、組成の不均一性が原因ではないかと考えられる。

次に共鳴散乱 RBS 法における分解能について検討する。共鳴散乱 RBS 法では酸素含有量の絶対値を求めることができるのが最大の特徴であり、それも化学量論組成比からのずれという形でわかる。それでは、どの程度のずれを分解することができるのであろうか。

図 4.10 は、PZT 薄膜に対して得られた共鳴散乱 RBS スペクトルに対して、シミュレーションによってフィッティングさせた結果を示している。(a) が酸素の組成比 3.0 で、(b) が 3.1 の

場合である。(a) と (b) を比較することによって、0.1 組成比が変化すると、実験値とシミュレーション結果とのずれが顕著に現れることがわかる。しかしながら、0.01 の組成比のずれに関しては、識別することは難しく誤差が伴う。したがって、分解能としては、組成比で 0.1 程度であると考えている。

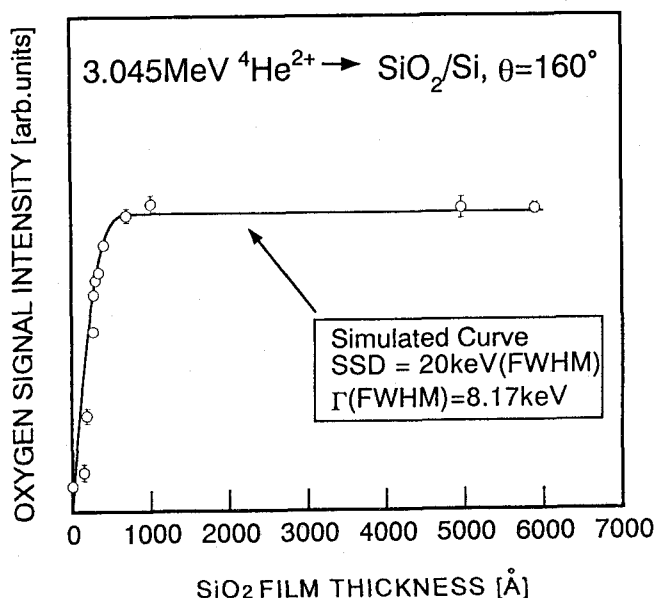


図 4.9 SiO_2 膜に対する酸素信号の高さの膜厚依存性。(実線はシミュレーション結果を表わす。)

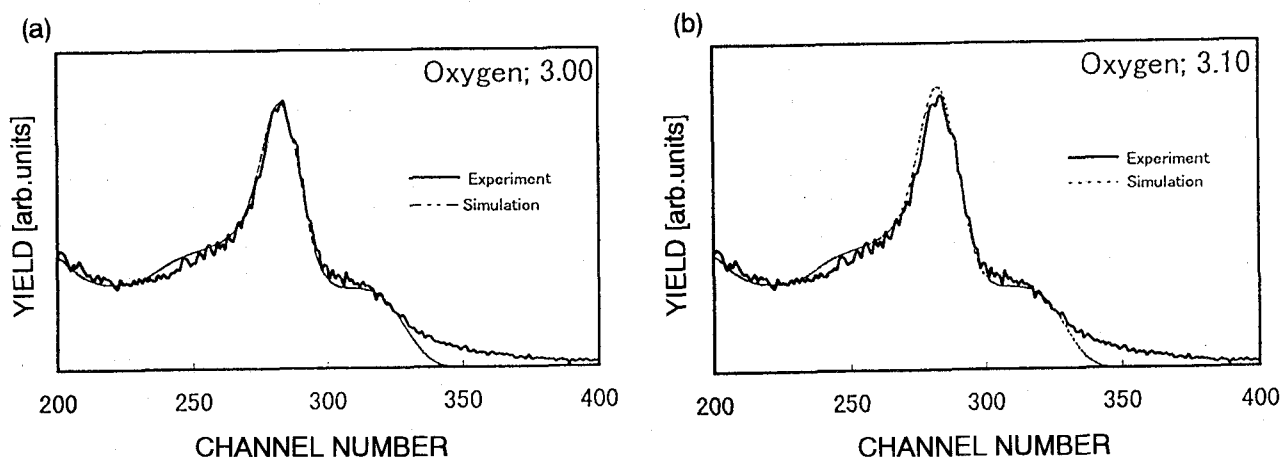


図 4.10 異なる酸素組成比でシミュレートされたスペクトル。(実線が実験値、破線がシミュレーション結果。)

4.4 共鳴散乱・Channeling 法

共鳴散乱はチャネリング法と組み合わせることにより、酸素原子の結晶内での乱れを高感度に検出することができる。つまり従来の RBS 法によるチャネリングでは、酸素原子に対して十分な収量を得ることが難しく、酸素原子に対する有益な情報を得ることが出来

なかった。実際の評価手続きについて以下に述べる。

入射エネルギーを膜中で共鳴散乱が生じるように設定する、そして通常のチャネリング効果の測定法と同様に入射角を変化させながら膜中の酸素によって散乱してきた粒子を検出し、その結果を散乱収量を縦軸に取り、横軸に角度をとることによって、チャネリングディップカーブが得られる。ここで、横軸の角度は、ある結晶軸を中心とする角度となる。このチャネリングディップカーブから、膜の結晶性に関する情報となる最小収量 (χ_{min}) を決定する。

4.5 結言

共鳴散乱 RBS 法を酸素の定量分析法として確立するため、酸素の散乱断面積の較正法を開発した。その較正法によって、酸素ピークの高さを、正確に再現性良く抽出することに成功した。このことにより酸化物薄膜の高精度の酸素分析が可能となった。ここで定量分析における分析精度は 2~5% であり、分解能は組成比で 0.1 となった。また、共鳴散乱 RBS 法では、本章で示したように、従来の RBS 法の特徴をそのまま引き継いでいるために、酸素の定量分析だけではなく、チャネリング法を組み合わせた結晶性の評価といったさまざまな応用が考えられる、今後の発展が期待される。

第5章 透明伝導性薄膜 (ITO) の作成と評価

5.1 緒言

本章では、熱陰極ペニング型スパッタ装置によって作成された ITO 薄膜に関して、成膜条件が膜の酸素分布に及ぼす影響、及び薄膜の電気的、光学的特性と結晶性の評価結果について述べる。そして酸素分布と電気的、光学的特性、及び結晶性との相関について検討する。

現在、液晶ディスプレイの性能の向上を目的として、低抵抗 ITO 薄膜の作成が望まれており、活発に研究が行われている¹²⁾。工業的には ITO 薄膜は主に大面積成膜に有効なスパッタ法によって作成される¹³⁾。そのため、研究レベルにおいても、スパッタ法を用いて ITO 薄膜を作成することが多い。一般に、低い抵抗率を持った ITO 薄膜を作成するためには、成膜中の基板温度あるいは、成膜後のアニール温度を比較的高くする必要がある (350 °C 以上) といわれている。しかしながら、カラーフィルターやプラスチックといった高分子基板上へ ITO 膜を作成する場合、このような高温での作成は難しく熱処理温度の低減が望まれている。

また、基板温度、ポストアニール条件、酸素分圧などの成膜条件によって膜の電気的、光学的特性が大きく変化することは良く知られている^{72,73)}。しかしながら、膜の特性を変化させる本質的な要因は明らかにされていない。ここで膜中の酸素に着目すると、これまでの報告から、電気的特性を支配するキャリアの発生と膜中の酸素含有量が密接に関係があるのではないかと考えられている。つまり、通常、膜中の酸素含有量を制御するために成膜の際の酸素分圧を変化させるのであるが、成膜の際の酸素分圧によって、膜中の酸素含有量の変化し、それが膜中の酸素空孔密度に影響するため、膜の電気的特性、特にキャリア密度が変化するという酸素空孔モデルが支持されている。

さらに、最近ではスパッタリングという現象に注目した研究も行われている。スパッタ法によって酸化物薄膜を作成する際、特に酸化物ターゲットを用いた場合に、 γ electron や負イオンといった高エネルギー粒子が膜中に飛び込んでくることが知られている^{8-11,36)}。スパッタ法によって ITO 薄膜を作成する場合にも、このような高エネルギー粒子が膜特性を変化させる一つの要因となっている²⁹⁾。また従来の ITO 薄膜はそのほとんどが多結晶膜であった。そこで、YSZ 単結晶基板を用いてヘテロエピタキシャル ITO 薄膜を作成し、その物性評価を行うといった研究もなされている^{74,75)}。

このような背景から、スパッタ法で作成された ITO 薄膜の酸素含有量を正確に決定し、成膜条件あるいは、膜特性との関係を明らかにするという事は、スパッタリングの基礎過程、あるいは、スパッタ法で作成された酸化物薄膜の物性を理解していくうえで非常に重要であると思われる。

5.2 ITO 薄膜の基本的特性

熱陰極ペニング型スパッタ装置の基本的な成膜条件として、スパッタガス圧、ターゲット電圧、基板温度等が挙げられる。ここでは、その中で基板温度とターゲット電圧を変えて膜を作成し、ITO 薄膜の基本的特性を調べた。

5.2.1 基板温度依存性

図 5.1 は電気的特性の基板温度依存性を示している。抵抗率は基板温度が増加するに従って減少していることがわかる。この傾向は、マグネトロンスパッタ法で作成された ITO 薄膜における抵抗率の基板温度依存性と一致している⁵¹⁾。また、高い基板温度で作成された ITO 薄膜の抵抗率は $\approx 1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ となっており、比較的低抵抗な膜が得られていることがわかる。

抵抗率は、キャリア密度と移動度の積の逆数に比例していることから、抵抗率が減少した原因を調べるため、キャリア密度と移動度を測定した。これらの結果は同様に、図 5.1 に示されている。キャリア密度は、基板温度の上昇に伴い増加し、300 °C から 400 °C で飽和する。一方、移動度は、基板温度の上昇に伴い減少し、同様に 300 °C から 400 °C で飽和する。以上の結果から、抵抗率の減少は、キャリア密度の増加によるものであるといえる。

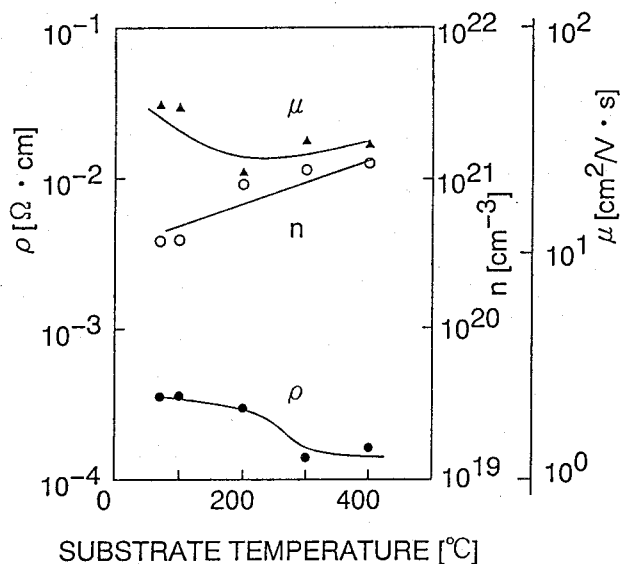


図 5.1 電気的特性 (抵抗率: ρ 、移動度: μ 、キャリア密度: n) の基板温度依存性。

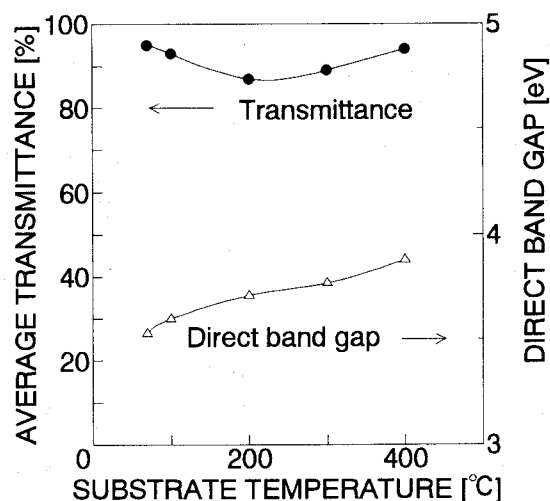


図 5.2 光学的特性 (可視光領域における平均透過率、直接遷移によるバンドギャップ) の基板温度依存性。

次に、ITO 薄膜の透過率の測定を、波長で 300nm から 800nm の範囲で行った。図 5.2 は光学的特性の基板温度依存性を示している。平均透過率は、可視光領域 (波長で 400nm から 700nm) の透過率を平均することによって得られる値である。図 5.2 から平均透過率は基板温度にかかわらず、80%以上の高い値を示していることがわかる。さらに、直接遷

移によるバンドギャップを吸収係数の波長依存性 (吸収スペクトル) から見積り、その結果を同様に、図 5.2 に示している。バンドギャップは基板温度の上昇に伴って増加している。このバンドギャップの増加は Burstein-Moss(BM) 理論^{76,77)}によって説明することができる。

BM 理論によるとバンドギャップのエネルギーシフトは $n^{2/3}$ (n はキャリア密度) に比例する。それゆえに、バンドギャップは、キャリア密度の増加によって大きくなる。実際、図 5.1 を見るとわかるように基板温度の上昇と共にキャリア密度は増加している。また、バンドギャップが、基板温度の上昇に伴い増加するという傾向は、Ray らによる報告⁵¹⁾と一致している。

次に、ITO 薄膜の結晶構造を X 線回折によって調べた結果を図 5.3 に示す。図 5.3 は、さまざまな基板温度で作成された ITO 薄膜の X 線回折パターンを示している。室温と 100 °C では、膜はアモルファスであることがわかる。そして 200 °C で結晶化が始まる。この時、薄膜は多結晶であり、 In_2O_3 のビックスサイト構造⁵⁸⁾を反映した反射によるピークが現れている。さらに基板温度を上げると (222) 面からの反射強度が増加し、結晶性が向上していることがわかった。

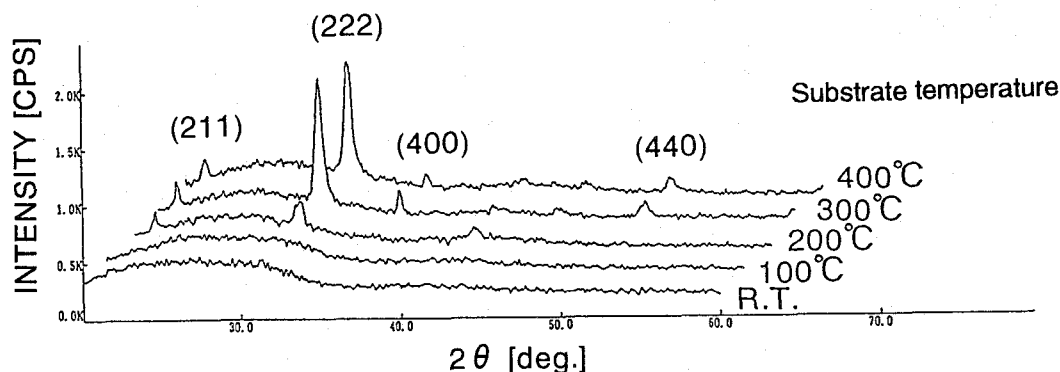


図 5.3 異なる基板温度で作成された ITO 薄膜の X 線回折パターン。

5.2.2 ターゲット電圧依存性

次に基板温度を 400 °C に固定して、ターゲット電圧を変化させて膜を作成し、その評価を行った。図 5.4 は、電気的特性のターゲット電圧依存性を示している。抵抗率は、ターゲット電圧の上昇に従い、緩やかに増加していることがわかる。そして、移動度とキャリア密度のターゲット電圧依存性を見ると、移動度はターゲット電圧にほとんど依存せず一定であり、一方キャリア密度はターゲット電圧が上昇するにつれて緩やかに減少している。このことから抵抗率の増加は、キャリア密度の減少によるものであるといえる。このように、大きなターゲット電圧の変化にもかかわらず、比較的低抵抗な膜が安定して形成される要因としては、高い基板温度で作成しているということが第 1 に考えられるが、その他に成膜の際にターゲットから発生する高エネルギーの荷電粒子による膜への衝撃が、

軸方向の磁界によって抑制される、あるいは低ガス圧での成膜による Ar の膜中への混入が減少したために、不純物散乱中心などのキャリアの散乱中心密度が減少するといったことが挙げられる。

また図 5.5 は、光学的特性のターゲット電圧依存性を示している。図 5.5 を見ると平均透過率については、ターゲット電圧が大きくなるにつれて少し減少する傾向があるものの 80% 以上の高い値となっている。バンドギャップについては、ターゲット電圧に対して増加傾向にあることがわかる。これは、図 5.4 を見るとわかるように、ターゲット電圧の増加に従ってキャリア密度が緩やかに増加していることから、BM 理論によって説明することができない。キャリア密度の変化が小さいために、バンドギャップを見積もる際の実験誤差が原因の一つであると考えられるが、その他に、ターゲット電圧が大きい場合には、高エネルギー粒子による膜への衝撃が顕著となる、したがってこの衝撃によってバンド構造が変化したということが考えられる。

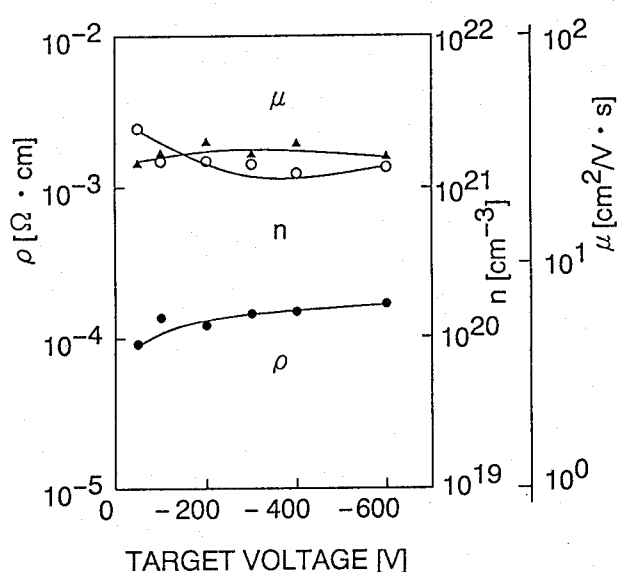


図 5.4 電気的特性 (抵抗率: ρ 、移動度: μ 、キャリア密度: n) のターゲット電圧依存性。

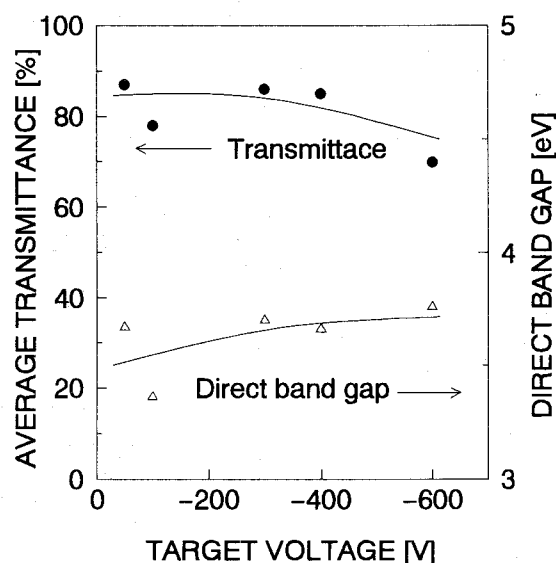


図 5.5 光学的特性 (可視光領域における平均透過率、直接遷移によるバンドギャップ) のターゲット電圧依存性。

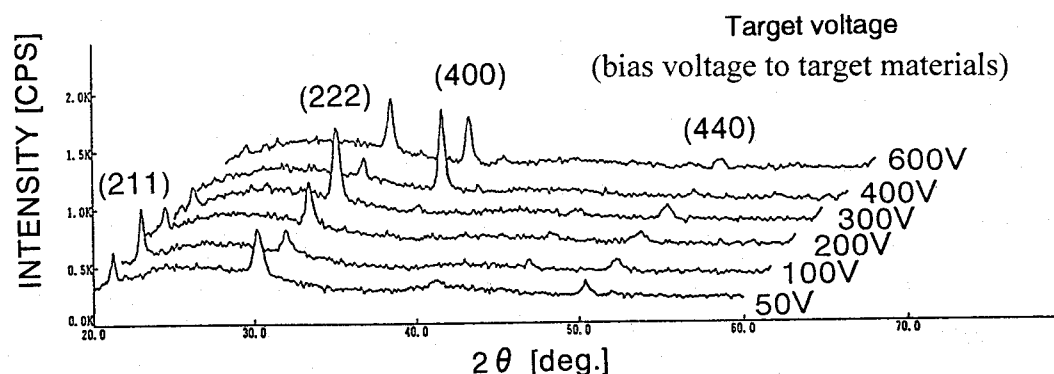


図 5.6 異なるターゲット電圧で作成された ITO 薄膜の X 線回折パターン。

図 5.6 は、X 線回折パターンのターゲット電圧依存性を示す。基板温度を 400 °C と高くして成膜しているので膜はターゲット電圧に依存することなく結晶化している。しかしながら、ターゲット電圧が高くなると新たな反射 ((400) 反射) が現れるのと共に (211) 及び (222) の反射によるピークの強度が減少しており、(100) 面に配向した結晶の成長が始まることがわかる。また、このような、(100) 面に配向した ITO 膜は、マグネトロンスパッタ法で作成された膜に多く見られる。熱陰極ペニング型スパッタ法では、通常のマグネトロンスパッタ法と異なり、アンチカソード構造をとっているため、プラズマの形成はターゲットに加える電圧とは無関係に行える。そのため、ターゲットに加える電圧が -50V という非常に低い場合でもスパッタリングが可能となる。このようなことから、ターゲット電圧を上げることによって、通常のマグネトロンスパッタ法で作成された ITO 薄膜で観察されるビックスバイト構造の (100) 面に配向した膜の形成が始まったのではないかと考えている。またここで見られた構造の変化は、バンドギャップのターゲット電圧依存性とも関係があると考えている。

5.2.3 検討

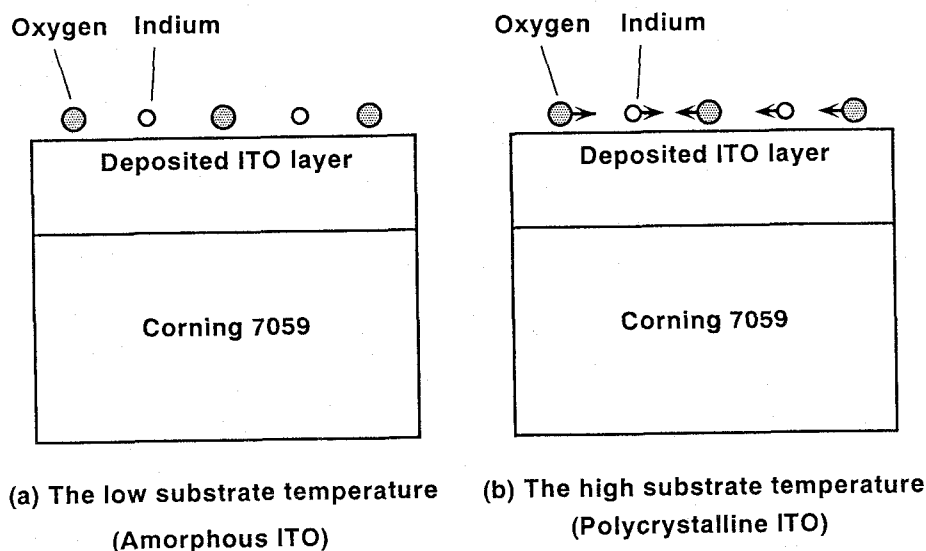


図 5.7 成膜過程における基板温度の効果を表したモデル図。

実験結果から成膜の際の基板温度によって膜の結晶性が変化することがわかった。そこで、成膜過程における ITO の結晶の形成について考察する。ここでは、ITO の結晶の基本構造がインジウムと酸素から構成されていることから、錫の影響は無視している。ターゲットからスパッタされたインジウム原子と酸素原子は、基板に吸着する。基板上的インジウム原子と酸素原子は基板温度によって与えられたエネルギーによって拡散する。基板温度が高い場合、インジウムと酸素原子の移動度が上がり衝突確率が高くなる。その結果、化学的に安定な In_2O_3 の結晶が形成される。一方、基板温度が低い場合、インジウム

原子と酸素原子の反応は促進されない。その結果、アモルファス相が形成される。ITO 薄膜における In_2O_3 結晶の形成モデルを図 5.7 に示す。

ITO の基本構造であるビックスバイト構造と、電気的、光学的特性に大きな影響を及ぼすキャリアの発生メカニズムについて説明する。(図 5.8 参照。) ITO は、 In_2O_3 のビックスバイト構造を基本構造としている⁵⁸⁾。このビックスバイト構造において、インジウムのサイトに錫が置換的に入ることにより、キャリアが発生する錫のドナーと、ビックスバイト構造において、酸素原子が抜けることによって形成される酸素空孔により、キャリアが発生する酸素空孔ドナーの 2 種類のモデルが支持されている。ここで 1 つの錫ドナーは、キャリアとして一つの電子を供給し、酸素空孔においては、1 つの空孔が 2 つの電子を供給する。

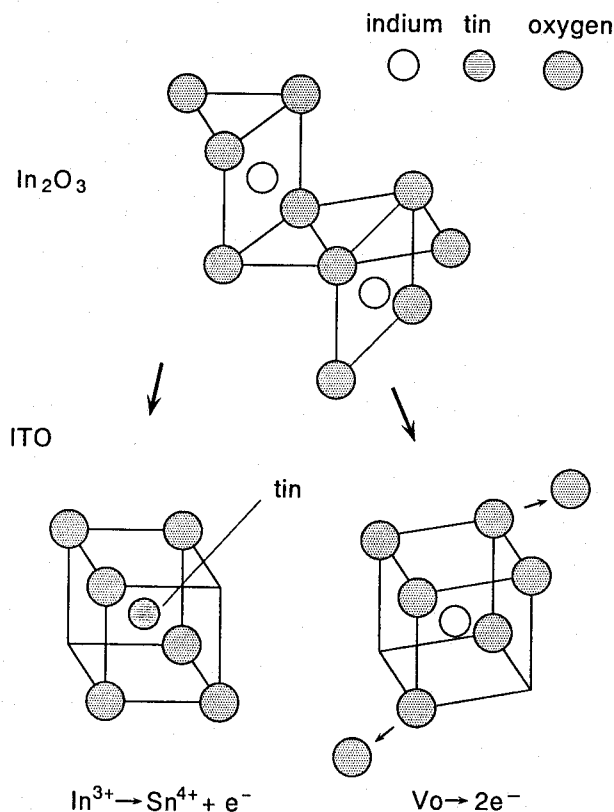


図 5.8 ITO の結晶構造とキャリアの発生機構。

またキャリア密度を増加させるためにはこのビックスバイト構造を維持した状態で、錫ドナーあるいは、酸素空孔ドナーの数を増やさなければならない。そこで次にこの酸素空孔に着目し、基板温度を $300\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ にして膜を作成し、ビックスバイト構造を保持した状態で別の操作により酸素含有量を変えることを試みた。またその際ターゲット電圧は、低くして成膜を行っている。

5.3 酸素分圧の効果

膜中の酸素含有量を変えるために成膜の際の酸素分圧を変化させて膜を作成し、その効果を調べた。

5.3.1 酸素含有量の深さ分布

図 5.9 は、異なる酸素分圧で作成された ITO 薄膜の酸素含有量の深さ分布を示している。グラフの横軸は膜の表面からの深さを表し、縦軸はインジウムの含有量を 2 とした時の酸素含有量を表している。まず酸素分圧が $\sim 10^{-8}\text{ Torr}$ と低い場合には、膜の深さ方

向に対して一様に酸素含有量が化学量論組成比よりも少なく酸素が欠損していることがわかる。酸素分圧が 5×10^{-5} Torr の場合、図 5.9(a) と比較して深さ方向にわたって酸素含有量が増加している。そして酸素分圧を 1×10^{-4} Torr と上昇させるとさらに酸素含有量が増加している。このように成膜の際の酸素分圧を増加させることによって膜中の酸素含有量が増加するということがわかった。別の注目すべき結果は、界面領域における酸素含有量の変化である。図 5.9 で見られるように、酸素分圧が上昇するにつれて、界面領域の酸素含有量が基板 (Corning 7059 ガラス) の酸素含有量に近づいていくということがわかる。この酸素含有量の増加は、膜と基板との界面においてインターミキシングが起こったために生じたのではないかと考えている。つまり酸素分圧が増加するに従い、基板と膜とのインターミキシングが効果的に生じ、基板の酸素原子が膜中へ拡散すると考えられる。Ow-yang らは、スパッタ法で Si 基板上に作成した ITO 薄膜に対して、インターミキシング層の存在を TEM によって確認している⁷⁸⁾。このようなことから、高い酸素分圧で膜を作成した場合、膜の界面における酸素含有量は基板に含まれる酸素含有量に大きく左右されると思われる。

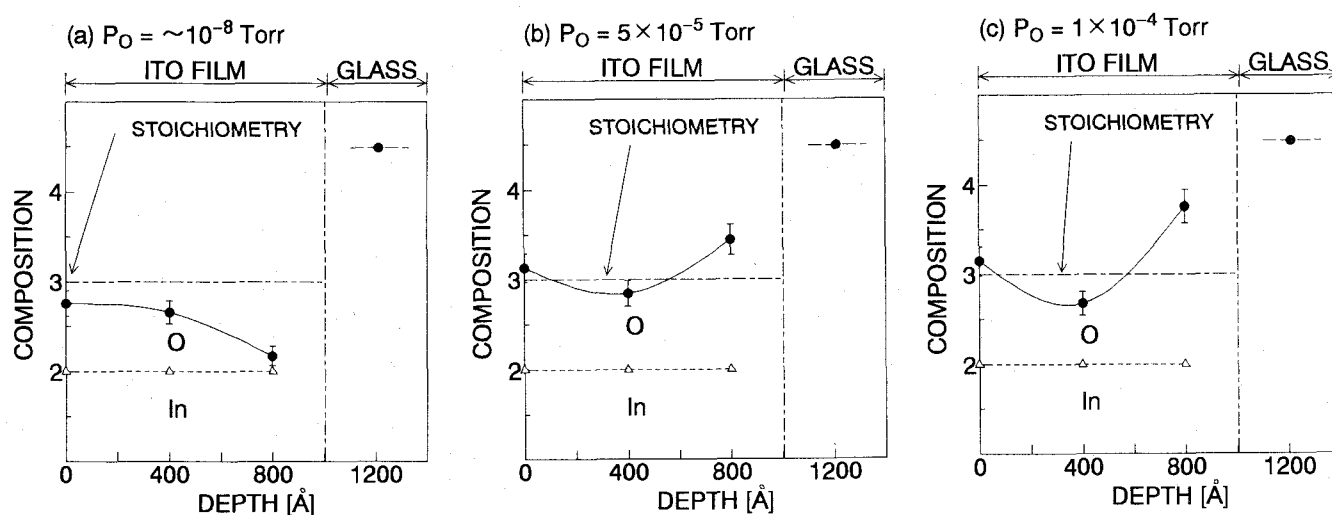


図 5.9 異なる酸素分圧で作成された ITO 薄膜の酸素含有量の深さ分布。(インジウムの含有量を 2 とした場合の酸素の含有量を示している。)

ここで、膜の表面、内部、界面の酸素含有量を平均することによって得られる平均酸素含有量というものを酸素含有量として再定義した。このように定義することによって、酸素欠損とキャリア密度との関係を調べるのに適していると考えたからである⁷⁹⁾。

5.3.2 電気的・光学的特性と結晶性

図 5.10 は、電気的特性 (抵抗率: ρ 、移動度: μ 、キャリア密度: n) の酸素含有量依存性を示している。膜の抵抗率は、酸素含有量の増加に伴い増加している。移動度は、酸素含有量の大きな変化に関わらず一定である。したがって、抵抗率の増加は、キャリア密度の減少によるものであるといえる。ここで注目すべき結果は、キャリア密度が酸素含有量に

対し、一次的に変化していることである。この結果はこれまで支持されてきた酸素空孔モデルを支持する結果である。

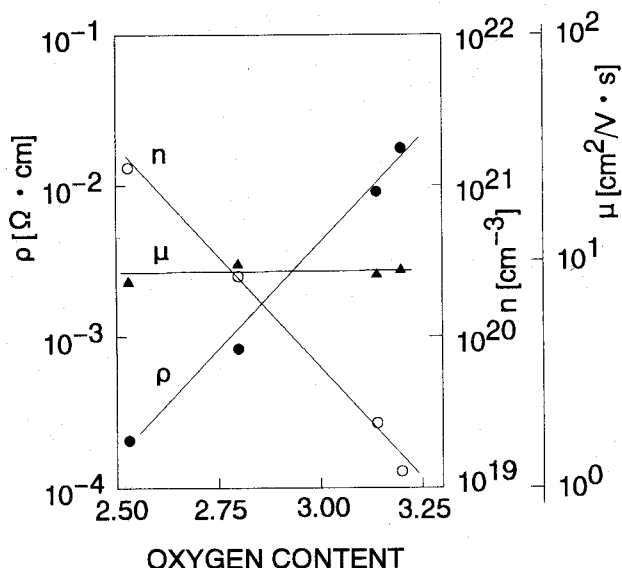


図 5.10 ITO 薄膜の電気的特性 (抵抗率: ρ 、移動度: μ 、キャリア密度: n) の酸素含有量依存性。

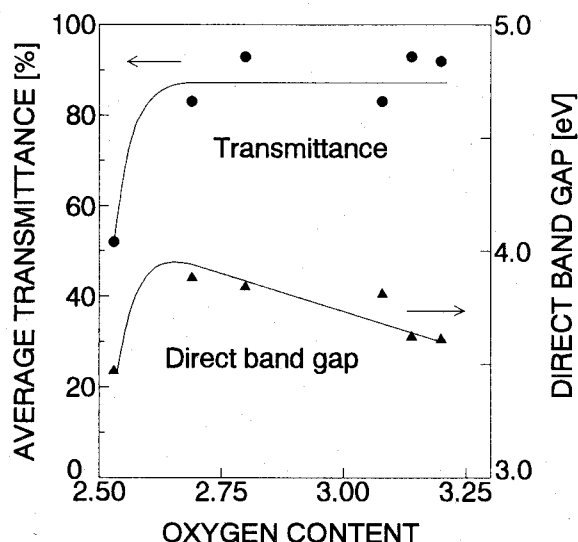


図 5.11 ITO 薄膜の光学的特性 (可視光領域における平均透過率、直接遷移によるバンドギャップ) の酸素含有量依存性。

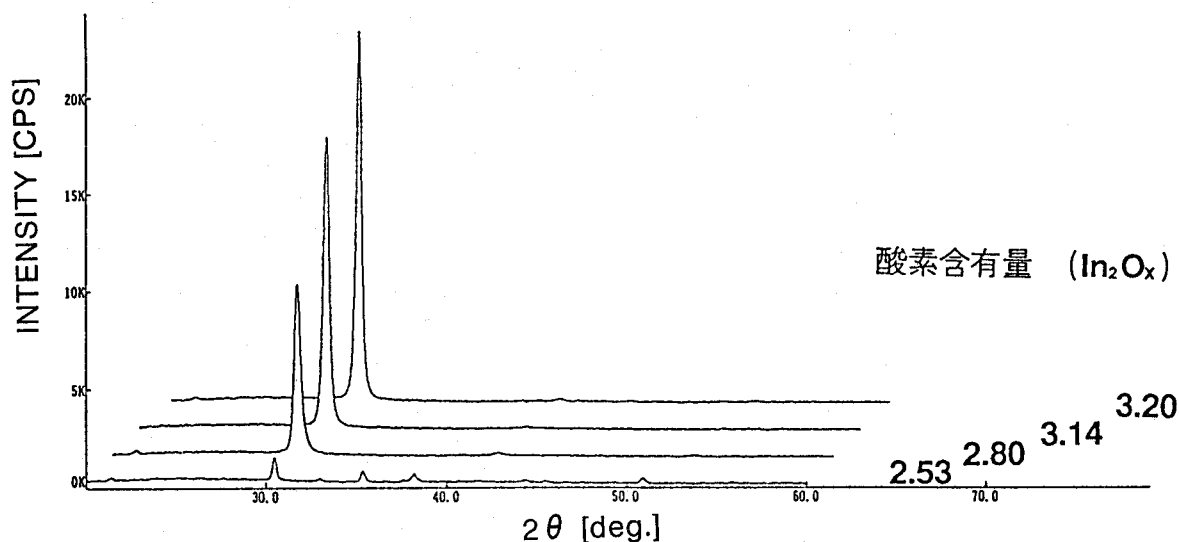


図 5.12 異なる酸素含有量を持った ITO 薄膜の X 線回折パターン。

図 5.11 は、可視光領域における平均透過率と直接遷移によるバンドギャップの酸素含有量依存性を示している。透過率は酸素含有量の増加に伴い、上昇している。これは、酸素含有量の増加に伴う、ITO 薄膜の結晶性の向上によるものであると考えられる。図 5.12 に異なる酸素含有量を持った ITO 薄膜の X 線回折パターンを示す。図 5.12 に見られるように、 In_2O_3 のビックスバイト構造を反映した (222) 反射ピークの強度が、膜中の酸素含有量の増加に伴い、大きくなっていることがわかる。

図 5.11 には、直接遷移によるバンドギャップも同様に示している。酸素含有量の小さいところを除いて酸素含有量の増加に伴ってバンドギャップが減少していることがわかる。この減少傾向に関しては、BM 理論によるバンドギャップとキャリア密度との関係から説明できる。この関係については、後ほど検討のところで詳細に述べる。

5.3.3 検討

ITO 薄膜は縮退半導体であるため、フェルミ準位が伝導帯と重なる⁸⁰⁾。その結果、理想的には、酸素空孔 1 つが 2 つの自由電子を供給する。ITO 膜の酸素の定量分析により、酸素の化学量論組成比からのずれを見積ることができる。したがって酸素空孔とキャリアとの関係がわかる。またここでは、錫の含有量が EPMA 分析により一定であることから、キャリア密度の変化に対する錫原子の影響は無視する。生み出されたキャリアの数は、酸素空孔の数よりかなり少ないので、ドーピング効率という概念を適用した。図 5.10 の結

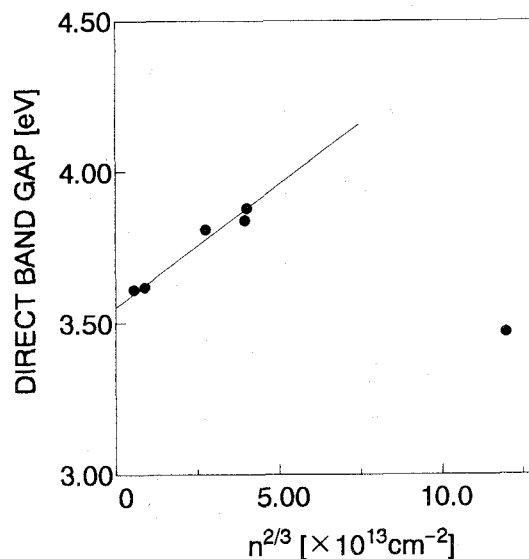


図 5.13 直接遷移によるバンドギャップのキャリア密度 $n^{2/3}$ の依存性。

果から、ドーピング効率は 0.089 となった。この値は、かなり小さい。ここで酸素空孔については、2 種類のタイプの酸素空孔が考えられる。一つは、ITO の結晶構造であるビックスバイト構造を維持したままで存在する酸素空孔、もう一つはビックスバイト構造が壊れた状態つまりアモルファスな状態で存在する酸素空孔。そして、J. R. Bellingham らは、アモルファス構造をもった $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ 膜に対して、酸素空孔によるドーピング効率が非常に低い値となったことを報告している⁸¹⁾。したがって、本研究で得られた結果は、ビックスバイト構造を維持した状態で酸素空孔を形成することが必ずしもドーピング効率を上げる結果にはならず、酸素空孔によるドーピング機構が非常に複雑であるということを示唆している。

次に、バンドギャップについて、考察する。BM 理論によると縮退半導体におけるバンドギャップの増加量は、以下の式によって与えられる。

$$E_g - E_{g0} = (\hbar^2 / 2m_{VC}^*) (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad (5-1)$$

ここで、 E_{g0} は、真性バンドギャップ、 m_{VC}^* は換算した有効質量を表わしており、 $(m_{VC}^*)^{-1} = (m_C^*)^{-1} + (m_V^*)^{-1}$ で定義される⁸²⁾。また m_C^* と m_V^* は、それぞれ伝導帯、価電子帯における有効質量を表わす。

図 5.13 は、バンドギャップ E_g のキャリア密度の $2/3$ 乗 ($n^{2/3}$) の依存性を示している。キャリア密度が 0 の時のバンドギャップを外挿することで得られる真性バンドギャップ E_{g0} は、3.55 eV となった。Ray らは、3.56 eV⁵¹⁾、Ohhata らは 3.55 eV⁵²⁾ という値を ITO 薄膜に対して報告している。本研究によって得られた E_{g0} は、彼らの値と一致していることがわかった。

図 5.13 における、直線の傾きから、有効質量 m_{VC}^* として、 $0.46m_0$ (m_0 は電子の静止質量) という値が得られた。この値は Ray らによる $0.65m_0$ ⁵¹⁾ と Ohhata らによる $0.55m_0$ ⁵²⁾ という値とよく一致している。また実験から、図 5.13 に見ることができのように、直線関係から逸脱している ITO 膜が存在していることがわかった。この膜は、酸素含有量が低く、低透過率の ITO 薄膜に対応しており、X 線回折の結果も合わせて考えると、過剰な酸素欠損による結晶性の悪化によってバンド構造が変化したために生じたものであると考えている。

5.4 ポストアニールの効果

異なる酸素分圧で作成された膜に対し成膜後アニールを施し、その効果を調べた。

5.4.1 酸素含有量の深さ分布

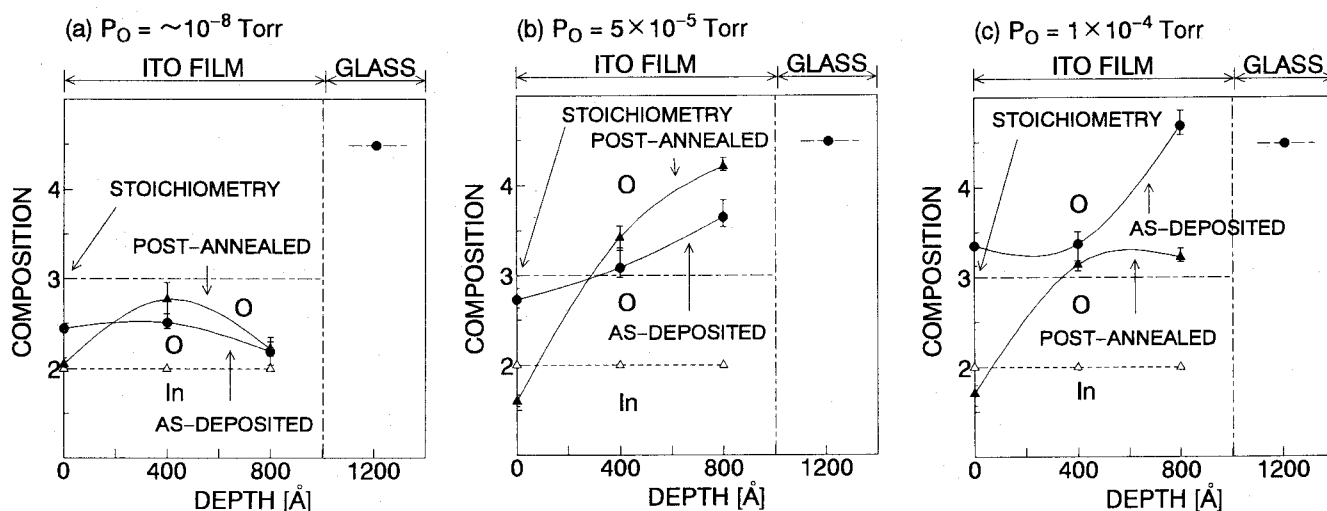


図 5.14 異なる酸素分圧で作成された ITO 薄膜のアニール前とアニール後の酸素含有量の深さ分布。(インジウムの含有量を 2 とした場合の酸素の含有量を示している。)

図 5.14 は、異なる酸素分圧で作成された ITO 薄膜のアニール前とアニール後の酸素含有量の深さ分布を示している。アニール前の試料に関しては、ITO 薄膜を異なる酸素分圧で作成したものに対応しており 5.3 節のところで述べたように酸素分圧の上昇に伴う酸素含有量の増加が見られる。

図 5.14 の (a) に見られるように、酸素分圧が低い場合には、アニール後の酸素含有量の深さ分布の変化は小さい。しかしながら、酸素分圧が 5.0×10^{-5} Torr、あるいは 1.0×10^{-4} Torr と高い場合には、深さ分布の大きな変化が見られる。アニールによる酸素含有量の深さ分布の変化は、膜の電気的特性、特にキャリア密度に影響を及ぼしていると思われる。さらに、膜の表面領域において、酸素含有量の著しい減少が見られる。これは、試料を真空中でアニールすることによって表面領域の酸素が蒸発したためであると考えられる。このように、成膜後のアニールは、膜の表面領域における酸素含有量に大きな影響を及ぼす。また、表面領域における酸素含有量の変化は、酸素分圧の増加に従って大きくなっている。

5.4.2 電氣的・光学的特性と結晶性

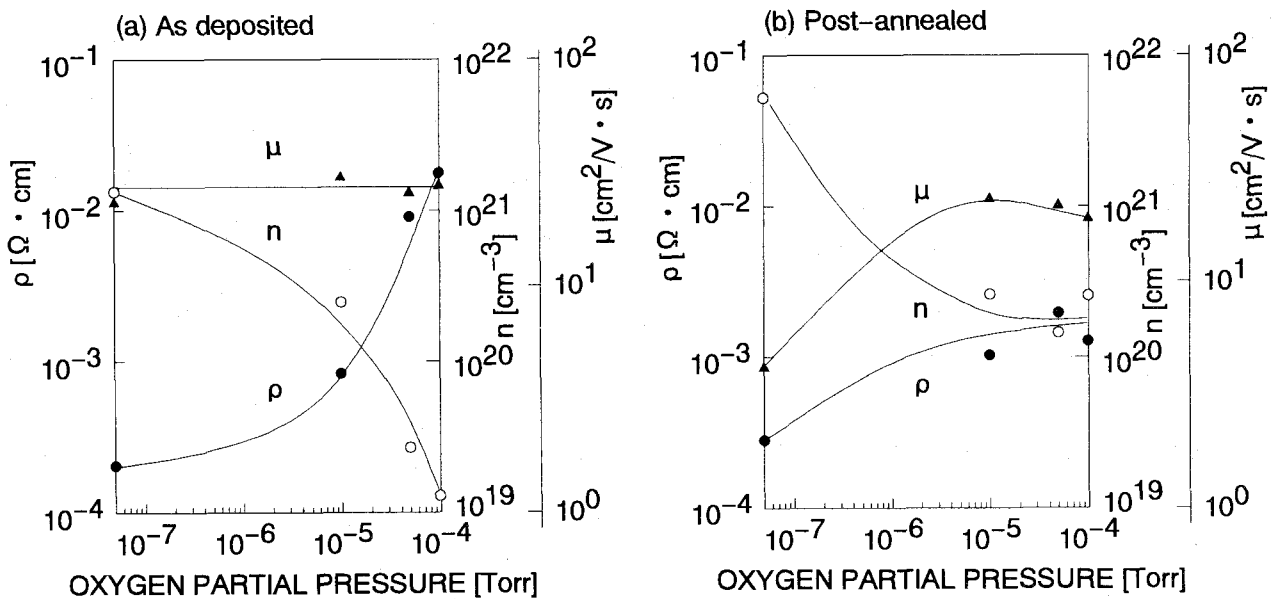


図 5.15 電氣的特性 (抵抗率: ρ 、移動度: μ 、キャリア密度: n) の酸素分圧依存性。((a) アニール前、(b) アニール後。)

図 5.15 は ITO 薄膜の電氣的特性の酸素分圧依存性を示している。(a) がアニール前であり、(b) がアニール後である。図 5.15 の (a) と (b) を比較すると、アニール後の抵抗率の酸素分圧依存性が、大きく変化していることがわかる。そして、低い酸素分圧 ($10^{-8} \sim 10^{-6}$ Torr) においてはそれほど変化は見られないものの、高い酸素分圧 ($10^{-5} \sim 10^{-4}$ Torr) において抵抗率は大きく減少している。この原因を調べるため、移動度とキャリア密度を調べた。アニール後の移動度は、低い酸素分圧において、アニール前と比較して小さくなっているものの、高い酸素分圧では、ほぼ同じ値を示している。一方、キャリア密度は、アニールによって増加しており、特に高い酸素分圧においてアニール前と比較して大きく増加している。以上の結果から、高い酸素分圧におけるアニールによる試料の抵抗率の減少は、キャリア密度の増加によるものであるといえる。

次に図 5.16 に ITO 薄膜の光学的特性の酸素分圧依存性のアニールによる変化を示す。(a) が平均透過率の変化であり (b) が直接遷移によるバンドギャップの変化を示している。まず平均透過率をみるとアニールによって酸素分圧に対して一様に減少しており。透過率が悪化していることがわかる。このことは、膜の結晶性と関係があるのではないかとと思われる。一方、バンドギャップは、アニールによって増加していることがわかる。バンドギャップの増加については、図 5.15 を見ればわかるようにキャリア密度の増加によるものであり BM 理論によって説明できる。

次にポストアニールが ITO 薄膜の結晶構造に及ぼす影響を、X 線回折によって調べた結果を示す。アニール前、アニール後、ともに、ITO 薄膜は、ビックスバイト構造を有していることがわかった。さらに構造に関する詳細な情報を得るために、ITO 薄膜の格子定数を測定した。表 5.1 は、異なる酸素分圧で作成された ITO 薄膜のアニール前とアニール後の格子定数を示している。表 5.1 から、アニールを施すことによって格子定数が減少していることがわかる。Frank と Köstlin⁸³⁾と重里ら⁸⁴⁾は、ITO の格子に錫が入ることによって格子が拡大すると報告している。(In₂O₃のビックスバイト構造の格子定数は 10.118 Å である⁵⁸⁾。) また、酸素空孔が形成されることにより格子が縮小するという報告もある⁸⁵⁾。格子定数が減少する原因としては、格子の中に存在する錫の粒界への拡散、酸素空孔の形成、あるいは両方が考えられる。酸素含有量の深さ分布から、アニールによって酸素欠損が生じていることから、酸素空孔の形成が大きく影響しているのではないかと考えている。また、Frank と Köstlin の報告⁸³⁾によると、ITO 薄膜の格子定数は、還元された膜の方が、酸化された膜よりも大きくなっている。この結果は、我々の結果と逆の結果である。今の段階では、この理由は不明であり、さらに詳細な研究が必要であると考える。

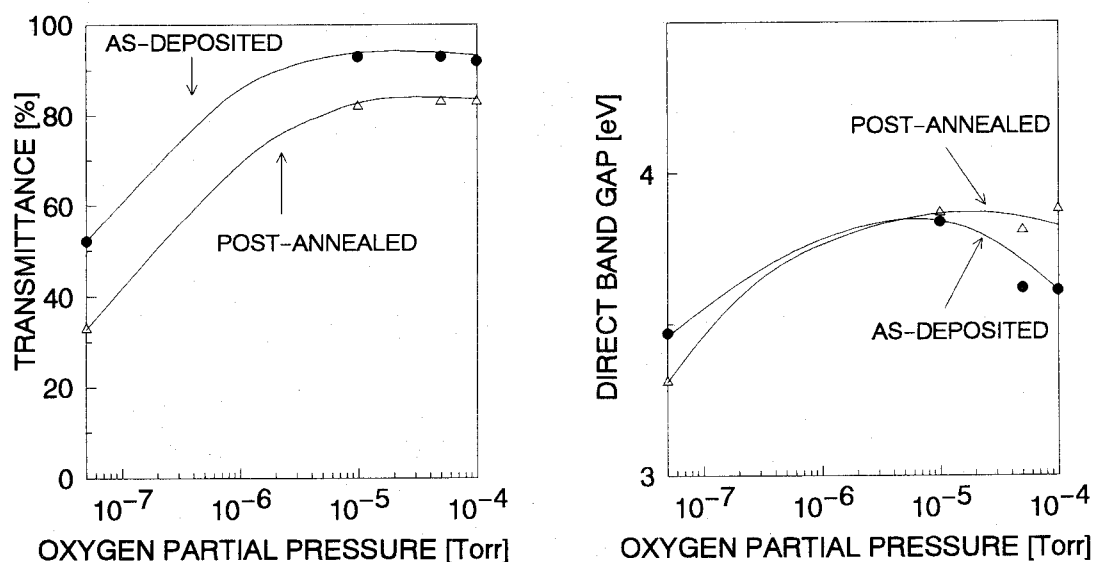


図 5.16 ITO 薄膜の光学的特性 (可視光領域における平均透過率、直接遷移によるバンドギャップ) の酸素分圧依存性のポストアニールによる変化。

表 5.1 異なる酸素分圧で作成された ITO 薄膜の格子定数のアニール前とアニール後の変化。

Oxygen partial pressure [Torr]	Lattice parameter [Å]	
	As-deposited	Post-annealed
$\sim \times 10^{-8}$	10.151	10.054
5.0×10^{-5}	10.183	10.151
1.0×10^{-4}	10.171	10.131

5.4.3 検討

図 5.14 から、ポストアニールを施すことによって酸素分布が変化することがわかった。

酸素含有量はアニール中の酸素原子の拡散によって再分布し、膜中のそれぞれの深さにおいてある値に落ち着くと考えられる。膜の表面の領域は、酸素密度が非常に小さい真空に接している。一方、膜の界面領域は、酸素密度が非常に高い基板に接している。そこで、膜中の酸素の拡散は、表面、内部、界面のそれぞれの領域において異なる拡散定数をもった拡散方程式に従うと仮定し、適当な初期及び境界条件の元で、フィックの拡散方程式を解いた。フィックの拡散方程式は以下の式で与えられる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5-2)$$

$$D = \begin{cases} D_S & \text{for surface} \\ D_I & \text{for interface} \\ D_I & \text{for inside} \end{cases},$$

ここで、 D_S と D_F はそれぞれ、膜の表面と界面領域の拡散定数を示しており、 D_S は真空に対する拡散の障壁を含んでおり、また D_F は、基板に対する拡散の障壁を含んでいる。

初期条件は、次のように与えられる。

$$C = \begin{cases} 0 & \text{for } x \leq 0 \\ C_S & \text{for } 0 < x \leq 300 \\ C_I & \text{for } 300 < x \leq 600 \\ C_F & \text{for } 600 < x \leq 900 \end{cases},$$

ここで x Åは膜の表面からの深さを表している。また C_S 、 C_I 、 C_F は時間ゼロにおける酸素濃度を示しており、アニール前の酸素の深さ分布の結果から得られる値である。単位としては In_2O_3 の密度である $C_O = 1.54 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ を用いた。この規格化された単位を用いて、実験結果を直接方程式(5-2)と比較することができる。

境界条件は、次のように与えられる。

$$C = \begin{cases} 0 & \text{for } x = 0 \\ \text{Const.} & \text{for } x = 1000 \end{cases},$$

ここで、 $1000\text{\AA}$ は膜厚であり、定数 C は実験から得られる界面領域における酸素濃度を表している。それぞれの領域に対する拡散係数を、表 5.2 に示す。Ikuma ら⁸⁶⁾は多結晶の In_2O_3 を用いて実験を行い、酸素の拡散定数の温度依存性を求めている。それによると、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ では、 $D_0 = 3.24 \times 10^{-31} \text{ cm}^2/\text{s}$ となり、本研究で得られた値と比較して非常に低い値となっていることがわかった。これは、ITO に含まれる錫の効果によるものであると思われるが、現在のところ不明である。

表 5.2 異なる酸素分圧で作成された ITO 薄膜の酸素原子の拡散定数。

Oxygen partial pressure P_o [Torr]	Diffusion coefficient [cm^2/s]		
	D_s (Surface)	D_i (Inside)	D_f (Interface)
$\sim \times 10^{-8}$	2.7×10^{-16}	1.0×10^{-17}	1.2×10^{-17}
5.0×10^{-5}	1.5×10^{-15}	5.0×10^{-15}	5.0×10^{-14}
1.0×10^{-4}	1.9×10^{-15}	8.0×10^{-12}	8.0×10^{-12}

表 5.3 異なる酸素分圧で作成された ITO 薄膜における酸素空孔のドーピング効率。

Oxygen partial pressure P_o [Torr]	Oxygen deficiency increase ($\text{In}_2\text{O}_{3-x}$) ΔX [$1.54 \times 10^{22} \text{ cm}^3$]	Carrier density increase Δn [10^{20} cm^3]	Doping efficiency $\Delta n / 2 \cdot \Delta X$
$\sim \times 10^{-8}$	0.40	38.9	0.31
5.0×10^{-5}	1.13	1.19	0.00341
1.0×10^{-4}	1.71	2.43	0.00461

図 5.15 に見られたポストアニールによるキャリア密度の増加は、主に酸素空孔の増加によるものであると考えている。図 5.14 において、アニール後に、膜の表面領域で酸素欠損が生じている。したがって、アニールによって形成された酸素空孔の数とアニールによるキャリア密度の変化を実験結果から見積り、酸素空孔とキャリアとの関係を調べることができる。アニールによって増加したキャリアの数は、酸素空孔の数よりもかなり少ないので、ここでも 5.3 節と同様に考えてドーピング効率という概念をこの系に適用した。表 5.3 は、見積られたドーピング効率を示している。ドーピング効率はかなり小さい値となっていることがわかる。また、ドーピング効率は、成膜の際の酸素分圧が高い場合に、

さらに低い値になっている。Bellingham らによる酸化インジウムに対して得られたドーピング効率は0.1であり、本研究で成膜の際の酸素分圧が低い場合に見積られた値と同等のものである。しかし、高い酸素分圧の場合に得られたドーピング効率は、Bellingham らによる値と比較してかなり低い値となっている。このことは、また、酸素含有量の低いITO 薄膜にアニールを施すことにより、効果的にキャリアを増やすことができるということを示唆している。非常に低いドーピング効率が得られた理由としては、ポストアニール後の酸素分布の不均一性による構造の乱れ、あるいは錫の拡散の影響が考えられる。このことは、X線回折パターンにおける(222)反射ピークの半値幅が広がったことから考えられることである。

5.5 基板バイアス電圧の効果

成膜の際に基板にバイアス電圧を加えることによって、Ar イオンを照射しながら膜を作成し、膜表面の改質の効果を調べた。

5.5.1 酸素含有量の深さ分布

図5.17は、膜の表面領域($0\text{\AA}$)、内部($400\text{\AA}$)、界面領域($800\text{\AA}$)の酸素含有量の基板バイアス電圧依存性を示している。すべての試料の膜厚は $1000\text{\AA}$ に固定している。縦軸は、インジウムの含有量を2としたときの酸素含有量を表わしている。横軸は基板バイアス電圧を表わしており、0から -60V まで、変化させた。バイアス電圧 0V の場合、酸素含有量の深さ分布は、化学量論組成比よりも低く、酸素欠損が生じている。バイアス電圧 -20V の場合、酸素含有量の深さ分布は、 0V の場合よりも、すべての深さにおいて、低い値を示している。 -40V の場合、酸素含有量に大きな深さ依存性が見られ、表面から深い領域に行くにしたがって、酸素含有量が減少している。最後に -60V の場合、 -40V の場合と同様の深さ依存性を示している。しかしながら、 -40V の場合と比較すると、それほど大きい変化ではない。酸素含有量に関するこれらの結果から、表面領域($0\text{\AA}$ の深さ)では、大きな基板バイアス電圧依存性が見られる、内部($400\text{\AA}$ の深さ)では、表面領域とほぼ同様な依存性を示す、界面領域では、それほど大きく変化しないということがわかった。このような酸素含有量の変化は、成膜の際のAr イオンの膜への照射による効果であると考えている。そして、酸素含有量の化学

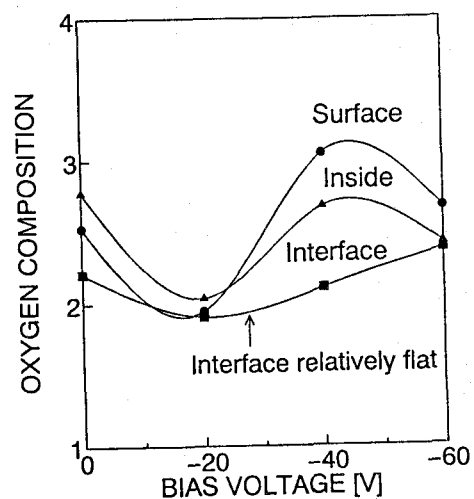


図5.17 ITO 薄膜の表面領域($0\text{\AA}$)、内部領域($400\text{\AA}$)及び界面領域($800\text{\AA}$)における酸素含有量の基板バイアス電圧依存性。

量論組成比からのずれは ITO 薄膜の電氣的、光学的特性に大きな影響を及ぼすと思われる。またバイアス電圧が -20V の時、酸素含有量がもっとも小さくなっているが、このことは、後ほど成膜過程のモデルのところで考察する。

5.5.2 電氣的・光学的特性と結晶性

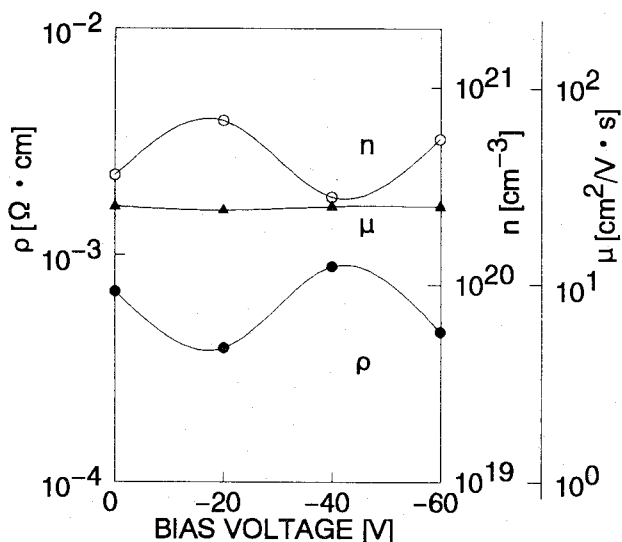


図 5.18 ITO 薄膜の電氣的特性 (抵抗率: ρ 、移動度: μ 、キャリア密度: n) の基板バイアス電圧依存性。

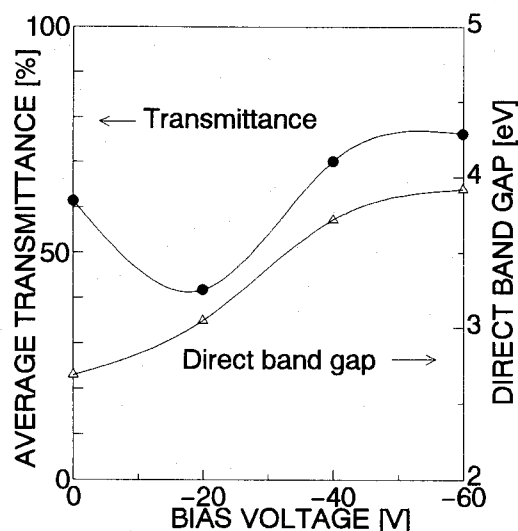


図 5.19 ITO 薄膜の光学的特性 (可視光領域における平均透過率、直接遷移によるバンドギャップ) の基板バイアス電圧依存性。

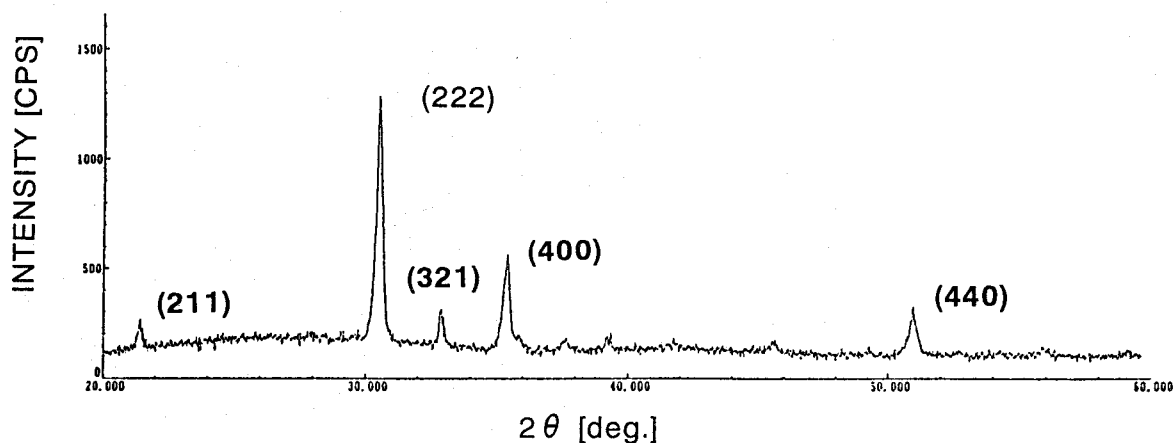


図 5.20 基板バイアス電圧を掛けて作成した ITO 薄膜の典型的な X 線回折パターン。(基板バイアス電圧; $V_S = -40\text{V}$ 。)

図 5.18 は、ITO 薄膜の電氣的特性の基板バイアス電圧依存性を示している。図 5.18 を見るとわかるように、抵抗率はバイアス電圧に対して不規則な変化を示している。次に移動度とキャリア密度のバイアス電圧依存性を見ると、移動度はバイアス電圧に対してそれほど大きく変化していない。一方、キャリア密度はちょうど抵抗率と相反的な変化を示している。したがって、抵抗率は、キャリア密度に依存しているといえる。また Ar イオン

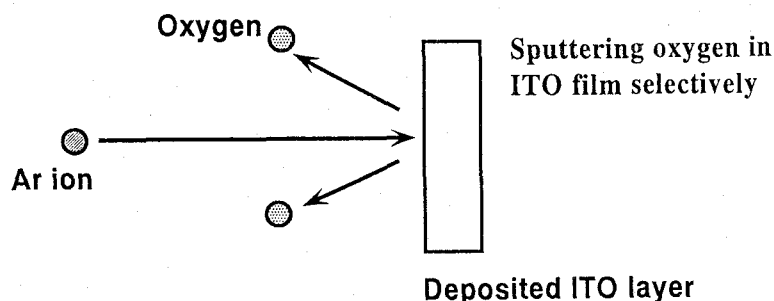
の照射は、移動度にはほとんど影響を及ぼさないと考えられる。移動度が変化しない要因の一つとして、X線回折の結果からバイアス電圧によって、膜の結晶性が変化しなかったということが挙げられる。(図 5.20 参照。)

図 5.19 は、平均透過率及び、直接遷移によるバンドギャップといった光学的特性の基板バイアス電圧依存性を示している。平均透過率のバイアス電圧依存性は、不規則な変化を示し、一方、バンドギャップはバイアス電圧の増加に伴って単調に増加している。バンドギャップは、BM 理論によりキャリア密度と密接な関係があるわけであるが、バイアス電圧依存性に関しては、バンドギャップは、キャリア密度との相関関係は見られなかった。このことは、作成された膜において、成膜の際の Ar イオンの照射によって複雑なバンド構造が形成されたために生じたのではないかと考えている。またこのことは、平均透過率の不規則な変化にも影響していると考えている。

5.5.3 検討

図 5.17 と図 5.18 から、ITO 薄膜のキャリア密度は、酸素含有量と密接な関係があり、キャリア密度の変化に、キャリアの発生源の一つとして考えられている酸素空孔が大きく影響していると思われる。すなわち、表面 ($0\text{\AA}$ の深さ)、内部 ($400\text{\AA}$ の深さ) における酸素含有量に着目すると、バイアス電圧が 0V から -20V に変化すると、キャリア密度は、酸素欠損による酸素空孔キャリアの発生によって増加する。そして、 -20 から -40V に変化すると、酸素含有量はほぼ化学量論組成比になるため、キャリア密度は減少すると

(a) low damage region ($|V_s| \leq 20\text{V}$)



(b) high damage region ($|V_s| \geq 40\text{V}$)

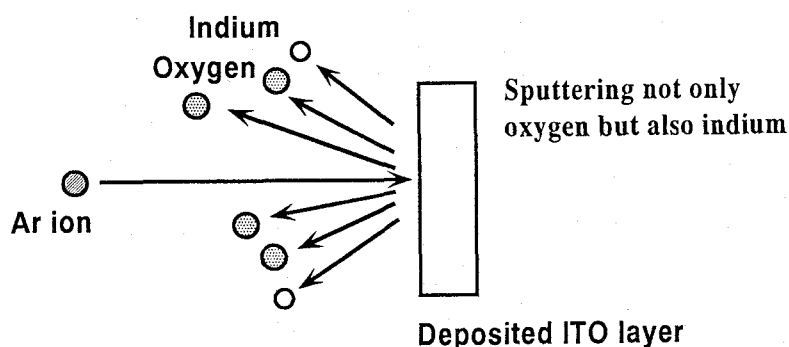


図 5.21 ITO 薄膜の成膜過程における基板バイアスの効果を表わしたモデル図。

考えることができる。このように、キャリア密度の基板バイアス電圧依存性は、膜の表面と内部における酸素含有量に大きく依存し、特に膜の表面領域の酸素含有量ときれいな相関関係を示す。

図 5.21 は、基板に負のバイアスを加えた場合の成膜過程のモデルを示している。本研究では、モデルを 2 つの場合に分けて考えることができる。バイアス電圧の絶対値が 20V 以下の場合、イオン照射によって膜中の酸素原子が、選択的に再スパッタされる。その結果、図 5.17 に見られるように、大きな酸素欠損をもった膜が形成される。

一方、バイアス電圧の絶対値が 40V 以上の場合には、酸素原子だけではなくインジウム原子もまた、より高いエネルギーをもったイオンによって、再スパッタされる。その結果、膜は化学量論組成比に近づく。しかしながら、すべての試料において酸素の深さ分布を見ても酸素欠損が生じている。したがって、膜中の酸素原子は、軽元素であるということもあって、イオン照射の影響を受けやすいと考えられる。このような酸素原子の選択的な再スパッタ現象についてはよく知られた現象ではあるが、基板温度によってその効果の度合いが異なることが報告されており^{87,88)}、本研究においても基板温度を比較的高い状態でイオンの照射を行ったために生じたのではないかと考えている。

5.5 結言

熱陰極ペニング型スパッタ装置により異なる成膜条件で透明伝導性薄膜 (ITO) を作成しその評価を行った。そして、これまで困難であった高精度の酸素分析に対し、共鳴散乱 RBS 法を適用し、膜の酸素含有量の深さ分布と成膜条件の関係、あるいは、膜の特性との相関といった新しい知見を得ることができた。以下にその結果についてまとめる。

- (1) ITO 薄膜の基本的特性において、基板温度が上昇するにつれて、膜の結晶性は向上し、抵抗率が改善される。またターゲット電圧が上昇するにつれて、異なる 2 つの結晶相が形成される。
- (2) 酸素分圧の効果において、酸素分圧が大きくなると、酸素含有量が増加し、キャリア密度が減少する。その結果、抵抗率が悪化する。
- (3) ポストアニールの効果において、成膜後のアニールにより膜の表面の酸素が抜け、結晶性が悪化する。その結果、抵抗率は向上するものの、透過率は悪化する。
- (4) 基板バイアス電圧の効果において、基板にバイアス電圧を加えることにより酸素含有量が増加する。その結果、適度にバイアス電圧をかけることにより酸素含有量が減少し、抵抗率は向上する。

さらに、これらの結果を通じて熱陰極ペニング型スパッタ法が低抵抗 ITO 薄膜の作成に有効であり、また共鳴散乱 RBS 法が ITO 薄膜の酸素の定量分析に非常に有効であることを示すことができたものと考えている。

第6章 強誘電体薄膜 (PZT, PTO, PLT) の作成と評価

6.1 緒言

強誘電体薄膜はその高い誘電率と分極履歴現象、圧電性、焦電性、電気光学効果等の特徴を有していることから超高集積化半導体メモリ¹⁶⁾、赤外線センサー⁸⁹⁾といった電子デバイス、また光導波路素子⁹⁸⁾、表面弾性波素子⁹⁹⁾といった光学デバイスへの応用が期待されている。そして、半導体メモリにおいては、高集積化を実現するために、薄膜でありながらバルク並みの特性が要求されている。また、光導波路素子においては、光学的損失の低減を図るために、高い配向性を持った薄膜が要求されている。このような背景から、強誘電体薄膜に関する研究が盛んに行われている。

高配向の膜を作成することを目的とした研究としては、 PbTiO_3 (PTO)^{61,94,95)}、 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT)^{60,62,64)}、 $\text{Pb}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ (PLT)^{89,96,97)} 薄膜等、様々な強誘電体薄膜に対して、単結晶基板上に作成し、高い配向性を得たという報告がなされている。また成膜法に関しても、RF スパッタ法、化学気相蒸着法 (CVD)、レーザーアブレーション法、イオンビームスパッタ法など多種に及ぶ。

膜が示す特性については、緒論のところで述べたように膜厚が薄くなると複雑な電気的特性を示すことが明らかとなっており、多くの議論がなされている⁹³⁾。そのなかでは膜中の酸素空孔の働きが重要とされている。例えば、半導体メモリに強誘電体薄膜を応用する際に問題となる特性の劣化 (疲労) について、酸素空孔を用いたモデルが提案されている⁹⁰⁻⁹²⁾。このようなことから、酸素空孔に関して直接的な情報を与える膜中の酸素含有量を調べることは非常に意味があると思われる。本章では、熱陰極ペニング型スパッタ装置において、RF 電圧をターゲット材料に加えることによって作成された強誘電体薄膜に対して行った評価結果について述べる。また通常のスパッタ装置により作成された強誘電体薄膜に対して行った酸素分析の結果についても述べる。

6.2 PZT 薄膜におけるポストアニールの効果

PZT 薄膜は、熱陰極ペニング型スパッタ法により第3章 3.3.2 節で述べた成膜条件 (表 3.2) で作成した。その際、酸素分圧は変化させている。その後アニール温度及びアニール時間を変化させて、大気中でポストアニールを施した。

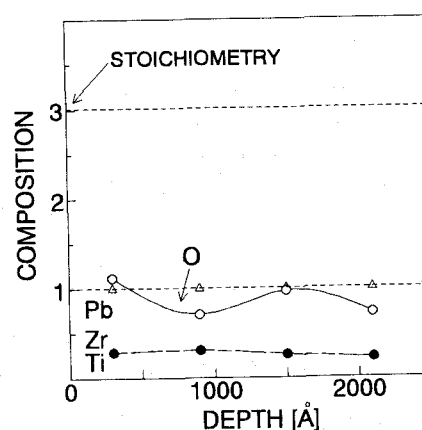


図 6.1 As deposited PZT 膜の酸素含有量の深さ分布。

6.2.1 酸素含有量の深さ分布

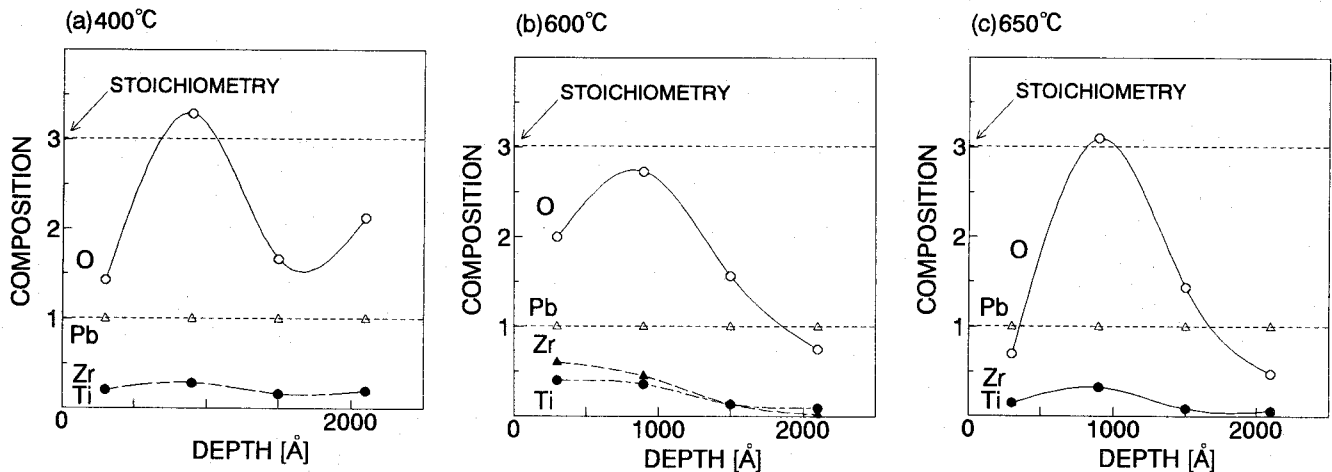


図 6.2 異なるアニール温度で作成された PZT 薄膜の酸素含有量の深さ分布。(アニール時間: 20min。)

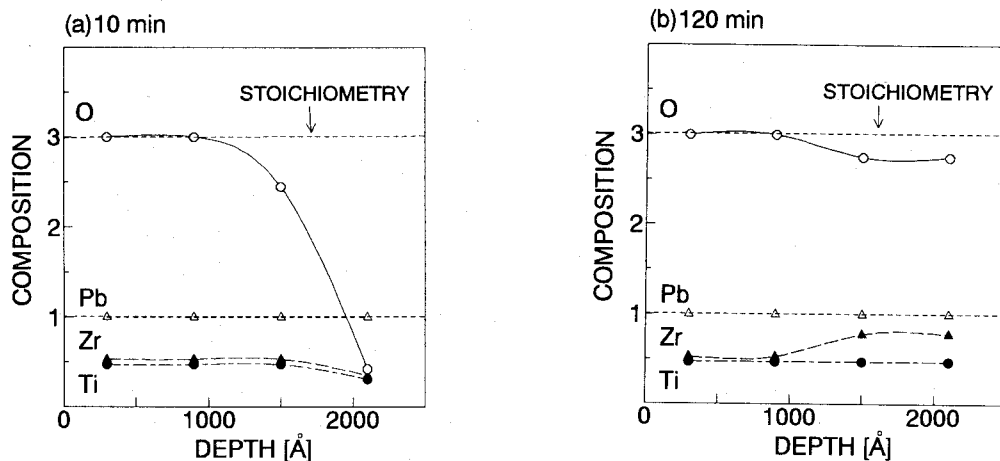


図 6.3 異なるアニール時間で作成された PZT 薄膜の酸素含有量の深さ分布。(アニール温度: 600 °C。)

図 6.1 は as-deposited の PZT 薄膜の典型的な酸素含有量の深さ分布を示している。横軸は薄膜表面からの深さ、縦軸は鉛の含有量を 1 とした時のジルコニウム、チタン、酸素の含有量を表わしている。点線は PZT 薄膜における酸素の化学量論組成比である 3 を示している。図 6.1 からわかるように、as-deposited の膜は、酸素含有量は 1 であり、酸素が大きく欠損していることがわかる。また酸素分布は深さ方向に一様になっていることがわかる。ここで、as-deposited の膜の酸素含有量については、酸素分圧を変化させて作成してもそれほど大きく変化せず、化学量論組成比である 3 という値と比較して非常になくなることがわかった。この原因としては成膜過程におけるプラズマの状態が大きく影響していると考えられるが現在のところ不明である。図 6.2 は異なるアニール温度で作成された PZT 薄膜の酸素含有量の深さ分布を示している。この時のアニール時間は 20min と固定している。400°C アニールでは、as-deposited の膜と比較すると明らかであるが、酸素含有量が深さ方向にわたって増加している。このことからアニールによって酸素が膜中

に取り込まれたことがわかる。また酸素の分布から膜の中央付近で酸素含有量が多くなっていることがわかった。さらにアニール温度を 600°C、650°C と上げると 400°C アニールと比較して、膜の界面の領域で酸素含有量が少なくなっていることがわかった。

次にアニール温度を 600°C と固定し、アニール時間を変化させて、ポストアニールを施した。

図 6.3 は異なるアニール時間で作成された PZT 薄膜の酸素含有量の深さ分布を示している。まず 10min のアニールの場合には、as-deposited の PZT 薄膜と比較して、深さ方向にわたって酸素含有量が増えていることがわかる。特に膜の表面領域において大きく増えていることがわかる。次にアニール時間を 120min にした場合には、10min のアニールと比較して、膜の内部および界面領域において酸素含有量が増えており、これらのことから、膜の表面から酸素の取り込みが始まり、アニール時間の経過とともに、膜の内部および界面の方向に酸素が拡散していくものと考えられる。また、化学量論組成比という観点から見ると、as-deposited の PZT 膜は、膜の深さ方向にわたって大きく酸素欠損しているものの、アニールを施すことによって、その欠損が時間が経つにつれて膜の表面から膜の界面の方向に補償されていき、膜の深さ方向にわたってほぼ化学量論組成比になると考えられる。

6.2.2 結晶性

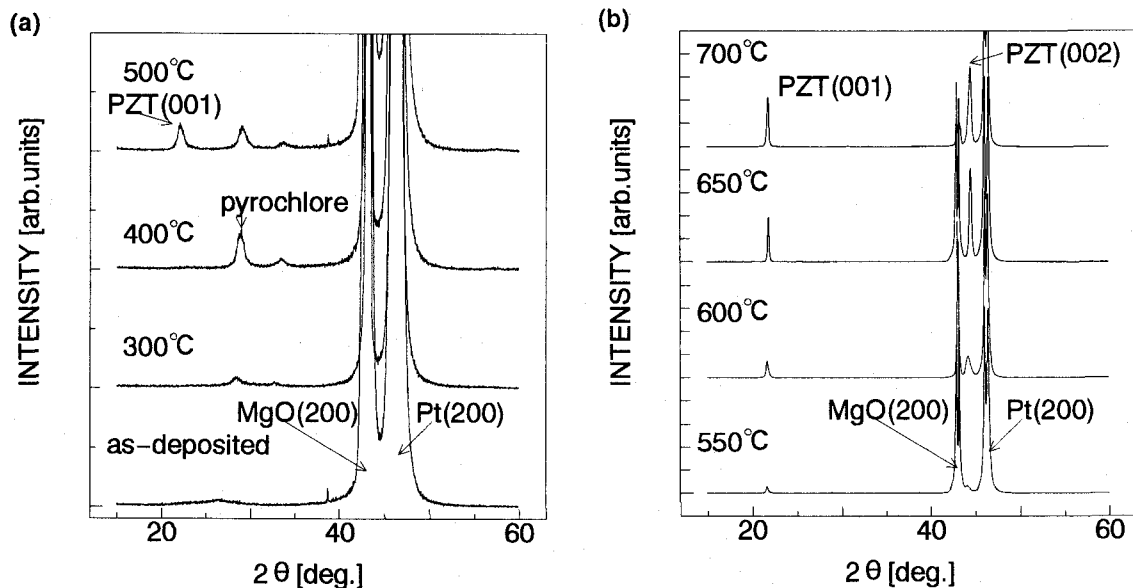


図 6.4 X 線回折パターンのアニール温度依存性。(アニール時間: 20min、(a): as-deposited、300~500°C、(b): 550°C。)

次に X 線回折により PZT 膜の結晶性のアニール温度及びアニール時間の依存性を調べた。図 6.4 は X 線回折スペクトルのアニール温度依存性を示している。As-deposited の膜は基板による MgO(200) と Pt(200) 反射以外にピークは観察されずアモルファスであることがわかる。その後、アニール温度を上げていくと 400°C でパイロクロア相のピークが現

われている。そして 500°C になると、PZT の (001) 反射によるピークが現れておりペロブスカイト相の形成が始まる。しかしパイロクロアのピークは残っており、両相が混在していると考えられる。さらにアニール温度を上げると 550°C でパイロクロアのピークはなくなり PZT(001) と PZT(002) のピークのみとなっている。このことは、膜が c 軸配向していることを意味している。その後、さらにアニール温度を上げていくと PZT(001) と PZT(002) のピークの強度が大きくなっていき結晶性が向上していることがわかる。これらの結果から PZT 薄膜のペロブスカイト相の結晶化温度はおよそ 500°C であり、550°C 以上のアニール温度で c 軸に配向した PZT 薄膜が得られることがわかった。結晶化温度に関しては、成膜法、ポストアニール条件によって異なるが、一般には、600 °C といわれていることから、ほぼ同程度の結晶化温度になっているといえる。次にアニール温度を 600°C と固定し、アニール時間を変化させて作成した PZT 薄膜の結晶性を X 線回折により調べた。As-deposited の PZT 薄膜に関しては、先に述べたように成膜の際の酸素分圧を変化させても X 線回折パターンは変化せず、基板による反射以外にピークは観察されなかった。このことにより PZT 薄膜はアモルファスであるといえる。

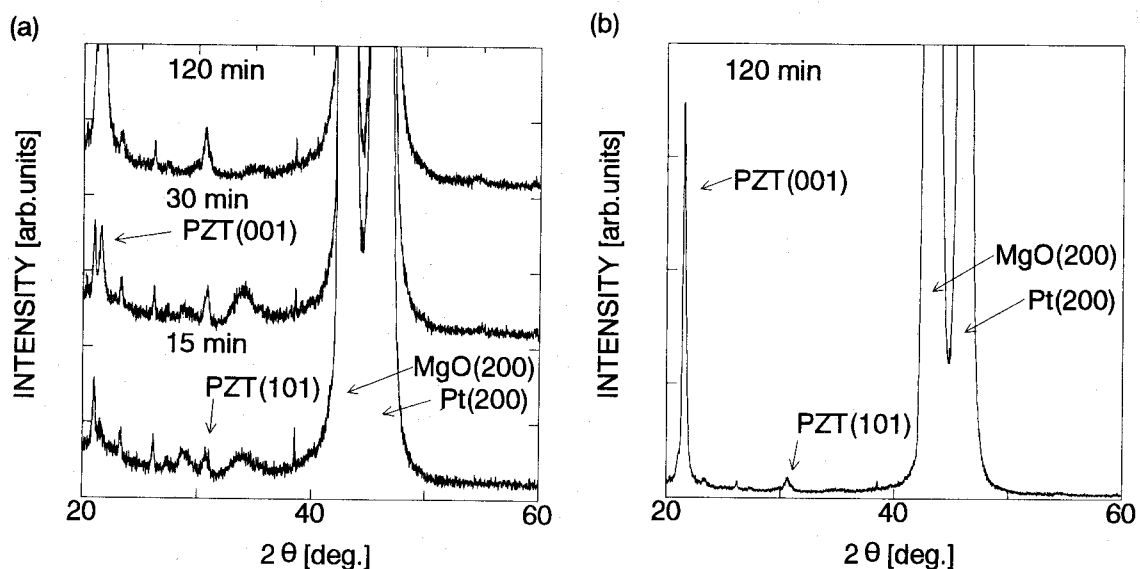


図 6.5 PZT 薄膜の X 線回折パターンのアニール時間依存性。(アニール温度: 600°C、(a): 15~120min、(b): 120min の場合。)

次に図 6.5 に異なるアニール時間でアニールを施した PZT 薄膜の X 線回折パターンを示す。まず 15min のアニールでは、幾つかの弱い反射によるピーク (パイロクロア相も含む) が観察され、結晶化していることがわかる。そして PZT に関しては、(101) の弱い反射によるピークが観察されペロブスカイト相の形成が始まる。さらに、30min のアニールの場合には、PZT(001) の反射によるピークが観察され、基板と方位のそろった結晶の成長が始まる。さらに、アニール時間を 120min とすると PZT(001) のピーク強度が大きくなる。図 6.5 にアニール時間 120min の X 線回折パターンを示す。この図を見ると明らかに膜は c 軸に配向していることがわかる。

6.2.3 検討

PZT 薄膜の酸素分布と結晶性のアニール温度による変化から、酸素分布は膜の結晶性に大きな影響を及ぼしていると考えられる。As-deposited の膜と 400°C アニールの膜の酸素分布を比較すると、400°C アニールによって酸素含有量は深さ方向にわたって増加しており、このことはアニールによって酸素が膜中に取り込まれるということを意味している。そして、400°C アニールと 600°C アニールの酸素分布を比較すると、今度は逆に、酸素含有量が深さ方向にわたって減少している。このことは、この温度領域では単純にアニールによって酸素が取り込まれるだけではなく、同時に膜中から蒸発するといった現象も起こっていることを示唆している。また、膜の化学量論組成比という観点から酸素分布を見ると、400°C アニールでパイロクロア相、600°C アニールでペロブスカイト相であることから、600°C でより熱力学的に安定な状態である化学量論組成比に近くなっているのではないと思われる。しかし実験結果はそう簡単ではなく、酸素の深さ分布は不均一なままであり、どちらかというとも 400°C のほうが化学量論組成比に近いといえる。

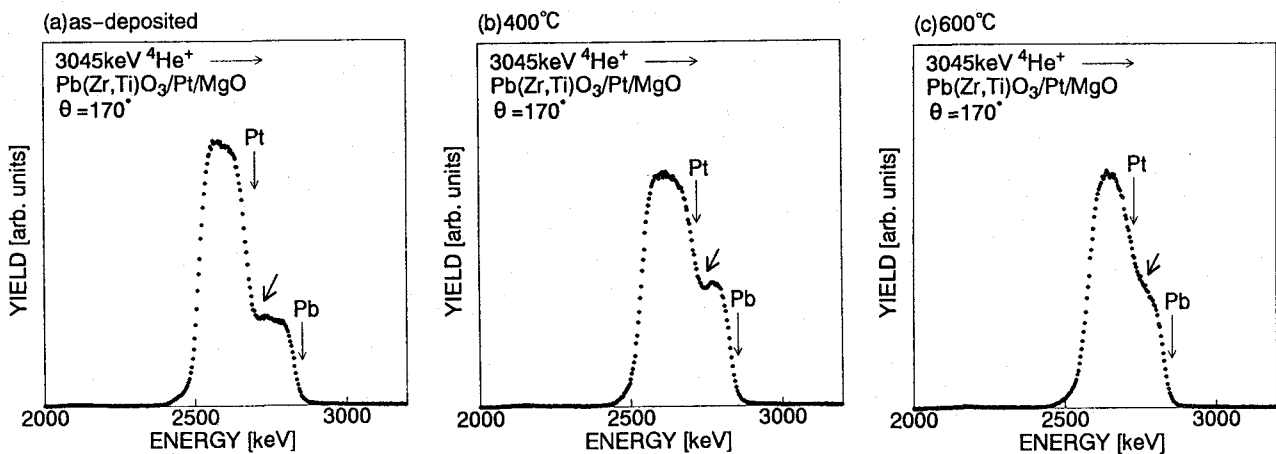


図 6.6 鉛と白金の拡散の様子。((a):as-deposited、(b):400 °C アニール、(c):600 °C アニール。)

600 °C のアニールによって酸素の分布が大きく変化すると同時に膜と基板との界面において相互拡散が起こる。図 6.6 は 400 °C と 600 °C のポストアニールを施した後の PZT 薄膜の RBS スペクトルにおける白金と鉛による信号が重なった領域を拡大したものである。この図において矢印の部分を見ると、400 °C の場合には 2 つの信号の境界が明らかであるが、600 °C に温度を上げると信号の境界があいまいになりほぼ一つの信号となっている。このことは鉛と白金との間で相互拡散が起こっていることを意味している。このような相互拡散は一般に高い温度で熱処理を加えたときに見られ、膜特性に影響することから、実用化においても問題とされている。このようなことから鉛の拡散を抑える buffer 層に関する研究も行われている⁶³⁾。

次に PZT 薄膜の酸素分布と結晶性に関してアニール温度だけでなくアニール時間も考慮に入れた検討を行う。膜がペロブスカイト相になるためには、酸素の十分な取り込みが必要であり、さらに膜に高い配向性を持たせるためには、特に界面の領域における酸素の

十分な取り込みが必要であると考えられる。これは、アニール時間を 10min と 120min と変化させた場合の PZT 薄膜の酸素分布の変化と結晶性の変化から推測できる。一般に基板の結晶方位に一致したエピタキシャル薄膜を得るためには、基板の表面の状態と薄膜の成長初期過程が重要であるとされる。つまり、エピタキシャル成長するかしないかは膜と基板との界面の状態で決まるといえる。本研究においては、成膜後にアニールを施すことによってエピタキシャル薄膜を形成しているので、界面からエピタキシャル成長が始まっているとは言えないが、界面の状態が重要であるのは間違いないであろう。化学量論組成比という観点から酸素の深さ分布を見ると、ただ化学量組成比の領域ができて、エピタキシャル薄膜の形成されるというわけではない。このことは、最初 10min のアニールで膜の表面領域において、ほぼ化学量論組成比となっているものの、基板と方位の揃ったペロブスカイト相による反射ピークが観察されていないという実験結果、あるいはアニール温度を変えて行った実験結果からもわかることである。ここで、ポストアニールによって基板と方位の揃った膜が形成される過程について考察する。相互拡散については先ほども述べたが、薄膜の形成過程あるいは成膜後の熱処理によって生じると考えられる。つまり、MgO 基板と白金膜との界面、あるいは白金膜と PZT 膜との界面における相互拡散が考えられる。実際には、アニール温度を変化させた実験では、白金と鉛の相互拡散を確認している。一方、アニール温度を 600 °C と固定し、アニール時間を変えて行った実験では、鉛と白金との相互拡散確認されなかった。したがって、この相互拡散に関しては、PZT 膜のアニール前の状態に大きく依存すると考えている。また相互拡散は膜の酸素含有量にも影響を及ぼしていると考えられる。このことは、6.2.1 節で述べたように、高い温度でアニールした場合に PZT 膜の基板との界面領域において非常におおきな酸素欠損が生じていることから推測できる。

それでは、このような PZT 膜と白金膜との界面で相互拡散が生じているのにもかかわらず、MgO 基板に配向した PZT 膜ができるのは、どうしてであろうか。ここで相互拡散が生じている領域を改めて相互拡散層と呼ぶことにする。そして、エピタキシャル成長は基板との界面から始まると考えると、この相互拡散層は、基板と方位のそろった結晶相となっているのではないかと考えられる。このことは、相互拡散の影響を最も受けると考えられる白金膜のアニール後の X 線回折ピーク (Pt(200)) の半値幅はアニール前とほとんど変わっていないということから十分推測できる。その結果、相互拡散を起こしながらも高い配向性をもった PZT 薄膜が形成されたと考えている。また、その際、膜の界面領域における酸素の取り込みが重要となる。また膜と相互拡散層との界面に酸素が供給されるということは、膜の中央付近つまり相互拡散層を考えた場合、相互拡散層との界面領域において酸素含有量が多くなるという実験結果を説明している。

以上の考察から本研究におけるエピタキシャル成長のモデル図を図 6.7 に示す。(a) は相互拡散層を含んだ場合のエピタキシャル成長を示す図であり、酸素の取り込みと基板の

情報をもった相互拡散層の形成が重要であることを説明している。(b) は相互拡散層がない場合のエピタキシャル成長を示す図であり、膜の界面領域における酸素の十分な取り込みが重要であることを説明している。

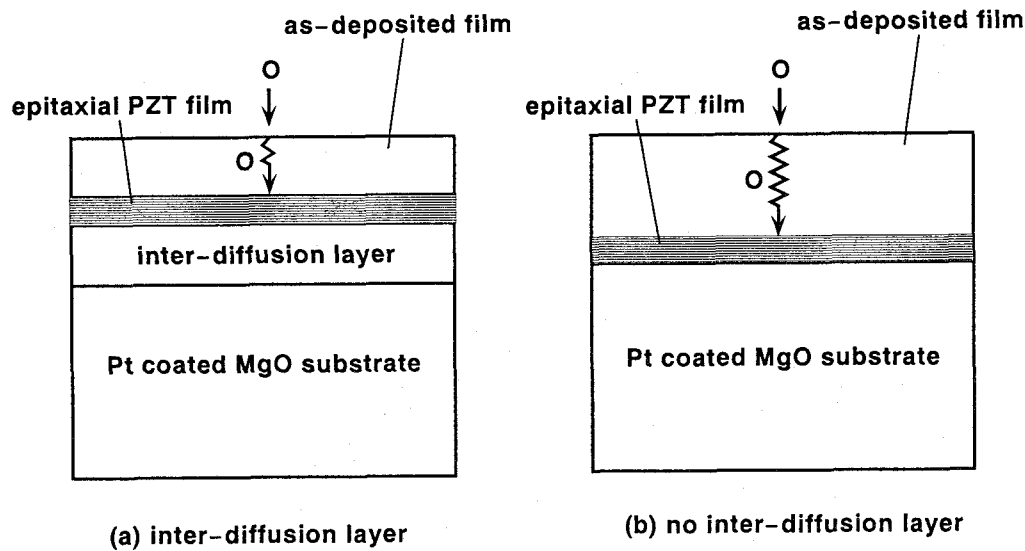


図 6.7 エピタキシャル成長のモデル図。((a):相互拡散層がある場合、(b):相互拡散層がない場合。)

6.3 PTO, PLT 薄膜の酸素分析 ⁶⁰⁻⁶²⁾

ここでは、通常のスパッタ法によって作成された PTO、PLT 膜に対して行った酸素の分析結果について述べる。これらの膜の結晶性はイオンビーム分析を行う前に X 線回折によって c 軸に配向していることを確認している。

6.3.1 酸素含有量の深さ分布

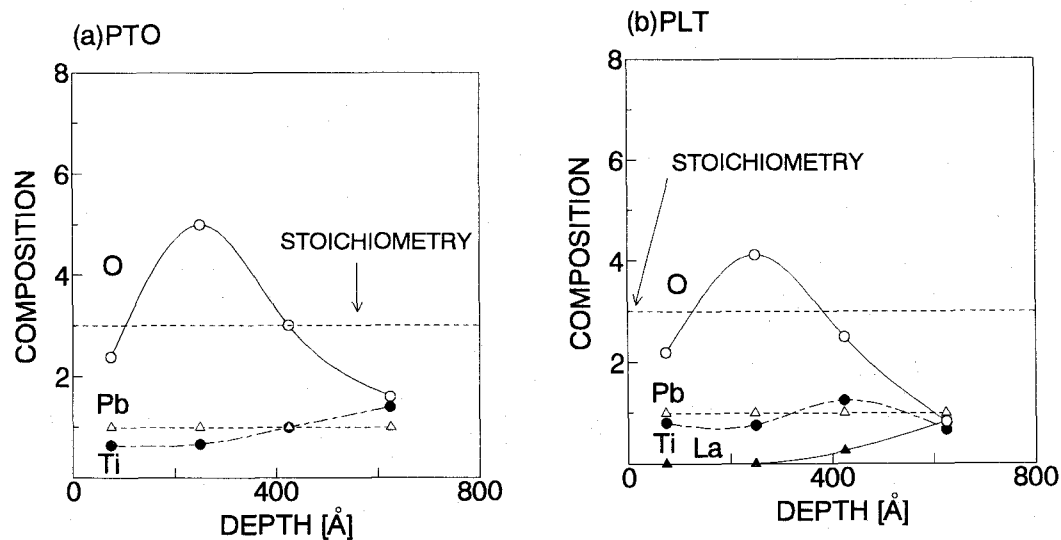


図 6.8 酸素含有量の深さ分布。((a): PTO 薄膜、(b): PLT 薄膜。)

図 6.8 は、PTO と PLT 薄膜に対する構成元素の深さ分布を示している。図 6.8 を見ると鉛とチタンの含有量が、深さ方向に均一な分布を持っているのに対し、酸素の含有量の

分布は大きく乱れていることがわかる。また PTO 薄膜における酸素分布の乱れは、PLT 薄膜よりも大きいことがわかる。これは、ランタンを添加することによって酸素原子の pinning 効果が生じたため、酸素分布が PTO よりも均一になったのではないかと考えている。

6.3.2 結晶性

c 軸配向した PTO、PLT 薄膜に対して共鳴散乱 RBS・Channeling 法を用いて、それぞれの膜における構成元素の結晶内での乱れを評価した。

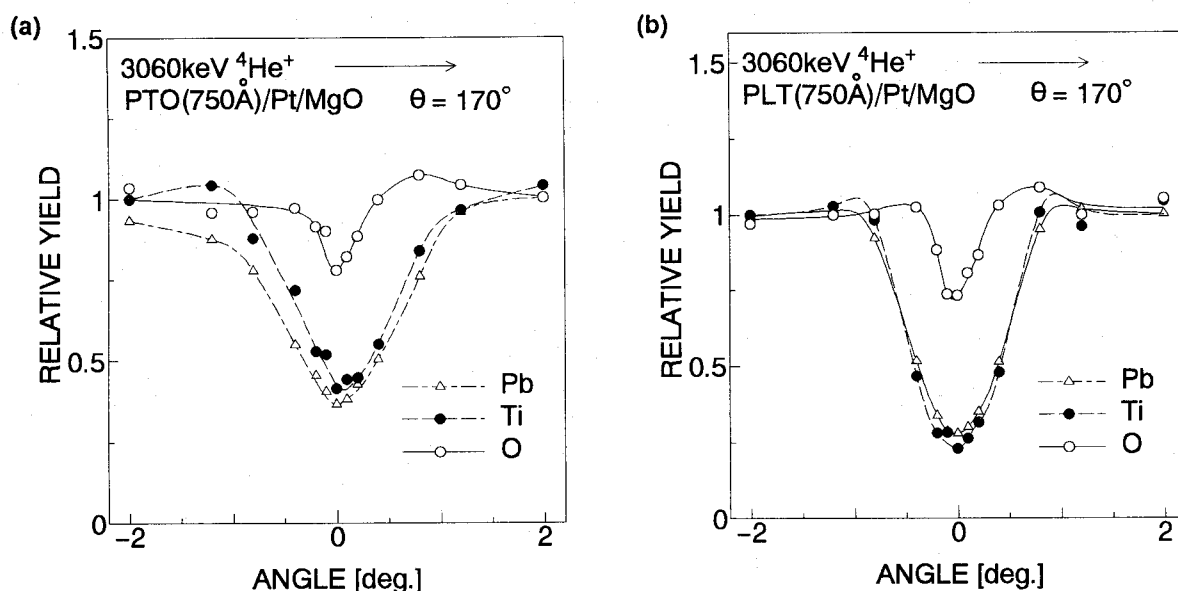


図 6.9 チャネリングディップカーブ。(a): PTO 薄膜、(b): PLT 薄膜。)

図 6.9 は膜の $\langle 001 \rangle$ 垂直軸 (c 軸) に沿って測定を行った鉛、チタンと酸素に対するディップカーブを示している。図 6.9 の (a) が PTO 薄膜、(b) が PLT 薄膜に対応している。そしてこのディップカーブから最小収量 χ_{min} の値を決定した。PTO と PLT のそれぞれに対して得られた鉛、チタン、酸素の χ_{min} の値を表 6.1 に示す。両方の膜において、鉛とチタンの χ_{min} の値は、ほぼ同じであるのに対し、酸素の値は大きく異なっており、鉛、チタンと比較して大きいことがわかる。このことは、結晶内での酸素原子の乱れが他の構成原子に比べて大きいことを意味している。また鉛、チタンに対する χ_{min} の値から PLT 薄膜の方が PTO 薄膜に比べて鉛、チタンの乱れが小さいことがわかる。これらの結果から、ランタンが添加された PLT 膜の方が膜の c 軸における結晶性は良いといえる。

6.3.3 検討

まず膜の酸素分布について検討する。PTO 及び PLT 膜の両方で酸素の分布が不均一となっていることがわかった。このことは膜中の酸素の乱れが大きいことを示唆しており、チャネリング法による評価結果と一致する。さらに、この酸素分布の不均一性は、PTO

膜の方が PLT 膜よりも大きく、この結果もまた PTO 膜の方が酸素の乱れが大きいというチャネリング法による評価結果と一致している。また界面の領域で酸素含有量の減少がみられるが、これは界面において相互拡散が起こっているためではないかと考えている。このことは、同様の手法で作成された膜において相互拡散が報告されている⁶²⁾、また熱陰極ペニング型スパッタ装置によって作成された PZT 膜においても膜の基板との界面領域で酸素が欠損していることから十分推測できる。また、相互拡散を伴ったエピタキシャル膜の形成に関しては、6.3 節で検討した基板の情報をもった相互拡散層が重要な役割を果たしていると考えている。

表 6.1 PTO、PLT 薄膜のそれぞれの構成元素における χ_{min} の値。

Sample	Pb	Ti	O
PTO thin film	0.38	0.44	0.78
PLT thin film	0.27	0.24	0.70

6.4 結言

熱陰極ペニング型スパッタ装置により異なる成膜条件で強誘電体薄膜 (PZT) を作成し、その評価を行った。そこで共鳴散乱 RBS 法を適用し、膜の酸素含有量の深さ分布と成膜条件の関係、あるいは膜の結晶性との相関といった新しい知見を得ることができた。また、通常のスパッタ装置により作成された PTO、PLT 膜に対し、共鳴散乱 RBS-Channeling 法を適用し、酸素含有の深さ分布及び結晶内での酸素原子の乱れを評価した。以下に得られた結果についてまとめる。

- (1) PZT 薄膜におけるポストアニール効果において、大気中の酸素が膜の表面から取り込まれ、基板との界面領域まで供給される。その結果、基板に配向した膜が形成される。
- (2) PTO、PLT 薄膜に対する酸素分析において、酸素含有量の深さ分布は不均一である、また結晶内で酸素原子は大きく乱れている、さらに酸素の乱れは PTO 膜の方が PLT 膜よりも大きくなることがわかった。

第 7 章 総括

本研究では、新しく開発された熱陰極ペニング型スパッタ装置により各種酸化物薄膜を作成しその評価を行った。そこで、これまで困難であった高精度の酸素分析に対し、新たに酸素分析法として共鳴散乱 RBS 法を確立し、それを酸化物薄膜の評価に応用することによって膜の酸素含有量と成膜条件との関係、あるいは膜の特性との相関といった、新しい知見を得ることができた。以下にそれぞれの研究対象に対して得られた、結果について総括する。

1. 熱陰極ペニング型スパッタ装置の開発とその各種酸化物薄膜作成への応用について

- (1) 透明伝導性薄膜 ITO の作成に応用し、比較的良質な ITO 薄膜 (抵抗率 ; $9.7 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ 、透過率 87%) を得ることができた。
- (2) 強誘電体薄膜 PZT の作成に応用し、高配向の PZT 薄膜を得ることができた。

2. 共鳴散乱における酸素の散乱断面積の較正について

独自に、共鳴散乱における酸素の散乱断面積の較正法を開発し、共鳴散乱 RBS 法を酸素の定量分析法として確立した。

- (1) 分析精度は 2~5% であり分解能は約 0.1 である。
- (2) 本研究で確立した共鳴散乱 RBS 法は、酸素に対する感度が高く、また従来の RBS 法の特徴をそのまま引き継いでいるため、定量分析、結晶性の評価など酸化物薄膜の評価法として優れているといえる。

3. 共鳴散乱 RBS 法を中心とした各種酸化物薄膜の評価結果について

3.1 透明伝導性薄膜 (ITO)

- (1) ITO 薄膜の基本的特性において、基板温度が上昇するにつれて、膜の結晶性は向上し、抵抗率が改善される。またターゲット電圧が上昇するにつれて、異なる 2 つの結晶相が形成される。
- (2) 酸素分圧の効果において、酸素分圧が大きくなると、酸素含有量が増加し、キャリア密度が減少する。その結果、抵抗率が悪化する。
- (3) ポストアニールの効果において、成膜後のアニールにより膜の表面の酸素が抜け、結晶性が悪化する。その結果、抵抗率は向上するものの、透過率は悪化する。
- (4) 基板バイアス電圧の効果において、基板バイアス電圧により酸素含有量が変化する。その結果、適度にバイアス電圧を加えることにより酸素含有量が減少し、抵抗率は向上する。

3.2 強誘電体薄膜 (PZT, PTO, PLT)

(1)PZT 薄膜におけるポストアニール効果において、ポストアニールを施すことによって大気中の酸素が膜の表面から取り込まれ、基板との界面まで供給される。その結果、基板に配向した膜が形成される。

(2)PTO、PLT 薄膜に対する酸素分析において、酸素含有量の深さ分布は不均一である、また結晶内で酸素原子は大きく乱れている、さらに酸素の乱れは PTO 膜の方が PLT 膜よりも大きくなることがわかった。

以上のことから、熱陰極ペニング型スパッタ法と共鳴散乱 RBS 法が薄膜の作成法と評価法を発展させるものであり、また本研究で得られた知見が、現在生じている酸化物薄膜の特性の改善あるいは物性の理解といった複雑な問題に対し、有益な情報となるものと考えられる。

謝辞

本研究の遂行と本論文の作成に際し、終始懇切なる御指導、御教示を賜った大阪大学工学部電子工学科尾浦憲治郎教授に深甚なる感謝の意を表します。

本論文の作成に当り、懇切なる御指導を賜った大阪大学工学部電子工学科浜口智尋教授、吉野勝美教授、西原浩教授、森田清三教授に深甚なる感謝の意を表します。

筆者が大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻に在学中、御指導を賜った大阪大学工学部電子工学科裏克己名誉教授(現大阪産業大学教授)、児玉慎三教授(現近畿大学教授)、白川功教授(現情報システム工学科)、寺田浩詔教授(現情報システム工学科)、藤岡弘教授(現情報システム工学科)、溝口理一郎教授(産業科学研究所)、熊谷貞俊教授(現電気工学科)に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行と本論文作成にあたり、適切な御助言を頂いた大阪大学電子工学科片山光浩講師に心から感謝致します。

本研究の遂行と本論文作成にあたり、直接懇切丁寧なる御指導を頂いた大阪大学工学部電子工学科綿森道夫助手に心から感謝します。

本研究を進めるにあたり適切な御助言、御討論を頂いた九州共立大学工学部電気工学科生地文也教授に心から感謝致します。

本研究の実験を遂行するにあたり、適切な御指導、御助言を頂いた大阪大学工学部電子工学科大倉重治技官に心から感謝致します。

ITO 薄膜に関する研究を遂行するにあたり、様々な御助言、御討論を頂いた東京大学生産技術研究所重里有三氏、ターゲットを提供して頂いた日立金属株式会社冶金研究所榊原正彦氏に感謝致します。

PZT 薄膜に関する研究を遂行するにあたり、様々な御助言、御討論を頂いた松下電器産業株式会社生活環境研究所環境マテリアルグループ神野伊策氏に感謝致します。

X 線回折装置の使用にあたり、ご協力頂いた大阪大学工学部電気工学科白藤純嗣教授、並びに服部励治講師に感謝致します。

最後に、本研究の各過程でご協力頂いた内藤正路氏、大西秀朗氏、川本清氏、田中保宣氏、辻本光氏、千原浩二氏、梅原靖志氏、磯野基史氏、久保理氏、K. Sekar 氏、並びに大阪大学工学部電子工学科イオン工学講座の諸兄に重ねて感謝の辞を述べさせていただきます。

参考文献

- 1) 日本学術振興会薄膜第131委員会編、「薄膜ハンドブック」、(オーム社、1983).
- 2) 津田惟雄、那須奎一郎、藤森淳、白鳥紀一共著、「電気伝導性酸化物」、(裳華房、1993).
- 3) 早川茂、和佐清孝著、「薄膜化技術」、(共立出版株式会社、1983).
- 4) John L. Vossen and Werner Kern; "Thin Film Processes II", (Academic Press, 1991).
- 5) 和佐清孝、早川茂著、「スパッタ技術」、(共立出版株式会社、1988).
- 6) 金原粲、「スパッタリング現象」、(東京大学出版会、1989).
- 7) M. Leskela, J. K. Truman, C. H. Mueller and P. H. Holoway, J. Vac. Sci. Technol. A7 (1989) 3147.
- 8) S. I. Shah and P. F. Carcia, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 2146.
- 9) R. L. Sandstrom, W. J. Gallagher, T. R. Dinger, R. H. Koch, R. B. Laiboritz, A. W. Kleinsasser, R. J. Gambino, B. Bumble and M. F. Chisholm, Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 444.
- 10) N. Akutsu, M. Fukutomi, K. Katoh, H. Takahara, Y. Tanaka, T. Asano and H. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L604.
- 11) K. Sakuta, M. Iyori, Y. Katayama and T. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L611.
- 12) 重里有三、「低比抵抗 Sn ドープ In_2O_3 薄膜の形成と物性に関する研究」(北海道大学工学博士論文、1994).
- 13) R. Latz, K. Michael and M. Scherer, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L149.
- 14) E. Kubota, Y. Shigesato, M. Igarashi and K. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 4997.
- 15) H. Adachi, S. Kohiki, K. Setsune, T. Mitsuyu and K. Wasa, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1883.
- 16) J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, Science 246 (1989) 1400.
- 17) 第17回応用物理学会スクール「強誘電体薄膜の基礎と応用」- インテリジェントメモリーをめざして - (応用物理学会、1995).
- 18) J. M. Tranquade, A. H. Moudden, A.I. Goldman, P. Zolliker, D. E. Cox and G. Shirane, Phys. Rev. B38 (1988) 2477.
- 19) 小間 篤、八木 克道、塚田 捷、青野 正和編、「表面物性工学ハンドブック」、(丸善株式会社、1987).
- 20) W. -K. Chu, J. W. Mayer and M. -A. Nicolet; "Backscattering Spectrometry", (Academic Press, New York, 1978).
- 21) J. R. Cameron, Phys. Rev. 90 (1953) 839.
- 22) P. Berning and R. E. Benenson, Nucl. Instrum. Methods B36 (1989) 335.
- 23) K. G. Prasad, M. B. Kurup, P. Singh, A. K. Grover and G. V. S. Rao, Nucl. Instrum. Methods B36 (1989) 485.

- 24) L. C. Chemenko, A. P. Kobzev, D. A. Korneev and D. M. Shirokov, *Surface and Interface Analysis* **18** (1992) 585.
- 25) B. K. Patnaik, C. V. Barros Leite, G. B. Baptista, E. A. Schweikert, D. L. Cocke, L. Quinones, *Nucl. Instrum. Methods B***35** (1988) 159.
- 26) F. L. Freire, Jr., C. V. Barros Leite, B. K. Patnaik, G. B. Baptista, D. Naugle, R. K. Pandey and W. Kirk, *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 400.
- 27) E. Rauhala, J. Keinonen and R. Järvinen, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 1520.
- 28) K. K. Bourdelle, *Nucl. Instrum. Methods B***66** (1992) 274.
- 29) S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota and K. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol. A***8** (1990) 1403.
- 30) F. Shoji and K. Oura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L812.
- 31) F. Shoji, A. Ogawa and K. Oura, *Appl. Surf. Sci.* **48/49** (1991) 373.
- 32) 小沼光晴著、「プラズマと成膜の基礎」、(日刊工業新聞社、1993).
- 33) 雨宮宏、坂本雄一、*真空*、**28** (1985) 177.
- 34) R.H. Huddleston and S. L. Leonard, "Plasma Diagnostic Techniques", (Academic Press, New York, 1965).
- 35) R. M. Clements, *J. Vac. Sci. Technol.* **15** (1978) 193.
- 36) W. -K. Lee, T. Machino and T. Sugihara, *Thin Solid Films* **224** (1993) 105.
- 37) L. Valyi ; "Atom and Ion Sources", (Wiley, London, 1977).
- 38) 綿森道夫、「高速イオン散乱法による超伝導薄膜および半導体表面の構造に関する研究」、(大阪大学工学博士論文、1990).
- 39) J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark; "The stopping and range of ions in solids", (Pergamon Press, 1985).
- 40) J. F. Ziegler; "Helium stopping powers and ranges in all elements" , (Pergamon Press, 1977).
- 41) 藤本文範、「チャネリング・ブロッキング」、(大槻義彦編、物理学最前線 15、共立出版株式会社、1986).
- 42) Leonard C. Feldman, James W. Mayer and S. Thomas Picraux, (Academic Press, New York, 1982).
- 43) M. Watamori, F. Shoji, Y. Bando, T. Terashima and K. Oura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 42.
- 44) 綿森道夫、尾浦憲治郎、*応用物理* **64** (1995) 374.
- 45) G. Mezey, E. Kótai, P. Révész, A. Manuaba, T. Lohner, J. Gyulai, M. Fried, Gy. Vizkelethy, F. Pászti and G. Battistig, *Acta Physica Hungarica* **58** (1985) 39.
- 46) 久保理、前田泰宏、綿森道夫、尾浦憲治郎、「共鳴散乱 RBS-channeling 法による Si 基板上の極酸化膜の分析」、第 43 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集、28p-ZT-6.

- 47) B. D. Cullity 著、松村源太郎訳、「カリティX線回折要論」、(アグネ、1991).
- 48) 河東田隆著、「半導体評価技術」、(産業図書株式会社、1989).
- 49) 白藤純嗣、「半導体工学」、(共立出版株式会社、1990).
- 50) L.J. van der Pauw, Philips Res. Rept. **13** (1958) 1.
- 51) S. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A. K. Batabyal and A. K. Barua, J. Appl. Phys. **54** (1983) 3497.
- 52) Y. Ohhata, F. Shinoki and S. Yoshida, Thin Solid Films **59** (1979) 255.
- 53) Y. Shigesato, Y. Hayashi, A. Masui and T. Haranoh, Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1993) 814.
- 54) S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota and K. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol. **A8** (1990) 1399.
- 55) 辻本光、「反応性スパッタ法によるITO薄膜の作成と評価に関する研究」、(大阪大学工学修士論文、1995).
- 56) 本多信一、「反応性スパッタ法によるTiN膜及びITO膜の作成と評価に関する研究」、(大阪大学工学修士論文、1994).
- 57) 薄膜第131委員会第158回研究資料、(日本学術振興会、1991).
- 58) JCPDS; "Powder Diffraction File", Inorganic Volume (1986).
- 59) 磯野基史、「反応性スパッタ法によるPZT薄膜およびPt電極の作成」、(大阪大学卒業論文、1996).
- 60) I. Kanno, S. Hayashi, T. Kamada, M. Kitagawa and T. Hirao, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 4057.
- 61) I. Kanno, S. Hayashi, R. Takayama and T. Hirao, Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 328.
- 62) I. Kanno, S. Hayashi, Takeshi Kamada, M. Kitagawa and T. Hirao, Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 574.
- 63) C. S. Hwang and H. J. Kim, J. Am. Ceram. Soc. **78** (1995) 329.
- 64) K. Nashimoto, D. K. Fork and G. B. Anderson, Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 822.
- 65) S. Schwyn and H. W. Lehmann, Appl. Phys. Lett. **61** (1992) 373.
- 66) 梅沢憲司、「固体表面水素の高速イオンビーム分析に関する研究」、(大阪大学工学博士論文、1989).
- 67) 内藤正路、「Si表面水素のイオンビーム定量ならびに薄膜形成に及ぼす影響に関する研究」、(大阪大学工学博士論文、1994).
- 68) ニコラス ツルファニディス、坂井英字訳、「放射線計測の理論と演習」、(現代工学社、1993)
- 69) J. Saarilahti and E. Rauhala, Nucl. Instru. Methods **B64** (1992) 734.
- 70) J. A. Leavitt, L. C. McIntyre, Jr., P. Stoss, J. G. Oder, M. D. Ashbaugh, B. Dezfouly-arjomandy, Z. -M. Yang and Z. Lin, Nucl. Instrum. Method **B40/41** (1989) 776.
- 71) J. A. Leavitt, L. C. McIntyre, Jr., M. D. Ashbaugh, J. G. Oder, Z. Lin and B. Dezfouly-arjomandy, Nucl. Instrum. Method **B44** (1990) 260.

- 72) C. H. L. Weijtens and P.A.C. Van Loon, *Thin Solid Films* **196** (1991) 1.
- 73) C. H. L. Weijtens, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 3432.
- 74) M. Kamei, T. Yagami, S. Takaki and Y. Shigesato, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 2712.
- 75) M. Kamei, Yuzo Shigesato, S. Takaki, Y. Hayashi, M. Sasaki and Tony E. Haynes, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 546.
- 76) E. Burstein, *Phys. Rev.* **93** (1954) 632.
- 77) T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. London* **B67** (1954) 775.
- 78) C. W. Ow-yang, Y. Shigesato, R. Mohanty and D. C. Pain, *Polycrystalline Thin Film* (Materials Research Society, Pittsburgh, PA, to be published).
- 79) S. Honda, A. Tsujimoto, M. Watamori and K. Oura, *J. Vac. Sci. Technol.* **A13** (1995) 1100.
- 80) R. L. Weiher and R. P. Ley, *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 299.
- 81) J. R. Bellingham, A. P. Mackenzie and W. A. Phillips, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 2506.
- 82) I. Hamberg and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **60** (1986) R123.
- 83) G. Frank and H. Köstlin, *Appl. Phys.* **A27** (1982) 197.
- 84) Y. Shigesato, S. Takaki and T. Haranoh, *Appl. Surf. Sci.* **48/49** (1991) 269.
- 85) C. A. Pan and T. P. Ma, *Appl. Phys. Lett.* **37** (1980) 163.
- 86) Y. Ikuma and T. Murakami, (to be published in *J. Am. Ceram Soc.*).
- 87) M. A. Langell and L. S. Colbert, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **100** (1988) 151.
- 88) D. F. Mitchell, G. I. Sproule and M. J. Graham, *Surface and Interface Analysis* **15** (1990) 487.
- 89) R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima and I. Ueda, *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 411.
- 90) J. F. Scott, C. A. Araujo, B. M. Melnick, L. D. McMillan and R. Zuleeg, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 382.
- 91) T. Baiatu, R. Waser and K. -H. Hardtl, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 1663.
- 92) R. Waser, T. Baiatu and K. -H. Hardtl, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 1645.
- 93) A. I. Kingon, S. H. Rou, T. Graettinger, H. N. Al-Shareef, K. Gifford, P. Hren, M. S. Ameen and O. Auciello, *Proceedings of the 33rd Electronics Materials Conference* (TMS, Boulder, CO, 1991), p. 14.
- 94) A. R. Raju and C. N. R. Rao, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 896.
- 95) S. Kim and S. Baik, *J. Vac. Sci. Technol.* **A13** (1995) 95.
- 96) K. Wasa, O. Yamazaki, H. Adachi, T. Kawaguchi and K. Setsune, *J. Lightwave Tech.* **LT-2** (1984) 710.
- 97) K. Iijima, R. Takayama, Y. Tomita and I. Ueda, *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 2914.

- 98) K. Noguchi, H. Miyazawa and O. Mitomi, *Electron. Lett.* **30** (1994) 949.
- 99) N. Fujimura, M. Kakinoki and T. Ito, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 2169.
- 100) M. Watamori, S. Honda, O. Kubo, I. Kanno, T. Hirao, K. Sasabe and K. Oura, *Appl. Surf. Sci.* (in press).

研究業績

(I) 学会誌発表論文

- (1) "Depth profiling of oxygen concentration of indium tin oxide films fabricated by reactive sputtering"
S. Honda, A. Tsujimoto, M. Watamori and K. Oura
Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) pp. L1257-L1260.
- (2) "Oxygen content of indium tin oxide films fabricated by reactive sputtering"
S. Honda, A. Tsujimoto, M. Watamori and K. Oura
J. Vac. Sci. Technol. **A13** (1995) pp. 1100-1103.
- (3) "Effect of post-annealing on oxygen content of indium tin oxide films by reactive sputtering"
S. Honda, A. Tsujimoto, M. Watamori and K. Oura
Jpn. J. Appl. Phys. **34**, (1995) pp. L1386-L1389.
- (4) "The effects of oxygen content on electrical and optical properties of indium tin oxide films fabricated by reactive sputtering"
S. Honda, M. Watamori and K. Oura
Thin Solid Films 281-282 (1996) pp. 206-208.
- (5) "Depth profiling of oxygen content of indium tin oxide films fabricated by bias sputtering"
S. Honda, M. Watamori and K. Oura
Appl. Surf. Sci., (in press).
- (6) "High-Energy ion beam analysis of ferroelectric thin films"
M. Watamori, S. Honda, O. Kubo, I. Kanno, T. Hirao, K. Sasabe and K. Oura
Appl. Surf. Sci., (in press).
- (7) " $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ resonant backscattering analysis of oxide thin films at the grazing angle condition: intensity deviation from a usual backscattering theory"
M. Watamori, S. Honda, K. Oura, T. Hirao, K. Sasabe and T. Nakamura
Nucl. Instr. and Meth. B, (in press).
- (8) "An $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ resonant analysis on MBE-prepared $Y\text{BCO}$ on SrTiO_3 substrate"
K. Sekar, M. Watamori, S. Honda, T. Nakamura and K. Oura
(submitted to J. Appl. Phys.).
- (9) "An investigation of minimum yield χ_{min} in MgO and LiNbO_3 by ion channeling"
K. Sekar, M. Watamori, S. Honda, K. Oura, T. Hirao and K. Sasabe
(submitted to J. Appl. Phys.).

(II) 国際学会論文

- (1) "Fabrication of a low-resistivity TiN_x diffusion barrier on Si surface"
S. Honda, A. Tsujimoto, S. Ohkura, K. Kawashimo, F. Shoji and K. Oura
The second international symposium on Sputtering & Plasma Processes,
Tokyo, Japan, May (1993).

- (2) **S. Honda**, A. Tsujimoto, S. Ohkura, K. Kawashimo, F. Shoji and K. Oura
 "Thermal Stability of Ti Nitride Films on Si Substrates"
 The 7th International Conference on Surface Modification Technologies
 Niigata, Japan, November (1993).
- (3) **S. Honda**, A. Tsujimoto, M. Watamori and K. Oura
 "Oxygen content of indium tin oxide films fabricated by reactive sputtering"
 American Vacuum Society, 41st National Symposium
 Colorado Convention Center, Denver, Colorado, U.S.A., October (1994).
- (4) K. Chihara, **S. Honda**, M. Watamori and K. Oura
 "Doping efficiencies of oxygen vacancy and Sn donor for ITO and InO thin films"
 The 2nd Korea-Japan Symposium on Plasma and Thin Film Technology
 National Institute of Technology and Quality Kwachun, Seoul, Korea, October (1996).
- (5) M. Watamori, **S. Honda**, O. Kubo, I. Kanno, T. Hirao, K. Sasabe and K. Oura
 "Ion channeling study of ferroelectric thin films"
 The 2nd Korea-Japan Symposium on Plasma and Thin Film Technology
 National Institute of Technology and Quality Kwachun, Seoul, Korea, October (1996).

(III) 学会一般講演

- (1) **本多信一**、辻本光、大倉重治、川下安司、生地文也、尾浦憲治郎
 「Si(100) 上への低抵抗窒化チタン反応障壁層の作成」
 応用物理学会、青山学院大学青山キャンパス、1993 年 3 月 30 日
- (2) **本多信一**、辻本光、大倉重治、川下安司、生地文也、尾浦憲治郎
 「熱陰極ペニングイオンビームスパッタ法による低抵抗 ITO 膜の作成」
 応用物理学会、北海道大学、1993 年 9 月 29 日
- (3) **本多信一**、辻本光、千原浩二、大倉重治、綿森道夫、生地文也、川下安司、
 尾浦憲治郎
 「ITO 薄膜における酸素含有量の深さ分析 (I)」
 応用物理学会、明治大学理工学部、1994 年 3 月 31 日
- (4) **本多信一**、辻本光、大倉重治、綿森道夫、生地文也、川下安司、尾浦憲治郎
 「ITO 薄膜における酸素含有量の深さ分析 (II)」
 応用物理学会、名城大学、1994 年 9 月 20 日
- (5) **本多信一**、辻本光、梅原靖志、大倉重治、綿森道夫、生地文也、川下安司、
 尾浦憲治郎
 「ITO 膜の酸素含有量に対するポストアニール効果」
 応用物理学会、東海大学湘南校舎、1995 年 3 月 28 日
- (6) **本多信一**、辻本光、梅原靖志、大倉重治、綿森道夫、生地文也、川下安司、
 尾浦憲治郎
 「ITO 膜の酸素含有量に対する基板バイアス効果」
 応用物理学会、東海大学湘南校舎、1995 年 3 月 28 日

- (7) 本多信一、綿森道夫、尾浦憲治郎
「ITO 薄膜の酸素欠損と特性評価」
日本表面科学会関西支部 1995 年度第 1 回研究会、住友電気工業株式会社
伊丹製作所 講堂、1995 年 6 月 22 日
- (8) 本多信一、千原浩二、大倉重治、綿森道夫、生地文也、川下安司、尾浦憲治郎
「熱陰極ペニングスパッタ法による ITO 薄膜の特性に及ぼす低酸素分圧の影響」
応用物理学会、金沢工業大学、1995 年 8 月 28 日
- (9) 本多信一、千原浩二、磯野基史、大倉重治、綿森道夫、川下安司、尾浦憲治郎
「InO 薄膜における酸素空孔によるドーピング効率」
応用物理学会、東洋大学朝霧校舎、1996 年 3 月 26 日
- (10) 本多信一、千原浩二、磯野基史、大倉重治、綿森道夫、川下安司、尾浦憲治郎
「RF ペニングスパッタ法による PZT 薄膜の作成と評価 (I)」
応用物理学会、東洋大学朝霧校舎、1996 年 3 月 27 日
- (11) S. Honda, K. Chihara, M. Watamori, K. Oura
"Doping efficiency of oxygen vacancy for ITO and InO thin films"
日本 MRS シンポジウム、日本コンベンションセンター (幕張メッセ)、
1996 年 5 月 24 日
- (12) 本多信一、千原浩二、磯野基史、大倉重治、綿森道夫、川下安司、尾浦憲治郎
「RF ペニングスパッタ法による PZT 薄膜の作成と評価 (II)」
応用物理学会、九州産業大学、1996 年 9 月 8 日