

氏名	かねこてつじ 金子哲治		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成15年3月24日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 金属工学専攻		
学位論文題目	イオンビームスパッタリングによる酸化物薄膜形成過程の In-Situ エリプソメトリーによる研究		
指導教官	東北大学教授 杉本 克久		
論文審査委員	主査 東北大学教授 杉本 克久	東北大学教授 八田 有尹	
	東北大学教授 山村 力		

## 論文内容要旨

### 1. 緒言

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  および  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  は、誘電率が大きく、耐食性、耐熱性さらに電気的絶縁性にも優れているため、防食コーティングや LSI のゲート絶縁膜をはじめ、多くの応用が期待されている材料である。イオンビームスパッタリング析出 (IBSD) 法は、他のスパッタ蒸着法と比較して高品質の薄膜が得られる方法であるが、この方法による薄膜形成過程はまだ明らかになっていない。エリプソメトリーは、表面変化に敏感な非破壊・非接触の表面解析法であり、測定環境の自由度が大きいという利点がある。

そこで、本研究では、IBSD 法による酸化物薄膜の形成過程を *in-situ* 解析するためのエリプソメータを作製し、IBSD 装置に取り付けること、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  および  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  単独酸化物薄膜の形成過程を *in-situ* 解析すること、および  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  複合酸化物薄膜の形成過程を *in-situ* 解析することを目的とした。

### 2. 実験方法

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  および  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  単独酸化物薄膜、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  複合酸化物薄膜の形成は IBSD 法で行った。In-Situ エリプソメトリー測定では、まず始めに、100s 間 (100 ポイント)、Pt 薄膜付ガラス基板のエリプソメータ値 ( $\Delta$ 、 $\Psi$ ) を測定した。次に、100 ポイント目の測定と同時にイオンソースのビームを ON にし、スパッタリングを開始した。スパッタリング中も測定間隔 1s で成長中の薄膜のエリプソメータ値 ( $\Delta$ 、 $\Psi$ ) を測定した。さらに作製した薄膜の化学結合状態を XPS により、複合酸化物薄膜の組成は ICP-AES により分析した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1 回転アナライザ型自動エリプソメータの作製および校正

図 1 に IBSD 装置に取り付けた回転アナライザ型自動エリプソメータの概略図を示す。このエリプソメータでは、光源として波長 632.8nm の He-Ne レーザーを用いた。レーザーから出た光を方位角を  $45^\circ$  に固定したポーライザを透過させ、試料に入射した。試料からの反射光は一定速度 (60rpm) で回転しているアナラ

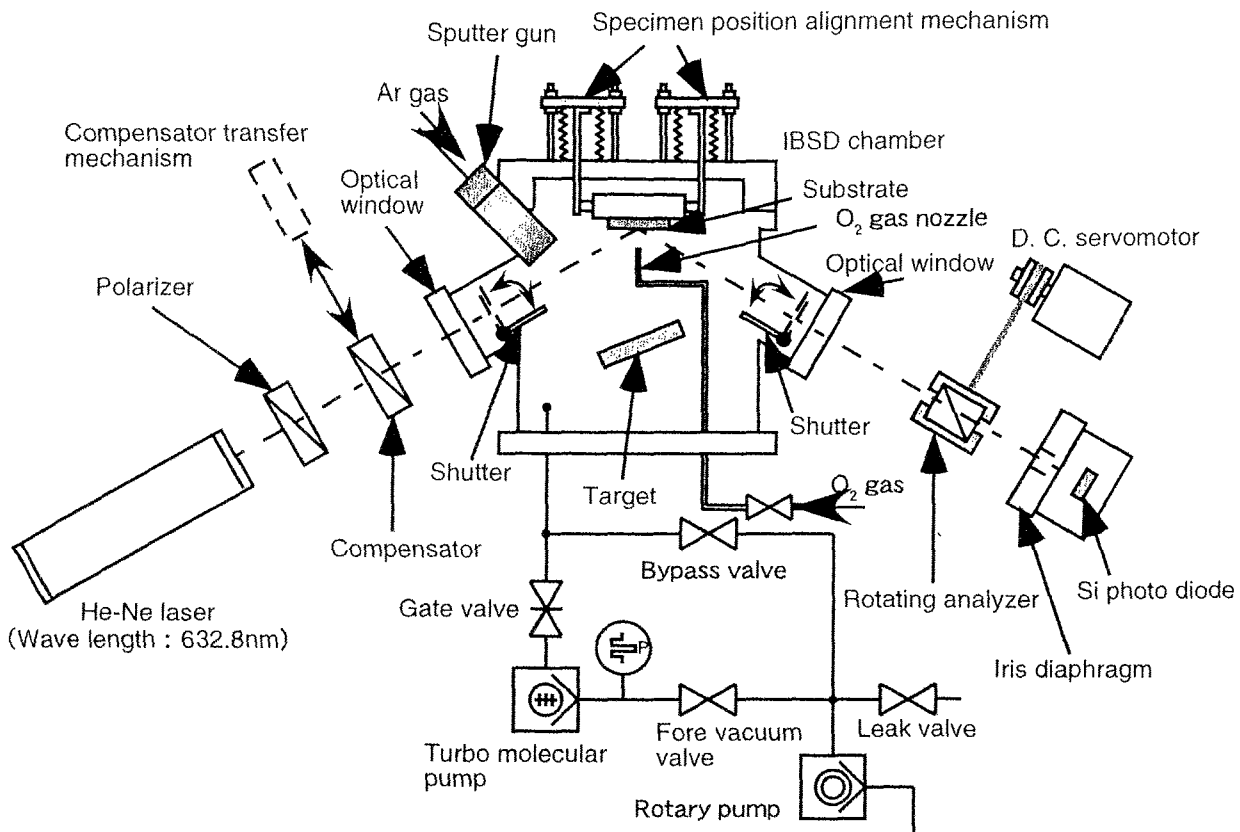


図1 回転アナライザ型自動エリプソメータを取り付けたIBSD装置の概略図

イザを透過させ、虹彩紋りを通過した後、Si フォトダイオードで検出する。光学窓には、BK7 製の高真空用光学窓を使用した。また、回転アナライザ型のエリプソメータでは、蒸着する薄膜により 1/4 波長板を脱着する必要があるため、この装置は 1/4 波長板脱着機構を備えている。IBSD 装置は、試料位置の調整を行うための試料位置調整機構を備えており、さらに基板に対して酸素ガスを吹き付けることができるようになっている。

作製したエリプソメータが誤差の無い値を示すように、光学素子の較正を行った。較正は、Kawabata の方法に従い、較正用の試料には熱酸化により 50nm の皮膜を形成させた p 型 Si ウェハを用いた。その結果、ポーライザの較正角  $P_s$  は  $0.012^\circ$ 、アナライザの較正角  $A_{rs}$  は  $-1.038^\circ$ 、1/4 波長板のリタデーション  $\delta_c$  は  $88.000^\circ$  および 1/4 波長板の較正角  $C_s$  は  $-0.033^\circ$  となった。また、エリプソメータを IBSD 装置に取り付けた際の試料への光の入射角は、 $61.0^\circ$  であった。

### 3-2 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ および $Ta_2O_5$ 単独酸化物薄膜形成過程の *In-Situ* エリプソメトリー解析

図 2 に示すように、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$  および  $Ta_2O_5$  単独酸化物薄膜は成長開始直後から直線則に従って成長することが分かった。また、光学定数におよぼす酸素ガス吹き付けの効果として、酸素ガス吹き付けをした場合は、酸素ガス吹き付けをしない場合よりも、薄膜中の酸素欠陥が減少することにより吸収係数の値が減少し、この効果は特に  $Ta_2O_5$  薄膜の場合に顕著であった。XPS の結果から酸素ガス吹き付けをしない場合、 $Ta_2O_5$  のピーク以外に低次の Ta 酸化物のピークが見られたが、このピークは酸素ガス吹き付けによりなくなり化学量論的な  $Ta_2O_5$  薄膜が得られた。酸素ガス吹き付けをした場合、薄膜の屈折率は酸素ガス吹き付けをしない場合と比

較して小さくなることが分かった。さらに、酸素ガス吹きつけをした場合、薄膜の成長速度は酸素ガス吹きつけをしない場合よりも遅くなること、薄膜成長までの誘導期間は、酸素ガス吹きつけの有無および酸化物の種類によって変化することが分かった。薄膜成長までの誘導期間における XPS 分析の結果から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜の誘導期間においても Al 2s および O 1s のピークが確認でき、スパッタ時間の増加に伴いそのピークが大きくなることが分かった。このことから薄膜成長までの誘導期間においても基板には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が存在していると考えられる。

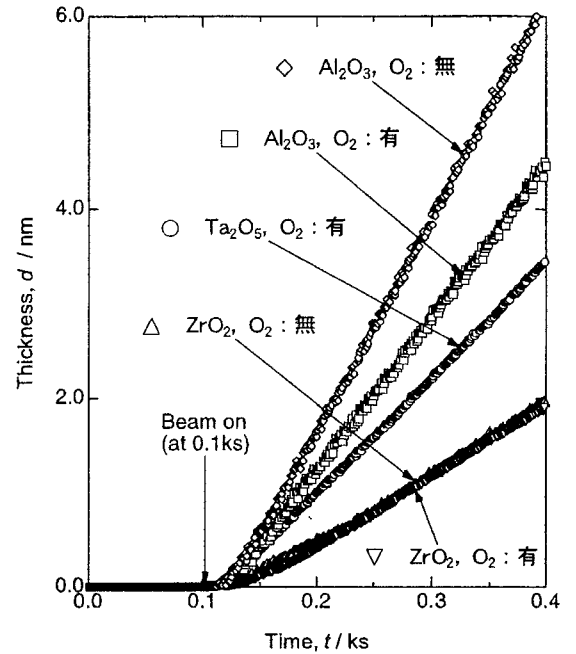


図2 スパッタ初期におけるスパッタ時間と膜厚の関係

### 3-3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$ および $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 複合酸化物薄膜形成過程の *In-Situ* エリブソメトリー解析

$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  複合酸化物薄膜は、スパッタ開始後、誘導期間を経た後成長を開始し、成長開始直後から直線則に従うことが分かった。また図3に示すように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  複合酸化物薄膜の屈折率は、Ta カチオン分率の増加に伴い直線的に増加し、吸収係数は単独酸化物薄膜の場合よりも大きくなること、薄膜成長までの誘導期間は、Ta カチオン分率 0.12 の時に最小となり、Ta カチオン分率 0.28 以上では、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  単独薄膜とほぼ同じになること、また、薄膜の成長速度は Ta カチオン分率によらず  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  単独薄膜の成長速度とほぼ同じであることが分かった。薄膜成長までの誘導期間における XPS 分析の結果から、薄膜成長の誘導期間において、Al 2s、Ta 4f および O 1s のピークが確認でき、スパッタ時間の増加に伴いそのピークが大きくなることが分かった。従って、薄膜成長までの誘導期間においても基板には  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  が存在していると考えられる。

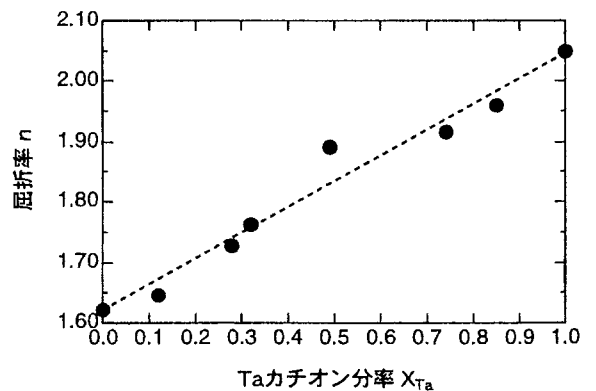


図3  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜における Ta カチオン分率と屈折率の関係

$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  複合酸化物薄膜の屈折率は、Zr カチオン分率の増加に伴い直線的に増加し、吸収係数は単独酸化物薄膜の場合と同程度の値であった。また、薄膜成長までの誘導期間は、Zr カチオン分率によらずほぼ一定であること、薄膜の成長速度は Zr カチオン分率の増加に伴い減少することが分かった。

#### 4. 結論

(1) イオンビームスパッタリングによる酸化物薄膜の形成過程を *in-situ* 解析するための回転アナライザ型自動エリプソメータを作製し、各光学素子の較正を行った。

(2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  および  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  単独酸化物薄膜は、スパッタ開始後、誘導期間を経た後成長を開始し、成長開始直後から直線則に従って成長することが分かった。また、酸素ガス吹きつけにより薄膜中の酸素欠陥が減少することにより吸収係数が減少し、化学量論的な組成を有する酸化物薄膜が得られた。

(3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  複合酸化物薄膜の成長は、スパッタ開始後、誘導期間を経た後開始し、成長開始直後から直線則に従うことが分かった。複合酸化物薄膜の屈折率は、Ta カチオン分率および Zr カチオン分率の増加に伴い増加した。

(4) XPS の結果から、薄膜成長までの誘導期間においても基板には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  が存在していると考えられる。

# 論文審査結果の要旨

近年の薄膜材料の利用の拡大、特に  $\text{SiO}_2$  ゲート絶縁膜に代わる新たな高誘電体薄膜の必要性から、高品質の薄膜が得られるイオンビームスパッタリング (IBSD) 法が注目を集めている。しかし、この方法による薄膜形成過程はまだ明らかではない。エリプソメトリーは表面状態の変化に敏感な方法であり、非破壊・非接触で測定可能なことからこの方法と IBSD 法を組み合わせれば、IBSD 法による薄膜形成過程を in-situ 解析可能であると考えられる。本論文は、IBSD 法による酸化物薄膜の形成過程を明らかにするために行った研究をまとめたものであり、全編 6 章よりなる。

第 1 章は緒言であり、研究の背景及び目的について述べている。

第 2 章は実験方法であり、酸化物薄膜の蒸着、エリプソメータの較正、in-situ エリプソメトリー解析および試料の分析について述べている。

第 3 章では、本研究で作製した回転アナライザ型自動エリプソメータの較正について述べている。光学窓による光の偏光状態の変化を考慮して光学素子の較正を行い、その較正值について検討している。試料への光の入射角を精密に求め、 $61.0 \pm 0.5^\circ$  としている。

第 4 章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  および  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  単独酸化物薄膜形成過程の in-situ エリプソメトリー解析について述べている。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  および  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  単独酸化物薄膜は形成初期から直線則に従って成長することを明らかにしている。蒸着中の薄膜への酸素ガスの吹き付けにより吸収係数が減少し、化学両論的な組成を有する薄膜が形成されるとしている。

第 5 章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  複合酸化物薄膜について述べている。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  複合酸化物薄膜は形成初期から直線則に従って成長することを明らかにしている。複合酸化物薄膜の屈折率は、Ta および Zr カチオン分率の増加に伴い増加することを報告している。

第 6 章では以上の結果を総括している。

以上要する本論文は、高品質な薄膜が得られる IBSD 法による薄膜の形成過程を in-situ 解析するためのエリプソメータを作製し、この方法による単独および複合酸化物薄膜の形成過程を明らかにしており、耐食性に優れた高誘電体酸化物薄膜作製技術に大きく貢献したものであり、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。