

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4265782号
(P4265782)

(45) 発行日 平成21年5月20日(2009.5.20)

(24) 登録日 平成21年2月27日(2009.2.27)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 3 C 14/08 (2006.01)

C 2 3 C 14/08

K

C 2 3 C 14/34 (2006.01)

C 2 3 C 14/34

R

請求項の数 11 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2004-170665 (P2004-170665)
 (22) 出願日 平成16年6月9日(2004.6.9)
 (65) 公開番号 特開2005-350706 (P2005-350706A)
 (43) 公開日 平成17年12月22日(2005.12.22)
 審査請求日 平成18年7月19日(2006.7.19)

(73) 特許権者 000004226
 日本電信電話株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目3番1号
 (74) 代理人 100083194
 弁理士 長尾 常明
 (72) 発明者 赤澤 方省
 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
 本電信電話株式会社内
 (72) 発明者 嶋田 勝
 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
 本電信電話株式会社内
 審査官 吉田 直裕

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

L i N b O₃ 薄膜又は L i T a O₃ 薄膜をスパッタリングにより基板表面に成膜する薄膜形成方法において、

L i N b O₃ 又は L i T a O₃ を主ターゲットとする E C R スパッタリングと L i₂ O 又は M g O を副ターゲットとするスパッタリングを同時に行って前記基板表面への前記成膜を行い、かつ前者のスパッタリング速度に対して後者のスパッタリング速度を独立に制御することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項2】

L i N b O₃ を主ターゲットとする E C R スパッタリングにより基板表面に L i N b O₃ の成膜を行って必要な量の酸素原子が薄膜中に含まれる酸素流量の第1の条件を求め、

その後、同時に L i₂ O を副ターゲットとするスパッタリングを行いスパッタリング速度を制御して前記薄膜中の L i と N b が所定の含有比になる第2の条件を求め、

前記求められた第1および第2の条件下で前記主ターゲットおよび副ターゲットにより同時にスパッタリングを行い、基板表面に L i N b O₃ 薄膜を成膜することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項3】

請求項2に記載の薄膜形成方法において、

前記第2の条件を、前記薄膜中の L i と N b の含有比が 1 : 1 となる条件とし、基板表面に組成が L i : N b : O = 1 : 1 : 3 の L i N b O₃ 薄膜を成膜することを特徴とする

10

20

薄膜形成方法。

【請求項 4】

LiTaO_3 を主ターゲットとするECRスパッタリングにより基板表面に LiTaO_3 の成膜を行って必要な量の酸素原子が薄膜中に含まれる酸素流量の第1の条件を求め、

その後、同時に Li_2O を副ターゲットとするスパッタリングを行いスパッタリング速度を制御して前記薄膜中の Li と Ta が所定の含有比になる第2の条件を求め、

前記求められた第1および第2の条件下で前記主ターゲットおよび副ターゲットにより同時にスパッタリングを行い、基板表面に LiTaO_3 薄膜を成膜することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の薄膜形成方法において、

前記第2の条件を、前記薄膜中の Li と Ta の含有比が1:1となる条件とし、基板表面に組成が $\text{Li}:\text{Ta}:\text{O}=1:1:3$ の LiTaO_3 薄膜を成膜することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 6】

LiNbO_3 を主ターゲットとするECRスパッタリングにより基板表面に LiNbO_3 の成膜を行って必要な量の酸素原子が薄膜中に含まれる酸素流量の第1の条件を求め、

その後、前記ECRスパッタリングと同時に MgO を副ターゲットとするスパッタリングを行いスパッタリング速度を制御して前記薄膜中の Li 原子と Mg 原子の数の和と Nb 原子が所定の含有比になる第2の条件を求め、

前記求められた第1および第2の条件下で前記主ターゲットおよび副ターゲットにより同時にスパッタリングを行い、基板表面に LiNbO_3 薄膜を成膜することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の薄膜形成方法において、

前記第2の条件を、前記薄膜中の Li 原子と Mg 原子の数の和と Nb 原子の含有比が1:1となる条件とし、基板表面に組成が $(\text{Li}+\text{Mg}):\text{Nb}:\text{O}=1:1:3$ の薄膜を成膜することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 8】

LiTaO_3 を主ターゲットとするECRスパッタリングにより基板表面に LiTaO_3 の成膜を行って必要な量の酸素原子が薄膜中に含まれる酸素流量の第1の条件を求め、

その後、同時に MgO を副ターゲットとするスパッタリングを行いスパッタリング速度を制御して前記薄膜中の Li 原子と Mg 原子の数の和と Nb 原子が所定の含有比になる第2の条件を求め、

前記求められた第1および第2の条件下で前記主ターゲットおよび副ターゲットにより同時にスパッタリングを行い、基板表面に LiTaO_3 薄膜を成膜することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の薄膜形成方法において、

前記第2の条件を、前記薄膜中の Li 原子と Mg 原子の数の和と Nb 原子の含有比が1:1となる条件とし、基板表面に組成が $(\text{Li}+\text{Mg}):\text{Ta}:\text{O}=1:1:3$ の薄膜を成膜することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 10】

主ターゲットとして LiNbO_3 又は LiTaO_3 を備えたECRによる主スパッタリング源と、副ターゲットとして Li_2O 又は MgO を備えた副スパッタリング源と、前記主ターゲットからのスパッタリング粒子を基板表面に照射する際のスパッタリング速度を制御する第1の制御手段と、前記副ターゲットからのスパッタリング粒子を前記基板表面に照射する際のスパッタリング速度を制御する第2の制御手段とを備え、前記第2の制御手段は第1の制御手段に対して独立に制御されることを特徴とする薄膜形成装置。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の薄膜形成装置において、

前記副スパッタリング源は、E C R 法又は R F 法によるスパッタリング源であることを特徴とする薄膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、強誘電体メモリ、光変調器、波長変換デバイス、S A W デバイスなどにおいて使用される LiNbO_3 (ニオブ酸リチウム) や LiTaO_3 (タンタル酸リチウム) のバルク単結晶に代わって使用可能な高品質な結晶薄膜をスパッタリングにより基板表面に成膜する薄膜形成方法および装置に関するものである。

10

【0002】

欠陥の少ない LiNbO_3 や LiTaO_3 などの結晶薄膜を異種材料の基板表面に形成できると、リーク電流が少なく、分極特性に優れた強誘電体メモリや微小導波路型光デバイスへの応用が開けることになる。

【背景技術】

【0003】

従来、結晶薄膜を E C R (電子サイクロトロン共鳴) スパッタリングにより作製するには、1 個のターゲットを使用するのが通常であった。例えば、 LiNbO_3 のターゲットは、一般的に、 Li_2CO_3 粉末と Nb_2O_5 粉末をある割合で混合して、アルコール系樹脂のバインダーを添加後、成形、焼結を経て作製される。このターゲットからスパッタリングされる粒子を、対向する基板表面に付着させて LiNbO_3 薄膜を成膜する。一方、 LiTaO_3 の場合は、 Nb_2O_5 粉末の代わりに Ta_2O_5 粉末を用い、上記と同様の過程を経て、 LiTaO_3 薄膜を成膜する。E C R プラズマを生成するために、アルゴンガスを導入し、酸素原子の量を調整するために、酸素ガスを導入する。成膜条件として制御可能なパラメータとしては、一般的に酸素分圧と基板温度がある。

20

【0004】

このような E C R スパッタリングにより成膜される LiNbO_3 薄膜の組成は、酸素流量に敏感に依存する。図 2 は、あるスパッタリング装置で成膜した LiNbO_3 結晶薄膜の屈折率を、波長 633 nm のエリブソメトリーにより測定し、成膜時の酸素流量に対してプロットしたものである。

30

【0005】

この材料では、膜中の Li 原子や酸素原子の欠陥が増加するほど屈折率が大きくなる。酸素流量を低くすると薄膜中に取り込まれる酸素原子の数が減少し、酸素空孔を多く含む膜 LiNbO_{3-x} が形成される。一方、酸素流量を高くすると、ターゲット上及び基板表面で Li 原子と酸素原子が結びついて Li_2O 分子の形で脱離する反応が促進され、その結果 Li 空孔を含む膜 $\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ が形成される。

【0006】

図 2 から判断する限りでは、屈折率が最小になる酸素流量 3 s c c m より低酸素流量側では酸素欠損の薄膜が得られ、高酸素流量側では Li 欠損の薄膜が得られる。この場合には 3 s c c m が最適酸素流量と考えられる。E C R スパッタリングにおいて、この酸素流量の条件で得られる薄膜は、R F スパッタリングなどの他の手法によるものに比べて、C 軸方向への配向が良好で、結晶内の欠陥の数が少なく、表面ラフネスも小さいという特長を有している (例えば、特許文献 1 参照)。

40

【特許文献 1】特開 2003 - 313094 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、上記の手法は、他の成膜手法の場合や他の酸素流量の場合との比較において良いというだけであって、必ずしも結晶膜中に酸素と Li の空孔が存在しない訳ではない。得られる薄膜の組成は、 LiNbO_3 に近い $\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_{3-y}$ である。もとのターゲット

50

組成が固定されていて、しかも酸素流量を変えることにより酸素量とLi量の両方が変化する以上、原理的に定比組成の LiNbO_3 薄膜を得ることは困難であった。

【0008】

この問題は、Li原子がNb原子よりも過剰に含まれる組成のターゲットを準備することで、多少緩和することができるが、最適なターゲット組成がいくらであるかを、前もって知る手段はなく、定比組成(Li:Nb:O = 1:1:3)の薄膜を得ることは困難であった。酸素流量以外の制御可能な成膜条件としては基板温度があるが、基板温度は主に LiNbO_3 薄膜の結晶性に効くだけで、組成を決める主な要因ではない。また上記のことは、 LiTaO_3 薄膜についてもそのまま当てはまる。

【0009】

10

このような定比組成からずれた薄膜を強誘電体メモリや電気光学効果を利用した光デバイスに応用しようとする、比較的大きなリーク電流のために印加できる電圧が制限されたり、分極反転に要する電圧が高くなるという問題点があった。

【0010】

本発明の目的は、定比組成の LiNbO_3 や LiTaO_3 の薄膜を基板表面にスパッタリングにより生成可能な薄膜形成方法および装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

請求項1にかかる発明の薄膜形成方法は、 LiNbO_3 薄膜又は LiTaO_3 薄膜をスパッタリングにより基板表面に成膜する薄膜形成方法において、 LiNbO_3 又は LiTaO_3 を主ターゲットとするECRスパッタリングと Li_2O 又は MgO を副ターゲットとするスパッタリングを同時に行って前記基板表面への前記成膜を行い、かつ前者のスパッタリング速度に対して後者のスパッタリング速度を独立に制御することを特徴とする。

20

【0012】

請求項2にかかる発明の薄膜形成方法は、 LiNbO_3 を主ターゲットとするECRスパッタリングにより基板表面に LiNbO_3 の成膜を行って必要な量の酸素原子が薄膜中に含まれる酸素流量の第1の条件を求め、その後、同時に Li_2O を副ターゲットとするスパッタリングを行いスパッタリング速度を制御して前記薄膜中のLiとNbが所定の含有比になる第2の条件を求め、前記求められた第1および第2の条件下で前記主ターゲットおよび副ターゲットにより同時にスパッタリングを行い、基板表面に LiNbO_3 薄膜を成膜することを特徴とする。

30

【0013】

請求項3にかかる発明は、請求項2に記載の薄膜形成方法において、前記第2の条件を、前記薄膜中のLiとNbの含有比が1:1となる条件とし、基板表面に組成がLi:Nb:O = 1:1:3の LiNbO_3 薄膜を成膜することを特徴とする。

【0014】

請求項4にかかる発明の薄膜形成方法は、 LiTaO_3 を主ターゲットとするECRスパッタリングにより基板表面に LiTaO_3 の成膜を行って必要な量の酸素原子が薄膜中に含まれる酸素流量の第1の条件を求め、その後、同時に Li_2O を副ターゲットとするスパッタリングを行いスパッタリング速度を制御して前記薄膜中のLiとTaが所定の含有比になる第2の条件を求め、前記求められた第1および第2の条件下で前記主ターゲットおよび副ターゲットにより同時にスパッタリングを行い、基板表面に LiTaO_3 薄膜を成膜することを特徴とする。

40

【0015】

請求項5にかかる発明は、請求項4に記載の薄膜形成方法において、前記第2の条件を、前記薄膜中のLiとTaの含有比が1:1となる条件とし、基板表面に組成がLi:Ta:O = 1:1:3の LiTaO_3 薄膜を成膜することを特徴とする。

【0016】

請求項6にかかる発明の薄膜形成方法は、 LiNbO_3 を主ターゲットとするECRスパッタリングにより基板表面に LiNbO_3 の成膜を行って必要な量の酸素原子が薄膜中

50

に含まれる酸素流量の第1の条件を求め、その後、前記ECRスパッタリングと同時にMgOを副ターゲットとするスパッタリングを行いスパッタリング速度を制御して前記薄膜中のLi原子とMg原子の数の和とNb原子が所定の含有比になる第2の条件を求め、前記求められた第1および第2の条件下で前記主ターゲットおよび副ターゲットにより同時にスパッタリングを行い、基板表面にLiNbO₃薄膜を成膜することを特徴とする。

【0017】

請求項7にかかる発明は、請求項6に記載の薄膜形成方法において、前記第2の条件を、前記薄膜中のLi原子とMg原子の数の和とNb原子の含有比が1:1となる条件とし、基板表面に組成が(Li+Mg):Nb:O=1:1:3の薄膜を成膜することを特徴とする。

10

【0018】

請求項8にかかる発明の薄膜形成方法は、LiTaO₃を主ターゲットとするECRスパッタリングにより基板表面にLiTaO₃の成膜を行って必要な量の酸素原子が薄膜に含まれる酸素流量の第1の条件を求め、その後、同時にMgOを副ターゲットとするスパッタリングを行いスパッタリング速度を制御して前記薄膜中のLi原子とMg原子の数の和とNb原子が所定の含有比になる第2の条件を求め、前記求められた第1および第2の条件下で前記主ターゲットおよび副ターゲットにより同時にスパッタリングを行い、基板表面にLiTaO₃薄膜を成膜することを特徴とする。

【0019】

請求項9にかかる発明は、請求項8に記載の薄膜形成方法において、前記第2の条件を、前記薄膜中のLi原子とMg原子の数の和とNb原子の含有比が1:1となる条件とし、基板表面に組成が(Li+Mg):Ta:O=1:1:3の薄膜を成膜することを特徴とする。

20

【0020】

請求項10にかかる発明の薄膜形成装置は、主ターゲットとしてLiNbO₃又はLiTaO₃を備えたECRによる主スパッタリング源と、副ターゲットとしてLi₂O又はMgOを備えた副スパッタリング源と、前記主ターゲットからのスパッタリング粒子を基板表面に照射する際のスパッタリング速度を制御する第1の制御手段と、前記副ターゲットからのスパッタリング粒子を前記基板表面に照射する際のスパッタリング速度を制御する第2の制御手段とを備え、前記第2の制御手段は第1の制御手段に対して独立に制御されることを特徴とする。

30

【0021】

請求項11にかかる発明は、請求項10に記載の薄膜形成装置において、前記副スパッタリング源は、ECR法又はRF法によるスパッタリング源であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、LiNbO₃やLiTaO₃のECR主スパッタリング源にLi₂OやMgOの副スパッタリング源を同時に併用して薄膜の組成の最適化を図るので、単一のスパッタリング源だけを使用して基板表面に成膜する場合に比べて、定比組成を実現可能であり、吸収が少なく、光伝播損失が低く、抗電界が低いといった特性の改善されたLiNbO₃やLiTaO₃の薄膜を得ることができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明では、LiNbO₃やLiTaO₃のECR主スパッタリング源とは別に、Li₂Oの副スパッタリング源を設けて、両者を独立に働かせてスパッタリングで成膜する。このとき、副ターゲット源へ投入するRFパワーを変えることにより、Li原子のスパッタリング速度を制御することができる。従って、酸素含有量とは独立に膜中のLi原子の数を制御することができ、薄膜の組成を定比組成に一致させることが可能になる。

【0024】

膜質を高める上で有効なもう一つの欠陥制御の方法は、副スパッタリング源としてMg

50

Oを使用することである。一般的なバルク引き上げ結晶成長手法で得られる LiNbO_3 の単結晶は、Congruent組成と言われるもので、Liが48.5mol%、Nbが51.5mol%含まれている。このLi欠損のために、Congruent結晶の抗電界は20kV/mmと大きい、MgOをドーピングすることにより、抗電界は5kV/mm程度にまで低下する。この現象は、Li欠損のサイトをMg原子が置換することにより、電荷トラップ点が減少し、結果として定比組成の LiNbO_3 と同様な結晶状態になるためと考えられている。

【実施例1】

【0025】

以下に本発明を実施するために必要なスパッタリング装置の構成を図1に示す。主スパッタリング源としてリモートプラズマを仮定しており、円筒型 LiNbO_3 の主ターゲット1にRFバイアス源2によりRF電圧を印加すると、プラズマ3中に生成したアルゴンイオンがターゲット1に衝突して、Li、Nb、酸素原子およびそれらが結びついた分子などのスパッタリング粒子流4が下流に置かれた基板5の上に降り注ぐ。

【0026】

副スパッタリング源は主スパッタリング源による成膜を補助する目的であるから、粒子フラックスはそれ程大きくなくてよいため、この装置では簡易型のスパッタリング源(ECRあるいはRF)を仮定している。この実施例では Li_2O を副ターゲット6に用いる。RFバイアス源7によりRF電圧を副ターゲット6に印加することにより、Li、酸素原子およびLiO、 Li_2O などのスパッタリング粒子8が基板5の上に降り注ぐ。また真空チャンバ内に酸素ガスを導入することにより、プラズマ9で生成した酸素原子も基板5の上に降り注ぐ。

【0027】

次に、このスパッタリング装置を用いて定比組成の LiNbO_3 薄膜を基板5の表面に成膜する条件を決定するための手順を述べる。まず、主スパッタリング源だけを用いて LiNbO_3 薄膜の成膜を行い、必要十分な量の酸素原子が該薄膜中に含まれるような酸素流量の条件を探す。その条件で成膜すると、Li欠損の組成の薄膜(LiNbO_{3-x})が成膜するはずである。次に、副スパッタリング源を同時に稼働させ、RFバイアス源7によるRFパワーを調整することにより、Li原子のスパッタリング速度を制御し、薄膜中のLiとNbの含有比が1:1になる条件を求める。以上の2つの条件下で2つのスパッタリング源を同時に稼働させることにより、組成がLi:Nb:O=1:1:3の薄膜が基板5の表面に得られる。

【0028】

この実施例1では、 LiNbO_3 薄膜の成膜について述べたが、主ターゲットを LiTaO_3 に変えて、同様の手続きを経ることにより、組成がLi:Ta:O=1:1:3の薄膜を得ることが可能である。

【実施例2】

【0029】

実施例2はスパッタリング装置の構成は上記実施例1と同様であるが、副ターゲットとしてMgOを選択する点が異なる。次にこの装置を用いて、欠陥の少ないMgO: LiNbO_3 薄膜を基板5の表面に成膜する条件を決定する手順を述べる。まず、実施例1と同様に主スパッタリング源だけを用いて LiNbO_3 薄膜の成膜を行い、必要十分な量の酸素原子が膜中に含まれるような酸素流量の条件を探す。次に、副スパッタリング源を同時に稼働させ、RFバイアス源7によるRFパワーを調整することにより、Mg原子のスパッタリング速度を制御し、薄膜中のLi原子とMg原子の数の和とNb原子の含有比が1:1になる条件を求める。以上の2つの条件下で2つのスパッタリング源を同時に稼働させて得られる薄膜の組成は、(Li+Mg):Nb:O=1:1:3である。

【0030】

この実施例2では、 LiNbO_3 薄膜の成膜について述べたが、主ターゲットを LiTaO_3 に変えて、同様の手続きを経ることにより、組成が(Li+Mg):Ta:O=1

10

20

30

40

50

: 1 : 3 の薄膜を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 1 】

【図 1】本発明を実施するためのスパッタリング装置の構成の説明図である。

【図 2】 LiNbO_3 薄膜の屈折率の酸素流量依存性を示す特性図である。

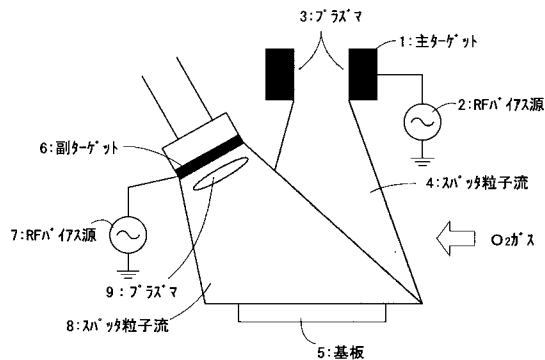
【符号の説明】

【 0 0 3 2 】

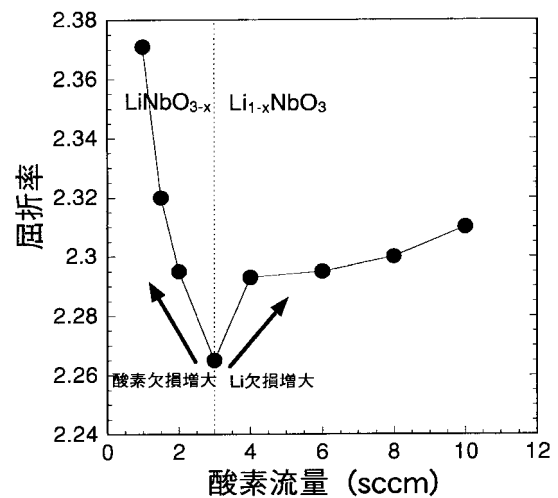
- 1 : 主ターゲット
- 2 : RF バイアス源
- 3 : プラズマ
- 4 : スパッタリング粒子流
- 5 : 基板
- 6 : 副ターゲット
- 7 : RF バイアス源
- 8 : スパッタリング粒子流
- 9 : プラズマ

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07-113174(JP,A)
特開平07-126834(JP,A)
特開2003-298131(JP,A)
特開2003-313094(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 14/00 - 14/58