パルスレーザーデポジション法によって製作した薄膜の膜厚に対する酸素圧力の影響

(非会員) 門中利昭 (防衛大学校)

(正 員) 井上成美 (防衛大学校)

(正 員) 柏原 茂 (防衛大学校)

(正 員) 藤本良三 (日本文理大)

Influence of Oxygen Pressure on the Thickness of Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition Method

Toshiaki Monnaka, Non-Member(National Defense Academy), Narumi Inoue, Member (National Defense Academy), Shigeru Kashiwabara, Member (National Defense Academy), Ryozyo Fujimoto, Member(Nippon Bunri University)

The thickness of thin oxide films deposited by off-axis pulsed laser deposition method with an aperture plate is investigated. The light emission of laser plume in the oxygen atmosphere is studied by streak photography in order to make clear the behavior of particles emitted from the target. The characteristics of non-uniform thickness distribution of the films are explained qualitatively by the results of oxygen pressure dependence of the plume intensity.

キーワード：パルスレーザーデポジション，レーザーアブレーション，薄膜，膜厚分布

1. まえがき

アブレーション現象を利用したパルスレーザーデポジション(Pulsed Laser Deposition, PLD)法⁽¹⁾は、化学量論組成のよい薄膜製作が可能である等の優れた特徴を持つ上、成膜チャンバー内に各種気体を導入して高い圧力下での成膜が可能であることから、特に酸化物薄膜の製作に対して有望な成膜法として期待されている。実際、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{1-x}$ 高温超伝導薄膜をはじめとして多くの分野で成果を挙げている⁽²⁾。しかし、一方ではアブレーションによってターゲットから放出される巨大粒子やドロップレットが薄膜中に混入し、均質で平坦な膜の生成が妨げられるという欠点を持っている。我々は、この問題を解決するため、これまでにアパーチャーを利用したオフアクシスPLD法を提案して良い結果を得た⁽³⁾。この方法ではチャンバー内に酸素を導入して成膜を行うが、このとき酸素は酸化反応に寄与するのみでなく、膜の堆積機構にも寄与するという二つの役割を果たしている。ところが、気体中で成膜を行うとRFスパッタ法などと同様、基板上の膜厚分布が不均一になるという欠点を有している。膜厚の不均一性は、電子デバイス等の製作において特性のばらつきや誤動作等の好ましくない結果をもたらすため、薄膜製作上の大きな課題である。PLD法において厚さの均一な膜を得る技術的な方法としては、基板を回転したりレーザービームを走査するなどして、ター

ゲットより放出された粒子を広範囲にわたって平均的に堆積させる方法が試みられ^(4,5)、かなりの成果が得られている。その上さらに、酸素圧力等の成膜条件の違いによる膜厚分布の変動を、リアルタイムで測定して最終的な膜厚分布の予測ができれば、基板の設置位置、レーザービームの走査法、レーザーパワーの調節等をフィードバック制御する事により、より均一な厚さを持つ膜の製作も可能となる。

PLD法においてはターゲットから放出された原子・分子の多くはプルームと呼ばれる発光現象を伴う。したがって、この発光特性を調べることにより原子・分子等の粒子挙動が明らかになり、膜厚分布との関係が得られると期待される。しかし、このような観点からプルームの測定を行っている報告例は少ない。岡田等⁽⁶⁾は、レーザープルームの観測を行い、ターゲット面内の粒子密度分布あるいは放出角度分布は、膜組成や膜厚分布と密接に関連している量であることを報告している。これにより、基板をターゲットの正面に対向させて配置する通常の方法(オンアクシス法)で堆積した膜厚分布特性を、プルームの発光特性から議論できる可能性が示された。しかし、アパーチャー設置型オフアクシスPLD法の場合、成膜に寄与する粒子はアパーチャーを通過したのち酸素分子によって散乱され、オフアクシス基板へ到達するため、その成膜機構はオンアクシス法とは異なるので、これらを考慮したプルーム発光特性の検討が必要となってくる。

本論文では、我々が以前に提案したアパーチャー設置型オフアクシスPLD法によって製作した Ta_2O_5 薄膜の膜厚分布とレーザーブルームの発光特性との関係について調べた結果について報告する。

2 実験方法

本研究で用いた実験装置の概要を図1に示す。実験には波長193nmのArFエキシマレーザー (Lambda Physik製 EMG-202MSC) を使用し、出力ビームはビームスプリッターを用いて二分され、一方でそのパワーをモニターし、他方は焦点距離31.5cmの合成石英凸レンズを通してターゲット表面に対し45度の角度で照射している。ターゲット表面に集光したレーザースポットの大きさは約 $1 \times 2 \text{ mm}^2$ であり、フルエンスが 1.5 J/cm^2 一定となるようにレーザーエネルギーを調整している。ターゲットには円板状の Ta_2O_5 セラミック (フルウチ化学製、直径5cm、厚さ5mm) を使用し、表面の同一箇所へのレーザー照射による穿孔を防ぐため、毎分5回転の速度で回転させた。ターゲット前方1cmのところには、ドロップレット低減対策⁽³⁾として、直径5mmのアパーチャーを、穴の中心がレーザーブルームの中心軸に一致するようにして設置した。成膜チャンバー内は、はじめターボ分子ポンプにより 10^{-6} Torrまで真空排気した後、ニードルバルブより酸素を導入して、所定の圧力として実験を行った。ブルームの観察には、ストリークカメラ (HAMAMATSU, C2830) を使用し、直径42mmの真空チャンバーの窓からブルームの全体像を測定できるように、焦点距離10cmの合成石英両凸レンズを用いて、カメラのスリット面に結像した。スリットの長さ及び幅は、それぞれ8mm、および0.03mmとし、Micro Channel Plate (MCP) ゲインは光強度の飽和する直前に設定した。ストリークカメラとエキシマレーザーとの同期は、遅延ユニット (IWATSU, PG-230) を使用して行った。

図1 実験装置

Fig.1 Experimental apparatus

ストリークカメラで捕らえたデータはSIT (Silicon Intensifier Tube) カメラ (HAMAMATSU, C2741-18)、テンポラルアナライザー (HAMAMATSU, C2280) を介してパーソナルコンピュータに取り込み、画像処理を行った。なお、ブルームの測定は、ストリークカメラの測定波長範囲である200~850nmとし、繰り返し周波数1Hzで行った。

3 実験結果

<3.1> 膜厚分布の酸素圧力依存性

図2に、アパーチャー設置型オフアクシス成膜法におけるアパーチャーと基板との位置関係を示している。成膜チャンバー内には酸素ガスを導入しているためアパーチャーを通過した原子・分子等の微小粒子は酸素分子と衝突散乱を繰り返して、オフアクシス基板の上に堆積する。一方、形状および質量の大きな粒子またはドロップレットは酸素分子と衝突してもそのまま直進するため、オフアクシス基板上には到達せず、品質の良い薄膜の製作が可能となる。アパーチャーの径は、ドロップレットが飛来しないような幾何学的位置関係の検討⁽⁷⁾により5mmとして実験を行なった。以後の実験ではブルームの進展方向にXの向きをとり、アパーチャーと接している基板の一端を $X=0 \text{ cm}$ としている。アパーチャーは $X=0 \text{ cm}$ の位置に設置し、ターゲットは $X=-1 \text{ cm}$ に位置している。

図2 アパーチャーと基板との位置関係

Fig.2 Schematic diagram of arrangement of the aperture plate and the substrate

図3にはオフアクシス基板上に堆積した薄膜の膜厚分布を、成膜時の酸素圧力をパラメーターとして示している。基板にはスライドガラス ($4 \times 1 \text{ cm}$) を使用し、図2に示すようにブルームの中心軸から2cm離れた位置に、基板面がターゲット面に対して垂直となるように設置して成膜を行った。成膜時のレーザーフルエンスは 1.5 J/cm^2 、繰り返し周波数30Hz、堆積時間1時間とした。膜厚の測定には、触針型表面粗さ計 (Taylor Hobson製 Talystep) を使用した。各曲線は、それぞれチャンバー内の酸素圧力100~500mTorrのもとで成膜した試料の膜厚値をXに対して示している。図4は各試料の膜厚の最大値と、最大となる試料上の位置Xとを成膜時の酸素圧力に対して示している。本実験の条件下における堆積速度の典型的な値としては、酸素圧力300mTorrのとき最

図3 オフアクシス基板上に堆積した薄膜の膜厚分布
Fig.3 Film thickness distribution of the off-axis films

図4 成膜時の酸素圧力と、各試料の膜厚の最大値および最大となる試料上の位置との関係

Fig.4 Oxygen pressure dependence of the film thickness and the position that gives the maximum thickness.

大約32nm/minが得られている。これらの図から、(i) 酸素圧力を増加するとともに膜厚のピークはターゲットに近づく(X の小さくなる)方向に移動すると共に、分布曲線の形状が尖鋭になる、(ii) 分布曲線のピーク値(1つの基板上における最大膜厚)は300mTorrで最大となる、という二つのこと

が明らかとなった。以上のように基板上の膜厚分布は酸素圧力に大きく依存し、デバイスへの応用を目指した大面積化や膜厚の均一化のためには、薄膜の堆積メカニズムと酸素圧力との関係を明らかにし、それをもとに成膜プロセスを正確に制御する必要がある。

<3.2> ストリークカメラによるレーザープルームの観察

アブレーションの際に生じるレーザープルームの発光は、励起粒子が基底準位に戻る際に放出する光や、粒子と雰囲気ガス分子との衝突に起因するものであることが報告されている⁽⁶⁾。したがってプルームの発光を調べることで粒子の挙動に関する情報が得られる。ストリークカメラによるプルームの測定は、通常はプルームの進展方向の現象を観測するため、図5 (a)に示すようにプルームの軸方向にストリークカメラのスリットを向けて行なわれているが、本研究では、オフアクシス基板の方向に広がっていくプルームの様子を調べるため、カメラを90度回転させ、図5 (b)のようにスリットをプルームの軸に対して垂直にした場合の測定も行った。なお、後者において測定範囲は $X \geq 0$ 、2 cmの領域とし、2 mm間隔でカメラを移動させて測定した。これは、オフアクシス基板上に飛来して堆積する粒子の殆どは、アパーチャーを通過した粒子であるという考えによるものである。

図5 プルームとスリットの位置関係

通常は(a)のようにスリットの向きをプルームの進展方向に対して平行にして測定を行うが、本研究では(b)のように垂直にして測定をおこなった。

Fig.5 The relation between the plume and the slit.

(a) general measurement (b) this measurement

図6には、図5 (b)のようにして測定したプルームの発光強度の値をパーソナルコンピューターで処理し、3次元表示した結果の例(それぞれ酸素圧力 (a)100, (b)300, (c)500mTorrの時の測定結果)を示している。これらの図は、スリット位置が $X=0$ 、2 cmにおけるプルームの中心軸(Distance=0)から基板面方向への発光強度の測定値を表している。図から酸素圧力の増加とともにピークの立ち上がり

開始の時間的遅れが観測されている。これは、発光粒子がターゲットから測定位置に到達するまでの所要時間が酸素圧力の増加に伴って長くなっていることを意味している。

図6 プルムの発光強度の3次元表示
(酸素圧力: (a) 100, (b) 300, (c) 500 mTorr)

Fig. 6 3 dimensional graphs of the plume intensity
(O₂ pressure: (a) 100, (b) 300, (c) 500 mTorr)

<3.3> 発光粒子数の酸素圧力依存性

ターゲットから放出された粒子の大部分が励起状態または他の形で発光に関わっているとすると、プルムの光強度と粒子密度とは相関性があると考えられる。図7には図6のピークを時間及び空間に対して積算した値を示しており、これはアパーチャーを通過して、さらにストリークカメラの測定領域を通過した粒子数に関する。酸素圧力が高いほど散乱が多くなってアパーチャーを通過する粒子数は減少する。一方、ターゲットから放出された発光粒子はチャンバー内の酸素ガスによって閉じこめられて高密度化が進む。この閉じこめ効果はプルムが強い直進性を有するX軸方向よりも、X軸に垂直の方向の方が強い。したがって酸素圧力の増加と共に粒子の放出角度が狭められて、一定の径のアパーチャーを通過する発光粒子数は酸素圧力と共に増加するという効果も生じる。以上により、300mTorr付近にアパーチャーを通

過した粒子の最大値が生じているものと考えられる。実際には粒子の種類によって発光効率が違うことや、発光寿命の違い等を考慮する必要があるが、ここでは簡単のためターゲットから放出される粒子の種類は、大きく変化しないものと考えた。

図7 プルム光強度の積算値

Fig. 7 Total emission of plume intensity

図8 光強度の積算値と測定位置Xとの関係

Fig. 8 Relation between the plume intensity and the position X

図8は光強度の積算値と測定位置Xとの関係を示している。各曲線は、酸素圧力100, 300及び500mTorrの時の値を示している。ターゲットから放出された発光粒子は、100mTorrの場合、X=0.4cmで輝度が最大となっている。ところが300および500mTorrでは、測定位置がターゲットから遠ざかる(X→大)に従い減少し、最大値が見られない。これは、酸素圧力が高い場合にはX≤0.2cmの領域で、既に粒子が散乱の効果を受けるためと考えられる。図から、直線の傾きは酸

酸素圧力の増加とともに大きくなっており、また測定可能範囲(図中に測定値が存在するXの範囲)は酸素圧力の増加とともに小さくなっていることがわかる。ここで直線の傾きは、光強度が減衰、消滅する割合を表していることから、散乱される粒子の密度勾配に比例した量を意味し、測定可能範囲は、散乱される粒子の分布の範囲を表している。

4. 考察および検討

図9は図8の直線の傾き、すなわち粒子の密度勾配を縦軸にとり、横軸はアパーチャーからの距離を表している。

図9 粒子の密度勾配と分布範囲

Fig.9 Density gradient of species and the distribution range.

したがって、図に示す矩形は散乱される粒子の分布の範囲を表し、その面積は全粒子数に比例している。なお、矩形の右辺(粒子分布範囲の右端)は図8において直線を外挿したときのX軸との交点としている。図から酸素圧力の増加とともに散乱粒子の分布範囲がターゲット方向に移動し、密度勾配が大きくなることがわかる。さらに、500mTorrの場合の粒子分布範囲は約0.55cmで、100および200mTorrの場合の分布範囲(それぞれ0.95、0.92cm)に比べて小さくなっているが、これは500mTorrでは圧力が高く、アパーチャーを通過する以前に散乱されてしまうためと考えられる。

図9をもとに、図3の膜厚分布の酸素圧力依存性について考えると、(i) 矩形が酸素圧力の増加とともにターゲット方向に移動しているのは、図3において膜厚のピーク位置が酸素圧力の増加とともにターゲット方向に移動していることに対応し、(ii) 矩形の形状が酸素圧力の増加とともに縦長になっているのは、図3の膜厚分布形状が酸素圧力とともに尖鋭になっていることに対応し、さらに、(iii) 矩形の面積

の大小関係は、図3における膜厚値の最大値の大小関係と対応しているといえる。

以上によりプルームの発光強度の特性とオフアクシス基板の膜厚分布特性との間には相関性のあることが明らかになった。本研究では、粒子と酸素分子との非弾性衝突によるエネルギーの消失に起因するプラズマ冷却の効果については言及していないが、この効果も高圧になるほど顕著となるため、これを考慮すると図9の500mTorrにおける矩形面積は更に小さくなり、図3の結果をより良く説明することができると思われる。また非発光粒子の存在や、粒子の発光効率の違いなどを考慮するとともに、分光測定の結果等もあわせて、さらに定量的な検討を行うことが必要である。

5. むすび

アパーチャー設置型オフアクシス PLD法によって製作した Ta_2O_5 薄膜の膜厚分布特性について検討するために、ストリークカメラを用いて酸素雰囲気中におけるレーザープルームの発光特性を調べた。実験の結果は、酸素圧力の変化による光強度の積算値の変化と、オフアクシス基板の膜厚分布特性との間には関連性のあることを示し、今後さらに定量的な検討を加えることにより、薄膜試料製作中のアブレーションプルームの輝度を測定すれば、基板上での膜厚分布や均一性を制御出来る可能性を示している。

(平成10年8月13日受付、平成11年1月13日再受付)

文 献

- (1) *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* edited by D. B. Chrisey and G. K. Hubler (Wiley, New York, 1994).
- (2) D. Dijkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, M. Croft ; "Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high Tc bulk material" *Appl. Phys. Lett.* 51, 861 (1987).
- (3) 井上, 尾崎, 柏原, 戸嶋, 藤本 "開口遮蔽版を用いたオフ・アクシス・パルスレーザー・デポジション法" *電学論 A* Vol. 116-A, No. 6, pp. 552-558 (1996).
- (4) M. Panzner, R. Dietsch, Th. Holz, H. Mai, S. Vollmar "Scale-up of pulsed laser deposition (PLD) for 4"-wafer coating" *Applied Surface Science* Vol. 96-98, pp. 643-648 (1996).
- (5) T. Nagaishi and H. Itozaki; "YBa₂Cu₃O_{7-x} thin film over 3 in. substrate using off-axis excimer laser deposition", *J. Vac. Sci. Technol. A* 14(4) pp. 1995-1998 (1996).
- (6) 岡田, 前田: "パルスレーザーデポジションプロセスのレーザー分光計測" *レーザー研究* 第22巻第3号 pp. 160-171 (平成6年3月) .
- (7) N. Inoue, T. Ozaki, T. Monnaka, S. Kashiwabara and R. Fujimoto: "A New Pulsed Laser Deposition Method Using an Aperture Plate" *Jpn. J. Appl. Phys.* 36(2) pp. 704-709

(1998).

門中 利昭 (非会員) 1970年2月4日生まれ。92年3月防衛大学校電気工学科卒業。95年4月防衛大学校理工学研究科入学。98年3月防衛大学校理工学研究科修了。現在、海上自衛隊大湊造修所勤務。

井上 成美 (正員) 1948年8月15日生まれ。74年3月信州大学大学院工学研究科修了。同年防衛大学校助手。80年5月コロラド州立大学大学院電気工学科博士課程修了。太陽電池、赤外光検出、薄膜工学およびレーザーアブレーションに関する研究に従事。現在、防衛大学校教授。電気学会、応用物理学会、電子情報通信学会、日本赤外線学会、日本真空協会、レーザー学会、アメリカ物理学会各会員。PH.D.

柏 原 茂 (正員) 1935年3月17日生まれ。58年3月東京理科大学物理学科卒業。59年防衛大学校助手。96年同校助教授。現在に至る。セラミックス工学、レーザー工学および放電応用に関する研究に従事。電気学会、静電気学会、電子情報通信学会、レーザー学会、応用物理学会各会員。工学博士。

藤本 良三 (正員) 1928年12月18日生まれ。48年3月桐生工業専門学校(現群馬大学工学部)卒業。同年同校助手。53年11月防衛大学校助手。78年4月同校教授、94年3月同校定年退官。94年9月同校名誉教授。95年4月日本文理大学工学部電気工学科教授。現在に至る。レーザー工学および放電応用に関する研究に従事。電気学会、レーザー学会各会員。理学博士。