酸素雰囲気下でのタンタルターゲットの レーザーアブレーションによる Ta_2O_5 薄膜の形成

矢野 哲夫* 大家 利彦* 米田 理史*
勝村 宗英* 日野 孝紀**† 荒木 孝雄**

*工業技術院四国工業技術研究所

**愛媛大学工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 1 (1997), pp. 71-76

Formation of Ta_2O_5 Films by Laser Ablation from Ta Target under Oxygen Atmosphere

Tetsuo Yano*, Toshihiko Ooie*, Masafumi Yoneda*,
Munehide Katsumura*, Takanori Hino**† and Takao Araki**

*Shikoku National Industrial Research Institute, AIST, MITI, Takamatsu 761-03

**Faculty of Engineering, Ehime University, Matsuyama 790

The Effect of oxygen pressure was investigated on the composition of TaO_x thin films deposited by a laser ablation method. A Ta target was ablated under various oxygen pressures and TaO_x films were formed on room temperature substrates. The deposition process was discussed with respect to the reaction of ablated Ta particles and atmospheric O_2 molecules. The main results obtained were as follows.

(1) The films deposited under vacuum (1 mPa) had an oriented fine polycrystal structure of Ta. (2) The deposition rate increased with increasing pressure. (3) The film deposited at an oxygen pressure of 10 Pa was amorphous and its composition was nearly stoichiometry. (4) By annealing this film at 973 K for 3.6 ks under vacuum, a Ta_2O_5 polycrystal was formed. (5) At the pressure of larger than 50 Pa, the deposition rate was very large, but the films were porous and had a lower density.

We concluded that at the pressure lower than 0.25 Pa, TaO_x films were formed by the reaction of O_2 with Ta on the substrate, where the sticking coefficient of O_2 to Ta was smaller than 0.1. It was also suggested that at the pressure larger than 0.25, TaO_x films were formed by the reaction in the volume as well as on the substrate.

(Received August 5, 1996)

Keywords: laser ablation, Ta_2O_5 , thin film, oxygen atmosphere, tantalum target, excimer laser

I. 緒 言

エキシマレーザーアブレーション法は高エネルギーのパルス発振エキシマレーザー光を固体ターゲットに照射し、ターゲットの物質を短時間で励起・蒸発させる方法であり、放出された原子、イオンをターゲットに対向して設置した基板上に堆積して薄膜を形成させることができる。この方法には次のような特長がある。

(1)装置が簡便であり、かつ高真空から 100 Pa 近い圧力領域までの広い圧力範囲で成膜が可能である。(2)形成した皮膜の組成がターゲットの組成に近く、皮膜組成が安定している。(3)レーザー照射条件を変えることにより、精度よく成膜を制御できる。また、複数のターゲットを用いることにより、

多層膜等の成膜が可能である。

これまで、エキシマレーザーアブレーション法による成膜の研究は、主に高融点元素を含む多元系の酸化物超伝導体薄膜および強誘電体薄膜に対して試みられている⁽¹⁾⁽²⁾。

誘電性絶縁体として優れた特性を有する五酸化タンタル(Ta_2O_5)は、高屈折率、高い化学的安定性をもつことでも知られており、誘電絶縁膜、無反射膜、耐食性膜としての利用が期待されている。この Ta_2O_5 薄膜は、これまで、熱 CVD 法⁽³⁾、反応性スパッタリング法⁽⁴⁾⁽⁵⁾、電子ビーム蒸着法⁽⁶⁾、レーザー CVD 法⁽⁷⁾、MOCVD 法⁽⁸⁾による薄膜形成が行われている。これらの方法では高い圧力の酸素雰囲気または腐食性ガス雰囲気を使用するため、フィラメントや電極の酸化が問題となっている。一方、前述のように、レーザーアブレーション法は、高真空から 100 Pa の広い圧力領域において酸化性ガス雰囲気下での成膜が可能であり、高融点酸化物膜の成膜法として適している。しかし、レーザーアブレーション成膜に

† 愛媛大学大学院生 (Graduate Student, Ehime University)

おける酸素分圧と皮膜組成の関係については詳しく調べられていない。そこで本研究では、種々の酸素圧力下で純タンタルターゲットをアブレーションし、タンタル原子と酸素分子の反応による Ta_2O_5 膜の生成について酸素雰囲気圧と薄膜組成の関係を検討した。なお、本研究では基板温度は室温とした。

II. 実験方法

実験装置の構成を Fig. 1 に示す。使用したレーザー発振器は最大パルスエネルギー 1300 mJ, パルス幅 22 ns, 最大くり返し周波数 50 Hz の KrF エキシマレーザー(ラムダフィジックス社製, LPX305icc)である。KrF エキシマレーザービーム(波長 248 nm)を石英レンズによって集光し、石英窓を通して純タンタルターゲットに照射した。ターゲットから放出されたブルームはターゲットに対向して設置した基板上に付着し、薄膜が形成される。ターゲットとして 99.5 mass% の純タンタル(Ta)板(ニラコ社製)を使用し、局部加熱を防ぐために 1 rad/s で面内回転させた。基板は鏡面仕上げしたステンレス鋼 SUS304 およびシリコンウエハをアセトン中で超音波洗浄して使用した。なお、本研究では基板の加熱は行っていない。レーザービームの平均エネルギー密度は焦点位置の調整により 64 kJ/m^2 , ターゲットへのビーム照射角度は 45° , くり返し周波数は 10 Hz とした。ターゲット-基板間の距離は 30 mm とした。酸素圧の調整は、成膜前の初期真空度が $7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ に達したのち、酸素ガス(99.9 mass%)をチャンバー内に導入し、酸素圧が 1 mPa~200 Pa になるようにニードルバルブで調整した。

また、皮膜の密着性を高めるために、アブレーションによる成膜前に、アルゴンイオンビームを基板に照射し、プレスパタリングを行った⁽⁹⁾。基板へのアルゴンイオンビームの照射条件は、加速電圧 4 kV, イオン電流密度 0.15 mA/cm^2 , 照射時間 300 s とした。プレスパタリング後、酸素ガスを所定圧まで導入した。

TaO_x 膜の組成分析は、EPMA(日本電子製, JXA-8900R)で行った。分析条件は、加速電圧 15 kV, 試料電流 $2 \times 10^{-8} \text{ A}$, ビーム径 $20 \mu\text{m}$ とした。膜厚 $2 \mu\text{m}$ に対し、分

析深さは、約 $1 \mu\text{m}$ であった。膜厚を表面粗さ計で、また、表面状態を走査型電子顕微鏡(SEM)で調べた。また皮膜の結晶構造を X 線回折法により調べた。

III. 実験結果

1. 皮膜の形態、結晶構造および組成

TaO_x 皮膜の成膜速度と酸素雰囲気圧の関係を、Fig. 2 に示す。高真空の 1 mPa において成膜したときの、成膜速度は 0.036 nm/pulse であり、酸素圧が増加すると成膜速度は、10 Pa の酸素圧まで徐々に増加し、10 Pa の酸素圧における成膜速度は、 0.13 nm/pulse であった。50 Pa 以上の酸素圧では、成膜速度は著しく増大し、 $0.4 \sim 0.5 \text{ nm/pulse}$ となっていた。

酸素圧が 1 mPa~10 Pa の場合に、成膜速度が徐々に上昇するのは雰囲気中の酸素が膜中に取り込まれたためと考えられる。他方、酸素圧が 50 Pa 以上の場合に成膜速度が急に大きくなったのは、後で示すように、この条件で作製した皮膜がポーラスで、密度が小さいためと思われる。これについては後で検討する。

Fig. 3 は酸素雰囲気圧が 1 mPa, 5 Pa および 50 Pa で成膜した皮膜の表面形態を示している。Fig. 3(a), (b) に示すように、酸素雰囲気が 10 Pa 以下の場合、熔融粒子が付着したスプラッシュ粒子はわずかにあるものの表面は平滑であった。1~100 mPa で形成した皮膜は、不透明で灰色であり、酸素圧が 1 Pa の場合、周辺部から透明となり、酸素圧が 10 Pa まで、透明な領域が広がる傾向が認められた。これに対し、Fig. 3(c) に示すように、酸素圧が 50 Pa 以上の場合の皮膜は、ポーラスであり、不透明で白い粉状の堆積物が付着し、超音波洗浄によって除去されるほど密着性が低か

Fig. 1 Schematic illustration of the laser PVD system.

Fig. 2 Deposition rate of TaO_x thin films as a function of oxygen pressure.

Fig. 3 Typical surface morphology of the TaO_x films. (a) 1 mPa, (b) 5 Pa, (c) 50 Pa.

った。

レーザアブレーションによりターゲットから放出される粒子の飛行速度を測定した研究⁽¹⁰⁾によれば、酸素雰囲気圧を高くしていくと、約 5 Pa 以上の圧力下において粒子と雰囲気ガスとの衝突により粒子の飛行速度が低下し始めることが報告されている。本研究において、10 Pa 以下の酸素圧力において緻密な皮膜が得られたのに対して、50 Pa 以上の酸素圧で成膜した皮膜がポーラスであり、密着性が悪かったのは、酸素雰囲気ガスとの衝突により飛行粒子の運動エネルギーが著しく低下したためと考えられる。

これらの皮膜の X 線回折結果を Fig. 4 に示す。高真空の 1 mPa で得られた皮膜は、bcc-Ta の最ちょう密面(110)が

Fig. 4 XRD patterns of TaO_x films.

Fig. 5 Relationship between composition rate and oxygen pressure.

基板に平行に成長した皮膜であり、X 線回折ピークの半値幅からシェラーの式で見積もった結晶粒径は約 8 nm であった。ここで基板はステンレス鋼であり特定の結晶方位をもたないが、微結晶が配向した金属膜が形成されている。10 mPa 以上の酸素圧で成膜した皮膜は、いずれもブロードな回折パターンを示しており、皮膜への酸素の取り込みにとれないアモルファス化したものと思われる。

10 mPa～1 Pa の場合の回折パターンのピーク位置は、高真空(1 mPa)で得られた金属結晶の場合のピーク位置よりわずかに低角度側にシフトしている。これに対し、5 Pa 以上の回折線のピーク位置は低角度側に大きくずれている。このずれは原子間距離の最大頻度が Ta-Ta 系から、Ta-O 系に移ったことに対応しているものと考えられる。

EPMA 分析により測定した TaO_x 皮膜の組成と酸素雰囲気圧の関係性を、Fig. 5 に示す。高真空の 1 mPa の酸素圧では、皮膜中の酸素原子とタンタル原子の比 O/Ta は、約 0.1

であった。皮膜の酸素量は酸素雰囲気圧とともに増加し、0.1 Pa で得られた皮膜の組成は $O/Ta \approx 1$ であり、タンタル原子と酸素原子がほぼ1対1に存在していた。また、5～10 Pa の酸素圧において、 $O/Ta \approx 2.5$ の化学量論組成の皮膜が得られた。

Fig. 3 で示したように、50 Pa 以上の酸素圧で成膜した皮膜はポーラスであったが、5～10 Pa で成膜した皮膜は緻密であり、組成もほぼ化学量論組成であり、5～10 Pa の場合に組成および形態ともに良好な皮膜が得られることが分かった。

Fig. 2 で示したように、高真空の 1 mPa での成膜速度は、0.036 nm/pulse であった。これをタンタルの成膜速度と考え、10 Pa の酸素圧においてもこれと同量のタンタル粒子が発生し、酸素と反応することにより Ta_2O_5 結晶が形成されたとしたときの成膜速度を計算すると 0.09 nm/pulse の値が得られる。この値は実際に得られたアモルファス皮膜の成膜速度 0.13 nm/pulse より小さい値である。このことから、10 Pa の酸素圧において形成された皮膜の密度は、結晶性 Ta_2O_5 の密度に比べて約40%小さいと考えられる。

2. 皮膜の真空加熱

10 Pa の酸素圧下で成膜した化学量論組成の皮膜を、 8×10^{-3} Pa の高真空下で 873 K および 973 K で 3.6 ks 加熱したときの X 線回折結果を Fig. 6 に示す。10 Pa の酸素圧下で成膜したアモルファス構造の皮膜は、873 K の真空加熱では変化はみられないが、973 K の加熱により斜方晶の Ta_2O_5 の多結晶薄膜となった。

IV. 考 察

1. タンタルと酸素の飛行中での反応

超伝導体薄膜や強誘電体薄膜のような酸化物系薄膜をレーザアブレーション法により形成する研究では、結晶性薄膜が必要なことから、酸化物ターゲットを使い、数 Pa～数十

Pa の酸素雰囲気下で基板温度を 873 K 以上に上げて、成膜を行っている⁽¹⁾⁽²⁾。この場合には、化学量論組成の結晶配向性皮膜が得られている。これに対し、本研究では、レーザアブレーション成膜において酸化反応を伴う薄膜形成挙動を検討するために、純金属ターゲットを使い、基板温度を室温として成膜を行った。

レーザアブレーションにより放出された金属粒子と雰囲気酸素分子との反応は、(1)飛行中での反応と(2)基板上での反応に分けられる。ここでは、まず最初に(1)の飛行中での反応について検討する⁽¹¹⁾。

雰囲気酸素ガスと衝突する飛行中の金属粒子の平均自由行程 λ は、次式で与えられる。

$$\lambda = 4kT / [\pi(D_t + D_a)^2 P_0] \quad (1)$$

ここで、 P_0 は酸素圧、 D は原子または分子の直径、 T は温度、 k はボルツマン定数である。以下、添付記号 t, o は、それぞれ Ta および O を示す。

ターゲットと基板間の距離 l における平均衝突頻度 ν は、 λ を用いて次式で表される。

$$\nu = l / \lambda \quad (2)$$

皮膜の組成 O/Ta と、飛行中のタンタル原子と酸素分子の平均衝突頻度の関係を Fig. 7 に示す。平均衝突頻度の算出において、実験条件の値 $l = 30$ mm、 $T = 293$ K、および文献値 $D_t = 0.286$ nm⁽¹²⁾、 $D_a = 0.239$ nm⁽¹³⁾ を用いた。皮膜中の酸素量は衝突頻度の増加とともに単調に増大しており、平均衝突頻度が 20～30 回の場合において、 Ta_2O_5 の組成の皮膜が得られている。図中の破線は、一回の衝突でタンタル原子と酸素分子が反応し、酸素がすべて皮膜に取り込まれたと仮定した場合の衝突頻度と皮膜組成の関係を示している。実験的に得られた実線と計算による破線は、およそ $O/Ta = 1$ で交差しており、衝突頻度が 1 より小さい場合（酸素圧 P_0 が 0.25 Pa 以下の場合）には、衝突による反応で取り込まれる以上の酸素が皮膜に含まれていることを示している。このこ

Fig. 6 XRD patterns of the annealed TaO_x films.

Fig. 7 Composition rate vs. mean collision number in the volume.

とから, 0.25 Pa 以下の酸素圧においては, 次節で検討するように, TaO_x 薄膜形成は (2) の基板表面での反応によるものと考えられる.

レーザーアブレーションでターゲットから放出される金属粒子の運動エネルギーは, レーザフルエンスに依存し, 30 kJ/m^2 の場合約 30 eV である⁽¹⁰⁾. 本実験のフルエンスは 64 kJ/m^2 であり, より大きな運動エネルギーを有すると考えられる. これに対し, 酸素原子の解離エネルギーは 5.2 eV であり, 高速のタンタル原子と酸素分子の衝突により, $\text{Ta} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TaO} + \text{O}$ の反応が起こると思われる.

酸素雰囲気中でのアブレーション粒子の酸化反応の研究は, 主に発光分光分析法を用いて検出感度の高いイットリウム酸化物 YO に対して行われている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾. Friedら⁽¹⁵⁾の報告によれば, YO 分子からの発光は, 約 0.1 Pa (衝突頻度 0.4) から観測されはじめ, 酸素圧の増加とともに急激に増大し, 27 Pa (衝突頻度 110) において最大となっている.

これらの事実から, 衝突頻度が 1 より大きい場合には, 基板表面での酸化反応に加えて, 飛行中の酸化反応が, 薄膜への酸素の取り込みに寄与すると考えられる.

2. タンタルと酸素の基板上での反応

次に, 基板表面における Ta 原子と酸素分子の反応について検討する. 基板表面での金属原子と酸素分子の反応は, 次のステップに分けられる.

- (1) 反応物質の基板表面への到達
- (2) 反応物質の吸着
- (3) 表面での反応

ステップ(1)は, 酸素分子の基板への衝突頻度に依存している. 酸素分子の衝突頻度 Z_o は次式で表される.

$$Z_o = P_o / 4k(M_o T)^{1/2} \quad (3)$$

ここで, M は分子量である.

また, タンタル原子の基板表面への到達頻度 Z_t は, タンタルの成膜速度 a_t を用いて, 次式で表される.

$$Z_t = \rho_t a_t N / M_t \quad (4)$$

ここで, ρ_t はタンタルの密度, N はアボガドロ数である.

酸素分子とタンタル原子の基板表面への到達頻度比は, Z_o/Z_t で求められる. タンタルの成膜速度 a_t の値として, 高真空の 1 mPa での成膜速度 0.036 nm/s を用いると,

$$Z_o/Z_t = 1500 P_o \quad (5)$$

となる.

皮膜の組成 O/Ta と基板表面への酸素分子とタンタル原子の到達頻度比の関係を Fig. 8 に示す. 図中の破線は, 基板に到達した酸素分子が一回の衝突でタンタル原子と反応し, すべて皮膜に取り込まれたと仮定した場合 (付着係数 $=1$) の皮膜組成・衝突頻度の関係を示している. この値に比べ, 皮膜中の酸素量の実測値は著しく小さく, 皮膜中の酸素量が多い場合ほど基板表面での付着係数が小さいことを示している.

レーザーアブレーション法における金属蒸気の基板への到達

Fig. 8 Composition rate vs. incident frequency rate, Z_o/Z_t , to the substrate.

は, 通常の蒸着のように一定速度ではなく, パルス状に供給されるため, 1 パルスあたりの供給量が 1 原子層より大きい場合には, 皮膜中で均一な酸化が進まず酸化物が層状に形成されることが予測される. しかし, 本実験でのタンタル原子の基板への供給速度は, 0.036 nm/pulse であり, 1 パルス (22 ns) で形成されるタンタルは 1 原子層を形成しない. このため, 酸素分子とタンタル原子の基板表面への到達頻度比は, 式(5)で表すことができる.

タンタルの新生面の初期酸化現象は, Arranz と Palacio⁽¹⁶⁾によって調べられている. 超高真空中において純タンタル表面をスパッタリング除去して新生面を作り, このタンタル新生面の初期酸化挙動を AES 分析により解析している. タンタル新生面の室温における酸素ガス雰囲気への露出量が, $10L$ ($L \equiv 10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{s}$) のときに最表面の酸化が完了し, 以後露出量が増えると, 酸化物層の厚さが増大することが示されている. 露出量 $10L$ において最表面の酸化が完了することは, Ta 表面の原子数とほぼ同数の酸素分子が Ta 表面に到達し, Ta と O_2 が 1 回の衝突で反応する (付着係数 $=1$) ことを意味している.

これに対し, 本実験結果においては Fig. 8 に示すように $\text{O}/\text{Ta} \leq 1$ の場合も付着係数が 1 より小さかった. この原因として, レーザーアブレーション法による TaO_x 薄膜の形成過程においては, 高速のタンタル原子が基板に到達し, 吸着酸素分子が脱離することが考えられる.

V. 結 論

酸素雰囲気圧 $1 \text{ mPa} \sim 200 \text{ Pa}$ において, KrF エキシマレーザービームを平均エネルギー密度 64 kJ/m^2 , くり返し周波数 10 Hz で, 純タンタルターゲットに照射し, アブレーション成膜を行うことにより, 透電絶縁膜, 無反射膜, 耐食性膜として優れた特性が期待されている TaO_x 薄膜の形成について検討した. 得られた結果は, 以下のとおりである.

(1) タンタルターゲットを高真空の 1 mPa の酸素圧下で成膜したときの皮膜は, 配向したタンタル微結晶膜であり, 酸素圧が増加すると成膜速度の増加とともに, 皮膜の酸素量

は増大する。5~10 Pa の酸素圧で得られた皮膜はアモルファス状であるが、緻密なほぼ化学量論組成の皮膜であった。

(2) 50 Pa 以上の酸素圧では、成膜速度は著しく増大するが、皮膜表面はポーラスで、密着性が低かった。

(3) 酸素雰囲気圧が 0.25 Pa 以下の場合、Ta と O₂ との基板上での反応により TaO_x 膜が形成され、付着係数は 0.1 以下であった。また、0.25 Pa 以上の酸素圧の場合、飛行中および基板上での反応による薄膜形成過程が示唆された。

(4) 10 Pa の酸素圧で成膜したアモルファス構造の皮膜は、873 K の真空加熱では変化はみられないが、973 K-3.6 ks の加熱により斜方晶 Ta₂O₅ の多結晶構造となった。

終わりに、本研究の EPMA 分析にご協力いただきました岡山県工業技術センター 西田典秀氏に深く感謝します。

文 献

- (1) D. Dijkkamp: Appl. Phys. Lett., **51**(1987), 619.
- (2) K. Nashimoto, D. K. Fork, F. A. Ponce and J. C. Tramontana: Jpn. J. Appl. Phys. **32**(1993), 4099.
- (3) W. H. Knausenberger and R. N. Tauber: J. Electrochem. Soc., **120**(1973), 927.
- (4) Y. Nishioka, S. Kimura, H. Shinriki and K. Mukai: J. Electrochem. Soc., **134**(1987), 410.
- (5) Y. Nakagawa and Y. Gomi: Appl. Phys. Lett., **46**(1985), 139.
- (6) T. Motohiro and Y. Taga: Appl. Optics, **28**(1989), 2466.
- (7) Y. Imai, A. Watanabe, K. Osato, T. Kameyama and K. Fukuda: Chem. Lett. (1990), 177.
- (8) C. H. An and K. Sugimoto: J. Electrochem. Soc., **139**(1992), 1956.
- (9) 矢野哲夫, 大家利彦, 米田理史, 勝村宗英: 日本金属学会誌, **58**(1994), 1429.
- (10) C. Girault, D. Damiani, J. Aubreton and A. Catherinot: Appl. Phys. Lett., **54**(1989), 2035.
- (11) H. Kajioka, K. Higuchi and Y. Kawashimo: Proc. 13th Symp. ISAT '90, (1990), 237.
- (12) 応用物理学会編: 応用物理データブック, 田幸敏治監修, 丸善, (1994), 346.
- (13) 本間慎一: 先端真空利用技術, 中山勝矢監修, 日経技術図書, (1991), 61.
- (14) H. F. Sakeek, T. Morrow, W. G. Graham and D. G. Walmsley: J. Appl. Phys., **75**(1994), 1138.
- (15) D. Fried, T. Kushida, G. P. Reck and E. W. Rothe: J. Appl. Phys., **73** (1993), 7810.
- (16) A. Arranz and C. Palacio: Vacuum, **45**(1994), 1091.