Film Deposition by Laser Ablation

レーザアブレーション法による薄膜堆積

Akiharu MORIMOTO and Tatsuo SHIMIZU

Department of Electronics, Faculty of Technology, Kanazawa University Kanazawa 920, Japan

TEL. 0762-61-2101 (ext.370), FAX. 0762-61-2509

(Received 17, September 1990 Accepted 25, January 1991)

Recently, laser ablation has been widely used to prepare the films of multicomponent-oxides such as high T_c superconductors, ferroelectric materials, *etc.* Concerning the superconducting films, the laser ablation is recognized as one of the best deposition techniques. The deposition by laser ablation consists of three processes; a removal of target materials by focusing the pulsed laser beam, a transport of the ejected atoms and clusters, and a solidification of them onto the substrate. The most significant advantage of this technique is stoichiometric deposition; there is no deviation in the composition between the target and the film. This advantage promotes the research in materials science, saving cost and time for synthesis of advanced thin films. Furthermore, it is possible to utilize excited species of the ejected materials for low temperature deposition. In this paper, the feature of the present technique will be reviewed.

Key Words; film deposition, laser ablation, oxide superconducting films, pulsed laser

1. 緒 言

レーザアブレーション(laser ablation)法はFig.1のように、窓を通して真空槽内に導入したレーザ光を集光してターゲット(原料物質)に照射、これを剥ぎとり(ablate)、輸送することにより基板に薄膜を堆積するものである。使用するレーザはパルス発振するものが多い。レーザアブレーション法の特徴をまとめると以下ようになる。①レーザ光を吸収する物質ならば高融点のものでも容易に薄膜化可能。②エネルギーがレーザ光で持ち込まれるので、抵抗加熱蒸着の場合の蒸発源加熱用ヒータや電子ビーム蒸着の場合の電子ビーム放射用フィラメントからの汚染がない。③上記のようにヒータやフィラメントが堆積槽中にないため堆積時の雰囲気ガスとして活性な酸素を自由に取り込むことができる。これは高温超伝導体のような酸化物の薄膜化のためには非常に大きな作製条件の自由度を与える。④短波

長でしかも非常に高いパワーの尖頭値を有するパルスレーザを用いることにより、ターゲットの極表層部のみが瞬間的に分解・脱離できるため、構成成分の組成ずれが起こりにくい。

このような特徴を生かし、現在良好な高温超伝導体薄膜の作製がレーザアブレーション法により行われている。ここではまず、未だに未知の部分の多いレーザアブレーションの機構について触れ、次に超伝導薄膜作製技術を中心に述べることにする。

2. レーザアブレーションの機構

レーザアブレーション法は用いるレーザの種類によって、薄膜堆積の様子がかなり異なる。高出力の得やすい炭酸ガスレーザをCW動作させ、原料ターゲットにレーザビームを当てた場合、蒸気圧の高いものから蒸発したり、熔融媒質中で偏析を起こす。これでは通常の蒸着と同じような問題が起こり、ターゲット材料の組成を薄膜上で再現できない。従って、この場合には本質的には薄膜堆積の機構は蒸着と変わらない。つまり、ターゲットから飛び出した種々の粒子の速度分布は、蒸着の時と同じように、Maxwell-Boltzmann分布で記述されるものと考えられる。

一方、パルスレーザを用いた場合には、かなり異なる様相を呈する。パルスレーザによるレーザアブレーションの機構に関しては、これまでに種々のモデルが提案されている。その代表的なものを列記すると以下ようになる。①電子励起による光吸収の後、格子緩和によって温度上昇が起こり、熱的に蒸発す

Fig.1 Schematic diagram of deposition system by laser ablation.

るというもの。②温度上昇による蒸発だけでなく、ある種の爆発的現象を伴うというもの。③温度上昇は本質的でなく、電子励起による結合の切断によるというもの。これらのいずれの機構が主なものを明らかにするため様々な実験が行なわれているが、その研究の歴史が浅いこともあり、まだ明確な結論は出ていない。

Bellcoreのグループによるレーザアブレーション法による高温超伝導体薄膜の作製以降¹⁾、レーザアブレーションの有効性が注目され、レーザアブレーションの機構に関しても多くのデータが蓄積されてきた。ZhengらはY系ターゲットのレーザアブレーション時、ターゲットからほぼ垂直に伸びる発光領域（ブルーム）の分光を行ない、各発光種々の速度分布を求めた²⁾。その結果、彼等はレーザアブレーションによる粒子放出は分子線のような超音速型の膨張機構で記述できるとみている。一方、Venkatesanらも、Y系ターゲットをレーザアブレーションし、中性粒子に対してpost-ablation-ionization (PAI)を行ない、タイムオブフライト法で速度分布を求めている³⁾。彼らは、Maxwell-Boltzmann分布と比べ、実測値が高エネルギー側でかなりずれていることを示し、この高エネルギー粒子が高温超伝導体薄膜の低温堆積に有効なものになるとしている。また彼等は種々の実験より、レーザアブレーションによる放出粒子はBaO、Ba₂O₂、YBaO₂などのような小さな酸化物粒子であり、Y系の単位胞に相当するような大きな粒子はないと結論づけている。それにも拘わらず、レーザアブレーションでターゲットと堆積した薄膜の間の組成ずれが少ないのはこれらの粒子の付着率が殆ど同じためとしている。

Fig. 2 Spatial distributions of film thickness (a) and film composition (b) for films prepared at a laser energy density of 1.5 J/cm².

これに対して、BeckerとPallixはさらに大きな質量領域、即ちクラスター領域を調べ、10⁴原子質量単位に相当するクラスターの存在を主張している⁴⁾。このようにレーザアブレーション時の放出粒子の大きさ、速度分布などに関する議論は数多くな

されているが、それぞれレーザアブレーションの条件が異なっていたり、測定法の制約により、粒子サイズの幅広い範囲にわたる粒子数分布及び速度分布が統一的に議論できない状況にある。従って、さらに詳細でかつ統一的な研究が望まれる。

一方、レーザアブレーションの機構を放出粒子の分析から行なうのではなく、堆積した薄膜の組成分布や膜厚分布から行なうという興味深いアプローチがVenkatesanらによってなされている⁵⁾。Fig. 2は1.5 J/cm²のレーザエネルギー密度で堆積した薄膜の膜厚分布と組成分布を求めたものである。(a)の破線は余弦($\cos \theta$)分布を表す。図の膜厚分布より、ターゲットから放出される粒子は、前方に鋭く伸びる($\cos \theta$ の11乗以上の角度依存性)成分と緩慢に伸びる($\cos \theta$ の角度依存性)成分からなっていることがわかる。なお、 $\cos \theta$ 成分は通常の蒸発に支配される成分に相当する。 $\cos^{11} \theta$ 以上の角度依存性を持つ成分では薄膜の組成が化学量論値に維持されているが、 $\cos \theta$ 成分によるものでは組成ずれを生じていることがわかる。従って、レーザアブレーションの大きな特徴となっている組成ずれの少ない堆積過程には、この前方に鋭く放出された成分がきいていることになる。

また彼等は、レーザアブレーションにおいて、レーザパワーによるターゲット材料の瞬間的な溶融・蒸発を一次過程とし、前方に鋭く指向した粒子ビームの形成を二次過程として、二次過程の起源についていろいろ考察し、その主なものを挙げている。①急速なターゲット表面の蒸発による衝撃波の形成、②急速に蒸発した最表面層の下層の液体層の爆発、③蒸発粒子の衝突・再凝縮によるKnudsen層の形成、④蒸発物質の反跳圧力による過熱などである。

Fig. 3 Calculated time-dependent temperature distribution in Ba₂YCu₃O_x target surface layer during ArF laser ablation.

その機構を考える上で、先ずレーザ照射されたターゲットの温度分布を知ることが重要である。Fig. 3は、著者らがレーザ照射したときのBa₂YCu₃O_xターゲット表面の過渡温度分布を計算で求めたものである⁶⁾。条件として、ArFエキシマレーザの波長193nmがBa₂YCu₃O_xに対して有する光吸収係数 $\alpha = 2 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ を用い、レーザ照射密度はアブレーション時に一般的0.4 J/(cm²・shot)としている。図の左側即ちターゲット表面で温度分布が途切れるのは、その部分の物質がアブレーションされたことを示す。ターゲット表面の物質蒸発により気化熱を奪われ、ターゲット表面は融点以上に温度上昇することなく、むしろ

表面より下で高温部が出現している。このようなターゲット深部での温度上昇は深部での圧力上昇を招き、あるしきい値を越えた時に爆発的に深部の物質が飛び出し、それと同時にターゲット表面の低温の液相を吹き飛ばすことになる。堆積した薄膜上にサブミクロンの大きさの液滴状物質が析出したり、ターゲット組成が堆積膜に保存されるというレーザアブレーションの特徴が上記の機構である程度説明されよう。

Fig. 4 Time- and space-distribution of radiative species during ablation of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ target using KrF excimer laser.

上記の機構では、放出される物質は2つの成分を有することになる。つまり初期の熱的蒸発成分とそれに続く爆発的放出成分である。実際、アブレーション時の発光種の時間・空間分布の測定より2つの成分があることが報告されている。Fig. 4にKrFエキシマレーザで $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ ターゲットをアブレーションしたときの発光種の時間・空間分布を示す7)。破線はターゲット表面の位置を示す。(a)はレーザ照射密度 $0.14\text{J}/\text{cm}^2$ 、(b)は $0.40\text{J}/\text{cm}^2$ 、(c)は $3.60\text{J}/\text{cm}^2$ である。図で垂直に立っているのが高速放出成分、倒れているのが低速放出成分であることを表すから、明らかに放出された物質には2つの成分が存在することがわかる。また照射密度を上げるに従い、低速成分が増加している。また、この低速成分は大きなクラスタからなるとされている。先に述べたVenkatesan等のモデル(余弦分布性の放出成分と指向性の強い成分)に沿って考えれば(Ref. 5)、Fig. 3で述べた爆発的放出成分が、クラスタを形成し低速でターゲットから飛び出し、強い指向性をもって基板に向かうものと思われる。

アブレーションの機構を考える上でアブレーションに用いるレーザの波長依存性も重要である。種々の波長を用いて作製した $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ 薄膜における臨界電流の温度依存性が測定され、波長が短くなるほど超伝導薄膜の臨界温度、臨界電流密度とも改善されることが報告されている8)。また、波長が短くなるほど薄膜表面の平滑性が改善されるという。これらは、ターゲットから放出されたクラスタがレーザ光によってさらに分解される過程で、波長の短いもののほど分解が効率的に起こるためとされている。

3. 酸化物高温超伝導薄膜作製への応用

他に先駆け、レーザアブレーションによる高温超伝導体薄膜

の堆積を行なったBellcoreのグループの結果を先ずはじめに示す1)。彼らはKrFエキシマレーザ($2\text{J}/\text{cm}^2$)を用い、 10^{-6}Torr の真空中、化学量論組成のターゲット、 450°C の基板温度でアブレーションを行なった。基板は単結晶 SrTiO_3 と Al_2O_3 で、薄膜堆積後、酸素雰囲気中 900°C で電気炉によるポストアニールを行っている。Fig. 5は(100) SrTiO_3 (実線)上と Al_2O_3 (点線)上の試料の抵抗の温度依存性を示す。それぞれゼロ抵抗温度 85K と 75K が得られている。また Al_2O_3 上の試料のラザフォード後方散乱(RBS)測定の結果で、ターゲット組成がほぼ維持されているとしている。このような初期のポストアニールによる超伝導薄膜の作製を経て、ポストアニールなしの低温堆積が盛んに研究されるようになった。Wuらはエキシマレーザによるアブレーションにより基板温度 650°C で SrTiO_3 や Al_2O_3 上にY系薄膜を堆積し、超伝導薄膜を得ることに成功している9)。

Fig. 5 Temperature dependence of resistivity for films on (100) SrTiO_3 (solid line) and Al_2O_3 (dotted line).

さらに、現在は基板温度の低減を狙ったレーザアブレーション法の改良がいろいろ行われている。基板との相互拡散の抑制、薄膜のクラック発生防止、表面モルフォロジーの改善を図るため、基板温度低減の努力は不可欠である。結晶性の良い超伝導薄膜を低温で堆積するにはなんらかの方法で、堆積粒子を活性化させることが重要である。特にレーザアブレーションでは、スパッタ法のような大きな電界が無いいため、薄膜成長表面での電子衝突、イオンや中性粒子による衝撃は少ないものと考えられる。従って、スパッタ法とは違い、堆積粒子の供給とは一応独立に堆積粒子の再活性化を図ることが容易に行える。これは作製条件に大きな自由度を与える。

Witanachchiらはレーザアブレーション時にプラズマを印加することによって 400°C という低温で超伝導薄膜を得ることに成功している10)。彼らは、(110) SrTiO_3 上に堆積した超伝導薄膜は選択的なc軸配向を示し、堆積したままの状態、ゼロ抵抗温度 85K 、 80K での臨界電流密度 $10^5\text{A}/\text{cm}^2$ という良好な超伝導特性を得ている。

レーザアブレーション法での薄膜堆積の場合、活性化法としてさらにレーザを用いれば、首尾一貫したレーザプロセスとなり、レーザアブレーションの特徴がさらに生きるものと考えられる。著者らは、こうした観点から薄膜成長表面上へのレーザ照射による膜特性改善法を提案している11, 12)。Fig. 6に装置構成を示す。Fig. 7にFig. 6の方法で結晶Si上に、基板温度 600°C で

堆積した膜の超伝導特性を示す。a、b、cの順で成長表面へのレーザ光照射強度を上げていくと、超伝導特性が改善されていることがわかる。また走査電子顕微鏡観察によりレーザ照射により表面の平滑性がかなり改善されることもわかっている。このような成長表面上へのレーザ光照射は過渡的な成長表面の温度上昇に寄与するものと思われる。作製条件の最適化がまだ不十分で、改善すべき点も多い。

Fig. 6 Schematic diagram of apparatus used for film preparation by excimer laser ablation with laser irradiation onto growing film surface.

Fig. 7 Changes in temperature dependence of resistivity for films on c-Si prepared by apparatus shown in Fig. 6. The intensity of irradiation increases in the order of a, b, c.

このように、レーザアブレーション法で作製した高温超伝導薄膜は優れた超伝導特性を示している。現在、臨界電流密度の磁界依存性などの超伝導特性では、住友電工によるレーザアブレーション薄膜がチャンピオンデータを有している13)。

4. 結 言

以上述べたような特徴によりわかるように、レーザアブレーション法を用いれば、作製条件の自由度が大きくなり、研究期間の短縮を図ることができる。このような特徴をいかして、阪大グループによるBi系高温超伝導体を用いた人工層構造制御膜がレーザアブレーションにより作製され、超伝導機構の解明や新しい超伝導体の探索・設計について興味深い成果をあげている14)。

ここでは超伝導薄膜以外の材料系については触れなかったが、今日のように高温酸化物超伝導体を初めとして、先端材料が多元素化すると、薄膜化におけるレーザアブレーションの役割はさらに重要になる。実際、著者らは強誘電性材料である Pb ($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃を組成ずれを抑え、容易に結晶化薄膜とする

ことができることを示している15, 16)。1990年4月にSan Franciscoで開かれたMaterials Research Society春季会議で、初めてレーザアブレーションのシンポジウムが開かれ、高温超伝導薄膜をはじめ、強誘電体薄膜など種々の材料で良好な薄膜作製が可能なが示され、新しい薄膜作製法として大いに注目された。アブレーション機構の解明と共にその物理現象を利用した新しい技術の開発により、レーザアブレーション法のいっそうの発展が期待される。

References

- 1) D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean and M. Croft; Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 619.
- 2) J. P. Zheng, Z. Q. Huang, D. T. Shaw and S. Kwok; Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 280.
- 3) T. Venkatesan, X. D. Wu, A. Inam, Y. Jeon, M. Croft, E. W. Chase, C. C. Chang, J. B. Wachtman, R. W. Odom, F. Radicati di Brozolo and C. A. Magee; Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 1431.
- 4) C. H. Becker and J. B. Pallix; J. Appl. Phys. 64 (1988) 5152.
- 5) T. Venkatesan, X. D. Wu, A. Inam and J. B. Wachtman; Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 1193.
- 6) S. Otsubo, T. Maeda, T. Minamikawa, Y. Yonezawa, A. Morimoto and T. Shimizu; Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L73.
- 7) O. Eryu, K. Murakami and K. Masuda; Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 2716.
- 8) G. Koren, A. Gupta, R. J. Baseman, M. I. Lutwyche and R. B. Laibowitz; Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 2450.
- 9) X. D. Wu, A. Inam, T. Venkatesan, C. C. Chang, E. W. Chase, P. Barboux, J. M. Tarascon and B. Wilkens; Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 754.
- 10) S. Witanachchi, H. S. Kwok, X. W. Wong and D. T. Shaw; Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 234.
- 11) Y. Yonezawa, T. Minamikawa, S. Otsubo, T. Maeda, A. Moto, A. Morimoto and T. Shimizu; Extended Abs. Int. Conf. on Solid State Devices and Materials (1988, Tokyo) p. 435.
- 12) S. Otsubo, T. Minamikawa, Y. Yonezawa, T. Maeda, A. Moto, A. Morimoto and T. Shimizu; Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L2442.
- 13) Nikkei Superconductors 72 (1989) p. 18.
- 14) T. Kawai and M. Kawai; Oyo Buturi 59 (1990) 610.
- 15) S. Otsubo, T. Maeda, T. Minamikawa, Y. Yonezawa, A. Morimoto and T. Shimizu; Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L133.
- 16) A. Morimoto, S. Otsubo, T. Shimizu, T. Minamikawa, Y. Yonezawa, H. Kidoh and T. Ogawa; Materials Research Society Symposium Proc. 191 (1990) 31.