エキシマレーザアブレーション法を用いた 機能性薄膜の作製

田畑 仁*・川合 知二**

(受付1992年9月16日, 掲載決定1992年11月7日)

Preparation of Thin Films of Functional Materials by an Excimer Laser Ablation Technique

Hitoshi TABATA and Tomoji KAWAI

(*Kawasaki Heavy Ind. Ltd. 1-1 Kawasaki-cho Akashi 673)

(**ISIR Osaka University, 8-1 Mihogaoka Ibaraki 567)

(Received September 16, 1992, Accepted November 7, 1992)

1. はじめに

レーザと物質との相互作用は, 1960年ルビーレーザの発振によってレーザが登場して以来, 科学・工学の分野で多種多様な現象として注目され, トリミングや溶接等の加工技術として産業界に利用されるまでになった¹⁾. その中で, レーザアブレーションと呼ばれる薄膜作製方法は, 近年非常に注目を浴びている成膜法の一つである. アブレーションとは, 高強度, 短パルス, 短波長のレーザを無機・有機物あるいは金属といった固体の表面に照射するとき発生する, 吸収熱による蒸発や多光子吸収によるプラズマ発光と衝撃音を伴った固体表面層の爆発的な剥離のことをいう. このレーザ光によるアブレーションを用いた成膜方法は1982年に難波²⁾や, R. Srinivasan³⁾らによって, はじめて有機物の薄膜合成に適用され, その後, アモルファスシリコン, CdTe等の半導体やAl₂O₃, Si₃N₄, TiN, AlN等のセラミックス薄膜, ダイヤモンド状カーボン薄膜の作製等に適用されてきた⁴⁻⁶⁾. しかし, 機能性薄膜の合成に本方法が本格的に適用されたのは, 1987年にDijikkamp⁷⁾や, T. Venkatesan⁸⁾らによって酸化物超伝導体の薄膜合成が行われてからである. それ以来多くのグループによって試

みられ, 得られた薄膜の特性が非常に優れていること, また成膜制御性が優れていること等から, 本方法は急速に注目を浴びるようになった. そして, 最近では半導体⁴⁾や酸化物超伝導体薄膜⁹⁾の合成において, MBE法と並び, 原子層レベルでコントロールできる有力な方法として注目を浴びている^{10,11)}. 本稿では1990年頃より特に注目を浴びてきたエキシマレーザアブレーション法による機能性薄膜, 特に強誘電体薄膜の作製に焦点を絞って解説する.

強誘電体薄膜は, その誘電特性により不揮発性メモリやキャパシタ, 圧電特性を用いた共振発振子, また焦電特性を用いた赤外線検出器等, 広範囲の応用が期待されている¹²⁻¹⁴⁾. 現在, RFマグネトロンスパッタリング法¹⁵⁾や化学気相蒸着法(CVD)¹⁶⁾, 真空蒸着法等, 様々な方法によりその薄膜合成が検討されているが, 特に近年レーザアブレーションを用いた薄膜作製方法が注目を浴びている¹⁷⁻²³⁾.

2. エキシマレーザアブレーション法

2.1 エキシマレーザアブレーション法による成膜の概念を図1に示す. 成膜プロセスは大きく3つのステップに分けられる.

(i) アブレーション (光化学反応)

レーザはその波長により赤外光, 可視光と紫外光に分

* 川崎重工業(株)明石技術研究所 (〒673 明石市川崎町1-1)

** 大阪大学 産業科学研究所 (〒567 茨木市美穂ヶ8-1)

図1 エキシマレーザアブレーションによる成膜概略図
参考文献24より転載

けられる。エキシマレーザは紫外光領域のレーザであり、この波長領域では分子の内殻電子を直接励起し解離する事ができる。つまり1光子当りのエネルギーが高いため(約6 eV)、レーザ光がターゲットに集光されると、ごく短時間(数十nsec)の間に電子、フォノン励起が起これ、中性原子、分子、イオン、電子等を放出する(アブレーション)²⁴⁾。

(ii) 原子・分子、イオン、励起種の飛来

生成した励起種は、 μsec オーダーの寿命を有し対向する基板上へ飛来する。このとき、成膜雰囲気圧力を十分に低くすれば(平均自由行程が、ターゲットー基板間距離より十分大きいとき)、分子線エピタキシー(MBE)的な成膜が可能であり、レーザMBEと呼ばれている。

(iii) 堆積および結晶化

一般に薄膜作製においては、基板を結晶化温度以上に加熱することにより結晶化を行なうが、本成膜方法では、飛来してきた上記の粒子はレーザ光により励起されているため、そのエネルギーが結晶化に寄与し、比較的低い基板温度での結晶化が期待できる。さらに第2レーザ光を用いて、基板あるいは気相中へ照射することにより、飛来粒子を再励起することによって、さらに結晶化を試みている。

2.2 エキシマレーザアブレーション法の特徴

以上のような、メカニズムにより薄膜が形成されるが、本方法は、他の成膜法と比較して以下の特徴を有する。①レーザ光が透過性である(広範囲のガス種、雰囲気圧下での成膜が可能)。②エネルギー源(レーザ装置)

図2 成膜時の酸素分圧と膜中のPb/Ti量との関係
基板温度450℃にて測定

と成膜チャンバーが分離しているために装置が簡便ですむ(種々の装置からのコンタミが防止できる)。③光化学的に励起された活性種を成膜に利用できる(低温成膜が可能)。④成膜時に第2レーザ光より基板あるいは気相励起ができる。⑤ターゲットと薄膜との組成ずれが少ない。⑥金属、無機・有機化合物等種々のターゲットが使用できる。⑦成膜のコントロールが容易である(パルス数により成膜のon/offが容易に制御可能である)。⑧高速成膜が可能である。⑨レーザの波長に対応した選択的反応が期待できる。

以下で、このレーザアブレーション法の特徴をいかした機能性薄膜作製の実施例を紹介する。

3. 無機強誘電体薄膜の合成

3.1 広範囲な成膜雰囲気での成膜

多くの機能性酸化物は多成分系であり、ペロブスカイト、ルチル、タングステンブロンズ等の結晶構造を有している。これらの物質は、PbやLiなどの低融点金属を含み、低酸素圧下の膜形成では基板温度が高いと再蒸発してしまい、組成ずれがおきることが問題となっていた。

我々は、代表的な強誘電体材料である PbTiO_3 薄膜を本方法を用いて作製した¹⁷⁾。図2に PbTiO_3 成膜時の酸素ガス圧力と成膜した薄膜中のPb量(Tiとのモル比)との関係を示した。酸素ガス圧0.1 Torr以下で成膜したサンプルにおいては、Pbの急激な減少が認められた。これよりPbの組成ずれを防止するためには、 1×10^{-1} Torr以上の高酸素圧下で成膜する必要があることがわかった。これは、融点の低いPbが十分に高い酸化雰囲気下で成膜されることにより、酸化物(PbO あるいは PbTiO_3)となって、再蒸発が防止されたためだと考えられる。0.1 Torr付近というガス圧条件は、従来の成膜

図3 2台のレーザ装置を用いた基板および気相励起概略図

法（マグネトロンスパッタリング法や真空蒸着法）では成膜することが難しい範囲であり，広範囲の圧力条件下で成膜が可能であるというレーザアブレーション法によりはじめて成膜が可能となった。

3.2 クリーンな成膜装置

また， PbTiO_3 、PZT 以外にも， LiNbO_3 (LN) や LiTaO_3 (LT) は大きな圧電特性を示す物質として注目されている。しかし，従来の成膜法では，LN 単相膜は得られていなかった。柴田らは，本方法を用いて，サファイア基板上に極めて結晶性の良い LN のエピキシャル膜を作製した。さらにこの LN 薄膜は薄膜としては初めて良好な圧電特性を示した²⁵⁾。これは，レーザアブレーション法がエネルギー源と真空チャンバとが分離しているというシンプルな構造をしているため，容器内の装置からのコンタミが極めて少ないという特長に起因するものだと考えられる。

3.3 第2レーザ光による励起効果（基板励起および気相励起）

ところで，酸化物超伝導薄膜の合成において，高時間・空間分解の分光実験により，いくつかの異なる速度成分を持った粒子成分 ($5 \times 10^6 \sim 2 \times 10^4 \text{ cm/s}$) があることが報告されている^{26,27)}。今回，2台のレーザ光を用いることによって，これらの粒子を選択的に励起し，生成した PbTiO_3 薄膜の結晶性を比較することにより，どの粒子を励起することが低温結晶化の促進に有効であるか検討した。レーザアブレーション法による成膜装置の概略を図3に示す。成膜には2台の ArF エキシマレーザ (193 nm) を使用し，各々アブレーション用（レーザ光 (1)）と励起用（レーザ光 (2)）としてターゲットと基板あるいは気相を照射した²⁸⁾。

図4 励起光の照射時間を変化させた時の PbTiO_3 薄膜の X 線回折パターンのロッギングカーブ
遅延時間 (a) 1 μsec ，(b) 10 μsec ，(c) 励起光なし

まず基板励起の実験を実施した。実験に先立って，質量分析装置を用いて，Pb および Ti の飛行時間分析を行った。これにより飛来粒子の飛行速度を求め，第2レーザ光の照射タイミングを，粒子がちょうど基板表面上へ到達する時間(a)，およびこれより約10 μsec 遅らせた時間(b)に合わせた。さらに比較のために照射なしの実験(c)も実施した。以上の条件で作製した PbTiO_3 薄膜の X 線回折パターンのロッギングカーブ(002)を図4に示す。励起光のタイミングを合わせた薄膜は他膜と比較して顕著に結晶性が向上している。これは，紫外光であるエキシマレーザの高い光エネルギーを基板へ照射することにより，原子・分子を励起状態にし，基板表面の拡散等を促進したことによると考えられる。基板励起における最適な励起光強度は $30 \sim 80 \text{ mJ/cm}^2$ であった。

ところで，エキシマレーザアブレーションによる成膜は，①プラズマの広がりが $(\cos \theta)^{8 \sim 12}$ 依存性を示す(熱的蒸発過程なら $\cos \theta$ 依存性)。②放出粒子の速度分布が Maxwell-Boltzmann 分布より広く，高エネルギー成分が多い。③レーザ照射された近傍で強い発光が見られ，さらに放出粒子の中に中性粒子に加えてイオンが多数存在している。等の特徴を示していることから，非熱的過程であるとされている²⁹⁾。しかし，基板照射による低温成膜が熱的效果による可能性がある^{30,31)}。そこで，基板照射と同様の実験を気相照射についても実施し，これらの結果を比較することで第2レーザによる励起効果が熱的なものか光化学的なものかを検討した。図5に同一条件で基板照射(a)および気相照射(b)を行って作製した PbTiO_3 膜の X 線パターンを示すが，基板照射，

図5 第2レーザ光により基板照射および気相照射した PbTiO_3 薄膜のX線回折パターン
基板温度：400°C 照射強度：30 mJ/cm²

気相照射とも殆ど差異がない。すなわち、第2レーザ光による基板照射における結晶化の促進は、基板照射による温度の上昇（熱的效果）ではなく、光化学的な励起効果によるものであることが分かった。つまり、第1レーザ光のアブレーションにより生成した励起粒子の寿命は約数μsであり、ちょうど基板に到達する頃に基底状態に戻ってしまう。この粒子に第2レーザは再びエネルギーを与え、再励起することにより、低温結晶化を促進したと思われる。

ちなみに、このようにして作製した薄膜（1μm厚）の電気特性は、比誘電率：120～130、残留分極率：75[μC/cm²]と理論値に近い値を示した。

3.4 原子・分子レベルでの機能性薄膜の合成制御

鯉沼らは CeO_2 を Si 基板および SrTiO_3 基板上へ成膜し、RHEED の反射強度の振動をモニタしながら、1原子層単位で成長させている³²⁾。同様の結果は、酸化物超伝導体薄膜の原子層単位で制御した薄膜作製でも、その有用性が示されており⁹⁾、本方法が半導体におけるMBEと同等の有力な機能性薄膜合成の手段であることがわかる。

3.5 表面・界面制御の重要性

また木藤らは $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ をターゲットとして使い、Si上のPt膜やNi合金膜へのPZT薄膜の形成を試みた³³⁾。Ni合金膜/Si上のPZT膜の方がPt膜上よりも結晶的性質が良かった。これはNi合金膜中のAlの酸化膜が最表面に形成されたことによるとと思われる。しかし膜を薄くすると同じ電界で得られる残留分極率は減少し、さらに誘電損失（tan δ）が大きくなる傾向を示した。これは、膜厚の減少により、基板との格子ミスマッチによる歪が増加し、さらに結晶性が劣化した

図6 レーザの波長と結合エネルギーとの関係

ためである。このように、表面の制御、成膜初期段階の厳密な制御が膜成長に非常に重要な部分を占めており、今後機能性薄膜をデバイス応用していく上で、界面・表面の制御が非常に重要であることが分かる。

最近では、金属膜のみならず強誘電体と酸化物超伝導体とのヘテロ接合といった、SIS接合や電極材料としての検討等^{34,35)}、様々な応用が試みられている。

4. 有機強誘電体薄膜の合成

図6に示されるように、エキシマレーザは紫外波長であるため、熱的過程ではなく光化学反応による成膜が期待できる。さらに、混合ガスの種類を選択することによって波長を変えることが可能であり、その波長に対応した光子エネルギーによって、物質の化学結合を選択的に切断することが期待できる³⁶⁾。

そこで我々は、波長の異なるレーザを用いて、有機強誘電体であるPVDF（ポリフルオロビニリデン）の薄膜作製を試みた。使用したレーザはArF（193 nm）、KrF（249 nm）、XeF（351）、YAG-SHG（355 nm）、YAG-SHG（532 nm）の4種類である。

図7に実際に合成したPVDF薄膜のIRパターンと、原料ターゲットのIRパターンを示す。これより分かるように、紫外光レーザを使用して作製した薄膜では、原料のPVDFの構造を示す吸収のピークを示しているのに対し、可視光以上の長い波長（YAG-SHG）で作製した薄膜では、OH基あるいはカルボニル基といった熱過程反応の存在を示す官能基のピークがみられ、薄膜が熱反応により形成されていることを示している。すなわち、紫外光波長のレーザを使用した時、光化学的な反応により成膜されるのに対して、可視光以上の長い波長の

図7 PVDF ターゲットおよび PVDF 薄膜の IR パターン
 (a) ターゲット,
 (b) ArF(193 nm), KrF(249), YAG-THG(355) レーザで作製した PVDF 薄膜
 (c) YAG-SHG(532 nm) レーザで作製した PVDF 薄膜

レーザ光を用いて成膜した時は、熱的な過程で薄膜が形成されていることが分かる。また、S. G. Hansen も同じく紫外光である KrF エキシマレーザを用いて PET (ポリエチレンテレフタレート) の薄膜を合成し、原料と同様の構造をした有機薄膜を得ている³⁷⁾。

5. 今後の展開

深海らは PZT の結晶構造が PbO 層と (Zr, Ti)O₂ 層が交互に積み重なった構造をしていることに注目し、2

図8 Layer-by-Layer 法により合成した人工格子 (強誘電体) のモデル図
 A: Pb, La 等, A': Ba 等, B: Ti, Zr 等

種類のターゲットを用いて 1/2 ユニットセルずつ積み上げていく layer-by-layer の方法で PZT 薄膜を合成した³⁸⁾。筆者らも同様の手法を酸化物超電導体薄膜の合成に適用して、結晶構造および超伝導特性を人工的に制御したが³⁹⁾、本方法は層状構造を有する物質の合成には非常に有力な手法である。実際に PZT 膜の作製において、同時供給法に比べ 100°C 以上の低温でペロブスカイト相が形成可能となっている。

現在筆者らはこの layer-by-layer の手法を用いて、人工格子による強誘電特性メカニズムの解明をめざした検討を行っている。強誘電体では、構成原子のイオン半径の差によって、各イオンのシフト量が異なり、これによって強誘電性の大きさが決まるが、この誘電性発生のメカニズムは未だ明確にされていない。バルク体での元素置換等の実験においては、その結晶構造はトレランスファクターに代表される熱力学的法則に支配される。しかし、薄膜ではバルク体では存在が不可能な結晶構造を持つ人工格子を合成できるため、例えば、イオン半径の大きく異なる原子を周期的に積層し人工的に非対称性の大きな結晶構造を合成することも期待できる (図 8 参照)。

6. む す び

このように、機能性薄膜の作製をマテリアルデザインと融合させることにより、物質のメカニズム解明のための物質設計およびその合成といった研究開発が、今後の重要な課題となっていくであろう。

〔文 献〕

- 1) 星之内進, FC Report, **8** (1990) 497.
- 2) Y. Kawamura, K. Toyada and S. Namba, Appl. Phys. Lett. **40**, 374 (1982)
- 3) R. Srinivasan and W. J. Legh; J. Am. Chem. Soc. **104**, 6784 (1982)
- 4) J. T. Cheung, Appl. Phys. Lett. **43** (1983) 462.
- 5) 英 貢, セラミックス **25** (1990) 950.
- 6) 鯉沼秀臣, 橋本拓也, 化学総説, No. 12 (1991) 75.
- 7) D. Dijkkamp, Appl. Phys. Lett. **51** (1987) 619.
- 8) T. Venkatesan, X. D. Wu, A. Inam and J. B. Wachtman, Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 1193.
- 9) M. Kanai, T. Kawai and S. Kawai, Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 771.
- 10) 川合知二, 河合七雄, セラミックス, **25**, 10 (1990) 954
- 11) 細川俊介, 真空 **35** (1992) 445.
- 12) J. F. Scott and D. A. Paz de Araujo, Science, **246** (1989) 1400.
- 13) K. Iijima, S. Kawashima and I. Ueda, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, Suppl. 24-2 (1985) 482.
- 14) K. Kushida and H. Yakeuchi, Appl. Phys. Lett. **50** (1987) 1800.
- 15) A. Okada, J. Appl. Phys. **49** (1978) 653.
- 16) S. Mochizuki, S. Kimura and R. Makabe, Jpn. J. Appl. Phys. **28** Supl. 28-2 (1989) 15.
- 17) H. Tabata, T. Kawai, S. Kawai, Appl. Phys. Lett., **58** (1991) 1443
- 18) D. Roy, S. B. Krupanidhi and J. P. Dougherty, J. Appl. Phys. **69** (1991) 7930.
- 19) C. K. Chiang, W. Wong-ng, P. K. Schench, L. P. Cook, M. D. V audin, P. S. Brondy, B. J. Rod and K. W. Bennett, MRS Symp. Proc., Vol. 230 (1992) 321.
- 20) K. S. Grabowski, J. S. Horwitz and D. B. Chrisey, Ferroelectrics **116**, (1991) 19.
- 21) T. Imai, M. Okuyama, Y. Hamakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, No. 9B (1991) 2163.
- 22) S. Otsubo, T. Maeda, T. Minamikawa, Y. Yonezawa, A. Morimoto and T. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, No. 1 (1990) L133.
- 23) 奥山雅則, Semiconductor World No. 8 (1992) 139.
- 24) Catherine M. Cotel and Kenneth S. Grabowski, MRS, Bulletin Feb. 1992, 44.
- 25) Y. Shibata, K. Kaya, K. Akashi, T. Kawai and S. Kawai, Appl. Phys. Lett. (1992) in press.
- 26) 村上浩一, 升田公三, ニューセラミックス **7** (1990) 49.
- 27) O. Eryu, K. Murakami et al., Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1992) L86
- 28) H. Tabata, O. Murata, T. Kawai, S. Kawai, M. Okuyama: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31 No. 9B (1992) 162.
- 29) Jeff Cheung and Jim Horwitz; MRS, Bulletin Feb. 1992, 44.
- 30) M. Lax, J. Appl. Phys. **48** (1977) 3919.
- 31) R. K. Singh, D. Bhattacharya and J. Narayan, Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 2022.
- 32) H. Koinuma, H. Nagata, T. Tsukahara, S. Gonda and M. Yoshimoto: Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 2027.
- 33) H. Kido, T. Ogawa, A. Morimoto and T. Shimizu: Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 2910.
- 34) R. Ramesh, A. Inam, W. K. Chan, B. Wilken, K. Myers, K. Remsching, D. L. Hart and J. M. Trascon, Science **252** (1991) 944.
- 35) R. Ramesh, A. Inam, B. Wilkens, W. K. Chan, T. Sands, D. K. Fork, T. H. Geballe, J. Evsns and J. Bullington, Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 1782.
- 36) 村原正隆, 機能材料 No. 11, (1985) 48.
- 37) S. G. Hansen and T. E. Robitaille, Appl. Phys. Lett. **52**, No. 1 (1988) 81.
- 38) T. Fukami, I. Minemura, Y. Hiroshima and T. Osada, Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 2155.
- 39) H. Tabata, T. Kawai, O. Murata and S. Kawai, Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 1576.