レーザー解説

粒子拡散を利用する新しいレーザーアブレーション
薄膜形成(エクリプス法)

小林 猛*・石橋 弘茂*・中塚 宏*

(1995年3月14日 受理)

New Laser Ablation Method on the Basis of Diffusive
Particle Transport (Eclipse Method)

Takeshi KOBAYASHI*, Hiroshige ISHIBASHI* and Hiroshi NAKATSUKA*

(Received March 14, 1995)

In this article, we demonstrate a new film growth method using laser ablation. This method is tentatively named "Eclipse Method" and is characterized by placement of a shadow mask between a target and substrate. The shadow mask can capture only the traveling droplets and allow sufficient transport of growth species toward the substrate. Thus the improved smoothness of the grown film surface can be obtained. Computer simulation and comparison with the experimental results showed that the thermal ablation dominates in the oxide targets, and therefore, the droplet-formation is an unavoidable problem for the conventional method. We illustrated the role of a mass filter of the shadow mask in the new Eclipse Method by the Monte Carlo simulation.

Key Words: Laser ablation, Excimer laser, Ferroelectric, MgO, Monte Carlo simulation

1. はじめに

レーザーアブレーション薄膜形成法は高輝度レーザーの効果的な応用技術の一つであり、その実用化が大いに期待されている。紫外波長域で安定に発振できる高出力エキシマレーザーが開発されて以来、レーザーアブレーション薄膜形成の研究に拍車がかかったが、とりわけ酸化物高温超伝導体の研究ブームによって格段の進展を遂げたことはまだ記憶に新しい^{1,2)}。レーザーアブレーションに適したターゲット条件(大きな光吸収係数、小さな熱伝導率、高い蒸

気圧)を高温超伝導体が見事に満たしていたためである。最近では誘電体材料や合金の薄膜形成、さらには半導体や高分子薄膜の合成にまで応用の裾が広がってきた^{3~10)}。

ところで、レーザー照射されたターゲット表面はケミカルアブレートしているのであろうか、あるいはサーマルアブレートしているのであろうか?この答えはターゲット物質に依存するが、少なくとも酸化物ターゲットではサーマルアブレートが進行していると考えられる。その証拠が成長した酸化物薄膜の表面に散在する微小なドロップレットである。この一例を

* 大阪大学基礎工学部電気工学科(〒560 豊中市待兼山町1-3)

* Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering Science, Osaka University(1-3 Toyonaka, Osaka 560)

Fig. 1 Surface morphology of a (001)YBaCuO thin film grown by the laser ablation with a (a) conventional and (b) eclipse method. Pressed powder targets were used. In (b), a white spot is not a droplet but a dust sought for SEM focusing.

Fig. 1(a)に示す。すなわち、ターゲット表面がレーザー加熱により熔融蒸発する際に、内部沸騰を伴うためにマイクロエクスプロージョンが生じて、微小メルト粒が同時に噴出してしまいうからである。

レーザーアブレーション薄膜形成法の泣き所がドロップレット問題であった。ドロップレットは大きな欠陥として作用するために、接合の短絡、光の散乱、超伝導の消失、等の深刻な機能障害を引き起こすことになる。このためにドロップレット問題の解決なしにはアブレーション法の実用化は困難と考えられてきた。

これまでにドロップレット抑制を目的に種々

の対策が検討されてきたが、筆者等は“エクリプス法”と呼称する新しい方式を提案して完全解決に大きく前進した(Fig. 1(b)参照)。本解説では、酸化物ターゲットのアブレーション過程とエクリプス法について述べる^{11,12)}。

2. 酸化物ターゲットのレーザーアブレーション

今後の広い利用が期待される酸化物材料のアブレーション機構について実験・理論の両面から検討する。

2.1 実験結果

(100)-MgO, SrTiO₃, LaAlO₃ 単結晶をターゲットホルダに設置して、ArFエキシマレーザーを多重パルス照射した後、エッチングの量や表面形状を観察した。レーザー波形はおおむね三角波(20 ns)であり、レンズ系を通過した光量をチャンバ内部で直接測定した。エッチングは真空中(2×10^{-5} Torr)と酸素(0.3 Torr)雰囲気の場合について行ったが、両者には殆ど差がな

Fig. 2 Laser etching rate of a (100)MgO single crystal as a function of the laser fluence (ArF excimer laser). As a reference, MgO growth rates are also plotted by open circles.

Fig. 3 Morphologies of (100)MgO crystals below (a) and above (b) the threshold laser fluence.

かった。

MgO結晶のエッチング速度と照射レーザー強度の関係をFig. 2に示す。興味深い結果が2つあるので、それらについて以下に整理する。第1はエッチング開始のために閾値レーザー強度が存在することである。その値は約 0.2 J/cm^2 shotであった。この閾値の前後の強度でレーザー照射した後のターゲット表面の写真をFig. 3に示すが、閾値以下ではMgO結晶の[100]方位に劈開が見えるだけであり、エッチングの痕跡はまったくなかった。一方、閾値以上のレーザー照射後は溶融した表面形状が観察された。これらの事実はMgOがサーマルアブレートされていることを示している。第2の興味ある結果はエッチング速度カーブに見られる非線形性である。レーザー強度の増大に従いエッチング

速度の増大が一度飽和する傾向を示すが、更に強度を増すと改めて線形増大になる。この非線形特性は、酸化物ターゲットのレーザーアブレーション過程を理解するための重要な鍵を握っているので、次の節で検討を加える。

2.2 レーザーアブレーション過程

酸化物ターゲットが熱的にレーザーエッチングされることは既に説明したが、具体的にどのような過程によってエッチング速度の非線形性が生まれてくるのであろうか。ここでは理論的にエッチング速度カーブを導き、実験結果と対比する。

レーザースポットサイズが熱の拡散長に比べて十分大きいために、表面からターゲット内部への熱拡散だけを考えれば良いので、1次元熱拡散方程式を基盤にした理論的扱いができる。外部から熱流入のある場合、表面から z の位置、時間 t における温度 $u(z, t)$ は式(1)で与えられる。

$$C\rho \frac{\partial u(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa(u) \frac{\partial u(z, t)}{\partial z} \right) + (1-R)I_0(t) \alpha e^{-\alpha z} \quad (1)$$

ただし、 C , α , ρ , $\kappa(u)$, R はそれぞれ比熱、吸収係数、密度、熱伝導率、反射率である。ターゲット表面に溶融層ができるので、反射率は複雑に時間変化する。 $I_0(t)$ はレーザーパワー密度である。レーザー光を吸収したターゲット表面の温度は上昇して融点に達する。ここで融解熱(潜熱)を吸収して溶融状態に入り、再び温度上昇を続ける。表面にできた溶融層がレーザー光の表面反射率を変えることも考慮する。ターゲット表面は沸騰点にまで到達するが、この表面沸騰点はレーザーリコイル圧の影響を受ける。Askar'yanとMorozの導出に従えばリコイル圧 P は概ね次式で与えられる¹³⁾。すなわち

$$P = 10^4 I_0(t)/c \quad (2)$$

であり、 c は光速であるから $I_0(t)/c$ の項はレーザー光圧に対応している。レーザーパワー密度

$I_0(t)$ は20 ns幅の三角波形なので、リコイル圧は大きく時間変化し、その結果、沸騰点も大きく時間変化する。MgO単結晶の沸騰点 T_B をKurikovは次のように関数表示している¹⁴⁾。

$$T_B(P) = \begin{cases} (32995)/(9.450 - \log P), \\ \text{for } 5.04 \times 10^{-27} \leq P \leq 8.97 \times 10^{-8} \text{ (atm)} \\ (32702)/(9.304 - \log P), \\ \text{for } 8.96 \times 10^{-8} \leq P \leq 0.0569 \\ (26691)/(7.365 - \log P), \text{ for } 0.0569 \leq P \end{cases}$$

(3)

ターゲット表面が沸騰点に到達し、蒸発熱(潜熱)を吸収すると蒸発が始まる。内部ではさらに温度が上昇し、その負温度勾配によって表面に蒸発熱が供給される。以上のようにしてレーザーアブレーション過程が進行する、とみるのが筆者らの考えである。説明の理解を容易にするために、この一連の流れをFig. 4に示す。式(1)の解析は数値微分に基づいて行ったが、誤差を小さくするために時間区分を $\Delta t = 2 \times 10^{-14}$ 、空間区分を $\Delta z = 10^{-7}$ cmの値に選んだ。

Fig. 4 Proposed laser ablation model for oxide targets.

Table I Physical parameters of MgO single crystal.

Density	3.58 (g/cm ³)
Specific heat	0.964 (J/gK)
Thermal conductivity	160/T (J/cm·s)
Melting point	2800 (°C)
Boiling point (at 0.3 Torr)	2300 (°C)
Melting heat (latent heat)	1920 (J/g)
Vaporizing heat (latent heat)	3160 (J/g)
Absorption coefficient (193nm)	273000 (cm ⁻¹)
Dielectric constant (193 nm)	3.0 (ε ₀)
Plasma angular frequency of molten MgO	5.7×10 ¹⁵ (rad/s)

計算に用いたMgO単結晶の物理定数をTable Iにまとめた。なお、光学定数はArFエキシマレーザーの発振波長193 nmに対応する。

2.3 計算と実験の比較

単結晶MgOのレーザーアブレーションについて計算と実験の結果を比較する。まず初めに、ターゲット表面付近の温度分布が単パルスのレーザー照射の間に時間変化する様子をFig. 5に示す。カーブの左端点をMgOターゲットの表面位置に対応させているので、左端点の移動

Fig. 5 Transient temperature profile of the laser irradiated MgO surface. The laser pulse has 20 ns duration and is triangular-shaped.

はエッチングの深さを表す。この図において、8 ns経過したあたりからアブレーションが進行しているのがわかる。この計算の条件下では、1回のレーザーパルス照射により約50 nm程度のエッチングができています。図中の太実線はレーザーパルスが終了する20 ns経過時を与えているが、興味深いのは24 nsまでの4 nsの間にエッチングが再度進行していることである。これについて後で詳しく論じたい。

さて、照射レーザー強度を変えながら順次求めたエッチング速度の結果をFig. 6に示す。先にFig. 2にプロットした実験結果を黒丸で再度示しているが、筆者らが算出した計算結果はカーブの非線形性を含めて定量的に一致している。これに対して従来から提案されてきたモデル(レーザーリコイル圧の影響や反射率におよぼす表面溶融層の影響を考慮していない)に基づく計算結果が破線である¹⁵⁾。筆者らのモデルの妥当性は一目瞭然である。1 J/cm² shotまでの飽和形の非線形性は、ターゲット表面に生

Fig. 6 Calculated laser etching rate of a MgO crystal (solid curve). The experimental results of Fig. 2 are reproduced by solid circles and the dotted curve is derived from the conventional model.

Fig. 7 Calculated transient temperatures during laser irradiation. The subsurface is taken as the location 1nm deep from the real surface.

じた溶融層の厚さの増大による反射率の1への接近による。さらにレーザー強度が増大すると反射率がほぼ一定となるために、エッチング速度は線形に増大するのである。

レーザーアブレーションのパルス内の時間変化を再度検討してみる。Fig. 7はMgOターゲット表面の沸騰点、表面直下(1 nm)の内部温度(サブサーフェイス温度)、融点の時間変化を示している。この3つの温度の中でレーザー照射の影響を強く受けるのは沸騰点とサブサーフェイス温度である。そしてターゲットの蒸発が起きるためにはサブサーフェイス温度が沸騰点を越えていなければならない。興味深いことに、この条件が満たされる時間帯が2つあることがFig. 7からわかる。一つは8-15 nsの間にあり、ちょうどレーザー強度がピークを越えた直後から始まっている。すなわち、レーザーリコイル圧が降下し始めて、それに伴い沸騰点が降下しているために、熱容量による慣性でサブサーフェイス温度がむしろ高まるからである。ターゲット表面温度は融点よりはるかに高いため

に、熔融状態からの沸騰蒸発が進行している状況にあり、問題となるドロップレットがこのインターバルで発生することになる。これに対して、20-24 nsの間には融点以下の温度にあるにもかかわらず、サブサーフェイス温度が沸騰点を越えている。レーザーパルスの終了直後である。この時間帯でもターゲットの蒸発が進行するが、この蒸発は昇華に対応している。つまり固相からの蒸発である。液層からの蒸発粒子が4200℃の温度にあったことを思えば、昇華の粒子は2300℃と低い。アブレート粒子がボルツマン統計から大きくずれている原因を理解するための一助になろう¹⁶⁾。以上のように酸化物ターゲットのレーザーアブレーションは液層および固相からの蒸発によって進行していることが明らかになった。昇華を主体にしたアブレーションが実現できるならば、ケミカルアブレーションと同様にドロップレット問題は解決できることになる。しかしながら、ここで議論してきたように、この希望が叶えられることはなさそうであるから、我々はむしろドロップレットがあることを前提にして、新しい対策を講じるスタンスを選ぶべきであろう。

3. 新しい技術の開発

薄膜形成時に発生するドロップレットは応用する上で致命傷になりかねないために、その解決にこれまで種々の方策が講じられてきた。ここでは技術開発の経緯と筆者らが提案するエクリップス法について解説する。

3.1 従来の方策

ドロップレット抑制対策として様々な方法が提案されてきた。幾つかの例を挙げれば(Ⅰ)オフアクシス法、(Ⅱ)クロスフラックス法、(Ⅲ)低エネルギー照射法、(Ⅳ)第2レーザー照射法、等がある¹⁷⁻¹⁹⁾。これらの内で(Ⅰ)と(Ⅱ)は粒子の飛行特性を利用して液滴粒子だけを除去するものであり、一方(Ⅲ)と(Ⅳ)は液滴粒子の発生を抑制、あるいは第2レーザーにより撃墜する、考えに立っている。(Ⅱ)のクロスフラック

ス法は筆者らの提案したエクリップス法と同じ基盤に立つ方法であるが、構成が非常に複雑になる欠点がある。

3.2 エクリップス法の提案

従来から提案されてきた方法はドロップレット問題の完全解決には至らないことや装置が非常に複雑化するなどの問題があった。筆者らはレーザーアブレーション粒子の飛行挙動を解析した結果、新しいエクリップス法を提案した。

まずチャンバー内部の粒子の飛行挙動を計算してみる。アブレート粒子はチャンバー内の中性酸素分子(イオン化した粒子数は比較にならないほど少ない)と3次元弾性衝突すると考え、かつショックフロントを形成しながら高速走行する、と仮定した。前田らの実験結果をもとに、酸素が0.3 Torrの時のショックフロント(3 cm)内の平均自由行程を2 mmに選んでいる²⁰⁾。この値は通常の0.25 mmに比べれば大変に長い。アブレート粒子の初期エネルギーを100 eV(これも実験的に得られている)としたときの粒子の挙動をモンテカルロシミュレーションした結果をFig. 8に平面表示する。このシミュレーションが実験結果を非常に良く説明できていることを後に述べることになるが、まずFig. 8において注目すべきことは、点状で出発した粒子が5 cm(ターゲット-基板間距離)を走行する間に拡散して十分な広がりを持つことである。一方、図示はしないが、ドロップレットの元になる重い液滴の場合には散乱角が小さいために、殆ど直線的な走行をする。すなわち飛行粒子の質量がそれ自体の拡散の大きさに敏感に影響している訳である。この性質を積極的に利用するのが次に述べるエクリップス法である。なお、Fig. 8において拡散粒子が先頭部に群がっている様子が見られるので(20 μ s経過時)、この件について簡単に説明しておく。このような飛行粒子の集団(bunching)は実験的にも観測されるものであるから、理論的にそれが説明できることは意義深い^{21,22)}。すなわち、20 μ s時点で粒子群の先頭はショックフロントを越えており、小さな平

Fig. 8 Monte Carlo simulation of laser ablated particles. The mass number is 226 and O_2 pressure is 0.3 Torr.

Fig. 9 Schematic drawing of the eclipse method. This method is characterized by the placement of a shadow mask between a target and a substrate.

均自由行程のために実効的な移動速度が大幅に低下する。一方、ショックフロント内部にいる後続の粒子が速やかに走行してくるために、先

頭部に粒子の集団が生じる。

ところでエクリプス法の装置構成をFig. 9に模式的に示す。通常の構成と基本的に変わりなく、単に遮蔽板をターゲットと基板の間に配置するだけの簡単なものである。しかし、この遮蔽板が重大な作用をすることがエクリプス法のポイントである。なお、エクリプスとは“日食”を指し、レーザー照射されたターゲットが太陽、遮蔽板が月、そして基板が地球に対応していると考えればよい。Fig. 10にエクリプス法のシミュレーション結果を示す。重い粒子として計算したドロップレットが完全に遮蔽板によって捕獲されるのに対して、成長用の軽い粒

Fig. 10 Monte Carlo simulation of the eclipse method: (a) growth species for an YBaCuO thin film, and (b) traveling droplets. It is clear that the growth species in-diffuse into the back-side of the mask.

子は遮蔽板を回り込んで拡散し、遮蔽板の背面領域にどんどん到達しているのがわかる。この機構により、本来遮蔽板の陰に配置した基板の上に薄膜を成長させることができる訳である。このエクリプス法により成膜した薄膜の表面写真がFig. 1(b)であって、ドロップレットを完全に排除できることが実証できた。遮蔽板に捕獲されるのは成長用の軽い粒子についても同様であるから、一部の粒子が捕獲されるために、成長速度が減少することが容易に推測される。しかし、減少の割合は66%程度であり、十分に実用になる成長速度を確保できていることを付記しておく。成長速度に関してシミュレーションの結果も全く同じであった。計算モデルの合理性がここでも示された訳である。

エクリプス法は粒子の拡散を利用する手法であるために、拡散が小さな環境下ではその効力を失う。例えば、チャンバー内部のガス圧力が低い状況では液滴と同様に成長用の粒子までが直進運動して、遮蔽板による質量分離ができなくなる。そしてすべての粒子が遮蔽板に捕獲されてしまうために成長自体が進行しない。この

様子はFig. 11に示されている。圧力が低い範囲では、圧力増大に伴って成長速度の増加が観測されている。また、シミュレーションも殆ど同じ結果を与えている。逆に圧力を上げすぎると何が生じてくるであろうか。シミュレーションによればショックフロントを過ぎた粒子群は重心の進行を失って、その点を中心に球状に膨張拡大するだけで、基板の面上に到達する粒子数が実質的に減少するという結果が得られた。確かに実験結果もその通りであり、0.2 Torrを境にして、それ以上の高圧側では圧力とともに成長速度が減少してしまった。これはエクリプス法の特徴の一つであり、興味深い結果である。

4. おわりに

筆者らはエクリプス・レーザーアブレーション法を用いて酸化物高温超伝導薄膜、強誘電体薄膜、半導体薄膜(この場合にはチャンバー内に純水素ガスを導入している)のエピタキシャル成長をおこなっている。ドロップレットのない高品質の薄膜が確実に得られるようになりつつある。

一方、視点を変えるとエクリプス法の研究はアブレート粒子の飛行挙動を調べることであり、未だに不明な点の多いレーザーアブレーションに関する知見を得るための効果的な解析手法にもなっている。今回は紙面の制限から一部だけの紹介に止まってしまったが、プルーム部分の理解や基板面上の結晶成長におよぼすアブレート粒子の影響など、大切な内容がたくさんある。これら一つ一つが明らかにされながら実用技術に着実に成長していくものと期待している。

参 考 文 献

- 1) K. Moorjani, J. Bohandy, F. J. Adrian, B. F. Kim, R. D. Shull, C. K. Chiang, L. J. Swartzendruber and L. H. Bennett: Phys. Rev. B36 (1987) 4036.
- 2) A. Weimer: Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 2171.
- 3) T. Hirano, T. Fujii, K. Fujino, K. Sakuta and T. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992)

Fig. 11 Oxygen pressure dependence of the arrival particle number in the eclipse method. As a reference, the deposition rates measured from the thin film growth are also plotted (open triangles).

- L511.
- 4) H. Kobayashi and T. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L533.
 - 5) S. Preuss, M. Spath and M. Stuke: Microelectron. Eng. 25 (1994) 313.
 - 6) L. G. Rayna and J. R. Sobehart: J. Appl. Phys. 76 (1994) 4367.
 - 7) S. Keitoku and H. Ezumi: Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 35 (1994) 299.
 - 8) L. Rimai, R. Ager, W. H. Weber, J. Hangan and B. D. Poindexter: Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 2171.
 - 9) R. Teghil, A. Giardini-Guidoni, A. Mole, S. Piccirillo, G. Pizzella and V. Marotta: Thin Solid Films 241 (1994) 126.
 - 10) J. C. Chou and P. B. Comita: Opt. Lett. 19 (1994) 1840.
 - 11) H. Ishibashi, S. Arisaka, K. Kinoshita and T. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 4971.
 - 12) K. Kinoshita, H. Ishibashi and T. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L417.
 - 13) G. A. Askar'yan and E. M. Morz: Sov. Phys. JETP 16 (1963) 1638.
 - 14) I. S. Kulikov: Sankabutu no Netsurikigaku (Nisso Tsushinnsha, 1987).
 - 15) S. Otsubo, T. Minamikawa, Y. Yonezawa, A. Morimoto and T. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L73.
 - 16) 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.
 - 17) B. Holzapfel, B. Roas, L. Schultz, P. Bauer and G. Saemann-Ischenko: Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 2732.
 - 18) J. Gong, M. Kawasaki, K. Fujito, U. Tanaka, N. Ishizawa, M. Yoshimoto, H. Koinuma and M. Kumagai: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L687.
 - 19) M. D. Strikovsky, E. B. Klyuenkov and S. V. Gaponov: Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1146.
 - 20) 岡田龍雄, 前田三男: 応用物理 62 (1993) 1221.
 - 21) K. Scott, J. M. Huntley, W. A. Phillips, J. Clarke and J. E. Field: Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 922.
 - 22) D. B. Geohegan: Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 2732.