Thin film preparation using pulsed laser deposition technique

蛭原健治(熊本大学)

Kenji Ebihara (Kumamoto University)

1. はじめに

レーザーアブレーション法(Laser ablation technique)は、Pulsed laser deposition (PLD) 法と称されるのが普通であり、酸化物超伝導体などの多元素から成る薄膜を作製するために利用されて以来、酸化物強誘電体、ダイヤモンド状薄膜、窒化炭素(CN)、窒化硼素(BN)等の薄膜を作製する手法として積極的に採用されるようになってきている。さらに、最近では、これらの薄膜から構成される多層薄膜によるデバイスやセンサーの開発から、ナノ微粒子やナノチューブへと PLD 法の技術は拡大の一途を辿っている。生成されるレーザー生成プラズマ(ブルーーム)は、光・固体相互作用に起因するものであり、時間的・空間的に複雑な動的振舞いを示し、この現象の解明が、生成薄膜の高品位化に深く関連している。分光法やレーザー蛍光法によるプラズマやラジカル種診断が行われている。PLD 法による最近の薄膜作製とプラズマブルーーム計測について著者らの最近の研究について述べる。

2. レーザアブレーションプロセス装置と作製条件

本研究に利用している PLD 装置の構成は、薄膜作製容器(12" Dual Beam 容器(Neocera 製)及びφ30mm ステンレス容器)と KrF エキシマレーザ($\lambda = 248\text{nm}$) 装置[Lambda Physik: LPX305icc(1200mJ, 20Hz), COMpex205(650mJ, 50Hz)] である。レーザーエネルギー密度は、酸化物超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO)、強誘電体 $\text{PbZr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52}\text{O}_3$ (PZT)、巨大磁気抵抗体 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (LSMO)の作製では2-3 J/cm²を用いているが、ダイヤモンド状薄膜を堆積するには8-10 J/cm²の高いエネルギー密度が必要になる。ペロブスカイト酸化物作製には、100-200mTorrの酸素圧力が良質薄膜作製に適しており、基板温度やレーザー繰り返し周波数により、最適圧力条件もわずかに変化する。基板材料として、 MgO , CeO_2 , Nd:YAlO_3 , STO , YSZ などを用い格子マッチングを良くし、結晶性を向上しているが、半導体との複合デバイスを目的に Si を基板とした薄膜作製も試みている。

3. プラズマブルーームの特性¹⁾

レーザー照射によって、固体表面から粒子が放出、雰囲気ガスとの反応の後、最終的に基板表面上への薄膜堆積という一連の動的プロセスを明らかにする目的で、多様な計測が行われてきている。図1はICCDカメラにより撮影されたPZTプラズマブルーームの時間変化を示したものである。レーザー照射(2 J/cm²)後5 μs にはブルーームの先端が基板表面に到達していることが分かる。この条件(100mTorrO₂)におけるラジカル粒子の平均駆動速度は約10⁶cm/s程度である。図2はPZTプラズマの発光種のうち ZrI(468.78nm)スペクトル強度の時間変化を d=10mm(ターゲット表面を d=0 とする)にて観測したものである。これらの強度を d を変化して計測し速度を評価すると、ほぼ上の値と一致する。

4. ペロブスカイト構造酸化物薄膜作製²⁻⁴⁾

酸化物高温超伝導体 YBCO、強誘電体 PZT、巨大磁気抵抗体 LSMO はいずれも酸化物ペロブスカイト構造であり、薄膜形成にはほぼ同じプロセス条件で作製可能である。これらの薄膜を多層化することにより電界、磁界両効果を有するデバイスの可能性も期待される。図3(a)は MgO 基板上に堆積された YBCO の超伝導特性の代表例である。これらは大気中の雰囲気では酸素の脱離や不純物混入により特性が徐々に劣化する。(b)図は表面をダイヤモンド状膜でコーティングしたものであり、長期間の特性維持が出来ることを示している。DLC 薄膜をコーティングすることによる超伝導特性の初期劣化がわずかにある。図4は PZT 薄膜の強誘電体特性であり、これらの計測ためには Au/PZT/YBCO/MgO の多層化構造としており、Au が上部電極、YBCO が下部電極の役割をしている。これによると残留分極が 33 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界が 40kV/cm となり実用できるレベルにある。しかし、繰り返し動作によるスイッチング特性試験では 10¹⁰ 回程度から急に

図1 PZT プラズマブルーームの ICCD 像

図2 ZrI スペクトル強度の時間変化

図3 YBCO/MgO と DLC/YBCO/MgO の抵抗率-温度特性

分極が低下するために、この点を解決することが課題である。基板をシリコンにすると、PZT 元素がシリコン基板に拡散した逆 Si が PZT 膜中に拡散するなどして、PZT 特性が低下する。そのためにこれらの相互拡散を抑制するために Au/PZT/YBCO/YSZ/Si(100)ヘテロ構造薄膜を作製した。このサンプルの強誘電体特性を図4に示が、

MgO 基板ほどはないが、残留分極 $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界 $31\text{kV}/\text{cm}$ が得られている。YSZ がバッファ層としての役目をしていることが分かる。

巨大磁気抵抗は、磁界印加により電気抵抗が変化する性質を有するものであり、Mn 酸化物の $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (LSMO) や $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ 等が特に注目されている。これらは、磁気記録ディスク用の読み出しヘッドや磁気センサーへの応用が期待されている。

LSMO は室温付近で磁界効果が顕著であるという特性がある。図 5 は LSMO の抵抗率の温度依存性を示したものである。これらの薄膜は MgO 基板の上にレーザーエネルギー密度 $2\text{J}/\text{cm}^2$ で、 100mTorrO_2 の条件で作製したものである。 850°C の基板温度で作製した薄膜は抵抗のピークを示す温度が 285°C の高い温度を示した。PZT/LSMO 等のヘテロ構造薄膜は、磁界・電界両効果による電気的特性の変化が現れ、新しいデバイスとしての可能性がある。⁵⁾

4. ダイヤモンド状薄膜作製^{6,7)}

ダイヤモンド状カーボン(Diamond-like Carbon:DLC)薄膜は、絶縁性、透明性、高硬度、耐腐食性、熱伝導率が高いなどダイヤモンドに類似する特性を持ち、最近では電界電子放出や半導体としての応用が期待されている。DLC 膜は、グラファイト成分 (sp^2 軌道) とダイヤモンド成分 (sp^3) から成り立っており、作製条件でこれらの比率が異なる。PLD 法でダイヤモンド成分の多い薄膜を作製するには、レーザーエネルギー密度や雰囲気ガスを最適に選び、低温基板に堆積することが重要である。図 6 は、水素の雰囲気ガス圧力を変化したときの可視透過特性を示したものである。レーザーエネルギー密度 $8\text{J}/\text{cm}^2$ 、 12000 ショットで石英基板上に作製した。 50mTorr では光学エネルギーギャップ E_{opt} は 1.0eV であるが、 800mTorr では 2.0eV になり透明度は増加している。これは、水素原子によるダングリングボンドの終端効果が高い圧力で顕著であるためと思われる。高い圧力のサンプルの赤外吸収スペクトルには、 sp^3CH_2 (2925cm^{-1})、 sp^3CH_3 (2870cm^{-1}) の吸収ピークが観測されており、良質のダイヤモンド状膜となっている。

最近、CNx 薄膜が、高硬度、耐磨耗性さらに半導体として興味を持たれ、PLD 法による薄膜作製が試みられている。図 7 は N_2 と H_2 の混合ガス中で作製した CNx 薄膜の光学特性 (Tauc プロット) である。 100mTorrN_2 ガス中にわずかに 3% (3mTorr) の H_2 を添加するだけで、薄膜の透明度が急激に増加し、 E_{opt} 1.4eV を示した。これも、水素によるダングリングボンドの終端効果によるものである。この薄膜の N/C 比は約 20% 程度であり、 $\beta\text{C}_3\text{N}_4$ の比率 1.33 には程遠い。プラズマやイオンビームなどに支援された PLD 法の開発による膜中の窒素濃度の取りこみ量の増大が望まれる。

グラファイトターゲットの KrF エキシマレーザ照射生成プラズマブームの性質が直接 DLC や NO_x 薄膜の特性に関連しており、各種のプラズマ診断が試みられている。最近の研究で、DLC や CNx 薄膜の sp^3 成分比率は、高エネルギーの C^+ イオンに主に支配され、 C_2 分子の寄与は大きくないことが示されている。^{8,9)}

5. まとめ

PLD 法により、酸化物高温超伝導薄膜、強誘電体薄膜、DLC や CNx 薄膜及びそれらの多層薄膜を作製し、高品位化のためのプロセス条件を明らかにした。均質大面積とクラスタ堆積の低減法が課題であるが、他のプロセスに比較して、PLD 法は材料やデバイス開発研究では常に先導的役割を果たすプロセスである。

本研究は、科学研究費 (No.10045046) のもとで行われている。

- 1) 黒木啓光, 山形幸彦, 池上知顯, 蛭原健治, 電気学会論文誌 A, 117-A, 873(1997).
- 2) 山形, A.M.Grishin, 山形, 池上, 蛭原, 電気学会論文誌 A, Vol.119-A, 118(1999).
- 3) A.M.Grishin, M.Yamazato, Y.Yamagata, and K.Ebihara, Appl.Phys.Lett. 72, 620(1998).
- 4) K.Ebihara, F.Mitsugi, M.Yamazato, T.Ikegami, J.Narayan, MRS 1999 Fall Meeting (Boston), LL.5.13(1999).
- 5) S.Mathews, R.Ramesh, T.Venkatesan, J.Benedetto, Science, Vol.276, 238(1997).
- 6) 青木, 池上, 蛭原, 電気学会論文誌, 119-A, 796(1999).
- 7) 青木, 池上, 蛭原, 電気学会論文誌, 119-A, 1059(1999).
- 8) R.M.Mayo, J.W.Newman, A.Sharma, Y.Yamagata and J.Narayan, J.Appl.Phys. 86, 2865(1999).
- 9) Y.Yamagata, A.Sharma, J.Narayan, R.M.Mayo, J.W.Newman, and K.Ebihara, J.Appl.Phys. 86, 4154(1999).

図4 分極 (P) - 電界 (E) ヒステリシス特性

図5 LSMO/MgO の抵抗-温度特性

図6 水素化 DLC 薄膜の光学透過特性

図7 CNx 薄膜光学特性の水素ガス効果