

レーザーアブレーション法によるセラミックス材料の薄膜化技術

Fabrication Technique for Thin Films of Ceramics Materials by Laser Ablation Method

福島謙輔/Kensuke Fukushima・未来技術研究所 エレクトロニクス材料研究部 副主任研究員 理博

柴垣茂樹/Shigeki Shibagaki・未来技術研究所 エレクトロニクス材料研究部 主任研究員

要 約

レーザーアブレーション法は、金属、絶縁体、酸化物などあらゆる物質をターゲット材として利用でき、成膜時の雰囲気の種類、圧力などを自在に変えることのできる自由度の大きい成膜手法として知られている。本稿では、このレーザーアブレーション技術にスポットを当て、アブレーション過程の原理について概説し、当社におけるレーザーアブレーション法による成膜技術を紹介した。また、最近の成膜例としてセラミックス材料の積層構造膜の作製についてもその現状を述べた。

Synopsis

The laser ablation method is known to be a convenient technique because of its advantageous characteristics which are the ability to ablate various materials (metals, insulators, oxides etc.) and the wide variety of the controllable parameters such as the type of ambient gas and pressures during film growth. In this paper, we describe the principle of the laser ablation process and explain our equipment for fabrication of thin films by laser ablation. We also report on recent results for preparation of multi-layer films of ceramics materials.

1. はじめに

従来、セラミックス材料の薄膜化は、電子機能性材料を中心に研究が行われてきたが、それら薄膜の形態は多結晶体が中心であった。しかしながら、電子デバイスの高機能、高集積化の求められる今日では、GaAsで代表される半導体材料がそうであったように、原子単位レベルで制御されたエピタキシャル薄膜(基板の結晶面に対してある特定の結晶方位をもって成長する薄膜)の作製技術が必要とされる。半導体分野における目覚ましい発展に寄与してきた成膜技術には、スパッタリング法で代表される物理蒸着法と化学気相法(Chemical Vapor Deposition: CVD)とがあり、それぞれに長・短所が存在する。例えば、スパッタリング法では、膜の大面积化が可能であるが、膜組成が成膜条件に大きく依存し組成ズレを起こしやすい。また、CVD法では高速成膜が可能であり、複雑な形状にも成膜できるが、膜の成長速度は不安定であり、膜組成や膜厚の制御は困難である。更に、膜の成長温度(成膜時の基板温度)も高めに設定する必要がある、デバイスとして利用する際にさまざまな制約が生じてしまう。そのため上記の成膜方法で、多元素系薄膜や複雑な結晶構造膜を最適な条件で作製するためには、一般に膨大な実験量を必要とする。

1986年から88年にかけて、従来の超電導転移温度(T_c)を大幅に更新させた酸化物超電導体の出現以来^{1),2)}、液体窒

素温度(77 K)で動作する超電導電子デバイスの実現に向け、猛烈な勢いでその薄膜化が研究された。しかしながら、それら酸化物超電導体が4元素以上の多元系複合物質であること、超電導特性が組成に強く依存することなどから、薄膜化には厳密な組成の制御技術が要求された。そのため、従来の成膜手法を単に踏襲し適用するだけでは、高い T_c をもつ超電導薄膜を作製することができなかった。そこで、注目されたのがレーザーアブレーションを利用した成膜方法である。この成膜方法は(次章でも詳しく説明するが)、レーザー光をターゲット材へ照射し、ターゲット表面から原子、分子などを剥離(アブレーション)し、基板に堆積させる方法である。レーザーアブレーション法は、その特有な蒸発機構により金属、絶縁体、酸化物などあらゆる物質をアブレーションすることができ、しかも多元系ターゲットを用いた場合、それらアブレーション粒子の組成がターゲット組成に一致するという利点もあわせもつ。更に、膜の作製時には真空容器内の雰囲気ガスの種類、圧力を自在に変えられるなど成膜条件の自由度も大きい。そのため、多くの構成元素を含む酸化物超電導体や複雑な結晶構造をもち、かつ揮発性元素を含んだ強誘電体物質などの薄膜化には非常に有効な成膜手法といえる。

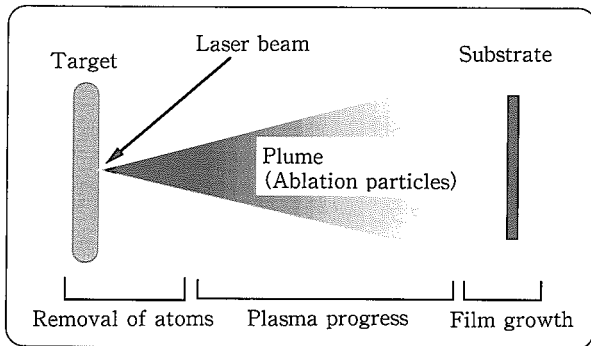
レーザーアブレーション法の歴史は比較的浅く、1960年代後半からGaAs, LaNbO₃, BaTiO₃などの成膜方法³⁾として一時盛んに研究されたが、分子線エピタキシャル成長

法(MBE法)と言った他の成膜技術の進歩とともにその存在は次第に忘れ去られ、最近まであまり薄膜化技術としては用いられていなかった。

本稿では、酸化物高温超電導フィバーから再び脚光を浴び始めたレーザーアブレーション法にスポットをあて、その成膜過程の基本概念を概説し、応用例として当社におけるレーザーアブレーション技術と最近の成膜結果について述べる。

2. レーザーアブレーション法の基本概念

レーザーアブレーションとそれを利用した薄膜形成の基本的な過程は、第1図に示すようにi)ターゲット表面原子・分子(アブレーション粒子)の放出過程, ii)アブレーション粒子の飛行過程, iii)膜の成長過程の3つの素過程に分けて理解することができる。



第1図 レーザーアブレーション過程の概念
Fig.1 Conception of laser ablation process

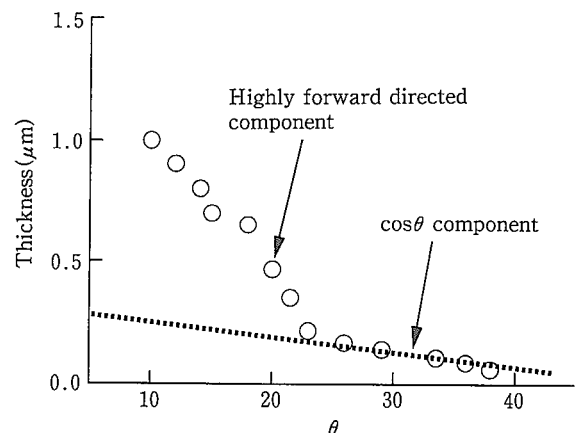
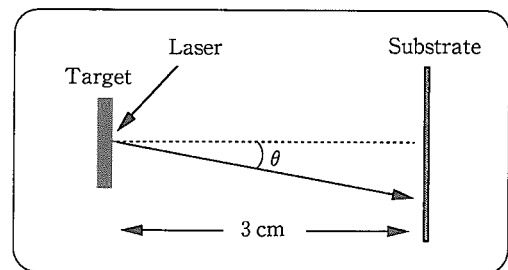
2-1 アブレーション粒子の放出挙動

レーザーアブレーションにおけるターゲット原子の放出は、ターゲット表面がレーザー光吸収により、高いエネルギー状態に励起されることによって起こる。ターゲット原子のアブレーション機構についてはさまざまなモデルが提案されており、例えばレーザー光強度の弱い場合には、固体表面での電子励起による化学結合の切断⁴⁾やオージェ過程による表面(吸着)原子の脱離⁵⁾などが起こるとされる。また、レーザー光強度の強い場合には、光電子放出に伴うイオン種のクーロン反発⁶⁾や多光子吸収による固体表面の蒸発⁷⁾などによってアブレーション過程が起こるとも報告されている。しかしながら、上記のモデルでは、以下のようなレーザーアブレーション特有の現象を説明することはできない。

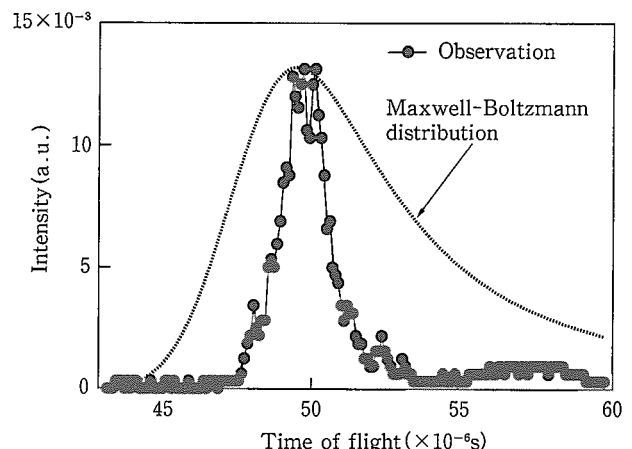
- i) 成膜の膜厚分布が、熱的な蒸発過程(例えば真空蒸着法など)で得られる単純な余弦則($\cos\theta$ 則: θ はターゲット法線からの角度)に従わず、狭い分布成分($[\cos\theta]^n$ 則: $n > 10$)と $\cos\theta$ 成分と重畳した分布と

なること⁸⁾(第2図)。

- ii) ターゲットから生成されるアブレーション粒子には、分子および質量数の大きいクラスター成分も存在し、それぞれが異なった飛行速度をもつこと⁹⁾。
- iii) それらアブレーション粒子の速度分布は必ずしも Maxwell-Boltzmann 則(熱平衡分布)に従わないこと¹⁰⁾(第3図)。
- iv) 各アブレーション粒子の運動エネルギーは、通常の蒸発粒子(原子、分子)のもつエネルギーに比べ非常に



第2図 レーザーアブレーション膜の膜厚分布
Fig.2 Thickness distribution of thin films deposited by laser ablation method



第3図 アブレーション粒子(Cu 原子)の典型的な飛行時間分布
Fig.3 Typical TOF (Time-of-Flight) spectrum of ablation particles (Cu atoms)

技術報文

大きい(数 eV~数 100 eV)こと¹¹⁾。

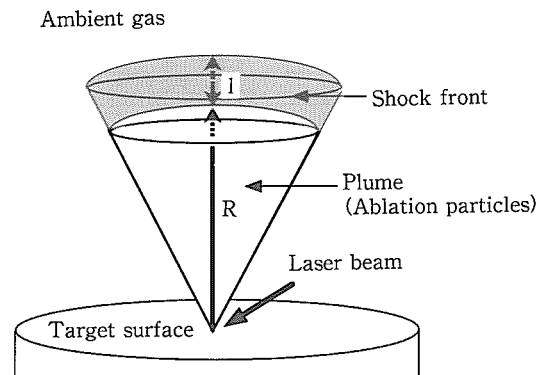
最近では、上述の現象を説明するために、レーザー照射時のターゲット深さ方向における温度分布のシミュレーション結果を用いた『爆発モデル』が提案されている¹²⁾。この『爆発モデル』は、光吸収によりターゲット表面層サブミクロン下の領域で固体層の溶融、蒸発がおり、それら気化したターゲット物質の高い蒸気圧によって最表面を覆う固体・液体層が爆発的に剝離されるというものである。このモデルによれば、アブレーション粒子が熱的な蒸発成分と非熱的な反応過程による励起種からなること(i)、分子や質量数の大きいクラスター成分の存在すること(ii)、飛行速度分布が必ずしも Maxwell-Boltzmann 分布に従わないこと(iii)などを定性的に説明できる。ただし、アブレーション粒子の高速性については、アブレーション粒子の分布密度の傾斜に従って加速される断熱膨張モデル^{7),13)}を考慮する必要がある。

2-2 アブレーション粒子の飛行挙動

ターゲット表面から生成・放出されたアブレーション粒子は、ターゲット直上で一種のプラズマ状態(プルーム)を形成する。プルーム成分の大部分が中性粒子(原子、分子)からなり、荷電粒子(電子、イオン)およびクラスターが約一割を占める。

アブレーション粒子のうち、電子の飛行速度が最も速く($\sim 10^6$ m/s)、イオン($\sim 10^4$ m/s)、中性原子、分子($\sim 10^2$ m/s)そしてクラスター($\sim 10^1$ m/s)とつづく。これらの飛行速度は質量数の平方根に反比例する。同じ質量数であるイオンと中性粒子の飛行速度の違いは、高速の電子によってプルームの外側に形成される局所電場による影響を受け加速されるためである。また、それぞれの速度分布は、上述したように通常の Maxwell-Boltzmann 分布に比べかなり分布幅が狭くなり、分子線の強い指向性をもつ。

各アブレーション粒子の運動エネルギー、速度分布は、真空容器内の雰囲気圧力により大きく変わる。一定の雰囲気圧下でアブレーション粒子が放出された場合、ターゲット付近の(高密度な)アブレーション粒子がピストンのように働き、周囲の雰囲気ガス分子を圧縮する。その結果、アブレーション粒子群の前方領域にショック・フロント層と呼ばれる境界層を形成する(第4図)。境界層の厚みは周囲の圧力の増加とともに厚くなり、その内部でアブレーション粒子と雰囲気分子とが相互作用を繰り返す。これによって、ショック・フロント層の外側ではアブレーション粒子の運動エネルギーおよび速度分布が周囲に存在する雰囲気ガス種の状態へと近づいていく(熱平衡状態)。本稿ではこれ以上詳細な反応機構については触れないが、ショック・フロント層の形成によりアブレーション粒子の空間密度およびプラズマ温度が局所的に変化することも最近の研究でわかっている¹⁴⁾。



第4図 ショック・フロントの概念

Fig.4 Conception of a shock front

l : Thickness of shock front

R : Distance from the target surface

2-3 膜形成

ある特定の基板材の上にさまざまな原子・分子を堆積させて薄膜を成長させる点において、レーザーアブレーション法はスパッタリング法、(MO)CVD法などの他の成膜法と何ら変わりはない。ただ、レーザーアブレーション法は他の成膜方法に比べ優れた特長をもつ。第1表にそれらの特長をまとめて示す。

第1表 レーザーアブレーション法の特長

Table 1 Advantageous characteristics of laser ablation method

- | |
|-----------------------------------|
| a. 金属、絶縁体、複合化合物などあらゆるターゲット材の利用が可能 |
| b. 成長粒子(原子、分子など)の内部エネルギーが大 |
| c. 雰囲気種類、圧力の選択性が大 |
| d. 膜組成の制御性に優れる (多元系材料に有効) |
| e. 成膜速度の制御が容易 |
| f. 高速成膜が可能 |
| g. 成膜装置が簡便 |

このように数多くの利点があるレーザーアブレーション法においても、他の成膜方法と同様にいくつかの欠点は存在する。例えば、レーザーアブレーション法の場合、レーザー光を集光して用いるため照射面積が非常に小さくなる。そのためアブレーションの起こる領域が狭く、その上アブレーション粒子の指向性が強いことから、CVD法などで作製される大面積薄膜の形成には不向きである。また、成膜条件によってはターゲットから溶融したサブミクロンオーダーの液滴状粒子(ドロップレット)が膜面に付着し、膜表面の平滑性を劣化させる。このような欠点に対して、最近では大面積膜の作製のためにレーザー光あるいは基板材の走査機能を備えた成膜装置を開発したり、飛行するドロップレットの直進性を利用して、基板とターゲットの間にマスク板を設置し、ドロップレットの付着を防止するシャドウマスク法¹⁵⁾や基板をターゲットの法線方向からはずす off

-axis 法などの開発が精力的に行われている。

3. セラミックス材料への応用

今日のエレクトロニクス産業界において、セラミックス材料の担う役割・期待はますます増大しており、より高度な機能特性の開発が求められている。これらの要求に応えるために、最近ではセラミックス材料を従来のバルク材料として利用するのではなく、粒界における特異な現象を利用する粒界機能材料として活用しようとする研究が盛んに行なわれている¹⁶⁾。セラミックス材料の粒界(界面)を積極的に利用するためには、それら界面構造に起因するさまざまな特性(界面での化学反応、物理現象など)を理解する必要がある。そのためには、まず特性評価の対象となるモデル界面(理想的な接合界面)の構築技術が不可欠である。そこで、我々は上述した多くの利点をもつレーザーアブレーション法に着目し、理想界面の作製技術としてレーザーアブレーション法による積層化技術の検討を開始した。以下に、当社におけるレーザーアブレーションを利用した成膜装置の概要とその成膜例について述べる。

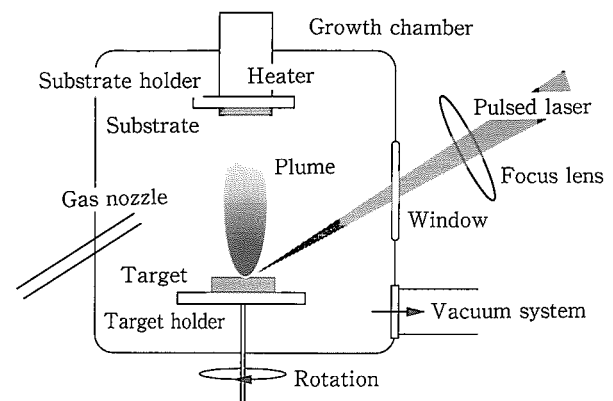
3-1 レーザーアブレーション装置

レーザーアブレーションを利用した成膜装置は一般的に、スパッタリング法、(MO)CVD法やMBE法など他の成膜装置に比べシンプルである。当社レーザーアブレーション装置(レーザーアブレーションによる成膜用真空容器(チャンバー))の概略図を第5図に示す。装置本体にはレーザー光導入のための入射窓(合成石英)、雰囲気ガス種(酸素、窒素、Ar)導入のためのノズル、ターゲット表面の観察窓そして排気用ポンプ(ターボ分子ポンプ、ロータリーポンプ)がそれぞれ配備されている。チャンバー内には基板ホルダー、基板加熱用ヒーター(ランプによる輻射加熱方式)、ターゲットホルダーおよびホルダー回転端子が備えつけられている。ターゲットはレーザー照射面を水平に保持し、基板はターゲット直上に設置する。ターゲット・基板間距離は基板ホルダーを昇降することにより3 cm~7 cmの範囲で変えられるようになっている。成膜時はレーザー光をチャンバーの外部から集光レンズ、入射窓を通してターゲット法線方向に対して30°方向から照射し、ターゲット面上で集光する。その際にはターゲットを1~5 rpmの速度で回転させる。これは、レーザー光の連続照射により、ターゲット表面に穴があいたり、局所的な溶融による表面形状の凹凸、組成ズレを抑えるためである。

レーザー光源にはArFパルスエキシマ・レーザー(Lumonics社製EX-400)を使用しており、レーザー光の波長およびパルス幅はそれぞれ193 nm(1光子あたりのエネルギーは6.4 eV)、~20 nsである。ターゲットに照射するレーザー光のエネルギー密度は、レーザー出力とターゲ

ット表面での照射面積を変えることで調整する。通常の成膜実験では、エネルギー密度1~4 J/cm²、繰り返し数1~5 Hzでレーザー光を照射している。

ターゲット材としては、一般に所望の成膜組成をもつ焼結材を使用するが、レーザーアブレーション法に特有なドロップレットの放出を極力抑えるためには、できる限り高密度の大きいものを用意する。これは、焼結体粒界の弱結合部がレーザー光照射によりドロップレットとして生成することをあらかじめ抑制するためである。



第5図 レーザーアブレーション法による成膜チャンバーの概略図

Fig.5 Schematic diagram of a growth chamber for laser ablation method

3-2 積層化技術によるセラミックス界面の作製

一般に、セラミックス材料の粒界(界面)は、そのスケールにより

- i) 欠陥、不純物などの特異点としての界面
- ii) 原子オーダーで異なる周期構造上の界面
- iii) 組成あるいは結晶相の変化している界面

に分類することができる。そのうち、われわれは積層構造膜による新機能性材料の開発を見込めるiii)の組成変動にともなう界面の諸物性変化に注目している。具体的には、セラミックス材料の大半を占めるペロブスカイト型構造をもつSrTi(Nb)O₃膜とSrTiO₃膜(以下、それぞれNb-STO膜、STO膜)との積層構造によるモデル界面の作製を検討中である。

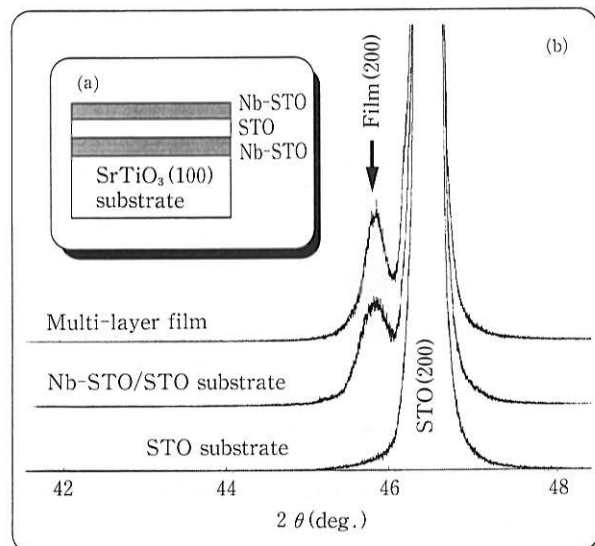
第6図(a)にNb-STO膜とSTO膜との積層構造膜の概念図を示す。積層手順としては、まずSrTiO₃(100)単結晶基板にNb-STO膜を基板温度480°C、4×10⁻²Paの酸素雰囲気下で40 nm堆積する。続いて440°C、1.4×10⁻¹Paの条件下でSTO膜を成膜し、再びNb-STO膜を成長させNb-STO膜/STO膜/Nb-STO膜/STO基板の三層構造膜を作製する。

Nb-STO膜とSTO膜を交互に積層した膜のX線回折

技術報文

スペクトルを第6図(b)に示す。STO基板上のNb-STO膜および三層積層膜からはいずれも(200)回折線のみが観測され、STO基板(100)面に対していずれの膜も(h 00)方向に配向することがわかる。

第7図は三層積層膜の最表面層であるNb-STO膜のAFM(Atomic Force Microscopy)像である。膜の表面は約1 μm 間隔でテラスの並ぶステップ構造を示しており、それぞれのステップ段差はいずれもSrTiO₃結晶の1ユニット長(～3.9 Å)に相当する。これは最表面層がTiO₂面とSrO面のいずれか一方の単一な原子面からなり、基板表面から順次堆積させた(Nb-)STO膜がエピタキシャルに成長していることを示唆する。(一般に、単結晶基板といわれるSrTiO₃の最表面はTiO₂面とSrO面が混在している。)

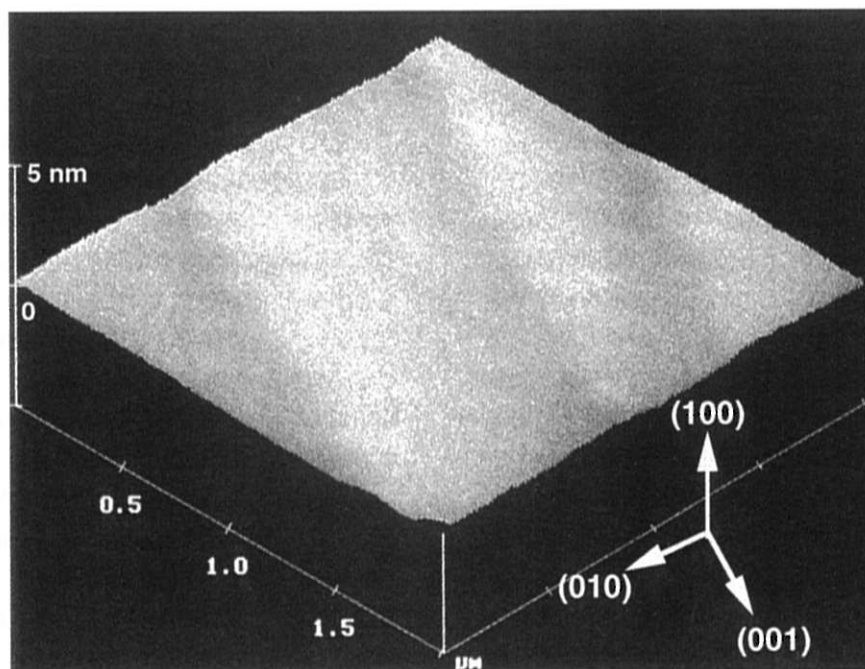


第6図 積層構造膜の(a)概念図および(b)X線回折パターン
Fig.6 (a) Structure of the multi-layer thin film and (b) XRD patterns of STO substrate, Nb-STO film and multi-layer film

次に、この積層構造膜の電気特性を示す。積層に用いたNb-STO膜とSTO膜はそれぞれ半導体膜(S相)および絶縁体膜(I相)であり、この積層構造膜は半導体/絶縁体/半導体のS/I/S構造となっている(はずである)。第8図はこの積層構造膜の膜面に対して垂直方向((100)方向)の電流-電圧特性である。0.2 Vから約2 Vまでの印加電圧に対して急激な電流増加(非線形特性)が観測される。この電流の非線形応答は、金属と半導体界面におけるショットキー障壁の作用によるものとしてよく知られており、S/I/S構造膜で得られた上記の非線形特性も同様な輸送現象として理解できる。このような電流-電圧特性を電子デバイスに応用しようとした場合、より急峻な電流の応答性が求められる。そのためには極薄膜での界面整合性(結晶性)や接合界面における電子状態(キャリアー密度、バンド構造)のより厳密な制御が必要とされる。

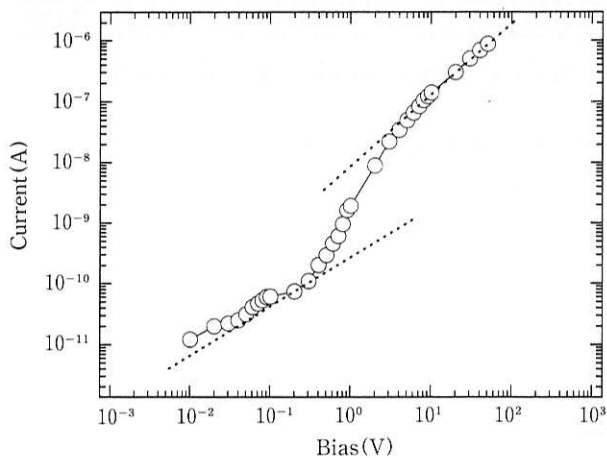
このように、レーザーアブレーション技術は単なる薄膜の作製技術にとどまらず、新しい機能性の発現を期待できる(セラミックス)機能性界面の作製技術としても有効であり、最近では多くの研究機関でさまざまな組み合わせの積層構造膜が検討されている¹⁷⁾。

このように、レーザーアブレーション技術は単なる薄膜の作製技術にとどまらず、新しい機能性の発現を期待できる(セラミックス)機能性界面の作製技術としても有効であり、最近では多くの研究機関でさまざまな組み合わせの積層構造膜が検討されている¹⁷⁾。



第7図 積層構造膜のAFM像

Fig.7 AFM image of the surface of the multi-layer thin film



第8図 積層構造膜の電流-電圧特性

Fig.8 I-V characteristic of the multi-layer film

4. むすび

本稿ではレーザーアブレーションの原理を説明し、当社におけるレーザーアブレーションを利用した成膜技術について紹介した。また、最近の成膜例として、 $\text{SrTi}(\text{Nb})\text{O}_3$ と SrTiO_3 の積層構造膜の作製とその膜特性について述べ、セラミックス薄膜の界面制御による新しい機能性材料の可能性も示した。



福島謙輔/Kensuke Fukushima

未来技術研究所 エレクトロニクス材料研究部
副主任研究員 理博

(問合せ先: 06(411)7745)

参考文献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Muller : Z. Phys. **B 64**(1986)189
- 2) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano : Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988)L 209
- 3) G. Groh : J. Appl. Phys., **39**(1968)5804
- 4) D. Menzel and R. Gomer : J. Chem. Phys., **41**(1964)3311
- 5) M. L. Knotek and P. J. Feibelman : Phys. Rev. Lett., **43**(1978)964
- 6) W. L. Brown, W. M. Augustyniak, and L. J. Lanzarotti : Phys. Rev. Lett., **45**(1980)1632
- 7) R. K. Singh and J. Narayan : Phys. Rev. B, **41**(1990)8843
- 8) T. Venkatesan, X. D. Wu, A. Inam and J. B. Wachtman : Appl. Phys. Lett., **52**(1988)1193
- 9) O. Eryu, K. Murakami, K. MasudaK, K. Shihoyama and T. Mochizuki : Jpn. J. Appl. Phys., **31**(1992)L 86
- 10) K. Fukushima, Y. Kanke and T. Morishita : J. Appl. Phys., **74**(1993)6948
- 11) O. Eryu, K. Murakami, and K. MasudaK : Appl. Phys. Lett., **54**(1989)2716
- 12) S. Otsubo, T. Maeda, T. Minamikawa, Y. Yonezawa, A. Morimoto and T. Shimizu : Jpn. J. Appl. Phys., **29**(1990)L 73
- 13) K. Fukushima : Int. J. Mod. Phys. B, **9**(1995)3625
- 14) K. Fukushima, M. Badaye and T. Morishita : J. Appl. Phys., **79**(1996)3697
- 15) K. Kinoshita, H. Ishibashi and T. Kobayashi : Jpn. J. Appl. Phys., **33**(1994)L 417
- 16) N. Ichinose and N. Kato : Jpn. J. Appl. Phys., **33**(1994) 5423
- 17) たとえば、鯉沼秀臣, 権太 聡, 化学 : **46**(1991)576