

# 裏面照射型パルスレーザーデポジション法による機能性薄膜作製

佐世保工業高等専門学校 電気電子工学科  
教授 川崎 仁晴

(平成25年度一般研究開発助成 AF-2013202)

キーワード：レーザーアブレーション、プラズマプロセス、粉体ターゲット

## 1. 研究の目的と背景

プラズマを用いた機能性薄膜作製法には、ガスやガス化した液体をプラズマ中で活性化し、基板の上に堆積させる化学的気相成長法 (CVD 法) と、ターゲットをイオンやレーザーなどで気化し、基板の上に堆積させる物理的気相成長法 (PVD 法) がある。このうち、PVD 法では、通常、固体のターゲットを用いたスパッタリング成膜法やパルスレーザー堆積 (PLD) 法が利用される。このときのターゲットとしては一般的に密度が比較的高いバルク (固体) ターゲットが用いられる<sup>(1)-(12)</sup>。

一方、機能性薄膜の中には、多くの成分を混合させて初めて機能を発現できる物もある。例えば、磁性体薄膜である酸化ビスマス鉄 (BIG) や希土類鉄ガーネット等の場合は、粉体の混合比を 5:3:12 等の比率に正確に合わせなければならない。そのため、純粋なターゲットを別々に独立して利用し、異なるスパッタ条件で薄膜を作製する方法や、通常粉体として存在するターゲットを適当な濃度比で混ぜ合わせ、高温で焼結させてターゲットとして用いる方法が用いられる。しかし、これらの方法は高価となるだけでなく、加熱により変質する材料や、多数の元素が精密な混合率を持つ磁性材料などではこの方法が利用できない等の多くの問題点がある。もし、粉体をそのままターゲットに用いることができれば、高品質な有機 EL 薄膜や磁性体薄膜の作製が容易に作製でき、しかも各ターゲット粉体を無駄なく利用できる可能性がある。粉体を何も加工せずそのままターゲットとして用いたスパッタリング法はこれまでいくつかの研究グループで行われてきた。例えば、加島らはこの粉体ターゲットを用いて磁性体用の  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  薄膜を作製し、薄膜型のキャパシターとして動作することを確認している。これ以外にもいくつかの研究が行われ、磁性体だけでなく  $\text{C}_{60}$  等の薄膜の作製に成功しているが、その作製プロセス、特にプラズマの計測は十分に行われていないため、粉体から薄膜が堆積する成膜過程はよくわかって無い。

我々もこれまでに粉体をそのままターゲットに用いて、多元素の機能性薄膜の作製を行ってきた。その結果、粉体の混合比によってある程度膜中の元素量が制御出来ることがわかった。その成膜過程で図1に示す様に透明なターゲットホルダに少量の粉体ターゲットを置き、ターゲット側からレーザーをあてることでプラズマが発生することがわかった。これを利用して、本研究ではターゲット側から基板方向にレーザー照射することで、PLDによる薄膜作製を行うことを検討する。すなわち、図1に示す様に、レーザー光を透過する材料 (例えば石英製) で基板ホルダを作製し、その上に粉体のターゲットを置き、対向する方向に基板を置く。この装置の裏面 (ターゲット方向) からの基板向きにレーザー照射することによって薄膜作製を試みる (Backside Irradiation Pulsed laser Deposition : BIPLD)。さらに上述の手法を用いて機能性薄膜の作製を行い、その表面形状や結晶性などの特性を調べた上で報告する。

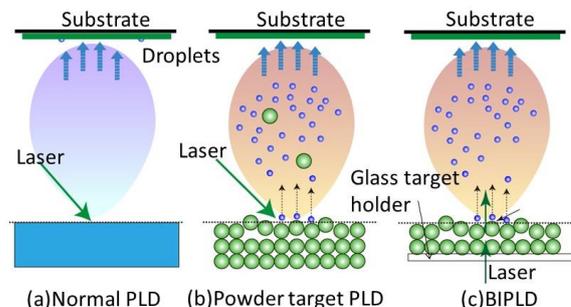


図1 裏面照射 PLD (BIPLD) の原理

## 2. 実験装置

成膜装置を図2に示す。真空容器は、一般的な PLD やスパッタリング成膜で利用される、直径 45cmφ の球形、ステンレス製の汎用装置を改造した。内部に、ターゲットホルダと基板ホルダを対向させて設置する。本研究では、レーザー光を投下させるためにターゲットホルダを石英製とし、粉体ターゲットが設置できるように、下部になるようにする。このターゲットホルダに粉体を少量充填し、下部から集光したレーザーを照射できるようにする。今回ターゲ

ットにはこれまで我々が光触媒やカーボン系ナノ構造物などの機能性薄膜作製に利用してきた Ti や TiO<sub>2</sub>、C、BN などの粉体を用いた。基板には Si およびガラス（コーニング 7059）を利用した。薄膜作製は真空中で行った。内部をドライ（スクロール）ポンプとターボ分子ポンプで真空引きし、また、基底真空は  $5 \times 10^{-3}$  Pa 以下とした。大気圧から真空状態にする初期状態（いわゆる「引きはじめ」時）に、通常ガス導入に利用するバルブを用いてコンダクタンスをもうけ、粉体ターゲットの飛散を防いでいる。この状態で、外部からガスを導入し、10 Pa にして成膜を行う。ガスはアルゴン（Ar: 99.99%以上）と酸素（O<sub>2</sub>: 99.995%以上）を使用した。この状態で、パルスレーザをターゲットホルダ裏面から照射して、対向面の基板上に薄膜を作製する。レーザとして Nd:YAG レーザ（Spectra-Physics 社製 Quanta-Ray PRO-230-10）を利用し、波長は第 2 高調波の 532 nm、パルス時間 1-2 ns、レーザの繰り返し周波数 10 Hz、最大出力は 650 mJ とした。今回はレーザフルエンスが  $5 \text{ J/cm}^2$  以下になる様に調整した。作製された薄膜の表面状態はフィールドエミッション走査型電子顕微鏡（FE-SEM、エリオニクス：ERA-8900FE）、表面あらさは原子間力顕微鏡（AFM：JOEL；JSPM4210）、膜厚は表面あらさ系（サーフコーダ（ $\alpha$  step）、KOSAKA 製作所、ET-4000）、膜質は、X 線回折装置（XRD：RIGAKU；RINT2100V）や、X 線光電子分光装置（XPS：JEOL；JPS9010）を用いて評価を行い、その特徴を調べた。主な成膜条件を表 1 に示す。

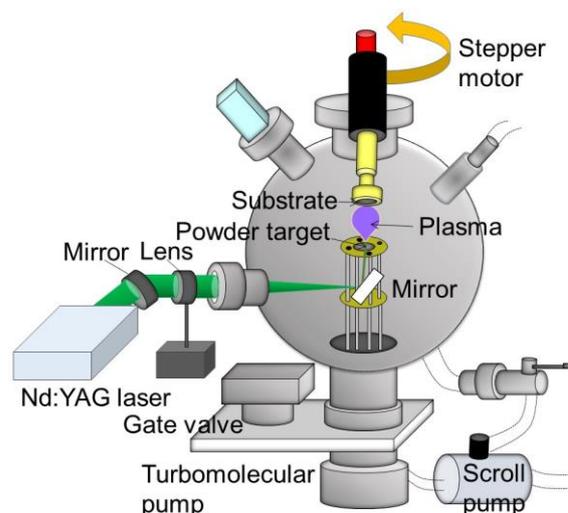


図 2 実験装置

ことも確認できた。この、ドロップレットが存在していない部分を原子間力顕微鏡を用いて測定し、2 乗平均あらさを調べたところ、おおよそ 10~100 nm であり、やや粗い膜であることがわかった。この部分の膜厚と成膜時間から成膜速度を計算し、ほかの一般的な成膜方法と比較した。結果を図 4 に示す。この結果から、BIPLD による成膜速度は、通常的手法に比べて非常に成膜速度が低いことが分かる。ここでは、入射レーザのフルエンスを同一としたため、単純な比較はできないが、今後は成膜速度の向上が重要な課題となる。

表 1 主な成膜条件

|               |                                   |
|---------------|-----------------------------------|
| Target        | TiO <sub>2</sub> (>99.5 %) powder |
| Substrate     | Si (100)                          |
| Laser         | Nd:YAG                            |
| Wavelength    | 532 nm                            |
| Power         | Max. 650 mJ                       |
| Base pressure | $< 1 \times 10^{-3}$ Pa           |
| Gas           | Ar                                |
| Gas pressure  | Base pressure ~ 10 Pa             |
| Gas flow rate | 10 sccm                           |

### 3. 実験結果

図 3 に、BIPLD により TiO<sub>2</sub> の粉体を用いて作製した基板を、走査型電子顕微鏡（FESEM）で観測した結果を示す。結果から、凹凸があるものの薄膜と思われる形状のものが基板上に堆積され、その上にマイクロメータサイズのドロップレットが存在していることがわかった。また、ドロップレットの一部に、ハニカム構造のものが形成されている

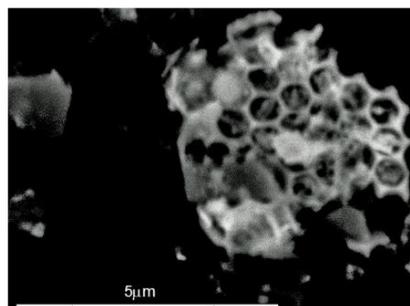
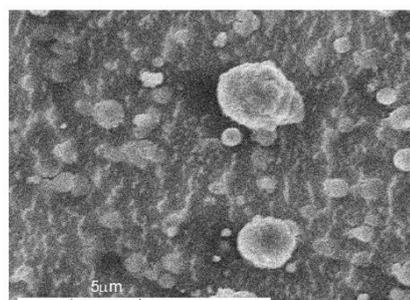


図 3 BIPLD により TiO<sub>2</sub> の粉体を用いて作製した薄膜の SEM 像

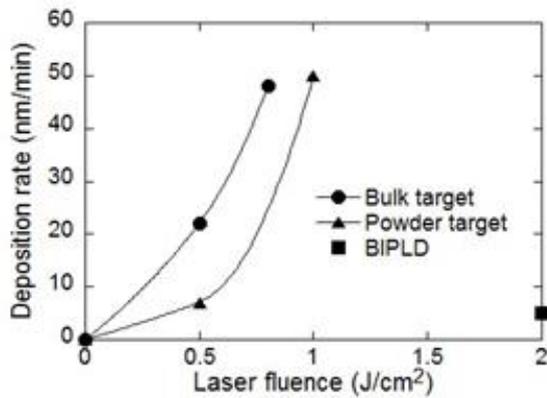


図4 BIPLDの成膜速度と通常PLDとの比較

TiO<sub>2</sub>の粉体ターゲットを用いてBIPLDによって作製した薄膜を、XRDで分析した結果を図6に示す。実験装置には基板加熱装置がないため、基板は非加熱である。結果から、TiO<sub>2</sub>ターゲットを用いてルチルとアナターゼの混合したマルチ元素の結晶ピークが表れており、多結晶の薄膜であることが分かった。基板加熱無しで結晶性が表れたのは、照射したレーザーによる基板加熱によると考えている。この薄膜を400度で60分間アニールした薄膜のXPD分析結果を図6に示す。アニールすることにより、様々な結晶性が表れることが分かった。図7には入射するレーザーのフルエンスを向上させたときのXRDによる分析結果を示す。ピークは明らかに現れているが、結晶性の向上には至っていないことが分かる。

以上の結果から、TiO<sub>2</sub>の粉体ターゲットを用いてBIPLDを用いて作製した薄膜は、非加熱でも結晶性がある薄膜が作製されているが、多結晶生で有り、アニールによって結晶性が向上していることから、アモルファス上の膜も混在している可能性があることが分かった。

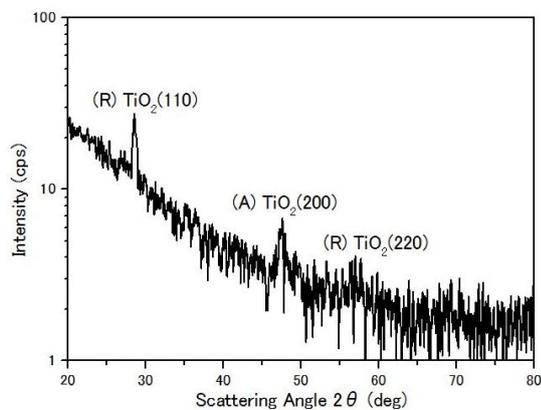


図5 TiO<sub>2</sub>の粉体ターゲットを用いてBIPLDによって作製した薄膜のXRDで分析結果

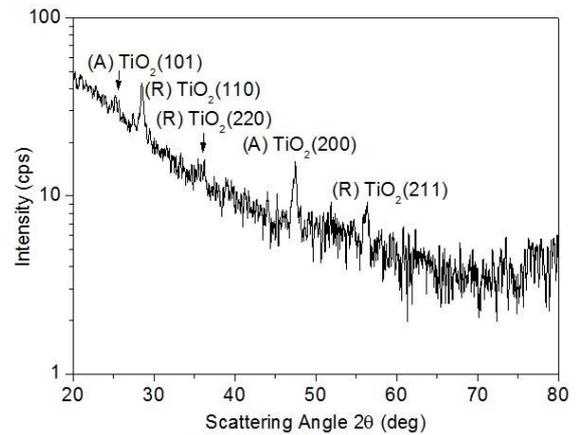


図6 非加熱で作製した薄膜(図5)を400度で60分間アニールした薄膜のXPD分析結果

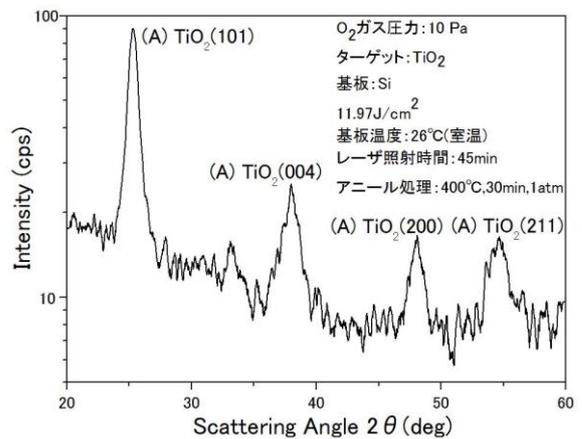


図7 TiO<sub>2</sub>の粉体ターゲットを用いてBIPLDによって作製した薄膜のXRDで分析結果: レーザフルエンス: 11.97 J/cm<sup>2</sup>

BNの粉体ターゲットを用いてBIPLDを用いて作製した薄膜を、XRDで分析した結果を図6に示す。結果からわかるように、hBN(0002)、(0004)の結晶性を持つ薄膜が作製されていることがわかった。ここには示していないが薄膜表面をSEMで分析した結果、TiO<sub>2</sub>の場合と同様に基板上に薄膜らしき凹凸と、いわゆるドロップレットと思われる微粒子が存在していることがわかった。XRDによる分析結果では、すべてへキサゴナルな結晶ピークが検出された。基板加熱無しで結晶性が表れたのは、照射したレーザーによる基板加熱によると考えている。しかしながら結晶ピークが弱く、2種類しか観測できなかったことから、本方法では、基板加熱が不十分であるか、膜厚が極端に薄い、あるいはアモルファス上のものがほとんどである可能性がある。

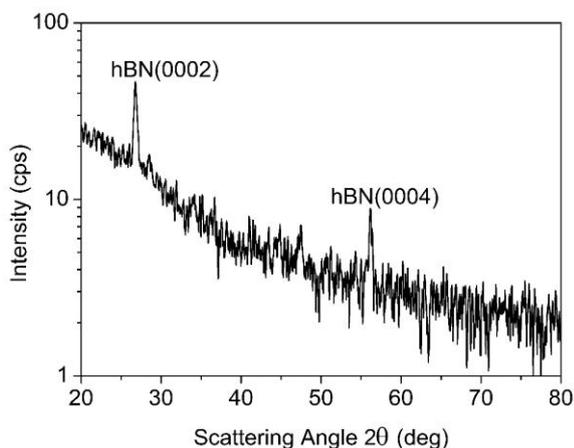


図8 BNの粉体ターゲットを用いてBIPLDによって作製した薄膜のXRDで分析結果

#### 4. まとめ

粉体ターゲットの裏面からレーザを照射し、対向する面に設置した基板に対して薄膜を作製する裏面照射型のPLD (BIPLD法) によって薄膜の作製を試みた。その結果、TiO<sub>2</sub>およびBNの粉体を用いて結晶性のある薄膜が作製可能であることが示唆された。通常の手法に比べて、プラズマが発生する空間に制限がなく、様々なプラズマの制御が利用できるという長所が考えられるが、成膜速度や結晶性という点で問題が残った。今後は、この点を考慮し、研究を進める予定である。

#### 謝辞

本研究は、2013年度公益財団法人天田財団一般研究開発助成(代表:川崎仁晴)および科学研究費補助金基板研究(C)裏面照射粉体PLD法による薄膜作製プロセスの開発(26390099:代表:須田義昭)によって行われた。

#### 参考文献

- [1] J.-I. Song: Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 022106.
- [2] N. Itagaki, T. Iwasaki, H. Kumomi, T. Den, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono: Phys. Status. Solidi A **205** (2008) 1915.
- [3] H. Fujiyama: Surf. Coatings Technol. **131** (2000) 278.
- [4] E. Morisaki and H. Fujiyama: Surf. Coatings Technol. **98** (1998) 834.
- [5] A. Kajima, T. Arita, Y. Tsuji, M. Inoue, and T. Fujii: J. Magn. Soc. Jpn. **30** (2006) 174, (2006) 062103.
- [6] D. Dzibrou, A. M. Grishin, H. Kawasaki, Y. Suda, and V. Pankov: J. Phys.: Conf. Ser. **100** (2008) 082035.
- [7] A. M. Grishin and S. I. Khartsev, H. Kawasaki, Appl.

Phys. Lett., Vol.90, (2007) 191113.

- [8] H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Yagyu, and Y. Suda: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **33** (2008) 655.
- [9] H. Kawasaki, T. Matsunaga, W. Guan, T. Ohshima, Y. Yagyu, and Y. Suda: J. Plasma Fusion Res. SERIES **8** (2009) 1431.
- [10] H. Kawasaki, K. Shibahara, T. Ohshima, Y. Yagyu, and Y. Suda: Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 08JF01.
- [11] H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Yagyu, and Y. Suda: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **36** (2011) 495.
- [12] H. Kawasaki, T. Kanazawa, S. Aouki, T. Ohshima, Y. Yagyu, and Y. Suda: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **36** (2011) 455.
- [13] H. Kawasaki, T. Shigematsu, K. Imasaka, T. Ohshima, Y. Yagyu, and Y. Suda: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **36** (2011) 479.
- [14] T. Ohshima, Y. Murakami, H. Kawasaki, Y. Suda, and Y. Yagyu: Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 08JD09.
- [15] H. Kawasaki, T. Ohshima, K. Arafune, Y. Yagyu, and Y. Suda: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **37** (2012) 147.
- [16] H. Kawasaki, T. Ohshima, K. Arafune, Y. Yagyu, and Y. Suda, Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013.11) 11NB07.