

PLD 法による薄膜形成の初期過程の観察

岡崎 裕太郎¹⁾・ヌルフスナ ビンティ カイリル¹⁾・甲藤 正人²⁾・横谷 篤至³⁾

Observation of the Initial Stage of Thin Film Formation Process by PLD Method

Yutaro OKAZAKI, Nurulhusna Binti Khairir, Masato KATTO, Atsushi YOKOTANI

Abstract

Pulsed laser deposition (PLD) is a method using a simple device that can form film under various conditions and can be used for research of film growth. However, it is difficult to achieve forming films of good quality because of a lot of unknown points in the mechanisms. In order to clarify the mechanism of the deposition process in PLD method, we have observed the initial stage of film deposition process on the Si(111)-7×7 surface. In the present work, we have compared to the results on Si₃N₄ and SiC thin films. An ultra-high-vacuum scanning tunneling microscope (UHV-STM) was used for the observation of surface morphologies. Sintered Si₃N₄, single crystalline Si, HOPG and pressed C₆₀ were used for the PLD targets. Our results suggest that by PLD method, particles ablated from targets adsorbed onto the substrate surface without destroying the structure of substrate surface. We also used a Time of Flight Mass Spectrometry (TOF-MS) to analyze ablated particle. Our results suggest that single atomic particles are ablated in PLD process. For the each targets, we have clarified the adsorption sites, adsorption probabilities, size and shape of adsorbed particles. These results are expected to be useful information for clarification of the mechanism of the deposition process of PLD method.

Key words:

PLD, STM, Initial stage, Si(111), C₆₀

1. はじめに

現在、電子機器に必要不可欠な半導体デバイスや光学デバイスにおいて、小型化、高集積化、高性能化が進められている。それに伴い、薄膜作製及びその作製技術においてもナノレベルでの微細化が要求されるようになってきている。近年、レーザーアブレーションを利用した成膜法としてパルスレーザー堆積 (Pulsed Laser

Deposition: PLD) 法¹⁾が注目されている。一般的に PLD 法は、成膜法としては装置が簡便で、低温で成膜が可能といった特徴から、材料探索用の成膜技術として多用されている。しかし、基礎物性等を評価する程度の質の膜はできるが、実用的な高品質膜の作製ができていないのが現状であり、そのメカニズムにも不明な点が多く、より高品質な膜の作製方法を模索するうえで、その成膜過程の解明が求められている。そこで本研究では、PLD 法による薄膜形成過程のうちまず初期過程を観察することを試みた。ここでいう初期過程とは、PLD 法によってどのような粒子が放出され、第一層目

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 産学連携支援センター准教授

3) 電気電子工学科教授

となる原子が基板表面上にどのように吸着するかまで扱うこととした。本研究では、それらを原子レベルで観察、計測した。特に、極薄絶縁膜である Si_3N_4 膜、MEMS²⁾のコーティング技術に使われている SiC 膜³⁾に注目した。PLD 法の成膜過程の解明を目的とし、走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy : STM) を用いて $\text{Si}(111)7\times 7$ 表面上に付着した原子や分子の観察と解析を行い、飛行時間型質量分析法 (Time of Flight Mass Spectrometry : TOF-MS) を用いてアブレーション際の放出粒子の解析を行った。

2. 付着サイトについて

本研究を通して粒子付着が確認できたのは 7 箇所のみであった。それらは本論文において、site A, site B, site C, site D, site E, Dim, CH と表記することにする。図 1 に各付着サイトを示した DAS モデル⁴⁾を示す。これらの付着サイトは DAS モデル上で、site A が半単位胞の中心付近、site B がセンターアダトム付近、site C がコーナーアダトム付近、site D がセンターアダトムとコーナーアダトムの間付近、site E がレストアダトム付近、Dim がダイマー付近、CH がコーナーホール付近にそれぞれ該当する。なお、DAS モデル上のこれらの付着サイトは Faulted half, Unfaulted half 両方に粒子の付着が確認できたが、図が煩雑になる為、どちらか一方の半単位胞のサイトのみ表記した。

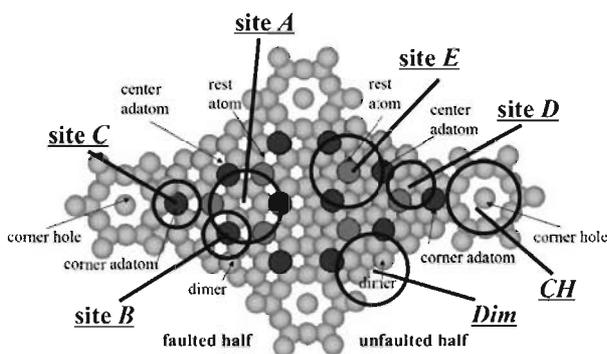


図 1 粒子付着サイト DAS モデル

3. 実験装置及び方法、条件

3.1 実験装置

表面観察には STM を用いた。図 2 に STM の実験装

置概略図を示す。三体のステンレス製超高真空用チャンパーを組み合わせて構成した。チャンパー I 及び II には、イオンポンプ及びチタンサブレーションポンプから構成されるコンビネーションポンプを取り付け、真空度を 10^{-10} Torr 以下に保った。また、チャンパー III はロータリーポンプ及びターボ分子ポンプを取り付け、大気の状態から真空引きを行えるようにした。この時の到達真空度は 10^{-8} Torr 以下である。すべてのチャンパー間において、ターゲット、サンプル及び探針の移動を超高真空中で行えるようにトランスファーロッドを取り付けた。また、それぞれのチャンパーは手動ゲートバルブで仕切り、必要に応じて開閉できるようにした。

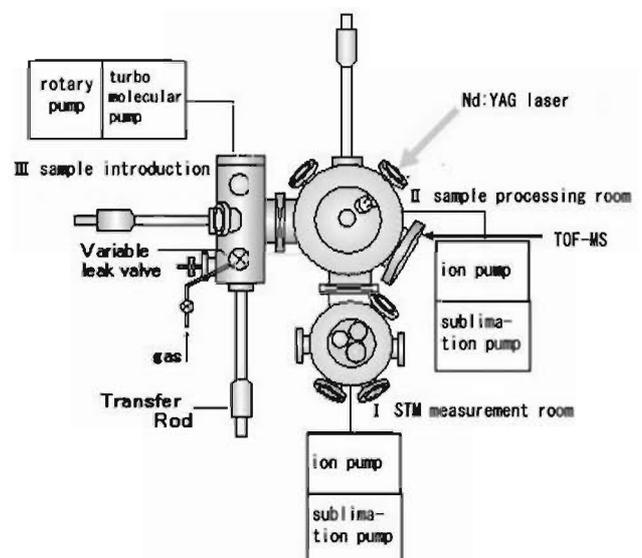


図 2 STM 実験装置概略図

放出粒子の解析には主管長 1800 mm のリフレクトロンタイプ TOF-MS を用いた。この装置は、ステンレス製超高真空用チャンパーで構成されている。図 3 に TOF-MS の実験装置概略図を示す。イオン化用チャンパー及び TOF チューブ本体チャンパーには共にスクロールポンプ及びターボ分子ポンプを取り付け、真空引きを行った。到達真空度は共に 10^{-8} Torr 以下である。また、検出器には MCP を用いた。ターゲット材料は回転導入端子に取り付け、ターゲットの角度を調整できるようにした。なお、STM 装置と同様に、TOF チューブ本体とイオン化用チャンパーの間は手動ゲートバルブで仕切り、必要に応じて開閉できるようにした。

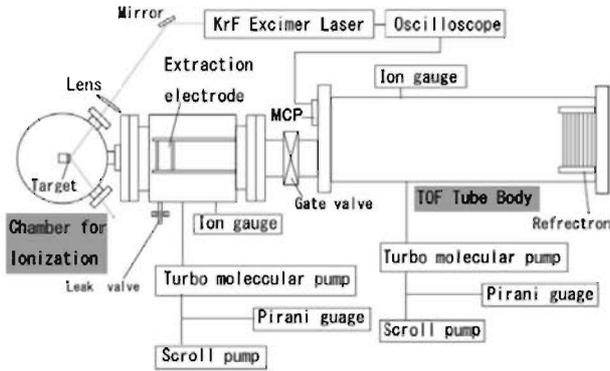


図3 TOF-MS 実験装置概略図

3.2 実験方法及び条件

STM 測定に関して、Si 基板及びターゲットをIII室より導入し、真空引きを行った。真空引き後、Si 基板及びターゲットをII室へ移動させ、600℃のベーキングを10時間、1100℃の高温フラッシング法⁵⁾を数回行うことでSi 清浄表面を得た後、PLD 法によるサンプル作製を行った。その後、作製したサンプルをI室に移動させ、STM 測定を行った。PLD 法によってサンプルを作製する条件として、基板には Si(111)を用い、レーザー光源として Nd:YAG の 2ω 光($\lambda = 532$ nm)を用い、基板-ターゲット間距離は 20 mm とした。ターゲットとして Si_3N_4 膜に関しては Si_3N_4 , Si を, SiC 膜に関しては HOPG, C_{60} を用いた。レーザー強度はターゲット Si, Si_3N_4 に対して 0.2 mJ/pulse とし, HOPG, C_{60} に対して 0.1 mJ/pulse とした。ショット数は 1~10 shots とした。STM 測定の条件は電圧値 -0.58 V, トンネル電流値 0.11 nA とした。

TOF-MS 測定の方法、条件として、イオン化用レーザー光源には KrF エキシマレーザー($\lambda = 248$ nm)を用いた。ターゲットには Si, HOPG を用いて、レーザー強度はどちらの場合においても 2.3 mJ/pulse とした。また、集光レンズ($f = 200$ mm)から散乱されるレーザー光をトリガーとし、オシロスコープを用いて信号波形を観察した。加速電極は二段階になっており、前段の加速電極には 4.8 kV, 後段の加速電極には 4.0 kV まで電圧を印加し、MCP の電圧は -2.0 kV とした。

4. 実験結果及び考察

4.1 PLD 法と CVD 法の比較

図 4(a)に Si(111)清浄表面の STM 画像を示す。図中のひし形で囲った部分に代表されるように 7×7 構造が全

視野に渡って観察された。Si をターゲットとして作製したサンプル表面の STM 画像を図 4(b)に示す。図 4(b)を見ると、粒子が付着した表面は Si(111)7×7 構造をほとんど残していることが分かる。これにより、付着粒子と基板との間で物理吸着しているものと考えられる。比較の為に SiO_2 粒子を真空紫外 CVD 法で付着させた Si(111)の表面⁶⁾を図 4(c)に示す。図 4(c)を見ると、CVD 法では光化学反応が進んだ結果、微量の TEOS 分子の反応が Si 基板表面全体の結晶構造を乱していくことが分かる。このように、PLD 法では、CVD 法とは全く異なる形成初期過程を経ることが明らかになった。

また、PLD 法において、図 5(a)に Si_3N_4 , 図 5(b)に HOPG, 図 5(c)に C_{60} をそれぞれターゲットとして用いた場合の STM 画像を示す。 Si_3N_4 の場合はペアで付着している粒子が観察された。また、HOPG, C_{60} の場合には小さな円状粒子、大きな円状粒子がそれぞれ観察された。このように、PLD 法ではターゲットによって粒子の付着の様子に違いが見られることが分かった。

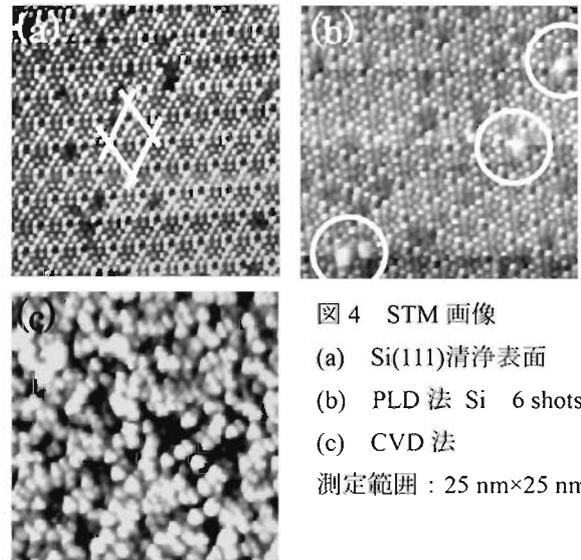


図4 STM 画像

(a) Si(111)清浄表面
(b) PLD 法 Si 6 shots
(c) CVD 法
測定範囲: 25 nm×25 nm

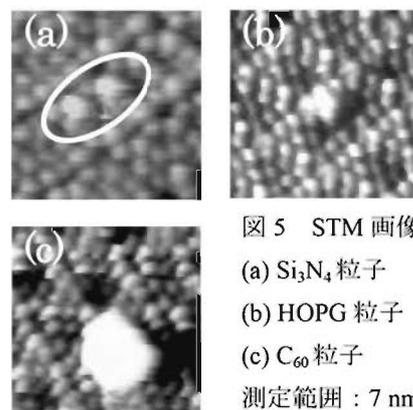


図5 STM 画像

(a) Si_3N_4 粒子
(b) HOPG 粒子
(c) C_{60} 粒子
測定範囲: 7 nm×7 nm

4.2 Si₃N₄膜に関する観察結果

図6にTOF-MS測定結果を示す。得られたマススペクトルから、ターゲットにSi, HOPGを用いた場合、質量電荷比が28, 12の位置にそれぞれピークが見られた。このことから、PLD法を行う際、放出粒子がSi⁺, C⁺の状態を含んでいることが分かった。また、他の実験系によるTOF-MS測定より、ターゲットにSi₃N₄を用いた場合、放出粒子がSi₂N₂⁺の状態を含んでいる事が分かった。

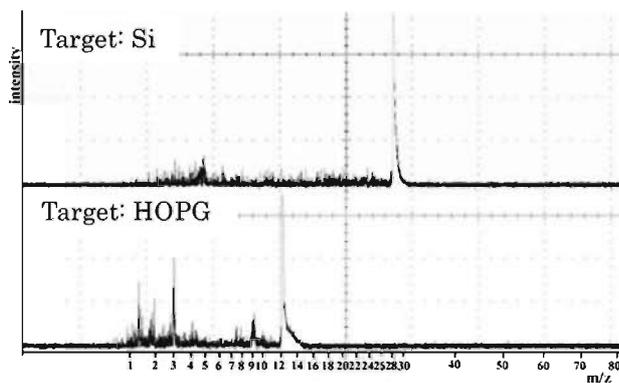


図6 マススペクトル ターゲット Si, HOPG

各ターゲット材料における放出粒子及び図1で示したサイトにおける粒子の付着確率について表1に、付着粒子の平均直径について表2にまとめた。表中では、7×7単位格子の Faulted half, Unfaulted halfをそれぞれF, Uと略記している。以降SiC膜に関する観察結果についても、これらの表を参照することとする。

Si₃N₄粒子, Si粒子に関して付着確率に注目すると、約70%の粒子がFaulted halfに付着していることが分かった。これは、Si(111)の積層欠陥によって表面での電子状態に乱れが生じているFaulted halfの方がUnfaulted halfよりもエネルギー的に不安定である為、これを緩和するように粒子が付着して安定化する為だと考えられる。また、付着サイトに注目すると、Si₃N₄粒子はFaulted halfのsite C, Si粒子はFaulted halfのsite Bが最も付着確率が高いことが分かった。しかし、付着確率から、第1候補から順に埋まっていくのではなく、第1候補が空いたまま、第2, 第3候補を先に埋める粒子も多かった。この事は、PLD法では高品質の成膜が難しい原因の一つとなっていると考えられる。

Si₃N₄粒子に関して、ペアで付着している粒子の大きさが、Si粒子の場合とほぼ同じであり、付着サイトに関しても類似した点が見られた。中性粒子が飛んでい

るという不確定要素を含んでいるものの、ペアになっている粒子はPLD法によって飛散してきたSi₂N₂⁺が基板表面上で解離したものである可能性が高いと考えられる。また、ペアで付着している粒子の多くは、その2つの相対的な位置関係がほぼ一定であり、それら2つの粒子を結んだ直線は同じ方位を向いていた。これは、表面上で解離する際に、付着確率の優位な位置へ選択的に付着しているものと考えられる。

Si粒子の粒子直径を見てみると、site Aに付着している粒子の直径から見積もられる体積は、site B及びsite Cの2~3倍であった。Si⁺で飛んでいることを考慮すると、site Aには表面拡散によって原子2~3個分のクラスターが生成されていると考えられる。しかし、室温で実験を行った為、この表面拡散は十分ではなく部分的にしか起こっていないと考えられる。

表1 付着確率

Aimed film	Target materia	Emitted particle	Sites										Dim (nm)	CH
			A		B		C		D		E			
			F	U	F	U	F	U	F	U	F	U		
Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄	Si ₂ N ₂ ⁺	3%	3%	15%	15%	46%	18%	—	—	—	—	—	—
	Si	Si ⁺	16%	2%	30%	15%	26%	11%	—	—	—	—	—	—
SiC	HOPG	C ⁺	17%	3%	26%	7%	24%	10%	10%	3%	—	—	—	—
	C ₆₀	C ₆₀	7%	7%	5%	6%	6%	7%	—	—	20%	16%	16%	10%

表2 粒子平均直径

Aimed film	Target materia	Emitted particle	Sites										Dim (nm)	CH
			A		B		C		D		E			
			F (nm)	U (nm)										
Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄	Si ₂ N ₂ ⁺	0.7 ±0.2	0.8 ±0.2	0.7 ±0.1	0.8 ±0.1	0.7 ±0.1	0.7 ±0.1	—	—	—	—	—	—
	Si	Si ⁺	1.1 ±0.4	1.2 ±0.2	0.7 ±0.3	0.8 ±0.2	0.7 ±0.2	1.0 ±0.3	—	—	—	—	—	—
SiC	HOPG	C ⁺	0.9 ±0.3	1.0 ±0.1	0.8 ±0.2	0.8 ±0.3	0.8 ±0.1	0.8 ±0.2	0.7 ±0.2	0.8 ±0.1	—	—	—	—
	C ₆₀	C ₆₀	2.1 ±0.4	2.0 ±0.3	2.2 ±0.3	2.2 ±0.3	2.2 ±0.5	2.1 ±0.3	—	—	2.4 ±0.4	2.2 ±0.3	2.3 ±0.5	2.1 ±0.3

4.3 SiC膜に関する観察結果

図7, 図8に、それぞれターゲットにHOPG, C₆₀を用いた時の付着粒子数のshot数依存性のグラフを示す。グラフ中のエラーバーは最大値と最小値を表わしている。グラフから、HOPG粒子の場合はショット数を3ショット以上に増やしても、粒子の数が増えないことが分かった。TOF-MS測定の結果より単体イオンで飛んでいることを合わせて考慮すると、最初に付着した粒子と同じ位置に集中して次の粒子が付着し、粒子が大きくなっていったと考えられる。一方、ターゲットにC₆₀を用いた場合、ショット数の増加に伴い、付着粒子数が増加していくことが分かった。このことから、C₆₀粒子は先行して付着した粒子と関係なく次の粒子

が独立して付着すると考えられる。

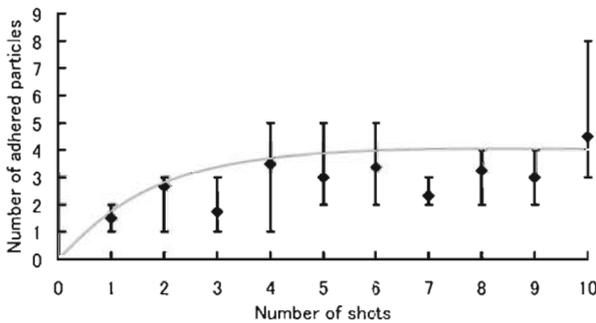


図7 HOPG粒子数のショット数依存性

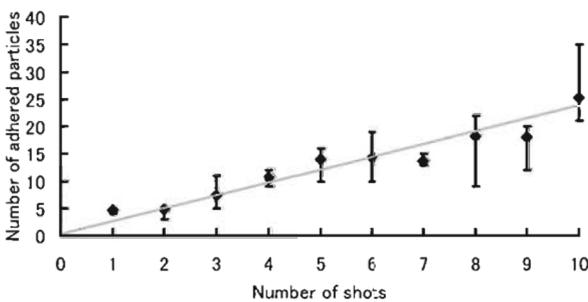


図8 C₆₀粒子数のショット数依存性

付着サイトに注目してみると、C₆₀粒子は Faulted half と Unfaulted half で付着確率に大きな差が見られなかった。これは、C₆₀が電氣的に中性であり、積層欠陥の影響を受けにくかった為と考えられる。また、HOPG粒子は site B, site C 等のアドアトム上へ、C₆₀粒子は site E, Dim, CH 等の基板構造上窪みになっている箇所への付着確率が高かった。これは、HOPG粒子は未結合手を持っている為、同じく未結合手を持つアドアトムと結合しやすく、C₆₀粒子は未結合手を持っていない為だと考えられる。

参考文献として Chih-Pong Huang⁷⁾氏らの行った研究より、1個のC₆₀分子の直径がSTM画像で約1.62 nmとして見えることが報告されている。誤差を考慮すると、本実験で得られた結果は文献と一致する。しかし、平均直径から体積を計算すると、本実験で得られた粒子はC₆₀分子の2~3個分であった。このことから、C₆₀粒子は分子3個から成るクラスターで付着している可能性もまだ残っている。この点に関しては、今後も研究の続行が必要である。

5 まとめ

本研究では、PLD法の薄膜形成過程のうち初期過程について原子レベルで観察、計測し、各粒子の付着サイト、付着確率、大きさと形状について明らかにした。以下に、その成果についてまとめる。

PLD法では基板構造を乱すことなく粒子が付着し、CVD法とは全く異なる薄膜形成初期過程を経ることが分かった。Si₃N₄粒子に関して、ペアで付着している粒子の存在を明らかにした。これは、飛散してきたSi₂N₂⁺が表面で解離吸着したものだと考えられる。またSi粒子に関して、部分的に表面拡散が起こり、半単位胞の中心付近でクラスターが生成されていると考えられる。SiC膜に関して、Cは先行して付着した粒子の上に付着して大きくなるが、C₆₀は独立して付着していくことが分かった。また、C₆₀は電氣的に中性である為、積層欠陥の影響を受けにくいことが分かった。更に、Cは未結合手を持つ為アドアトムへ、C₆₀は未結合手を持たない為、基板構造上の窪みへ付着しやすいことが分かった。このように、同じ炭素でも膜形成の初期段階において、原子と分子で基板への付着の様子が異なることが分かった。

PLD法ではターゲットによって、飛来した粒子が付着しやすいサイトが存在したが、そのサイトのみに付着するのではなく、また表面拡散も起こっているが十分表面を動き回れる訳ではないことが分かった。このことは、PLD法である程度の高品質の膜しか得られない原因の一つではないかと考えられる。今後は、レーザー強度やターゲット作成条件をより工夫することで、付着確率のより高いサイトへ粒子を付着させることができれば、膜の高品質化に繋がると思われる。以上より、薄膜形成の初期過程における基本的な特性を明らかにすると共に、PLD成膜過程に関する有力な情報を得る為の指針を得ることができたと言える。

参考文献

- 1) 電気学会 レーザーアブレーションとその応用 コロナ社 1999.
- 2) R. G. Azevedo, D. G. Jones, A. V. Jog, B. Jamshidi, D. R. Myers, L. Chen, X.-A. Fu, M. Mehregany, M. B. J. Wijesundara and A. P. Pisano: IEEE Sensors Journal 7 Mar-Apr (2007) 568-576.
- 3) A. Keffous, K. Bourenane, M. Kechouane, N. Gabouze

- and T. Kerdja: *Vacuum*, **81** (2007) 632-635.
- 4) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi: *S. J. Vac. Sci. Technol.* **A3** (1985) 1502.
- 5) Y. Nakayama, I. Matsuda, S. Hasegawa and M. Ichikawa: *J. Surface Sci. Soc. Jpn.*, **Vol. 27** No. 9 (2006) 523-529.
- 6) H. Yanagita, K. Uemura, A. Yokotani, and K. Kurosawa: *IEEJ*, **Vol.124** No.7 (2004) 1410-1415.
- 7) C.-P. Huang, et al.: *Surf. Sci.*, **Vol. 254** September (2008) 7712-7717.