

PLD 法における薄膜成長初期過程の観察

吉田智司¹⁾ 中村幸司²⁾ 横谷篤至³⁾

Observation of initial stage of a film formation by PLD onto Si clean surface

Satoshi YOSHIDA¹⁾, Koji NAKAMURA²⁾, Atsushi YOKOTANI³⁾

Abstract

However the PLD method is widely used for fabrication of the various films, information of an interface between the substrate and the film, which is a key for the quality of the film, has not been clarified well. Because it is difficult to observe the interface through the deposited film, we have tried to observe the adhesion process of atoms which compose the film onto the substrate surface. We used the STM for observation and the TOF analyzer for identification of the particles generated by PLD process. Si(111) surface which had been cleaned by the high temperature thermal etching method was used as a substrate. In this work, Fe was used as a target material in order to observe the simplified interaction between Fe and Si atoms intended to understand the initial stage of formation of β -FeSi₂ films onto the Si substrate. A Nd:YAG2 ω (532 nm) used for PLD. As a result, we found that three kinds of sites where the Fe atoms were preferably adsorbed. One is the centre of three corner holes of Si(111) 7 \times 7 structure. Another is the intermediate of the two corner holes, the other is beside of corner hole. In the former case, special shape iron cluster is adsorbed and latter two cases, ellipsoidal shape cluster is adsorbed.

Key word:

PLD, STM, TOF, Si(111), Atomic level, Surface, Fe, FeSi₂, Ablation.

1. はじめに

PLD 法は低温、低損傷で薄膜作製が可能、膜厚などの薄膜成長制御が容易、安価で単純な装置を使用できるなどの特徴を持っており、多種多様な薄膜作製に利用されている¹⁾。例えば、環境や人体に対して無害であり、環境半導体として注目を浴びている β -FeSi₂ や、微細な LSI 素子の極薄絶縁膜の材料として注目され

ている HfAlO_x などが挙げられる。このような極薄な薄膜を作製する上で、界面との結合性や密着性などといった特性を知ることが重要であるが、現状ではこれらの情報は得られていない。そこで、薄膜が形成された後では、薄膜を通して界面を観察することは困難であるこれらの情報を得るためには、薄膜成長初期過程を原子レベルで解明することが必要であると考えられる。以上のことを踏まえ、本研究では、特に β -FeSi₂ に着目し、その初期段階として Fe 粒子が Si(111) 清浄表面上のどの部分にどの程度の大きさの粒子が付着していくのかを原子レベルで観察し、その初期過程を解明することを目的に実験を行った。

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科学部生

3) 電気電子工学科助教授

2. 原理

Fig. 1 に PLD (Pulse Laser Deposition) 法の概念的な装置構成図を示す。真空チャンバー内へ集光した高出力のパルスレーザーをターゲットとなる物質に照射すると、ターゲット表面は高温・熔融状態となり、その箇所が爆発的に蒸発・気化し、ガス状粒子が放出される。この現象をアブレーションといい、ガス状粒子をプルームという。プルームに含まれる粒子を対向した位置に配置した基板表面に付着、堆積させて薄膜を作製する方法を PLD 法という。特徴として、蒸気圧の異なる多元素の材料を同時に蒸発させる事ができ、組成ずれが比較的少ない成膜が可能のため、多元素の化合物の薄膜作製には有効である。また、レーザーの吸収が問題にならない限り自由に雰囲気を選ぶことができ、超高真空から低真空まで同一の装置が使える。また、膜厚をレーザーのパルス数で制御できる。

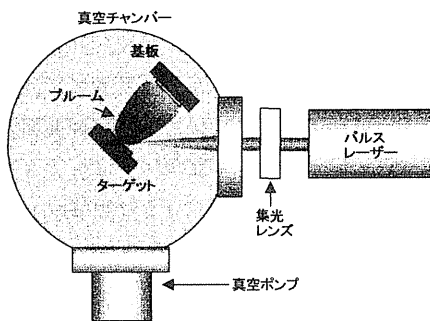


Fig. 1 PLD 法の概念的装置構成図

3. 実験装置及び方法、条件

3.1 実験装置

本研究では、3体の超高真空チャンバーに、STM と TOF-MS を組み合わせた分析装置を使用した。Fig. 2 に実験装置の模式図を示す。I、II室にはイオンポンプ、チタンサブレーションポンプを取り付け、真空度を 2×10^{-10} Torr 以下に保った。また II 室には基板清浄化のための通電加熱装置を取り付けた。III室にはロータリーポンプ、ターボ分子ポンプを取り付け、大気状態から真空引きを行えるようにし、真空度を 10^{-9} Torr 台に保った。PLD におけるアブレーション用光源、

及び TOF 測定におけるイオン化用光源として、Nd:YAG の 2ω 光(波長 532 nm)を用いた。最大出力は 10 mJ であった。 2ω 光に含まれる ω 光を除去するために、2枚の 2ω 用ミラー及び ω 光を 29/100000 にカットするフィルターを用いた。レーザー光を基板及びターゲットに集光照射させるために、焦点距離 300 mm のレンズを用いた。また TOF 測定を行う際には、Nd:YAG の 2ω 光で生じたアブレーション粒子をそのまま TOF 電極で加速して測定を行った。

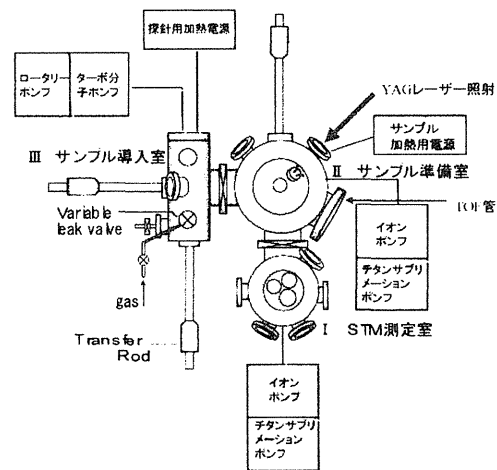


Fig.2 実験装置模式図

3.2 実験方法及び条件

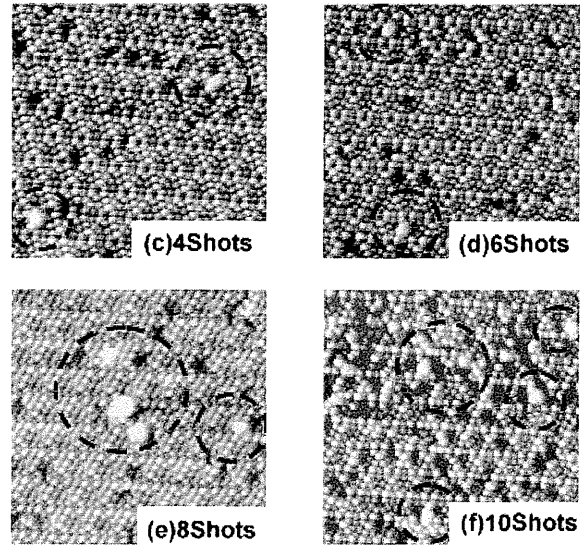
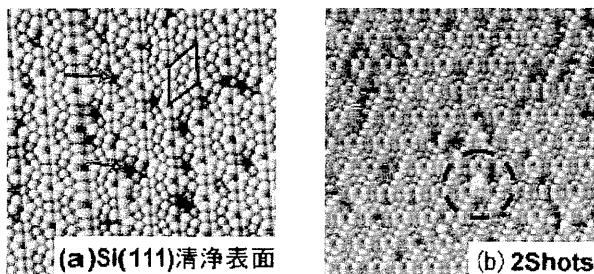
Table 1 に実験方法の手順、実験条件を示す。III室より基板である Si(111) 面とターゲットを導入した。Si 基板は II 室に移動し、表面の清浄化の為、高温加熱フラッシング法を用い 1100°C で 3~4 回加熱処理を施した。その後、清浄表面の STM 測定を行った。続いて PLD 実験を行う際は、III室より導入したターゲットを II 室に移動させ、清浄化を施した Si 表面を用いて行った。この時の条件は、レーザー強度 2 mJ/Pulse、基板間距離 20 mm、ショット数を 1~10 ショットに変化させ行った。その後 STM 測定を行った。STM の測定条件は電圧値 -0.58 V、トンネル電流値 0.11 nA で表面観察を行った。ここでは観察後さらに PLD 実験を行い STM で観察という手順を繰り返し行った。更に、ターゲットの TOF 測定は II 室で行った。この時の条件は、レーザー強度を PLD 法を行う際と同様の 2 mJ/Pulse とした。

Table 1 実験方法及び条件

III室 10 ⁻⁹ Torr	Si(111)基板 ターゲット基板 Fe)	→ Si(111) → Fe
II室 10 ⁻¹⁰ Torr	表面清浄化	● TOF測定 レーザー強度 2 mJ/Pulse イオン化光源 Nd:YAG(2ω) ▲ PLD実験 レーザー強度 2 mJ/Pulse 基板間距離 20 mm ショット数 1~10ショット アブレーション用光源 Nd:YAG(2ω)
I室 10 ⁻¹⁰ Torr		■ STM測定 電圧値 -0.58 V 電流値 0.11 nA

4. 実験結果及び考察

Si 清浄表面、PLD 実験を行った後の Si 表面の STM 像を Fig.3(a)~(f)に示す。測定範囲は全て縦横 25 nm で行った。(a)の STM 像をみると、線で示したひし形の 7×7 構造を確認できた。また、矢印で示した箇所には原子欠陥が観察された。続いて、(b)~(f)の STM 像をみると、これらの像の全てにおいて破線の円中に示した箇所に(a)では観察されなかった白く見える粒子の付着が観察された。この粒子の大きさは Si 原子 3~5 個程度であり、3 つのコーナーホールの中心付近に観察された。ここで、この白く見える粒子の付着粒子数のショット数依存性のグラフを Fig.4 に示す。横軸にショット数、縦軸に付着数を示しており、また、このグラフは、各ショット数につき 5 枚の 35 nm 四方の STM 像中に付着していた粒子を合計し、その平均値を求めたものである。このグラフより、白く見える粒子はショット数と共に増加していくことが分かった。このことから、本研究では、この白く見える粒子は PLD 法により飛散し、Si 表面に付着した Fe 粒子を反映したものと判断した。



測定範囲：全て25×25nm

Fig.3 STM 像

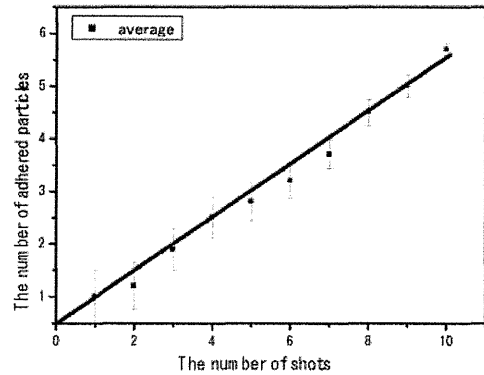


Fig.4 付着粒子数のショット数依存性

次に、観察された粒子の形状には 2 種類あり、その STM 像を Fig.5 に示す。この図のように(a)は円状に(b)は楕円状に観察された。ここで、これらの形状の粒子の付着数のショット数依存性について調べた。Fig.6 にそのグラフを示す。赤のプロットが楕円状の粒子、黒のプロットが円状の粒子を表している。またこのグラフは各ショット数につき 5 枚の 35 nm 四方の STM 像中の各形状の粒子の付着数の合計を平均したものである。このグラフより、円状、楕円状の粒子はショット数と共に増加することが分かった。このことから、円状、楕円状に観察された粒子の構成要素は飛来してくる際に含まれていると思われる。また、それぞれの粒子の存在率は全ショット数の平均で、円状のものは 30 %、楕円状のものは 70 %と、楕円状に見える粒子のほうが多く存在していることが分かった。このことから、飛散してきた粒子は、楕円状の粒子として観察される形

状で粒子が付着する傾向にあることが分かった。続いて TOF-MS の結果を Fig.7 に示す。このマススペクトルから質量電荷数比 56 の Fe のピークのみ検出されたことが分かった。一般に PLD 法により中性粒子やイオンが放出されるが、この結果からイオン化され飛散する粒子は Fe の単体イオンであることが分かった。先ほどの粒子の形状の結果と合わせて考えると、1 個~2 個の大きさで観察された楕円状のものは、1 個ないしは 2 個の原子が隣り合うアダトムに付着したものであり、3 個~5 個程度の大きさで観察された円状のものは TOF では検出されなかった中性のクラスター粒子が付着したものであると考えられる。

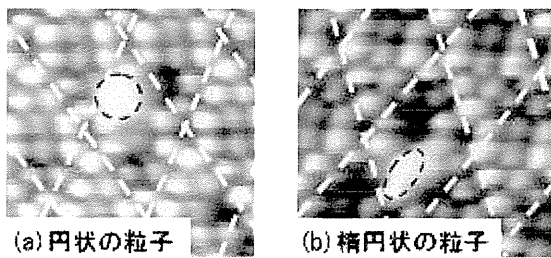


Fig.5 粒子の形状 (STM 像)

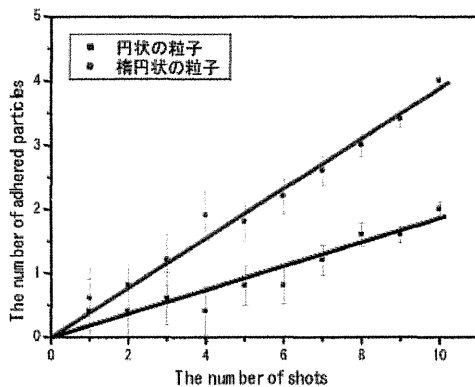


Fig.6 各形状の粒子の付着数のショット数依存性

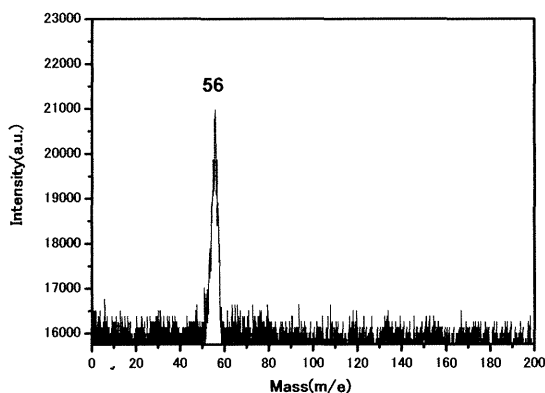


Fig.7 Fe 基板の TOF マススペクトル

次に、円状、楕円状の形状の粒子はその特性が異なるので、それぞれの付着位置が異なるのではないかと考え付着位置をさらに詳しく調べてみた。その結果の STM 像を Fig.8 に示す。また Fig.9 に Si7×7DAS 構造図を示す。それぞれの粒子の付着位置を DAS 構造中に同様の色、(a)は実線、(b)は点線、(c)は点の円で示した。(a)は 3 つのコーナーホールの丁度中心、(b)は 2 つのコーナーホールを結んだ直線状の中心内側、(c)はコーナーホールの隣に付着していた。ここで(a)には円状の粒子のみ(b), (c)には楕円状の粒子のみ付着していることが分かった。このことから、中性粒子と、イオンでは付着位置が異なることが分かった。また、円状のものは付着位置(a)に 100%、楕円状のものは付着位置(b)に 70%、付着位置(c)に 30%の確率で付着していることが分かった。ここでは示していないが、(b)+(b) (b)+(c)に付着した STM 像も得られた。

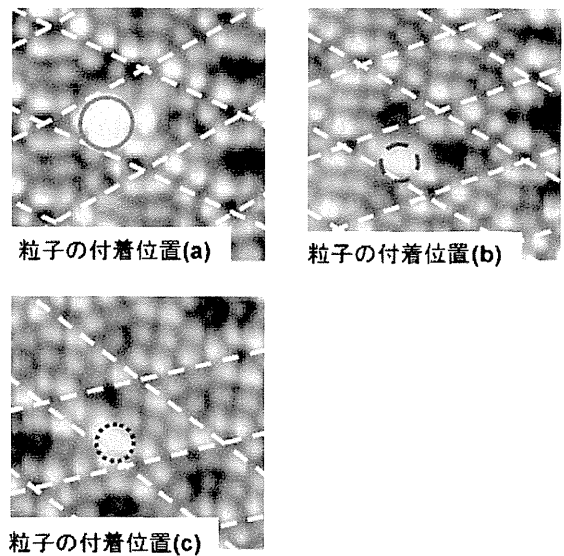


Fig.8 粒子の付着位置 (STM 像)

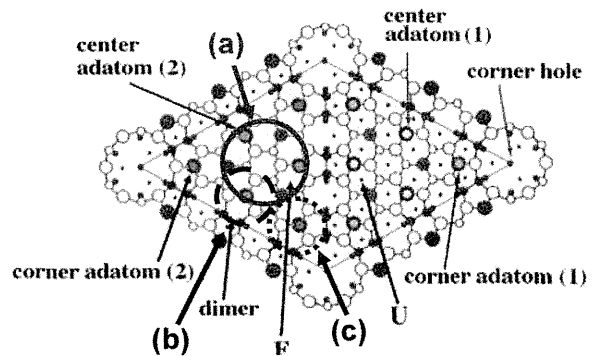


Fig.9 Si(111)7×7DAS 構造図

以上の結果をまとめたものを Table.2 に示す。左から、それに対応する図の番号、付着原子数、形状、付着位置を示している。また Table.2 をモデル化したものを Fig.10 に示す。まず、イオンとして飛来し、付着粒子が1個ないし2個の場合、観察される形状は楕円状であり、付着位置は、(b), (c), (b)+(b) (b)+(c)であった。また、中性のクラスター粒子として飛来し複数個付着した場合、観察される形状は円状であり付着位置は(a)であった。

5. まとめ

今回 Fe をターゲットとする PLD 法における薄膜形成初期過程の解明のために、STM 及び TOF-MS を用いて原子レベルで観察を行った。その結果、アブレーションにより飛散し付着した粒子は、飛来してくる際の粒子の特性により付着形状や付着位置が異なることが分かった。このことから、PLD 法による薄膜作製の初期段階において、粒子のつくべきサイトに飛散してきた粒子を付着させ、薄膜を形成させていくことが、良質な基板 - 薄膜界面を得るために重要であると思われる。以上のことにより、さらなる技術向上のための指針となりうる、薄膜成長初期過程の基本的特性を明らかにしたと言える。

Table.2

図	付着原子数	形状	付着位置
(A)	1個(イオン)	楕円状	(b)
(B)	1個(イオン)	楕円状	(c)
(C)	2個(イオン)	楕円状	(b)+(b)
(D)	2個(イオン)	楕円状	(b)+(c)
(E)	複数個(中性粒子)	円状	(a)

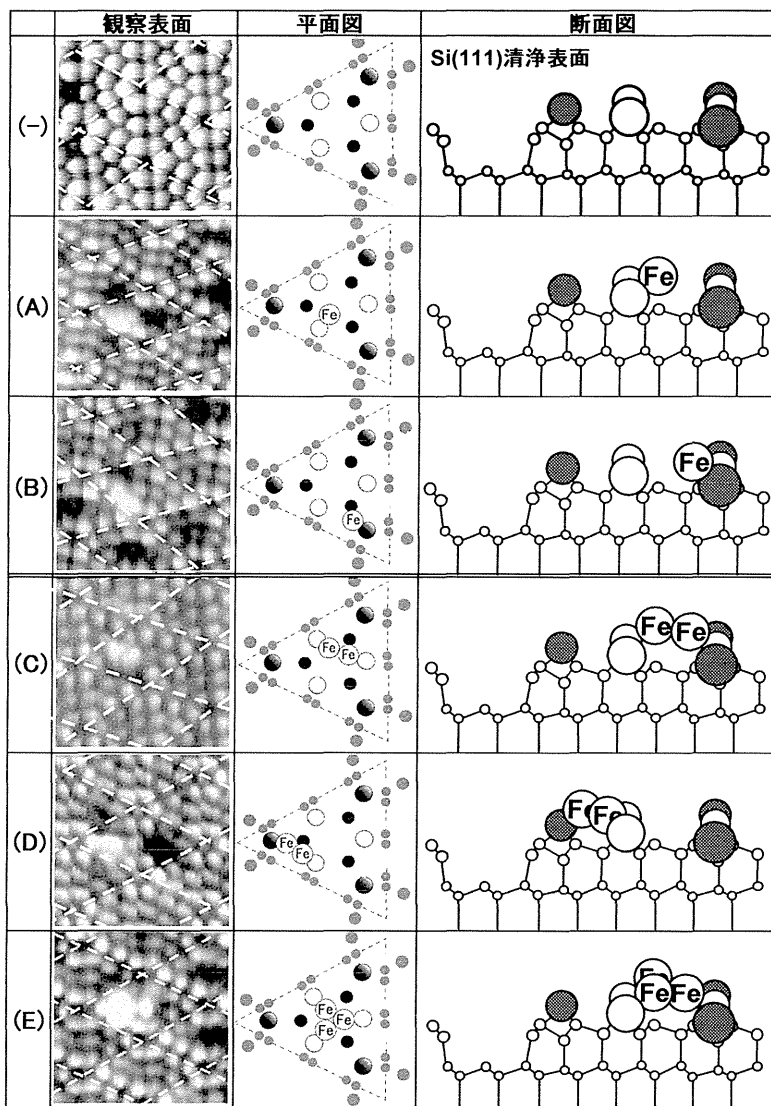


Fig.10 PLD 法による薄膜形成初期過程のモデル

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) 小間篤、八木克道、坂田捷、青野正和 表面科学入門 丸善 (1994).
- 3) 土屋正彦、大橋守、上野民夫 質量分析法の新展開 東京化学同人 (1988).
- 4) 森田清三 はじめてのナノプローブ技術 工業調査会 (2000).
- 5) 西川治 走査型プローブ顕微鏡 - STM から SPM へ - 丸善 (1999).
- 6) 八木克道 表面の構造解析 丸善 (1998).