

## 反応性 PLD 法による SiC 薄膜の形成過程に関する分光学的研究

(原子力機構) ○佐伯盛久、大場弘則、山本博之、横山 淳

【序】 Pulsed laser deposition (PLD) 法とは固体材料をレーザー蒸発により気化し、蒸発物を基板に蒸着させて薄膜を形成する技術であるが、PLD を気体中で行うことにより、蒸発物と気体とを反応させて化合物薄膜を形成することができる。これを反応性 PLD 法と呼ぶ。例えば、アセチレンガス中においてシリコンをレーザー蒸発することにより、水素を含むアモルファスシリコンカーバイド ( $a\text{-Si}_{(1-x)}\text{C}_x\text{:H}$ ) 薄膜が形成されることが知られている[1]。化合物薄膜の性質は組成比および膜厚、構造によって特徴づけられており、薄膜形成技術においてこれらの条件を制御することは重要である。特に、反応性 PLD 法では気体試料濃度を変えると生成する化合物の組成比が変化することが知られており、組成比を制御した化合物薄膜を形成するのに適した手法であると考えられる。しかし、反応性 PLD 法における化合物薄膜形成過程については不明な点が多く、能動的に化合物薄膜の組成比や膜厚、構造を制御することはまだできていない。本研究ではアセチレンガス中でシリコンのレーザー蒸発を行い、形成された  $a\text{-Si}_{(1-x)}\text{C}_x\text{:H}$  薄膜の組成比や膜厚、構造の空間分布を調べることで反応性 PLD 法における化合物薄膜形成過程について知見を得たのでここに報告する。

【実験手法】 回転台上に単結晶シリコンディスクを置き、反応容器内を排気しながらアセチレンガスを導入し、容器内のガス圧が 80 mTorr で一定になるようにガスの流量を調節する。次に、YAG レーザー基本波 (1064 nm) をシリコンディスク上に集光し、レーザー蒸発させてアセチレンと反応させる。図 1a に示すように、シリコン試料表面に対して垂直な位置にステンレス基板を配置し、その上に反応生成物を吸着させて  $a\text{-Si}_{(1-x)}\text{C}_x\text{:H}$  薄膜を形成した。そして、形成した  $a\text{-Si}_{(1-x)}\text{C}_x\text{:H}$  薄膜を反応容器から取り出し、その組成比や膜厚、構造を X 線光電子分光 (XPS) 装置および反射型フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 装置で解析した。

【結果】 図 1b に、30000 shot のレーザー照射により、40 mm × 40 mm のステンレス基板上に形成した  $a\text{-Si}_{(1-x)}\text{C}_x\text{:H}$  薄膜の画像を示す。画像にはシリコン試料表面から約 12 mm 離れた位置を中心とした、環状の干渉縞が見えている。この干渉縞はニュートン環と同じ原理により現れたと考えられ、干渉縞の中心から外側に広がるにつれ膜厚が減少していることを示している。真空中で PLD を行った場合、蒸発物は試料表面に垂直な方向へのみ並進速度をもつ高速分子線 (~100 km/s) となって蒸発することが知られている。予想される蒸発物の飛跡を図 1b に白線で示す。我々はこの線に沿って試料表面から 5, 15, 25 mm 離れた点を選び、それらの位置における  $a\text{-Si}_{(1-x)}\text{C}_x\text{:H}$  薄膜の組成比を XPS により分析した。その結果、どの位置においても Si と C の組成比は一定であり、Si : C = 1 : 9 であることがわかった。

さらに、形成した  $a\text{-Si}_{(1-x)}\text{C}_x\text{:H}$  薄膜の膜厚や構造を調べるために、FT-IR を用いて試料表面から 5, 10, 15, 20, 25, 30 mm 離れた点で赤外反射スペクトルを測定した。図 2 に 700–4000  $\text{cm}^{-1}$  の波数領域で測定した結果を示す。どのスペクトルでも一定の波数間隔で反射強度が極大・極小になる周期構造が現れており、その上に C–Si (@800  $\text{cm}^{-1}$ ) および C–H (@2900  $\text{cm}^{-1}$ ) 伸縮振動に帰属できる振動バンドが観測された。周期構

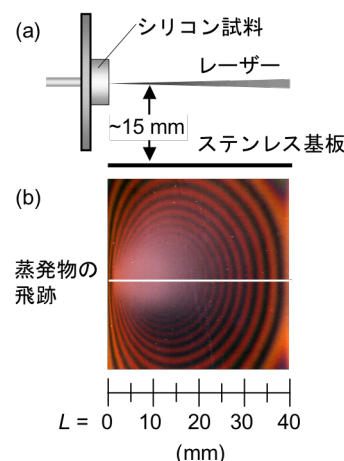


図1 (a)ステンレス板の配置、  
(b) $a\text{-Si}_{(1-x)}\text{C}_x\text{:H}$ 薄膜画像

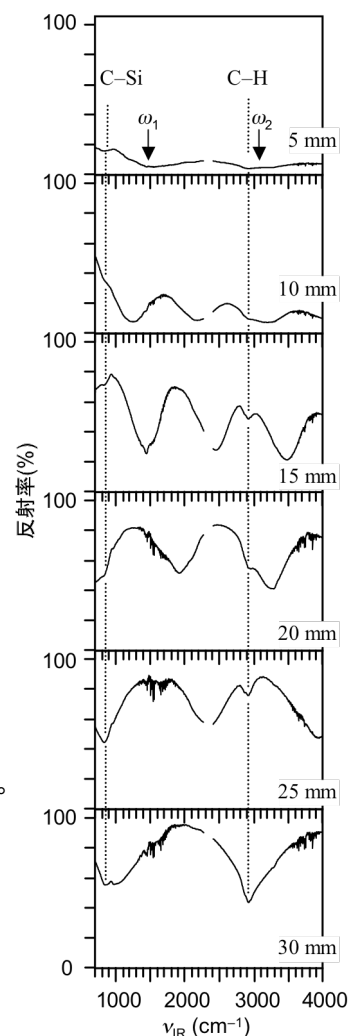


図2 赤外反射スペクトル

造は薄膜表面での反射光と基板表面での反射光との干渉に由来するものと考えられ、それがこの領域で観測されたということは、a-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>x</sub>H 薄膜の膜厚が μm オーダーになっていることを意味している。周期構造における隣りあう極大値での波数を ω<sub>1</sub>, ω<sub>2</sub> cm<sup>-1</sup> とすると、膜厚 t は

$$t = \frac{1}{2} \cdot \frac{10^7}{n(\omega_1)\omega_1 - n(\omega_2)\omega_2} \quad (1)$$

と表せる。ここで、n(ω<sub>1</sub>)および n(ω<sub>2</sub>)はそれぞれ ω<sub>1</sub>, ω<sub>2</sub> における a-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>x</sub>H 薄膜の屈折率である。式(1)を用いて膜厚を見積るためには a-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>x</sub>H 薄膜の屈折率を必要とするが、それに関する情報はない。そこで、シリコンの 1000 cm<sup>-1</sup> 付近における屈折率 3.4 を用いて、n(ω<sub>1</sub>) = n(ω<sub>2</sub>) = 3.4 と近似することにより、式(1)を

$$t = \frac{1}{6.8} \cdot \frac{10^7}{\omega_1 - \omega_2} \quad (2)$$

と書き換えて膜厚を見積った。試料表面からの距離 L に対する膜厚 t を図 3 に示す。この図より、形成した a-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>x</sub>H 薄膜の膜厚は 0.7–1.6 μm の間に分布しており、L=10 mm のところで最大になることがわかった。

【考察】反応性 PLD 法による化合物薄膜形成過程は気相および基板表面過程に分類することができる。気相では、レーザー蒸発により生成したシリコンイオン・中性原子がアセチレン分子と衝突し、アセチレン分子を分解したり、場合によってはアセチレン分子と結合し化合物を形成する。そして、この結果生じるアセチレンの分解・反応生成物は未反応のシリコンイオン・中性原子とともにステンレス基板上に堆積する。堆積物は移動しながら互いに結合し、準安定状態のアモルファス構造の膜を形成する。

今回の実験は室温下で行われているので、堆積物の移動範囲は狭く、化合物の組成比や膜厚は気相過程により決まっていると考えられる。XPS および赤外反射スペクトルの結果は、組成比は場所に依らず均一であるが、膜厚はシリコン試料からの距離に依存して変化することを示している。これらの結果を説明するために、我々は図 4 に示すような気相過程を考えた。まず、レーザー蒸発により高速のシリコンイオン・中性原子が試料表面から垂直な方向に放出されるが、アセチレン分子との多数回の衝突・反応により、徐々に速度を失っていく（過程 a）。次に、反応生成物を含むシリコンイオン・中性原子の速度は室温の気体速度と同程度になり、試料表面からある程度離れた点に局在化する（過程 b）。この時点においてシリコンイオン・中性原子の動きは異方性を失い、局在化した点を中心として等方的に広がるようになる（過程 c）。このようにして、等方的に広がっていくものの一部がステンレス基板上に堆積し、薄膜を形成する。このモデルに基づくと、生成する a-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>x</sub>H 薄膜の組成比は過程 b までに決まるので、基板上的位置に依らず一定であることが説明できる。また、膜厚は過程 c により決まり、基板上的での堆積物の分布は

$$t(L) = \frac{N}{2\pi} \cdot \frac{1}{(L-L_0)^2 + R^2} \quad (3)$$

と表すことができる。ここで N は反応生成物を含むシリコンイオン・中性原子の量、R は局在点からステンレス基板までの距離、L<sub>0</sub> は局在点の真下における基板の位置を示す。L<sub>0</sub>=10.0 mm とし、式(3)を用いて試料表面からの距離 L における膜厚 t を計算すると、図 3 に示すように実験結果をよく再現することができた。この時、R=18.7 mm と求められ、レーザーの集光位置と基板との間隔にほぼ一致している（図 1）。以上、図 4 に示した我々のモデルは実験を良く説明してると言える。

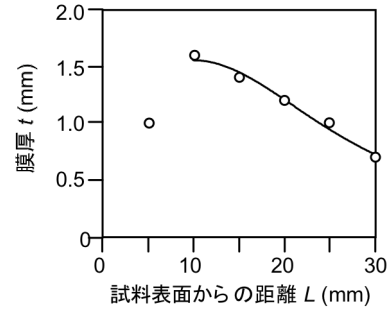


図3 膜厚の分布

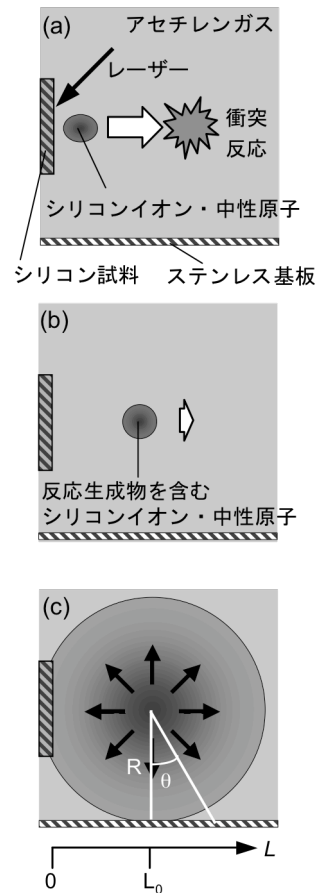


図4 反応性PLDにおける化合物薄膜形成過程

[1] J. M. Lackner *et al.* Surf. Coat. Technol. **177–178**, 360 (2004).