

パルスYAGレーザーの三倍高調波を用いたTiN薄膜のPLD成膜

Pulsed laser deposition of TiN thin film by third harmonics of YAG laser

阪大院工¹, 産総研² ○押鐘 寧¹, 中野元博¹, 村井健介²Osaka Univ. ¹, AIST ², ○Yasushi Oshikane¹, Motohiro Nakano¹, Kensuke Murai²

E-mail: oshikane@prec.eng.osaka-u.ac.jp

表面プラズモンポラリトンの基礎研究にむけて、平坦で結晶性が良い窒化チタン(TiN)薄膜製作に関し、パルスレーザー堆積法(Pulsed Laser Deposition; PLD)実験を開始した。YAGレーザーの三倍高調波($\lambda=355\text{nm}$, 10Hz)の集光照射によりTiNターゲットから発生したブルームを、近接するスライドガラスへ照射し、成膜条件に依存した薄膜物性を主に分光学的手法をメインに評価しつつ、最良成膜条件を模索している。

金属薄膜/誘電体界面に励起・伝搬する「表面プラズモン(SP)波」に関する基礎・応用研究が盛んに行われている。誘電体内の光の全反射に起因するSP共鳴や、金属薄膜と誘電体薄膜とで構成する光波長サイズ以下の厚みの多層構造において励起・伝搬する表面プラズモンポラリトン(SPP)波などの生成には、光電磁場に対して実部が負の誘電率を持つ貴金属材料である金や銀が用いられてきたが、それぞれに欠点も存在する。SP波やSPP波は、条件によってはULSIデバイスの配線幅と同程度の局所領域において長距離伝搬が可能とされており、近い将来、極微細電子回路と外部光通信回路とを結合する導波媒体、導波路として有望視される。CMOSデバイスには拡散防止層としてTiN膜が組み込まれているが、性状の良いこの膜がSP波、SPP波の励起・導波路として有望視され始めており、デバイスプロセスにコンパチブルであるため、電子回路と光回路の融合には非常に都合良い。TiN膜は、機械的・物理的に優れた特性に注目が集まり、様々に応用されている。しかし、プラズモン新材料の開発研究の流れの中で、半導体とそれらのヒ化物、リン化物、窒化物、導電性薄膜などが有望視され始めており、金属窒化物ではTiN, TaN, ZrN, HfN等に注目されている。これらは可視・金赤外域における金属的な挙動、non-stoichiometricで侵入型構造の化合物、自由キャリア密度が非常に大きい、といった利点が知られている。侵入型化合物であるが故に、これらの材料は組成をいじると光学特性を制御でき、CMOS技術においては、銅ダマシン配線における拡散防止層や、n型p型のトランジスタ素子のゲート金属の役割を果たしている。

本研究ではこのうちTiN膜に注目した。過去、この膜の形成において多様な成膜方法(マグネトロンスパッタリング、カソードアーク放電、CVD、原子層堆積、パルスレーザー堆積(Pulsed Laser Deposition; PLD)、イオンビームアシスト成膜、高出力インパルスマグネトロンスパッタ)などが試行され、様々な物理特性、光学特性が得られた旨、報告されている^[1]。この理由は、生成されたTiN薄膜の多くがTi_xN膜やTiN_x膜であることに由来する($x \neq 1$)。また、原子数比はTiN(1:1)に非常に近いが膜の結晶性が良好でない、結晶粒塊が小さい過ぎる、といった不完全性が指摘されている。総じてTiN膜のプラズモニクスへの応用を確かにするには、結晶性がよく平坦な薄膜の創成が待たれる。

そこで本研究では、紫外光を利用するPLD法を採用した。PLD法は一般的に、ターゲットと組成が近い成膜が可能であり、膜厚をレーザー照射時間で制御でき、実施が比較的簡単でクリーンである。数々のPLD報告例との異なり、本研究では、形成されるであろうTiN膜の純度と結晶性を最重視し、ターゲットに高純度TiN微結晶粉末の焼結体を用いた。良質なTiN薄膜の生成を目指しながら、(1)TiNターゲットを用いたPLD法の特徴を明らかにし、(2)SPP波生成に最良の膜の成膜条件を調べ、(3)誘電体膜との多層構造を構築して、SPP波の励起・伝搬状態を調べてゆく。実験にはパルスYAGレーザーの3 ω 光($\lambda: 355\text{nm}$, E_p : 最大350mJ/pulse, 繰り返し: 10Hz, τ_p : 約5nsFWHM)を用い、ターゲットから吹き出すブルームをスライドガラスへ照射して薄膜を堆積させた。10⁻⁴Pa程度以下の到達真空度を有する真空チャンバ内で、石英ブリュースタ窓から入射した3 ω 光を、ターゲット表面へ60度程度で斜入射集光した。TiNターゲット(直径20mm, 厚さ5mm, 純度3N, 密度4.65g/cc)から4~5cmの距離にスライドガラスを近接させた。使用したレーザー装置はOPOレー

ザー励起源のためInjection Seederを備えており、時間波形が滑らかなガウシアンとして制御されており、ブルーム生成に関して他のPLD実験とは大きく異なる条件の一つである。集光サイズや照射時間、ターゲット=スライドガラス間距離を変えて成膜した。アブレーション状態モニタのため、回折格子分光器を使って発光スペクトルを観察した。3 ω 光の散乱が強いので、紫外線カットフィルタを併用した。PLD法においては、膜質はターゲット材料、レーザー照射条件(波長、強度、照射角度、雰囲気ガス成分など)、成膜基板の温度、ターゲットや成膜基板の回転、などに依存するが、実験初期ということで、基板温度を室温とし、ターゲットや基板は固定して成膜した。成膜されたTiN膜について、①分光透過率・反射率(紫外可視近赤分光光度計; UV-Vis/NIR)、②平坦性(走査型電子顕微鏡, SEM)、③結晶性(X線回折分析; XRD)、④化学組成(X線光電子分光; XPS)、⑤膜厚(白色干渉顕微鏡; NewView)、⑥構造(Raman分光)等を実施した。Figure 1に、XRDスペクトル、XPSスペクトルの一例を示す。

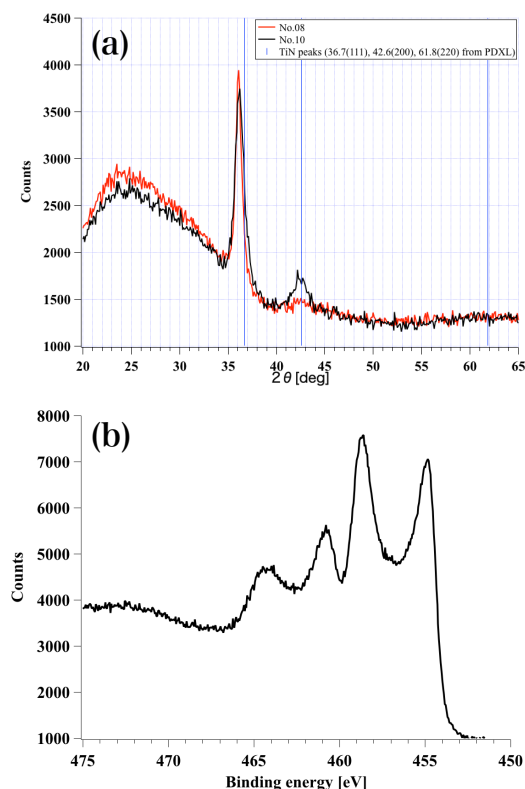


Fig. 1 (a)試作TiN膜のXRD解析では、TiN結晶に対応する(111)と(200)のピークが観察された。(b)同膜のXPS解析では、Ti2pに関してTi2p_{3/2}(455eV)、Ti2p_{1/2}(461eV)、Shake-up(457, 463eV)、表面プラズモン(467, 474eV)等に由来するピークが観察された^[2]。

References

- [1] P. Patsalas et al., Materials, vol. 8, pp. 3128-3154 (2015).
- [2] D. Jaeger et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., vol. 185, pp. 523-534 (2015).