

# 二酸化炭素を用いた優しい酸化雰囲気での レーザー蒸着法による成膜

地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所  
電子技術部 グループリーダー 金子 智  
(平成 29 年度 一般研究開発助成 AF-2017219)

キーワード：機能性材料，レーザー蒸着，二酸化炭素

## 1. 研究の目的と背景

酸化物の成膜では酸素欠損を防ぐために酸素雰囲気での成膜がスパッター法やパルスレーザー蒸着法で行われている。ダイヤモンドの成長なども酸化雰囲気中でのレーザー蒸着(PLD)法の報告がある<sup>1)</sup>。同じ炭素系材料であるグラフェンは、シリコンの100倍の移動度や鉄鋼の200倍の強度を示すことで様々な応用が期待されている。その薄膜化には触媒が必要であり、高い成膜温度も必要である。著者らは酸素雰囲気でのグラフェン成長を試みたが、平坦な膜の成長は確認できなかった。

人の呼気にも含まれる二酸化炭素は安定なガスと思われるが、古くから酸化剤として働くことも知られている。1864年の論文<sup>2)</sup>が著者らが見つけた最古の出版物である。二酸化炭素は基板温度の制御により、酸化剤として振る舞うことで「優しい酸化雰囲気」を提供する。これまでに、酸素雰囲気中での各種機能性材料の合成を行っている

<sup>3,4,5)</sup>が、本研究では酸素に代わり二酸化炭素を用いる成膜法により、グラフェンの成長を試みている。更に、炭素系膜だけではなく、「優しい酸化雰囲気」での酸化マグネシウム(MgO)の合成も目指した。酸素雰囲気でのMgOの格子定数の収縮を確認している。酸素雰囲気での格子収縮については、第一原理計算により欠陥による影響を指摘している<sup>4)</sup>。本研究では、二酸化炭素による「優しい酸化雰囲気」での成膜を行い、更に、東北大学流体研究所との共同研究により、各種機能性材料の成長における安定性について、理論的な考察を進めている。

## 2. 実験方法

### 2.1 成膜の概要

図1に、実験に用いたPLD成膜装置の概要を示した。本実験では、酸素・窒素・二酸化炭素をそれぞれチャンバーに導入して各種雰囲気での成膜を行った。レーザー光源にはYAGレーザーの4倍波(266nm)を繰り返し周波数2Hzで用いている。YAGレーザーのオシレーターが発振は10Hz

表 I レーザー蒸着法による成膜条件

雰囲気ガス	酸素	~400 mTorr
	窒素	400 mTorr
	二酸化炭素	~400 mTorr
レーザー波長	266 nm	
繰り返し周波数	2 Hz*	
エネルギー密度	~2 J/cm <sup>2</sup>	
ターゲット	MgO, HOPG (highly oriented pyrolytic graphite)	
基板間距離	20 ~ 30 mm	
基板	Si, MgO, Sapphire, SrTiO	
基板温度	R.T. ~ 750°C	
成膜時間	HOPG	~30 min
	MgO	~30 min

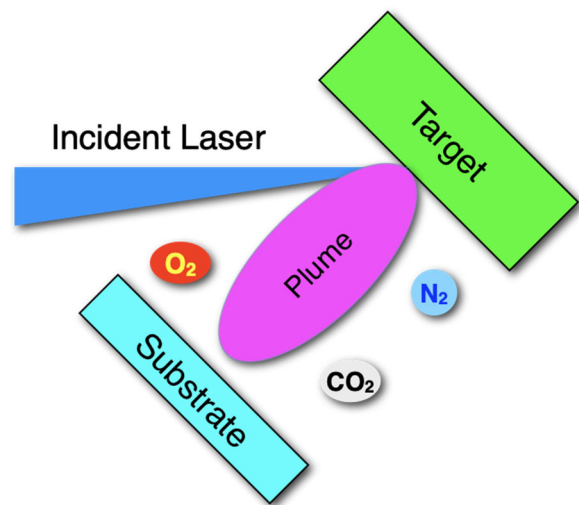


図1 レーザー蒸着法による成膜。  
酸素、窒素、二酸化炭素中での成膜を行った。

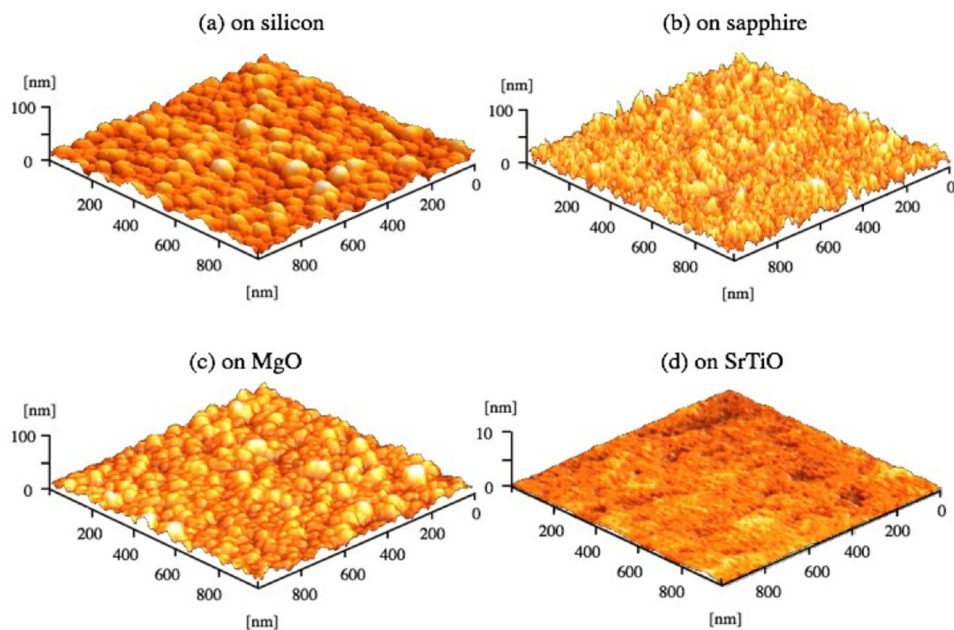


図2 AFMによる表面粗さ。基板はそれぞれ(a)シリコン(b)サファイア(c)酸化マグネシウム(d)チタン酸ストロンチウムである。

であるが、レーザー蒸着に十分なレーザー強度を得るために、Qスイッチを2Hzで同期するSlower-Qswitch法を用いている<sup>6)</sup>。炭素系材料成膜の基板として、チタン酸ストロンチウム(SrTiO<sub>3</sub>)、酸化マグネシウム(MgO)とシリコン(Si)基板を、MgO成膜にはSi基板のみを用いた。表1に各種実験条件を示している。

成膜後は、リガクのUltimaIVとSmartLabを用いたX線回折によりMgO膜の結晶性と配向性を評価し、X線反射率測定(XRR)により膜厚を評価した。また、面内配向の評価には図2に示すようなインプレーンXRD測定を用いている。炭素系膜についてはラマン測定により評価を行い、原子間力顕微鏡(AFM)により表面形態を観察した。

## 2・2 シミュレーションの概要

シリコン基板上でのMgOと炭素の六員環の安定性を密度汎関数法を用いて吸着エネルギーで評価している。シミュレーションは東北大学流体研究所より、ソフトウェアパッケージであるDMol3を用いて行なった。MgOの分子モデルはMaterial Studioを用いて構築し、GGA法で計算を行なっている<sup>7)</sup>。

欠陥によるMgOの格子定数の変化については、GNUにより配布されているabinit(URL:www.abinit.org)を用いて、LDA及びGGAを用いた格子の最適化を行っている<sup>4)</sup>。ソースコードからabinitとOpemPMI(URL:www.open-mpi.org)のコンパイルを行い、MacOS上のDarwinで並列処理により計算を行なった。

## 3. 結果と考察

### 3・1 炭素系膜

二酸化炭素での「優しい酸化雰囲気」ではチタン酸スト

ロンチウム(SrTiO<sub>3</sub>)上でグラフェンが1層ずつ成長(レーザー・バイ・レイヤー成長)することを報告している。更に、基板として、シリコン・MgO・サファイアを用いて成膜を行い、その表面のAFM像を図2に示す。SrTiO<sub>3</sub>基板上

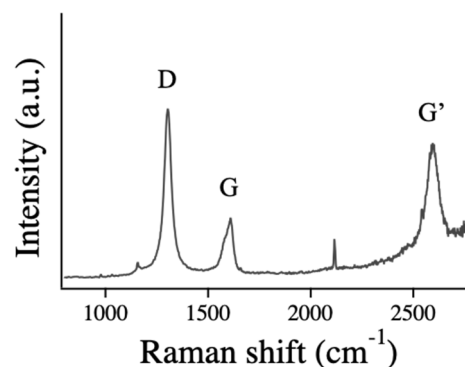


図3 二酸化炭素中で成長したグラフェンのラマンスペクトル。

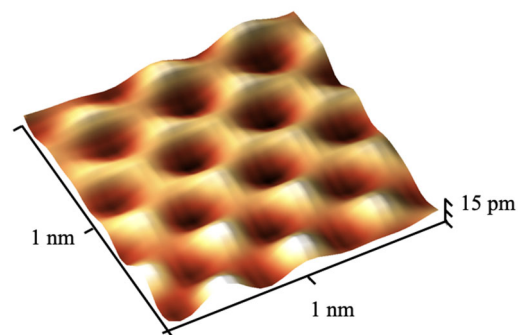
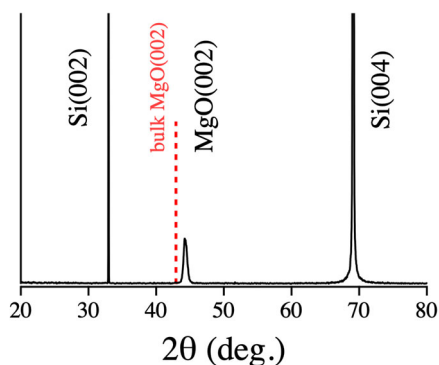


図4 原子間力顕微鏡像(AFM)。二酸化炭素中で120秒の堆積時間の試料の表面。

(a) surface normal



(b) out of plane

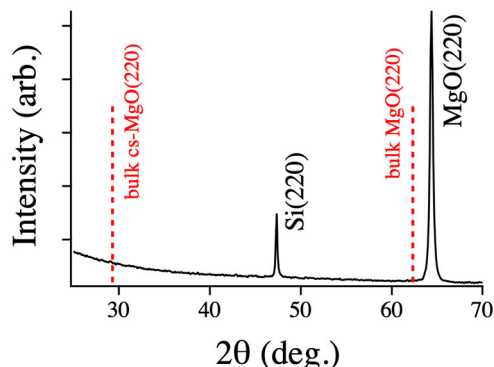


図5 X線回折評価。(a)面垂直方向、(b)面内の  $\theta$ - $2\theta$  法のスペクトル。赤点線はバルク材のピークの位置を示す。

では平坦な膜表面がその他の基板では平坦性が保たれていない。SrTiO<sub>3</sub>上では Ra $\sim$ 0.3 nm の表面粗さが、サファイア、MgO、Si 基板のそれぞれで Ra が、6, 4, 4 nm を示した。特に Si 基板上ではボール状に成長しているが、ボール状成長は玉ねぎ状に炭素が成長しているとの報告もある<sup>9)</sup>。

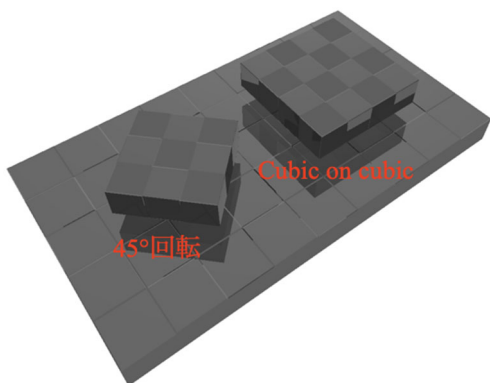


図6 MgO 結晶の面内配向性。基板格子に対して 45 度回転する場合と cubic on cubic 成長がある。

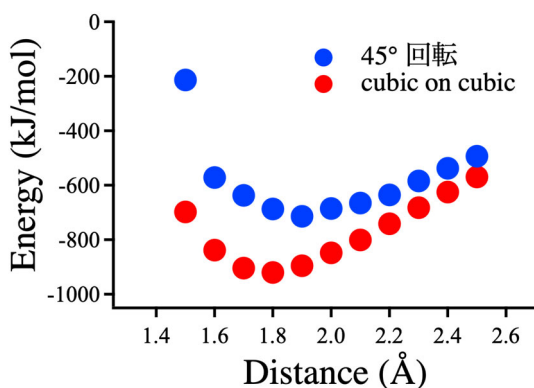


図7 シリコン基板上での MgO 結晶の安定性。シリコン基板上での吸着エネルギーを示す。

フラットな表面を示した SrTiO<sub>3</sub> 基板上に成長した膜のラマンスペクトルを図3に示す。炭素原子の平面内運動に由来する 1580 cm<sup>-1</sup> の G バンド、構造の乱れと欠陥に起因する 1300 $\sim$ 1400 程度に現れる D バンド (disorder band)、そして、G' (G プライム) と呼ばれる 2 二次の二フォノン散乱によるピークが確認された。測定には励起光源として 750nm を用いたため、高波数側での検出器の感度を補正している。米国の National Institute of Science and Technology (NIST) から提供されている標準試料 (Standard Reference Materials (SRM) 2241) 用いて補正は行われた<sup>8)</sup>。

平坦な表面を持つ膜が成長する SrTiO<sub>3</sub> 上での成膜では、ステップ基板を用いた場合、60 秒でまた表面が平坦になることが AFM により観察され、1 層ずつ成長 (layer by layer 成長) が確認された。2D フーリエ変換を用いた 60 秒成膜後の表面の AFM 像からはグラフェンの六員環が確認できる (図4)。

各種基板上での炭素材料の安定性を DMol3 によって検討した。1 個の六員環で検討を始めたが、周期境界で六員環が安定せず、大きな周期条件が必要になることが分かった。現在、周期条件と六員環モデルの大きさ、終端などについての検討を行っている。

### 3・2 酸化マグネシウム (MgO) 膜

グラフェンやシリコンカーバイドなどの基板上での成長をシミュレーションで評価することを東北大学流体研究所と検討している。まずはじめにシンプルな系として、面心立法格子をもつ酸化マグネシウム (MgO) のシリコン基板上での安定性について評価した。

酸素雰囲気中でシリコン基板上に成長した MgO は X 線回折  $\theta$ - $2\theta$  法による基板垂直方向と面内評価により、図5に

示すように単結晶成長していることが分かった。しかし、通常のバルクと比較して、MgO のピークが高角度側にシフトしている。これは、シリコン基板上に成長した MgO の格子定数が縮んでいることを示している。

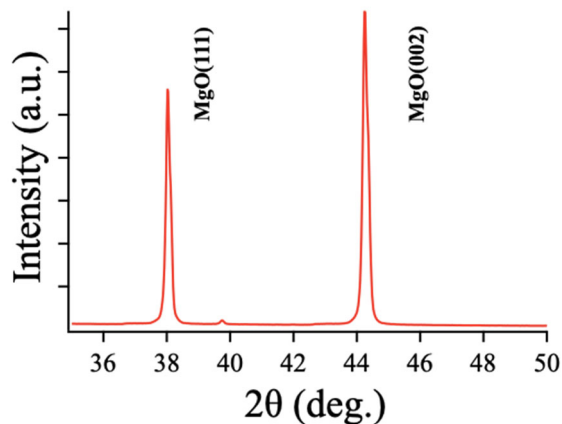


図8 二酸化炭素雰囲気中で成長した MgO 薄膜の XRD スペクトル三枝雰囲気と同様にピークの高角度下側へのシフトが確認できる。

MgO の面内配向性は、図6のように 45 度回転か cubic on cubic 成長するが、シリコン格子に対して 45 度回転する報告が多い。しかし、今回の結果からは、MgO は回転しておらず、cubic on cubic 成長していることも分かった。そこで、シリコン基板上での MgO の安定性を評価するために、密度汎関数法を用いてシリコン基板上での MgO の吸着エネルギーを見積もってみた。その結果を図7に示した。cubic on cubic 成長の方が安定している結果となり、実験結果と一致することが分かった。

更に、二酸化炭素中でシリコン基板上への MgO 薄膜を成膜したところ、酸素雰囲気と比較して二酸化炭素中では広い範囲で MgO が多結晶として結晶成長することが分かった。一例として、二酸化炭素雰囲気 160 mTorr、基板温度 750 度で 30 分の成膜を行なった MgO 薄膜の XRD スペクトルを図8として示す。二酸化炭素中で成膜された MgO 薄膜の MgO(111) と MgO(002) のピークも、酸素雰囲気での成長と同様に高角度側にシフトしていることが確認できた。また、これら2つのピークから、MgO の格子定数は、 $4.15\text{\AA}$  と見積もれる。

欠陥モデルでの密度汎関数計算では擬ポテンシャル法による評価により、MgO 格子の収縮を報告している。酸素欠損でも、酸素過多であっても格子定数は伸長する。金属原子についても同様に格子定数は伸びることが分かっている。Mg と酸素のペアで抜けていく時に格子は収縮する

ことを報告している。現在は、PAW(projector augmented wave method)法による欠陥モデルでの格子定数の最適化を進めている。効率敵な計算手法により、より大きな supercell での計算が実用的な時間で可能になると期待される。

## 謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団の研究助成金(AF-2017219)により実施したことを付記して謝意を表します。本研究内容は、同じく天田財団の国際会議等参加助成を受け、オーストラリア・パースで開催された国際材料学会(International Union of Materials Research Societies - International Conference in Asia, IUMRS-ICA2019)でのシンポジウム運営と招待講演を行いました。また、理論計算では東北大学流体研究所の公募型共同研究事業(J19L016, J20I071)の助成を受けています。

## 参考文献

- 1) M. Yoshimoto, K. Yoshida, H. Maruta, Y. Hishitani, H. Koinuma, S. Nishio, M. Kakihara, T. Tachibana : Nature, 340 (1999), 399.
- 2) M. H. S. Deville : Compt. Rend., 873 (1864), 59.
- 3) S. Kaneko, K. Akiyama, H. Funakubo, M. Yoshimoto : Phys. Rev. B, 054503 (2006), 74.
- 4) S. Kaneko, T. Nagano, K. Akiyama, T. Ito, M. Yasui, Y. Hirabayashi, H. Funakubo, M. Yoshimoto : J. Appl. Phys., 073523 (2010), 107.
- 5) S. Kaneko, H. Torii, M. Soga, K. Akiyama, M. Iwaya, M. Yoshimoto, T. Amazawa : Jpn. J. Appl. Phys., 01AC02 (2012), 51.
- 6) S. Kaneko and Y. Shimizu and S. Ohya : Jpn. J. Appl. Phys., 4870 (2001), 40.
- 7) S. Kaneko, T. Tokumasu, Y. Nakamaru, C. Kokubun, K. Konda, M. Yasui, M. Kurouchi, M. Can, S. Shawuti, R. Sudo, T. Endo, S. Yasuhara, A. Matsuda, M. Yoshimoto : J. Appl. Phys., SAAD06 (2019), 58.
- 8) S. Kaneko, T. Ito, C. Kato, S. Tanaka, S. Yasuhara, A. Matsuda, M. Yoshimoto : ACS Omega, 1523 (2017), 2
- 9) W. C. Yen, Y. Z. Chen, C. H. Yeh, J. H. He, P. W. Chiu, and Y. L. Chueh : Scientific Report 4739, (2014), 4.