

[21001]

イオン注入法によるチタン・シリコン・アルミ不定比化合物薄膜成長過程の その場観察

In-situ Observation of Growth Processes of Titanium, Silicon, Aluminum Non-stoichiometric Compound Thin Films due to Ion Implantation

粕壁善隆^{#,A)}, 霜田拓悠^{A)}, 山本春也^{B)}

Yoshitaka Kasukabe^{#,A)}, Hiroyuki Shimoda^{A)}, Shunya Yamamoto^{B)}

^{A)} Global Learning Center, Tohoku University

^{B)} Department of Advanced Functional Materials Research QST

Abstract

Nitrogen ions (N_2^+) with 62keV were implanted into the 100-nm-thick Ti films of both hcp-Ti and TiH_x held at room temperature in the 400kV TEM equipped with EELS, connected to an ion accelerator at QST-Takasaki. Different from the formation of TiN_y by nitriding TiH_x without changing the Ti sublattice, hcp-Ti sublattices are epitaxially transformed into fcc-Ti sublattices during the formation of TiN_y due to the occupation by N atoms, partially inheriting the hcp-Ti atomic arrangements. The growth processes of non-stoichiometric compound $Ti_{1-x}Al_xN$ thin films have also been characterized.

Keyword: growth control, ion implantation, in-situ observation, non-stoichiometric compound

1. はじめに

チタン(Ti)は、配位子として窒素(N)を取り込むことにより構造変態を起こし、N との不定比化合物を作る。不定比化合物チタン窒化物(TiN_y)は、窒素の量が増加するにつれて hcp 構造から NaCl 型構造に変化し、共有結合性、金属結合性、イオン結合性を合わせ持ち応用上からも興味ある物性を示す^{[1]-[5]}。例えば、共有結合性は Ti 窒化物の硬度や高温特性を向上させ、切削工具等の被覆材としての耐摩耗性の向上等に寄与する^{[2], [4]}。また、金属結合性による電気伝導性と共有結合性による化学的安定性を合わせ持つ特性は、シリコン基板のアルミニウム系配線デバイスの電気伝導性拡散障壁層への応用の際に重要となる^{[6]-[13]}。

シリコン・チタン窒化物は、次世代電子デバイスの高誘電薄膜材料の重要な素材として注目されている。非晶質 Si_3N_4 はバンドギャップが大きいことから CMOS 型トランジスターやフラッシュメモリーへ、六方晶の Si_3N_4 は軽量かつ高温でも高強度を保つことから発電用のエンジン部品、摺動材等への応用に向けた研究が盛んに行われている。

さらに、ダイヤモンド以上の高度が期待される TiN/Si_3N_4 系の界面の原子レベルでの構造の違い、配向の相違により、その超高度の発現に影響があることが明らかとなり界面の原子構造・配向の重要性が指摘されている。最近、立方晶スピネル型 Si_3N_4 がドイツの Zerr 等によりはじめて高温高压下 (2000K を越える温度、15 GPa) で合成され、4eV 程度のバンドギャップを持つ直接遷移型の新しい半導体となることが理論的に予想され注目を集めている。また、立方晶スピネル型不定比化合物 $Si_{3-x}Ti_xN_{4-y}$ 薄膜は Si, Ti, N の組成比によりバンドギャップの制御が可能な半導体となることが米国の Ching 等により理論的に予想され、その合成が実験的に望まれている。

そこで、結晶性の良い $Si_{3-x}Ti_xN_{4-y}$ 薄膜の合成法が確立されれば、青色発光ダイオードとしての応用も期待される。しかし、このように注目されているシリコン・チタン窒化物でもその形成機構が十分に解明されていないため結晶性のよい $Si_{3-x}Ti_xN_{4-y}$ 薄膜の合成には至っていないのが国内外の現状であり、上述の特性を充分にいかした材料開発には至っていない。

一方、イオン注入法、イオンビームアシスト蒸着法、マグネトロンスパッタリング法等により作製された Ti 窒化物薄膜のこれまでの研究から、これらの耐摩耗特性、拡散障壁特性、電気伝導特性あるいは弾性特性が Ti 窒化物薄膜層の基板との配向性に依存することが明らかとなってきた。しかしながら、Ti 窒化物薄膜の配向性の制御およびエピタキシャル窒化 Ti 薄膜の優先配向性の形成機構に関する研究は十分ではなく、とりわけ注入過程での最大窒素濃度、注入温度と窒化物形成機構との関係は明らかではない。上述のように注目されているシリコン・チタン窒化物でもその形成機構が十分に解明されていないため結晶性のよい $Si_{3-x}Ti_xN_{4-y}$ 等の機能性薄膜の合成には至っていないのが国内外の現状であり、上述の特性を充分にいかした材料開発には至っていない。

本研究では、窒素イオン注入法によるチタン窒化物薄膜の形成過程を透過電子顕微鏡(TEM)法及び電子エネルギー損失分光(EELS)法でその場観察・評価し、離散的変分(discrete variational (DV)) $-X\alpha$ 法による分子軌道計算による電子状態の評価と合わせて、窒化 Ti 薄膜の形成機構における注入過程での最大窒素濃度、注入温度の役割及び配向の制御性に関する知見を得て、チタン・シリコン窒化物薄膜の機能性材料としての応用に関する情報を引き出すことを目指している。これらの窒化物が形成される過程で起こる結合状態の動的変化に関する知見から、電氣的

[21001]

特性や硬度などの物性の制御に関する情報を得て立方晶スピネル型構造を含めたシリコン、アルミニウムおよびチタンの窒化物の不定比物性と高機能化に関する有用な指針を得る。なお、実験に際して Ti 等は大气との反応性が高いため、イオン注入後大气に曝すことなく薄膜の構造および電子状態をその場観察・評価する必要があり、QST-Takasaki イオン照射研究施設 (TIARA) の加速器結合型多機能分析電子顕微鏡^[14]を主に使用した。

2. 実験方法

超高真空中 ($\sim 4 \times 10^{-9}$ Torr) で NaCl (001) 基板表面を 400°C で 20 分間加熱清浄化した NaCl (001) 面上に、RHEED でその場観察しながら電子線加熱蒸着法により室温で Ti 薄膜を作製する。蒸着速度は $10\text{nm}/\text{min}$ 、膜厚は 100nm であった。作製した膜厚 100nm の Ti 薄膜に室温で 62keV の N_2^+ イオンを注入した際の膜の結晶構造の変化を TEM でその場観察し、蒸着 Ti 薄膜の原子配列をうまく継承する変態に伴って TiN_x が形成される過程を明らかにする。イオン注入は主として量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所イオン照射研究施設 (TIARA) の加速器結合型 400kV 多機能分析電子顕微鏡内で行った。蒸着 Ti 薄膜に室温で 62keV の窒素イオン (N_2^+) を試料表面の垂線に対して 30° の角度で注入した。これらの注入イオンの 100nm の Ti 膜内での平均飛程と深さ分布を TRIM コードを用いたモンテカルロシミュレーションにより評価し、ほとんどの注入粒子が膜内に留まっているエネルギーとして注入エネルギーを設定した。

Ti 薄膜中の注入原子濃度はファラデーカップの電流値から計算される注入量から見積もった。本研究におけるイオンの最大注入量は 6×10^{17} 個/ cm^2 であり、これは注入原子とチタン原子の比率が 1.06 の場合に相当する。加速器結合型 400kV TEM (JEOL 4000FX) 中で窒素イオンを Ti 薄膜に注入しながらその場観察を行い、結晶構造の変化を明らかにした。また、 400kV TEM に付属する電子エネルギー損失分光装置 (EELS) により、Ti 薄膜の窒化過程における電子状態変化をその場観察・評価する。特に、窒素イオンの注入とともにプラズモンを励起することによる損失ピークの化学シフトに着目する。さらに、内殻の電子の励起による損失ピーク、特に N の K および Ti の $L_{2,3}$ ピークの窒素注入量による変化に注意を払う。これらの実験による電子状態 (結合状態) の変化の観察結果および分子軌道計算結果に基づき、窒化チタンの形成機構及び物性発現機構等についての知見を得る。

これまでの結果から、六方単結晶 AlN の c 面 (0001) を前駆体として TiCl_4 を用いることで $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜の成長メカニズムを明らかにする。

3. 結果と考察

3.1 蒸着 Ti 薄膜の窒化過程での EELS 観察

図 1 に室温で蒸着した Ti 薄膜に窒素を注入したときの EELS スペクトルの変化を示す。(a)、(b) は注

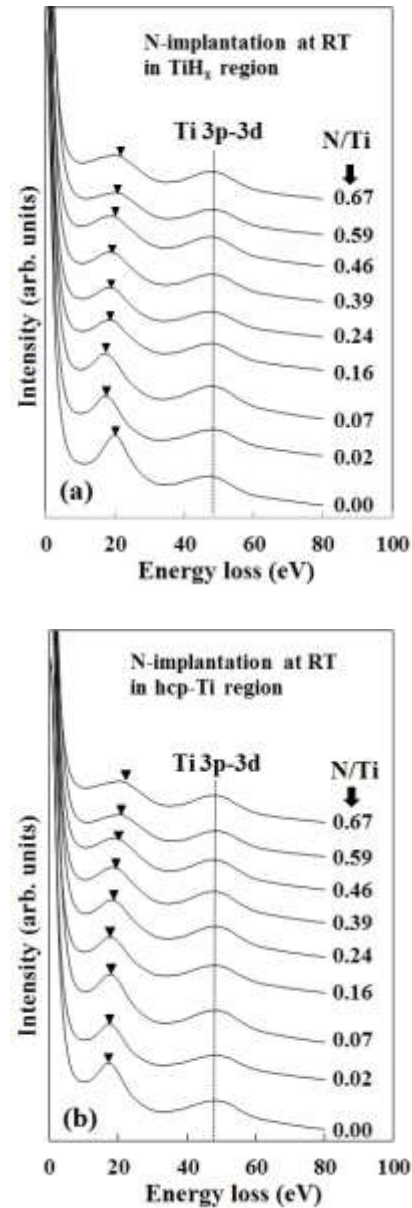


Figure 1. Variation of EELS spectra with the N-concentration (a) in TiH_x region and (b) in hcp-Ti region. Solid triangles and solid lines indicate the energy loss peaks due to plasmon excitation and due to the Ti 3p-3d resonant photoemission.

入前には (110) 配向 TiH_x と (03.5) 配向および $(\bar{2}1\cdot0)$ 配向の hcp-Ti がそれぞれ成長していた領域から得られたものである。両図とも Ti 3p-3d で示す損失ピーク (約 47eV) は Ti の 3p と 3d の電子による共鳴光電子放出、すなわち、

$\text{Ti } 3p^6 3d^2 \rightarrow \text{Ti } 3p^5 3d^3 \rightarrow \text{Ti } 3p^6 3d^1 + e^-$ によるものである^[15]。このピーク位置にほとんど変化がないことから、窒素注入過程で Ti の 3p 以下の内殻電子の電子状態には変化がないと判断される。

[21001]

図 1 (a) の未注入のスペクトルにおける 20.0eV の損失ピークは Ti 3d と H 1s 軌道の結合性軌道からなる価電子帯の電子のプラズモンピークであり、このピークは窒素注入の初期段階の $N/Ti=0.02-0.07$ の注入過程で低損失エネルギー側に移動している。これは、加熱により Ti 3d と H 1s による結合性軌道の電子が反結合性軌道に励起され、H が Ti から解離し Ti と H の結合軌道が減少し、プラズモン励起に寄与する電子が減少したことによる。Ti と配位子である H 原子との結合状態によってプラズモンのピークがダイナミックに変化することが分かり、Ti と配位子との結合状態を知る指標となると考えられる。 $N/Ti=0.07$ のプラズモン励起によるピーク 17.5eV は図 1 (b) の hcp-Ti 領域の未注入段階でのプラズモンピークの値と同じであり、Ti に結合した水素原子がほぼなくなっていることを示している。なお、17.5eV の損失ピークは Ti のバルクプラズモンの励起によるピーク（プラズモンピーク）である^[17]。これらのピークはその後の注入とともに高損失エネルギー側に移動している。これは、窒化の進行に伴い Ti と N の結合軌道が増え、Ti 3d と N 2p 軌道の混成軌道からなる価電子帯の電子密度が増加し、プラズモン励起による損失エネルギーが大きくなったことによる。

図 2 (a) の $N/Ti=0.962$ のプラズモンピーク値 (24.5eV) は、Pflüger et al. による TiN のバル

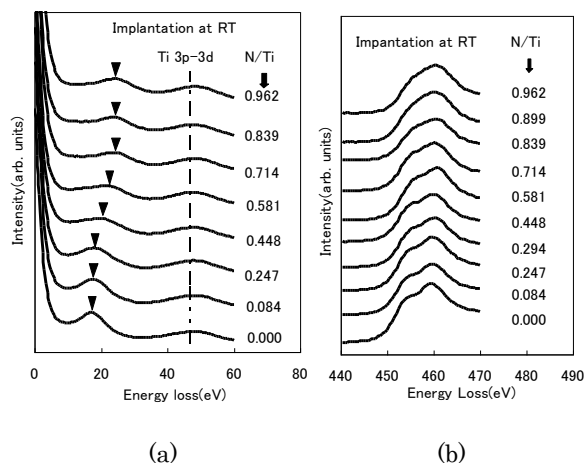


Figure 2. Variation of the energy loss peaks due to plasmon excitation with the N-concentration (a) and in TiH_x region and due to electron excitation of $Ti2p$ ($L_{2,3}$).

クプラズモンの値 (24.9eV) とほぼ一致している^[1]。窒素注入過程での $Ti2p$ ($L_{2,3}$) 電子励起による損失ピークの変化を図 2 (b) に示す。 $Ti2p$ ($L_{2,3}$) 電子励起による損失ピークの分解能は通常より明瞭ではないが、これは薄膜の厚さが 100nm と厚く、多重散乱が起きているためである。図 2 (b) から $Ti2p$ ($L_{2,3}$) 電子励起による 2 つの損失ピークそれぞれ半値幅が窒素注入とともに広くなり、ピークの分離が曖昧となっ

てきていることが分かる。これは、 $Ti2p$ 電子の励起先の $Ti3d$ 軌道が $N2p$ 軌道との混成のために半値幅が広くなることによる、言い換えれば窒化の進行によると考えられる。 $Ti3d$ 軌道が $N2p$ 軌道との混成のために半値幅が広くなり、フェルミレベル近傍の電子密度が増えるように電子状態が変化することが、電気伝導性の向上に寄与することが分かった。

hcp-Ti 領域と TiH_x 領域の窒化過程でのそれぞれの EELS スペクトルの $N1s$ と $Ti3d$ 電子に関するエネルギー損失ピークの面積の比を比較した結果を図 3 に示す。図 3 の縦軸は、それぞれの注入段階におけ

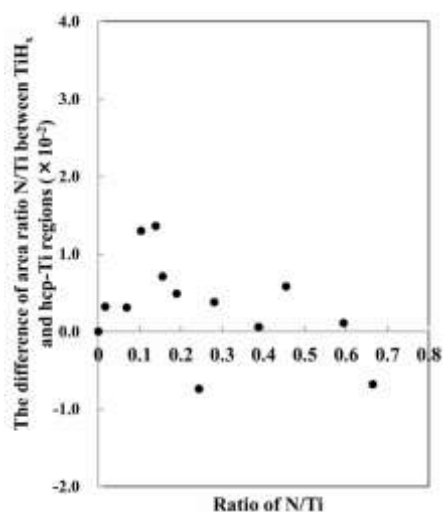


Figure 3. Variation of the difference of the net areas of the energy loss peaks concerning N 1s (K) and Ti 2p ($L_{2,3}$) electrons in electron energy loss spectra for TiH_x and hcp-Ti regions with the increase in the concentration ratio N/Ti . The vertical axis is the difference of the area ratios, (the area ratio for TiH_x region) - (that for hcp-Ti region)

る、 TiH_x 領域における N 1s (K) のピーク面積と $Ti2p$ ($L_{2,3}$) のピークの面積との比 (N のピーク面積を Ti のピーク面積で割った値) と hcp-Ti 領域におけるそれぞれのピークの面積の比との差 (TiH_x 領域の面積比から hcp-Ti 領域の面積比を引いた値) である。この差が正である時には、hcp-Ti 領域よりもむしろ TiH_x 領域の八面体位置を優先的に N 原子が占有していることを意味する。図 3 において、 $N/Ti \approx 0.18$ で極大値を取ったのち、 $N/Ti \approx 0.25$ 以降でほぼ 0 に近い値を取っている。そこで、この $N/Ti=0.25$ を臨界値と定義する。この臨界値よりも低注入側では、面積比の差が正の値を取っており、hcp-Ti 領域中のチタン副格子よりもむしろ TiH_x 領域のチタン副格子の八面体位置に窒素原子がより多く存在していることを示している。TEM の解析結果から、 TiH_x 領域への窒素注入は水素の脱離を誘起するが、hcp-Ti への変態は起こさないことが示されている。すなわち、水素

[ここに入力]

[21001]

を脱離した TiH_x はエネルギー的に不安定になっており、注入された窒素を積極的にそのチタン副格子の八面体位置に取り込もうとしていると考えられる。これは、(110)配向 TiH_x が窒素注入により、その配向性を維持したまま (110) 配向 TiN_y に変態成長している TEM の結果とも一致している。

一方、平衡状態において hcp-Ti 格子の八面体位置に窒素が侵入する量は、窒素の固溶限が存在するため TiH_x 領域の水素原子を放出した fcc-Ti 副格子に侵入する窒素原子の数に比べて少なくなると考えられる。hcp-Ti の窒素の固溶限は 20at% であり、これは本実験結果の臨界値 $N/\text{Ti}=0.25$ に相当する。この臨界値 $N/\text{Ti}=0.25$ を超えて、窒素原子が hcp-Ti 格子の八面体位置を占めるためには、fcc-Ti 副格子を持つ TiN_y に変態しなければならない。この hcp-fcc 格子変態はエネルギーを要するため、窒素注入の初期段階で容易に起こるものではないと考えられる。これらのことから、図 3 の $N/\text{Ti} < 0.25$ の注入初期段階では面積比の差は正の値を示す、すなわち、八面体位置を占有する窒素原子の数は TiH_x 領域よりも hcp-Ti 領域の方が少なくなるといえる。

ところで、図 3 において、臨界値 $N/\text{Ti}=0.25$ を超えると、面積比の差はほとんど見られなくなる。これは、hcp-fcc 格子変態が起こることで TiN_y が成長し、その結果として、その八面体位置を占有する窒素原子の数が増加したためと考えられる。ここで、hcp-Ti から変態した fcc-Ti 副格子は、水素を脱離した TiH_x の fcc-Ti 副格子と同じであり、それゆえ臨界値以降の高注入領域では面積比の差がなくなるものと考えられる。

3.2 分子軌道計算による窒化チタンの形成機構評価

臨界濃度比 $N/\text{Ti}=0.25$ は、以下のように窒素注入による hcp-fcc 変態メカニズムと密接に関連してい

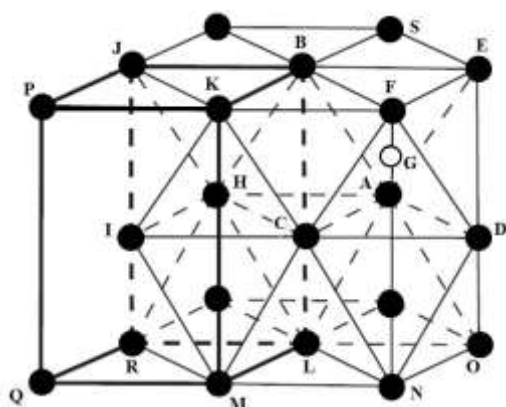


Figure 4. The parallelogram prisms BKFE-LMNO and JPKB-RQML are a unit cell of hcp-Ti with two Ti atoms, respectively. Solid circles and an open circle represent Ti atoms and a N atom, respectively.

ることが見出されている。図 4 は黒丸で示す hcp-Ti の 2 つの単位胞 BKFE-LMNO と JPKB-RQML 中に 1 つの窒素原子 (白丸 G で示す) を占有する状態を示している。窒素原子 G は八面体 ABCDEF の中心 (八面体位置) を占有している。この 2 つの単位胞中にはチタン原子が 4 個あることになり、濃度比としては、 $N/\text{Ti}=1/4=0.25$ となる。この値は原子数濃度 (at%) では $1/(4+1)=20\text{at}\%$ で、hcp-Ti の窒素の固溶限に相当する。この臨界濃度 $N/\text{Ti}=0.25$ からさらに窒素注入量を増やすと、窒素を占有しない単位胞の 8 面

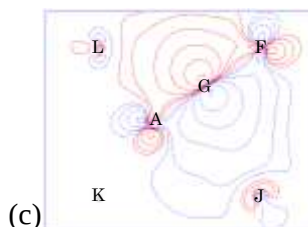
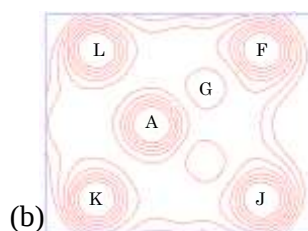
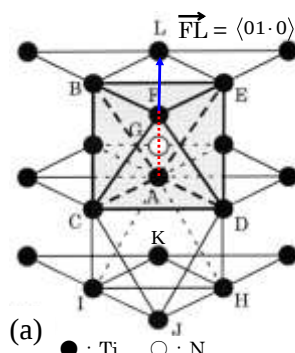


Figure 5. (a) Schematic illustration of the Ti_{19} cluster without a nitrogen atom indicated by an open circle G, and Ti_{19}N cluster with a nitrogen atom, G. (b) the contour map of the electron density of the Ti_{19} cluster, which are drawn for the $\{21\cdot0\}$ plane including Ti atoms denoted by A, L, F and J in (a). (c) the contour map of the wavefunction of the mainly $\text{Ti}3d\text{-N}2p$ bonding orbital with the energy eigenvalue of -5.9715 eV, which are drawn for the $\{21\cdot0\}$ plane including Ti atoms denoted by A, L, F and J in (a). Atoms denoted by A-L correspond to the same ones in (a)-(c). Solid and broken lines indicate plus and minus signs of the wavefunction, respectively.

[ここに入力]

[21001]

体位置を占有することになる。このとき、次の窒素が八面体 HJICBK の中心（八面体位置）を占有することで原子面 BEFKJ と原子面 ADCIH の間の結合力が弱くなり、原子面 BEFKJ の滑りが起こり始め、この原子面全体の集団的な滑り、その結果としての hcp-fcc 変態が起こると考えられる。すなわち、この原子面 BEFKJ の滑りが hcp-fcc 格子変態の核となるということが出来る。なお、DV-X α 法による分子軌道計算による電子状態の評価から、図 4 の八面体 ABCDEF のように中心を窒素原子が占めるような八面体の Ti-Ti 結合は弱くなり、八面体 ACDHIJ のような窒素原子が占有しない八面体の Ti-Ti 結合は変わらないか少し強くなる。八面体位置の窒素の占有による Ti-Ti 結合の弱まりは格子面間隔、特に c 軸方向の膨張をもたらす。この格子膨張は TEM 観察における格子定数の測定結果でも確認されている。図 5 の A-G、F-G 結合は八面体 ABCDEF の Ti-Ti 結合と比較して相対的に大きい。従って、A-G、F-G 結合が強くなることにより、(00 $\cdot$ 1) 面上の FL 方向に応力が誘起される。この応力により F 原子が図 5 の三角形 BEF の重心に移動することで hcp-fcc の格子変態を誘起すると考えられる。この hcp-fcc 変態過程でエピタキシャル配向をもたらすものは正方形の原子配列、たとえば図 5 の CDHI の正方形の原子配列が、hcp-fcc 変態後の fcc-Ti の正方形の原子配列へ継承されることであると考えられる。hcp-Ti の八面体位置の窒素の占有による強い Ti-N 結合の形成と Ti-Ti 結合の弱まりによる (00 $\cdot$ 1) 面の集団的原子の移動と hcp-fcc 変態過程での局所的正方形の原子配列の継承が hcp-fcc 変態および TiN_y のエピタキシャル形成の起

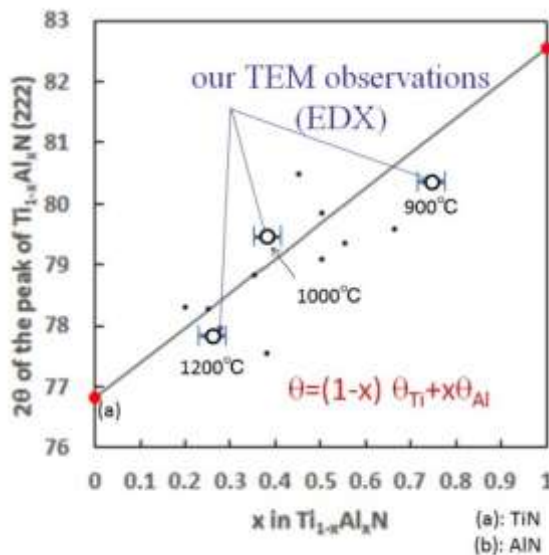


Figure 6. The position of the peaks corresponding to cubic $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (222) in X-ray diffraction pattern.

[ここに入力]

源であると結論づけられる。

これまでの結果から、六方単結晶 AlN の c 面 (0001) を前駆体として TiCl_4 ^[18] を用いることで $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜の成長メカニズムを以下の通り明らかにした。図 6 に 800–1200°C の単結晶 AlN (0001) 面上に成長した $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜の 222 回折線のピーク位置を示す。直線 (a)–(b) はベガードの法則にしたがったときの 222 回折線の理論的なピーク位置を示す。図 6 では、今回の実験結果の点に加えてこれまで報告のあった実験結果^[17] をまとめている。これらの結果から、ベガードの法則に従って、基板温度を上昇させるにしたがって、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜の Ti 濃度を増やすことができることを見出した。

図 7 は単結晶 AlN (0001) 面上に (a) 800°C、(b) 900°C、(c) 1000°C 及び (d) 1200°C で成長した $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜の表面形態を示す SEM 像である。1000°C 以下での表面形態は平坦であり、温度が上昇するにつれて粒径は大きくなるものの、800°C から 1000°C の間で本質的な変化は観察されない。しかしながら、1200°C で成長した表面形態は 1000°C 以下の表面とは全く異なり、粒径がかなり小さく、コラム構造をとって成長しているものがあることが分かる。この基板温度による表面形態の相違は、 TiCl_4 と AlN の間での反応性の相違により起こったと考えられる。一般的に温度が上

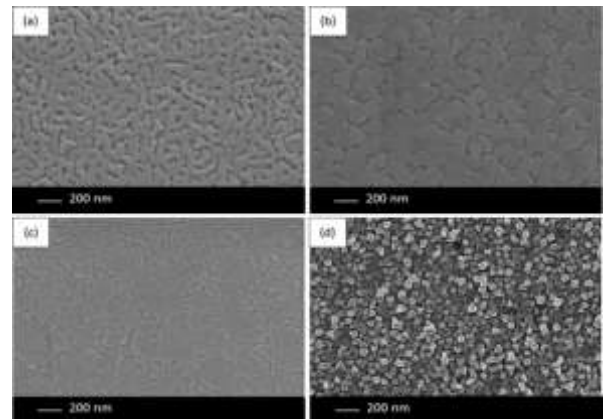


Figure 7. Surface morphologies of the layers fabricated on monocrystalline AlN at (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C and (d) 1200°C observed by FEG-SEM.

昇すると反応速度も大きくなる。このシステムにおいて反応速度が上昇すると、 TiCl_4 が AlN 基板表面に到達するやいなや両者は反応し、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜がコラム構造で成長することが可能となると考えられる。1000°C 以下では 1200°C に比較して反応速度が低いため、反応により固着するまで表面上で十分拡散する時間が存在し、結果として成長する薄膜が平滑になることができると考えられる。

図 8 に 1200°C で 15 分間成長させた $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜の断面 TEM 像を示す。この TEM 像から、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜が成長初期には AlN 基板に平行に成長しているものの、十分に成長が進むと島状成長が始まることが

[21001]

分かる。この薄膜を TEM に装備された EDX によりその組成を解析した結果、以下のことが明らかになった。図 8 に示された領域を分析し、表面部分を含めて平均 25-30% の Al を含み、ベガードの法則にしたがっていることが分かった。このことは 15 分の成長時間が $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜を作成するための反応時間とし

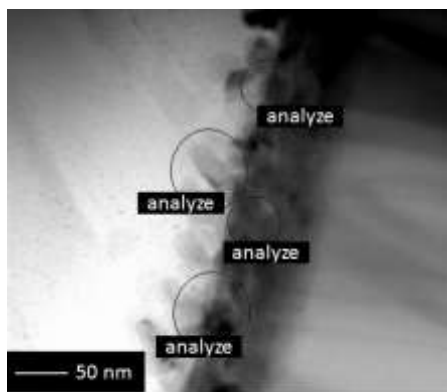


Figure 8. The cross section TEM image taken from the layer fabricated at 1200°C on monocrystalline AlN.

て十分であることを示している。900°C 及び 1000°C で成長した $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜についても同様に組成分析した結果、75-80% Al 及び 35-40% Al となり、ベガードの法則と一致することが分かった。

$\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜の表面形態に及ぼす H_2 キャリアガス流量の効果を評価するために、その流量をいくつか異なる状態に固定し、1200°C の単結晶 AlN 基板に 15 分間成長させた $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜の表面形態を調べた結果を図 9 に示す。図 9 の流量は、それぞれ (a) が 100 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute)、(b) が 1000 sccm、(c) が 2000 sccm である。図 9 (a)

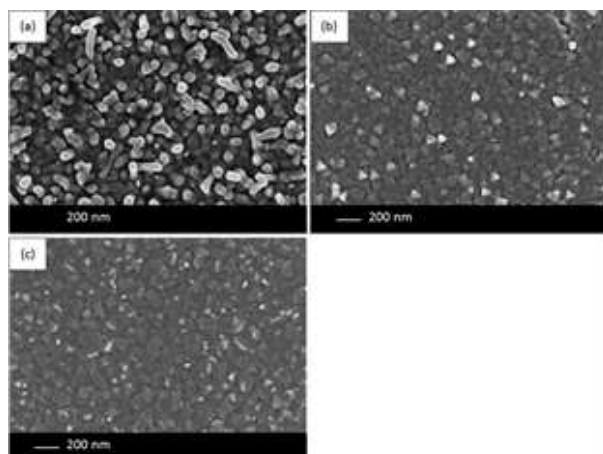


Figure 9. Surface morphologies of the layers fabricated on monocrystalline AlN at 1200°C with H_2 gas flux fixed at (a) 100 sccm, (b) 1000 sccm, (c) 2000 sccm observed by FEG-SEM.

ではコラム形態の多くの粒がランダムに存在しているのに対して、図 9 (b) 及び (c) では図 9 (a) に比較してかなり平坦な表面形態をしていることが分かる。これらの表面形態の相違は、 H_2 キャリアガス流による TiCl_4 の輸送と TiCl_4 と AlN との反応の関連から起こると考えられる。 H_2 キャリアガスの少ない状態 (図 9 (a)) では、 TiCl_4 と AlN との高い反応性のために、 TiCl_4 が AlN 基板上に到達するやいなや互いに反応し $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ がコラム状に優先的に成長し、結果としてラフな表面形態となると考えられる。一方、 H_2 キャリアガス流が十分大きければ、AlN 基板表面の様々な場所へ容易に広範囲に効果的に TiCl_4 が拡散していくことができるため、結果としてより平坦な表面形態となると考えられる。

図 10 に $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜の結晶性及び組成に及ぼす H_2 キャリアガス流量の効果を評価するために、その流量をいくつか異なる状態に固定し 1200°C の単結晶 AlN 基板に 15 分間成長させた $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜の X 線回折パターンを調べた結果を示す。図 10 の流量は、それぞれ (a) が 100 sccm、(b) が 1000 sccm、(c) が 2000 sccm である。図 10 で * で示されたピークは $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ の (222) に対応する。この * のピーク位置が

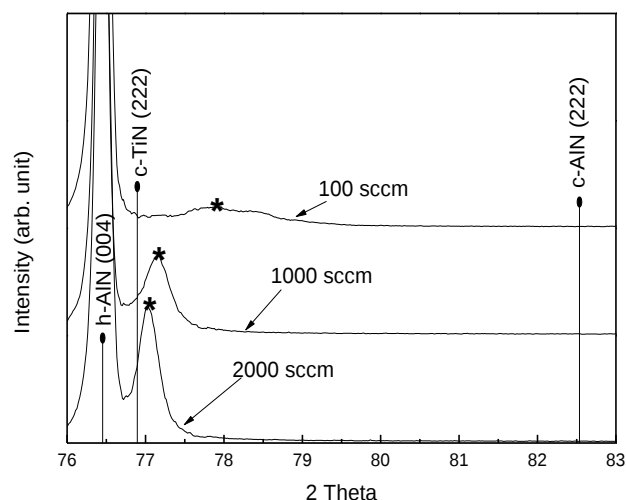


Figure 10. X-ray diffraction patterns of the layers fabricated on monocrystalline AlN at 1200°C with H_2 gas fixed at (a) 100 sccm, (b) 1000 sccm, (c) 2000 sccm. The marks of * indicate the position of the peak of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (222).

流量が大きくなるにつれて低角度側にシフトしており、Vegard の法則に従うことが明らかになっている $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ における Ti の濃度が大きく (x が小さく) なることが明らかとなった。さらに、流量が大きくなるにつれて $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (222) のピークがブロードな状態から鋭く大きなピークになっている。これは、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 粒の成長によるものと考えられる。

図 10 の実験において示されているように、1200°C の単結晶 AlN 基板上に H_2 キャリアガスを用いて TiCl_4 ガスを導入することで $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 不定比化合物を作成することができるが見出された。これ

[ここを入力]

[21001]

らの結果を $\text{AlN-TiCl}_4\text{-H}_2$ の 3 元系について 0.01 気圧, 1200°C でシミュレーションした状態図 (図 11 に示す) により考察する。このシミュレーションでは、閉系の平衡状態において計算されており、実際の実験系ではガス流量のある開放系であり、 AlN 基板表面近傍では、 TiCl_4 や AlN に比べて多量の H_2 がある状況にあると考えられ、図 11 の H_2 リッチの状態にあり、図 10 の実験結果が示すように、ほぼ $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 不定比化合物が形成されるものと考えられる。

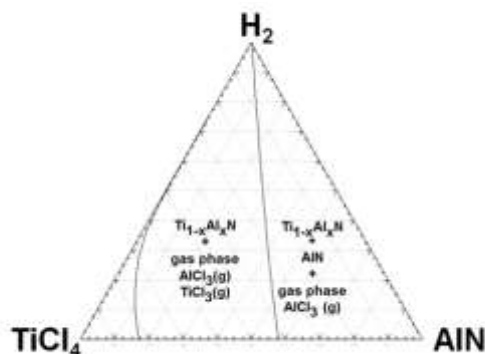


Figure 11. $\text{AlN-TiCl}_4\text{-H}_2$ ternary phase diagram simulated at 1200°C at 0.01 atm. Note that $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ lattice structure is cubic system, and AlN is hexagonal system. Main compounds existing in the gas phase are noted.

窒素のチタンへの親和性は窒素のアルミニウムへの親和性より強く、反応の初期段階では、 AlN 基板上に TiN 不定比化合物が優先的に作られ、 Al は拡散により TiN 不定比化合物に取り込まれて $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ になるものと、アルミニウム塩化物 (AlCl_3 , AlCl_2 , AlCl) のようなガスとなり基板から離れるものに分類される。したがって、基板温度が高いほど蒸発するアルミニウム塩化物が多くなり、結果として形成される $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 不定比化合物の Al の量 (x) が少なる。これは、図 8 で行ったような TEM に装備された EDX による組成分析において高温で形成された薄膜の方がより Al が少なくなるという結果を熱力学的な計算結果により裏付けられること示している。

これらのことは、基板温度や H_2 キャリアガス流量を制御することにより、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜の粒経、組成及び形態の制御が可能であることを示しており、デバイス材料作成に際して有用な情報である。

参考文献

- [1] J. Pfluger, J. Fink, W. Weber, K. -P. Bohnen and G. Crecelius: Phys. Rev. B, 30(1984), 1155-1163.
- [2] J. E. Sundgren: Thin Solid Films, 128(1985), 21-44.
- [3] F. Elstner, A. Ehrlich, H. Giegengack, H. Kupfer and F. Richter: J. Vac. Sci. & Technol. A, 12(1994), 476-483.
- [4] L. Jiang, H. Hanninen, J. Paro and V. Kauppiene: Metall. & Mater. Trans. A, 27(1996), 2796-2808.
- [5] D. C. Kothari, P. Scardi, S. Gialanella and L. Guzman: Philos. Mag. B, 61(1990), 627-637.
- [6] K.-Y. Min, M. Tarutani, M. Inoue and R. Shimizu: Jpn. J. [ここに入力]

- Appl. Phys., 33(1994), 3566-3570.
- [7] K.-Y. Min, S. Hohmann and R. Shimizu: Thin Solid Films, 295(1997), 1-4.
- [8] J. Narayan, P. Tiwari, X. Chen, J. Singh, R. Chowdhury and T. Zheleva: Appl. Phys. Lett., 61(1992), 1290-1292.
- [9] C. G. H. Walker, J. A. D. Matthew, C. A. Anderson and N. M. D. Brown: Surf. Sci., 412/413(1998), 405-414.
- [10] R. Banerjee, K. Singh, P. Ayyub, M. K. Totlani and A. K. Suri: J. Vac. Sci. & Technol. A, 21(2003), 310-317.
- [11] C.-S. Shin, D. Gall, N. Hellgren, J. Patscheider, I. Petrov and J. E. Greene: J. Appl. Phys., 93(2003), 6025-6028.
- [12] K. Sano, M. Oose and T. Kawakubo: Jpn. J. Appl. Phys., 34(1995), 3266-3270.
- [13] J. Bottiger, J. Chevallier, J. H. Petersen, N. Schell, W. Matz and A. M. Klich: J. Appl. Phys., 91(2002), 5429-5433.
- [14] H. Abe, H. Naramoto, K. Hojou and S. Furuno: JAERI-Research, 96-047(1996), 1-18.
- [15] I. leR. Strydom and S. Hofmann: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 56(1991), 85-103.
- [16] J. L. Robins and J. B. Swan: Proc. Phys. Soc. (London), 76(1960), 857-869.
- [17] P. H. Mayrhofer, D. Music, J. M. Schneider, J. Appl. Phys. 100 (2006) 9490.
- [18] R. Boichot, A. Claudel, N. Baccar, A. Milet, E. Blanquet, M. Pons, Surf. Coat. Technol. 205 (2010) 1294.