

[15008]

イオン注入法によるアルミニウム・チタン・シリコン窒化不定比化合物薄膜 の成長過程のその場観察

In-situ Observation of Growth Processes of non-stoichiometric compound, Aluminum, Titanium,
Silicon Nitride Thin Films due to Ion Implantation

粕壁善隆^{#A)}, 霜田拓悠^{A)}, 山本春也^{B)}, 吉川正人^{B)}

Yoshitaka Kasukabe^{#A)}, Hiroyuki Shimoda^{A)}, Syunya Yamamoto^{B)}, Masahito Yoshikawa^{B)}

^{A)} Global Learning Center, Tohoku University

^{B)} Quantum Beam Science Directorate, JAEA

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 JAEA-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 specific atomic arrangements of hcp-Ti.

Keyword: 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、上述の特性を十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、上述の特性を十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

[15008]

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、日本原子力研究開発機構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^[4]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 10nm/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^+ 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_y 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日本原子力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/cm² 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 薄膜の窒化素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 $L_{2,3}$ ピークの窒化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。

3・結果と考察

3.1 イオン注入による蒸着 Ti 薄膜の窒化 室温で作

製した蒸着 Ti 薄膜の TEM 観察結果の一例を図 1 に示す。(a) は (b) の明視野像の領域からの電子回折図形である。この回折図形を解析した結果、蒸着 Ti 薄膜は (110) 配向の CaF_2 型 TiH_x ($x \approx 1.5$)^[15];

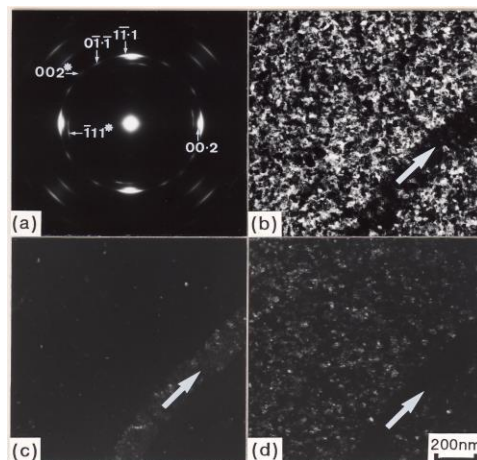


Figure 1 ED pattern (a) and BF image (b) were taken from a deposited Ti film. DF images (c) and (d) were taken with the 002* of TiH_x and $1\bar{1}1$ reflections of hcp-Ti, respectively.

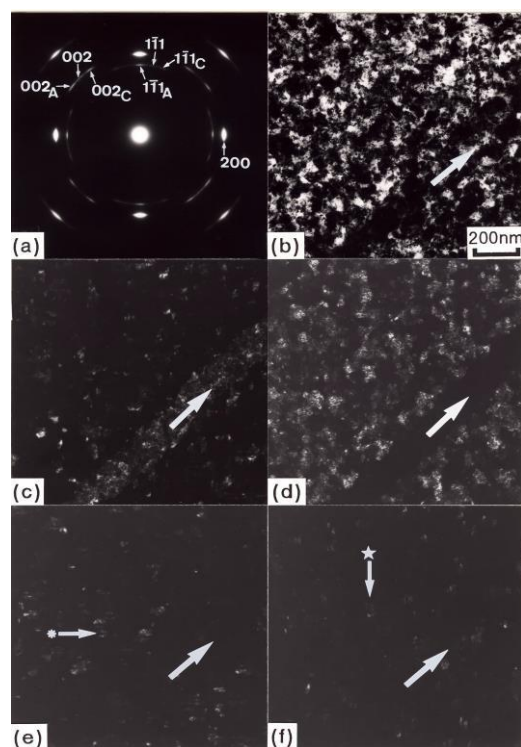


Figure 2 ED pattern (a) and BF image (b) were taken from a N-implanted Ti film with $N/Ti=1.06$. DF images (c), (d), (e) and (f) were taken with the 002, 002_A, 002_C reflections, 200 reflection, 002_A reflection and 002_C reflection of TiN_y , respectively.

[15008]

格子定数: $a=0.441$ nm)と(03・5)配向および(21・0)配向の hcp-Ti (格子定数: $a=0.296$ nm, $c=0.471$ nm) からなることが分かった。ここで、3 指数表示で示す反射は TiH_x からのもので、4 指数表示で示す反射は hcp-Ti からのものである。(03・5)配向および(21・0)配向の hcp-Ti はそれぞれ 11・1 および 00・2・01・1 反射をもたらず、(110)配向の TiH_x の配向関係は (110) TiH_x //(001)NaCl かつ [001] TiH_x //[110]NaCl であり、(03・5)配向および(21・0)配向の hcp-Ti の配向関係はそれぞれ (03・5)Ti//(001)NaCl かつ [21・0]Ti//[110]NaCl および (21・0)Ti//(001)NaCl かつ [00・1]Ti//[110]NaCl である。反射強度から、(03・5)配向の hcp-Ti は(21・0)配向のそれよりはるかに優先的に成長していると判断される。図 1(c)は TiH_x の 002 反射を用いた暗視野像である。図 1(b)に矢印で示す帯状の領域が(c)では明るい帯状の領域として出現している。これらから、この帯状の領域に(110)配向の TiH_x が成長していて、その伸びている方向が TiH_x の $\langle 110 \rangle$ 方向であると判断される。図 1(d)は (03・5)配向の hcp-Ti の 11・1 反射を用いた暗視野像である。これらから hcp-Ti は矢印で示す帯状の領域の外側に成長していると結論づけられる。

TIARA の加速器に結合した TEM 内で、蒸着 Ti 薄膜に 62keV の N_2^+ イオンを注入し、窒素の注入過程における薄膜の構造と電子状態の変化を TEM と EELS によりその場で観察・評価した。室温で作製した Ti 薄膜に N_2^+ イオンを $\text{N}/\text{Ti}=1.06$ まで注入した時の TEM 観察結果の一例を図 2 に示す。図 2(a)は(b)の明視野像の領域からの電子回折図形である。この回折図形を解析した結果、この窒化 Ti 薄膜には NaCl 型 TiN_y (格子定数: $a=0.423$ nm)のみが成長していて、優先的に成長した(001)配向の TiN_y と(110)配向の TiN_y のみが存在していることが分かった。前者は 4 回対称性の強い反射(たとえば 200 反射)を、後者は 002・111 で示すような弱い反射をもたらず。それらの配向関係は前者が(001) TiN_y //(03・5)Ti かつ [110] TiN_y //[21・0]Ti 後者は(110) TiN_y //(110) TiH_x かつ [001] TiN_y // [001] TiH_x である。200 反射を用いた暗視野像が(d)である。これより、(001)配向の TiN_y は(b)で矢印で示す帯状の領域の外側に、未注入の蒸着 Ti 膜では(03・5)配向の hcp-Ti が成長していた領域に、優先的に成長していると判断される。これは、後で述べるように、(001)配向の TiN_y が(03・5)配向の hcp-Ti の窒化による“エピタキシャル”変態過程により形成されることを示している。(110)配向の TiN_y には面内で $\pm 9^\circ$ 回転した結晶粒が存在しており、(a)では -9° 回転したものを下付の“A”で、 $+9^\circ$ 回転したものを下付の“C”で示してある。 $\pm 9^\circ$ 回転した結晶粒からの反射を含めた 002・002_A・002_C による暗視野像が (c)である。(e)と(f)は、それぞれ 002_A と 002_C による暗視野像である。これらから、(110)配向の TiN_y は(b)で矢印で示す帯状の領域に成長していて、回転した(110)配向の TiN_y は帯状の領域の外側で、(03・5)配向の hcp-Ti が成長していた領域に、成長していると判断される。(110)配向

の TiN_y は窒素注入前の TiH_x から水素が脱離し、不安定となった fcc-Ti 副格子の八面体位置に窒素を取り込むことで作られると考えられる。一方、回転した(110)配向の TiN_y は(21・0)配向の hcp-Ti の窒化による“エピタキシャル”変態過程により形成されることが明らかとなった。

3.2 蒸着 Ti 薄膜の窒化過程での EELS 観察 図 3 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

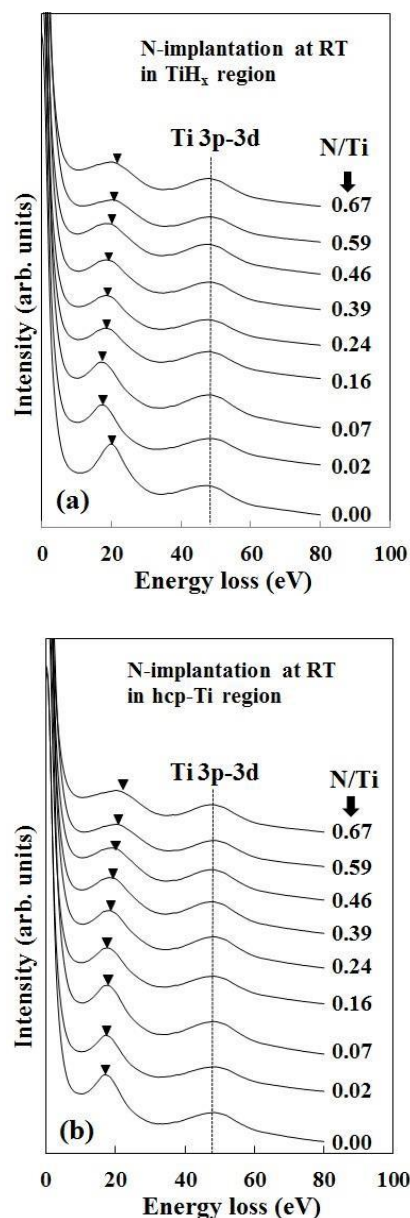


Figure 3. Variation of EELS spectra with the N-concentration (a) in TiH_x region and (b) in hcp-Ti region. Solid triangles and solid lines indicate the energy loss peaks due to plasmon excitation and due to the Ti 3p-3d resonant photoemission.

[15008]

入前には(110)配向 TiH_x と (03・5) 配向および (21・0) 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 Ti3p-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^[16]。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。図 3 (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 3 (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 4 (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 4 (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、多重散乱が起こっているためである。図 4 (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たことが分かる。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。

参考文献

- [1] J. Pflüger, J. Fink, W. Weber, K. -P. Bohnen and G. Creclius: 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. 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. Mcklich: 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] A. Chretien, W. Freundlich, and M. Bichara: Compt. Rend., 238(1954), 1423-1424.
- [16] I. leR. Strydom and S. Hofmann: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 56(1991), 85-103.
- [17] J. L. Robins and J. B. Swan: Proc. Phys. Soc. (London), 76(1960), 857-869.

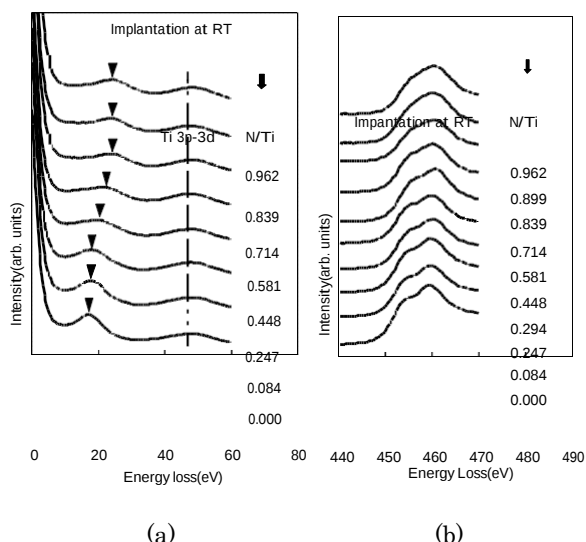


Figure 4. Variation of the energy loss peaks due to plasmon excitation with the N-concentration (a) and in TiH_x region and due to electron excitation of Ti2p ($L_{2,3}$).