



Title	CRYSTAL CHEMISTRY AND PROPERTIES OF DOUBLE METAL NITRIDE IN THE TiN-AlN SYSTEM
Author(s)	稻村, 健
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3110234
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	いな 稲 むら すくる 村 偉
博士の専攻分野の名称	博土(理学)
学位記番号	第 12562 号
学位授与年月日	平成8年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	CRYSTAL CHEMISTRY AND PROPERTIES OF DOUBLE METAL NITRIDE IN THE TiN-AlN SYSTEM (TiN-AlN系複金属窒化物の結晶化学と物性)
論文審査委員	(主査) 教授 金丸 文一
	(副査) 教授 川合 知二 教授 久司 佳彦

論文内容の要旨

窒化物は構成する金属元素の種類によって、異なった化学結合性を持つ。結合性の異なる窒化物を組み合わせて複窒化物を作製することによって、多種多様の化学結合性が得られる可能性があり、種々多様な性質を発現することが期待される。しかし、一般に複窒化物の合成は難しいため、従来、合成例はなかった。本研究では、金属結合性の強いTiNと共有結合性の強いAlNとを組み合わせたTiN-AlN系において、複窒化物の結晶構造、化学結合およびそれにともなう性質が化学組成によってどう変化するかに注目し研究を行った。しかし、TiNとAlNはいずれもM(金属元素) : N(窒素) = 1 : 1ではあるが、結晶構造および化学結合性が異なるために、従来、M : N = 1 : 1の相は合成ができなかった。本研究では、非平衡反応の一つである反応性スパッタ法を適用して、初めてTiN-AlN系窒化物を合成することに成功したので、組成に対する構造化学的な変化および性質の変化を調べ、さらに化学結合という立場から、性質の変化を考察した。

窒化物薄膜の合成はrf-マグネットロンスパッタ装置を用い、スパッタガスにAr, N₂の混合ガスを用いて、金属のターゲットで窒化物を合成するという反応性スパッタ法を行った。ターゲットには、Ti円板(100mmφ)上にAl小片(5mm角)を、もしくは、Al円板上にTi小片を幾何学的に配置したものを用いて、ターゲットのTi/Alの面積比で組成を制御した。

TiN-AlN系窒化物において2種類の固溶体および複窒化物をスパッタ法により合成することができた。NaCl型固溶体およびウルツ鉱型固溶体の組成範囲は、Ti_{1-x}-Al_xNで表すと、それぞれ0 < x < 0.6および0.8 < x < 1.0であった。新複窒化物はx = 0.7近傍の狭い組成域で生成されウルツ鉱型構造を基本構造とする斜方晶系の化合物であった。

TiNは空気中600°Cで簡単に酸化されるが、NaCl型固溶体では、Alの固溶により耐酸化性が向上し、800°Cで酸化されないことを見い出した。DV-Xα分子軌道法計算結果から、金属-窒素結合の結合次数の増加のためだと考えられる。また、TiNにAlを添加していくと、xが0.2と0.3の間で金属的導電体から半導体に変化した。X線光電子スペクトルの価電子帯の検討から、TiNにAlが固溶することによる平均価電子数の減少だと考えられる。

ウルツ鉱型固溶体では、Tiの固溶とともに耐水性が向上した。X線光電子スペクトルの内殻電子の検討から、Tiの固溶による金属-窒素結合の結合次数の増加によると考えられる。また、バンドギャップは、AlNにTiが固溶するとともに連続的に減少した。X線光電子スペクトルの価電子帯の検討とX線回折による格子定数の検討から、Ti₃dによる新しいエネルギー準位の形成および原子間距離の増大によると考えられる。

論文審査の結果の要旨

稻村君は、TiN-AlN系混合窒化物 $Ti_{1-x}Al_xN$ を反応性スパッタ法を適用して始めて合成し、組成に依存する金属-半導体変化、耐酸化性及び耐水性の向上など、新しい機能発現を見い出すとともに、それらの発現機構を結合の立場から解明し、複窒化物の研究に大きな貢献をした。従って、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。