



Title	ダイナミックイオンビームミキシング法による窒化物セラミックス薄膜の形成とその結晶配向性
Author(s)	木内, 正人
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3054423
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

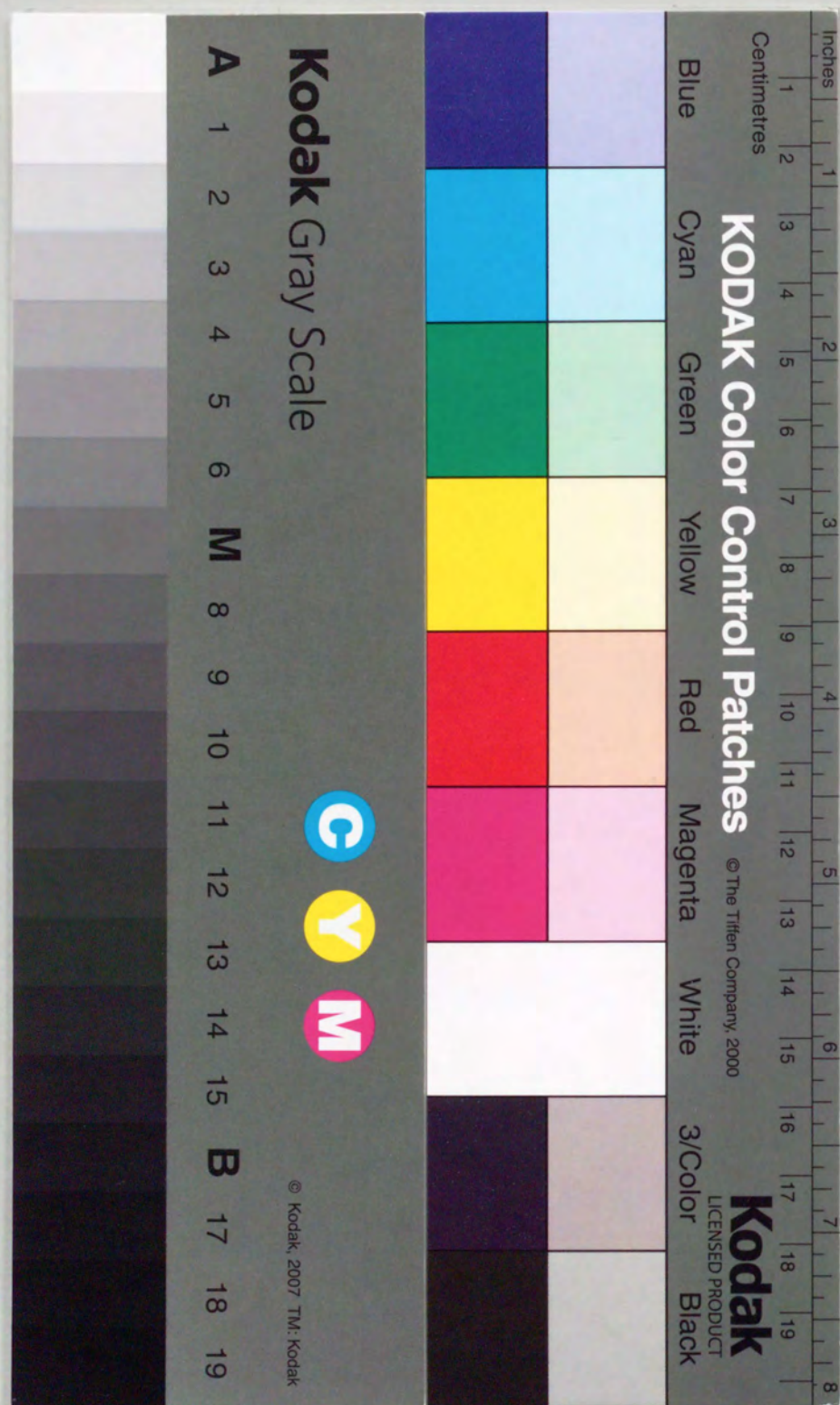
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

ダイナミックイオンビームミキシング法による
窒化物セラミックス薄膜の
形成とその結晶配向性

1990年12月

木内正人



①

ダイナミックイオンビームミキシング法による
窒化物セラミックス薄膜の
形成とその結晶配向性

1990年12月

木 内 正 人

摘要

近年、新機能付与による高付加価値化を目指した表面改質技術がさかんに研究されている。しかし、プロセスの素過程の解明と機能発現機構の理解を目指した研究が行われていないため、実用に耐え得る改質表面の開発は、相当困難である場合が多い。そこで、本研究では、イオン応用による機能性表層設計技術の研究の第一歩として、ダイナミックイオンビームミキシング法による窒化物薄膜の形成とその結晶配向性について研究を行った。

本研究は、イオン応用による窒化物薄膜形成技術について素過程からの理解を試みたものであり、本研究の更なる発展によりイオン応用による機能性表層設計技術の確立に寄与できるものと考えられる。

第1章において、表面改質技術およびダイナミックイオンビームミキシング法による薄膜形成技術について概説した。

第2章において、試料作製方法及びその解析技術について述べた。

第3章において、ミキシング層の構造について調べた。ダイナミックイオンビームミキシング法による薄膜形成技術の利点のうち、強い密着力が得られることおよび基板の結晶構造にとらわれず薄膜の結晶成長が起こることは、ミキシング層の存在に起因することがわかった。また、ミキシング層の構造が40nmのアモルファス構造であることがわかった。

第4章においては、窒化チタン薄膜の結晶配向性について調べた。Tiの蒸着中に窒素イオンビームを照射すれば、蒸着されたTiN薄膜の(111)面配向結晶の結晶化が促進されることを見いだした。このことより、蒸着中のイオンビーム照射が(111)面配向結晶の結晶化促進効果を有することが判明した。Tiの供給量に対し、イオンビーム量を相対的に増してやれば、蒸着TiN薄膜では元来成長しにくい(100)面配向の結晶が誘起されることを見いだした。これにより、蒸着中のイオンビーム照射が(100)面配向結晶の結晶化誘起効果を有することが判明した。

第5章においては、TiN結晶におよぼすイオン照射による損傷効果をモンテカルロシミュレーションによって評価した。その結果、(100)面への照射ではチャネリング効果によって損傷を受けにくい、(111)面への照射では結晶は大きく損傷を受けることがわかった。供給比によるTiN薄膜の結晶配向性変化

に、チャネリング効果の有無による損傷の大小が寄与していることがわかった。
これによりダイナミックイオンビームミキシング法を利用したTiN薄膜の形成に
おいて結晶配向性発現の機構を把握することができた。

第6章においては、従来困難であったTi₂N相のみの窒化チタン薄膜をダイナ
ミックイオンビームミキシング法によって形成し、ダイナミックイオンビームミ
キシング法による薄膜形成において、反応系の制御性がよいこと、再現性がよい
こと、反応系の時間に対する安定性がよいことを示した。

第7章においては、ダイナミックイオンビームミキシング法による窒化クロム
薄膜形成を行い、チタンとは異なるクロムの化学的性質が、相形成に及ぼす影響
について考察した。

第8章においては、大きな原子量を持つ遷移金属であるタンタルの窒化物薄膜
をダイナミックイオンビームミキシング法によって形成し、その結晶配向性につ
いて研究した。その結果、得られたB1型結晶構造を持つTa₂Nでは、供給比の変
化に応じ、TiNと同様に結晶配向性の変化を示した。イオンビームによる損傷と
スパッタリングが誘起する効果についてはより多くの窒素イオンビームの照射を
必要とすることがわかった。

第9章においては本研究の総括を行った。

目次

摘要

第1章 序論	1
1-1 はじめに	1
1-2 ドライブプロセスによる表面改質技術の現状	2
1-3 ダイナミックイオンビームミキシング法	5
1-4 本論文の目的と内容	7
参考文献	9

第2章 試料作製およびその解析	11
2-1 はじめに	11
2-2 配向性セラミックス薄膜の作製	11
2-2-1 イオンビームミキシング装置	11
2-2-2 試料作製	14
2-3 各種分析法による解析	14
2-3-1 X線回折法	14
2-3-2 電子顕微鏡法	18
2-3-3 RBS法	21
2-4 結論	23
参考文献	23

第3章 ミキシング層	24
3-1 はじめに	24
3-2 ミキシング層の構造とその効果	27
3-3 結論	32
参考文献	32

第4章 窒化チタン薄膜の結晶配向性	33
4-1 はじめに	33
4-2 窒化チタン薄膜の成長過程	35
4-3 供給比による結晶配向性の変化	39
4-4 吸着窒素とイオンビームの影響	44
4-5 結論	53
参考文献	53
第5章 コンピューターシミュレーションによる損傷評価	55
5-1 はじめに	55
5-2 シミュレーションモデル	55
5-3 シミュレーション結果	61
5-4 考察	66
5-5 結論	69
参考文献	69
第6章 半窒化チタン薄膜の形成	71
6-1 半窒化チタン薄膜	71
6-2 ダイナミックミキシング法による半窒化チタン薄膜の形成	71
参考文献	78
第7章 窒化クロム薄膜の形成	79
7-1 はじめに	79
7-2 実験および結果	79
7-3 考察	85
7-4 結論	88
参考文献	89

第8章 窒化タンタル薄膜の形成と結晶配向性	90
8-1 はじめに	90
8-2 実験および結果	92
8-3 考察	96
8-4 結論	98
参考文献	98
第9章 結論	99
謝辞	101
研究発表目録	102

第1章 序論

1-1 はじめに

近年、材料表面を改質して、母材にない機能を付与し、高付加価値化を図る表層改質技術の研究開発がさかんに行われている。耐腐食性や耐摩耗性の向上によって母材を保護し、部材の寿命の延伸を図ったり、母材表面の電氣的磁氣的特性を改変することにより、表層機能素子などの開発が試みられている。エネルギー、精密機械、エレクトロニクス、航空宇宙などの先端技術産業に必要とされる機械部品、電子部品などの超精密化や高機能化を図っていくためには、従来から行われてきた塗装や湿式メッキなどによる表層改質では対応できない。そこで、ドライプロセスによる表層改質技術が注目されている。

ドライプロセスとしては、PVD、CVD、イオン注入などが挙げられるが、いずれの手法でも表層改質は、真空中または減圧中で処理され、水溶液中での物質の複雑なふるまいと比べて、反応場の制御が比較的容易である。したがって、所望の改質表層を得ることが容易となる。また有毒な廃液排水の問題も発生せず、環境に与える影響が少ないので、表層改質技術におけるドライプロセスの重要性は増す一方であり、実用化に向けた数多くの研究開発が行なわれている。

しかし、それらの研究開発の多くは、経験から得られたノウハウに基づいており、必要とする機能材料の表層形成技術の開発には、相当の時間を要し、目的とする機能が発現しないこともある。また、メソスコピック領域での構造・組成制御により機能を制御する次世代機能材料の開発には相当の困難が予想される。

そこで、統一的な指導原理となりえるような設計技術の開発が求められている。そのためには機能性表層形成プロセスの素過程の解明が必要である。しかし、反応プロセスは種々の素過程が複雑に絡まっており、容易ではない。

そこで本論文では、薄膜形成プロセスとしては比較的シンプルでありながら、密着性に優れた機能性薄膜を制御性よく形成する技術として注目されているダイナミックイオンビームミキシング法¹⁾について、機能性表層設計技術に資する知見を得ることを目的として研究を行なった。

本章では、本論文の概要を述べる。1-2節においてドライプロセスによる表層改質技術の現状について述べる。また、1-3節においてダイナミックイオンビームミキシング法の現状と問題点について述べる。1-4節においては本論文

の目的と内容について述べる。

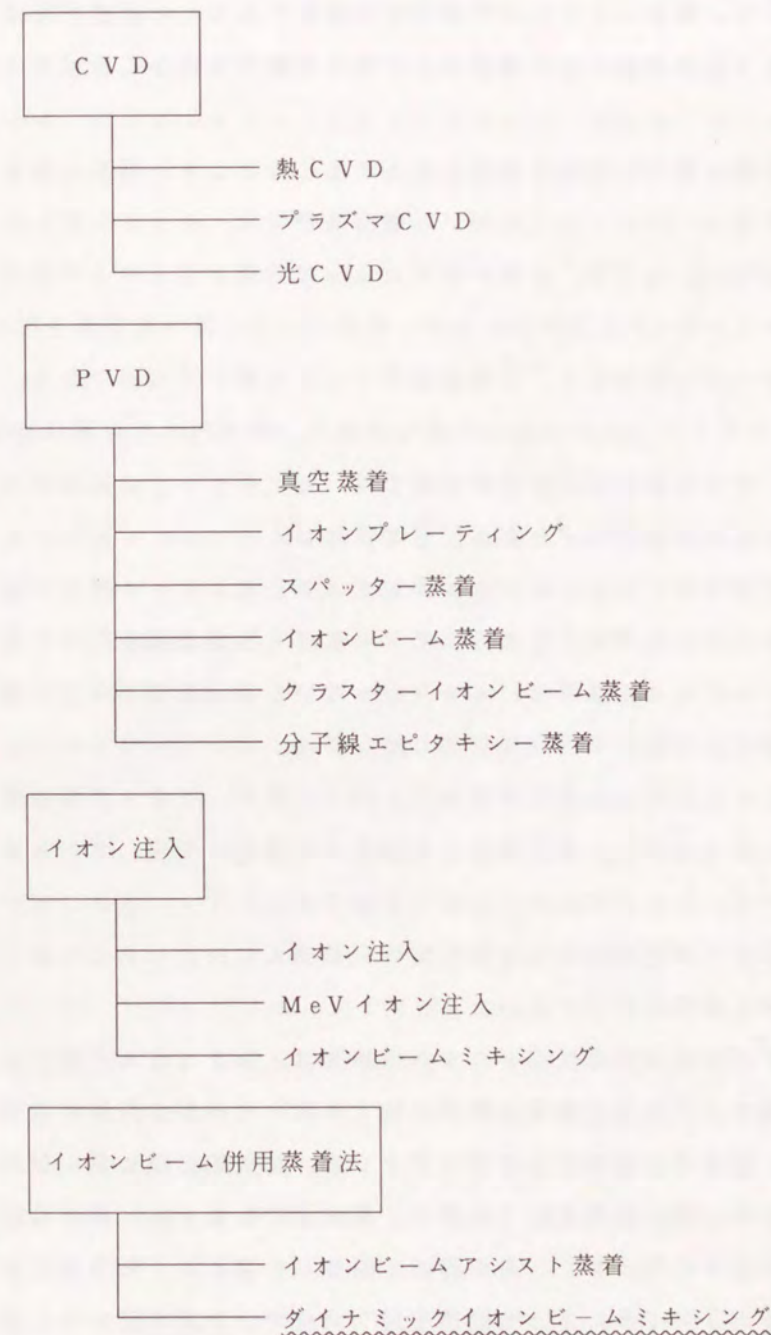
1-2 ドライプロセスによる表層改質技術の現状

ドライプロセスによる表層改質技術は大きく4つに分けられる。CVD、PVD、イオン注入法、イオンビーム併用蒸着法である。表1-1にドライプロセスによる表層改質技術の一覧を示す。

CVD法は基本的にガスとして得られる原料の化学反応によっているので、反応の励起のさせ方によって熱CVD、プラズマCVD、光CVDと分類がなされている。いずれの手法でも、基板の熱、反応場のプラズマ、光などを利用し、原料ガスを励起、解離、反応させ、目的の物質を合成し、基板上に堆積させる。この反応プロセスは、非常に複雑であり、実用化の研究は盛んに行なわれているものの、反応素過程に関する研究は殆ど行なわれていない。ただ、半導体産業に利用される有機珪素の反応素過程²⁾については、最近、基礎的な研究が始まっているのが現状である。反応プロセスが複雑であること、および、反応系の外部からの制御パラメーターが多くかつ互いに独立でないことから、処理条件と生成物の物性・構造との関連について議論するのは容易でなく、ノウハウの蓄積のみに依存しなければならない。CVDでは、数Torr程度の減圧中で処理が行なわれ、平均自由行程が短いことから、原料ガスの拡散が起こるので、これを利用し、平板ではない複雑形状の基板（例えば、マイクロドリルなど）への適用が可能となるという、実用上のメリットがある。

PVDに分類される方法の中にも、表1-1に示すようないくつかの方法がある。真空蒸着は古くから実用化されてきた最も簡便なPVDであるが、制御パラメーターが真空度や蒸着速度しかなく、高機能材料創製に不向きな場合がある。イオンプレーティング³⁾では、金属蒸気をイオン化することにより、RFパワーや基板バイアス電圧により、反応系を制御できる。スパッター蒸着⁴⁾、イオンビーム蒸着⁵⁾、クラスターイオンビーム蒸着⁶⁾も同様に反応系の制御は比較的容易であり、一定の成果を上げている。しかし、化合物を堆積させる目的で行なう反応性PVDの場合、その反応プロセスの複雑さはCVDに似たものがある。分子

表1-1. ドライプロセスによる表面改質技術



線エピタキシー蒸着は、ミクロスコピック領域で材料設計が行える技術があるが、超高真空の反応装置を要すること、および成膜速度が著しく遅いことから、あまり一般的用途には適さず、現在は次世代の半導体材料創製を目指した研究が行なわれるのみである。PVDで作成された薄膜は、十分な密着性を得ることはできない場合がある。

イオン注入法は、基板と異なる物質を基板に注入することにより、基板の物性の変化を試みる方法である。イオン注入を用いた表層改質では、ふつう、厚い改質層を得ることができない。そこで、表面の改質によって効果が得られる半導体産業には多用されている。MeV以上のエネルギーを用いれば、厚い改質層を得ることができるが、エネルギーが大きく、大電流密度による処理が不可能である。MeVイオン注入法やイオンビームミキシング法と併せて、将来的には有望な表面改質手段ではあるが、半導体産業以外の産業分野では、殆ど手つかずの状態であり、実用化を検討するための基礎的データも十分ではない。

イオンビーム併用蒸着法は、イオンビームを照射することにより、イオンが持つ電荷、運動量、エネルギーを利用しながら、PVDによる物質堆積を行なう方法である。イオンビームアシスト蒸着は、エネルギーないし電流密度が小さい場合であり、イオンの電荷が誘起する効果を利用している。ダイナミックイオンビームミキシング法は、イオンビーム併用蒸着法的一种であるが、イオンが持つ電荷の効果だけでなく、エネルギー、運動量による効果を積極的に利用している点で、興味深い方法である。イオンビームアシスト蒸着やダイナミックイオンビームミキシング法を利用した薄膜形成技術の実用化研究は盛んに行なわれつつあるが、反応プロセスは全く解明されていない。

上記のように、いずれの手法でも反応プロセスの解明は、あまり行なわれていない。そのため、形成された表面改質層の物性に関する統一的理解の発展が阻害されている。例えば、耐摩耗性材料である窒化チタンは、比較的合成し易い材料であり、金色に輝く色調、高い硬度という実用上、興味深い性質から、様々な手法によって表層形成が試みられており、最も幅広く研究が行なわれ、相当量のデータが蓄積されているが、なぜそのような物性を持つ窒化チタン層が形成されるかについて、議論は行なわれていない。メソスコピック領域での物性に影響を及ぼす原子配列についても、主として(100)面配向の結晶子が成長する場合、

主として(111)面配向の結晶子が成長する場合など、様々であり、なぜ形成された表層の中で、チタン原子がそのような配列をとるのかについての議論がなされていない。

そこで、本研究では、チタンをはじめとして遷移金属の窒化物をダイナミックイオンビームミキシング法によって合成し、理論面においても、モンテカルロ法を用いて、シミュレーション実験を行ない、反応プロセスの解明のための基礎的研究を行なった。

1-3 ダイナミックイオンビームミキシング法

ダイナミックイオンビームミキシング法(以下ダイナミックミキシング法)は真空蒸着とイオン注入を併用することにより、密着性に優れた新機能薄膜を形成する技術である。図1-1にその概念の模式図を示す。窒化チタンの合成の場合、チタンを真空蒸着し、窒素イオンを照射する。照射するイオンの加速電圧は、1kV~40kVであり、イオンが持つエネルギーは熱エネルギーに比べてはるかに大きい(1eVはおよそ 10^4 Kに相当する)。そのため、照射されたイオンは、基板表層に入り込み、イオンビームミキシングを生起する。そのカスケードの深さは、イオンのエネルギーとイオン種、基板材料にもよるが、30keVの窒素イオンがシリコンウェハーに入射した場合、およそ50nmにも達する。

このイオンビームミキシング効果により、基板原子、蒸着原子、イオンの三者が、混じりあったミキシング層が形成される。これによって形成された薄膜と基板との間には、明確な界面は消失し、強固な密着力が得られる。

従来の薄膜形成技術では、過重な負荷がかかったときに剥離を起こしていた。形成された薄膜が剥離を起こした箇所を観察すると、基板と薄膜の界面で剥離が起こっていることがわかる。すなわち、基板と薄膜という異種物質をつなぎとめておく力が、不十分であるからである。ところが、ダイナミックイオンビームミキシング法をもちいれば、明確な界面が存在しないため、剥離を発生する箇所が

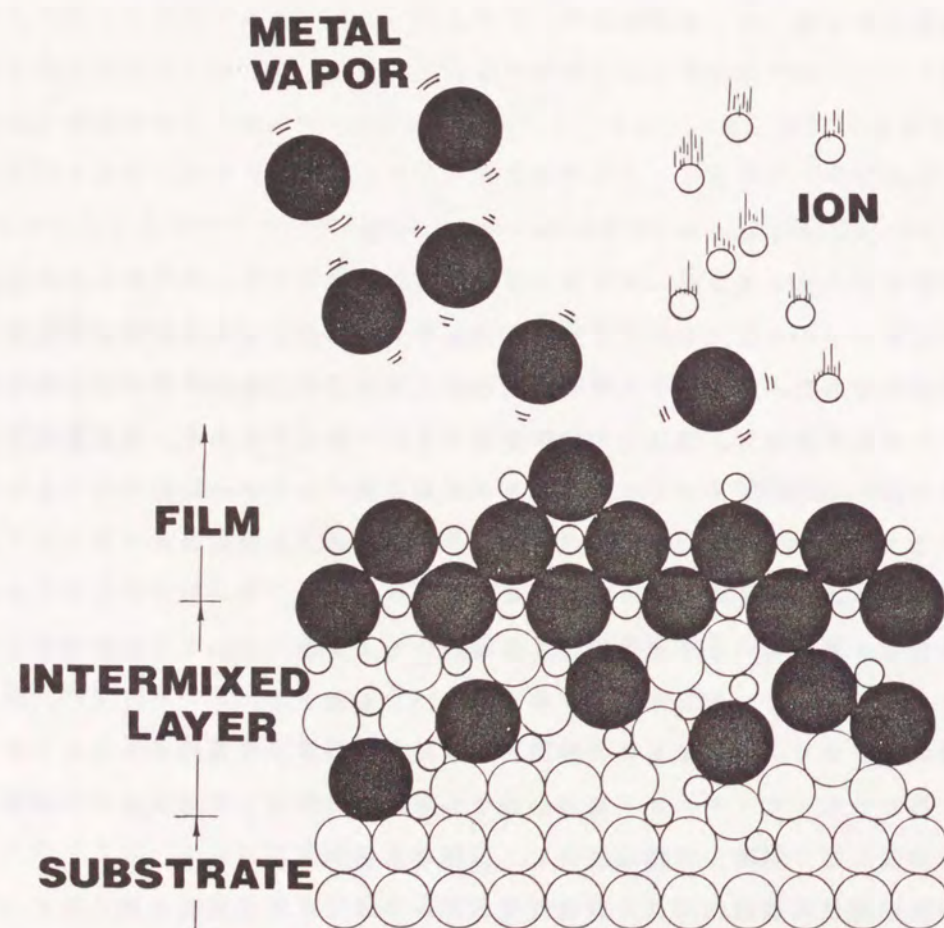


図1-1 ダイナミックイオンビームミキシング法による薄膜形成の模式図
金属原子が蒸着されると同時に、加速されたイオンが基板に照射される。イオンは基板原子と蒸着された金属原子とをミキシングし、基板と形成された薄膜の間に三者の混じり合ったミキシング層を形成する。

ない。このミキシング層で基板原子、蒸着原子、イオンがまじり合うときに、組成分布は、基板に最も近い部分から、形成された薄膜に向かって緩やかに変化する。すなわち、この傾斜構造が、強固な密着力を保証するのである。

また、このカスケードでは、イオンが持ち込むエネルギーが集中し、局所的に非常に大きいエネルギー密度の領域が形成されることになる。この領域をサーマルスパイクとよぶが、この領域では従来の熱平衡状態を利用した材料合成法では得難い新機能材料が形成される場合がある。現在までにダイナミックミキシング法により $\text{AlN}^{11)}$ 、 $\text{SiN}_x^{12)}$ 、 $\text{cubic-BN}^{13)}$ 、 $\text{cubic-MoN}^{14)}$ 、 $\text{i-carbon}^{15)}$ 、 $\text{TiO}^{16)}$ などを形成したが、この高エネルギー密度状態を利用している。

ダイナミックミキシング法の実用化例としては、強い密着性を利用した冷間鍛造金型への耐摩耗性TiNコーティングや、TiNの電気伝導性を利用したジルコニア製ICカッターへのTiNコーティングなどがある。また、高C-高Cr冷間圧延用ロール鋼への応用も試みられている^{12, 13)}。イオンビームと蒸着源とを独立に制御できるため、実験の再現性がよく、実用化研究は、比較的進展しているが、一方、成長しつつある固体表層とイオンビームとの相互作用という反応過程からダイナミックミキシング法をとらえた研究は全く行われていない。

本研究では、ダイナミックミキシング法によって形成されるTiNその他遷移金属窒化物セラミックス薄膜の結晶配向性について考察を行い、ダイナミックミキシング法による反応プロセスの一端を明らかにする。その結果、ダイナミックミキシング法を用いた窒化物セラミックス薄膜では、その結晶状態が種々のパラメーターによって制御可能となる。これを利用することにより、結晶状態をメソスコピック領域で制御した人工物質“tailored material”を形成する技術への発展が可能となる。

1-4 本論文の目的と内容

これまでに述べたように、本論文ではダイナミックミキシング法による薄膜形成プロセスを明らかにするための研究、特に遷移金属窒化物セラミックス薄膜について研究を行なう。チタン、クロム、タンタルなどの遷移金属の窒化物は、酸

やアルカリに対する耐腐食性、高い硬度、優れた耐摩耗性、高い融点、極低温での超電導性などの物性から、機能性材料として注目されている。

材料を薄膜という形態により利用する場合素機能を発揮するメソスコピック領域の物性は、ミクروسコピック領域の秩序、例えば結晶配向性などに左右される。最もシンプルな結晶構造である立方晶系の材料でも、 (100) 方向と (111) 方向とでは物性が異なる。例えば、B1型の結晶構造のTiNやTiCでは、 (100) 面配向の薄膜の方が、 (111) 面配向の薄膜よりも硬度が高い。ミクروسコピック領域で原子配列を制御できれば、素機能の制御も可能となる。したがって本研究では、遷移金属窒化物セラミックス薄膜をダイナミックミキシング法によって形成し、その相制御と結晶配向性制御を研究することにより、機能性材料設計技術に資することを目的とする。

第2章では、試料作製方法とその解析技術について述べる。

第3章では、ミキシング層について述べる。ダイナミックミキシング法によって形成された薄膜は強い密着性を示すが、その原因は薄膜と基板との間に発生した、イオンビームミキシング効果によると考えられ、界面の組成分布が調べられている。そこで、電子顕微鏡によってミキシング層の存在を確認し、その結晶構造がアモルファスであることを明らかにする。また、ミキシング層がアモルファスであるために基板の結晶学的影響を受けずに薄膜が成長することを示す。

第4章では、窒化チタン薄膜の形成過程が結晶配向性に及ぼす効果について調べる。ダイナミックミキシング法に限らず、従来の他の技術(CVD、PVDなど)によってもTiN薄膜の形成は可能であり多くの報告がなされている。しかし結晶成長プロセスに及ぼすイオンビームの効果という観点から結晶配向性について議論した報告はない。本章の実験結果から、イオンビームの照射により、稠密な柱状晶が成長すること、供給比によって結晶構造が変化すること、成長しつつあるチタン表層に吸着する窒素が配向性に影響を及ぼすことが明らかになる。これにより、ダイナミックミキシング法によるTiN薄膜形成において、結晶配向性発現機構のモデルを提示する。

第5章では、結晶配向性の遷移に及ぼすイオンビームの効果についての計算機実験を行なう。その結果、イオンビーム照射による損傷が、結晶配向性の遷移に役割を果たしていることがわかる。

第6章では、半窒化チタン薄膜の形成について調べる。従来、半窒化チタンのみからなる薄膜の形成は不可能であったが、ダイナミックミキシング法により、これを形成し、反応系の制御性がよいことを示す。

第7章では、窒化クロム薄膜の形成条件について調べる。窒化クロム薄膜はイオンプレーティングなどの手法により形成が試みられているが、ダイナミックミキシング法による窒化クロム薄膜形成についてはまだ報告がない。チタンとは異なるクロムの化学的性質が、薄膜形成に及ぼす影響について議論する。

第8章では、窒化タンタル薄膜の形成と結晶配向性について調べる。窒化タンタル薄膜の形成は、ダイナミックミキシング法に限らずほとんど報告例がない。チタンの場合、クロムの場合と比較することにより、化学的性質、及び原子量の違いによる影響について考察する。

第9章では、本研究で得られた結論を総括する。

参考文献

- 1) M. Satou, K. Fukui and F. Fujimoto: Proc. Int. Workshop by Professional Group on Ion-Based Techniques for Film Formation, Ionics Corp. Ltd., Tokyo (1981) p. 349.
- 2) 小関史朗、石谷明彦: 応用物理 59(1990)1014.
- 3) D. M. Mattox: Electrochem. Technol. 2(1964)295.
- 4) K. Ishii, M. Naoe and S. Yamanaka: IEEE Trans. Magn. MAG-15(1975)1830.
- 5) S. Aisenberg and R. Chabot: J. Appl. Phys. 42(1971)2953.
- 6) 高木俊宜: 応用物理 53(1984)695.
- 7) 藤井兼栄、佐藤守、木内正人: 第47回応用物理学会学術講演会予稿集 (1986) p364.
- 8) Y. Andoh, K. Ogata, Y. Suzuki, E. Kamijo, M. Satou and F. Fujimoto: Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B19/20 (1987) 787.
- 9) F. Fujimoto, Y. Nakane, M. Satou, F. Komori, K. Ogata and Y. Andoh: Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B19/20 (1987) 791.

- 10) 佐藤守、藤井兼栄、木内正人：第48回応用物理学会学術講演会予稿集(1986) p363.
- 11) S.Miyake, T.Kobayashi, M.Satou and F.Fujimoto: Transactions of JWRI, Osaka Univ., 18 (1989) 87.
- 12) 和中宏樹、木村達巳、下村順一、上田修三、佐藤守、藤井兼栄：鉄と鋼 74 (1988) 117.
- 13) 下村順一、木村達巳、上田修三、佐藤守、藤井兼栄、木内正人：金属表面技術 39 (1988) 630.

第2章 試料作製およびその解析

2-1 はじめに

本研究では、ダイナミックミキシング法により、遷移金属窒化物薄膜を形成し、その結晶配向性を調べることにより、イオンビームと成長しつつある固体表層の相互作用について考察を行う。本章では、試料作成に用いたイオンビームミキシング装置及び試料作製方法並びに試料解析手法について述べる。

2-2 配向性セラミックス薄膜の作製

2-2-1 イオンビームミキシング装置

ここでは、本研究に用いたイオンビームミキシング装置¹⁾ (日立製作所製 I X - 4 0 - 4 0 0、図2-1) について述べる。装置は、真空槽、イオン源、蒸着源、試料ホルダー、膜厚計、排気系、電源から構成される (図2-2)。イオン源はバケット型であり、フィラメントとバケットの間に発生するプラズマをカスプ磁場で閉じ込めることにより、大口径で均一なイオンビームを引き出すことができる (図2-3)。加速電圧は10kV-40kVで、イオンビームの最大電流は、0.4Aである。大電流を引き出すため、電極はマルチアパチャータイプであり、150mmφのイオンビームが得られる。質量分析されないので、原子イオンと分子イオンが混在している。窒素イオンビームの場合、 N^+ と N_2^+ の割合はおよそ1:1である。蒸着源には10kWの電子ビーム加熱方式を採用し、高融点金属であるタングステンやタングステンなども蒸着することができる。蒸着速度は、水晶振動式の膜厚計で計測する。試料ホルダーは、水冷された銅板であり、プロセスの低温化を図られており、熱電対によって試料の温度がモニターされている。真空槽は、1.5m³/sのターボ分子ポンプによって排気され、到達真空度は、 5×10^{-7} Torrである。加速電極がマルチアパチャータイプであり、開口面積が大きいので、処理中は、イオン源からガスが流入し、圧力は上昇する。

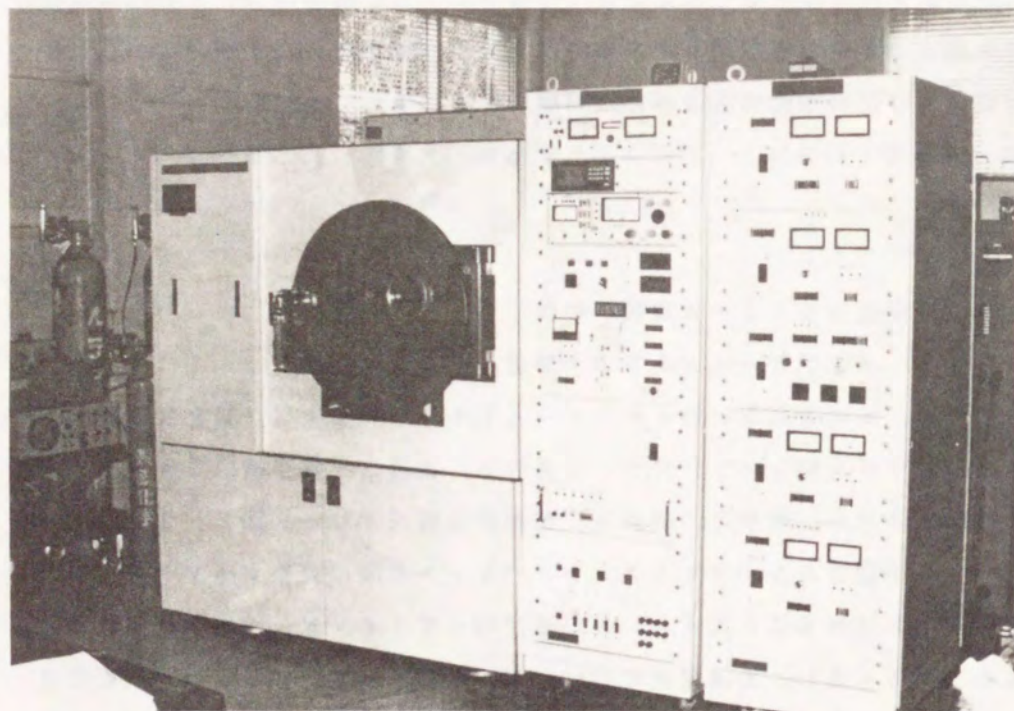


図 2 - 1 イオンビームミキシング装置

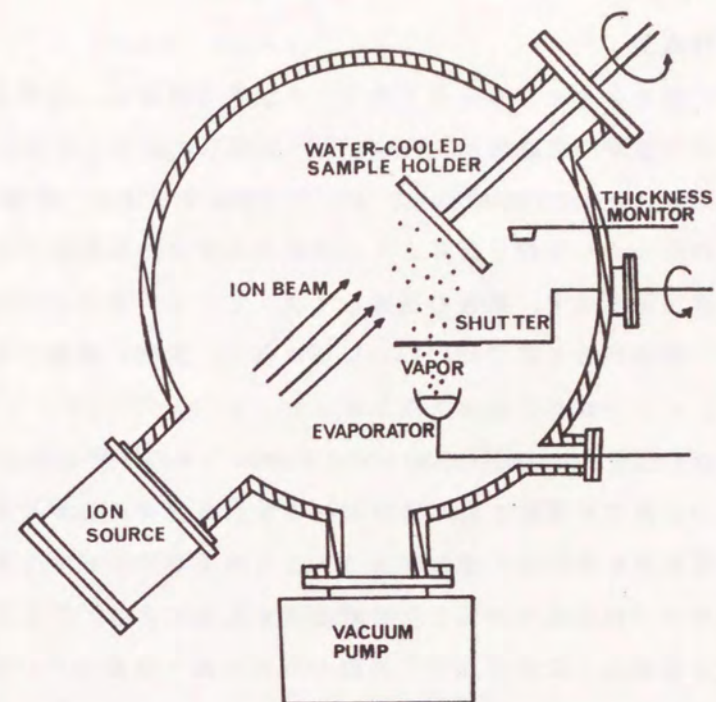


図 2 - 2 イオンビームミキシング装置の構成

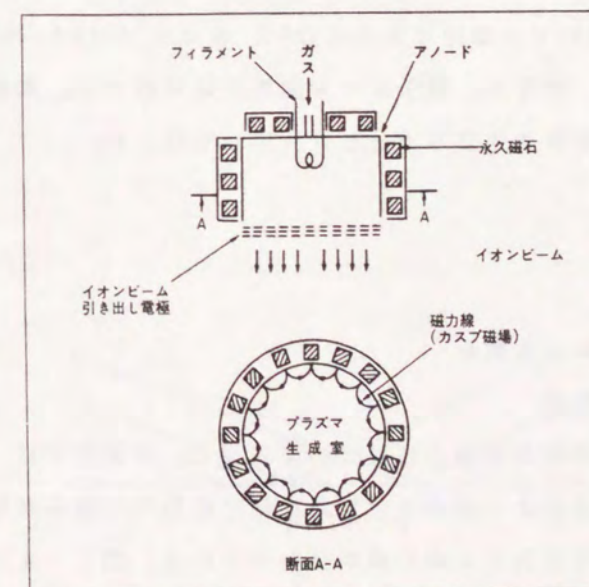


図 2 - 3 バケット型イオン源の基本構成¹⁾

2-2-2 試料作製

試料作製には、前述のイオンビームミキシング装置を使用し、各種基板の上に窒化物セラミックス薄膜を形成した。

基板には、Siウエハー(100)(111)、SUS304、熔融石英を使用した。基板は試料ホルダーに取り付けられ、試料ホルダーの試料面がイオンビーム進行方向に垂直であるので、基板の法線とイオンビームの進行方向は一致する。真空引きは通常、半日から1日で 10^{-6} Torr以下になり、実験に使用することができる。実験中は、イオン源からのガス流入により、 2×10^{-5} Torrないし 1×10^{-4} Torrとなる。圧力が 2×10^{-5} Torr以下では、イオン源のアーク放電を持続することができず、この圧力以下では安定したイオンビームを引き出すことができない。したがって、本装置を用いた場合、窒化物セラミックス薄膜を形成する実験においては、窒素雰囲気中での反応であることに留意する必要がある。

処理中の基板の温度は、試料ホルダーに取り付けられた熱電対で計測される。試料の温度は照射するイオンビームの電流密度に依存するが、通常、 100°C ないし 400°C である。TiNなど遷移金属窒化物は高融点材料であり、その融点は、TiNで 2930°C 、CrNで 1700°C 、TaNで 3093°C である。また、基板に用いたSiの融点は、 1414°C である。したがって、処理中の温度は、十分低温であると言える。

イオンビームは、 30kV の電圧で加速を行い、およそ $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下の電流密度で試料に照射した。蒸着は、電子ビーム加熱方式で行った。蒸着に用いた金属は活性であるので、処理に先立ち十分なガス出しを行った。

2-3 各種分析法による解析

2-3-1 X線回折法

ここでは、結晶配向性の評価方法について述べる。本研究では、結晶配向性はX線回折(XRD)法により評価した²⁾。結晶に単色のX線を照射した場合、結晶を構成する原子からの散乱X線が重ね合わせられる。図2-4に示すように、一次元の原子列にX線が入射し散乱されるときは、それぞれのX線の光路差は、

$$x(\cos a - \cos b) \quad (2-1)$$

となる。光路差が波長の整数倍のとき以外は、散乱X線は消し合う。二次元の原子配列のすべての原子からの散乱X線が消滅しないためには(2-1)に示される光路差が0である必要がある。したがって、

$$a = b \quad (2-2)$$

と、入射角と散乱角が等しい時に二次元原子配列による散乱X線の最大強度が得られる。さらに図2-5に示すように等間隔 d で重畳している原子配列にX線が入射した場合について考える。第1面と第2面の光路差は $2d \sin \theta$ である。これが波長の整数倍であれば反射X線は強め合う。したがって、

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2-3)$$

を満足すればX線回折が計測できる。この条件をブラッグの条件といい、 θ をブラッグ角という。

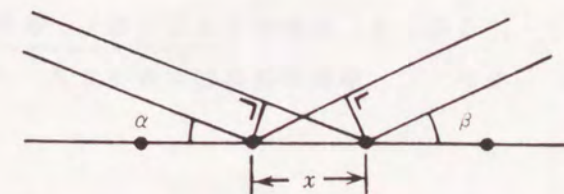


図2-4 一次元原子配列によるX線の散乱

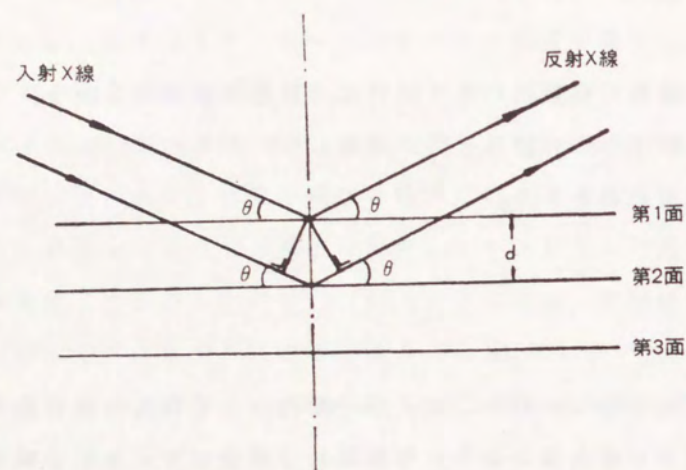


図 2-5 ブラッグの回折条件

本研究では、ゴニオメーターによってXRD測定を行った。ゴニオメーターの基本的構造を図2-6に示す。

2θ-θ法では

$$2 \alpha = \beta = 2 \theta \quad (2-4)$$

と倍角作動させる。このとき、試料基板表面に対し、X線の入射角、散乱角は共に θ となり、基板表面に平行な結晶表面に平行な結晶面のみを検出する。 $2\theta - \theta$ 法によるXRDである面(h k l)の回折ピークが観測された場合、その試料は、面(h k l)が基板表面に平行である結晶子によって構成されていることを示している(図2-7)。このとき、試料基板表面に対し、X線の入射角、散乱角はともに θ となる。したがって、薄膜の結晶配向性は $2\theta - \theta$ 法により決定できる。

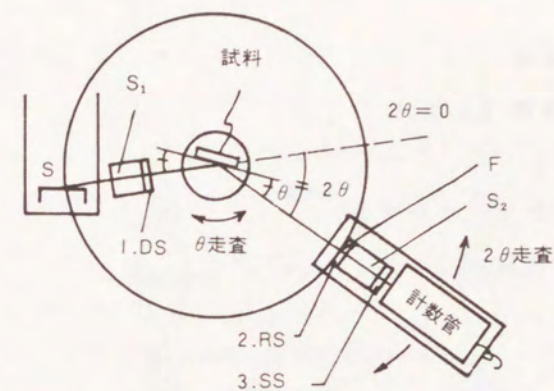


図 2 - 6 ゴニオメーターの基本構造

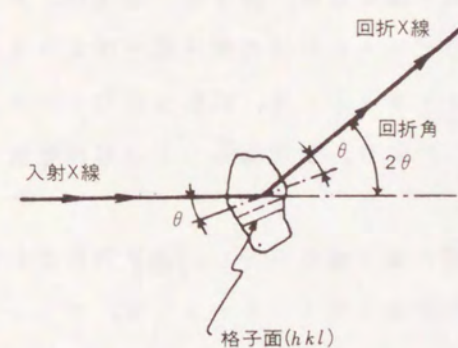


図 2-7 回折条件を満たす結晶子

結晶子が微少である場合、その結晶子からの回折ピークはブロードになる。
Scherrer³⁾は、結晶に不完全性がなく回折ピークの広がりがある結晶子の大きさのみ
によると仮定し、結晶子の大きさが均一であると仮定する場合について、実験式
を導いている。

$$D_{hkl} = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (2-5)$$

D_{hkl} : 結晶子の大きさ (nm)

λ : X線波長 (nm)

β : 回折ピークの広がり (ラジアン)

θ : 回折線のブラッグ角

β に半価幅を用いる場合は、

$$K = 0.9 \quad (2-6)$$

となる。(2-5)式により、結晶子の大きさを評価することができる。

2-3-2 電子顕微鏡法

本研究において、作製したTiN薄膜およびミキシング層の微細構造の観察には
透過型電子顕微鏡法を用いた。電子顕微鏡は、電子銃、加速部、レンズ、絞りか
ら構成される。各部の配置と電子ビームの軌道の模式図を図2-8に示す⁴⁾。

顕微鏡像を形成する場合(図2-8-a)は、試料を対物レンズ、中間レンズ、
投射レンズと次々に拡大することにより、蛍光板もしくは写真乾板上に試料の拡
大された像が投影される。

試料が結晶の場合、X線と同様に電子線も回折し、電子回折像が得られる。電
子顕微鏡により電子回折像を得る場合(図2-8-b)は、ブラッグ角は小さい
ので、

$$\sin \theta \sim \theta \quad (2-7)$$

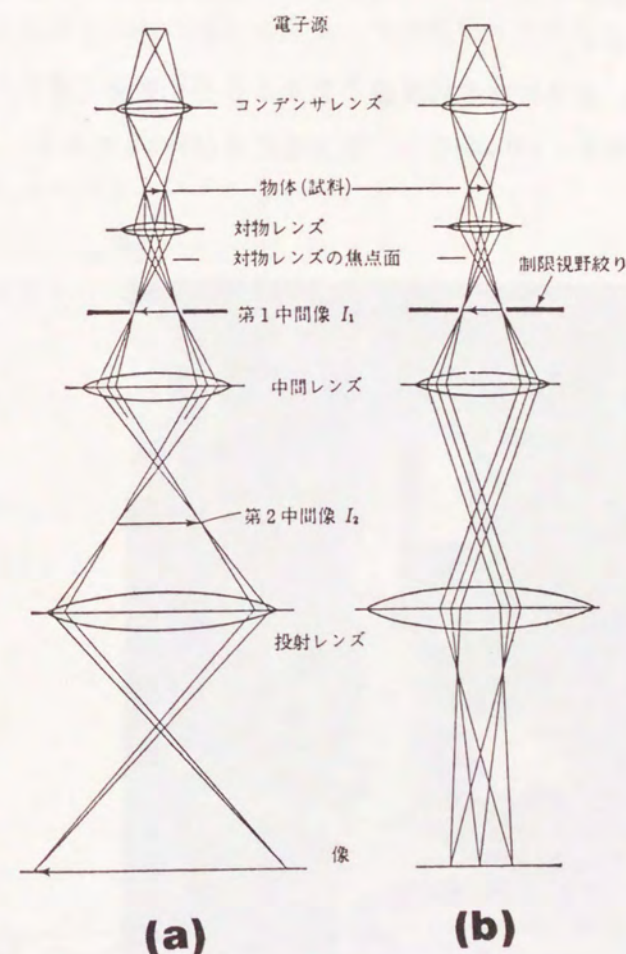


図2-8 電子顕微鏡の構成と電子ビームの軌道
(a) 顕微鏡像 (b) 電子回折像

であるから、(2-3)式は、

$$2d\theta = n\lambda \quad (2-8)$$

となる。

電子回折像を形成する際に、第1中間像の位置に制限視野絞りを挿入し、顕微鏡像のうちの特定の視野を選び、その視野からの回折像を得ることもできる。これを制限視野電子線回折と言うが、これによって特定の視野内の結晶の微細構造を決定することができる。

本研究においては、透過型電子顕微鏡 JEM 4000 EX (図2-9) を用いた。電子銃には高輝度の LaB₆ を使い、加速電圧は 400 keV である。

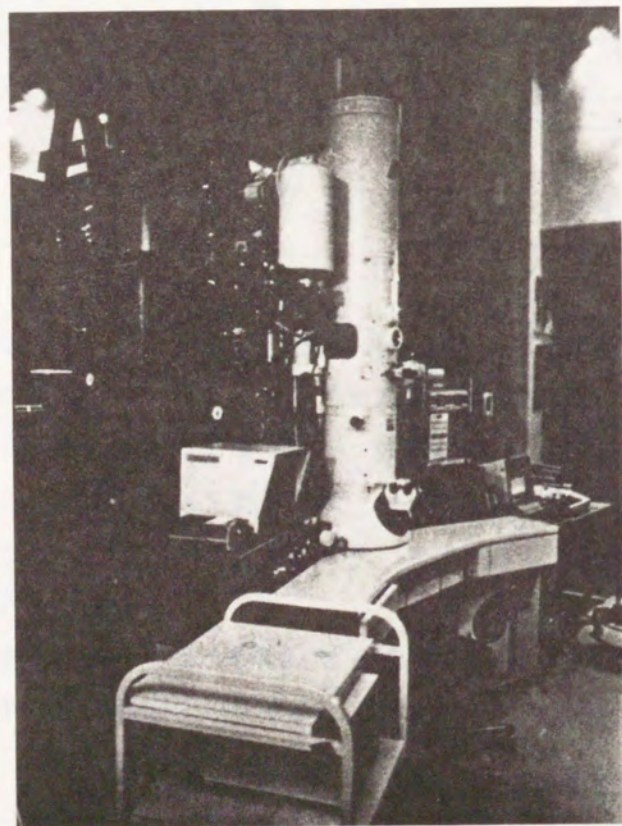


図2-9 透過型電子顕微鏡 JEM 4000 EX

2-3-3 RBS法

RBS法は、高速イオンビームの後方散乱を利用して薄膜の組成分布を調べる方法である⁵⁾。加速するイオンとしては、通常は水素やヘリウムを利用し、加速エネルギーは MeV 程度である。本研究ではヘリウムイオンをヴァンデグラフ型加速器 AN-2000 によって 1.5 MeV に加速し、分析を行った。

MeV 程度のエネルギー E_0 に加速された軽イオンを試料に照射した場合、試料表面で散乱される場合もあるが、多くは電子との非弾性散乱によってわずかなエネルギーを失いながら直進する。ある距離 t だけ進んだときに、試料を構成する原子と弾性衝突し、その進行方向を θ だけ変えたとすると、 t だけ進行する間に非弾性散乱過程によって失うエネルギー ΔE_{in} は、

$$\Delta E_{in} \sim (dE/dx)_{E=E_0} \cdot t \quad (2-9)$$

であり、弾性散乱により、入射イオンが失う運動エネルギー ΔE_e は、

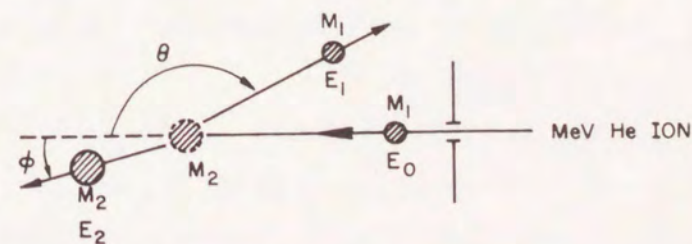


図2-10 RBS法の原理

$$\Delta E_s = (1 - K) (E_0 - \Delta E_{in}) \quad (2-10)$$

とあらわされる。ただし、KはK因子と呼ばれ、入射イオンの質量を M_1 、標的原子の質量を M_2 とすると、

$$K = [\{ (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta \} / (M_2 + M_1)]^2 \quad (2-11)$$

とあらわされる。後方散乱された後の入射イオンは再び電子と非弾性散乱しながら直進し、 ΔE_{out} のエネルギーを失いながら試料表面から出て行く。ただし、

$$\Delta E_{out} \sim (dE/dx)_{E=E_1} \cdot t / \cos \theta \quad (2-12)$$

である。試料表面から出て行ったイオンのエネルギー E_1 は、

$$E_1 = E_0 - \Delta E_{in} - \Delta E_s - \Delta E_{out} \quad (2-13)$$

とあらわされる。したがって入射方向から角 θ の方向に検出器をおいておき、 E_1 のエネルギーを持ったイオンを検出すれば、試料には深さ t の位置に質量 M_2 の原子が存在すると推定できる。本研究で用いたシステムでは、

$$\theta = 165^\circ \quad (2-14)$$

である。

2-4 結論

本章では、ダイナミックミキシング法による遷移金属窒化物セラミックス薄膜を形成するための装置、手法について述べた。また、その解析方法としては、結晶配向性を調べる手法としてX線回折法、結晶の微細構造を調べる手法としては電子顕微鏡法、薄膜の組成を調べる手法としてはRBS法を採用することとし、それらについて述べた。

参考文献

- 1) 佐藤守、田中滋、橋本勲、瀬戸山英嗣、下條哲男、佐藤忠：日立評論 68 (1986)821.
- 2) 理学電機：“X線回折の手引”
- 3) P.Scherrer: Nach. K. Ges. Wiss. Goettingen (1918) 98.
- 4) P.B.Hirsch, A.Howie, R.B.Nicholson, D.W.Pashley and M.J.Whelan: “透過電子顕微鏡法” コロナ社.
- 5) L.C.Feldman and J.W.Mayer: “Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis” Ch.2 and 3, Elsevier Science Publishing Co.Inc.

第3章 ミキシング層

3-1 はじめに

ダイナミックミキシング法を用いた薄膜形成技術には三つの特徴がある。強い密着力の薄膜が得られること、基板の物性に独立した薄膜が得られること、薄膜の原子配列が制御できることである。このうち、強い密着力が得られること、および基板に独立な薄膜が得られることは、薄膜と基板との間に形成されるミキシング層のためである。本章ではミキシング層について現在までにわかっている強い密着力とその理由である組成分布について概説したのち、3-2節でミキシング層の構造と機能について述べる。

耐摩耗性や耐腐食性の改善を目標として各種セラミックス薄膜の形成が試みられているが、実用上大きな問題となるのは、剥離現象である。たとえ、高機能薄膜を形成しても、わずかでも剥離すれば実用に供することはできない。そこで、基板と薄膜の密着性を向上させるためにいろいろな手法が試みられている。熱CVDなどのように処理中の基板を加熱することにより、薄膜を構成する元素と基板を構成する元素が熱拡散をおこし混じり合うことによって密着性の改善を期待する手法や、スパッタリングや化学的処理によって基板を前処理し、表面酸化物層を取り除くなど、クリーニングによって、薄膜と基板のなじみをよくする手法などが試みられている。しかし、これらの手法が利用できない場合や、これらの手法により十分な密着力が得られない場合がある。高温に耐えられない高分子材料を基板とする場合や、温度上昇による焼きなましが発生する材料を基板とする場合は、熱拡散による密着性向上は行えない。また、基板材料と薄膜材料がなじみのよくない場合（格子定数が大きく異なる、結晶構造が異なる、化学的性質が大きく異なるなど）では、基板前処理による密着性向上は期待できない。

第1章でも述べたように、薄膜の剥離は基板との界面で起こる。上記の熱拡散による密着性向上は、明確な界面がなければ剥離は起こりにくいという考え方の上に立っている。熱拡散よりも能動的に界面を制御しようとするのがイオンビームミキシングである。基板に照射されたイオンは、基板上で基板原子と衝突を繰り返して、徐々にエネルギーを失っていく。その過程で、イオンが弾性散乱されると同時に基板原子を格子位置からはじきだして変位させる。このことにより、基板原子はミキシングされる。衝突断面積は、イオンのエネルギーが小さいほど

大きいから、ミキシング効果は、イオンが静止する直前、すなわち、飛程の終端に近い領域で顕著である。基板の上にあらかじめ薄膜を形成しておき、基板と薄膜の界面が飛程の終端近くになるようなエネルギーをもつイオンを照射してやれば、界面近傍の薄膜の原子及び基板の原子がミキシングされて、界面が消失し、強固な密着力が得られる。この手法がイオンビームミキシングである。これを用いれば強い密着力が得られるにもかかわらず、基板温度は冷却により十分低温に保つことができる。ただし、この手法を行うには、薄膜の厚さを透過し、界面に到達するに十分なエネルギーを持ったイオンを照射しなければならない。通常、数10keVから数100keVのエネルギーのイオンが照射されている。これだけの大きなエネルギーを持つイオンでは、熱の問題があるのであまり大きなイオン電流密度で照射するわけにはいかない。また、エネルギーが大きいので、それに対応できるだけの加速電源などの装置が大がかりになる。そこでより小さいエネルギーのイオンを利用し、しかも強い密着力が得られる手法が望まれる。

ダイナミックミキシング法では、真空蒸着を行いながら同時にイオンビーム照射を行うので、低いエネルギーのイオンビームでも十分ミキシング効果が得られる。通常、イオンのエネルギーは1keVから40keV程度である。イオンビーム照射によるミキシングの結果、その組成は、基板から薄膜へ連続的に変化する。組成分布についてはXPSにより調べられている¹⁾。試料は、TiNを0.06nm/sで蒸着しながら、30keVで加速した窒素イオンビームを0.061mA/cm²の電流密度で照射することにより作成した。

図3-1に、エッチング時間によるXPSスペクトルの変化を示す¹⁾。Ti-N、Ti-O、Nのピークは表面から深くなるにつれ減少し、Feのピークは深くなるにつれ増加していることがわかる。ミキシング層は基板の上に形成されたTiN薄膜と基板との間に存在し、その組成はTiNから基板の組成へと徐々に変化している。

このようにダイナミックミキシング法によるTiN薄膜は明確な界面が消失し、強固な密着力が得られる。鋼材の上に形成したTiN薄膜について、鋼材の180度曲げ試験を行った例²⁾があるが、剥離はみられず、その強い密着力を示している。

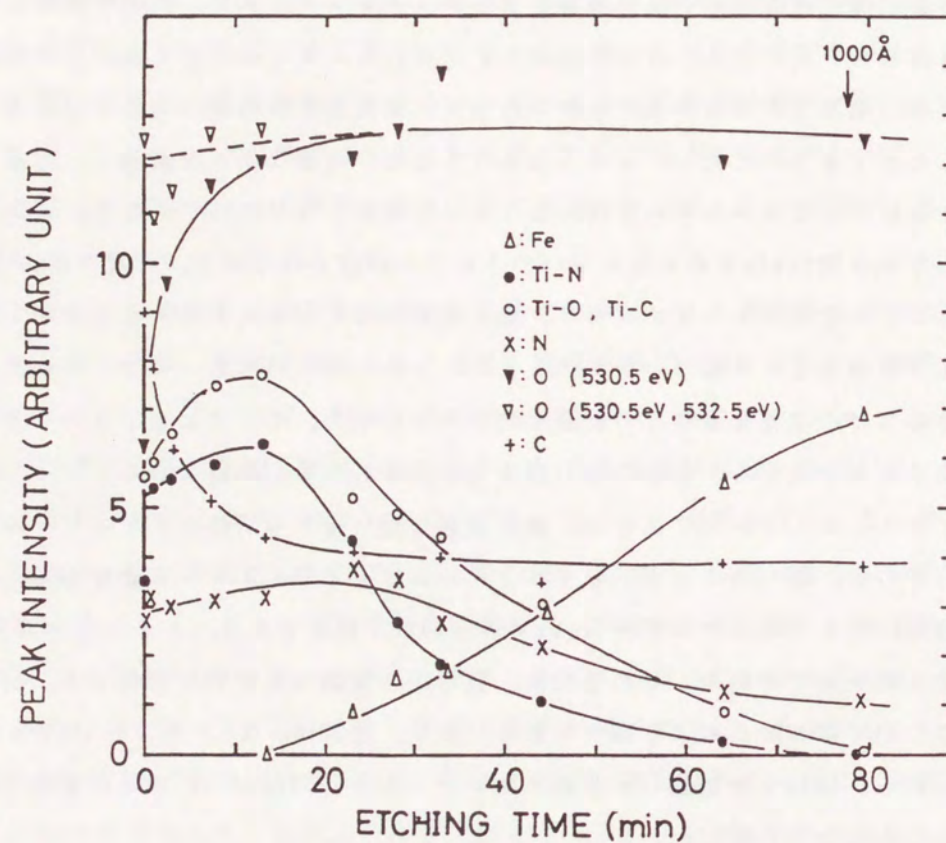


図 3-1¹⁾ SUS 304の上に形成したTiN薄膜のXPS分析による組成分布

3-2 ミキシング層の構造とその効果

ここでは、ミキシング層のもう一つの働きである結晶学的絶縁性について調べる。基板材料を4種取り上げ、ダイナミックミキシング法によってTiN薄膜を形成し、その結晶配向性を調べる。

基板は、Si(100) (単結晶)、Si(111) (単結晶)、SUS 304 (多結晶)、熔融石英 (アモルファス) を使用した。実験条件を表3-1に示す。窒素イオンのエネルギーは30keVであり、基板温度は、300℃であった。Cu-K α X線によるX線回折データを図3-2に示す。全てのTiN薄膜は、(111)面配向をしていることがわかる。このように基板の結晶性を問わず、同じ結晶配向を有するTiN薄膜が得られるのは、ミキシング層が、基板と薄膜の間に介在することによって結晶学的関係を遮断するためと思われる。そこで、ミキシング層の構造について調べた。

表 3-1 TiN形成条件

試料番号	基板	蒸着速度	イオン電流密度	供給比
		/nm $\cdot$ s $^{-1}$	/mA $\cdot$ cm $^{-2}$	Ti/N
1	Si(100)	0.66	0.1	6.1
2	Si(111)	0.87	0.3	2.6
3	SUS 304	0.87	0.3	2.6
4	熔融石英	0.87	0.3	2.6

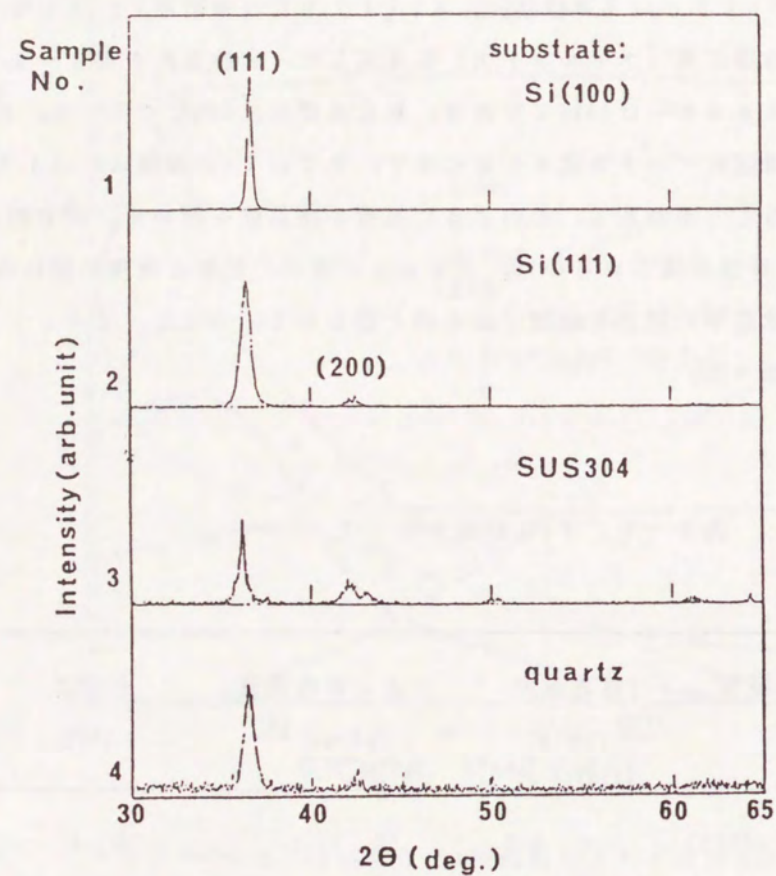
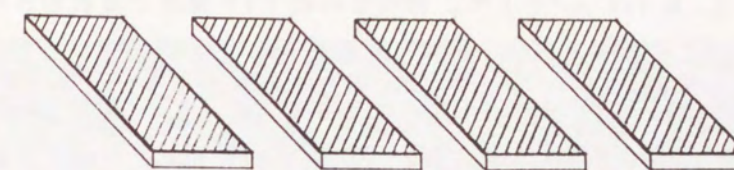
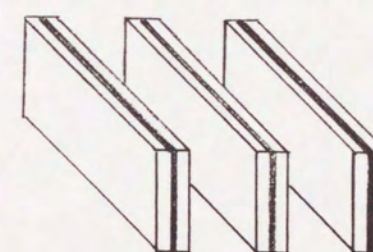


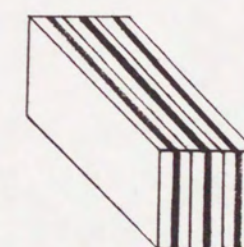
図 3 - 2 TiN 薄膜 (No. 1 - 4) の XRD スペクトル



(a)



(b)



(c)



(d)

図 3 - 3 透過型電子顕微鏡用試料作成方法

基板には、Siウエハー（100）面を用いた。Tiの蒸着速度は、0.68nm/s、イオンビームは、0.1mA/cm²とした。形成されたTiN薄膜と基板のSiウエハーのあいだのミキシング層について、断面TEM観察を行った。

まず、基板を4mm×12mmの短冊状に切る（図3-3（a））。次に、TiN薄膜どうしを内側に貼合わせ（b）、さらに3組を貼合わせることにより棒状試料を作成する（c）。これをダイヤモンドカッターにより、2mm厚に切断する（d）。アルミナによりミクロン程度まで研磨した後、透過型電子顕微鏡観察用銅メッシュに挟み、アルゴンイオンビームによってスパッターシンニングを行う。この試料について、JEM4000EXによって透過型電子顕微鏡観察を行った。電子ビームはSi（001）方向から入射した。図3-4にミキシング層の格子像を示す。この格子像で、ミキシング層は下部のSi（110）の格子像と、上部のTiNの像と明確に区別される。この格子像によって、ミキシング層は、非晶質であり、その厚みは40nmであることがわかった。

ミキシング層がアモルファス構造であるため、基板と薄膜の結晶学的関係は遮蔽されてしまい、基板の結晶構造によらず、形成された薄膜は同じ結晶配向性を有することになる。したがって、ダイナミックミキシング法を用いて薄膜形成を行えば、どのような基板であっても、設計した通りの結晶性を有する薄膜を得ることができる。

基板と形成された薄膜の間に存在するミキシング層がアモルファス構造であることによる利点はもう一つある。コーティング技術において、被処理基板材料と、薄膜材料との結晶学的関係は非常に重要である。基板材料と薄膜の結晶形や格子定数の違いが大きいと、薄膜は基板から剥離してしまうからである。ダイナミックミキシング法によるコーティングの場合、基板の結晶学的性質を考慮しなくても、アモルファスであるミキシング層によって、密着性のよいコーティングが保証される。



図3-4 ミキシング層の格子像

ミキシング層がアモルファス構造であることが観察される。ミキシング層の下には基板のSiの格子像が、上にはTiNの格子像が観察される。基板には（100）のSiを用い、断面の（001）方向から電子線を入射しているのでSiの格子像は（110）のものである。

3-3 結論

ダイナミックミキシング法を用いた薄膜形成技術における利点のうち、強い密着性が得られることおよび基板の結晶構造にとらわれず薄膜の結晶成長が起こることは、ミキシング層の存在に起因することがわかった。ミキシング層の組成分布が薄膜から基板にかけて連続的に変化し、傾斜構造をとっていることは既に知られていたが、本章の研究によりミキシング層の構造が40nmのアモルファス構造であることが判明した。このアモルファス構造によって、強い密着性という機能と薄膜の基板に対する結晶学的独立性という機能が発現する。次章以降ではダイナミックミキシング法による薄膜の結晶配向性制御技術について述べるが、ミキシング層による薄膜の基板に対する結晶学的独立性の機能によって、結晶配向性制御技術の再現性と広範な応用の可能性が保証されている。

参考文献

- 1) M. Satou, Y. Andoh, K. Ogata, Y. Suzuki, K. Matsuda and F. Fujimoto: Jpn. J. Appl. Phys. 24(1985)656.
- 2) 佐藤守、田中滋、橋本勲、瀬戸山英嗣、下條哲男、佐藤忠：日立評論 68 (1986) No.10 pp.59-62.

第4章 窒化チタン薄膜の結晶配向性

4-1 はじめに

窒化チタンは、耐熱性、耐摩耗性、耐腐食性材料として、また金色を呈することから装飾用として注目されているセラミックス材料である。遷移金属の酸化物や窒化物の場合、Haggの法則¹⁾によれば、 R_M を遷移金属原子の半径、 R_X を格子間原子の半径とすると、 $R_X/R_M > 0.59$ のとき、結晶構造は複雑な構造をとるが、 $R_X/R_M < 0.59$ のとき、結晶構造は簡単な構造となる。このとき、酸素ないし窒素は、遷移金属の単純な格子の中の最も大きい interstitial site に入る。窒化チタンの場合、 $R_M = 0.14\text{nm}$ 、 $R_X = 0.065\text{nm}$ ²⁾であるから、Tiの格子にNが侵入型固溶体として入り、B1型(NaCl型)結晶構造となる。このようにして形成されるTiNの結晶格子では、Ti、Nそれぞれの副格子に欠陥を許容するため、その組成領域は TiN_x 、 $0.6 < x < 1.16$ と広くとりえる(図4-1参照)。xの値によって副格子の欠陥量、格子定数、物性値に変化をきたす。遷移金属の窒化物の格子定数、組成、安定性などは、合成方法に敏感であるため、相図や物性値のデータについて相対的に研究量が少なく、しばしば信用できないが、一般に容認されているTiNの物性値を表4-1に示す。

表4-1 TiNの物性値

結晶形	B1(NaCl)型
格子定数	0.424nm
融点	2930℃
熱伝導率	~10W/m·deg(at 1000K)
硬度	Hv: 2000
熱膨張係数	9.2×10^{-6}
密度	5.21g/cm ³
ヤング率	$2.6 \times 10^{-3}\text{kg/mm}^2$

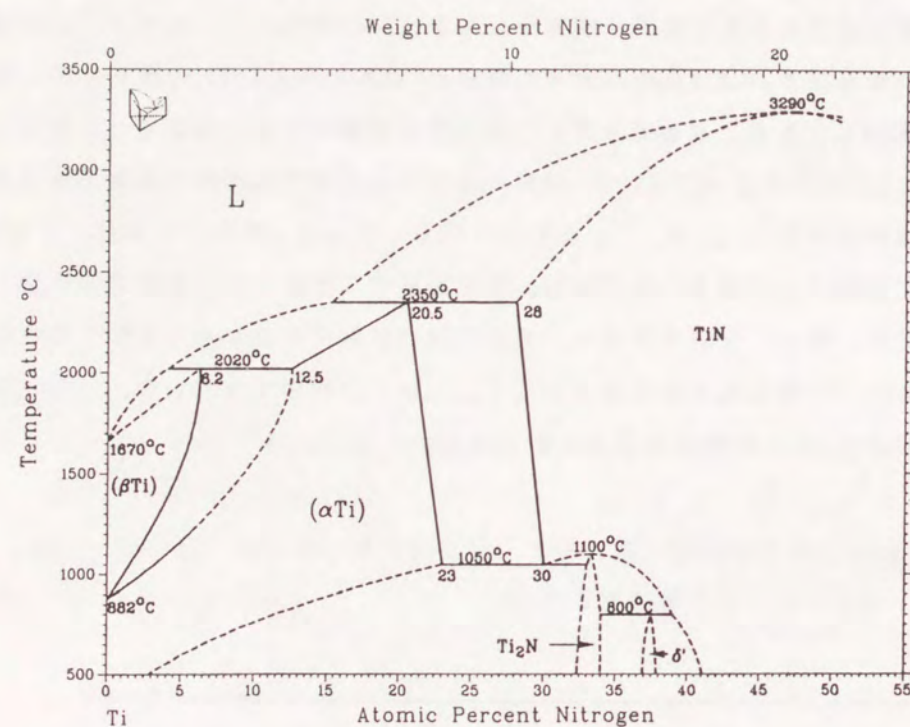


図 4-1 窒化チタンの相図

窒化チタンの薄膜を基板上に形成し、種々の応用に供する試みは数多く行われている。CVDによってもPVDによっても窒化チタン膜の形成が試みられているが、より低温で行えるPVDによる形成法についての報告のほうが多い。窒化チタン薄膜の実用例としては、工具鋼や切削用刃先などへのコーティングがあり、寿命が格段と延伸されている³⁾。さらに集積回路⁴⁾や太陽電池⁵⁾への応用も試みられている。種々の手法による窒化チタン薄膜の構造や物性はその形成方法、条件により異なる⁶⁾。結晶配向性も同様である。(111)配向を示すTiN薄膜が多く報告されているが、(100)配向、(110)配向も報告されている。

イオンプレーティング^{7, 8)}では、イオン電流密度が増加するにつれ、(111)配向から(100)配向へと変化するが、基板バイアスを増加させた場合は⁹⁾、(111)配向から(110)配向へと変化する。さらに、蒸着速度が増加すると(100)配向から(111)配向へと変化する⁸⁾。反応性スパッターでは、主に(111)配向をしたTiN薄膜が得られる^{10, 11)}。

本研究により明らかになるように、ダイナミックミキシング法によるTiN薄膜も、形成条件により結晶配向性は変化する。従来のTiN薄膜に関する報告では結晶配向性が変化する理由については殆ど考察されていない。薄膜形成技術を将来の材料設計技術へと発展させていくためには、結晶成長の素過程に関する知見が必要である。本章では、窒化チタンの結晶配向性発現機構について考察を行なう。

4-2 窒化チタン薄膜の成長過程

前章において4種の結晶状態の異なる基板の上にダイナミックミキシング法によってTiN薄膜を形成したところ、すべて(111)配向を示し、それがアモルファス構造のミキシング層に起因することを示した。本節では、アモルファス構造の上に成長する配向性結晶の成長過程を透過電子顕微鏡を用いて調べることに、ダイナミックミキシング法におけるイオンビームの効果について考察する。

試料は、2-2節で用いたものと同じで、(111)配向のTiN/Si(100)の試料である。これをJEM4000EXにより断面TEM観察を行った。図4-2に断面TEM像を示す。Siウエハーの上に、ミキシング層が見られ、その上

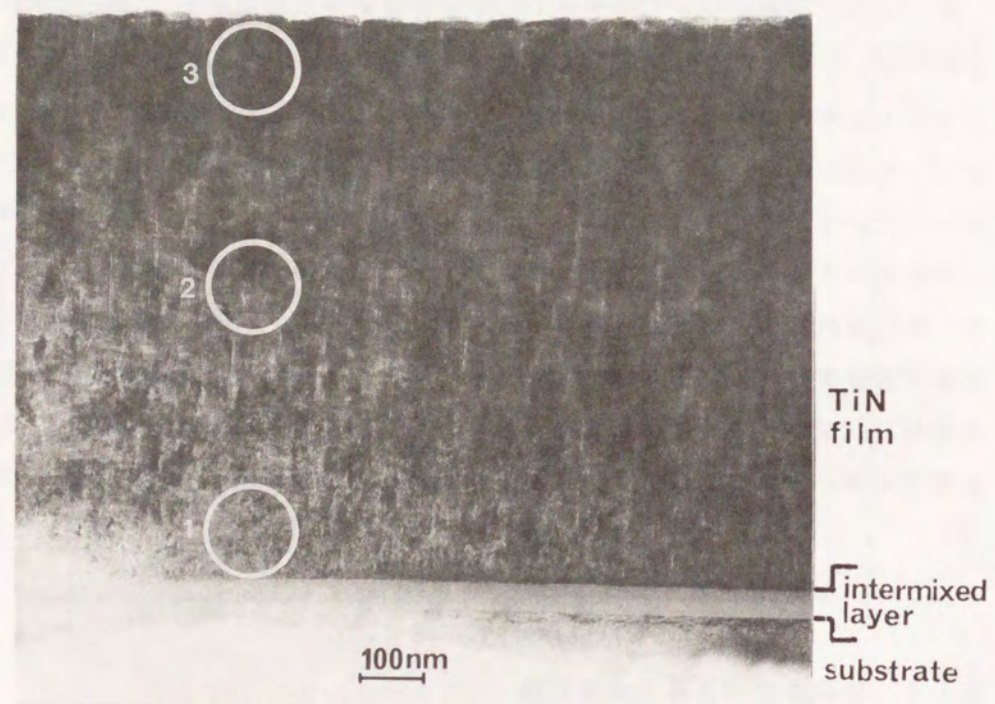


図 4 - 2 TiN 薄膜の断面 TEM 像

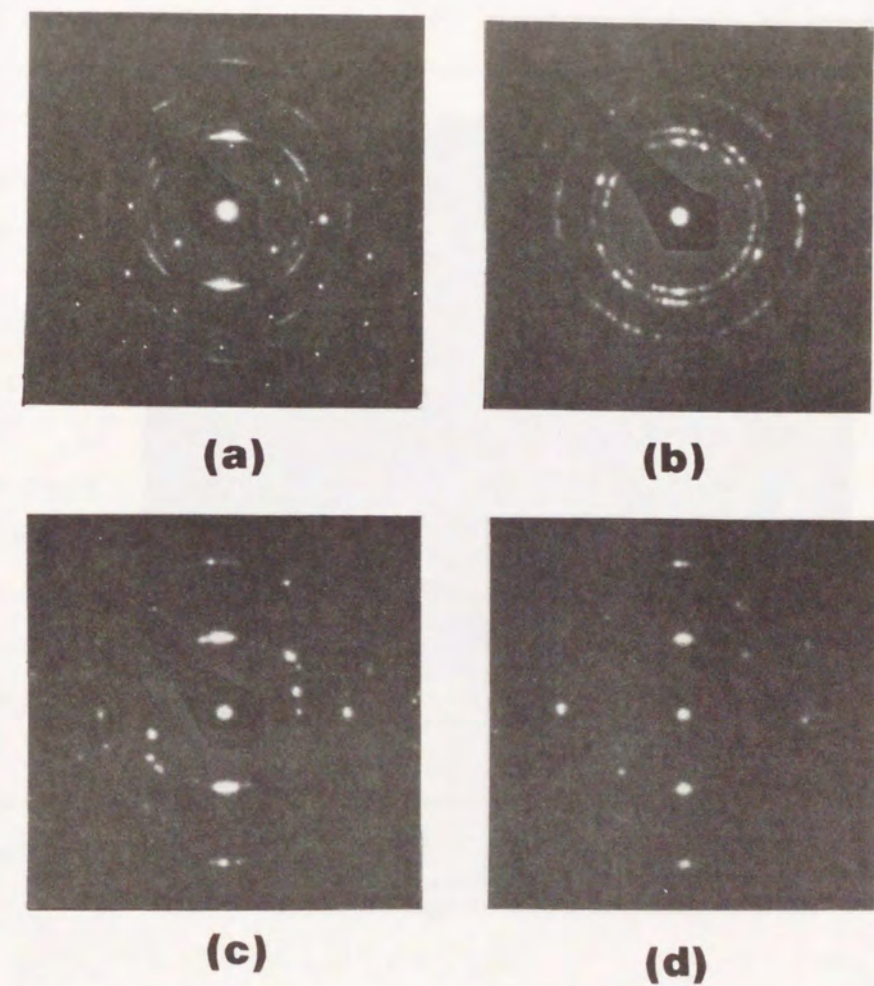


図 4 - 3 TiN 薄膜の透過電子線回折パターン

- (a) 全視野からの回折パターン
- (b) 制限視野 1 からの回折パターン
- (c) 制限視野 2 からの回折パターン
- (d) 制限視野 3 からの回折パターン



図 4-4 TiN にみられる成長した柱状晶

に TiN が成長している。全視野からの回折パターンを図 4-3 (a) に示す。基板である Si の回折スポットと TiN からの回折パターンが観察される。図 4-2 でミキシング層はアモルファス構造であるので、白く抜けたようになっている。ミキシング層のすぐ上にある結晶成長の初期段階では、結晶粒は小さい。成長につれ、徐々に大きい柱状晶へと変化している。図 4-2 に示す円 1、2、3 の制限視野からの回折パターンをそれぞれ図 4-3 (b)、図 4-3 (c)、図 4-3 (d) に示す。これによると、成長につれ、結晶粒が大きくなり、単結晶化していくようすがわかる。すなわち、イオンビーム照射によって (111) 面配向が促進されている。成長した柱状晶を図 4-4 に示す。イオンビームは基板に垂直に入射しているが、図 4-4 ではイオンビームの入射方向に柱状晶が成長していることが分かる。

4-3 供給比による配向性の変化

TiN 薄膜を形成する各種の手法において、形成条件に応じてその結晶配向性が変化する場合があることはすでに述べたとおりである。ダイナミックミキシング法によって窒化チタン薄膜を形成する場合でも結晶配向性が変化するが、本節では、蒸着されるチタン原子の量とイオンビーム量との比によって変化する結晶配向性について考察する。

第 3 章の TiN 形成実験に加え、さらにいくつかの条件で実験を行ったところ、形成された TiN には、(111) 面配向と (100) 面配向のものの 2 種があることがわかった。実験条件を表 4-2 に示す (試料番号 1~4 は前章のものと同一)。

窒素イオンのエネルギーは 30 keV である。No. 7 の XRD パターンを図 4-5 に示す。これによって、ダイナミックミキシング法によって形成された TiN 薄膜は、供給比が 2.7 より大きい場合、(111) 面配向を示し、供給比が 1.3 より小さい場合は (100) 面配向を示すことがわかった。Ti の蒸着速度に対して、イオンビーム電流密度が小さい場合、TiN 薄膜は (111) 面配向になり、イオンビーム電流密度が大きい場合、TiN 薄膜は (100) 面配向になる。したがっ

表 4 - 2 TiN 薄膜形成条件

試料番号	基板	蒸着速度 / $\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$	イオン電流密度 / $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	供給比	配向性
1	Si(100)	0.66	0.1	6.1	(111)
2	Si(111)	0.87	0.3	2.6	(111)
3	SUS304	0.87	0.3	2.6	(111)
4	熔融石英	0.87	0.3	2.6	(111)
5	Si(100)	1.00	0.25	3.7	(111)
6	Si(100)	0.50	0.35	1.3	(100)
7	SUS304	0.06	0.061	0.9	(100)

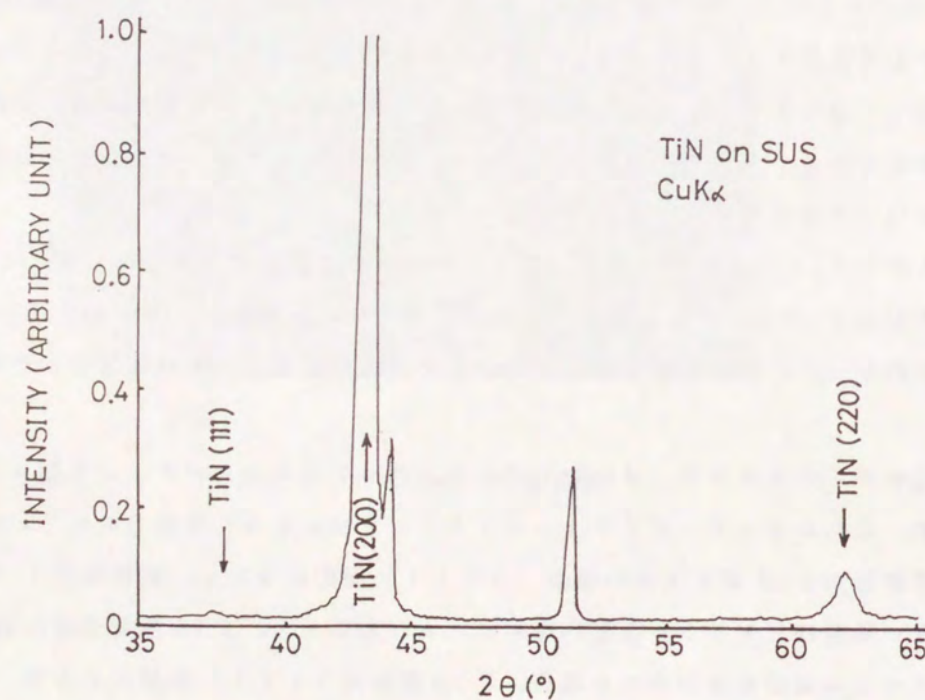


図 4 - 5 TiN 薄膜 (No. 7) の XRD スペクトル

て、(111) 面配向は TiN 薄膜の固有の性質であり、(100) 面配向はイオンビーム照射の効果によるものと考えられる。そこで、TiN 薄膜の結晶配向性に及ぼすイオンビーム照射の効果について考察するため、(111) 面配向から (100) 面配向へと変化する様子をより詳しく調べた。実験条件を表 4 - 3 に示す。

表 4 - 3 TiN 薄膜形成条件

試料番号	蒸着速度 / $\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$	供給比
8	0.5	2.6
9	0.4	2.1
10	0.3	1.6
11	0.2	1.0

窒素イオンのエネルギーは 30keV、電流密度は $0.18\text{mA}/\text{cm}^2$ 、試料温度は 400°C 、成膜中の真空度は $4 \times 10^{-8}\text{Torr}$ であった。

図 4 - 6、7、8、9 はそれぞれ No. 8 - 11 からの XRD スペクトルである。No. 8 の供給比は、2.6 であり、その結晶配向性は、(111) 面配向を示し、(100) 面からの弱いピークが観察される。No. 11 の供給比は、1.0 であり、結晶配向性は、(100) 面配向を示し、(111) 面と (110) 面からの弱いピークが観察される。また、No. 11 ではバックグラウンドレベルが大きくなっている。

供給比が 2.6 より小さく、1.0 より大きい領域では、図 4 - 7、8 に見られ

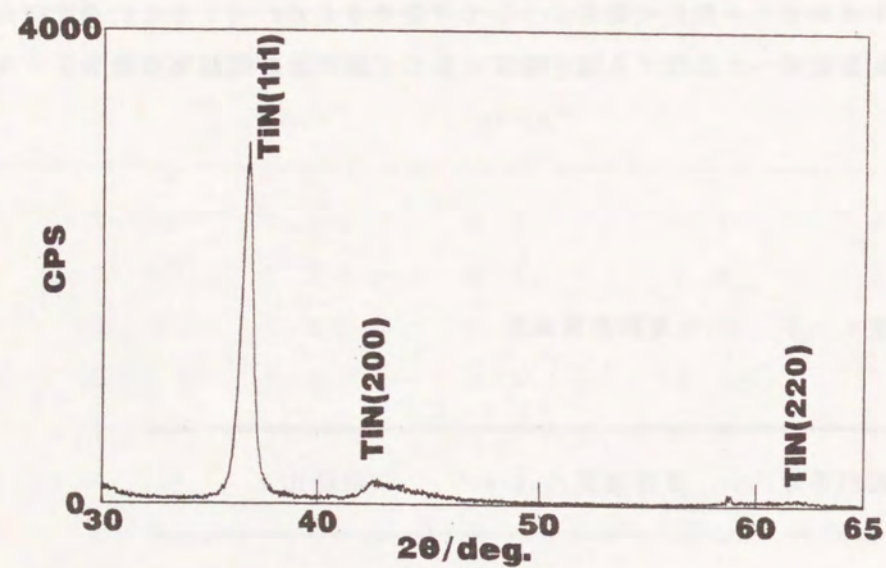


図 4 - 6 TiN 薄膜 (No. 8) の XRD スペクトル

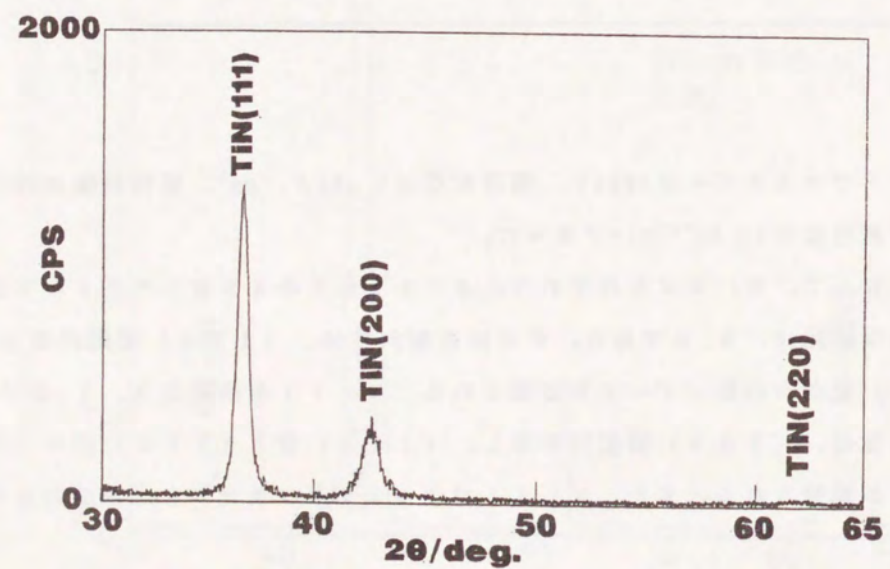


図 4 - 7 TiN 薄膜 (No. 9) の XRD スペクトル

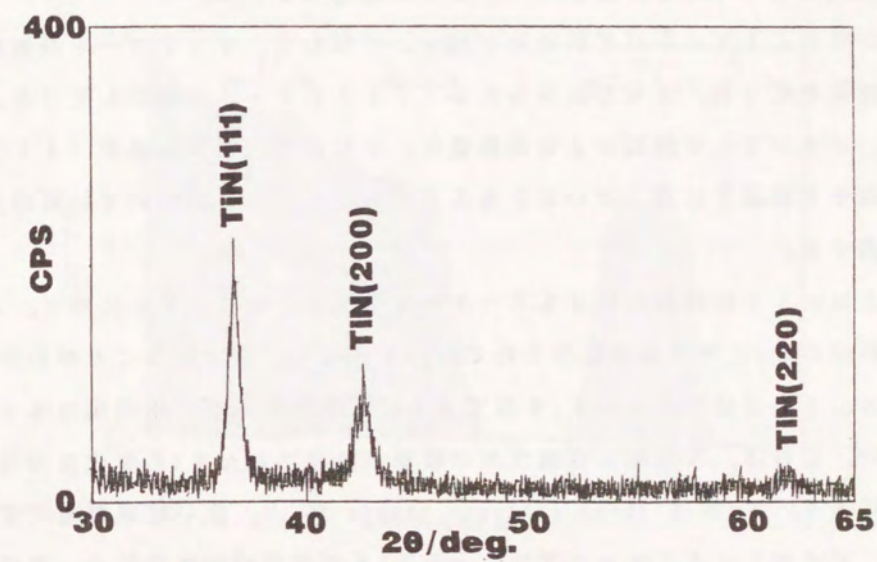


図 4 - 8 TiN 薄膜 (No. 10) の XRD スペクトル

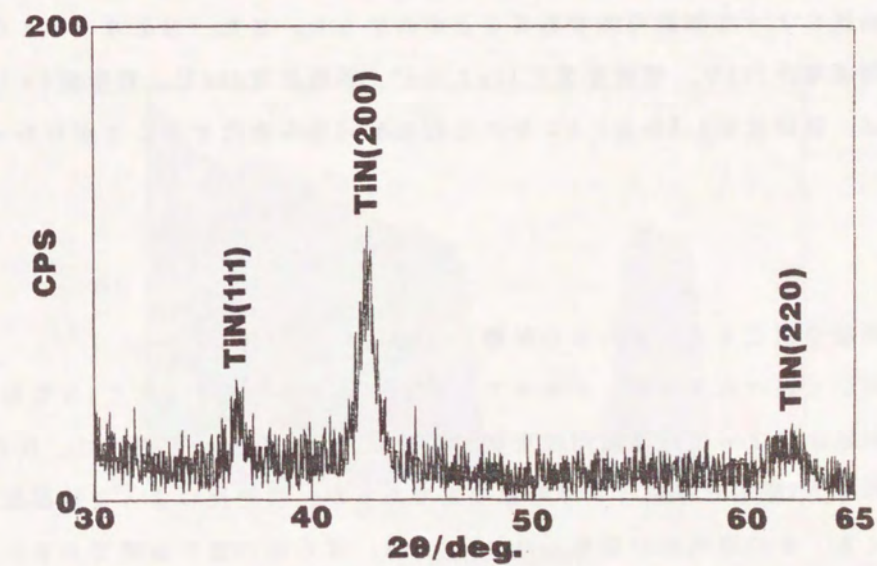


図 4 - 9 TiN 薄膜 (No. 11) の XRD スペクトル

るように、供給比の減少にともない、(111)ピークは減少していく。(200)ピークはほとんど変化しないため、相対的に供給比の減少にともなって(111)面配向から(100)面配向へ、徐々に変化している。

No. 8からNo. 11にかけて供給比が減少、すなわち、イオンビーム照射量が相対的に増えるにつれ、XRDにみられる(111)ピークが減少している。したがって、イオンビーム照射による非晶質化、すなわち、損傷効果が(111)面配向を有する結晶子に及んでいると考えられる。このことについては第四章で詳しく考察する。

No. 8とNo. 11の試料のRBSスペクトルを図4-10、11に示す。これにより試料中のTiとNの組成比がそれぞれ、1.1、1.2であることがわかる。No. 8とNo. 11では供給比が2.6倍であるにもかかわらず、組成比はほとんど変わらない。これは、雰囲気中に窒素ガスの吸着が蒸着されたTiの窒化に寄与していることによる。TiNは30-55 nitrogen atomic %と、広い組成領域で安定であるため、ダイナミックミキシング法によるTiNの結晶配向性変化は、組成の変化によるものではなく、供給比の変化、すなわち、蒸着されるTiに対するイオンビームの多寡によって支配されているものと考えられる。

このように、ダイナミックミキシング法によるTiN薄膜形成では、TiNの結晶性を供給比によって制御可能であることがわかった。また、No. 8~11の実験条件(加速電圧30kV、電流密度0.18mA/cm²、基板温度400℃、真空度4×10⁻⁵Torr)では、供給比が1.0から1.6にかけて結晶配向性が変化することがわかった。

4-4 吸着窒素とイオンビームの影響

前節において述べたように、ダイナミックミキシング法によってTiNを形成する場合、供給比によって結晶配向性を制御することができる。供給比は、反応場に供給されるTi原子と窒素イオンの量の比であるが、供給比によって結晶配向性が変化しても、その組成比は変化しない。Tiは、反応性に富む金属であるから、イオン照射による窒素供給以外に、雰囲気からの窒素供給、すなわち窒素分子の吸着によって組成を整えていると考えられる。したがって、イオンによる窒素供

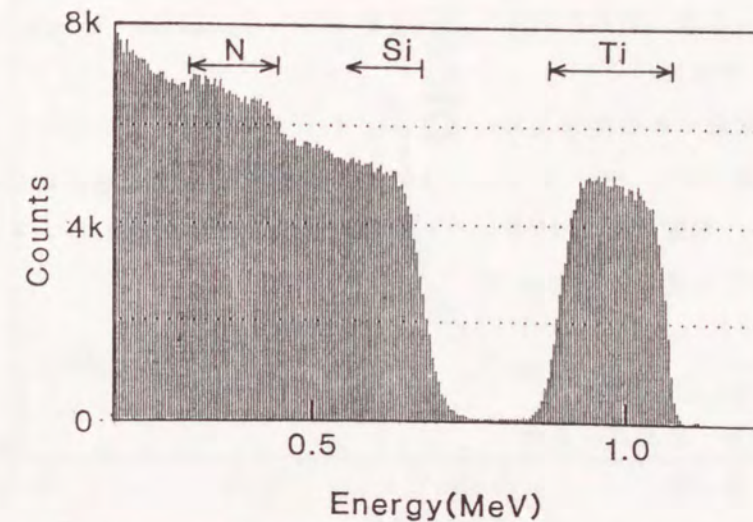


図4-10 TiN薄膜 (No. 8) のRBSスペクトル

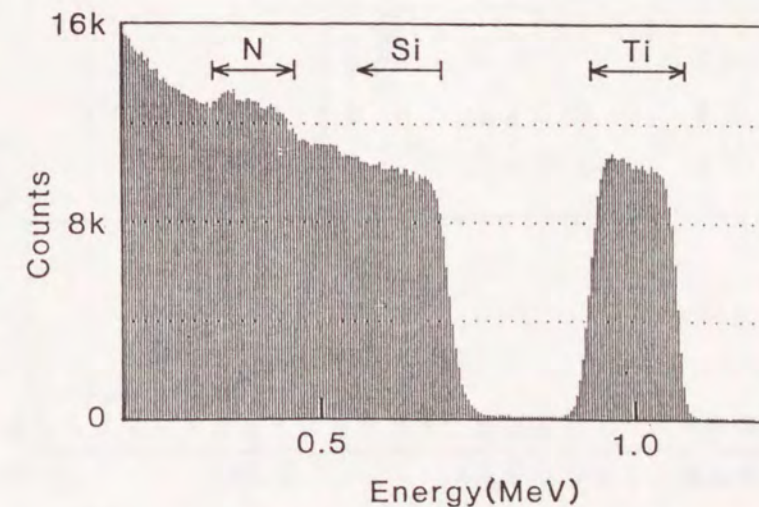


図4-11 TiN薄膜 (No. 11) のRBSスペクトル

給と同じように、雰囲気からの窒素分子供給が、結晶配向性に及ぼす影響について、検討を行う必要がある。そこで、本節においては、反応場の真空度を変化させて薄膜を作成することにより、吸着による窒素供給が、ダイナミックミキシング法によるTiN薄膜の結晶配向性に及ぼす影響について調べ、結晶配向性発生の機構について考察を行う¹²⁾。

実験は、Ti蒸着のみの場合(No. 12、13、14)、イオンビーム照射とTi蒸着を行う場合(No. 15、16)、それぞれ真空度の異なる場合について、薄膜作成を行った。基板には、Siウエハーを、自然酸化膜を除去しないままで用いた。薄膜作成条件を表4-4に示す。

表4-4 薄膜作成条件

試料番号	蒸着速度 /nm·s ⁻¹	イオン電流密度 /mA·cm ⁻²	真空度 /10 ⁻⁶ Torr	膜厚 /μm
12	0.8	—	1.6	0.9
13	0.25	—	2.5	0.5
14	0.25	—	120	0.1
15	0.25	0.041	2.5	0.1
16	0.25	0.041	120	0.1

配向性は、XRDによって判定した。それぞれのXRDスペクトルを図4-12、13、14、15、16に示す。

No. 12では、α-Tiが蒸着され、XRDスペクトルには、(0001)のピークがみられる。そのほかの試料には、TiNが形成され、No. 13、14、16

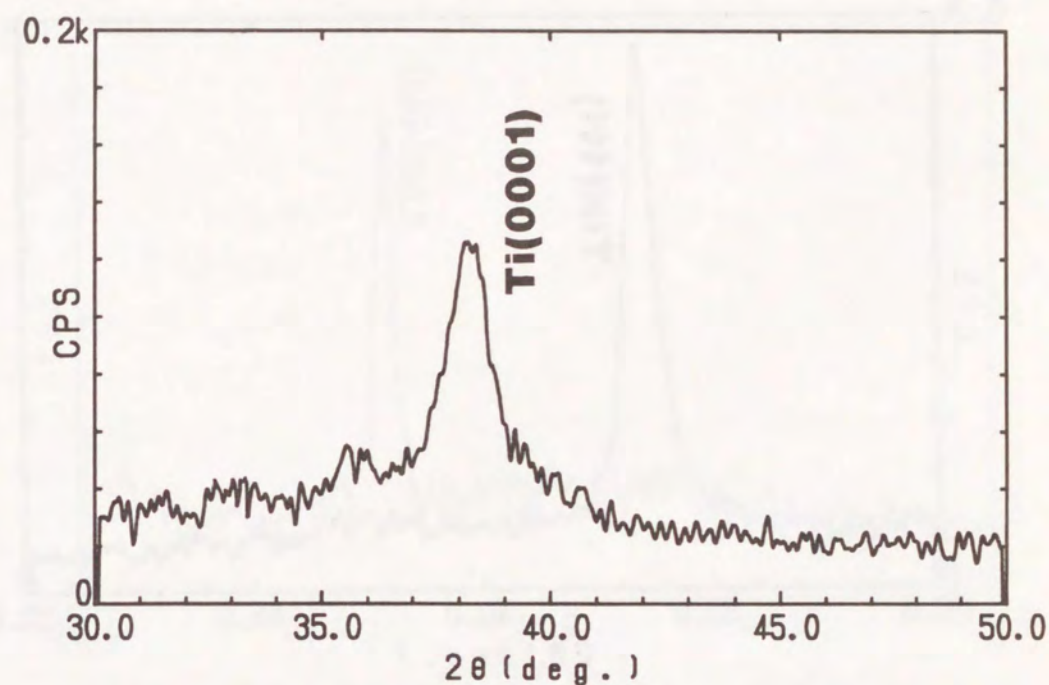


図4-12 TiN薄膜(No. 12)のXRDスペクトル

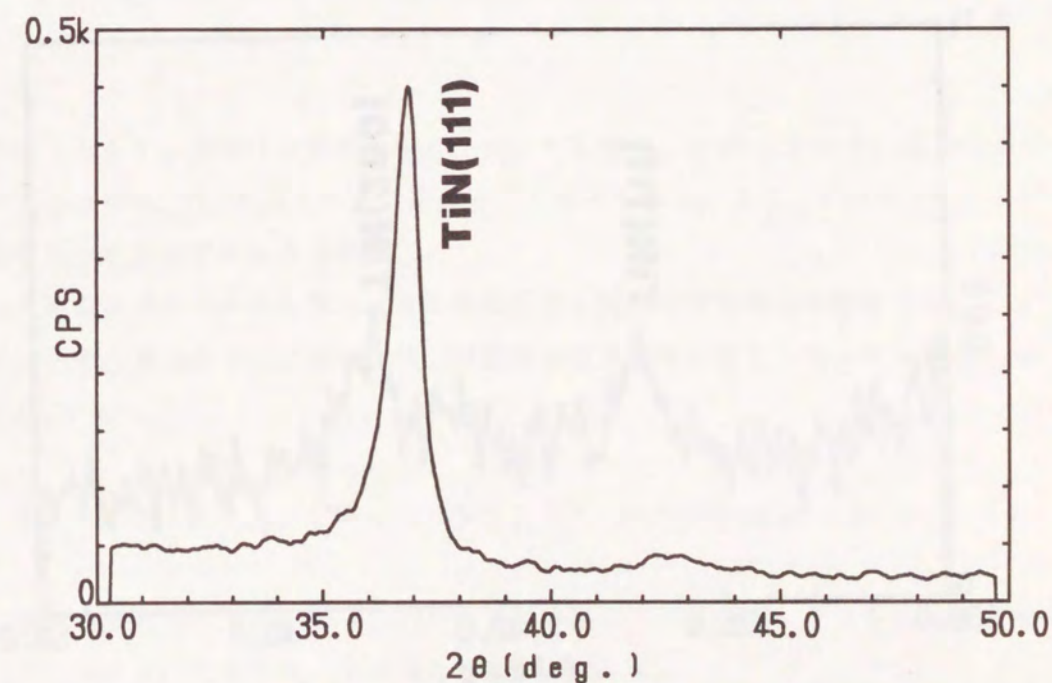


図4-13 TiN薄膜(No. 13)のXRDスペクトル

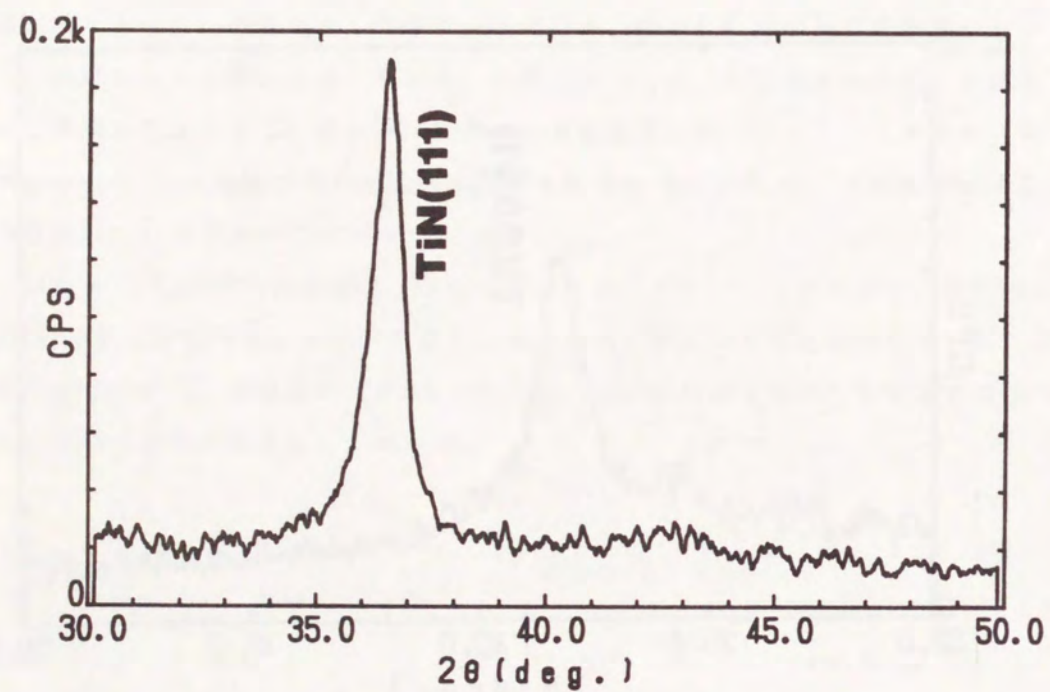


図 4 - 1 4 TiN 薄膜 (No. 1 4) の XRD スペクトル

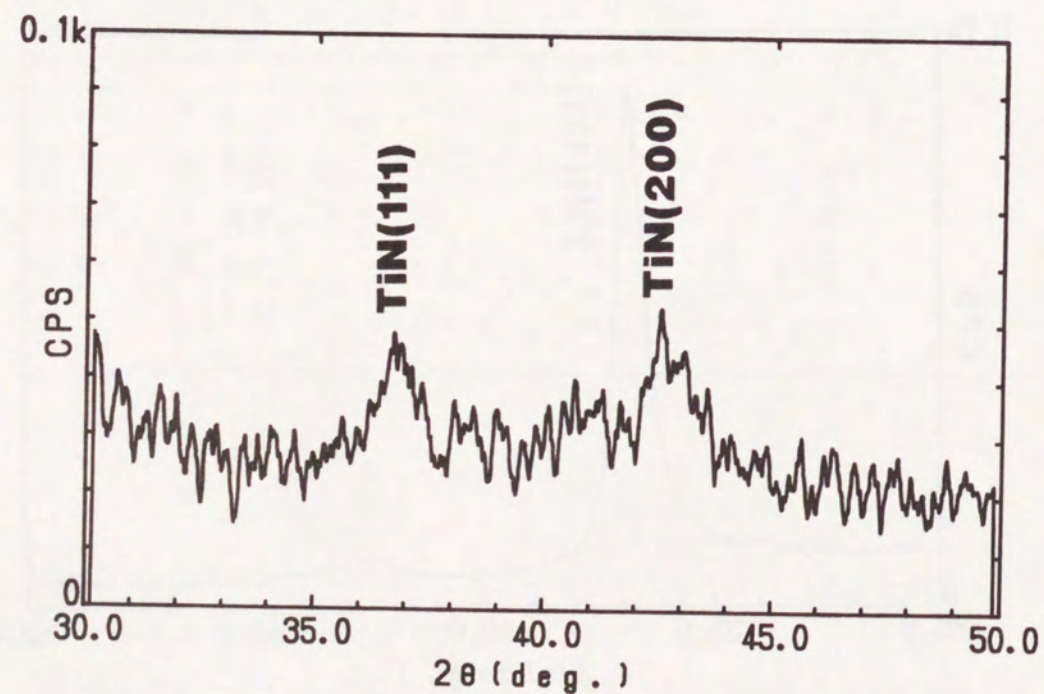


図 4 - 1 5 TiN 薄膜 (No. 1 5) の XRD スペクトル

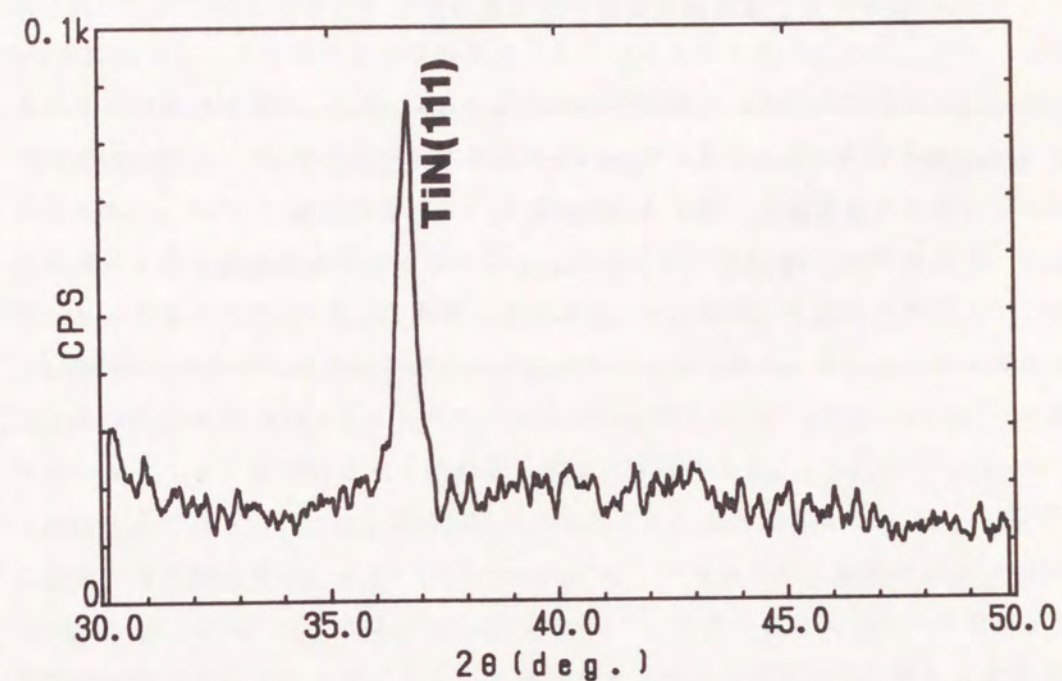


図 4 - 1 6 TiN 薄膜 (No. 1 6) の XRD スペクトル

では (1 1 1) 面配向が観察される。No. 1 5 では、TiN (1 1 1) 面からのピークのほかに、TiN (1 0 0) 面のピークがみられる。また、Ti₂N (1 1 1) 面のピークもわずかにみられる。

XRD スペクトルから得られた結晶配向性と薄膜形成条件との関係を、表 4 - 5 に示す。窒素分子の供給速度は、雰囲気中の窒素分子が基板に対して入射する頻度 Γ_n であり、

$$\Gamma_n = 3.513 \times 10^{22} P / (M \cdot T)^{1/2} \text{ [molecules/cm}^2 \cdot \text{s]} \quad (4-7)$$

であらわされる。P は圧力 (Torr)、M は窒素分子の分子量、T は雰囲気中の温度 (K) である。ここでは、T = 400 K と仮定した。

表 4-5 薄膜作成条件と結晶配向性

試料番号	Tiの 供給速度 $/10^{15}\text{atoms}$ $\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	窒素イオンの 供給速度 $/10^{15}\text{ions}$ $\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	窒素分子の 供給速度 $/10^{15}\text{molecules}$ $\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	結晶配向性
1 2	4.5	—	0.53	Ti(0001)
1 3	1.4	—	8.3	TiN(111)
1 4	1.4	—	4.0	TiN(111)
1 5	1.4	0.26	8.3	TiN(111), (100) Ti ₂ N(111)
1 6	1.4	0.26	4.0	TiN(111)

No. 1 2 の蒸着中の真空度は、 1.6×10^{-6} Torrであるから、成膜中に Ti 膜表面に入射する窒素分子の入射頻度は、 5.3×10^{14} molecules/cm²·s である。一方、Ti の蒸着は、0.8 nm/s であるから、基板に対して Ti 原子の入射頻度は、 4.5×10^{15} atoms/cm²·s である。Ti 原子は活性であり、入射した窒素分子のかなりの部分を取り込んだとしても、Ti 原子に対して窒素分子の供給が少ないため、TiN はほとんど形成されず、 α -Ti として結晶化するものと考えられる。 α -Ti は六方最密充填構造であり、(0 0 0 1) 配向した場合が、表面エネルギーは最も小さいので、最も安定な c 軸配向の結晶が得られる。c 軸配向結晶を上からみると、Ti 原子は三角格子を形成し、その積層順序は A B A B ··· となっている。

No. 1 3 では、(1 1 1) 面配向した TiN が形成されている。蒸着速度は、0.25 nm/s であるから、Ti 原子の基板への入射頻度は、 1.4×10^{15} atoms/cm²·s である。一方、蒸着中の真空度は 2.5×10^{-6} Torr であるから、窒素分子の入射頻度

は、 8.3×10^{15} molecules/cm²·s である。したがって、活性な Ti 原子にとって、TiN を形成するに十分な窒素分子が供給されているものと考えられる。また、このときの平均自由行程は、2.6 m であり、成膜時の蒸発源と基板との距離が、0.4 m であることから、Ti 原子が基板に到達するより前に窒素分子と化合することは考えられない。したがって Ti 原子は、基板に到達した後、基板表面に入射してきた窒素分子と化合するものと考えられる。(1 1 1) 面配向の TiN 結晶は、表面を上からみると、Ti 原子が三角格子を形成し、その隙間に窒素原子が入っている。Ti 原子の三角格子の積層順序は、A B C A B C ··· となっていて、その構造は立方最密充填構造である。XRD スペクトルの広がりから、Scherrer の式¹³⁾を用いて、(1 1 1) 面配向を示す結晶子の大きさを求めると、10 nm であった。

No. 1 4 では No. 1 3 と同様に TiN の (1 1 1) 面配向がみられる。Ti 原子の基板への入射頻度は、 1.4×10^{15} atoms/cm²·s、窒素分子の入射頻度は、 4.0×10^{15} molecules/cm²·s である。したがって TiN が形成されるに十分な窒素分子が供給されている。No. 1 3、1 4 にみられるように、雰囲気から入射した窒素分子を吸着することにより、Ti が窒化し、結晶化する場合には、TiN の最も安定な表面である (1 1 1) 面配向をとる。

No. 1 5 では TiN の (1 1 1) 面のほかに、(1 0 0) 面からのピークが XRD スペクトルにみられる。イオンビームの照射がない No. 1 3 では、TiN (1 1 1) が成長したが、No. 1 5 では、イオンビームの照射により、TiN (1 0 0) 面配向をした結晶が誘起されている。また、Ti₂N (1 1 1) がわずかにみられる。Ti の蒸着速度と真空度は No. 1 3 と同じであり、Ti 原子と窒素分子の基板への入射頻度はそれぞれ、 1.4×10^{15} atoms/cm²·s、 8.3×10^{15} molecules/cm²·s である。また、窒素イオンビームの電流密度は、0.041 mA/cm² であるから、窒素イオンの基板への入射頻度は、 2.6×10^{14} ions/cm²·s である。このように、窒素イオンビームが入射して窒化チタンが合成される場合、イオンビームの効果により、(1 0 0) 面および Ti₂N が形成される。

Ti 板への窒素イオン注入では、基板の Ti の結晶格子が、形成される TiN へ影響をおよぼしている¹⁴⁾が、ダイナミックミキシングでは、蒸着された Ti の格子を並べ換えることが可能となる。したがって、ダイナミックミキシング法における Ti の格子の変化は、サーマルスパイクによるものではなく、蒸着された Ti が、

流動性を有するためと考えられる。Ti板などの表面は酸化物で覆われており、蒸着されたTiは清浄表面であることから、この流動性は、表面の清浄性に関連があると思われる。

No. 15の条件では、Ti原子と窒素イオンの供給比は5.4である。No. 10、No. 11のように成膜中の真空度が 4×10^{-8} Torrのときは、(111)面配向から(100)面配向への遷移は、およそ2以下の供給比で発現したが、No. 15のように真空度が 2.5×10^{-8} Torrの時は5.4という大きい供給比で配向性の変化が発現した。これにより雰囲気からの窒素吸着が少なくなると(111)面配向結晶子の成長が抑えられることがわかる。

No. 16ではTiの蒸着とイオン電流密度は同じであるが、真空度は 1.2×10^{-4} Torrとした。この真空度では基板への窒素分子の入射頻度は、 4.0×10^{18} molecules/cm²・sである。この場合、イオンビームが入射するものの、雰囲気からの窒素分子の入射が圧倒的に多いため、イオンビーム照射による(100)面の成長が抑えられ、(111)面のみが成長した。XRDスペクトルの広がりから、(111)面配向を示す結晶子の大きさは、32nmであり、No. 13のものの3.2倍の大きさであることがわかる。No. 16の試料は、0.1μmの厚さしかないにもかかわらず、このように大きな結晶子が得られるのは、イオンビーム照射が、結晶成長を促進させる効果を有するためである。

以上のことから、ダイナミックミキシング法によるTiN薄膜形成において結晶成長におよぼす真空度とイオンビームの効果が明らかになった¹²⁾。

1. 雰囲気から入射した窒素を取り込んでTiが窒化する場合、結晶は(111)面配向となる。
2. 吸着した窒素によりTiが窒化する際に、イオンビームを照射すると、結晶化が促進され、大きな結晶子が得られる。
3. イオンビーム照射は、(100)面配向の結晶子の成長とTi₂Nの成長を誘起するが、窒素分子の入射量が多い場合には、その効果は抑制される。
4. ダイナミックミキシング法によるTiN結晶化において、Ti原子の配列変化については、蒸着されたTiが流動性を有していることによると考えられる。

ダイナミックミキシング法において、TiNの結晶子の成長のうち(111)面配向を有する結晶子の成長はイオン照射による結晶化促進効果によるものであり、

(100)面配向を有する結晶子の成長はイオン照射による結晶化誘起効果によるものと考えられる。

4-5 結論

ダイナミックミキシング法を用いて窒化チタン薄膜を形成する過程において、結晶配向性が発現する機構について考察を行った。

Tiは反応性に富むので、窒素雰囲気中で反応性蒸着を行うと、吸着窒素を利用して(111)面配向のTiN薄膜を形成する傾向がある。Tiの蒸着中に窒素イオンビームを照射すれば、吸着窒素を利用した(111)面配向のTiNの結晶子の成長が促進される。すなわち、蒸着中のイオンビーム照射が結晶化促進効果を有することが判明した。供給比が小さい場合には、多量のイオン照射により、(100)面配向のTiN結晶が誘起される。すなわち、蒸着中のイオンビーム照射が結晶化誘起効果を有することが判明した。このとき、蒸着中のTi原子は基板表面で流動性を有すると推定される。供給比の減少にともない、(111)面配向から(100)面配向へと変化するが、その理由はイオン照射による(100)面配向結晶化誘起効果が有効になると共に、(111)面配向結晶への損傷が大きくなるためであると考えられる。これについては第5章において考察する。

参考文献

- 1) G. Hagg: Z. Phys. Chem., Abt. B12 (1931) 33.
- 2) J. C. Slater: Quantum Theory of Molecules and Solids, vol. 2, p. 55, Symmetry and Energy Bands in Crystals, McGraw-Hill, NY (1965).
- 3) R. L. Hatschek: American Machinist, Special Rep. 752 March (1983) 128.
- 4) M. Wittmer, B. Studer and H. Melchior: J. Appl. Phys., 52 (1981) 5722.
- 5) M.-A. Nicolet: Thin Solid Films 52 (1978) 415.
- 6) J.-E. Sundgren: Thin Solid Films 128 (1985) 21.

- 7) A. Matthews and H. A. Sundquist: in T. Takagi (ed.), Proc. Int. Ion Eng. Congr., Kyoto (1983), Institute of Electrical Engineers of Japan, Tokyo, p. 1325.
- 8) H. M. Gabriel: *ibid.* p. 1311.
- 9) M. Kobayashi and Y. Doi: Thin Solid Films 54 (1978) 67.
- 10) J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, S.-E. Karlsson and H. T. G. Hentzell: Thin Solid Films 105 (1983) 367.
- 11) J. Chevallier, J. P. Chabert and J. Spitz: Internal Rep. DMG 21/28, 1981 (Department de Metallurgie, Centre d'Etudes Nucleaires de Grenoble), abstract in Thin Solid Films, 80 (1981) 263.
- 12) M. Kiuchi, W. Ensinger, A. Chayahara, Y. Horino, K. Fujii and M. Satou: to be published.
- 13) P. Scherrer: Nach. K. Ges. Wiss. Goettingen (1918) 98.
- 14) 中村哲、丹羽博昭、齊藤和雄、宮川草児、宮川佳子: 粉体および粉末冶金 35 (1988) 683.

第5章 コンピューターシミュレーションによる損傷評価

5-1 はじめに

ダイナミックミキシング法により形成されたTiN膜の結晶配向性が供給比によって変化することを前章において明らかにした。成長しつつある結晶とイオンビームとの相互作用の結果、この現象が生起するのであるが、その理論的解析は全く行なわれておらず、また困難を極める。Yuら¹⁻³⁾およびCuomoら⁴⁾は、200～500eVのDual Ion Beam DepositionによってNbおよびAlNを合成し、その配向性について述べている。またBradleyら⁵⁾は、このデータを説明するモデルとして、スパッタリングに基づいたモデルを提唱している。ダイナミックイオンビームミキシング法の場合、30keVのイオンを照射していることから、イオンビームが結晶に与える損傷が重要な役割を果たすと考えられる。そこで本章の研究において、TiNの結晶に及ぼすイオンビームの損傷効果をモンテカルロシミュレーションを用いて評価し、ダイナミックミキシング法によるTiN結晶の配向性について考察を行なう⁶⁾。

5-2 シミュレーションモデル

本研究に用いたモンテカルロシミュレーションコードはMarloweコード⁷⁾の改訂版⁸⁾で、イオンビームによる損傷過程を動的に追跡することができる。本研究では、30keVのN⁺イオンをTiN結晶の(100)面と(111)面に照射した場合について、シミュレーションを行った。

このシミュレーションにおいては、入射イオンと標的原子の衝突は二体衝突モデルの取扱を行う。MeV以下のエネルギーをもつイオンでは古典的取り扱いが可能であるので、入射イオンが二体衝突により失うエネルギー $\Delta \varepsilon$ は、重心系での散乱角を θ とすれば、

$$\Delta \varepsilon = (4 M_1 M_2 / (M_1 + M_2)^2) \varepsilon \sin^2 (\theta / 2) \quad (5-1)$$

となる。ここで、入射イオンのエネルギーを ε 、入射イオンの質量を M_1 、標的原

子の質量を M_2 とした。実験室系での散乱角 ϕ は、

$$\tan \phi = M_2 \sin \theta / (M_1 + M_2 \cos \theta) \quad (5-2)$$

であらわされる。散乱角 θ は、入射イオンと標的原子との間に働く原子間ポテンシャル $V(r)$ がわかれば、

$$\theta = \pi - 2\tau \int_{r_{\min}}^{\infty} r^2 (1 - (V(r)/\varepsilon_r) - (\tau/r)^2)^{-1/2} dr \quad (5-3)$$

$$\varepsilon_r = M_2 \varepsilon / (M_1 + M_2) \quad (5-4)$$

τ : impact parameter

$r_{\min}$: 最近接距離

とあらわされる。

一般に、イオンビームが固体に照射された場合、入射イオンは標的原子と衝突、散乱し、運動エネルギーを失う。入射イオンが単位長さを進行するあいだに失う運動エネルギーを阻止能といい、 $d\varepsilon/dx$ であらわす。入射イオンがエネルギーを損失する様子は、弾性エネルギー損失 $(d\varepsilon/dx)_{\text{nuclear}}$ と非弾性エネルギー損失 $(d\varepsilon/dx)_{\text{electronic}}$ に分けて考察する。弾性エネルギー損失は、入射イオンが標的原子によって弾性散乱されるときに、入射イオンから標的原子へ移る運動エネルギーである。非弾性エネルギー損失は、入射イオンが標的原子の電子と相互作用し、系の内部エネルギーの増加に費やされることにより減少する、入射イオンの運動エネルギーである。すなわち阻止能 $d\varepsilon/dx$ は、

$$d\varepsilon/dx = (d\varepsilon/dx)_{\text{nuclear}} + (d\varepsilon/dx)_{\text{electronic}}$$

$$= -N (S_n(\varepsilon) + S_e(\varepsilon)) \quad (5-5)$$

となる。ここで、 N は標的の原子密度、 S_n 、 S_e はそれぞれ 1 原子当りの核阻止能、電子阻止能である。核阻止能 S_n は、

$$S_n = \int \Delta \varepsilon (d\sigma/d\Omega) d\Omega \quad (5-6)$$

とあらわされるが、原子間ポテンシャル $V(r)$ から衝突径数 t と散乱角 ϕ の関係を計算することができ、弾性散乱における energy transfer T が、

$$T = 4m_1m_2\varepsilon \cos^2\phi / (m_1 + m_2)^2 \quad (5-7)$$

と求められる。これによって、 $(dT/d\tau)$ が計算できて、

$$d\sigma = 2\pi\tau (dT/d\tau)^{-1} dT \quad (5-8)$$

となる。したがって、

$$S_n = N \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T d\sigma \quad (5-9)$$

となり、核阻止能が計算できる。

このシミュレーションで使用した弾性散乱を記述するための原子間ポテンシャルは、Ziegler-Biersack-Littmarkポテンシャル⁹⁾であり、以下のようにあらわされる。

$$V(r) = (Z_1Z_2e^2/r) P(x) \quad (5-10)$$

$$x = r/a \quad (5-11)$$

$$P(x) = 0.1818 e^{-3.2x} + 0.5099 e^{-0.9423x} + 0.2802 e^{-0.4029x} + 0.02817 e^{-0.2016x} \quad (5-12)$$

$$a = 0.8853 a_B / (Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}) \quad (5-13)$$

電子阻止能は Firsov の式¹⁰⁾によって記述した。静止している原子 B に速度 v で原子 A が衝突した場合について考える。原子 A と原子 B の電子雲が接している間に電子が 1 個原子 A から原子 B へ移行すれば、原子 A は、

$$m_e d(R_A - R_B) / dt$$

だけの運動量を失う。ここで m_e は電子の質量、 R_A 、 R_B は原子 A、B の位置ベクトルである。面 S を通って 1 秒当り原子 A から原子 B へ移行する電子の数は、電子密度を n 、電子の軌道速度を v_0 とすると、単位面積当り $n v_0 / 4$ であるから、原子 A に働く制動力 F は、

$$F = m_e (d(R_A - R_B) / dt) \int_S n v_0 / 4 dS \quad (5-14)$$

となる。電子密度 n 、電子の軌道速度 v_0 について、Thomas-Fermi model を適用すると、電子との非弾性散乱によるエネルギー損失 $\Delta \varepsilon$ は、

$$\Delta \varepsilon = 0.7 \varepsilon_R (Z_1 + Z_2)^{5/3} (v / v_B) / (1 + 0.16 \times (Z_1 + Z_2)^{1/3} (\tau / a_B)) \quad (5-15)$$

とあらわされる。ただし、 ε_R は Rydberg energy、 v_B は、

$$v_B = (2 \varepsilon_R / m_e)^{1/2}$$

である。したがって、電子阻止能 S_e は、

$$S_e = N \int 2 \pi \tau \Delta \varepsilon d\tau \quad (5-16)$$

となる。

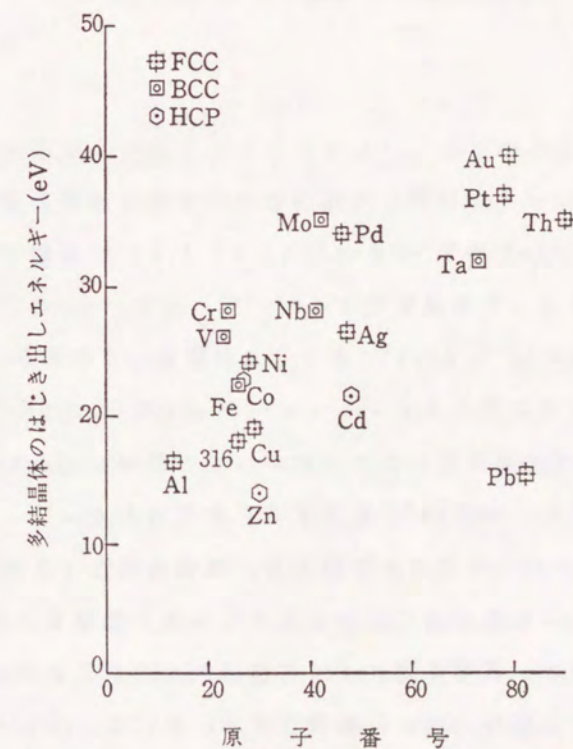


図 5-1 各種純金属の displacement threshold energy¹²⁾

各種純金属の displacement threshold energy についてはデータ (図5-1) が集積している^{11, 12)}が、TiNについてはデータがない。そこで本章のシミュレーションにおいてTiとNの displacement threshold energy は、29eV/atomと仮定した。また結合エネルギーは、8.3eV/atomと仮定した¹³⁾。この値の仮定がシミュレーション結果に及ぼす影響については、定性的には問題がないものと考えられる。非晶質化の critical energy は、単位格子に含まれる4つの原子のうち2個を変位するに十分なエネルギーと仮定し、 $E_c = 7.61 \times 10^{23} \text{ eV cm}^{-3}$ とした。この値は、実験で求められたSiの critical energy¹⁴⁾の1.3倍に相当する。

シミュレーションの計算結果と実際の実験の結果とを比較検討する場合に、シミュレーションにおける projectile とドーズ量との対応を決めておかねばならない。通常は、実験において一定の効果をきたすドーズ量 D_0 [ions/cm²] に対し、シミュレーションにおいて相当の効果を得るに要する計算量すなわち projectile の数 N [projectiles] を対応させる。このとき、1個の projectile は、実験における d [ions/cm²] の照射に対応することになる。ただし、

$$d = D_0 / N \quad (5-17)$$

とする。例えば、Siにイオン照射した場合については、以下のようにして d を求めることができる。40keVのP⁺イオンをSi(111)に照射すると、 6×10^{14} ions/cm²のドーズ量によって非晶質化する^{15, 16)}。また、Siの非晶質化のための critical energy は $6 \times 10^{23} \text{ eV/cm}^3$ であることが実験によりわかっている¹⁴⁾。そこでこの値を用いてモンテカルロシミュレーションを行ったところ、単位面積当たり7000projectilesで非晶質化した。したがって1個のprojectileは $d = 8.57 \times 10^{10}$ ($= 6 \times 10^{14} / 7000$) ions/cm²に相当することがわかる。

しかしながら、TiNについてイオン照射し、損傷過程をドーズ量と関連して調べた実験データはない。したがって、シミュレーション結果をドーズ量に対応させることができないので、本章では、ドーズ量 [ions/cm²] に代えて、projectiles per unit area (略称 ppua) を使用する。ただし、 a_0^2 を unit area とする (a_0 は、TiNの格子定数で、 $a_0 = 0.424 \text{ nm}$)。

損傷量を評価するために、イオン照射により損傷を受ける表層を、厚さ Δx の

薄層に分割する。ここでは、 Δx を格子定数の20倍 (8.48nm) にする。表面からの深さ z にある厚み Δx の薄層に蓄積したエネルギーを $\Delta E(z)$ であらわす。計算を始める前は、全ての z について、 $\Delta E(z) = 0$ である。シミュレーションを進めていくうちに、イオン照射により各薄層にエネルギーが持ち込まれ、各 $\Delta E(z)$ は単調に増加していく。 $\Delta E(z)$ に加算されるのは、入射イオンが弾性散乱によってその薄層内で失ったエネルギーである。深さ z にある薄層の非晶質化の度合は、 $\Delta E(z) / E_c$ であらわされ、 $\Delta E(z) \geq E_c$ となったとき、その薄層は完全に非晶質化したものと定義する。

シミュレーション実行においては、非晶質化関数 $f(z)$ を、

$$f(z) = 1 - \exp[-\{\Delta E(z) / E_c\}] \quad (5-18)$$

と定義し、乱数 R ($0 < R < 1$) を発生させ、

$$R < f(z) \quad (5-19)$$

のときに標的の結晶軸を回転させることにより、結晶の非晶質化をあらわす。ここで回転方向と回転角は乱数を発生させて決める。

5-3 シミュレーション結果

前節で述べたシミュレーションコードを用いて、TiN結晶への30keVのN⁺イオン照射をシミュレートした。図5-2にTiN結晶におけるN⁺イオンの侵入深さを示す。ドーズ量が増加するにつれ、照射したN⁺イオンの侵入深さは単調に減少する。TiN(111)面への照射の場合、侵入深さは、初期の段階では150nmであり、300ppuaを照射したのちは、40nmに減少する。さらに照射を重ねても、40nm以下にはならない。TiN(100)面への照射の場合は、初期の段階では侵入深さは、470nmであり、さらに照射することにより、侵入深さは徐々に減少する。

各薄層に蓄積されたエネルギーを図5-3に示す。図5-3(a)に示すよう

に(111)面に照射した場合、表層は容易に損傷を受け、照射したイオンの侵入深さが浅いため、浅い領域、特に表面から80nmの領域にエネルギーが集中して蓄積し、この領域が損傷を受ける。1386ppuaの照射ののちは、表面の薄層は完全に非晶質化した。

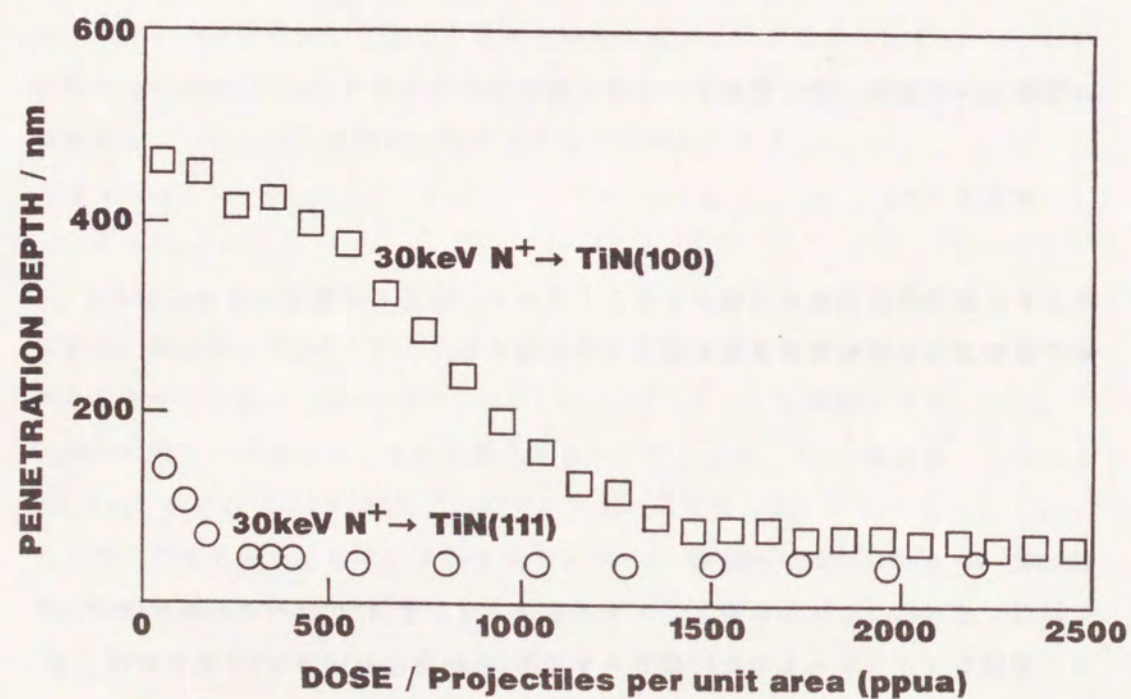


図5-2 TiN結晶に30keVのN⁺を照射したときの侵入深さのドーズ依存性
1000ppua照射したのちは150nmであり、2000ppua照射したのちは60nmとなる。さらに7000ppua照射すると50nmとなる。

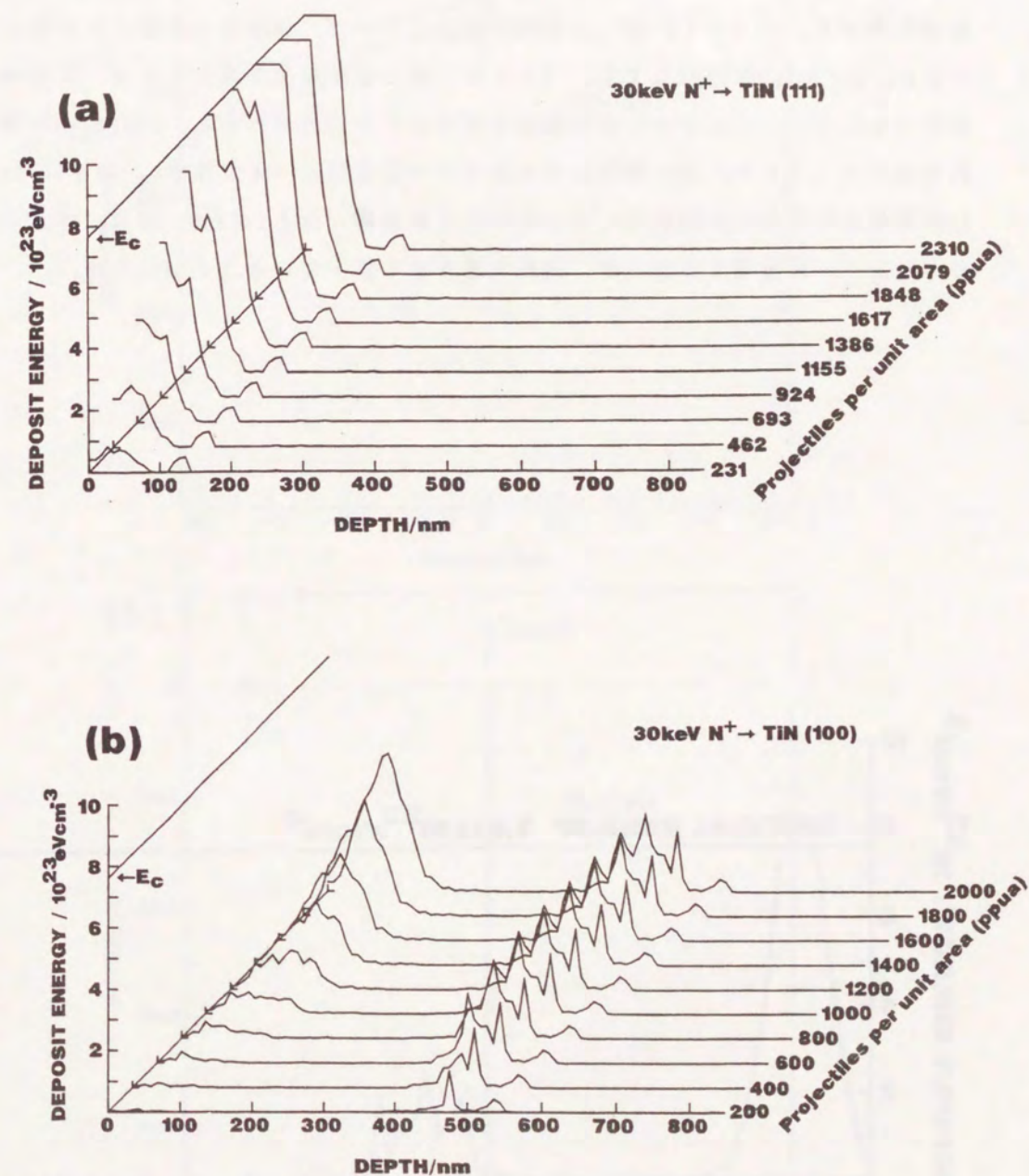


図5-3 30keVのN⁺照射によりTiN結晶に弾性衝突により蓄積されたエネルギー
(a) TiN(111) (b) TiN(100)

(100)面に照射した場合は、図5-3(b)に示すように、エネルギーはより深い領域(359-550nm)に蓄積する。1000ppuaの照射ののちも表層はほとんど損傷を受けず、(111)面への照射の場合と比べて、非晶質化の割合は非常に少ない。2000ppuaを照射しても、(100)面の最表層は非晶質化せず、本実験条件のもとでは、(100)面は損傷を受けにくいことがわかる。3000ppuaの照射の後での(100)面に蓄積したエネルギー量を図5-4に示す。深さ50-90nmの領域では完全に非晶質化しているものの最表層(深さ0-25nm)では、ほとんどエネルギーは蓄積しておらず、結晶状態をよく保っていることがわかる。

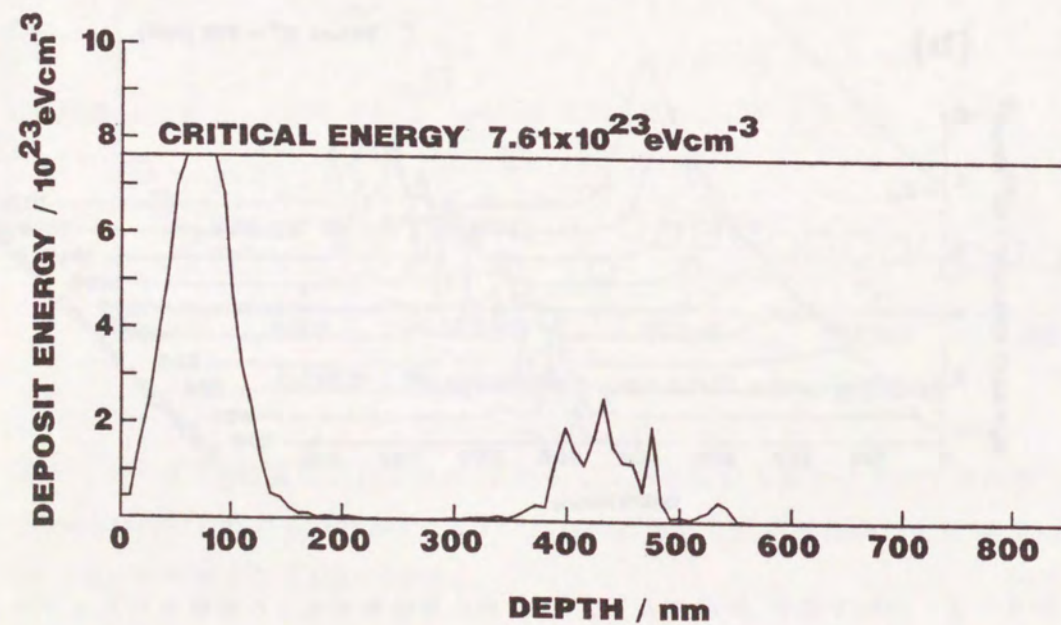


図5-4 3500ppua照射後のTiN(100)に蓄積されたエネルギー

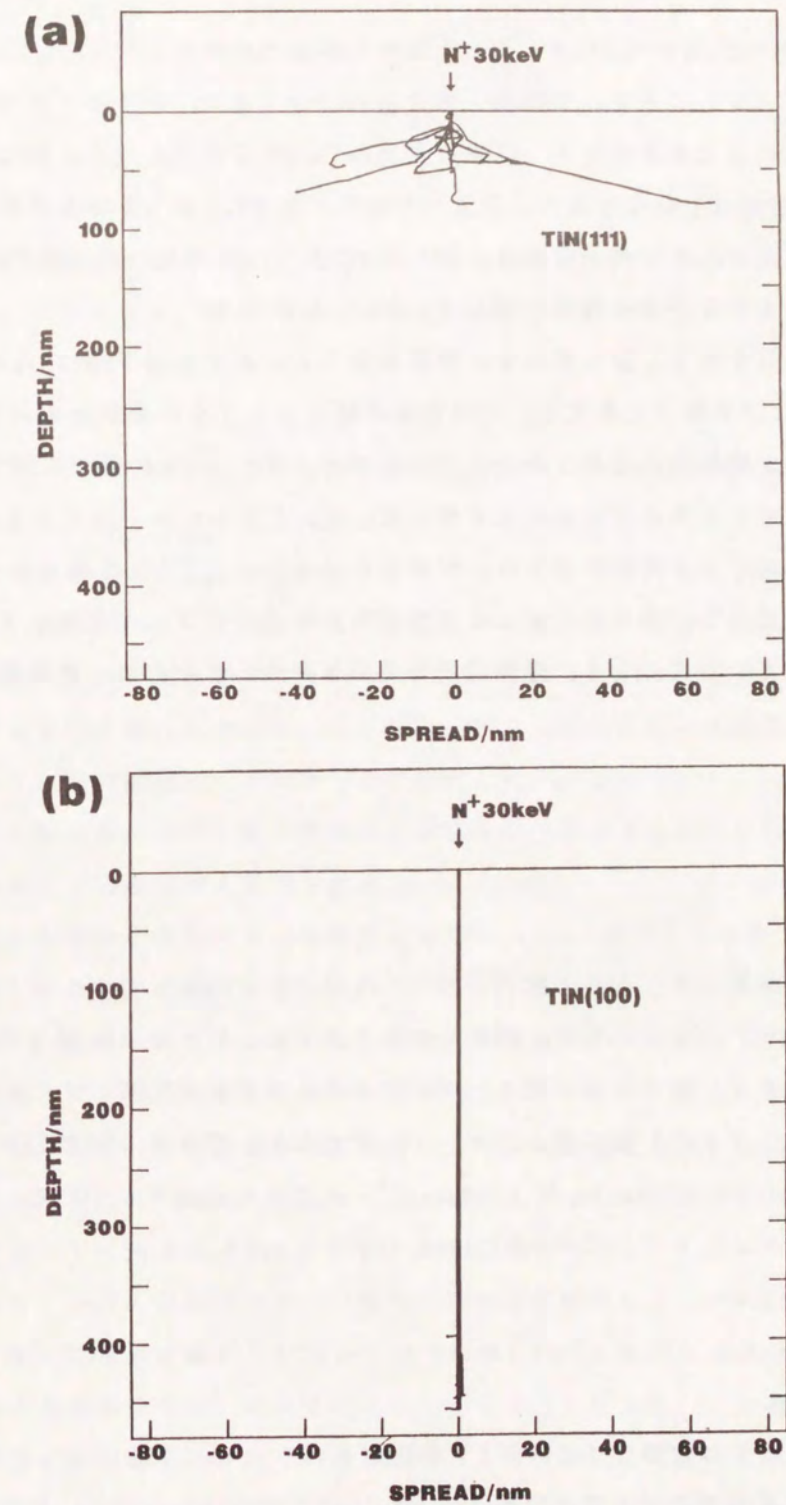


図5-5 350ppua照射後のTiNに照射されたN⁺の軌跡
(a) TiN(111) (b) TiN(100)

350ppuaを照射した後のTiN(111)面へ入射した30keVのN⁺イオン10個の軌跡を図5-5(a)に示す。平均侵入深さは50.2nmであり、全エネルギー損失に占める弾性散乱によるエネルギー損失の割合は55.3%である。一方、350ppuaを照射した後のTiN(100)面へ入射した30keVのN⁺イオン10個の軌跡を図5-5(b)に示す。平均侵入深さは、438.4nmであり、全エネルギー損失に占める弾性散乱によるエネルギー損失の割合は5.8%である。

このように、(111)面へのイオン照射を行うと、イオンはTiN結晶を構成するTi原子およびN原子と衝突し、弾性散乱過程によってその運動エネルギーを失う割合が多い。弾性散乱過程で失われたエネルギーは、TiN結晶の原子を変位させ、結晶構造は、アモルファスへと変化する。

(100)面へのイオン照射を行うと、照射したイオンは、TiN結晶のオープンチャンネルの中を進行し、電子阻止能による非弾性衝突過程によって運動エネルギーを失う割合が多い。このとき、標的原子の変位は発生しないので、結晶構造は変化しない。

5-4 考察

NaCl型結晶構造の表面の原子配列を図5-6に示す。(a)は(111)面、(b)は(100)面をあらわす。図からわかるように、(100)面は表面原子の面密度が小さく、軸チャンネルはオープンである。それに対して(111)面の軸チャンネルは(100)面に対してオープンではない。チャネリングしやすい目安として、critical angleがLindhard¹⁷⁾によって定義されている。あるチャンネル軸(hkl)についてのcritical angle ϕ_{hkl} は、

$$\phi_{hkl} = (2^{1/2} C Z_1 Z_2 e^2 a_{12} / E t_{hkl}^2)^{1/2} \quad (5-20)$$

とあらわされる。Cは定数であり、 $3^{1/2}$ が推奨されている。 $Z_1 e$ と $Z_2 e$ は入射イオンと標的原子の原子核の電荷である。 a_{12} は原子間のThomas-Fermi相互作用のしゃへい距離であって、

$$a_{12} = (9 \pi^2 / 128)^{1/3} a_B (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2} (5-21)$$

とあらわされる。ここで $a_B = h / m e^2$ はBohr半径である。Eは入射イオンのエネルギーである。 t_{hkl} は軸(hkl)に沿っての単位原子層間距離である。NaCl型結晶構造の場合、 ϕ_{100} と ϕ_{111} は容易に計算することができて、 ϕ_{100} は ϕ_{111} の $3^{1/2}$ 倍である。照射イオンの侵入深さと損傷過程について、(100)面と(111)面に差があるのは、チャネリング現象の起こし易さに差があるためと考えられる。

ここで、前節において述べた計算結果と、前章において述べた実験結果に基づいて結晶配向性を有する薄膜の結晶成長モデルを提案する⁶⁾。まず実験データについて再び述べておく。ダイナミックミキシング法で作製したTiN薄膜の結晶配向性は、供給比によって変化する。供給比が大きい値の時は、薄膜は<111>配向である。供給比が減少するにつれ、配向性は<111>配向から<100>配向へと変化する。このとき、(111)面のX線回折ピークは単調減少するが、(100)面の回折ピークはほとんど変化しない。この(111)面からの回折ピークの減少は、スパッター現象による厚さ減少によるものではない。この現象を説明するためのモデルを以下に示す。

まず、わずかに窒素イオンを照射しながら、Tiを蒸着する場合、(100)面に配向した微結晶の成長速度に比べて、(111)面に配向した微結晶の成長速度は速い。供給比が大きな値である場合、すなわち相対的に、Tiの蒸着速度が速く、窒素イオンの電流密度が小さいとき、(111)面に配向した微結晶と(100)面に配向した微結晶が共に成長し、その成長速度の違いにより結果として(111)面配向の薄膜が形成される。このようにして形成された薄膜のXRDスペクトルでは大きな(111)ピークと小さな(100)ピークがみられることになる。一方、供給比が小さい場合、すなわち相対的に、Tiの蒸着速度が遅く、窒素イオンの電流密度が大きいとき、(111)面に配向した微結晶は、イオン照射による損傷を受け、非晶質化する。(100)面に配向した微結晶は、イオン照射による損傷を受けにくいので、成長を続ける。このことにより、結果的に(100)面配向の薄膜が形成される。このようにして形成された薄膜のXRDスペクトルでは(100)ピークとイオンによって損傷を受けた(111)ピー

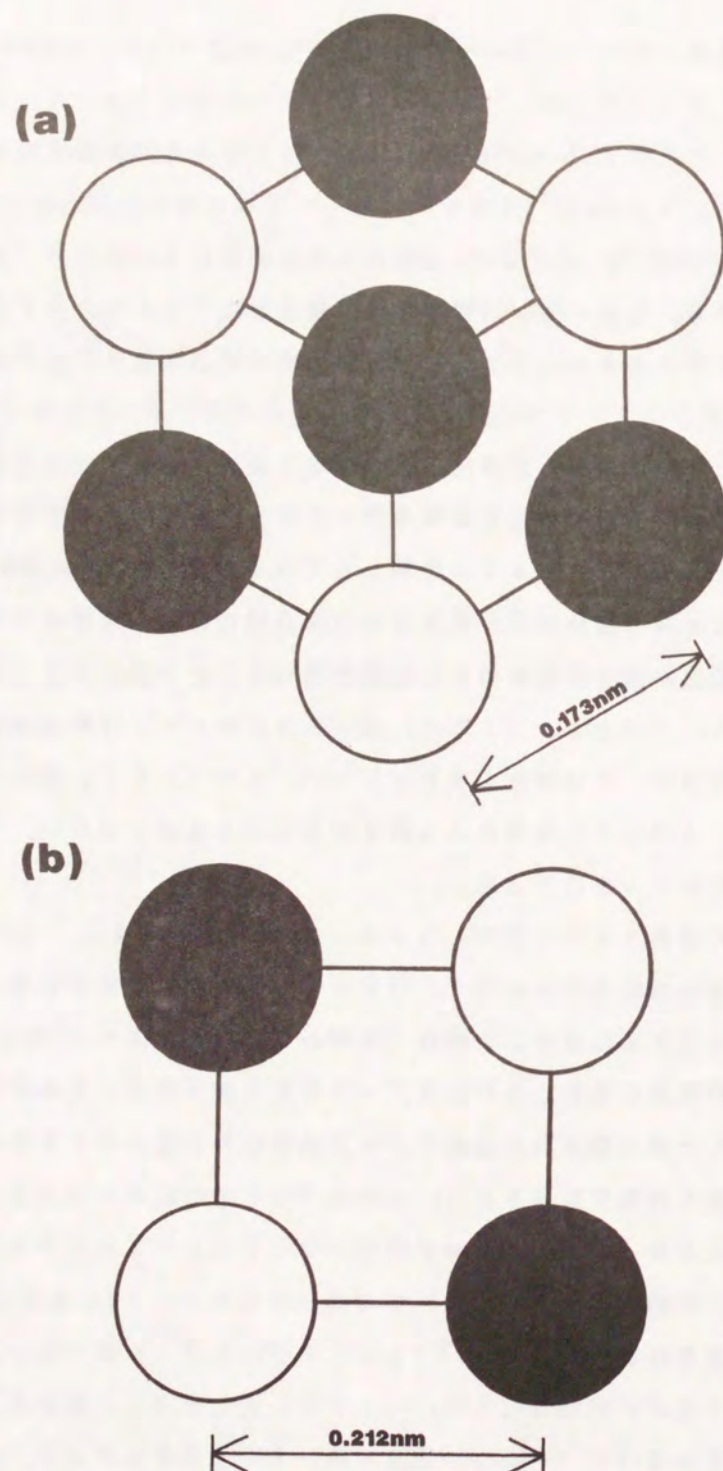


図 5 - 6 NaCl型結晶構造の表面の原子配列
(a) (111) (b) (100)

クが小さくみられることになる。なお、このモデルでは、イオン誘起アニーリングは考慮されていない。

シミュレーションにおいて仮定された値よりも、より大きな値を非晶質化の critical energy に仮定した場合、非晶質化のためにはより多くのエネルギーを導入する必要があることから、より多くの projectiles per unit area が必要となる。しかしシミュレーションの結果については、定性的には変化はない。

5 - 5 結論

ダイナミックミキシング法によって形成されたTiN薄膜の配向性は供給比によって変化する。この機構について考察するために、モンテカルロシミュレーションを用いて、イオン照射によるTiN結晶の動的損傷過程の評価を行った。その結果、TiN結晶の(100)面に窒素イオンを照射した場合、チャネリング効果のため、TiNに損傷は生じにくく、(111)面に窒素イオンを照射した場合は、(100)面の場合に比べてTiNの損傷は大きいことが分かった。

ダイナミックミキシング法によるTiN薄膜形成において、供給比の変化により結晶配向性が変化するの(111)面と(100)面の損傷の受け方に差異があるためであると考えられる。これにより、結晶配向性変化についてのモデルを提示した。

参考文献

- 1) L. S. Yu, J. M. E. Harper, J. J. Cuomo and D. A. Smith: Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 932.
- 2) L. S. Yu, J. M. E. Harper, J. J. Cuomo and D. A. Smith: J. Vac. Sci. Tech. A4 (1986) 443.
- 3) L. S. Yu: M. S. thesis, Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA (1985).

- 4) J. J. Cuomo, C. R. Guarnieri, R. H. Hammond, J. M. E. Harper, S. R. Herd and D. S. Yee: IBM Tech. Discl. Bull. 25(1982)3331.
- 5) R. M. Bradley, J. M. E. Harper, and D. A. Smith: J. Appl. Phys. 60 (1986) 4160.
- 6) M. Kiuchi, A. Chayahara, Y. Horino, K. Fujii, M. Satou, H. J. Kang, Y. W. Beag, Y. Kimura and R. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. 29(1990)No.10.
- 7) M. T. Robinson and I. M. Torrens: Phys. Rev. B9(1974)5008.
- 8) H. J. Kang, R. Shimizu, T. Saito and H. Yamakawa: J. Appl. Phys. 62(1987) 2733.
- 9) J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark: in Proceedings of the International Engineering Congress on Ion Sources and Ion-Assisted Technology, edited by T. Takagi(Ionic Co. Ltd., Tokyo, 1983), p.1961.
- 10) O. B. Firsov: Sov. Phys. JETP 9(1959)1076.
- 11) M. J. Makin, S. N. Buckley and G. P. Walters: J. Nucl. Materials 68(1977) 161.
- 12) 石野: "照射損傷" 東京大学出版会 p.132.
- 13) T. S. Pugacheva: Radiation Effects 102(1987)143.
- 14) J. R. Dennis and E. B. Hale: Appl. Phys. Lett. 29(1976)523.
- 15) J. W. Mayer, L. Eriksson, S. T. Picraux and J. A. Davies: Can. J. Phys. 46 (1968)664.
- 16) J. A. Davies, J. Denhartog, L. Eriksson, and J. W. Mayer: Can. J. Phys. 45 (1967)4053.
- 17) J. Lindhard: K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. 34(1965)No.4.

第6章 半窒化チタン薄膜の形成

6-1 半窒化チタン薄膜

半窒化チタン(ϵ -Ti₂N)は、bcc β -Tiとhcp α -Tiに関係したtetragonal構造をもつ。空間群は、P4₂/mmに属し、単位胞の大きさは、 $a=0.495\text{nm}$ 、 $c=0.303\text{nm}$ である。図6-1に窒化チタンの相図を示すが、組成が33~34 nitrogen atomic%と、非常に狭い領域しか許されず、この ϵ -Ti₂N相の合成は容易ではない。

ϵ -Ti₂N相を混晶として含む窒化チタン薄膜の合成についてはいくつか報告がある。Sundgrenら¹⁾は、反応性スパッタリング法により相対的にTiが多い薄膜の合成に成功した。合成された薄膜は、X線回折測定の結果、 α -Ti、 ϵ -Ti₂N、TiNのうちの2つないし3つの相が混晶となっていることがわかった。しかしながら薄膜の ϵ -Ti₂N単相の報告例はない。

窒化チタンでは、 ϵ 相であるTi₂Nよりも δ 相であるTiNの方がより広い組成領域で安定であるので、 ϵ 相のみから構成される薄膜の形成は、処理条件の精密な設定と処理中の条件保持が要求される。したがって処理手法が単純で、反応系の制御が平易である方法が ϵ 相の形成に向いている。その点、ダイナミックミキシング法では金属の供給と窒素の供給をそれぞれ独立に制御できるので、興味深い方法の一つである。金属の供給速度は電子銃の出力によって、窒素イオンの供給速度はイオン源の運転パラメーターによって、精密かつ再現性よく制御可能であり、時間経過に対しても安定である。

本章では、ダイナミックミキシング法を用いて ϵ -Ti₂N相のみからなる薄膜の形成を行い、本方法の特徴について考察する²⁾。

6-2 ダイナミックミキシング法による半窒化チタン薄膜の形成

実験に使用した装置は、第2章で述べた装置と同じである。試料室は 8×10^{-7} Torrまで排気を行ったのち、窒素ガスの導入により 4×10^{-8} Torrで成膜を行った。基板には(111)面のシリコンウェハーを用いた。Tiの供給は、10keVの電子ビームによりるつばに入れたTi金属を加熱し、0.4-4.0nm/sの速度で行った。窒素イオンの供給はバケット型イオン源により行った。イオンビームの加速電圧は

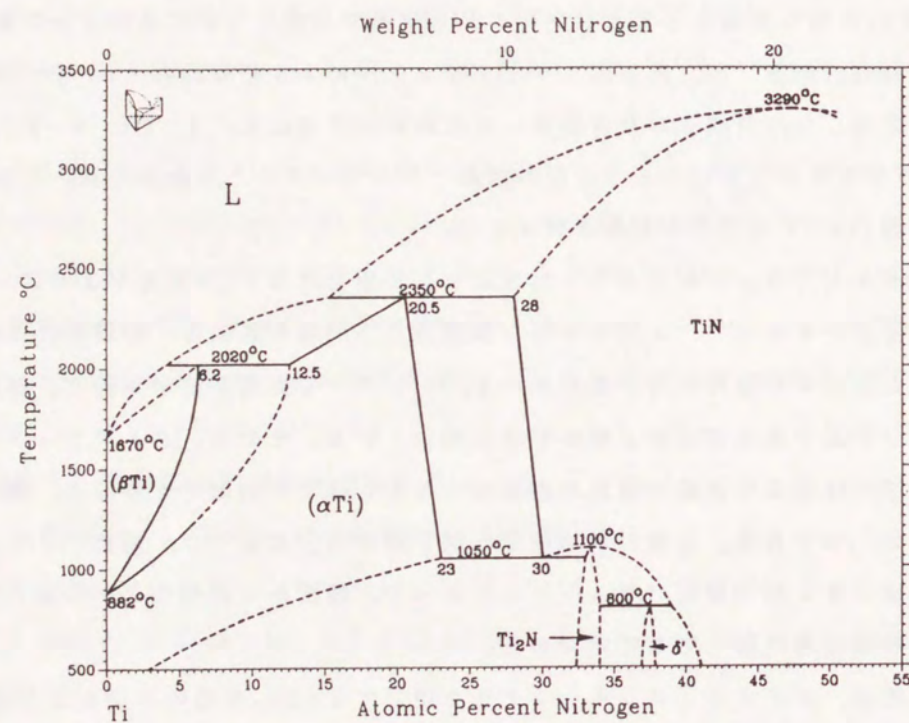


図 6 - 1 窒化チタンの相図

30kVとし、イオン電流は、0.20-0.45mA/cm²とした。チタン原子と窒素イオンの供給量比 (arrival ratio) は 2.3 - 11.7 であるが、イオンビームによるスパッター効果と、雰囲気に含まれる窒素をチタンが吸着するため、形成された薄膜の組成比と供給比は一致しない。試料台は、水冷されており、試料台表面は室温に近いが、試料に取り付けた熱電対による温度測定より、試料はイオンビームによるエネルギー流入のため、400-460°Cに昇温していることがわかった。形成された薄膜の厚さは、Talystepによって測定し、400-500nmであった。表 6 - 1 に実験条件を示す。

表 6 - 1 半窒化チタン形成実験条件

試料番号	蒸着速度 / nm · s ⁻¹	イオン電流密度 / mA · cm ⁻²	供給比
1	2.5	0.20	11.7
2	2.0	0.20	9.4
3	1.0	0.20	4.7
4	0.5	0.20	2.3
5	4.0	0.40	9.4
6	2.0	0.40	4.7
7	1.0	0.40	2.3
8	1.7	0.45	3.5
9	1.4	0.45	2.9

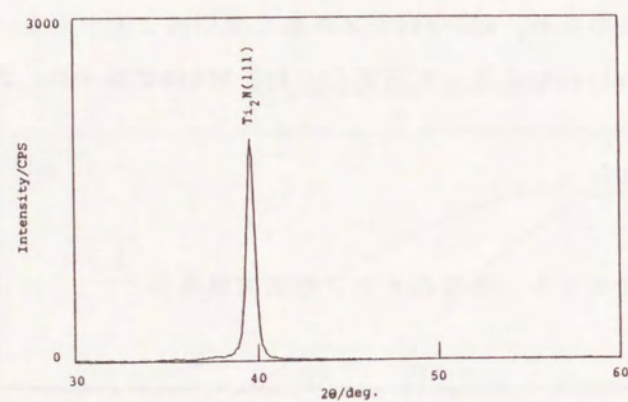


図 6 - 2 窒化チタン薄膜 (No. 2) の XRD スペクトル

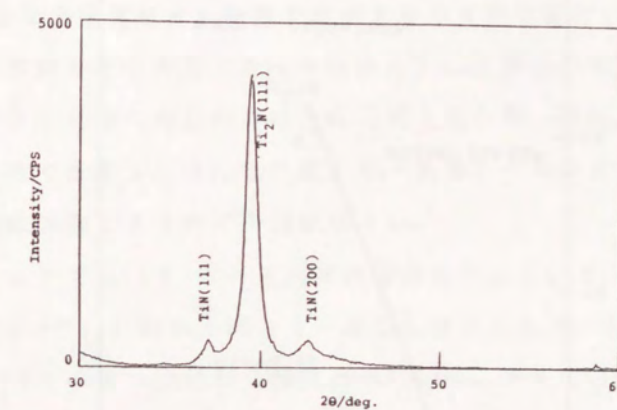


図 6 - 4 窒化チタン薄膜 (No. 9) の XRD スペクトル

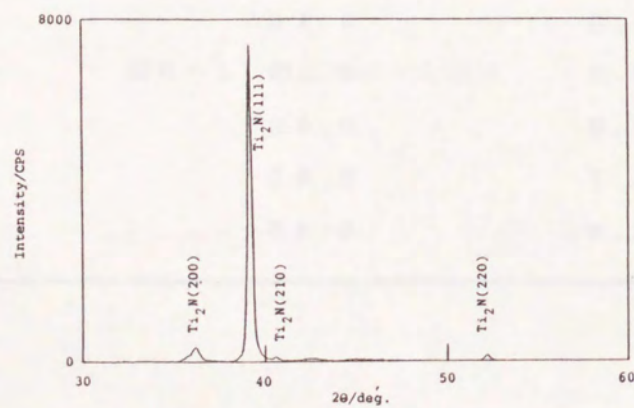


図 6 - 3 窒化チタン薄膜 (No. 5) の XRD スペクトル

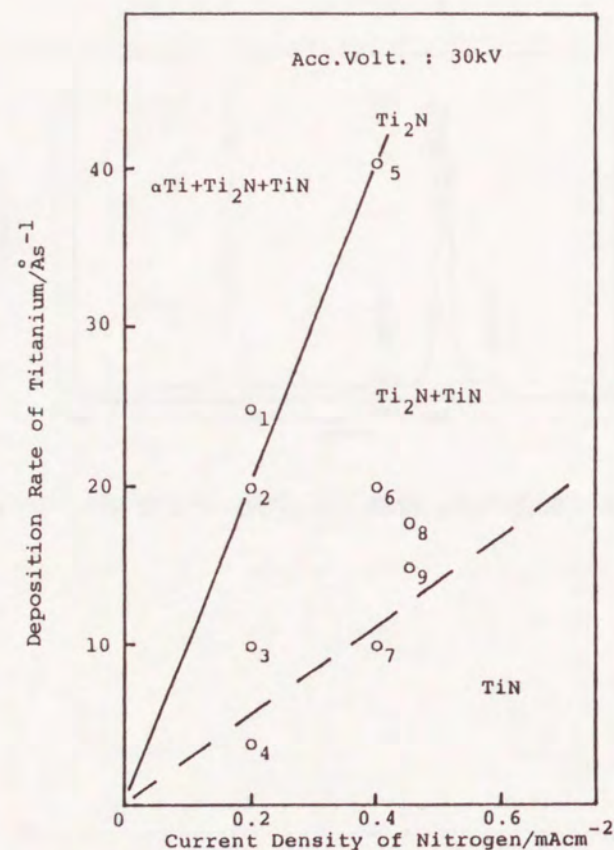


図 6-5 TiN 薄膜形成のための条件

図 6-2、3、4 にそれぞれ No. 2、5、9 の試料から得られた CuK α -X 線による回折データを示す。測定は、 $2\theta-\theta$ 法を用いた。No. 2 と No. 5 は純粋な ϵ -Ti $_2$ N の相からなることがわかる。共に (111) 面に強く配向しており、その他の面からの回折は、No. 5 に (200)、(210)、(220) 面がわずかに観測される。これによってダイナミックミキシング法を用いれば、 ϵ -Ti $_2$ N 相のみからなる窒化チタン薄膜を形成することが可能であることが初めて確認された。他の方法では不可能であった純粋な Ti $_2$ N 薄膜の形成がなぜダイナミックミキシング法で合成可能となるのかは不明であるが、No. 2 と No. 5 において供給比が同じ値であることは注目に値する。また、イオンビーム量と蒸着量は独立に、電氣的に制御できるので再現性はよい。

No. 8 と No. 9 では、TiN と Ti $_2$ N の混晶になっているが、X 線回折からこの膜が主として ϵ -Ti $_2$ N 相から成っていることが示される。No. 1 では、 α -Ti、 ϵ -Ti $_2$ N、TiN の 3 つの相から構成されている。No. 3、4、7 は TiN のみの単一相となっている。

この結果より明らかになった、 ϵ -Ti $_2$ N 相形成のためのイオン電流量と蒸着速度を図 6-5 に示す。直線によって示される条件が、 ϵ -Ti $_2$ N 相のみからなる薄膜形成条件である。この直線上では、供給比は 9.4 である。この直線によって分けられる領域のうち、Ti が多い条件では、すなわち供給比が 9.4 より大きい条件では、 α -Ti 相が薄膜中に形成される。また点線で示される条件（供給比が 2.5）よりも Ti が少ない条件では、 ϵ -Ti $_2$ N 相は形成されない。直線と点線にはさまれた領域では、No. 3 を除いて、 ϵ -Ti $_2$ N と TiN の混晶になる。

本章の研究により、ダイナミックミキシング法によって ϵ -Ti $_2$ N 相のみからなる薄膜が形成できることとその条件、および ϵ -Ti $_2$ N 相を含む薄膜の合成条件が明らかになった。また、ダイナミックミキシング法による薄膜形成においては、反応系の制御性がよいこと、再現性がよいこと、反応系の時間に対する安定性がよいことが示された²⁾。

参考文献

- 1) J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, S.-E. Karlsson and H.T.G. Hentzell: Thin Solid Films 105 (1983) 367.
- 2) M. Kiuchi, K. Fujii, H. Miyamura, K. Kadono, M. Satou and F. Fujimoto: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B37/38 (1989) 701.

第7章 窒化クロム薄膜の形成

7-1 はじめに

窒化クロムは、耐摩耗性、耐腐食性に優れ、腐食環境下での耐摩耗材料として、コーティング技術の研究が盛んに行なわれているが、ダイナミックミキシング法のように密着性に優れた手法による窒化クロム薄膜作製の報告はまだない。密着性に優れた窒化クロム薄膜を形成することは、応用上、有用であるのでダイナミックミキシング法による作製を試みる。CrはTiより少し反応性が弱く、化学的性質の差異が形成される薄膜に及ぼす影響についても興味深い。CrはTiと同じ立方晶の構造の窒化物を持つが、窒素との反応性及び窒化物の熱力学的安定性はかなり異なる。

ダイナミックミキシング法での反応プロセスは複雑で、物理的効果と化学的効果の両方が働いている。イオンビームが固体内に入射した後、原子核との弾性散乱及び電子との非弾性散乱という材料の熱力学的性質に直接関係しないプロセスでイオンはエネルギーを失っていく。しかしこのプロセスの後、照射されたイオンは、材料の熱力学的性質に関係する反応、即ち、固体材料と化学反応を起こす。この重要な最後の反応は薄膜形成技術分野では、現在まで殆ど考察されていなかった。そこで、本章では、ダイナミックミキシング法によって形成されたCrとTiの窒化物薄膜を比較することにより、イオンビームを照射しながら、化合物薄膜を合成する場合に、化学的性質が及ぼす影響について考察する¹⁾。

7-2 実験及び結果

実験には、第2章で述べたイオンビームミキシング装置を用い、Crを蒸着しながら窒素イオンビームを照射して、窒化クロム薄膜を形成した。基板にはSiウエハー(111)および(100)を用いた。イオンの加速電圧、電流密度、真空度はすべての試料について一定とした。供給比を変えるため、Crの蒸着速度は0.1nm/sから4.0nm/sまで変えた。実験条件を表7-1に示す。

表 7-1 窒化クロム薄膜形成実験条件

到達真空度	$7 \times 10^{-7} \text{ Torr}$
処理中の真空度	$3 \times 10^{-6} \text{ Torr}$
加速電圧	30 kV
イオン電流密度	$180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
イオンビーム入射方向	基板に垂直
Cr蒸着速度	$0.1 \sim 4.0 \text{ nm/s}$
基板温度	$\sim 300^\circ\text{C}$

得られた試料は、1.5 MeVの He^+ イオンによるRBSと $\text{Cu-K}\alpha$ X線による結晶解析を行なった。図7-1に窒化チタンと窒化クロムのRBSスペクトルを示す。このスペクトルから、それぞれの窒化物薄膜の組成がわかる。供給比（金属原子数と窒素イオンの供給量比）が1の場合、窒化チタン薄膜では、組成比が $\text{Ti}/\text{N} = 1.1$ 、窒化クロム薄膜では、組成比が $\text{Cr}/\text{N} = 1.7$ であった。条件によっては $\text{Ti}/\text{N} = 1$ である薄膜の合成も可能であるが、クロムの場合、 $\text{Cr}/\text{N} = 1.5$ までしか窒素を含有することができない。また、同一の処理条件で比べた場合、窒化チタンと窒化クロムでは、常に窒化クロムの方が、窒素の含有量が少なかった。

供給比を6として形成した窒化クロム薄膜のXRDスペクトルを図7-2に示す。主として $\alpha\text{-Cr}$ が形成されており、わずかに Cr_2N のピークが見られる。同じ条件で窒化チタンを合成すれば、 α 相はみられず、薄膜は Ti_2N と TiN から構成される。

図7-3には供給比を1.0~2.6とした場合の薄膜のXRDを示す。窒化チタンはすでに第3章で述べているNo. 8~11であり、 TiN が形成されていることが分かる。それに対して、窒化クロムの場合は、単一相ではなく、 α 、 ϵ 、 δ の相が混ざり合っていることが分かる。供給比を2.5にしたとき、主として α -

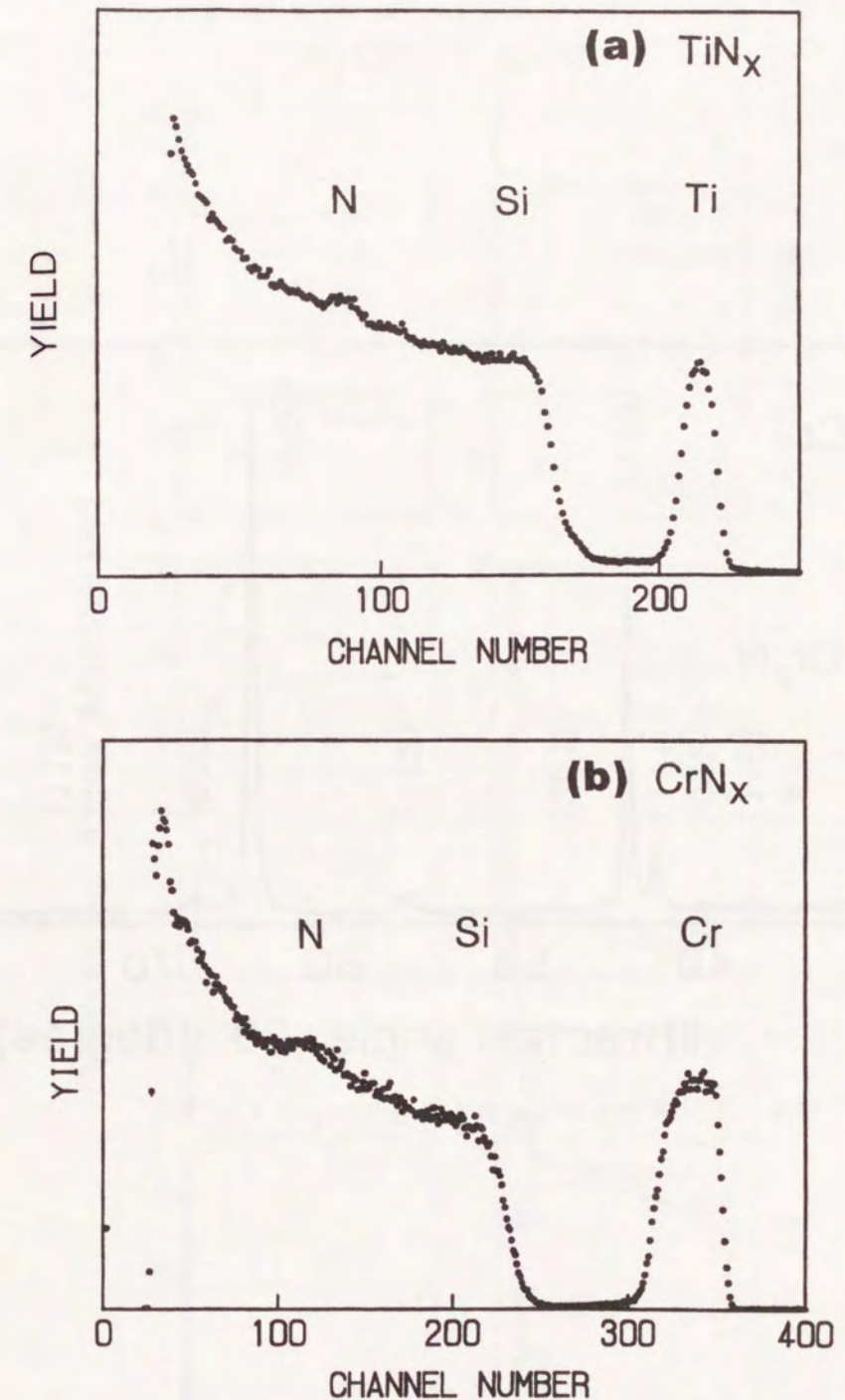


図 7-1 窒化物薄膜のRBSスペクトル
(a) 窒化チタン (b) 窒化クロム

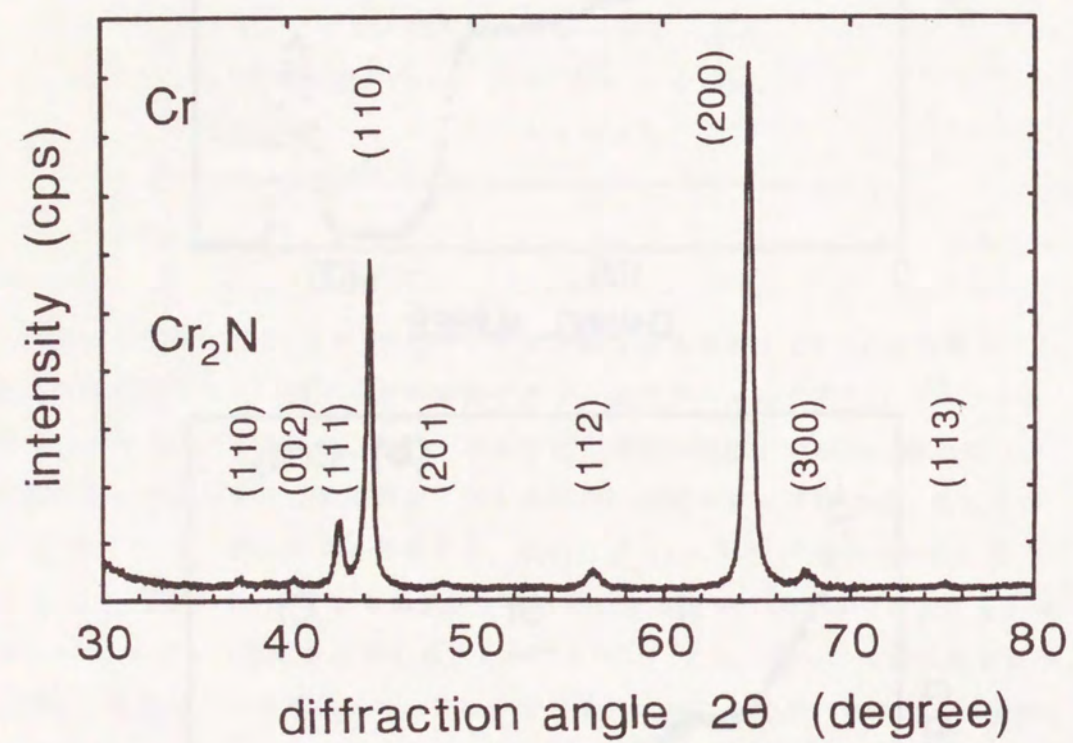


図 7-2 窒化クロム薄膜の XRD スペクトル

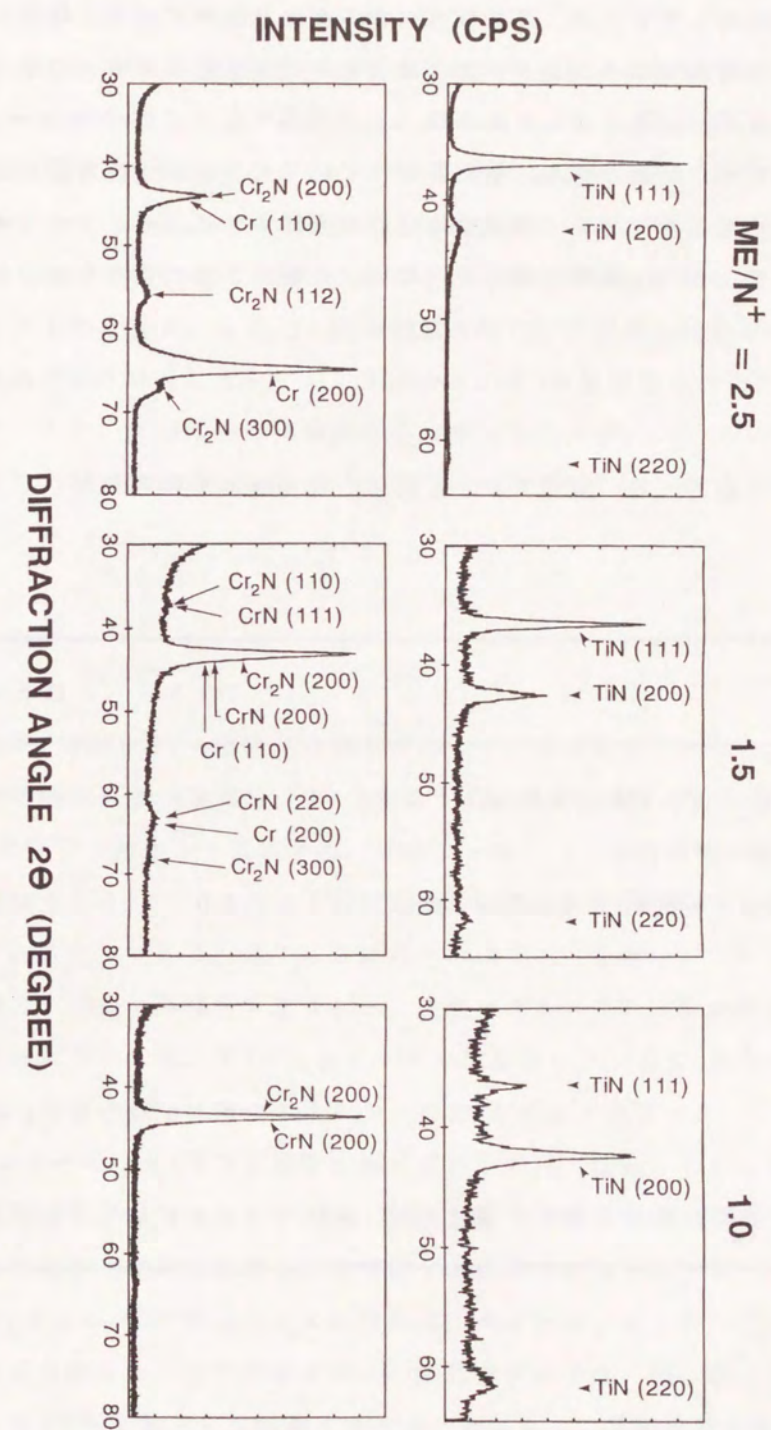


図 7-3 窒化物薄膜の XRD スペクトル

Crが形成され、わずかに ϵ -Cr₂Nが形成される。蒸着速度を下げるにより供給比を小さくしていくと、XRDスペクトルは1本のピークに収束してくる。窒化チタンの場合では(111)または(100)面配向を持った単一相のピークが得られるが、窒化クロムの場合は、 ϵ -Cr₂Nと δ -CrNのピークの和からなる1本のピークが得られる。相が異なっている、X線回折角度の差が小さいので、通常利用される2 θ - θ 法では分析が困難である。そこでロックンガー法を用いて、CrN_x薄膜の分析を行ない、 ϵ 相と δ 相の共存を確認した。

表7-2 窒化チタンと窒化クロム熱力学的データ

	TiN	CrN
生成エンタルピー $H_f / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-338	-117
生成ギブスエネルギー $G_f / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-309	-93
平衡定数 $\log K_f$	5.4	1.6
融点	2930°C	1700°C (分解)
二原子分子の結合エネルギー $D^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	464	378

供給比によって各相の存在が変化していく様子を、図7-4に示す。ここで相の存在比率は、XRDスペクトルのピーク高さによるもので、準定量的なものである。チタンの場合、かなり広い領域にわたって δ 相が存在している。供給比が4以下では δ 相のみとなる。供給比が9までは、 ϵ 相と δ 相の混晶となり、それ以上の供給比では α 相も存在する。クロムの場合は、チタンとは異なる様相を呈する。すなわち、 δ 相よりも α 相が大きな領域を占める。大きな供給比のときは、わずかに ϵ 相が存在する。 δ 相は2より小さい供給比のときだけ現われる。そして供給比が1のときは、 ϵ 相と δ 相の混晶になり、 δ 相のみの薄膜は得られない。さらに供給比を小さくしていくと、すなわち、Crの蒸着量に対してイオンの量を増やしていくと、 δ 相のみの薄膜が得られそうであるが、スパッタリングが激しく起こるため薄膜の堆積は生じない。

7-3 考察

高温では、TiもCrも窒素化合物と反応して、立方晶のTiN、CrNを形成することは可能である。しかし、Tiは窒素分子と直接反応することは可能であるが、Crは窒素分子と効率よく反応することはできない(より反応性の高いNH₃、雰囲気では可能である)²⁾。このような反応性の相違は、TiNがCrNより熱力学的に安定であるためである。表7-2に熱力学的データを示す。^{3, 4)} TiNはCrNと比べてより大きい生成エンタルピー、生成ギブスエネルギー、平衡定数を持つ。また、融点についても、TiNは2930°Cで熔融し、一方CrNは1700°Cで分解する。2原子分子の結合エネルギーはTiNの方が大きい。

TiNに比べて、CrNが安定性において劣るのは、結晶における電子構造、すなわち波動関数が異なるためである。IV族金属では安定構造が得られ、VI族金属では不安定性につながる反結合軌道に電子が配位されるためと考えられる。このようなTiNとCrNの物質としての相違は、ダイナミックミキシング法によって形成される薄膜においても反映される。窒化チタンでは、第4章で述べたように蒸着されるTi原子数よりも窒素イオンビームによって供給される窒素原子数がずっと少ない場合でも、雰囲気の窒素分子を吸着することによって不足分を補い、

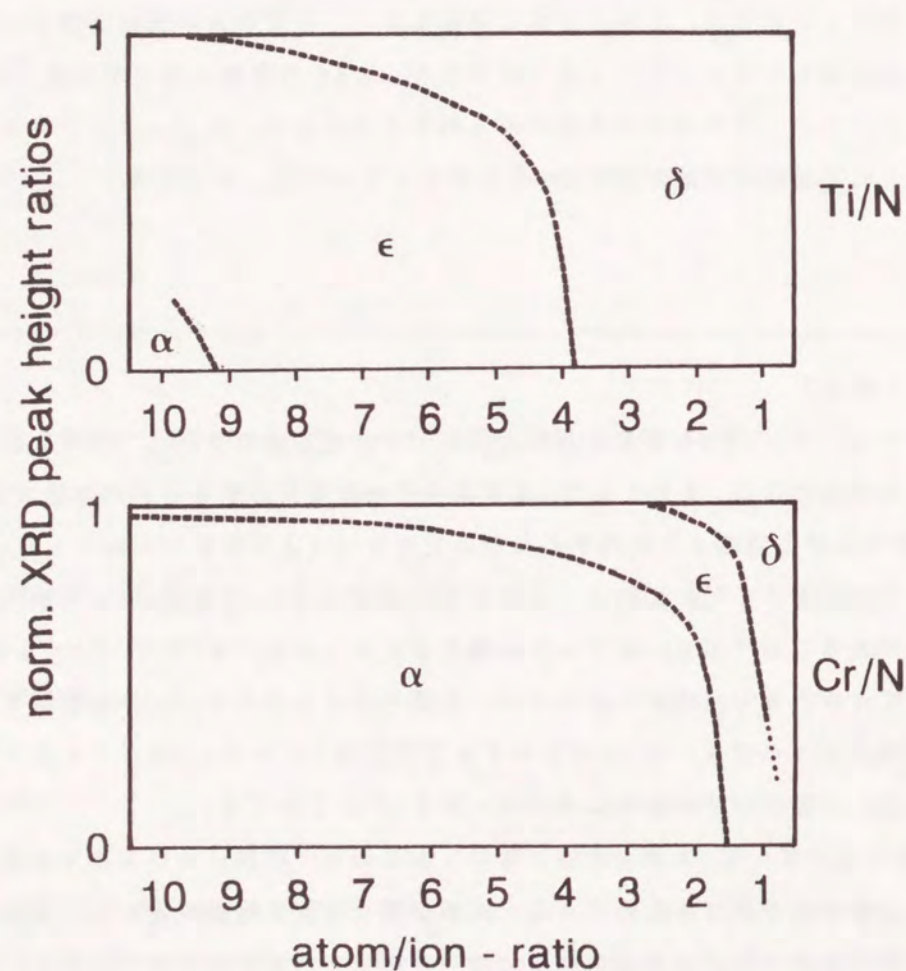


図7-4 供給比により変化する薄膜中の相構成

TiNが形成される。クロムの場合では、反応性がTiよりも劣るため、窒素の圧力を上げてても雰囲気中の窒素の吸着を利用した窒化が行なわれることはあまりなく、CrNが形成されることはない。 1.5×10^{-4} Torrまで窒素ガスの圧力を上げててもCrNは形成されなかった。

雰囲気の影響を考慮しないで δ 相を形成するための窒素をすべてイオンビームによって供給する条件、すなわち、供給比を1にした場合について実験を行なった。この場合1:1の化学量論的な薄膜が得られるはずである。しかし結果は、窒素の少ない膜が得られた。したがって、窒素の損失はイオンビーム照射によって誘起されたものであると考えられる。これは深いところへ注入された窒素が、損傷を利用したイオンビーム誘起偏析を起こし、さらに選択的にスパッターされたためである。これにより窒素が50%を下回る薄膜が成長する。このような成長機構は、イオン電流密度が大きい場合、すなわちエネルギー流密度が大きい場合に発現する。本章でのケース (5 W/cm^2 以上のエネルギー流密度) はこのような成長機構が発現する条件に相当する。イオンビーム誘起による窒素損失について、Tiの場合よりも、Crの場合の方が多いのは、窒素との反応性及び窒化物の安定性の差による。

図7-5に窒化チタンと窒化クロムの低温での相図を示す。TiもCrも、窒素の量が増えるにつれ、相変態の前に α 相は分解する。Tiについては33at%で ϵ 相が狭い領域で現われる。 ϵ -Cr₂Nは、Tiの ϵ 相よりもより広い領域で存在する。この相違は、 δ 相の安定性に起因する。 δ -TiNは広い領域で存在し、窒素原子の格子欠陥を許容する。 δ -CrNはそのような欠陥を許容しない。したがって ϵ 相と δ 相は共存し、混晶となる。このような熱力学的性質が、ダイナミックミキシング法によって形成された薄膜の相に影響し、TiNは広い処理条件の範囲で得られ、CrNは得るのが難しい。

このように、イオンビームを応用して薄膜を形成する場合、少なくとも本研究の実験のようにエネルギー流密度が大きい場合、化学的効果と熱力学の法則に大きく影響を受ける。スパッタリングや拡散、ノックオン注入などの物理的プロセスも化学的プロセスの影響を受ける。イオンビーム応用プロセスは複雑であるが、プロセスの結果得られる薄膜の相についての考察を行う場合に、化学的、熱力学的考察を加えるのは有用である。

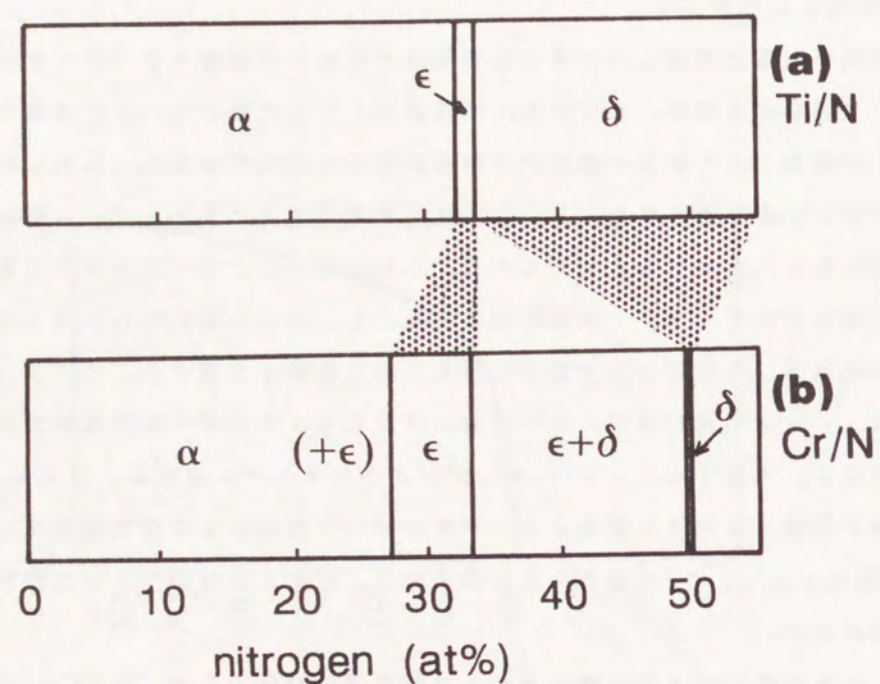


図 7-5 窒化物の低温での相図

(a) 窒化チタン (b) 窒化クロム

7-4 結論

本章では、ダイナミックミキシング法によって、窒化クロム薄膜を形成し、窒化チタン薄膜と比較した。Tiについては、 δ 相が得られる実験条件でも、Crについては、 α 、 ϵ 、 δ 相が得られた。これはTiNが安定で、CrNと比べて、広い組成領域を許容するためである。供給比が1の場合でも化学量論的なCrNは形成されなかった。これは、エネルギー流密度が大きい場合、スパッタリングによる窒素の損失が大きいためである。以上のような結果から、イオンビーム応用薄膜形成プロセスにおける化学的熱力学的効果の影響が大きいことが分かった¹⁾。

参考文献

- 1) W. Ensinger, M. Kiuchi, Y. Horino, A. Chayahara, K. Fujii and M. Satou: to appear in Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B
- 2) L. E. Toth: Transition Metal and Nitrides, Academic Press New York (1971).
- 3) I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1989).
- 4) R. C. Weast (ed.): Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Roton (1986).

第8章 窒化タンタル薄膜の形成と結晶配向性

8-1 はじめに

タンタルは、V族の遷移金属であり、ダイナミックミキシング法による窒化物薄膜形成において、第4章で扱ったIV族のチタンと第7章で扱ったVI族のクロムとは異なった振舞いが期待される。

窒化タンタルは遷移金属窒化物セラミックスの一つで耐摩耗性、耐腐食性材料として注目されている。窒化タンタルの構造については cubic-Ta、 β -Ta(tetragonal)、cubic-TaN、 δ -TaN_{0.8-0.9}(WC type)、Ta₂N(hexagonal)、Ta₂N(cubic)、Ta₃N₅(tetragonal)、Ta₄N(orthorhombic)、Ta₆N_{2.57}(hexagonal)、TaN_{0.8}(hexagonal)、TaN_{0.1}(cubic)と、多くの結晶形がJCPDSカードでは報告されているが、相図では、 α 相とTa₂N相のみがあらわれている(図8-1)¹⁾。B1型のcubic-TaNは、バルクでは存在しない不安定な相であるが、反応性スパッター蒸着で形成された薄膜では観察されている²⁾。窒化タンタルの物性値は、他の遷移金属窒化物と同様、製造法に敏感なため、文献による差異が大きい、一般に認められている物性値を表8-1に示す³⁾。

表8-1 窒化タンタルの物性値

密度	13.8 g/cm ³
融点	3090 °C
熱伝導率	10 W/m·deg (at 1000 K)
電気比抵抗	130 $\mu\Omega$ cm (at 1000 K)
硬度	Hv : 1400

上記のように材料としての窒化タンタルについてはいくつか報告されているが、薄膜としての窒化タンタルについては報告が少ない。そこで、本章では、ダイナミックミキシング法によって窒化タンタル薄膜を形成し、その結晶配向性について調べる⁴⁾。

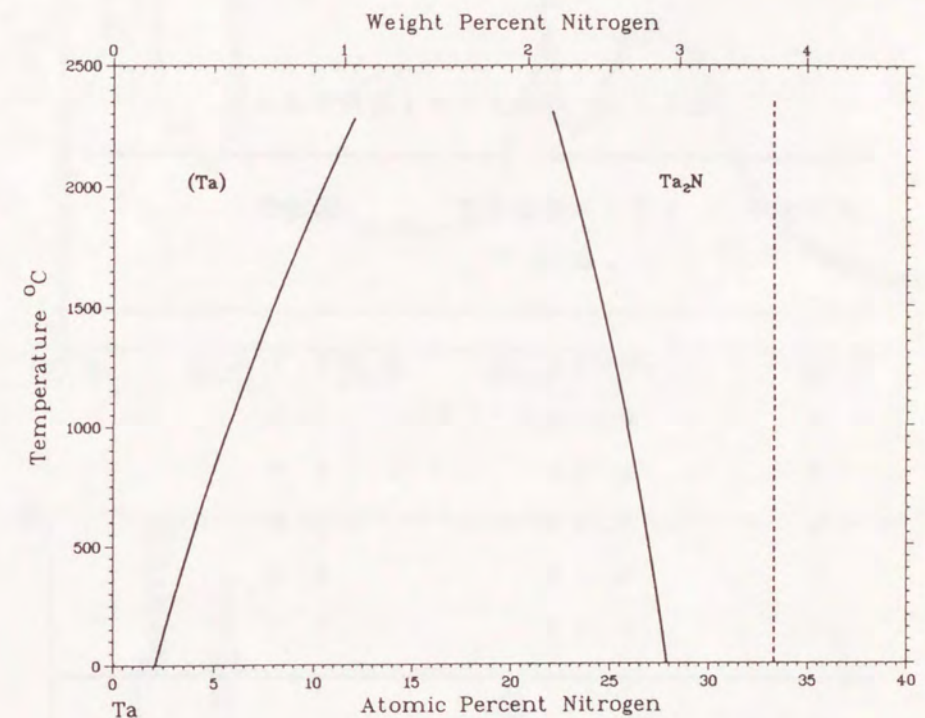


図8-1 窒化タンタルの相図

8-2 実験および結果

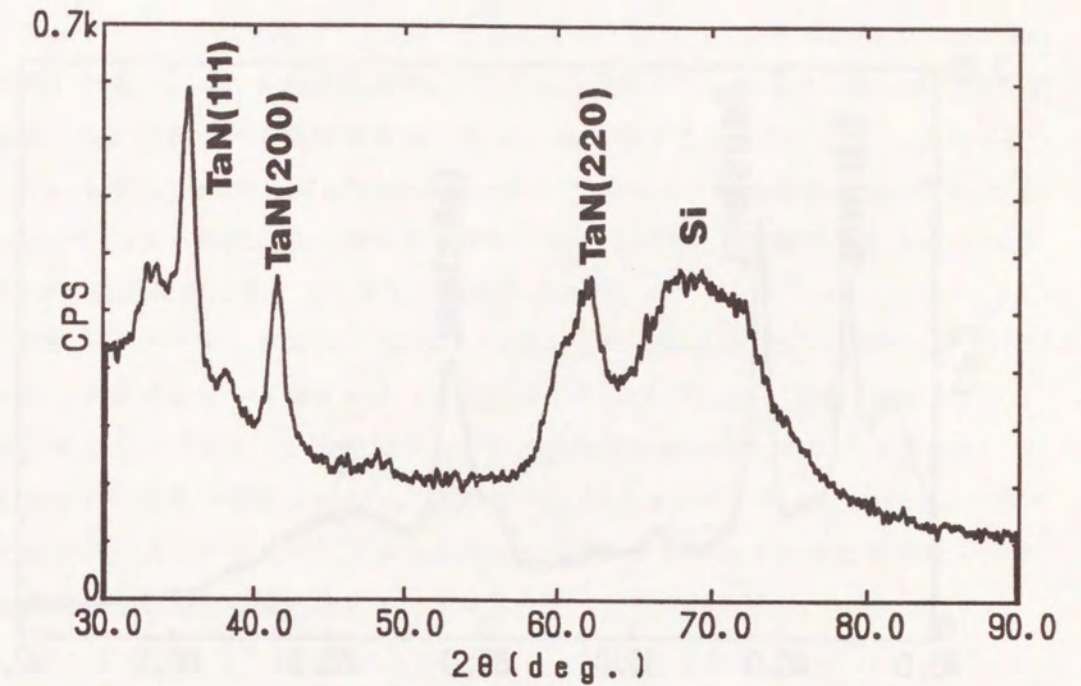
ここでは、金属タングスタムの蒸着と窒素イオンビームの同時照射によって窒化タングスタム薄膜を形成し、XRDによって結晶配向性を調べる。実験条件は、表8-2に示すとおりである。

表8-2 窒化タングスタム薄膜形成条件

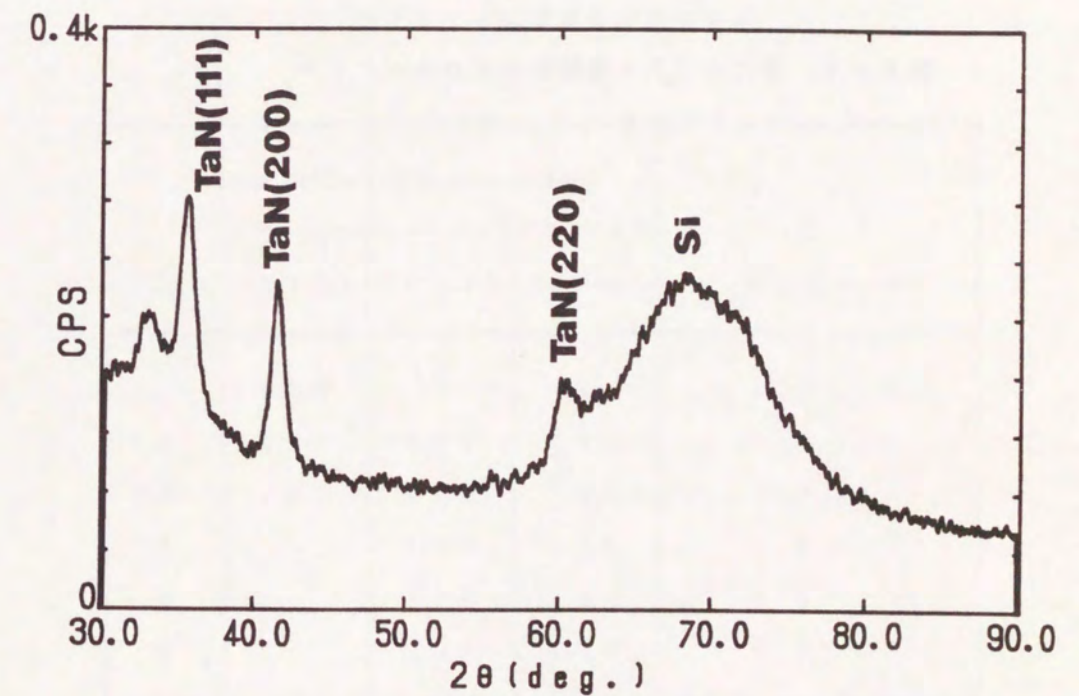
試料番号	タングスタム蒸着速度 / $\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$	供給比
1	0.40	2.1
2	0.25	1.3
3	0.20	1.0
4	0.18	0.9
5	0.15	0.8
6	0.13	0.7

イオンビーム加速電圧	30kV
イオンビーム電流密度	$0.18 \text{ mA} / \text{cm}^2$
イオンビーム照射方向	基板に垂直
処理時の真空度	$1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$

イオンビームの条件は、供給比によるTiNの配向性の変化について調べた第4章の試料番号8~11と同じである。



(a)



(b)

図8-2 窒化タングスタム薄膜のXRDスペクトル

(a) No. 4 (b) No. 5

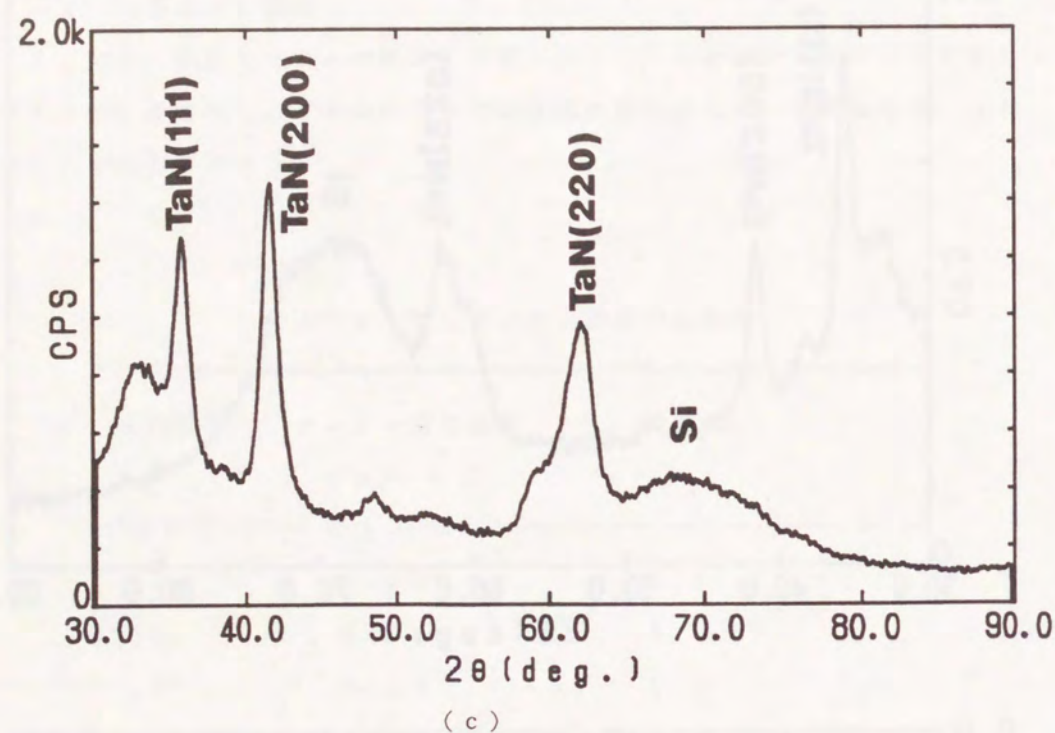


図 8-2 窒化タンタル薄膜の XRD スペクトル
(c) No. 6

No. 1 は主として cubic-Ta 相から形成されており、その結晶は (110) 面配向である。このときの供給比は 2.1 であり、窒化チタンの場合では、 δ -TiN が形成され、窒化クロムの場合では、 α -Cr が形成されている。

No. 2 では、cubic-Ta 相と cubic-TaN 相のピークが観察される。このとき、cubic-Ta の結晶配向性は No. 1 と変わらず、(110) 面配向である。cubic-TaN の結晶配向性は、(111) 面配向である。

No. 3、4、5、6 では、cubic-Ta 相のピークは見られず、cubic-TaN 相のピークだけになる (図 8-2 (a)、(b)、(c))。供給比が 1.0 である No. 3 では、(111) 面配向であるが、供給比の減少にともない (100) 面配向をした結晶が成長してくる。供給比が 0.7 である No. 6 では、(200) ピークの方が、(111) ピークよりも大きくなる。XRD のピーク比から得られた結晶配向性の変化の様子を表 8-3 に示す。

表 8-3 窒化タンタル薄膜の結晶配向性

No.	cubic-Ta	cubic-TaN		供給比
	(110)	(111)	(200)	
1	100	—	—	2.1
2	121	100	26	1.3
3	—	100	34	1.0
4	—	100	56	0.9
5	—	100	84	0.8
6	—	100	140	0.7

* 数値は XRD ピークの相対強度比をあらわす。

8-3 考察

No. 1 の (110) ピークは、 $d = 0.2349\text{nm}$ のところにあらわれているが、JCPDS カードによれば、cubic-Ta の (110) 面間隔は、 0.2338nm である。これは照射された窒素イオンがタンタルの格子に固溶し、格子間隔が歪んだためと考えられる。一方、No. 2 の cubic-Ta の (110) ピークは、 $d = 0.2337\text{nm}$ であり、JCPDS カードのデータに一致する。No. 2 では、cubic-TaN が形成されていることから、照射された窒素イオンがタンタルの窒化に消費され、共存する cubic-Ta には窒素が固溶しないためである。

V 族の遷移金属であるタンタルは、 1200°C で窒素と直接反応し、hexagonal-TaN を形成する。窒化物形成の反応性は、同じ V 族に属する、バナジウム、ニオブも同様であって、IV 族のチタン、ジルコニウム、ハフニウムと VI 族のクロム、モリブデン、タングステンの中間に相当する⁵⁾。そのため、V 族遷移金属窒化物のバルクとしての物性も、IV 族、VI 族それぞれの遷移金属窒化物の物性の中間に相当する。例えば、熱力学的安定性が反映する融点を表 8-4 に示す。

表 8-4 遷移金属窒化物の融点⁵⁾

族	IV	V	VI
第 4 周期	TiN 2930	VN 2177	CrN 1700
第 5 周期	ZrN 2982	NbN 2204	MoN D
第 6 周期	HfN 3387	TaN 3093	WN D

温度は $^\circ\text{C}$ 、"D" は 800°C 以下で分解することを示す。

このようなバルクとしての物性が、ダイナミックミキシング法による薄膜形成にも影響を及ぼしている。b.c.c. 構造の cubic-Ta は、供給比が 1.3 である No. 2 の試料まで存在している。これはチタンの場合よりもクロムの場合に近い。さらに供給比が小さい場合には、B1 構造の cubic-TaN が形成されている。チタンでは $\varepsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ の領域が狭く、 $\delta\text{-TiN}$ が形成され易い。一方、クロムでは、 $\varepsilon\text{-Cr}_2\text{N}$ の領域が広く、ダイナミックミキシング法では $\delta\text{-CrN}$ が形成され難い。したがって、薄膜としての窒化物相は、タンタルの場合、チタンに近い振舞いを示す。

結晶配向性が供給比と共に遷移するようすは、チタンの場合と同様であることが、表 8-3 に示されている。供給比が減少するにつれ、cubic-TaN の (200) ピークが単調に増加しているが、これはイオンビーム照射が誘起する Ta 原子の再配列による結晶成長であり、第 4 章 4-4 節で述べたチタンについての現象と同じである。また、供給比が大きい場合に (111) 面配向を示すことについてもチタンの場合と同様である。

ただ、(111) 面配向から (100) 面配向への結晶配向性の遷移が、チタンの場合よりもより小さい供給比で起きていること、及び、cubic-TaN の (111) ピークが供給比の減少とともに小さくなっていく傾向がチタンの場合よりも弱いことが、チタンの場合と異なった様相を示す。これはタンタルの原子量が 180.95 と、チタンの原子量 47.88 の 3.8 倍もあり、原子量 14 の窒素イオンが与える損傷が重要な役割を果たしている上記の効果では、タンタルの場合、より多くの窒素イオン照射を必要としているためと考えられる。

また、チタンやクロムの場合ではスパッターされてしまって窒化物が堆積できないような、供給比が 0.7 の場合でも、No. 6 の試料のように、cubic-TaN が堆積できたのは、原子量の差によるスパッター収率の差によるものと考えられる。

8-4 結論

本章では、ダイナミックミキシング法により窒化タンタル薄膜を形成し、結晶配向性について調べた。供給比の大きい場合は、b. c. c. の cubic-Ta が形成されたが、供給比の減少につれ、B1 型の cubic-TaN が形成され、その結晶配向性は (111) 面配向から (100) 面配向へと遷移した。窒化物薄膜の形成と結晶配向性の遷移については、IV 族のチタン、VI 族のクロムの場合の中間に相当する振舞いを示したが、イオンビーム損傷とスパッタリングが誘起する効果については、原子量が大きいのので、より多くの窒素イオン照射を必要とすることが分かった⁴⁾。

参考文献

- 1) T.B. Massalski (ed.): Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals, Metals Park (1986).
- 2) N. Schwartz: Vacuum Symposium Transactions Macmillan, New York (1963) p. 325.
- 3) カテリニコフ、バシルイコフ、ガリアクバロフ、カシタノフ: "超高融点材料便覧"、日ソ通信社.
- 4) W. Ensinger, M. Kiuchi and M. Satou: to be published.
- 5) P. Schwarzkopf and R. Kieffer: in collaboration with W. Leszynski and F. Benesovsky, "Refractory Hard Metals", Macmillan, New York (1953).
- 6) L.E. Toth: "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press, New York (1971).

第9章 結論

イオンビーム応用による機能性表層設計技術の研究の第一歩として、ダイナミックミキシング法による窒化物薄膜の形成とその結晶配向性について研究を行った。

ダイナミックミキシング法による薄膜形成技術の利点は、強い密着力が得られること、および基板の結晶構造にとらわれず薄膜の結晶成長が起こることである。これらは、ミキシング層の存在に起因することがわかった。また、ミキシング層の構造は、電子顕微鏡観察により、アモルファスと推定された。

窒化チタン薄膜の結晶配向性制御に成功し、配向性結晶成長機構を明らかにするための実験を行った。Ti の蒸着中に窒素イオンビームを照射すれば、蒸着された TiN 薄膜の表面エネルギーを小さくする結晶配向である (111) 面配向結晶の結晶化が促進されることを見いだした。このことより、蒸着中のイオンビーム照射が (111) 面配向結晶の結晶化促進効果を有することが判明した。Ti の供給量に対し、イオンビーム量を相対的に増してやれば、蒸着 TiN 薄膜では元来成長しにくい (100) 面配向の結晶が誘起されることを見いだした。これにより、蒸着中のイオンビーム照射が (100) 面配向結晶の結晶化誘起効果を有することが判明した。

TiN 結晶におよぼすイオン照射による損傷効果をモンテカルロシミュレーションによって評価した。その結果、(100) 面への照射ではチャネリング効果によって損傷を受けにくい、(111) 面への照射では結晶は大きく損傷を受けることがわかった。供給比による TiN 薄膜の結晶配向性変化に、チャネリング効果の有無による損傷の大小が寄与していることがわかった。これにより、ダイナミックミキシング法を利用した TiN 薄膜の形成における配向性結晶成長機構のモデルを提示することができた。

従来困難であった Ti_2N 相のみの窒化チタン薄膜をダイナミックミキシング法によって形成することに成功した。これによって、ダイナミックミキシング法による薄膜形成技術が、反応系の制御性、再現性、反応系の時間に対する安定性に優れていることを示した。

ダイナミックミキシング法による窒化クロム薄膜形成を行い、材料の化学的熱力学的考察が重要であることを示し、窒化クロムの相形成について考察した。

大きな原子量を持つ遷移金属であるタンタルの窒化物薄膜をダイナミックミキシング法によって形成し、その結晶配向性について調べた。その結果、得られたB1型結晶構造を持つTa₂Nでは、供給比の変化に応じ、TiNと同様に結晶配向性の変化を示した。イオンビームによる損傷とスパッタリングが誘起する効果についてはより多くの窒素イオンビームの照射を必要とすることがわかった。

本研究は、イオン応用による薄膜形成技術について素過程からの理解を試みたものであり、本研究の更なる発展によりイオン応用による機能性表層設計技術の確立に寄与できるものと考えられる。

謝辞

本研究は、大阪大学工学部応用物理学科教授志水隆一先生の御指導のもとにまとめられたものである。研究をまとめるにあたり、終始懇切な御指導を賜りました志水隆一先生に心より厚く御礼申し上げます。

応用物理学科教授興地斐男先生ならびに応用物理学科教授池田和義先生には本論文作成にあたり、詳細な御検討をして頂き、有益な御教示を賜りました。両先生に厚く御礼申し上げます。同じく超高温工学研究施設教授後藤誠一先生にも本論文作成に当たり、様々な御教示を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

本研究は工業技術院大阪工業技術試験所材料物理部イオン工学研究室において行なわれました。本研究遂行にあたって御指導いただきました佐藤守イオン工学研究室長ならびに御鞭撻を賜りました大阪大学産業科学研究所教授藤本文範先生に深く感謝いたします。

また、有益な議論と助言をいただきました、イオン工学研究室の藤井兼栄主任研究官、林英雄主任研究官、堀野裕治博士、茶谷原昭義博士、客員研究員のDr. Wolfgang Ensinger (University of Heiderberg) に感謝いたします。

大阪大学工学部の原子直視分析電子顕微鏡 JEM4000EX による界面観察に御協力いただきました、富田雅人博士（現NTT）に厚く御礼申し上げます。

また、計算機シミュレーションは、韓国忠北大学姜熙載助教授、大阪大学工学部助手木村吉秀先生ならびに大学院生白永煥氏との共同研究によるものであることを付記して謝意を表します。

大阪大学工学部応用物理学科志水研究室におきましては、助教授上田一之先生、助教授高井義造先生、助手河藤栄三先生に有益な御助言、御討論を賜りました。ここに深く御礼申し上げます。

研究発表目録

- 1) M. Kiuchi, M. Tomita, K. Fujii, M. Satou and R. Shimizu,
"Titanium Nitride Crystal Growth with Preferred Orientation by
Dynamic Mixing Method",
Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)L938-L940.
- 2) K. Fujii, M. Kiuchi and M. Satou,
"Abnormal Sputtering in Dynamic Mixing Method",
Proceedings of 11th Symposium on Ion Sources and Ion-Assisted
Technology (1987)pp. 649-652.
- 3) M. Kiuchi, K. Fujii, T. Tanaka, M. Satou and F. Fujimoto,
"Microstructure of Titanium Nitride Films Produced by the Dynamic
Mixing Method",
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B33(1988)pp. 649-652.
- 4) 下村順一、木村達巳、上田修三、佐藤 守、藤井兼栄、木内正人
"イオンミキシング法による高C-高Cr鋼へのTiN皮膜の形成と耐摩耗性"
金属表面技術 39巻10号(1988)pp. 84-89.
- 5) 木内正人、茶谷原昭義、藤井兼栄、佐藤 守
"ダイナミックミキシング法によるTiN膜の配向特性"
第4回イオン注入表層処理シンポジウムプロシーディングス (1988)pp. 19-26.
- 6) M. Kiuchi, K. Fujii, H. Miyamura, K. Kadono, M. Satou and F. Fujimoto,
"Film Formation of Titanium Nitride by the Dynamic Mixing Method",
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B37/38(1989)pp. 701-703.

- 7) M. Satou, K. Fujii, M. Kiuchi and F. Fujimoto,
"Variation of Crystallization with Arrival Ratio in Titanium
Nitride Films Formed by Dynamic Mixing Method",
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B39(1989)pp. 166-169.
- 8) M. Kiuchi, A. Chayahara, Y. Horino, K. Fujii, M. Satou, H. J. Kang,
Y. W. Beag, Y. Kimura and R. Shimizu,
"Preferentially Oriented Crystal Growth in Dynamic Mixing Process
- An Approach by Monte Carlo Simulation -",
Jpn. J. Appl. Phys. 29(1990)pp. 2059-2065.
- 9) W. Ensinger, M. Kiuchi, Y. Horino, A. Chayahara, K. Fujii and M. Satou,
"Formation of Nitride Phases of Chromium and Titanium by Dynamic Ion
Beam Mixing",
to appear in Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.
- 10) M. Kiuchi, W. Ensinger, A. Chayahara, Y. Horino, K. Fujii and M. Satou,
"Effect of Absorbed Nitrogen and Ion Beam on Crystallization of
Titanium Nitride in Dynamic Mixing Process",
to be published.
- 11) W. Ensinger, M. Kiuchi and M. Satou,
"Deposition of Cubic TaN with Preferred Orientation by Highly
Energetic Ion Bombardment",
to be published.

