

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：13201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630362

研究課題名(和文)自己組織化的整合成長による非平衡結晶構造薄膜の創製

研究課題名(英文)Creation of thin films with non-equilibrium crystal structure by self-assembled hetero-epitaxy

研究代表者

松田 健二 (Matsuda, Kenji)

富山大学・大学院理工学研究部(工学)・教授

研究者番号：00209553

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：左右の雰囲気をはば独立して制御できる差動型同時成膜装置を用い、金属窒化物膜を下地膜とし、その上に金属窒酸化物膜を成膜し下層との整合成長により、非平衡結晶構造を有する新しい膜の組織制御を試みた。AlN/AlON積層膜においては、窒素分圧0.04Pa以上で上層にAl₆O₃N₄膜が形成された。下層のAlNは成長方向とC軸がほぼ平行であったのに対して、上層のAlON膜のC軸はそれらに対してほぼ垂直となることがわかった。他方、TiON単層膜でも新しい相(Ti_{0.34}N_{0.74})を含む混合相が得られたが、TiN/TiON積層膜については、TiN膜下地からの整合成長を利用した組織制御はできなかった。

研究成果の概要(英文)：Using differential pressure sputtering (DPS) apparatus in which sputtering atmosphere of both sides chamber can be controlled independently, we have tried to prepare double layered films consisting of nitride and oxy-nitride films in order to create a new non-equilibrium crystalline phase by hetero-epitaxy between metal nitride layer and metal oxy-nitride layer. In the case of AlN (lower)/AlON (upper) double layered films, Al₆O₃N₄ phase in the upper layer was obtained under atmosphere over 0.04 Pa of nitrogen partial pressure. C-axis of the AlN phase was parallel to the direction of film growth. In contrast, c-axis of the AlON phase of the upper layer was almost perpendicular to these directions. On the other hand, a new TiON phase containing Ti_{0.34}N_{0.74} even in a single layered film. But, it was difficult to control structure of TiON films of upper layer by self-assembled hetero-epitaxy in the case of TiN (lower)/TiON (upper) double layered films.

研究分野：材料組織制御工学

キーワード：TiON膜 TiO₂ 単斜晶 ルチル型TiO₂ 光吸収スペクトル

1. 研究開始当初の背景

単結晶 Al_2O_3 基板に AlN を分子線エピタキシーにより成膜し、基板とある一定の方位関係を有する整合成長膜を形成させる研究は多方面で行われているが、通常は非晶質構造をとるべき膜が、基板に単結晶を用いた場合でも結晶構造をとる様なことは報告されていない。また、窒化膜/窒化膜の組み合わせによるナノ多層膜の研究は多数見られるが、窒化膜上に酸化膜もしくは窒酸化膜を積層した場合の膜の結晶構造や配向に関する研究はほとんど見られない。

2. 研究の目的

本研究は、差動型同時成膜装置を用いた窒化物/酸化物ナノ積層膜成膜時の整合成長による自己組織化を利用して非平衡結晶構造膜を創製するとともに、その形成機構を明らかにすることを目的としている。具体的には、結晶質窒化物層上に形成させる酸化物相や窒酸化相の積層成膜において、自己組織化的整合成長を利用し、通常の方法では得られない非平衡の結晶構造を有する膜を創製することを目指す。

3. 研究の方法

成膜には差動型同時成膜装置 (ULVAC, RSSI-2T) を用いた。Fig.1 に同装置の概略図を示す。チャンバーは中央部の隔壁で仕切られ、左右それぞれに排気装置を有する。隔壁と基板ホルダーとのすき間は約 1~2mm のスリット状である。これらにより、左右雰囲気ガスの相互流入が抑制できるため、基盤ホルダーを回転させながら左右チャンバーにおいて、それぞれ異なるガス分圧でスパッタ蒸着ができる構造となっている。

このように、差動型同時成膜装置は左右チャンバー間中央の隔壁により、相互流入を抑制し、ほぼ独立したガス条件で成膜できるが、完全に仕切れているわけではない。左チャンバーには $\text{Ar}+\text{N}_2$ 混合ガスを、右チャンバーには Ar ガスのみ流した状態で右チャンバーの N_2 ガス分圧を測定した。例えば、 AlN 膜 (左) の最適成膜条件下では Al_2O_3 ターゲット (右) 側の N_2 ガス分圧は 0.03Pa となることが判明した。つまり、 Al_2O_3 ターゲット (右) 側に N_2 ガスを積極的に流さずとも、僅かであるが N_2 ガスが左チャンバーより流入する。そこで、左右の窒素分圧を独立して制御することにより、 Al-O 膜 (酸化物膜) ではなく、 AlON 膜 (窒酸化物膜) を成膜して研究を進めた。

本研究では窒化物膜として AlN および TiN を、それらの膜上に成膜する窒酸化物膜としてそれぞれ AlON 膜および TiON 膜を選択した。基板には Si ウェハー (25mm × 25mm × 0.7t) および珪酸ガラス (23mm × 23mm

×0.5t) を用いた。窒化膜の成膜には Al または Ti ターゲットと $\text{Ar}+\text{N}_2$ 混合ガスを、窒酸化物の成膜には Al_2O_3 ターゲットまたは TiO_2 ターゲットと Ar ガスまたは少量の窒素ガスを添加した $\text{Ar}+\text{N}_2$ 混合ガスをそれぞれ用いた。窒化膜を約 500nm 成膜後、基板ホルダーを 180 度回転させた後、窒酸化膜を 300~500nm 成膜することにより窒化物膜と窒酸化物膜を積層した。

硬度測定はナノインデント (Fisher, H100C)、構造解析に XRD (Philips X'pert system)、膜の組成分析には EPMA、膜の結合状態分析には XPS、膜の微細構造観察は SEM (JEOL, JSM-5900LV) および TEM (TOPCON, EM-002B, JEM2100F, JEM2800) をそれぞれ用いた。

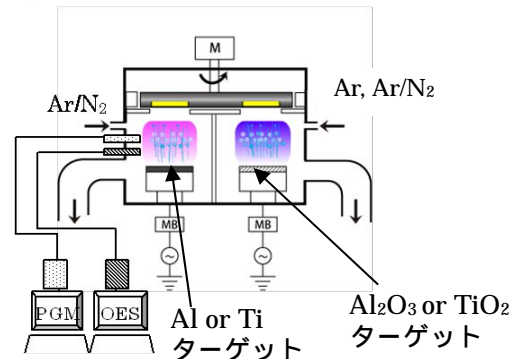


Fig.1 差動型同時成膜装置の概略図

4. 研究成果

(1) AlN/AlON 積層膜

Fig. 2 に基板温度 250 °C、右側チャンバーの N_2 分圧 0.03Pa~0.06Pa の異なる条件で成膜した Al-O-N 単層膜の TF 法による XRD 測定結果を示す。 N_2 分圧 0.03 Pa の場合は $2\theta = 33 \sim 34$ 度付近に微小なピークが僅かにみられるが、それ以外は基板のピークのみが観察される。一方、 N_2 分圧 0.03Pa 以外の条件で作製した膜では、六方晶のウルツ鉱構造の $\text{Al}_6\text{O}_3\text{N}_4$ のピークが観察された。 N_2 分圧が増加すると 50°付近でブロードなピークが観察されるようになった。

Fig. 3(a), (b) に基板温度 250 °C、右側チャンバー N_2 分圧 0.03 および 0.04 Pa で成膜した $\text{AlN}/\text{Al-O-N}$ 積層膜の断面 TEM 明視野像を示す。 AlN 層ではどちらの N_2 分圧条件でも柱状構造が観察された。 N_2 分圧 0.03 Pa では Al-O-N 層ではアモルファスライクな組織が観察された。 N_2 分圧 0.04 Pa では Al-O-N 層で結晶化が観察され、 AlN 層の柱状構造に連続した組織が観察された。

基板温度 250 °C、 N_2 分圧 0.03 および 0.04 Pa で成膜した AlN/AlON 積層膜から得られた SAED 図形をそれぞれ Fig.4 および 5 に示す。 AlN 層から得られた SAED 図形はスポット状

の回折斑点となっており、明視野像との比較からc軸方向にAIN層が成長していることがわかった。

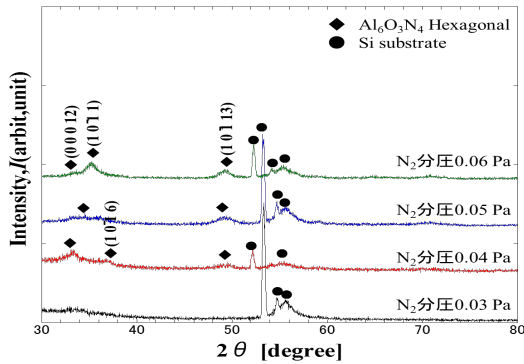


Fig. 2 基板温度 250 °C, 異なる N₂ 分圧で成膜した AION 単層膜の XRD 測定結果(TF 法)

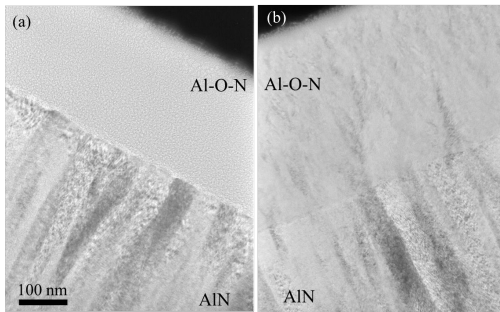


Fig. 3 基板温度 250 °C で成膜した AIN/AI-O-N 積層膜の断面 TEM 明視野像；(a)N₂ 分圧 0.03 Pa, (b)N₂ 分圧 0.04 Pa。

他方、上層の AION 膜では、AIN 膜とは全く異なる様相が見取れる。N₂ 分圧 0.03 Pa で成膜された AION 層から得られた SAED 図形では、リング状の回折図形を示しており、明確な配向性は観察できない。また、面間隔 2.02Å よりも内側では非常にブロードな回折リングとなっており、アモルファスライクな微結晶で構成されていることを示唆している。一方、N₂ 分圧 0.04 Pa の膜では輝点はリング状となっているものの、明瞭な配向性が観察された。N₂ 分圧 0.04 Pa において基板温度が室温および 250 °C で成膜された AIN/AI-O-N 積層膜を、TEM 明視野像について比較すると基板温度が 250 °C の方が AI-O-N 層の結晶化が進行しており、AIN 層との連続性が高いことが分かる。

さらに右チャンバーの N₂ 分圧を上げた条件で作製した積層膜も含めて、下層の AIN 膜と上層の AION 膜の方位関係を詳しく調べた結果、AIN は [0 0 0 1], AI-O-N は [1 $\bar{1}$ 0 0] からの入射に対応しており、下層の AIN は成長方向と C 軸がほぼ平行であるのに対して、上層

の AION 膜の C 軸はそれらに対してほぼ垂直となっていることがわかった。

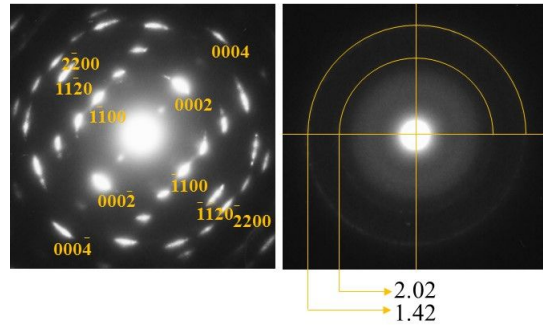


Fig. 4 基板温度 250 °C, N₂ 分圧 0.03 Pa で成膜した AIN/AI-O-N 積層膜から得られた SAED 図形；(a)AIN 層, (b)AION 層

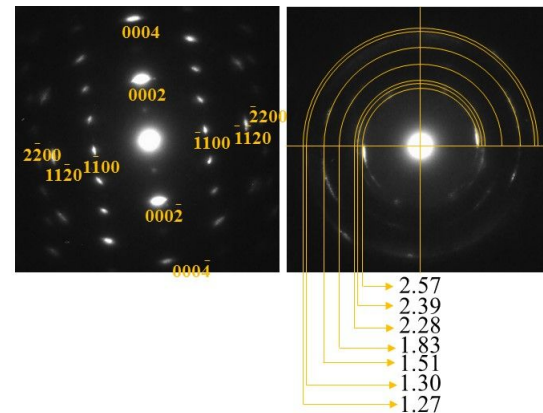


Fig. 5 基板温度 250 °C, N₂ 分圧 0.04 Pa で成膜した AIN/AI-O-N 積層膜から得られた SAED 図形；(a)AIN 層, (b)AION 層

以上の結果から、AION の通常の成膜条件では C 軸が成長方向に平行 (膜面に垂直) となる場合でも、AIN を下地膜とする事により、C 軸が膜面に平行となるような組織制御が可能であることが明らかになった。

(2) TiN/TiO(N)積層膜

Fig.6 に TF 法により測定した TiON 膜の X 線回折パターンを示す。N₂ 流量比 0%, 2% および 4% で成膜した試料ではルチル型の TiO₂ のピークと一部アナターゼ型の TiO₂ のピークが観察された。ピーク位置の変化は見られなかったが、各ピークの強度は N₂ 流量比の増加により減少した。また、N₂ 流量比 6% で成膜した試料では単斜晶である TiO_{0.34}N_{0.74} の強いピークに加え、Ti₃O₅ および僅かにルチル型 TiO₂ のピークが見られ、3 種の混合相で構成されていることがわかった。8% および 10% で成膜した試料では TiO_{0.34}N_{0.74} に加えて fcc 構造の TiO のピークが、それぞれ観察された。また 60° から 80° で見られた Ti₃O₅ のピークは

消滅し、N₂流量比が8%から10%に増加した場合、36°付近及び62°付近で見られるfcc構造のTiOのピーク強度が増加した。なお、N₂流量比6%で作製した膜は反応スパッタ法を用いて作製されたTiON膜に関する従来の報告では全く見られない新しい構造の膜である。

Fig. 7(a)および(b)にTiON単層膜及び下地にTiNを有するTiON積層膜の断面より得られたSAEDパターンをそれぞれ示す。TiON単層膜ではTiO_{0.34}N_{0.74}(単斜晶構造)の(202)(302)面、Ti₃O₅(単斜晶構造)の(311)(021)(223)(420)面、TiO₂(ルチル型構造)の(210)面に相当する回折斑点が見られた。TiON積層膜においてもTiO_{0.34}N_{0.74}(単斜晶構造)の(111)(302)面、Ti₃O₅(単斜晶構造)の(311)(512)(315)(224)面、TiO₂(ルチル型構造)の(210)面に相当する回折斑点が見られた。このことから面方位に若干の違いが見られるが、形成相および配向性に大きな変化は見られなかった。

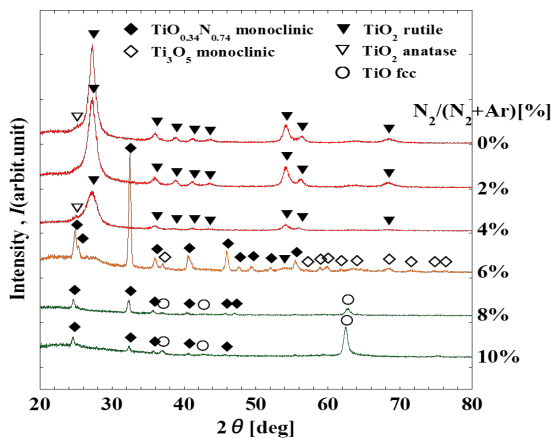


Fig.6 N₂流量比を変えて作製したTiON膜のXRDパターン(TF法)

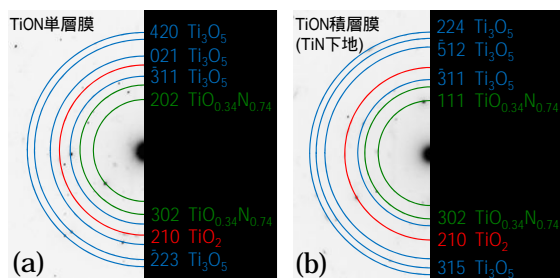


Fig. 7 TiON単層膜(a)及びTiN/TiON積層膜(b)のSAEDパターン

以上の結果から、TiON膜単体については、従来の反応性スパッタ膜に関する報告には無い新しい相(TiO_{0.34}N_{0.74})を含む混合相が得られたが、TiN膜を下地とした積層膜において、整合成長を利用した組織制御は実現できなかったと判断される。

5. 主な発表論文等

[学会発表](計7件)

坪田正道, 佐藤誉将, 後藤慎弥, 足立佳亮, 松田健二, 野瀬正照, 「AIN/Al₂O₃積層膜の構造に及ぼすスパッタ条件の影響」, 日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部平成26年度連合講演会, 2014年12月6日, 新潟工科大学

村岡雄介, 後藤慎弥, 李昇原, 松田健二, 野瀬正照, 「TiO₂ターゲットを用いた反応スパッタ法により作製したTi-O-N膜の構造」, 2016年(第158回)春期講演大会 日本金属学会 2016年3月23日~25日, 東京理科大学

Yusuke Muraoka, Seungwon Lee, Kenji Matsuda and Masateru Nose, "Micro-structure and optical property of titanium oxynitride coatings", 11th International Conference on the Physical Properties and Application of Advanced Materials (ICPMAT 2016), 2016年7月25日~29日, Yuanlin Hotel Changji, China

Yusuke Muraoka, Seungwon Lee, Kenji Matsuda and Masateru Nose, "Effect of sputtering conditions on structure of titanium oxynitride coatings", 9th Pacific International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), 2016年8月1日~5日, 国立京都国際会館

村岡雄介, 李昇原, 松田健二, 池野進, 野瀬正照, 「反応スパッタ法により作製したTi-O-N膜の構造」, 日本金属学会2016年秋期(第159回)講演大会, 2016年9月21日~23日, 大阪大学

村岡雄介, 李昇原, 松田健二, 池野進, 野瀬正照, 「反応スパッタ法により作製したTi-O-N膜の構造と特性」, 日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部平成28年度支部連合講演会 2016年12月3日, 金沢大学

村岡雄介, 李昇原, 松田健二, 池野進, 野瀬正照, 「反応スパッタ法により作製したTiN/Ti-O-N積層膜の構造」, 日本金属学会2017年春期(第160回)講演大会, 2017年3月15日~17日, 首都大学東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 健二 (MATSUDA KENJI)
富山大学・大学院理工学研究部(工学)・教授
研究者番号: 00209553

(2) 研究分担者

野瀬 正照 (NOSE MASATERU)
富山大学・芸術文化学部・教授
研究者番号: 70269570