

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420743

研究課題名(和文)イオンビーム誘起結晶成長を利用した格子ミスマッチ制御基板結晶の作製

研究課題名(英文)Preparation of lattice mismatch-controlled substrates by means of ion beam-induced crystallization

研究代表者

菱田 俊一 (HISHITA, Shunichi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・経営企画部門・特別研究員

研究者番号：40354419

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：良質なエピタキシャル薄膜の成長のために、高い表面平滑性と制御された化学組成、すなわち制御された格子定数を持つ結晶表面を調製することを目的として、イオンビーム誘起結晶成長を用い、基板結晶の表面改質を行った。二酸化チタン-スズ系を対象とし、TiO₂(110)面へ50keVのSn⁺を基板温度550 Kでイオン注入するイオンビーム誘起結晶成長を行うことにより、原子ステップ-テラス構造の平坦な表面構造を持ち、表面組成がSn_{0.126}Ti_{0.87402}の基板結晶を得ることに成功した。また、注入イオン量の約1/10が表面組成の制御に寄与し、残りはイオンの平均侵入深さより深い領域に異常拡散する現象を発見した。

研究成果の概要(英文)：The object of this study is to prepare crystal substrates with the well-flattened surface and controlled surface composition for epitaxial thin film growth by using the ion beam-induced crystallization. The atomically flattened and well-crystallized TiO₂(110) crystals with the surface composition of Sn_{0.126}Ti_{0.87402} was obtained by Sn⁺ ion-implantation at 823K with an energy of 50keV and a fluence of 2E21 ions/m². It was found that one tenth of implanted ions were contributed to modify the surface composition and the remains were diffused to deeper part of the crystal than that predicted by the conventional theory.

研究分野：工学

キーワード：イオンビーム誘起結晶 イオン照射 チタニア 単結晶基板 組成調整 平滑表面 格子ミスマッチ

1. 研究開始当初の背景

エピタキシャル薄膜成長法は、高品位薄膜作製のための有力な方法の一つである。エピタキシャル薄膜成長では、堆積薄膜との結晶学的対称性の一致、及び格子定数の一致を指標として、堆積用基板結晶の選択を行う。

しかし一般的には、薄膜成長用基板は市販の単結晶基板から選択するしかなく、対称性を一致させることは可能であるが、格子定数の一致した基板を入手することは困難であり、堆積薄膜の品質に大きな影響を与える格子定数ミスマッチに由来する歪みを軽減することは、高品位薄膜の作製研究において大きな課題となっている。また、良好なエピタキシャル薄膜を得るためには、基板表面の平滑性も極めて重要であることは論を待たない。

我々はチタニア基板-二酸化スズエピタキシャル薄膜系において、熱拡散によりチタニア基板に金属イオンを固溶させ、チタニア基板とその上に成長させるエピタキシャル薄膜材料間の格子ミスマッチを軽減することにより、エピタキシャル成長がより低温の条件で開始されることを報告した。これにより、格子ミスマッチの軽減はエピタキシャル薄膜成長に有効であることが実証されたと考えられた。しかし、熱拡散によるプロセスでは熱平衡量以上の固溶量を実現することは困難であり、熱的固溶による組成の制御すなわち格子定数の制御に熱平衡論的限界があった。その基板の化学組成は $\text{Sn}_{0.075}\text{Ti}_{0.925}\text{O}_2$ であったことから Ti 位置への Sn の平衡的固溶限界は 7.5% と考えられる。

一方、イオンビーム誘起結晶成長と呼ばれる手法では固相成長で必要とされる温度よりかなり低温で結晶成長することが知られている。一般に結晶材料にイオンビームを照射すると入射イオンと結晶原子との弾性衝突により多量の欠陥が導入され、この欠陥が結晶材料中に蓄積することにより非晶質化が進行する。これに対してイオンビーム誘起結晶成長は、ある臨界温度（熱励起による結晶化温度より低温）以上に加熱することによる熱エネルギーに加え、主にイオンビームとの弾性衝突により与えられた運動エネルギーにより結晶原子の拡散を活性化し、結晶化を促すものであり、欠陥生成速度を超える結晶化速度が得られた時に進行する現象である。この時、照射したイオンビームの原子が結晶格子に取り込まれれば、元の結晶とは異なる組成の結晶が成長する。この過程は基本的には非熱平衡過程であることから、通常の熱的結晶成長では得られない非平衡相（非平衡組成）の結晶成長を実現できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、実験室レベルで、エピタキシャル薄膜成長用基板としてより適した結晶基板を入手することを目的として、イオンビ

ーム誘起結晶成長法を応用することにより基板結晶の格子定数と表面平滑性を非熱平衡的に制御することを検討した。具体として、チタニア基板-二酸化スズエピタキシャル薄膜系を対象として、熱平衡組成を超えて組成調整すなわち格子定数調整し、かつ表面平滑性の優れたチタニア単結晶基板を作製し、その基板が二酸化スズ薄膜のエピタキシャル成長で有効に機能することを実証することを目的とした。

3. 研究の方法

基板結晶として、市販の二酸化チタン（ルチル）単結晶を用いた。表面形態の変化を詳細に追跡するために、あらかじめ酸素雰囲気中 1000°C での熱処理を施すことにより、原子ステップ・テラスで構成される平滑表面を持つ基板結晶を調製した（図1）。イオン

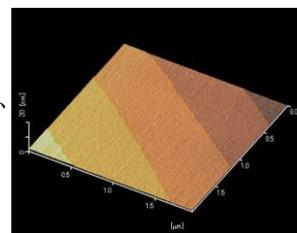


図1. 基板結晶 $\text{TiO}_2(110)$ 面の AFM 像 ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m} \times 5\text{nm}$)

ビーム誘起結晶成長は、室温～ 800°C に加熱した基板結晶に、 50keV の Sn^+ イオンを照射することにより行った。この時イオンの平均侵入深さは約 20nm である。イオン照射時の真空度は 1×10^{-6}

torr より高真空に制御した。照射された結晶の表面形態は原子間力顕微鏡 (AFM) で観察し、結晶性は低速電子線回折 (LEED) 及び反射高速電子線回折 (RHEED) を用いて評価した。結晶中の元素分布は 2MeV の He^+ イオンを用いたラザフォード後方散乱分光 (RBS) と RUMP コードを用いて評価した。

4. 研究成果

(1) 基板加熱温度の効果

図2に基板加熱温度の違いによる照射後表

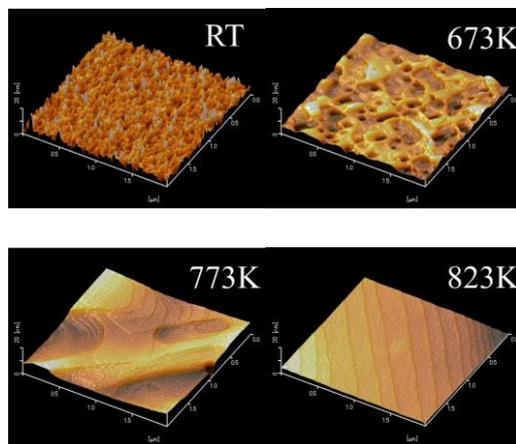


図2. 異なる基板温度で調製した $\text{TiO}_2(110)$ 基板の AFM 像 ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m} \times 5\text{nm}$)

面の形態について示す。イオン照射量は全て $1 \times 10^{21} / \text{m}^2$ である。室温照射試料の表面が示すように、平滑表面はイオン照射により一旦荒れ始める。これは照射イオンと表面原子の衝突によるスパッタリング効果に起因すると考えられる。基板温度の上昇とともに、 400°C 付近からイオンビーム誘起結晶成長の効果が現れ、 550°C 以上では原子ステップ・テラスを持つ平滑な表面へと再成長した。これら試料中の元素分布の RBS 分析結果を図 3 に示す。

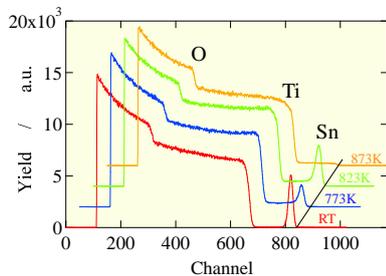


図 3. 基板温度の異なる試料の RBS

結果を図 3 に示す。スペクトル
基板温度

500°C 以上ではイオン注入した Sn^+ は平均侵入深さより、より深い位置まで拡散していることが分かった。ただし、 550°C までは平均侵入深さを中心として高濃度で存在している。基板温度 600°C 以上では、後方拡散が非常に活発となり、イオン注入した Sn^+ は $\sim \mu\text{m}$ 以上の深さまで拡散し均一に分布することが判った。 550°C 注入試料の LEED 及び RHEED パターンから、非常に良好な表面の結晶性を確認した。これらの結果より、最適な基板加熱温度は 550°C であると決定した。

イオン注入後のポストアニールの効果についても検討した。 Sn^+ イオン注入量は $1 \times 10^{21} / \text{m}^2$ である。室温注入で荒れた表面は、 950°C までは粒成長は見られるものの平滑化しなかった。 1000°C 以上で平滑化が観察されたが、この温度は未注入基板を原子ステップ・テラスからなる表面を持つ基板とするための温度と同一で、二酸化チタン基板結晶の表面平滑化にはイオン注入された Sn^+ イオンは寄与しないことが確認された。図 4

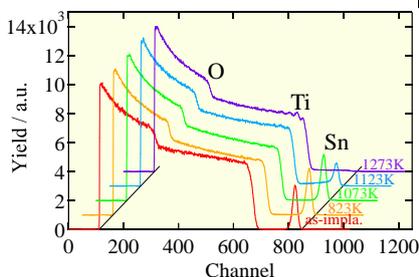


図 4. 元素分布に及ぼすポストアニール

効果
の効果が
ことが確認された。図 3 及び 4 から、イオンビーム誘起結晶成長の起きる温度領域では、注入イオンが形成する衝突カスケードより広い範囲で、元素の拡散が促進されることが

見出された。これは新しい知見であり今後検討すべき課題となると思われた。

(2) イオン注入量の効果

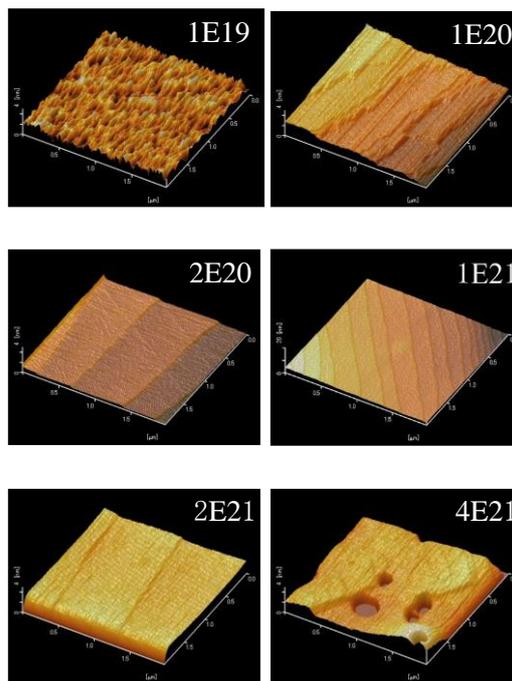


図 5. イオン注入量の異なる試料の AFM 像

($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m} \times 5\text{nm}$)

前述の結果から、基板温度を 550°C に定め、イオン注入量の増加に伴う結晶表面の形態変化について検討した (図 5)。図 2 の室温試料と比較して、 $1 \times 10^{19} / \text{m}^2$ ですでに粒成長が認められ、 $1 \times 10^{20} / \text{m}^2$ ではバックリングしたステップと狭いテラス状の構造が発達し始めている。 $2 \times 10^{20} / \text{m}^2$ 以上のイオン注入量では広いテラスと原子ステップからなる平滑な表面を実現することができ、その構造は $2 \times 10^{21} / \text{m}^2$ までは保っていた。しかし、 $4 \times 10^{21} / \text{m}^2$ からは再びステップの

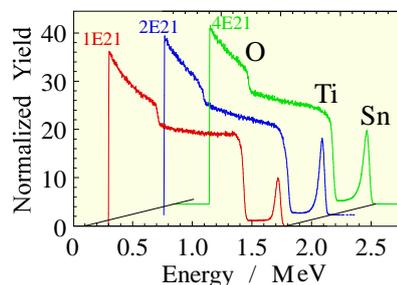


図 6. イオン注入量の異なる試料の RBS スペクトル

バックリングが起き、さらに大きなポイドの形成が認められた。図 6 にイオン注入量の増加に伴う原子分布の変化を示す。Sn の高濃度領域の幅 (深さ) は注入量には依らずほぼ一定である。その濃度は注入量と共に増加しているが、比例はしていない。また、図 3 で観測された後方拡散も注入量と共に増加していることが判る。

RUMP コードを用いて計算された表面層の

組成は、 $1 \times 10^{21} / \text{m}^2$ 、 $2 \times 10^{21} / \text{m}^2$ 、 $4 \times 10^{21} / \text{m}^2$ でそれぞれ $\text{Sn}_{0.106}\text{Ti}_{0.894}\text{O}_2$ 、 $\text{Sn}_{0.126}\text{Ti}_{0.874}\text{O}_2$ 、 $\text{Sn}_{0.161}\text{Ti}_{0.839}\text{O}_2$ となった。すなわち、本研究では Ti 位置を Sn で最大 16% 置換した二酸化チタン結晶基板を調製することができたことになる。しかし、図5から明らかなように、エピタキシャル薄膜最長用基板として利用可能と考えられるのは $\text{Sn}_{0.126}\text{Ti}_{0.874}\text{O}_2$ の組成、すなわち Ti 位置を Sn で 12.6% 置換したルチル (110) 基板結晶となった。これは熱平衡的に調製した基板の 7.5% と比較すると、ほぼ 2 倍の値となり、格子ミスマッチの緩和効果として従前の 2 倍の効果が期待される。

(3) 基板結晶方位の効果

イオンビーム誘起結晶成長の適用可能範囲について検討するために、異なる結晶方位面の基板結晶における高温イオン注入による表面形態変化について調べた。基板結晶としてルチル $\text{TiO}_2(001)$ を用いた。図7に $\text{TiO}_2(110)$ と同様に、酸素中 1000°C で熱処理した基板の表面形態を示す。(110)面とは異なり熱処理では良好な平滑性を持つ表面を調製することはできなかった。この基板に対し、(110)面での最適基板温度 550°C でのイオンビーム誘起結晶成長を試みた。図8にイオン注入後の表面形態

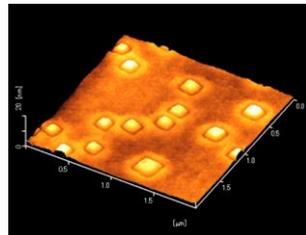


図7. 基板結晶 $\text{TiO}_2(001)$ 面の AFM 像 ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m} \times 5\text{nm}$)

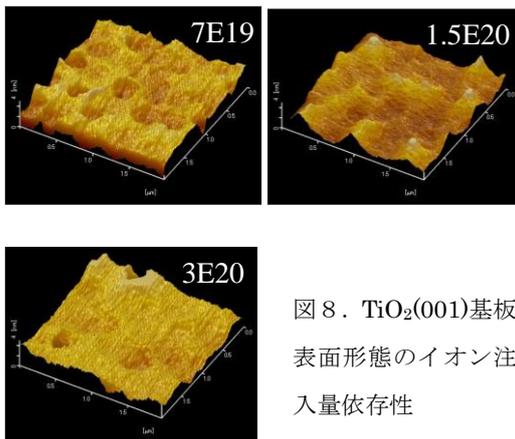


図8. $\text{TiO}_2(001)$ 基板表面形態のイオン注入量依存性

AFM 像 ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m} \times 5\text{nm}$)、基板温度 823K

を示す。イオン注入量は $0.7 \sim 3.0 \times 10^{20} / \text{m}^2$ である。(001)面では、試みた条件下では平滑な表面形態を得ることができなかった。(001)面ではイオン注入量が比較的小さい条件から、表面ポイドの形成が始まり、その輪郭はファセット様の形態を示していた。イオンビーム誘起結晶成長では、イオン

注入エネルギーにより面内での原子の再配列 (拡散) が促進され、固相エピタキシャルが達成されると考えられている。 $\text{TiO}_2(110)$ ではこれが実現できたと考えられるが、その結晶成長のイオン注入量依存性から、拡散の結晶方位依存性=異方性がイオンビーム誘起結晶成長にも影響していることが示唆された。 $\text{TiO}_2(001)$ ではこの異方性により表面平行方向での固相エピタキシャル成長が支配的ではないと考えられた。

(4) イオン注入量と基板の化学組成

既に基板加熱下でのイオンビーム誘起結晶成長では、イオン注入した原子が後方拡散していることは述べた。その効果を見積もるために大量イオン注入条件下での原子の分布をシミュレートするコードとして有名な TRYDEN を用いて、原子分布の変化について評価した。図9に Sn+イオン注入量の増加に伴う酸素 (O)、チタン (Ti)、スズ (Sn) の深さ方向分布の変化について示した。イオン注入量が $2 \times 10^{20} / \text{m}^2$ ま

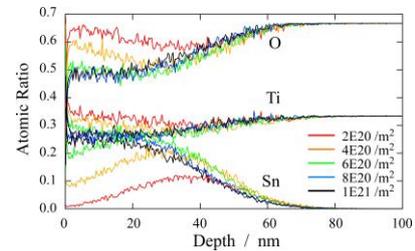


図9. イオン注入量の増加に伴う元素分布の変化

では Sn の分布中心はほぼ一定の深さであるが、イオン注入量がさらに増加すると Sn の分布中心が表面側に移動するとともに一定濃度に近づいて行く。表面から深さ方向に一定濃度の領域が形成されることはエピタキシャル薄膜成長用基板として好都合である。到達可能な最大固溶基板の組成として、 $\text{Sn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{2-x}$ が予測されているが、それは実験で得られた注入イオンの後方拡散を反映していない。後方への拡散促進は大量イオン注入条件下でのみ顕著に発現することから、今後 TRYDEN コードにこの効果の補正を導入することが必要となろう。図10にシミュレーションから得られた結晶組成 (Sn/Ti) と実験 (RBS)

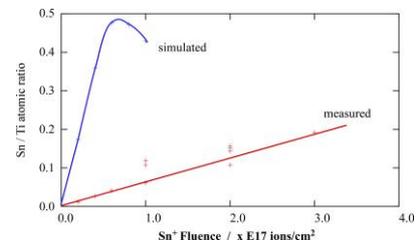


図10. イオン注入量と結晶組成の比較

から得られた組成の比較を示す。イオン注入量の増加と共に、注入された Sn 原子は表面近傍でほぼ直線的にその濃度を増加させるが、表面近傍に留まるのは注入量の約 1/10 でしかないことが判る。図6にあるよ

うに後方への Sn の拡散が存在しても、イオン注入による表面近傍での Sn の局所分布プロファイルには大きな変化はなく、その分布プロファイルの半値幅(約 30nm)も注入量が増加してもほぼ一定であった。これら実測の結果は、注入イオンの平均侵入深さより深いところで新たな拡散経路(機構)が発生したことを示していると考えられる。

(5) 今後の展望

今回イオンビーム誘起結晶成長を用いることにより、熱平衡組成より多くの異種原子を固溶させることにより組成調整した表面平滑な基板結晶(最大組成として $\text{Sn}_{0.126}\text{Ti}_{0.874}\text{O}_3(110)$)を調製することに成功したといえる。しかし、本提案の目標にはこの基板の有用性を実証することが含まれている。残念ながら薄膜合成装置の不調により、本基板を用いたエピタキシャル薄膜の合成について本研究期間中に実施することができなかった。薄膜合成装置の修理完了後に改めて有用性を実証したい。

一方、注入イオンの平均侵入深さより深い領域において、注入イオンの拡散が促進されることが見出されたが、これについては注入イオンの化学拡散及び自己拡散のみでなく、ターゲット原子(基板原子)の自己拡散も含めて検討する必要があると考えられる。本テーマは、本研究課題の当初目標としては考えられていなかったが、注入イオンと物質の相互作用に関する新しいテーマを提供するものであり、すでに成熟した技術と考えられていたイオン注入法に新たな領域をもたらす可能性があると思われる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0件)

[学会発表] (計 2件)

- ① 菱田俊一、坂口勲、高イオン注入試料における原子分布、日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム、2014年9月10日、鹿児島大学(鹿児島市)
- ② 菱田俊一、坂口勲、羽田肇、イオン照射によるチタニア単結晶の表面構造改質：結晶面依存性、日本セラミックス協会2014年年会、2014年3月17日、慶応大学(横浜市)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

名称：
発明者：
権利者：

種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菱田 俊一 (HISHITA Shunichi)
国立研究開発法人物質・材料研究機構・経営企画部門・特別研究員
研究者番号：40354419

(2) 研究分担者

坂口 勲 (SAKAGUCHI Isao)
国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料拠点・グループリーダー
研究者番号：20343866

(3) 連携研究者

()

研究者番号：