

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	連続成膜により作製した金属/AlNナノ多層薄膜の回折結晶学的研究
Title(English)	Diffraction Studies of Metal/AlN Nano-multilayer Films Fabricated using Continuous Deposition
著者(和文)	春本高志
Author(English)	Takashi HARUMOTO
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第8656号, 授与年月日:2012年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:中村 吉男
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第8656号, Conferred date:2012/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 23 年度 学位論文

連続成膜により作製した
金属/AlN ナノ多層薄膜の
回折結晶学的研究

東京工業大学大学院
理工学研究科 材料工学専攻

春本 高志

目次

第 1 章 緒論.....	1
1.1 高配向ナノ多層薄膜.....	1
1.2 極薄状態における金属の格子変形と伸縮.....	5
1.3 AlN 薄膜の配向性・極性制御と応用.....	6
1.4 本論文の構成.....	7
参考文献.....	9
第 2 章 連続成膜法により作製した Pt/AlN ナノ多層薄膜の構造とその熱安定性.....	10
2.1 緒言.....	10
2.2 実験方法.....	10
2.2.1 連続成膜法による Pt/AlN ナノ多層薄膜の作製.....	10
2.2.2 真空熱処理.....	12
2.2.3 分析方法.....	13
2.3 結果.....	18
2.3.1 TEM 観察.....	18
2.3.2 XRR 測定.....	22
2.3.3 XRD 結果.....	23
2.4 考察 高配向柱状ナノ多層薄膜における X 線散乱.....	27
2.4.1 X 線散乱理論.....	27
2.4.2 円柱状結晶粒からの X 線散乱.....	28
2.4.3 高配向柱状多層薄膜モデル.....	33
2.4.4 実験結果との比較.....	36
2.4.5 Fujii らのモデルと比較.....	39
2.5 結言.....	41
参考文献.....	42
第 3 章 高配向した金属/AlN ナノ多層薄膜の形成過程.....	43
3.1 緒言.....	43
3.2 実験方法.....	43
3.2.1 試料作製.....	43
3.2.2 分析方法.....	44
3.3 結果と考察.....	47
3.3.1 排ガス組成を分析した結果.....	47
3.3.2 作製した Pt/AlN ナノ多層薄膜の種類.....	47
3.3.3 XRD 結果.....	48

3.3.4 AFM 結果	50
3.3.5 TEM 観察結果.....	52
3.4 結言.....	55
参考文献.....	56
第 4 章 AlN に挟まれた高配向 Pt 極薄膜における格子の変形と伸縮	57
4.1 緒言.....	57
4.2 実験方法	58
4.2.1 試料作製.....	58
4.2.2 分析方法.....	60
4.3 結果と考察.....	65
4.3.1 XRR 測定結果	65
4.3.2 XRD 結果	67
4.3.3 ラウエ関数による解析.....	68
4.3.4 2D-XRD 結果.....	72
4.3.5 Ar 中で作製した試料の 2D-XRD 結果.....	80
4.3.6 TOF-SIMS 結果	84
4.3.7 in-situ 高温 XRD 結果	87
4.3.8 プリミティブ格子を用いて 2D-XRD の結果を解析.....	90
4.4 結言.....	99
参考文献.....	100
第 5 章 AlN/Pt 界面における方位関係と AlN の成長様式.....	101
5.1 緒言.....	101
5.2 実験方法	101
5.2.1 試料作製.....	101
5.2.2 分析方法.....	102
5.2.3 AlN の極性と見え方	103
5.3 結果と考察.....	104
5.3.1 AlN 層の極性.....	104
5.3.2 AlN 層と Pt 層との界面.....	107
5.4 AlN 層の堆積と極性の決定	108
5.5 結言.....	111
参考文献.....	112
第 6 章 ガス連続切替による Al/AlN 多層薄膜の作製と AlN の極性.....	113
6.1 緒言.....	113
6.2 実験方法	116
6.2.1 試料作製.....	116

6.2.2 分析方法.....	117
6.3 結果と考察.....	117
6.3.1 成膜プロセス.....	117
6.3.2 XRD 結果	119
6.3.3 断面 TEM 観察結果.....	119
6.3.4 堆積過程と極性	122
6.4 結言.....	123
参考文献.....	123
第 7 章 金属/AlN ナノ多層薄膜の応用.....	124
7.1 多層膜 X 線反射ミラー	124
7.1.1 緒言	124
7.1.2 実験方法.....	125
7.1.3 結果と考察.....	126
7.1.4 結論	127
7.2 C 軸配向性 AlN 薄膜を得るためのバッファー層としての金属/AlN ナノ多層薄膜	128
7.2.1 緒言	128
7.2.2 実験方法.....	128
7.2.3 結果と考察.....	133
7.2.4 結論	145
7.3 C 軸配向性 AlN 薄膜に含まれる積層欠陥	146
7.3.1 AlN の結晶構造と積層欠陥.....	146
7.3.2 実験方法.....	152
7.3.3 結果と考察.....	152
7.3.4 結論	154
参考文献.....	155
第 8 章 結論.....	156
8.1 高配向ナノ多層薄膜作製技術としての連続成膜法	156
8.2 AlN に挟まれた高配向金属極薄膜.....	157
8.3 連続成膜法により作製した金属/AlN ナノ多層薄膜中の AlN.....	157
8.4 総括.....	158
謝辞	160
本研究に関する発表一覧.....	161

第1章 緒論

1.1 高配向ナノ多層薄膜

多層薄膜は、図 1-1 のように、異なる物質を多層に積層した薄膜の事であり、バルクには無い特性の発現を期待して研究が行われている。特に、層の厚みが 10 nm を下まわるような領域では、極めて薄いことによる効果や、量子効果などにより、特異な物性が観察されることが報告されている。例えば、

- GaAs/AlGaAs 系では、井戸型ポテンシャルの形成に成功し、半導体レーザーダイオードなどとして応用されている[1]。
- Si/Ge 系では、巨大歪を導入することによりバンド構造、バンドギャップの制御可能である[2,3]。
- Fe/Cr/Fe 系では、多層薄膜の界面におけるスピン依存性を用いて巨大磁気抵抗効果（GMR: Giant Magneto Resistive effect）素子などとして用いられている[4]。

などが挙げられる。これらの多層薄膜は、エピタキシャル法により作製されるのが一般的である。エピタキシャル法は、図 1-2 のように、単結晶基板上に、単結晶基板の情報を引き継いだ薄膜を成長（エピタキシャル成長）させることにより、高品位な多層薄膜を作製する方法である。そのため、自然界には無い格子を形成することが可能であり、そのようにして作製した多層薄膜は「人工超格子」と呼ばれている。

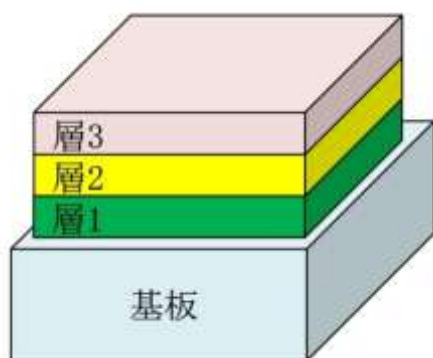


図 1-1 多層薄膜

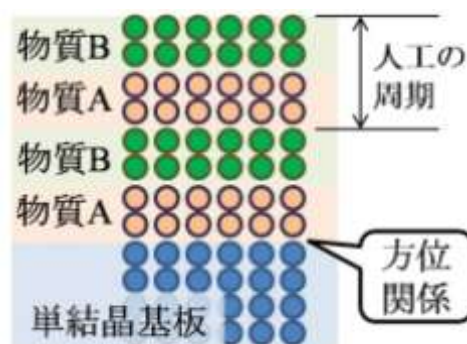


図 1-2 人工超格子

ところで、エピタキシャル法を用いるには、成長させたい薄膜、結晶方位に適合した単結晶基板を探す必要がある。また、真空度として、超高真空であることが要求される。更に、成膜条件や、基板温度などを詳細に管理することが求められる。そのため、エピタキシャル法は、要求される技術水準が高く、難易度の高い成膜法となる。

一方、そのようにして作製した人工超格子は、

- 基板面垂直方向に結晶方位を揃えている
- 面内方向にも結晶方位を揃えている
- 少ない内部欠陥
- 平滑な界面

などの多層薄膜として理想的な特徴を有している。半導体的特性の発現を期待する場合、これら特徴の全てが実現されている必要がある（図 1-3）。しかし、磁性的特性や圧電的特性の場合は、本質的には、これら特徴の一部分が実現されていれば十分である。そのため、磁性的・圧電的な用途で人工超格子を用いることは、過剰ともいえるが、平滑な界面や、面垂直方向の配向性を突き詰めていった結果、超格子を用いるに至ったと考えられる。

	人工超格子	半導体的 特性	磁性的 特性	圧電的 特性
成長様式	エピタキシャル	✓		
結晶方位				
面垂直方向	揃っている	✓		✓
面内方向	揃っている	✓		
内部欠陥	少ない	✓		
界面	平滑	✓	✓	
		LD等	GMR等	
必ずしも人工超格子である必要はない				

図 1-3 人工超格子の特徴と各種特性が試料に要求する水準

そこで、本研究では、磁性的・圧電的な用途に限定し、それら特性の発現に必要な特徴を有する薄膜を容易に実現することを目指す（図 1-4）。ところで、一般的な配向膜は、数から数十 nm 程度の結晶性の低い多結晶的な部分を経てから、結晶の向きを揃えた配向膜へと至る（図 1-5）。しかし、そのような配向膜を、ナノオーダーで多層にすると、配向した部分はほとんど無くなり、結晶性の低い部分のみからなる多層薄膜となってしまう。そのため、本研究では、下地層の上に直接的に結晶性の高い配向膜が形成されるような状態を、「高配向」膜と呼ぶことにし、目指す多層薄膜を「高配向ナノ多層薄膜」とする。

	高配向多層膜	磁性的 特性	圧電的 特性
結晶方位 面垂直方向 面内方向	揃っている (揃っていない)		✓
内部欠陥	(少ない方がよい)		
界面	平滑	✓ GMR等	

容易に実現することを目指す
・超高真空不要
・単結晶基板不要

図 1-4 目指す高配向膜の構造上の特徴

対象とする特性を絞り込む事により、容易に実現することを目指す。

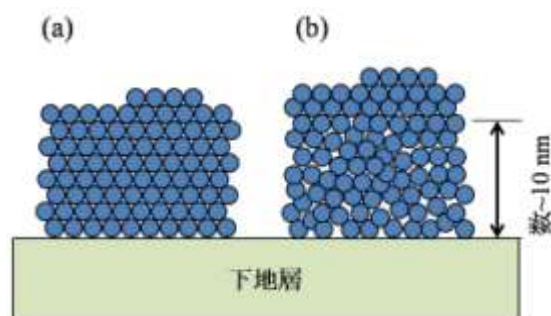


図 1-5 (a) 高配向膜と (b) 一般的な配向膜

一般的な配向膜では、結晶性の悪い層（数～数十 nm）を経ってから結晶化するのに対して、高配向膜では、下地層上に直接的に結晶化して配向膜が形成される。

具体的には、以下に示すような、容易に実現できる成膜条件下での高配向多層薄膜の形成を目指す。

- 基板：アモルファス（単結晶基板を用いない）
- 真空度：高真空（TMP でも実現可能な真空度）
- 成膜法：スパッタリング法（最も一般的な成膜法）

このような条件下で作製した多層薄膜としては、配向膜でないものも含め、次のような報告がされている。

- Au/Ni 系：Au 層と Ni 層の両方が結晶化し、Au-Ni 界面では方位関係がある。本系は、同じ結晶構造の金属を用いている。そのため、容易に高配向な多層薄膜を作製可能であるが、同時に、熱に弱い（相互拡散による多層構造の崩壊）という欠点もある[5]。
- Mo/Si 系：Mo 層は結晶化しているが、Si はアモルファスである。したがって、Mo

層は、結晶化しているが多結晶的であり高配向の状態ではない。また、Mo-Si 界面での拡散も無視できない。多層膜 X 線ミラーとして応用されている[6]。

- Co(Pt)/AlN 系：Co(Pt)は(111)に、AlN は C 軸に高配向である。更に、熱処理も可能であり、熱処理後は、垂直磁気異方性を有すると判明している[7,8]。

特に、最後に挙げた Co(Pt)/AlN 系 (Y. Hodumi, Y.X. Yu らによる報告) は、高配向かつ熱処理可能という 2 つの大きな特徴を有している。これら特徴は、金属と窒化物という組み合わせに由来すると考えられる。なお、熱処理可能という特徴は、成膜ままの状態を使用することを前提にしている人工超格子や金属/金属の多層薄膜には無い性質である。熱処理は、結晶性を高めることができる、残留応力を低減できるなど、薄膜の後処理として有用と知られている。

ところで、セラミックスとして最も一般的な酸化物を窒化物の代わりに用いた場合、どのようなようになるのだろうか。一般に、酸化物上では、金属は島状成長する傾向にあると知られている。そのため、金属/酸化物は作製が困難と思われる。更に、作製できたとしても、酸化物中の酸素による金属層の酸化が起こり得る。そのため、作製できる金属と酸化物の組み合わせが限定されてしまう。実際、金属/酸化物の報告例は少ない(例えば、Zabel らによる M/Al_2O_3 [9,10])。Co(Pt)/AlN 系は、酸化物に起因する問題を、共有結合性の高い窒化物を用いることにより回避していると思われる。

Y. Hodumi, Y.X. Yu らによる Co(Pt)/AlN 系の報告は、ガスを切り替えることなく連続的に Co(Pt)/AlN 多層薄膜を作製するという特殊な方法を用いて薄膜を作製している点も特徴である。以下に詳細を示す。

- 対向型マグネトロンスパッタリングガンを 2 対備えた真空装置に Ar- N_2 混合ガスを導入する。
- 片方のガンには Al がターゲットとして装着されており、ガス中の N_2 と反応して AlN として基板上に堆積する (反応性スパッタリング法)。
- もう一方のガンには、Co(Pt)ターゲットが設置されている。Co(Pt)は、 N_2 とは反応しないので、Co(Pt)として堆積する。
- そのため、どちらのガンも金属ターゲットを用いているにも関わらず、Ar- N_2 ガス中で同時点灯すると、Al ガンからはセラミックスである AlN が、Co(Pt)ガンからは金属の Co(Pt)が、基板上に堆積する。
- 基板、シャッター、ガンの位置関係を変えることにより、ガス切替などの時間のかかる操作を行うことなく、瞬時に堆積する層を知り替えることが可能である。

本研究では、上記の堆積法を、ガス切替等の非連続的操作を行うことなく多層薄膜を連続的に作製することが可能であることから「連続成膜法」と呼ぶことにする。

これらをまとめると、連続成膜法により作製した Co(Pt)/AlN ナノ多層薄膜は、高配向であり、更に、熱処理も可能であるといえ、本研究の目指す「高配向ナノ多層薄膜」を可能にする系と考えられる。

しかし、Co(Pt)/AlN ナノ多層薄膜における未解決の問題点としては、以下の通りである。

- 対向型マグネトロンスパッタリングガンという特殊なガンを用いているが、一般的

なマグネトロンスパッタリングガンでも可能であるのかは不明である。

- 熱処理後の XRD プロファイルにおいて、超格子に似たぎざぎざしたピークが $111_{\text{Co(Pt)}}$ 上にて観察されたが、どのような現象がおこっているのかについての詳細は明らかでない。
- どのような機構により高配向へと至るのか、また、どのような条件を満たせばそのような機構が誘発されるのか、他の組み合わせでも可能であるのかについてはよくわからない。

そこで、本研究では、これらを明らかにすることを通して、高配向ナノ多層薄膜の作製法を確立することを第一の目的とする。

1.2 極薄状態における金属の格子変形と伸縮

極めて薄い金属薄膜（金属極薄膜）は、物性などがバルク状態とは異なり、興味深いことが知られている。例えば、以下のような報告がなされている。

- 密度・構造がバルクとは異なる[11,12]
- 電気伝導度がバルクとは異なる[13]
- 金属中の電子が量子力学的ふるまいをする[14,15]

そして、これらは、集積回路の更なる高密度、高信頼化にとって重要なため、金属極薄膜を研究することは、産業の観点からも必用とされている。

しかし、金属極薄膜は、「作製」、「取扱」の両方において困難が伴う。一般に、数 nm 程度の極薄金属膜を基板上に堆積させると、島状成長することが知られている。また、極薄金属膜を成膜した直後と時間経過後では、島の大きさ、島と島の距離が異なるということも報告されており、極めて不安定であり、層状の極薄金属膜を得ることは容易ではない[16]。また、層状の極薄金属膜の作製に成功したとしても、真空容器から取り出すと即座に酸化が始まるため、別の物質に変化してしまう可能性がある。したがって、極薄金属膜を安定的に作製し、なおかつ、扱いやすい形で真空容器から取り出す方法が求められている。

そこで、本研究では、第一の目的により確立された高配向ナノ多層薄膜技術を用いて、極薄金属膜を AlN 中に埋め込んだ「AlN/(金属)/AlN」型多層構造を採用することにより、金属極薄膜の安定的な作製、及び、容易な取り扱いを可能にすることを試みる。AlN は、前述の通り、金属と多層化は可能であるが反応は起こさないため、極薄金属膜を保持する薄膜として優れている。加えて、AlN は、絶縁物であるため、金属極薄膜の物性を調査するのに適しているといえる。

本研究では、更に、そのようにして作製した金属極薄膜について、最も基本的な知見である格子の変形と伸縮、及び、緩和過程を極薄状態の金属における格子の変形と伸縮、及び、緩和過程を X 線回折法により調査することにする。これは、「AlN/(金属)/AlN」中の金属層は高配向しているという特徴を活かして、従来困難であった、数 nm の薄膜であっても X 線回折法により解析が可能と考えられるからである。

よって、本研究 第二の目的は以下の通りである。

- 極薄金属膜を AlN 層で挟み込んだ構造 (AlN/(金属)/AlN) を、連続成膜法により作製することにより、金属極薄膜の製造と取扱を容易にする。
- そのようにして作製した金属極薄膜における格子の変形と伸縮、更に、熱処理による緩和過程を調査する。

1.3 AlN 薄膜の配向性・極性制御と応用

AlN(aluminum nitride)は、Wurtzite 構造であり、C 軸方向に極性を有している。そのため、その方向に圧電特性が得られるので、AlN は ZnO などと並んで、薄膜共振器や、MEMS などに応用されている (図 1-6) [17-20]。その際、AlN 薄膜は、Al ターゲットを装着したマグネトロンスパッタリングガンと、Ar-N₂ 混合ガスとを用いた反応性スパッタリングにより形成されることが一般的である。これは、反応性スパッタリング法が、比較的低温にて AlN を成長させることができ、Si プロセスに整合しているからである。

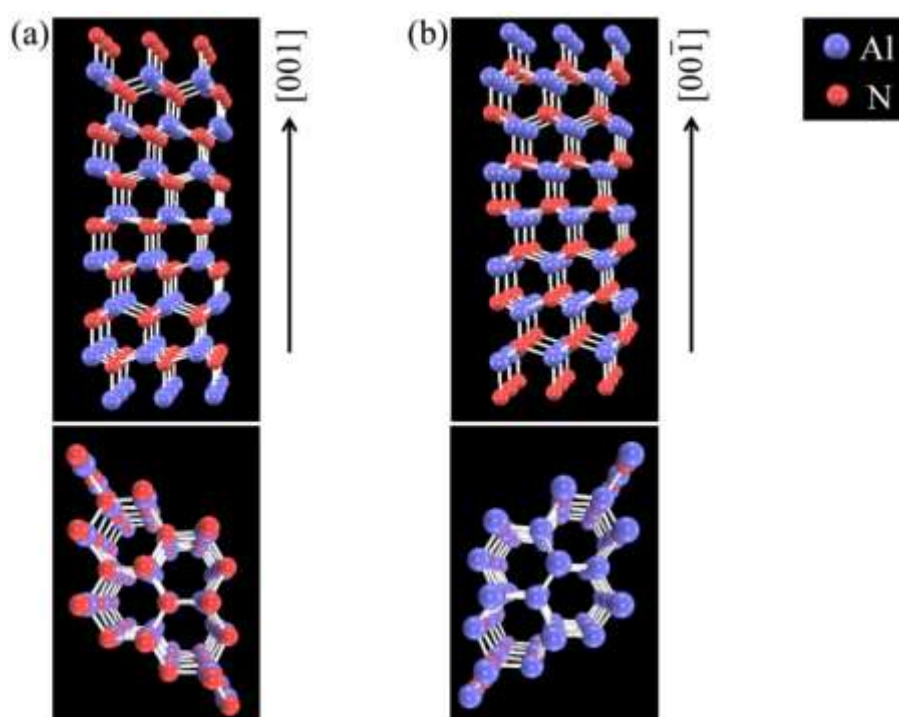


図 1-6 AlN の結晶構造 (上段：横から見た図、下段：上から見た図)

(a) Al 極性、(b) N 極性

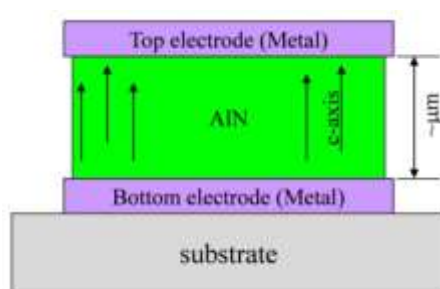


図 1-7 AIN の圧電性を利用する際の多層構造

AIN の圧電特性を利用する際は、AIN 薄膜に電場を掛けるための電極が、図 1-7 のように、上部・下部に形成される[18-20]。したがって、AIN 薄膜は、多結晶の金属薄膜である下部電極上に堆積されることが一般的である。ところで、高い圧電特性を得るためには、電極上で C 軸配向した AIN 薄膜を作製する必要がある。そのため、成膜条件の他、下部電極の配向を制御してその配向を AIN に引き継がせるなど、多くの研究がなされている。例えば、以下の通りである。

- 成膜条件（基板温度、堆積速度、ガンパワー、 N_2 分圧など）を最適化[21]
- ガンそのものを改良（アンバランス型マグネトロンスパッタリングガン）[22]
- ガン駆動方法を工夫（pulsed DC）[23]
- 下地層の配向を利用（fcc 金属の時は(111)配向、bcc の時は(110)配向を利用）[21,24]

また、圧電特性を得るには、配向性の他、AIN の極性も揃える必要がある。しかし、AIN の極性は、下地層（金属）表面の酸化状態、真空チャンバー内に残留の酸素量などに大きく影響されるといわれている[25,26]。例えば、

- 酸素に汚染されていない清浄な Ru 下地層上に堆積させた AIN
- わずかに酸化された Ru 層上に堆積させた AIN

では、成長する AIN の極性が異なることが報告されている[25]。そのため、AIN の極性を制御するためには、清浄な（酸素フリーな）AIN/金属 界面を形成する必要がある。連続成膜法は、堆積させる層を連続的に切り替える事ができるため、清浄な界面を作製することが可能と考えられる。

そこで、本研究 第三の目的として、連続的に金属層と AIN 層を堆積させる方法を用いて、fcc(111)配向の洗浄な金属上に AIN を堆積させることにより、C 軸配向した AIN 薄膜、更に望ましくは、極性の揃った C 軸配向性 AIN が得られないか試みることにする。

1.4 本論文の構成

本研究の目的は、上述の通り、第一～第三の目的からなる。これら目的を実現するために、本論文は、図 1-8 に示すように 8 つの章から構成されている。

第 1 章「緒論」（本章）では、本研究の目的を明らかにする。

第2章「連続成膜法により作製した Pt/AlN ナノ多層薄膜の構造とその熱安定性」では、連続成膜法により作製した Pt/AlN ナノ多層薄膜の構造とその熱安定性を調べる。そのことにより、一般的なマグネトロンスパッタリングガンであっても高配向膜を作製できることを示す。また、熱処理により配向性が更に向上し、それにより、超格子に似たピークが出現するようになったことについて取り扱う。

第3章「高配向した金属/AlN ナノ多層薄膜の形成過程」では、連続成膜により作製した金属/AlN ナノ多層薄膜は、どのようにして高配向へと至るのかについて調査する。

第4章「AlN に挟まれた高配向 Pt 極薄膜における格子の変形と伸縮」では、先の第2章・第3章で得られた知見を活かして、Pt 極薄膜を AlN 中に埋め込むことにより安定化し、取り扱い容易にした上で、極薄状態における Pt 格子の変形と伸縮、並びに、熱処理時の緩和過程について統計的に研究を行う。

第5章「AlN/Pt 界面における方位関係と AlN の成長様式」では、Pt と AlN の界面における方位関係や、AlN の形成過程、極性について取り上げる。

第6章「ガス連続切替による Al/AlN 多層薄膜の作製と AlN の極性」では、窒化しない金属 (Pt) とは対照的な場合、窒化する金属上での AlN の成長について研究する。窒化する金属として、Al を用いることにする。しかし、Al は、容易に酸化するという問題もある。そこで、導入ガスの窒素分圧を連続的に制御することにより Al/AlN 多層薄膜を作製する方法を考案するに至る。

第7章「金属/AlN ナノ多層薄膜の応用」では、連続成膜法により作製した金属/AlN ナノ多層薄膜の応用例を示す。具体的には、多層膜 X 線ミラー、並びに、極性の揃った C 軸配向性 AlN 薄膜を得るためのバッファ層としての活用を提案する。また、C 軸配向性 AlN 薄膜に含まれる欠陥についても調査する。

第8章「結論」では、本研究の結論と総括を行う。

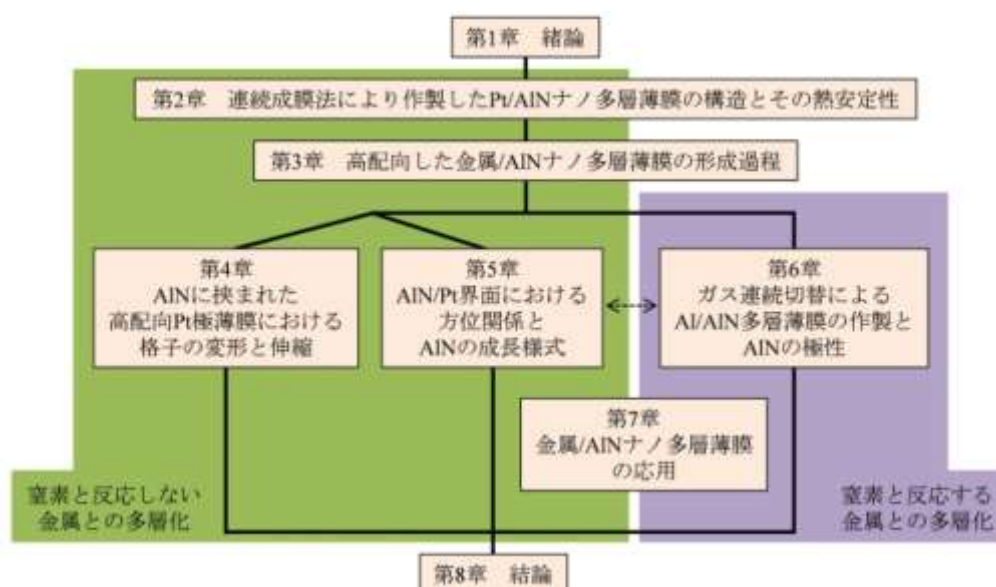


図 1-8 本論文の構成

参考文献

- [1] R. Dingle, W. Wiegmann, C.H. Henry, Phys. Rev. Lett. 33, 827 (1974).
- [2] U. Menczgar et al., Phys. Rev. B 47, 4099 (1993).
- [3] S. Froyen, D. M. Wood, A. Zunger, Phys. Rev. B 36, 4547 (1987).
- [4] C. Carbone, S.F. Alvarado, Physical Review B 36, 2433(1987).
- [5] H. Dohnomae, N. Takayama, T. Shinjo, Mater. Trans. JIM 31, 615 (1990).
- [6] S. Bajt, D. G. Stearns, P.A. Kearney, J. Appl. Phys. 90, 1017 (2001).
- [7] Y. Hodumi, J. Shi, Y. Nakamura, Appl. Phys. Lett. 90, 212506 (2007).
- [8] Y.X. Yu et al., J. Appl. Phys. 108, 023912 (2010).
- [9] C. Morawe, H. Zabel, J. Appl. Phys. 80, 3639 (1996).
- [10] C. Morawe, H. Zabel, Appl. Phys. Lett. 67, 2612 (1995).
- [11] I. Kojima, S. Wei, B.Q. Li, T. Fujimoto, J. Surf. Anal. 4, 70 (1998).
- [12] Z. Xie et al., 2005 Phys. Scr. 2005, 784 (2005).
- [13] 薄膜ハンドブック（第2版）日本学術振興会薄膜第131委員会編 p315 (2008).
- [14] J. J. Paggel, et al. Science 283, 1709 (1999).
- [15] I. Matsuda, Phys Rev B 63 125325 (2001).
- [16] J.E. Morris, Thin Solid Films 5, 339 (1970).
- [17] S. Strite, H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. B 10, 1237 (1992).
- [18] K.M. Lakin, IEEE Trans. Ultrason Ferroelectr. Freq. Contr., 52, 707 (2005).
- [19] T.W. Grudkowski, Appl. Phys. Lett. 37, 993 (1980).
- [20] K. Nakamura, H. Sasaki, H. Shimizu, Electronics Letters 17, 507 (1981).
- [21] M.A. Dubois, P. Muralt, J. Appl. Phys. 89, 6389 (2001).
- [22] C. Duquenne et al., J. Appl. Phys. 104, 063301 (2008).
- [23] G.F. Iriarte et al, J. Mater. Res. 17, 1469 (2002).
- [24] H.P. Loeb1 et al., J. Electroceram. 12, 109 (2004).
- [25] J.A. Ruffner et al., Thin Solid Films 354, 256 (1999).
- [26] M. Akiyama, Appl. Phys. Lett. 93, 21903 (2008).

第2章 連続成膜法により作製した

Pt/AlN ナノ多層薄膜の構造とその熱安定性

2.1 緒言

本章では、第1章において述べた通り、一般的なマグネトロンスパッタリングガンであっても、連続成膜法により高配向の金属/AlN ナノ多層薄膜を作製出来ることを示すと共に、その熱安定性について調査する。また、どのような機構により超格子に似た XRD プロファイルが形成されるに至ったのかについても考察を行う。

AlN と多層化する金属は、本研究では、バルク値との比較が可能でありながら、Co(Pt)とほぼ同様の傾向を示すと思われる Pt を用いることにする。

2.2 実験方法

2.2.1 連続成膜法による Pt/AlN ナノ多層薄膜の作製

図 2-1 に示す構造の Pt/AlN ナノ多層薄膜を、図 2-2 に示す真空装置を用いて作製した。本装置は、2 本のマグネトロンスパッタリングガン（以下「ガン」と記す）が直交するように設置されている点である。基板は、回転可能な基板ホルダー上に装着される。また、シャッターも回転が可能であり、基板ホルダーとシャッターとの位置関係を調節することにより、試料を取り出すことなく、同一の真空チャンバー内で多層薄膜を作製することが可能となっている。ターゲットとして、金属の Al 板と Pt 板を 2 本のガンに取り付け、直流電源により駆動した。スパッタリングガスとして、Ar と N₂ の混合ガスを導入し、その雰囲気下で放電を開始させると、Al は、ガス中の N₂ と反応し AlN として基板上に堆積する。この現象は、ターゲットとスパッタリングガスとを反応させているので、いわゆる反応性スパッタリングとして知られている。対して、Pt は、Ar ガス・N₂ ガスとは反応しないので、金属 Pt のままで基板上に堆積する。よって、本条件下で 2 本のガンを同時点灯させると、どちらのガンも金属ターゲットを用いているにも関わらず、一方のガンからはセラミックスである AlN が、もう一方のガンからは金属 Pt が基板上に堆積する。そのため、ガスを入れ替えることなく、基板ホルダーとシャッターを回転させるだけで、Pt/AlN ナノ多層薄膜を連続的に作製することが可能である。表 2-1 に詳細な条件を示す。

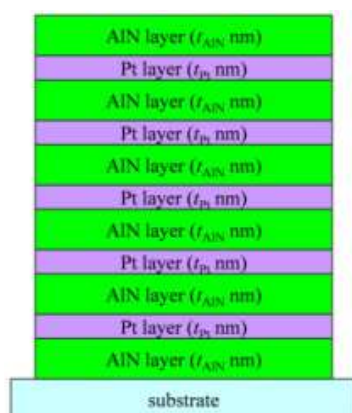
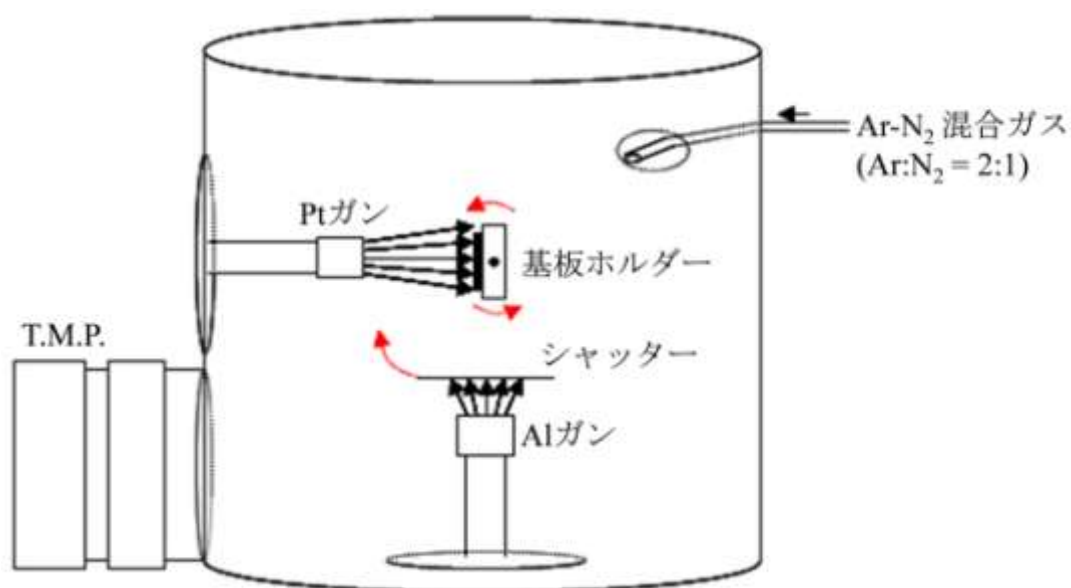
図 2-1 作製した Pt/AlN ナノ多層薄膜の多層構造 ((AlN/Pt)₅/AlN/基板)

図 2-2 Pt/AlN ナノ多層薄膜作製装置の概略図

2本のガンは Ar-N₂ 混合ガス中で点灯され、Alは N₂と反応して AlNとして、一方、Ptは N₂とは反応せず金属 Ptとして基板に堆積する。そのため、基板ホルダーとシャッターを回転させることにより、ガス切替等の操作をすることなく、連続的に Pt/AlN ナノ多層薄膜の作製が可能である。

表 2-1 Pt/AlN ナノ多層薄膜の成膜条件

背圧		$< 5 \times 10^{-5}$ Pa
スパッタリングガス		
Ar (純度 99.998 %以上)		M.F.C.により 4.0 sccm 導入
N ₂ (純度 99.99995 %)		M.F.C.により 2.00 sccm 導入
スパッタリング圧		0.50 Pa (うち $P_{Ar} = (4/(4+2)) \times 0.50 = 0.33$ Pa $P_{N_2} = (2/(4+2)) \times 0.50 = 0.17$ Pa $P_{N_2}/(P_{Ar}+P_{N_2}) = 0.33 = 33\%$)
ターゲット材料の純度・サイズ	Al Pt	99 %以上・ ϕ 20 mm 99.98 %・ ϕ 20 mm
ターゲット-基板間の距離	Al ガン Pt ガン	約 55 mm 約 76 mm
ガン電源	Al ガン Pt ガン	直流電源 (電流一定)、同時点灯 約 0.28 kV $\times$ 50 mA (約 14.0 W) 約 0.44 kV $\times$ 10 mA (約 4.4 W)
堆積速度	AlN Pt	2.2 nm/min. 2.5 nm/min.
基板		Si(100)ウエハー (自然酸化膜を残したまま使用)、又は、石英ガラス
温度		室温

2.2.2 真空熱処理

作製した試料の熱安定性を調べるために、表 2-2 に示す条件の下で真空熱処理を行った。そこで、熱処理前の試料を「as-depo.」試料 (または「成膜まま」試料)、熱処理後の試料を「熱処理後」試料と記すことにする。

表 2-2 真空熱処理炉

背圧	10^{-5} Pa オーダー
熱処理時間	3 時間
熱処理温度	200~600°C
熱処理炉の構造	試料は、 10^{-5} Pa オーダーの真空に引かれた石英ガラス管の内部に設置される。石英ガラス管は、カンタル炉に挿入されている。

2.2.3 分析方法

作製した Pt/AlN ナノ多層薄膜は、透過型電子顕微鏡（以下、TEM と記す）、X 線反射率法（XRD）、X 線回折装置（XRD）を用いて分析した。以下に各装置の詳細を示す。

2.2.3.1 TEM

TEM(Transmission Electron Microscope)は、加速させた高速の電子を試料に照射し、透過してきた電子の強度分布を 2 次元像として拡大して記録する装置である（図 2-3）。以下の特徴を有する[1,2]。

- 加速された電子の波長は 0.00197 nm（加速電圧 300 kV の場合）と非常に短いため、高い分解能の像が得られる。（参考：原子径は約 0.1 nm）
- 試料によって散乱される電子の量は、試料のポテンシャルと対応しているため、同じ厚みの試料であれば、重い元素を含む部分・密度の高い部分ほど黒く写る（明視野像）。
- レンズの特性を電氣的に制御できるので、数千倍から 100 万倍程度にわたる広範囲の倍率にて観察可能である。
- 又、局所部分における電子回折図形も写し出すことも可能である。
- 電子回折図形から特定の回折斑点（スポット）を選び、そのスポットから逆に像を描くことができる（暗視野像）。

これらの特徴により、ナノ多層薄膜の多層構造、更には、各層における格子の並び等を調査することができる。表 2-3 に本研究で用いた TEM 装置の詳細を示す。なお、電子線が透過できる試料の厚みは数十 nm 程度、鮮明な像を観察できる試料の厚みは数から 10 nm 程度であるため、薄膜の断面を観察するには、図 2-4 に示すような手順により薄片化を行う必要がある。薄膜の面内観察には、薄膜を NaCl 上に形成した後、NaCl を蒸留水により除去、残った薄膜部分をマイクログリッドにより掬いとることにより作製した試料を用いた。

表 2-3 本研究に用いた TEM の詳細

装置名	JEOL 製 JEM-3010
フィラメント材・加速電圧	LaB ₆ ・300 kV
粒子像分解能	0.17 nm
記録方式	Keen View 製 CCD (1376×1032 pixel)
元素分析	EDS（Noran 製）

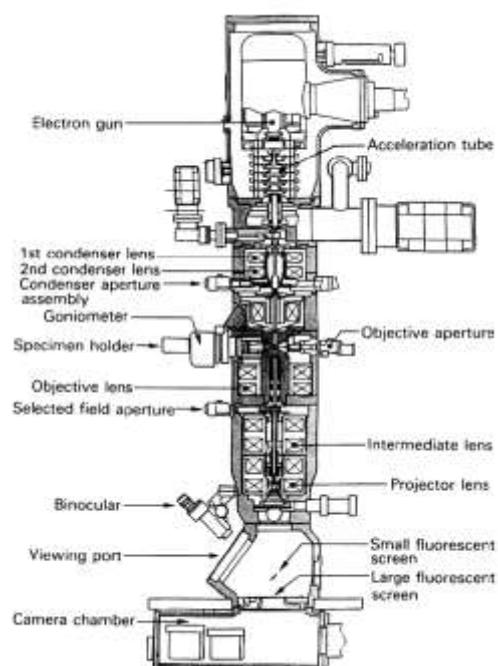


図 2-3 TEM の模式図[2]

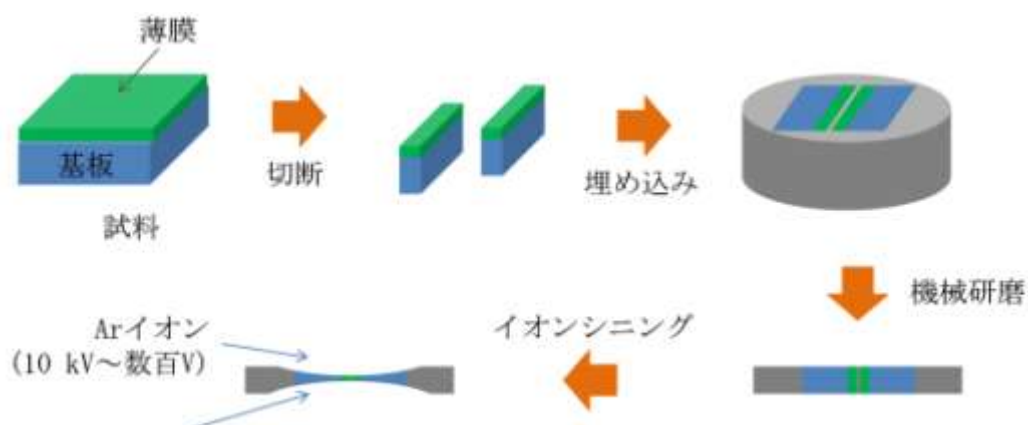


図 2-4 断面 TEM 試料の作製法
イオンシニングにより、厚みが 10 から数 nm になった部分を観察する

2.2.3.2 XRD

XRD(X-ray diffraction)法は、波長が既知の X 線を試料に照射し、試料中の結晶により回折された X 線の強度を回折角に対し記録する方法であり、試料が結晶化しているか否か、また、その結晶の方位、結晶粒径などを調べることが可能である。

本研究では、平行光学系を用いて測定を行った（表 2-4、図 2-5）。平行光学系は、平行化した（発散を抑えた）X 線を用いて計測を行うもので、X 線の発散によるピーク広がりを抑えた条件の下で、試料の配向性などを詳細に調べる事が可能である。なお、平行光学系と、最も一般的な光学系である集光光学系との違いは、第3章の実験方法にてまとめている。

XRD では、回折角と面間隔の関係は、以下に示すブラッグの式（式 2-1）で表される[3-5]。

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

ここで、 d は面間隔、 λ は X 線の波長 (0.15418 nm)、
 θ はピーク位置、 n は自然数である (2-1)

また、結晶の厚み (L) は、以下に示すシェラーの式（式(2-2)）を用いて推定できることが知られている。

$$L = 0.9 \lambda / (B \cos\theta),$$

ここで、 B はピークの半値全幅、 λ は X 線の波長、
 θ はピーク位置である (2-2)

更に、逆空間マッピングについても同じ装置(D8 Advance)を用いて測定を行った。図 2-6 に本研究での散乱ベクトル $\mathbf{K}$ の取り方を示す。なお、 $\mathbf{k}_0$ は入射 X 線の波数ベクトル、 $\mathbf{k}$ は試料により回折された X 線の波数ベクトルであり、X 線回折法では、入射波と回折波の波長は等しいと仮定されている（弾性散乱を仮定している）ので、 $\mathbf{k}_0$ と $\mathbf{k}$ の長さは同じである。なお、in-plane XRD については、PANalytical 社製 X'pert-PRO-MRD を用いて行った。

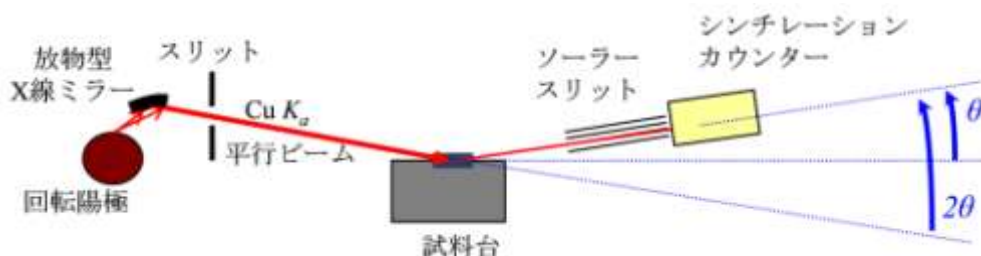


図 2-5 平行光学系 XRD 装置

表 2-4 本研究で用いた XRD 測定条件 (平行光学系)

装置名	Bruker 社製 D8 Advance (平行光学系コンフィグレーション)
X 線源 ターゲット 電圧・電流 測定に用いた X 線	ラインフォーカス型 Cu 回転陽極 40 kV, 300 mA (12 kW) CuK α ($\lambda = 0.15418$ nm)
平行化	多層膜放物線ミラー (片方向に平行化され、発散は 0.03° 程度) (平行化されていない方向の発散は 2.5°) その後、1.0 mm スリット
検出器	0.12° ソーラースリットをつけた シンチレーションカウンター
走査モード 範囲 ステップ、積分時間	θ - 2θ (ステップスキャン) 2θ で $15\sim 70^\circ$ $0.02^\circ/\text{step}$, 1 sec/step

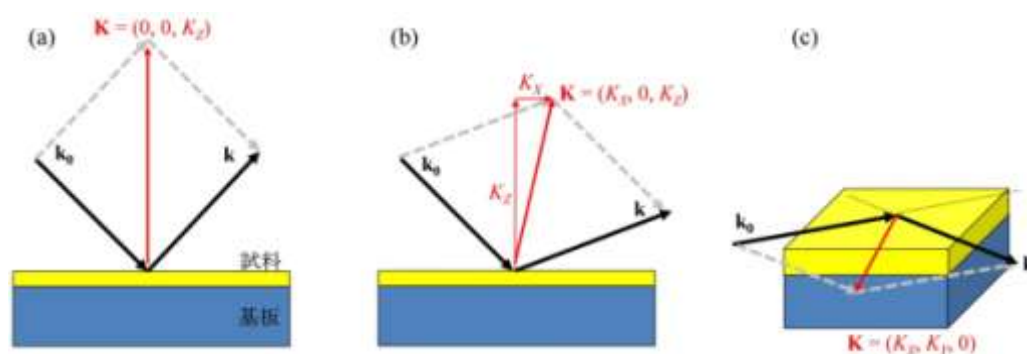


図 2-6 本研究での散乱ベクトル $\mathbf{K}$ の取り方
試料面垂直方向を Z 方向、面内方向を X, Y 方向としている

- (a) 対称測定 (一般的な θ - 2θ 測定) : K_z のみ
(b) 非対称測定 (いわゆるオフセット測定) : K_z と K_x
(c) in-plane 測定 (面内 XRD 測定) : K_x と K_y

2.2.3.3 XRR

XRR(X-ray Reflectivity)法は、X 線の波長を用いて、多層薄膜の膜厚・周期、界面粗さ等を測定する方法である[6,7]。表 2-5 に本研究で用いた XRR 装置の詳細、図 2-7 に測定原理を示す。X 線の波長 0.154 nm(CuK α)を用いて膜厚を求めるので、nm オーダーを精度よく求めることができる。本測定法は、以下の点で優れている。

- 非破壊・非接触測定
- 大気下で測定
- 多層・埋もれた層・界面であっても解析できる
- 界面・表面の粗さを定量的に評価できる
- 各層の密度も推定可能
- 通常の測定では困難な nm オーダーの膜厚を簡単に測定可能である

単層の場合は、図 2-7 に示したよう、比較的簡単に解析できるが、多層膜の場合は、各層の膜厚・界面粗さ・密度をパラメータとして実験結果に合うよう非線形フィッティングを行う必要がある。そこで、本研究では、XRR カーブシミュレーションソフト Leptos を用いて解析を行った。

表 2-5 本章で用いた X 線反射率計の詳細と測定条件

装置名	Bruker 社製 D8 Advance (平行光学系コンフィグレーション)
X 線源 ターゲット 電圧・電流 (電力) 測定に用いた X 線 (波長)	ラインフォーカス型 Cu 回転陽極 40 kV, 300 mA (12 kW) CuKα ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)
平行化	多層膜放物線ミラー (片方向に平行化され、発散は 0.03° 程度) (平行化されていない方向の発散は 2.5°) その後、 0.05 mm スリット
検出器	0.2 mm ダブルスリットをつけた シンチレーションカウンタ
走査モード 範囲 ステップ、積分時間	$\theta - 2\theta$ (ステップスキャン) 2θ で $0 \sim 20^\circ$ $0.02^\circ / \text{step}$, 1 sec/step など

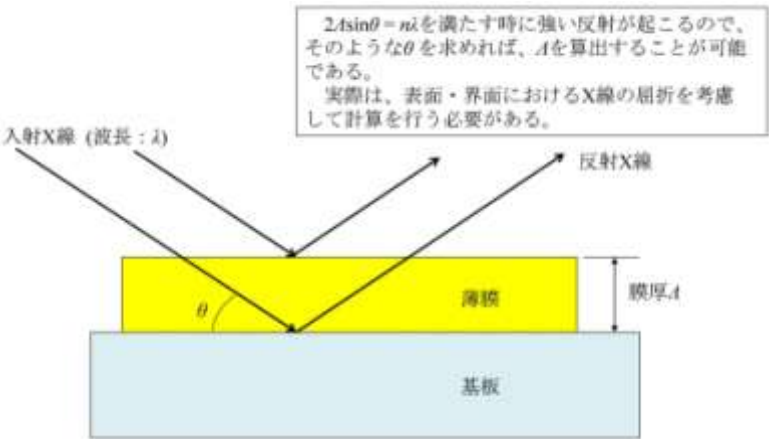


図 2-7 XRR 法の原理

2.3 結果

2.3.1 TEM 観察

600°Cにおいて熱処理を行った(AlN(8 nm)/Pt(2.5 nm))₅/AlN(8 nm)/Si 型試料の断面 TEM 像を図 2-8 に示す。Si 基板の自然酸化膜上に、設計通りの多層薄膜が形成され、更に、熱処理後もその多層構造を維持していることがわかる。次に、高分解能 TEM 観察を行ったところ、次のことが明らかとなった (図 2-9)。

- 600°Cの熱処理後であっても、Pt と AlN の界面は、平滑である
- Pt 層は、(111)高配向である
- AlN 層は、C 軸に高配向である

以上より、Pt/AlN ナノ多層薄膜は、熱に安定な高配向膜であるといえる。なお、自然酸化膜を残したままの Si 基板を用いているので、ナノ多層薄膜の高配向性は、Si 基板の単結晶に由来するものではない。このことは、石英ガラス基板上であっても同様の高配向ナノ多層薄膜の作製が可能であるということからも明らかであるが、詳細は、第3章にて取り扱う。

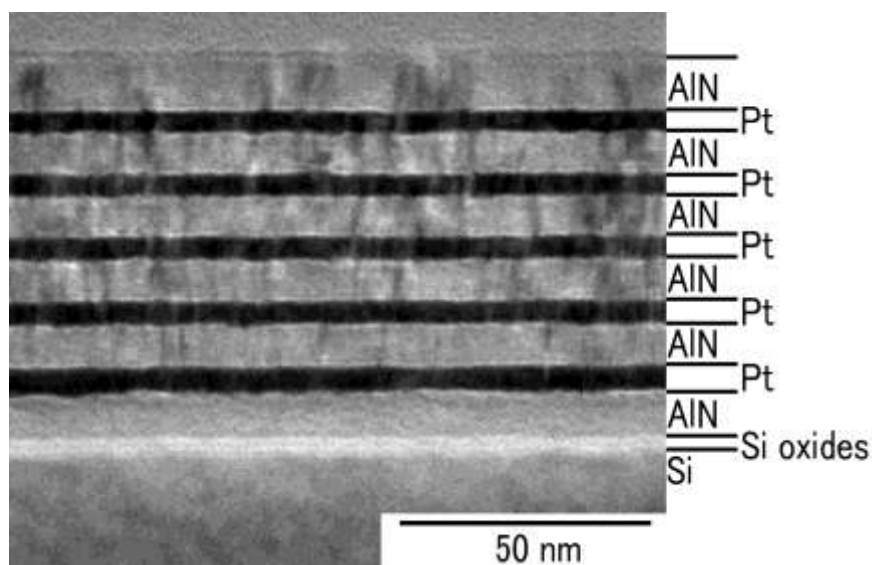


図 2-8 600°Cにおいて熱処理を行った
(AlN(8 nm)/Pt(2.5 nm))₅/AlN(8 nm)/Si 試料の断面 TEM 像

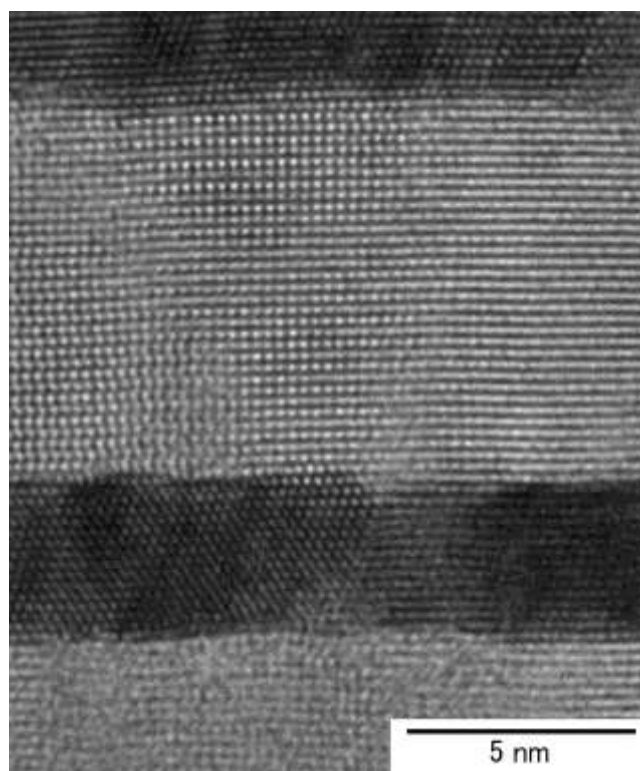


図 2-9 600°Cにおいて熱処理を行った
(AlN(8 nm)/Pt(2.5 nm))₅/AlN(8 nm)/Si 型試料の断面 HRTEM 像
格子像より Pt は(111)高配向、AlN は C 軸に高配向しているとわかる

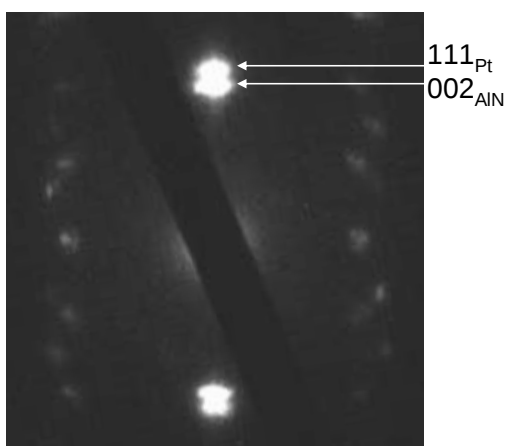


図 2-10 600°Cにおいて熱処理を行った
(AlN(8 nm)/Pt(2.5 nm))₅/AlN(8 nm)/Si 型試料の制限視野電子回折図形

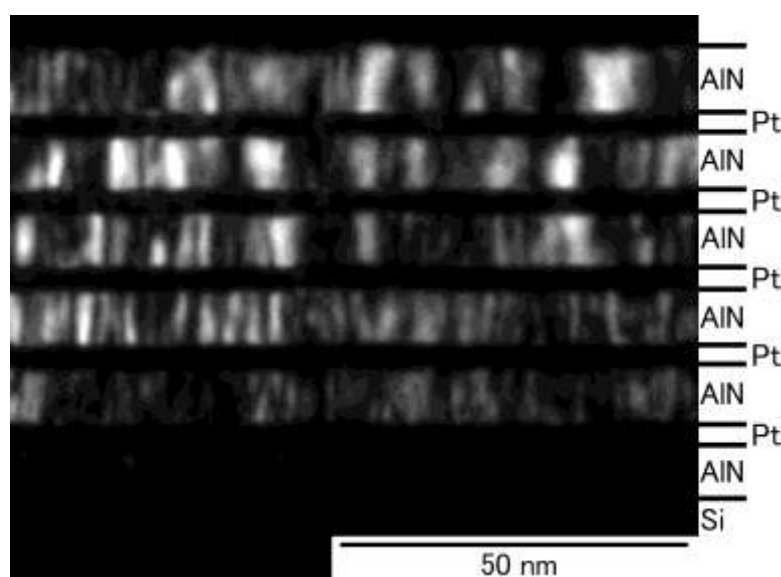


図 2-11 600°Cにおいて熱処理を行った(AIN(8 nm)/Pt(2.5 nm))₅/AIN(8 nm)/Si 型試料の暗視野像
膜面垂直方向の 002_{AIN} を用いて結像している。

次に、本試料の制限視野電子回折図形を図 2-10 に示す。本図形からも、Pt/AlN ナノ多層薄膜の Pt 層は(111)配向、AlN 層は C 軸配向していることは明らかである。図 2-11 は、面垂直方向の 002_{AIN} 選択した時の暗視野像である。AlN 結晶粒は、コラムナー成長しているとわかる。しかし、基板に最も近い AlN 層は、ほとんど光っていないので、配向の程度は、他の AlN 層と比べると極めて悪いとわかる。

これまでは、膜面から横方向から見た断面 TEM 像であったが、次に、薄膜を上から見たときの TEM 像（面内 TEM 像）を図 2-12 に示す。Pt/AlN ナノ多層薄膜は、面内方向には、多結晶的・等方的であるとわかる。格子像より、面内粒径は 10 nm と推定される。また、リング状の制限視野電子回折図形より、ナノ多層薄膜は、面内には多結晶的ではあるといえる（図 2-13）。しかし、111_{Pt} 001_{AIN} と直交の関係にある面指数のリングのみ検出されているので、多結晶的ではあるが、一定の秩序を有している。断面観察の結果と合わせると、Pt は[111]を、AlN は C 軸を基板面垂直方向に揃えているが、面内方向には回転の自由度が残されているような状態（一軸配向）と考えられる。

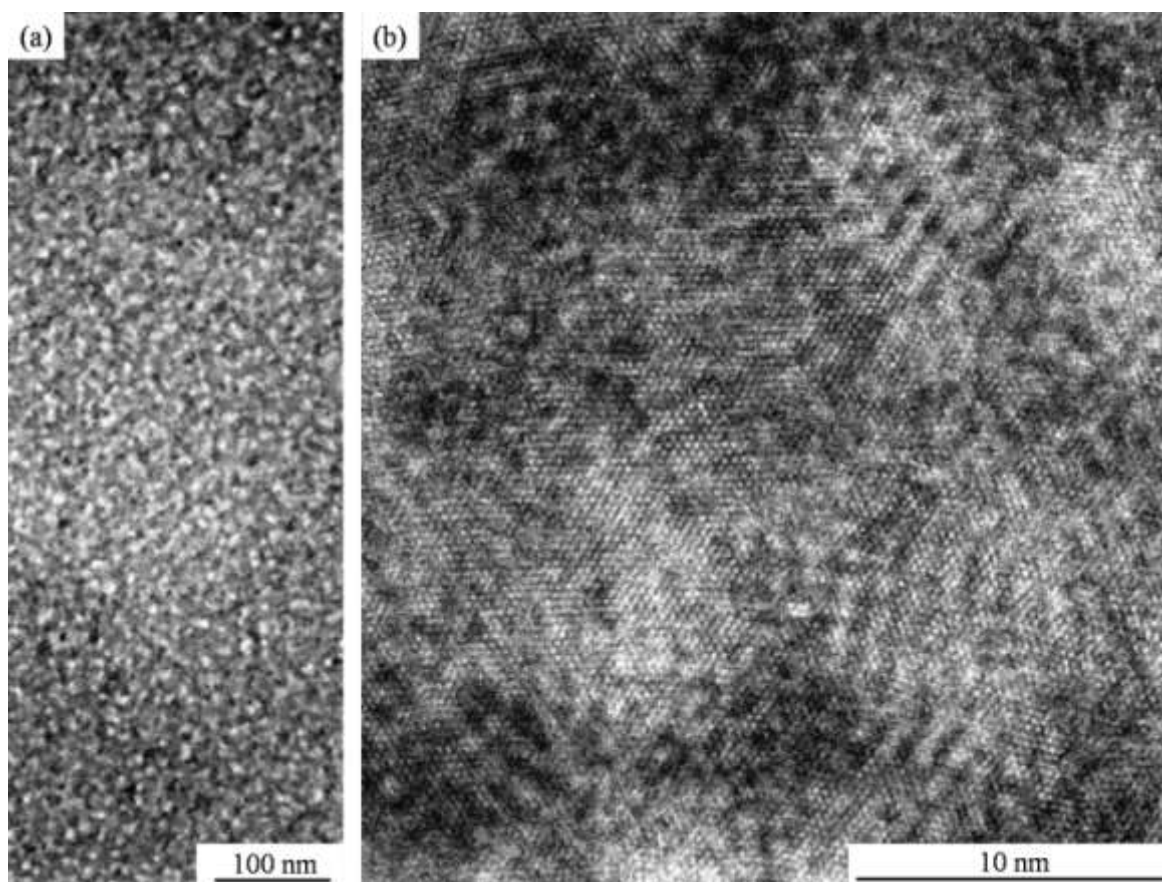


図 2-12 600°C熱処理後の $(\text{AlN}(8\text{ nm})/\text{Pt}(2.5\text{ nm}))_5/\text{AlN}(8\text{ nm})$ 型試料の面内 TEM 像
(a) 低倍率, (b)高倍率

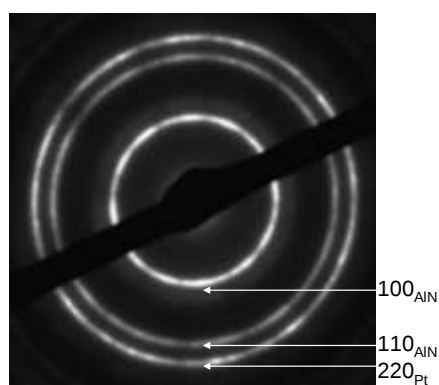


図 2-13 600°Cにおいて熱処理を行った $(\text{AlN}(8\text{ nm})/\text{Pt}(2.5\text{ nm}))_5/\text{AlN}(8\text{ nm})/\text{Si}$ 型試料の
面内の制限視野電子回折図形

2.3.2 XRR 測定

図 2-14(a)に、典型的な XRR プロファイルを示す。 $2\theta = 0.6^\circ$ 辺りは全反射である。そして、多層薄膜の周期に対応する 1 次のピークが $2\theta = 1.2^\circ$ において観察され、その隣には、2 次、3 次、4 次、と続き、最終的に 18 次まで検出されていた。このことから、Pt/AlN ナノ多層薄膜は、高い程度で周期性を有している、また、界面は平滑であるということがわかる。

次に、熱処理を行った試料の XRR プロファイル（図 2-14(b)~(e)）に注目する。200, 400, 600°C 熱処理の試料についての XRR プロファイルは、as-depo. のプロファイルと同様であるので、600°C までは多層構造を崩さずに安定的に存在していると判断される。しかし、800°C 熱処理の試料についてのプロファイルは、as-depo. とは全く違い、特に、多層薄膜の周期に対応したピークが消滅している。よって、800°C 熱処理により多層構造は破壊されてしまったようである。以上より、Pt/AlN ナノ多層薄膜は、ナノスケールで多層にしているにも関わらず 600°C まで安定とわかった。

次に、プロファイルフィッティングにより、Pt/AlN ナノ多層薄膜の各種パラメータを抽出した結果を、表 2-6 に示す。なお、表 2-6 のパラメータから計算されるプロファイルは、曲線として、図 2-14 に上書きされているが、実験結果とよく一致していることがわかる。そして、Pt と AlN の界面は、as-depo. 時において原子層 1 層程度で平滑であり、600°C までの熱処理であれば、熱処理により界面が更に平滑になると判明した。

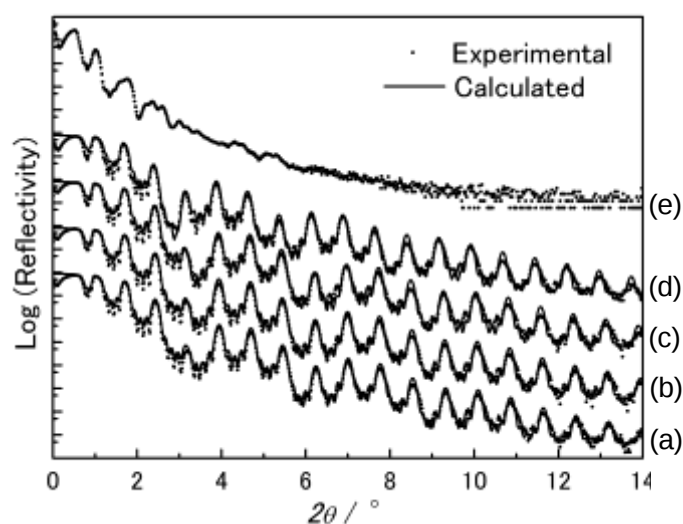


図 2-14 典型的な(AlN(8 nm)/Pt(2.5 nm))₅/AlN(8 nm)/Si 型試料の XRR プロファイル

・は測定結果、曲線はプロファイルフィッティングより得た計算結果

(a) as-depo., (b) 200°C 熱処理, (c) 400°C 熱処理, (d) 600°C 熱処理, (e) 800°C 熱処理

表 2-6 XRR プロファイルフィッティングより得た各種パラメータ

試料	Pt 層の 厚さ t_{Pt} / nm	AlN/Pt の 界面粗さ / nm	AlN 層の 厚さ t_{AlN} / nm	Pt/AlN の 界面粗さ / nm	周期 Λ / nm
as depo.	2.94	0.24	8.47	0.36	11.41
200°C	2.94	0.23	8.50	0.35	11.44
400°C	2.91	0.21	8.56	0.34	11.47
600°C	3.28	0.21	8.34	0.39	11.62
800°C					

2.3.3 XRD 結果

次に、(AlN(8 nm)/Pt(2.5 nm))₅/AlN(8 nm)/Si 基板について θ - 2θ 法により測定した、X 線回折プロファイルを図 2-15 に示す。800°C にて熱処理を行った試料の結果は、他の結果と著しく異なるので、後述する。

as-depo. 試料から 600°C 熱処理まででは、①低角度域において等間隔で出現する多数のピーク、②中角度域における薄膜に由来するピーク、③中角度域における基板に由来するピーク、④薄膜に由来のピークが観察された。以後、各項目について個別に取り扱う。

①の等間隔で出現する多数のピークは、XRR と同じ現象で、多層膜の周期によって反射された X 線によるピークである。膜の周期が、X 線の波長に比べて極めて長いので、ピークと次のピークの間隔が非常に狭くなり、等間隔に並ぶピークを多数観察可能である。

②のピークは 002_{AlN} と 111_{Pt} である。そして、111_{Pt} ピークでは、Modulation (ぎざぎざ) が観察された。しかも、熱処理により、その強度が増加するとわかる。このような Modulation は、一般的には、超格子構造において観察されるものとして知られている[8,9]。しかし、超格子では、熱処理により多層構造は崩れていくので、Modulation は低下する傾向にある。何故、Pt/AlN ナノ多層薄膜において、Modulation が観察されたのか、又、熱処理によりその強度が増加したのかについては後述する。ピーク位置(2θ)と半値幅($FWHM$)より、面間隔(d)と結晶の厚さ(t)を求めた結果を表 2-7 に示す。面間隔は、熱処理の温度が高くなるにつれ、バルクの面間隔 (002_{Al} は 0.2491 nm, 111_{Pt} は 0.2266 nm) に近づくことが分かる。測定された 111_{Pt} の面間隔は、バルク値に比べ大きい値であるので、as-depo. の状態では、面内圧縮を受けていて熱処理により次第に緩和されていくと思われる。詳細は、第 4 章にて取り扱う。結晶の厚さは、TEM と XRR にて決定された層の厚さと同程度であるので、各層、垂直方向においては、一つの結晶粒であるといえる。

③の基板に由来するピークは 004_{Si} である。単結晶であるにも関わらず、ブロードなピークであるが、これは、ウェハ表面の方向と、単結晶の方位がわずかにずれている (0.35°) ことによる。

④は、 222_{Pt} である。

800℃熱処理後の試料については、Ptのピークが消滅し、新たに多数のピークが観察された。これら新たなピークは、Pt-Si系金属間化合物であった。よって、この温度ではSi基板とPt層とが反応を起こすと考えられる。ただし、 002_{AlN} は依然として存在しているので、AlNは反応せずに残っているようである。

次に、逆格子マッピングを図2-16と2-17に示す。図2-16は、400℃にて熱処理を行ったPt/AlN多層膜について、広い範囲の逆空間上でマッピングを行った結果で、薄膜からは、 002_{AlN} 、 111_{Pt} 、 222_{Pt} 、 113_{Pt} 点が観察された。左側、右側対称に 113_{Pt} が出現していることから、Pt粒は面垂直方向では(111)面配向、面内での結晶方位はランダムであると推定される。なお、 K_x は面内方向、 K_z は膜面垂直方向である。

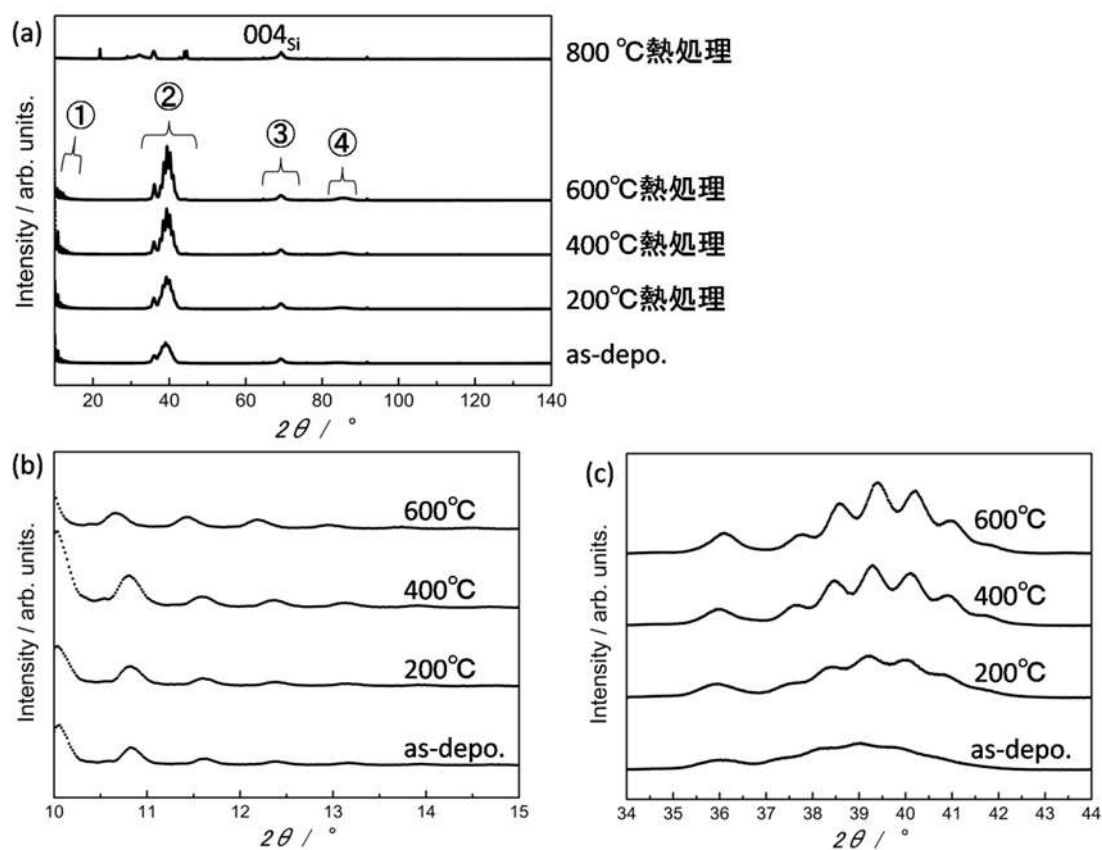


図 2-15 (AlN(8 nm)/Pt(2.5 nm))₅/AlN(8 nm)/Si 型試料の XRD プロファイル
(a) 全体、(b) ①部分の拡大図、(c) ②部分の拡大図

表 2-7 薄膜からの反射 (②領域) を解析した結果

試料	002 _{AlN}			
	$2\theta / ^\circ$	d / nm	$FWHM / ^\circ$	t / nm
as-depo.	36.00	0.2495	0.92	9.1
200℃熱処理	35.93	0.2499	0.81	10.4
400℃熱処理	35.99	0.2496	0.68	12.4
600℃熱処理	36.07	0.2490	0.63	13.4
800℃熱処理	35.94	0.2499	0.88	9.5

表 2-7 (続) 薄膜からの反射 (②領域) を解析した結果

試料	111 _{Pt}			
	$2\theta / ^\circ$	d / nm	$FWHM / ^\circ$	t / nm
as-depo.	39.11	0.2304	2.98	2.8
200℃熱処理	39.45	0.2284	2.95	2.9
400℃熱処理	39.50	0.2281	2.89	2.9
600℃熱処理	39.61	0.2275	2.64	3.2
800℃熱処理	消滅			

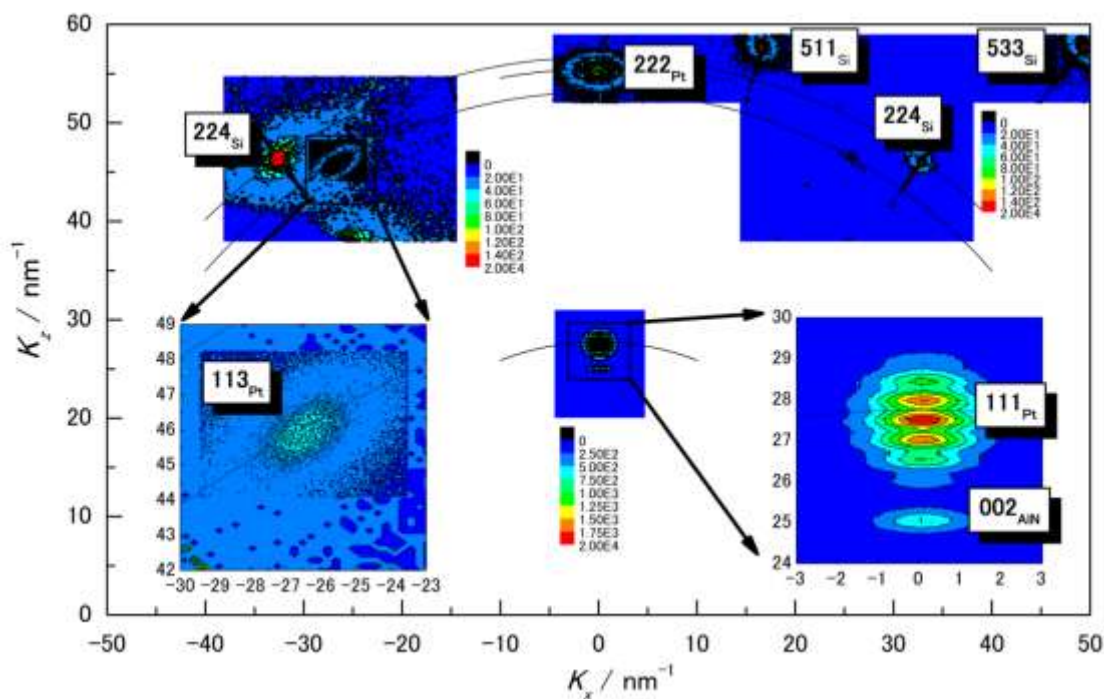


図 2-16 400℃にて熱処理を行った(AIN/Pt)₅/AlN ナノ多層薄膜の逆空間マッピング
ただし、 $K_y = 0$ 。バルク位置は、円弧にて描かれている。

002_{AlN} と 111_{Pt} の逆空間マップについては、熱処理を行う前後について比較を行った（図 2-17）。熱処理温度が上がるにつれ、ピークの強度が増大し、ピーク中心がバルク位置に向かうことが観察された。これらは、結晶性が改善、応力が緩和していくことを示している。しかし、800°C 熱処理後の試料では 111_{Pt} が消滅していた。これは、Si 基板との反応したことによる。

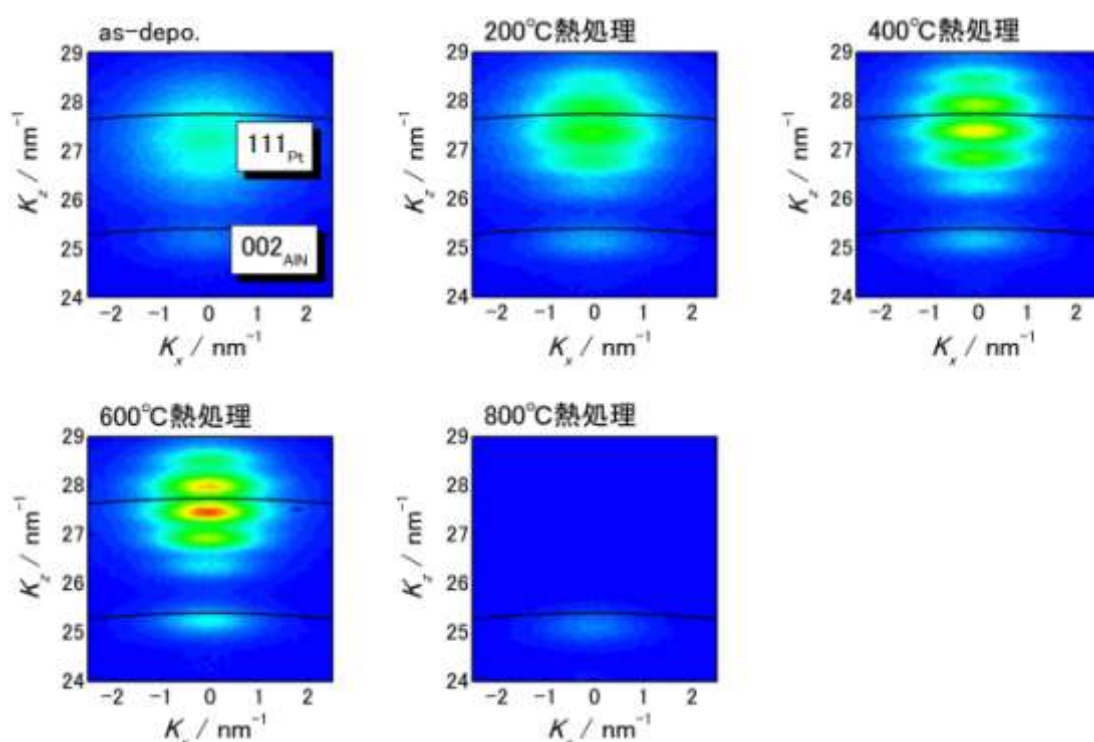


図 2-17 (AlN(8 nm)/Pt(2.5 nm))₅/AlN(8 nm)/Si 型試料の 002_{AlN}, 111_{Pt} 付近における逆空間マッピング

600°C にて熱処理された試料の in-plane XRD 結果を図 2-18 に示す。ピーク位置、半値幅が求められ、これより、面内方向の面間隔、面内結晶厚さが算出された（表 2-8）。バルク値（100_{AlN} は 0.2695 nm, 110_{AlN} は 0.1556 nm, 220_{Pt} は 0.1387 nm）との比較より、Pt 層は面内では圧縮応力、AlN 層は引張応力を受けていると考えられる。このことは、 θ -2 θ 法での結果と一致しているが、詳細は、第 4 章にて取り扱う。なお、求められた面内結晶粒の大きさは、TEM 像にて観察される結晶粒の大きさとほぼ同じであった。

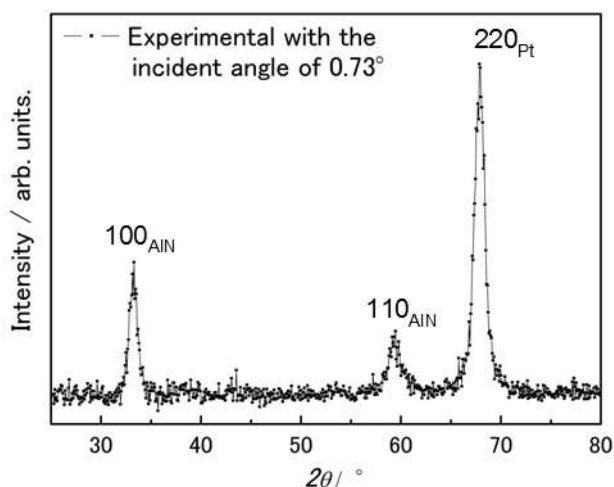
図 2-18 600°Cにて熱処理を行った(AIN/Pt)₅/AlN ナノ多層薄膜の in-plane XRD 結果

表 2-8 in-plane XRD の解析結果

ピーク	$2\theta / ^\circ$	d / nm	$FWHM / ^\circ$	面内粒径 t / nm
100 _{AlN}	33.19	0.2697	0.86	9.7
110 _{AlN}	59.28	0.1558	1.31	7.0
220 _{Pt}	67.82	0.1381	1.05	9.1

2.4 考察 高配向柱状ナノ多層薄膜における X 線散乱

(AlN/Pt)₅/AlN ナノ多層薄膜の XRD プロファイルでは、111_{Pt} 上に特徴的なぎざぎざ (Modulation) の強度プロファイルが観察された。このような Modulation は、一般的には、超格子等においてのみ観察されるものである。しかし、Pt/AlN ナノ多層薄膜は、単結晶基板を用いていないので、超格子を形成しているとは考え難い。そこで、何故、そのようなプロファイルが形成されるに至ったのかについて、X 線回折理論の観点から考察する。

2.4.1 X 線散乱理論

一般に、散乱体による X 線散乱波 $A(\mathbf{K})$ は、

$$A(\mathbf{K}) = \int_{\text{散乱体}} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

のように記述される[3,10]。ここで、 $\rho(\mathbf{r})$ は $\mathbf{r}$ における散乱体の電子密度分布である。 $\mathbf{K}$ は散乱ベクトルであり、入射波の波数ベクトル $\mathbf{k}_0$ と散乱波の波数ベクトル $\mathbf{k}$ とは

$$\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$$

の関係を持つ。散乱ベクトルの大きさは、散乱角 θ （これまでの 2θ に相当）を用いて、

$$|\mathbf{K}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

である。

実際に観測される散乱波は、散乱波の強度 $I(\mathbf{K})$ であり、 $A(\mathbf{K})$ とは

$$\begin{aligned} I(\mathbf{K}) &= |A(\mathbf{K})|^2 \\ &= A(\mathbf{K}) A^*(\mathbf{K}) \end{aligned}$$

の関係である。ただし、 $A^*(\mathbf{K})$ は $A(\mathbf{K})$ の共役複素数である。

2.4.2 円柱状結晶粒からの X 線散乱

多層薄膜中の一つの結晶粒からの X 線散乱を考える。そのような結晶粒のモデルとして、図 2-19 に示す円柱状の結晶粒を考える。この結晶粒において、原子面は長軸方向と垂直で、原子面の面間隔は d である、原子面の数は n 層（枚）である、面内の結晶粒径は $2a$ である、面内方向の原子配列は無視するとする。このとき、電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ は

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=0}^{n-1} f_{\text{Disk}} f_d(z - jd) D(x, y)$$

$$D(x, y) = \begin{cases} 1 & (x^2 + y^2 \leq a^2) \\ 0 & (x^2 + y^2 > a^2) \end{cases}$$

$$f_d(z) = \begin{cases} 1 & (z = 0) \\ 0 & (z \neq 0) \end{cases}$$

である。 f_{Disk} は原子面の散乱能である。これを、散乱波を求める式に代入し計算すると、

$$\begin{aligned} A_{\text{Disks}}(K) &= 2\pi f_{\text{Disk}} \frac{1 - e^{-indK_z}}{1 - e^{-idK_z}} \frac{-aR}{R^2} J_1(-aR) \\ R^2 &= K_x^2 + K_y^2 \end{aligned}$$

となる。 J_1 は一次ベッセル関数である。結晶粒の中心を、原点と一致するよう $-\frac{t}{2}$ だけ z 軸方向に平行移動させると、これは、散乱波の式に、

$$e^{-i(-\frac{t}{2})K_z} \quad \text{ただし、} t = (n-1)d$$

が乗算されることと等価で、最終的な散乱波の式 $A_{\text{Disks}}(\mathbf{K})$ は

$$A_{\text{Disks}}(\mathbf{K}) = 2\pi f_{\text{Disk}} \frac{1 - e^{-indK_z}}{1 - e^{-idK_z}} \frac{-aR}{R^2} J_1(-aR) e^{-i(-\frac{t}{2})K_z}$$

である。実験結果として得られる散乱波の強度 $I_{\text{Disks}}(\mathbf{K})$ は

$$I_{\text{Disks}}(\mathbf{K}) = A_{\text{Disks}}(\mathbf{K}) A_{\text{Disks}}^*(\mathbf{K})$$

となる。

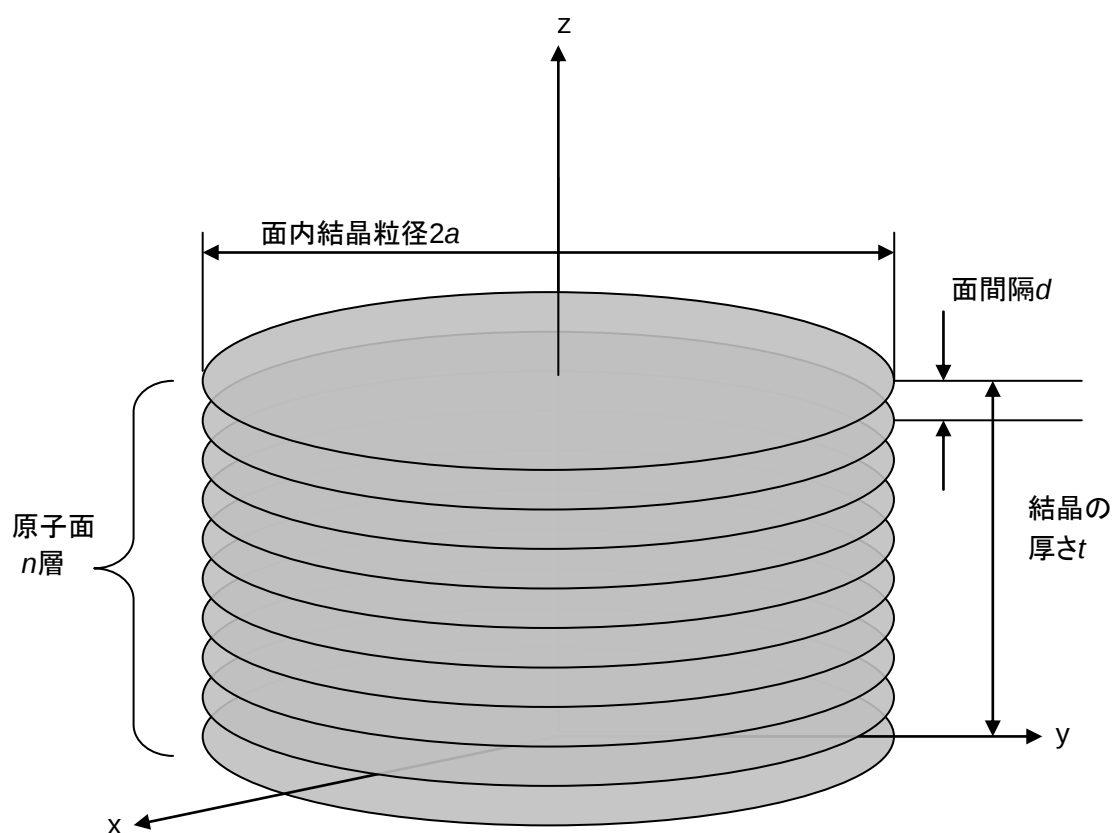
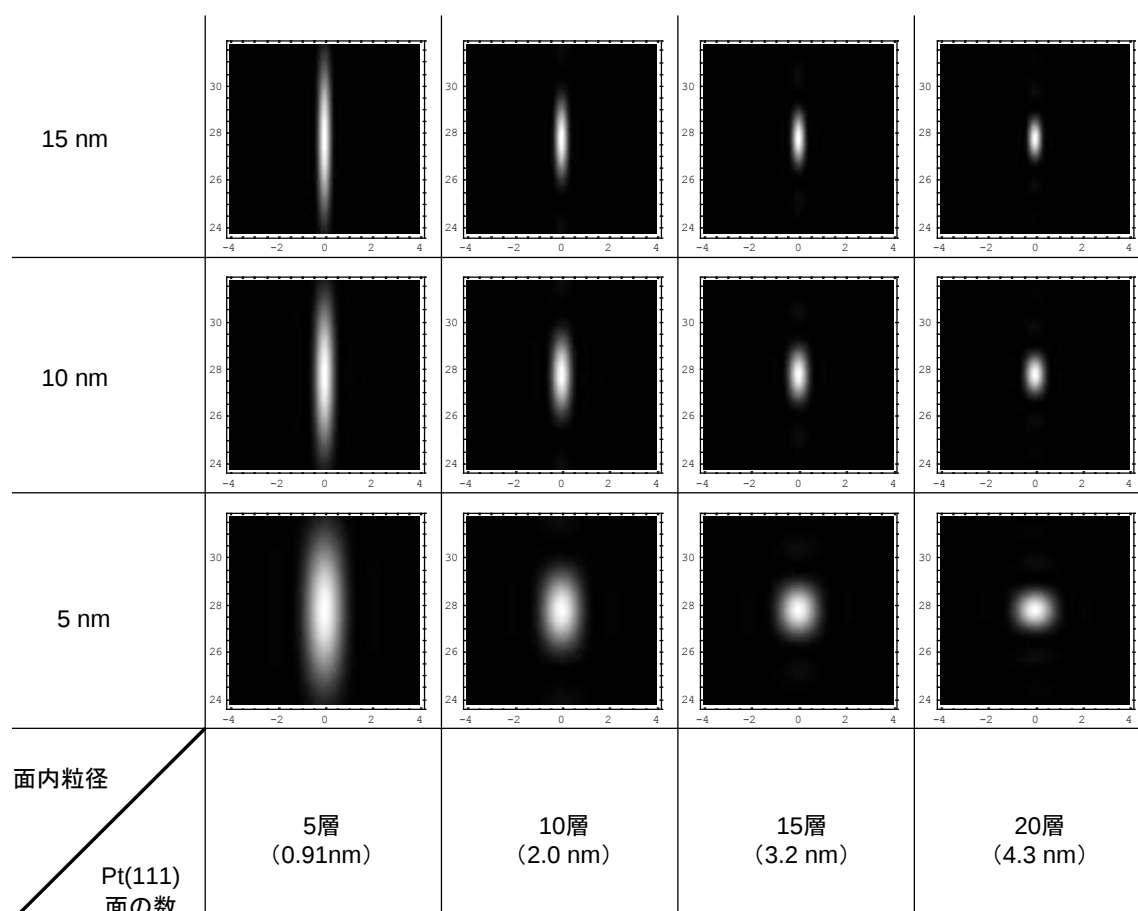
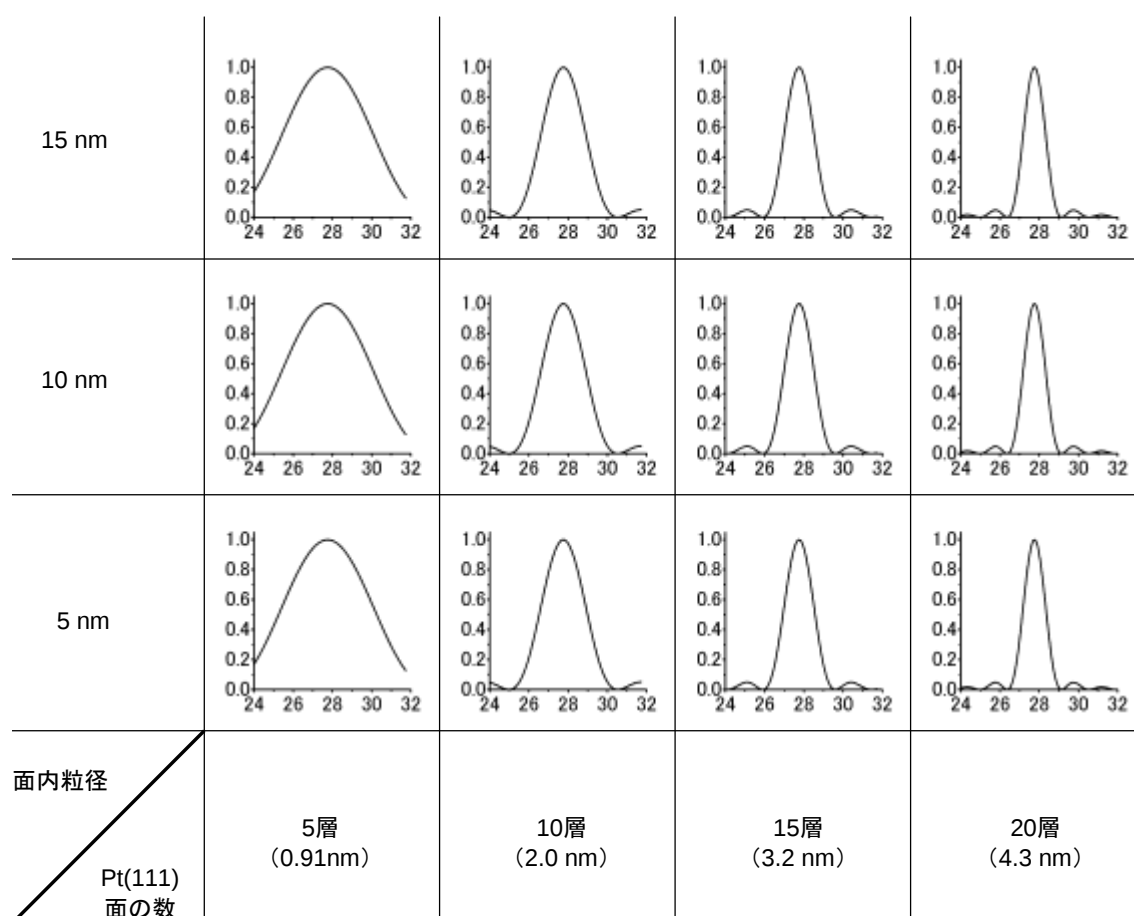


図 2-19 円柱状の結晶粒

実際に、(111)面より構成される Pt 柱状結晶粒に対して計算した結果を図 2-20 に示す。結晶粒が小さくなると逆格子点は $\mathbf{K}$ 空間上では面内方向(K_x)に広がる、面の数が少なくなると K_z 方向に広がると分かる。なお、散乱波の強度は、各条件における最大強度にて正規化されている。

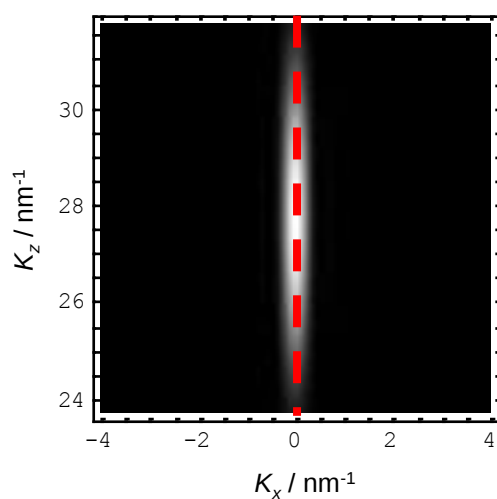
図 2-20 面の数と面内粒径を変化させたときの 111_{Pt} 逆格子マッピングの様子 (計算結果)

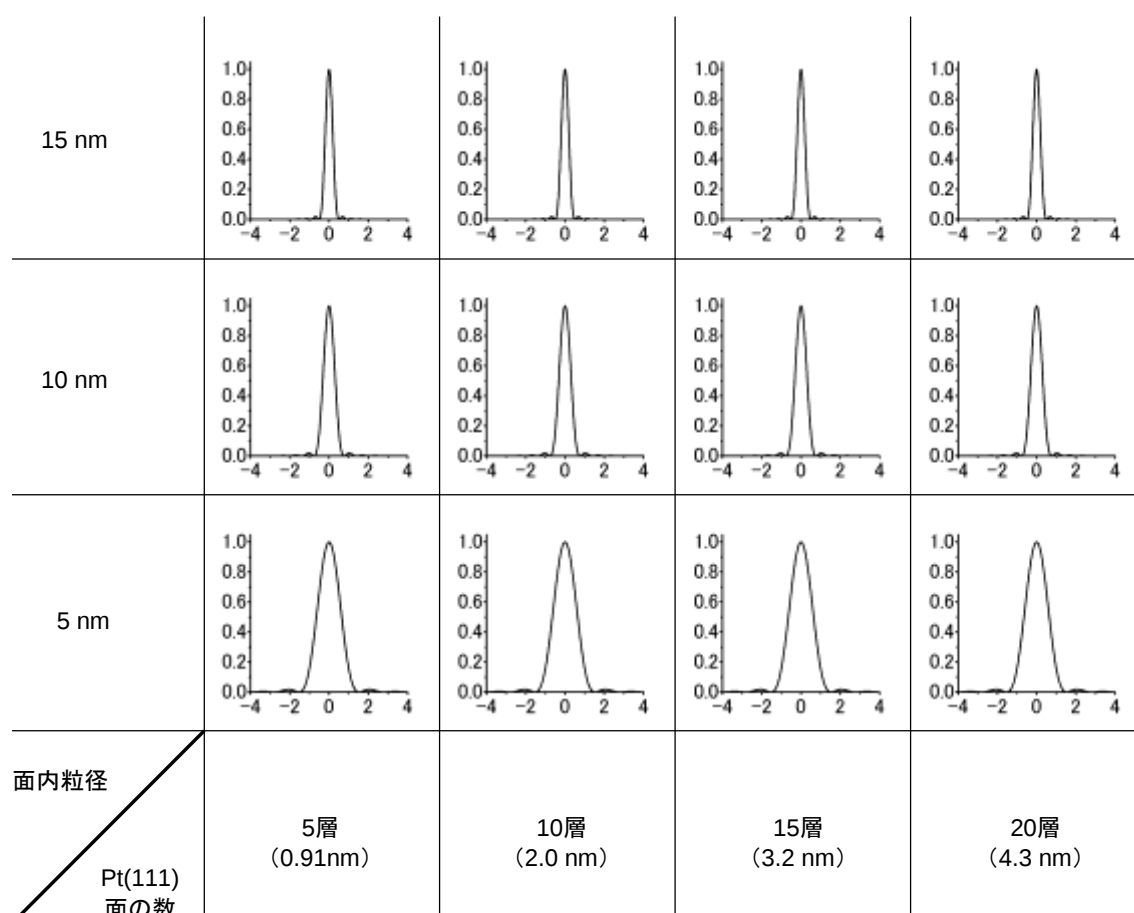
$K_y=0$ において、横軸 K_x/nm^{-1} 、縦軸 K_z/nm^{-1} に対し、
散乱波の強度をグレースケールで表示している

図 2-20(続) 面の数と面内粒径を変化させたときの 111_{Pt} 逆格子マッピングの様子 (計算結果)

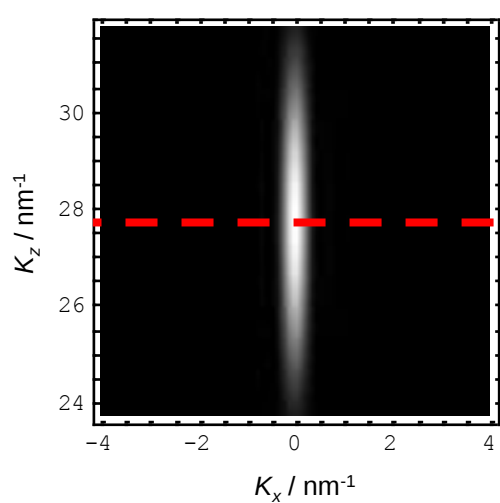
$K_x=K_y=0$ において、横軸 K_z / nm^{-1} に対し散乱波の強度をプロット

(逆格子マッピングにおけるこの断面の位置は下図の点線参照)



図 2-20(続) 面の数と面内粒径を変化させたときの 111_{Pt} 逆格子マッピングの様子 (計算結果)

$K_y=0$, $K_z=27.73 \text{ nm}^{-1}$ において横軸 K_x / nm^{-1} に対し散乱波の強度をプロット
(逆格子マッピングにおけるこの断面の位置は下図の点線参照)



2.4.3 高配向柱状多層薄膜モデル

本研究で作製された多層膜の特徴をまとめたところ、高配向柱状多層薄膜モデルが考えられた (図 2-21)。次のことが仮定されている。

- 高い程度で Pt 層は(111)配向、AlN 層は(001)配向している。
- 多層薄膜は柱状成長している。したがって、面内では多結晶から成り、結晶方位はランダムである。

実際の計算に際し、更に以下のことも仮定された。

- AlN と Pt は面間隔が違うので、同じ位置にピークを出さない。よって、Pt 層を考えると Pt 層のみを考えればよく、このとき、空間に Pt 層があたかも間隔をあけて浮いているかのようである。
- Pt 結晶粒は、第一次近似として、円柱状である。そして、その結晶粒内では理想的な最密面が整然と並んでいるとする。
- Pt 層は合計 5 層あるが、干渉が起こりうるのは、2 層間と考える。(3 層間の干渉が起こる割合は、結晶の方位が真上を向く確率を 3 乗した値で、ほとんど 0 と考えられる。実験結果もこの仮定を支持している。また、もし三層間で干渉起こるのであれば、Modulation は副極大を一つ持つ Laue 関数になるはずであるが、計測された XRD プロファイルはそうにはなっていない。)
- Pt 層の 2 層間の間隔は、多層薄膜のどこをとっても同じ値 d である。
- Pt 結晶粒は、ほとんど薄膜表面方向に(111)面を向けているが、少しだけ傾いているとして、その傾き角を($tilt_x$, $tilt_y$)により表現する。 $tilt_x$ は X 線入射方向における、薄膜表面方向と結晶粒の(111)面ベクトルとの差である。 $tilt_y$ は y 軸方向における、薄膜表面方向と粒の(111)面ベクトルとの差である。

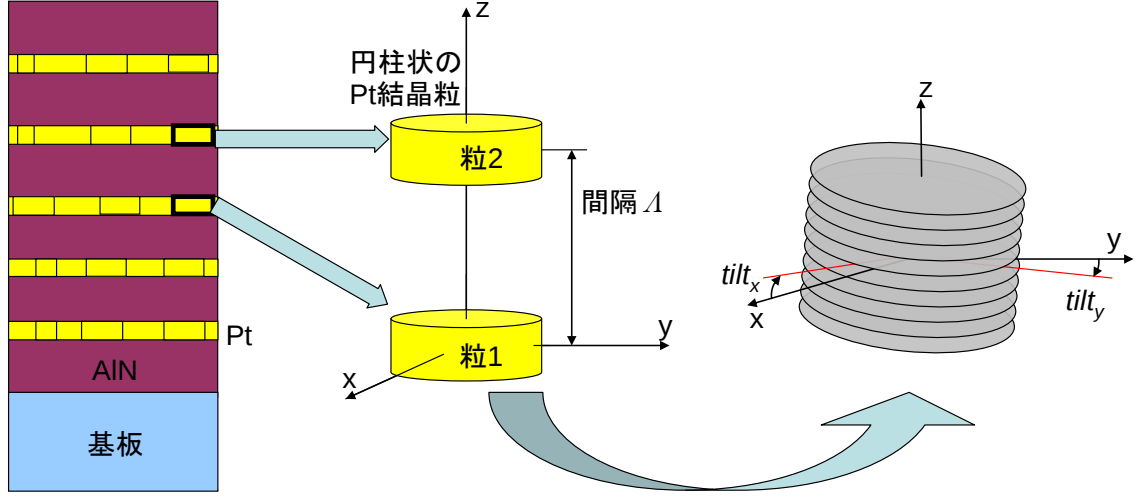


図 2-21 多層膜から注目する 2 つの Pt 結晶粒を取り出し、傾き角を定義

このような場合についての散乱波を計算する。下の結晶粒を粒 1、上の結晶粒を粒 2 とする。粒 1 の傾き角を $(\text{tilt}_{1x}, \text{tilt}_{1y})$ 、粒 2 の傾き角を $(\text{tilt}_{2x}, \text{tilt}_{2y})$ とする。粒 1 からの散乱波を $A_{\text{Disks1}}(\mathbf{K})$ 、 A 離れた粒 2 からの回折波を $A_{\text{Disks2}}(\mathbf{K})$ とすると、合成された散乱波 $A_{12}(\mathbf{K})$ は

$$A_{12}(\mathbf{K}) = A_{\text{Disks1}}(\mathbf{K}) + A_{\text{Disks2}}(\mathbf{K})$$

である。そして、計測される散乱波の強度 $I_{12}(\mathbf{K})$ は、

$$I_{12}(\mathbf{K}) = A_{12}(\mathbf{K}) A_{12}^*(\mathbf{K})$$

である。 $A_{\text{Disks1}}(\mathbf{K})$ は、前項で取り扱った円柱状結晶粒が、 x 軸には tilt_{1x} 、 y 軸には tilt_{1y} 傾いた結晶粒からの散乱である。この傾きを $\mathbf{K}$ 空間上での回転と捉え、 $\mathbf{K}$ 空間が x 軸方向に $-\text{tilt}_{1x}$ 、 y 軸方向に $-\text{tilt}_{1y}$ 回転したことになる、

$$A_{\text{Disks1}}(\mathbf{K}) = A_{\text{Disks}}(\mathbf{K}_1)$$

$$\text{ただし、}\mathbf{K}_1 = \begin{pmatrix} \cos(-\text{tilt}_{1x}) & 0 & -\sin(-\text{tilt}_{1x}) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(-\text{tilt}_{1x}) & 0 & \cos(-\text{tilt}_{1x}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(-\text{tilt}_{1y}) & -\sin(-\text{tilt}_{1y}) \\ 0 & \sin(-\text{tilt}_{1y}) & \cos(-\text{tilt}_{1y}) \end{pmatrix} \mathbf{K}$$

である。粒 2 については、原点から A 離れていることに注意して、同様に $\mathbf{K}$ 空間上で回転させると考えると、

$$A_{\text{Disks2}}(\mathbf{K}) = A_{\text{Disks}}(\mathbf{K}_2) e^{-iA K_z}$$

$$\text{ただし、}\mathbf{K}_2 = \begin{pmatrix} \cos(-\text{tilt}_{2x}) & 0 & -\sin(-\text{tilt}_{2x}) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(-\text{tilt}_{2x}) & 0 & \cos(-\text{tilt}_{2x}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(-\text{tilt}_{2y}) & -\sin(-\text{tilt}_{2y}) \\ 0 & \sin(-\text{tilt}_{2y}) & \cos(-\text{tilt}_{2y}) \end{pmatrix} \mathbf{K}$$

となる。以上より、二つの各々個別の傾きを持つ円柱状結晶粒が距離 A 離れていた場合の

合成散乱波の強度が散乱ベクトル $\mathbf{K}$ の関数として求められた。

次に計算例を示す (図 2-22)。粒 1 と 2 の結晶方位が多少ずれたとしても、干渉は起こり得ると判る。これは、結晶粒がナノスケールで微細なため、逆格子点が広がりを持つようになり、容易に干渉を起こすことができるためと考えられる。しかし、結晶方位が 0.8° 以上ずれると、逆格子点は分離の方向にあるといえる。

これまで述べたモデルにおいて干渉を起こすような系は、多層にしている物質が違う面間隔を持ち注目している層があたかも空間に間隔をおいて浮いている、かつ、注目している層は配向していて面内粒径と層の厚さが nm オーダーであるような系で、本研究の Pt/AlN 多層膜のほか、Pt/Al₂O₃ 多層膜などが該当する[11,12]。

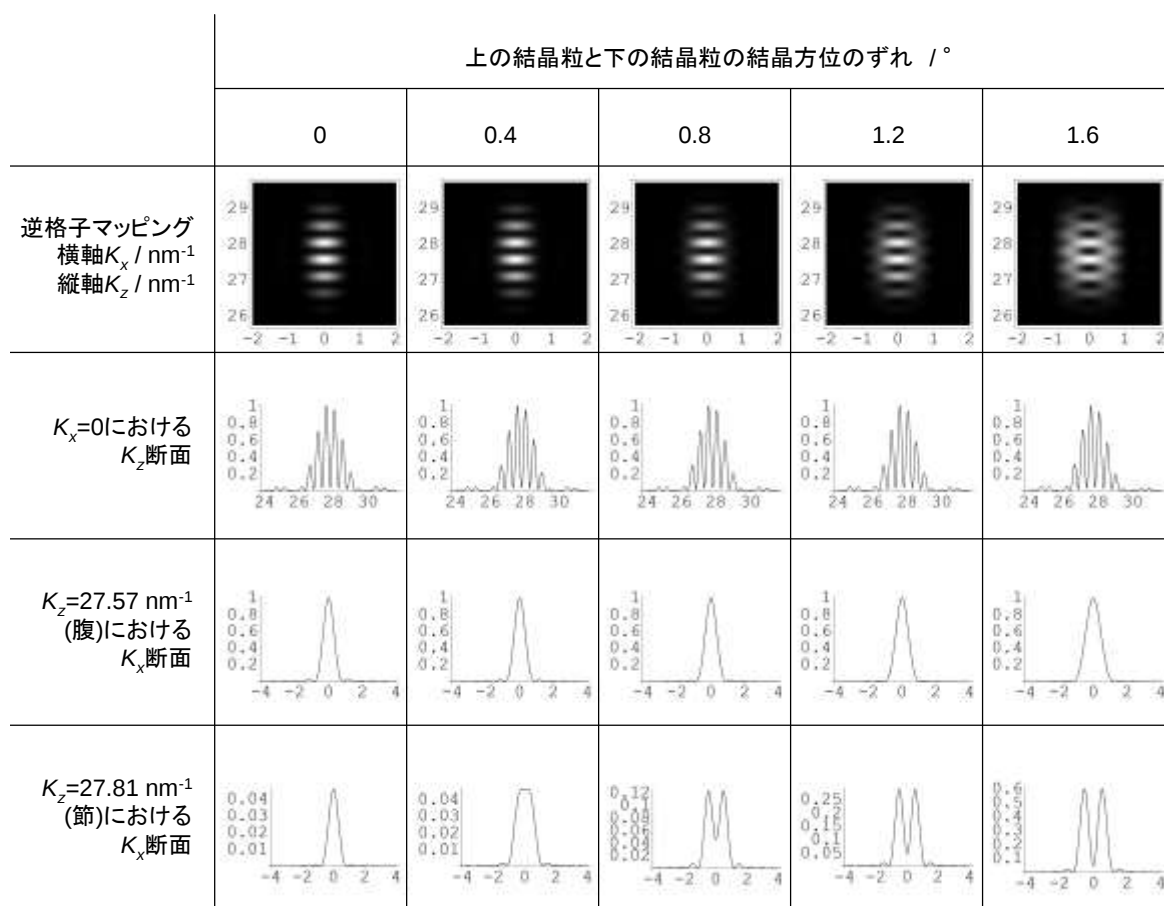


図 2-22 上の Pt 結晶粒と下の Pt 結晶粒との結晶方位のずれとそのときの各種回折プロファイルの関係 (計算結果)

層数は 14 層(3 nm)、面内粒径は 9 nm、上と下の結晶粒の距離は 13 nm に固定されている面内粒径が小さい場合、 K_x 方向に広く強度が分布しているので、方位が 1° ずれても干渉を起こすとわかる

2.4.4 実験結果との比較

(AlN(8 nm)/Pt(2 nm))₅/AlN(8 nm)/石英ガラス基板の XRD 実験結果について、これまで考えてきたモデルにより解析を行った。解析を行うにあたり、XRD 測定結果は、基板のみで測定した結果を用いてバックグラウンドが除去された。面間隔、面内粒径、Pt 層の厚さ、多層膜の周期は、XRD・XRR により求めた値を用いた。その結果、111_{Pt} の Modulation より、 $tilt_{1x}$, $tilt_{1y}$, $tilt_{2x}$, $tilt_{2y}$ を求めることが可能であった。 $tilt_{1x}$, $tilt_{1y}$, $tilt_{2x}$, $tilt_{2y}$ の分布として、 $tilt_{1x}=\{-2, -1, 0, 1, 2\}$, $tilt_{1y}=\{-2, -1, 0, 1, 2\}$, $tilt_{2x}=\{-2, -1, 0, 1, 2\}$, $tilt_{2y}=\{-2, -1, 0, 1, 2\}$ (単位: °) が仮定され、 $5^4=625$ 通りについて計算が行われた。そのうち、回折波の積分強度が、最大の積分強度の 5% 以下の組み合わせは無視した。更に、 $tilt_{1x}$, $tilt_{1y}$, $tilt_{2x}$, $tilt_{2y}$ の分布を求める際に次のことが仮定された。粒 1 の存在する層 1 と粒 2 の存在する層 2、この層 1 と層 2 における結晶方位の分布は同じである。すなわち、層 1 の結晶方位分布 (の確率) を $W_1(tilt_{1x}, tilt_{1y})$ 、層 2 の結晶方位分布 (の確率) を $W_2(tilt_{2x}, tilt_{2y})$ とすると、

$$W_1(tilt_{1x}, tilt_{1y}) = W_2(tilt_{2x}, tilt_{2y})$$

である。そこで、各層の結晶方位分布を代表して、 $W(tilt_x, tilt_y)$ と書くこととする。そして、図 2-23 で同じ円弧に乗っている組み合わせは、同じ分布確率として解析を行った。

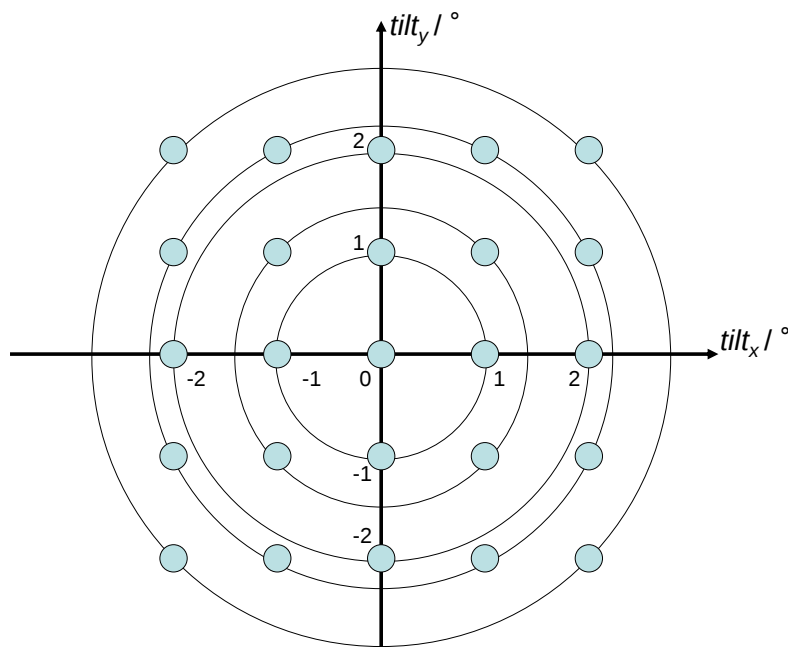


図 2-23 結晶方位分布 $W(tilt_x, tilt_y)$
同じ円弧上の点は同じ存在確率と仮定

その結果、図 2-24 のように回折プロファイルが計算された。このとき用いたパラメータを表 2-9 に、結晶方位分布を図 2-25 に示す。

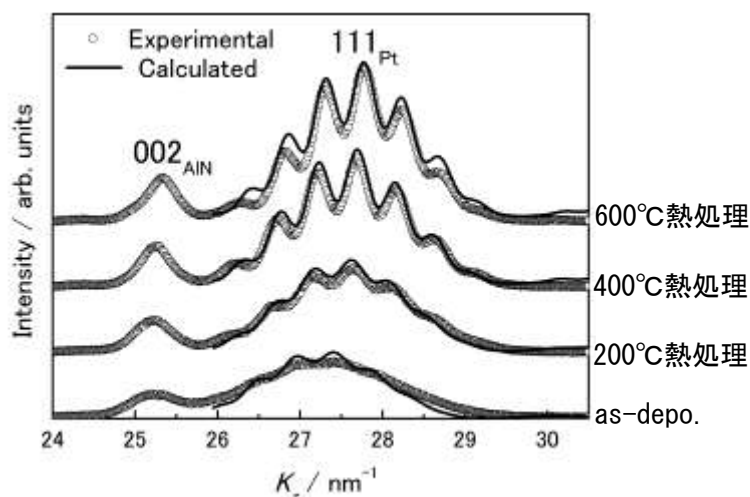


図 2-24 実験結果と結晶方位の分布を考えた高配向柱状多層薄膜モデルより計算された回折プロファイル

表 2-9 図 2-24 のプロファイルを計算したときに用いたパラメータ

試料	Pt(111)面の 数 n / 層	Pt(111)面の 面間隔 d / nm	面内結晶粒径 $2a$ / nm	多層膜の周期 Δ / nm
as-depo.	14	0.2303	9.1	12.84
200°C	14	0.2281	9.1	12.97
400°C	14	0.2278	9.1	12.94
600°C	14	0.2270	9.1	13.13

図 2-24 より実験結果と、計算結果は良く一致していることがわかる。図 2-25 の結晶方位分布より、結晶方位分布の半値幅 W_{FWHM} が求められた (表 2-10)。 W_{FWHM} は、熱処理温度の上昇に伴い減少すると分かる。よって、熱処理により、AlN に固定されている Pt 結晶粒は、その結晶方位分布を減らし(111)面を表面方向に揃えると結論される。更に、熱処理により Pt と AlN の界面はより平滑になることが XRR より判明しているので、これらの結果をまとめると図 2-26 の様である。

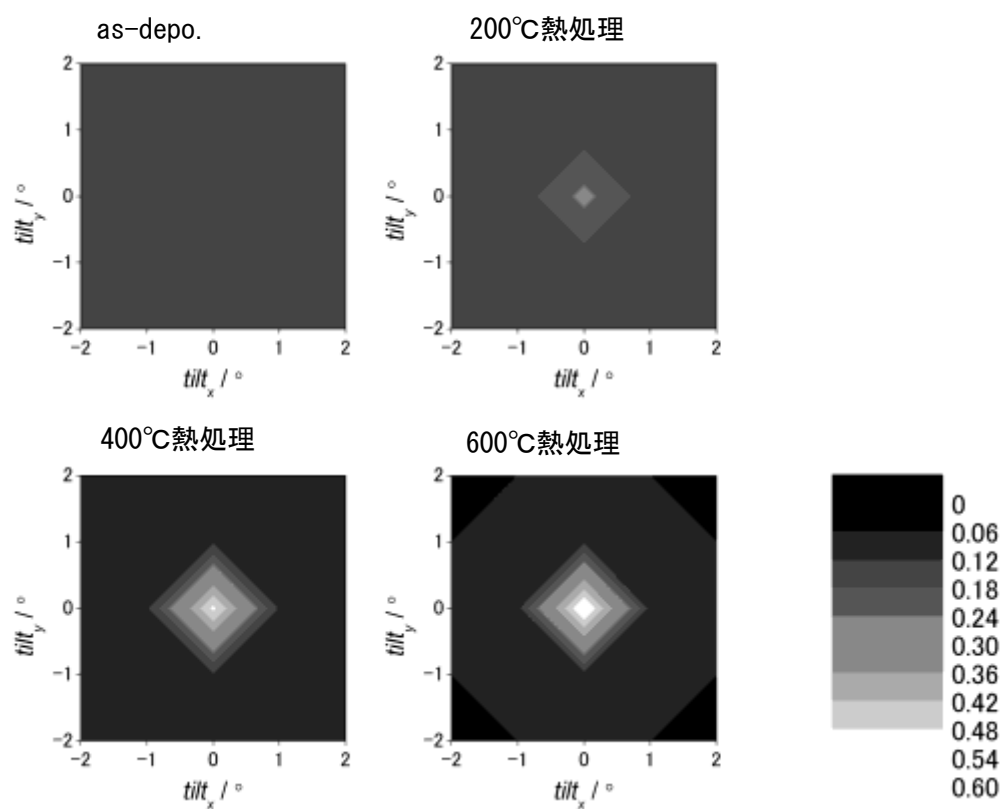


図 2-25 測定されたプロファイルに一致するようにして決められた結晶方位分布

表 2-10 結晶方位分布の程度

試料	$W_{\text{FWHM}} / ^\circ$
as-depo.	3.8
200°C熱処理	2.8
400°C熱処理	1.3
600°C熱処理	1.2

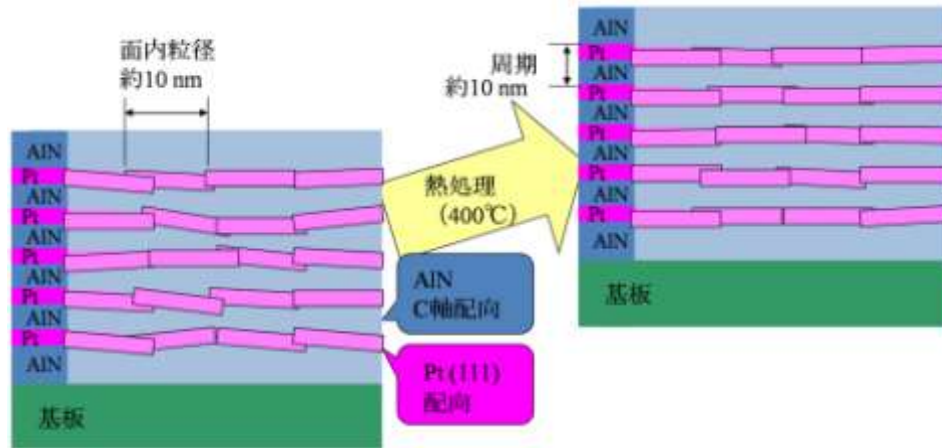


図 2-26 熱処理により配向性が向上する様子

Pt 粒は、as-depo.において既に(111)高配向していたが、その方位は多少ばらついていた。しかし、熱処理を行うと、AlN により上下が固定されているので、Pt は島状成長することなく結晶性を高め、そして、膜面垂直方向に[111]を、更に揃えるようになる（更に(111)配向性を向上させる）に至ったと考えられる。

2.4.5 Fujii らのモデルと比較

Fujii らのモデルは、多層薄膜からの散乱波を計算するモデルで、一次元ステップモデルから出発している[8,9]。そして、実験結果に対してプロファイルフィッティングを行うことにより、多層膜の周期などのほか、界面の厚みを求めることができる。

層 A (A 原子面の枚数 n_A / 枚、間隔 d_A / nm) と層 B (B 原子面の枚数 n_B / 枚、間隔 d_B / nm) からなる多層膜(層 A と B の繰り返し回数 N 、繰り返し周期 Λ)からの散乱波の強度 $I_{Fujii}(K_z)$ は

$$I_{Fujii}(K_z) = L_N(K_z) \left| \langle f(K_z) \rangle \right|$$

ただし、

$$L_N(K_z) = \frac{1 + e^{-\frac{N\sigma^2 K_z^2}{2}} - 2e^{-\frac{N\sigma^2 K_z^2}{4}} \cos(N\Lambda K_z)}{1 + e^{-\frac{\sigma^2 K_z^2}{2}} - 2e^{-\frac{\sigma^2 K_z^2}{4}} \cos(\Lambda K_z)}$$

$$\left| \langle f(K_z) \rangle \right| \approx f_A L_A(K_z) + f_B L_B(K_z) + 2f_A f_B (L_A(K_z) L_B(K_z))^{\frac{1}{2}} \cos\left(\frac{\Lambda K_z}{2}\right)$$

$$L_v(K_z) = \left(\frac{\sin\left(\frac{n_v d_v K_z}{2}\right)}{\sin\left(\frac{d_v K_z}{2}\right)} \right)^2 \quad \text{for } v = A \text{ and } B$$

である。A=Pt, B=AlN として、そして $f_B=0$ (Pt 層にのみ注目し、AlN 層は無視する) の条件の下でフィッティングが行われた。実験結果に計算により求めたプロファイルを重ねたグラ

フを図 2-27 に、その時のパラメータを表 2-11 に示す。実験結果と計算結果はよく一致している。

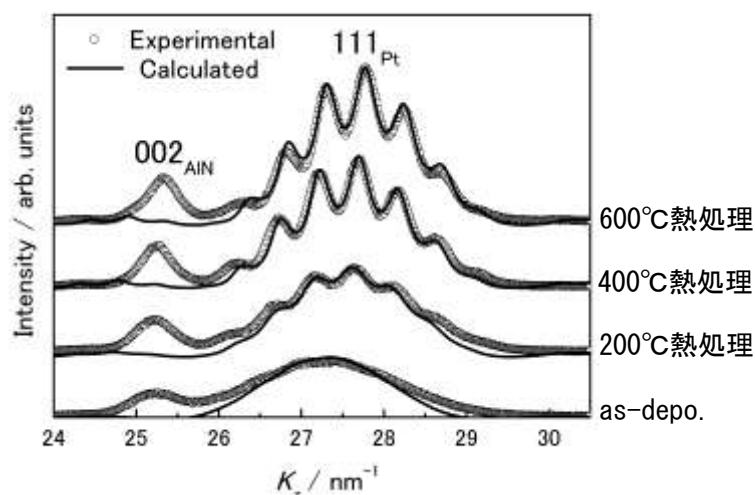


図 2-27 測定された回折プロファイルと Fujii らのモデルにより
計算されたプロファイル

表 2-11 Fujii らのモデルに用いた際のパラメータ (A = Pt)

試料	Λ / nm	N / 回	n_A / 層	d_A / nm	σ / nm
as-depo.	12.84	5	14	0.2303	0.17
200°C熱処理	12.97	5	14	0.2281	0.13
400°C熱処理	12.94	5	14	0.2278	0.10
600°C熱処理	13.13	5	14	0.2270	0.10

そして、A-B 界面の厚み Δd_i は、 $L_N(K_z)$ 式中の σ を用いて、

$$\Delta d_i = \frac{2\sqrt{\log 2}}{2} \sigma$$

のように記述されるのでこの式から界面の厚みが計算した。これと同じ意味を持つ量として、図 2-28 のように結晶方位の乱れと界面粗さの関係に対する考察より、 $a \cos W_{FWHM}$ が想定される。 Δd_i と $a \cos W_{FWHM}$ の関係を図 2-29 に示す。 Δd_i と $a \cos W_{FWHM}$ は線形関係を持つ、 Δd_i は $a \cos W_{FWHM}$ に比べ小さめの値になると分かる。これは、Fujii らのモデルにおいては、たとえば界面粗くともそれが Λ の周期性を持っていた場合は測量されないからであるからと思われる。

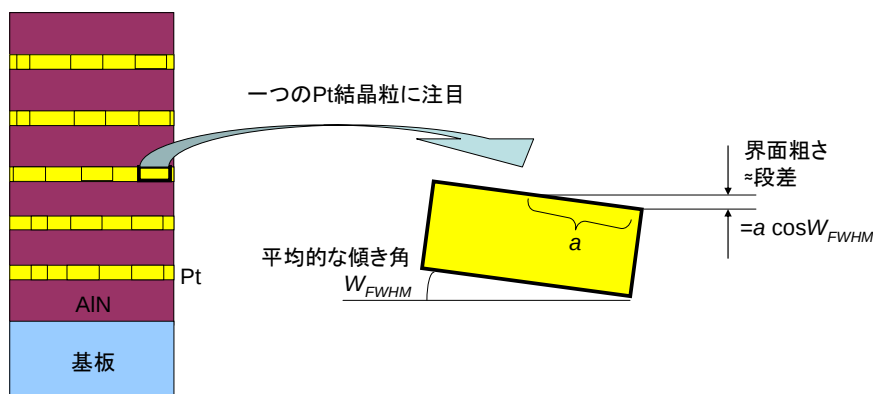


図 2-28 結晶方位の傾き角と界面粗さとの関係

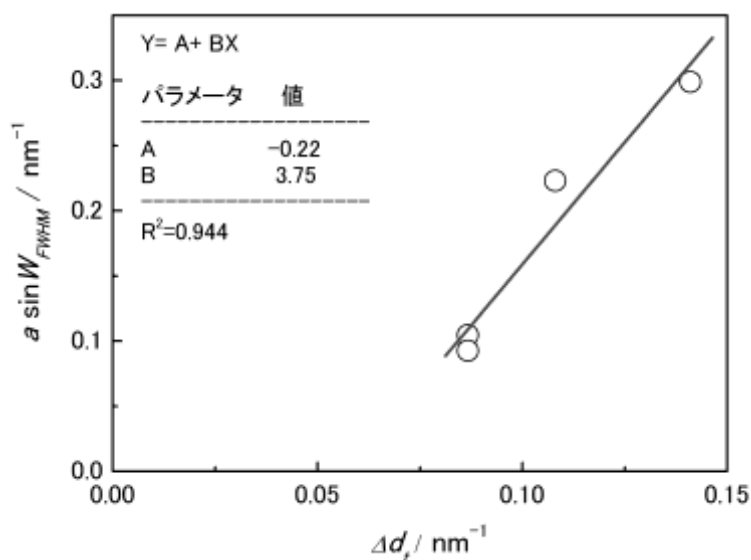


図 2-29 結晶方位分布と Fujii モデルにおける界面厚さの関係

2.5 結言

一般的なマグネトロンスパッタリングガンを用いても、連続成膜法により高配向のナノ多層薄膜の作製が可能であった。(AlN/Pt)₅/AlN 多層膜の Pt 層は(111)、AlN 層は C 軸に非常に良く配向していた。そして、X 線反射率測定によると、Pt 層と AlN 層との境界は、原子層数層程度のオーダーで平滑であった。また、Pt と AlN との間では、相互拡散や化合物を形成起こさず、そのため、600℃の熱処理にも耐える安定した界面であった。以上まとめると、Pt/AlN ナノ多層薄膜は、高い配向性、理想的な層構造、高耐熱性（600℃まで）を有しているといえる。

また、XRD プロファイル（ θ -2 θ スキャン）では、超格子に似た回折プロファイルが観察

されたが、解析の結果、AlN 層により離されている上下の Pt 層が、共同的に X 線を回折し、上の層からの回折波と下の層からの回折波が干渉していたことによると判明した。このような現象が起こるためには、上の層の Pt 結晶粒の方位と下の層のそれとが、揃っていないなければならない。そこで、高配向柱状多層薄膜モデル（面垂直方向に高配向、面内方向は多結晶）を考え、少し外れた場合など様々な条件について計算を行い、実験結果に一致するようにして結晶方位の分布を求めた。その結果、熱処理により Pt 結晶粒の方位が揃い、配向性が更に向上すると判明し、成膜直後の結晶方位分布は約 4° であったが、873 K の熱処理により 1° 程度にまで改善されると結論された。また、この(111)の方位の分散と界面粗さとは関係していた。

まとめると、連続成膜法により作製した Pt/AlN ナノ多層薄膜は、以下の特徴を有していた。

- Pt 層は(111)に、AlN 層は C 軸に高配向している。
- 理想的な層構造を作製可能である。
- Pt と AlN との界面は平滑である。
- 600°Cまで、多層構造は安定である。
- 熱処理を行うと Pt の結晶性と(111)配向性は更に向上する。
- その結果、上下の Pt 層で回折された X 線が干渉を起こすようになり、超格子に似たピークが検出されるに至る。

参考文献

- [1] 今野豊彦, 物質からの回折と結像-透過電子顕微鏡法の基礎-, 共立出版 (2003).
- [2] B. Fultz, J. Howe, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials 3rd edition, p61, Springer (2007).
- [3] 菊田惺志, X線回折・散乱技術上巻, 東京大学出版会 (1992).
- [4] U. Pietsc, V. Holy, T. Baumbach, High-Resolution X-Ray Scattering: From Thin Films to Lateral Nanostructures, 2nd edition, Springer (2004).
- [5] M. Birkholz, Thin Film Analysis by X-Ray Scattering, Wiley-Vch (2006).
- [6] K. N.Stoev, K. Sakurai, Spectrochim. Acta B54, 41 (1999).
- [7] J. Daillant, A. Gibaud, X-Ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications, Springer (1999).
- [8] Y. Fujii et al., J. Phys. Soc. Jpn. 55, 251 (1986).
- [9] Y. Endoh et al., J. Phys. Soc. Jpn. 53, 3481 (1984).
- [10] E. Hecht, Optics, Pearson Education (2003).
- [11] C. Morawe, H. Zabel, J.Appl. Phys. 80, 3639 (1996).
- [12] C. Morawe, H. Zabel, Appl. Phys. Lett. 67, 2612 (1995).

第3章 高配向した金属/AlN ナノ多層薄膜の形成過程

3.1 緒言

前章より、連続成膜法により作製した Pt/AlN ナノ多層薄膜は、高い配向性を有していることが判明したが、どのようにして高配向へと至ったのかについての詳細は未だ不明である。そこで、本章では、高配向性の形成過程を明らかにすることを目的とする。また、そのことにより、違う物質の系においても高配向多層膜の作製が可能であるのか、及び、どのような物質を組み合わせることが適当であるのか、についても検討する。

そのため、本章では、高配向 Pt/AlN ナノ多層薄膜を作製した際の特徴的な成膜法である「連続成膜法の効果」、並びに、「多層化の効果」について研究を行う。

連続成膜法では、前述の通り、窒化しない金属を装着したガンと Al ガンを、Ar-N₂ 混合ガス中で同時点灯させることにより、ガス切り替えを行うことなく堆積させる層を瞬時に変えることができるので、金属/AlN ナノ多層薄膜を連続的に成膜することが可能である。そのことにより、成膜時間の短縮や、容易に多層構造を実現出来るということに加え、最表面が酸化する前に次の層を堆積させることが可能であるという特徴を有していると思われる。本章では、高配向性の起源を明らかにするために、更に踏み込んで、連続成膜法の効果を検証する。そのため、本章では、成膜時における真空容器内のガス分析を行う。

また、多層化の効果については、積層順序を変えた各種 Pt/AlN ナノ多層薄膜をステップバイステップで作製することにより、どの時点から高配向膜となったのか、及び、高配向が得られる条件、更には、高配向膜が得られる物質の組み合わせを明らかにすることを目標にする。

3.2 実験方法

3.2.1 試料作製

試料は、第2章の実験方法にて示した成膜装置、及び、条件を用いて作製した。なお、真空容器から排気されるガスの組成を調べるため、小型分圧計 Malin を用いた（表 3-1）[1]。

表 3-1 排ガス組成を調べるために用いた小型分圧計の詳細

装置名	ULVAC 製 Malin MA-01
測定質量範囲 /u	12-37
測定圧力範囲 /Pa	$1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-1}$
検出器	ファラデーカップ
設置場所	TMP の直前
備考	Ar の圧力は、同位体である ^{36}Ar の分圧に 290 を乗ずることにより算出している

3.2.2 分析方法

第 2 章にて紹介した TEM の他、集光光学系の XRD 装置、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて試料を解析した。

3.2.2.1 XRD

XRD 測定は、平行光学系に加え、集光光学系も用いて行った。集光光学系と平行光学系は、以下に記述するように、お互いの一長一短を補完する関係にある。本研究では、対象としている金属層の厚みが nm オーダーと極めて薄いため、測定する試料に合わせて最適な光学系を選択して測定を行う必要がある。なお、本研究の集光光学系では、位置敏感型検出器を用いている。

- 集光光学系（表 3-2、図 3-1）は、強度を得ることができる一方、発散 X 線を用いているので配向性の評価には適さない
- 平行光学系は平行化された X 線を用いるので、配向の程度を正確に評価できるが、X 線管から出てきた発散 X 線を平行化する過程などにおいてかなりの強度が失われてしまうため、配向の弱い試料・極めて薄い試料は解析できない

表 3-2 本研究で用いた XRD 測定の内容 (集光光学系)

装置名	Bruker 社製 D8 Advance (集光光学系コンフィグレーション)
X 線源 ターゲット 電圧・電流 測定に用いた X 線	ラインフォーカス型 Cu 回転陽極 35 kV, 300 mA (10.5 kW) CuK α ($\lambda = 0.15418$ nm)
検出器	位置敏感型検出器 Vantec (開口 3.7° にて使用)
走査モード 範囲 ステップ、積分時間	θ - 2θ (連続スキャン) 2θ で 20~100° 0.015° /step, 35.7 sec/step (相当)

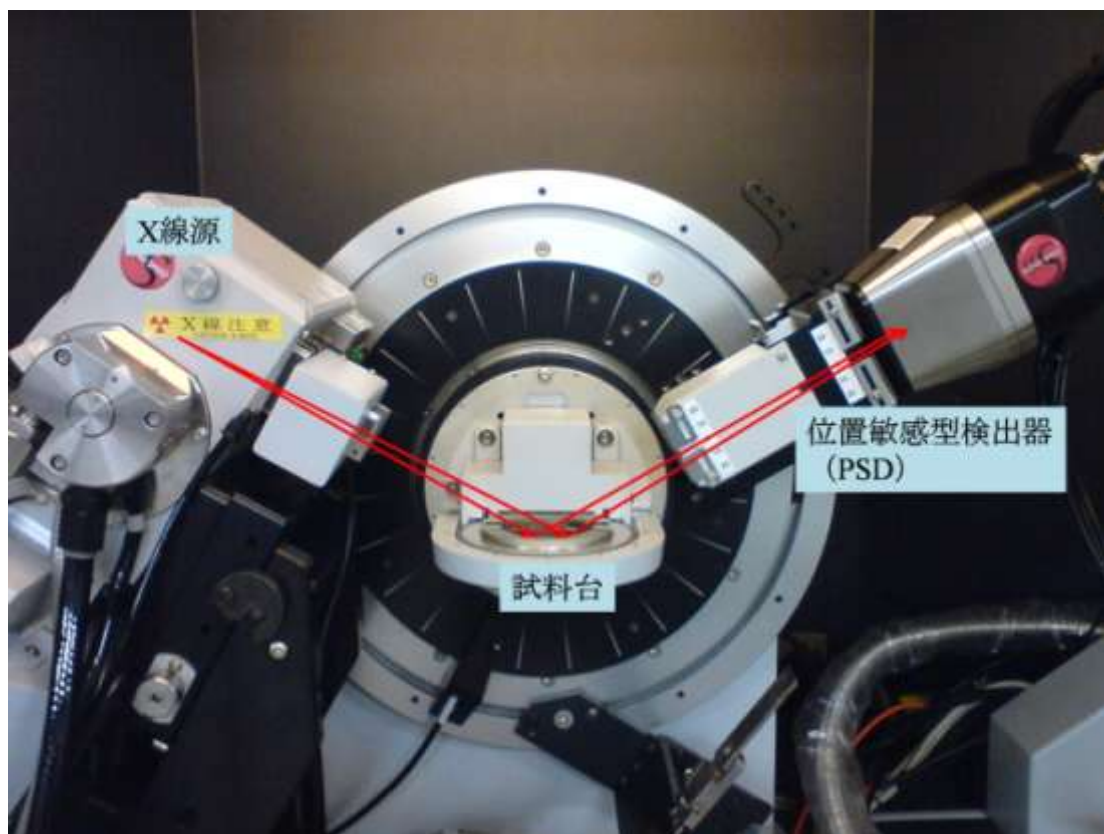


図 3-1 集光光学系コンフィグレーション時の XRD 装置

3.2.2.2 AFM

AFM(Atomic Force Microscope)は、試料表面と探針との間にかかる原子間力を検出し、試料最表面の形状を測定する装置である (図 3-2) [2]。探針は、カンチレバーと呼ばれ、棒の先に針が飛び出たような構造になっている。本研究に用いた AFM 装置の詳細を表 3-3 に示す。AFM の測定モードとして、代表的なものにコンタクトモードと AC モードの二通りあるが、本研究では AC モードを用いた。AC モードは、カンチレバーを振動させながら試料表面を走査する方法である。一方のコンタクトモードでは、カンチレバーを試料に接触させて表面を走査する。そのため、AC モードの方が、試料に与える影響は少ないとされている。測定結果は、バックグラウンド処理等を施した後、最終的に表面粗さ R_a に変換した。

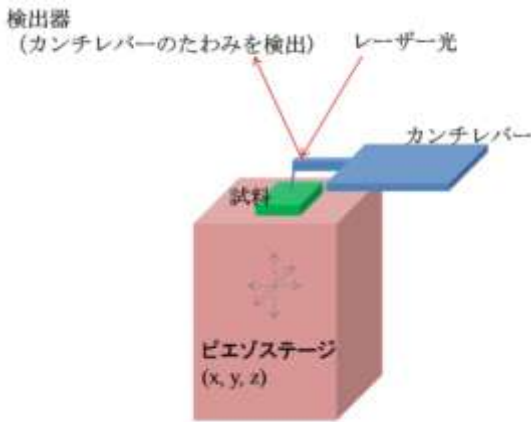


図 3-2 AFM 装置の原理

表 3-3 AFM 測定条件

装置名	SHIMADZU 製 SPM-9600
測定モード	AC モード
スキャン条件	
スキャン領域	500×500 nm ² (256×256 pixel にて記録)
スキャンモード	力一定
雰囲気	大気

3.3 結果と考察

3.3.1 排ガス組成を分析した結果

図 3-3 に真空容器から排気されるガスを分析した結果を示す。それによると、Ar-N₂ 混合ガス導入時、排ガスには、Ar, N₂, N の他に、H₂O が含まれている事が分かる。しかし、そのような雰囲気中で Al ガンを点灯すると、H₂O の分解が即座に始まり、10 分後には、ほとんど H₂O や O, OH を含まない酸素フリーな真空を実現できるとわかる。よって、Al ガンは、真空容器内に残留の O 成分を除去する高性能なゲッターリングポンプとしても機能し、それにより、極めて低い酸素分圧条件での成膜、また、酸素フリーな界面の形成ができていると考えられる。よって、連続成膜法は、以下のように直接的、間接的に効果を有しているといえる。

- 直接的効果：ガスを切り替えることなく、短時間で容易に金属/AlN 多層構造を作製することができる。また、堆積させる層を瞬時に切り替えることが可能であるので、表面が酸化する前に次層の堆積を開始することができる。
- 間接的効果：Al ガンを常時点灯することにより、極めて低い酸素分圧下での成膜が可能である。そのため、酸素フリーな清浄な界面を実現できる。

これら特徴により、装置固有の背圧よりも良い真空度において金属/AlN ナノ多層薄膜の作製が可能となり、後述の多層化の効果と合わせて、高配向へ至ったと考えられる。

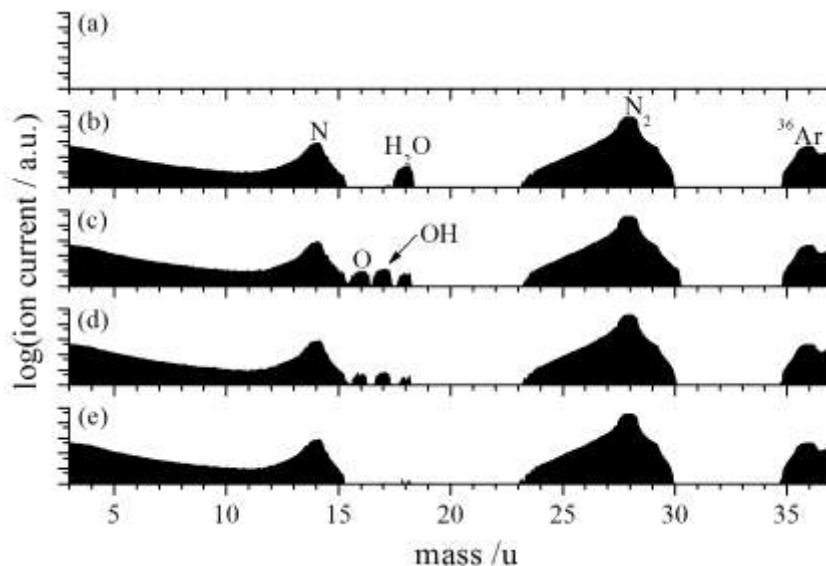


図 3-3 真空容器より排出されるガスを質量分析した結果

(a) ガス導入前、(b) Ar-N₂ 混合ガス導入時、(c) Al ガン点灯直後、
(d) Al ガン点灯 5 分後、(e) Al ガン点灯 10 分後

3.3.2 作製した Pt/AlN ナノ多層薄膜の種類

図 3-4 に示すよう、基板上に AlN 層を 1 層のみ堆積させた AlN 単層膜、Pt 層を 1 層のみ

堆積させた Pt 単層膜をはじめとして、積層順序を換えた 3 層までの試料を準備した。AlN 層の厚みは 10 から 20 nm 程度、Pt 層の厚みは 20 から数 nm 程度とした。

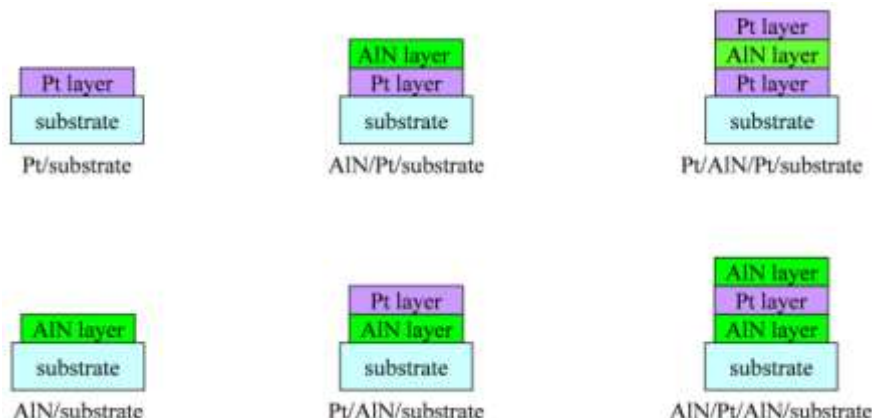


図 3-4 作製した試料の種類と多層構造

3.3.3 XRD 結果

図 3-5 に平行光学系により測定した XRD 結果を示す。AlN 単層膜では、ピークは検出されなかった。TEM 観察より、基板上に最初に積んだ AlN 薄膜は多結晶であると判明しているので、層の厚みが 24 nm と極めて薄いため、XRD では検出できなかったものと考えられる。Pt 単層膜では、 111_{Pt} のピークが検出されたので、 (111) 配向してといえる。一般に、fcc 金属は (111) 配向することが知られているので、Pt 単層膜における (111) 配向は、Pt が fcc 金属であるということに由来していると思われる。なお、ピークの半値全幅を用いシェラーの式 (式 2-2) により計算すると、Pt 結晶粒の厚みは 6.7 nm と推定された。よって、Pt 層 (20 nm) の中で、縦方向に 2~3 個程度、Pt 結晶粒が並んでいるものと考えられる。

2 層膜である、Pt/AlN/Si 基板、及び、AlN/Pt/Si 基板では、検出されたピークは同じ指数の 111_{Pt} であるが、強度に大きな違いがみられた。AlN/Pt/Si 基板の 111_{Pt} の強度は、Pt/Si 基板と同程度であるので、AlN を Pt 層の上に積層しても Pt 層の配向性は変化しないとわかる。一方、Pt/AlN/Si 基板における 111_{Pt} の強度は、Pt/Si 基板のそれと比べると約 20 倍であるので、AlN 層を基板と Pt 層の間に挿入するだけで、Pt 層の配向性が劇的に向上するといえる。そこで、以後、AlN 層により劇的に (111) 配向するようになった Pt 層を「強く (111) 配向」した Pt 層、Pt 単層膜に見られたような fcc 由来の弱い (111) 配向の Pt 層を「弱く (111) 配向」した Pt 層として区別することにする。なお、結晶の厚みはどちらの場合でも同程度であった。

そして、AlN/Pt/AlN/Si 基板の XRD プロファイルにおいては、 002_{AlN} が検出されたので、「強く (111) 配向」した Pt 層の上に AlN 層を堆積させると AlN 層は C 軸配向するようになることがわかる。これは、後述 (第 5 章) する通り、Pt と AlN は方位関係を有しているためである。また、その方位関係を結ぶ前提として AlN を堆積する際、Pt は清浄な表面である必要がある。本研究では、連続成膜法によりそれを担保しているものと考えられる。なお、AlN/Pt/Si 基板

の XRD プロファイルには 002_{AlN} が検出されていないので、「弱く配向」した Pt 層は、AlN 層の配向性を多結晶から C 軸に換えるだけの能力を有していない。

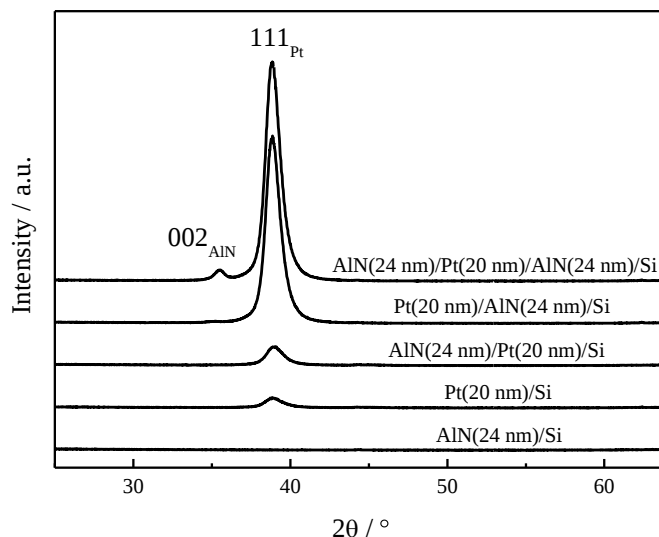


図 3-5 Pt/AlN ナノ多層薄膜の XRD プロファイル
基板：自然酸化膜を残したままの Si(100)ウエハー

次に、基板の影響、及び、膜厚の影響を調べるために、石英ガラス基板上に AlN 層の厚みを 11 nm、Pt 層の厚みを 2.5 nm とした試料についても同様に測定を行ったところ、図 3-6 のような結果を得た。なお、強度を確保するために集光光学系を用いている。

Pt(2.5 nm)/石英ガラス基板では、ピークは検出されていないが、面内 TEM 観察によると、Pt は結晶化して多結晶膜として基板に堆積しているようである。

次に、Pt/AlN/石英ガラス基板の順により堆積させた試料では、 111_{Pt} が強く観察されたので、AlN 層を導入することで、Pt 層は強く(111)配向するようになり、2.5 nm の厚さであるにも関わらず、XRD で検出できたものと考えられる。なお、 111_{Pt} のピークはとてもブロードであるが、これは、Pt 結晶粒が厚み方向には 2.5 nm しかないということを反映しているのであって、結晶性が悪いということを示しているわけではない。

更に、強く(111)配向した Pt 層上に AlN 層を堆積させると、 002_{AlN} が検出されるようになったので、AlN は C 軸配向にて Pt 上に堆積しているとわかる。

よって、基板・膜厚に関係なく、多層化の効果により Pt は強く(111)配向、AlN 層は C 軸配向するようになるといえる。

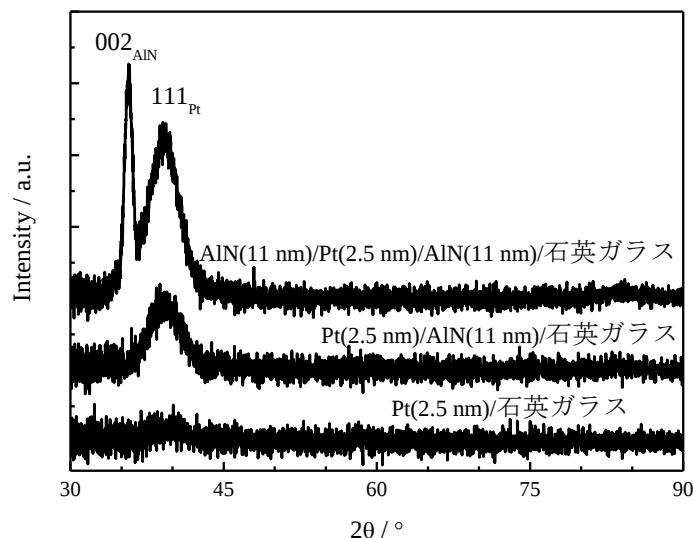


図 3-6 石英ガラス基板上に堆積させた
薄い Pt/AlN ナノ多層薄膜の XRD プロファイル

3.3.4 AFM 結果

AFM によって測定した表面プロファイルの結果を図 3-7 に示す。全ての試料において、面内は等方的であった。このことは、後述の面内 TEM 観察の結果と一致していると共に、アモルファス基板上に成膜しているということと対応している。

自然酸化膜を残したままの Si 基板の表面粗さ R_a は、0.175 nm であった。そして、その Si 基板上に AlN を 9.2 nm 堆積させたときの R_a は 0.179 nm とほぼ同一の値であったので、AlN 薄膜は、基板の表面粗さを引き継いでいるといえる。対して、Pt を 2.5 nm 堆積させた試料では、 R_a は 0.113 nm となり、基板の R_a に比べ小さな値であった。そのため、Pt 層は表面を平滑にする作用を有しているといえる。

次に、2 層の試料について表面粗さを調べたところ、AlN/Pt/Si 基板の試料では、 $R_a = 0.246$ nm とかなり大きな値を示したのに対し、Pt/AlN/Si 基板の試料では、 $R_a = 0.119$ nm と前者の半分程度の表面粗さであった。よって、積層の順序は、表面粗さに大きく影響を及ぼすと判明した。AlN/Pt/Si 基板における、AlN と Pt との界面粗さは、Pt 単層膜の結果から推定すると $R_a \approx 0.1$ nm である。それに関らず AlN の表面粗さがかなり大きな値となったのには、Pt 層が弱い(111)配向であるため、その上に堆積された AlN 層の結晶方位が揃わず、そして、結晶方位による成長速度の違いから粗い表面になったものと考えられる。Pt/AlN/Si 基板については、Pt/Si 基板の時と同様に、Pt 層により表面が平滑になったものと考えられる。



図 3-7 Pt/AlN ナノ多層薄膜の AFM 結果と表面粗さ

3 層から成る多層膜、AlN/Pt/AlN/Si 基板、及び、Pt/AlN/Pt/Si 基板の表面粗さは、順に、0.207、0.185 nm であった。Pt/AlN/Si 基板の R_a は 0.119 nm であったので、AlN 層を堆積させることで、表面粗さは 0.088 nm 分だけ増加するとわかる。しかし、この増加分は、Pt/Si 基板に AlN を堆積させた時の表面粗さの増加分 ($0.246 - 0.113 = 0.133 \text{ nm}$) に比べ小さな値である。XRD の結果によると、「Pt/Si 基板の Pt 層は、弱く(111)配向している、一方、Pt/AlN/Si 基板の Pt 層は、強く(111)配向している、そして、Pt 層が強く(111)配向している場合のみ、AlN 層は C 軸配向するようになる」と判明している。このことを考慮に入れると、強く配向している Pt 層程、AlN を C 軸配向させることが出来るので、どの AlN 結晶粒でも同じ成長速度になり、それゆえ、平滑な表面になるといえる。

Pt/AlN/Pt/Si 基板の表面粗さ (0.185 nm) は、AlN/Pt/Si 基板の R_a は 0.246 nm であったことを考慮に入れると、Pt 層を積層させることにより、表面が平滑になったといえる。

以上、まとめると、Pt 層は、どのような薄膜上に堆積させても、表面を平滑にする作用を有している。対して、AlN 層は、堆積する時の下地層の影響を強く受ける。Si 基板上へ堆積させる場合は、Si 基板の表面粗さをそのまま受け継ぐ。一方、Pt 層の上に堆積させる場合は、Pt 層の配向の程度に左右され、Pt 層が強く(111)配向している程、AlN は C 軸配向するようになり、最表面は平滑になる。

3.3.5 TEM 観察結果

これまでの結果より、基板上に AlN/Pt/AlN と 3 層積層したときに、Pt 層、AlN 層共に配向するようになると判明しているため、そのような多層構造について、TEM 観察を行った結果を図 3-8、図 3-9 に示す。

断面 TEM 像より、熱処理後も設計通りの多層構造が確かに実現されていると判明、また、格子像によると、Si 基板上の AlN 層は多結晶、その上の Pt 層は(111)配向、最表面の AlN は C 軸配向しているとわかる。そのため、Pt 層との多層化により、本来多結晶で堆積する AlN 層が、C 軸配向して堆積するようになったといえる。そして、AlN の結晶粒径は、厚み方向には 10 nm、面内方向には 8 nm 程度である。また、AlN 層と Pt 層との界面は、下側は凸凹しているのに対し、上側は平滑になっている。よって、Pt 層は、AlN 層の配向を制御するのみならず、界面を平滑にする作用を有している。このことは、先に述べた AFM 結果からも明らかである。

次に、面内 TEM 像によると、AlN/Pt/AlN 多層薄膜は、面内方向には、等方的で、多結晶であるとわかる。また、SAED パターンも、リング状であるので、結晶方位の観点からも面内方向には等方的であるといえる。しかし、強い強度のリングは、 001_{AlN} と垂直の関係にある 100_{AlN} と 110_{AlN} 、並びに 111_{Pt} と垂直の関係にある 220_{Pt} と指数付けされたので、断面 TEM 観察結果と合わせて考えると、図 3-10 のように、基板垂直方向には Pt 層は[111]、AlN 層は C 軸に方位を揃えているが、回転の自由度は残されているというような構造であると判断される。

ところで、このような AlN/(金属)/AlN の 3 層構造が AlN の配向性を制御するのに優れているという報告は、T. Kamohara らと V.V. Felmetzger らによってもなされている[3-5]。彼らの報告によると、基板上に堆積させた AlN は C 軸配向し、その上に積んだ Mo 層は下地層である AlN と方位関係を結ぶことにより(110)配向し、更にその上の AlN 層は(110)Mo との方位関係により強く C 軸配向するようになるとある。まとめると、「AlN(C 軸配向)/Mo((110)配向)/AlN(C 軸配向)/基板」のようになっているといえる。一方、本研究では、「AlN(C 軸配向)/Pt((111)配向)/AlN(多結晶)/基板」であったので、AlN は多結晶であっても金属の配向性を制御することが可能といえる。よって、高配向な金属層を得るには、本質的には、酸素フリーな AlN 表面上に堆積させることが重要と思われる。このことは、T. E. Madey らによる報告からも示唆されている[6]。彼らの報告によれば、表面に酸素が居る場合、Pt は島状成長するが、酸素が無い表面では、Pt は薄膜上に成長する。

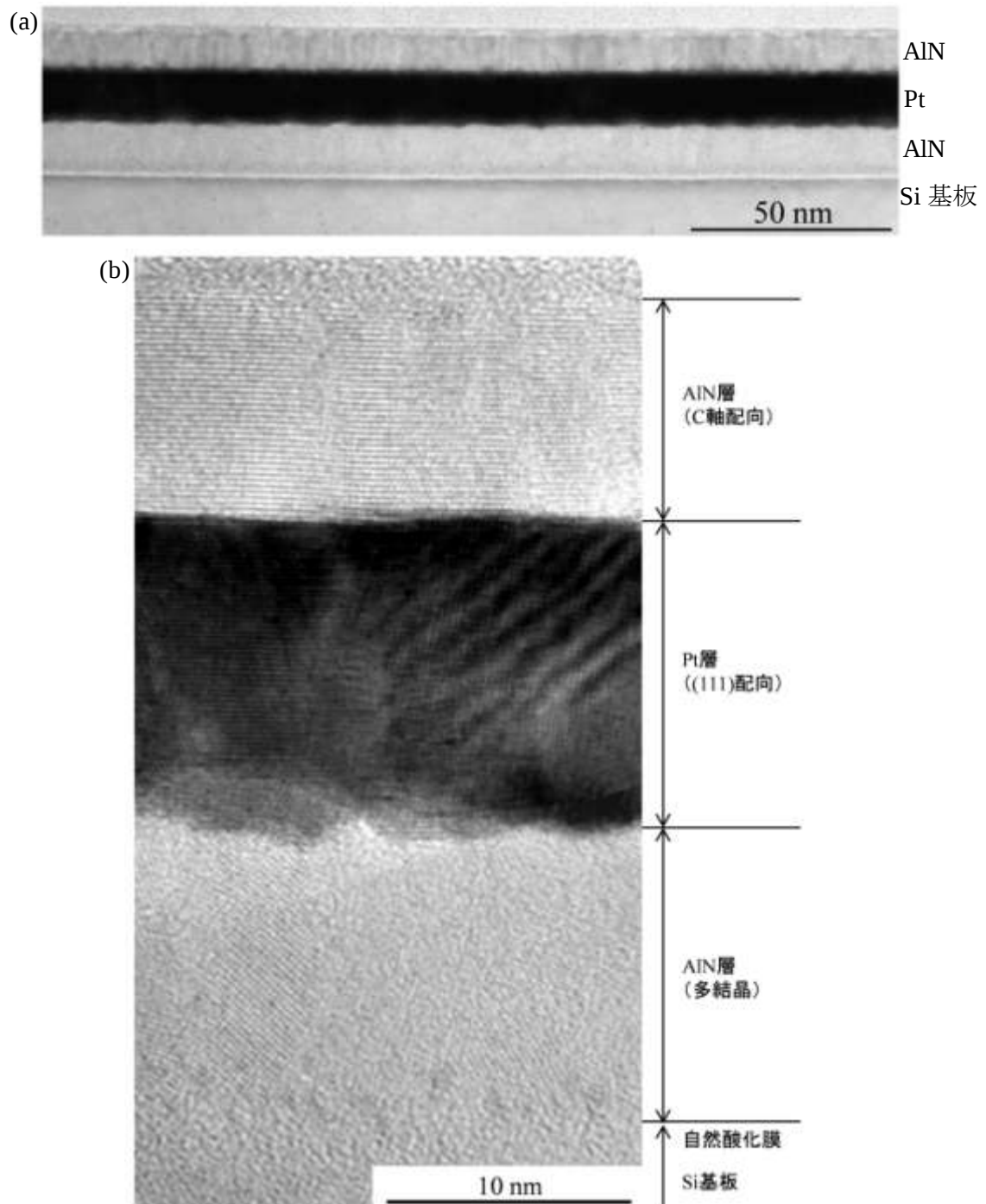


図 3-8 500°Cで真空熱処理した
AlN(9 nm)/Pt(12 nm)/AlN(9 nm)/Si 基板の断面 TEM 像
(a) 低倍率、(b) 高倍率

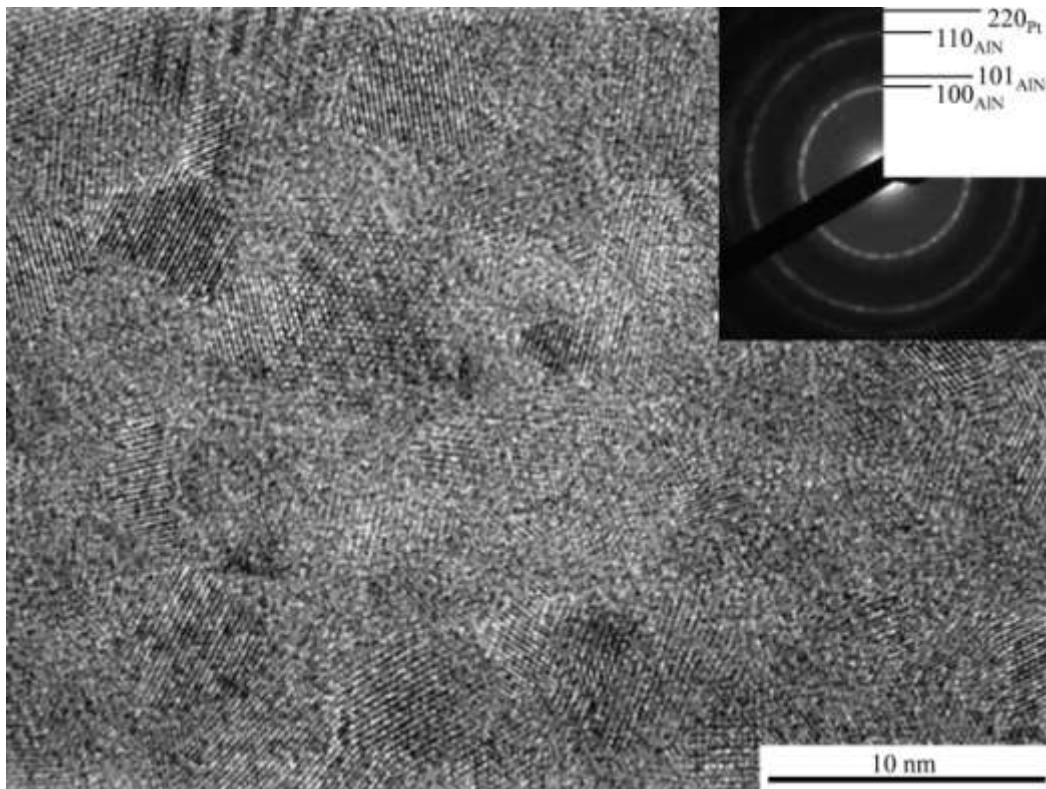


図 3-9 AlN(11 nm)/Pt(3 nm)/AlN(11 nm)多層薄膜(as-depo.)の
面内 TEM 像と SAED パターン

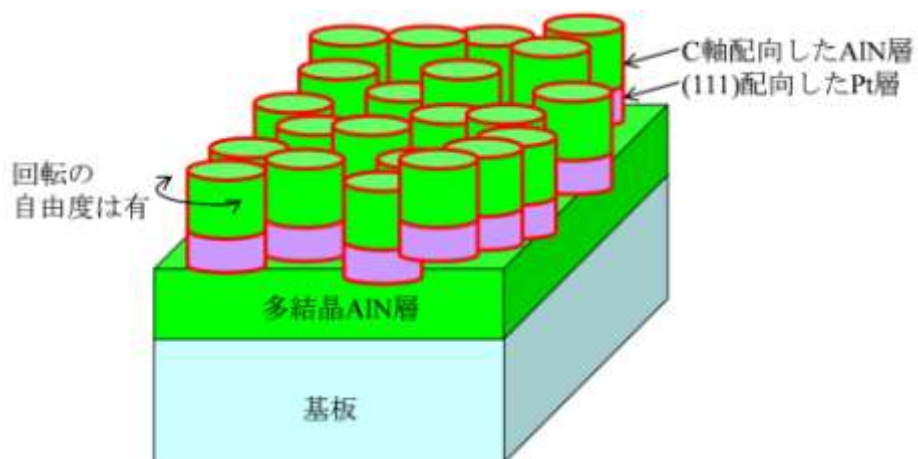


図 3-10 AlN/Pt/AlN 多層薄膜の構造

3.4 結言

連続成膜法は、ガス切り替えを行わないことにより、短時間で容易に金属/AlN 多層構造を実現出来る、最表面が酸化する前に次の層を堆積出来るという直接的な利点に加え、以下の間接的な効果を有していた。

- Al ガンを常時点灯することにより、極めて低い酸素分圧において成膜が可能である。そのため、酸素フリーな界面を実現出来る。

本利点と、以下に示す通り多層化の効果とにより高配向性が誘起されたものと考えられる。

多層構造に関して、本章の結果をまとめると図 3-11 である。図の通り、適切な多層化を行うことにより、配向性が向上すると共に、表面も平滑になる。特に、Pt 層は表面を平滑にする作用を有している。一方、AlN 層は、下地層の影響を強く受け、強く(111)配向した Pt 層を下地層とした場合には、C 軸配向し、更に表面は平滑になる。この現象は、配向した薄膜では、どの結晶粒も同じ成長速度を示すので、平滑な表面を維持したまま堆積が起こるということと対応しているものと考えられる。

Pt 層の配向性は、下地によって異なっていた。Pt を、基板 (SiO₂) 上に直接堆積させた場合は、弱く(111)配向する。一方、連続成膜法により AlN 層上に堆積させたときは、強く(111)配向を示すようになる。この違いは、下地が酸化しているか否かであると考えられる。本研究では、AlN 層上に Pt を連続的に堆積させることにより、酸素フリーな界面を実現、それにより、Pt の島状成長を抑制し、(111)高配向へ至ったと考えられる。

そして、そのような(111)高配向の Pt 層上に連続的に堆積させた AlN 層は、C 軸に強く配向する。これは、後述のとおり、Pt と AlN との方位関係により誘起されたものである。このことは、弱く(111)配向した Pt 層では、AlN 層の配向性を C 軸にすることができなかったということからも明らかである。したがって、清浄な（酸素フリーな）高配向(111)Pt 層上に AlN を堆積させることが重要と考えられ、本研究では連続成膜法によりその条件を実現しているといえる。なお、配向性に対する基板の影響、及び、各層の膜厚の影響は、積層順序の効果に比べると無視できる程度であった。

以上より、Pt/AlN における高配向ナノ多層薄膜の起源は、

- 「AlN/(金属)/AlN/基板」型の多層構造
- 酸素フリーな界面を実現できる連続成膜法

と考えられる。よって、上記の条件が実現可能な系であれば、高配向ナノ多層薄膜の作製が可能であると思われる。例えば、以下のような系が候補として考えられる。

- Al ガンと窒化しない金属を装着したガンを Ar-N₂ 中で同時点灯することで連続的に成膜した「AlN/(窒化しない金属)/AlN/基板」。窒化しない金属の例として、Pt, Au, Ni, Co, Pd, W, Mo, Ir, Ag 等。
- Ti ガンと窒化しない金属を装着したガンを Ar-N₂ 中で同時点灯することで連続的に成膜した「TiN/(窒化しない金属)/TiN/基板」。窒化しない金属の例として、Pt, Au, Ni, Co, Pd, W, Mo, Ir, Ag 等。

- Zr ガンと窒化しない金属を装着したガンを Ar-N₂ 中で同時点灯することで連続的に成膜した「ZrN/(窒化しない金属)/ZrN/基板」。窒化しない金属の例として、Pt, Au, Ni, Co, Pd, W, Mo, Ir, Ag 等。

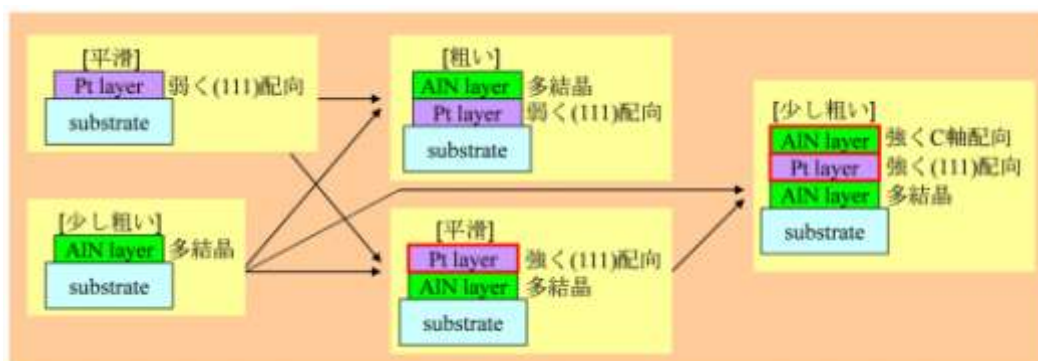


図 3-11 多層化と配向性・表面粗さの関係

参考文献

- [1] Malin カタログ, NE1885-1/2004046000UYO, Ulvac.
- [2] ナノテクノロジーのための走査プローブ顕微鏡, 日本表面科学会 編, 丸善(2002).
- [3] T. Kamohara, M. Akiyama, N. Ueno, K. Nonaka, Appl. Phys. Lett. 89, 071919 (2006).
- [4] T. Kamohara et al., J. Crystal Growth 275, 383 (2005).
- [5] V.V. Felmetzger et al., J. Vac. Sci. Technol. A 29, 021014 (2011).
- [6] T. E. Madey et al., Surface Science 247, 175 (1991).

第4章 AlN に挟まれた高配向 Pt 極薄膜における 格子の変形と伸縮

4.1 緒言

金属極薄膜は、緒論にて述べたように、集積回路の更なる高密度化にとって必要不可欠である。しかし、厚みが数～数十 nm 程度の金属膜（極薄金属膜）は、以下の通り作製が困難、また、作製出来たとしても取り扱いが極めて困難である。

- 酸化物の上では、金属は島状成長する傾向にある。そのため、層状の金属極薄膜を得るには、成膜条件を最適化する必要がある。
- 大気下では最表面が酸化してしまうので、真空容器から取り出せない。厚い膜であれば、多少の酸化は問題とならないが、極薄金属膜では、酸化層の形成を無視できない。
- 熱に弱い。加熱すると、凝集を起こしてしまうので、選択肢は as-depo. のみである。しかし、as-depo. は結晶性が悪い。
- 結晶性が悪い、並びに、配向性も良くないので、XRD において計測される回折強度は非常に弱い。そのため、極薄領域における金属格子の変形、伸縮を正確には測定できない。

そこで、本研究では、連続成膜法により作製した高配向の「AlN/(金属)/AlN」型ナノ多層構造により、これら問題を以下のように解決して、極薄領域における金属格子の変形・伸縮を調査するものとする。

- 島状成長の問題：連続成膜法により酸素分圧の低い条件下で成膜することにより、酸素フリーな界面を実現し、金属の島状成長を回避する。
- 酸化の問題：最表面の AlN 層により金属層の酸化を防止する。
- 耐熱性の問題：金属層を AlN 層により挟みこむことで、金属の凝集を抑制する。
- 結晶性・配向性の問題：連続成膜法と多層化とにより高配向の金属極薄膜を作製し、更に、熱処理を行うことにより結晶性を向上させることが可能である。

これらをまとめると、AlN により挟み込む（埋め込む）ことにより、取り扱い容易な金属極薄膜を実現できると考えられる。そこで、本章では、連続成膜法により、金属層の厚みを変えた「AlN/(金属)/AlN」型試料を作製し、as-depo.、並びに、熱処理後の試料について格子の変形と伸縮について回折結晶学的に調査することにする。

本章では、まずはじめに、Pt 格子の変形と収縮、及び、熱処理時の緩和過程を、一般的な $\sin^2\psi$ 法により解析する[1]。しかし、 $\sin^2\psi$ 法は、応力を除荷すればバルク格子（fcc）に戻る事を前提としているが、極薄膜領域では、この仮定が成り立っているのかについては疑問が

残る。そこで、本研究では、fccのプリミティブ格子を用いて、格子の変形と伸縮をより直感的に記述することを目指す。

ところで、Pt薄膜をAr-N₂混合ガスで成膜する試みは、例えば、D.Y. Parkらにより行われている。それによると、N₂ガス分圧を制御することにより、Ptの配向性を(111)から(200)へと変えることができるとされている[2]。しかし、本報告は、かなり厚い薄膜(膜厚:数百 nm)における話である。そこで、本研究では、高配向という利点を活かして、極めて薄い領域での配向性も併せて調査する。

4.2 実験方法

4.2.1 試料作製

本章では、前述の通り、作製する試料の多層構造はAlN/Pt/AlNに限定した。AlN/Pt/AlN試料は、第二章にて説明した装置を用いて作製したが、実験の精度をより向上させるため、表4-1において太字で示したように、第2章で用いた条件よりも高品位・高純度の材料を用いて試料を作製した。

また、比較の為に、Arガス中で作製したPt層を、AlN層で挟んだ試料(以下、AlN/Pt_Ar/AlNと記す)も作製した。Pt層は表4-2の条件にて基板上に堆積させた。AlN層は、これまでと同じ条件を用いて堆積させた。なお、堆積する層を切り替える際は、一旦ガス導入をとりやめ、 2×10^{-4} Paまでの真空引きを行った。

表 4-1 Pt/AlN ナノ多層薄膜の成膜条件

背圧		$< 5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$
スパッタリングガス		
Ar (純度 99.9999 %)		M.F.C.により 4.0 sccm 導入
N ₂ (純度 99.99995 %)		M.F.C.により 2.00 sccm 導入
スパッタリング圧		0.50 Pa (うち $P_{\text{Ar}} = (4/(4+2)) \times 0.50 = 0.33 \text{ Pa}$ $P_{\text{N}_2} = (2/(4+2)) \times 0.50 = 0.17 \text{ Pa}$ $P_{\text{N}_2}/(P_{\text{Ar}}+P_{\text{N}_2}) = 0.33 = 33 \%$)
ターゲット材料の純度・サイズ	Al Pt	99.99 % ・ ϕ 20 mm 99.98 % ・ ϕ 20 mm
ターゲット-基板間の距離	Al ガン Pt ガン	約 55 mm 約 76 mm
ガン電源	Al ガン Pt ガン	直流・電流一定、同時点灯 約 0.28 kV $\times$ 50 mA (約 14.0 W) 約 0.44 kV $\times$ 10 mA (約 4.4 W)
堆積速度	AlN Pt	2.2 nm/min. 2.5 nm/min.
基板		Si(100)ウエハー (自然酸化膜を残したまま使用)、又は、石英ガラス
	温度	室温

表 4-2 Ar 中で Pt 層を堆積させた時の成膜条件

背圧		$< 2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$
スパッタリングガス		
Ar (純度 99.9999 %)		M.F.C.により 6.0 sccm 導入
スパッタリング圧		0.50 Pa
ターゲット材料の純度・サイズ	Pt	99.98 % ・ ϕ 20 mm
ターゲット-基板間の距離	Pt ガン	約 76 mm
ガン電源	Pt ガン	直流・電流一定 約 0.44 kV $\times$ 10 mA (約 4.4 W)
堆積速度	Pt	2.4 nm/min.

4.2.2 分析方法

試料は、XRR、第3章にて紹介した XRD 装置（集光光学系）、2次元検出器搭載の XRD 装置（2D-XRD）、高温にてその場測定が可能な XRD 装置（in-situ 高温 XRD）、飛行時間型二次イオン質量分析装置（TOF-SIMS）によって解析を行った。以下に詳細を示す。

4.2.2.1 XRR

XRR 法の特徴は、第2章で取り上げた通りである。本章では、より精度を高めた装置を用いて測定を行った（表 4-3）。

表 4-3 XRR 測定条件

装置名	Bruker 社製 D8 Discover (XRR コンフィグレーション)
X 線源 ターゲット 電圧・電流	高輝度ポイントフォーカス Cu 回転陽極 50 kV・22 mA
光学系 平行化 発散角 ビームサイズ	平行 Montel-P 光学素子を使用 全方向に対して 0.04° 以下 $0.05 \times 1.0 \text{ mm}^2$
ゴニオメータ	4 軸 (θ , 2θ , あおり角 ψ , 面内回転 φ)
検出器	0.05 mm のダブルスリットを受光窓に設置 したシンチレーションカウンタ
解析	Leoptos

4.2.2.2 2D-XRD

極めて薄い Pt 層からの回折 X 線を効率的に収集するために、本章では、2次元の位置敏感型検出器を搭載した XRD 装置(2D-XRD)を用いて測定を行った（図 4-1、表 4-4）。2D-XRD 装置の特徴は以下の通りである[3]。

- 検出窓が大きいので、逆空間上の広い範囲を一度に取り込むことができる。
- 広い範囲を同時に取り込むので、ピークとバックグラウンドの分離が容易である。
- そのため、強度が非常に弱く、一般的な XRD 装置では検出が困難なピークであっても短時間で検出することが可能である。
- 1 回の測定で、 2θ 方向・ ψ 方向の両方の断面を得ることができるので、結晶の面間隔とその結晶の方位を同時に調べることができる。

表 4-4 2D-XRD の測定条件

装置名	Bruker 社製 D8 Discover (2D-XRD コンフィグレーション)
X 線源 ターゲット 電圧・電流	高輝度ポイントフォーカス Cu 回転陽極 50 kV・22 mA
光学系 平行化 発散角 照射ビーム径	平行 Montel-P 光学素子を使用 全方向に対して 0.04° 以下 $\phi 0.1\text{ mm}$
ゴニオメータ	4 軸 (θ , 2θ , あおり角 ψ , 面内回転 φ)
検出器 試料-検出器距離 取り込み範囲	2 次元検出器 Hi-star 150mm (又は 300 mm) 2θ に換算して 30° (又は 15°)

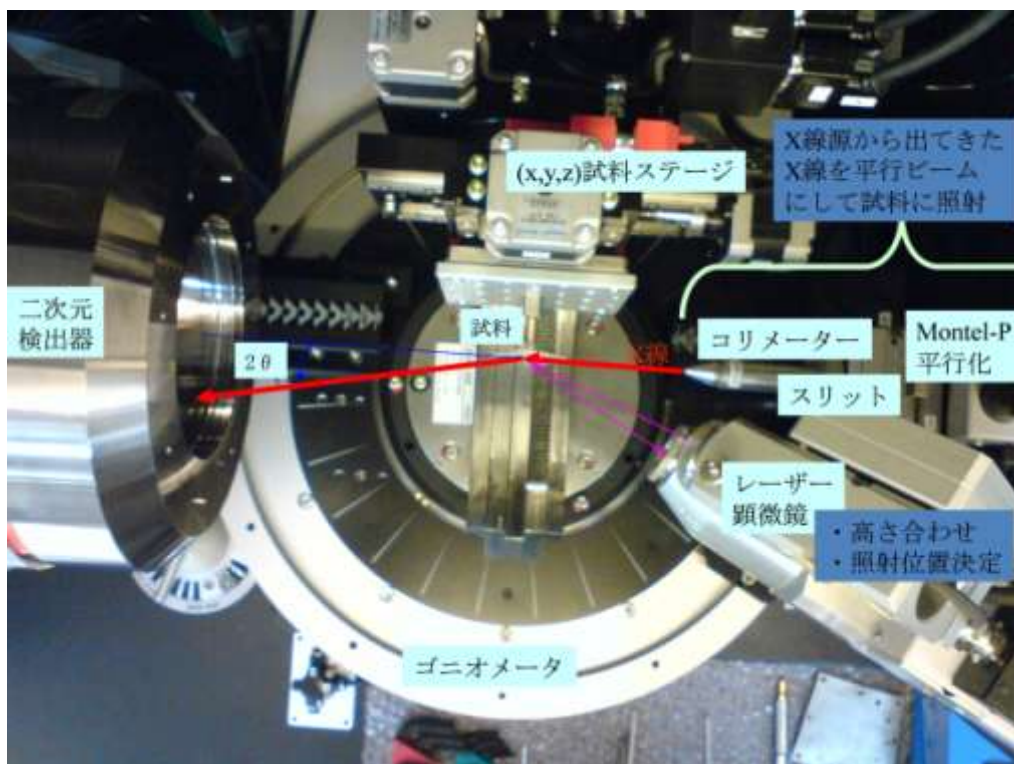


図 4-1 2D-XRD 装置の光学系

検出されたピークは、回折角とあおり角 ψ の関係によって整理され、 $\sin^2\psi$ 法を用いて応力 σ と無歪時の格子定数(unstrained lattice parameter) $a_{u.s.}$ へと変換した (式 4-1) [1]。以下にその詳細を示す。(111)配向と等方弾性体を仮定した場合、あおり角 ψ でのひずみ ε_ψ は、面内の等 2 軸応力の下では、

$$\varepsilon_\psi = \frac{1+\nu}{E} \sigma \sin^2 \psi - \frac{2\nu}{E} \sigma \quad (4-1)$$

ここで、 E はヤング率、 ν はポアソン比である

となる。本式より、ひずみ ε_ψ を $\sin^2\psi$ に対してプロットすれば、傾きは $(1+\nu)\sigma/E$ となるとわかり、応力 σ を求めることが出来る。また、無歪時の格子定数(unstrained lattice parameter) は、 $\sin^2\psi = 2\nu/(1+\nu)$ において、 $\varepsilon_\psi = 0$ となるようにとった格子定数である知られている。

なお、等方弾性体を仮定せずに、Pt の (バルクの) 弾性コンプライアンス (s_{11} , s_{12} , s_{44}) [4] を用いた場合、等方弾性体仮定の場合に比べ、最大で 25 %程度値が大きく見積もられたが、大小関係は反転することはなかったので、傾向を調査する分には等方弾性体仮定で十分であると思われる。加えて、極薄膜領域では、弾性コンプライアンスがバルクのそれとは異なることが指摘されている。そのため、本研究では、第一近似として、等方弾性体仮定を用いることにする。

4.2.2.3 TOF-SIMS

飛行時間型二次イオン質量分析装置 (TOF-SIMS: Time-of-flight secondary ion mass spectrometer) は、加速させた一次イオンを試料表面に照射し、それによって試料表面から弾き出された原子 (二次イオン) を、飛行時間型質量分析器により解析する手法である。そして、質量分析より得られたマススペクトルから、試料の最表面にいた原子種を決定することができる。TOF-SIMS の利点は以下の通りである。

- 多元素同時分析
- 高い質量分解能
- 広いダイナミックレンジ

又、TOF-SIMS 装置内には、試料表面を削るための Cs スパッタイオンガンも用意されているので、表面を少し削って分析、再び、表面を少し削って分析、・・・を繰り返すことにより、深さ方向プロファイルも得られる。

本研究で用いた TOF-SIMS 装置の詳細及び測定条件を表 4-5 に示す。なお、本装置は、原子層にして 1 層以下の量であっても検出可能である。

表 4-5 TOF-SIMS 装置の詳細と測定条件

装置名	ION-TOF GmbH 社製 TOF-SIMS 5-100-AD	
一次イオン	イオン種 加速電圧 電流 ドーズ密度 照射領域	Bi_3^{++} 60 kV 約 0.1 pA 約 $10^{13}/\text{cm}^2$ $100 \times 100 \mu\text{m}^2$
質量分析	分解能 分析した 2 次イオンの価数	飛行時間型 11,000 @ 29u (FWHM) -1 価
スパッタイオンガン	イオン種 加速電圧 イオン電流 スパッタ領域	Cs 500 V 約 20 nA $300 \times 300 \mu\text{m}^2$
その他	中和ガン on	

4.2.2.4 in-situ 高温 XRD

in-situ 高温 XRD は、試料を加熱しながら XRD 測定を行う装置であるので、加熱により試料がどのように変化するかを調べることができる。また、加熱により結晶の面間隔は広がるが、その変化量から熱膨張係数も推定可能である。本研究では、検出器に位置敏感型を用いた光学系を採用したので、 2θ 軸を走査することなく、 2θ にして約 10° の範囲を一度に取り込む点が特徴である。そのため、変化の速い現象を記録することが出来ると共に、回折プロファイルを効率的に収集することが可能である。以下に条件の詳細を示す（表 4-6）。装置の光学系は、第 2 章にて紹介した集光光学系がベースになっている。これまでの研究より、加熱の 1 回目と 2 回目で挙動が異なるということが判明しているので、図 4-2 に示すように、2 回加熱を行った。

表 4-6 本研究で用いた in-situ 高温 XRD 装置の詳細

装置名	Bruker 社製 D8 Advance (集光光学系コンフィグレーション)
X 線源 ターゲット 電圧・電流 測定に用いた X 線	ラインフォーカス型 Cu 回転陽極 35 kV, 300 mA (10.5 kW) CuK α ($\lambda = 0.15418$ nm)
加熱機構 発熱源 加熱速度 温度範囲	抵抗加熱 Pt 板 (試料は Pt 板上に設置される) 20 °C/min., 20°C/step 室温～500 °C
雰囲気	大気下
検出器	位置敏感型検出器 Vantec (開口 約 10° にて使用)
モード 範囲 積分時間	Fixed Scan (検出器固定) 2 θ で 34～44° 60 sec.

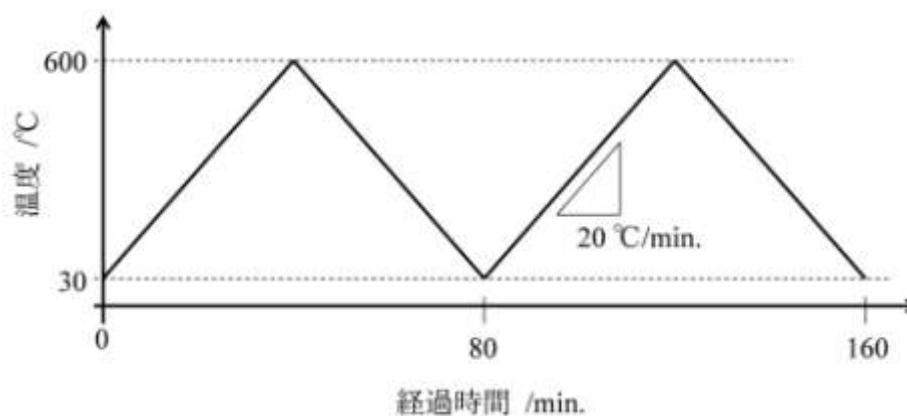


図 4-2 in-situ 高温 XRD を測定した際の温度プロファイル

4.3 結果と考察

4.3.1 XRR 測定結果

典型的な成膜まま試料の XRR 測定結果を図 4-3 に示す。測定結果とシミュレーションより得た計算結果は、よく一致している。計算結果を得た時のフィッティングパラメータを表 4-7 にしめす。設計した多層は、AlN(16 nm)/Pt(10 nm)/AlN(16 nm)/石英ガラス基板であったので、XRR 法により求められた結果とよく一致していることがわかる。

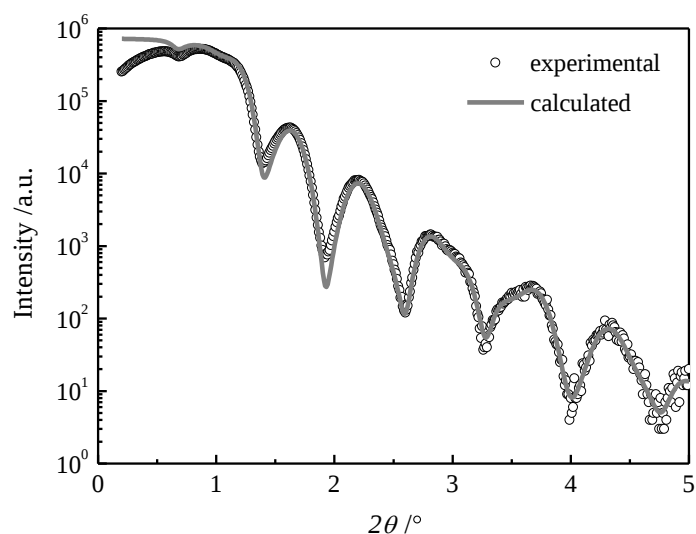


図 4-3 典型的な成膜まま試料の XRR 測定結果と計算結果
(多層構造：AlN(16 nm)/Pt(10 nm)/AlN(16 nm)/石英ガラス基板)

表 4-7 図 4-3 の計算結果を得た時のフィッティングパラメータ

	厚さ /nm	界面・表面粗さ /nm
AlN 層	16.6	0.59
Pt 層	11.5	0.45
AlN 層	16.5	0.57
基板 (SiO ₂)	----	0.49

次にその薄膜を、500℃で真空熱処理した試料の XRR 測定した結果を図 4-4、計算結果を得た時のフィッティングパラメータを表 4-8 に示す。熱処理前の試料 (as-depo.) と比べると、AlN の膜厚が減り、Pt の膜厚が増加したとわかる。熱処理により、Pt 層と AlN 層との界面がはっきりし、Pt 層が厚めに認識されたものと思われる。

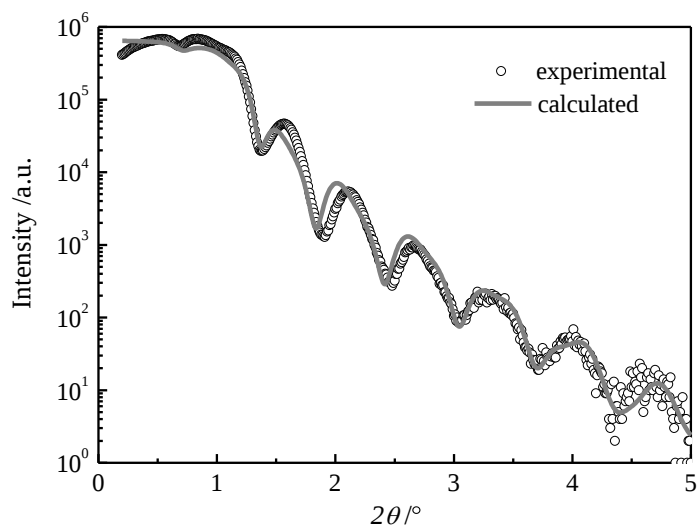


図 4-4 典型的な熱処理後試料の XRR 測定結果と計算結果
(多層構造：AlN(16 nm)/Pt(10 nm)/AlN(16 nm)/石英ガラス基板)

表 4-8 図 4-4 の計算結果を得た時のフィッティングパラメータ

	厚さ /nm	界面・表面粗さ /nm
AlN 層	14.7	0.56
Pt 層	12.6	0.54
AlN 層	13.3	0.64
基板 (SiO ₂)	----	0.43

その他の試料についても測定し、解析した結果をまとめると図 4-5 の様である。まず、as-depo.試料の結果について考察する。Pt 層の厚みが変化しても、Pt 層の上側界面の粗さは、常に下側界面のそれより小さいとわかる。このことは、Pt 層の上側界面の方が下側界面よりも平滑であることを示しており、第 3 章の AFM 結果と一致している。次に、熱処理の効果について考察すると、熱処理を行っても、膜厚・界面粗さはさほど変化せず、Pt 層の上側界面は、已然、下側界面よりも平滑であるとわかる。いずれにしても、Pt と AlN の界面は原子面数層のオーダーで平滑であるといえる。



図 4-5 XRR 解析結果

(試料模式図右側に記載されている数字は、その界面における粗さ)

(a), (b), (c)は as-depo.試料の解析結果

(a'), (b'), (c')は対応する試料を 500°C, 3 時間熱処理した後に測定した結果

4.3.2 XRD 結果

次に、XRD 結果を図 4-6 に示す。Pt 層の厚みに関係なく、as-depo.においては、 002_{AlN} と 111_{Pt} のみが検出されているので、AlN 層は C 軸配向、Pt 層は(111)配向しているとわかる。そして、そのような薄膜に熱処理を行うと、各ピークの強度は増大した。そのため、熱処理により、更に、結晶性は向上すると考えられる。また、 111_{Pt} のピーク位置は、高角側にシフトしたので、熱処理により $d_{(111)\text{Pt}}$ は小さくなったとわかる。その原因として、格子の収縮と応力の変化の 2 つの可能性が考えられるが、本結果のみではどちらであるのか判断できないので、詳細は、後述の $\sin^2\psi$ 解析にて取り扱う。

ところで、 111_{Pt} の左右に小さなピークが観察されている (図中の矢印)。本ピークは、次項にて扱う通り、ラウエ関数の副極大に相当するものである。そして、副極大が観察されたことから、Pt 層は、以下のように、エピタキシャル成長を用いて作製した薄膜の配向性に匹敵する程の極めて良い配向性、並びに、平滑な界面を有しているといえる。

- 理想的に原子面が等間隔で並んでいる時の回折プロファイルはラウエ関数により記述される。そのため、ラウエ関数が観察されたということから、Pt 層は、X 線的な観点からも理想的な(111)面から構成されているものと考えられる。

- ラウエ関数の副極大の位置は、面の枚数（＝結晶の厚み）から決定される。そのため、面の枚数に分布がある場合、副極大の位置にもばらついてしまい、結果的に副極大は観察出来ない。したがって、副極大が観察されたということから、(111)Pt 面の数は、ほとんど分布を持たないと考えられ、これは、平滑な界面と対応しているものと思われる。

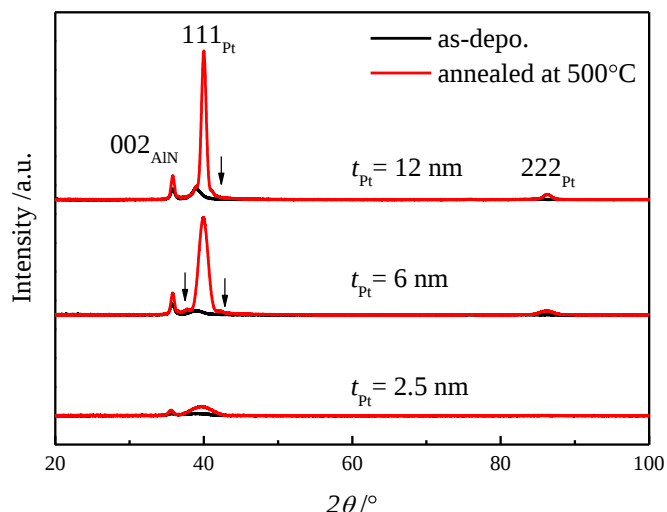


図 4-6 AlN/Pt(t_{Pt} nm)/AlN/石英ガラス基板型試料の XRD 結果
AlN 層の厚みは、全て 16 nm である。また、バックグラウンドは除去済みである。

4.3.3 ラウエ関数による解析

X 線回折では、厚み方向に薄い結晶粒を測定した際のピークプロファイルは、図 4-7 のように、面間隔 d の原子面が n 層理想的に並んでいる時は、以下に示すラウエ関数により回折強度 ($I(K_z)$) 記述されることが知られている (式 4-2) [5]。

$$I(K_z) = \frac{\sin^2(nK_z d)}{\sin^2(K_z d)} \quad (\text{式 4-2})$$

ここで、 $|K_z| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$

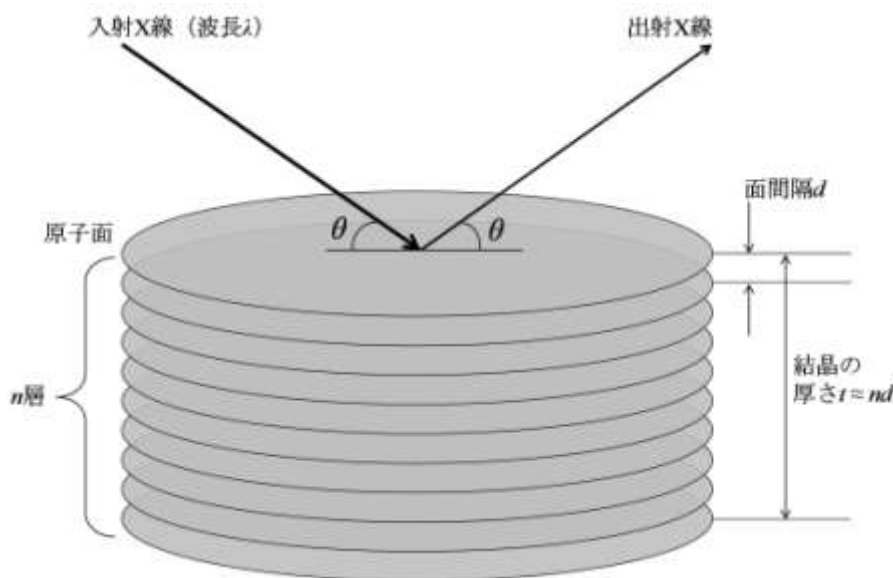


図 4-7 厚み方向に薄い結晶粒

そして、ラウエ関数に数値を代入しプロットした図を図 4-8 に示す。なお、 d としてバルク Pt(111)面の面間隔、 λ として、CuK α (0.154184 nm)を使用している。図からわかるように、面の枚数とピーク形は対応している。主極大は 000,111,222 と指数付けされ、ブラックの式 $2d\sin\theta = m\lambda$ の $m = 0, 1, 2, \dots$ と対応している。副極大は、面の数から主極大の分としての 2 を引いた数だけ観察される。

一般の結晶粒（例えば粒径が数 μm 程度）では、面の枚数は約 10^4 枚になるので、副極大は無数にあるものの主極大に比べると強度は小さい。そのため、副極大は検出されずに、鋭い主極大のみが観察されることになる（図 4-8(a)）。なお、実際は、X 線の波長分散によるピークの広がり、X 線回折装置によるピークの広がり、試料の不完全性によるピークの広がりなどが加わるため、鋭い主極大は、多少ブロードなピークとして観察される。

厚み方向に薄い結晶粒について測定を行った場合、主極大に対し副極大の強度は相対的に大きくなり、主極大に加え副極大も観察されることがある（図 4-8(b),(c)）。しかし、一般には、副極大が観察されるのは、単結晶基板に単結晶的に成長させた薄膜においてのみである。

本研究では、自然酸化膜を残したままの Si 基板、石英ガラス基板上に多層薄膜を形成しているので、最表面はアモルファスになっている。そのため、多層化により配向性が高められているとはいうものの、面内方向には結晶の方位はばらばらで多結晶的である。しかし、副極大が観察されている。よって、連続成膜法と多層化、そして熱処理により、アモルファス基板上にエピタキシャル成長させた薄膜に匹敵する程に配向した Pt 層の形成に成功していると考えられる。

ラウエ関数を、実験結果に適用すると図 4-9 の様である。

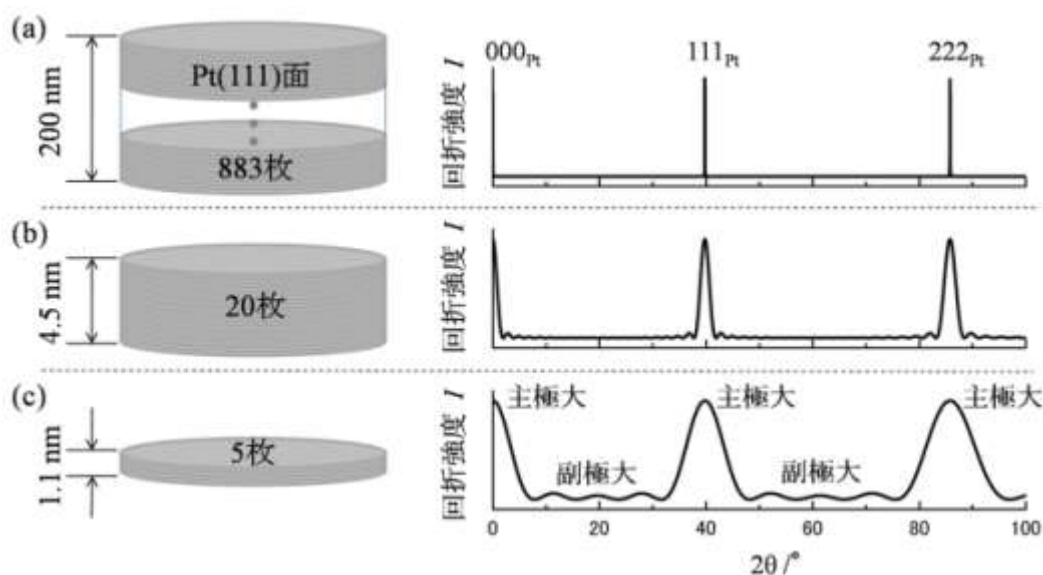


図 4-8 結晶粒の厚みとそれに対応する XRD プロファイル

(a) 厚い結晶粒、(b) 少し薄い結晶粒、(c) 極めて薄い結晶粒の場合

主極大と隣の主極大との間に存在する副極大の数は、{(面の枚数)-2}である。

図中では、XRR から求めた Pt 層 ($t_{\text{Pt(XRR)}}$) から計算した Pt(111)面の数に対応するラウエ関数（緑色曲線）と、XRD の 111Pt の半値幅から求めた Pt 結晶粒の厚み ($t_{\text{Pt(XRD)}}$) から算出した Pt(111)面の数に対応するラウエ関数が赤色曲線により示されているが、後者の方がよく合っている。このことは、XRR 法は Pt 層結晶化しているか否かに関わらず Pt 層の厚みを求めてくるのに対し、XRD で求められる値は結晶化した部分の厚みであることに対応している。as-depo.時では、Pt 層の厚みが薄い程、両者の違いは少なくなっている。このことは、Pt 層の (111)配向は、AlN 層により誘起されており、Pt を厚く積層すると (111)配性が低下していくことを示している。次に、熱処理を行うと、両者の違いは、Pt 層の厚みが 2.5、及び、6 nm の試料ではほとんどなくなる。このことから、Pt 層の全ての部分が結晶化して、理想的な Pt(111)面からなる Pt 層を形成するに至ったと考えられる。Pt 層厚み 12 nm の試料については、両者の違いは、10 原子層程度であるので、Pt 層の上下に 5 原子程度の粗さがあると予想される。しかし、第 3 章の HRTEM 像によると、界面の粗さとして取り扱うよりも、Pt 層に転位がはたらくことにより、X 線的な粒径が減少したものと捉える方が適していると思われる。

ところで、熱処理により Pt 層が良く結晶化してラウエ関数が観察されるようになった背景には、後述するように、N 原子の侵入固溶が挙げられる。Pt 層に侵入固溶していた N 原子は、熱処理時に Pt 格子から離脱するが、その際、Pt 格子に隙間ができ、拡散などが起こり易くなり、その結果、結晶性の良い高配向 Pt(111)が形成されたものと考えられる。しかも、上下は AlN 層により固定されているので、Pt は、凝集することなく層として形状を維持したまま結晶性を高めていると考えられる。

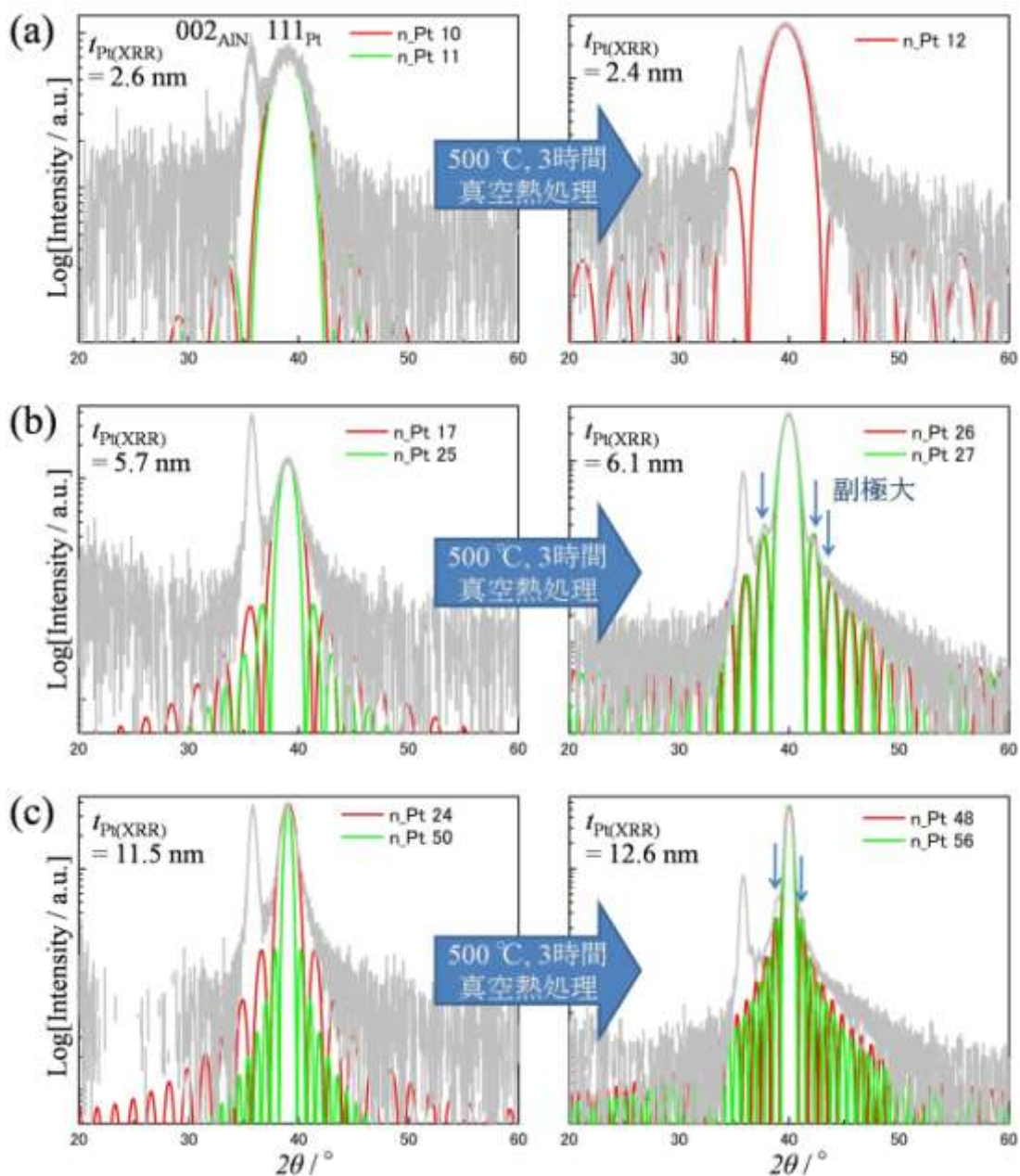


図 4-9 AlN/Pt(t_{Pt} nm)/AlN 型試料の XRD プロファイルと計算より求めたラウエ関数

(a) $t_{\text{Pt}} = 2.5 \text{ nm}$, (b) $t_{\text{Pt}} = 6 \text{ nm}$, (c) $t_{\text{Pt}} = 12 \text{ nm}$ の試料

灰色：測定結果

赤色： $t_{\text{Pt(XRD)}}$ より算出した(111)面の枚数に対応するラウエ関数

緑色： $t_{\text{Pt(XRR)}}$ より算出した (111)面の枚数に対応するラウエ関数

なお、AlN 層の厚みは、全て、16 nm である

以上より、連続成膜により作製した AlN/Pt/AlN 多層薄膜の Pt 層は、アモルファス基板を用いているにも関わらず、ラウエ関数の副極大に相当するピークを生じる程に、理想的に Pt(111)配向していると判明した。また、熱処理後を行うことにより副極大は強調されるので、熱処理により Pt の結晶化が促進され、Pt(111)配向性は更に高まるとわかった。そのことは、XRR 法より求めた Pt 層の厚みと XRD より求めた Pt 層の厚みがほぼ一致することからも明らかである。その他、as-depo.時は、Pt 層が薄い方が、結晶化して(111)配向性している結晶粒の割合が高いとわかった。このことは、Pt 層を厚く積むと(111)配向から外れていくことを示唆している。

4.3.4 2D-XRD 結果

2D-XRD により測定した結果を、極点図として構築した図を図 4-10 に示す。 002_{AlN} と 111_{Pt} は、中心において強度が強いので、 $(001)_{\text{AlN}}$ と $(111)_{\text{Pt}}$ は、基板面と平行の関係にあるとわかる。又、あおり角 70.5° においてリング状の 111_{Pt} 極、あおり角 54° においてリング状の 200_{Pt} 極も検出されているので、Pt 層は強く(111)配向しているが、面内は無配向・等方的であるといえる。

以後、膜面と垂直な(111)Pt による回折を 111_{Pt} 、あおり角 70.5° における(111)Pt による回折を $11\bar{1}_{\text{Pt}}$ として区別することにする。

次に、2D-XRD により、あおり角 0° における 111_{Pt} と、あおり角 70.5° のにおける $11\bar{1}_{\text{Pt}}$ を測定した結果を、図 4-11(a)に示す。同じ hkl シリーズのピークであるにも関わらず、ピークの位置が違うので、Pt 層は、応力を受けていることがわかる。同じ試料について、試料を平面方向に 60° 、 120° 回転して同様に測定した結果を図 3-12(b), (c)に示す。面内回転を行っても同じピークプロファイルが同じ 2θ 位置において得られているので、面内応力は等方的であるといえる。そこで、今後は、面内応力は等 2 軸応力として解析を行うこととする。また、測定は一方向についてのみ行う。なお、ピーク位置は、ガウス関数をピークにフィッティングさせることにより求めた。

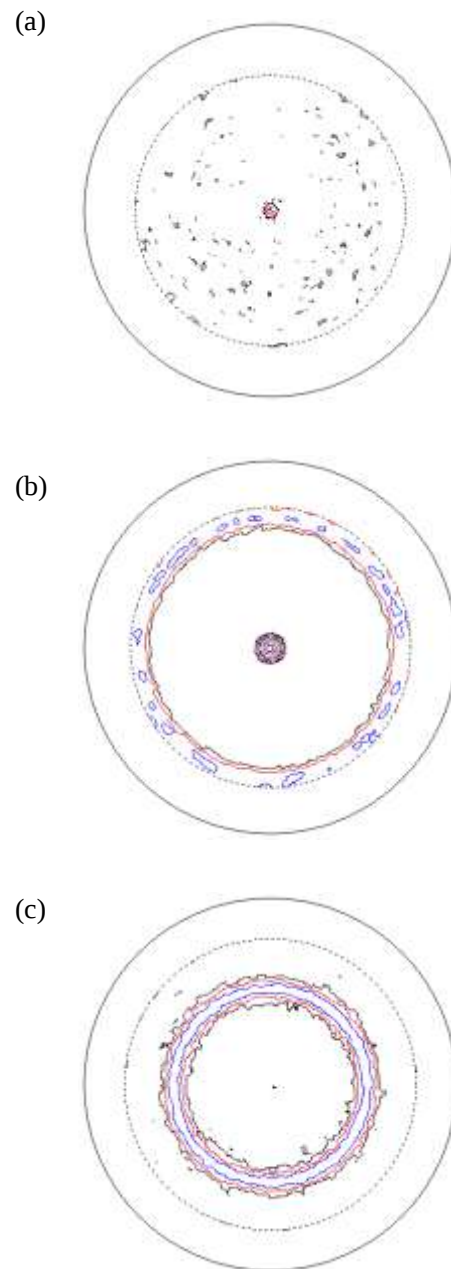


図 4-10 500°Cで熱処理を行った AlN(16 nm)/Pt(15 nm)/AlN(16 nm)/石英ガラス基板
についての(a) 002_{AlN}, (b) 111_{Pt}, (c) 200_{Pt}極点図
AlN は C 軸配向、Pt は(111)配向しているが、面内には無配向であるといえる

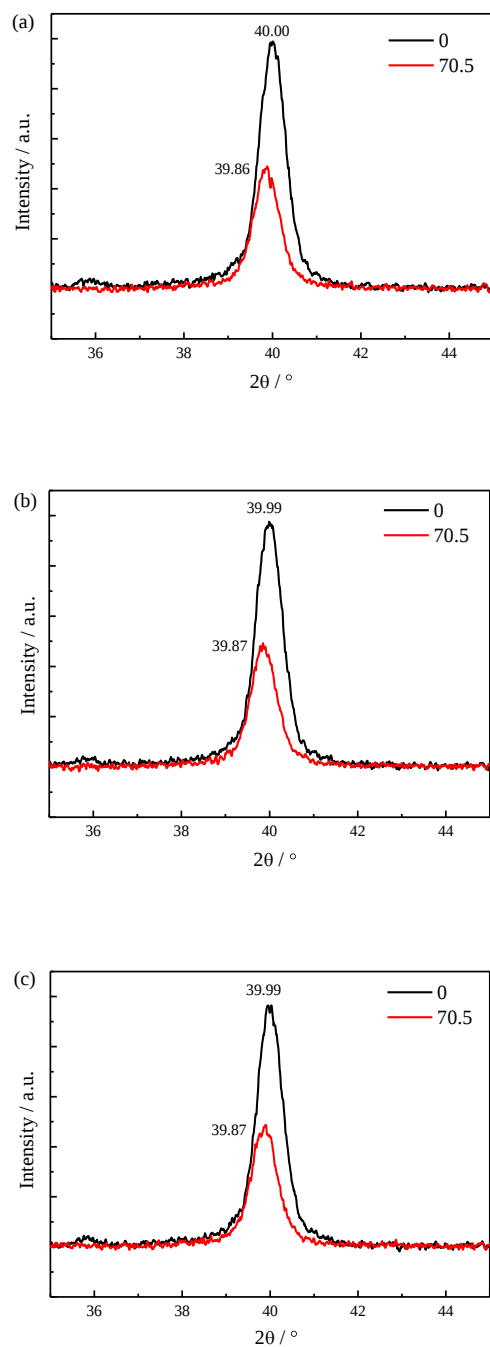


図 4-11 500°Cで熱処理を行った AlN(16 nm)/Pt(15 nm)/AlN(16 nm)/石英ガラス基板

についての 111_{Pt} (黒線, $\psi = 0^\circ$) と $11\bar{1}_{\text{Pt}}$ (赤線, $\psi = 70.5^\circ$) を測定した結果

(a) 面内回転無し、(b) 面内に 60° 回転、(c) 面内に 120° 回転

次に、Pt 層の厚みが 3 nm の試料について 111_{Pt} と $11\bar{1}_{\text{Pt}}$ を測定し、 $\sin^2\psi$ 法 (式 4-1) を用

いて応力と無歪時の格子定数（unstained lattice parameter）（正規化済み）へと変換した結果を表 4-9 に示す。次に、これらの結果をもとに、熱処理温度に対してプロットした結果を図 4-12 に示す。熱処理前、熱処理後、いずれも圧縮応力と判明した。しかし、圧縮応力は、熱処理温度の上昇と共に、-3 GPa 位から-500 MPa 位へと変化するもので、緩和される方向にある。また、無歪時の格子定数は、バルク値よりも大きな値(1.005)から始まり、熱処理温度と共に単調に減少し、600℃の熱処理後は、0.997 程度になるとわかる。その他、500℃で熱処理した AlN の厚みが違う 5 種類の試料に注目すると、応力及び無歪時の格子定数は、AlN の厚みにはほとんど依存しないと判明した。

次に、Pt の厚みが 9 nm の AlN/Pt/AlN 試料について同様に解析した結果を図 4-13 に示す。残留応力は、熱処理温度の上昇と共に圧縮から引張応力へと変換し、+400 MPa 位に漸近すると判明した。無歪時の格子定数は、as-depo.時は 1.007 程度、熱処理を行うと、225℃位で 1 より小さくなり最終的に 0.997 程度に落ち着くとわかった。

Pt 層の厚みが 18 nm を超えた試料については、Pt 層の厚み依存性は低いので、全て同じ曲線上に乗り、図 4-14 の様であった。応力は、as-depo.時は-2000 MPa 程度と圧縮応力であったが、熱処理を行うと+700 MPa 位の引張応力になる。無歪時の格子定数は、1.008 から始まり、熱処理後は 0.998 位の値に落ち着くとわかる。

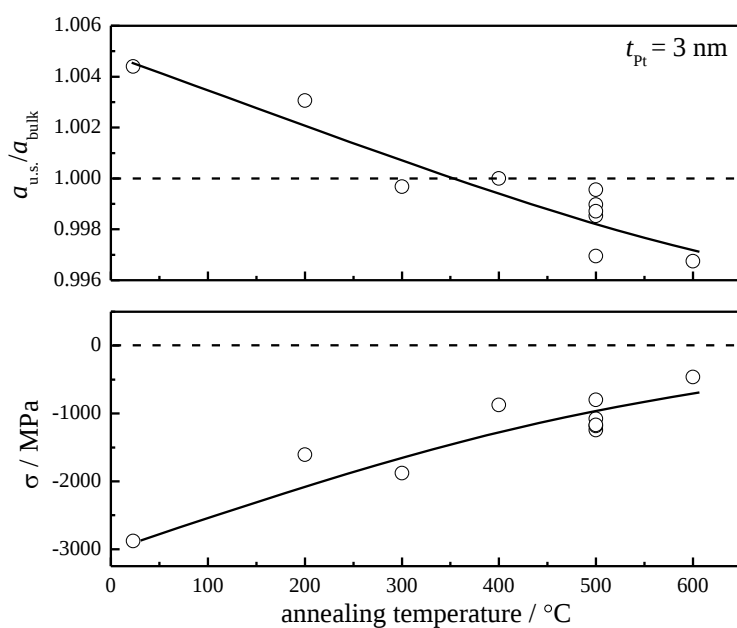
これらの結果から以下のことがわかる。

- 熱処理を行うと、-2500 MPa 程度の圧縮応力から引張方向の方に緩和される。
- しかし、Pt 層が極めて薄い試料 ($t_{\text{Pt}} = 3 \text{ nm}$) の場合は、600℃の熱処理を行っても十分には緩和されず、圧縮応力のままである。
- 無歪時の格子定数は、as-depo.時は 1.004~1.008 位であるが、熱処理を行うと 200~350℃位で 1 となり、最終的に 0.997 位の値に漸近する。
- 漸近する速度は、Pt 層が極めて薄い $t_{\text{Pt}} = 3 \text{ nm}$ の試料が一番遅い。
- よって、Pt 層の厚みが 3 nm と薄い場合、熱処理の効果が出にくいといえる。

次に、Pt 層の厚みに対して、結果をプロットすると図 4-15 のようである。無歪時の格子定数は、as-depo.試料については、Pt 層が厚い程、大きな値を示すとわかる。500℃の熱処理後は、 $t_{\text{Pt}} > 6 \text{ nm}$ では、Pt 層の厚みに依存せず 0.997 程度、 $t_{\text{Pt}} < 6 \text{ nm}$ では、Pt 層が薄い程、格子定数は大きくなり 1 に漸近するとわかる。その他、200℃、300℃の結果とその他温度の結果を比較すると、200℃、300℃の熱処理では、まだ十分に緩和されず、400℃以上の熱処理で、おおむね緩和されるといえる。しかし、 $t_{\text{Pt}} < 6 \text{ nm}$ では、より高温の熱処理を行わないと完全には緩和されない。

表 4-9 Pt 層の厚みが約 3 nm の試料について 111_{Pt} と $1\bar{1}\bar{1}_{\text{Pt}}$ を測定した結果試料構造 : AlN(t_{AlN})/Pt(t_{Pt})/AlN(t_{AlN})/石英ガラス

試料の構造		熱処理 温度/°C	111_{Pt} のピーク位置 2θ	$1\bar{1}\bar{1}_{\text{Pt}}$ のピーク位置 2θ	応力 σ /MPa	無歪時の格子定数 (正規化済) $a_{\text{u.s.}}/a_{\text{bulk}}$
t_{Pt} /nm	t_{AlN} /nm					
2.6	16.1	as-depo.	39.08	39.94	-2879	1.0044
2.6	15.0	200	39.37	39.85	-1608	1.0031
2.6	15.0	300	39.46	40.02	-1879	0.9997
2.7	15.1	400	39.63	39.89	-875	1.0000
3.0	8.3	500	39.63	39.98	-1168	0.9987
2.8	10.6	500	39.58	39.95	-1247	0.9996
2.7	15.1	500	39.65	39.98	-1078	0.9985
2.6	16.6	500	39.77	40.01	-800	0.9969
2.9	19.9	500	39.61	39.97	-1185	0.9990
2.6	15.0	600	39.84	39.98	-464	0.9967

図 4-12 Pt 層の厚み 3 nm の試料について $\sin^2\psi$ 法により解析した結果

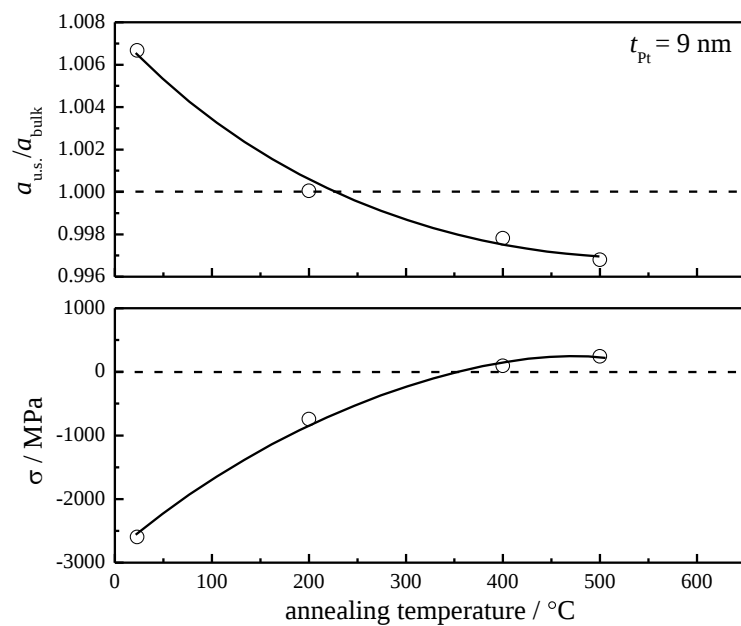


図 4-13 Pt 層の厚みが 9 nm の試料について $\sin^2\psi$ 法により解析した結果
試料構造：AlN/Pt(t_{Pt})/AlN/石英ガラス

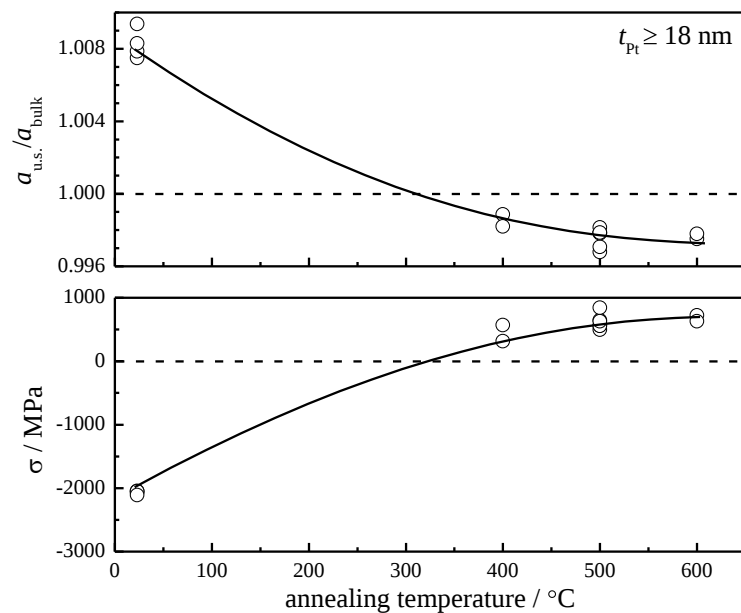


図 4-14 Pt 層の厚みが 18 nm 以上の試料について $\sin^2\psi$ 法により解析した結果
試料構造：AlN/Pt(t_{Pt})/AlN/石英ガラス

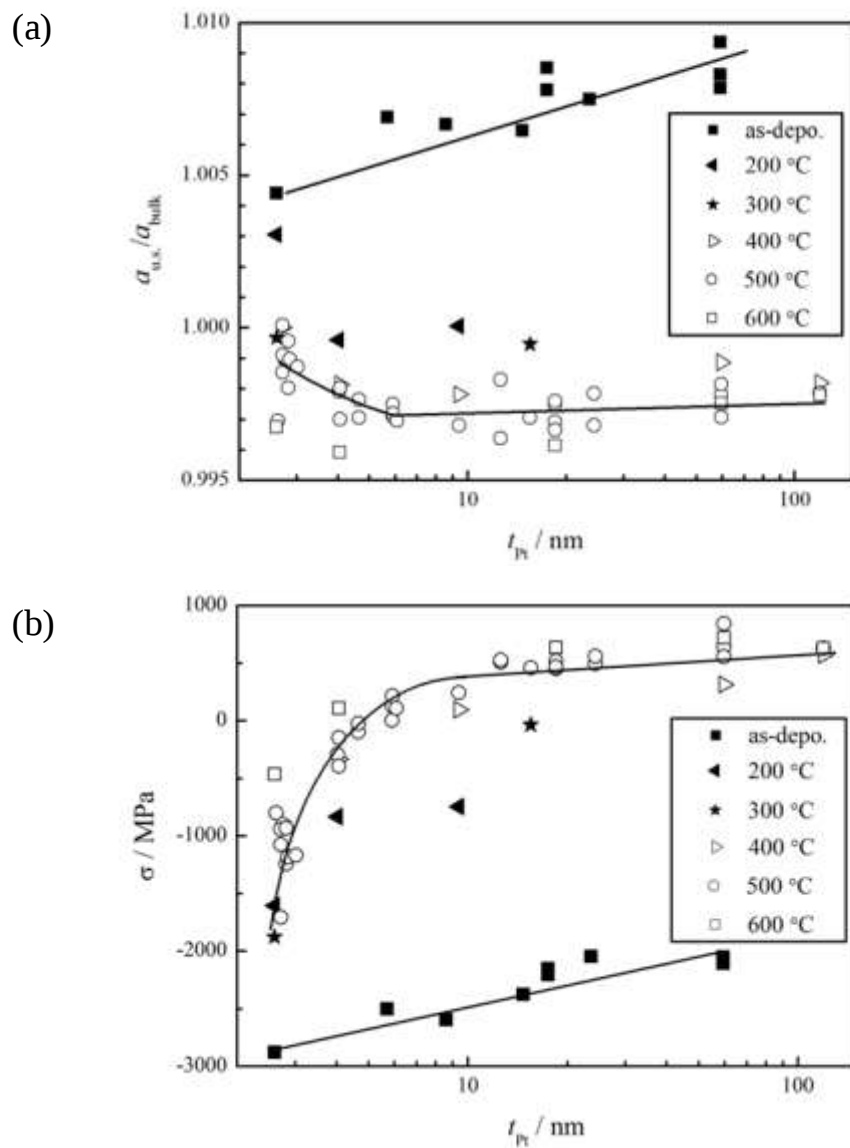


図 4-15 Pt 層の厚みに対して(a)無歪時の格子定数と(b)応力をプロット

AlN/Pt(t_{Pt})/AlN/石英ガラス

(直線は as-depo. 試料の傾向、曲線は 500°C 熱処理試料の傾向を示している)

なお、 $t_{\text{Pt}}=120$ nm の結果は Pt 単層膜による。

応力は、as-depo.試料では、Pt層の厚みが大きくなるほど圧縮応力は低減される方向にある。熱処理後の試料では、400℃以上ではほぼ同一の曲線上にのり、以下の特徴を有している。

- $t_{\text{Pt}} < 6 \text{ nm}$ では、 t_{Pt} が小さい程、圧縮応力になる傾向がある
- $t_{\text{Pt}} > 6 \text{ nm}$ では、 t_{Pt} に依らずほぼ一定の引張応力 (+ 500 MPa) である
- $t_{\text{Pt}} = 5 \text{ nm}$ で、応力は 0 となる

また、200℃、300℃の結果より、応力は、Pt層が薄い方が、より定常値に速く近づくと思われる。

そこで、これまでの結果をまとめると、as-depo.では、 t_{Pt} が大である程、格子定数は大、圧縮応力は小になるとわかる。熱処理試料では、400℃以上の熱処理により、おおむね定常値になる。しかし、 t_{Pt} が小さい程、熱処理の効果は低下する。熱処理後は、格子定数と応力は、 t_{Pt} に強く依存する。 $t_{\text{Pt}} = 5 \text{ nm}$ において、応力は 0 になるが、その点を境に格子定数も変化し、 $t_{\text{Pt}} < 5 \text{ nm}$ では増加傾向、 $t_{\text{Pt}} > 5 \text{ nm}$ では一定値となる。しかし、どの t_{Pt} においても、格子定数はバルクよりも小さい値のままである。

この傾向は、後述の TOF-SIMS 結果、及び、in-situ 高温 XRD 結果により説明できる。as-depo.試料では、Pt層中に窒素原子が数%のオーダーで混入していることが TOF-SIMS より判明する。混入の方法には、置換型、及び、侵入型の二通り存在することが知られているが、もし、窒素が置換型で固溶しているとする、N 原子の原子半径は Pt 原子のそれよりも小さいので、Pt の格子定数は減少する方向にあるはずである。しかし、実験結果によると格子定数はバルクに比べると増加している、N 原子は侵入型により固溶しているとわかる。E. Gregoryanz らの結果によると、fcc-Pt に N が固溶して化合物を作る際は、四面体位置をとる[6]。Pt と PtN が連続的な変化で、固溶窒素の量と格子定数の増加量には比例関係があると仮定して計算すると、格子定数が 1.0074 から推定される窒素の量は 1.7 at%であり、TOF-SIMS の結果とほぼ一致しているので、Ar-N₂ 雰囲気で作製した Pt 層は、as-depo.時は、窒素が侵入固溶した薄膜であるといえる。そして、侵入固溶の窒素により、格子の膨張と、圧縮応力が誘起されていると考えられる。なお、観察された圧縮応力の半分程度は、Ar 中で作製した Pt 層の結果の比較（後述）によると、窒素固溶によるものではなく、スパッタリング法により由来するものである。

次に、熱処理を行った場合について考察する。熱処理を行うと、後述のとおり、TOF-SIMS および、in-situ 高温 XRD より、Pt層から窒素が放出されるという不可逆的な現象が起こると判明している。このことが、格子定数の減少として観察されていると考えられるが、単に侵入固溶の窒素が放出されただけであれば、格子定数は 1 になるはずである。しかし、 $t_{\text{Pt}} > 6 \text{ nm}$ では、バルク値よりも小さい 0.997 程度（バルクより約 0.3%格子が縮んでいる）になっているので、別の現象も起こっていると考えられる。そこで、図 4-15 において、応力の増加と格子定数の減少が同時に起こっていることに注目すると、引張応力により、Pt層に空孔（Pt 空孔）が誘起され、それにより Pt の格子定数がバルク値よりも低下したものと考えられる。引張応力下では、空孔が安定化されるということは一般的に知られている。そして、Pt 空孔は、かなり大きな空孔であるので、侵入固溶していた窒素原子がその場所に捕獲され、置換固溶元素として安定化している可能性もある。実際、500℃の熱処理後においても、Pt層において窒

素が検出されている。以上、まとめると、Ar-N₂ 中で作製した Pt 薄膜は、次のような特徴を有していた。

- as-depo.時、Pt 格子には窒素原子が侵入固溶している。そのため、Pt 格子は膨張し、さらに面内方向に圧縮応力を受けている。
- 侵入固溶の窒素原子は、400°C位の熱処理により、Pt 格子から放出される。
- しかし、一部の窒素原子は、引張応力により誘起された Pt 空孔に捕獲され、Pt 格子中に置換固溶する。そのため、熱処理をおこなったとしても容易に放出されない。
- よって、Ar-N₂ 中で作製した Pt 薄膜は、熱処理後も Pt 格子中に窒素原子が残留し、Ar 中で作製した一般的な Pt 薄膜とは異なる状態である。

なお、熱処理後の Pt 層にかかっている引張応力は、熱膨張係数（表 4-10）の違いによる熱応力（主に石英により誘起されている）、または、AlN と Pt の格子整合による応力（第5章）と思われる。Pt 層の厚みが薄いところでは、圧縮応力が観測されたが、これが薄いことの効果と考えられる。なお、AlN により Pt に引張応力がかかり、それにより Pt 中の窒素原子が安定化されて格子中に残り、そのことにより Pt 格子に圧縮応力が掛っていると考えられることもできる。

ところで、Pt 格子中に窒素元素が侵入固溶していた原因としては、Pt ガンのプラズマにて N₂ が分解され、N⁻、N³⁺等、または、N₂ の負にイオン化した窒素原子が、Pt ターゲットにかかる負電圧により加速され、成膜中の Pt 層に注入されていったものと考えられる。なお、Ar-N₂ 中で作製した金属薄膜中には、窒素が混入しているということは、一般的にも知られている[9,10]。

表 4-10 バルクの線熱膨張係数[7,8]

物質	20°Cにおける線熱膨張係数
Pt	8.8×10^{-6}
AlN	a 軸方向： 4.2×10^{-6} c 軸方向： 5.3×10^{-6}
石英	約 0.5×10^{-6}

4.3.5 Ar 中で作製した試料の 2D-XRD 結果

Ar 中で作製した AlN/Pt/AlN/石英の試料について、同様に解析を行い、熱処理温度に対して無歪時の格子定数と応力をプロットした図を、図 4-16（Pt の厚み 2.5 nm）、図 4-17（Pt の厚み 12 nm）、図 4-18（Pt の厚み 48 nm、Pt 単層膜の結果である）に示す。Ar-N₂ 中で作製した時とは全く違う結果が得られた。特に、as-depo.時における格子定数は、0.998~1.000 程度と、ほぼバルク Pt と同じ値であった。よって、Ar 中で作製した Pt 薄膜には、侵入固溶している原子

は無いと考えられる。このことは、後述の TOF-SIMS 結果と一致している。そして、熱処理を行っても、格子定数は、おおむね 0.998~1.000 を維持する。一方、as-depo.時における残留応力は、Ar-N₂ 中で作製した時と同様に強い圧縮応力 (-1000 MPa 程度) を示した。そのため、Ar-N₂ 中で観察された強い圧縮応力 (-2000~-3000 MPa) のうち、半分程度は、スパッタリングプロセスによる (ターゲットから叩き出された Pt 原子は、高い運動エネルギーを持ったまま基板に到達し、薄膜表面を叩くことによる) ものと思われる。残り半分は、侵入固溶の窒素原子によるものと思われる。

また、Ar 中で作製した Pt 層における残留応力は、熱処理により圧縮応力から引張応力へと緩和するようである。しかし、Pt 層の厚みが薄い 2.5 nm 試料の場合は、500℃の熱処理でも十分には緩和されないようである。引張応力の起源は、前節で述べたよう、Pt と石英基板との熱膨張係数の違いであると考えられる。

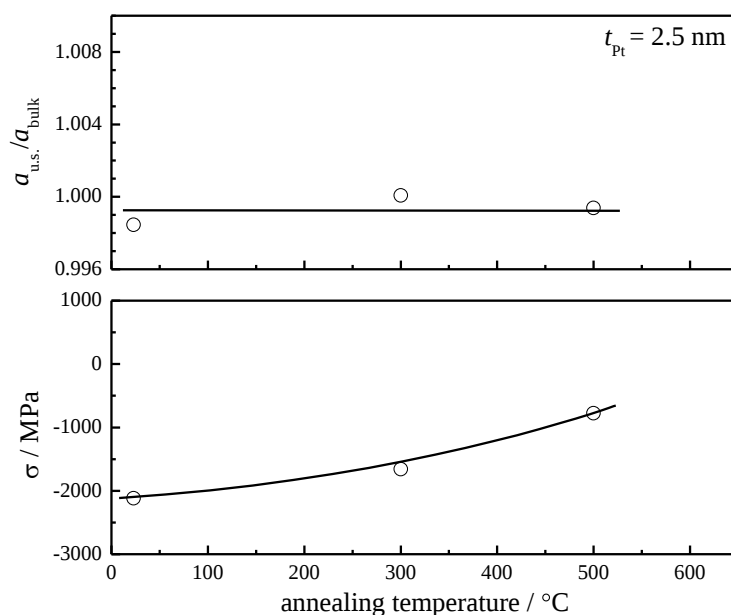


図 4-16 Ar 中で作製した Pt 層の無歪時の格子定数と
応力を熱処理温度に対してプロット (Pt 層厚み 2.5nm)

試料構造: AlN/Pt_Ar(t_{Pt})/AlN/石英ガラス

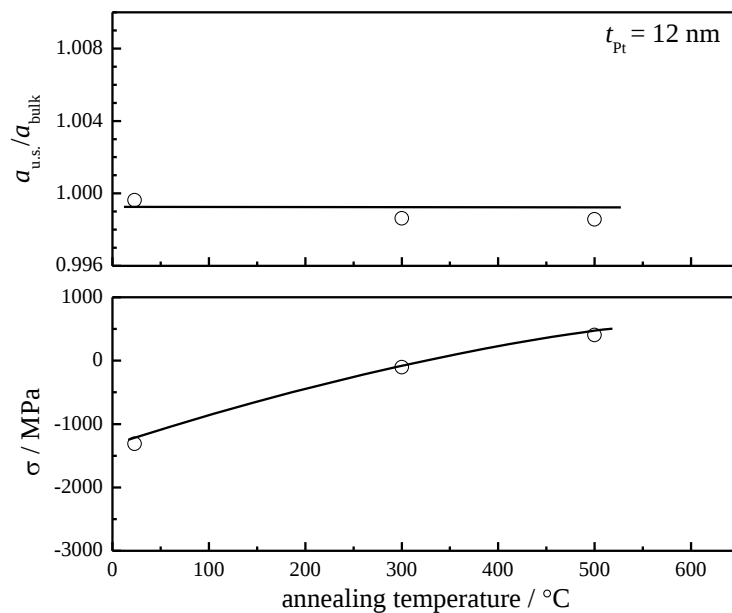


図 4-17 Ar 中で作製した Pt 層の無歪時の格子定数と
応力を熱処理温度に対してプロット (Pt 層厚み 12 nm)

試料構造 : AlN/Pt_Ar(t_{Pt})/AlN/石英ガラス

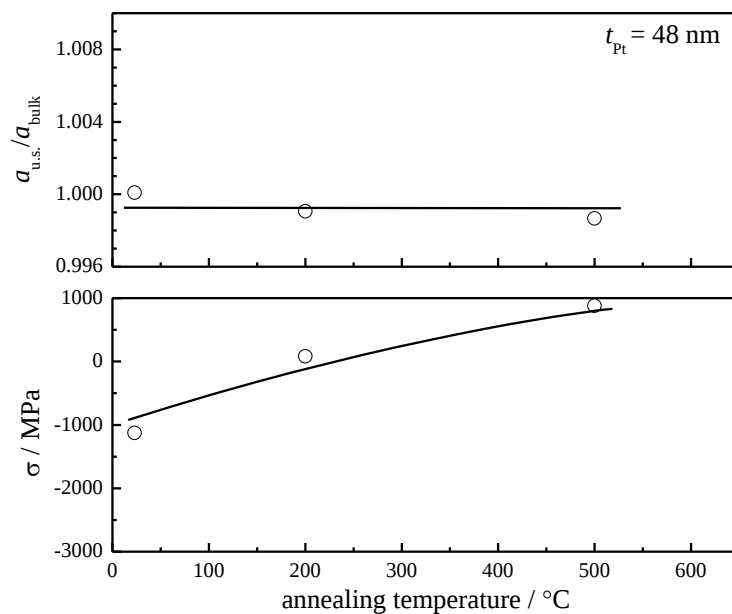


図 4-18 Ar 中で作製した Pt 層の無歪時の格子定数と
応力を熱処理温度に対してプロット (Pt 層厚み 48 nm)

試料構造 : Pt_Ar(t_{Pt})/石英ガラス

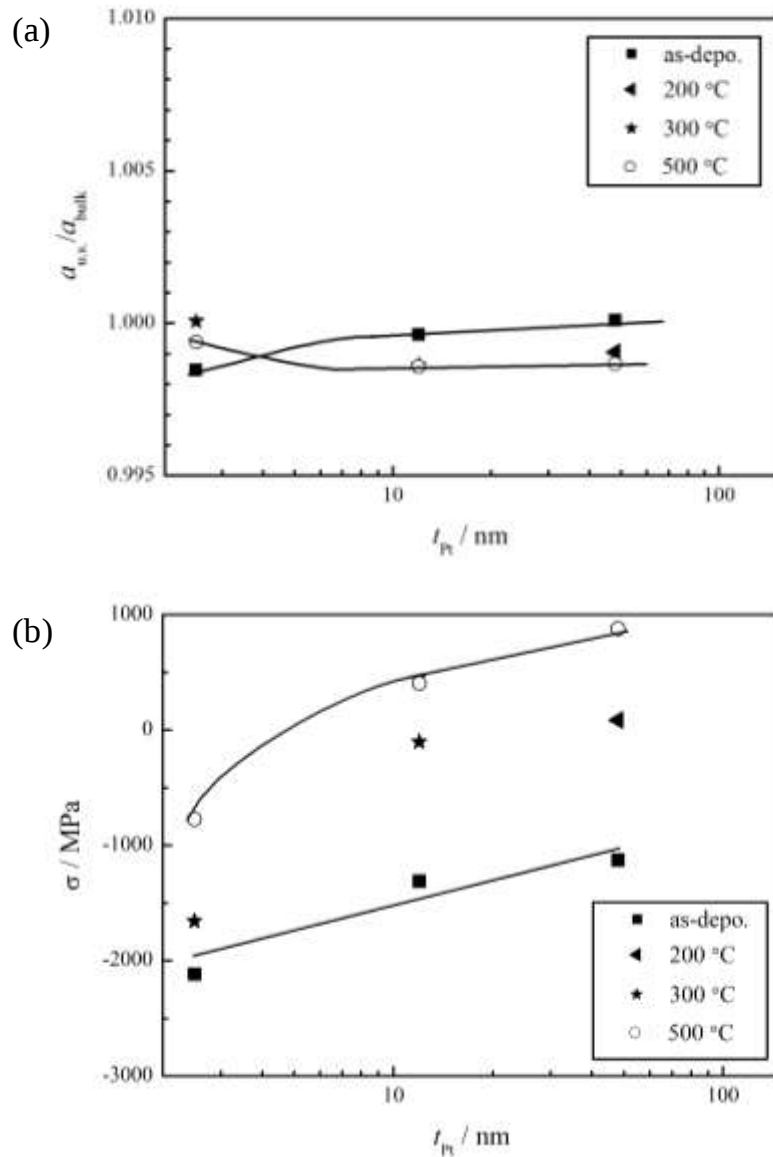


図 4-19 Ar 中で作製した試料について、Pt 層の膜厚に対し
 (a)無歪時の格子定数と(b)応力をプロット
 試料構造：AlN/Pt_Ar(t_{Pt})/AlN/石英ガラス
 なお、 $t_{\text{Pt}} = 48 \text{ nm}$ の試料は Pt 単層膜である。

次に、測定された無歪時の格子定数と応力を、Pt層の厚みに対してプロットすると図4-19の様である。無歪時の格子定数は、Pt層の厚みにほとんど依存せず、1.000 から 0.998 程度であるとわかる。

また、Pt層にかかる応力は、as-depo.時は、Pt層が厚いほど圧縮応力は小さくなるとわかる。この傾向は、Ar-N₂中で作製した時と同じである。熱処理後の応力は、Pt層が薄い時は圧縮応力、Pt層が厚い時は引張応力とわかり、この傾向も Ar-N₂中で作製した時と同じである。以上より、Ar-N₂中で作製したPt層と、Ar中で作製したPt層との相違点は以下の通りである。

- Ar-N₂中で作製したPt層には、N原子が侵入固溶している。そのため、バルクPtよりも大きな格子定数を示す。固溶N原子は、熱処理によりPt層から離脱させることができる。N原子が離脱した後のPt層の格子定数は、ほぼバルクPtと同じ値になるが、若干小さな値となる。これは、一部のN原子がPt格子に置換固溶したことによると思われる。
- 一方、Ar中で作製したPt層には、固溶原子はなく、格子定数はバルクPtとおおむね同じ値である。また、熱処理を行っても、格子定数は変化しない。
- as-depo.時における残留応力は、Ar中で作製したPt層よりAr-N₂中で作製したPt層の方が大きな圧縮応力を示すが、これも固溶N原子によるものと思われる。熱処理後は、Ar中で作製したPt層、Ar-N₂中で作製したPt層、どちらも同じ傾向を示し、Pt層の厚みが薄いときは圧縮応力、厚いときは引張応力である。
- Pt層の厚みが薄いときに検出される圧縮応力は、PtとAlNとの界面効果であると思われる、Pt層の厚みが6 nmを下まわると顕著に観察されるようになる。

4.3.6 TOF-SIMS 結果

次に、TOF-SIMSにより、AlN/Pt/AlN構造の試料について、深さプロファイルを調べた結果を図4-20に示す。横軸はスパッタ時間であるので、図の左側が試料表面、右側が基板側である。縦軸は、その時刻において検出されたイオンの強度である。スパッタが進むにつれて、最も強く検出されるイオン種が $\text{AlN}^+ \rightarrow \text{Pt}^+ \rightarrow \text{AlN}^+ \rightarrow \text{SiO}_2^+$ と変化したので、AlN/Pt/AlN/石英基板の多層構造が確認された。XRRの結果を参照すると、スパッタレートは、約 3 nm/min. (0.05 nm/sec.)であった。なお、Pt層とAlN層との界面では、特定のイオン種においてピークのようなプロファイルが観察されているが、これは、マトリックス効果（母層によってスパッタレートが異なる効果）によるものと考えられる。

次に、熱処理の効果について考察する。as-depo.試料では、Pt層においてPtN⁺イオンが検出されているので、Pt層中にN原子が固溶しているとわかる。対して、熱処理後試料では、Pt層において、PtN⁺は検出されているものの、as-depo.に比べると、小さな強度である。よって、Ar-N₂中で作製したPt層には、N原子が固溶しているが、真空熱処理により離脱していったものと考えられる。そこで、Pt層中央付近におけるPtN⁺とPt⁺の強度比から簡易的にN原子の量を見積もると、表4-11のようである。参考までに、PtO⁺からO原子の量も計算した結果も記載している。

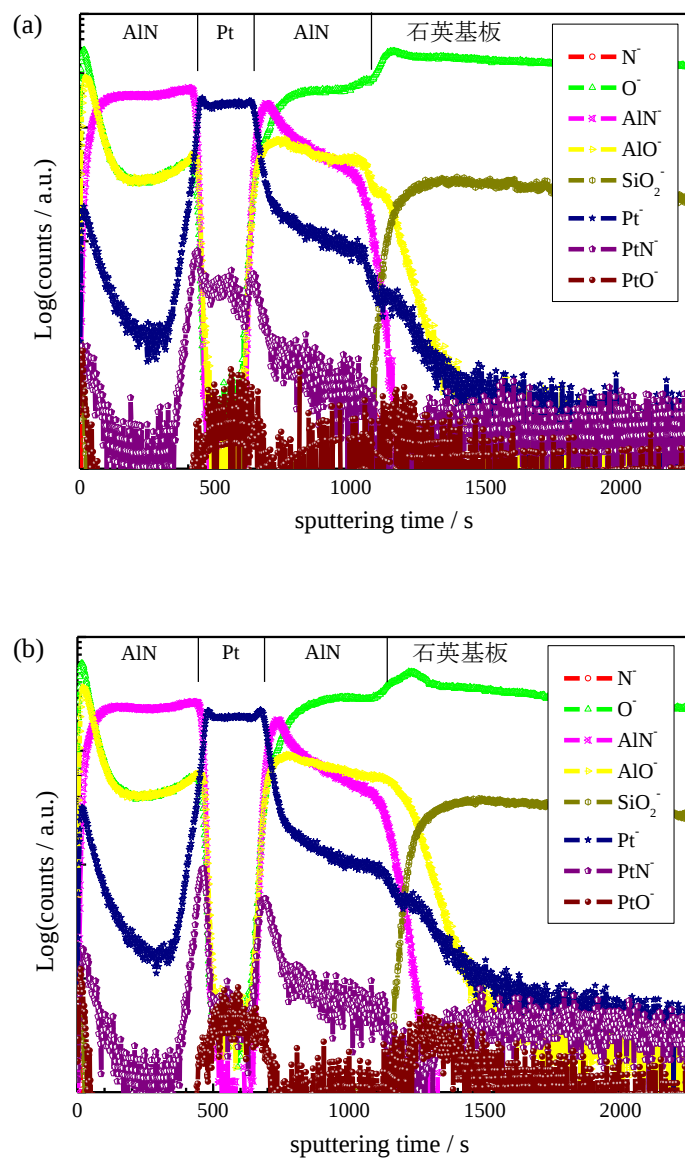


図 4-20 AlN(21 nm)/Pt(12 nm)/AlN(21 nm)/石英ガラス試料の TOF-SIMS 結果
(a) as-depo.、(b)500°C 熱処理後

表 4-11 TOF-SIMS から Pt 層中に固溶している N と O の量を推定した結果

試料	PtN ⁺ /Pt ⁺	PtO ⁺ /Pt ⁺
as-depo.	2.32 %	0.158 %
500℃熱処理後	0.229 %	0.245 %

固溶 N 原子の量は、熱処理前は 3%近かったが、N 原子が、熱処理により 0.2%程度になるとわかる。一方、固溶 O 原子の量は、as-depo.時より熱処理後の方が多くなると判明した。しかし、その量は熱処理前後、共に 0.3 %以下とごく少量である。

次に、Ar 中で作製した Pt 層を分析した結果を図 4-21、Pt 層中の N、O 原子の量を見積もった結果を表 4-12 に示す。PtN⁺/Pt⁺より、Ar 中で作製した Pt 層には、窒素はほとんど含まれていないことがわかる。対して酸素原子は、Ar-N₂中で作製した場合と比べると、倍程度導入されているとわかる。これは、Pt 層を Ar 中で作製する際に Al ガンを消灯したことにより、連続成膜法に比べ酸素分圧の高い状態で Pt 層が形成されたことによると考えられる。

次に、Ar-N₂中で作製した後に熱処理を行った Pt 層と比べると、Ar 中で作製した Pt 層の方が、N₂熱処理を行って、窒素を Pt 中から蒸発させたとしても微量の窒素が依然として残留し、Ar 中で作製した Pt 膜と同じにならないことがわかる。

これらの現象をまとめると、

- Ar-N₂混合雰囲気中で作製した Pt 層には、窒素が数 at%のオーダーで含まれている。
- その窒素原子は、熱処理を行うことにより蒸発させることが可能であるが、全ての窒素原子を蒸発させることは困難である。そのため、Ar-N₂中で作製した Pt 層は、Ar 中で作製したそれとは、熱処理後も異なる状態である。
- Pt 層中に含まれる酸素原子の量は、Ar 中で作製すると約 0.3%である。
- 対して、Ar-N₂中で作製した場合の酸素量は 0.1%程度である。よって、連続成膜法により作製した Pt 層には、窒素は含まれるが、酸素はほとんど含まれないといえる。このことは、第3章で取り上げた通り、連続成膜法の間接的効果（Al ガンを常時点灯することにより低い酸素分圧を実現）と対応している。
- しかし、熱処理を行うと 0.3%となり、Ar 中で作製した水準と同じになる

表 4-12 Ar 中で作製した Pt 層について N と O の量を簡易的に見積もった結果

試料	PtN ⁺ /Pt ⁺	PtO ⁺ /Pt ⁺
as-depo.	0.086 %	0.270 %

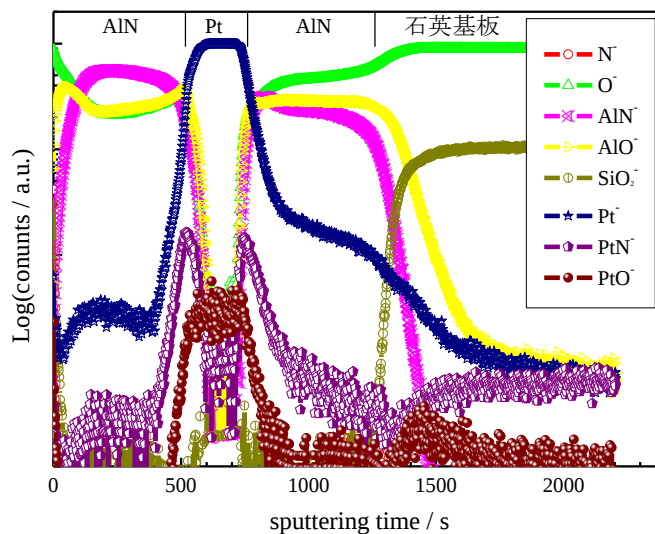


図 4-21 Ar 中で作製した Pt 層を含む AlN(21 nm)/Pt_Ar(12 nm)/AlN(21 nm)試料を TOF-SIMS により分析した結果

次に、本結果が妥当であるか考えたところ、 N_2 は解離すると N^{3+} 等の正イオンにも N^{3-} 等の負イオンにも成ることが出来るが、正イオンは、ターゲットにかけている負電圧により加速された状態で Pt 薄膜に到達すると考えられる。そのため、吸着など一般的な過程では、Pt 層に N が固溶することはないが、Ar- N_2 混合ガスを用いてスパッタリングを行う場合では、加速された N 原子が Pt 層に突入してくるので多少混入する可能性はあるといえる。また、参考文献を調べたところ、Ar- N_2 中で作製した薄膜には、本来、N が固溶しないような金属であっても固溶することが報告されているので、多少は固溶可能であると思われる[9,10]。また、PtN の存在も報告されている[6]。

4.3.7 in-situ 高温 XRD 結果

次に、高温にしながらか AlN/Pt/AlN ナノ多層薄膜について in-situ XRD 測定を行った結果を示す (図 4-22)。 002_{AlN} と 111_{Pt} のピークは、どの温度においても検出され続けているので、室温から $600^{\circ}C$ の範囲では、多層膜は、化学反応等を起こさない、又、配向は変わらないと判明した。

ピーク位置は、 002_{AlN} については、加熱を行ってもほとんど変化しないのに対し、 111_{Pt} は、温度に対応して、かなり大きくシフトしているとわかる。

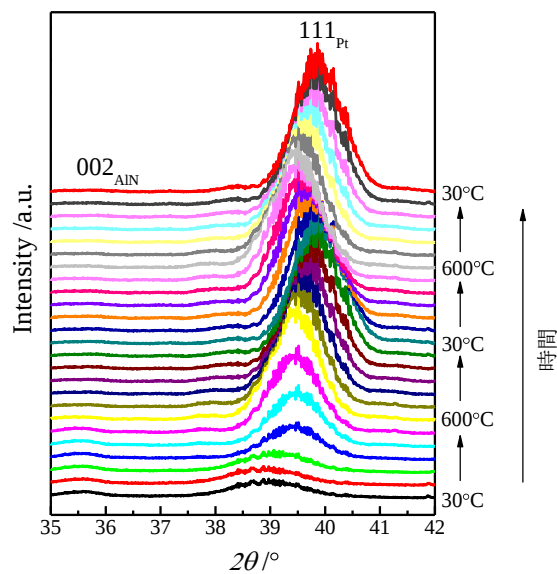


図 4-22 AlN(16 nm)/Pt(7.5 nm)/AlN(16 nm)/石英ガラス基板の in-situ 高温 XRD 結果

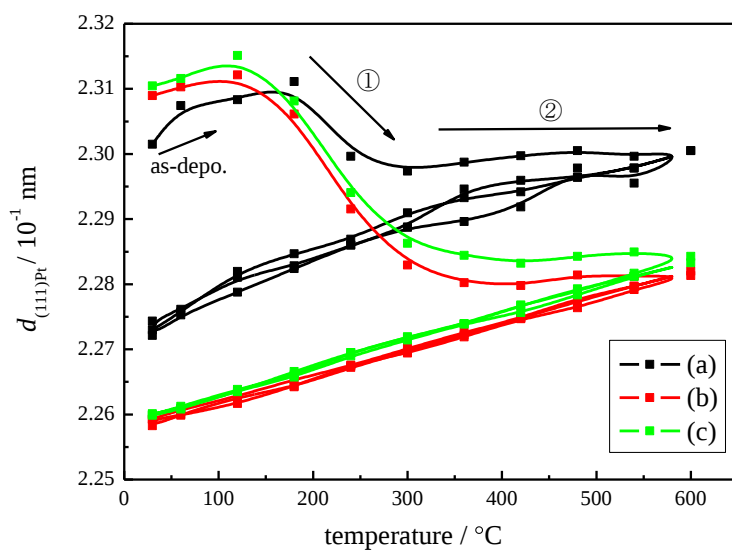


図 4-23 in-situ 高温 XRD の解析結果

- (a) AlN(16 nm)/Pt(2.5 nm)/AlN(16 nm)/石英ガラス基板
 (b) AlN(16 nm)/Pt(7.5 nm)/AlN(16 nm)/石英ガラス基板
 (c) AlN(16 nm)/Pt(15 nm)/AlN(16 nm)/石英ガラス基板

そこで、 111_{Pt} のピーク位置から $\text{Pt}(111)$ の面間隔($d_{(111)\text{Pt}}$)に換算した結果を、温度に対しプロットした図を図 4-23 に示す。Pt 層の厚みに依らず、as-depo.試料を室温から 600°C まで昇温する過程での $d_{(111)\text{Pt}}$ は、他の過程と比べ比較的大きな値から始まり、①150~350°C において大きく収縮し、②それ以降 (400 から 600°C) ではほぼ一定の値を取るとわかる。対して 600°C から室温に降温する過程では、温度と共に $d_{(111)\text{Pt}}$ も単調に減少するとわかる。一般に、単純な熱膨張であれば、温度の上昇と共に面間隔も膨張し、又、温度の下降と共に面間隔も収縮するので、昇温過程と降温過程は同じ経路を通る右肩上がりりの図となるが、本試料はその様にはなっていない。そのため、昇温過程での①、②は、熱膨張以外にも変化が起きていると推測される。TOF-SIMS の結果から熱処理を行うと Pt 層中の窒素が脱離すると判明している。窒素の固溶モードには、侵入と固溶の 2 通りあり、熱安定性を考えると、①では侵入固溶の窒素が、②では置換固溶の窒素が脱離しているものと思われる。そして、Pt 層厚によって、①の部分における収縮量が異なり、Pt 層が薄い時ほど収縮は少ないとわかる。よって、Pt 層が薄い時は、固溶窒素は脱離し難いと考えられる。降温過程は、温度の下降と共に $d_{(111)\text{Pt}}$ も減少しているので、熱収縮現象と考えられる。

その後の「室温→500°C→室温」(2 回目の昇温・降温) 過程では、1 回目の降温過程と同じ経路を通るという、単純な熱膨張・熱収縮が観察された。その時の[111]方向の線熱膨張係数を表 4-13 に示す。バルク Pt の熱膨張係数と比較すると、1.5 から 2 倍程度大きな値となっていることがわかる。これは、どの Pt 結晶粒も(111)配向しているので、横方向に膨張するとお互い圧縮応力を受けるため、その分を面垂直方向に膨張することで解消しているものと思われる。なお、二木の研究によると、AlN 格子との応力関係も存在していると報告されている[11]。

次に、Pt 層の厚み依存性について考察すると、Pt 層が厚い程、 $d_{111\text{Pt}}$ は大きな値からスタートする。しかし、2 回目の昇温・降温過程では、Pt 層が厚い方が、 $d_{111\text{Pt}}$ は小さな値のところから右肩上がりになるとわかる。このことについては以後の章で考察するが、Pt 層の厚みによって窒素放出の放出度合いが違うと考えられる。

以上まとめると、1 回目の加熱では、150~350°C において Pt 層中から侵入固溶の窒素が放出され、それ以上の温度では、置換固溶の窒素が脱離しているものと思われる。その後の降温過程、並びに、2 回目の昇温・降温過程では、可逆的な熱膨張・収縮が起こっているものと考えられる。また、Pt 層厚が厚い方が、固溶の窒素を放出し易い傾向にあるといえる。

表 4-13 $d_{(111)\text{Pt}}$ から計算した AlN(16 nm)/Pt(t_{Pt} nm)/AlN(16 nm)中の Pt の線熱膨張係数
(室温から 600°C までの平均値)

Pt 層の厚み t_{Pt} /nm	線熱膨張係数 /K ⁻¹
2.5	20×10^{-6}
7.5	18×10^{-6}
15	18×10^{-6}
(参考[7]: バルク Pt)	9.6×10^{-6}

4.3.8 プリミティブ格子を用いて 2D-XRD の結果を解析

これまでの、 $\sin^2\psi$ 法により 2D-XRD の測定結果を、無歪時の格子定数と応力とに変換して現象を解釈してきた。そして、

- as-depo.時には Pt 層には N 原子が侵入固溶しているが、熱処理により Pt 層から固溶 N 原子を脱離させることができる。
- 熱処理により成膜時の圧縮応力を引張へと緩和することが可能である。

などを示すことができたので、有効な解析法であったといえる。

$\sin^2\psi$ 法は、無歪時の格子定数と応力とに分離する前提として、応力を除荷すれば、バルクの Pt 格子(fcc)に戻るということを仮定している。しかし、極薄膜領域においてもこの仮定が成立しているのかについては疑問である。更には、変形を応力に変換する際、ヤング率とポアソン比（もしくは、弾性スティッフネス）が必要となるが、これらバルクの力学的パラメータが極薄膜でも成り立っているのかについては疑問が残るところである。

そこで、本節では、(111)面と深く関係するプリミティブ格子を用いることにより、この仮定を用いずに、自然な形で実験結果を整理することを試みる。

fcc のプリミティブ格子は図 4-24 のようである[12]。なお、本節では、面心立方格子のパラメータとプリミティブ格子のパラメータとを区別するために、プリミティブ格子のパラメータについては「'」を付すことにする。そして、プリミティブ格子は、(111)面と深い関係を有している（図 4-25）。そのため、プリミティブ格子を、面内等 2 軸応力を受けている(111)配向膜に埋め込むと、格子の変形と伸縮は、プリミティブ格子の基底ベクトルの長さ（＝プリミティブ格子の格子定数） a' となす角 α' を用いて表現できると思われる（図 4-26）。よって、応力の概念、弾性定数を入れることなく実験結果を解析することが可能と推定される。

実際に、プリミティブ格子の(α' , a')と $\sin^2\psi$ 法での (σ , $a_{u.s.}$)との関係を調べたところ図 4-27 の様である。おおむね、 α' は σ と対応、 a' は $a_{u.s.}$ と対応していることがわかるので、まとめると図 4-28 である。なお、パラメータを変換する際には、バルク Pt のヤング率(168 GPa)とポアソン比(0.377)を用いた[7]。更に、等方弾性体仮定の下で、平板状の Pt に面内等 2 軸応力が掛っていると仮定した。

また、図 4-28 の通り $\sin^2\psi$ 法では次元の違うパラメータ（無歪時の格子定数と応力）へと分解されていた。しかし、プリミティブ格子を用いて解析を行うと、構造に関するパラメータ（長さと角度）により整理することができる。そのため、直感的に分かりやすいと同時に、本試料のように格子定数と応力とが同時に変化するような系では、極めて有用であると考えられる。

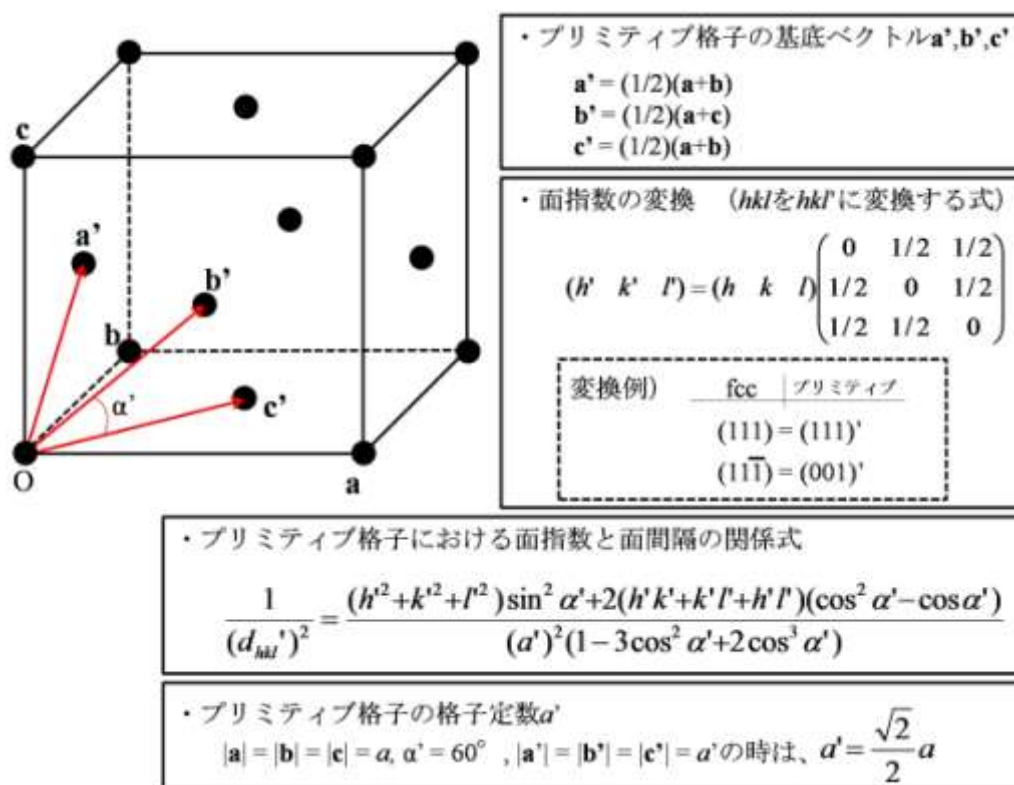


図 4-24 面心立方格子とそのプリミティブ格子の関係

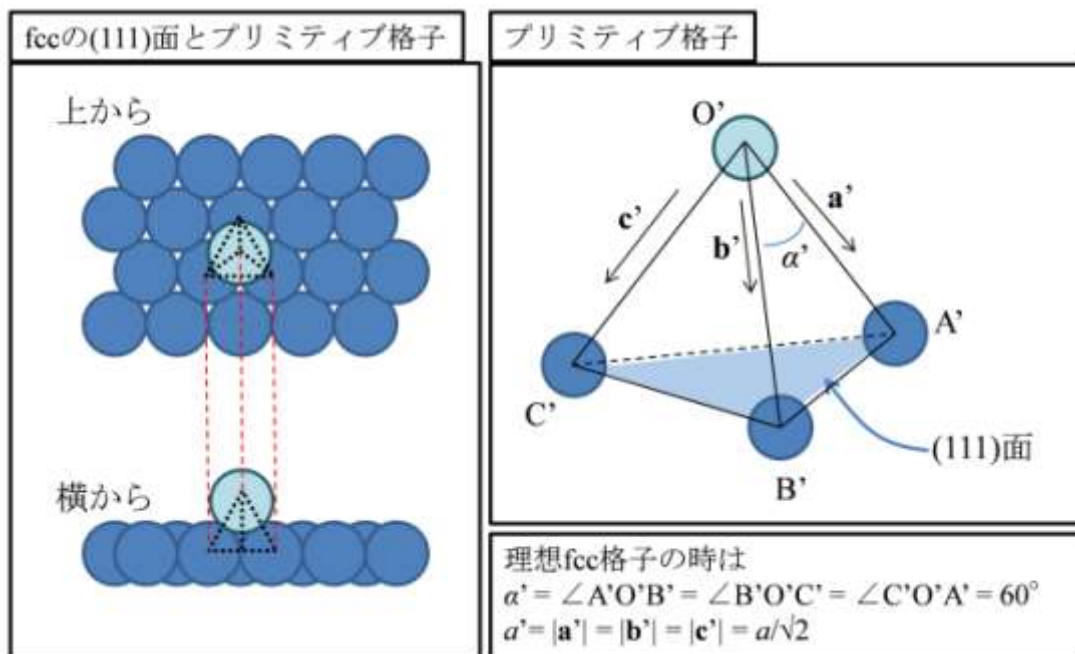


図 4-25 fcc(111)面とfccのプリミティブ格子の関係

プリミティブ格子は、fcc(111)面の上に一つ原子を置いたときに形成される正四面体の各辺を基底ベクトルとしている。なお、実際のプリミティブ格子の単位胞は、右図の正四面体を二つ組み合わせたものである。

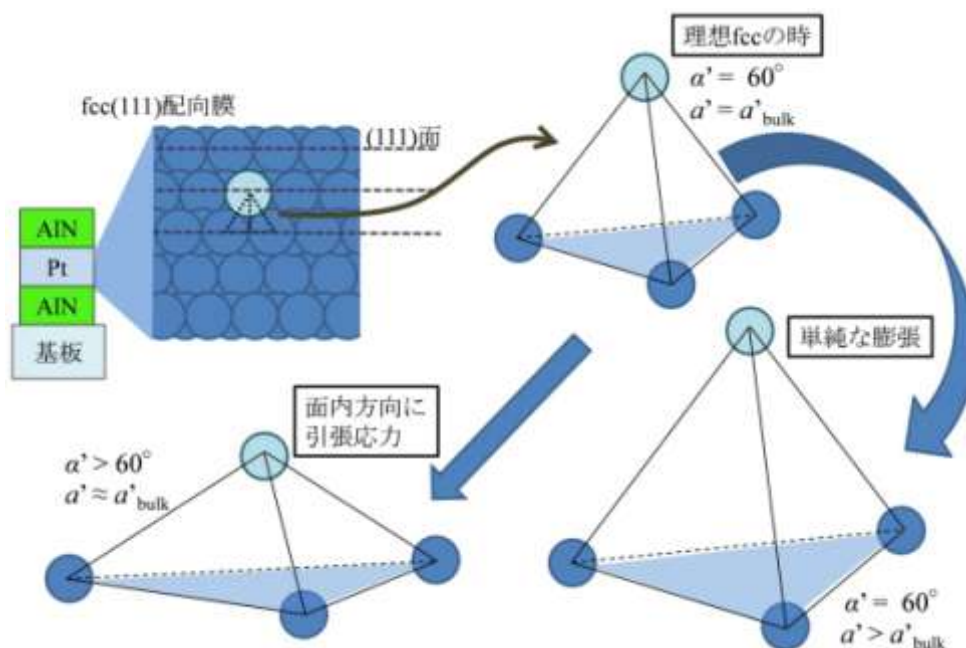


図 4-26 プリミティブ格子を fcc の(111)配向膜に埋め込むときの概念図

配向膜に埋め込まれたプリミティブ格子は、配向膜に応力が掛っている時は、そのなす角を変化させる。一方、fcc 格子が実際に伸縮している時は、基底ベクトルの長さが変化する。そのため、基底ベクトルの長さとなす角という 2 つのパラメータにより格子の状態を表現出来る。なお、基底ベクトルの長さは、プリミティブ格子の格子定数といえる。

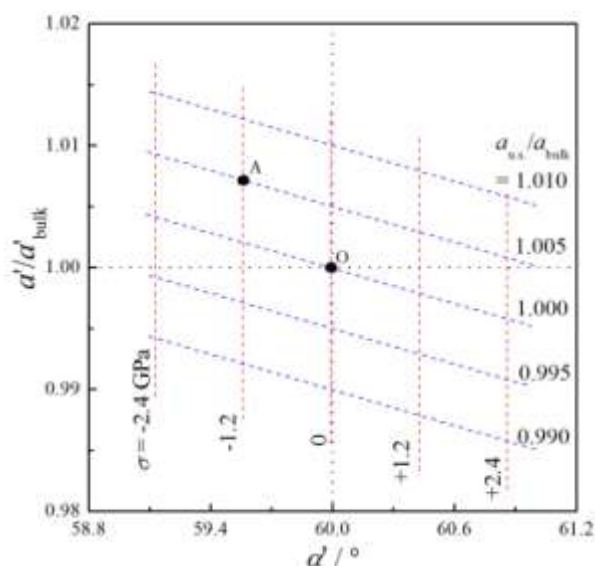


図 4-27 プリミティブ格子の(α' , a'/a'_{bulk})と $\sin^2\psi$ 法での(σ , $a_{\text{u.s.}}/a_{\text{bulk}}$)との関係

応力を受けていないバルク Pt の位置は O 点(60° , 1)である。そして、応力を受けた場合、 $a_{\text{u.s.}}/a_{\text{bulk}} = 1$ の青線上を動く(応力を受けても fcc の無歪時格子定数は変わらないと仮定した場合)。一方、無応力の時に、fcc の格子定数が変化した場合、 $\sigma = 0$ の赤線上を動く。例えば、A 点では、(α' , a'/a'_{bulk}) = (59.6° , 1.0007)であるが、それは、fcc の無歪時格子定数は+0.5%、面内等 2 軸応力は-1.2 GPa (圧縮) の状態であると換算が可能である。

sin ² ψ法	プリミティブ格子
応力 (σ)	基底ベクトルのなす角 (α')
無歪時の格子定数 ($a_{u.s.}$)	基底ベクトルの長さ (a')
次元の違うパラメータ	どちらも構造に関する パラメータ
	

図 4-28 sin²ψ法とプリミティブ格子の関係

次に、実験結果より、プリミティブ格子のパラメータを算出する方法を示す。(111)と(11 $\bar{1}$)の面間隔は実験結果より得られたピーク位置より求められる。そして、fccの面指数をプリミティブ格子の面指数に変換した後、プリミティブ格子の面指数と面間隔との関係式に代入し、 a' と α' について解くことにより算出が可能である。具体的には、と下の式を解くことにより、プリミティブ格子の a' と α' を求めることができる。

$$\frac{1}{(d_{111})^2} = \frac{1}{(d_{111}')^2} = \frac{(1^2 + 1^2 + 1^2) \sin^2 \alpha' + 2(1+1+1)(\cos^2 \alpha' - \cos \alpha')}{(a')^2 (1 - 3\cos^2 \alpha' + 2\cos^3 \alpha')}$$

$$\frac{1}{(d_{1\bar{1}\bar{1}})^2} = \frac{1}{(d_{001}')^2} = \frac{(0^2 + 0^2 + 1^2) \sin^2 \alpha' + 2(0+0+0)(\cos^2 \alpha' - \cos \alpha')}{(a')^2 (1 - 3\cos^2 \alpha' + 2\cos^3 \alpha')}$$

$$d_{111} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{111}}, d_{1\bar{1}\bar{1}} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{1\bar{1}\bar{1}}}$$

ただし、 λ はX線の波長(0.154184 nm)、 θ_{hkl} は(hkl)面のピーク位置である。

表 4-14 に実際に Pt 厚 3 nm の試料について算出した結果を示す。格子定数は、バルク Pt の(プリミティブ格子の)格子定数により正規化されている。また、図 4-29 に Pt 厚 3, 9, 18 nm のデータをまとめ、(α' , a'/a'_{bulk}) にてプロットした結果を示す。左上の地点 ($a'/a'_{\text{bulk}} \approx 1.01$) が、as-depo.試料の結果である。そして、熱処理を行うと、バルクの地点である(60°, 1)に、同じ直線上を右下に移動しながら近付くと判明した。直線の傾きは、等 2 軸応力のそれよりも大きいことがわかる。このことは、単純に応力が緩和する以上に、格子が収縮していることを示している。本収縮は、前述の TOF-SIMS の結果によると、Pt 格子に侵入固溶していた N 原子の脱離によるものである。また、(α' , a'/a'_{bulk}) 図上では、Pt 層の厚みが厚い程、直線は右側に存在する、加えて、違う厚みの直線とは交わらないこともわかる。このことは、Pt 層の厚みが異なる場合は、熱処理を行っても、同じ状態にはならないことを意味している。次に、等 2 軸応力の直線を上方に平行移動し、as-depo.付近に着目すると、Pt 層の厚みが薄い程、下側にいることがわかる。このことから、Pt 層の厚みが薄い程、侵入固溶の N 原子は少ない (= Pt 層が厚い程多くの窒素が侵入固溶する)と思われる。

次に、熱処理温度に対して結果をプロットすると、図 4-30 の様である。熱処理を行うと、左上の地点から、バルク位置($60^\circ, 1$)を通過して、右下へと移動することが分かる。 $300\sim 400^\circ\text{C}$ の熱処理でほぼバルクの地点となり、それを超える温度の熱処理では、等 2 軸応力の線よりも下側に収束することから、格子は、バルク Pt に比べると収縮していることわかる。

等 2 軸応力の直線上に乗っていれば、応力を除荷すると、バルク Pt と同じになると判断できる。しかし、 $400\sim 600^\circ\text{C}$ では、等 2 軸応力の直線より下にせり出している。せり出しの程度は、Pt 厚が 9 nm の時が一番大きく、それよりの Pt 厚が増加すると、再び等 2 軸応力の直線に戻るといえる。そのため、Pt 層が 9 nm より厚くなると、比較的容易に滑り面などが働き、原子空孔が出来る前に、応力が緩和されるものと思われる。Pt 層が 9 nm よりも薄い場合は、転位等が働く事が出来ず、多くの原子空孔が導入されているものと思われる。なお、Pt 空孔には、N 原子が置換的固溶している可能性がある。更に薄い場合($t_{\text{Pt}} < \text{約 } 6 \text{ nm}$)では $\alpha' < 60^\circ$ である。そのため、Pt 層は圧縮応力を受けている、または、極薄膜では、面垂直方向に伸びたような格子が好まれるようである。

一方、as-depo. 試料は、おおむね、 $a'/a'_{\text{bulk}} = 1.01$, $\alpha' = 59^\circ$ に収束している。バルク Pt の $a'/a'_{\text{bulk}} = 1$, $\alpha' = 60^\circ$ であるので、格子定数は増大、基底ベクトルのなす角は減少しているとわかる。この状態を図にすると図 4-32 の様である。Pt(111)面の面間隔が伸びているので、この隙間に N が混入しているものと考えられる。また、Pt(111)面の間に存在する隙間は四面体隙間であるので、前述の PtN と同じ様にして N が Pt 層中に導入されていると思われる。窒素の混入の原因としては、 N_2 がプラズマにより N^- 等の負イオンとなり、そのイオンが負電圧にバイアスされているターゲットにより加速され、Pt 格子に侵入してきているものと思われる。

図 4-29 と図 4-30 の結果をまとめると図 4-31 の様である。

表 4-14 Pt 層の厚みが約 3 nm の試料について 111_{Pt} と $11\bar{1}_{\text{Pt}}$ を測定した結果と

それを用いてプリミティブ格子のパラメータを算出した結果

試料構造: $\text{AlN}(t_{\text{AlN}})/\text{Pt}(t_{\text{Pt}})/\text{AlN}(t_{\text{AlN}})/\text{石英ガラス}$

試料の構造		熱処理 温度/°C	111_{Pt} のピーク位置 ρ	$11\bar{1}_{\text{Pt}}$ のピーク位置 ρ	α'	a'/a'_{bulk}
t_{Pt}/nm	t_{AlN}/nm					
2.6	16.1	as-depo.	39.08	39.94	58.97	1.0096
2.6	15.0	200	39.37	39.85	59.42	1.0059
2.6	15.0	300	39.46	40.02	59.32	1.0030
2.7	15.1	400	39.63	39.89	59.68	1.0015
3.0	8.3	500	39.63	39.98	59.61	1.0005
2.8	10.6	500	39.58	39.95	59.55	1.0018
2.7	15.1	500	39.65	39.98	59.57	1.0011
2.6	16.6	500	39.77	40.01	59.58	1.0008
2.9	19.9	500	39.61	39.97	59.71	0.9984
2.6	15.0	600	39.84	39.98	59.83	0.9976

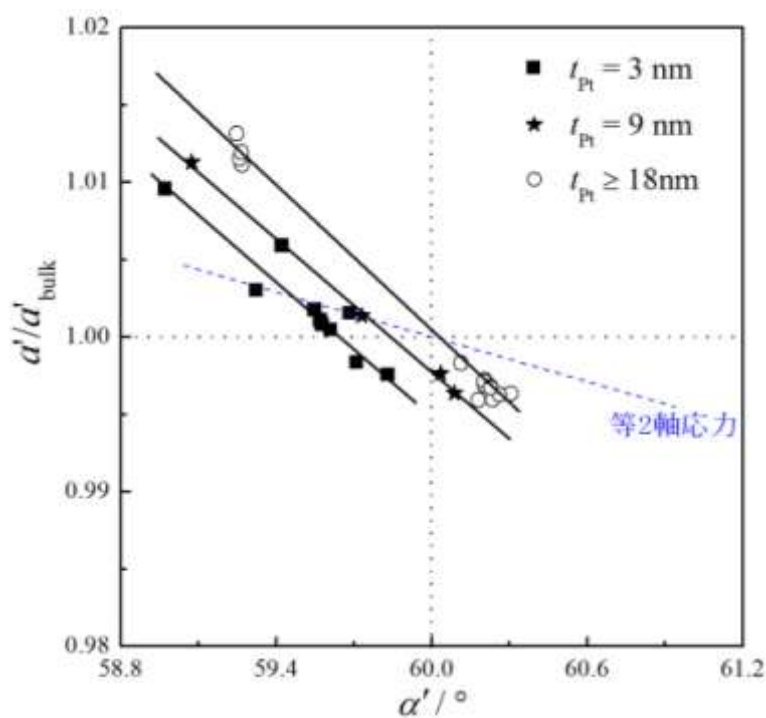


図 4-29 プリミティブ格子を用いて解析した結果を Pt 層の厚さに対しプロット
 等方弾性体と仮定したバルク Pt 層に面内方向に等 2 軸応力が掛っている時の挙動を青線で示している。

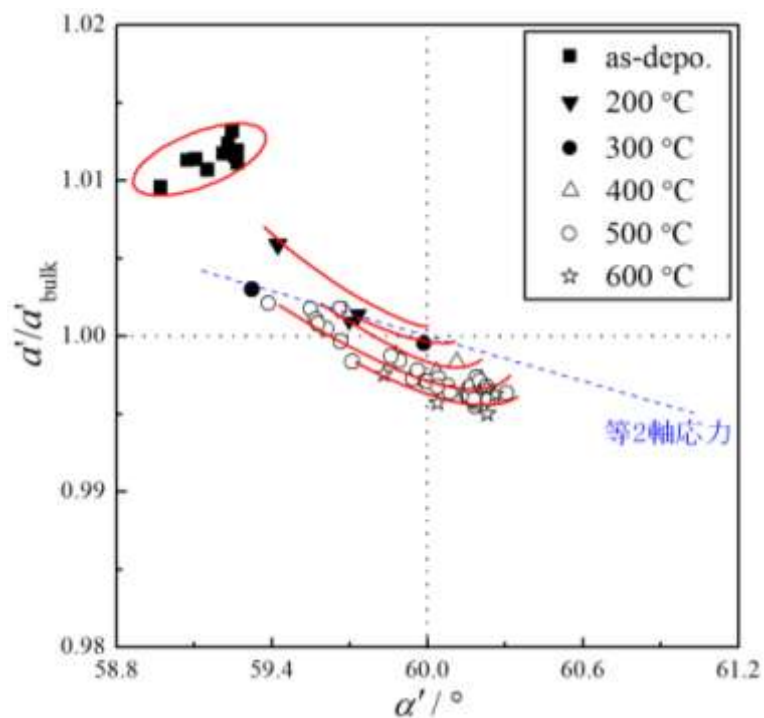


図 4-30 プリミティブ格子により解析した結果を熱処理温度に対してプロット
等方弾性体と仮定したバルク Pt 層に面内方向に等 2 軸応力が掛っている時の挙動を青線で示して
いる。

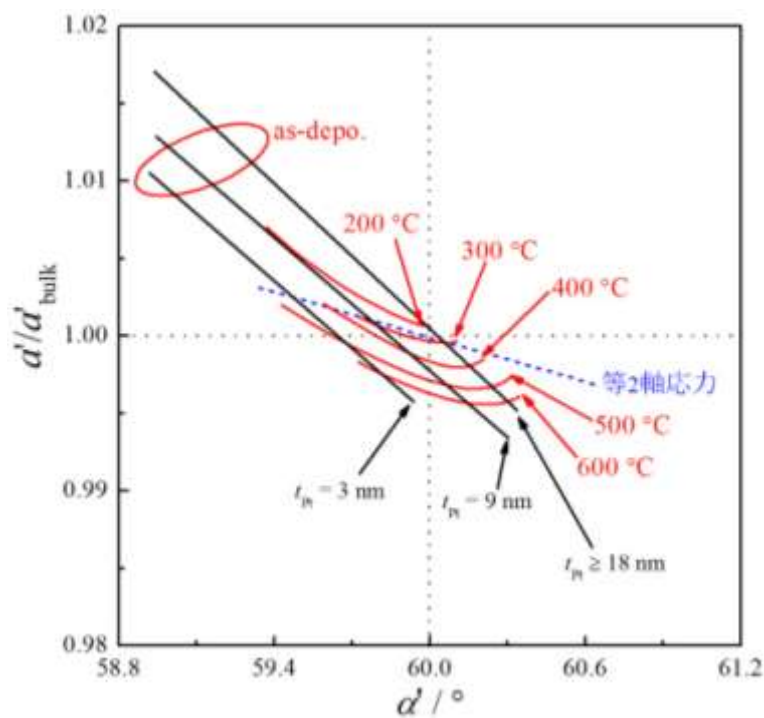


図 4-31 プリミティブ格子により解析した結果のまとめ
等方弾性体と仮定したバルク Pt 層に等 2 軸応力が掛っている時の挙動を青線で示している。

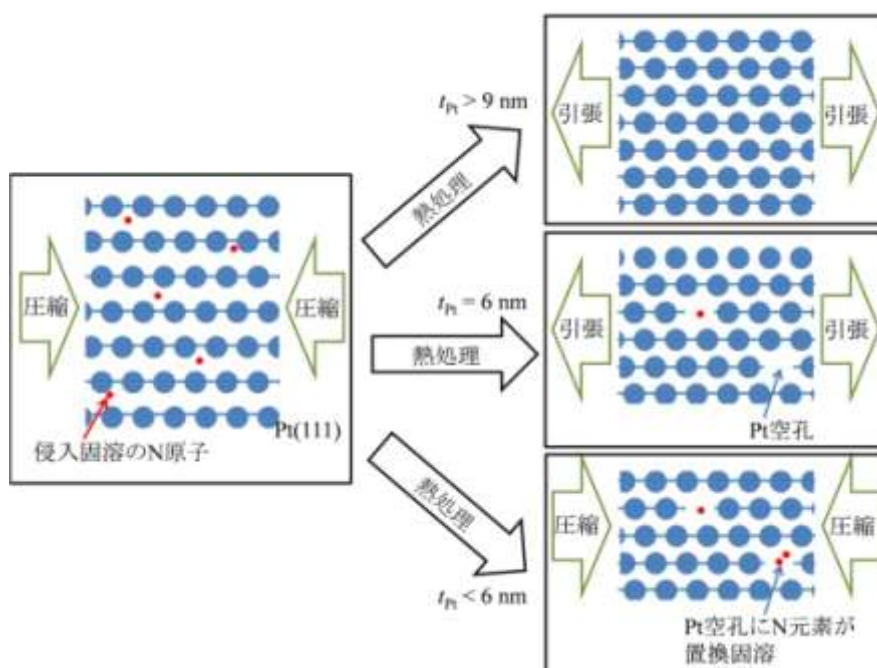


図 4-32 Ar-N₂ 中で作製した Pt 層の模式図と熱処理の効果

熱処理前は、Pt 層は圧縮応力を受け、(111)面の面間隔は増大している。また、N 原子は Pt 格子に侵入固溶していた。熱処理後は、Pt 層の厚みによって結果が異なり、以下の 3 通りに分類される。厚い時($t_{\text{Pt}} > 9 \text{ nm}$)：引張応力を受け、転位などが働いている。少し薄い時($t_{\text{Pt}} = 6 \text{ nm}$)：転位が動かず、Pt 空孔などが引張応力により導入されている。極めて薄い時($t_{\text{Pt}} < 6 \text{ nm}$)：Pt 格子に多くの N 原子が残留し、圧縮を受けている（または、圧縮を受けているかのような格子により安定化されている）。

次に、Ar 中で作製した試料についても、同様に解析をおこなった結果を図 4-33 に示す。as-depo.、熱処理後、いずれの試料においても、おおむね等 2 軸応力の直線状に乗っている。ことから、Ar 中で作製した試料は、基本的には、バルク Pt に応力が掛っている状態であるといえる。しかし、詳しく観察を行うと、等 2 軸応力の直線より若干下にプロットされている。そのため、熱処理後は、Ar-N₂ 中で作製した試料と同様に、引張応力により原子空孔などが微量導入され、格子が若干縮んでいる（バルク値から 0.1～0.2%程度）ものと考えられる。

ところで、極薄 Pt 膜（膜厚 < 10 nm）では、バルクに比べ密度が低下すると報告されている。更に薄い薄膜（膜厚 < 3 nm）では、長周期も崩れる方向にあるとのことである[13,14]。本研究においても、9 nm を境に緩和の様式が異なる、また 6 nm 以下になるとバルクとは異なった傾向を示すと判明している。そのため、X 線回折の観点からも、膜厚にして 9 nm 以下から、単に薄いだけでなく、バルクとは性質の異なる薄膜「極薄膜」へ至っているものと考えられる。

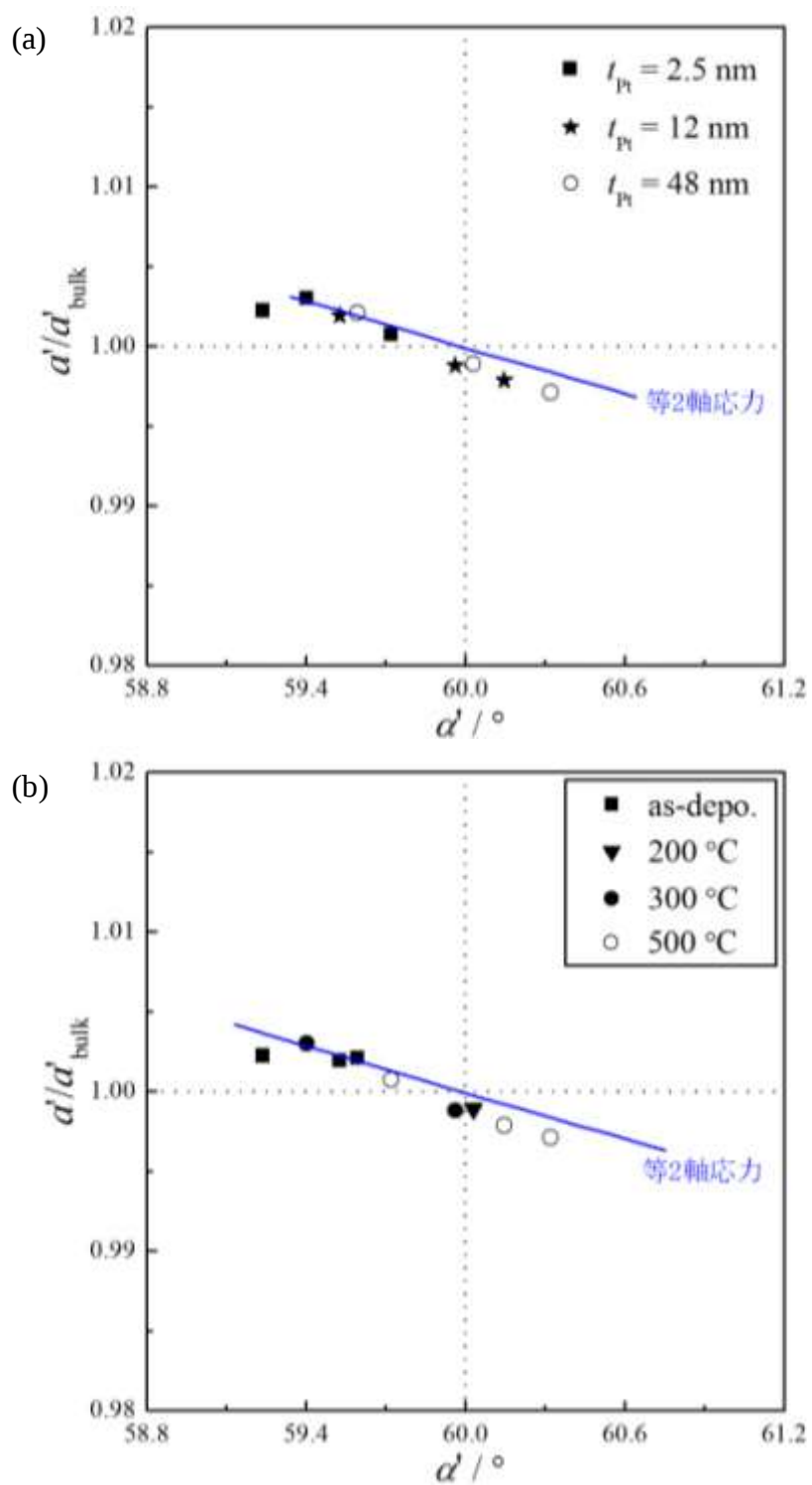


図 4-33 Ar 中で作製した Pt 層をプリミティブ格子により解析した結果

(a) Pt 層の厚み、(b) 熱処理温度 によりまとめている。

等 2 軸応力の直線は、等方弾性体と仮定したバルク Pt 層に面内方向に等 2 軸応力が掛っている時の挙動である。

4.4 結言

これまでの結果をまとめると連続成膜法により作製された AlN/Pt/AlN 多層薄膜の極薄 Pt 層は、以下に示す特徴を有している。

- 容易に作製可能である。
- 良好な耐熱性（600℃まで）を有する。
- Pt 層は、成膜直後から高い(111)配向性を示すが、熱処理を行うと、(111)配向性は更に向上する。
- Ar-N₂中で作製した Pt 層には、窒素原子が約 2 at%程度、侵入固溶している。侵入の位置は、四面体位置であると思われる。なお、厚い Pt 層の方が多くの窒素原子を含むようである。

そして、極薄領域における Pt 格子の変形と伸縮、及び、熱処理時の緩和過程は以下の通りであった。

<Pt 層の厚みが 9 nm 以上の場合>

- 基本的な傾向は、後述の 6 nm 以上 9 nm 以下の時と同様であるが、それに加えて、転位等が働くようになり、応力緩和などが容易に起こる。

<Pt 層の厚みが 6 nm 以上 9 nm 以下の場合>

- Pt 層にかかる面内方向の応力は、as-depo.時は、-2 ~ -3 GPa の強い圧縮であったが、熱処理後は、+500 MPa 程度の引張へと至る。
- as-depo.時の圧縮応力は、スパッタリング成膜法に起因する部分（-1 ~ -2 GPa）と、窒素の侵入固溶に起因する部分(-1 GPa)から構成される。
- 熱処理後の引張応力は、熱膨張係数の差によるものと考えられる。
- Pt 格子は、窒素の侵入固溶により、バルク Pt に比べ 0.5 ~ 1%程度膨張している。
- 熱処理を行うと、窒素は Pt 格子から脱離する方向にあり、格子の膨張は解消される。しかし、400℃を超える温度での熱処理を行うと、Pt 層の格子定数は、バルク Pt に比べ 0.3 %程度収縮した値にて収束する。
- そのため、引張応力により Pt 格子に空孔が導入されているものと考えられる。更に、空孔には窒素がトラップされていると思われる。トラップされた窒素（Pt 格子に置換固溶した窒素）は、前述の侵入固溶型窒素に比べ、極めて安定である。
- また、そのことにより、Pt 空孔も安定化され、熱平衡により導入される量よりも多くの空孔が存在しているものと思われる。Ar 中で作製した Pt における熱処理後の格子収縮は 0.1%程度であったことから考えると、熱平衡的に存在する空孔の約 3 倍の量が導入されているものと予想される。
- in-situ 高温 XRD によると、侵入固溶型窒素のほとんどは、比較的低温（300℃以下）において Pt 格子より放出される。一方の置換固溶型窒素は、600℃の熱処理を行ったとしても、一部は Pt 格子に残留し続ける。

<Pt 層の厚みが 6 nm 以下の場合>

- 基本的な傾向は、6 nm 以上 9 nm 以下の時と同様である。
- しかし、Pt と AlN との界面における方位関係より、Pt 格子の緩和は抑制されるようである。
- そのため、熱処理後も比較的多くの窒素が Pt 格子中に残留していると考えられ、圧縮応力が残ると共に、格子も膨張したままである。

参考文献

- [1] 田中啓介ら, 残留応力の X 線評価—基礎と応用, 養賢堂 (2006).
- [2] D.Y. Park et al., U.S. Patent 6025205 (2000).
- [3] B.B. He, Adv. in X-ray Anal. 46, 37 (2003).
- [4] R.E. Macfarlane et al., Phys Lett 18, 91 (1965).
- [5] 菊田惺志, X 線回折・散乱技術上巻, 東京大学出版会 (1992).
- [6] E. Gregoryanz et al., Nat. Mat. 3, 294 (2004).
- [7] 国立天文台編, 理科年表第 85 冊, 丸善 (2012).
- [8] S. Strite, H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. B 10, 1237 (1992).
- [9] M. Kawamura et al, Thin Solid Films 494, 240 (2006).
- [10] M. Kawamura et al, Thin Solid Films 515, 540 (2006).
- [11] 二木有一, 2008 年度修士論文, 東京工業大学 (2009).
- [12] H. Arnold, International Tables for Crystallography, Vol. A, Chapter 5.1, 78 (2006).
- [13] I. Kojima et al., Surf. Analysis 4, 70(1998).
- [14] Z. Xie et al, Physica Scripta. T115, 784 (2005).

第5章 AlN/Pt 界面における方位関係と AlN の成長様式

5.1 緒言

本章では、Ar-N₂ 混合雰囲気中で作製した Pt/AlN ナノ多層薄膜における界面と AlN 層の成長様式に注目する。Pt 層と AlN 層の界面は、金属とセラミックスの界面であるため、第1章の緒論で述べたよう、相互拡散や反応などを起こさないと考えられているが、その詳細は未だ明らかでない。Pt と AlN との方位関係に関しては、H.P. Loebel ら、及び、M. Akiyama らにより以下のように報告されている[1,2]。

H.P. Lobel ら: (111)Pt// (001)AlN, $[1\bar{1}0]$ Pt//[100]AlN

M. Akiyama ら: (111)Pt// (001)AlN, $[1\bar{1}0]$ Pt//[210]AlN

しかし、これらは、ミスフィットの計算や、マイクロディフラクションなどから求めたもので、界面を直接の観察から求めた関係ではない。本研究では、前述の通り、Pt と AlN との多層化により Pt 層・AlN 層のどちらも配向性が向上していくと判明している。そこで、本章では、Pt と AlN の界面構造を解明することと、それを通して、高配向性の起源、並びに、多層化により配向性が向上する組み合わせの指針を得ることを目標とする。

また、AlN は、極性物質であるため、配向だけでなく極性も揃っている事が、応用上重要である。AlN の極性を調べる方法として、集束電子回折図形 (CBED: convergent-beam electron diffraction) を用いる方法、イオン散乱法 (CAICISS: co-axial impact collision ion scattering spectroscopy)、アルカリエッチング後の表面を観察する方法、X 線光電子回折 (XRD: x-ray photoelectron diffraction) を用いる方法などがある[3-6]。これら方法は、

- 数 100 nm 程度の厚み
- 大きな面内粒径

のどちらか、または、両方を試料に要求する。そのため、Pt/AlN ナノ多層薄膜中の AlN 層は、どちらの条件も満たしていないので、これら方法により分析することができない。そこで、本研究では、Cs コレクター付きの超高分解能 STEM(R005)を用いた直接観察により、調べることにする。

5.2 実験方法

5.2.1 試料作製

試料は、第2章にて紹介した成膜装置、及び、成膜条件を用いて作製した。基板として、自然酸化膜を残したままの Si(100)ウエハーを使用した。本章では、Pt 層と AlN 層の界面、及

び、AlN 層の極性に注目するべく、図 5-1 に示す形の試料を準備した。最表面の AlN 層(AlN cap layer)は、Pt/AlN ナノ多層構造を保護するために、厚く積まれている。また、熱処理は行わず、as-depo.試料を用いた。

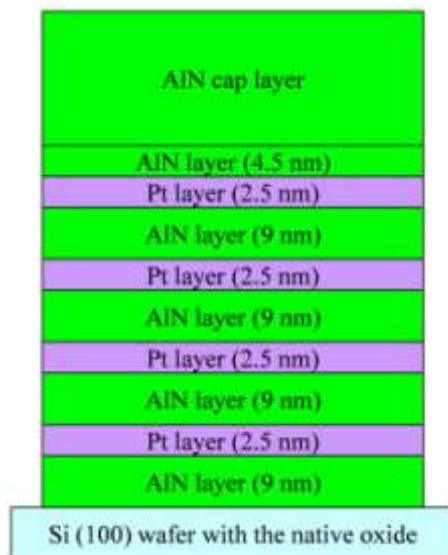


図 5-1 本章で作製した試料の多層構造

5.2.2 分析方法

5.2.2.1 TEM 観察用断面試料作製

第2章にて紹介した方法に加え、集束イオンビーム加工装置（FIB 装置）を用いて試料の薄片化を行った。FIB 装置は、加速させた Ga イオンを試料（の削りたい部分）に照射することにより、試料を削る装置である。表 5-1 に本研究で用いた FIB 装置の詳細を示す。しかし、FIB 装置を用い薄片化を行うと、試料にダメージが導入され、鮮明な像を得るのは困難である。そこで、本章では、作製した試料について、更に、ジェントルミルを行うことにより、ダメージ層を除去した。ジェントルミルは、低加速（< 2 kV）の Ar イオンを用いている点が特徴である（表 5-2）。

表 5-1 本研究で用いた FIB 装置の詳細

装置名	JEOL 製 JEM-9310FIB
イオン源	液体 Ga
加速電圧	30 kV
その他	カーボン膜による試料最表面保護

表 5-2 本研究で用いたジェントルミル装置の詳細とミリング条件

装置名	TECHNOORG-LINDA 製 Gentle mill IV-5
イオン種	Ar ⁺
導入 Ar ガス圧	約 0.001 Pa
加速電圧	0.3 から 1 kV
入射角	5 から 10°
試料電流	約 20 μ A
ミリング時間	数分から数時間

5.2.2.2 TEM 観察

作製した断面 TEM 試料は、東京工業大学 高柳・山本研究室と日本電子株式会社との共同研究により開発された R005 透過型電子顕微鏡を用い観察した[7]。R005 は、50pm の分解能を持つ Cs コレクター付きの顕微鏡であるため、 $\langle 100 \rangle$ 入射から観察したときの AlN 格子像における Al と N を分離するのに十分な性能を有している。表 5-3 に、観察に用いた条件を示す。なお、HAADF(high-angle annular dark-field)像は、STEM モードで電子線を微小領域に照射し、高角に散乱された電子を検出する方法で、散乱される電子の量は、その場所のポテンシャルに比例する。そのため、原子の重さに関係した像が得られ、重原子は白く、軽原子は暗く写る（これまでの TEM-BF（重原子の部分が暗く写る）とは色合いが逆になっている）。対して、ABF(annular bright-field)像では、主に、ダイレクトビーム付近の強度を記録しているので、重原子は黒く、軽原子は白く写る。

表 5-3 R005 透過型電子顕微鏡観察時の条件

装置名	JEOL 製 R005
ガン	冷陰極電界放出形
加速電圧	300 kV
分解能	50 pm （Cs コレクター付き）
モード	STEM
検出信号	HAADF, ABF

5.2.3 AlN の極性と見え方

AlN の極性は、Al 原子と N 原子が分離している TEM 像が得られれば、像より判断することが出来る。図 5-2 に、AlN 格子模型のスナップショット、及び、 $\langle 100 \rangle$ 方向 (= $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 方向) から見たときの様子を示す。図より、 $\langle 100 \rangle$ 方向から観察した場合、Al 原子に対して N 原子が下にある場合は、Al 極成長といえる。反対に、N 原子が上にある場合は、N 極成長とわかる。なお、HAADF 像では、元素を特定することはできないが、Al ($Z = 13$) と N ($Z = 7$) で

は Al の方が約 2 倍重いので、その分、N に比べ約 2 倍白く写ることになる。このことから、Al と N 原子の区別することが出来る。

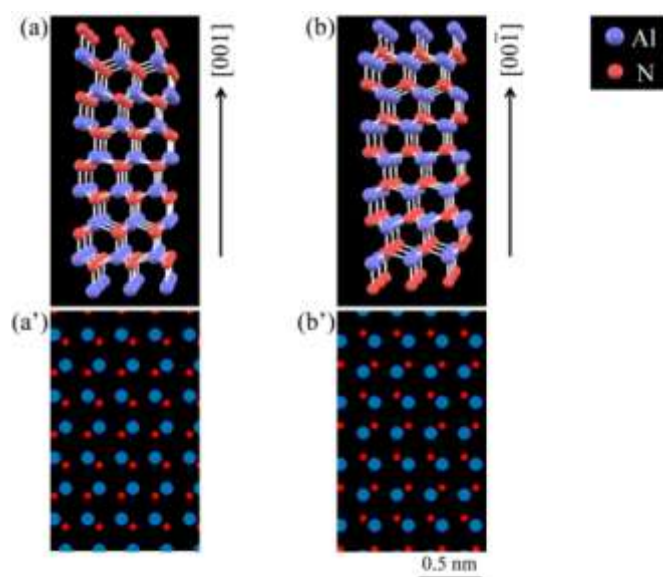


図 5-2 AlN 格子の模型（上段）、及び、 $\langle 100 \rangle$ 方向から見たときの様子（下段）

(a) Al 極成長, (b) N 極成長

Al 極性では Al 原子に一番近い N 原子は斜め下（右下、又は、左下。見る方向によってことなる）に見えるが、N 極性では N 原子は Al 原子の斜め上（右上、左上）に見える。なお、Al 極成長は、+c 成長、 $[001]$ 成長とも言われる。同様に、N 極成長は、-c 成長、 $[00\bar{1}]$ 成長である。

5.3 結果と考察

5.3.1 AlN 層の極性

図 5-3 に Pt/AlN ナノ多層薄膜の ABF 像と HAADF 像を示す。設計した通りの多層構造が実現されている。ABF 像より、Si 基板上に、Si 自然酸化膜を介して堆積された AlN 層は多結晶的であるが、Pt 層の上に堆積された AlN 層はよく結晶化して C 軸配向していることがわかる。このことは、第 3 章の XRD 結果より得られた積層順序と配向性の結果と一致している。そして、Pt と AlN の界面は、混ざり合わず急峻であった。また、横方向にも平滑であった。なお、方位関係については、詳細は次節にて取り扱う。

本試料には AlN 層は 5 層含まれるが、上の AlN 層ほど（表面に近い AlN 層ほど）良く配向しているようである。そのため、Pt 層を多数回導入すると、その分、AlN 層の配向性は更に向上するようである。また、AlN 粒の面内粒径は、10 nm 程度である。

次に、Pt 層上の AlN 層の HAADF 像を図 5-4 に示す。AlN 層では、Al 原子と N 原子が分離して観察され、Al に対する N の位置より、AlN の結晶構造は、六方晶系の Wurtzite 構造、かつ、AlN の極性は N 極性（又は、 $(000\bar{1})$ 、-c 極）とわかる。同様にして、他の AlN 粒を観

察していったところ、いずれの AlN 層、AlN 層のどの面内の場所においても AlN は、N 極にて成長していることが分かった。図にすると図 5-5 の通りである。なお、観察した粒の数は、8 個、うち全ての粒が N 極性であったので、少なくとも 87.5%以上で、N 極性の AlN が成長しているといえる。

その他、Pt(111)上に AlN の(002)面が 3~4 層堆積した時点で、AlN は既に N 極に決定していることも観察されているので、極性の決定は、Pt と AlN の界面で瞬時に行われているものと考えられる。なお、本試料は、連続成膜法により作製されているので、AlN/Pt 界面は、酸素フリーであると考えられる。

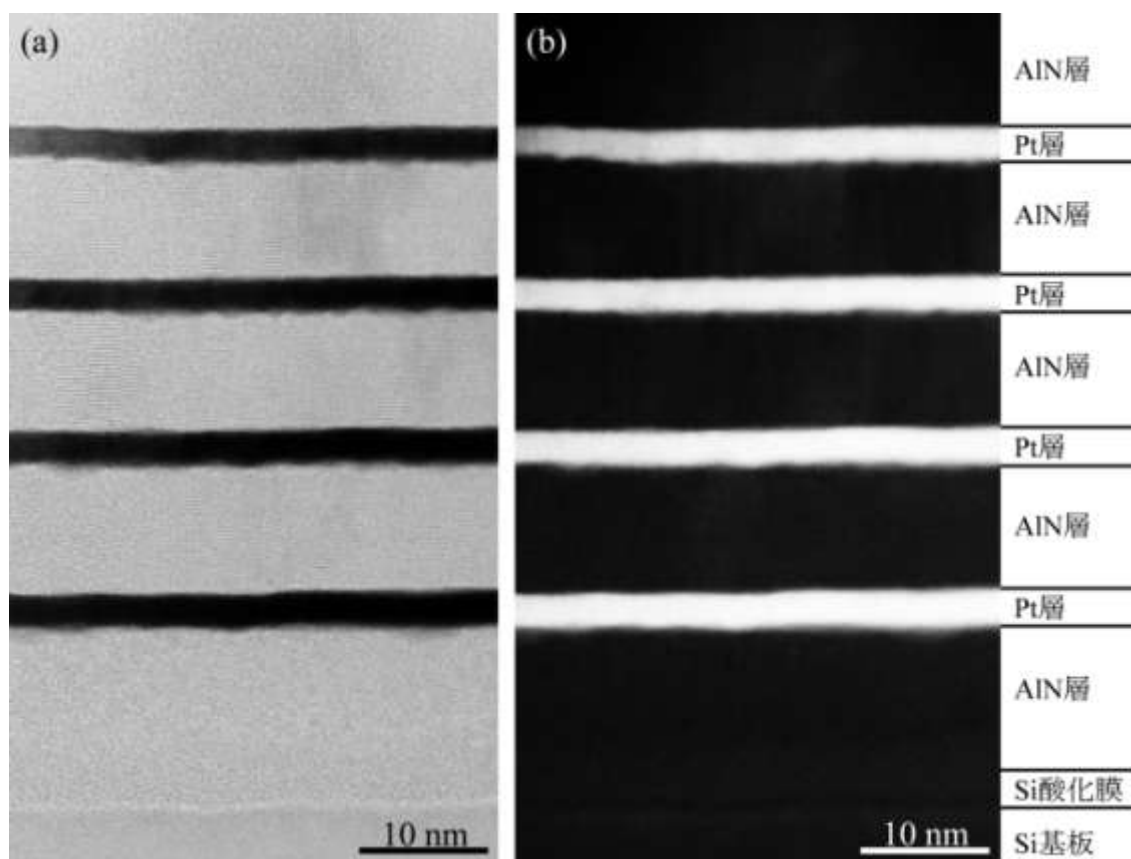


図 5-3 Pt/AlN ナノ多層薄膜の STEM 観察結果
(a) ABF 像と (b) 同じ場所の HAADF 像

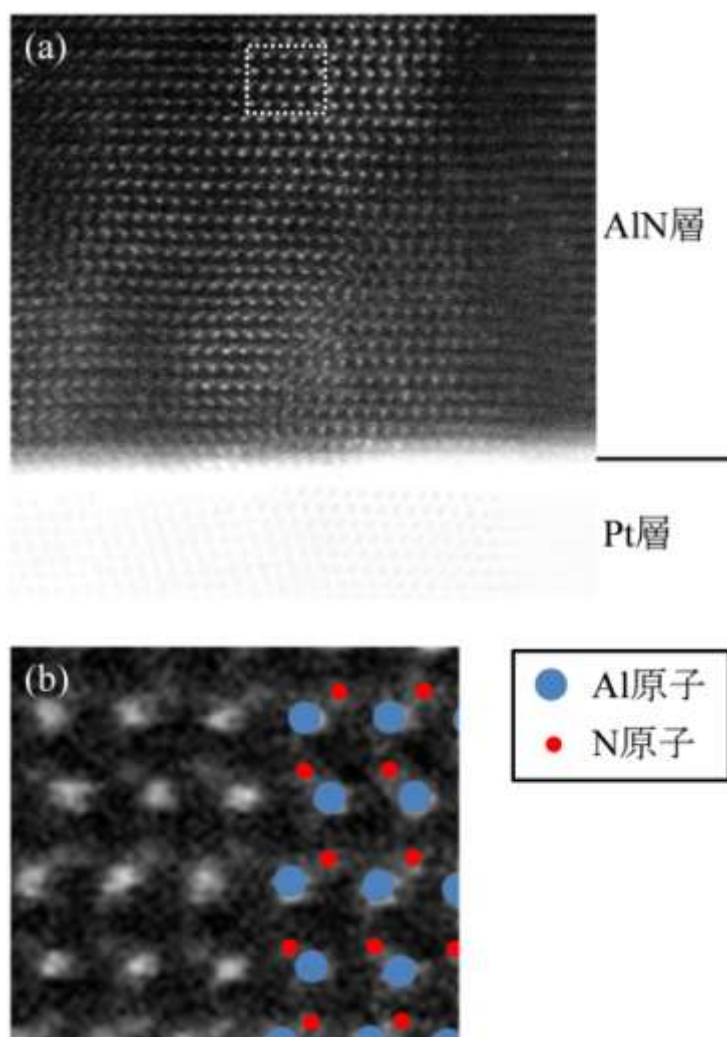


図 5-4 Pt 層上の AlN 層における(a)HAADF 像と
(b)拡大図 ((a)図上で四角で囲った部分)

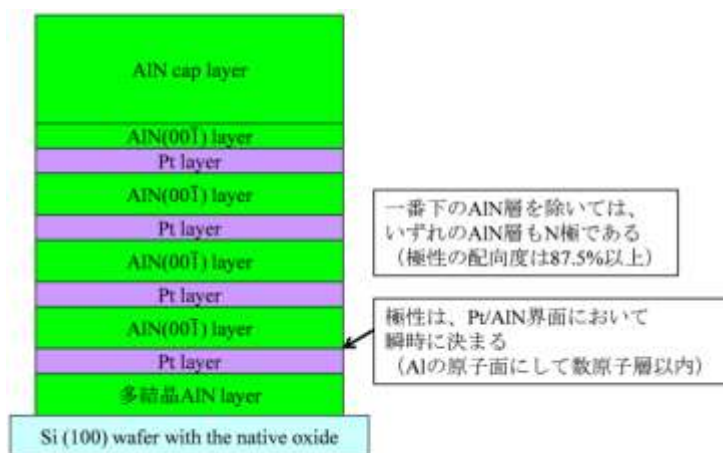


図 5-5 作製した Pt/AlN ナノ多層薄膜中の AlN 層の極性

5.3.2 AlN 層と Pt 層との界面

次に、Pt 層と AlN 層との界面における HAADF 像と AlN/Pt 界面の模式図を図 5-6(a)に示す。HAADF 像によると、Pt と AlN の界面は、原子 1 から数層程度の粗さを有しているが、おおむね平滑である。そして、急峻に Pt から AlN へと切り替わっている。また、Pt(111)と AlN(00 $\bar{1}$)が平行になっていることは明らかである。更に、面内方向について観察すると、Al 原子が Pt 原子の直上に来る場合（赤矢印）と Al 原子が Pt 原子の間に入る場合（青矢印）の二通り存在することが分かる。そして、赤矢印と青矢印の間隔は、4 から 5 原子層程度である。そこで、図 5-6(b)のように、

$$(111)\text{Pt} // (00\bar{1})\text{AlN}, [\bar{1}\bar{1}0]\text{Pt} // [100]\text{AlN}$$

の関係のもとで、作図してみると、丁度、赤矢印と青矢印の距離は、4 原子層であった。そこで、Pt と AlN の方位関係は、(111)Pt/(00 $\bar{1}$)AlN, $[\bar{1}\bar{1}0]\text{Pt} // [100]\text{AlN}$ と考えられる。本方位関係は、H.P. Loeb により予想され、quasi-epitaxial として報告されていたものと同じである[1]。本研究では、その方位関係を直接観察できたといえる。

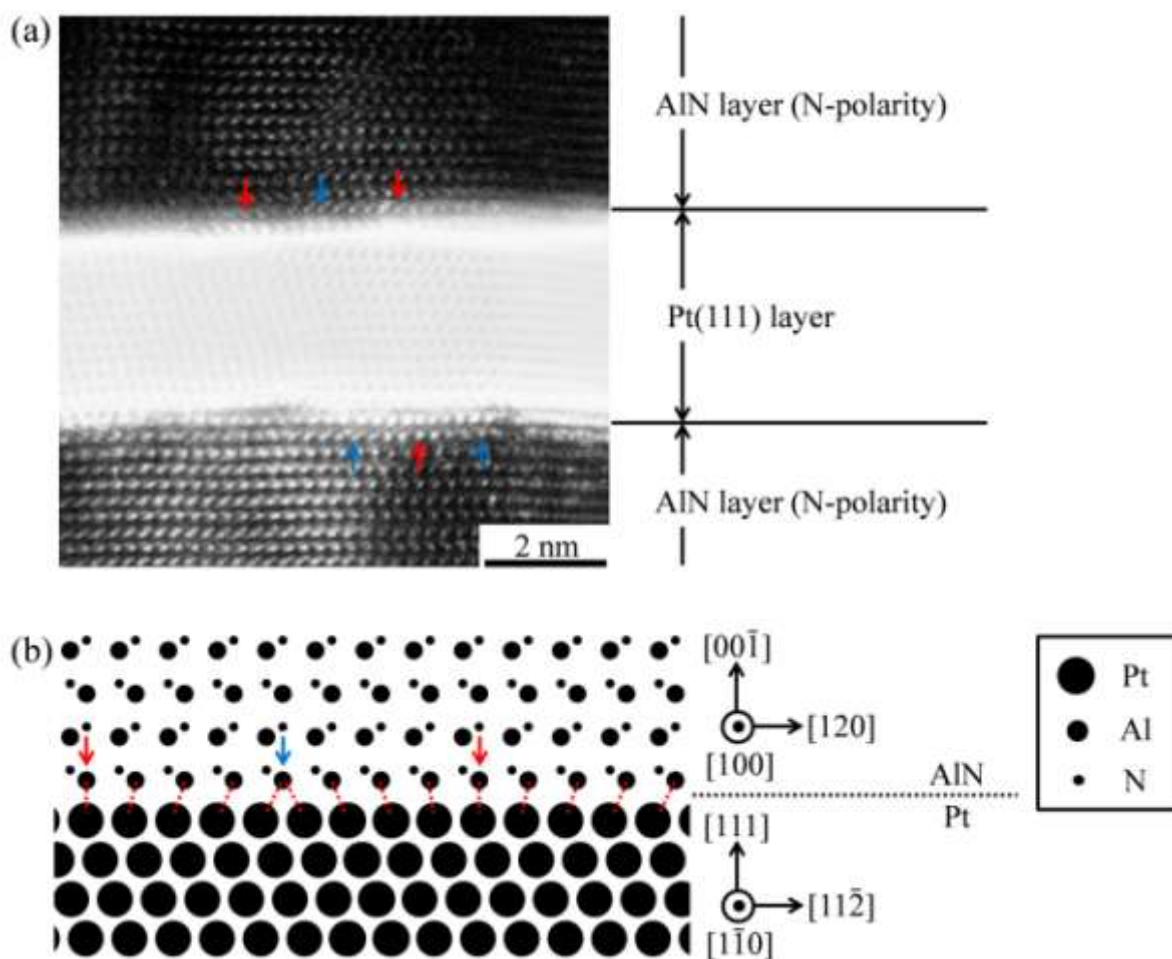


図 5-6 AlN/Pt 界面における(a) HAADF 像と(b) 模式図
(赤矢印：Al は Pt の直上、青矢印：Al は Pt と Pt の間)

本方位関係を、更に確かめるために、岩塩上に AlN(12 nm)/Pt(2.5 nm)/AlN(12 nm)を堆積し、500°Cにて熱処理を行った後、マイクログリッドにより掬いとった試料について第2章にて紹介した TEM を用いて観察を行った (図 5-7)。(111)Pt の格子像に、モアレが出現している。本モアレからも、AlN と Pt の方位関係は、(111)Pt// $(00\bar{1})$ AlN, $[1\bar{1}0]$ Pt// $[100]$ AlN であると判明した。

ところで、本関係のミスマッチは、バルク値 ($d_{100\text{AlN}} = 0.3110 \text{ nm}$, $d_{110\text{Pt}} = 0.2775 \text{ nm}$) を用いて計算すると、 $(0.3110 - 0.2775)/0.3110 = 0.108 = 10.8 \%$ とかなり大きな値であり、そのため、局所的な (面内方向にせいぜい 10 nm 程度の) 関係にとどまり、quasi-epitaxial と呼ばれるに至ったと思われる。

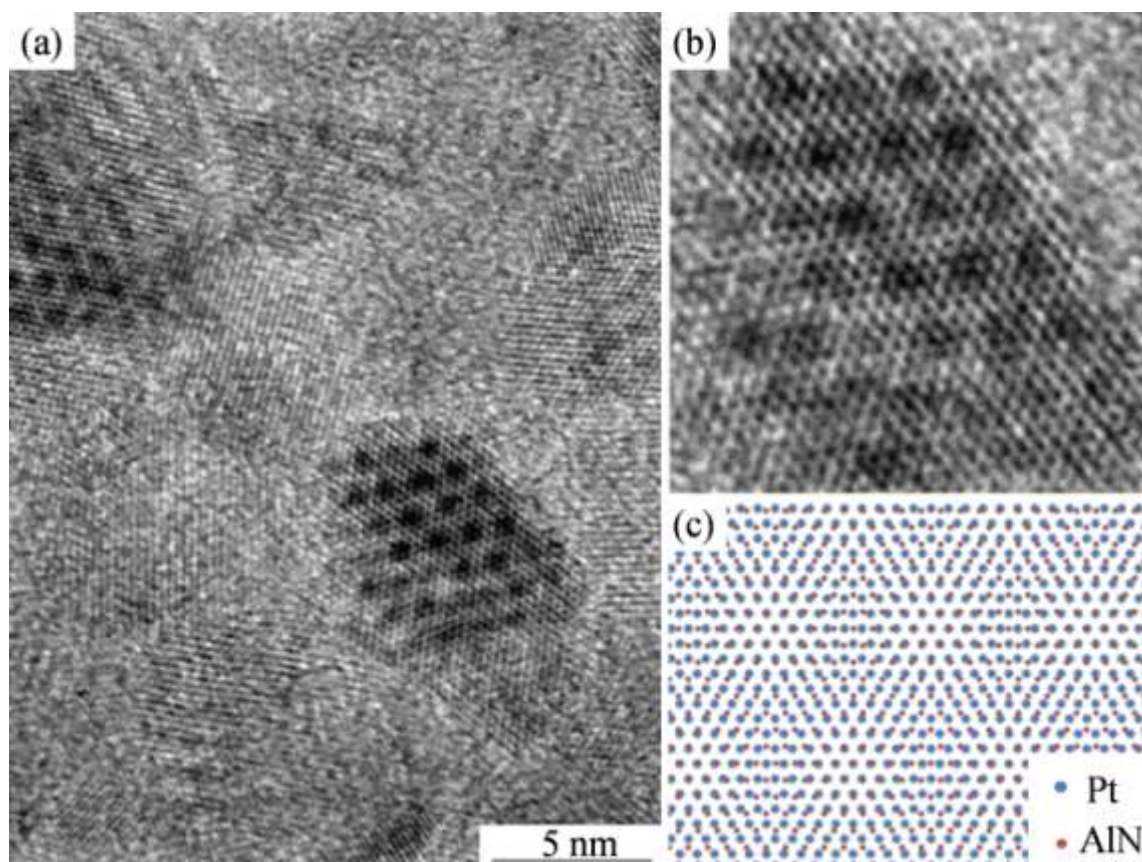


図 5-7 (a) 500°Cで熱処理した AlN(12 nm)/Pt(2.5 nm)/AlN(12 nm)の面内 TEM観察結果 (実験結果)、(b) モアレ部分の拡大図 (実験結果)、(c) バルク格子定数と(111)Pt// $(00\bar{1})$ AlN, $[1\bar{1}0]$ Pt// $[100]$ AlN の方位関係を仮定して描いた図 (計算結果)

5.4 AlN 層の堆積と極性の決定

これまでの STEM-HAADF 観察の結果によると、Pt 上に堆積された AlN 層は、堆積の初期段階において、既に N 極性を示していると判明している。そこで、どのような堆積過程に

より、AlN は N 極性にて成長するようになったのかについて考察する。

その際、Pt 上にどのような Al と N の集合体（クラスター）が堆積してくるのかを推定する必要がある。本研究では、AlN 薄膜を分析している時の TOF-SIMS マススペクトル結果を用いることにより、堆積してくるクラスターを推定することにした。

TOF-SIMS は、試料表面を加速した Bi のクラスターイオン等で叩き、それにより試料表面から弾き出されたイオンを分析する手法である（図 5-8(b)）。他方、マグネトロンスパッタリング法も、Ar⁺イオンによりターゲット表面を叩いて、ターゲット原子を叩き出し、そのようにして出てきた原子（又は、クラスター）を基板上に堆積させることにより薄膜を作製する方法である（図 5-8(a)）。

そして、Al ターゲット表面は、以下に示すように、常に窒化していると判断される。

- Al ガンにかかるガン電圧と、Al ターゲット表面の状態とは対応していることが一般的に知られている。特に、Al 表面が窒化していると、電子を放出し易い状態にあり、ガン電圧は低下する傾向にある。本試料を作製した時のガン電圧は約 260 V と低い電圧であったので、Al ターゲット表面は常に窒化していると考えられる（純 Ar 中でガンを点灯させた時のガン電圧は 420 V）。
- Ar⁺により Al ターゲット表面から(111)Al 原子面を 1 層削り取るのにかかる時間は、堆積レートから推定すると約 0.6 秒である。一方、分子運動論によると、0.17 Pa の N₂ ガスにより Al ターゲット表面を 1 原子層窒化するのに要する時間は、約 0.002 秒である。そのため、Ar⁺により Al ターゲットを削り取られたとしても、即座に窒化され、ターゲット表面は常に窒化物になっているものと考えられる。

そこで、Ar-N₂ 混合ガス中で放電中の Al ガンから叩き出される物質は、Al の窒化物である AlN から叩き出される物質とほぼ同じであると思われる。以上の考察より、AlN 薄膜を TOF-SIMS により分析している時のマススペクトルから、Al ターゲットより放出される物質を推定できる可能性があるといえる。

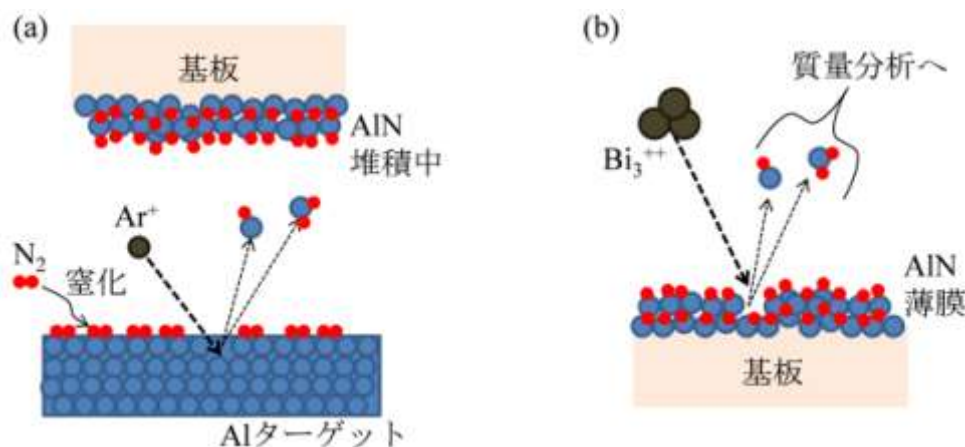


図 5-8 (a) 反応性スパッタリングによる AlN 薄膜の作製と
(b) SIMS による AlN 薄膜の分析

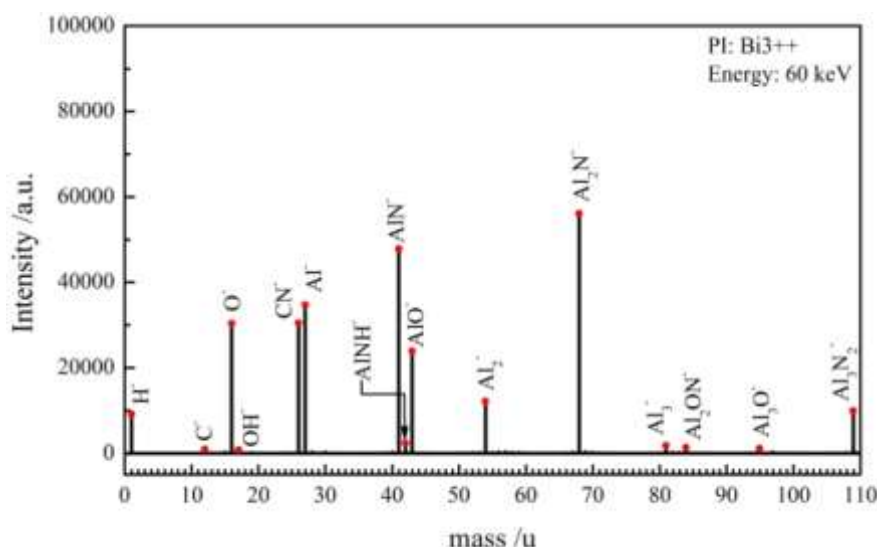


図 5-9 TOF-SIMS 分析より得られた AlN 薄膜のマスペクトル

図 5-9 に、TOF-SIMS 装置により AlN 薄膜を分析しているときのマスペクトルを示す。それによると、量の多い順に、 Al_2N 、 AlN 、 Al の形で、Al-N 系のイオンが叩き出されていることが分かる。一次入射イオンのイオン種の違い、及び、加速電圧の違いはあるものの、Al が完全に窒化されている AlN であっても、かなり金属過剰の状態、叩き出されるようである。なお、本実験で用いた成膜条件（ガス圧 0.50 Pa）での、平均自由行程は、約 14 cm である。Al ターゲットと基板の距離は 5.5 cm、また、ガス分子・原子に遭遇しても 66 % の確率で Ar 原子であること、更には、実際の Al ターゲットは AlN よりも金属的であることを考慮に入れると、Al ガン付近において多少ガスが濃縮されていたとしても、Al ターゲットから叩き出された Al と N の集合体は、 N_2 分子と遭遇することなく、金属過剰の状態、基板に到達すると思われる。

次に、Al ターゲットから叩き出された、 Al_2N 、 AlN 、 Al はどのように堆積していくのか、考察することにする。Pt 層は、 N_2 とは親和性は低く、また、連続切り替えにより即座に AlN 層の堆積を開始しているので、洗浄な（酸素にも窒素にも汚染されていない）Pt(111)面が初期段階であると考えられる。

そして、Al ターゲットから叩き出された Al_2N 、 AlN 、 Al が堆積する際、Al は Pt と結合可能であるが、N は Pt とは結合不可であるので、Al 側が必ず Pt 側になるものと考えられる。AlN の場合は、N は、Al 極の位置、および、N 極位置、どちらも占める事は可能であるが、 Al_2N は、2 つの Al 原子が Pt と結合を希望するので、結果的に N 極性位置しか取れない（図 5-10(a)）。そのため、 Al_2N により、N 極性の AlN が成長したものと考えられる（図 5-10(b)）。また、最初の結合が Al と Pt という金属的な結合から開始することにより、fcc(111)に準拠した方位関係 ($(111)\text{Pt}/(00\bar{1})\text{AlN}$, $[\bar{1}\bar{1}0]\text{Pt}/[100]\text{AlN}$) になったものと考えられる。ところで、 Al_2N の結合として、図示した Al-N-Al の他、Al-Al-N も考えられるが、 Al_2 イオンのピークは検出されていないので、後者の可能性は低いと考えられる。

なお、スパッタリング法で作製した AlN 薄膜は、成膜速度が遅い時は、N 極性の結晶が成長することが知られているので、他の研究報告との矛盾も生じていない[5,8-10]。しかし、AlN の成長は、ダイマーである Al-N の堆積により説明されることが一般的である[11-13]。そのため、トリマー(Al_2N)を仮定した本研究は、各種成膜条件と極性の関係を調べるのが求められている。

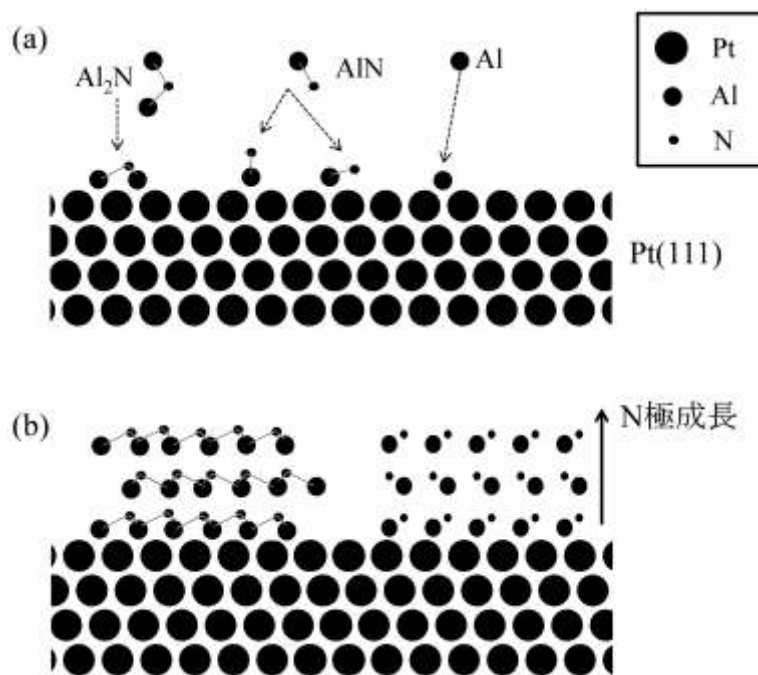


図 5-10 N 極性 AlN の成長過程

(a) AlN 堆積初期段階、(b) N 極性の AlN が成長する様子

5.5 結言

連続成膜により作製した Pt/AlN ナノ多層薄膜中の AlN 層、及び、AlN/Pt 界面は、以下の特徴を有していた。

- Pt 上の AlN 層は、 $(00\bar{1})$ (N 極性) にて成長する。極性の配向度は 87.5 %以上である。
- 極性は、Pt 上に AlN の堆積を開始したらすぐに決定される。具体的には、Al の原子層にして数原子層以内で N 極性に定まる。一旦、N 極性に定まると以後 N 極性を維持して成長する。
- 極性の決定は、堆積してくる Al と N の集合体が、 Al_2N 等であることに由来すると思われる。
- Pt と AlN との界面は、 $(111)\text{Pt}/(00\bar{1})\text{AlN}$, $[1\bar{1}0]\text{Pt}/[100]\text{AlN}$ なる方位関係を有していたが、この関係は、AlN が Pt 層に堆積する際、Pt と Al の結合から成長が開始することによると思われる。

- 上記の方位関係、及び、N 極性 AlN の成長が明瞭に観察されるに至った背景は、連続成膜法により清浄な(111)Pt 上に AlN を堆積させたことであると考えられる。

これらの結果より、 $d_{100\text{AlN}}$ と同じ程度の(110)面間隔を有する窒化しない fcc 金属であれば、Pt/AlN の系と同様の結果を連続成膜法により得られると考えられる。 $d_{100\text{AlN}} = 0.3110 \text{ nm}$ より計算すると、そのような金属の格子定数は、 $0.3110 \times \sqrt{2} = 0.4398 \text{ nm}$ である。近い金属としては、例えば、Au (格子定数 : 0.4079 nm)、Ag (0.4086 nm) などが挙げられる。同様の考えを hcp 系列の金属にも広げると、取り扱いに困難がともなうが、Se (0.4366 nm)、Sb (0.4307 nm)、Te (0.4457 nm)、Bi (0.4546 nm) などとも可能かもしれない。

参考文献

- [1] H.P. Loeb et al., J. Electroceram. 12, 109 (2004).
- [2] M. Akiyama, K. Nagao, N. Ueno, H. Tateyama, T. Yamada, Vacuum 74, 699 (2004).
- [3] Y. Wu et al., Appl. Phys. Lett. 84, 912 (2004)(CBED).
- [4] M. Sumiya et al., Appl. Phys. Lett. 75, 674 (1999)(ion).
- [5] E Milyutin et al., J. Vac. Sci. Technol. B 28, L61 (2010)(KOH).
- [6] J.R. Williams et al., Surface Science 605, 1336 (2011)(XPD).
- [7] H. Sawada et al., J. Electron. Microsc. 58, 357 (2009).
- [8] M. A. Dubois, P. Muralt, J. Appl. Phys. 89, 6389 (2001).
- [9] A. Artieda, C. Sandu, P. Muralt, J. Vac. Sci. Technol. A 28, 390 (2010).
- [10] M. Akiyama et al. Appl. Phys. Lett. 90, 151910 (2007).
- [11] M. Ishihara, Thin Solid Films 316, 152 (1998).
- [12] C. Chu et al., Applied Surface Science 137, 91 (1999).
- [13] X.H. Xu et al., Thin Solid Films 388, 6267 (2001).

第6章 ガス連続切替による Al/AlN 多層薄膜の作製と AlN の極性

6.1 緒言

前章において、窒化しない金属 (Pt) 上では、N 極性の AlN が成長すると判明した。そこで、本章では、窒化する金属を用いた場合、AlN はどのようにして成長するのかについて研究を行う。

なお、窒化する金属として Al を採用し、Al/AlN 多層薄膜を目指すことにする。Al/AlN 系は、後述のように、同一のターゲット (Al ガン 1 本) で実現できるので、とても魅力的であり、かつ、これまでの 2 本のガンを用いる方法に比べ、極めて経済的であるからである。

ところで、窒化する金属は、容易に酸化するのが一般的である。実際、Al は、少しでも酸素が存在していると即座に酸化することが知られている。しかし、1 原子層オーダーの表面酸化であっても AlN の極性に大きな影響を及ぼすという報告、及び、真空容器内の残留酸素が極性を決定するなどの報告がなされている[1,2]。そのため、窒化する金属上での AlN の成長を研究するためには、酸素フリーな AlN/(金属)界面を形成する方法が求められている。ところが、以下に示す通り、清浄な (酸素フリーな) 界面を有する Al/AlN 多層薄膜を作製することは、一般的なスパッタリング装置では極めて困難である。

- 一般に、スパッタリング法により Al を堆積させる際は、スパッタリングガスとして Ar を用いる。Ar 原子は、プラズマ中で Ar^+ イオンとなって、負電圧にバイアスされた Al ターゲットに衝突し、Al 原子を弾き出す (スパッタ現象) が、基本的には Al とは反応しない (図 6-1(a))。
- 一方、Al ターゲットを用いて、反応性スパッタリングにより AlN を堆積させる場合には、スパッタリングガスとして Ar-N_2 混合ガスを用いる。混合ガス中の N_2 は、真空容器に導入されると、Al ターゲットと反応して、ターゲット表面に窒化物を形成する。そして、ターゲット表面の窒化物は、 Ar^+ イオンによりスパッタされ、Al と N の集合体として弾き出されて、基板に堆積する (図 6-1(b))。
- そのため、Al 薄膜を堆積させるときには Ar を、AlN 薄膜を堆積させるときには Ar-N_2 を真空容器に導入する必要がある、Al 層の上に AlN 層を堆積させる場合、スパッタガスを Ar から Ar-N_2 へと切り替える必要がある。
- 一般に、ガス切り替えの際は、シャッターを閉じ、ガス切り替えによる不安定な状態がおさまるのを待ってから、次の成膜を行う (図 6-2) [3,4]。そのため、Al 堆積後、次の AlN 層を堆積するまでの間には、タイムラグが存在する。しかし、Al は、極めて酸化し易い金属であるので、前述のタイムラグの間に表面が酸化してしまう可能

性がある。実際、分子運動論により推定すると、 1×10^{-5} Pa 程度の背圧の装置では、Al 表面は、約 13 秒で酸素におおわれてしまう。

- したがって、一般的な TMP を主ポンプとするスパッタリング装置では、清浄な（酸素フリーな）Al 上に AlN を堆積させることは困難であると考えられる。

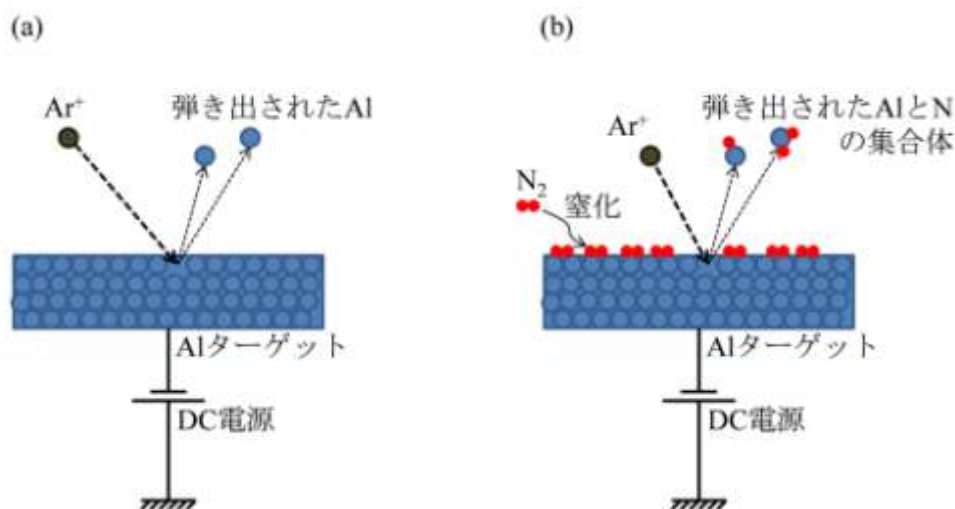


図 6-1 Al ターゲットを装着したスパッタリングガンを点灯した際の様子

(a) Ar ガス中、(b) Ar-N₂ 混合ガス中

そこで、本章では、酸素フリーな AlN/Al 界面を形成する方法として、ガス連続切替による成膜法を提案し、窒化する金属上での AlN の成長を調査する（図 6-3）。本成膜法を考案するに至った経緯は、以下の通りである。

- Al と N の化合物は、AlN のみと知られている[5]。更に、AlN は line phase として描かれているので、熱力学的には、Al:N = 1:1 に固定である。そこで、Ar と Ar-N₂ ガスを連続的に切り替えたとしても、堆積するのは Al もしくは AlN のみと予想される。
- そのため、N₂ 分圧を連続的に切り替えるだけであっても Al/AlN ナノ多層薄膜が実現可能と推定される（図 6-3）。
- 本方法では、ガス切り替えの際もシャッターは開放したままであるので、Al 成膜後、即座に AlN が堆積する。そのため、清浄な（酸素フリーな）Al 上に AlN を作製することが可能である。（AlN→Al の切替も同様である。）
- また、ガス切り替えのタイムラグも存在しないので、一般的な方法に比べ効率的に Al/AlN 多層構造を実現できるものと思われる。

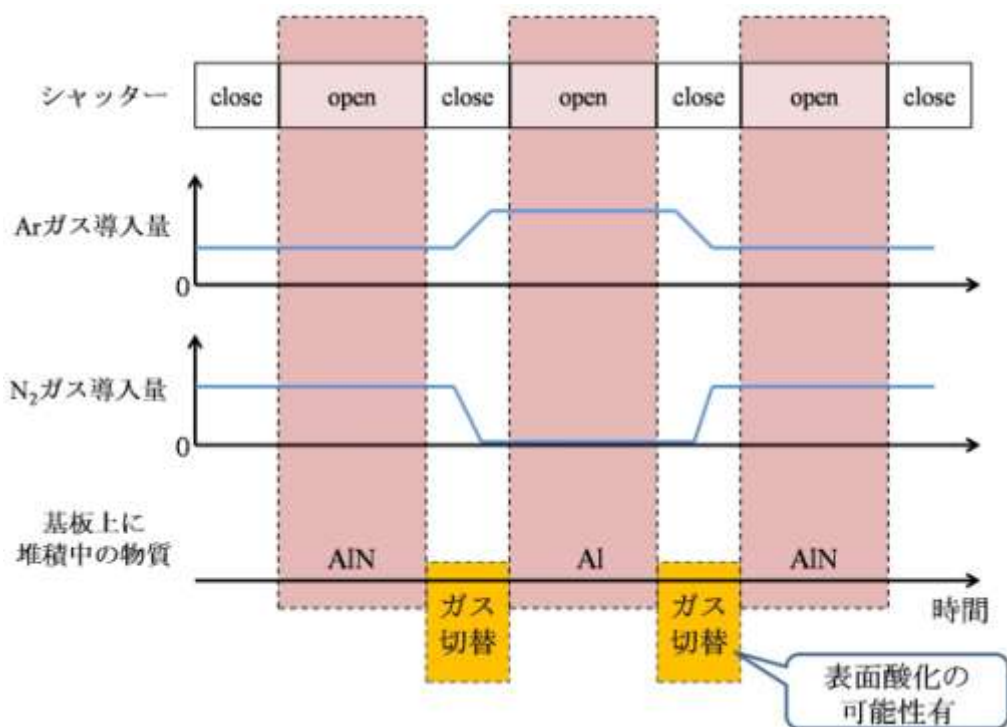


図 6-2 一般的な方法による AlN/Al/AlN 多層薄膜の作製プロセス

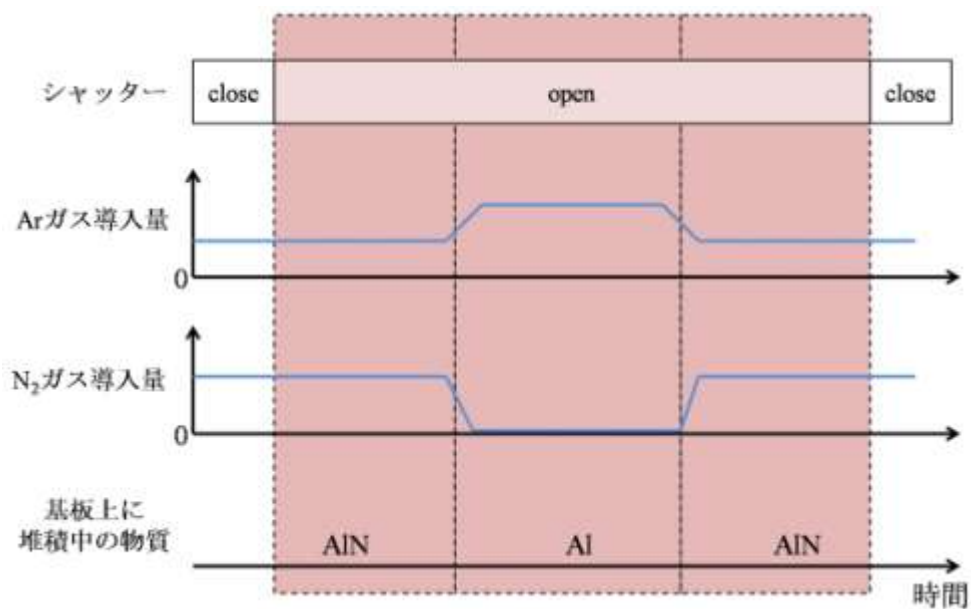


図 6-3 ガス連続切り替えによる AlN/Al/AlN 多層薄膜の作製プロセス

そのようにして作製した Al/AlN 多層膜を、主に TEM 観察により構造解析を行い、窒化する金属上での AlN の形成について研究することにする。

なお、本成膜法と似たような例としてらの Ti/TiN に関する研究が挙げられるが、その報告では、窒素分圧をゆっくりと変えることにより、急峻な界面を持たない Ti/TiN 多層薄膜を目標にしている[6]。一方、本研究では、急峻な界面を目指しているので、窒素分圧の変化も矩形的である方が良い。そのため、ガス「切替」という言葉を用いることにする。

6.2 実験方法

6.2.1 試料作製

試料は、第4章にて紹介した成膜装置の Al ガンのみを用いて作製した。Al 及び、AlN を成膜する時の条件を表 6-1 に示す。また、ガス連続切り替えによる作製プロセスの例として、図 6-4 に AlN(9 nm)/Al(24 nm)/AlN(9 nm)の多層膜を作製したときのパラメータ制御の様子を示す。なお、第2章より、AlN/(金属)/AlN 型の試料が、配向性などの点において優れていることが判明しているので、Al/AlN 系では、その構造のみ作製した。

更に、図 6-3 の作製プロセスが、本当に実現されているのか検証するために、Al ガンにかかる電圧、N₂ の M.F.C.を流れるガス流量、Ar の M.F.C.を流れるガス流量、及び、排気ガスのガス組成をモニタした。ガス組成の分析には、第3章にて紹介した分圧計 Malin を用いた。

表 6-1 Al、及び、AlN の成膜条件

成膜条件	Al 堆積時	AlN 堆積時
導入ガス	Ar ガス	Ar-N ₂ 混合ガス
Ar /sccm	6	4
N ₂ /sccm	0	2
全圧 /Pa	0.50	0.50 (うち 0.17 は N ₂)
ガン電源	DC (電流一定)	DC (電流一定)
電圧 /V	約 420	約 260
電流 /mA	50	50
堆積レート /nm min ⁻¹	2.3	24

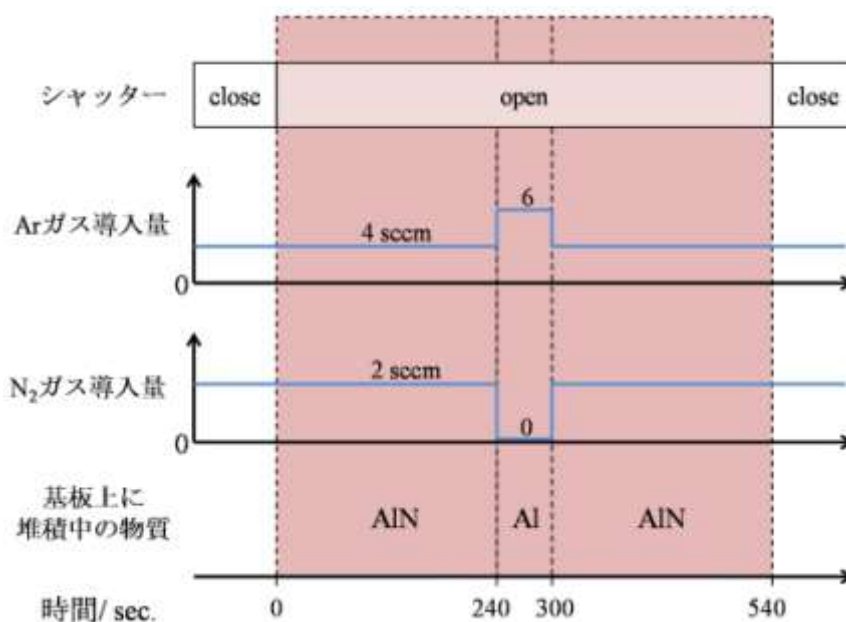


図 6-4 AlN(9 nm)/Al(24 nm)/AlN(9 nm)多層膜を作製したときの各種成膜パラメータ制御の様子（全圧は常に 0.50 Pa に保っている）

6.2.2 分析方法

第2章にて紹介した TEM と XRD、第5章にて紹介した Cs コレクター付き STEM(R005)を用いて構造解析を行った。

6.3 結果と考察

6.3.1 成膜プロセス

典型的な結果として、図 6-4 に示す成膜プロセスにより、AlN/Al/AlN 多層薄膜を形成した時の導入ガスの流量、ガン電圧、排気ガスの組成の変化を時間に対してプロットした図を、図 6-5 に、切り替え部分の拡大図を図 6-6 に示す。制御したプロセス通りの動作をしていることがわかる。また、導入ガスの流量に対応して、ガン電圧、排気ガスの組成もほぼ瞬時に変動しているので、真空チャンバーの N₂ ガス分圧は、導入側の変化によく連動しているといえる。

ガス切り替にかかる時間は、AlN→Al の時は、約 3 秒であり、これは、堆積レートを用いて換算すると、Al では 1.2 nm (Al(111)面では 6 層に相当)、AlN に換算すると 0.12 nm (AlN の原子面 0.5 層に相当) である。このことから、Al/AlN 界面は、数原子層で切り替わっているものと予測される。

一方、Al→AlN の時は、5 秒程度切り替えにかかっている。これは、N₂ の M.F.C.にとって、

ガスをカットオフする過程 (AlN→Al) よりも、流量を制御しながらガスを流す過程 (Al→AlN) の方が難しい (時間を要する) ためであると思われる。なお、切り替え時間 5 秒から予想される遷移層の厚みは、Al 換算では 2 nm、AlN 換算では 0.2 nm であるので、已然小さな値である。

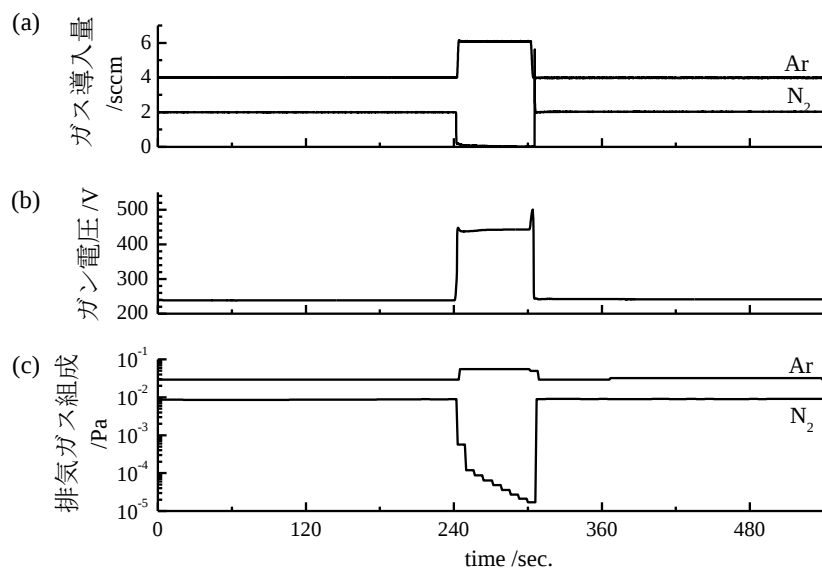


図 6-5 AlN/Al/AlN 多層薄膜を形成した時の

(a) Ar と N₂ の M.F.C.流量、 (c) ガン電圧、(d) 排気ガスの組成

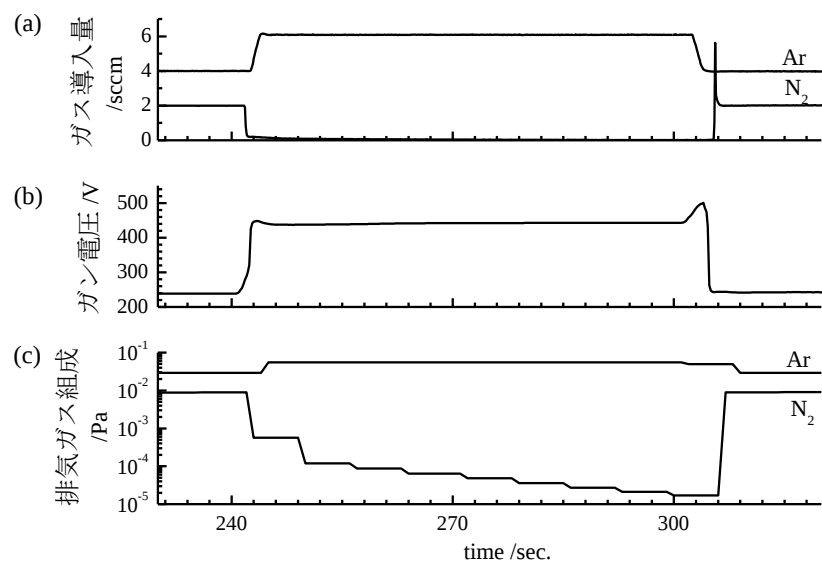


図 6-6 ガス切り替え部分を拡大した図

(a) Ar と N₂ の M.F.C.流量、 (c) ガン電圧、(d) 排気ガスの組成

6.3.2 XRD 結果

図 6-7 に、AlN/Al/AlN 多層薄膜の XRD 結果を示す。二つのピークが検出され、ピーク位置より、 002_{AlN} と 111_{Al} と判明したので、多層膜には、AlN と Al の両方が、結晶化して存在していることが分かる。なお、他の指数のピークは検出されなかったので、AlN/Al/AlN 多層薄膜は、配向性を有しているといえる。次に、ピーク半値幅に注目すると、AlN 結晶の厚み方向の厚さは 7 nm、Al 結晶の厚み方向の厚さは 15 nm であった。堆積レートと成膜時間から考えると、AlN の厚みは 9 nm、Al の厚みは 23 nm であったので妥当な結果である。

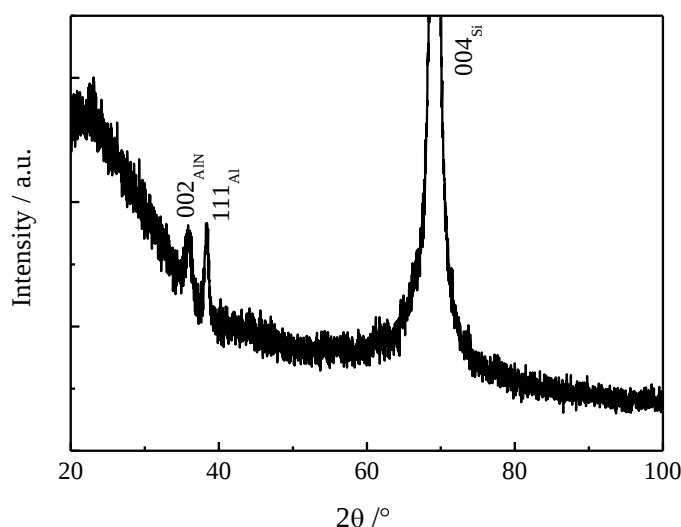


図 6-7 AlN/Al/AlN ナノ多層薄膜の XRD 結果

6.3.3 断面 TEM 観察結果

次に、AlN/Al/AlN 多層薄膜の断面 TEM 像を示す (図 6-8)。明視野像では、3 層構造が確認され、一番下の層の厚みは 9 nm、その上の層の厚みは 24 nm、その上の層の厚みは 7 nm であった。スパッタプロセス、及び、堆積レートから考えると、一番下の層は AlN、その上の層は Al、その上の層は AlN と判断され、高分解能 TEM 像の格子像もその事を支持していた。AlN 層と Al 層との界面は、数 nm オーダーで平滑であった。なお、Al 層から見て上側界面より下側界面の方が平滑であった。このことは、プロセスをモニタした結果から予想された通りである。図 6-8(b)に示す、 002_{AlN} 、及び、 111_{Al} の暗視野像によると、3 層のうち、上の 2 層が明るくなっているので、下の AlN は多結晶だが、その上に積んだ Al は (111) 配向、更にその上に積んだ AlN は C 軸配向していると判明した。このことは、Pt/AlN ナノ多層薄膜と同様の傾向である。面内粒径は、Al は 20 nm 程度、AlN は 10 nm 程度とわかる。

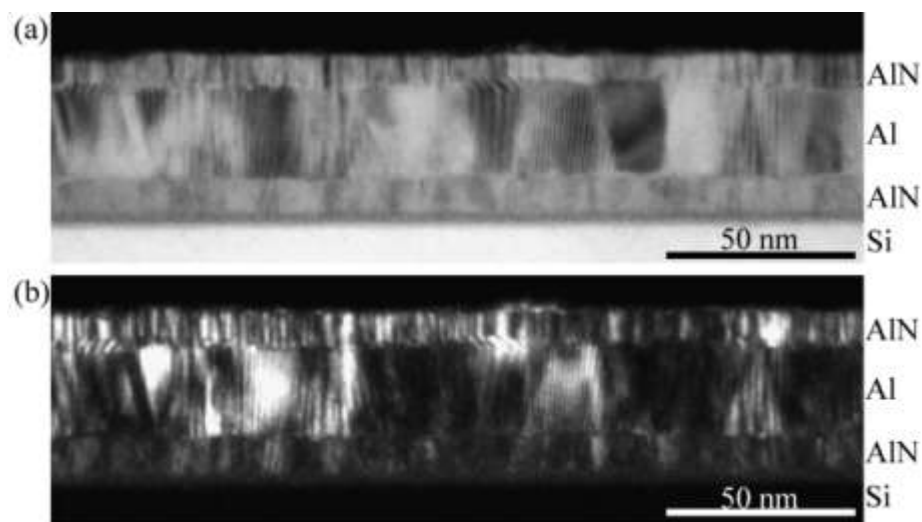


図 6-8 AlN/Al/AlN 多層薄膜の断面 TEM 像

(a) 明視野像、(b) 同じ場所での基板垂直方向の 002_{AlN} と 111_{Al} とによる暗視野像

次に、図 6-9 に各層の HRTEM 像を示す。格子像から Si 基板上の AlN 層は、多結晶的であるが、その上の Al 層は(111)配向、更にその上の AlN 層は、C 軸配向していることが明らかである。このことは、暗視野像と一致している。なお、Al の上側界面は、TEM 像ではかなり乱れているようであったが、各結晶ローカルで観察すると、Al(111)面で数えると 3~4 原子層程度で Al から AlN へと遷移していることが分かる。このことから、Al 層の上側界面の粗さは、ガス連続切り替えによるものだけでなく、Al の堆積レートが速すぎることによる可能性も示唆される。

更に、詳細に観察するために、R005 の STEM-HAADF により観察した結果を図 6-10 に示す。それによると、Al 上に堆積された AlN は、Al 極性にて成長していることが明らかとなった。なお、12 個の結晶粒を観察し、そのうち全ての粒が Al 極性であったので、90 %を超えて Al 極に配向しているといえる。また、界面は 0.5 ~ 1 nm 程度の遷移層 (Al(111)面に換算して 2 ~ 4 原子面程度) を経て、Al から AlN へと切り替わっていた。界面での方位関係は、Pt/AlN の時と同様であると思われる。

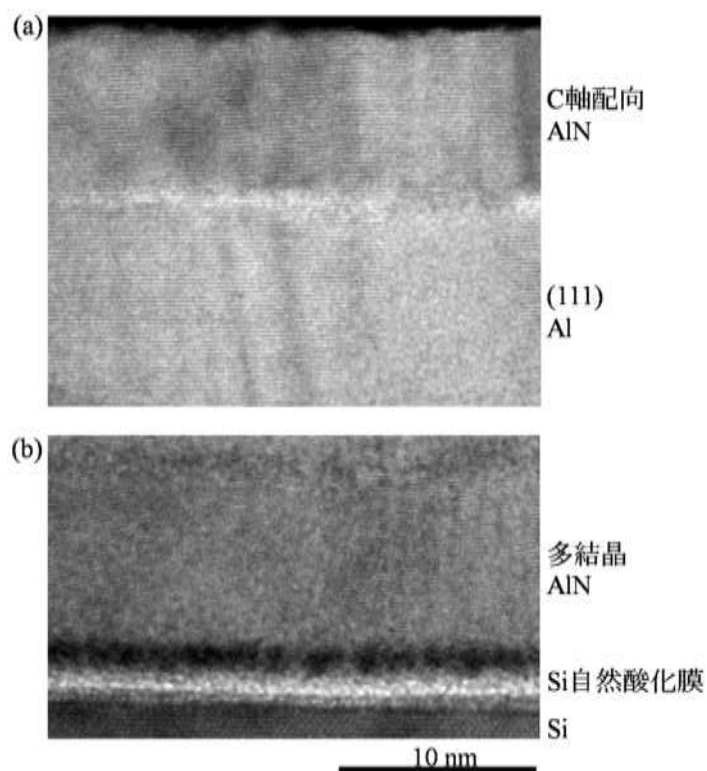


図 6-9 AlN/Al/AlN/Si 基板の試料における断面 HRTEM 像
(a) Al 層とその上の AlN 層、(b) Si 基板上の AlN 層

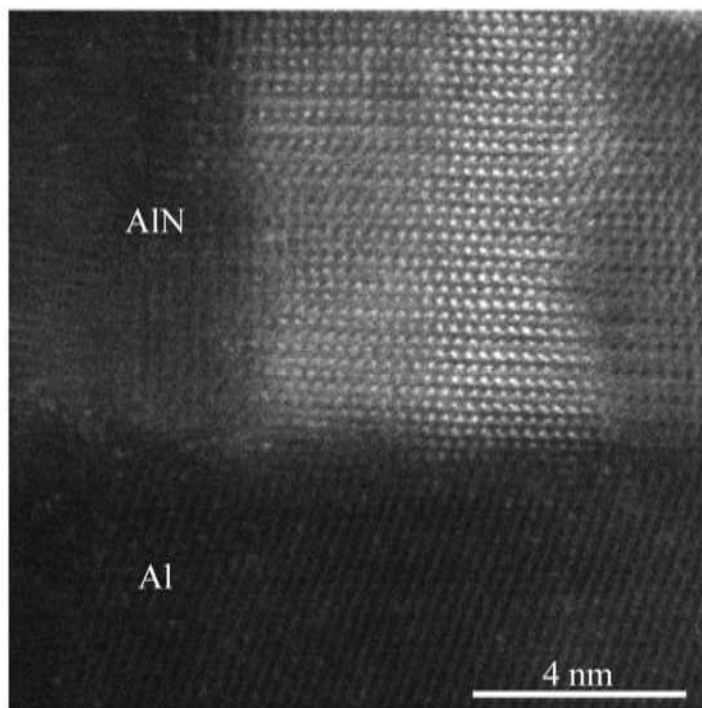


図 6-10 AlN/Al における STEM-HAADF 像
Al と N との位置関係より、Al 極性の AlN が成長しているとわかる。

6.3.4 堆積過程と極性

ここで、各解析法の結果をまとめると、以下のとおりである。

- ガス導入側の M.F.C.流量を制御すると、その変化は即座に真空チャンバーに反映される。
- そのため、 N_2 ガスの分圧を制御するだけで、Al/AlN ナノ多層薄膜を実現できる。更に、Al 層と AlN 層の界面は、nm オーダーで平滑である。結晶粒ローカルで観察すると、Al 層から AlN 層への切り替わりは数原子層程度のうちに行われるので、遷移層は 1 nm を下回っている。
- 本作製法により作製された Al 層上の AlN 層は、Al 極性にて成長している。
- その他、本研究では、ガン電流一定の条件下で成膜したので、Al と AlN とで堆積レートが大きく異なる点も特徴である。具体的には、Al の堆積レートは、AlN のレートの 10 倍である。

次に、何故、AlN 層は、Al 極性にて成長するに至ったのかについて考察する。

Al 成膜中に N_2 ガスを導入すると、導入された N_2 ガスは、Al ターゲット、及び、堆積中の Al 層の表面に吸着し、最表面において窒化物を形成する。その際は、 N_2 は 3 本の結合のうち 1 本を外して、Al 原子の直上に N 原子は吸着するものと思われる (図 6-11(b))。一方、ターゲットが窒化される前にターゲットから飛び出した Al 原子は、成膜圧力における N_2 分子の平均自由行程から考えると、窒化されることなく基板上に辿りつくと考えられる。そして、Al 上に吸着していた N 原子と結合し、その瞬間に、Al 極性 AlN の第 1 層目が形成されるものと考えられる (図 6-11(c))。その後は、窒化されたターゲットから飛んでくる Al と N の集合体が第 1 層目と整合するようにして格子を組んでいくことにより、Al 極性の AlN が続けて成長したものと思われる。

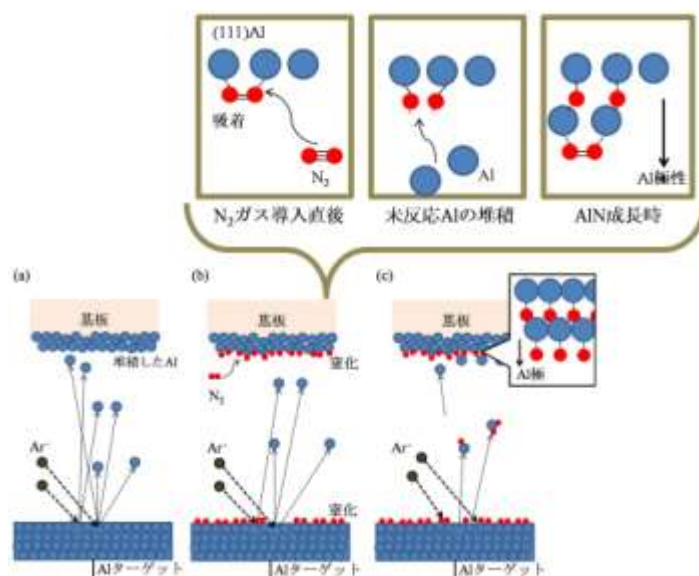


図 6-11 Al/AlN ナノ多層薄膜の堆積過程

(a) Al 堆積時、(b) N_2 ガス導入直後、(c) AlN 堆積時

なお、Al 供給過剰の時は、Al 極性の AlN 薄膜が成長するという T. Kamohara らの報告もある[7]。そのため、本作製法は、Al 供給過剰の条件から AlN の堆積を開始させたと捉えると、矛盾なく説明できる。

6.4 結言

ガスを連続的に切り替えるだけで、Al/AlN ナノ多層薄膜の作製が可能であった。そのようにして作製した薄膜は、以下の特徴を有していた。

- 清浄な（酸素フリーな）AlN/Al 界面を形成出来ているものと考えられる。
- 多結晶 AlN 上の Al 層は(111)配向し、その上に堆積させた AlN 層は、C 軸配向する。
- Al 層と AlN 層の界面は、nm オーダーで平滑である。結晶粒ローカルで観察すると、Al 層から AlN 層への切り替わりは数原子層程度のうちに行われるので、遷移層は 1 nm を下回っている。
- 面内粒径は、Al は 20 nm 程度、AlN は 10 nm 程度である。
- Al 上では、Al 極性の AlN が成長する。極性は、窒素ガスを導入した直後に決定されるものと考えられる。

以上より、窒素ガス分圧の連続切り替えによる Al/AlN ナノ多層薄膜の作製は、配向性の制御のみならず、極性も揃えることが可能である、更に、そのような薄膜を同一の Al ターゲット（1本の Al ガン）で実現できるので、産業上とても有用であるといえる。

更に、前章との対比によると、下地層としての金属が、窒化するか否かが AlN の極性を決定しているものと考えられる。金属の性質と、AlN の極性との関係は、具体的には、以下の通りである。

- 窒化する金属上では、Al 極性の AlN が成長する
- 窒化しない金属上では、N 極性の AlN が成長する

しかし、窒化する金属は、容易に酸化する傾向にあるので、注意が必要である。本研究では、連続成膜法により Al の表面酸化を抑制することに成功、そのことにより、上に示した関係を明瞭に観察するに至ったと考えられる。

参考文献

- [1] J.A. Ruffner, Thin Solid Films 354, 256 (1999).
- [2] M. Akiyama, Appl. Phys. Lett. 93, 21903 (2008).
- [3] Z.G. Wu et al, Appl. Surf. Sci. 253, 2733 (2006).
- [4] J.H. Lee et al, Surf. Coat. Tech. 133-134, 220 (2000).
- [5] H.A. Wriedt, Bull. Alloy Phase Diagrams 7, 329, (1986).
- [6] E. Kusano et al, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 1272 (1998).
- [7] T. Kamohara, Appl. Phys. Lett. 92, 093506 (2008).

第7章 金属/AlN ナノ多層薄膜の応用

本章では、連続成膜法により作製した金属/AlN ナノ多層薄膜の応用例を示す。7.1 節では、Pt/AlN ナノ多層薄膜の直接的な利用法として多層膜 X 線反射ミラーを、7.2 節では、金属/AlN ナノ多層薄膜の AlN 層は強く C 軸配向しているので、C 軸配向性 AlN 薄膜を得るための種結晶としての活用法を、7.3 節では、そのようにして作製された C 軸配向性 AlN 薄膜に含まれる欠陥を取り上げる。

7.1 多層膜 X 線反射ミラー

7.1.1 緒言

X 線反射ミラーは、多層薄膜の積層周期を用いて X 線を反射する X 線光学素子の一つである[1]。一般に、X 線は、物質を透過する。そのため、集光したりすることは困難である。しかし、X 線の波長域における物質の屈折率は 1 よりもわずかに小さいため、空気（屈折率 = 1）との界面において、ごく浅い入射角に限っては、X 線を反射する（図 7-1-1(a)）。そこで、その現象（全反射）を用いて X 線を反射する素子を、X 線全反射ミラーと呼び、放射光施設等において利用されている。X 線全反射ミラーは、高い反射率を有するが、ごく浅い入射角でしか X 線を反射しないのが欠点である。

そこで、もう少し深い角度においても X 線を反射する X 線ミラーが求められていた。その解決方法として考えられたのが、多層膜 X 線ミラーである。多層膜 X 線ミラーでは、電子密度の違う物質を交互に積層した多層膜の積層周期 Λ に対応するブラッグ反射により X 線を反射する（図 7-1-1(b)）。多層膜 X 線ミラーの性能（反射率）を高めるには、以下の項目を満たす必要がある[2]。

- 高い電子密度差を有する
- 使用する X 線の波長域において吸収端が無い
- ナノメートルオーダーの多層化が可能である
- 界面は、原子層レベルで平滑である
- 熱的に安定である
- 経年劣化を起こしにくい（耐酸化性など）

本研究の Pt/AlN ナノ多層薄膜は、上記全ての要求を満たしている。そこで、多層膜 X 線ミラーとしての可能性を探ることにする。

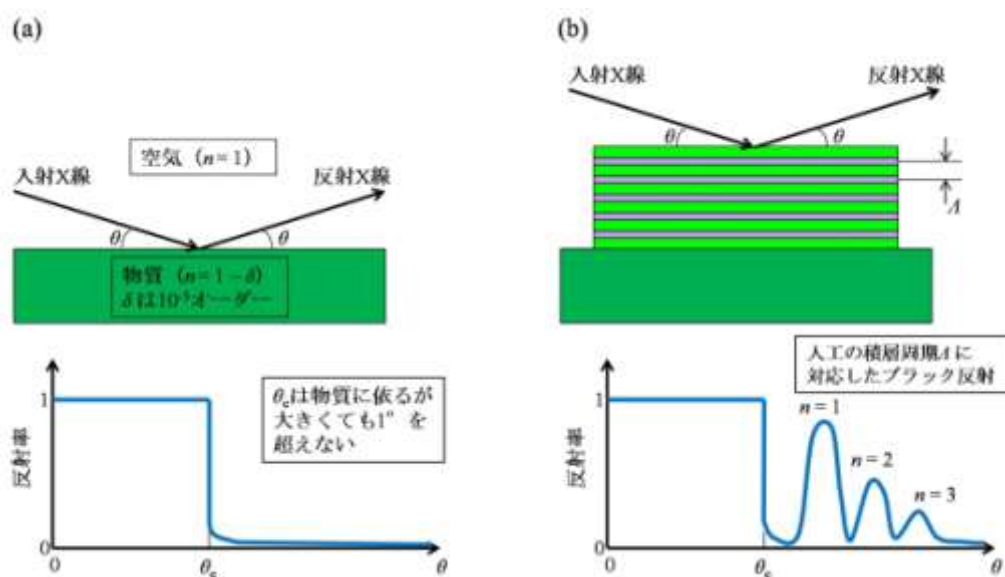


図 7-1-1 X 線ミラーの分類

(a) X 線全反射ミラー、(b) 多層膜 X 線ミラー

7.1.2 実験方法

多層膜 X 線ミラー用の試料として、第 2 章と同様の AlN/Pt の 2 層セットを 5 回積層した図 7-1-2 のような (AlN/Pt)₅/AlN/基板型の多層構造の試料を作製した。

作製した試料は、第 2 章にて紹介した X 線反射率計 (XRR 装置) を用いて反射率の測定を行った。反射率の測定を行うと共に、XRR のプロファイルフィッティングにより、多層薄膜の周期、各層の厚みに加え、界面粗さも定量的に評価した。

その他、熱安定性、及び、経年劣化の加速実験として、真空熱処理を行い、熱処理後の試料についても X 線反射率測定を行った。真空熱処理の条件は、第 2 章で紹介したものと同じである。

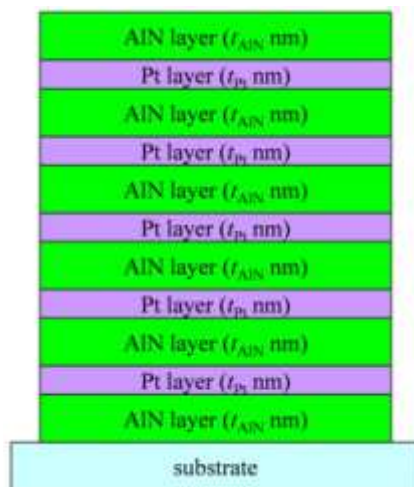


図 7-1-2 作製した試料の構造

7.1.3 結果と考察

図 7-1-3(a)に、典型的な XRR プロファイルを示す。 $2\theta = 0.6^\circ$ 辺りは全反射である。そして、多層薄膜の周期に対応する 1 次のピークが $2\theta = 1.2^\circ$ において観察される。更にその隣には、2 次、3 次、4 次、と続き、最終的に 18 次まで検出されていた。このことから、Pt/AlN ナノ多層薄膜は、高い程度で周期性を有している、また、界面は平滑であるということがわかる。

次に、熱処理を行った試料の XRR プロファイル（図 7-1-3(b)~(e)）に注目する。200, 400, 600°C 熱処理の試料についての XRR プロファイルは、as-depo. のプロファイルと同様であるので、600°C までは多層構造を崩さずに安定的に存在していると判断される。しかし、800°C 熱処理の試料についてのプロファイルは、as-depo. とは全く違い、特に、多層薄膜の周期に対応したピークが消滅している。よって、800°C 熱処理により多層構造は破壊されてしまったようである。いずれにしても、Pt/AlN ナノ多層薄膜は、ナノスケールで多層にしているにも関わらず 600°C まで安定だった。

次に、プロファイルフィッティングにより、Pt/AlN ナノ多層薄膜の各種パラメータを抽出した結果を、表 7-1-1 に示す。なお、表 7-1-1 のパラメータから計算されるプロファイルは、曲線として、図 7-1-3 に上書きされているが、実験結果とよく一致していることがわかる。そして、Pt と AlN の界面は、as-depo. 時において原子層 1 層程度で平滑であり、熱処理を行うと更に平滑になると判明した。

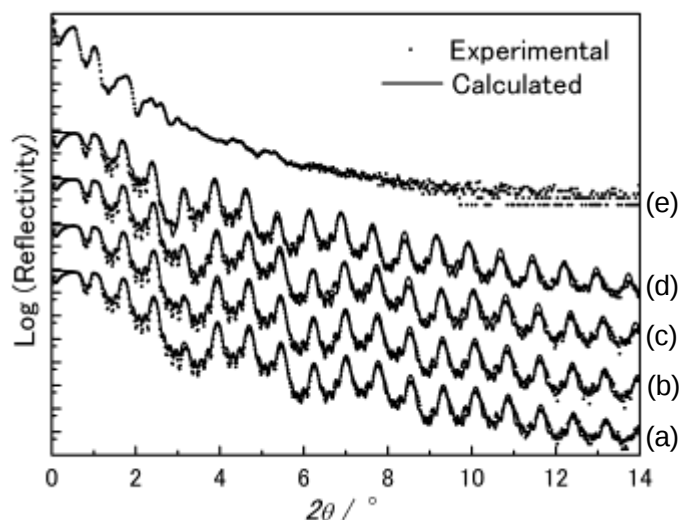


図 7-1-3 典型的な (AlN/Pt)₅/AlN/Si 基板の XRR プロファイル

・は測定結果、曲線はプロファイルフィッティングより得た計算結果

(a) as-depo., (b) 200°C 熱処理後, (c) 400°C 熱処理後, (d) 600°C 熱処理後, (e) 800°C 熱処理後

表 7-1-1 XRR プロファイルフィッティングより得た各種パラメータ

試料	Pt 層の 厚さ t_{Pt} / nm	界面粗さ / nm	AlN 層の 厚さ t_{AlN} / nm	界面粗さ / nm	周期 Λ / nm
as depo.	2.94	0.24	8.47	0.36	11.41
200°C	2.94	0.23	8.50	0.35	11.44
400°C	2.91	0.21	8.56	0.34	11.47
600°C	3.28	0.21	8.34	0.39	11.62
800°C					

これまでの結果より、Pt/AlN ナノ多層薄膜は、平滑な界面を有し、また熱に対して安定であると判明した。次に、1 次のピークの反射率を、熱処理温度に対してプロットしてみると、図 7-1-4 の様であった。600°C まで安定的に反射率 65 % を維持しているとわかる。

なお、本試料の断面 TEM 像は、第 2 章にて示した通り、600°C 熱処理後も、きれいな多層構造、及び、平滑な界面が維持されていることが確認されている。

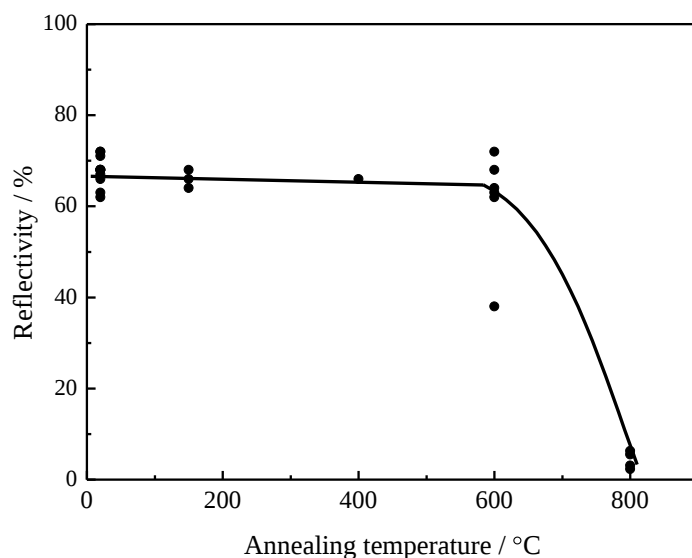


図 7-1-4 1 次ピークの反射率を熱処理温度に対してプロット

7.1.4 結論

連続成膜法により作製された Pt/AlN ナノ多層薄膜は、

- Pt-AlN 間の大きな電子密度差
- ナノメートルオーダーで多層化が可能
- Pt と AlN の界面は平滑

という特徴を有しているので、多層膜 X 線ミラーとしての応用が可能であった。

1 次ピークの反射率は 65 %と、ごく一般的な値であった。構成元素数は、Pt, Al, N と 3 元素であるので、吸収端が多いという難点を有している。しかし、耐熱性は極めて良好で、600℃までその反射率を維持していた。よって、連続成膜法により作製した Pt/AlN ナノ多層薄膜は、耐熱性の多層膜 X 線ミラーとして活用するのが望ましいと考えられる。

7.2 C 軸配向性 AlN 薄膜を得るためのバッファ層としての 金属/AlN ナノ多層薄膜

7.2.1 緒言

AlN は、第 1 章にて取り上げたとおり、圧電特性を示すので多岐にわたる可能性を有するので、実用的かつ魅力的な材料として認識されている。特に、AlN 薄膜が C 軸配向している時は、厚み方向に大きな圧電係数を示すので、薄膜共振器や MEMS の一部分としての活用が可能である。特に、薄膜共振器は、薄膜の厚み方向に電場をかけ、厚み方向に共振させることによりフィルターを構成する機構になっており、従来の表面弾性波素子では困難な 10 GHz 帯のフィルターも比較的容易に実現可能である[3-5]。その際、AlN に求められる厚みは、数 100 ~ 1000 nm 程度である。

本論文では、連続成膜法により作製した金属/AlN ナノ多層薄膜を取り扱ってきたが、本多層薄膜中の AlN 層は、強く C 軸配向を示している。そこで、Pt/AlN 多層薄膜を種結晶（バッファ層）として、その上に AlN を厚く堆積させることにより、比較的厚い C 軸配向性 AlN 薄膜を作製することを試みる。

7.2.2 実験方法

7.2.2.1 試料作製

本節では、さまざまな成膜条件においても、連続成膜法により作製した Pt/AlN ナノ多層薄膜により、C 軸配向性 AlN 薄膜が得られる事を示すために、以下に示すよう、3 台の成膜装置を用いて試料を作製した。

- 成膜装置 A：本論文第 2 章で紹介した成膜装置
- 成膜装置 B：図 7-2-1、及び、表 7-2-1 に示す成膜装置
- 成膜装置 C：図 7-2-2、及び、表 7-2-2 に示す成膜装置

そして、成膜装置 A では、以下に示す多層構造の試料（A-1 と A-2）を作製した。なお、*を付けた AlN 層は、全圧 0.55 Pa にて堆積させた。その際、全圧以外のパラメータは全て第 2 章で紹介した条件と同じである。

- A-1 (バッファ層無し) : AlN*(300 nm)/基板
- A-2 (バッファ層有り) : AlN*(300 nm)/AlN(4.5 nm)/(Pt(2.5 nm)/AlN(9 nm))₄/基板

また、成膜装置 B では以下に示す試料 (B-1, B-2, B-3) を作製した。

- B-1 (バッファ層無し) : AlN(1150 nm)/Si
- B-2 (バッファ層有り) : AlN(1150 nm)/Pt(13 nm)/Si
- B-3 (バッファ層有り) : AlN(1150 nm)/Pt(13 nm)/AlN(15 nm)/Si

更に、成膜装置 C では以下に示す試料 (C-1, C-2) を作製した。

- C-1 (バッファ層無し) : AlN(300 nm)/基板
- C-2 (バッファ層有り) : AlN(300 nm)/Pt(2.5 nm)/AlN(9 nm)/基板

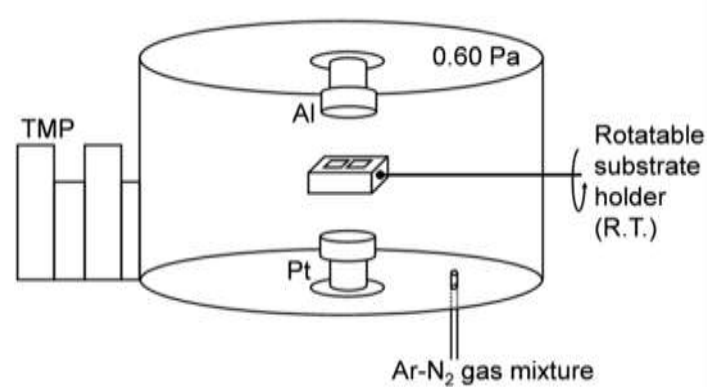


図 7-2-1 成膜装置 B の模式図

表 7-2-1 成膜装置 B の詳細、及び、成膜条件

背圧		$< 7 \times 10^{-5} \text{ Pa}$
スパッタリングガス	Ar-N ₂ 混合ガス	Ar:N ₂ = 2:1
スパッタリング圧		0.60 Pa
ターゲット材料の純度・サイズ	Al Pt	99.999 % ・ φ 50 mm 99.95 % ・ φ 25 mm
ターゲット-基板間の距離	Al ガン Pt ガン	約 55 mm 約 70 mm
ガン電源	Al ガン Pt ガン	直流・電流一定、同時点灯 約 0.26kV×500 mA (約 130W) 約 0.41 kV×10 mA (約 4W)
堆積速度	AlN Pt	8.6nm/min. 2.6 nm/min.
基板		Si(100)ウェハ－（自然酸化膜を残したまま使用）、又は、石英ガラス
	温度	室温

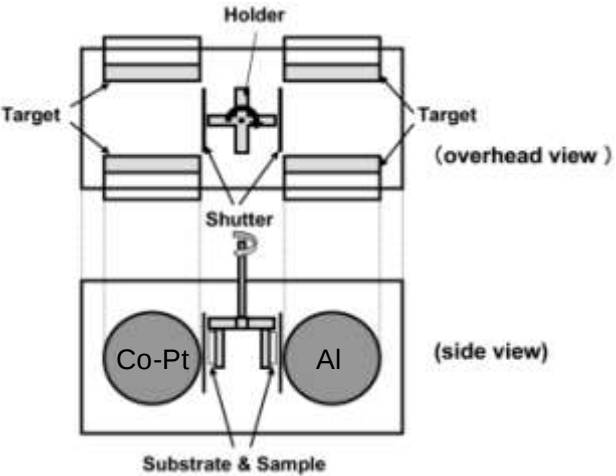


図 7-2-2 成膜装置 C の模式図

表 7-2-2 成膜装置 C の詳細、及び、成膜条件

背圧		$< 5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$
スパッタリングガス	Ar N ₂	M.F.C.により 3.5 sccm 導入 M.F.C.により 1.5 sccm 導入
スパッタリング圧		0.20 Pa (うち $P_{\text{Ar}} = (4/(4+2)) \times 0.50 = 0.33 \text{ Pa}$ $P_{\text{N}_2} = (2/(4+2)) \times 0.50 = 0.17 \text{ Pa}$ $P_{\text{N}_2}/(P_{\text{Ar}}+P_{\text{N}_2}) = 0.33 = 33 \%$)
ガンの種類		対向型
ターゲット材料のサイズ	Al Co-Pt 合金	$\phi 100 \text{ mm}$ $\phi 100\text{mm}$
ガン電源	Al ガン Co(Pt)ガン	直流・電流一定、同時点灯 約 0.4 kV $\times$ 200mA (約 80 W) 約 0.9kV $\times$ 100 mA (約 90W)
堆積速度	AlN Co(Pt)	5.4 nm/min. 6.0 nm/min.
基板		Si(100)ウエハー (自然酸化膜を残したまま使用)、又は、石英ガラス
	温度	室温

7.2.2.2 分析方法

作製した試料は、第2章で紹介した XRD・TEM、第3章で紹介した SPM、第4章で紹介した 2D-XRD、第5章で紹介した Cs コレクター付き STEM を用いて解析を行った。なお、2D-XRD の結果は、データ処理を行うことにより、XRD、in-plane XRD、極点図の他、回折強度を $(2\theta, \psi)$ に写像して書き出すことが出来る。ここで、 ψ は、試料のあおり角である。 $(2\theta, \psi)$ 図は、広域逆空間マッピングと呼ばれ、面内に無配向であるような薄膜（基板面垂直方向に回転の自由度を有する薄膜）に対しては、図 7-2-3 のように、配向性と応力を一つの図上で表現することが出来る点で優れている。

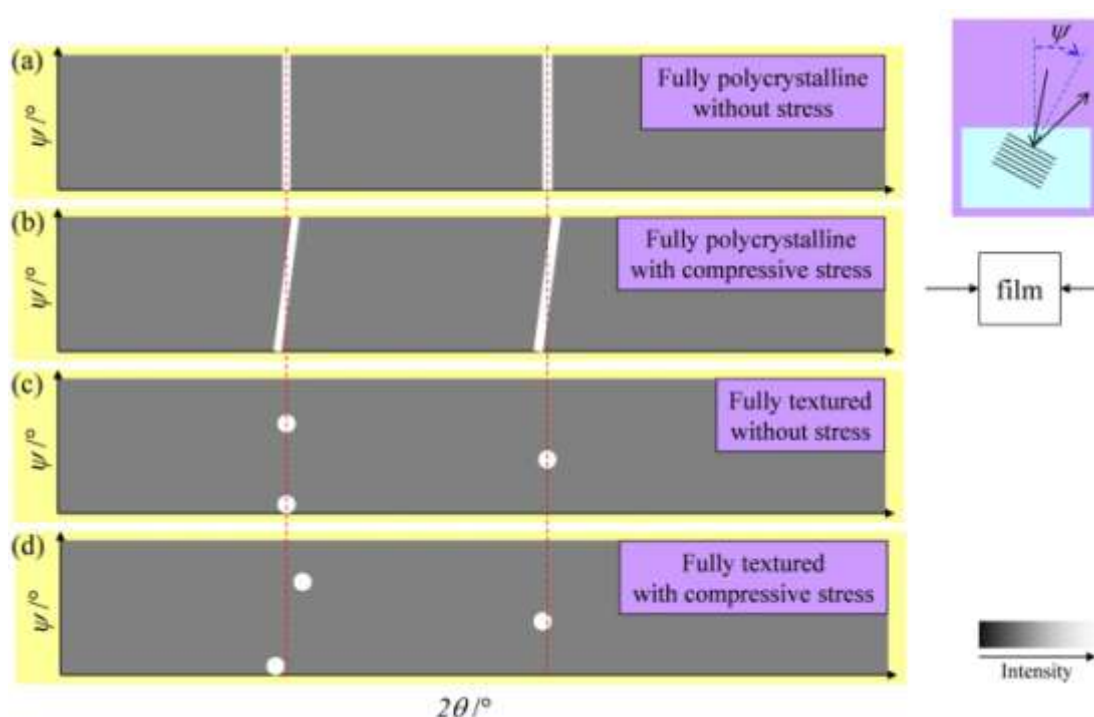


図 7-2-3 広域逆空間マッピング

広域逆空間マッピングでは、回折強度は、横軸 2θ 、縦軸 ψ に対して整理され、強度は色によって表現される。無配向の時は、(a),(b)のようにストリーク状の強度分布、配向膜の時は(c),(d)のようにスポット状の強度分布になる。応力は、ストリークの傾き、又は、同じ指数のスポットの横方向への位置ずれとして検出される。なお、あおり ψ 角は、右上挿入図のように結晶面の面ベクトルと基板垂直方向とのなす角である。

7.2.3 結果と考察

7.2.3.1 成膜装置 A により作製した試料の結果と考察

図 7-2-4 に試料 A-1、及び、A-2 の断面 TEM 像を示す。AlN 単層膜である試料 A-1 では、基板上に、一旦、白い層状の部分を経てからコラムナー成長していることがわかる。一方の試料 A-2 では、設計した通り、(Pt/AlN)₄ バッファ層の上に、厚い AlN が堆積しているという多層構造が確認される。また、一番上の AlN 層は、AlN 単層膜である試料 A-1 と同様にコラムナー成長しているが、面内粒径は、A-2 試料の方が小さいようである。

次に、制限視野電子回折図形によると、バッファ層無しの A-1 試料では、リング状のパターンが観察されたので、本薄膜は、配向性を示さずに、多結晶的に堆積していることがわかる。対して、バッファ層の上に AlN を堆積させた試料 (A-2) では、単結晶的な、電子回折図形が観察された (図 7-2-4(d))。そして、膜面垂直方向に、00*l* (*l* = 0, 1, 2, 3,...) のスポットが出現していたので、AlN 薄膜は、強く C 軸配向していることがわかる。面内方向には、100 と 110 と 200、3 つのスポットが同時に出現していた。もし薄膜が単結晶であれば、100 と 110 は同時に出現することは不可である。このことから、AlN 薄膜は、面垂直方向には C 軸を揃えているが、面内方向は、無配向と推定される。このことは、後述の極点図より更に明らかになる。

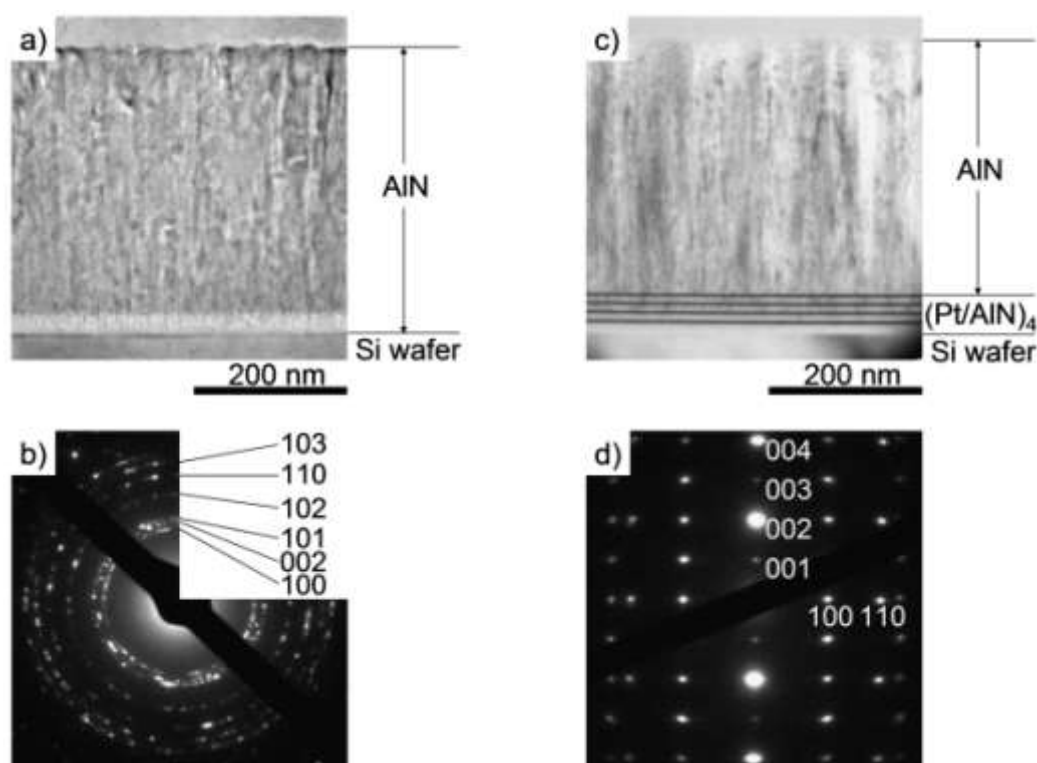


図 7-2-4 試料 A-1 と A-2 の断面 TEM 像と制限視野電子回折図形 (SAED)
(a & b) 試料 A-1 (バッファ層無し)、(c & d) 試料 A-2 (バッファ層有り)

次に、AlN の堆積初期段階における断面 HRTEM 像を図 7-2-5 に示す。バッファ層無しの試料 A-1 では、20 nm 程度の微細結晶かアモルファスの層を経てから、結晶化していることがわかる。堆積初期段階におけるアモルファス層の形成は、一般的に知られており、酸素の混入や、基板との反応、不適切な堆積条件などによるといわれている[6-11]。本研究では、基板との反応は考え難いので、酸素の混入、もしくは、不適切な堆積条件によるものと思われる。対して、試料 A-2 の HRTEM 像では、AlN は、Pt 層上に直接結晶化して C 軸配向して成長すると判明した (図 7-2-5(b))。このことより、Pt 層は、AlN の配向性を制御するだけでなく、AlN の結晶化も助ける効果があることは明らかである。そして、第 5 章にて取り上げた通り、Pt とは、一定の方位関係を有しているように見える。

試料 A-1 と A-2 における面内結晶粒径の違いからも、このことは明らかである。バッファ層が無い試料 (A-1) では、初めにアモルファス的な層が堆積するので、さまざまな結晶方位の結晶粒が核生成する。そして、それら核が成長していく際、結晶方位により成長速度が異なるので、成長の遅い粒は、競争に負けてしまい、成長の速い粒だけが大きく成長することになる。それに対し、Pt(111)上では、方位関係から AlN は C 軸配向の核しか形成されないもので、どの核も同じ成長速度を示し、結果、細い面内粒径を保ったまま成長することになる。これら違いが、バッファ層無しの試料に比べ、有りの試料の方が小さい面内粒径であることにつながっていると考えられる。

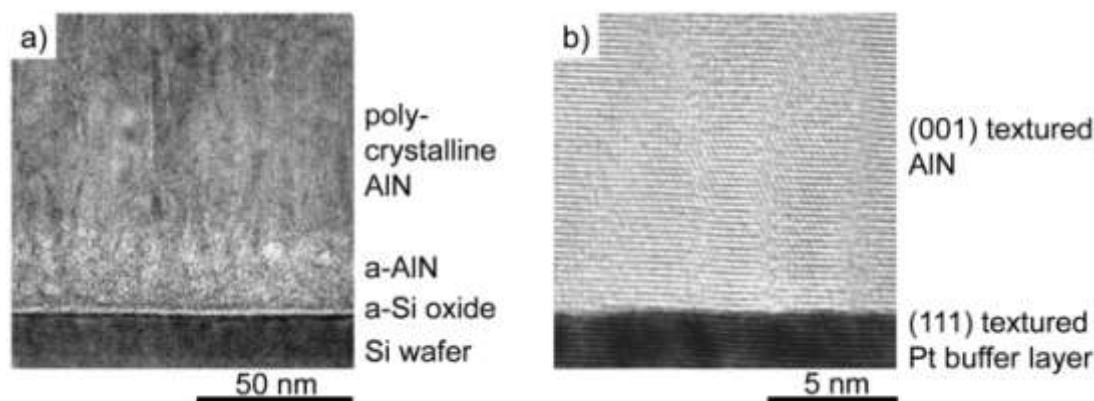


図 7-2-5 AlN の堆積初期段階における HRTEM 像

(a) 試料 A-1 (バッファ層無し)、(b) 試料 A-2 (バッファ層有り)

なお、図中の「a-」は、アモルファスの意味である。

図 7-2-6 は、XRD 結果である。試料 A-1 においては、 002_{AlN} と 101_{AlN} のピークが検出されたので、AlN 薄膜は、多結晶とわかる。対して、バッファ層有りの試料 A-2 においては、強い 002_{AlN} ピークが観察されるので、AlN 薄膜は、強く C 軸配向しているといえる。なお、ピーク強度によると、バッファ層を用いることにより、AlN の配向性は 1000 倍向上していると判明した。試料 A-2 の 002_{AlN} ピークにおけるロッキングカーブを図 7-2-7 に示す。半値幅は

2.2° であったが、この値は、薄膜共振器として応用するのに十分な値である[12-15]。図 7-2-7 中の挿入図は、002_{AlN}、及び、102_{AlN} の極点図である。002 極は、中心に集中しているので、AlN 薄膜はC 軸配向しているとわかる。また、102 極によると、面内には回転の自由度があるということが明らかである。

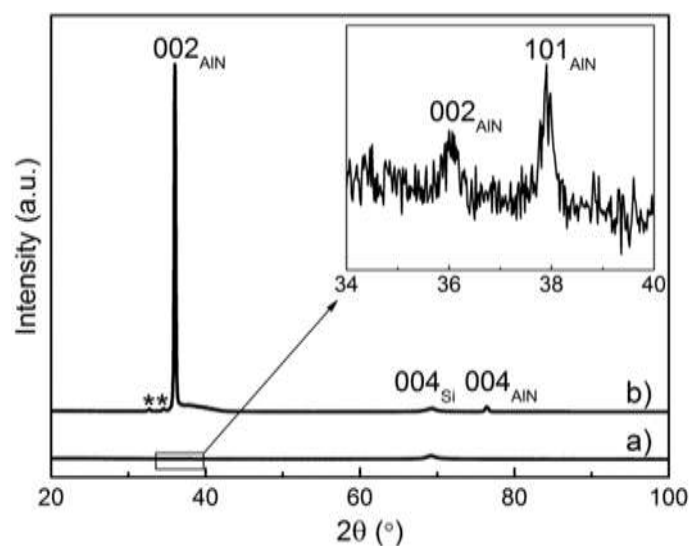


図 7-2-6 XRD 結果

(a) 試料 A-1 (バッファ層無し)、(b) 試料 A-2 (バッファ層有り)

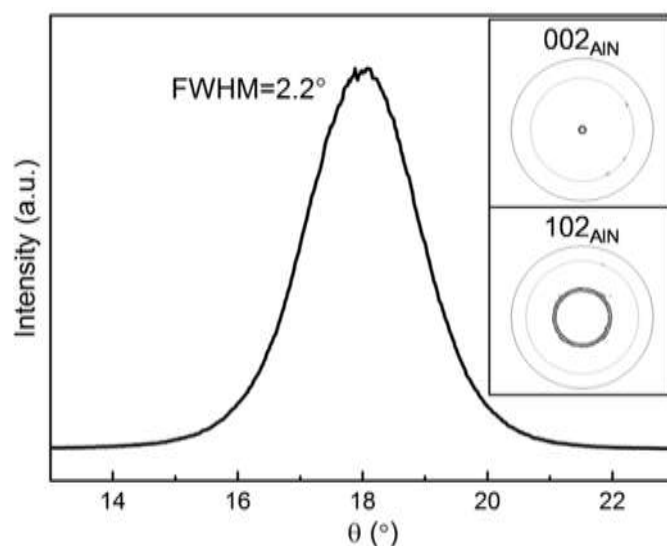


図 7-2-7 試料 A-2 (バッファ層有り) の 002_{AlN} ピークにおけるロッキングカーブ
挿入図は、AlN の 002 極、及び、102 極の極点図である

SPM により、AlN 層の表面を計測したところ図 7-2-8 の様であった。どちらの薄膜も、面内方向には等方的であることがわかる。また、面内粒径は、試料 A-1 の方が大きく、それにより、A-2 の表面粗さ ($R_a = 0.8 \text{ nm}$) に比べ、2.4 nm と表面粗さも大きな値となっているようである。

試料 A-2 の Pt/AlN バッファ層上の AlN 層について極性を調べたところ、図 7-2-9 のように、N 極性であった。Pt/AlN ナノ多層薄膜中の AlN 層は、N 極性にて成長していたことを考慮に入れると、バッファ層の AlN の極性を維持したまま、厚く成長しているものと判断される。

これまでの結果と合わせて考察すると、図 7-2-10 のようにして、薄膜は成長したものと思われる。試料 A-1 では、初めにアモルファスの層が堆積し、その後、さまざまな方位の核が生成する。それら核は、方位により成長速度が異なるので、いくつかの粒は大きく成長するが、そうならない粒もある (図 7-2-10(a))。このような成長機構は、らによっても報告されている [6,9]。一方、バッファ層上に AlN を堆積させた試料では、Pt 層の上に C 軸配向の核が成長する。そしてどの粒も同じ成長速度であるので、同じ面内粒径のまま成長する (図 7-2-10(b))。

ところで、本バッファ層に含まれる Pt 層の厚みは、 $2.5 \text{ nm} \times 4 \text{ 回} = 10 \text{ nm}$ である。よって、わずが 10 nm の Pt 層を導入することにより、AlN 薄膜の配向性を、極性を含め、300 nm にわたって制御出来ていることになる。

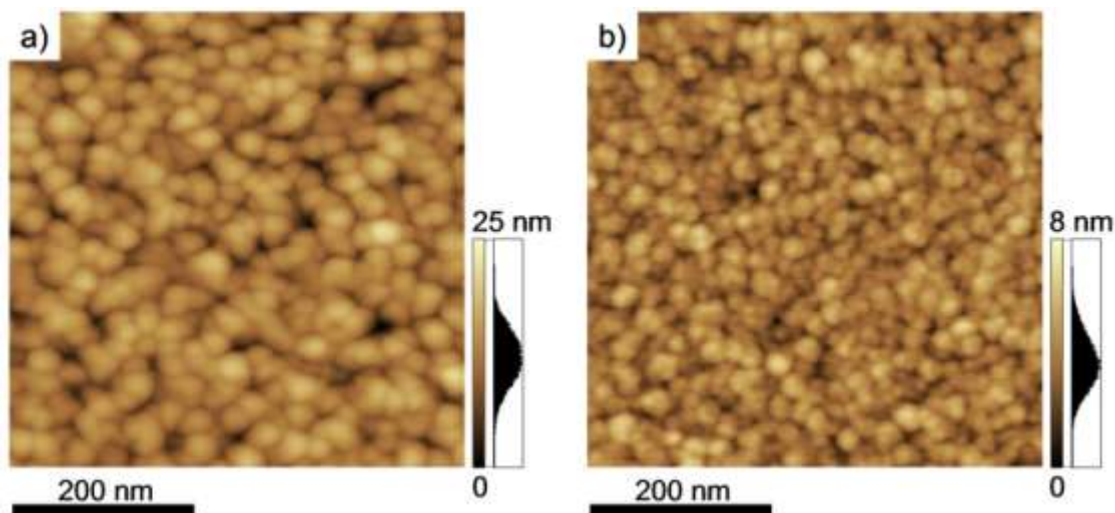


図 7-2-8 SPM 測定結果

(a) 試料 A-1 (バッファ層無し)、(b) 試料 A-2 (バッファ層有り)

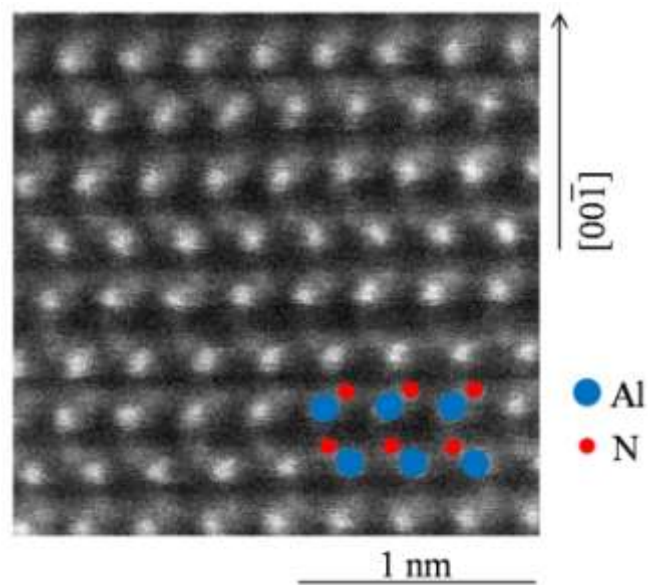


図 7-2-9 試料 A-2(バッファ層有り)の Pt/AlN バッファ層上の AlN 層における STEM-HAADF 像
N 極性にて成長していることがわかる。

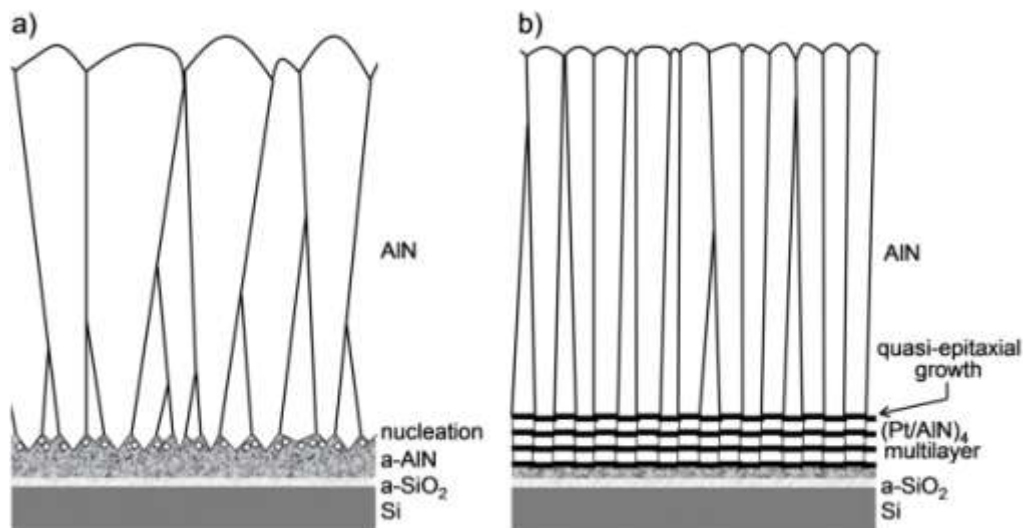


図 7-2-10 試料の断面模式図

(a) 試料 A-1 (バッファ層無し)、(b) 試料 A-2 (バッファ層有り)

7.2.3.2 成膜装置 B により作製した試料の結果と考察

次に、成膜装置 B により作製した薄膜の断面 TEM 像と SAED パターンを図 7-2-11 に示す。バッファ層無しの試料、及び、バッファ層有り試料、どちらにおいても柱状成長が観察された。そして、SAED パターンによると、バッファ層無しの試料は、多結晶である。一方、バッファ層を導入した試料では、バッファ層近くから 300 nm 位までの範囲では AlN 薄膜は C 軸配向しているが、それよりも離れると多結晶的になっていくことがわかる。

図 7-2-12 には、AlN の堆積初期における HRTEM 像を示す。AlN を Si 基板に直接に堆積させた場合、一旦アモルファス層（厚さ 6 nm 程度）を形成した後に結晶化するとわかる。対して、バッファ層としての Pt 上に堆積させた試料では、アモルファス層を形成せず、C 軸配向の結晶が直接に成長しているとわかる。これは、第 5 章にて取り上げた方位関係によるものと考えられる。

図 7-2-13 に、試料の XRD 結果を示す。バッファ層無しの時（試料 B-1）は AlN の 101、102、103 のピークが検出されたので多結晶的であるとわかる。13 nm の Pt 層を、Si 基板と AlN 薄膜の間に導入した試料 B-2 では、それら 3 つのピークは弱くなり、その分、002 のピークが強くなったので、C 軸配向するようになったといえる。そして、Pt 層と AlN 層の 2 層からなるバッファ層を導入すると、強い 002 ピークだけが観察されるようになるので、更に、強く C 軸配向するようになったとわかる。

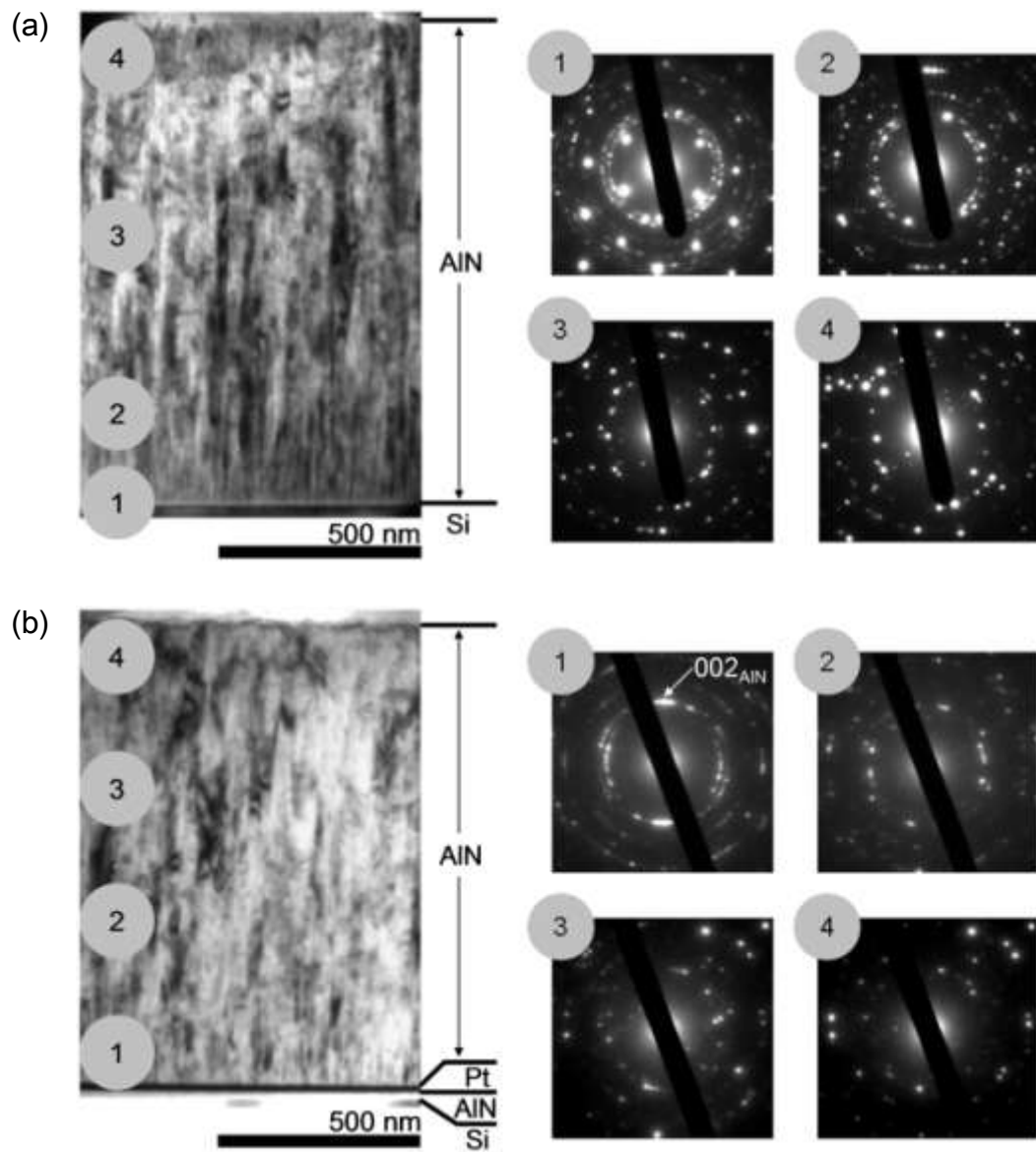


図 7-2-11 (a) B-1 試料（バッファー層無し）と(b) B-3 試料（バッファー層有り）の断面 TEM 像と SAED パターン
（TEM 像上の領域番号と SAED パターンの番号は対応している）

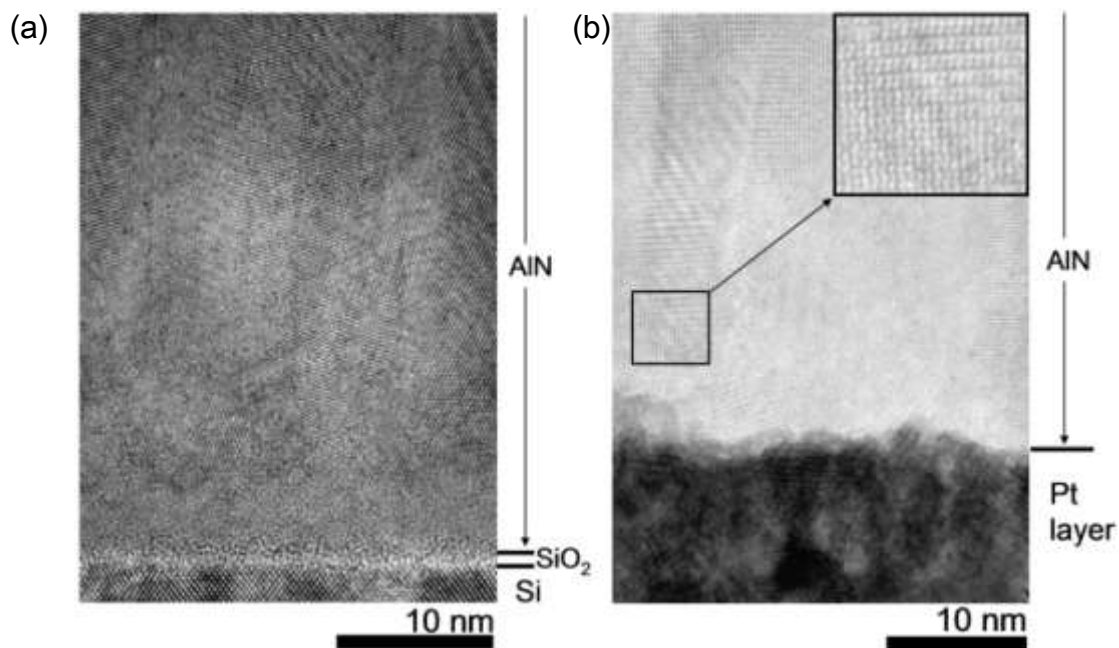


図 7-2-12 AlN 薄膜の堆積初期段階における HRTEM 像

(a) B-1 試料（バッファ層無し）、(b) B-3 試料（バッファ層有り）

格子像より、バッファ層無しの場合は、アモルファス的な層を経てから多結晶的な AlN が形成されているとわかる。一方、バッファ層上の AlN は直接結晶化して C 軸配向にて成長している。

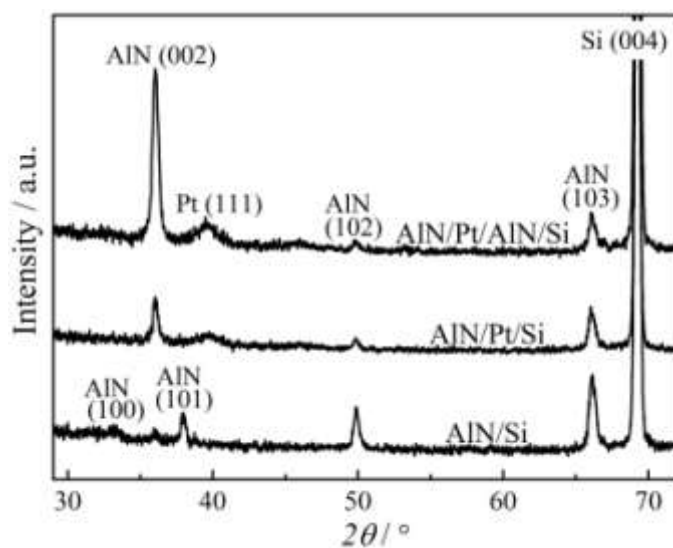


図 7-2-13 試料の XRD 結果

次に、本薄膜の配向性を更に調べるために、また、応力を推定するために、広域逆空間マッピングを測定した(図 7-2-14)。本図では、 $\psi = 0$ における断面は、一般的な XRD、 $\psi = 90^\circ$ における断面は in-plane XRD に相当する。そして、バッファ層を導入するにつれ、AlN の 002 ストリークが $\psi = 0$ の方向に近づいてくることがわかる。このことから、バッファ層を導入することにより AlN 薄膜は C 軸配向するようになることは明らかである。なお、AlN/Si において、多結晶的ではあるが、100 や 101, 110 は特定の ψ において強度を有しているので、完全な多結晶ではなく、いくらかの秩序は存在しているといえる。

次に、103_{AlN} に注目すると、ストリークが幾分傾いているように見える。そこで、 $\sin^2\psi$ 法により解析した(図 7-2-15) [16]。その結果、AlN 薄膜の応力状態が分かり、いずれの AlN 薄膜も面内方向に引張応力を受けていた。具体的には AlN/Si は +595 MPa, AlN/Pt/Si は +409 MPa, AlN/Pt/AlN/Si は +364 MPa であると判明した。これより、バッファ層を導入することにより、応力も緩和されているとわかった。

以上より、たとえ 13 nm の Pt 層であっても、AlN の配向性を制御することができると判明した。又、15 nm の AlN 層と組み合わせることにより、その上に堆積させた AlN 薄膜の配向を 300 nm にわたって C 軸に配向させることができる。また、AlN 薄膜は引張応力を受けているが、バッファ層を用いることによりその程度を緩和することも可能といえる。

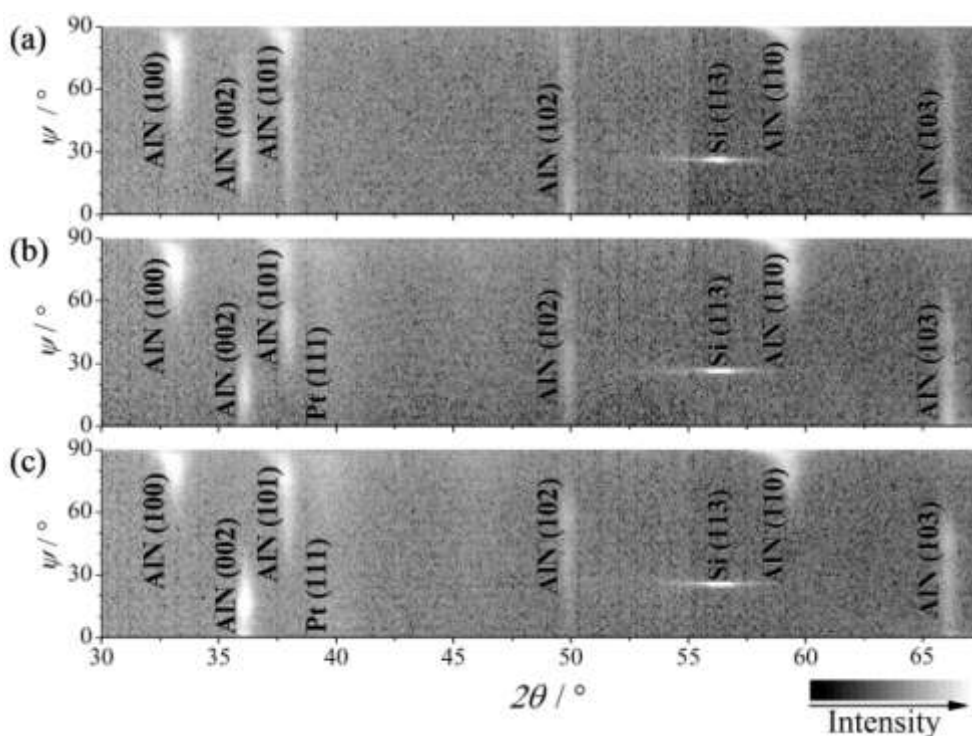


図 7-2-14 試料の広域逆空間マッピング結果

(a) 試料 B-1 : AlN/Si, (b) 試料 B-2 : AlN/Pt/Si, (c) 試料 B-3 : AlN/Pt/AlN/Si

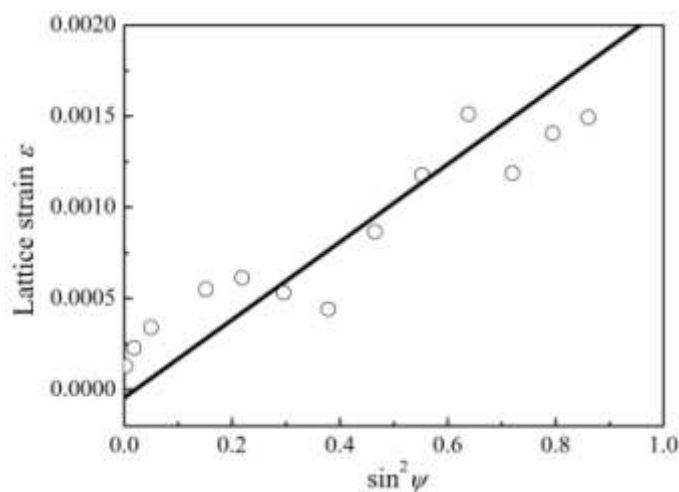


図 7-2-15 103_{AlN} を用いて $\sin^2\psi$ 法により AlN/Si の応力を算出

7.2.3.3 成膜装置 C により作製した試料の結果と考察

成膜装置 C により作製した試料の断面 TEM 像を図 7-2-16 に示す。試料 C-1 (バッファー層無し)、C-2 (バッファー層有り) のどちらもコラムナー成長を示している。そして、002_{AlN} を用いた暗視野像によると、試料 C-1 はほとんど多結晶であるが、試料 C-2 ではほとんどの部分が光っているので、C 軸配向していることがわかる。このことは、SAED パターンからも明らかである。

次に、AlN の堆積初期段階の HRTEM 像を図 7-2-17 に示す。バッファー層無しの試料では、Si の自然酸化膜上に、多結晶的な AlN が堆積しているのがわかる。一方、Co(Pt)層を導入した試料では、Co(Pt)層の下側では多結晶的であるが、上側は、格子像からわかるように C 軸配向していることがわかる。このことより、Co(Pt)の厚みがたとえ 2.5 nm であっても十分に AlN の配向性を制御可能であることがわかる。また、STEM-HAADF 像によると、Co(Pt)層上では N 極性の AlN が成長している (図 7-2-18)。なお、19 か所観察し 17 か所は N 極性であったので、90 %程度で極性を揃えているといえる。

広域逆空間マッピングによると、バッファー層を導入した試料では、 $\psi = 0$ 上の強い 002_{AlN} に加え、その他 hkl においてもスポット状の強度分布が観察されたので、002_{AlN} 以外の極からみても AlN 薄膜は、極めて強く C 軸に配向しているとわかる (図 7-2-19)。一方、バッファー層無しの試料では、ストリーク状であるが、002_{AlN} は $\psi = 45^\circ$ において観察されているので、一定の秩序の下で堆積しているようである。なお、広域逆空間マッピングからも AlN の結晶構造は、閃亜鉛鉱型ではなく、ウルツ鉱型であるとわかる。

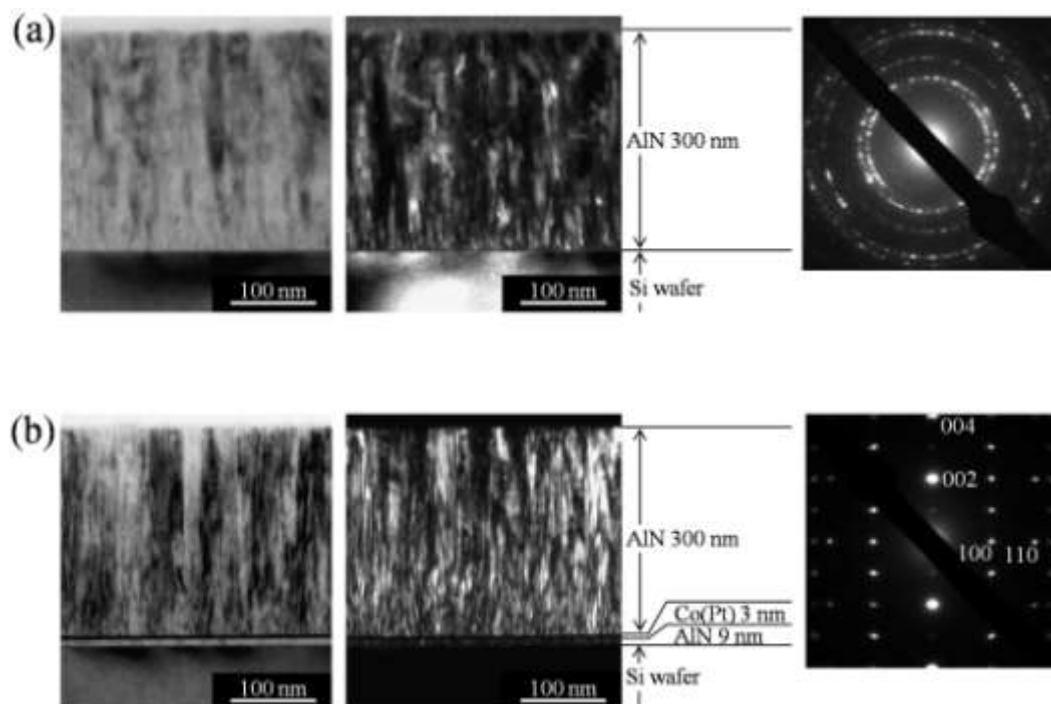


図 7-2-16 断面 TEM 観察結果

(a) 試料 C-1 (バッファ層無) と、(b) 試料 C-2 (バッファ層有)
左から明視野像、基板に垂直な方向の 002_{AlN} を用いた暗視野像、SAED パターン

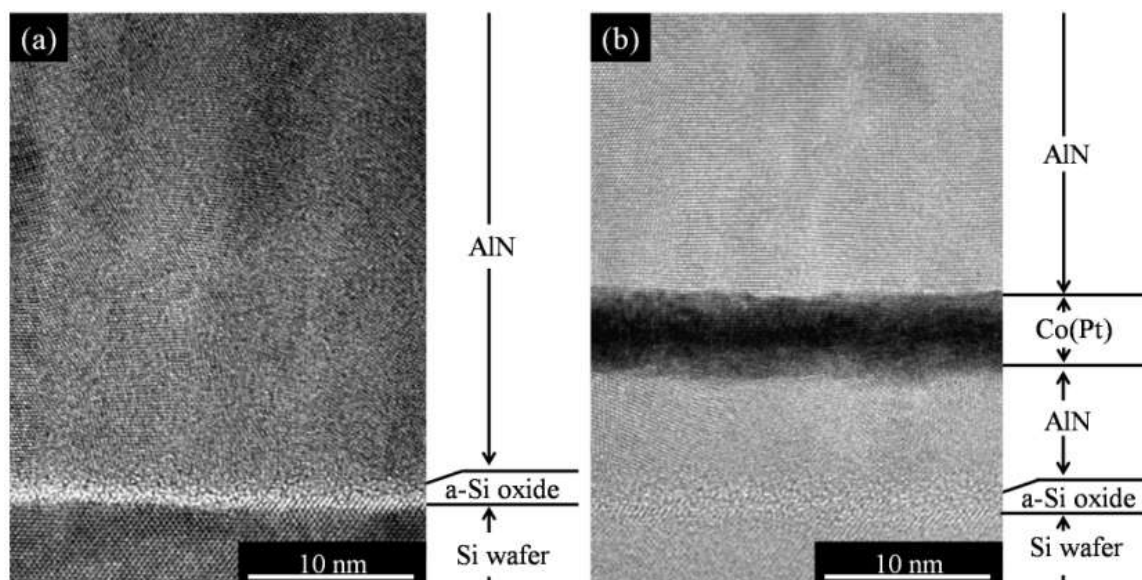


図 7-2-17 AlN 薄膜の堆積初期段階における断面 HRTEM 像

(a) C-1 (バッファ層無し)、(b) C-2 (バッファ層有り)

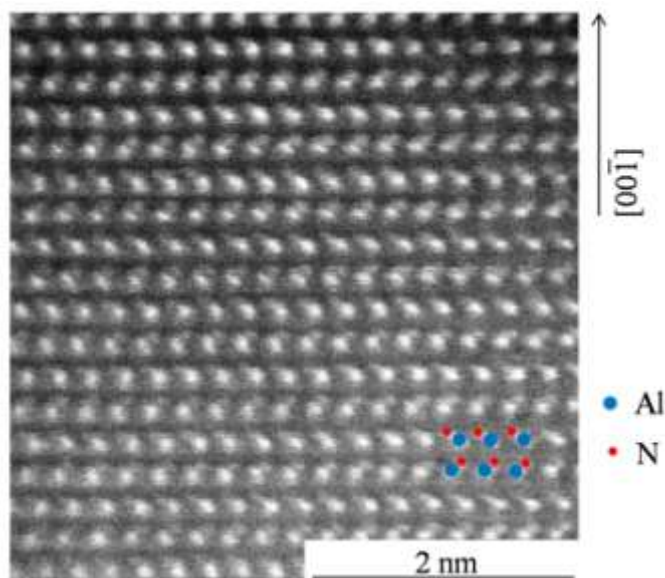


図 7-2-18 試料 C-2 の STEM-HAADF 像
Co(Pt)層上の AlN 薄膜を観察している。Al と N の位置関係より N 極性とわかる。

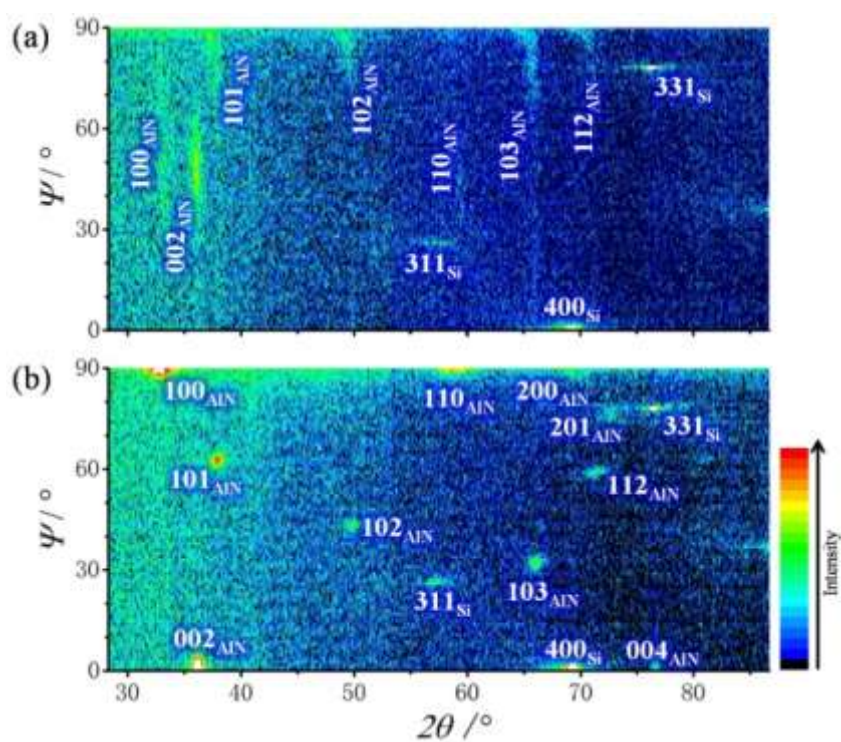


図 7-2-19 試料の広域逆空間マッピング
(a) 試料 C-1 (バッファー層無し)、(b) 試料 C-2 (バッファー層有り)

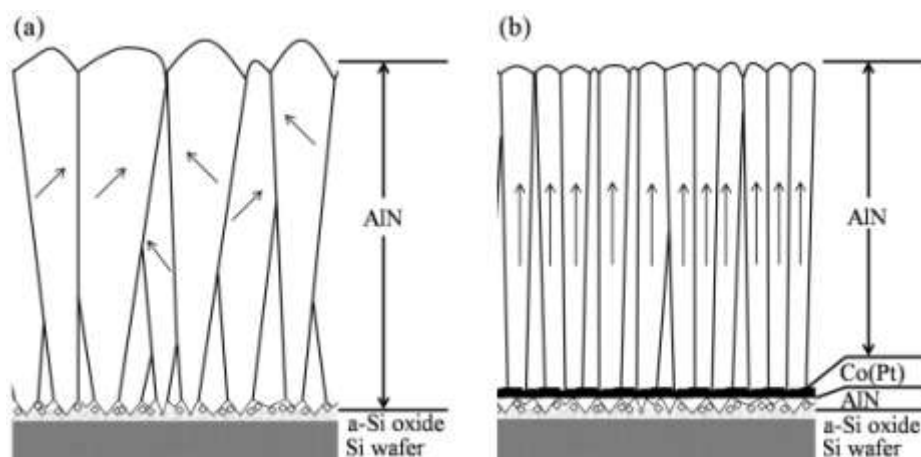


図 7-20-20 AlN 薄膜の形成模式図

(a) バッファ層無し、(b) バッファ層有り

なお、矢印は、AlN の $[00\bar{1}]$ 方向を表している

そこで、これら結果をまとめると図 7-2-20 の様である。バッファ層無しの試料では、TEM-SAED によると多結晶と判断されたが、広域逆空間マッピングによると AlN の C 軸は、膜面から約 45° の方向に向いていると解ったので、図の矢印のように、C 軸が傾いたような状態で成長していると考えられる。一方、Co(Pt)層をバッファ層として導入した試料では、N 極性 AlN が C 軸配向している。以上より、C 軸が 45° 傾いた方向に成長する成膜条件であっても、Co(Pt)層を 3 nm 導入するだけで、上に堆積させた AlN の配向性と極性を制御できると判明した。

7.2.4 結論

連続成膜により作製した Pt/AlN ナノ多層薄膜は、極性の揃った C 軸配向性 AlN 薄膜を得るためのバッファ層として用いることが可能であった。Pt/AlN ナノ多層薄膜は、次の点で一般的なバッファ層と比べ優れている。

- ガスを切り替えることなく連続的に多層薄膜の作製が可能である。また、AlN 層にて終端できる。
- Pt/AlN ナノ多層薄膜中の AlN 層は、N 極性と判明しているので、本バッファ層を用いることで N 極性の AlN 薄膜を選択的に成長させることができる。
- Pt の量は、厚みにしてせいぜい 20 nm もあれば多層化には十分であるので、Pt 層を厚く積むことにより配向を得る方法に比べると貴金属の節約になる。
- また、Pt 層は AlN の結晶化を促進する効果があるので、AlN は堆積初期段階から結晶化して堆積するようになる。そのため、極めて薄い AlN 膜（例えば 10 nm であっても）、圧電特性を有するものと思われる。

以上より、連続成膜法により作製した Pt/AlN ナノ多層薄膜は、AlN 層の配向性を制御するバッファ層として、良好な特性を有していた。背景には、第3章でみたように、多結晶の AlN 層上に堆積させた Pt 層は強く (111) 配向し、強く (111) 配向した Pt 層は、AlN 層の配向を C 軸へと制御できるという関係である。したがって、強く (111) に配向した金属薄膜を連続成膜法により作製することが、キーポイントといえる。

なお、第6章でみたように、Al/AlN 多層薄膜をガス連続切替法により作製すると、AlN 薄膜は Al 極性にて成長する。そのため、Al/AlN 多層薄膜をバッファ層として用いれば、厚い Al 極性の AlN 薄膜も得ることが可能と考えられる。よって、金属/AlN ナノ多層薄膜は、AlN と多層にする金属を選ぶことにより、任意の極性を有する C 軸配向 AlN 薄膜の作製が可能であるといえる。

7.3 C 軸配向性 AlN 薄膜に含まれる積層欠陥

前節にて作製した C 軸配向性 AlN 薄膜において、積層欠陥を観察できたので報告する。

7.3.1 AlN の結晶構造と積層欠陥

AlN の結晶構造は、第5章にて取り上げた通り、六方晶系の Wurtzite 構造である。本結晶構造は、C 軸方向に、Al 層と N 層とが積層された構造になっている (図 7-3-1)。そして、Al 層は、最密面になっており、fcc の (111) 面の原子面 1 層に対応する配列をしている (A 面位置)。その上の N 層は、Al 層と同じ並びをし、Al 原子の直上の位置である。更にその上の Al 層は、3 個の N 原子により構成される 3 角形の中心の位置を占める (B 面位置)。その上の N 層も、B 面位置をとる。その更に上の Al 層は、3 個の N 原子により構成される 3 角形の中心の位置を占める。その際、A 面位置と、A 面位置でも B 面位置でもない C 面位置の二通りの位置があるが、Wurtzite 構造では A 面位置を占める。

よって、AlN の結晶は、A 面位置の Al 層があり、その上に A 面位置の N 層、その上に B 面位置の Al 層、その上に B 面位置の N 層、その上に A 面位置の Al 層、その上に A 面位置の N 層、その上に B 面位置の Al 層、、、が積層されているといえる。そこで、A 面位置の Al 層を A_{Al} 、A 面位置の N 層を A_N 、B 面位置の Al 層を B_{Al} 、B 面位置の N 層を B_N とすると、 $(A_{Al}A_NB_{Al}B_N)_n$ (n は繰り返しを意味) と書くことができる。更に、 $A = A_{Al}A_N$ 、 $B = B_{Al}B_N$ とすると、 $(AB)_n$ となることが知られている。なお、本論文では、左側を下側、右側を上側 (成長方向) とする。

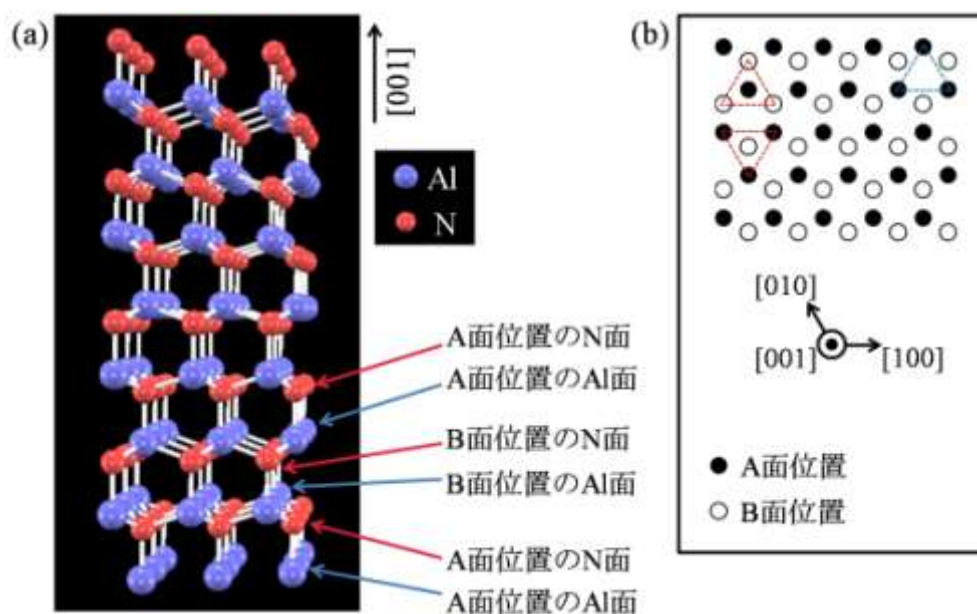


図 7-3-1 AlN の結晶構造

(a) Al 極性成長の AlN 結晶を横（およそ[100]方向）から見た時の格子の様子

(b) AlN 結晶を上（[001]方向）から見た時の A 面位置及び B 面位置の関係

なお、A,B 面位置を上図のようにとると C 面位置は右上の青色三角形の中心となる。

AlN には、Wurtzite 構造の他、準安定相である Zinc-Blende 構造（閃亜鉛鉱型）の AlN の存在も知られている。Zinc-Blende の結晶構造は、C 面位置の Al 層を C_{Al} 、C 面位置の N 層を C_N 、 $C = C_{Al}C_N$ と書くことにすると、 $(ABC)_n$ と記述される。なお、Zinc-Blende 構造は、立方晶系として分類される。

なお、対称性より A,B,C は 1 対 1 対応の条件下で置換することが可能で、例えば、 $(AC)_n$ や $(CB)_n$ は Wurtzite 構造の AlN、 $(ACB)_n$ や $(CAB)_n$ は Zinc-Blende 構造の AlN である。

ここで、欠陥が全く無い AlN を、[100]から見たときの格子を図示すると図 7-3-2 のようである。Wurtzite 構造の AlN の場合、Al 原子を基準にすると、近くの N 原子は、積層により、右下、左下、右下、左下、、、と、右、左、右、左、、、の順で出現することがわかる。一方、Zinc-Blende 構造の AlN では、Al 原子を基準にすると、N 原子は、積層により、右下、右下、右下、右下、、、（もしくは、左下、左下、左下、左下、、、）のように、一方の方向にのみ N 原子が出現するとわかる。

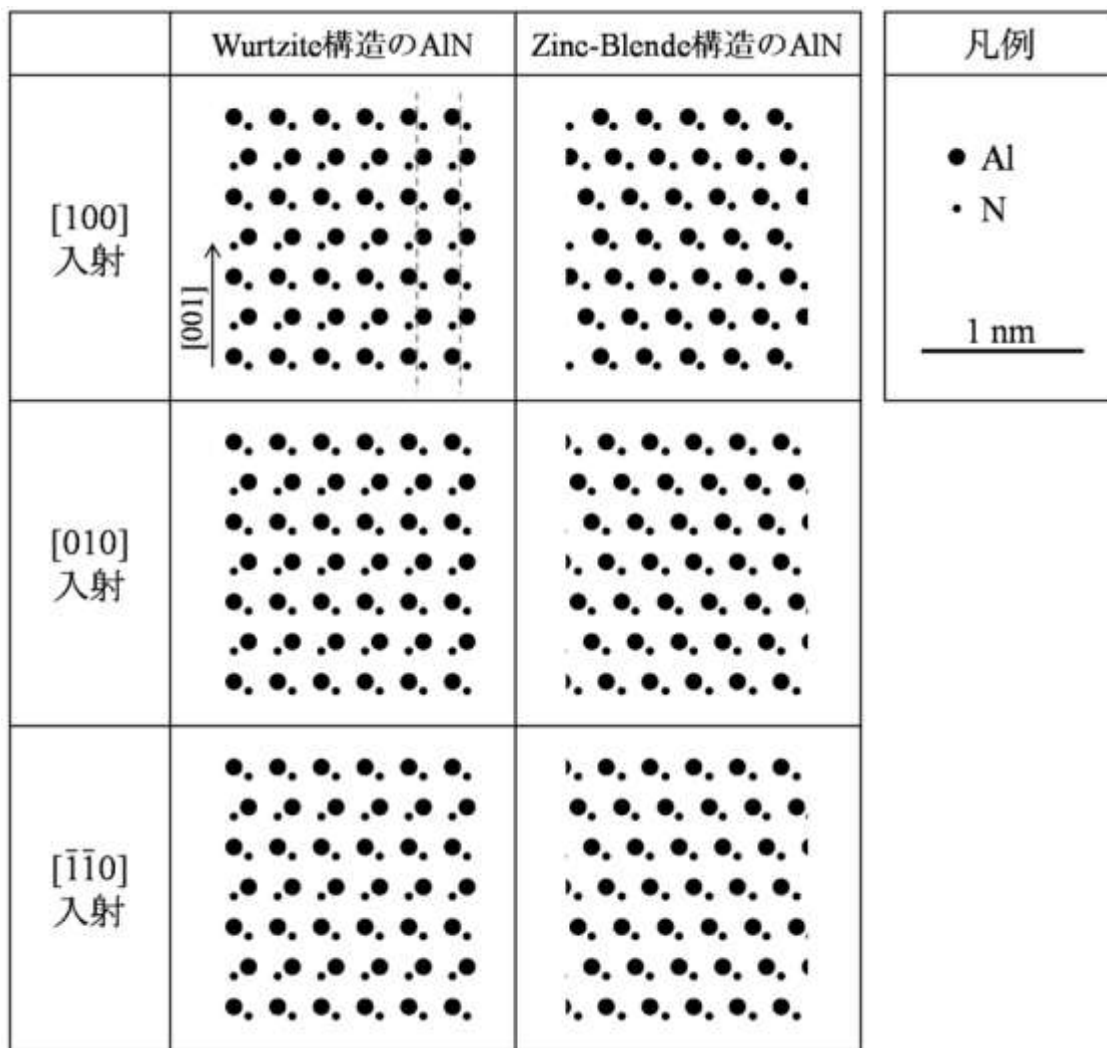


図 7-3-2 Wurtzite 構造の AlN と Zinc-Blende 構造の AlN の見え方 (計算結果)

(AB)_n 積層が Wurtzite 構造 AlN の結晶構造であるが、AA や BB 等と同じ位置が連続して続かないという条件の下では、結晶構造を大きく崩さずに積層欠陥を含むことができる[17-21]。

ここで、欠陥前の AlN を (AB)_n と表現し、2 層までの積層欠陥を考えたところ、6 種類の積層欠陥が存在し、以下のように 3 タイプに分類することができた。なお、積層欠陥が強調されるように簡約化して記述している。

- ①急に切り替わるタイプ : (AB)_n-(AC)_m, (AB)_n-(CA)_m
- ②1 層余分に入るタイプ : (AB)_n-C-(BA)_m, (AB)_n-C-(AB)_m
- ③2 層余分に入るタイプ : (AB)_n-CA-(BC)_m, (AB)_n-CA-(CB)_m

①の場合、急に格子像が 3 分の 1 格子分だけ横にずれることになる (ずれる界面は急峻)。
 ②の場合は、格子像はずれないが、原子面 1 層の面欠陥が見えることになる。③の場合、格子像が 3 分の 1 格子分だけ横にずれ、更に界面に 2 原子層分の余剰面が見えることになる。なお、

一般には、 $(AB)_n-(AC)_m$ は type-I₁ (又は type-I) , $(AB)_n-(CA)_m$ は type-I₂ (又は type-II) , $(AB)_n-C-(BA)_m$ は type-I₃ (又は type-III) , $(AB)_n-C-(AB)_m$ は type-E として記述される[18-20]。

各積層欠陥について、横方向から見た像を描くと図 7-3-3 のとおりである。図の上方向が [001] 方向 (Al 極性) である。図より、[100]、[010]、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ のいずれの入射方向であっても、同じ種類の欠陥は同じ様に見えることがわかる。また、[100] 入射に対し、 $[\bar{1}00]$ 入射は逆方向からの入射にあたり、左右反転させた像となるので、逆側から見ても、同様に欠陥は見える事になる。よって、AlN 結晶を C 軸周りに回転させると、Al 原子の左下 (または、右下) に N 原子が出現するような像が見える機会は 6 回あるが、いずれの機会においても、欠陥が存在していれば、必ず欠陥を含む像として観察されるといえる。また、以下のように Al 原子に対する N 原子の位置 (左下、又は、右下 (以下、「下」を省略することにする)) に着目すれば、どの種類の欠陥か判別できるとわかる。

Al 原子に対する N 原子の位置 (左、又は、右) により欠陥の種類を整理することになると、欠陥のない場合は、左、右、左、右、、、と続く。しかし、欠陥がある場合、左、右、左、右、右、左、右、左などとなる。欠陥の位置は、右、右と続く箇所である。同じ方向が続く回数で分類すると

- 0 回 : 欠陥なし
- 2 回 : $(AB)_n-(AC)_m$
- 3 回 : $(AB)_n-(CA)_m$
- 4 回 : $(AB)_n-C-(AB)_m$
- (2+2)回 : $(AB)_n-C-(BA)_m$
- 5 回 : $(AB)_n-CA-(BC)_m$
- (2+3)回 : $(AB)_n-CA-(CB)_m$

となることがわかった。よって、Al に対する N の位置を調べ、何回同じ回数が続くのかを数えると、積層欠陥の種類を必ず特定できることになる。

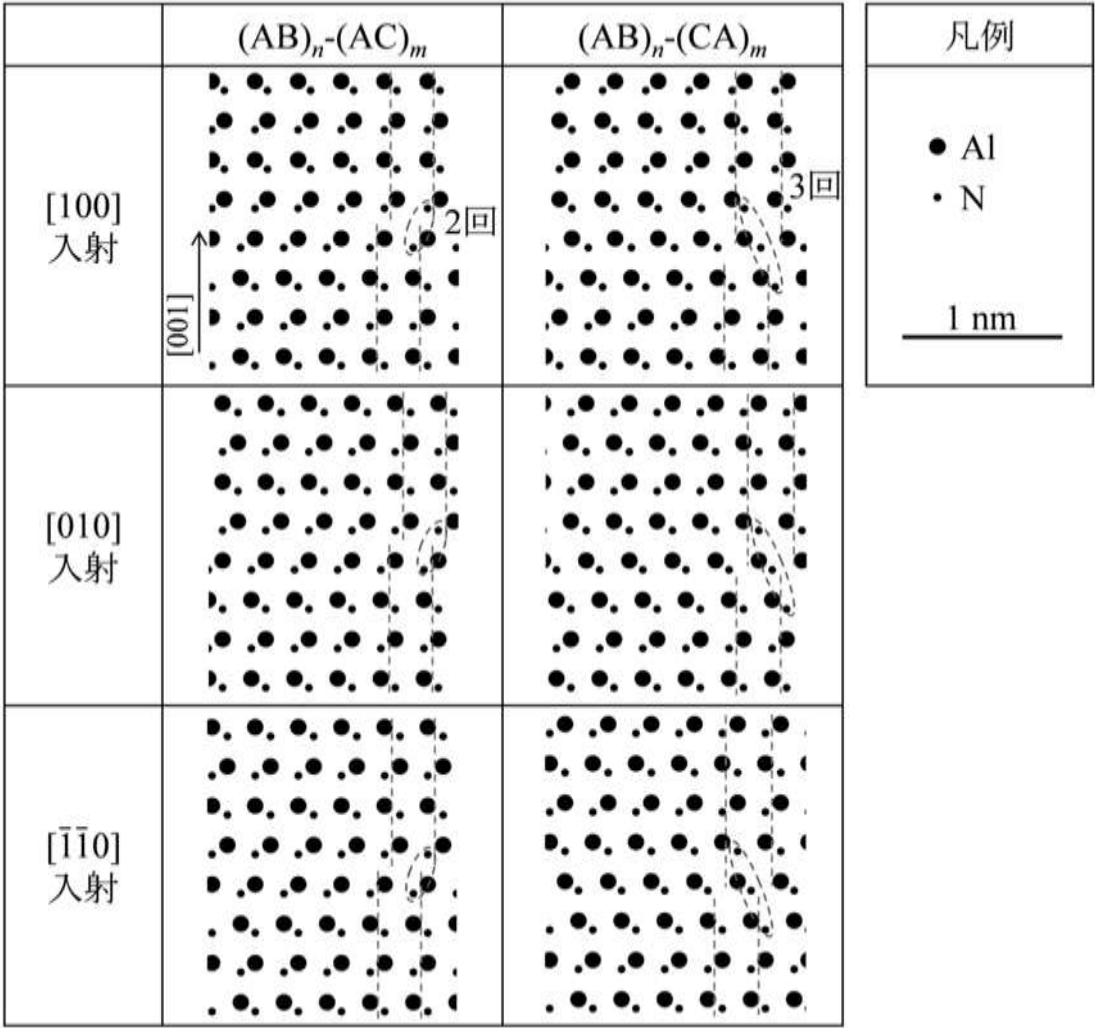


図 7-3-3 積層欠陥の種類と見え方（タイプ①）（計算結果）

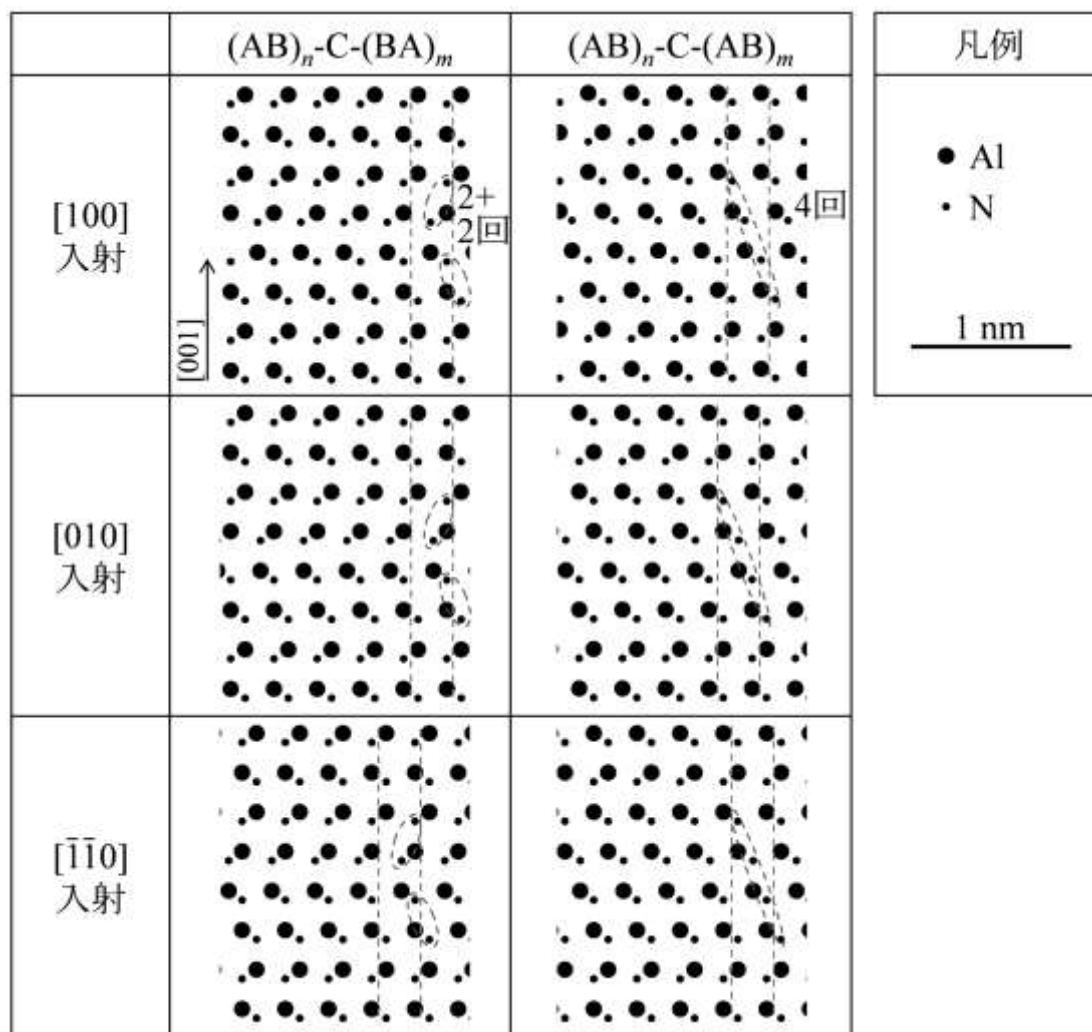


図 7-3-3 (続) 積層欠陥の種類と見え方 (タイプ②) (計算結果)

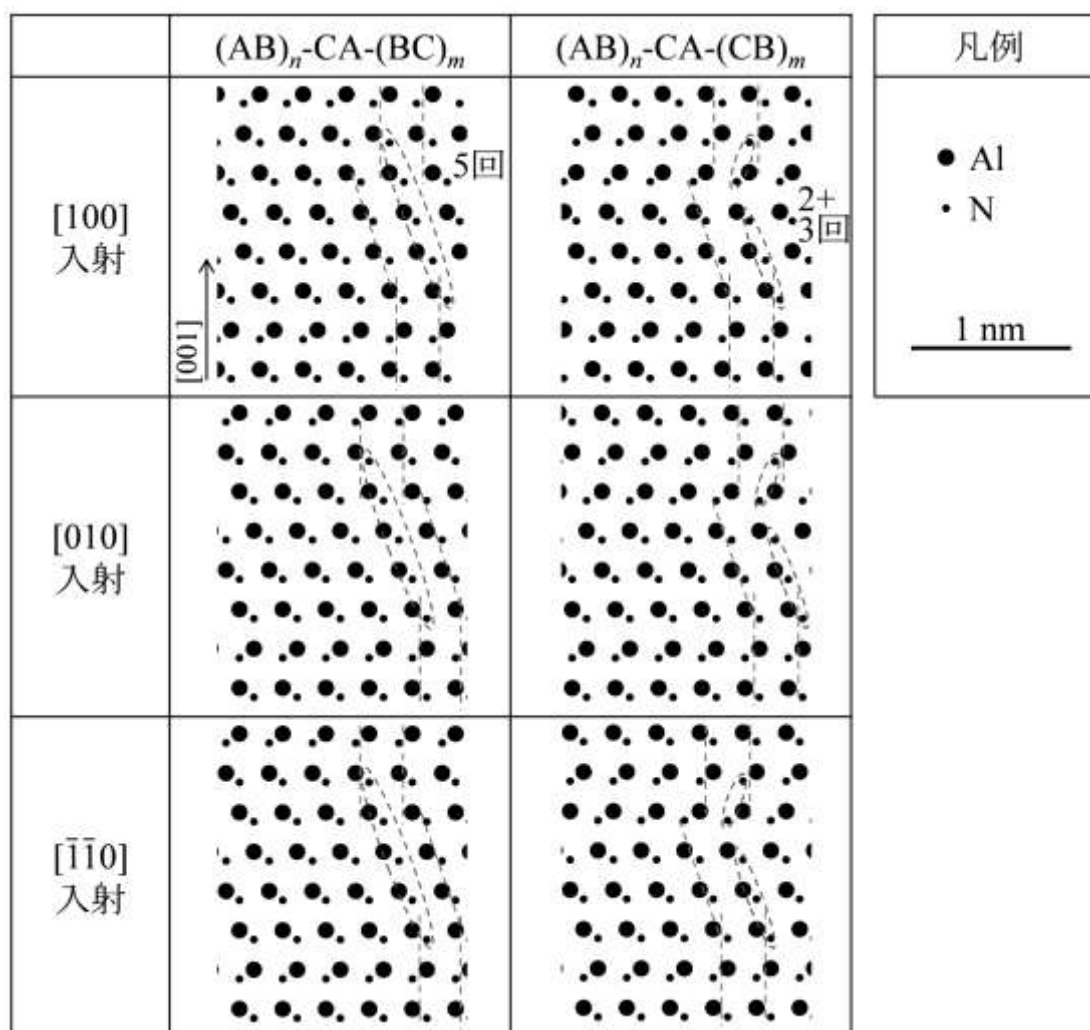


図 7-3-3 (続) 積層欠陥の種類と見え方 (タイプ③) (計算結果)

7.3.2 実験方法

7.2 節にて紹介した試料 C-2 を、第 5 章にて紹介した Cs コレクター付き STEM を用いて観察した。

7.3.3 結果と考察

図 7-3-4、及び、図 7-3-5 のように、 $(AB)_n\text{-(AC)}_m$ 欠陥、及び、 $(AB)_n\text{-(CA)}_m$ 欠陥が観察された。なお、その他の欠陥は観察されなかった。出現した欠陥の出現回数は、以下の通りである。

- ① 急に切り替わるタイプ： $(AB)_n\text{-(AC)}_m$ (5 回)、 $(AB)_n\text{-(CA)}_m$ (1 回)
- ② 1 層余分に入るタイプ： $(AB)_n\text{-C-(BA)}_m$ (0 回)、 $(AB)_n\text{-C-(AB)}_m$ (0 回)
- ③ 2 層余分に入るタイプ： $(AB)_n\text{-CA-(BC)}_m$ (0 回)、 $(AB)_n\text{-CA-(CB)}_m$ (0 回)

急に切り替わるタイプが一番多いようである。次に、Al 原子に対する N 原子の位置が、

同じ方向に続く回数で分類すると以下の通りであった。

- 2回： $(AB)_n-(AC)_m$ (5回)
- 3回： $(AB)_n-(CA)_m$ (1回)
- 4回： $(AB)_n-C-(AB)_m$ (0回)
- (2+2)回： $(AB)_n-C-(BA)_m$ (0回)
- 5回： $(AB)_n-CA-(BC)_m$ (0回)
- (2+3)回： $(AB)_n-CA-(CB)_m$ (0回)

以上より、同じ方向に続く回数の少ない積層欠陥が、より多く出現しているとわかる。ところで、「Zinc-Blende 構造 AlN の場合は、N 原子は常に同じ方向に見える」ということを思い出すと、同じ方向が続いている場所は、ローカルには、Zinc-Blende 構造の AlN になっているといえる。そして、Zinc-Blende 構造の AlN は、Wurtzite 構造の AlN よりも不安定だったので、同じ方向が続くということは、不安定ということを意味する。それゆえ、同じ方向が多く続く積層欠陥は不安定であるので、上記のように、なるべく同じ方向が続かない積層欠陥が、多数観察されたものと考えられる。

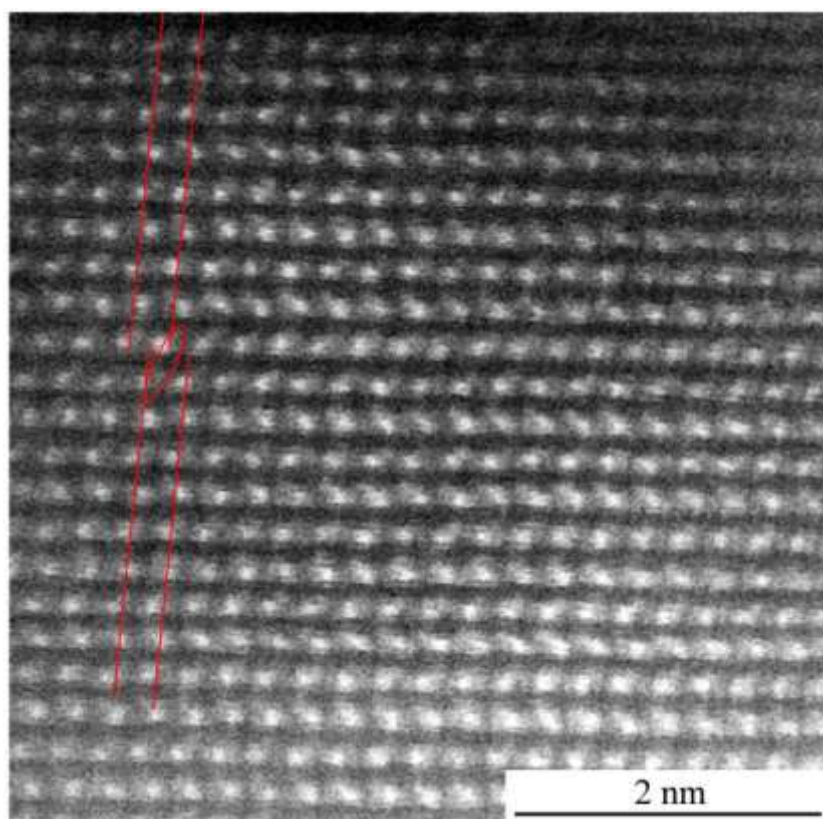


図 7-3-4 積層欠陥を含む C 軸配向性 AlN 薄膜の STEM-HAADF 像

赤色の楕円で示した部分において、N 原子が同じ向きに 2 回続いているので、 $(AB)_n-(AC)_m$ 型の欠陥であることがわかる。また、その前後において格子像が横にずれていることから積層欠陥の存在がわかる。

また、理論計算もこのことを支持すると報告されている[18,19]。例えば、 $(AB)_n-(CA)_m$ の積層欠陥エネルギーは約 100 meV に対し、 $(AB)_n-(AC)_m$ のそれは約 50 meV である。そのため、 $(AB)_n-(AC)_m$ がより安定な為、好まれると言える。

その他、AlN 薄膜の極性は、7.2 節で取り上げた通り、N 極性であった。なお、観察した 19 個の結晶粒のうち、17 個が N 極性であったので、少なくとも 89.5 %以上で極性を N 極性に揃えているといえる。

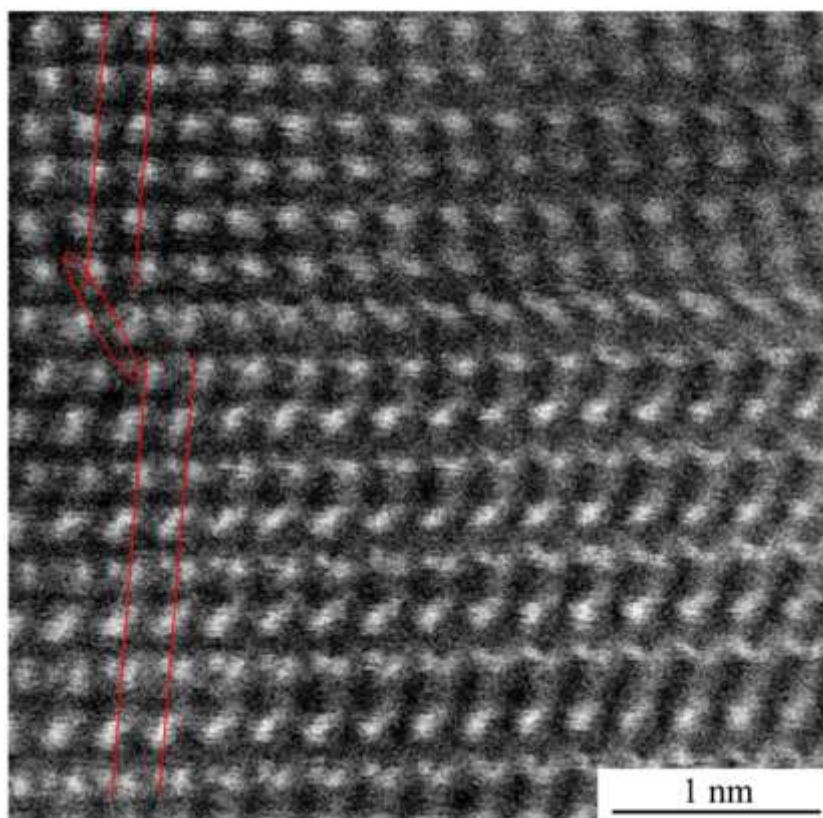


図 7-3-5 積層欠陥を含む C 軸配向性 AlN 薄膜の STEM-HAADF 像
赤色の楕円で示した部分において、N 原子が同じ向きに 3 回
並ぶので、 $(AB)_n-(CA)_n$ 型の欠陥が観察されているといえる。

7.3.4 結論

C 軸配向性 AlN 薄膜に含まれる積層欠陥は、Al 原子と N 原子が区別できるような $\langle 100 \rangle$ 入射の断面 TEM 像を取得出来れば、以下の点に着目することにより、積層欠陥の種類を特定できる。

- Al 原子に対する N 原子の位置が、同じ方向に続く回数

本着目点は、 $\langle 100 \rangle$ 入射であれば、どの入射方向でも成り立つので、積層欠陥が存在すれば、必ず観察されることになる。

これらの着目点により STEM-HAADF 像を解析したところ、 $(AB)_n-(AC)_m$ 型欠陥、及び、 $(AB)_n-(CA)_m$ 型欠陥が、C 軸配向性 AlN 結晶中に、実際に導入されていることを確認した。これらの欠陥の特徴は、Al 原子に対する N 原子の位置が、同じ方向に続く回数が少ないという点である。Al 原子に対する N 原子の位置が、同じ方向に続く見え方は、Zinc-Blende 構造の AlN であるので、なるべく、不安定な Zinc-Blende 構造の AlN を含まない積層欠陥が好まれるということを示唆しているものと考えられる。 $(AB)_n-(AC)_m$ 型の方が多く観察されたことからこのことは明らかである。

参考文献

- [1] M. Yanagihara, K. Yamashita, X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances, p.63, John Wiley & Sons (2004).
- [2] 桜井好正, 千川純一, 松永正久, 日本学術振興会・結晶加工と評価技術第 145 委員会編, 表面界面の超精密創成・評価技術, p.169, サイエンスフォーラム (1991).
- [3] K. M. Lakin, IEEE Trans. Ultrason Ferroelectr. Freq. Contr. 52, 707 (2005).
- [4] T.W. Grudkowski, Appl. Phys. Lett. 37, 993 (1980).
- [5] K.Nakamura, H.Sasaki, H.Shimizu, Electronics Letters 17, 507 (1981).
- [6] B.H. Hwang, C.S. Chen, H.Y. Lu, T.C. Hsu, Mater. Sci. Eng. A 325, 380 (2002).
- [7] W.J. Liu, S.J. Wu, C.M. Chen, Y.C. Lai, C.H. Chuang, J. Cryst. Growth 276, 525 (2005).
- [8] V. Brien, P. Pigeat, J. Cryst. Growth 299, 189 (2007).
- [9] Y.J. Yong, J.Y. Lee, H. S. Kim, J. Y. Lee, Appl. Phys. Lett. 71, 1489 (1997).
- [10] Z. Q. Yao et al, Appl. Phys. Lett. 90, 121907 (2007).
- [11] G. W. Auner, F. Jin, V. M. Naik, R. Naik, J. Appl. Phys. 85, 7879 (1999).
- [12] H.P. Loeb1 et al., J Electroceram. 12, 109 (2004).
- [13] H.P. Loeb1 et al., Mater. Chem. Phys. 79, 143 (2003).
- [14] G.F. Iriarte et al., IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control 52, 1170 (2005).
- [15] S.H. Lee, J.K. Lee, K.H. Yoon, J. Vac. Sci. Technol. A 21, 1 (2003).
- [16] 田中 啓介ら, 残留応力の X 線評価—基礎と応用, 養賢堂 (2006).
- [17] K. Suzuki, M. Ichihara, S. Takeuchi, Jpn. J. Appl. Phys. 33, 1114 (1994).
- [18] C. Stampfl, C.G.V. Walle, Phys. Rev. B 57, R15052 (1998).
- [19] A. F. Wright, J. Appl. Phys. 82, 5259 (1997).
- [20] K. Dovidenko, S. Oktyabrsky, J. Narayan, J. Appl. Phys. 82, 4296 (1997).
- [21] J.A. Chisholm, P.D. Bristowe, J. Phys.: Condens. Matter 11, 5057 (1999).

第8章 結論

本論文の結論は、以下に示す3つの観点からまとめることにする。

- 高配向ナノ多層薄膜作製技術としての連続成膜法
- AlN に挟まれた高配向金属極薄膜
- 連続成膜法により作製した金属/AlN ナノ多層薄膜中の AlN

8.1 高配向ナノ多層薄膜作製技術としての連続成膜法

連続成膜法は、単結晶基板と超高真空を用いずに、高配向ナノ多層薄膜を短時間で容易に作製することが出来るので、優れた多層薄膜製造法といえる。本研究では、以下に示すように2通りの連続成膜法を用いた。

- 第一の方法：N₂と反応するターゲットを装着したガンと、N₂とは反応しないターゲットを装着したガンとを、同一真空容器内に設置し、Ar-N₂混合雰囲気中で同時点灯させることにより、ガス切り替えなどを行うことなく、多層薄膜を作製する方法
- 第二の方法：N₂と反応するターゲットを装着したガンを真空容器内に設置し、導入するスパッタリングガスを純 Ar ガスから Ar-N₂ 混合ガスへ、(もしくは、Ar-N₂ 混合ガスから純 Ar ガスへと)、矩形的に連続的に切り替えることにより、多層薄膜を実現する方法

本研究では、第一の方法の典型例として Pt/AlN 系を、第二の方法の典型例として Al/AlN 系を取り上げた。連続成膜法は、ガン（特に、N₂と反応する方のガン）を常時点灯することを特徴としているが、その効果は以下の通りである。

- 直接的効果：堆積させる層の切替を、瞬時に行うことができる。
- 間接的効果：N₂と反応する方のガンにより、真空容器内の酸素がゲッタリングされる。そのため、真空容器の酸素分圧は極めて低くなる。

上に示した効果により、真空装置固有の真空度（背圧）よりも良い真空中で成膜することが出来る。そのため、酸素フリーな界面の形成に成功、それにより高配向な金属層へ至ったものと考えられる。そして、高配向な金属上に堆積された AlN は、金属との方位関係（後述）により C 軸に高配向するようになると明らかとなった。また、金属と AlN の界面は、原子層にして数層オーダーで平滑であった。これは、金属と窒化物という性質の異なる物質を組み合わせることによって考えられる。

8.2 AlN に挟まれた高配向金属極薄膜

連続成膜法により作製した「AlN/(金属)/AlN」型の多層薄膜は、以下に示す特徴を有していた。

- 金属層は、(111)高配向である。そのため、厚さ 2.5 nm の Pt 層であっても X 線回折法により分析可能である。
- 金属層と AlN 層の界面は平滑である。
- AlN に埋め込まれることにより安定化しているため、表面酸化や凝集の可能性が低減されている。また、大気下に取り出しても安定である。
- 更に、AlN は絶縁物であるので自由電子も金属中に拘束されているといえる。
- 熱処理後も層状構造を維持している (Pt/AlN では、600°C まで安定)。したがって、金属極薄膜の熱に対する挙動 (応力緩和の様子など) を調べることも出来る。

よって、金属極薄膜を AlN により挟みこんだ構造は、金属極薄膜の作製と取扱を容易にし、金属極薄膜の物性や特性を研究するのに適しているといえる。

本研究では、金属極薄膜の基礎的な知見として、極薄膜状態における格子の変形と伸縮、及び、熱処理時の挙動について調査した。その結果の概略は以下の通りである。

- Ar-N₂ 混合ガス中で作製した Pt 層には、窒素が侵入固溶している。そのため、Pt 格子は、0.5 ~ 1% 程度膨張している。また、面内方向に余分に圧縮応力 (-1 ~ -2 GPa) がかかるようになる。
- 熱処理を行うと、固溶窒素は脱離する。そのため、Pt 格子の膨張は解消される。しかし、一部の窒素は、安定な置換固溶サイトを確保し、熱処理後も Pt 格子中に残留し続ける。また、Pt 層が薄い時ほど固溶窒素は、安定される傾向にあったが、これは、Pt と AlN 界面におけるミスフィットに由来すると思われる。
- 熱処理後の応力は、Pt 層の厚さによって異なり、6 nm 以上の場合、引張である。本引張応力は、熱膨張係数の違いにより導入された一般的なものと考えられる。
- 一方、Pt 層の厚さが 6 nm 以下の場合、圧縮応力が残る。これは、Pt と AlN 界面における方位関係により、固溶の窒素が安定化されているためであると思われる。
- プリミティブ格子を用いると、より自然な形で(111)高配向した fcc 金属膜の変形と伸縮を表現することができる。
- その結果、Pt 層の厚みが 9 nm を超えたあたりから、転位等が働き、応力緩和するようになると判明した。

8.3 連続成膜法により作製した金属/AlN ナノ多層薄膜中の AlN

高配向の(111)Pt 上では、AlN は、(111)Pt[1 $\bar{1}$ 0]//(00 $\bar{1}$)AlN[100]の方位関係により、C 軸配向するようになる。しかし、本方位関係のミスフィットは、10.8 % と非常に大きいので、局所的な関係 (面内方向にせいぜい 10 nm ぐらい) にとどまる。Pt 上における AlN の極性は、数原

子面以内のうちに N 極性に定まるが、これは、以下に示すことから決定されたものと考えられる。

- Pt 表面は窒化しない (Pt は窒素と結合しない)。
- 堆積してくるクラスターは、主に、 Al_2N である。

一方、窒化する金属 (Al) 上では、Al 極性の AlN が成長していた。本 Al 極性は、Al 上に、 Al_2N が堆積してくる前に、スパッタガス中の N_2 が吸着したことに由来すると思われる。

よって、金属表面が窒化するか否かが AlN の極性を決定していると考えられる。なお、このようなことを明瞭に観察するに至った背景は、「連続成膜法により清浄な酸素フリーな界面を実現できたこと」と考えられる。

連続成膜法により金属/AlN ナノ多層薄膜は、以下の点で、C 軸配向性 AlN 薄膜を成長させるためのバッファ層として優れている。

- 多層化する金属を選ぶことにより、成長させる AlN の極性を選ぶことが可能。
- 使用する金属の量も、多層化により少なくすむ (特に高価な金属を用いる場合)。
- 連続成膜法により容易に作製出来る。

そして、そのようにして作製した C 軸配向性 AlN 薄膜は、薄膜共振器や MEMS に応用するのに十分な配向性を有していた。

また、C 軸配向性 AlN 薄膜に含まれる欠陥は以下の通りであった。

- 観察された欠陥のほとんどは積層欠陥であり、反転境界はわずかであった。
- 積層欠陥は、Zinc-Blende 的な部分をなるべく少なくするようなタイプが多く観察された。

8.4 総括

第 1 章「緒論」では、高配向膜の必要性を述べた。また、各種多層薄膜の特徴、作製法、及び、問題点を紹介した。最後に、本研究の目的を明らかにした。

第 2 章「連続成膜法により作製した Pt/AlN ナノ多層薄膜の構造とその熱安定性」では、連続成膜法により作製した Pt/AlN ナノ多層薄膜の構造とその熱安定性を調べた。その結果、一般的なマグネトロンスパッタリング装置を用いても高配向多層薄膜を作製出来ると判明した。また、Pt/AlN ナノ多層薄膜は、熱に対して安定であるだけでなく、熱処理により Pt の (111) 配向性は更に高まると、超格子に似た XRD プロファイルを解析することにより示した。

第 3 章「高配向した金属/AlN ナノ多層薄膜の形成過程」では、連続成膜法により清浄な (酸素フリーな) 界面を実現することにより高配向金属膜が形成され、その金属層上では AlN は C 軸配向するようになるとわかった。

第 4 章「AlN に挟まれた高配向 Pt 極薄膜における格子の変形と伸縮」では、AlN 中に埋め込むことにより安定化した Pt 極薄膜について、格子の変形と伸縮、及び、熱処理の効果について、回折結晶学的な見地から研究を行った。その結果、Pt 層の厚みが 9 nm 以下になるとバルクとは異なる極薄膜になると判明した。

第 5 章「AlN/Pt 界面における方位関係と AlN の成長様式」では、Pt と AlN の界面における方位関係を明らかにすると共に、Pt 上での AlN の成長過程を推定した。

第 6 章「ガス連続切替による Al/AlN 多層薄膜の作製と AlN の極性」では、ガス連続切り替えにより、Al/AlN 多層薄膜を作製し、窒化する金属 (Al) 上での AlN の形成について研究した。また、第 5 章との比較より、金属層が窒化するか否かが、成長する AlN の極性を決定していることを示した。

第 7 章「金属/AlN ナノ多層薄膜の応用」では、連続成膜法により作製した金属/AlN ナノ多層薄膜の応用例を示した。Pt/AlN ナノ多層薄膜は、耐熱性多層膜 X 線ミラーとして利用可能であった。また、金属/AlN ナノ多層薄膜中の AlN 層を種結晶として用いることにより、極性の揃った C 軸配向性 AlN 薄膜を成長させることができた。更に、そのような AlN 薄膜に含まれる欠陥について調査した。

第 8 章「結論」では、本研究の結論と総括を行った。

謝辞

学部生の頃より長い期間にわたり親切にご指導、ご鞭撻下さった、中村吉男教授、史蹟准教授、村石信二助教に深く感謝申し上げます。また、私が博士課程の時に着任され、若手研究者のお手本を示して下さい下さった三宮工助教に感謝申し上げます。

お忙しい中に、本博士論文を審査下さり、更に、励ましの言葉をかけて下さった材料工学専攻 篠崎和夫教授、里達雄教授、竹山雅夫教授に感謝申し上げます。

本研究を行うにあたり、私の手が回らないところをお手伝い下さった松川洋平氏に感謝申し上げます。また、研究室での生活を支えて下さった先輩、同期、後輩の方々に感謝申し上げます。

0.5 Å分解能の球面収差補正付き STEM (R005) を貸して下さい下さった物性物理学専攻 高柳邦夫教授、日本電子株式会社 沢田英敬氏をはじめとする JST-CREST R005 プロジェクト関係の皆様感謝申し上げます。

また、博士課程 1 年目の時にお世話になったグローバル COE プログラム「材料イノベーションのための教育研究拠点」の拠点リーダー 有機・高分子物質専攻 竹添秀男教授、PM 担当リーダー 材料物理科学専攻 三島良直教授、及び、関係の先生方、スタッフの方々に感謝申し上げます。

本研究の経済的基盤であった日本学術振興会の特別研究員(DC2)制度、並びに、科学研究費補助金（特別研究員奨励費 22・7816）に感謝申し上げます。

技術部大岡山分析支援センターの源関聡氏、堀克明氏、鈴木優一氏、飯田裕氏に感謝申し上げます。

また、修士課程において参加させて頂いた「清華大学との合同大学院プログラム」委員長 東京工業大学大学院社会理工学研究科価値システム専攻 橋爪大三郎教授、ナノテクノロジーコース長 東京工業大学大学院理工学研究科電子物理工学専攻 岩本光正教授、清華大学材料科学与工程系 于荣海教授、東京工業大学国際部留学生交流課清華事務室の王亜民氏、倉林篤子氏をはじめとする関係の先生方、スタッフの皆様に感謝申し上げます。

最後に、父母（春本修宏、佳世子）に感謝申し上げます。

2012 年 2 月 13 日

春本 高志

本研究に関する発表一覧

T. Harumoto, J. Shi and Y. Nakamura, “X-Ray Reflectivity Studies of Pt/AlN Multilayered Films” , Materials Science Forum, Trans Tech Publications, 561-565, p2095 (2007).

T. Harumoto, J. Shi and Y. Nakamura, “Development of superlattice during thermal annealing in Pt/AlN multilayer films” , Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing, 83, p012020 (2007).

Y. Nakamura, J. Shi, Y. Hodumi, T. Harumoto, “Perpendicular magnetic anisotropy of Co-Pt Ultra thin films confined by AlN nitride” , Proc. of Northeastern Asia Symp. Advanced Materials 2007, p105-108 (2007).

春本高志、史蹟、中村吉男、” AlN薄膜の製造方法”、2009 年 11 月 30 日出願、特願 2009-286906、公開 2011-117059.

T. Harumoto, S. Muraishi, J. Shi, Y. Nakamura, “Effect of Ultra-Thin Pt Layer on the Preferred Orientation of AlN Films” , Materials Science Forum, Trans Tech Publications, 654-656, p1776-1779 (2010).

T. Harumoto, S. Muraishi, J. Shi, Y. Nakamura, “Emergence of (001) preferred orientation in AlN film using ultrathin intermediate Pt layer” , Materials Technology, W. S. Maney & Son Ltd., 26, p32-34 (2011).

T. Harumoto, S. Muraishi, J. Shi, Y. Nakamura, “Highly Textured (111) Pt Substrates for Preferred Orientation Controlled AlN Films” , Materials Science Forum, Trans Tech Publications, 675-677, p1259-1262 (2011).