T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ Science Tokyo Research Repository

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/AINナノ多層薄膜の回折結晶学的研究
Title(English)	Diffraction Studies of Metal/AIN 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/AIN 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

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 AIN 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/AIN 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	
2.5 結言	41
参考文献	42
第3章 高配向した金属/AIN 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

334 AFM 結果	50
335 TEM 観察結果	52
3.4 結言	
参考文献	
第4章 AIN に挟まれた局配回 Pt 極薄膜における格子の変形と伸縮	
4.1 稻言	
4.2 美颖方法	
4.2.1 試料作製	
4.2.2 分析方法	60
4.3 結果と考察	
4.3.1 XRR 測定結果	65
4.3.2 XRD 結果	
4.3.3 フワエ関数による解析	
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	
4.3.7 in-situ 高温 XRD 結果	
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	
4.4 結言 参考文献	
4.4 結言参考文献…第5章 AIN/Pt 界面における方位関係と AIN の成長様式	
 4.4 結言 参考文献 第5章 AIN/Pt界面における方位関係と AINの成長様式 5.1 緒言 	
 4.4 結言 参考文献 第5章 AIN/Pt界面における方位関係と AIN の成長様式 5.1 緒言 5.2 実験方法 	
 4.4 結言 参考文献… 第5章 AIN/Pt 界面における方位関係と AIN の成長様式 5.1 緒言 5.2 実験方法 5.2.1 試料作製… 	
 4.4 結言 参考文献 第5章 AIN/Pt界面における方位関係と AIN の成長様式 5.1 緒言 5.2 実験方法 5.2.1 試料作製 5.2.2 分析方法 	
 4.4 結言 参考文献 第5章 AIN/Pt 界面における方位関係と AIN の成長様式 5.1 緒言 5.2 実験方法 5.2.1 試料作製 5.2.2 分析方法 5.2.3 AIN の極性と見え方 	
 4.4 結言	
 4.4 結言 参考文献 第5章 AIN/Pt 界面における方位関係と AIN の成長様式 5.1 緒言 5.2 実験方法 5.2.1 試料作製 5.2.2 分析方法 5.2.3 AIN の極性と見え方 5.3 結果と考察	
 4.4 結言参考文献 第5章 AIN/Pt 界面における方位関係と AIN の成長様式 第5章 AIN/Pt 界面における方位関係と AIN の成長様式 5.1 緒言 5.2 実験方法 5.2.1 試料作製 5.2.2 分析方法 5.2.3 AIN の極性と見え方 5.3 結果と考察 5.3.1 AIN 層の極性 5.3.2 AIN 層と Pt 層との界面 	
 4.4 結言	
 4.4 結言 参考文献 第 5章 AIN/Pt 界面における方位関係と AIN の成長様式 5.1 緒言 5.2 実験方法 5.2.1 試料作製	
 4.4 結言	

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/AIN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 AIN 薄膜を得るためのバッファー層としての金属/AIN 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 AIN 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 AIN 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/AIN ナノ多層薄膜中の AIN	157
8.4 総括	158
謝辞	
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。



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。



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+nm)を経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)/AIN 系: Co(Pt)は(111)に、AIN 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)/AIN 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、成膜ままの状態で使用すること 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/Al₂O₃[9,10])。 Co(Pt)/AIN 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-N₂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N₂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、N2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-N2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)/AIN 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)/AIN 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_{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となるため、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、扱い易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 AIN 中に埋め込んだ「AIN/(金属)/AIN」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。AIN 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ので、極薄金属膜を保持する薄膜として優れて いる。加えて、AIN は、絶縁物であるので、金属極薄膜の物性を調査するのにも適していると 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、「AIN/(金属)/AIN」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AIN層で挟み込んだ構造(AIN/(金属)/AIN)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 AIN 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 AIN の結晶構造(上段:横から見た図、下段:上から見た図) (a) AI 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、N₂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/AIN 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/AIN 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/AIN 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/AIN 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「AIN 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 AIN 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「AIN/Pt界面における方位関係とAINの成長様式」では、PtとAINの界面における方位関係や、AINの形成過程、極性ついて取り上げる。

第6章「ガス連続切替による Al/AIN 多層薄膜の作製と AIN 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 AIN の成長について研究する。窒化する金属 として、AIを用いることにする。しかし、AI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/AIN 多層薄膜を作製する方法を考案す るに至る。

第7章「金属/AIN 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/AIN 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 AIN 薄膜を得るためのバッファー層としての活用を提案する。また、C 軸配向性 AIN 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. Menczigar 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. Loebl 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/AIN 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/AIN 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。

AIN 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/AIN ナノ多層薄膜の作製

図 2-1 に示す構造の Pt/AIN 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 AI 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、AI は、ガス中の N₂ と反応し AIN 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 AIN 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/AIN 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/AIN ナノ多層薄膜の多層構造((AIN/Pt)5/AIN/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、AI は N₂と反応して AIN 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/AIN ナノ多層薄膜の作製が可能である。

背圧	$< 5 \times 10^{-5} \text{Pa}$	
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	
N2(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	
	$(55 P_{Ar} = (4/(4+2)) \times 0.50 = 0.33 Pa$	
	$P_{\rm N2} = (2/(4+2)) \times 0.50 = 0.17 \text{ Pa}$	
	$P_{\rm N2}/(P_{\rm Ar}+P_{\rm N2}) = 0.33 = 33\%)$	
ターゲット材料の純度・サイズ		
Al	99 %以上・ <i>ϕ</i> 20 mm	
Pt	99.98 % • φ 20 mm	
ターゲット-基板間の距離		
Alガン	約 55 mm	
Pt ガン	約 76 mm	
ガン電源	直流電源(電流一定)、同時点灯	
Alガン	約 0.28 kV×50 mA (約 14.0 W)	
Pt ガン	約 0.44 kV×10 mA (約 4.4 W)	
堆積速度		
AIN	2.2 nm/min.	
Pt	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 2-1 Pt/AIN ナノ多層薄膜の成膜条件

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

第2章

作製した Pt/AIN 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)と非常に短いので、 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ので、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)。
- レンズの特性を電気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。

装置名	JEOL 製 JEM-3010
フィラメント材・加速電圧	$LaB_6 \cdot 300 \text{ kV}$
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)

表 2-3 本研究に用いた TEM の詳細







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いる。

XRD では、回折角と面間隔の関係は、以下に示すブラックの式(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)、 (2-1)

 θ はピーク位置、nは自然数である

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、 (2-2) θ はピーク位置である

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 K の取り方を示す。なお、 k_0 は入射 X 線の波数ベクトル、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、 k_0 と 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

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	ラインフォーカス型
ターゲット	Cu 回転陽極
電圧・電流	40 kV, 300 mA (12 kW)
測定に用いた X 線	CuKa ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)
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、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	θ-2θ(ステップスキャン)
範囲	2θで 15~70°
ステップ、積分時間	0.02°/step, 1 sec/step

表 2-4 本研究で用いた XRD 測定の条件(平行光学系)



図 2-6 本研究での散乱ベクトル 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_a)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。

- 第2章
 - 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。

装置名	Bruker 社製 D8 Advance
	(十11几子ボコンノイクレーション)
X 線源	ラインフォーカス型
ターゲット	Cu 回転陽極
電圧・電流(電力)	40 kV, 300 mA (12 kW)
測定に用いた X 線(波長)	CuKa ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)
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ー
走査モード	θ-2θ(ステップスキャン)
範囲	2 θ で 0~20°
ステップ、積分時間	0.02°/step, 1 sec/step など

表 2-5 本章で用いた X線反射率計の詳細と測定条件



図 2-7 XRR 法の原理

第2章

2.3 結果

2.3.1 TEM 観察

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

以上より、Pt/AIN 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℃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℃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℃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℃において熱処理を行った(AlN(8 nm)/Pt(2.5 nm))₅/AlN(8 nm)/Si型試料の暗視野像 膜面垂直方向の 002_{AlN}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/AIN ナノ多層 薄膜の Pt 層は(111)配向、AIN 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。AIN 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 AIN 層は、ほとんど光っていないので、配向の程度は、他の AIN 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_{AN}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。

-20-



図 2-12 600℃熱処理後の(AlN(8 nm)/Pt(2.5 nm))₅/AlN(8 nm)型試料の面内 TEM 像 (a) 低倍率, (b)高倍率



図 2-13 600℃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 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 θ = 0.6°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 θ = 1.2°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/AIN 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℃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℃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℃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℃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/AIN 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℃ 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/AIN 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 AIN 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℃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℃熱処理, (c) 400℃熱処理, (d) 600℃熱処理, (e) 800℃熱処理

試料	Pt 層の 厚さ <i>t</i> _{Pt} / nm	AlN/Ptの 界面粗さ / nm	AlN 層の 厚さ t _{AlN} /nm	Pt/AIN の 界面粗さ /nm	周期 <i>1</i> /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					

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

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℃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℃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_{AN} 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/AIN 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(20)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、ウエハ表面の方向と、単結晶の方位がわずかにずれている(0.35°)こ とによる。 第2章

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_{AIN}は依然として存在しているので、AIN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°Cにて熱処理を行った Pt/AIN 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_{AIN}, 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

	002_{AIN}				
試料	20 / °	d / nm	FWHM / °	<i>t</i> / 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 薄膜からの反射(②領域)を解析した結果

表 2-7(続) 薄膜からの反射(②領域)を解析した結果

	111 _{Pt}			
試料	20 / °	<i>d</i> / nm	FWHM / °	<i>t</i> / 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°Cにて熱処理を行った(AlN/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_{AN}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℃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_{AN},111_{Pt}付近における逆空間マッピング

600℃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_{AIN} は 0.2695 nm, 110_{AIN} 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、 AIN 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℃にて熱処理を行った(AIN/Pt)₅/AIN ナノ多層薄膜の in-plane XRD 結果

ピーク	20 / °	<i>d</i> / nm	FWHM / °	面内粒径 t / nm
100_{AIN}	33.19	0.2697	0.86	9.7
110_{AIN}	59.28	0.1558	1.31	7.0
220 _{Pt}	67.82	0.1381	1.05	9.1

表 2-8 in-plane XRD の解析結果

2.4 考察 高配向柱状ナノ多層薄膜における X 線散乱

(AIN/Pt)5/AIN 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/AIN 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(K)は、

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

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(K)であり、A(K)とは

- $I(\mathbf{K}) = |A(\mathbf{K})|^2$
- $=A(\mathbf{K})A^{*}(\mathbf{K})$

の関係である。ただし、A^{*}(K)はA(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 2*a* 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 ρ(**r**)は

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=0}^{n-1} f_{Disk} f_d(z - jd) \ D(x, y)$$
$$D(x, y) = \begin{cases} 1 & (x^2 + y^2 \le a^2) \\ 0 & (x^2 + y^2 > a^2) \end{cases}$$

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

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、

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

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、

$$e^{-i(-\frac{t}{2})K_z}$$
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 $A_{Disks}(\mathbf{K})$ は
 $A_{Disks}(\mathbf{K}) = 2\pi f_{Disk} \frac{1-e^{-indK_z}}{1-e^{-idK_z}} \frac{-aR}{R^2} J_1(-aR) e^{-i(-\frac{t}{2})K_z}$ である。実験結果として得られる散乱波の強度 $I_{Disks}(\mathbf{K})$ は
 $I_{Disks}(\mathbf{K}) = A_{Disks}(\mathbf{K})A_{Disks}^{*}(\mathbf{K})$



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 K 空間上では面内方向(Kx)に広がる、面の数が少なくなると Kz 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。

х 🔺

第2章



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

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

15 nm	1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0 24 26 28 30 32	1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0 24 26 28 30 32	1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0 24 26 28 30 32	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
10 nm	1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0 24 26 28 30 32	1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0 24 26 28 30 32	1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0 24 26 28 30 32	1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0 24 26 28 30 32
5 nm	1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0 24 26 28 30 32	1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0 24 26 28 30 32	$\begin{array}{c} 1.0 \\ 0.8 \\ 0.6 \\ 0.4 \\ 0.2 \\ 0.0 \\ 24 \\ 26 \\ 28 \\ 30 \\ 32 \end{array}$	1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0 24 26 28 30 32
面内粒径 Pt(111) 面の数	5層 (0.91nm)	10層 (2.0 nm)	15層 (3.2 nm)	20層 (4.3 nm)

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 (逆格子マッピングおけるこの断面の位置は下図の点線参照)


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

15 nm	1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0 -4 -2 0 2 4	1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0 -4 -2 0 2 4	1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0 -4 -2 0 2 4	$ \begin{array}{c} 1.0\\ 0.8\\ 0.6\\ 0.4\\ 0.2\\ 0.0\\ -4\\ -2\\ 0\\ 2\\ 0\\ 2\\ 4\\ 0\\ 2\\ 4\\ 0\\ 2\\ 4\\ 0\\ 2\\ 4\\ 0\\ 2\\ 4\\ 0\\ 2\\ 4\\ 0\\ 2\\ 4\\ 0\\ 2\\ 4\\ 0\\ 2\\ 4\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\$
10 nm	1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0 -4 -2 0 2 4	$ \begin{array}{c} 1.0\\ 0.8\\ 0.6\\ 0.4\\ 0.2\\ 0.0\\ -4 -2 & 0 & 2 & 4 \end{array} $	$ \begin{array}{c} 1.0\\ 0.8\\ 0.6\\ 0.4\\ 0.2\\ 0.0\\ -4 -2 & 0 & 2 & 4 \end{array} $	$ \begin{array}{c} 1.0\\ 0.8\\ 0.6\\ 0.4\\ 0.2\\ 0.0\\ -4\\ -2\\ 0\\ 2\\ 0\\ -4\\ -2\\ 0\\ 2\\ 4\\ -4\\ -2\\ 0\\ 2\\ 4\\ -4\\ -2\\ 0\\ 2\\ 4\\ -4\\ -2\\ 0\\ 2\\ 4\\ -4\\ -2\\ 0\\ 2\\ 4\\ -4\\ -2\\ 0\\ 2\\ 4\\ -4\\ -2\\ 0\\ 2\\ 4\\ -4\\ -2\\ -4\\ -4\\ -2\\ -4\\ -2\\ -4\\ -4\\ -2\\ -4\\ -4\\ -2\\ -4\\ -4\\ -4\\ -2\\ -4\\ -4\\ -4\\ -4\\ -4\\ -4\\ -4\\ -4\\ -4\\ -4$
5 nm	$\begin{array}{c} 1.0 \\ 0.8 \\ 0.6 \\ 0.4 \\ 0.2 \\ 0.0 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ 0 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ 4 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ 4 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ 4 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ 4 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ 4 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ -4 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ -4 \\ -2 \\ -4 \\ -2 \\ -2 \\ -4 \\ -2 \\ -4 \\ -2 \\ -2$	$\begin{array}{c} 1.0 \\ 0.8 \\ 0.6 \\ 0.4 \\ 0.2 \\ 0.0 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ 0 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ 4 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ 4 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ 4 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ 4 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ 4 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ -2 \\ -2 \\ -2 \\ 0 \\ -2 \\ -2 \\$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
面内粒径 Pt(111) 面の数	5層 (0.91nm)	10層 (2.0 nm)	15層 (3.2 nm)	20層 (4.3 nm)

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 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、AIN 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。

- AIN 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 考えるときは 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プロファイルはそのよ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A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(*tilt*_{1x}, *tilt*_{1y})、粒 2 の傾き角を(*tilt*_{2x}, *tilt*_{2y})とする。粒 1 からの散乱波を $A_{Disks1}(\mathbf{K})$ 、 Λ 離れた粒 2 からの回折波を $A_{Disks2}(\mathbf{K})$ とすると、合成された散乱波 $A_{12}(\mathbf{K})$ は

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

である。そして、計測される散乱波の強度 I12(K)は、

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

である。 $A_{Disks1}(\mathbf{K})$ 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 K 空間上での回転と捉えると、K 空間が x 軸方向 $(t-tilt_{1x}, y)$ 軸方向に $-tilt_{1y}$ 回転したことになり、

$$A_{Disks1}(\mathbf{K}) = A_{Disks}(\mathbf{K}_{1})$$

$$fz \not z \ \mathcal{K}_{1} = \begin{pmatrix} \cos(-tilt_{1x}) & 0 & -\sin(-tilt_{1x}) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(-tilt_{1x}) & 0 & \cos(-tilt_{1x}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(-tilt_{1y}) & -\sin(-tilt_{1y}) \\ 0 & \sin(-tilt_{1y}) & \cos(-tilt_{1y}) \end{pmatrix} \mathbf{K}$$

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

$$A_{Disks2}(\mathbf{K}) = A_{Disks}(\mathbf{K}_{2}) e^{-iA K_{2}}$$

$$\nexists \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \sum_{j=1}$$

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]。

	上の結晶粒と下の結晶粒の結晶方位のずれ / °				
	0	0.4	0.8	1.2	1.6
逆格子マッピング 横軸K _x / nm ⁻¹ 縦軸K _z / nm ⁻¹	29 28 27 26 -2 -1 0 1 2	29 28 27 26 -2 -1 0 1 2	29 28 27 26 -2 -1 0 1 2	29 28 27 26 -2 -1 0 1 2	29 28 27 26 -2 -1 0 1 2
K _x =0における <i>K_z</i> 断面	0,8 0,6 0,2 24 26 28 30	0.8 0.6 0.4 0.2 24 26 28 30	0.4 0.2 24 26 28 30	0.4 0.2 24 26 28 30	0.8 0.4 0.2 24 26 28 30
K _z =27.57 nm ⁻¹ (腹)における K _x 断面	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} 0 & 1 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 4 \\ 0 & 2 \\ -4 & -2 & 0 & 2 & 4 \end{array}$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} 0, 1 \\ 0, 1 \\ 0, 2 \\ 0, 4 \\ 0, 2 \\ -4 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ 4 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ 4 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ 4 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ 4 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ 4 \\ -4 \\ -2 \\ 0 \\ 2 \\ -4 \\ -2 \\ -2$	$\begin{array}{c c} 1 \\ 0.8 \\ 0.6 \\ 0.4 \\ 0.2 \\ \hline -4 & -2 & 0 \\ \end{array} $
K _z =27.81 nm ⁻¹ (節)における <i>K_x</i> 断面	0.04 0.03 0.02 0.01 -4 -2 0 2 4	0.04 0.03 0.02 0.01 -4 -2 0 2 4	0012 00000 00000 -4 -2 0 2 4	$\begin{array}{c} 0,25\\ 0,15\\ 0,05\\ -4& -2& 0& 2& 4 \end{array}$	

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

第2章

第2章

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、*till*_{1x}, *till*_{1y}, *till*_{2x}, *till*_{2y}を求めることが可能であった。*till*_{1x}, *till*_{1y}, *till*_{2x}, *till*_{2y}の分布として、*till*_{1x}={-2, -1, 0, 1, 2}, *till*_{1y}={-2, -1, 0, 1, 2}, *till*_{2x}={-2, -1, 0, 1, 2}, *till*_{2y}={-2, -1, 0, 1, 2} (単位: °) が仮定され、 5⁴=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、*till*_{1x}, *till*_{1y}, *till*_{2x}, *till*_{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 $W_1(till_{1x}, till_{1y})$ 、層2の結晶方位分 布(の確率)を $W_2(till_{2x}, till_{2y})$ 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。



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

K_ / nm⁻¹

	Pt(111)面の	Pt(111) 面の	面内結晶粒径	多層膜の周期
試料	数 n / 層	面間隔 d/nm	2 <i>a</i> / nm	Λ / 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

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

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、AIN 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 AIN 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

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

表 2-10 結晶方位分布の程度



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、AIN 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

$$\begin{split} I_{Fujii}(K_{z}) &= L_{N}(K_{z}) \left| \left\langle f(K_{z}) \right\rangle \right| \\ \not \subset \not \subset \bigcup \\ L_{N}(K_{z}) &= \frac{1 + e^{\frac{-N\sigma^{2}K_{z}^{2}}{2}} - 2e^{\frac{-N\sigma^{2}K_{z}^{2}}{4}} \cos(NA K_{z})}{1 + e^{\frac{-\sigma^{2}K_{z}^{2}}{2}} - 2e^{\frac{-\sigma^{2}K_{z}^{2}}{4}} \cos(AK_{z})} \\ \left| \left\langle f(K_{z}) \right\rangle \right| &\approx f_{A}L_{A}(K_{z}) + f_{B}L_{B}(K_{z}) + 2f_{A}f_{B}(L_{A}(K_{z})L_{B}(K_{z}))^{\frac{1}{2}} \cos(\frac{AK_{z}}{2})}{L_{v}(K_{z})} \\ L_{v}(K_{z}) &= \left(\frac{\sin(\frac{n_{v}d_{v}K_{z}}{2})}{\sin(\frac{d_{v}K_{z}}{2})}\right)^{2} \quad \text{for } v = \text{A and B} \end{split}$$

である。A=Pt, B=AIN として、そして $f_B=0$ (Pt 層にのみ注目し、AIN 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

試料	Λ / nm	N/\square	<i>n</i> A / 層	d_A / nm	σ / nm
as-depo.	12.84	5	14	0.2303	0.17
200℃熱処理	12.97	5	14	0.2281	0.13
400℃熱処理	12.94	5	14	0.2278	0.10
600℃熱処理	13.13	5	14	0.2270	0.10

表 2-11 Fujii らのモデルに用いた際のパラメータ(A=Pt)

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

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

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。 $\Delta d_t \ge a \cos W_{FWHM}$ の関係を図 2-29 に示す。 $\Delta d_t \ge a \cos W_{FWHM}$ は線形関係を持つ、 Δd_t 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。(AIN/Pt) $_5$ /AIN 多層膜の Pt 層は(111)、AIN 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 AIN 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 AIN 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[°]C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/AIN ナノ多層薄膜は、高い配向性、理想的な層構造、高耐熱性(600[°]Cまで)を有しているといえ る。

また、XRD プロファイル(0-20 スキャン)では、超格子に似た回折プロファイルが観察

第2章

されたが、解析の結果、AIN 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/AIN ナノ多層薄膜は、以下の特徴を有していた。

- Pt 層は(111)に、AIN 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℃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/AIN 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/AIN ナノ多層薄膜は、高い配向性を有している と判明したが、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/AIN 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 ガンとを、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/AIN 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/AIN 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]。

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

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

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

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	ラインフォーカス型
ターゲット	Cu 回転陽極
電圧・電流	35 kV, 300 mA (10.5 kW)
測定に用いた X 線	CuKa ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)
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	<i>θ-2θ</i> (連続スキャン)
範囲	2θ \heartsuit $20{\sim}100^{\circ}$
ステップ、積分時間	0.015°/step, 35.7 sec/step (相当)

表 3-2 本研究で用いた XRD 測定の条件(集光光学系)



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	$500 \times 500 \text{ nm}^2$
	(256×256 pixel にて記録)
スキャンモード	力一定
雰囲気	大気

第3章

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/AIN 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/AIN 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/AIN ナノ多層薄膜の種類

図 3-4 に示すよう、基板上に AIN 層を1層のみ堆積させた AIN 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。AIN 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。AIN 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 AIN 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/AIN/Si 基板、及び、AIN/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。AIN/Pt/Si 基板の 111_{Pt}の強度は、Pt/Si 基板 と同程度であるので、AIN 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/AIN/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、 AIN 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、AIN 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、AIN/Pt/AIN/Si 基板の XRD プロファイルにおいては、 002_{AIN} が検出されたので、「強く(111)配向」した Pt 層の上に AIN 層を堆積させると AIN 層は C 軸配向するようになるとわかる。これは、後述(第5章)する通り、Pt と AIN 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 AIN 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、AIN/Pt/Si 基板

の XRD プロファイルには 002_{AN} が検出されていないので、「弱く配向」した Pt 層は、AIN 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 AIN 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/AIN/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、AIN 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 AIN 層を堆積させると、002_{AN} が検出されるようになったので、AIN 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 AIN 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、AIN 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、AIN/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/AIN/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。AIN/Pt/Si 基板における、AIN 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 ≈0.1 nm である。それにも関らず AIN 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 AIN 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/AIN/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。



(f) AlN(9.2 nm)/Pt(2.5 nm)/AlN(9.2 nm)/Si基板 R_a = 0.207 nm





図 3-7 Pt/AIN 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 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、AIN 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、AIN 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 AIN/Pt/AIN と3 層積層したときに、Pt 層、AIN 層共に配向するようになると判明しているので、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、AIN/Pt/AIN 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_{AIN} と垂直の関係にある 100_{AIN} と 110_{AIN} 、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]、AIN 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 AIN/(金属)/AIN の3 層構造が AIN 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. Felmetsger 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 AIN は C 軸配向し、その上に積んだ Mo 層は下地層であ る AIN と方位関係を結ぶことにより(110)配向し、更にその上の AIN 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、「AIN(C 軸配向)/Mo((110)配 向)/AIN(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、「AIN(C 軸配 向)/Pt((111)配向)/AIN(多結晶)/基板」であったので、AIN 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 AIN 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。

-52-





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 AIN/Pt/AIN 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/AIN 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れれる。

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 AIN 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、AIN 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 AIN 層は、C 軸に強く配向する。これは、後述のとおり、Pt と AIN 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、AIN 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 AIN 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/AIN における高配向ナノ多層薄膜の起源は、

- 「AIN/(金属)/AIN/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. Felmetsger et al., J. Vac. Sci. Technol. A 29, 021014 (2011).
- [6]T. E. Madey et al., Surface Science 247, 175 (1991).

第4章 AIN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「AIN/(金属)/AIN」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 AIN 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 AIN 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、AIN 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「AIN/(金属)/AIN」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 sin² y 法により解析する[1]。しかし、sin² y 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 AIN/Pt/AIN に限定した。AIN/Pt/AIN 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。

背圧	$< 5 \times 10^{-5}$ 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
N2(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
	$(55 P_{Ar} = (4/(4+2)) \times 0.50 = 0.33 Pa$
	$P_{\rm N2} = (2/(4+2)) \times 0.50 = 0.17 \ {\rm Pa}$
	$P_{\rm N2}/(P_{\rm Ar}+P_{\rm N2}) = 0.33 = 33\%)$
ターゲット材料の純度・サイズ	
Al	99.99 % • φ 20 mm
Pt	99.98 % • φ 20 mm
ターゲット-基板間の距離	
Alガン	約 55 mm
Pt ガン	約 76 mm
ガン電源	直流・電流一定、同時点灯
Alガン	約 0.28 kV×50 mA (約 14.0 W)
Pt ガン	約 0.44 kV×10 mA (約 4.4 W)
堆積速度	
AIN	2.2 nm/min.
Pt	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 4-1 Pt/AlN ナノ多層薄膜の成膜条件

表 4-2 Ar 中で Pt 層を堆積させた時の成膜条件

背圧	$< 2 \times 10^{-4}$ 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	直流・電流一定
Pt ガン	約 0.44 kV×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)。

装置名	Bruker 社製 D8 Discover
	(XRR コンフィグレーション)
X 線源	高輝度ポイントフォーカス
ターゲット	Cu 回転陽極
電圧・電流	50 kV • 22 mA
光学系	平行
平行化	Montel-P 光学素子を使用
発散角	全方向に対して 0.04。以下
ビームサイズ	$0.05 \times 1.0 \text{ mm}^2$
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ー
解析	Leoptos

表 4-3 XRR 測定条件

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。

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

表 4-4 2D-XRD の測定条件



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、sin² ψ 法を用いて応 力 σ と無歪時の格子定数(unstrained lattice parameter) a_{us} 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、

$$\varepsilon_{\psi} = \frac{1+\nu}{E}\sigma\sin^{2}\psi - \frac{2\nu}{E}\sigma$$
ここで、Eはヤング率、vはポアソン比である
(4-1)

となる。本式より、ひずみ $\varepsilon_{\psi} \varepsilon \sin^2 \psi$ に対してプロットすれば、傾きは(1+ ν) σ/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。

装置名	ION-TOF GmbH 社製 TOF-SIMS 5-100-AD	
一次イオン		
イオン種	Bi ₃ ⁺⁺	
加速電圧	60 kV	
電流	約 0.1 pA	
ドーズ密度	約 10 ¹³ /cm ²	
照射領域	$100 \times 100 \ \mu \ \mathrm{m}^2$	
質量分析	飛行時間型	
分解能	11,000@29u (FWHM)	
分析した2次イオンの価数	-1 価	
スパッタイオンガン		
イオン種	Cs	
加速電圧	500 V	
イオン電流	約 20 nA	
スパッタ領域	$300 \times 300 \mu \mathrm{m}^2$	
その他	中和ガン on	

表 4-5 TOF-SIMS 装置の詳細と測定条件

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の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、20軸を走査することなく、20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。

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	ラインフォーカス型	
ターゲット	Cu 回転陽極	
電圧・電流	35 kV, 300 mA (10.5 kW)	
測定に用いた X 綉	CuKa ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)	
加熱機構	抵抗加熱	
発熱调	I Pt 板	
	(試料は Pt 板上に設置される)	
加熱速度	20 °C/min., 20°C/step	
温度範囲	室温~500 ℃	
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	Fixed Scan(検出器固定)	
範囲	$2\theta \ \car{s} \ 34 \ \ \ 44^{\circ}$	
積分時間	60 sec.	

表 4-6 本研究で用いた in-situ 高温 XRD 装置の詳細





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、 AIN 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 AIN 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。 第4章



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)

	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

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

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 AIN の界面は原子面 数層のオーダーで平滑であるといえる。





(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℃, 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_{AN}と 111_{Pt}のみが検出されているので、AIN 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 $d_{(111)Pt}$ 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 sin²w 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]。

$$I(K_z) = \frac{\sin^2(nK_zd)}{\sin^2(K_zd)}$$

$$\Box \subset \mathfrak{S} |K_z| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$
(\$\pi 4-2\$)



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、CuKa(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,,,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10⁴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*_{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の半値幅からもとめた Pt 結晶粒の厚み(*t*_{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、AIN 層により誘起されれており、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も思われる。

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 AIN 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*_{Pt} = 2.5 nm, (b) *t*_{Pt} = 6 nm, (c) *t*_{Pt} = 12 nm の試料

灰色:測定結果

赤色: *t*_{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*_{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、AIN 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 AIN/Pt/AIN 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ようになること 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_{AIN} と 111_{Pt} は、中心において強度が強いので、(001)AIN と(111)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 free 11 \hat{I}_{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°のおける111_{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20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℃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℃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, ψ=0°)と 111_{Pt}(赤線, ψ=70.5°)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 $\overline{1}_{Pt}$ を測定し、sin² ψ 法(式 4-1)を用

いて応力と無歪時の格子定数(unstlained 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 AIN 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、AIN 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9nm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化し、+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 ($t_{Pt} = 3 \text{ nm}$)の場合は、600[°]C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*_{Pt} = 3 nmの試料が一番遅い。
- よって、Pt層の厚みが3nm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、 $t_{Pt} > 6$ nm では、Pt層の厚みに依存せず 0.997 程度、 $t_{Pt} < 6$ 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、 $t_{Pt} < 6$ 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。

試料の	冓造	劫加工田	111 0 2 -		六 十	無歪時の格子定
t _{Pt} /nm	$t_{\rm AIN}$	恐处垤 泪庙/℃	111 _{Pt} のヒー カ位置 パ	111 _{Pt} のピー	ሥርጉፓ መ ለበር ስ	数(正規化済)
	/nm	温度/し	ク位直	ク位置 /	0 /IVIPa	$a_{\rm u.s.}/a_{\rm bulk}$
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

表 4-9 Pt 層の厚みが約 3 nm の試料について 111_{Pt} と 111_{Pt}を測定した結果



試料構造: AIN(t_{AIN})/Pt(t_{Pt})/AIN(t_{AIN})/石英ガラス

図 4-12 Pt 層の厚み 3 nm の試料について sin² ψ 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 sin² ψ 法により解析した結果 試料構造: AIN/Pt(*t*_{Pt})/AIN/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 sin² ψ 法により解析した結果 試料構造: AIN/Pt(t_{Pt})/AIN/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℃熱処理試料の傾向を示している) なお、*t*_P=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*_{Pt} < 6 nm では、*t*_{Pt} が小さい程、圧縮応力になる傾向がある
- *t*_{Pt} > 6 nm では、*t*_{Pt} に依らずほぼ一定の引張応力(+ 500 MPa)である
- *t*_{Pt} = 5 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 わかる。

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° C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。 $t_{Pt}=5$ 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、 $t_{Pt}<5$ nm では増加傾向、 $t_{Pt}>5$ 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と、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ので、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*Pt > 6 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℃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、AIN 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、AIN 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 N_2 が分解され、N⁻、N³⁻等、または、 N_2 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- N_2 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]。

物質	20℃における線熱膨張係数
Pt	$8.8 imes 10^{-6}$
AIN	a 軸方向:4.2×10 ⁻⁶
	c 軸方向:5.3×10 ⁻⁶
石英	約 0.5×10 ⁻⁶

表 4-10 バルクの線熱膨張係数[7,8]

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 4-18 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)





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*_{Pt} = 48 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、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、AIN/Pt/AIN 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 AIN⁻→Pt⁻→AIN⁻→SiO₂⁻と変化したので、AIN/Pt/AIN/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 AIN 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℃熱処理後

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

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

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、N₂は解離するとN³⁺等の正イオンにもN³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-N₂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-N₂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 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_{AN} 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℃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_{AN} 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





そこで、111_{Pt}のピーク位置から Pt(111)の面間隔($d_{(111)Pt}$)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℃まで昇温 する過程での $d_{(111)Pt}$ は、他の過程と比べ比較的大きな値から始まり、①150~350℃において大 きく収縮し、②それ以降(400 から 600℃)ではほぼ一定の値を取るとわかる。対して 600℃ から室温に降温する過程では、温度と共に $d_{(111)Pt}$ 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 $d_{(111)Pt}$ 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℃→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、AIN 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_{111Pt}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_{111Pt}は小さな値のところ で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℃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。

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

表 4-13 d_{(111)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℃までの平均値)

4.3.8 プリミティブ格子を用いて 2D-XRD の結果を解析

これまでは、 $\sin^2 \psi$ 法により 2D-XRD の測定結果を、無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。

sin²ψ 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 a'に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(a', a')と $\sin^2 \psi$ 法での($\sigma, a_{u.s.}$)との関係を調べたところ図 4-27 の様である。おおむね、a'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 sin² ψ 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($a', a'/a'_{bulk}$)と $\sin^2 \psi$ 法での($\sigma, a_{u.s}/a_{bulk}$)との関係 応力を受けていないバルク Ptの位置は O 点($60^\circ, 1$)である。そして、応力を受けた場合、 $a_{u.s}/a_{bulk}$ = 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は、 $\sigma = 0$ の赤線上を動く。例えば、A 点では、($a', a'/a'_{bulk}$) = (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 (a')
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
	a' a'

図 4-28 $sin^2 \psi$ 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(111) 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 a'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 a'を求めることができる。

$$\frac{1}{(d_{111})^2} = \frac{1}{(d_{111}')^2} = \frac{(1^2 + 1^2 + 1^2)\sin^2\alpha' + 2(1 + 1 + 1)(\cos^2\alpha' - \cos\alpha')}{(a')^2(1 - 3\cos^2\alpha' + 2\cos^3\alpha')}$$
$$\frac{1}{(d_{11\bar{1}})^2} = \frac{1}{(d_{00\bar{1}}')^2} = \frac{(0^2 + 0^2 + 1^2)\sin^2\alpha' + 2(0 + 0 + 0)(\cos^2\alpha' - \cos\alpha')}{(a')^2(1 - 3\cos^2\alpha' + 2\cos^3\alpha')}$$
$$d_{111} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{11\bar{1}}}, d_{11\bar{1}} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{11\bar{1}}}$$

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、($a', a'/a'_{bulk}$)にてプロットした結果を示す。左上の地点($a'/a'_{bulk} \approx 1.01$)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、($a', a'/a'_{bulk}$)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、甲 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°,1)を通過して、右下へと移動することが分かる。300~400℃ 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、400~600℃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 線上に戻るといえる。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_{Pt} < 約6 nm)では α' < 60 °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、面垂直方向に延び 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、 $a'/a'_{bulk} = 1.01$, a' = 59° に収束している。バルク Pt の $a'/a'_{bulk} = 1$, a' = 60° 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、N₂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。

第4章	

試料の構造		赤巾 加 工田	111 $\oplus \mathbb{H}^{\circ}$	<u>-</u>		
t _{Pt} ∕nm	t _{AlN} /nm	蒸処埕 温度/℃	http://oce	111 _{Pt} のビー ク位置 <i>パ</i>	α'	$a'/a'_{\rm bulk}$
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

表 4-14 Pt 層の厚みが約 3 nm の試料について 111Pt と 111 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: AIN(t_{AIN})/Pt(t_{Pt})/AIN(t_{AIN})/石英ガラス



61.2

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($f_{Pt} > 9 nm$):引張応力を受け、転位などが働いている。少し薄い時($f_{Pt} = 6 nm$):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($f_{Pt} < 6 nm$):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。 第4章



 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。

第4章

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 AIN/Pt/AIN 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線評価一基礎と応用,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 AIN/Pt界面における方位関係とAIN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. Loebl 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 5: (111)Pt//(001)AlN, [110]Pt//[100]AlN

M. Akiyama ら: (111)Pt//(001)AlN, [110]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 AIN との 多層化により Pt 層・AIN 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 AIN 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、AIN 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。AIN 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/AIN ナノ多層薄膜中の AIN 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 AIN 層の界面、及 び、AIN 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 AIN 層(AIN cap layer)は、Pt/AIN 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

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

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

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

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、<100>入射から観察したときの AIN 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。

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

表 5-3 R005 透過型電子顕微鏡観察時の条件

5.2.3 AIN の極性と見え方

AIN の極性は、AI 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、AIN 格子模型のスナップショット、及び、<100>方向(=<2110>方向)から見たときの様子を示す。図より、<100>方向から観察した場合、AI 原子に対して N 原子が下にある場合は、AI 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、AI (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 AIN 格子の模型(上段)、及び、<100>方向から見たときの様子(下段) (a) AI 極成長, (b) N 極成長

AI 極性では AI 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 AI 原子の斜め上(右上、左上)に見える。なお、AI 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、[001]成長である。

5.3 結果と考察

5.3.1 AIN 層の極性

図 5-3 に Pt/AIN 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 AIN 層は多結 晶的であるが、Pt 層の上に堆積された AIN 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 AIN 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 AIN 層は 5 層含まれるが、上の AIN 層ほど(表面に近い AIN 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、AIN 層の配向性は更に向上するようである。また、AIN 粒の面内粒径は、10 nm 程度である。

次に、Pt 層上の AIN 層の HAADF 像を図 5-4 に示す。AIN 層では、AI 原子とN 原子が分離して観察され、AI に対する N の位置より、AIN の結晶構造は、六方晶系の Wurtzite 構造、 かつ、AIN の極性は N 極性(又は、(0001)、-c 極)とわかる。同様にして、他の AIN 粒を観 察していったところ、いずれの AIN 層、AIN 層のどの面内の場所においても AIN 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 AIN が成長し ているといえる。

その他、Pt(111)上に AIN の(002)面が 3~4 層堆積した時点で、AIN 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 AIN 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、AIN/Pt 界面は、酸 素フリーであると考えられる。



図 5-3 Pt/AIN 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/AIN ナノ多層薄膜中の AIN 層の極性

5.3.2 AlN 層と Pt 層との界面

次に、Pt層とAIN層との界面における HAADF像とAIN/Pt界面の模式図を図 5-6(a)に示 す。HAADF像によると、PtとAIN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AINへと切り替わっている。また、Pt(111)とAIN(001) 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、AI原子がPt 原子の直上に来る場合(赤矢印)とAI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)Pt//(001)AlN, [110]Pt//[100]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/(001)AlN, [110]Pt//[100]AlN と考えられる。本方位関 係は、H.P. Loebl らより予想され、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。



(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℃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//(001)AlN, [110]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*_{100AIN} = 0.3110 nm, *d*_{110Pt} = 0.2775 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℃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//(001)AlN, [110]Pt//[100]AlN の方位関係を仮定して描いた図(計算結果)

5.4 AIN 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 AIN 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、AIN 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、AI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。

- AI ガンにかかるガン電圧と、AI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、AI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、AI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。



(b) SIMS による AIN 薄膜の分析



図 5-9 TOF-SIMS 分析より得られた AIN 薄膜のマススペクトル

図 5-9 に、TOF-SIMS 装置により AIN 薄膜を分析しているときのマススペクトルを示す。 それによると、量の多い順に、Al₂N⁻、AIN⁻、AI⁻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、AI が完全に窒化されている AIN であっても、かなり金属過剰の状態で、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。AI 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 AIN よりも金属的であることを考慮に入 れると、AI ガン付近において多少ガスが濃縮されていたとしても、AI ターゲットから叩き出 された AI と N の集合体は、N₂分子と遭遇することなく、金属過剰の状態で基板に到達すると 思われる。

次に、Alターゲットから叩き出された、Al₂N、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、N₂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 Al₂N、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、 Al₂N 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、Al₂N 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)Pt/(00Ī)AlN, [1Ī0]Pt/[100]AlN) になったものと考えられる。ところで、Al₂N 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、Al₂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 AIN 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、 AIN の成長は、ダイマーである AI-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(Al₂N)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ことが求め られている。



図 5-10 N極性 AIN の成長過程 (a) AIN 堆積初期段階、(b) N極性の AIN が成長する様子

5.5 結言

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

- Pt 上の AIN 層は、(001) (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AINの堆積を開始したらすぐに決定される。具体的には、AI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、Al₂N 等であることに由来すると 思われる。
- Pt と AIN との界面は、(111)Pt//(001)AIN, [110]Pt//[100]AIN なる方位関係を有していたが、この関係は、AIN が Pt 層に堆積する際、Pt と AI 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 AIN 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 AIN 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_{100AIN} 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/AIN 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。 $d_{100AIN} = 0.3110$ nm より 計算すると、そのような金属の格子定数は、 $0.3110 \times \sqrt{2} = 0.4398$ 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)なども可能かもしれない。

参考文献

- [1] H.P. Loebl 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

AIN 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AIN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、AIN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 AI を採用し、AI/AIN 多層薄膜を目指すことにする。AI/AIN 系 は、後述のように、同一のターゲット(AI 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 AIN 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 AIN の成 長を研究するためには、酸素フリーな AIN/(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 AI/AIN 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-N2 混合ガスを用いる。混合ガス中の N2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、AI薄膜を堆積させるときには Arを、AIN薄膜を堆積させるときには Ar-N2 を真空容器に導入する必要があり、AI層の上に AIN層を堆積させる場合、スパッタ ガスを Arから Ar-N2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 AIN 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) AI 上に AIN 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 AIN/AI 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 AIN 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。

- AI と N の化合物は、AIN のみと知られている[5]。更に、AIN は line phase として描 かれているので、熱力学的には、AI: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 AI もしくは AIN 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、AI 成膜後、
 即座に AIN が堆積する。そのため、清浄な(酸素フリーな) AI 上に AIN を作製する
 ことが可能である。(AIN→AI 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/AIN 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 AIN/AI/AIN 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 AIN/AI/AIN 多層薄膜の作製プロセス

そのようにして作製した Al/AIN 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 AIN 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。

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

表 6-1 Al、及び、AlNの成膜条件



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、AIN/AI/AIN 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いえる。

ガス切り替にかかる時間は、AIN→AI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、AIでは1.2 nm (Al(111)面では6層に相当)、AINに換算すると0.12 nm (AIN の原子面0.5層に相当)である。このことから、Al/AIN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(AIN→AI)よりも、流量を制御しながらガスを流す過程(AI→AIN)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、AI換算では2nm、AIN換算では0.2nm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、AIN/AI/AIN 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_{AN} と 111_{AI}と判明したので、多層膜には、AIN と AI 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、AIN/AI/AIN 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、AIN 結晶の厚み方向 の厚さは 7 nm、AI 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、AIN の厚みは 9 nm、AI の厚みは 23 nm であったので妥当な結果である。



図 6-7 AIN/AI/AIN ナノ多層薄膜の XRD 結果

6.3.3 断面 TEM 観察結果

次に、AIN/AI/AIN 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 AIN、その上の層は AIN 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。 AIN 層と AI 層との界面は、数 nm オーダーで平滑であった。なお、AI 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_{AIN}、及び、111_{AI}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 AIN は多結晶だが、その上に積んだ AI は(111)配向、更にその上に積んだ AIN は C 軸配向していると判明した。このことは、Pt/AIN ナノ多層薄膜と同様の傾向である。面内粒径は、AI は 20 nm 程度、AIN は 10 nm 程度とわかる。



図 6-8 AIN/AI/AIN 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_{AIN} と 111_{AI} 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 AIN 層は、多結晶的で あるが、その上の AI 層は(111)配向、更にその上の AIN 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、AI 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 AI から AIN へと遷移していることが分かる。このことから、AI 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、AI 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、AI上に堆積された AIN は、AI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 AI極性であったので、90%を超えて AI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(AI(111)面に換算して 2 ~4原子面程度)を経て、AIから AIN へと切り替わっていた。界面での方位関係は、Pt/AIN の時と同様であると思われる。



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



図 6-10 AIN/AI における STEM-HAADF 像 AI と N との位置関係より、AI 極性の AIN 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、N₂ ガスの分圧を制御するだけで、Al/AIN ナノ多層薄膜を実現できる。
 更に、Al 層と AIN 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 AIN 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 AI 層上の AIN 層は、AI 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、AI と AIN 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、AIの堆積レートは、AIN のレ ートの 10 倍である。

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

AI 成膜中に N₂ガスを導入すると、導入された N₂ガスは、AI ターゲット、及び、堆積中の AI 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、N₂は3本の結合のうち1本を外して、AI 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 AI 原子は、成膜圧力における N₂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れれる。そして、AI 上に吸着していた N 原子と結合し、その瞬間に、AI 極性 AIN 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 AI 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、AI 極性の AIN 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) N₂ガス導入直後、(c) AlN 堆積時

なお、AI 供給過剰の時は、AI 極性の AIN 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、AI 供給過剰の条件から AIN 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

第6章

ガスを連続的に切り替えるだけで、Al/AIN 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) AIN/AI 界面を形成出来ているものと考えられる。
- 多結晶 AIN 上の AI 層は(111)配向し、その上に堆積させた AIN 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。
- AI 上では、AI 極性の AIN 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 AIN の極性を 決定しているものと考えられる。金属の性質と、AIN 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、AI極性のAINが成長する
- 窒化しない金属上では、N極性のAIN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/AIN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/AIN ナノ多層薄膜の応用例を示す。7.1節では、 Pt/AIN 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/AIN ナノ多層薄膜の AIN 層は強く C 軸配向しているので、C 軸配向性 AIN 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 AIN 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 *A* に対応するブラック反射により 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/AIN 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 AIN/Pt の2層セットを5回積層した 図 7-1-2 のような(AIN/Pt)₅/AIN/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 θ =0.6[°] 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 θ =1.2[°] 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/AIN 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℃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℃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℃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℃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/AIN 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℃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/AIN 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 AIN 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(AIN/Pt)₅/AIN/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℃熱処理後, (c) 400℃熱処理後, (d) 600℃熱処理後, (e) 800℃熱処理後

試料	Pt 層の 厚さ <i>t</i> _{Pt} / nm	界面粗さ / nm	AlN 層の 厚さ _{tAIN} /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					

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

これまでの結果より、Pt/AIN 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℃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℃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-AIN 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 AIN 薄膜を得るためのバッファー層としての

金属/AIN ナノ多層薄膜

7.2.1 緒言

AIN 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、AIN 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、AIN 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/AIN ナノ多層薄膜を取り扱ってきたが、本 多層薄膜中の AIN 層は、強く C 軸配向を示している。そこで、Pt/AIN 多層薄膜を種結晶(バ ッファー層)として、その上に AIN を厚く堆積させることにより、比較的厚い C 軸配向性 AIN 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/AIN ナノ多層 薄膜により、C 軸配向性 AIN 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 AIN 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 (バッファー層無し): AlN*(300 nm)/基板
- A-2 (バッファー層有り): 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 (バッファー層無し): AlN(1150 nm)/Si
- B-2 (バッファー層有り): AlN(1150 nm)/Pt(13 nm)/Si
- B-3 (バッファー層有り): 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 (バッファー層無し): AlN(300 nm)/基板
- C-2 (バッファー層有り): 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

背圧	$< 7 \times 10^{-5}$ 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	99 .999 % • φ 50 mm
Pt	99.95 % • φ 25 mm
ターゲット-基板間の距離	
Alガン	約 55 mm
Pt ガン	約 70 mm
ガン電源	直流・電流一定、同時点灯
Alガン	約 0.26kV×500 mA (約 130W)
Pt ガン	約 0.41 kV×10 mA (約 4W)
堆積速度	
AIN	8.6nm/min.
Pt	2.6 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 7-2-1 成膜装置 Bの詳細、及び、成膜条件



図 7-2-2 成膜装置 C の模式図

背圧	$< 5 \times 10^{-5}$ Pa
スパッタリングガス	
Ar	M.F.C.により 3.5 sccm 導入
N ₂	M.F.C.により 1.5 sccm 導入
スパッタリング圧	0.20 Pa
	(うち $P_{\rm Ar} = (4/(4+2)) \times 0.50 = 0.33$ Pa
	$P_{\rm N2} = (2/(4+2)) \times 0.50 = 0.17 {\rm Pa}$
	$P_{\rm N2}/(P_{\rm Ar}+P_{\rm N2}) = 0.33 = 33\%)$
ガンの種類	対向型
ターゲット材料のサイズ	
Al	φ 100 mm
Co-Pt 合金	φ 100mm
ガン電源	直流・電流一定、同時点灯
Alガン	約 0.4 kV×200mA (約 80 W)
Co(Pt)ガン	約 0.9kV×100 mA (約 90W)
堆積速度	
AIN	5.4 nm/min.
Co(Pt)	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 20、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。

第7章

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。AIN 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/AIN)₄バッファー層の上に、厚い AIN 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 AIN 層は、AIN 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、バッファー層無しの 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、バッファー層の上に AIN 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*=0,1,2,3,,,)のスポットが出 現していたので、AIN 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、AIN 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 (バッファー層無し)、(c & d) 試料 A-2 (バッファー層有り)

次に、AIN の堆積初期段階における断面 HRTEM 像を図 7-2-5 に示す。バッファー層無し 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、AIN 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、AIN の配向性を制御するだけでなく、 AIN 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 アー層が無い試料(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 AIN は C 軸配向の核しか形成されないの 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、バッファー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。



(a) 試料 A-1 (バッファー層無し)、(b) 試料 A-2 (バッファー層有り) 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_{AN} と 101_{AN} のピークが検出され たので、AIN 薄膜は、多結晶とわかる。対して、バッファー層有りの試料 A-2 においては、強 い 002_{AN} ピークが観察されるので、AIN 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、バッファー層を用いることにより、AIN の配向性は 1000 倍向上している と判明した。試料 A-2 の 002_{AN} 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_{AIN}、及び、102_{AIN}の極点図である。002 極は、中心に集中しているので、 AIN 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。



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



図 7-2-7 試料 A-2 (バッファー層有り)の 002_{AIN} ピークにおけるロッキングカーブ 挿入図は、AIN 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 ($R_a = 0.8$ 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 バッファー上の 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、バッファー層の 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、バッファー層上に AIN 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、本バッファー層に含まれる Pt 層の厚みは、2.5 nm×4回 = 10 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、AIN 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(バッファー層無し)、(b) 試料 A-2(バッファー層有り)



図 7-2-9 試料 A-2(バッファー層有り)の Pt/AIN バッファー上の AIN 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 (バッファー層無し)、(b) 試料 A-2 (バッファー層有り)

-137-

第7章

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。 バッファー層無しの試料、及び、バッファー層有り試料、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、バッファー無しの試料は、多結晶である。一方、バ ッファーを導入した試料では、バッファー層近くから 300 nm 位までの範囲では AIN 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、AIN の堆積初期における HRTEM 像を示す。AIN 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、バッファー層としての 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。バッファー層無しの時(試料 B-1)は AIN 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 AIN 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 AIN 層の 2 層からな るバッファーを導入すると、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 AIN 薄膜の堆積初期段階における HRTEM 像 (a) B-1 試料(バッファー層無し)、(b) B-3 試料(バッファー層有り) 格子像より、バッファー層無しの場合は、アモルファス的な層を経てから多結晶的な AIN が形成 されているとわかる。一方、バッファー上の AIN 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、バッファー層を導入するにつれ、AIN 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。このことからも、バッファー層 を導入することにより AIN 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、AIN/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_{AIN} 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、AIN 薄膜の応力状態が分かり、いずれの AIN 薄膜も面内方向に引張応力を受けていた。具体的にはAIN/Si は+595 MPa, AIN/Pt/Si は+409 MPa, AIN/Pt/AIN/Si は+364 MPa であると判明した。これより、バッファー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、バッファー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: AIN/Si, (b) 試料 B-2: AIN/Pt/Si, (c) 試料 B-3: AIN/Pt/AIN/Si



図 7-2-15 103_{AN}を用いて sin² ψ 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_{AN} を用いた暗視野像によると、試料 C-1 はほとんと多結晶であるが、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、AIN 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 AIN 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 AIN 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 AIN 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_{AN} 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_{AN}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_{AN}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 (バッファー層無)と、(b) 試料 C-2 (バッファー層有) 左から明視野像、基板に垂直な方向の 002_{AN}を用いた暗視野像、SAED パターン





図 7-2-18 試料 C-2の STEM-HAADF 像 Co(Pt)層上の AIN 薄膜を観察している。AI 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 AIN 薄膜の形成模式図 (a) バッファー層無し、(b) バッファー層有り

なお、矢印は、AINの[001]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。バッファー層無しの試料では、 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 AIN 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)層をバッファーとして導入した試料では、N 極性 AIN 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 AIN 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/AIN ナノ多層薄膜は、極性の揃った C 軸配向性 AIN 薄膜を得るためのバッファー層として用いることが可能であった。Pt/AIN ナノ多層薄膜は、次の点で 一般的なバッファー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、AIN 層に て終端できる。
- Pt/AIN ナノ多層薄膜中の AIN 層は、N 極性と判明しているので、本バッファーを用いることで N 極性の AIN 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AINの結晶化を促進する効果があるので、AIN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AIN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/AIN ナノ多層薄膜は、AIN 層の配向性を制御す るバッファー層として、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 AIN 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、AIN 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/AIN 多層薄膜をガス連続切替法により作製すると、AIN 薄膜はAI 極性にて成長する。そのため、Al/AIN 多層薄膜をバッファー層として用いれば、厚 い AI 極性の AIN 薄膜も得ることが可能と考えられる。よって、金属/AIN ナノ多層薄膜は、 AIN 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 AIN 薄膜の作製が可 能であるといえる。

7.3 C 軸配向性 AIN 薄膜に含まれる積層欠陥

前節にて作製した C 軸配向性 AIN 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 AIN の結晶構造と積層欠陥

AIN 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、AI 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、AI 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、AI 層と同じ並びをし、AI 原子の直上の位置である。更にその上の AI 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 AI 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、AIN の結晶は、A 面位置の AI 層があり、その上に A 面位置の N 層、その上に B 面位置の AI 層、その上に B 面位置の N 層、その上に A 面位置の AI 層、その上に A 面位置の N 層、その上に B 面位置の AI 層、、、、が積層されているといえる。そこで、A 面位置の AI 層 を A_{AI}、A 面位置の N 層を A_N、B 面位置の AI 層を B_{AI}、B 面位置の N 層を B_Nとすると、 (A_{AI}A_NB_{AI}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_{AI}A_N, B = B_AB_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 AIN 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 AIN、(ACB)_n や(CAB)_n は Zinc-Blende 構造の AIN である。

ここで、欠陥が全く無い AIN 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 AIN の場合、AI 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 AIN では、AI 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。

历代	~	-77-
弔	1	早

	Wurtzite構造のAlN	Zinc-Blende構造のAlN	凡例
	•. •. •. •. •. •.		
	•. •. •. •. •. •.) 	• Al
[100]	•. •. •. •. •. •.	•. •. •. •. •. •	• N
7.64	•. •. •. •. •. •.	. •. •. •. •. •.	7002
八名	_ •. •. •. •. •. •.	
	•. •. •. •. •. •	•. •. •. •. •. •	1 nm
	- •. •. •. •. •. •.	. •. •. •. •. •.	
	•. •. •. •. •. •.). •. •. •. •. •.	
		•. •. •. •. •. •	
[010]	•. •. •. •. •. •.		
	•. •. •. •. •. •.). •. •. •. •. •.	
人射	•. •. •. •. •. •.	•. •. •. •. •. •.	
	•, •, •, •, •, •,		
	•. •. •. •. •. •.). •. •. •. •. •.	
[īī0] 入射	•. •. •. •. •. •.). •. •. •. •. •.	
		•. •. •. •. •. •	
	•. •. •. •. •. •.		
). •. •. •. •. •.	
	•. •. •. •. •. •.	•. •. •. •. •. •	
	•. •. •. •. •. •.		
	•. •. •. •. •. •.). •. •. •. •. •.	

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

(AB), 積層が Wurtzite 構造 AIN 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 AIN 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(AI 極性)である。図より、[100]、[010]、[110]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、[100]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、AIN 結晶を C 軸周りに回転させると、AI 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 AI 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す 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、 <u>右、右</u>、左、右、左などとなる。欠陥の位置は、<u>右、右</u>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
- $2 \square : (AB)_n (AC)_m$
- $3 \square$: $(AB)_n$ - $(CA)_m$
- $4 \square : (AB)_n$ -C-(AB)_m
- $(2+2)\square$: $(AB)_n$ -C- $(BA)_m$
- 5 \square : (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。

	$(AB)_n$ - $(AC)_m$	$(AB)_n$ - $(CA)_m$	凡例
[100] 入射	↑ ↓ () 2回	30	• Al • N
194 of 194 of 194 of 194	. •. •. •. •. •. •. •. [100]), 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0), 0, 0, 0, 0, 0, 0	<u>1 nm</u>
[010] 入射			
[īī0] 入射			

図 7-3-3 積層欠陥の種類と見え方(タイプ①)(計算結果)

	$(AB)_n$ -C- $(BA)_m$	$(AB)_n$ -C- $(AB)_m$	凡例
[100] 入射	(2+ 2回	4回	• Al • N 1 nm
[010] 入射			
[īī0] 入射			

図 7-3-3(続) 積層欠陥の種類と見え方(タイプ②)(計算結果)

	$(AB)_n$ -CA- $(BC)_m$	$(AB)_n$ -CA- $(CB)_m$	凡例
[100] 入射	5回	2+ 3回	• Al • N
			<u>1 nm</u>
[010] 入射			
[īī0] 入射			

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-(AC)_m欠陥、及び、(AB)_n-(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-(AC)_m(5回)、(AB)_n-(CA)_m(1回)
- ② 1 層余分に入るタイプ: (AB)_n-C-(BA)_m(0回)、(AB)_n-C-(AB)_m(0回)
- ③ 2 層余分に入るタイプ: (AB)_n-CA-(BC)_m(0回)、(AB)_n-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、

第7章

同じ方向に続く回数で分類すると以下の通りであった。

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

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 AIN 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 AIN になっている といえる。そして、Zinc-Blende 構造の AIN は、Wurtzite 構造の AIN 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れれる。



図 7-3-4 積層欠陥を含む C 軸配向性 AIN 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型の欠陥であるとわかる。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も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、AIN 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 AIN 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 AIN 薄膜に含まれる積層欠陥は、AI 原子と N 原子が区別できるような<100> 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、<100>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 AIN 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、AI 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。AI 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AIN であるので、なるべく、不安定な Zinc-Blende 構造の AIN 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も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. Loebl et al., J Electroceram. 12, 109 (2004).

[13] H.P. Loebl 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線評価一基礎と応用,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/AIN ナノ多層薄膜中の AIN

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/AIN 系を、第二の方法の典型例として Al/AIN 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 AIN 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 AIN 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 わせたことによると考えられる。

8.2 AIN 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「AIN/(金属)/AIN」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AIN層の界面は平滑である。
- AIN に埋め込まれることにより安定化しているので、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、AIN 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℃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 AIN 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 AIN 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以上の場合は、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6nm以下の場合は、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9nm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/AIN ナノ多層薄膜中の AIN

高配向の(111)Pt 上では、AlN は、(111)Pt[110]//(001)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

- 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、Al₂N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、Al₂N が堆積してくる前に、スパッタガス中の N₂ 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 AIN 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/AIN ナノ多層薄膜は、以下の点で、C 軸配向性 AIN 薄膜を成長さ せるためのバッファー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 AIN 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てすむ(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 AIN 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 AIN 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/AIN 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/AIN 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/AIN 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/AIN 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 AIN は C 軸配向するようになるとわかった。

第4章「AIN 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、AIN 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。

結論

第5章「AIN/Pt界面における方位関係とAINの成長様式」では、PtとAIN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AINの成長過程を推定した。

第6章「ガス連続切替による Al/AIN 多層薄膜の作製と AIN の極性」では、ガス連続切り 替えにより、Al/AIN 多層薄膜を作製し、窒化する金属(Al)上での AIN 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 AIN の極性を決定 していることを示した。

第7章「金属/AIN 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/AIN ナノ 多層薄膜の応用例を示した。Pt/AIN 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/AIN ナノ多層薄膜中の AIN 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 AIN 薄膜を成長させることができた。更に、そのような AIN 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 皆様に感謝申し上げます。

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/AIN 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 Marerials 2007, p105-108 (2007).

春本高志、史蹟、中村吉男、"A1N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).