

「スパッタ法による結晶薄膜の自己組織的構造形成とその応用」

Yoshiko TSUJI

辻 佳子

Department of Chemical System Engineering

Graduate School of Engineering

The University of Tokyo

Tokyo, Japan

March 2006



## ABSTRACT

テクノロジーの持続的発展のためには、ある目的のために研究者が試行錯誤を繰り返して新たに得た知見を十分に理解した上で新たな知識を構築し、蓄積することが重要である。そして、それらと既存の知識の中から必要な知識を抽出し、つなげることによりさまざまな開発があらかじめよく設計された上で実行されることになる。機能性材料テクノロジーは「プロセス」、「構造」、「機能」の3要素から構成されており、従来のデバイス研究では合目的な「機能」を発現されるために、「プロセス」を制御する手法が主流であった。本来、「プロセス」制御により決定するのは「構造」であり、その決定された「構造」により「機能」が決定する。実際に「構造」「機能」の相関関係を対象にした研究も現在では多い。しかし、「プロセス」「構造」については未だ現象論にとどまりがちである。また、材料・デバイス作製におけるプロセスは、「人為的操作」と「自己組織的現象」に大別することができ、前者については既に理解が進んでいるが、後者についてはその過程の理解が進んでいないのが現状である。

そこで本論文では、目的の構造をもった材料を形成するテクノロジーとして、ドライプロセスの中でも特にスパッタリングプロセスにおける自己組織的現象に注目し、構造形成のメカニズムを理解した上でそれらの知識を用いてデバイス応用展開を試みた。

第2章では、スパッタリングプロセスによる非エピタキシャル成長における自己組織的構造形成についてまとめた。成長過程を、成膜初期における核発生過程、隣接核同士が接触し連続膜になる核成長過程（ここまでを核形成過程と呼ぶ）と、膜成長過程に分けて考え、それぞれの過程を実験的に理解し、構造形成、特に結晶が基板表面に垂直な方向にある特定の面方位をもつ配向メカニズムについて整理を行い、新しい要素知識を構築した。材料としては、反応性スパッタリング法で作製され NaCl 型結晶構造を有する窒化物の TiN と TaN、非反応性スパッタリング法で作製され fcc 結晶構造を有する物質の Cu を取り上げた。各節ではそれぞれの材料について現在までに提案されている「プロセス」と「構造」の現象論的な相関関係を整理した後、成膜初期の核形成の状態は主に透過型電子線顕微鏡を用いて評価し、膜成長については主に X 線回折を用いて評価をした。それらの結果から、核形成と膜成長について材料および非反応性・反応性スパッタという手法の枠を取り除き、以下のようにまとめた。

核発生の段階は、アモルファス粒子またはアモルファス連続膜の発生が起こり、その核の形状は成膜層の基板に対するぬれ性の違いによって球状、半球状、連続膜となった。続いてランダム配向した結晶核の発生が起こった。その後、それらのマイグレーションによる合一、または3次元的成長と隣接核同士の接触による合一を経て、結晶連続膜となった。こ

の段階で、核のサイズと数密度が成膜種の拡散過程により決定する。Ostwald ripening のような粒子表面でのモノマーの拡散による数密度変化は、熱力学的平衡論で説明できる。しかし、今回観察された結晶核のマイグレーションによる数密度変化は、堆積速度と拡散速度のバランスで決定されると考えられる。また、結晶核の 3 次元的成長と隣接核同士の接触による数密度変化は、堆積速度と核発生速度のバランスで決定されると考えられる。このように核形成において、形状（単位構造）は熱力学的平衡論支配によって決定されるが、数密度やサイズ（集合構造）は速度論支配によって決定されることがわかった。

膜成長の段階で最終的な膜の配向が決定するが、この過程で columnar な柱状成長と conic な柱状成長が観察された。この段階は、プロセス条件下で表面または固相における構造再構成が起こるか否かで整理できる。まず、表面および固相での再構成が起こりにくい時は形成される膜はアモルファスとなるが、表面での再構成の起こる程度により多結晶、さらには柱状結晶となる。次に、それぞれの状態で固相での再構成が支配的になると、アモルファスでは等方的な結晶化が起こり多結晶、さらには板上結晶となる。また、柱状結晶では Thompson が蒸着プロセスによる膜構造決定メカニズムとして提案されている「結晶成長モデル」のように板状結晶となる。スパッタリングプロセスで薄膜を形成する場合、主には多結晶膜や柱状結晶膜、板上結晶膜の形成を目的としている。多結晶膜ではランダム配向となり、板上結晶膜では表面エネルギーが最小となる面に配向する。しかし、柱状結晶膜の配向は 2 つに分類して考えることができる。まず、核形成の段階でランダム配向な核が形成された場合、成長速度の面方位依存性が小さいとその方位を保ったまま成長を続け columnar な柱状構造となるが、成長速度の面方位依存性が大きいと Evolutionary Selection 成長し conic な柱状構造となり、成膜条件下で速く成長する面方位が膜全体の配向を決定する。それに対して核形成の段階で結晶方位がそろっている場合、成長速度の面方位依存性の大小にかかわらず columnar に柱状成長することになる。成長速度の面方位依存性は、CVD プロセスでは付着確率の面方位依存性により発現すると考えられてきたが、スパッタリングプロセスのように付着確率が面方位にかかわらず 1 の場合でも、一つの結晶を覆う面方位（単位構造）がウルフの作図法で求められる熱力学的平衡構造になることにより発現し、その結果膜全体の配向（集合構造）が決定されると言える。

このように、核発生、核成長により連続膜が形成され膜成長に至るまでの過程を、個々の材料別な知見としてではなく、プロセスと構造の関係を一般化してまとめることができた。

第 3 章では、ナノからマイクロまでのサイズスケールでの 3 つのデバイス応用展開を例に、第 2 章で新たに構築された知識と既存の知識の再活用により、目的の構造を有する薄膜が試行錯誤的ではなく事前の設計に基づき作製できることを実証した。

一つめの事例として、単層カーボンナノチューブ生成のための触媒探索を行った。こ

ここでは、第2章で求めた「速度論支配の核成長メカニズム」を用いて、Co 金属ナノ粒子の基板上への配列を自己組織的に行うことに成功した。ただし、金属の表面拡散長をあらかじめ求めることが難しいため、あらかじめ人為的に設計された実験から成膜量の最適値を抽出した。

二つめの事例として、FePt 磁性体ナノ粒子の高密度形成を自己組織的に行った。ここでは、第2章で求めた「アモルファス基板上での多結晶薄膜の核形成と膜成長のメカニズム」を用いて、適当な粒子サイズを持つ(200)配向した TiN 薄膜を作製した。この TiN 薄膜を鋳型として「エピタキシャル成長」という既存の知識を利用して FePt ナノ粒子をローカルエピタキシャル成長させ、磁性体ナノ粒子としての要件を満たす構造を作製することに成功した。また、「プロセス」 - 「構造」だけでなく、磁性体材料としての「機能」までをつなげ、合目的な機能を有する材料を作製できることを示した。一方、FePt/TiN の積層ローカルエピタキシャル成長により高密度に FePt ナノロッドを作製し、磁気特性の向上を目指したが、FePt ナノ粒子同士の合一という予期しなかった現象が起り、目的の構造達成には至らなかった。しかし、TiN 成膜条件（プロセス）とナノ粒子の合一（構造）の相関関係をまとめることにより新たな知識の構築ができた。

三つ目の事例として、太陽電池用単結晶 Si 薄膜の作製を、 $\text{CoSi}_2$  を中間層として用いたエピタキシャル・リフトオフプロセスという太陽電池の分野では初めての手法を用いて行った。ここでは、半導体デバイスプロセスで知見が蓄積されている「ヘテロエピタキシャル成長」や「Co SALISIDE プロセス(Self-Aligned Silicide Process)」の知識を今回の目的に応用した。この単結晶 Si 薄膜を太陽電池用に用いるための要素プロセスの開発は、既存のデバイスプロセスに共通な人為的操作である「フォトリソグラフィ」やマイクロマシンの分野で広く使われている「Si 異方性エッチング」、化合物半導体デバイス作製に重要な「リフトオフプロセス」という技術を適応して行った。このように、本来別々のデバイスのために開発された知識のうち、今回のデバイスに必要な知識を研究者自らが抽出し再構成することも重要であることが実証できた。一方、単結晶 Si 薄膜成膜時の条件によって基板上への単結晶 Si ナノコーンが形成されることが予期せずして発見された。この現象を詳細に検討し  $\text{CoSi}_2$  の凝集について解析することにより、ヘテロエピタキシャル構造における中間層が熱力学的平衡構造に変化する際の過程の理解として基礎知識にフィードバックすることができた。そして、凝集した  $\text{CoSi}_2$  粒子を Si 堆積の触媒として積極的に用いることにより、基板上へのナノコーンの数密度制御に成功し、新たなデバイス作製の可能性を示唆することができた。

これらの3つの事例に見るように、人為的操作に加え自己組織的現象を用いることにより広いサイズ分布で大面積に均一な目的構造が形成され、適応可能なデバイスサイズの範囲拡大が出来た。また、合目的な構造作製のためには、正確な位置制御は人為的操作、大面

積での構造制御は自己組織的現象、という臨機応変な使い分けが重要であることも実証できた。さらに、人為的操作には単位構造の微細化と大量作製の両立に限界があるため、これらの両立のためには位置制御に自己組織的現象で作製した鋳型を用いることも有効であることがわかった。

# 目次

## 第 1 章 緒論

1.1 テクノロジーの発展のための知識の再利用	2
1.2 本論文の目的	4
1.3 本論文の構成	5

## 第 2 章 スパッタリングプロセスにおける非エピタキシャル薄膜成長の自己組織的構造形成

2.1 緒言	10
2.1.1 薄膜における核形成過程と膜成長過程	10
2.1.2 第 2 章の目的	14
2.1.3 第 2 章の構成	14
References	14
2.2 反応性スパッタリングによる TiN 薄膜成長	16
2.2.1 緒言	16
2.2.2 目的	16
2.2.3 成膜初期における核形成と速度論支配の配向メカニズム	16
2.2.4 熱力学的平衡支配の配向メカニズム	20
2.2.5 成膜条件による配向決定のメカニズム	24
2.2.6 結言	24
References	25
2.3 反応性スパッタリングによる TaN 薄膜成長	43
2.3.1 緒言	43
2.3.2 目的	43
2.3.3 アモルファス SiO <sub>2</sub> 上での核形成と膜成長	44
2.3.4 多結晶 TaN 薄膜上での成長過程	46
2.3.5 結言	48
References	49
2.4 非反応性スパッタリングによる Cu 薄膜成長	59
2.4.1 緒言	59

2.4.2	目的	59
2.4.3	アモルファス SiO <sub>2</sub> 上での成膜初期における核形成	59
2.4.4	アモルファス合金上での Cu 配向メカニズム	61
2.4.5	結言	63
	References	63
2.5	結言	68
2.5.1	薄膜の成長初期における核形成メカニズム	68
2.5.2	膜成長のメカニズム	72
2.5.3	まとめ	76
	References	76

### 第 3 章 自己組織的構造形成のナノからバルク機能性材料プロセスへの応用展開

3.1	緒言	78
3.1.1	デバイス作製技術の分類	78
3.1.2	第 3 章の目的	82
3.1.3	第 3 章の構成	83
	References	83
3.2	コンビナトリアル手法による単層カーボンナノチューブ生成のための触媒探索	84
3.2.1	緒言	84
3.2.2	CMD 法による Co 触媒ライブラリーの作製	85
3.2.3	アルコール CVD 法による SWNTs の成長	86
3.2.4	結言	88
	References	88
3.3	多結晶 TiN 鋳型を用いた c 軸配向 FePt 磁性体ナノ粒子の高密度形成	97
3.3.1	緒言	97
3.3.2	目的	100
3.3.3	FePt ナノ粒子の構造と物性	100
3.3.4	積層ローカルエピタキシーにより作製した FePt ナノロッドの構造と物性	109
3.3.5	結言	115



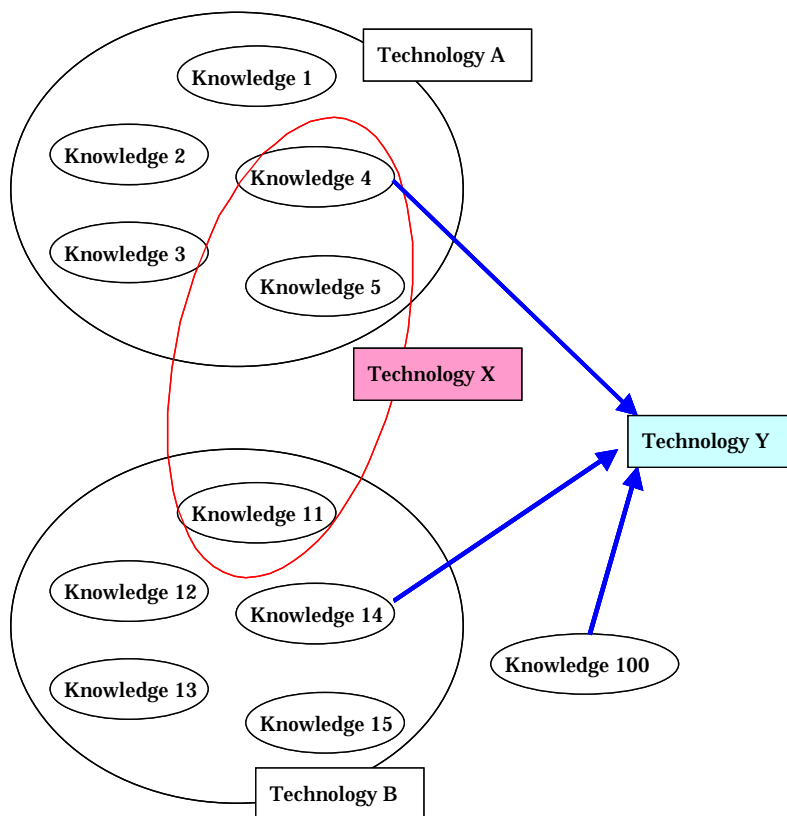
References	115
3.4 エピタキシャル リフトオフを用いた太陽電池用単結晶シリコン薄膜作製	153
3.4.1 太陽電池の現状と課題	153
3.4.2 目的	156
3.4.3 要素技術	157
3.4.4 エピタキシャル リフトオフ プロセスの実証	164
3.4.5 課題	165
3.4.6 シリコン基板上へのシリコンナノコーンの自己組織的高密度形成	166
3.4.7 結言	167
References	168
3.5 結言	194
3.5.1 要素プロセスの分類	194
3.5.2 まとめ	196
第4章 結論	
4.1 本研究の成果と課題	198
4.1.1 スパッタ法による非エピタキシャル成長での自己組織的構造形成	198
4.1.2 ナノからバルク機能性材料への応用展開	200
4.2 自己組織化現象の活用	201
4.3 要素知識の正しい再利用と組み合わせ	203
References	205
謝辞	206
List of publications	207

# 第 1 章

## 緒論

## 1.1 テクノロジーの発展のための知識の再利用

さまざまな研究の結果として得られた多くの知識はこの世に膨大に存在するが、現代は、これらは何らかの目的を達成するためのテクノロジーとして充分利用できていない状況である。そのため、新たな目的のために研究者が試行錯誤を繰り返し、その目的に応じた新たな知見を得ることが多々ある。しかし、テクノロジーの持続的発展のためには、これらの知見を十分に理解した上で新たな知識を構築し、既存の知識と新たな知識を再活用することが重要となってくる。知識の再活用の方法として fig. 1-1-1 に示すように、既存の知識の組み合わせ、既存の知識と新たな知識の組み合わせ、というパターンがある。いずれのパターンの場合にも、研究者はあるテクノロジーの達成のために、有効であろう要素知識を抽出し、つなげることが必要である。有効であろう要素知識を抽出するためには、研究者本人がそれらを深く理解しなければならない。つまり、試行錯誤から得られた知見が別の目的のた

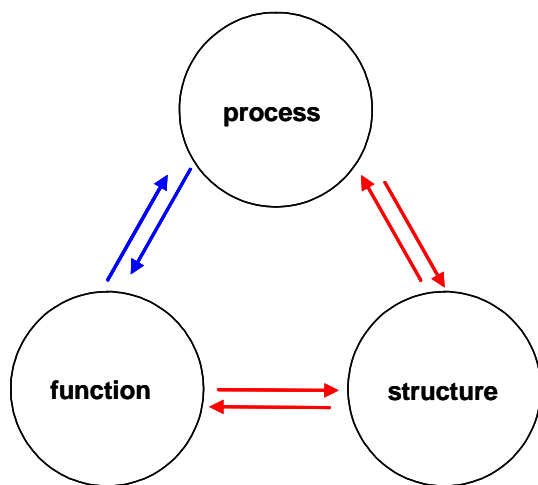


**Fig. 1-1-1. The image of how to produce new technologies. A technology X is obtained from already existing knowledges which are composed of different technologies (A or B). A technology Y is obtained to combine a new knowledge with already existing ones.**

めの要素知識として利用できる形で蓄積されると、さまざまな開発があらかじめ良く設計された上で実行されることになりテクノロジーの発展は、現在以上になると想像できる。

機能性材料テクノロジーは、fig.1-1-2に示すように、「プロセス」、「構造」、「機能」の3要素から構成されている。従来の材料テクノロジー研究では、人間生活に有用なデバイス「機能」または材料「機能」を発現するために「プロセス」を制御するという手法が主流であった。しかし、本来、「プロセス」を制御することにより決定するのは物質の「構造」であり、その決定された「構造」によって、材料の「機能」が決定するものである。実際に「構造」 - 「機能」の相関関係を対象にしている研究も現在では多い。また、ある原料が存在するとき、「プロセス」を変化させることにより生成物の「構造」は大きく変化させることができ、逆に、ある「構造」を達成させる「プロセス」も複数種類存在することが多い。従って、材料研究の手法として、「プロセス」「構造」「機能」という制御方法を採用することにより、合目的な「構造」形成に最適な「プロセス」を選択することができ、合目的な「機能」が発現するはずである。

そこで、本研究では「プロセス」 - 「構造」に注目した。



**Fig. 1-1-2. Three compositions of materials process technology, “process”, “structure”, and “function”. The relationship of blue lines is the main topic in usual material researches, and the red lines are focused in this work.**

## 1.2 本論文の目的

材料・デバイステクノロジーでは、半導体をはじめとして微細なものを作る上で、目的のものを目的のサイズで目的の場所へ作製するというサイズと位置の制御が大切である。そのため、成膜とフォトリソグラフィの繰り返しや、原子や分子を積み上げてナノメートルオーダーの構造を作り上げるといったマニピュレーションによる微細パターンの作製が盛んに行われている。また、プロセス簡略化や複雑な積層構造におけるパターン精度の向上のために、あらかじめパターニングを施した基板を用意し、その上に、自己整合的に物質を選択成長させるといったプロセスも行われるようになってきている。しかし、いずれの場合も現在のプロセスではパターニングという人為的操作に支えられている。

第3章で詳細に述べるが、人為的操作に対して、自己組織的現象もプロセスの中では多く見られる。しかし、正確なサイズと位置の制御によりデバイス特性が決定されるため、自己組織的現象に注目が集まることはあまり多くない。

そこで、本論文では目的の構造をもった材料を作製するテクノロジーとして、ドライプロセスにおける自己組織的現象に注目することにした。また、自己組織的現象は、現象論はある程度わかっているが、その過程の複雑さから学問的にメカニズムが理解が進んでいない傾向にある。そこで、まず、ドライプロセスのなかでもスパッタリングプロセスにおける薄膜の自己組織的構造形成についての理解を深め、次に、ナノからバルクまでの材料プロセスへの応用を検討した。

### 1.3 本論文の構成

基板上に物質を形成させる気相プロセスは、その初期過程に形成されるアイランドがナノ粒子材料として利用でき、成長にともない形成される膜が機能材料として利用できる。この膜成長は、fig. 1-3-1 に示すように基板と物質の「ぬれ性」と結晶学的な相関関係である「格子不整合」の相関関係により、エピタキシャル成長と非エピタキシャル成長に分類することができ、ぬれ性が高く格子不整合が小さい場合にのみエピタキシャル成長する。

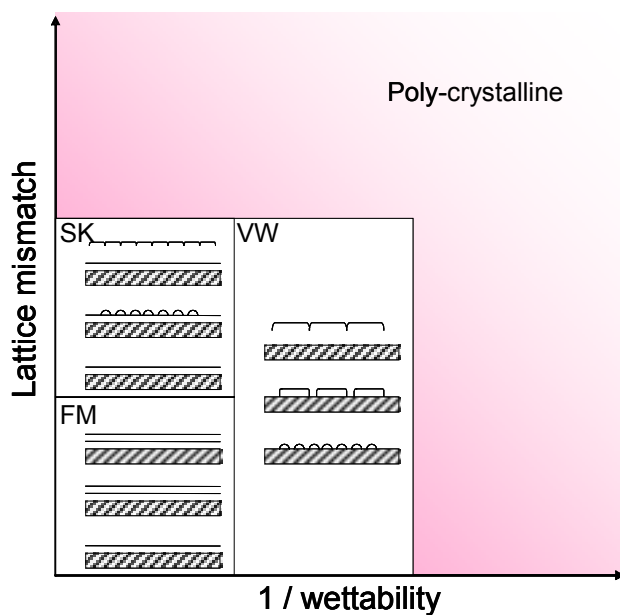


Fig. 1-3-1. Three typical modes for epitaxial growth.

エピタキシャル成長の成長様式は、その初期過程、成長過程ともに、既に多くの基礎的研究がされており理解が進んでおり、成膜層の基板に対する「ぬれ性」と「格子不整合」によって三つの成長様式に分類することができる。ぬれ性が高く格子不整合が小さい場合は、成長層が1原子層ずつ規則正しく層状成長し、基板表面上に二次元的に平坦に成長するFrank-van der Merweの成長様式 (FM モード)となる。一方、ぬれ性が高いが格子不整合がある程度大きい場合は、成長の初期にまず数層の2次元層が形成されて、成長膜厚が臨界値を超すとその上に3次元的な核が形成されて、それが成長して平滑な連続膜へと成長するStanski-Krastanovの成長様式(SK モード)となる。さらに、ぬれ性がそれほど高くない場合は、成長の初期段階に3次元的な核が形成されて、それらが成膜量の増加と共に成長して合体し、やがて連続膜になるVolmer-Weberの成長様式 (VW モード)である。

一方、非エピタキシャル成長、特にスパッタリングプロセスによる非エピタキシャル

成長は、後に第 2 章の緒言で述べるように、その初期過程、成長過程ともに、現象が複雑であることが原因で、エピタキシャル成長に比べて理解が進んでいない領域が多い。ここでは、ある相の中に新しい相ができる過程を核発生と呼ぶこととするが、成長様式にかかわらず、核発生過程、隣接する核同士が接触し連続膜になるまでの核成長過程（ここまですべてを核形成過程と呼ぶことにする）と、薄膜成長過程に分けて考えることができる。Table 1-3-1 に各過程での構造を決定する要素をまとめた。核形成過程において、核の形状は成膜層の基板に対する「ぬれ性」をパラメーターとしてエピタキシャル成長の場合と同じように考えることができるが、核のサイズと密度、核のアモルファスからの結晶化、配向を決定するメカニズムについては、エピタキシャル成長の場合には考慮する必要のない概念であり、また微小サイズであるため評価に困難さが伴い、理解が進んでいない。また、膜成長過程において、粒径、膜の配向についても、エピタキシャル成長の場合には考慮する必要のない概念であり、現象については研究例が多いが、そのメカニズムについては理解が進んでいない。そこで、本研究の第 2 章では、Si LSI デバイステクノロジーの分野においても重要な薄膜材料 3 種類について核形成から膜成長までを述べる。まず、結晶構造的には NaCl 型構造をとり、高融点窒化物である TaN および TiN の反応性スパッタリングプロセスについて、それぞれの過程の実験的な検討を行った。次に、初期過程についての理解が進んでいない非反応性スパッタリングプロセスについては Cu を例にとり、その膜構造の検討も含めて実験的な検討を行った。そして、系統的な実験結果から現象を理解した上で、メカニズムを他のプロセスにも適用できるような形の新しい要素知識としてをまとめた。

**Table 1-3-1. Key phenomena for the growth of a polycrystalline film.**

Formation of nuclei	Shape
	Size and number density
	Crystallization of amorphous nuclei
	Orientation
Film growth	Grain size
	Film orientation

さて、新たに構築された知識と既存の知識を再活用することによりテクノロジーの持続的発展が可能となることを先に述べたが、このことを実証するために第 3 章では、現在応用の観点から注目されていて、かつ、目標達成のための決定的なアプローチがない三つのデバイステクノロジー、(1) コンピナトリアル手法による単層カーボンナノチューブ生成のための触媒探索、(2) 多結晶 TiN 鑄型を用いた c 軸配向 FePt 磁性体ナノ粒子の高密度形成、(3) エ

ピタキシャル リフト オフを用いた太陽電池用単結晶シリコン薄膜作製、の実現の可能性を検討した。それぞれのテクノロジー実現のために必要なユニットプロセスについては、第 3 章で詳細に記載をするが、Fig. 1-3-2 に各ユニットプロセスに用いた要素知識を示す。要素知識には、シリコン LSI technology 実現、化合物半導体 LSI テクノロジー、マイクロマシン (Micro Electro Mechanical System; MEMS) テクノロジー実現のために個別に開発された既存の要素知識と、第 2 章で提案するスパッタリングプロセスにおける核形成と膜成長を決定するメカニズムについての要素知識がある。これらの中から必要な知識を抽出し、新たな組み合わせを構築することにより、プロセス-構造の制御を行った。



Fundamentals proposed in section

Epitaxial growth	Non-epitaxial growth	
Wettability Lattice mismatch (F1)	Formation of nuclei	Shape (F2) Size and number density (F3) Crystallization of amorphous nuclei (F4) Orientation (F5)
	Film growth	Grain size (F6) Film orientation (F7)

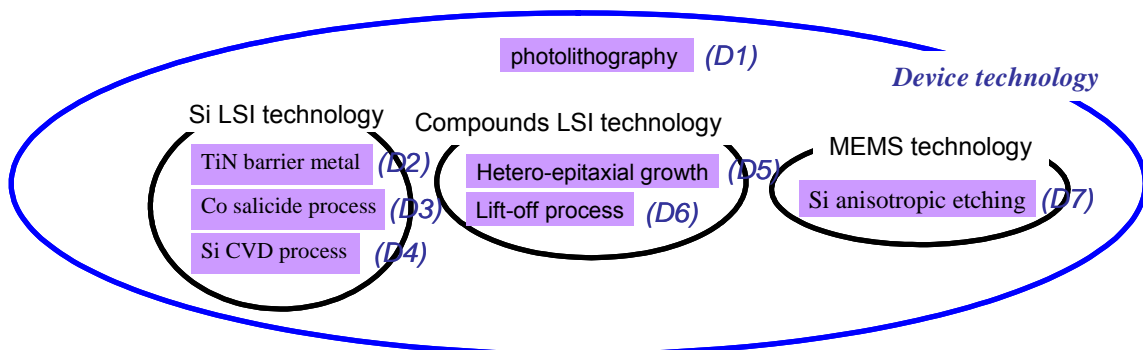
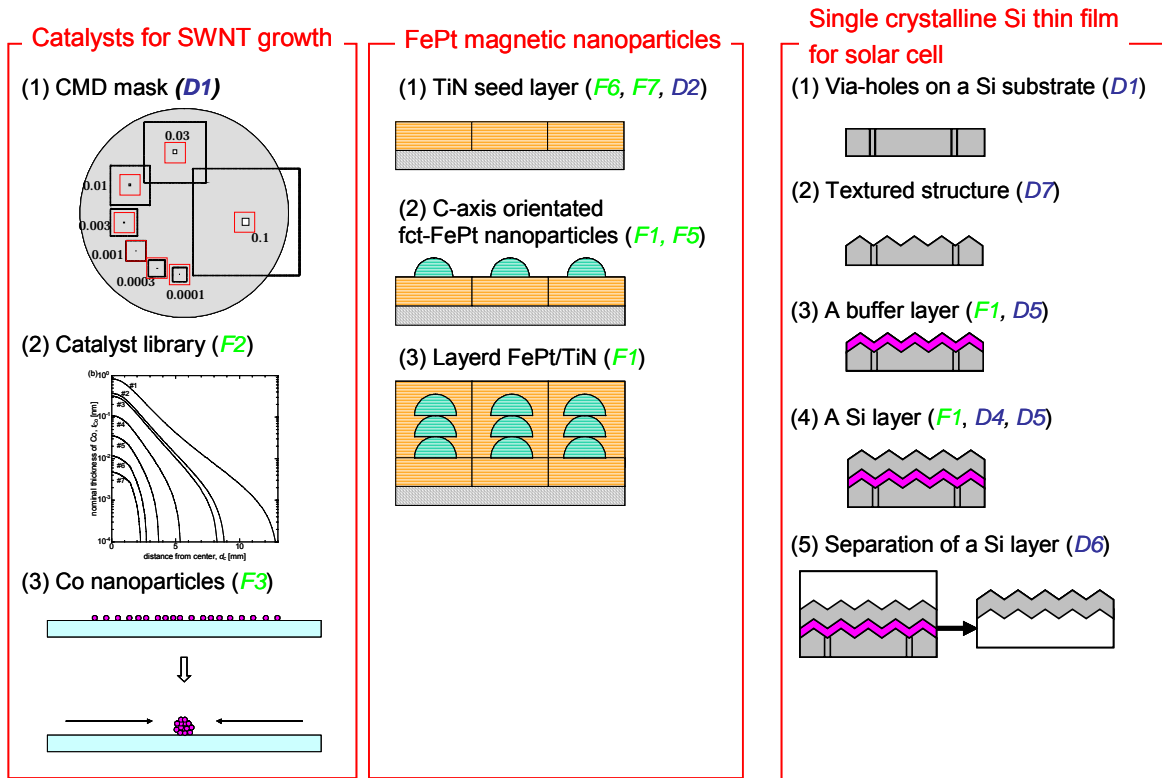


Fig. 1-3-2. Unit processes used in three technologies investigated in chapter 3. All unit processes are realized by combining already existing knowledges in device technologies with new knowledges proposed in chapter 2.

## 第 2 章

# スパッタリングプロセスにおける非エピタキシャル多結晶薄膜成長 の自己組織的構造形成

## 2.1 緒言

### 2.1.1 薄膜における核形成過程と成長過程

薄膜形成の手法には主として、物理気相成長法(physical vapor deposition 法 : PVD 法)と化学気相成長法(chemical vapor deposition 法 : CVD 法)があるが、いずれの場合も、薄膜形成過程を、核発生過程、核成長過程と薄膜成長過程に分けて考えることができる。前者については、PVD 法のうち試料の直接、間接加熱による蒸発の過程を利用した真空蒸着法やCVD 法において古くから多くの研究がされている。また、後者については、PVD 法のうち試料の加速された粒子の衝突による叩きだしによる蒸発の過程を利用したスパッタリング法やCVD 法において多くの研究がされている。

まず、核形成過程は、fig. 2-1-1.に示すように[1]、(1) 蒸発源から出た原子が基板と衝突し、一部は反射し、他は吸着する、(2) 吸着原子は基板面上を表面拡散し、原子同士の 2次元衝突を起こして多量体を形成するか、あるいはある時間表面に滞在してから再蒸発する、(3)多量体は表面拡散原子との衝突・合一あるいは単原子の放出を繰り返し、また多量体同士の衝突・合一を繰り返すが、原子数がある臨界値を超えると安定核になる、(4) 安定核は表面拡散原子および多量体の捕獲および入射原子の直接衝突によって成長する、(5) 安定核は更に成長を続け、隣接する安定核と接触し、やがて連続膜となる、という過程で成長する。(4)の段階に於いて安定核同士の間隔が安定核の表面拡散長よりも長い場合、新しい安定核が形成される。安定核同士の間隔が、拡散長より短くなった時点で、新たな核形成は起こらなくなり、数密度は飽和する。

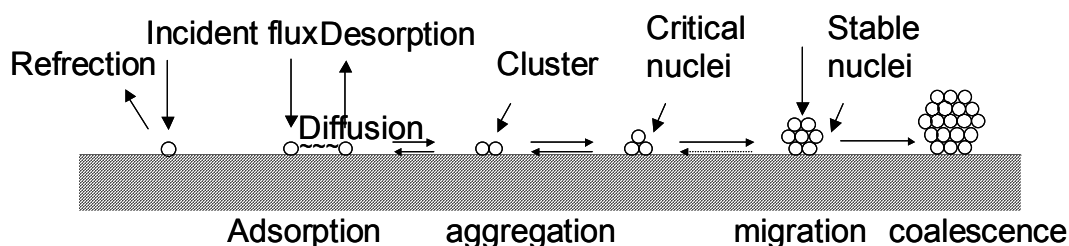


Fig. 2-1-1. Surface phenomena during the initial stage of thin-film growth.

しかし、表面拡散長の範囲内で形成された核の形状については、熱力学的平衡論で考えることができる。まず、基板の表面エネルギーを  $\gamma_{sv}$ 、薄膜の表面エネルギーを  $\gamma_{cv}$ 、基板と薄膜の界面エネルギーを  $\gamma_{sc}$  とすると、薄膜と基板の接触角  $\theta$  は

$$\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sc}) / \gamma_{cv} \quad \dots (1)$$

で与えられる。初期核が3次元的な成長の場合、 $\cos \theta < 1$ の関係が必要であり、

$$\sigma_{sv} - \sigma_{sc} < \sigma_{cv}$$

の関係が成立しなければならない。薄膜と基板が合金などを形成しない場合には、 $\sigma_{sc} > 0$ なので、この関係は $\sigma_{sv} < \sigma_{cv}$ であれば当然満たされる。従って基板と薄膜の表面エネルギーの間にこの関係が成立しており、化合物を形成しないことがはっきりしていれば、 $\sigma_{sc}$ の大きさが不明であっても、3次元的な成長になることが予測できる。また、初期核が2次元的な成長の場合、

$$\sigma_{sv} - \sigma_{sc} > \sigma_{cv}$$

の条件が必要であるが、基板と薄膜の界面エネルギー $\sigma_{sc}$ の値をあらかじめ知ることは実際には容易ではない。ただし、2つの物質の格子定数が隣接していてひずみエネルギーが小さく $\sigma_{sc} < \sigma_{cv}$ の成立する場合で、しかも $\sigma_{sv} > \sigma_{cv}$ が成立する場合にはこの関係が成り立つことは明らかであり2次元成長することをあらかじめ予測できる。

アモルファス基板上へのアモルファス薄膜成長の場合、この3次元的な島の形状を $\beta = \sigma_{sv} + \sigma_{cv} - \sigma_{sc}$ の値により fig. 2-1-2 に示すように整理できる。 $\beta = 0$ のとき、式(1)より、 $\cos \theta = -1$ 、すなわち $\theta = 180^\circ$ となり、島は自由空間での形状、すなわち球状となる (a)。また、 $0 < \beta < \sigma_{cv}$ のとき、式(1)より、 $-1 < \cos \theta < 0$ 、すなわち $90^\circ < \theta < 180^\circ$ となり、島の体積は自由空間での球の体積の1/2以上であり、ぬれの悪い状態に対応する (b)。しかし、 $\sigma_{cv} < \beta < 2\sigma_{cv}$ のとき、式(1)より、 $0 < \cos \theta < 1$ 、すなわち $0^\circ < \theta < 90^\circ$ となり、島の体積は自由空間での球の体積の1/2以下になり、ぬれの良い状態に対応する (c)。 $\beta = 2\sigma_{cv}$ のとき、式(1)より $\cos \theta = 1$ 、すなわち $\theta = 0^\circ$ であるが、これは、基板上での2次元的な島の成長に対応する (d)。

$$\beta = \sigma_{sv} + \sigma_{cv} - \sigma_{sc}$$

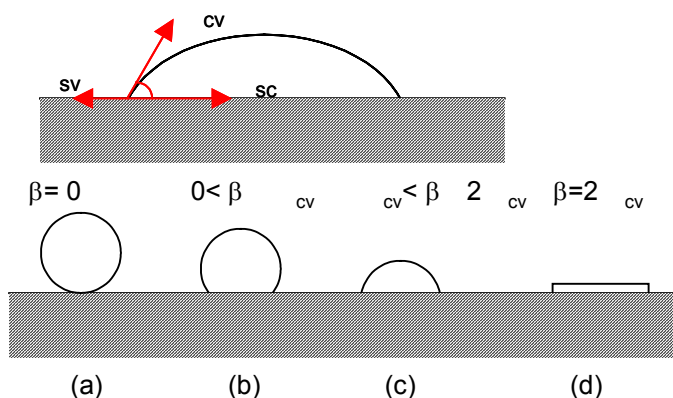


Fig. 2-1-2. The shape of nuclei.

このように、初期核の数密度とサイズは速度論に支配されているのに対し、表面拡散

長の範囲内で融合した島の形状については、熱力学的平衡論で考えることができる。しかし、3次元的な島がアモルファスではなく結晶である場合、 $\nu_c$ は結晶面依存性を持つため、正確な議論には補正が必要である。

一方、薄膜の成長過程での結晶構造の重要な要素である配向変化について、CVD法による薄膜成長においては、主に A. van der Drift の「Evolutionary selection モデル」に代表される考え方[2]があり、PVD法による薄膜成長においては、主に C. V. Thompson の「結晶成長モデル」という考え方[3, 4]がある。

前者は、基板の上にランダムな配向をもつ結晶核が発生した場合でも、膜の成長に従って成長速度の最も速い結晶方位を基板に垂直にもつ結晶核が、それ以外の結晶核を覆い、その結果、最終的な配向が決定されるというモデルである。既往の実験的な研究でも、この Evolutionary selection 成長による典型的な構造を示しているものが多くある[5, 6]。例えば、 $\text{SiH}_4$  による Si の CVD を例にとってみる。Joubert らは  $\text{SiH}_4$  分圧が高く成膜温度が低い場合、言い換えると成膜速度が表面反応により律速される場合には(110)配向し、逆に  $\text{SiH}_4$  分圧が低く成膜温度が高い場合、言い換えると成膜速度が吸着速度により律速される場合には(100)配向すると報告している[7]。前者は反応サイト数密度が高い面が(110)面であるため成長速度が速くなり、後者は付着確率が高い面が(100)面であるため成長速度が速くなるというように説明できることが提案されている[8]。また、MTS や DDS による SiC の CVD を例に取っても表面反応律速下では(111)配向することが報告されている[9, 10, 11]。この場合も Si-C 結合が最も多い面が(111)面であるため成長速度が速くなるというように説明できることが提案されている[11]。

後者については、蒸着膜の構造モデルを確立したのは Movchan と Demchishin であるが[12]、Thornton はこれを拡張し fig. 2-1-3 に示すスパッタリング膜の構造モデルを確立した[13]。これは、スパッタリング膜の柱状構造と表面状態を決定する要素は融点  $T_m$  で規格化された薄膜形成時の温度  $T_{\text{dep}} / T_m$  で整理できるという考え方である。高融点金属は、成膜温度  $T_{\text{dep}}$  が  $(0.2 - 0.3) \times T_m$  以下 ( $T_m$ : 融点 [K]) の場合 zone 1 に示す構造、 $T_{\text{dep}} \approx T_m$  の場合 zone 3 に

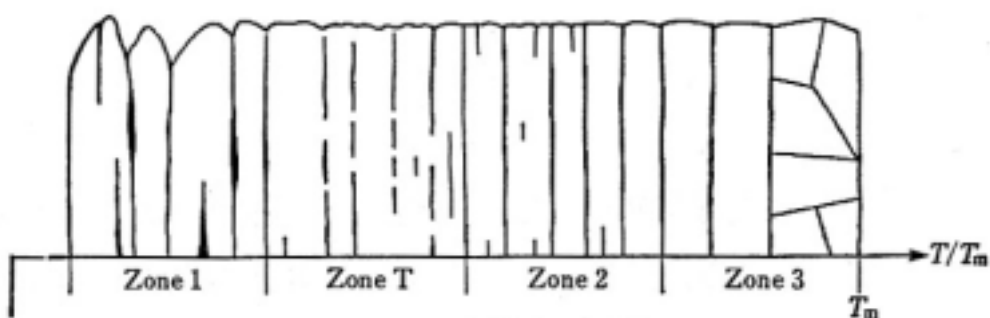


Fig. 2-1-3. Schematic image of film structures in an evaporation process.

示す構造となる傾向にある。半導体物質は  $T_{dep} = 0.5 T_m$  ではアモルファス、 $0.5 T_m < T_{dep} < 0.9 T_m$  では zone 1 に示す構造となり、fcc 構造の物質は  $T_{dep} = (0.2-0.3) \times T_m$  で zone 3 に示す構造となる傾向にある。蒸着やスパッタリングによる成膜は一般的に過飽和状態で行われるため、臨界核サイズが小さく、核発生速度は速く、核間隔は小さい。そのため膜構造は zone 1 に示す構造を基本とする。しかし、結晶核がエピタキシャル成長する場合には zone 2 に示す構造が観察され、隣接する結晶核同士の接触の際に結晶粒界の移動が起こる場合には膜厚の増大とともに zone 3 に示す構造が観察される。Thompson らは、結晶成長は表面エネルギーとひずみエネルギーの和が最小になるように成長するため、両者のエネルギーの結晶面による異方向性が、最終的な配向を決定するというモデルを提案した[3]。このモデルによると、膜厚が薄いときは表面エネルギーが最小の面に配向するが、膜厚の増大とともにひずみエネルギーの寄与が増大するため、ひずみエネルギーが最小の面に配向することになる。実験的にも、例えば Ag/Ni 系の配向変化がこのモデルにより説明されている[3]。

このように、Evolutionary selection は、CVD プロセスにおける気-固界面での結晶面による成長速度の異方向性が基本となっているのに対し、結晶成長モデルは、固-固界面での成長速度の異方向性を基本とした考え方である (fig. 2-1-4)。

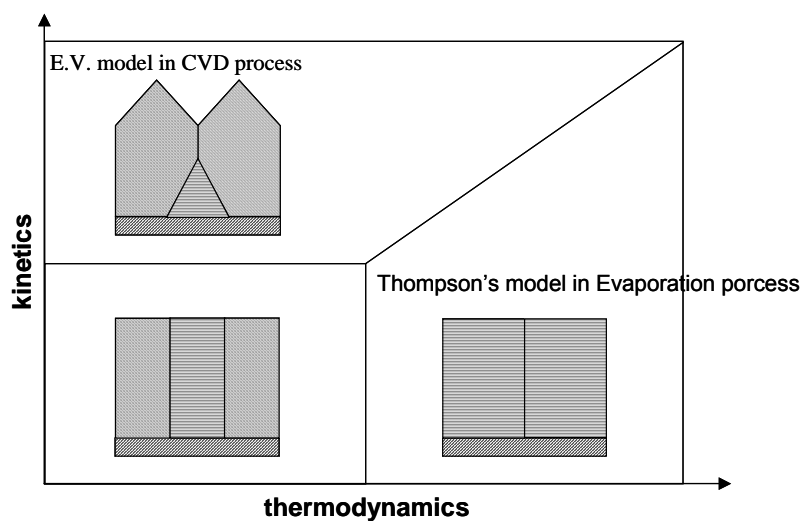


Fig. 2-1-4. The existing models of poly crystalline film growth.

真空蒸着法がエネルギー交換過程を利用した方法であるのに対して、スパッタリング法は加速された粒子が固体表面に衝突したとき、運動量の交換によって固体を形成する原子が空間へ放出される現象であり、運動量交換過程を利用した方法であると言える。薄膜が工業の広い分野で利用されるようになるとともに、スパッタリング法の重要性が飛躍的に増加したことは言うまでもなく、集積回路部品をはじめとして広く用いられている。また、物質の気化・急冷という過程を含み、この過程は熱平衡では行われないので、凍結によって平衡

状態では存在しえない相や化合物をつくることが出来る。さらに、電子やイオンによる原子の励起、イオン化が行われるため化学反応が促進されることに加え、スパッタリングのための放電ガス中に反応性のガスを混入させる反応性スパッタリングにおいてはターゲット上または基板上での化学反応も加えられる。

反応性スパッタリング法で作製された薄膜において、結晶配向のメカニズムは非常に重要であるにもかかわらず、現象論にとどまっている。

### 2.1.2 第2章の目的

本研究では、核発生、核成長から薄膜成長により連続膜に至るまでの薄膜の構造について調べ、速度論的な観点と熱力学的平衡論的な観点の両者を念頭に、構造の決定メカニズムを明らかにすることを目的とした。

### 2.1.3 第2章の構成

本章は、3つの節から成る。はじめに反応性スパッタリング法で作製される窒化物として、第一節ではTiNを、第二節ではTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>を材料として選択した。各節の緒言で詳細は述べるが、どちらもLSI配線の拡散バリアとして用いられており、結晶構造はNaCl型であるが、表面エネルギーが異なるTi: 1.65 mJ/cm<sup>2</sup>、Ta: 2.15 mJ/cm<sup>2</sup>)物質である。またTiNは膜配向の現象については多くの研究がされているが、そのメカニズムに関しては、混乱しているのが現状である。一方、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>はスパッタリングにより得られる膜の結晶相の多様さから、配向に関してはメカニズムを議論するほどに系統的な現象論も多くないのが現状である。そこで、成膜初期の核発生の状態は主に透過型電子顕微鏡を用いて評価し、成膜時間にともなう膜成長の状態は主にX線回折を用いて評価し、核発生と膜成長のメカニズムについて検討を行った。最後に、通常のArスパッタリング法で作製される物質として第三節ではCuを取り上げた。CuはLSIの配線材料として用いられており、結晶構造はfccである。配線材料として用いる場合に(111)配向が望まれており達成されているが、その配向メカニズムについての議論はされていないのが現状である。そこで、代表的なfccメタルとして、核発生について検討した後、実際の集積回路の配線として用いる際の下地として有効でもあるアモルファス合金上での成長過程について検討を行った。

## References

[1] 薄膜ハンドブック、オーム社、日本学術振興会

- [2] A. van der Drift, Philips Res. Repts. 22, 267 (1967).
- [3] R. Carel, C. V. Thompson, and H. J. Frost, Acta. Mater. 44, 2479 (1996).
- [4] C. V. Thompson and R. Carel, J. Mech. Phys. Solids, 44, 657 (1996).
- [5] S. R. Nutt and F. E. Wawner, J. Mater. Sci. 20, 1953 (1985).
- [6] R. Lindsay, J. N. Chapman, A. J. Craven, and D. McBain, Ultramicroscopy 80, 41 (1999).
- [7] P. Joubert, R. Loisel, Y. Chousan, and L. Haji, J. Electrochem. Soc. 134, 2541 (1987).
- [8] Y. Kajikawa, S. Noda, and H. Komiyama, Solid St. Phenomena 93, 411- 416 (2003).
- [9] J. Chin, P. K. Gantzel, R. G. Hudson, Thin Solid Films 40, 57 (1977).
- [10] D. J. Kim, D. J. Choi, Y. W. Kim, Thin Solid Films 266, 192 (1995).
- [11] Y. Kajikawa, S. Noda, and H. Komiyama, Chem. Vap. Deposition 8, 99 (2002).
- [12] B. A. Movchan and A. V. Demichishin, Fiz. Metall 28, 653 (1969).
- [13] J. A. Thornton, J. Vac. Sci Technol. 11, 666 (1974).



## 2.2 反応性スパッタリングによる TiN 薄膜成長

### 2.2.1 緒言

TiN 薄膜は ULSI デバイスにおける Al 配線の拡散バリアメタルとして広く使われており、1980 年代にある程度のレベルまで成熟した。Al は電気抵抗が低く、成膜や加工が容易で扱いやすい材料だが、反面、融点が低く大量の電流を流し続けたり、過剰のストレスを受けると断線に至る（エレクトロマイグレーション）という信頼性上の弱点がある。この問題に対しても、(111)配向の TiN バリアメタルを敷くことで Al 配線を耐エレクトロマイグレーションの強い (111)配向させることができるため効果的である[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]。

Pelleg らは、TiN の配向は表面エネルギーとひずみエネルギーの総和が最小になるように決まると提案している[8]。彼らは、表面エネルギーが優勢なときは表面エネルギー最小面である(002)面が現れ、臨界膜厚を超えるとひずみエネルギーが優勢となり、ひずみエネルギー最小面である(111)面が現れると予測している。膜厚の増大とともに(002)配向から(111)配向へと変化するという報告は多くなされている[9, 10, 11, 12]。また、Hultman らは、イオン/メタルフラックス比  $J_i / J_M = 1$  では成膜初期にランダム配向であったものが膜厚の増大とともに次第に(111)配向となるが、 $J_i / J_M = 5$  では膜厚 100 nm 以下では(200)配向になることを報告している[13, 14]。一方、成膜時の  $N_2$  分圧の増大により(111)配向から(200)配向へ変化するという報告も多くある[15, 16, 17, 18, 19]。

Patsalas らは、TiN 成膜時に基板バイアスを印加することにより内部応力が増大すると、配向は(200)から(111)へと変化することを報告している[20]。同様な結果も数多く報告されている[21, 22, 23]。これらの結果は Pelleg らのモデルと一致しておらず、(111)配向となる主な原因がひずみエネルギーを最小にすることではない可能性を示唆している。

このように、成膜条件による TiN の配向の変化に関する実験的検討は多くされているが、配向変化を説明するメカニズムについては混沌としている状態である。

### 2.2.2 目的

そこで、本研究では、TiN の成膜初期の核発生の状態は主に透過型電子線顕微鏡を用いて評価し、成膜時間にもなう膜成長の状態は主に X 線回折を用いて評価し、核発生と膜成長のメカニズムについて検討を行った。

### 2.2.3 成膜初期における核形成と速度論支配の配向メカニズム

## 1. 実験

2 cm の Si(111)基板を SH 処理( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=3:1$ )し有機物汚染を除去した後、HF 溶液( $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:50$ )に浸し水素終端表面を用意して、すぐに背圧約  $6 \times 10^{-6}$  Pa のロードロック式マグネトロンスパッタ装置 (カソード MAK200-UHV-4、4 元装備)に導入した。TiN 薄膜は 2"  $\phi$ Ti ターゲット(純度 99.99%)を用いて、Ar と  $\text{N}_2$  の混合ガスを用いた反応性スパッタで成膜した。スパッタガス圧は 0.93 Pa、放電電力は DC 69W または RF 100 W とした。得られた薄膜の膜厚は触針式段差形 (KLA-Tencor P-10) を用いて測定し、組成は  $4\text{He}^{2+}$  による RBS により分析した。また、構造は X 線回折装置 (Rigaku RINT-2000) 、電界放射型透過型電子顕微鏡 (JEOL JEM-2010F) で評価した。なお、TEM 観察を行う TiN 薄膜サンプル (膜厚 < 10 nm) については、表面酸化および電子線ダメージを防ぐために、TiN 成膜後、連続して  $\text{SiO}_2$  ターゲットを用いて  $\text{SiO}_2$  を 10 nm 成膜した。

## 2. 結果

まず、成膜ガス組成を変化させたときの、成膜速度を fig. 2-2-1 に示す。DC 放電および RF 放電いずれの場合も、 $\text{N}_2$  分圧の上昇とともに成膜速度は減少した。これは、 $\text{N}_2$  および Ar による Ti のスパッタリング率の違いと、 $\text{N}_2$  過剰時の Ti ターゲット表面の窒化によるスパッタリング率の減少によると考えられる。また、RBS の分析結果より、窒素分圧 0.015~0.47 Pa の範囲で Ti : N = 1 : 1 の化学量論組成の膜が得られることが分かった。Fig. 2-2-2 に XRD スペクトルを示す。Yang ら[24]や Meng ら[25]の既往の研究と同様、DC 放電、RF 放電ともに  $\text{N}_2$  分圧の上昇とともに(111)配向から(200)配向へ変化した。これらの結果をもとに、以後、(111) 配向 TiN の成長過程を検討するための成膜条件を以下のように決定した。

	条件	条件
放電電力	DC 69 W	RF 100W
スパッタガス圧力	0.9 Pa	0.9 Pa
$\text{N}_2$ 分圧	0.047 Pa	0.015 Pa
成膜速度	0.19 nm / s	0.26 nm / s

膜厚 10 nm 以下での成長の様子を観察するために、条件 により 10 s 成膜した TiN 薄膜の平面および断面 TEM 観察を行った(fig. 2-2-3)。断面 TEM 観察より(a)、Si 基板とアモルファス  $\text{SiO}_2$  保護膜の間に膜厚約 2 nm の連続した TiN 層が見られ、粒径 2~3 nm の微小な結晶粒が存在することが分かった。平面 TEM 観察結果(b), (c)と併せて考えると、この微小な結晶粒の周囲はおそらく結晶化していない TiN と思われる。また、30 s 成膜した TiN 薄膜の断

面 TEM 写真を fig. 2-2-4 に示すが、結晶粒は 6 nm 程度に成長し、お互いに合一しはじめていることが分かった。格子像から同定した面間隔は TiN の面間隔に一致したが、それぞれバラバラな向きを向いているように観察された。格子像からナノ粒子の配向を議論するのは難しいため、ナノビーム電子線回折をランダムに 20 カ所測定したが、一定方向に配向している様子はなく、ランダム配向であると言える。

更に膜厚を増大したときの成長機構を検討するために、120 s 成膜した膜厚 23 nm 相当の TiN 薄膜の断面 TEM 観察を行った (fig. 2-2-5)。薄膜下部ではランダム配向な粒子が存在するが、薄膜上部まで達している粒子は (111)配向しているものが多い。この程度の膜厚になると配向を XRD の  $2\theta / \omega$  測定から評価することができるようになる。膜厚 17 nm, 23 nm, 50 nm の TiN 薄膜の XRD スペクトルを fig. 2-2-6 に示す。ICDD データ、 $I(111) / (200) = 72 / 100$  と比較すると、膜厚 17 nm、23 nm で(111)配向となりはじめ、これは先に述べた膜厚 23 nm の TiN の TEM 観察の結果と良い一致を示す。膜厚 50 nm では強く(111)配向した TiN 膜が得られることが分かった。

一方、**条件** による TiN 薄膜についても、膜厚 10 nm 以下では上記成長と同様、最初に微小な結晶粒子が TiN の連続膜の中に発現し、その結晶粒子の成長と共にお互いに合一し、ランダム配向な多結晶 TiN が形成された。しかし、fig. 2-2-7 に示す XRD スペクトルより、膜厚 19 nm では(200)配向しているが、さらなる膜厚の増大に伴い、(200)ピーク強度は大きく変化することなく(111)ピークが急激に大きくなることが分かった。

### 3. 考察

以上の結果より、**条件**、**条件** における TiN 薄膜の配向についての膜厚依存性を table 2-2-1 にまとめる。これを元に、TiN 薄膜の成長について速度論的観点と熱力学的観点よりモデルを立てることにした。

Fig. 2-2-8 に TiN 薄膜の成長について模式図を示す。成膜初期には、成膜種である Ti および N の原子やイオンは結晶 Si 基板に到達するとアモルファス層を形成する。アモルファス層が形成されるメカニズムについては依然明らかではないが、数 nm の膜厚では結晶層で存在するよりもアモルファス層として存在するほうが安定であろうと考えられ、ある膜厚を超えた時点でこのアモルファス層中に結晶核が発生すると考えられる。一般的に核には基板との濡れ性により 2 種類に大別できる。ぬれ性の核は基板とのぬれ角が小さく基板との接触面積が大きいため、成膜された薄膜の表面エネルギーが最小になるよう配向する (fig. 2-2-8(b))。一方、非ぬれ性の核は基板とのぬれ角が大きく基板と点接触するため、通常は表面積が最小になるように球状になるが、球状の核の配向は表面エネルギーへの関与がないためランダム配向となる (fig. 2-2-8(c))[26]。TiN 薄膜成長過程に於いて、球状粒子の周囲にアモ

ルファス層がほぼ均一に存在していることより、粒子は基板上にランダム配向している(fig. 2-2-8(a))。これらの粒子は、それぞれが接触するまで 3 次元的な成長をする(fig. 2-2-8(d))。NaCl 型構造において表面エネルギーが最低になるのは{100}面である[8]。従って NaCl 型構造をもつ TiN の連続膜は、本来(200)配向が有利なはずである。しかし、連続膜になった際の粒子サイズが大きい場合、ランダム配向であったものが、短時間に、または、低温で、(200)配向に構造変化を遂げるのは困難であるため、連続膜になった後は、各粒子の基板と垂直な方向への 1 次元成長となる(fig. 2-2-8(e))。このとき、それぞれの結晶面は成膜種の付着確率の違いからしばしば成長速度が異なるため、結晶面の異なる粒子同士間でもっとも成長速度の速い方位に配向している粒子のみが基板と垂直に成長を続けることができるようになる。下地基板の影響を受けずにランダムな核発生から膜の成長に従って配向した膜が得られるメカニズムとして fig. 2-2-9 に示す Evolutionary Selection モデルが既に知られている[27]。ある結晶面で覆われた粒子 A と別の結晶面で覆われた粒子 B が存在し粒子同士の間隔が  $d$  であった場合、それらの成長速度が  $R_A > R_B$  の関係にあるとすると、粒子 A が粒子 B を覆い隠す膜厚  $h$  は、その成長速度の比  $R_A / R_B = \cos \theta$  を用いて  $d / 2h = \tan \theta$  と表現することができる。このようにして得られた膜は柱状成長することになる。今回の DC スパッタによる TiN 薄膜成長も、TEM 観察結果と Evolutionary Selection モデルが良い一致を見せていることより、熱力学的に安定な構造になるのではなく、速度論的に構造が決まると考える。

一方、RF スパッタにおいては、ランダムに配向した粒子同士が接触するまで 3 次元的な成長を遂げた後、(200)配向することより、熱力学的に安定な構造をとっていることになる。この理由としては、スパッタ中のイオン照射が考えられる。イオン照射は、吸着子の成長表面での移動度を増大させ粒界を超えた原子の拡散を促進させる可能性があり、あるいは、3 次元的な成長をしていた球状粒子が接触する際に粒子そのものの結晶構造変化をもたららし、熱力学的に安定な(200)配向になる可能性もあり、あるいは、球状粒子の構造にダメージが与えられ TiN 上にぬれ性のある核発生、すなわち、表面エネルギーが最小になる(200)配向の核発生が起こり成長を続ける可能性もある。このイオン照射の効果は、TiN 膜厚が 20 nm 以下といった薄膜で起こり、また、薄膜表面を平坦にする傾向にある。Fig. 2-2-7 に条件により 180 s 成膜した TiN の断面 TEM 写真を示すが、熱力学的に安定な構造をとるモデルと良い一致を見せている。成膜時に基板バイアスを印可すると TiN 薄膜の配向が(111)から(200)に変化することが既に実験的に知られているが[20, 21, 22, 23]、これもイオン照射と同じ効果によるものと思われる。

TiN の膜厚が増大すると、薄膜構造に対するイオン照射の効果は減少し、薄膜成長は Evolutionary Selection モデルで示されるように速度論的に決まる。それぞれの結晶面の成長速度の違いは成膜時の  $N_2$  分圧で決まり、 $N_2$  分圧が低いときは(111)面の成長速度が速いと考

えられる。そのため、厚膜では RF スパッタと DC スパッタの配向の違いは見られず、ある  $N_2$  分圧条件下での成長速度が速い面に配向した TiN 膜になると考えられる (fig. 2-2-8(g), (h))。

#### 4. まとめ

スパッタ成膜による TiN 薄膜の初期成長と配向のメカニズムについて X 線回折と TEM 観察により検討した。成膜初期には、アモルファス TiN の連続膜中にランダム配向した TiN 結晶核が観察され、核発生からの薄膜成長の古典的モデルである Volmer-Weber とは異なる成長機構である。結晶核が 3 次元的に成長し連続膜になる際に、DC スパッタでは初期核から形成された粒子がエピタキシャル成長し柱状構造となるのに対して、RF スパッタではイオン照射により熱力学的に安定な構造に変化することが出来(200)配向となる。しかし、膜厚の増大とともに、イオン照射の効果はなくなり、DC スパッタ、RF スパッタともに成長速度が最も速い面が支配的になり、結果として速度論的に優位な構造に変化する。この速度論的に優位な構造は、成膜中の  $N_2$  分圧によって決まり、低分圧では(111)配向が優位である。

### 2.2.4 熱力学的平衡支配の配向メカニズム

#### 1. 実験

次に、成膜条件をより熱力学平衡状態に近づけた場合の配向メカニズムについて検討するために、成膜時の基板温度および基板バイアスを変化させることのできる装置を用いて以下の実験を行った。

熱酸化膜 50 nm または 15 nm 付 Si (100)基板を HF 溶液(HF :  $H_2O$  = 1 : 50)で前処理し、最表面の酸化膜をエッチングすることにより表面汚染を除去し、すぐに背圧  $1 \times 10^{-6}$  Pa 以下の高真空ヘリコン型マグネトロンスパッタ装置 (ULVAC 社製、MPS-2000-HC2S)に導入した。この装置は、カソードの上部にヘリコンコイルが装着されており、コイルに RF 電力を印加することによりスパッタ原子である Ti 原子や  $N_2$  分子のイオン化率が上昇することが知られている[28, 29, 30, 31]。ここでは、2"  $\phi$  Ti ターゲット(純度 99.99%)を用いて Ar と  $N_2$  の混合ガスを用いた反応性スパッタで成膜した。スパッタ中のガス流量  $Ar + N_2 = 20$  sccm、圧力 0.15 Pa、放電電力は RF 200W で、 $N_2$  ガス組成比、基板温度、基板バイアス、カソードコイル on / off をパラメーターとして TiN を成膜した。得られた薄膜の膜厚は断面 SEM 観察により行い、膜構造は X 線回折装置 (Rigaku ATX-G、一部 RINT-2000) および電界放射型走査型電子顕微鏡 (Hitachi S-900) で評価した。

#### 2. 結果および考察

まず、室温および 600 °C における成膜ガス組成を変化させたときの TiN 薄膜の配向を検討するために放電電力 RF 200W、ヘリコンコイル RF 0W で膜厚 20 nm スパッタした膜について XRD 測定を行った。室温での成膜では、fig. 2-2-10(a)に示す X 線 out of plane 回折スペクトルおよび fig. 2-2-10(b)に示す X 線 in plane 回折スペクトルから、 $N_2/Ar+N_2=0/20$  では Ti、窒素混合比の増大とともに ランダム配向の TiN (200)配向の TiN となり、さらなる窒素混合比の増大で結晶性が悪くなることがわかった。また、 $N_2$ 分圧の低い成膜条件下でランダム配向となった TiN は膜厚を増大させると(111)配向となり、 $N_2$ 分圧の高い成膜条件下で(200)配向となった TiN は膜厚を増大させても(200)配向を保つことがわかった(fig. 2-2-10(c)(d))。このことより、本装置においても、2.2.3 節で示した成膜時の基板温度が室温での TiN の成膜初期における核形成と速度論支配の配向メカニズムと良い一致を示すことが確認できた。一方、600 °C での成膜では、fig. 2-2-11(a)に示す X 線 out of plane 回折スペクトルから、 $N_2/Ar+N_2=0/20$  では Ti、 $N_2$  添加によりランダム配向 (200)配向の TiN が得られるが、その窒素組成比の増大とともに(200)配向度が高くなることがわかった。また、 $N_2$ 分圧の高い条件下で(200)配向となった TiN は膜厚を増大させても(200)配向を保つことが確認できた(fig. 2-2-11(b))。このように  $N_2$  組成比が大きい場合は成膜速度が遅く、また基板温度が高いため、熱力学的平衡状態に近くなり熱力学的に安定な構造である(200)配向になることがわかった。そこで、以下、成膜ガスは全窒素とし、各種検討を進めることにした。このときの成膜速度は 0.75 nm / min である。

ヘリコンコイルの効果を検討するために、基板温度 600 °C でヘリコンコイル RF 0 W および 50 W で膜厚 20 nm 見込みの TiN を成膜し、X 線反射率測定 (fig. 2-2-12(a))および X 線 in plane 回折測定 (fig. 2-2-12(b))を行った。両者の間に膜厚および膜密度の違いは見られず、また、いずれの場合も(200)配向した TiN が得られたが、コイルに RF 50W 印加したときの方が、ピーク強度が大きく、また、ピーク半値幅から Sherrer 式により求めた結晶子サイズも大きいことより、コイル印加により結晶性にすぐれた TiN 膜が得られることが分かった。

ヘリコンコイルに 50 W 印加し、成膜時の基板温度を 200 °C~ 800 °C の範囲で、膜厚 18 nm の TiN を成膜したときの X 線 in plane 回折の結果を Fig. 2-2-13 に示す。結晶子サイズは X 線 in plane 回折の(200)ピークから求めた。基板温度を高温にするに従って(111)ピークが消滅し、(200) 配向度が高くなるが、700 °C を越えると再び(111)ピークが発現し、(200)配向度が低下することが分かった。これは、高温下においては成膜種が成長表面で充分拡散し、熱力学的に平衡に近い状態となり、最もエネルギー的に安定な最稠密面である{100}面が基板と平行に配向した膜を形成しているためと考えられる。しかし、700 °C 以上では窒素が TiN 膜から抜けて(200)配向度が低下したものと思われる。また、基板温度の上昇と共に結晶子サイズは大きくなり、温度をコントロールすることで 6- 13 nm の範囲で制御することが出来る

ことが分かった。さらに、(200)ピーク面積も 600 °C までは、基板温度の上昇とともに増加するが、700 °C を超えると減少することより、600 °C までは基板温度が高い方が結晶性の良い膜が得られることが分かった。(200)面間隔を ICDD データと比較すると、すべての基板温度において基板と垂直な面は短くなり、基板と水平な面では長くなっていることより、縦長にひずみを持った NaCl 構造を持った TiN であるが、基板温度の上昇とともにひずみが減少することが分かった。これは、TiN の成膜時の N<sub>2</sub> 混入による真性応力が原因となり縦長にひずんだ格子をもつが、成膜温度が上昇すると成膜時の N<sub>2</sub> 混入量が減少すると同時に、TiN と Si の熱膨張係数の違いにより(TiN;  $9.35 \times 10^{-6}$ /K、Si;  $2.49 \times 10^{-6}$ /K)、熱応力により縦長のひずみが緩和されたものと考えられる。

TiN 成膜時の基板バイアスを印加すると、成膜時の基板温度を上昇させるのと同様、成膜種の成長表面での拡散を促進することが期待できると言われている[32]。そこで、基板バイアスを 0 - -80 V の範囲で印可し、基板温度が室温、500 °C、600 °C において膜厚 20 nm の TiN を成膜し、X 線反射率、in plane X 線回折を測定した。このとき、ヘリコンコイルは RF 0W および 50W の両者を検討した。ヘリコンコイルが off における反射率測定の代表例として基板温度 600 °C で成膜した TiN 薄膜のスペクトルを fig. 2-2-14 に示す。基板バイアス印加とともに膜密度は増加することより、緻密な TiN が成膜されることが分かった。一方、ヘリコンコイルが on における反射率測定の代表例として基板温度 500 °C で成膜した TiN 薄膜のスペクトルを fig. 2-2-15 に示す。基板バイアスを-10 V 印加すると膜密度は極小となり表面荒れの大きな膜が得られるが、さらなるバイアス印加により膜密度は増加する。また、各基板温度における X 線 in plane 回折スペクトルを fig. 2-2-16 に示す。TiN の(200)配向度は、成膜温度が室温の場合、バイアス印加により低下するが、成膜温度を上げると、ヘリコンコイル無印加の場合は負の基板バイアスの増加と共に配向度は増加する。しかし、ヘリコンコイル印加時には、基板温度 500 °C、600 °C いずれの場合も基板バイアスを-20 V 印加したときに、配向度は極大となることが分かった。これらのスペクトルの TiN (200)ピークから求めた基板と垂直な面間隔および結晶子サイズを fig. 2-2-17 に示すが、面間隔は基板バイアス印加による変化はほとんどなく、いずれの印加バイアスにおいても先に述べた成膜温度の依存性(成膜温度上昇とともに縦長な格子ひずみが緩和される)が観察された。一方、結晶子サイズについては、ヘリコンコイル無印加時は負の基板バイアスの増加と共にサイズが大きくなる。しかし、ヘリコンコイル印加時には、基板温度 500 °C では基板バイアスを-20 V 印加したときに、また、基板温度 600 °C では基板バイアスを-20~ -40 V 印可したときに、結晶子サイズが最大になる。これらのことをまとめると、基板温度が 500 °C および 600 °C では、ヘリコンコイル無印加時の負の基板バイアス印加による効果は、成膜時の基板温度を上昇させるのと同様な効果のみが得られることが検証された。しかし、ヘリコンコイル印加時はイオン化

された成膜種の影響が加わり、現象が複雑になるが、最適な印加バイアスにより TiN の結晶性、配向度、すべてが向上する条件があることが分かった。

さて、TiN の薄膜化を念頭に、結晶構造の膜厚依存性を検討した。代表的な in plane X 線回折スペクトルとして、基板温度 600 °C において TiN 膜厚を 5 nm, 10 nm, 20 nm と変化させたときのスペクトルを fig. 2-2-18 に示す。TiN の膜厚によらず TiN (200) ピークのみが検出された。そこで、基板温度が 600 °C、500 °C において、(200)ピークから求めた面間隔と結晶子サイズを fig. 2-2-19 に示す。いずれの場合も膜厚の増大と共に基板に垂直な面間隔は大きくなり、縦長にひずんだ格子となる。また、結晶子サイズも膜厚 5 nm で 5.6 nm (600 °C)、4.9 nm (500 °C)であるが、膜厚と共に増大した。反射率測定から求めた平均膜厚と膜密度を fig. 2-2-20 に示す。膜密度は膜厚 10 nm の時が最大となる。膜厚 20 nm で膜密度が減少するのは、表面のラフネスが増大するためと思われる。また、膜厚が 5 nm で膜密度が減少しているのは、結晶子サイズが小さいことより、単位体積当たりの結晶粒界が占める割合が高いためと考えられる。ただし、平面 FE-SEM 観察結果より連続膜であることが確認できた。Hultman らの(200)配向する TiN が初期核の柱状成長により得られることと、今回の結果より、(200)配向する TiN は、膜厚が薄い場合には結晶成長が起こり、結晶子サイズが増大し、その後、体積の増大により結晶成長が起こることができず、柱状成長するというモデルをたてることができた。

膜厚が薄い場合、膜の配向は核発生の段階が支配的であることを先に述べた。TiN の下地とのぬれ性を上げた場合、界面エネルギーが小さくなるため膜密度と配向度の向上が期待される。そこで、アモルファス Si を室温で 2 nm 成膜した後、連続して、基板温度 600 °C で TiN を成膜したときの in plane X 線回折スペクトルを fig. 2-2-21 に示す。下地が SiO<sub>2</sub> の場合と比較して、面間隔、結晶子サイズは変化せず、膜密度が高くなった。また、(200) 回折強度が、非常に大きくなったことより、より配向度の高い膜であると考えられる。

### 3. まとめ

成膜条件をより熱力学平衡状態に近づけた場合の配向メカニズムについて、TiN が連続膜となる範囲の膜厚(> 5 nm)で、X 線反射率測定と in plane, out of plane 両方向の X 線回折を用いて検討した。膜厚によらず配向は熱力学的に安定な(200)面が優位である。成膜温度が室温では膜中への N<sub>2</sub> 混入のため、TiN は縦長な格子ひずみをもっているが、成膜温度の上昇により N<sub>2</sub> 混入量は減少し縦長な格子ひずみが緩和され、結晶子サイズも大きくなる。また、成膜時のヘリコンコイル印加および基板への適度な負バイアス印加は、成膜種の基板上でのマイグレーションを増大させ、膜密度、(200)配向度、結晶子サイズ、が増大する。

また、下地がアモルファス SiO<sub>2</sub> とアモルファス Si とで TiN 結晶構造を比較すると、



アモルファス Si では界面エネルギーが小さくなるため、結晶子サイズ、配向を変化させることなく、膜密度と配向度が向上する。

### 2.2.5 成膜条件による配向決定のメカニズム

成膜時の外部操作可能なパラメーターには、基板温度、基板バイアス電圧、放電電力、放電ガス圧、放電ガス中の  $N_2$  分圧がある。それらの相乗効果により、成膜種フラックス、熱エネルギーといった現象パラメーターが決定され、膜構造が決定されると考えられる。そこで、これまでの実験的な検討結果と、既往の研究における現象論をあわせて、操作パラメーター、現象パラメーター、膜成長メカニズムについて以下議論をする。

成膜時に基板温度を上げると、熱エネルギーを上昇させることができる。負の基板バイアス電圧を上げると、基板への  $Ar^+$  イオンまたは  $N_2^+$  イオンの衝突頻度が上昇し、エネルギーフラックスを上昇させることができる。放電電力を上げると、成膜種フラックスが増大して堆積速度が上昇するだけでなく、Ti 原子、 $N_2$  分子、 $N_2^+$  イオン、 $Ar^+$  イオンの持つエネルギーそのものの増大のために、基板温度を上げるのと同じ、エネルギーフラックス上昇の効果があると考えられる。放電ガス圧を上げると、放電ガス中の個々のイオンや中性粒子の気相中での衝突頻度が上昇し、エネルギーフラックスが小さくなる。放電ガス中の  $N_2$  分圧を上昇させると、Ti ターゲットのスパッタリング率が  $Ar > N_2$  であることに加え、ターゲットの窒化が起こり、スパッタリング率が  $Ti > TiN$  であることより、成膜種フラックスが減少して堆積速度が低下する。

堆積速度が小さく、熱エネルギーまたはエネルギーフラックスが大きいとき、成膜条件は熱力学的平衡状態に近くなり、構造緩和が起こると考えられる。つまり、核形成は表面エネルギーが最小の(200)配向になり、膜成長も結晶成長または柱状構造となる。一方、堆積速度が速く、熱エネルギーまたはエネルギーフラックスが小さいとき、熱力学的平衡状態から遠くなり、むしろ速度論支配の膜成長となる。この観点から、現象を見直してみると、成膜時の  $N_2$  分圧が大きく、基板温度が高く、負の基板バイアス電圧が大きい場合には(200)配向の TiN となる方向に構造緩和が起き、放電電力に関しては、成膜種フラックス増大とエネルギーフラックス増大の相関関係により(200)配向の TiN となる方向に緩和するか否かが決まることになる。このように考えると、既往の研究をふくめすべての現象を説明することができる。

### 2.2.6 結言

NaCl 構造を持つ TiN を反応性スパッタリングで成膜した場合、成膜初期には膜厚 2 nm のアモルファス TiN 連続膜中に 2- 3 nm サイズのランダム配向した TiN 球状結晶粒子が存在する。

成膜時の基板温度が室温の場合、この結晶粒子が 3 次的に成長し膜厚 20 nm 程度の連続膜になる際に、成膜条件によって、(1)結晶粒子が 1 次的に成長しランダム配向の柱状構造となる場合と、(2)結晶粒子が熱力学的に安定な(200)配向となる場合がある。しかし、(1)(2)いずれの場合も、膜厚の増大とともに成長速度が最も速い面が支配的になる。一方、基板温度が 600 °C の場合、連続膜になる際には熱力学的に安定な(200)配向となり、膜厚の増大によって配向は変化しない。さらに、カソードコイルの印加および基板への適当な負バイアス印加によって(200)配向、結晶子サイズともに増大する。このように、TiN の配向は、基板温度が室温の場合には速度論によって支配され、成膜種が充分基板上でマイグレーションできる成膜条件の場合には熱力学的平衡論によって支配されることがわかった。

また、熱力学的平衡論支配で配向が決まる成膜条件下で、下地として TiN とのぬれ性が大きいアモルファス Si を用いた場合、TiN の膜厚が薄い段階で(200)配向するため、SiO<sub>2</sub> 上の同一膜厚の TiN と比較して、格子定数と結晶子サイズが変わることなく、膜密度と (200) 配向度が向上する。

## References

- [1] S. Vadiya and A. K. Sinha, *Thin Solid Films* 75, 253 (1981).
- [2] M. Tsukada and S. Ohfuji, *J. Vac. Sci. Technol. B* 11, 326 (1983).
- [3] H. Onoda, M. Kageyama, and K. Hashimoto, *J. Appl. Phys.* 32, 4479 (1993).
- [4] H. Onoda, M. Kageyama, and K. Hashimoto, *J. Appl. Phys.* 77, 885 (1995).
- [5] Q. Z. Hong, S. P. Jeng, R. H. Havemann, H. L. Tsai, and H. Y. Liu, *J. Appl. Phys.* 78, 7419 (1995).
- [6] D. B. Knorr, S. M. Merchant, and M. A. Biberger, *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, 2734 (1998).
- [7] D. P. Tracy, D. B. Knorr, and K. P. Rodbell, *J. Appl. Phys.* 76, 2671 (1994).
- [8] J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, and N. Croitora, *Thin Solid Films* 197, 117 (1991).
- [9] D. S. Rickerby, A. M. Jones, and B. A. Bellamy, *Surf. Coat. Technol.* 37, 4375 (1989).
- [10] U. C. Oh and J. H. Je, *J. Appl. Phys.* 74, 1692 (1993).
- [11] N. Schell, W. Matz, J. Bøttiger, J. Chevallier, and P. Kringhøj, *J. Appl. Phys.* 91, 2037 (2002).
- [12] U. C. Oh, J. H. Je, and J. Y. Lee, *J. Mater. Res.* 10, 634 (1995).
- [13] J. E. Greene, J.-E. Sundgren, L. Hultman, I. Petrov, and D. B. Bergstrom, *Appl. Phys. Lett.* 67, 2928 (1995).
- [14] L. Hultman, J.-E. Sundgren, J. E. Greene, D. B. Bergstrom, and I. Petrov, *J. Appl. Phys.*

78, 5395 (1995).

[15] G. Beensh-Marchwaicka, L. Kroń-Stepniewska, and W. Posadowski, *Thin Solid Films* 82, 313 (1981).

[16] V. Valvoda, R. Kuzel, R. Ceroy, and J. Musil, *Thin Solid Films* 156, 53 (1988).

[17] J. I. Jeong, J. H. Hong, J. S. Kang, H. J. Shin, and Y. P. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A* 9, 2618 (1991).

[18] M. K. Lee, H. S. Kang, W. W. Kim, J. S. Kim, and W. J. Lee, *J. Mater. Res.* 12, 2393 (1997).

[19] B. Pećcz, N. Frangis, S. Logothetidis, I. Alexandrou, P. B. Barna, and J. Stoemenos, *Thin Solid Films* 268, 57 (1995).

[20] P. Patsalas, C. Charitidis, and L. Logothetidis, *Surf. Coat. Technol.* 125, 335 (2000).

[21] M. K. Lee, H. S. Kang, W. W. Kim, J. S. Kim, and W. J. Lee, *J. Mater. Res.* 12, 2393 (1997).

[22] M. Kobayashi and Y. Doi, *Thin Solid Films* 157, 259 (1984).

[23] Y. M. Chen, G. P. Lu, and J. H. Huang, *Vacuum* 66, 19 (2002).

[24] H. H. Yang, J. H. Je, and K. B. Lee, *J. Mater. Sci. Lett.* 14, 1635 (1995).

[25] L.-J. Meng and M. P. dos Santos, *Surf. Coat. Technol.* 90, 64 (1997).

[26] H. Shirakawa and H. Komiyama, *J. Nanopart. Res.* 1, 17 (1999).

[27] A. van der Drift, *Philips Res. Rep.* 22, 267 (1967).

[28] 松浦 正道、山本 直志、森田 正、倉内 利春、*真空* 41, 57 (1997).

[29] 柏木 昇、小林俊起、北河 勝、草野 英二、南戸 秀仁、金原 粲、*真空* 41, 65 (1998).

[30] 斉藤 隆義、彩木 傑、小林 俊起、福島 和宏、菊地 直人、草野 英二、南戸 秀二、金原 粲、*真空* 42, 275 (1999).

[31] 彩木 傑、斉藤 隆義、小林 俊起、福島 和宏、菊地 直人、草野 英二、南戸 秀二、金原 粲、*真空* 42, 279 (1999).

[32] T. Q. Li, S. Noda, F. Okada, and H. Komiyama, *J. Vac. Sci. Technol. B* 21 (6), 2512 (2003).

Table 2-2-1. Changes of the orientation under the deposition condition of and .

Film thickness	Condition (DC sputtering)	Condition (RF sputtering)
~ 3 nm	Random	Random
~ 20 nm	(111)	(200)
> 50 nm	(111)	Random
> 100 nm	(111)	(111)

Table 2-2-2. The relationship between operation conditions and sputtering phenomena.

Operation conditions	Flux rate	Thermal energy	Energy flux from atoms or ions
Substrate temp.			
Substrate negative bias			
Sputtering power			
Working gas pressure			
N <sub>2</sub> partial pressure			

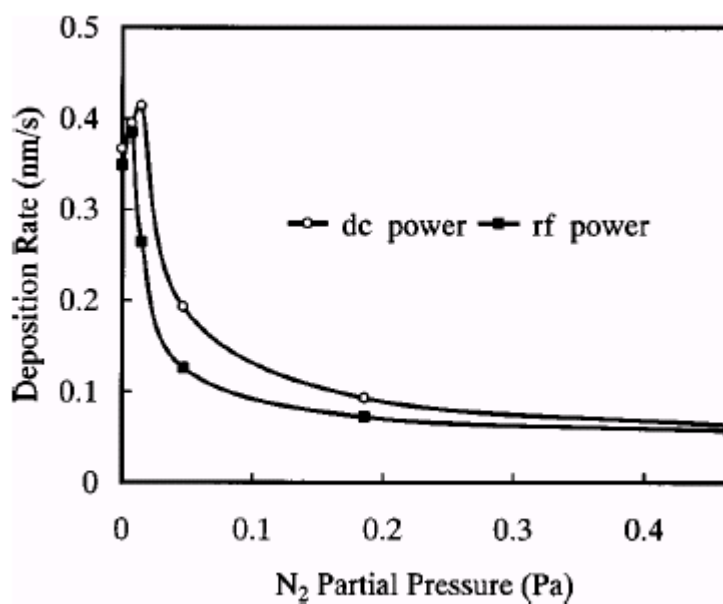


Fig. 2-2-1. Effect of N<sub>2</sub> partial pressure on TiN deposition rate.

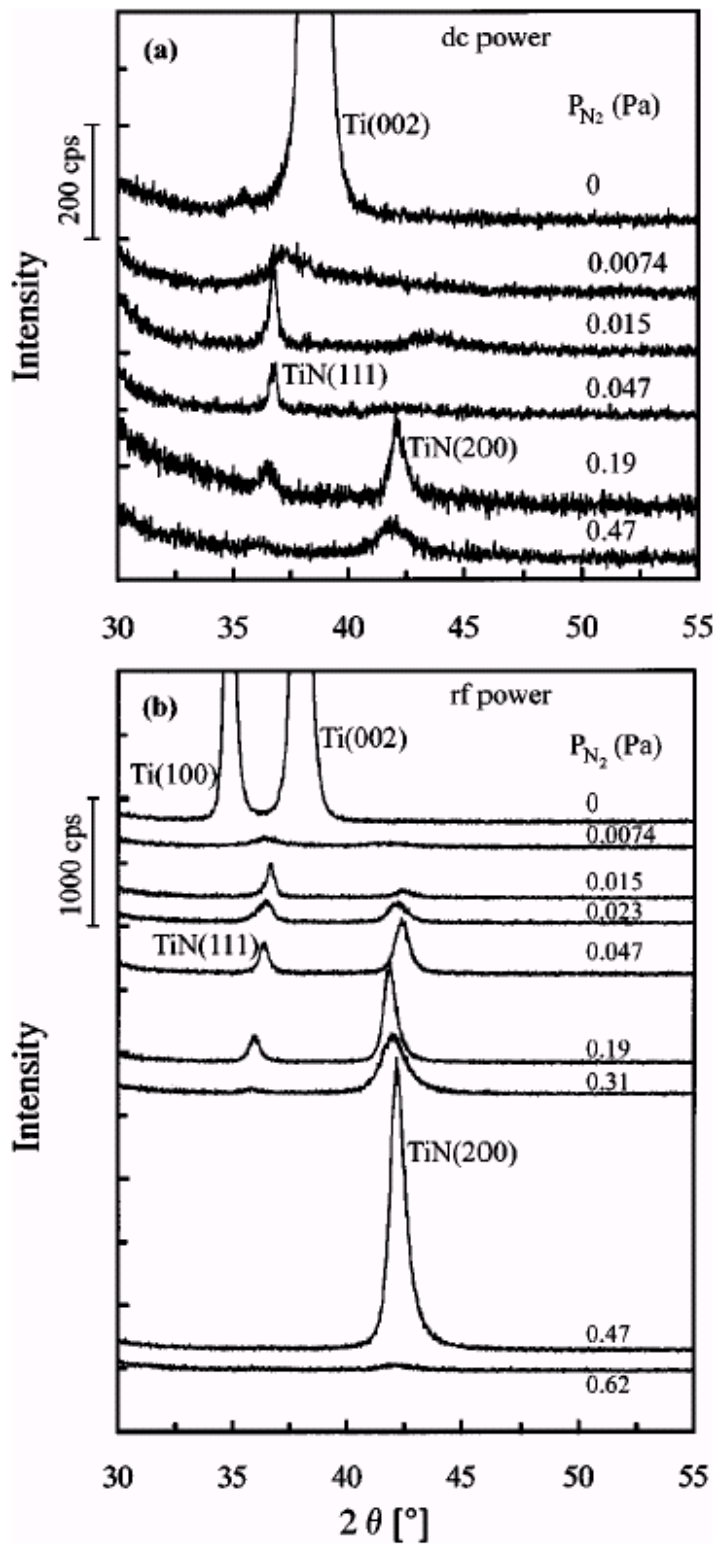
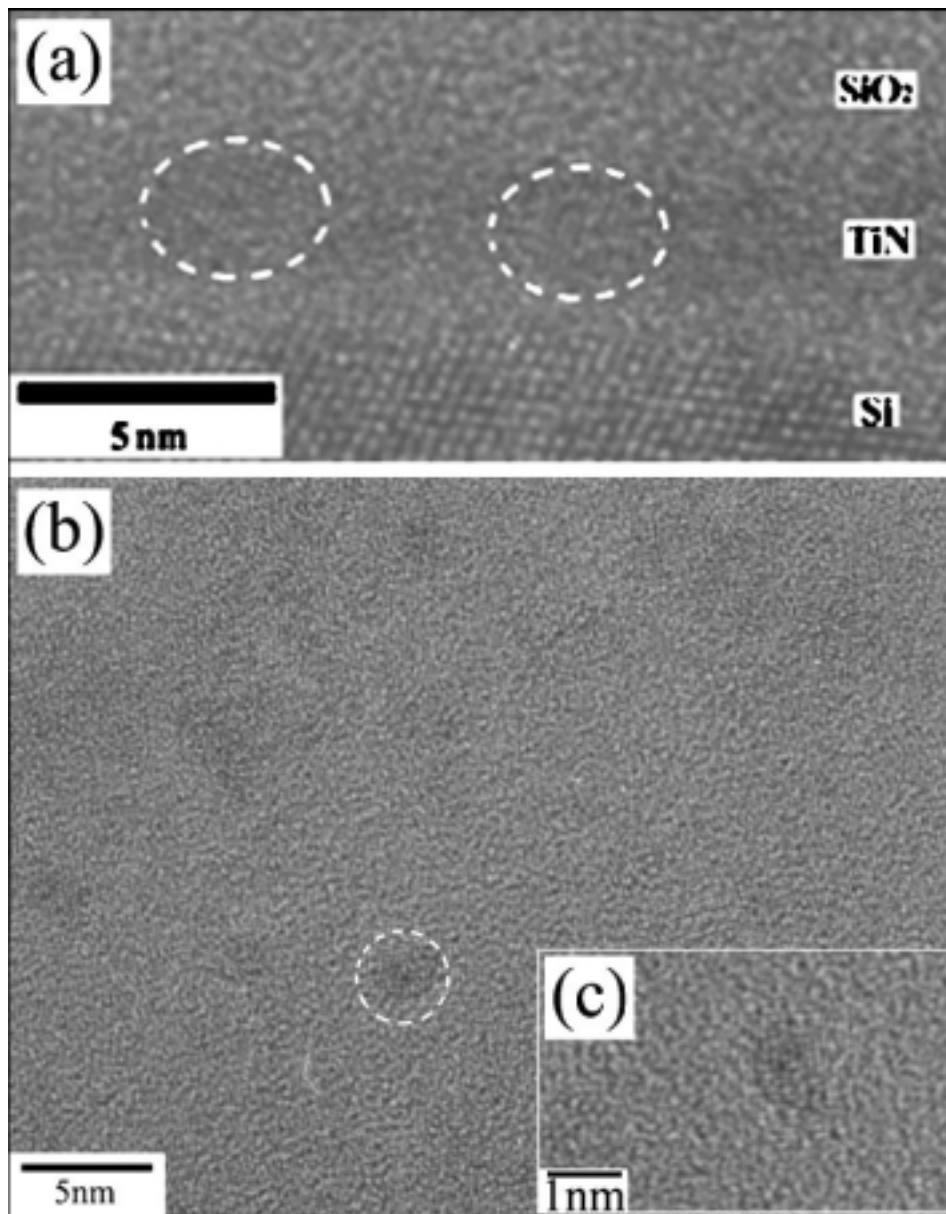


Fig. 2-2-2. XRD spectra of TiN films for various  $N_2$  partial pressure. (a) 50nm-thick TiN films deposited with sputtering power of DC 69W and (b) 100 nm-thick TiN films deposited with sputtering power of RF100 W.



**Fig. 2-2-3. TEM images of TiN films deposited with sputtering power of DC 69W for 10 s. (a) A cross-sectional view image, (b) a plane view image, and (c) an expanded view of nuclei with amorphous phase around it. The white dashed line circles in (a) and (b) indicate nuclei.**

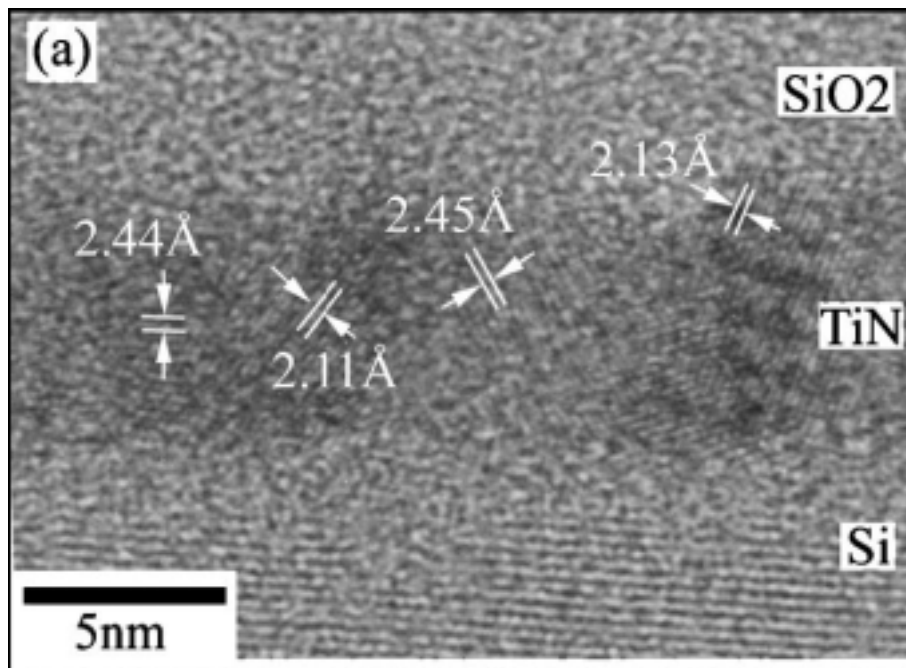


Fig. 2-2-4. A corss sectional TEM image of TiN film deposited with DC power supply for 30 s.

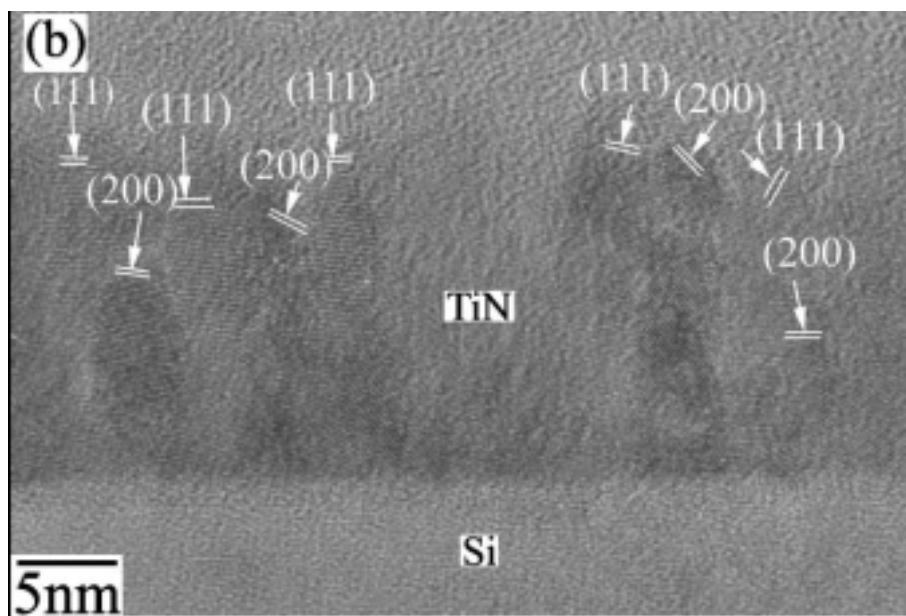


Fig. 2-2-5. A corss sectional TEM image of TiN film deposited with DC power supply for 120 s.

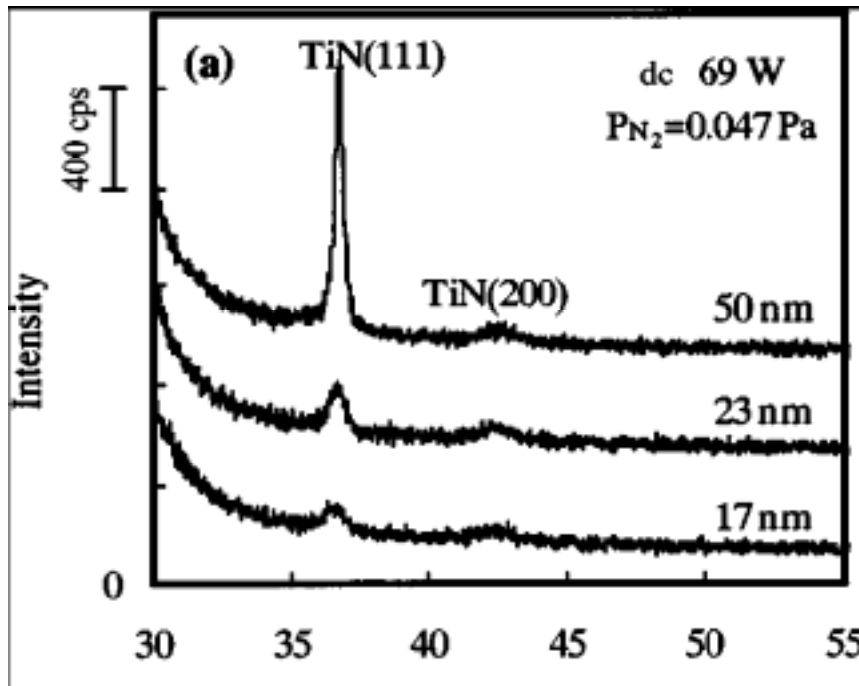


Fig. 2-2-6. XRD spectra of TiN films deposited with sputtering power of DC 69W.



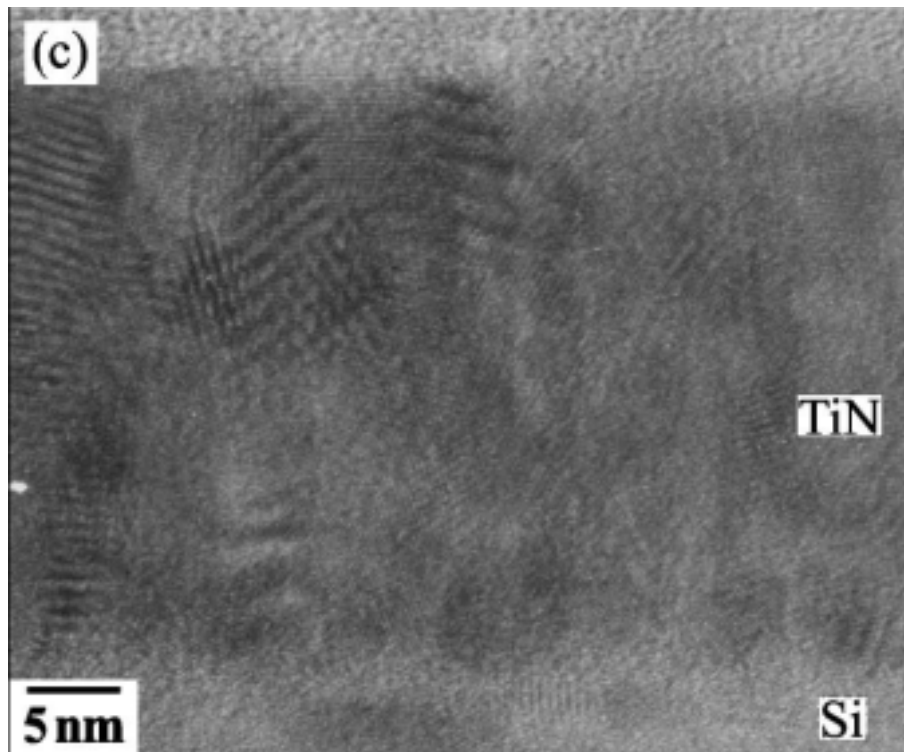
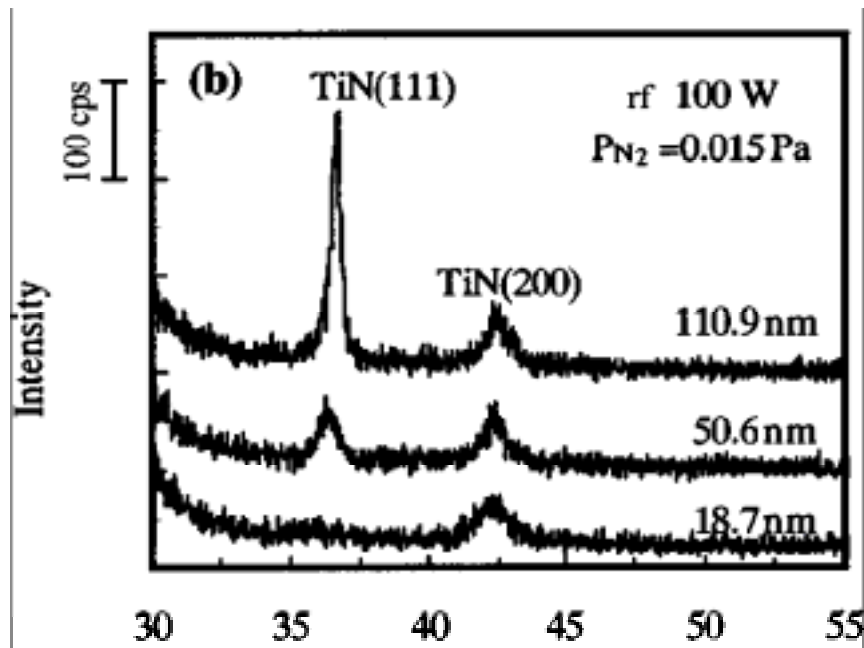


Fig. 2-2-7. XRD spectra of TiN films deposited with sputtering power of RF 100W and a cross sectional TEM image of TiN film deposited with sputtering power of RF 100W for 180 s.

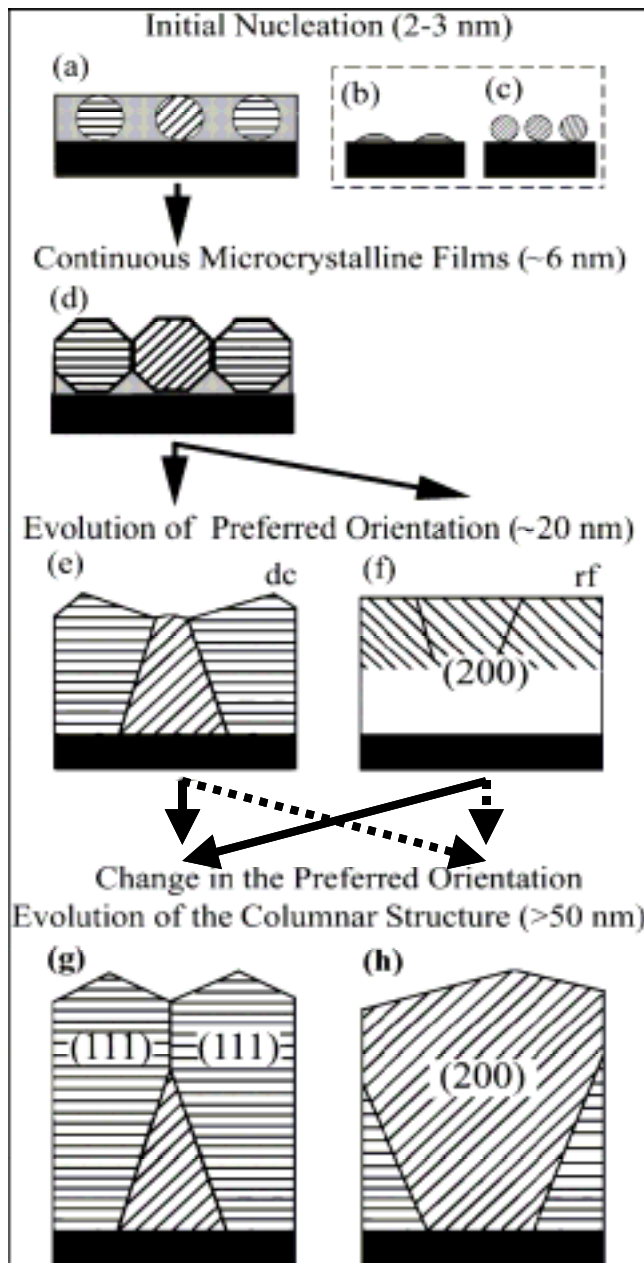
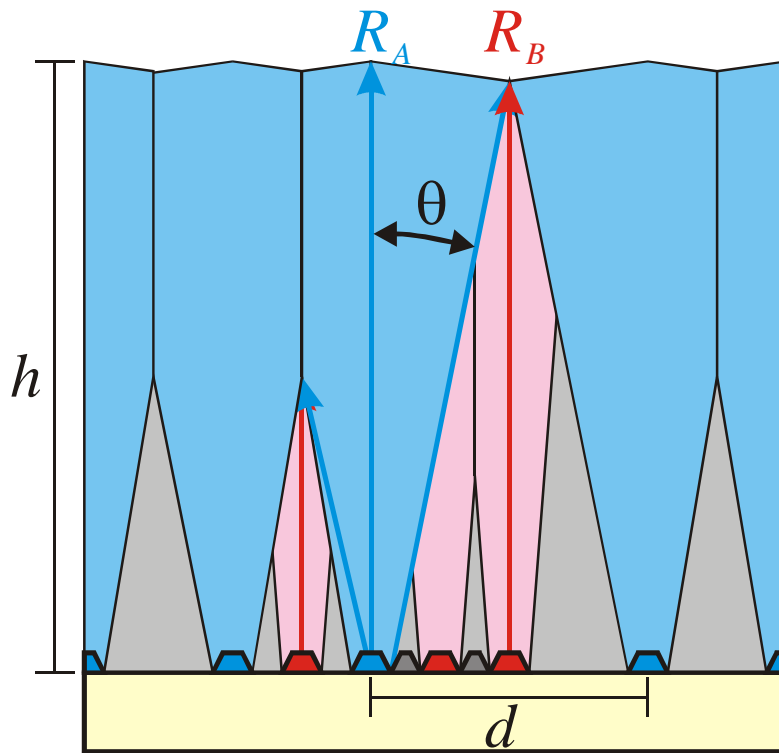


Fig. 2-2-8. Schematic images of TiN film growth. (a) Initially, continuous amorphous layer deposition supposedly occurs, followed by randomly oriented nucleation. (b) Wetting and (c) non-wetting nuclei are also shown for comparison. (d) As the grains grow, they contact with each other to form a randomly oriented continuous microcrystalline layer. (e)(f) Then, the preferred orientation evolves depending on the deposition conditions. (g)(h) Finally, the film shows columnar the structure which has preferred orientations depending on the  $N_2$  partial pressure.

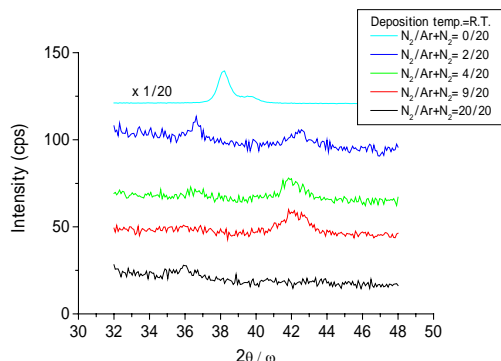


$$R_B / R_A = \cos\theta$$

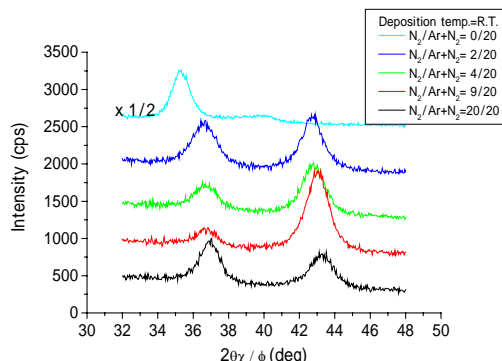
$$d / 2h = \tan\theta$$

**Fig. 2-2-9. An evolutionary selection model.**

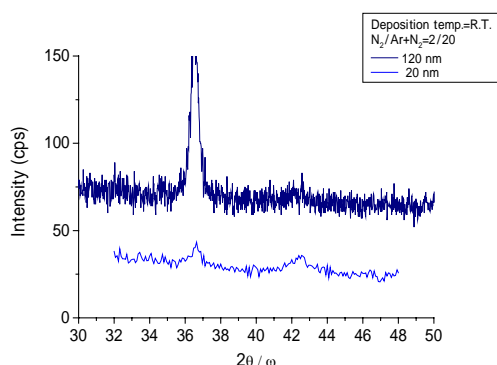
(a) out of plane



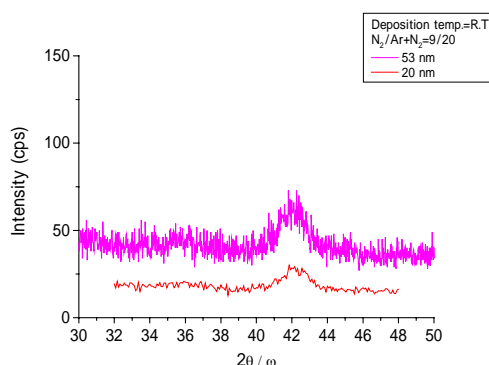
(b) in plane



(c) out of plane

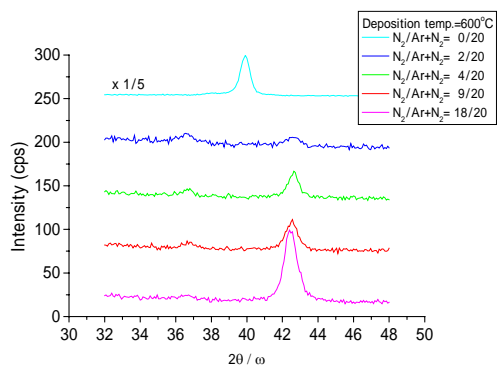


(d) out of plane

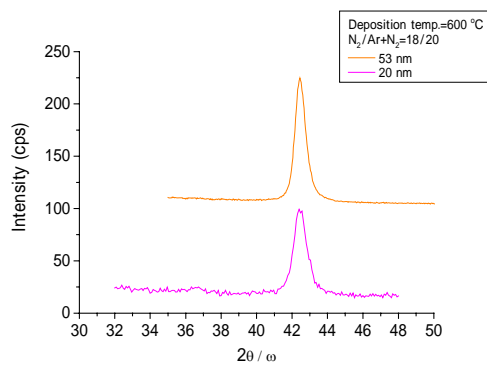


**Fig. 2-2-10. Effect of  $N_2/Ar+N_2$  ratio on orientation of 20 nm-TiN films deposited at 300K with sputtering power of RF 200W. (a) Out of plane XRD spectra, and (b) in plane XRD spectra. And effect of film thickness on orientation of TiN films deposited at 300K with (c)  $N_2/Ar+N_2=2/20$  and (d)  $N_2/Ar+N_2=9/20$ .**

(a)

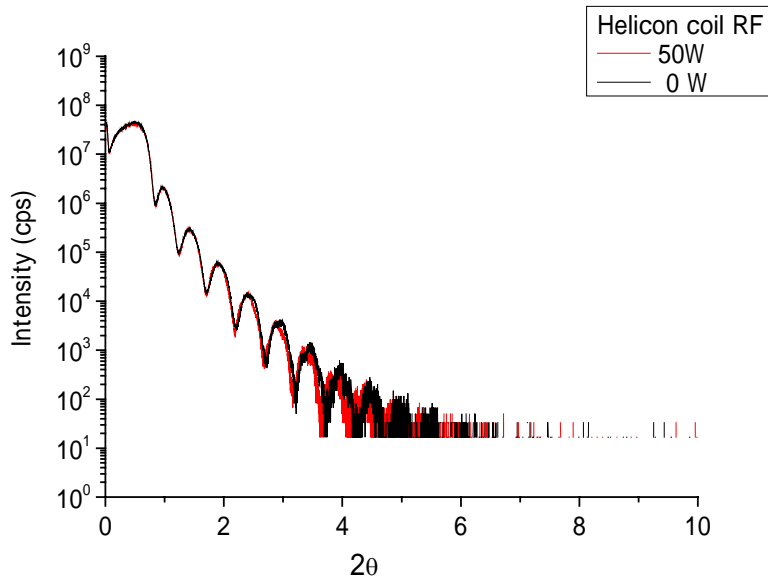


(b)

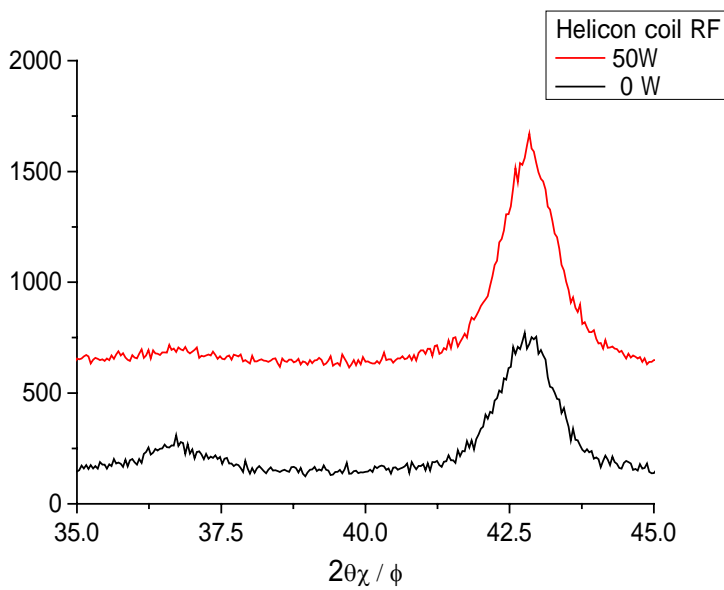


**Fig. 2-2-11. Out of plane XRD spectra of TiN films deposited at 873K with sputtering power of RF 200W. (a) Effect of  $N_2/Ar+N_2$  ratio on orientation of 20 nm-TiN films. (b) Effect of film thickness on orientation of TiN films deposited with  $N_2/Ar+N_2=18/20$ .**

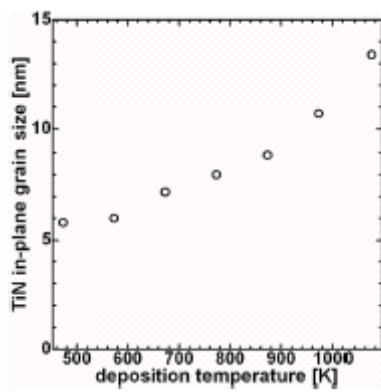
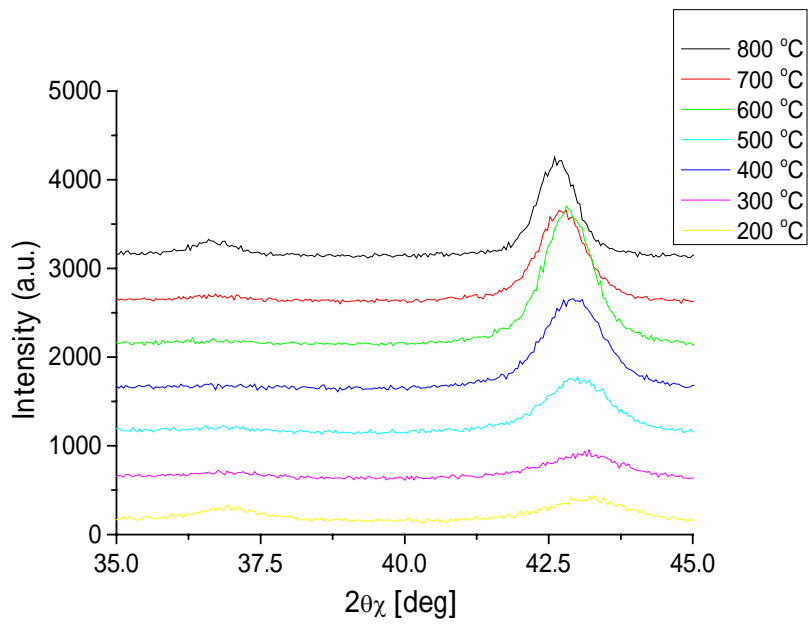
(a)



(b)

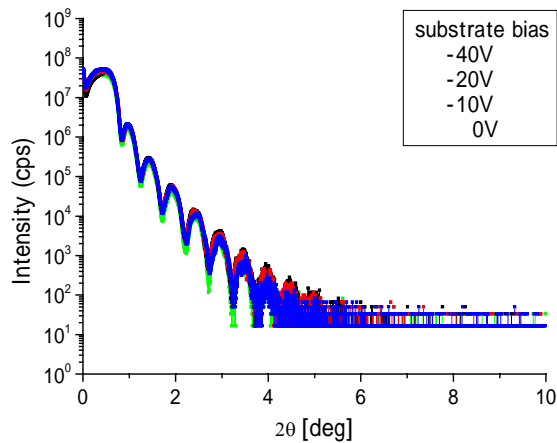


**Fig. 2-2-12. Effect of Helicon RF power on x-ray refraction spectra and in plane XRD spectra of 20 nm TiN films deposited at 873K with sputtering power of RF 200W.**



**Fig. 2-2-13. Effect of deposition temperature on in plane XRD spectra of 20 nm TiN films deposited with sputtering power of RF 200W and helicon coil RF power of 50W.**

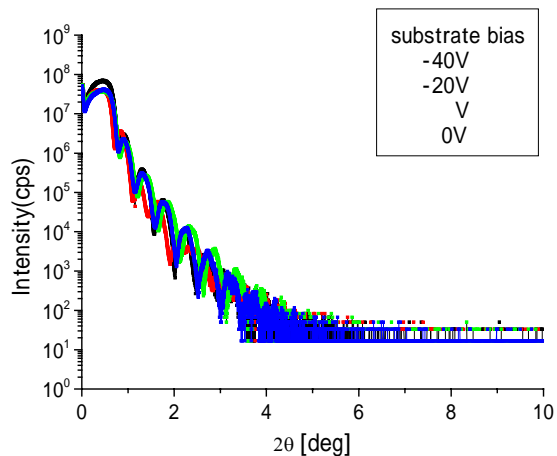
600 °C  
Helicon coil RF= 0W



Substrate bias	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thickness (nm)	Roughness (nm)
-40 V	5.8	16.7	0.67
-20 V	5.6	16.9	0.64
-10 V	5.6	16.9	0.65
Ground	5.2	16.9	0.66

**Fig. 2-2-14. Effect of substrate bias on in plane XRD spectra of 20 nm TiN films deposited at 873K with sputtering power of RF 200W.**

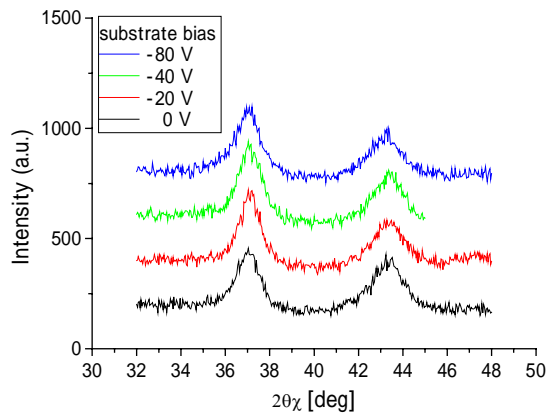
500 °C  
Helicon coil RF= 50W



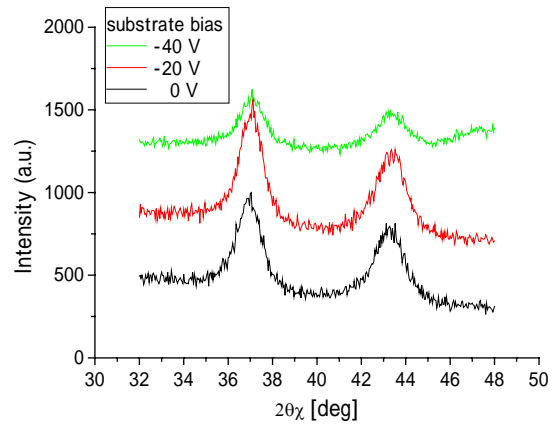
Substrate bias	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thickness (nm)	Roughness (nm)
-40 V	5.3	18.2	0.72
-20 V	4.8	17.4	0.66
-10 V	4.1	20.0	1.64
Ground	5.5	18.8	0.86

**Fig. 2-2-15. Effect of substrate bias on in plane XRD spectra of 20 nm TiN films deposited at 773K with sputtering power of RF 200W and helicon coil power of RF 50W.**

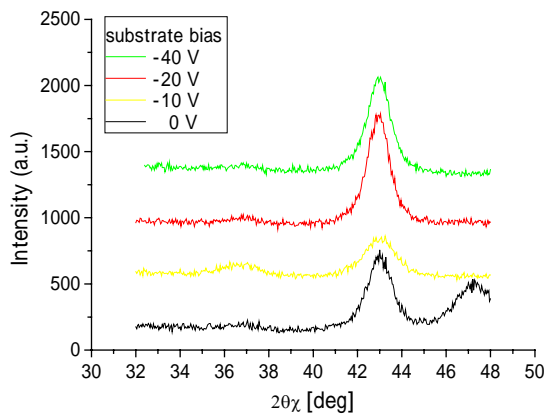
(a-1) Sub. temp.=R.T., Helicon RF on



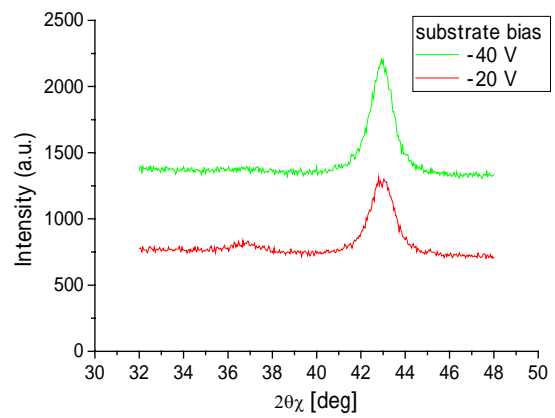
(a-2) Sub. temp.=R.T., Helicon RF off



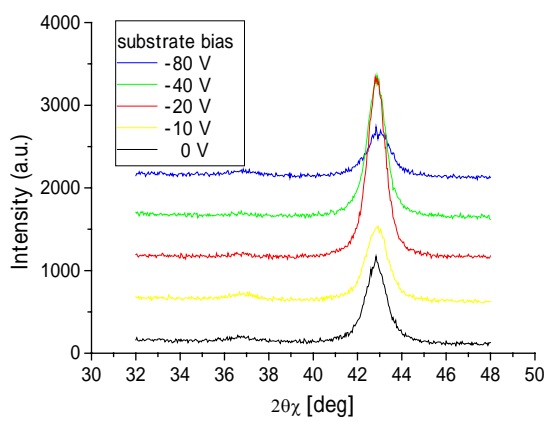
(b-1) Sub. temp.=500 °C, Helicon RF on



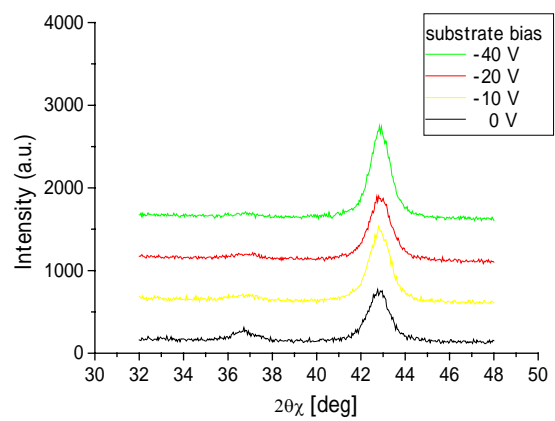
(b-2) Sub. temp.=500 °C, Helicon RF off



(c-1) Sub. temp.=600 °C, Helicon RF on

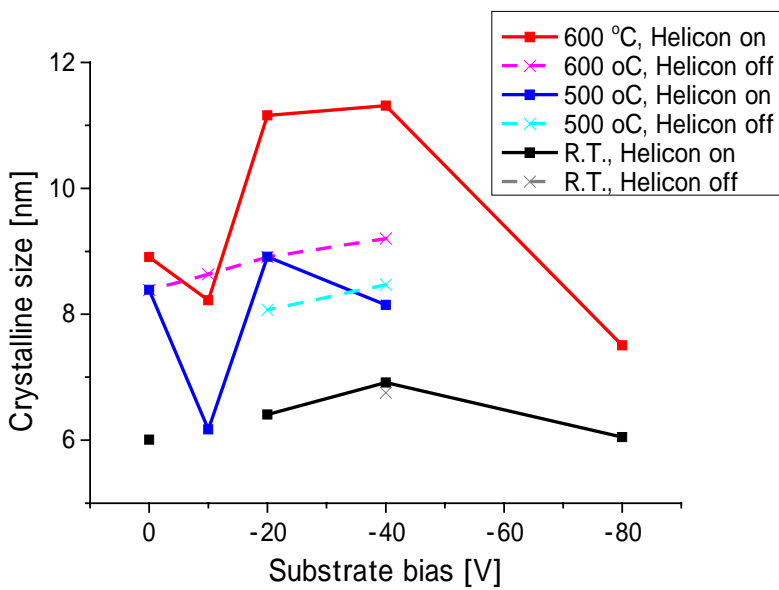
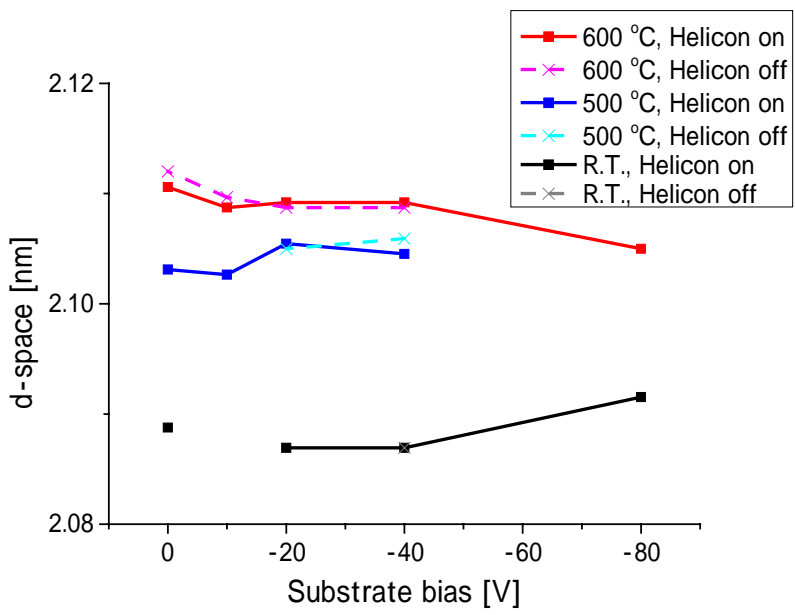


(c-2) Sub. temp.=600 °C, Helicon RF off

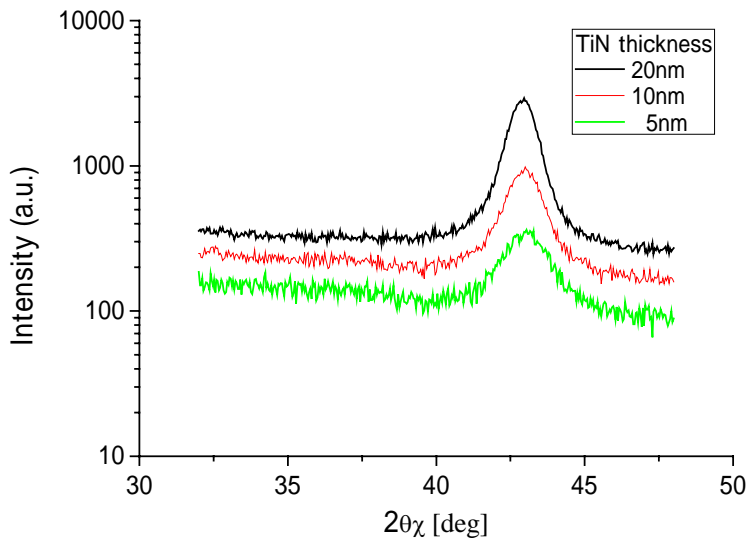


**Fig. 2-2-16. In plane XRD spectra of 20 nm TiN films deposited with various conditions.**

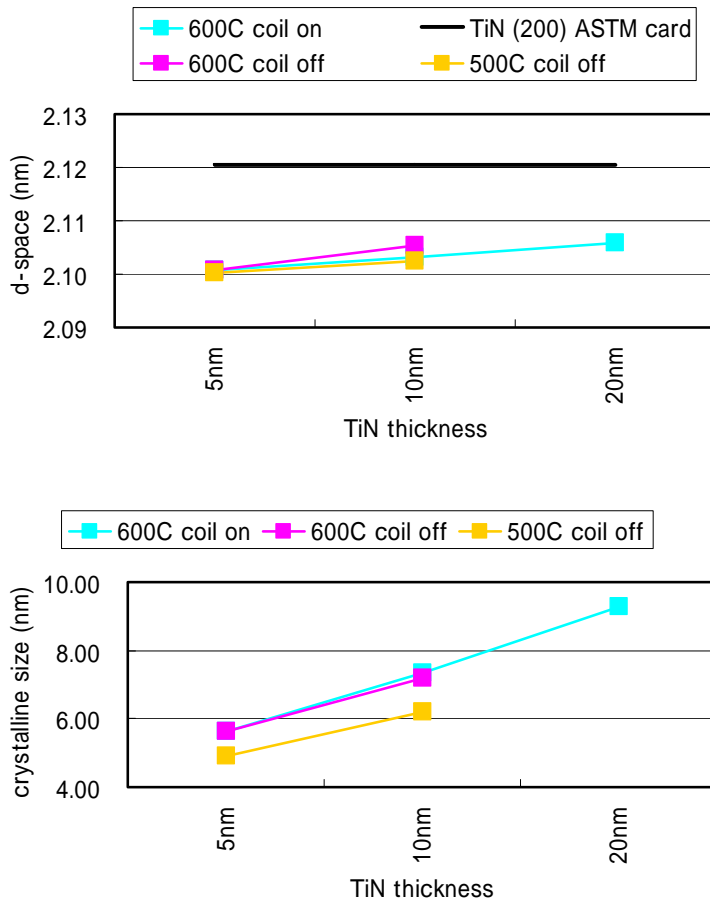




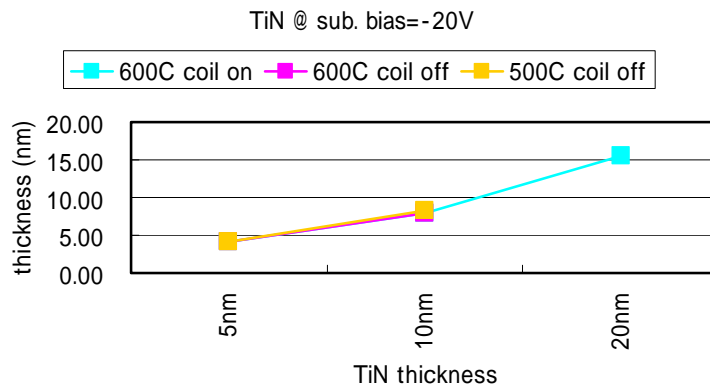
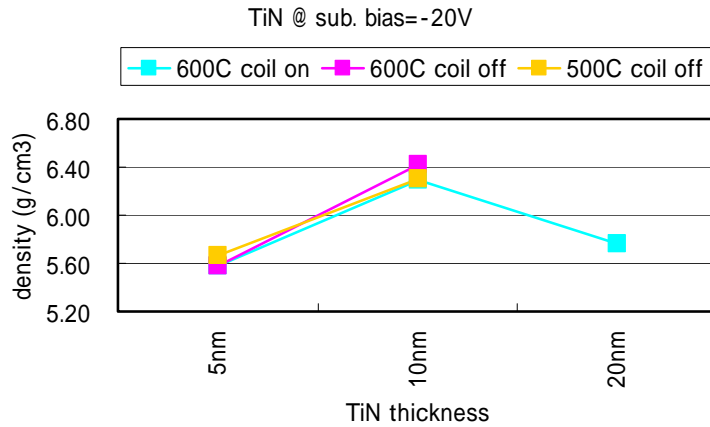
**Fig. 2-2-17. D-space and grain size of 20 nm TiN films from in plane XRD spectra shown in fig. 2-2-16.**



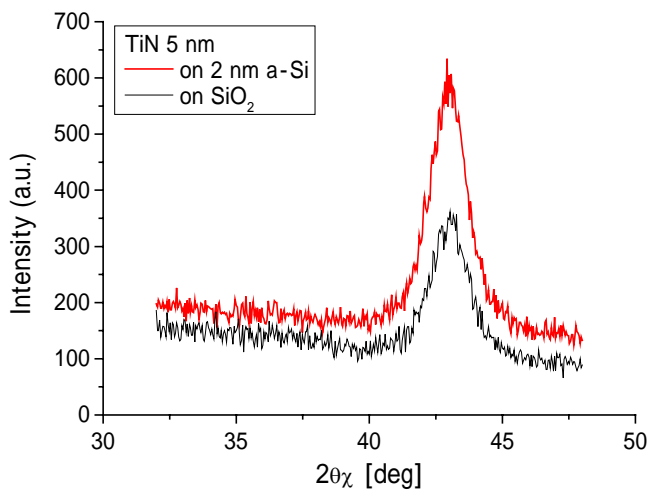
**Fig. 2-2-18. In plane XRD spectra of TiN films deposited at 873 K with sputtering power of 200W and substrate bias of -20V.**



**Fig. 2-2-19. D-space and grain size of TiN films as a function of thickness obtained from XRD spectra shown in fig. 2-2-18.**



**Fig. 2-2-20. Film density and thickness of TiN films simulated from X-ray refraction spectra. X-axis is a target thickness calculated form deposition time.**



	d-space (nm)	Crystalline size
On 2 nm a-Si	2.10	5.64
On SiO <sub>2</sub>	2.10	5.63

**Fig. 2-2-21. In plane XRD spectra of 5 nm TiN films deposited at 873 K with sputtering power of RF200W and substrate bias of -20V. Underlayer was a-Si (red line) or a-SiO<sub>2</sub> (black line).**

## 2.3 反応性スパッタリングによる TaN 薄膜成長

### 2.3.1 緒言

ULSI デバイスのスケーリング則にしたがった素子の微細化により、配線材料として低抵抗で信頼性における許容電流が 2 桁以上大きいという利点をもつ Cu が Al に変わって用いられている。しかし、Cu は Si にとって汚染物質であり、酸化膜中での拡散係数も大きいため、バリアメタル層が必要である。TaN<sub>x</sub> は電気抵抗も低く耐熱性にすぐれているため、バリア層として有望視されおり[1]、その膜特性は、成膜時の N<sub>2</sub> 分圧依存性について既に多くの研究がされてきた。N<sub>2</sub> 分圧の増大とともに電気抵抗が大きくなることが知られているが[2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]、これは膜の組成と結晶構造の変化によると考えられている。多くの研究のなかで、結晶構造は N<sub>2</sub> 分圧の増大とともに tetragonal-Ta ( $\beta$ -Ta) から bcc-Ta ( $\alpha$ -Ta) Ta<sub>2</sub>N fcc-TaN fcc-TaN とアモルファス相の混合相、への変化が観察されている[2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12]。またアモルファス TaN はバリア層としてすぐれた特性を示すが[13]、Cu のエレクトロマイグレーション耐性が低いことも報告されている[12]。

成膜プロセスによる結晶構造の制御を系統的に理解することが、膜特性の制御にとっては重要であるが、このように成膜条件による TaN の相変化に関する実験的検討は多くされているにもかかわらず、配向についての報告例はわずかである。例えば、Nie らは N<sub>2</sub> 分圧の増大とともに配向は(111)から(002)へと変化することを報告している[13]。しかし Lin らは、N<sub>2</sub> 分圧の増大または基板への負バイアスの増大により配向が(111)から(220)へと変化すると報告している[14, 15]。Shin らはイオン/メタルフラックス比  $J_i / J_M$  の増大により TiN と同様 [2.2 ref.13, 14]、配向が(111)から(002)へと変化すると報告している[16]。

このように、N<sub>2</sub> 分圧は TaN 薄膜の組成や結晶性を決定する主要なパラメータであることが知られているにもかかわらず、配向については現在までに膜の成長メカニズムを理解するほどに系統的に十分検討されていないのが現状である。

### 2.3.2 目的

そこで、本研究ではスパッタリングプロセスによる TaN 膜の構造変化に関して、N<sub>2</sub> 分圧をパラメータとして、成膜初期の核発生から成膜時間にともなう膜成長の状態までの広い膜厚範囲で検討を行うことにした。下地として SiO<sub>2</sub> を用いた場合、膜の配向は核発生と膜成長の両者によって決定されると考えられるが、あらかじめ核発生の段階を除いて考えられる多結晶 fcc-TaN 膜を下地として用いた場合と比較を行うことにより、核発生と膜成長を独

立して議論することにした。

### 2.3.3 アモルファス SiO<sub>2</sub> 上での核形成と膜成長

#### 1. 実験

Si(111)基板を SH 処理(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 3: 1)し有機物汚染を除去した後、HF 溶液 (HF:H<sub>2</sub>O=1:50)に浸し水素終端表面を用意して、すぐに背圧約 3 x 10<sup>-5</sup> Pa のバッチ式マグネトロンスパッタ装置(SHIMAZU HSR-512)に導入した。スパッタ装置は 4" φ のターゲットが 3 元装着可能で、ターゲット-基板間距離は 50 mm で、スパッタ電源として 13.56 MHz の RF 電源を装備している。膜厚 10 nm の SiO<sub>2</sub> を SiO<sub>2</sub> ターゲットを用いて Ar ガス中で基板に成膜した後、連続して TaN 膜を Ta ターゲットを用いて Ar と N<sub>2</sub> の混合ガス(総流量 20 sccm)による反応性スパッタで成膜した。N<sub>2</sub> 流量比 N<sub>2</sub> / (Ar+N<sub>2</sub>) を R と呼ぶこととするが、ここでは R を 0 vol.%~ 20 vol.%まで変化させた。スパッタガス圧は 1.3 Pa、放電電力は 150 W とした。

得られた薄膜の膜厚は触針式段差形 (KLA-Tencor P-10) を用いて測定し、比抵抗は 4 端針法で測定し、組成は 4He<sup>2+</sup>を用いたラザフォード後方散乱分析により分析した。また、構造は X 線回折装置 (Rigaku RINT-2000) 、電界放射型透過型電子顕微鏡 (JEOL JEM-2010F) による観察と電子線回折で評価した。

#### 2. 結果および考察

まず、成膜ガス組成を変化させたときの、成膜速度を fig. 2-3-1 に示す。成膜速度は N<sub>2</sub> 混合比の増大とともに減少し、R が 6 vol. %以上で一定の値となった。これは、N<sub>2</sub> 過剰時の Ta ターゲット表面の窒化によるスパッタリング率の減少によると考えられる[14, 17]。それぞれの成膜ガス組成で成膜した膜厚 100 nm の TaN 薄膜の XRD スペクトルを fig. 2-3-2 に示す。R = 0 vol.%では tetra-Ta、窒素混合比の増大とともに tetra- Ta + bcc TaN の混合相 bcc TaN    fcc TaN    アモルファス相が得られることが分かった。

そこで、R= 4 vol.%で膜厚が 100 nm、410 nm、830 nm の TaN 薄膜を成膜し、配向の膜厚依存性を調べた。Fig. 2-3-3 に示すようにすべての膜厚で fcc-TaN 構造が得られたが、膜厚 100 nm では (111) 配向であるのに対して、膜厚 410 nm では強い (200) 配向を示すようになった。膜厚 410 nm の TaN 膜の断面 TEM 写真と TaN / SiO<sub>2</sub> 界面および TaN 膜の膜表面部分における数 10 nm の制限視野電子線回折像を fig. 2-3-4 に示す。TaN / SiO<sub>2</sub> 界面ではサイズの小さい粒子が観察され、電子線回折から(111)起因のスポットが(200)起因のスポットよりも若干多いことから、これらの粒子は基板に垂直な方向に(111)配向していることが分かった。一方、TaN 膜表面部分ではよりサイズの大きな扇形にちかい柱状粒子が観察され、電子線回

折は SiO<sub>2</sub> との界面に比較して(111)起因のスポットがほとんど見られず、非常に強い(200)起因のスポットが見られたことから、膜表面では基板に垂直な方向に(200)配向した、よりサイズの大きな扇形の柱状粒子で構成されていることが分かった。ここで観察された薄膜構造の膜厚による変化は先の TiN の節で述べたが、成長速度の最も速い粒子が他の周囲の粒子を覆い隠し最終的な膜の配向を決定するという Evolutionary Selection モデル[2.2 ref.27]で説明される典型的な成長である。従って、fig. 2-3-5 に示すように、R= 4 vol. %での TaN の成長では(200)配向した粒子の成長が最も速く、そのため膜厚の増大とともに、成長初期に存在した(111)配向の粒子を覆ってしまい、最終的に(200)配向の TaN 膜が得られたと考えられる。

次に、膜厚 100 nm 以下で(111)配向の TaN 膜が得られる点について、成長初期過程について更に検討をした。Fig. 2-3-6 に R= 4 vol.%で 5sec、10sec、30sec、60 sec 成膜した TaN 薄膜の平面 TEM 写真を示す。この条件での成膜速度 21 nm / m から換算すると、5 sec 成膜では平均膜厚 1.8 nm であるが、粒径 5- 10 nm の粒子が観察された。電子線回折から、これらの粒子はアモルファスであることが分かった。成膜時間が 10 sec (3.5 nm 相当) の時もアモルファスであるが、30 sec (10 nm 相当)、60 sec (21 nm 相当) では電子線回折で fcc-TaN の(111) 起因のスポットと (200) 起因のスポットが共に観察されたため、成膜時間 10 sec~ 30sec の間に初期核が結晶化し、それらはランダム配向であることが分かった。

これらの結果を踏まえて、SiO<sub>2</sub> 上における R= 4 vol.%での TaN 膜の成長は以下のように説明できる。成膜初期の段階で、5- 10 nm サイズのアモルファス粒子が発生する。これらの粒子は平均膜厚が 3.5- 10 nm の間に結晶化し、ランダム配向な多結晶 fcc-TaN となる。膜厚が 100 nm 程度になると (111) 配向の fcc-TaN となり、さらなる膜厚増大で Evolutionary Selection モデルで説明されるように (200)配向の fcc-TaN となる。

TaN と前節で述べた TiN の成長にともなう配向変化を以下にまとめる。

R= 4 vol. %での RF スパッタ TaN	DC スパッタ TiN	RF スパッタ TiN
アモルファス粒子	アモルファス連続膜	アモルファス連続膜
ランダム配向 ;3.5~ 10 nm	アモルファス連続膜中にランダム配向の結晶核発現 ;~3nm	アモルファス連続膜中にランダム配向の結晶核発現
(111)配向 ;10~ 20 nm	(111)配向;~20 nm	(200)配向;~20 nm
(200)配向 ;100 nm	PN <sub>2</sub> ; high <b>PN<sub>2</sub>; low</b> (200)配向 <b>(111)配向;~50 nm</b>	PN <sub>2</sub> ; high <b>PN<sub>2</sub>; low</b> (200)配向 <b>ランダム配向;~50 nm</b>
		<b>(111)配向;~100 nm</b>

太字斜線部で示した部分が速度論支配の Evolutionary Selection 成長による配向変化である。また、両者はともに NaCl 型結晶を持つが、RF スパッタ極初期の成長モードが、大きく異なる。TiN の核発生がアモルファス連続膜であるのに対して、TaN の場合はアモルファス粒子である。これは Ta の表面エネルギーが Ti より大きいため、初期核の基板に対するぬれ性が大きくなるためと考えられる。また、TiN の核成長ではアモルファス連続膜中からの結晶核発現に続き、最終的に形成された核は表面エネルギーを最小にするために熱力学的に安定な (200)配向となるのに対し、TaN の場合はアモルファス粒子からの結晶核発現に続き、最終的に形成された核が (111)配向となる。しかし、この TaN におけるランダム配向の結晶核が(111)配向となる理由については不明である。

SiO<sub>2</sub> 上の TaN 薄膜の配向変化を XRD により調べ、成膜時の混合ガス比  $R$  と TaN 膜厚の 2 次元マッピングとして Fig. 2-3-7 にまとめた。 $R$  は 0~ 20 vol. % の範囲で、膜厚は 30 nm~ 2000 nm の範囲で検討した。 $R= 1$  vol. % の時、bcc- Ta(N) が形成され、膜厚増大とともに配向は(110)から(211)へと変化した。一方、 $R = 15$  vol. % の場合、fcc- TaN が形成されたが、膜厚によりその配向は大きく変わる。まず、100 nm 以下の場合、 $R = 4$  vol. % の範囲で(111)配向、 $R = 15$  vol. % の範囲でアモルファスであることから、 $R$  の値の増大にともない結晶化に必要な膜厚が増大することが分かった。次に、500 nm 以上の場合、 $R$  の値の増大にともない、(111) (200) (111) と配向が変化することより、成長速度のもっとも速い面は  $R$  の値に依存することが分かった。なお、 $15 < R < 20$  vol. % の場合、膜厚 500 nm を境に薄膜ではアモルファス、厚膜では TaN や N 過多の TaN 混合相となった。

#### 2.3.4. 多結晶 TaN 薄膜上での成長過程

##### 1. 実験

上記に示したように、SiO<sub>2</sub> 上の TaN 薄膜は、核発生と成長の両者の過程を反映した様々な配向を示すことが分かった。そこで、成長過程を核発生とは独立な過程として明らかにするために、ランダム配向の多結晶 TaN 上の TaN 成長を検討することにした。基板は SiO<sub>2</sub>/Si (111)基板に  $R = 5$  vol. % で 6.9 min、TaN を成膜することで膜厚 130 nm のランダム配向の多結晶 fcc-TaN を用意した後、連続して  $R$  は 0~ 20 vol. % の範囲で、膜厚は 30 nm~ 2000 nm の範囲で TaN を成膜した。なお、スパッタガス圧は 1.3 Pa、放電電力は 150 W とし、SiO<sub>2</sub> 上で検討した際と同一である。

##### 2. 結果および考察

まず、基板がランダム配向の TaN となっていることを確認するために、SiO<sub>2</sub>/Si (111)

基板に  $R = 5 \text{ vol. } \%$  で 6.9 min、TaN を成膜したものを 3 枚用意した。この 3 枚の基板の XRD スペクトルを fig. 2-3-8 に示すが、この成膜条件で、再現性よく、ICDD データと比較して若干(200)配向しているものの、ほぼランダム配向した fcc-TaN 基板が作製できることを確認した。この条件で TaN を成膜した後、連続して、成膜時の混合ガス比  $R$  と膜厚をパラメータとして TaN を成膜し、2 次元マッピングとしてまとめた。Fig. 2-3-9 に示すように  $R$  の値が小さいとき(0-1 vol. %)、tetra-Ta または bcc Ta(N)、 $R$  の値が 3-15 vol. % の範囲では fcc-TaN、さらに大きな  $R$  の値では(>15 vol. %)混合相となった。ここで、fcc-TaN の得られる 3-15 vol. % の範囲に注目すると、SiO<sub>2</sub> 上 (fig. 2-3-7) と多結晶 TaN 上 (fig. 2-3-9) の違いが 3 点あることが分かる。まず、TaN 上ではアモルファス相となる範囲が存在しない点が挙げられる。これは多結晶 TaN 基板では基板表面に既に存在する結晶核上に上部 TaN が成長するので、核発生のための遅れ時間が存在しないためと考えられる。次に、 $R = 0.4 \text{ vol. } \%$  において上部 TaN 膜厚の増大と共に、SiO<sub>2</sub> 上では(111) (200)へと配向が変化するが、多結晶 TaN 基板上では今回の最小膜厚 100 nm で既に(200)配向となる点が挙げられる。これは、多結晶 TaN 基板では既に(200)配向の核が存在しており、さらにこの条件下での成長速度が(200)がもっとも速いため、Evolutionary Selection モデルで説明される現象により、(200)配向したものと考えられる。最後に、 $R = 3$  および 10 vol. % において上部 TaN 膜厚の増大と共に、多結晶 TaN 基板上では(200) (111)へと配向が変化する点が挙げられる。多結晶 TaN 基板は先に述べたように若干(200)配向しているため、上部 TaN 成長の初期には(200)配向の粒子体積比は若干大きいと考えられる。しかし、2-3 vol. % および  $R = 10 \text{ vol. } \%$  の範囲で(111)面の成長速度が(200)面よりも速い場合、膜厚増大と共に(111)面の体積比が増大するため、(111)ピーク強度が(200)ピーク強度を超えることになる。従ってこの現象も Evolutionary Selection モデルで説明できる。

このように、下地にほぼランダム配向している多結晶の TaN 基板を用いることにより、核発生と成長を分けて考えることができる。fcc-TaN において成長速度の最も速い面は、窒素分圧が低いとき ( $R = 3 \text{ vol. } \%$ ) は(111)面で、 $R = 7 \text{ vol. } \%$  の範囲では(200)面であり、 $R = 10 \text{ vol. } \%$  の範囲では(111)面であることが分かった。ただし、 $R = 15 \text{ vol. } \%$  において、膜厚が増大すると混合相が得られることより、ある時点で 2 次核発生が起きていることも事実である。

そこで、TaN 膜の配向を、上に示した成長機構を元に制御することを試みた。SiO<sub>2</sub> 付 Si 基板上に  $R = 4 \text{ vol. } \%$  で 210 nm の下部 TaN 膜を成膜し、連続して  $R = 15 \text{ vol. } \%$  で 250 nm の上部 TaN 膜を成膜した。本来、これらの条件で SiO<sub>2</sub> 上に成膜した場合、fig. 2-3-7 から分かるように、下部 TaN 膜は(200)に強く配向した fcc-TaN 構造となり、上部 TaN 膜はアモルファスとなる。Fig. 2-3-10 に示すそれぞれの条件で成膜した TaN 膜の XRD スペクトルが



らも、このことは確認できる。ところが、2段階成膜した TaN 膜は、XRD スペクトルから fcc-TaN 構造を持ち、(111)配向していることが分かった。このサンプルの断面 TEM 写真と制限視野電子線回折像を fig. 2-3-11 に示す。下部 TaN 膜の配向は、制限視野電子線回折より(a) ランダム配向 (b) (111) 配向 (c) (200) 配向となることがわかった。また、結晶粒子は錐体状に成長しており、その結果、上部 TaN との界面では in plane 方向の結晶サイズが大きくなっていることが分かった。これは、先に示した成長過程の説明と良い一致を示している。一方、上部 TaN 膜は、下部 TaN との界面で粒界が連続的につながっている柱状構造となり、制限視野電子線回折より(d) (200)配向となっているが、膜厚の増大とともに錐体構造がはっきり観察されている。錐体構造をより詳細に観察するために、高倍率での断面 TEM 観察を行った (fig. 2-3-12)。矢印で示した錐体構造の頂点角度は同じである。Evolutionary selection 成長により発現した錐体構造の頂点角は、fig. 2-3-5 に示したようにそれぞれの結晶面の成長速度比、 $R_B / R_A = \cos\theta$ 、によって決まるので、ここでは  $R = 15 \text{ vol. \%}$  の成膜条件下での(200)面と(111)面の成長速度比で決まったと考えられる。従って、上部 TaN は Evolutionary Selection 成長したことが明らかである。

この2段階成膜による TaN の成長は以下のように説明できる。上部 TaN の成膜初期は、下部 TaN 結晶粒子にエピタキシャル成長するため(200)配向を示す。しかしその後、ランダムな方位の2次核が発生する。 $R = 10 \text{ vol. \%}$  の範囲での TaN の成長速度は、(111)面が(200)面よりも速いため、膜厚の増大に伴い Evolutionary Selection 成長により(111)配向を示す。以上をまとめると、上部 TaN は下部 TaN の結晶構造により制御され fcc-TaN 膜となり、また、上部 TaN の膜厚が薄い場合には熱力学的に安定な平衡状態により支配され下部 TaN にエピタキシャル成長し(200)配向となる。しかし膜厚の増大とともに速度論支配の Evolutionary Selection 成長により(111)配向となる。

### 2.3.5 結言

SiO<sub>2</sub> 上のスパッタ成膜 TaN 膜について膜厚数 nm からの成膜初期成長観察を行い、 $R = 4 \text{ vol. \%}$  において、以下の成長過程であることが分かった。平均膜厚 2 nm の成膜初期の段階で、5- 10 nm サイズのアモルファス粒子が発生する。これらの粒子は平均膜厚が 3.5- 10 nm の間に結晶化し、ランダム配向な多結晶 fcc-TaN となる。膜厚が 100 nm 程度になると(111)配向の fcc-TaN となるが、この理由は不明である。さらなる膜厚増大とともに、速度論支配の Evolutionary Selection モデルで説明されるように(200)配向の fcc-TaN となる。

また、 $R$  を変化させると、TaN 膜は結晶構造、配向を大きく変化させることができた。そこで、核発生の段階を考慮せずに結晶成長過程と膜構造の関係を詳細に調べるために、ラ

ンダム配向多結晶 TaN 上のスパッタ成膜 TaN 膜について、成膜時の混合ガス比  $R$  と TaN 膜厚の 2 次元マッピングとしてまとめた。その結果、膜厚の増大とともに TaN 膜は Evolutionary Selection 成長し、充分厚膜となった最終的な配向は、それぞれの成膜条件下で最大の成長速度をもつ方位によって決定されることが確認できた。成長速度が最大となる方位は、 $2 < R < 3$  vol. % の範囲では (111)、 $4 < R < 7$  vol. % の範囲では (200) であり、 $R > 10$  vol. % の範囲では (111) である。ただし、 $R > 15$  vol. % において、膜厚が増大すると混合相が得られることより、ある時点で 2 次核発生が起きていることも事実である。

成膜条件を途中で変える 2 段階成膜を行うことにより、多結晶薄膜構造形成における核発生過程と成長過程を分離して考えることができ、また、膜厚 100 nm 以上の厚膜では速度論支配で配向を制御することができた。一方、膜厚 10 nm 程度の薄膜での配向は核発生の段階で支配されることがわかった。

## References

- [1] L. A. Clevenger, N. A. Bojarczuk, K. Holloway, J. M. E. Harper, C. Cabral, Jr., R. G. Schad, F. Cardone, and L. Sloit, *J. Appl. Phys.* 73, 300 (1993).
- [2] C. R. Aita, T. A. Myes, and W. J. La Rocca, *J. Vac. Sci. Technol.* 18, 324 (1981).
- [3] M. Stavrev, C. Wenzel, A. Moller, and K. Drescher, *Appl. Surf. Sci.* 91, 257 (1995).
- [4] M. Stavrev, D. Fischer, C. Wenzel, K. Drescher, and N. Mattern, *Thin Solid Films* 307, 88 (1997).
- [5] K. Radhakrishnan, N. G. Ing, and R. Gopalakrishnan, *Mater. Sci. Eng., B* 57, 224 (1999).
- [6] H. B. Nie, S. Y. Xu, S. J. Wang, L. P. You, Z. Yang, C. K. Ong, J. Li, and T. Y. F. Liew, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* A73, 229 (2001).
- [7] W. L. Yang, W. F. Wu, D. G. Liu, C. C. Wu, and K. L. Ou, *Solid-State Electron.* 45, 149 (2001).
- [8] C.-C. Chang, J. S. Jeng, and J. S. Chen, *Thin Solid Films* 413, 46 (2002).
- [9] K. H. Min, K. C. Chun, and K. B. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14, 3263 (1996).
- [10] X. Sun, E. Kolawa, J. S. Chen, J. S. Reid, and M.-A. Nicolet, *Thin Solid Films* 236, 347 (1993).
- [11] T. Riekkinen, J. Molarius, T. Laurila, A. Nurmela, I. Suni, and J. K. Kivilahti, *Microelectron. Eng.* 64, 289 (2002).

- [12] J. H. Wang, L. J. Chen, Z. C. Lu, C. S. Hsiung, W. Y. Hsieh, and T. R. Yew, *J. Vac. Sci. Technol. B* 20, 1522 (2002).
- [13] H. B. Nie, S. Y. Xu, S. J. Wang, L. P. You, Z. Yang, C. K. Ong, J. Li, and T. Y. F. Liew, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 73, 229 (2001).
- [14] J.-C. Lin, G. Chen, and C. Lee, *J. Electrochem. Soc.* 146, 1835 (1999).
- [15] J.-C. Lin and C. Lee, *J. Electrochem. Soc.* 147, 713 (2000).
- [16] C.-S. Shin, D. Gall, Y.-W. Kim, N. Hellgren, I. Petrov, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* 92, 5084 (2002).
- [17] F. Shinoki and A. Itoh, *J. Appl. Phys.* 46, 3381 (1975).

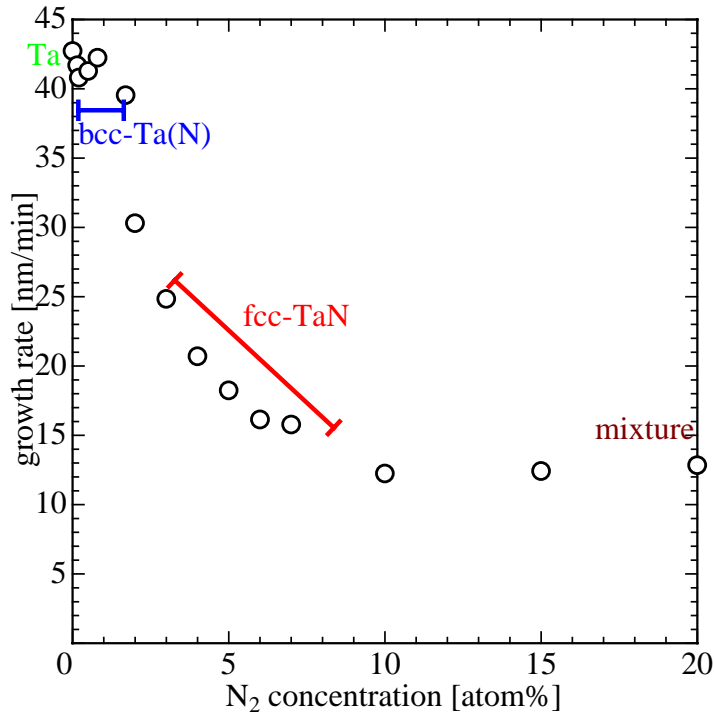


Fig. 2-3-1. Growth rate of TaN films vs N<sub>2</sub> flow ratio.

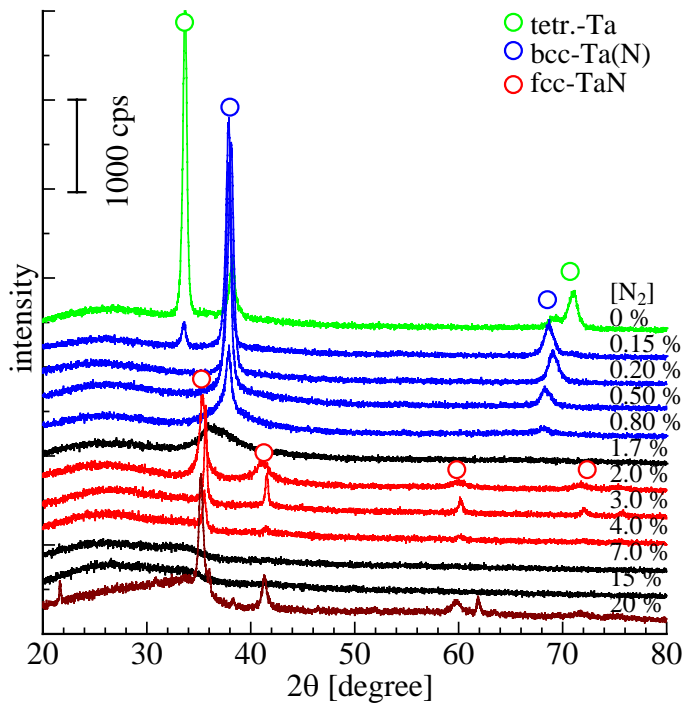
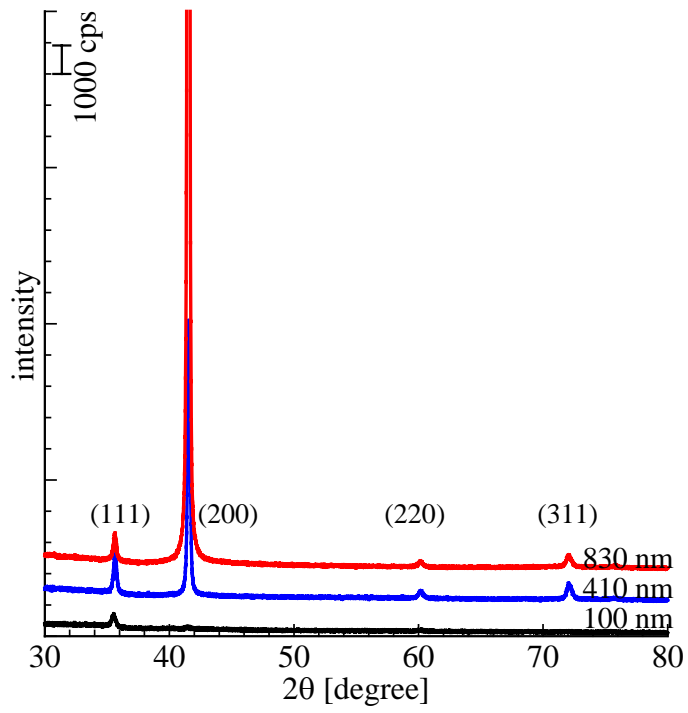
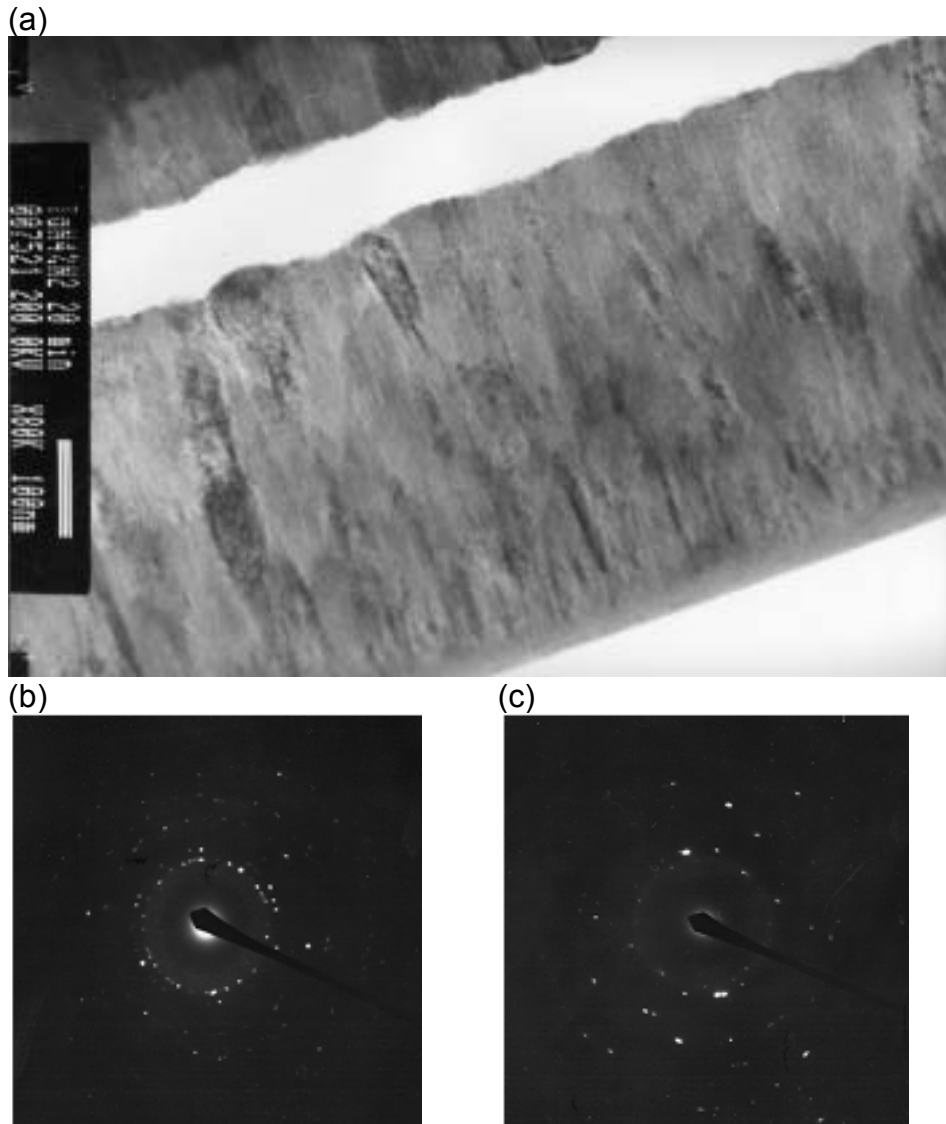


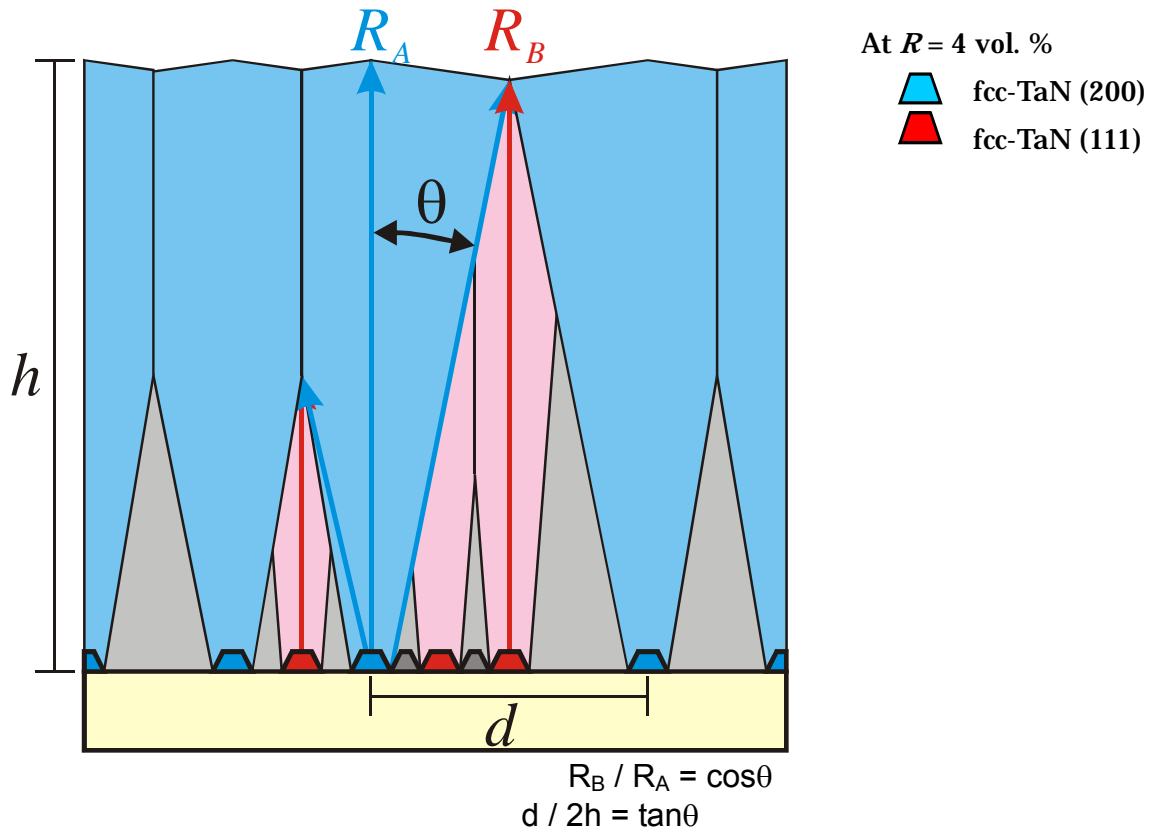
Fig. 2-3-2. XRD spectra of 100 nm-thick TaN films deposited on SiO<sub>2</sub> under various N<sub>2</sub> flow ratios.



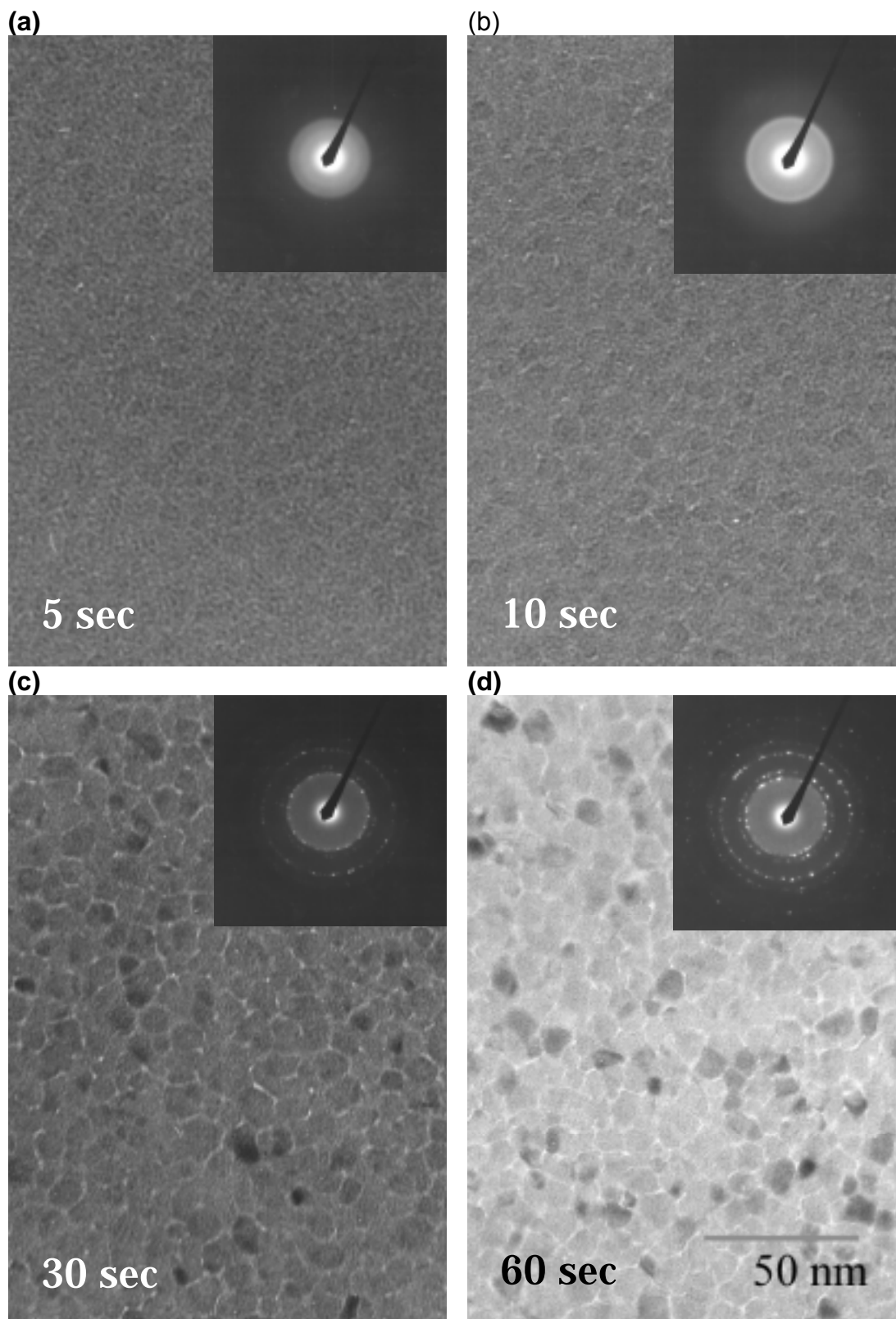
**Fig. 2-3-3. XRD spectra of TaN films with different thickness deposited under R= 4.0 vol. %.**



**Fig. 2-3-4. A cross sectional TEM image of 410 nm- thick TaN film deposited at R= 4 vol. %. Selected area electron diffraction patterns were measured at (b) film/substrate interface and (c) film layer near the surface.**



**Fig. 2-3-5. A schematic image of TaN growth on SiO<sub>2</sub> at  $R=4$  vol.% by evolutionary selection model. (200) oriented grains are expected to grow fastest under the conditions in this work.**



**Fig. 2-3-6. Plane-view TEM images of TaN films deposited for (a) 5 s (1.8 nm), (b) 10 s (3.5 nm), (c) 30 s (10 nm), and (d) 60 s (21 nm) at  $R=4.0$  vol%. The film thicknesses were estimated from the growth rate of continuous films (21 nm/min) and the deposition time.**



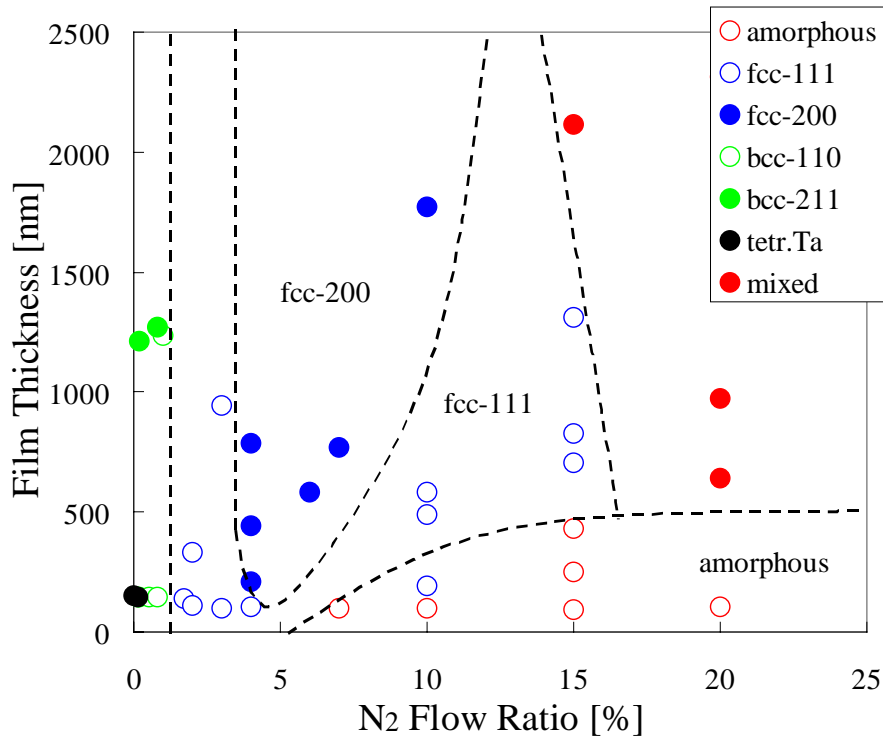


Fig. 2-3-7. An orientation map of TaN films deposited on SiO<sub>2</sub>.

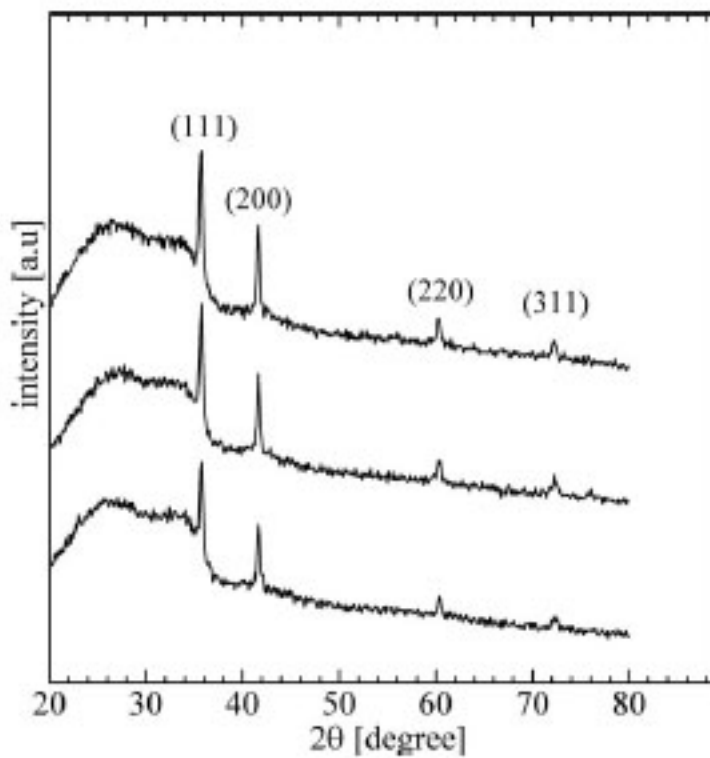


Fig. 2-3-8. XRD spectra of three 130 nm-thick TaN films deposited for 6.9 min at  $R=5.0$  vol.%. These films were used as polycrystalline fcc-TaN substrates in this work.

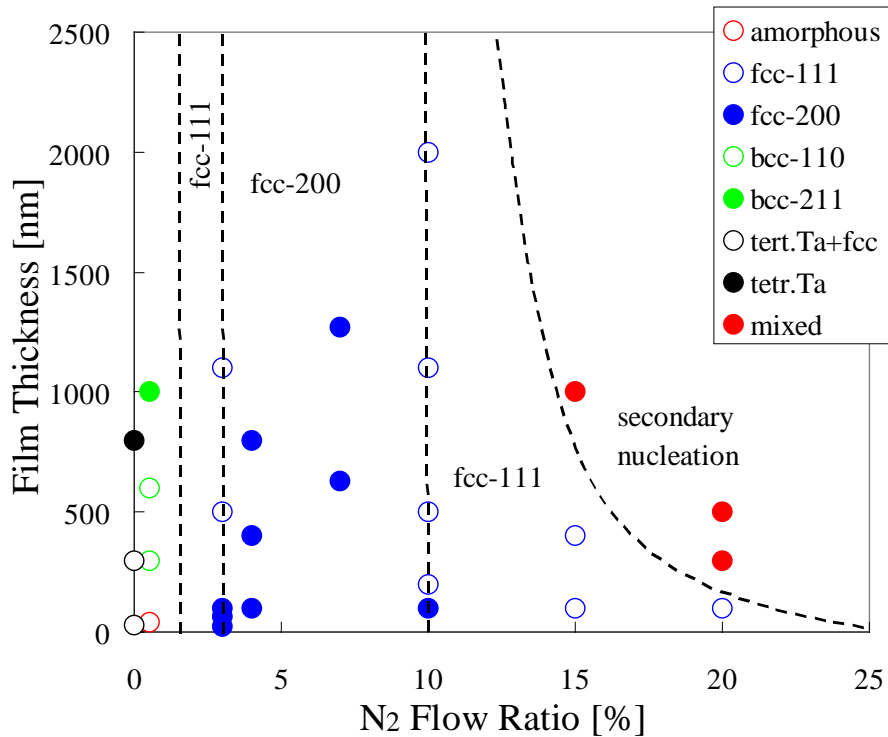


Fig. 2-3-9. An orientation map of TaN films deposited on randomly oriented polycrystalline fcc-TaN substrates shown in fig. 2-3-8.

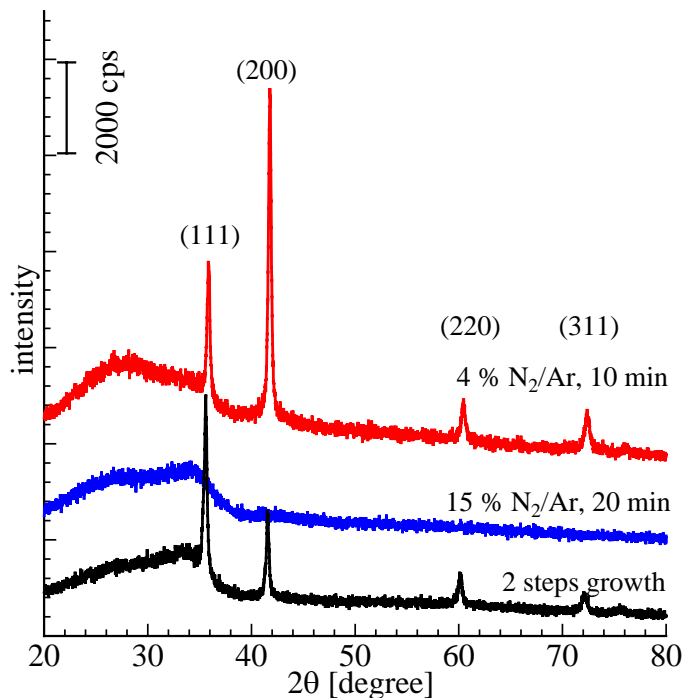


Fig. 2-3-10. XRD spectra of a 210 nm- thick TaN film deposited at  $R=4$  vol.% (a red line), a 250 nm-thick TaN film deposited at  $R=15$  vol.% (a blue line), and a two step growth film with 250 nm-thick TaN layer deposited at  $R=15$  vol.% on 210 nm-thick TaN layer deposited at  $R=4$  vol.% (a black line).

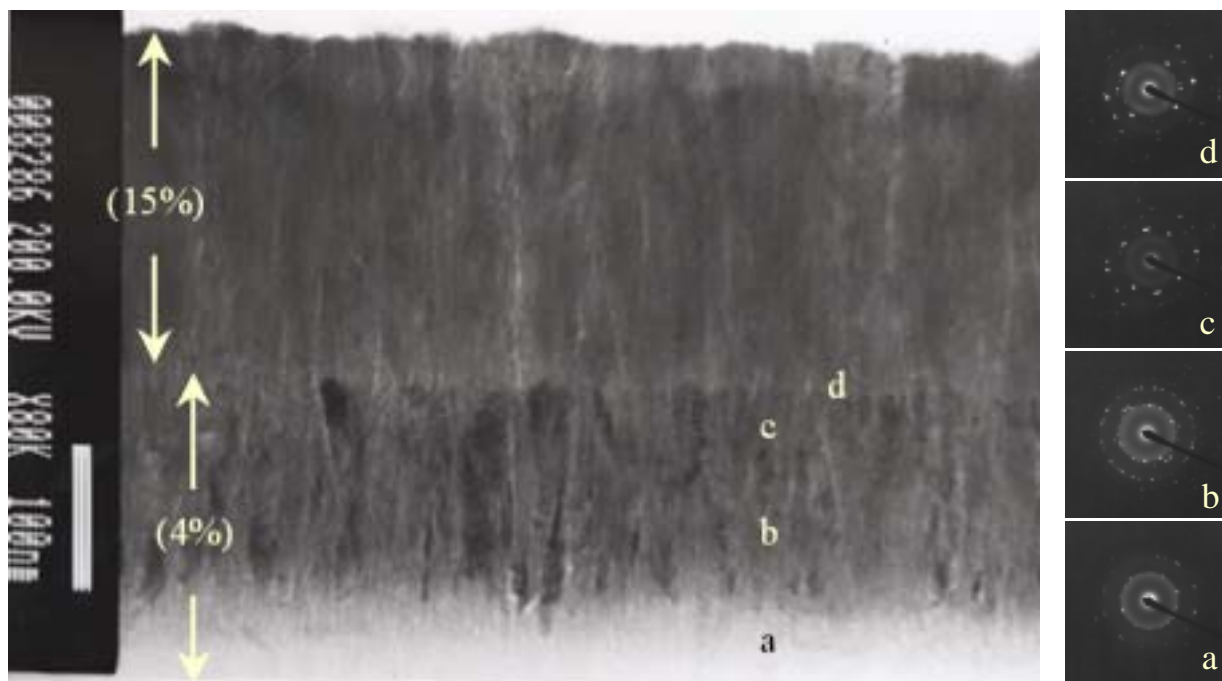


Fig. 2-3-11. A cross sectional TEM image of a two step growth film with 250 nm-thick TaN layer deposited at  $R=15$  vol.% on 210 nm-thick TaN layer deposited at  $R=4$  vol.%, which is shown as a black line in fig. 2-3-10. Selected area electron diffraction patterns of (a) the bottom, (b) middle, (c) the top of the underlayer, and (d) the bottom of the upper layer.

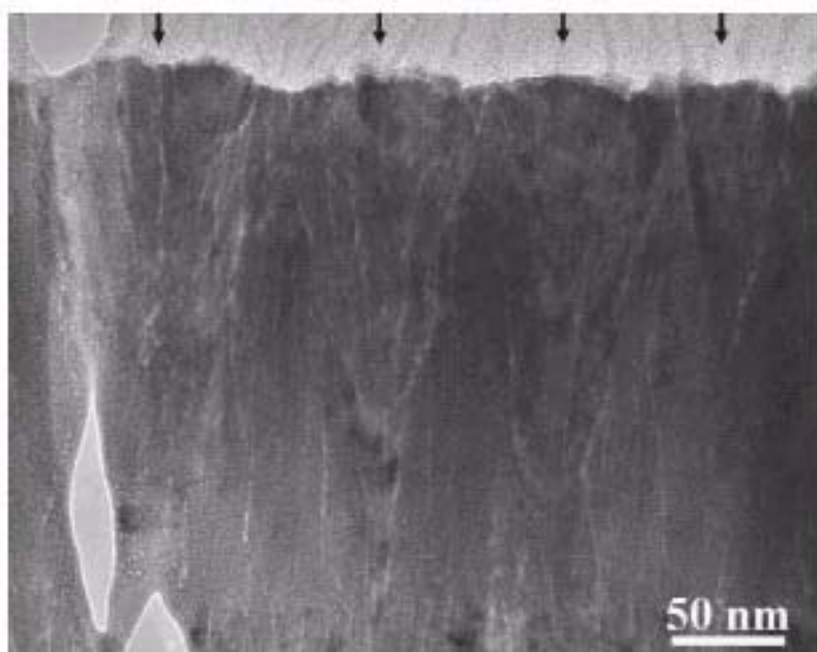


Fig. 2-3-12. An expanded view of a 250 nm-thick TaN upper layer shown in fig. 2-3-11.

## 2.4 非反応性スパッタリングによる Cu 薄膜成長

### 2.4.1 緒言

SiO<sub>2</sub>上に Cu 薄膜を成膜すると、Cu-SiO<sub>2</sub>界面での反応性に乏しいため[1, 2]、付着確率、ぬれ性、密着性が低い[3, 4, 5]。これらはイオン衝撃[6, 7]、熱処理[8]、中間層の導入[9, 10]により界面の反応性を増大させることにより改善されるという研究が数多くなされているが、このメカニズムについては未だ明らかにされていない。しかし、この界面の反応性は、薄膜の成長初期の挙動により大きく影響を受けると考えられる。また、成長初期の核形成の後、それらは薄膜へと成長していく。そのため、配向などの膜構造を制御するためには核形成の理解を深めることが重要である。

一方、Cu 薄膜は、電気抵抗率が低く、Al よりもエレクトロマイグレーション耐性が高いため、Al に変わる集積回路の配線材料として近年研究が盛んである[11, 12]。Al 配線の場合、既往の研究より単結晶 Al による配線はエレクトロマイグレーション耐性に非常に優れていることが確認されている[13, 14]。また多結晶 Al の場合には(111)配向度が高いほどエレクトロマイグレーション耐性が高く[15]、アモルファス Ta-Al 上に成膜された Al-Cu 薄膜は(111)配向度が高くなることが知られている[16]。反応性スパッタリングにより作製した Ta-Si-N や Ti-Si-N 薄膜もまた、適当な組成ではアモルファスであるが[17, 18]、これらは Si への Cu 拡散防止膜としても非常に効果が高い[19, 20]。これらの実際の集積回路での下地としても有効であるアモルファス合金上の Cu の配向度について検討を行うことは非常に意味深い。

### 2.4.2 目的

そこで、本研究ではスパッタリングプロセスによる Cu の成膜初期の核発生の状態を透過型電子線顕微鏡を用いて評価し、メカニズムについて検討を行った。また、成膜時間とともに膜成長の状態は、実際の集積回路での下地として有効である Ta-Si-N や Ti-Si-N アモルファス合金薄膜上の Cu 薄膜の配向について、X 線回折を用いて評価し、配向度を決める要因について検討を行った。

### 2.4.3 アモルファス SiO<sub>2</sub>上での成膜初期における核形成

#### 1. 実験

Si (100)基板を HF 溶液(HF:H<sub>2</sub>O=1:50)に浸し水素終端表面を用意して、すぐに背圧約

$4 \times 10^{-5}$  Pa のバッチ式マグネトロンスパッタ装置(SHIMAZU HSR-512)に導入した。膜厚 10 nm の  $\text{SiO}_2$  を  $\text{SiO}_2$  ターゲットを用いて Ar ガス中で基板に成膜した後、連続して Cu を Cu ターゲットを用いて Ar ガス 0.8 Pa、放電電力 15 W で成膜した。成膜初期の成長過程を観察するために Cu の成膜速度は 0.5 ML/s に制御した。なお、ここでは 1 ML を(111)面の充填密度である  $1.77 \times 10^{19}$  個 /  $\text{m}^2$  と定義した。TEM 観察を行う際の表面酸化および電子線ダメージを防ぐために、Cu 成膜後、連続して  $\text{SiO}_2$  ターゲットを用いて  $\text{SiO}_2$  を 10 nm 成膜した。

構造は電界放射型透過型電子顕微鏡 (JEOL JEM-2010F) で、加速電圧 200 kV による観察で評価した。

## 2. 結果および考察

fig. 2-4-1 に  $\text{SiO}_2$  上に Cu を 3- 50 s 成膜し初期成長過程を平面 TEM 観察した結果およびそれぞれに対応する制限視野電子線回折像を示す。Cu は 3 次的にアイランド成長している。1.5 ML (3 s)成膜時、2- 4 nm の核発生が起こり(fig. 2-4-1(a))、電子線回折がハローパターンであることからこれらの粒子はアモルファスであることが分かった。2.5 ML 成膜時 (5 s)には平均粒径約 3.8 nm のナノ粒子が数密度  $1.3 \times 10^{16}$  /  $\text{m}^2$  で存在し、電子線回折は fcc-Cu 相に相当する複数のリングパターンであることが分かった(fig. 2-4-1(b))。成膜量が 5 ML になると (10 s)、ナノ粒子が融合し平均粒径 8.8 nm の長細い粒子となるが数密度は  $5.4 \times 10^{15}$  /  $\text{m}^2$  に減少し(fig. 2-4-1(c))、電子線回折は fcc-Cu 相の(111)、(200)、(220)に相当するリングパターンであることから、in plane 方向にランダム配向の多結晶 fcc-Cu であることがわかった。成膜量が 10 ML では (20 s)、アイランドが網状につながり、その長さは 10 nm 以上となり(fig. 2-4-1(d))、その後は隙間を埋めるように成長を続け、17.5 ML では (35 s)、ほぼ連続膜となる(fig. 2-4-1(e))。25 ML で (50 s)、Cu 薄膜の粒子サイズは 10- 20 nm と見積もることができる(fig. 2-4-1(f))。連続膜になった Cu 薄膜もまた、電子線回折より in plane 方向にはランダム配向の多結晶 fcc-Cu であることがわかった。

また、成膜量が 2.5 ML (5 s)、5 ML (10 s)のサンプルについては断面 TEM 観察も行った (fig. 2-4-2)。2.5 ML 成膜時には Cu 粒子は球状であることより、Cu は  $\text{SiO}_2$  上で非ぬれ性であることが分かった。5 ML 成膜時には Cu 粒子は直径 10 nm の球状のもの、高さが 5 nm 程度の平坦な粒子の 2 種類の形状が観察された。球状の Cu 粒子の、より高倍率な断面 TEM 写真より、面間隔が 0.209 nm と一定であることから fcc-Cu(111)面であることが同定でき、これらは基板に対して一定な方向を向いていないので、out of plane 方向にもランダム配向な fcc-Cu であることがわかった。

2.1 で述べたように Volmer-Weber の成長様式において、薄膜の表面エネルギーを  $\sigma_{\text{cv}}$ 、基板の表面エネルギーを  $\sigma_{\text{sv}}$ 、基板と薄膜の界面エネルギーを  $\sigma_{\text{sc}}$  とすると、 $\sigma_{\text{sv}} - \sigma_{\text{sc}} < \sigma_{\text{cv}}$  の関

係が成り立たなければならない。Cu の表面エネルギー  $\sigma_{cv}$  は 1.79-1.83 J/m<sup>2</sup>、SiO<sub>2</sub> の表面エネルギー  $\sigma_{sv}$  は 0.62 J/m<sup>2</sup> であるため、薄膜 Cu と基板 SiO<sub>2</sub> は化合物を形成しないので、 $\sigma_{sc}$  の値が不明であってもこの関係が成立するので 3 次元的な成長をすることは明らかであり、系全体のエネルギーを最小にするために表面積が最小となる球状粒子となる。成膜量の増大に伴い、2.5 ML 成膜時、球状粒子のサイズが小さいため粒子同士が融合すると熱力学的平衡状態に再構成され球状粒子となると考えられる。一方、球状粒子のサイズが 5 ML 成膜時の様にある程度大きくなると粒子同士の融合の際に熱力学的平衡状態まで達することができず、平坦な粒子となると考えられる。

## 2.4.4 アモルファス合金上での Cu 薄膜の構造

### 1. 実験

Si(100)基板を HF 溶液(HF:H<sub>2</sub>O=1:50)に浸し水素終端表面を用意して、すぐに背圧約  $7 \times 10^{-5}$  Pa のバッチ式マグネトロンスパッタ装置に導入した。Ta<sub>35</sub>Si<sub>18</sub>N<sub>47</sub> 膜、Ti<sub>33</sub>Si<sub>23</sub>N<sub>44</sub> 膜、TiN 膜(実組成 Ti<sub>47</sub>N<sub>53</sub>)を、それぞれ 3"  $\phi$  の Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> ターゲット、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> ターゲット、Ti ターゲットを用いて Ar と N<sub>2</sub> の混合ガスによる反応性スパッタで膜厚 140 nm 成膜した。N<sub>2</sub> 流量比 N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>)はそれぞれ 6.2、2.3、11 vol. % でスパッタ中のガス圧は 1.3 Pa とした。3 元系薄膜を成膜する際の放電電力は 300 W、基板バイアスは無印加で、TiN 薄膜を成膜する際の放電電力は 550 W、基板バイアスは不純物酸素の膜中混入を防ぐために -60 V 印加した。また、膜厚 140 nm の Ta<sub>69</sub>Si<sub>31</sub> 膜は同じ Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> ターゲットを用いて、Ar ガス 1.3 Pa、放電電力 300 W、基板バイアス無印加で成膜した。

得られた薄膜の膜厚は触針式段差形を用いて測定し、膜組成と膜密度は 4He<sup>2+</sup>を用いたラザフォード後方散乱分析により分析した。これらの測定を組み合わせることにより求めた原子密度は table 2-4-1 に記した。

それぞれのサンプルの上に連続して、膜厚 200 nm の Cu 薄膜を Ar ガス 1.3 Pa、放電電力 400 W、基板バイアス無印加で成膜した。比較のため、450 nm 熱酸化 SiO<sub>2</sub> 付 Si 基板以外にも、同一条件で Cu を成膜した。本実験で用いた Cu 薄膜の抵抗率は、4 端針法で測定した比抵抗と触針式段差形を用いて測定した膜厚より 1.8  $\mu\Omega\text{cm}$  と求められた。サンプルの一部は石英管に入れ  $3 \times 10^{-4}$  Pa の真空中で 450 °C、30 min アニールした。

構造は封入管タイプの Cu 線源をもつ X 線回折装置 (Siemens D500) を用いて X 線回折を測定して評価した。このとき Cu K $\beta$ 線は Ni フィルターにより除去し、スペクトルの Cu K $\alpha_2$  寄与分は付属のソフトウェアにより除去することにより、Cu K $\alpha_1$  寄与分のみを求めた。Cu 薄膜の (111) 配向度はピーク強度の比  $I(111) / I(200)$  により求め、in plane 結

晶サイズは、透過型電子顕微鏡 (Philips EM420) を用いて 120 kV の加速電圧による平面観察により求めた。

## 2. 結果および考察

Fig. 2-4-3 にそれぞれの下地の上に成膜した Cu の X 線回折スペクトルを示す。これらのスペクトルから求めた Cu の (111) 配向度と結晶サイズを fig. 2-4-4 にまとめる。配向度は下地が  $Ta_{35}Si_{18}N_{47}$ 、 $Ti_{33}Si_{23}N_{44}$ 、 $SiO_2$  の順に高く、TiN の場合は ICDD データと比較してほとんど違いがなくランダム配向した。

Cu と同じ fcc 構造を持つ Al 薄膜の配向は下地によって大きく影響されることが知られており、(111) 配向が促進されるのは、下地がアモルファスであること、下地の表面エネルギーが大きいこと、によると提案されている[16]。今回の Cu の配向は、Al と同様な説明ができると考えられる。高分解透過型電子顕微鏡観察より、 $Ti_{33}Si_{23}N_{44}$  膜はアモルファス成分と粒径 3 nm 以下でランダム配向の微結晶成分が含まれていることが分かっている[18]。また、 $Ta_{35}Si_{18}N_{47}$  は fig. 2-4-5 に示すように完全なアモルファス相であることが分かっている[17]。両者は X 線回折的にはアモルファスである。アモルファス合金の表面エネルギーが構成するそれぞれの元素の表面エネルギーの組成分率による和として計算すると、各元素の融点における表面エネルギーが Ta 2150、Ti 1650、Si 730 [erg/cm<sup>3</sup>]であるので[21]、 $Ta_{35}Si_{18}N_{47}$  の表面エネルギーは  $Ti_{33}Si_{23}N_{44}$  より大きいと考えられ、また、両者は  $SiO_2$  の表面エネルギー 250 erg/cm<sup>3</sup> [22]よりもはるかに大きい。従って、アモルファスであること、高い表面エネルギーをもつこと、の両条件を満たす  $Ta_{35}Si_{18}N_{47}$  が確かに(111) 高配向をもたらしている。

一方、 $Ta_{69}Si_{31}$  の上にも膜厚 200 nm の Cu を成膜した。 $Ta_{69}Si_{31}$  は Si 基板上に室温で成膜した場合には X 線回折的にアモルファス相である[17]。Fig. 2-4-4 に示すように、TiN 上の Cu より (111) 配向しているが、 $Ta_{35}Si_{18}N_{47}$  や  $Ti_{33}Si_{23}N_{44}$  より配向していない。 $Ta_{69}Si_{31}$  に窒素を添加することによって、アモルファス状態は保持されるにもかかわらず Cu(111)配向度がより高くなることより、Cu の配向度を決定する基準として、下地のアモルファス状態のみでは不完全である。 $Ta_{69}Si_{31}$  への窒素添加は、原子密度を高くする (table 2-4-1)が、これは TaN および  $Ta_2N$  の Ta-N 結合距離、 $Si_3N_4$  の Si-N 結合距離は、 $Ta_{69}Si_{31}$  の Ta-Si 結合距離より短いため[17]と考えられる。この原子密度の上昇も Cu の(111)配向度を高める要因を担っている可能性があり、従って下地の組成を最適化することも Cu(111)配向度を高める効果があり得る。

TiN は NaCl 構造、Cu は fcc 構造で、両者の格子不整合が 3.7 %であるため、TiN 上の Cu 配向度は TiN の配向度によって制御されると言われている[23]。今回用いた TiN 下地は NaCl 構造ではあるが、(111)配向を示さなかったため、Cu もランダム配向を示したと考えら

れる。なお、TEMの平面観察より求めた in plane 方向のグレインサイズは、 $Ta_{35}Si_{18}N_{47}$  上で 60 nm、 $Ti_{33}Si_{23}N_{44}$  上で 30 nm、TiN 上で 83 nm、 $SiO_2$  上で 35 nm であり、TiN 上で最もサイズが大きくなった。

すべての下地を大気中に 24 時間放置した後、膜厚 200 nm の Cu を成膜した。 $SiO_2$  以外の下地は表面酸化が進行したと考えられるが、すべての下地で(111)配向度は  $SiO_2$  下地と同等になった。このことより、Cu の(111)配向度は Cu 成膜前の下地の表面構造によって決定されることは間違いないと思われる。

#### 2.4.5. 結言

スパッタリングプロセスで成膜された Cu は fcc 構造を持つが、 $SiO_2$  上では(111)配向することが観察された。成膜初期の段階では、3 次的にアイランド成長する。平均膜厚 1.5 ML では 2-4 nm のアモルファス粒子が存在し、2.5 ML では平均粒径約 3.8 nm の in plane、out of plane 方向ともにランダム配向した球状の Cu 結晶粒子が存在する。

さらなる膜厚増大により、Cu 結晶粒子は融合し細長い粒子となり、それらは網目状につながり、25 ML で粒子サイズ約 10- 20 nm の連続膜となる。

一方、アモルファス基板上的 Cu の配向は、高い表面エネルギーをもつ基板上ほど界面エネルギーが大きいいため、系全体としてのエネルギーを最小にするべく(111)配向度が高くなることがわかった。

#### References

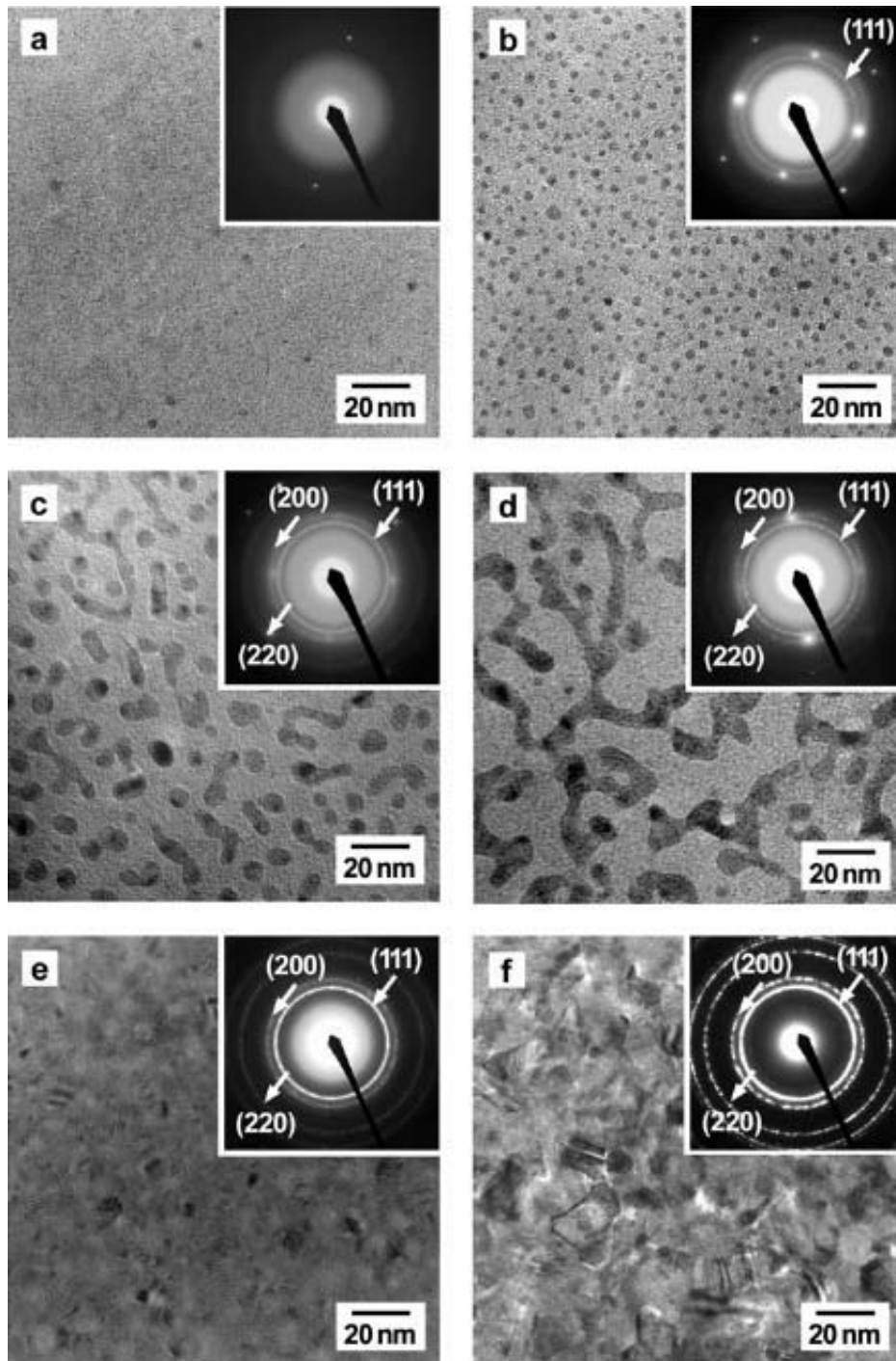
- [1] J. A. Kelber, C. Niu, K. Shepherd, D. R. Jennison, and A. Bogicevic, Surf. Sci. 446, 76 (2000).
- [2] D. A. Chen, M. C. Bartelt, R. Q. Hwang, and K. F. McCarty, Surf. Sci. 450, 78 (2000).
- [3] X. Xu and D. W. Goodman, Appl. Phys. Lett. 61, 1799 (1992).
- [4] C. A. Chang, J. Appl. Phys. 66, 1163 (1989).
- [5] N. Eustathopoulos, B. Drevet, and M. L. Muolo, Mater. Sci. Eng. A300, 34 (2001).
- [6] K. S. Kim, Y. C. Jang, H. J. Kim, Y. C. Quan, J. Choi, D. Jung, and N. E. Lee, Thin Solid Films 337, 122 (2000).
- [7] D. Q. Yang, L. Martinu, E. Sacher, and A. Sadough-Vanini, Appl. Surf. Sci. 177, 85 (2001).
- [8] T. P. Nguyen, J. Ip, P. Le Rendu, and A. Lahmar, Surf. Coat. Technol. 141, 108 (2001).
- [9] S. P. Denise, W. Gerhard, S. Peter, and S. Thomas, Langmuir 15, 4520 (1999).
- [10] K. R. Lee, K. Y. Eun, I. Kim, and J. Kim, Thin Solid Films 377, 261 (2000).
- [11] P. L. Pai, and C. H. Ting, IEEE Electron Device Lett. 10, 423 (1989).
- [12] L. R. Lloyd, and J. J. Clement, Thin Solid Films 262, 135 (1995).



- [13] M. Hasunuma, H. Kaneko, A. Sawabe, T. Kawanoue, Y. Kohanawa, S. Komatsu, and M. Miyauchi, Technical Digest of IEDM, pp677 (1989).
- [14] J. Wada, K. Suguro, N. Hayasaka, and H. Okano, Proc. 31th, pp71 (1993).
- [15] S. Vaidya, and A. K. Sinha, Thin Solid Films 75, 253 (1981).
- [16] H. Toyoda, T. Kawanoue, M. Hasunuma, H. kanoko, and M. Miyauchi, Proc. 32nd Int. Reliability Physics Symp., IEEE, San Jose, CA , pp178 (1994).
- [17] J. S. Reid, Ph.D. Thesis, California Insutitute of Technology, Pasadena, CA, May 1995.
- [18] X. Sun, J. S. Reid, E. Kolawa, and M.-A. Nicolet, J. Appl. Phys. 81, 656 (1997).
- [19] E. Kolawa, P. J. Poketa, J. S. Reid, J.S. Chen, and M.-A. Nicolet, Electron Device Lett. 12, 321 (1991).
- [20] J. S. Reid, X. Sun, E. Kolawa, and M.-A. Nicolet, IEEE Electron Device Lett. 15, 298 (1994).
- [21] L.E. Murr, Interfacial Phenomena in Metals and Alloys, Addison-Wesley, Reading, MA, 1975, p. 101
- [22] A. Bondi, Chem. Rev. 52, 417 (1953).
- [23] K. Abe, Y. Harada, H. Onoda, Appl. Phys. Lett. 71, 2782 (1997).

**Table 2-4-1. The atomic density and the film structure of underlayers.**

Film	Ta <sub>69</sub> Si <sub>31</sub>	Ta <sub>35</sub> Si <sub>18</sub> N <sub>47</sub>	Ti <sub>33</sub> Si <sub>23</sub> N <sub>44</sub>	TiN
density ( $10^{22}$ at/cm <sup>3</sup> )	6.9	8.5	8.8	9.9
structure	XRD amorphous [17]	TEM amorphous [17]	TEM nano-crystalline (< 3 nm) [18]	Poly- crystalline



**Fig. 2-4-1. Plan-view TEM images of Cu on SiO<sub>2</sub> at deposition time,  $t_d$ , of (a) 3, (b) 5, (c) 10, (d) 20, (e) 35, (f) 50 s, and corresponding SAED patterns. The deposition rate was 0.5 ML/s.**

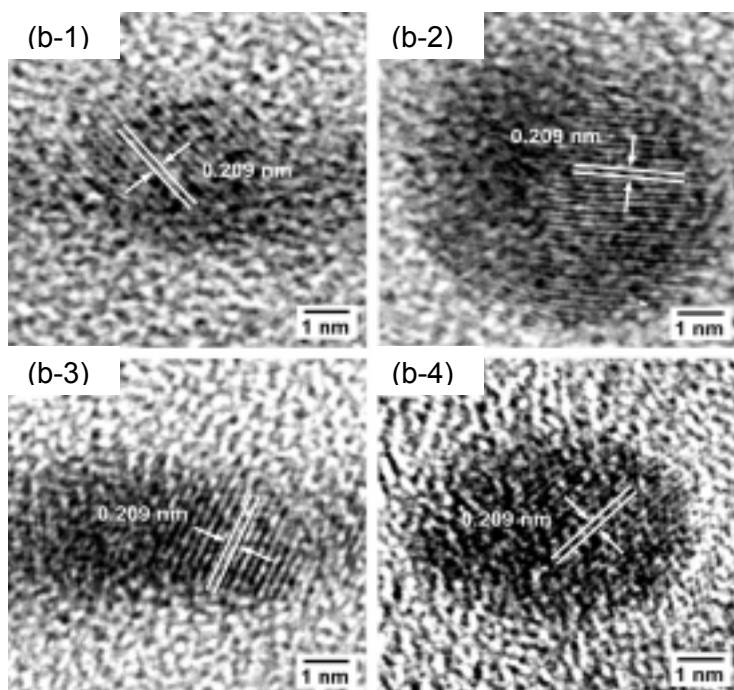
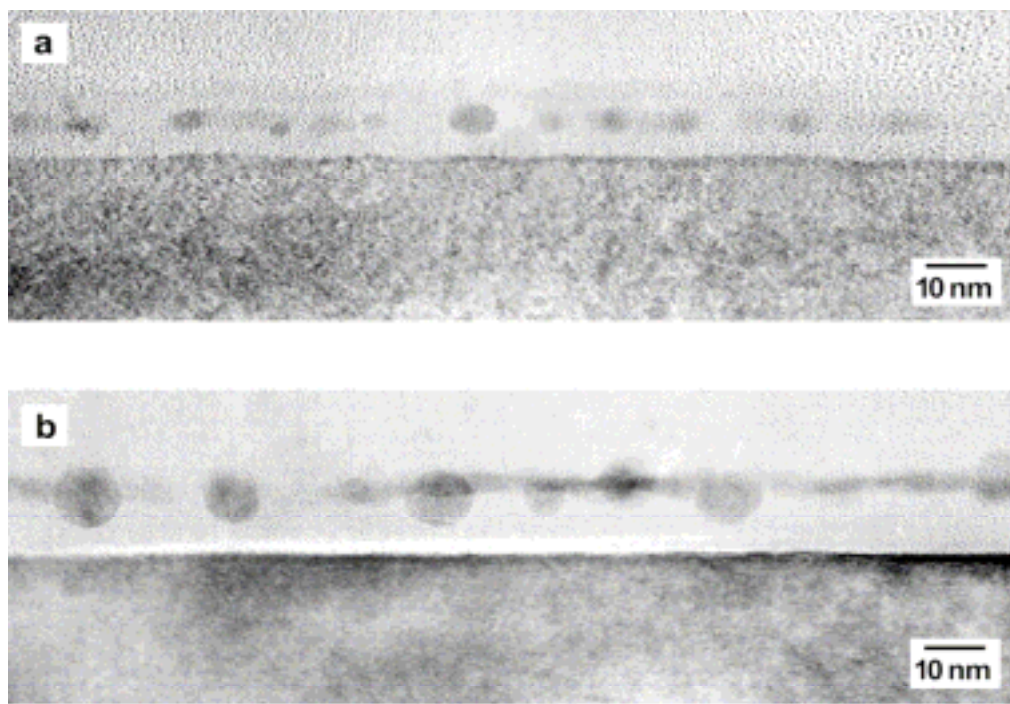


Fig. 2-4-2. Cross sectional TEM images of Cu on SiO<sub>2</sub> substrates after (a) 5 s and (b) 10 s Cu deposition. (b-1)~(b-4) High resolution XTEM images of Cu islands on SiO<sub>2</sub>. The d-spaces of (111) plane of fcc Cu (white lines) are equal to 0.209 nm.

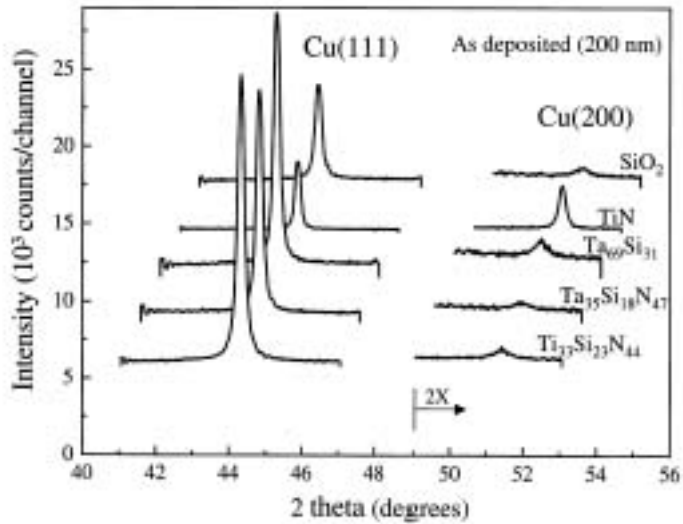


Fig. 2-4-3. XRD spectra of Cu(111) and Cu(200) lines of 200 nm-thick as deposited Cu films on various underlayers.

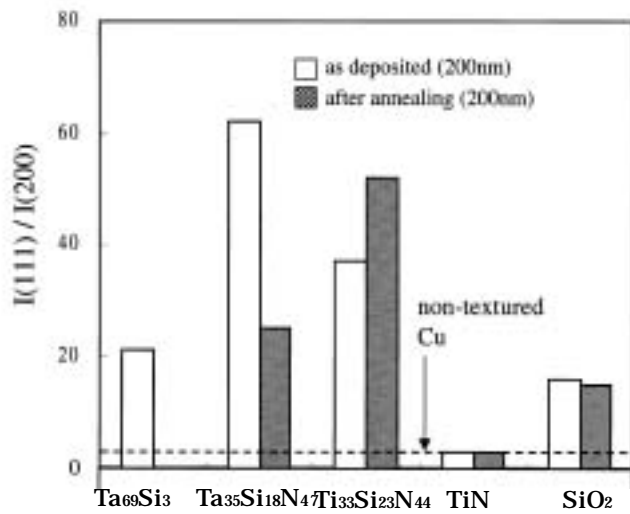


Fig. 2-4-4. Intensity ratio  $I(111)/I(200)$  of Cu films on various underlayers.

## 2.5 結言

第 2 章において、非反応性スパッタリングによって作製される金属薄膜、および反応性スパッタリングによって作製される窒化物薄膜の構造形成、とくに結晶が基板表面に垂直な方向にある特定の面方位をもつ配向メカニズムに注目し、成長の過程を追って理解をした。ここでは、成膜初期における核発生、それらの核の成長（ここまですべてを核形成とする）、および膜成長に分けて結論をまとめる。

### 2.5.1 薄膜の成長初期における核形成メカニズム

非反応性スパッタリングにおいては、 $\text{SiO}_2$  基板上的 Cu のように基板と成膜種の相互作用が小さい場合、非ぬれ性となり球状粒子（核）の発生が起こる。成膜量の増大とともに核サイズが大きくなり結晶化が起こり、ランダム配向の結晶核となる。その後、非ぬれ性粒子では、通常の吸着原子の拡散に加え、粒子自体のマイグレーションが起こり、粒子同士の合一とともにサイズが大きくなり数密度が減少する。その際、粒子が小さい場合には原子の表面拡散距離が粒子サイズに比べて十分大きいため、熱力学的平衡状態 = 球状にまで達するが、平均膜厚の増大と共にある程度粒子が大きくなると、原子の表面拡散距離が粒子サイズに比べて小さいため、熱力学的平衡状態まで達することができず、平坦な粒子となり、最終的に粒子同士が接触する。粒子の形状が平坦になったときに、成膜時の投入電力が大きく基板温度の上昇がある場合は、粒子の再構成がおき、熱力学的に有利な表面エネルギーが最小となる(111)面に配向するものと思われる。

より理解をするために Cu より融点が高い FePt の Ar スパッタリングの場合についてもここで触れる。詳細は第 3 章の FePt 磁性体ナノ粒子の節で述べる。基板が  $\text{SiO}_2$  の場合、成膜種と相互作用が小さいため、Cu 同様、非ぬれ性となり球状粒子（核）の発生が起こる。これらの結晶核はランダム配向である。核成長の段階では Cu と同様、粒子同士のマイグレーションにより合一が起こり、粒子サイズが大きくなり数密度は減少する。一方、基板が多結晶 TiN の場合、個々の粒子と成膜種がエピタキシャルな関係になるため、TiN 粒子の上ではぬれ性となり半球状粒子（核）の発生が起こる。これらの核は平均膜厚が 1.4 nm の成膜初期の段階から in plane 方向に 5 nm 程度の結晶粒子で、(002)配向している。また、 $\text{SiO}_2$  基板と異なり、TiN 粒子上にエピタキシャル成長している核以外に、マイナーではあるが TiN 粒界上に核が存在しているが、議論を簡便にするため核成長の段階は前者のメジャーな核についてのみ述べる。膜厚の増大とともに、結晶核同士の融合が起こり、粒子サイズが大きくな

り数密度は減少する。

これらのことより、非反応性スパッタリングでは基板と成膜種の相互作用の大小により、核の形状は異なることがわかった。界面での相互作用が小さい場合、すなわち界面エネルギーが大きい場合には、(薄膜の表面エネルギー) $>$ (基板の表面エネルギー) $-$ (基板と薄膜の界面エネルギー)の関係が成立するため、系全体のエネルギーを最小にするために薄膜の表面積が最小である球形となり、その配向はランダムである。一方、界面での相互作用が大きい場合には、半球状になり、その配向は下地との相互作用または粒子の表面エネルギーの面依存性により決まる。また、成膜量の増大とともに、核の形状の如何にかかわらず核同士の合一が起こり、結晶核サイズは大きくなり、数密度は減少することより、核の成長にともない結晶成長が進行することがわかった。

さて、反応性スパッタリングにおいては、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>の場合、成膜初期の段階で5-10 nm サイズのアモルファス粒子(核)が発生、これらの核は平均膜厚が3.5-10 nmの間に結晶化する。この現象はアモルファス中での結晶化であるため、結晶核はランダム配向となる。一方、TiNの場合、成膜初期の段階で膜厚数 nmのアモルファス連続膜が形成され、平均膜厚がある膜厚を超えた時点でこのアモルファス層中に結晶粒子(核)が発生する。この現象は、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>がアモルファス粒子中での結晶化に対して、TiNはアモルファス膜中での結晶化であるが、どちらもアモルファス中での結晶化であるという点では一致しており、結晶核はランダム配向となる。また、核成長の段階では、それぞれの結晶核が接触するまで3次元的な成長をする。このようにマイグレーションによる核成長と異なるモードもスパッタリングで発現することがわかった。なお、成長初期に発生したランダム配向の結晶粒子が、連続膜になる際には、熱力学的平衡状態に近い成膜条件では表面エネルギーが最小な面の配向を示す。また、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>のように条件によってはランダム配向から必ずしも表面エネルギーが最小ではない面の配向への変化を示す場合もある。しかし、後者のメカニズムは本研究では明らかにされていない。

以上のことより、スパッタリングにおける核形成のメカニズムを材料ベースではなく、物質の表面エネルギーや基板との反応性で決まるぬれ性と、堆積量をパラメーターとして [fig. 2-5-1](#) にまとめ、核の形状、アモルファスからの結晶化、およびその配向、核のサイズと密度の観点から考えることにした。

まず核発生の段階ではアモルファス粒子(核)の発生、ランダム配向した結晶核への変化が起こることがわかった。形成された核の形状はぬれ性でまとめられるので、熱力学的平衡論支配であり、エピタキシャル成長の場合と同様に考えることができる。

次に核成長の段階ではランダム配向した結晶核のマイグレーションによる合一、または、ランダム配向した結晶核の3次元成長と隣接核との接触による合一を経て、連続膜に

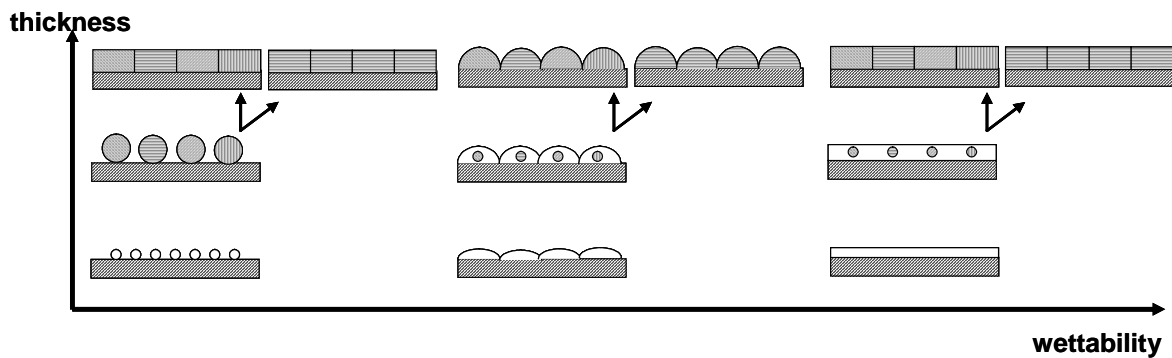


Fig. 2-5-1. The schematic image of nuclei in non-epitaxial growth by sputtering.

なることがわかった。

この段階で、アモルファス基板上に形成される核の結晶性および配向については、吸着原子が基板表面をホッピングするための熱エネルギーと、吸着原子のホッピングの活性化エネルギーとの相関関係によって決まると考えられる。ホッピングの活性化エネルギーは、原子-原子間の結合エネルギーとその結合角依存性に大きく依存する。結合エネルギーは物質の融点との相関が強く、実際、同種の材料ではプロセス温度  $T$  を融点  $T_m$  で規格化した値  $T/T_m$  が小さいほどアモルファスとなりやすい。そのため、イオン結合物質の  $TiN$  と  $TaN$  では融点の高い  $TaN$  のほうがアモルファスになりやすい。一方、結合エネルギーの結合角依存性は化学結合エネルギーの種類によって大きく異なり、金属結合<イオン結合<共有結合の順に大きくなる。そのため、共有結合性物質の  $Si$ 、 $SiN$  および  $Si-N$  結合を含む  $TaSiN$  において核発生、核成長ともにアモルファスとなる。成膜時の基板温度が高いとき  $Si$  が多結晶となることも、熱エネルギーが結合エネルギーを上回るためである。一方、イオン結合性物質の  $TaN$  および  $TiN$  において核発生はアモルファスである。しかし、臨界径（約 2 nm）を超えると結晶化しはじめ、その配向はランダムとなる。 $Cu$  をはじめとする fcc 構造となる金属結合性物質は、L-J cluster 理論による計算により、原子数の増大とともに、正 20 面体準結晶相 5 角 10 面体準結晶相 fcc 結晶相と変化すると言われている[1]。 $SiO_2$  上の  $Cu$  もこのような構造変化をしているため、実験的検討でも極初期には粒子形状も回折もはっきりしなかったものが球形の粒子となり、その粒子はランダム配向の fcc 構造であったと考えられる。

次に、サイズと数密度は、エピタキシャル成長の場合、格子不整合による弾性ひずみエネルギーの寄与により決まるのに対して、非エピタキシャル成長の場合には、成膜種の拡散過程によって決まるため現象は複雑である。まず、Ostwald ripening のようなモノマーの拡散による数密度変化がある。これは、粒子の大きさに差があるとき、時間の経過につれて小粒子が消滅し大粒子が次第に大きくなる現象で、粒子をなす物質の 2 次元表面での蒸発が曲率半径に依存していることに基づく。すなわち、小粒子の蒸気圧は大粒子より高いため次第に蒸発して消滅して大粒子側へ凝縮する。この場合は、粒子の形状は曲率を減らす方向にな

るため球状である。このような数密度変化は熱力学的平衡論で説明できる。また、粒子の基板上での拡散による数密度変化もある。一般的に粒子と基板の結合エネルギー $E_1$ は界面エネルギーと粒子と基板の界面積の積で表される。また、粒子のもつエネルギー $E_2$ は基板温度 $T$ における熱エネルギー $kT$ とイオンや高エネルギー粒子から受けるエネルギーの和として表される。 $E_1 \gg E_2$ のとき、粒子は基板上を拡散せず、核成長は粒子が隣接する粒子と接触するまで3次元的に成長することにより起こる。従って、サイズは成膜量とともに増大し、数密度は核発生が飽和した時点からしばらく変化がない。さらなる成膜量の増大で、隣接する粒子同士の合一が起こり、数密度が減少する。 $E_1 \approx E_2$ のとき、粒子は基板上を拡散する。スパッタリングプロセスではイオンや高エネルギー粒子から受けるエネルギーが大きいため、 $E_2$ が大きいことが多い。また、 $\text{SiO}_2$ 上のCuのようにぬれ性が低い場合は、基板と粒子の界面積がほぼ0のため、 $E_1$ が小さいことが多い。そのため、 $E_1 \approx E_2$ の関係が成り立つことが多い。このとき、核成長は先に述べた粒子の基板上での拡散に加え、粒子のマイグレーションにより衝突し凝集することにより起こり、数密度の変化はマイグレーションの寄与が大きくなる。そのため、数密度 $N$ を表面拡散長 $l$ 、表面拡散係数 $D$ 、表面拡散時間 $\tau$ 、成膜速度 $F$ で表すと、

$$l = (D \tau)^{1/2} \quad (D/F)^{1/2}$$

$$N = 1/l^2 \quad F/D$$

となる。 $D$ の粒子サイズ依存性を考慮すると、実際には

$$N \propto (F/D)^n$$

となることが一般的に知られている[2]。従って、数密度は堆積速度と拡散速度のバランスできまることがわかる。

さて、多結晶核発生に続き、TiNおよびTaNは、これらの結晶粒が隣接する結晶粒同士が接触するまで3次元的に成長する。またCuはマイグレーションと合一を繰り返して成長する。この過程で結晶粒の形状が球状でなくなると、配向変化が起こる場合がある。例えばTiNやCuを熱力学的平衡状態に近い条件で成膜した場合に形成された核がそれぞれ、表面エネルギーが最小の(200)配向、(111)配向になるケースである。このような熱力学的平衡状態に近づけるためには、基板温度に関しては高いことが効果的で、基板バイアスに関しては-20 eV程度の印加は効果的だが、それ以上になるとイオンダメージのほうが大きくなる。また、成膜時の投入電力に関しては、投入電力を高くすると基板温度が上昇するという観点からは効果的だが、成膜速度が上がるという観点からは構造緩和が不利になる。

このように、核の形状は熱力学的平衡論支配、核のサイズと数密度は速度論支配、アモルファスからの結晶化およびその配向は熱力学的平衡論と速度論の相関関係できまることが



がわかった。

## 2.5.2 膜成長のメカニズム

スパッタリングによる膜成長において、従来は面方位依存性が考慮されず、成長初期に形成された粒子(核)の結晶成長が支配すると考えられてきた。本研究でも Ar スパッタリングによって作製された Cu 膜は、膜厚数百 nm の連続膜の場合は、表面エネルギーが最小の(111)面に配向し、in plane 方向にも結晶サイズが増大する。基板とローカル的にはエピタキシャルな関係にある、すなわち、基板と成膜種の界面における相互作用が大きい多結晶 TiN 上の FePt 膜では、上記の場合と異なり成長初期に発生した粒子が表面エネルギー的には不利な(002)配向した半球状の結晶粒子である。膜厚の増大にともないこれらの結晶粒子の成長が進行し、隣接する結晶粒界の移動が起こり、in plane 方向に結晶サイズが増大するが、配向は(002)を保つことがわかった。従って、成長初期に形成された結晶核の形状によらず、膜成長は Thompson らが提案しているモデルと良い一致を示す。

一方、反応性スパッタリングによる TiN や TaN のような高融点物質の常温での膜成長は、膜厚の増大にともなって結晶粒子間の合一が進まず、縦方向に柱状成長する。成長速度の速い結晶方位を有する粒子が他の粒子を覆うため、錐体状の柱状構造となり配向が現れることがわかった。これは、従来 CVD による膜成長で観察されてきた成長速度の面方位依存性により起こる Evolutionary Selection モデルと良い一致を示す。しかし、成膜時の基板温度が高温の場合、初期核の熱力学的に安定な面配向にそろうため、その面方位を保ったまま膜成長をする。このように、従来スパッタリングプロセスでの膜成長は柱状成長のみが考えられてきたが、通常 CVD プロセスでの成膜メカニズムとして考えられてきた錐体状の柱状成長もあることがわかった。なお、このような膜成長は反応性スパッタに限らず、Ar ガスによる非反応性スパッタで得られる(111)配向の Cr 膜でも、既往の研究の断面 TEM 写真[3]から当てはまると考えている。

以上のことより、膜成長の段階を非反応性または反応性というスパッタリング法の種類の枠をのぞいて、表面における再構成と固相における再構成の 2 軸により fig. 2-5-2 のようにまとめた。まず、固相における再構成が支配的でないとき、形成される膜はアモルファス(■)となるが、表面での再構成の起こる程度により多結晶(■)、さらには柱状結晶(■)となる。次に、固相での再構成が支配的になると、アモルファス(■)では等方的な結晶化が起こり、多結晶(■)、さらには板状結晶(■)となる。また、柱状結晶(■)では、Thompson の提案している「結晶成長モデル」により板状結晶(■)となる。

ここでは、多結晶膜に限定して、それぞれの軸を決定する要因について以下述べる。

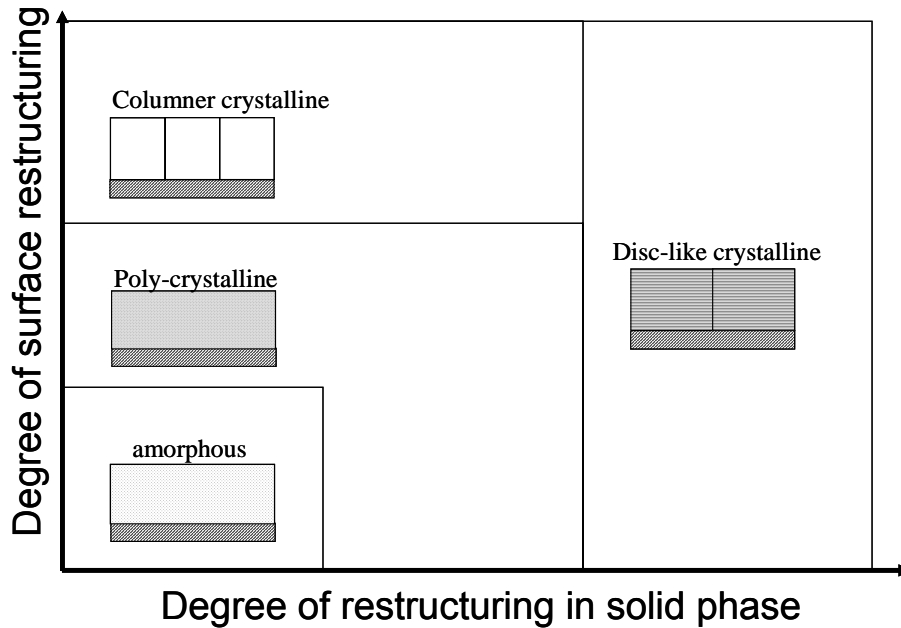


Fig. 2-5-2. A schematic image of film growth in non-epitaxial growth by sputtering.

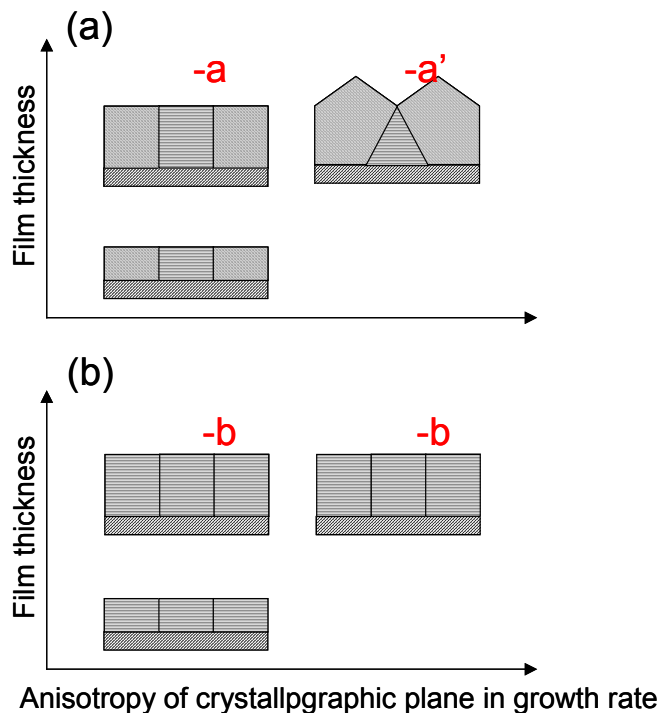
まず、固相での再構成が起こるか否かについては、粒界を介しての粒子の合一における時定数を考慮すればよい。時定数がプロセス時間に比べて小さいとき固相での再構成は起こりからへの変化が見られる。この時定数は(粒子体積/粒界面積)<sup>n</sup>に比例すると言われている[2.1 REF.4, 4]。(粒子体積/粒界面積)はIn plane方向の結晶サイズであるため、膜厚が小さいときは合一が進み、膜厚の増大とともに結晶サイズが大きくなり合一が起こらなくなることになる。このような現象が起こる製膜時の操作条件について考えると、基板温度については高温であるほど再構成が起こりやすくなる。成膜時の投入電力については、投入電力を高くすると基板温度が上昇するという観点からは効果的である。しかし、過度の負の基板バイアス印加は固相での再構成を妨げることになる。また、チャンパー圧力の増大は膜中の成膜ガス混入量が減少するため、時定数が小さくなる傾向にあると考えられる。

次に表面の再構成が起こるか否かは、表面拡散について考慮すればよく、表面拡散長  $l$  が、ユニットセルの長さ  $l_{uc}$  を超えれば多結晶膜となるが、 $l_{uc}$  よりも十分大きい場合は柱状結晶となる。表面拡散長  $l = (\text{表面拡散係数} \times \text{表面拡散時間})^{1/2}$  であるが、表面拡散係数は粒子と基板の結合エネルギー  $E_1$  と熱エネルギー + イオンや高エネルギー粒子から受けるエネルギー  $E_2$  の相関関係によって、 $E_2/E_1$  の値が小さいほど小さくなる。一方、表面拡散時間は堆積速度の逆数  $1/F$  に比例し、 $F$  が大きいほど小さくなる。そこでスパッタの操作条件と  $E_2$  および  $F$  の関係を table 2-5-1 にまとめる。この表で  $F$  の減少する方向、および  $E_2$  の増大する方向で表面拡散長  $l$  が長くなり、柱状結晶成長の傾向が大きくなると言える。スパッタリングプロセスで薄膜を形成する場合、主には多結晶膜の形成を目的としている。そこで、表面

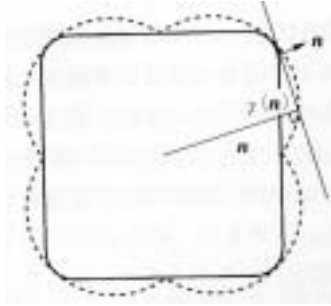
**Table 2-5-1. The relationship between internal parameters and operation conditions in sputtering process.**

Operation conditions	1/Flux	$\frac{E_2}{E_1}$
		Thermal energy Energy flux from atoms or ions
Substrate temp.		
Substrate negative bias		
Sputtering power		
Working gas pressure		
N <sub>2</sub> partial pressure		

の再構成が十分に起こったときに得られる柱状結晶について、(a) 形成された核がランダム配向のときと、(b) ある面に配向がそろっている場合の 2 つに分類して、膜成長による配向変化のメカニズムを整理した (fig. 2-5-3)。(a)の場合、成長速度の面方位依存性が小さいと、結晶方位は核形成の段階で決定した方位を保ったまま成長を続けることになる( -a)。しかし、成長速度の面方位依存性が大きいと、成長速度の速い面に覆われる Evolutionary Selection 成長し、錐体状の柱状構造となると考えられる( -a')。それに対して(b)の場合、核形成の段階で結晶方位がそろっているため、成長速度の面方位依存性の有無にかかわらず既存の核が柱状成長することになる。このとき、成長速度の面方位依存性が現れる理由について以下考察する。



**Fig. 2-5-3. A schematic image of film growth in columnar crystalline.**



**Fig. 2-5-4. Schematic  $\gamma$  plot and Wulff's construction. The normals the radius vectors to  $\gamma$  plot are termed Wulff planes; the equilibrium shape is inner envelope of Wulff planes.**

初期核の形状は、fig. 2-5-4 に示すように、ウルフの作図法で求められる熱力学的平衡形となる[6]。膜成長の段階でも、個々の結晶粒の表面形状は同様に考えられる。個々の結晶粒の体積増加量は、表面積  $\times$  面成長速度  $\times$  成膜時間で表せる。また、これは投影面積  $\times$  高さ変化（方位成長速度）としても表せる。このことより、

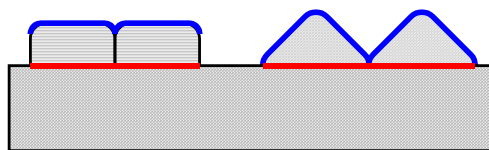
$$\text{高さ変化（方位成長速度）} = \text{表面積} \times \text{面成長速度} \times \text{成膜時間} / \text{投影面積}$$

となる。スパッタ法による薄膜成長では、成膜種の付着確率および衝突頻度に面方位依存性がないため面成長速度は一定と考えられる。従って、

$$\text{高さ変化（方位成長速度）} = \text{表面積} / \text{投影面積}$$

となる。話を簡便にするため fig. 2-5-5 に示すように表面エネルギーが最小となる面が(10)の2次元結晶形態について考えると、初期核が非配向の場合、(10)配向と(11)配向の結晶が存在する。それぞれの結晶の表面積/投影面積の比は、1: 2となる。このことは(11)方位成長速度が(10)方位成長速度の 2 倍であることを意味しており、結果として(11)結晶が(10)結晶を

(10) Orientated grains      (11) Orientated grains



Surface area	1	2
Projection area	1	1
Growth rate	1	2

**Fig. 2-5-5. The relationship between Wulff's theory and Evolutionary Selection growth.**

覆い最終的な配向が(11)配向となる。成長速度の面方位依存性は、CVD プロセスにおける付着確率の面方位依存性により発現すると考えられてきたが、スパッタリングプロセスのように付着確率の面方位依存性がない場合においても、このように一つの結晶を覆う面方位という単位構造が熱力学的に平衡構造になることにより、成長速度の面方位依存性が発現する。その結果、膜全体の配向という集合構造が決定されると言える。

### 2.5.3 まとめ

本章では、スパッタリングにより作製される薄膜について、核発生、核成長により連続膜が形成され膜成長に至るまでの過程を調べ、材料個別のメカニズムではなく、プロセスと構造の関係をまとめた。そして、現象論にとどまっている既存の知見については、追試により材料テクノロジーの達成のために再利用できる形の知識として構築した。

また、操作条件と内部パラメーター（成膜種フラックス、熱エネルギー、原子・イオンの衝突によるエネルギー）との対応付け、内部パラメーターと構造の関係を明らかにしたことにより、ある構造が得られた時、目的の構造を得るために操作パラメーターをどちらに振れば良いのかを示すことが出来た。このような、定性的指針は材料のプロセス制御の観点から重要であり、効率的な材料開発ができる。

本論文ではスパッタリングプロセスに限定して実験的検討を行った。スパッタリングプロセスは、表面反応律速でなく、拡散律速でもなく、供給律速である成膜手法であり、気相反応は支配的ではなく、表面での付着確率がほぼ 1 である。従ってこのような成膜法であればスパッタに限らずこの考え方は適用できる。別の見方をすると、薄膜形成は fig. 2-1-1 に示した基板表面での素過程を追って進行するが、本研究では成膜種が表面に吸着(adsorption)した以降についてのメカニズムを明らかにした。

### References

- [1] J. P. K. Doya, and F. Calvo
- [2] P. Jensen, Reviews of Modern Physics, 71 (5), 1695 (1999).
- [3] S. Yu. Gracheva, F. D. Tichelaar, and G.C.A.M. Janssen, J. Appl. Phys. 97, 073508 (2005).
- [4] Y. Enomoto and R. Kato, Acta metall. mater. 38, 765 (1990).
- [5] 結晶成長の基礎、西永頌、培風館

## 第3章

# 自己組織的構造形成のナノからバルク機能性材料プロセスへの 応用展開

## 3.1 緒言

### 3.1.1 デバイス作製技術の分類

微細加工技術には Fig. 3-1-1 に示すように、二つの異なる方法がある。一つは大きな形から細かく微細化して構造を作り出す技術である。これはトップダウン技術と呼ばれている。もう一つは、原子や分子を積み上げて構造を作り出す技術である。これはボトムアップ技術と呼ばれている。

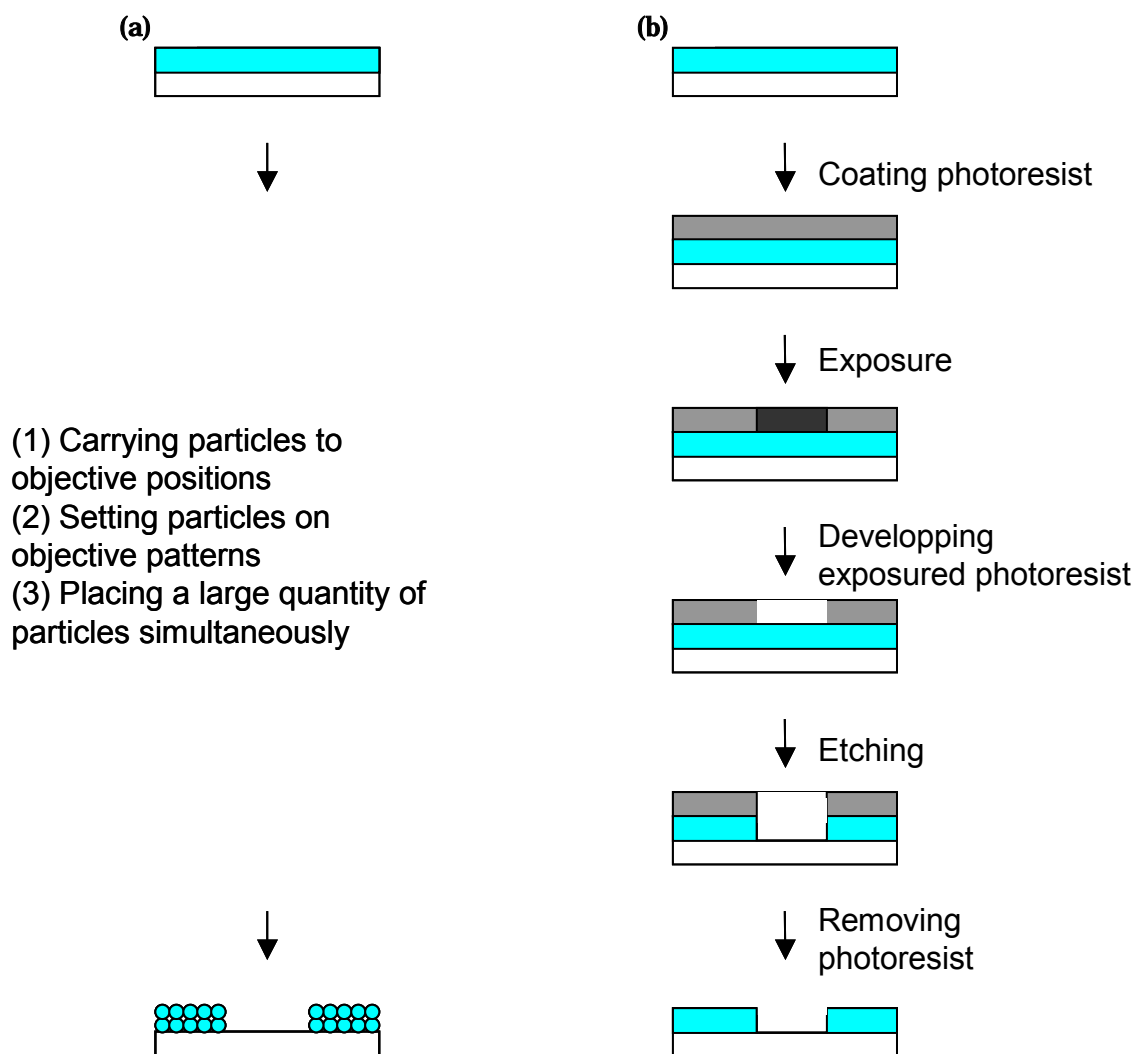


Fig. 3-1-1. Process technologies of hyper fine structures (a) bottom up process and (b) top down process.

トップダウン技術がもっとも効果を発揮したのが、半導体デバイスの進歩である。その代表的な事例として、多数の電子デバイスを共通のシリコン基板の上に作製し、集積回路

を組み立てるリソグラフィ技術がある。リソグラフィは、次の4つの主要技術を順次、または繰り返し使う。

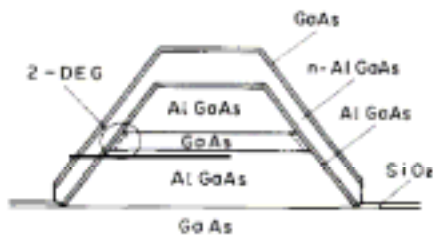
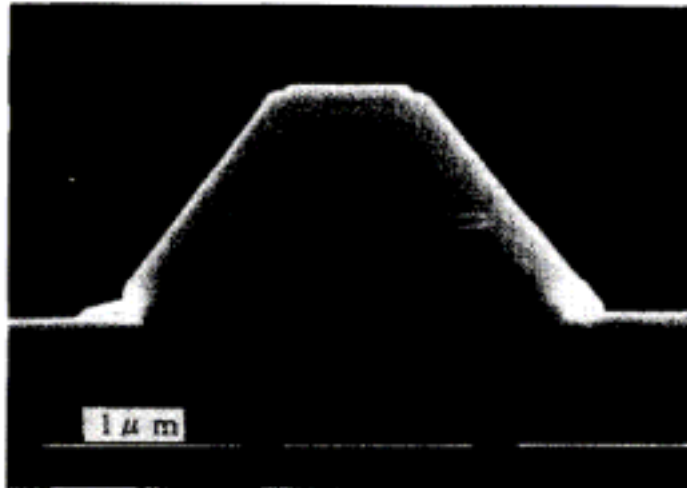
- (1) 露光：つくりたいパターンを描いたマスクを通して、基板上に薄く塗られたフォトレジストに光を照射する。
- (2) エッチング：露光後、現像して得られたフォトレジスト上のパターンのうち、基板がむき出しになっている部分を除去する。
- (3) ドーピング：不純物原子を基板の中に注入する。
- (4) 成膜：基板の上に薄膜を堆積させる。

高度情報化の実現に向けて多量の情報を高速に伝送、処理するシステムを実現するには、その集積回路部品を集積度を一層高度化することが必要とされている。例えば露光技術においては、要求されるパターンが微細化するに伴い、投影パターンの像のぼけに起因する露光精度が問題となってきている。その精度は光の回折限界によって制限されるため、より短波長の光が使われる方向に技術開発が進み、エキシマレーザーを光源とする紫外線が使われたり、極端紫外線、さらにはX線、電子ビーム、イオンビームによる露光技術も使われている。これらの技術はいずれも精度、分解能の向上という長所はあるが、おのおのの処理能力が低いこと、設備が大型で高価であること等の問題点が実用化の障害となっている。

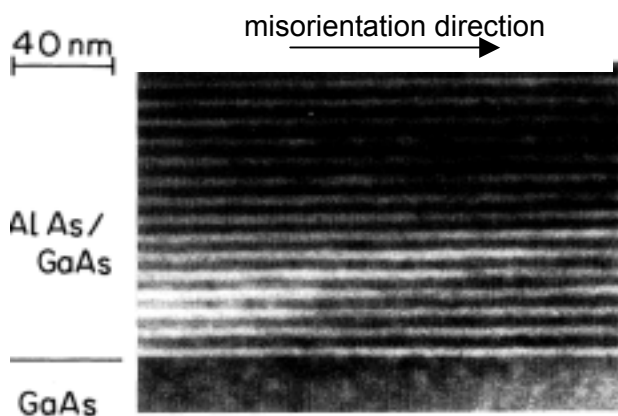
しかし、新しいナノデバイスなどの構造を形成するには、上記のようなあらかじめ堆積した物質を周囲から「削る」ことに相当する技術を用いるよりも、微細な物質を直接「堆積」するボトムアップ技術が単純で効率もよい。例えば、半導体量子構造は、原子レベルのエピタキシャル技術である分子線エピタキシー(MBE)法や有機金属気相(MOCVD)法などを用いて単結晶 GaAs 基板上に AlGaAs / GaAs の単原子層超格子を、20 nm 程度のサイズで配列させることで形成される。その形成法には、先に示したトップダウン技術を用いた「超微細加工によりパターニングを施した基板上での選択的なエピタキシャル成長を利用した形成法」[1]の他に、ボトムアップ技術を用いた「結晶成長のメカニズムを利用した自己組織化形成法」[2]がある。前者は fig.3-1-2 に示すように、SiO<sub>2</sub>などの絶縁膜マスクを用いて基板表面を一次元的にパターニングするとマスク開口部のみに基板のパターニングによって量子構造形成が決定される。そのため、配列、サイズ、形状の制御性は良い。また、結晶性も良い。しかし、結合量子構造の形成は困難である。それに対して、後者は fig. 3-1-3 に示すように、微傾斜基板上でのステップフロー成長を用いたプロセスである。原子レベルで平坦な単結晶 GaAs 表面を数度～十数度傾けた面は数 10 nm 間隔で 1 分子層の高さを持った原子ステップが存在する。エピタキシャル成長が 2 次元的なステップフローモードで成長すると、このステップ幅からエピタキシャル成長が進行し、2 種類の半導体 GaAs および AlAs を交互に成長させると基板に垂直な超格子が成長するため、幅 10 nm 以下で任意の厚さの寸法で周期的に



多数の量子配線が形成される。このような原子ステップを利用した量子細線プロセスでは結晶性の良い量子構造形成が可能であるが、量子構造の配列、サイズ、形状の制御性に問題がある。



**Fig. 3-1-2. A SEM photograph and schematic diagram of quantum wire structure by selective deposition.**  
(S. Ando et al., J. Cryst. Growth, 98, 646 (1989))



**Fig. 3-1-3. A Cross-sectional TEM photograph of the AlAs / GaAs multilayer growth with the step flow mode on a GaAs vicinal substrate. The dark region is GaAs, and the bright region is AlAs. The cross section is perpendicular to the substrate misorientation direction.**

(T. Fukui et al., Jpn. J. Appl. Phys., 29, L483 (1990))

このように、「削る」ことに相当するトップダウン的な方法と、原子を「堆積する」ことに相当するボトムアップ的な手法は、量子構造形成に対するすべての要求を満足する作製法ではないが、目的に応じた形成法を選択して用いることが重要である。

さて、ボトムアップ的な手法は、ナノ粒子を規則的に集積する目的でも有効である。粒子を規則的に集積する方法は、table 3-1-1 に示すように、以下の3つに分類して考えることができる[3]。

- (1) 粒子を持ち運んで並べる
- (2) 粒子をパターン状に並べる
- (3) 大量の粒子を一度に並べる

**Table 3-1-1. Characteristics of three typical technologies of integrated particles.**

	Carrying particles to objective positions	Setting particles on objective patterns	Placing a large quantity of particles simultaneously
Methods	A probe manipulation. A capillary manipulation. Laser manipulations.	Blowing carrier gases or liquids. Making patterns on substrates.	Self-organized processes to minimize (1) interfacial energy. (2) potential energy. (3) electrostatic energy.
Productivity	X		
Accuracy			

粒子1個を持ち運ぶために機械的な拘束力を用いる(1)の方法には、プローブや毛细管など、外部から操作できるものに粒子を付着させて運ぶ方法や、レーザマニピュレーションにより粒子を非接触で捕捉して運ぶ方法がある。しかし、粒子を1個ずつ並べるといのは着実ではあるが、大量の粒子を並べるのには限界がある。(2)の方法の一つである、粒子を流体(気体または液体)を使って連続的に搬送し所定の位置に吹き付ける方法は、高速化の一つの手段である。このように、粒子を持ち運んでの配列や、粒子の吹き付け位置の決定は、一般的に「人為的操作」と呼ばれる。

一方、大量の粒子を一度に並べる方法として、粒子群が全体のエネルギーを最小にするように自然に整列する「自己組織化現象」が注目を集めている。粒子を高速で連続的に供給する(2)の方法にも、あらかじめ基板に細工をしておく方法のように「人為的操作」と「自己組織化現象」を組み合わせたものがある。例えば、基板の表面に単分子膜を形成した後、紫外線照射により疎水性と親水性のパターンをつくり、粒子を分散させた水溶液に基板を浸

けると両者のパターンで帯電した粒子の付着挙動が違うことを利用して粒子を並べたり、基板の表面にビームを照射して帯電パターンをつくり、クーロン力または誘電泳動力を利用して粒子を並べることができる[4]。基板にパターンを形成するプロセスは人為的操作であり、粒子集積化に期待できる効果のうち、粒子または粒子群の位置制御については非常に優れている。これに対して、基板の性質による粒子の付着挙動の違いにより粒子がパターン状に並ぶプロセスは自己組織化現象であり、粒子集積化に期待できる効果のうち、大量生産、自己修復、プロセスの低コスト化について期待される。

一度にたくさんの大量の粒子を並べる(3)の方法は、「自己組織化現象」を利用したものである。例えば、液中コロイド結晶を作製する際、適当な条件下では表面電荷量の大きな粒子はその間に強い静電斥力が働くため静電エネルギーが最小になるように3次元配列対を形成する。結晶構造は粒子数濃度と静電的遮蔽長(主としてイオン濃度で調整可能)で決まる。静電的遮蔽長が2つの粒子の中心間距離(大雑把には粒子数濃度で決まる)よりも短くなると、接触するまで互いに影響を及ぼさないので結果としてfcc構造が形成される。ところが、静電的遮蔽長が2つの粒子の中心間距離よりも長くなると、bcc構造になる[5]。このように成長過程において分子やクラスターが自発的な集積化、すなわち外部条件を整えることにより自動的に意図した構造が形成される自己組織化プロセスを用いることにより、実際に使われる材料やデバイスを作るための重要なポイントの一つである大量生産ができるかどうかという点で利点が大きいため、有用な材料を作製することが可能である。

「自己組織化現象」については、生体ナノマシン、機能性人工分子膜、逆ミセル法を用いたナノ粒子等の分野で、ウェットプロセスにおいて注目されはじめてきた段階である。しかし、真空蒸着、プラズマプロセス等のいくつかの工業的なドライプロセスにおいては、「人為的操作」については、今までにも数多くの研究がなされており理解が進んでいるのに対し、「自己組織化現象」は、その過程の理解が今まで進んでいなかった。しかし、第2章でその理解も進めることができたので、自己組織化現象の活用および人為的操作と自己組織化現象の組み合わせによって、さまざまな材料やデバイスの新たな作製方法を検討することが出来る。

### 3.1.2 第3章の目的

薄膜における核形成過程、核成長過程と薄膜成長過程の知識は、既に多くの研究者によってなされてきた知識に加え、第2章では、特にスパッタリング法による非エピタキシャル成長に注目し丁寧に調べてきた。本研究では、これらの知識を組み合わせることにより、目的の構造の薄膜が、試行錯誤的ではなく、事前の設計に基づき作製できることを提案する

ことを目的とした。

### 3.1.3 第3章の構成

本章は、3つの節から成る。第一節では、初期核の数密度とサイズは速度論に支配されているという知識を用いて、金属ナノ粒子の基板上への配列を自己組織的に行うことを試みた。このナノ粒子をカーボンナノチューブ生成の触媒として用い、単層カーボンナノチューブを生成することに成功した。第二節では、前章で詳細に調べたアモルファス基板上へのスパッタリングによる多結晶薄膜の核発生と膜成長のメカニズムを用いて、(200)配向したTiN薄膜を作製した。この薄膜構造を鋳型として、FePtナノ粒子をローカルエピタキシャル成長させることを試み、磁性体ナノ粒子としての応用を考えたときに必要な要件をみだす構造を作製することに成功した。第三節では、半導体デバイスプロセスで知見が蓄積されているエピタキシャル成長を応用し、単結晶Si薄膜を作製することを試み、この単結晶Si薄膜を太陽電池用結晶Si薄膜として用いるための要素プロセス開発を行った。

### References

- [1] S. Ando et al., J. Cryst. Growth 98, 646 (1989).
- [2] T. Fukui et al., Jpn. J. Appl. Phys. 29, L483 (1990).
- [3] 粒子集積化技術の世界、物質・材料研究機構 粒子アSEMBル研究会 編、工業調査会
- [4] 不動寺 浩、小林 幹彦、新谷 紀雄、表面科学 22, 19 (2001).
- [5] T. Okubo, J. Soc. Powder Technol. Japan 37, 371 (2000).

## 3.2 コンビナトリアル手法による単層カーボンナノチューブ生成のための触媒探索

### 3.2.1 緒言

1991年に飯島らによって発見されて以来[1]、カーボンナノチューブ(CNTs)はその機械的、電氣的、化学的物性から、ナノデバイスにおける様々な分野での応用が期待され研究開発が進められている。特に、単層カーボンナノチューブ(Single-walled carbon nanotube, SWNT)については、直径とカイラリティによって導体か半導体かが決定されるなどの電氣的特性、きわめて強靱な機械的特性、ダイヤモンドを越える熱伝導特性などが期待されている[2, 3]。電界放出源[4]、単一電子注入による量子ドット[5]、電界効果トランジスタ[6]、LSI配線[7, 8]、センサー [9]といった半導体デバイスなどへの応用を考えた際、様々な基板上への構造制御されたSWNTsの生成が必須となる。

CNTsは主に基板上に遷移金属粒子を形成したのち、それらの金属粒子を触媒としたCVD法を用いて生成されている。近年、触媒合成方法について、ウェットプロセス[7, 10, 11]とドライプロセス[12, 13]の両者が検討されているが、その最適条件は、基板の種類、CVDにおける反応ガスの種類、温度といったプロセス条件によって大きく異なり、試行錯誤的検索が長年にわたって行われてきた。

触媒合成条件のスクリーニングを目的として、コンビナトリアルなアプローチもいくつかなされており、Casselらは、触媒、基板構成物質、「構造誘導媒介物質」のスクリーニングを行い、SWNTsの生成[14]、およびMWNTsの生成[15]を行った。Ngらは膜厚5-10nmの金属触媒ライブラリーをドライプロセスで作製しMWNTsの生成を行った[16]。コンビナトリアルなアプローチは効果があるが、触媒活性を決める要因については未だ明らかにされていない。

SWNTs合成のためには、SWNTsの直径と同程度すなわち0.4~3nmの金属ナノ粒子が必要とされているが、熱CVDの1000前後の高温下では基板上でのナノ粒子の凝集・融合によって粒子が大きくなりすぎてしまい、触媒として機能しなくなってしまうという問題がある。例えば、原子レベルの操作によって $\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{84}$ などのナノクラスターを用いる方法[17, 18]などが報告されているが、fig. 3-2-1に示すように、あらかじめ形成されたナノ粒子の量に比べてSWNTsの収量が明らかに少ない。

第2章で、基板表面上でのナノ粒子の自発的生成について述べてきたように、いかなる材料・手法であっても、触媒粒子の形成プロセスとは、

- (1) ある金属が基板上で核発生
- (2) その金属の表面拡散長の範囲内でアイランドを形成するため、表面拡散長の間隔を保って、アイランドが基板上に分散

と表現することができるため、事前に目的サイズのナノ粒子を用意しても、熱 CVD 法による反応の際の 1000 前後の高温下では基板上でのナノ粒子の表面拡散により、粒子が大きくなりすぎてしまうということである(fig. 3-2-2)。そこで、fig. 3-2-3 に示すように、表面拡散長の範囲内に目的サイズの粒子の体積相当の触媒原料を用意することにより、SWNT 成長条件下で目的サイズの粒子を自発的に形成させることが必要である。しかし、所望される CVD プロセス条件下での、金属 - 基板の表面拡散長を見積もる事が多くの場合不可能なため、表面拡散長の範囲内に目的サイズの粒子の体積相当分の金属量を見積もる事は非常に困難である。

そこで、本節では、コンビナトリアル手法である CMD 法(Combinatorial Masked Deposition method) [19] を用いることによりコバルト金属量を広範囲にスクリーニングし、一回の成膜実験で、ナノ粒子の自発形成を利用した SWNT 触媒の合成について記載する。

### 3.2.2 CMD 法による Co 触媒ライブラリーの作製

Fig. 3-2-4 に CMD 用マスクの設計指針を示す。まず、開口部に内接する直径をもつ円形パターンのフォトリソ用 Cr マスクを作成する。次に、両面を 1 $\mu$ m 熱酸化した Si (100) 基板の片面の酸化膜を、Cr マスクを用いて通常のフォトリソグラフィープロセスによりパターンニングし、40%バッファード HF によるエッチングを行った。このとき、レジストは OFPR-800-30cp、現像液は NMD-3 を用いた。その後、酸化膜をマスクとした Si の異方性エッチングを 80 °C に加熱したヒドラジーン-水和物により基板が貫通するまで行い、酸化膜を除去して、CMD マスクを作成した。CMD 用マスクのパターンサイズを table 3-2-1. にまとめる。

次に、このマスクを用いて、Co 触媒ライブラリーの作製を行った。50nm 熱酸化膜付き Si 基板上に CMD 法を用いて、Co を通常成膜膜厚 10nm 相当成膜し、Co 触媒ライブラリー(#1, #2, #3, #4, #5, #6, #7)を作成した。この手法では、穴を介して基板への Co 成膜 Flux を小さくすることができるが、ターゲット - 基板間距離 50mm、CMD 用マスク - 基板間距離 2mm の場合、それぞれの穴を用いた Co 膜厚のプロファイルは、穴のサイズと穴の中心からの距離に応じて、fig. 3-2-5 に示すように 3 桁変化させることが可能になる。つまり、一つのパターンにより連続的な Co 膜厚プロファイルが実現でき、異なるパターンにより広いレンジの Co 膜厚を実現することができる。

### 3.2.3 アルコール CVD 法による SWNTs の成長

この Co 触媒ライブラリーを円管型 CVD 装置に設置し、3 vol.% H<sub>2</sub> / Ar 40kPa で 1073K まで昇温し、アルコール CVD (AcCVD) [20]をエタノール蒸気 1.3kPa で 10 min 行い、SWNTs を成長させた。サンプルは Raman 分光(Seki Technotron STR-250)、FE-SEM (Hitachi S-4700)、TEM (JEOL 2000EX)を用いて評価した。

#1 ~ #7 のパターンにおける raman スペクトル(励起波長 488.0nm)を fig. 3-2-6 に示す。すべてのパターンにおいて、ナノチューブ固有の G-band (1590 cm<sup>-1</sup> 周辺) は鋭く、サブバンド間の分離も大きく、欠陥由来の D-band (1350 cm<sup>-1</sup>) はほとんど検出されなかった。また、低波数域に観察されるナノチューブ固有の全対象モード radial breathing mode (RBM 150 – 280 cm<sup>-1</sup>) から、アモルファスカーボンや MWNTs をほとんど含まない高純度な SWNTs が生成されていることがわかる。Co 膜厚の減少 (#1 ~ #7) にともない、G-band 強度は、増加した後、#2 から #4 あたりで最大値となり、その後減少した。#4 について、パターンを中心からの距離の違いによる raman スペクトルを、空間分解能を上げて測定した結果を fig. 3-2-7 に示す。ここでもまた、Co 膜厚の減少にともない、G-band 強度は、増加した後、中心からの距離 1 mm あたりで最大値となり、その後減少した。これらの結果から、SWNTs 生成にはサブモノレイヤの Co が触媒活性を示すことが分かり、この条件での SWNTs 生成における Co 膜厚最適値は 0.1nm であることが言える。また、我々の AcCVD プロセスに於いて、SWNTs の平均径は

$$\text{平均径(nm)} = 248 / \text{raman シフト[cm}^{-1}\text{]} \quad [21]$$

から計算すると、0.7 – 1.8 nm であることがわかった。

Fig. 3-2-8 に #3 および #4 のパターンにおける平面 SEM 写真を示す。(a)は #3 を高倍率で観察した像であるが、SWNTs と CVD プロセス中に自発形成した Co ナノ粒子が観察された。SWNTs はバンドルを形成しているものもあれば、一本一本独立しているものもあることが確認でき、Co ナノ粒子は多くが 3 - 5nm のサイズであることが確認できた。(b-1), (b-2), (b-3), (b-4) は #4 のパターン中心からの異なる距離における、Co ナノ粒子と SWNTs を観察した像であるが、Co 膜厚が比較的多い場所((b-1), (b-2)) では太い束になった SWNTs が重なり合って生成しているのが確認できるのに対し、Co 膜厚が比較的少ない場所 ((b-3), (b-4)) では細い束または一本一本が独立した状態で SWNTs が生成しており、SWNTs の間から基板表面が確認できる。また(b-2) の位置(パターン中心からの距離 1mm)での生成量が一番多く、これは raman 分光の結果 (fig. 3-2-7) と良い一致を見せた。一方、Co ナノ粒子の数密度は、(b-1) の方が (b-2) より多く、そのサイズは 5 – 10 nm である。これらの結果から、比較的大

きい Co ナノ粒子(5 – 10 nm) は SWNTs 生成の触媒としては不活性であり、FE-SEM で観察できないほどに小さい Co ナノ粒子 (< 5nm) だけが SWNTs 生成の触媒として活性であることを示している。

さらに、Co 膜厚 0.1nm において生成された SWNTs を、TEM グリッドで Si 基板からこすりとり、TEM 観察した写真を fig. 3-2-9 に示す。この写真からも、MWNTs やアモルファスカーボンをほとんど含まない SWNTs が生成されたことが明らかである。

ここでの CVD 条件において自発形成される Co ナノ粒子のサイズ分布について模式図を fig. 3-2-10 に示す。SWNTs 生成において触媒活性のある Co ナノ粒子のサイズは一般的に SWNTs の径と同等であることが言われている[22, 23, 24]。今回生成された SWNTs の平均径は、0.7 – 1.8 nm であることを先に述べたが、Co 膜厚が大きいとき(fig. 3-2-10 (a))、自発形成される Co ナノ粒子の平均粒径は 5 – 10 nm で、触媒活性のあるサイズの Co ナノ粒子はスパッタされた Co の一部である (fig. 3-2-8. (b-1))。Co 膜厚の減少にともない(fig. 3-2-10 (b))、自発形成された Co ナノ粒子のサイズが小さくなり、SWNTs の径と同等のサイズを持つ、つまり触媒活性のある Co ナノ粒子の数が増加する。そのため、SWNTs の生成量が増大する (fig. 3-2-8. (b-2))。さらに、Co 膜厚が減少すると(fig. 3-2-10 (c, d))、自発形成された Co ナノ粒子のサイズは SWNTs の径よりも小さくなるため、触媒活性のある Co ナノ粒子の数は減少し、SWNTs の生成量も減少する(fig. 3-2-8. (b-3, 4))。このことを確認するために、fig. 3-2-10 (c) 相当する#5 パターンにおける SWNTs 生成後の基板を、平面 TEM 観察した結果を fig. 3-2-11 に示す。束になった SWNTs と Co 粒子が観察された。電子線回折よりこの Co 粒子は Co 酸化物ではなく、Co 金属であることが確認できた。高倍率な観察から Co ナノ粒子のサイズ分布を求めたものを fig. 3-2-12 に示す。直径 2 nm を中心として分布し、数密度は 80/100 nm であることがわかった。このサイズは、生成された SWCNTs の直径サイズ 0.7- 1.8 nm と良い一致を示す。さらに、このサイズ分布から基板上に存在する Co 量を平均膜厚に換算した。Co ナノ粒子が球状と仮定すると、平均膜厚 0.024 nm 相当となり、半球状と過程すると、平均膜厚 0.048 nm 相当となる。実際の膜厚はパターン中心位置で平均膜厚 0.035 nm 相当であることより、Co ナノ粒子サイズ分布から求めた Co 量は妥当と考えられる。以上のことより、成膜時の Co 膜厚が大きいときは、CVD 条件下で Co の凝集により触媒不活性な大きな Co 粒子が形成され、成膜時の Co 膜厚が小さいときは、CVD 条件下で Co の凝集が起こっても触媒として機能するには小さすぎる Co 粒子しか形成されないため、SWNTs 収量を大きくするための Co 膜厚の最適値が存在することがわかった。そして、その最適値は、Co 膜厚が 0.05- 0.1 nm であり、これが CVD 条件下で表面拡散長の範囲内で凝集が進み、直径サイズが 0.7- 1.8 nm の Co ナノ粒子となり、SWCNTs 生成のための触媒として機能することがわかった。



### 3.2.4 結言

基板上の金属ナノ粒子のサイズと数密度は、金属の表面拡散長に強く依存する。しかし、表面拡散長をあらかじめ見積もる事は困難である。そこで、CMD法を用いて一度の実験でCo触媒膜厚を系統的に振り、1073KにおけるAcCVDでは、サブモノレイヤのCoが、CVD条件下で凝集・融合し、SWNTs生成の触媒として働いたと考えられる。

つまり、基板表面上でのナノ粒子の自発的形成を利用して、SWNTs触媒の合成に成功した。

### References

- [1] S. Iijima, *Nature* 354, 56 (1991).
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, *Carbon Nanotubes* (Springer, Berlin, 2001).
- [4] W. A. Deheer, A. Chatelain, and D. Ugarte, *Science* 270, 5239 (1995).
- [5] M. Bockrath, D. H. Cobden, P. L. McEuen, N. G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, and R. E. Smalley, *Science* 275, 1922 (1997).
- [6] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker, *Nature* 393, 49 (1998).
- [7] A. M. Cassell, N. R. Franklin, T. W. Tombler, E. M. Chan, J. Han, and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 7975 (1999).
- [8] Y. Homma, Y. Kobayashi, T. Ogino, and T. Yamashita, *Appl. Phys. Lett.* 81, 2261 (2002).
- [9] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, *Science* 287, 622 (2000).
- [10] J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate, and H. Dai, *Nature* 395, 878 (1998).
- [11] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* 385, 298 (2004).
- [12] R. Y. Zhang, L. Amlani, J. Baker, J. Tresek, and R. K. Tsui, *Nano Lett.* 3, 731 (2003).
- [13] Y. J. Jung, Y. Homma, T. Ogino, Y. Kobayashi, D. Takagi, B. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, *J. Phys. Chem. B* 107, 6859 (2003).
- [14] A. M. Cassell, S. Verma, L. Delzeit, M. Meyyappan, and J. Han, *Langmuir* 17, 260 (2001).
- [15] B. Chen, G. Parker II, J. Han, M. Meyyappan, and A. M. Cassell, *Chem. Mater.* 14, 1891 (2002).
- [16] H. T. Ng, B. Chen, J. E. Koehne, A. M. Cassell, J. Li, J. Han, and M. Meyyappan, *J. Phys. Chem. B* 107, 8484 (2003).
- [17] Achim Müller, Samar K. Das, Paul Kögerler, Hartmut Bögge, Marc Schmidtman, Alfred X.

Trautwein, Volker Schünemann, Erich Krickemeyer, and Wilhelm Preetz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 3413 (2000).

[18] Lei An, Jessica M. Owens, Laurie E. McNeil, and Jie Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 13688 (2002).

[19] S. Noda, Y. Kajikawa, and H. Komiyama, *Appl. Surf. Sci.* 225, 372 (2004).

[20] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.* 360, 229 (2002).

[21] R. Saito, H. Kataura, *Topics in Applied Physics-Carbon Nanotubes*, Springer (2001).

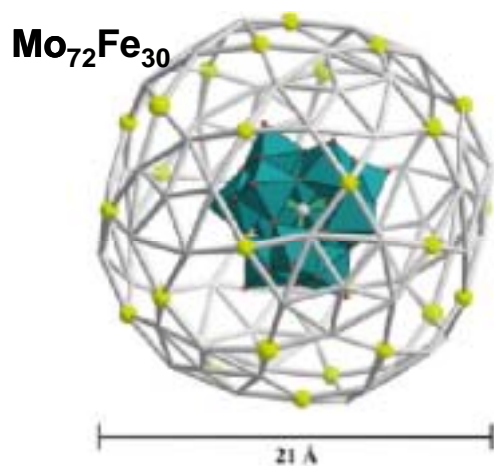
[22] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 260, 471 (1996).

[23] S. Helveg, C. López-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, *Nature* 427, 426 (2004).

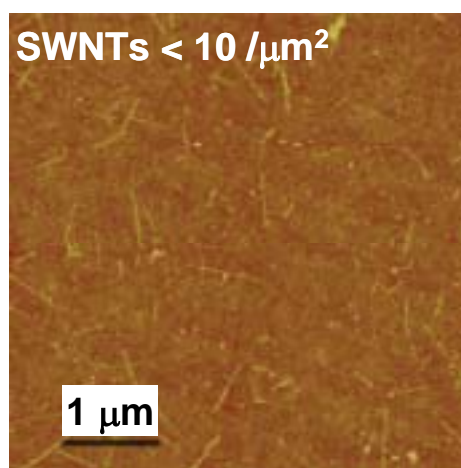
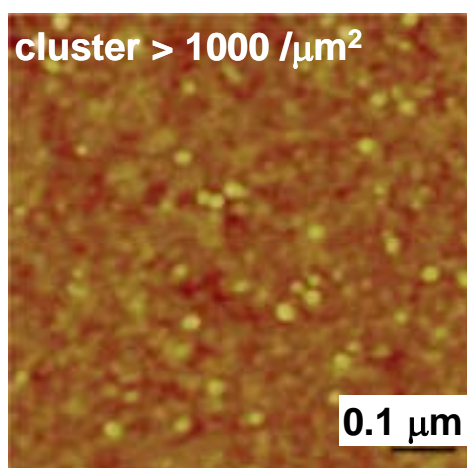
[24] T. Ichihashi, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, *Phys. Rev. Lett.* 92, 215702 (2004).

**Table 3-2-1. Pattern size of a CMD mask.**

#	1	2	3	4	5	6	7
CMD mask pattern (mm)	1.630	1.050	0.970	0.555	0.315	0.180	0.115

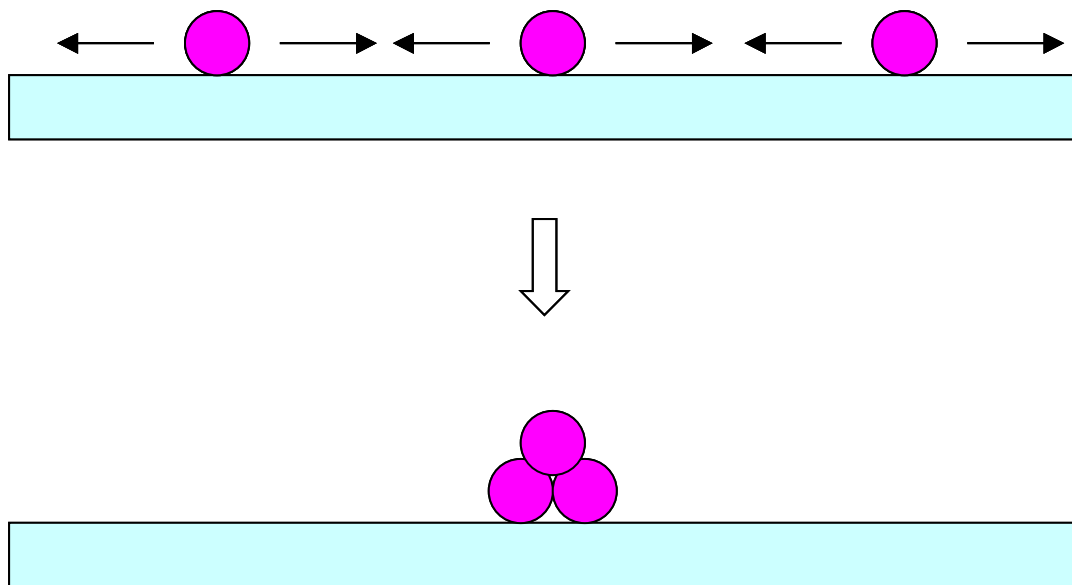


A. Muller *et al.* *Angew. Chem., Int. Ed.* **39**, 3413 (2000).

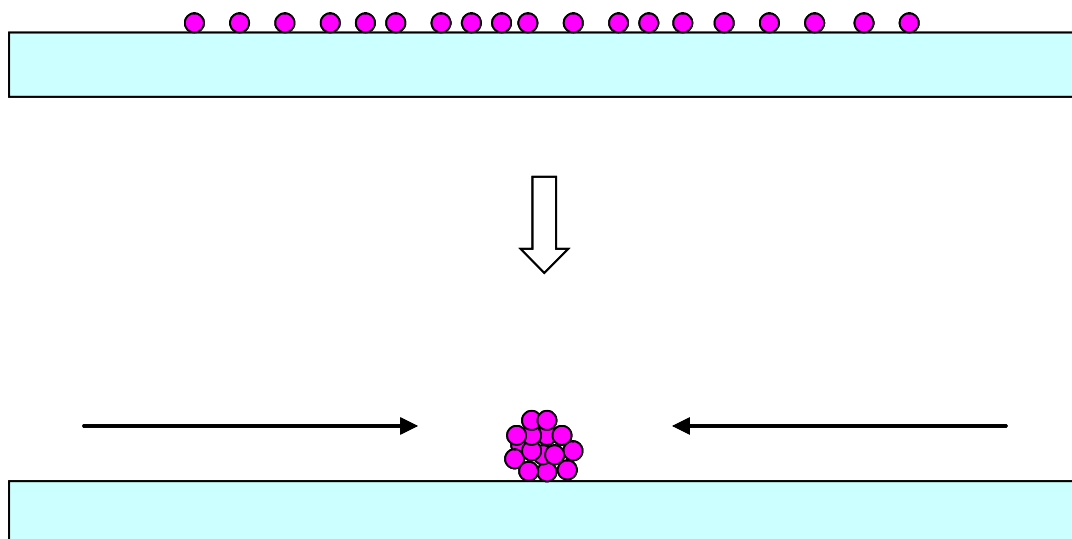


L. An *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 13688 (2002).

**Fig. 3-2-1. SWNTs synthesis by using identical metal-containing molecular nanoclusters as Catalysts.**



**Fig. 3-2-2. Aggregation and coarsening of tiny nanoparticles at the elevated temperatures required for CVD process.**



**Fig. 3-2-3. Schematic image of self-organized formation of catalyst nanoparticles. When the amount of metals within the surface diffusion length is limited, the metals spontaneously form tiny islands under CVD conditions.**

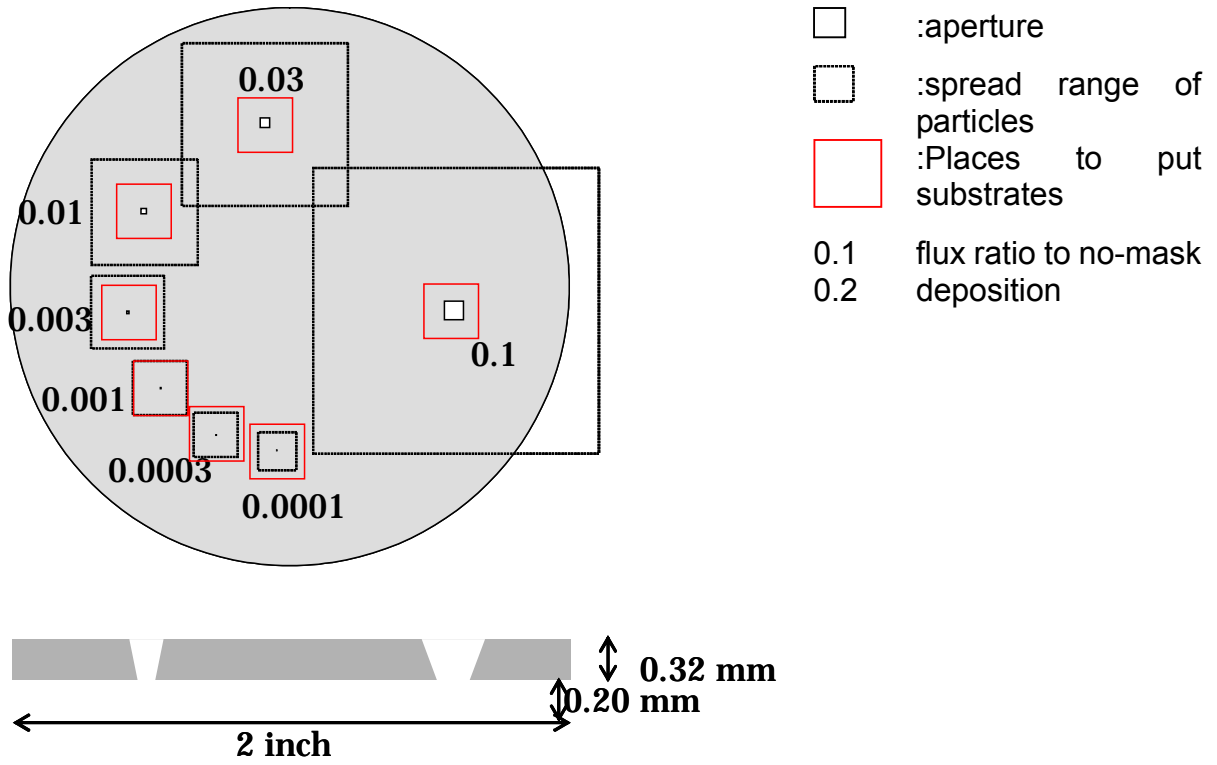


Fig. 3-2-4. A design for CMD method.

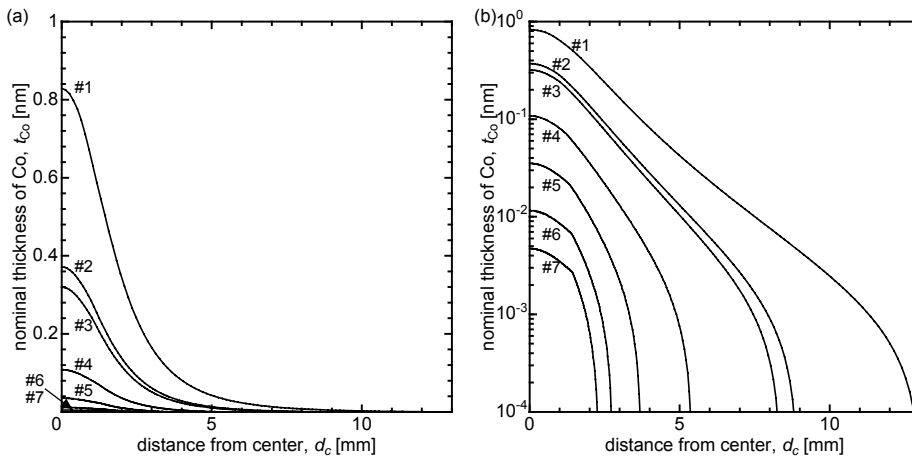
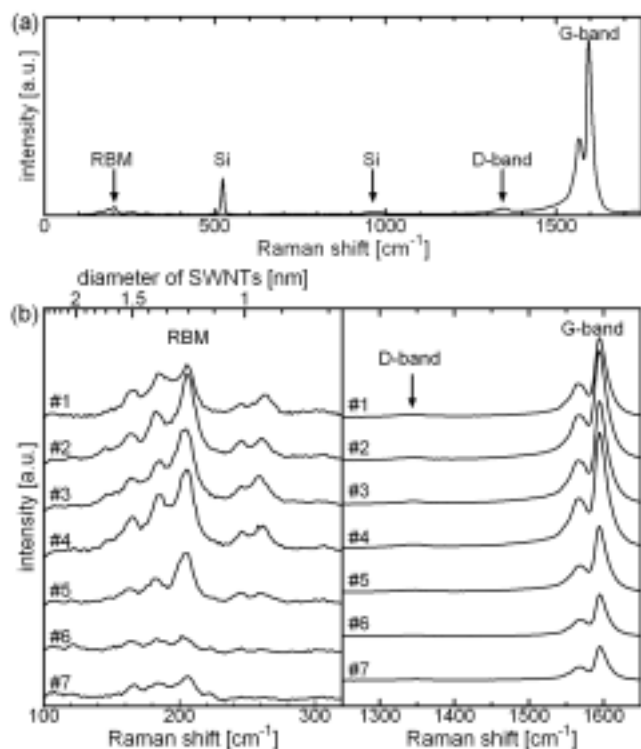
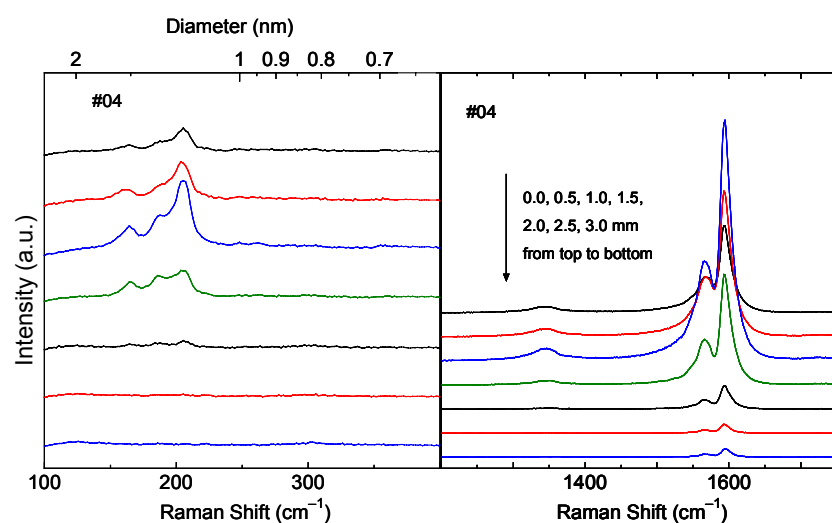


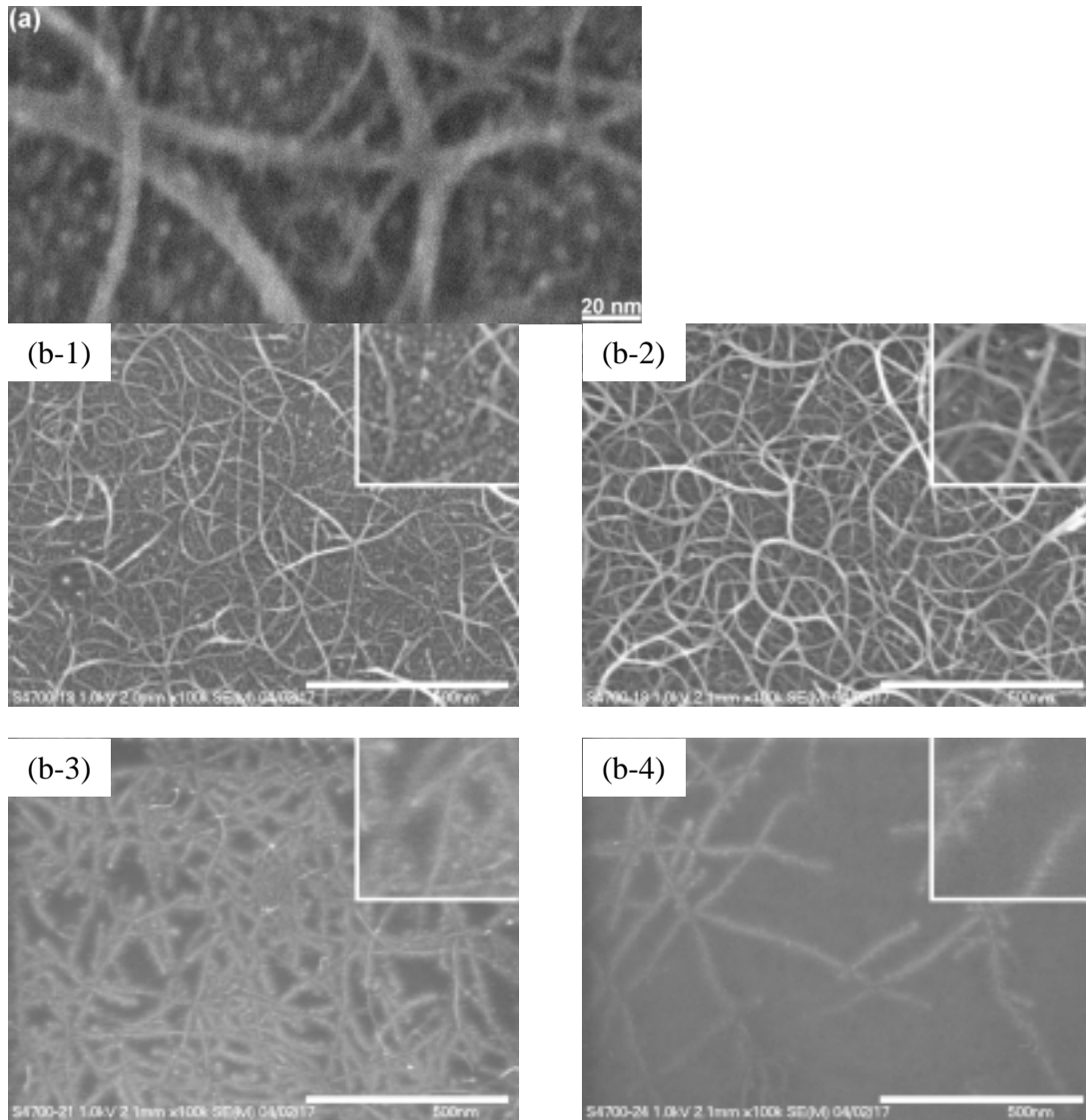
Fig. 3-2-5. Radial profiles ( $d_c$ ) of nominal Co thickness  $t_{Co}$  in (a) linear and (b) logarithmic scales for seven patterns formed by *CMD* on a  $a\text{-SiO}_2/\text{Si}$  wafer.  $t_{Co}$  was estimated according to a previously described method[18].



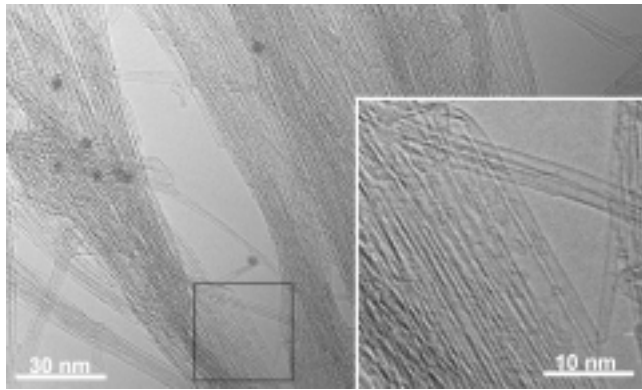
**Fig. 3-2-6.** Raman spectra measured for Co patterns after AcCVD by 488 nm excitation. (a) A typical Raman spectrum for our sample. (b) Raman spectra measured for each Co pattern at center location of each sample.



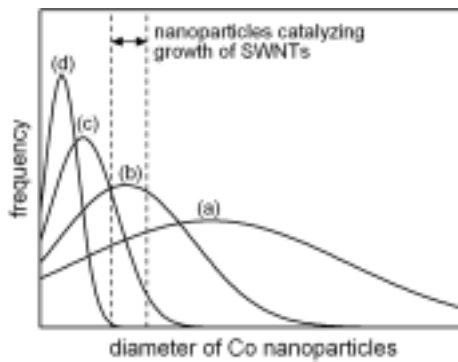
**Fig. 3-2-7.** Raman spectra measured at different distances from the sample center for #4 Co pattern after AcCVD by 488 nm excitation.



**Fig. 3-2-8. Plan-view FE-SEM images of patterns #3 (a) and #4 (b-1) - (b-4) after AcCVD at different distances from the sample center ( $d_c$ ) and estimated nominal Co thickness ( $t_{Co}$ ). (a) High magnification image of  $d_c = 0.7$  mm and  $t_{Co} = 0.27$  nm, and low magnification images of (b-1)  $d_c = 0$  mm and  $t_{Co} = 0.11$  nm, (b-2)  $d_c = 1$  mm and  $t_{Co} = 0.081$  nm, (b-3)  $d_c = 2$  mm and  $t_{Co} = 0.036$  nm, and (b-4)  $d_c = 3$  mm and  $t_{Co} = 0.013$  nm. Insets in (b-1)-(b-4) show images at twice the magnification.**

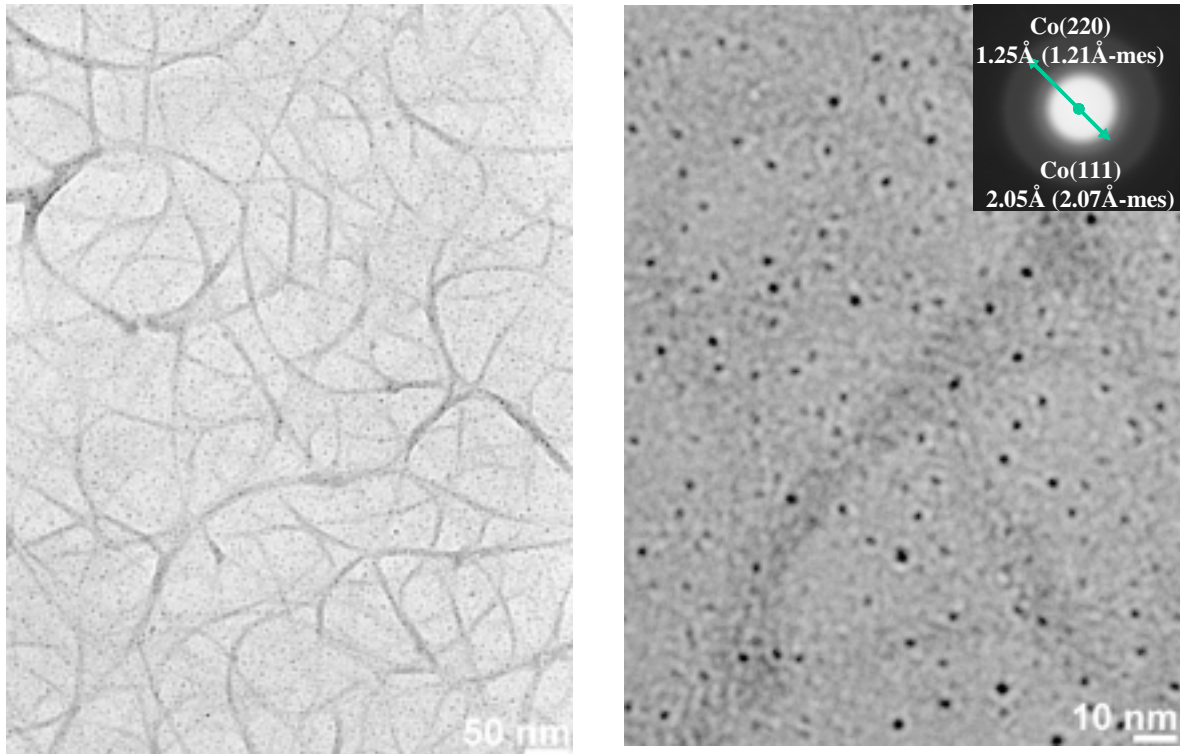


**Fig. 3-2-9.** HR-TEM images of as-grown SWNTs for  $t_{Co} = 0.10$  nm. Inset shows the higher magnification image of the location indicated with a solid square in the lower magnification image.

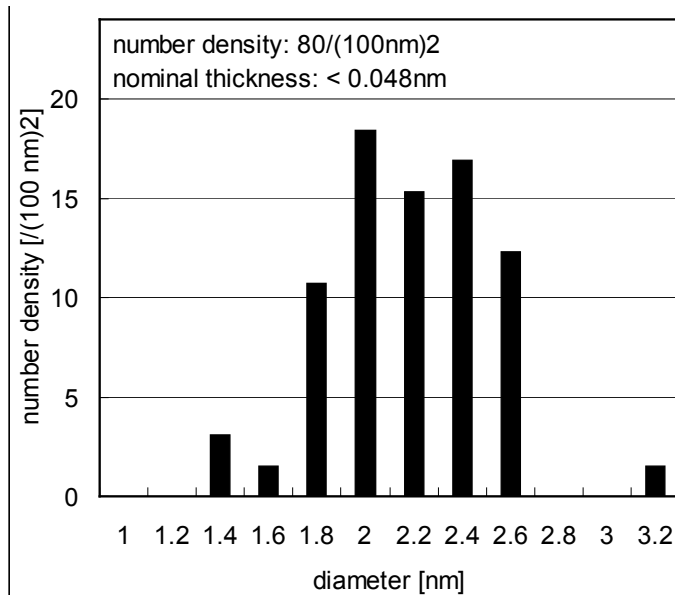


**Fig. 3-2-10.** Possible size distributions of Co nanoparticles to qualitatively explain the yield of SWNTs at different  $t_{Co}$ .





**Fig. 3-2-11. TEM images of as-grown SWNTs for #5 ( $t_{Co} = 0.035$  nm). (a) SWCNTs bundles with Co nanoparticles. (b) The higher magnification image of Co nanoparticles and an electron diffraction pattern.**



**Fig. 3-2-12. Size distribution of Co nanoparticle obtained from fig. 3-2-11 (b).**

### 3.3 多結晶 TiN 鑄型を用いた c 軸配向 FePt 磁性体ナノ粒子の 高密度形成

#### 3.3.1 緒言

##### 1. 磁気記録媒体の現状

パーソナルコンピューターが普及しはじめてから既に 20 年以上が経つが、これまでオフィスなどの室内環境で使われてきたデスクトップ型から持ち運びのできる薄型・軽量ノート型、サブノート型が主流になってきた。Fig.3-3-1.に PC および HDD の出荷推移を示すが[1]、ネットワーク社会およびブロードバンドの広がりと共に一貫して右肩上がりの成長を示しており、今後も HDD の需要は増大するモノと予測される。また、情報家電分野への HDD 搭載が急速に伸びてきており、最近では 1.0 インチサイズの超小型ハードディスク装置(HDD)が市販され、その用途も個人情報端末 PDA (Personal Digital Assistant)や携帯電話への搭載も視野に入ってくる。

Fig.3-3-2.に HDD の主要構成部品を示す。HDD の大容量化技術は信号処理技術のみならず、その構成部材である磁気記録ヘッド、磁気記録媒体、それを回転させるスピンドルモーターなどの技術開発の発展に負うところが大きい。近年まで年率 100%の記録密度の向上を実現してきたのは、MR (Magnetoresistance)、GMR (Giant Magnetoresistance)というヘッドの革新技术と、磁気記録ビットサイズの微小化という媒体技術の組み合わせの結果である。一方、Fig.3-3-3.で示すとおり、面記録密度は、長手磁気記録方式の限界点に近づくにつれ、近年では年率 40~50 %の伸びにとどまっている[1]。この面記録密度の伸びの停滞を打破する技術として、長手磁気記録方式に代わる垂直磁気記録方式の研究が活発化している。長手磁気記録方式では反磁界の影響で熱揺らぎ現象が大きくなり、記録ビットサイズの微小化に限界があるのに対し、垂直磁気記録方式では垂直に磁化することで磁気記録ビットの微小化と熱安定性を両立させることができ、さらに高密度化することが可能になる。しかし、ビットサイズの微小化により、 $K_u \times V$  ( $K_u$ : 磁気異方性定数,  $V$ : 磁性粒子の体積) で表される磁性粒子の磁化の向きを一方向に保つエネルギーが、 $k_B \times T$  ( $k_B$ : ボルツマン定数  $T$ : 温度) で表される室温の熱揺らぎエネルギーに近くなり、記録磁化の向きが不安定になるため、記録した情報が室温で保存しているうちに消失してしまうという新たな問題も発生する。磁気記録媒体として応用するためには、10 年間記録が失われない  $K_u \times V > 60 k_B \times T$  の関係を満たすことが望まれており[2, 3]、記録ビットを形成する粒子サイズが 10 nm 以下のサイズでも安定に強磁性として振る舞うためには、粒子が高い  $K_u$  を持っている必要がある。

垂直磁気記録方式は、1970 年後半、東北大学の岩崎俊一教授により提案されて以来、同教授が設立にかかわった秋田県高度技術研究所も加わり研究開発が進められ、関心を集めた基礎技術だった。しかし、水平方式とは異なる新たな投資が必要なこともあり、実用化に向けた本格開発には至らなかった。日本国内においては、1990–1995 年「死の谷」と言われるように、日本の HDD シェアが低下するとともに投入研究資金も低下した。記憶装置の大容量化が進んだ 1996 年以降、水平方式の限界が指摘され、垂直方式が再度注目されはじめ、SRC:情報ストレージ研究推進機構(業界有志と大学)による産学連携、通産省・NEDO:新エネルギー開発機構、日本学術振興会、文科省による国家支援もさかんになり、実用化へ向けた見直しがなされた。2004 年 12 月の東芝が垂直 HDD 製品化を発表して以来 (133 Gbits / inch<sup>2</sup>)、2005 年 4 月には、日立グローバルストレージテクノロジーズが 230 Gbits / inch<sup>2</sup>、2005 年 6 月にシーゲートが 170 Gbits / inch<sup>2</sup>、それぞれ垂直 HDD 技術の発表が続き、2005 年 7 月には昭和電工が垂直磁気記録媒体(133 Gbits / inch<sup>2</sup>)の量産を開始した。この垂直磁気記録方式を用いると、1 Tbits / inch<sup>2</sup>を大きく上回る記録密度が実現できる可能性がある。

## 2. FePt 磁性体ナノ粒子の有効性と既往の研究

現行の媒体に用いられている CoCrPt は  $K_u = 0.20 \times 10^7 \text{erg} / \text{cm}^3$  であるが、近年、30 ~ 50 倍程度の大きさの  $K_u$  を持つ L10 構造の FePt ( $K_u = 6.6\text{-}10 \times 10^7 \text{erg} / \text{cm}^3$ ) が着目されるようになった。FePt には fcc(面心立方)と fct(面心直方)の二種類の構造がある(fig.3-3-4)。fcc 構造は結晶格子内の Fe と Pt の配置がランダムであるのに対して、fct 構造では Fe と Pt の配置が層状に規則的に配列しており、[001]方向にのみ高い  $K_u$  を持ち[2, 3, 4, 5]、耐食性、耐酸化性に優れていることが知られている。FePt ナノ粒子を垂直磁気記録媒体として応用するためには、

- (1) L10 (fct)結晶相をもつ
- (2) 基板と垂直に[001]配向である
- (3) 1Tbit / in<sup>2</sup> (ビットサイズ < 25 nm)の記録密度を満たすために、基板と水平な結晶粒子サイズが 10 nm 以下である
- (4) 磁化の熱的安定性を保つために、結晶粒子体積が(3 nm)<sup>3</sup> 以上である[2, 3]
- (5) 磁気交換相互作用を抑制するために、結晶粒子間の間隔が 1 nm 以上である[6]
- (6) 任意の基板への作製が可能である

といった要件を満たす必要がある。

現在までに、fig.3-3-5 に示すとおり、多数のアプローチによる研究開発が進んでおり、

その一つに、化学合成ナノ粒子の自己組織配列による粒子サイズ制御を行った研究がある[7, 8, 9]。これら粒子は fct 構造に規則化させるための熱焼成過程で粒子同士が凝集してしまい、サイズ制御のされた孤立した fct-FePt 粒子を高分散に得ることはできておらず、さらには、熱焼成することによって、fct-FePt 粒子は基板にて対して [111]配向してしまい、垂直磁気記録媒体として重要な要素である配向を制御することができていない。また、単結晶 MgO (100) 基板上にスパッタリング法などを用い FePt (001)をエピタキシャル成長させることで、[001] 配向した粒子を高分散に作製する研究が報告されている[5, 10, 11]。基板の制約が大きいために実用化は難しく、粒子サイズを意図的に制御することができない。多結晶 MgO を下地として用いた研究もなされているが[12, 13, 14]、試行錯誤的な制御を行っているのが現状である上、MgO 物質自体の化学活性が高く、取り扱いが難しい。一方、Fe と Pt を多層に成膜したものを熱焼成する事で[001]配向することが報告されている[15, 16]。しかしながら、配向するメカニズムについてはわかっていない。

粒子同士の凝集を防ぐために、FePt 粒子を別物質のマトリックスで分離するグラニューラーフィルムの研究も報告されている。別物質としてはアモルファス材料である SiO<sub>2</sub> [17]、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [18, 19]、C [20, 21]、BN [22, 23, 24]、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [25, 26, 27, 28]や、Ag [28]などが用いられており、作製方法としては、FePt と別物質を交互にスパッタリングした後に熱焼成する方法と、FePt と別物質を同時にスパッタリングする方法が用いられている。また、粒子の配向、凝集の制御を共に成り立たせることを目的とし、MgO 多結晶下地の上に FePt 粒子を MgO のマトリックスで分離するグラニューラーフィルムを作製する試みもなされている[29, 30, 31, 32]。

また、FePt に Ag[27, 33, 34]や Cu[35]を添加することで、規則化温度を低下させる研究も報告されている。

このように数多くの FePt に関する研究がなされているが、特定の構造要件のみの特性向上を競うものが多く、先に示した全ての要件を意図的に制御できるような解決策は未だ出されてはいない。

### 3. ナノ結晶の自発的構造形成による FePt ナノ粒子の高密度配列技術

以上の状況を踏まえ、すべての構造要件を同時に満たす FePt ナノ粒子の新しい作製方法として、多結晶鑄型上でのローカルエピタキシー技術を応用する方法が提案された。これは、非晶質基板上での非エピタキシャル成長で基板に水平方向には非配向・垂直方向には配向した多結晶膜を作製し、この鑄型結晶粒の上に 1 対 1 で FePt 粒子をローカルエピタキシー成長させて乗せるという自発的構造形成プロセスを組み合わせた方法で、スパッタ法等の汎用成膜装置で実現可能な方法である。

一般的な磁気記録媒体の作製方法であるスパッタリング法でアモルファス層の上に FePt ナノ粒子を室温成膜すると fcc 構造をとり、fct 構造に規則化させるためには 500 以上の高温下での熱処理が必要である[3, 5]。このときに粒子の表面拡散が進行し凝集するため、ナノスケールの孤立粒子構造を保つのが極めて困難である。さらに、fcc、fct 構造ともに、もっともエネルギーの小さい{111}面を結晶表面に向けるため、FePt は[111]配向してしまう。従って、鑄型は fct-FePt(001)がエピタキシャル成長できる表面構造、すなわち表面エネルギーが最小となる面が fct-FePt(001)と同一の対称軸を持っている必要がある。このような結晶構造を持った単体物質は存在しないが、最稠密面が四回対称の(100)面である NaCl 型構造をもつ化合物は fct-FePt(001)と同一の対称軸を持っている。

また、格子定数が  $a = 0.385 \text{ nm}$ 、 $c = 0.371 \text{ nm}$  である fct-FePt を (100)配向ではなく、(001)配向させるには、鑄型となる材料の格子定数は  $a$  より少し大きいものが良い。そのため、NaCl 型結晶で格子定数が  $0.421 \text{ nm}$  の MgO、および  $0.424 \text{ nm}$  の TiN が候補となる。MgO は既往の研究で有効性が示されているが、本研究では、化学的に安定で、融点が  $3563 \text{ K}$  と高く、第 2 章で構造形成に関して平均膜厚  $1 \text{ nm}$  前後から丁寧に調べた TiN を下地として選択することにした。

### 3.3.2 目的

本研究では、スパッタという現行の磁気記録媒体作製装置を用いつつ、ナノ結晶の自発的構造形成を上手く組み合わせることで、全ての構造要件を満足させる方法を検討する。それにより、薄膜構造形成の基礎に基づく仮説の検証を行い、 $1 \text{ Tbit/inch}^2$  超に対応する FePt 垂直磁気記録媒体の簡易な作製法を開発する。

また、材料技術をプロセス 構造 機能の視点から考えると、プロセスによる構造の制御、構造による機能の制御が可能と考えられる。従って、FePt 磁性体ナノ粒子の作製においても、この点を念頭において、プロセス - 構造(サイズ、規則度、配向)、構造 - 機能(磁気特性)の理解を目指す。

まずは、TiN 鑄型層上でのローカルエピタキシーによる FePt ナノ粒子の高密度形成を行う。しかしこの方法では、粒子数密度と粒子体積の両立、即ち記録密度と記録の安定性の両立に限界がある。そこで、高密度 FePt ナノ粒子の縦方向への体積の増大についても検討を行うこととした。

### 3.3.3 FePt ナノ粒子の構造と物性

## 1. プロセス-構造

### (1) 多結晶鋳型 TiN 上における FePt のローカルエピタキシャル成長

ローカルエピタキシーにおいては下地鋳型が非常に重要な役割を果たしていることは先に述べた。下地鋳型の結晶性は FePt のエピタキシャル成長に、下地鋳型の配向は FePt の配向に、下地鋳型サイズは FePt ナノ粒子のサイズに相関があると考えられる。従って、鋳型として求められる TiN 膜の仕様は、基板に垂直な面方位が(100)、水平な面方位はランダム、結晶サイズが数 nm、表面が平坦であること、である。ここでは 2" φ または 28 mm x 35 mm の熱酸化膜 50 nm または 15 nm 付 Si (100)基板を HF 溶液(HF : H<sub>2</sub>O = 1 : 50)で前処理し、最表面の酸化膜をエッチングすることにより表面汚染を除去した基板を用い、背圧 1 x 10<sup>-6</sup> Pa 以下の高真空マグネトロンスパッタ装置 (ULVAC 社製、MPS-2000-HC2S)を用いて成膜を行った。

まず、多結晶鋳型の上でのローカルエピタキシーを検証するために、上記条件を満たす TiN 鋳型の標準成膜条件を、第 2 章の TiN の節での検討結果から、以下のように定めた。

基板温度            600 °C  
基板バイアス        -20 V  
ヘリコンコイル on (50W)  
膜厚 20 nm

この成膜条件では、TiN 鋳型の水平方向の結晶サイズは約 10 nm である。

標準条件(ただし基板バイアスは無印加)の TiN 膜上に連続して FePt を連続膜厚換算で 1.4 nm 成膜した。FePt の成膜は、ターゲット組成比 Fe: Pt=50: 50 atm%、純度 99.9 %のコンパウンドターゲットを用いて、Ar ガス雰囲気 (0.15 Pa, 20sccm) 、放電電力は DC 50 W とし、基板温度は 500 °C、600 °C、および 700 °C で行った。対照実験として、TiN を成膜せずに直接熱酸化膜の上にも、基板温度 500 °C、600 °C、700 °C、および 800 °C で、FePt を連続膜厚換算で 1.4 nm 成膜した。FePt の膜構造は X 線回折装置 (Rigaku ATX-G) 、電界放射型走査電子顕微鏡 (Hitachi S-900)、高分解能透過型電子顕微鏡 (JEOL JEM-4000 FX) および、電界放射型透過型電子顕微鏡 (Hitachi HF-2000) で評価した。

X 線回折による膜構造の評価では、サンプルの臨界角、膜厚、膜密度、表面荒さは、 $2\theta/\omega$  スキャン ( $2\theta = 0-10 \text{ deg}$ ) により得られた反射率スペクトルより求めた。また、FePt が fct 構造をどの程度採っているかの指標として規則度 S が一般的に用いられるが、既往の研究ではこの算出方法には回折スペクトルのピーク強度から求める方法[36]とピーク位置から求める方法[37]の 2 通りある。前者は、fct-FePt 構造の fundamental (002) peak と(001) superlattice peak のピーク強度から以下の計算式で求める方法である。

$$S^2 = \frac{[I_{super} / I_{fund}]_{obs}}{[I_{super} / I_{fund}]_{calc}^{S=1}} \quad \dots \dots (1)$$

しかし、今回のサンプルでは FePt がナノ粒子であるため、out of plane 方向の回折スペクトルから fct-(200)、fct-(002)、fcc-(200)、各ピーク強度を正確に求めるほどピーク半値幅が小さくないため、 $[I_{fund}]_{obs}$  を求めることができない。そこで、後者の方法、格子定数 a,c を in plane 回折スペクトルの(110)ピークおよび(111)ピーク位置から求め、以下の計算式を用いる方法を主に用いた。

$$S^2 = \frac{1 - (c/a)_{obs}}{1 - (c/a)_{calc}^{S=1}} \quad \dots \dots (2)$$

なお一部のサンプルについては out of plane 回折スペクトルの(001)ピークから c を求めて、結果を比較したが大きな違いは見られなかった。さらに fct-FePt の c 軸配向度 D は in plane 回折スペクトル強度 I(110)と I(111)を規格化して

$$D = \frac{I(110)_{obs} / I(110)_{calc}}{I(110)_{obs} / I(110)_{calc}^{S=1} + I(111)_{obs} / I(111)_{calc}^{S=1}} \quad \dots \dots (3)$$

の計算式を用いて求めた。 $(c/a)_{calc}^{S=1}$ 、 $I(110)_{calc}^{S=1}$  および  $I(111)_{calc}^{S=1}$  は完全に規則化した fct-FePt の ICDD データ[38]を用いた。

Fig. 3-3-6 に TiN 膜上に FePt を成膜したサンプルの in plane XRD スペクトルを示す。まず、TiN 鑄型は(200)起因のピークのみしか観察されなかったことより、(200)配向した膜であることが分かる。FePt については、fcc-FePt 構造では発現せず fct-FePt 構造で発現する(110)ピークの半値幅から scherrer 式を用いて求めた結晶サイズと規則度 S および c 軸配向度 D に注目すると、成膜時の基板温度とともに結晶サイズが増大し、700 °C で成膜したときにもっとも規則化し、c 軸配向することが分かった。さらに、TiN 上および SiO<sub>2</sub> 上に FePt を成膜したサンプルの平面を FE-SEM 観察した結果を fig.3-3-7 に示す。いずれの下地の場合も、FePt 成膜時の基板温度が高い方が大粒径の FePt が得られている。また、FePt を同一温度、同一膜厚成膜した場合、SiO<sub>2</sub> 上に比べて TiN 鑄型上の方が明らかに大粒径の FePt が得られている。このことより、FePt の粒径は、成膜時の表面拡散長により決まると考えられ、この表面拡散長は基板温度のみならず、下地の違いにも明らかに依存している。

TiN 基板と水平方向の粒径がほぼ同じになる FePt の成膜条件として、下地が TiN 鑄型の場合は、700 °C で連続膜換算 1.4 nm、一方下地が SiO<sub>2</sub> の場合は、800 °C で連続膜換算 2.0 nm を選び、それらのサンプルの in plane XRD スペクトルと平面 FE-SEM 観察像を fig.3-3-8 に示す。TiN 鑄型上 FePt、SiO<sub>2</sub> 上 FePt、いずれのサンプルも fct-FePt 相に起因するピークが観察された。スペクトルから求めた各種構造ファクターを table 3-3-1 にまとめる。FePt の規

則度は、TiN 鑄型上の FePt は SiO<sub>2</sub> 上のそれと比較して高く、また FePt の c 軸配向度も TiN 鑄型上では高いことがわかった。TiN 鑄型および FePt の基板と垂直な方向の結晶サイズをピーク半値幅から Scherrer 式を用いて求めると、FePt の結晶サイズは(200)から求めたサイズが(110)ピークから求めたものより小さく算出されたが、それは(200)(002)互いのピークの混在、fcc-FePt 相の混在によるピークの広がりによるものと考えている。そのため、FePt 結晶サイズの代表値としては今後、fcc-FePt 特有のピークである(110)ピークから求めたものを用いることとした。SiO<sub>2</sub> 上の平均膜厚 2 nm 相当の FePt の結晶サイズが 5.9 nm であるのに対し、結晶サイズ 8.1 nm の TiN 上の平均膜厚 1.4 nm 相当の FePt 結晶サイズは 6.2 nm となり SiO<sub>2</sub> 上よりも大きいことが分かった。実際に、平面 SEM 観察結果からも、TiN 鑄型上の FePt では(fig.3-3-8 (a))、鑄型グレインサイズでサイズ制御された約 10 nm 間隔での粒子が粒子間間隔を適度に保って分散していることがわかる。断面 TEM 観察の結果を fig.3-3-9 に示すが、FePt ナノ粒子が TiN 上に分散されていることがわかり、また、より高分解で観察すると TiN および FePt の格子を同定することが出来、TiN (200)結晶の上にそれと同程度のサイズの c 軸配向した FePt 粒子が 1:1 対応でエピタキシャル成長する様子が確認できた。

## (2) アモルファス SiO<sub>2</sub> 上および多結晶鑄型 TiN 上における FePt 薄膜の成長

まず、スパッタで成膜される FePt の核発生および核成長のメカニズムを確認するために、膜厚 50 nm の熱酸化膜付き Si 基板上に FePt の膜厚を 0.7 nm~ 5.6 nm の範囲で変化させ基板温度 700 °C で成膜した。それぞれの in plane XRD スペクトルを fig.3-3-10 に示す。FePt の膜厚に依らず fct-FePt (111)ピークが最大強度を示し、おおむねランダム配向であることがわかった。これらのスペクトルからピーク強度比  $I(200)/I(111)$  および  $I(110)/I(111)$  を算出した (fig.3-3-11 (a))。前者は ICDD データの(200)ピーク強度から算出した値より大きく、(200)ピーク+(002)ピーク強度から算出した値よりも小さい。これは、ナノ粒子の in plane 回折スペクトルの場合 fct-(200)、fct-(002)、fcc-(200)ピークを分離できるほど半値幅が小さくないため、算出した  $I(200)$  がこの 3 つのピークをすべて含んだものであることが理由と考えられる。後者は、ICDD データから算出される値よりも小さい。これは、(111)ピークが fct-FePt と fcc-FePt から検出されるのに対して、(110)ピークは fct-FePt のみから検出されるため、FePt ナノ粒子の規則度が低い場合 ICDD データから算出される値よりも小さいと考えられる。FePt の in plane 結晶子サイズを(111)ピークおよび(200)ピークから Scherrer 式により求めた (fig.3-3-11 (c))。FePt の膜厚の増大にともない結晶子サイズは増大することが分かったが、(200)ピークから求めたサイズの方が小さいのは、先に述べたように fct-(200)、fct-(002)、fcc-(200)ピークの混在によるものと考えている。これらのサンプルについて、平面 FE-SEM 観察を行った。その結果を fig. 3-3-12 に示す。In plane XRD スペクトルの結果と併せて考え



ると、アモルファス SiO<sub>2</sub> 上の FePt の成長は以下のものである。膜厚 0.7 nm において平均粒径 4.2 nm の fct-FePt 結晶粒子が発生し、その数密度は  $2.6 \times 10^{16} / \text{m}^2$  であった。ほぼランダム配向であることより、これらの結晶粒子は SiO<sub>2</sub> 上の Cu 成長のときと同様(第 2 章-第 4 節参照) [39]ぬれ性が低く、形状はほぼ球形であると思われる。膜厚 1.4 nm ではこの結晶粒子が融合し平均粒径 6.2 nm の粒子となったが、数密度は  $1.4 \times 10^{16} / \text{m}^2$  に減少した。さらなる成膜量増加に伴い、結晶粒子の融合が進行し、細長い粒子となり、平均粒径は増大し、数密度は減少した。成膜量が 5.4 nm ではアイランドが網状につながり、その長さは 100 nm 以上となった。このことより、FePt の成長は第 2 章で示した Cu 成長とサイズスケールが異なり 100 nm 以上の粒子が観察されるが、成長メカニズム自体は、スパッタでみられる結晶成長メカニズムで説明できることが確認できた。

次に、多結晶鍍型上の FePt ナノ粒子の成長に対する仮説を立証するために、標準条件の TiN 膜上に FePt の膜厚を 1.4 nm~ 64 nm の範囲で変化させ基板温度 700 °C で成膜した。それぞれの in plane XRD スペクトル、out of plane XRD スペクトルを fig. 3-3-13 に示す。

TiN 鍍型層は、in plane も out of plane でも(200)起因のピークのみが検出されたため、(200)配向であることが分かる。この(200)ピークから求めた面間隔および結晶子サイズを fig. 3-3-14 に示す。FePt の膜厚にかかわらず、面間隔は out of plane 方向 > ICDD データ > in plane 方向となり、TiN の格子は縦長であることがわかる。in plane XRD スペクトルにおける TiN ピークは、FePt の膜厚が 16 nm 以上では X 線進入深さを超えており検出されなかった。FePt の膜厚が 2 nm 以下の範囲では、TiN は FePt の膜厚の増大とともに、in plane 方向の面間隔が小さくなり、out of plane 方向の面間隔が大きくなる。これはエピタキシャル成長した FePt の面間隔にあわせて格子ひずみが生じ、FePt の膜厚の増大とともにそのひずみが大きくなるためと考えられる。FePt の膜厚が 4 nm 以上になると TiN は FePt の膜厚の増大とともに out of plane 方向の面間隔が小さくなる。これは FePt が粒子同士の凝集から粒成長が起こり、もはや下地である TiN とは独立した成長となるため、TiN の格子ひずみは解放され ICDD データに近づいていったものと考えられる。なお、結晶子サイズは FePt の膜厚にかかわらず in plane、out of plane とともに大きく変化することなくほぼ 10 nm 程度であることより(fig. 3-3-16 参照)、FePt 成膜時のアニール効果による TiN の結晶成長はないことが分かった。

FePt の規則度 S および c 軸配向度 D を fig. 3-3-15 に示す。規則度は FePt の膜厚 8 nm 以下では見かけ上単調減少するが、それ以上では単調増加する。これは、FePt の膜厚が TiN 上にローカルエピタキシャル成長している範囲内の時、FePt の膜厚が小さいほどひずみが大きくなり縦長な格子となるため、(2)式で求めた規則度は見かけ上大きく算出されたことが原因で、規則度そのものが大きいわけではないと考えられる。しかし、エピタキシーから解放され TiN 結晶粒界をまたがった FePt 粒子の凝集による結晶成長がはじまるとひずみから解

放され規則度が上昇するものと思われる。c 軸配向度は、FePt の膜厚にかかわらず、ICDD データと比較して大きいことがわかるが、膜厚 4 nm~ 8 nm で最大値を取り、さらに、膜厚 16 nm で配向度が極小を取り、32 nm 以上では連続的に配向度が低下する。膜厚 4 nm~ 8 nm で最大値を取る理由は、TiN の結晶粒界上に成長したランダムな配向の FePt 微小粒子が膜厚の増大と共に減少し、また、TiN の結晶粒子上に成長した FePt の成長も通常のスパッタでみられる結晶成長によるため、全体的に見ると c 軸配向度が増したためと考えられる。16 nm で一旦配向度が極小を取る現象については、再現性を確認したものの、原因は不明である。それ以上の膜厚では徐々に配向度が低下していく。これは、既に下地の TiN とのエピタキシャル成長から解放されている FePt は表面エネルギーを最小にすることによって全体のエネルギーを低くしようとするため、fcc 構造および fct 構造における表面エネルギー最小面である(111)配向が大きくなり始めるためと考えられる。すなわち、FePt は下地とのローカルエピタキシーにより c 軸配向が高く一方で、fcc および fct 構造では表面エネルギー最小面が(111)面であることより c 軸配向が低くなるという効果があるため、全体の配向度はその両者の効果の掛け合わせで決まるが、FePt の膜厚によりどちらの効果が優先であるかが決まっていると考えられる。c 軸配向している FePt の面間隔を in plane 方向は (200)ピークから、out of plane 方向は(002)ピークから求めた結果を fig. 3-3-16 (a)に示す。FePt が 2.0 nm 以上では、in plane 方向は ICDD データより徐々に大きくなるのに対して、out of plane 方向では ICDD データに向かって徐々に小さくなっている。これは、FePt の膜厚が小さいときには下地の TiN にエピタキシャル成長した FePt が TiN の面間隔にあわせて格子ひずみが生じ in plane 方向の面間隔が大きくなっているのに対し、FePt の膜厚が大きくなると FePt 粒子同士の凝集から粒成長が起こり、もはや下地である TiN とは独立した成長となるため、FePt の格子ひずみは解放され ICDD データに近づいていったものと考えられる。また連続膜になった後は、また、結晶子サイズについては、in plane 方向は FePt (110)ピークと FePt (200)ピークの両者から、out of plane 方向は FePt (110)ピークと FePt (002)ピークの両者から、Scherrer 式より求めた(fig. 3-3-16 (b), (c))。In plane、out of plane 共に、FePt の膜厚の増大にともない結晶子サイズは増大し、in plane 方向では膜厚 4 nm 以上で TiN の結晶子サイズを超える。つまり膜厚 4 nm 以上で FePt は TiN 粒界を超えて結晶成長していることがわかった。

TiN 鍍型上 FePt の膜厚が異なるサンプルについて平面 FE-SEM 観察を行った。その結果を fig. 3-3-17 および fig. 3-3-18 に示す。なお、fig. 3-3-17 は基板バイアスを無印可で TiN 鍍型を 20 nm 成膜した後、連続膜換算で 0.7 nm~ 5.6 nm の FePt を 700 °C 成膜し連続膜となる前のサンプル、fig. 3-3-18 は標準条件で TiN 鍍型を成膜した後、連続膜換算で 1.4 nm~ 64 nm の FePt を 700 °C 成膜した一部のサンプルである。TiN 上に成膜した非連続膜の FePt (fig. 3-3-17) はアモルファス SiO<sub>2</sub> 上に成膜した場合(fig. 3-3-12)と異なり、双峰なサイズ分布を持

ったナノ粒子が分散していた。二つの分布のうち、小さい方のナノ粒子は常に粒径が4nm前後であり、その数密度はFePtの膜厚の増大とともに減少していった。一方、大きい方のナノ粒子は、FePtの膜厚の増大とともにサイズが増大していった。これは、FePtナノ粒子に、(1) TiN粒界上に形成されたサイズの変化しない粒子と、(2) TiN粒子上、もしくは粒子をまたがって形成される粒子の両者が存在するため、これらのようにサイズ分布が二つ存在するであると考えられる。さらにFePt膜厚が増大すると、膜厚8nmでは(1)のナノ粒子の存在が見られなくなり、膜厚32nmでは連続膜となった。SEMで観察される粒子サイズがX線のin plane回折から求めた結晶子サイズより大きいことより、連続的な粒子の中にも粒界は存在することがわかる。また、FePt膜厚4nm、8nm、32nmのサンプルについては、断面TEM観察を行った(fig. 3-3-19)。Fig. 3-3-9に示したFePt膜厚1.4nmの場合と比較して、成膜量の増大と共にFePt粒子の融合が起き、下地TiN粒子をまたがって平たいFePt粒子が形成されていることがわかった。より高分解で観察するとTiNおよびFePtの格子を同定することが出来、c軸配向したFePt粒子であることが確認できた。膜厚32nmになるとc軸配向したFePt連続膜となるが、膜中には多くの積層欠陥あるいは双相が観察された。

このことより、基板に垂直方向には(200)配向するが、基板に水平方向にはランダムな配向となる多結晶TiN鍍膜上のFePt膜成長は、FePtがこの多結晶TiN膜上を充分拡散できるほどの温度で成膜されると、fig. 3-3-20に示した模式図のように、堆積量が小さいときは、系全体のエネルギーが最小となるように粒界上にFePtナノ粒子が選択的に核発生する。このとき減少する粒界起因の欠陥面積 $L$ はFePtナノ粒子の径 $d$ の1次関数として $L=kd$ のように表せる。堆積量の増大とともに、多結晶鍍膜の粒子上に1:1でローカルエピタキシャル成長したFePtナノ粒子が形成される。このとき減少する欠陥面積はFePtナノ粒子の径の2次関数として $L=k'd^2$ のように表せる。 $d$ がある値以下の場合には $Kd$ が $k'd^2$ よりも大きくなり、FePtが粒界上に選択的に形成される。 $k'/k=0.25$ と仮定すると、 $d=4$ 以下で粒界上に選択的に形成されることになり、それ以上では粒界上に形成されるよりも粒子状に形成されるほうがエネルギー的に有利となり、粒界上のFePtは粒子状のFePtに取り込まれる。ここで、粒界欠陥が再び現れるため、新たなFePt核発生が起こり、粒径4nmまで成長して、再び、粒子上のFePtに取り込まれることを次々と繰り返す。これは、実験的検討より粒界上に成長するFePtナノ粒子の粒径が常に4nmであることと一致する。さらに堆積量が増大していくと、FePt粒子は結晶粒界が少ない方がエネルギー的に安定になることから隣接する粒子同士で凝集・融合を起こし、その結果、FePt粒子サイズは増大するが、数密度は減少する。さらなる堆積量の増大により、鍍膜の影響を受けずにFePt粒子同士が凝集・融合する結晶成長がさらに進行し、基板に水平方向に膜厚以上の粒子サイズを持ち、基板に垂直方向に(200)配向した連続膜になることがわかった。またFePtの結晶構造は、下地鍍膜TiNに対するエピタキシ

ナル成長と、FePt 膜厚の増大によるひずみの増大、さらなる FePt 膜厚の増大による表面エネルギーを最小にする成長、により決定されることがわかった。

## 2. 構造-物性 (磁気特性)

### (1) 1.4 nm FePt の磁気特性

FePt は c 軸が磁化容易軸となり、一軸磁気異方性と言われていることは先に述べた。高密度メモリの記憶媒体としての応用を考えたとき、大きな磁気エネルギーが蓄えられるようにヒステリシスループが囲む面積が大きい方が良い。このためには、磁化曲線(M-H 曲線)の保磁力  $H_c$  がある程度大きく、飽和磁化  $M_s$  が大きく、ループの角形比  $M_r / M_s$  が大きいことが重要となる。また、2 値情報をストアするためには磁化の立ち上がりが急峻であるほうが良い。このためには M-H 曲線の  $H=H_c$  における傾き  $dM/dH$  から求められる  $\alpha$  値 が大きいことが重要となる[40, 41]。そこで、平均膜厚換算で 1.4 nm FePt を TiN 鍍型上に成膜したものの、および平均膜厚換算で 2.0 nm FePt を  $SiO_2$  上に成膜したものの M-H 曲線を、基板に対して垂直方向と水平方向それぞれについて超伝導量子干渉装置(superconducting quantum interference device, SQUID)で測定した。磁界は  $\pm 50$  kOe、測定温度は室温とし、ただし、TiN 鍍型上 FePt については温度依存性も測定した。室温における M-H 曲線を fig. 3-3-21 に示す。また、M-H 曲線の温度依存性の結果を fig. 3-3-22 に示す。 $SiO_2$  上の FePt は  $H_c //$ 、 $H_c \perp$  ともに 0.1 kOe となり、磁気異方性のないナノ粒子の配列となった。一方、TiN 上の FePt は、 $H_c // = 0.8$  kOe であるのに対して、 $H_c \perp = 6.2$  kOe となり、XRD の結果から期待していたとおり、基板に垂直な方向に磁気異方性を持っていることがわかった。垂直方向の保磁力は、250 K において 8.3 kOe、200 K において 10.7 kOe、150 K において 13.0 kOe となり、測定温度上昇とともに増大することがわかった。FePt 単位体積あたりの  $M_s$  は、TiN 上の FePt では  $M_s \perp = 700$  emu/cc となり、 $SiO_2$  上の FePt に比べ大きな値となった。また、TiN 上の FePt では、 $M_s \perp > M_s //$  となった。これは、XRD から求めたナノ粒子のサイズと対応していることより、超微細ナノ粒子の超常磁性成分によるものと思われる。このように、TiN 上の FePt ナノ粒子の物性は、先に検討したナノ粒子の構造の知見と非常に良い相関関係にあり、構造的に基板と垂直方向に c 軸配向している場合、垂直方向の M-H 曲線における保磁力および飽和磁化に優れ、磁気特性も異方性があることがわかった。

### (2) FePt 膜厚依存性

単結晶 MgO (001)基板上にエピタキシャル成長した fct-FePt は、成膜量の増大( $t_{FePt}$ : 10 nm- 100 nm) により孤立したアイランド構造から、迷路のように入り組んだ長細いアイラン

ド構造へ変化するが、基板と垂直な方向の飽和磁化  $H_c$  は膜厚の増大とともに徐々に減少し、成膜量 40–50 nm の間で電気抵抗的にほぼ連続膜になると急激に低下することが報告されている[6]。また、 $H_c$  は  $t_{\text{FePt}}$  の値に依らず小さい。ここでは、多結晶 TiN (200) 基板上にローカルエピタキシャル成長し、膜厚の増大と共に粒子どうしの合一により面内にも結晶成長した (002) 高配向な fct-FePt について、基板に対して垂直方向と水平方向それぞれについて M-H 曲線を測定した (fig. 3-3-23)。これらの磁化曲線から求めた保磁力  $H_c$ 、飽和磁化  $M_s$ 、角形比  $M_r / M_s$ 、 $H = H_c$  における傾き  $dM / dH$  から求めた  $\alpha$  値、それぞれの水平方向および垂直方向の FePt 膜厚依存性を fig. 3-3-24 にまとめる。基板と垂直な方向の飽和磁化  $H_c$  は、成膜量の増大とともに大きくなり、 $t_{\text{FePt}} = 8$  nm で極大値をとり、さらなる成膜量の増大により減少する。これは、FePt ナノ粒子がお互いに孤立している膜厚の範囲では単磁区構造であるため、膜厚の増大とともに  $H_c$  は増加するが、FePt の合一がさらに進み粒子内に粒界が存在するようになった場合、さらには連続膜になる膜厚を超えた場合、多磁区構造になるため磁壁移動が磁化過程において支配的になり、 $H_c$  が低下するものと考えられる。一方、基板と水平方向の飽和磁化  $H_c$  は、 $t_{\text{FePt}}$  の増大とともに単調増加し、 $t_{\text{FePt}} = 16$  nm で  $H_c$  の値を超える。これは FePt が  $t_{\text{FePt}}$  によらず out of plane 方向には単結晶であるため、常に単磁区構造となっていることが理由と考えられる。また、角形比  $M_r / M_s$  が基板と垂直、水平いずれの方向でも  $t_{\text{FePt}}$  の増大とともに増加するのは、FePt が双峰なサイズ分布から単一のサイズ分布へと変化したこと、FePt 粒子の表面および TiN との界面の占める体積率が減少するため全体としての組成ずれが小さくなること、等の理由により、硬磁性に対する軟磁性の割合が減少したためと考えられる。 $\alpha$  値は  $t_{\text{FePt}}$  の増大とともに徐々に増加し  $t_{\text{FePt}} = 8$  nm で急激に増大するが、これは FePt 粒子間間隔が徐々に小さくなり連続膜になる過程で、交換相互作用が増加したことを表していると考えられる。

### 3. まとめ

スパッタで成膜される FePt は、下地がアモルファス  $\text{SiO}_2$  の場合、ランダム配向の結晶粒子が形成され、成膜量の増大とともにそれらが合一し成長していく。一方、基板に水平方向には非配向・垂直方向には (200) 配向した多結晶 TiN 薄膜を鋳型下地として用いた場合、FePt はローカルエピタキシャル成長するため (002) 配向の結晶粒子が、TiN 粒子上に 1:1 対応で形成される。成膜量の増大とともにそれらが TiN 粒界をまたいで合一し、連続膜になった。そして、さらなる成膜量の増大で FePt の (002) 配向度は低下することがわかった。

構造上、磁性体ナノ粒子の要件を満たしている平均膜厚換算で 1.4 nm FePt を TiN 鋳型上に成膜したものについて、磁気特性を測定したところ、垂直方向の M-H 曲線における保

磁力および飽和磁化に優れていることがわかった。また、成膜量の増大と共に M-H 曲線の角形比、 $\alpha$ 値が増大し、構造と物性に良い相関関係があることがわかった。

### 3.3.4 積層ローカルエピタキシーにより作製した FePt ナノロッドの構造と物性

#### 1. FePt ナノロッドの高密度形成のための手法

記録密度は鋳型のサイズで決まるが、記録の安定性を図るためには、上で求めた高記録密度を保ったまま、縦方向に FePt の体積を増大させる必要がある。その手法として、fig. 3-3-25 に示すような

(1) FePt/マトリックスの積層ローカルエピタキシーによる FePt のナノロッドの高密度形成  
(2) FePt の柱状膜化と、結晶粒界の選択的非磁性化による FePt ナノロッドの高密度形成  
が考えられる。ここでは、(1)の手法に注目する。これは、FePt/マトリックスを基板垂直方向にエピタキシャルに積層させることで、FePt 粒子同士が基板垂直方向に磁氣的にカップリングしつつ、水平方向には孤立できるナノロッドを実現させることである。3.節で TiN と FePt がエピタキシャルな関係にあることは検証されたので、これを応用展開して、鋳型 TiN 上への FePt と TiN の積層について検討することにした。

#### 2. プロセス-構造

##### (1) TiN 薄膜でキャップをした FePt ナノ粒子の構造

積層構造を作製する際には、FePt 成膜後にそれぞれ TiN でキャップするプロセスとなる。まずは、15 nm SiO<sub>2</sub> 付 Si (100)基板に標準条件の TiN 鋳型を作製したものに、FePt を 1.4 nm、2.0 nm、6.0 nm 成膜し、その後、連続して TiN 5 nm を成膜したときの FePt の構造について検討することにした。TiN キャップ層の成膜条件は、以下の通りである。

成膜温度	600 °C or 700 °C
スパッタガス組成 (N <sub>2</sub> /Ar+N <sub>2</sub> )	2 / 20, 4 / 20, 18 / 20 or 20 / 20
基板バイアス	0V, -20 V or -80 V

作製した capping TiN / FePt / 鋳型 TiN 構造サンプルを XRD および TEM で構造解析した。XRD では主に TiN および FePt の面間隔と結晶子サイズ、FePt の c 軸配向度を評価項目とし、キャップをしていない単層 FePt / 鋳型 TiN 構造サンプルと比較した。

代表的なサンプルとして、TiN 鋳型 20 nm 上に FePt を 1.4 nm 成膜した後、基板温度は FePt 成膜温度と同じ 700 °C のまま、スパッタガス組成を鋳型と同じ条件で capping TiN

を 10 nm 成膜したものの断面 TEM 写真を fig. 3-3-26 に示す。Capping TiN 層は、垂直方向では鑄型 TiN 層および FePt ナノ粒子に対してエピタキシャル成長しており、また FePt ナノ粒子は TiN 層中に閉じこめられた状態で分散して存在していることがわかった。更に、先に示した(fig. 3-3-9)capping TiN 層のない FePt ナノ粒子は断面が半球状の形状をしていたのに比較して、capping 層の存在により FePt ナノ粒子の形状は、断面が長方形に近い形状になっていることもわかった。Capping 層が存在しない場合には FePt の表面エネルギーを最小にするために表面側は球状であったのに対して、capping 層の存在により TiN / FePt 界面エネルギーを最小にするために、形状が変化したものと考えられる。

しかし、鑄型と同じ成膜条件で capping 層を成膜した場合、後に示す積層構造で FePt の配向度がいちじるしく低下する。一方で、第 2 章の TaN の章で、多結晶薄膜構造形成における核発生過程と成長過程は分離して考えることができ、2 段階成膜を行った場合に、上部 TaN の成膜初期は下部 TaN 結晶粒子にエピタキシャル成長することを述べた[42]。今回の膜構成の場合も、FePt の結晶構造は鑄型によって決定し、capping 層の結晶構造も成膜条件が必ずしも鑄型と同じででなくとも、膜厚が十分小さいため下地となる鑄型 TiN または FePt 粒子にエピタキシャル成長するはずである。そこで、capping 層の成膜条件を変化させたときの FePt 構造の変化を検討することにした。Fig. 3-3-27 に capping 層成膜時のスパッタガス組成、基板バイアス、基板温度を変化させたときの XRD のスペクトルを、fig. 3-3-28 にスペクトルから求めた TiN の面間隔と結晶子サイズを示す。TiN は(200)ピークのみ検出され、結晶子サイズは in plane 方向にはほとんど変化がないが、out of plane 方向にはいずれのキャップ成膜条件でも増大した。このことは、断面 TEM での TiN の out of plane 方向へのエピタキシャル成長の結果とよい一致を示し、capping 層は成膜条件によらず、鑄型 TiN または FePt に対してエピタキシャル成長することがわかった。一方、capping TiN 層の膜質は、成膜時の反応ガスが全窒素の場合、Ar+N<sub>2</sub>の混合ガスと比べて out of plane 方向の結晶子サイズの低下および in plane、out of plane 両方向での TiN ピーク強度の低下が見られることより、結晶性、(200)配向度は低下していると考えられる。また、基板バイアスが-80V の場合も同様、-20V と比べてキャップ層の膜質は低下していると考えられる。次に、fig. 3-3-29 にスペクトルから求めた FePt の面間隔と結晶子サイズを示す。FePt の結晶子サイズは out of plane 方向には最大 1 nm 程度しか増大しなかったのに対し、in plane 方向にはいずれのキャップ成膜条件でも増大し、キャップなしで 8 nm であったものが最大 12 nm 程度になった。これも断面 TEM での FePt ナノ粒子の形状の変化(半球状 直方体状)の結果と一致する。また in plane XRD 回折の(110) と(111)ピーク強度から算出した FePt の out of plane 方向の c 軸配向度および in plane XRD 回折の(110)と(111)ピーク位置から算出した FePt の規則度を fig. 3-3-30 に示す。配向度は成膜温度が 600 °C の時は低下した。また、N<sub>2</sub>/Ar+N<sub>2</sub>=2/20 では上昇するが窒素分圧

の増大とともに低下し、基板バイアスにおいても-20Vでは上昇するがバイアス電圧の増大とともに低下した。また規則度も  $N_2/Ar+N_2=2/20$  では上昇するが窒素分圧の増大とともに低下し、基板バイアスにおいても-20Vでは上昇するがバイアス電圧の増大とともに低下した。これは capping TiN 成膜中に、FePt 粒子がアニールされる効果により規則度が増大するということと、双峰なサイズ分布を持って分散していた FePt ナノ粒子のうち、粒界上に成長していたサイズの小さい FePt がサイズの大きい FePt に取り込まれるという2つの効果により規則度・配向度ともに上昇するが、成膜時の  $N_2$  分圧の増大や基板バイアスの増大は基板への Ti 原子あたりの N 原子や  $N_2^+$  イオン成分の照射が増大し、FePt ナノ粒子の構造がダメージを受けるためと考えられる。このことを実験的に確認するため、capping TiN 成膜時の成膜速度の違いによる FePt 構造変化を観察した結果を fig. 3-3-31 に示す。成膜速度の減少は成膜中の Ti フラックスに対する N 原子および  $N_2^+$  イオン両者を含む N フラックスの増大に等しく、N/Ti の増大により FePt ナノ粒子がダメージを受けたため、成膜速度の減少とともに FePt の規則度および c 軸配向度が低下した。

さて、capping TiN 成膜後における FePt の組成を X 線光電子分光法 (Ulvac phi, XPS1600C) により深さ分析を行うことにより検討した。励起源には Mg K $\alpha$  (1254 eV)を用い、深さ方向分析時には Ar エッチングを行った。capping TiN 成膜条件は、基板温度 700 °C、基板バイアス-80 V、スパッタガス流量比  $N_2/Ar+N_2 = 4/20$  または  $20/20$  である。Reference として capping TiN の成膜を行わなかったサンプルも測定した。Fig. 3-3-32 に capping TiN 成膜したサンプルの代表的な XPS スペクトルを示す。各元素スペクトルのピークシフトより、Pt は酸化されていないが、Fe は一部酸化されていることがわかった。また膜中 O 混入量は膜表面から基板に近くなるに従って減少するが、数 atm. %混入していることがわかった。スペクトルの積分強度から求めた Ti / N 比および Fe / Pt 比の深さ方向の分布を fig. 3-3-33 に示す。Ti / N 比は、capping TiN を成膜しなかったサンプルの最表面をのぞいて、ほぼ 1 で一定であった。Fe / Pt 比は、capping TiN を成膜しなかったサンプルでは最表面が Fe 過多であるもののそれ以外では Fe / Pt = 1 である。我々のサンプルでは膜中酸素濃度がそれほど低くないことが分かっており、また酸素雰囲気下では Fe が表面に偏析するとの説もあることより[43]、FePt ナノ粒子がキャップに覆われていない場合、最表面が Fe 過多となったものと考えられる。一方、capping TiN を成膜したサンプルでは capping の成膜条件によらず最表面が Pt 過多で、内部で Fe / Pt = 1 である。Capping をすることにより表面へ偏析していた Fe が消滅し、全体として Fe の組成比が低下したが、この原因は不明である。この組成の変動が、先に述べた規則度の低下につながったと考えられる。

以上のことより、FePt ナノ粒子は、capping TiN 層成膜条件にかかわらず、鑄型 TiN 上にローカルエピタキシャル成長しており、その in plane 方向の結晶子サイズは鑄型 TiN 結



晶子サイズを超えない範囲で増大することがわかった。しかし、成膜時の N<sub>2</sub> 分圧や基板バイアスがある程度以上に増大させると、規則度や配向度が低下してしまうことがわかった。これは、capping TiN 成膜によるダメージにより FePt ナノ粒子の組成ずれが一つの要因であると考えられる。

## (2) TiN / FePt 積層プロセスにおける構造保存の可否

キャップした FePt の構造について得られた知見を元に、3 層または 5 層の FePt 積層構造の作製を試み、その結晶構造について検討することにした。以下、鑄型 TiN は標準条件 [TiN 成膜条件：基板温度 600 °C、基板バイアス -20V、スパッタガス N<sub>2</sub> / Ar+N<sub>2</sub> = 0 / 20] で 20 nm 成膜し、その上に FePt、中間層 TiN、FePt・・・と連続成膜し、最上層は capping TiN 5nm で成膜を終わらせた。FePt 層の数を積層回数と定義することにする。

積層構造で基板と垂直方向で磁氣的にカップリングさせるためには、中間層となる TiN の膜厚は積層構造を保てる最低膜厚がよいことになるが、TiN キャップした膜厚 1.4 nm の単層 FePt における断面 TEM 写真 (fig. 3-3-26) から、FePt ナノ粒子を覆うことの出来る TiN 膜厚は約 2.5~ 3.5 nm と見積もることができる。そこで、まず鑄型 TiN と同一の成膜条件 [TiN 成膜条件：基板温度 600 °C、基板バイアス -20V、スパッタガス Ar / N<sub>2</sub> = 0 / 20] で 3 回積層を試み、中間層の膜厚依存性を検討した。中間層の膜厚は連続膜換算で 10 nm、5 nm、2 nm とした。XRD の結果を fig. 3-3-34 に示すが、膜厚の減少と共に、FePt ナノ粒子の規則度には大きな差は見られないが、c 軸配向度がいちじるしく減少し、さらに、TiN の(111)ピークも発現することがわかった。これは FePt ナノ粒子の凹凸により中間層 TiN の粒界が凹み、その凹んだ粒界上に形成される 2 層目の FePt は c 軸配向が優先になる理由が無くなるためランダムな配向になってしまうためと思われる。中間層 TiN 膜厚 5 nm のサンプルの断面 TEM 像を fig. 3-3-35 に示すが、粒界上に FePt ナノ粒子が形成されていることが確認できた。

そこで、FePt ナノ粒子の凹凸を平坦化させる技術が必要となってくる。第 2 章の TiN 薄膜形成の節で述べたように、TiN 成膜時の基板バイアスは成膜種の基板上での成長表面での拡散を活発にすることが期待でき、基板温度を上げることと同じ効果が得られることが分かっている[2.2 Ref.32]。また、n=1 での FePt ナノ粒子の構造の検討結果から、capping TiN の成膜条件によらず鑄型 TiN 層にローカルエピタキシャル成長していることがわかった。そこで、中間層の成膜条件を基板温度 700 °C、基板バイアス -80V、スパッタガス Ar / N<sub>2</sub> = 0 / 20 とした。XRD の結果を fig. 3-3-36 に示すが、n=1 での FePt ナノ粒子の構造と比較して、中間層膜厚を 5 nm、3.5 nm、2.5 nm と減少させていくと、膜厚の減少と共に、FePt ナノ粒子の規則度、c 軸配向度ともに大きな変化はみられず、鑄型 TiN と同一条件での中間層成膜時のような TiN (111)ピークの発現もみられなかった。しかし、in plane 回折において FePt

(001)ピークの発現、つまり a 軸配向した FePt が発現している。このように X 線的には  $n=1$  のときの構造を保持しているかのような結果を得ることが出来たが、中間層 TiN 膜厚 5 nm のサンプルの断面 TEM 像 (fig. 3-3-37) より、水平方向には孤立して存在するべき FePt ナノ粒子が層間をまたがって合一してしまっていることが分かった。これは、TiN 成膜時の成膜種の成長表面の拡散が大きすぎたために、FePt ナノ粒子の凹凸の平坦化のみならず FePt ナノ粒子同士が合一してしまったのではないかとと思われる。

水平方向に FePt ナノ粒子を孤立した状態を保ったまま、垂直方向の凹凸を平坦化させる条件を探索するために、中間層 TiN 成膜時のスパッタガス組成 ( $N_2/Ar+N_2$ )、基板バイアス、基板温度、を変化させて 3 層構造の作製を試みた。XRD の結果を fig. 3-3-38, 39 に示すが、スパッタガス組成を変化させた場合は中間層膜厚によらず  $n=1$  の時の FePt ナノ粒子の規則度、c 軸配向度と同様な構造を持った FePt であることがわかり、基板バイアスを変化させた場合は規則度については印加バイアス電圧によらずそれぞれの  $n=1$  の時の FePt ナノ粒子と同じであるのに対して、c 軸配向度は積層することによって  $n=1$  の時より向上し、capping TiN 層の存在しない FePt ナノ粒子と同程度の値を持つことがわかった。このように X 線的には積層構造が成功しているように考えられるが、いくつかのサンプルについて断面 TEM 観察を行うことにより、(1) FePt ナノ粒子の凹凸により中間層 TiN の粒界が凹み、その凹んだ粒界上に 2 層目の FePt が形成されている、または、(2) 水平方向には孤立して存在するべき FePt ナノ粒子が層間をまたがって合一してしまっている、いずれかの構造をもっていることが確認でき、FePt/TiN マトリックスの積層ローカルエピタキシーによる FePt のナノロッドの高密度形成は現段階では難しいことがわかった。

### 3. 構造-物性

#### (1) TiN 薄膜でキャップをした FePt ナノ粒子の磁気特性

Capping TiN 成膜条件を変化させたときの FePt ナノ粒子の磁気特性について、FePt の成膜量が連続膜換算で 1.4 nm または 2.0 nm のものについて検討した。評価は単層 FePt ナノ粒子のときと同一の方法で行った。Fig. 3-3-40 に基板と垂直方向の M-H 曲線、および、曲線から求めた保磁力  $H_c$ 、飽和磁化  $M_s$ 、ループの角形比  $M_r / M_s$ 、磁化の立ち上がり  $\alpha$  値を示す。

まず、capping TiN 成膜時の  $N_2$  分圧が増大すると、 $H_c$  は FePt 成膜量が 1.4nm、2.0nm によらず小さくなることがわかった。これは capping TiN 成膜により FePt ナノ粒子の組成が Fe 不足になったこと、規則度・配向度が低下したためと考えられる。また、角形比  $M_r / M_s$  は FePt 成膜量が 1.4nm、2.0nm によらず大きくなることがわかった。これは、capping 成膜

前には FePt が双峰なサイズ分布であったのに対し、capping 成膜後には TiN 粒界上に成長していたサイズの小さい FePt がサイズの大きい FePt に取り込まれサイズ分布が小さくなったことが原因の可能性はある。 $\alpha$ 値は成膜量が 2.0nm のときは減少するのに対して、1.4nm のときは増大した。これは、capping TiN 成膜中に FePt ナノ粒子の最表面が反応しナノ粒子同士の分離が進行する効果と、TiN 粒界上に成長していたサイズの小さい FePt 粒子が TiN 粒界上に成長していたサイズの大きい FePt 粒子に取り込まれ、また、粒子の形状が半球状から直方体状に変化することにより粒子の横方向の長さが増大するばかりでなく、隣接するナノ粒子同士の合一により、FePt ナノ粒子間隔が小さくなる効果があると考えられる。成膜量が 2.0 nm のときは、既にナノ粒子のサイズが大きいため後者が起こりにくいために前者の効果が大きい、成膜量が 1.4 nm のときは、ナノ粒子自体のサイズの小ささから拡散長が長く後者が充分起こり得るために後者の効果が大きいと思われる。

次に、capping TiN 成膜時の基板温度、バイアスを小さくすると、 $H_c$ 、 $M_r / M_s$ 、 $\alpha$ 値は増大した。先に述べたように、基板温度、バイアスの低減は FePt ナノ粒子の規則度、c 軸配向度の低減を押さえる効果がある。そのため磁気特性が向上したと考えられる。

このように、capping TiN を成膜すると、FePt ナノ粒子は、構造の変化にともなう磁気特性の悪化を招くことがわかった。

## (2) FePt / TiN 積層構造での磁気特性

さて、3 層の FePt 積層構造における結晶構造について、構造的な検討では、 $n=1$  の場合より X 線的には改善が見られたものの、TEM 観察的には FePt ナノロッドの高密度形成は現段階では難しいは先に述べた。これは、(1)FePt ナノ粒子の凹凸により中間層 TiN の粒界が凹み、その凹んだ粒界上に 2 層目の FePt が形成されている、または、(2)水平方向には孤立して存在するべき FePt ナノ粒子が層間をまたがって合一してしまっている、いずれかの構造になってしまうことが判明したからである。(2)の構造をもつ積層構造サンプルの磁気特性を評価した。評価は単層 FePt ナノ粒子のときと同一の方法で行った。Fig. 3-3-41, 42 に  $n=1$  および  $n=3$  における、基板と垂直方向の M-H 曲線、および、曲線から求めた保磁力  $H_c$ 、飽和磁化  $M_s$ 、ループの角形比  $M_r / M_s$ 、磁化の立ち上がり  $\alpha$ 値を示す。中間層 TiN および capping TiN の成膜時のガス組成によらず、 $H_c$ 、 $M_s$ 、 $M_r / M_s$ 、 $\alpha$ 値が、 $N_2/Ar+N_2=20/20$  における角形比  $M_r / M_s$  以外は、すべて増加した。本来、FePt ナノ粒子同士は構造的には分離されていて、物的には基板と垂直方向には一体化し水平方向には分離されていることを期待していたが、構造的に垂直方向、水平方向ともに合一が見られたため、物的に向上した。このように 3 層の FePt 積層構造は、膜としての磁気特性は向上したものの、粒子サイズが増大したため、1 ビットあたりの粒子数が減少してしまうため、記録磁気媒体としては適さない。

また、中間層の成膜条件のうち基板バイアスを低下されることにより、磁気特性はさらに向上した。これは、基板バイアスの低下により、FePt ナノ粒子の規則度が向上したことが理由であることは確かである。しかし、FePt ナノ粒子を構造的に完全には分離できなかったものの合一の程度がかなり低く抑えられていると考えており、構造的に合一がなくても物性的には磁気カップリングを起こす可能性があると考えられる。

### 3.3.5 結言

スパッタによる FePt は、基板が SiO<sub>2</sub> と(200)配向した多結晶 TiN の場合で、界面での相互作用の大きさの違いにより、成膜初期核の形状と配向が異なることがわかった。また、成膜量の増大とともに、核の形状の如何にかかわらず核同士の合一が起こり、結晶核サイズは大きくなり、数密度は減少することより、核の成長にともない結晶成長が進行することがわかった。

このようなスパッタという現行の磁気記録媒体作製装置を用いつつ、ナノ結晶の自発的構造形成を上手く組み合わせることで、TiN 鍍層上でのローカルエピタキシーによる FePt ナノ粒子の高密度形成を行い、FePt 成膜量が 1.4 nm において、基板と垂直方向に c 軸配向した fct-FePt ナノ粒子を 10 nm 間隔に 1 個作ることに成功した。磁気特性も優れており、垂直方向にのみ大きな保磁力 7.9 KOe を持ち、飽和磁化は 1040 emu/cm<sup>3</sup> であった。しかしこの方法では、粒子数密度と粒子体積の両立、即ち記録密度と記録の安定性の両立に限界がある。そこで、FePt/TiN の積層ローカルエピタキシーによる高密度 FePt ナノ粒子の縦方向への体積の増大を検討したが、中間層 TiN 成膜時に FePt ナノ粒子が N または N<sub>2</sub><sup>+</sup> によるダメージを受けてしまい、水平方向に FePt ナノ粒子を孤立した状態を保ったまま、体積を増大させることは難しいことがわかった。一方、積層するための中間層 TiN の成膜条件を変化させ FePt ナノ粒子の構造と磁気特性を評価することにより、FePt ナノ粒子はプロセスにより規則度、配向度、結晶子サイズといった構造が制御され、また構造により磁気特性という物性が制御されていることが理解できた。

### References

- [1] 今川 誠、小沢 賢治、富士時報 77、244 (2004).
- [2] D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, W. Lee, M. F. Toney, M. Schwickert, J.-U. Thiele, and M. F. Doerner, IEEE Trans. Magn. 36, 10 (2000).
- [3] D. Weller and M. F. Doerner, Annu. Rev. Mater. Soc. 30, 611 (2000).
- [4] Y. K. Takahashi et al., J. Appl. Phys. 93, 7166 (2003).
- [5] K. Shibata, Mater. Trans. 44, 1542 (2003).

- [6] T. Shima, K. Takanashi, Y. K. Takahashi, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1050 (2002).
- [7] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, *Science* 287, 1989 (2000).
- [8] S. Sun, S. Anders, H. F. Hamann, J.-U. Thiele, J. E. E. Baglin, T. Thomson, E. E. Fullerton, C. B. Murray, and B. D. Terris, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 2884 (2002).
- [9] S. Anders, M. F. Toney, T. Thomson, J.-U. Thiele, B. D. Terris, S. Sun, and C. B. Murray, *J. Appl. Phys.* 93, 7343 (2003).
- [10] G. Q. Li, H. Takahashi, H. Ito, H. Saito, S. Ishio, T. Shima, and K. Takanashi, *J. Appl. Phys.* 94, 5672 (2003).
- [11] T. K. Takahashi and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* 84, 383 (2004).
- [12] T. Suzuki, T. Kiya, and N. Honda, *IEEE Trans. Magn.* 36, 2417 (2000).
- [13] T. Suzuki, T. Kiya, N. Honda, and K. Ouchi, *J. Magn. Mater.* 235, 312 (2001).
- [14] K. Kang, Z. G. Zhang, C. Papusoi, and T. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* 84, 404 (2004).
- [15] H. Zeng, M. L. Yan, N. Powers, and D. J. Sellmyer, *Appl. Phys. Lett.* 80, 2350 (2002).
- [16] Y. Itoh, M. Takeuchi, A. Tsukamoto, K. Nakagawa, A. Itoh, and T. Katayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, L1066 (2002).
- [17] C. P. Luo, and D. J. Sellmyer, *Appl. Phys. Lett.* 75, 3162 (1999).
- [18] M. L. Yan, H. Zeng, N. Powers, and D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* 91, 8471 (2002).
- [19] C. P. Luo, S. H. Liou, L. Gao, Y. Liu, and D. J. Sellmyer, *Appl. Phys. Lett.* 77, 2225 (2000).
- [20] Y. Huang, Y. Zhang, G. C. Hadjipanayis, and D. Weller, *J. Appl. Phys.* 93, 7172 (2003).
- [21] M. L. Yan, X. Z. Li, L. Gao, S. H. Liou, D. J. Sellmyer, R. J. M. van de Veerdonk and K. W. Wierman, *Appl. Phys. Lett.* 83, 3332 (2003).
- [22] J. A. Christodoulides, Y. Huang, Y. Zhang, G. C. Hadjipanayis, I. Panagiotopoulos and D. Niarchos, *J. Appl. Phys.* 87, 6938 (2000).
- [23] J. A. Christodoulides, P. Farber, M. Daniil, H. Okumura, G. C. Hadjipanayis, V. Skumryev, A. Simopoulos, and D. Weller, *IEEE Trans. Magn.* 37, 1292 (2001).
- [24] M. Daniil, P.A. Farber, H. Okumura, G.C. Hadjipanayis, and D. Weller, *J. Magn. Mater.* 246, 297 (2002).
- [25] B. Bian, K. Sato, Y. Hirotsu, and A. Makino, *Appl. Phys. Lett.* 75, 3686 (1999).
- [26] B. Bian, D. E. Laughlin, K. Sato, and Y. Hirotsu, *J. Appl. Phys.* 87, 6962 (2000).
- [27] D. H. Ping, M. Ohnuma, K. Hono, M. Watanabe, T. Iwasa, and T. Masumoto, *J. Appl. Phys.* 90, 4708 (2001).
- [28] K. Kang, Z. G. Zhang, C. Papusoi, and T. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* 82, 3284 (2003).
- [29] T. Suzuki, and K. Ouchi, *IEEE Trans. Magn.* 37, 1283 (2001).
- [30] R. Mukai, T. Uzumaki, and A. Tanaka, *IEEE Trans. Magn.* 39, 1925 (2003).
- [31] Z. G. Zhang, K. Kang, and T. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* 83, 1785 (2003).
- [32] K. Kang, Z. G. Zhang, C. Papusoi, and T. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* 84, 404 (2004).

- [33] Y.-N. Hsu, S. Jeong, D. E. Laughlin, D. N. Lambeth, J. Appl. Phys. 89, 7068 (2001).
- [34] K. Sato, M. Fujiyoshi, M. Ishimaru, and Y. Hirotsu, Scripta. Mater. 48, 921 (2003).
- [35] Y. K. Takahashi, M. Ohnuma, and K. Hono, J. Magn. Magn. Mater. 246, 259 (2002).
- [36] T. Shima, T. Moriguchi, S. Mitani and K. Takanashi, Appl. Phys. Lett. 80, 288 (2002).
- [37] S. C. Chen, P. C. Kuo, S. T. Kuo, A. C. Sun, C. T. Lie and C. Y. Chou, Mater. Sci. Eng. B 98, 244 (2003).
- [38] International Center for Diffraction data, File no. 43-1359
- [39] M. Hu, S. Noda, Y. Tsuji, T. Okubo, Y. Yamaguchi and H. Komiyama, J. Vac. Sci. Tech. A 20, 589 (2002).
- [40] 内山 晋、アドバンスト・マグネティクス、培風館 (1994).
- [41] THIN FILM PROCESSES edited by J. L. Vossen and W. Kern, ACADEMIC PRESS (1978).
- [42] S. Noda, K. Tepsanongsuk, Y. Tsuji, Y. Kajikawa, Y. Ogawa and H. Komiyama, J. Vac. Sci. Tech. A 22, 332 (2004).
- [43] Michael Müller and Karsten Albe, Phys. Rev. B 72, 094203 (2005).

**Table 3-3-1. Structural characteristics of FePt nanoparticles on poly-crystalline TiN and SiO<sub>2</sub>.**

		powder pattern	FePt on TiN / SiO <sub>2</sub> / Si sub.	FePt on SiO <sub>2</sub> / Si sub.
TiN	(200) d-space (nm)	2.12	2.11	-
	crystalline size (nm)	-	8.1	-
FePt	S factor	1	0.97	0.63
	Degree of orientation (%)	50	82	42
	(200) d-space (nm)	1.93	1.93	1.92
	crystalline size from (200) peak (nm)	-	4.6	4.4
	crystalline size from (110) peak (nm)	-	6.2	5.9



**Fig.3-3-1. The worldwide shipments of PC / HDD [1].**

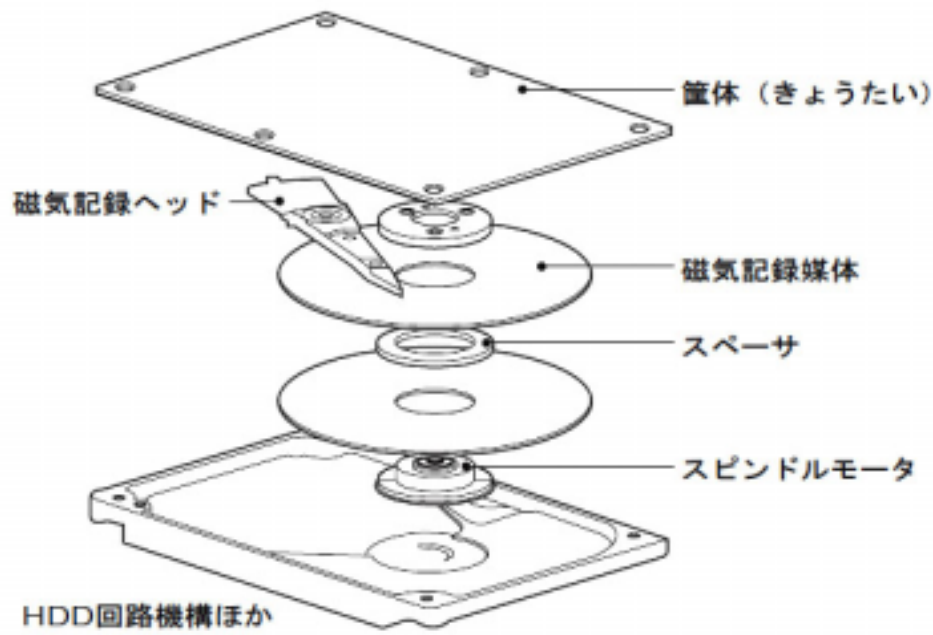


Fig. 3-3-2. Inside main units of HDD [1].

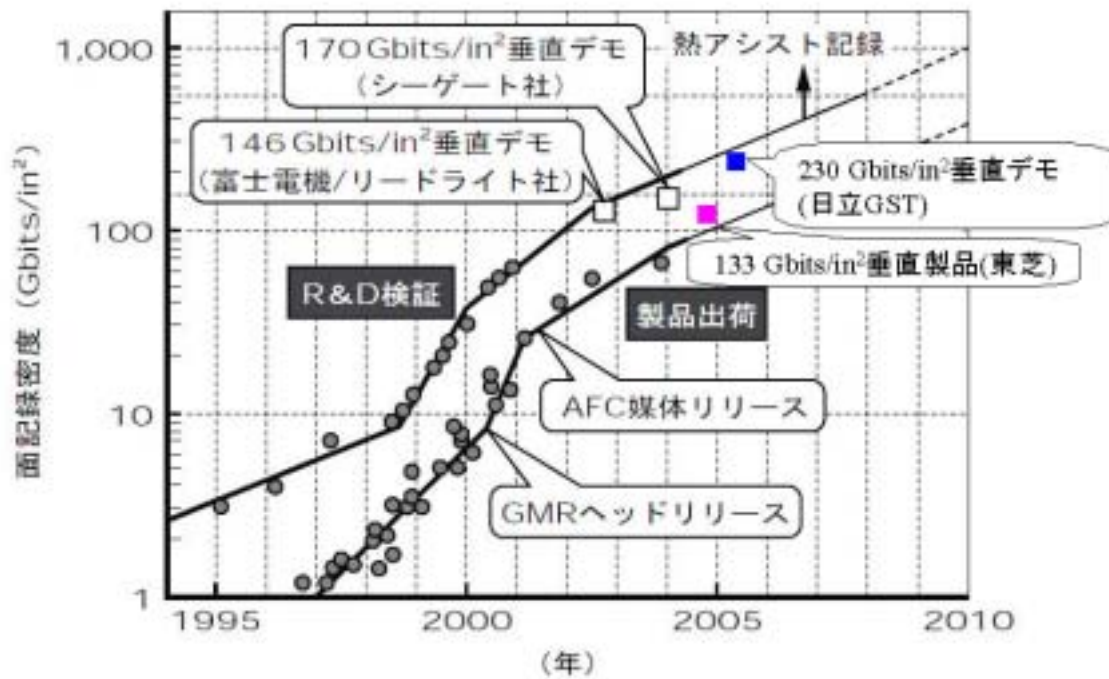
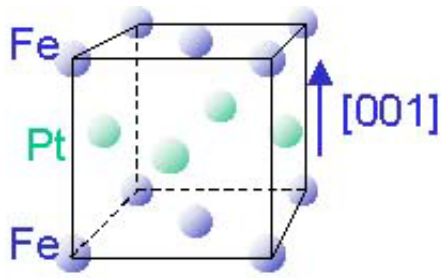


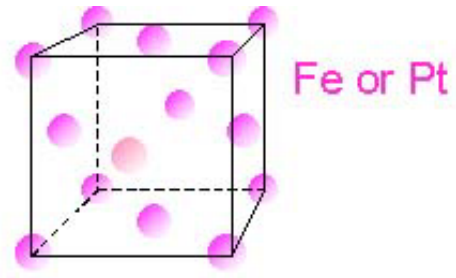
Fig. 3-3-3. The density of magnetic recording media.

(出展[1]を元に作成)





Ordered fct-FePt



Disordered fcc-FePt

Fig. 3-3-4. FePt structure

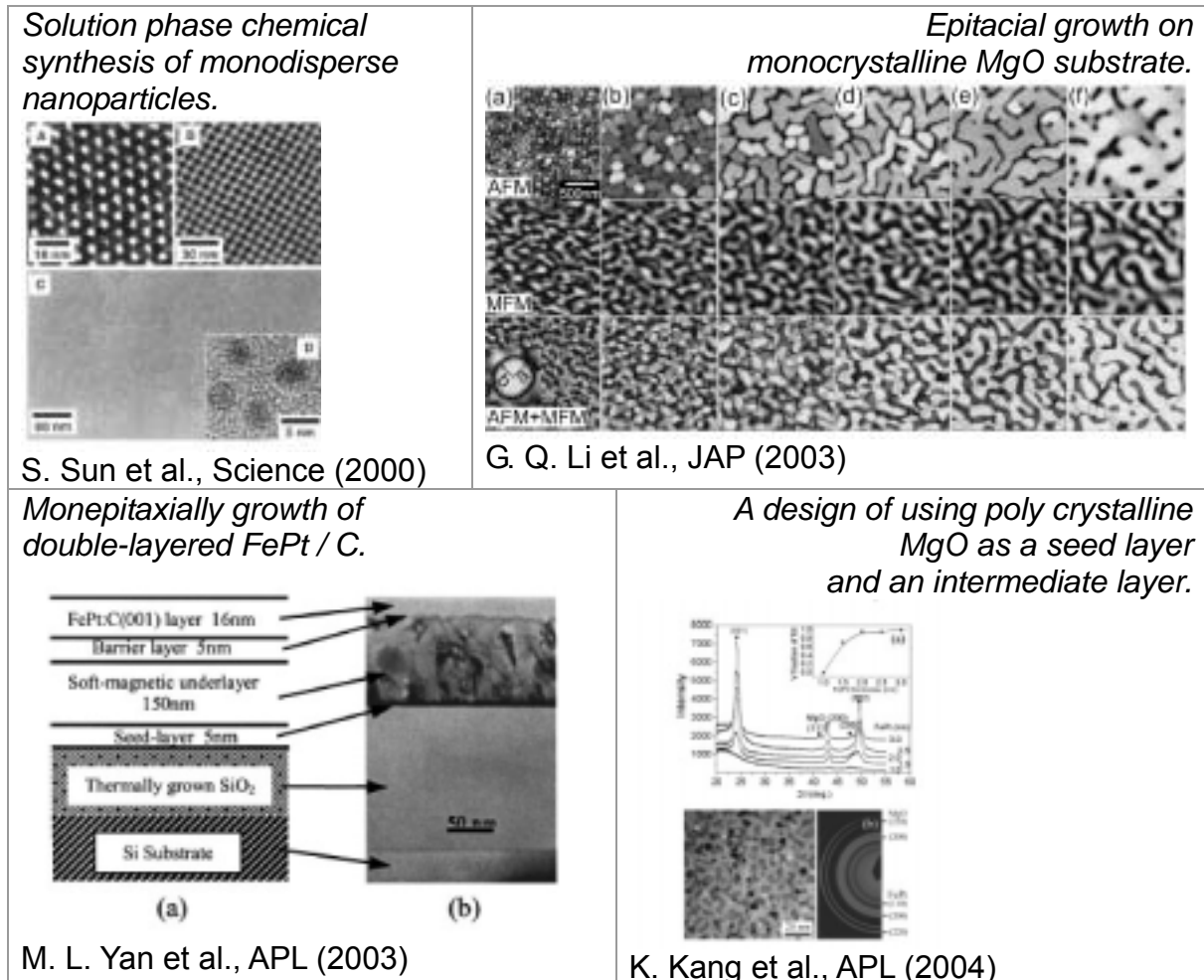
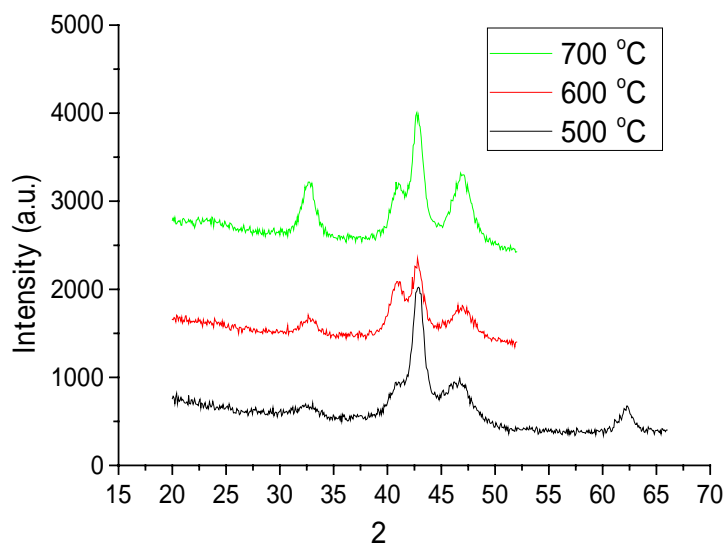
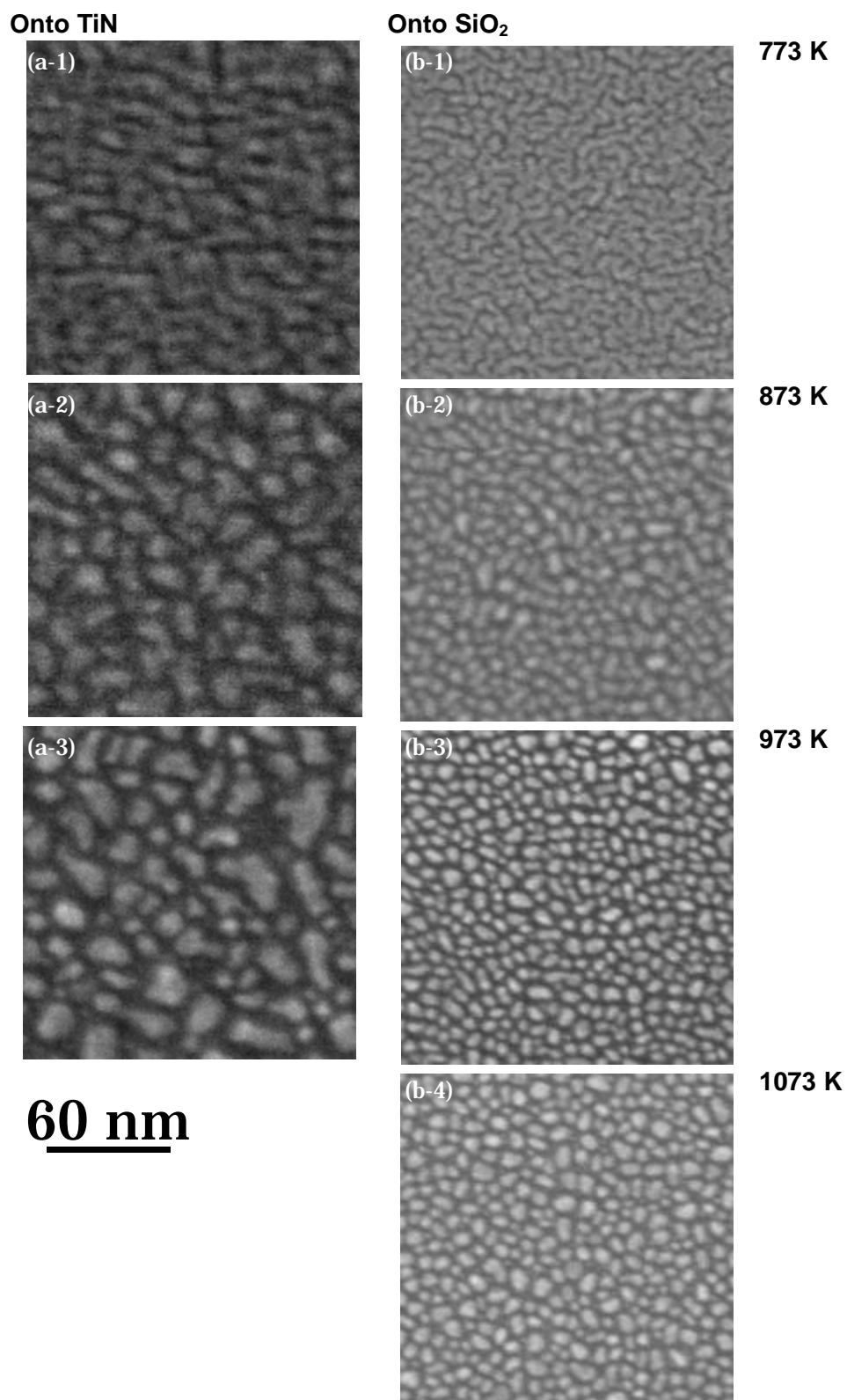


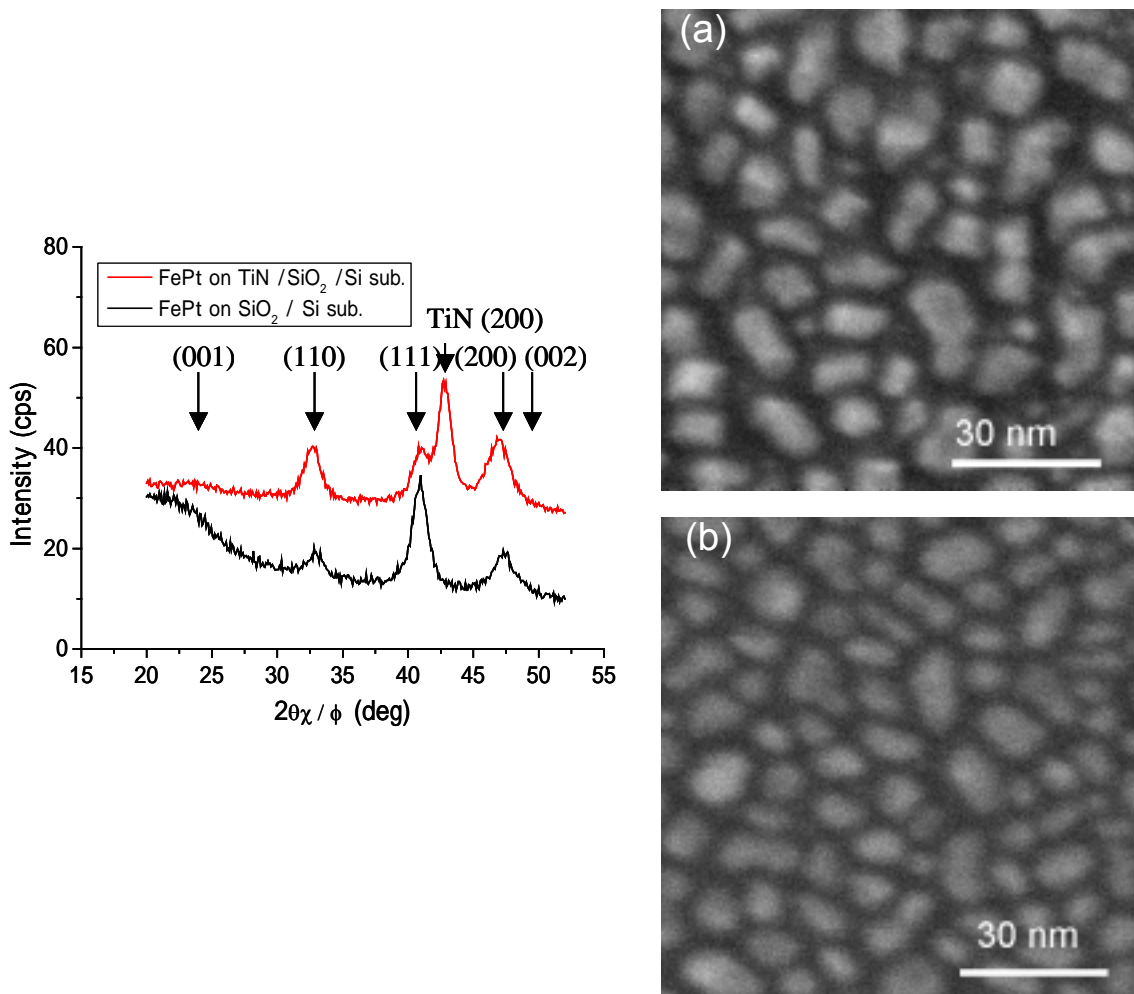
Fig. 3-3-5. Previous researches to achieve L1<sub>0</sub> ordered FePt nanoparticles for ultra-high density recording media.



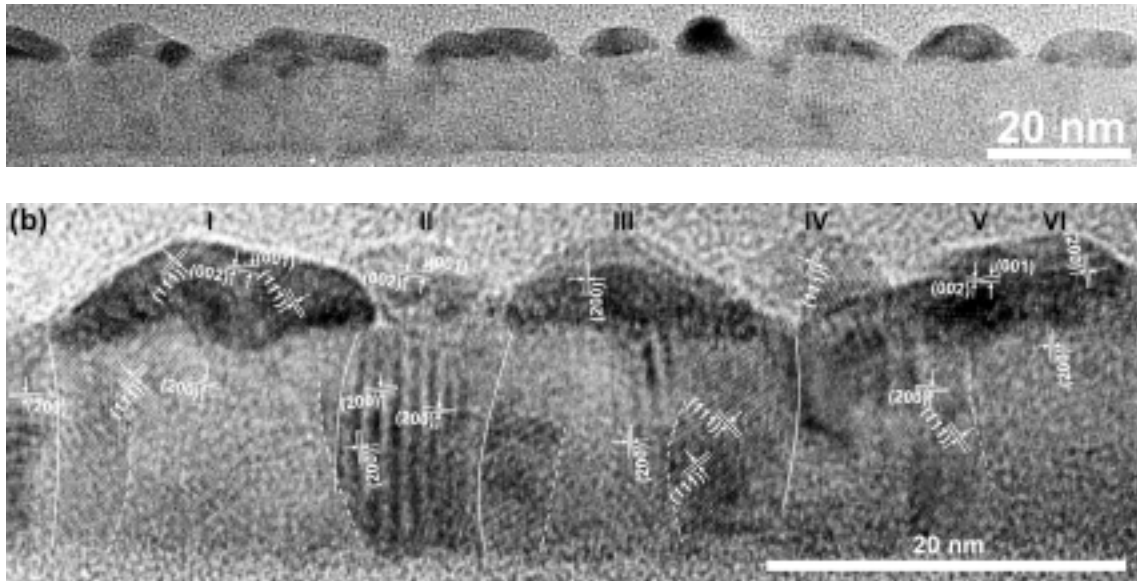
**Fig. 3-3-6. In-plane XRD spectra of 1.4 nm FePt nanoparticles formed by sputter deposition at various temperatures onto 20 nm-thick TiN.**



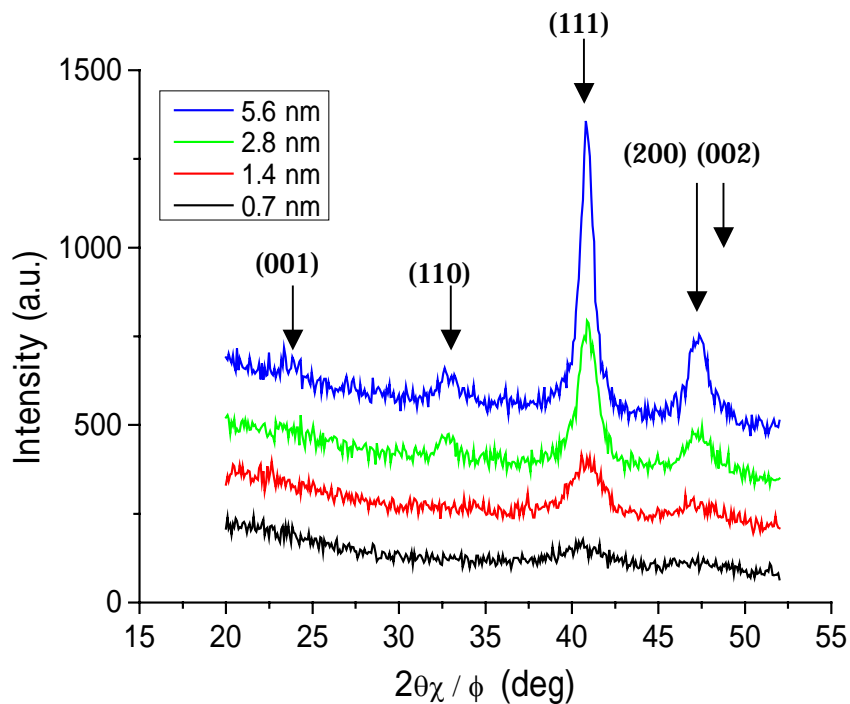
**Fig. 3-3-7. Plan view of FE-SEM images of 1.4 nm FePt nanoparticles formed by sputter-deposition onto 20 nm TiN at (a-1) 773 K, (a-2) 873 K, (a-3) 973 K, and onto SiO<sub>2</sub> at (b-1) 773 K, (b-2) 873 K, (b-3) 973 K, (b-4) 1073 K.**



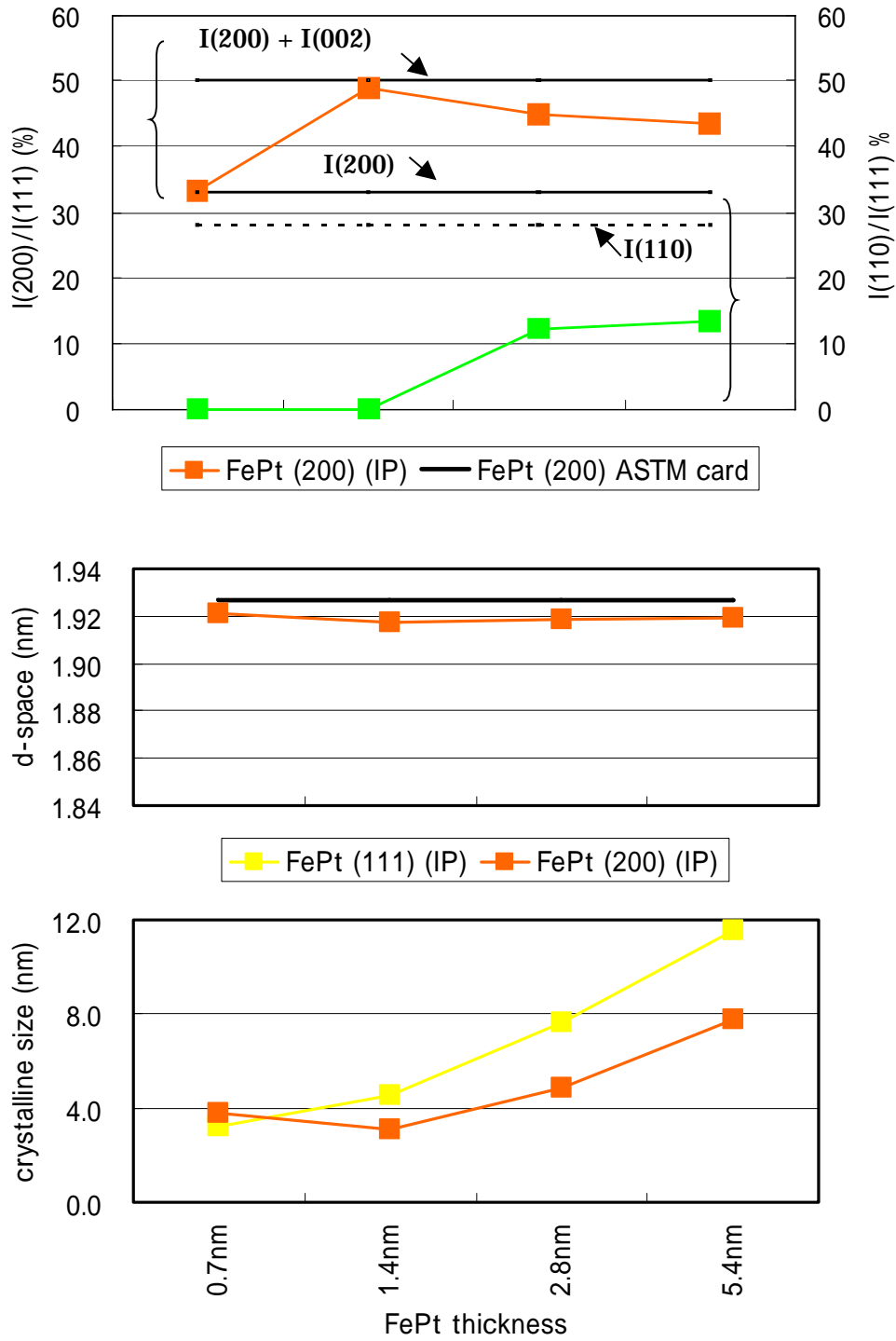
**Fig. 3-3-8. In-plane XRD spectra and plan-view FE-SEM images of FePt 1.4 nm / TiN and FePt 2.0 nm / SiO<sub>2</sub>. (a) FePt 1.4 nm deposited at 973 K on TiN, (b) FePt 2.0 nm deposited at 1073 K on SiO<sub>2</sub>.**



**Fig. 3-3-9. Cross-sectional TEM images of FePt/TiN monolayer system for  $t_{\text{FePt}} = 1.4$  nm. TiN thickness was 13 nm. Roman numerals indicate individual FePt particles, solid lines indicate grain boundaries, and dashed lines indicate grain boundaries between overlapping TiN grains.**



**Fig. 3-3-10. In plane XRD spectra of FePt/SiO<sub>2</sub> for various nominal FePt thickness  $t_{\text{FePt}}$ .**



**Fig. 3-3-11. Degree of orientation, d-space, and grain size of FePt particles of FePt /SiO<sub>2</sub> as a function of nominal  $t_{FePt}$  from XRD spectra shown in fig. 3-3-10.**

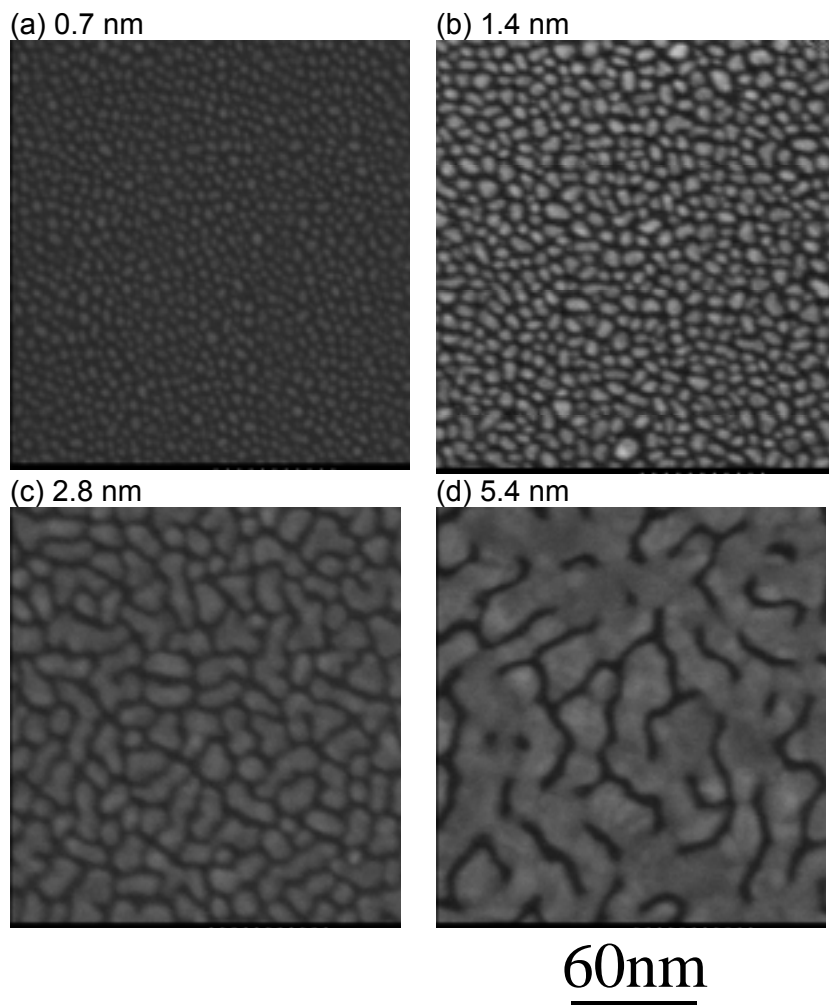
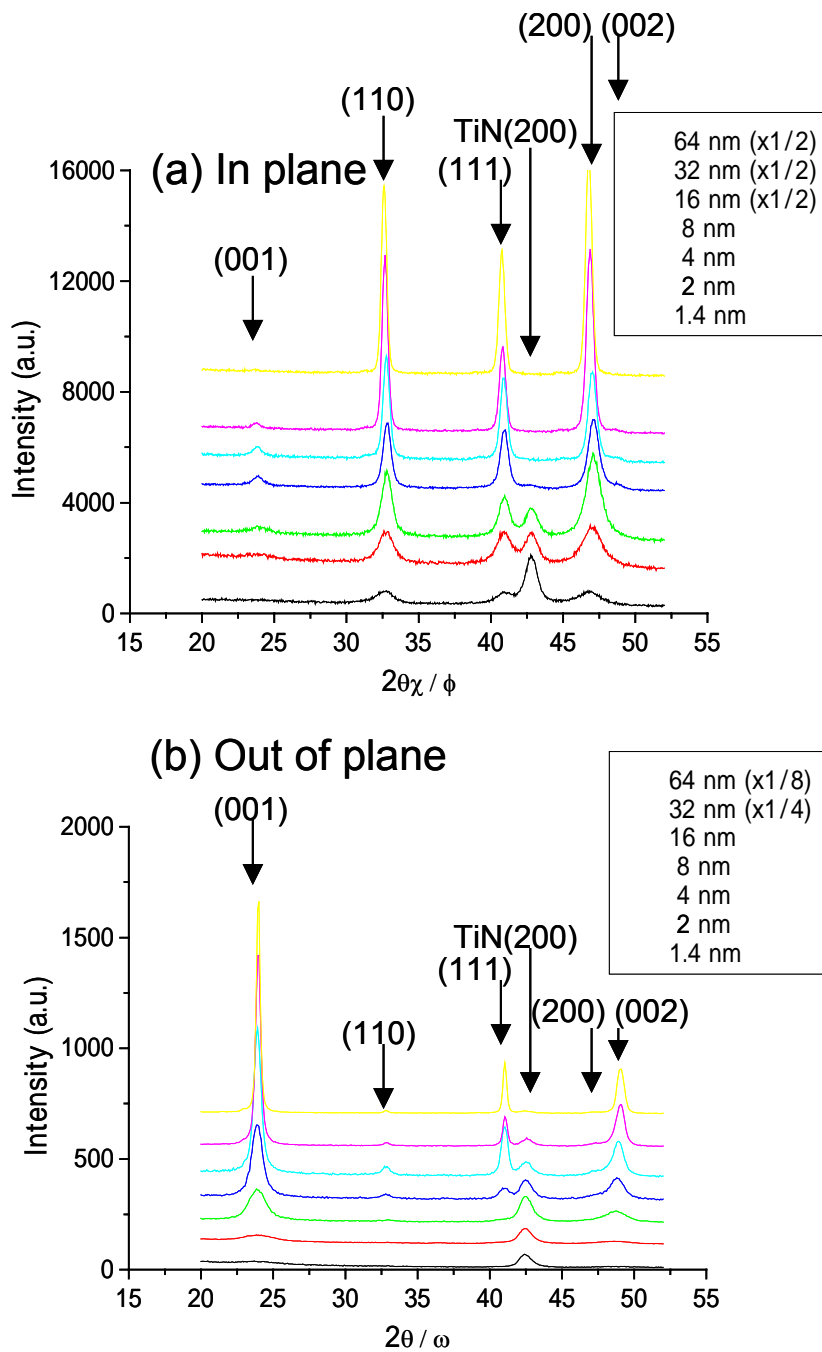
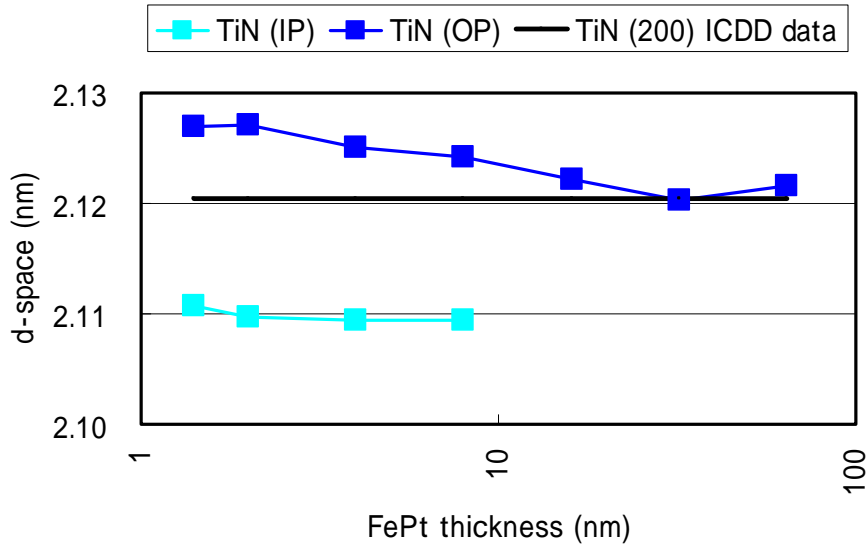


Fig. 3-3-12. Plan-view FE-SEM images of FePt nanoparticles formed by sputter-deposition onto SiO<sub>2</sub> for various  $t_{FePt}$ .

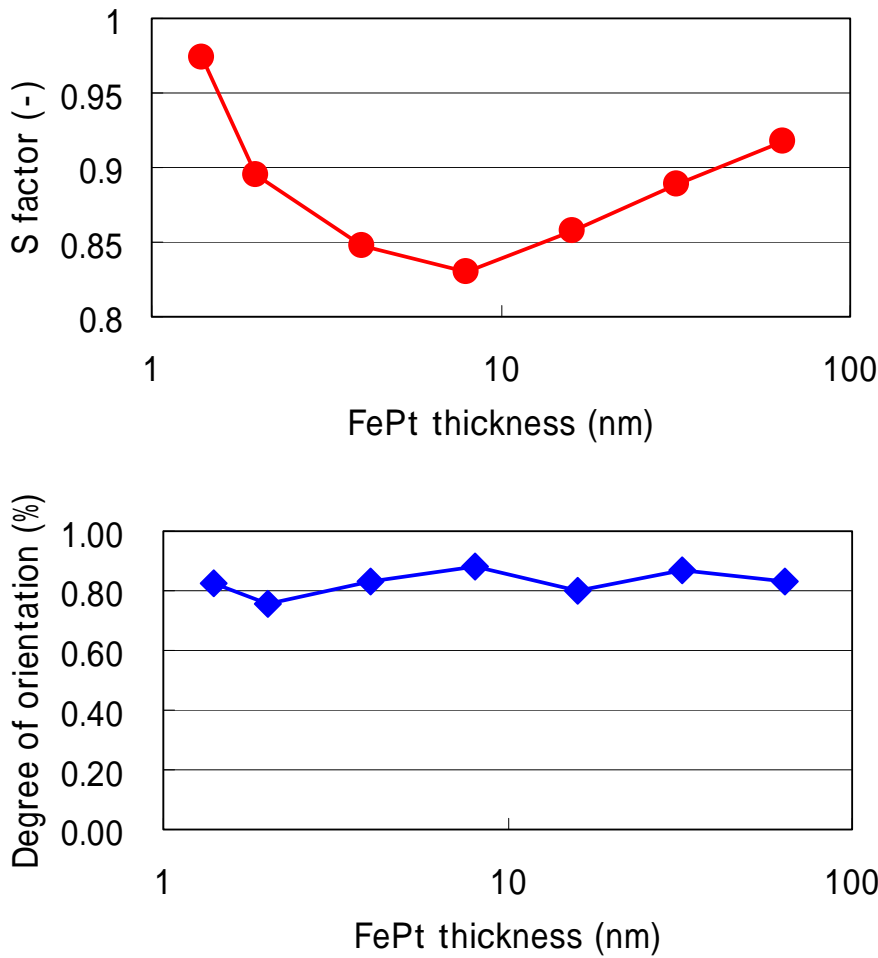


**Fig. 3-3-13. XRD results of FePt/TiN for various nominal FePt thickness  $t_{FePt}$ . (a) In-plane and (b) out-of-plane XRD spectra.**

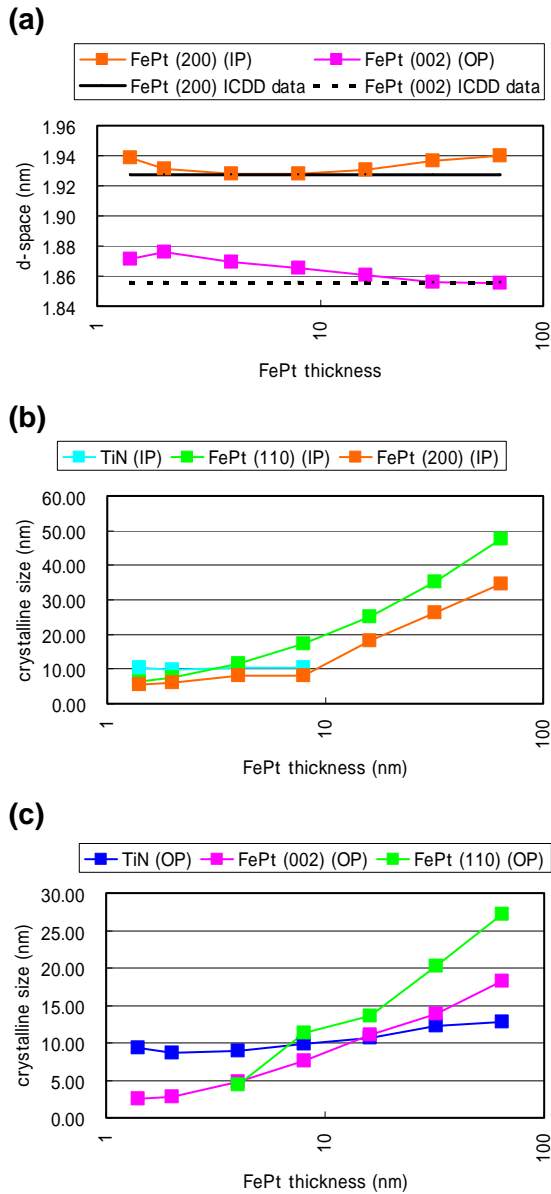




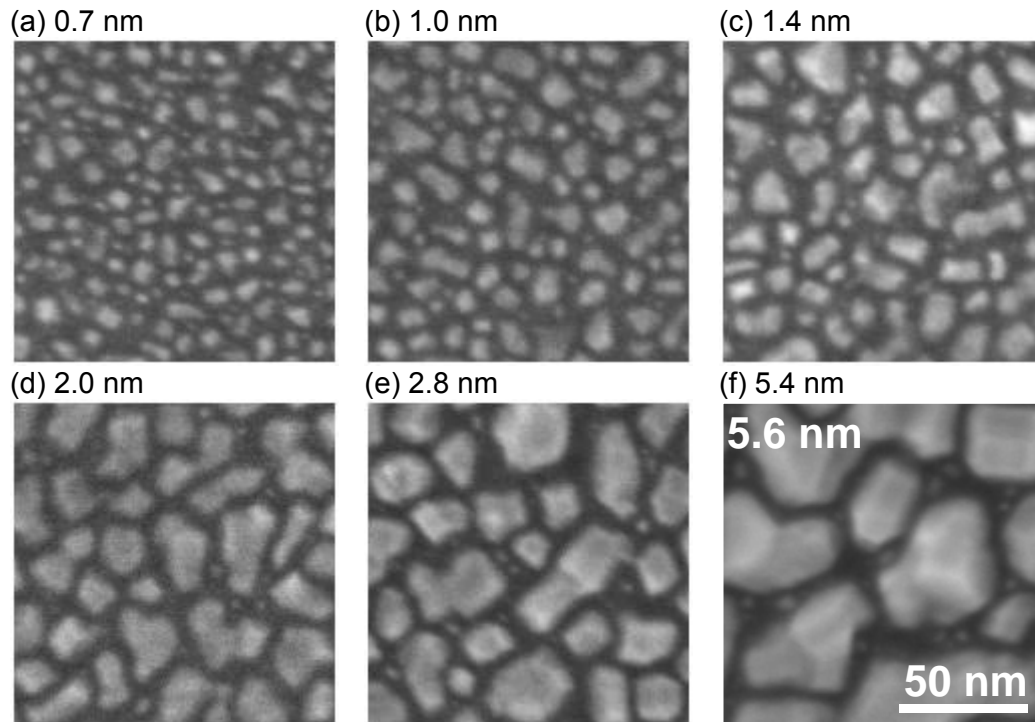
**Fig. 3-3-14. D-space of TiN layer as a function of nominal  $t_{FePt}$  from XRD spectra shown in fig. 3-3-13.**



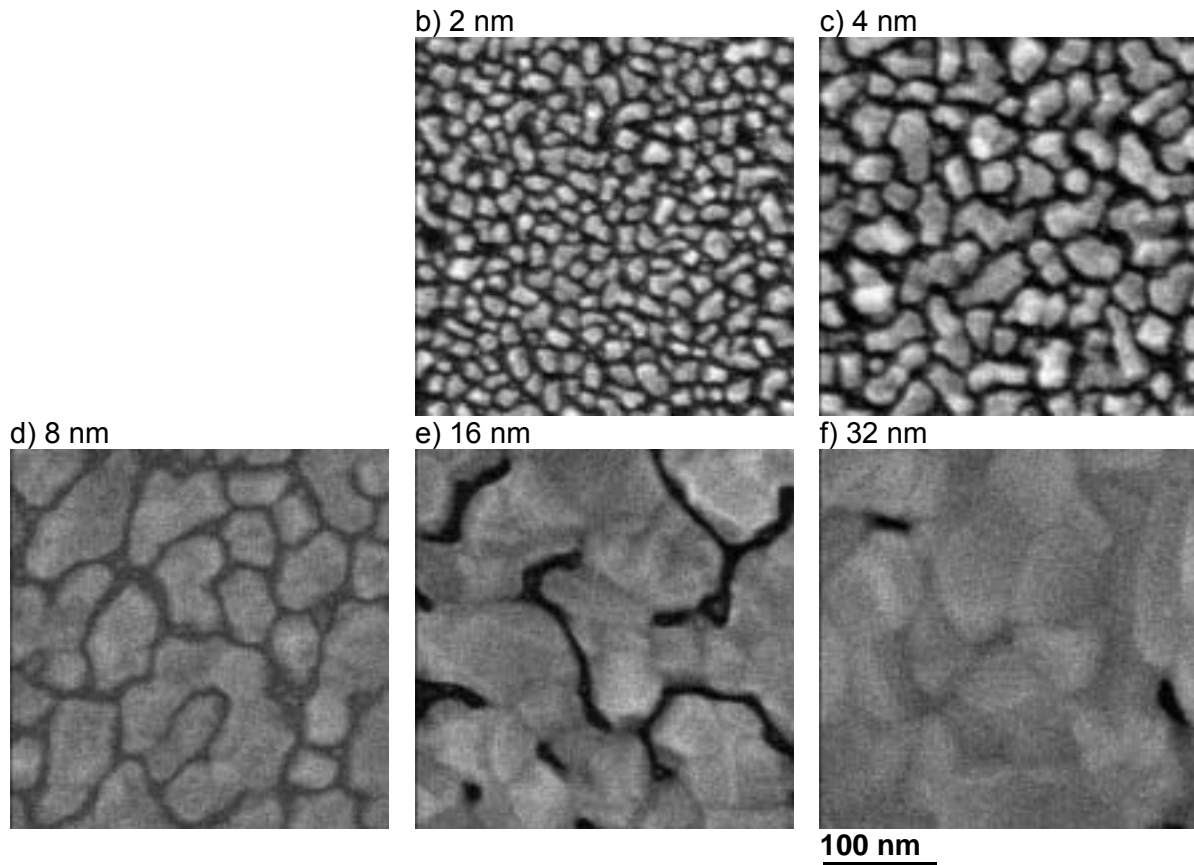
**Fig. 3-3-15. S factor and degree of c axis orientation of FePt /TiN as a function of nominal  $t_{FePt}$  from XRD spectra shown in fig. 3-3-13.**



**Fig. 3-3-16. D-space and grain size of FePt particles as a function of nominal  $t_{\text{FePt}}$  from XRD spectra shown in fig. 3-2-13. (a) D-space estimated from in plane (200) and out of plane (002) peaks. (b) In plane crystalline size estimated from FePt (110) and (200) peaks. (c) Out of plane crystalline size estimated from FePt (110) and (002) peaks.**



**Fig. 3-3-17. Plan-view FE-SEM images of FePt nanoparticles formed by sputter-deposition onto 20-nm-thick polycrystalline TiN seed layers for various  $t_{FePt}$ . TiN seed layers were deposited at 873 K with pure N<sub>2</sub> gas, sputtering power of r.f. 200 W, and helicon-coil power of r.f. 50 W.**

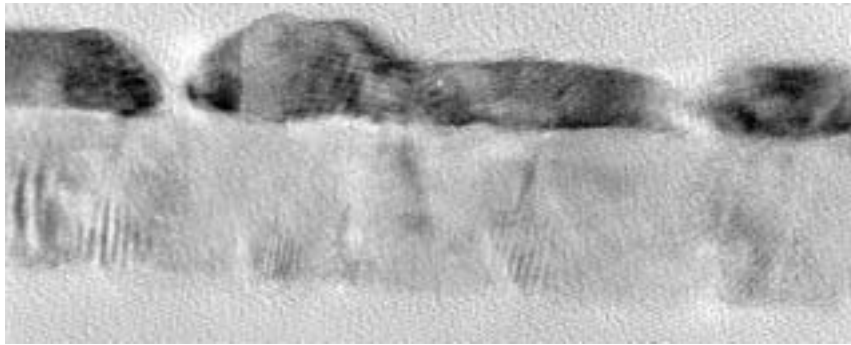


**Fig. 3-3-18.** Plan-view FE-SEM images of FePt nanoparticles formed by sputter-deposition onto 20-nm-thick polycrystalline TiN seed layers for various  $t_{\text{FePt}}$ . TiN seed layers were deposited at 873 K with pure  $\text{N}_2$  gas, sputtering power of r.f. 200 W, helicon-coil power of r.f. 50 W, and substrate dc bias voltage of  $-20\text{V}$ .

(a)  $t_{\text{FePt}} = 4 \text{ nm}$

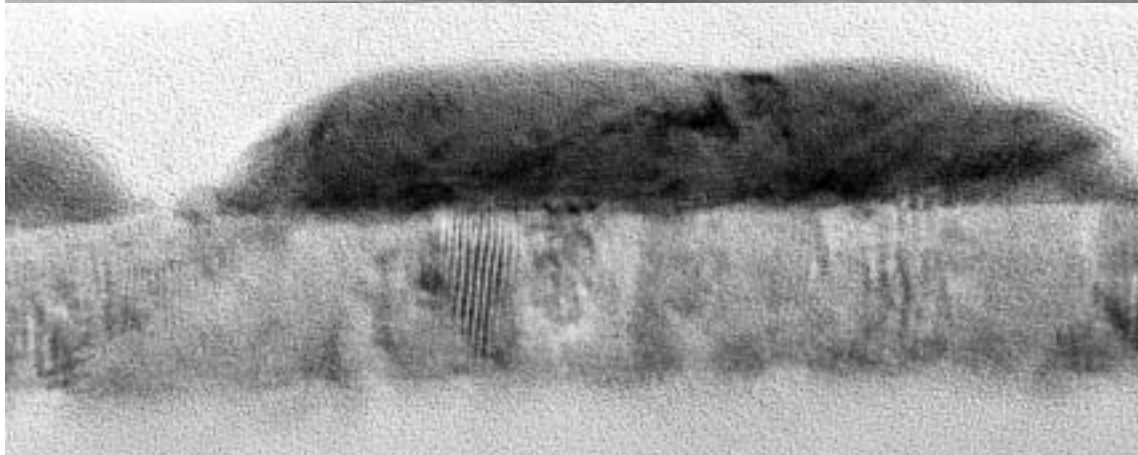


20 nm



20 nm

(b)  $t_{\text{FePt}} = 8 \text{ nm}$



(c)  $t_{\text{FePt}} = 32 \text{ nm}$



Fig. 3-3-19. Cross-sectional TEM images of FePt/TiN monolayer system for various  $t_{\text{FePt}}$ . The deposition condition of each layer is the same as samples shown in fig. 3-2-18.

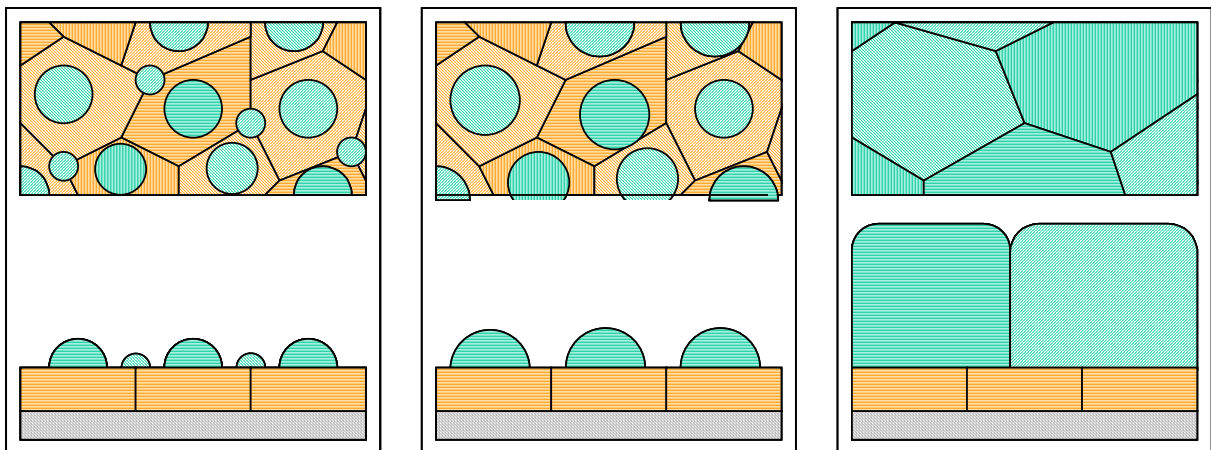
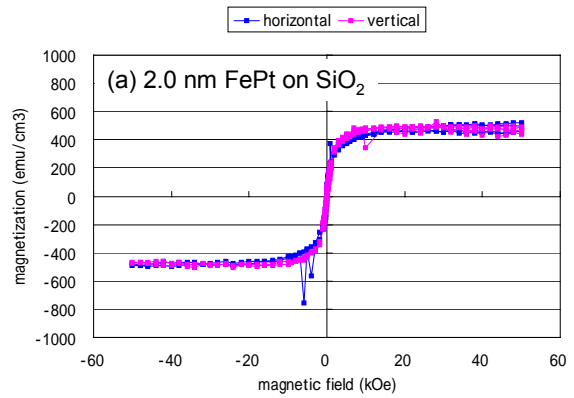
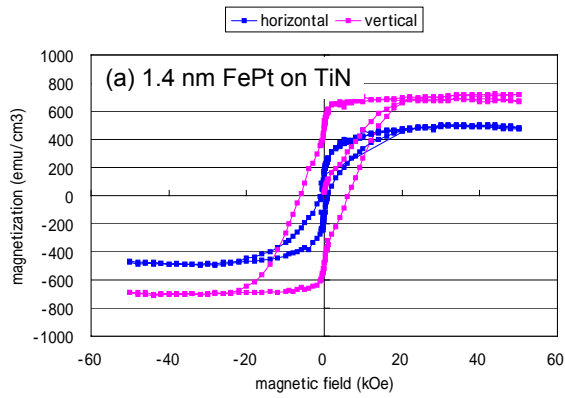
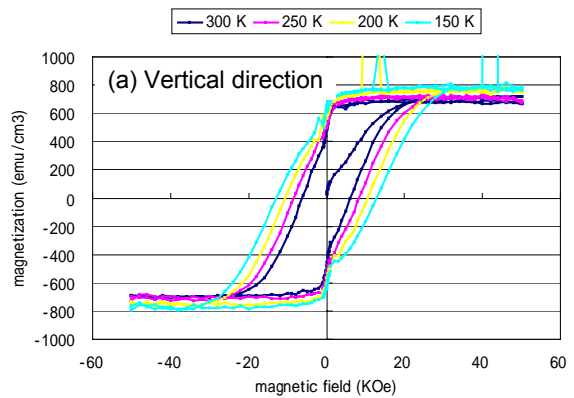
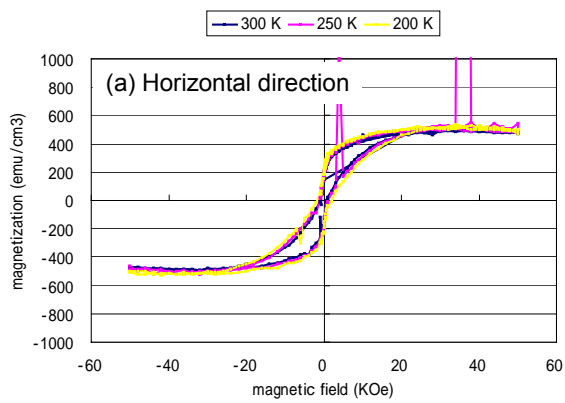


Fig. 3-3-20. Schematic image of FePt growth on polycrystalline TiN seed layer.

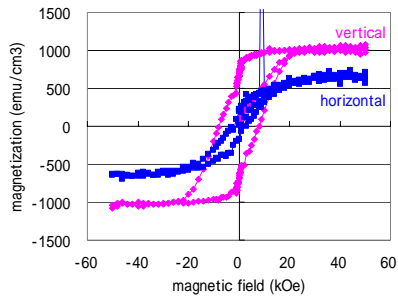


**Fig. 3-3-21. Hysteresis loops of (a) 1.4 nm-FePt / 13-nm-TiN monolayer system and (b) 2.0 nm-FePt / SiO<sub>2</sub> monolayer system. The magnetic field was applied in the horizontal direction to the film (blue line) and vertical direction (red line) at 300 K.**

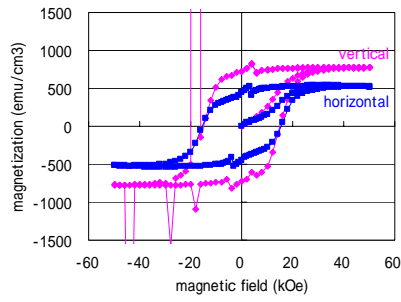


**Fig. 3-3-22. Hysteresis loops of 1.4 nm-FePt / 13-nm-TiN monolayer system at various temperature.**

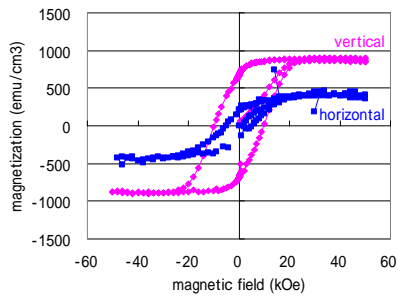
(a) 1.4 nm



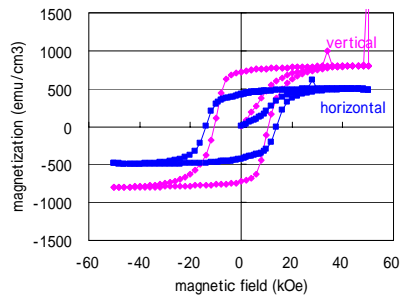
(e) 16 nm



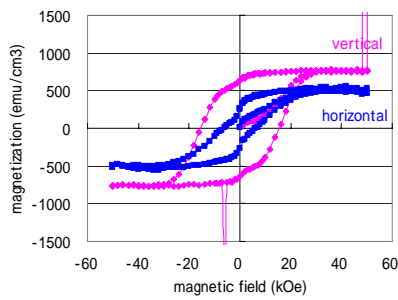
(b) 2.0 nm



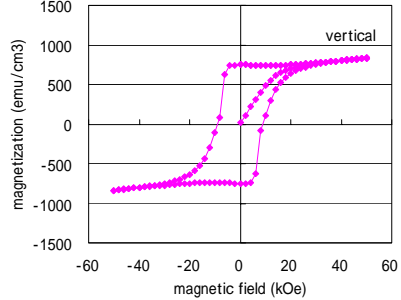
(f) 32 nm



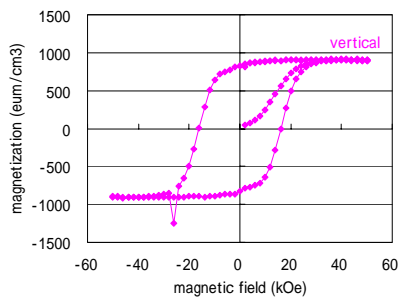
(c) 4.0 nm



(g) 64 nm

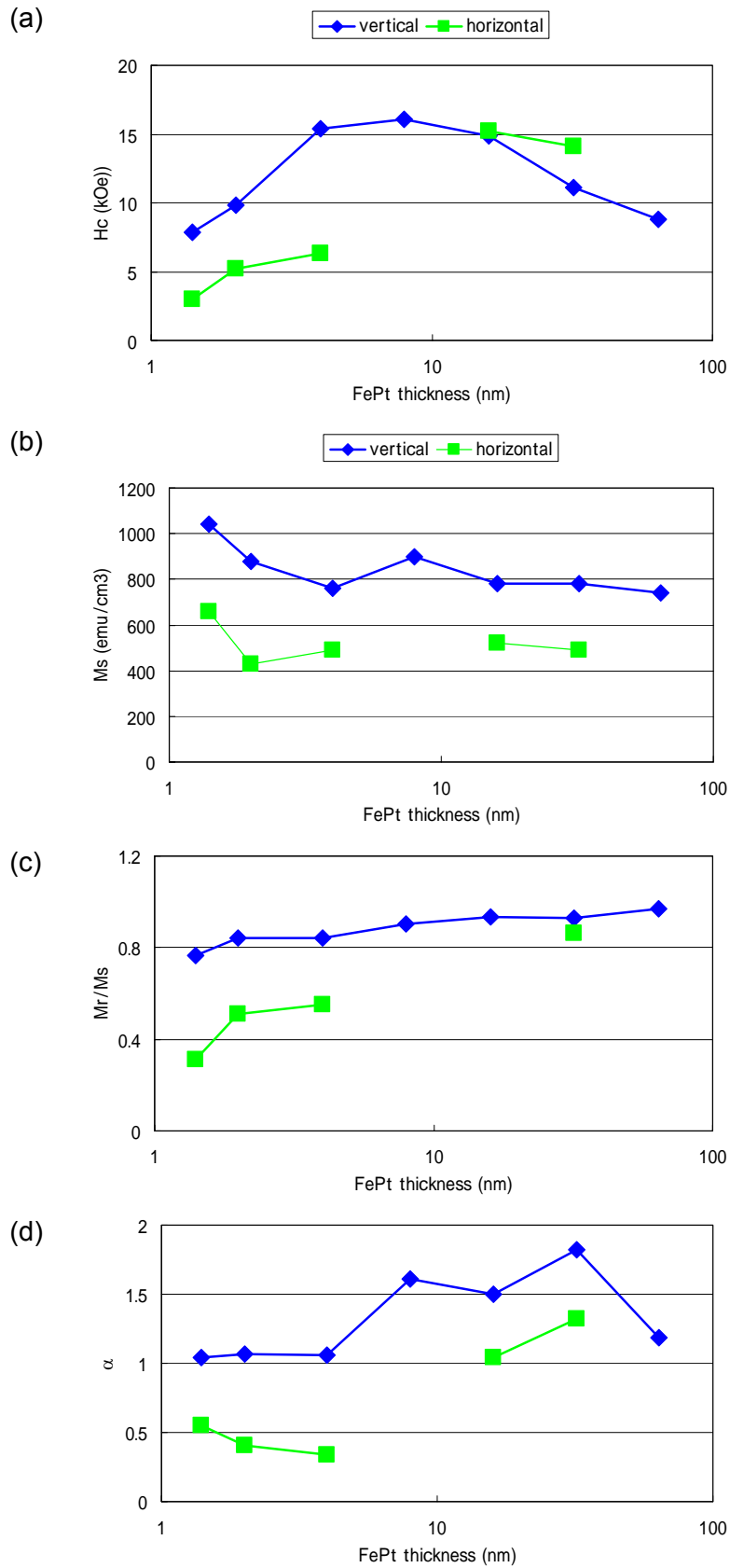


(g) 8.0 nm

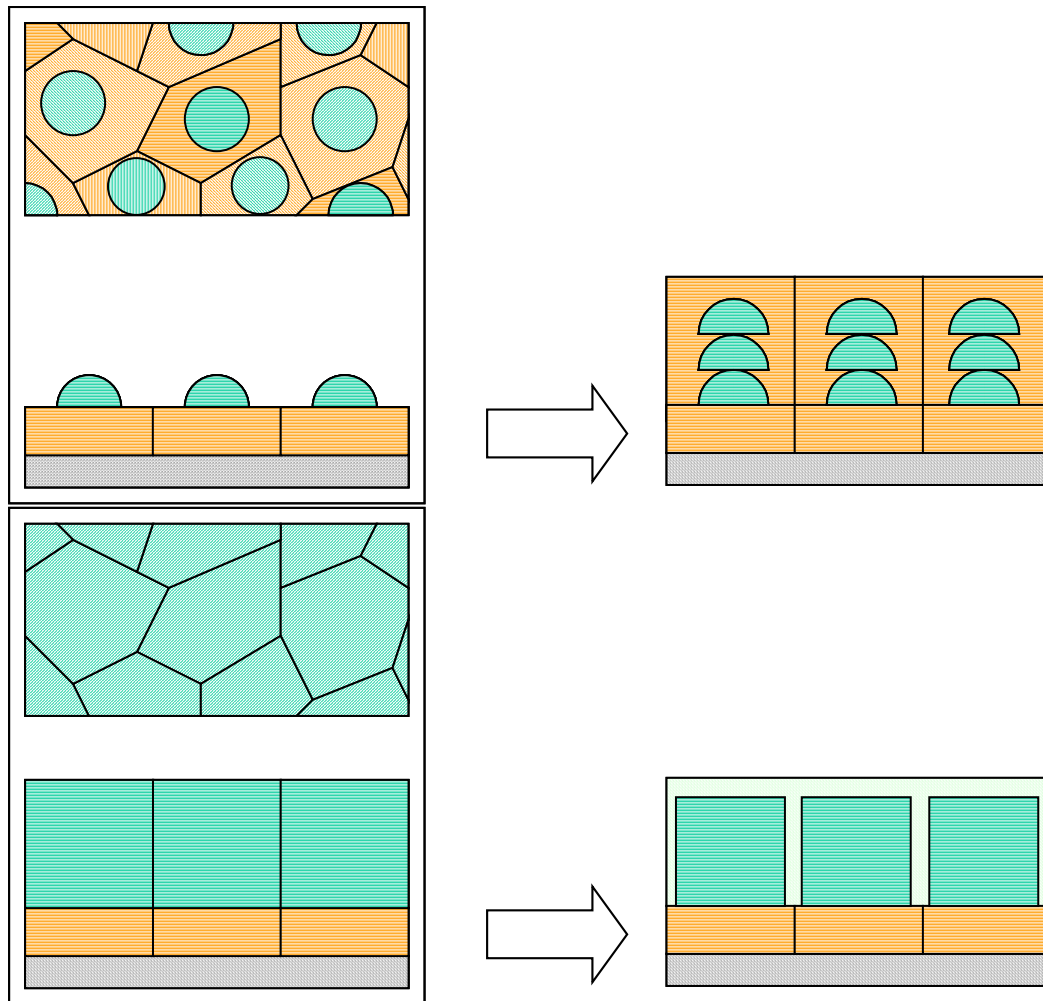


**Fig.3-3-23. Hysteresis loops of FePt/TiN for various nominal FePt thickness  $t_{FePt}$ . The magnetic field was applied in the horizontal direction to the film (blue line), and vertical direction (red line) at 300 K.**

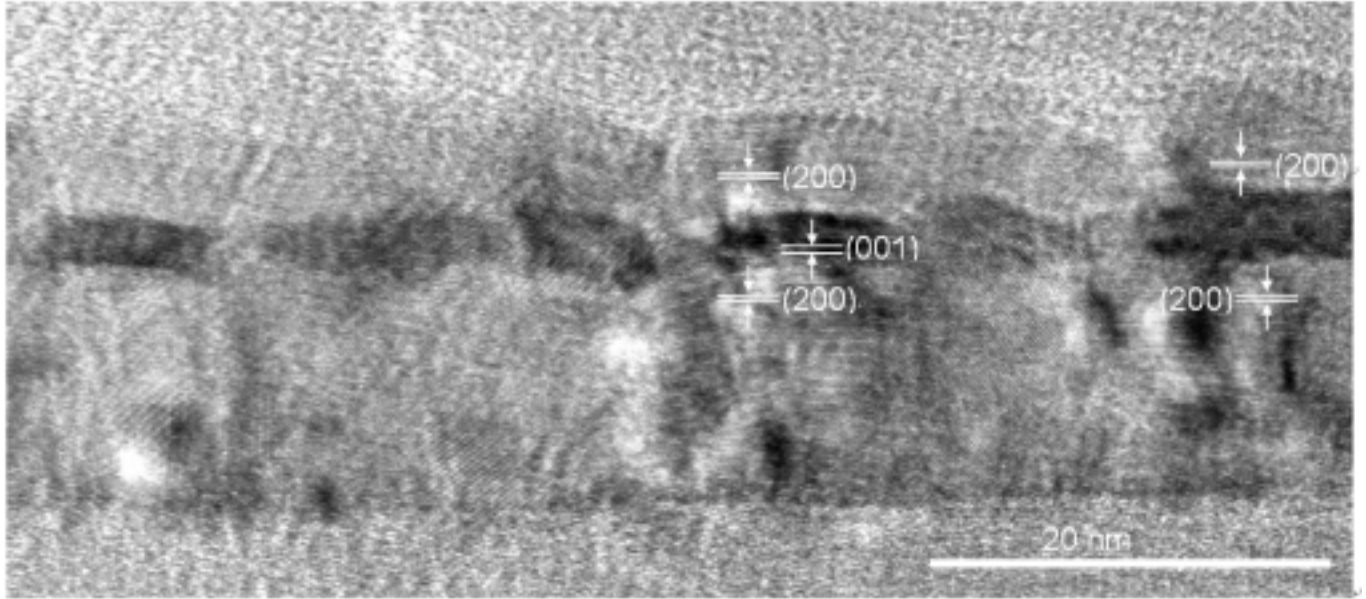




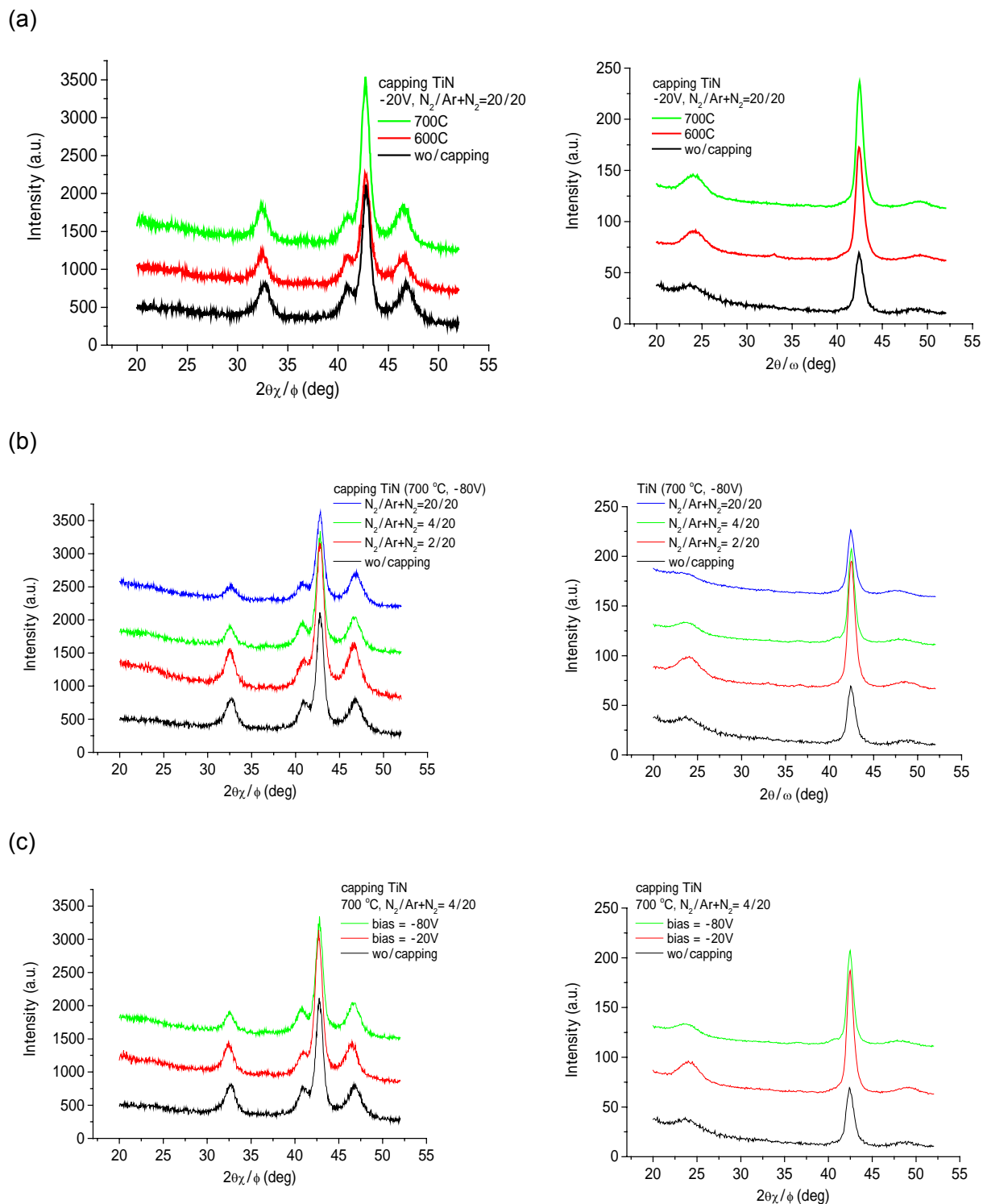
**Fig. 3-3-24. Magnetic properties such as coercivity  $H_c$ , saturated magnetization  $M_s$ , remanence squareness  $M_r/M_s$ , and  $\alpha$  value of FePt/TiN for various nominal FePt thickness  $t_{FePt}$  at 300 K.**



**Fig. 3-3-25. Conceptual images of with top-view (left column) and cross-sectional-view (light column). (a) Local epitaxial growth of multi-layered FePt/matrix, (b) selective non-magnetization of grain boundary in columer structured FePt film.**

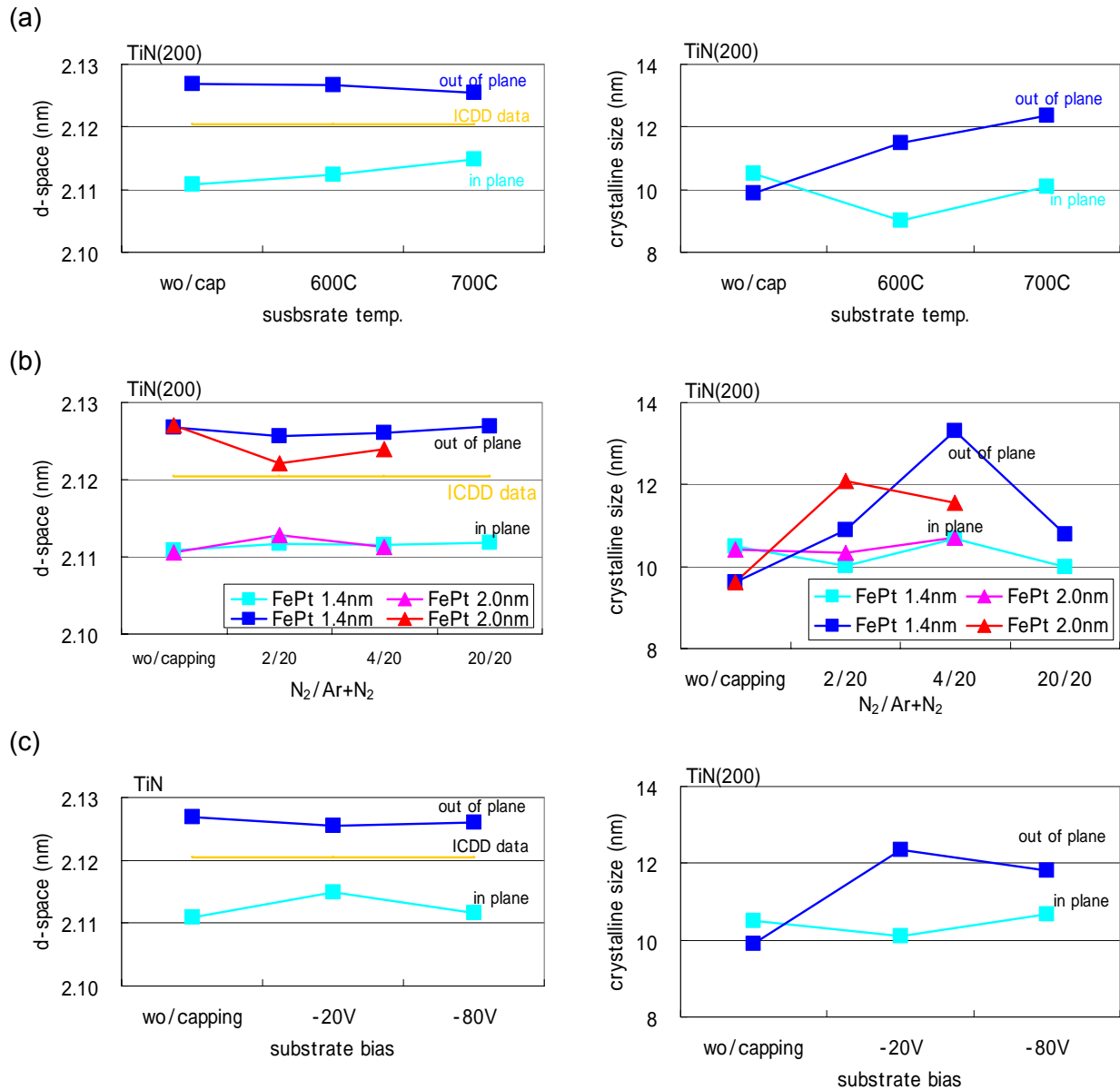


**Fig. 3-3-26.** A cross-sectional TEM image of capping TiN / 1.4 nm-FePt on TiN seed layers. TiN seed layer was deposited at 873 K with  $N_2/Ar+N_2=18/20$  mixture gas, FePt was deposited at 973 K, and TiN capping layer was deposited at 973 K with  $N_2/Ar+N_2=18/20$  mixture gas.



**Fig. 3-3-27. In plane and out of plane XRD results of (5.0 nm-TiN / 1.4 nm-FePt) on TiN seed layers. The deposition condition of capping TiN was;**

	substrate temp.	substrate bias	N <sub>2</sub> /Ar+N <sub>2</sub>
(a)		-80 V	20/20
(b)	700 °C	-80 V	
(c)	700 °C		4/20



**Fig. 3-3-28. D-space, and grain size of TiN in capping-TiN / FePt / seed-layer-TiN structure from XRD spectra shown in fig. 3-3-27. FePt thickness was either 1.4 nm (blue and light blue) or 2.0 nm (red and pink). The deposition condition of capping TiN was;**

	substrate temp.	substrate bias	N <sub>2</sub> /Ar+N <sub>2</sub>
(a)		-80 V	20/20
(b)	700 °C	-80 V	
(c)	700 °C		4/20

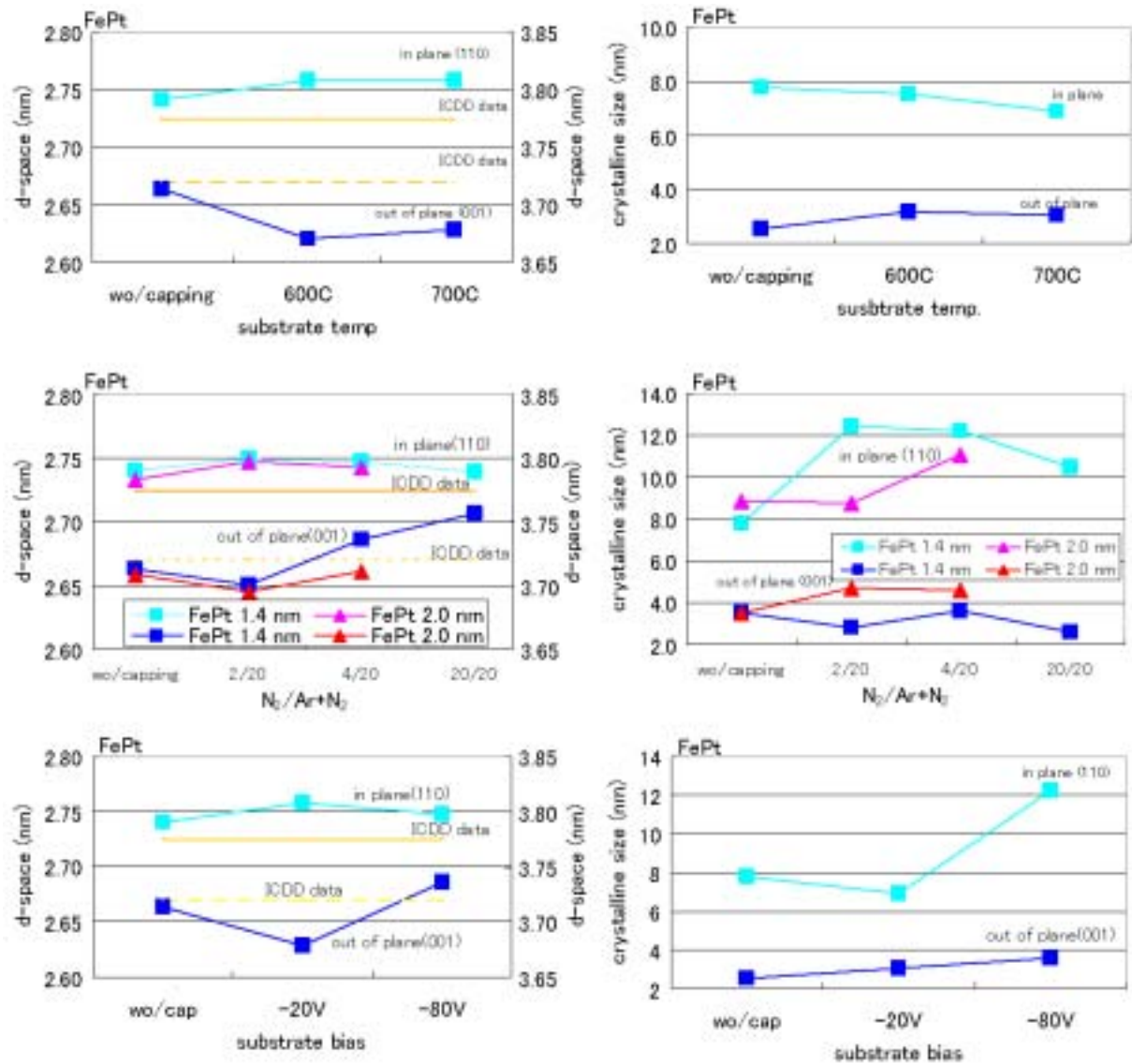
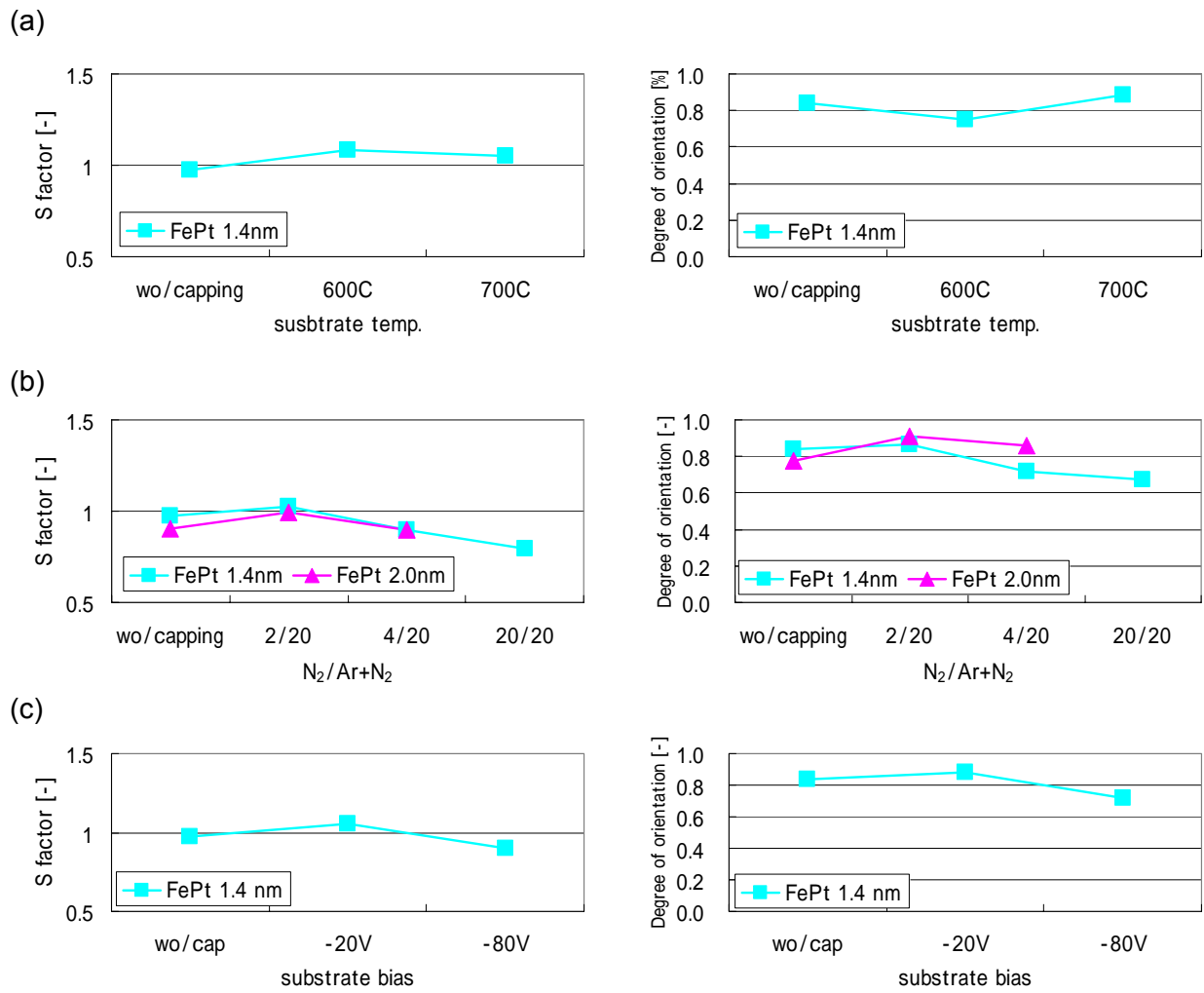


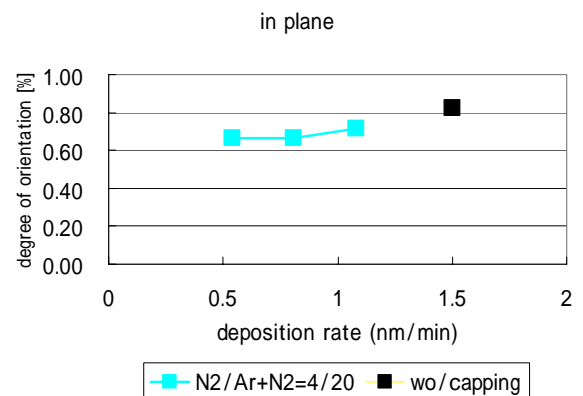
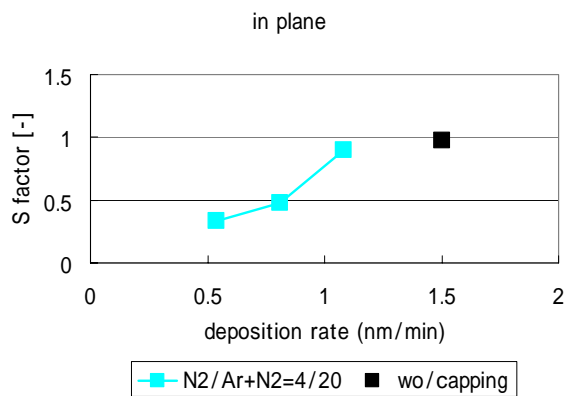
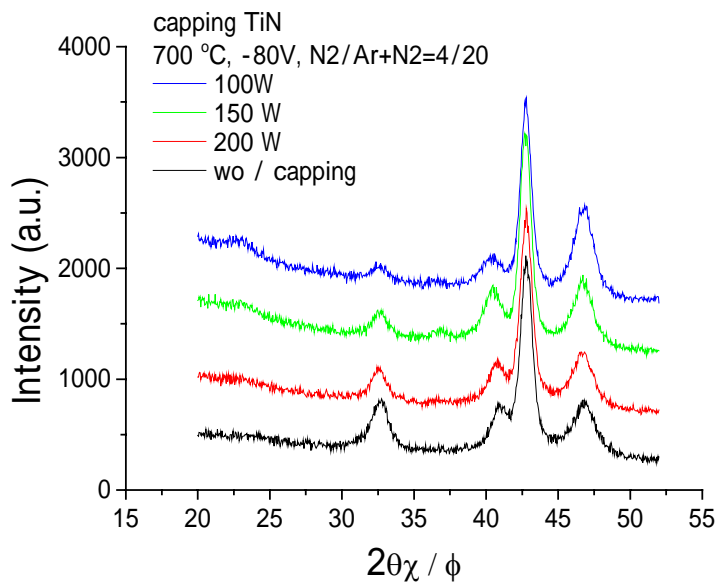
Fig. 3-3-29. D-space, and grain size of FePt in capping-TiN / FePt / seed-layer-TiN structure from XRD spectra shown in fig. 3-3-27. FePt thickness was either 1.4 nm (blue and light blue) or 2.0 nm (red and pink). The deposition condition of capping TiN was;

	substrate temp.	substrate bias	$N_2/Ar+N_2$
(a)		-80 V	20/20
(b)	700 °C	-80 V	
(c)	700 °C		4/20



**Fig. 3-3-30. S factor and degree of c-axis orientation from in plane XRD spectra shown in fig. 3-3-27. FePt thickness was either 1.4 nm (blue and light blue) or 2.0 nm (red and pink). The deposition condition of capping TiN was;**

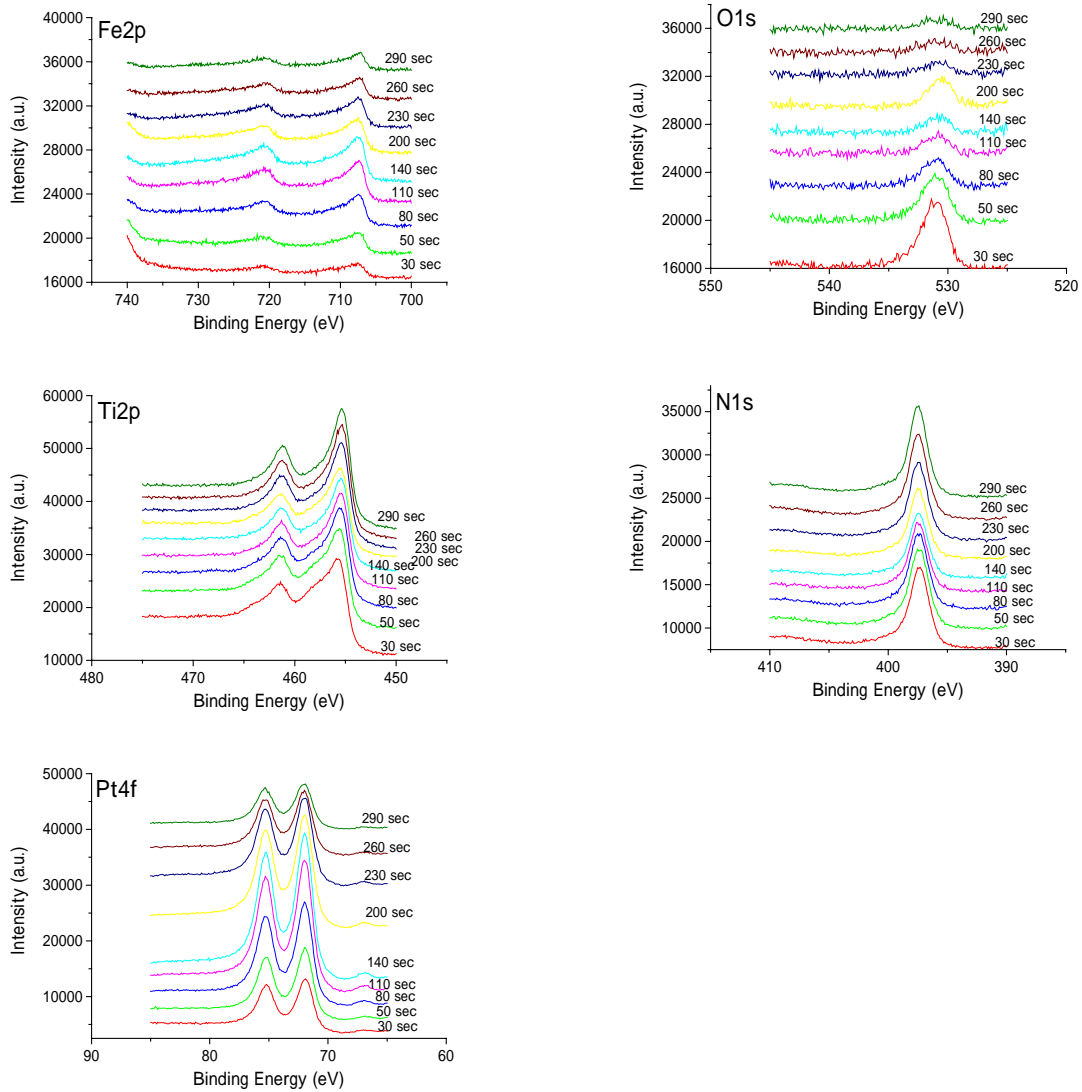
	substrate temp.	substrate bias	N <sub>2</sub> /Ar+N <sub>2</sub>
(a)		-80 V	20/20
(b)	700 °C	-80 V	
(c)	700 °C		4/20



**Fig. 3-3-31. In plane XRD results of (5.0 nm-TiN / 1.4 nm-FePt) on TiN seed layers. Capping TiN layer was deposited at 973 K with various RF sputtering power.**



(a)



(b)

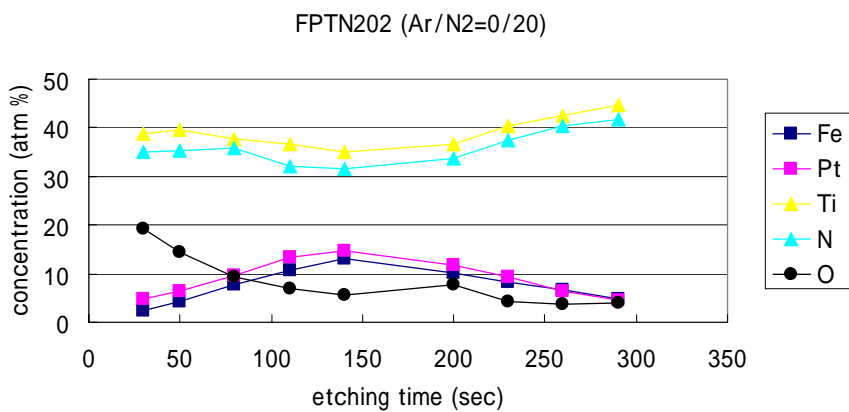
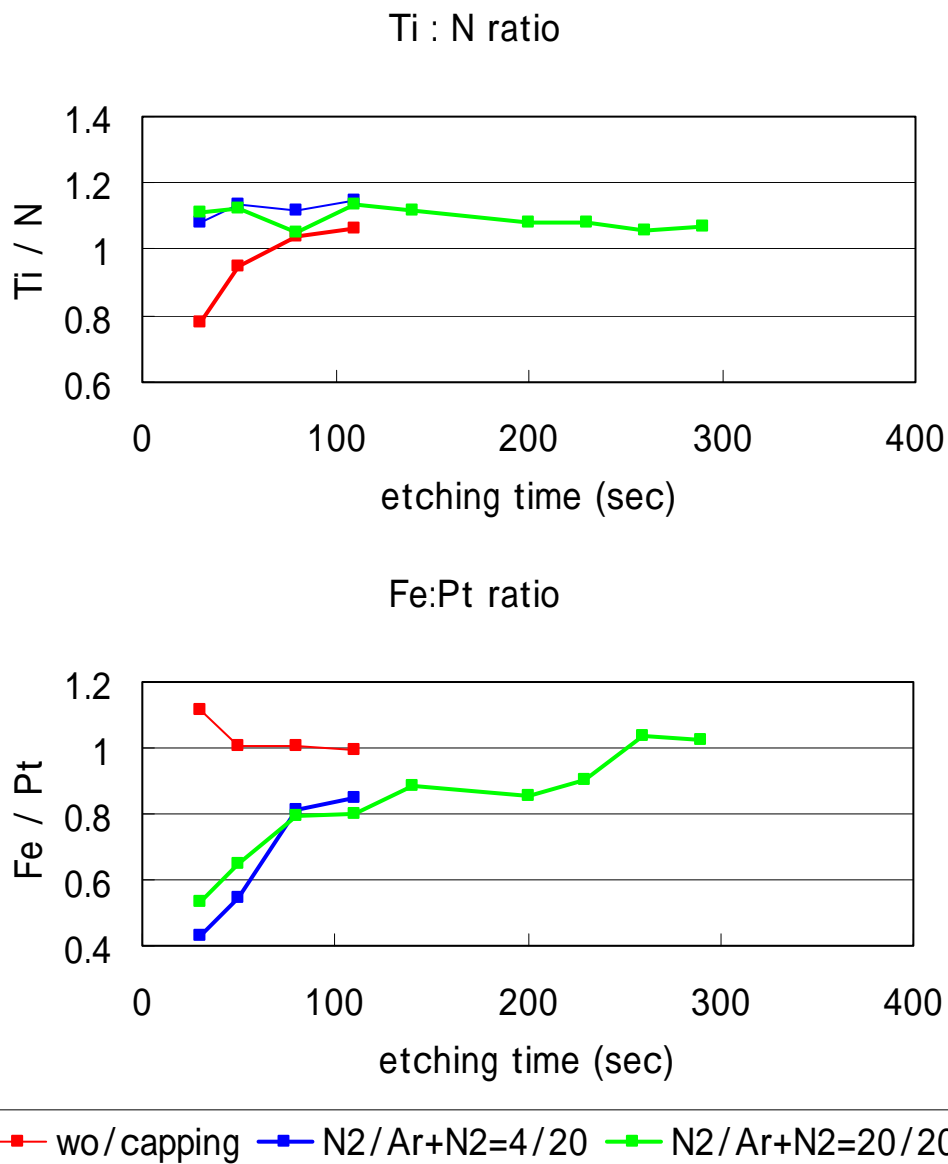
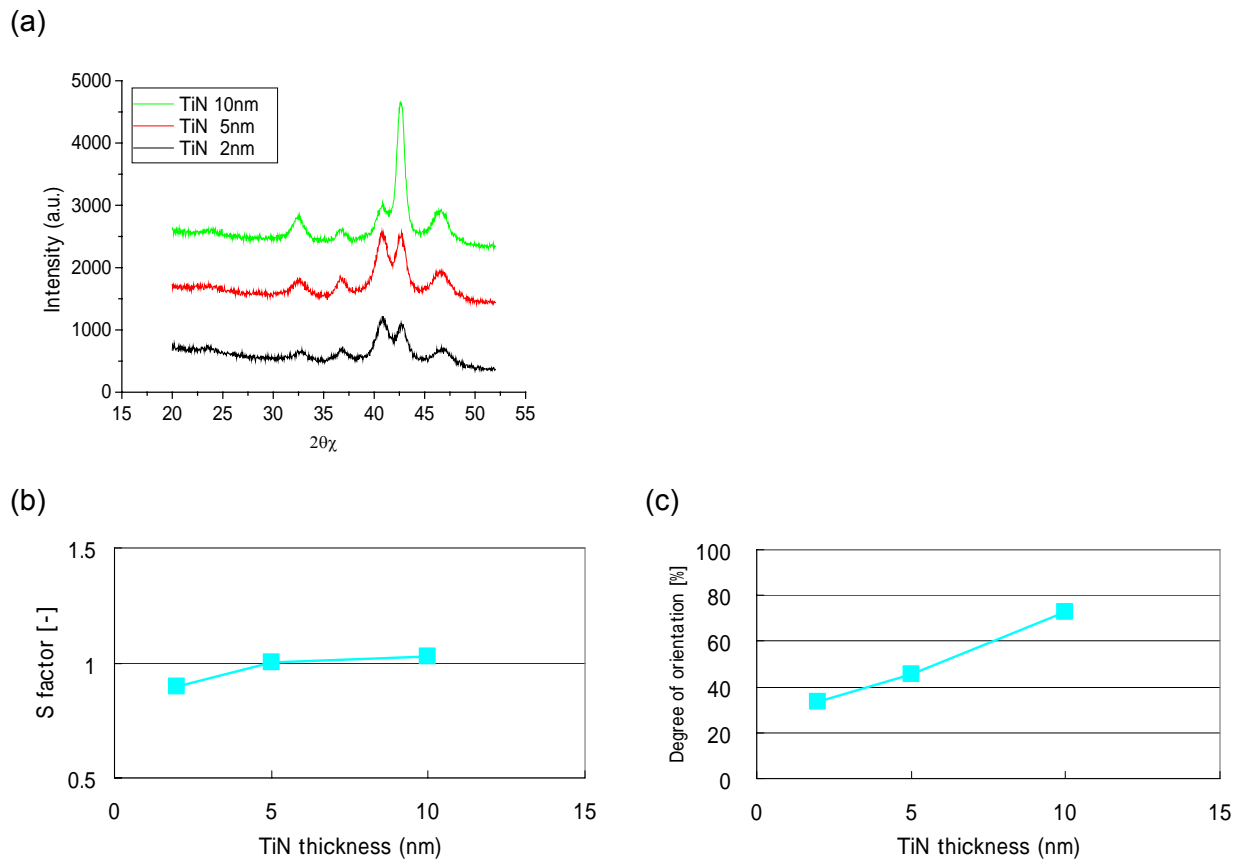


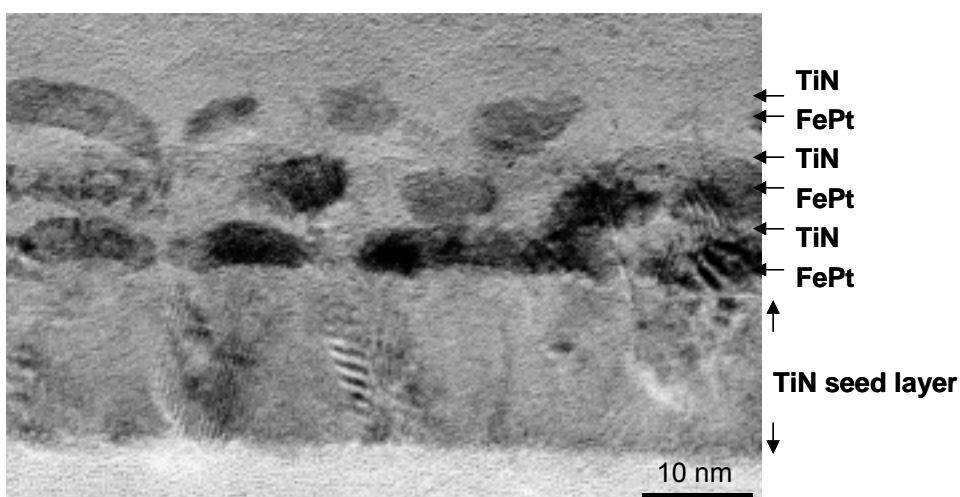
Fig. 3-3-32. XPS spectra and depth profile of TiN/FePt/TiN structure. Capping TiN layer was deposited at 973 K with pure N<sub>2</sub> gas and substrate DC bias of -80V.



**Fig. 3-3-33. Depth profiles of Ti/N and Fe/Ti ratio in TiN/FePt/TiN structure. Capping TiN layer was deposited with various N<sub>2</sub>/Ar+N<sub>2</sub> gas ratio.**

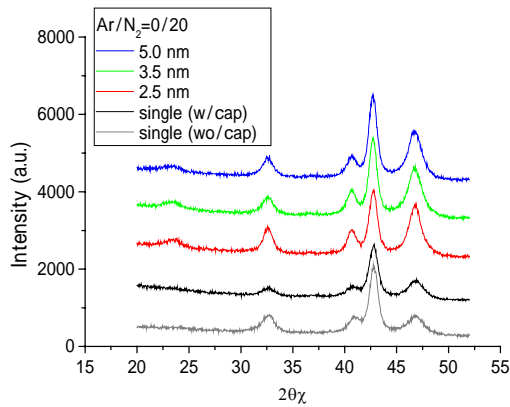


**Fig. 3-3-34.** XRD results of  $(\text{TiN} / 1.4 \text{ nm-FePt})_3$  on TiN seed layers for various interlayer  $t_{\text{TiN}}$ . Interlayer TiN was deposited at 873 K with pure  $\text{N}_2$  gas and substrate bias of  $-20\text{V}$ . (a) In plane XRD spectra, (b) S factor of FePt, and (c) degree of c-axis orientation of FePt.

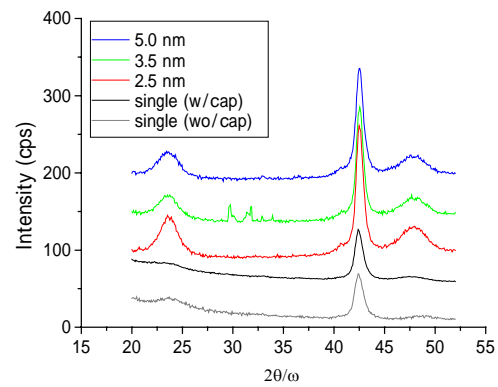


**Fig. 3-3-35.** A cross sectional TEM image of  $(\text{TiN} / 1.4 \text{ nm-FePt})_3$  on TiN seed layers for  $t_{\text{TiN}}=5 \text{ nm}$ . Interlayer TiN was deposited at 873 K with pure  $\text{N}_2$  gas and substrate bias of  $-20\text{V}$ .

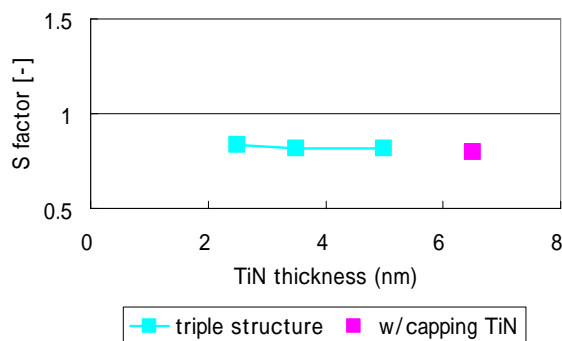
(a) in plane



(b) out of plane



(b)



(c)

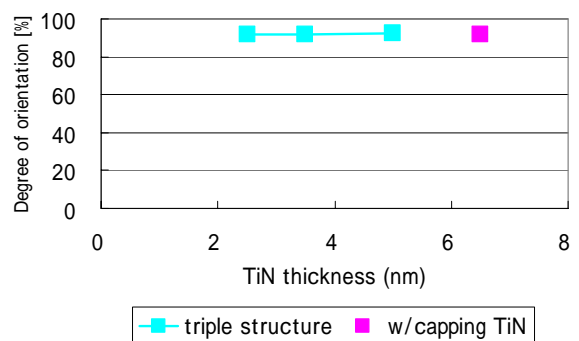


Fig. 3-3-36. XRD results of  $(TiN / 1.4 \text{ nm-FePt})_3$  on TiN seed layers for various interlayer  $t_{TiN}$ . Interlayer TiN was deposited at 973 K with pure  $N_2$  gas and substrate bias of  $-80V$ . (a) In plane XRD spectra, (b) out of plane XRD spectra, (c) S factor and (d) degree of c-axis orientation of FePt.

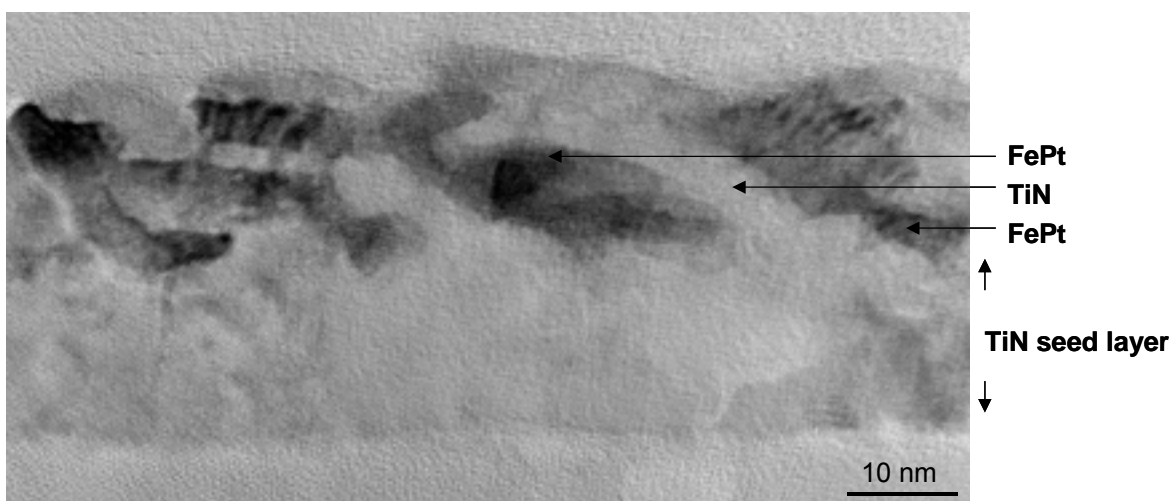
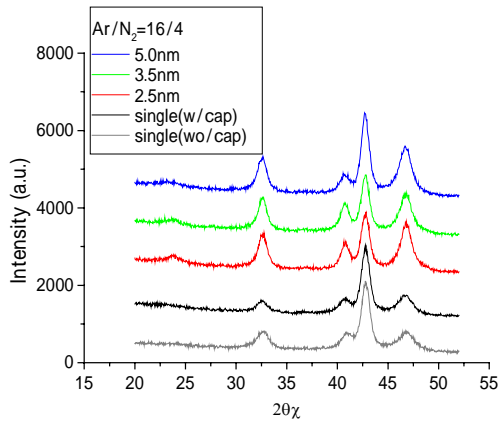
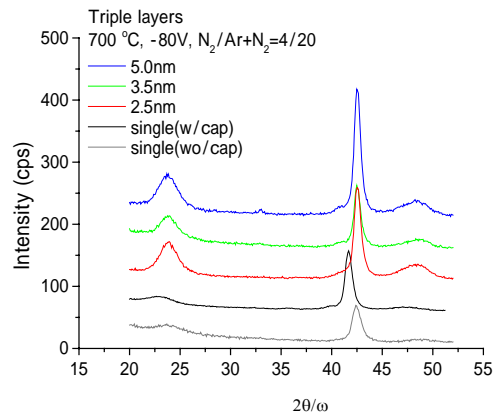


Fig. 3-3-37. A cross-sectional TEM image of  $(TiN / 1.4 \text{ nm-FePt})_3$  on TiN seed layers for  $t_{TiN}=5 \text{ nm}$ . Interlayer TiN was deposited at 973 K with pure  $N_2$  gas and substrate bias of  $-80V$ . FePt was deposited at 973 K.

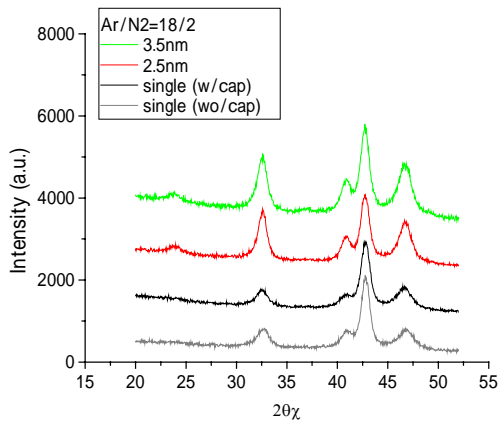
(a-1) in plane diffraction



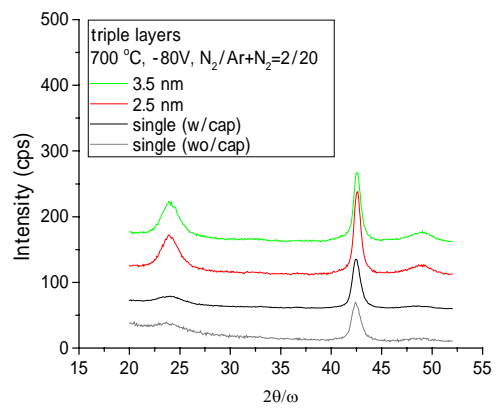
(a-2) out of plane diffraction



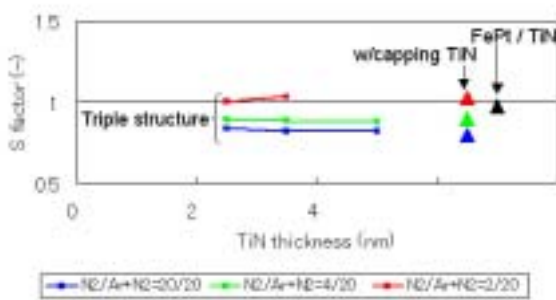
(b-1) in plane diffraction



(b-2) out of plane diffraction



(b)



(c)

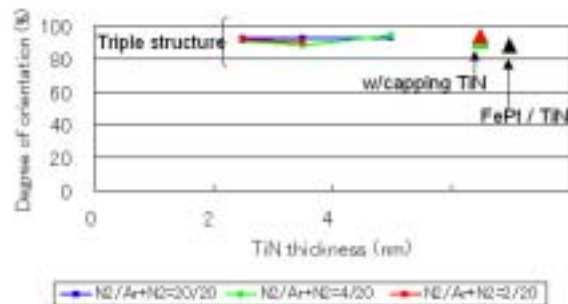


Fig. 3-3-38. In plane XRD results of (TiN / 1.4 nm-FePt)<sub>3</sub> on TiN seed layers for various interlayer  $t_{TiN}$ . Interlayer TiN was deposited at 973 K with substrate bias of -80V, and (a) N<sub>2</sub>/Ar+N<sub>2</sub>=4/20 or (b) N<sub>2</sub>/Ar+N<sub>2</sub>=2/20 mixture gas. FePt was deposited at 973 K.

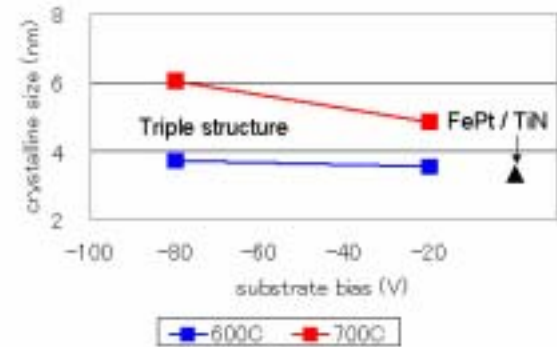
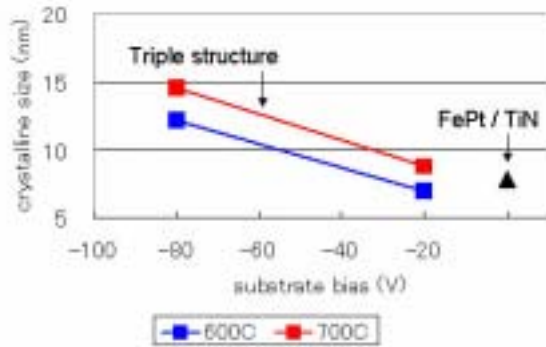
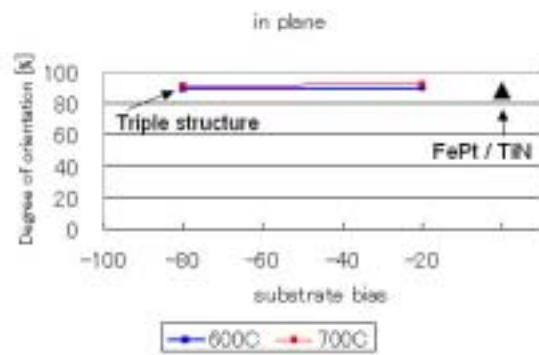
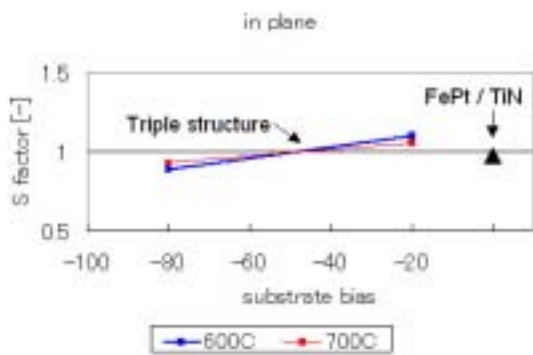
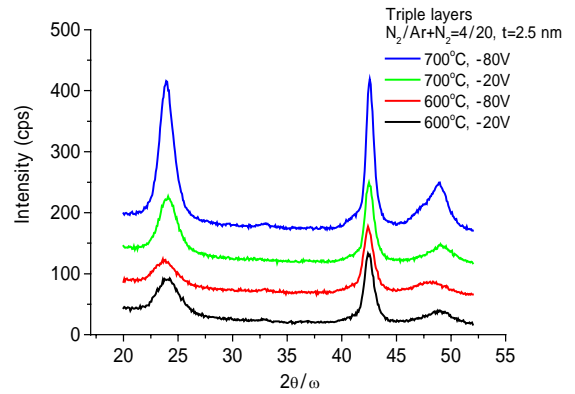
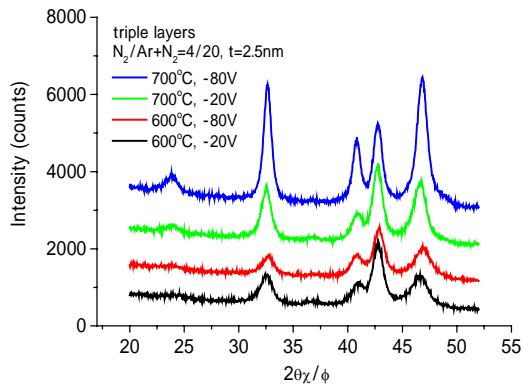
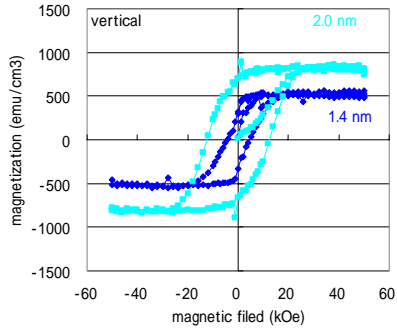
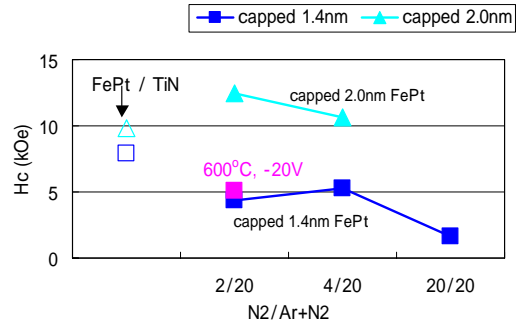


Fig. 3-3-39. XRD results of  $(\text{TiN} / 1.4 \text{ nm-FePt})_3$  on TiN seed layers for  $t_{\text{TiN}}=2.5 \text{ nm}$ . Interlayer deposited at various substrate temperature with various substrate bias. TiN was deposited with  $\text{N}_2/\text{Ar}+\text{N}_2=4/20$  mixture gas. FePt was deposited at 973 K.

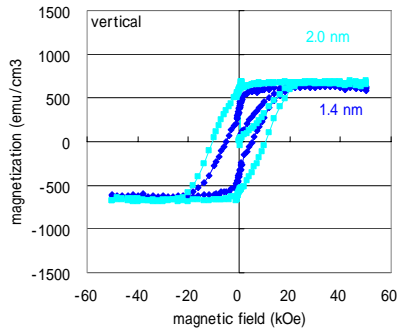
(a-1) N<sub>2</sub>/Ar+N<sub>2</sub>=2/20



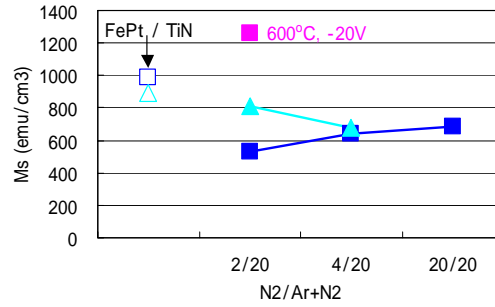
(b)



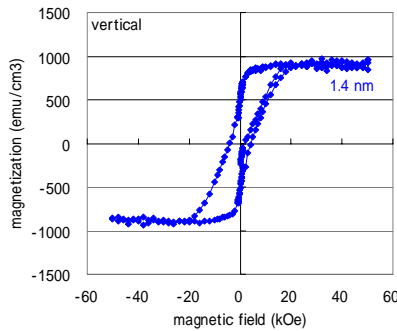
(a-2) N<sub>2</sub>/Ar+N<sub>2</sub>=4/20



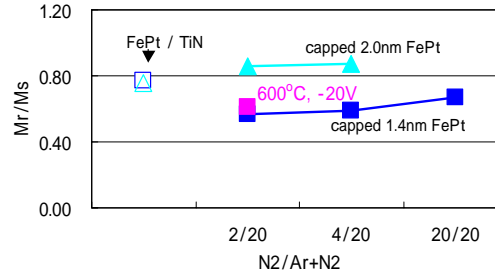
(c)



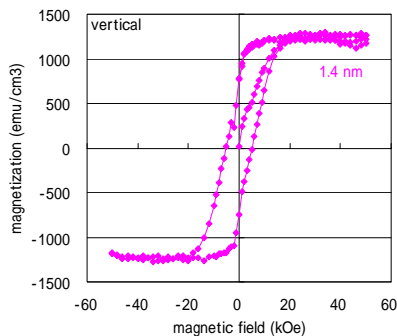
(a-3) N<sub>2</sub>/Ar+N<sub>2</sub>=20/20



(d)



(a-4) 600 °C, -20V



(e)

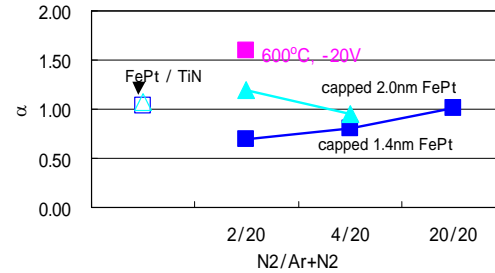
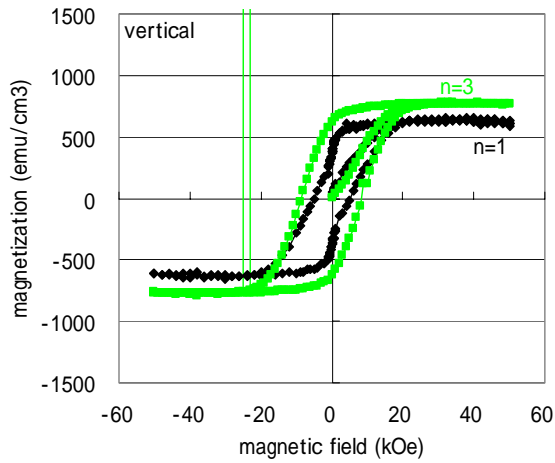
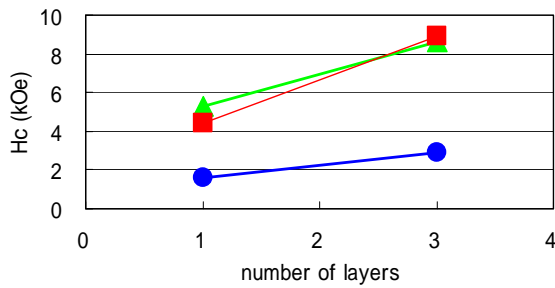


Fig. 3-3-40. Hysteresis loops of (5.0 nm-TiN / 1.4 nm-FePt) on TiN seed layers. Capping TiN layer was deposited with various conditions. The magnetic field was applied in the vertical direction at 300 K.

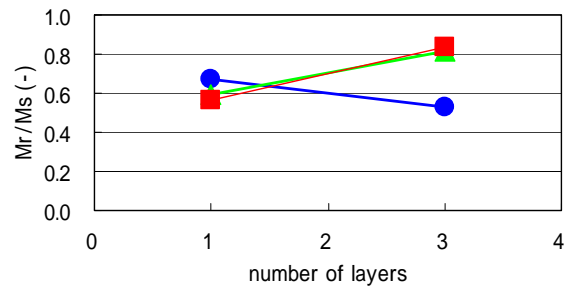
(a)



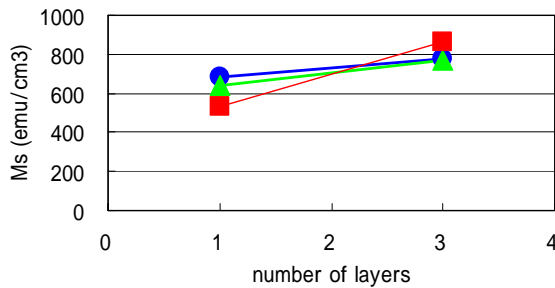
(b-1)



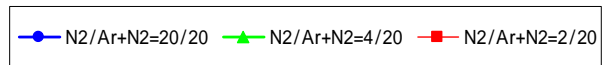
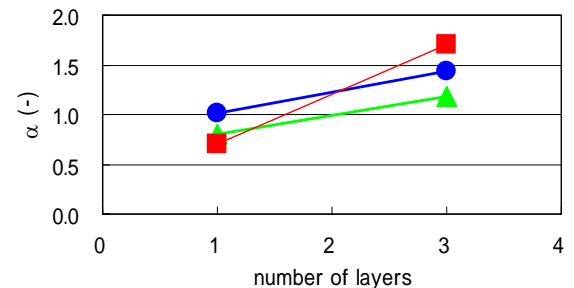
(b-3)



(b-2)



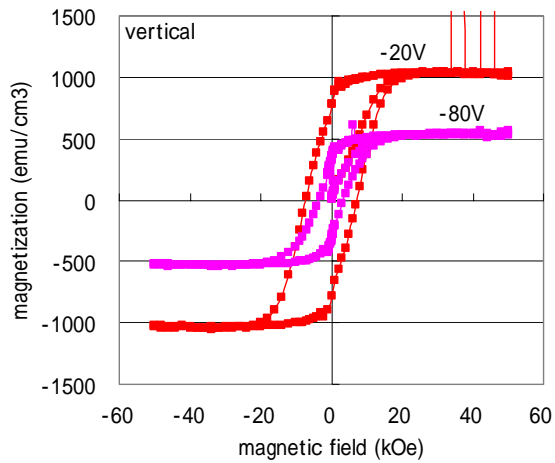
(b-4)



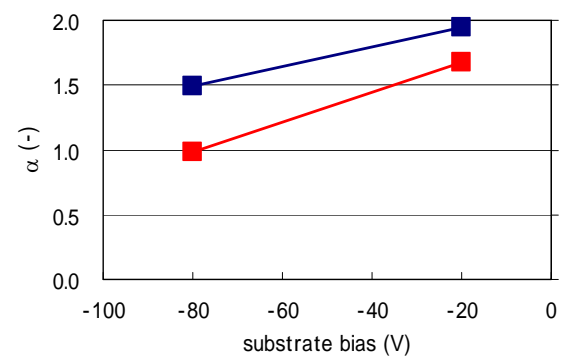
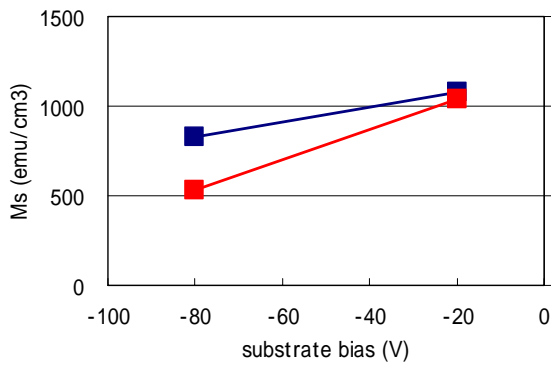
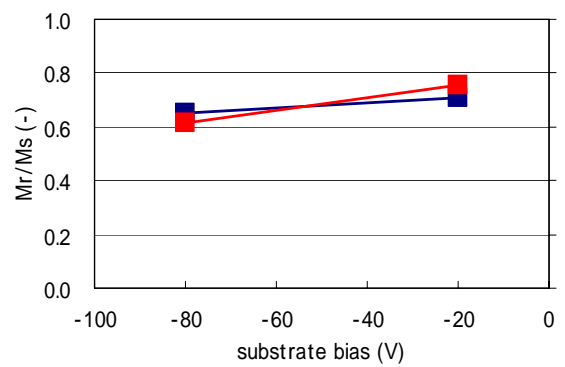
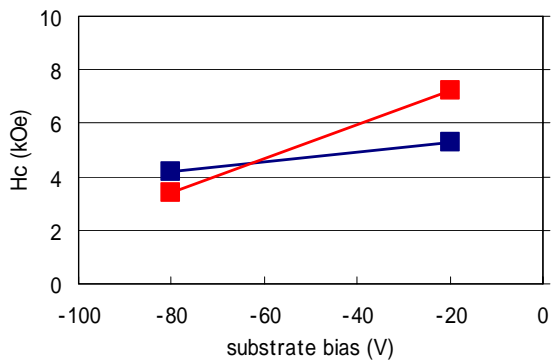
**Fig. 3-3-41. (a) Typical hysteresis loops of  $(\text{TiN} / 1.4 \text{ nm-FePt})_n$  on TiN seed layers for  $n=1$  and 3. (b) Magnetic properties of multilayer samples. The magnetic field was applied in the vertical direction at 300 K.**



(a)



(b)



—■— 600C —■— 700C

**Fig. 3-3-42. (a) Typical hysteresis loops of (TiN / 1.4 nm-FePt)<sub>3</sub> on TiN seed layers. Interlayer TiN was deposited with substrate DC bias of -20 V and -80V. (b) Substrate bias effect on the magnetic properties of multilayer samples. The magnetic field was applied in the vertical direction at 300 K.**

## 3.4 エピタキシャル リフトオフを用いた太陽電池用単結晶シリコン薄膜作製

### 3.4.1 太陽電池の現状と課題

#### 1. 結晶 Si 太陽電池の有効性

国内外で顕在化しつつあるエネルギー資源問題や地球環境問題に対応して太陽光発電の重要性は増しており、太陽光発電の利用拡大とエネルギー供給技術としての地位確立を目指したさらなる努力が必要になっている。日本に於いても、2030 年頃までに汎用電力並みの発電コストレベル（7 円/kWh 程度）を達成し、経済性の面で他のエネルギーとの競合を可能とすることを目標として設定している[1, 2]。Fig. 3-4-1 に住宅用太陽光発電システム価格の推移を示すが、火力発電に見合うシステム価格にするには、太陽電池の高性能化、製造プロセスの革新によるモジュールの低コスト化やシステム周辺機器・設置工事などの低コスト化、並びにモジュールを含むシステム機器の耐久性向上（長寿命化）などが重要である。

太陽電池を材料から分類すると、シリコン系、化合物半導体系、その他の 3 つに大別できる。実用化されている太陽電池の大部分はシリコン系であり、その中では、結晶構造面から、単結晶、多結晶、アモルファスの 3 つに分類される。単結晶シリコン系は単結晶の製造コストが高価であるが、変換効率が高く、理論効率は 30%を超えている。アモルファスシリコンは原料を水素化珪素のガスから製造できるため、高速製造が可能であり、コスト低減が期待できるが、変換効率の向上には限界がある。多結晶シリコンは変換効率とコスト面で見ると、単結晶シリコンとアモルファスシリコンの中間的な位置付けと考えられる。

現在、単結晶シリコン太陽電池は  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  のサイズで実用されている。変換効率もかなり高い。また、エネルギー回収年数が約 2 年であるのに対して、システム寿命が約 20 年であり、投入エネルギーの約 10 倍を回収することができることから、ライフサイクルアセスメント等による評価から、エネルギー・環境負荷の面では充分有効であることが示されている[2]。しかし、製造コストの低減が今後の大きな課題である。現在、結晶化を含めた原材料コストがモジュールコストのほぼ 1/2 を占める。この原材料価格を下げるための手法を考えると、

- (1) 原材料の純度をどこまで落とすことが出来るか、すなわち、不純物純度が  $10^{-2}$  程度である金属級シリコンをいかにして利用するか？
- (2) 高純度の原材料をどこまで有効利用することができるか、すなわち、不純物純度が  $10^{-9}$

以下である半導体級シリコンの規格外品の利用効率をいかに高めるか？

に分けられる。(1)に関しては、fig. 3-4-2 に示すような、金属級シリコンの塩化水素エッチングによるクロロシラン合成と、CVD によるクロロシランからの太陽電池発電層用結晶シリコン薄膜合成とを組み合わせた一貫合成プロセスの基礎研究がなされている[3]。(2)に関しては、現在の主流であるインゴットからの切り出しで作られるバルクシリコンの厚さを薄膜化するという試みがされている[4, 5, 6]が、ハンドリングできる基板厚さ、切り代分、および歩留まりを考えると、1枚あたり約 1,100  $\mu\text{m}$  程度のシリコンを消費している。一方で、単結晶シリコンの光吸収の観点からは、厚さ 100  $\mu\text{m}$  以上で変換効率は一定になることが知られており[7]、さらに光閉じこめ構造をとる場合には厚さ 20  $\mu\text{m}$  程度で充分変換効率を稼げるとされている[8]。すなわち、高純度シリコンの利用効率は 50 倍も上げられることが分かる。

そこで、薄膜プロセスでの、単結晶シリコンと同等な変換効率の得られる良好な結晶性を有する結晶シリコン薄膜の合成が望まれている。

## 2. 単結晶 Si 薄膜合成法

単結晶薄膜を合成する手法として、半導体デバイス分野では、エピタキシャル成長の研究が盛んで、特に化合物半導体では、GaAs, AlAs,  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  や InAs, InAs,  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  の様に、同属元素を入れ替えることで結晶構造が同一で格子定数もほぼ等しい構造を得られ易く、ELO (エピタキシャル リフト オフ)法による単結晶薄膜合成も研究されている[9]。しかしながら、これらの研究は、超高真空下で単結晶 Si 基板に Si や異種金属原子のビームを照射し単結晶を成長する手法である分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy, MBE)法等で行われており、更にナノ～サブマイクロメートルと非常に小さいサイズスケールが中心である。

基板温度が低い場合には非結晶層が体積されることになり、Molecular Beam Deposition, MBD と呼ぶが、MBD 方の特異な応用の一つに、横方向固相成長を用いた SOI (Si on Insulator) 構造の形成がある[10, 11, 12]。単結晶 Si 基板表面を被覆する  $\text{SiO}_2$  膜の一部を開口し、基板全面に MBD 法を用い清浄な条件下で非晶質 Si をたい積した後アニール (550~600°C)すると、固相成長は  $\text{SiO}_2$  開口部から縦方向に発生し、続いて  $\text{SiO}_2$  上で横方向に進行する。しかし、下地  $\text{SiO}_2$  膜が結晶成長の障害となり、ファセットが形成され、基板が(100)面の場合、横方向成長は{110}ファセット成長で進み、次いで{111}ファセット成長に変化し、さらにアニールを継続すると、非晶質 Si 内部から多結晶核が発生し横方向成長は 4~6  $\mu\text{m}$  で停止してしまう。

近年の SOI 技術としては、MOSFET への応用展開のための Si 膜厚が数十 nm のもの

から、自動車搭載用 IC、エアコンなどパワー制御 IC、(Micro-Electro-Mechanical Systems : MEMS)への応用展開のための Si 膜厚が数  $\mu\text{m}$  というものまでである。その形成方法を fig. 3-4-3 にまとめる。初期の SOI 技術としては、Si 基板と酸化膜付き Si 基板の張り合わせ技術があるが[13]、膜厚制御の問題が大きい。1978 年頃、NTT の泉により開発された Separation by implanted oxygen (SIMOX)は Si 基板に酸素イオン注入を行う方法であるが[14]、イオン注入ダメージが大きい。1991 年、フランス国立研究所 LETI の Bruel によって Smart Cut 法が開発された[15]。これは、酸化膜付き Si 基板に水素のイオン注入を行い熱処理すると水素イオンが集まり、Si のボンディングを切るようなターミネーションを構成し Si 中の同一深さのところにも小さな空洞をつくる。これをもう一枚の Si 基板と貼り合わせて軽く衝撃を与えると、全体が剥離するので Si 基板の表面を軽くエッチングして仕上げ、剥ぎ取ったもう一つの Si 基板は再度構成基板の 1 枚として使用するという方法である。酸素イオンに比べ、軽元素であるためイオン注入装置も非常に簡単というメリットがある。また、同じく 1991 年、Canon の米原により開発された Epitaxial Layer TRAN 技術 (ELTRAN) がある[16]。まず Si の表面に小さな穴をあけて、陽極化成で多孔質化する。最表面の Si を結晶構造の情報源として Epitaxial 成長させることにより Si 層を形成させ、その上に酸化膜を構成して、もう 1 枚と貼り合わせ、多孔質部分をウォータージェットで剥離し、軽くエッチングして仕上げるということで SOI 構造ができて上がる。しかし、ポラス Si を介しているため、格子欠陥が発生しやすいという問題がある。

これらの技術を太陽電池用結晶 Si の合成に応用しようとする、張り合わせ技術、SIMOX や Smart Cut 法は、Si 基板 1 枚から 1 枚しか合成されないため、Si 原材料を無駄にしてしまう。また、ELTRAN は、工程が煩雑という問題がある。また、SIMOX、Smart Cut 法、ELTRAN といった技術は主に半導体用の薄膜 SOI 技術への応用が主である。

### 3. 既存の太陽電池用薄膜 Si の製造方法

太陽電池用結晶 Si の薄膜形成プロセスで有望視されているものに、三菱電機の VEST (The Via-hole Etching for the Separation of Thin Films)プロセス[17, 18]がある。この方法では、fig. 3-4-4 (a)に示すように、結晶 Si 基板上に  $\text{SiO}_2$  薄膜、多結晶 Si 薄膜、 $\text{SiO}_2$  薄膜を成膜し、高温帯をスキャンングすることにより多結晶 Si 薄膜を熔融再結晶化 (Zone Melting Recrystallization, ZMR)し、結晶粒を面内方向に成長させる。その後表面の  $\text{SiO}_2$  をエッチング除去し、CVD 法によるエピタキシャル成長で目的膜厚まで Si を成長させ、表面のテクスチャ構造や配線用の via hole を形成した後、via hole を介して結晶 Si 薄膜と結晶 Si 基板間の  $\text{SiO}_2$  をエッチング除去することにより、結晶 Si 薄膜を分離し、結晶 Si 基板は再度構成基板

の1枚として使用するということのものである。しかし、Si 融点 (1410 °C)近傍まで昇温する溶融再結晶化過程で結晶 Si 基板が劣化し、高価な Si 基板の繰り返し利用が困難であること、形成された結晶 Si 薄膜が結晶欠陥を多く含み、変換効率が期待するほど得られないといった問題を抱えており、実用化には至っていない。

いくつかの Layer Transfer Process も検討されており、単結晶 Si 薄膜や大粒径多結晶 Si 薄膜が形成されている[7, 8, 19, 20]。その一つに、ポーラス Si 剥離法単結晶薄膜形成プロセスがある。この方法では、fig. 3-4-4 (b)に示すように、結晶 Si 基板上にテクスチャ構造を形成した後、陽極化成で多孔質化し、Si をエピタキシャル成長させ SOI 基板を作成し、CVD 法によるエピタキシャル成長で目的膜厚まで Si を成長させ、多孔質部分から剥離する。先に述べた薄膜 SOI 技術である ELTRAN を応用した厚膜化技術と言える。工程が煩雑ではあるが、現在の太陽電池用結晶 Si 薄膜形成プロセスの主流である。

しかし、これらの技術も決め手に欠けるのが現状である。そのため、従来法とは異なる原理に基づくプロセスの開発が望まれている。

#### 4. エピタキシャル リフト オフプロセス

そこで、単結晶シリコン薄膜を合成する新しい低コストプロセスとして、エピタキシャル成長を応用する。Fig. 3-4-4 (c)に、本プロセスを簡単に示すが、単結晶 Si (100) 基板に Si 異方性エッチングを用いて via-hole とテクスチャ構造を作り込み、化学的な性質の異なる中間層を介してシリコン薄膜を気相エピタキシャル成長させ、中間層を化学的にエッチング除去することにより、シリコン薄膜の単離、基板の回収・再利用を目指すプロセスである。この方法は、fig. 3-4-4 (a)に示した溶融再結晶化 (1410 °C) を利用した VEST プロセスと比較し、プロセスの簡略化、数 100 °C の低温化とそれによる基板劣化の解決、更に単結晶シリコン基板を複写することによる結晶性の向上も期待できる。

本研究では、Si を対象に、より低コストプロセスである CVD 法およびスパッタ法で、数桁大きい数 10 ~ 数 100  $\mu\text{m}$  サイズスケールで、三層エピタキシャル成長および中間層エッチングによる単結晶薄膜の単離を研究する。中間層としては、金属シリサイド等のヘテロエピタキシャル成長や高濃度ドーパントシリコンのホモエピタキシャル成長が考えられるが、ここでは、ヘテロエピタキシャル層の候補を、物性を考慮せず、構造制御の容易さのみ考慮すればよいため、比較的高温でも安定で、格子不整合の小さく、HF による Si との選択エッチングが可能な  $\text{CoSi}_2$  を選び、実験的検討を行うこととした。

#### 3.4.2 目的

汎用性のある装置を用いて、上記エピタキシャル リフト オフプロセスの構築を検討するために必要は要素技術に

- (1) 高変換効率を達成するための基板作成技術
- (2) 中間層  $\text{CoSi}_2$  の形成技術
- (3) 発電層単結晶 Si 膜の形成技術
- (4) 発電層の回収のための中間層エッチング技術と基板の再利用技術

が挙げられる。まずは、これらの要素技術を確立し、それらを組み合わせて、実際に数  $\text{mm}^2$  程度の発電層用 Si 薄膜合成を達成させることによりエピタキシャル リフト オフプロセスのフィージビリティチェックを行うことを目的とした。

### 3.4.3 要素技術

#### 1. Si (100)基板へのリフトオフプロセス用 via hole とテクスチャ構造の作製

Si は波長 400 ~ 1100 nm 領域で 6.00 ~ 3.50 の大きな屈折率をもつので、短波長域で 54%、長波長域で 34%の反射損失がある。この反射損失を減らすために、屈折率の異なる透明材料で反射防止膜を形成する。しかし、通常の太陽電池セルの受光面は平坦な鏡面であるため、反射防止膜だけでは幾分かの反射は避けられない。Si (100)面上に (111)面の微少四面体のピラミッド群で構成されるテクスチャ構造では、あるピラミッドの面で下方に反射した光が他のピラミッドに入射していく多重反射が活用できるので、全体として反射が低減する。さらに、Si 内に入射する光は屈折を受け、長い距離を進むので、拡散距離の増加分だけ吸収係数が増加するという利点もある。Fig. 3-4-5 に各種処理を施した Si の反射特性を示すが[21]、表面にテクスチャ構造を施し、反射防止膜をつけた太陽電池は反射がほとんどないことが分かっている。

一方で、Si 基板と発電層 Si の分離の際に、中間層  $\text{CoSi}_2$  をエッチングする必要があるが、数 100 mm 角にもなる太陽電池用薄膜を側面からエッチングするのは製造上現実的ではない。そのため、Si 基板にエッチング用の via hole を開けておく必要がある。

テクスチャ構造とエッチング用 via hole を同時に形成するために、フォトリソグラフィと Si の異方性エッチングの技術を用いるプロセスを検討した。まず、フォトマスクとして、fig. 3-4-6 に示すような 1 mm 間隔でエッチング用 via hole パターンを用意し、両面に 1  $\mu\text{m}$  熱酸化膜した Si (100)基板の片側（裏面）にパターンを露光し、その後表面全面にレジストを塗布する。裏面の  $\text{SiO}_2$  を BHF でエッチングし、 $\text{SiO}_2$  パターンをマスクとしてヒドラジン・

1 水和物溶液を 80 °C に保って基板を浸し、via hole が基板を完全に貫通するまでエッチングする。表面の酸化膜のみ BHF で剥離し、ヒドラジン・1 水和物溶液を 80 °C に保って基板を 10 min. 浸すと、表面にテクスチャ構造が形成され、最後に、裏面の酸化膜を BHF で剥離すると、via hole 付きテクスチャ Si 基板が完成する。Via hole のみを開けた Si (100)基板の光学顕微鏡写真を fig. 3-4-7 に示す。

## 2. 汎用スパッタ装置を用いた Si 基板上への中間層 $\text{CoSi}_2$ エピタキシャル成長

シリサイドのヘテロエピタキシャル結晶成長の手法として、一旦、薄膜を形成してから固相反応で成長させる固相エピタキシャル成長と、気相から直接エピタキシャル層を形成する気相エピタキシャル成長とがある。

### (1) 固相エピタキシャル成長

半導体デバイスプロセスでは、1990 年代になってから高速ロジックデバイスのゲート電極、ソース・ドレイン電極に  $\text{CoSi}_2$  が用いられるようになり[22]、Co/Ti 積層構造の固相成長が研究されてきた[23, 24, 25, 26, 27]。TiSi<sub>x</sub> 形成は  $\text{CoSi}_x$  形成より高温でしか起きず、 $\text{CoSi}_2$  が形成されるのに充分高温になってから Co-Ti-Si 混合層を介して反応が進行し、 $\text{CoSi}_2$  がエピタキシャル成長すると考えられている[28, 29, 30]。さらに、Ti の強い還元力により、Si 基板表面の酸化層除去の効果もあるとされている。このような Ti 中間層によって固相成長を制御し、シリサイド化を制御する手法をまずは検討した。

Si (100)基板を HF 溶液(HF:H<sub>2</sub>O=1:50)で前処理し、水素終端表面を用意して、すぐに背圧約  $6 \times 10^{-6}$  Pa のスパッタ装置に導入した。Ti (5nm, 10nm or 20nm)、Co (10nm, 30nm or 100nm)をマグネトロンスパッタ装置で連続成膜したのち、急速熱アニール (Rapid Thermal Annealing, RTA) を真空中( $4 \times 10^{-2}$  Pa)で 600 °C から 1100 °C で 10 sec. ~ 10,000 sec.行い、アニール後の膜構造を X 線回折装置(XRD)、電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)、電界放射型透過型電子顕微鏡(FE-TEM)で評価した。

アニール後のサンプルの XRD 結果の代表例として、Co (30 nm) / Ti (5 nm) / Si(100) 基板を 800 °C でアニールした際のアニール時間依存性を fig. 3-4-8 に示す。アニール時間が 100 sec.を超えると、 $\text{CoSi}_2$  (200)のピークのみが見られ、ヘテロエピタキシャル成長していることが確認できた。また、同一サンプルのアニール温度依存性 (アニール時間 10 sec.) を fig. 3-4-9 に示すが、600 °C ではメタル Co ピークのみであるが、700 °C では  $\text{CoSi}$  のピークが、900 °C 以上で  $\text{CoSi}_2$  (200)のピークのみが見られた。さらに、Co (30 nm) / Ti (x nm) / Si (100) 基板における中間層 Ti 膜厚 x を 5 nm, 10 nm, 50 nm として 900 °C, 100 sec. アニールする

と、fig. 3-4-10 に示すとおり、Ti 膜厚 5 nm より 10 nm の方が  $\text{CoSi}_2$  (200) ピーク強度と Si 基板起因ピーク強度の比が大きくなっており、CoSi ピークも消滅しており、より完全なエピタキシャル  $\text{CoSi}_2$  が得られたことが分かった。これは、Ti 膜厚が 5 nm のとき、この装置では完全な連続膜でないため Co/Si 構造となっている部分があり、Co と Si の直接反応では、低温側から  $\text{Co}_2\text{Si}$  CoSi  $\text{CoSi}_2$  が形成され、他の相を介しての  $\text{CoSi}_2$  が形成される場合にはエピタキシャル成長しにくい[29, 30, 31]からと考えられる。一方、Ti 膜厚 50 nm では多結晶  $\text{CoSi}_2$  が得られており、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  のピークも検出された。Ti 膜厚が薄いときには、中間層がアモルファス TiSi として存在するのに対し、Ti 膜厚 50 nm では Ti 中間層が多結晶 TiSi となり[32]、TiSi 粒界を介しての Co/Si 拡散があるからと考えられる。アニール条件をマトリックス的に振った実験から、Co 膜厚 10 nm および 30 nm におけるエピタキシャル成長の時定数を求めた結果を Table 3-4-1 に示す。時定数は Co 膜厚の 2 乗に比例しており、反応過程は拡散律速（時定数が拡散距離の 2 乗に比例）であると考えられる。一方、Co 膜厚 100 nm では、反応の時定数については同様の傾向を示すが、十分な反応時間経過後にもエピタキシャル成長は認められない。また、アニール温度 600 °C では、シリサイド化の反応が遅く、700 °C 以上の時と大きく現象が異なり、長時間で CoSi および  $\text{CoSi}_2$  の多結晶ピークが見られる。反応が遅い場合には充分時間が経過してもエピタキシャル成長は起きないことを示している。すなわち、エピタキシャル成長は Co 膜厚 30 nm まで実現できたが、Co, Si,  $\text{CoSi}_2$  の比重がそれぞれ 8.788, 2.329, 4.954 g/cm<sup>3</sup> なので、 $\text{CoSi}_2$  層の膜厚に換算すると、元の Co 層の膜厚の 3.47 倍、すなわち、膜厚で約 100 nm となる。

このことを踏まえて、700 °C ~ 900 °C でのシリサイド化反応の定性的な説明を fig. 3-4-11 を用いて試みる。反応初期にはアモルファス TiSi 層が拡散抵抗となり Si 中の Co 濃度は低く抑えられているため Si 基板にエピタキシャル  $\text{CoSi}_2$  層が形成される。反応の進行に伴い、 $\text{CoSi}_x$  の膜厚が増大し、拡散抵抗層は TiSi 層ではなく、 $\text{CoSi}_x$  層となる。Co 膜厚が薄い際には、Co / Si 比が 1 / 2 以下で反応が終結し、エピタキシャル  $\text{CoSi}_2$  が成長する。しかし、Co 膜厚が厚いと、拡散抵抗層の  $\text{CoSi}_x$  の膜厚も厚くなり、その結果、Co が Si 基板に到達する前に Co / Si 比が 1 / 2 以上の高濃度層が形成されることが考えられる。この濃度条件では CoSi が安定相となるが CoSi は Si に対してエピタキシャル成長し得ないため、CoSi 多結晶層が形成される。その後、Co のさらなる基板側への拡散により Co / Si 比が低下しても、他の相を介しての  $\text{CoSi}_2$  形成となるため、多結晶・非配向の  $\text{CoSi}_2$  となると考えられる。LSI 分野における既往の研究では Co 膜厚が薄い条件下で反応が充分終結するする反応時間で検討がなされてきたが、ここでは、Co 膜厚が厚いこと、アニール時間が 10 sec. という短時間から 10000 sec. という長時間までオーダーを変えて実験を行ったため、シリサイド化の速度課程を観察する事が出来たと言える。



Co (30 nm) / Ti (10 nm) / Si(100)基板を 900 °C, 100 sec.アニールしたサンプルの断面 TEM 写真を fig. 3-4-12 に示す。この写真から、Si 基板上に約 100 nm の  $\text{CoSi}_2$  層が原子レベルで連続して形成されており、ヘテロエピタキシャル成長していることが分かる。さらにその上に不連続な非晶質層が形成されており、これは Co-Ti-Si 混合層であると考えられる。

この Co-Ti-Si 混合層が平滑でない、形成された  $\text{CoSi}_2$  エピタキシャル層の表面も平滑でなくなるため、改善を施す必要がある。成膜時にキャップ層として TiN を連続成膜させ、TiN (nm) / Co (30 nm) / Ti (10 nm) / Si(100)基板を作成し、アニールすると、fig. 3-4-13 に示すように、平滑な  $\text{CoSi}_2$  層が得られる事も確認した。

以上をまとめると、Co / Ti / Si (100)構造の RTA による  $\text{CoSi}_2$  / Si ヘテロエピタキシャル技術の確立を行う事ができ、また、アニール温度、Co 膜厚条件に対する Co の固相拡散の時定数を導くことができた。

## (2) 気相エピタキシャル成長

上述のように、 $\text{CoSi}_2$  のエピタキシャル成長には、 $\text{CoSi}_2$  層中を Co が充分拡散出来る程度にゆっくりと Co を供給することがポイントであることが分かったため、通常のスパッタ装置であっても Si 基板を加熱した状態で Co をゆっくり供給することでエピタキシャル成長出来る可能性がある。そこで、これを実験的に検討した。この技術により、固相成長法で形成された  $\text{CoSi}_2$  / Si ヘテロエピタキシャル構造の場合に比べ、その後の Si /  $\text{CoSi}_2$  / Si ダブルヘテロエピタキシャル構造形成の際に、表面の Co-Ti-Si-O 層の除去プロセスを考慮しなくてすむようになる。

実験は、高真空マグネトロンスパッタ装置 (ULVAC 社製, MPS-2000-HC2S, 背圧 $< 1 \times 10^{-6}$ Pa) を用いて行った (fig. 3-4-14)。HF 処理した 2 インチ Si (100)基板に、基板温度 700 °C および 800 °C で、スパッタレート(0.0063 ~ 0.125 nm / s)をパラメータとして、Co (10, 30 nm) を DC マグネトロンスパッタ装置で成膜した。形成された  $\text{CoSi}_2$  の結晶性および均一性を XRD、SEM、TEM により評価した。Fig. 3-4-15 に Co 膜厚 30nm 相当を成膜したサンプルの XRD スペクトルを示す。固相成長法 Co / Ti / Si の RTA 実験から求めた時定数は、700 °C および 800 °C でそれぞれ 1000 sec.、100sec.であるが、それ以下の短時間に Co を供給すると  $\text{CoSi}_2$  (200)ピーク強度は小さいのに対し、それ以上の時間をかけてゆっくりと Co を供給すると  $\text{CoSi}_2$  (200)ピーク強度は大きくなり、エピタキシャル成長することが分かる。Fig. 3-4-16 に膜厚 30 nm の Co を基板温度 800 °C、スパッタレート 0.0125nm (成膜時間 2400 sec.) および 0.0625 nm(成膜時間 480 sec.)で成膜したサンプルの断面 TEM 写真を示すが、時定数よりも長時間かけて Co を供給すると、ピットが形成されており、これは  $\text{CoSi}_2$  / Si ヘテロエピタキシャル界面での  $\text{CoSi}_2$  (111)ファセット形成によるものであることが格子像か

ら明らかである。

さて、Si / CoSi<sub>2</sub> / Si (111)ダブルヘテロエピタキシャル成長について MBE 技術により検討されている研究例がある[33]。ここで気相エピタキシャル成長により得られた CoSi<sub>2</sub>表面も清浄面であるため、引き続き上部 Si 薄膜を成膜できる。直接、クロロシランを用いた CVD を行ったところ、ウィスカーが形成されてしまった。これは、Co が触媒として働いたことが原因と考えられる。しかし、発電層として必要な数 10 μm の Si をスパッタで成膜するのは、成膜速度の観点から現実的ではない。そこで、クロロシランを原料に熱 CVD 法で Si を成膜する前に、CoSi<sub>2</sub>上に数 10 nm の Si をエピタキシャル成長させることにした。予備実験として、HF 処理した Si (100)基板の上に Si を RF マグネトロンスパッタで成膜し、Si がホモエピタキシャル成長する成膜条件を基板温度 600 °C と求め、成膜速度は放電電力 200W のとき 1.9 nm / min.と求めた。平滑な表面が得られる条件で作成した CoSi<sub>2</sub>表面上に、Si を 600 °C で連続成膜した。そのサンプルの断面 TEM 写真を fig. 3-4-17 に示すが、上部 Si に一部不連続な部分が形成されるものの、ほぼ狙い通りの膜厚で、Si 50 nm / CoSi<sub>2</sub> 37 nm / Si (100)基板の 3 層ヘテロエピタキシャル構造が実現された。Si 薄膜中に双相が観察されるが、これはダングリングボンドを生じる欠陥ではないため、太陽電池用途では問題が少ないとされており[21]、さらに Si 膜の上部に行くほど、双相が消滅することが分かった。

### 3. 発電層用の単結晶 Si 層形成

#### (1) トリクロロシランを原料ガスに用いた常圧 CVD による上部 Si の厚膜化

スパッタ成膜で作成した Si / CoSi<sub>2</sub> / Si の三層ヘテロエピタキシャル構造の上部 Si 膜厚の増大を、円管型常圧熱 CVD 装置で、水素雰囲気中で還元処理を行った後、水素希釈トリクロロシランを原料に行った[34]。成膜条件を table 3-4-2 に示す。

1200 °C で厚膜化したサンプル断面 FE-SEM 写真を fig. 3-4-18 に示すが、上部 Si に不連続点がなくなり、平滑な Si 連続膜が約 20 μm まで成長していることが分かる。また、fig. 3-4-19 に示す XRD の out of plane および in plane 測定結果から、Si は out of plane に(400)配向で、in-plane では(220)面の 4 回対称ピークが 1 組だけ存在することがわかり、これらの結果は Si が(100)配向の単結晶であることを示している。また、このサンプルを FIB 加工により断面 TEM 観察した像を fig. 3-4-20 に示す。この写真から上部の Si は 18 μm まで厚膜化されており、電子線回折パターンからもエピタキシャル成長で単結晶が形成されていることがわかる。双相が含まれているが、膜上部に行くほど、その数密度が低下していることもわかる。一方、CoSi<sub>2</sub>層については、凝集が起こっており、不連続膜になっているものの、電子線回折パターンから単結晶であることが分かる。イオンミリング加工により、より詳細な断

面 TEM 観察を行った結果を fig. 3-4-21 に示すが、凝集した  $\text{CoSi}_2$  は、 $\{111\}$ 面 で囲まれており、周囲の Si とエピタキシャルな関係を保っていることが分かった。 $\text{CoSi}_2$  の結晶構造では、 $(111)$ 面は表面エネルギーが最小となる面であり、 $(100)$ 面の表面エネルギーは $(111)$ のその 1.43 倍であることが分かっており[35]、また、 $\text{CoSi}_2 / \text{Si}$  界面において、 $(111)$ 界面が最も安定であることも分かっている[36]。このことは、高温での Si 成膜プロセスにより観察された  $\text{CoSi}_2$  の凝集が自発形成されたものであることを理解させる。なお、上部 Si 層への Co 不純物濃度を確認するために、EDX 分析を行った結果を fig. 3-4-22 にまとめる。Co は凝集された  $\text{CoSi}_2$  部分でのみ検出され、上部 Si 層では検出されなかった。ただし、10 % 以上の変換効率を得るために必要な不純物レベルは Co の場合 1 ppm 以下である[37]。これは EDX 分析では検出限界以下であるため、SIMS 分析を行いより詳細な検討をする必要がある。

さて、 $\text{CoSi}_2$  層が凝集してしまうと、この層の選択エッチングにより基板と上部 Si 層を分離できなくなる。そこで、成膜温度を下げることで凝集抑制を試みた。成膜温度と  $\text{CoSi}_2$  層の形状、および、上部 Si 層の結晶性について table 3-4-3 にまとめるが、 $\text{CoSi}_2$  層は、成膜温度  $1200^\circ\text{C}$  では粒子となっており、 $1100^\circ\text{C}$  でも不連続化がはじまっていることが分かる。一方で、 $1000^\circ\text{C}$  では  $\text{CoSi}_2$  層は連続膜を保っているが、上部 Si がエピタキシャル成長せず、多結晶になってしまっている。

## (2) $\text{CoSi}_2$ 層の耐熱実験

上述のように  $\text{CoSi}_2$  層は上部 Si 成膜時に凝集してしまうことが分かった。そこで、凝集の過程を直接観察するために、Si 50 nm /  $\text{CoSi}_2$  37 nm / Si 基板の 3 層ヘテロエピタキシャル構造サンプルを RTA 装置にて  $\text{H}_2$  雰囲気中 (10 torr) でアニールし、断面 SEM 観察を行った。

アニール温度を振って、1000 sec. アニールしたサンプルの断面 SEM 写真を fig. 3-4-23 に示すが、Si (100)基板を用いた場合、 $800^\circ\text{C}$  の段階で既に、上部 Si の表面が荒れ始め温度上昇とともにその荒れ具合が大きくなる。 $\text{CoSi}_2$  の凝集は始まっていないが、サンプル表面に表出しはじめている。 $1000^\circ\text{C}$  では  $\text{CoSi}_2$  層の凝集が始まり、 $1100^\circ\text{C}$  では  $\text{CoSi}_2$  層の凝集は更に進行する。これらのことを考え合わせて  $\text{CoSi}_2$  の凝集過程を模式図として表すと fig. 3-4-24 のようになる。一方、Si (111)基板を用いた場合、 $1100^\circ\text{C}$  であっても、上部 Si は平滑であり、 $\text{CoSi}_2$  も凝集することはなかった。これも、Si 結晶構造においても、 $\text{CoSi}_2$  結晶構造においても、 $(111)$ 面は表面エネルギーが最小となる面であること、また、 $\text{CoSi}_2 / \text{Si}$  界面において、 $(111)$ 界面は最も安定であることによる現象と言える。

## (3) ジクロロシランを反応ガスに用いた減圧 CVD による上部 Si の厚膜

エピタキシーを低温下するため、円管型減圧熱 CVD 装置で、水素雰囲気中で還元処理を

行った後、水素希釈ジクロロシランを原料に行った。はじめに、単結晶 Si 基板上へ Si がホモエピタキシャル成長する成膜条件を求めた。成膜条件を table 3-4-4 に示す。基板として B が高濃度ドーパされた  $0.0001 \Omega$  の Si (100)基板を用い、評価は膜の結晶性については XRD を用いて、膜の欠陥については HF / HNO<sub>3</sub> / CH<sub>3</sub>COOH による dash etching を 1 min. 施した後の FE-SEM 観察を用いて行った。Fig. 3-4-25 に XRD スペクトルを示すが、単結晶 Si 基板上へ成膜温度 900 °C および 1000 °C で成膜した膜においては、Si (100)起因のピークのみが検出された。しかし、断面 SEM 観察の結果より、成膜温度 900 °C では多数の双相が膜中に存在し、成膜温度を 1000 °C にすると双相は観察されず、膜質のよい単結晶 Si 膜が得られることが分かった。

そこで、スパッタ成膜で作成した Si / CoSi<sub>2</sub> / Si の三層ヘテロエピタキシャル構造の上に、1000 °C で上部 Si を成膜したサンプルの断面 SEM 写真を fig. 3-4-26 に示す。Si (100)基板を用いた際には、CoSi<sub>2</sub> は凝集し、不連続膜化しているが、クロロシランを用いた成膜時よりは凝集の度合いが改善されている。一方、Si (111)基板を用いた際には、連続膜を保っていることが分かる。これは、(111)基板を用いた場合、Si / CoSi<sub>2</sub> / Si 三層ヘテロエピタキシャル構造が、元々安定な{111}界面で構成されているためと考えられ、CoSi<sub>2</sub> の耐熱実験の結果とよい一致を見せた。

#### 4. 中間層 CoSi<sub>2</sub> 層のエッチング技術

発電層 Si 膜を支持基板である単結晶 Si 基板から剥離するためには、中間層の CoSi<sub>2</sub> を選択的にエッチング除去できる必要がある。CoSi<sub>2</sub> は HF でエッチングされるが、CoSi<sub>2</sub> 100 nm / Si (100)ヘテロエピタキシャル構造のベタ膜と、HF 処理により自然酸化膜を除去した Si (100)基板の、5wt.% HF 水溶液でのエッチングデータを求めたところ、CoSi<sub>2</sub> は 130 nm / min.、Si 基板は 0.02 nm / min. (測定限界)以下で、十分な選択比を得られることがわかった。このことより、発電層 Si 薄膜を分離し、単結晶 Si 基板を回収できると考えらえる。

#### 5. 基板の再利用

回収できた単結晶 Si 基板は、再利用できる必要がある。再利用の可能性を擬似的に検討するために、Si (100)基板の上に CoSi<sub>2</sub> をスパッタにより 37 nm 気相エピタキシャル成長させ、5wt.% HF 水溶液により CoSi<sub>2</sub> を全面剥離し、再度 CoSi<sub>2</sub> をスパッタにより 37 nm 気相エピタキシャル成長させた。Fig. 3-4-27 に示すとおり、XRD の結果から、2 度目の成膜でも CoSi<sub>2</sub> のエピタキシャル成長が確認できた。従って、エピタキシャルリフトオフプロセスによ

る基板の再利用は可能であると考えられる。しかし、太陽電池セルのコストダウンのためには、出来る限り多くの回数基板を再利用できることが必須となるが、その点については未検討である。

### 3.4.4 エピタキシャル リフトオフ プロセスの実証

#### 1. 太陽電池作製用シリコン基板への成膜プロセスの実証

要素技術 1 と 2 の組み合わせの検証をまず行った。テクスチャ構造と中間層エッチングのための via hole を形成した Si (100)基板を HF 処理し、速やかに高真空マグネトロンスパッタ装置 (ULVAC 社製, MPS-2000-HC2S)に導入し、要素技術 3.4.3 で求めた中間層  $\text{CoSi}_2$  形成の最適条件で Co を 10 nm 成膜した。なお、最適条件とは、基板温度  $800^\circ\text{C}$ 、スパッタレート  $0.125\text{ nm/sec}$  (DC power = 200W)である。引き続き上部 Si 薄膜 50 nm を、基板温度  $600^\circ\text{C}$ 、RF power=200W で成膜した。このときの断面 FE-SEM 写真を fig. 3-4-28 に示す。このサンプルでは Si 基板に一部テクスチャ構造の抜けが存在し (100)面が残るものの、{111}面に覆われたピラミッド状のテクスチャ構造が形成されていることが分かる。(100)面と{111}面で覆われた部分をより詳細に観察すると、 $\text{CoSi}_2$  および Si とともに連続膜となっており、さらに(100)面上よりも{111}面上において  $\text{CoSi}_2$  層がより平滑であることが確認でき、また、 $\text{CoSi}_2$  薄膜と Si 薄膜の膜厚は元々の基板面が残っている部分よりもピラミッド型のテクスチャ構造部分のほうが若干薄いことも確認できた。これはテクスチャ部分は単位フラックス量当たりの基板面積が(111)面と(100)面のなす角度分( $55\text{ deg}$ )だけ広いためである。

以上、基板加熱スパッタ法により Co と Si を連続成膜することで、テクスチャ構造と中間層エッチングのための via hole を形成した Si (100)基板上に Si 50 nm /  $\text{CoSi}_2$  37 nm / Si 基板の三層ヘテロエピタキシャル構造を作成することに成功した。

#### 2. Si(111) 基板を用いてのリフトオフプロセスの実証

要素技術 2、3、4 の組み合わせの検証を次に行った。中間層の凝集を避けるために、ここでは Si (111)基板を用いた。Si (111)基板に Si 50 nm /  $\text{CoSi}_2$  37 nm / Si の三層ヘテロエピタキシャル構造をスパッタで作成し、その後ジクロロシランを原料ガスとして  $1000^\circ\text{C}$  で Si を成膜した。これを幅 2mm の短冊状にしたものを BHF エッチング液に 1 時間浸し、 $\text{CoSi}_2$  を側面からエッチングしたサンプルの断面 FE-SEM 写真を fig. 3-4-29 に示す。CVD の際、サンプルが反応ガスの供給律速になってしまう位置に置かれていたため、Si の膜厚が 250 nm

程度とかなり薄膜である。また、エッチング液として HF に緩衝剤を添加した BHF を用いたため、 $\text{CoSi}_2$  のエッチングレートは期待ほどには得られていない。しかし、Si 基板、上部 Si 薄膜の破断面 (写真右側) が揃ったまま、 $\text{CoSi}_2$  層のみが選択的にエッチングされている様子が確認できた。

以上、発電層用 Si 成膜後に中間層  $\text{CoSi}_2$  層をエッチングすると、十分な選択比で  $\text{CoSi}_2$  のみをエッチングすることに成功した。

### 3. via hole からのリフトオフプロセスの実証

最後に要素技術 1、2、3、4 をすべて組み合わせたの検証を行った。ただし、基板としてはテクスチャ構造の作り込みは省略し、エッチング用 via hole のみを形成させた Si (100) 基板を用いた。基板に発電層用 Si 成膜まで含めた三層ヘテロエピタキシーを行い、ガラス基板 (corning 7075) にエポキシ樹脂 (G2) で張り合わせた後、via hole を介して  $\text{CoSi}_2$  のエッチングを試みたところ、ガラス基板と樹脂側が剥がれてしまった。しかし、樹脂上に数 mm の Si 膜の破片を回収することができた。その回収された側の光学顕微鏡写真を fig. 3-4-30 に、raman 分光 (NRS1100 型) によるスペクトルを fig. 3-4-31 に示す。支持基板がないため回収した膜がシュリンクしてしまっているが、単結晶 Si に起因するピークのみが検出された。

以上、 $\text{CoSi}_2$  を中間層として用いた三層ヘテロエピタキシャル構造で、中間層を選択エッチングすることで上部 Si 薄膜と構成基板である Si 基板の分離に部分的に成功した。

#### 3.4.5 課題

このプロセスを太陽電池用単結晶 Si 薄膜作製に適応した場合の課題を以下に挙げる。

まず、プロセス上の課題として、実験室レベルでのフィージビリティチェックの目標としていた 1 cm の Si 単離に成功していない点が挙げられる。これは要素プロセス的には問題がないことが確認できているので、エッチングレートの高速化および面内均一性に着目したエッチング液の濃度、液温度の最適化とエッチング用ビアホールパターン密度の最適化を検討する必要がある。また、今回は、貼り合わせ基板としてガラス基板は耐薬品性に問題があった。ビアホールが 1 mm 間隔の場合、 $\text{CoSi}_2$  層エッチングレートがエッチング液の拡散律速にはならず膜同等のレートが保たれることは、 $\text{H}_2\text{O}$  と HF の拡散過程を解くことにより定量的に確認した。そのため、要素プロセスで求めた 130 nm/min という中間層のエッチングレートを適応すると、貼り合わせ基板が HF に浸されているのは 60-70 h 程度となり、ガラス基板の耐薬品性が問題となる。従ってエッチングレートの改善と同時に、ガラス基板をポリ

マー等によって被覆して HF 耐性を向上させる必要がある。なお、あらかじめ支持基板に作り込んだテクスチャ構造が作製された Si 薄膜に転写されたままりフトオフ可能であるかについては未検討である。

次に、単離された膜の構造の課題として、結晶欠陥の評価が挙げられる。結晶中に粒界が存在するとその界面にダングリングボンドが現れる。この電子は非常に活性が高いため多くの場合それらは禁止帯に相当するエネルギーをもつ電子状態となり、少数キャリアの寿命を著しく短くする。また、不純物が析出したり結晶粒界にひずみが導入されたりするため禁止帯幅が変化し、さらにこの電子状態がイオン化された状態となり空間電荷を形成すると Si のバンドが影響を受けてバリアを形成し多数キャリアに対して移動度を減少させる。作製した単結晶 Si 薄膜の断面 TEM 観察より、成膜初期には多数の双晶が観察された。双晶や積層欠陥は不活性であるため光電特性には影響を与えないと考えられているが、双晶関係からわずかにはずれた粒界、転位が密集している亜粒界は光電特性に影響を与えられられる。Si 薄膜中の不純物濃度についても課題として挙げられる。Si 中に深い準位をつくるライフタイムキラーと呼ばれる重金属は fig. 3-4-32 に示すように許容される濃度に制限があり[37]、Co の許容量は 20 ppb 以下にする必要がある。しかし、Si 成膜中に Co が発電層 Si 層へ拡散することは充分あり得る。今回、Co の定量分析は EDX でのみ行い、実際にどの程度混入されているかは定量的には求めているが、解決方法として、(1) 中間層材料をより耐熱性にすぐれている CrSi<sub>2</sub> に変更する、(2) Si 成膜速度を高速にする、等が考えられる。(1)については、CrSi<sub>2</sub>(111)は Si(111)との格子不整合が 0%であるため、蒸着またはイオン注入により Si(111)基板上にエピタキシャル成長することが知られている[38, 39]。また、光デバイスの応用の観点から Si / CrSi<sub>2</sub> / Si(111)ヘテロエピタキシャル成長の研究もされている[40, 41]。筆者も CoSi<sub>2</sub>を成膜したものと同一の装置で Si 基板上に 800 °C で Cr を成膜したところ、(111)配向した CrSi<sub>2</sub> が得られることを確認したがエピタキシャル成長しているかどうかは未検討である。また、(2)については、Si を物理蒸着によって成膜すれば CVD プロセスより低い基板温度で高速成膜が出来ると考えられる。

### 3.4.6 シリコン基板上へのシリコンナノコーンの自己組織的高密度形成

スパッタ成膜で作成した Si / CoSi<sub>2</sub> / Si の三層ヘテロエピタキシャル構造の上に、ジクロロシランを反応ガスに用いた減圧 CVD により Si を成膜する際、成膜条件により、fig. 3-4-33 に示す断面 SEM 写真のように先端曲率が 100 nm 程度の Si ナノコーン(SNC)が多数形成された。

基板上的ナノチューブおよびナノコーン形成は、さまざまな応用が期待されるため[42,

43, 44]、基板に垂直に、かつ数密度を高く形成する目的で、走査型プローブ顕微鏡やフォトリソグラフィ技術、鋳型となる基板を利用した報告が数多くなされている。ここでは、シリコン基板上へのスパッタと CVD という簡便な方法で、先端の曲率が 100nm 程度の SNC を高密度に Si 基板に垂直に形成することに成功したので、その形成メカニズムを詳細に検討することにした。

形成された SNC の断面 TEM 像 (fig. 3-4-34) より、ナノコーン先端には触媒粒子がはっきりと観察され、エネルギー分散形 X 線分析 EDX 分析と電子線回折により、触媒粒子は単結晶の  $\text{CoSi}_2$  であることが分かった。単結晶 Si 薄膜を成膜する際に中間層  $\text{CoSi}_2$  層が凝集してしまうこと (fig. 3-4-23) を既に述べ、その模式図を fig. 3-4-24 に示したが、 $\text{H}_2$  処理によりダブルヘテロエピタキシャル構造の最表面に表れた  $\text{CoSi}_2$  ナノ粒子が Si 成膜中の触媒として働いたことにより基板上に単結晶 SNCs が形成されたと考えられる。Si の縦方向成長速度は触媒反応であるため、横方向成長速度より速く、また、それらの反応速度比が一定であるため、SNCs が一定形状になっていると考えられる。

次に、Si /  $\text{CoSi}_2$  / Si ダブルヘテロエピタキシャル構造の  $\text{CoSi}_2$  膜厚を 10nm または 30nm とし、上層 Si 膜厚を 50nm または 100nm として作成したサンプルを、円管型 CVD 装置で  $950^\circ\text{C}$ 、 $\text{H}_2$  処理した後、 $900^\circ\text{C}$  で  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$  反応ガスを用いて Si を成膜した。SNC のサイズと密度は、fig. 3-4-35 に示すように (i) ダブルヘテロエピタキシャル構造の  $\text{CoSi}_2$  および Si の膜厚、(ii)  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$  反応前の  $\text{H}_2$  処理の温度と時間、により異なり、 $\text{CoSi}_2$  および Si 膜厚が小さく、 $\text{H}_2$  処理の温度が高く、時間が短いほど SNC の密度が小さくなることが分かった。これは、これらのパラメータが Si 成長における触媒の密度を決めているためである。Fig. 3-4-36 に SNC の成長メカニズムの模式図を示す。 $\text{CoSi}_2$  触媒粒子上に成膜された Si は、 $\text{CoSi}_2$  触媒粒子を拡散し、 $\text{CoSi}_2$  と Si の界面で Si の成長が起こる。このときの成長速度は

$$F = D \frac{\Delta C}{L}$$

と表すことが出来、拡散距離に反比例する。従って触媒粒子のサイズが小さいほど、Si の成長が速く、サイズの大きい触媒粒子はサイズの小さい触媒粒子から成長した Si によって埋め込まれてしまうと考えられる。Si /  $\text{CoSi}_2$  / Si (100) ダブルヘテロエピタキシャル構造の高温での凝集過程を利用して、Si (100) 基板上にシリコンナノコーンを高密度に形成することに成功した。その先端の曲率は約 100nm で、SNC の先端には触媒粒子  $\text{CoSi}_2$  が観察された。また、ダブルヘテロエピタキシャル構造の  $\text{CoSi}_2$  および Si の膜厚、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$  反応前の  $\text{H}_2$  処理の温度と時間を制御することにより、SNCs の自己組織的な形成の可能性があることが分かった。

### 3.4.7 結言



シリコン / 中間層 / 単結晶シリコン基板の三層エピタキシャル成長と、中間層の選択エッチングによる上部シリコン薄膜と基板の分離、および基板の再利用の検討を行った。中間層としては、 $\text{CoSi}_2$  を検討した。

$\text{CoSi}_2$  中間層については、 $\text{Co/Ti/Si}$  構造のアニールで固相反応過程を調べ、 $\text{CoSi}_2$  エピタキシャル成長には  $\text{CoSi}_x$  中の  $\text{Co}$  拡散過程の制御が重要なことを明らかにした。この結果に基づき、基板加熱スパッタ法により  $\text{Si}$  基板に  $\text{Co}$  の固相拡散速度以下の低速で  $\text{Co}$  を供給することで、 $\text{Si}(50\text{-}200\text{ nm})/\text{CoSi}_2(10\text{-}35\text{ nm})/\text{Si}$  の三層ヘテロエピタキシャル構造を実現した。発電層として用いるために  $\text{Si}$  厚膜化をトリクロロシランまたはジクロロシランを反応ガスとして用いる熱 CVD により検討した。CVD 過程で中間層  $\text{CoSi}_2$  層が凝集してしまうという問題があったが、 $\text{Si}(111)$  基板を用いた場合 CVD 条件の最適化により凝集が起こらずに  $\text{Si}$  CVD プロセスを達成させることができた。従って、実プロセスでは  $\text{Si}(111)$  面で覆われるテクスチャ付きの基板を用いることになるため、問題は解決され则认为。

この三層エピタキシャル構造の中間層の選択エッチングによる上部  $\text{Si}$  薄膜の単離も試みた。短冊形のサンプル、もしくはフォトリソグラフィ技術を用いて作製した via hole 付き基板を用いることで、 $\text{CoSi}_2$  中間層をエッチングし基板からの  $\text{Si}$  薄膜の単離に部分的に成功した。また、 $\text{CoSi}_2$  形成後剥離をした基板上での再度のエピタキシーにも成功、一連の製膜プロセスの実現の見通しを得た。

一方、単結晶  $\text{Si}$  薄膜を成膜する際に条件によっては多結晶  $\text{Si}$  薄膜上に多数のシリコンナノコーンが形成されることがあった。この現象を解析し、 $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$  ダブルヘテロエピタキシャル構造の高温での凝集過程を利用して、凝集した  $\text{CoSi}_2$  ナノ粒子を触媒として積極的に用いることで、基板上にシリコンナノコーンを作製することができることがわかった。さらに凝集過程のプロセスパラメータを制御することにより、ナノコーンのサイズと密度を制御することができた。

## References

- [1] 資源エネルギー庁 HP、<http://www.enecho.meti.go.jp/>
- [2] 独立行政法人 新エネルギー技術研究開発部 HP、<http://www.nedo.go.jp/shinene/taiyoudenchi/>
- [3] S. Noda, K. Tanabe, T. Yahiro, T. Osawa, and H. Komiyama, J. Electrochem. Soc. 151, C399 (2004).
- [4] SW Glunz, J Knobloch, C. Hebling, and W. Wettling, Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 231 (1997).
- [5] H. Takato, T. Sekigawa, and R. Shimokawa, Proceedings of the 2nd World Conference on

Solar Energy Conversion, 1810 (1998).

- [6] KP. Shreve, LC. Dinetta, JE. Brower, TR. Ruffins, and AM. Barnett, Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 665 (1996).
- [7] R. Brendel, Jpn. J. Appl. Phys. 40, 4431 (2001).
- [8] R. Brendel, R. Auer, and H. Artmann, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 9, 217 (2001).
- [9] Nan Marie, J. Appl. Phys. 71, 518-562
- [10] Y. Kunii, M. Tanabe, and K. Kajiyama, J. Appl. Phys. 56, 279 (1984).
- [11] H. Yamamoto, H. Ishiwara, and F. Furukawa, Jpn. J. Appl. Phys. 24, 411 (1985).
- [12] M. Miyao, M. Moniwa, K. Kusakawa, and W. Sinke, J. Appl. Phys. 64, 3018 (1988).
- [13] SOI デバイス技術、吉見 信、ED リサーチ.
- [14] K. Izumui, M. Doken, and H. Ariyoshi, Electron. Lett. 14, 593 (1978).
- [15] M. Bruel, Electron. Lett. 31, 1201 (1995).
- [16] T. Yonehara, K. Sakaguchi, and N. Sato, Appl. Phys. Lett. 64, 2108 (1994).
- [17] T. Ishihara, S. Arimoto, H. Morikawa, H. Kumabe, and T. Murotani, Appl. Phys. Lett. 63, 3604 (1993).
- [18] H. Morikawa, Y. Nishimoto, H. Naomoto, Y. Kawama, A. Takami, S. Arimoto, T. Ishihara, and K. Namba, Solar Energy Mater. Solar Cells 53, 23 (1998).
- [19] R. Brendel, and R. Auer, Jpn. Prog. Photovolt: Res. Appl. 9, 439 (2001).
- [20] D. Scholten, R. Horbelt, W. Kintzel, and R. Brendel, Thin Solid Films 403-404, 287 (2002).
- [21] 太陽エネルギー工学、浜川 圭弘、桑野 幸徳、培風館
- [22] T. Ohguro, ECS Symp on ULSI, PV97-3, 275 (1997).
- [23] T. Sugiyama, R. Etoh, M. Kanazawa, K. Tsutsumi, and S. Ogawa, Proc. of Advanced Metallization Conf., 565 (1999).
- [24] L. Lawrence, A Dass, DB. Fraser, and C-S. Wei, Appl. Phys. Lett. 58, 1308 (1991).
- [25] M. Falke, B. Gebhardt, G. Beddies, S. Teichert, and H.-J. Hinneberg, Thin Solid Films 336, 201 (1998).
- [26] Y. Kwon, and C. Lee, Thin Solid Films 380, 127 (2000).
- [27] X-P. Qu, G-P. Ru, Y-Z. Han, B-L. Xu, and B-Z. Li, J. Appl. Phys. 89, 2641 (2001).
- [28] GB. Kim, JS. Kwak, HK. Baik, and S. M. Lee, J. Appl. Phys. 82, 2323 (1997).
- [29] T. Ohsima, N. Nakamura, K. Nakagawa, and M. Miyao, Thin Solid Films 184, 275 (1990).
- [30] A. Vantomme, D. Degroote, J. Dekoster, G. Langouche, and R. Pretorius, Appl. Phys. Lett. 74, 3137 (1999).
- [31] D. K. Sarkar, I. R M. Falke, H. Giesler, S. Teichert, G. Beddies, and H.-J. Hinneberg. Appl. Phys. Lett. 78, 3604 (2001).

- [32] J. A. Kittl, IEDM Tech. Dig., 111 (1997).
- [33] M. Miyao, K. Nakagawa, N. Nakamura, T. Ohshima, J. Cryst. Growth 111, 957 (1991).
- [34] S. Noda, K. Hagiwara, O. Ichikawa, K. Tanabe, T. Yahiro, H. Ohkawa, T. Ohsawa, H. Komiyama, 29th IEEE PVSC.
- [35] D. P. Adams, S. M. Yalisove, and D. J. Eaglesham, J. Appl. Phys. 76, 5190 (1994).
- [36] M. Lawrence, A. Dass, D. B. Fraser, and C. Wei, Appl. Phys. Lett. 58, pp. 1308 (1991).
- [37] D. E. Hill, H. W. Gutsche, M. S. Wang, K. P. Gupta, W. T. Tucker, J. D. Dowdy, and R. J. Crepin, Proc. 12th IEEE Photovol. Spec. Conf., 112 (1976).
- [38] K. H. Kim, J. -S. kang, C. K. Choi, J. Y. Lee, and C. G. Olson, Appl. Surf. Sci. 150, 8 (1999).
- [39] Andre Vantomme, M.-A. Nicolet, R. G. Long, J. E. Mahan, and F. S. Pool, Appl. Surf. Sci. 73, 146 (1993).
- [40] Alice E. White, K. T. Short, and Eaglesham, Appl. Phys. Lett. 56, 1260 (1990).
- [41] R. G. Long, J. P. Becker, J. E. Mahan, Andre Vantomme, and M.-A. Nicolet, J. Appl. Phys. 77, 3088 (1995).
- [42] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Nature 384, 147 (1996).
- [43] A. G. Rinzler et al., Science 269, 1550 (1995).
- [44] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990).

**Table 3-4-1. Time constant of CoSi<sub>2</sub> formation.**

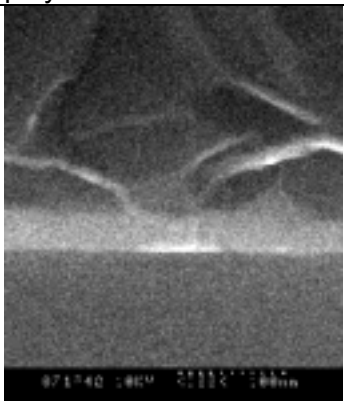
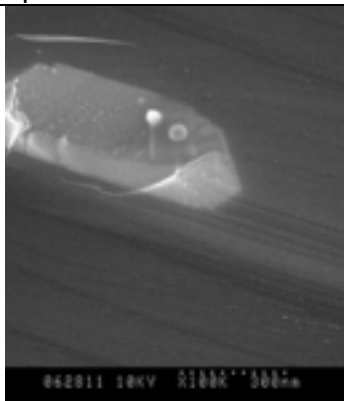
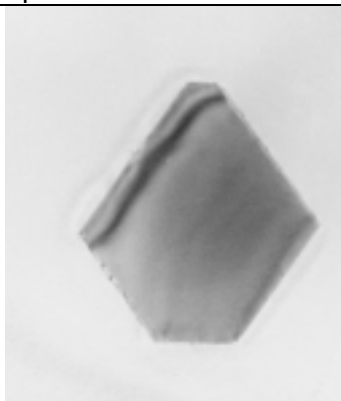
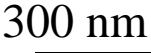
	Co thickness		
	10 nm	30 nm	100 nm
600	poly-CoSi <sub>2</sub>	poly-CoSi&CoSi <sub>2</sub>	poly-CoSi&CoSi <sub>2</sub>
700	100 sec.	1000 s.	poly-CoSi&CoSi <sub>2</sub>
800	10 sec.	100 s.	poly-CoSi&CoSi <sub>2</sub>
900		10 s.	poly-CoSi <sub>2</sub>
1000 °C			poly-CoSi <sub>2</sub>
1100 °C			poly-CoSi <sub>2</sub>

**epiaxial growth**

**Table 3-4-2. SiHCl<sub>3</sub> AP-CVD condition.**

	Condition
Temperature	1000, 1100, 1150, 1200 °C
Gas pressure	760 Torr
SiHCl <sub>3</sub> concentration	1.0 vol. %
Residence time of reaction gas	2.4 ~ 2.8 ms
H <sub>2</sub> pre-treatment time	10 min
Deposition time	15 min
Substrate orientation	(100), (111)
CoSi <sub>2</sub> thickness of Si / CoSi <sub>2</sub> / Si sub. structure	37 nm
Si thickness of Si / CoSi <sub>2</sub> / Si sub. structure	50, 100 nm

**Table 3-4-3. Si / CoSi<sub>2</sub> / Si structure after 15-min growth of Si from H<sub>2</sub> / SiHCl<sub>3</sub> reaction gas at 1000 °C, 1100 °C, and 1200 °C.**

Deposition temp.	1000 °C	1100 °C	1200 °C
CVD Si film	poly-Si	epitaxial	epitaxial
CoSi <sub>2</sub> layer after CVD process			
			

**Table 3-4-4. SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> LP-CVD condition.**

	Condition
Temperature	900, 1000 °C
Gas pressure	10, 2 Torr
SiHCl <sub>3</sub> concentration	5.0 vol. %
Residence time of reaction gas	2.4 ~ 2.8 ms
H <sub>2</sub> pre-treatment	15 min at 950 °C
Deposition time	60, 15 min
Substrate orientation	(100), (111)
CoSi <sub>2</sub> thickness of Si / CoSi <sub>2</sub> / Si sub. structure	37 nm
Si thickness of Si / CoSi <sub>2</sub> / Si sub. structure	50, 100 nm

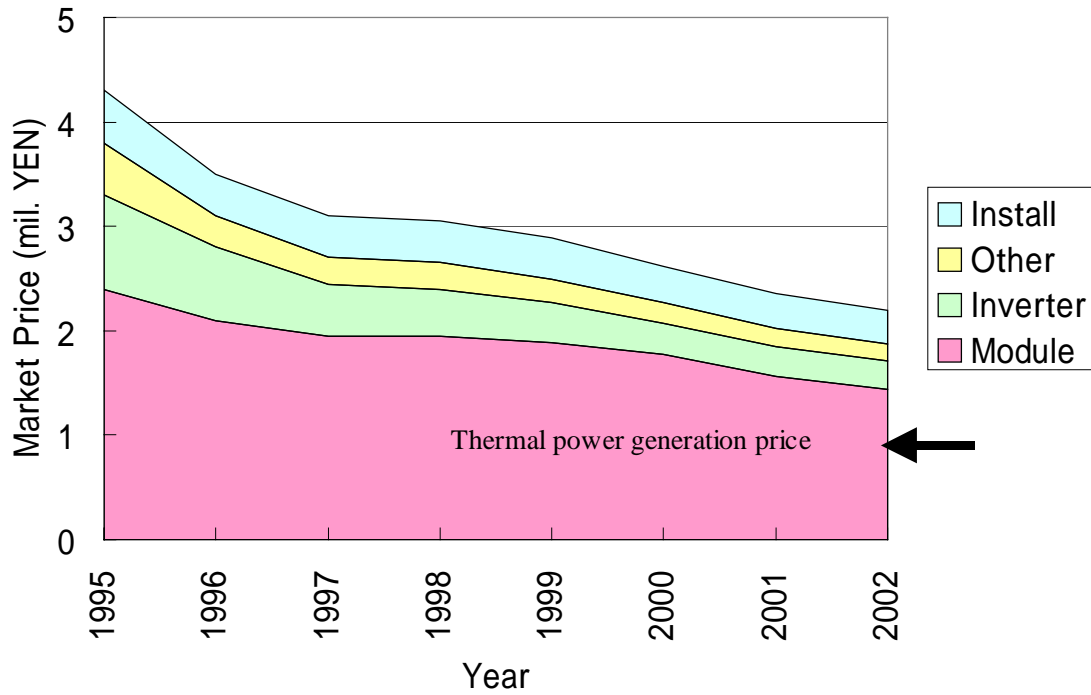


Fig. 3-4-1. Market Price of Residential PV System (3kW) [1].

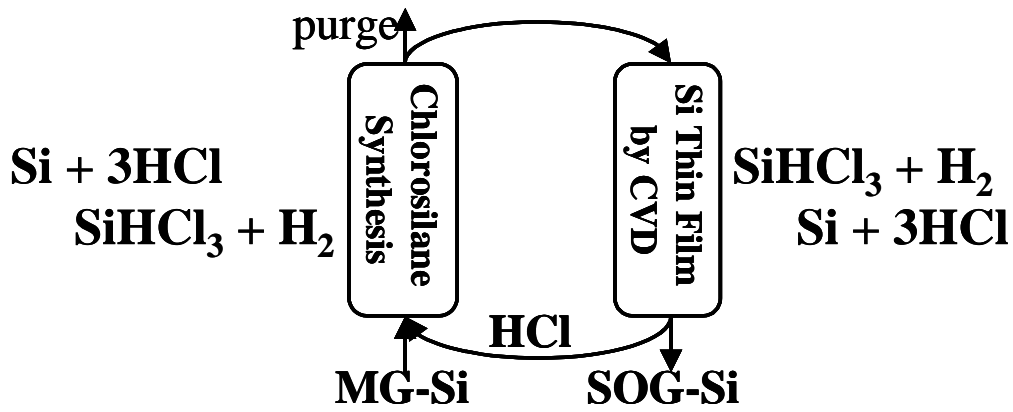


Fig. 3-4-2. Closed CVD Process with Gas-Recycling [3].

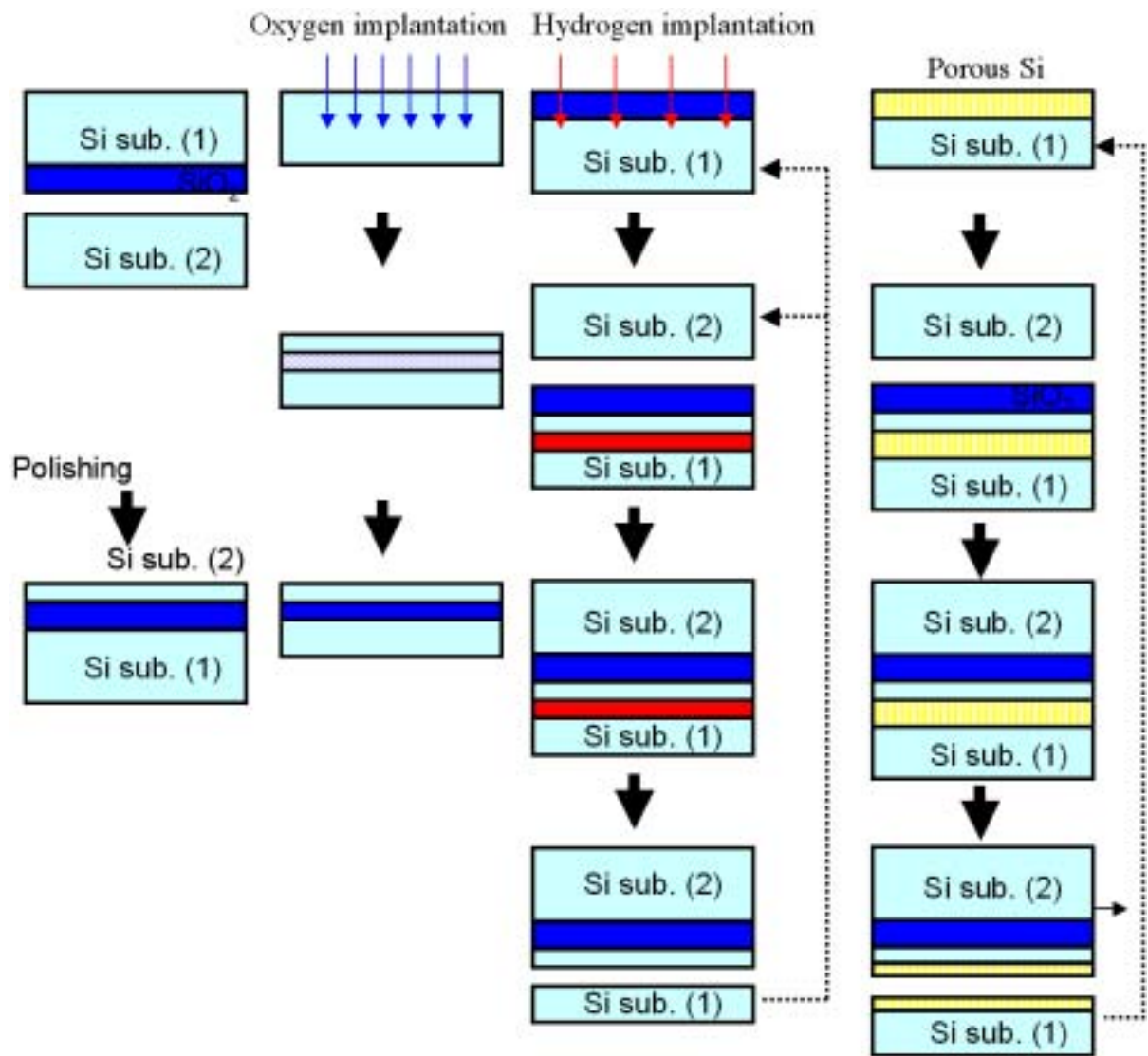
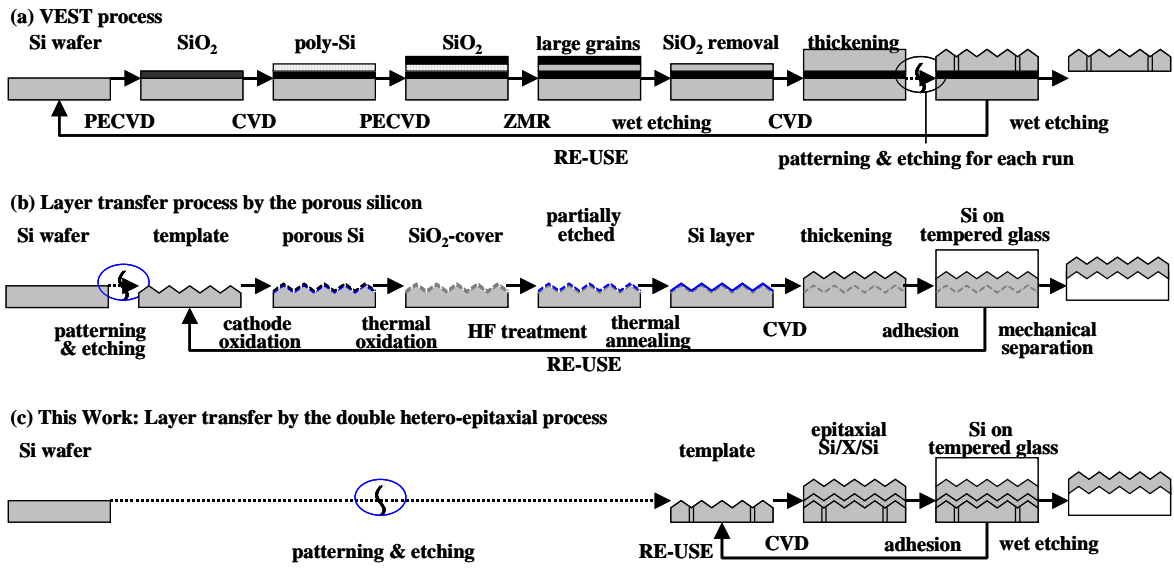
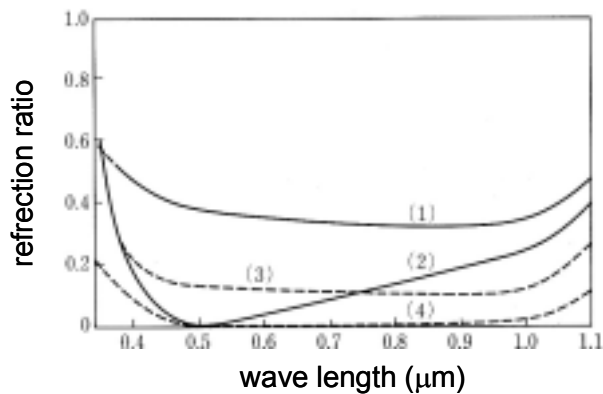


Fig. 3-4-3. SOI (Silicon on Insulator) technologies



**Fig. 3-4-4. Schematic drawings of fabrication processes of Si films for solar cell application.**



**Fig. 3-4-5. Reflection properties of (1) Si, (2) Si with reflection prevention film, (3) textured Si, (4) textured Si with reflection prevention film [21].**



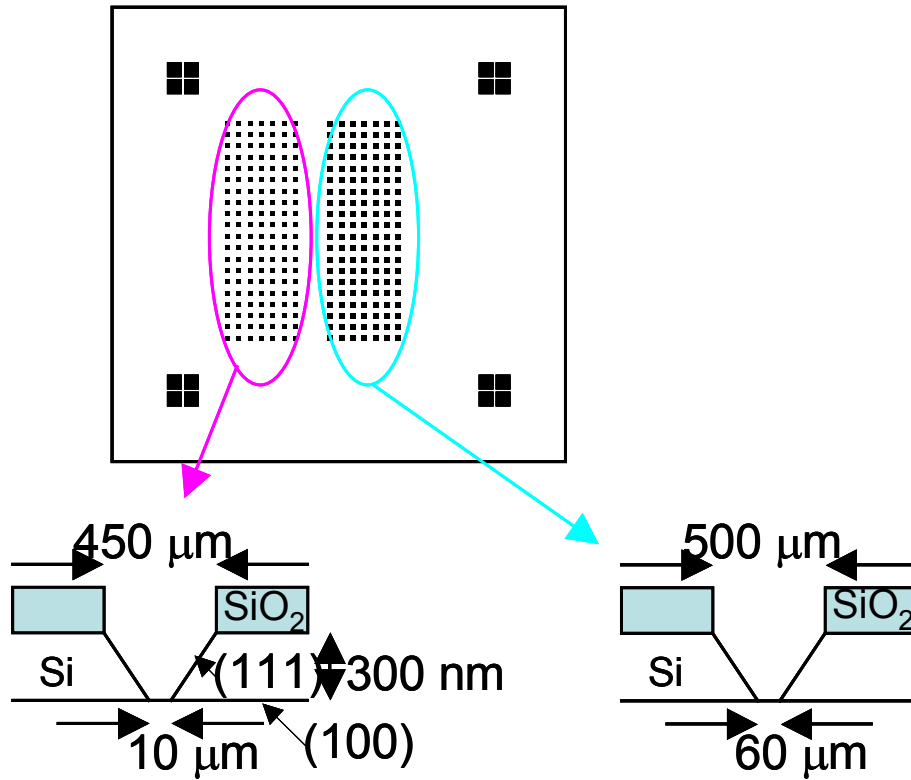


Fig. 3-4-6. The photomask design for via holes pattern. 10 nm via holes are obtained from the left pattern, and 60 nm via holes from the right pattern.

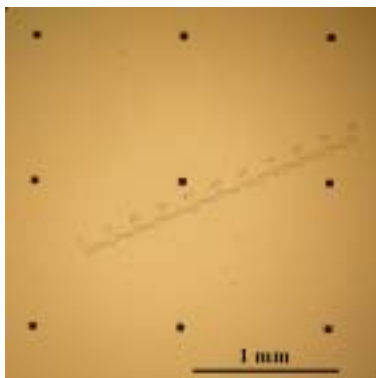


Fig. 3-4-7. An optical microscopy image of a Si (100) wafer with via holes for introducing an etchant.

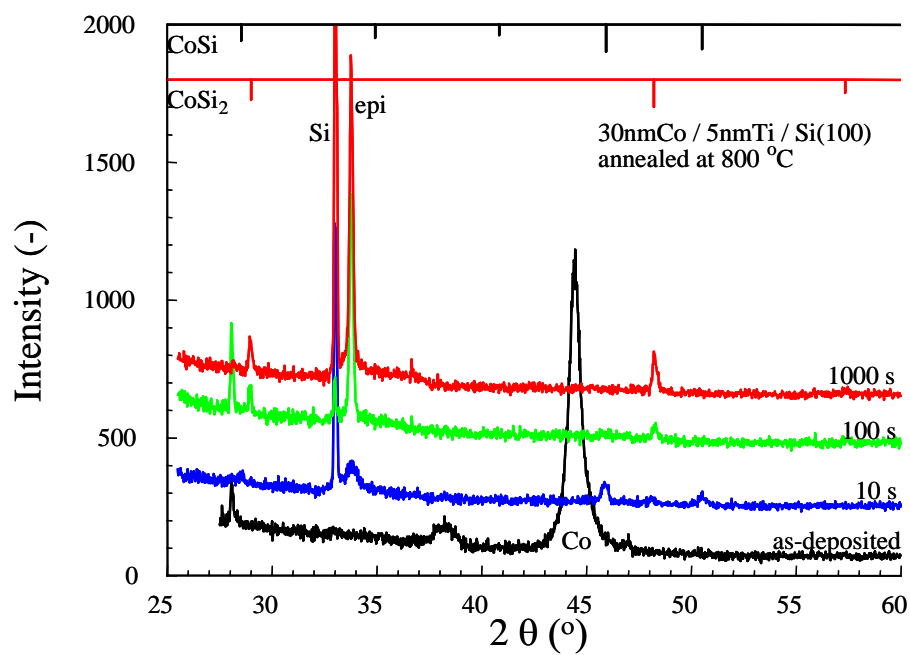


Fig. 3-4-8. XRD spectra of Co(30 nm)/Ti(5 nm)/Si (100) annealed at 800 °C.

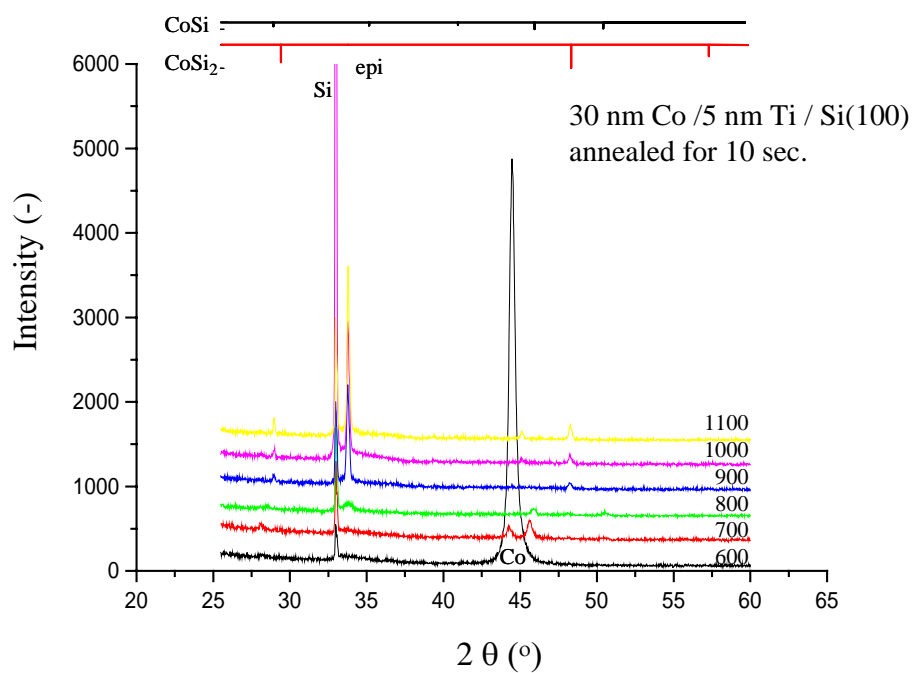


Fig. 3-4-9. XRD spectra of Co(30 nm)/Ti(5 nm)/Si (100) annealed for 10 s.

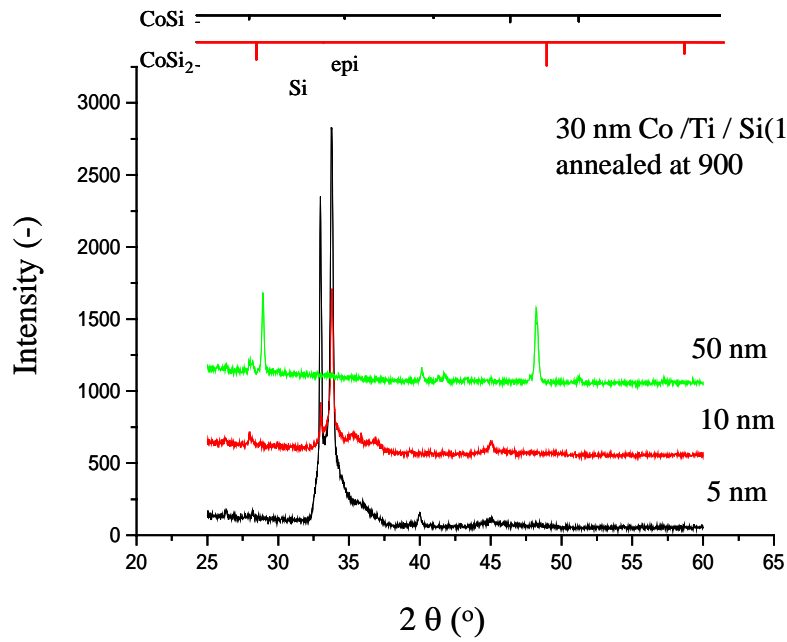


Fig. 3-4-10. XRD spectra of Co(30 nm)/Ti (X nm)/Si(100) annealed at 800 °C for 10 s.

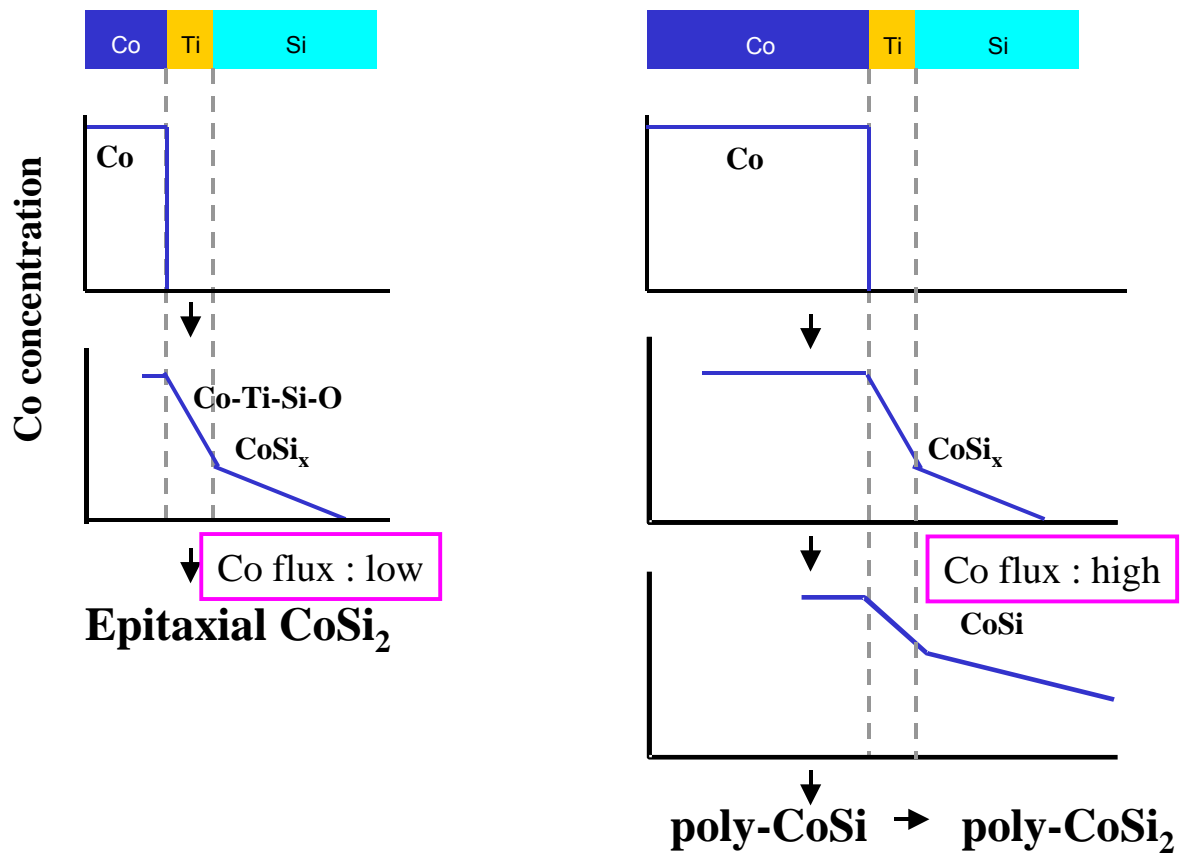


Fig. 3-4-11. Schematic image of  $\text{CoSi}_x$  formation.

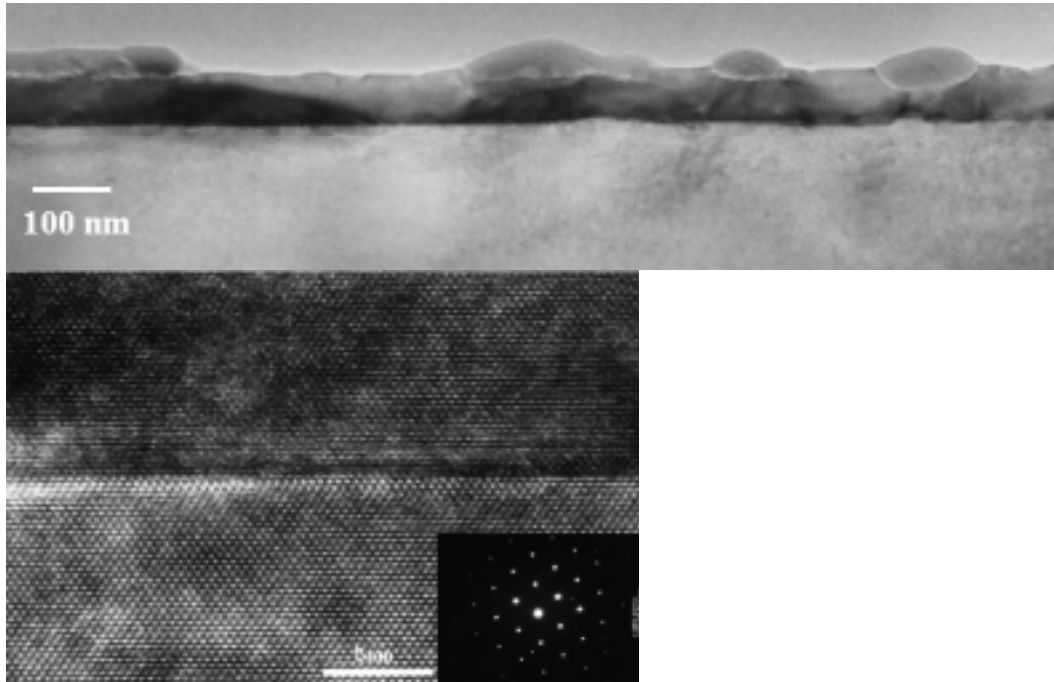


Fig. 3-4-12. A cross sectional view of  $\text{CoSi}_2$  epitaxial growth on Si (100) substrate by solid phase reaction.

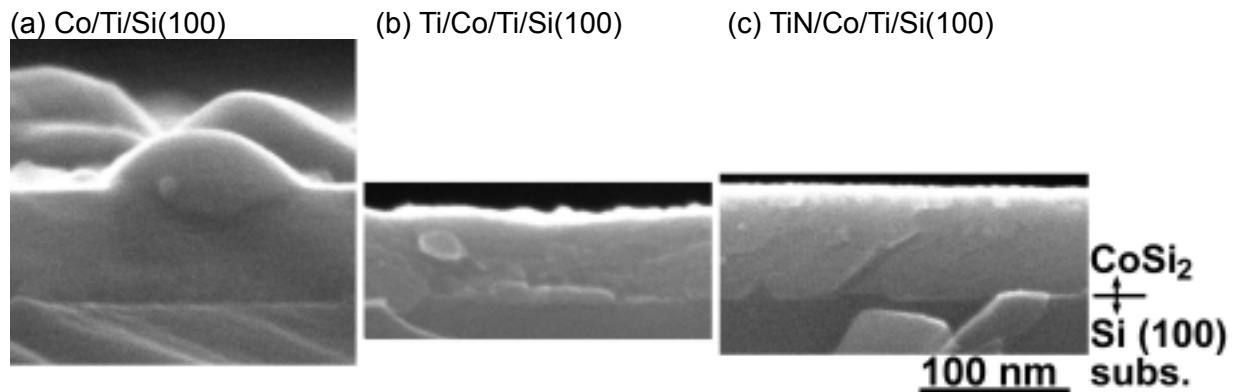
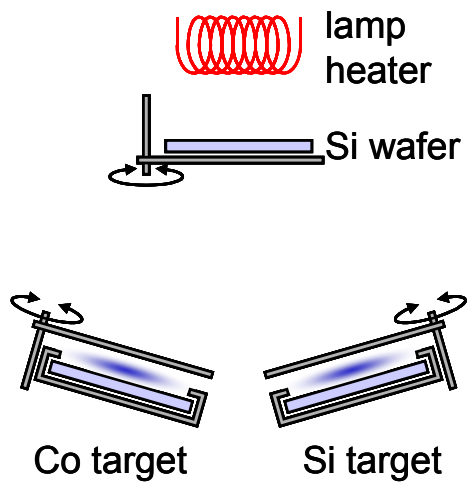


Fig. 3-4-13. Capping effect of smooth surface of  $\text{CoSi}_2$ . SEM images of  $\text{CoSi}_2$  obtained by solid phase reaction of (a) Co/Ti/Si(100), (b) capping-Ti/Co/Ti/Si(100), and (c) capping-TiN/Co/Ti/Si(100).




---

Target size	2 inch $\phi$
Substrate size	2 inch $\phi$
Lamp heater	$\sim 800$ °C

---

Fig. 3-4-14. A schematic image of sputtering machine, MPS-2000.

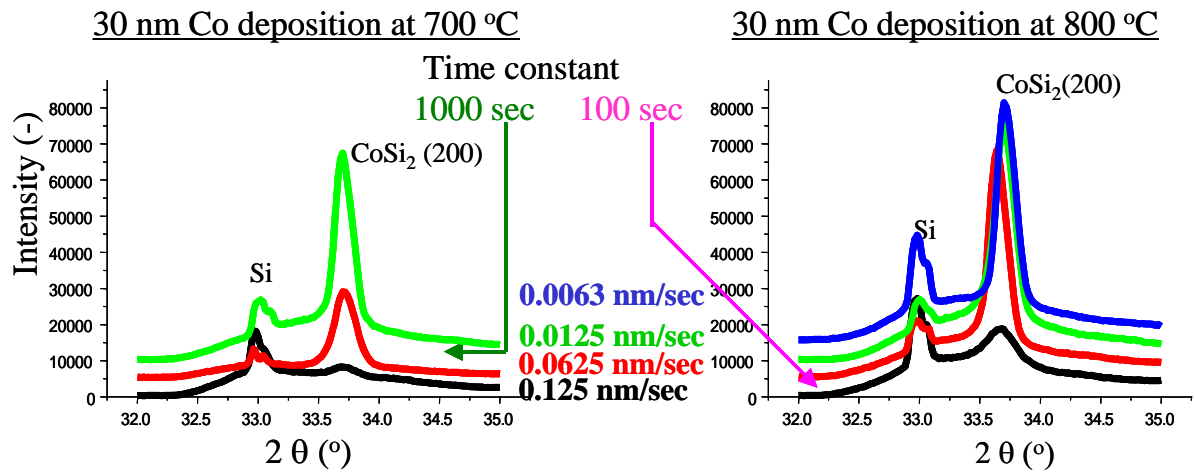


Fig. 3-4-15. XRD spectra of CoSi<sub>2</sub> by reactive deposition.

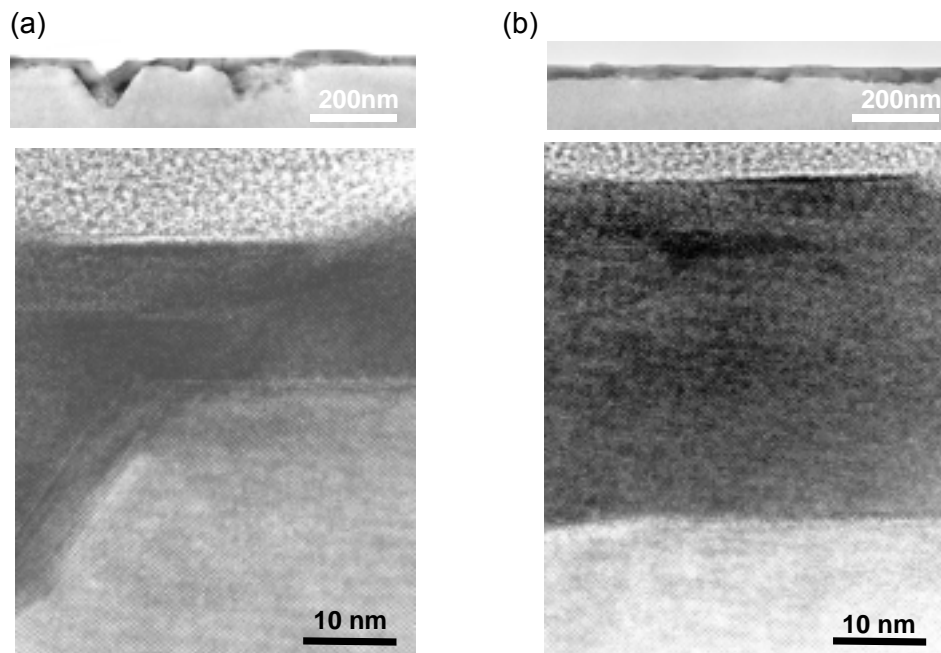


Fig. 3-4-16. Cross sectional TEM images of CoSi<sub>2</sub> on Si (100) substrate by reactive deposition. 30 nm-thick Co was deposited at 800 °C with DC power of (a) 20W and (b) 100W.

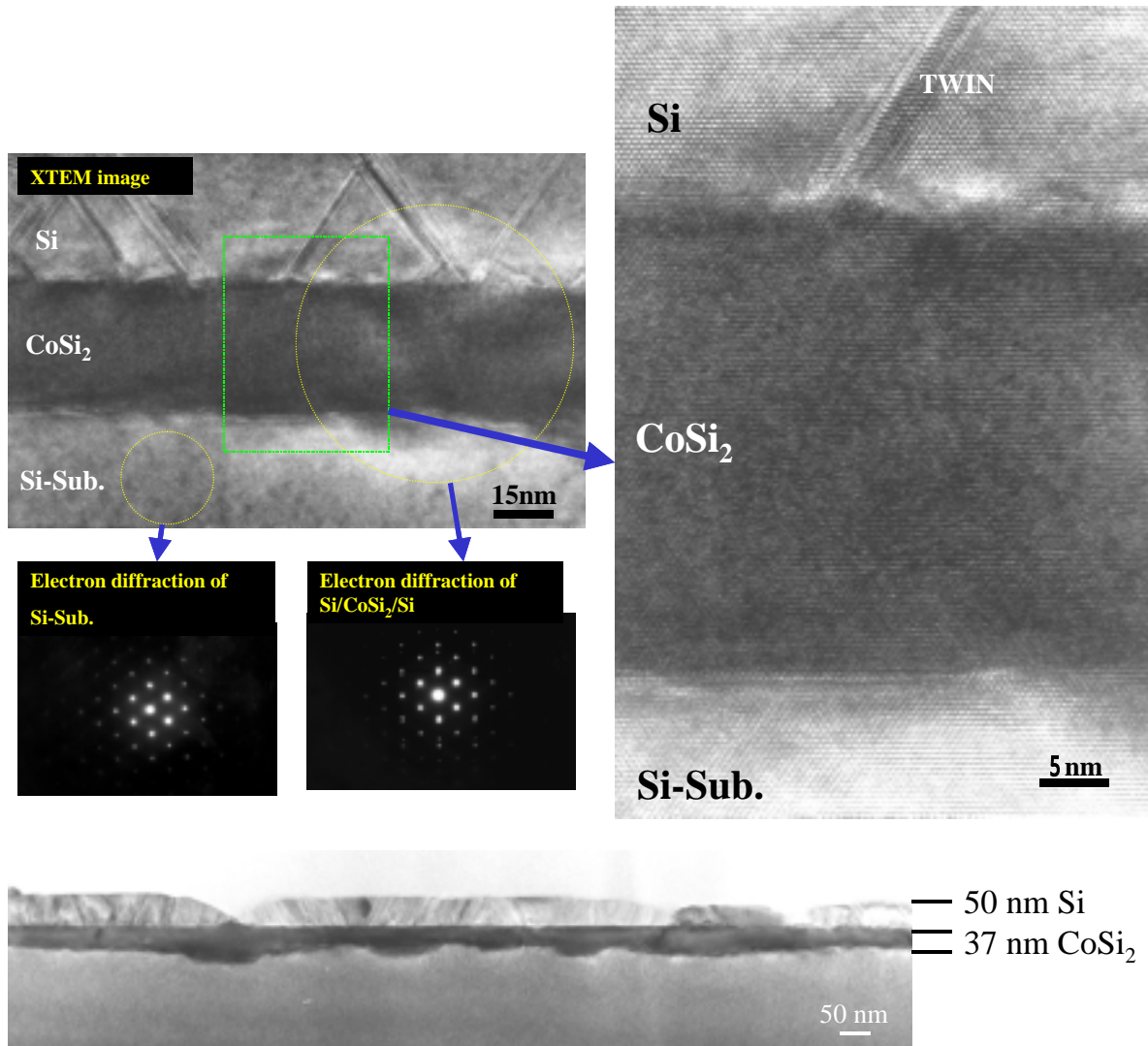


Fig. 3-4-17. A cross sectional TEM image of Si / CoSi<sub>2</sub> / Si (100) double heterostructure.

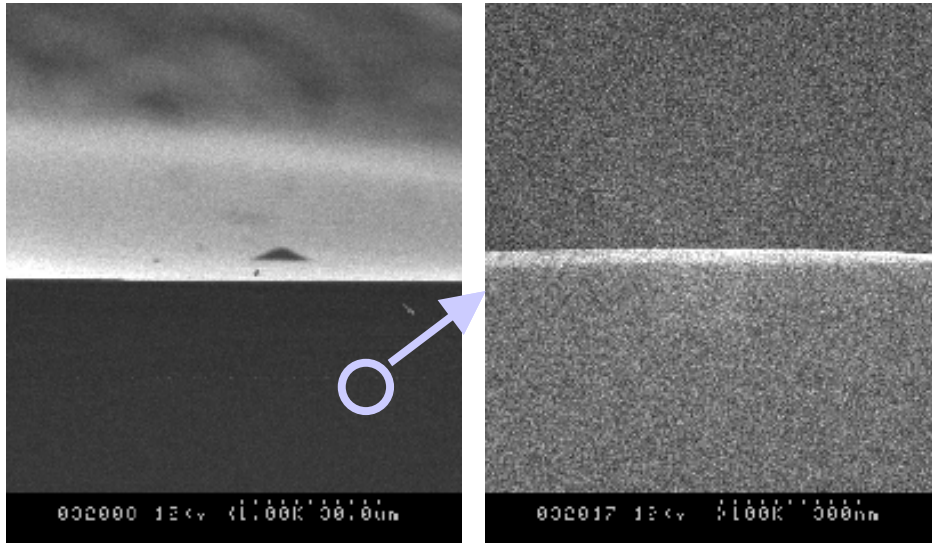


Fig. 3-4-18. Cross sectional SEM images of Si / CoSi<sub>2</sub> / Si double hetero-epitaxial structure after H<sub>2</sub> / SiHCl<sub>3</sub> AP-CVD process at 1200 °C.

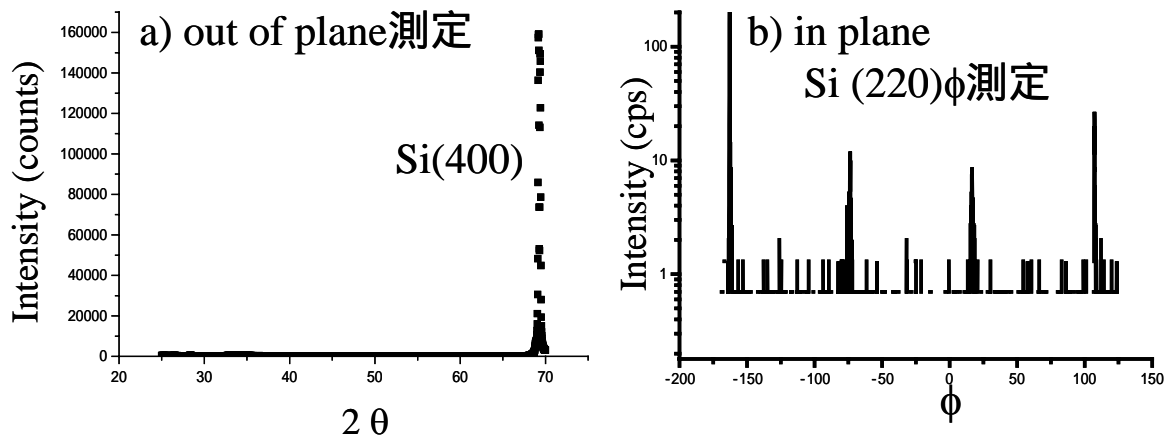


Fig. 3-4-19. Out of plane and in plane X-ray diffraction patterns of Si / CoSi<sub>2</sub> / Si double hetero-epitaxial structure shown in fig. 3-4-18.



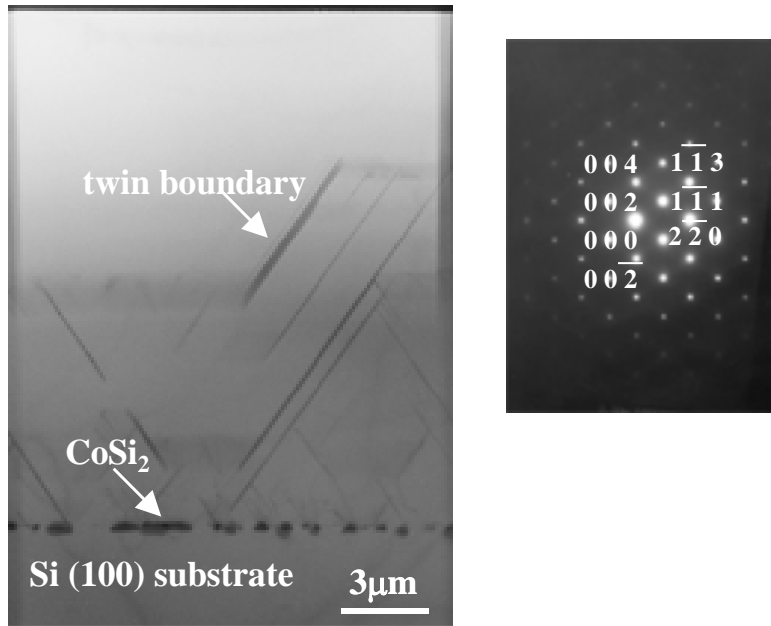


Fig. 3-4-20. A TEM image and an electron diffraction pattern of Si / CoSi<sub>2</sub> / Si double hetero-epitaxial structures shown in fig. 3-4-18.

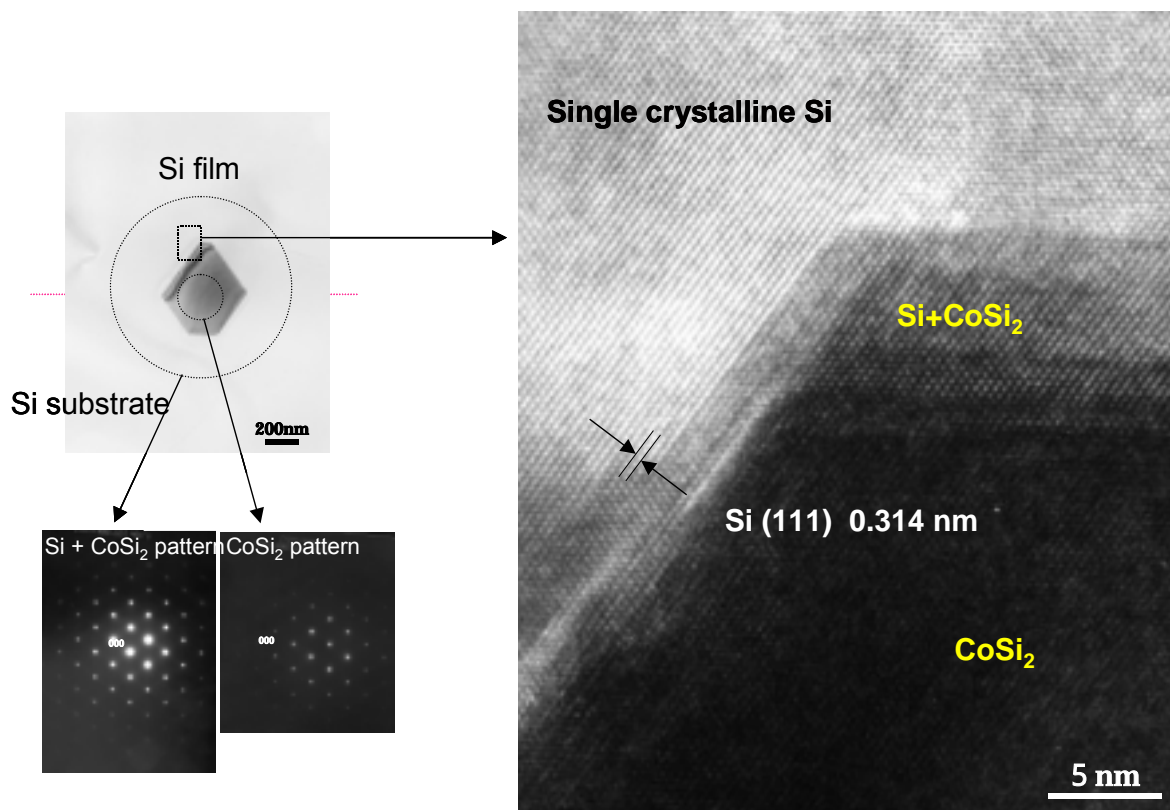


Fig. 3-4-21. TEM images of CoSi<sub>2</sub> layer in Si / CoSi<sub>2</sub> / Si double hetero-epitaxial structure shown in fig. 3-4-18.

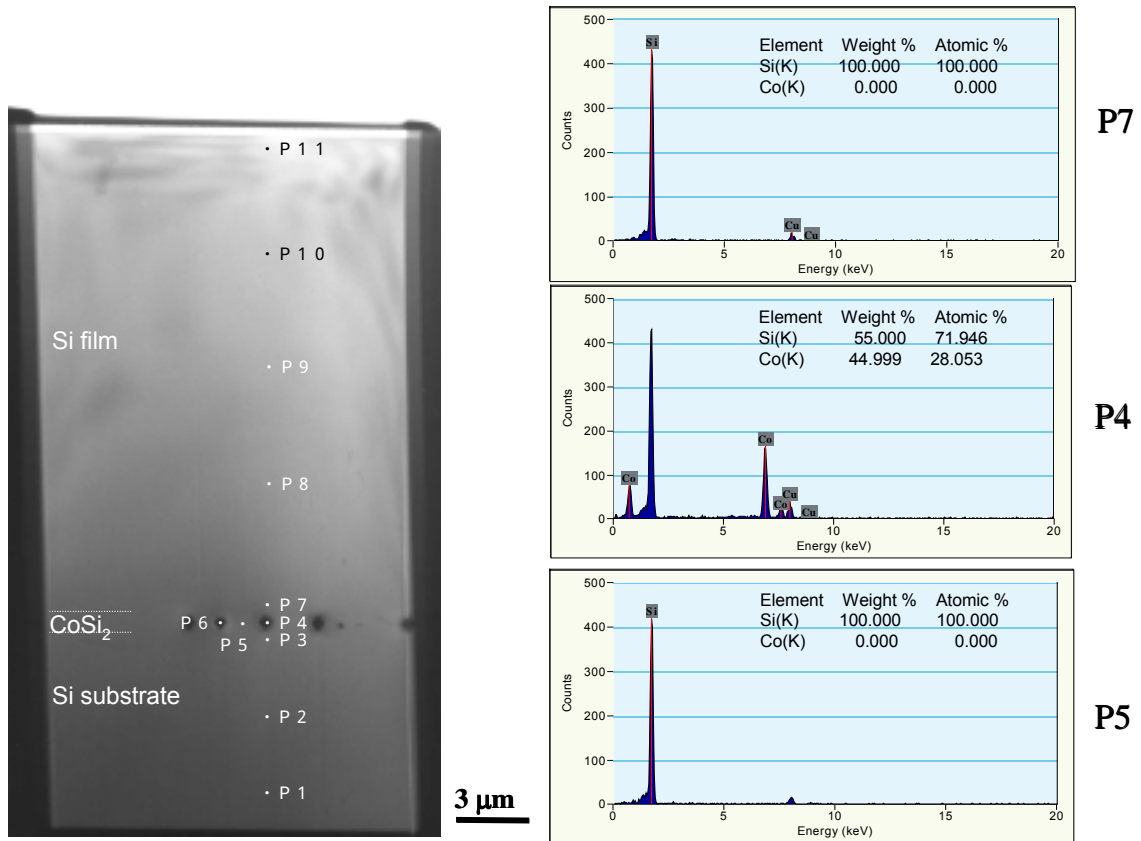


Fig. 3-4-22. EDX spectra of Si / CoSi<sub>2</sub> / Si double hetero-epitaxial structure.

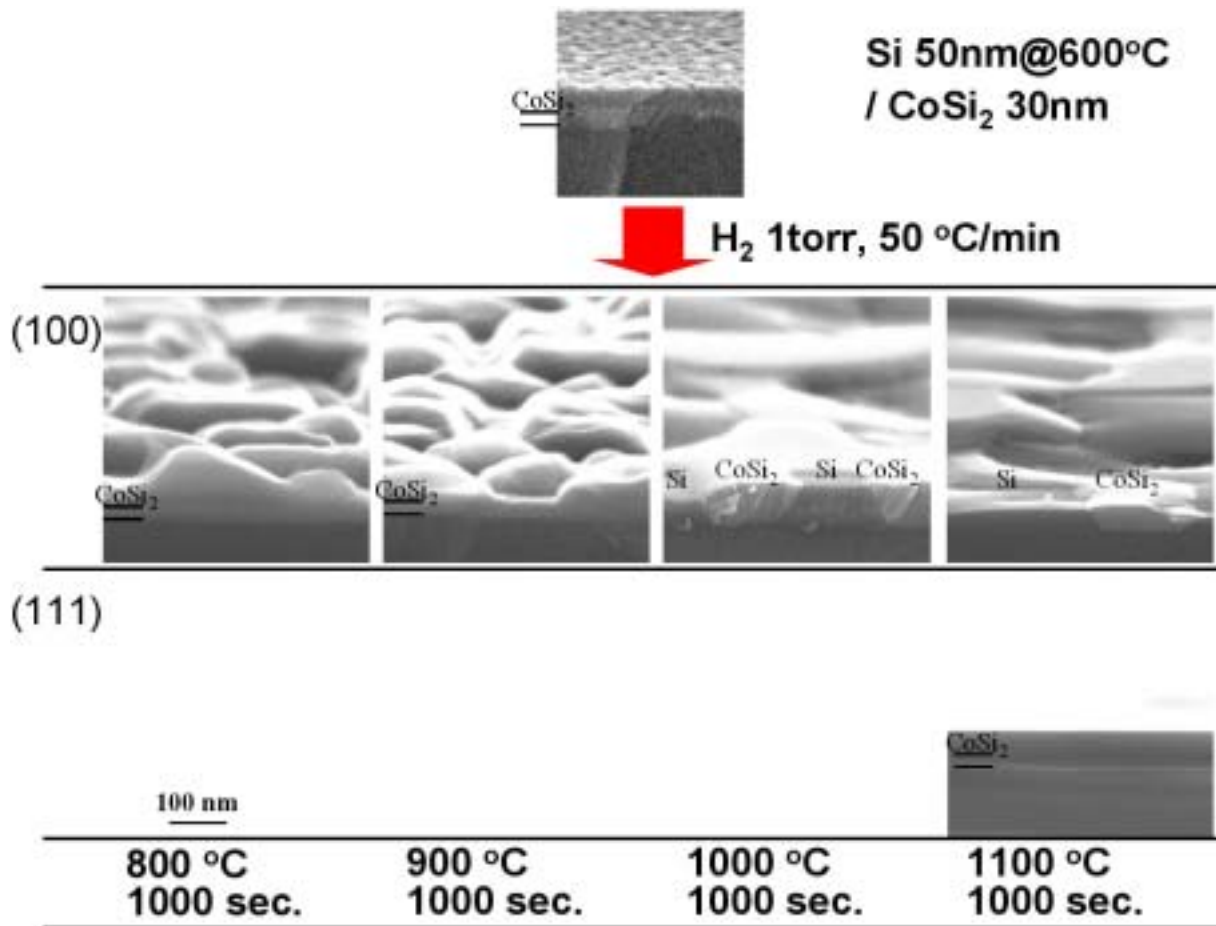


Fig. 3-4-23. Thermal stability of Si / CoSi<sub>2</sub> / Si.

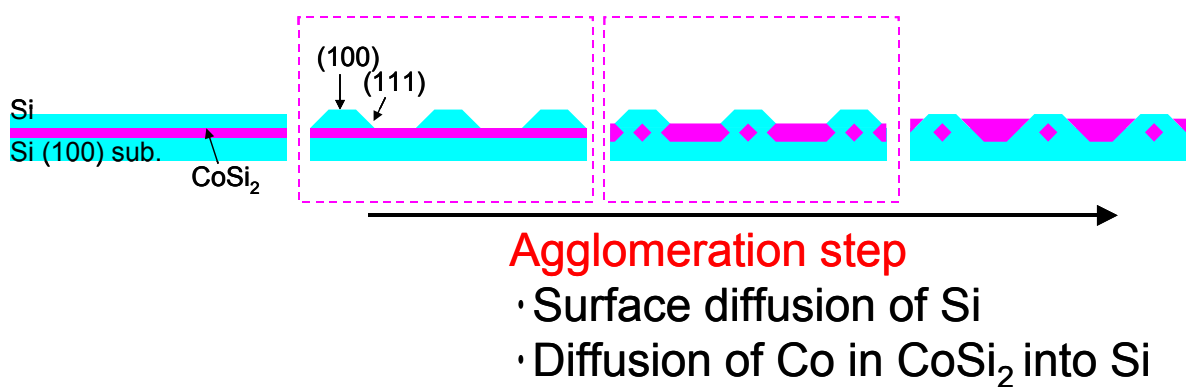


Fig. 3-4-24. Schematic diagrams of CoSi<sub>2</sub> agglomeration step.

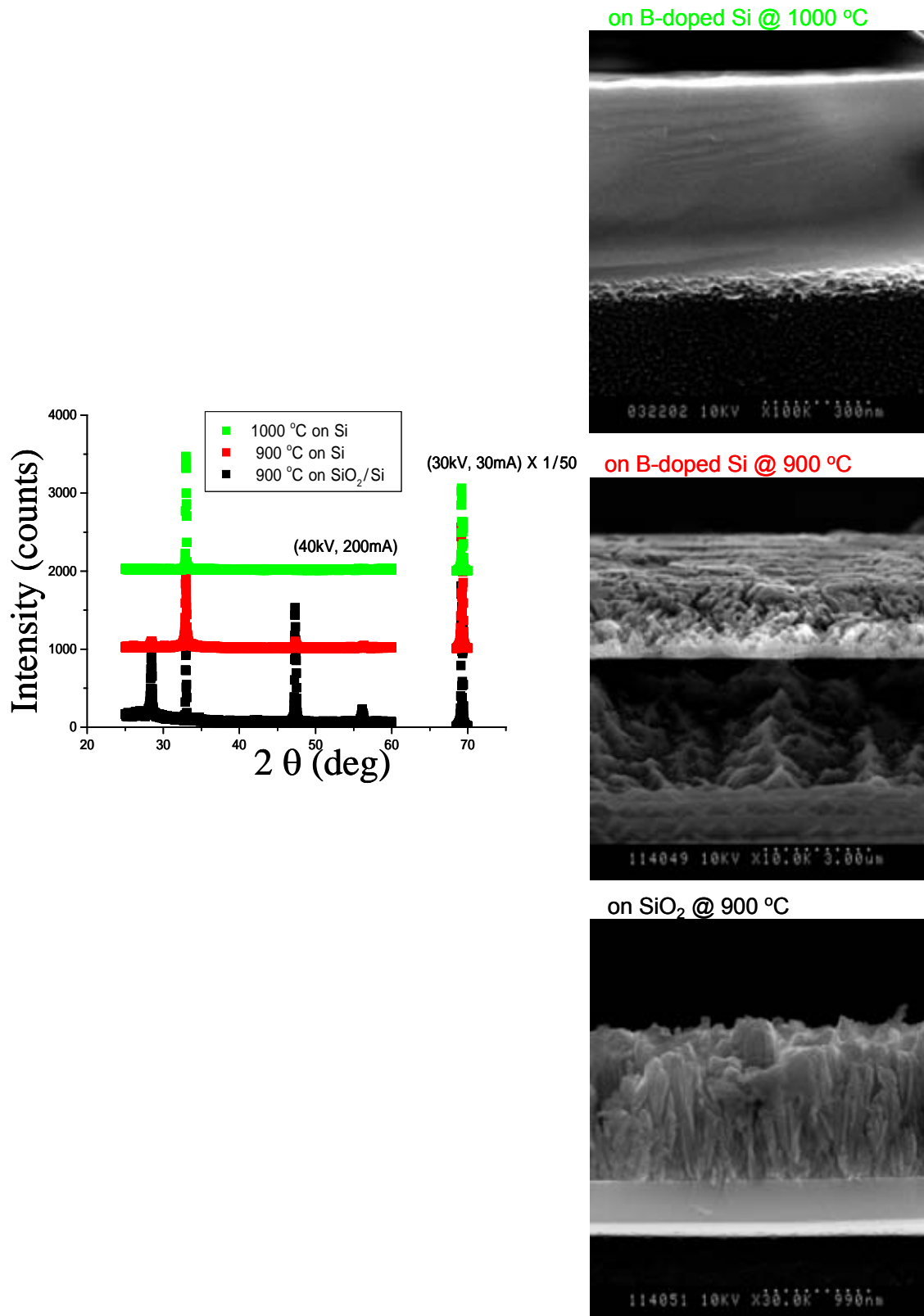


Fig. 3-4-25. XRD spectra and plane view of SEM images of Si layer deposited from SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> reaction gas.

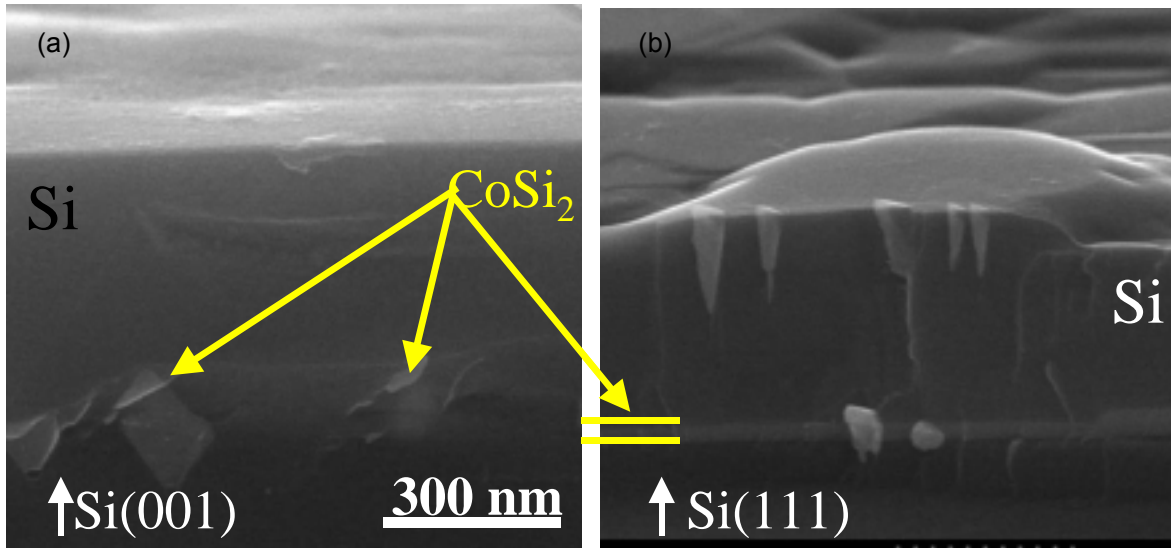


Fig. 3-4-26. Cross sectional view of FE-SEM images of Si / CoSi<sub>2</sub> /Si structure after H<sub>2</sub> / SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> LP-CVD process on (a) Si (100) substrate and (b) Si (111) substrate.

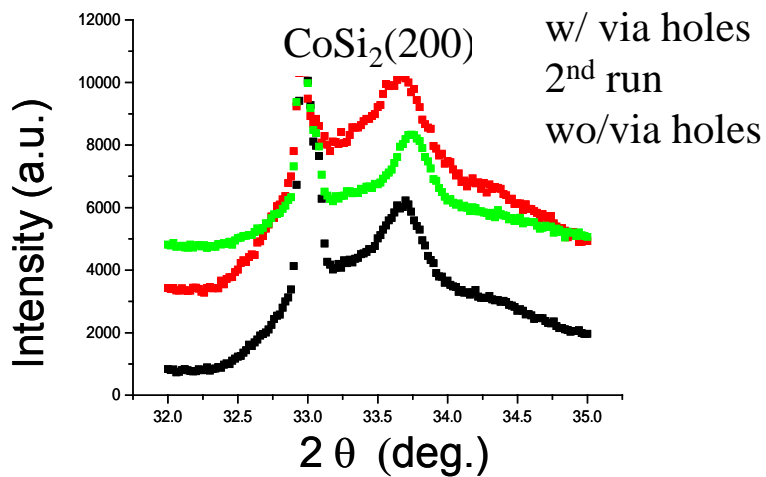


Fig. 3-4-27. XRD spectra of CoSi<sub>2</sub> on a Si substrate and a reused Si substrate.

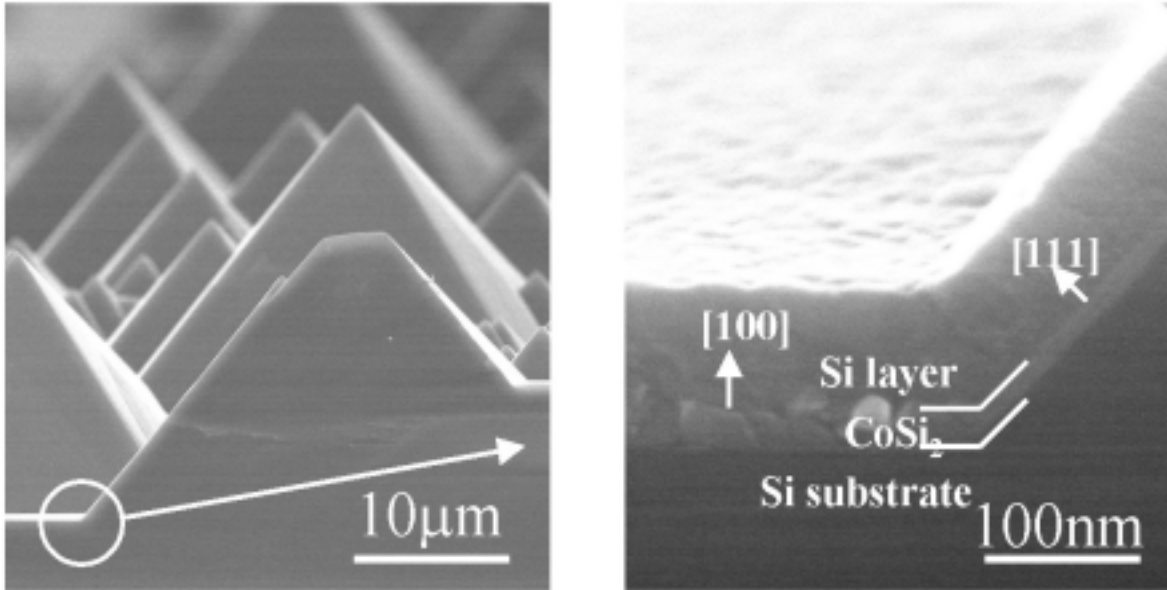


Fig. 3-4-28. SEM images of Si / CoSi<sub>2</sub> / Si hetero-epitaxial structure by reactive deposition on a textured Si substrate.

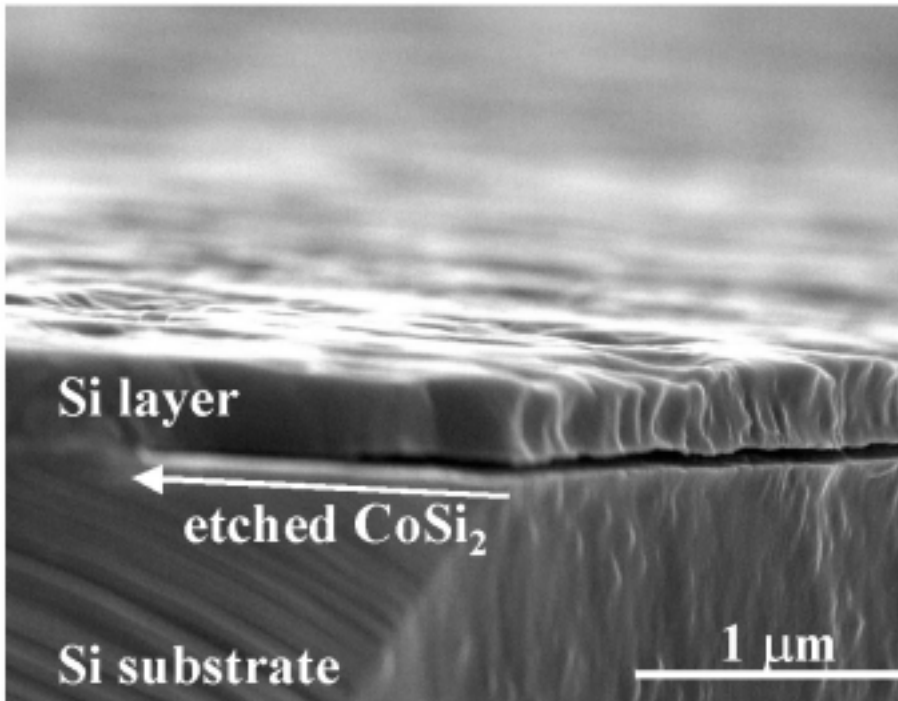
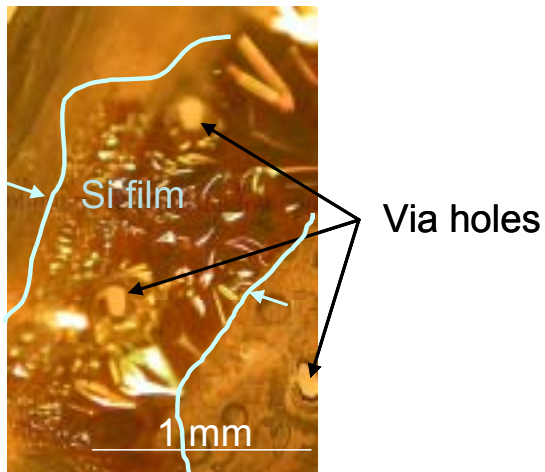
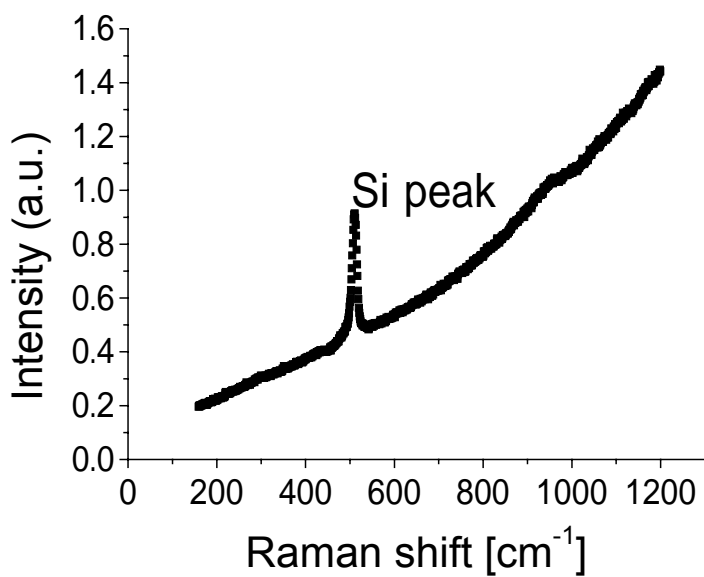


Fig. 3-4-29. A SEM image of Si / CoSi<sub>2</sub> / Si hetero-epitaxial structure after wet chemical etching.

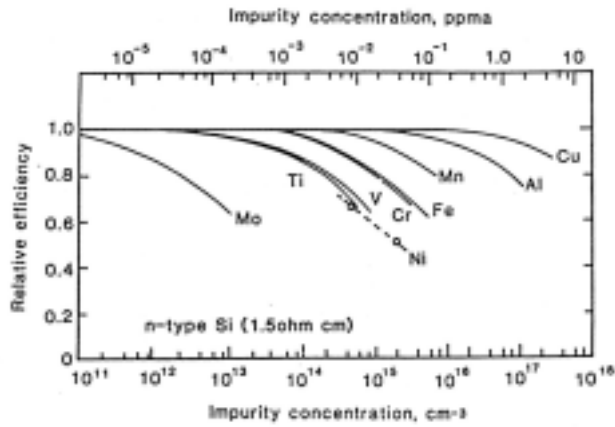


**Fig. 3-4-30. Optical microscopy images of a Si film separated from a supporting substrate.**

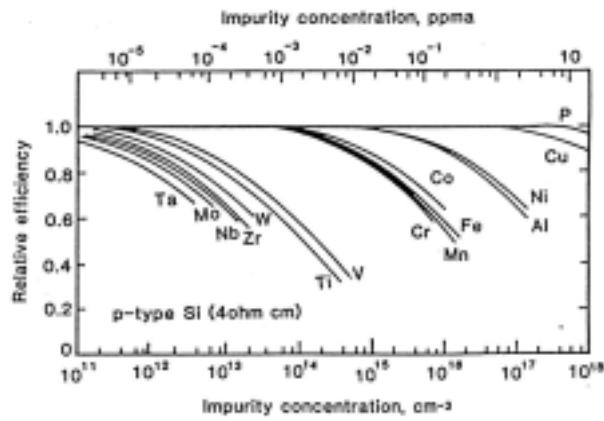


**Fig. 3-4-31. Raman spectrum of Si films separated from Si substrate by wet chemical etching.**

Surface and Bulk Material Properties



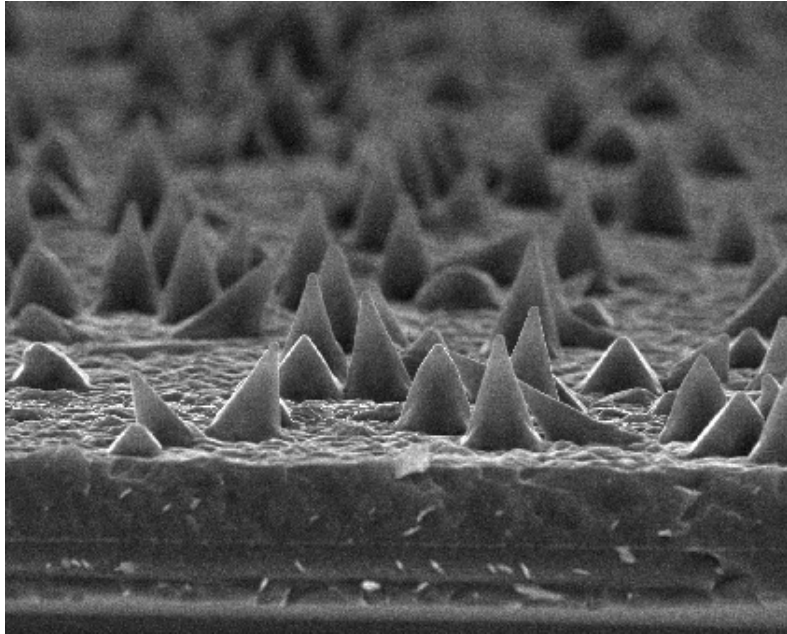
(a)



(b)

Fig. 3-4-32. Effect of the deliberate inclusion of different concentrations of impurities upon the performance of solar cells fabricated on (a) n-type substrates, and (b) p-type substrates.





10  $\mu\text{m}$

Fig. 3-4-33. A SEM image of SNCs.

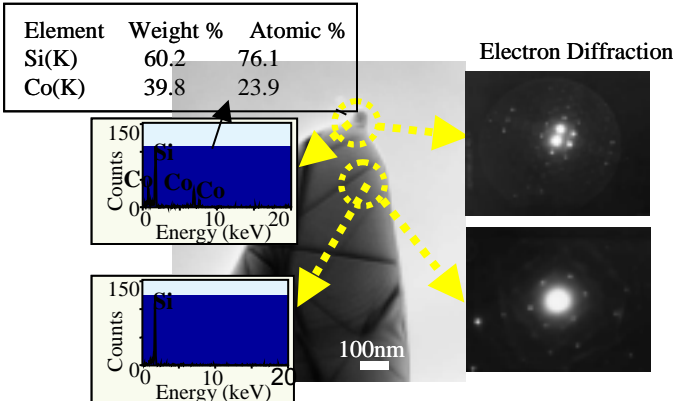


Fig. 3-4-34. A TEM image, Energy Dispersed X-ray Spectroscopy (EDX) and Electron Diffraction of a SNC tip.

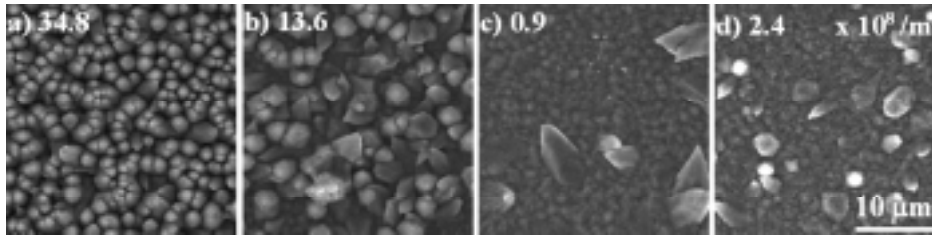
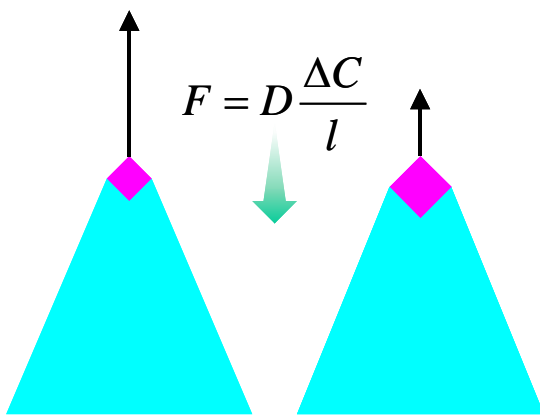


Fig. 3-4-35. In-plane SEM images and number density of Si nano-cones deposited after 10 min annealing on a) Si 50 nm / CoSi<sub>2</sub> 10 nm, b) Si 50 nm / CoSi<sub>2</sub> 30 nm, c) Si 100 nm / CoSi<sub>2</sub> 30 nm, and d) after 45 min annealing on Si 50 nm / CoSi<sub>2</sub> 30 nm.



- (1) Si formation on CoSi<sub>2</sub> surface
  - (2) Diffusion of formed Si into CoSi<sub>2</sub>
  - (3) Si growth between CoSi<sub>2</sub> and Si interface
- Small CoSi<sub>2</sub> catalysts on the surface are effective for Si growth.

Fig. 3-4-36. Schematic drawings of fabrication process of SNCs.

### 3.5 結言

第3章において、テクノロジーの達成のために有効であろう要素知識を抽出しつなげることにより、目的の構造の薄膜が試行錯誤的ではなく作製できることを、いくつかの例をもって示した。ここでは、単層カーボンナノチューブの合成、FePt 磁性体ナノ粒子の合成、太陽電池用単結晶 Si 薄膜の合成に用いた要素プロセスをトップダウンプロセス・ボトムアッププロセス、あるいは、人為的操作・自己組織化現象に分類して結論をまとめる (table 3-5-1)。

Table 3-5-1. 本章で検討した3つの材料プロセスにおける要素プロセスの分類

	人為的操作	自己組織的現象
トップダウン	<p><u>CNT</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・CMD マスクの設計および作製</li> </ul> <p><u>太陽電池</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・lift-off プロセス時のエッチャント導入用 via hole の基板上への作製</li> </ul>	<p><u>太陽電池</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・太陽光利用効率向上のための基板へのテクスチャ構造作製</li> <li>・中間層 <math>\text{CoSi}_2</math> のエッチングによる基板と Si 膜の分離</li> </ul>
ボトムアップ		<p><u>CNT</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・あらかじめ設計された Co プロファイルの基板上への作製</li> <li>・CNT 成長に有効なサイズと密度をもった Co 触媒の形成</li> </ul> <p><u>FePt</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・多結晶 TiN 鋳型形成</li> <li>・FePt ナノ粒子成長</li> <li>・(FePt / TiN) 積層ローカルエピタキシーによる FePt ナノロッドの高密度形成</li> </ul> <p><u>太陽電池</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・Si 基板上への中間層 <math>\text{CoSi}_2</math> 成長</li> <li>・中間層 <math>\text{CoSi}_2</math> 上への発電層 Si 成長およびその際の <math>\text{CoSi}_2</math> 凝集</li> <li>・Si ナノコーンの形成</li> </ul>

#### 3.5.1 要素プロセスの分類

単層カーボンナノチューブの生成にける鍵となる技術である触媒作製は、(1) あらかじめ

め必要な触媒量のプロファイルを汎用スパッタ装置を用いて基板に成膜させるための CMD マスクを設計し、フォトリソと Si の異方性エッチングにより作製するプロセス、(2) 触媒材料である Co を、CMD マスクを用いて成膜することにより、設計通りの触媒プロファイルが形成されるプロセス、(3) 形成された触媒プロファイルが、カーボンナノチューブ生成条件下において、凝集を起こし、結果として触媒として機能ために適当なサイズと数密度をもったナノ粒子集合体へ変化するプロセス、という要素プロセスから構成されている。(1)は位置制御が重要であるため人為的操作で行った。一方、(2)はスパッタ時の成膜条件によって決定されるプロファイルが自発的に形成され、(3)は CVD 時の成膜条件によって、触媒粒子のサイズと密度は速度論支配の元、自発的に形成され、位置は正確に制御される必要がないため、自己組織的操作で行った。

アモルファス基板上への FePt 磁性体ナノ粒子の作製は、(1) 目的の構造をもった FePt ナノ粒子形成のための鋳型としての TiN 薄膜作製プロセス、(2) 鋳型上への FePt ナノ粒子の作製プロセス、という要素プロセスから構成されている。(1)はスパッタリングによる多結晶薄膜の核発生と膜成長のメカニズムに支配されて自発的に(200)配向 TiN が形成されるよう成膜条件を決定しており、(2)は作製した鋳型 TiN 上へのローカルエピタキシャル成長により自発的に c 軸配向の FePt ナノ粒子が分散して形成される。いずれの要素プロセスも、自己組織的操作である。また、記録の安定性を図るアプローチとして FePt ナノロッドの高密度形成のための要素技術として、FePt/マトリックスの積層ローカルエピタキシーを検討したが、これも自己組織的現象を利用したプロセスである。今回検討は行わなかった FePt の柱状膜化と、結晶粒界の選択的非磁性化による FePt ナノロッドの高密度形成もまた、自己組織的現象を利用したプロセスである。

太陽電池用単結晶シリコン薄膜の作製は、(1) 単結晶 Si 基板に、あらかじめ設計された位置へ適当なサイズの via hole を作製するプロセス、(2) 基板上に均一にテクスチャ構造を作製するプロセス、(3) リフトオフプロセス可能な中間層を基板上に形成するプロセス、(4) 結晶構造上およびリフトオフプロセス上、発電層として適応可能な単結晶 Si 膜の成膜プロセス、(5) 発電層 Si が回収でき、基板が再利用可能な中間層エッチングプロセス、という要素プロセスから構成されている。(1)は、位置制御が重要であるためフォトリソグラフィという人為的操作で行った。(2)は Si(100)基板を用いると、面方位によるエッチング速度の異方性により自己組織的に Si(111)面で囲まれたファセット構造が形成されるため、それをテクスチャ構造として利用した。(3)は単結晶 Si 基板上へのエピタキシャル成長を利用して、Si と化学的性質は異なるが結晶構造的には十分に等しい  $\text{CoSi}_2$  を成膜し、(4)は  $\text{CoSi}_2$  上へのエピタキシャル成長により単結晶 Si 膜を形成する際に、Si 成膜と Co の拡散の速度論的相関関係により  $\text{CoSi}_2$  中間層が凝集するか否かが決定されるので、自己組織的現象を制御して目的の構造

を形成させた。(4)のエッチングプロセスは、形成された中間層すべてをエッチングすることによって基板と発電層を分離させるプロセスなので、自己組織的現象と言える。また、(4)のプロセスで、 $\text{CoSi}_2$  を積極的に凝集させることによって Si ナノコーンの形成に有効なサイズを持った触媒を作製することは、この自己組織的現象の制御の良い一例と言える。

このように、人為的操作は位置を正確に決める必要があるプロセスには有効である。一方、形成させるものの位置の厳密な精度が必要ない場合、サイズと数密度が熱力学的法則または速度論的法則に基づいて自発的に決定される自己組織的現象の制御は、従来人為的操作では制御しきれなかったようなナノレベルの制御も簡便に行うことが出来るため、非常に有効である。

### 3.5.2 まとめ

材料技術開発の成功の鍵は、要素技術に分解して考えた場合、各要素がどのような特徴をもったプロセスであるかを見極めることである。そして、位置制御が必要な場合は、人為的操作を利用するのが効果的である。しかし、ナノテクノロジーに代表されるように、サイズの小さいものを大面積に作製するような場合、単原子操作のような人為的操作には限界があり、あらかじめ現象の過程をよく理解した上で、自己組織的現象を制御するのが効果的である。従って両者の組み合わせにより、今まで困難であった材料技術開発が、試行錯誤的ではなく、あらかじめ設計されたプロセスによって可能であることがわかった。

## 第 4 章

### 結論

## 4.1 本研究の成果と課題

さまざまな研究の結果として得られた多くの知識はこの世に膨大に存在する。テクノロジーの持続的発展のためには、研究者自身がこれらの知識を十分に理解した上で、場合によっては新たな知識を構築し、既存の知識と新たな知識を再活用することが重要となってくる。デバイス作製におけるドライプロセスを「人為的操作」と「自己組織的現象」に大別すると、前者については既に多くの研究がなされており理解が進んでいるが、後者についてはその過程の理解が進んでいないのが現状であった。

本研究の第2章では、「自己組織的現象」の一つであるスパッタリングプロセスによる非エピタキシャル成長での、成膜初期における核発生、それらの核の成長（ここまでを核形成とする）および膜成長について実験的に理解し、整理を行った。本研究の第3章では、ナノからマイクロまでのサイズスケールでの3つのデバイス応用展開を例に、いくつかの知識の組み合わせにより、目的の構造の薄膜が試行錯誤的ではなく事前の設計に基づき作製できることを実証した。

### 4.1.1 スパッタ法による非エピタキシャル成長での自己組織的構造形成

真空蒸着法による薄膜成長のメカニズムは古くから研究されているのに対して、スパッタ法による薄膜成長は繊維構造・柱状構造といった膜構造については構造モデルが提案されているものの、配向については現象論にとどまることが多かった。本研究では、Si LSI デバイステクノロジーの分野において重要な薄膜材料3種類について、核形成から膜成長までを実験的に検討した。

NaCl型構造をとる高融点窒化物であるTiNを反応性スパッタで成膜すると、成長初期にアモルファス連続膜が形成され、アモルファス層中にランダム配向の結晶粒子が発生し多結晶膜となる。核成長の段階では、スパッタガスの $N_2$ 分圧が高いほど、また基板温度が高いほど表面エネルギー最小の(200)配向し易く、その後の膜成長の段階では、 $N_2$ 分圧が低いと成長速度最大の(111)に優先配向することを見出した。

同じNaCl型構造をとる高融点窒化物で、表面エネルギーがTiNよりも大きいTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>を反応性スパッタで成膜すると、成長初期に半球状のアモルファス粒子が形成され、アモルファス粒子からランダム配向の結晶粒子となる。核成長の段階は、TiNの場合のように表面エネルギー最小面への優先配向が観察されなかった。結晶相が多様なことも理由の一つとして考えられるが、現象論的にも理論的にも今後の検討課題である。以降、TiNと同様の膜成長

がおこる。また、ランダム配向 TaN 上の TaN 膜の配向について検討することにより、核発生の段階を考慮せずに膜成長過程と膜構造の関係を明らかにし、膜厚の増大とともに Evolutionary Selection 成長し(111)に優先配向することを立証した。

fcc 構造を有する Cu では、成長初期に球状粒子が形成され、粒子サイズが大きくなり結晶化が起こり、ランダム配向の結晶核となる。核成長の段階では、粒子自体のマイグレーションが起こり、同士の合一と共にサイズが大きくなり数密度が減少する。また、表面エネルギーの異なるアモルファス下地の上の Cu 膜の配向は、下地の表面エネルギーが大きいほど Cu の下地とのぬれ性が大きいため、その初期核の配向により膜が(111)配向することを見いだした。

このように多数の材料を扱うことにより、核形成から膜成長までを以下のように系統的にまとめることができた。

まずアモルファス基板上での核発生は、アモルファス層でありその形状は下地とのぬれ性でまらる。膜厚の増大とともに、アモルファス層中にランダム配向した結晶核が発生する。次に核成長の段階ではランダム配向した結晶核のマイグレーションによる合一、または、ランダム配向した結晶核の 3 次元的成長と隣接核との接触による合一を経て、連続膜になる。このように個々の核の形状は表面・界面エネルギーのバランスで熱力学的平衡論支配、核のサイズと数密度は成膜種の堆積速度と表面拡散のバランスで速度論支配、アモルファスからの結晶化およびその配向は熱力学的平衡論と速度論の相関関係で決まることがわかった。

膜成長の段階は、固相における再構成と表面における再構成の 2 軸により整理することができる。前者が支配的なときは板状結晶となる。それに対して、前者が支配的でないときは、後者が起こる程度によって、アモルファス、多結晶、柱状構造となる。柱状構造となる場合をさらに整理すると、形成された結晶核がランダム配向の場合、成長速度の面方位依存性が大きいと、成長速度の速い方位に優先配向する Evolutionary Selection 成長となる。スパッタ法による薄膜成長のように、成膜種の付着確率および衝突頻度に面方位依存性がないため面成長速度は一定と考えられる場合にも、成長速度の面方位依存性が発現することがわかった。このように、個々の結晶粒の形状は熱力学的平衡論支配、粒子の集合体の膜の配向は速度論支配で決まることがわかった。

本研究では、操作条件と内部パラメーター（成膜種フラックス、熱エネルギー、原子・イオンの衝突によるエネルギー）との対応付け、内部パラメーターと構造の関係を明らかにした。そのため、ある構造が得られた時、目的の構造を得るために操作パラメーターをどちらに振れば良いのかを示すことが出来た。このような、定性的指針は材料のプロセス制御の観点から重要であり、効率的な材料開発ができる。



#### 4.1.2 ナノからバルク機能性材料への応用展開

スパッタ法による膜の構造制御の理解を生かして、3つの事例について応用研究を行った。

SWNTの基板上への合成では、合成温度での触媒粒子の粗大化が問題であった。ここでは、ナノチューブの成長条件下で粒子が粗大化し目的サイズの粒子が自己組織的に形成されるという逆のアプローチを取り、鍵となる触媒の平均膜厚の最適値をコンビナトリアル手法で抽出し、SWNT合成に1回の実験で成功した。当時はスパッタ担持触媒ではSWNT合成は困難とされおり、画期的な成果である。

FePt磁性体ナノ粒子の高密度形成では、磁気記録媒体としての構造要件である、結晶相、配向、粒子サイズ、密度、粒子間隔、任意の下地、面内均一性を一度に制御するための解決策がなかった。ここでは、適当な粒子サイズを持つ(200)配向したTiN薄膜を鋳型として、FePtナノ粒子をローカルエピタキシャル成長させ、人為的操作を用いることなく、自己組織的に必要な要件をすべて満たす構造を作製することに成功した。一方で、さらなる高性能化を目指した積層エピタキシーでは目的の構造を得られていない。マトリックス材料の選定等、更なる検討が必要である。

太陽電池の大普及化のためには、薄膜プロセスでの単結晶Siと同等な変換効率の得られる良好な結晶性を有する結晶Si薄膜が安価に作製できることが望まれている。しかし、既往の研究は決め手に欠けているのが現状であり、従来法とは異なる原理に基づくプロセスの開発が望まれている。ここでは、単結晶Si基板を鋳型としてCoSi<sub>2</sub>を中間層としたヘテロエピタキシャル成長を行った後、CoSi<sub>2</sub>層を化学的にエッチング除去することによりSi薄膜の単離と基板の再利用を目指した。この、エピタキシャルリフトオフプロセスの構築のために必要な要素技術を確立し、それらを組み合わせで数mm<sup>2</sup>の単結晶Si薄膜を形成することに成功した。なお、単結晶Siの単離は実験室レベルでの目標値であった1cmサイズを達成することは出来ていないので、さらなる検討が必要である。また、Co拡散によるSi膜特性の劣化の可能性についても考慮の必要がある。

このように、現在アプリケーション的にも注目されていて、かつ、目標達成のための決定的なアプローチがなかった3つのデバイスについて、事前の設計に基づいたプロセスにより、目標構造を達成させることができた。

## 4.2 自己組織的現象の活用

上記 3 つのデバイス応用研究から、目的の構造をもった材料を作製するテクノロジーとして、ドライプロセスにおける自己組織的現象の積極的な活用が重要であることがわかった。そこで、ここでは自己組織的現象についてさらに考察をすることにする。一般的に、自己組織的現象という言葉は、さまざまな意味で用いられているように見受けられる。これらは、熱力学的平衡論-速度論の観点と、均一系-不均一系の観点から table 4-2-1 のようにまとめることができる。まず、「材料やデバイスをつくり上げる際に、人が手を加えなくても、材料やデバイスの構成要素が自ら集まってある構造をとったり（自己集合）、エネルギーや物質が拡散していく動的過程の中で構成要素が自ら進んであるパターン（散逸構造）を形成したりすること」全般を示している場合もあれば、前者を自己集合、後者を自己組織的現象と述べている場合もある[1]。また、配位結合の結合様式(結合方向、結合力、結合数)を利用して分子を自発集合させることにより熱力学的最安定構造が一義的に生成する現象（静的分子集合体）や、生成する構造が一義的に定まらなくても熱力学平衡下で生じた多成分混合物から外部の情報や刺激に対応して平衡組成を任意の成分にする現象（動的分子集合体）を自己組織的現象と呼ぶ場合もある[2]。本論文では、局所的な化学結合などが原動力となり、例えばある鑄型のもとに分子が自発的に集合する self-assemble と、そのような鑄型がなくても自発的に数密度やサイズがそろう self-organize を扱い、その両者を併せて自己組織的現象と呼んでいる。

**Table 4-2-1. The comparison of self-organizing processes**

	Thermodynamics	Kinetics
Homogeneous system	Self-assemble	Self-organize
Heterogeneous system	Self-assemble	

第 3 章で用いた要素技術を、人為的操作、self-assemble、self-organize の 3 つに分類し、横軸に単位構造のサイズ、縦軸に単位構造を作製する面積をとり、マッピングした結果を fig. 4-2-1 に示す。広いサイズ分布で、大面積に均一に目的構造が形成されたことがわかる。一方、人為的操作の代表例として、フォトリソグラフィ技術の得意とするサイズスケールとマニピュレーションの得意とするサイズスケールを併せて比較すると、今回、人為的操作に self-assemble と self-organize 技術を採用することにより、適応できるデバイスサイズの範囲の拡張ができたことがわかる。

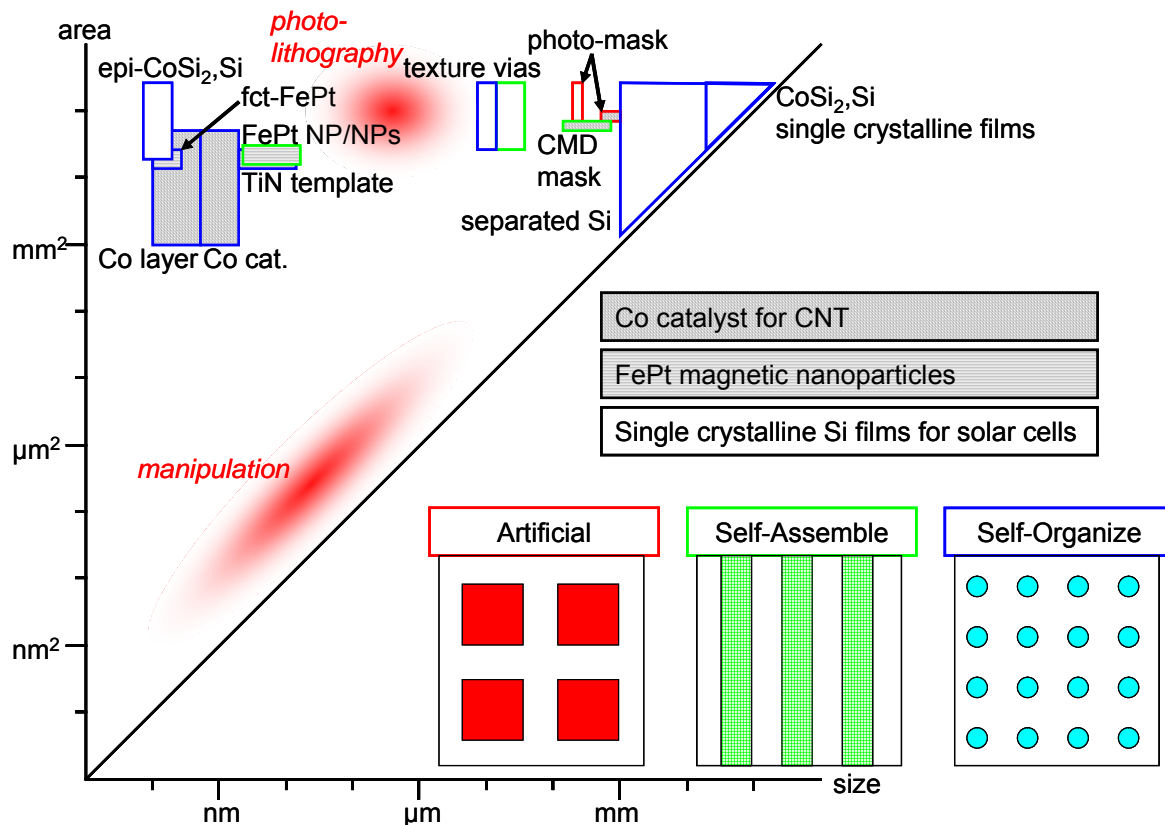


Fig. 4-2-1. A classification map of unit processes used in section 2.

合目的な構造の作製のためには、正確な位置制御は人為的操作で、大面積での構造制御は自己組織的現象でといった、目的の構造に対して両者を臨機応変に使い分けることが重要であることも実証できた。例えば、self-assemble のための鋳型作製において、現在、フォトリソグラフィーを用いることが主流である。第3章4節で述べた太陽電池用単結晶 Si 薄膜単離のためのビアホールを Si 基板上の目的の場所に目的のサイズで作製した際に、鋳型となるパターンはフォトリソグラフィーを用いた。しかし、人為的操作には単位構造の微細化と、大量作製の両立には限界がある。そのため、第3章3節で述べた FePt 磁性体ナノ粒子を基板上にインチスケールで均一に作製した際に、鋳型を self-organize 技術で作製することにより、微細化と大量作製の両立が可能となった。

このようなアプローチは、材料テクノロジーの持続的発展にとってひとつの重要なファクターであると考えられる。

### 4.3 要素知識の正しい再利用と組み合わせ

本研究では、第2章で自己組織的現象の理解を深め、それらを再利用できる形の知識として構築させた。そして、第3章では、自己組織的現象と人為的操作の材料テクノロジー

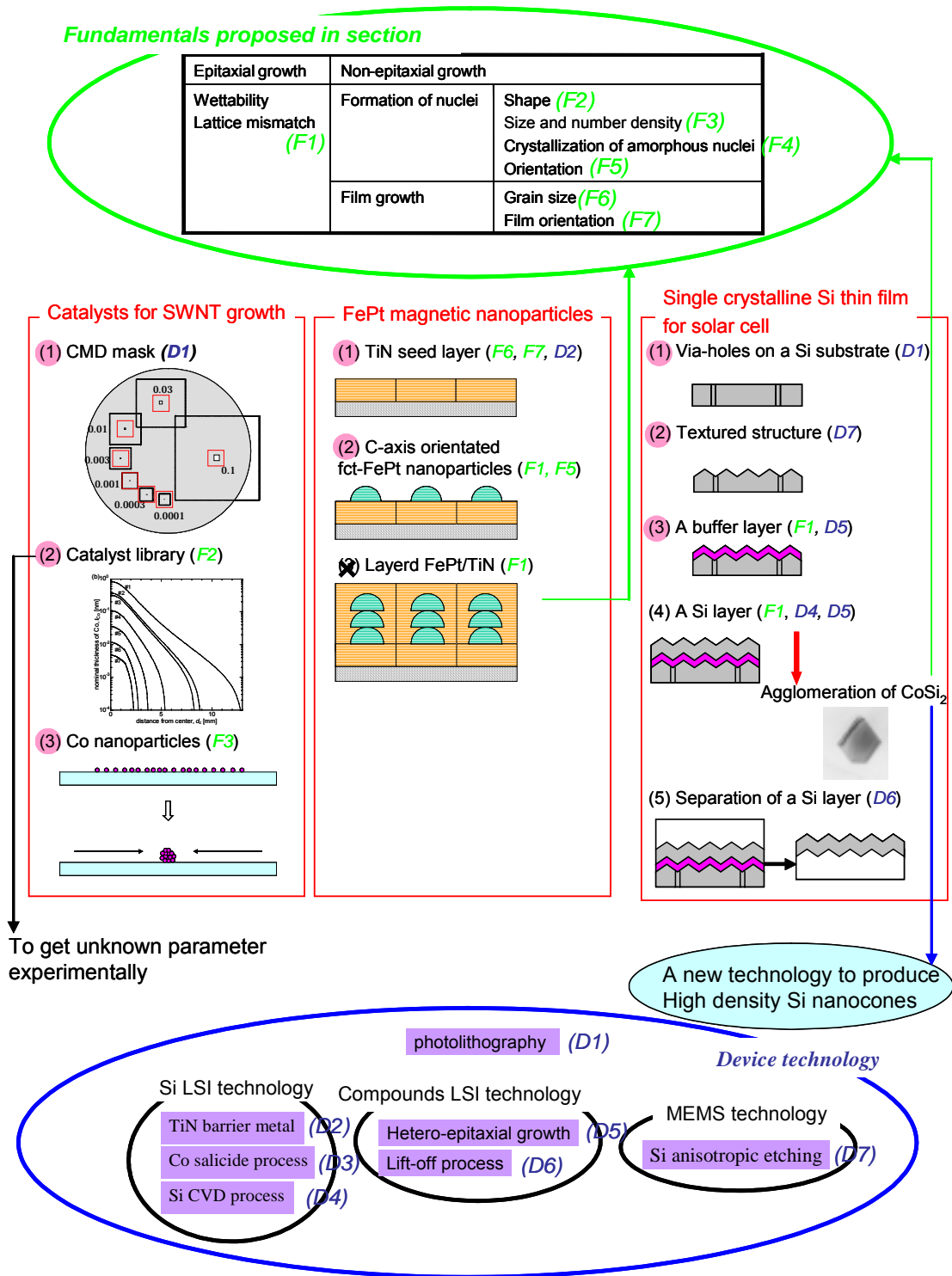


Fig. 4-3-1. Judgment of combinations of unit processes to achieve three material processes. shows a successful process, shows a partly successful process, and x shows unsuccessful process so far.

への応用を3つのサクセスストーリーをもって実証した。3つの材料テクノロジーについて、要素知識の組み合わせにより合目的な構造が達成できたか否かを fig. 4-3-1 に示す。

SWNT への応用展開を念頭に行った研究では、第2章で得られた核形成メカニズムの知識を用い、金属ナノ粒子の基板上への配列を自己組織的に行うことに成功した。カーボンナノチューブの合成に有効な金属量の最適値はコンビナトリアル手法により求めたが、その際に Co 成膜量を広範囲にスクリーニングするためのマスクは、位置とサイズを正確に定めるためのフォトリソグラフィ技術と、Si 異方性エッチングという MEMS の分野でよく知られている自己組織的構造形成技術を用いた。

FePt 磁性体ナノ粒子への応用展開を念頭においた研究では、ローカルエピタキシャル成長の鋳型として用いた TiN 薄膜は、Si LSI 分野で実際に用いられている材料であるが、第2章で得られた膜成長の知識を用いて、適当なサイズを有した(200)配向 TiN 薄膜を設計通り作製した。FePt ナノ粒子の形成は、エピタキシャル成長という既存の知識や第2章で得られた核発生の知識を用いてプロセスを設計した。一方、FePt/TiN の積層エピタキシャル成長により高密度に FePt ナノロッドを作製することを試みたが、FePt ナノ粒子の合一という予測できない現象により目的の構造物作製という観点からは成功しなかった。しかし、TiN の成膜条件と積層構造における FePt ナノ粒子の合一というように、ローカルエピタキシャル成長におけるプロセスと構造の関係を明らかにすることができ、これは新たな知識の構築ができたことになる。

エピタキシャルリフトオフプロセスを用いた太陽電池用単結晶 Si 薄膜の作製に関する研究では、半導体デバイスプロセスで知見が蓄積されているヘテロエピタキシャル成長や Co サリサイドプロセスを応用し、単結晶 Si 薄膜を作製した。繰り返し利用可能な基板として、あらかじめ設計された位置へ適当なサイズの via hole と基板上に均一に texture 構造を備えた単結晶 Si 基板は、既存のデバイスプロセスに共通なフォトリソグラフィや MEMS の分野で広く使われている Si のエッチングレートの面方位依存性という技術によって作製した。また、作製した単結晶 Si 膜の単離は、化合物半導体デバイス作製に重要なリフトオフプロセスを適応した。このように、本来別々のデバイスのために開発された知識の内、今回のデバイス作製のために必要な知識を抽出し再構成することも、重要であることが実証できた。一方、単結晶 Si 薄膜成膜時の条件によって基板上への単結晶 Si ナノコーンが形成されることが予期せずして発見された。この現象を詳細に検討し中間層  $\text{CoSi}_2$  の凝集についてプロセスと構造の相関関係を解析することにより、ヘテロエピタキシー構造における中間層  $\text{CoSi}_2$  膜が(111)面で囲まれた最も熱力学的平衡構造に変化する際の過程の理解として基礎知識にフィードバックすることができた。そして、凝集した  $\text{CoSi}_2$  粒子を Si 堆積の触媒として積極的に用いることにより、基板上への単結晶 Si ナノコーンの数密度制御に成功し、新たなデバイス作製の

可能性を示唆することができた。

各事例とも、第2章で理解の進んだスパッタ法による結晶薄膜の自己組織的構造形成という要素知識に加え、既存の研究から理解が進んでいる要素知識を組み合わせ、事前の設計に基づいたオリジナルなアプローチを行い、効率的に成功させた。また、予期せぬ結果が得られた場合には、現象を解明することにより新たな知識が構築でき、新規事例の成功に繋がられることが多い。

このように、さまざまな研究の結果として得られた知識の中から必要な知識を抽出しプロセスとしてつなげるためにも、現象論にとどまっている既存の知見については、追試により材料テクノロジーの達成のために再利用できる形の知識として構築することが、今後ますます重要になってくる。

## References

- [1] <http://www.nanoelectronics.jp/kaitai/selfassemble/index.htm>
- [2] M. Fujita, and M. Tominaga, Koubunshi 50 (1), 38 (2001).

## ***Acknowledgement***

I would like to express my sincere appreciation to Professor Yukio Yamaguchi for his leadership, support and the freedom in work.

I am grateful to Professor Hiroshi Komiyama, my former advisor, for guiding and encouraging me to take a qualifying examination for a doctoral degree as well as referring me to Professor Yukio Yamaguchi, my current advisor.

I would like to give many thanks to the members of my thesis committee, Professor Mitsuo Koshi, Professor Tatsuya Okubo, Professor Fumio Okada, and Professor Yukihiro Shimogaki, for their encouragement and support.

I would like to acknowledge Professor Makoto Misono, Professor Noritaka Mizuno, and Professor Itaru Yasui, my former supervisors at the University of Tokyo, for their guiding me to the interest to research and constantly encouraging. I would like to thank Professor Marc-A. Nicolet, my former advisor at Caltech, for his support, great opportunity to study at Caltech for two and a half years, his cheering, and thoughtfulness all the time even after I came back to Japan. Many thanks also to Dr. Elzbieta Kolawa, Professor Yasuhiro Horiike, and Professor Shigeo Maruyama for their helpful discussion.

I am particularly appreciative to Dr. Suguru Noda for his helpful discussions and his encouragement in this study. I will never forget his enthusiasm.

Far too many people to mention individually have assisted in so many ways during my work at Caltech and the University of Tokyo. In particular, I am thankful to Dr. Tuqiang Li, Kun Tepsanongsuk, Dr. Minghui Hu, Dr. Yoichi Murakami, Akira Sugiyama, and Makoto Mizukami for their experiments that consist of a part of my publications. I am extremely grateful to Shinichi Nakamura in TEM operations, Toshio Ohsawa and Kageyasu Kuroki for their assistances in experimental set-up, Dr. Takenori Fujii for his instruction in MPMS operation, and Dr. Akira Kikitsu for his useful discussion especially in magnetic properties. I thank Dr. Madoka Takai and Tomomasa Ueda for their encouragement and support.

Finally I want to thank my family especially my husband, Katsuyuki Tsuji, my son, Masatake Tsuji, and my parents for their support, encouragement and understanding on my work.

## **List of publications**

### **論文**

**1. “Full field measurements of curvature using Coherent Gradient Sensing: Application to thin film characterization”**

A. J. Rosakis, R. P. Singh, Y. Tsuji, E. Kolawa, and N. R. Moore, Jr., Thin Solid Films 325, 42-54 (1998).

**2. “Wet Oxidation of  $Ti_{34}Si_{23}N_{43}$  Films”**

T. Kacsich, S. M. Gasser, Y. Tsuji, A. Dommann, and M.-A. Nicolet, J. Appl. Phys. 85, 1871-1875 (1999).

**3. “Texture of copper films on  $Ta_{35}Si_{18}N_{47}$  and  $Ti_{33}Si_{23}N_{44}$  underlayers”**

Y. Tsuji, S. M. Gasser, E. Kolawa, and M.-A. Nicolet, Thin Solid Films 350, 1-4 (1999).

**4. “The initial growth and texture formation during TiN deposition on Si (111) by reactive magnetron sputtering”**

T. Q. Li, S. Noda, Y. Tsuji, T. Osawa, and H. Komiyama, J. Vac. Sci. Technol. A 20 (3), 583-588 (2002).

**5. “Effect of interfacial interactions on the initial growth of Cu on clean  $SiO_2$  and 3-mercaptopropyltrimethoxysilane-modified  $SiO_2$  substrates”**

M. Hu, S. Noda, Y. Tsuji, T. Okubo, Y. Yamaguchi, and H. Komiyama, J. Vac. Sci. Technol. A 20 (3), 589-596 (2002).

**6. "Preferred orientation and film structure of TaN films deposited by reactive magnetron sputtering"**

S. Noda, K. Tepsanongsuk, Y. Tsuji, Y. Kajikawa, Y. Ogawa, and H. Komiyama, J. Vac. Sci. Technol. A 22 (2), 332-338 (2004).

**7. "Combinatorial method to discover submonolayer metals that catalyze the growth of single-walled carbon nanotubes"**

S. Noda, Y. Tsuji, Y. Murakami, and S. Maruyama, Appl. Phys. Lett. 86, 173106 (2005).

**8. “c-Axis oriented face-centered-tetragonal-FePt nanoparticle monolayer formed on a polycrystalline TiN seed layer”**



S. Noda, Y. Tsuji, A. Sugiyama, A. Kikitsu, F. Okada, and H. Komiyama, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (11), 7957-7961 (2005).

**9. “A simple combinatorial method to discover Co-Mo binary catalysts that grow vertically aligned singlewalled carbon nanotubes”**

S. Noda, H. Sugime, T. Osawa, Y. Tsuji, S. Chiashi, Y. Murakami, and S. Maruyama, Carbon, accepted.

## 発表

**1. “The structure control of sputtered TaN films on SiO<sub>2</sub> through the study of evolutionary selection growth”**

K. Tepsanongsuk, S. Noda, Y. Tsuji, and H. Komiyama, Adv. Metall. Conf. 2000, 409-412 (2000).

**2. “Study of initial growth of Cu on SiO<sub>2</sub> and 3-mercaptopropyltrimethoxysilane-coated SiO<sub>2</sub>”**

M. Hu, S. Noda, Y. Ogawa, Y. Tsuji, T. Okubo, Y. Yamaguchi, and H. Komiyama, Proc. Electrochem. Soc., 2001-13 (Fundamental Gas-Phase and Surface Chemistry of Vapor-Phase Deposition II), 41-46 (2001).

**3. “Epitaxial technology of Si/CoSi<sub>2</sub>/Si layers for solar cell application”**

Y. Tsuji, S. Noda, M. Mizukami, and H. Komiyama, Conf. Rec. IEEE Photovoltaic Specialists Conf. 29th, 289-292 (2002).

**4. “Self-Organized Processes in High Density Silicon Nano-Cones Formation on Si wafers”**

Y. Tsuji, S. Noda, and H. Komiyama, Proc. of 204th meeting of the Electrochemical Society, pp.139 (2003).

**5. “Epitaxial lift-off technology for solar cell application”**

Y. Tsuji, S. Noda, and H. Komiyama, Proc. 10th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering, Kitakyushu, Japan, Oct. 2004, 3D-11 (2004).

## 参考文献

**1. “Pronounced Synergetic Effect in the Catalytic Properties of Perovskite-type mixed oxides of LaMn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub>”**

N. Mizuno, Y. Fujiwara, and M. Misono, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 316-18 (1989).

**2. “A trial to construct an Expert System for the Formation of Perovskite-type Mixed Oxide”**

Y. Fujiwara, and I. Yasui, Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujitsu Ronbunshi 98 (8), 817-23 (1990).

**3. “ Oxidation of Carbon-Monoxide on LaMn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> Perovskite-type Mixed Oxides ”**

H. Yasuda, Y. Fujiwara, N. Mizuno, and M. Misono, J. Chem. Society-Faraday Transactions 90 (8), 1183-1189 (1994).

## **Patents**

特願 2003-291802 「錐体型微小構造体及びその製造方法」

特開 2005-063798

発明者：辻佳子、野田優、出願人：科学技術振興事業団

出願日 2003 年 8 月 11 日、公開日 2005 年 3 月 10 日

特願 2002-543058、「目的膜の製造方法及びそれによって得られた目的膜並びに複層構造物」

発明者：小宮山宏、野田優、辻佳子、出願人：小宮山宏、野田優

出願日 2001 年 11 月 20 日、国際公開日 2002 年 5 月 23 日、再公表日 2004 年 3 月 25 日