イオンダイナミックミキシング法によるチタン酸化膜合成

三宅 正司*・本田 和彦**・佐藤 守***

(受付1991年8月2日, 掲載決定1991年11月2日)

Formation of Titania Films by Ion Dynamic Mixing

Shoji MIYAKE*, Kazuhiko HONDA** and Mamoru SATOU***

(*Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567)

(**Nippon Steel Corporation, 20-1 Shintomi, Futtsu, Chiba 299-12)

(***Government Industrial Research Institute, Osaka, 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563)

(Received August 2, 1991, Accepted November 2, 1991)

Preparation of TiO_2 films was performed using a newly developed ion dynamic mixing apparatus. An ECR bucket-type ion source was used to obtain sufficient oxygen ion current for film synthesis with long-term stable operation. The ion beam energy was varied between 5 to 25 keV and the beam current was fixed at 0.5 mA during film deposition. From XRD and laser Raman spectroscopy of prepared films, it was found that TiO_2 films of the rutile type alone were fabricated and high energy ion bombardment resulted in crystallization of the films. RBS data of films deposited on carbon plates indicated that an in-flow of cold O_2 gases onto the sample from the ion source greatly affected the stoichiometric film composition.

1. はじめに

イオンビームプロセスは最近の材料科学において、プラズマおよび光プロセスとならんで、ますます重要で不可欠な技術となりつつある。この技術には古くから知られているイオン注入をはじめとして、イオンダイナミックミキシング、イオンビーム蒸着 (IBD)、イオンビームスパッタリング (IBS)、イオン支援蒸着 (IAD) など種々存在する。それらの内イオンダイナミックミキシングと IAD は、基板にイオンビームと蒸着粒子を同時に入射するという点で、原理的に同じものである。前者では蒸着原子やイオンが基板にめり込み、基板と膜が強い密着性をもつ混合相を形成するとともに、核同士の衝突現象が支配的で、これにより表層および皮膜中で、反跳

注入やカスケードによるミキシング現象、熱スパイク現象などが十分に起るような、数 keV から数10 keV のビームエネルギーを用いている。後者ではもっぱら数10 eV から 1 keV 程度の低エネルギービームによる結果が報告されているが、その場合には注入効果はあまりきいていないので、ミキシング現象も強くない。何れも最近ますます注目されるようになっている。

ダイナミックミキシング法を用いて薄膜を作成するとき、その組成はビーム電流と蒸着速度を変えることによって制御できる。また低温で基板の種類に関係なく膜の堆積を行うことができるとともに、膜と基板の間にイオンの注入にともなう混合層 (intermixed-layer) が形成され、強い密着性を生じる¹⁻²⁾。

さらにこの方法では元来高温・高圧下でのみ安定に生成出来る物質を、低温・低圧下で薄膜化できる可能性を持っている。例えばホウ素の蒸着と窒素イオンの照射により、立方晶系窒化ホウ素 (c-BN) 結晶が成長するという報告³⁾や、炭素の蒸着と不活性気体イオンの照射に

* 大阪大学溶接工学研究所 (〒567 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1)

** 新日本製鉄株式会社 (〒299-12 千葉県富津市新富20-1)

*** 通産省工業技術院大阪工業技術試験所 (〒563 大阪府池田市緑丘1-8-31)

よりダイヤモンドの結晶が成長するという報告⁴⁾がある。

また窒化チタン (TiN) や窒化アルミニウム (AlN) 等の窒化物では、結晶面の選択的成長が確認されている。TiN では N_2^+ イオンビーム量の増加にともない、(200) 面の成長が観察され⁵⁾、AlN では (002) 面の成長が観察されている⁶⁾。

このように、ダイナミックミキシング法は種々の特徴を持つ優れた薄膜形成法であり、これまでの研究は主として窒化物を中心としておこなわれてきた。酸化物形成については大変少なく、TiO 膜形成⁷⁾や ITO 膜合成⁸⁾が試みられているのみである。また金属イオン注入によるミキシングの例としては、 Ti^+ ビームを用いた金属・セラミックス接合の研究があげられる⁹⁾。

ところで酸化物薄膜では、主として光学薄膜としての TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 あるいは ZnO などが、前に述べた IAD 法やスパッタリング法で精力的に研究されている^{10~11)}。最近では、高温超電導体薄膜や強誘電体の作成などにおいても IAD やダイナミックミキシング法が大いに注目されつつある。

我々はこのような酸化物薄膜合成を、イオンダイナミックミキシング法によって行うことを考え、チタンの蒸着と酸素イオンビームの入射による酸化チタン作成の研究をはじめた。ちなみに TiO_2 としてはルチル型のものが安定で、薄膜としての性質も優れたものになるが、これまで種々の方法で作成されているものではほとんど非晶質か、アナターゼ型の薄膜である¹⁰⁾。

我々が最初に使用したイオンビームは冷陰極型の PIG 型イオン源であったが、加速電圧 30 kV–40 kV で引き出せる酸素イオンビーム電流は 100 μA 程度であったためか、作成された膜は外部条件の変化に関わらず、いずれも TiO のみであった⁷⁾。

そこでもっと酸素ビーム電流がとれ、しかも長時間安定にビームが供給できる、ECR バケット型イオンビーム源を作成し、新たにイオンビームミキシング装置を開発した。

本論文においては、新しく作成したイオンビームミキシング装置の概要と、それを用いて作成した酸化チタン薄膜の組成と構造を調べた結果、 TiO_2 薄膜が形成できたことについて述べる。

2. 実験装置および方法

2.1 ダイナミックミキシング装置

Fig. 1 は開発したイオンビームミキシング装置の概略図を示す。図において右側の ECR バケット型イオン源 (1)¹²⁾からの酸素イオンビーム (10)は、基板ホルダー (8)

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

に対して水平方向から45度の角度で入射される。イオン源出口と基板ホルダー間の距離は約20 cm である。このホルダーは最大100 rpm で回転可能である。

ECR イオン源プラズマは、最大出力 1 kW, CW の 2.45 GHz マイクロ波により作られるが、ECR 磁場は SmCo 磁石による多極磁場により供給される。イオンビームは多孔の引き出し口から引き出され、加速電圧は最大 30 kV まで可能である。引き出されたイオンビームは、直径 30 mm ϕ の穴を通して基板上の試料に入射される。またビーム電流は、この穴の直後に置かれるファラデーカップ (6) により測定され、そのプロフィールは探針を用いて測定される。チタンの蒸発は 2 kW の電子ビーム源を用いて行い、蒸発源と基板ホルダーの間の距離は約 20 cm に保たれる。

ミキシング容器内は、主に 1500 l/s のクライオポンプ (13) で排気される。ただし電子ビーム蒸発源の部分は 50 l/s のターボポンプで補助排気されている。到達真空度は 9×10^{-5} Pa であるが、ミキシング中はイオン源からの酸素の流入とチタンのゲッター作用の組み合わせで、典型的なビーム動作条件で 3.0×10^{-3} Pa になる。

2.2 薄膜の評価

作成した酸化チタン薄膜の特性のうち、結晶構造は XRD により調べ、膜の組成分析には RBS および XPS を用いた。XRD は θ -2 θ 法で行った。RBS においては 1.5 MeV の He^+ イオンを用い、後方散乱の測定角度は 165° とした。また光学特性としては、紫外・可視吸収特性および FT-IR 法を用いた。またラマン分光法による構造解析結果と XRD のそれを比較した。さらに電気的特性については van der Pauw 法を用いて抵抗率測定を行った。本研究においてはこれらの分析のうち、主とし

Fig. 2 Oxygen ion beam current versus extraction voltage.

てXRD, RBS およびラマン分光分析を用いた, TiO_2 薄膜の構造と組成を中心にして報告し, 光学のおよび電気的特性については他の機会にゆずる.

3. 実験結果および考察

電子ビーム蒸発源周辺の真空度を高くして膜合成を行うため, ECR イオン源側の酸素供給量を出来るだけ抑えてプラズマを発生させた. その結果本研究では Fig. 2 のような酸素ビームの電流電圧特性の条件で, 薄膜合成を行った. 入射マイクロ波のパワー P_i は 500 W でイオン源の A/D 電極に印加する電圧は -1.0 kV である. 又引き出す酸素ビームの, O_2^+ と O^+ の割合は約 2:1 である¹²⁾.

Fig. 2 においてイオンビーム電流は 5–25 kV の範囲にわたって, 0.5–0.7 mA の値を持ち, 実際の成膜においてはビーム電流はいつも 0.5 mA で一定とし, 加速電圧や, チタン蒸発量を変化した. またイオンビームの半径方向のプロファイルは, 全半値巾で 15 mm–20 mm になり, あまり均一性は良くない. そこで基板ホルダーを回転し, 試料の評価に際しては中央部の直径 10 mm の部分のみを使用した.

このような装置を用い, Table 1 に示す実験条件で酸化チタン薄膜合成を行った. 基板温度は 470–530 K であった. これは基板ホルダーが十分冷却されず, イオンビーム照射により試料温度が上昇したためである. その様子を Fig. 3 に示す. この図より明かなように, ビーム入射後 5 分程度で一定の温度に達し, その値はビームエネルギーに比例するものの, 470–530 K の範囲にあ

Table 1 Experimental conditions

Substrate	Si(100) wafer, Carbon, Quarts plate
O^+ ion dose	$0.7 \sim 1.6 \times 10^{18}$ ions/cm ² ($\text{O}_2^+/\text{O}^+ = 2$)
Ti deposition rate	1.5–4.0 Å/s
Pressure	9.0×10^{-5} Pa (base) 3.0×10^{-3} Pa (operation)
Beam diameter	30 mm
Ion-energy	3–25 keV
Beam current	0.5 mA (10 keV)
Substrate temperature	470–530 K
Film thickness	1000–3000 Å

Fig. 3 Time variation of substrate temperature during dynamic mixing.

る.

Fig. 4 は作成した薄膜の典型的な XRD データを示す. この図では酸素イオンビームの電流値およびチタンの蒸発量を一定としている. 基板に到達するチタンの蒸着率と, $\text{O}_2^+/\text{O}^+ = 2$ を考慮した酸素原子イオン照射率から算出した輸送比 Ti/O が 1.3 で, イオンのエネルギーのみ変化させている.

XRD のピークは, 作成された薄膜のいずれにおいても TiO_2 であることを示し, しかもその結晶構造がルチル型の多結晶体を示す. これまで真空蒸着法, イオンプレーティング, スパッタリング法あるいは IAD 法などで作成された TiO_2 薄膜は, 熱処理などを施されない限り, ほとんど非晶質構造かアナターゼ型のものであり¹¹⁾, わずかにスパッタリング法において¹³⁾, 限られた条件でルチル型を示している. また ICB 法においてもある条件でルチル型構造が観測されている¹⁴⁾のみである.

本研究において, いずれもルチル型構造のみが観測さ

Fig. 4 XRD charts for various beam energies.

れる理由は、現在のところ明らかではないが、上に示した数多くの研究においても、なぜ非晶質になったり、アナターゼが形成されるかについての議論はなされていない。

なお常温のチタン基板上に150 keVの O_2^+ ビームを注入するイオン注入（注入量： $2 \times 10^{17} - 2 \times 10^{18}$ ions/cm²）の実験¹⁵⁾においては、低注入量ではTiO₂、 1×10^{18} ions/cm²以上ではルチル型TiO₂が形成されることが報告されている。

Fig. 4においてさらに興味深いことは、イオンビームのエネルギーが5 keVより10 keV以上のほうが(110)結晶面のピークが増加し、この面の結晶の成長が促進されることである。ある面での結晶成長に関して、一般的に

Fig. 5 XRD charts for various arrival rates Ti/O.

基板温度の影響が強いことはよく知られている。実際に、Fig. 3からよくわかるように、エネルギーを5 keVから20 keVに増加すると、その絶対値の変化は大きいとは言えないが、試料温度は470 Kから530 Kまで増加する。

そこで今度はイオンのエネルギーを10 keVに固定し、ビーム電流も0.5 mAのまま、チタン蒸発量のみを変化させて薄膜合成を行った。その結果をFig. 5に示す。この図においても、いずれもルチル型のTiO₂が形成されていることが明らかであるが、チタン原子と酸素原子イオンの輸送の比Ti/Oが小さいほど、(110)面の成長が顕著になることがよくわかる。この場合にはTi/Oが減少しても基板の温度は変わらず、むしろ減少する傾向

Fig. 6 Raman data of prepared films.

にあるため、ここに見られるような(110)面における結晶成長は基板温度の影響とはいいいがたい。

このように Figs. 4-5 に見られるようなルチル構造 TiO_2 薄膜の(110)面成長は、他の研究では観測されていないものであり、イオンダイナミックミキシング法におけるイオンビーム照射効果を反映しているものと思われる。

なお(110)面のスペクトルから Scherrer 式を使って得られた結晶子の大きさは60-100Åで輸送比 (Ti/O) が大きくなるほど結晶子は小さくなることがわかった。

XRDで観測されるルチル構造をさらに確かめるために試料のラマン分光を行った。その結果を Fig. 6 に示す。図において、A および R はそれぞれアナターゼおよびルチル構造のピークの位置を示す。ビームエネルギーが10および20 keV の場合で、XRD のデータほど鋭くはないが、いずれもルチル構造のスペクトルのみが観測されている。

Fig. 7 に、作成した薄膜の組成を調べるために測定し

Fig. 7 RBS data for three different conditions.

た RBS スペクトルを示す。RBS による組成評価を簡易化するため、すなわち Ti や O のスペクトルをよりはっきり見るため、基板をシリコンではなく厚さ 1 mm の等方性カーボン板 (純度99%) にした。図のいずれにおいてもイオン源への酸素供給量を1.0 sccm で一定とし、a) は ECR イオン源のプラズマを発生しないでカーボン板上にチタン蒸着を行った時、b) は同じ条件でイオンの引き出しは行わず、ECR プラズマのみをつけた時、c) はイオンビームの照射と蒸着を同時に行った場合である。c) の場合はイオンビーム照射によりスパッタされたカーボンが薄膜に混入するのを避けるため、カーボン板上に約300 Å の厚さの金を蒸着し、その上から TiO_2 の成膜を行っている。

図の中の1.1 MeVからの立上がりはチタンに対応しており、0.55 MeVからのものは酸素スペクトルである。また一番左にでているスペクトルは、基板のカーボンからのものである。そしてc)の図の1.25 MeVからのスペクトルは金のそれに対応する。

これらのデータから、チタンと酸素の膜中の組成比を計算したところ、10 keVのイオンビーム照射時のものでTi:O=1:1.9であり、ほぼ化学量論的なTiO₂の組成であることがわかった。そしてビームエネルギー、基板に到達するTiと実効的な酸素原子状イオンの比Ti/Oを変化させても、Ti:Oは1:1.7-1:2.0となることが確かめられた。

ところがFig. 7の上の2枚のデータについても同様の計算を行ったところ、酸素ガスのみを流入させてTi蒸着を行った場合でTi:O=1:2.2、プラズマはつけるがイオンビームを引き出さない場合で、Ti:O=1:1.9という値を得た。

このように膜の組成の中の酸素量にたいしては、酸素イオン照射以前に、ミキシング容器内への流入酸素分子が支配的な役割を果たしていることがわかった。チタンは、酸素とは非常に強い親和性を示し、間隙固溶体を生成しやすいため、実験時の圧力は 2.6×10^{-3} Paでかなり低いにもかかわらず、周辺雰囲気から膜内へ十分な酸素が取り込まれたと考えられる。そして高エネルギーの酸素イオン照射により膜中酸素が抜けていくのを補って、化学量論的な組成が保たれるといえる。又これをイオンビームのほうから見ると、周辺雰囲気から過剰な酸素が膜中に取り込まれても、酸素イオンの照射により膜組成の制御がなされることを示す。

ここで基板試料に入り込む、イオン化されていない冷たい酸素の量やイオンの量および蒸発チタンの量を評価してみよう。周辺雰囲気中の気体分子が基板に入射する頻度 Γ_n は、

$$\Gamma_n = 2.670 \times 10^{20} p_0 / M^{1/2} T^{1/2} \text{ (molecules/cm}^2 \cdot \text{s)}$$

で表わされる¹⁶⁾。ここで p_0 は圧力(Pa)、 M は気体の分子量、 T は気体温度(K)である。周辺の酸素分子の温度を300 Kと仮定すると、圧力 $p_0 = 2.6 \times 10^{-3}$ Paでは $\Gamma_n = 7.1 \times 10^{15}$ molecules/cm² · sである。一方チタンの蒸着速度は $1.5 - 4.0 \text{ \AA/s}$ であるから、その基板への入射頻度は $5.3 \times 10^{14} - 1.4 \times 10^{15}$ atoms/cm² · sとなる。さらに0.5 mAの酸素イオンビームの入射頻度は 5.2×10^{14} atoms/cm² · sである。これらを比較すると、ECRイオン源からの冷たい酸素分子の流入が1桁以上大きいことがよくわかる。従って 2.6×10^{-3} Paという比較的低い気体圧力でも、チタンのような反応性に富んだ物質を用い

た薄膜合成では、周辺雰囲気は膜組成に本質的に影響を及ぼすことが明らかとなった。

そしてチタン原子の酸素雰囲気中での平均自由行程を計算すると約400 cmになった。蒸発源と基板の間の距離は、約20 cmであるから、チタンと酸素分子との反応はほとんど基板上で行われていると考えられる。

一方、Figs. 4-5で示したように、イオンビーム照射により、確かにルチル構造のTiO₂を得ているので、イオンビームを照射しないで、ECRプラズマのみをつけておいて、チタンを蒸着した薄膜のXRDとラマンスペクトルを調べた。その結果いずれのスペクトルにおいても、ルチル構造あるいは他の結晶構造を示すピークは観測されなかった。

またエネルギーは変えないで、イオン種をAr⁺にして外部から酸素気体を流入させ、酸素圧力としてはこれまでと同じ 3.0×10^{-3} Paで成膜を行ったところ、XRDスペクトルにおいてTiO₂のピークは観測されず、TiOのそれがわずかに見られるのみであった。

既に述べた、チタン板へのイオン注入によるルチル型TiO₂形成の研究¹⁵⁾では、150 keVのO₂⁺ビームの照射量が 1×10^{18} ions/cm²で、ルチル型のTiO₂表層が形成され、それ以下ではTiOのみが観測されている。また単結晶のTiO₂(110)板に500 eVのAr⁺イオンを照射したり¹⁶⁾、上のイオン注入されたTiO₂表層に2 keVのAr⁺イオンを照射すると¹⁷⁾、表面に欠陥を生じるとともに、スパッタリング効果によって酸素が容易に抜けていき、Ti₂O₃が形成される。

我々の実験では、酸素イオンビームのエネルギーは5-25 keVで、スパッタリング率の大きい領域にあるが、それを補う十分な酸素が、周辺雰囲気から供給されているため、作成されたTiO₂薄膜の化学量論的な組成が保たれていることになる。一方膜の結晶化を促進する点について言うと、Ar⁺イオンビームの照射では、スパッタリング効果がより強くなるとともに、わずかなTiO形成を伴う構造変化をもたらすのみであり、上述のイオン注入の実験と同様に、十分な量のO₂⁺あるいはO⁺イオンが注入によって膜中に取り込まれて、はじめて効果的なTiO₂薄膜としての結晶化が促進されることを示す。このことは、IADのような数100 eVから1 keV程度の低エネルギーO₂⁺ビームを用いた場合には、ルチル型構造は殆ど観測されないこととよく対応している。

ただし注入効果が大きい場合に、なぜアナターゼ構造が現われないか、またルチルの(110)面の成長がどうして促進されるかは、今のところ明かではない。

4. ま と め

小型でかつ充分な酸素イオンビームを安定に長時間供給し、酸化物薄膜を合成出来るイオンダイナミックミキシング装置を開発した。この装置では、イオンビームの加速電圧を5-25 kVまで変化して、酸化物合成に充分なイオンビーム電流を得ることができた。

これを用いて、酸化チタン薄膜合成の実験を行った。酸素イオンのエネルギーや、そのビーム量を変化させて合成を行ったところ、作成された薄膜はすべてルチル型の TiO_2 になる事が、XRDやラマン分光のデータからわかった。

そして、イオンビーム照射効果がルチル型結晶の成長を支配していることが明らかになった。一方、ECRイオン源から基板上に流入する、イオン化していない冷たい酸素が、 TiO_2 の化学量論的組成を決めていることを、BRS分析から明らかにした。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、装置開発に協力頂いた日本真空技術株式会社の高木氏並びに星野氏に、また分析に関して協力頂いた大阪工業技術試験所の茶屋原氏に感謝いたします。

〔文 献〕

- 1) M. Satou, F. Fukui and F. Fujimoto: Proc. Int. Workshop by Professional Group on Ion-based Techniques for Film Formation, Ionics Corp. Ltd., Tokyo (1981) p. 349.
- 2) 佐藤 守, 藤本 文範: 応用物理, **53** (1984) 910.
- 3) Y. Andoh, K. Ogata, Y. Suzuki, E. Kamijo, M. Satou and F. Fujimoto: Nucl. Instrum. & Methods, **B19/20** (1987) 787.
- 4) K. Ogata, Y. Andoh and E. Kamijo: Nucl. Instrum. & Methods, **B33** (1988) 685.
- 5) M. Satou, K. Fujii, M. Kiuchi and F. Fujimoto: Nucl. Instrum. & Methods, **B39** (1989) 166.
- 6) K. Ogata, Y. Andoh and E. Kamijo: Nucl. Instrum. & Methods, **B39** (1989) 178.
- 7) S. Miyake, T. Kobayashi, M. Satou and F. Fujimoto: J. Vac. Sci. Technol., **A9** (1991) 3036.
- 8) Y. Nakane, H. Masuda, F. Fujimoto, Y. Honda, T. Miyazaki and S. Yano: in Proc. 7th Int. Conf. on IBMM '90, Knoxville (1990); Nucl. Instrum. & Methods, **B59** (1991) 264.
- 9) 藤沼 明子, 千田 中哉, 松浦 正道: アイオニクス No. 185 (1991) 61.
- 10) P. J. Martin: J. Mat. Sci., **21** (1986) 1.
- 11) U. J. Gibson: Phys. Thin Films, **13** (1987) 87.
- 12) H. Tsuboi, A. Hoshino and K. Takagi: Proc. 13th Symp. on ISIAT, Tokyo (1990) p. 17.
- 13) S. Schiller, G. Beister and W. Sieber: Thin Solid Films **83** (1981) 239.
- 14) K. Fukushima and I. Yamada: J. Appl. Phys. **65** (1989) 619.
- 15) Y. Okabe, M. Iwaki, K. Takahashi, S. Ohira and B. V. Crist: Nucl. Instrum. & Methods, **B39** (1989) 619.
- 16) W. Gopel, J. A. Anderson, D. Frankel, M. Jaehnig, K. Phillips, J. A. Schafer and G. Rocker: Sur. Sci., **139** (1984) 333.
- 17) M. Iwaki, Y. Okabe and K. Yabe: Nucl. Instrum. & Methods, **B45** (1990) 212.