7. 結果と考察

7.1 EPMAによる膜厚の定量

合成した薄膜の膜厚はEPMAで決定した。方法はSiO_2及びMgO基板にEBガンでTiを供給し、ラジカルビーム源から酸素を同時に供給してTiO_2薄膜を合成する。その際、膜厚は水晶振動子式の膜厚計でTiの膜厚を測定し、それをTiO_2の膜厚に換算した。それぞれの基板に数種類の膜厚のTiO_2薄膜を用意し、各々のTiO_2薄膜の、SiまたはMgに対するTiの割合をTiO_2の膜厚に対しプロットしたものを検量線とした。またより正確な検量線となるように、加速電圧を変化させて深さ方向に対する情報を増やし、15 kVと20 kVの二種類の加速電圧でもってTi/SiとTi/Mgの値をを測定した。(図7-1)

7.2 EPMAによる測定

基板温度が320 ℃における、蒸着時間と膜厚の関係は基板によらず、ほぼ正比例である(図7-2)。これより、この実験の範囲以内において$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$の蒸気圧と酸素ラジカルの強度は、時間によらず一定であると言える。

$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$はH_2Oと反応して加水分解によりTiO_2薄膜を形成することが知られている。このチャンバーはベークをしていないため、残留ガス中にH_2Oを多く含んでいることがQ-MASSで確認できている。参照実験としてベース真空が1×10^{-7} Torrのとき3×10^{-6} TorrまでH_2Oをチャンバーに導入し、基板温度320 ℃、蒸着時間30分で$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$のみを供給した実験をしたところ、TiO_2は生成しなかった。また基板温度466 ℃、蒸着時間30分で$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$のみを供給した実験をしたときTiO_2薄膜は合成された。合成したTiO_2はH_2Oのかわりに酸素分子を供給し、その他の条件をそろえたときと同等の膜厚だった。これより、今回のこの実験の圧力下では$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$とチャンバー内の残留H_2Oとの反応は無視できる

量であると確認できた。

7.3 XPSによる分析

TiO_2薄膜中の$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$由来の炭素の量をXPSで分析した。その結果、どの条件の薄膜にも炭素は最表面には存在するものの、膜中にはほとんど含まれていなかった。合成した薄膜の色も透明なことから良質なTiO_2薄膜が形成されていることが分かる。

ただし、基板温度466 ℃以上で合成したTiO_2薄膜は、どちらの基板でも若干白く濁ったような色をしていた。この結果が、TiO_2と基板との反応によるものか、温度によるものかを確認するために、薄膜をスパッタリして深さ方向に関して定性分析した。

その結果、どちらの基板も、薄膜のTiO_2中にはSi又はMgは観察されなかった。これより、基板とTiO_2反応していないことが確認できた。 TiO_2はMgと反応して$Mg_xTi_yO_z$のような化合物を作る可能性があるが、ここではこのようなスピネルができていることは否定できる。

ここまでの結果はSiO_2とMgOのどちらにも、共通な傾向を示した。

7.4(a) ガラス基板を用いた場合

7.4.1 EPMAによる定量分析

ラジカルビーム源と$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$を同時に供給し、蒸着時間30分のとき、基板温度160 ℃, 240 ℃, 320 ℃, 380 ℃, 466 ℃のとき、膜厚はそれぞれ、150 Å, 180 Å, 600 Å, 1200 Å, 3250 Å, となった（図7-3)。膜厚は320 ℃を境に急激に増加していった。全ての基板温度で、透明で薄黄色な薄膜が形成された。

次に、プラズマを点火せずにラジカルビーム源を通して酸素を供給し、酸素

ラジカルと酸素分子の$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$に対する酸化力の比較を行った。このとき、酸素の分圧は0.250 Torrで、プラズマを点火したときと同じ量になるようにした。この条件のとき、TiO_2の膜厚は、基板温度160 ℃, 240 ℃, 320 ℃, 380 ℃, 466 ℃において、それぞれ、0 Å ,0 Å, 60 Å, 800 Å, 2500 Åであった。上記の条件では、380 ℃以上で合成した薄膜は透明で薄黄色なものが得られた。

これらの結果から、基板温度320 ℃以下のとき、合成された薄膜は酸素ラジカルによることが示された。昇温脱離スペクトルの実験では[18]、250 ℃以下では熱的に分解した中間生成物は脱離しない。そのため基板に吸着した$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$と酸素ラジカルによる中間生成は、250 ℃以下では基板表面に吸着し、すぐには分解又は脱離しない。そしてさらに$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$が吸着していく。基板温度が320 ℃以下のときは、$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$分子及びそれらの分解生成物の分子は基板表面に吸着し、すぐには分解又は脱離しない。そのため、分解生成物やその他の中間反応物が基板表面を覆い、次に飛来した$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$分子の吸着を妨げ、TiO_2合成を阻害している可能性が強い。このような理由で、基板温度250 ℃以下ではラジカルビーム源を用いても、それほどTiO_2薄膜が合成されないのかもしれない。

酸素ラジカルによる酸化の特徴は、アルキル基から直接水素を引き抜いたり、C-C結合への割り込みなどによって開始されることである。種々の酸化物が酸素ラジカルによって形成されるが、反応経過中、次第に表面の分子は切断され、低分子化して気相中に放出される。場合によっては、気相中の低分子物質は、さらに酸素ラジカルと反応し、このとき生成する熱エネルギーは能率よく反応分子に蓄積され、酸素分子とも反応して完全酸化を促進する。このことを考慮すると、酸素ラジカルは基板上に10^{16} atoms/cm^2・s供給されているが、必ずしも全量Tiと反応しているわけでなく、かなりの酸素ラジカルが$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$の配位

子と反応している可能性がある。酸素ラジカルによる酸化反応の長所は、室温をやや上まわる程度の温度で有機物を完全酸化分解することにあると言われていて、酸化、分解速度そのものは決して効率のよいものではないと考えられている。しかし熱や試薬を加えずに酸化が促進されることは非常に意味がある。例えば、熱による反応では、出発物資の有機金属化合物間の反応にばらつきがあり、組成比を制御しにくいような場合がある。しかし、酸化分解反応のトリガーを酸素ラジカルによって行えば、低温度で反応させることが可能になり、これらの問題を回避できる可能性も秘めている。

Ritalaらは、彼らのTiO_2薄膜のエピタキシャル成長に関する論文中で[19)20)]、ALE法で、$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$とH_2Oを350 ℃以下の熱分解が起こらない領域でも反応させている報告をしている。しかし、前述の通り我々の系では、$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$とH_2Oは無視できるほどの量しか反応していない。これはRitalaらの実験条件(CVDに近い圧力)と、我々の実験条件(10^{-6} Torr)では薄膜合成中の圧力が異なるため、反応プロセスが別のチャンネルであることと思われる。

今回の実験では、どちらの実験条件でも、基板温度が380 ℃以上では膜厚が急激に増加している。そして基板温度320 ℃以上において、どの温度でもO_2を供給したときより、酸素ラジカルを供給したときの方が膜厚は厚く、さらに実験条件の違いによる膜厚の差は、ほぼ同じであった。このことは380 ℃以上の基板温度では熱による自己分解が支配的な反応であることを意味している。$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$を用いたCVDによる研究でも[19)20)]、基板温度が360 ℃以上のとき、反応効率が劇的に増加している。基板温度360 ℃以上では、$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$は基板上で熱による自己分解反応により、TiO_2薄膜が成長する。このことを明らかにするために、基板温度466 ℃で酸素は供給せず、パルス分子線源から$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$のみを供給した実験をした。その結果、基板温度466 ℃の他の実験条件のときに

成膜された膜厚と大きな違いはなかった。このため基板温度380 ℃以上のときは、$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$の熱による自己分解反応が優先的なチャンネルといえる。Wuらは[18] $Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$の吸着と分解挙動を反応性散乱法で調べている。それによれば、高温域ではTiO_2薄膜の成長速度は、吸着した$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$が分解した中間生成物の表面残留物の割合に制限される。そして$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$の分解生成物の付着確率は430 ℃以上では急激に下がる。このことは我々の実験結果と一致する。

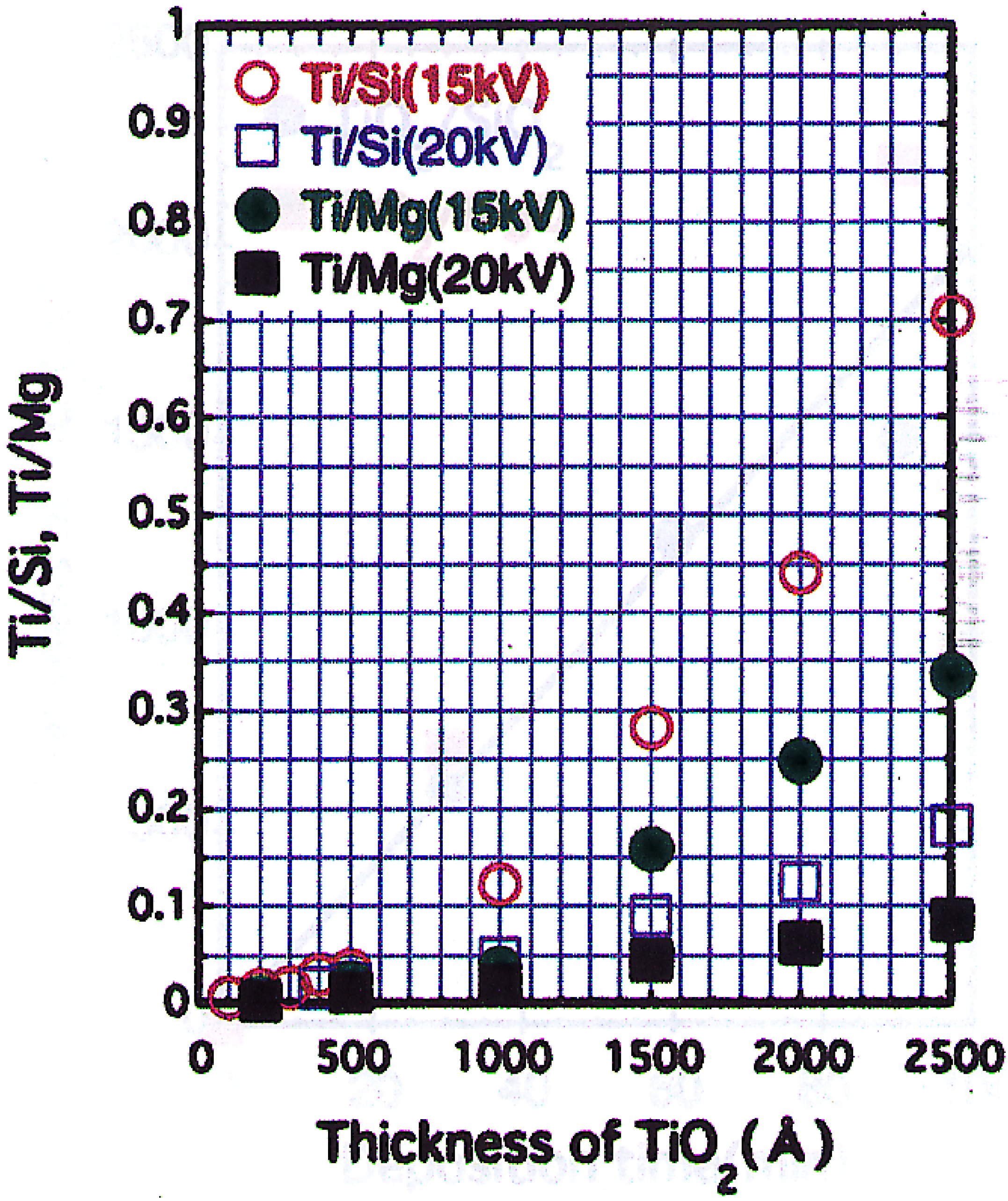

Ti/Si(15kV)
Ti/Si(20kV)
Ti/Mg(15kV)
Ti/Mg(20kV)
Ti/Si, Ti/Mg
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0
500
1000
1500
2000
2500
Thickness of TiO2(Å)

図 7-1 膜厚校正曲線

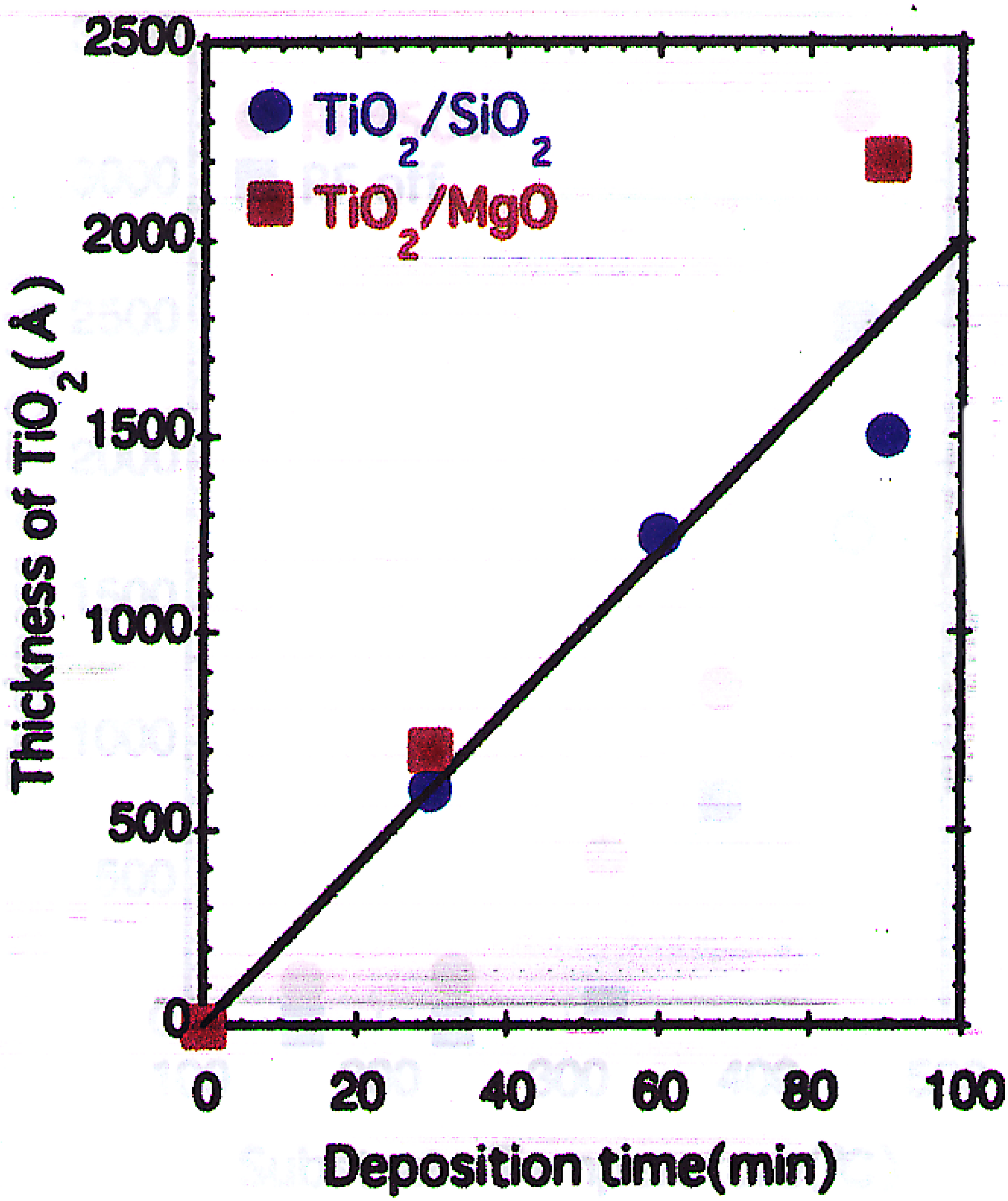


図 7-2 蒸着時間と膜厚の関係図
蒸着時間30分、RF 450 W、基板温度320 ℃

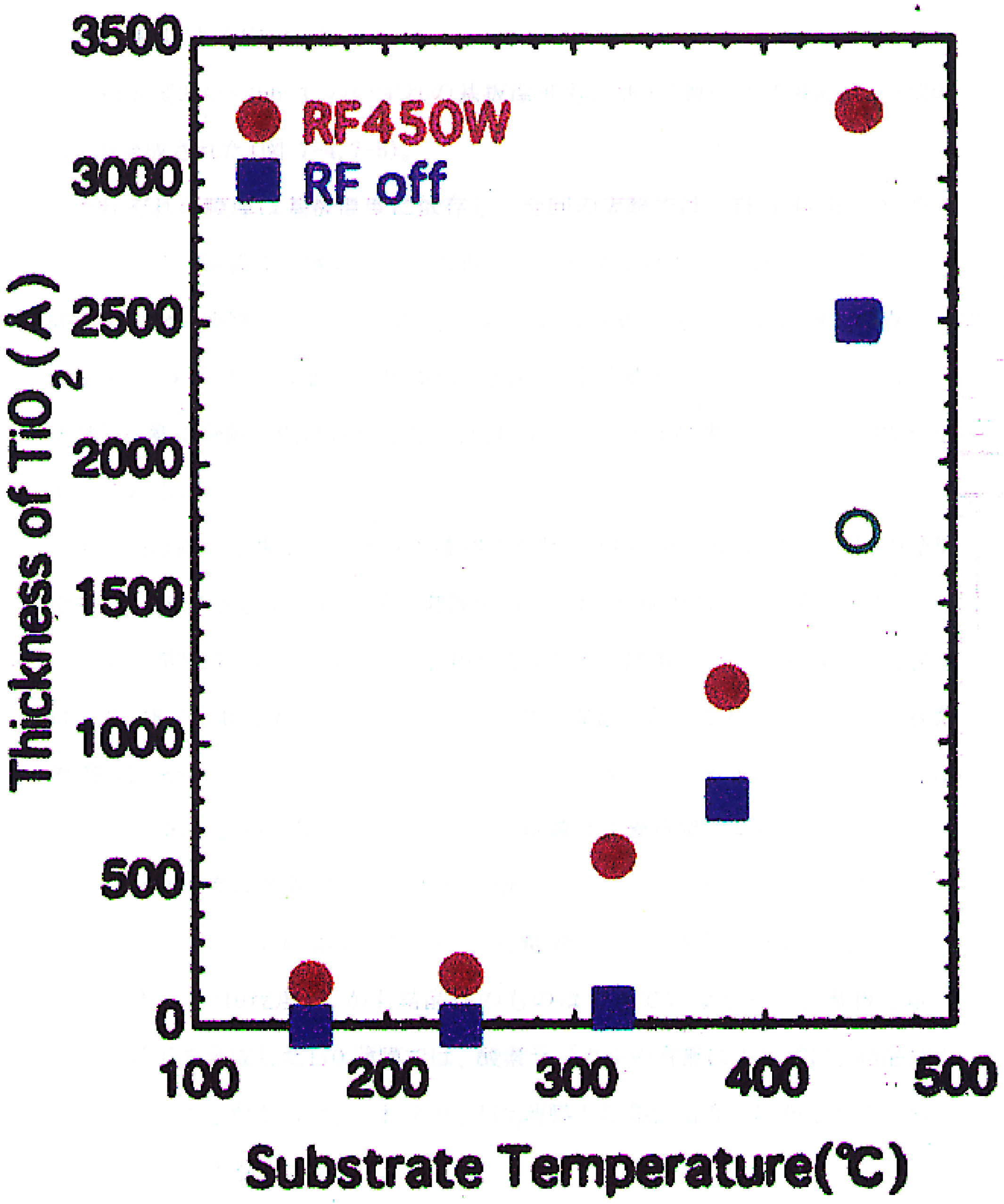


図 7-3 基板ガラス、蒸着時間30分

7.4.2 XRDによる定性分析

基板温度320～466 ℃のいずれの基板温度も、XRDで調べた結果anatase型のTiO_2が合成された(図 7-4, 7-5)。

それぞれの膜厚は基板温度に依存し、今回の実験では、$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$ + RF、466 ℃の時一番膜厚の厚いものができ、その膜厚は3250 Åであった。しかし、RFを用いない実験でも$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$ + O_2のときに2500 Å、$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$のみのときでも1750 Åとその他の基板温度に比べてよく成長している。これは$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$が熱で分解が促進されるため、RFによるラジカル酸素はアシスト的な役割をしている。

図 7-4はRFの効果がはっきりと確認できた、基板温度320 ℃の時のXRDの結果である。$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$ + RFは蒸着時間90分で、$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$ + O_2は蒸着時間180分である。膜厚はそれぞれ1500 Åと400 Åである。酸素ラジカルを用いた実験では、25.48 °, 48.20 °, 55.19 ° にピークを確認した。これより、合成された物質はanatase型のTiO_2であることが分かり、それぞれ面方位は(101), (200), (211)と決定した。ピークの位置は蒸着時間によらず一定であったが、ピーク強度は蒸着時間に比例して増加していった。それに対し、酸素ラジカルが無くてもTiO_2薄膜は合成できたが、酸素ラジカルを用いた時に比べて生成効率が悪く(1/10程度)しかも結晶性のものはできていなかった。基板温度が240 ℃以下で合成したTiO_2薄膜では、酸素ラジカルの有無によらずに、結晶性の薄膜は合成できなかった。これより、TiO_2薄膜の結晶化温度にはあるしきい値があることが言える。

基板温度466 ℃のとき合成した薄膜のXRDの結果を示す(図 7-5)。基板温度が466 ℃のときは、生成効率に差はあるものの、いかなる方法($Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$ + RF, $Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$ + O_2, $Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$ + without O_2)においてもTiO_2は合成できた。

更にそれぞれのピークから同じ結晶構造であることが分かる。主なピーク位置は、38.80°,55.22°,70.51°で、それぞれanataseの(112),(211),(220)に相当する。この基板温度域では、主に熱による自己分解によるプロセスが支配的であるので、どの条件でも同じピークが観察されるのは、理解しやすい。

しかし、基板温度が320 ℃の時に観察できたanataseの(101)は消失しており、基板温度320 ℃と466 ℃では結晶の配向が異なっているように考えられる。それは、320 ℃に比べて466 ℃の時は$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$が酸素ラジカルだけでなく、熱によっても分解するため、TiO_2の形成過程が320 ℃の時と大きく異なることと関係があると考えられる。このことはALE等の実験でも同様の結果が確認されており、あるクリティカルな温度で配向しやすい方向が変わることが分かった。anataseは低温準安定相の構造を持つので温度が高くなることによる結晶構造の変化を受けやすい性質を持つので、そのことと十分に関係があると思われる。

また、基板温度320 ℃、RF 450W、蒸着時間30分という条件で成膜した薄膜の屈折率を測定したところ、セラミックスの合成温度としては低い温度で、屈折率約2.4～2.5（可視領域）のバルク値(anatase値 = 2.5)と限りなく近い稠密な薄膜を合成することができた。(図7-6a, b)

RFへの投入電力とそのとき成膜されるTiO_2薄膜の膜厚との関係を示したものが図 7-7である。このときの実験は、成膜条件として基板温度320 ℃、蒸着時間30分で行った。これより成膜速度は酸素ラジカルの強度に依存していることが分かり、さらに強度を高めることができれば、より速い蒸着が可能であることを示している。

7.4.3 TiO_2の表面モルホロジー(図7-8(a)～(f))

基板温度が高くなるにつれて、結晶粒の大きさが増していくのが観察できる。

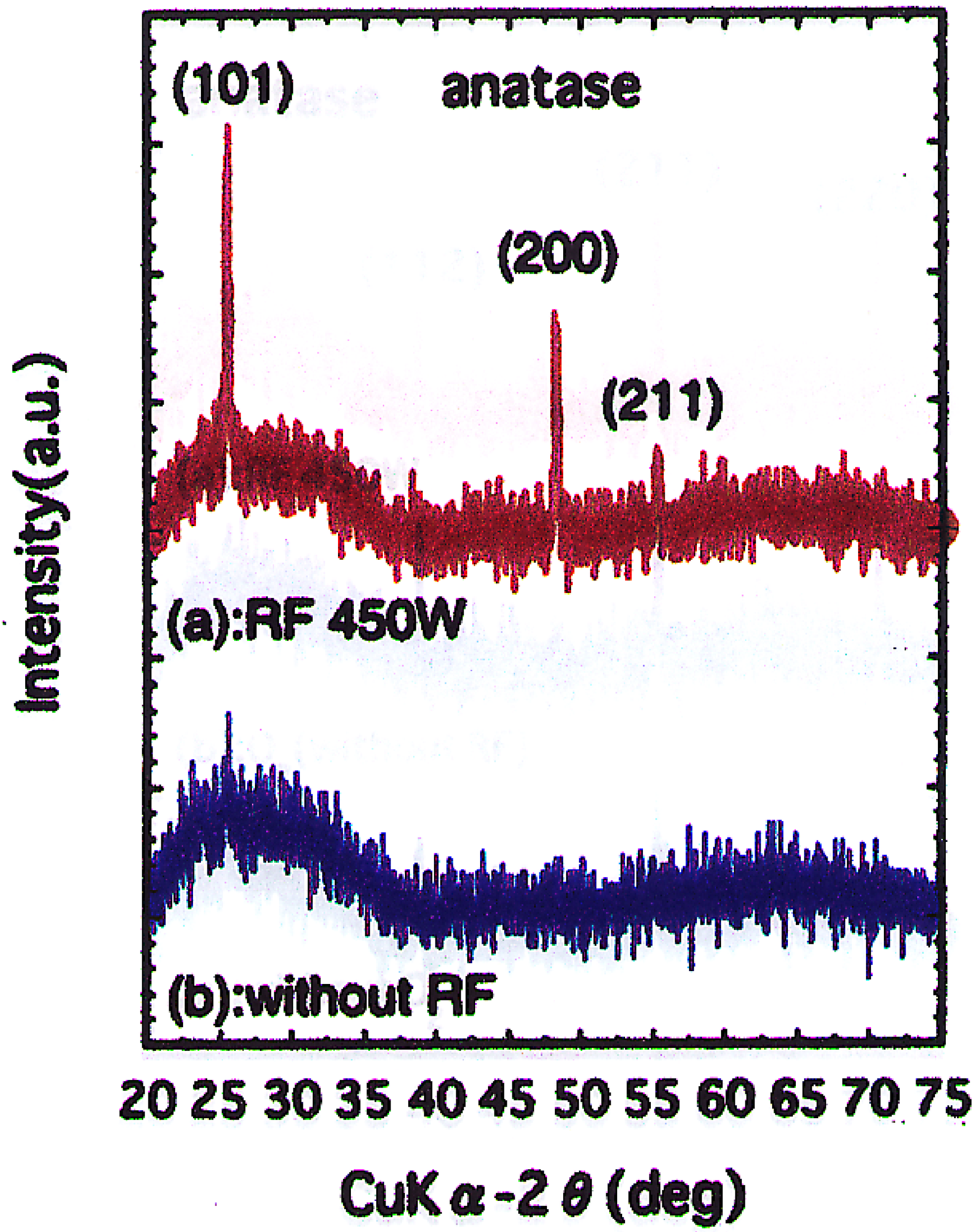


図 7-4 XRDパターン
基板ガラス、基板温度320 ℃、
蒸着時間:(a)90分,(b)180分

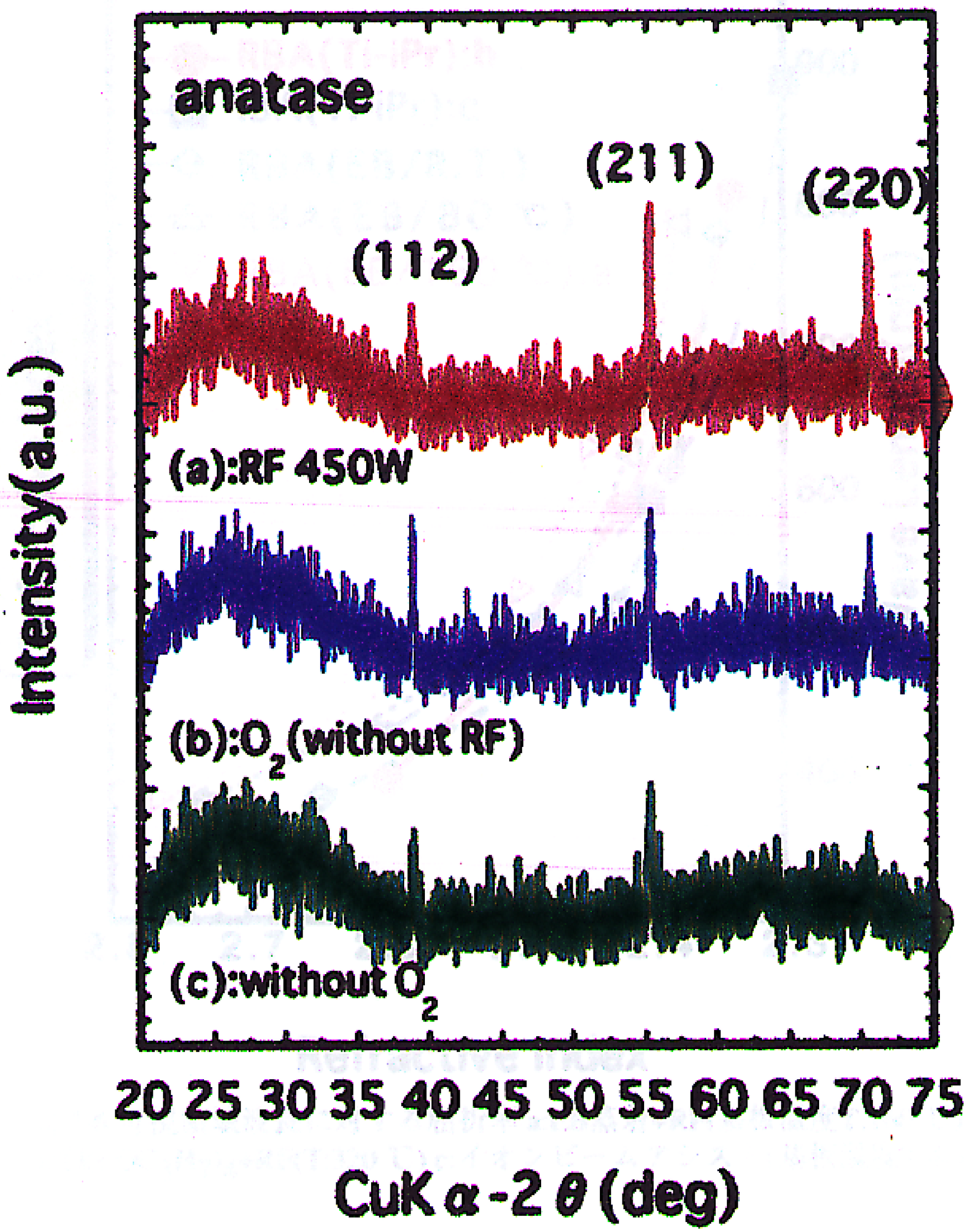


図 7-5 XRDパターン
基板ガラス、基板温度4650℃、
蒸着時間:30分

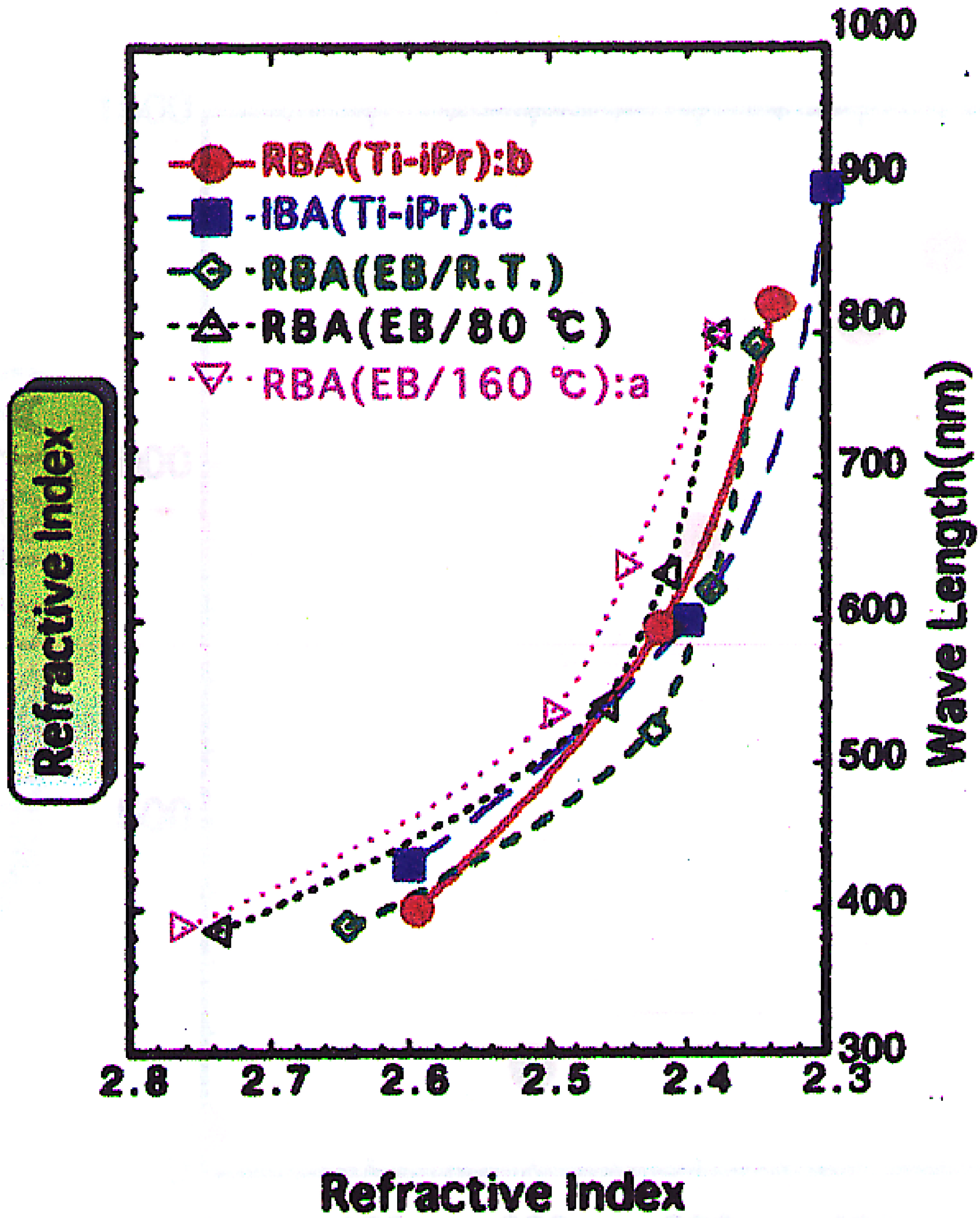


図 7-6 可視領域波長に対する屈折率 a:EB蒸着+RF(基板温度T:160 ℃)
a:Ti(i-OC_3H_7)$_4$+RF(T:320 ℃) c:イオンビームアシスト(基板温度T:400 ℃)

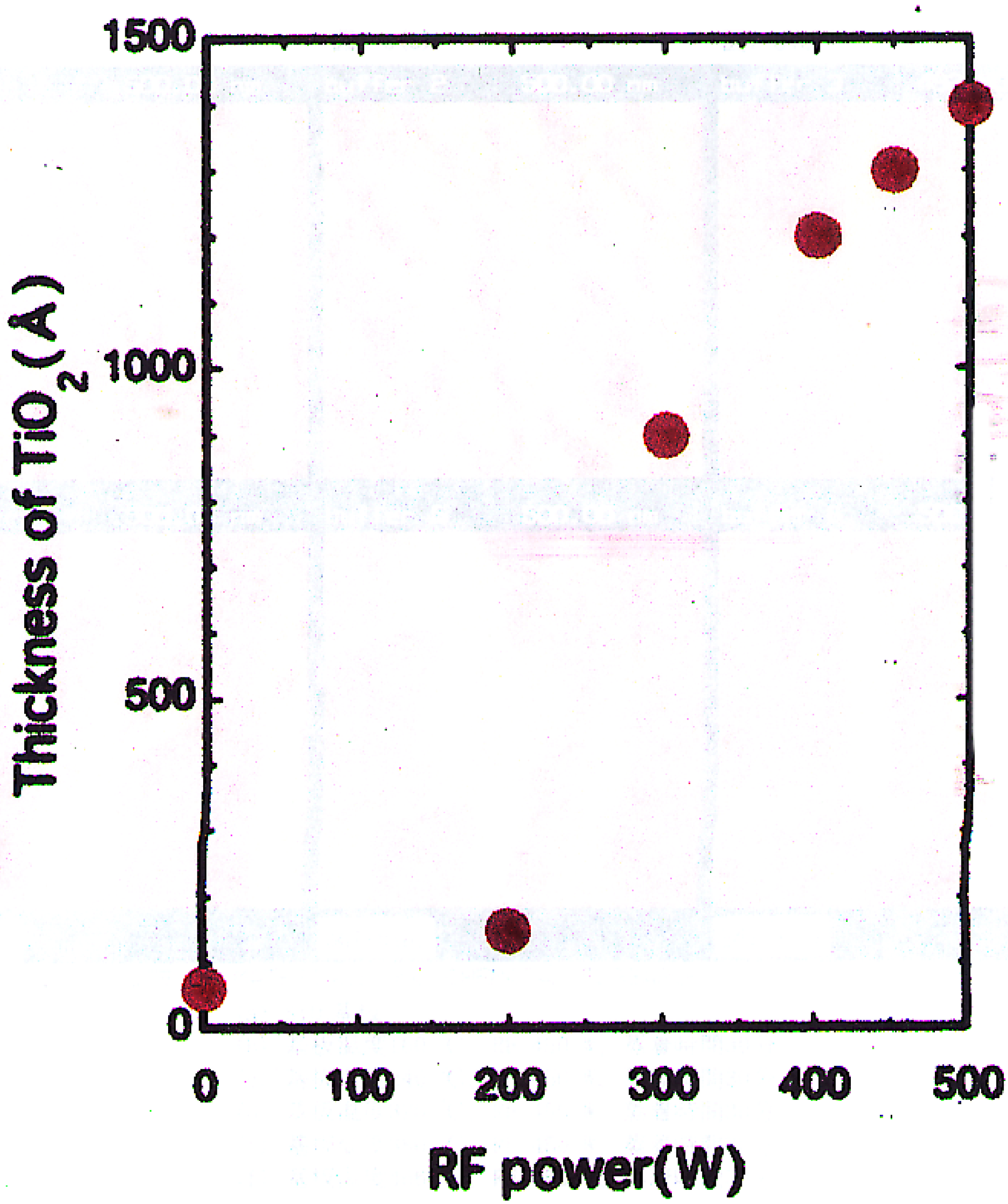
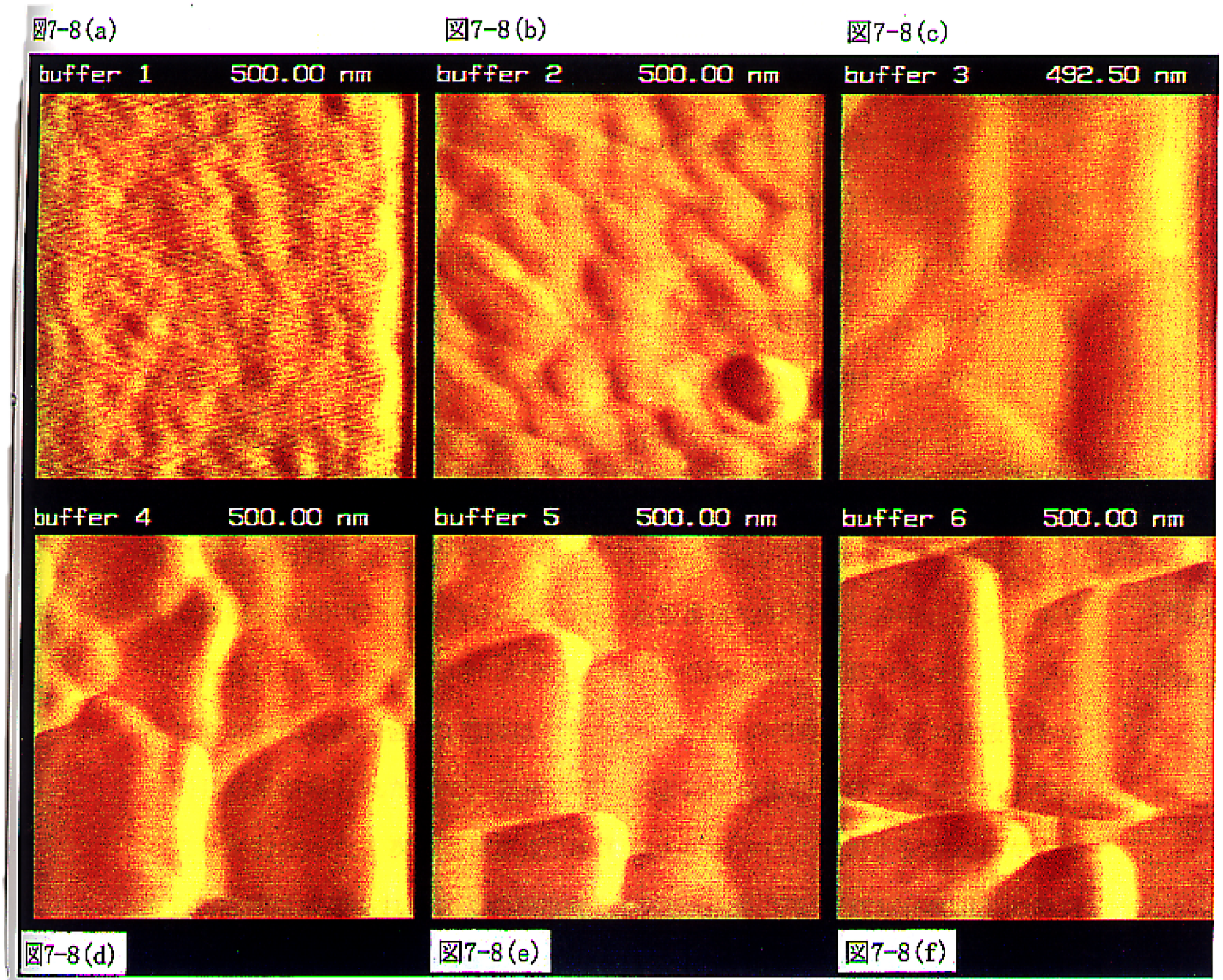


図 7-7 投入電力と膜厚の関係
基板ガラス、基板温度320 ℃、
蒸着時間30分



(a) SiO_2基板
(b) 基板温度160 ℃、RF 450 W、蒸着時間30分
(c) 基板温度240 ℃、RF 450 W、蒸着時間30分
(d) 基板温度320 ℃、RF 450 W、蒸着時間30分
(e) 基板温度380 ℃、RF 450 W、蒸着時間30分
(f) 基板温度466 ℃、RF 450 W、蒸着時間30分

7.5 (b) MgO(100)基板を用いた場合

7.5.1 EPMAによる定量分析

酸素ラジカルを用いたとき、TiO_2の膜厚は基板温度が160 ℃、240 ℃、320 ℃、350 ℃、365 ℃、380 ℃、410 ℃、425 ℃、466 ℃、540 ℃、610 ℃のときそれぞれ250 Å、400 Å、700 Å、800 Å、1160 Å、1200 Å、1550 Å、1600 Å、2200 Å、4400 Å、5300 Åで、O_2のときは同じ基板温度で、0 Å、0 Å、50 Å、50 Å、700 Å、900 Å、1500 Å、1500 Å、1500 Å、4400 Å、5300 Åとなり、基板温度が高い程膜厚が厚くなった（図 7-9)。

ここで、便宜的に基板温度400 ℃以下（以下低温領域）とそれ以上（以下高温領域）に分ける。

低温領域(160 ℃～380 ℃)において、基板温度320 ℃以下の時、ラジカルビーム源と$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$を同時に照射した場合、TiO_2薄膜は成膜できたが、ラジカルビーム源なしの場合TiO_2薄膜はできなかった。この温度は、ガラス基板のときと同じ結果が得られたので、基板の種類によらず温度の関数で決まる因子であることが分かった。次に基板温度365 ℃以上のときは、酸素ラジカルがなくてもTiO_2薄膜は成膜された。この温度域(365 ℃～380 ℃)では$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$の熱分解によるTiO_2薄膜の形成が見られる。このことはガラス基板の結果[1]と一致し、かつ$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$の昇温脱離の結果とも一致する。MgO基板を用いても基板温度が320 ℃の膜厚の差は全て酸素ラジカルによる効果で、酸素分子に比べて酸化力が非常に高く効率がよい。

代表的な温度における蒸着速度を計算すると、基板温度 320 ℃ = 0.8 (Å/sec)、基板温度 466 ℃ = 2.4 (Å/sec)、基板温度 610 ℃ = 5.8 (Å/sec)となった。これを先ほど(6-1-6)で計算された値と比較すると、基板温度が320 ℃と466 ℃の場合は問題がないが、基板温度が610 ℃の場合は、基板上に飛来す

るTi(i-OC_3H_7)$_4$分子数以上に多くのTi(i-OC_3H_7)$_4$分子が付着していることになる。実際の結果と計算結果が異なる原因は分からない。可能性として考えられることとは、装置内の壁についた分子が脱離して、基板上に付着するのかもしれない。このことはパルスバルブの駆動条件を変化させることにより、解明できるかもしれない。

7.5.2 XRD(θ-2θスキャン、pole plot)による結晶構造解析

(a)低温域(θ-2θ)

次に示すのが、酸素ラジカルの効果が顕著に現れた、基板温度160 ℃から320 ℃のXRDの結果である（図 7-10)。蒸着時間は全て30分である。48.1° 付近にピークが見られ、基板温度の上昇と共にピーク強度も増加した。このピークはTiO_2のanatase相の(200)にあたるので、合成された薄膜はanataseのTiO_2であることが分かった。また、TiO_2のその他の相や面方位、TiO_x等のピークは全く観察出来なかった。これよりできたTiO_2は基板のc軸方向に対し非常によく配向していることが分かった。また、基板温度が365 ℃から380 ℃においては、酸素ラジカルなしでもTiO_2が成膜できたが、XRDの結果より、同じ基板温度でも酸素ラジカルがあるとピークがシャープになることより、酸素ラジカルにはエピタキシャル成長を促進させる働きがあることも言える。

(b)高温域(θ-2θ)

次に高温領域(400 ℃～600 ℃)のとき、ラジカルビーム源を使用して合成した薄膜のXRDの結果を示す（図7-11)。このとき、生成効率に差はあるものの、いずれの実験条件でもTiO_2は合成できた。しかし、XRDの結果を並べてみると、450 ℃を境にanataseの(200)のピークは次第に減少し、かつピーク位置も広角

側に約0.2°（面間隔で0.03 Å分に相当。格子間隔では0.06Åに相当。）シフトしていく。それに対して、同じ基板温度で酸素分子を供給して成膜したTiO_2のXRDの図を示す（図7-12）。若干のずれは観察できるものの、ラジカルビーム源を使用したとき程の顕著なピークシフトなどはなく、理論値に近い値となった。

(c)極点測定（pole plot）

次に基板に水平な方向のTiO_2の結晶性について、XRD(pole plot)の結果を示す。面方位は、anataseの(101)(面間隔 = 3.52 Å)に対して測定を行った。成膜条件は、以下の通りである。

(a)基板温度320 ℃、RF 450 W、蒸着時間30分(図 7-13a)

(b)基板温度320 ℃、RF 450 W、蒸着時間5分（図 7-13b)

→（連続的に）基板温度466 ℃、O_2、蒸着時間25分

(c)基板温度466 ℃、RF 450 W、蒸着時間30分（図 7-13c)

(d)基板温度466 ℃、O_2、蒸着時間30分（図 7-13d)

(e)基板温度540 ℃、RF 450 W、蒸着時間30分(図 7-13e)

(f)基板温度540 ℃、O_2、蒸着時間30分（図 7-13f)

(g)基板温度320 ℃、EBガン(蒸着速度=0.2 Å/sec)、RF 450 W、蒸着膜厚500 Å（図 7-13g)

(h)基板温度466 ℃、EBガン(蒸着速度=0.2 Å/sec)、RF 450 W、蒸着膜厚500 Å（図 7-13h)

結果を図7-13a～hで示す。RD及びTD方向の軸はあおり角を意味し、円に沿った方向は面内における回転を意味する。あおり角(α)は20°～80°、面内回転(β)は0°～360°の範囲で測定した。

(a) α=68°付近に4回対称のピークが観察される。このピーク位置より基板の

MgOとTiO_2の位置関係が決まる(図7-14)。anataseのc軸がMgOの[100]と[010]方向に成長していることが分かった。このとき基板のMgOとTiO_2の格子整合性を考える。MgO結晶の[100],[010]方向の単位ベクトルを$e^M_{[100]}$, $e^M_{[010]}$、TiO_2のanataseの[001],[100](又は[010])方向の単位ベクトルを$e^A_{[001]}$ $e^A_{[100]}$ (又は$e^M_{[010]}$)と表す。このとき、$2\ e^A_{[001]} + 6\ e^A_{[100]} = 9/2e^M_{[010]} + 11/2e^M_{[100]}$となる。また、ここには示していないが、このピークは基板温度と共に強度が増加したので、anatase相の割合は基板温度に依存する。低温領域においては、酸素ラジカルが無い場合TiO_2薄膜がほとんど合成できず、また酸素ラジカルを供給しても成長速度が遅いのは、酸素ラジカルはチタンだけに作用しているのではなく、配位子である有機物の分解にも使われている可能性がある。基板に残留している配位子やその分解生成物は基板温度の上昇と共に脱離しやすくなるため、この温度域下では380 ℃付近で成膜した薄膜が最も結晶性がよかった。

(b)後で述べるが、基板温度が高い領域で成膜したTiO_2薄膜は、α=68° 付近のピーク以外にも観察された。そこでそれらのピークが、基板温度によるものか基板との何らかの化学的な相互作用によるものかを確認するために、始めに4回対称以外のピークができない条件で成膜して、その後基板温度を466 ℃まで上昇させた。結果としてα=68° 付近のピーク以外にもα=20° ～30° 付近に8個のピークが観察できた。これは考察の結果、anataseの(112)面と(004)面とが基板に対して垂直方向に成長した場合に現れるピークが、合わさったものと結論できる。つまり高温での成膜は、速度が速いことより、結晶性に揺らぎが生じることが分かった。CVD成膜では単結晶が成長しにくいのは、このようなことが理由とも思われる。

(c)酸素ラジカルを供給していても、この付近の温度からは単一の結晶系にならら

ず、徐々にα=20°～30°付近にピークが観察できる。これも(b)と同様の理由によるピークと思われる。しかし、(b)程ピークがはっきりしないことより、酸素ラジカルを成膜中供給し続けていたため、(b)の結果よりanatase(200)以外のピークの成長を抑えていると言える。これは、酸素ラジカルは結晶性の向上に関して、効果があることを証明している。

(d) (c)と同じ基板温度でも、酸素ラジカルがないことにより、(c)と比較して結晶性が劣る。

(e) (f)基板温度がさらに高くなると、成膜速度が上昇することより、ますます結晶性が悪くなる。しかし、それでも酸素ラジカルがあると、anatase(200)方向に配向する傾向を残す。α=20°～30°付近に12回対称に見えるピークが観察される。これは、前述のanataseの(112)面と(004)面と(211)面が基板に対して垂直方向に成長した場合に現れるピークが合わさったものと(RD, TD軸上ではないピーク)、anataseの(112)面が基板に対して垂直方向に成長した場合に現れるピーク(Rd, TD軸上)がMgOの[110]方向に成長した場合に現れるピークと結論できる。また、α=40°～50°付近に見られるピークは、anataseの(110)面と(211)面と(112)面が基板に対して垂直方向に成長した場合に現れるピークが合わさったものと結論できる。これより、基板温度の上昇と共に多結晶性の薄膜になっていることが分かる。

(g) (a)のピークとほぼ同等である。

(h) (b)～(c)と同等の温度であるが、α=68°付近のピーク以外は観察されなかった。このことは、薄膜の成長速度が大きな要因と思われる。基板上でマイグレーションが十分にできれば、高温でも結晶性が悪くなることは防げるはずである。つまり成長速度を遅くするか、もっと酸素ラジカルの数が多ければ、結晶性は良くなると思われる。

基板温度が466 ℃以上では、4回対称のピークも広がった反値幅の広いものに変わった。このことはXRDのθ-2θスキャンでのanatase(200)の強度が減少していることと一致する。つまり、anatase(200)は形成できにくくなっている。

これらのことを次のように整理してみた。θ-2θスキャンにおける、anatase(200)ピークの面積強度を基板温度に対してプロットをとり、pole plotスキャンにおける12個のピーク高さも、基板温度に対してプロットをとった。その結果を図 7-15に示す。これより、anatase(200)ピークは443 ℃付近までは、基板温度の上昇とともに増加し、酸素ラジカルを用いると、どの温度域においても、使わないで成膜したTiO_2薄膜よりも結晶性は良かった。またanatase(200)ピークが減少し始めると同時に、12個のピーク高さの強度は基板温度の上昇と共に増加し始めて、基板温度610 ℃のとき最も強かった。さらにこの強度は、ラジカルビーム源を使用した方が、使用しなかったときより強いため、この温度域においても、酸素ラジカルの結晶性に大きな影響を与えていることが分かった。このことは単結晶基板を使ったことによって初めて観察された。低温領域に比べて高温領域では、$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$が酸素ラジカルだけでなく、熱によっても分解するため、ガラス基板の時と同様、TiO_2の形成過程が320 ℃の時と大きく異なると考えられる。それぞれのXRDの結果が変化する理由はつかめていない。ここまでの結果をふまえて推測すると、$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$が基板上に到達したときに、最初に$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$分子が触れてエネルギーを受け取るのが、核成長している先端だと仮定すると、そのまた先端に付着し熱分解、及び酸素ラジカルによる分解を経てTiO_2を形成する。そしてまた先端が成長し、次の分子によってさらにその先端が選択的に成長すると考えれば、ある温度より高いことによってTiO_2は効率良く分解されるが、横方向の運動が阻害され、エピタキシャル成長が出来な

いとも考えられる。

先ほども述べたように成長速度は、320 ℃のとき0.8 Å/s, 466 ℃のとき2.4 Å/s, 610 ℃のとき5.8 Å/sであった。これはCVDの代表的な蒸着速度とほぼ同等の速さであった。通常のCVDでは、TiO_2薄膜は多結晶[21]を示すことが多く、単結晶の報告はあまりない。本研究の成膜方法では、低温では二種類のanataseのドメインを含むものの、基本的には単層の単結晶薄膜が形成できているので、低温度でのanataseの合成を目的とした場合、非常によい手法と思われる。

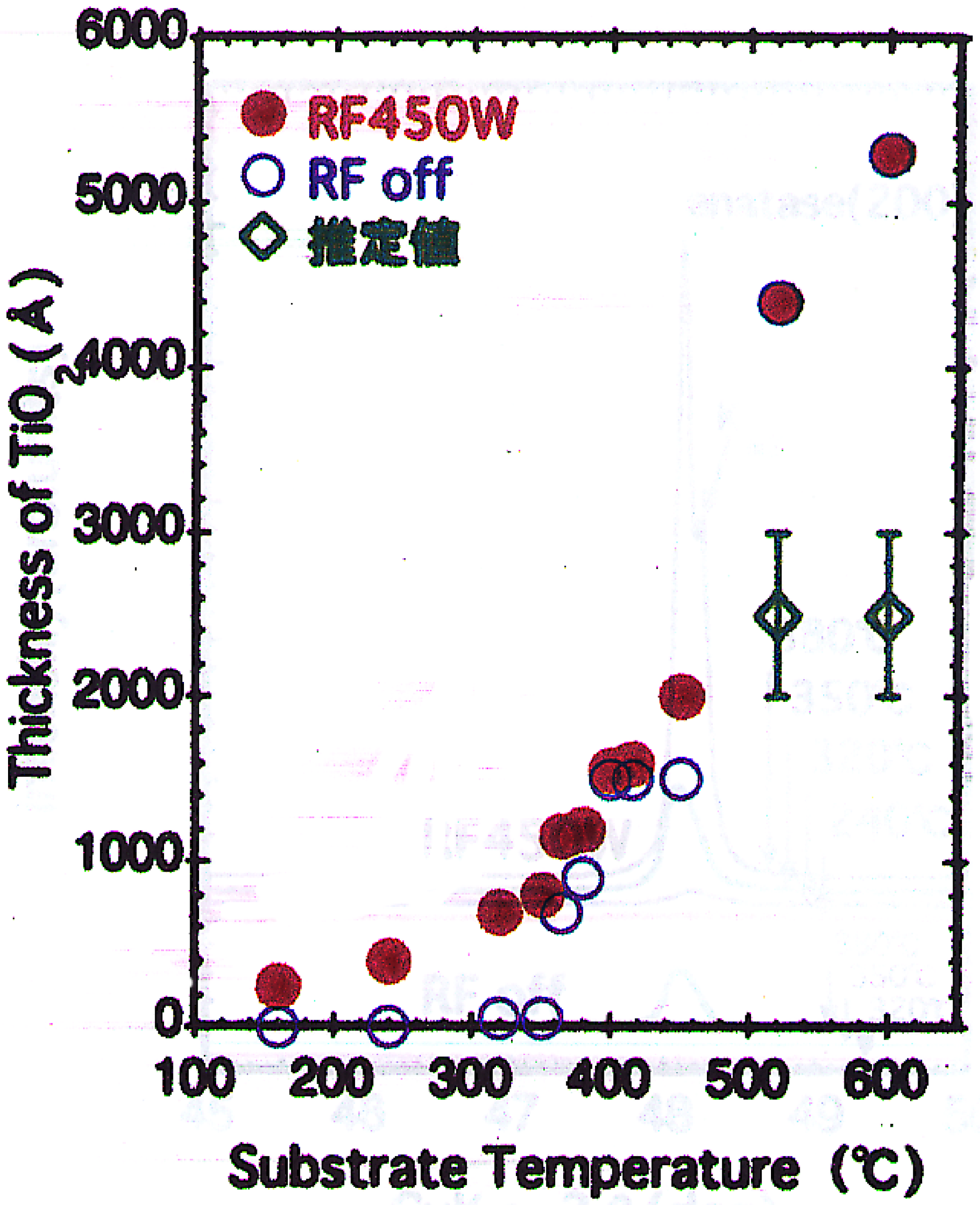


図 7-9 基板温度に対する膜厚値
蒸着時間30分、RF 450W、基板MgO(100)

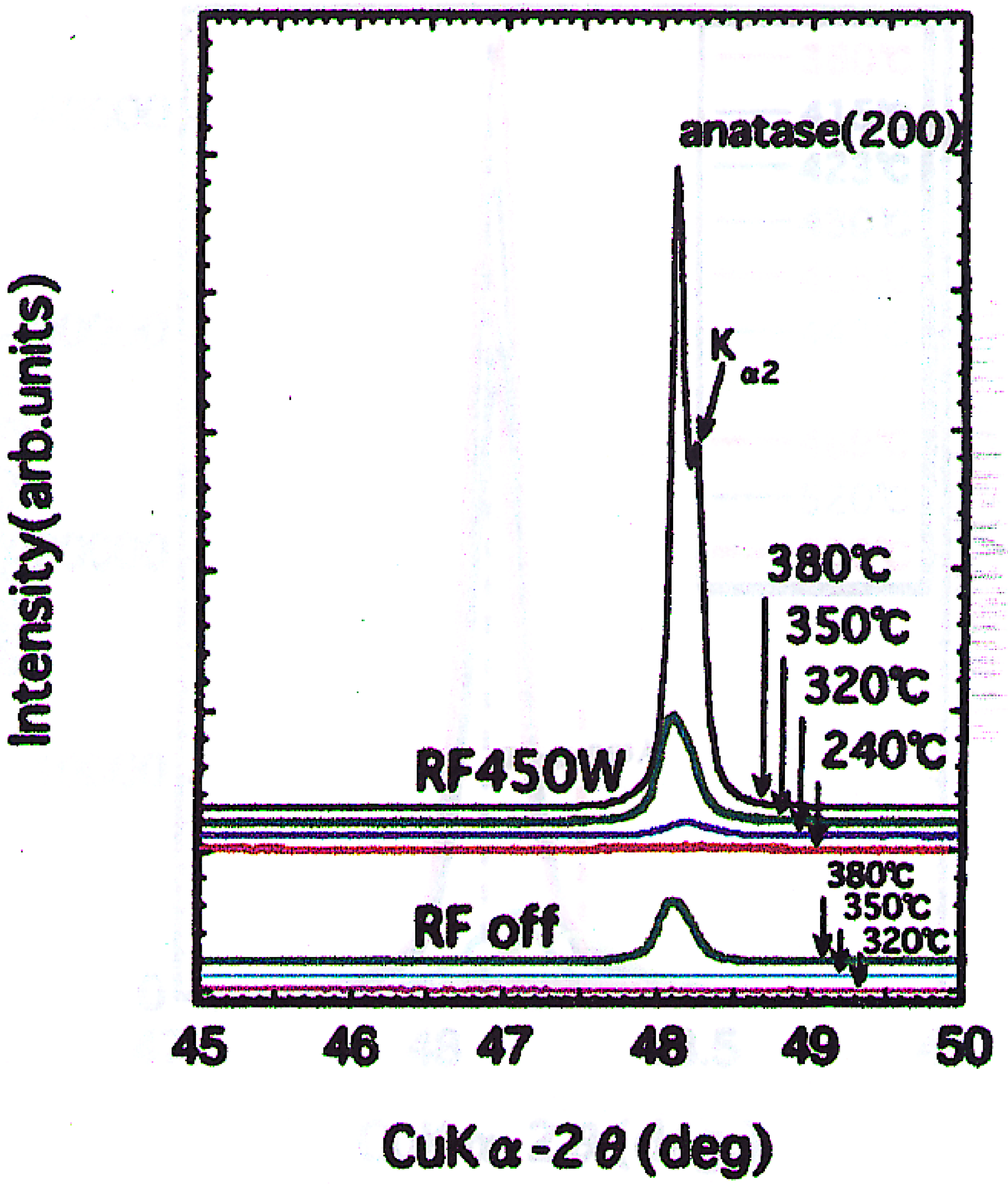


図 7-10 XRDパターン
蒸着時間30分、基板MgO(100)

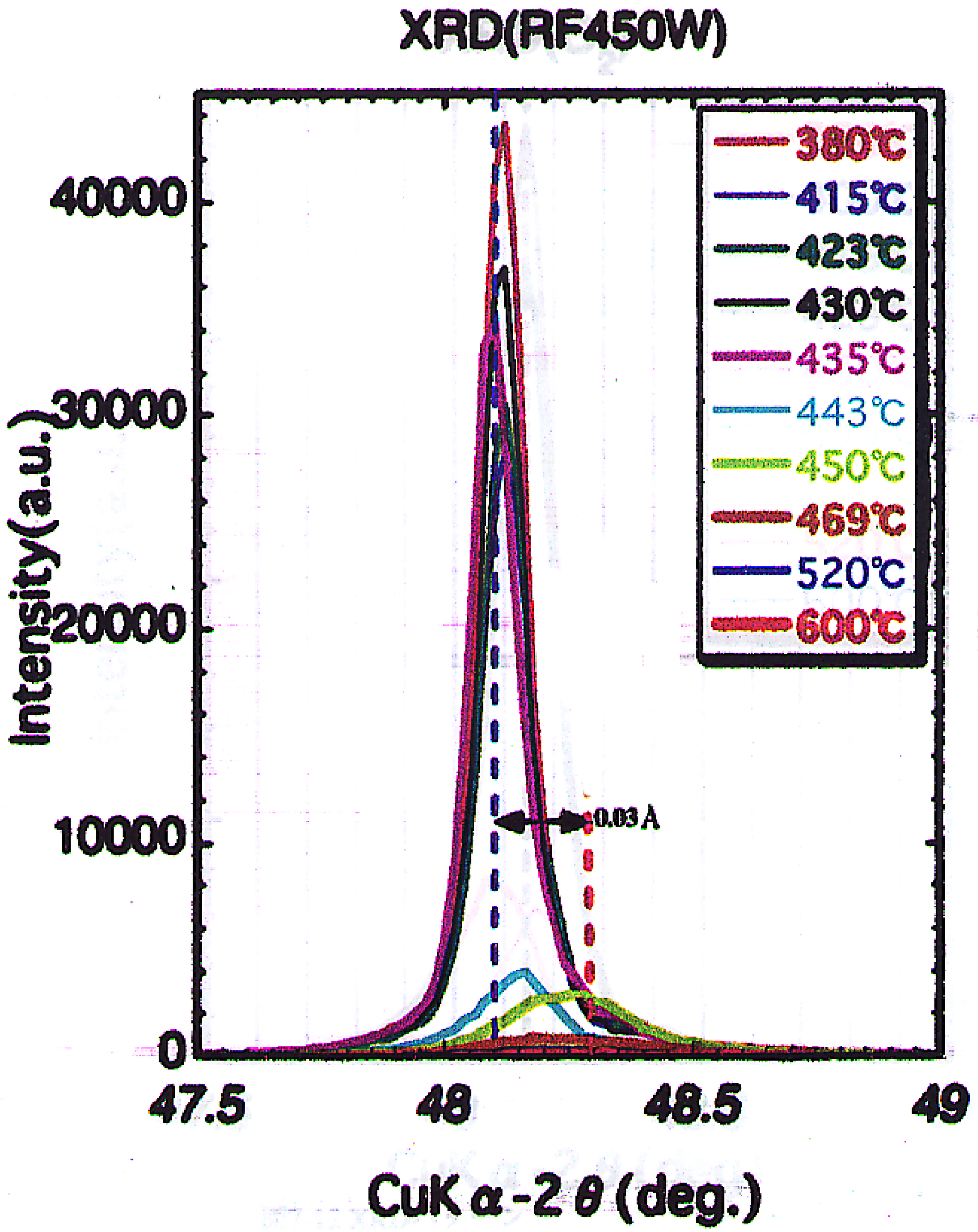


図7-11 XRDパターン
蒸着時間30分、基板MgO(100)、RF 450 W

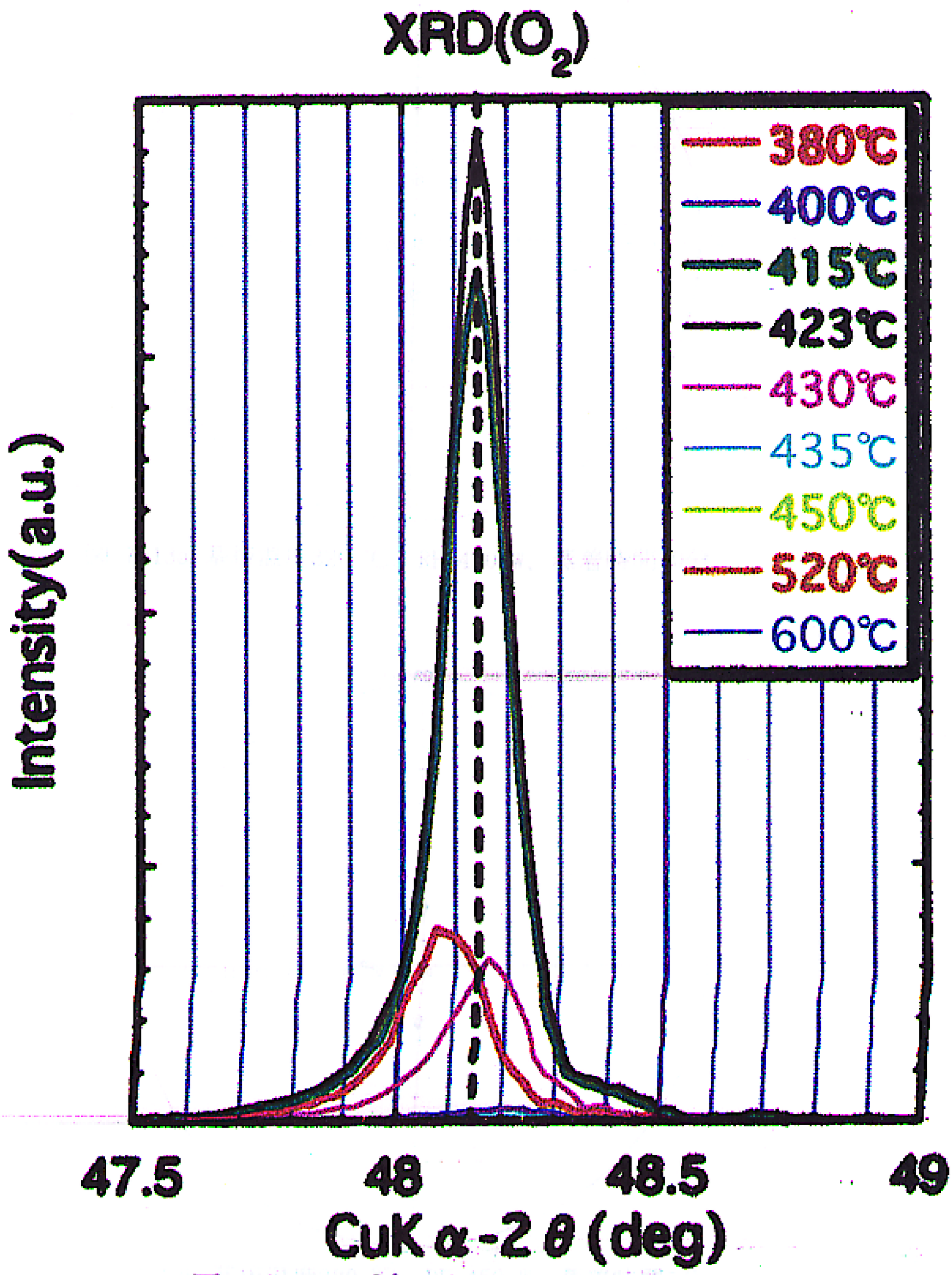


図7-12 XRDパターン
蒸着時間30分、基板MgO(100)、O_2

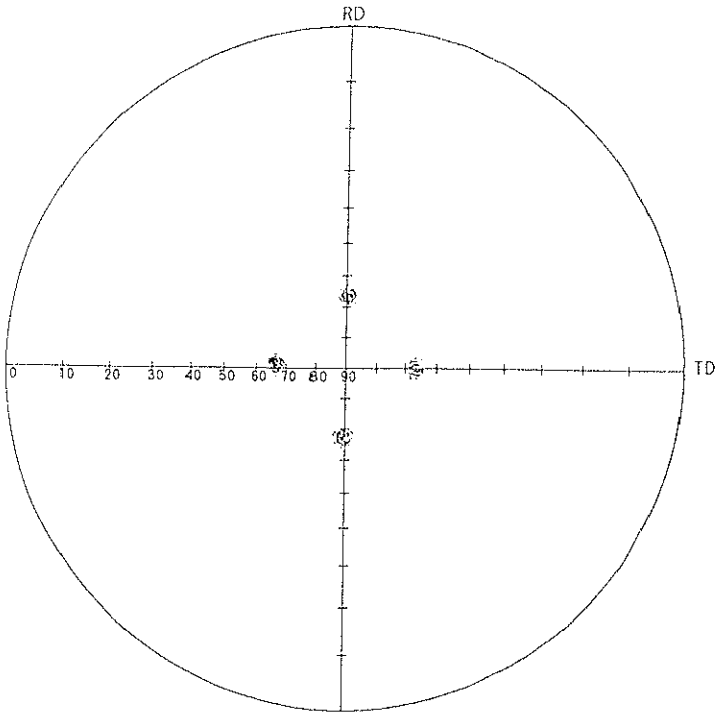


図 7-13a 基板温度320 ℃、RF 450 W、蒸着時間30分

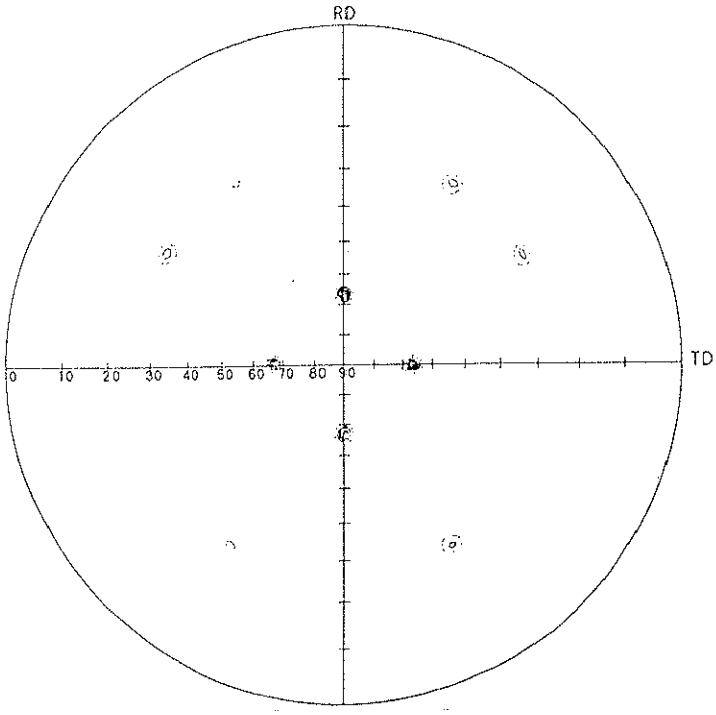


図 7-13b 基板温度320 ℃、RF 450 W、蒸着時間5分

→（連続的に）基板温度466 ℃、O_2、蒸着時間25分

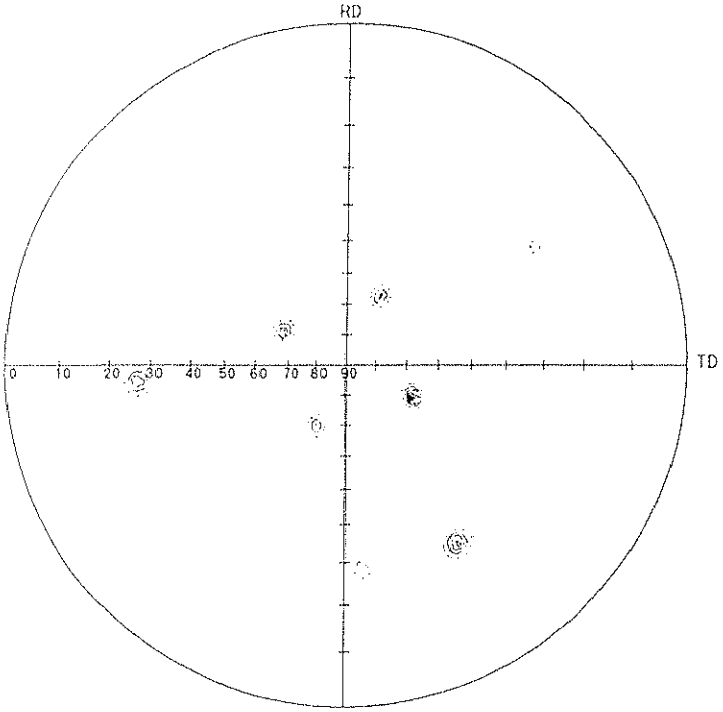


図 7-13c 基板温度466 ℃、RF 450 W、蒸着時間30分

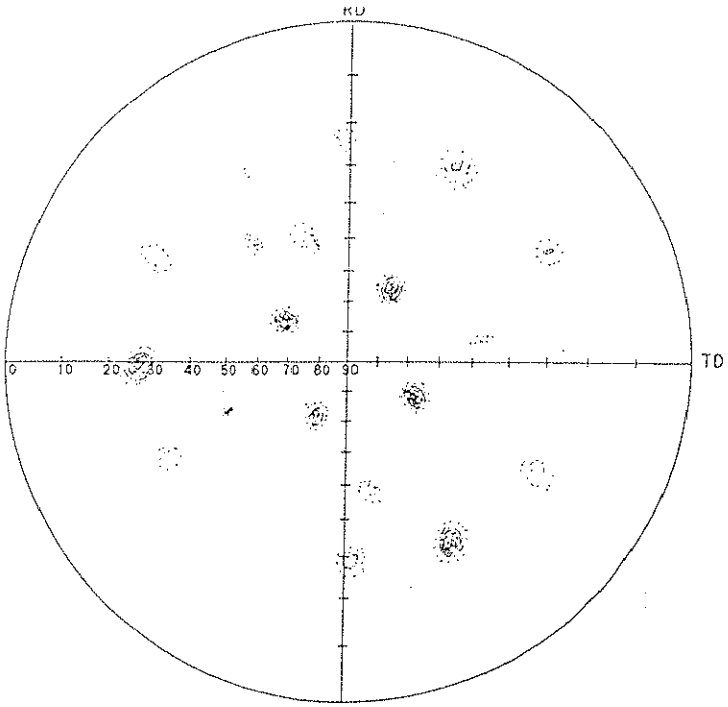


図 7-13d 基板温度466 ℃、O_2、蒸着時間30分

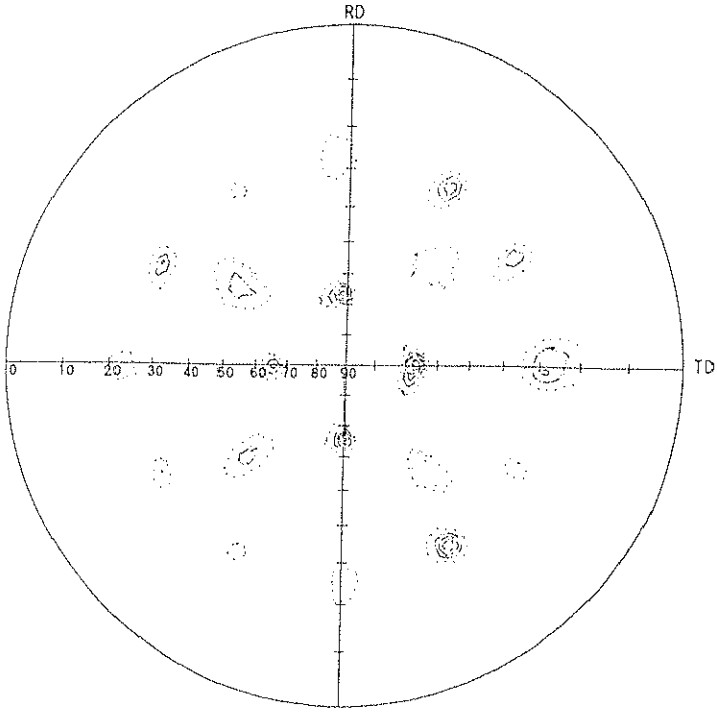


図 7-13e 基板温度540 ℃、RF 450 W、蒸着時間30分

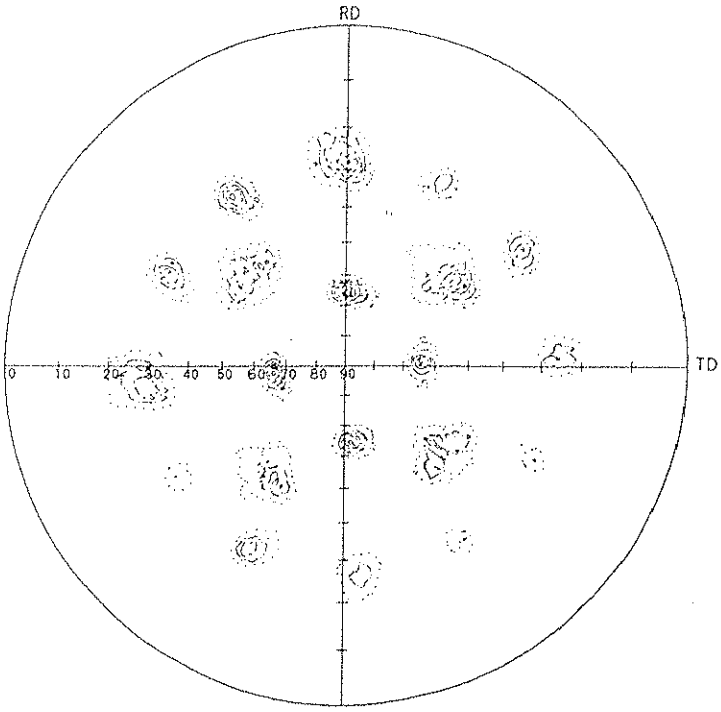


図 7-13f 基板温度540 ℃、O_2、蒸着時間30分

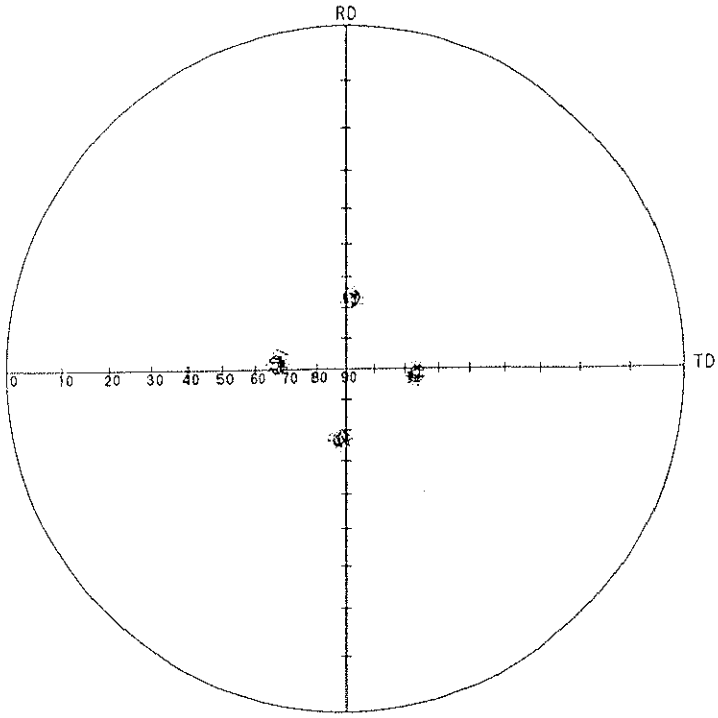


図 7-13g 基板温度320 ℃、EBガン
(蒸着速度=0.2 Å/sec)、RF 450 W、蒸着膜厚500 Å

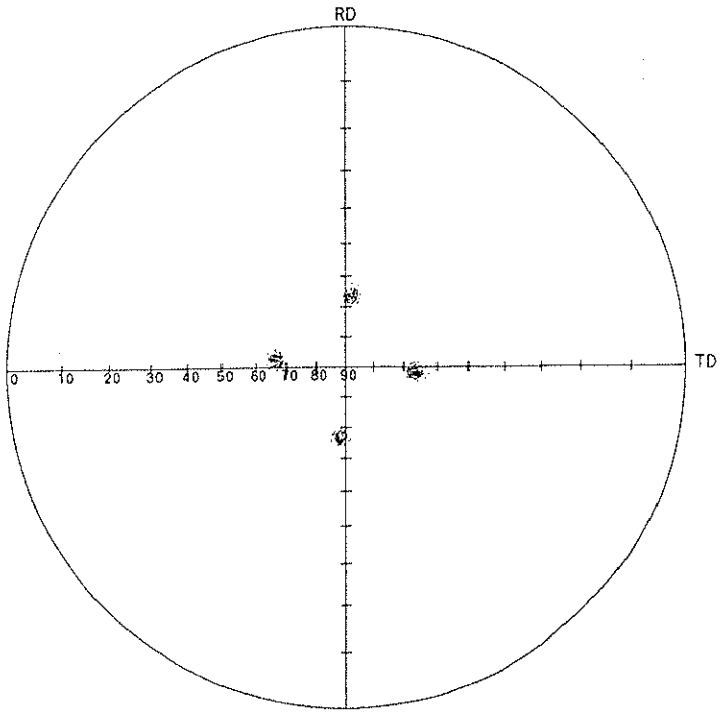


図 7-13h 基板温度466 ℃、EBガン
(蒸着速度=0.2 Å/sec)、RF 450 W、蒸着膜厚500 Å

7.5.3 TiO_2の表面モルホロジー

MgO基板上に成長させたTiO_2についても、先ほどと同様にAFMにて表面形態を観察した。今回は凹凸の激しい表面が含まれており、コンタクトモードでの測定が難しいサンプルもあったので、タッピングモードで測定した。

観察したTiO_2薄膜は、(a) 基板温度320 ℃、RF 450 W、蒸着時間30分、(b) 基板温度320 ℃、RF 450 W、蒸着時間90分、(c) 基板温度466 ℃、RF 450 W、蒸着時間30分、(d) 基板温度466 ℃、O_2、蒸着時間30分、(e) 基板温度610 ℃、RF 450 W、蒸着時間30分、(f) 基板温度610 ℃、O_2、蒸着時間30分、という条件で成膜した薄膜について観察した。

(a)は、全体的に平らな印象を受ける。TiO_2の高低差は10 nm程度であった。結晶粒の大きさはこの成膜条件の中では一番小さい。しかし、膜厚も一番薄いため単純には比較できないかもしれない。

(b)は、うねったような表面が観察され、結晶粒がはっきりしない。高低差は35 nm程度であった。(a)とは同じ基板温度であるが、膜厚が3倍になっているので、その影響を受けて表面が粗くなっていると考えられる。

(c)は、鋭い突起状の結晶粒が観察できる。膜厚は(b)と同程度だが、高低差が70 nm程度になり、温度の上昇と共に平坦さがなくなってきている。TiO_2薄膜の成長速度は(b)の3倍なので、表面の粗さは、薄膜の成長速度に依存しているかもしれない。

(d)は、結晶粒の形状が変化し、今までとは違う物が観察できた。この画像では縦に細長い長方形のようなものが観察できる。長方形の短い方の辺の長さ（大きさ）は(c)の結晶粒の大きさと同程度である。このことから、(c)の結晶がある方向に大きく成長したものが、(d)で観察できた結晶粒である可能性もある。

(e)は、これらの成膜条件中で、TiO_2が一番大きな結晶粒に成長していることが分かる。一見するとピラミッドのようなものができているようにも見える。高低差は240 nm程度である。表面の凹凸が大きいため、コンタクトモードのAFMでは測定しにくい。

(f)は、この条件下では、一番凹凸の激しい表面であった。結晶粒は、(e)程は大きくはなく、形状も若干異なるように見える。高低差は300 nm程度あった。やはりコンタクトモードでの測定は困難であった。

また、参照実験としてTiの電子ビーム蒸着にて、(g)EBガン(蒸着速度=0.2 Å/s)、基板温度320 ℃、RF 450W、蒸着膜厚500 Å(TiO_2膜厚)、(h)EBガン(蒸着速度=0.2 Å/s)、基板温度466 ℃、RF 450W、蒸着膜厚500 Å(TiO_2膜厚)という条件のサンプルも作製し、出発物質の違うTi源による成長形態の違いについても調べてみた。これらはコンタクトモードにて観察した。

(g)丸い形状の結晶粒が観察できる。以前の研究とも一致し、柱状晶状の結晶粒になっている。高低差さは35 nm程度である。(a)より若干膜厚が薄いが、(a)より表面がラフである、と言えるかもしれない。

(h)(g)と同様のものが観察された。基板温度による大きな変化は、あまりない。膜厚は同じで、高低差が25 nm程度なので、(g)より表面が平坦であると言える。同じ基板温度の(c)や(d)とは大きく異なる。大変興味深い結果である。基板温度は、TiO_2の前段階物質の表面での易動度を決める。同じ基板温度でも、金属Tiが飛来して基板上でマイグレーションして酸化し、エネルギー的に安定なサイトに格子を形成する過程(h)(g)と、 $Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$分子が飛来し、低温では、基板表面上で酸素ラジカルによって配位子の結合をはずす過程(a)と、高温での熱による自己分解での成膜過程(c)

～(f)では、結晶核ができるタイミング及び、成長していく配向面が違うことを意味する。これらの違いを明確には説明できないが、(c)～(f)は圧倒的に成長速度が速いため、結晶成長がランダムな方向に進行してしまうのかもしれない。これらのことを解明するには、さらに系統立てた実験が必要と思われる。特に(c)～(f)の条件で、成膜速度が遅い場合との比較が必要と思われる。

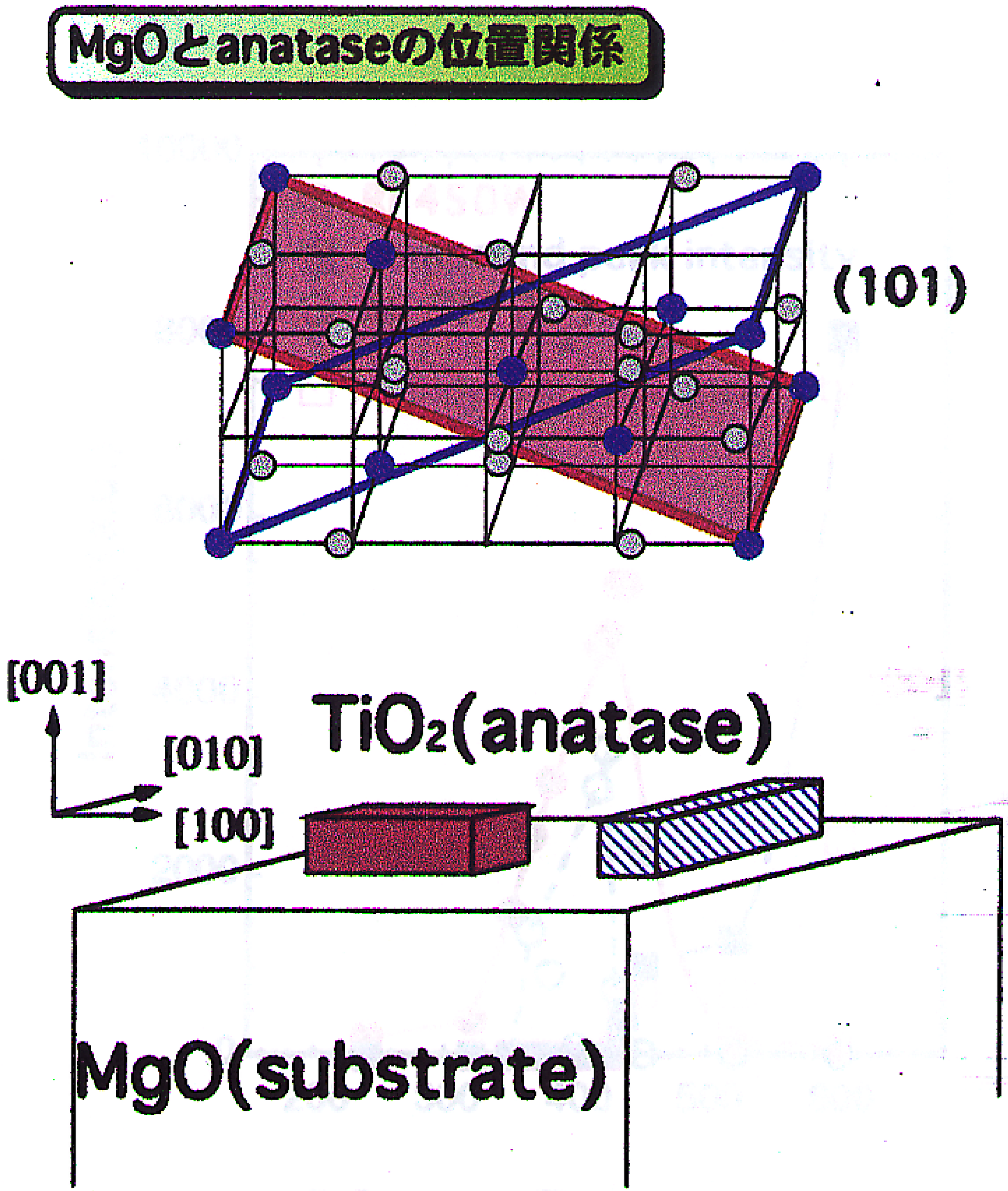


図 7-14 TiO_2とMgOの位置関係

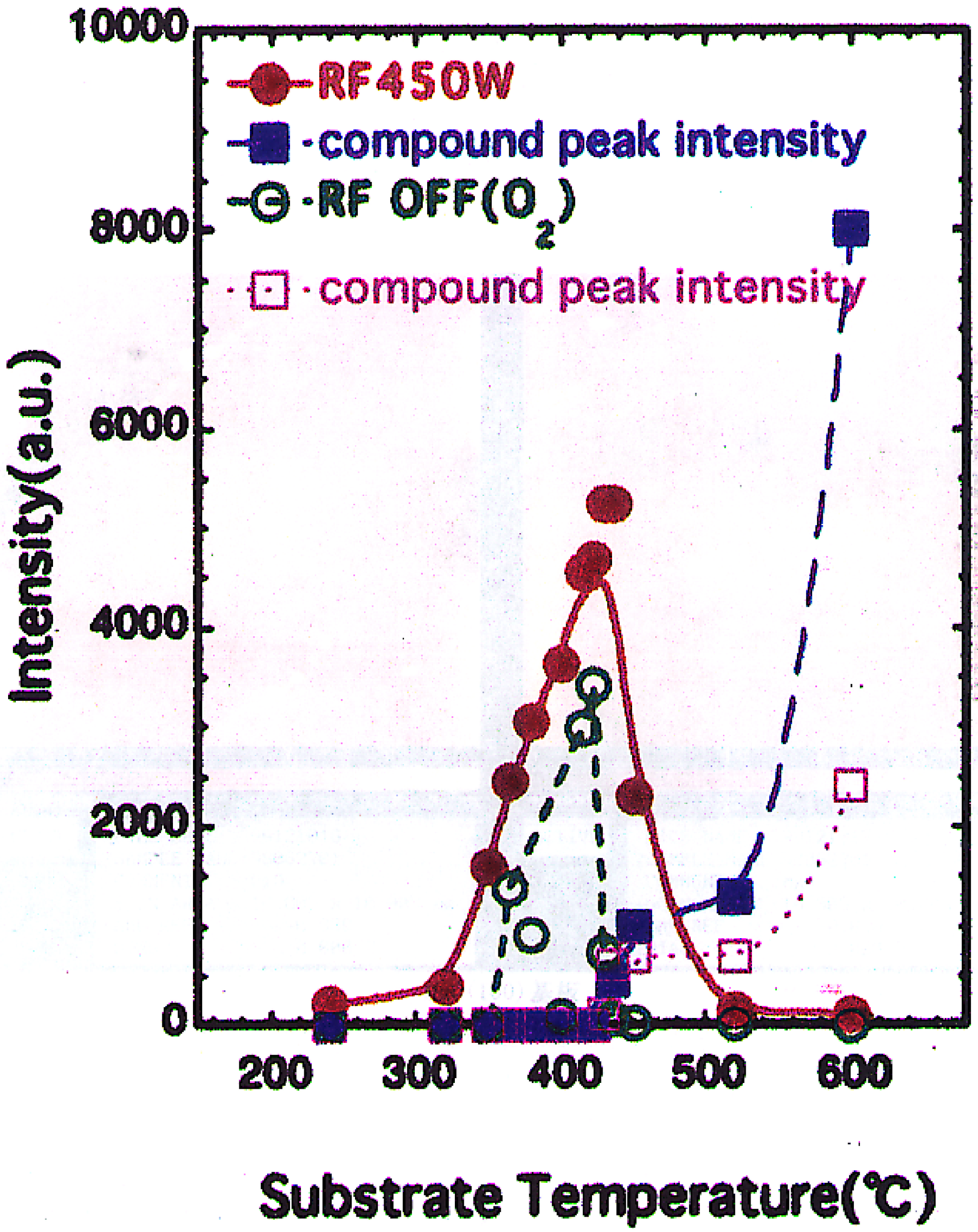
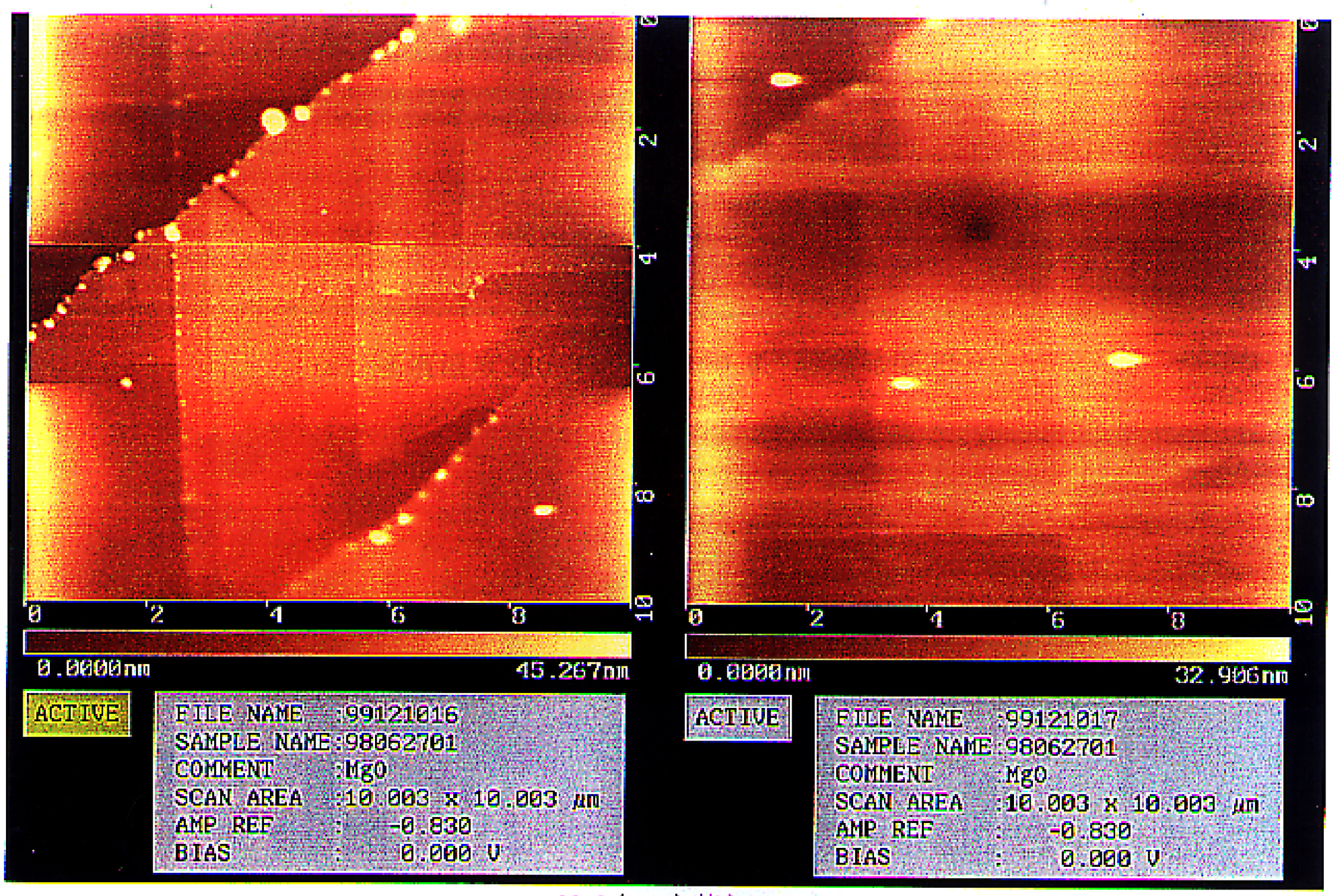
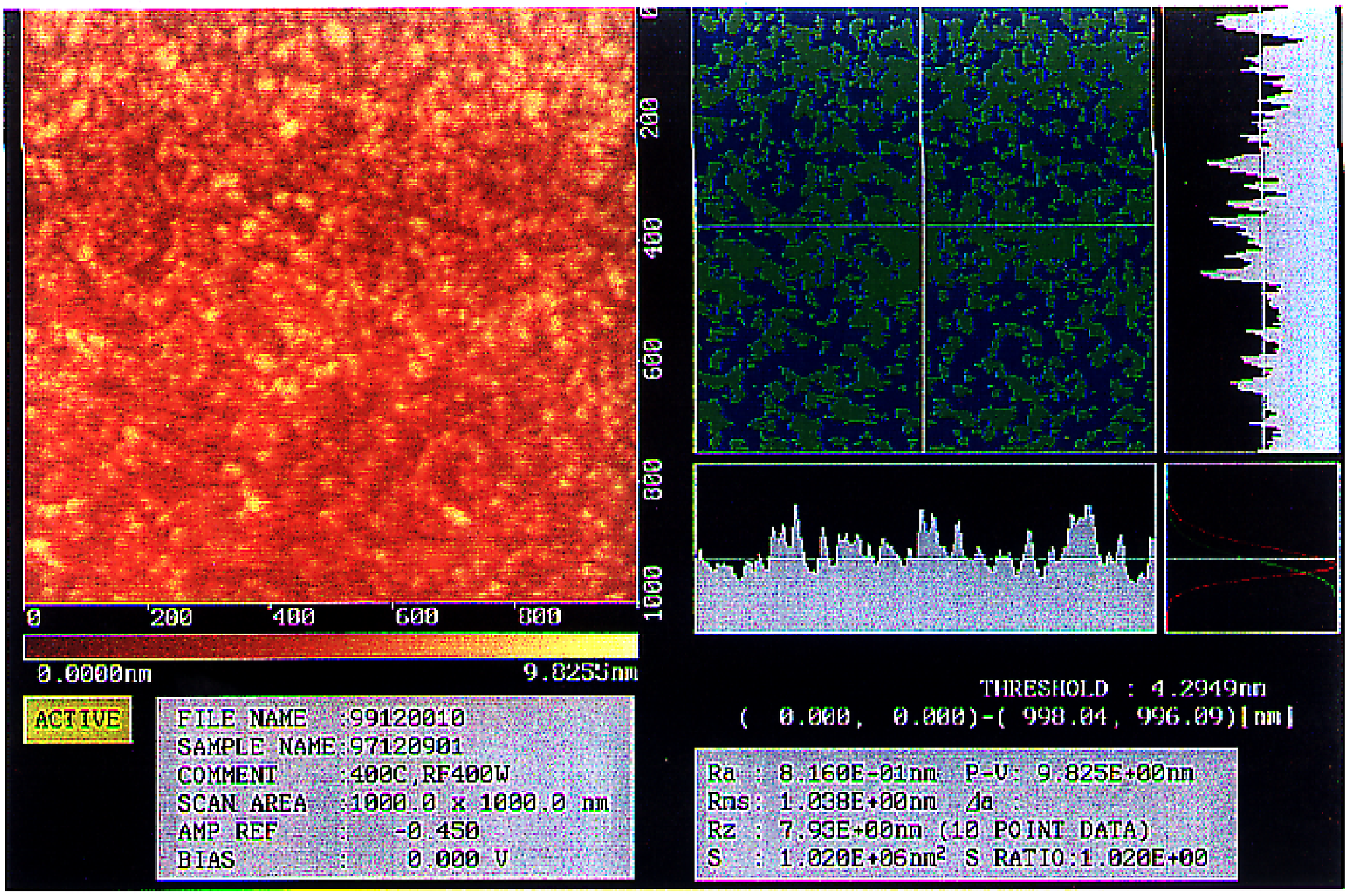


図 7-15 基板温度とピーク強度の変化

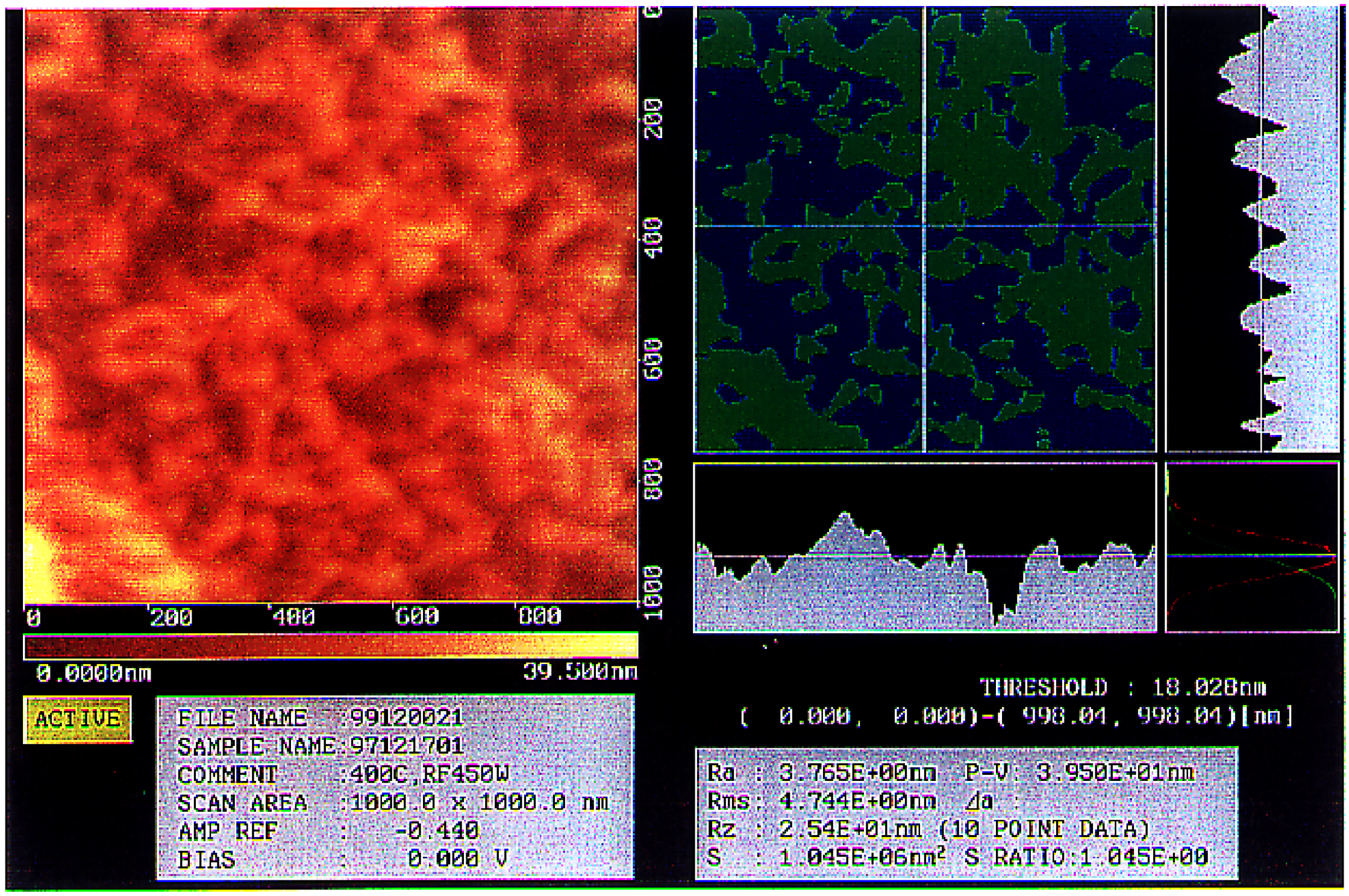
119


0 2 4 6 8 10
0.0000nm
45.267nm
ACTIVE
FILE NAME :99121016
SAMPLE NAME:98062701
COMMENT :MgO
SCAN AREA :10.003 x 10.003 μm
AMP REF : -0.830
BIAS : 0.000 V
0 2 4 6 8 10
0.0000nm
32.906nm
ACTIVE
FILE NAME :99121017
SAMPLE NAME:98062701
COMMENT :MgO
SCAN AREA :10.003 x 10.003 μm
AMP REF : -0.830
BIAS : 0.000 V

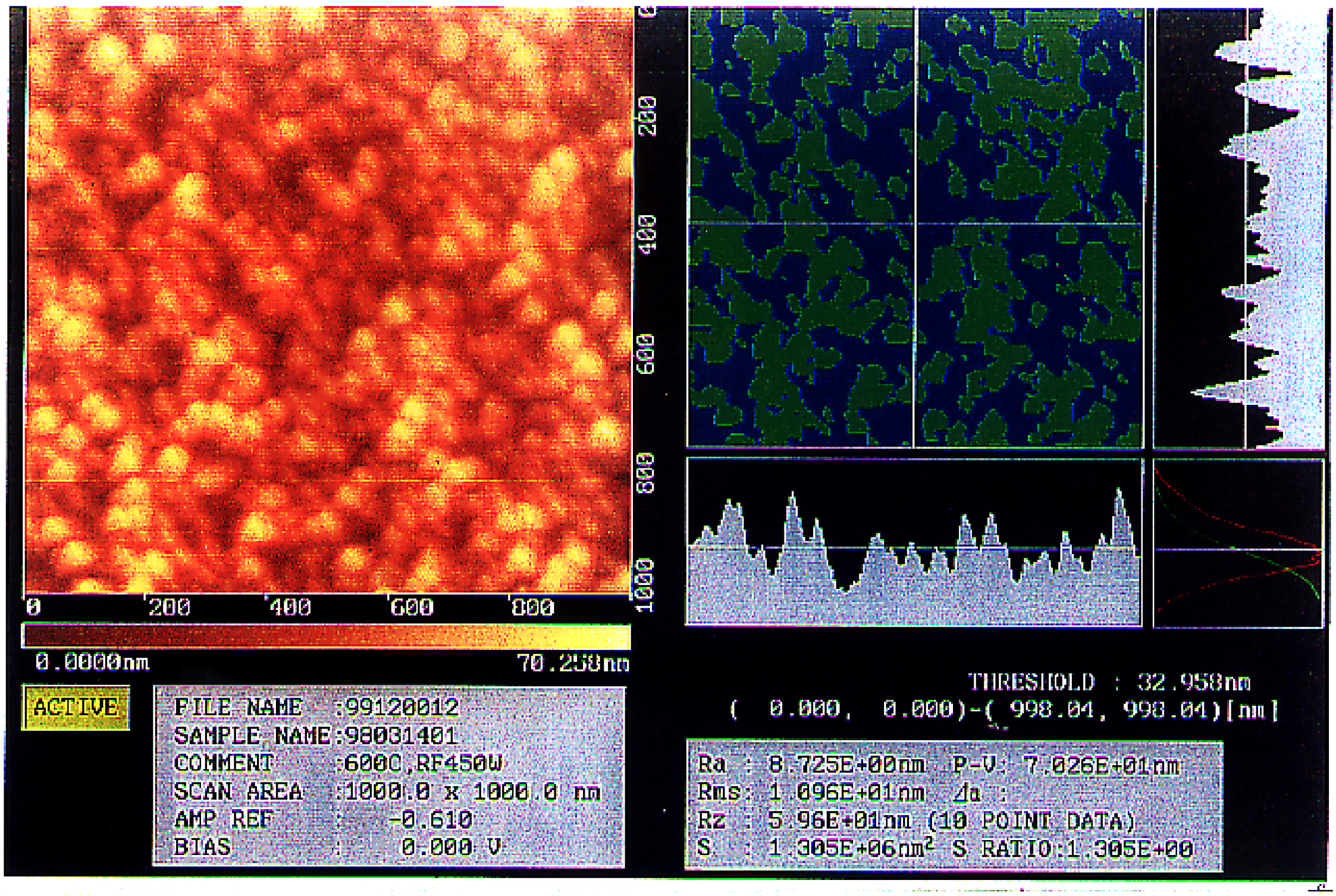
MgO(100)基板



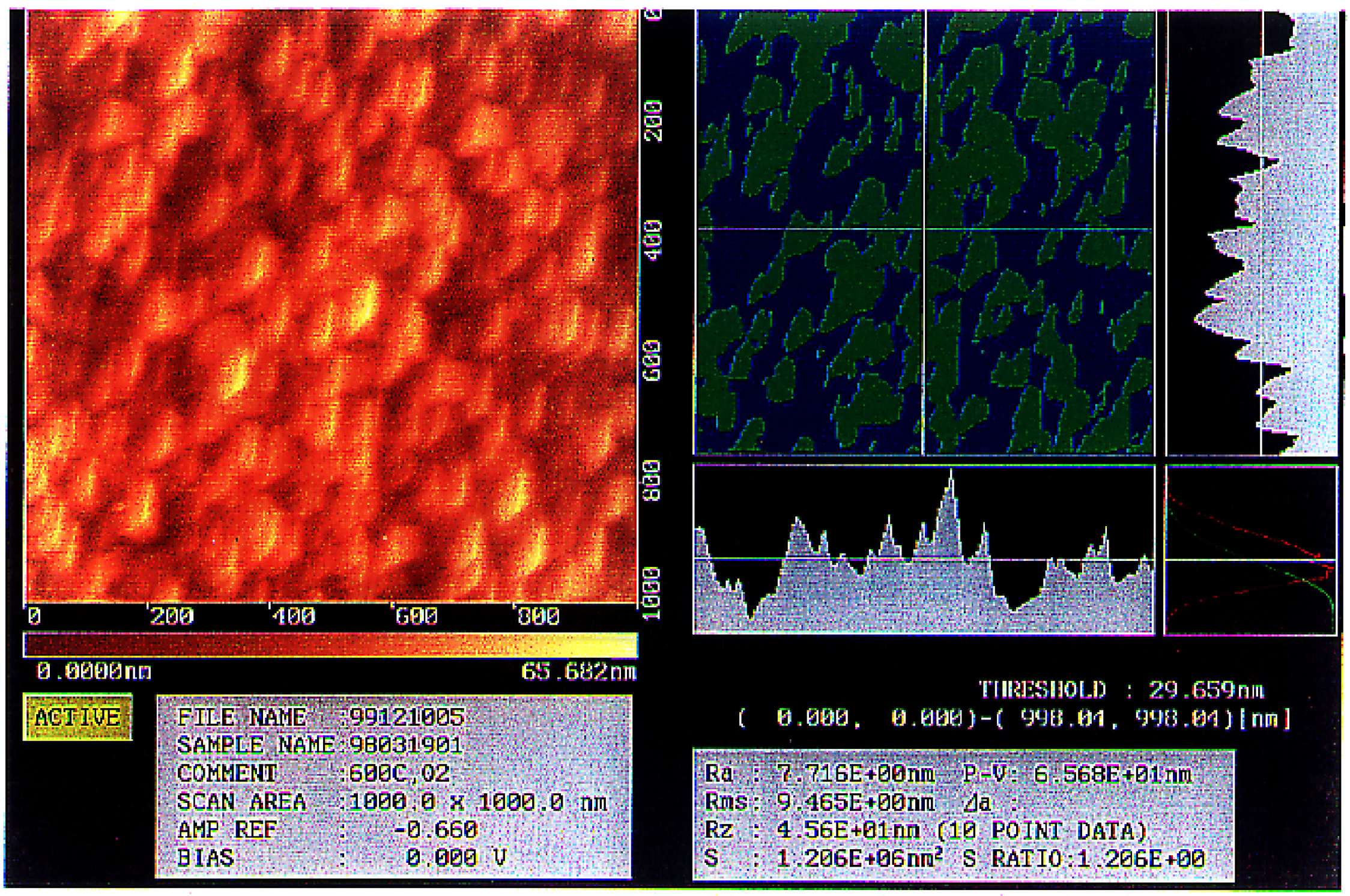
(a) 基板温度320 ℃、RF 400 W、蒸着時間30分、



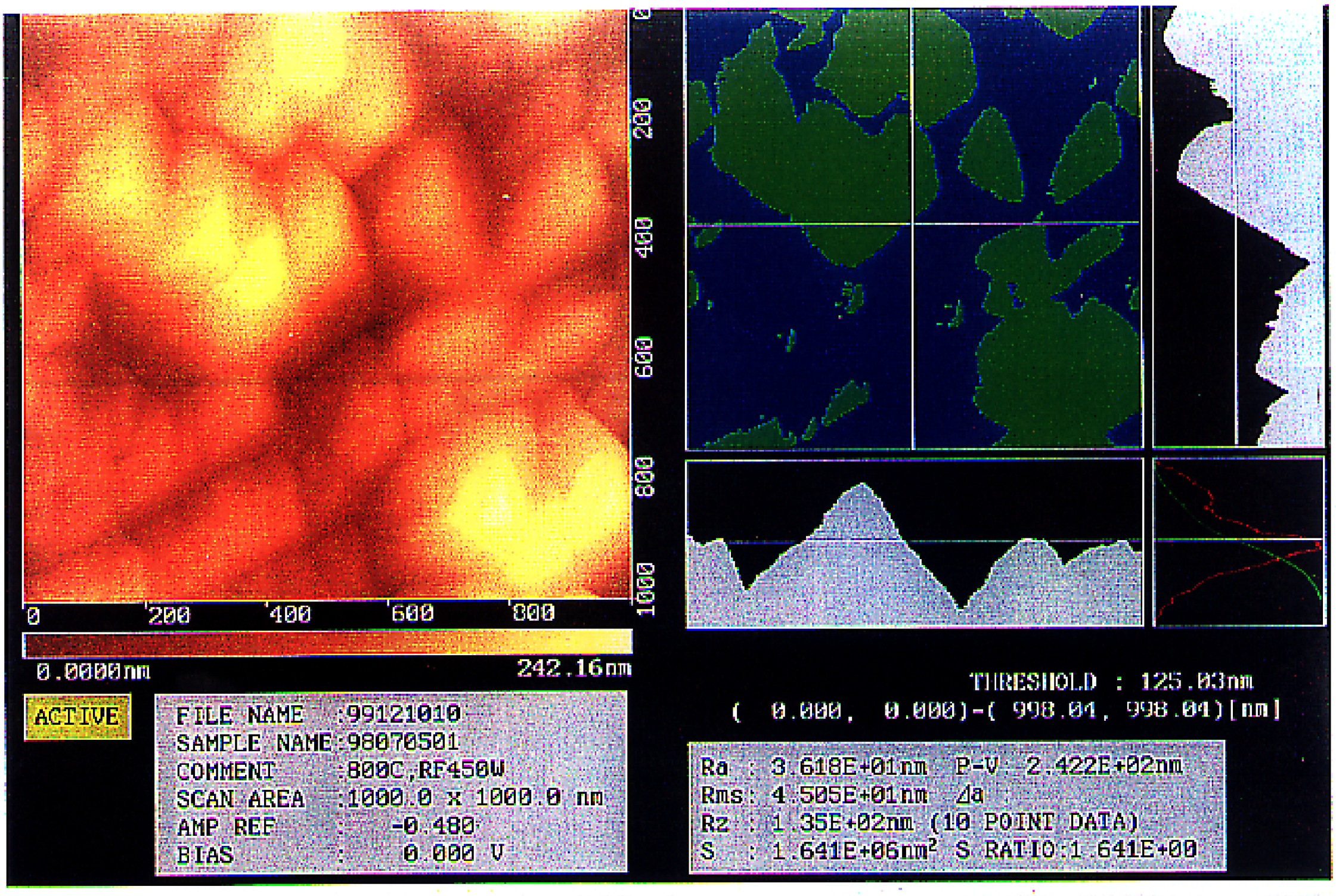
(b) 基板温度320 ℃、RF 400 W、蒸着時間90分、



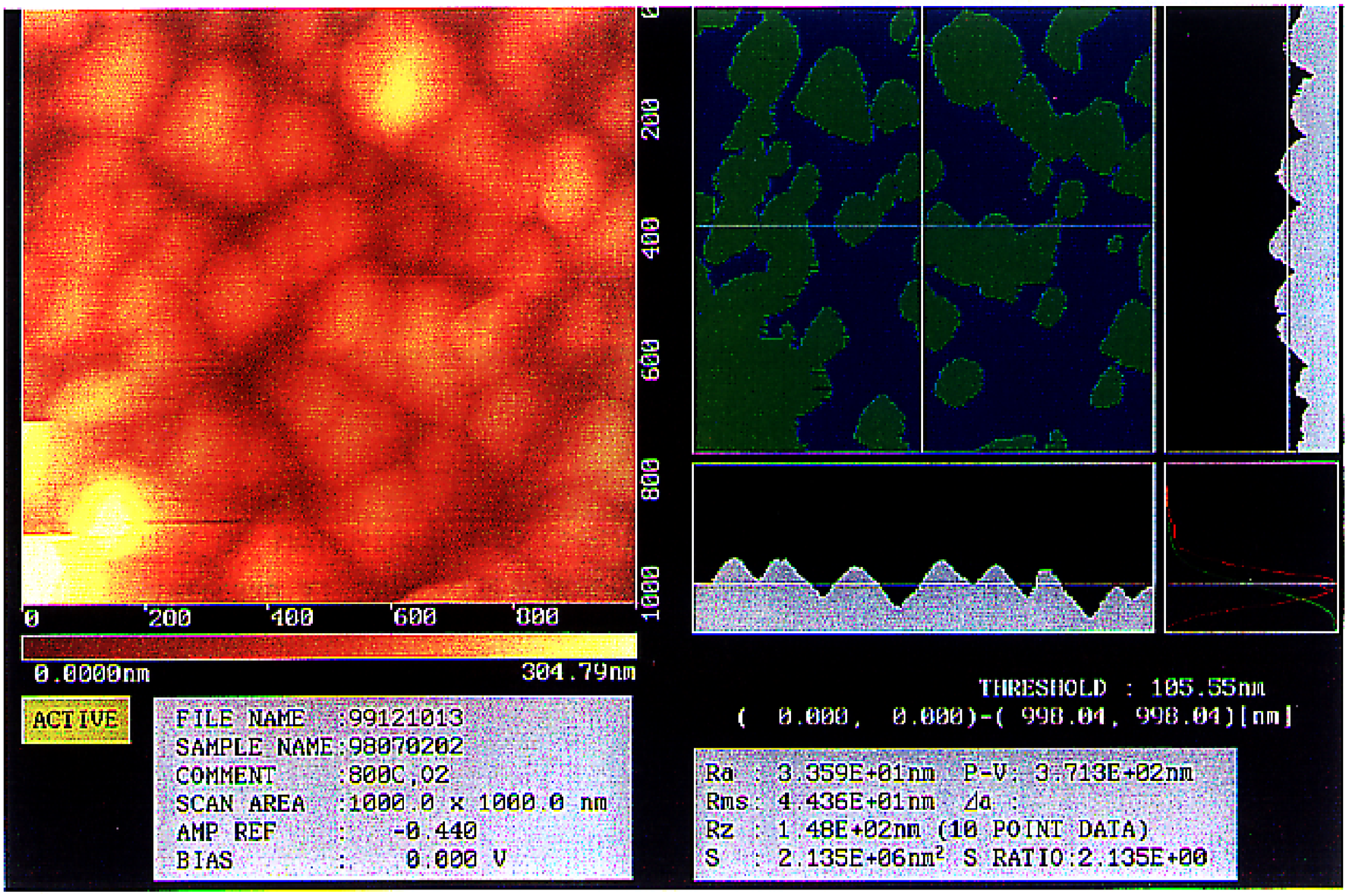
(c) 基板温度466 ℃、RF 450 W、蒸着時間30分、



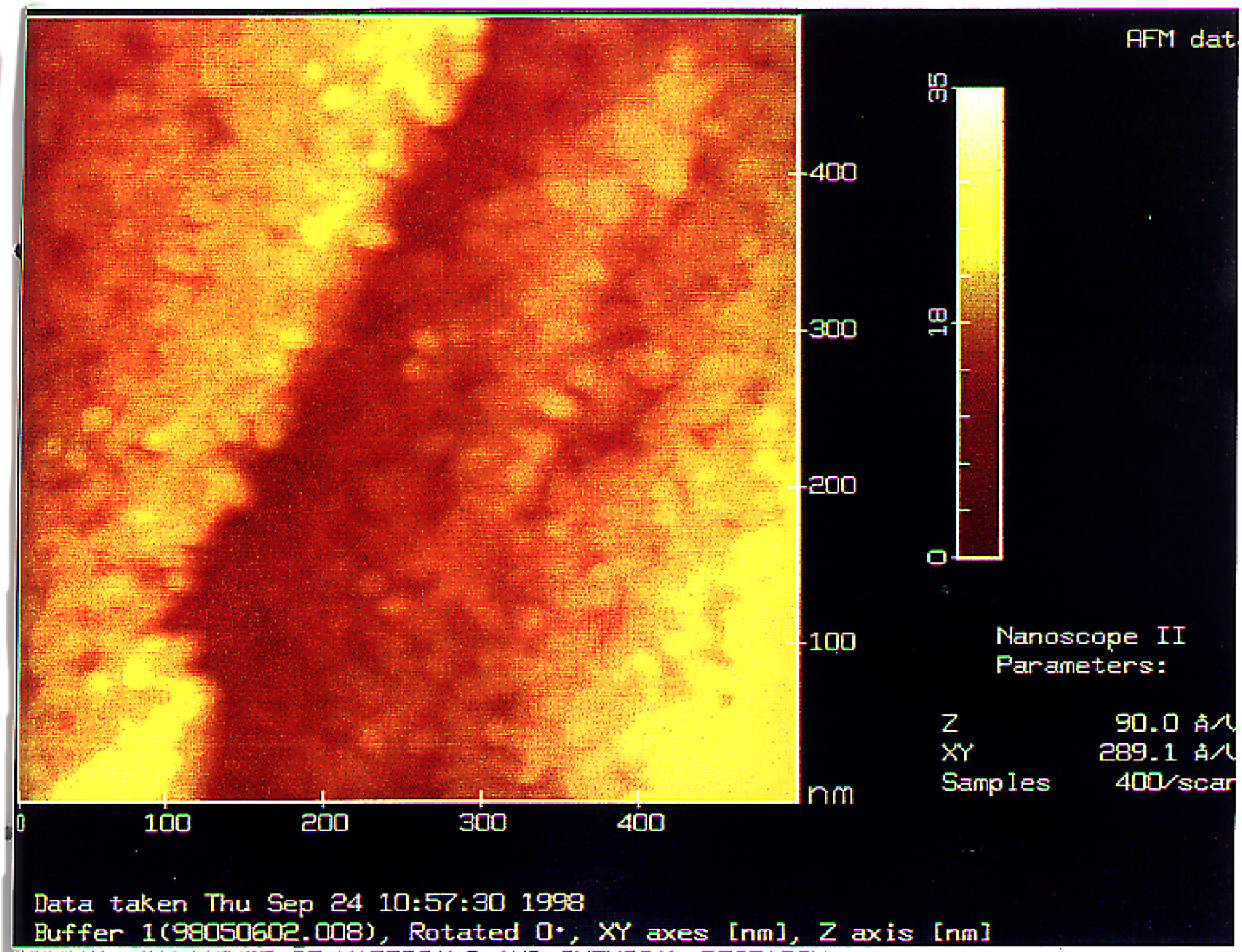
(d) 基板温度466 ℃、O_2、蒸着時間30分、



(e) 基板温度610 ℃、RF 450 W、蒸着時間30分、

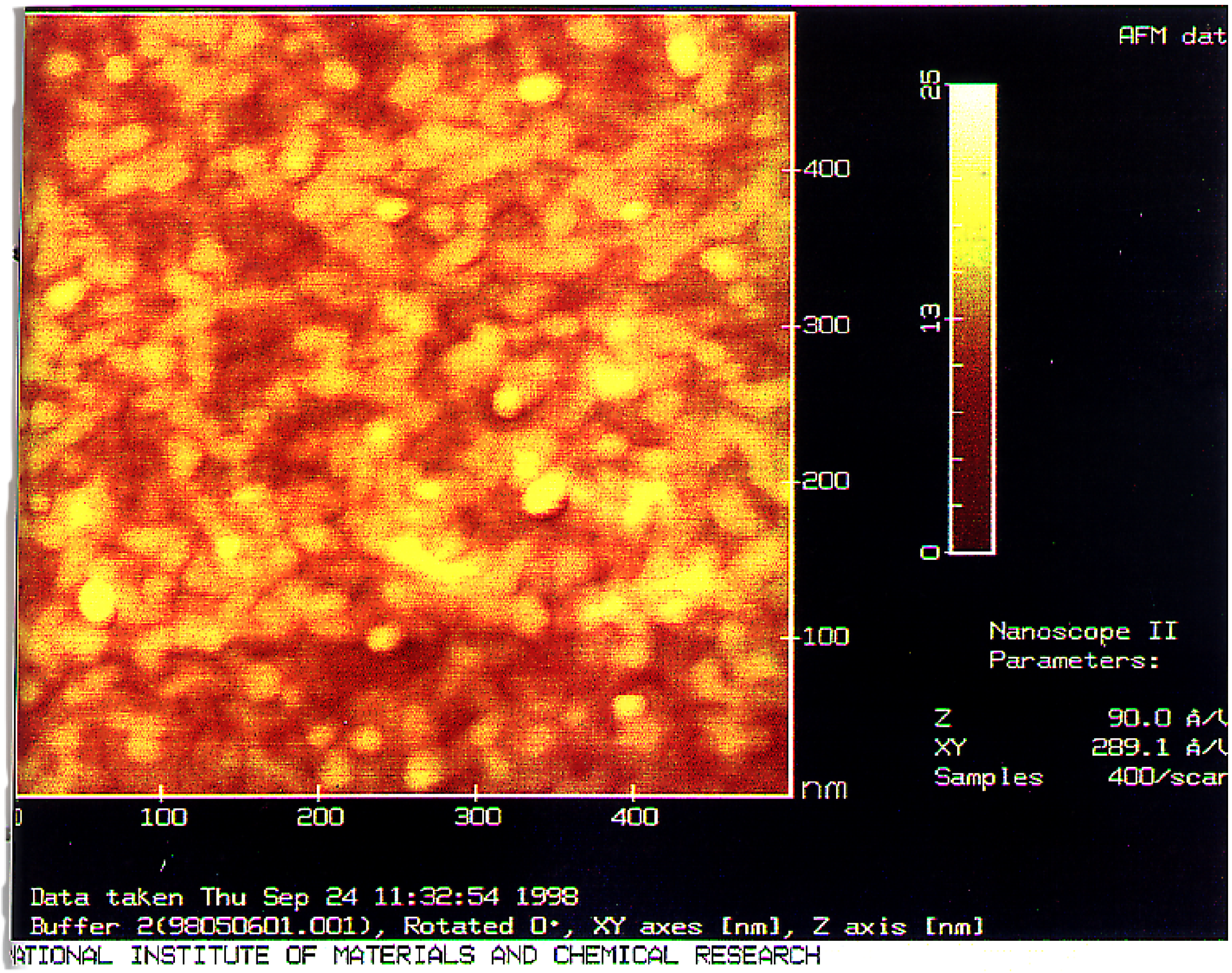


(f) 基板温度610 ℃、O_2、蒸着時間30分、



NATIONAL INSTITUTE OF MATERIALS AND CHEMICAL RESEARCH

(g) 基板温度320 ℃、EBガン(蒸着速度=0.2 Å/sec)、RF 450 W、蒸着膜厚500 Å



(h) 基板温度466 ℃、EBガン(蒸着速度=0.2 Å/sec)、RF 450 W、蒸着膜厚500 Å

7.6 RHEED観察

単結晶基板上で、エピタキシャル成長する薄膜の、その場解析に良く用いられる方法にRHEEDがある。基板温度の違いによる成長の違いを確認するために、RHEEDにて成膜中の様子を観察してみた。

(a)基板温度320 ℃、RF 450 W、蒸着時間30分

当初に見えていたMgOのRHEEDパターンが徐々に薄くなった。しかし、当初見えていたパターンと違ったスポットなどは見えず、大きな変化は見られなかった。全体的にぼやけた像になったので徐々に結晶性が悪くなっていったことが考えられる。

(b)基板温度466 ℃、RF 450 W、蒸着時間30分

蒸着から1分から2分程度で、急速にMgOのRHEEDパターンが減衰した。(a)と同様全体的にぼやけてきた。15分前後蒸着した辺りから、ぼやけたスポティな像が得られた。その後大きな変化は見られず、この像が見え続けた。エピタキシャル成長と言うよりは、微結晶構造のTiO_2が成長しているように思える。

(c)基板温度466 ℃、RF O_2、蒸着時間30分

(b)とほぼ同様の結果が得られた。基板のMgOに由来するRHEEDパターン以外の新たなパターンは、何も観察できなかった。

RHEED観察からは、この系における結晶成長の有益な情報をつかみきれなかった。全体の印象として、$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$を出発物質としたTiO_2薄膜の成長は、GaAs系の様なRHEED振動を得にくい成長過程であることが言える。このことは、AFMの観察とも一致するように思える。