

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 李 ・ 強

薄膜材料は、様々な電気、電子デバイスに利用されており、デバイスの小型化、高密度化に伴って薄膜材料の品質（形状、構造、配向、機械的特性、電気的特性）に対する要求も、ますます厳しいものになっている。この要求に応えるためには、薄膜の初期成長過程と最終的な薄膜の形状、構造、配向、さらには機械的、電気的特性との関係を把握することによって、成膜プロセスを制御することが重要であると考えられる。本論文は「TiN Thin Film Growth at the Nanometer-Scale: Toward an understanding of the initial stage of non-epitaxial growth (TiN 薄膜のナノスケールでの成長機構：非エピタキシャル成長の初期過程の解明を目指して)」と題し、TiN の成膜条件とナノメータースケールにおける初期成長機構及びその後の成長過程並びに最終的な薄膜の形状、構造、配向との関係を解明することを目的としたものであり、全体で9章より構成されている。

第1章は序章であり、物質の気相から基板表面への凝縮、核形成、粒成長、粒融合についての既往の研究がまとめられ、薄膜の初期成長過程を研究することの意義及び本研究の方針並びに目的が述べられている。

第2章は、実験装置及び実験方法が述べられ、また、高分解能透過型電子顕微鏡（HRTEM）による薄膜分析方法が記載されている。

第3章は、TiN の成膜条件と薄膜の組成、結晶性、配向性との関係についての概要が紹介され、詳細解析を行うために選定した5つの成膜条件の根拠と狙いが述べられている。

第4章は、窒素分圧を変えて成膜を行った結果が述べられている。どの窒素分圧下においても、厚さが1 nm 未満の初期成長過程にある TiN 薄膜は、連続したアモルファス相を形成しており、2 nm 程度の厚さになってから結晶核が発生することが見出された。この初期成長過程の結晶はランダム配向であるが、低窒素分圧下で薄膜の成長が進むと、漸進的選択成長（Evolutionary Selection Growth）によって（111）配向となる。一方、高窒素分圧下では、成長中の TiN 薄膜に対して単位時間あたりに入射するイオン量が低窒素分圧下に比べて多くなるため、粒子の融合が進んで横方向の粒子径が大きくなるとともに、熱力学的に安定な（200）に配向することが報告されている。

第5章は、基板加熱と基板バイアスの影響について述べられている。基板を570Kに加熱して成膜すると、室温成膜時に比べて基板表面での物質移動、拡散が盛んになるため、1 nm 未満の膜厚においても結晶核の発生が確認された。核発生時の TiN は、球状の結晶粒子になるため三次元的な（凸凹の）構造をとるが、その後の成長によって（111）に配向した連続膜になる。一方、70Vの基板バイアスをかけた場合には、薄膜に入射するイオンのエネルギーが高いため粒子の融合が進んで横方向の粒子径が大きい平べったい結晶となり、熱力学的に安定な（200）に配向していくと報告されている。

第6章は、DC および RF でスパッタした場合の比較が述べられている。どちらの場合でも、初期成長過程の結晶核はランダム配向であるが、RF スパッタでは DC スパッタに比べて薄膜へ入射するイオン量が多いため、成長に伴って熱力学的に安定な（200）配向になりやすいと報告されている。

第7章は、反応性スパッタによってTiN薄膜とSi基板との間に形成される中間層(Interlayer)について述べられている。XPS及びHRTEM分析の結果から、形成された中間層はSiN_xと推定されている。また、窒素分圧、基板温度、基板バイアスを変えた成膜結果を比較した結果、中間層の厚さは主としてN₂⁺/Tiというパラメーター(イオンフラックス比)によって決まることが見出されている。

第8章は、4章から7章までに記載した実験事実をもとにして、様々な成膜条件下での薄膜の初期成長過程を考察し、モデル化した内容が提示されている。まず、熱力学的なモデルから初期核発生が起こる臨界膜厚を推定した結果が示されている。次に、粒成長及び粒融合の過程におけるイオン照射の影響をN₂⁺/Tiで整理し、TiN薄膜が最終的に(111)配向となったり(200)配向になったりする原因が説明され、配向を制御するための方法が示唆されている。

第9章は、本論文のまとめと展望である。

以上の研究によって、非エピタキシャル薄膜の初期成長機構及びその後の成長過程並びに最終的な薄膜の形状、構造、配向との関係が明らかにされ、成膜プロセスを制御するための基礎情報が得られた。さらに、反応性スパッタによって生成する中間層についても貴重な情報を与えた。これらの結果は、化学システム工学の発展に大きく寄与するものである。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。