

S23016

窒化物超伝導体 TiN 薄膜に形成される自然酸化膜の膜厚検証

Investigation of the thickness of natural oxide layer formed on a nitride superconductor TiN thin film

樋口 裕紀^a, 石川 輝^a, 入澤 明典^b, 今田 真^b, 坂本 一之^aYuki Higuchi^a, Hikaru Ishikawa^a, Akinori Irizawa^b, Shin Imada^b, Kazuyuki Sakamoto^a^a大阪大学大学院工学研究科, ^b立命館大学 SR センター^aGraduate School of Engineering, Osaka University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: kazuyuki_sakamoto@ap.eng.osaka-u.ac.jp

窒化物超伝導体である窒化チタン(TiN)は、近年窒化物同士を積層させた構造や原子 10 数層まで薄くした極薄膜などを作製することによって、次世代デバイスに向けた応用展開が期待されている材料である。本研究では、TiN 超伝導薄膜を用いたデバイスの実用化に向けて不可欠である同薄膜表面に形成される自然酸化膜の膜厚を調べた。Cr K α 線を用いた硬 X 線光電子分光法(HAXPES)によって、MgO 基板上に作製した TiN 薄膜からの Ti 2s、2p と N 1s 内殻準位と O 1s 内殻準位の光電子強度の放出角度依存性を測定することで、TiN 薄膜上に形成された自然酸化膜の膜厚を見積もった。

Titanium nitride (TiN), a nitride superconductor, is a promising material for next-generation devices made by multifunctional structures consisting of nitride layers or by superconducting ultra-thin films with a thickness down to a few tens of atomic layers. In this study, we investigated the naturally oxidized film formed on the surface of TiN, which is essential for the practical application of TiN thin film. By measuring the emission angle dependence of photoelectron intensities from the Ti 2s, 2p, and N 1s core-levels of TiN, and from the O 1s level using hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES), we estimate the thickness of the naturally oxidized film. The Cr K α line was used as the photon source.

Keywords: titanium nitride, nitride superconductor, ultra-thin film, natural oxide layer, HAXPES

背景と研究目的

窒化物超伝導体である窒化チタン(TiN)は、デバイス応用に向けて注目を集める材料である。窒化物は金属種を変えることで金属、半導体、絶縁体など多様な物性を示すが、これら異なる物性の窒化物を積層することで、例えばジョセフソン接合など超伝導物性を応用したナノスケール素子が作製可能となる。さらに原子 10 数層まで薄くした TiN 極薄膜は、超伝導ナノワイヤ単一光子検出器(SSPD)[1]をはじめとした次世代の量子情報通信分野での応用が期待されている。

このように、TiN 薄膜は応用に向けた研究が進められているが、実用化に向けてはいくつかの課題が存在する。その 1 つに、真空中で作製した TiN 薄膜を大気に取り出す際に膜表面が酸化し、膜の物性が変わってしまうことが挙げられる。特に原子 10 数層からなる TiN 極薄膜では、デバイスの特性を活かすために膜表面から酸化の影響がどのぐらいの深さまであるのか明らかにする必要がある。本研究では、MgO 基板上に成長させた TiN 薄膜[2]の Ti 2s、2p および N 1s 内殻準位と O 1s 内殻準位を硬 X 線光電子分光法(HAXPES)を用いて測定し、TiN 由来と自然酸化膜由来のピークの強度比について光電子放出角依存性を測定することで、TiN 薄膜上に形成された自然酸化膜の膜厚を同定した。

実験

本研究は立命館大学 SR センター SA-1 の走査型デュアル X 線光電子分光分析装置 PHI Quantes を用いて行った。MgO 上の TiN は厚み 100 nm(原子 250 層分)の薄膜試料を用いた。同 TiN 薄膜の

表面上に形成された自然酸化膜の厚さを調べるため、Cr K α 線($h\nu = 5414.7$ eV)を X 線源に用いて光電子の放出角度を $\theta = 0^\circ$ 、 41° 、 60° 、 75° と変えながら光電子スペクトルの測定を行った(試料の法線方向を放出角度 0° とする)。TiN 薄膜の Ti 2s、2p および N 1s 内殻準位と O 1s 内殻準位の測定は以下の手順で行った。

- (1) 大気中でカーボンテープを用いて試料を測定用台座に取り付ける。
- (2) 測定用台座に取り付けた試料を PHI Quantes の試料準備真空チェンバーに導入する。
- (3) 上記に示した異なる4つの光電子放出角度で光電子分光測定を行う。

硬 X 線を用いた光電子分光では光電子の散乱断面積が小さいため、Figs. 1 と 2 に示す XPS スペクトルは複数回行った測定で得られた結果を足し合わせたものである。測定は $\theta = 0^\circ$ 、 41° 、 60° 、 75° でそれぞれ 42 回、55 回、90 回、225 回行った。

結果、および、考察

Figures 1 と 2 に Cr K α 線による TiN 薄膜の XPS 測定の結果を示す。Figure 1 では、広い束縛エネルギー (E_B) 範囲のスペクトルを示す。高束縛エネルギー側から Ti 2s ($E_B \approx 563$ eV)、O 1s ($E_B \approx 530$ eV)、Ti 2p ($E_B \approx 460$ eV)、N 1s ($E_B \approx 397$ eV) 由来の光電子ピークがはっきりと見える。観測されている 2 つの O 1s ピークは、O-N 結合 ($E_B = 530.3$ eV)、O-Ti 結合 ($E_B = 532.5$ eV) に由来する[3]。2 つの N 1s もピークが存在し、このうちメインピークは N-Ti 結合 ($E_B = 397.3$ eV)、サブピークは N-O 結合 ($E_B = 399.6$ eV) に由来する[3]。

Figure 2 は Ti 2p 内殻準位を拡大して示している。いずれの光電子放出角度でもスピン軌道相互作用による Ti-N と Ti-O 結合由来の Ti 2p 準位の分裂が見られ、前者は Ti 2p $_{3/2}$ ($E_B = 455.1$ eV) と Ti 2p $_{1/2}$ ($E_B = 460.9$ eV)、後者は Ti 2p $_{3/2}$ ($E_B = 458.0$ eV) と Ti 2p $_{1/2}$ ($E_B = 463.8$ eV) に現れている。スペクトルのフィッティングに関しては、これら 4 つのピークに対する Voigt 関数と、Shirley 型バックグラウンドにより Fig. 2 のそれぞれのスペクトルをフィッティングした。

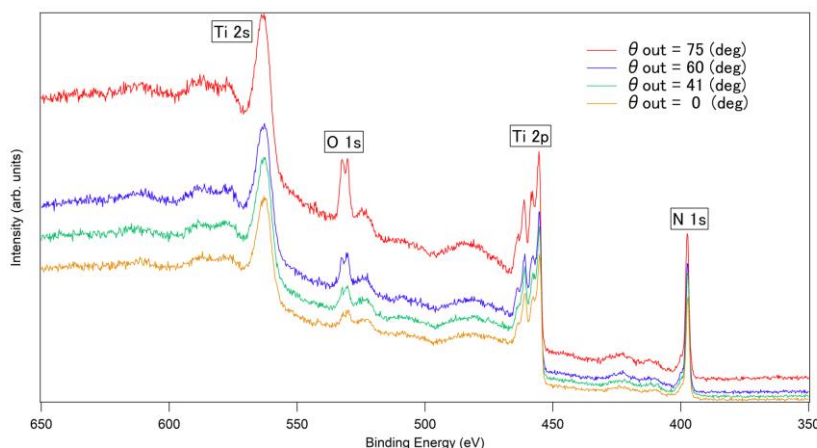


Fig. 1. Core-level spectra from TiN/MgO measured at different emission angles.

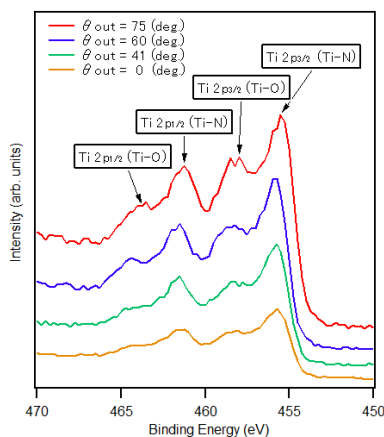


Fig. 2. Photoelectron emission angle-dependent Ti-2p core-level spectra of TiN/MgO.

その結果、それぞれの放出角度で Ti -N 由来の Ti 2*p* ピークの強度に対する Ti-O 由来の Ti 2*p* ピークの相対強度 $I_{\text{Ti-O/Ti-N}}$ をもとめたところ、 $\theta = 0^\circ$ 、 41° 、 60° 、 75° に対して 0.65、0.59、0.70、1.02 となった。これらの値 (θ 、 $I_{\text{Ti-O/Ti-N}}$) をもとに自然酸化膜の膜厚 d (Å) を算出することができ [4]、TiN の非弾性散乱平均自由行程 λ_{TiN} を 69.6 Å、TiN に形成された自然酸化膜の非弾性散乱平均自由行程 λ_{film} を 77.2 Å とすると、自然酸化膜の膜厚 d (Å) は $10 \text{ Å} \leq d \leq 40 \text{ Å}$ と見積もられ、厚み 100 nm (原子 250 層分) の TiN 薄膜の表面から原子 2 層から 10 層の間で自然酸化膜が形成されることが明らかになった。

参考文献

- [1] 寺井弘高, 応用物理 **90** (2021) 148.
- [2] K. Makise, H. Terai, and Y. Uzawa, IEEE Trans. Appl. Supercond. **26** (2016) 1100403.
- [3] D. Jaeger and J. Patscheider, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **185** (2012) 523.
- [4] 松井文彦, 松下智裕, 大門寛, 光電子分光詳論, 丸善出版株式会社, pp.87-92, 2020.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は学術雑誌にて成果公開予定である。