原子層堆積法による窒化チタンナノシリンダーアレイの耐熱性誘電体被覆と熱酸化抑制

Suppression of Thermal Oxidation of TiN Nanocylinder Arrays by Atomic Layer Deposition of Refractory Dielectric Layers

京大院　工，°(M1)呉屋　伸哉，村井　俊介，藤田　晃司，田中　勝久

Kyoto U., °Shinya Goya, Shunsuke Murai, Koji Fujita, Katsuhisa Tanaka

E-mail: murai@dipole7.kuic.kyoto-u.ac.jp

【緒言】現在プラズモニクス材料として、可視域における光学特性の高さから金や銀といった貴金属の研究が主流となっているが、これらは融点の低さや加工の難しさが指摘されている。代替物質として高いバルク融点（= 2930°C）を持ち、微細加工が比較的容易である窒化チタン（TiN）が注目されている。本研究室では TiN ナノシリンダーアレイ構造を作製し、そのプラズモニクス特性の評価を行っている[1,2]。

TiN 薄膜の耐熱性に関する先行研究において、真空中加熱では 1200°C 付近まで光学特性を維持する[3]一方で、大気中加熱では 400°C より高温になると酸化が起こり、光学特性が不可逆的に劣化することが報告されている[4]。融点より低い温度での酸化は、TiN 格子内へ空気中の酸素が拡散することにより酸化反応が進むことを示唆している。本研究では酸素の拡散を抑制し TiN の耐熱性を向上させる目的で、表面形状に沿った緻密な成膜が可能である原子層堆積法（ALD）を用い TiN ナノシリンダーアレイを誘電体の保護層で被覆した。被膜により大気中加熱において大幅な酸化温度の上昇が観測された。

【実験】シリカガラス基板上に TiN ナノシリンダーアレイをナノインプリント法で作製し、ALD 法により保護層の酸化アルミニウム（Al_2O_3）層 50 nm、窒化ケイ素（Si_3N_4）層 10 nm をそれぞれ堆積させた。これらを大気雰囲気の同一の電気炉内で室温から昇温速度約 2°C /min で加熱し、設定温度で 2 時間保持した後、炉内で室温まで自然放冷した。これらのサンプルに対し分光光度計での透過率測定と走査型電子顕微鏡（SEM）での形状観察を行った。

【結果と考察】SEM 観察によりアレイ形状を反映した均一な被覆を確認した（図 1）。Al_2O_3 被覆のない TiN ナノシリンダーアレイでは 350°C 以上に加熱すると透過率に変化が起こり始め、約 500°C で変化が完了した。一方被覆があると 650°C 以上で透過率の変化が始まり、約 800°C で完了したことから、被覆による耐熱性の改善が示唆された。高温加熱により近赤外での透過率が 1 に近づいていることから、TiN が TiO_2 へ酸化したものと考えられる。一方 SEM 像からは、Al_2O_3 被覆の有無によらず高温でもシリンダーの形状が保たれることがわかった。また、Si_3N_4 を 10 nm 被覆した場合は Al_2O_3 より膜厚が薄いにもかかわらず、700°C 付近で透過率変化が始まり、900°C で完了とより大きな耐熱性の改善が確認された。

このように、TiN ナノシリンダーアレイへの誘電体層の被覆により TiN の熱酸化が抑制できた。この結果は高温環境での使用が予想される応用において、プラズモニクス材料として TiN が有力な候補になり得ることを示している。

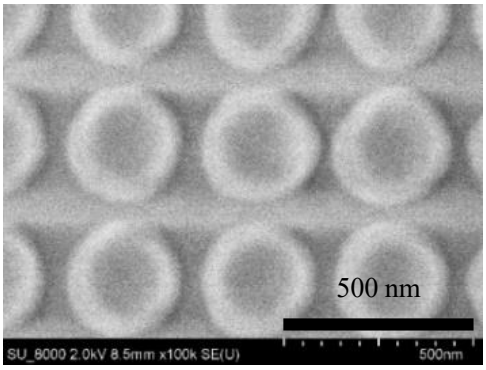

Fig. 1 SEM image of TiN nanocylinder array covered with Al_2O_3 before annealing.

[1] S. Murai et al., *Opt. Express* **24,** (2016) 1143-1153.
[2] R. Kamakura et al., *ACS Photonics* **4**, (2017) 815-822
[3] J. A.Briggs et al., *Appl, Phys. Lett.* **110**, (2017) 101901
[4] M. P. Wells et al., *Opt, Express* **26**, (2018) 15726-15744