電子ビーム励起プラズマを用いたイオンプレーティング法による窒化チタン膜の生成

学生員 宮 野 竜 一 (中 部 大)
 学生員 北 田 良 二 (中 部 大)
 学生員 泉 真 也 (中 部 大)
 非会員 藤 井 基 之 (中 部 大)
 正 員 池 沢 俊治郎 (中 部 大)

Formation of Titanium Nitride Film by Ion Plating Technique Using Electron-Beam-Excited Plasma

Ryuichi Miyano, Student Member, Ryouji Kitada, Student Member, Shinya Izumi, Student Member, Motoyuki Fujii, Non-member, Shunjiro Ikezawa, Member (Chubu University)

An electron-beam-excited plasma (EBEP) apparatus produces high-density processing plasma. The plasma conditions are controlled by the parameters of the electron-beam source; discharge current (I_D) and accelerating voltage (V_A). As an instance of the applications, titanium nitride films are deposited as functions of I_D (3, 4, and 5 A) and V_A (80, 90, and 100 V) by ion plating technique under N_2 pressure of 0.1 Pa. In this process, ion-beam is utilized in order to evaporate metal because ion current of the EBEP is high. Alumina (Al_2O_3), quartz (SiO_2), and silicon [Si(111)] of $10 \times 10 \text{ mm}^2$ are employed as substrates. The deposition time is constant of 1 hour. The films are evaluated from color, X-ray diffraction pattern, thickness and electrical conductivity. Regardless of substrate materials, the results are summarized as follows; (1) The deposited films consist of TiN and Ti_2N . (2) The formation of TiN becomes more dominant than that of Ti_2N as V_A increases, but changes little as I_D varies. (3) The film thickness increases as either V_A or I_D increases, and the values are up to $2 \mu\text{m}$.

Also, plasma condition is measured by spectroscopy, mass spectrometry, and Langmuir probe method. The results are summarized as follows; (1) As V_A increases, N_2 dissociates, and then N^+ in plasma markedly increases, but as I_D increases, the energy of particles in the plasma changes little. (2) The plasma density increases as either V_A or I_D increases.

From these results, it is found that the film composition and the deposition rate depend on the energy of particles in the plasma and the plasma density, respectively.

キーワード：電子ビーム励起プラズマ，イオンプレーティング法，イオンビーム，窒化チタン膜，放電電流依存性，加速電圧依存性

1. ま え が き

現在，薄膜生成などのプラズマプロセスでは，低圧力下 ($0.1 \sim 1 \text{ Pa}$) で高密度 ($10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) および低電子温度のプラズマが要求されている。これらの要求を満たす装置の一つに電子ビーム励起プラズマ (EBEP: Electron-Beam-Excited Plasma) 装置がある⁽¹⁾⁽²⁾。この装置は，電子ビームと雰囲気ガス分子および原子との衝突によってプラズマを生成する。その際，放電電流 (I_D) と加速電圧

(V_A) とによって電子ビーム密度と電子ビームエネルギーとを，それぞれ独立に制御することができるので，プラズマの制御性に優れている⁽¹⁾⁽²⁾。著者らは，その応用として，種々の薄膜の生成を試みている。成膜時のイオンやラジカル生成は電子エネルギーに依存しているので，EBEP 装置は良質成膜に適しているといえる。従って， I_D および V_A と成膜との関連を明らかにすることは，薄膜生成技術における本装置の応用を把握するうえで重要である。しかしながら，それらの依存性に関してはほとんど報告され

ていない。

一方, TiN は耐磨耗性, 耐食性, 熱伝導性および導電性に優れ, 高融点および高硬度であることが知られている⁽³⁾。その応用例として, 切削および成型工具への耐磨耗性コーティング⁽⁴⁾⁽⁵⁾, ULSI(Ultra Large Scale Integrated circuit)プロセスでの拡散バリア⁽⁶⁾などが挙げられる。更に, 黄金色を呈しているので, 装飾品へのコーティングなどにも応用されている⁽⁷⁾。その生成法として, CVD(Chemical Vapor Deposition)法⁽⁸⁾および PVD(Physical Vapor Deposition)法⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾など様々なものが研究されてきている。今回, 採用した成膜法は, PVD 法に分類されるイオンプレーティング法である。この方法では, 金属を加熱・蒸発させ, プラズマ中で金属原子とガス原子および分子とを励起・反応させて基板上に化合物の膜を生成する。この方法によって, 耐磨耗膜として高融点金属の炭化膜および窒化膜が作成されてきている。従来, イオンプレーティング法では, 金属の蒸発に電子ビームを用いてきたが, 本研究では, EBEP 装置で生成されるプラズマは高イオン電流であるという特徴⁽¹¹⁾⁽¹²⁾を生かして, イオンビームによって金属を蒸発させた。なお, 今回用いた装置と同型の電子ビーム型プラズマ源に関しても, 電子ビームによって金属を蒸発させたイオンプレーティングの報告がある⁽¹³⁾。しかしながら, それは, 希ガス雰囲気中で金属のみの膜を生成するものである。

本研究では, TiN 膜を I_D および V_A を実験パラメータとして成膜する。その膜を分析し, 実験パラメータと関係づけた。

2. EBEP 装置および蒸着装置

〈2・1〉 EBEP 装置 図 1(a)に実験装置の全体図を示す。EBEP 装置は, 以前のものと同様である⁽¹⁴⁾。装置は全長 1,250 mm×100 mmφの円筒形パイレックスガラス製である。その主な構成部分は, 電子ビームの源となるプラズマを生成する放電プラズマ領域($C-G_2$), 放電プラズマ領域から電子ビームを引き出し加速する電子ビーム加速領域(G_2-A_1), および高速電子ビームと雰囲気ガスとの衝突によって高密度プラズマを生成する EBEP 領域(A_1-A_2)の三つで, 各領域は電極によって区切られている。各電極の内径は, それぞれ G_1 および G_2 : 7 mm, A_1 : 10 mm である。このように各領域が独立しているので, I_D と V_A とによって電子ビーム密度と電子ビームエネルギーとを, それぞれ独立に制御することができる。放電領域および電子ビーム加速領域には Ne を導入し, 動作圧力を, それぞれ 20 Pa および 0.03 Pa とした。EBEP 領域には N_2 を導入し, 圧力を 0.1 Pa に設定した。放電プラズマ領域に設置する熱陰極には酸化物(東京カソード研究所製, BN-65 S-1)を用い, 熱電子放出によって低電圧放電を起こす。そして, プラズマの壁への拡散を抑制するために 80 mT の一様磁界が, 外部磁界コイルによって軸方向に印加されている。この磁界によって, プラズマは径方向に

(a) EBEP 装置

(b) 成膜部

図 1 EBEP 装置および成膜部
Fig. 1. EBEP apparatus and its deposition region.

閉じ込められビーム状になる。

〈2・2〉 成膜方法 図 1(b)に成膜装置を示す。同図は EBEP 装置の EBEP 領域であり, この領域が成膜領域となる。Ti エバポレータおよび基板を図のように配置する。Ti エバポレータは, 蒸発しやすくなるように 0.3 mm 厚のプレートを使用した。基板には, 10×10 mm² のアルミナ(Al_2O_3), 石英(SiO_2), およびシリコン[$Si(111)$]を使用した。基板にはバイアス電位は印加していない。EBEP 領域に N_2 プラズマを生成し, Ti エバポレータに負バイアス $V_E=150$ V を印加すると, プラズマ中の N_2^+ および N^+ はエバポレータへ向かって加速される。これらのイオンがエバポレータへ衝突する際の衝撃とジュール熱とによって, エバポレータは融点以上まで加熱される。そして, N_2 プラズマとの反応によって Ti と N との化合物膜が基板上に生成される。その際, 生成膜はエバポレータの下部を中心とした管壁にも生成される。そして, 2 時間自然冷却した後, 基板を大気中に取り出した。

本実験では, I_D を 3, 4, および 5 A, V_A を 80, 90, および 100 V と変化させて成膜を試みた。また, 成膜時間は 1 時間とした。

3. 生成膜の評価

Ti と N との化合物の膜については、数多くの報告があり^{(15)~(18)}、その色、X 線回折パターン、膜厚、および導電率などで膜を評価することができる。これらを、それぞれ光学顕微鏡、X 線回折装置、表面粗さ計、および超電導物性測定装置によって測定した。

〈3・1〉 生成膜の色 生成膜の色は、基板種に関係なく、 V_A によって変わり、 I_D によってほとんど変化しなかった。表 1 に V_A による生成膜の色の变化を示す。 V_A が増加するとともに生成膜の色は金色となっている。

〈3・2〉 X 線回折パターン 生成膜を X 線回折パター

表 1 生成膜の色	
Table 1. Color of deposited films.	
V_A (V)	Color
80	Yellowish gold
90	Reddish gold
100	Gold

成膜時間：1 時間、 I_D ：3, 4, 5 A

(a) $V_A=80$ V

(b) $V_A=90$ V

(c) $V_A=100$ V

I_D ：5 A, 成膜時間：1 時間, 基板：Si

図 2 生成膜表面の X 線回折パターン

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of deposited film surface.

ンで分析した。図 2 および図 3 は、Si 基板上の生成膜表面の X 線回折パターンである。回折強度は、最大の回折強度である $V_A=100$ V, $I_D=5$ A の場合の TiN (200) を 100 として規格化した。生成膜は TiN および Ti_2N で構成されていることがわかる。図 2 は、 I_D を 5 A 一定として、 V_A を 80 V, 90 V, および 100 V と変化させた場合のピークの変化を示している。同図から、 V_A を増加させるに従って、TiN のピークに対して Ti_2N のピークは弱くなっていくことがわかる。同様に、図 3 に、 V_A を 100 V 一定として、 I_D を 3 A, 4 A, および 5 A と変化させた場合の X 線回折パターンのピークの変化を示す。同図から、 I_D の増加に対しても Ti_2N のピークが減少していく傾向があるが、 V_A を増加させた場合のように TiN と Ti_2N の回折強度が逆転するような変化はない。

〈3・3〉 膜 厚 図 4 は Si 基板の上に生成した膜の V_A をパラメータとした場合の I_D に対する膜厚の依存性である。 I_D および V_A を増加させると膜厚が増加することがわかる。基板種が異なってもこの傾向は変わらず、膜厚は

(a) $I_D=3$ A

(b) $I_D=4$ A

(c) $I_D=5$ A

V_A ：100 V, 成膜時間：1 時間, 基板：Si

図 3 生成膜表面の X 線回折パターン

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of deposited film surface.

成膜時間：1時間，基板：Si

図 4 生成膜の膜厚

Fig. 4. Thickness of deposited films.

表 2 生成膜の導電率

Table 2. Electrical conductivity ($\times 10^5$ S/m) of deposited films.

I_D (A)	3	4	5
V_A (V)			
80	0.56	0.34	3.52
90	3.42	5.95	9.99
100	3.78	9.24	10.70

成膜時間：1時間，基板：Si

$\sim 2 \mu\text{m}$ であった。

〈3・4〉 生成膜の導電率 超電導物性測定装置によって 27°C での生成膜の抵抗を求め、その抵抗値と膜厚とから生成膜の導電率を計算した。Si 基板上に生成した膜の I_D および V_A に対する導電率の変化を表 2 に示す。基板種によらず、導電率は 10^5 S/m 台である。また、 I_D および V_A が増加すると、その値は増加する。TiN の導電率は、室温でおよそ 5×10^5 S/m であるという報告がある⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。生成膜の導電率は、この値とほぼ一致しているといえる。ただし、本実験の生成膜は、形状や膜厚によって導電率が変化する範囲にあるので、他の測定結果と併せて、生成膜を評価しなければならない。

4. プラズマの状態

I_D および V_A による生成膜の変化を解明するためには、プラズマの状態を知る必要がある。著者らは、これまで、 N_2 プラズマ中の原子、分子、およびイオンの挙動を発光分光法⁽¹⁴⁾、質量スペクトル分析⁽¹⁹⁾、およびプローブ測定⁽¹⁾によって報告してきた。放射強度の強いビーム状プラズマの中心部(エバポレータの設置位置)とビームの中心部から離れた位置(成膜位置)とに対して、それぞれ発光分光法と質量スペクトル分析とを適用した。図 5 および図 6 に、発光分光法による測定結果⁽¹⁴⁾を示す。プラズマの放射から、 N_2 励起分子(2nd Positive 系)、 N_2^+ (1st Negative 系)、

(a) 放射強度

(b) 放射強度比

EBEP 領域の圧力：0.1 Pa, $I_D = 5$ A, 電極 A_1 - A_2 間解放

図 5 放射強度および N_2^+ 1st Neg.(0,0) : 391.4 nm に対する各スペクトル線の放射強度比の加速電圧依存性

Fig. 5. Dependence of radiation intensities and ratios of radiation intensities to N_2^+ 1st Neg.(0,0) : 391.4 nm on accelerating voltage V_A .

および N^+ の放射スペクトルを同定することができた。その中から、スペクトル線を 2 本ずつ選び、その強度を V_A の関数として図 5 (a) に示す。同図から、すべての放射強度は V_A とともに増加していることがわかる。更に、プラズマ中の構成粒子のエネルギー状態を知るために、最も放射強度の強い N_2^+ 1st Neg.(0,0) : 391.4 nm に対する各スペクトル線の放射強度比を計算した。図 5 (b) に、その結果を示す。同図から、 N^+ の強度比が $V_A = 80$ V 以上で急激に増加していることがわかる。 N^+ の他のスペクトル線についても、同様の傾向が見られた。つまり、電子のエネルギー分布が変化し、 $V_A = 80$ V 以上で N_2 が急激に解離するようになる。次に、放射強度を I_D の関数として図 6 (a) に示す。同図から、すべての放射強度は I_D とともに増加していることがわかる。上記と同様にして、スペクトル線間の放射強度比を計算した結果を図 6 (b) に示す。

(a) 放射強度

(b) 放射強度比

EBEP 領域の圧力: 0.1 Pa, $V_A = 100$ V, 電極 A_1 - A_2 間解放

図 6 放射強度および N_2^+ 1st Neg.(0,0): 391.4 nm に対する各スペクトル線の放射強度比の放電電流依存性

Fig. 6. Dependence of radiation intensities and ratios of radiation intensities to N_2^+ 1st Neg.(0,0): 391.4 nm on discharge current I_D .

同図から、 I_D を変化させると N^+ の放射強度比が大きくなっていく傾向はあるが、放射強度比は $I_D = 3$ A 以上でほぼ一定となることがわかる。つまり、電子のエネルギー分布は、ほとんど変化していない。ただし、わずかながら、 N^+ のスペクトルの増加が見られる。この分光測定と同様に、ビームの中心部から離れた位置でも、 V_A の増加とともに N_2 スペクトルに対する N スペクトルの強度比は増加するが、 I_D を変化させた場合にはその強度比はあまり変化しないことが、質量スペクトル分析によって確認された⁽¹⁹⁾。

以上の結果は、電極 A_1 - A_2 間の V_E を取り外し解放とした場合のものである。そのため、成膜時とはプラズマの状態が変わっている可能性がある。そこで、 V_E を印加した場合にも分光測定を試みた。放射スペクトルからは、同じ系列のものが同定されることはわかったが、ガラス管壁

(a) $V_E = 150$ V 印加

(b) 電極 A_1 - A_2 間解放

EBEP 領域の圧力: 0.1 Pa

図 7 電子密度の放電電流依存性

Fig. 7. Discharge current I_D dependence of electron density.

に蒸着する膜によって、放射強度を正確に測定できなくなる。そのため、蒸着による影響を受けないラングミュアプローブによって、プラズマの状態を測定した。図 7 は、 V_A をパラメータとした場合の電子密度の I_D 依存性である。(a) 図と (b) 図は、それぞれ V_E を印加した場合と V_E を取り外し解放とした場合の結果である。 V_E を印加すると、電子密度は低下するものの、 I_D および V_A に対する依存性は同様である。従って、分光測定および質量スペクトル分析に関しても、 V_E を印加した成膜時に同様の傾向が得られると考える。

更に、図 7 から、 I_D と V_A のどちらを増加させた場合も、電子密度は増加することがわかる。従って、図 5 および図 6 に示した I_D および V_A の増加による全放射スペクトル強度の増加は、イオンおよび励起分子の密度増加に起因していると考えられる。しかしながら、 I_D による密度増加と V_A によるそれとは、機構に違いがある。 I_D を増加させた場合は、EBEP 領域の雰囲気ガス粒子 N_2 と衝突する

電子の密度が増加するため、プラズマ密度が増加する。それに対して、 V_A を増加させた場合は、電子ビームのエネルギーの増加によって、電子と N_2 との衝突による電離断面積が増加し電離効率が増加するため、プラズマ密度が増加する。

5. 考 察

〈5・1〉 プラズマの状態と生成膜との関係 TiとNとの化合物の膜は、それらの組成比によって色が変わることが知られている。生成膜中の N/Ti の値が1に近づくにつれて、その色は金色となる⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。つまり、今回の生成膜では、 V_A を増加させるほど $N/Ti=1$ となっていくと考えることができる。これは、生成膜表面のX線回折パターンにおいて、 V_A を増加させていくと、 Ti_2N の回折強度に対して TiN のそれが強くなっていくことから検証できる。つまり、 V_A の増加とともに、 $N/Ti=1$ である TiN の形成が支配的になっていく。同様の考察から、 I_b を変化させた場合、生成膜中の TiN と Ti_2N との割合は、 V_A の場合ほど大きく変化しない。ただし、 I_b を増加させていくと、わずかながらX線回折パターンの TiN の強度は Ti_2N のものに対して強くなっていく。これらの生成膜の変化とプラズマの測定結果とを比較すると、 N_2 が解離し N^+ のスペクトル強度が強くなるにつれて、 Ti_2N よりも TiN が支配的に形成されるようになっていくことがわかる。

また、成膜速度は I_b と V_A のどちらを増加させた場合も増加する。つまり、プラズマ密度が高いほど成膜速度は速くなる。

〈5・2〉 成膜機構 プラズマプロセスにおいてTiとNとの化合物膜を生成する場合、 TiN と Ti_2N のどちらが支配的に形成されるかについては多くの報告がある。例えば、膜中のそれらの割合は、基板温度に大きく依存するとされている。また、雰囲気気混合ガスの場合は、そのガス中の N_2 の割合に依存すると報告されている⁽²⁰⁾。PVD法においては、基板に印加するバイアス電力によっても、その割合は変化するという報告がある⁽²¹⁾。しかし、本実験では、基板温度および雰囲気ガスの割合($N_2:100\%$)は一定であり、基板にバイアスも印加していないので、これらが原因となって、生成膜中の TiN と Ti_2N との割合が変化することはない。そこで、本手法で生成膜中の TiN と Ti_2N との割合が変化する原因を明らかにするために、成膜過程をモデル化する。

図8に、本成膜法のモデル図を示す。〈2・2〉節で述べたように、本手法では、電界をエバポレータへ向かう方向に印加している。従って、加速領域から入射してきた電子は減速され、イオンはエバポレータに向かって加速される。そのイオンは、エバポレータに衝突し、その衝撃とジュール熱とによってエバポレータを融点にまで加熱する。Tiエバポレータは、この蒸発と同時にスパッタされる。これは、Tiをターゲットとした場合、スパッタのために最低

図8 膜生成のモデル図
Fig. 8. Model of film formation.

限必要なイオンエネルギーは、20 eV程度であることからわかる⁽²²⁾。しかし、通常、スパッタリング法では、イオンエネルギーを400~10,000 eVの範囲にすることによって、1 $\mu m/h$ 以上の成膜速度を得ている⁽²²⁾⁽²³⁾。この場合、ターゲットへの印加電圧を400~10,000 Vとする必要がある。本実験ではその電圧は $V_E=150$ Vと低いにもかかわらず、成膜速度が $\sim 2 \mu m/h$ となっている。スパッタのみでこの成膜速度を説明することは難しい。従って、本手法では、スパッタよりもEBEPの大電流イオンビーム加熱によるエバポレータの蒸発が支配的であると考える。

エバポレータ表面では、加熱と同時にイオンがTi原子と反応して TiN または Ti_2N を形成する。これは、成膜後のエバポレータ表面をX線回折で分析して確認した。図9(a)がイオンビームによる加熱の場合の結果で、Ti、 TiN 、および Ti_2N のピークが確認できる。一方、 V_E を取り去り、電極 A_1 と A_2 とを短絡すると、エバポレータは、電子ビームによるジュール熱によって加熱される。(b)図は電子ビーム加熱後のエバポレータのX線回折パターンである。同図から、Tiの回折ピークのみが確認できる。つまり、イオンビームによってエバポレータ表面でのTiとNとの反応が促進されることがわかる。

N_2 準安定分子のなかには平均寿命が数秒にも及ぶものがあるので、気相中の反応や基板表面での反応の有無についても確認する必要がある。特に、TiとNとの反応は発熱反応なので、熱の拡散パスのある基板表面の反応は重要であるといわれている⁽²⁴⁾。そこで、電子ビームでエバポレータを加熱することによってエバポレータ上でのTiとNとの反応をなくした場合に成膜を試みた。基板には TiN および Ti_2N 膜でなくTi膜が形成された。従って、基板上および気相中でのTiとNとの反応は、ほとんど起こっていないと考える。つまり、エバポレータ表面で形成された化合物が、基板上および管壁に蒸着する。

〈5・3〉 生成膜中の TiN と Ti_2N の割合 V_A を増加

図9 成膜後のエバポレータ表面のX線回折パターン

Fig.9. X-ray diffraction pattern of evaporator surface after film deposition.

させていくと、生成膜中でTiNがTi₂Nに比べて支配的になる。そのとき、プラズマ中ではN⁺などの活性な粒子種が増加する。この関係は次のように説明できる。前節で述べたように、TiとNとの反応は、直接ビーム状プラズマと接しているエバポレータ表面で起こっているの、プラズマの状態が直接影響する。その反応の際、プラズマ構成粒子のエネルギー状態が高い場合のほうが、Ti原子と反応しやすくなる。そのため、V_Aを上げていくと、Ti₂NよりもNリッチなTiNが支配的に生成されるようになると考える。これは、プラズマ中に高密度のN⁺およびNが存在する場合に生成膜表面での反応が活性化され、良質のTiN膜が生成されるという報告⁽²⁵⁾と似ている。

それに対して、I_Dを変化させた場合、プラズマ構成粒子のエネルギー状態は、V_Aを変化させた場合ほど変化しないので、TiNとTi₂Nとの生成の割合はあまり変化しない。

〈5・4〉 成膜速度 第4章で述べたように、V_AおよびI_Dを増加させるとプラズマ密度は増加する。その結果、エバポレータを叩くイオンの数は多くなっていくので、エバポレータの蒸発量が増加する。従って、成膜速度は上がる。

6. ま と め

EBEP装置の応用の一つとして、Tiの蒸発に高密度イオンビームを用いたイオンプレーティング法によってI_DおよびV_Aを実験パラメータとしてTiN膜を生成した。実験条件は、雰囲気ガス：N₂、圧力：0.1 Pa、成膜時間：1時間一定、基板種：アルミナ、石英、およびSi(111)

とした。生成膜は、その色、X線回折パターン、膜厚、および導電率によって分析された。結果は、基板種に関係なく以下のとおりであった。

(1) 生成膜はTiNおよびTi₂Nで構成されている。

(2) V_Aの増加とともに、生成膜はTi₂NよりもTiNが支配的になるが、I_Dの変化に対してはほぼ一定である。

(3) 膜厚は、I_DおよびV_Aを増加させるに従って、増加していき、I_D=5 A、V_A=100 Vの場合、最大でおよそ2 μmである。

また、分光測定、プローブ測定、および質量スペクトル分析から、以下のことがわかった。

(1) V_Aを増加させるに従って、N₂が解離しプラズマ中のN⁺の割合が増加するのに対し、I_Dを増加させた場合、プラズマ構成粒子のエネルギー状態はほとんど変化しない。

(2) I_DおよびV_Aを増加させるに従って、プラズマの密度は増加する。

以上の結果から、生成膜の組成はプラズマ構成粒子のエネルギー状態によって決まり、成膜速度はプラズマ密度によって決まることが明らかとなった。つまり、EBEP装置で成膜する場合、V_Aで生成膜の組成を決定した後、I_Dで成膜速度を制御すればよく、非常に制御性に優れていることがわかった。

終りにあたり、膜厚の測定で御支援いただいた中部大学水谷秀行助教授、および導電率の測定で御支援いただいた中部大学工学研究科(井戸研究室)水谷力矢氏、そして光学顕微鏡の観測に御支援いただいた中部大学葛谷幹夫教授に深く感謝いたします。本研究は、(株)CKDおよび(株)MMIの寄付金により支援された。

(平成7年5月18日受付、同7年11月22日再受付)

文 献

- (1) A. Ito, R. Miyano, R. Kitada, S. Izumi & S. Ikezawa: "Production of High-Density Plasma in Electron-Beam-Excited Plasma Device", *Japan J. Appl. Phys.*, **33**, 4239 (1994)
- (2) M. Hamagaki & T. Hara: "Potential Profiles in an Electron-Beam-Excited Plasma", *ibid.*, **33**, 4369 (1994)
- (3) L. E. Toth: *Transition Metal Carbides and Nitrides* (1971) Academic press, New York and London
- (4) W. D. Münz & G. Heßberger: "Beschichtung von formteilen mit TiN durch hochleistungskathodenzerstäubung", *Vakuum Technik*, **30**, 78 (1981)
- (5) W. D. Münz, D. Hofmann & K. Hartig: "A high rate sputtering process for the formation of hard friction-reducing TiN coatings on tools", *Thin Solid Films*, **96**, 79 (1982)
- (6) 例えば、A. Sherman: "Growth and Properties of Low Pressure Chemical-Vapor-Deposited TiN for Ultra Large Scale integration", *Japan J. Appl. Phys. B*, **30**, 3553, (1991)
- (7) 例えば、B. Zega, M. Kornmann & J. Amiguet: "Hard decorative TiN coatings by ion plating", *Thin Solid Films*, **45**, 577 (1977)
- (8) 例えば、D. H. Jang & J. S. Chun: "The deposition rate and properties of the deposit in plasma enhanced chemical vapor deposition of TiN", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**, 31 (1989)
- (9) A. J. Perry: "The relationship between residual stress X-ray elastic constants and lattice parameters in TiN films made by physical vapor deposition", *Thin Solid Films*, **170**, 63 (1989)
- (10) N. Circelli & G. Queirolo: "A stable TiN reactive sputtering deposition process", *Appl. Surf. Sci.*, **38**, 304 (1989)

- (11) T. Hara, M. Hamagaki, A. Sanda, Y. Aoyagi & S. Namba : "New high current low energy ion source", *J. Vac. Sci. Technol. B*, **5**, 366 (1987)
- (12) A. Ito, N. Kato & S. Ikezawa : "Discharge characteristics of EBEP device", *Proc. 10th Symp. on Plasma Processing*, p. 195 (1993)
- (13) 浦本 : 「高融点イオンプレーティングのための電子加速型プラズマ」, 真空, **26**, 15 (昭58)
- (14) 宮野・北田・泉・池沢 : 「EBEP 装置によって生成した N₂ プラズマからの放射スペクトル」, 電学論 A, **115**, 388 (平7)
- (15) F. Marchetti, M. Dapor, S. Girardi, F. Giacomozzi & A. Cavaleri : "Physical Properties of TiN Thin Films", *Mater. Sci. Eng. A*, **115**, 127 (1989)
- (16) J. Szczyrbowski, S. Rögels, A. Kastner, A. Dietrich & K. Hartig : "Optical and electrical properties of thin TiN layers", *Vakuum Technik*, **37**, 14 (1988)
- (17) D. N. Popov, Ts. D. Uzunov & E. I. Dimitrov : "Influence of the Nitrogen Partial Pressure on the Composition and Colour of Titanium Nitride Coatings, Obtained by Reactive Magnetron Sputtering and Reactive Arc Evaporation", *Bulg. J. Phys.*, **13**, 470 (1986)
- (18) J. I. Jeong, J. H. Hong, J. S. Kang, H. J. Shin & Y. P. Lee : "Analysis of TiC and TiN films prepared by an arc-induced ion plating", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**, 2618 (1991)
- (19) 宮野・泉・北田・藤井・池沢 : 「EBEP 装置によって生成した N₂ プラズマの質量スペクトル分析」, 電学論 A, **115**, 1034 (平7)
- (20) X. Zhou, H. K. Dong & H. D. Li : "Reverse sequence of formation of titanium nitrides by nitrogen implantation", *J. Appl. Phys.*, **63**, 4942 (1988)
- (21) V. Poulek, J. Musil, R. Črný & R. Kuzel, JR. : "ε-Ti₂N Phase growth control in titanium nitride films", *Thin Solid Films*, **170**, L55 (1989)
- (22) 和佐・早川 : スパッタ技術(昭63)共立出版
- (23) L. Hultman, J. E. Sundgren, L. C. Markert & J. E. Greene : "Ar and excess N incorporation in epitaxial TiN films grown by reactive bias sputtering in mixed Ar/N₂ and pure N₂ discharges", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**, 1187 (1989)
- (24) 榊・岡・榊原 : 「真空アーク PVD 法による TiN 薄膜形成のメカニズム」, 平6 電気関係学会東海支部連大, No. 59, p. 30
- (25) 高橋・高村 : 「トカマク放電による強電離プラズマプロセッシング」, 応用物理, **59**, 1376 (平2)

北 田 良 二 (学生員) 1972 年 1 月 19 日生。1994 年 3 月中部大学工学部卒業。同年 4 月同大学大学院工学研究科電気工学専攻博士前期課程入学, 現在に至る。プラズマ・核融合学会会員。

泉 真 也 (学生員) 1971 年 10 月 11 日生。1994 年 3 月中部大学工学部卒業。同年 4 月同大学大学院工学研究科電気工学専攻博士前期課程入学, 現在に至る。プラズマ・核融合学会会員。

藤 井 基 之 (非会員) 1973 年 3 月 24 日生。1995 年 3 月中部大学工学部卒業。同年 4 月同大学大学院工学研究科電気工学専攻博士前期課程入学, 現在に至る。応用物理学学会会員。

宮 野 竜 一 (学生員) 1969 年 9 月 11 日生。1992 年 3 月豊橋技術科学大学電気・電子工学科卒業。1994 年 3 月同大学大学院工学研究科電気・電子工学専攻修士課程修了。同年 4 月中部大学大学院工学研究科電気工学専攻博士後期課程進学, 現在に至る。応用物理学学会, プラズマ・核融合学会会員。

池 沢 俊治郎 (正員) 1967 年山梨大学工学部卒業。1972 年名古屋大学大学院博士課程修了。同年中部大学工学部講師, 1976 年同助教授, 1986 年同教授, 現在に至る。工学博士。現在, プロセッシングプラズマ源などの研究に従事。日本物理学会, 電子情報通信学会, 応用物理学学会, プラズマ・核融合学会, 放電研究グループ会員。