DC プラズマ CVD 法による TiN 膜形成におよぼす N₂ 流量の影響*

柴田 尚** 石井芳朗** 小林邦明**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 10 (1990), pp. 1112-1119

Effect of N₂ Flow Rate on TiN Films Formed by DC Plasma CVD*

Takashi Shibata**, Yoshiro Ishii** and Kuniaki Kobayashi**

Titanium nitride films were deposited on tool steel substrates (JIS SKH51) by DC plasma-assisted chemical vapor deposition. TiCl₄, N₂, and H₂ were used as the reactant gases at a total pressure of 133 Pa. The deposited films were widely investigated for the relationship between N₂ flow rate at constant TiCl₄ and H₂ flow rates and properties of the films; namely, optical, mechanical, structural and compositional properties. Plasma diagnostics was also performed by using a quadrupole mass spectrometer and an optical emission spectrometer in order to investigate the mechanism of titanium nitride formation.

It was found that the properties of the deposited films changed systematically with N₂ flow rate, and there was an optimum value for desirable properties. The values ranged from $1.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ to $3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ in N₂ flow rate and from 2 to 4 in N₂/TiCl₄ flow rate ratio. The results indicate that in the range of N₂ flow rates below the optimum value, the film properties are affected by the change of the N/Ti ratio, and above the optimum value, by the change of the film structure. Plasma diagnostics suggested that the main species concerned with titanium nitride formation might be Ti and/or Ti⁺ and NH_x (x=1-3). Based on these results, the following model has been proposed. The reactant gases are partially decomposed and activated in a DC positive column to some extent, and the mainly activated in a cathode sheath resulting in the formation of Ti and/or Ti⁺ and NH_x, which may be precursors for the formation of titanium nitride.

(Received April 13, 1990)

Keywords: coating, titanium nitride, plasma assisted chemical vapor deposition

I. 緒 言

プラズマ CVD 法は、原料気体の化学反応に必要な熱エネルギーの一部または大部分を電気エネルギーにより代替することにより、低温での薄膜形成を可能にした方法であり、CVD 法の付き回り性の良さと、PVD 法の低温での薄膜形成という両者の長所を兼ね備えている。従来は、アモルファスシリコンに代表されるように半導体分野での応用研究が盛んであったが、最近、このプラズマ CVD 法をハードコーティングに応用した研究も行われてきた。しかしながら、薄膜の形成条件と得られる被膜特性との関係や、実際の反応機構に関する情報などについての基本的なデータは不足しており、いまだに実用化されていないのが現状である。

著者らはこのプラズマ CVD 法を大型の基体に対して適用することを目的として一連の研究を行っており、今回、DC プラズマ CVD 法を用いて代表的な硬質セラミックスの 1 つである TiN 膜の形成を行った。プラズマ CVD 法によ

る TiN 膜形成に関しては、DC プラズマを用いた方法⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾、RF プラズマを用いた方法⁽⁷⁾⁻⁽¹⁶⁾の 2 種類の方法が報告されているが、基体の大型化が容易であると考えられること、プラズマ状態の取り扱いが比較的簡単であること、装置的に容易であることなどの点から、本研究ではまず DC プラズマを用いた場合について行った。また、原料気体としては (TiCl₄+N₂+H₂) 系^{(1)-(8) (11) (13)-(16)}、(TiCl₄+NH₃+H₂) 系^{(9) (10)}、(TiI₄+N₂+H₂) 系⁽¹²⁾、さらに Ti 源として有機金属を用いた系⁽⁴⁾などの報告があるが、実験の容易性や実用性の観点から、本研究では (TiCl₄+N₂+H₂) 系を用いた場合について行った。

DC プラズマ CVD 法による TiN 薄膜形成におよぼす種々のパラメーターの影響については従来も報告されている。しかしながら、得られる被膜の特性についての断片的な情報が多く、総括的な説明はなされていないために、その原因はいまだに明白とはなっていない。本報告ではそれらのパラメーターの中から従来特に影響が大きいと言われている N₂ 流量の影響について述べる。

* 1988年11月日本金属学会秋期大会に発表

** (株)ライムズ(RIMES, LTD., Ichikawa)

II. 実験方法

Fig. 1 に、本研究に用いたプラズマ CVD 装置(日本電子工業(株)社製 JPC-10RE)の概略図を示す。反応炉内寸法(mm)は、 $D 900 \times W 910 \times H 900$ と大型である。用いた DC 電源は出力 20 kW ($-1500 \text{ V} \times 13 \text{ A}$) であり、反応炉下方の DC 電極(直径 480 mm)は試料支持台を兼ねており回転可能である。DC プラズマは、負電位であるこの DC 電極上に設置した基体とアース電位である反応炉壁との間に発生する。導入ガスは、 $TiCl_4$, N_2 , H_2 でありすべて高純度(6 N)のものをを用いた。 $TiCl_4$ は通常は H_2 によるバブリングシステムが用いられているが、本実験では流量の制御性・再現性に優れていることから、直接加熱気化型のペーキングシステム(日本タイラン(株)社製 SB30A)を採用した。なお、ガス流量はすべてマスフローコントローラーにより精密に制御した。また、炉内圧力は、排気系に設けたバルブの開閉により、導入ガス流量と独立に常に所定の値に保った。

実験中のモニタリングとして、温度は放射温度計により、電圧波形は高圧プローブを通してオシロスコープにより測定し、さらに、電圧、電流、反応炉内圧力も記録した。

また、TiN 膜形成の際の反応機構を調査するために、四重極型質量分析計(QMS)、発光分光分析計(OES)を用いて、プラズマ診断を行った。QMS は、反応炉側面より導入したサンプリング管先端に設けたオリフィス(孔径 0.1 mm)を通して粒子をサンプリングし、電子衝撃によりイオン化した後に分析管に導き、(質量/電荷)の値により分離して質量強度比を測定した。オリフィス位置は、基板から 30 mm とした。また、OES は、放電空間の発光を反

応炉側面に設けた石英ガラスの窓とレンズを通して集光し、光ファイバーにより分光器に導き分光した後、光電子増倍管により増感して発光分光スペクトルを得た。集光レンズの位置を動かすことにより、基板から 40 mm までの間の発光分光スペクトルの空間分布を測定した。

基材材料は SKH51 (JIS 相当熟処理品)を用いた。DC 電極中央にステンレス製立方体($200 \times 200 \times 200 \text{ (mm)}$)を置き、その側面の中央部に SKH51 製鏡面研磨基板($20 \times 20 \times t 2 \text{ (mm)}$)を 4 枚取り付けた。試料をセットしたのち、反応槽内を 1 Pa 以下に真空排気した。そのうち、 H_2 流量; $6.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 圧力; 133 Pa の条件でグロー放電を行い、試料を加熱した。本実験では、試料の加熱はプラズマによる加熱効果のみを利用し、他の加熱源は用いなかった。これは、プラズマ中で大型の基体を均熱性よく加熱するヒーターの設置は装置上困難であること、および DC グローは基体の表面を均一に覆うことが予想されたからである。また、この昇温中に同時に基板表面のクリーニングが行われる。電圧を徐々に増して行き、7.2 ks 後に所定の温度に達したのちに、所定の流量の $TiCl_4$, N_2 , H_2 を導入して成膜を開始した。成膜条件を Table 1 に示す。成膜開始後 7.2 ks 後に、 $TiCl_4$, N_2 の導入を停止し、ただちにプラズマを消弧した。 H_2 零雰囲気中で 5.4 ks 間冷却した後、反応槽を開放し試料を取り出した。

形成した薄膜は、まず、目視により色調、光沢、剥離の有無を観察し、さらに、色調、光沢を定量的に表わすために、250~850 nm の範囲で反射率曲線を測定した。膜厚は、SEM により測定した。また、表面や破断面のモルフォロジーは SEM および光学顕微鏡により観察した。被膜の硬さは、マイクロヴィッカーズ硬度計を用いて、荷重 0.245 N で測定した。被膜の相同定は、XRD ($CuK\alpha$, 管電圧 30 kV, 管電流 150 mA)により行った。被膜の組成分析は、EPMA (加速電圧 10 kV, 試料電流 $1 \times 10^{-7} \text{ A}$, ビーム径 80 μm)により行った。被覆した試料の耐食性を調べるために、10% HCl 水溶液中に一昼夜浸漬したのちに、光学顕微鏡により表面の状況を観察した。なお、各々の条件で 2~3 回の成膜を行ったが、再現性は良好であった。

Table 1 Deposition conditions.

N_2 flow rate	$0-1.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
H_2 flow rate	$6.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$TiCl_4$ flow rate	$8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Total pressure	133 Pa
DC voltage	-1600 V
Temperature	800 K

III. 実験結果

1. 色調、光沢、剥離の有無

N_2 流量が 0 の場合すなわち($H_2 + TiCl_4$) プラズマの場合

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus.

Fig. 2 Effects of N_2 flow rate on the wavelength showing minimum reflectance and the reflectance at 600 nm.

合には、暗褐色のポーラスな被膜が得られ、純 Ti は形成されなかった。 N_2 を添加すると、 $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ までは銀色を呈する被膜が得られた。 N_2 流量の増加に伴って色調は銀色から金色へと連続的に変化し、 N_2 流量が $(2.50 \sim 3.33) \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の範囲では光沢のある金色を呈した。さらに N_2 流量を増加させた場合には、徐々に光沢が無くなり赤味を帯びた金色へと変化した。また、 N_2 流量が $8.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ を超えると被膜の剥離が認められ、 N_2 流量が $1.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の場合には、全面剥離した。これから、以降の実験は N_2 流量が $8.33 \times 10^{-7} \sim 8.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の範囲を中心に行った。なお、色調に関する挙動は舟木らの報告⁽³⁾と同様の傾向にある。

この挙動を定量化するために得られた TiN 被膜の反射率曲線を測定した。本実験で形成した金色を呈する TiN 被膜の反射率曲線は、金の反射率曲線とはほぼ同様の曲線となった。特に、反射率が最小となる波長はほぼ同一であった。この波長(以後、最小反射率波長と呼ぶ)は金の場合約 470 nm にあり青色の領域であるからその補色の黄色が目に見える⁽¹⁷⁾。従って、最小反射率波長によりある程度色調を定量化できると考えられる。Fig. 2 に、最小反射率波長と N_2 流量との関係を示す。 N_2 流量が $2.50 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 程度までは最小反射率波長はほぼ直線的に上昇するが、それ以上の範囲ではあまり変化はなかった。また、被膜の光沢は表面状況の変化と対応するから、同一波長における反射率の値により定量化できると考えられる。Fig. 2 に示すように波長が 600 nm での反射率の値と N_2 流量との関係から、 N_2 流量が $3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 以上になると反射率は急激に減少する傾向を示した。

2. 成膜速度、被膜硬さ

N_2 流量の増加に伴い、成膜速度は Fig. 3 に示すように

上に凸の曲線状に変化した。極大値は N_2 流量が $3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の付近であり、成膜速度が極大値に達するまでは N_2 流量の増加に伴いほぼ直線的に増加し、その後はやや減少した後ほぼ一定になる。成膜速度は最大で $0.56 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。

また、被膜の機械的特性の代用特性値として、被膜硬さを測定した。Fig. 4 に示すように、被膜のヴィッカース硬さは N_2 流量の増加に伴って上昇するが、 N_2 流量が $3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ を越えると逆に減少する傾向にあった。 N_2 流量が $3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 付近では 2000 以上であり、TiN の硬さの既報値と同様であった。なお、薄膜の硬さ測定に際しては膜厚が薄い場合には基板の影響を受けるといわれている。本報告では、膜厚が $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 以上の場合には測定荷重を 0.098 N と軽くしてほとんど差が無いことから、ほとんどの試料では基板による影響は無視できると見なせる。しかしながら、 N_2 流量が $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 以下の場合には膜厚が薄いために基板の影響がで

Fig. 3 Effect of N_2 flow rate on deposition rate.

Fig. 4 Effect of N_2 flow rate on vickers hardness.

ており、そのために極端に低い値になっている可能性がある。

なお、これらの成膜速度や硬さの挙動は、従来の報告と同様の傾向を示している⁽¹⁾⁻⁽¹⁶⁾。

3. 耐食性、モルフォロジー

被覆した試料の耐食性を調べるために簡単な腐食試験を行った。被覆した基板を前述の条件で一昼夜放置したのちに、光学顕微鏡により表面の状況を観察した。 N_2 流量が $3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 以下の場合には、試験後の試料表面に変化はほとんど見られなかった。しかし、 N_2 流量が $5.00 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の場合には、被膜の剝離が多く観察され、特に N_2 流量が $8.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の場合には被膜はすべて剝離していた。セラミックスコーティングを行った材料の耐食性は本質的には被膜の環境遮断性、すなわち、被膜のピンホール数と対応する⁽¹⁸⁾。したがって、 N_2 流量が $5.00 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の場合には、得られた被膜にピンホールが多いと推定される。

そこで、得られた被膜のモルフォロジーを SEM および光学顕微鏡により観察した。 N_2 流量が $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 以下の場合には、破断面は滑らかであったが、 N_2 流量の増加に伴い柱状晶構造が徐々にはっきりと観察されるようになった。特に N_2 流量が $(2.50 \sim 3.33) \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の範囲では、柱状晶がよく発達していた。しかし、 N_2 流量がそれ以上の範囲では、再び破断面は滑らかとなり柱状晶は観察されなかった。Fig. 5 に、 N_2 流量が $2.50 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の場合と $8.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の場合とについて破断面の SEM 観察結果を示す。また、 N_2 流量が $3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 以下の範囲では、表面は滑らかであったが、これ以上の範囲では、急激なピンホールの増加が観察された。したがって、光沢の低下や、耐食性の劣化はこのピンホールの増加が原因であると考えられる。

4. 被膜の同定および結晶配向

Fig. 6 に、代表的な XRD パターンを示す。併せて JCPDS パターンも示す。 N_2 流量が $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 未満では、TiN と Ti または Ti_2N との混晶となった。しかし、 N_2 流量が $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 以上では、前述したように得られた被膜の特性が変化しているにもかかわらず、すべて TiN 単相と同定され、 Ti_2N あるいは Ti のような相は検出されなかった。

Fig. 6 から明らかなように、得られた TiN はすべて 200 高配向性を示した。配向の程度を表わす指標として 200 ピ

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of different TiN films. (A) JCPDS 6-0642. (B) N_2 flow rate: $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. (C) N_2 flow rate: $2.50 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. (D) N_2 flow rate: $8.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Fig. 5 SEM micrographs of fracture surfaces of different TiN films. (a) N_2 flow rate: $2.50 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. (b) N_2 flow rate: $8.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Fig. 7 Effects of N_2 flow rate on 200 peak intensity ratio and d_{200} .

ーク強度を全ピーク強度の和で割った値を採用し、これと N_2 流量との関係を Fig. 7 に示す。200ピーク強度比は、 N_2 流量が $(1.67 \sim 3.33) \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の範囲では90%以上となり、極端に200に配向していた。また、Fig. 7 に示すように200面間隔はいずれも JCPDS の値よりも大きい値となった。しかも、配向性の変化と同様の傾向を示し、 N_2 流量が $2.50 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の場合に最大となり、 $3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ を超えると急激に小さくなった。

5. 被膜組成

TiN は Ti リッチ側に広い固溶範囲を持つ化合物である⁽¹⁹⁾ため、TiN 中の Ti と N との比を調べるのが重要である。得られた TiN 被膜中の N/Ti 比を EPMA により決定し、これと N_2 流量との関係を Fig. 8 に示す。N/Ti 比は N_2 流量の増加に伴って N/Ti 比が 1 に達するまでは単調に増加するが、そののちはほぼ一定の値となり N/Ti 比が 1 以上にはならなかった。これは、プラズマ CVD 法

Fig. 8 Effect of N_2 flow rate on N/Ti ratio.

を用いた Mayr と Stock⁽⁴⁾や Laimer ら⁽¹⁵⁾の報告と一致する。しかし、原料ガス中の N_2 濃度の増加に伴い N/Ti 比が 1 以上になるまで増加すると報告したスパッタ法を用いた Sundgren ら⁽²⁰⁾、イオンプレーティング法を用いた Ristolainen ら⁽²¹⁾、熱 CVD 法を用いた貞廣と長⁽²²⁾の報告とは一致しない。

得られた TiN 被膜中には、不純物として Cl, O, C, Fe が検出された。Cl は原料ガスの $TiCl_4$ に起因し、他の不純物はチャンバー内の不純物が原因であると考えられる。 N_2 流量が $3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 以下の場合には、いずれの不純物も 2% 以下であったが、 N_2 流量がこれ以上になると被膜中の O, Fe 濃度は増加した。

6. プラズマ診断

QMS 測定の結果、プラズマ空間中には原料ガスとその分解生成物以外に、 $NH_x (x=0-4)$, HCl , H_2O 、さらにピーク強度は弱い $TiCl_x$ と NH_x とが反応し形成されたと思われる中間生成物も検出された。 $TiCl_4$ は、プラズマ点弧時や温度が 770 K 以上の場合には観察されなかった。また、 $TiCl_4$ 流量を一定にした場合には、 N_2 流量の増加に伴い NH_x のピーク強度はほぼ直線的に増加した。

OES 測定の結果、検出された発光種は、Ti, Ti^+ , N_2 , N_2^+ , N, H_2 , H, NH であった。Fig. 9 に発光強度の空間分布を示す。基板表面近傍では、H, Ti^+ 等の発光強度が急激に増加し、 N_2^+ , Ti は逆に減少した。この変化は、基板

Fig. 9 Optical emission intensities as a function of the distance from the substrate.

から10~15 mm の位置で特に著しい。この距離は目視による観測結果と一致するところから、DC グロー放電のカソードシース層に対応すると考えられる。基板表面近傍では、N₂ 流量の増加に伴い Ti, Ti⁺ の発光強度は急激に減少した。また、N₂ プラズマ中に少量の H₂ を添加しただけで N 原子の発光強度は急激に減少した。

なお、プラズマ診断についての詳細な実験結果については別稿にて報告する予定である。

IV. 考 察

以上のように TiN 被膜の諸特性は N₂ 流量によって大きく変化し、さらに成膜速度、色調、硬さ、耐食性等の実用性に関連する評価項目をすべて満たすためには、ある最適値が存在することが判明した。その値は N₂ 流量にして $(1.67 \sim 3.33) \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の範囲である。すなわち、原料ガスの供給比 (N₂/TiCl₄ 比) としては、2~4 の範囲となる。したがって、TiN 被膜の諸特性は、原料ガス供給比 (N₂/TiCl₄ 比) により変化していることが推定される。

1. TiN 膜形成の反応機構

本研究の原料系 (TiCl₄+N₂+H₂) を用いて熱 CVD 法により TiN を形成する場合には、熱力学的に少なくとも 950 K 以上の温度が必要である⁽²³⁾ が、本研究では被膜の形成はすべて約 800 K の温度で行った。すなわち、プラズマによるエネルギー代替が行われており、その形態としては、TiCl₄, N₂, H₂ の原料気体をプラズマ中で種々の活性種 (イオン, ラジカル) に変えることによりなされている。

プラズマ診断によって、実際に種々の励起種が存在していることを確認した。この中で、Ti が関与する反応種としては Ti あるいは Ti⁺ が考えられる。これは、プラズマ診断の結果から明らかなように、TiCl₄ はプラズマ中あるいは熱により容易に解離するからである。但し、実際にイオンとラジカルのどちらが反応に関与しているかを区別することは非常に困難であるために、ここではこれらの明確な区別は行っていない。また、N が関与する反応種としては、N または NH_x (x=1~3) が考えられる。QMS によれば、プラズマ中でのそれらの存在比は、H₂>N₂>NH₃>NH₂>NH>N の順であり、N として存在している量は非常に少ない。これは、N₂ 分子は二原子分子の中で最も大きい解離エネルギーを持ち⁽²⁴⁾、さらに一旦解離して生じた N 原子は高活性であり H₂ 分子および原子が多量に存在するプラズマ中では速やかに反応して NH_x として存在するからである。なお、これは N₂ プラズマ中に少量の H₂ を添加しただけで N 原子の発光強度は急激に減少するという事実によっても裏付けられる。以上から、本研究の原料系を用いたプラズマ CVD 法において、TiN 形成反応に関与する反応種としては Ti (Ti⁺), NH_x が主要なもので

あると考えられる。

Fig. 9 に示すように、このような活性種は基板近傍のカソードシース内で急激に励起・イオン化が進行していることがわかった。これは、DC グロー放電の放電電圧は、ほとんどこのカソードシース内での電圧降下であることから推測される。しかしながら、基板とノズルとの距離、すなわち、プラズマ通過時間により成膜速度が異なることや、陽光柱部分での QMS, OES 測定結果等の事実から、原料の TiCl₄, N₂ はシースへ到達するまでの陽光柱部分ですでに中間体や励起種へと変化している。したがって、ノズルから供給された原料ガスは、プラズマの陽光中部分を通過する間にある程度分解・励起されて中間体や励起種へと変化し、さらにカソードシース内で急激に励起・イオン化されて、基板表面で NH_x と Ti (Ti⁺) として反応して TiN を生成するというモデルが考えられる。すなわち、基板表面では次式のような反応が進行している。

この式から、N₂/TiCl₄ 比が最適値の場合には、基板表面での Ti (Ti⁺) と NH_x との比はほぼ 1 : 1 であることが予想される。

2. TiN 被膜特性と N₂ 流量との関係

Ⅲ項で述べたように各被膜特性は、N₂ 流量が最適値に達する前と後とは、その挙動が変化した。この現象はプラズマ CVD による TiN 膜形成に関する他の研究においても報告されているが、その原因についての報告はほとんどない。本研究の結果から、さらにこの挙動の変化は、色調、膜厚などのように最適値まではほぼ直線的に変化し、その後はあまり変化しないタイプと、硬さなどのように最適値まではあまり変化しないが、その後は急激に変化するタイプの 2 つに分類することができる。したがって、最適値に達する前後では、その挙動を支配している要因が異なっていることが予想される。

まず、N₂ 流量が最適値に達するまでの挙動について考察する。N₂ 流量によるこのような被膜の諸特性の挙動を支配している要因としては、まず、TiN 被膜中の Ti と N との組成比、すなわち N/Ti 比の変化が考えられる。これは、原料ガス中の N₂/TiCl₄ 比と得られた TiN 被膜中の N/Ti 比との間には、当然、相関性があることが予想されるからである。本研究では Fig. 8 に示したように、被膜中の N/Ti 比は単調に増加したのちに、N/Ti 比 = 1 でほぼ一定となった。これは、最小反射率波長すなわち色調の変化の傾向と非常によく一致している。最小反射率波長と TiN 被膜中の N/Ti 比との関係については、スパッタリング法を用いた場合の Perry ら⁽²⁵⁾ の報告がある。彼らの結果も本研究と同様であり、その原因としてはガス中の N₂/Ar 比であるとしている。色調や最小反射率波長に関しては、最適値に達するまでの挙動は、TiN 被膜中の N/Ti 比が原因であると推定される。また、200 面間隔は N₂/TiCl₄

比が最適値の場合に最大となった。TiN の200面間隔は、N/Ti 比により変化し、化学量論組成で最大となると報告されている⁽³⁰⁾。本研究結果から、プラズマ CVD 法で作成した薄膜の場合にもそれと同様の傾向を示すことがわかった。しかし、一般に気相法により作成した薄膜はバルクの値よりも大きい格子定数を示し、また、面間隔は残留応力の増加によっても大きくなるから、その可能性についても検討しなければならない。N₂/TiCl₄ 比が最適値に達するまでは、前項で述べたモデルから、NH_x の供給、すなわち、NH_x の合成過程が TiN 形成反応の主要な役割を担っていると考えられる。この領域では、Ti(Ti⁺) > NH_x の条件で反応は進行するため、組成的には、N/Ti < 1 の TiN、すなわち、TiN_x (x < 1) が生成する。N/Ti < 1 の領域における TiN の被膜構造は、各々 FCC 格子となっている Ti 格子と N 格子のうち、N 格子により多くの欠陥(空孔)がある状態である。N₂/TiCl₄ 比の増加に伴って、TiN 被膜中の N/Ti 比も増加し、この N 格子の欠陥は減少していく。Sundgren⁽²⁶⁾ は、スパッタリング法で作成した TiN は、化学量論組成付近でも Ti, N 両格子に多量の欠陥が存在すると報告しているが、欠陥密度それ自体が N₂/TiCl₄ 比によってどのように変化しているかは明らかではない。したがって、この領域における TiN の硬度は前述したように膜厚の影響を受けているほかに、このような組成や、欠陥密度の影響を受けていると考えられる。また、これは、結晶学的性質についても同様であると考えられる。

さて、最適流量比の場合に得られた TiN 被膜は金色を呈し、硬度は2000以上であった。これは従来の報告と遜色無い。また、この時には、破断面は柱状晶を呈し、200 高配向であった。熱 CVD 法の場合には、成膜温度が高いほど220配向すると報告されている⁽²²⁾。イオンプレーティング法では、配向は111の場合⁽²⁷⁾と200の場合⁽²⁸⁾が報告されている。このような配向性の差の原因は正確には不明であるが、イオン化方式の違いによるイオン化率の差や、バイアス電位すなわちイオンエネルギーの差によるものと考えられる。また、IVD 法の場合にはイオンの入射角方位やイオンエネルギーにより配向が変化することが報告されている⁽²⁹⁾。プラズマ CVD 法の場合、通常、イオン化率はこれらの PVD 法に比べて非常に小さく、また、Cl などの不純物による影響も考えられ、さらに、CVD 法や PVD 法では本研究で示したような反応種とは異なっていることが予想される。したがって、プラズマ CVD 法の場合には、その配向挙動は熱 CVD 法や、イオンプレーティング法、IVD 法などのような PVD 法とは異なる要因によって支配されていることが予想される。

最後に、N₂/TiCl₄ 比が最適値を越えて、過剰である場合の挙動について考察する。この領域では、反射率、硬さ、は低下する。しかし、組成の変化はほとんど見られないことからこれを原因とすることはできず、他の要因を考

える必要がある。前述したように、この領域では被膜中にはピンホールのようなマクロ的な欠陥が増加する。これに加えて、硬さも低下していること、破断面の SEM 観察から結晶性が低下していること、EPMA により O, Fe 等の不純物が多かったことなどの事実が TiN 自体の構造もポーラスなものへと変化していることを示唆している。したがって、Ti(Ti⁺) < NH_x の場合、すなわち過剰の NH_x の存在は被膜特性に悪影響をおよぼす。この原因としては、NH_x が TiN 中に侵入型に固溶して残留応力を発生しその応力が被膜の破壊強度を越えるために被膜を破壊し欠陥が残る、あるいは、NH_x の量が多過ぎるために空間中で反応して別の中間体を作るなどの可能性を検討しなければならない。以上から、N₂/TiCl₄ 比が過剰の場合の挙動は、TiN 被膜の組成ではなく、TiN 被膜の構造により支配されると考えられる。

V. 結 言

DC プラズマ CVD 法により TiN 薄膜を形成し、N₂ 流量の影響について調査した。その結果、以下のことが判明した。

(1) TiN 被膜の諸特性は N₂ 流量によって大きく変化し、さらに成膜速度、色調、硬さ、耐食性等の実用性に関連する評価項目をすべて満たすためには、ある最適値が存在することが判明した。その値は N₂ 流量にして (1.67 ~ 3.33) × 10⁻⁶ m³·s⁻¹ であり、原料ガスの供給比 (N₂/TiCl₄ 比) としては、2~4 の範囲となる。

(2) N₂ 流量が最適値に達するまでの挙動は被膜中の N/Ti 比の増加に伴って生じる変化であり、最適値を超えてからの挙動は被膜がポーラスな構造となるために伴う変化である。

(3) TiN 被膜の形成において主要と考えられる反応種は、Ti(Ti⁺) と NH_x とであると推定される。原料ガスはプラズマの陽光柱部分を通過する間にある程度分解・励起されて中間体や励起種へと変化し、さらにカソードシース内で急激に励起・イオン化されて、基板表面で NH_x と Ti(Ti⁺) として反応して TiN を生成するというモデルが考えられる。

文 献

- (1) Li Shizhi, Huang Wu, Yang Hongshun and Wang Zhongshu: Plasma Chem. Plasma Process., 4(1984), 147.
- (2) N. Kikuchi, Y. Oosawa and N. Nishiyama: Proc. 9th Intern. Conf. CVD, Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1984), 728.
- (3) 舟木義行, 松沢 正, 黄 燕清: 金属表面技術, 35(1984), 595.
- (4) P. Mayr and H.-R. Stock: J. Vac. Sci. Technol., A4(1986), 2726.
- (5) K.-T. Rie, Th. Lampe und S. Stramke: Z. Werkstofftech., 17(1986), 109.

- (6) T. Arai, H. Fujita and K. Oguri: *Thin Solid Films*, **165**(1988), 139.
- (7) M. Konuma, Y. Hanzaki and O. Matsumoto: *J. Less-Common Metals*, **75**(1980), 1.
- (8) N. J. Archer: *Thin Solid Films*, **80**(1981), 221.
- (9) 真壁遼治, 青木正樹, 望月昭一, 木村三郎, 中島貞夫, 田畑 収: *真空*, **28**(1985), 443.
- (10) M. R. Hilton, L. R. Narasimhan, S. Nakamura, M. Salmeron and G. A. Somorjai: *Thin Solid Films*, **139**(1986), 247.
- (11) A. Ikegaya, M. Tobioka, A. Doi and Y. Doi: *Proc. 5th Euro. Conf. CVD*, Uppsala University, Sweden, (1986), 45.
- (12) 鎌田喜一郎, 臼井可隆, 山本 勉: *真空*, **31**(1988), 841.
- (13) F. H. M. Sandaers and G. Verspui: *Thin Solid Films*, **161**(1988), L87.
- (14) Dong Hoon Jang and John S. Chun: *Thin Solid Films*, **169**(1989), 57.
- (15) J. Laimer, H. Stori and P. Rodhammer: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**(1989), 2952.
- (16) N. J. Ianno, A. U. Ahmed and E. Englebert: *J. Electrochem. Soc.*, **136**(1989), 276.
- (17) 黄 燕清, 松村義人: *金属*, **9**(1981), 16.
- (18) 門 哲男, 真壁遼治, 望月昭一, 中島貞夫, 荒木道郎: *防食技術*, **36**(1987), 551.
- (19) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, 1655.
- (20) J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, S.-E. Karlsson and H. T. G. Hentzell: *Thin Solid Films*, **105**(1983), 367.
- (21) E. O. Ristolainen, J. M. Molarius, A. S. Korhonen and V. K. Lindroos: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**(1987), 2184.
- (22) 貞廣孟史, 長 利明: *日本金属学会誌*, **41**(1977), 542.
- (23) D. R. Stull: *JANAF The Thermochemical Tables*.
- (24) 生田信皓: *電気・情報関連学会連合大会講演論文集*, (1988), 2-65.
- (25) A. J. Perry, M. Georgson and W. D. Sproul: *Thin Solid Films*, **157**(1988), 255.
- (26) J.-E. Sundgren: *Thin Solid Films*, **128**(1985), 21.
- (27) 例えば, 西田典秀, 横山文雄: *金属表面技術*, **36**(1985), 330.
- (28) 例えば, 岡本康治, 上條栄治: *真空*, **30**(1987), 786.
- (29) 酒井滋樹, 安東靖典, 緒方 潔, 村松 智, 山木宏樹, 上條栄治: *日新電機技報*, **33**(1988), 12.
- (30) Louis E. Toth: *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, (1971), 87.