高周波反応性スパッタリング法による(001)NaCl 基板上での TiN 薄膜の成長*

井 上 尚 三** 内 田 仁**
徳 永 洋 一† 小寺澤 啓 司**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 11 (1992), pp. 1322-1328

Growth of TiN Films on (001) NaCl by rf Reactive Sputtering

Shozo Inoue, Hitoshi Uchida,
Yoichi Tokunaga and Keiji Koterazawa

Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology, Hyogo

TiN films have wide-ranging applications from erosion resistant coatings for cutting tools to diffusion barriers in LSI devices. The purpose of this work is to investigate the growth process of reactive sputtered TiN films.

TiN_x films were deposited onto air cleaved (001)NaCl single crystals by rf sputtering of 99.9% Ti disk (70 mm in diameter) with Ar+N₂ mixed gas. Total gas pressure during sputtering (P_{total}) was 0.4 Pa. The N₂ partial pressure-to-total pressure ratio ($P_{\text{N}_2}/P_{\text{total}}$), substrate temperature (T_{sub}) and rf power (P_{rf}) were changed 0.0~0.5, R. T.~300°C and 100~300 W, respectively. The microstructure of the films was studied by transmission electron microscopy.

A deposition rate decreased with increasing $P_{\text{N}_2}/P_{\text{total}}$ and decreased drastically when $P_{\text{N}_2}/P_{\text{total}}$ increased above a threshold value. The threshold value was about 0.25 at P_{rf} 300 W. It was shown that the films prepared at above the threshold value were gold colored and had TiN structure. Although a microstructure was constructed by fine grains, the gold colored film showed strong preferred orientation, which was (001) TiN// (001)NaCl. The higher substrate temperature and the higher applied rf power resulted in the larger grain sized film. It was considered that growth process of TiN films was based on a three dimensional nucleation. Unfortunately, reproducibility was not so good, it was suggested that (001)TiN single crystal films were able to grow on (001)NaCl at 300°C, which was lower than the reported epitaxial temperature of TiN films on MgO single crystal.

(Received May 6, 1992)

Keywords: TiN films, (001)NaCl substrate, rf reactive sputtering, transmission electron microscopy, growth process

I. 緒 言

TiN 薄膜は、高い硬度($H_V > 2000$)を持つことから切削工具の保護コーティング材料として用いられ、工具寿命の増大に大きく貢献している。また、TiN 薄膜は硬いだけでなく金色を呈することから、装飾品等のコーティングにも利用されている。更に、半導体産業においては電極材料と半導体の界面での拡散障壁としての使用⁽¹⁾⁽²⁾も検討されており、非常に広範な分野での利用が見込まれている材料であると言える。このように、TiN 薄膜は優れた性質を持っているが、最近では(Ti, Al)N や(Ti, Hf)N 等の 3 元系によってさらに高機能化を図ろうとする研究も行われ

ている⁽³⁾⁽⁴⁾。我々は、高機能化を図るそれ以外の方法として、他の窒化物薄膜との多層化を検討している。多層薄膜を形成する場合、問題となるのは異相界面であるが、多層化する前に TiN 単層薄膜の構造や成長過程を把握しておくことは必要不可欠である。

一般に、TiN 薄膜の作製には CVD 法、イオンプレーティング法およびスパッタリング法が主に用いられており、形成された TiN 薄膜の結晶構造、配向性、硬度を調べた研究は多数報告されている⁽⁵⁾⁻⁽¹⁰⁾。しかし、それらの多くは連続膜となった薄膜試料についての検討であり、ステンレス鋼上での成長初期のミクロな配向性を調べた研究⁽¹¹⁾や MgO 単結晶基板上での TiN 単結晶薄膜の作製を試みた例⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾はあるものの、それらの成長過程については

* 1991年10月日本金属学会秋期大会において発表

** 姫路工業大学工学部産業機械工学科

† 姫路工業大学大学院生

詳しく検討されていないのが現状である。

そこで、本研究では種々の条件下で高周波反応性スパッタリング法により TiN 薄膜を作製し、その構造、成長過程を検討することを目的とした。基板には、透過電子顕微鏡観察による薄膜構造評価が容易に行える (001)NaCl 単結晶基板を用いた。更に、高周波反応性スパッタリング法による低温での TiN 単結晶薄膜作製の可能性についても述べる。

II. 実験方法

1. 薄膜試料作製方法

TiN 薄膜試料は、プレーナーマグネトロン型高圧電極を有する高周波反応性スパッタリング装置を用いて作製した。装置の主排気ポンプはターボ分子ポンプ(SEIKO SEIKI 製 STP-200 型、排気速度; $270 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$)であり、到達真空度は 10^{-5} Pa 台である。ターゲットには $\phi 70 \text{ mm}$ の工業用純 Ti (純度 99.9%) 円板を、スパッタリングガスには Ar と窒素の混合ガス (各々純度 99.999%) を用いた。ターゲット・基板間の距離は約 60 mm である。薄膜作製時の混合ガスの圧力は 0.4 Pa で一定とし、窒素ガス混合比 ($P_{\text{N}_2}/P_{\text{total}}$) のみを変化させた。窒素ガス混合比の制御には、それぞれのガスにおける感度の補正を行った電離真空計および 4 重極質量分析計 (日本真空製; MASSMATE-100 型) を併用した。また、用いたターボ分子ポンプは広域形ではないので、主バルブ (ゲートバルブ) の開度で排気コンダクタンスを調整し、全圧を制御した。コンダクタンス調整前の混合ガス圧も一定に保つことで、各成膜条件でガス流量、排気速度がなるべく一定となるように留意し、実験を行った。

基板には空気中で劈開した (001)NaCl 単結晶を用いた。また、膜厚測定用にスライドガラス基板も併せて用い、触針式粗さ計によって膜厚を測定した。薄膜作製時の膜厚の制御は、膜形成速度が成膜中一定であるものとして成膜時間によって行った。基板温度は、室温から 300°C の範囲で変化させた。

2. 薄膜組織の観察

上述の方法で作製した薄膜試料の組織観察および結晶構造解析には、透過電子顕微鏡 (TEM) を使用した。TEM 観察用試料の作製方法を以下に示す。

膜厚が厚く連続膜となっているものについては、基板ごと約 $2 \times 2 \text{ mm}$ の大きさに劈開後、蒸留水によって NaCl 基板を溶解し、水面に浮かんだ試料を Cu 製 #400 メッシュ上にすくいあげることによって TEM 観察用試料とした。この場合、連続膜になっていないものは基板を溶解して水面に浮かべると破壊してしまうため、メッシュ上にすくうことができなくなる。そこで、基板溶解用にカーボン真空蒸着し、支持することにした。

用いた TEM は、JEOL 製 JEM-200B および JEM-2010 であり、加速電圧は 200 kV である。

III. 実験結果および考察

1. 膜形成速度

Fig. 1 は、膜形成速度と TiN_x 薄膜作製時の窒素ガス混合比の関係を示したものである。高周波電力は 300 W で一定としている。この図から、窒素ガス混合比を増加させていくと膜形成速度は徐々に減少していくが、窒素ガス混合比が約 0.25 を越えると急激に膜形成速度が小さくなり、それ以上では約 $0.13 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ で一定となる様子がうかがえる。薄膜の色についてみると、しきい値より低窒素ガス混合比で作製した薄膜は銀色を呈するのに対し、高窒素ガス混合比側で作製した薄膜は金色であった。オージェ電子分光法では、Ti のサブピーク (61.36 eV (383 eV), 62.00 eV (387 eV)) と窒素のピーク (60.72 eV (379 eV)) が重なり合い、現状ではそれらを分離できなかったため、正確な組成を知ることはできなかったが、金色を呈した試料のオージェピークの形状は TiN 単相のそれとよく一致していた⁽¹⁵⁾。また、しきい値より低窒素ガス混合比側で作製した試料についても、Ti の主ピーク (66.97 eV (418 eV)) に対するサブピークの強度比が純 Ti 薄膜の場合より大きくなっていったことから、窒素が膜内に固溶しているものと考えられる。膜内の不純物としては炭素と酸素が挙げられるが、どちらもオージェ電子分光法の測定限界付近 ($\sim 1\%$) であることも確認されている。

この図には示さなかったが、高周波電力を 200 W , 100 W として薄膜を作製した場合、膜形成速度の絶対値は小さくなるが、 300 W の場合と同様な窒素ガス混合比依存

Fig. 1 Dependence of the deposition rate on the N_2 partial pressure-to-total pressure ratio, $P_{\text{N}_2}/P_{\text{total}}$. Deposition conditions: rf power = 300 W ; $P_{\text{total}} = 0.4 \text{ Pa}$; $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$.

性が認められた。しかし、膜形成速度が急減する窒素ガス混合比のしきい値は高周波電力を小さくするとともに低窒素ガス混合比側にシフトする傾向があることも明らかとなった⁽¹⁶⁾。

以上のような膜形成速度の窒素ガス混合比依存性は、他の研究者によっても報告されている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。しかし、膜形成速度が急減する窒素ガス混合比のしきい値は研究者によって異なっており、ターゲットに投入するパワー密度、プロセスガスの流量、ターゲット-基板ホルダーの配置等多くのパラメータの影響を受けているものと考えられる。

2. 作製時の窒素ガス混合比と薄膜の微視組織

Fig. 2 および Fig. 3 は、種々の窒素ガス混合比で作製した薄膜試料(膜厚: 約 100 nm)の制限視野回折像と明視野像である。基板温度、高周波電力はそれぞれ300°C, 300 W で一定としている。制限視野回折像について見ると、Fig. 1 で示したしきい値より低窒素ガス混合比で作製した試料((a)~(c))では、図中に指数付けした通り、Ti と同じ hcp 型結晶構造をとっていることがわかる。また、これらのパターンの様子より、薄膜成長に際してある優先

Fig. 2 Transmission electron diffraction patterns of films deposited at various N_2 partial pressure-to-total pressure ratio, P_{N_2}/P_{total} . Deposition conditions: rf power=300 W; P_{total} =0.4 Pa; T_{sub} =300°C; thickness=100 nm.

Fig. 3 Transmission electron micrographs of films deposited at various N_2 partial pressure-to-total pressure ratio, P_{N_2}/P_{total} . Deposition conditions: rf power=300 W; P_{total} =0.4 Pa; T_{sub} =300°C; thickness=100 nm.

方位が存在していると言える。この優先方位は、(001) NaCl 基板上に真空蒸着した Ti 薄膜の場合⁽¹⁹⁾と同様に、Ti(N) (00·1)//NaCl(001), Ti(N) [2 $\bar{1}$ ·0]//NaCl[110]あるいは Ti(N) [2 $\bar{1}$ ·0]//NaCl[$\bar{1}\bar{1}$ 0]の2種類の優先方位が混在したものと考えられる。これに対して、しきい値より高窒素ガス混合比で作製した試料((d)~(f))では、図中に指数付けしたように NaCl 型結晶構造を持つ TiN が形成していることがわかる。格子面間隔は、バルク TiN のものとほぼ一致していた。これらの TiN が形成される領域においてはリングパターンも認められるものの、(001)面の回折斑点が強く現れており、NaCl 基板上でエピタキシャルに近い成長が起きていると考えていい。この場合の基板と TiN 薄膜の結晶学的方位関係は、基板の反射がないので決定できないが、Au, Cu 等の金属蒸着薄膜が NaCl 基板上でエピタキシャル成長する場合⁽²⁰⁾と同様に、TiN(001)//NaCl(001), TiN[110]//NaCl[110]であるものと推定される。

一方、Fig. 3 の明視野像についてみると、薄膜作製時の窒素ガス混合比によらず、この膜厚では連続膜になっていることがわかる。更に、制限視野回折像で TiN 単結晶薄

膜に近いと判断された高窒素ガス混合比で作製した試料((d)~(f))でも、明視野像では微細構造を持っている様子がうかがえる。

本研究で作製した薄膜では、Ti と窒素の他の化合物である Ti_2N 相は確認できなかった。これまでの報告においても Ti_2N 相が形成される窒素ガス混合比は非常に狭い範囲であることが知られている⁽¹⁸⁾⁽²¹⁾。また、 Ti_2N 相は単相では形成されず、Ti+ Ti_2N あるいは TiN+ Ti_2N として見いだされている。したがって、本研究の条件でも窒素ガス混合比のしきい値近傍で細かく窒素ガス混合比を制御すれば、 Ti_2N 相が形成する可能性はあると考えられる。

3. スパッタリングパラメータが TiN 薄膜の構造におよぼす影響

真空蒸着やスパッタリング法によって薄膜を作製する場合、その結晶性は基板温度や膜形成速度等によっても変化する。ここでは、TiN 薄膜の構造に対する薄膜作製時の基板温度および膜形成速度の影響について述べる。

上述したように TiN 単相薄膜は、高周波電力を 300 W とすると薄膜作製時の窒素ガス混合比を 0.3 以上にした場合に得られる。そこで、窒素ガス混合比を TiN 単相薄膜が確実に得られる 0.5 で一定とし、種々の基板温度および高周波電力(膜形成速度)の組合せで作製し、結晶性を薄膜

の制限視野回折像から検討した。Fig. 4 は、その結果をまとめたものである。試料の膜厚は約 100 nm で一定とした。この図から、基板温度および高周波電力とも TiN 薄膜の構造にあまり大きな影響をおよぼしていないと言える。しかし、基板温度が高い程、高周波電力が大きい程回折リングは弱くなっており、よりエピタキシャルに近くなるように思われる。明視野像はいずれの場合も Fig. 3 と同様な構造を示していたが、結晶粒の大きさについて見た場合、高周波電力が大きい程わずかながら粒径も大きくなる傾向が認められた。結晶粒径の投入電力に対する依存性については、Sundgren ら⁽²¹⁾も同様の現象を報告している。高周波電力を大きくすると、ターゲットにかかる自己バイアス電位も高くなり、スパッタ粒子の持つエネルギーは増加する。このスパッタ粒子のエネルギーが高くなることによって、基板表面での拡散が容易になるため粒径が増大するのであろう。

4. TiN 薄膜の成長過程

Fig. 5 は、高周波電力、基板温度および作製時の窒素ガス混合比をそれぞれ 300 W, 300°C および 0.5 として作製した種々の膜厚の TiN 薄膜の組織を観察した例である。

(a)の膜厚約 5 nm の試料では、まだ不連続であり島状構造をとっている。(b)の膜厚 10 nm 程度では、ほぼ連続膜

Fig. 4 Transmission electron diffraction patterns of films deposited at various substrate temperature, T_{sub} , and rf power, P_{rf} . Deposition conditions: $P_{N_2}/P_{total}=0.5$; $P_{total}=0.4$ Pa; thickness=100 nm.

Fig. 5 Transmission electron micrographs of TiN films. Thickness are 5 nm (a), 10 nm (b), 20 nm (c), and 50 nm (d), respectively. Deposition conditions: rf power=300 W; $P_{N_2}/P_{total}=0.5$; $P_{total}=0.4$ Pa; $T_{sub}=300^\circ\text{C}$.

に近い組織をとっていることがわかる。それより膜厚が厚くなると完全な連続膜になっており[(c), (d)], TiN 薄膜は NaCl 劈開面上で 3 次元核形成による島状成長していると考えられる。また、結晶粒径は膜厚の増加とともに大きくなっており、島の合体時に方位を修正しながら成長していくものと推察される。制限視野回折像も(a)の膜厚 5 nm のものは殆ど回折リングのみであるのに対し、膜厚が厚くなるにつれて回折スポットが明瞭になっていっており、この考え方が支持される。300°C という基板温度は TiN の融点(約 2950°C)に比べはるかに低いにもかかわらず、島の合体時に結晶方位の修正が可能なのは、スパッタリング粒子のエネルギーが大きく、基板上での易動度が高いことが一因と言える。そのほかにも、薄膜作製時に電子やスパッタリング粒子が基板表面を叩くことや、Ti と窒素の反応熱によって、基板の表面温度が制御している温度よりかなり高くなっていることも挙げられる。

上述した通り、本研究の TiN 薄膜は膜厚約 10 nm 以上ではほぼ連続膜になる。そこで、この試料について高分解能電子顕微鏡観察を行い、島の合体の様子を調べた。Fig. 6 にその観察例を示す。図中には、多波干渉による格子縞が明瞭に認められるが、これらの縞の間隔はバルク TiN 結晶の(002)面や(111)面の間隔とよく一致していた。これらの格子縞をよく観察すると、合体時には二つの島の方位関係によって双晶や転位が導入される様子がうかがえる。

5. TiN 単結晶薄膜の形成

Hultman ら⁽²²⁾は、MgO 単結晶基板上で直流反応性マグネトロンスパッタリング法により TiN 単結晶薄膜を作製している。その結果によると、エピタキシャル温度は約 550°C であり、バイアス電圧を印加することによっても結

Fig. 6 High resolution transmission electron micrographs of 10 nm thick TiN film. Deposition conditions: rf power=300 W; $P_{N_2}/P_{total}=0.5$; $P_{total}=0.4$ Pa; $T_{sub}=300^\circ\text{C}$.

晶の完全性が向上する。本研究でパラメータを変化させて TiN 薄膜を作製した際、再現性はあまりよくなかったが 300°C という低い基板温度でも TiN 単結晶薄膜を得ること

Fig. 7 Transmission electron micrograph of single crystal TiN film. Deposition conditions: rf power = 300 W; $P_{N_2}/P_{total}=0.4$; $P_{total}=0.4$ Pa; $T_{sub}=300^{\circ}\text{C}$; thickness = 100 nm.

ができた。その一例を Fig. 7 に示す。この試料は、窒素ガス混合比 0.4、高周波電力 300 W で作製したものであり、膜厚は約 100 nm である。制限視野回折像には回折リングは全く認められず、完全にスポットだけのパターンとなっている。しかし、回折斑点はアークをひいたものになっていることから、数度以内のミスオリエンテーションは存在しているものと考えられる。一方、明視野像は Fig. 3 で見られたような構造とは異なり、多数の転位は含まれているが大傾角粒界のない単結晶薄膜となっていることを示している。TiN と NaCl の格子不一致は約 20% と非常に大きいにもかかわらず、TiN との格子不一致が非常に小さな MgO 基板 (1% 程度) を用いた Hultman ら⁽²²⁾ の報告に比べてかなり低い基板温度で単結晶が得られた原因は、本研究で用いた装置が高周波放電であるためかもしれない。一般に二極スパッタリング法の場合、高周波放電の方が直流放電より基板表面への電子照射が多く、基板温度はより高い温度となる。そのため、本研究における実効的な基板表面の温度は、直流放電に比べ大幅に高くなっており、見かけのエピタキシャル温度が低下していると考えられる。また、NaCl 基板劈開時に生じる劈開ステップに沿ったグラフォエピタキシーの可能性も考える必要があるかもしれない。しかし、現状では単結晶薄膜の形成は再現性に乏しく、これ以上の議論は行いにくい。安定して単結晶薄膜を形成できる条件を調べるのが今後の課題である。

IV. 結 言

本研究では、空气中劈開した (001) NaCl 基板上に Ar と窒素の混合ガスで純 Ti ターゲットを反応性スパッタリングして作製した TiN_x 薄膜の構造を TEM 観察することによって、薄膜の構造とその成長過程を明らかにすることを目的とした。得られた結果を以下に挙げる。

(1) 高周波電力および全圧をそれぞれ 300 W, 0.4 Pa 一定として TiN_x 薄膜を作製した場合、窒素ガス混合比にはあるしきい値 (約 0.25) が存在し、しきい値の上下で膜形成速度が急変する。

(2) 作製した薄膜の結晶構造についてみると、しきい値より低窒素ガス混合比側では hcp 構造であるが、高窒素ガス混合比側では NaCl 型構造の TiN 単相が得られる。また、どちらの場合にも成長方位に優先方位が存在することがわかった。その優先方位は、hcp 構造をとる場合には $\text{Ti(N)}(00\cdot1)//\text{NaCl}(001)$, $\text{Ti(N)}[2\bar{1}\cdot0]//\text{NaCl}[110]$ あるいは $\text{Ti(N)}[2\bar{1}\cdot0]//\text{NaCl}[\bar{1}\bar{1}0]$ であり、NaCl 型構造をとる場合には $\text{TiN}(001)//\text{NaCl}(001)$, $\text{TiN}[110]//\text{NaCl}[110]$ と推定された。

(3) TiN 薄膜の (001) NaCl 基板上での成長は、3 次元核形成による島状成長であり、約 10 nm 以上で連続膜となる。また、島の合体時に方位修正が行われることも明らかとなった。

(4) 基板温度 300°C で、NaCl 基板上に TiN 単結晶薄膜を成長させることができる可能性が示唆された。

終わりに本研究の一部は、平成 2 年度文部省科学研究費 (奨励研究 A, 一般研究 C) で行われたことを記すとともに、実験に協力いただいた姫路工業大学学生 (当時) 宇野知秀君に感謝の意を表します。

文 献

- (1) S. Kanamori: *Thin Solid Films*, **136**(1986), 195.
- (2) T. Hara, A. Yamanoue, H. Iio, K. Inoue, G. Washidzu and S. Nakamura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(1991), 1447.
- (3) O. Knotek, M. Bohmer and T. Leyendecker: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(1986), 2695.
- (4) H. A. Jehn, S. Hofmann, V. E. Ruckborn and W. D. Munz: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(1986), 2701.
- (5) J. E. Sundgren, B. O. Johansson, H. T. G. Hentzell and S. E. Karlsson: *Thin Solid Films*, **105**(1983), 385.
- (6) K. Y. Ahn, M. Wittmer and C. Y. Ting: *Thin Solid Films*, **107**(1983), 45.
- (7) J. H. Je, E. Gyarmati and A. Naoumidis: *Thin Solid Films*, **136**(1986), 57.
- (8) J. Musil, L. Barodos, A. Rajskey, J. Vyskocil, B. Dolezal, G. Loncar, K. Dadourek and V. Kubicek: *Thin Solid Films*, **136**(1986), 229.
- (9) V. Valvoda and J. Musil: *Thin Solid Films*, **149**(1987), 49.
- (10) 高橋 潤, 高村秀一: *応用物理*, **59**(1990), 1376.

- (11) L. Hultman, H. T. G. Hentzell, J. E. Sundgren, B. O. Johansson and V. Helmersson: *Thin Solid Films*, **124**(1985), 163.
- (12) B. O. Johansson, J. E. Sundgren, J. E. Greene, A. Rockett. and S. A. Barnett: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**(1985), 303.
- (13) L. Hultman, S. A. Barnett, J. E. Sundgren and J. E. Greene: *J. Cryst. Growth*, **92**(1988), 639.
- (14) L. Hultman, B. O. Johansson, J. E. Sundgren, L. C. Market and J. E. Greene: *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 1175.
- (15) 志水隆一, 吉原一紘: ユーザーのための実用オーグメント電子分光法, 共立出版, (1989), 158.
- (16) 井上尚三, 内田 仁, 徳永洋一, 小寺澤啓司: 日本金属学会誌, **56**(1992), 558.
- (17) J. E. Sundgren, B. O. Johansson and S. E. Karlsson: *Thin Solid Films*, **105**(1983), 353.
- (18) J. P. Bucher, K. P. Ackermann and F. W. Buschor: *Thin Solid Films*, **122**(1984), 63.
- (19) Y. Yamada, Y. Kasukabe and K. Yoshida: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**(1990), 706.
- (20) 本庄五郎, 八木克道: 薄膜・微粒子の構造と物性, 丸善, (1974), 93.
- (21) J. E. Sundgren, B. O. Johansson, S. E. Karlsson and H. T. G. Hentzell: *Thin Solid Films*, **105**(1983), 367.
- (22) L. Hultman, V. Helmersson, S. A. Barnett, J. E. Sundgren and J. E. Greene: *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 552.