HCD方式反応性イオンプレーティング法におけるチタン窒化物皮膜への不純物酸素の混入

三浦 健一 石神 逸男 水越 朋之

大阪府立産業技術総合研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 7 (2000), pp. 508-517
© 2000 The Japan Institute of Metals

Mixing of Oxygen in Titanium Nitride Films Formed by Reactive HCD Ion Plating

Ken'ichi Miura, Itsuo Ishigami and Tomoyuki Mizukoshi

Technology Research Institute of Osaka Prefecture, Izumi 594-1157

Attempts have been made to clarify the influence of process parameters on oxygen concentration in titanium nitride films. The films were deposited onto substrates of high speed steel, SKH51. Oxygen concentration was determined through the quantitative analysis method proposed before for electron probe microanalysis. Hardness was measured by Vickers hardness indentation at 0.098–0.49N loads. Most of the oxygen should originate from the gasses adsorbed on walls in a chamber. Higher deposition temperatures reduced the oxygen concentration because the walls were baked out on heating the substrate up to a temperature prior to deposition. Extension of depositing time also enhances the baking out, thereby making oxygen concentration decrease in the surface region of the film. The oxygen concentration decreased remarkably by applying a little bias voltage to the substrate; this may suppress the contribution of negative oxygen ions to the reaction. A decrease in nitrogen partial pressure brings about a high oxygen concentration. There was a large amount of oxygen in the film containing α -Ti. It seems that the adsorption energy of oxygen on titanium is higher than that on titanium nitride. An increase in oxygen concentration offered finer grains to TiN films, and hence their hardness increased. Precipitation of α -Ti in the films containing Ti_2N causes the hardness to decrease. For single-phase α -Ti, an increase in the nitrogen+oxygen concentration gave rise to a remarkable increase in the hardness.

(Received January 6, 2000; Accepted May 26, 2000)

Keywords: hollow cathode discharge ion plating, titanium nitride films, oxygen concentration, electron probe microanalysis, transmission electron microscopy, deposition parameter, hardness, grain size, phase

1. 緒 言

物理蒸着法では一般に被覆処理に関わる制御パラメーターが非常に多く、形成される皮膜の性質は被覆条件によって大きく変動する¹⁾。しかし、被覆条件と膜質との間には膜質を本質的に支配している因子が潜在するはずである。すなわち、的確な膜質制御を行うには、被覆条件と膜質の関係だけでなく、両者の間に潜在する本質的な膜質支配因子を見出し、これら三者の因果関係について明らかにする必要がある。

これまで、中空陰極放電(Hollow Cathode Discharge: HCD)方式の反応性イオンプレーティング法により形成したチタン窒化物皮膜に関して、その硬さを支配している因子の究明を目的とし、結晶粒径、化学組成[N]/[Ti]値との関係について調べてきた。その中で、TiN単相皮膜の硬さは結晶粒径との間にホール・ペッチの法則が成立すること²⁾、さらに、[N]/[Ti]値に対して見かけ上強い依存性を示すことを明らかにしてきた³⁾。ただ、化学組成に関しては不純物酸素の混入が認められ⁴⁾、その影響についても検討する必要があると考えられた。例えば、TiN皮膜中の酸素濃度は電気抵抗⁵⁾や色彩^{6,7)}に大きく影響し、また、酸素はコーティング

膜に特有の圧縮応力の発生原因の一つとも言われている⁸⁾。

本論文ではHCD法により形成したチタン窒化物皮膜の不純物酸素濃度に関して、各プロセスパラメーターとの関係について調べた上で、その混入機構、そして不純物酸素が皮膜硬さに及ぼす影響について検討を加える。

2. 実験方法

2.1 チタン窒化物皮膜の形成

被覆処理に用いた装置は昭和真空製 SHP-400T で、その概略を Fig. 1 に示す。蒸発室と蒸着室がシャッターで分離されており、蒸着室の前面、後面および上面には基板加熱用のヒーターが設置されている。また、基板取り付け位置近傍の熱電対は被覆処理中の蒸発源からの輻射熱を定性的に監視するために設置した。この熱電対は必要に応じて基板中心部に挿入し、基板温度を直接測定する場合にも用いた。

使用した基板材料は高速度工具鋼 SKH51 で、その化学組成および形状は既報の通りである²⁾。本装置において人為的に操作が可能なプロセスパラメーターとしては Table 1 に示す 8 つがある。これら 8 つの影響について調べるため、Table 1 に示す実験範囲でそれぞれ皮膜形成を行った。な

Fig. 1 Schematic representation of an HCD type ion plating unit.

Table 1 Deposition parameters and their range applied to titanium nitride depositing.

Parameter	Range	Standard
Deposition temperature, T_1 (K)	330~707	707
Deposition time, t (ks)	0.3~1.5	0.9
Electron beam current*, I_b (A)	120~200	180
Substrate bias voltage, V_B (V)	0~-90	-30
Total gas pressure, P (Pa)	0.45~6.13**	2.89
$N_2/(Ar+N_2)$, (2.89 Pa) R (-)	0~0.975***	0.925
$N_2/(Ar+N_2)$, (0.67 Pa) R (-)	0.550~0.925****	0.925
Distance, L (mm)	145~350	242
Tilt angle, θ (°)	0~180	0

The chamber was evacuated to a pressure of about 1.33×10^{-3} Pa prior to heating the substrate.

* Electron beam voltages within the range of 20 to 25 V were applied.

** Nitrogen partial pressure, $P_{N_2}=0.423\sim5.673$ Pa

Argon partial pressure, $P_{Ar}=0.027\sim0.457$ Pa

*** Nitrogen partial pressure, $P_{N_2}=2.242\sim2.821$ Pa

Argon partial pressure, $P_{Ar}=0.069\sim0.648$ Pa

**** Nitrogen partial pressure, $P_{N_2}=0.367\sim0.617$ Pa

Argon partial pressure, $P_{Ar}=0.053\sim0.303$ Pa

お、ある 1 つのパラメーターを変化させるとき、他のパラメーターは Table 1 最右欄の標準値に固定した。この標準値を組み合わせた被覆条件は各系列に共通して含まれる条件であり、以下では標準条件と呼ぶ。

膜質が被覆条件以外の因子の変動によって変化することを極力避けるため、被覆処理は次の手順通り、常にほぼ一定とした。アセトン中で超音波洗浄により脱脂した基板を装置内に取り付け、約 1.33×10^{-3} Pa まで排気した後、所定の温度まで基板を加熱する。例えば、被覆温度を 707 K とするときの加熱時間は 3.6 ks で、このときの到達圧力は約 8.00×10^{-3} Pa である。その後、装置内に Ar ガスを導入し、圧力を約 2.67 Pa として、基板に 1.9 kV-約 5 mA で 0.9 ks 間アルゴンイオンボンバード処理を施した後、所定の被覆条件でチタン窒化物被覆処理を行った。

2.2 皮膜中の不純物酸素濃度の測定

電子プローブ微小部分分析装置(以下 EPMA)を用いて、既報の定量分析法⁹⁾により皮膜中の不純物酸素濃度を決定した。適用した分析条件での深さ方向の分析領域は約 $0.5 \mu\text{m}^4$ である。標準条件で作製した同一皮膜に対して、分析日を改めて 9 回分析した結果より得た酸素分析値の 95% 信頼区間は、平均値 1.13 at% に対して $\pm 0.07 \text{ at}\%$ であった⁴⁾。以下の各図における標準条件で作製した皮膜の酸素分析値には、EPMA による定量精度としてこの範囲を示すエラーバーを付けた。なお、この一連の分析からは皮膜の経時変化による表面酸化を示すような傾向は認められなかった。

2.3 その他の解析

硬さは超微小硬度計により皮膜表面から直接測定した。また、堆積状態の観察、膜厚の測定には走査型電子顕微鏡を、構成相の同定、結晶粒径の決定には X 線回折装置を用いた。

3. 実験結果

ここでは、皮膜中の不純物酸素濃度に及ぼす各プロセスパラメーターの影響について述べる。

3.1 被覆温度の影響

被覆温度に対する不純物酸素濃度の変化を Fig. 2 に示す。酸素濃度は被覆温度の上昇とともに低下している。被覆温度とは被覆開始時の基板温度のことである¹⁰⁾。本系列では各試料毎に基板の加熱条件が異なるため、Ar イオンボンバード処理に入る前の到達圧力が大きく異なった。被覆処理前の

Fig. 2 Variations in oxygen concentration and film thickness with deposition temperature. P_1 is the pressure just before Ar ion bombardment.

装置の到達圧力は、当然、皮膜に混入する酸素濃度に影響を与えると考えられる。しかし、Fig. 2 の各記号に付した到達圧力によると、到達圧力が低いものほど酸素濃度が高い。すなわち、Fig. 2 における酸素濃度の変化は被覆処理前の到達圧力を反映した結果ではないことがわかる。また、被覆温度の上昇はチタンと窒素の反応を促進させ、 $[\text{N}]/[\text{Ti}]$ 値を増加させたが³⁾、窒素より反応性が高い酸素では、当然、被覆温度の上昇とともにその混入量が増加するはずである。しかし、得られた結果は全く逆の傾向を示している。

不純物酸素は装置内壁に吸着している水分や酸素に由来すると考えられる。被覆温度の設定は蒸着室内壁に設けた発熱体によって行いが、被覆温度が高い場合には炉壁が被覆処理前にベーキングされることになる。被覆処理中には蒸発源からの輻射熱で、炉壁がさらに加熱されることになるが、この際に放出されるガス量は当然被覆温度が低い場合ほど多くなる。すなわち、Fig. 2 は被覆処理前の炉壁のベーキング効果を強く反映した結果と考えられる。

そこで、予め蒸着室内壁をベーキングする目的で基板を 707 K で 0.9 ks 間真空加熱し、330 K まで冷却してから被覆を行ったところ、酸素濃度はかなり低下した(図中○印)。ただ、その値は依然として 707 K での値より高い。これは 707 K でベーキングした後、330 K まで冷却する際に炉内の残留ガスが炉壁に吸着し、その後の被覆処理中に再び放出され反応に寄与したためと考えられる。すなわち、被覆温度が低い場合にはある程度の不純物酸素の混入は避け難いと言える。

また、輻射熱の影響をより強く受ける蒸発室には基板加熱用の発熱体がないため、被覆温度が高い場合に混入する酸素の多くは蒸発室内壁からのガス放出によるものと考えられる。そこで、蒸発室内壁にも発熱体を設け(Fig. 1 参照)、被覆温度 707 K で皮膜形成を行ったところ、酸素濃度はさらに低下した(図中●印)。

なお、各パラメーターに対する不純物酸素濃度の変化を図示するのに、縦軸のスケールによっては必要以上に依存性が誇張される可能性があるため、以下の各図も含め図中右上に同一スケールの図を添えた。

3.2 被覆時間の影響

被覆時間に対する不純物酸素濃度の変化を Fig. 3 に示す。酸素濃度は被覆時間の増加とともに低下している。ところで、前述したように EPMA による深さ方向の分析領域は約 $0.5 \mu\text{m}^4$ であり、これは、この系列における平均の堆積速度(約 8.8 nm/s)から逆算すると、被覆終了前の約 60 s 間に堆積した層の濃度を測定していることになる。一方、炉壁のベーキング効果を考慮すると、炉壁からのガス放出量は被覆時間の延長で減少するはずである。すなわち、Fig. 3 の結果は被覆時間にもなる炉壁のベーキング効果を反映したものである。

3.3 電子ビーム電流の影響

電子ビーム電流に対する不純物酸素濃度の変化を Fig. 4 に示す。多少の変動はあるが特定の傾向は認められない。電

Fig. 3 Variations in oxygen concentration and film thickness with deposition time.

Fig. 5 Variations in oxygen concentration and film thickness with substrate bias voltage.

Fig. 4 Variations in oxygen concentration and film thickness with electron beam current.

流の増加は輻射熱を増大させ、炉壁の温度上昇によりガス放出を促進させると考えられるが、一方ではチタンの蒸発量を増加させ、基板へのチタンの吸着量に対する酸素の取り込み量の比を減少させる。Fig. 4 はこれらの現象が重畳した結果と思われる。

3.4 基板バイアス電圧の影響

基板バイアス電圧に対する不純物酸素濃度の変化を Fig. 5

に示す。電圧を印加しない場合、酸素濃度は 5.25 at% と非常に高いが、わずかな負電圧の印加で急激に低下し、-30 V で極小値 1.13 at% を示した後、再び -90 V の 1.38 at% まで増加する。負電圧の増加はマイグレーション効果の増大¹¹⁾や基板温度の上昇²⁾を引き起こし、基板上での反応を促進させる。このため、負電圧の増加で $[N]/[Ti]$ 値は上昇し、化学量論組成へと近づいた³⁾。したがって、窒素より反応性が高いと考えられる酸素では、当然、その混入量の顕著な増大が認められるはずである。しかしながら、得られた結果は全く逆で、わずかな負電圧の印加で酸素濃度は激減している。前述したように酸素は炉壁の吸着ガスに由来するが、基板取り付け位置近傍に設置した熱電対によると、蒸発源からの輻射熱の変化は基板バイアス電圧に対して無関係であった。すなわち、この系列では炉壁からのガス放出量はほぼ同程度とみなすべきであり、負電圧の印加によって酸素の混入反応が低減すると思われなければならない。

基板バイアス電圧の影響を受けるものにイオンの運動エネルギーがある。皮膜形成時に生成されるプラズマ中にはチタン、窒素、酸素、アルゴンなどのイオンが存在していると思われるが、それらのうち唯一酸素だけは負イオンも生成されることが考えられる¹²⁾。基板への負電圧の印加は負イオンに基板とは反対方向への運動エネルギーを与え、皮膜形成反応への負イオンの寄与を激減させる。すなわち、電圧印加による酸素濃度の急激な低下には、酸素負イオンの反応への寄与の激減が関係していると考えられる。例えば、プラズマ酸化処理では試料を陽極にして処理することが知られている¹³⁾。なお、RF 方式反応性イオンプレーティング法により形成した TiN 皮膜においても +35 ~ -100 V の範囲で負電圧への増加による酸素濃度の減少が認められている^{14,15)}。

また、過度の電圧印加によって酸素濃度がわずかに上昇し

たことには、基板温度の上昇とイオン照射による窒素原子の優先離脱が関与していると考えられる。皮膜形成過程において表面拡散している原子は化学吸着程度のエネルギー(例えば、金属表面では $0.43 \sim 6.5 \text{ eV/molecule}^{16)}$)によって拘束されており¹⁷⁾、そこへ数十 eV の運動エネルギーを有したイオンが衝突すれば容易に離脱すると考えられる。すなわち、電圧の増加は基板温度の上昇によって反応性を向上させる一方で、到達原子の離脱を増大させる。到達原子が離脱する確率は窒素原子や酸素原子などの比較的軽い元素ほど高いと考えられる。その場合、各金属に対する窒素および酸素の吸着エネルギーは一般に酸素の方が大きい¹⁸⁾、TiN 上においても酸素の吸着エネルギーの方が大きいと予想されることから、窒素原子は酸素原子より優先的に離脱するはずである。事実、窒素濃度は過度の負電圧の印加で若干減少した³⁾。したがって、過度の負電圧の印加による酸素濃度のわずかな上昇は、反応性の向上とイオン照射による到達原子の離脱との相乗効果によるものと思われる。

3.5 全ガス圧力の影響

全ガス圧力に対する不純物酸素濃度の変化を Fig. 6 に示す。酸素濃度は 0.45 Pa では $4.09 \text{ at\%}$ とかなり高いが、 $0.67 \sim 6.13 \text{ Pa}$ の範囲では圧力の減少とともに増加している。この系列では圧力の減少とともに皮膜の構成相が TiN 単相から TiN+Ti₂N 混合相、そして Ti₂N+ α -Ti 混合相へと変化した³⁾。

0.45 Pa で著しく高い酸素濃度を示したのは、 α -Ti 相の生成が関与していると考えられる。Ti に対する酸素の吸着エネルギーは他の金属に比べて高い¹⁸⁾。したがって、まして化合物である TiN や Ti₂N に対する酸素の吸着エネルギーは、当然 α -Ti 相に対してより低いことが予想される。こ

の場合、入射イオンによる到達原子の離脱は α -Ti 上における酸素原子より他の相上における酸素原子の方が多くなるため、 α -Ti 相を含む皮膜において酸素の混入量が著しく多くなるものと考えられる。ただ、Fig. 6 において TiN 単相から TiN+Ti₂N 混合相へと変化する 1.24 Pa 付近では、酸素濃度に大きな変化が認められないが、これは相の構成割合が皮膜断面方向に傾斜的であることに起因している。透過電子顕微鏡による皮膜の微細構造解析の結果、Ti₂N 相は皮膜の界面付近にしか存在せず、皮膜表面部はほぼ TiN 単相であった³⁾。 1.24 および 0.67 Pa で形成した皮膜の厚さは 10.40 および $10.20 \mu\text{m}$ であり、また、EPMA による深さ方向の分析領域が約 $0.5 \mu\text{m}^{4)}$ であることを考慮すれば、分析された酸素濃度はほぼ TiN 単相部分の値と考えられる。この場合、酸素濃度は TiN 単相領域からの延長上にプロットされるはずであり、これは Fig. 6 の結果に矛盾しない。なお、TiN 単相領域における酸素濃度の変化についてはガス混合比の結果も含めて後で議論する。

3.6 ガス混合比の影響

ガス混合比 $[\text{N}_2]/[\text{Ar}+\text{N}_2]$ に対する不純物酸素濃度の変化を Fig. 7 に示す。 $P=0.67 \text{ Pa}$ の系列では、一見、酸素濃度の変化に特定の傾向は認められない。これは皮膜の作成日が大きく異なることがその理由と考えられる。作製日が大きく離れるとプロセスパラメーター以外の要因、例えば装置の使用履歴やカソードの消耗状態などが異なり、皮膜の諸性質に影響を及ぼすことが予想される。図中の記号に付した数値は 0 を基準日として何日後に作製した皮膜かを示したものであるが、作製日が近接した皮膜群ごとに区別すると、ガス混合

Fig. 6 Variations in oxygen concentration and film thickness with total gas pressure: ○ TiN, ● TiN+Ti₂N, ● Ti₂N+ α -Ti.

Fig. 7 Variations in oxygen concentration and film thickness with gas mixture ratio $[\text{N}_2]/[\text{Ar}+\text{N}_2]$: ○ and □ $P=2.89 \text{ Pa}$, △ ▲ and ■ $P=0.67 \text{ Pa}$. The figures by the marks represent plating order; for example, the film "5" was deposited on the fifth day after the first deposition "0".

比が高いほど酸素濃度が低い傾向が明らかに認められる。また、後で議論するが、前節の結果も含めて考慮すると、酸素濃度は窒素分圧に依存しているように思われる。

しかし、 $P=2.89$ Pa の系列では作成日を考慮に入れても酸素濃度の変化に特定の傾向は認められない。これは装置の性能上、 $P=2.89$ Pa 一定下ではガス混合比を0.775以下にできず、窒素分圧範囲が2.242~2.821 Pa と狭すぎたためと考えられる。この実験範囲では $[N]/[Ti]$ 値もほとんど変化しなかった³⁾。

皮膜の構成相は、 $P=0.67$ Pa の系列ではすべて TiN+Ti₂N 混合相であり、 $P=2.89$ Pa ではいずれも TiN 単相であった³⁾。

3.7 その他のパラメーターの影響

基板と蒸発源との距離および基板の傾斜角の変化のいずれに対しても不純物酸素濃度は特定の傾向を示さなかった。

以上より、皮膜中の不純物酸素は炉壁からの吸着ガスの放出に由来し、その取り込みには、基板温度、Ti の蒸発量、基板バイアス電圧、窒素分圧が関与していることがわかった。

4. 考 察

4.1 TiN 相における各元素および空孔欠陥の濃度

皮膜の X 線回折分析によると、酸化物などの存在は全く認められなかった。Fig. 8 に α -Ti+Ti₂N 混合相皮膜を除くすべての皮膜について、 $[N]/[Ti]$ の関数として $[O]/[Ti]$ をプロットしたものを示す。ほとんどの値が標準条件の周りにプロットされているが、全ガス圧力、ガス混合比の系列を中心としたある直線関係(直線 B)が認められる。また、図には

Fig. 8 Relationship between $[N]/[Ti]$ and $[O]/[Ti]$ for titanium nitride films: ○ standard, ○ deposition temperature, ○ electron beam current, △ substrate bias voltage, ▲ total gas pressure, ▲ gas mixture ratio ($P=2.89$ Pa), ■ gas mixture ratio ($P=0.67$ Pa), ■ distance, □ tilt angle, ◆ oxygen flow rate.

$[O]/[Ti] = -[N]/[Ti] + 1$ なる直線(直線 A)も示したが、ここでは、これら2つの直線に着目し、TiN 相における Ti, N, O の各元素と空孔欠陥の濃度について検討する。

4.1.1 直線 A

TiN 相の結晶構造は NaCl 型であり¹⁹⁾、チタンの酸化物である TiO も同じ結晶構造である²⁰⁾。したがって、O は N と容易に置換できる²¹⁾。今、Ti, N, O の3元素のみを考えると、格子間侵入が可能な元素は N および O である。そこで、格子点の総数を W とすると次の関係が得られる。

$$A_{Ti} + V_{Ti} = \frac{W}{2} \quad (1)$$

$$A_N + A_O + V_N = \frac{W}{2} + I'_N + I'_O \quad (2)$$

A_{Ti} , A_N および A_O はそれぞれ Ti, N および O の原子数で、 V_{Ti} および V_N はそれぞれ Ti および N の空孔数を表す。また、 I'_N および I'_O は N 原子および O 原子のうち格子間侵入している原子数を表す。この式(1)および(2)より W を消去して変形すると、

$$\frac{A_O}{A_{Ti}} = -\frac{A_N}{A_{Ti}} + 1 + \frac{V_{Ti} - V_N + I'_N + I'_O}{A_{Ti}} \quad (3)$$

なる関係が得られる。Fig. 8 における直線 A は、式(3)の右边第3項を無視したときの関係である。例えば、 V_{Ti} , V_N , I'_N および I'_O がすべて A_{Ti} に比べて小さな値のとき、式(3)は直線 A に近似できる。

Fig. 8 では基板バイアス電圧の系列が直線 A に近い。すなわち、この系列は、O は N と置換し、原子空孔欠陥および格子間侵入原子が少ないとする関係に近いことがわかる。

4.1.2 直線 B

しかし、 V_{Ti} , V_N , I'_N および I'_O がそれぞれ大きな値でも、次式がほぼ満たされれば、直線 A の関係は得られる。

$$V_{Ti} - V_N + I'_N + I'_O = 0 \quad (4)$$

しかし、 V_{Ti} が大きな値となることは考えにくく、また、 V_N が大きな値の場合は、N の空孔欠陥が多数存在するにもかかわらず、N および O の格子間侵入も同時に多いとは考えにくい。したがって、 V_N が大きな値のとき I'_N および I'_O は無視できることになる。すなわち、式(3)は次式のように近似できる。

$$\frac{A_O}{A_{Ti}} = -\frac{A_N}{A_{Ti}} + 1 - \frac{V_N}{A_{Ti}} \quad (5)$$

この関係は直線 A をより下方にシフトさせたものであり、Fig. 8 にはその変化を破線で示した。逆に I'_N および I'_O が大きな値のとき、当然 V_N は小さな値をとると考えられ、式(3)は次式のように近似できる。

$$\frac{A_O}{A_{Ti}} = -\frac{A_N}{A_{Ti}} + 1 + \frac{I'_N + I'_O}{A_{Ti}} \quad (6)$$

これは Fig. 8 における直線 A をより上方へとシフトさせることになる。ところが、Fig. 8 における測定値のほとんどは直線 A の下側にあるため、本実験で得られた皮膜では、その多くが N の空孔欠陥を有する皮膜であり、O の多くは N と置換して存在していると考えられる。

また、直線 B を定数 α および β を用いて、

$$\frac{A_O}{A_{Ti}} = -\alpha \frac{A_N}{A_{Ti}} + \beta \quad (7)$$

と置き、式(5)の左辺に代入すると、Nの空孔欠陥濃度がN濃度に対して次式に示すような特定の関係を示すことがわかる。

$$\frac{V_N}{A_{Ti}} = -(1-\alpha) \frac{A_N}{A_{Ti}} + (1-\beta) \quad (8)$$

Fig. 8をもとに α および β を求めると、それぞれ0.0534および0.0758が得られた。

4.2 不純物酸素の混入と[N]/[Ti]値の関係

4.2.1 酸素取り込み量に及ぼす窒素分圧の影響

窒素分圧が変化する全ガス圧力の系列では、ガス圧力の減少とともに不純物酸素濃度が増加した(Fig. 6 参照)が、基板近傍に設置した熱電対によると、蒸発源からの輻射熱の変化はガス圧力に対して特定の傾向は示さなかった。すなわち、全ガス圧力の系列では炉壁からのガス放出量はほぼ同程度と見なすべきであり、Fig. 6における酸素濃度の変化は炉壁からのガス放出量の変化を反映したものとは考えにくい。

ガス混合比の系列も含め、Fig. 9に窒素分圧に対する不純物酸素濃度の変化を示す。酸素濃度は窒素分圧の減少とともに上昇する傾向にあり、その変化はパラメーター種を超越した同一の直線関係を示している。すなわち、酸素濃度は窒素分圧に対して強い依存性を示していることがわかる。

Fig. 8からもわかるように、これらの皮膜では[N]/[Ti]値の低下とともにNの空孔濃度が上昇している。すなわち、窒素分圧の減少とともに酸素濃度が増加するのは、窒素分圧の減少によって皮膜形成過程におけるNの空孔に相当するOの侵入位置の数が増加するため、酸素の取り込み量が上

昇するものと考えられる。

4.2.2 [N]/[Ti]値に及ぼす酸素取り込み量の影響

基板バイアス電圧の系列はFig. 8においてはほぼ直線Aの直線上に位置しており、Nの空孔濃度が低いことを示している。すなわち、この場合の[N]/[Ti]値は酸素の取り込み量に支配されている可能性がある。そこで、このことを確認する目的で意図的に酸素ガスを導入して皮膜形成を行ったところ、化学組成はやはり直線Aの近傍にプロットされた(Fig. 8における◆印)。すなわち、窒素分圧が低い場合とは異なり、反応過程において十分なN量が補償されている場合の[N]/[Ti]値は、酸素の取り込み量に影響されることがわかる。

また、同様の影響は被覆温度の系列においても認められるはずである。この系列では炉壁からのガス放出が変化するため、基板への酸素取り込み量が変化するからである。しかし、Fig. 8において被覆温度の系列は直線A上には位置しておらず、むしろ直線B上に位置している。直線Bの直線関係は[N]/[Ti]値の減少とともにNの空孔濃度が上昇することを意味している。被覆温度の系列では、被覆温度の低下によって基板に到達した原子の表面拡散運動が低下し、基板表面でのTiとNの反応が十分に進行しないために、N濃度が低下しNの空孔欠陥が形成されることが考えられる(Fig. 8 参照)。すなわち、被覆温度の系列における[N]/[Ti]値の変化は、基板への酸素の取り込み量の変化よりも、むしろ基板温度そのものの影響をより強く受けているものと思われる。

4.3 低い基板バイアス電圧で形成した皮膜の酸素濃度に関する議論

低電圧で形成した皮膜の酸素濃度が高いことは、RF方式のイオンプレーティング法^{14,15})やRFスパッタリング法²²)においても認められている。Kanamoriは、低い基板バイアス電圧で形成した皮膜の化学組成(オージェ電子分光法により決定)がTi: 29.5, N: 31.9, O: 23.4, C: 14.9, Ar: 0.3であり、また、その膜が強いTiN(111)配向を示していることから、皮膜中の不純物酸素は結晶粒界においてチタンの酸化物あるいは酸化窒化物として存在しているとしている²²)。ただ、このような高い濃度の不純物酸素を粒界にのみ存在する酸化物や酸化窒化物だけで説明するにはかなり無理があり、さらに、高濃度の不純物炭素も検出されているが、X線回折などでTiO₂やTiCなどの存在は全く認められていない。

一方、Martinらはチタン窒化物皮膜形成後、皮膜が大気に曝されることによって表面がTiN_xからTiN_xO_yに急速に変換されることを報告している²³)。この変換はコラム状の結晶構造を示す蒸着膜では皮膜全体で生じるとしており、その確認はArスパッタリングを併用したX線光電子分光法による深さ方向分析においてTiO₂のスペクトルが皮膜内部まで強く得られることから裏付けている。皮膜のモルフォロジーを論じるとき、Thorntonの分類法²⁴)が良く用いられるが、低電圧で形成した皮膜の堆積構造は典型的なZone I構造を示す²⁵)。この様な堆積構造の皮膜では粒界にポイドなどの欠陥が多く存在するため、Noseらも低電圧で形成した皮膜の酸素濃度が高い理由をMartinらが提案した機構で説明

Fig. 9 A change in oxygen concentration with nitrogen partial pressure.

している²⁵⁾。しかし、XPS による TiN 膜の深さ方向分析では、スパッタエッチングされた面が分析室内の残留酸素によって急速に酸化され、装置や分析方法によっては高い酸素濃度を示す可能性がある⁴⁾。皮膜が大気に曝されることによってごく表面が酸化することは考えられるが、その際、皮膜内部にまで全体に酸化が進行するという説明には少し無理があるように思われる。

本実験では、酸素負イオンの関与が、高い酸素濃度をもたらすと考えられた。しかし、プラズマ中には酸素正イオンや中性酸素も存在すると考えられる²⁶⁾。このため、皮膜中の不純物酸素のすべてが負イオンによるものとは考えにくい。プラズマ酸化処理では、酸化が酸素負イオンのみによるとしたとき、酸化物の成長速度から計算した負イオン密度がプラズマ中の負イオン密度より大きいことが認められている¹³⁾。すなわち、負イオン以外の酸素正イオンや中性酸素も反応に寄与していることは明らかであり、酸素負イオンの存在が酸素の取り込みに何らかの影響を及ぼすと考えべきである。

4.4 硬さと不純物酸素濃度の関係

本実験で得られた皮膜すべてについての硬さと不純物酸素濃度の関係を Fig. 10 に示す。低電圧で形成した皮膜の堆積構造は典型的な Zone I 構造であり、また、 α -Ti 相を含む皮膜ではその相が軟質であることから、これらの硬さは微細構造や構成相などの影響を強く受けていると考えられる³⁾。それらを除くと、酸素濃度の増加とともに硬さが上昇する傾向が明らかに認められる。

酸素が硬さに与える影響としては、酸素が格子間に侵入す

ることによって硬さを上昇させることが考えられるが、O は TiN 相に N と置換して存在している可能性が高いことは既に述べた。また、置換している場合でも O の存在が硬さを著しく上昇させるほどの格子歪みを引き起こすとは考えにくい。さらに、TiN に比べ TiO はイオン結合性が強い分、共有結合性が弱いため、固溶体 TiN_xO_y の硬さは O の固溶濃度が高いほどむしろ低くなると考えられる。しかし、得られた結果は全く逆の傾向を示している。

硬さは結晶粒度と密接な関係にあり、その間には少なくともホール・ペッチの法則が成立することは既に報告した²⁾。そこで、TiN 単相皮膜のみについて酸素濃度と結晶粒径の関係について調べたところ、Fig. 11 に示すような結果が得られた。低電圧で形成した皮膜を除くと酸素濃度の増加とともに結晶粒径が減少している。したがって、酸素濃度が増加することによって硬さが上昇することを示した Fig. 10 の結果は見かけ上のことで、実際には酸素濃度の増加が微細結晶粒を形成させることによって硬さを上昇させている可能性がある。

4.5 不純物酸素濃度と結晶粒径の関係

結晶粒の大きさは基板に到達した原子の表面拡散および再配列、そして結晶核の発生頻度などの影響を受ける。基板温度が高いときには原子の移動度が大きく、結晶粒は粗大化する²⁾。また、基板へのバイアス電圧の印加は結晶核の発生頻度を増加させ、結晶粒を微細化させるが、過度の印加は基板へのイオン衝撃の増大によって基板温度の上昇をもたらす、結晶粒を粗大化させる²⁾。被覆温度の系列は Fig. 11 におい

Fig. 10 Relationship between oxygen concentration and hardness for titanium nitride films: $\odot$ standard, $\circ$ deposition temperature, $\bullet$ deposition time, $\bullet$ electron beam current, $\triangle$ substrate bias voltage, $\triangle$ total gas pressure, $\blacktriangle$ gas mixture ratio ($P=2.89$ Pa), $\blacksquare$ gas mixture ratio ($P=0.67$ Pa), $\blacksquare$ distance, $\square$ tilt angle.

Fig. 11 Relationship between oxygen concentration and average grain size for titanium nitride films: $\odot$ standard, $\circ$ deposition temperature, $\bullet$ deposition time, $\bullet$ electron beam current, $\triangle$ substrate bias voltage, $\triangle$ total gas pressure, $\blacktriangle$ gas mixture ratio ($P=2.89$ Pa), $\blacksquare$ distance, $\square$ tilt angle.

Fig. 12 Changes in oxygen concentration and average grain size with oxygen flow rate. 1 sccm=6.0795 Pa·m³/s.

て最も相関性を強めている系列であるが、この系列における微細結晶粒の形成は、酸素濃度増加の影響というよりはむしろ基板温度の低下による原子の表面拡散の低下および不十分な原子再配列の影響をより強く受けていると考えられる。しかし、一般に不純物の存在は皮膜形成時における原子の再配列を妨げるため結晶成長を阻害することが知られている²⁷⁾。そこで、不純物酸素の影響について調べるため、被覆温度 707 K 一定として意図的に酸素添加して形成した皮膜の結晶粒径を測定したところ Fig. 12 に示すような結果が得られた。酸素添加量の増加とともに皮膜中の酸素濃度はほぼ単調に増加し、結晶粒径については、多量の添加ではあまり変化はないが、酸素添加量 3 sccm (≒18.24 Pa·m³/s) までは明らかに結晶粒の微細化が認められる。すなわち、わずかな酸素の混入が結晶粒を微細化させることがわかる。

したがって、酸素濃度の増加で硬さが上昇することを示した Fig. 10 の結果はあくまでも見かけ上のことであり、実際には結晶粒の変化が硬さに反映していると考えらるべきである。

4.6 α-Ti 相を含む皮膜の硬さと酸素濃度の関係

Ti-O 系平衡状態図によると、707 K における α-Ti 相への酸素の固溶限は約 10 at% と非常に高い²⁰⁾。Fig. 6 においても、α-Ti を含む皮膜の酸素濃度は比較的高い値を示した。そこで、0.45 Pa で形成させた種々の α-Ti 相が主たる構成相の皮膜について、その酸素濃度と硬さの関係について調べた。その結果を Fig. 13 に示す。酸素濃度に対して皮膜硬さの変化に特定の傾向は全く認められない。

α-Ti 相を含む皮膜の硬さが [N]/[Ti] 値に強く依存することは既に報告した³⁾。これらの皮膜では、酸素濃度が約 2~4 at% であるのに対して、窒素濃度は約 14~28 at% とはる

Fig. 13 Relationship between oxygen concentration and hardness of α-Ti films. Filled marks for hardness are the values obtained from the films which have the film thickness required for the effectual measurement; the unfilled marks are not the effectual values. Load: ● 9.8×10^{-2} N, ▲ and △ 2.45×10^{-1} N, □ 4.9×10^{-1} N.

かに高い。したがって、これらの皮膜の硬さは固溶窒素濃度の影響をより強く受けていると考えられる。

では、固溶元素濃度の増加が硬さを上昇させるのなら、窒素濃度のみではなく窒素+酸素濃度で整理してもその傾向は認められるはずであり、むしろ、傾向を強める可能性がある。これらを比較した結果を Fig. 14 に示す。いずれの場合も固溶元素濃度に対する依存性は強く、大きな違いはない。両図ともに横軸は mass% で示したが、McKinley は金属チタンのブリネル硬さが $[O+N](\text{mass}\%)$ の平方根に比例することを報告している²⁸⁾。Fig. 14 にはこの関係で回帰した曲線を示した。得られた回帰曲線に対する各硬さ値の偏差について標準偏差値を比較したところ、窒素濃度に対する回帰ではその値が 443.07、窒素+酸素濃度では 390.87 であり、わずかではあるが窒素+酸素濃度で整理した方が依存性が強い。

5. 結 言

チタン窒化物皮膜中の不純物酸素濃度は被覆温度の上昇、被覆時間の延長、基板バイアス電圧の印加および窒素分圧の増加で減少する。不純物酸素は成膜時に装置内壁から放出される水分や酸素ガスに由来し、その取り込み量には、基板への酸素負イオンの到達頻度、基板に入射するイオンによる到達原子の離脱、そして TiN 相上では N の空孔欠陥数の変化が関与していると考えられる。

不純物酸素濃度の増加が硬さを上昇させる傾向が明らかに認められ、その相関性を弱める要因としては堆積状態や構成

Fig. 14 Changes in hardness of α -Ti films with (a) nitrogen concentration, (b) nitrogen+oxygen concentration. Load: ● 9.8×10^{-2} N, ▲ and △ 2.45×10^{-1} N, □ 4.9×10^{-1} N.

相が挙げられた。しかし、TiN 単相皮膜において酸素は TiN 相に固溶状態で存在しており、その存在が硬さを上昇させる主な原因である可能性は少なかった。むしろ、酸素濃度が増加する一方で結晶粒が微細化することが硬さ上昇の主な原因であり、見かけ上酸素濃度の増加で硬さが上昇する傾向が認められたものと考えられる。酸素などの不純物の存在は皮膜形成時における原子の再配列を妨げると考えられ、実際にわずかな酸素添加によって結晶粒が微細化することが認められた。

文 献

- 1) M. Okada: J. Metal Finish. Soci. Japan, **35**(1984), 2-9.
- 2) K. Miura, I. Ishigami, M. Kuno and H. Kaneda: J. Japan Inst. Metals, **59**(1995), 303-311.
- 3) K. Miura, I. Ishigami and T. Mizukoshi: J. Japan Inst. Metals, **63**(1999), 949-958.
- 4) K. Miura, I. Ishigami, Y. Satou and M. Kuno: J. Japan Soci. Heat Treat., **35**(1995), 341-348.
- 5) A. Armigliato, G. Celotti, A. Guerro, P. Ostojia, R. Rosa and G. Martinelli: Thin Solid Films, **92**(1982), 341-346.
- 6) A. Mumtaz and W. H. Class: J. Vac. Sci. Technol., **20**(1982), 345-348.
- 7) Y. Nakamura: J. Horological Inst. Japan, **145**(1993), 16-28.
- 8) A. Kinbara, S. Baba and N. Matsuda: OYO BUTURI, **53**(1984), 228-231.
- 9) K. Miura, T. Mizukoshi, I. Ishigami, M. Kuno and E. Tunasawa: J. Japan Inst. Metals, **58**(1994), 461-467.
- 10) 実際の基板温度は蒸発源からの輻射熱やイオンの衝撃などにより被覆処理中に徐々に上昇する²⁾。なお、被覆開始温度が低いものは終了時の基板温度も低く、被覆開始時と終了時とで基板温度の高低が逆転することはなかった。
- 11) 権田修一監修：薄膜作製応用ハンドブック、エヌ・ティー・エス、(1995), pp. 343.
- 12) 小池勇二郎監修、八田吉典著：気体放電、近代科学社、(1960), pp. 47-48.
- 13) O. Matsumoto: OYO BUTURI, **53**(1984), 613-618.
- 14) N. Nishida and F. Yokoyama: J. Metal Finish. Soci. Japan, **36**(1985), 330-334.
- 15) N. Nishida, H. Kawasaki, K. Honda and N. Hosokawa: J. Metal Finish. Soci. Japan, **37**(1986), 346-350.
- 16) 井口洋夫：金属表面物性、槇書店、(1971), pp. 62.
- 17) Japan Society for the Promotion of Science 131st Committee (Thin Film): Thin Film Handbook, Ohmsha, (1990), pp. 65-66.
- 18) 小間 篤、八木克道、塚田 捷、青野和正：表面物性工学ハンドブック、丸善、(1987), pp. 543.
- 19) T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett and H. Baker: Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 2, American Society for Metals, (1987), pp. 1655-1656.
- 20) T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett and H. Baker: Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 2, American Society for Metals, (1987), pp. 1793-1794.
- 21) W. P. Pearson: Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals, Pergamon Press, (1958), pp. 999.
- 22) S. Kanamori: Thin Solid Films, **136**(1986), 195-214.
- 23) P. J. Martin, R. P. Netterfield and W. G. Sainty: Vacuum, **32**(1982), 359-362.
- 24) J. A. Thornton: J. Vac. Sci. Technol., **12**(1975), 830-835.
- 25) M. Nose, T. Nagae, M. Yokota, S. Saji and M. Nakata: J. Japan Inst. Metals, **63**(1999), 994-948.
- 26) 早川保昌、松本 修：プラズマ化学とその応用、裳華房、(1971), pp. 49-50.
- 27) 権田修一監修：薄膜作製応用ハンドブック、エヌ・ティー・エス、(1995), pp. 19.
- 28) T. D. McKinley: J. Electrochem. Soc., **103**(1956), 561-567.