イオンビームを用いた ZrN 薄膜の低温形成*

平 野 均** 堂 本 洋 一** 蔵 本 慶 一**
木 山 精 一** 鈴 木 龍 司*** 大 隅 正 人**

Low Temperature Fabrication of ZrN Thin Film using Ion Beam

Hitoshi HIRANO, Yoichi DOMOTO, Keiichi KURAMOTO,
Seiichi KIYAMA, Ryuji SUZUKI and Masato OSUMI

Zirconium nitride (ZrN) is one of the nitride ceramics which has many excellent properties, such as hardness, high melting point and chemical stability. Zirconium is reactive material, so it is possible to fabricate the ZrN thin film without irradiating the active particle such as nitrogen ion. So the fabrication of the ZrN thin films was attempted by ion beam sputter (IBS) in which Zr was sputtered by Ar ion beam in a nitrogen atmosphere. It was found that the ZrN thin films could be fabricated at room temperature and the crystallinity of these films could be controlled by varying the pressure of nitrogen. Furthermore, to improve the deposition rate and adherence, the fabrication of the ZrN thin films was attempted by ion beam assisted deposition (IAD) method in which the thin films were formed by evaporating Zr under simultaneous nitrogen ion irradiation. Using this method, the ZrN thin films with good adherence were fabricated at the high deposition rate, and the films were also confirmed to be hard ceramic film with a value of 1 600 HV. Also, it was found that the crystallinity of these films could be controlled by the N/Zr arrival ratio.

Key words: ion beam, zirconium nitride, reactive material, crystallinity, sputter, low temperature fabrication

1. 結 言

窒化ジルコニウム (ZrN) は、NaCl 型の結晶構造を持つ高硬度窒化物セラミックス材料であり、表面コーティング材としての応用が可能である。また、化学的にも安定な高融点材料で、金属的な電気伝導を示すため、耐熱材料や高温での安定な抵抗素子への応用も考えられる。このような観点から、ZrN 薄膜は窒化物セラミックス薄膜の中でも様々な分野での応用が期待できる材料の一つと言える。

窒化物セラミックス薄膜の形成温度に関しては、基板材料の広範囲な選択を可能とする点でも低温形成が望まれる。窒素と Zr から生成される ZrN 薄膜形成において、窒素分子と Zr の自然反応性に着目した膜形成法を開発することは、低温形成を実現する上で極めて重要である。

一方、薄膜形成法としては、最近、非熱平衡状態下の現象を利用するイオンビームを用いた手法が注目されている。イオンビームは、その物質固有の性質を持ち、運動エネルギー、電荷を有しているため、制御性に優れ、様々なプロセスが可能となるが、ZrN 薄膜形成に関する報告例は少ない。

そこで、筆者らはまずイオンビームを Zr のスパッタに用い、窒素雰囲気中で窒素分子との自然反応を利用することを目的に、イオンビームスパッタ (IBS) 法¹⁾により ZrN 薄膜形成を試みた。本方法は Zr のスパッタと窒素の導入が独立制御可能であり、室温レベルで ZrN 薄膜形成が可能となった。

次に、薄膜形成時のイオンビームの照射効果を確認するため、電子銃による Zr の蒸着と同時に窒素イオンビーム照射を行うイオンビームアシストデポジション (IAD) 法^{2,3)}により ZrN 薄膜形成を行い、イオンビーム照射が密着性向上に有効であることを明確にするとともに、イオンビーム照射が結晶性

に及ぼす影響を明らかにした^{4,5)}。

2. 窒素雰囲気中での Zr の窒化反応による ZrN 薄膜の低温形成

2.1 実験方法および条件

図 1 に、ZrN 薄膜の形成実験に用いたイオンビームスパッタ装置の概略を示す。本装置はスパッタ用のカウフマン型イオンガンを用意しており、直径 125 mm (5 インチ) の Zr ターゲットを使用した。本成膜方法は、真空チャンバ内に窒素ガスを導入し、窒素雰囲気中で、スパッタ用イオンガンより照射されたアルゴンイオンにより Zr ターゲットをスパッタし、膜形成する方法である。

表 1 に成膜条件を示す。スパッタ用イオンガンから照射されるアルゴンイオンの加速電圧は 700 V、イオン電流密度は 3.7 mA/cm² とした。真空チャンバ内に導入される窒素分圧は 0~4.0×10⁻² Pa の範囲で変化させた。なお、イオン電流密度の測定にはファラデーカップを用いた。また、基板加熱は行っていない。

2.2 窒素分子と Zr の反応による ZrN 薄膜形成

真空チャンバ内に窒素ガスを導入せず形成した薄膜と窒素分

Fig. 1 Schematic view of IBS apparatus

* 原稿受付 平成 6 年 12 月 6 日

** 正 会 員 三洋電機(株) (守口市京阪本通 2-5-5)

*** 三洋電機(株)

Table 1 Deposition conditions of IBS

Nitrogen partial pressure Pa (Back pressure)	$0-4.0 \times 10^{-2}$ (4.0×10^{-4})
Sputter ion acceleration voltage V	700
Sputter ion current density mA/cm ²	3.7
Substrate	Si, Glass
Substrate temperature	Room temperature
Film thickness nm	200-600

Fig. 2 ESCA spectra of Zr and ZrN films

Fig. 3 Relationship between nitrogen pressure and N/Zr composition ratio or deposition rate

圧を 1.1×10^{-3} Pa, 1.9×10^{-2} Pa の条件で形成した薄膜の ESCA 分析の結果を図 2 に示す。窒素ガスを導入しない場合は Zr の 2 つのピークは 178.7 eV, 181.1 eV の位置にあるが、窒素分圧が増加するのに従いピークは左側にシフトし、窒素のピークも見られることから、(3) では ZrN が形成されていることを確認した⁶⁾。

図 3 に真空チャンバ内に導入する窒素分圧と形成した薄膜の N/Zr 組成比 (上図) および成膜速度 (下図) の関係を調べた結果を示す。ここで、組成比については、ESCA スペクトルより求めた。窒素分圧の増加に伴い成膜速度は減少し組成比は増加するが、両者とも窒素分圧 3.3×10^{-3} Pa 以上ではほぼ一定となり、成膜速度と組成比との間には、強い相関があることがわかった。また、窒素分圧 3.3×10^{-3} Pa 以上で N/Zr 組成比がほぼ 1 に近い薄膜が形成されているが、成膜速度は約 2.3 nm/min と遅いことがわかった。窒素分圧の増加に伴い成膜速度が減少する理由としては、Zr ターゲット表面でも窒素分子

Fig. 4 X-ray diffraction spectra of Zr and ZrN films

Fig. 5 Hardness of thin films fabricated by IBS

との反応が起こるためと考えられる⁷⁾。

2.3 窒素分圧と膜質

図 4 には、図 3 の (a) ~ (f) の各窒素分圧で形成した薄膜の X 線回折結果を示す。窒素がない場合は Zr(002), (201) のピークが見られるのに対し、窒素分圧の増加に伴い Zr のピークは減少し、ZrN(111), (200), (220) の 3 つのピークが増加する。(d) 以上の窒素分圧では ZrN(111) のピーク強度は顕著に増加するが、(e), (f) では窒素分圧が増加すると ZrN(111) のピーク強度は減少する傾向にある。本実験での ZrN 薄膜形成は基板上での Zr と窒素分子との反応によるものが主であると考えられるが⁷⁾、窒素分圧の増加に伴いスパッタされた Zr と窒素分子との衝突確率が増え、基板に到達するまでに既に窒素と結合した Zr が増加するため結晶性は悪化するものと考えられる。このように、窒素分圧により ZrN 薄膜の結晶性、配向性は変化することがわかった。

また、本方法で形成した ZrN 薄膜の微小ビッカース硬さ測定結果を図 5 に示す。窒素分圧が増加するのに従い、膜硬度も増加し、窒素分圧 3.3×10^{-3} Pa 以上ではほぼ一定となり、その値はバルクと同程度の約 1600 HV と高硬度を示した。

このような ZrN 薄膜を表面コーティング材料等に应用する場合、薄膜の密着性は非常に重要である。そこで、本方法でガラス基板上に形成した ZrN 薄膜の表面 SEM 観察を行った結果を図 6 に示す。表面には多数のクラックが観察され、密着性において問題があることがわかった。

Fig. 6 SEM image of ZrN film surface fabricated by IBS

Fig. 7 Concept of IAD

Table 2 Deposition conditions of IAD

Nitrogen partial pressure Pa (Back pressure)	0- 2.7×10^{-2} (4.0×10^{-4})
Zr deposition rate nm/min	22-65
Ion acceleration voltage V	250-900
Ion current density mA/cm ²	0-0.54
Substrate	Si, Glass
Substrate temperature	Room temperature
Film thickness nm	200-600

以上の結果より、Zr は窒素分子と非常に反応しやすく、窒素雰囲気中で Zr をスパッタする比較的簡単な方法で結晶性 ZrN 薄膜の低温形成が可能であることが明らかとなった。しかし、成膜速度が 2.3 nm/min と遅く、密着性においても不十分であることがわかった。

3. 窒素イオンビーム照射を利用した ZrN 薄膜形成

3.1 実験方法および条件

前節の実験結果に対して、イオンの運動エネルギーを利用することにより密着性を向上させることが可能と考えられる。そこで、スパッタに代わる蒸着による成膜速度の向上、イオンビーム照射による密着性向上が可能と考えられるイオンビームアシストデポジション (IAD) 法により ZrN 薄膜形成を試みた。

図 7 に IAD 法の概念を示す。本方法は、電子銃による Zr の蒸着と同時に窒素イオンビーム照射を行い膜形成する方法で、Zr の蒸着に電子銃を用いているため高速成膜が可能であり、また、窒素イオンビーム照射により薄膜と基板との間に混合層が形成され優れた密着性が得られると考えられる。

表 2 に成膜条件を示す。Zr 蒸着速度は 22~65 nm/min、窒素イオン電流密度は 0~0.54 mA/cm²、窒素イオン加速電圧は 250~900 V の範囲で変化させた。なお、基板加熱は行っていない。

Fig. 8 ESCA spectra of Zr and ZrN films

Fig. 9 Relationship between ion current density and N/Zr composition ratio or deposition rate

3.2 窒素イオンビーム照射の膜特性に及ぼす影響

窒素雰囲気中で Zr の蒸着を行い形成した薄膜と窒素イオンビーム照射を行い形成した薄膜の比較をするため、ESCA 分析を行った結果を図 8 に示す。(1) は真空中で Zr 蒸着を行った場合、(2)、(3) はそれぞれ窒素分圧 1.3×10^{-2} Pa、 2.7×10^{-2} Pa の窒素雰囲気中で Zr 蒸着を行った場合、(4) は窒素分圧 1.3×10^{-2} Pa で窒素イオンビーム照射を行い膜形成した場合のスペクトルを示す。この時、Zr 蒸着速度は 65 nm/min、窒素イオン加速電圧は 700 V、イオン電流密度は 0.25 mA/cm² とした。(1) の場合、Zr の 2 つのピークは 178.7 eV、181.1 eV の位置にあるが、(2)、(3) の順に窒素分圧が増加するのに従い、ピークは左側にシフトし、窒素のピークも確認されていることから、(3) の条件で ZrN が形成されていることがわかった⁹⁾。また、(4) では (2) と同様の窒素分圧にもかかわらず (3) と同様に左側にシフトしており、ZrN が形成されていることがわかった。これは、(2) では基板に到達するのは窒素分子のみであるのに対し、(4) では (2) の窒素分子の一部がイオンとなり基板に到達するため反応が促進されたと考えられる。

以上のことから、ZrN 薄膜は窒素雰囲気中で Zr を蒸着することによっても形成可能であることを確認すると同時に、窒素イオンビーム照射が反応促進に有効であることがわかった。

図 9 に窒素イオン電流密度と ESCA スペクトルより求めた N/Zr 組成比 (上図) および成膜速度 (下図) の関係を調べた結果を示す。この時、窒素分圧は 1.3×10^{-2} Pa とし、Zr 蒸着速度は 65 nm/min、窒素イオン加速電圧は 700 V とした。図 9 より、窒素イオン電流密度の増加に伴い N/Zr 組成比も増加

Fig. 10 Relationship between N/Zr arrival ratio and hardness of Zr and ZrN films

Fig. 11 Relationship between nitrogen ion acceleration voltage and hardness of ZrN films

し、約 0.25 mA/cm^2 以上でほぼ一定となった。一方、成膜速度は単調に減少していることがわかる。これは、窒素イオンビーム照射による逆スパッタの影響であると考えられる。

これより、窒素イオン電流密度 0.25 mA/cm^2 で約 60 nm/min の高速成膜が可能であることがわかった。

次に、N/Zr (窒素イオン/Zr 原子) 到達比および窒素イオン加速電圧を変化させて形成した薄膜の硬度、結晶性の検討を行った。なお、N/Zr 到達比は Zr 蒸着速度、窒素イオン電流密度により変化させた。

図 10 に N/Zr 到達比を変化させた時の微小ビッカース硬度測定結果を示す。この時の窒素分圧は $1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ とし、窒素イオン加速電圧は 700 V とした。窒素イオンビーム照射しない場合は、この窒素分圧では十分に窒化されないため薄膜の硬度は約 800 HV であったが、N/Zr 到達比が増加するに伴い、硬度も増加し、N/Zr 到達比 0.33 以上で約 1600 HV の硬度が得られた。また、図 11 には、窒素イオン加速電圧を変化させた時の硬度測定結果を示す。この時の窒素分圧は上記と同様であり、N/Zr 到達比は 0.33 とした。この窒素イオン加速電圧の範囲では硬度はほぼ一定で約 1600 HV の値が得られ、機械的にも良好な ZrN 薄膜であることがわかった。

さらに、N/Zr 到達比を変化させて形成した ZrN 薄膜の結晶性評価を行った。この時の窒素イオン加速電圧は 700 V とした。図 12 には、N/Zr 到達比を変化させて形成した ZrN 薄膜の X 線回折パターンとこの X 線回折パターンより求めた ZrN(111), (200), (220) の各ピークの半値幅の測定結果を示す。図 12 の X 線回折パターンより N/Zr 到達比が増加するに伴い ZrN(111), (200), (220) の 3 つのピークはブロードになる傾向があることがわかる。また、各ピークの半値幅も N/Zr 到達比が増加するに従い大きくなることが明らかとなった。この理由としては、過剰な窒素イオンビーム照射による膜形成時のダメージによるものと考えられる。

上記と同様に、窒素イオン加速電圧を $250 \sim 900 \text{ V}$ の範囲で変化させて形成した ZrN 薄膜の結晶性評価を行った。その結果を図 13 に示す。なお、この時の N/Zr 到達比は 0.33 とした。この場合には ZrN(111), (200), (220) の各ピークの半値幅にはほとんど差がなかった。この理由としては、照射した窒素イオンビームが 1 keV 以下の低エネルギー領域であること、

Fig. 12 X-ray diffraction spectra and FWHM in varying N/Zr arrival ratio

Fig. 13 X-ray diffraction spectra and FWHM in varying nitrogen ion acceleration voltage (N/Zr arrival ratio: 0.33)

および N/Zr 到達比が 0.33 と比較的小さいことより、照射したイオンのほとんどが反応に寄与したためと考えられる。

以上より、 1 keV 以下の低エネルギーイオンの照射による ZrN 薄膜形成においては、結晶性は N/Zr 到達比により変化することが明らかとなった。

3.3 窒素イオンビーム照射による密着性の検討

窒素イオンビーム照射を行いガラス基板上に形成した ZrN 薄膜の表面 SEM 観察結果を図 14 に示す。図 6 の窒素イオンビーム照射のない場合には、多数のクラックが発生しているの

Fig. 14 SEM image of ZrN film surface fabricated by IAD

に対し、窒素イオンビーム照射を行った場合には、剝離やクラックのない良好な密着性を有する薄膜であることがわかる。また、窒素イオン加速電圧等にかかわらず、密着性は良好であることも確認している。これは、窒素イオンの運動エネルギーによる効果と考えられる。

薄膜形成におけるイオンの役割には、イオンの持つ電荷による材料の反応促進効果と運動エネルギーによる注入および応力緩和の効果の2つが考えられる²⁾⁸⁾。反応促進効果については、AlN 薄膜形成が一例として取り上げられ明らかにされている⁹⁾。後者の効果においては、成膜初期のイオンビーム照射は基板と ZrN 薄膜の混合層形成に寄与し、その後のイオンビーム照射は ZrN 薄膜の内部応力緩和に寄与すると考えられる。

混合層形成に関しては、一例としてイオン加速電圧 700 V の場合において、イオン注入計算¹⁰⁾を用いて SiO₂ 基板への窒素イオン注入による侵入深さを計算した。この時、実験で用いたカウフマン型イオンガンから照射されるイオン種は窒素分子イオンであるのに対し¹¹⁾、計算では照射イオンは窒素原子とするため、窒素イオンエネルギーは 350 eV として計算した。その結果、窒素イオンは最大約 7 nm まで侵入しており、数 nm 程度の厚みを持つ混合層の形成が計算から確認できた。

また、応力緩和の効果としては、イオンの運動エネルギーが熱エネルギーに変わり局所的に加熱されるためと考えられる。これらの理由から、窒素イオンビーム照射を行うことにより密着性が向上したと考えられる。

以上の結果より、IAD 法においては窒素イオンビーム照射による密着性の良い ZrN 薄膜形成および、N/Zr 到達比を変化させることによる結晶性の制御が可能であるが、窒素イオンビーム照射が過剰であると膜にダメージを与えるため、結晶性の良い ZrN 薄膜を形成するためには窒素イオンビーム照射を極力少なくする必要があると考えられる。

4. 結 言

高硬度薄膜材料として表面コーティング材料等への応用が期待される ZrN について、イオンビームを用いて低温形成に関

する検討を行い以下の結論を得た。

- (1) 窒素分子と Zr の窒化反応により室温レベルの低温で結晶性の良い ZrN 薄膜の形成が可能であり、窒素分圧を制御することにより結晶性、配向性等の膜質制御が可能であることがわかった。
- (2) 窒素イオンビーム照射を利用したイオンビームアシストデポジション (IAD) 法により硬度において良好な ZrN 薄膜の高速成膜を実現するとともに、窒素イオンビーム照射が密着性向上に非常に有効であることを明らかにした。
- (3) しかし、過剰な窒素イオンビーム照射は ZrN 薄膜の結晶性を悪化させるため、結晶性の良い薄膜を形成するためには極力窒素イオンビーム照射を少なくする必要があることがわかった。

謝 辞

本研究に関して、終始ご指導をいただきました大阪大学工学部精密工学科森勇蔵教授に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) J. M. E. Harper, J. J. Cuomo and H. R. Kaufman : Technology and Applications of Broad-Beam Ion Sources Used in Sputtering, Part II, Applications, J. Vac. Sci. Technol., **21**, 3, (1982) 737.
- 2) J. J. Cuomo, J. M. E. Harper, C. R. Guarnieri, D. S. Yee, L. J. Attanasio, J. Angilello and C. T. Wu : Modification of Niobium Film Stress by Low-Energy Ion Bombardment during Deposition, J. Vac. Sci. Technol., **20**, 3, (1982) 349.
- 3) P. J. Martin, R. P. Netterfield, W. G. Sainty and C. G. Pacey : The Preparation and Characterization of Optical Thin Films Produced by Ion-Assisted Deposition, J. Vac. Sci. Technol., **A2**, 2, (1984) 341.
- 4) 木山精一, 平野 均, 黒河通広, 河田 宏, 大隅正人 : アシストイオンビームによる高機能薄膜の低温形成 (第2報)——結晶性セラミックス膜形成の高速化, 1989年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (1989) 17.
- 5) 木山精一, 平野 均, 河田 宏, 大隅正人 : アシストイオンビームによる高機能薄膜形成に関する研究 (第3報)——窒化ジルコニウム膜の結晶性制御について, 1990年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (1990) 737.
- 6) H. Höchst, R. D. Bringans, P. Steiner, Th. Wolf : Photoemission Study of the Electronic Structure of Stoichiometric and Substoichiometric TiN and ZrN, Phys. Rev., **B25**, (1982) 7183.
- 7) 日本学術振興会薄膜第131委員会 : 薄膜ハンドブック, オーム社, (1983) 177.
- 8) 高木俊宜 : イオン工学とは, 電気学会誌, **109**, 10 (1989) 779.
- 9) 木山精一, 黒河通広, 大隅正人 : イオンビームによる高機能薄膜の低温形成 (第1報)——窒化アルミニウムの結晶性制御, 1989年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (1989) 1077.
- 10) J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark : The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press, (1985) 202.
- 11) D. Van Vechten, G. K. Hubler and E. P. Donovan : Characterization of a 3 cm Kaufman Ion Source with Nitrogen Feed Gas, Vacuum, **36**, 11/12, (1986) 841.