非経験的分子軌道法を用いた窒化物セラミックス薄膜形成 における窒素分子と金属との反応解析*

平野 均** 遠藤勝義*** 堂本洋一** 蔵本慶一**
木山精一** 津田信哉† 中野昭一†

Reaction Analysis of Nitrogen Molecules and Metals in the Fabrication of the Nitride Ceramic Thin Film
using ab initio Molecular Orbital Method

Hitoshi HIRANO, Katsuyoshi ENDO, Yoichi DOMOTO, Keiichi KURAMOTO,
Seiichi KIYAMA, Shinya TSUDA and Shoichi NAKANO

In a nitride ceramic thin film, the fabrication of AlN and ZrN thin films was attempted by an Ar ion beam sputtering method. The ZrN thin film was fabricated by sputtering a Zr target in a nitrogen atmosphere, while the Al and nitrogen reaction required the bombardment of nitrogen ions. Fabrication for both was based on the reaction between nitrogen and Al or Zr atoms. Accordingly, clarifying the difference in reactions between nitrogen and Al or Zr required a theoretical analysis by an ab initio molecular orbital method. An ab initio molecular orbital method was used to analyze the reaction of nitrogen molecules to Al atoms or to Zr atoms. According to the method, the bond order of nitrogen atoms may decrease when they are approached by Zr atoms, while the bond order may change little when the nitrogen atoms are approached by Al atoms. The results of calculations indicated that nitrogen molecules react to Zr atoms more actively than to Al atoms.

Key words: nitride ceramic thin film, aluminum nitride thin film, zirconium nitride thin film, reaction, electron state, ab initio molecular orbital method, atomic charge, bond order

1. 緒 言

近年の工業技術の発展に伴い、その基礎となる材料に対する高機能化の要求はますます強くなっている。高機能材料は、機械、電子、航空宇宙等のあらゆる産業分野で開発が行われており、今後ますます発展するものと考えられる。

このような高機能材料において、窒化物セラミックスは表面コーティング材料、電子デバイス材料、耐熱材料、光学材料等への応用が期待され、薄膜化することによりその用途は飛躍的に増加する。

窒化物セラミックス薄膜の形成においては、その基礎となるのはNと窒化物セラミックス薄膜を構成する元素との反応であるが、N₂分子はその解離エネルギーが9.76 eVと等核二原子分子の中で最大であり¹⁾、非常に不活性である。そのため、N₂分子との自然反応により窒化物セラミックス薄膜を形成するのは困難である場合が多い。したがって、窒化にはNH₃等が用いられることもあるが²⁾、過度の反応性の制御や水素の取込み等が問題になることがある。

筆者らは、圧電材料、放熱材料として期待される窒化アルミニウム (AlN) 薄膜^{3,4)} および表面保護材料、耐熱材料として期待される窒化ジルコニウム (ZrN) 薄膜⁵⁾ の低温形成に関する検討を行ってきた。これらのAlN薄膜、ZrN薄膜形成はN(分子、イオン等)とAlおよびZrとの直接反応に基づくもので反応の活性度を制御することが重要となる。しかし、これまで窒化物セラミックス薄膜形成において、金属とN₂分子との化学的な反応に関する理論的考察を行った報告はほとんどな

い。

量子化学の分野では、化学反応が原子間結合の生成あるいは消滅のプロセスであり、そのプロセスには電子が大きく関与するため、量子力学によって原子や分子の化学反応過程の解析が行われている⁶⁾。さらに、加工の分野でも加工現象を理解する上で、量子力学を利用しなければならない加工法も開発されている⁷⁾。今後、薄膜材料形成においても新物質を創造するためには量子力学に基づく理論解析が重要になると考えられる。

化学反応の解析においては電子構造を計算する必要があるが、この計算が可能な方法として分子軌道 (Molecular Orbital: MO) 法があり⁸⁾、GaAs等の半導体材料の薄膜形成プロセスでは分子軌道法を用いた理論解析が行われている⁹⁾。

そこで、本報では窒化物セラミックスとして、AlN薄膜、ZrN薄膜を取り上げ、NとAl、Zrとの反応性の違いについて実験的事実を述べるとともに、非経験的 (ab initio) 分子軌道法を用いてN₂分子とAlおよびZr原子との反応について理論解析を行った結果について述べる。

2. NとAlを用いたAlN薄膜の低温形成

2.1 実験方法および条件

AlN薄膜の形成実験は、イオンビームスパッタ法により行った。スパッタ用イオンガンより照射されたArイオンで直径5インチのAlターゲットをスパッタし、Si基板上に薄膜を形成した。この時、チャンバ内へのN₂ガスの導入、または7シスト用イオンガンからの加速電圧100 V程度の低エネルギーのNイオン照射を行った。

本実験では、スパッタ用のArイオン加速電圧を700 V、イオン電流密度を3.7 mA/cm²とした。チャンバ内に導入するN₂分圧は4~7×10⁻² Paとした。また、薄膜形成時に照射するNイオンのイオン電流密度は0.17 mA/cm²とした。Nイ

* 原稿受付 平成7年11月27日

** 正会員 三洋電機(株) (守口市京阪本通2-5-5)

*** 正会員 大阪大学大学院工学研究科 (吹田市山田丘2-1)

† 三洋電機(株)

Fig. 1 Effect of nitrogen ion irradiation on fabrication of AlN thin film

オンの加速電圧に関しては、反応性スパッタ法による AlN 薄膜形成において、高エネルギー粒子の衝撃により薄膜の結晶性、配向性が悪化することから⁹⁾、N イオン加速電圧は小さいほうが結晶性に与える影響は少ないと考えられる。しかし、加速電圧が 100 V 未満では得られるイオン電流密度は小さいため、本研究では 100 V とした。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、基板温度は室温とした。

このように、本方法は 10^{-2} Pa 台の高真空中における低温形成が可能であり、イオンビームの独立した制御により膜形成できるため基礎的現象を把握するのに適した方法である。

2.2 実験結果

スパッタされた Al と N との反応性を調べるため、N₂ 雰囲気中で Al をスパッタして形成した薄膜と Al のスパッタと同時に N イオンを照射して形成した薄膜の ESCA 分析を行った。

図 1 に (1) Al のスパッタと同時に N イオンを照射して形成した薄膜と (2) N₂ 雰囲気中で Al をスパッタして形成した薄膜の ESCA 分析結果を示す。(1) の場合は、Al(2s) の結合エネルギーのピークが約 118 eV から約 120 eV に化学シフトするとともに N のピークも顕著に観察されることより、AlN 薄膜が形成されていることがわかる。これに対し、(2) の場合は、Al(2s) のピークの化学シフトが見られず、Al が窒化されていないことがわかる。

以上より、Al と N₂ 分子との反応性は低く、室温レベルでの AlN 薄膜の低温形成に関しては、N₂ 分子をイオン化して照射することが重要であり、活性なイオンが反応促進に寄与することを確認できた。

3. N と Zr を用いた ZrN 薄膜の低温形成

3.1 実験方法および条件

ZrN 薄膜の形成も AlN 薄膜の場合と同様イオンビームスパッタ法により行った。直径 5 インチの Zr ターゲットを使用し、真空チャンパ内に N₂ ガスを導入し、N₂ 雰囲気中でスパッタ用イオンガンから照射された Ar イオンによって Zr ターゲットをスパッタし、Si 基板上に薄膜を形成した。

成膜条件は、スパッタ用イオンガンから照射される Ar 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。真空チャンパ内に導入される N₂ 分圧は、 $0 \sim 1.9 \times 10^{-2}$ Pa の範囲で変化させた。なお、AlN 薄膜形成の場合と同様イオン電流密度の測定にはファラデーカップを用い、基板温度は室温とした。

3.2 実験結果

Fig. 2 ESCA spectra of Zr and ZrN thin films

真空チャンパ内に N₂ ガスを導入せず形成した薄膜と N₂ 分圧を 1.1×10^{-3} Pa、 1.9×10^{-2} Pa の条件で形成した薄膜の ESCA 分析を行った結果を図 2 に示す。(1) の N₂ ガスを導入しない場合は Zr(3d) の 2 つのピークは 178.7 eV、181.1 eV の位置にあり、化学シフトしていない。ところが、(2)、(3) のように N₂ 分圧が増加するのに従いピークは高エネルギー側に化学シフトし、また N のピークに関して (3) において顕著に観察されている。このことから、(3) の条件で ZrN が形成されていることがわかった¹⁰⁾。

以上より、Zr と N との反応は Al と N との反応とは異なり、Zr は N₂ 分子との反応性が高く、イオン化しない N₂ 分子によっても容易に窒化されることが明らかとなった。

4. 非経験的分子軌道法による N₂ 分子と Al および Zr 原子との反応解析

前章までに AlN および ZrN の各薄膜における N と Al、Zr との反応性の違いに関する実験的事実について述べたが、この反応性の違いを理論的に解析することは、薄膜の膜質向上、低温化を目的とした最適形成法を確立する上で重要である。

4.1 非経験的分子軌道法による電子状態計算の概要

緒言でも述べたように、分子の電子状態を取り扱う量子力学的手法の一つに分子軌道法がある⁹⁾。分子軌道法とは、複数の原子から構成される分子において、それぞれの原子核を包み込む軌道、すなわち分子軌道を仮定し、原子に属する電子をこの分子全体に広がる分子軌道に割り当て電子の状態を求め、それらを用いて分子の諸性質を論じる方法である。

非経験的分子軌道法によれば¹¹⁾、 $2n$ 個の電子を持つ分子の系全体の波動関数 Ψ は式 (1) のようにスレーターの行列式で表される。

$$\Psi = \frac{1}{\{(2n)!\}^{1/2}} \|\cdots \phi_i \alpha \phi_i \beta \cdots\| \quad (1)$$

ここで、 ϕ_i は分子における個々の分子軌道、 α, β はスピンの種類を表す。

さらに、Hartree-Fock 近似に基づく一電子波動方程式は、変分法により、以下のように導出される。

$$F(1)\phi_i(1) = \epsilon_i \phi_i(1) \quad (2)$$

$$F(1) = -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_1^2 + V(1) + V^{\text{HF}}(1) \quad (3)$$

$$V(1) = \sum_{A=1}^L \left(\frac{-Z_A e^2}{r_{A1}} \right) \quad (4)$$

ここで、 $F(1)$ は Fock 演算子と呼ばれる一電子演算子¹¹⁾、 ϵ_i

Fig. 3 Model of reaction analysis

は分子軌道の i 番目の軌道エネルギーを表す。 h はプランク定数、 m_e は電子の質量で、式 (3) の第 1 項は電子 1 の運動エネルギーを表す。 $V(1)$ は分子を構成している L 個の原子の原子核による電子 1 のポテンシャル、 $V^{\text{HF}}(1)$ は他の電子による電子 1 の平均ポテンシャル、 r_{A1} は A 番目の核と 1 番目の電子の距離、 Z_A は A 番目の原子の原子番号である。

上記の ϕ_i は LCAO MO 法¹¹⁾に基づき、既知の原子軌道の線形結合として、

$$\phi_i = \sum_{r=1}^m C_{ir} \chi_r \quad (5)$$

で与えられる。

ここで、 m は分子を構成している原子軌道の総数、 C_{ir} は各原子軌道の係数、 χ_r は原子軌道である。

本報では、原子軌道すなわち基底関数として複数個のガウス型関数の線形結合によって置き換えたものを用いた。ガウス型軌道はスレーター型軌道に比べて積分が著しく簡単になるため計算時間が大幅に短縮されるという特長がある¹²⁾。また、式 (2) の ϵ_i および式 (5) の C_{ir} は SCF 法¹¹⁾により求めた。

4.2 N₂ 分子と Al および Zr 原子との反応解析モデル

イオンビームスパッタによる金属と N₂ 分子との反応に基づく窒化物セラミックス薄膜形成において、N₂ 分子と Al のように反応性の低い金属の場合には、N₂ 分子とは反応せず基板上にその金属薄膜が形成されるが、Zr のように N₂ 分子と反応性の高い金属の場合には、基板上に窒化物が形成される。

このような反応を論じる場合、その基礎となるのは金属原子と N₂ 分子との反応である。そこで、金属原子 (Me) と N₂ 分子からなる仮想分子 Me-N₂ を考える。図 3 に基礎的モデルすなわち反応解析モデルを示す。N₂ 分子と金属原子との反応性の違いにより、N₂ 分子が金属原子に接近した時に N 原子どうしの結合の変化に差が見られると考えられる。(1) の N₂ 分子と反応性の低い金属の場合には、N₂ 分子が金属原子に近づいただけでは N₂ 分子は解離せず、解離反応を引き起こして窒化物を形成するためには何らかのエネルギーのアシストが必要と考えられる。一方、(2) の N₂ 分子と反応性の高い金属の場合には、N₂ 分子が金属原子に接近しただけで N₂ 分子は解離すると考えられる。

このようなモデルに基づく N₂ 分子と金属原子との反応解析は、非経験的分子軌道法により可能になる。この方法により、N₂ 分子と金属原子から構成される仮想分子の分子軌道を求め、さらに、Atomic charge, Bond order を求めるためのポピュ

レーション解析を行うことにより、量子力学に基づく詳細な反応解析が可能となる¹³⁾。

本報では、上記モデルに基づき N₂ 分子と Al および Zr 原子との反応性について解析を行う。

4.3 計算結果

計算は非経験的分子軌道法プログラムである AMOSS (Ab initio Molecular Orbital System for Supercomputers: 日本電気(株)製)を用いてスーパーコンピュータにより行った。分子軌道計算には有効内殻ポテンシャル (Effective Core Potential: ECP) 法を用いた。この方法は、原子の一番外側の原子価殻にある電子のみが化学結合に直接関与するという原子価概念に基づくものであり、基底関数としては内殻電子を省略することができるので計算時間が短縮できるという特長がある¹⁴⁾¹⁵⁾。従って、取り扱う電子は、Al 原子では (3s)²(3p)¹ の 3 個、Zr 原子では (4d)²(5s)² の 4 個、N 原子では (2s)²(2p)³ の 5 個である。

また、基底関数には分子中の化学結合をより厳密に表現するために、Al 原子に 3d、Zr 原子に 5p、N 原子に 3d の分極関数を追加した¹²⁾。さらに、計算は制限開殻 Hartree-Fock 法で行い、図 3 のモデルにおける N 原子間距離を 0.109 nm、N₂ 分子と金属原子との距離 R をパラメータとし、距離 R を 0.1~0.2 nm の間で変化させ、各距離 R における分子軌道、Mulliken のポピュレーション解析¹³⁾により得られる Atomic charge, N 原子間および金属と N 原子間の Bond order を求めた。

まず、N₂ 分子と金属原子からなる Al-N₂ 分子および Zr-N₂ 分子における分子軌道を求めた。本計算で取り扱う電子数は Al-N₂ 分子で 13 個であり、エネルギーの低い方から 6 番目の分子軌道までが 2 個の電子で占有され、7 番目は 1 個の電子で占有される開殻構造となる。一方、Zr-N₂ 分子では取り扱う電子数は 14 個であるが、閉殻構造よりも開殻構造の方がエネルギー的に安定するため、これも開殻 Hartree-Fock 法で計算する。したがって、エネルギーの低い方から 6 番目の分子軌道まで 2 個の電子で占有され、7 番目、8 番目の軌道は一電子占有となる。

一例として、図 4 に N₂ 分子と金属原子との距離 R が 0.2 nm の時のエネルギーの低い方から Al-N₂ 分子では 6 番目 (No. 6)、7 番目 (No. 7: 最外殻軌道)、Zr-N₂ 分子では 7 番目 (No. 7)、8 番目 (No. 8: 最外殻軌道) の分子軌道、および分子軌道を構成する原子軌道の中で最も顕著な原子軌道を示す。ここで、分子軌道における赤、青色はそれぞれ波動関数の位相を示す。

Al-N₂ 分子の No. 6 では図に示される分子軌道において N 原子と Al 原子の波動関数の間に交わりがなく、Al 原子と N 原子は強く結合していない。これは、この分子軌道を構成している原子軌道の中で最も顕著な原子軌道である Al 原子の 3s 軌道と N 原子の 2p 軌道が反結合性軌道であるためと考えられる。No. 7 では Al 原子の 3p 軌道と N 原子の 2p 軌道は結合性軌道であり、分子として結合していることがわかる。

一方、Zr-N₂ 分子の場合は N 原子の 2p 軌道と Zr 原子の 4d 軌道が相互作用し、No. 7, No. 8 はともに N 原子の p 軌道と Zr 原子の d 軌道からなる結合性軌道であり、波動関数から判断して、N 原子と Zr 原子は強く結合していることがわかる。

ところが、N₂ 分子に着目すると Zr-N₂ 分子では No. 7, No. 8 の軌道で反結合性の π 結合に電子が入ることによる〈電

Fig. 4 Interaction of atomic orbital

子の逆供与) N 原子間の結合の弱まりが見られる。距離 R を 0.1~0.2 nm の範囲で変化させた時の各分子軌道について見ると、上記と同様、N 原子と最も強く相互作用する軌道は Al 原子の場合は s, p 軌道であるのに対し、Zr 原子の場合はほとんどが d 軌道であった。このように、Zr 原子と N₂ 分子が結合した時の N₂ 分子の解離反応の本質は、N 原子と Zr 原子が結合した場合に、Zr 原子の d 軌道が作用することで N₂ 分子の反結合性の π 結合に電子が入るため、N 原子間の結合が弱まることである。

以上のように、N₂ 分子の解離反応過程には d 軌道が大きく寄与する。

Fig. 5 Relationship between charge and distance R

そこで、N₂ 分子と Al および Zr の各原子との反応について、定量的に解析をするため Mulliken のポピュレーション解析を行った。

図 5 には N₂ 分子と Al および Zr 原子との距離 R が変化した時の N 原子、Al 原子、Zr 原子の各原子軌道の Charge およびトータルの Charge を示す。本計算で扱う電子数は N 原子では 5 個、Al 原子では 3 個、Zr 原子では 4 個である。Al-N₂ 分子の場合は、距離 R が減少するのに従い Al 原子と N 原子の s 軌道の Charge は減少し、p, d 軌道の Charge は増加するが、トータルの Charge はともに変化がない。それに対して、Zr-N₂ 分子の場合は、距離 R が減少するのに従い Zr 原子と N 原子の s 軌道の Charge は減少し、Zr 原子の p, d 軌道の Charge は増加する。特に、d 軌道の Charge は大幅に増加しており、トータルの Charge も N 原子では約 5.1 から約 4.7 に減少し、Zr 原子では約 3.8 から約 4.6 に増加し、N 原子から Zr 原子への電子の移動があることがわかる。

このように電子の移動の面からも、N₂ 分子に対して d 軌道の作用により Zr の方が Al よりも反応性に富むことがわかった。

次に、N₂ 分子と金属原子との距離 R と Al-N₂ 分子および Zr-N₂ 分子における Bond order の関係を図 6 に示す。Bond order はその値が大きいほど結合が強いことを示す。ここで、Bond order は、N 原子間および N 原子と Al および Zr の各原子との間の Bond order を示す。Al-N₂ 分子の場合には、距離 R が減少しても N 原子間の Bond order はほとんど変化せず、N 原子間の結合の弱まりは見られない。一方、Zr-N₂ 分子の場合には、距離 R が減少するのに従い N 原子間の Bond order は減少し、距離 R が 0.1 nm の時の値は約 1.3 と N₂ 分子における N 原子間の Bond order の約 2.7 に比べて半分以下に低下しており、N 原子間の結合が大幅に弱まることがわかった。また、Zr 原子と N 原子との間の Bond order は Al 原

(a) Al-N₂ molecule

(b) Zr-N₂ molecule

Fig. 6 Relationship between bond order and distance R

子とN原子との間のBond orderに比較して大幅に増加し、距離 R が0.14 nm以下ではZr原子とN原子との結合がN原子間の結合よりも強くなり、これらのことより、N₂分子は明らかに解離する方向にあることがわかった。

以上のことより、非経験的分子軌道法による計算結果からも、d軌道の作用によりZr原子はAl原子と比較して明らかにN₂分子との反応性は高く、N₂分子の解離反応を引き起こすことが確認され、実験結果との良い対応を示した。

5. 結 言

イオンビームスパッタにより窒化物セラミックスの一種であるAlN薄膜、ZrN薄膜の低温形成実験を行い、NとAl、Zrとの反応性の違いを明らかにするとともに、これらの反応について非経験的(ab initio)分子軌道法により理論解析を行い、以下の結論を得た。

- (1) AlとN₂分子との反応性は低く、AlN薄膜形成にはNのイオン化が重要であるのに対し、ZrとN₂分子との反応性は高く、ZrN薄膜はN₂雰囲気中でのZrのスパッタ蒸着により形成可能であることが成膜実験およびESCA分析による化学シフトからわかった。
- (2) N₂分子とZr原子との反応にはZr原子のd軌道が大

きく寄与することが非経験的分子軌道法による計算から明らかとなった。

- (3) さらに、ポピュレーション解析によってN₂分子とAl原子が相互作用してもN原子間のBond orderは減少しないのに対し、Zr原子の場合はN原子間のBond orderは減少し、Zr原子はAl原子と比較してN₂分子との反応性は高く、N₂分子の解離反応を引き起こすことがわかった。

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大学院工学研究科森勇蔵教授、片岡俊彦教授に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 大野公一：量子物理化学，東京大学出版会，(1991) 223.
- 2) A. Ishitani and S. Koseki : A Model for SiN_x CVD Film Growth Mechanism by using SiH₄ and NH₃ Source Gases, Jpn. J. Appl. Phys., **29**, 12, (1990) L 2322.
- 3) 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.
- 4) 木山精一，平野 均，堂本洋一，蔵本慶一，黒河通広，鈴木龍司，大隅正人：低エネルギーイオンビーム照射によるAlN膜の低温形成，精密工学会誌，**60**, 7 (1994) 1029.
- 5) 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.
- 6) 米澤貞次郎，永田親義，加藤博史，今村 詮，諸熊奎治：量子化学入門，化学同人，(1992) 4.
- 7) 森 勇蔵：これからの精密工学と電子論，精密工学会誌，**59**, 6 (1993) 5.
- 8) Y. Mochizuki, T. Takada, T. Sakuma, S. Handa, C. Sasaoka and A. Usui : Theoretical Study of the Cl Desorption Reaction Induced by H₂ in the Chloride Atomic Layer Epitaxy, J. Crystal Growth, **135**, (1994) 259.
- 9) 松岡茂登，星 陽一，直江正彦：反応スパッタ法によるc軸配向AlN膜の高速形成，電子通信学会論文誌，**J 68-C**, 7 (1985) 548.
- 10) H. Höchst, R. D. Bringans, P. Steiner and Th. Wolf : Photoemission Study of the Electronic Structure of Stoichiometric and Substoichiometric TiN and ZrN, Phys. Rev., **B 25**, (1982) 7183.
- 11) 大岩正芳：初等量子化学——その計算と理論，化学同人，(1993) 231.
- 12) 小関史朗，石谷明彦：シリコンCVDの理論的研究——シリレン置換体の電子状態と反応性，応用物理，**59**, 8 (1990) 1014.
- 13) 文献1), p. 144.
- 14) L. F. Pacios and P. A. Christiansen : Ab initio Relativistic Effective Potentials with Spin-orbit Operators. I. Li through Ar, J. Chem. Phys., **82**, 6, (1985) 2664.
- 15) L. A. LaJohn, P. A. Christiansen, R. B. Ross, T. Atashroo and W. C. Ermler : Ab initio Relativistic Effective Potentials with Spin-orbit Operators. III. Rb through Xe, J. Chem. Phys., **87**, 5, (1987) 2812.