高周波反応性スパッタリング法による窒化物薄膜作製プロセスにおよぼすターゲット金属の影響*

井上 尚三** 岡田 二美*** 小寺澤 啓司†

Effect of Target Materials on Deposition of Nitride Films by rf Reactive Magnetron Sputtering

Shozo INOUE, Futami OKADA and Keiji KOTERAZAWA

In order to clarify the effect of target materials on the reactive sputtering process, we have characterized the hysteresis behavior of four kinds of target materials, Ti, Nb, Cr and Al. When highly reactive metals such as Ti and Nb were used as target, the hysteresis behavior appeared very clearly. On the other hand, the hysteresis became unclear when a low reactive metal such as Al was used. The hysteresis of Cr target was very small though the reactivity of Cr was not so low. This is attributed that the difference of sputtering yield between Cr metal and Cr-N nitride is smaller than that of the other metal.

We have also investigated the optimum deposition conditions of sputtered Me-N films using the rf reactive sputtering apparatus equipped with a PEM (Plasma Emission Monitoring) control system for stabilizing the hysteresis behavior. The optimum condition for nitride films using highly reactive target metals such as Ti and Nb appeared to be near the unstable region of reactive sputtering process. The PEM system used in the study was found to be very useful for depositing these nitride films. In the case of AlN films, the optimum condition was an excessive nitrogen partial pressure region. This difference in the optimum conditions is considered to be caused by the difference of reactivity of target metal and the stable metal-nitrogen alloy phase.

Key words: reactive sputtering, hysteresis, nitrogen partial pressure, TiN, NbN, CrN, AlN, nitride films

1. 緒言

窒化物薄膜は窒素と組み合わせる金属元素によって、TiN¹⁾, ZrN²⁾やCrN³⁾のような耐摩耗性コーティング、AlN⁴⁾のような圧電材料、Ga⁵⁾, InN⁶⁾のような半導体材料、NbN⁷⁾のような超伝導材料など、非常に幅広い特性を示す有用な材料である。これらは、一般にスパッタリング、イオンプレーティングなどのPVD法やCVD法によって作製されている⁸⁾。

窒化物薄膜をスパッタリング法によって作製する場合、純金属ターゲットをArと窒素の混合ガスで反応性スパッタリングするのが一般的である。反応ガスである窒素ガスはマスフローコントローラーによって流量一定で供給されることが多いが、この場合にはいわゆるヒステリシス現象のために不安定で制御できない窒素分圧の領域が生じることが知られている⁹⁾。ヒステリシス現象はターゲット金属によって大きく異なると言われており、ターゲット金属の種類によっては最適な薄膜形成条件を安定に再現することが難しいという問題を引き起こすことがある¹⁰⁾¹¹⁾。しかし、異なった族に属するターゲット金属を数種類用いて、ヒステリシス挙動を実験的に系統立てて調べた研究は見あたらないのが現状である。

そこで、本研究では、Ti (4A族)、Nb (5A族)、Cr (6A族)、Al (3B族) の4種類のターゲット金属でのヒステリシス挙動の違いを評価するとともに、ヒステリシスを抑えて窒素分圧を安定化させるPEM制御装置¹⁰⁾¹¹⁾を装備した反応性スパッタリング装置を用いて各窒化物薄膜の最適な作製条件を明らかにすることを目的とした。これにより、ターゲット金属のどのよう

な性質が、ヒステリシスや窒化物薄膜の最適な成長条件に影響を与えているのかを明らかにしていく。

2. ヒステリシス挙動の評価

Fig. 1は、各金属ターゲットを用いてAr圧0.4 Paで一定として放電を開始し、窒素ガスをマスフローコントローラーによって放電空間内に導入していった時の窒素分圧を測定した例

Fig. 1 Typical hysteresis behavior of the rf reactive sputtering apparatus used. Circles, triangles, rectangles and diamonds show the results of Ti, Nb, Cr and Al targets, respectively. Closed and open symbols denote increasing and decreasing nitrogen gas flow rate.

* 原稿受付 平成14年11月25日

** 正会員 姫路工業大学大学院工学研究科 (姫路市書写 2167)

*** 姫路工業大学大学院生 (現、土佐ガス(株): 高知市葛島 2-3-75)

† 姫路工業大学大学院工学研究科 (姫路市書写 2167)

Fig. 2 Calculated hysteresis behavior after Berg's theory⁹⁾. Effect of (a) the sticking coefficient (α) of nitrogen onto growing film and target, (b) the sputtering yield of metal (S_m) and nitride (S_n), and (c) the area ratio of chamber (A_c) to target (A_t) are shown.

である。各ターゲットへの投入電力は、純Ar中での成膜速度が $33 \pm 2 \text{ nm/min}$ で一定となるように設定している。それぞれ、黒塗りのプロットが窒素ガス流量増加時の、白抜きのプロットは窒素ガス流量減少時の窒素分圧である。この図のTiターゲットの結果を見ると、図中の矢印のように流量増加時には約 0.8 sccm 、減少時には約 0.6 sccm で窒素分圧が不安定に変化しており、窒素流量の増減に伴って窒素分圧がループを描いて変化するヒステリシス挙動を示していることがわかる。他の金属ターゲットを用いた場合にも、同様のヒステリシスが認められるが、そのヒステリシスの大きさはターゲット材料によって異なる様子がうかがえる。特に、Crターゲットの場合はヒステリシスは非常に小さく、他のターゲット金属とは幾分異なった挙動を示していた。

このようなヒステリシス挙動は、Bergら⁹⁾によって理論的に解析されている。それによると、ヒステリシスの大きさは、(1) 反応ガスとターゲット金属の反応性の高さ (反応ガス分子の薄膜およびターゲット金属への付着確率 α)、(2) 純金属ターゲットのスパッタ率 (S_m) とターゲット上で生成される窒化物 (S_n) のスパッタ率の差、(3) 薄膜の成長する真空槽内壁を含む基板の面積 (A_c) とターゲットの面積 (A_t) の比などに依存する。これらの要因がヒステリシスに及ぼす影響を理論計算した結果をFig. 2(a)~(c)に示す。理論計算に用いたパラメータのうち、各計算で一定にしたものは装置の有効排気速度: 12.7 l/s 、ターゲット面積: $A_t = 38.5 \text{ cm}^2$ 、Arイオン電流: 4 mA/cm^2 、純金属のスパッタ率: $S_m = 1.5$ であり、図中で変化させたパラメータは $\alpha = 1$ 、 $S_n = 0.3$ 、 $A_c/A_t = 10$ を基準とした。基準としたパラメータは、本研究のTiターゲットで観測されたヒステリシスをフィッティングした時のものである。理論計算ではある窒素分圧で維持するのに必要な窒素ガス流量を計算するので、得られたヒステリシスはS字型の曲線となっている。実際には、Fig. 2(b)中の破線の矢印で示すような不安定挙動を示すことになる。これらの図から、金属元素と窒素の反応性が高いほど (付着確率が大きいほど)、純金属と窒化物のスパッタ率の

Fig. 3 Nitrogen composition in deposited films as a function of nitrogen partial pressure during sputtering. Circles, triangles, rectangles and diamonds show the results of Ti, Nb, Cr and Al targets, respectively.

差が大きいほど、また真空槽壁の面積が大きいほどヒステリシスが大きくなることがわかる。実際の薄膜成長ではそれぞれが変化してヒステリシス曲線を変化させていると考えられるが、ヒステリシスの大きさを決めているのが主として金属原子と窒素の反応性であると仮定すると、Fig. 1から窒素との反応性の高さは $\text{Ti} > \text{Nb} > \text{Al} > \text{Cr}$ の順であるものと推察される。

これらの因子のうち、窒素分子と各金属との反応性は、種々の窒素分圧下で成長した薄膜中に含まれる窒素の組成によって評価することができるものと考えられる。Fig. 3は、各窒化物薄膜中に含まれる窒素の組成をAESおよびRBSによって分析した結果をまとめたものである。この図から、Tiターゲットを用いた場合に最も低窒素分圧側から薄膜中に窒素が取り込まれはじめており、次いでNb, Cr, Alの順に窒素が膜内に取り込まれはじめる分圧が高くなっていく様子がうかがえる。このことは、各金属と窒素分子との反応性は $\text{Ti} > \text{Nb} > \text{Cr} > \text{Al}$ の順であることを示している。この結果は、Fig. 1のヒステリシスの大きさからの推察とは一致していない。前述したように、Crターゲットを用いた場合のヒステリシス挙動は他のターゲット金属の場合とは幾分異なっており、全体的に右側にシフトしている様子がうかがえる。Fig. 2(b)の理論曲線との比較から、Crの場合は純金属と窒化物のスパッタ率の差が他のターゲットに比べて小さくなっているものと考えられる。

以上見てきたように、反応性スパッタリングのヒステリシス挙動には、純金属と窒素分子の反応性が大きな影響を及ぼしているが、窒化物と純金属のスパッタ率の差も影響を与えているものと結論できる。

3. 実験装置および実験方法

本研究では、4種類のターゲット金属を用いて窒化物薄膜の作製を行い、その最適な窒素分圧条件を検討した。上述したように流量一定の制御では実験できない窒素分圧領域が生じてしまうので、高周波反応性スパッタリング装置にPEM制御装置¹⁰⁾¹¹⁾を取り付けて使用した。Fig. 4に、用いた装置の構成を示す。この装置では、薄膜作製時のグロー放電発光が光ファイバによって分光器に導かれており、プラズマ中の金属原子の発光強度をモニターすることができるようになっている。この発光強度はターゲットからの金属原子のスパッタ速度に比例しており、ターゲット表面の窒化割合を知ることができる。ターゲット

Fig. 4 Schematic illustration of the reactive sputtering apparatus used.

トの窒化割合は窒素分圧と直接関係があるので、発光強度は窒素分圧のモニターとして利用できることになる。この装置ではこの原理を利用して、発光強度が所定の値で一定になるように窒素流量を自動流量コントローラーで閉ループ制御し、窒素分圧を安定化させている。尚、実際の薄膜作製時の窒素分圧は、差動排気された四重極質量分析計を用いて測定した。

ターゲットにはAl(純度: 5N), Ti(3N), Nb(3N), Cr(3N)それぞれの純金属円板(φ 75mm)を、スパッタガスにはAr(5N)とN₂(5N)の混合ガスを用いた。Ar分圧は0.4 Paで一定とし、窒素分圧を主たるパラメータとして0~0.2 Paの範囲で変化させた。基板には主にスライドガラスを用い、基板温度は特に制御せず室温とした。ターゲットへの投入電力は、純Ar中(圧力: 0.4 Pa)での成膜速度が33±2nm/minとなるように、CrおよびAlは140W, Nbは200W, Tiは300Wでそれぞれ一定とした。装置の主排気ポンプはターボ分子ポンプであり、到達圧力は約1×10⁻⁴ Paである。

成長した薄膜は、X線回折による結晶構造解析(理学電機: RINT1500, Philips: Xpert MPD)の他、四探針法による抵抗率測定、ダイナミック微小硬度測定(アカシ: MZT4)等によって評価した。また、Al-N薄膜については石英基板上に成長させた試料を用いて、光学ギャップの測定も併せて行った。

4. 実験結果および考察

4.1. 窒素分圧にともなう成長薄膜の結晶構造の変化

Fig. 5は、各ターゲットを用いて種々の窒素分圧下で成長させた窒化物薄膜の結晶構造をX線回折によって解析した結果をまとめたものである。この図から、どのターゲットを用いた場合も窒素分圧が高くなるにつれて、結晶構造は純金属からMe-N組成(金属: 窒素= 1: 1)の窒化物へと変化していくことがわかる。また、Me-N組成の窒化物が成長し始める窒素分圧は窒素と最も反応性の高かったTiターゲットの場合が最も低く、続いてNb, Cr, Alのように窒素との反応性が低くなるにつれて高い窒素分圧側にシフトしていった。さらに、CrおよびNbターゲットの場合には、Cr₂NやNb₂Nという中間組成の化合物が形成することも明らかとなった。Cr₂Nの生成する窒素分圧の領域はNb₂Nにくらべて広がっており、ターゲット表面においてもこのような中間組成の化合物が広い窒素分圧

Fig. 5 Summary of crystal structure of the reactive sputtered films at various nitrogen partial pressure.

領域で生成している可能性が示唆される。即ち、Crターゲットでは他のターゲットに比べてスパッタ率の大きい窒化物が生成する分圧領域があることを意味しており、このことがFig. 1においてヒステリシスの挙動が明瞭に現れない原因であると考えられる。また、Nbターゲットの場合は、Nbが僅かにリッチで六方晶のδ'-NbN相¹²⁾がNaCl型構造のδ-NbN相とともに存在する領域が現れ、単相のδ-NbN薄膜が得られる領域が非常に狭いのが特徴である。

以下、Me-N組成の窒化物の最適な成長条件についてターゲット金属ごとに議論していく。

4.2. 各窒化物薄膜の最適な成長条件

まず、Ti-N薄膜の膜質について検討した結果を示す。Fig. 6は、Ti-N薄膜の抵抗率を薄膜作製時の窒素分圧に対してプロットしたもので、図上部には結晶構造解析の結果をあわせて示した。試料の膜厚は300nmで一定とした。純Arガスで作製した純Ti薄膜の抵抗率は約40 μΩ・cmであるが、窒素分圧を増加させると一旦急激に大きくなり120 μΩ・cmまで達している。窒素分圧をさらに高くしていくと、結晶構造がNaCl型のTiNに変化すると同時に抵抗率は急減し、2~6×10⁻³ Pa付近で極小値20~30 μΩ・cmを示すことがわかる。それ以上に窒素分圧を高くすると、結晶構造はNaClのまま変化しないが、抵抗率は再び増加していった。化学量論組成のTiNの抵抗率は金属Tiより低く約20 μΩ・cm⁹⁾であり、組成がずれると抵抗率が大きくなることが知られている。従って、本研究において最も良質な薄膜は窒素分圧2~6×10⁻³ Paの領域で得られると言える。それ以上の窒素分圧で抵抗率が急増するのは、わずかに窒素リッチな薄膜が成長しているためと考えられる。

Fig. 6 Resistivity of Ti-N films as a function of nitrogen partial pressure.

Fig. 7 Resistivity of Nb-N films as a function of nitrogen partial pressure.

Fig. 8 Resistivity (a) and microhardness (b) of Cr-N films plotted as a function of nitrogen partial pressure.

種々の窒素分圧で作製したNb-N薄膜の抵抗率をFig. 7にまとめて示す。この図から、Nb-N薄膜の抵抗率はNb₂Nが成長し始めるとともに一旦大きくなるが、δ-NbN単相となる領域で極小値をとり、10⁻² Pa台以上の窒素分圧になると急増している。この極小値は140 μΩ·cm程度であり、バルクの約60 μΩ·cm¹³⁾に比べるとかなり大きな値となっている。この極小値の位置はTi-N薄膜の場合に比べるとはっきりしないが、Nbリッチなδ'相が混在するようになる直前の7×10⁻³ Pa付近であり、その条件で化学量論組成のNbN単相薄膜が成長することを示唆している。

Fig. 8(a), (b)は、それぞれCr-N薄膜の抵抗率と微小硬度を測定した結果を薄膜作製時の窒素分圧に対してプロットしたものである。(a)の抵抗率の変化を見ると、窒素分圧10⁻³ Pa台でCr₂N相が成長している領域では約100 μΩ·cmでほぼ一定値をとるが、CrN相が成長する分圧(10⁻² Pa以上)に達すると急激に大きくなる様子がうかがえる。一方、(b)の微小硬度は、Cr₂N相が成長する領域では純Crより低下するが、CrN相が成長し始める窒素分圧(1×10⁻² Pa)で一旦極大値を示した後、窒素分圧の増加とともに軟化する傾向が認められる。また、1×10⁻² Pa付近で作製した薄膜の抵抗率はバルクCrNの抵抗率

Fig. 9 Optical gap, E_{gopt} , (a) and intensity, I_{002} , and full width at half maximum, FWHM, of 002 XRD peak (b) of AlN films plotted as a function of nitrogen partial pressure.

Fig. 10 Optimum conditions for deposition of nitride films using various targets indicated on hysteresis curves. The hysteresis behavior is shown by the relationship between emission line intensity from metal atoms and nitrogen flow rate.

(約600 μΩ·cm¹³⁾)とほぼ同等であることから、この分圧が最適値であるものと考えられる。また、Cr-N薄膜の場合も、これ以上の窒素分圧では窒素リッチな薄膜が成長しているものと推察される。

最後にAl-N薄膜の最適条件について考える。本研究において、窒素分圧を10⁻² Pa台以上とするとすべて透明でc軸配向したウルツ鉱型結晶構造を持つAlN薄膜が成長した。そこで、光学ギャップとX線回折図形の002回折ピークの強度・半幅幅によって膜質の評価を行った。Fig. 9に、その結果を示す。(a)の光学ギャップを見ると、窒素分圧1×10⁻² Paで作製した薄膜は幾分小さい値を示すが、2×10⁻² Pa以上では窒素分圧によらずほぼ5.8 eVで一定となることがわかる。これに対し、(b)に示すように、002 X線回折ピークの強度は窒素分圧の増加に伴って増加しその半幅は減少しているので、1×10⁻¹ Pa程度の高い窒素分圧で成長させるのが望ましいことが明らかとなった。

4.3. ターゲット金属による最適条件の違い

Fig. 10は、グロー放電プラズマ中に見られる各金属原子の

発光強度を縦軸にとって表したヒステリシス曲線上に、Me-N組成の窒化物の最適成長条件をプロットしたものである。縦軸の発光強度は、各ターゲットを用いて純Ar中で放電させた場合に見られる発光強度を100%として規格化してある。この図から、窒素との反応性が高いTiターゲットを用いた場合は、窒素流量増加時に発光強度が急減する付近 (Fig. 1の窒素分圧が急増する点に対応)において最も良い薄膜が成長することがわかる。次に反応性の高かったNbターゲットでは、逆に流量減少時に発光強度が急増する (Fig. 1の窒素分圧が急減する点に対応) 領域に最適条件があった。NbN薄膜形成時のヒステリシス上で見た最適条件については、Westraら⁷⁾も同様の結果を報告している。この違いは、Tiの反応性がNbと比べて非常に高いこと、NbではNb₂Nや δ' -NbNのような他の組成の窒化物が生成しやすいことなどが原因として挙げられる。いずれにせよ、TiおよびNbのように窒素との反応性が高い金属をターゲットとして用いる場合には不安定領域に最適条件が存在しているので、PEMのように常時プロセスを監視する分圧制御が必要であると言える。一方、Crターゲットではヒステリシスが殆ど認められず、かなり窒素流量の多い領域において最適条件が存在することがわかった。しかし、この場合も、Fig. 8で見たように最適条件が非常に狭い範囲に限られており、この薄膜形成に対してもPEMのような精密な分圧制御が有効であると言える。

これに対して、Alの場合は、ヒステリシス挙動を示す領域より大きく窒素ガス過剰な領域に最適条件が存在している。これは、Alと窒素の反応性が低いだけではなく、本研究の他の窒化物とは異なり窒素過剰の窒化物になりにくいことが原因である。また、最適条件はあまりシビアではないので、AlNの場合にはPEMのような制御は必要ないと言える。実際、純窒素中でのスパッタリングによっても良質な薄膜が得られるという報告もある¹⁴⁾。

以上のように、各ターゲット金属におけるMe-N組成の薄膜の最適成長条件は、金属と窒素分子との反応性だけでなく、金属-窒素状態図に他の安定相があるか、Me-N組成の化合物がどの程度の組成幅を許しているか等にも依存していると結論できる。

5. 結 言

反応性スパッタリングプロセスのターゲット金属による変化を4種類のターゲットを用いて評価し、Me-N組成の窒化物薄膜の最適成長条件を検討した。得られた結果を列挙する。

(1) 本研究で用いた金属ターゲットでは、ヒステリシスの大き

さはTi>Nb>Al>Crの順に小さくなることがわかった。このヒステリシスの大きさは、窒素と金属原子の反応性や純金属と窒化物のスパッタ率の差によって決まることが明らかとなった。

- (2) 窒素との反応性の高いTi, Nbターゲットを用いた場合には、いわゆる不安定領域に最適な薄膜成長条件があり、PEMのような制御が必要であることがわかった。
- (3) これに対し、反応性が低いAlターゲットの場合は、窒素分圧が過剰な領域において最適条件が存在していた。
- (4) 以上のように、最適なMe-N組成窒化物の成長条件は、ターゲット金属と窒素分子との反応性だけでなく金属-窒素状態図上に存在する安定相の種類やMe-N組成の化合物がどの程度の組成幅を許しているか等にも依存している。

参 考 文 献

- 1) I. Petrov, F. Adibi, J.E. Greene, W.D. Sproul and W.-D. Münz: Use of an externally applied axial magnetic field to control ion/neutral flux ratios incident at the substrate during magnetron sputter deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**, 5, (1992) 3283.
- 2) S. Inoue, K. Tominaga, R. P. Howson and K. Kusaka: Effects of nitrogen pressure and ion flux on the properties of dc reactive magnetron sputtered Zr-N films, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 6, (1995) 2808.
- 3) T. Nyberg, T. Skytt, B. Gahnander, C. Nender, J. Nordgren and S. Berg: Studies of reactive sputtering of multi-phase chromium nitride, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **15**, 2, (1997) 248.
- 4) H. Okano, Y. Takahashi, T. Tanaka, K. Shibata and S. Nakano: Preparation of c-axis oriented AlN thin films by low-temperature reactive sputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 10, (1992) 3446.
- 5) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 13, (1994) 1687.
- 6) Y. Bu, L. Ma and M.C. Lin: Laser-assisted chemical vapor deposition of InN on Si(100), *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 6, (1993) 2931.
- 7) K.L. Westra, M.J. Brett and J.F. Vaneldik: Properties of reactively sputtered NbN films, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8** (1990), 3, 1288-1293.
- 8) H.O. Pierson: *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, Noyes Publication, New Jersey, (1996).
- 9) S. Berg, H.-O. Blom, T. Larsson and C. Nender: Modeling of reactive sputtering of compound materials, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5**, 2, (1987) 202.
- 10) R.P. Howson, A.G. Spencer, K. Oka and R.W. Lewin: The formation and control of direct current magnetron discharges for the high-rate reactive processing of thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**, 3, (1989) 1230.
- 11) 井上尚三, 内田仁, 大庭貴明, 小寺澤啓司, 茶谷原昭義, 寺澤倫孝: プラズマ発光強度信号による高周波反応性スパッタリングプロセスの動的制御, *日本金属学会誌*, **61**, 10, (1997) 1108.
- 12) M.S. Wong, W.D. Sproul, X. Chu and S.A. Barnett: Reactive magnetron sputter deposition of niobium nitride films, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 4, (1993), 1528.
- 13) B. Bhushan and B.K. Gupta: *Handbook of Tribology*, McGraw-Hill, N.Y., (1991).
- 14) T.P. Drüsedau and J. Bläsing: Optical and structural properties of highly c-axis oriented aluminum nitride prepared by sputter-deposition in pure nitrogen, *Thin Solid Films*, **377-378**, (2000) 27.