研 究

RF 反応スパッタ法による Al-O-N コーティング膜の作製

野瀬 正照^{☆1}, 川畑 常眞^{☆2}, 上田 祥平^{☆3}, 長柄 毅一^{☆1}, 佐伯 淳^{☆2},
松田 健二^{☆2}, 寺山 清^{☆2}, 池野 進^{☆2}

^{☆1} 富山大学芸術文化学部, 〒 933-8588 高岡市二上町 180.

^{☆2} 富山大学大学院理工学研究部, 〒 930-8555 富山市五福 5190.

^{☆3} 富山大学大学院理工学教育部, 〒 930-8555 富山市五福 5190.

Preparation of Al-O-N Coatings by r.f. Reactive Sputtering

Masateru Nose^{☆1}, Tokimasa Kawabata^{☆2}, Shouhei Ueda^{☆3}, Takekazu Nagae^{☆1}, Atsushi Saiki^{☆2},
Kenji Matsuda^{☆2}, Kiyoshi Terayama^{☆2} and Susumu Ikeno^{☆2}

^{☆1} Faculty of Art & Design, University of Toyama, 180 Futagami-cho, Takaoka 933-8588, Japan.

^{☆2} Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama, 5190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan.

^{☆3} Graduate Student, Graduate School of Science and Engineering for Education, University of Toyama, 5190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan.

Received July 4, 2008

SYNOPSIS

The influence of sputtering conditions on the microstructure and mechanical properties of Al-O-N films was investigated using XRD, TEM and nano-indentation. The targets of sintered Al₂O₃ plate were sputtered in a mixture of argon and nitrogen using an r.f. sputtering apparatus of facing target-type sputtering. Nitrogen gas flow rate was controlled from 0 to 40 sccm under the fixed Ar gas flow rate (10 sccm). The substrate was heated up to ~300°C. The highest hardness of 27 GPa was obtained for the Al-O-N film deposited at 300°C under 30 sccm of the nitrogen gas flow rate, which value is almost twice that of Al-O films.

XRD and SAED analysis of Al-O-N films suggested the existence of some phases; hcp-AlN, AlON and *t*-Al₂O₃ phase may presented in the film. The dark-field TEM images of the Al-O-N films revealed that the film consists of very fine grains of ~6 nm in diameter.

The Al-O-N film having the highest hardness has higher transparency of visible light than that of Al-O films. Even if the Al-O-N films was annealed up to 800°C for 1 hour in the air, mechanical properties were not changed, but decreased drastically after the annealing at 900°C.

KEY WORDS

AlON, h-AlN, Al₂O₃, reactive sputtering, nano-indentation, X-ray diffraction, TEM

1 緒 言

アルミナ(Al₂O₃)は典型的な多形で、最も優れた機械的性質を示すのは α -Al₂O₃である。この α -Al₂O₃の膜は耐酸化性および耐摩耗性に優れるため、切削工具などの硬質保護膜として使用されている。しかし、 α -Al₂O₃の膜を得るためには基板温度を1000°C以上にする必要がある^{1,2)}とされ、通常のPVD装置を用いての成膜は困難である。基板温度が500°C以下の場合にはAl₂O₃膜はアモルファスライク構造をとり、その塑性硬さは約10 GPa程度となることが知られている。他方、AlNは高い熱伝導性と優れた電気絶縁性によって半導体用基板への応用³⁾を中心に研究されており、薄膜に関してはその誘電特性に着目した研究が多い⁴⁻⁶⁾。

一方、Al-O-N焼結体は透光性に優れるとともに、高温下でも優れた機械的性質を示すとされ、発光管材料や高温窓用材料としての応用が検討されている⁷⁾。またAl-O-N膜については、1990年代から反応スパッタ法⁸⁾やイオン注入法⁹⁾などで成膜の試みが始まっているが、主にその透光性、電気特性、化学特性などに着目して研究されている¹⁰⁻¹⁴⁾。しかし、Al-O-N膜の機械的性質に関する研究は少なく、Al蒸発源とO₂やN₂などの反応性ガスを用いたPVD法によるAl-O-N膜の作製とその光学的性質に加えて膜の塑性硬さについて言及した報告^{15,16)}がわずかにみられる程度である。AlターゲットとO₂, N₂およびArの混合ガスを用いた反応スパッタ法の場合にはO₂とN₂のAlに対する反応性の差が大きいため、O, N濃度の

制御が困難である。

そこで本研究では、 Al_2O_3 ターゲットと N_2 とArの混合ガスを用いた反応スパッタ法によりAl-O-N膜の作製を試み、スパッタ条件と得られた膜の特性との関係を調べた。

2 試料および実験方法

2.1 試料作製条件

膜作製に使用した装置は対向ターゲット式マグネトロンスパッタ装置(大阪真空機器製作所製FTS-R2)である。本実験では、スパッタ電源に高周波(R.F)電源を用いた。R.F電源には共振周波数13.56 MHz、最大出力1 kWのものを使用した。蒸着源には焼結 Al_2O_3 ターゲット(100×160 mm, 99.5%)を用いた。スパッタガスにはAr(99.9999%), 反応ガスには N_2 (99.9999%), 基板にはSiウェハー(100), 透明石英板を用いた。

複合分子ポンプによりスパッタ室を 5.0×10^{-5} Pa以下まで真空排気した後、Arと N_2 ガスを導入し、マスフローコントローラを用い、Arを10 sccm一定、 N_2 流量を5~25 sccmにそれぞれ制御してスパッタ成膜した。そのときのスパッタガス圧は0.2~0.5 Paであった。ターゲットー基板間距離は115 mm一定とし、成膜時の基板温度は室温~300°Cの温度範囲で制御した。スパッタ電力は1 kW一定とし、膜厚が2~2.3 μm となるように成膜時間を制御した。

2.2 各種測定と評価

膜厚は表面形状測定器(ミットヨ製)によって測定した。波長分散型EPMA(日本電子製JAX-8600)を使用し、組成分析を行った。測定の際には加速電圧10 kV、試料電流50 nA、照射ビーム径5 μm とした。膜の微小硬度測定には超マイクロインデンター(フィッシャー製HC-100XYp)を用い、膜中への圧子の侵入深さが膜厚の概ね10分の1以下となるように最高荷重を選んだ。除荷曲線の接線から圧子の侵入深さを求め、接触面積に換算することによって塑性変形硬さ(H_{pl})を計算す

るOliverの方法¹⁷⁾を用いた。試料の構造解析には、X線回折装置(Philips製X'pert system)を使用し、薄膜法(入射角1°)を用いた。X線源には $\text{CuK}\alpha$ 線(40 kV, 40 mA)を用い、結晶粒サイズの測定には、Scherrerの式を用いた。また、膜の微細組織観察にはTEM(Topcon, EM002B)を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 結晶構造と機械的性質

Ar流量を10 sccm、基板温度を300°Cとそれぞれ一定にし、 N_2 流量を0~40 sccmの範囲で制御して成膜を行った。Fig.1に N_2 流量をパラメータとして作製したAl-O-N膜のX線回折(薄膜法)パターンの変化を示す。スパッタ雰囲気がArのみの場合は、 $2\theta=30^\circ$ 付近にブロードなピークを持つハローパターンを示すが、 N_2 流量が20 sccm以上になると、 34° 付近に明確なピークが現れ、30 sccm以上では 38° や 49° 付近にもピークが見られる。さらに40 sccmで作製した膜には 72° 付近にも弱いピークが見られる。これらの内、 $2\theta=30^\circ, 38^\circ, 72^\circ$ のピークはほぼhcpのAlNのピーク位置に対応するが、 49° のピークに該当するAlNピークは存在しない。なお、 52° または 53° 付近にみられる弱い鋭いピークは基板のSi単結晶からのピークであることを、膜なしの基板のXRDパターンから確認している。これらのピークが現れる原因は不明であるが、回折法には低角入射法(入射角1度)を採用しているために、単結晶の場合、多重反射などが生じ、基板のセット方向によって現れる反射ピークが異なるものと推測される。いずれにしても、これらのピークは膜の構造とは無関係である。

次にAr流量および N_2 流量をそれぞれ10 sccmおよび30 sccm一定にし、基板温度を室温~300°Cの範囲で制御して成膜を行った。Fig.2に基板温度をパラメータとして作製したAl-O-N膜のX線回折(薄膜法)パターンの変化を示す。基板温度が室温から150°Cまでは、パターンにほとんど変化は見られず、

Fig.1 XRD patterns for AlON films deposited at different N_2 flow rate: r.f. power=1 kW, Ar=10 sccm, substrate temperature, T_s : ~300°C.

Fig.2 XRD patterns for AlON films deposited at different substrate temperature: r.f. power: 1 kW, Ar=10 sccm, N_2 =30 sccm.

いずれも $2\theta = 30^\circ$ 付近にブロードなピークを持つハローパターンである。ところが、基板温度が 200°C になると、 34° 、 38° の強いピーク他、 49° 付近にも弱いピークが現れる。半価幅から計算される試料面に垂直な方向に測った結晶子サイズは約 4 nm であった。さらに基板温度が 300°C になると、主ピークの強度が上がり、半価幅も 2.56° から 2.36° に低下し、結晶子サイズが若干大きくなったことを示している。

Fig.3 に、Ar 流量 10 sccm 、基板温度 300°C の条件を一定にし、 N_2 流量を $0 \sim 40\text{ sccm}$ の範囲で作製した Al-O-N 膜の塑性硬さ及びヤング率に及ぼす N_2 流量の影響を示す。 N_2 流量が 0 sccm の場合は得られた Al-O 膜 (Al_xO_y) は Al_2O_3 に比べて酸素濃度の低い膜になっていると考えられ、塑性硬さは約 14 GPa である。 N_2 流量が 20 sccm までは塑性硬さおよびヤング率に変化がほとんど見られないが、 30 sccm では塑性硬さ、ヤング率ともに急激に上昇する。とくに 300°C で作製した膜の塑性硬さは 27 GPa となり、窒素なしの場合のほぼ 2 倍に増大することが分かる。 N_2 流量がさらに増加すると塑性硬さは 24 GPa と若干低下する傾向を示す。他方ヤング率は N_2 流量 30 sccm 以上ではほぼ一定の 200 GPa を示す。Fig.4 に、Ar 流量 10 sccm 、 N_2 流量を 30 sccm 一定にし、基板温度をパラメータとして作製した Al-O-N 膜の塑性硬さ及びヤング率に及ぼす基板温度の影響を示す。基板温度が 150°C までは塑性硬さ、ヤング率ともにほとんど変化が見られないが、 200°C 以上では塑性硬さは $26 \sim 27\text{ GPa}$ 、ヤング率は $190 \sim 200\text{ GPa}$ と急激な上昇を示した。この値はすでに述べたように Al-O 膜の塑性硬さ 14 GPa や文献値による AlN 膜の塑性硬さ $10 \sim 15\text{ GPa}$ に比べても約 2 倍の高い値である。

以上の結果から、 N_2 流量が 30 sccm 、基板温度が $200 \sim 300^\circ\text{C}$ の条件下で作製した Al-O-N 膜が機械的性質に優れることが分かった。Table 1 は N_2 流量 30 sccm 、基板温度が 200°C で作製した Al-O-N 膜の EPMA 分析結果を示す。Al とガス元素 (O, N) の比は、約 $2.2:2.9$ であり、ターゲット材の Al_2O_3 の場合の

Fig.3 Variation of plastic hardness (H_{pl}) and Young's modulus (E^*) with N_2 flow rate: r.f. power = 1 kW , Ar = 10 sccm , substrate temperature, T_s : $\sim 300^\circ\text{C}$.

$2:3$ に近い組成比になっていることが分かる。

Fig.5 は Table 1 に示した Al-O-N 膜 (平面試料) の TEM 明視野像と制限視野回折図形である。 10 nm 以下の微細な結晶粒からなる膜であることが一見してわかる。最も内側の回折リングから得た暗視野像により特定した結晶粒を実線で取り囲んで示す。平均すると約 6 nm であった。Table 2 に制限視野回折図形および XRD パターンのピーク位置と JCPDS カードによる AlN, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ および AlON との対応を示す。なお比較を容易にするために、制限視野回折図形および JCPDS カードからの面間隔データを $\text{CuK}\alpha$ 線による回折ピーク位置に換算して示した。回折リングは③を除いて概ね AlN と一致す

Fig.4 Variation of plastic hardness (H_{pl}) and Young's modulus (E^*) with substrate temperature: r.f. power: 1 kW , Ar = 10 sccm , N_2 = 30 sccm .

Table 1 Composition of Al-O-N film showing highest hardness (deposited at Ar = 10 sccm , N_2 = 30 sccm , T_s = 200°C).

	Al	O	N	Total
Atomic (%)	42.9 ± 0.2	25.0 ± 0.1	32.1 ± 0.2	100.0

Fig.5 Plane-view of TEM micrograph and corresponding electron diffraction pattern of Al-O-N film (Ar = 10 sccm , N_2 = 30 sccm , T_s : $\sim 200^\circ\text{C}$).

Table 2 Comparison of peak positions of XRD chart, SAED pattern for Al-O-N films and JCPDS data.

	TEM	XRD	AlN 25-1123	α -Al ₂ O ₃ 12-0539	AlON 48-1580
	—	—		(4)	(1)
①	33.67	33.36	33.216		33.981
	—	—		(2)	(5)
②	37.71	37.39	37.916		37.489
	—	—		(5)	(7)
③	46.89	—			46.762
	—	—		(1)	
④	—	49.38			
			49.814		49.098
					50.195
	—	—		(2)	(3)
⑤	60.15	—	59.349	59.597	60.720
	—	—		(2)	(3)
⑥	67.61	—	66.052	66.227	67.306
	—	—	(1)	(1)	(2)
	—	70.64			70.783
	—	—	(1)		(1)
⑦	72.13	—	72.627	73.460	72.868

Fig.6 Transmittance spectra of AlON and alumina film ($\sim 2\mu\text{m}$) deposited on fused silica substrate.

る。他方, XRD ピークについては第二ピークよりも広角側のピークが制限視野回折リングとも一致しない。他方 AlN とはピーク①, ②, ④が一致するが, それ以上の広角側では AlN ピークには合致しない。これら外側のピークは AlON (JCPDS 48-1580) とほぼ一致するが, 菱面体構造の AlON が持つその他のピーク (存在する角度範囲欄に () の数字でピーク数を表示) が XRD パターンでも制限視野回折図形でも全く見られないことから, 菱面体構造を有すると早計に断定することはできない。またこれらのピークは α -Al₂O₃ (JCPDS 12-0539) のピークともほぼ一致するものがあり (⑤, ⑥, ⑦) AlN と α -Al₂O₃ の混合相の可能性も否定できない。いずれにしても結晶構造の同定については今後さらに詳細な検討を要する。

Fig.7 Appearance of Al-O and Al-O-N films deposited on fused silica substrate: (a) Al-O film, (b) Al-O-N film.

Fig.8 Variation of plastic hardness (H_{pl}) and Young's modulus (E^*) with annealing temperature: r.f. power=1 kW, Ar=10 sccm, N₂=30 sccm, substrate temperature, T_s : $\sim 200^\circ\text{C}$.

以上のように, 本研究で作製した Al-O-N 膜は明らかにアルミニウムや酸素の他に窒素を含み, 非晶質の Al-O 膜や hcp-AlN 膜の約 2 倍の塑性硬さを有する。このような機械的性質の大幅な向上は, Al₂O₃ の酸素の一部を窒素で適度に置換すると同時に, 膜が非晶質構造ではなく 10 nm 以下のナノメータオーダーの微細な結晶粒で構成されていることによるものと考えられる。

3.2 光学特性と耐熱性

Fig.6 に透明石英板上に基板温度 200°C で厚さ約 $2.0\mu\text{m}$ で成膜した Al-O-N 膜および Al-O 膜試料の透過率のスペクトルを示す。膜厚が約 $2.0\mu\text{m}$ あるため, 石英基板との間で光の干渉を起こしスペクトルに周期変動がみられるが, 明らかに可視光領域 (400 nm $\sim$ 800 nm) の透過率は Al-O 膜よりも高いことがわかる。Fig.7 は透過光スペクトルを測定した試料の外観写真である。明らかに Al-O-N 膜試料の方が Al-O 膜試料よりも透明度が高いことがわかる。

Fig.8 はこの Al-O-N 膜を大気中 600 $\sim$ 1200 $^\circ\text{C}$ の各温度で 1 時間加熱後空冷し, 室温で測定したその膜の塑性硬さ及び

ヤング率と加熱温度との関係を示す。データに多少ばらつきが見られるが 800°C までは 1 時間の大気中加熱によって機械的性質はあまり変化しないことがわかる。他方、900°C 以上の加熱で塑性硬さ、ヤング率ともに急激に低下している。これらの試料の XRD パターンを Fig.9 に示す。Al-O-N 膜の第 1 および第 2 ピークの幅は 900°C まで殆ど変化しないが、900°C の加熱では 62° 付近に鋭いピークが現れる。これがどのような物質の生成を示すのかは今のところ不明であるが、基板が Si であること、および JSPDS カードのデータなどから、SiO₂ の生成に対応するのではないかと考えられる。さらに 1100°C で加熱した膜では、Al-O-N のピークは消失し、ほぼ完全な α -Al₂O₃ 相のピークのみが見られる。これは Al-O-N が高温で酸化され、膜中の窒素が酸素に置換されると同時に高温で安定な相である α アルミナに変化したものと考えられる。

以上のように、本研究で作製した Al-O-N 膜は高い透明性を有し、800°C×1 時間の大気中加熱でも機械的性質がほとんど変化しない、優れた耐熱性を有する膜であることが分かる。

4 ま と め

Al₂O₃ ターゲットと Ar および N₂ の混合ガスによる高周波反応スパッタ法を用いて、Al-O 膜および Al-O-N 膜を作製し、それらの構造と機械的性質におよぼすスパッタ条件の影響を調べた結果、以下のことが明らかになった。

- (1) Al-O 膜および 150°C 以下で成膜した Al-O-N 膜は、アモルファスライクな構造を示し、これらの膜の機械的性質はほぼ同等であった。
- (2) 基板温度 200°C 以上、Ar 流量 10 sccm 一定、N₂ 流量 30 sccm の条件下で成膜した Al-O-N 膜は約 6 nm の微結晶からなり、塑性硬さは約 27 GPa に達し、Al-O 膜の約 2 倍の高い値を示した。
- (3) 可視光の透過率は Al-O 膜よりも高い。
- (4) 高い硬度を示した Al-O-N 膜では、800°C×1 時間の大気中加熱でも、機械的性質はほとんど低下しなかったが、900°C 以上で急激に低下した。

謝 辞

本研究の一部は、平成 19 年度科学研究費補助金 (萌芽研究) によって行われたものであり、JSPS ならびに関係者各位に感謝の意を表する。また、TEM 試料のイオンミリングにご協力いただいた富山工業高等専門学校 坂本佳紀氏に感謝する。

文 献

- 1) T. Kohara, H. Tamagaki, Y. Ikari, and H. Fujii: "Deposition of α -Al₂O₃ hard coatings by reactive magnetron sputtering", *Surf. Coat. Technol.*, **185**(2004)166-171.
- 2) M. Åstrand, T. I. Selinder, F. Fietzke, and H. Klosermann: "PVD-Al₂O₃-coated cemented carbide cutting tools", *Surf. Coat. Technol.*, **188-189**(2004)186-192.
- 3) The Ceramics Society of Japan: "Handbook of Ceramics

Fig.9 Fig. XRD patterns for AlON films deposited at different annealing temperature: r.f. power=1 kW, Ar=10 sccm, N₂=30 sccm, substrate temperature, T_s: ~200°C.

[Application]", 2nd Edition, Gihodo Shuppan (Tokyo), (2002) 916-919.

- 4) H.-C. Lee, G.-H. Kim, S.-K. Hong, K.-Y. Lee, Y.-J. Yong, C.-H. Chun, and J.-Y. Lee: "Influence of sputtering pressure on the microstructure evolution of AlN thin films prepared by reactive sputtering", *Thin Solid Films*, **261**(1995)148-153.
- 5) B. Abdallah, A. Chala, P.-Y. Jouan, M.P. Besland, and M.A. Djouadi: "Deposition of AlN films by reactive sputtering: Effect of radio frequency substrate bias", *Thin Solid Films*, **515**(2007)7105-7108.
- 6) J. Adamczyk, N. Horny, A. Tricoteaux, P.-J. Jouan, and M. Zadam: "On the use of response surface methodology to predict and interpret the preferred c-axis orientation of sputtered AlN films", *Applied Surface Science*, **254**(2008)1744-1750.
- 7) W.Xidong, W.Fuming, and L.Wenchao: "Synthesis, microstructures and properties of γ -aluminum oxynitride", *Materials Science and Engineering*, **A342**(2003)245-250.
- 8) W.Dehuang and G.Liang: "An aluminum oxynitride film", *Thin Solid Films*, **198**(1991)207-2103.
- 9) M. Jacobs and F. Bodart: "Depth profiles in SiON and AlON thin films produced by ion implantation", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **118**(1996)714-717.
- 10) Ch. Täschner, J. Klosowski, A. Leohardt, and U. Dümichen: "Plasma enhanced deposition of titanium aluminum composite films using organometallic aluminum precursors", *Surf. and Coat. Technol.*, **98**(1998)925-933.
- 11) V.M. Berudez: "Study of the chemistry of NH₃ on aluminum nitride and oxynitride under steady-state conditions using external-reflection infrared spectroscopy", *Thin Solid Films*, **347**(1999)195-200.
- 12) Q.-C. Zhang and Y.-G. Shen: "High performance W-AlN

- cermet solar coatings designed by modeling calculations and deposited by DC magnetron sputtering", *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*, **81**(2004)25-37.
- 13) S.N. Ghosh, I.O. Parm, S.K. Dhungel, K.S. Jang, S.W. Jeong, J. Yoo, S.H. Hwang, and J. Yi: "Field-induced surface passivation of p-type silicon by using AlON films", *Renewable Energy*, **33**(2008)320-325.
- 14) L. Bois, P. L'Haridon, H. Wiame, and P. Grange: "Synthesis and characterization of high surface area oxynitride powders in the Al-V-O-N system", *Mater. Res. Bull.*, **33**(1998)9-19.
- 15) S. Dreer, R. Krismer, P. Wilhartitz, and G. Friedbacher: "Statistical evaluation of refractive index, growth rate, hardness and Young's modulus of aluminum oxynitride films", *Thin Solid Films*, **354**(1999)43-49.
- 16) W. Xiao and X. Jiang: "Optical and mechanical properties of nanocrystalline aluminum oxynitride films prepared by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition", *J. Cryst. Growth*, **264**(2004)165-171.
- 17) W.C. Oliver and G.M. Pharr: "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *J. Mat. Res.*, **7**(1992)1564-1583.