研究

イオンビームスパッタ法による複合窒化物薄膜の合成

龍谷大学 理工学部 上條 栄治

Eiji Kamijo : Synthesis of Complex TiN Thin Films by Ion Beam Sputtering Method.

TiN and complex TiN films doped with small amounts of Al and V were prepared on a glass substrate by the reactive ion beam sputtering method using Ti and Ti-6Al-4V alloy target. The chemical bonding, chemical composition, crystal structure and microstructure were investigated using XPS, XRD and TEM. The results of XPS analysis indicate a clear peak due to chemical bonding of Ti-N, Al-N and V-N respectively. The Ti/N ratio depends much more on the nitrogen partial pressure than on substrate temperature, and the nitrogen partial pressure in excess of 5×10^{-5} Torr is necessary to prepare films with Ti/N=1. It suggests the effect of sputtered particles's energy that crystalline TiN films were obtained on conditions of substrate temperature 25 °C and nitrogen partial pressure 5×10^{-5} Torr. The results of TEM analysis clearly indicate that crystal growth in TiN is inhibited by doping with small amounts of Al and V.

(Received January 31, 1991)

1 緒 言

イオンビームスパッタ法は、酸化物、窒化物などのセラミックス薄膜やダイヤモンド薄膜の合成に応用が検討されているが、これはスパッタ粒子が比較的高いエネルギー（数十 eV）を有し、化合物薄膜の合成に有利であり、また他の方法に比較して低い基板温度で化合物薄膜が合成できる特長があるからである¹⁾。一個のスパッタイオン源よりのイオンで金属ターゲットをスパッタし、反応に充分な分圧の反応ガスを導入して、化合物薄膜を基板上に合成する反応性スパッタ法が一般的である²⁾。

一方イオンビームスパッタ法で基板の上に成長中の薄膜成長面に別のサイドイオン源よりのイオンを照射するデュアルイオンビームスパッタ法が注目され、薄膜成長面へのイオン照射の効果が報告されている³⁾。

本研究は、薄膜成長面にイオンビームを照射する効果とそのメカニズムを明らかにすることを念頭に、まず基本となる反応性イオンビームスパッタ法で窒化物薄膜を合成するプロセス条件、スパッタイオンのエネルギーの効果、並びに微量の元素を添加した窒化チタン薄膜の特性に及ぼす効果を検討したので報告する。

2 実験方法

研究に用いた装置は、二個のイオン源を有するデュアルイオンビームスパッタ装置で、その概要を Fig. 1 に示した。スパッタイオン源の性能は、カウフマン型で最大加速電圧 1500 V、最大イオン電流 100 mA であり、薄膜成長面照射用のサイドイオン源の性能は、最大加速電圧 1000 V、最大イオン電流 50 mA のカウフマン型である。ターゲットは 3 インチ水冷式で 3 個交換可能、基板は 2 インチで 4 枚交換可能、基板加熱温度は最高 800 °C である。反応ガスを基板面近くに導入するガス導入ノズルを備え、

クライオポンプにより 5×10^{-7} Torr 以下に真空排気できる装置仕様である。

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

この研究では、窒素ガスを用いた反応性スパッタ法で実験をおこない、薄膜成長面照射用のサイドイオン源は用いなかった。実験条件を Table 1 に示した。

Table 1 Experimental condition

Items	Condition
Sputtering ion source	
Gas species	Ar (5N), 2.5 sccm
Acceleration voltage	500, 1000, 1500 V
Ion beam current	50 mA (at target)
Reactive gas species	N ₂ (4N)
Partial pressure (PN ₂)	1X10 ⁻⁶ , 5X10 ⁻⁵ , 1X10 ⁻⁴ Torr
Target material	Ti (3N), Ti-6%Al-4%V
Substrate material	Corning 7059 Glass
Temperature (Ts)	25, 200, 400, 600 °C

スパッタイオン源に 2.5 sccm の Ar ガスを流し加速電圧 500、1000、1500 V、イオン電流 100 mA (ターゲット電流は 50 mA) にしたところ、真空度は 1.2×10^{-4} Torr であった。

反応窒素ガスの分圧 (P_{N_2}) は、 5×10^{-7} 、 1×10^{-5} 、 5×10^{-5} 、 1×10^{-4} Torr と変化させた。ターゲットは金属 Ti 及び Ti-6Al-4V 合金を、基板はガラス (コンク'70 59) を用いた。基板温度 (T_s) は 25、200、400、600 °C と変化させた。合成された窒化物薄膜試料は、化学結合状態、化学組成、結晶状態などを XPS、XRD、TEM を用いて評価した。

3 実験結果および考察

薄膜合成プロセス条件とターゲット電流で規格化した成膜速度との関係を Fig. 2 に示した。成膜速度は、イオンビームのエネルギーが高い程、窒素分圧が低い程、基板温度が低い程大きくなっている。これらの事は、イオンビームのエネルギー増大によるスパッタ率の増加と窒素分圧の増大によるスパッタ粒子の散乱による効果と考えられる。

Fig. 2 Deposition rate VS. process parameter

Ti-6Al-4V 合金ターゲットを用いて合成された薄膜試料を 2 KeV Ar イオンで 1 分間エッチングした後の XPS スペクトルを Fig. 3 に示した。454.8 eV ($Ti-2P_{3/2}$)、

73.8 eV ($Al-2p_{1/2}$)、513 eV ($V-2P_{3/2}$)、398.6 eV ($N-1S_{1/2}$) のピークは、窒素分圧 5×10^{-7} 、 1×10^{-5} Torr の場合を除き、それぞれ Ti-N、Al-N、V-N の化学結合を示している⁴⁾。

Fig. 3 XPS spectra of films deposited on glass substrate using Ti-Al-V alloy target in various conditions

補正された XPS スペクトルの面積比より、Ti/N の比を算出した結果を Table 2 に示した。

Table 2 Composition ratio of Ti/N calculated from the area ratio of different peak in XPS spectra

(Acceleration voltage : 1500 V)

Target material	Substrate temperature (°C)	N ₂ gas partial pressure (Torr)		
		1×10^{-4}	5×10^{-5}	1×10^{-5}
Ti	25	1.03	1.35	3.47
	200	—	0.99	—
	400	1.00	1.13	2.84
	600	—	0.99	—
Ti Al V	200	—	1.00	—
	400	1.00	1.09	1.94
	600	—	1.16	—

金属 Ti および Ti-6Al-4V 合金ターゲットより合成した窒化物薄膜試料の Ti/N 比は、反応窒素ガスの分圧の減少に従って急激に増加するが、基板温度にはそれ程大きく影響されないことがわかる。この結果より Ti/N=1 に近い薄膜を得るには反応窒素ガス分圧は 5×10^{-5} Torr 以上の分圧が必要であることが明らかになった⁵⁾。

合金ターゲットを用いた方が Ti/N 比が小さく、添加されている Al、V が Ti-N の結合に何等かの影響を与えているものと推測される。

スパッタイオンの加速電圧即ちスパッタ粒子の持つエネルギー効果を把握するために、金属 Ti をターゲットに窒素ガス分圧を 5×10^{-5} Torr に固定して、基板温度 25、200 °C で作成した TiN 薄膜の Ti/N 比の変化を Fig. 4 に示した。

Fig. 4 Composition ratio of Ti/N calculated from the area ratio of different peak in XPS spectra

スパッタイオンの加速電圧即ちスパッタ粒子のエネルギーが高い程 Ti/N 比が 1 に接近しており、このことは Ti-N の結合がスパッタ粒子の持つエネルギーにより促進されているものと推定される。

窒素分圧 5×10^{-5} Torr、基板温度 25、600 °C にて合成した窒化物薄膜の XRD の一例を Fig. 5 に示した。金属 Ti ターゲットより合成した窒化物薄膜では観察されない AlN、VN と推定される僅かなピークが観察される。

Fig. 5 XRD patterns of films deposited on a glass substrate using Ti and Ti-Al-V target

岩塩単結晶基板上に合成した窒化物薄膜の TEM 観察の結果を Photo. 1 に示した。TiN 薄膜は視野内で単結晶まで成長しているが、微量の AlN、VN を含む窒化物薄膜では微結晶で、結晶成長が大幅に抑制されている事が示されている。

Photo. 1 TEM photograph of films deposited on a salt single crystal at 1500 eV, $PN_2=5 \times 10^{-5}$ Torr and $T_s=400$ °C

4 ま と め

金属 Ti および Ti-6Al-4V 合金ターゲットを用いてガラス (コーニング 7059) 基板上に窒化物薄膜を反応性イオンビームスパッタ法で合成した。XPS の測定結果から補正計算された Ti/N 比は反応窒素ガス分圧に大きく依存し、基板温度の影響は小さいことがわかった。Ti/N=1 の薄膜を得るには、反応窒素ガス分圧は 5×10^{-5} Torr 以上を必要とする事が明らかになった。

スパッタイオンの加速電圧が高い程 Ti/N 比が 1 に接近することはスパッタ粒子の持つエネルギーの効果を示唆するものと考えられる。

基板温度が 25 °C でも黄金色の結晶性 TiN 薄膜が合成できることも明らかになり、これもスパッタ粒子の持つエネルギー効果を示唆するものと推測される。

XRD の結果では (TiAlV) N の様な複合窒化物の生成は明らかに出来なかったが、TEM 観察の結果からは Al、V の添加で TiN 薄膜の結晶成長が大幅に抑制される事が明らかになった。

おわりに TEM 観察で協力を得た本大学の浦部和順教授並びに斎藤裕美氏に謝意を表します。

文 献

- 1) J.J. Cuomo and S.M. Rossnagel: Nucl. Instr. & Meth. in Phys., B19/20(1987), 963.
- 2) P.J. Martin, R.P. Netterfield and W.G. Sainty: Vacuum, 32(1982), 359.
- 3) K. Ogata, Y. Andoh and E. Kamijo: Nucl. Instr. & Meth. in Phys., B33(1988), 685. B39(1989), 178.
- 4) T.A. Carlson: Photoelectron and Auger Spectroscopy, (Plenum Press, NY, 1975).
- 5) J.J. Cuomo, S.H. Rossnagel and H.R. Kaufman: Handbook of ion beam processing technology, (Noyes Publications, NJ, 1989).