反応性スパッタリングによるチタンの酸化物および窒化物薄膜の作製*

阿 部 哲 也**・山 科 俊 郎**

(昭和50年6月25日 受理)

Preparation of Titanium Oxide and Nitride Films by Means of Reactive Sputtering

Tetsuya ABE and Toshiro YAMASHINA

(Department of Nuclear Engineering, Hokkaido University, Sapporo-shi, Hokkaido)

(Received June 25, 1975)

Titanium oxide and nitride films containing various amount of oxygen and nitrogen have been prepared by means of reactive sputtering method. Changing the partial pressure of oxygen and nitrogen from 5×10^{-7} to 5×10^{-3} Torr in argon gas (total pressure was maintained at 5×10^{-3} Torr), the deposition rate, electrical resistivity, structure and chemical composition of sputtered films have been observed.

When the partial pressures of oxygen and nitrogen in the sputtered gas were increased, the deposition rate of films began to decrease drastically at the specific partial pressures. In particular, two limiting pressures at which the deposition rates changed drastically were observed to exist in the case of titanium-nitrogen sputtering system. The electrical resistivity of the films also began to change rapidly at the same limiting pressures. In the X-ray diffraction analysis, it was found that TiO and TiN appeared suddenly in the sputtered films at the specific pressures of reactive gases.

The ultimate analysis of the sputtered films also have been made by means of the sputter-etching technique and Auger electron spectroscopy.

On the basis of the experimental data, discussion was made on the deposition rate of the films by applying our theoretical model.

1. 緒 言

高融点金属ならびにその化合物の薄膜の作製に際し、反応性スパッタリング法 (Reactive Sputtering Method) を適用することは極めて効果的であることが、多くの研究者により実証されている¹⁻³⁾。この方法を利用して薄膜抵抗素子としての遷移金属の酸化物⁴⁻⁶⁾、窒化物⁶⁻⁹⁾あるいは炭化物⁶⁾が作製され、実用に供されていることは周知のことである。またこの方法でつくられた薄膜の電気的諸特性あるいは結晶構造に関する研究も多数行なわれている。

しかし一方、反応性スパッタリングにより作られた薄膜の特性がスパッタリングの条件によって複雑に変化する場合が多く、実用的立場からは目的とする薄膜の作製

に当り経験に頼ることが多いと言われている。すなわちスパッタリング薄膜に関する従来の研究は、つくられた薄膜の性質をしらべるものが中心であって、薄膜の生成過程やその機構を解明しようとする研究は極めて少なく、これが経験に頼ることの要因になっているものと言えよう。

著者らは数年来、各種金属の酸化物および窒化物薄膜の生成過程における、ターゲット物質のスパッタリング過程ならびに基板上での析出過程について詳細な研究を行ってきた。その結果、薄膜の生成過程においてはスパッタ気体 (Sputtering gas) 中に含まれる微量の反応気体 (Reactive gas) が極めて複雑な挙動を与えることを示すとともに、ターゲット表面で起こるスパッタ過程を、数学的モデルによりうまく説明できることを報告した^{5), 10)}。

本報においては、一連の研究のうちチタン金属の反応

* 昭和46年11月27日 第12回真空に関する連合講演会および 昭和48年11月8日 第14回真空に関する連合講演会で一部発表

** 北海道大学工学部 (札幌市北区北13条西8丁目)

性スパッタリングによる酸化物ならびに窒化物薄膜の生成過程について述べるとともに、とくにスパッタ気体中に含まれる反応気体 (O_2 および N_2) の分圧を系統的に変化させた場合の薄膜の析出速度、物性ならびに結晶構造について詳細に検討した結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 薄膜の作製

薄膜は二極高周波スパッタ装置 (NEVA, FP-45 型) を用いて作製した。排気系は 200 l/min の油回転ポンプ、4 吋油拡散ポンプ (拡散ポンプ油 D. G 705 使用)、液体窒素トラップを組合せた系を用いた。ターゲット材料としてのチタンは直径 170 mm、厚さ 0.5 mm の円板を使用し、また基板には 18 mm×18 mm の軟質ガラスを用いた。基板ガラスは予め、洗剤、過酸化水素水、蒸留水で洗滌し陽極上に装荷ののち 7×10^{-7} Torr, 100°C で 20 分間加熱処理を行なった。

反応性スパッタリングは以下の手順で行なった。まず排気速度の変化に注意を払いつつ主バルブを調節し反応気体をリークバルブにより一定圧になるように導入し、次いでスパッタ気体 (Ar) を別のリークバルブより導入し全圧が 5×10^{-3} Torr になるように制御した。そのうち 2 kV の高周波電圧を印加してスパッタリングを開始した。ターゲット表面の清浄化を目的として 10 分間プレスパッタリングを行なったのちシャッターを開き膜を析出させた。主な実験条件を Table 1 に示す。

2.2 薄膜の評価

真空度ならびに反応およびスパッタ気体の圧力は B-A 型電離真空計およびピラニ真空計を用いて測定した。膜厚の測定には、繰り返し反射干渉計を使用しその精度は $\pm 8\%$ 程度であった。膜の比抵抗は四探針法¹¹⁻¹²⁾により、F. M. Smits¹³⁾ による試料形状補正を行ない面積抵抗 (Sheet resistance) R_s を決定し、膜厚 t を用いて $\rho = R_s \cdot t$ から比抵抗 ρ を計算した。なお本研究では ρ の絶

対値よりも相対比較に重点をおいた。また膜の結晶構造は X 線回折 (Cu-K α) により調べた。さらにチタン窒化物薄膜については組成変化をオージェ電子分光法 (AES) により決定し、エッチングによって深さ方向の分析も行なった。オージェ分析は通常の CMA 装置 (NEVA 981-1000 型) で電子ビームエネルギー、ビーム電流、モジュレーション電圧はそれぞれ 1.8 keV, 15 μ A, 5 V_{p-p} で室温で行なった。また測定中の残留圧は $5 \sim 6 \times 10^{-8}$ Torr であった。アルゴンイオンエッチングは加速電圧、イオン電流密度をそれぞれ 596 eV, 10 μ A/cm² で行ない剝離原子数は加速電圧とイオン電流からスパッタリング収率¹³⁾を用いて概算した。オージェスペクトルを即く組成値に対応するものとするのは危険である¹⁴⁾が本研究では各成分の変化する傾向に重点をおいているのでオージェスペクトル高さをそのまま用いた。さらに AES は全体の平均組成より主として数原子層の表面組成の情報を与えていることを考慮しておかなければならない¹⁵⁾。

3. 結果と考察

3.1 チタン酸化物薄膜

3.1.1 膜の析出速度と比抵抗

Fig. 1 はスパッタ膜の作製の際に、アルゴン中に含まれる酸素分圧 P_{O_2} を変化させた場合の膜の析出速度 $R(P)$ と膜の比抵抗 ρ の関係を示したものである。

P_{O_2} が 5×10^{-6} Torr 以下の低酸素分圧下では析出速度はほぼ一定値 (100 Å/min) を示すが、ある特定圧以上になると析出速度は急激に低下し再び一定の析出速度 (40 Å/min) を与えるようになる。

一方、比抵抗値の変化も析出速度の変化によく対応し、析出速度の急激な変化を示す 5×10^{-6} Torr 以上で一度下がってから上昇するという急激な変化を示した。この析出速度と比抵抗の変化過程の対比から、特定酸素分圧 (5×10^{-6} Torr) に達するとチタンのスパッタ膜に結晶構造の変化、膜中への酸素の混入などの影響があら

Table 1 Experimental condition of Reactive sputtering.

Partial pressure of reactive gas	
P_{O_2}, P_{N_2}	$5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ Torr*)
Total pressure of mixed gas	
P_{O_2} (or P_{N_2}) + P_{Ar}	5×10^{-3} Torr
Distance between Target and substrate	70 mm
rf. {	Voltage
	2.0 kV
	Current
	240-260 mA**)
	Frequency
	13.56 MHz

*) Equivalent pressure for nitrogen

**) Plate current of vacuum tube of oscillator

Fig. 1 Effect of partial pressure of oxygen on deposition rate and resistivity of the sputtered films.

われることが示唆される。これは後述のX線回折の結果からも明らかである。また各酸素分圧下で作製した膜の色調変化を比較すると、低い酸素分圧下ではチタン特有の金属光沢を示すが、 $P_{O_2} > 4 \times 10^{-5}$ Torr では透明な淡黄色となり TiO_2 が生成することを示している⁸⁾。

3.1.2 膜の結晶構造

ガラス基板上に析出させたスパッタ膜のX線回折図をFig. 2にまとめて示す。

図で知られるようにいずれの場合も析出膜は強い配向性を示し、かつ酸素分圧の増加とともに複雑に変化する。すなわち、チタン金属のみの回折を与える低い酸素分圧下においても、その構造は $\alpha-Ti(010) \rightarrow \alpha-Ti(010) + \alpha-Ti(002) \rightarrow \alpha-Ti(002)$ のごとく変化し、ある特定圧 (3×10^{-5} Torr) 以上で TiO 酸化物が生成する。X線回折による格子定数の測定結果では $P_{O_2} = 2 \times 10^{-5}$ Torr で作製した膜では $C_0 = 4.74 \text{ \AA}$ であり $P_{O_2} = 7 \times 10^{-6}$ Torr の膜の $C_0 = 4.69 \text{ \AA}$ より大きかった (なお Bulk $\alpha-Ti$ は $C_0 = 4.6843 \text{ \AA}$ である¹⁶⁾)。また a_0 は Bulk $\alpha-Ti$ の値より、いくらか小さい $a_0 \approx 2.92 \text{ \AA}$ であった (Bulk $\alpha-Ti$ の $a_0 = 2.9511 \text{ \AA}$ である¹⁶⁾)。

これらの事実は結晶格子中への原子の侵入に依るものと推察されるが、薄膜の場合には基板との間で生ずる応力のため格子定数が変化することがあり¹⁷⁾侵入原子に依るものと断定することはできない。

3.2 チタン窒化物薄膜

3.2.1 膜の析出速度と比抵抗

前述のチタン-酸素系と同様に、チタン-窒素系による反応性スパッタリングにおける窒化物薄膜の生成過程について系統的な実験を行なった。

Fig. 3 は、窒素分圧 P_{N_2} の変化にともなう膜の析出速度と比抵抗の変化を比較したものである。

Fig. 1 のチタン-酸素系と同様に、ある特定圧で析出速度、比抵抗値ともに急激に変化することが知られた。とくに析出速度の低下は二つの窒素分圧 (8×10^{-6} Torr と 8×10^{-5} Torr) で起こるが、これは二種の異なったチタン窒化物のターゲット上での生成を示唆している。

一方比抵抗値にはこのような二段階の変化は明瞭ではないが、酸素の場合と同様に、 1×10^{-5} Torr で一度低下し次いで急激な増加を示し一定値に到達する。

3.2.2 膜の結晶構造

析出膜のX線回折図をまとめてFig. 4に示す。

チタン-酸素系と同様に生成した膜は強い配向性を有し、同時に $\alpha-Ti(002)$, (011) および (103) が窒素分圧の増加とともに複雑に変化する。Fig. 5 に各窒素分圧で作製した薄膜の格子定数を示す。窒素分圧の増加と共に $\alpha-Ti$ の C_0 が増加し a_0 は減少する傾向がうかがえる。

3.2.3 膜の組成分析

反応性スパッタリングにより作製した薄膜の組成を明らかにするとともに、膜組成の三次元的分布状態に関する知見をうることを目的としてオージェ電子分析を行なった。測定にあたり、深さ方向の分布状態はアルゴンによるイオンエッチング法を適用して調べた。

オージェスペクトルの一例をFig. 6に示す。

これは TiN の結晶構造のみを与える高い窒素分圧 (4×10^{-5} Torr) で作製した膜からのスペクトルで、オージェ装置にそう入直後のものと、これを60分間イオンエッチング (はく離速度 $1.8 \text{ \AA/min}$) したものの両者を示してある。エッチングにより、空気中で付着したと考えられる C, S, Cl などのピーク強度が激減する。Ta はこの実験に使用した試料保持台のものである。またアルゴンエッチングにより薄膜中へ Ar がいくらか取り込まれている。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the sputtered films formed at various pressures.

オージェ分析を、それぞれの窒素分圧下で作製した膜の分析に適用するとともに $P_{N_2} = 1 \times 10^{-6}$ Torr (TiNが出現していない膜) および $P_{N_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr (TiNが出現している膜) で作製した膜を例に深さ方向の組成をアルゴンエッチングで調べた。その結果を **Fig. 7**, **Fig. 8** に示す。Cピークはエッチングの初期で急減し、以後に一定となるがOピークはエッチング時間に無関係に一定である。

(Ti+N), Ti ピークはエッチングの初期には若干増加するがほぼ一定である。S ピークは $P_{N_2} = 1 \times 10^{-6}$ Torr

で作製した膜には出現していない。 $P_{N_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr で作製した膜にはエッチングの初期に Cl ピークが出現しているが微量のため図示していない。したがって S, Cl, C などは主として薄膜作製後に付着したものであるが、Oは膜形成時に混入したものが主である。またこの結果をみるかぎりNは厚さ方向に均一に存在しており膜形成時に取り込まれたものと考えられる。一方スパッタリング時の窒素分圧の関数としての各成分元素の相対変化は **Fig. 9** に示すごとくで、特定窒素分圧 (2×10^{-5} Torr) から (Ti + N) のピーク (N-KLL と Ti-LMM の遷移の重なったもので 385 eV に出現) が増加し始めるが $P_{N_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr 以上ではほぼ一定となる。 **Fig. 4** に示すごとくこの $P_{N_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr からはX線回折では TiN が出現している。しかし $P_{N_2} > 4 \times 10^{-5}$ Torr で (Ti + N) ピークが窒素分圧にほぼ無関係に一定となる理由はわからない。

3.3 膜の析出速度に対する数値解析法の適用¹⁰⁾

活性気体の存在下における反応性スパッタリングによる薄膜生成に際し、ある特定活性気体分圧以上で膜の析出速度が急激に低下することはしばしば観測される事実である⁵⁾¹⁰⁾¹⁸⁾。この現象の主因は活性気体の存在によってターゲット上に化合物層が形成されることに関係づけられることは多くのスパッタ系における実験結果から推察されるところである¹⁰⁾¹⁹⁾。また一方金属と活性気体との反応場所として一般的に 1) ターゲット表面 2) 放電空間中 3) 基板上が考えられるがいずれの過程で反応し化合物薄膜が析出されるかについては未だ議論の多いところである²⁰⁻²¹⁾、しかし活性気体分圧範囲によって程度の差はあってもこの3つが同時に寄与していることは事実であろう。ところでもし反応性スパッタリングを析出速度が急減する特定の活性気体分圧より高い活性気体分圧のもとで行なえば、前述のようにターゲット表面には化合物層が形成されているはずであるので、これがスパッタされ基板上に析出する可能性も高まるものと思われる²⁾²¹⁾。A. Benninghoven²²⁻²⁵⁾らによる Mo, Cr, V, Mg, Ta, Ti についての酸素存在下でのアルゴンイオンによる SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) の結果では種々の正負の金属酸化物イオンが測定されており、彼らはこれはターゲット上で形成された酸化物がスパッタされ飛び出したものであると説明している。

以上のような仮定をもとにして我々は、析出速度変化の数値解析法を提案したが、ここにその概略を述べるとともに、これを前述の実験結果に適用した結果を以下に記す。

この数値解析法においては、ターゲット表面での金属のスパッタ速度と、ターゲット表面が活性気体と反応し

Fig. 3 Effect of partial pressure of nitrogen on deposition rate and resistivity of the sputtered films.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the sputtered films formed in various pressures of nitrogen.

て酸化物あるいは窒化物になった場合のこれら化合物のスパッタ速度の差を基礎としている。

すなわち、時間 dt の間にターゲット上に蓄積される活性気体量を dN とするならば dN/dt の値は次式で表現

することができよう。

$$\frac{dN}{dt} = \alpha \left(\frac{P}{P_0} \right)^n G(p) \left(1 - \frac{N}{N_T} \right) - B \frac{N}{N_T} \quad (1)$$

ここで P : 活性気体分圧 (Torr)

P_0 : 析出速度低下の限界圧に相当する定数

N_T : ターゲット表面の活性点 (吸着点) の総数 (cm^{-2})

N : すでに活性気体が占有している活性点数 (cm^{-2})

α : 定数

$\alpha(P/P_0)^n$: 付着確率に相当する係数

B : ターゲット表面が活性気体で完全に覆われた ($N = N_T$) 時の活性気体の再放出速度 (atoms sec^{-1})

$G(p)$: 気体分子運動論で計算される活性気体の入射粒子数 ($\text{atoms cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)

n : 反応次数

右辺第一項の $\alpha (P/P_0)^n G(p) (1 - N/N_T)$ はターゲット上に捕えられる活性気体速度、第二項の $B N/N_T$ はそれが再放出される速度をそれぞれ表わしている。

ターゲット上への活性気体の蓄積が化学吸着のみで起こると仮定すると絶対反応速度論²⁶⁾より反応速度定数は一定温度のもとで ΔG^* (活性化自由エネルギー) に依存することが知られている。したがってこの ΔG^* の圧力依存性²⁷⁾を熱力学²⁸⁾より計算すると反応速度定数は $\alpha (P/P_0)^{n/2}$ という形となり右辺第一項の形式となる。ここで n は反応に寄与する活性気体のモル数 n' と $n = 2n' - 1$ という関係で対応がついている。すなわち n はターゲットとの反応に寄与する活性気体のモル数に対応づけられる数値である。

スパッタリング速度 $R(p)$ が $N/N_T = 0$, $N/N_T = 1$ で

Fig. 5 Variation of the lattice parameter of sputtered films at various pressures of nitrogen.

Fig. 6 AES spectra of the sputtered film prepared at $P_{N_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr before and after argon ion bombardment for 60 min.

のスパッタリング速度 R_{Me} , R_{Ox} の $(1 - N/N_T)$, N/N_T についての線型結合で表わせるとすると(2)のようになる。

$$R(p) = R_{Me} (1 - N/N_T) + R_{Ox} (N/N_T) \quad (2)$$

定常状態が成立すると(1)と(2)から $dN/dt = 0$ として(3)が導出される。

$$f(p) = (R(p) - R_{Ox}) / (R_{Me} - R_{Ox}) \\ = \left(1 - \frac{(\alpha/B) \left(\frac{P}{P_0} \right)^n G(p)}{1 + (\alpha/B) \left(\frac{P}{P_0} \right)^n G(p)} \right) \quad (3)$$

ここで $f(p)$ は規格化されたスパッタリング速度を示すと共に(3)式の右辺は $(1 - N/N_T)$ と等しいのでターゲット上の活性点の活性気体による未占有率をも示してい

る。

もし限界圧 P_0 が i 種類存在する場合には, $P_{01}, P_{02}, \dots, P_{0i}$ の各々について(3)式を作り, それらを b_{i-1} を係数に線型結合をとると(4)式となる。ここで b_{i-1} は $f(p)_{\max}$ (最大プラトー領域の $f(p)$ 値) と i 番目のプラトー領域での $f(p)_i$ との比を意味する。

$$f(p) = (1 - \sum_{i=1}^i b_{i-1}) \left(1 - \frac{x_1 \left(\frac{p}{P_{01}} \right)^{n_1} G(p)}{1 + x_1 \left(\frac{p}{P_{01}} \right)^{n_1} G(p)} \right) \\ + \sum_{i=1}^i b_{i-1} \left(1 - \frac{x_1 \left(\frac{p}{P_{0i}} \right)^{n_i} G(p)}{1 + x_1 \left(\frac{p}{P_{0i}} \right)^{n_i} G(p)} \right) \quad (4)$$

Fig. 7 Depth profile of sputtered film prepared at $P_{N_2} = 1 \times 10^{-6}$ Torr as a function of argon ion etching time.

Fig. 8 Depth profile of sputtered film prepared at $P_{N_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr as a function of argon ion etching time.

Fig. 9 AES peak height of the sputtered films formed at various pressures of nitrogen.

Fig. 10 Calculated and experimental $f(p)$ curves as a function of partial pressure of oxygen and nitrogen.

ここで $\alpha/B = x$ $b_0 = 0$

一般にスパッタリング速度は析出速度と直接的に結びつけられないが、析出膜からの再放出係数 (re-emission Coefficient) は活性気体の全圧力範囲にわたって一定と仮定できる²⁹⁾ので、 $f(p)$ はスパッタリング速度の代りに析出速度を用いて計算することができる。故に $f(p)$ は規格化された析出速度でもある。

上述の数値解析法により求めた結果を実験値とともに

Fig. 10 に示す。

この計算では $G(p)$ の値として気体分子運動論から予想されるごとく酸素に対して $7.26 \times 10^{20} P$ 、窒素に対し $7.76 \times 10^{20} P$ (25°C) を用いた。 x, P_0, n の値は Deming の最小二乗法³⁰⁾により実験値を用いて計算機で算出した。各数値の収束率は 0.5% 以下にした。 **Fig. 10** で明らかにように計算値 x, P_0, n を用いて描いた計算曲線は実験値と良く一致している。なお図中の数値は計算機の

Table 2 Standard free energy change of formation of several chemical compounds at 25°C and 500°C.

Sputtering System	Reaction	ΔG° (kcal/mole)		P_0 (Torr)	n	n'
		at 25°C	at 500°C			
Ti-O ₂	Ti + O ₂ = TiO ₂ (s) (s)	-206.01	-186.2	6.68×10^{-6}	3.16	2
Mo-O ₂	Mo + O ₂ = MoO ₂ (s) (s)	-127.3	-97.4	8.34×10^{-5}	5.55	3.5
Fe-O ₂	Fe + $\frac{1}{2}$ O ₂ = FeO (s) (s)	-57.6	-50.5	2.44×10^{-4}	7.02	4
Ti-N ₂	Ti + $\frac{1}{2}$ N ₂ = TiN (s) (s)	-73.9	-63.2	$P_{01} = 8.77 \times 10^{-6}$ $P_{02} = 1.01 \times 10^{-4}$	$n_1 = 25.1$ $n_2 = 2.03$	— 1.5
Fe-N ₂	4Fe + $\frac{1}{2}$ N ₂ = Fe ₄ N (s) (s)	+0.962	+19.0	5.38×10^{-4}	4.27	2.5
Mo-N ₂	2Mo + $\frac{1}{2}$ N ₂ = Mo ₂ N (s) (s)	-12.0	+5.2	1.39×10^{-3}	2.32	1.5

(s) : solid

打ち出した結果をそのまま記入したものである。算出した限界圧 P_0 は $f(p)$ が急激に低下しはじめる活性気体分圧に良く対応している。チタン-窒素系の場合は析出速度が二段に低下するが、限界分圧に P_{01} , P_{02} を用いることにより実験結果に良く対応した $f(p)$ 曲線を作ることができた。さらに限界圧が二つ存在することはターゲット上に二種の安定化合物が形成されることを示唆するものである。 $f(p)$ の計算機シミュレーションによると $f(p)$ 曲線へ影響を及ぼす n の値を有意の差で区別できるのは $n > 5$ までであり、 $n > 5$ では区別することがかなりむずかしい¹⁰⁾。したがってチタン-窒素系における $n_1 = 25.1$ という数値は実験値の誤差などを考慮すると n' と対応づけて考察することは、このままでは無意味であるが一応、計算結果なのでそのまま示した。

3.4 反応気体についての比較

析出速度が急激に低下する限界分圧 P_0 が各系で異なり、また Ti-N₂ 系で二つ存在するのはターゲット上に形成される酸化物、窒化物の安定性すなわち生成自由エネルギーの ΔG° 大きさに関係づけられるものと推察される。Table 2 に各系（比較のために、Mo, Fe 系についても示した）の P_0 , n , n' および 25°C, 500°C (正確なターゲット表面温度はわからない) での第一酸化物、窒化物の $\Delta G^{\circ 31)}$ を示した。酸化物については P_0 と ΔG° と良く対応しており ΔG° が小さく、すなわち化合物が安定となるほど P_0 も小さい値となっている。窒化物の方は ΔG° の正確なデータ不足のため明確ではないがだいたい対応はしている。また n'' は 4 ~ 1 ぐらいの範囲にあり化学反応についての一般常識からみて妥当な値であろう。

4. ま と め

種々の P_{02} , P_{N2} でチタンの反応性スパッタリングを行ない膜の析出速度、比抵抗、結晶構造、化学組成などがどのような影響を受けるかを調べた。

- (1) 反応気体が酸素、窒素どちらの場合でも析出速度はある限界活性気体分圧から急激に低下し、特に Ti-N₂ 系では限界分圧が二種類存在した。
- (2) 膜の結晶構造に P_{02} , P_{N2} が多大な影響を及ぼした。
- (3) Ti-N₂ 系については膜中に取り込まれた窒素原子は、ほぼ均一に分布していた。

本研究における数値計算には北海道大学大型計算センター、FACOM 230-60 を使用したことを付記する。

〔文 献〕

- 1) L. Holland, G. Siddall: *Vacuum* **3** (1953)

- 245.
- 2) N. Schwartz: *Trans. 10th Nat. Vac. Sym.* (1963) p. 325.
- 3) L. Holland, G. Siddall: *Vacuum* **3** (1953) 375.
- 4) W. D. Westwood, N. Waterhouse: *J. appl. Phys.* **42** (1971) 2946.
- 5) 阿部哲也, 花坂孝雄, 山科俊郎: *真空* **15** (1972) 15.
- 6) D. Gerstenberg, C. J. Calbick: *J. appl. Phys.* **35** (1964) 402.
- 7) 中村達, 後藤俊成, 山中惣之助: *応用物理* : **42** (1973) 491.
- 8) D. Gerstenberg: *Ann. Phys.* **11** (1963) 354.
- 9) D. J. Willmott: *J. appl. Phys.* **43** (1972) 4865.
- 10) T. Abe, T. Yamashina: *Thin Solid Films.* **30** (1975) 19.
- 11) F. M. Smits: *Bell Syst. Tech. J.* **37** (1958) 711.
- 12) L. B. Valdes: *Proc. I. R. E.* **42** (1954) 420.
- 13) N. Laegreid, G. K. Wehner: *J. appl. Phys.* **32** (1961) 365.
- 14) 篠田軍治: *応用物理* **43** (1974) 310.
- 15) C. C. Chang: *Surface Sci.* **25** (1971) 53.
- 16) 日本金属学会編: *金属データブック* (丸善, 1974).
- 17) F. M. d'Heurle: *Trans. Met. Soc. AIME* **236** (1966) 321.
- 18) M. Cantagrel, M. Marchal: *J. Mate. Sci.* **8** (1973) 1711.
- 19) J. Heller: *Thin Solid Films* **17** (1973) 63.
- 20) L. Holland: *Vacuum Deposition of Thin Films* (Chapman and Hall, London, 1961).
- 21) E. J. Hollands, D. S. Campbell: *Proc. 4th Internl. Vac. Cong.* (1968) p. 554.
- 22) A. Benninghoven: *Surface Sci.* **28** (1971) 541.
- 23) A. Benninghoven: *Surface Sci.* **35** (1973) 427.
- 24) A. Benninghoven, A. Müller: *Surface Sci.* **39** (1973) 416.
- 25) A. Benninghoven, L. Wiedmann: *Surface Sci.* **41** (1974) 483.
- 26) H. Eyring: *絶対反応速度論* (上, 下) (長谷川, 平井, 後藤共訳, 吉岡書店, 1965).
- 27) Ref. (26) (下) p. 488.
- 28) N. O. Smith: *化学熱力学* (大竹, 寺西共訳, 東京化学同人, 1975) p. 104.
- 29) R. E. Jones, C. L. Standley, L. I. Maissel: *J. appl. Phys.* **38** (1967) 4656.
- 30) 本間仁, 春日屋伸昌: *次元解析・最小 2 乗法と実験式* (コロナ社, 1967) p. 255.
- 31) O. Kubaschewski, E. L. I. Evans, C. B. Alcock: *金属熱化学* (丹羽, 横川, 中村共訳, 産業図書, 1968).