Ti-N 薄膜のガス放出特性(Ⅲ)*

斉藤 一也**・尾上 公正**・稲吉 さかえ**・塚原 園子**

(受付1990年11月30日, 掲載決定1991年3月2日)

Outgassing Properties of Ti-N Thin Films (III)

Kazuya SAITO, Kosei ONOE,
Sakae INAYOSHI and Sonoko TSUKAHARA

(Institute for Super Materials, ULVAC JAPAN Ltd., 5-9-7, Tohkohdai, Tsukuba, Ibaraki)

(Received November 30, 1990, Accepted March 2, 1991)

1. はじめに

真空内壁からのガス放出を低減するために様々な試みがなされているが, その一つとして Ti-N 成膜処理¹⁾がある. しかし, 一般的に薄膜の構造・表面状態などの膜質は成膜の方法や条件によって大きく異なる. 筆者らは Ti-N 成膜条件(膜質)と放出ガス特性とを対応付けようと試み, 成膜中に基板に印加する電圧(バイアス電圧)によるガス放出量への影響をすでに報告した^{2,3)}. 今回は, 測定試料への吸着条件を一定にすることで測定値の再現性を増し, また, 成膜中のバイアス電圧と圧力の組合せとガス放出特性の関係を調べたので, その結果について報告する.

2. 測定装置

ガス放出量の測定に使用した TDS (昇温脱離) 装置は概略図 (Fig. 1) に示すように試料の仕込み・取り出し用の準備室と測定室の 2 室構成にした. 準備室は特定雰囲気中で試料に吸着を行えるようにガス導入系を備えている.

測定室には B-A ゲージと質量分析計 (日本真空技術(株)製 QMS-150) を取り付け, クライオポンプとチタンゲッターポンプで排気し, 到達圧力は約 2×10^{-8} Pa である. オリフィス (コンダクタンス: 10 l/s; air) より試料側の真空槽容積は 2.6 l である. 本装置の測定限界

を圧力の測定誤差等から算出すると $< 2.4 \times 10^{-7} \text{ Pam}^3/\text{sm}^2$ となる. 試料加熱は赤外線加熱炉を用い, 試料温度測定は磁力により上下動する石英棒 (一部に Ni 板を取り付けた) の先端に熱電対の接点を取り付けたものを試料に押しつけて行った. この方式により試料温度 900°C において $\pm 10^\circ\text{C}$ の範囲に入ることを確認してある. 測定時には放出ガスを質量分析計で測定するが, 測定データの取り込みには質量分析計制御ソフト (加熱分析: 日本真空技術(株)製) を使用した.

3. 測定方法

試料表面に吸着するガス量は試料の置かれていた雰囲気大きく影響されるので, 測定前の初期状態揃えるために次の一連の操作を行った. 一度測定室で 450°C , 1

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for outgassing measurement.

* 平成 2 10 月 25 日 第 31 回真空に関する連合講演会で講演 (25P-26)

** 日本真空技術(株)超材料研究所 (つくば市東光台 5-9-7)

Table 1 Parameters of TiN film preparation and ion current summation of outgassing measurement

Sample name	Bias voltage (V)	N ₂ pressure (Pa)	Summation of measured ion current ($\times 10^{-7}$ A·s)			
			m/e			
			2	18	28	44
A	0	0.16	6.8	45.6	16.1	6.3
B	0	0.26	12.3	86.0	17.3	9.7
C	-100	0.16	5.4	27.7	11.9	6.5
D	-100	0.26	4.7	32.2	13.0	7.2
SUS304	—	—	29.6	162.5	58.8	43.3

時間の脱ガスを行った後、準備室に戻して室温で相対温度30%の大気（700 Torr）に10分間暴露し、その後準備室で30分間排気してから試料を再度測定室に搬送した。測定室で1時間放置後、測定を開始した。測定は昇温速度2.5°C/sで450°Cまで昇温後その温度で20分間保持し、その間に放出されるガスを質量分析計で計測した。

試料間のガス放出量の比較をする方法としては、得られた各質量数（ $m/e=2, 18, 28, 44$ ）のイオン電流値を一定時間分積算し、ガス放出の総量に対応する値として扱った。積算した時間範囲は測定開始から450°C一定になって5分後まで（測定開始から480秒）とした。

作製したTi-N膜の微視的な表面の凹凸を調べるためにAFM（原子間力顕微鏡）により試料B、C及び基板のステンレス鋼を観察した。

4. 測定試料

基板にはステンレス（SUS304, 45 mm×45 mm×0.5 mm）の表面を#600バフ研磨したものを用い、これにHCD-ARE法（ホロカソード蒸発源を用いた反応性蒸着法）により成膜条件を変えてTi-N膜を生成させた。成膜前の基板処理はアセトンによる超音波洗浄（脱脂）真空中200°C、1時間の加熱、およびスパッタクリーニング（約100 Å エッチング）を行った。基板バイアス電圧（0, -20, -100, -300 V）と成膜時の窒素分圧（0.16, 0.26, Pa, 全圧も同時に変化）と膜厚（0.4, 0.85, 1.7 μm ）を変化させて成膜し、これらの試料の測定を行った。このうち代表的で膜厚が0.85 μm の4つの試料の作製条件を結果とあわせてTable 1に示した。また、これと比較するために同一研磨条件のステンレス基板のガス放出も測定した。

Fig. 2 Outgassing behaviors from (a) stainless steel: SUS304 and (b) sample C ($V_b = -100$ V).

5. 実験結果

Fig. 2(a)にSUS304ステンレス鋼基板、Fig. 2(b)にTi-N成膜試料のガス放出測定結果を示す。昇温中に測定されるガス種のうち最も大きいのは両者とも H_2O （ $m/e=18$ ）であるが、Ti-N被覆試料の方が全ての放出ガス量ははるかに少ない。昇温脱離スペクトルの形状を比較すると、Ti-N成膜試料ではSUS304基板に比べて H_2O （ $m/e=18$ ）のピークは高温側にシフトし、その他のガス種は低温側のピークがほとんど消えた。

試料A～Dとステンレス基板からの放出ガス総量に相当するイオン電流の積算値をTable 1に示した。バイアス電圧で比較すると、試料A, B（0 V）より試料C, D（-100 V）の方がガス放出量が少ない。また、成膜時の圧力（窒素分圧）で比較すると、バイアス電圧が0 Vの試料間では圧力が低いものが放出ガスが少なかった。一方、バイアス電圧が-100 Vの試料ではガス放出量は成膜時の圧力にほとんど依存しなかった。

Ti-N成膜処理試料中の最もガス放出量が少なかったものは試料C, Dであるが、これはステンレス基板の約1/5であった。つまり、今回の成膜条件の範囲ではバイアス電圧を大きくすることにより成膜時圧力が変わってもガス放出量の少ない膜が得られた。

ステンレス基板と試料B（ガス放出量最大）、試料C（ガス放出量最少）のAFM像を、それぞれFig. 3のa),

Fig. 3 Atomic force microscopy images of (a) substrate: SUS304, (b) sample B ($V_b=0$ V), and (c) sample C ($V_b=-100$ V).

b), c)に示す。この図は一边が $5000 \text{ \AA}$ の表面の凹凸を表わしているが、これから試料B、ステンレス基板、試料Cの順に微視的な面粗さが減少していることが分かる。これらの試料の表面粗さはSEM観察と触針式表面粗さ

計の測定によっても調べたが、これらの方法では試料間に差異は認められなかった。

基板と試料Bを比較すると、試料Bの方が表面が粗いがガス放出量は少ない。このことからTi-Nという物質自身の吸着量がステンレス(SUS304)に比べて少ないと考えられる。また、試料Bと試料Cの放出量の違いが生ずる理由の一つに表面粗さがあり、成膜時のバイアス電圧(基板に入射するイオンのエネルギー)を大きくすることでTi-N薄膜の表面粗さを抑えることが分かった。

7. ま と め

この紙面に測定結果を示していない条件範囲も含め、その中の最良な条件でTi-N成膜を行うことで#600バフ研磨仕上げステンレス基板の放出ガスを約1/5に低減化できることが分かった。また、以前の報告³⁾でTi-N膜が水素の拡散放出に対し効果が大であることを確認しており、今回の結果と合わせてTi-N成膜は吸着ガスの脱離放出及び固体内からの拡散放出の両面に於ての放出ガス低減化処理として有効であることが分かった。

謝辞

本研究を進めるにあたってはアルバックコーポレートセンター辻取締役役に有益な御討論を頂き深く感謝致します。

〔文 献〕

- 1) 藤田大介, 本間禎一: 真空, **30** (1987) 458.
- 2) 高 衛, 他: 真空, **32** (1989) 308.
- 3) 尾上公正, 他: 真空, **34** (1991) 掲載予定.