円筒マグネトロンスパッタ装置で成膜した 黒色のチタン薄膜の構造

金子 忠夫*・岩崎 貴志**・桜井美恵子*

(受理1996年3月25日, 掲載決定1996年7月6日)

Structural Features of Black Ti Films Prepared by Cylindrical Magnetron Sputtering

Tadao KANEKO*, Takashi IWASAKI** and Mieko SAKURAI*

*(Gunma College of Technology, 580 Toriba-cho, Maebashi-shi, Gunma 371)

** (Gunma College of Technology, Advanced Production Systems Engineering Course)

(Received March 25, 1996, Accepted July 6, 1996)

In preparation for the fabrication of porous thin-film TiO_2 semiconductors, the microstructure and morphology of titanium films deposited under higher Ar gas pressures than usual were observed. Black titanium films were deposited at a pressure of around 12 Pa on stainless steel wires and Cu thin plates, although glossy films were obtained at lower pressures. The black titanium films had a larger apparent thickness than the glossy films. Scanning electron microscopic observation of the films showed that the black films have an extremely porous structure, consisting of separated columns with periodic steps on the lateral surfaces. This morphology indicates that the nuclei formed on the substrate grow periodically to form steps due to the shadowing effect. The surface areas of the black films on the Cu thin plates varied with bias potential. A small negative bias was found to be effective for increasing the surface area of black titanium films. These results suggest that porous TiO_2 films can be prepared by applying a suitable oxidation process to the black titanium film which consists of separated columns.

1. ま え が き

円筒形のターゲットを用いる円筒マグネトロンスパッタ装置では、装置の構造上スパッタ粒子が基板に対し斜めに入射する割合が大きい。そのため、成膜時に斜影効果が強く表れ、隙間や空孔の多い構造の薄膜となりやすいのが特徴である¹⁾。この対策としてはバイアスパッタリングが有効であり、前報²⁾では破断面に明瞭なディンプルが観察されるほど緻密なチタン薄膜が得られることを指摘した。

一方、酸化チタンはn型半導体であり酸素センサ及

び湿度センサ³⁾などに用いられる。センサー用薄膜では表面の凹凸を利用して薄膜の表面積を増大させる場合があり、このような目的では積極的に斜影効果を利用することが考えられる。すなわち円筒マグネトロンスパッタ装置における斜影効果を最大限利用してチタン薄膜を成膜し、その後、酸化処理を施すことによって著しく表面積を増大させた酸化チタン薄膜を得るという2段階成膜法が可能であろう。

そこで本研究では、2段階成膜法の開発の第1段階として、斜影効果が著しく大きい高アルゴンガス圧下で得られるチタン薄膜の構造について観察することを目的とした。一般に高アルゴンガス圧下でスパッタ成膜すると不純物ガスが膜中に混入する。しかし、2段階成膜法では酸素ガスの混入は必ずしも問題ではなく、成膜後の酸

* 群馬工業高等専門学校 (〒371 群馬県前橋市鳥羽町580)

** 群馬工業高等専門学校専攻科生 (生産システム工学専攻)

化処理に利用できるかも知れない。さらに、窒素ガスなどは膜形成過程において成長しつつある結晶面に吸着してスパッタ粒子の拡散を抑制する効果を期待できる。そこで本実験では油回転ポンプのみで排気し、残留不純物ガスを成長しつつある結晶面へ吸着させることによってスパッタ粒子の拡散を抑制して膜構造を変化させることにした。

2. 実験方法

円筒マグネトロンスパッタ装置の構造を Fig. 1 に示す。本装置は陽極に正電圧を印加してスパッタするのが特徴である。ターゲットには工業用純チタン丸棒 (JIS H4650, 1 種, 長さ130 mm, 外径100 mm) を内径90 mm にくりぬいて使用した。油拡散ポンプは使用せず, 油回転ポンプのみで30分ほど排気してから成膜を開始した。放電電圧は一般的なスパッタ装置よりも低く220 V~260 V の範囲であり, 放電電圧を調整して放電電流を500 mA に維持した。ターゲット外周に設置した電磁

Fig. 1 A schematic representation of the sputtering apparatus.

コイルには2 A あるいは4 A 通電した。2 A 通電すると磁場の強さはターゲット中心軸上で 1.4×10^{-2} T であった。その他の成膜条件を以下に示す。

成膜条件1; 直径0.35 mm のステンレスワイヤを上下の巻取り装置間に張った。放電を開始した後15分間放置し, その後巻取り装置でステンレスワイヤを30 cm 巻取った。所定の成膜条件に再度調整して1時間成膜した。アルゴンガス圧力は5.6 Pa~20 Pa の範囲で変化させた。ステンレスワイヤはスパッタ装置本体と電氣的に絶縁した。

成膜条件2; 銅板 (幅7 mm, 長さ245 mm, 厚さ0.4 mm) を上部の巻取り装置に銅線で釣り下げ基板とした。アルゴンガス圧力は12 Pa とした。この場合基板は移動できないので放電開始から一時間で成膜を終了した。放電電流が500 mA に安定するまで放電電圧の調整を繰り返した。巻取り装置の真空外の一部に直流正電圧を印加して銅板の電位を変化させ, 同時に陽極-基板間の電位差をオシロスコープで観察した。

得られた被覆ステンレスワイヤ及び銅板をニップで切断し, 切断面付近の被膜表面及び破面をFE-SEM (日本電子, JSM-6301F) で観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 チタン膜の色調と膜構造

ステンレスワイヤは14 cm~20 cm の長さにわたり被覆されていた。アルゴンガス圧力の高い方が被覆長さは短い傾向が認められた。被覆部のほぼ中心付近における色調及びSEM写真から求めた見掛けの膜厚を Fig. 2 に示す。およそ12 Pa 付近のアルゴンガス圧力で得られた被膜は黒色で見掛けの膜厚も大きい。このような被膜は Fig. 3 に示すように著しく発達した柱状構造を示し, 柱

Fig. 2 Apparent film thickness as a function of Ar gas pressure.

Fig. 3 Growth morphology of black titanium films deposited at a pressure of 12 Pa: a) surface and b) cross-sectional microstructures.

Fig. 4 Growth morphology of gray titanium films deposited at a pressure of 10 Pa: a) surface and b) cross-sectional microstructures.

状結晶の側面には周期的な凹凸が認められる。しかも基板に接した部分を除けば柱状結晶同士はまったく独立している。スパッタ膜の内部構造モデル⁴⁾によれば隙間の多い柱状構造は Zone I 構造であるので、Zone I 構造よりも斜影効果の影響が強く表れた特異な構造が発達したものと考えられる。10 Pa の場合には灰色の色調を示した。この灰色膜の SEM 写真を Fig. 4 に示す。さらに低くすると銀白色の光沢のある被膜が得られた。アルゴンガス圧力の高い16 Pa では灰色の被膜であった。したがって前述の特異な構造が発達するアルゴンガス圧力の範囲は狭く、その両側に灰色の被膜を形成する領域が存在することがわかった。20 Pa まで圧力を高くすると黒色の被膜が得られた。この膜は微粒子が堆積したような著しく隙間の多い構造であり、ガーゼでこすると剝離してガーゼに附着した。

本実験では油回転ポンプのみで排気しているので酸化物が形成していることが考えられる。そこで、基板にテフロンシールテープを用い、成膜条件 1 と同様に成膜して X 線回折測定を行った。結果を Fig. 5 に示す。5.6

Pa での膜は銀白色であった。下地のテフロンからの回折線の他に α チタンの 010, 002 及び 011 の回折線が認められる。一方、12 Pa での被膜は黒色であり、幅広い 011 回折線しか観察されない。しかし酸化チタンと同定できる回折線はないので主に α チタンの結晶粒から成る膜であろう。黒色チタン膜では 002 の回折線が全く観察されないので銀白色のチタン膜とは配向性が異なるが、結晶粒の隙間に光が入りこんでほとんど吸収されるため黒く見えるのではないかと考えている。

膜形成初期から Fig. 3 と同様な特異な構造を示す薄膜が成長するか確認するため、成膜条件 1 と同様な手順で 3 分間成膜した。この際ブリスパッタを充分行い、アルゴンガス圧力は 12 Pa とした。得られた被膜の SEM 写真を Fig. 6 に示す。Fig. 3 と類似な構造であり、しかも著しく微細な柱状結晶から構成されていることがわかる。チタン膜がこのような特異な構造を示すのは、高融点金属であるので基板に到達したスパッタ粒子の表面拡散が少なく斜影効果の影響が強く表れるからであろう。試みに純アルミニウム膜をチタン膜と同様に 12 Pa

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of glossy and black films deposited on Teflon substrates.

Fig. 6 Growth morphology at the initial stage of deposition. Deposition time; 180 sec.

で一時間成膜して観察したところ白色の被膜が得られた。膜表面には柱状結晶の先端部が四角錐状に成長しているのが認められ、さらに破断面を詳細に観察すると柱状結晶の側面に黒色のチタン膜に類似した周期的な凹凸が観察された。

3.2 イオン衝撃の影響

被覆銅板でも被覆部の中心付近に黒色のチタン膜が堆積した。堆積場所によって色調の違いが明瞭に認められ

Fig. 7 Sketches of the regions in which the black titanium films were formed.

るので、その様子をスケッチした。陽極一基板間の電位差順に整理して Fig. 7 に示す。スケッチ図の右上に電位差の波形を示した。スパッタ電源が定電圧化されていないため、陽極一基板間電位は変動している。(1)はコイルに2A 通電して基板を絶縁し、(2)はバイアス電源電圧をやや高くして基板からアースに数 mA 電流が流れるように調整したものである。負バイアスの大きさによって黒色膜が堆積する領域が変化し、 $-10\text{ V} \sim -30\text{ V}$ の電位差波形を示した(4)の場合が黒色膜の堆積した領域が最も広い。Fig. 7 内に示した a, b, c, d 部の SEM 写真を Fig. 8 に示す。b は黒色膜で2層構造を示し、c は光沢部で明瞭な Zone I 構造が見られる。

Fig. 7 に示したようにいずれの条件においても黒色膜が堆積する領域は、銅板の外周の方が広く中心部で狭くなっている。銅板をターゲットの中心軸から15 mm ず

Fig. 8 Growth morphology of titanium films at positions a, b, c and d in Fig. 7.

らして設置し同様に成膜しても、銅板の外周の方が広がった。また、テフロンシールテープ（幅13 mm）を用いても同様であった。したがって、ターゲットと基板との位置関係よりもむしろ基板の大きさ・形によって黒色膜の堆積する領域が左右されるといえる。銅板周囲に形成される暗部は、かすかにではあるが Fig. 9 に示すような形状に観察されることから、基板周囲の不均一電界によるイオンシースの厚さの違いが黒色膜の堆積する領域に影響をおよぼしているのであろう。

3.3 薄膜表面の結晶成長形態

Fig. 7 に示した e 部の被膜表面の SEM 写真を Fig. 10 に示す。柱状結晶の先端を上部から観察すると結晶の先端は四角錐状に成長しているのが認められる。四角錐の大きさはおおよそ100 nm 以下であり、著しく柱状結晶の密度が大きいことがわかる。結晶の先端部が平面で構成されていることは、ガス中蒸発法で作った金属微粒子の外形が多角形となる⁵⁾ことと類似している。また、このような結晶成長形態は低真空領域で成膜した ZnO : Al スパッタ膜でも観察されている⁶⁾。本実験は高アルゴンガス圧下での成膜であり、スパッタ粒子は基板に到達するまでにアルゴンガス原子と衝突を繰り返し運動エネ

Fig. 9 A plan view of the sheath around a plane substrate.

ルギをほとんど失って基板に到達する。したがって、ガス中蒸発法における残留ガスが少ない場合に近い条件で成膜したといえる。黒色膜の柱状結晶は、先端部分がファセットと考えられる平坦部で構成される場合が観察されたことから、欠陥の多い一個の単結晶かあるいはいくつかの結晶粒から構成されているのであろう。

これらの考察と Fig. 3 の上部構造と Fig. 6 における構造が類似していることから、柱状結晶の先端の形状は

Fig. 10 Surface of titanium film at position e shown in Fig. 7.

成膜初期に形成される微結晶の外形と相似的であると考えられる。

3.4 柱状結晶側面における周期的な凹凸の形成理由

成膜初期に形成された多角錐の微結晶が拡大成長すると、微結晶の根元に直接到達するスパッタ粒子は、入射角度が減少するにつれて減少する。多角錐の微結晶が相似的に拡大するためには先端に到達した粒子が表面で拡散し微結晶の根元に補給されることが必要である。ある限度以上に成長すると直接スパッタ粒子が到達しなくなることで表面拡散による補給経路が長くなることにより根元部分の成長が停止する。この時、隣の結晶とはまだ合体していない。根元から離れた部分はそのまま相似的な成長を継続していることから段差が形成される。このようなサイクルを繰り返すことによって周期的な凹凸となると考えられる。したがって、成膜初期の島状構

造の形成とその後の斜影効果及び表面拡散の程度が周期的な凹凸の形成に大きく影響していると推測される。本実験で観察された Zone I 構造の膜は、微結晶が相似的に拡大していくと隣の微結晶とぶつかり結晶粒界となったものと考えられる。

4. あとがき

円筒マグネトロンスパッタ装置で成膜したチタン膜は、12 Pa 程度の高アルゴンガス圧下で成膜すると特異な内部構造を示す黒色膜であった。このような構造となるのは斜影効果の影響と考えられる。黒色のチタン膜は柱状結晶粒間に隙間があることから、膜の表面積が著しく大きいといえる。

本実験の結果は、酸化チタン膜の2段階成膜法の開発において第1段階の目標を満足するものといえる。第2段階に進み、黒色チタン膜の酸化方法の検討と得られる酸化チタン膜の構造について今後調べる予定である。

〔文 献〕

- 1) J. A. Thornton: Z. Metallkde **75** (1984) 847-854.
- 2) 金子忠夫, 桜井美恵子, 入野修: 真空 **38** (1995) 702-707.
- 3) A. Bianco, G. Montesperelli and E. Traversa: Sensors and Actuators B, **19** (1994) 525-528.
- 4) J. A. Thornton: in *Deposition technologies for films and coatings*, (Noyes Publications, New Jersey, 1982), Chap. 5, p 214.
- 5) 日本金属学会編: 薄膜・微粒子の構造と物性 (1974, 丸善) 372.
- 6) 鈴木晶雄, 松下辰彦, 坂本吉亮, 和田直己, 奥田昌宏: 真空 **38** (1995) 832.