イオンビーム照射法および高周波スパッタリング法によって 作製した窒化チタン薄膜の表面構造*

関 敬烈**・笠原 章**・吉原 一紘**
ホフマン シーグフリード**・志水 隆一***

(受理1996年11月30日, 掲載決定1997年3月1日)

Surface Structure of Titanium Nitride Prepared by Ion Beam
Irradiation and RF Sputtering Processes

Kyung-youl MIN, Akira KASAHARA, Kazuhiro YOSHIHARA
Siegfried HOFMANN and Ryuichi SHIMIZU

** (National Research Institute for Metals, 1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki)

*** (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita, Osaka)

(Received November 30, 1996, Accepted March 1, 1997)

1. はじめに

窒化チタン薄膜はその優れた機械的, 電気的特性により様々な面で広く応用されている。しかし, この様な活発な工業的な応用にもかかわらず, その膜の形成原理については, まだ未知の所が多い。今まで我々は, 超高真空中で薄膜を作製しながらその薄膜の成長過程を調べるために, 反射高速電子回折 (RHEED) イオン散乱分光 (ISS) が備えた装置を開発し, 研究を行ってきた¹⁾。本研究では上記の実験装置を用い, イオンビーム照射法におけるイオンのドーズ量変化に伴う薄膜の表面構造について調べ, その結果を検討した。また, 実際の薄膜製作に広く応用されている高周波スパッタリング法を用い, 成膜時に窒素とアルゴンガスの両方を取り入れることにより混合ガスの比率を変え, 作製される薄膜の表面構造の変化との相関性を調べた。

2. 実 験

2.1 イオンビーム照射法

実験はまず, Si(001)基板上に電子線衝撃型蒸着源に

よって厚さ約50 nmのチタン膜を予め蒸着し, その上に3 keVの窒素イオンビームを照射しながら表面の結晶性の変化をRHEEDを用いて観察した。イオンビームの直径は2 mm, 密度は $2 \times 10^{13} \text{ N}_2^+ \text{ ions/cm}^2 \cdot \text{sec}$ であった。装置のベース圧力は $1.3 \times 10^{-7} \text{ Pa}$, イオンビーム照射時の圧力は約 $2.7 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ であった。

2.2 高周波スパッタリング法

実験には高純度のアルゴンガス (99.99%) 及び窒素ガス (99.995%) を用い, アルゴンガスの供給量を固定して窒素ガスの供給量を変えることにより, 二つの混合ガス比率を変化させ, チタンをSi(111)基板上に蒸着する際の吸着窒素の量を変えた。なお, 用いたチタンターゲットの純度は99.99%である。成膜室のベース圧力は約 $1.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ であり, 成膜中のガス圧力は $5.3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ に固定した。チタンターゲットから基板までの距離を50 mmとし, 窒素とアルゴン混合ガスの比率を変えながら2時間で成膜した。

3. 実験結果及び考察

3.1 イオンビーム照射法

Fig. 1のRHEEDパターンはイオンビーム照射法によって作製した窒化チタン薄膜の窒素イオンビーム照射時間に伴う表面結晶配向の変化を示す。図から分かるよ

* 平成8年11月1日 第37回真空に関する連合講演会で講演

** 金属材料技術研究所 (〒305 つくば市千現 1-2-1)

*** 大阪大学工学部 (〒565 吹田市山田丘 2-1)

Fig. 1 The change of surface structures by nitrogen ion beam irradiation. RHEED patterns indicate the structures of (a) before irradiation, (b) ca. 3×10^{15} N_2^+ ions/cm², (c) ca. 5×10^{15} N_2^+ ions/cm², (d) ca. 3×10^{16} N_2^+ ions/cm², (e) ca. 1×10^{17} N_2^+ ions/cm².

うに、初期段階では(110)優先配向の窒化チタンパターンを示すが、イオンビーム照射を続けると(110)優先配向は弱くなって、(100)優先配向のパターンが強くなる。図では窒化チタンのパターン以外に、周辺部分にリングパターンが見えるが、これは RHEED 電子ビームが斜め照射され、イオンビームが当たっていない部分からのチタンパターンが出現するためである。

一般的に、反応性スパッタリング法やイオンビーム支援蒸着法 (Ion Beam Assisted Deposition, IBAD) では、反応室に混入する窒素の量が蒸着されるチタンの量より大きくなると、作製される窒素チタン薄膜は(111)から(100)優先方向に変わる²⁾。これを説明するためには、まずチャンネルング効果というモデルが考えられる³⁾。このモデルによると、(100)配合の結晶構造が(100)配向よりその成長速度が速く、また(111)結晶構造が(100)より密であることから、あるエネルギーを持つ窒素を成長する薄膜に混入する際、(111)構造は破壊されやすく、結果的に(100)構造の方が残存する。しかし、このモデルが正しいとすれば(100)構造も(111)構造も成長するが、成長するにつれて(111)構造のみが破壊されて行くことになるが、我々の前回の実験結果では初期過程からその配向性が一つに決まって成長されていくことを確認している¹⁾。

次に考えられるモデルとしては、最近、Pelleg らが提

Fig. 2 The schematic diagram of the structures of titanium and titanium nitride. Tensile stress of deposited titanium nitride film is released by nitrogen beam irradiation.

案している全エネルギーモデルが挙げられる⁴⁾。このモデルによると、窒化チタン薄膜の優先配向は薄膜表面での表面エネルギーとひずみエネルギーとの相関関係によって決まる。即ち、薄膜の全エネルギー (W_{hkl}) は表面エネルギー (S_{hkl}) とひずみエネルギー (U_{hkl}) によって記述でき、表面エネルギーは表面で切断された場合の数によって $S_{111} > S_{110} > S_{100}$ のようになり、ひずみエネルギーは TiC の結果から計算して、 $U_{100} > U_{110} > U_{111}$ のようになっていることを見出している。

この関係から、(100)優先配向の場合はひずみエネルギーより表面エネルギーの方が主になり、逆に(111)優先配向の場合はひずみエネルギーが主になっているように考えられる。彼らのモデルの実験対応の説明では薄膜に加わるストレスは成膜時の高周波パワーの変化によるとして、高いパワーの時は(111)の優先配向が成長し、低い時は(100)配向になるとしている。なお、Je ら⁵⁾ら上記のモデルを実際に実験に適用して確認しているが、一般的に成膜時のパワーが変化すれば薄膜成長におけるスパッタ率の変化等複雑な現象が起こり、直接的に混入する窒素の量と蒸着するチタンの量との関係を結び付けにくい。

今回我々の結果から、照射される窒素イオンのドーズ量が増えるにつれて(110)優先配向から(100)優先配向に変わっていることにより、イオンドーズ量と表面結晶構造との相関性が分かる。これを説明するため、つぎのように上記の全エネルギーモデルを考えてみる。今回の結果では(111)優先配向の成長は確認できなかったが、これは膜成長の初期段階で形成された(111)配向が直ぐ(110)配向に変わったため、今回実験で用いた RHEED の測定では観測出来なかったと思われる。以下では、実験結果が示している(110)配向と(100)配向との比較で考

Fig. 3 The schematic illustration of structural change of titanium nitride film by nitrogen ion irradiation supposing the total energy is composed of surface and stress energies.

察する。

蒸着されたチタン薄膜は蒸着時の基板温度変化によってSi基板とチタンとの線膨張係数の違いにより張力歪みを示す。この様なチタン薄膜へ窒素イオンビームを照射し窒化チタンを形成すると、Fig. 2に示すようにチタン金属でのTi-Ti原子間距離より窒化チタンでのTi-Ti原子間距離がより大きいことから、窒素とチタンの結合が増えるにつれて最初に薄膜に存在していた張力歪みが緩和される。つまり、薄膜成長初期段階でのひずみエネルギーが主になっていた(110)優先配向の窒化チタン構造から表面エネルギーが主になる(100)優先配向に変わる。注入した窒素イオンとチタンとの強い結合による窒化チタン薄膜の成長についてはすでに報告した⁶⁾。

Fig. 3に照射されるイオンビームのドーズ量変化に伴う膜のストレス変化によって記述される窒化チタン薄膜の配向性変化を模式的に示す。

3.2 高周波スパッタリング法

Fig. 4に異なる窒素とアルゴン混合ガスの比率によって作製した窒化チタン薄膜のX線回折結果(a)及びXPS分析結果(b)を示す。X線回折結果は窒素ガスの比率により窒化チタン薄膜の結晶配向が(100)優先配向から(111)優先配向に変わるが、窒素ガスの比率が1より大きくなると再び(100)優先配向になることを示す。XPS結果から0.25及び2の比率では窒化チタン構造が

Fig. 4 The changes of structure and surface composition of titanium films by the concentration of mixing gases.

Fig. 5 The changes of friction coefficient and hardness of titanium nitride films by the concentration of mixing gases.

少ないことが分かる。特に0.5及び1の比率の場合を比べてみると、1の方が0.5の場合よりX線ピークの半幅幅から定性的に見積もった結晶粒大きさに起因する歪みが約30%減っていることが分かった。この結果は蒸着される薄膜において窒素とチタンの比率により窒素が多くなるとストレスが低くなるというFig. 3で示した結果と一致する。

Fig. 5は上記の条件で作製した薄膜の摩擦係数及び硬度変化を示す。窒化チタン構造が多く形成されている0.5の比率及び(111)優先配向になっている1の比率では、膜の結晶構造がより密であることから低い摩擦係数及び高い硬度を示していると思われる。

4. 結 言

今回我々は、イオンビーム照射法および高周波スパッタリング法によって作製した窒化チタン薄膜の表面構造について研究を行い、薄膜の表面エネルギーおよびひずみエネルギーによる全エネルギーモデルと薄膜の結晶配

向性との相関関係について考察した。また、高周波スパッタリング法によって作製した薄膜は(111)優先配向を示す方がより低い摩擦係数及び高い硬度を示していることが分かった。今回の研究では膜の厚さを調べなかったが、薄膜の実際的な応用のために、基板と膜の界面作用による摩擦係数及び硬度変化について研究を進める予定である。

〔文 献〕

- 1) 関 敬烈: Study on Surface Modification by Ion Beam Processing, 大阪大学工学部学位論文, 1995.
- 2) M. Satou, K. Fujii, M. Kiuchi and F. Fujimoto: Nucl. Instrum. & Methods **B39** (1989) 166.
- 3) M. Kiuchi, A. Chayahara, Y. Horino, K. Fujii, M. Satou, H. J. Kang, Y. W. Beag, Y. Kimura and R. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 2059.
- 4) J. Pelleg, L. Z. Zevin and S. Lungo: Thin Solid Films, **197** (1991) 117.
- 5) U. C. Oh and J. H. Je: J. Appl. Phys. **74** (1993) 1692.
- 6) K. Min, Y. Suzuki, R. Mitsuhashi, M. Inoue, R. Shimizu and S. Hofmann: Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) 221.