真空マイクロエレクトロニクス素子の陰極材料としての 窒化ニオブ薄膜の作製と評価*

後藤 康仁*¹・浦 利之*¹・長尾 昌善*¹
辻 博司*¹・石川 順三*¹

(受理1998年12月1日, 掲載決定1999年2月6日)

Properties of Niobium Nitride Thin Films As a Candidate for
Cathode Material of Vacuum Microelectronics Devices

Yasuhito GOTOH*¹, Toshiyuki URA*¹, Masayoshi NAGAO*¹,
Hiroshi TSUJI*¹ and Junzo ISHIKAWA*¹

(Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto University,
Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501)

(Received December 1, 1998, Accepted February 6, 1999)

We have prepared niobium nitride thin films by ion beam assisted deposition technique, and investigated the film properties from a viewpoint of cathode material for vacuum microelectronics. Substrate temperature and ion-atom arrival rate ratio were selected as deposition parameters. It was shown nitrogen composition was controlled by ion-atom arrival rate ratio and crystalline of mononitride or subnitride were formed in accordance with the nitrogen composition. Work function decreased with an increase in the nitrogen composition and endurance against the low energy argon ion bombardment improved with an increase in the nitrogen composition. The results would be summarized that the mononitride is the preferred composition.

1. はじめに

遷移金属の窒化物¹⁾は真空マイクロエレクトロニクスの陰極材料として適しているが, 合成に要する温度が1000°C以上と高いため, デバイス化の上で大きな問題となっている. 我々は低温で化合物薄膜を形成することのできるイオンビームアシスト蒸着法を用いて窒化ジルコニウムの薄膜を形成し, その膜物性の評価²⁾と電子放出特性の評価³⁾を行ってきた. その結果, 窒化ジルコニウム薄膜は比較的良好な電子放出特性を示すが, 窒素組成の上昇に伴い仕事関数が高くなり, 電流の安定性が低下することが明らかとなってきた. パルク材料で遷移金

属窒化物を比較した研究例を参考にすると, 窒化ニオブ(NbN)が比較的安定な電子放出を示している⁴⁾. そこで本研究では, イオンビームアシスト蒸着 (IBAD) 法により NbN 薄膜をシリコン (Si) 基板上に形成し, その膜物性を特に真空マイクロエレクトロニクスの陰極材料という観点から評価した.

2. 成膜装置及び成膜条件

成膜に用いた装置は窒化ジルコニウムの場合²⁾と同様である. 電子ビーム蒸発源により Nb を, 小型マイクロ波イオン源から窒素イオンを基板の法線に対してともに 22.5°の角度で入射させて成膜を行った. 成膜条件を Table 1 に示す. Si 基板は成膜前に有機洗浄とフッ酸による自然酸化膜の除去を行っている. 成膜パラメータとして基板温度 (以下 T_s) と基板上での N/Nb 到達比 (以

* 平成10年11月12日 第39回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 京都大学大学院工学研究科電子物性工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

Table 1 Condition of NbN_x film deposition

Term	Condition
Substrate	p-Si(100)
Ion energy	600 eV
Ion current density	7~35 $\mu\text{A cm}^{-2}$
Nb evaporation rate	1.8 nm min ⁻¹
Gas pressure during deposition	3×10^{-3} Pa
Substrate temperature (T_s)	300~600°C
N/Nb arrival rate ratio (ARR)	0.3~1.8
Nominal thickness	200 nm (for film property evaluation) 50 nm (for measurement of work function)

Fig. 1 Relation between nitrogen composition and arrival rate ratio.

下 ARR) を選び、いくつかの異なる T_s , ARR で成膜を行った。

3. 膜質の評価

3.1 窒素組成

窒素組成はラザフォード後方散乱法 (RBS) により評価した。窒素組成の ARR 依存性を **Fig. 1** に示す。図の中には異なる T_s で成膜したものが全て描かれており、点線が300°C、実線が500°C、破線が600°Cの傾向を示す目安の線である。Fig. 1 からわかるとおり、ARR が高くなるとそれに伴って窒素組成は高くなる。 $T_s=500^\circ\text{C}$ では ARR=0.3 の時、 $x=0.3$, ARR=1.8 の時、 $x=1.1$ となった。 T_s が高くなると若干窒素組成が低くなっている。高い T_s において窒素組成が低下するのは膜表面か

Fig. 2 Atomic density as a function of nitrogen composition.

ら窒素が再蒸発するためと考えている。

3.2 原子密度

原子密度はRBSにより得られた単位面積当たりの原子数を触針式表面粗さ計による形状膜厚で割って求めた。結果を **Fig. 2** に示す。原子密度は窒素組成の最も低い $x=0.2$ 程度の薄膜で $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $x=1.0$ 程度の薄膜で $8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 程度となり、窒素組成の高いものは原子密度が高いことが明らかとなった。バルクのNb, NbNの密度が $5.4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $9.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ であることを考えると、ともにバルクに対して約90%程度の原子密度を持つ薄膜であると考えられる。

3.3 結晶性

結晶性をX線回折 (XRD) により調べた結果を **Fig. 3** に示す。 T_s が400°C程度の場合はX線的にはアモルファスであったが500°C以上の場合については窒素組成に応じた結晶相からの回折線が見られた。すなわち、 $x=0.5$ 程度では $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ が、 $x=0.7$ 程度では $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_3$ が、そして $x=1.0$ 程度では $\delta'\text{-NbN}$ が形成されることが明らかとなった。

3.4 電気抵抗率

四探針法で薄膜の電気抵抗率を測定した。電気抵抗率の窒素組成依存性を **Fig. 4** に示す。 $x < 1.0$ では窒素組成の上昇に伴って電気抵抗率は緩やかに増大したが、 $x > 1.0$ では急激に高くなった。 $x=1.0$ 以下では T_s が上昇すると電気抵抗率がやや低下する傾向が見られた。バルクの値は文献によればNbが $12.5 \mu\Omega\text{cm}^5$, NbNは $40 \mu\Omega\text{cm}^{11}$ 上となっている。薄膜の電気抵抗率はいずれもバルクと比較して高くなっているが、窒素組成が高くなるに従って電気抵抗率が高くなるという傾向はバルクに類似している。

Fig. 3 Examples of x-ray diffraction patterns of the film deposited at $T_s = 500^\circ\text{C}$.

Fig. 4 Electric resistivity as a function of nitrogen composition.

3.5 仕事関数

仕事関数は振動容量方式のケルビン法により大気中で測定した。ただし、ケルビン法では基準電極の仕事関数との差（接触電位差）を測定しているため、ここでは基準電極に対する相対的な仕事関数について議論する。仕事関数の窒素組成依存性を Fig. 5 に示す。この図に示した結果は $T_s = 500^\circ\text{C}$ 程度で成膜したものである。Fig. 5 より、窒素組成が上昇するに伴って仕事関数は単調に低下している。バルクの NbN の仕事関数はバルクの Nb と比較してごくわずかであるが低いことが報告されている⁶⁾。今回の実験結果も定性的にはこの傾向と一致

Fig. 5 Work function as a function of nitrogen composition.

する。

3.6 イオン衝撃耐性

陰極においてはイオン衝撃耐性が重要な性質の一つである。これは放出された電子が残留ガスを電離し、その電離されたイオンが陰極に向かって突入するためである。真空マイクロエレクトロニクスの典型的な応用例であるフィールドエミッションディスプレイでは電子の最終加速電圧は400 V 程度であるため、本研究では400 eV の Ar^+ に対するイオン衝撃耐性を評価した。イオン衝撃耐性の評価はスパッタリング率ないしは一定のイオン照射に伴う膜厚の減少量を測定することで行なった。まず、薄膜に金属マスクを通して法線から 22.5° の角度で Ar^+ を照射して薄膜の一部分をスパッタした。スパッタされた部分とスパッタされなかった部分を RBS で分析し、Nb の原子数の変化を求めて Nb のスパッタリング率 (partial sputtering yield) Y_{Nb} を求めた。また、この Y_{Nb} と先に求めた膜の原子密度を考慮して、 10^{17} ions cm^{-2} の Ar^+ を照射した際にスパッタリングにより失われる膜厚 Δt を求めた。 Y_{Nb} , Δt の窒素組成依存性を Fig. 6(a), (b) にそれぞれ示す。その結果、 T_s に対する依存性は見られなかったが窒素組成の上昇とともに Y_{Nb} が低下した。また Δt についても同様の傾向が得られた。 Y_{Nb} は最も低いもので0.23であり、高いもので0.4程度であった。バルクの Nb のスパッタリング率が0.4程度⁷⁾であることを考えると、薄膜のスパッタリング率としては今回得られた値は十分低いものと考えている。

4. 考 察

膜物性の窒素組成依存性からどのような組成が望ましいかについて以下で議論する。まず、窒素組成の高いも

Fig. 6 Endurance against low-energy ion bombardment. (a) partial sputtering yield of Nb as a function of nitrogen composition, and (b) loss of the film thickness due to 10^{17} ion cm^{-2} argon ion bombardment.

の程仕事関数は低くなっている。仕事関数の低い材料からは低電圧で電子放出させることができるだけでなく、安定性についても良好な特性が得られる傾向がある^{3,8)}ことから、窒素組成の高いものほど安定な電子源形成には望ましい。また窒素組成の高い膜はイオン衝撃耐性も高いので寿命という観点からも望ましい。抵抗率は窒素組成が大きいものが若干高くなっているが、大きな差は見られない。但し、窒素組成が1を越えると急激に抵抗率が上昇するので、窒素過多にならないよう注意する必要がある。

なお、窒素組成によって結晶形が変化しているが、結晶形が変わっても、仕事関数やイオン衝撃耐性、抵抗率などの急激な変化は見られなかった。これは結晶相以外にもアモルファス状態の部分があるためと考えている。基板温度 T_s に対してはイオン衝撃耐性には大きな差は見られないが、仕事関数の基板温度依存性が見られなければ低温で形成した薄膜でも陰極として利用できる可能性がある。

以上のことを考慮すると、真空マイクロエレクトロニクス素子の陰極材料としては窒素組成 $x=1$ の NbN が適当であると考えられる。

5. 結 論

IBAD 法により比較的低温で NbN 薄膜を形成し、その膜物性と成膜条件の間の関係を調べた。その結果、窒素組成は ARR により、また結晶性は基板温度により制御することが可能であることが明らかとなった。窒素組成が大きくなるに従って仕事関数が低下し、スパッタリングに対する耐性も向上した。以上のことから、真空マ

イクロエレクトロニクス素子の陰極材料としては化学量論的組成の NbN が適当であることが明らかとなった。

謝辞

本研究の一部は文部省科学研究費補助金奨励研究(A) 09750016の援助を受けて行われました。薄膜の組成分析は本学原子核工学専攻の「イオンビーム分析実験装置」により行いました。原子核工学専攻の放射実験室の皆様には測定に関して多大のご助力を頂きました。ここに感謝します。

【文 献】

- 1) L. E. Toth: *Transition Metal Carbides and Nitrides*, (Academic Press, New York, 1971) p. 102.
- 2) 後藤康仁, 藤森敬和, 椎木 崇, 辻 博司, 石川順三: 真空, 40 (1997) 279.
- 3) M. Nagao, Y. Fujimori, Y. Gotoh, H. Tsuji and J. Ishikawa: *J. Vac. Sci. & Technol.*, **B16** (1998) 829.
- 4) M. Endo, H. Nakane and H. Adachi: *J. Vac. Sci. & Technol.*, **B14** (1996) 2114.
- 5) R. C. Weast and S. M. Selby Eds., *Handbook of Chemistry and Physics*, 48th Ed., (The Chemical Rubber Co., Cleveland, OH, 1967).
- 6) ヴェエスフォメニコ電子放出特性便覧, 日ソ通信社訳, (日ソ通信社, 和歌山, 1970).
- 7) M. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, S. Miyagawa, S. Morita, R. Shimizu and H. Tawara: *Energy dependence of the yields of ion-induced sputtering of monatomic solids*, Institute of Plasma Physics, Nagoya University, 1983.
- 8) Y. Gotoh, M. Nagao, M. Matsubara, K. Inoue, H. Tsuji and J. Ishikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) L1297.