反応性スパッタ法による高硬度窒化炭素膜 (CN_x) の作製*藤樫 勇気*¹・広畑 優子*¹・日野 友明*¹

(受理2000年11月22日, 掲載決定2001年2月3日)

Preparation of Hard CN_x Films by Reactive SputteringYuki TOGASHI*¹, Yuko HIROHATA*¹ and Tomoaki HINO*¹^{*1}(Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University,
Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo 060-8628)

(Received November 22, 2000, Accepted February 3, 2001)

Carbon nitride (CN_x) films have been prepared by an rf magnetron sputtering apparatus with a graphite target. As a discharge gas, N₂-Ar mixture gas was employed. In order to investigate an effect of ion bombardment on hardness of the films, the gas flow ratio of Ar to N₂, f_{Ar}/f_{N_2} , was changed from 0 to 2, and negative bias was applied to the substrate in the range from 0 to 100 V. The atomic composition of the films was analyzed by XPS and bonding states by FTIR and Raman spectroscopy. The ratio of N to C in the films, N/C, varied from 0.3 to 0.7. Knoop hardness of the films increased with the increases of f_{Ar}/f_{N_2} and negative voltage. The hardness increased with an increase of the ratio of tetrahedral C-N bond to total C-N bonds. The maximum hardness obtained was 94 GPa when the content of tetrahedral C-N bond was approximately 80%.

1. はじめに

β -C₃N₄はダイヤモンドに匹敵する硬度を持つと予測され^{1,2)}, 様々な方法を用いて窒化炭素膜 (CN_x) の合成及びその特性評価が行われている. CN_x膜は硬質で, 化学的に安定なため保護膜として利用されている. 近年, β -C₃N₄以外にもいくつかのC₃N₄の結晶構造が予測され, 3次元構造の化合物は非常に高い硬度を有するが, 平面構造のC₃N₄の硬度は低いと計算されている^{3,4)}. このことから, CN_x膜の硬度は組成によって単純に決まるのではなく, 構造に強く依存すると考えられる. また, CN_x膜は適度なイオン衝撃により硬質になることが知られているが^{5,6)}, イオン衝撃が膜の硬度や構造, 及び組成にどのような影響を与えるのか十分にわかっていない.

本研究では高周波反応性マグネトロンスパッタ法によ

り, 基板バイアス (V_{bias}) とガス組成(流量比, f_{Ar}/f_{N_2})を変化させてCN_x膜を作製した. 膜の組成 (N/C比), 硬度および構造を調べ, 特にイオン衝撃による構造の変化と硬度の関係について調べた.

2. 実験方法

CN_x膜の作製に用いた高周波マグネトロンスパッタ装置の概略図をFig. 1に示す. ターゲットをグラファイト, 基板をSiとし, 放電ガスとして窒素及びアルゴンの混合ガスを用いて反応性スパッタ法で膜を作製した. 全ガス流量を3 sccm, 全圧を5 Paと一定とし, ArとN₂の流量比 (f_{Ar}/f_{N_2})を0, 1, 2と変化させた. 高周波出力を300, 650 Wとした. 成膜中の基板バイアス (V_{bias})を0~70 Vに変化させた. 基板に入射するイオン束を試料電流から求めた. 例えば $V_s = -70$ V, 高周波出力300, 650 Wのときの試料電流は, それぞれ0.36, 1.0 mA/cm²であり, これから求めたイオン束は 2.3×10^{15} , 6.3×10^{15} ions/cm²・sとなる. 成膜中の基板温度 (T_s)は出力が300, 650 Wのとき, それぞれ400,

* 平成12年10月27日 第41回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 北海道大学工学研究科量子エネルギー工学専攻 (〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)

Fig. 1 Schematic diagram of an rf magnetron sputtering apparatus.

473 K であった。

CN_x 膜の組成 (N/C 比) を X 線光電子分光法 (XPS) により測定した。構造をフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) およびラマン分光法により評価した。スプー硬度を微小硬度計によって測定した。硬度測定には 900 ± 200 nm の膜厚の試料を用い、圧子の押し込み深さが膜厚の 1/5 程度になるように荷重を 1.5 ~ 25 g に変化させた。

3. 結果および考察

3.1 組成のガス流量比依存性

高周波出力が 650 W のときの組成 (N/C 比) の流量比 (f_{Ar}/f_{N2}) 依存性を Fig. 2 に示す。N/C 比は f_{Ar}/f_{N2} が大きくなると小さくなった。N/C 比は、プラズマから基板に入射する窒素 (イオン, 励起種, 中性粒子) の粒子束とターゲットから飛来する C および CN⁷⁾ の粒子束の比に依存する。 f_{Ar}/f_{N2} を大きくするとプラズマから入射する窒素と CN 粒子が少なくなるので, N/C 比が減少したものとみなせる。

負バイアスを印加しても N/C 比は大きく変化しなかった。イオン照射により, N が選択的にスパッタされることが報告されており⁸⁾, 負バイアスを増加させると N/C 比が減少すると予測される。本研究で用いているマグネトロンスパッタ装置の高周波プラズマ中のイオン種は, 窒素イオンとアルゴンイオンである。Fig. 2 において負バイアスの印加により N/C 比が大きく変化しなかった理由として, これらのイオンのエネルギーが 100 eV 以下と低かったため, N の選択スパッタがほとんど起こらないことが考えられる。また, マグネトロンスパッタ装置の高周波プラズマの電離率は $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 程度

Fig. 2 N/C ratio of CN_x films as a function of gas flow ratio (f_{Ar}/f_{N2}).

Fig. 3 Knoop hardness of CN_x films as a function of gas flow ratio (f_{Ar}/f_{N2}).

であり, 基板に入射するイオンよりも中性原子あるいは分子の数が圧倒的に大きいことも理由として考えられる。

3.2 硬度のガス流量比, 負バイアス依存性

高周波出力が 650 W のときのスプー硬度と f_{Ar}/f_{N2} の関係を Fig. 3 に示す。図中には硬度測定に用いた荷重を示している。これらのデータの中で硬度が 60 GPa を越える膜では, 密着性が悪かったため 100 nm 程度の応力緩和層を挟んで膜を堆積させた。応力緩和層として軟質な CN_x 膜 (<47 GPa) を用いた。基板に用いた Si の硬度は 16.5 ± 2.5 GPa であった。

f_{Ar}/f_{N2} が増加すると, N₂ のみで作製した膜よりも硬度が増加した。N₂ は C を化学スパッタするため⁷⁾, N₂ のみで成膜すると Ar のみの場合の 3 倍以上の堆積速度となる^{9,10)}。また, 本研究では基板に入射するイオン束は f_{Ar}/f_{N2} が変わっても大きく変化しなかった。従って, f_{Ar}/f_{N2} が増加すると堆積粒子当りのイオン数が相対的に増加し, 堆積膜に対するイオン衝撃効果が大きくなったと考えられる。

硬度は負バイアスを増加すると大きくなった。これは、プラズマから基板に入射するイオンのエネルギーが増加し、堆積膜に対するイオン衝撃効果が大きくなったためである。この硬度の増加は、イオン衝撃により軟質構造が失われるとともに、構造が変化したためと考えられる。

3.3 硬度の構造依存性

Fig. 4に、スペクトルの平滑化とベースライン補正を行った後のFTIR スペクトルを示す。ここで、高硬度CN_x膜のスペクトル(c)には応力緩和層の吸光度も含まれている。主なピークは2次元の構造に関連した1580 cm⁻¹付近のG band (C-N)と1370 cm⁻¹付近のD band (C-N)^{9,11,12}、および3次元の構造に関連するtetrahedral C-N (1050-1265 cm⁻¹)^{9,12,13}であり、その他のピークは非常に小さかった。硬度の低いCN_x膜(a)ではG band (C-N)のピークが明確に現れているが、硬質になると(b),(c)不明瞭になり、全体のピークが低波数側にシフトしている傾向にある。これは、tetrahedral C-Nが増加しているためと考えられる。この3次元の構造を定量的に評価するためには、ピーク分離をする必要があるが、ピーク位置が不明確なため困難であった。そこで、G, D band (C-N)の存在や位置を明確にするためラマンスペクトルを測定した。

Fig. 5にラマンスペクトル(1)とFTIR スペクトル(2)を示す。ラマンスペクトルはガウス関数を用いてG bandとD bandに分離することができた。ラマンスペクトルのG, D bandのピーク位置をFTIR スペクトルのG, D band (C-N)のピーク位置とし、ガウス関数によってFTIR スペクトルをG, D band (C-N)とtetrahedral C-Nに分離することを試みた。図中にそれぞれの分離ス

Fig. 4 FTIR spectra of CN_x films.

ペクトルを示す。軟質なCN_x膜(a)では3次元の構造の割合は小さいが、硬質な膜(b),(c)では大きいことが分った。

FTIR スペクトルのピーク分離により求めた3次元の構造(tetrahedral C-N)の割合とヌープ硬度の関係をFig. 6に示す。これらのデータの中で硬度が60 GPaを越えるCN_x膜の3次元の構造の割合は、応力緩和層も含んだ膜全体に対する割合である。この図では高周波出力300 W及び650 W, $f_{Ar}/f_{N2}=0\sim 2$, $V_{bias}=0\sim 70$ Vのとき作製した膜の3次元構造の割合に対する硬度をプロットしてある。N/C比を3つに分けてプロットしている。どのN/C比の場合でも、硬度は3次元構造の割合とともに増加した。このことから、硬度は3次元構造の割合に大きく依存していることが分る。

高周波出力が300 Wのとき、N/C比は0.5~0.7であり、 $f_{Ar}/f_{N2}=2$ 及び $V_{bias}=-70$ Vでも3次元構造の割合

Fig. 5 Raman spectra of CN_x films (1) and FTIR spectra of CN_x films (2).

Fig. 6 Relation between Knoop hardness and ratio of tetrahedral C-N bond to total bonds.

は高々40%であった。硬度は3次元構造の割合とともに増加したが、最大硬度は約40 GPaであった。高周波出力が650 Wの時のN/C比は0.3~0.5であり、 $f_{Ar}/f_{N_2}=2$ 及び $V_{bias}=-70$ Vの時、3次元構造の割合は約80%にもなった。この時の硬度は約100 GPaであった。この場合も硬度は3次元構造の割合とともに直線的に増加した。

これらの結果から、 f_{Ar}/f_{N_2} 及び V_{bias} に加えて、高周波出力が大きくなると相対的にイオン衝撃効果が強くなり、3次元構造が増加することが分った。イオン衝撃効果が小さいとN/C比は比較的大きいが3次元構造の割合は小さかった。逆にイオン衝撃を強くすると、N/C比は小さくなったが、3次元構造の割合が大きく増加した。以上の結果から、イオン衝撃効果を強くすると3次元構造の割合が大きくなり、硬度が増加することが分った。

4. ま と め

高周波マグネトロンスパッタ装置により CN_x 膜を作製し、硬度に及ぼすイオン衝撃効果を調べた。負バイア

スの増加及び N_2 に対するArの割合の増加により硬度が増加した。すなわち、硬度は入射するイオンエネルギーと堆積粒子当りのイオン数に依存する。また、出力を大きくした場合も、イオン衝撃効果が大きくなり硬度が増加した。このイオン衝撃効果が大きくなると、3次元構造の割合が大きくなり、これにより硬度が増加することが分った。

謝辞

ラマンスペクトルの測定にご協力頂いた北海道大学工学研究科の佐々木康氏に深く感謝致します。

〔文 献〕

- 1) A. Y. Liu and M. L. Cohen: SCIENCE, **245** (1989) 841.
- 2) A. Y. Liu and M. L. Cohen: Phys. Rev., B **41** (1990) 10 727.
- 3) D. M. Teter and R. J. Hemley: SCIENCE, **271** (1996) 53.
- 4) A. Y. Liu and R. M. Wentzcovitch: Phys. Rev., B **50** (1994) 10362.
- 5) Y. Taki, T. Kitagawa and O. Taki: Thin Solid Films, **304** (1997) 183.
- 6) D. Li, X. Chu, S.-C. Cheng, X.-W. Lin, V. P. Dravid and Y.-W. Chung: Appl. Phys. Lett., **67** (1995) 203.
- 7) P. Hammer and W. Gissler: Diam. Relat. Mater., **5** (1996) 1152.
- 8) S. S. Todorov, D. Marton, K. J. Boyd, A. H. Al-Bayati and J. W. Rabalais: J. Vac. Sci. Technol., A **12** (1994) 3192.
- 9) Y. Kusano, J. E. Evetts, R. E. Somekh and I. M. Hutchings: Thin Solid Films, **332** (1998) 56.
- 10) Y.-S. Jin, Y. Matsuda and H. Fujiyama: Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) 4544.
- 11) J. H. Kaufman, S. Metin and D. D. Saperstein: Phys. Rev., B **39** (1989) 13053.
- 12) Y. K. Yap, S. Kida, T. Aoyama, Y. Mori and T. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) L746.
- 13) M. R. Wixom: J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990) 1973.