研究開発用イオンミキシング装置の開発とそれを用いた窒素ガス支援イオンビームミキシング法による TiN 膜の作成

角谷 透*, 国部利寿*, 田籠邦彦*, 千田中哉*, 松浦正道*, 桜田勇蔵*

Development of Research-Scale Ion Mixing and Its Use in Preparation of TiN Films by N₂ Gas Assisted Ion Beam Mixing

Tooru SUMIYA*, Toshiju KUNIBE*, Kunihiko TAGOMORI*
Nakaya CHIDA*, Masamichi MATSUURA* and Yuzo SAKURADA*

A magnetic sector type ion mixing machine has been developed for surface modification research purposes. High current refractory-metal ion beams (e.g. Cr⁺: 0.82 mA) were obtained by modifying a conventional *Freeman* type ion source.

A gas assisted ion mixing method is proposed in which a Ti compound film can be formed from evaporated Ti molecules and a gas species ion beam in the same gas environment. This proposal has been verified by high rate TiN deposition using an N₂⁺ ion beam and N₂ gas flow, with the following results: (1) Crystallinity of the deposited TiN film changed from a preferential orientation of (111) to (200) with increasing N₂⁺ ion beam energy dose; (2) TiN films having a Vickers hardness of >2000 was formed by small current of N₂⁺ ion beam radiation; (3) the hardness and crystallinity of TiN films were closely related; and (4) this method may realize high-rate deposition of hard TiN films (≥20 Å/sec).

Key Words: Ion Mixing, TiN, Ion Mixing Machine, Gas Assisted Mixing, High Rate Deposition

1. 緒 言

数 10keV より数 100keV の高エネルギーイオンビームを利用したイオン注入法,あるいは真空蒸着を併用したイオンビームミキシング法は,新しい材料表面改質技術として注目され,近年その研究が盛んに行われるようになってきた。そこで我々は,半導体用質量分離型大電流イオン注入機をベースに,この分野の研究に必要な各種機能を備えた注入室を有するイオンミキシング装置の開発を行った。

他方,イオン注入あるいはイオンビームミキシングによる表面改質において,イオン打込みの際,注入室の残留ガス成分が,不純物として基板中に取り込まれることが知られている¹⁾。不純物量は,残留ガスの種類や分圧,基板や注入イオンの種類により異なるが,残留ガス圧 10⁻⁴ Pa(油拡散ポンプ排気)で, N₂⁺ イオンを 1×10¹⁸ ions/cm², Al 基板に注入した例では, 20 at %以上の O

の混入が報告されている²⁾。一方,従来のイオンビームミキシング法で TiN 膜を合成する場合, Ti を真空蒸着させつつ, N₂⁺ ビームを打込むのが一般的である^{3)~6)}。しかし,通常,イオンビーム電流量は,真空蒸着量に比べて小さく,成膜速度は,イオンビーム量により制約されている。そこで我々は, Ti 蒸着膜がゲッターポンプに利用されており, N₂, O₂, C₂H₂ などを強固に吸着する⁷⁾点に着目し,これらのガス雰囲気中で Ti を蒸発させつつ,同じガスのイオンあるいは Ti のイオンビームを用いてミキシングすることにより, TiN, TiO₂, TiC などの化合物膜を高速で成膜できるのではないだろうかと考えた。

本研究ではその可能性を検証するため, N₂ ガス中での N₂⁺ イオンビームミキシングにより TiN 膜合成を試みた。

2. イオンミキシング装置

本研究で開発した高電流イオンミキシング装置(ULVAC, KAX-1000 型)の概略を図 1 に, またその性能一覧を表 1 に示す。本装置の構成は, イオン源, 質量分析系, ビーム収束及び走査系, 注入室(エンドステーション), 真空排気系及びこれらの制御系よりなる。

* 日本真空技術㈱超材料研究所(〒300-26 茨城県つくば市東光台5-9-7)

Inst. for Super Materials, ULVAC Japan (9-7, Tohkodai 5-chome, Tsukuba-shi, Ibaraki 300-26)

** 日本真空技術㈱(〒253 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500) ULVAC Japan (2500, Hagizono, Chigasaki-shi, Kanagawa 253)

Fig. 1 Schematic diagram of the high current ion mixing machine KAX-1000.

Table 1 Specifications of KAX-1000.

item	performance
ion source	Freeman type
beam current	8.1mA (P ⁺), 5.0mA (N ⁺), 1.0mA (Cr ⁺)
accel. volt.	70kV max.
specimen dimention	150mm (dia.) × 70mm (lenght) max. 2 inches wafer × 2 or 4 inches wafer × 1
specimen heating	infrared lamp heater (3kW)
cooling	liquified nitrogen
temp. range	-186- +500°C
vias volt. to substrate	5kV max.
ion plating	HCD(Hollow Cathode Discharge) or EB(Electron Beam) source
evaporater	EB × 3 and Knudsen cell × 3
vacuum in process chamber	《 × 10 ⁻⁵ Pa (16 inches cryo pump)

2.1 イオン源

イオン源はフリーマン型で、最大引き出し電圧 70keV、ビーム電流は試料上で 2.4 mA (¹⁴N⁺ の場合) である。イオン源のガス供給は、それぞれ独立に制御可能な 4 系統のガスボンベ及びマスフローコントローラーによって行。表面改質の研究において、金属イオンの利用は必要不可欠である。このうち低融点金属イオンは、最高加熱温度 500℃ の固体蒸発源によって容易に得られる。Ta や Mo などの高融点金属イオンは、これらのハロゲン化物や、カルボニルなどの化合物を固体蒸発源中で加熱しても得ることはできるが、この方法では、ハロゲンなどが大量にイオン化され、必要とする金属イオンは少量しか得られない。そこで、本装置では、イオン源に特別な工夫を施すことにより、多量の金属イオンビームを得ることに成功した。即ち、放電ガスとして Ar を使い、イオン源アークチャンバー内のフィラメントまたはライナーをこれらの金属で構成し、フィラメントの自己加熱による蒸発や、Ar イオンのスパッタ作用により、これらの金属イオンを多量に発生できた。表 2 にこれま

Table 2 Gas and metal ion beam currents from the modified Freeman type ion source.

ion	beam current after analyz. magnet (μA)	beam current on the target (μA)
P ⁺	8,100	4,100
N ⁺	5,000	2,400
Cr ⁺	1,000	820
Ni ⁺	230	220
Mo ⁺	190	150
Ta ⁺	480	310
W ⁺	360	—

で得られたイオン種とビーム電流を示す。なおこれらのイオン源は 8 インチの拡散ポンプと油回転ポンプで排気されており、油回転ポンプはオイルフィルトレーション付のケミカル型を用いているので、長期に渡る腐食性ガスの使用も可能である。

2.2 質量分析系

研究開発用イオンミキシング装置としては、純粋なイオンビームを得るための質量分析系は必要不可欠なものである。本装置では 90° 磁場偏向型の質量分析系を備えており、その分析能力は 8.5 MeV・AMU で、イオンエネルギー 70 keV のイオン種の場合、質量 120 AMU ま

で分析可能である。

2.3 ビーム収束及び走査系

従来の半導体用高電流イオン注入機の場合、イオンビームの密度が高く、その空間電荷でビームが広がり易く静電的にビームを偏向させるのが困難である。この理由により、通常、ビームは走査させずに、被注入物（ターゲット）を左右、上下 2 方向に運動させて、基板に均一にイオン注入する方式を採用している。しかしこの方式では、駆動機構が複雑となり、種々のテストのため基板ホルダー周辺の改造を頻繁に行うことが予想される研究開発用装置としては、極めて使いづらいものになる。そこで本装置では、イオンビームを一方向に走査させ、更に基板を回転させることにより均一性を得る方式を採用した。この目的で、本装置にはイオンビームを収束・整

Fig. 2 Schematic diagram of the process chamber.

形するためのトリプレット型磁気四重極子と、上下方向にビームを走査させるための偏向マグネットを取り付けてある。イオンビーム形状の整形は、注入室に設置したビーム電流計測用のメイン・ファラディカップに内設したビームプロファイルモニタシステムでモニターしながら行う。このモニタシステムはタングステンワイヤーのメッシュで構成され、オシロスコープ上で、X-Y方向の分布が実時間で表示できるようになっている。イオンビームの走査範囲（偏向角度：0-20°）は、偏向マグネットを制御しているコンピューターのソフトにより、容易に変更可能である。

2.4 注入室（エンドステーション）

図2に本装置の注入室の概略を示す。注入室は、イオン注入やミキシングなどを行うプロセス室と、試料出入れのための準備室の2室（ロードロック方式）で構成されている。取り付け試料としては、2インチウエハなら4枚同時に、4インチウエハの場合には1枚取り付けられる。また立体試料も取り付け可能である。

研究開発用の注入室は、イオン注入と蒸着（イオンミキシング）、イオン注入とイオンプレーティングが行えるなど種々の複合機能を備えておく必要があり、また将来に備え変更が容易であることが要求される。本装置の主要機能を以下に記す。

i) 蒸着：蒸発源としては、電子ビーム（E/B）蒸発源（ULVAC, EGL-35, 10kW）が2台及びクヌーセンセル蒸発源が3台同時に取り付け可能である。各蒸発源にはシャッター及び水晶振式膜厚モニターがついており、これらをシーケンス操作することにより、多成分系薄膜や積層複合膜の蒸着が可能である。

ii) イオンプレーティング：HCD（ホローカソード放電）あるいは電子ビーム方式の蒸発源により、イオンプ

レーティングが可能である。イオン注入法の長所の一つに、薄膜の基板との密着性の良い点があり、イオン注入に引き続き、大気にさらすことなくイオンプレーティング法で高速成膜することにより、界面性状の優れた密着性の良好な膜を得ることが可能である。

iii) 試料バイアス印加：試料表面をスパッタクリーニングしたり、イオンプレーティング法で新しい化合物膜を形成する場合、試料にバイアス電圧（DC または RF）を印加する必要がある。本装置では最大 5 kV のバイアス印加が可能である。

iv) 試料の加熱・冷却及び温度測定：イオン注入の際、増速拡散、イオン誘起再結晶など種々の現象が、基板温度により促進されたり抑制されたりすることが知られている⁸⁾。本装置では、通常の基板水冷機構以外に、3 kW 赤外ランプヒーターによる最高 500°C までの基板加熱や液体窒素冷却と赤外ランプヒーターの組合せの冷却により -186°C (87K) より室温までの冷却が可能である。

プロセス中の基板温度は、熱電対または放射温度計により測定する。試料ホルダーは回転と2室間移動を行うので、チャンパー外部への熱電対の接続のために、スリッリングと可動型プランが取り付けられている。

v) 計測系その他：残留放出ガスの分析やイオン注入の際スパッタされた原子の分析のために、四重極質量分析計（ULVAC, MSQ-400）が取り付けられている。その他、成膜中の薄膜の膜厚と屈折率の測定のためのエリプソメーターの取り付けや、レーザービーム同時照射、エレクトロンシャワー照射などが可能な構造になっている。

vi) 高真空排気系：イオン注入の際、基板中に残留ガスよりの不純物が混入することは良く知られている。これらの不純物は、注入された基板薄膜の物性に大きな影響

を与える場合があるため、研究開発用装置の注入室は、なるべく高真空 ($\leq 10^{-5}$ Pa) でかつ、炭化水素系残留ガスの少ない良質な真空中に維持しておく必要がある。本プロセス室は、16インチのクライオポンプ (排気速度 H_2O に対し $16\text{m}^3/\text{sec}$) で排気されており、かつプロセス室と試料準備室を分けるロードロック方式を採用しているため、良質の高真空の維持が容易で、空引時には 3×10^{-5} Pa 以下の真空が得られている。

3. 実験方法

図2に示した注入室の基板ホルダー上に、単結晶2インチ p 型 Si ウエハ (111) または (100) を装着し、注入室の真空度が 3×10^{-5} Pa 以下になるまで排気した後、必要に応じ、赤外ランプヒーターで Si 基板を加熱し、所要の温度に到着したところで、TiN 膜作成のためのイオンミキシングを開始した。Ti は電子ビーム蒸発源を用いて金属 Ti (99.9%) を蒸発させ、 N_2 ガスは基板前方約 50mm に設置した外径 3.2mm (1/8インチ) SUS 製ノズルより吹き付け、 N_2^+ イオンは、イオンビームラインより導入した。これらのビームの基板への入射角 (法線に対し) は、Ti 粒子が約 45° 、 N_2 ガス約 0° 、 N_2^+ イオンが 9° である。イオンミキシングの条件としては、Ti の蒸発速度が $5 \sim 20 \text{\AA}/\text{sec}$ (Ti 粒子基板入射頻度: $2.8 \times 10^{15} \sim 1.1 \times 10^{16}$ molecules/cm 2 ・sec)、 N_2 ガス流量が $0.2 \sim 10 \text{sccm}$ (N_2 ガス分子の推定基板入射頻度: $1.7 \times 10^{15} \sim 8.4 \times 10^{16}$ molecules/cm 2 ・sec)、 N_2^+ イオンビーム電流密度が $0 \sim 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (N_2^+ イオン基板入射頻度: $0 \sim 3.7 \times 10^{14}$ ions/cm 2 ・sec)、ミキシング中の基板表面温度は約 40°C (水冷) $\sim 300^\circ\text{C}$ の間で変化させた。なおイオン加速電圧は 40keV 一定とし、Ti 蒸着量は水晶共振膜厚モニターを使って制御した。

TiN の成膜は、これらの条件を一定に保った状態で、推定される膜厚が $0.8 \sim 3 \mu\text{m}$ になるまで継続した。成膜中のプロセス室の圧力は N_2 ガス流量により変化するが、本研究では $8 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-3}$ Pa であった。

ミキシングにより得られた膜の評価として、膜厚は触針式膜厚計 (Sloan, DEKTAK II)、組成及び不純物はオージェ電子分光分析法 AES (PHI, SAM-590)、膜構造は反射 X 線回折法 XRD (Rigaku, RAD-rB)、硬度は試験荷重 10g のマイクロビッカース硬度計 (AKASHI, MVK-E) で行った。

4. 実験結果及び考察

4.1 イオンミキシングによる TiN 膜構造の変化

本研究で得られた代表的な膜の X 線回折パターンを図3に示す。X 線回折により得られた膜は、TiN 相か Ti であった。図4に、 N_2^+ イオンビーム照射による TiN 膜の配向性 ((111)/(200) 比) の変化を示す。ここでは

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of typical films in this study (Ti deposition rate $10 \text{\AA}/\text{sec}$, N_2 gas flow rate (a) (b) 7.0 SCCM (c) 1.0 SCCM , substrate temperature (a) (b) 200°C (c) 300°C).

Fig. 4 Change of crystallographic orientation of TiN films with N_2^+ ion beam current density.

Ti 蒸着量は $10 \text{\AA}/\text{sec}$ 、 N_2^+ イオン加速電圧は 40keV 、基板温度は 200°C 、 N_2 ガス流量は 10sccm あるいは 7sccm 一定とした。図3、図4よりわかるように、イオンビームを照射しない場合には、(111) に強く配向しているが、イオンビーム強度を増すにつれ、(111) 優先配向が減少して無配向化する。さらにビーム強度を増すと (200) に

配向する傾向を示す。従来のダイナミックミキシング法で TiN 膜を作成した木内ら^{9),10)}は、イオンビーム ($N_2^+ + N^+$) 電流密度が $100 \sim 300 \mu A/cm^2$ 、Ti 蒸着速度が $6.8 \sim 8.7 \text{ \AA}/\text{sec}$ の条件下で、幾何学的結晶の優先配向が、Ti 粒子の入射方向や基板の種類に関係なく、イオンビームの入射方向により決まり、結晶学的優先配向も、入射角 0° の時の (111) から、 15° の時にアモルファス、 45° になると (200) に変化することを報告している。本研究では、Ti 粒子の入射角が約 45° 、 N_2^+ イオンビームの入射角が 9° で、イオンビーム電流密度は $0 \sim 30 \mu A/cm^2$ と木内らより 1 けた小さいが、ビーム強度を増すにつれ、イオンビームの効果 (入射角の差やイオンミキシング) が現れ、優先配向が壊され、結晶方位が変化したものと考えられる。これは透過電子顕微鏡 (TEM) などによる微細結晶組織の観察で、より明確にできると思われるが、今のところ行っていない。

図 5 に、 N_2 ガス流量 0.5 sccm 、 N_2^+ イオンビーム電流密度 $9 \mu A/cm^2$ 、Ti 蒸着量 $10 \text{ \AA}/\text{sec}$ の条件で、水冷基板上で、作成した TiN 膜の AES による深さ方向の成分分布を示す。Si 基板界面とのミキシング層の厚さは約 $1000 \text{ \AA}$ と従来法のイオンミキシング法によるもの⁹⁾より薄い。基板との密着性改善のためミキシング層を厚くしたければ、ミキシング初期の Ti 蒸発量を減らし、 N_2^+ ドーズ量を増せばよいので、この厚さは問題とならない。作成した膜は X 線回折結果からは、TiN 単相であるが、図 6 の AES スペクトルよりすれば、Ti : N = 1 : 1 の化学量論組成になっておらず、N 不足 (Ti 過剰) となっている。

Fig. 5 In-depth profile of elements in TiN film by Auger electron spectroscopy (substrate temp. $40^\circ C$, N_2^+ current density $9 \mu A/cm^2$, N_2^+ , accel. volt. $40 kV$, N_2 gas flow rate 0.5 SCCM , Ti depo. rate $10 \text{ \AA}/\text{sec}$).

図 5 で膜中の O がやや多いのに気づく。O の混入原因としては、(1)成膜後大気にさらした際の酸化による、(2)反応室内雰囲気中の H_2O よりの混入、の二つの可能性がある。前者について先ず検討を加えてみる。水冷した Si 基板に蒸着した Ti 膜は、Ti 粒子が約 45° の角度で斜め入射することもあり、粗な柱状組織 (成長軸は Ti の入射方向にやや傾いている) と思われ、大気中に取り出すと直ちに酸化し、AES の結果では膜中に 20% 程度の酸素が検出された。基板温度を $400^\circ C$ にすると、膜が密化し、AES では酸素は検出されなかった。この基板温度による膜組織の変化は、従来指摘されている変化¹⁰⁾の傾向と一致している。従って水冷基板で、 N_2 ガスのみを用いて作成した TiN 膜も、粗な構造となっている可能性が大きい。これはイオンビーム照射により、密化していくが、図 5 の膜のような窒素不足で、結晶中に空孔があり、かつイオン照射による欠陥が多数存在すると考えられる膜では、酸素の侵入により膜が酸化される可能性を否定できない。この場合、予想される膜中の酸素の分布は、膜表面に向かって増加する傾向をもつ。しかし図 5 の酸素の分布は逆に基板方向に増加しており、大気中での酸化の可能性は少ないと考えられる。次に、後者の反応室雰囲気中の H_2O よりの混入について検討してみる。本成膜では Ti を蒸発させながらミキシングを行うので、時間の経過と共に反応室内壁に新鮮な Ti が蒸着する。これが H_2O のゲッターとして作用するため、時間の経過と共に反応室内の H_2O 分圧が低下し、

Fig. 6 Auger spectra for (a) metal Ti, (b) TiN film ($T/N < 1$, same film in Fig. 5) and (c) TiN film ($T/N = 1$).

TiN 膜中の O も低下していくと考えられる。これは、図 5 の傾向と一致する。従って図 5 の膜中の O は、成膜時何らかの理由により、反応室の H_2O 分圧が高かったため、成膜中に混入したものと結論できる。ちなみに AES 分析した他の膜（但し基板に達するまで分析していない）には、僅かな O しか検出されていない。

4.2 成膜条件と得られた膜の評価

Ti の蒸着速度を $10\text{\AA}/\text{sec}$, N_2^+ イオンビーム加速電圧を 40keV 一定の条件下で、 N_2 ガス流量、 N_2^+ イオンビーム電流強度、基板温度を変化させた場合に得られた膜のビッカース硬度および結晶相とこれらの成膜条件の関係を図 7 に示した。

同図に示したビッカース硬度等高線より、次の特徴が明らかである。

- i) 硬度は、 N_2 ガス流量の変化に比較的敏感であるが、 N_2^+ イオンビーム量は鈍感である。
 - ii) 基板温度の上昇に伴い、硬い膜を得るための N_2 ガス量は増加する。
 - iii) ビッカース硬度 (Hv) 2000 以上の硬い膜ができる N_2^+ ビーム電流強度、 N_2 ガス流量の範囲は狭く、それも比較的電流強度が小さい領域である。
 - iv) N_2 ガス流量を選ぶことにより、イオンビームなしの蒸着だけで、 $\text{Hv}=1400$ 程度の TiN 膜は得られる。
- i) については、表面に吸着される N_2 ガスの量が増えると、膜組成は化学量論組成の TiN に近づくが、粗な構造の膜となり、硬度がでないためであろう。なお Biwer ら¹¹⁾ によれば、表面に吸着した窒素ガスは、完全に解離しているが、化学量論組成になっておらず、N 欠乏の状態となっている。なお本研究で得られた膜の多くは N 欠乏になっているものが多い。
- ii) については、温度上昇に伴い N_2 ガスの付着係数が小さくなるためであろう。これは従来報告されている

結果⁷⁾とも一致している。

iii) については、本法の場合、表面に吸着した N 原子がイオンビームで照射される際、一方でスパッタにより表面から真空中に離脱し、他方で、カスケードミキシングや増速拡散により膜中に取り込まれるので、両者のバランスにより、膜の化学組成が決まること、また後述するが、イオン照射強度により TiN 結晶配向が変化し、その適当な配向の時に硬い膜ができる、の 2 つの理由でその最適成膜範囲が狭いのであろう。図中下方に示してあるが、基板温度 40°C の例では、ガス流量を一定にして N_2^+ ビーム電流強度を強くすると、スパッタにより表面に吸着された N の離脱が激しくなり、膜中の N が減少し結晶構造が TiN 相から Ti 相に変化している。従来の $\text{N}_2^+ + \text{N}^+$ ビームを利用したダイナミックミキシング法による結果と合わせて考えると、この領域よりイオンビーム電流を増加して作成した TiN 膜中の N は、注入されたイオンからのものが支配的であり、雰囲気ガスからの寄与は小さくなるとみなせるであろう。

本研究で得られた膜の結晶構造は、TiN 相か Ti 相で、 Ti_2N 相は存在したとしても極めて僅かである。これは従来のダイナミックミキシング法の結果⁴⁾、 $\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}_2\text{N} \rightarrow \text{TiN}$ 相と大きく異なる。他方 Molarius ら¹²⁾ は、反応性イオンプレーティングによる TiN 成膜において、カソード電流強度が高く、成膜速度が小さい場合には、膜中の N 量の増加に伴い $\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}_2\text{N} \rightarrow \text{TiN}$ 相が順に出現するが、カソード電流強度が低く、成膜速度が大きい時には、 $\text{Ti} \rightarrow \text{TiN}$ 相が析出し、 Ti_2N 相は現れないと報告している。本法及び従来法によるダイナミックミキシングの結果と Molarius らによるイオンプレーティングの結果は、その変化の傾向が一致している点で興味深い。

図 7 と同じ条件で成膜した TiN 膜の配向性 ((111)/(200) 比) とビッカース硬度 (Hv) の関係を図 8 に示す。最高硬度 $\text{Hv}=2200 \sim 2300$ の膜は完全無配向 ((111)/(200)=0.75) より僅かに (111) 配向したところで得られている。本研究の結果では、膜の硬度は、成膜条件に

Fig. 7 Effects of operational parameters (substrate temp., N_2 gas flow rate and N_2^+ ion beam current density) on Vicker's hardness and crystallinity of the films. (Plots in the figure correspond to the data points. Solid marks : TiN film, open marks : Ti film).

Fig. 8 Dependency of hardness of TiN films on their crystallographic orientation.

かかわらず結晶配向性に強く依存していることは明らかである。膜のストレスの測定は、今までのところ行っていないが、膜表面の目視観察の結果では、基板温度200℃で得られた膜は、いずれも表面がも密で滑らかであるが、水冷基板(約40℃)の場合、硬い膜になると亀裂が入って、一部はく離しており、膜のストレスが大きいことがうかがえる。なお得られた TiN 膜の色は、黄色味がかかった黒～赤黒色で、イオンプレーティング法での鮮やかな黄金色の膜は得られていない。

4.3 高速成膜

本法の最終目標の一つは、高速成膜にある。4.1で述べたように、本法のイオン電流密度は、従来のダイナミックミキシング法の約1/10であり、数10Å/secの高速成膜を行える可能性は十分ある。図9には、水冷基板でTi蒸発速度を5, 10, 20Å/secと変化させた場合の、N₂ガス流量と、膜のビッカース硬度の関係を示した。20Å/secの場合、成膜条件の最適化はまだ行っていないが、Hv=1700程度の膜は得られており、条件が整えば、Hv>2000以上の膜を得ることは十分可能と思われる。

5. 結 言

イオン注入による表面改質のための研究開発用質量分離型イオンミキシング装置の開発を行った。フリーマン型イオン源の改造により、高融点金属の大電流イオンビーム(Cr⁺:0.82mA)を得ることができた。

またこの装置を用いて、N₂ガス中でのN₂⁺イオンビームミキシングによるTiN高速成膜の可能性を調べた。その結果、(1)N₂⁺イオンビーム照射によりTiN蒸着膜の結晶構造が(111)の優先配向から、(200)配向に変化する傾向があること、(2)少量のN₂⁺イオンビームでビッカース硬度2000以上の硬いTiN膜が形成できること、(3)膜硬度と結晶配向性には強い相関があり、最高硬度の膜は無配向に近い場合に得られること、(4)本法によりTiNの高速成膜(20Å/secかそれ以上)が可能である、ことがわかった。しかしガスの表面吸着を利用して、良質なTiN膜作成の成膜条件の範囲が狭いなどの問題もあることが判明した。

本法は、雰囲気ガスを化合物膜合成に積極的に利用するという点において、従来のイオンミキシング法の枠を一步広げたものと言えるが、その研究は緒についたばかりであり、今後透過型電子顕微鏡などによるTiN膜の微細構造の解析や基板との密着性などの膜評価、成膜条件の最適化、高速成膜、TiC、TiO₂、BNなど他の膜への応用など、更に検討を加えていく予定である。

なお、本研究の遂行にあたり、日本真空技術㈱超材料

Fig. 9 Relationship between N₂ gas flow rate and hardness of TiN films obtained at different Ti deposition rate.

研究所、中川利春氏、稲川幸之助氏および伊藤昭夫氏には、貴重な御助言や討論に参加していただき、ここに記して感謝の意を表します。

(1988-4-18 受理)

本論文中の非S I 単位のS I 単位による換算表

量	単位記号	SI単位による値
流 量	sccm	1sccm = 1.67 × 10 ⁻⁸ m ³ /sec
長 さ	Å	1Å = 1 × 10 ⁻¹⁰ m
電流密度	μA/cm ²	1μA/cm ² = 10 ⁻² A/m ²

文 献

- 1) 福居 康, 広瀬祐輔, 岩木正哉; 第3回イオン注入表面処理シンポジウム予稿集, p.33 (1986)
- 2) 岩木正哉; Proc, 10th Symp. on ISIAT '86, p.657 (1986)
- 3) M. Kiuchi, M. Tomita, K. Fujii, M. Satou and R. Shimizu; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L938 (1987)
- 4) 有松啓示, 橋本 薫, 村田義康, 前田 宏, 定村弘祥, 佐藤 忠, 大島耕吉; 第3回イオン注入表面処理シンポジウム予稿集, p.101 (1987)
- 5) T. Sato, K. Ohta, N. Asahi, Y. Ono, Y. Oka, I. Hashimoto and K. Arimatsu; *Nucl. Instr. and Meth.*, **B 19/20**, 664 (1987)
- 6) 緒方 潔, 安東端典, 鈴木 雄; *IONICS*, (10), p.13 (1984)
- 7) 小宮宗治; 真空技術(林 主税編集), p.244 (共立出版, 1985)
- 8) 吉田清太, 難波 進, 岩木正哉 監修; イオン注入表面改質技術(サイエンスフォーラム, 1987)
- 9) 木内正人, 藤井兼栄, 佐藤 守; 第47回秋期応用物理学会講演予稿集, p.364 (1986)
- 10) R.F. Bunshah; *Vacuum*, **27**, 353 (1977)
- 11) B.M. Biwer and S.L. Bernasek; *Surface Sci.*, **167**, 207 (1986)
- 12) J.M. Molarius, A.S. Korhonen and E.O. Ristolainen; *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 3**, 2419 (1985)