PVD法による金属薄膜の結晶配向性とモルフォロジー

王 東 冬*, 沖 猛 雄**

Orientation and Morphology of Metal Films Deposited by PVD

Dongdong Wang* and Takeo Oki**

Metal (Cr, Ti, Si) thin films were prepared by evaporation and ion plating, the influence of argon gas pressure, deposition rate and substrate bias voltage on their crystal orientation and morphology was investigated. Although the crystal structures of films differed, the changes in their preferred orientation and morphology showed a similar tendency. Films deposited at low argon gas pressure exhibited low surface energy face orientation and a columnar structure. The relative intensity of high surface energy face increased with increases in argon gas pressure. The diffraction peaks of the films became weak and broadened as argon gas pressure became excessive. Film morphology changed from columnar to granular as argon gas pressure increased. It was concluded that metal films exhibiting a fine granular structure can be obtained by the PVD method at high argon gas pressures. The orientation and morphology of the films were also influenced by deposition rate and substrate bias voltage.

The change in film orientation was explained by an adsorption model.

Key Words: Metal Films, PVD, Morphology, Orientation

1. 緒 言

一般に薄膜の物理的、化学的または機械的な特性は、その物質固有の物性によって決まる。しかしながら、同じ物質の薄膜でも、作製条件によってその特性が変わるということはしばしばあることである。それはその薄膜の特性が更に薄膜のモルフォロジーや結晶配向性に影響されるからである。従って薄膜の特性を制御するためには、作製条件と薄膜のモルフォロジーや結晶配向性との関係を把握する必要がある。この観点に基づいて、今まで数多くの研究がされてきた。Structure zone modelを最初に提案したのはMovchanらであった¹⁾。そのモデルは真空蒸着法によって作製した金属薄膜のモルフォロジーを基板温度をパラメータとして三つのゾーンに分類したものである。後にThorntonらはそのモデルをスパッタリング法に適用させ、更にアルゴンガス圧というパラメータを加えて、ゾーン・モデルを発展させた^{2)~4)}。最近になって、Messierらは薄膜の厚さによるモルフォロジーの変化も考慮して研究を進めている^{5)~7)}。Thorntonのゾーン・モデルは簡単明瞭なため薄膜のモルフォロジーの説明によく用いられる。しかしながら、このようなモデルは不十分な点もある。その一つは作製条件による薄膜の結晶配向性の変化を説明ができないということである。

そこで本研究は、いくつかの金属について作製条件による結晶配向性やモルフォロジーの変化を調べ、吸着インヒビションの観点から考察を試みた。

2. 実験方法

本実験に用いた成膜法は真空蒸着とイオンプレーティング法である。イオンプレーティング装置は熱電子活性化型である。蒸着金属としては、クロム (bcc), チタン (hcp), シリコン (diamond構造) の三種類を用いた。蒸着用基板は銅板及び冷間圧延鋼板である。基板をまずエメリー紙で2000番まで研磨し、バフ研磨で仕上げ、その後蒸留水、更にアセトンで超音波洗浄を行った。実験容器内を排気した後、アルゴンガスを約1 Paまで導入し、基板に対して10分間イオンボンバード処理を施してから蒸着を行った。実験容器内の真空度はアルゴンガスで調節した。

得られた金属薄膜については、X線回折および走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。

3. 実験結果

3. 1 金属薄膜の結晶配向性

まずイオンプレーティング法により、イオン化電流700mA、バイアス電圧が1 kV、基板温度200℃と一定にして、アルゴンガス圧を変化させて作製したクロム薄膜のX線回折の結果を図1に示す。図1から分かるように、アルゴンガス圧が低い場合、つまり真空度が高いとき、クロム薄膜ではCr(110)面の回折ピークが強く出ている。アルゴンガス圧が増加するにしたがって、クロム薄膜の結晶配向性はCr(110)からCr(200)配向に変わった (図1(b) (c))。アルゴンガス圧が更に増加すると、

*名古屋大学大学院 (〒464-01 愛知県名古屋市千種区不老町) Graduate School, Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-01)

**名古屋大学工学部 (〒464-01 愛知県名古屋市千種区不老町) Fac. of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-01)

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Cr films deposited by ion plating at different argon pressures. (Bias: -1kV, Iiz: 700mA)

図1(d)に示すようにCr(200)のピークが消えて、Cr(110)のピークが再び現れた。しかも回折ピークの強度が小さく、ブロードニングが起こっている。この薄膜は微結晶な組織を呈すると推定される。

図2は、真空蒸着で真空度（アルゴンガス圧）を変化させて作製したチタン薄膜のX線回折の結果を示している。縦軸はX線回折ピークの相対強度を示している。図2からわかるように真空度が高いとき、Ti(002)面の相対強度が強いが、アルゴンガス圧が高くなるにしたがってTi(011)面の回折ピークの強度は相対的に増え、チタン薄膜の配向性はTi(002)からTi(011)面へ変化した。図3はイオンプレーティング法によって作製したチタン薄膜の結果を示している。イオンプレーティング法によるチタン薄膜の配向性の変化は真空蒸着の場合と類似している。つまりアルゴンガス圧が低い場合、Ti(002)の配向性を示すが、アルゴンガス圧が 5×10^{-2} Pa増加するとTi(002)面も含めて回折ピークの強度が小さくなった。アルゴンガス圧を0.1Pa以上高くすると、ほとんどの回折ピークが消え、ブロードな(002)面だけが観察された。

次に真空蒸着法によるシリコン薄膜の結果を示す。基板温度300℃で、アルゴンガス圧を変化させて作製したシリコン薄膜のX線回折の結果を図4に示す。真空度が高い場合、シリコン薄膜はSi(220)面の配向性を示すのに対して、アルゴンガス圧が高くなるとSi(111)面の相対強度が強くなった。更にアルゴンガスを高くすると、

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Ti films deposited by evaporation at different vacuum degree.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Ti films deposited by ion plating at different argon pressures. (Bias: -1kV, Iiz: 700mA)

シリコン薄膜のX線回折はアモルファス的なブロードニングを示した。クロム、チタン、シリコンを比較すると、シリコン薄膜はアルゴンガスを導入することによって比較的容易にアモルファスになる。

金属薄膜の結晶配向性はアルゴンガス圧だけでなく、蒸着速度やバイアス電圧（イオンプレーティングの場合）などの作製条件にも影響される。図5は真空蒸着法で蒸着速度を変化させて作製したチタン薄膜の結晶配向性の変化を示している。図5に示すように蒸着速度が低いとき、チタン薄膜ではTi(011)面の相対強度が強いが、蒸

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Si films deposited by evaporation at different vacuum degree.

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Ti films deposited by evaporation at different deposition rate.
($P_{Ar} : 6.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)

着速度が高くなるとTi(002)面の相対強度が増加し、Ti(002)面の配向を示すようになった。また、イオンプレーティングでは外の条件を一定にして、バイアス電圧を変化させて作製したクロム薄膜のX線回折の結果を図6に示している。バイアス電圧が低い場合、クロム薄膜はCr(200)面の相対強度が強いが、バイアス電圧を高く

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of Cr films deposited by ion plating at different bias voltage.
($P_{Ar} : 1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, $I_{iz} : 700 \text{ mA}$)

するとCr(110)面の回折相対強度が逆に強くなった。

以上に示した結果から、金属薄膜の結晶配向性は作製条件にかなり依存していることがわかる。

3. 2 金属薄膜のモルフォロジー

PVD法による金属薄膜のモルフォロジーの変化は金属の種類によらず似たような傾向を示す。例えば、金属薄膜のモルフォロジーに対する基板温度の影響はMovchan¹⁾やThornton^{2)~4)}のゾーン・モデルが適用されるであろう。しかし薄膜のモルフォロジーは基板温度だけでなく、真空度(アルゴンガス圧)、蒸着速度、更にイオンプレーティングではバイアス電圧、イオン化電流などにも影響される。ここでは代表的な例として、イオンプレーティング法によるクロム薄膜の結果を示す。

図7はアルゴンガス圧を変化させて作製したクロム薄膜の断面SEM写真を示している。アルゴンガス圧が低い場合、クロム薄膜は柱状晶を示すが、アルゴンガス圧が増加するにしたがって柱状晶のコラム径が小さくなった。図7(d)に示すようにアルゴンガスが最も高い条件では、薄膜のモルフォロジーは柱状組織から細かい粒状組織に変わった。この薄膜のX線回折ピークは図1(d)に示したようにブロードニングが起きている。図1(d)と図7(d)から、この薄膜は微結晶であるといえる。このような高ガス圧による薄膜の結晶微細化は化合物薄膜の形成においてもみられる⁸⁾。

図8はバイアス電圧を変化させて作製したクロム薄膜の表面及び断面SEM写真を示している。バイアス電圧が高い場合、クロム薄膜は柱状晶を呈しているが、バイアス電圧が低くなると柱状組織は不鮮明になった。また図6に示したようにバイアス電圧が高くなるにしたがって、薄膜の結晶配向性は(200)から(110)へ変わった。こ

Fig. 7 Scanning electron micrographs of cross section of Cr films deposited at different argon pressure of (a) 6.6×10^{-3} Pa (b) 1.3×10^{-2} Pa (c) 0.13 Pa (d) 0.66 Pa. (Bias : 1kV, Iiz : 700mA)

Fig. 8 Scanning electron micrographs of top surface (above) and cross section (below) of Cr films deposited at different bias voltage of (a) (d) 0.3kV (b) (e) 1.5eV (c) (f) 2kV. (P_{Ar} : 1.3×10^{-2} Pa, Iiz : 700mA)

れに対応して、クロム薄膜の表面は異なったモルフォロジーを示している。図8の(b)に示すようにCr(200)の配向性を示す薄膜の表面形態は正方形であることが分かる。

4. 考 察

以上に示したように、金属薄膜の結晶配向性やモルフォロジーは作製条件によって変化することが分かる。しかしながら、このような結晶配向性の変化はなぜ起こるかという疑問が生じる。薄膜の結晶学的配向性というまでもなく、まず基板自身の結晶方位に影響される(例えば、エピタクシー成長)。しかし多結晶の基板を用いる場合、薄膜の結晶配向性は基板の影響よりもむしろ作製条件によって決まってくる。薄膜の結晶成長は一般的に核形成から始まる。基板が多結晶であるため、基板結晶粒の結

晶方位は様々である。したがって基板表面に最初に形成される核もいろいろな結晶方位をもっていると考えられる。このため、薄膜の結晶配向性はこれらの結晶核がいかに成長するかによって左右される。ただしここでは蒸着原子が基板表面で拡散ができること、また過飽和度が比較的低いという条件が必要である。なぜなら、拡散ができない場合(例えば基板温度が極端に低い)、または過飽和度が高すぎる場合(例えば蒸着速度が速すぎる)では蒸着金属は基板表面で結晶としての成長ができず、微結晶やアモルファスになりやすいからである。

拡散ができる条件においては、結晶核の成長は結晶面の表面エネルギーの異方性により、結晶面によって成長速度が異なると考えられる。表面エネルギーの高い結晶面が不安定な結晶面で単位面積あたり切られるボンドの

Table 1 Calculated surface energy of several metals.

Metal	U_c (Kcal/mol)	crystal face	$p/z\Delta S$	γ (erg/cm ²)
Cr (bcc)	95	(110)	$1/2\sqrt{2}a^2$	2801
		(100)	$1/2a^2$	3962
Cu (fcc)	80.5	(111)	$1/3\sqrt{3}a^2$	2469
		(100)	$2/3a^2$	2851
Ti (hcp)	112.3	(002)	$1/2\sqrt{3}a^2$	2583
		(100)	$1/2ac$	2819
Si (diamond)	108.9	(111)	$3/\sqrt{3}a^2$	4439
		(220)	$1/\sqrt{2}a^2$	1812

数が多いため、原子を吸着する能力が大きいと考えられる。一般に表面エネルギーの大きい面の成長速度が速く、表面エネルギーの小さい面の成長速度が相対的に遅い。結晶の表面エネルギーを正確に計算することは難しいが、近似的に次のような計算法がある⁹⁾。

ある結晶面に沿って結晶を割り、新しい2個の表面をつくると、表面に現れた原子は1個当たり p 個の隣接原子との結合を失う。これが平均して ΔS なる表面積で荷なわれていることになるから、結晶内原子の配位数を z 、凝集エネルギーを U_c 、単位体積当たりの原子数を N とすれば

$$\gamma = \frac{pU_c}{zN\Delta S} \dots\dots\dots (1)$$

となる。式(1)を用いて、Cr(bcc)、Cu(fcc)、Ti(hcp)、Si(diamond)について低い指数面の表面エネルギーを計算してみた。その結果を表1に示している。表1から分かるように、表面エネルギーの最も小さい結晶面はCrでは(110)、Tiでは(002)、Cuでは(111)、Siでは(220)となっている。

図1～図4から分かるように、どの金属薄膜の場合も真空度が良いとき、表面エネルギーの小さい安定結晶面の配向性を示している。逆にアルゴンガスを導入し、真空度が悪くなると、表面エネルギーの大きい結晶面の相対強度が増加した。更にアルゴンガス圧を高くすると、どの金属の薄膜も、ブロードニングが起り、微結晶やアモルファスになる。このような結晶配向性の変化について、吸着インヒビションの観点から考えると、次のようになる。

多結晶の基板に最初に金属結晶核が形成されるとき、いろいろな結晶方位をもつ核が基板上に存在すると考えられる。従って、薄膜の結晶配向性はこれらの核が膜になるまでどのように成長するかによって決まる。以下、金属クロムを例にして薄膜の結晶配向性の変化について説明する。真空度が良いとき、成長膜の表面における吸着インヒビターは少ないと考えられる。この場合、図9の(a)に示したように表面エネルギーの大きいCr(200)面の成長速度が表面エネルギーの小さいCr(110)面より速

Fig. 9 Schematic diagram for representation of the change in chromium film orientation. (a) no adsorption (b) adsorbed.

いため、結果的に成長薄膜の表面におけるCr(110)面の面積占有率が大きくなる。もし薄膜が柱状組織で、しかも膜表面における結晶面がすべてCr(110)であれば、X線回折ではCr(110)の回折ピークしか現れないはずである。従って、薄膜の表面におけるCr(110)面の面積占有率が大きくなれば、Cr(110)面の回折ピークの相対強度は強くなる。アルゴンガスを導入すると、成長薄膜表面における吸着インヒビターが増える。この場合吸着インヒビターが表面エネルギーの大きい結晶面（例えばCr(200)）に優先吸着される。また吸着インヒビターは表面エネルギーの大きい面での滞在時間が表面エネルギーの小さい面よりも長いと考えられる。このため表面エネルギーの大きいCr(200)面の成長速度は表面エネルギーの小さいCr(110)面より相対的に遅くなる。従って、図9の(b)に示すように成長膜表面におけるCr(200)面の面積占有率が相対的に増えることになる。これはCr(200)面の相対強度の増加につながる。アルゴンガス圧を更に高くすると、すべての結晶面の成長は吸着インヒビターによって妨げられる。核の成長速度が遅くなるため、核形成密度が増える。薄膜は微細な粒状組織になり、配向性を示さなくなる。またイオンプレーティングでは、バイアス電圧が高いほど蒸着基板に対するイオンボンバードが激しくなるため成長膜表面における吸着インヒビターが少なくなる。これは真空度がよい状態に相当する。また同じガス圧で蒸着を行う場合、蒸着速度が大きくなると、基板表面に到達する金属原子が多くなるため、基板表面での金属原子への吸着インヒビターは相対的に少なくなる。これも真空度の良い状態に相当するため、蒸着速度が大きくなると、表面エネルギーの小さい面（例えばTi(002)）のX線回折における相対強度は強くなる。

このように吸着インヒビションの観点から薄膜の結晶配向性の変化を理解することができる。本研究の実験報告では、fcc金属薄膜の結果がないが同様な傾向を示すと推定される。

5. 結 言

PVD法による金属薄膜の結晶配向性とモルフォロジーについて、アルゴンガス圧の影響を中心に調べた。クロム (bcc), チタン (hcp), シリコン (diamond) 等の金属は結晶構造が異なるにも関わらず、それらの薄膜の結晶配向性やモルフォロジーには似たような傾向を示した。アルゴンガス圧が低いとき、金属薄膜は表面エネルギーの小さい面の配向性を示すが、アルゴンガス圧が高くなると、薄膜は表面エネルギーの大きい面の相対強度が大きくなる。アルゴンガス圧を更に高くすると、X線回折ではブロードニングが起こる。アルゴンガスが増加するにしたがって、薄膜のモルフォロジーは柱状晶から粒状組織に変化する。このようにアルゴンガスを導入することによってPVD法によって微結晶やアモルファス的な組織を持つ金属薄膜が得られる。また薄膜の結晶配向性やモルフォロジーは蒸着速度やバイアス電圧にも影

響される。

薄膜の結晶配向性の変化については吸着インヒビションの観点から考察を行った。

(1990-2-5 受理)

文 献

- 1) B. A. Movchan and A. V. Demchishin ; *Phys Met Metallogr.*, **28**, 83 (1969)
- 2) J. A. Thornton ; *J. Vac. Sci. Technol.*, **A11**, 666 (1974)
- 3) J. A. Thornton ; *J. Vac. Sci. Technol.*, **A12**, 830 (1975)
- 4) J. A. Thornton ; *Ann. Rev. Mat Sci*, **7**, 239 (1977)
- 5) R. C. Ross and R. Messier , *J Appl Phys.*, **56**, 347 (1984)
- 6) R. Messier, A. P. Giri and R. A. Roy , *J. Vac Sci. Technol.*, **A 2**, 500 (1984)
- 7) R. Messier , *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 4**, 490 (1986)
- 8) D. D. Wang and T. Oki ; *Thin Solid Films*, **185**, 219 (1990)
- 9) 日本金属学会編, 薄膜・微粒子の構造と物性, p.363