

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月13日現在

機関番号：32629

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560054

研究課題名（和文）酸素フリーな金属窒化物の反応性スパッタ製膜過程の理解
と電気物性への酸素混入の効果研究課題名（英文）Reactive Sputtering of Oxygen-Free Metal Nitride Films:
Oxygen Incorporation and Effect on Electrical Properties

研究代表者

馬場 茂 (BABA SHIGERU)

成蹊大学・理工学部・教授

研究者番号：80114619

研究成果の概要（和文）：2～5W/cm²の放電電力のもと、0.05～0.10nm/sの堆積速度で窒化チタン薄膜が得られるような反応性スパッタの環境で、膜への酸素混入の機構を探った。この条件では、酸素分圧が1×10⁻⁵ Pa以下では膜にOの混入は見られない。1×10⁻⁴ Paを超えるとOが検出されるようになるが、放電電力をあげることでTi原子のスパッタ放出が増え、そのゲッタリング効果によって雰囲気中の残留酸素は減り、薄膜の純度が上がる。ここで、放電をパルス化させると、低めの放電電力でより純度の高い膜が得られることがわかった。しかし、電力を高めるにつれ、製膜速度の伸びは緩やかとなり、大電力では直流スパッタの効率と同程度になった。

研究成果の概要（英文）：Oxygen incorporation mechanism during reactive sputtering of titanium nitride was studied. Deposition condition was 2-5 W/cm² and 0.05-0.2 nm/s. High purity films could be obtained in a partial pressure of less than 1×10⁻⁵ Pa of O₂. Introduction of O₂ beyond a partial pressure of 1×10⁻⁴ Pa traces of O was detected in the film. With increasing the discharge power, the gettering of residual O₂ by sputtered Ti atoms worked effectively to obtain nitride films of high purity. The pulse sputtering method was found very effective under the low power operation compared to the DC sputtering, but as the power was increased the efficiency of sputtering in the pulse method slowed down approaching to that of the DC sputtering.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物理学一般

キーワード：反応性スパッタリング、窒化チタン、パルススパッタリング、高純度窒化物薄膜

1. 研究開始当初の背景

(1) 金属窒化物は、超硬材料・赤外線反射膜としての応用以外に半導体・電子黒体など先端技術への応用が期待されるので、近年そうした物性研究が盛んになっている。これまで高品位な膜を作製する技術としてはレーザ

ーアブレーション、分子線エピタキシー(MBE)、有機金属気相成長(MOCVD)などの手法が採用されていたが、産業応用に有利な反応性スパッタ法による研究も、ようやく最近になって報告がでるようになった。しかし、これまでのスパッタ技術による窒化物作製

の研究は通常のスパッタ装置に窒素ガスを導入して製膜しているケースが多く、薄膜に原子組成比で数 10%にも及ぶ酸素の混入が観測されている例すらあり、真の物性であるか問題が残る。硬さ・靱性などの力学的性質には不純物の影響は少ないが、電気的性質をはじめとして、電子デバイスへの応用を目指すには克服すべき重要な課題となっている。

(2) 超高真空対応のスパッタ装置で酸素混入の少ない(=酸素フリー)窒化物膜ができたという報告は、Greene らや Barnett から出ているが、分圧環境および残留ガス、容器壁面処理、ガス純度に関する影響、また製膜プロセスによる違いについてはほとんど説明されていない。スパッタ技術の改良によって高純度の窒化物を得る技術を研究することは、製膜の低コスト化に役立つと同時に、励起窒素による金属窒化物形成過程の理解に役立つことが期待される。

2. 研究の目的

(1) 残留酸素や水分子が極めて少ない超高真空装置にスパッタ機構を組み込み、金属表面における窒素原子の吸着状態と酸素原子の置換過程を窒化物製膜過程の視点で実験的に観察する。

(2) スパッタ法で製膜条件(導入ガス流量、圧力など)を調整することにより、電気物性を議論できるような高品位の窒化物薄膜を低コストかつ高いエネルギー効率で得る方法を確立する。

3. 研究の方法

(1) 独自設計により完成している超高真空スパッタ製膜装置を用いて、超高真空環境に所定量の O_2 を導入し、堆積させた窒化物中への混入を XPS で評価する。放電投入電力およびターゲット基板(T-S)間距離を変化させながら、成膜速度および不純物量の変化を測定し、速度論的に議論する。

(2) 直流(DC)放電によるプラズマ生成を基準として、高周波(RF)およびパルス電源を用いることによって組成や膜構造に生じる変化を X 線光電子分光(XPS)と走査電子顕微鏡(SEM)によって評価する。我々に固有の研究実績として、ターゲットから打ち出された高エネルギー粒子が気相中で減速するプロセスをシミュレーションする技術があり、堆積時の粒子エネルギーと膜構造と混入不純物間の相関をより詳細に比較できると考えている。入射粒子のエネルギーの増減によって膜構造に変化が生じることを実験によって確認したい。

(3) 薄膜に柱状構造や粒状性がみられる場

合は、製膜後にも酸化が進行する可能性がある。ち密な構造の窒化物薄膜を実現させ、熱処理に伴う組成変化の少なさを検証したい。

(4) 実験手順としては、まず超高真空対応製膜槽をスパッタ開始前に 10^{-5} Pa 台まで排気した。ターゲットには Ti 金属円板を用い、平板型マグネトロン配置にセットしてある。高純度窒素を 10sccm 流した上で、排気コンダクタンスを調節して、全圧を 3Pa とした。DC および RF の電源は 50~100 W で、パルス法では時間平均として 45~120W を印加した。パルスの duty 比は 5~40%, 周波数は 200Hz, 800Hz において比較する。パルス放電では、off 時にも -300V を印加して放電が消えないようにしてあり、off 時に消費する電力も考慮に入れてある。成膜速度はターゲット真上および中心より 28mm 離れた位置に設置した水晶振動子膜厚モニタを用いて測定した。また、T-S 間距離は 30~50mm で比較した。

4. 研究成果

(1) DC 電源と RF 電源を用いて、TiN の成膜速度と酸素導入環境による酸素混入の結果を図に示す。成膜速度は電力が大きいくほど高まる。また、DC 電源は同じターゲット基板(T-S)間距離・電力において、RF 電源よりも成膜速度が大きくなり、酸素混入の割合に減少した(図1, 図2)。

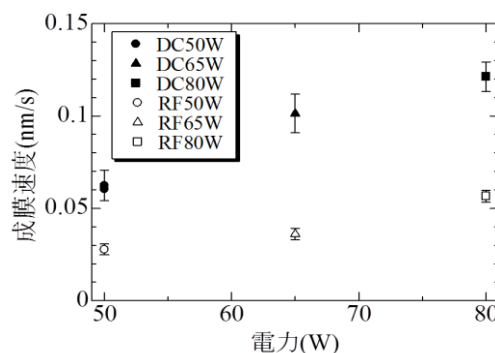


図1 DC法とRF法によるTiN成膜速度の違い

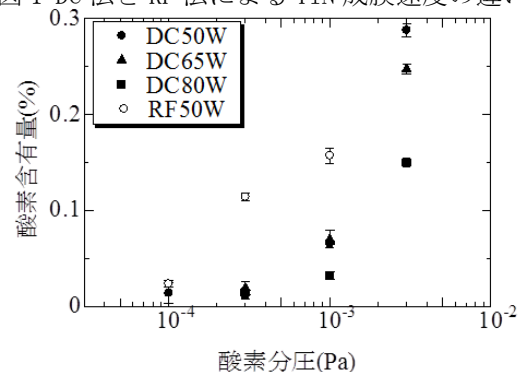


図2 環境酸素分圧と酸素混入量の関係

T-S 間距離を縮めることでも酸素混入量は減少するが、電力増大による低減効果がより大きいことが分かった。これは、スパッタされた金属原子がゲッターリング作用を持ち、雰囲気中の残留酸素を減らした効果として純度が上がったことを示している。

(2) TiN のスパッタ成膜にパルス技術を適用して、電力と成膜速度を詳細に比較したのが図3で、電力の約1.5乗に比例して増大している。このことはターゲットをより高いエネルギーのイオンで叩くことが高い効率をもたらすことを示しており、パルススパッタの有効性を示唆している。但し、実際に200Hzのパルススパッタを行ってみると、50~70Wの低電力領域でDCよりも速度が大きくなったが、100W付近ではDCと変わらなくなった。さらに800Hzの低電力領域でも成膜速度が大きかったが、100WではDCよりも低下してしまった。

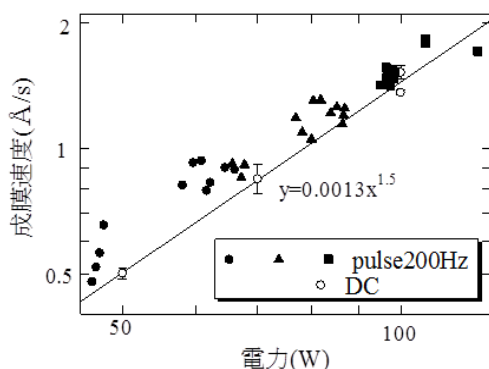


図3 パルス法 200Hz の電力と TiN 成膜速度

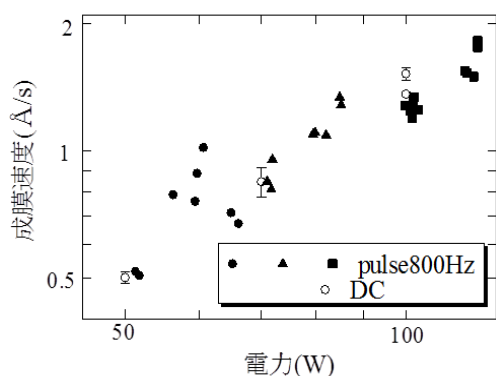


図4 パルス法 800Hz の電力と TiN 成膜速度

(3) 今回、パルススパッタ技術を発展する過程で、電極に印加する放電用パルスの休止期に正バイアスを付加する技術を提案した。これによって薄膜の構造が大きく変わることが SEM 観察によって確認された。並行して、Langmuir 探針によるプラズマ分析を行った結果、パルス放電で生成されたプラズマのアフターグロープラズマの電位が、休止期の正

バイアスによって持ち上げられ、その結果、プラズマ中の正イオンが高エネルギーで製膜前線に降り注ぎ、表面原子を活性化していることが分かった。

(4) パルス電源で見られた 800 Hz, 100 W 時の効率低下は、形成されたプラズマがスパッタに寄与しないまま消滅していく割合が大きいためである。スパッタ収率はある程度の入射粒子エネルギーまでは、高エネルギーほど高いので、放電のインピーダンスが正である範囲で高電圧ほど高いエネルギー効率で製膜できる。実際、DC 電源での測定では、成膜速度が電力の 1.5 乗で増加していることは、高エネルギー粒子によるスパッタ収率がパルス化によって、成膜速度が増加していると考えられる。ただし、今回は休止期の無駄な電力消費が効率を低めたと推察される。以上の結果をまとめると、反応性スパッタリング法で高純度の TiN 膜を得るためには、DC や RF 電源よりも、パルス電源を用いることによって、電力当たりの Ti 原子蒸発量が多くできて、酸素の混入を減らせることができ望ましいことがわかった。パルス休止期のプラズマ維持をさらに工夫すれば、より少ない電力で高純度の窒化物薄膜を得ることができると結論したい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

① T. Nakano, N. Hirukawa, S. Saeki, S. Baba, “Effects of target voltage during pulse-off period in pulsed magnetron sputtering on afterglow plasma and deposited film structure,” *Vacuum*, 査読あり, vol. 86, 2012, in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.03.010>

② K. Maki, T. Fukuda, T. Nakano, S. Baba, “Structural and optical properties of reactive-sputtered films of V₂O₅: Measurement of optical bandgap and roughness correction,” 成蹊大学理工学研究報告, 査読なし, 49 巻, 2012, pp. 41-44 <http://hdl.handle.net/10928/>

③ S. Baba, M. Iozaki, S. Sato, T. Nakano, “Structural Properties of Island Films of Indium on Si(111) and the Sputter-Etching Profile,” 成蹊大学理工学研究報告, 査読なし, 48 巻, 2011, pp. 1-8, <http://hdl.handle.net/10928/90>

④ T. Nakano, C. Murata, S. Baba, “Effect of the target bias voltage during off-pulse period on the impulse magnetron

sputtering,” Vacuum, 査読あり, vol.84, 2010, pp. 1368-1371, <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2010.01.014>

[学会発表] (計 17 件)

- ① R. Kosone, Y. Nakagawa, K. Arai, T. Nakano, S. Baba, “Electrical breakdown characteristics of MgO films deposited by RF magnetron sputtering and its dependence on process gas pressure,” 15th International Conference on Thin Films, P-S17-05 2011.11.10, 京都
- ② K. Maki, T. Fukuda, T. Nakano, S. Baba, “Structural and optical properties of V_2O_5 thin films prepared by reactive magnetron sputtering: preparation and annealing behavior,” 15th International Conference on Thin Films, P-S17-05, 2011.11.8, 京都
- ③ T. Nakano, N. Hirukawa, S. Saeki, S. Baba, “Diagnostics of impulse magnetron sputtering plasma with modified target bias voltage during pulse-off period,” 11th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, SP 1-4, 2011.7.7, 京都
- ④ T. Sekiya, H. Ishida, T. Nakano, S. Baba, “Application of high power impulse sputtering to reactive deposition of titanium nitride to suppress oxygen impurity from environment,” 11th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, SP P-10, 2011.7.7, 京都
- ⑤ M. Ueda, T. Nakano, S. Baba, “Growth of target race track profile during magnetron sputtering,” 11th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, SP P-9, 2011.7.7, 京都
- ⑥ 中野武雄, 日留川紀彦, 佐伯修平, 馬場 茂, “パルス off 期のターゲット電位を変化させた高電力パルスマグネトロンスパッタにおけるプラズマ診断”, 第 58 回応用物理関係連合講演会 19p-ZB-5, 2011.3.27, 神奈川
- ⑦ N. Hirukawa, R. Hara, T. Nakano, S. Baba, “Structure modification of films deposited by HiPIMS with target bias voltage during pulse-off period,” 18th International Vacuum Congress, P1-Tf1-5, 46266a94-6, 2010.8.24, Beijing, 中国
- ⑧ K. Arai, T. Sekiya, T. Nakano, S. Baba, “Secondary electron emission and electrical breakdown properties of sputtered MgO films at low gas pressures,” 18th International Vacuum Congress, P3 TF1-4, 17ff6e2d-e, 2010.8.26, Beijing, 中国
- ⑨ 丸山 淳, 中野武雄, 馬場 茂, “低付着性の炭素系薄膜の力学特性および界面エネルギー”, 第 122 回表面技術講演大会, 7D-16, 2010.9.7, 仙台
- ⑩ 植田麻理子, 中野武雄, 馬場 茂, “マグネトロンスパッタリングにおけるターゲットエロージョンの時間発展”, 第 51 回真空に関する連合講演会, 5P-045, 2010.11.5, 大阪
- ⑪ 日留川紀彦, 中野武雄, 馬場 茂, “パルス off 時のターゲット電位を制御した高電力パルススパッタにおけるプラズマ分析”, 第 51 回真空に関する連合講演会, 4Ba-04, 2010.11.4, 大阪
- ⑫ 中野武雄, 原 良輔, 日留川紀彦, 馬場 茂, “パルス off 期のターゲット電位を変化させたパルスマグネトロンスパッタによる薄膜構造制御”, 第 57 回応用物理関係連合講演会 19p-ZB-5, 2010.3.19, 神奈川
- ⑬ 新井 完, 関谷賢明, 中野武雄, 馬場 茂, “MgO スパッタ膜の電子放出特性と絶縁破壊特性の製膜時圧力依存性”, 第 50 回真空に関する連合講演会, 4Ba-2, 2009.11.4, 東京
- ⑭ 丸山 淳, 塚本英貴, 中野武雄, 馬場 茂, “PTFE・フラーレン重ね蒸着薄膜の摩擦・摩耗特性”, 表面技術協会 第 120 回講演大会, 18D-02, 2009.9.18, 千葉
- ⑮ 中野武雄, 新井 完, 馬場 茂, “パルス off 時のバイアス電位を制御したパルスマグネトロンスパッタの特性(2)”, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 9a-N-5, 2009.9.9, 富山
- ⑯ T. Nakano, C. Murata, S. Baba, “Effect of the bias voltage during off-pulse period on the impulse magnetron sputtering,” 10th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, SP P3-2, 2009.7.9, 石川
- ⑰ N. Hirukawa, A. Suzuki, T. Nakano, S. Baba, “Effects of vacuum environment on oxygen impurity during the reactive sputtering deposition of metal nitrides,” 10th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, SP P2-5,

2009. 7. 9, 石川

[図書] (計 5 件)

① 馬場 茂 (分担), “異種材料界面の測定と評価技術” (監修: 石井淑夫), 第 13 章 2 節 付着の測定法と評価, 2012, p. 523~529, テクノシステム (東京)

② 馬場 茂 (分担), “薄膜工学” 第 2 版 (監修: 金原 稔), 第 3 章 3 節 力学的・機械的性質の評価, 2011, p. 145~158, 丸善出版 (東京)

③ 馬場 茂 (分担), “剥離対策と接着・密着性の向上”, 第 5 章 1 節 付着試験に伴う薄膜の応力場, 2010, pp. 249-257, サイエンス&テクノロジー (東京)

④ 馬場 茂 (分担), “実用薄膜プロセス-機能創生・応用展開-”, 第 7 章 力学薄膜の物性と構造, 2009, pp. 219-235, 技術教育出版 (東京)

[その他]

ホームページ

<http://surf.ml.seikei.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

馬場 茂 (BABA SHIGERU)
成蹊大学・理工学部・教授
研究者番号: 80114619

(2) 研究分担者

中野 武雄 (NAKANO TAKEO)
成蹊大学・理工学部・助教
研究者番号: 40237342