

RF アンバランスドスパッタ法による Cr-Al-N-O 薄膜の合成

福垣内 学^{*1)}, 平井 誠^{*2)}, 杉山 恭平^{*2)}, 浅野 誠^{*1)}, 三木 靖浩^{*1)}

Deposition of Cr-Al-N-O Thin Film by RF Unbalanced Magnetron Sputtering

FUKUGAUCHI Manabu^{*1)}, HIRAI Makoto^{*2)}, SUGIYAMA Kyohei^{*2)}, ASANO Makoto^{*1)}, MIKI Yasuhiro^{*1)}

アンバランスドマグネトロンスパッタリング(UBMS)成膜装置を用い、DC 反応性スパッタリング法により NaCl 構造の Cr-N 皮膜を成膜した。成膜時に高周波(RF)を重畳させることによって Cr-N 皮膜中の Cr サイトを Al に置換するとともに、酸素供給によって N サイトを O に固溶置換して、Cr-Al-N-O からなる四元系皮膜を形成した。その結果、Al の有無によらず成膜時の微量の酸素添加は粒子を微細化させ、過剰の酸素添加はアモルファス状の粗大粒子を形成することがわかった。得られた薄膜は陽イオンサイトである Cr 側に約 20at%の構造欠陥を生じており、N サイトの酸素の固溶限界量は約 20at%と見積もることができた。Al を添加していない Cr-N-O 系において最大 35GPa の硬さを示し、その膜中の酸素含有量を約 5at%と見積もることができた。これらのことから、皮膜構造の微細化が高硬度化に有効であることがわかった。膜中への酸素添加によって薄膜の表面抵抗率は指数関数的に 8 桁以上増加し、アモルファス状の Cr-N-O 膜の生成による寄与が大きく作用しているものと考えられる。また、Al の固溶置換効果は粒子の微細化に寄与するものの、薄膜の抵抗変化や高硬度化には殆ど作用しないことがわかった。

1. 緒言

アンバランスドマグネトロンスパッタリング(UBMS)装置を用いて、反応性スパッタリング法による Cr-N 系薄膜の硬質化についての検討がなされている。UBMS 法では、イオンアシスト効果によって高密度な薄膜の形成が可能となることから、通常の PVD 法よりも硬質な薄膜を得ることができることが知られている。一般に Cr-N 系皮膜は切削工具のコーティング材料として用いられているが、少量の酸素を添加した皮膜は低残留応力化、高硬度化した Cr-N 系薄膜が発現することが見出されている¹⁾²⁾³⁾。

本研究では、Cr-N 系薄膜中への異種元素の固溶置換効果によって薄膜の高硬度化を目指すとともに、Cr-Al-N-O からなる薄膜の硬さ及び表面抵抗特性を評価することを目的とした。陽イオンサイトには Al を固溶置換させ、陰イオンサイトには酸素(O)を固溶置換させ、構成元素比が皮膜の諸特性に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 基材 Cr-Al-N-O 薄膜の調製

薄膜を形成する基材材には Si ウエハ及びアルカリ亜鉛ホウケイ酸ガラスを用い、アセトンを用いて超音波洗浄した基板を真空チャンバ内に設置した後、350°Cまで真空加熱した。ターゲット材には金属 Cr 及び金属 Al を用い、それぞれ DC 法または RF 法にて毎分 5 回転にて基板を回転し、成膜処理を行った。出力はそれぞれ 500W に固定し、ター

ゲットと基板との間に 1kV のバイアス電圧を印加した。プロセスガスには Ar, N₂ 及び Ar95vol%+O₂5vol%混合ガスを用い、1.5Pa の一定圧力となるよう、マスフローで制御した。成膜時の Ar+O₂ 混合ガスの流量制御によって、薄膜中への酸素注入を行い、成膜圧力 1.5Pa において酸素分圧 0~7.5mPa の範囲で検討した。成膜に用いた UBMS 装置図の概略を、図 1 に示す。

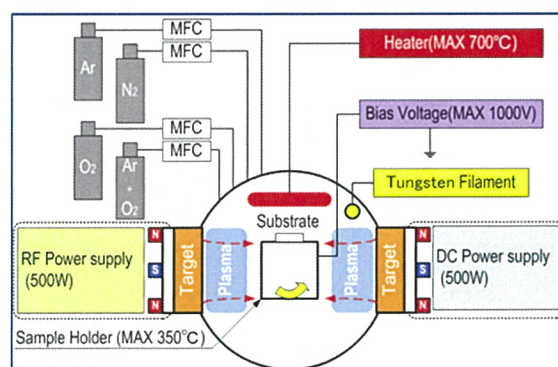


図 1 UBMS 装置の概略図

2.2 結晶状態評価、組成評価、硬さ測定及び電気特性

X 線回折(Bruker AXS(株)製 M18XCE 型)法によって薄膜の結晶構造解析を行った。また、FE-SEM((株)日立ハイテクノロジーズ製 SU8020 型)を用いて薄膜の表面性状を観察し、エネルギー分散型 X 線分析装置(EDX)を用いて薄膜の組成を評価した。なお、リファレンススタンダード法によって膜中に存在する元素の定量値を、Cr-Kα, N-Kα 及び

*1) 基盤技術・ソリューショングループ *2) 奈良工業高等専門学校電気工学科

O-K α のピークの積分強度から求めた。標準試料には(株)ニラコの Cr₂N 及び関東化学(株)の Cr₂O₃ 試薬を用い、既知の量となるように精秤し、メノウ乳鉢にて 30 分混合後、ダイスにて成形した。粒子の偏析による影響を小さくするため、分析可能な最小倍率である 180 倍にて標準試料の定量分析及び薄膜試料の定量分析を行い、モンテカルロシミュレーション法にて、加速電圧 10kV における膜中への電子線の侵入深さは 700nm と概算することができた。電気特性評価の一つとして薄膜の表面抵抗率を測定した。(株)三菱化学アナリテック製 MCP-T610 型の低抵抗測定装置を用いて四端子法により表面抵抗率を測定し、同社製 MCP-HT450 型の高抵抗測定装置を用いて円盤電極にて表面抵抗率を測定した。一方、(株)エリオニクス製 ENT-2100 型のナノインデンテーションテスターを用いて、試験荷重 3mN で薄膜のナノインデンテーション硬さ試験を行った。

上記の各試験に用いた成膜基材には、X 線回折試験のみガラス基板を用い、その他の試験には Si ウエハを用いた。

3. 結果及び考察

3.1 結晶構造と表面状態

X 線回折試験の結果を、図 2 に示す。測定は 2 θ / θ 集中分光法にて行い、薄膜の(200)面から格子定数を算出した。その結果を、図 3 に示す。

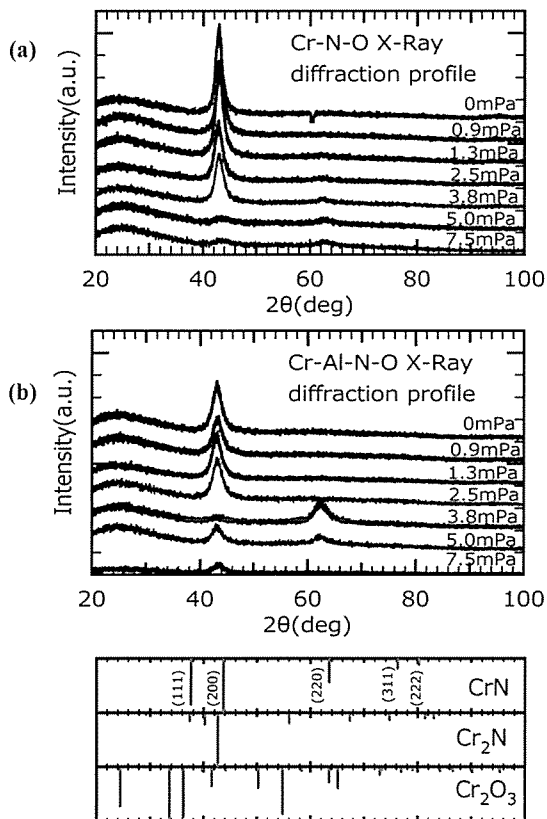


図 2 Cr-Al-N-O 薄膜の X 線回折プロファイル
(a)Cr-N-O, (b)Cr-Al-N-O

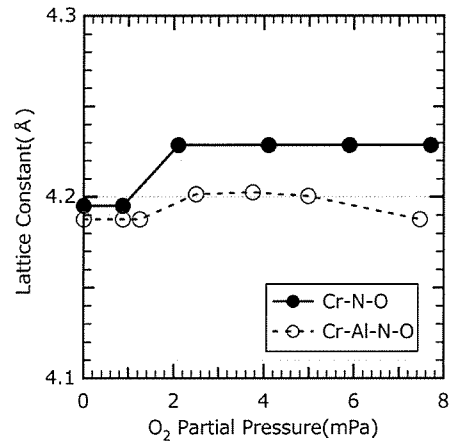


図 3 Cr-(Al)-N-O 薄膜の格子定数

図 2 から、Al の添加の有無によらず、成膜時の酸素分圧が増加するにつれて薄膜の結晶構造はアモルファス化する傾向が見られる。また、図 3 からわかるように、結晶性の Cr-N-O 薄膜では、酸素分圧約 2.5mPa で N サイトへの O の置換が固溶限界に達したものと考えられる。一方、Al を固溶置換した Cr-Al-N-O 薄膜では、Cr-N-O 薄膜よりも小さい格子定数の値を示していることがわかる。これは、Cr サイトへイオン半径の小さい Al が置換したことに起因するものと考えられる。酸素分圧 3.8mPa で成膜した Cr-Al-N-O 薄膜の場合、<110>に優先配向した薄膜であったが、その原因を追究するまでには至らなかった。

次に FE-SEM にて観察した薄膜の表面性状を、図 4 に示す。また、図 2 に示した(200)回折線の半値幅から計算した結晶粒子径を、図 5 に示す。図 4 及び図 5 からわかるように、薄膜の表面性状は Al の有無によらず、酸素分圧 0mPa で成膜した薄膜では、結晶粒子径は約 10nm と小さく、酸素分圧が 1.3mPa まで大きくなるにつれて結晶粒子径は徐々に小さくなっていることがわかる。酸素分圧がさらに大きくなると、再び結晶粒子は大きくなっている。成膜した薄膜の表面にはマスクメロン状の模様や突起を観察することができたが、酸素分圧の増大にともないその模様が消失していくことがわかった。これは、薄膜内部に存在する残留応力の減少によるものと推察される。また、図 4 及び図 5 からわかるように、Al を添加した Cr-Al-N-O 薄膜の場合、その表面性状は、Cr-N-O 薄膜の場合よりも結晶粒子径は小さくなっている。Cr-N-O 薄膜及び Cr-Al-N-O 薄膜のいずれの場合も、結晶粒子径は、酸素分圧が増加するとともに小さくなる傾向を示しており、薄膜の構造がアモルファス化したことに起因しているものと考えられる。

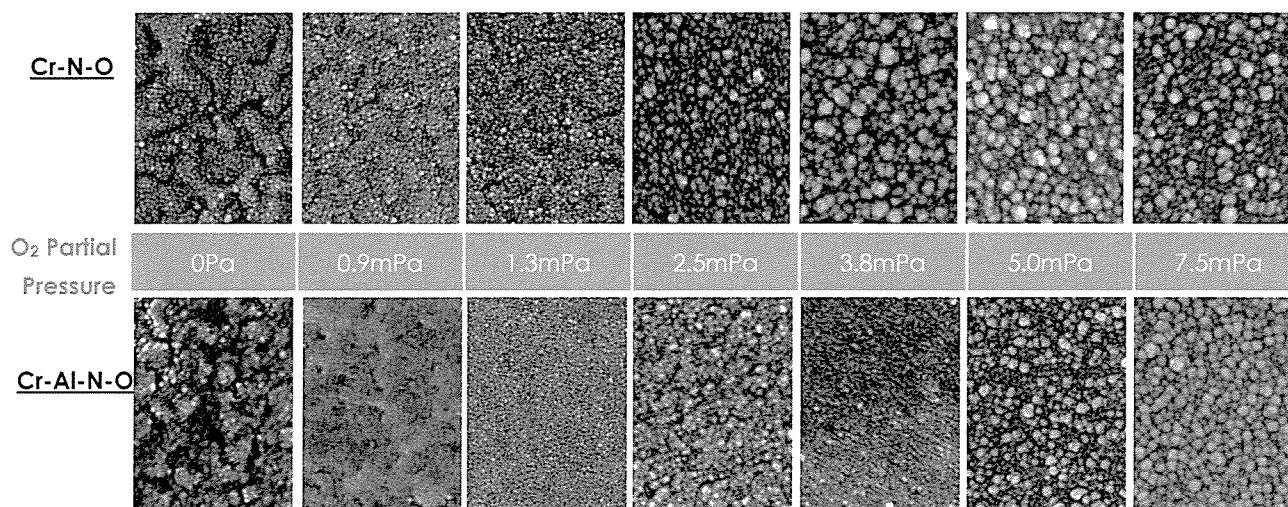


図 4 Cr-(Al)-N-O 薄膜の表面状態 (FE-SEM 二次電子像) 200nm

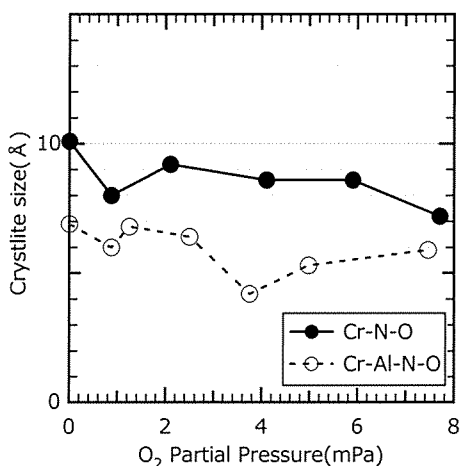


図 5 Cr-(Al)-N-O 薄膜の結晶粒子径

FE-SEM-EDX 分析により解析した EDX スペクトルを図 6 に示し、リファレンススタンダード法により定量分析した組成分析の結果を図 7 に示す。本研究において検討した Cr-Al-N-O 薄膜の場合、使用した標準試料での組成分析の再現性が悪く、定量値を見出すことができなかった。図 6 からわかるように、Al の添加の有無によらず、酸素分圧が増大するにつれて N のピーク強度は小さくなり、O のピーク強度は大きくなっている。また、図 7 からわかるように、Cr-N-O 薄膜は陽イオンサイトに欠陥の生じた構造であるものと考えられ、化学量論的組成の CrN 薄膜と比較して約 20at% の Cr 欠陥を生じた組成であるものと推察できる。この結果はラザフォード散乱分析法によって求めた定量分析の結果とほぼ一致していることがわかった。また、X 線回折試験の結果から求めた固溶限界値を考慮すると、Cr-N 薄膜への O の固溶限界値は約 20at% であるものと推察することができる。

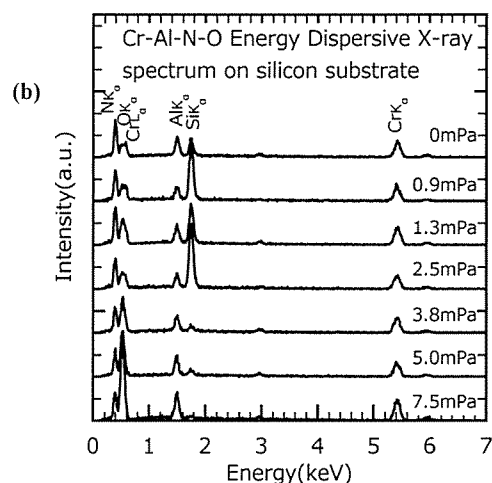
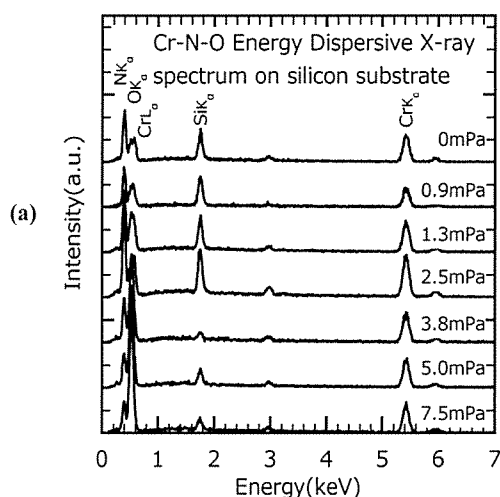


図 6 Cr-(Al)-N-O の EDX スペクトル
(a)Cr-N-O , (b)Cr-Al-N-O

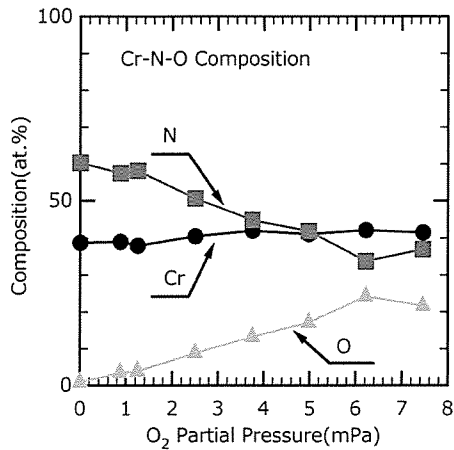


図 7 Cr-N-O 薄膜の組成分析結果

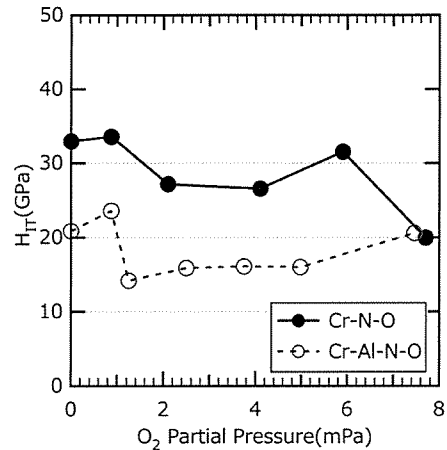


図 9 Cr-(Al)-N-O 薄膜のナノインデンテーション硬さ

3.2 電気特性

四端子法により測定した薄膜の表面抵抗率の結果を、図 8 に示す。Al の添加の有無によらず、皮膜の表面抵抗率は指数関数的に増加し、成膜時の酸素分圧が 6mPa になるまで 8 桁以上変化し、その後飽和していることがわかる。O の固溶限界と考えられる酸素分圧 2.5mPa 以上における表面抵抗率の変化はアモルファス化に起因しているものと考えられる。また、Al を含んだ Cr-Al-N-O 薄膜でも同様の表面抵抗率の変化を示しているが、その変化量は Cr-N-O 薄膜の表面抵抗率よりも小さくなっている。

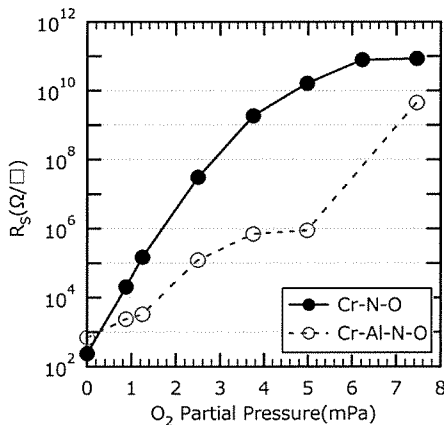


図 8 Cr-(Al)-N-O 薄膜の表面抵抗率

3.3 ナノインデンテーション硬さ

薄膜のナノインデンテーション硬さを、図 9 に示す。Al の添加の有無によらず、酸素分圧 1.3mPa にて成膜した薄膜（膜中の酸素含有量は約 5at%）が最大硬さを示し、Cr-N-O 薄膜において 35GPa であることがわかる。Al を含んだ Cr-Al-N-O 薄膜の硬さは、Cr-N-O 薄膜の硬さよりも小さく、最大で 25GPa の硬さである。薄膜を構成する結晶粒の微細化が薄膜の硬度の向上に大きく寄与しているものと考えられる。結晶性が最も低下した酸素分圧 7.5mPa で成膜した薄膜の硬さは、約 20GPa である。

4. 結言

UBMS 装置を用いて反応性スパッタリング法にて Cr-Al-N-O 薄膜を作製し、薄膜の硬さ及び表面抵抗特性について検討した。得られた主な結果は次の通りである。

- (1) Cr は DC 法にて、Al は RF 法による反応性同時スパッタリングにより Cr-Al-N-O 薄膜を成膜した。酸素分圧 1.3mPa までは結晶粒の微細化が進行し、膜中の酸素量 5at% の Cr-N-O 薄膜が、約 35GPa の最大硬さを示した。
- (2) 膜中への Al の添加は薄膜の結晶粒子の微細化に作用するものの、硬さは逆に小さくなっていた。Al の添加の有無によらず、酸素添加量の増加とともに薄膜の表面抵抗率は指数関数的に増加し、ナノインデンテーション硬さは約 20GPa まで小さくなっていた。

本研究で使用したナノインデンテーションテスター、抵抗率計は、公益財団法人 JKA の「機械工業振興補助事業」により導入、設置したものである。また、アンバランスドマグネトロンスパッタリング成膜装置は独立行政法人科学技術振興機構の平成 21 年度補正予算事業「地域産学官共同研究拠点整備事業」により導入、設置したものである。なお、本稿は、独立行政法人科学技術振興機構から委託された平成 23 年度～平成 25 年度研究成果展開事業「研究成果最適展開支援プログラム FS ステージ・探索タイプ」の支援を受けて実施した成果の一部を記載したものである。

KEIRIN 

参考文献

- 1) M.Hirai, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Yatsui : J. Vac. Sci. Technol. A21, 947-954 (2003).
- 2) M. Hirai, H. Saito, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Yatsui : Thin Solid Film 407, 122-125 (2002).
- 3) M.Fukugauchi, M.Hirai, Y.Uraoka, M.Asano, Y.Miki : 奈良県工業技術センター研究報告(p21) (2012)