

UBMS 法による Cr-N-O 薄膜の作製

福垣内 学^{*1)}, 平井 誠^{*2)}, 浦岡泰之^{*3)}, 浅野 誠^{*1)}, 三木靖浩^{*1)}

Preparation of Cr-N-O Thin Films by UBMS method

FUKUGAUCHI Manabu^{*1)}, HIRAI Makoto^{*2)}, URAOKA Yasuyuki^{*3)}, ASANO Makoto^{*1)}, MIKI Yasuhiro^{*1)}

アンバランドマグネトロンスパッタリング(UBMS)成膜装置により, Cr の金属ターゲットを用いて, 窒素ガス雰囲気下の DC 反応性スパッタリング法により, 結晶構造が NaCl 型である CrN 薄膜を成膜した. さらに, 成膜時に酸素ガスを導入することで, CrN 中の窒素サイトを酸素に置換固溶させた. 成膜した薄膜は初期組成の CrN では柱状結晶が成長し, 強い c 軸配向性を示した. CrN 中の窒素サイトが酸素に置換するにつれて, ランダム配向化し, 過剰の酸素によりアモルファス化した. X 線回折, 蛍光 X 線分析及びラザフォード後方散乱分光法の結果から, 酸素の固溶限界は約 40at% と見積もることが出来た. 固溶限界付近で, ナノインデンテーション硬さは最大値を示し, 約 30GPa であった. 膜中への酸素の固溶置換が膜の抵抗率に大きく作用し, $10^2 \sim 10^6 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ の範囲で指数関数的に変化した.

1. 緒言

近年, 近接場光を利用した超高速のスイッチングデバイスが提案されている. この超高速デバイスの動作原理は, 減衰する光信号をプラズモン共鳴(SPR)により増幅させながら, 伝搬していくものである. このデバイスを作製するに当たり, 遷移金属窒化物 Cr-Al-N-O を媒質として, 楕円体の Er-V 系超微粒子が分散した超格子構造を得ることを検討している. 提案しているプラズモン共鳴デバイスは, 赤外域を中心とした可視光域を含む $0.4 \mu\text{m}$ から $5 \mu\text{m}$ の広範囲において SPR が起こる新たな機構を有しており, この媒質となる Cr-Al-N-O は, 均質性, 密着性及び誘電率が数 ~ 15 程度変化することが求められる. そこで, 本研究においては, 媒質の結晶構造等を安定的に制御することを目的とし¹⁾²⁾³⁾⁴⁾, UBMS 装置によって媒質の前駆体である Cr-N-O 薄膜を成膜し, 組成制御等について検討を行った. その結果, CrN の窒素サイトにおける酸素の置換量が膜の諸特性について大きく影響を与えることがわかったので, これらについて報告する.

2. 実験方法

2.1 基材及び Cr-N-O 薄膜の調製

Cr-N-O 系薄膜の成膜には UBMS 装置 (株式会社製鋼所製:UBMS203) を用い, 薄膜を形成する基板には Si ウェハー及びアルカリ亜鉛ホウケイ酸ガラスを用いた. 使用した UBMS 装置(a)及び試料ホルダー(b)の概略図を 図1 に示す.

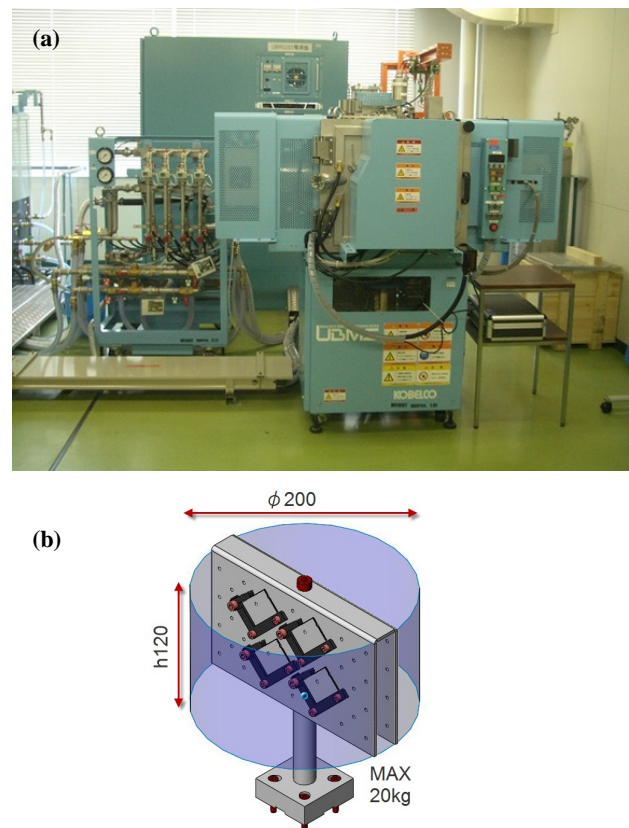


図1 UBMS 装置(a)及び試料ホルダー(b)

基板はアセトンによる超音波洗浄を 5 分間行い, エアブローにより洗浄した後, 試料ホルダーに取り付けた. 試料ホルダーを毎分 5 回で回転させながら, チャンバー内を $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧し, 室温から 350 °C まで 53 分間で昇温した後, 120 分間成膜処理を行った. 成膜処理は, Cr ター

*1) 機械・電子・情報技術チーム *2) 奈良工業高等専門学校電気工学科 *3) 豊橋技術科学大学

ゲットによる DC スパッタリングを 1000V のバイアス電圧をターゲット-基板間に印加し行った . プロセスガスにはアルゴン , 窒素 , 酸素及びアルゴン 95 vol. % + 酸素 5 vol. % 混合ガスを用い , 1.5 Pa の圧力で所定の流量比となるようにプログラム制御を行った . 成膜処理後 , 窒素ガスをチャンパー内にパージし , 自然冷却後 , 試料を取り出した .

2.2 結晶状態評価 , 組成評価 , 硬さ測定及び電気特性

成膜した Cr-N-O 系薄膜の組成評価 , 結晶構造評価 , 表面状態解析 , 断面状態解析 , 硬さ評価及び抵抗率測定を行った . 各試験評価に使用した機器及び試験条件等を表 1 に示す .

表 1 Cr-N-O 薄膜の評価項目

試験内容	装置	試験片
	メーカー/型式	試験条件など
	ラザフォード後方散乱分光法	ガラスカーボン
組成評価	蛍光 X 線分析装置	Si
	株式会社 ZSX Primus II	FP 定量分析
結晶構造評価	X 線回折装置 (Cu)	アルカリ溶融ホウ酸ガラス
	Bruker AXS 株式会社 M18XCE	2 / スキャン
表面状態	電界放出型電子顕微鏡	Si
	日立ハイテクノロジーズ 株式会社 /SU8020 TYPE	低角二次電子像 (SE-L)
断面状態	電界放出型電子顕微鏡	Si
	日立ハイテクノロジーズ 株式会社 /SU8020 TYPE	高角二次電子像 (SE-U)
硬さ評価	ナインテック株式会社	Si
	株式会社 ELIONIX 製 /ENT-2100	バネ型ダイヤモンド圧子 (3mN 荷重)
抵抗測定	抵抗率計	アルカリ溶融ホウ酸ガラス
	三菱化学アナリテック 株式会社 /MCP-T610	四端子法による表面抵抗率測定

3. 結果及び考察

3.1 Cr-N-O 薄膜の組成制御

CrN の窒素サイトに酸素が置換する量を求めるために , 窒素と酸素のガス流量比をそれぞれ 100 : 0 及び 100 : 5 として一定圧力下で Cr-N-O 系薄膜を成膜した . この試料をラザフォード散乱法 (RBS) によって定量測定し , 酸素置換量の標準値とした . この定量値から , 蛍光 X 線分析装置 (XRF) により酸素の置換量を FP 定量法から求めた . 図 2 に XRF にて分析した窒素及び酸素の K 強度を示す . 成膜時の酸素 / 窒素流量比が増加するにつれて , 窒素の XRF 強度は減少し , 酸素の XRF 強度は増加する . 図 3 に FP 定量法により求めた結晶中への酸素置換量を示す . 膜中への酸素の置換量は成膜時の酸素及び窒素流量比と一次相関関係があり , 流量制御により設計通りの膜組成を構築出来るものと考えられる .

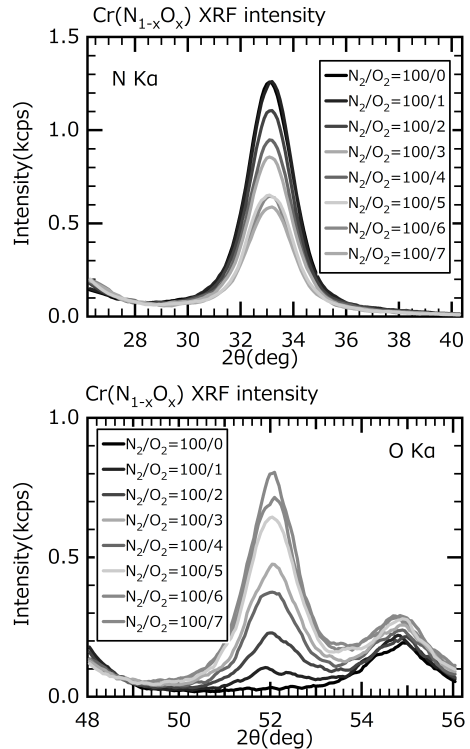


図 2 Cr-N-O 薄膜の XRF 強度 (O:K , N:K)

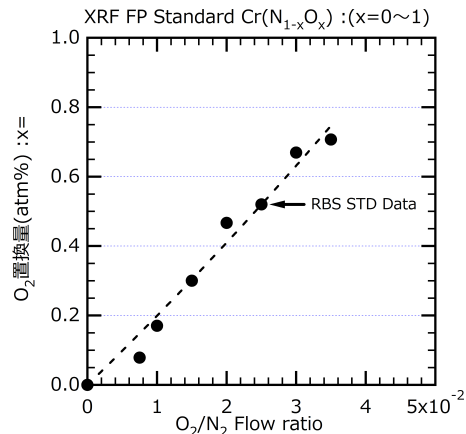


図 3 Cr-N-O 薄膜中への酸素置換量

3.2 Cr-N-O 薄膜の結晶状態

図 4 に , X 線回折装置 (XRD) により測定した結晶構造解析結果を示す . 全ての組成において , CrN 系の NaCl 構造由来である結晶構造のみが観察され , 不純物由来のピークは観察されなかった . 初期組成である CrN 膜においては (200) 回折線のみが観察され , 強い c 軸配向性を示した . 酸素の導入量が増加するにつれて , (200) 回折線の強度は小さくなるのに伴い , (111) 回折線 (220) 回折線などのピークが観察されるようになり , c 軸配向性が弱くなっていることがわかる .

次に , 図 5 に (200) 回折線のピーク位置 2θ から求めた , 格子定数と半値幅の結果を示す . 初期組成である CrN 膜では , 基板に平行な方向の格子定数は a = 4.19Å であり , パル

クの格子定数 $a = 4.16 \text{ \AA}$ と比較して、大きな値となっている。これは、成膜時の構造欠陥、結晶歪みが結晶成長に影響しているものが考えられ、膜内に大きな応力が発生していることが推察される。これに、窒素サイトを酸素に置換すると、置換量約 40at%まで(200)回折線のプロファイルは低角側に移動し、格子定数は大きくなる。その後、格子定数は初期組成である CrN に近づくように、小さくなる。これらから、UBMS により成膜した Cr-N-O 系薄膜の窒素サイトの酸素への固溶限界は約 40at%であるものと考えられる。過剰な酸素雰囲気下では、酸素が安定的に NaCl 構造窒素サイト中に存在できず、アモルファスなどの異なった相として優先的に結晶成長を起し、これらに取り込まれなかった窒素がランダム配向して膜内に成長したことが考えられる。同様に半値幅を見ると、固溶限界付近を最大として初期組成及び過剰酸素の側で低下し、結晶歪みによる半値幅の広がり、固溶効果による緩和されていることがわかる。

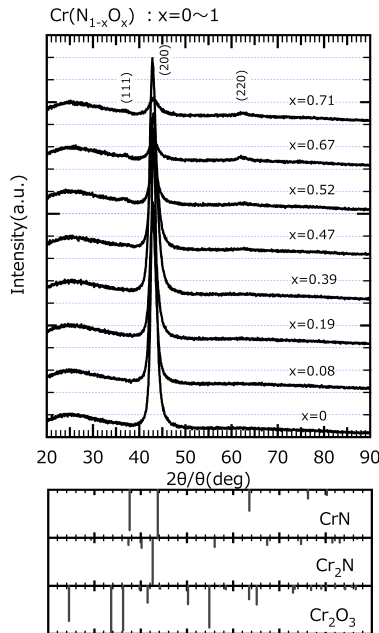


図4 Cr-N-O 薄膜の X 線結晶構造解析

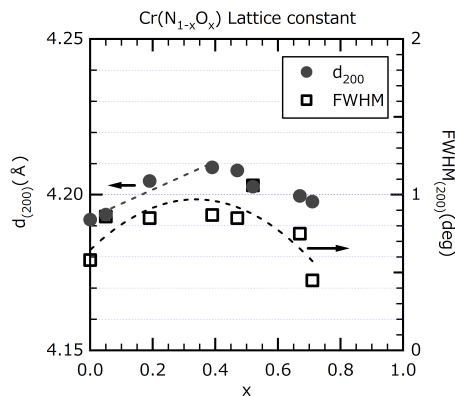


図5 Cr-N-O 薄膜の格子定数及び半値幅

3.3 Cr-N-O 薄膜の表面構造、断面構造及び膜厚

図6に電界放出型電子顕微鏡(FE-SEM)にて観察した表面状態(a)と断面状態(b)を示す。CrNの初期組成では数100nmの粒径を示す微粒子が柱状に結晶成長し、表面には結晶間に歪みを生じたマスクメロン構造が現れていることがわかる。この歪みを持った構造は、酸素の置換量が増加するにつれて、断面の柱状構造が次第に観測されなくなり、表面のマスクメロン構造も次第に弱められていく。さらに結晶粒子も次第に緻密化し、柱状構造間で見られる隙間もやがては消失する。その後、さらに酸素の置換量が増加すると、柱状構造は完全に消失し、表面には粗大粒子が析出する。

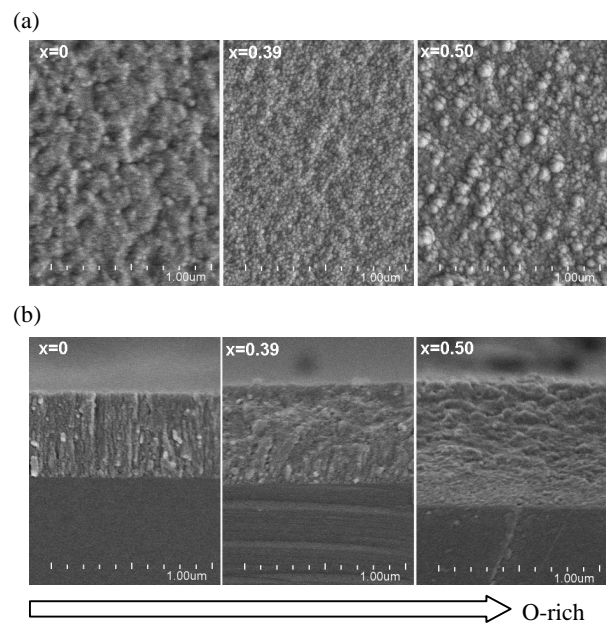


図6 Cr-N-O 薄膜の SEM (a)表面像 (b)断面像

3.4 Cr-N-O 薄膜のナノインデーション硬さ

図7にナノインデーション硬さ及びヤング率の酸素置換量依存について示す。ナノインデーション硬さは初期組成のCrNでは約27GPaの硬度を示し、窒素サイトが酸素に置換するにつれて高硬度化し、固溶限界値で約30GPaの最大値を示した。その後、膜の硬度は酸素置換の増加につれて小さな値を示した。ヤング率は固溶限界まで、一定であり、約200GPaであった。固溶限界以下においては硬さと同様に、ヤング率もわずかに低下した。CrNの一般的な強度は $H_v=2,000\text{MPa}$ 程度とされ、UBMSによるイオンアシスト効果が膜の硬度の向上に有効に寄与していると言える。固溶限界値での硬度増加は膜の均質性の向上が有効に作用し、固溶限界以上ではアモルファス相などの、異なった構造の寄与が次第に大きくなり、硬度低下につながったものと考えられる。

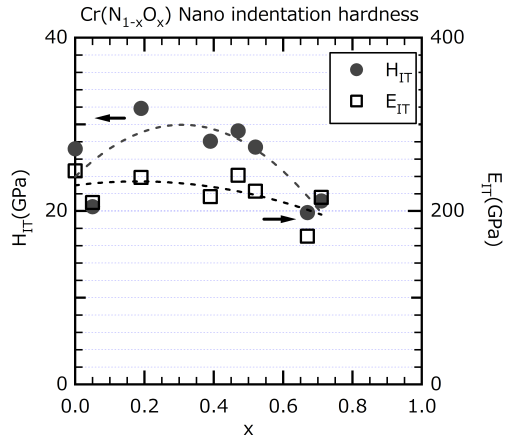


図7 Cr-N-O 薄膜のナノインデントレーション硬さ及びヤング率

3.1 Cr-N-O 薄膜の抵抗率

図8に表面抵抗率の酸素置換量依存について示す。表面抵抗率は初期組成のCrNの $10^2 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ から指数関数的に増加し、固溶限界である約40at%では $10^6 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ を示し、それ以上の領域では計器の測定範囲外となるため、計測が行えなかった。CrNは半導体であり、電気を比較的通すが、窒素サイトの酸素への置換により、価電子数が1つ増加し、全体の電子数が増加する。これにより、エネルギーの高いCrのd軌道に電子が入り、結合成分の寄与が弱まるため、全体の電気抵抗が増加したと考えられる。これらの結果、膜の結晶構造が電気特性に大きく寄与し、媒質として電気特性を大きく制御することが可能になると考えられる。

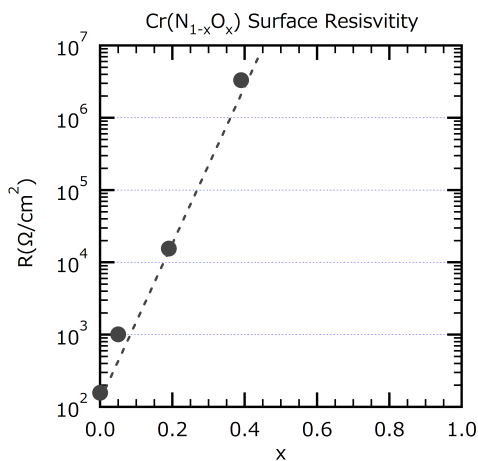


図8 Cr-N-O 薄膜の表面抵抗率

4. 結言

UBMS法によりCr-N-O薄膜を成膜した。金属ターゲットを用いて酸素/窒素の流量を制御したDCスパッタリングを行うことによって、設計通りの膜組成を構築することができた。得られた結果は以下の通りである

- (1) CrN中の窒素サイトへの酸素の固溶限界は約40at%であり、固溶限界を超えると粗大粒子として析出した。
- (2) 酸素の固溶によりc軸配向した柱状結晶が緻密化し、固溶限界以上ではランダム配向化及びアモルファス化する。
- (3) ナノインデントレーション硬さ、ヤング率は固溶限界付近で最大値を示し、それぞれ約30GPa, 約200GPaであった。固溶限界以上になると硬さ及びヤング率いずれの値も酸素置換量に依存して低下した。
- (4) 表面抵抗率は酸素の置換量に依存し、指数関数的に4桁以上増加した。これにより結晶構造の制御によって電気特性を大きく変化させることが可能となった。

5. 謝辞

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年度研究成果展開事業「研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)・FSステージ・探索タイプ」における研究開発成果の一部を記載したものである。

なお、本研究で使用したナノインデントレーションテスター、蛍光X線分析装置及び抵抗率計は、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。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「地域産学官共同研究拠点整備事業」により、電界放出型電子顕微鏡は総務省の「地域活性化交付金」により導入、設置した。

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. Hirai, Y. Ueno, T. Suzuki, W. Jiang, C. Griroriu, and K. Yasui : Jpn. J. Appl. Phys. 40, 1056-1060 (2001)
- 4) M. Hirai, Y. Ueno, T. Suzuki, W. Jiang, C. Griroriu, and K. Yasui : Jpn. J. Appl. Phys. 40, 1052-1055 (2001)