

低ダメージスパッタリングカソードを用いた 酸化、窒化ジルコニウム薄膜の作成

古澤将司, 石井裕樹, 加藤大輝, 岩田寛, 関谷隆夫, 田中正俊
横浜国大院工

Preparation of zirconium nitride and oxide thin films by DC magnetron sputtering
using low damage sputtering cathode

M. Furusawa, H. Ishii, D. Kato, H. Iwata, T. Sekiya, M. Tanaka

Graduate School of Engineering, Yokohama National University

Zirconium oxide and nitride films were prepared by DC magnetron sputtering using a low damage sputtering cathode in various flow rates of Ar, O₂ and N₂. The damage to glass substrates during deposition of ZrO₂ was evaluated by optical absorption with rhodamine 6G. X-ray diffraction and optical absorption were measured on deposited zirconium oxide and nitride films.

1.序論

近年めざましい発展を見せている有機 EL や半導体 LED のさらなる高品質化や高度化、応用展開を考える上で、基板に対して低ダメージの薄膜形成技術が要望されている。現在、薄膜の形成の多くは生産性、基板の大型化の観点から、スパッタ法が用いられている。しかしながら、スパッタ法は加速されたプラズマ粒子を用いているため、高エネルギー荷電粒子の発生、反跳ガスの基板への入射、プラズマによる高温の発生による基板への影響が懸念されている。そこで我々は、従来の平面对向型ターゲットを有するスパッタ装置に比べ低ダメージが期待されている円筒形スパッタリングカソードを作成し、上記の影響によるダメージ性を光学的に測定、評価する方法を提案する。

一方で、遷移金属酸化物の一種である ZrO₂ は、優れた圧電性、誘電性、イオン伝導性を持つことから、圧電材料、セラミックコンデンサー等の製品に用いられる。高い硬度を

有し、高屈折率であることから、反射防止膜をはじめ、コーティング材料としても利用されている。また、TiN 等に代表される遷移金属窒化物は、不活性、硬質なコーティングが必要な場合に用いられる。そこで、遷移金属酸窒化物の 1 つで、物性に関して調査の進んでいない Zr-O-N 系物質に着目した。本研究では先に述べた ZrO₂、ZrN 薄膜を、上記スパッタ装置を用いて作成し、その物性を評価した。

2.実験方法

2.1 スパッタリングによるダメージ評価

スライドガラス上に、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ のロダミン 6G のエタノール溶液をスプレーし、これを 50 回繰り返す、初期状態とした。その後、Ar 流量を 50sccm、O₂ を流量 3sccm、圧力 0.5Pa の下で円筒 Zr ターゲット上部からの距離①15mm、②30mm、③60mm、および④円筒ターゲット内部 (CENTER 部分) で ZrO₂ 薄膜が 10nm の厚さとなるよう上記スライド

ガラス上に成膜を行った。Fig.1 に、成膜位置の詳細を図示する。成膜前後におけるローダミンを塗布した基板の吸収スペクトルを測定し、スパッタリング前後の比較により基板へのダメージを評価する。Table1 に、本スパッタ装置の各位置での成膜速度、および膜厚10nm にするためにかけた成膜時間について示した。

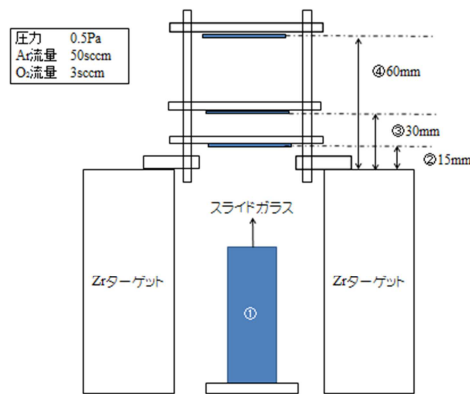


Fig.1 成膜位置

Table1 スライドガラスへの ZrO₂ 成膜条件

距離[mm]	速度[nm/h]	10nm の成膜時間[sec]
CENTER	440	82
15	600	60
30	520	69
60	290	124

2.2 酸化、窒化ジルコニウム薄膜作成

Ar 流量を 50sccm に統一し、酸素の流量を 2.5~6sccm、窒素の流量を 35~80sccm とし、電力 600W、成膜時間 3600s の条件でスパッタリングを行い、ターゲット上 4mm 位置で、ヒーターにより加熱した石英基板上に薄膜を作成した。なお、酸化物薄膜、窒化物薄膜作成時の圧力はそれぞれ 0.5Pa、0.7Pa であり、成膜前に同条件でのクリーンスパッタを 5 分程度行った。スパッタ後の酸化物薄膜を 8KW 出力の XRD、窒化物薄膜を 600W 出力の XRD で測定した。また、両者の膜の吸収スペクトルを測定した。

3.実験結果

3.1 ダメージ評価

ローダミンの吸収帯は 450~600nm に観測された。厚さ 10nm の ZrO₂ のスパッタ前後の吸収スペクトルの差を Fig.2 に示す。差分吸収強度 $\Delta\alpha$ の大きさが、スパッタ中のローダミン分子の脱離を意味し、ダメージの大きさを評価できる。円筒内部 (CENTER) と 15mm では同程度で、30mm、60mm と、距離が離れるにつれてダメージが小さくなった。基板がダメージを受ける要因として、ターゲットに衝突後の反跳ガス Ar の基板への直接の再衝突の影響、スパッタ時のプラズマ生成による高温下での影響等があげられるが、ターゲットに近いほどその影響が大きくなることわかる。また、Table1 に示した成膜速度では、CENTER より外側部分で成膜速度が大きいことがわかった。このため、円筒内部よりも外側で成膜することが望ましいと分かった。

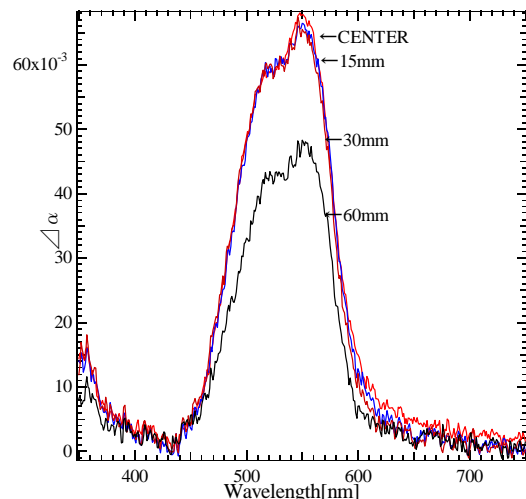


Fig.2 吸光度の変化

3.2 酸化ジルコニウム薄膜

Fig.3、4 にヒーター温度 500°C、O₂ 流量を 3sccm とし成膜した酸化ジルコニウム薄膜の吸収スペクトルの酸素流量依存性、ヒータ

一温度依存性を示す。Fig.3、4の吸収スペクトルの可視域には、高い透過率に加え、干渉縞が見られたため ZrO_2 の屈折率を考慮して膜厚を求め、Table2、3に示した。酸素流量では3sccmが最も成膜速度が大きいことがわかる。酸素が必要以上に多くなると放電電圧が高くなり、結果として成膜速度に不利になることがわかる。ヒーター温度には低温ほど有利な傾向がみられるが、顕著な差ではない。

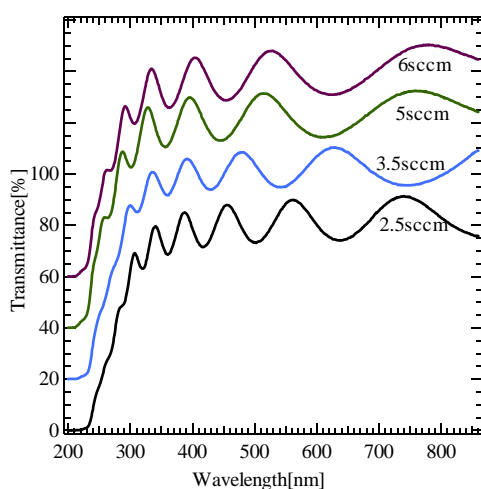


Fig.3 500°Cで作成した酸化物薄膜の吸収スペクトル (20%ずつオフセットして示した)

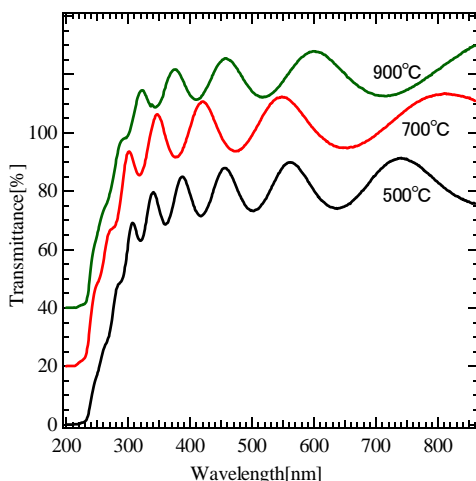


Fig.4 3sccmで作成した酸化物薄膜の吸収スペクトル (20%ずつオフセットして示した)

Table 2 500°Cで作成した酸化物薄膜の膜厚

酸素流量[sccm]	膜厚[nm]
2.5	489
3	507
3.5	426
4	295
5	346
6	354

Table3 3sccmで作成した酸化物薄膜の膜厚

ヒーター温度[°C]	膜厚[nm]
500	507
600	423
700	369
800	438
900	405

Fig.5、6に、Fig.3、4で示した酸化物薄膜のXRDを示す。XRDより、すべての薄膜において、主に単斜晶 ZrO_2 、一部正方晶 ZrO_2 のピークが現れた。単斜晶 ZrO_2 については粉末のXRDパターン強度と比べて、(0 0 2)面の強度が著しく増加し、この面での選択的成長が明らかとなった。

3.3 窒化ジルコニウム薄膜

Fig.7にヒーター温度 700°Cで作成した窒化ジルコニウム薄膜の吸収スペクトルを示す。Fig.8に窒素流量を60sccmで作成した薄膜のXRDを示す。XRDでは、 $\theta = 35^\circ$ 、 75° 付近でピークが見られたが、これらのピークは Zr_2N [1]、 ZrN [2]、 Zr_3N_4 [3]等の知られた窒化ジルコニウムのパターンと一致せず、 $Zr_7O_{11}N_2$ [4]の(2 1 4)面、(4 2 8)面、または $Zr_7O_8N_4$ [5]の(1 2 2)面、(2 4 4)面に一致した。このように、酸窒化ジルコニウムが生成したことは、クリーンスパッタの時間が当実験で行った5分間では足りず、ターゲット表面上に ZrO_2 が残留したことで成膜時に酸窒化物薄膜が生成されたと考えられる。Fig.7の吸収スペクトルでは、窒素流量の増加に伴い360nmから300nmへ吸収端のシフトが観測された。Fig.7に示したこれらの膜は、窒素流

量の増加により膜厚が減少する傾向が見られ、膜厚が小さいことは膜中の酸素の割合が少ないことを意味している。酸素の割合の増加が吸収端のシフトに対応していると考えられる。

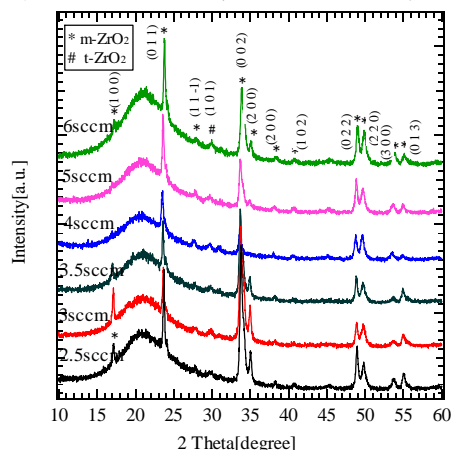


Fig.5 500°C作成した酸化物薄膜の XRD

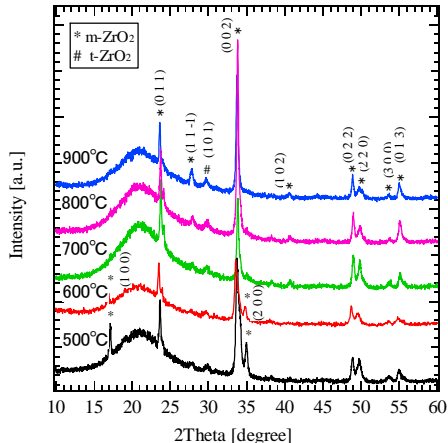


Fig.6 3sccm で作成した酸化物薄膜の XRD

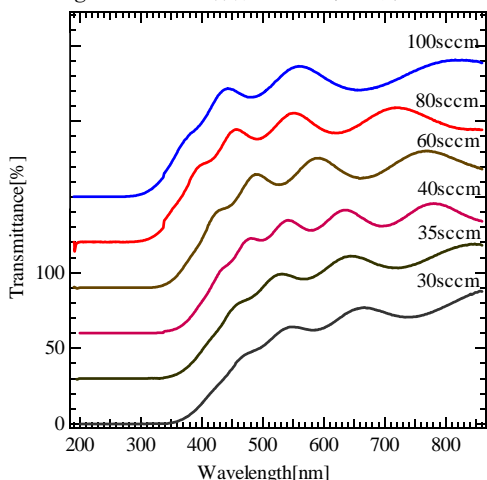


Fig.7 700°Cで作成した窒化物薄膜の吸収スペクトル (30%ずつオフセットして示した)

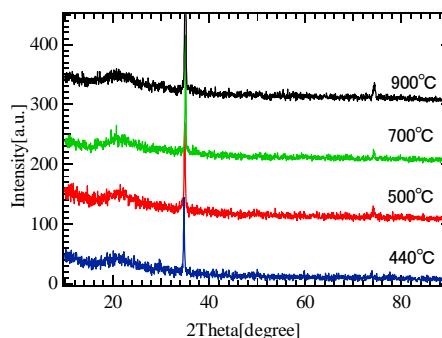


Fig.8 60sccm で作成した窒化物薄膜の XRD

4. まとめ

ダメージ評価についてはターゲットからの距離に近いほどローダミン塗布試料の吸光度変化が大きくなり、ダメージが距離に依存することが示された。酸化物薄膜に関しては、XRD より主として単斜晶 ZrO_2 が形成されたことがわかる。500°C、3sccm の条件で約 500nm 膜厚の高透過率の膜が作られたとわかった。窒化物薄膜に関しては、成膜前にクリーンスパッタを十分に施す必要があるとわかった。

5. 謝辞

本研究の実施にあたり、真空チャンバー、カソード付属品の提供をいただきました京浜ラムテック株式会社、電源装置を提供いただきました TRUMPF Hüttinger Japan に感謝いたします。本研究の一部は科学研究費補助金の支援を受けて実施されています。

6. 参考文献

- [1]The powder diffraction files(PDF) 46-1204
- [2]PDF31-1493
- [3]PDF51-0646
- [4]PDF48-1637
- [5]PDF50-1172