

# DC反応スパッタ法によるTiN薄膜の作製とその色彩特性

野瀬 正照・中村 滝雄\*・中田 幹子\*\*

(平成9年10月31日受理)

## 要 旨

対向ターゲット式スパッタ装置を用い、ArガスとN<sub>2</sub>ガスの混合雰囲気下で直流スパッタリングを行い、TiN薄膜を作製した。得られた膜の色彩、結晶構造、および微細構造をそれぞれ分光光度計、X線回折装置および走査型電子顕微鏡を用いて調べた。膜の色彩分析には色度値x,yおよび明度の指標となる刺激値Yを用いた。その結果、ArとN<sub>2</sub>の適切な混合比でx,yの値が金のそれに最も近くなること、スパッタガス圧が低いほど刺激値Yが高いことを見いだした。これらの結果はX線回折結果および走査型電子顕微鏡による膜の微細構造の観察結果により説明できる。以上の結果を用いて、金および銅に近い色彩を持つ膜を銅板上に成膜し、金属工芸への応用の可能性を検討した。

## キーワード

反応スパッタ法, 対向ターゲット式スパッタ法, TiN, 薄膜, 色彩, 分光特性, 金属工芸

## 1 緒 言

PVD (物理的气相蒸着) プロセスは電子部品や機械工具などの薄膜形成や表面改質に今や欠かせない工程の一つになっている。他方、装飾品、建築金物あるいは日曜雑貨品などの装飾と防食を兼ねた表面改質にも、湿式メッキに代わって近年重要視されるようになってきた<sup>1)</sup>。この分野では、チタニウムやジルコニウムなどの窒化物、すなわちTiNやZrNが主流を占めている<sup>2)</sup>が、これらの膜の形成にはその量産性などから主にイオンプレーティング法が用いられている<sup>3)</sup>。

他方、反応スパッタ法を用いてもイオンプレーティング法と類似の膜が形成できることはよく知られている。しかしスパッタ法によ

るTiN膜に関する従来の研究では、TiN薄膜は集積回路の拡散防止膜などに関して調べられており、その関心はほとんどが膜の機械的・熱的性質にのみ向けられてきた<sup>4)</sup>。この分野の研究では主に0.3~1.8Paのガス圧が用いられ、低抵抗・黄金色の膜を得るためには、バイアスパッタが必要であるとの報告が多くみられる<sup>5-7)</sup>。また、スパッタ条件により膜の色彩は黄金色から褐色あるいは銀白色まで変化することが知られている<sup>8)</sup>。また、TiN膜の硬度は約20GPaと湿式金メッキなどに比べてはるかに硬いため、傷が入りにくく、かつ耐食性においても真鍮や銅よりもはるかに優れるのである。

ところで、金属工芸作品の制作では、合金

を利用することにより地金の硬さを調節するが、同時にその色彩も変化する。例えば金の場合、24金よりも18金の方が硬くなると同時に多少白味を帯びることは良く知られている。その点、表面処理法を用いると、処理条件や組成によって色彩をある程度自由に調節できる利点があり、地金とは異なる色彩を得ることも可能である。

以上のような背景から、我々は、膜の色彩と膜構造との関連を明らかにできないかと考え、膜の色彩を分光学的に解析し、膜の微細構造との関連性をより明確にすることを目指した。その上で、このような種々の色彩変化を出すことのできるスパッタ表面改質の特徴を考慮し、本研究で作製された膜の工芸分野への応用の可能性を検討した。

## 2 試料および実験方法

成膜に用いた装置は対向ターゲット式スパッタ装置（大阪真空製FTS-R2型）、蒸着原料となるターゲットは100mm×160mmの純Ti(99.7%)である。基板材料としては、分光測定、構造解析および機械的性質の測定用にSUS304板、官能試験および工芸品試作用には銅板をそれぞれ用いた。基板は全てエタノール、アセトンおよび2-1プロパノールを用いて超音波洗浄した。装置のチャンバーを $5 \times 10^{-5}$ Pa以下まで排気した後、5~50%のN<sub>2</sub> (99.999%)を含むAr(99.999%)-N<sub>2</sub>混合ガス中でスパッタした。成膜時の基板温度は373~473K、平面マグネトロンスパッタ法よりさらに低いガス圧でも安定した放電が得られる対向ターゲット式スパッタ法の利点を活かし、スパッタガス圧0.04~0.8Pa、スパッタ電流は4A一定とした。なお、放電電圧がガス圧によって変化するので、電力は1300W~1600Wとなった。また薄膜の厚さが約3.0 $\mu$ mとなるようにスパッタ時間を調節した。得られた薄膜の色彩分析には日立製作所製分光光度計(U-4000)を用いた。膜の結晶構造解析にはX線回折装置(Philips X'pert

system)を、電気抵抗測定には4端子法を用いた。また膜の微小硬度測定にはUMIS-2000を用い、膜中への圧子の進入深さが膜厚の6分の1以下となるような荷重を選んで測定した。

## 3 実験結果および考察

Fig.1にステンレス基板上に成膜したTiN膜の色彩のArガス流量とN<sub>2</sub>ガス流量による依存性を示す。図中には、スパッタ時の全圧(Ps)=0.15Pa, 0.3Paおよび0.5Paの等圧線を一点鎖線で示した。この図から明らかなようにN<sub>2</sub>ガス流量が約6 sccm以下では概ね銀白色になり、それ以上で黄金色となりさらにN<sub>2</sub>流量が増大すると赤みを増すことがわかる。また、スパッタ時の全圧, Psが0.3Pa以上になると、全体に茶色になる。このように膜の色彩はスパッタ時の全圧およびN<sub>2</sub>流量(分圧)に強く依存するが、目視による官能試験だけでは膜の色彩を正確に判定できない。そこで積分球を有する分光光度計を用いて膜の反射光のスペクトルを調べ、そのスペクトルから色度座標x, y値および刺激値Y<sup>(\*)</sup>を求めた。

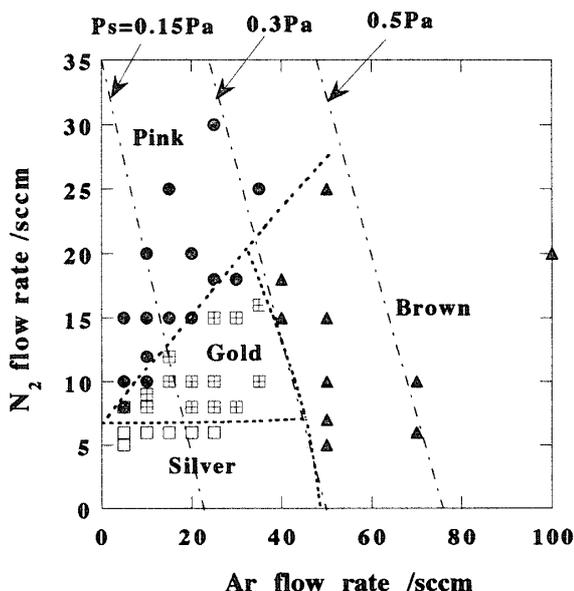


Fig. 1 The color map for TiN films deposited at different flow rate of Ar and N<sub>2</sub> in sputtering atmosphere.

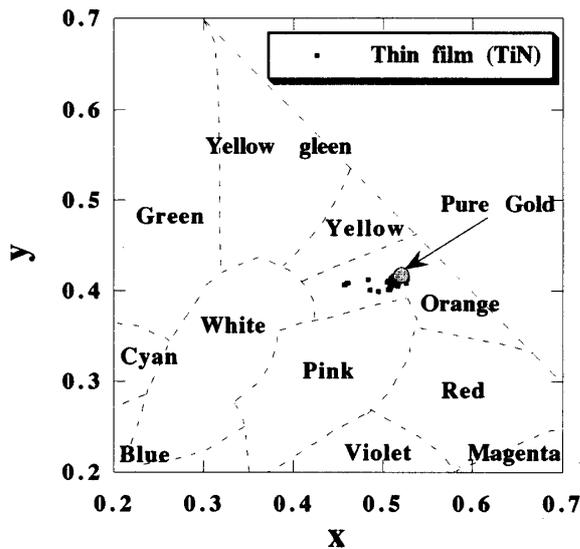


Fig. 2 The color of TiN films (deposited by FTS) on the chromaticity diagram.

Fig.2に本実験で得られた膜のxy色度図を示す。これらの膜の色度は概ね黄赤色 (orange) の領域に分布しており、代表的な黄金色を呈する純金のxy値とほぼ同じ値のものも得られていることがわかる。しかし、純金の刺激値Yが約70であったのに対し、黄金色TiN薄膜のそれは最高でも55であった。

ところで、Y値は国際照明委員会 (CIE) が加法混色における三原色 [R], [G], [B] から定めた虚色系刺激値X, Y, Zの内の一つである。この値は視感反射率と呼ばれY値が大きいほど明るい色であると言える。したがって見た感じの近い色を選ぶにはx,y値とY値の3つの値を考慮する必要がある。Ar分圧0.02, 0.09 および0.14Pa各一定とし、N<sub>2</sub>分圧を変化させてスパッタした膜の色度、x, y値と刺激値Yの変化をFig.3に示す。N<sub>2</sub>分圧が増加するにつれて、x, yのいずれもある分圧で最大となり、その後は減少する。その変化はAr分圧が高いほどゆるやかになる。また各Ar分圧によって最大のx, y値を示すN<sub>2</sub>分圧が異なる。このことは、N<sub>2</sub>分圧の絶対値のみで色度が決まるのではなく、雰囲気ガス中のN<sub>2</sub>の占める割合、N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>)も膜の色度に大きな影響を及ぼすことを示す。そこで各曲線中でx, y値が最大を示す膜の

作製条件からN<sub>2</sub>の全圧に占める割合、 $R=N_2/(Ar+N_2)$ を計算した。その結果、Ar分圧0.02 Paの場合 (R=0.6)を除いて、この値は約0.4程度の値となった。

図中に示したの2本の直線は上下それぞれ純金のx値, y値に対応する。したがってこの直線付近の膜の色彩は金色に近いことを意味している。またFig.2の色度図から分かるように、xが0.4に近づくと白味を増して銀白色に近づき、yが0.4以下になると銅のような赤みを帯びてくる。このように、今回行った比較的 low 圧でのスパッタ成膜では、バイアス印加なしで黄金色に近い色彩の膜を得ることができた。Y値のN<sub>2</sub>分圧への依存性は大きく、N<sub>2</sub>分圧が増大するに連れてY値は単調に低下することがわかる。

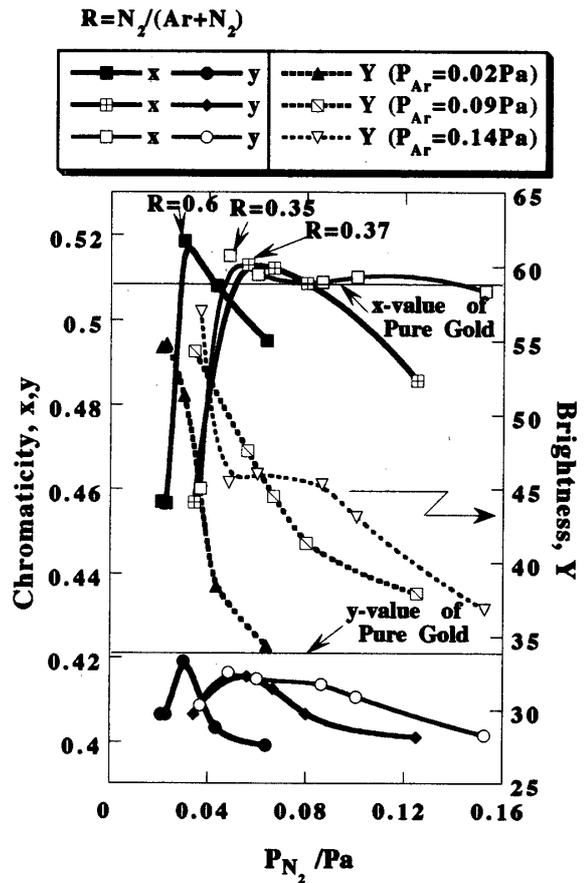


Fig. 3 The dependences of the color coordinate x, y and one of tristimulus value Y on the partial pressure of nitrogen in sputtering atmosphere.

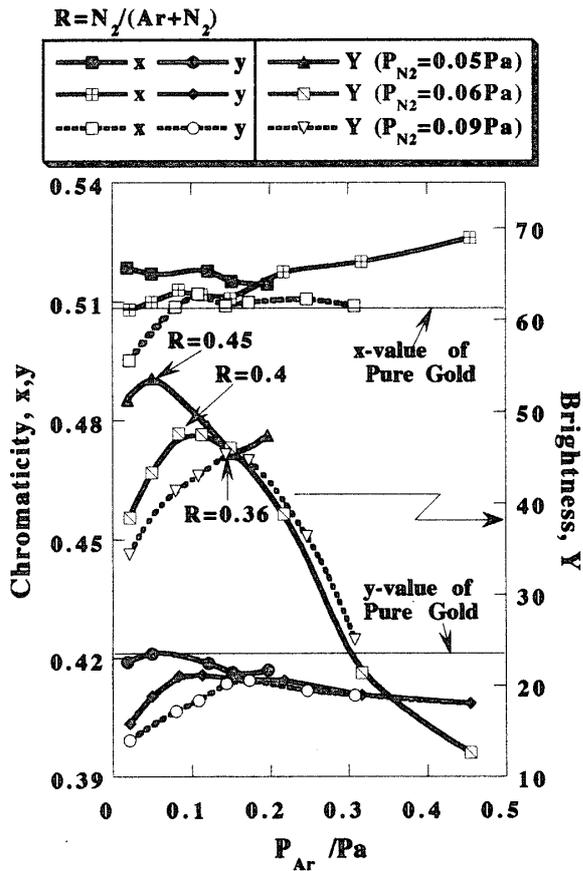


Fig. 4 The dependences of the color coordinate  $x, y$  and one of tristimulus value  $Y$  on the partial pressure of  $Ar$  during in sputtering atmosphere.

つぎに、 $N_2$ 分圧をパラメータとし、 $x, y$ 値および $Y$ 値と $Ar$ 分圧との関係をFig.4に示す。この図から $x, y$ 値は $Ar$ 分圧にあまり依存せず、 $Y$ 値が大きく依存することがわかる。すなわちFig.1で茶色に見えた膜は色度図上では黄赤に分類される色であり、本質的には黄金色の膜と同系統の色彩を持つ膜であると言える。ただ、明度が著しく低いだけなのである。また $N_2$ 分圧が同じ場合に、ある $Ar$ 分圧で $Y$ 値がピークを示すことは、Fig.3で述べたように、 $N_2$ や $Ar$ 分圧の絶対値でのみ色彩が決まるのではなく、雰囲気ガス中の $N_2$ の占める割合、 $R=N_2/(Ar+N_2)$ が重要であることを意味する。実際、図中 $Y$ 値がピークを示す $R$ 値を計算すると、この値は約0.4となり、ある適切な混合比で反射率の最も高い膜が出来ていることがわかる。またパラメータである $N_2$ 分圧が低いほど、各曲線にのピークにおける $Ar$ 分圧は低くなり、 $Y$ 値は上昇している。このことから、より低い $Ar$ と $N_2$ の分圧、すなわち全圧が低いほど明るい膜ができることがわかる。

Fig.5にこれらの薄膜のX線回折図形のスパッタガス圧による変化の様子を示す。同図(a)は

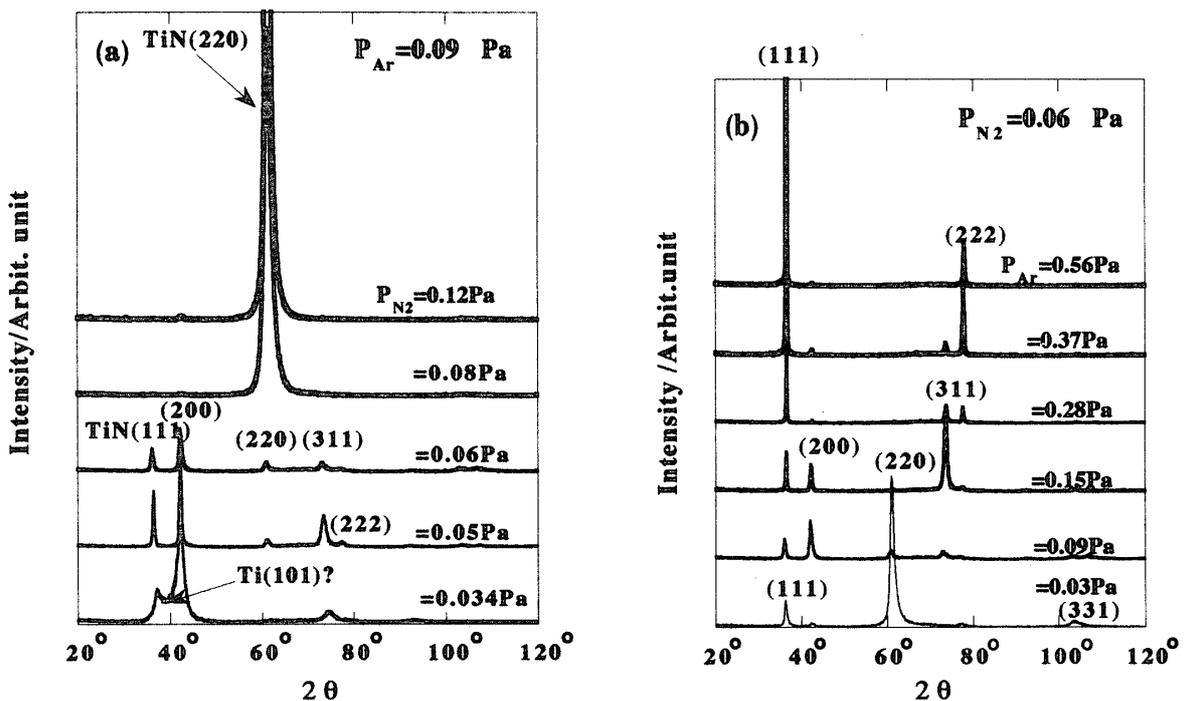


Fig. 5 Changes in X-ray diffraction patterns of sputter-deposited  $TiN$  films with  $N_2$  partial pressure (a) and  $Ar$  partial pressure (b).

X線回折図形の $N_2$ 分圧依存性を、(b)はAr分圧依存性をそれぞれ示す。(a)において $P_{N_2}=0.034$  Paの場合には、 $N_2$ 量が不十分でTiNが完全に形成されず、TiNとTiの混合膜であるが、 $N_2$ 分圧が0.05Pa以上ではほぼ完全なTiNになり、 $N_2$ 分圧が増大すると、TiN(220)配向が強くなる傾向が認められる。このことはFig.3において $P_{N_2}$ の増加に伴い $x, y$ 値が急激に増大し、その後緩やかに減少することと対応している。すなわち、Fig.5(a)において、 $P_{N_2}=0.034$  Paで作製された膜ではTiNが完全に形成されていないために、銀白色となる。すなわち、色度値 $x, y$ とも白色に近い低い値であるが、 $N_2$ 分圧の増加に伴いTiNが完全に形成されるようになり、 $x, y$ 値は上昇する。さらに $N_2$ 分圧が増加すると、両値とも再び低下するが、 $x$ 値は0.5止まりで、 $y$ 値が初期値よりもさらに低下し、0.4になる。これは色度図上では赤みを増すことを示しており、 $N_2$ 分圧が増大すると黄金色から赤みを帯びるといふ、従来からの報告<sup>8)</sup>を裏付けるものである。

一方Ar分圧の変化に対してはFig.5(b)に示すように、生成物の変化は認められず、TiNのみが形成されていることがわかる。しかし、Ar分圧の増加に伴い(200)優先配向から急激に(111)配向に変わる。Mengら<sup>9)</sup>はスパッタガス圧を0.8Pa一定とし、 $N_2$ とArの混合比を変化させて作製した膜の配向性を調べた。その結果、Ar分圧が増加するに従って(111)配向が強まることを示した。またLouら<sup>10)</sup>によれば、スパッタガス圧を1.8Pa一定として作製した膜では、スパッタガス中のArの割合が50から80%まではArの増加にともなって(111)配向が強まり、80%以上では(200)と(220)ピークの強度が上がるとの報告がある。本研究結果におけるAr分圧と(111)ピーク強度の関係は概ねこれらの結果と一致するが、詳細には必ずしも一致していない。これはスパッタガス圧が本研究では0.1~0.6Paであったのに対し、他の研究ではそれぞれ0.8および1.8Paと高く、かつ

異なる条件で作製されたためであろうと考えている。ただ、本研究の膜の著しい配向性の変化とFig.4におけるY値の低下との関係については、現段階ではまだ不明である。

Photo.1に薄膜の断面SEM像を示す。スパッタガス圧が高い膜ではコラム構造が明確になっている。これらはFig.6に示すThorntonの分類<sup>11)</sup>によると領域I中のスパッタガス圧の高い場合に現れる“粗”な膜であることがわかる。ガス圧の低下に伴いより緻密になり、領域Tの膜になることがわかる。一般に金属膜などにおける光の反射率は膜のモフォロジーに大きく影響され、表面の微細構造が緻密であるほど反射率が高くなる。このことから、Fig.4における高Ar分圧領域で作製された膜の明度Y値の著しく低い値は、膜の微細構造の変化、すなわち粗な膜になることにより、光の反射率が低下したものであると考えられる。

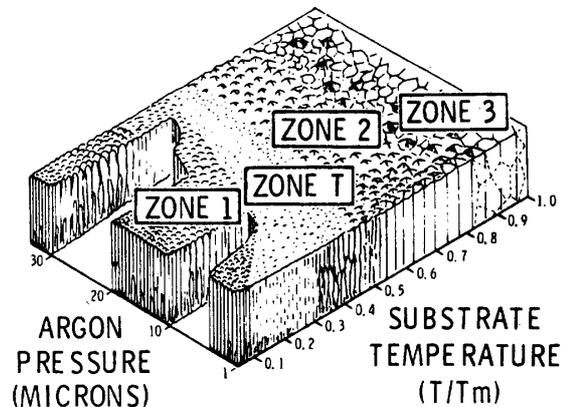


Fig.6 Structural zone model for coating growth, which was proposed by Thornton.<sup>11)</sup>

Fig.7に膜の硬度のスパッタガス圧依存性を示す。この図からスパッタガス圧が高いほど硬度が低下する傾向があり、低ガス圧で作製された膜の方が緻密であるために機械的特性に優れることがわかる。

以上の実験結果から、スパッタガス圧が低いほど膜の明度が高いこと、また硬度が高いことがわかった。またその条件下でArと $N_2$ の比を適切な値にすれば金に近い色彩が得られ

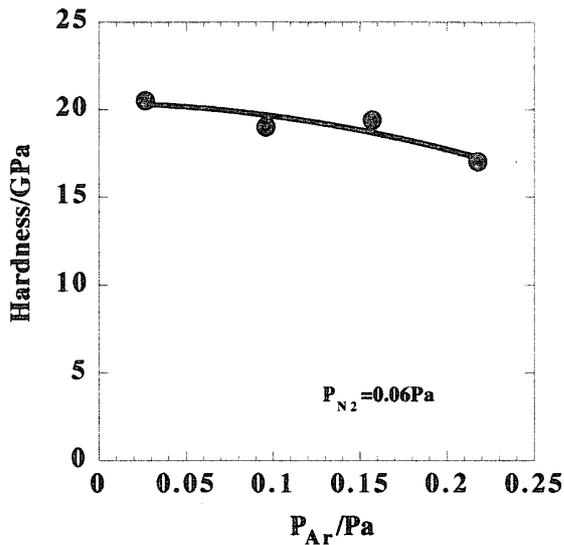


Fig. 7 The dependences of ultra-micro hardness of TiN films on the partial pressure of Ar in sputtering atmosphere.

ることも明らかになった。そこで我々はAr : 15 sccm, N<sub>2</sub> : 10sccm (スパッタガス圧 : P<sub>s</sub> = 0.15Pa) およびAr : 10sccm, N<sub>2</sub> : 10sccm (P<sub>s</sub> = 0.11Pa) の2条件を選び表面加工を施した銅板に成膜した。その結果をPhoto.2に示す。真鍮よりも赤みが強く黄金に近い色彩や銅に類似した色彩が得られていることがわかる。また、蒸着された膜は工芸制作に用いられる複雑な表面形状(凹凸)に対しても被覆性が良好で(よくなじみ)、微妙な黄味や赤味など

#### 注 釈

(\* 1) 一般に色が三原色R, G, Bの加法混色で表されることはよく知られている。三原色を三刺激値と言ひ、この刺激値 [R], [G], [B] の混合で色の表示を行う体系をRGB表色系と呼ぶ。この数値計算を便利にするために国際照明委員会で開発されたのが、XYZ表色系である。これは [R], [G], [B] に対応する等色関数を定めてこの関数で表される三刺激値を [X], [Y], [Z] とし、これらで色の表示を行う体系をXYZ表色系と呼ぶ。この表色系では全ての色はX, Y, Zを軸とする三次元空間上の一点として表される。もし、色み(色度)だけに興味があり、明るさを考えなくても良い場合にFig.8<sup>12)</sup>に示すようにXYZの単位面を考えればよい。その単位面上の点は次式で表される。

$$\begin{aligned} x &= X/(X+Y+Z) \\ y &= Y/(X+Y+Z) \\ z &= Z/(X+Y+Z) \end{aligned} \quad (1)$$

の色合いを自由に再現できることがわかる。

#### 4 まとめ

対向ターゲット式反応DCスパッタ法により、TiN膜を作製した。得られた膜の色彩を分光学的に解析し、膜の微細構造との関連性を検討した。さらに、多彩な色の膜を形成できるTiNスパッタ膜の特徴を生かし、工芸的な応用の可能性を検討するために表面加工を施した銅板上に膜を形成し、下記の結果を得た。

1. TiN膜の色度を表す数値, x, yおよびY値はN<sub>2</sub>, Arの両者の分圧に依存する。特に雰囲気ガス中のN<sub>2</sub>の混合比,  $R=N_2/(Ar+N_2)$  が重要である。また色度を表すx, y値や明度を表すY値は混合比, Rが0.3~0.6程度で最大値を示した。

2. ある適切なN<sub>2</sub>分圧で金色に近い色彩が得られるが、スパッタガス圧が低いほど明るい膜ができる。

3. 比較的低ガス圧でのスパッタ成膜では、バイアスなしで黄金色に近い色彩の膜を得ることができる。表面加工を施した銅板上にも黄金色や銅色に近い微妙な色合いの膜を作製でき、金属工芸への応用の可能性を確認することが出来た。

また(1)式からあきらかなように

$$x + y + z = 1 \quad (2)$$

であり、色度を表す全ての点は単位面内に含まれるので、xyzの内2つの座標を使えば十分であり、一般的にはxyで色度を表す。その例がFig.9<sup>12)</sup>である。

また、Fig.8のXZ平面を無輝面と呼び、原刺激[X][Z]は明るさのない虚色であり、Yが視感反射率を表し、物体色の明度と概ね相関する。従ってxとyおよびYを使えば完全に色彩を表すことができる。

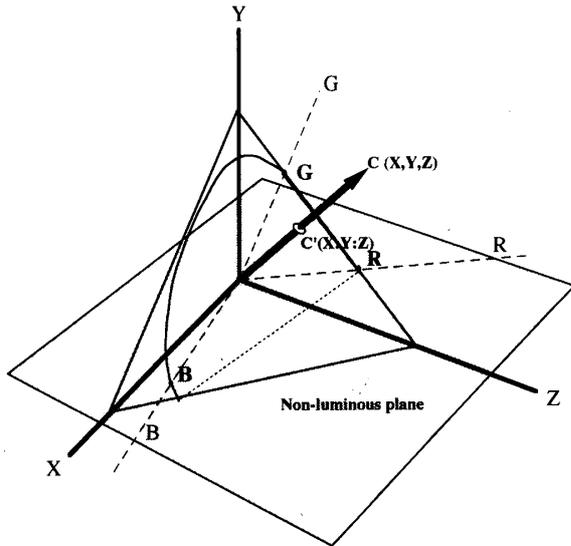


Fig. 8 Schematic diagram illustrating the relation between (X,Y,Z) color space and the unit plane (x,y,z).<sup>12)</sup>

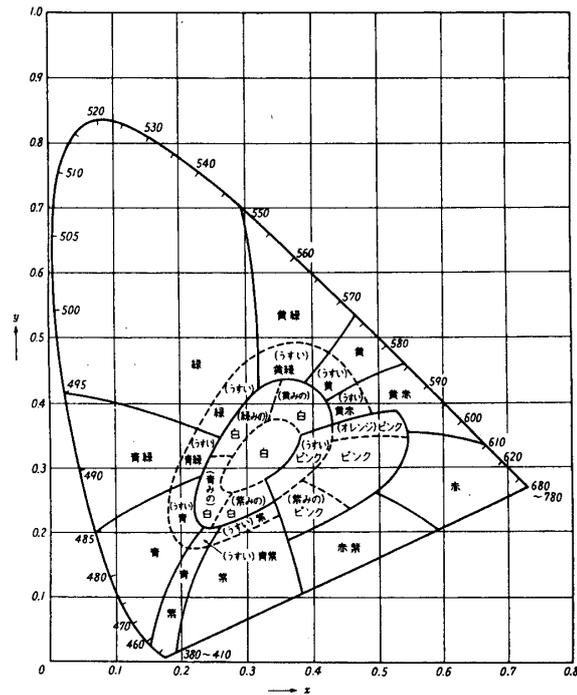


Fig. 9 CIE chromaticity diagram for determining color names.<sup>12)</sup>

## 謝 辞

本研究で用いたスパッタ装置は日本鋼管(株)より本学に寄贈されたものであります。また、本研究の一部は、富山第一銀行財団からの奨学寄付金および教育研究改善特別経費により行われました。日本鋼管(株)、富山第一銀行財団および学長を始めとする本学関係者に対しここに謝辞を表します。

## 文 献

- 1) 野瀬正照：まてりあ, 36 (1997) 775
- 2) B. Lee, Y. Liu and H. Zhen : Proceeding of 39th Annual Technical Conference 1996. Society of Vacuum Coaters, Albuquerque, NM, USA, (1996), 144
- 3) M. Podob : Proceeding of 39th Annual Technical Conference 1996. Society of Vacuum Coaters, Albuquerque, NM, USA (1996), 72
- 4) J.-E. Sundgren : Thin Solid Films, 128 (1985) 21

- 5) S. Kanamori : Thin Solid Films, 136 (1986) 195
- 6) F. Elster, A. Ehrlich, H. Giegengack, H. Kupfer and F.Richter : J. Vac. Sci. Technol. A 12 (2) (1994) 476
- 7) P.Jin and S. Maruno : Japn. J. Appl. Phys. 30-9A (1991) 2058
- 8) 藤原英則, 広畑優子, 毛利 衛, 山科俊郎 : 真空, 29 (1986) 152
- 9) L.J. Meng, M.P. dos Santos : Surface Coatings & Technology, 90 (1997) 64
- 10) H. Q. Lou, N. Axen, R. E. Spmekh and I. M. Huchings : Surface Coatings & Technology, 90 (1997) 123
- 11) J. Thornton : Ann. Rev. Mater. Sci. , 7 (1977) 239
- 12) 池田光男, 芹澤昌子 : どうして色は見えるのか, p.124~129 (1992) 平凡社, 東京  
および太田 登 : 色彩工学, p.37~77 (1993) 東京電機大学出版局, 東京

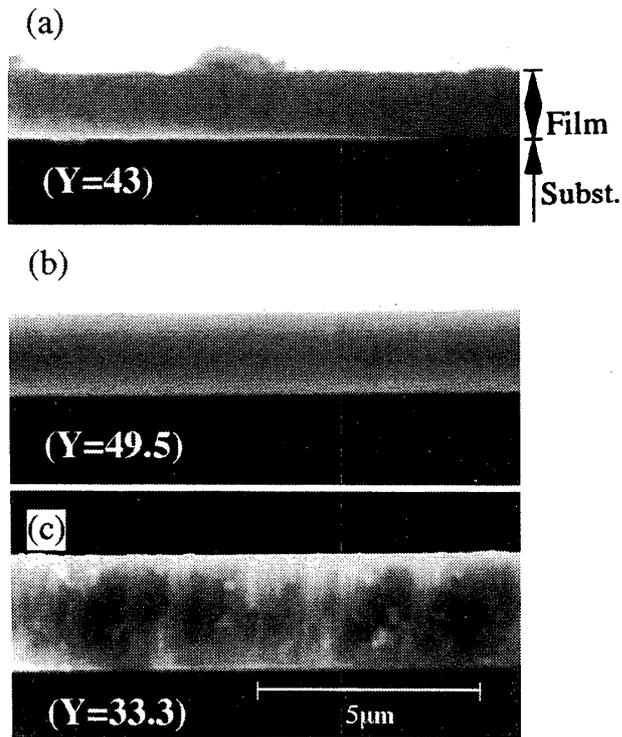


Photo. 1 Scanning electron micrographs of cross section of Ti-N films deposited in different gas pressure: (a)  $P_{Ar}=0.06\text{Pa}/P_{N_2}=0.06\text{Pa}$ , (b)  $P_{Ar}=0.09\text{Pa}/P_{N_2}=0.06\text{Pa}$  and (c)  $P_{Ar}=0.24\text{Pa}/P_{N_2}=0.09\text{Pa}$ .

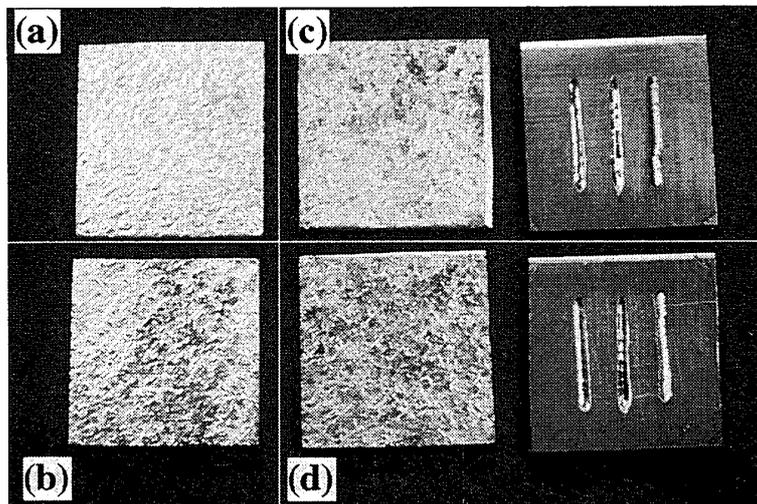


Photo. 2 Appearance of brass (a), Copper (b) and TiN coated copper substrates (c), (d): (c)  $P_{Ar}=0.09\text{Pa}/P_{N_2}=0.06\text{Pa}$  and (d)  $P_{Ar}=0.06\text{Pa}/P_{N_2}=0.06\text{Pa}$ .

## **Formation of TiN thin films by DC reactive sputtering and its colorimetric properties**

Masateru NOSE, Takio NAKAMURA and Mikiko NAKADA\*

(Received October 31, 1997)

### **ABSTRACT**

TiN thin films were prepared by DC reactive sputtering under the mixture of argon and nitrogen atmosphere using Facing Target Sputtering (FTS) apparatus. The colorimetric properties, crystal structure and morphology of the films were investigated by the use of spectrophotometer, X-ray diffractometer and SEM, respectively. The colorimetric properties of the films were evaluated by means of chromaticity coordinate,  $x$  and  $y$ , and the stimulus value  $Y$ . We have revealed that the values of  $x$  and  $y$  become close to those of pure gold under the proper mixing ratio of argon and nitrogen, and also that the stimulus value  $Y$ , which is an index of lightness, becomes higher as the gas pressure decreases during sputtering, Ps. These results are able to be explained from the results of X-ray diffraction and the observation of morphology of the film by SEM. TiN films which have colors similar to gold or copper were chosen from these results, and were deposited on the surface of copper in order to examine the possibility of application in arts and crafts, especially in the field of metal works.

### **KEY WORDS**

reactive sputtering, facing target sputtering, titanium nitride, thin films, gold color, colorimetric properties, metal works