

スパッタリング TiN 薄膜の機械的特性に及ぼす 成膜ガス圧力の影響

滋賀県立大

○田邊裕貴

滋賀県立大

三好良夫

滋賀県立大

高松 徹

滋賀県立大[院]

栗野 仁

1 緒 言

これまでに筆者らは、成膜条件としてバイアス電圧、放電電流を種々に変化させた条件下で、D.C.マグネトロンスパッタにより TiN 薄膜を成膜し、その硬さ、じん性、密着強度を調べ、成膜条件の変化に伴うこれら特性の変化ならびにその変化メカニズムについて検討した¹⁾。その結果、硬さ、密着強度は、いずれも主として残留応力に依存して変化すること、また残留応力の変化はピーニング効果²⁾により説明できることがわかった。ところでこれまでに調査した TiN 薄膜の成膜時のガス圧力は一条件のみであり、成膜ガス圧力が変化した場合にも各特性がこれまでの研究で認められたのと同様の变化傾向を示すかどうかについては定かではない。ここで、成膜時のガス圧力が変化すると、ターゲットから放出された Ti 粒子とスパッタガスとの衝突の確率が変化するため、基板に入射する際に粒子が持つ運動エネルギーに変化が生じるとされている³⁾。従って、成膜時のガス圧力の変化によって残留応力が変化し、硬さ、密着強度にも影響を及ぼすものと予想される。そこで本研究では、前回の研究と異なる成膜ガス圧力下でバイアス電圧を種々に変化させて成膜した TiN 薄膜につき、その残留応力、硬さ、密着強度の変化を調べ、各特性に及ぼす成膜ガス圧力の影響について検討した。

2 実験方法

2.1 試験片 基板には、前回と同様、46×15×10mm の S45C 鋼の焼入れ焼戻し材を用いた。成膜領域は、46×15mm の面の中央部 20mm×15mm の領域とした。試験片表面は耐水エメリー紙 #2000 での研磨仕上げとした。

2.2 成膜条件 TiN 成膜には、D.C.マグネトロンスパッタ装置(ヒラノ光音製)を用いた。ターゲットには Ti 円盤(99.99%, 高純度化学製)を用いた。TiN 成膜は Table 1 に示す条件で行い、放電電流 2.21A 一定でバイアス電圧 V_B を種々に変化させ、その時の膜特性変化について調べた。なお、成膜ガス圧力 P_t は前回の研究での 1.76Pa に加え、新たに 0.80Pa, 0.50Pa についても検討を行った。膜厚はすべての条件において 2.5 μ m とした。

Table 1 Conditions of TiN coating.

D.C. Power (W)	800		
Discharge current, I_D (A)	2.21		
Bias voltage, V_B (V)	0, -10, -30, -50, -60	-10, -30, -50, -60	-10, -30, -50, -60
Total pressure, P_t (Pa)	1.76	0.80	0.50
Ar gas pressure, P_{Ar} (Pa)	1.39	0.57	0.32
N ₂ gas pressure, P_{N_2} (Pa)	0.37	0.23	0.18

2.3 硬さ測定 TiN 薄膜の硬さは超微小硬度計 (Akashi 社製 MZT-3) を用いて測定した。押込み深さは 0.25 μ m とした。

2.4 密着強度評価 TiN 薄膜の密着強度は、スクラッチ試験

Table 2 Condition of scratch test.

Scratch length, mm	7
Normal load, N	39.2
Loading rate, N/min	39.2
Table speed, mm/min	7

により測定されるはく離臨界荷重 L_c により評価した。試験は、スクラッチ試験機 (CSR-01, レスカ製) を用い、Table 2 に示す条件にて行った。

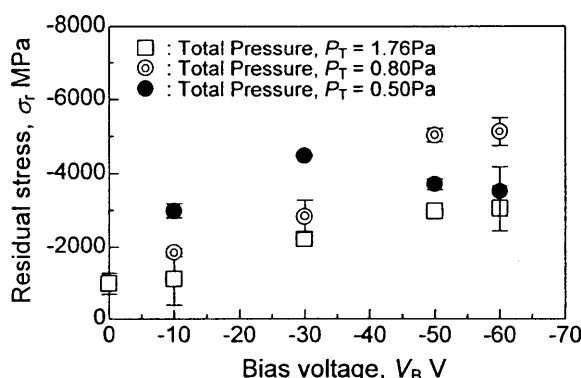
2.5 X線残留応力測定 本研究で作成した TiN 薄膜には強い配向性が認められ、 $\sin^2\psi$ 法の適用が困難であった。そのため、X線入射角 $\psi=0^\circ$ での回折角 2θ から格子面間隔 d を求め、(1) 式に代入することにより残留応力 σ_r を算出した⁴⁾。

$$\sigma_r = - \frac{E(d^* - d_0)}{2vd_0} \quad (1)$$

ここで、 d_0 は無ひずみ状態での TiN の格子面間隔、 E はヤング率、 v はポアソン比である。 d_0 は TiN 粉末の回折角 $2\theta_0$ から求めた値で代用し、 E には押込み硬さ試験による測定値を用いた。 v は 0.19 とした。特性 X 線には Cr-K α 線を使用し、TiN311 回折線 ($2\theta=127.054^\circ$) に対して測定を行った。

3 結果及び考察

3.1 残留応力 Fig.1 に X 線回折により測定した TiN 薄膜の残留応力測定結果を示す。成膜ガス圧力 $P_t=0.80$ Pa, 1.76Pa では、バイアス電圧 V_B の増加に伴い、残留応力 σ_r は大きくなった。これに対し、 $P_t=0.50$ Pa では V_B の増加に伴い σ_r は一旦増加し、その後減少するようであった。一般に、薄膜の残留応力は膜生成の過程で発生する真応力と、基板と膜材の熱膨張係数差に起因する熱応力に大別される²⁾。熱電対を用いて測定した成膜時基板温度から推測される熱応力は実測した残留応力に比べ非常に小さいことから、Fig.1 の残留応力の大部分は真応力であると考えられた。真応力の発生原因としては、多くの場合ピーニング効果が挙げられている²⁾。また、バイアス電圧はピーニング効果の大きさを左右する成膜パラメータの一つである。 $P_t=0.80$ Pa, 1.76Pa での残留応力の増加傾向は、 V_B の増加に伴うピーニング効果の増大によって説明できる。また、過去の研究で、バイアス電圧がさらに大きくなると、残留応力が逆に低下することが報告されている⁵⁾。その原因としては、バイアス電圧が大きくなることでピーニングがよりシビアとなり、ダメージが大きくなるためであると考えられる。これと同様の傾向が $P_t=0.50$ Pa にて観察されたが、これは P_t が低下することで、Ti 粒子とスパッタガスとの衝突の確率が減少するため、スパッタ粒子の運動エネルギーが高くなり、ピーニング効果が大きくなるためであると考え


Fig.1 Relationship between residual stress and V_B at each P_T .

られた。

3.2 硬さ Fig.2 に TiN 薄膜の硬さ測定結果を示す。硬さは V_B の増加に伴って大きくなる傾向にあるが、大きくなり続けるわけではなく、25GPa 程度で収束するようである。なお、一定値に収束するバイアス電圧は、成膜ガス圧力 P_T が低いほど小さかった。また、 $V_B = -30V$ 程度以下の低バイアスでは、硬さは成膜ガス圧力 P_T が低いほど大きくなった。

硬さ変化の原因について考察するために、硬さと残留応力の関係について調べた。その結果を Fig.3 に示す。図中の破線は各成膜ガス圧力 P_T の全てのデータをまとめて最小二乗近似した結果を表している。Fig.3 に示すように、硬さと残留応力の間には良好な対応関係が認められ、硬さは成膜ガス圧力の相違によらず残留応力のみでは整理できるようなのである。このことより、本研究の成膜条件下では、硬さはほぼ残留応力によって決定されるものと考えられた。

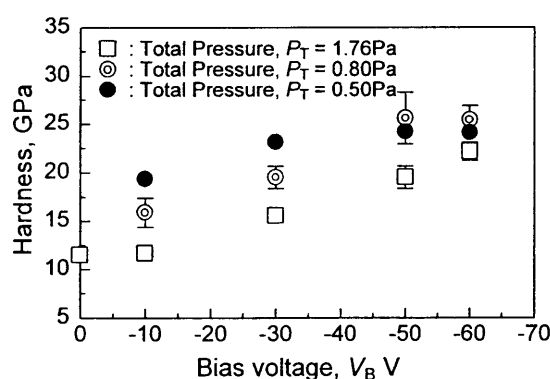
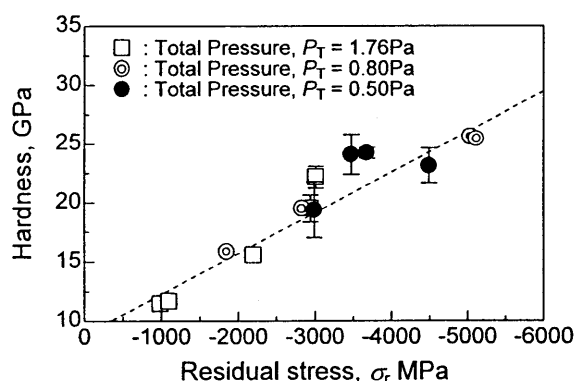
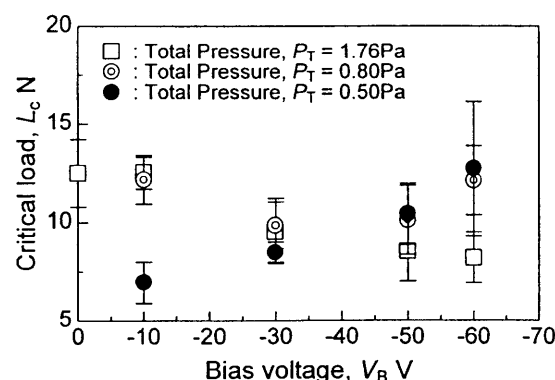

Fig.2 Relationship between hardness and V_B at each P_T .


Fig.3 Relationship between hardness and residual stress.


Fig.4 Relationship between critical load L_c and V_B at each P_T .

3.3 密着強度 Fig.4 にスクラッチ試験により測定した臨界荷重 L_c の測定結果を示す。 L_c は、 $P_T = 1.76$ Pa では V_B の増加に伴い減少し、逆に $P_T = 0.50$ Pa では、 V_B の増加に伴い増加した。また、 $P_T = 0.80$ Pa では、 V_B が増加するに従って一旦減少した後増加した。このように、バイアス電圧の変化に伴う臨界荷重の変化傾向は、成膜ガス圧力に依存して変化することがわかった。膜のはく離は、膜内のひずみエネルギーが界面の付着エネルギー以上になることで発生すると考えられている⁹⁾。このような場合、残留応力の増加は元々膜中に存在するひずみエネルギーの増加をもたらす、界面のはく離発生に要する外力を小さくする要因になると考えられる。そして、界面のはく離が発生した場合には、その部分で膜の残留応力が一部解放され、膜の破壊が生じやすい状態となることが予想される。すなわち、高い圧縮残留応力を有することで、かえって界面のはく離が発生しやすくなり、その結果として生じる圧縮残留応力の低下により、小さな外力の負荷によっても膜の破壊が生じ得たものと考えられる。以上のようなメカニズムにより、 $P_T = 1.76$ Pa では、 L_c に σ_r との負の相関が認められたものと考えられる。一方、 $P_T = 0.50$ Pa では、次のようなメカニズムが考えられる。先にも述べたように、 P_T が低下すると、スパッタ粒子とガスとの衝突確率が低下するため、スパッタ粒子のエネルギー損失が小さくなり、 P_T が大きな場合に比べ大きなエネルギーを有した状態で基板表面へ到達することができる。この結果、膜物質と基板表面原子との間でミキシングが生じやすくなり、密着強度が向上することが考えられる³⁾。 $P_T = 0.50$ Pa では、このようなミキシングによる効果が顕著に現れた結果として、 V_B の増加に伴い L_c が増加したものと考えられた。なお、 $P_T = 0.80$ Pa の変化傾向については十分検討できていない。今後の検討課題としたい。

結言略

参考文献

- 1) 田邊他 3 名, 材料, Vol.51, No.6, 掲載決定 (2002)
- 2) 権田俊一, “薄膜作成応用ハンドブック”, p.23 (1997) エヌ・ティー・エス。
- 3) 星陽一, 表面技術, 48, 678 (1997).
- 4) 松村源太郎訳, “X線回折要論”, p.419 (1997)
- 5) M.K.Lee 他 3 名, J. of Nuclear Materials, 254, 42 (1998)
- 6) A.Kinbara 他 2 名, J. Adhesion Sci. Technol., 2, 1 (1988)