スパッタリングガスイオンが薄膜特性に及ぼす影響

宮田隼平^{1,*} 豊田椋一^{1,*} 橋本真希^{1,*} 飯島貴朗^{2,*} 利根川昭³ 松村義人¹

¹東海大学大学院工学研究科応用理学専攻 ²東海大学大学院総合理工学研究科総合理工学専攻 ³東海大学理学部物理学科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 80, No. 4 (2016), pp. 280–283C 2016 The Japan Institute of Metals and Materials

Effect of Sputtering Gas Ions on Thin Film Properties

Shumpei Miyata^{1,*}, Ryoichi Toyoda^{1,*}, Maki Hashimoto^{1,*}, Takaaki Iijima^{2,*}, Akira Tonegawa³ and Yoshihito Matsumura¹

¹Tokai University, Course of applied science, Graduate school of engineering, Hiratsuka 259–1292 ²Tokai University, Graduate School of Science and Technology, Hiratsuka 259–1292 ³Tokai University, Department of Physics, School of Science, Hiratsuka 259–1292

In thin films that are prepared by sputtering, internal stress is generated during film formation. Internal stress is widely known to induce substantial changes in the properties of thin films, including their mechanical and optical properties and electromagnetic characteristics. The internal stress of sputtered films, which is generated by changes in their sputtering powers and gas pressures and substrate biases, is affected by ion bombardment during thin–film deposition. In our recent research, we studied methods of measuring the ion energy in the plasma and sheath regions using a multigrid electrostatic ion analyzer and a Langmuir probe. The obtained data suggested that the effect of ion bombardment can be quantitatively evaluated. In the present study, sputtered thin films were deposited using different sputtering gases and varying substrate biases. We attempted to control the internal stress of the deposited thin films by evaluating the ionic bombardment during film deposition as ion–bombardment parameter P_i , which was affected by the sputtering gas ions. The results demonstrate that the internal stress of the thin films decreased with increasing the ion–bombardment parameter P_i . The compressive stress was increased by the peening effect of the sputtering gas ions. Therefore, evaluating the internal stress of thin films using the ion–bombardment parameter P_i is feasible. [doi:10.2320/jinstmet.JBW201504]

(Received October 14, 2015; Accepted December 11, 2015; Published February 5, 2016)

Keywords: sputtering, ion bombardment, internal stress, substrate bias, multi-grid electro-static ion analyzer, Langmuir probe, plasma

1. 緒 言

薄膜作製において成膜中に生じた内部応力が,薄膜の機械 的・光学的・電磁気的特性といった薄膜特性を大きく変化さ せることが知られている¹⁻³⁾.スパッタ薄膜の内部応力はス パッタリングガスイオン(以降イオン)のイオン衝撃の影響を 受け,そのイオン衝撃は成膜中のスパッタリング電力・スパ ッタリングガス圧,基板バイアスなどにより変化することが 知られている.近年ではスパッタ成膜中の薄膜堆積中のイオ ン入射におけるイオン衝撃により,薄膜特性を制御しようと 試みられている⁴⁻⁶⁾.Hoffmanらは,薄膜に入射するイオン によるイオン衝撃が薄膜の内部応力に及ぼす影響に関して, イオンの入射頻度と堆積粒子の入射頻度の比に依存すること を報告しており,またWindishmannらは,スパッタ薄膜の 内部応力はイオンのエネルギーに依存していることを報告し

J-STAGE Advance Publication date : February 5, 2016

ている⁷⁻¹¹⁾. これまで我々は,成膜時のスパッタ電力を変化 させイオンと堆積粒子の入射頻度が変化した際に,原子量の 異なるイオンが薄膜の内部応力に及ぼすイオン衝撃の影響を イオン衝撃パラメータ *P*_iにより評価を行い定量的に評価す ることが可能であると明らかにしてきた¹²⁾. そこで,本研 究では基板バイアスを変化させイオンの運動量が変化した際 に,原子量の異なるスパッタリングガス(Ar:原子量 40, Xe:原子量 131)が薄膜の内部応力に及ぼすイオン衝撃を *P*_i により評価を行った.また,より精密なプラズマ診断を行う ため,マルチグリッド型静電イオンアナライザー(MGA)と 平板型ラングミュアプローブの二つを用いて測定を行った.

2. 実験方法

2.1 薄膜作成方法

本研究には、プレーナー型直流放電マグネトロンスパッタ リング法を用い、スパッタリングターゲットには純度 99.9 mass%, 直径 75 mm、厚さ 3 mm の Ni を用い、基板には n

^{*} 東海大学大学院生(Graduate student, Tokai University)

型単結晶 Si(100) (4.7 mm×24.7 mm×0.3 mm)上に堆積さ せた.スパッタリングガスには Ar(99.999 vol%) (質量数 40)と Xe(99.995 vol%) (質量数 131)をそれぞれ用い,スパ ッタリングガス同士の衝突によるエネルギー減少を防ぐた め,イオンの平均自由行程が基板-ターゲット間距離の 80 mm 以上になるように,それぞれのスパッタリングガスの圧 力を調整した.到達真空度は 1.0×10^{-4} Pa 以下とし,スパ ッタ中の真空度は Bayer-Alpert 型電離真空計の直読値で Ar については 9.3×10^{-2} Pa, Xe については 1.3×10^{-1} Pa と し,希ガスを導入後,ターゲット清浄化のためプレスパッタ を行った.スパッタ電力は 30 W で基板バイアスを - 30 V から-120 V までの任意の値で成膜を行った.熱応力による

影響を一定にするため,基板温度は380±5 Kとし,薄膜の 厚さが約1µmになるように薄膜作製を行った.作製した薄 膜の膜厚は触針式表面形状測定器(Sloan DectakⅢ)を用い て測定した

2.2 プラズマ診断

本研究ではプラズマ診断に MGA ならびに、シングルラン グミュアプローブを用いて測定を行った. Fig.1 に測定に用 いた MGA の模式図を示す. MGA は, 前面のグリッド1 (G1)には負電圧をかけ、電子を阻止することによりイオン のみが入射する. そこで, グリッド 2(G2)の電位を変化さ せ,G2の電位を超えてきたイオンのみがコレクター電極に 入射する. G2 の電位は-40 V から+40 V 間で電圧を変化 させた. コレクター電極(C)に G1 の電位より深い電圧を印 加することで、イオンがCに引き込まれ電流が発生する. イオン入射量は本実験で用いたスパッタ中の真空度におい て、スパッタガスイオンの生成量がスパッタされたターゲッ トのイオンの生成量を大きく上回るため、スパッタされた ターゲットのイオンが入射する数はわずかである¹³⁾. その ことから, MGA により計測されるイオンの入射量はスパッ タリングガスイオンの入射量とみなし、このときのG2に印 加された電圧に対しCで計測される電流(電圧電流特性)の 傾きから,素電荷 e=1.60×10⁻¹⁹ C,ボルツマン定数 k_b= 1.38×10-23 J/K を用いてイオンの温度 T_iを次式より導出 した.

$$T_{\rm i} = \frac{e}{k_{\rm b}} \cdot \frac{1}{d \log I/dV_{\rm A}} \tag{1}$$



Fig. 1 Diagram of Multi grid analyzer (MGA).

プラズマ中におけるイオンの熱速度 v_{th} を,式(1)より求 めたイオンの温度 T_i と,イオンの質量 m_i ,ボルツマン定数 k_b を用いて次式から導出した.

$$v_{\rm th} = \sqrt{\frac{3k_{\rm b}T_{\rm i}}{m_{\rm i}}} \tag{2}$$

Fig. 2 に測定に使用したラングミュアプローブの模式図を 示した. ラングミュアプローブ法では,ステンレス製の平面 板プローブを用い, -40 V から+40 V 間で電圧を変化させ た. また,ラングミュアプローブ法により計測された電圧電 流特性の変曲点をプラズマ電位 V_s とした.シース領域での イオンの速度 v_{sh} を,ラングミュアプローブ法より得られた プラズマ電位 V_s と基板電位 V_{sub} 間(シース領域)での電位 差,素電荷 e, イオンの質量 m_i から次式を用いて導出した.

$$v_{\rm sh} = \sqrt{\frac{2e \left| V_{\rm s} - V_{\rm sub} \right|}{m_{\rm i}}} \tag{3}$$

また、 $v_{\rm th}$ および $v_{\rm sh}$ より基板に入射するイオンの自乗平均 速度を速度 $\bar{v}_{\rm i}$ (m·s⁻¹)として次式より算出した.

$$\bar{v}_{\rm i} = \sqrt{v_{\rm th}^2 + v_{\rm sh}^2} \tag{4}$$

2.3 イオン衝撃パラメータ P_i

イオン衝撃パラメータ P_i は、イオンと堆積粒子の入射頻 度の比を表すi/aの項とイオン1個あたりの運動量の大きさ を表す|p|の項の積によって定義される.

$$P_{\rm i} = \left(\frac{i}{a}\right) |p| \tag{5}$$

ラングミュアプローブ法により得られた電流電圧特性の変 曲点付近の傾き $dlnI_e/dV$ から求められた電子温度 $T_e(eV)$ と V_s におけるイオンの電子電流密度 I_{e0} より,電子密度 N_e を次式より算出した.

$$N_e = 3.73 \times 10^{13} \frac{I_{e0}}{\sqrt{T_e}} \tag{6}$$

プラズマが熱平衡と仮定すると、イオンと電子は同数存在 するので、イオンの数密度 N_i (m⁻³)は $N_e \approx N_i$ となる. イオ ンの入射頻度 i(m⁻²·s⁻¹)は、入射する N_i と v_i を用いて次式 より算出される.

$$i = N_i \bar{v}_i$$
 (7)

堆積粒子の入射頻度 $a(m^{-2}\cdot s^{-1})$ は、堆積膜の密度はバル ク密度と同等であると仮定し、ターゲットである Ni の密度 $\rho_{Ni}(kg\cdot m^{-3})$ 、薄膜の堆積速度 $r_d(m\cdot s^{-1})$, Ni のモル質量 $M_{Ni}(kg\cdot mol^{-1})$ を用いて次式から導出される.



Fig. 2 Schematic diagram of Langmuir probe.

$$a = \frac{r_{\rm d} \rho_{\rm Ni}}{M_{\rm Ni}} \tag{8}$$

イオン1個あたりの運動量の大きさ|p|は、イオンの質量 $m_i(kg)$ 、基板に入射するイオンの速度 $v_i(m \cdot s^{-1})$ を用いて次 式から導出される.

$$|p| = m_{\rm i} \cdot v_{\rm i} \tag{9}$$

2.4 内部応力の測定

光てこ法により短冊状の(4.7 mm×24.7 mm×0.3 mm)の Si ウェハ基板に成膜した試料の長手方向の反りを求め、薄膜の内部応力により生じた試料の曲率半径を計算した.レー ザーと位置検出素子を含む、光路長 1.3 mのシングルビーム 光学系から構成される薄膜応力測定装置において、オプティ カルフラットとしての成膜前の基板と成膜後の試料の反射光 の位置変化により、薄膜堆積前後の基板の曲率半径の変化を 求めた.薄膜の内部応力 σ (GPa)は基板の反りの曲率半径 *R* と基板に用いた Si(100)のヤング率 *Y*_s、ポアソン比 *v*_s、基 板厚 *t*。膜厚 *t*を用いて以下の Stoney の式¹⁴⁾より求めた.

$$\sigma = \frac{Y_{\rm s} t_{\rm s}^2}{6 \left(1 - v_{\rm s}\right) R t_{\rm f}} \tag{10}$$

結果および考察

Fig. 3 に基板バイアス V_{sub} と成膜中の基板に入射するイ オンと堆積粒子の入射頻度比 i/a を示す. V_{sub} を深くするの に従い, i/a はスパッタリングガスに Ar を用いた時と Xe を用いた時の双方において増加を示した. 加えて, i/a はス パッタリングガスに Xe を用いた時よりも Ar を用いた時の 方が大きくなった.本実験ではスパッタ電力を一定で行って いるため,堆積粒子の入射頻度 a は変化しない. このことか ら, i/aの増加はイオンの入射頻度 i が増加したことに起因 している.基板バイアスを深くするに伴い, V_{s} と V_{sub} の電 位差によって加速されたイオンの v_{sh} が増加したため i が増 加したと考えられる.また,各スパッタリングガスが V_{s} と



Fig. 3 Impingement ratio i/a as a function of substrate bias $V_{\rm sub}.$

 $V_{\rm sub}$ で与えられる電位差は一定であるが、Xeに比べArは 質量が小さいため $v_{\rm sh}$ が大きくなった、このことから、Xe に比べArを用いた時にi/aが大きくなったと考えられる.

Fig. 4 に基板バイアス V_{sub} に対するイオンの運動量|p|の 変化を示す. V_{sub} を深くするのに従い, Ar イオンと Xe イ オンの|p|はどちらも増加を示した.これは V_{sub} を深くする ことによって v_i が大きくなり|p|が増加を示したと考えられ る.基板に入射するイオンの速度 v_i は先ほども述べたよう に、質量の小さい Ar のほうが大きい.しかし、スパッタリ ングガスの質量は Ar よりも Xe のほうが約 3 倍と大きいた め、運動量のパラメータの変化としてはスパッタリングガス の質量に依存し、Xe イオンの|p|が大きくなったと考えら れる.

Fig. 5 に基板バイアス V_{sub} に対する作製した薄膜の内部 応力 σ を示す.図の縦軸正の値は作製した薄膜の引張応力 を示し負の値は圧縮応力を示す.いずれのスパッタリングガ ス種において、 V_{sub} を深くするのに従い σ は減少し、引張 応力から圧縮応力へと変化した.成膜条件の熱応力は一定で



Fig. 4 Momentum p as a function of substrate bias V_{sub} .



Fig. 5 Internal stress σ as a function of substrate bias $V_{\rm sub}$.

あるため、 V_{sub} を深くすることによりイオンの|p|とiが増加することから、圧縮応力発生させるピーニング効果が増加し、薄膜の内部応力は引張応力から圧縮応力に変化したと考えられる.また、Fig.4で示したように、基板バイアス V_{sub} に対して基板に入射するイオンの|p|がArに比べ、Xeの変化が大きいことでピーニング効果の影響が大きくなり、応力の変化が大きくなったと考えられる.

Fig. 6 はイオン衝撃パラメータ P_i に対する薄膜の内部応 力 σ の変化を示す. Fig. 5 と同様に図の縦軸正の値は作製 した薄膜の引張応力を示し、負の値は圧縮応力を示す. 基板 バイアス V_{sub} を深くするに従い、いずれのスパッタリング ガスにおいてもイオン衝撃パラメータ P_i は増加とともに、 薄膜の内部応力は引張応力から圧縮応力へと変化した. P_i に対する応力の変化量は Ar に比べ Xe のほうが僅かに大き くなった. また、 P_i に対する内部応力の変化は Ar、Xe の どちらも直線的に変化し、同一線上に乗ることがわかった. これにより、スパッタリングガスの種類にかかわらず、イオ ン衝撃パラメータ P_i を用いることにより、薄膜の内部応力 を定量的に評価することができ、目的に応じた応力を持つ薄 膜の作製が容易に行えると考えられる.



Fig. 6 Internal stress σ as a function of ion bombardment parameter $P_{\rm i}$.

4. 結 言

本研究では原子量の異なるスパッタリングガス環境下で, 基板バイアスを変化させ成膜を行った.また,ラングミュア プローブとマルチグリッド型静電イオンアナライザーを用い てプラズマ診断を行い,イオン衝撃パラメータ P_iを用いて 薄膜作製時に生じる内部応力に与えるイオン衝撃の影響を評 価した.基板バイアスを深くするに従い,イオンの質量が小 さいほど入射速度および入射頻度が増加し,イオンの質量が 大きいほど運動量が増加した.イオン衝撃パラメータ P_i と しては,質量の大きい Xe の方が Ar に比べ大きくなった. これにより,薄膜に与えるピーニング効果が増加し,薄膜の 内部応力は引張応力から圧縮応力へ変化した.薄膜の内部応 力の変化はイオン衝撃パラメータ P_iを用いることにより, 定量的に評価することができ,薄膜の内部応力を自由に制御 できると考えられる.

本研究は東海大学未来科学技術共同研究センターのエネル ギー材料創生プロセスに関する研究において遂行された.こ こに感謝の意を示す.本研究は平成25年度科学研究費補助 金基板研究(C)(課題番号24560859)により行われた.

文 献

- D. W. Hoffman and M. R. Gaerttner: J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980) 425–428.
- 2) T. J. Vink and J. B. A. D. Van Zon: J. Vac. Sci. Technol. A 9 (1991) 124–127.
- F. Schatz, M. Hirscher and M. Schnell: J. Appl. Phys. 76 (1994) 5380–5382.
- R. Wolfe and J. C. North: J. Vac. Sci. Technol. 15(1978) 1675– 1684.
- 5) A. Misra, S. Fayeulle, H. Kung, T. E. Mitchel and M. Nastasi: Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 148 (1999) 211–215.
- S. G. Mayr and R. S. Averback: Phys. Rev. B 68(2003) 2141051–21410510.
- 7) H. Windishmann: J. Appl. Phys. 62 (1987) 1800-1807.
- 8) C. K. Hwangbo, L. J. Lingg, J. P. Lehan, H. A. Macleod, J. L. Makous and S. Y. Kim: Appl. Opt. 28 (1989) 2769–2778.
- 9) G. Carter: J. Phys. D: Appl. Phys. 27 (1994) 1046–1055.
- 10) N. Satomi, K. Tanaka, M. Kitamura and M. Nishikawa: J. Nucl. Mater. 241–243 (1997) 1138–1141.
- D. W. Hoffman and M. R. Gaerttner: J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980) 425-428.
- 12) R. Toyoda, S. Toya, M. Hashimoto, A. Kohri and Y. Matsumura: J. Japan Inst. Met. Mater. 78(2014) 132–136.
- 13) M. Yamashita: J. Vac. Soc. Japan. 26 (1983) 507-510.
- 14) G. G. Stoney: Proc. R. Soc. London. A 82(1909) 172–175.