

# スパッタ薄膜の内部応力に及ぼす基板温度の影響

橋本真希<sup>1,\*</sup> 豊田椋一<sup>1,\*</sup> 松村義人<sup>2</sup>

<sup>1</sup>東海大学大学院工学研究科応用理学専攻

<sup>2</sup>東海大学大学院工学研究科応用理学専攻

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 80, No. 10 (2016), pp. 663–666  
© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials

## The Effect of Substrate Temperature for Internal Stress on Sputtered Thin Film

Maki Hashimoto<sup>1,\*</sup>, Ryoichi Toyoda<sup>1,\*</sup> and Yoshihito Matsumura<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Course of applied science, Graduate school of engineering, Tokai University, Hiratsuka 259-1292

In our recent research, it was found that the effects of ion bombardment for thin films can be estimated using the ion bombardment parameter  $P_i$ . Internal stress in sputtered thin films can be classified into thermal stress and true stress. In this study, the internal stress in thin films was evaluated by the changes in evaporant sources (Ni or Al), substrate (Si or glass), and substrate temperature during the deposition. Internal stress in thin films with ion bombardment as a part of true stress was controlled by plasma diagnostics. Thermal stress in the thin films was evaluated from the thermal expansion coefficient of the films and the substrate with the changing substrate temperature during thin film deposition. It was found that internal stress of the films was strongly dependent on thermal stress. Despite the control of ion bombardment by plasma diagnostics, the values of true stress for the films were not continuous. This suggests that in addition to ion bombardment, true stress is also governed by microstructural changes with changing substrate temperature. [doi:10.2320/jinstmet.JAW201606]

(Received April 25, 2016; Accepted July 14, 2016; Published September 25, 2016)

**Keywords:** sputtering, ion bombardment, internal stress, thermal stress

## 1. 緒 言

マグネットロンスパッタリング法により作製された薄膜は、成膜条件により引張から圧縮まで様々な内部応力を示す。その際、薄膜の内部応力の変化により、機械的、光学的、電気・磁気的特性などの薄膜特性が大きく変化することが知られている。スパッタ薄膜の内部応力は薄膜作製過程で発生し、スパッタリングガス圧力や基板温度、スパッタ電力など成膜条件によって大きく影響を受ける。そのため、成膜過程における内部応力の変化を制御することが薄膜特性向上には必要となる。

これまで、我々はイオン衝撃の効果を評価する新たなパラメータとしてスパッタガスイオンの質量の項を含むスパッタガスイオンの運動量の大きさとスパッタガスイオン、スパッタ粒子の入射頻度比に基づくイオン衝撃パラメータ  $P_i$  を導入し、イオンの運動量を評価することで異なるスパッタリングガス種において超磁歪薄膜の諸特性を制御することに成功している<sup>1)</sup>。また、 $P_i$  を用いて、薄膜の内部応力を予測できることを報告している<sup>2)</sup>。しかしながら、従来の研究では成膜後の内部応力(残留応力)と  $P_i$  の関係しか検討しておらず、内部応力に含まれる真応力と熱応力の項に関し分けて考慮していないかった。イオン衝撃により増加するのは真応力であり、

イオン衝撃  $P_i$  が増加するに従い圧縮方向に増加することを見出している<sup>3)</sup>。これに対し、熱応力に関しては、基板が成膜時の温度から室温まで冷却される際に、膜と基板の線膨張係数の違いにより応力が発生する。この為、基板と薄膜の組み合わせと基板温度により熱応力がどの様に変化するかが内部応力を制御する上で重要となる。

そこで本研究では、この真応力と熱応力を個別に制御することにより薄膜の内部応力を制御することが可能かについて検討を行った。

## 2. 実 験 方 法

### 2.1 薄膜作成方法

本研究ではプレーナー型直流放電(DC)マグネットロンスパッタリング法を用い、異なる線膨張係数を持つ薄膜材料と基板材料を比較するためにターゲットにはニッケル(Ni)とアルミニウム(Al)を用い、単結晶シリコン(Si)とソーダライムガラスの基板上に堆積させた。基板のサイズは 4.7 mm × 24.7 mm の短冊型で、厚さはシリコン 0.28 mm、ガラス 0.1 mm に統一した。Table 1 に基板及びターゲットの材料特性を示す。Fig. 1 に本研究で用いたプレーナー型(DC)マグネットロンスパッタリング装置の模式図を示す。基板ホルダーはターゲット上方エロージョン領域の真上に設置し、ターゲット基板間の距離を 80 mm とした。薄膜作製中の残留ガス等による薄膜に対する影響を避けるため、到達真空度は 1.0 ×

\* 東海大学大学院生(Graduate student, Tokai University)

Table 1 Material characteristics.

	Si	Glass	Ni	Al
Young's modulus, Pa	$1.3 \times 10^{11}$	$7.15 \times 10^{10}$	$2.0 \times 10^{11}$	$7.03 \times 10^{10}$
Linear expansion coefficient, $K^{-1}$	$2.6 \times 10^{-6}$	$7.2 \times 10^{-6}$	$1.34 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-5}$
Poisson's ratio	0.28	0.21	0.31	0.655

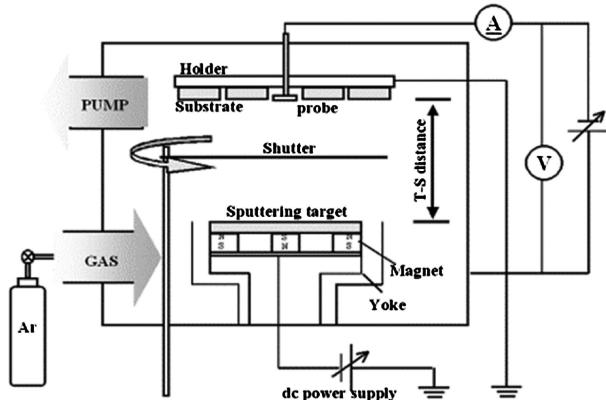


Fig. 1 Schematic diagram of the DC magnetron sputtering system.

$10^{-4}$  Pa 以下とした。真空排気後は Ar ガス (99.999%) を  $1.0 \times 10^{-1}$  Pa まで導入した。スパッタ電力は 60 W 一定とし、約 1 μm になるように成膜を行った。Plunkett らによつて Ni 薄膜では 0.7 μm 以上の膜厚において、薄膜の内部応力が一定になると報告がされている<sup>4)</sup>。よつて、本研究では膜厚を 1 μm にすることにより膜厚変化による内部応力の変化はないものと考えた。以上の実験条件でイオン衝撃を一定にし、発生する熱応力を変化させるために基板温度は 350 K から 650 K までの範囲で変化させ実験を行つた。

## 2.2 内部応力

Si 基板上に蒸着した薄膜の内部応力は、Fig. 2 に示した光てこ法を用いた装置による基板の反り測定より求めた。Fig. 2 において、赤外フォーカスレーザーダイオードモジュールから赤外レーザ光を試料膜面に照射し、反射光を表面鏡を介して PSD (Position Sensitive Detector : 半導体位置検出素子) に入射させた。この時試料を取付けた微動ステージを試料長手方向に平行移動させ、膜面の反りにより拡大されたレーザ反射光スポットの移動を PSD により測定し、試料の曲率半径  $R$  を求めた。今回本装置の基線長を 1340 mm としたため、曲率半径 100 m 程度が測定限界となっている。薄膜に生じた内部応力は、この試料の曲率半径  $R$  を用いて、応力測定の際に一般に用いられる Stoney の式から算出した<sup>5,6)</sup>。

$$\sigma_T = \frac{E_s \cdot t_s^2}{6(1-v_s) \cdot t_f \cdot R} \quad (1)$$

ここで  $E_s$  は基板のヤング率、 $v_s$  は基板のポアソン比、 $t_s$  と  $t_f$  は、それぞれ基板と膜の厚さであり、 $\sigma_T$  が正のときは引張応力、負のときは圧縮応力となる。

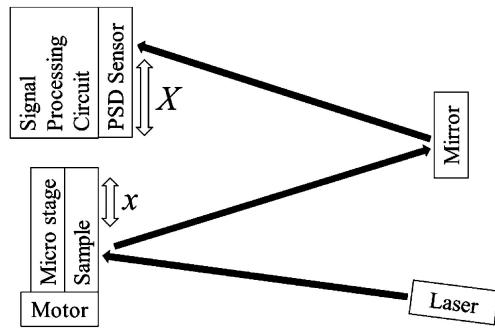


Fig. 2 Substrate curvature measurements.

### 2.2.1 热応力

膜堆積時の基板温度  $T_d$  で形成された膜が室温  $T$  に冷却されたとき、膜と基板の線膨張係数が異なるため両者の収縮の差が次式で与えられる熱応力  $\sigma_t$  を発生させる。

$$\sigma_t = \frac{(\alpha_f - \alpha_s) \cdot (T_d - T) \cdot E_f}{(1 - v_f)} \quad (2)$$

ここで  $\alpha_f$  と  $\alpha_s$  は、それぞれ膜と基板の平均線膨張係数、 $E_f$  は膜のヤング率であり、 $v_f$  は膜のポアソン比である<sup>6)</sup>。

### 2.2.2 真応力

膜に存在するひずみによって生じる真応力  $\sigma_i$  は測定された応力(残留応力)から熱応力を差し引いた値として求めた。

$$\sigma_i = \sigma_T - \sigma_t \quad (3)$$

膜の成長過程で 3 次元的なひずみ(微視的な体積変化)が、イオン等の高エネルギー粒子の入射によるピーニング効果、格子欠陥発生や界面不一致等により真応力は発生する。

## 2.3 イオン衝撃パラメータ $P_i$

イオン衝撃パラメータ  $P_i$  はイオンとスパッタ粒子の入射頻度比を表す  $i_{Ar^+}/a$  の項とイオン一個あたりの運動量の大きさを表す  $|p_{Ar^+}|$  の項の積によって定義されている<sup>1,3)</sup>。

$$P_i = (i_{Ar^+}/a) |p_{Ar^+}| \quad (4)$$

イオン衝撃パラメータ  $P_i$  はシングルラングミュアプローブ法を用いて算出した<sup>1,2)</sup>。

本研究では、イオン衝撃パラメータを一定の値に制御することにより、成膜時のイオン衝撃に起因する真応力の項は一定であると仮定した。

## 3. 結果および考察

Fig. 3 に基板に Si を用いた際の基板温度に対する Ni の内部応力の変化を示した。内部応力は基板温度が上昇するに従い、引張方向に増加した。基板温度が 450 K 以下と、530 K 以上の温度範囲では内部応力は基板温度の上昇に伴い直線的に変化した。しかしながら、500 K 付近を境として、応力增加の仕方に不連続な変化が見られた。Fig. 4 に基板に Si を用いた際の基板温度に対する Ni の内部応力、熱応力、真応力の関係を示した。熱応力に関しては Si ( $2.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) および Ni ( $1.34 \times 10^{-5} K^{-1}$ ) の線膨張係数の値を用いて式(2)より求めた。室温より 600 K までの温度範囲では両者の線膨張係数は、ほぼ一定であることが知られている<sup>7,8)</sup>。内部

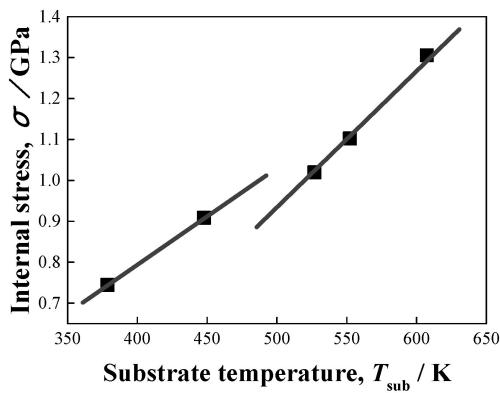


Fig. 3 Internal stress of Ni films as a function of the Si-substrate temperature.

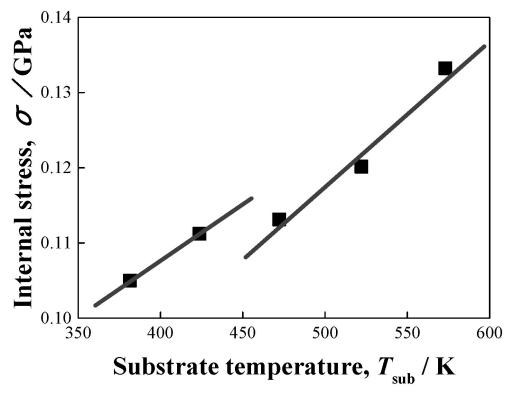


Fig. 5 Internal stress of Ni films as a function of the glass-substrate temperature.

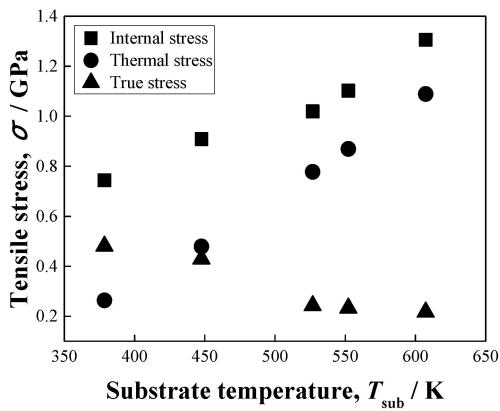


Fig. 4 Tensile stress of Ni films as a function of the Si-substrate temperature.

応力の測定値から式(2)で求めた熱応力の値を減じて真応力を求めた。Fig. 4において基板温度の増加に伴い内部応力が増加した理由としては、熱応力の影響が最も大きいのではないかと考えた。線膨張係数の小さな Si 基板上に線膨張係数の大きな Ni 薄膜が形成されているため、Ni 膜の堆積後に室温に冷却した際、Ni 薄膜の収縮が大きく引張応力が生じる。また、基板温度の上昇に伴い、室温との差が大きくなり、熱応力が引張方向に増加したことに伴い内部応力が増加したと考えられる。真応力は式(3)に従い内部応力から熱応力を減じて求めたものである。イオン衝撃により発生する真応力に関しては、イオン衝撃パラメータの値を  $P_i = 1.0 \times 10^{-22} \text{ kgms}^{-1}$  とほぼ一定にしているため、本来その値は一定となることが期待される。真応力の値は基板温度が 450 K までと、530 K 以上の温度範囲では内部応力は基板温度にあまり影響されず、ほぼ一定の値を示したが、500 K を境にそれ以上の温度領域において圧縮方向にシフトした。この現象を確認するため基板にソーダライムガラスを用い Ni を成膜した際の基板温度に対する Ni 膜に生じた内部応力の変化を Fig. 5 に示した。基板材料を変えても同じ温度付近で不連続な変化が生じており、異なる基板材料を使用しても同様の変化が得られたことから、生じた変化は膜に起因して発生した応力だとわかる。前述のように Si, Ni 共に実験時の温度領域において線膨張係数の変化はほぼない<sup>7,8)</sup>。そのため、得

られた内部応力の変化は真応力に基づく変化だと示唆される。

以上のことから基板温度の上昇による真応力の変化は、薄膜の微細組織の変化に起因していると考えられる。蒸着薄膜の微細組織は成膜時の蒸発粒子の持つ運動エネルギーによって変化する<sup>9)</sup>。その薄膜の微細組織の変化を模式的に表現したもののが組織モデル (Structure Zone model) といい<sup>10)</sup>、Movchan と Demichishin は、主に真空蒸着によって形成された膜の形態に適応される基板温度と薄膜の微細組織との関係を図にまとめた<sup>11)</sup>。Movchan-Demichishin Model は基板の有する熱エネルギーにより、基板に堆積した粒子の移動度が変化し膜の組織が変化する様子を表したものであり、膜材料の融点で規格化された基板温度で組織が変化することを示している。また、Thornton はこれをスパッタリング法に拡張し、放電用 Ar ガス圧力と基板温度の二つのパラメータに対する薄膜の微細組織の変化を表現した<sup>12,13)</sup>。すなわち、Thornton Modelにおいては、真空蒸着における Movchan-Demichishin Model の蒸発粒子より非常に大きなエネルギーを持つスパッタ粒子のエネルギーをパラメータとするため、その指標としてスパッタガス圧力を用いている。本研究における実験条件の範囲を示した Thornton model を Fig. 6 に示す。Thornton model は基板温度すなわち基板に堆積した後に粒子が持つエネルギーと、基板に堆積する前の粒子の持つエネルギーが薄膜組織に与える影響を示したものである。ターゲット表面からスパッタされた粒子は、周囲のガス粒子と衝突しながら基板へ到達する。その到達の頻度はガス圧力によって決まる平均自由行程に依存する。低いガス圧力下では、粒子の平均自由行程が長くなるので、運動エネルギーを失わずに基板に到達する。一方、高いガス圧力では平均自由行程が短くなり、スパッタガス圧力の低いときに比べ入射する粒子のエネルギーが小さくなる。このことから、スパッタガス圧力が増加するに従いスパッタ粒子の有する運動エネルギーは低下することになる。スパッタ粒子の運動エネルギーはイオン衝撃に加え基板堆積後の移動にも影響すると知られている<sup>9)</sup>。本研究においては、スパッタガス圧力は 0.1 Pa 程度であり、スパッタ粒子のエネルギーは最初に得た運動エネルギーをほぼ維持していることになる。

蒸着薄膜の微細組織は基板温度によって大きく変化する。これは基板に到達してからの原子の熱運動による移動度が起

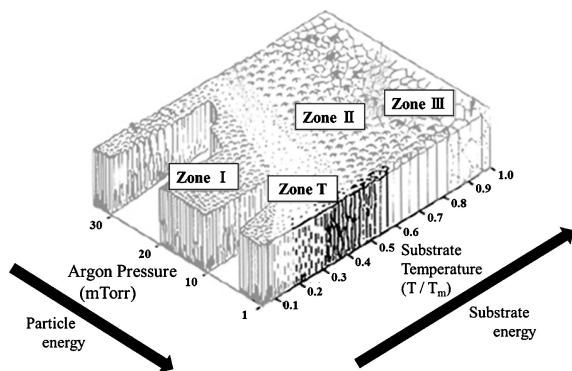


Fig. 6 Thornton model.

因している<sup>11,12)</sup>。

スパッタリング法を含めた、物理的蒸着法においては、蒸発粒子が有する運動エネルギーに伴う見掛けの温度は基板温度よりも大きい。低い基板温度においては基板に到達する高温粒子は基板表面で急冷されそのままの形で凍結される。ところが高い基板温度では、蒸発粒子と基板温度の差が小さく熱平衡状態により近づくため成長薄膜内の原子の移動が容易となり、アニール(熱処理)と同様の効果を引き起こす。薄膜の微細組織に与える基板温度の影響は Movchan-Demichishin Model と同様の考え方である。

薄膜の微細組織の変化を表す Thornton model を本研究において Ni の内部応力の変化が見られた温度領域と照らし合わせた結果、ZONE T から ZONE II に変化する温度領域に相当していた。このことから、基板温度を上昇させることにより、堆積した粒子が容易に移動できるようになり、真応力において引張応力を生じさせる原因となる柱状組織間の隙間が埋まったため、圧縮方向に向かって真応力が減少したと考えられる。以上のことから基板温度の上昇による ZONE 変化が、薄膜の微細組織に変化を与え、それに伴い真応力に影響を及ぼしたと考えられる<sup>14)</sup>。

Fig. 7 に基板が Si の時の基板温度に対する線膨張係数の異なる Al で成膜を行った内部応力の結果を示す。Ni と同様に Thornton model において ZONE T から ZONE II に変化する約 400 から 420 K の温度領域で変化が見られた。以上の結果からも ZONE 変化による真応力への影響が確認出来た。A. M. Haghiri-Gosnet らも、タンクステン(W)スパッタ膜において、基板温度変化の際に ZONE 変化に伴う応力の変化を見出している<sup>15)</sup>。

#### 4. 結 言

本研究では、成膜時の基板温度が熱応力として薄膜の内部応力に与える影響について検討を行った。基板温度のみを変化させた場合、発生する内部応力が変化したことから、その主な原因是薄膜と基板の線膨張係数の違い、および、成膜時

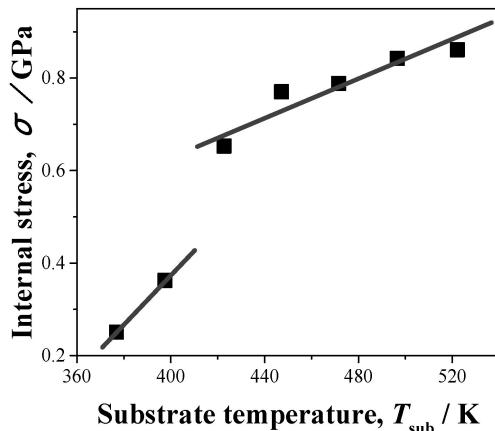


Fig. 7 Internal stress of Al films as a function of the Si-substrate temperature.

と室温の温度差により発生する内部応力、すなわち、熱応力に強く依存している事がわかった。また、イオン衝撃を一定にして実験を行い温度上昇に伴う真応力の変化が得られたことから、イオン衝撃以外の真応力を捉えることが出来た。これは基板温度を変化させることにより、Thornton model における ZONE 変化が起こり、真応力として変化が生じたと考えられる。よって、薄膜の内部応力を制御する上で、成膜時の基板温度制御、線膨張係数を考慮した材料選び、および真応力の要因としてイオン衝撃の影響に加え薄膜の微細組織の影響を踏まえた検討が必要であることがわかった。

本研究遂行にあたり、東海大学大学院研究指導教員研究教育奨励金の援助を受けた。関係各位に謝意を表する。

#### 文 献

- Y. Shinohara, K. Makita and Y. Matsumura: J. Japan Inst. Metals. **74**(2010) 610–613.
- R. Toyoda, S. Toya, M. Hashimoto, A. Kohri and Y. Matsumura: J. Japan Inst. Met. Mater. **78**(2014) 132–136.
- S. Miyata, R. Toyoda, M. Hashimoto, T. Iijima, A. Tonegawa and Y. Matsumura: J. Japan Inst. Met. Mater. **80**(2016) 280–283.
- P. V. Plunkett, R. M. Johnson and C. D. Wiseman: Thin Solid Films. **64**(1979) 121–128.
- G. G. Stoney: Proc. R. Soc. London. **A82**(1909) 172–175.
- K. Maki: Oyo Butsuri. **57**(1988) 1856–1867.
- A. K. Sinha, H. J. Levinstein and T. E. Smith: J. Appl. Phys. **49**(1978) 2423–2426.
- Y. Tachihara: Bulletin of the School of Art and Technology, Hokkaido Tokai University **12**(1992) 1–15.
- N. Kikuchi and E. Kusano: J. Vac. Soc. JPN **50**(2007) 15–21.
- S. Fukushima and N. Hosokawa: Journal of the Metal Finishing Society of Japan **36**(1985) 218–228.
- B. A. Movchan and A. V. Demchishin: Fiz. Met. Metalloved. **28**(1969) 653–660.
- J. A. Thornton: Ann. Rev. Mater. Sci. **7**(1977) 239–260.
- H. M. Mott-Srith and I. Langmuir: Phys. Rev. **28**(1926) 727.
- J. A. Thornton and D. W. Hoffman: Thin Solid Films **171**(1989) 5–31.
- A. M. Haghiri-Gosnet, F. R. Ladan, C. Mayeux and H. Launois: J. Vac. Sci. Technol. **7**(1989) 2663–2669.