スパッタリングタンタル薄膜の応力*

竹内 透・吉岡 功・藤野 勝裕**

(昭和62年1月5日 受理)

Stress in Thin Tantalum Films Deposited by Magnetron Sputtering

Tohru TAKEUCHI, Isao YOSHIOKA and Katsuhiro FUJINO

(Fujitsu Limited, Nakahara-ku, Kawasaki-shi)

(Received January 5, 1987)

Tantalum films sputtered in argon are in β -phase with (002) planes strongly oriented parallel to the substrate. The deviation from the standard (002) spacing is reversely proportional to the film stress, and the (002) spacing is proportional to the argon concentration in the films which is determined by the argon pressure in the sputtering vessel (the higher the pressure the lower the concentration).

When the argon concentration is higher/lower than 2,800 ppm the film shows compressive/tensile stress. The tensile stress can relax with the generation of microcracks.

1. はじめに

高融点金属薄膜の応力について, Hoffman, Thornton 等により精力的な研究が行なわれている¹⁻⁹⁾. 彼らによると Ta, Mo, W, Cr, Nb, Ni 等のスパッタリング薄膜の応力及び膜中に取り込まれた Ar の濃度は, 共通のスパッタリングガス圧力依存性を示す.

スパッタリングガス圧力の増大に従って薄膜の応力は圧縮応力から引張応力へと変化する. ついで引張応力の極大値に達して応力の解放が起る. また, 圧縮応力から引張応力へと転移するガス圧力の値はスパッタリングガスの種類 (He, Ne, Ar, Xe) 及び基板バイアス電圧に依存する. 膜中のガス濃度はガスの圧力の増大に従って減少することも知られている.

我々は, Ar 中でスパッターしたタンタル薄膜における応力の挙動を明らかにするための実験, 即ち, タンタル薄膜の応力, 膜中の Ar 濃度, β -Ta(002) の面間隔の測定を行ない, 更に走査型電子顕微鏡 (SEM) による薄膜表面の観察, 薄膜の可視光の反射率の測定を行な

い, 応力の変化のメカニズムについて考察した.

2. 実験方法

2.1 試料の作成

実験装置を Fig. 1 に示した. タンタル薄膜は 6 インチ ϕ のマグネトロンガンを用いて DC スパッタリング法により作成した. ターゲットは 99.9% のタンタル円板を用いた. 成長基板は (111) 面をもった 3 インチ ϕ のシリコンウェハーであり, ターンテーブル上に水平に置いた. ターゲットとウェハーの距離を 4.0 cm とした.

排気系の主ポンプとして 1500 l/sec のクライオポンプを使用した. 到達真空度は 9.3×10^{-5} Pa (7.0×10^{-7} torr) であったが, サンプル作成時には 2.0×10^{-4} Pa (1.5×10^{-6} torr) まで排気したあとスパッタリングガスを導入した. 1.2 Pa ~ 12.4 Pa の範囲に圧力を調節して, $0.5 \mu\text{m} \sim 0.7 \mu\text{m}$ の膜厚のタンタル薄膜を成長させた. スパッタリングガスとして高純度のアルゴン (99.9995%) をマスフローメーターを介して 60 sccm の流量で導入した. また, ゲートバルブの開閉により排気量の調整, 即ちスパッタリングガス圧力の調整を行なった. タンタル薄膜の成長速度はカソード電流依存性を示すが³⁾, スパッタリングガス圧力には余り依存しない. これを Fig. 2

* 昭和60年3月29日第32回応用物理学関係連合講演会
昭和60年10月4日第46回応用物理学学会学術講演会にて一部を発表した.

** 富士通株式会社 (川崎市中原区)

Fig. 1 Schematic diagram of sputtering system.

に示した。成長中のタンタル薄膜表面の温度はテンプレート測定によると170℃以下であった。

2.2 分析方法

2.2.1 応力の測定

スパッタリングの前後においてウェハの反りをニュートンリング法を用いたフラットネステスターで測定した。タンタル薄膜の膜厚は触針式の膜厚計により測定した。これらのデータよりストーニイの式を用いてタンタル薄膜の応力を計算した。

$$\sigma = \frac{1}{6} \times \frac{ED^2}{(1-\nu)d} \times \frac{2(\Delta h_2 - \Delta h_1)}{r^2}$$

σ : タンタル薄膜の応力

E : シリコンのヤング率

d : タンタル薄膜の膜厚

Δh_1 : 成長前のウェハの中心から r の位置での反り

Δh_2 : 成長後のウェハの中心から r の位置での反り

ν : シリコンのポアソン比

D : ウェハ膜厚

Fig. 3 にこれらの記号の説明図を示した。

2.2.2 Ar 濃度の分析

タンタル薄膜中の Ar 濃度は蛍光 X 線分析法により求めた。クロム管球を線源とし、分光結晶にはゲルマニウムを用いた。ArK α 線の強度にバックグラウンド補正及び膜厚補正をして薄膜中の Ar 濃度を求めた。

Ar 濃度の検量線は Ar 原子をシリコンウェハにイオンインプラントレーションしたサンプルにより作製した。

2.2.3 薄膜表面の観察

タンタル薄膜の表面の微細な凹凸の状態を観察するために、可視紫外分光光度計を用いて波長600 nmの可視光の反射率を測定した。反射率の基準はアルミニウム反射鏡の反射率を100%として用いた。更に、SEMによりカソード電流0.8 Aで成長したタンタル薄膜の表面観察を行なった。

2.2.4 結晶格子の間隔

Fig. 2 Deposition rate of tantalum sputtered in argon vs argon pressure for cathode currents 0.8, 1.6 and 2.4 A.

Fig. 3 Schematic diagram of stressed silicon substrate.

タンタル薄膜の応力と結晶構造との関係を調べるために、CuK α 線を線源とする通常のX線回折法により β -Ta(002)の面間隔を測定した。回折角度の測定はグラフィットのモノクロメーターを用いて精度を向上させて行なった。

3. 実験結果

3.1 タンタル薄膜の応力の Ar 濃度依存性

Ta 薄膜の応力は、他の高融点金属の場合と同様に、Ar 圧力依存性を示した。応力の Ar 圧力依存性を Fig. 4 に、応力の膜内 Ar 濃度に対する依存性を Fig. 5 に示した。どちらのグラフにもカソード電流0.8 A, 1.6 A 及び 2.4 A のデータを示した。Fig. 4 の応力の Ar 圧力依存性のデータは従来のデータと同一の特性を示している。Fig. 5 のデータから Ta 薄膜の応力は薄膜中の Ar 濃度に依存していることが示された。

3.2 反射率の Ar 濃度依存性

Ta 薄膜の反射率の Ar 圧力依存性を Fig. 6 に示した。

Fig. 4 Stress in tantalum films sputtered in argon vs argon pressure for cathode currents 0.8, 1.6 and 2.4 A.

Ar 圧力がある値よりも大きくなると、600 nm の反射率は急激に低下する。カソード電流が大きい程そのガス圧力は高くなる。Fig. 4 と Fig. 6 とを比較するとこれらのガス圧力は、引張応力の極大値の60~70%に対応する圧力である。反射率の低下は次に述べるマイクロクラックの発生と関連している。

ここでは示さないが、反射率の Ar 濃度依存性はカソード電流値にかかわらず一本の直線で示される。即ち Ta 薄膜の反射率は膜中の Ar 濃度で決定される。

3.3 マイクロクラックの発生

カソード電流を0.8 A にして Ar 圧力を変えた場合の Ta 薄膜の表面を SEM により観察した (Fig. 7)。Ar 圧力が3.7 Pa 位から Ta 薄膜の表面に細かな凹凸が発生する。これは Fig. 6 の反射率の低下と対応している。この時の Ar 圧力は、引張応力の極大値の約60~70%の応力に対応するものである。引張応力の極大値を過ぎた5.0 Pa ではマイクロクラックが発生する。Fig. 4 から引張応力が解放されていることが解る。また、反射率は更に低下している。6.2 Pa では細かなマイクロクラックが一面に発生している。そして、反射率は更に低下する。このように、Ta 薄膜の表面状態、反射率及び応力の変化は各々対応している。

3.4 結晶構造

X 線回折によると、本実験における Ta 薄膜は β -Ta (正方晶系 $a=10.194$, $c=5.313$, $z=30$) (ASTM No. 25-1280) である¹⁰⁾。Fig. 8 に示すように X 線回折パターンは強い C 軸配向性を示す。すなわち β -Ta(002) 面は Si 基板の (111) 面に平行に成長している。

β -Ta(002) の面間隔の Ar 濃度依存性を Fig. 9 に示した。Fig. 9 は、 β -Ta(002) の面間隔は Ta 膜中の Ar 濃

Fig. 5 Stress in tantalum films sputtered in argon vs argon concentration in the film.

Fig. 6 Optical reflectance of sputtered tantalum films vs argon pressure. For cathode currents 0.8, 1.6 and 2.4 A.

度でまらことを示している。Fig. 5 と Fig. 9 とを比較してみると、Ar 濃度が高く薄膜が圧縮応力を示す場合は面間隔は ASTM の標準値より大きいことがわかる。Ar 濃度が減少してゆくと面間隔は小さくなる。Fig. 5 より応力が零となる Ar 濃度は2800 ppm である。その時の面間隔は Fig. 9 より $2.654 \text{ \AA}$ である。この値は ASTM の格子定数から求めた値 ($c_0/2=2.657 \text{ \AA}$) に非常に近い。Ar 濃度が更に減少すると面間隔はますます小さくなり、引張応力へと変化する。即ち Ta 薄膜はウェハー面に平行な方向に引張られるためにウェハー面に垂直な方向の面間隔は小さくなっている。Ar 濃度が2000 ppm 以下では薄膜の引張応力が大きすぎ、マイク

$P_{Ar}=1.2\text{ Pa}$

$P_{Ar}=2.5\text{ Pa}$

$P_{Ar}=3.7\text{ Pa}$

$P_{Ar}=5.0\text{ Pa}$

1.5 μ

$P_{Ar}=6.2\text{ Pa}$

Fig. 7 SEM photographs of tantalum films sputtered in argon. Cathode current 0.8 A, argon pressures 1.2-6.2 Pa.

ロクラックによる応力の解放が起って面間隔が再び大きくなってきている。

結晶格子の面間隔は薄膜の応力と対応していることが知られている¹¹⁾。この関係は次式で示される。

$$\sigma = \frac{E}{2\nu} \times \frac{d_{0hkl} - d_{hkl}}{d_{0hkl}}$$

σ : 膜内応力

ν : 膜材料のポアソン比

d_{0hkl} : (hkl) の標準の面間隔

d_{hkl} : サンプルの (hkl) の面間隔

E : 膜材料のヤング率

この関係が Ta 薄膜でも成立しているか否かを確認する。また、X 線回折から求めた応力と、フラットネステスターから求めた応力とを比較してみる。この結果を **Fig. 10** に示した。フラットネステスターから求めた応力のデータを○□△の記号で示し、X 線回折からえた応力のデータを●■▲の記号で示した。Fig. 10 で両者のグラフが一致しているのは、 β -Ta(002) の面間隔のひずみは薄膜の応力にもとづくことを示す。

Fig. 8 X-ray diffraction spectrum of a tantalum film on silicon substrate.

Fig. 9 β -Ta(002) spacing of tantalum films vs argon concentration in the films.

4. 考 察

4.1 応力の変化のメカニズム

Ar 圧力等の変化が薄膜中の Ar 濃度を変化させて薄膜の応力が変化することが明らかになった (Fig. 4, Fig. 5). この変化は、 β -Ta(002) の面間隔の変化及び、マイクロクラックの発生を伴う。(Fig. 9, Fig. 7)

この応力の Ar 圧力依存性の原因として次の三つが考えられる。第一は高融点金属の薄膜が本来もっている引張応力である。第二は、スパッタリング中に薄膜にとりこまれる Ar 原子にもとづく圧縮応力である。第三はマイクロクラックの発生による引張応力の解放である。

第一の引張応力については、間接的な証拠として Ar 原子を含まない電子線蒸着の Ta 薄膜の応力をあげることができる。未発表の我々のデータでは $1 \times 10^{10} \sim 3 \times 10^{10}$ dyn/cm² の引張応力であった。このように Ar 原子を含まない Ta 薄膜は引張応力を示す。

第二の Ta 薄膜への Ar 原子の侵入による圧縮応力の発生は β -Ta(002) の面間隔の Ar 濃度依存性で知ることができる (Fig. 9)。即ちマイクロクラックの発生しない領域、Ar 濃度が 2000 ppm 以上の領域では、 β -Ta(002) の面間隔は Ar 濃度に比例している。面間隔対 Ar 濃度曲線の勾配は、 5.2×10^{-6} Å/ppm である。

いま仮に格子の面間隔は Ar 濃度のみで変化し、また Si 基板と Ta 薄膜との境界面では薄膜は基板と平行な方向には伸縮しないと仮定して、単位 Ar 濃度当りの面間隔の変化量を計算しよう。計算には、応力零の時の Ar 濃度 (=2800 ppm) と Ar 濃度 6800 ppm との間での体積の変化量を用いる。Ta と Ar のイオン半径¹²⁾を考慮

Fig. 10 Film stress evaluated by flatness tester (○□△) and from lattice spacing (●■▲) vs argon concentration in the films.

して、体積の増加量を近似計算する。体積の変化が基板に垂直な方向にのみ起るとすると、面間隔対 Ar 濃度曲線の勾配は 6.5×10^{-6} Å/ppm となる。又、等方的な変化とすればその勾配は、 3.3×10^{-6} Å/ppm となる。実験値と計算値とはオーダー的には一致する。これは、薄膜中の Ar 濃度の変化が β -Ta(002) の面間隔の変化、応力の変化を起すことを示すものである。

次にマイクロクラックの発生について考察しよう。Ta 薄膜は Ar 原子を含まなければもともと引張応力を示す。Ar 圧力が高まり薄膜中の Ar 濃度が減少すると引張側に变化する。さらに、Ar 圧力が高い領域では Ar 濃

度が更に減少してマイクロクラックによる引張応力の解放が起る (Fig. 7). このとき β -Ta(002) の面間隔は再び標準の値に近づき、反射率は低下する (Fig. 9, Fig. 6).

以上のように、Ta 薄膜は、薄膜本来の引張応力、Ar 原子の侵入による圧縮応力、引張応力の高まりによって発生するマイクロクラックによる応力の解放によりその応力が支配されることが示された。また、これらのすべての変化を引き起すのは Ar 圧力の変化であることも示された。

4.2 Ta 薄膜と他と高融点金属との比較

高融点金属の膜内応力の研究は、Thornton^{2,5,7,9)}, Benasaula⁸⁾により Mo について、Thornton³⁾, Benasaula⁸⁾, Sun¹¹⁾により W について、Thornton²⁾⁷⁾により Ta について行なわれてきた。

応力の Ar 圧力依存性は、Mo, W, Ta 等で同様の傾向を示す。また、Ar 濃度及び反射率の Ar 圧力依存性も同様の傾向がみられた。しかし、Thornton 等は Ar を蛍光 X 線では検出できず、EPMA で分析した¹⁻³⁾。我々は、Cr 線源と Ge の分光結晶とを用いて蛍光 X 線で Ar 濃度の分析を行なった。また、Mo では Ar 濃度のカソード電圧依存性がみられたが⁹⁾、我々は、Ta においてもこの関係が成立していることを見出した。

我々は、 β -Ta(002) の面間隔は、Ar 濃度に比例し、応力に逆比例することを明らかにした。また、マイクロクラックの発生により引張応力の解放及び反射率の低下が起ることを示した。応力、反射率、マイクロクラックの変化は各々カソード電圧、Ar 濃度、結晶の面間隔の変化に対応していることを明らかにした。

5. 結 論

① β -Ta(002) の面間隔の Ar 濃度依存性

アルゴン中のスパッタリングでつくった Ta 薄膜は β 相であり、C 軸配向性を示す (Fig. 8)。マイクロクラックの発生しない領域では、 β -Ta(002) の面間隔と Ar 濃度とは比例する。マイクロクラックが発生すると応力の解放による面間隔の回復がみられる (Fig. 9)。

② 応力の β -Ta(002) の面間隔依存性

Ta 薄膜の応力はウェハーに平行な結晶面をもつ β -Ta(002) の面間隔に逆比例する (Fig. 10)。

③ マイクロクラックによる応力の解放

Ar 圧力が高い領域では、マイクロクラックの発生により引張応力の解放が起る。これは反射率の低下と対応している (Fig. 4, Fig. 6, Fig. 7)。

〔文 献〕

- 1) D. W. Hoffman and J. A. Thornton: Thin Solid Films **40** (1977) 355.
- 2) J. A. Thornton and D. W. Hoffman: J. Vac. Sci. & Technol. **14** (1977) 164.
- 3) D. W. Hoffman and J. A. Thornton: Thin Solid Films **45** (1977) 387.
- 4) C. T. Wu: Thin Solid Films **64** (1979) 103.
- 5) D. W. Hoffman and J. A. Thornton: J. Vac. Sci. & Technol. **17** (1980) 380.
- 6) J. A. Thornton and D. W. Hoffman: J. Vac. Sci. & Technol. **18** (1981) 203.
- 7) D. W. Hoffman and J. A. Thornton: J. Vac. Sci. & Technol. **20** (1982) 355.
- 8) A. Benasaula, J. C. Wolfe, A. Ignatov, F.-O. Fong and T.-S. Leung: J. Vac. & Technol. **A2** (1984) 389.
- 9) J. A. Thornton and D. W. Hoffman: J. Vac. Sci. & Technol. **A3** (1985) 576.
- 10) D. T. Mosely and C. T. Seabrook: Acta Crystallogr. **B29** (1973) 1170.
- 11) R. C. Sun, T. C. Tisone and P. P. Cruzan: J. Appl. Phys. **46** (1975) 112.
- 12) キッテル: 新版固体物理入門(上), (丸善, 1970) p28.