低エネルギーイオン支援によるスパッタ薄膜の高性能化*

佐々木 智慧^{*1}, 楊 明^{*2}
諸 貫 信 行^{*2}, 古 川 勇 二^{*2}

Influence of Low Energy Ar Ion Irradiation Treatment on Mechanical Properties of Deposited Metal Thin Films

Tomonori SASAKI^{*3}, Ming YANG,
Nobuyuki MORONUKI and Yuji FURUKAWA^{*3} Production Technology Division, Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute,
3-13-10 Nishigaoka, Kita-ku, Tokyo, 115-8586 Japan

A method of improving mechanical properties of thin films by low energy ion irradiation treatment after the deposition was proposed in this study. The low energy Ar ion irradiation treatment is applied to aluminum thin films, which are widely applied to the MEMS and semiconductor device as conductive layers. Experimental results show that mechanical properties of the Al thin film deposited improved remarkably after the treatment. The surface of the Al thin films were irradiated with low energy Ar ions using Kaufman type ion gun for 30 minutes under the conditions: base pressure 1×10^{-4} Pa, irradiation angle 90 degrees, acceleration voltage 50 V and current density 0.1 mA/cm^2 . The improvement is interpreted that Al atoms on the surface of the films were migrated due to kinetic energy of Ar ion irradiations and as the result: the bond strength in a direction of lengthwise was reinforced at the surface of Al films. The proposed treatment method is expected to improve surface mechanical properties of metal thin films deposited by various formation techniques and conditions, using selected irradiation treatment.

Key Words: Low Energy Ar Ion Irradiation, Al Thin Film, Nano-Indentation, Mechanical Property, Sputtering

1. 緒言

金属薄膜はマイクロマシン分野に広く応用されている。マイクロマシンの特性は構造材料の機械的物性値に大きく依存することから、それらを評価・改質することは重要である。特に薄膜は作製プロセスによって、その性質が大きく変化するため機械的特性も大きく異なる。また、薄膜はその厚さが非常に薄いために膜表面が物理量に与える影響が大きい。

焼鈍により薄膜の内部応力や内部摩擦などの機械特性が変化することが知られている¹⁾。しかし、高分子フィルム基材やガラスなどの低融点基板の上に薄膜が成膜されている場合には基板温度を低温に保つ必要がある²⁾などの作成プロセスに制限がある。一方、イオンビームなどのプラズマプロセスは、基板温度を高温にすることなく、薄膜表面を効率的に改質することによりその機械特性を制御できる可能性がある。

本論文では低エネルギーAr イオンプラズマによるスパッタ薄膜の改質を試みた。Al 薄膜の機械的特性評価および Al 薄膜に対する低エネルギーAr イオンプラズマ照射の効果について実験的に検討した。

2. 薄膜の形成およびその性状

2・1 金属薄膜の形成

2・1・1 形成方法と条件 イオンビームスパッタリング (IBS) 法により、Al 膜をシリコン基板上に形成した。成膜条件を以下に示す。ベース真空度 1×10^{-4} Pa、Ar ガス圧 5×10^{-3} Pa、イオン電流密度 1.35 mA/cm^2 、イオン加速電圧 2 kV、基板加熱なしで行った。成膜レートはおおよそ 4.8 nm/min であった。

2・1・2 AFM による表面性状の観察 図 1 に Al 膜表面の AFM (Atomic Force Microscope) 観察結果を示す。面内のランダムな個所に特異的に最大 25 nm 程度のヒロックが観察されたが、ヒロックを

Fig.1 Al surface topography measured by an AFM

* 原稿受付 2001 年 3 月 23 日。

^{*1} 正員, 東京都立産業技術研究所 (〒115-8586 東京都北区西が丘 3-13-10)。

^{*2} 正員, 東京都立大学大学院工学研究科 (〒192-0397 八王子市南大沢 1-1)。

E-mail: sasaki.tomonori@iri.metro.tokyo.jp

除く個所における表面粗さ R_a は 1.89 nm であり非常に平坦であることがわかった。

2・2 薄膜の結晶性評価

2・2・1 TEM による薄膜断面結晶性の評価
スパッタされた Al 薄膜の内部微細構造ならびに堆積状態を確認するために、Al 薄膜およびシリコン基板界面の断面 TEM 観察を行った。TEM 観察試料は FIB (Focused Ion Beam) により作成し、観察倍率は最大 380,000 倍で行った。97,000 倍での Al 膜付きシリコンの明視野における断面 TEM 写真を図 2 に示す。

Fig.2 Cross sectional TEM micrograph of Al thin film deposited on Si Substrate.

その結果、シリコン界面付近の Al 膜の結晶粒はナノメートルオーダーで非常に小さく且つ配置がランダムであった。一方、Al 膜表面に向かって結晶粒が大きくなり膜厚方向に成長していることがわかった。また、その成長した結晶粒の大きさは最大でも約 200 nm であり膜厚程度であった。基板加熱することなくスパッタリングした薄膜は膜厚方向に柱状に成長することが知られている³⁾。断面 TEM 観察写真から膜厚方向に結晶粒が成長しており従来の結果と一致した。また、アルミとシリコンは格子ミスマッチが大きいことから Al/Si 界面は結晶成長することが困難なことが知られている⁴⁾。シリコン界面付近のアルミはナノメートルオーダーの非常に小さな粒子であることから、結晶成長していない一つの原因には格子ミスマッチがあると考えられる。

2・2・2 X 線回折による結晶方位の測定 Al 薄膜の結晶方位を調べるために Al 膜付きシリコン基板を用いて X 線回折を行った。回折条件を以下に示す。Cu 管電圧 30 kV、管電流 40 mA、入射角度 1° で測定を行った。また、本評価における X 線の侵入深さは約 6 μm であり、Al 膜厚に対して十分に透過している。X 線回折の結果を図 3 に示す。X 線回折結果からスパッタされた Al 膜は多結晶膜であることがわかった。2 θ が 38.18 および 44.4 に強い回折ピークが得られた。X 線参照データを調べた結果、それぞれ Al (111) および Al (200) 面からの

Fig.3 XRD of the Al thin Film

回折であることがわかった。また、それらの回折強度比は 100 : 59 であり、Al (111) が優先的に成長していると判断できる。これは、面心立方の格子構造を持つアルミニウムの性質と一致した。

2・2・3 薄膜の結晶モデル 断面 TEM 観察および X 線回折結果より以下のような結晶モデルが考察される。スパッタリング法により作成された Al 薄膜は成膜直後、結晶成長せずにナノオーダーの Al がランダムに堆積し、その後膜厚の増加とともに膜厚方向に柱状に Al (111) および Al (200) 等が結晶成長していると考えられる。スパッタ薄膜の微細構造は、成膜中の Ar ガス圧力と基板温度により異なることが報告されており、薄膜の融点に比較して十分に基板加熱されずにスパッタされた薄膜は柱状に成長する³⁾。基板加熱せずにスパッタリング成膜した本実験の膜構造についても、TEM 観察結果より膜厚方向に柱上に成長しており従来報告と一致した。今回作成した薄膜の断面モデルを図 4 に示す。

Fig.4 Cross sectional micro-structure model of deposited Al thin film

膜厚方向に柱状に成長している膜は膜の面内方向の結合力が弱く機械特性が低いことが予想される。よって、マイクロマシンなどの構造材料として利用する場合、面内方向の機械特性が弱い可能性があり、薄膜材質の改善が必要と考えられる。また、膜の面内方向および板厚方向でのマクロ的な機械的特性は異方性を持つ可能性がある。

3. イオン照射による薄膜材質の改善

3・1 イオン照射の薄膜に及ぼす影響

3・1・1 薄膜へのイオン照射 イオンの持つエネルギーにより、イオンと物質との相互作用が異なることが知られている⁹⁾。10 keV 以上の高いエネルギーイオンの場合にはイオンが物質に注入されることから半導体への不純物ドーピングなどに利用されている。また、数 10～数千 eV の場合にはイオンによって物質がスパッタリングされることから、デポジションやエッチング等に利用されている。数 eV～数十 eV 以下の低エネルギーの場合には原子のスパッタ率が低い一方で、表面清浄化を行い且つ表面層原子の適度の変位・マイグレーション効果の促進および凝縮核の形成など良質な膜形成に非常に有効⁴⁾とされ、薄膜へのイオンビーム照射により硬さの増加、摩擦係数の低減などの高性能化が報告されている⁶⁾。薄膜の微細構造はその材料の融点 T_M [K] で規格化された基板温度 T_S [K] に依存することから、高融点材料の場合には基板加熱が難しく機械特性の制御が困難であると考えられる。本研究では、図 4 に示したような断面構造をもつ薄膜表面に対して、低エネルギーイオン照射することによりマイグレーション等を促進させ、面内方向の結合力を強化することにより機械特性を向上させることを試みた。また、スパッタ薄膜物性に及ぼす低エネルギー Ar イオン照射の影響について調べた。

3・1・2 イオンプラズマの照射条件 シリコン基板上に Al 膜作成後、膜質改善のために Ar イオンプラズマを照射した。Al 膜の Ar プラズマによるスパッタ開始エネルギーは 13 eV およびスパッタ率は 100 eV で 0.11 であることが知られている⁷⁾ ことから、加速電圧 50 eV で Ar プラズマ照射を行った。Ar プラズマ照射条件を以下に示す。カウフマン型イオン源を用いて加速電圧 50 V、イオン電流密度 0.1 mA/cm²、30 min 間照射した。Ar プラズマは試料に対して垂直に入射させた。また、このときの Al 膜への Ar イオンの進入深さはイオン注入シミュレーションソフト「TRIM」を用いて計算した結果、約 0.7 nm と評価された。

3・1・3 AFM・TEM 測定結果および照射効果

Ar プラズマ照射が Al 膜表面に及ぼす効果について AFM を用いて調べた。その結果を図 5 に示す。表面粗さ R_a は 1.99 nm であり、Ar イオンプラズマ未照射 ($R_a=1.89$ nm) と比較しても大きな変化はなかった。このことから、Ar イオン照射を行った後も表面形状には大きな変化を生じていないことがわかった。さらに、詳しく調べるために、Ar 照射後の TEM 観察を先の観察条件と同様に行った。その結果、Ar イオン照射による影響を観察することはできなかった。このことから、Ar イオンプラズマ照射の影響は膜内部の微細構造に与える影響は少な

Fig.5 Al surface topography after Ar plasma irradiation measured by AFM.

く、その効果は極表面近傍にあると考えられることから観察が困難であると考えられる。

3・1・4 X 線回折結果および照射効果 シリコン基板上に同一条件で Al 薄膜を成膜した 2 枚の試料のうち、一方の試料を低エネルギーイオン照射し、X 線回折の比較評価を行った。図 6 に Al (111) と Al (200) との回折強度比較結果を示す。

Fig.6 XRD of Al thin films.

低エネルギー Ar イオンプラズマを照射した Al 薄膜は、処理しないサンプルに比較して、回折ピーク強度 Al (111) が増加し Al (200) が減少した。Ar イオンプラズマにより結晶性が変化した原因の一つとして、低エネルギーイオンにより Al 原子が変位またはマイグレーションされたことが考えられる。同時に低エネルギーイオン照射により、局所的に数 1000 K まで温度が上昇し、数ピコ秒で系の平均温度まで下がるとのシミュレーション結果報告⁸⁾ があることから、表面元素が局所的に加熱・冷却されることにより結晶性が変化したことも考えられる。

Ar イオン照射の Al 薄膜に及ぼす影響について AFM、X 線回折および TEM 観察により調べた。その結果、低エネルギー Ar イオン照射により Al 膜表面の形状に与える影響は少ないが、その結晶性を変化させることがわかった。また、TEM 観察の結果から、Ar イオン照射効果は Al 膜内部の微細構造への大きな違いは確認できなかったことから、その効果は極表面に限られたものと考えられる。

3・2 イオン照射による薄膜機械特性の改善

3・2・1 ナノインデンテーションによる機械特性評価

イオン照射による薄膜の機械特性改善を評価するために、まずナノインデンテーション試験を行った。ここでは、著者らが提案した薄膜材料の異方性機械特性を同時に測定できる CAE 援用ナノインデンテーション法を用いた⁹⁾。ナノインデンテーション試験は、一般的にはダイヤモンドの三角錐圧子を材料に押込むことにより得られる荷重-変位曲線から材料の硬さと弾性係数を測定するものである。しかし、材料の異方性特性を評価することが不可能であり、測定値が基台の影響を受けやすいなどの問題がある。そこで、本 CAE 援用ナノインデンテーション法はまず、球形圧子を薄膜に押し込み、弾性変形範囲での荷重-変位曲線を実験的に測定する。荷重-変位曲線の形状は基台と薄膜のヤング率とポアソン比によって定まるため、球形圧子による薄膜と基台の弾性変形を有限要素法でシミュレートし、最適手法を用いて実験荷重-変位曲線に最もフィットするように機械特性を推定する。ここで、基台に単結晶シリコンを用いることで、その機械特性が既知であり、薄膜の膜厚・面内方向のヤング率 (E1、E2) およびポアソン比 (V12、V22) を本手法によって推定される。図 7 に本 CAE 援用ナノインデンテーション法の流れを示す。

Fig.7 Flow for measuring mechanical properties of thin films by CAE assisted nano indentation.

荷重-変位曲線を得るために先端半径が 50 μm のダイヤモンド球形圧子を用いて実験を行った。ナノインデンテーション装置は負荷荷重範囲が 10 μN ~25 mN であり、最大押し込み量 5 μm である。また、測定分解能は、荷重が 100 nN であり、変位が 0.2 nm である。球形圧子による押し込みプロセスの有限要素法解析は MARC K7.2 を用いて、薄膜と基台を軸対称モデルにして行った。

球形圧子を用いたナノインデンテーション試験によって得られたイオン照射前後の薄膜の荷重-変位曲線を図 8 に示す。また、CAE 援用ナノインデンテーション法によって得られた薄膜の膜厚・面内方向のヤング率 (E1、E2) およびポアソン比 (V12、V22) を表 1 に示す。

Fig.8 Relationship between force and displacement of indentation test by a spherical indenter.

Table.1 Effect of low energy Ar ion irradiation on mechanical property of Al thin films.

	No Treatment	Ar ion Treatment
Young's Modulus: E1	120 GPa	91 GPa
Young's Modulus: E2	56 GPa	79 GPa
Poisson's Ratio: v12	0.15	0.14
Poisson's Ratio: v22	0.14	0.15

その結果、Ar イオン照射することにより、面内方向のヤング率 E2 は 56 GPa から 79 GPa に増加することがわかった。これらの原因の一つには、Al 膜表面の Al がマイグレーションされたことにより面内方向の結合力が増加したことが考えられる。一方で Ar イオン照射前に比べて、板厚方向のヤング率 E1 が減少し異方性が減少していることがわかった。X 線回折結果から Ar 照射により最密な結晶構造を持つ Al (111) 面が増加したことから、結晶粒の移動等により、板厚方向のヤング率が減少し異方性が減少したことが考えられる。

また、三角錐圧子を用いて Al 膜の硬度を評価した。圧子の先端形状は予め機械特性が既知である溶融石英を用いてキャリブレーションを行った。Al 膜付きシリコンに 50 μN の荷重で圧子を押し込み、Ar プラズマ照射の影響を照射処理していないサンプルと比較評価した。その際の圧子の押し込み深さはおよそ 20 nm 程度であり、Al 膜厚の約 1/10 程度である。表 2 に硬度測定結果を示す。

Table.2 Effect of low energy Ar ion irradiation on Al film hardness.

Sample	Hardness (GPa)
No treatment	3.7
Ar ion treatment	4.8

Arイオン照射の結果、硬度は3.7 GPaから4.8 GPaに増加していることがわかった。Arイオンの加速電圧50 VによるArイオンの飛程はおおよそ0.7 nm程度であることから、Al膜表面近傍はArイオンプラズマ照射の影響をさらに強く受けていると考えられる。

Al材への高エネルギーArイオン注入により転位ループおよび転位線が多数観察され、硬度が増加していることが報告されている¹⁰⁾。よって、Al薄膜に対して低エネルギーArプラズマ照射を行った場合にも転位等が生じ、それがヤング率の増加に寄与したことも考えられる。

3・2・2 3点曲げによる面内方向機械特性の改善評価 Al薄膜の面内方向ヤング率に及ぼすArイオン照射効果をさらに詳しく評価するために、表面の影響が大きい3点曲げを行った¹¹⁾。シリコン基板(100)、厚さ120 μm を用意した。3点曲げ評価試料作成のためにダイサーによりシリコン基板を $20^1 \times 5^w$ mmの短冊状の梁にカットした。切り出したシリコン梁の両面にAl薄膜をイオンビームスパッタリング法により4時間成膜した。得られたAl膜厚はおおよそ1150 nmであった。図9に3点曲げ装置の概要を示す。

Fig.9 Schematic configuration of micro three point bending equipment

レーザ変位計(精度0.5 μm)により変位量、電子天秤(最小表示荷重9.8 μN)により荷重量を計測す

る。最大荷重はシリコン基板が脆性破壊しない300 mNの範囲で行った。押し込みパンチの先端半径は0.2 mmである。3点曲げの実験手順を以下に示す。まず、Al膜付きシリコンの3点曲げを行った。次にその試料を加速電圧50 VでArイオン照射した後に再び3点曲げを行った。さらに、シリコン基板のヤング率を評価するためにAl膜を除去し、シリコン基板の測長および3点曲げを行った。

3点曲げ計測の繰り返し性を確認するために、シリコン基板を繰り返し5回測定した。その結果を図10に示す。5回測定した荷重-変位曲線の結果は良好に一致していることから、十分に繰り返し性が良いことが確認された。

Fig.10 Load-displacement curves for various condition beam specimen.

金属薄膜のヤング率を評価するために得られた荷重-変位曲線から勾配のばらつく初期荷重付近を除いた直線部を一次近似して同一荷重における勾配について調べる。まず、式(1)(2)を用いてシリコン基板のみの勾配からシリコン基板のヤング率を算出する。

$$I_{Si} = \frac{bt_{Si}^3}{12} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$E_{Si} = \frac{\alpha_{Si} \times l^3}{48 \times I_{Si}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

次に、式(3)(4)を用いてAl膜付きシリコン基板の勾配からAl膜のヤング率を算出する。

$$I_m = \left\{ \frac{bt_M^3}{12} + \left(\frac{t_{Si} + t_M}{2} \right)^2 \times b \times t_M \right\} \times 2 \quad \dots\dots (3)$$

$$E_m = \frac{\left\{ \frac{\alpha_{Si+M} \times l^3}{48} - (E_{Si} \times I_{Si}) \right\}}{I_m} \quad \dots\dots (4)$$

ここで α は3点曲げの勾配、 b :幅、 t :厚さ、 l :長さ、 I :断面2次モーメント、添え字SiおよびM

はそれぞれシリコン基板、金属膜を表す。なお、薄膜のヤング率の算出には、実験で得られたシリコン基板のヤング率を用いた。

Al 膜付きシリコンとシリコン基板の荷重-変位曲線を図 11 に示す。同様にして、得られた勾配およびヤング率の計算結果を表 3 に示す。各試料の勾配は、3 回繰り返し測定した結果の平均値を示す。その結果、シリコン基板のヤング率は約 150 GPa であり他の報告とほぼ等しく妥当な値であることを確認した。また、実験により得られたアルミ薄膜のヤング率は 120 GPa であり、バルク材料のアルミのヤング率は約 70 GPa であることからヤング率は高く評価された。この誤差の原因としては、薄膜の内部応力による基板の反りなどが考えられる。

Fig.11 Load-displacement curves for Si substrate and Al films deposited on Si substrate.

Table.3 slope of load-displacement curves and calculated elastic modulus in three point bending tests

	Slope (mN/μm)	Young's Modulus: E2
Silicon substrate	2.124	151 GPa
Al films deposited on Si surfaces	2.223	120 GPa
Ar ion treatment Al films deposited on Si surfaces	2.247	151 GPa

Ar イオンプラズマ照射の結果、Al 膜のヤング率は 151 GPa と見積もられ、Ar イオン照射前と比較して面内方向ヤング率は増加した。このことは、上記ナノインデンテーション結果と一致する傾向を示し、Ar イオンプラズマ照射により面内方向ヤング率が増加することをクロスチェックすることができた。

4. 結 言

金属薄膜に対する低エネルギーAr イオンプラズマ照射の影響について調べた。得られた結果を以下にまとめた。

(1) スパッタ薄膜成膜後、その薄膜表面に加速電圧 50 V、電流密度 0.1 mA/cm² の低エネルギーAr イオンを 30 min 間照射することにより薄膜の面内方向ヤング率が増加することがわかった。

(2) 低エネルギーAr イオン照射の効果を AFM・X 線回折および断面 TEM 観察により調査した。その結果、Al 膜表面の平滑性に与える影響は少ないが、その結晶性を変化させることがわかった。また、断面 TEM 観察の結果から、Ar イオン照射効果による Al 膜内部の微細構造への大きな違いは確認できなかったことから、その効果は表面近傍に限られたものと考えられる。

以上のことから、スパッタ薄膜への低エネルギーAr プラズマ照射により、機械特性が変化することを示した。このことから、マイクロマシン等への応用が期待できる。また、条件を選定することによりさらなる機械特性の向上ならびに金属種等に応じた条件を選定することにより他の金属種においても応用できる可能性がある。

謝 辞

この研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の地域コンソーシアム研究開発機構の補助により行われた。ここで、感謝の意を表す。

文 献

- (1) 吉田貞史著, 薄膜(1990), 103, 培風館。
- (2) 須崎嘉文, 鹿間共一, 田中 治, 樋口弘志, 中村茂昭, 電子情報通信学会論文誌, J81-C-II-7, (1998), 613-618。
- (3) 小林春洋著, スパッタ薄膜(1993), 62, 日刊工業新聞社
- (4) 高木俊宣著, 電子・イオンビーム工学(1999), 264, 電気学会。
- (5) 権田俊一, 電気学会誌, 102-8, (1982), 679-680。
- (6) 三宅正二郎, 太田直樹, 渡部修一, 山本尚之, トライボロジスト, 43-9, (1998), 804-811。
- (7) 山田 公著, イオンビームによる薄膜設計, (1991), 30, 共立出版
- (8) 三宅 深, 大橋健也, 大橋鉄也, 高橋宏昌, 伊藤 修, 峰村哲郎, 応用物理, 64-6, (1995), 574-578。
- (9) 福島 賢, 楊 明, 佐々木智恵, 第 51 回塑性加工講演論文集, (2000-11), 423-424。
- (10) 北田正弘, 鴨下源一, 日本金属学会誌, 37, (1973), 1284-1292
- (11) 橋本清司, 坂根政男, 大南正瑛, 吉田敏博, 材料, 43-489, (1994), 703-709。