イオンプレーティングで作製したTi-N皮膜の 残留応力に及ぼす皮膜組成の影響

西田典秀*, 岡田光正**, 本田和男***, 川崎仁士*, 細川智生****

Effects of Film Composition on Residual Stress in Ti-N Films Prepared by Ion Plating

Norihide NISHIDA*, Mitsumasa OKADA**, Kazuo HONDA***,
Hitoshi KAWASAKI* and Norio HOSOKAWA****

Ti-N films of various compositions (N/Ti ratios of 1.09 ~ 0.41, oxygen contents of 0.8 ~ 6.5 at%, and carbon contents of 5.7 ~ 9.4 at%) were prepared by ion plating onto silicon wafers, and the residual stresses of the films were investigated. In TiN single-phase films, the compressive stress reached a maximum at an N/Ti ratio of 1.0, and decreased as the N/Ti ratio increased or decreased of 1.0. At N/Ti ratios lower than 0.8, compressive stress again began to increase as Ti₂N phase was deposited in the TiN, but decreased as α -Ti phase appeared in the films. At an N/Ti ratio of 0.41, the film consisted of Ti₂N and α -Ti, and the residual stress in the film was tensile. Compressive stress increased with increasing oxygen or carbon contents of the film.

Key Words: Ti-N Film, Ion-Plating, Residual Stress, Film Composition

1. 緒 言

イオンプレーティングやスパッタ等で作製したTiN皮膜に発生する残留応力については、既にいくつかの検討がなされており、数GPaオーダーの圧縮残留応力の存在が報告^{1)~4)}されている。このような、GPaオーダーの圧縮残留応力の発生はTiN以外の化合物⁵⁾や金属皮膜においてもみられ⁶⁾、プラズマを利用した気相成長膜の特長とも考えられる。

圧縮応力の発生原因としては、皮膜形成時における皮膜の体積膨張が考えられており、通常ガス原子のピーニング効果⁷⁾によるものとして理解されている。TiN皮膜においても、化学量論値を越えた過剰の窒素原子の取り込みや¹⁾、皮膜中への格子間原子としての窒素イオンの打ち込み²⁾に基づく皮膜体積の膨張などの機構が推測されている。このようにTiN皮膜の残留応力の発生には皮膜中に導入される窒素原子が大きく関わっているものと考えられており、皮膜中の窒素濃度は皮膜の残留応力に影響を及ぼす重要な因子の一つと考えられる。しかし、

従来の報告には、このような視点から皮膜組成を考察した系統的な検討はほとんどなされていないように思われる。そこで本報告では、イオンプレーティングによるTiN皮膜の残留応力の発生挙動を理解する目的で、残留応力に及ぼす皮膜組成 (N/Ti比, 酸素・炭素の添加) の影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 皮膜の作製

N/Ti比の異なる皮膜の作製は既報⁸⁾に従い、rf電力600W, バイアス電圧-200V, 基板温度773Kで行った。また、窒素ガス中に一部酸素ガス, もしくはメタンガスを導入し、酸素及び炭素濃度の異なる皮膜も作製した。皮膜の組成分析は、X線マイクロアナライザー (EPM A)を用い⁹⁾、N/Ti比=N at% / Ti at%で組成比を計算した。窒素の標準試料には窒素濃度既知のTiN・イオンプレーティング膜⁸⁾、そして酸素と炭素の標準試料にはTiO₂ならびに炭素を用いた。

基板には、(111)に配向した市販のシリコンウェハ (50.8mm径, 0.5mm厚)を用いた。基板はシースヒーターで加熱した銅のブロックに固定し、基板温度の測定は銅ブロックに挿入したC-A熱電対で行った。膜厚の測定は走査型電子顕微鏡 (SEM)による断面観察もしくは表面粗さ計 (姉東京精密製surcom 1500A)による段差測定によった。

2.2 残留応力の測定

皮膜の残留応力はGlangらの方法¹⁰⁾(触針法)に従い室温での基板の変形量より算出した。

基板の変形量はウェハの曲率の変化より求めた。ウェ

* 岡山県工業技術センター (〒701-01 岡山県岡山市今保 661-1)

Ind. Tech. Center of Okayama Pref. (661-1, Imaho, Okayama-shi, Okayama 701-01)

** 岡山大学大学院 (〒700 岡山県岡山市津島中)

Graduate School, Okayama Univ. (Tsushimanaka, Okayama-shi, Okayama 700)

*** 岡山大学工学部 (〒700 岡山県岡山市津島中)

Fac. of Eng., Okayama Univ. (Tsushimanaka, Okayama-shi, Okayama 700)

**** 岡山理科大学 (〒700 岡山県岡山市理大町)

Okayama College of Science (Ridai-cho, Okayama-shi, Okayama 700)

Fig. 1 Microstylus profiles across a silicon wafer substrate with and without a TiN film (N/Ti ratio=0.91, thickness=2.4 μm).

Fig. 2 Parabolic deflection of a silicon wafer caused by residual stress in TiN film (N/Ti ratio=0.91, thickness=2.4 μm).

ハの曲率の測定は表面粗さ計を用い、半径方向の表面プロファイルをとることにより行った。また、ウェハは固有の曲率を有しているため、蒸着前と蒸着後の曲率を測定し(図1)、両者の差をとることにより成膜による変形量 δ を求めた。そして、図2に示すように、中心からの距離 ρ と δ の測定値を放物線近似し、 δ/ρ^2 を求め、次式により応力値を算出した。

$$\sigma = \frac{E}{3(1-\nu)} \cdot \frac{t_s^2}{t_f} \cdot \frac{\delta}{\rho^2}$$

ここで、 E と ν は基板のヤング率とポアソン比 (Si (111): $(1-\nu)/E = 4.338 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$)¹¹⁾で、 t_s と t_f はそれぞれ基板ならびに皮膜の厚さを示す。

3. 結果及び考察

3.1 残留応力値に及ぼす皮膜厚さの影響

化学量論組成 (N/Ti比=1) に近い皮膜が形成される条件下で作製した膜厚0.07から3.4 μmの皮膜の残留応力の変化を図3に示す。残留応力値はすべての膜厚で

Fig. 3 Relation between residual stress in TiN film (N/Ti ratio ≈ 1) and film thickness.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of δ -phase TiN films of various N/Ti ratios.

圧縮を示し、膜厚が小さくなるほど大きくなった。とくにその変化は膜厚1 μm以下で大きく、膜厚0.07 μmで-6.3 GPaであり、0.9 μmで-2.9 GPaの値を示した。一方1 μm以上での変化は小さく、膜厚0.9 μmで-2.9 GPaを、3.4 μmで-1.8 GPaを示した。

このように、膜厚が小さい皮膜で残留応力値が大きくなるのは、膜厚の小さい段階では基板の影響が大きく現れ、歪みが大きくなっていることを示唆しているものと推測される。以上の結果より、以下の実験では残留応力値に及ぼす膜厚の影響を考慮して、膜厚を1.8から2.8 μmの範囲とした。

3.2 TiN単相域における残留応力

N/Ti比の変化によって皮膜の相組成が変化し、X線回折の結果からN/Ti比が1前後から0.8前後で、TiN単相の皮膜が得られることは既に報告⁸⁾した。本実験のSi基板においても同様の結果が得られ、図4に示すようにN/Ti比=1.1~0.8の皮膜で(200)に配向したTiN単相の

Fig. 5 Effect of N/Ti ratio on residual stress in δ -phase TiN film.

回折図形が得られた。

図5に、TiN単相域での皮膜の残留応力の変化を示す。残留応力はN/Ti比によって変化がみられ、化学量論組成(N/Ti比=1)に近い皮膜で最大値-2.5GPaを示し、N/Ti比が1より増加ならびに減少しても、残留応力は減少した。化学量論組成からのずれによる残留応力の減少の程度は、N/Ti比が1以下ではN/Ti比=1.0~0.8の範囲で-2.5から-1.4GPa程度と比較的小さいが、N/Ti比が1以上ではN/Ti比=1.0~1.09の範囲で残留応力は-2.5から-0.9GPaと大きい。これはバルク材のTiNのN/Ti比による格子定数の変化¹²⁾と類似の傾向を示しており、残留応力値にTiNの格子定数の変化が関与していることを示唆している。

イオンプレーティングによる窒化物皮膜形成において、窒化物が形成される場所は放電空間よりむしろ基板上であることを示す結果が報告されている^{13), 14)}。TiN皮膜の圧縮残留応力発生においても、TiNとして形成された状態で基板上に堆積するのならば、皮膜の体積膨張や残留応力の組成依存性を説明することは困難と思われ、基板上で皮膜の体積膨張につながるような過程が生じているものと考えられる。このような皮膜の体積膨張を生じる機構として、TiNを形成するための窒素原子がイオンの打ち込み²⁾等、なんらかの形で結晶格子中に取り込まれていると考えることは妥当なことと思われる。しかし図5によると、N/Ti比が1以上ではむしろ残留応力は減少しており、化学量論値を越えた過剰の窒素の取り込み¹⁾が圧縮残留応力発生の主要原因ではないことを示している。

以上のように、残留応力の発生を皮膜の体積膨張に求める場合、皮膜の体積を規定する要因の一つが格子定数であることを考えれば、図5に示す残留応力の変化がバルク材の格子定数の変化¹²⁾と類似することは当然である。

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of Ti-N films containing Ti_2N and α -Ti phase.

う。しかし、N/Ti比による残留応力の変化が、必ずしも格子定数の変化のみにもとづくだけでなく、化学量論値からのずれにより、皮膜中に導入されるボイド¹⁵⁾等の欠陥が応力緩和につながっていることも考えられる。

3.3 TiN及び α -Ti存在下における残留応力

図6にN/Ti比=0.7~0.4の皮膜の代表的なX線回折図形を示す。N/Ti比=0.7前後で Ti_2N の析出がはじまり、TiNと Ti_2N の混合組織となる。N/Ti比=0.62の皮膜では α -Ti相の析出がみられ、TiN、 Ti_2N 、 α -Tiの3相が共存する皮膜となり、N/Ti比=0.56以下では Ti_2N と α -Tiの2相となる。 α -Ti相の析出は、既報⁸⁾に比べ若干大きいN/Ti比でみられるが、これは基板材料の相違等によるものと思われる。

TiN以外の相の生成によって、皮膜の残留応力は図7のような変化を示す。 Ti_2N の析出によって、N/Ti比=0.8付近のTiN単相皮膜に比べ、残留応力は増加する傾向がみられる。しかし α -Ti相の析出によって残留応力に明瞭な低下がみられる。X線回折の結果から α -Ti相の回折強度が強く得られるN/Ti比=0.41の皮膜では、もはや圧縮の残留応力は示さず0.2GPaの引張り残留応力を示す。この引張り残留応力は、シリコン基板とTi皮膜の熱膨張係数の差に基づく熱応力に相当するものと考えられる。

このような、 Ti_2N 及び α -Ti相生成による残留応力の変化は、皮膜構造に関係する皮膜硬度の変化に基づくものと推測される。本実験におけるTiN皮膜の硬度は、TiN単相皮膜では2500Hv前後の値を示したが、 Ti_2N の

Fig. 7 Effect of N/Ti ratio on residual stress in Ti-N film containing Ti₂N and α-Ti phase.

析出により皮膜硬度は上昇しN/Ti比=0.67で3100Hvを示した。一方、α-Tiの生成により硬度の低下がみられ、N/Ti比=0.41で1600Hvであった。これらのことは、それぞれの残留応力の増加ならびに減少に対応する。すなわち、皮膜の塑性変形の難易が、応力緩和の程度に結びついているものと考えられる。

以上のように、Ti-N皮膜のGPaオーダーの圧縮残留応力値は皮膜の組成、構造、硬度に影響されることがわかる。

3. 4 酸素及び炭素添加の影響

酸素や炭素はTiN皮膜の色調等の改質を目的とした添加元素として用いられており、それらの残留応力に及ぼす影響に興味が持たれている¹⁶⁾。

図8に、バイアス電圧-200Vで(N at%+O at%)/Ti at%の比がほぼ1になるように作製¹⁷⁾した酸素濃度の異なるTiN皮膜の残留応力の変化を示す。皮膜中の酸素濃度の増加に伴い圧縮残留応力の明瞭な増加がみら

Fig. 8 Effect of oxygen contents on residual stress in Ti-N film.

Table 1 Effect of carbon contents on residual stress in Ti-N film.

Ti _{1-A} C _x N _y O _z (A = X + Y + Z)	Residual stress (GPa)
Ti _{0.49} C ₀ N _{0.50} O _{0.01}	-2.5
Ti _{0.59} C _{0.06} N _{0.34} O _{0.01}	-2.6
Ti _{0.57} C _{0.09} N _{0.33} O _{0.01}	-3.2
Ti _{0.53} C _{0.09} N _{0.37} O _{0.01}	-3.5

れ、負バイアス電圧印加のもとで取り込まれた酸素¹⁸⁾は、TiN皮膜の圧縮残留応力を増加させることがわかる。

同様に皮膜中に炭素を添加した場合(表1)、炭素濃度の増加により圧縮残留応力は増加する。

酸素の添加による残留応力の増加は、酸素が皮膜の体積を膨張するように取り込まれたこと、さらに酸素添加による皮膜硬さの増加¹⁷⁾などに起因しているものと推測される。また、炭素濃度の増加による残留応力の増加は、TiN中の炭素の固溶による格子定数の増加¹⁹⁾に対応していると考えられる。

4. 結 言

シリコンウェハ上に形成させた、種々の組成(N/Ti比=0.41~1.09、酸素濃度=0.8~6.5at%、炭素濃度=5.7~9.4at%)を有するTi-N皮膜の残留応力を基板の変形量から求め、残留応力に及ぼす皮膜組成の影響を検討した。その結果は以下のものであった。

- 1) TiN単相皮膜の圧縮残留応力はN/Ti比=1付近で最大値を示し、N/Ti比が1より増加しても減少しても残留応力は減少した。
- 2) Ti₂N相の生成により圧縮残留応力の増加がみられるが、α-Ti相の生成により圧縮残留応力は減少し、N/Ti比=0.41の皮膜では、引張り残留応力を示した。
- 3) 皮膜中の酸素及び炭素濃度の増加により圧縮残留応力の増加が認められた。

謝 辞

本研究にあたり大変有意義なご助言を賜りました東洋大学・柏木邦宏助教授、ならびに大阪府立大学・中山豊教授に深く感謝致します。また、膜厚測定にご協力頂きました(株)東京精密・大柳和彦、渡辺 均の両氏に謝意を表します。

(1988-10-31 受理)

文 献

1) S. Kanamori ; *Thin Solid Films*, 136, 195 (1986)
2) 鈴木 寿, 松原秀彰, 松尾 明, 渋谷邦夫 ; 日本金属学会誌, 49, 773 (1985)
3) L. Chollet, A. T. Perry ; *Thin Solid Films*, 123, 223 (1985)

- 4) 西田典秀, 川崎仁士, 本田和男, 細川智生; 金属表面技術, **37**, 346 (1986)
 - 5) 稲川幸之助, 渡辺一弘, 田中一郎, 斉藤一也, 伊藤昭夫; 金属表面技術協会第69回講演大会講演要旨集, p. 60 (1984)
 - 6) C. T. Wu; *Thin Solid Films*, **64**, 103 (1979)
 - 7) 学術振興会編; 薄膜ハンドブック, p. 338 (オーム社, 1983)
 - 8) 西田典秀, 川崎仁士, 本田和男, 細川智生; 金属表面技術, **38**, 483 (1987)
 - 9) 戸谷恒夫, 加藤昭実, 榎本祐嗣; 真空, **25**, 75 (1982)
 - 10) R. Glang, R. A. Holmwood, R. L. Rosenfeld; *Rev. Sci. Instrum.*, **36**, 7 (1965)
 - 11) 飯田修一 他編; 新版物理定数表, p. 24 (朝倉書店, 1984)
 - 12) L. E. Toth; *Transition Metal Carbides and Nitrides* (Academic Press, N. Y., 1971)
 - 13) 大平重男, 日江井香弥子; 金属表面技術協会第75回講演大会講演要旨集, p. 202 (1987)
 - 14) 梶尾 秀, 川下安司; 金属表面技術協会第75回講演大会講演要旨集, p. 90 (1988)
 - 15) J. E. Sundgren, B. E. Jacobson, M. K. Hibbs; *Z. Metallkde*, **75**, 11 (1984)
 - 16) 岸 松雄, 渡辺 昭, 下山良造; 金属表面技術, **35**, 50 (1984)
 - 17) 西田典秀, 川崎仁士, 本田和男, 細川智生; 金属表面技術, **39**, 539 (1988)
 - 18) 西田典秀, 川崎仁士, 本田和男, 細川智生; 金属表面技術, **37**, 346 (1986)
 - 19) Pol Duwez and Francis Odell; *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 299 (1950)
- ~~~~~