Ti 薄膜/Si 基板の界面構造と密着性

近藤市治*, 近藤憲司*, 竹中 修*, 金原 繁**

Interface Structure and Adhesion of Ti Films on Si Substrates

Ichiharu KONDO*, Kenji KONDO*, Osamu TAKENAKA*
and Akira KINBARA**

The structure of the interface between Ti thin films and Si(100) substrates was investigated to discuss film-to-substrate adhesion after two different surface pretreatments. Prior to film deposition, the substrates were pretreated either by conventional Ar ion bombardment or by chemical etching. It was found that chemical pretreatment resulted in greater adhesion than Ar ion bombardment. The results of observation by TEM, EDS, XPS, SIMS, RBS, and AES suggest that differences in the interface structure and adhesion are caused by the Ar atoms incorporated during Ar ion bombardment. When the Ti thin film is deposited onto the Si substrate, these Ar atoms are concentrated around the interface, lowering the adhesion.

Key Words: Adhesion, Thin Films, Sputtering, Ion Bombardment, Titanium, Silicon, Argon

1. 緒 言

近年、自動車産業における半導体やセンサ関連の薄膜部品の利用は益々増加しつつあり、薄膜部品の性能が自動車製品の性能を左右するといっても過言ではない。しかしながら、車載用薄膜部品は温度変化や振動の激しい環境下で使用されるので、単なる機能性だけでなく、その信頼性・耐久性が強く求められる。特にそれらの決め手となる性質は薄膜の密着性である。薄膜の高密着性化に関しては既にいくつかの基本的な概念は与えられており、主に以下の3つの手法が挙げられる¹⁾。

- ① イオンボンバードによる基板表面の清浄化²⁾
- ② 基板加熱もしくは熱処理による混合層の形成³⁾
- ③ 接着層の挿入⁴⁾

である。

しかしながら上記手法はおよそのガイドラインを与えるにすぎず、いくつかの問題も併せ持っている。特に半導体素子の電極構造として多用される Ti 薄膜/Si 基板系においては、Ar イオンボンバードによる基板前処理は、化学的な前処理よりも高密着性化に対する効果が弱いという知見が得られた⁵⁾。そこで高分解能透過電子顕微鏡など近年急激に進歩している分析機器を用いナノメートルレベルでの解析を行いその原因を考察した。特に、Ar イオンボンバードの際に Si 表面に侵入した Ar 原子の挙動をラザフォード後方散乱法を用いて解析し、Ar が密着性に与える影響を明確に示した。そして、実用的

なニーズの高いドライプロセスでの前処理の需要に対し Ar イオンボンバードを用いた場合での高密着性化への提言も加えた。

2. 方 法

基板として使用した Si ウェハは、直径127mm、厚さ615μmでSbドープの(100)面である。その Si 基板の鏡面の前処理として、表1に示したように Ar イオンボンバードもしくは希フッ酸による化学的な処理を行った。各々の前処理条件は、Si 自然酸化膜を十分除去できる条件である。その上に、平行平板型マグネトロンスパッタリング装置を用いて Ar を放電ガスとして Ti ターゲット(純度: 99.9%) から Ti 薄膜を250nm成膜した。この時の初期真空度は 1.3×10^{-5} Pa、Ar 圧は2.67Pa、Ti 薄膜の堆積レートは4 nm/sである。また、Ar イオンボンバード前処理の場合は同一真空中にて Ti を成膜した。

密着性評価方法としては、引張試験法を用いた。接着剤にはエポキシ系熱硬化接着剤スコッチウェルド SW-2214 (住友3M(株)製)を用いた。このときの硬化条件は150°C・30minである。

Ti-Si 界面の微細構造の観察には高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM: (株)日立製作所製 H 9000UHR), エネルギー分散型X線分析法(EDS: KEVEX社製 SUPER 8000)を用いた。また、Ti-Si 界面におけるはく離メカ

Table 1 The experimental conditions of surface pretreatment.

Process	Ar ion bombardment	Chemical etching
Conditions	Power density : 6kW/m ²	Solution of 1%HF
Time	180s	30s

* 日本電装(株)生産技術開発二部(〒448 愛知県刈谷市昭和町1-1) Production Eng. R&D Dept.2, Nippondenso Co., Ltd. (1-1, Showa-cho, Kariya-shi, Aichi 448)

** 金沢工業大学(〒921 石川県金沢南局区内野々市町扇が丘7-1) Kanazawa Inst. of Tech. (7-1, Ogigaoka, Nonoichi-machi, Kanazawaminami, Kyokukunai Ishikawa 921)

ニズムを調べるため、はく離後の両表面をX線光電子分光法(XPS:VG社製ESCALAB5),二次イオン質量分析法(SIMS:CAMECA社製IMS-4F),ラザフォード後方散乱法(RBS:日新ハイボルテージ(株)製AN-2500),オージェ電子分光法(AES:日本電子(株)製JAMP30)により観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 密着性評価結果

図1に同一条件で作られたいくつかの試料の引張試験による評価結果をヒストグラムにて示す。Arイオンボンバードの前処理を行った場合、引張強度は約1~10MPaの領域で分布しており、目視ではどの試料もTi薄膜とSi基板界面近傍ではく離している。これに対し希フッ酸による前処理を行った場合、引張強度はいずれも15MPa以上であり、はく離モードも接着剤はく離もし

Fig. 1 Adhesion strength of Ti films by the pull method.

くはSi母材割れであるため、Ti薄膜の密着性は評価できない。しかしながらArイオンボンバード前処理よりも希フッ酸による前処理の方が、Ti薄膜の高密着性化に対し効果的であることがわかる。従来、Cu薄膜/Ni基板系などArイオンボンバードを行った場合は化学的な処理を行った試料と比較して、基板の清浄度が高く、基板表面が活性なため密着性が高いと言われているが⁶⁾、我々のTi薄膜/Si基板系に当てはまらないことがわかる。

3.2 界面構造観察結果

密着性の差を明確にするため高分解能TEMにてTi/Si界面部の微細構造観察を行った。その結果を図2に示す。Arイオンボンバードを行った試料の界面には二層の非晶質層が形成されているのが観察される。EDSによる分析結果よりTi側の界面層はTi-Si混合層であり、Si基板側の界面層はArを含んだSi層であることがわかる。また、希フッ酸処理を行った試料の界面層は1層だけであり、これは非晶質のTi-Si混合層であると考えられる。

次にArイオンボンバードを行った試料のはく離がどの部位にて生じるのかをXPSにて分析した。はく離で生じた2つの表面の分析結果を図3に示す。Ti薄膜側(a)からはTi、Ti-Siが、また、Si基板側(b)からはAr、Siが検出された。このとき両はく離面からOとCも検出されているがはく離後大気に曝された際の影響が主であると考えられる。この分析結果から、はく離は界面二層構造の境界、つまり、非晶質Ti-Si混合層とArを含んだ非晶質Si層の界面であると考えられる。

(2nm)

Fig. 2 Observation of the interface between a deposited Ti film and pretreated Si(100) surface by TEM and EDS.

Fig. 3 XPS spectra of peeled off surface for the Ar ion bombardment. (a) Ti film side, (b) Si substrate side

3. 3 はく離過程

はく離の過程と原因を製造プロセスを追って考察することとする。Arイオンボンバードを行った際、Arは基板表面をエッチングすると同時に自らも基板表面に侵入し、基板の結晶構造を乱すものと考えられる。Arイオンボンバードした直後のSi表面のRBS分析結果を図4に示す。このときArの存在のみでなく、チャネリング(2 MeVのHeイオンを入射角0度にて入射)の手法を用いて結晶性も評価した⁷⁾。Arイオンボンバードを行う前は点線で示されるようにSi自然酸化膜の存在による非晶質ピークだけであったが、Arイオンボンバードにより実線で示されるようにArを含んだ非晶質層が厚く形成されることがわかる。この結果は、図2のTEM・EDS分析結果と矛盾しない。

次に、Arイオンボンバード及び希フッ酸によるSi基板表面清浄化の効果を評価する。清浄化の度合いは、Tiを成膜した後の界面の炭素と酸素量をSIMSにて比較することにより判断する。その結果を図5に示す。この時Ti膜を、Si基板上に100nm成膜した。この厚さはSIMS分析でのイオンビーム安定化及びエッチングによるだれ

Fig. 4 RBS spectra of Si(100) surface. before Ar ion bombardment — after Ar ion bombardment

Fig. 5 SIMS depth profile of ⁴⁸Ti⁻, ³⁰Si⁻, ¹²C⁻, ¹⁶O⁻.

Fig. 6 AES depth profiles of the peeled off surface.
(a) Ti film side, (b) Si substrate side

の防止のために必要である。この結果から、Ar イオンボンバードを行った試料の方が界面部の酸素や炭素がやや少なく酸化物や炭水化物を取り除くという意味の清浄化に関しては効果的であると言える。従って本研究の場合、表面処理による界面の清浄度の違いは、密着性には大きく関係しない。むしろ密着性の差となる要因として、Ar イオンボンバードを行った Si 基板表面には Ar 原子が存在することが注目される。Ar 原子は不活性なため密着性に寄与せず接合を阻害する可能性が高い。そこで Ar 原子の挙動に着目して考察する。

まず初めに Si 基板上に Ti が堆積する過程を考察する。Ti のように *d* 電子の少ない金属の *d* 電子は Si 3*p* と強く相互作用して、Si-Si 結合を弱める効果を持ち、それが Ti 中への Si の拡散に結びつくことが報告されている^{8), 9)}。そこで、Ti-Si 界面での拡散状態をオージェ深さ方向の分析により Si の拡散を確認する。従来用いられている金属薄膜側からの深さ方向分析ではエッチングだれにより界面状態は正確に把握できないため図 6 に示すように Ti-Si はく離面から分析を行った。Si のプロファイルに着目すると、Si は滑らかな傾斜で Ti 中に入り込んでいることがわかる。これに対し、界面での Ti のプロファイルは、Si の存在による分析強度の低下分も考慮すれば、傾きは急峻であり Si 中への拡散はほとんど観察されない。つまり、Si の Ti 中への拡散が主であることがこの結果から確認することができる。Si の結合が切れて Ti に拡散すると考えると半径の大きい Ar 原子は拡散せずに界面にそのまま残ることが予想される。その結果として Si の拡散が進めば Ti と Si の混合層が形成されるとともに、Ar 原子はその Ti-Si 混合層と Si 基板表面との界面に集中することになる。従って Ar 原子は密着性に寄与しないため、Ti-Si 混合層と Si 基板表面の接合を阻害しその界面ではく離が発生しやすくなることが推定される。そこでこの推定を検証するため Ti-Si 混合層と Si 基板表面の界面に存在する Ar 量を評価することとした。Ar 量は Ar イオンボンバー

Table 2 Ar area density by RBS.

Process	after Ar ion bombardment	after peeling off test
Ar area density	7.0×10^{18} (atoms/m ²)	3.9×10^{18} (atoms/m ²)

ド後及び Ti 膜はく離後の Si 基板表面を RBS にて測定することにより求める。この結果を表 2 に示す。Ar イオンボンバード後の Si 表面には、 7.0×10^{18} atoms/m² の Ar が残るが Ti 薄膜を形成した後に引きはがすとそれが 3.9×10^{18} atoms/m² に減少している。つまり、引きはがすことによって 3.1×10^{18} atoms/m² の Ar 原子が系の外部に放出されたことになる。図 3 の XPS 分析結果より Ti-Si 混合層の内部からは Ar は検出されないため Ti-Si 混合層と非晶質 Si 間のはく離した界面部に存在した Ar 量は、約 3.1×10^{18} atoms/m² であると考えられる。Si(100)面の原子密度が 6.8×10^{18} atoms/m² であることから、もしそれらが全部表面に集中しているならば単純に考えると界面の半分近くは Ar 原子が存在することになる。このように考えると、Ar 原子の存在は密着性に大きく影響していると考えerことは自然であろう。

以上の考察からはく離のプロセスをモデル化すると図 7 のモデル図に示したようになる。Ar イオンボンバードにより Si 基板表面は清浄化されるが、同時に Ar 原子が侵入する。その後 Ti 成膜により Si が Ti 側に拡散すると Ar は Ti-Si 混合層と Ar を含んだアモルファス Si 層との界面に集中する。この界面での Ar 原子の存在が Ti-Si 混合層と Si 基板表面との密着性を阻害する。つまり Ar の存在が、密着性に大きく影響していると考えられる。

3. 4 高密着性化

付着強度の結果より高密着性化に対して希フッ酸による化学的な前処理の方が Ar イオンボンバードによる前処理より効果的であり、その原因はボンバードに用いた Ar イオンの界面における堆積であることが示された。しかしながら、生産技術的な立場から、製造プロセスの

Fig. 7 Model of the behavior of Ar atoms during the Ar ion bombardment and peeling process.

ドライ化の需要に対して課題を残すことになる。そこで次に Ar イオンボンバード前処理での高密着性化の検討を行う。

Ar イオンボンバードによる前処理での問題点は、基板表面に侵入する Ar 原子と考えられることから、ボンバード出力を制御することにより高密着性化が可能であることが予想される。そこで、 0.5 kW/m^2 、120s という比較的低出力での Ar イオンボンバードを行い評価した。このとき Ti 薄膜の引張強度は 15 MPa 以上になり、はく離はいずれも接着剤はがれ、もしくは Si 母材割れであり、出力が 6.0 kW/m^2 、180s のときと比較して密着性が大きく改善された。ボンバード後の RBS 分析結果より、このときの Ar 侵入量は $8.6 \times 10^{17}\text{ atoms/m}^2$ である。これは Ti 成膜後、界面 Si に対する Ar の割合が約 $1/8$ となる量であり、これが密着性向上に効果的であったものと考えられる。但し、出力の低減は一般には洗浄効果の低減になる。ここで用いられた良質の基板では低出力ボンバードは効果的であったがこの出力が常に適切であるとは限らない。Si 基板の初期の汚染度に対する最適条件の決定が今後の課題になると考えられる。

4. 結 言

(1) Ti 薄膜/Si 基板系においては、希フッ酸による前処理の方が、Ar イオンボンバード前処理より高密着性化に効果的である。

(2) これは、Ar イオンボンバード前処理を行った場合 Si 最表面に Ar が混入し、その Ar 原子が Ti 成膜後 Ti-Si 混合層との界面部に集中し、Ti と Si の直接の接合を阻害するためと考えられる。

(3) すべての製造工程をドライプロセスで行いたいという実的要請に対しては、Ar イオンボンバードによる基板の処理を行うとともに界面における Ar の残留量をなるべく減らすような最適条件を求めることが必要である。

(Received March 2, 1994 ; Accepted April 18, 1994)

文 献

- 1) 例えば、金原 繁；金属表面技術，37，469 (1986)
- 2) 例えば、菊池 章，馬場 茂，金原 繁；真空，27，712 (1986)
- 3) 例えば、A. Kinbara, S. Baba and N. Matuda ; *Thin Solid Films*, **141**, 229 (1986)
- 4) I. Kondo, T. Yoneyama, O. Takenaka and A. Kinbara ; *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**(6), 3456 (1992)
- 5) I. Kondo, T. Yoneyama, O. Takenaka and A. Kinbara ; *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**(5), 3166 (1992)
- 6) 例えば、G. H. Lee, M. Cailler and S. C. Kwon ; *Thin Solid Films*, **185**, 21 (1990)
- 7) I. Konomi, A. Kawano and Y. Kido ; *Surf. Sci.*, **207**, 427 (1989)
- 8) 藤谷秀章，浅野攝朗；応用物理，60，1223 (1991)
- 9) 山内 毅；学位論文，名古屋大学，p.28 (1992)