低出力 Ar イオン照射前処理による Ti 薄膜/Si 基板間の密着性の改善

近藤市治*, 近藤憲司*, 竹中 修*, 永田雅彦**, 草野英二***, 金原 繁***

Adhesion Enhancement between Ti Films and Si Substrates by Low Power Ar Ion Bombardment

Ichiharu KONDO*, Kenji KONDO*, Osamu TAKENAKA*, Masahiko NAGATA**,
Eiji KUSANO*** and Akira KINBARA***

The influence of Ar ion bombardment of Si(100) substrates on adhesion between Ti thin films and Si substrates was investigated. To evaluate adhesion, the internal stress in overcoated films was used. TEM, AES, and RBS observation were used to observe the interface between Ti and Si. In the low power density of Ar ions, adhesion was not high enough because of insufficient substrates cleaning. When power density was too high, adhesion was not high enough, either. This is due to the incorporation of Ar atoms at the interface during Ar ion bombardment. To enhance adhesion, it is important to optimize the power density of Ar ion bombardment.

Key Words : Ar Ion Bombardment, Adhesion, Thin Films, Titanium, Silicon

1. 諸 言

基板に対する Ar イオン照射は、基板の清浄化および活性化を生じ、密着性向上に対して効果的であるため、薄膜形成の前処理として用いられる¹⁾。さらに、薄膜をスパッタリング法で形成する場合、この手法は同じ装置内でできるため生産性の点でも優れており、半導体分野をはじめ多くの分野で利用されている。しかし近年、Ar イオン照射処理に対する問題点もいくつか指摘されるようになってきている^{2), 3)}。それらは、主に過剰なイオン照射による基板最表面の変質あるいは Ar の基板中への侵入に起因すると考えられている。特に Ti 薄膜/Si 基板の系においてはこの問題はかなり顕著にあらわれ、電気伝導性⁴⁾、密着性⁵⁾はともに過剰な Ar イオン照射により劣化することが報告された。

Ti 薄膜は電気抵抗が低いこと、Si との密着性が高いことなどから集積回路の電極材料として広く用いられている。しかしながら、Ti 電極形成前処理として Ar イオン照射による清浄化を行うと、希フッ酸により清浄化した場合と比較して Si 基板に対する Ti 薄膜の密着性

は大幅に劣ることが観測されている。これは主に Si 基板中に侵入した Ar が界面に集中し密着性の低下に結びついたからと考えられる⁵⁾。そこで、Ar イオン照射による基板中への侵入 Ar 量と密着性の関係を明らかにし、Ti 薄膜/Si 基板系においての高密着性化を検討した。

2. 方 法

Ar イオン照射および Ti 薄膜の成膜は、直流平行平板型マグネトロンスパッタリング装置を用いて行った。その際の到達圧力は 1.3×10^{-5} Pa、スパッタリング中の Ar 圧は 2.67 Pa とした。Ar イオン照射の際は、パワー密度、および、照射時間を変化させた。基板として使用した Si ウェハは、直径 127 mm、厚さ 625 μ m で Sb ドープの (100) 面である。Si 基板の鏡面の前処理としては、基板に負電圧を印加して Ar イオン照射を行い、その後同一真空中で Ti 薄膜を 250 nm 成膜した。Ti 薄膜の堆積速度は 4 nm/s である。

密着性は、我々がすでに報告しているように Ti 薄膜の上に Ni 薄膜を重ねその内部応力を利用して評価した^{6), 7)}。Ni 薄膜は膜厚に対して内部応力がほぼ一定の引張応力を生じる。従って膜厚を厚くすることにより Ti 薄膜と Si 基板の界面に高い応力を加えることができる。図 1 に、有限要素法により計算した応力分布を示す。Ni の内部応力は 5.3×10^8 Pa、その膜厚は 0.6 μ m で、モデルは 3 次元の切り出しモデルを用い、Si 基板エッジ部付近にかかる垂直 (zz 方向) の応力分布を示したものである。Distance は x, y 方向とも基板内部へ向かう方向である。応力の高い部分が Si 基板のエッジ部

* 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)

Nippondenso Co., Ltd. Production Eng. R & D, Dept. 2 (1-1, Showa-cho, Kariya-shi, Aichi 448)

** 日本電装(株) 電子品質保証部 (〒444-01 愛知県額田郡幸田町大字芦谷字丸山5)

Nippondenso Co., Ltd. (5, Maruyama, Ashiya, Kouda-cho, Nukata-gun, Aichi 444-01)

*** 金沢工業大学 (〒921 石川県石川郡野々市町扇が丘7-1)
Kanazawa Inst. of Technol. (7-1, Ohgigaoka, Nonoichi-machi, Ishikawa-county, Ishikawa 921)

Fig. 1 An example of stress distribution of zz direction around the edge of Si surface by the internal stress in overcoated Ni films evaluated by three dimensional finite element method. High vertical zz direction stresses were found at the Si edge, and the peeling of the Ti films occurs at the corner.

Fig. 2 SEM image. By the stress of Ni film, a peeling is occurred at a edge.

にあり、角の所で最も高くなる。つまり重ね蒸着法では、エッジ部からはく離が生じることがわかる。図2に、実際に重ね蒸着法を用いた試料のSEM観察結果を示した。この写真からはく離が試料のエッジ部から発生していることがわかる。但し、異種材料の接合部である本系では、エッジ部における発散の問題があるためにはく離に直接影響する応力値を正確に計算することはできない。そこで、今回はTi薄膜のはく離の発生する全応力値(Si基板の変形量から求めることができる)を評価することにより膜の密着性を相対的に評価することとした。

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を用いた。また、Arイオン照射により形成されたアモルファスSi層の厚さおよびSi基板中のAr量はラ

Fig. 3 Amorphous Si films thickness (●, ▲) and Ar area density (○, △) vs power density.

Bombardment time; ●, ○: 120s, ▲, △: 30s

ザフォード後方散乱法を用いて評価した。さらにTi-Si界面におけるはく離メカニズムを調べるため、はく離面の深さ方向のプロファイルをオージェ電子分光法により評価した。

3. 結果および考察

3. 1 Arイオン照射の影響

Arイオン照射により、Si基板最表面は清浄化されると同時にその近傍にはArを含んだアモルファス層⁸⁾が形成される。そこでラザフォード後方散乱法により、Arイオン照射後のアモルファス層の厚さとAr量をArイオンのパワー密度の関数として測定した。その結果を図3に示す。●、○印の照射時間はいずれも120秒であり、▲、△印の照射時間は30秒である。また、Ar量のみならずアモルファスSi層の厚さを評価するためにチャネリング法を用いている。これらの結果から出力の低下および照射時間の低減に伴い、侵入Ar量が低下し、アモルファスSi層が薄くなることがわかる。

図4にArの侵入量が(a) 5.9×10^{18} atoms/m² の場合と(b) 7.0×10^{18} atoms/m² の場合のTi薄膜/Si基板の透過電子顕微鏡による断面構造観察結果を示した。(a)においてはアモルファスTi-Si層とArを含んだアモルファスSi層が観察される。これに対して(b)においてはArを含んだアモルファスSi層が厚くなっていることがわかる。成膜時にSiはTi薄膜中に拡散するため⁹⁾、初期のSiアモルファス層が薄ければ界面のアモルファス層も薄くなるものと考えられる。ここで図3のラザフォード後方散乱法を用いた場合のSiアモルファス層厚さの測定結果と、図4のTEMの断面構造と比較するとRBSの方が厚めに算出されている。これはアモルファス層が薄いことによるRBSのスペクトルのダレの影響が出ているものと推定される。

Ti薄膜/Si基板界面ではく離は、Ti-Si拡散層とArを含んだアモルファスSi層との界面にて発生するこ

Fig. 4 Cross section micrographs of the interface between Ti films and Si substrates by HRTEM. Two amorphous layer are observed at the interface. One at the Ti side is an amorphous Ti-Si interdiffusion layer and the other is an amorphous Si containing Ar⁵⁾. The thickness of amorphous Si increases with the increase of bombardment time.

Fig. 5 Adhesion between Ti films and Si substrates measured by the internal stress in overcoated Ni films. By varying the Ni film thickness, we can vary the value of integrated stress defined by the internal stress times the thickness. $\times$ shows the peeling point.

とが観測されている⁵⁾。これは界面には付着に寄与しない Ar が集中するために密着性が低下するためと考えられる。従って上記結果より、Ar イオン照射の出力を低下させることにより基板への侵入 Ar 量の制御が可能となる。従って低出力による Ar イオン照射により、Ar 量も少なくなりアモルファス Si 層も薄くなり付着性向上が達成できるものと考えられる。この結果から、Ar イオン照射前処理による密着性向上を達成するためには Ar の侵入量を制御すれば良いと考えられる。

3. 2 密着性評価結果

侵入 Ar 量による密着性変化を Ni 膜を重ねた密着性評価により測定した結果を図 5 に示した。縦軸は重ね蒸着された Ni 薄膜の応力と膜厚の積で○がはく離が生じ

ない値、 $\times$ が生じた値を示している。この結果からいずれの条件においても無処理の試料に対して Ar イオン照射が密着性に対して効果的であることがわかる。しかし、Si 最表面の Ar 面密度が $2.0 \times 10^{18} \text{ atoms/m}^2$ 近辺を考えると密着性は徐々に低下しはく離は発生しやすくなる。つまり、密着性の観点からは面密度が $2.0 \times 10^{18} \text{ atoms/m}^2$ が最適であることがわかった。この侵入量はパワー密度 0.4 kW/m^2 、照射時間 30 秒程度に対応する。

3. 3 考察

Ar イオン照射の密着性に対するメリットは基板の清浄化および活性化であり、デメリットは Ar の侵入の影響である。Ar イオン照射の最適値はこのメリット、デメリットが相殺した結果から導かれる。

図 5 の結果から Ar 侵入量が $9.0 \times 10^{17} \text{ atoms/m}^2$ においては、無処理品と比較して密着性の向上が確認できる。しかしながら 380 N/m にてはく離が発生した。これに対し $2.0 \times 10^{18} \text{ atoms/m}^2$ においては、 400 N/m^2 でもはく離は発生しなかった。つまり $9 \times 10^{17} \text{ atoms/m}^2$ 程度の照射では表面の清浄化が不十分であることを示している。そこで界面の清浄度を評価するため Ti 薄膜中への Si の拡散量を比較した。つまり、Si 基板が清浄化されていれば Si の Ti 中への拡散が容易になり、酸化物が形成されたり C が吸着していたりする場合は拡散が抑制されることを利用する。特に今回の試料の場合、アモルファス Si と Ti-Si の界面においてははく離が発生するため⁵⁾、拡散量の相対比較を行うことができた。図 6 に (a) 無処理、(b) $9.0 \times 10^{17} \text{ atoms/m}^2$ 、(c) $7.0 \times 10^{18} \text{ atoms/m}^2$ の試料のオージェ深さ方向の分析結果を示した。この結果から無処理のものは予想通り Si の拡散層が少ないことがわかる。また、Ar 侵入量が $7.0 \times 10^{18} \text{ atoms/m}^2$ の場合と比較して、 $9.0 \times 10^{17} \text{ atoms/m}^2$ の

Fig. 6 AES depth profiles of the peeled off surface.

(a) no-pretreatment, (b) Ar area density: 9.0×10^{17} atoms/m², (c) 7.0×10^{18} atoms/m²

Fig. 7 Cross section micrographs of the interface between a Ti film and an Si substrate by HRTEM. Ar area density is 2.0×10^{18} atoms/m². No amorphous Si layer is observed at the interface.

場合は Si の拡散量に大きな差があり、清浄化は Ar 量の増加とともに進むことがわかる。

さて、前述のように Ar 侵入量が 2.0×10^{18} atoms/m² より大きくなると、密着性が顕著に低下した (図 5)。Ar の侵入量が多くなることにより密着性が低下する理由はすでに報告したように⁵⁾, Ti-Si の拡散層とアモルファス Si 層との界面に集中する Ar 量の増加があげられる。最も付着性が高い 2.0×10^{18} atoms/m² の場合の TEM 断面観察結果を図 7 に示した。図 4 の観察結果と比較してアモルファス Si の白いコントラストが観察されていない。つまり、Ar 侵入量が少なく、アモルファス層が薄いことがわかる。また、図 8 に Ar 侵入量が 2.0×10^{18} atoms/m² の場合の Ti 側はく離面のオージェ分析結果を示した。Si の拡散量は、図 6 の 7.0×10^{18} atoms/m² の場合とほぼ同じであることがわかる。つまり、 2.0×10^{18} atoms/m² の場合は、Ar イオン照射による表面の清浄化が十分行われており、かつ、侵入 Ar

Fig. 8 AES depth profile of a peeled off surface. Ar area density: 2.0×10^{18} atoms/m².

量が制御されているため最も付着性が高くなったものと考えられる。従って、それ以上照射出力を高くしても Si のアモルファス層と、侵入 Ar 量を増やすのみであり、そのために密着性はかえって低下すると考えられる。

4. 結 論

前処理として Si 基板表面に Ar イオン照射を行った場合 Ti 薄膜は Ti-Si 拡散層と Ar を含んだアモルファス Si 層との界面にてはく離する。照射出力が低い場合初期の基板表面の汚染の除去が困難になり、照射出力が高い場合、界面に存在する Ar 原子数が増え、ともに密着性低下の原因となるため、照射出力の適正値が必要である。Ti 薄膜の高密着性化に対しては、Ar 面密度で換算して約 2×10^{18} atoms/m², Ar イオン照射の出力・時間としては、 $0.4 \text{ kW/m}^2 \cdot 30 \text{ 秒}$ が最適値であることがわかった。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、多くの有益なご助言を賜りました日本電装(株) 米山孝夫氏、山岡正美氏に感謝いたします。また、オージェ分析に関してご協力頂きました同稲熊義明氏、有限要素法解析に協力頂きました神谷

豊晴氏に深く感謝いたします。

(表面技術協会, 第92回講演大会にて一部発表)

(Received May 21, 1996; Accepted July 9, 1996)

文 献

- 1) 例えば, 菊池 章, 馬場 茂, 金原 粲; 真空, **27**, 712 (1986)
- 2) 百瀬義広; 学振153委員会第28回研究会資料, p. 22 (1995)
- 3) Y. Nakamura, K. Nakamae; 学振153委員会第28回研究会資料, p. 30 (1995)
- 4) S. Ogawa, T. Kouzakai, T. Yoshida, R. Sinclair; Extended Abstracts of the conference on solid State Devices and Mat., Sendai, p. 429 (1990)
- 5) 近藤市治, 近藤憲司, 竹中 修, 金原 粲; 表面技術, **45**, 695 (1994)
- 6) I. Kondo, O. Takenaka, T. Kamiya, K. Hayakawa, A. Kinbara; *J. Vac. Sci. Technol.*, **A12**, 1 (1994)
- 7) 金原 粲, 近藤市治, 神谷豊晴, 竹中 修; 表面技術, **46**, 33 (1995)
- 8) I. Konomi, A. Kawano, Y. Kido; *Surf. Sci.*, **207**, 427 (1989)
- 9) 山内 毅; 学位論文, 名古屋大学, p. 28 (1992)