

反応性スパッタ蒸着による TiN薄膜に生じる内部応力

北海道大学工学部 ○藤丸真南海 西村生哉 勇田敏夫

講演要旨

反応性スパッタ蒸着法を用いてステンレス基板上にTiN薄膜を生成した。蒸着時の窒素分圧により膜の色彩が変化することが知られているが、それにつれての膜の内部応力の変化を調査検討した。X線回折による構造の分析およびX線応力測定の結果、窒素分圧の増加とともに膜がTiからTiNへ急激に変化し生成した膜の残留応力も圧縮応力から引張応力へと変化することが確認された。

1. はじめに

PVD法による表面改質は、CVD法に比べ成膜温度が低く、基板の材質変化を誘起しないという理由から注目されている。PVD法の中で、スパッタリング蒸着は蒸着可能な物質の種類が多く、高融点の物質でも膜の生成が可能である。

TiNは融点が高く、耐蝕性、耐摩耗性が良いのでコーティング材料として応用分野が広く、生体材料用にも注目されている。スパッタリング蒸着法では、ターゲットにTi、反応ガスに窒素を使用することにより容易にTiNの薄膜が生成できる。また、蒸着時に窒素分圧を変化させることにより、組成の異なる膜が生成できる。

本研究では、反応性スパッタ蒸着法により窒素ガス分圧を変化させて成膜した、TiN薄膜の構造および膜強度の要因となり得る残留応力の変化を調査、検討した。

2. 実験方法

膜の生成は、(株)日電アネルバ製SPF-332Hマグネトロンスパッタ装置を使用して、反応性スパッタ蒸着法により窒素ガスを反応ガスとし、窒素ガス分圧を変化させて行った。

蒸着条件を表-1に示す。

表-1 スパッタ条件

N ₂ /Ar	4~8%
放電圧力	1.0 Pa
投入電力	100 W

TiNを蒸着する基板には、20mm×20mm×1mmのSUS-316L板を使用した。TiNの蒸着前に基板はエタノール中で15分間の超音波洗浄を行った。膜の構造はX線回折により同定し、残留応力はX線回折の結果を基に $2\theta - \sin^2\phi$ 線図を作成し算出した。

3. 結果・考察

窒素分圧 4.2×10^{-2} Paで作成した試料のX線回折結果を図-1に、窒素分圧 4.5×10^{-2} Paで作成した試料のX線回折結果を図-2に示す。ピークの位置から、図-1の試料はTi、図-2の試料はTiNであることが確認された。なお、窒素分圧 4.5×10^{-2} Pa以降で作成した試料は、全てTiNのピークを示していた。X線回折の結果から算出した残留応力と窒素分圧の関係を図-3に示す。図-3中において試料①、試料②が本文中の図-1、図-2の試料にそれぞれ相当する。

これらの結果より、窒素分圧の増加にともない薄膜の成分がTiからTiNへ急激に変化し、膜の残留応力は圧縮応力から引張応力へ変化していることが確認された。

本実験で測定されたTiN膜の応力発生の原因としては、被膜と基板の熱膨張率の差による熱応力、被膜の形

成過程に起因する応力の二つが考えられる。しかし、基板と被膜の熱膨張率の差によって生じる応力は圧縮応力であるが実験値とは一致しない部分がある。したがって熱応力以外の被膜形成過程に起因する応力の影響が大きいと考えられる。

スパッタリング膜に発生する応力の原因は入射イオン・原子などが膜原子を格子間原子位置に押し込み、一種の釘打効果：atomic peening effectをもたらす⁽¹⁾ためといわれている。また、放電ガスの圧力増加により圧縮応力から引張応力へ変化する⁽¹⁾といわれているが、これはpeening effectを起こす原子が雰囲気ガスにより膜表面への衝突が妨げられ、peening effectが薄れるためだとされている⁽²⁾。

今回の実験は放電中の全圧力（放電ガス圧力と反応ガス圧力の和）は一定であり。圧縮応力から漸次引張応力へと変化しているのがわかる。このことから、peening effectを阻害するのは放電ガス成分のArだけではないということを示している。一方、反応ガス成分である窒素ガスが膜（Ti）の表面で反応しながら膜の成長は進んでいくので、表面に存在する窒素によるpeening effectの阻害も考えられる。また、膜成長中に再結晶が起こり膜の体積減少を起こす⁽¹⁾といわれていることから考えると、peening effectと膜表面で反応している窒素ガスおよびArガスによるその阻害と、再結晶と熱応力の相互のバランスにより膜の内部応力は決定されているものと考えられる。

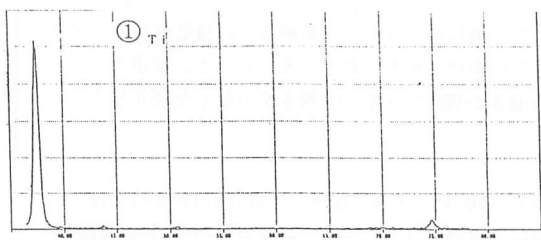


図-1 窒素分圧 4.2×10^{-2} Pa で作成した試料のX線回折結果

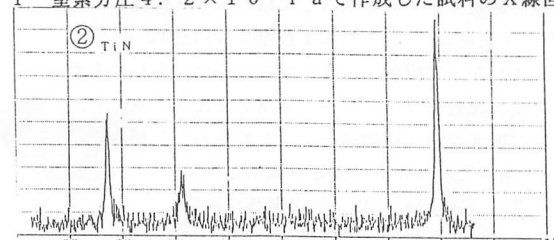


図-2 窒素分圧 4.5×10^{-2} Pa で作成した試料のX線回折結果

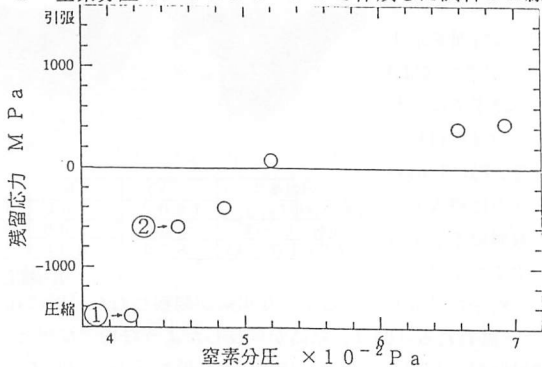


図-3 窒素分圧と残留応力の関係

参考文献

- (1) 馬来国祐, 表面技術, Vol. 43, No. 7, 635 (1992)
- (2) 英崇夫, 日下一也, 富永喜久雄, 藤原春夫, 材料, Vol. 42, 627 (1993)