

金属多層薄膜の断面内部応力分布の測定及び解析

向, 恭平 / MUKAI, Kyohei

(発行年 / Year)

2009-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2009-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2008 年度 修士論文

金属多層膜の断面内部応力分布の 測定及び解析

工学研究科

システム工学専攻

07R6135

ムカイ キョウヘイ

向 恭平

指導教授 高山 新司 教授

論文概要

近年 LSI や TFT-LCD の高集積化，高密度化，高性能化が加速し、配線幅の極細線化や多層化などによりストレスマイグレーションによる欠陥の発生が大きな問題となってきた。このため多層膜での内部応力の測定が重要な課題となってきた。

この問題を解決するために、本研究では微小角入射の In-Plane X 線回折法 (GIXS 法) を用いて、Al, Cu, Ti, W の単層膜、及び Al/Ti, Al/W, Cu/W, Al/Cu/W といった多層膜の断面内部応力分布を測定することを試み、その結果を比較・検討した。

Al は単層膜、多層膜ともに後熱処理 400 °C まで応力が上昇し続けた。Al/Cu/W 膜では 300 °C で Al と Cu が合金化したので測定が困難となった。断面応力分布では単層膜、多層膜ともに基板に向かって右肩上がりの傾向を示し下地の Ti, W による影響は特になかったものと考えられる。

Cu は単層膜、Cu/W 膜ともに後熱処理 300 °C まで応力が上昇し 400 °C で応力緩和が起こった。また下地に W を堆積させるとより大きな応力緩和がみられた。断面応力分布では単層膜では右肩下がりの傾向を示すが、Cu/W 膜 Al/Cu/W 膜ともに基板に向かって右肩上がりの傾向を示した。これは下地の W による影響だと考えられる。特に Cu/W 膜 400 °C の後熱処理で Cu 層の W 層との界面付近での大きく応力上昇しているため W に引きずられる形で Cu も大きく引張りに向かったと考えられる。

Ti は後熱処理 200 °C までは Ti 単層膜と比較して大きな変化は観られなかったが 300 °C 以降の熱処理に伴い Al 層の引張応力を緩和するように Ti 層の Al/Ti 界面付近で大きく圧縮応力が増大していく傾向が観られ、断面応力の勾配が反転した。原因として、Al 膜の引張応力上昇や高温域で塑性流動が影響しているものと考えられる。

W 膜は単層成膜時に非常に大きな圧縮応力が存在し基板との熱膨張差が小さいため熱処理による熱応力の上昇が小さいが確認できる。Al/W 膜は 100 °C の後熱処理で Cu/W 膜は 400 °C の後熱処理で W 層の応力値が大きく上昇し、応力勾配が as-depo から 400 °C の後熱処理で 2000MPa/100nm 以上から 1700MPa/100nm に緩やかになった。単層膜では応力勾配が 2000MPa/100nm の状態から熱を加えても変化しないが Al や Cu を堆積することで応力勾配に影響を与えていると考えられる。また Cu/W 膜, Al/Cu/W 膜から Cu の引張り応力上昇と W 層と圧縮応力の緩和が同時に確認できる。

目次

1. 序論.....	1
1.1. 背景・目的.....	1
1.2. マイグレーション	2
2. 実験方法.....	7
2.1. 単層膜及び多層膜の作製.....	8
2.2. X線回折法	10
2.3. 膜面平行方向の応力(均一歪).....	12
2.3.1 応力測定(均一歪)と信頼区間.....	12
2.3.2 測定光学系	15
2.4 断面内部応力測定	17
2.4.1. In-Plane 回折光学系	18
2.4.2. In-Plane 回折法の分析深さ	20
2.4.3. 応力分布への応用.....	22
2.4.4. 測定系誤差の補正.....	24
3. 実験結果及び考察.....	28
3.1. 結晶構造評価	28
3.2. 内部応力	38
3.2.1. Al, Ti, Al/Ti.....	40
3.2.2. Cu, W, Cu/W, Al/W	47
3.2.3. Al/Cu/W	57
4. 結言.....	62
参考文献.....	63
謝辞.....	64

1. 序論

1.1. 背景・目的

近年の高度情報化社会の発展に伴い、半導体集積回路(LSI ; Large Scale Integration)や薄膜トランジスタ型液晶ディスプレイデバイス(TFT-LCD ; Thin Film Transistor-Liquid Crystal Display)の高集積化, 高密度化, 高性能化が加速し、配線幅の極細線化や多層化などによりストレスマイグレーションによる欠陥の発生が大きな問題となってきている。

例えば、Al 配線材料には Si 基板への侵食を防ぐためのバリア材として TiN が下地膜として使われており、多層配線で構成されている。また、金属、絶縁膜との接着性に優れるコンタクトメタルとして Ti, W などが多層配線で構成されており、信頼性向上のために多層膜界面付近の特に内部応力を精密に解析する必要性が大きくなってきている。

これまで単層膜での内部応力については多くの報告があるが多層膜の内部応力の研究はあまりなされていない。特にその断面応力分布についての報告は筆者の知る限りほとんど報告されていない。

本研究では微小角入射の In-Plane X 線回折法(GIXS 法)を用いて、Al/Ti や Cu/W などの多層膜及び単層膜の断面内部応力分布を測定し、比較・検討した結果を報告する。

1.2. マイグレーション

配線材料における、熱欠陥形成の原因は主にエレクトロマイグレーション EM(Electro Migration)とストレスマイグレーション SM(Stress Migration)に大別できる。これらマイグレーション現象により結晶粒界に過剰空孔及び過剰原子が流れ込み熱欠陥であるボイド、及びヒロックが形成される。

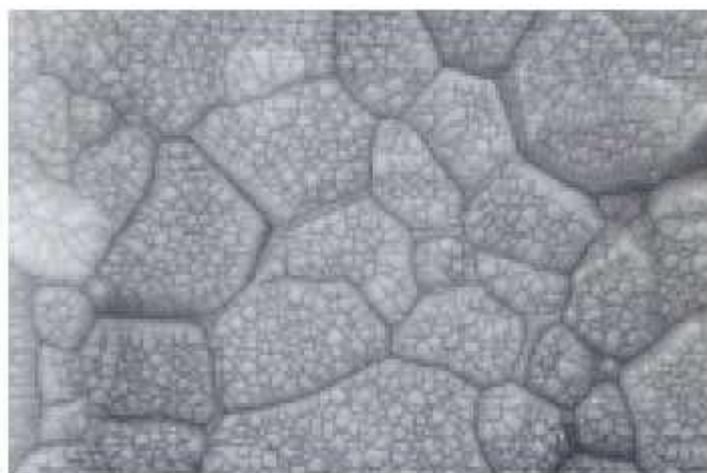


Fig.1.1 多結晶構造の観察例(CuのSEM観察像)

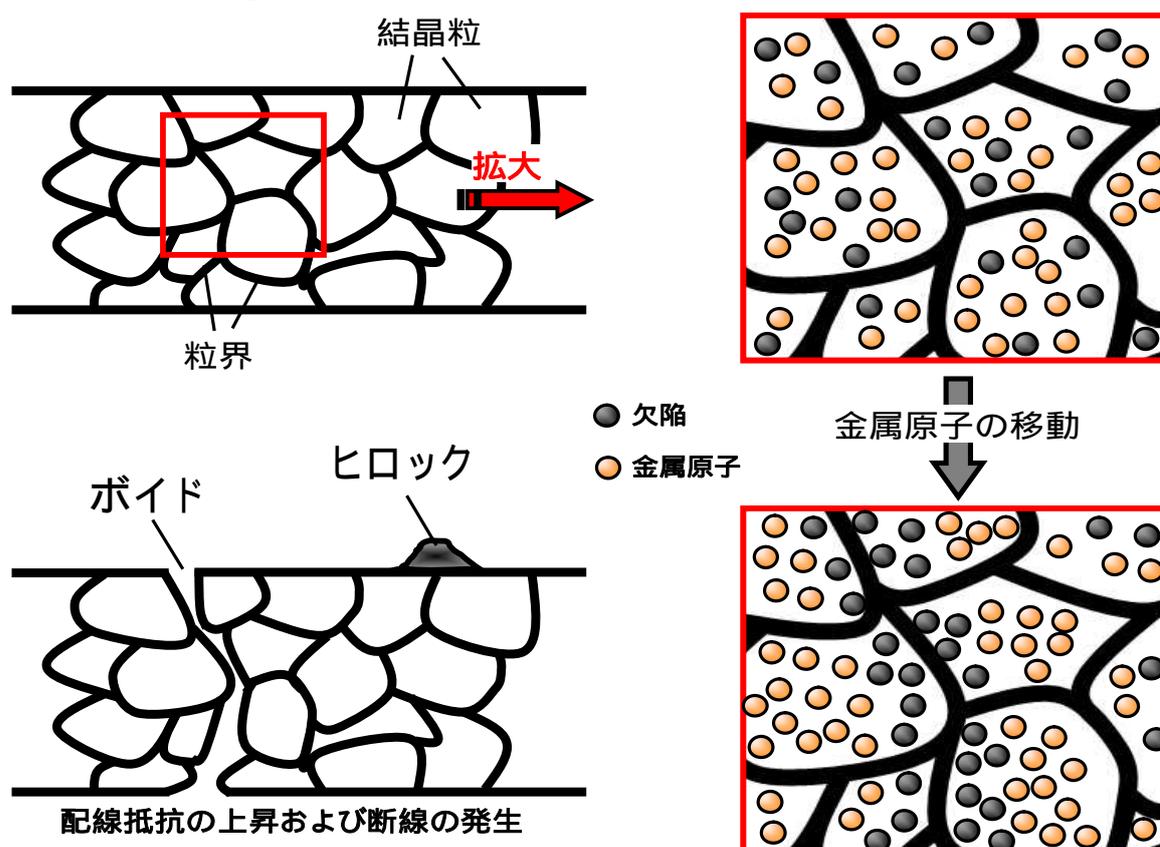


Fig.1.2 マイグレーション現象のメカニズム(イメージ図)

エレクトロマイグレーション EM(Electro Migration)

エレクトロマイグレーションとは、金属配線を構成する金属原子が電子(エレクトロン)との衝突により移動する現象をいう。高温環境下にて、ある一定以上の電流密度の電流を金属配線に流し続けると、エレクトロマイグレーションによる金属原子の移動が発生し、断線不良などを引き起こす。なお、この現象は使用時間の経過とともに顕在化するため、進行性不良に分類される。

ストレスマイグレーション SM(Stress Migration)

ストレスマイグレーションとは、金属配線を形成する金属原子が応力(内部応力, 残留応力)により拡散する減少をいう。半導体デバイスでは、その構造に起因した応力が金属配線に働いている。この半導体デバイスが高温環境下にさらされると、その材料間に熱膨張差が生じるために、さらに配線に働く応力が強くなる。これら応力がある臨界値を越えると、金属原子が結晶粒界を通じて熱拡散をはじめ、箇々の粒界に点在していた欠陥が移動することとなる。この結果、欠陥が局所的に集中する部分が発生し微細な配線不良などが発生する。このように、ストレスマイグレーションは応力起因で発生する組成変形現象と考えられている。

LSI の多層配線はその形成工程において様々な熱履歴を受けるため、配線構造の内部には熱膨張差に起因する応力が発生する。この応力は、粒内から粒界への欠陥の拡散といった応力の緩和現象(一般にクリープ現象と呼ばれる)を引き起こし、配線中にクサビ状のボイドやスリット状のボイドを形成する。クサビ状のボイドは配線抵抗の増大を招き、スリット状のボイドはオープン故障を引き起こす。このスリット状のボイドは、一般的に配線幅が細くなるとともに多発する。これは配線幅の微細化により配線を形成する物質(Cu, Al など)の粒界が配線を横切る確率が高くなり、竹の節のような形状を示すバンパー状粒界となることに起因する(Fig.1.3(a))。配線上の下地の膜が圧縮応力を持つと、配線には引張応力が加わる。この応力を緩和しようとして配線に変化が生じる。この変化が配線を形成する金属原子の応力方向への移動であれば、Fig.1.3(b)に示すようにバンパー構造部から移動し、スリット状のボイドが拡大して最終的には断線に至る。従って、ストレスマイグレーションは配線内の内部応力だけでなく、配線の構造、下地膜の応力などの要因が複合的に絡み合い発生する。

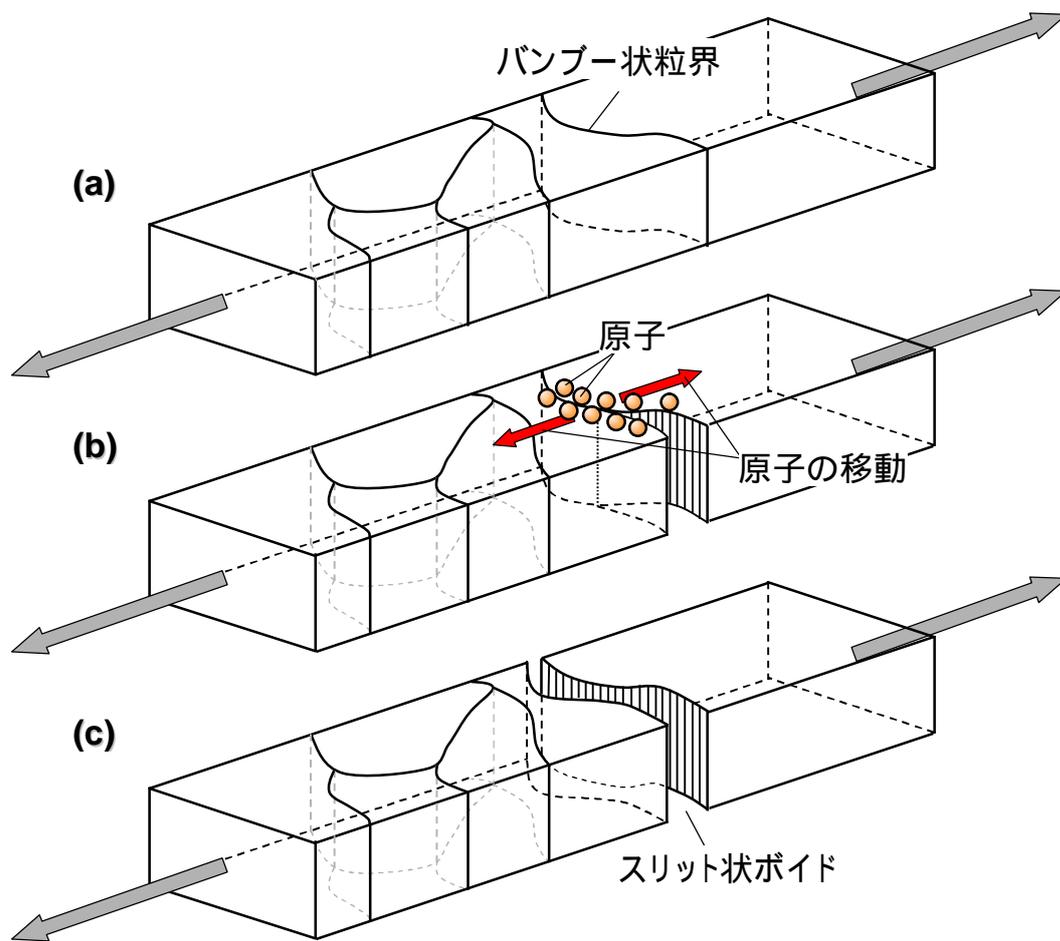


Fig.1.2(3) スリット状ポイド発生メカニズム模式図

1.3 . 内部応力

ここでは金属配線に働く応力についての基本的な内容について説明する。
金属配線に働く応力は、真性応力と熱応力の和で表される。

真性応力

半導体デバイスに用いる材料やその形成法、またその成長過程や構造変化に起因する応力。

熱応力

半導体デバイスはさまざまな異種材料にて形成されているために、その材料間の熱膨張係数差によって生じる応力。

この応力は温度に依存し、次の式で表される。

$$\sigma_{th} = \frac{E}{(1-\nu)} \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_1 - \alpha_2) dt \quad \text{式(1.3.1)}$$

σ_{th} : 熱応力 E : ヤング率 ν : ポアソン比
 α_1, α_2 : 熱膨張係数 T_1, T_2 : 温度

(代表的な材料の熱膨張係数 ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$))

Si : 2.5 SiO₂ : 0.6 ~ 0.9

Al : 23 Cu : 17 Ti : 8.6 W : 0.44

異種材料間の熱膨張差から生じる熱応力は、付着力の働く層境界面の応力と同一物質に囲まれた層内で異なる応力となる事が考えられる。故に、熱応力の問題を考えると、その応力の分布までも考えることが重要と考えられる。

金属材料では外力により弾性限界内の応力が生じると、応力の大きさに比例して結晶の格子面間隔(d 値)がシフトする。この歪は均一歪である。また、外力を解除した後も均一歪が残っている場合、残留応力(もしくは内部応力)があるという。

引っ張り応力では、応力方向の d_0 値は大きくなり、応力に垂直方向の d_1 は小さくなる。この中間方向の d はその角度に応じて変化する。また圧縮応力ではその逆を示す。

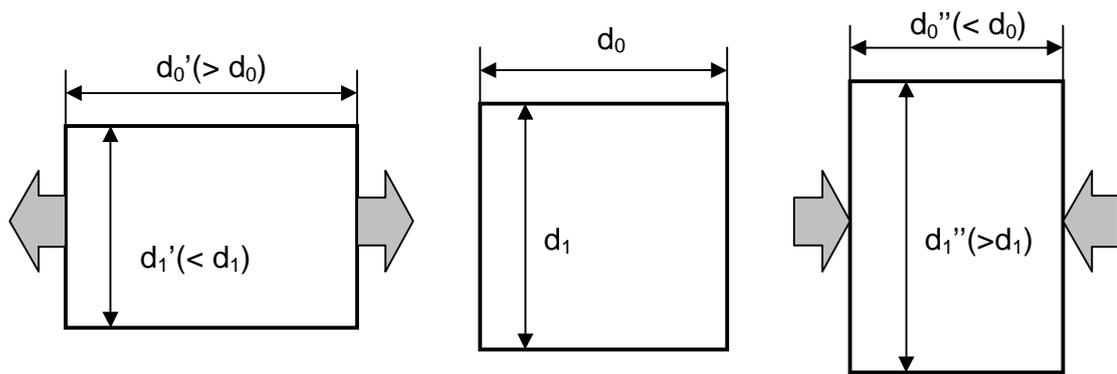
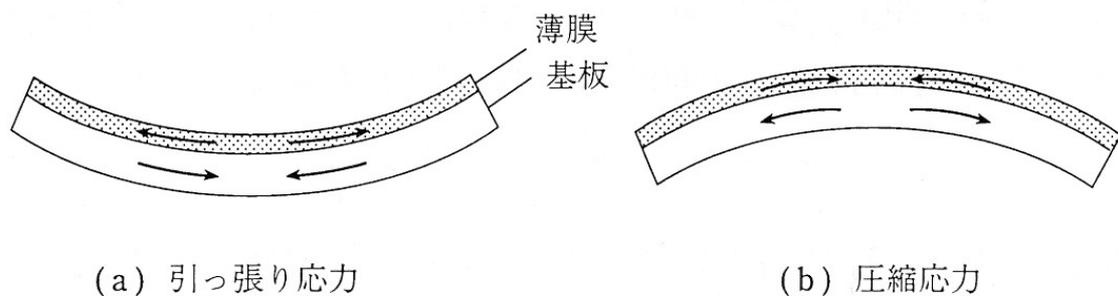


Fig.1.5 応力と格子面間隔



(a) 引っ張り応力

(b) 圧縮応力

Fig.1.6 薄膜の内部応力と基板の曲がり

2. 実験方法

DC マグネトロンスパッタ装置を用い、Ar 雰囲気中 5×10^{-3} Torr にて SiO_2 (33nm)/Si(100)基板上に Al 膜(100nm) ,Cu 膜(100nm) ,Ti 膜(100nm) , W 膜(100nm) , Al/Ti 膜(100nm/100nm) , Al/W 膜(100nm/100nm) , Cu/W 膜(100nm/100nm) , Al/Cu/W 膜(100nm/100nm/100nm)を作製した。

これらの膜の後熱処理はすべて 5×10^{-5} Torr 以下の真空中において室温から 400 の各温度 0.5h の等時焼鈍を行った。

膜の結晶構造及び内部応力測定は薄膜 X 線回折装置(RINT2500 : RIGAKU)を用い、膜面方向(膜面に平行な面)の結晶構造を Out of Plane 回折法(2 / 法) 断面方向(膜面に垂直な面)の結晶構造を In-Plane 回折法(2 / 法)で測定した。

断面の内部応力分布は In-Plane 回折法で、各面の分析深さにおける格子定数の変化から算出した。また、膜面に平行方向の内部応力(均一歪)を可能な試料について側傾法を用いて測定した

2.1. 単層膜及び多層膜の作製

【DC マグネトロンスパッタ装置の概要】

単層膜及び多層膜の作製に使用した DC マグネトロンスパッタ装置について簡単に説明する。

真空中で $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ Torr 程度の希ガスを導入し、数 kV 程度の高電圧を印加するとプラズマが発生する。この中の正イオンを負の高電圧で引き寄せターゲットと呼ばれる薄膜作製のための材料に衝突させると、運動量交換によりターゲット表面の原子がはじき飛ばされる。この原子を基板上に堆積させることによって薄膜を作製することができる。これがスパッタ法と呼ばれる薄膜作製技術である。

また、陰極板に平行方向に磁場を印加すると、陰極から出た電子は磁場のために直進せずターゲット近傍に閉じ込められ、そこでは希ガスと衝突する確立が増大し高密度プラズマが発生する。このため陰極付近で作られた正イオンは効率よくスパッタリングを起こし、堆積速度が増加する。さらに電子の基板への衝突が抑えられるため基板温度の上昇も抑えられる。これをマグネトロンスパッタ法と呼ぶ。

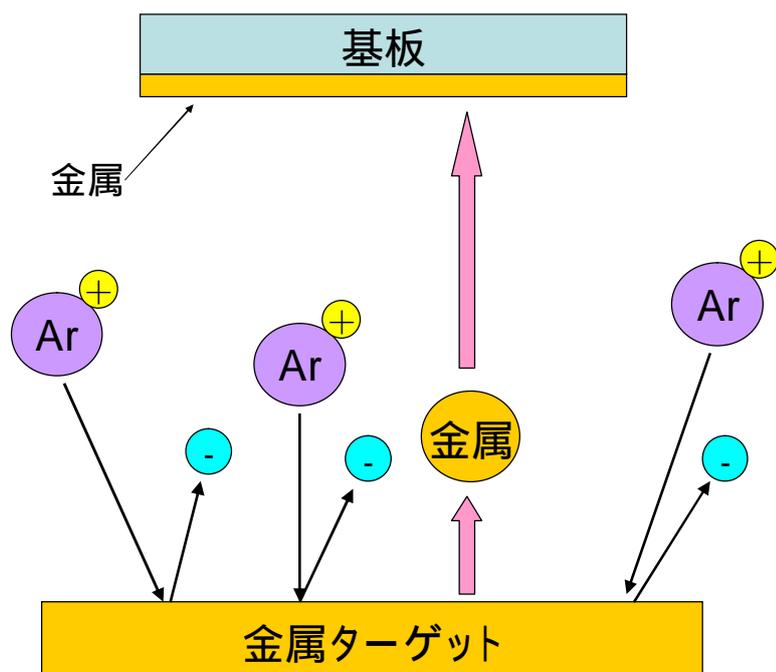


Fig.2.1 スパッタリングのイメージ図

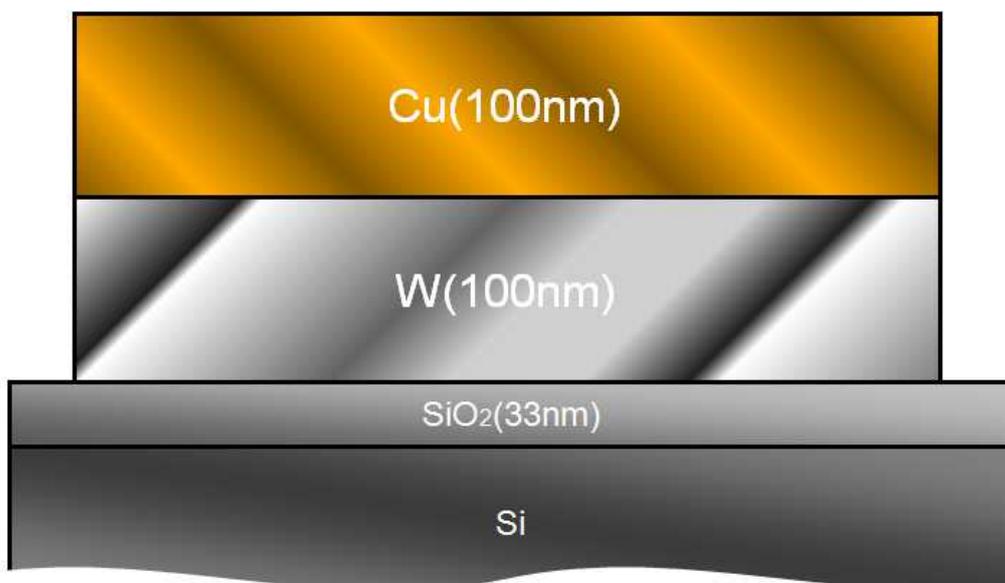


Fig.2.2 Cu/W のイメージ

2.2. X線回折法

原子の X 線スペクトルは λ 程度であり、固体の代表的な原子間隔 (2~4 Å) に比べるとやや小さい。そのため、結晶格子は X 線に対して回折格子となり、入射した X 線に対して各原子の殻外電子から出る同波長の 2 次 X 線が互いに干渉する。

この干渉により特定方向の強度が大きくなり結晶構造を反映した回折図形が生じる。これを X 線回折といい、結晶構造を調べる重要な手段となる。

X 線回折は、Bragg の条件式にその基礎を置く。ある原子網面からなる面指数 (hkl) をもった平行な格子面が多数あり、それらは d の格子面間隔をもっているとする。この結晶に対し、Fig.2.3 のような X 線を入射し測定を行うと、

$$2d \sin \theta = n \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad \text{式(2.2.1)}$$

λ : 入射 X 線の波長 n : 回折次数 θ : Bragg 角

の関係を持つときにその強度は強めあう。 $n=1$ の場合を一次反射、 $n=2$ の場合には二次反射と呼ぶ。例えば(111)格子面からの一次反射は 111 回折、二次反射は 222 回折というように名づけられる。

回折線のピーク位置すなわち θ の値より格子面間隔 d が決まり、これより結晶構造を知ることが可能で、得られた X 線回折強度曲線を解析して物質の同定、格子定数及び応力の測定などができる。

また、式(3.2.1)において、 d は定数となるので d は $\sin \theta$ に依存し、その精度は単に θ でなく $\sin \theta$ の精度に依存する。式(3.2.1)を θ で微分して整理すると、

$$-\frac{d}{\theta} = -d \cot \theta \quad \text{式(2.2.2)}$$

となる。この式(2.2.2) から分解能 (λ / d) を大にするには、 θ を 90° に近づければよいことになる。

以上より、精度の高いピーク値を求めるには、高角度の回折角 (2θ) を観測すればよい。

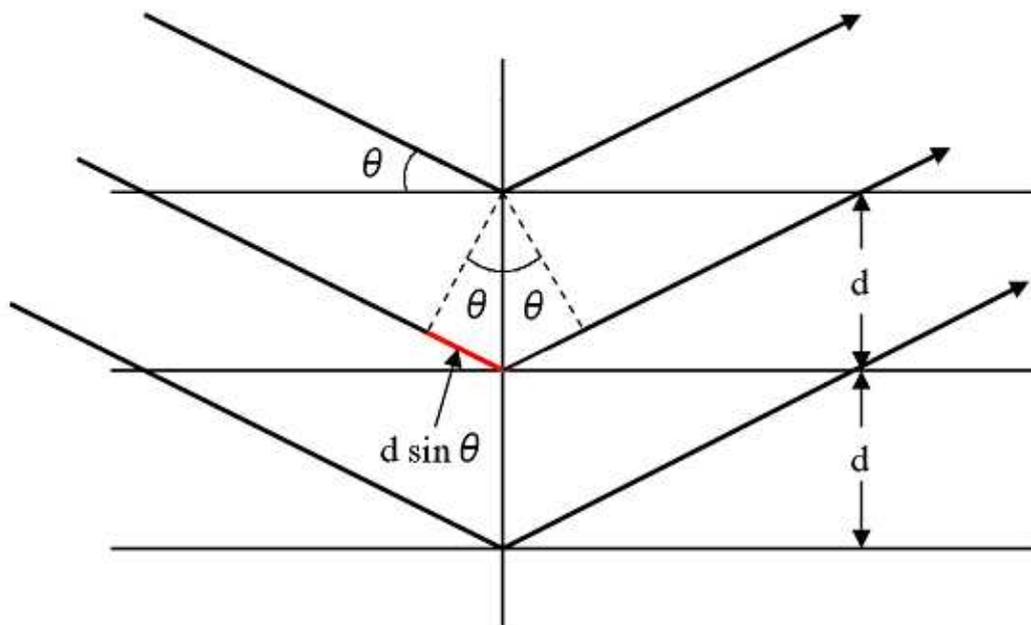


Fig.2.3 Bragg の回折条件

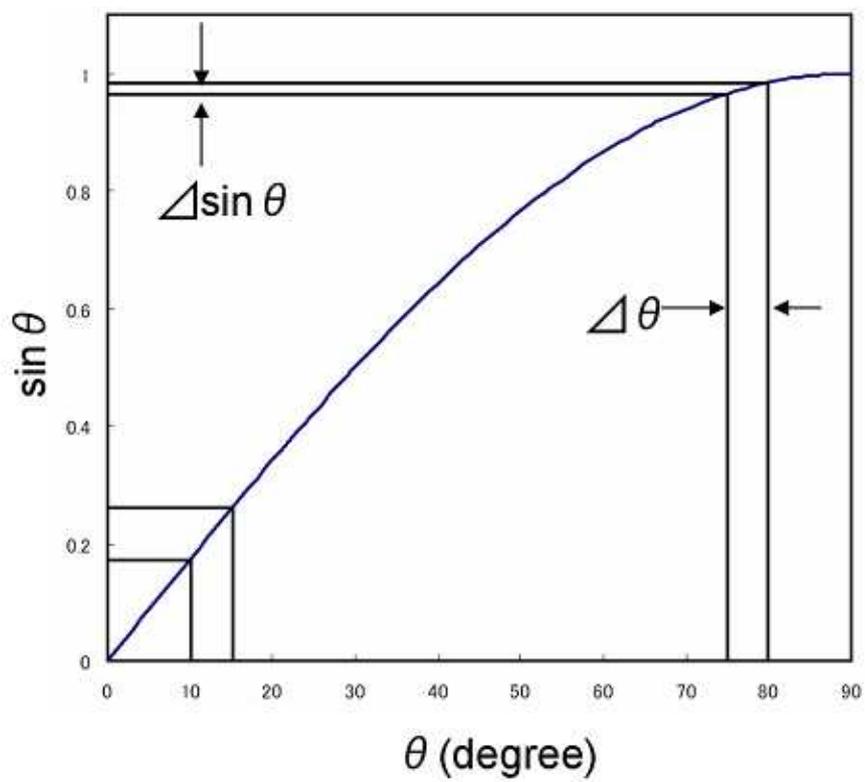


Fig.2.4 と \sin の関係

2.3. 膜面平行方向の応力(均一歪)

2.3.1 応力測定(均一歪)と信頼区間

金属材料では外力により弾性限界内の応力が生じると、応力の大きさに比例して結晶の格子面間隔(d 値)がシフトする。この歪は均一歪である。また、外力を解除した後も均一歪が残っている場合、残留応力(もしくは内部応力)があるという。

引っ張り応力では、応力方向の d 値は大きくなり、応力方向の d は小さくなる。この中間方向の d はその角度に応じて変化する。また圧縮応力では、その逆を示す。

Fig.2.5 に示すように、試料面法線 N と格子面法線 N' のなす角度 θ をかえてその回折線の回折角度 2θ の変化を調べると、次式によって応力が求まる。

$$\begin{aligned} &= -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \cot \theta_0 \cdot \frac{\Delta(2\theta)}{180 \cdot \Delta(\sin^2 \theta)} \\ &= K \cdot \frac{\Delta(2\theta)}{\Delta(\sin^2 \theta)} \end{aligned}$$

式(2.3.1.1)

σ : 応力 [MPa]

E : ヤング率 [MPa]

ν : ポアソン比

θ_0 : 標準ブラック角

ここで、K は材料及び測定波長によって定まる応力定数である。

そして測定値 (2θ) から $2\theta - \sin^2 \theta$ 図を書き、最小二乗法で勾配を求め(式(2.3.1.1)) K を乗ずれば応力は一義的に求められる。

2 - sin² 線図の回帰直線の勾配

$$M = \frac{\Delta(2)}{\Delta(\sin^2)} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i Y_i - n\bar{X}\bar{Y}}{\sum_{i=1}^n X_i^2 - n\bar{X}^2}$$

式(2.3.1.2)

($X_i = \sin^2 \theta_i, Y_i = 2 \sigma_i$)

しかし求めた応力値には、ある程度、測定誤差が含まれているため、これを以下の方法で応力値の信頼区間を求める。

まず、応力値の信頼区間は、次式で求められる。

$$\Delta = -K \cdot \Delta M$$

式(2.3.1.3)

これは 2 - sin² 線図の回帰直線の勾配の信頼限界に応力定数 K を掛けたもので、応力測定値のばらつきに相当する。

2 - sin² 線図の回帰直線の勾配の信頼限界は次式で与えられる。

$$\Delta M = t(n-2; \alpha) \cdot \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n \{Y_i - (A + MX_i)\}^2}}{\sqrt{(n-2) \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}$$

式(2.3.1.4)

$$\left\{ \begin{array}{l} X_i = \sin^2 \theta_i, Y_i = 2 \sigma_i \\ \bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i, \bar{Y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i \\ A = \bar{Y} - M \bar{X} \\ t(n-2; \alpha) \quad \text{自由度 } n - 2 \text{ の } t \text{ 分布} \\ \text{信頼限界 } (1 - \alpha) \\ \text{68.3\% の信頼限界} \end{array} \right.$$

を用いる。

ただしこの式は、データ点数 (n) がある程度以上多いときに意味を持つ。信頼限界 (1 -) は 95% または 98% を用いるのが通例であるが、標準ではことわらない限り、1 標準偏差に相当する 68.3% を用いる。他の信頼限界を用いる場合には、その値を明記する必要がある。

応力測定の場合、応力測定値にその応力値の信頼区間を加えた値

$$\pm \Delta = K(M \mp \Delta M) \quad \text{式(3.1.1.5)}$$

として示す。

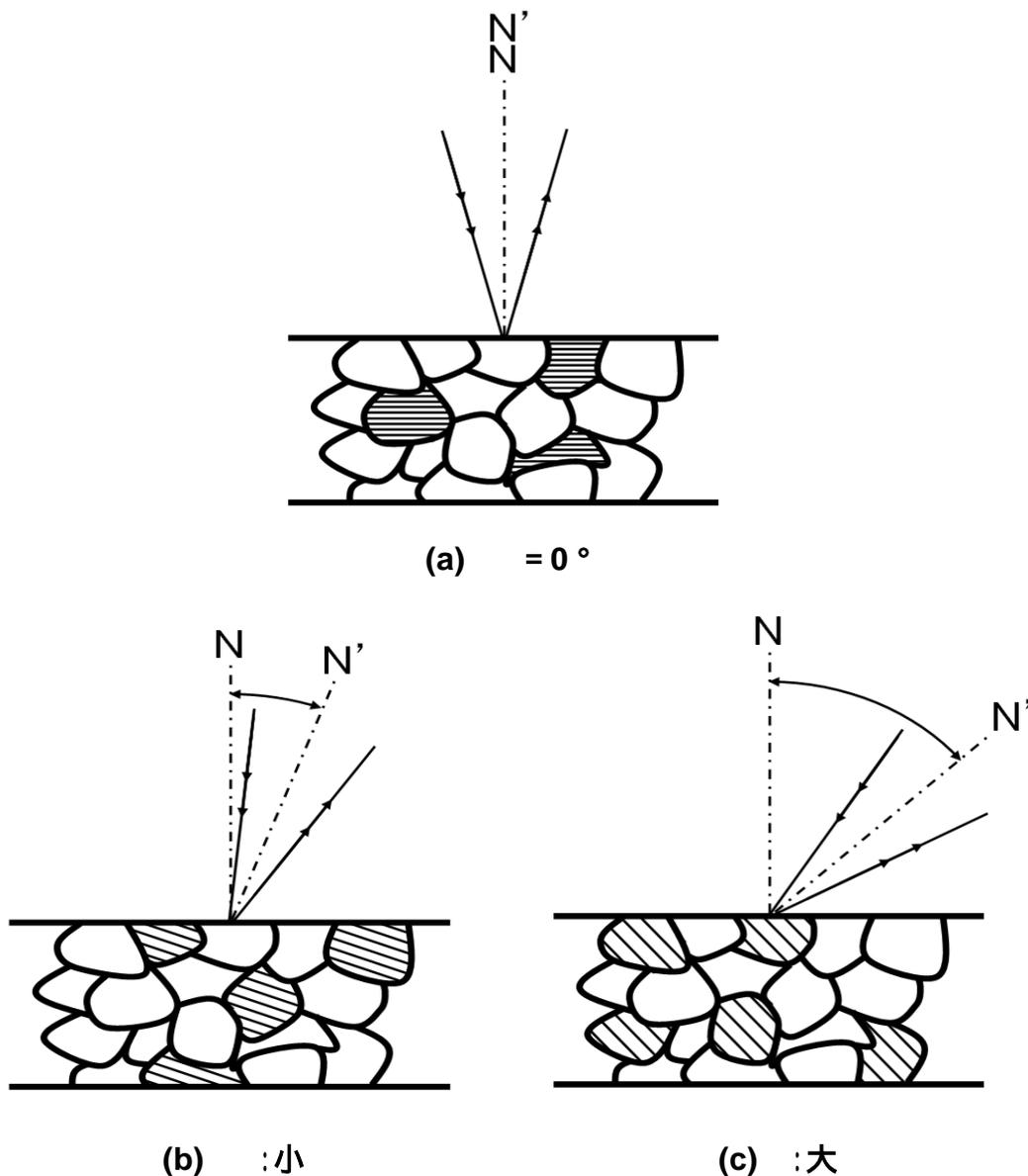


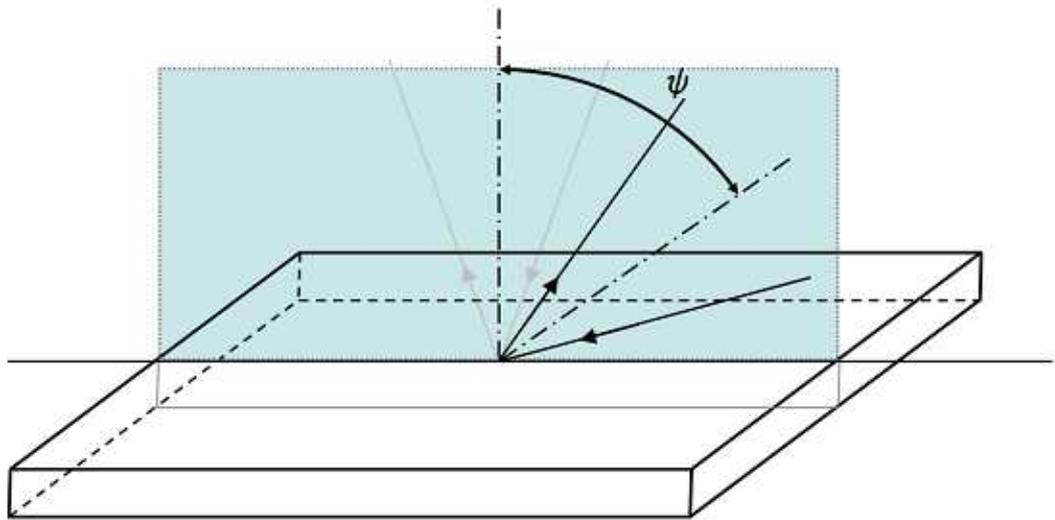
Fig.2.5 応力測定の原理

2.3.2 測定光学系

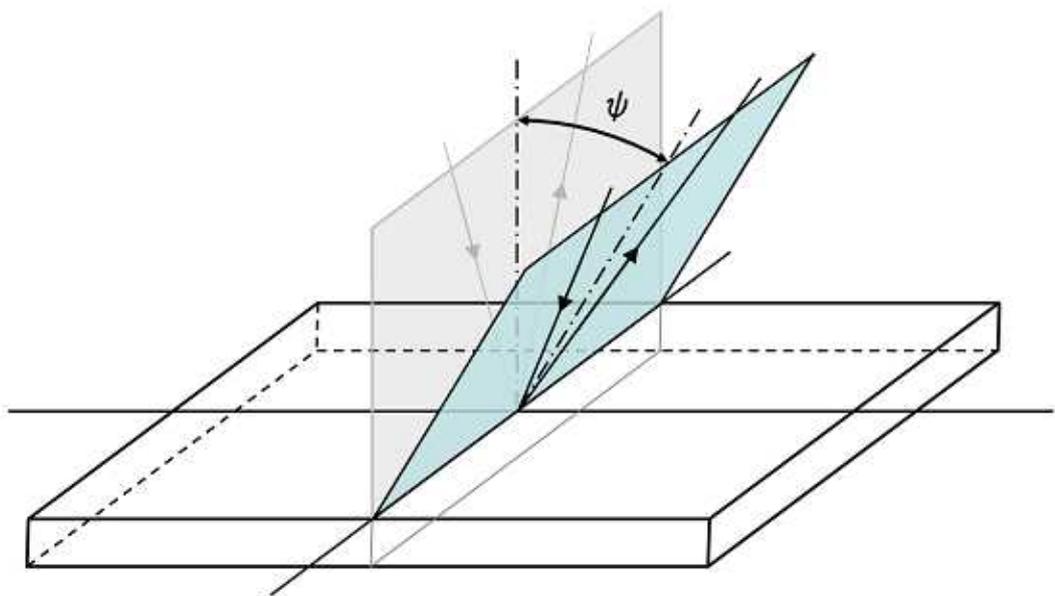
応力測定法装置の光学系は大きく分けて並傾法と側傾法の二種類がある。Fig.2.6 に示すように、並傾法は 角の設定面とカウンタ走査面（2 走査）面が同一面内にある光学系で、それに対し側傾法はカウンタ走査面が 角設定面と直交している光学系である。

いずれの光学系でもセッティングエラーの影響を少なくするため、平行ビーム法がとられている。また、回折線の測定には、入射 X 線角度固定でカウンタ（2 ）だけを走査する方法（入射 X 線角度固定法）と、格子面法線（N ）に対して入射 X 線とカウンタが対称に 走査する方法（格子面法線固定法）とがある。

前者の場合、結晶粒が粗いとプロファイルがくずれ、ピーク位置が正確に求められない場合がある、この時は、入射 X 線を揺動（約 $\pm 5^\circ$ ）させると、300 μm 位までの結晶粒でも測定する事ができる。一方、後者の場合には、常に同一結晶粒郡からの回折強度を測定することになるので、結晶粒が粗い場合や、集合組織がある場合でもプロファイルのくずれが少なく、ピーク位置の正確な測定ができる。



(a) 並傾法の測定原理



(a) 側傾法の測定原理

Fig.2.6 応力測定光学系

2.4 断面内部応力測定

In - Plane 回折法では、膜の断面結晶構造を測定できる。これは膜面に対して極低角度で X 線を入射させ、膜面に垂直な結晶面からの回折 X 線を測定することによってその情報を波形として得ることができる。ここで、一般的に X 線回折では、得られた波形のピーク位置（回折角度） 2θ は、入射 X 線の波長が常に一定の場合（X 線装置の管球が常に同じ場合） Bragg の法則より回折結晶面の面間隔 d に依存する。

つまり、ここで In - Plane 回折法より得られた波形のピーク位置 2θ から、膜面に対して垂直方向に存在する結晶面の面間隔 d_y を求めることができる。この面間隔 d_y の変化の方向は、Fig.2.7 に示すように、膜に加わる内部応力の方向と等しく、面間隔 d_y の変化は応力の大きさに依存することが推測される。

したがって、In - Plane 回折法を用い、膜面に垂直な結晶面の面間隔 d_y を測定し、そこから、内部応力を算出した。

また、In - Plane 回折法では膜に対する入射角度 θ を厳密に変化させることによって、膜への X 線の侵入深さを制御できるため、ここから先に述べた断面方向の内部応力が膜深さでどのように加わっているかを検討した。

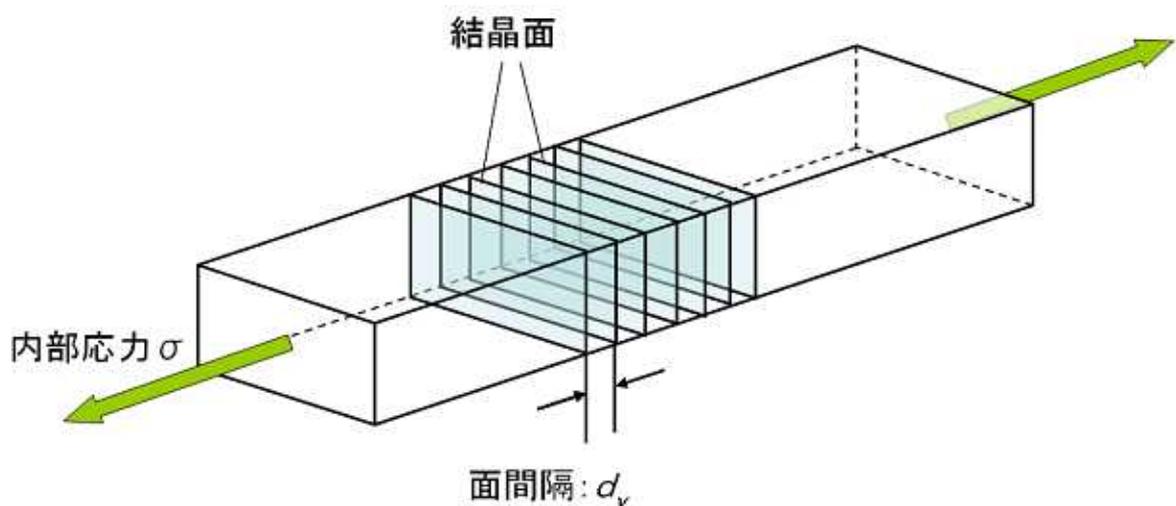


Fig.2.7 断面方向の結晶面間隔と応力の関係

2.4.1 In-Plane 回折光学系

本研究で提案する断面方向の膜深さ応力分布の測定には、通常 X 線回折装置で用いられる対称反射法や非対称反射法ではなく、試料表面に垂直な格子面からの直接測定することができる In - Plane 回折法を用いた。

以下に各回折法の違いを簡単にまとめる。

【対称反射光学系】

対称反射光学系は結晶同定や回折プロファイルの精密測定に利用され、入射角度 θ と回折角度 2θ をリンクさせて走査する。従って、入射 X 線の分析深さ以上の試料厚があれば、回折に寄与する試料中の結晶体積が一定になる特徴を持っている。また、得られる情報は常に試料面に対して平行方向に存在する結晶成分のみである。

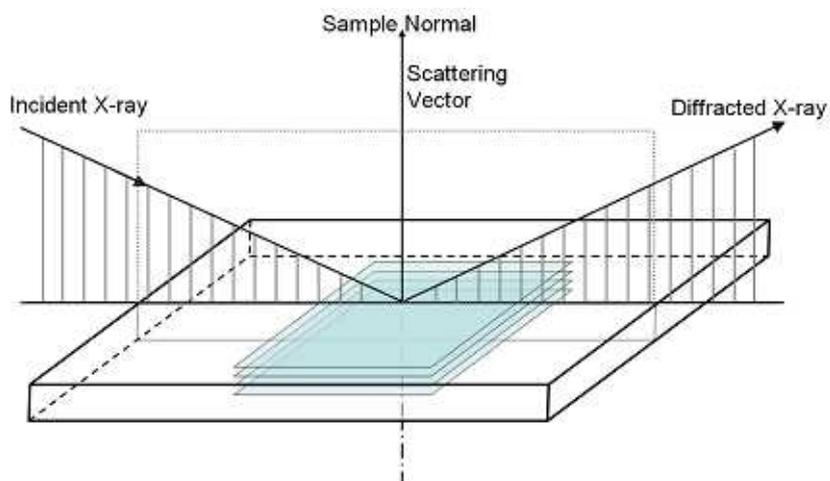
【非対称反射光学系】

非対称光学系は、入射 X 線を任意の角度に固定して回折角度 2θ のみを単独で走査する。従って、低角度入射による薄膜試料の測定や入射角度を変化させる応力測定に利用され、入射と回折の角度によって回折の散乱ベクトルが変化する。つまり、入射角度を固定して 2θ を走査すると、常に方位の異なる結晶粒子からの情報を得ていることになる。

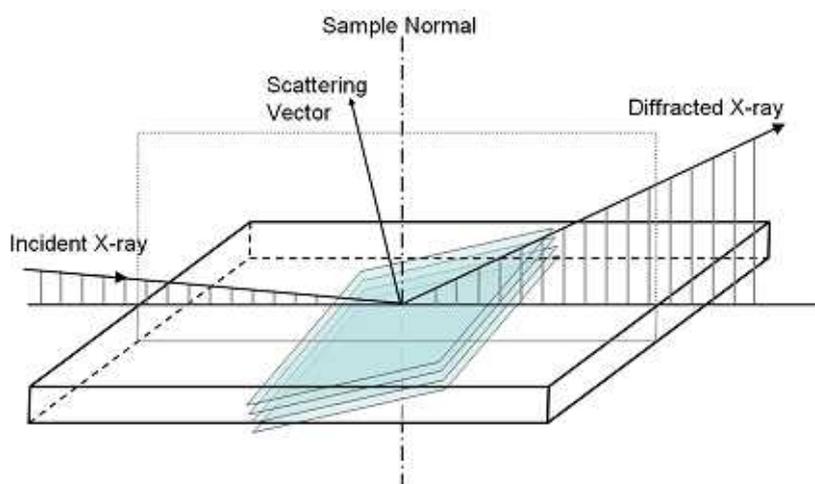
【In-Plane 測定光学系】

In-Plane 測定光学系は入射、回折 X 線ともに任意の角度に固定した上で、X 線行路の直行方向に発生する回折線を測定する。この方法では、試料に対する分析深さを極端に小さくすることが可能な上、鏡面試料に対して入射角度を小さくすると X 線の全反射によって、nm オーダの分析深さが実現できる。

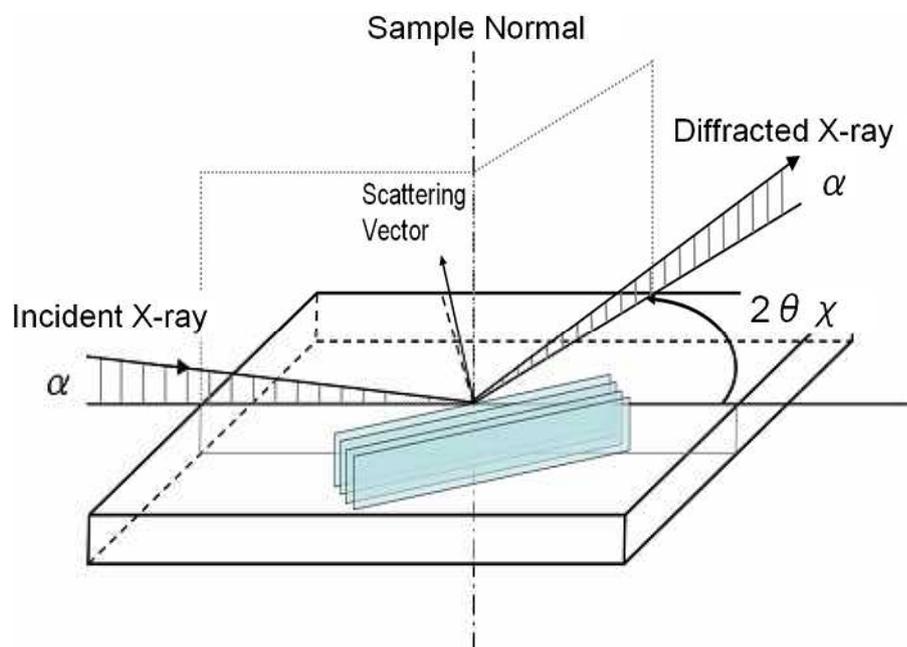
また、回折の散乱ベクトルが他の光学系と約 90° 異なるため、通常の反射法では不可能な結晶方位の測定が可能である。



(a) 对称反射光学系



(b) 非对称反射光学系



(c) In-Plane 測定光学系

Fig.2.7 X線回折装置の主な光学系

2.4.2. In-Plane 回折法の分析深さ

平坦な表面を有する試料に X 線を極低角度で入射すると全反射が起こる。これは、試料に対する X 線の屈折率が “1” よりも小さいために起こる現象であるが、波長の大きな可視光（数百 nm 程度）と比較すると、X 線の屈折率は “1” に極めて近い。従って、実際に全反射が観測されるのは極低角度に限定される。

X 線に対する各物質の屈折率は、X 線の波長や密度などから次式で表される。

$$\text{屈折率 } n : n = 1 - i \quad \text{式(2.4.2.1)}$$

$$= \frac{r_e}{2} \sum_j \frac{Z_j + f'_j}{v_c} \quad \text{式(2.4.2.2)}$$

$$= \frac{r_e}{2} \sum_j \frac{f''_j}{v_c} \quad \text{式(2.4.2.3)}$$

$$N = \sum_j \frac{Z_j}{v_c} \quad \text{式(2.4.2.4)}$$

λ : X 線の波長	r_e : 古典電子半径
v_c : 単位格子の体積	Z_j : 総電子数
f' : 異常分散の実数部	f'' : 異常分散の虚数部
N : 平均電子数密度 (単体では $N = AZ / M$)	
A : アボガドロ数	Z : 原子番号
ρ : 密度	M : 原子量

また、全反射臨界角度 θ_c (全反射が成立する限界入射角度) は Snell の法則より、

$$\text{全反射臨界角度 } \theta_c : \theta_c = \sqrt{2(1-n)} = \sqrt{2} \quad \text{式(2.4.2.5)}$$

となる。試料表面に対して X 線をこの臨界角度近傍の極低角度 () で入射すると Fig.2.7(c) に示したように X 線は入射角度と等しい角度に反射される。この時、試料に非常に浅い部分を試料表面に沿って平行に走る X 線の成分が現れ、Fig.2.7(c) のように試料表面に垂直な結晶面が存在している場合には、試料表面に対して平行方向に Bragg 反射が観測される。

In-Plane 回折法では、入射 X 線を全反射臨界角度近傍で入射することにより、試料の分析深さを電子線や光電子、オージェ電子を利用した分析法に匹敵する nm オーダーで制御することが可能である。

ここで、平坦な表面を有する試料の全反射臨界角度近傍での入射角度 α に対する X 線侵入深さ（分析深さ）は以下のように定義される。

分析深さ t_{tot} :

$$t_{tot} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \left[\sqrt{\left(\frac{2}{c} - \alpha^2\right)^2 + 4 \frac{2}{c} - \alpha^2} \right]^{1/2}} \quad \text{式(2.4.2.6)}$$

CuK 線を用いた場合の X 線の入射角度と侵入深さの計算例および X 線反射率を Fig.2.8 に示す。試料の構成元素にも依存するが、全反射臨界角度以降では X 線の侵入深さが入射角度によって急激に変化することがわかる。

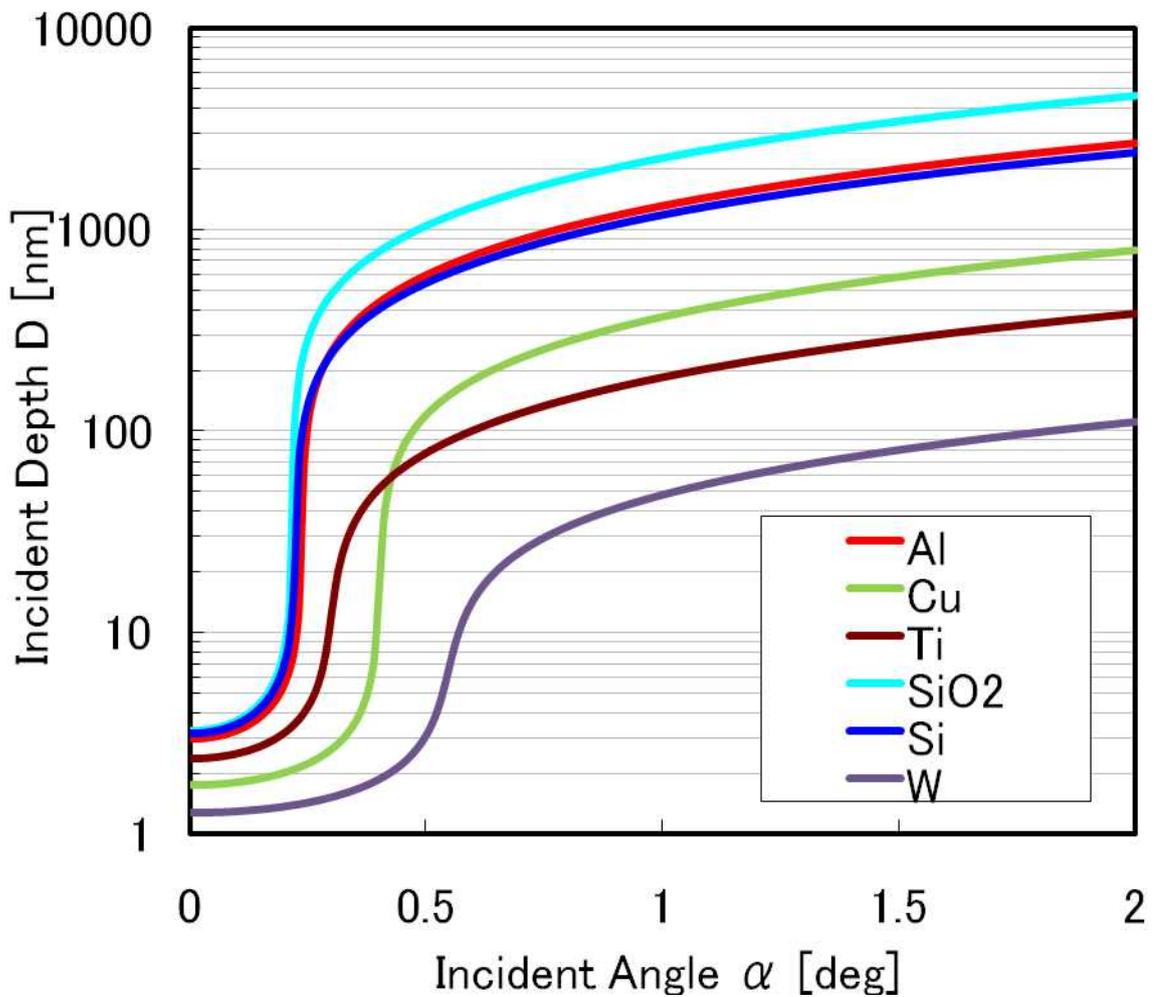


Fig.2.8 X 線の入射角度と侵入深さの計算例

2.4.3. 応力分布への応用

In-Plane 回折法によって求めた膜の断面方向の結晶構造は、膜への X 線入射角度を厳密に制御することによって、その深さ方向分布を測定することができる。Fig.2.9 に Al と Ti の二層膜を In-Plane 回折法により、その断面結晶構造の膜深さ方向分布を測定した結果を示す。通常、このように In-Plane 回折法は、多層膜や極端に膜厚の小さい膜などにおいて、基板や下地層からの散乱 X 線や情報を遮断することができるため、その威力を発揮する。

本研究では In-Plane 回折法を多層膜に対し適用し、その膜内での断面結晶構造の膜深さ方向分布を測定し、そこのある一つの結晶面からの回折線に注目し、得られた波形のピークの 2 シフト量から、各深さでの歪を算出し、それを応力分布として求めた。

ここで、各深さでの歪の算出には以下の式を用いた。

$$= \frac{a_{\text{exp}} - a_0}{a_0} = \frac{d_{\text{exp}} - d_0}{d_0} \quad \text{式(2.4.3.1)}$$

: 歪

a_0 : 無応力状態の格子定数

a_{exp} : 測定値から算出した格子定数

d_0 : 無応力状態の面間隔

d_{exp} : 測定値から算出した面間隔

一般的に X 線回折では Bragg の法則が成り立つため、回折によって得られたピーク位置 2 から、簡単にその結晶面間隔 d を算出することができる。

また、立方晶系と正方晶系の格子定数 a と面間隔 d の関係は以下の式で定義される。

立方晶系(Cu, Al, W)
$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{式(2.4.3.2)}$$

六方晶系(Ti)
$$d = \frac{a}{\sqrt{(4/3) * (h^2 + h * k + k^2) + l^2 / (c/a)^2}} \quad \text{式(2.4.3.3)}$$

これらによって求められた歪 ϵ は、基本的弾性式によって示されるように、応力とは次のような関係にある。

$$\sigma = E \epsilon \quad \text{式(2.4.3.4)}$$

E : 物質の Young 率 σ : 応力

以上の式を用いて、断面方向の膜深さ応力分布を算出し、先に述べた侵入深さの制御と組み合わせ、多層膜断面の内部応力分布を求めた。

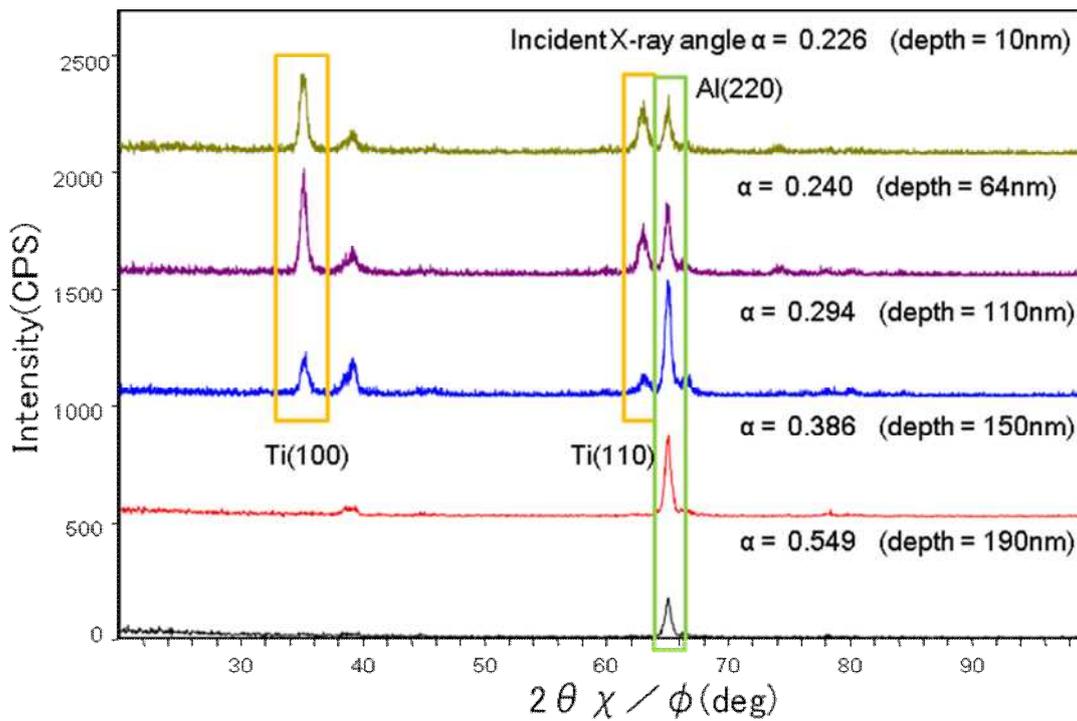


Fig.2.9 Al/Ti の In-Plane 回折測定結果

2.4.4. 測定系誤差の補正

In-Plane 回折法の光学系では、装置が認識する Bragg 角と実際に結晶面が回折する Bragg 角とに若干の誤差がある。それは、装置が試料表面をカウンタの走査面と認識しているのに対し、実際のカウナ走査面は膜面に対してある角度を持っていることに起因する。

Fig.2.10 に示すように、装置は常に試料表面である x - y 平面上の角度 $2\theta_x$ を結晶面の Bragg 角とする、実際には膜に侵入した X 線（入射 X 線の延長上）から、膜表面に対して（入射角度）だけ角度を持った場所に存在するカウンタまでの角度 $2\theta_{x'}$ が、実際の結晶面の Bragg 角となる。この誤差は、入射角度が極低角度のため値としては小さいが、応力値へ換算した場合その誤差は無視できない大きさになる。特に、入射角度を変化させ膜の膜深さ応力分布を求める場合、この誤差は入射角度に応じて顕著に現れ、補正の必要性が大きくなる。

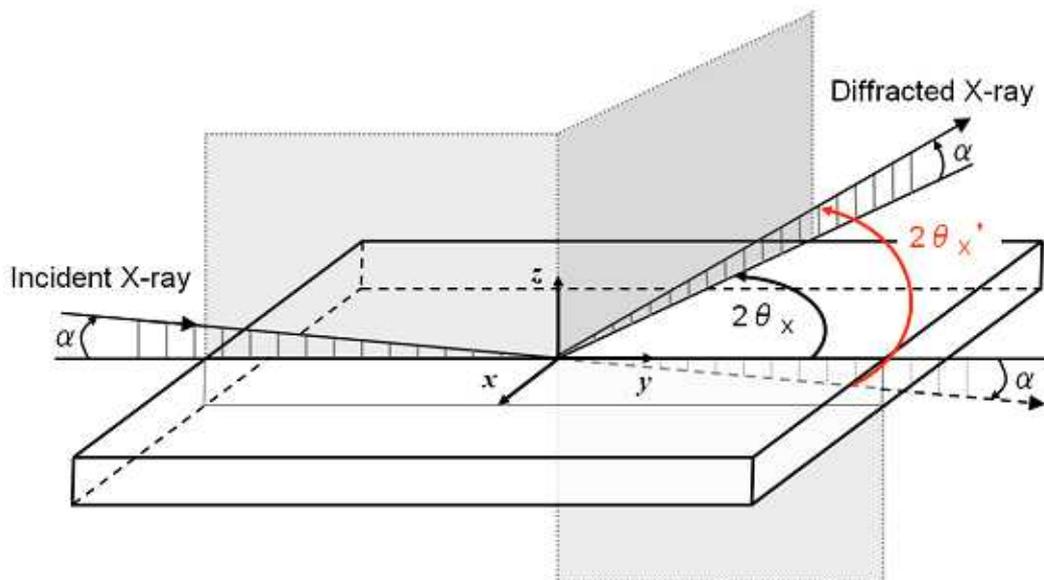


Fig.2.10 In-Plane 回折光学系

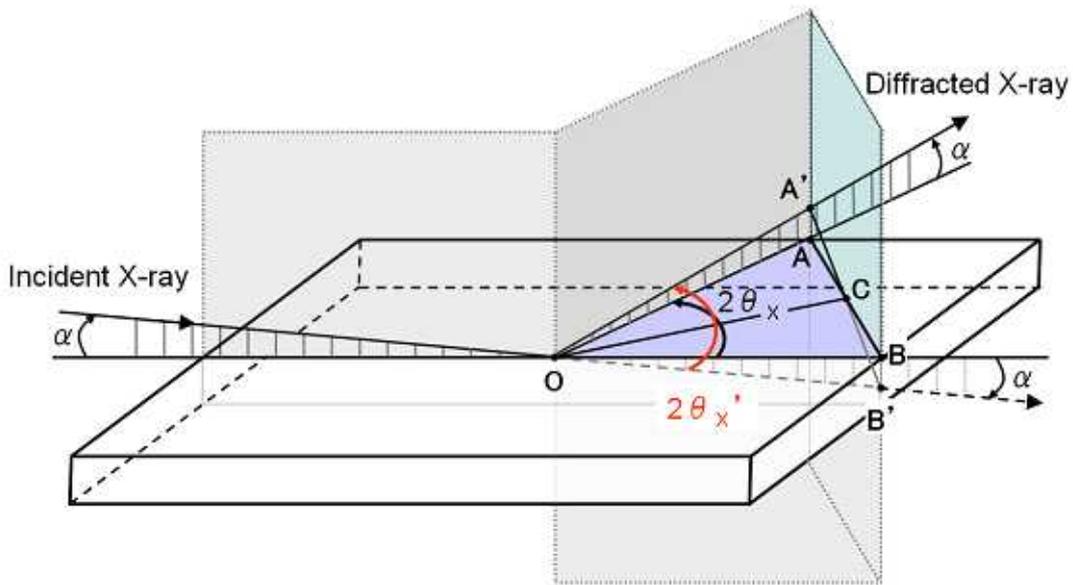


Fig.2.11 補正原理図

実際に装置が認識する角度 $2\theta_x'$ を補正した真の回折角度 $2\theta_x$ を求めてみる。

まず、ここでは Fig.2.11 に示すように x-y 平面上に点 A, B、膜に侵入した X 線（入射 X 線の延長上）カウンタ走査軸（回折線）上に点 A', B' をとる。ただし、必ず次の条件を満たすとする。

条件

$$OA = OB \quad \text{式(2.4.4.1)}$$

$$OA \perp AA', \quad OB \perp BB' \quad \text{式(2.4.4.2)}$$

ここで、AB と A'B' との交点を点 C とすると、OC ⊥ AB 及び OC ⊥ A'B' となり

$$\angle OAC = \angle OBC, \quad \angle OAC = \angle OBC \quad \text{式(2.4.4.3)}$$

がそれぞれ成り立つ。

今、求めるべき角度 $2\theta_x$ は $\angle AOB$ であり、

$$\angle AOB = 2 \times \angle AOC = 2 \times \angle BOC \quad \text{式(2.4.4.4)}$$

となる。

また、装置が認識する角度 $2\theta_x'$ は $\angle AOB'$ と表せ、

$$\angle AOB' = 2 \times \angle AOC = 2 \times \angle BOC \quad \text{式(2.4.4.5)}$$

となる。

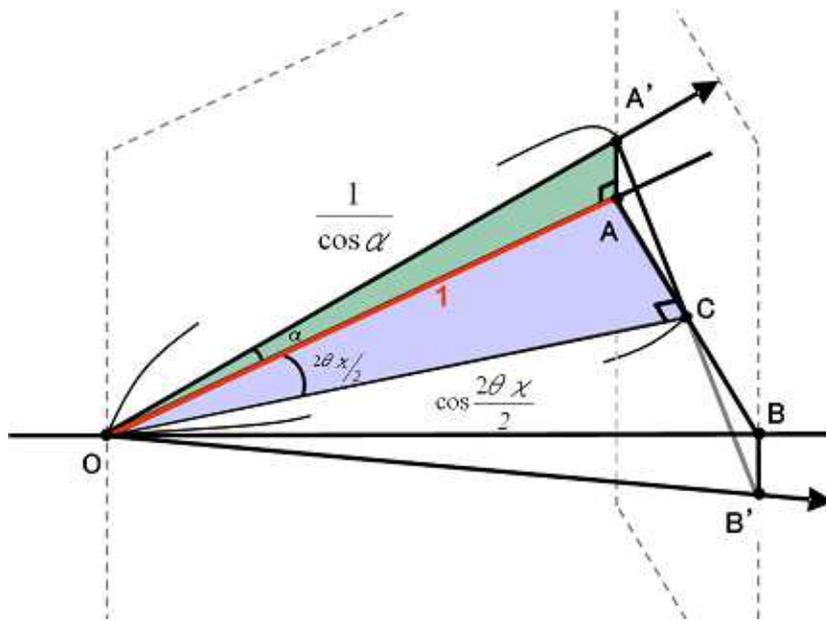


Fig.2.12 補正原理図の詳細

次に、AOC と A OA を考える。(Fig.2.12)

今、OA の長さを全ての長さの基準として考え、仮に "1" とする。(今回は角度を求めればよいので、この場合、基準とする長さは任意でよい)

そこで AOC では AOC が式 (2.3.4.5) より、

$$AOC = \frac{2}{2} \quad \text{式(2.4.4.6)}$$

となり、

$$OC = \cos \frac{2}{2} \quad \text{式(2.4.4.7)}$$

と表せる。

また A OA では A OA が回折線と膜面の角度であるため、膜への入射角度と等しく、

$$A OA = \quad \text{式(2.4.4.8)}$$

となり、

$$OA = \frac{1}{\cos} \quad \text{式(2.4.4.9)}$$

と表せる。

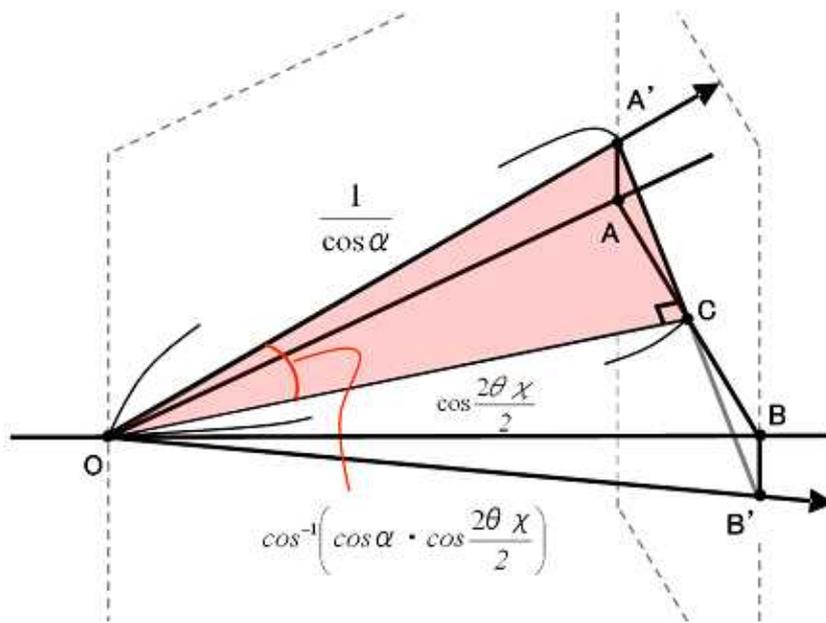


Fig.2.13 理図の詳細

次に、 $\angle AOC$ を考える。(Fig.2.13)

式(2.4.4.7)、式(2.4.4.9)より

$$\angle AOC = \cos^{-1}\left(\cos \alpha \cdot \cos \frac{2\theta \chi}{2}\right) \quad \text{式(2.4.4.10)}$$

と決定できる。

よって求める 2θ の補正角 $2\theta'$ は

$$2\theta' = \angle AOB = 2 \cos^{-1}\left(\cos \alpha \cdot \cos \frac{2\theta \chi}{2}\right) \quad \text{式(2.4.4.11)}$$

と求めることができる。

これより、この誤差が入射角 α と回折角 2θ (装置が認識する x-y 平面上の角度) に依存することがわかる。

3. 実験結果及び考察

3.1. 結晶構造評価

Fig.3.1.1~3.1.7にAl,Cu,Ti,W単層膜のOut of Plane回折法及びIn-Plane回折法により測定したそれぞれの膜の膜面(膜面に平行な)方向及び断面(膜面に垂直な)方向のX線回折結果を示す。また、Fig3.1.4及びFig3.1.6にこれらの膜を組み合わせたAl/Ti,Al/W,Cu/W,Al/Cu/Wなどの多層膜の結果を示す。

まず、単層膜の結晶構造は以下ようになった。

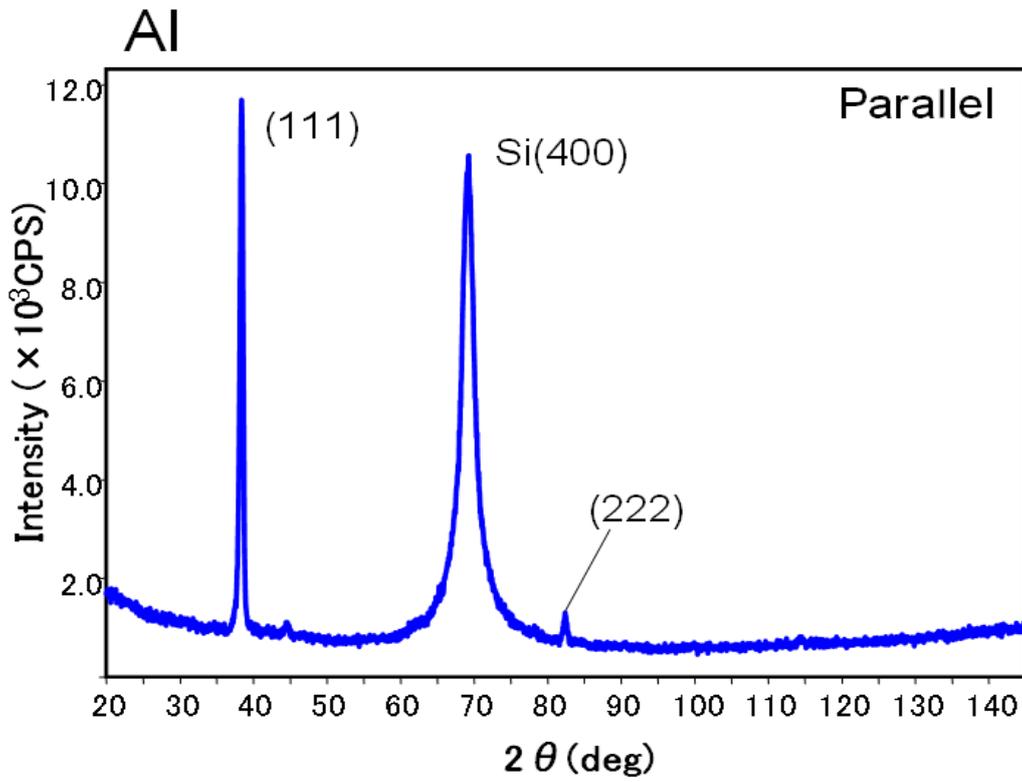
膜面方向の結晶構造は、Al膜Cu膜ともにFCC構造で(111)に強く配向した集合組織を示し、W膜はBCC構造で(110)に配向していた。Ti膜はHCP構造で(002)に非常に強く配向している。

断面方向の結晶構造は、Al(111),Cu(111),Ti(100),W(110)が最も大きなピークとして現れた。Alに関してはAl(220)も格子定数を求めるのに十分大きな回折強度であったため、Fig.2.4より精度の高いピーク値が求められるAl(220)を使用し、X線入射角度を変化させながらこれらの結晶面を精密に測定することで断面方向の応力分布を測定した。

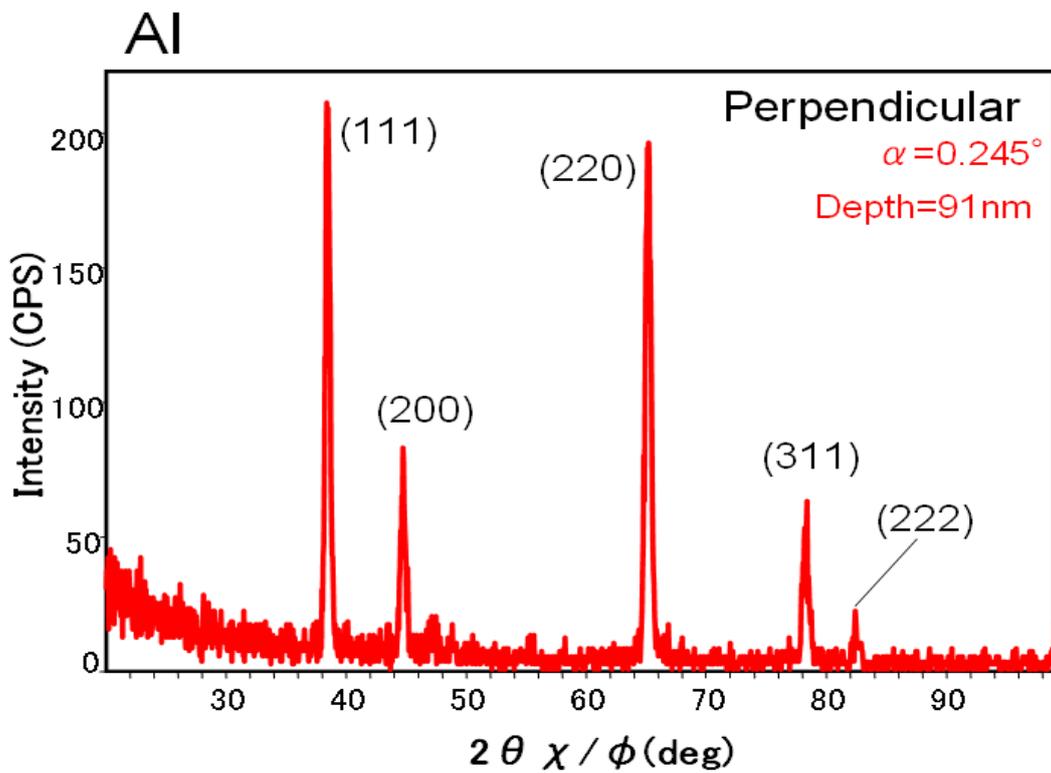
また、これら単層膜を組み合わせた多層膜では、ほぼそれぞれの単層膜のプロファイルを足したようなピークが見られた。すなわち、X線は上層膜を十分透過し、下層にも侵していることが分かる。

膜面方向はそれぞれのピークが見られ、断面方向は入射角度を変化させることにより断面深さで見られる結晶面も変化した。これは測定光学系に依存し、分析深さが非常に厚いOut of Plane回折法では下地膜を含めた試料平行方向すべてが測定されるのに対し、In-Plane回折法を用いる断面方向はX線入射角度によってnmオーダーの分析深さを実現できるため、試料上層部分から徐々に掘り下げていくようにして構造を調べられるためである。

3層膜では300の後熱処理で結晶構造が大きく変化し(Fig.3.1.8)、応力測定が困難となった。原因として、Al層とCu層の界面で合金化が進んだことがあげられる。

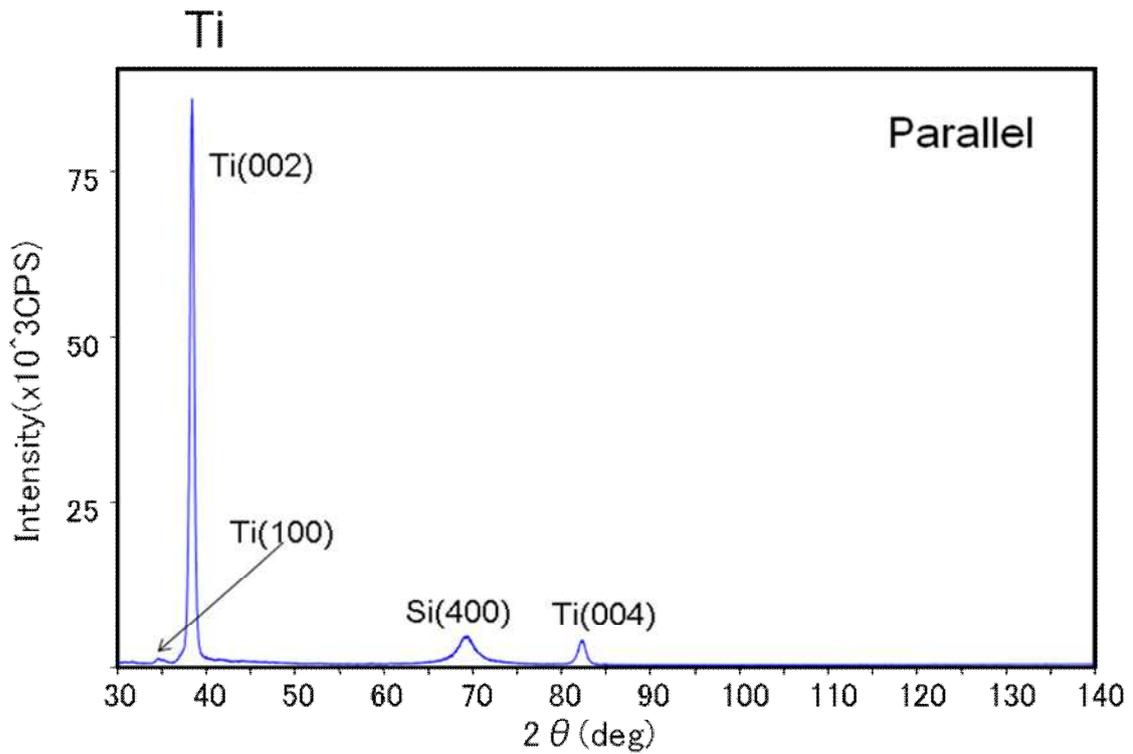


(a) 膜面方向の結晶構造(Out of Plane 回折法)

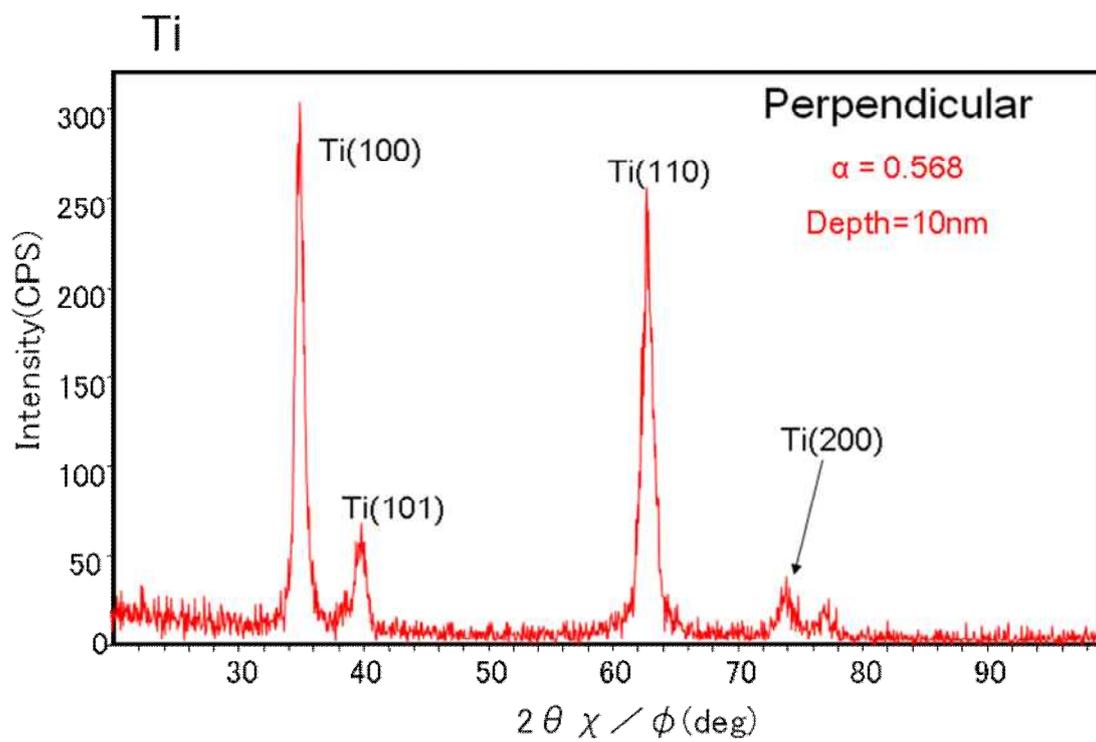


(b) 断面方向の結晶構造(In-Plane 回折法)

Fig.3.1.1 Al 膜の結晶構造

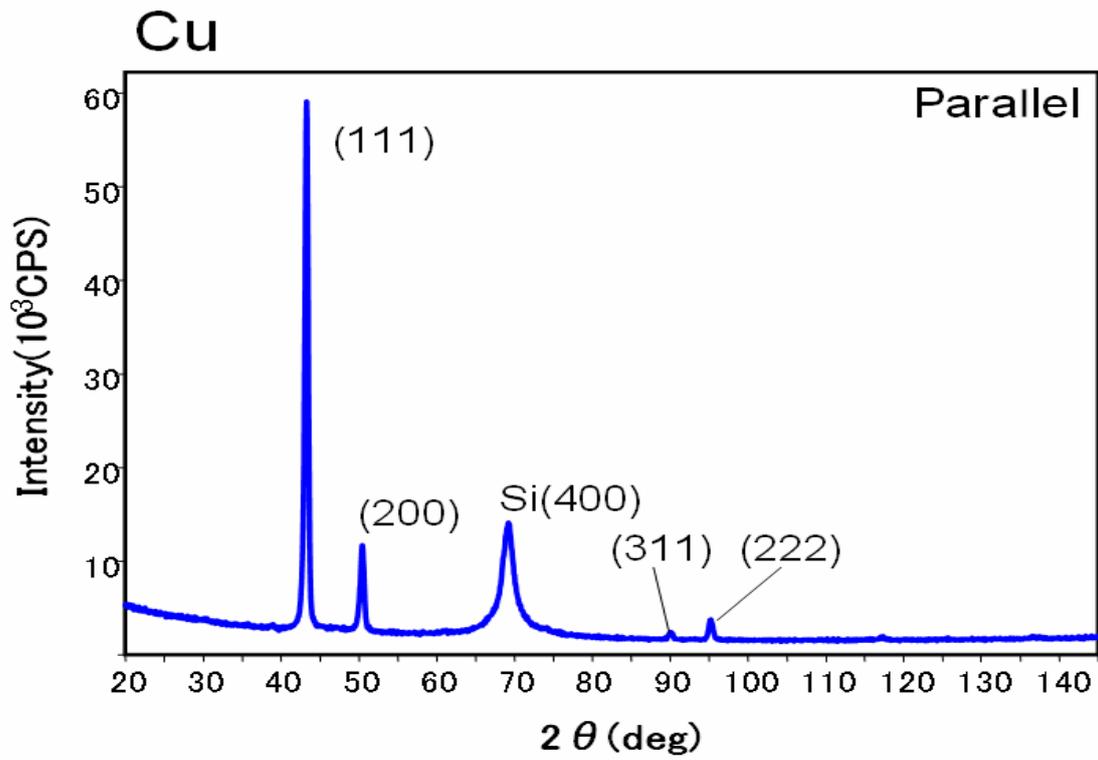


(a) 膜面方向の結晶構造(Out of Plane 回折法)

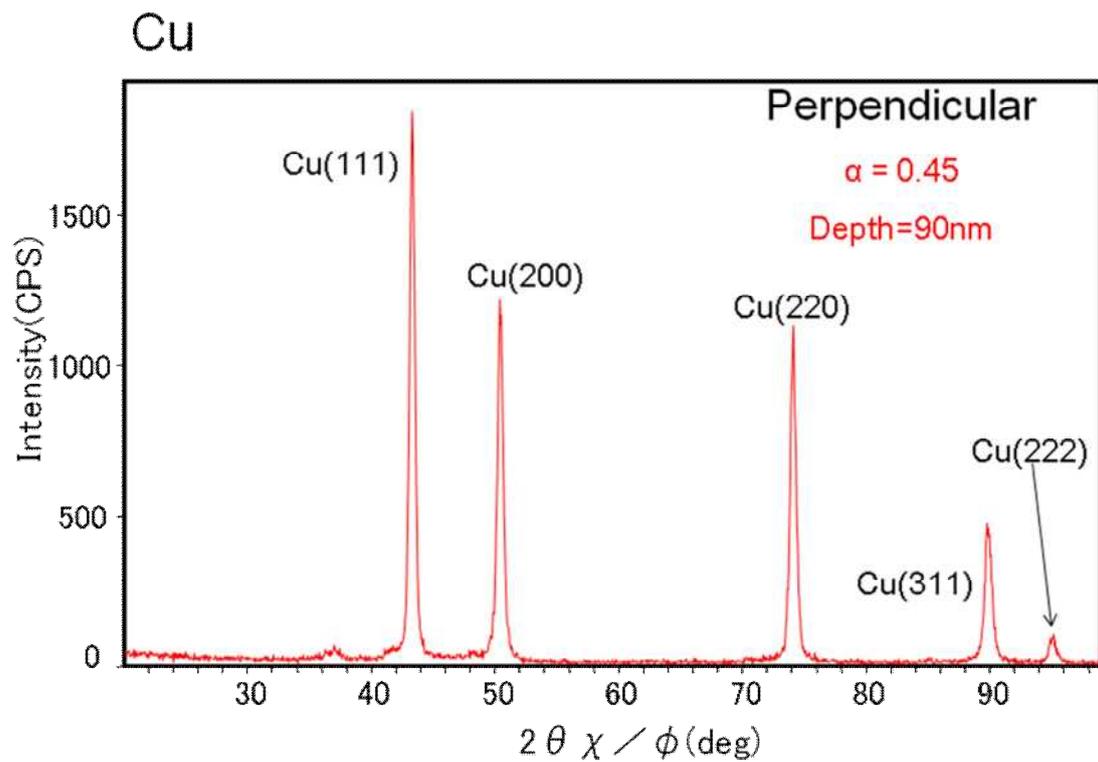


(b) 断面方向の結晶構造(In-Plane 回折法)

Fig.3.1.2 Ti 膜の結晶構造

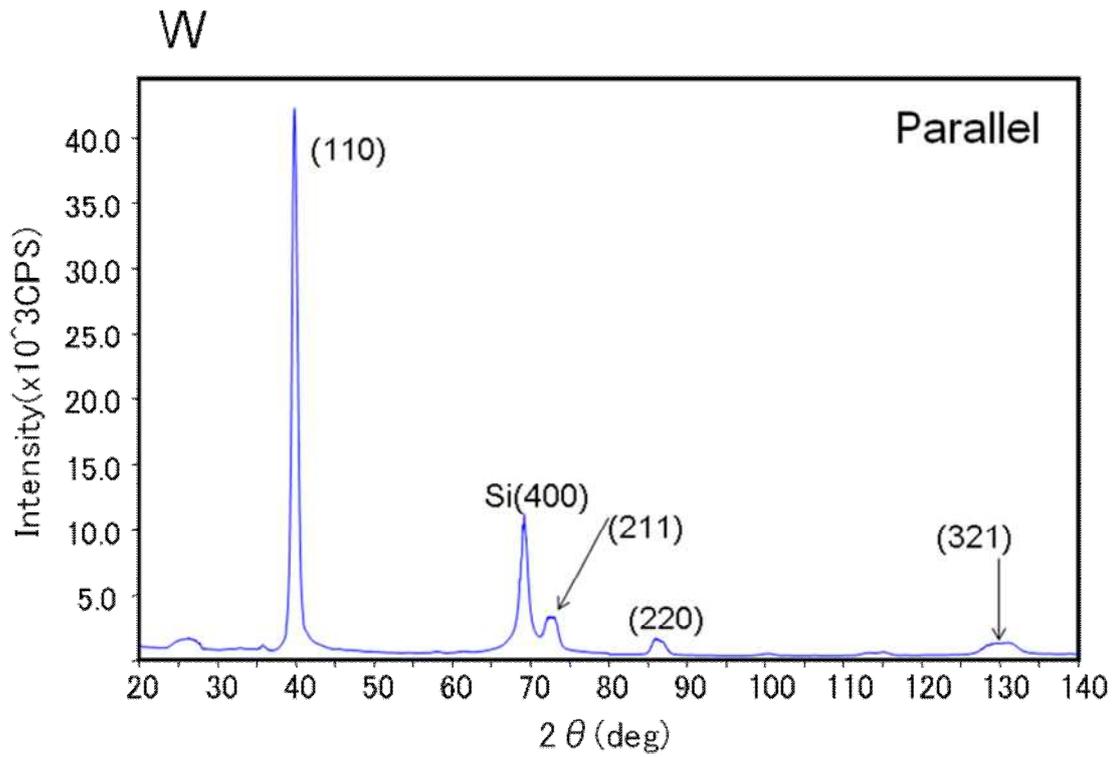


(a) 膜面方向の結晶構造(Out of Plane 回折法)

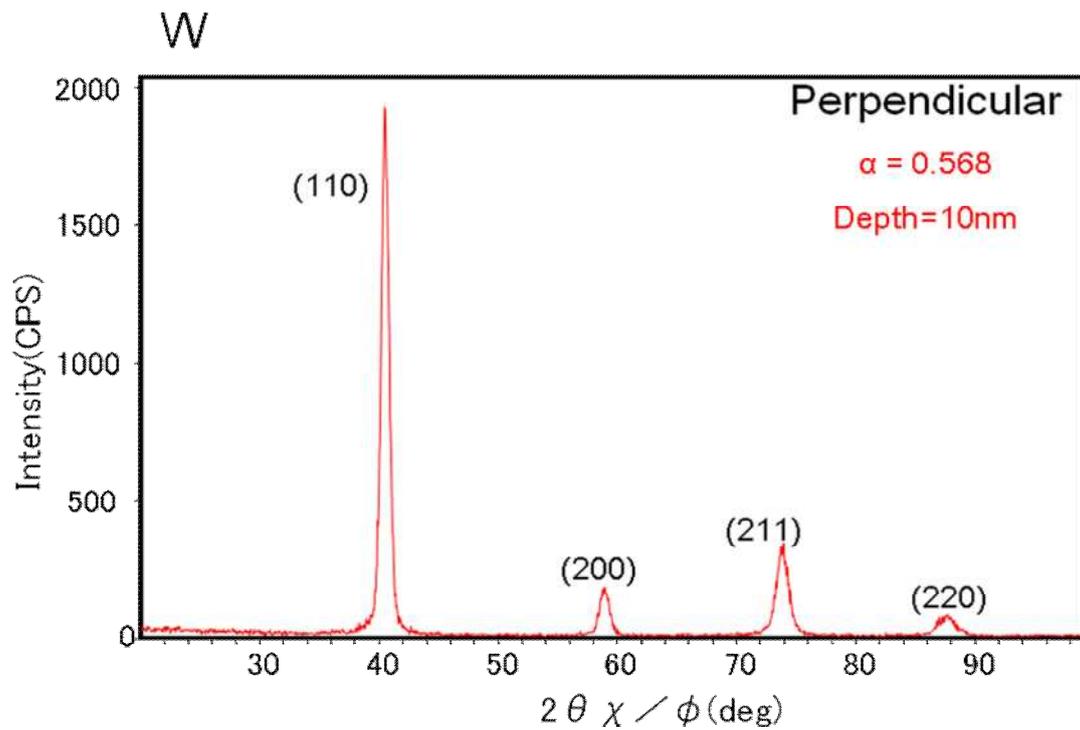


(b) 断面方向の結晶構造(In-Plane 回折法)

Fig.3.1.3 Cu 膜の結晶構造

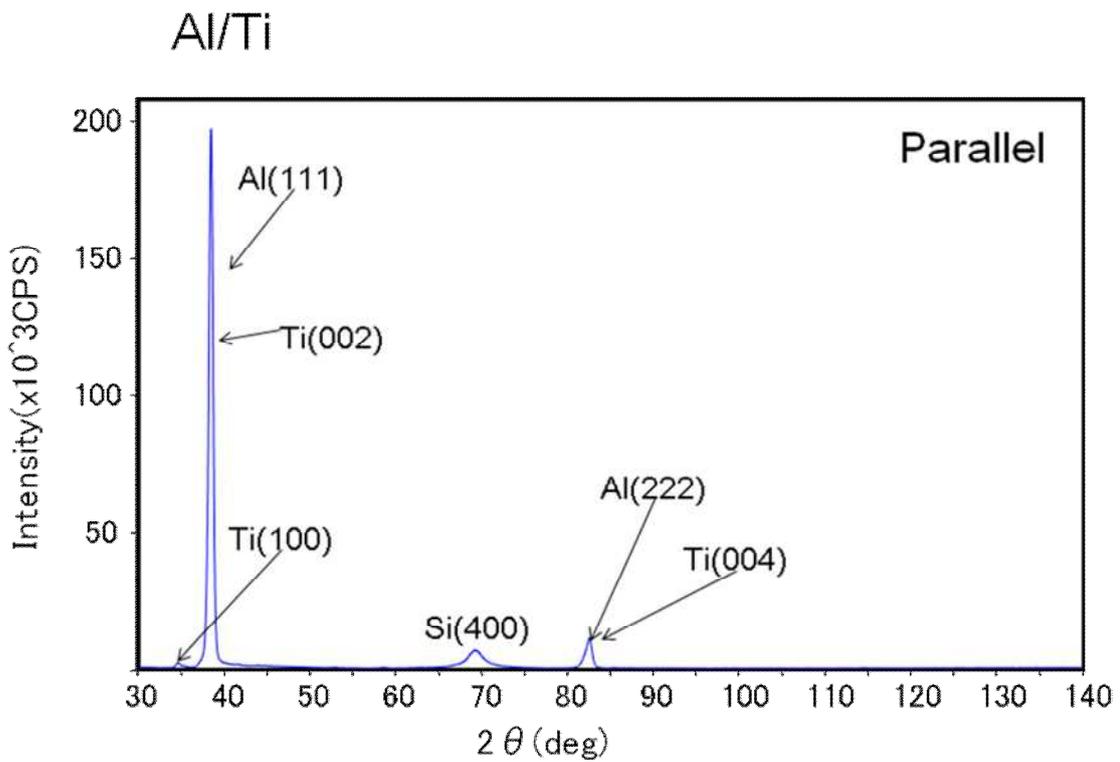


(a) 膜面方向の結晶構造(Out of Plane 回折法)

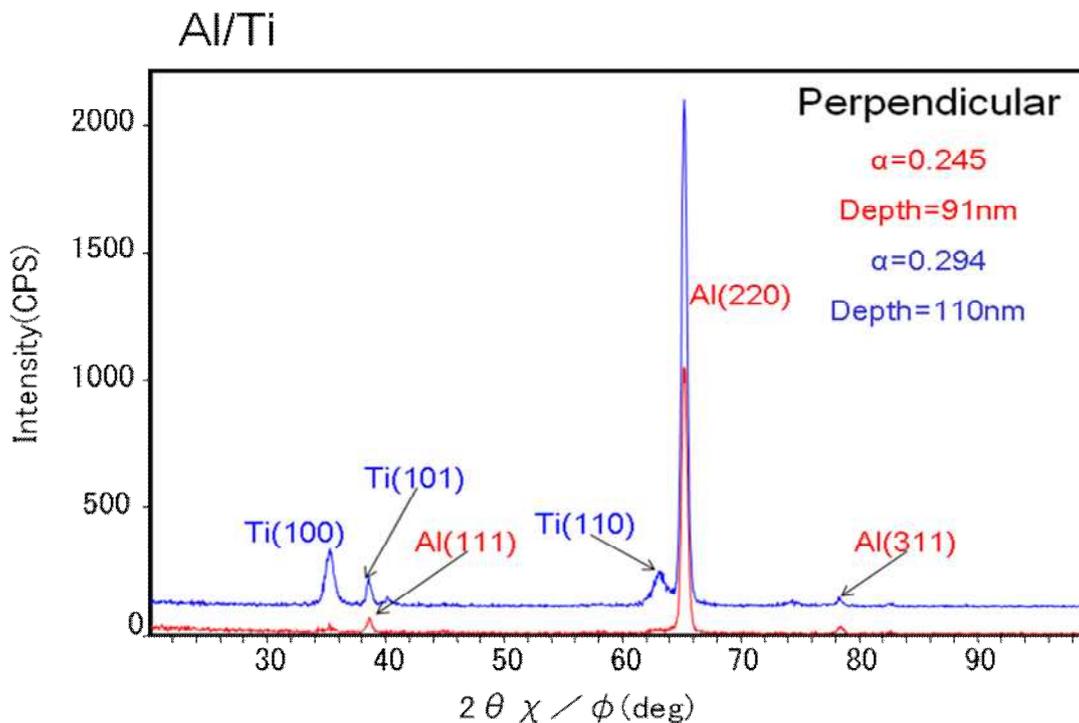


(b) 断面方向の結晶構造(In-Plane 回折法)

Fig.3.1.4 W膜の結晶構造

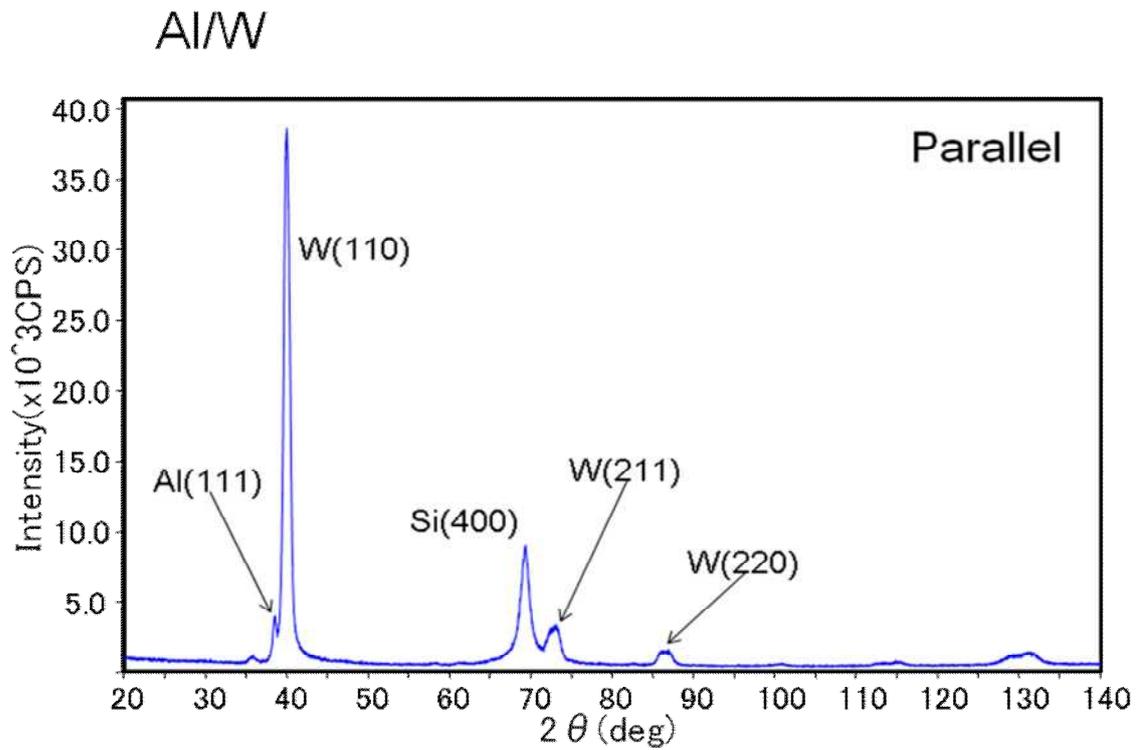


(a) 膜面方向の Al/Ti の結晶構造(Out of Plane 回折法)

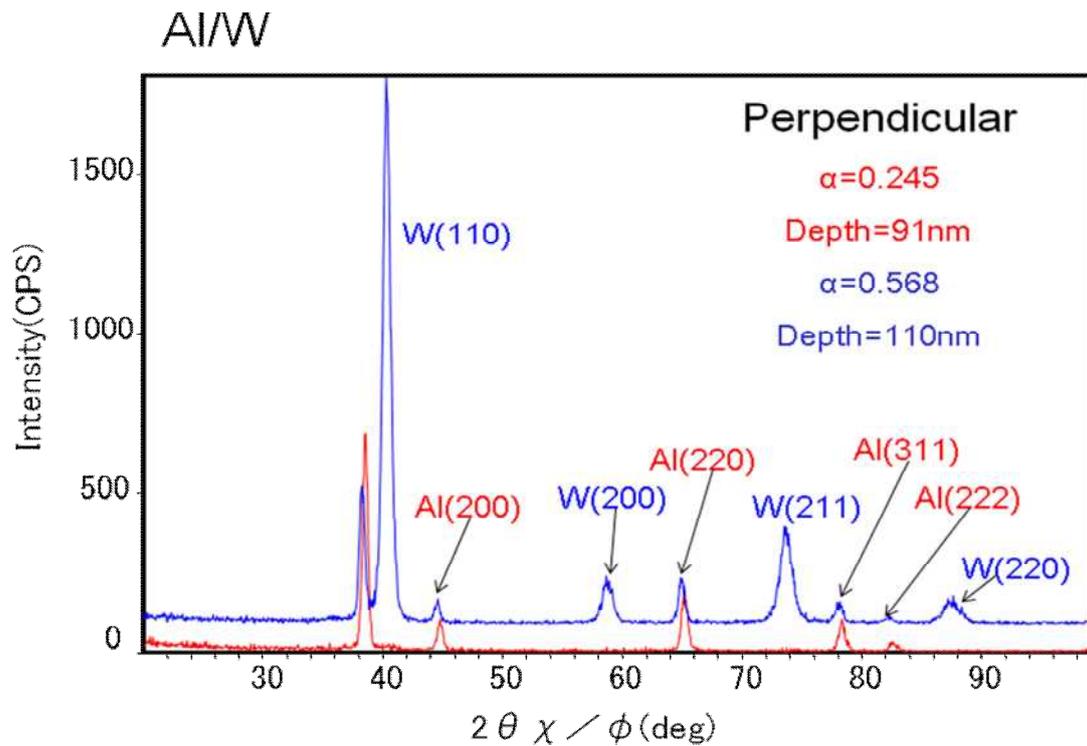


(b) 断面方向の Al/Ti の結晶構造(In-Plane 回折法)

Fig.3.1.4 Al/Ti 膜の結晶構造



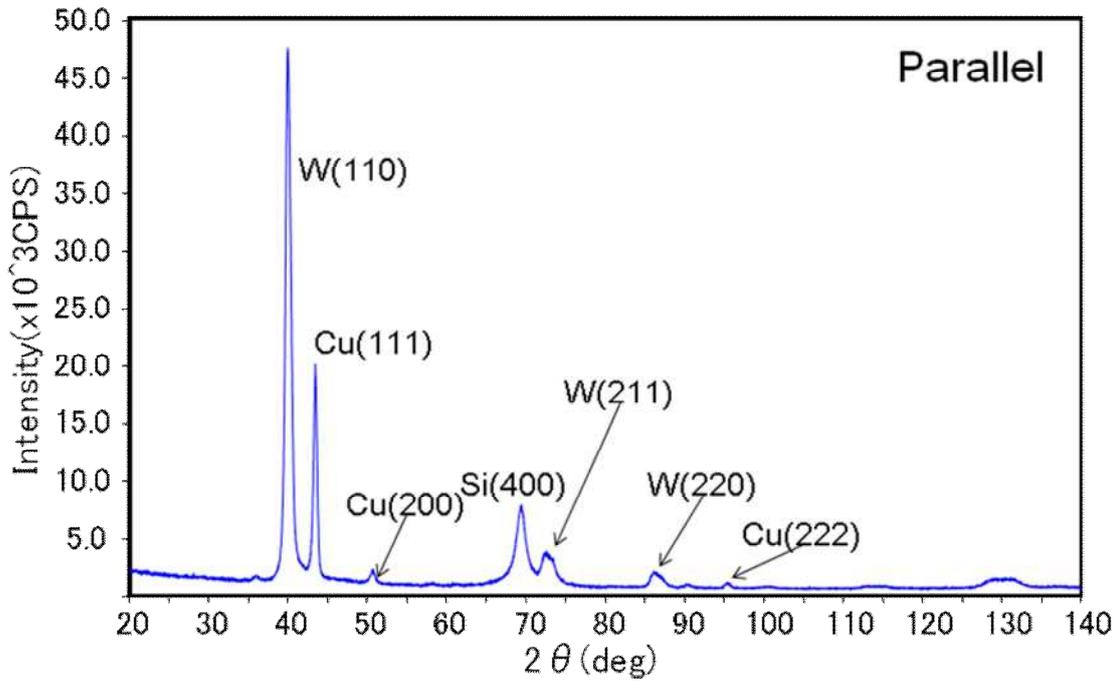
(a) 膜面方向の Al/W の結晶構造(Out of Plane 回折法)



(b) 断面方向の Al/W の結晶構造(In-Plane 回折法)

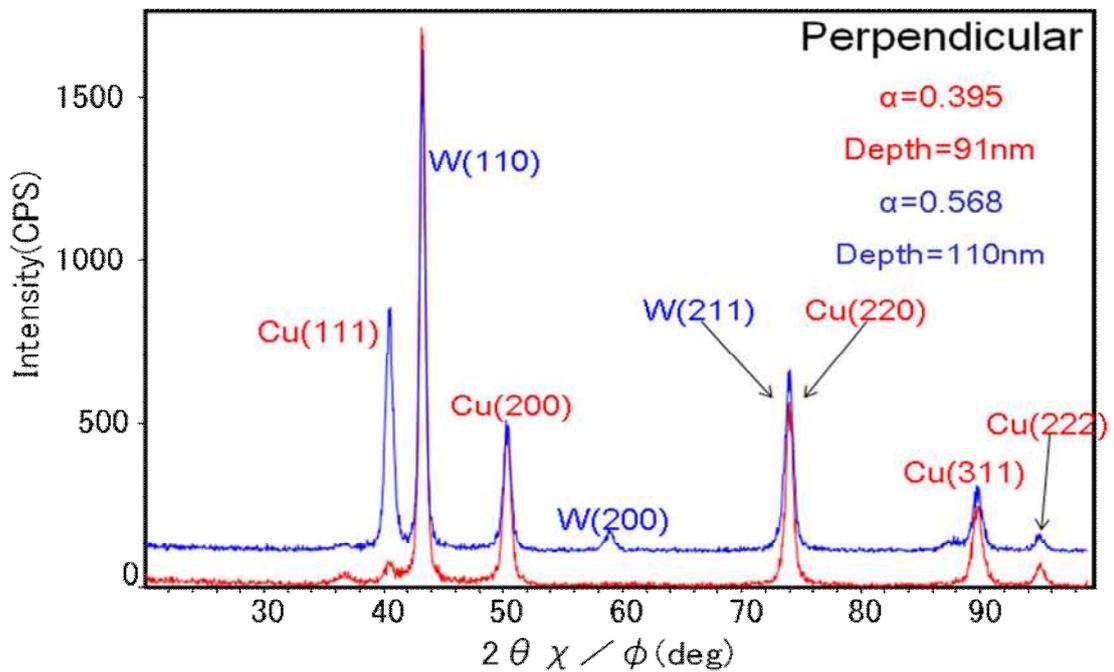
Fig.3.1.5 Al/W 膜の結晶構造

Cu/W



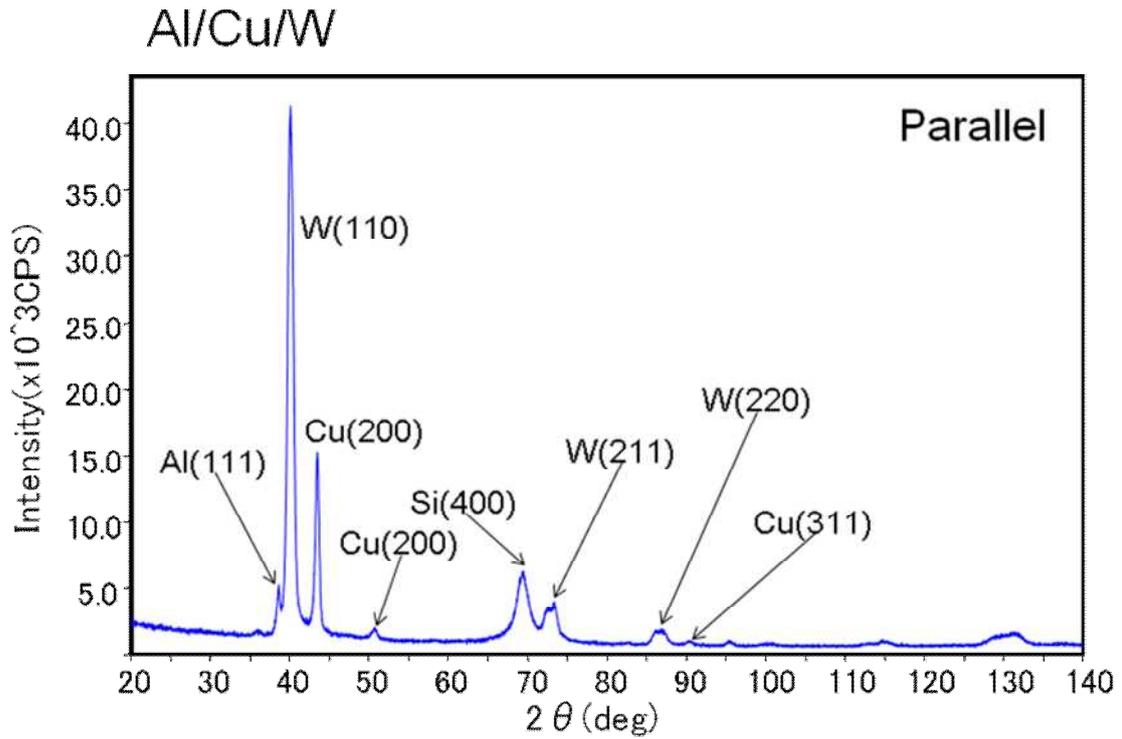
(a) 膜面方向の Cu/W の結晶構造(Out of Plane 回折法)

Cu/W

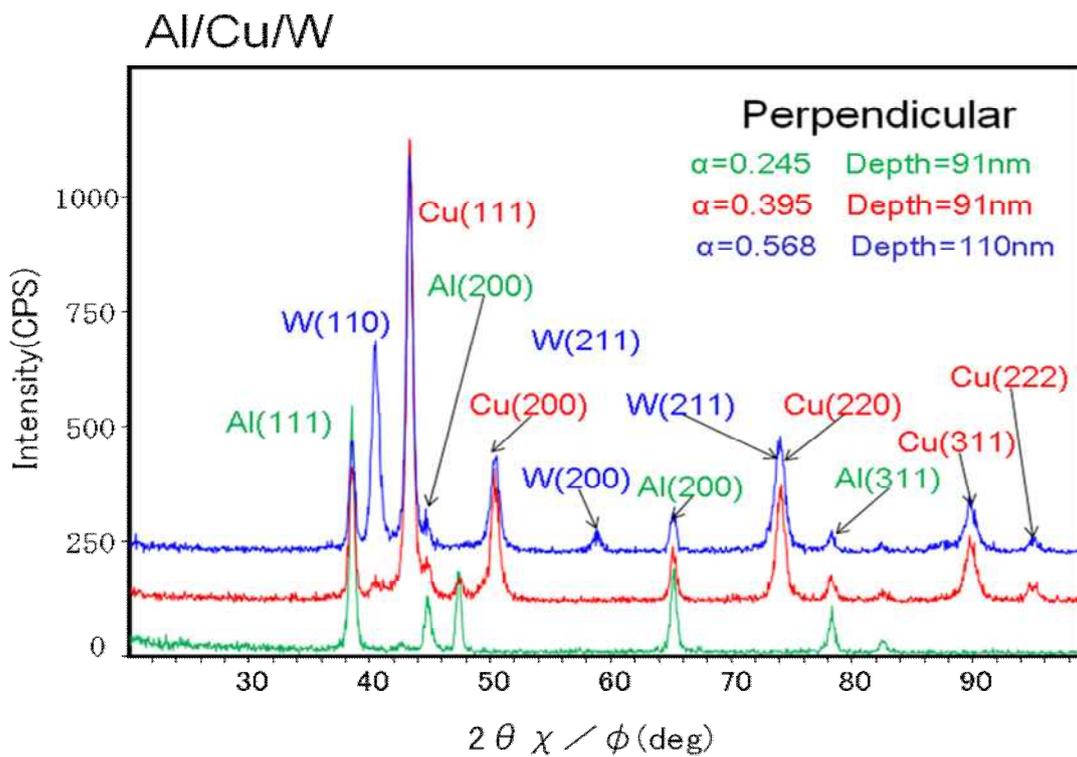


(b) 断面方向の Cu/W の結晶構造(In-Plane 回折法)

Fig.3.1.6 Cu/W 膜の結晶構造

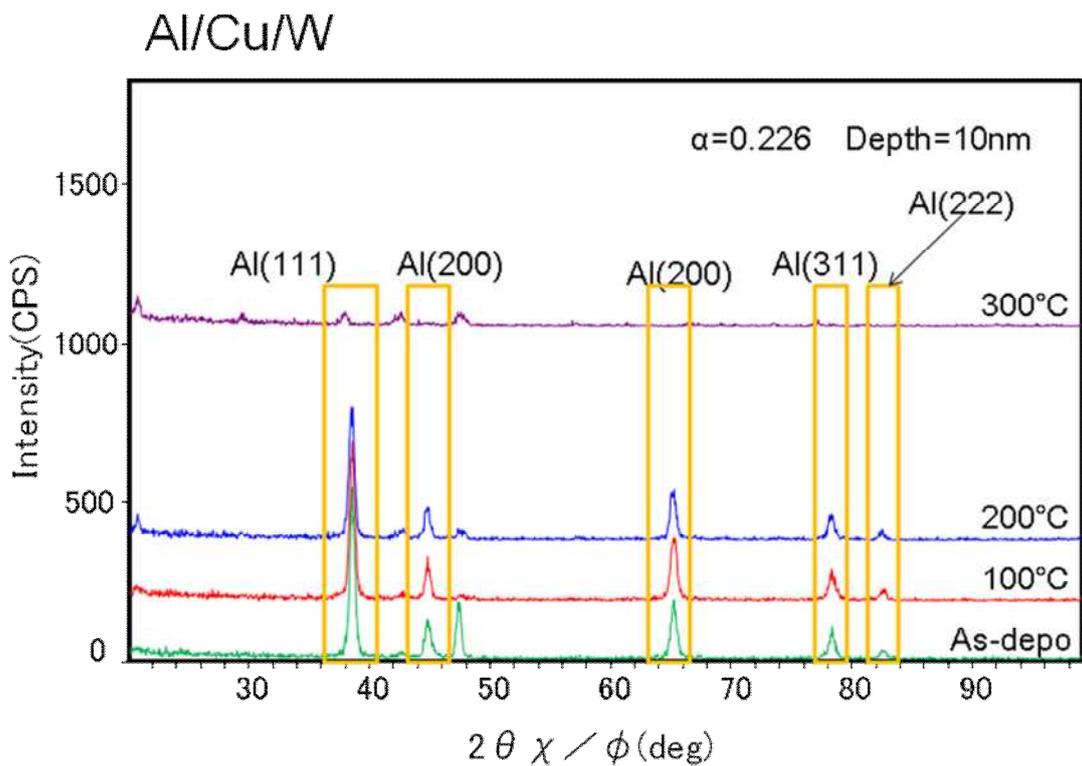


(a) 膜面方向の Al/Cu/W の結晶構造(Out of Plane 回折法)

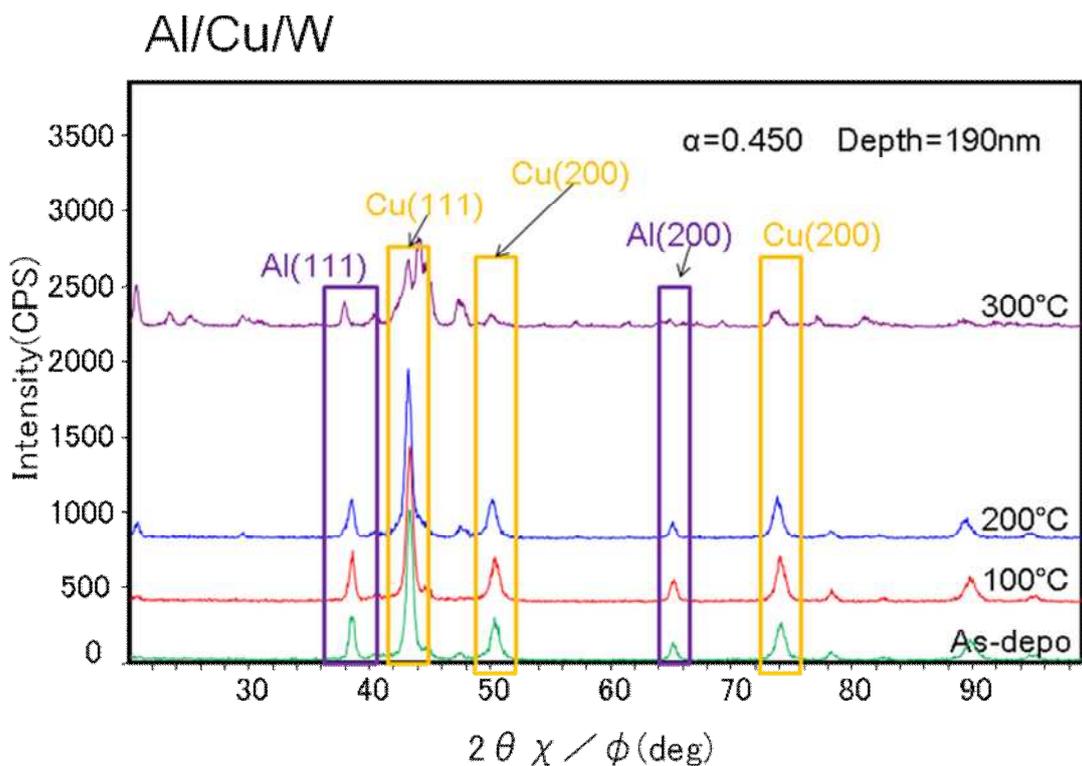


(b) 断面方向の Al/Cu/W の結晶構造(In-Plane 回折法)

Fig.3.1.7 Al/Cu/W 膜の結晶構造



(a) 断面方向の Al/Cu/W の侵入深さ 10nm の結晶構造 (In-Plane 回折法)



(a) 断面方向の Al/Cu/W の侵入深さ 190nm の結晶構造 (In-Plane 回折法)

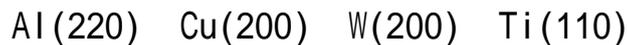
Fig.3.1.8 Al/Cu/W 膜の各深さの熱処理による結晶構造の変化

3.2. 内部応力

作製した単層膜 Al, Cu, W 膜の平面内部応力を $a - \sin^2$ 法を適用し測定し、すべての膜の断面方向における内部応力分布を、In-Plane 回折法を用いて膜の断面方向（膜面に垂直な方向）の格子間隔の変化から求めた。

測定法の詳細については『2.4 断面内部応力測定』に示す。

歪の算出に使用した結晶面は、



無応力状態の格子定数は、

$$\text{Al}(a_0 = 0.4049\text{nm}), \text{Cu}(a_0 = 0.3615\text{nm}), \text{W}(a_0 = 0.3173\text{nm})$$

$$\text{Ti}(a_0 = 0.2950\text{nm}, c_0 = 0.4686\text{nm})$$

Young 率は Nye 1) の式より、

$$\text{立方晶} : \frac{1}{E} = s_{11} - 2(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44})(l_1^2 l_2^2 - l_2^2 l_3^2 - l_3^2 l_1^2)$$

$$\text{六方晶} : \frac{1}{E} = (1 - l_3^2)s_{11} + l_3^4 s_{33} + l_3^2(1 - l_3^2)(2s_{13} + s_{44})$$

$s_{11}, s_{12}, s_{13}, s_{33}, s_{44}$: 各物質の固有の定数

$$[l_1, l_2, l_3] = [h, k, l]$$

$$\text{Al}(s_{11}, s_{12}, s_{44}) = (0.0152, 0.00641, 0.0132)$$

$$\text{Cu}(s_{11}, s_{12}, s_{44}) = (0.0159, 0.00573, 0.0353)$$

$$\text{Ti}(s_{11}, s_{12}, s_{13}, s_{33}, s_{44}) = (0.00958, 0.00462, -0.00189, 0.00698, 0.0214)$$

$$\text{W}(s_{11}, s_{12}, s_{44}) = (0.00245, 0.00069, 0.00622)$$

よって、

$$\text{Al-E}[220] = 72.0\text{GPa}, \text{Cu-E}[220] = 65.6\text{GPa}$$

$$\text{Ti-E}[110] = 104.4\text{GPa}, \text{Cr-E}[211] = 407.4\text{GPa}$$

とした。ただし、ここでの無応力状態の格子定数 a_0 は Al, Ti についてはバルクの値を用いた。その理由として、Fig.3.2.1 に示すように、試料面に対して 45° 傾いた結晶面の間隔が無応力状態の面間隔と等しいという理論の基に、Fig.3.2.2 に示すように測定を行った。その結果、Ti 膜はほぼ単結晶となり、 $a - \sin^2$ 法の測定が不可能であり、膜厚が 100nm と非常に薄いため Al は $2/\lambda$ の高角側で大きな回折ピークが得られず、高い精度で a_0 を求められなかったからである。Cu, W については、誤差率 5 パーセント以内で $a - \sin^2$ 線図の回帰直線がひけたため、測定値を使用した。

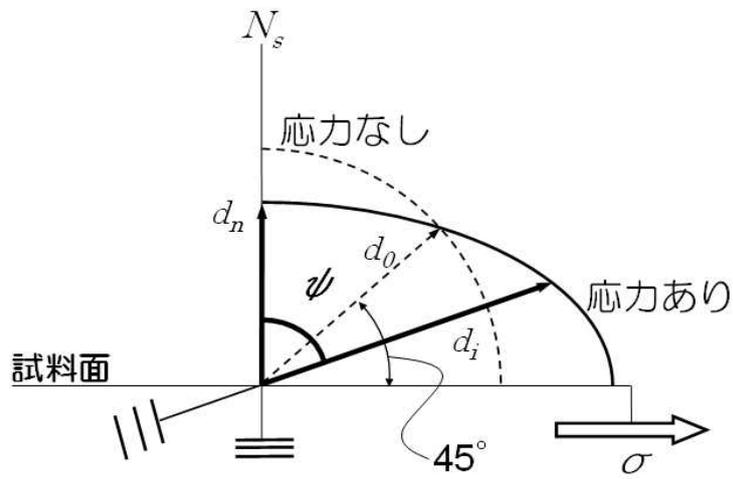


Fig.3.2.1 引っ張り応力下での面間隔 d のベクトル図

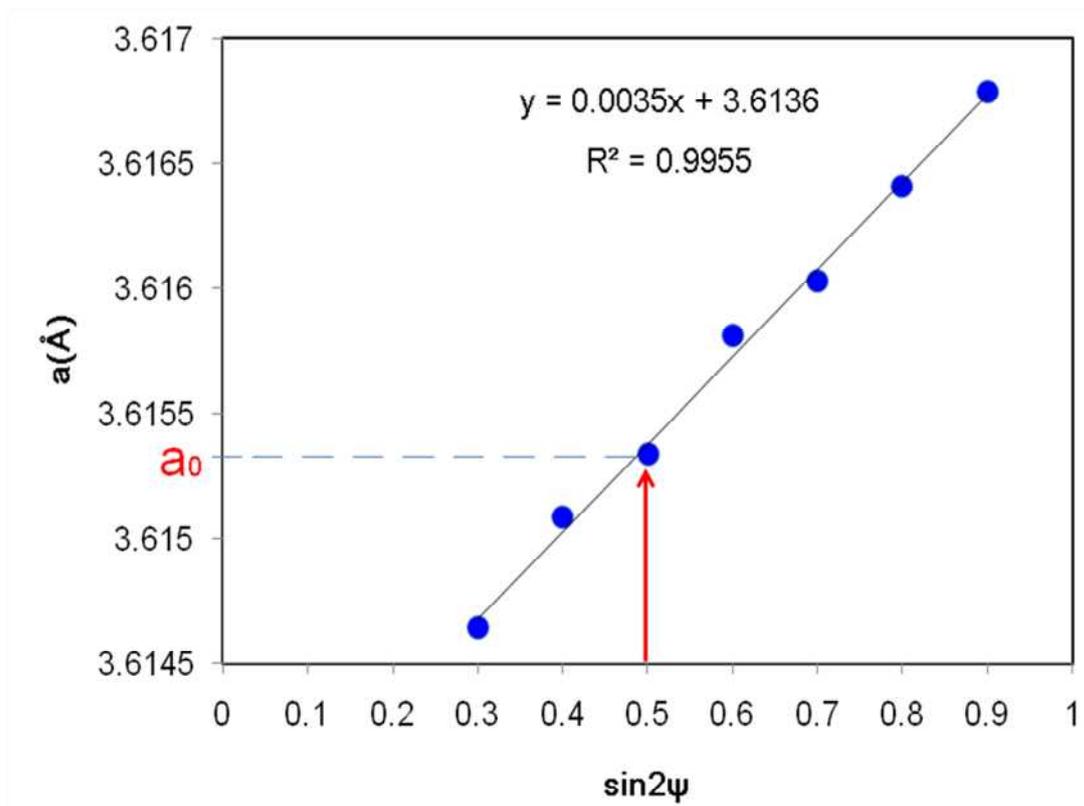


Fig.3.2.2 $a - \sin^2$ (Cu 膜)

3.2.1. Al, Ti, Al/Ti

Fig.3.2.1 に Al 膜, Ti 膜, Al/Ti 膜の断面応力分布と均一平面応力を示す。なお、グラフの応力は引っ張り応力が +、圧縮応力が - の値となる。

$$\sigma_{th} = \frac{E}{(1-\nu)} \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_1 - \alpha_2) dt$$

σ_{th} : 熱応力 E : ヤング率 ν : ポアソン比
 α_1, α_2 : 熱膨張係数 T_1, T_2 : 温度

代表的な材料の熱膨張係数 ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)

Si : 2.5	SiO ₂ : 0.6~0.9		
Al : 23	Cu : 17	Ti : 8.6	W : 0.5

単層 Al 膜(100nm)の断面内部応力分布及び後熱処理の結果を Fig.3.2.1.1 に示す。本試料には成膜後の状態で圧縮応力が存在しており、後に引張応力側に上昇していく結果が得られた。これは熱膨張差によって生じた熱応力によって上昇したものと考えられる。

また熱処理前後を通して 10MPa/100nm 程度の緩やかな分布勾配を持ち、基板と接していない自由端側で左肩下がりの応力分布を示した。

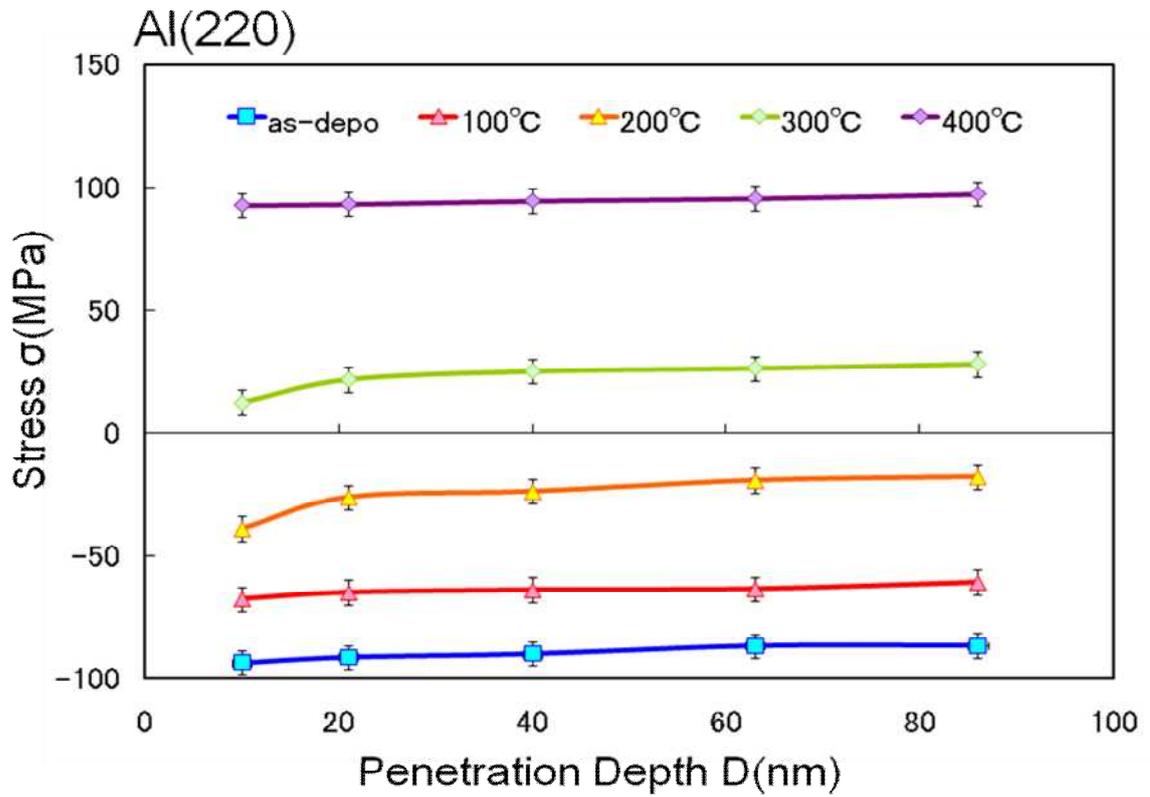
単層 Ti 膜(100nm)の断面内部応力分布及び後熱処理の結果を Fig.3.2.1.2 に示す。成膜時は圧縮応力が存在し熱膨張差によって生じる熱応力の上昇によってほぼ 0MPa の応力値まで上昇した。また断面応力分布では基板と接していない自由端で応力緩和の傾向が観られ、熱処理によって 50MPa/100nm 程度の急な応力勾配が 0MPa の応力まで上昇するとほぼ 0 の勾配となった。

Fig.3.2.1.3 と Fig.3.2.1.4 は Al/Ti 膜の Al 層, Ti 層の断面内部応力と温度変化を示す。

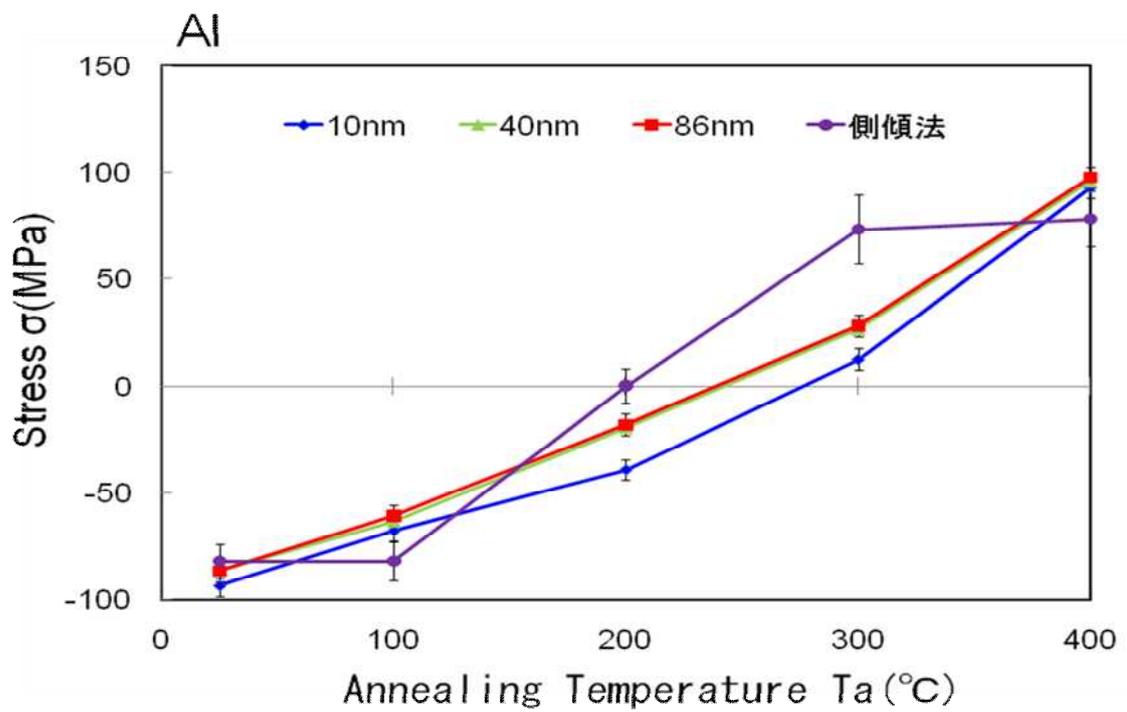
成膜時は二層膜とも圧縮応力を示し、Al 層では単層膜と同様の断面応力分布で、熱処理に伴い引張応力に上昇していき、断面応力分布も Al 単層膜と大きく変化は観られなかったが単層膜よりも応力値は大きく上昇した。

Ti 層では後熱処理 200 °C までは Ti 単層膜と比較して大きな変化は観られなかったが、300 °C 以降の熱処理に伴い Al 層の引張応力を緩和するように Ti 層の Al/Ti 界面付近で大きく圧縮応力が增大していく傾向が観られ、断面応力の勾配が反転した。原因として、Al 膜の引張応力上昇や高温域で塑性流動が影響しているものと考えられる。また、Ti は高温で他の金属と反応しやすい傾向があるので界面での結晶性を確認する必要がある。

以上の結果をまとめた断面応力分布のイメージ図を Fig.3.2.1.5 に示す。

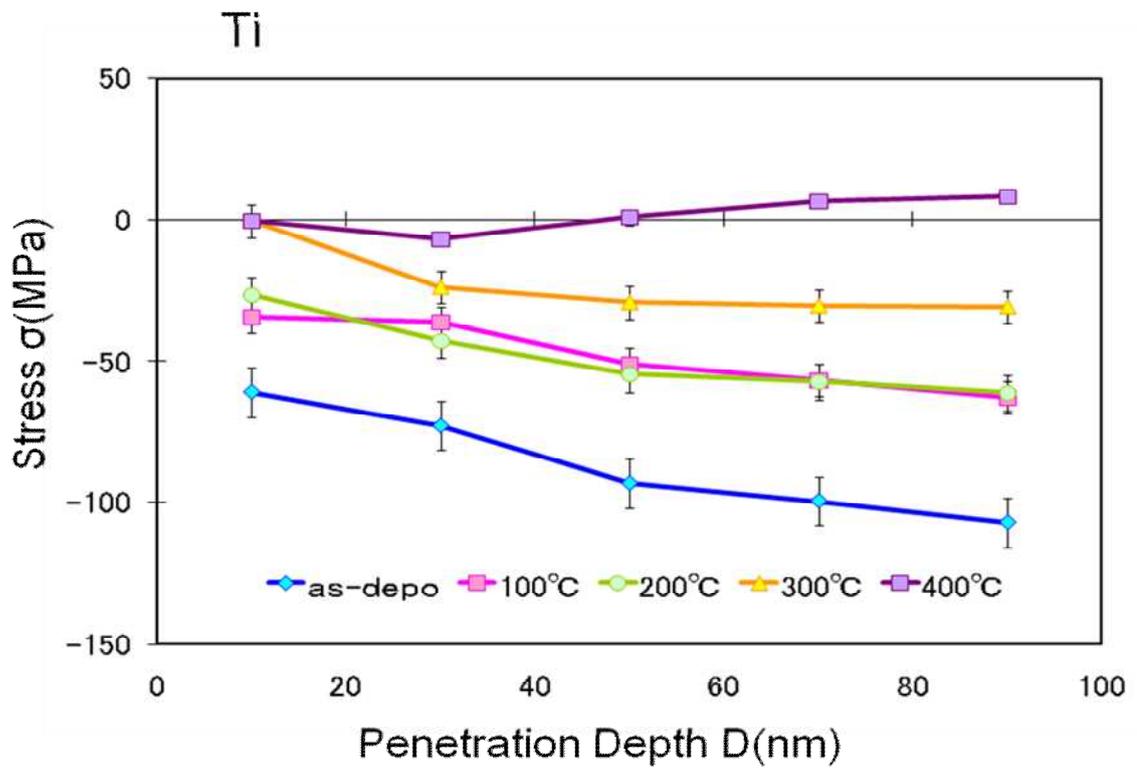


(a) 侵入深さと断面内部応力の関係

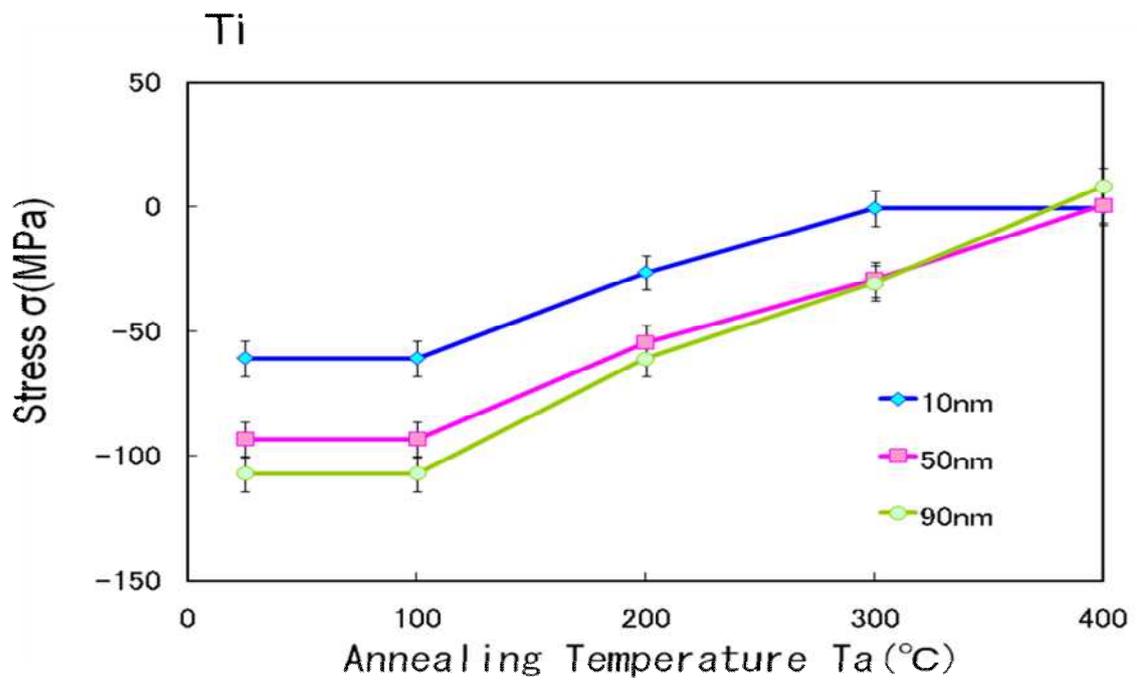


(b) 熱処理温度と応力の関係

Fig.3.2.1.1 Al 膜の Al(220) 断面応力分布の変化

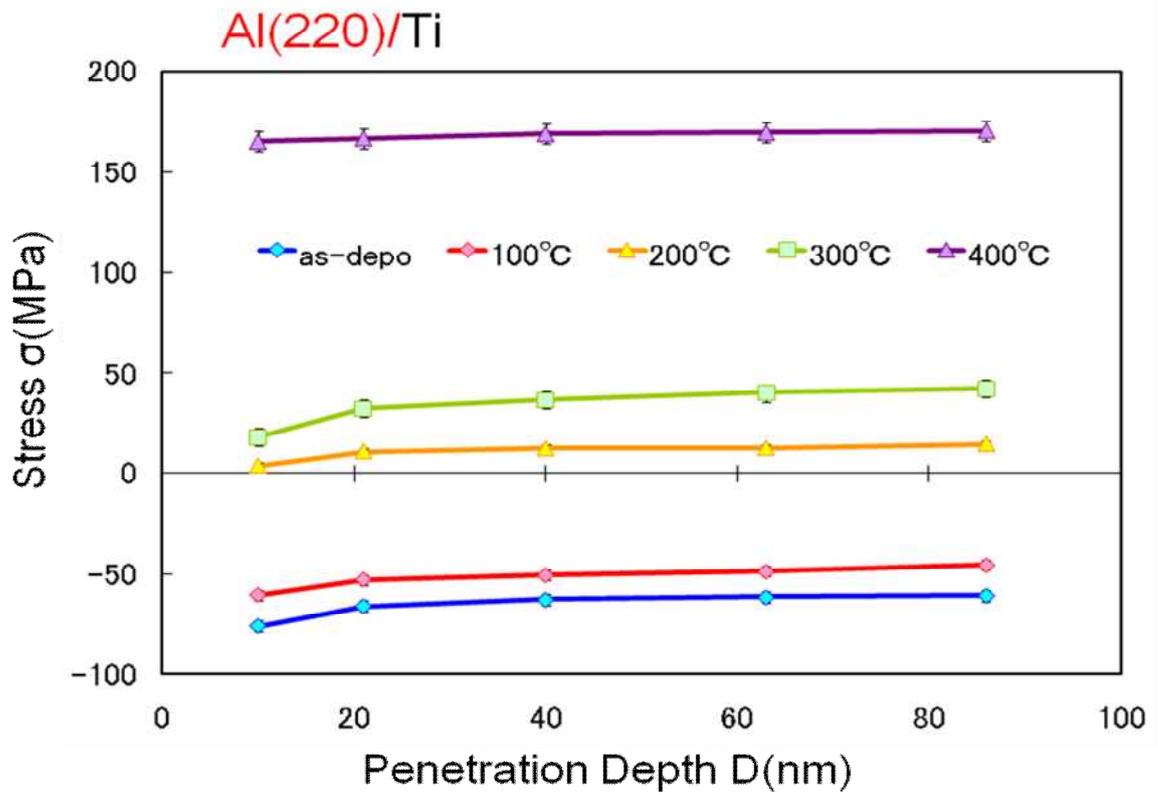


(a) 侵入深さと断面内部応力の関係

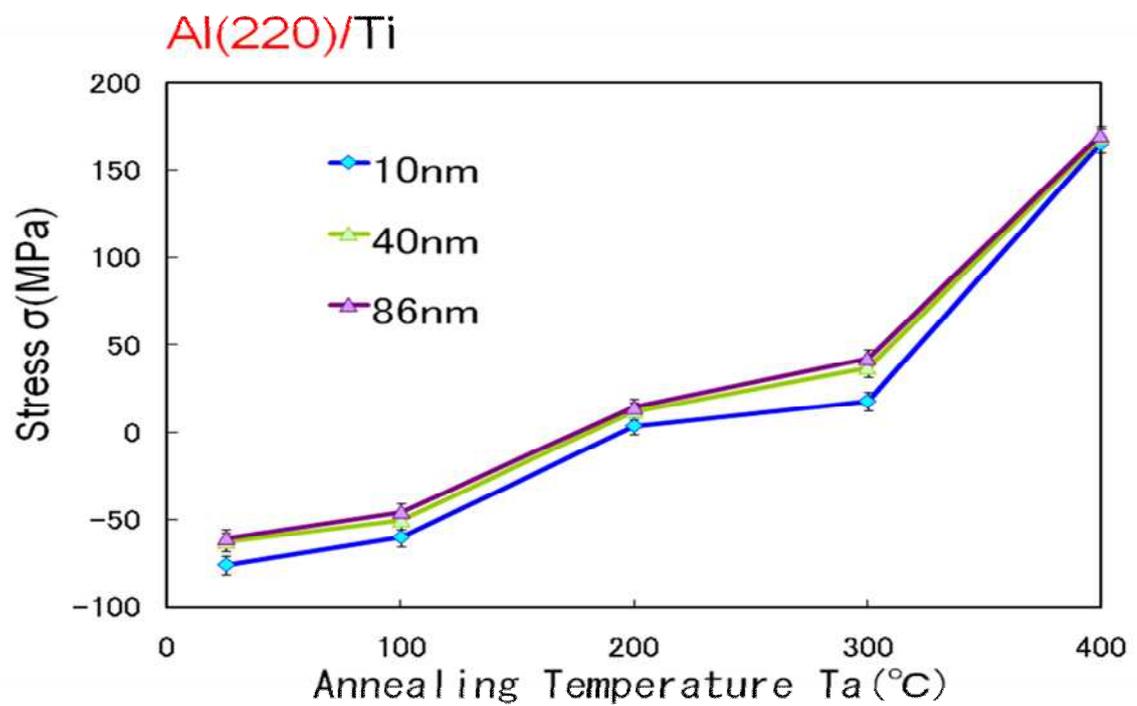


(b) 熱処理温度と応力の関係

Fig.3.2.1.2 Ti 膜の Ti(110)断面応力分布の変化



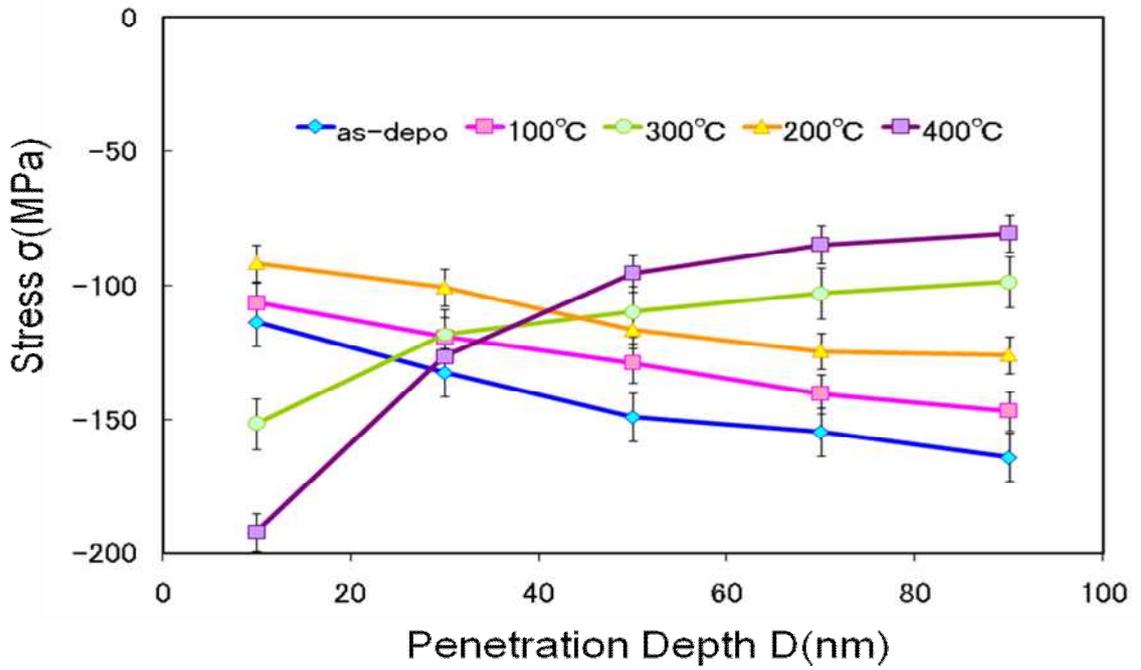
(a) 侵入深さと断面内部応力の関係



(b) 熱処理温度と応力の関係

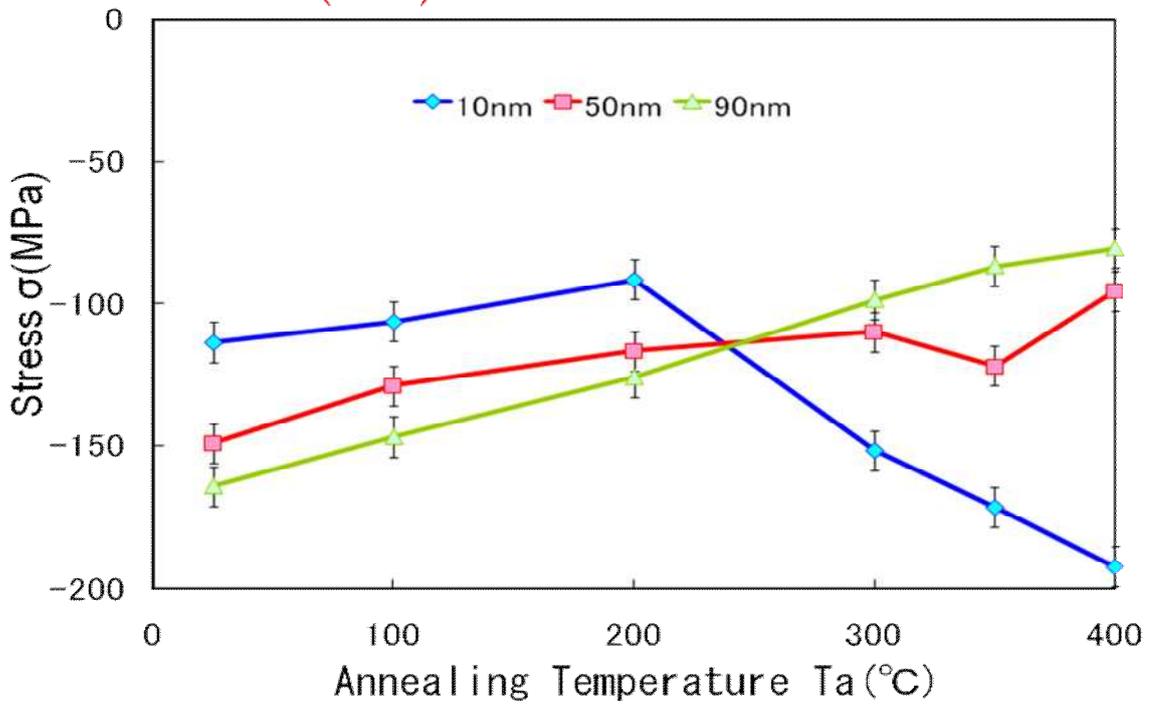
Fig.3.2.1.3 Al/Ti 膜の Al(220) 断面応力分布の変化

Al/Ti(110)



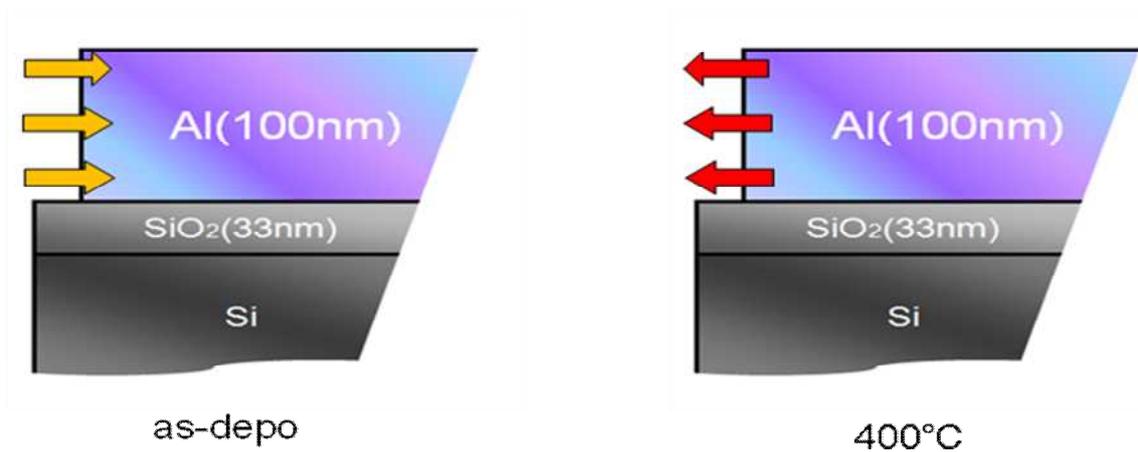
(a) 侵入深さと断面内部応力の関係

Al/Ti(110)

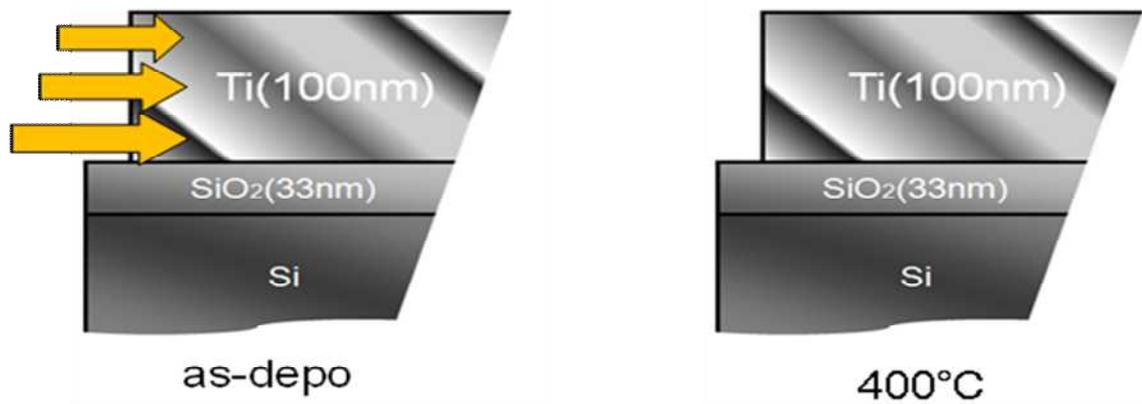


(b) 熱処理温度と応力の関係

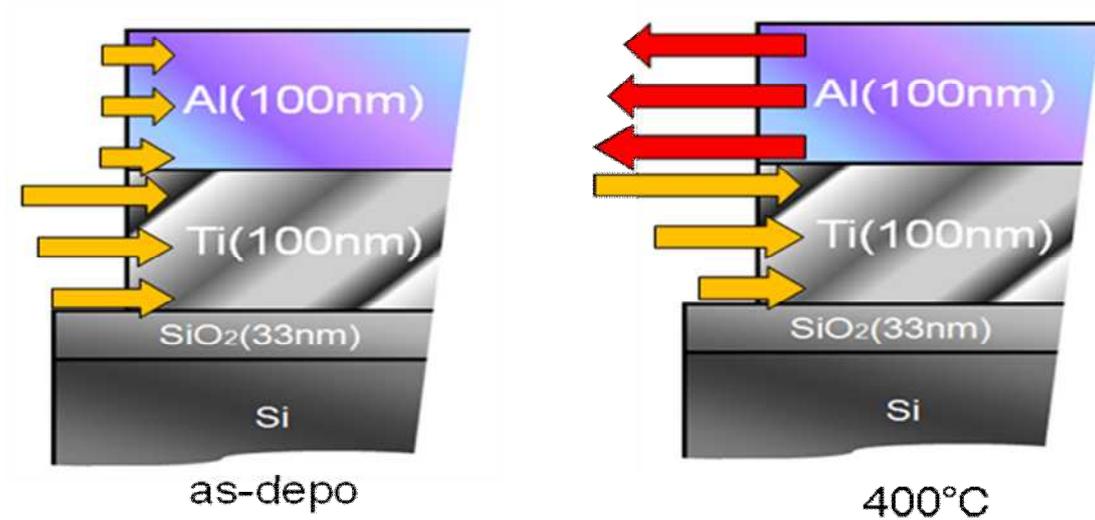
Fig3.2.1.4 Al/Ti 膜の Ti(110)断面応力分布の変化



(a) Al 膜の断面応力分布イメージ



(b) Ti 膜の断面応力分布イメージ



(c) Al/Ti 膜の断面応力分布イメージ

Fig.3.2.1.5 断面応力分布のイメージ

3.2.2. Cu , W , Cu/W , Al/W

Fig.3.2.2 に Cu , W , Cu/W , Al/W 膜の断面応力分布を示す。

単層 Cu 膜 (100nm) の断面内部応力分布及び後熱処理の結果を Fig.3.2.2.1 に示す。Cu 膜は 300 °C までの熱処理で内部応力が急激に引張り側で上昇し、その後 400 °C では応力がそれほど上昇していないことがわかる。これらの熱処理による応力変化は、300 °C までは主に弾性変形が支配的であり基板と膜との熱膨張差による熱応力によって上昇するがそれ以上の高温域では転移などの高温クリープによる塑性流動が影響し応力緩和が起こることが確認されている。また、断面分布は -15MPa/100nm の勾配ですべての温度で膜表面付近より基板面に向かって引張り応力は小さくなった。これは我々が以前膜厚 300nm の Cu 膜を測定した結果と逆の結果となった。膜厚に違いがあることから、膜表面の酸化、或いは界面や表面での他の因子も働いていることが考えられる。

単層 W 膜 (100nm) の断面内部応力分布及び後熱処理の結果を Fig.3.2.2.2 に示す。成膜時に非常に大きな圧縮応力が存在し基板との熱膨張差がほとんどないため熱処理による圧縮応力の変化が極めて小さい事が分かる。熱処理を通して 2000MPa/100nm 以上の非常に大きい分布勾配を保ち、基板と接していない自由端側で右肩上がりの応力分布を示した。

Cu/W 膜の Cu 層 , W 層の断面内部応力とその温度変化を Fig.3.2.2.3 と Fig.3.2.2.4 示す。

Cu 層は断面応力分布では単層膜と違い右肩上がりの 15MPa/100nm の分布勾配を示した。応力緩和も単層膜よりもより顕著に観られた。これらの変化は Al では観られなかったが下地の W 層が影響しているものと考えられる。

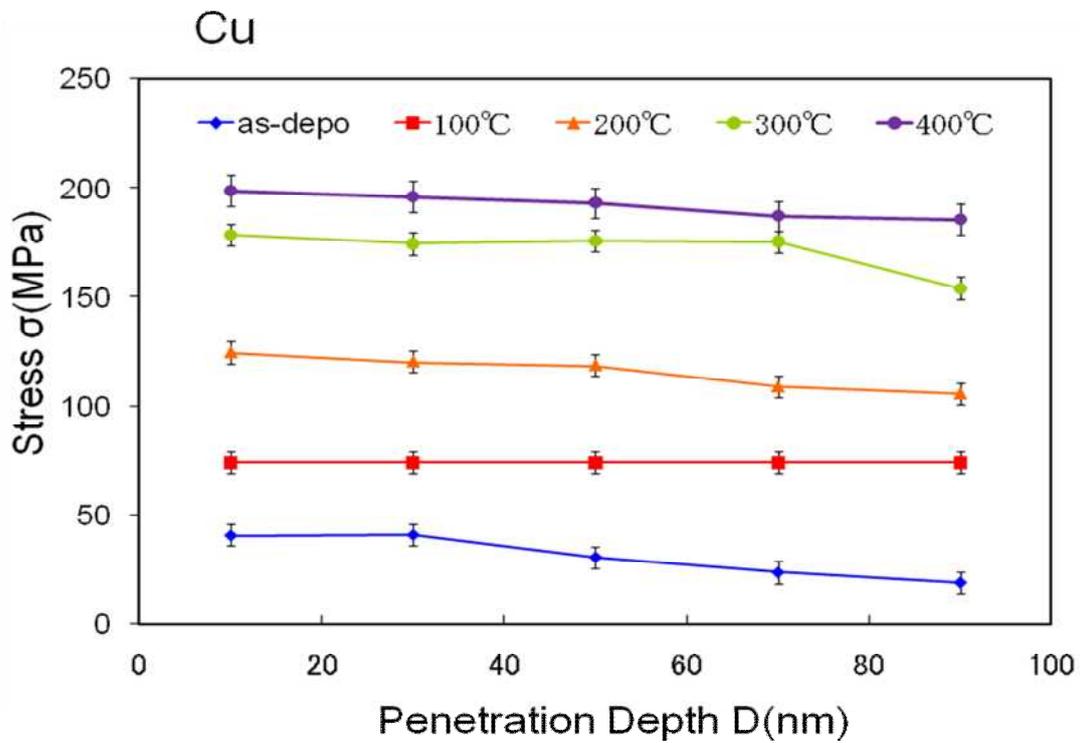
W 層は後熱処理 400 °C で圧縮応力が大きく緩和しているのが分かる。Al を堆積したものも 100 °C の後熱処理で圧縮応力が大きく緩和しているが、これは Cu の塑性流動が影響したものと考えられる。また Al/W 膜同様、断面応力分布は 2000MPa/100nm 以上から 1700MPa/100nm の分布勾配に変化した。

Al/W 膜の Al 層, W 層の断面内部応力と温度変化を Fig.3.2.2.6 と Fig.3.2.2.7 に示す。

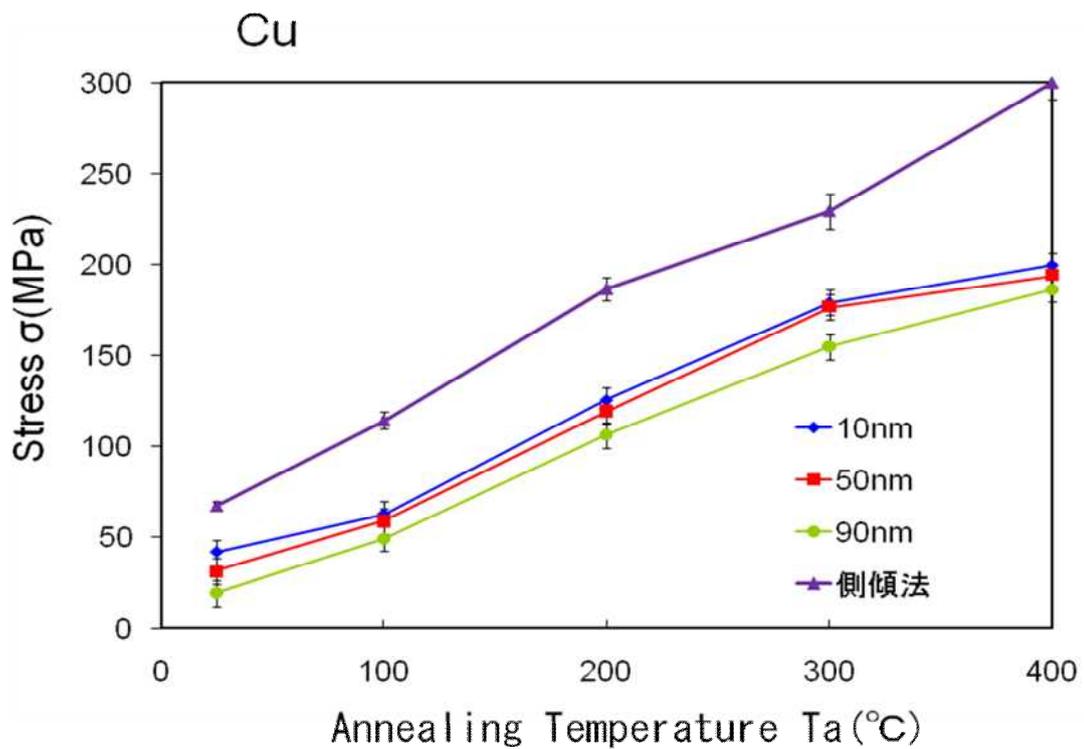
成膜時は二層膜とも圧縮応力を示し、Al 層, W 層ともに単層膜と同様の断面応力分布で、Al 層は熱処理に伴い引張応力に上昇していき、断面応力分布も Al 単層膜と大きく変化は観られなかったが単層膜よりも応力値は大きく上昇した。熱処理を通して 20MPa/100nm から 10MPa/100nm の分布勾配に変化した。

W 層は後熱処理 100 で圧縮応力値の緩和が観られ、W 層膜と比較して断面内部応力で熱処理を通して 2000MPa/100nm 以上から 1700MPa/100nm の分布勾配に変化した。また 100 の後熱処理で圧縮応力値が大きく緩和したが、200 以降の後熱処理ではゆるやかな緩和は確認できる。

以上の結果をまとめた断面応力分布のイメージ図を Fig.3.2.1.5 と Fig.3.2.1.8 に示す。

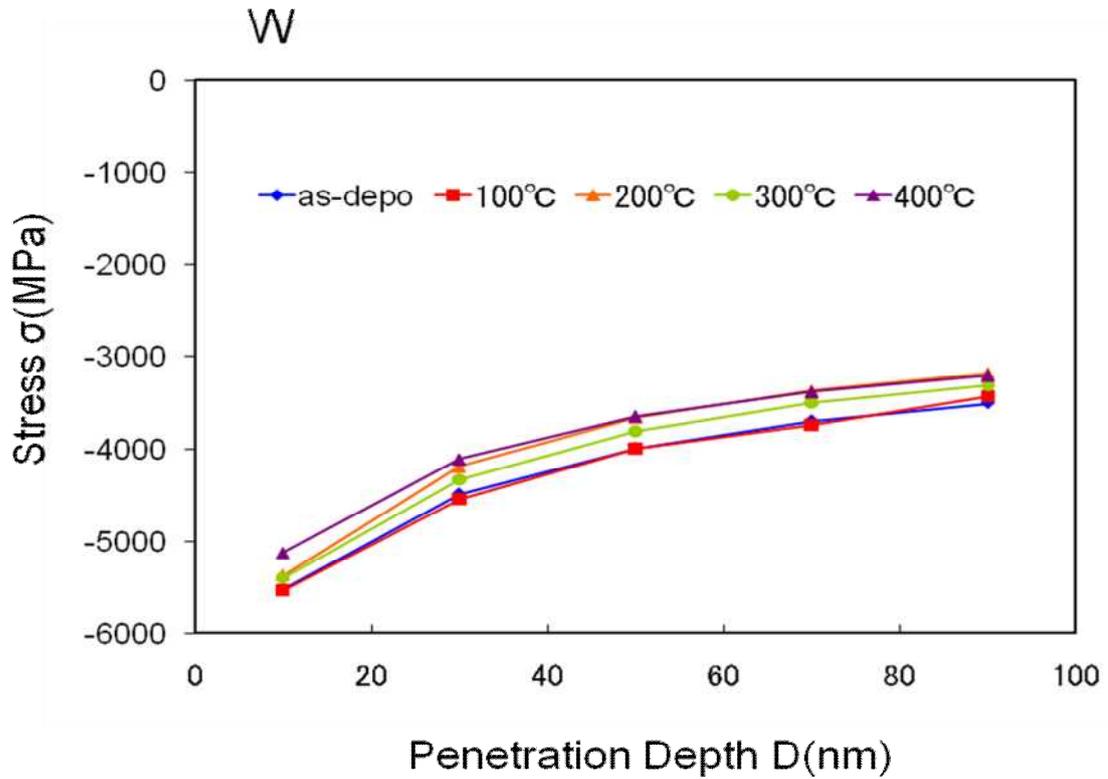


(a) 侵入深さと断面内部応力の関係

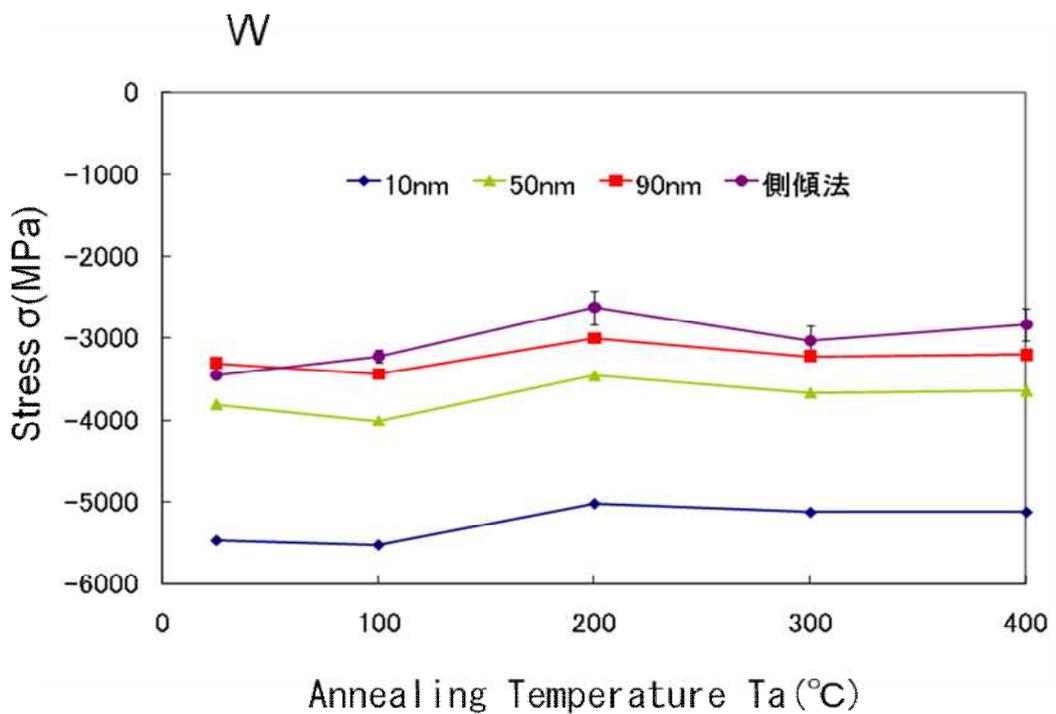


(b) 熱処理温度と応力の関係

Fig3.2.2.1 Cu膜のCu(200)断面応力分布の変化

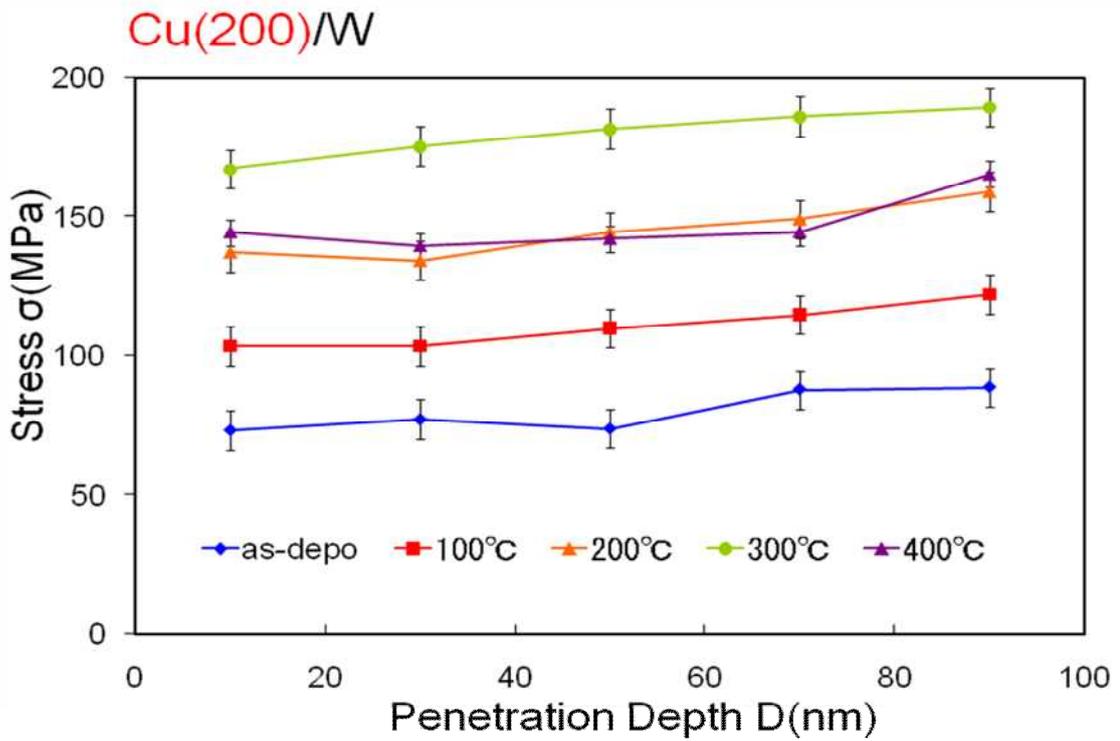


(a) 侵入深さと断面内部応力の関係

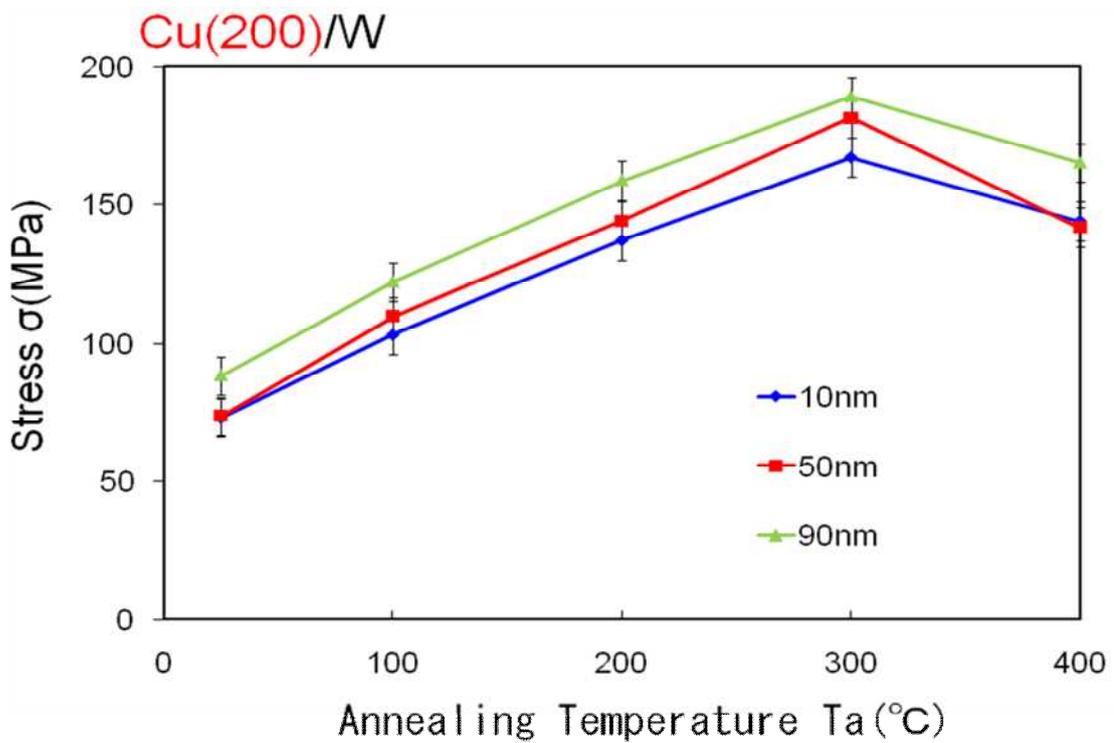


(b) 熱処理温度と応力の関係

Fig3.2.2.2 W膜の(200)断面応力分布の変化

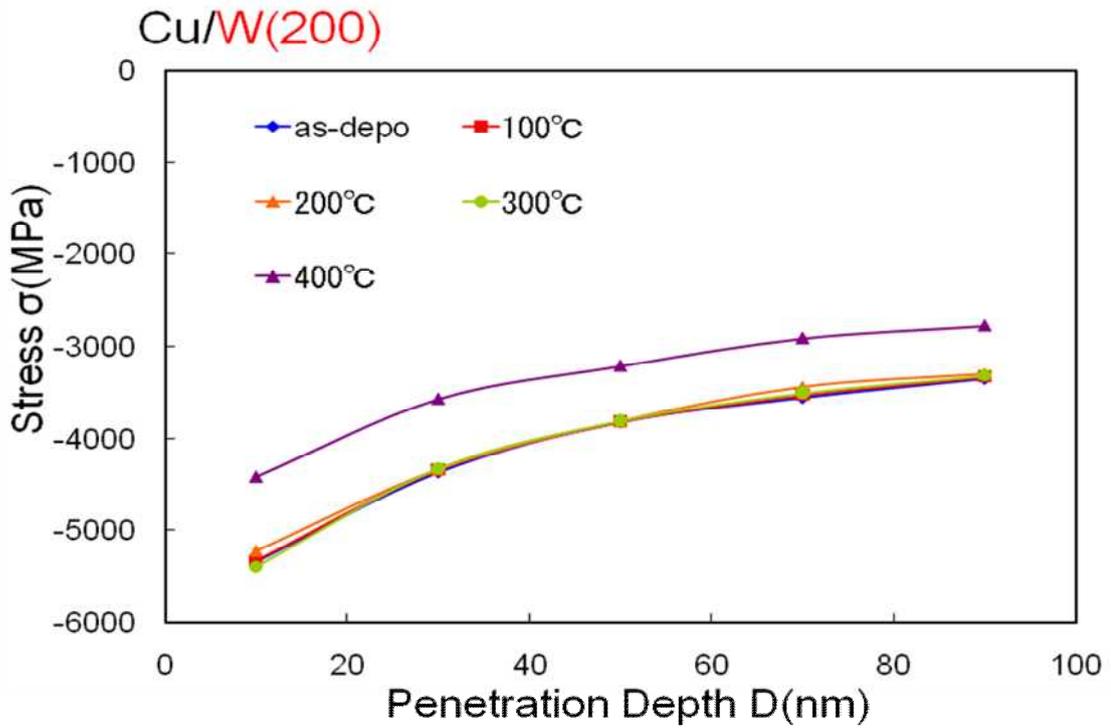


(a) 熱処理温度と応力の関係

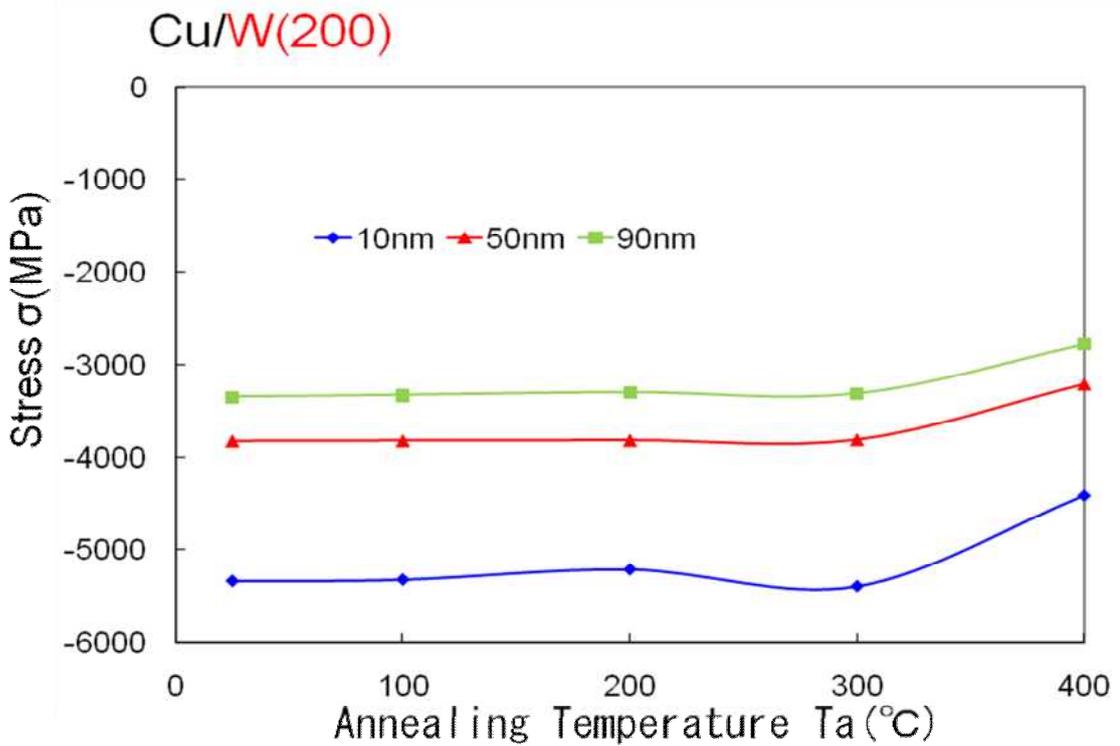


(b) 熱処理温度と応力の関係

Fig3.2.2.3 Cu/W 膜の Cu(200) の応力分布の変化

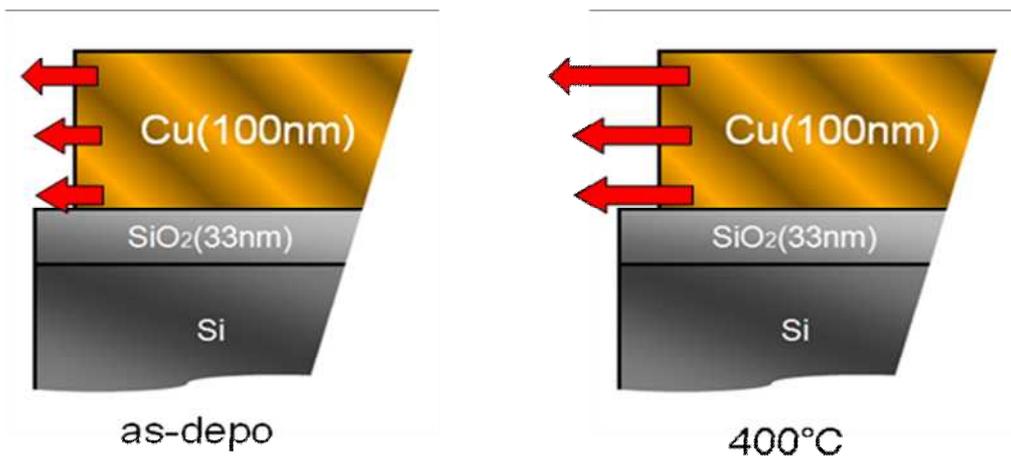


(a) 侵入深さと応力の関係

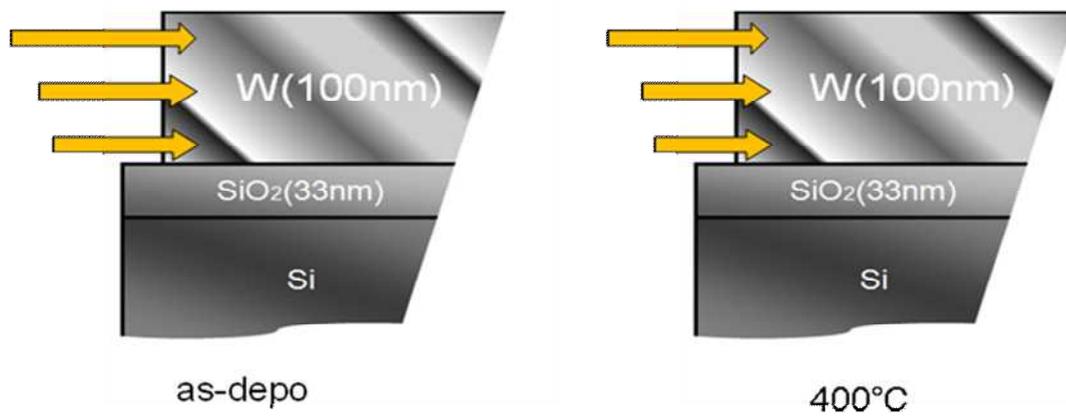


(b) 熱処理温度と応力の関係

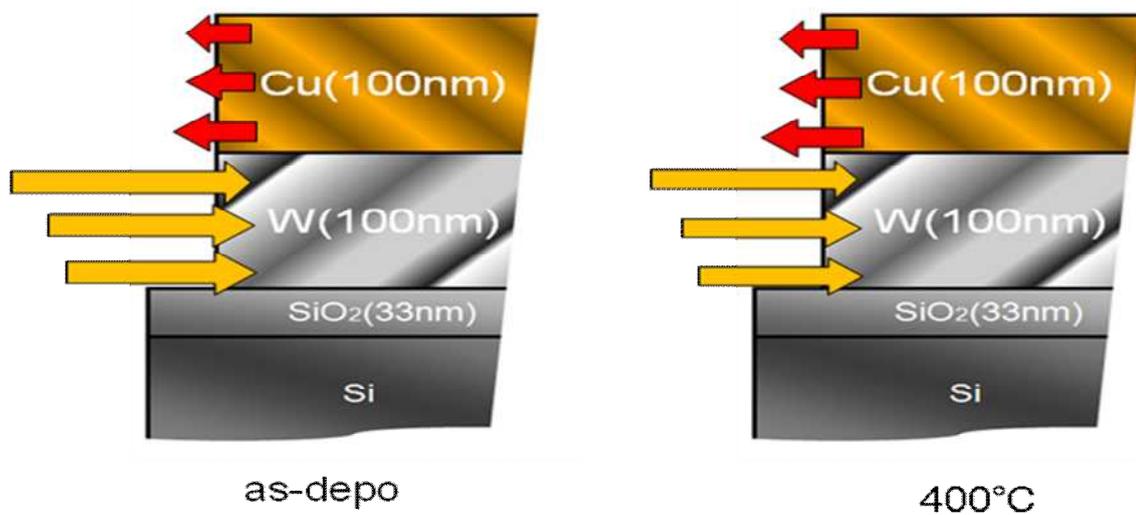
Fig.3.2.2.4 Al/W 膜の W(200) 断面応力分布の変化



(a) Cu 膜の断面応力分布イメージ



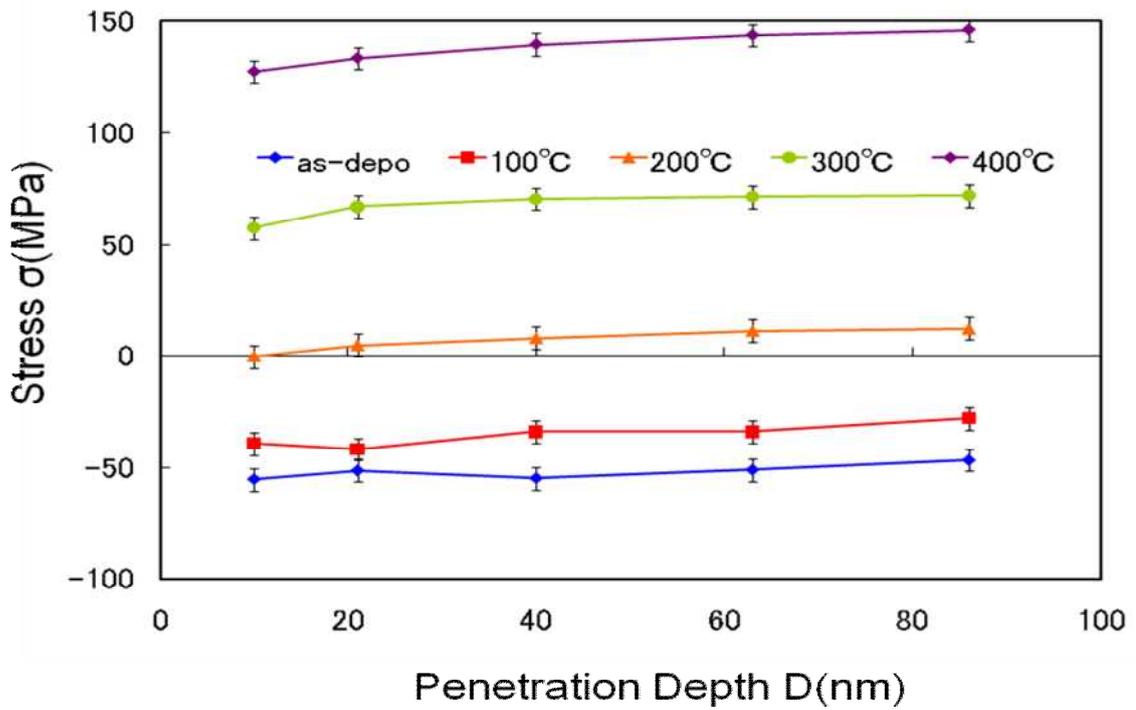
(b) W 膜の断面応力分布イメージ



(c) Cu/W 膜の断面応力分布イメージ

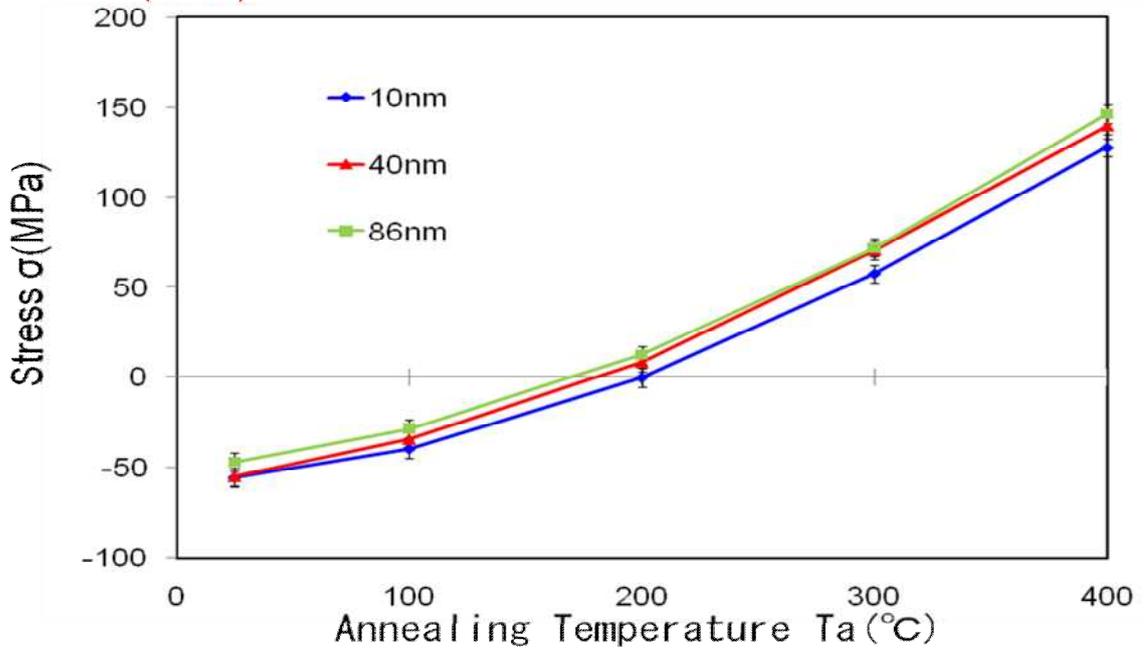
Fig. 3.2.2.5 断面応力分布のイメージ

Al(220)/W



(a) 侵入深さと断面内部応力の関係

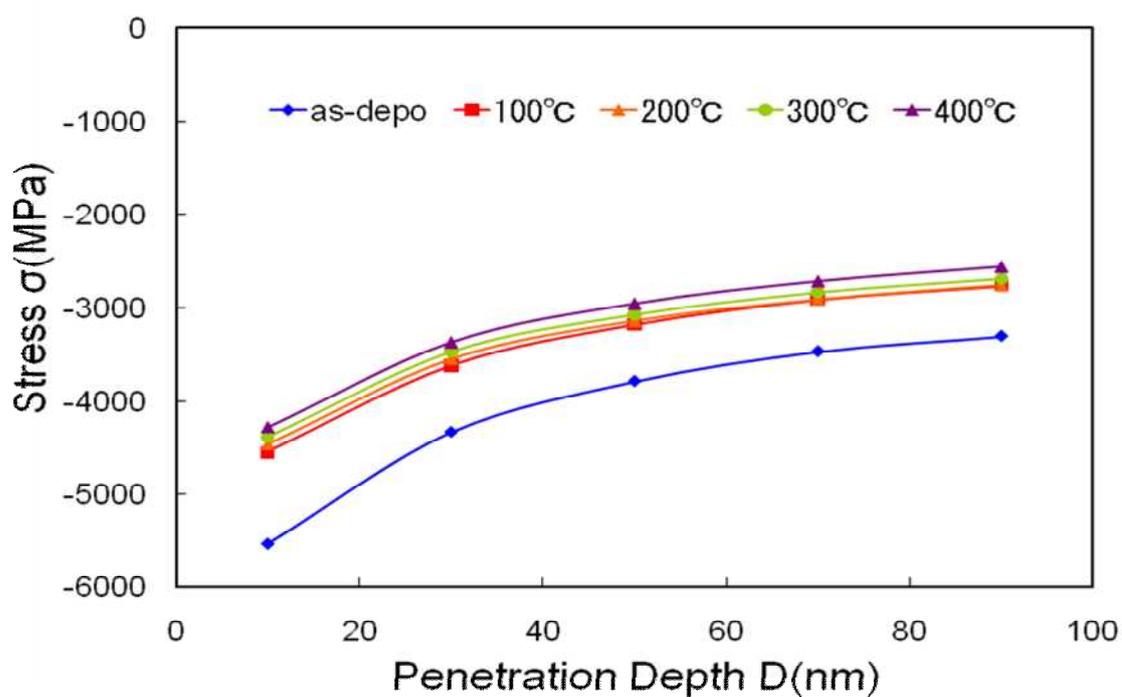
Al(220)/W



(b) 熱処理温度と応力の関係

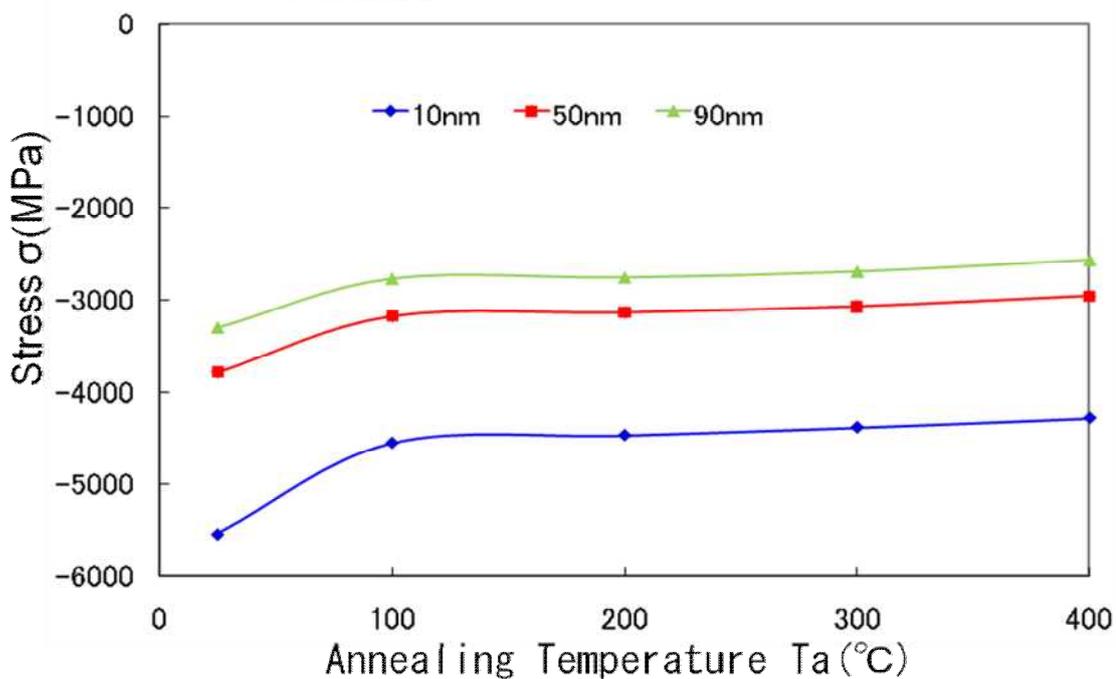
Fig3.2.2.6 Al/W 膜の Al(220) 断面応力分布の変化

Al/W(200)



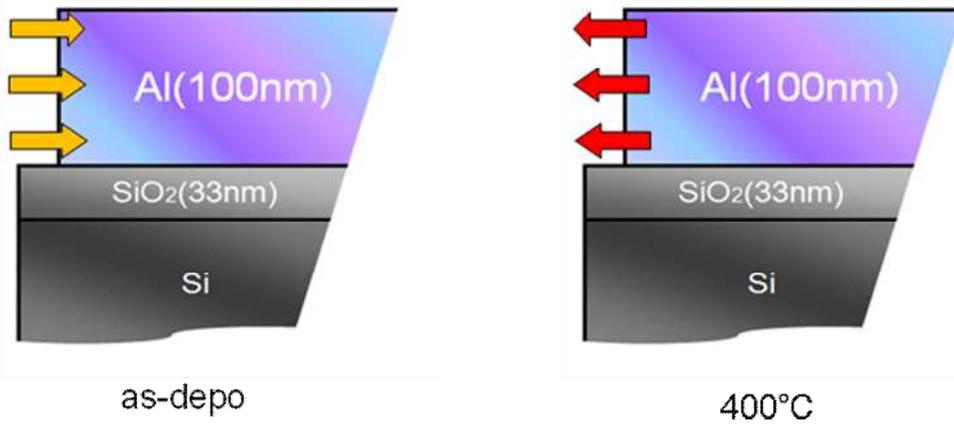
(a) 侵入深さと断面内部応力の関係

Al/W(200)

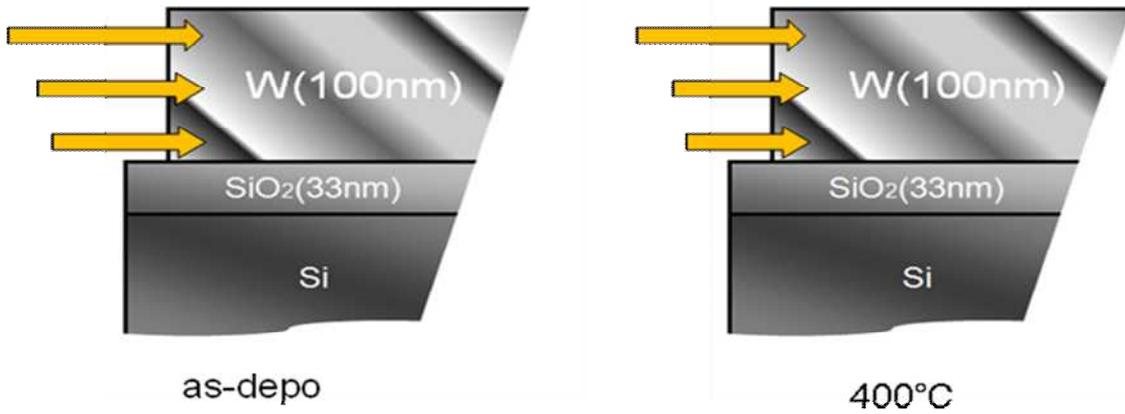


(b) 熱処理温度と応力の関係

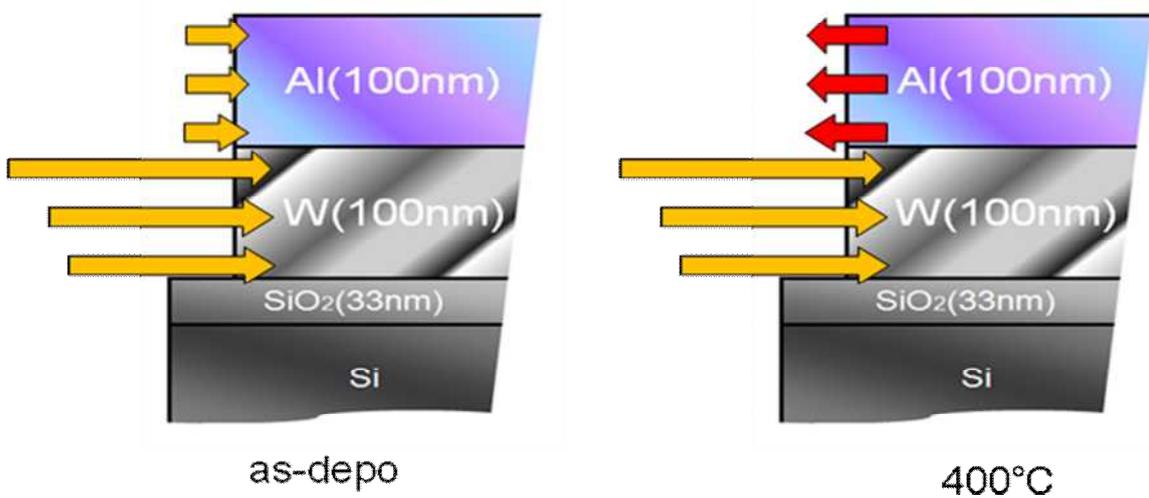
Fig3.2.2.7 Al/W膜のW(200)断面応力分布の変化



(a) Al 膜の断面応力分布イメージ



(b) W 膜の断面応力分布イメージ



(c) Al/W 膜の断面応力分布イメージ

Fig. 3.2.2.8 断面応力分布のイメージ

3.2.3. Al/Cu/W

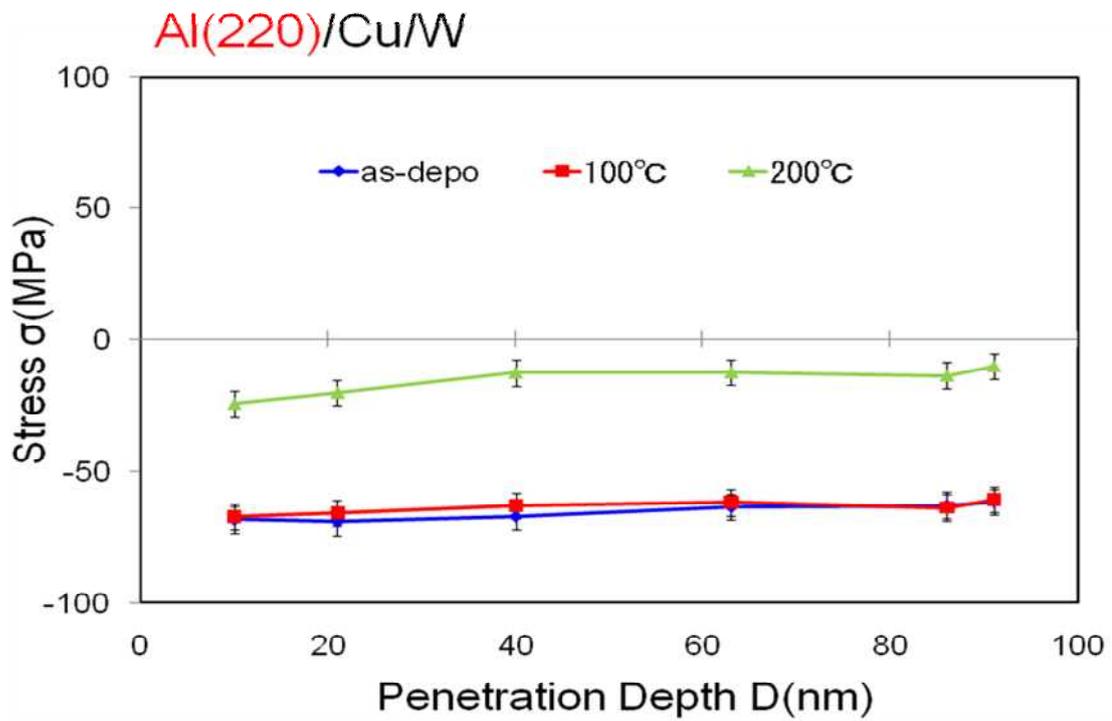
Al/Cu/W 膜の Al 層, Cu 層, W 層の断面内部応力とその温度変化を Fig. 3.2.3.1 から Fig. 3.2.3.3 示す。また、今回は 300 の後熱処理で Al/Cu の合金化が進み測定が困難になったので 200 の後熱処理までを示す。

Al 層は単層膜と比較して大きな変化は観られなかった。応力分布も単層膜同様 5MPa/100nm から 10MPa/100nm の右肩上がりの分布勾配に変化した。

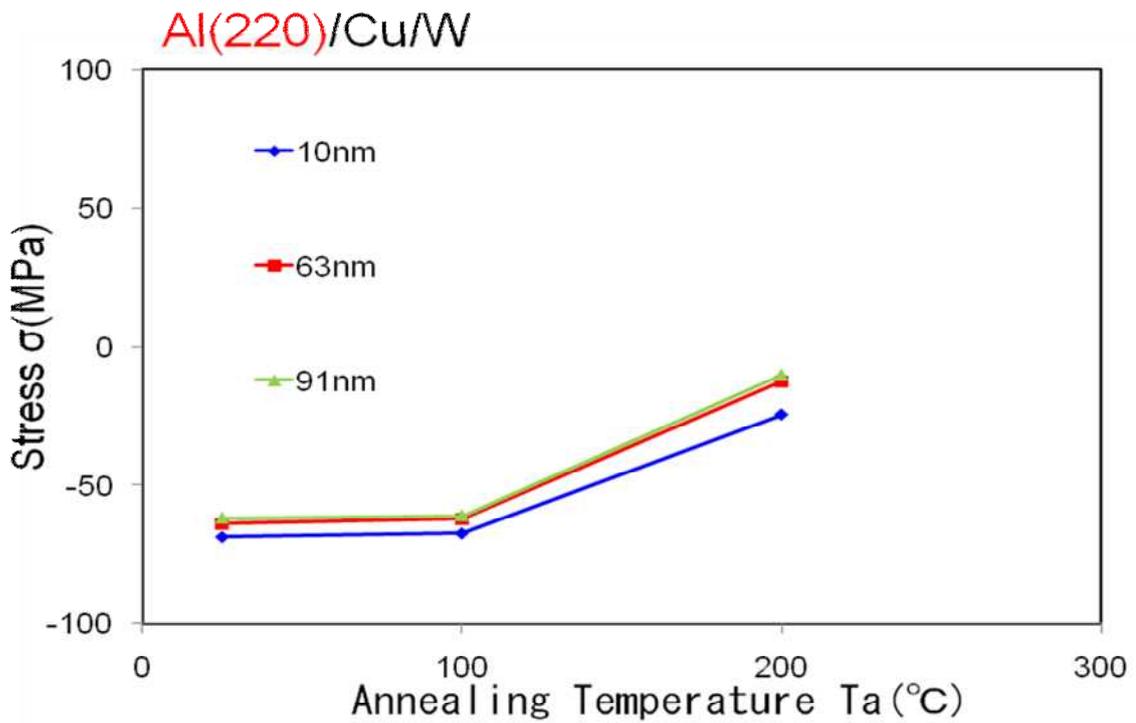
Cu 層は断面応力分布では単層膜と違い Cu/W 膜同様右肩上がりの 10MPa/100nm から 20MPa/100nm の分布勾配傾向に変化し、200 の後熱処理で 350MPa 程度の引張り応力に大きく上昇した。

W 層では単層膜と比較して、断面応力分布では変化が見られないが熱処理 200 で応力値が大きく上昇しているのが分かる。これは Cu の熱応力の急激な上昇によって影響したものと考えられる。また 200 の後熱処理で断面応力分布は 2000MPa/100nm 以上から 1700MPa/100nm の分布勾配に変化した。

以上の結果をまとめた断面応力分布のイメージ図を Fig.3.2.3.4 に示す。

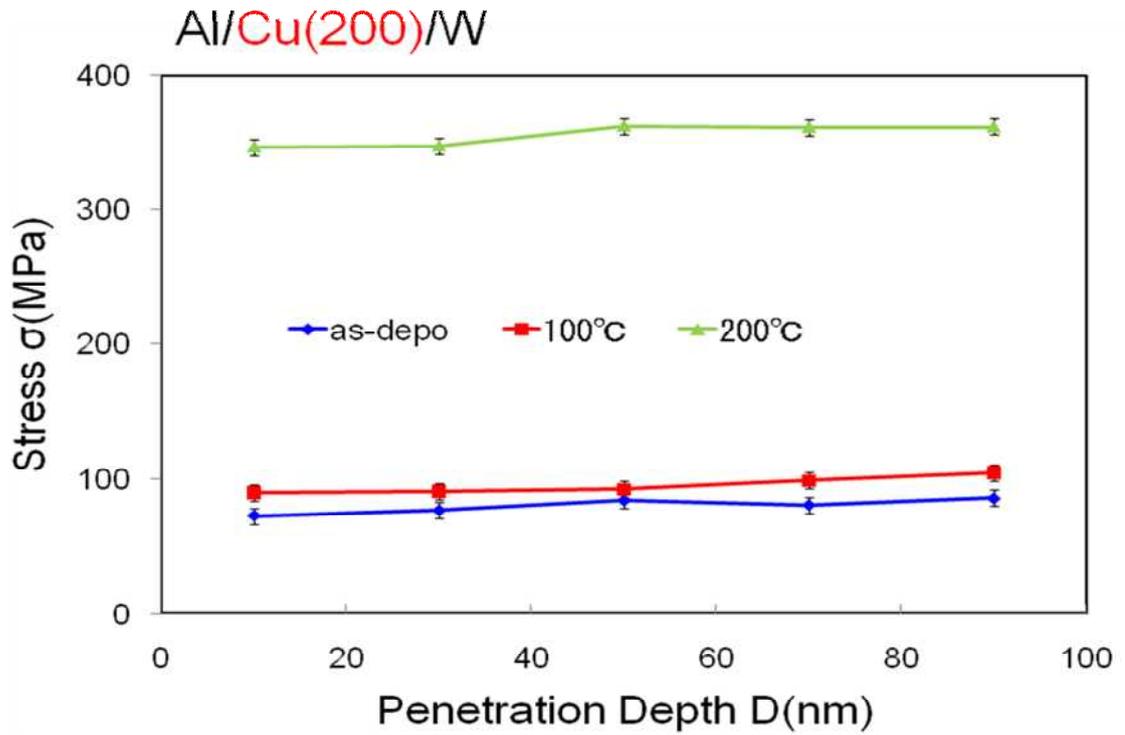


(a) 侵入深さと断面内部応力の関係

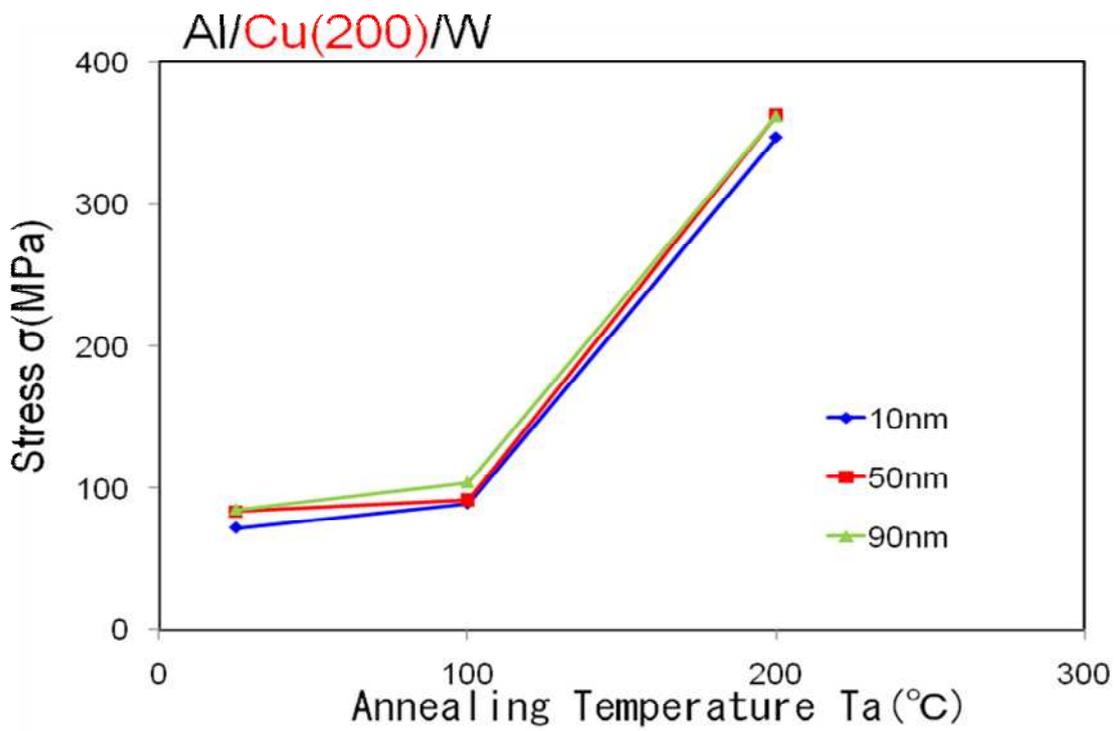


(b) 熱処理温度と応力の関係

Fig3.2.3.1 Al/Cu/W 膜の Al(220) 断面応力分布の変化

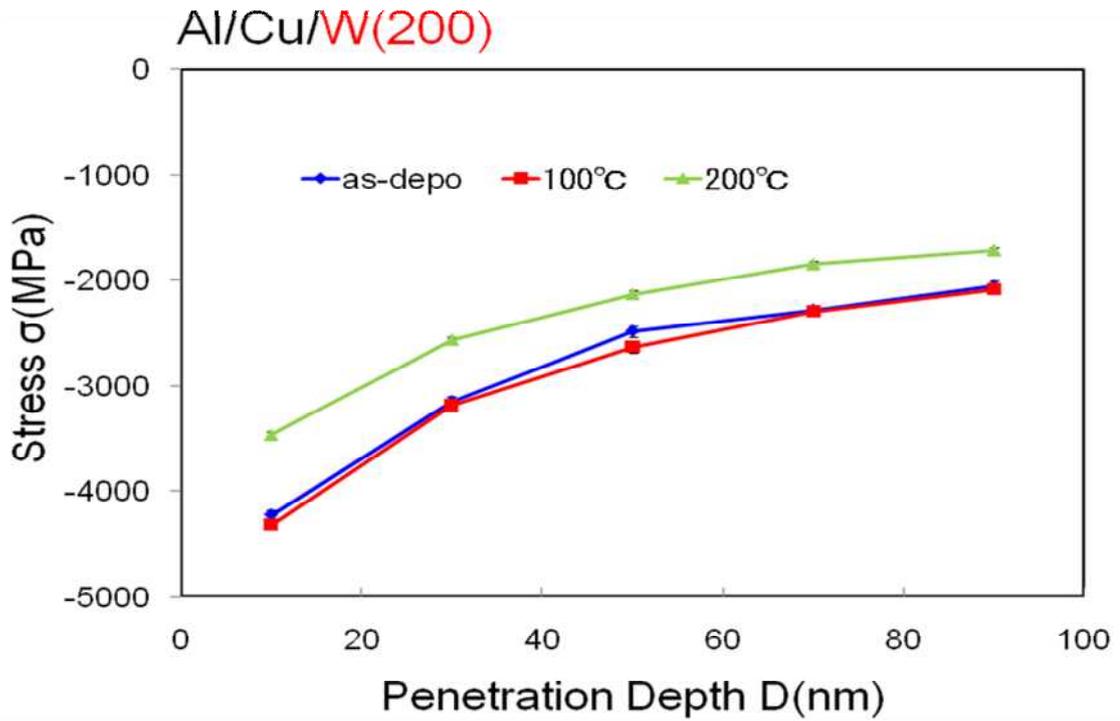


(a) 侵入深さと断面内部応力の関係

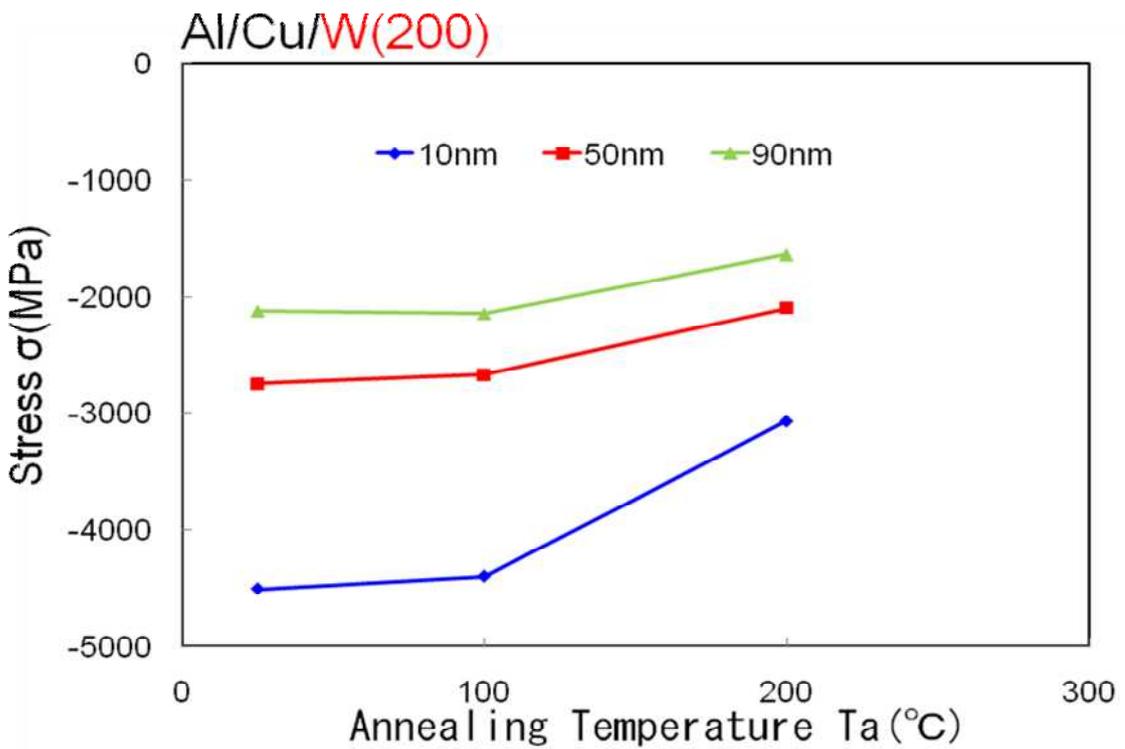


(b) 熱処理温度と応力の関係

Fig3.2.3.2 Al/Cu/W 膜の Cu(200) 断面応力分布の変化



(a) 侵入深さと断面内部応力の関係



(b) 熱処理温度と応力の関係

Fig3.2.3.3 Al/Cu/W 膜の W(200) 断面応力分布の変化

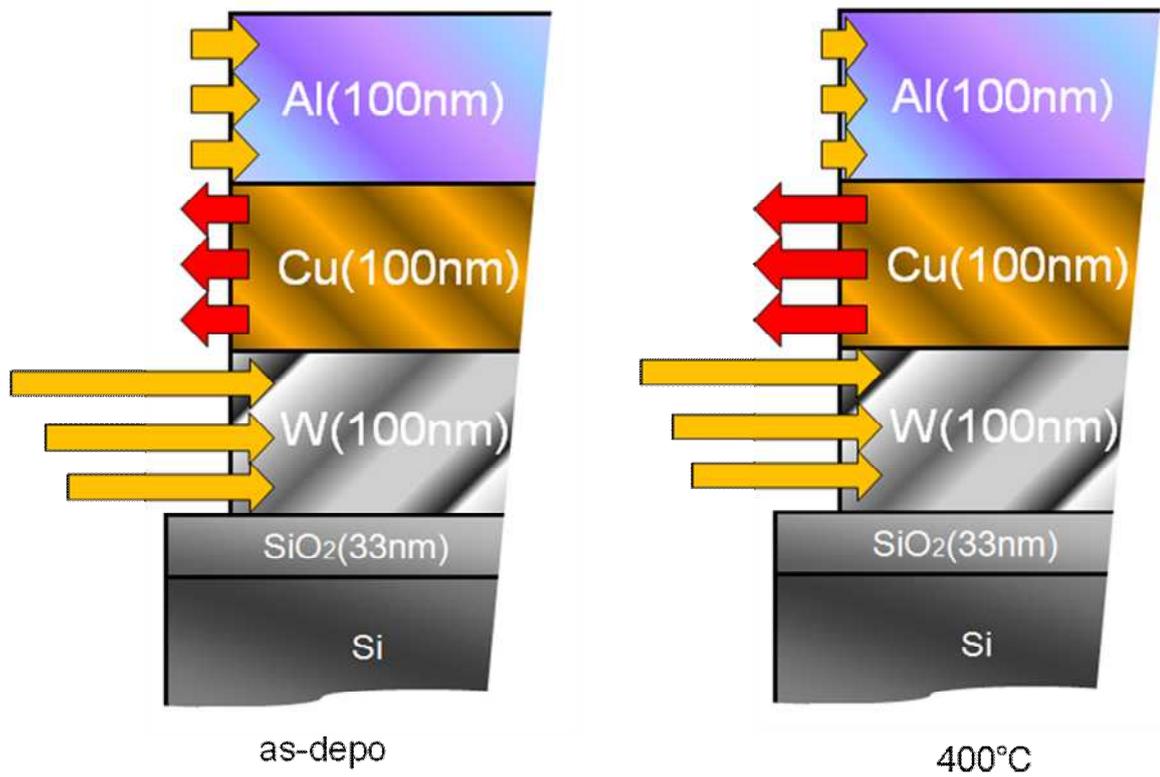


Fig. 3.2.2.8 Al/Cu/W 膜の断面応力分布のイメージ

4 . 結言

以上の結果をまとめると、結晶構造は Cu 膜, Al 膜は FCC 構造で(111)に強く配向した集合組織を示し、Cr 膜は BCC 構造で(110)に配向し、Ti 膜は HCP 構造で(002)に非常に強く配向していた。断面(膜面に垂直な)方向の結晶構造は, Al(111), Cu(111), Ti(100), W(110)が最も大きなピークとして現れた。

これら単層膜を組み合わせた多層膜では膜面方向はそれぞれのピークが見られ、断面方向では入射角度を変化させることにより見られる結晶面も変化した。3層膜では熱処理により結晶構造が大きく変化したので応力測定が不可能となった。

断面応力分布は、単層膜では熱応力による上昇が見られ、Cu は 300 以降の熱処理で応力緩和が見られ、下地に W を蓄積させると応力緩和がより大きくなった。Al は単層膜では 400 まで引っ張りで上昇を続けるが、下地に Ti や W を堆積させても応力値が単層膜より上昇するが断面分布に変化はみられなかった。W は熱処理で圧縮応力の緩和が見られ、Al を堆積しても大きな変化はみられなかったが、Cu を堆積させたものは 400 の熱処理で大きな圧縮応力の緩和が観られた。Ti は単層膜と Al を堆積したもので 300 の熱処理から応力分布が逆になり Al/Ti 膜の Al との界面付近では Ti 層の圧縮応力が Al 層の引張り応力を緩和するように増大した。

多層膜断面の内部応力分布を厳密に測定するという目的は 3 層膜を除き達成できたが、表面付近の酸化や下地の影響であると考えられる界面付近での応力値や断面分布の詳細な原因については不明な点も多く、今回の測定値と他の応力測定法や有限要素法などによるシミュレーションの結果などを比較し、信頼性を高くする必要がある。

参考文献

- 1) J.F.Nye:Physical Properties of Crystals, Oxford University Press, pp131-149,2001.
- 2) W.A.Brantley:J.Appl.Phys,Vol.44,pp534-535,1989.
- 3) J.A.Thorntin and D.W.Hoffman : Thin Solid Films,Vol.171,pp5-31, 1989.
- 4) 早稻田嘉夫,松原英一郎:X線構造解析,内田老鶴圃,1998.
- 5) 吉田貞文: 薄膜の本,日刊工業新聞社(2002)
- 6) X線ハンドブック,理学電気株式会社
- 7) R.W.Vook and F.Witt : J. Appl. Phys, Vol.36, pp2169 -2171, 1965
- 8) M.F.Doerner and S.Brennan : J. Appl. Phys, Vol.63, pp126 -131, 1988
- 9) L.G.Parratt : Phys. Rev, Vol.95, pp359-370, 1954
- 10) S.K.Sinha,E.B.Sirota,S.Garoff,and H.B.Stanley:Phys.Rev.B,Vol.38, pp2297-2311, 1988
- 11) 田中啓介,鈴木健二,秋庭義明:残留応力のX線評価 基礎と応用 ,養賢堂,2006 .

謝辞

3年を通じてご指導頂いた高山教授、本研究として適切な助言を頂いた先輩方々、3年間最も楽しい時間を過ごした研究室の一同に感謝します。

研究室での日々は生涯忘れることのできない大変貴重な経験でした。3年間本当にありがとうございました。