

Cu 薄膜の真性応力におよぼす基板の 表面エネルギーの影響

武蔵工大 ○秋田貢一
金沢工大 草野英二

武蔵工大 [院] 熊谷正芳
武蔵工大 大谷眞一

1 緒 言

薄膜の残留応力には、基板と薄膜との熱膨張係数差によって発生する熱応力 (Thermal stress) と、その他の原因による真性応力 (または真応力, Intrinsic stress) がある。多くの場合、真性応力のほうが熱応力よりも大きくなるため真性応力発生メカニズムを明らかにすることは重要である。

真性応力は、Volmer-Weber (VW) 成長する膜の成膜初期段階 (膜厚 10nm 程度) において、核成長した微結晶が合体する際に発生すると言われており、種々のモデルが提案されている。FreundらはJohanson-Kendall-Robertsの理論 (JKR理論) を応用することにより、残留応力実測値に近い応力値が得られるモデルを提案している (J. Appl. Phys. 89, 4866, 2001)。しかし、これまでの理論では基板の条件が考慮されておらず、また、膜厚が残留応力に及ぼす影響は明らかになっていない。

本研究では、スパッタによって成膜した Cu 薄膜の残留応力におよぼす、基板材質と膜厚の影響を検討した。試験片は Si 基板上に Cu を成膜したものと、Si よりも表面エネルギーが二桁小さい Poly-tetra-fluoro-ethylene (PTFE) を Si 上に成膜し、その上に Cu を成膜したものとを準備した。これにより基板の表面エネルギーが残留応力に及ぼす影響を検討した。

2 実 験

2・1 試験片 実験には (i) Si 基板上に Cu 膜を成膜したもの (以下, Cu/Si), (ii) Si 基板上に中間層として PTFE 膜を 0.5 μ m 成膜し、その上に Cu 膜を成膜したものと (以下, Cu/PTFE/Si) の 2 種類の試験片を用いた。Cu 薄膜の膜厚は 0.2 μ m から 3 μ m の数種類とした。Cu 膜は直流スパッタリング, PTFE 薄膜は高周波スパッタリングにより成膜した。基板温度は室温とした。なお試験片略称の Cu の後の数字は Cu 層の膜厚を表している。例えば Cu3/Si は Cu 層の膜厚が 3 μ m であることを表している。

2・2 実験方法 残留応力および細束 X 線回折像の測定は放射光施設 Photon Factory (PF) においてシンクロトロン放射光を用いて行った。測定には Cu 311 回折を用い、回折角を 154 deg, 波長を 0.2124 nm とした。残留応力は平面応力状態を仮定し、 $\sin^2\psi$ 法により Cu 層の面内方向の値を算出した。細束 X 線回折像はコリメータ径を 0.2 mm, イメージングプレート-試料間距離を 82 mm とし撮影した。試験片断面観察には透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。

3 実験結果

3・1 結晶粒径 Fig. 1 に Cu 層の膜厚が 3 μ m のときの細束 X 線回折像を示す。Cu/Si では回折環が斑点状であ

る。一方, Cu/PTFE/Si では回折環が連続リング状である。

Fig. 2 に試験片断面の TEM 像を示す。Cu/Si と比べ Cu/PTFE/Si では結晶粒径が小さい。また、膜厚方向の結晶粒径分布の傾向は逆になっている。すなわち、Cu3/Si の結晶粒径は基板との界面近傍では約 500-1000nm, 表面近傍では約 300 nm であり、界面近傍の方が結晶粒径が大きい。一方, Cu3/PTFE/Si の結晶粒径は基板との界面近傍では約 50 nm, 表面近傍では約 300 nm であり、表面近傍の結晶粒径の方が大きい。また、図は省略するが、Cu/Si では、膜厚が 0.5 μ m までは膜厚とともに粒径が増大した。

3・2 残留応力 X 線応力測定により得られた Cu/Si および Cu/PTFE/Si の各膜厚における Cu 層の残留応力を Fig. 3 に示す。Cu/Si では膜厚 0.2 ~ 0.5 μ m では膜厚の増加とともに引張残留応力は低下した。その後、0.7 μ m 以上では逆に膜厚の増加とともに引張残留応力が増加す

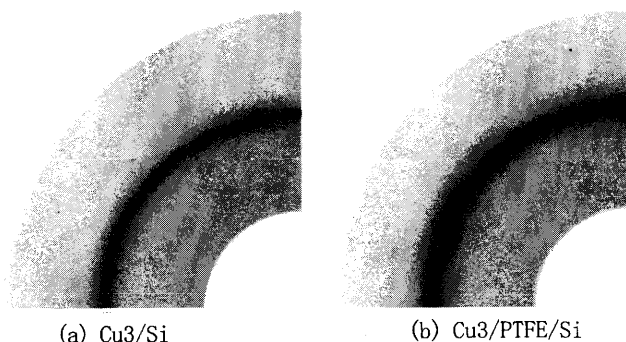


Fig. 1 Back reflection images observed by micro-beam x-ray diffraction technique.

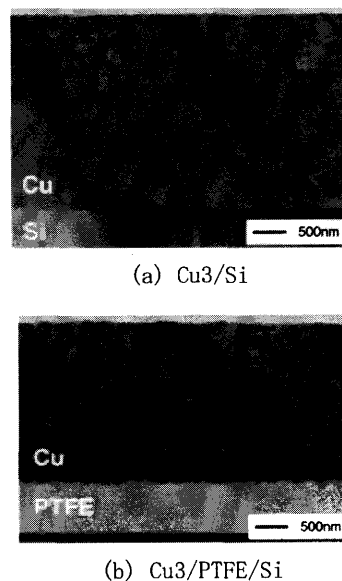


Fig. 2 TEM images of the cross section of each specimen.

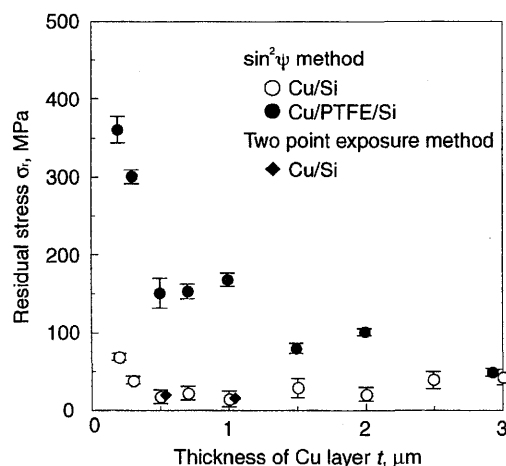


Fig. 3 Measured residual stress on Cu thin films with various thicknesses.

る傾向となった。一方、Cu/PTFE/Siでは膜厚0.2～3 μmのすべての膜厚において、膜厚の増加とともに引張残留応力が低下する傾向となった。

また、Cu/SiよりもCu/PTFE/Siの方が高い引張残留応力となったが、その差は膜厚増加とともに小さくなり、膜厚3 μmのときほぼ等しくなった。なお、以上の残留応力の変化傾向は、熱応力からは説明できない。

4 考 察

4・1 Cuの結晶粒径に及ぼす基板の影響 Cu/PTFE/SiがCu/Siと比べ結晶子が小さくなった原因は、Cuとその被成膜面であるSiまたはPTFEとの表面エネルギーの違いによって説明できる。すなわち、数J/m²であるCuおよびSiなどの表面エネルギーと比べ、PTFEの表面エネルギーは0.017 J/m²と非常に小さい。そのため表面エネルギーの小さいPTFE上に付着した粒子は濡れにくく、微細結晶となる。

TEM像で見られた結晶粒径の膜厚方向分布については次のように説明できる。基板材質に関わらず膜厚増加とともに、膜表面近傍の結晶粒径が300nm程度になったが、この値は、基板の影響が届かずにCu粒子のみが堆積していくときの結晶粒径を意味していると考えられる。そうすると、基板近傍で300nmよりも粒径が小さいCu/PTFE/Siでは、膜厚増加とともに基板の影響が減少し粒径が300nmに近づいていくと、粒径が増大していくことになる。一方、基板近傍で粒径が300nmよりも大きいCu/Siでは、膜厚増加とともに粒径が300nmに近づいていくため、粒径は減少していくことになる。

以上から、Cu膜の結晶粒径およびその分布は基板の表面エネルギーの違いに起因していることが明かとなった。つまり被成膜面の表面エネルギーが小さいとき結晶粒径は小さくなる。また、基板から遠ざかるにしたがい、基板の表面エネルギーが膜の結晶粒径におよぼす影響が減少するため、膜厚方向に結晶粒径の分布が生じる。

4・2 残留応力発生メカニズム FreundらはVW成長する薄膜の初期段階における島の合体により発生する真性

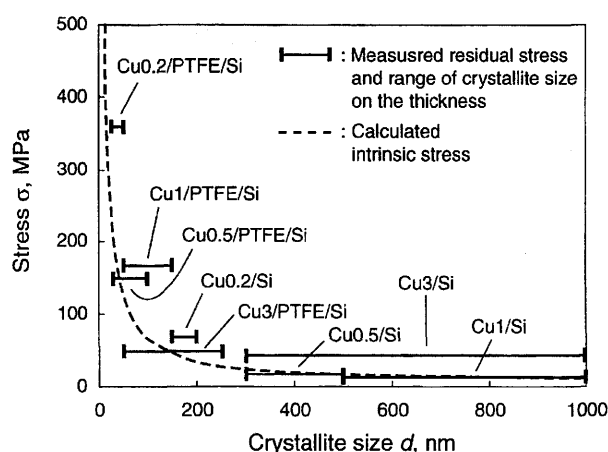


Fig. 4 Comparison of calculated intrinsic stress and measured residual stress of Cu thin films.

応力のモデルをJKR理論¹²⁾を応用することによって説明した⁵⁾。このモデルによる膜内の平均真性応力は、

$$\sigma_{ave} = 4 \frac{\gamma}{R} \quad (1)$$

となる。ここで $\gamma = \gamma_s - \gamma_i/2$ (γ_s :膜の表面エネルギー、 γ_i :膜の界面エネルギー)、 R は結晶粒径である。この式では、ある材質の膜の残留応力は、結晶粒径に依存する。

式(1)を用いて得られた真性応力と残留応力の実測値とを、結晶粒径で整理した図をFig. 4に示す。なお、Cuの表面エネルギー γ_s は1.24 J/m²、界面エネルギー γ_i は0.75 J/m²とした。また、図中の横方向のバーは、各試験片における結晶粒径の最大最小の範囲を示す。

図を見ると、基板材質と膜厚に関わらず、残留応力の実測値と式(1)で求めた真性応力とは比較的良く一致している。したがって、本実験のCu薄膜の残留応力はCuの結晶粒径によって決まるといえる。また、改めてFig. 3の傾向を見てみると、Cu/PTFE/Siの残留応力が膜厚の増加とともに低下する原因は、結晶粒径が膜厚増加とともに増大するためであり、一方、Cu/Siでは膜厚0.5 μm以下では膜厚の増加とともに結晶粒径が増大するため引張残留応力が低下し、膜厚0.5 μm以上では膜厚の増加とともに結晶粒径が小さくなるため、引張の残留応力が増加すると説明できる。

5 結 言

- (1) 基板の表面エネルギーが小さいとCu薄膜の結晶粒径が微細化する。
- (2) 基板からの距離の増加、すなわち、膜厚の増加とともに、基板の表面エネルギーが結晶粒径に及ぼす影響が減少し、したがって、膜厚方向に結晶粒径分布が発生する。
- (3) Cu薄膜の残留応力は結晶粒径で整理でき、両者の関係は、Freundらのモデルによる計算結果と良く一致する。
- (4) Cu薄膜の膜厚増加に対する残留応力の変化傾向は、膜厚方向の結晶粒径分布から説明できる。

謝辞：本研究には、財団法人高橋産業経済研究財団助成金を使用した。記して謝意を表す。