

新居浜高専 ○松英達也 徳島大学工 英 崇夫 新居浜高専 池内保一

1 緒 言

近年、半導体デバイスの配線材料は従来用いられていた Al 合金と比べて電気抵抗率が約半分であり、マイグレーション耐性の強い Cu へと移行しつつある。しかし、Cu 配線は Si ウェハ基板上に拡散しデバイス動作不良を起こすため、TiN や TaN 薄膜などを拡散防止膜として Cu 薄膜の下層に形成している。この場合、上層の生膜プロセスにおける熱環境などが下層に剥離などの悪影響を及ぼすことが問題となっている¹⁾²⁾。

そこで本研究では、アーク・イオンプレーティング (AIP) およびプラズマコーティング法によって成膜された TiN, Cu および SiO₂ 薄膜による二層膜および三層膜を形成し、熱処理にともなう各薄膜の配向特性ならびに残留応力値を X 線回折を用いて検討した。

2 実験方法

2.1 試験片 本研究では基板材料としてガラス (ホウ珪酸ガラス, Corning 7509) を用いた。ガラス基板の形状は 50 × 50 × 1 (mm³) である。また、熱膨張係数は 4.6 × 10⁻⁶/°C である。

TiN, Cu および SiO₂ 薄膜の作製には 2 種類の成膜方法を用いた。まず、下層の TiN 薄膜の作製には PVD 法の一つであるアーク・イオンプレーティング (AIP) 法を用いた。Fig.1 はその概略図を示す。TiN 薄膜の作製では、成膜過程において基板表面の不純物を取り除くため窒素雰囲気下においてアーク電流 60A、バイアス電圧 -600V の条件でイオンのスパッタ効果を利用したイオンクリーニング処理を行った。その後、アーク電流 60A、バイアス電圧 0V および窒素ガス圧力 1Pa の条件で TiN 薄膜を作製した。膜厚は 1.00μm とした。

次に、上層の Cu および SiO₂ 膜の作製にはプラズマ・コーティング法を用いて行った。Fig.2 はその概略

図を示す。Cu および SiO₂ 薄膜の形成はプラズマビームを Cu および SiO₂ ターゲットに照射しイオン化することで行っている。これにより Cu 薄膜は約 1.0μm (放電電流 100A・電圧 44V)、SiO₂ 薄膜は約 0.1μm (放電電流 150A・電圧 0V) 作製した。

本研究ではこの 2 種類の成膜方法によって Cu 単層膜、Cu/TiN 二層膜、さらに SiO₂/Cu/TiN 三層膜の 3 種類の試料を作製した。

2.2 熱処理方法

熱処理は試料の酸化による影響を避けるために真空炉中 (1 × 10⁻³Pa) で行った。熱処理は処理温度を 100, 200, 300 および 400 °C と 4 段階に変化させ、各処理温度で 1.0 時間保持したのち冷却した。加熱および冷却速度は 5 °C/min であった。試料の測定は各温度での熱処理後に行った。

2.3 X線応力解析法 通常、X線応力測定を行う場合には sin²ψ 法が用いられるが、後述するように Cu および TiN 薄膜は [111] 軸の優先配向性を有するため sin²ψ 法を適用することができない。そこで、結晶学的方位関係から導き出される特定の 2 方向の格子面間隔 d を測定することにより次式を用いて応力算出が可能である³⁾。

$$\sigma_{\phi} = \frac{1}{2/S_{44}} \cdot \frac{d_{\psi_1} - d_{\psi_2}}{d_{\psi_1}} \cdot \frac{1}{\sin^2 \psi_1 - \sin^2 \psi_2} \quad (1)$$

ここで、Cu 薄膜の応力測定は Cu222 回折線を用いて行っていることから、[111] 軸の優先配向性を有する場合 {111} 面が互いに 70.5° の角度で交差するため ψ_1 および ψ_2 は 0° および 70.5° となる。一方、TiN 薄膜については、[111] 軸の優先配向性を有しているが、最下層に位置する薄膜であるため X 線の有効侵入深さを考慮して TiN 422 回折線を用いて応力測定を行った。このとき、

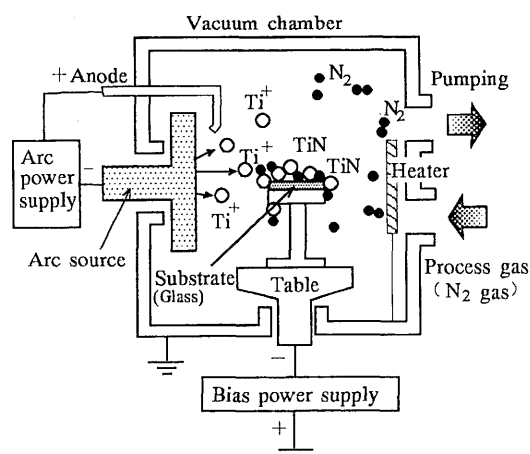


Fig.1 Schematic illustration of the apparatus for arc ion plating.

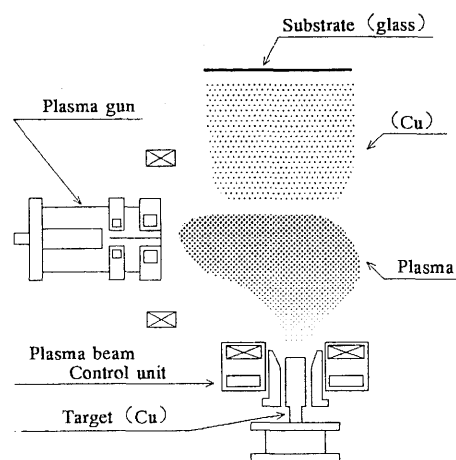


Fig.2 Schematic illustration of the apparatus for Plasma-coating.

ψ_1 および ψ_2 は 19.5° および 61.9° となる

Cu および TiN 薄膜の測定は ψ 一定法を用い、集中ビーム法による側傾法に $\text{CuK}\alpha$ 特性 X 線を使用した。また、 s_{44} は単結晶の弾性コンプライアンス定数であり、Cu 薄膜では $s_{44} = 13.26 \text{TPa}^{-1}$ を TiN 薄膜では $s_{44} = 5.95 \text{TPa}^{-1}$ 値を用いた⁴⁾。

3 実験結果および考察

Cu および TiN 薄膜の成膜条件に対する結晶状態の変化について検討した。Fig.3 はガラス基板上に Cu 単層膜、Cu/TiN 2 層膜および $\text{SiO}_2/\text{Cu/TiN}$ 3 層膜を形成した試料より得られた回折線図形を示す。これをみると Cu 単層膜からは Cu111 および 222 回折線が強く得られていることから、[111]軸が試料法線方向に優先配向する {111} 配向膜であることがわかる。しかし、Cu200 回折線も同時に得られていることから、{111} 配向膜を主としながらも一部はランダムな結晶状態が存在すると考えられる。次に、下層に TiN 薄膜を形成した Cu/TiN 2 層膜について、下層の TiN 薄膜からは TiN111 および 222 回折線のみが得られていることから TiN 薄膜も Cu 薄膜と同じく [111] 軸の優先配向性を有していることがわかる。また、Cu 薄膜から得られる回折線は単層膜と同じであるが、回折強度は数倍強くなっている。これは、結晶状態が同じ {111} 配向性を有する薄膜が下層に存在することによる影響と思われる。一方、 $\text{SiO}_2/\text{Cu/TiN}$ 3 層膜から得られた回折線図形は Cu/TiN 2 層膜の場合とほとんど同じであった。

次に、熱処理を加えた場合における各試料の Cu および TiN 薄膜の結晶状態と残留応力値の変化について検討した。 $\text{SiO}_2/\text{Cu/TiN}$ 3 層膜の結晶状態は、熱処理によって各回折線の回折強度に多少の増加が確認できたが、全体的にはほとんど変化はなかった。また、Fig.4 は $\text{SiO}_2/\text{Cu/TiN}$ 3 層膜における Cu および TiN 薄膜の残留応力値の変化を示す。これをみると、下層の TiN 薄膜は成膜状態において約 250MPa の引張残留応力が存在する。これに熱処理を加えた場合、Cu 薄膜と同様に処理温度の上昇にともない約 620MPa へと増加する傾向がある。一方、上層の Cu 薄膜は成膜状態において約 230MPa の引張残留応力が存在する。これに熱処理を加えた場合、300℃までは処理温度の上昇にともない約 360MPa へと増加するが、処理温度が 400℃になると約 250MPa に減少する傾向がある。

ところで、このような薄膜各層の引張残留応力の発生原因の一つとしては成膜時における基板と皮膜との熱膨張係数の差による熱残留応力が考えられる。この熱残留応力は薄膜が単層である場合には次式から算出が可能である。

$$\sigma_{th} = \frac{E_{film}}{1 - \nu_{film}} (\alpha_{film} - \alpha_{substrate}) \Delta T \quad (2)$$

ここで、 α は熱膨張係数を示しており、 $\alpha_{\text{SiO}_2} = 0.54 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $\alpha_{\text{Cu}} = 16.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $\alpha_{\text{TiN}} = 9.35 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ お

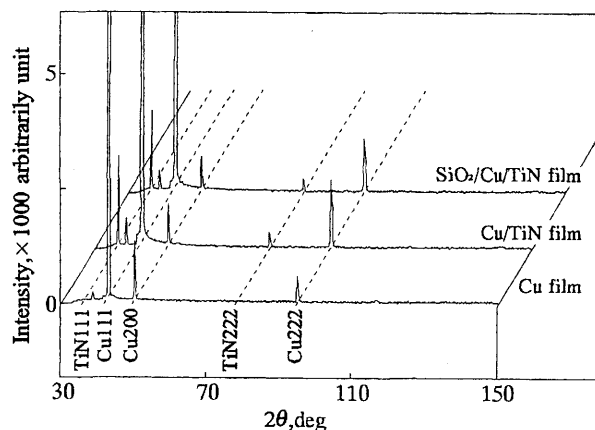


Fig.3 Diffraction pattern from $\text{SiO}_2/\text{Cu/TiN}$ film on the glass substrate.

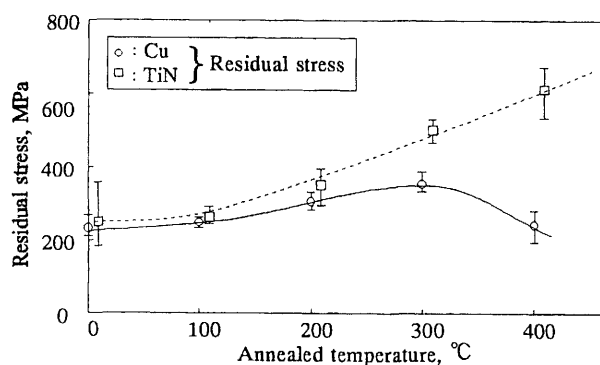


Fig.4 Change in residual stress in the $\text{SiO}_2/\text{Cu/TiN}$ film due to annealing treatment.

よび $\alpha_{\text{glass}} = 4.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ である⁴⁾。 E_{film} と ν_{film} は薄膜のヤング率およびポアソン比である。また、 ΔT は成膜時の温度と室温との温度差を示す。したがって、ガラス基板上に形成された Cu および TiN 薄膜には成膜過程における加熱により、ともに引張の熱残留応力が発生することがわかる。しかし、各層の残留応力については薄膜形成時に発生すると考えられる真応力についても検討をする必要があり、これらの残留応力の発生原因の解明については今後の課題である。

4 結 言

(1) Cu および TiN 薄膜はともに [111] 軸の結晶配向性を示し、熱処理による結晶状態の変化は無かった

(2) 熱処理を加えた $\text{SiO}_2/\text{Cu/TiN}$ 三層膜において、上層の Cu 薄膜の引張残留応力は処理温度の上昇にともない約 230MPa から約 360MPa へ増加するが、処理温度が 400℃のとき約 250MPa まで減少する。また、TiN 薄膜の残留応力も熱処理温度の上昇にともない約 250MPa から約 620MPa へ増加する。

参考文献

省略