イオン・プレーティング法により形成した SiO₂/Cu/TiN 積層膜の X 線の評価[†]

松 英 達 也* 英 崇 夫**
池 内 保 一* 日 下 一 也**

X-Ray Evaluation of SiO₂/Cu/TiN Films Deposited by Ion Plating

by

Tatsuya MATSUE*, Takao HANABUSA**, Yasukazu IKEUCHI* and Kazuya KUSAKA**

Residual stress in a coating film is influenced by an undercoated layer in a multi-layered film system. The present study investigates residual stress as well as crystal texture in two- and three-layered films, i.e., Cu/TiN film, SiO₂/Cu film and SiO₂/Cu/TiN film deposited on glass substrates. TiN film was first deposited by arc ion plating on the substrate as an undercoated layer and then Cu and SiO₂ films were deposited on it by plasma coating. The crystal structure and the residual stress in the deposited multi-layered film were investigated by atomic force microscope (AFM) and X-ray diffraction as a function of film thickness of TiN layer.

It was found that the SiO₂ film was amorphous and both the Cu film and the TiN film had a strong {111} orientation. The two-exposure method was used to evaluate residual stress in the Cu and the TiN films by measuring lattice strains in two directions determined by crystal orientation. The Cu layer in Cu/TiN film had tensile residual stresses of 180 ~ 240MPa, and the Cu layer in SiO₂/Cu/TiN film had slightly larger tensile residual stresses of 210 ~ 260MPa. These stresses in both films increased with the film thickness of the undercoated TiN layer. The TiN layer of Cu/TiN and SiO₂/Cu/TiN had also tensile residual stress of 300 and 330MPa, respectively.

Key words: Multi-layered film, Arc ion plating, Plasma coating, Crystal structure, Residual stress, Atomic force microscope, X-ray diffraction

1 緒 言

半導体デバイスの配線材料は、従来用いられていた Al 合金から電気抵抗率が約半分であり、耐マイグレーション性に優れた Cu へと移行している。しかし、Cu を配線材料として用いる場合、そのままでは Si ウェハ基板上に拡散してデバイスの動作不良を起こすため、TiN や TaN などを Cu 薄膜の下地に形成させている。さらに、デバイスは性能向上を目的に Cu 薄膜の上層に SiO₂ などを層間絶縁膜として形成することで薄膜を積層化させて高集積化を実現している。このように薄膜を積層化する場合、上層の薄膜を作製する際の熱影響によって下層の薄膜にはく離等の損傷を発生させたり、薄膜同士の熱膨張係数の差により生じる熱残留応力によって材料の機能性に影響を及ぼすなどの問題が生じている。^{1), 2)}このような薄膜材料の開発および実用化においては、成膜された状態での薄膜特性を正確に把握することが重要であり、これまでも多くの報告がなされている。^{3)~6)}しかし、多層膜の各層における結晶状態や残留応力と部材の性能評価に関する研究はあまり行われていない。

そこで本研究では、比較的低温で広範囲に緻密な薄膜形成が可能であるイオン・プレーティング法に注目し、

その一種であるアーク・イオンプレーティング（以下、AIP と称す）およびプラズマ・コーティング（以下、PC と称す）法によって TiN, Cu および SiO₂ 薄膜の 2 層および 3 層膜を形成し、積層化における各層の結晶状態および残留応力値への影響を明らかにすることを目的に X 線法を用いて検討を行った。さらに、各層の結晶状態について薄膜表面形態から検討を行うために原子間力顕微鏡（以下、AFM と称す）による観察を行った。

2 実験方法

2・1 試料作成

本研究では基板材料として形状 50mm×50mm×1mm、熱膨張係数 $4.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ⁷⁾ のガラス（ホウ珪酸ガラス、Corning 7509）を用いた。

TiN, Cu および SiO₂ 薄膜の作製は装置構成の都合上、成膜可能な薄膜が異なるため 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 AIP 法を用いた。Fig. 1 はその概略図を示す。TiN 薄膜の作製については前処理として、基板表面の不純物を取り除くことと膜の密着性を向上させることを目的に窒素雰囲気下でアーク電流 60A、バイアス電圧-600V の条件における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。

† 原稿受理 平成 14 年 10 月 17 日 Received Oct. 17, 2002

* 正 会 員 新居浜工業高等専門学校材料工学科 〒792-8580 新居浜市八雲町, Dept. of Mat. Eng., Niihama National College of Tech., Yagumo-cho, Niihama, 792-8580

** 正 会 員 徳島大学工学部機械工学科 〒770-8506 徳島市南常三島町, Dept. of Mech. Eng., Tokushima Univ., Minami-josanjima-cho, Tokushima, 770-8506

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

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。膜厚は約 0.26, 0.52 および 1.00 μm の 3 種類とした。また、AIP 法による TiN 薄膜は表面にドロップレットと呼ばれる Ti の付着粒子が多く見られることがわかっている。⁸⁾しかし、前報⁹⁾においてターゲット表面に対し、試料表面を垂直に設置することによりドロップレットを低減できることが明らかとなっていることから本研究では同様の手法を用いて試料を作製した。

次に、上層 Cu および SiO₂ 薄膜の作製は PC 法を用いて行った。Fig. 2 はその概略図を示す。PC 法は真空チャンバー内に Ar プラズマガンを設置し、発生させたプラズマビームをプラズマ誘導装置により Cu および SiO₂ ターゲット表面に照射することでターゲットを蒸発もしくはイオン化させ、基板表面に薄膜を形成している。さらに、基板側に負のバイアス電圧を印加することで、より効率的な薄膜形成も可能となる。Cu 薄膜の作製については

Fig. 2. Schematic illustration of the apparatus for plasma coating.

放電電流 100A およびバイアス電圧 44V の成膜条件で約 2.0 μm の膜厚を形成し、SiO₂ 薄膜では放電電流 150A、バイアス電圧 0V の条件で約 0.1 μm の膜厚を形成した。また、PC 法では下層への熱影響などを考慮し、イオン・クリーニングなどの前処理は行っていない。

したがって、本研究ではこの 2 種類の成膜方法を用いて TiN, Cu, SiO₂ 単層膜, SiO₂/Cu および Cu/TiN 2 層膜、さらに SiO₂/Cu/TiN 3 層膜の 6 種類の試料を作製した。

2・2 X 線測定条件

通常、X 線応力測定を行う場合には等方性弾性論に基づいた $\sin^2\psi$ 法が用いられる。しかし、後述するように PC 法による Cu 薄膜および AIP 法による TiN 薄膜の結晶は [111] 軸の優先配向性を有するため $\sin^2\psi$ 法を適用することはできない。したがって、結晶学的な方位関係¹⁰⁾を考慮した式(1)による 2 点測定法により残留応力測定を行った。

$$\sigma_{\psi} = \frac{1}{s_{44}/2} \cdot \frac{d\psi_1 - d\psi_2}{\sin^2\psi_1 - \sin^2\psi_2} \quad (1)$$

ここで、Cu 結晶では [111] 軸の優先配向性を有する場合、{111} 面が互いに 70.5° の角度で交差することから、 ψ_1 および ψ_2 は 0° および 70.5° となる。したがって、この 2 方向の格子面間隔 d を測定することで残留応力が算出可能となる。一方、TiN 結晶についても [111] 軸の優先配向性を有することから理論的には Cu 薄膜と同様の測定が可能である。しかし、本研究においては TiN 薄膜が積層膜の最下層であることから $\psi_2 = 70.5^\circ$ での測定は困難である。そこで、[111] 軸配向の場合には {211} 面が互いに 19.5° および 61.9° の角度で交差する¹⁰⁾ことから、 ψ_1 および ψ_2 を 19.5° および 61.9° として測定を行った。

Cu および TiN 皮膜の測定は ψ 一定法を用い、集中ビーム法による側傾法に CuK α 特性 X 線を使用して行った。応力測定は Cu 薄膜に対しては 222 回折線、TiN 薄膜には 422 回折線を用いた。また、 s_{44} は単結晶の弾性コンプライアンス定数であり、Cu¹¹⁾については $s_{44} = 13.26\text{TPa}^{-1}$ 、また、TiN¹²⁾については $s_{44} = 5.95\text{TPa}^{-1}$ の値を用いた。Table I は測定に用いた X 線条件を示す。

3 実験結果および考察

3・1 薄膜の結晶状態

SiO₂, Cu および TiN 薄膜の成膜条件に対する結晶状態

Table I. X-ray measurement condition.

Material	TiN	Cu
Characteristic X-rays	CuK α	
Tube voltage	35 kV	
Tube current	15 mA	
Filter	Nickel	
Diffraction for stress measurement (2θ)	TiN422 (125.8°)	Cu222 (95.2°)
X-ray optics	Para-focusing	
Irradiated area	2 × 6 mm ²	2 × 8 mm ²

の変化については X 線回折法を用いて検討した。Fig. 3 はガラス基板上に Cu および SiO_2 薄膜のみを形成した試料と Cu 薄膜を形成後、その上層に SiO_2 薄膜を形成した SiO_2/Cu 2 層膜の試料より得られた回折線図形を示す。これを見ると SiO_2 薄膜からは回折線のピーク強度が全く得られていない。したがって、 SiO_2 薄膜は非晶質となっている可能性がある。また、Cu 薄膜からは 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

Fig. 3. Diffraction pattern of SiO_2 , Cu, SiO_2/Cu film on glass substrate.

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。一方、 SiO_2/Cu 2 層膜から得られた回折線図形は Cu 薄膜単層の場合と比べ、ほとんど変化がみられない。したがって、本研究で用いた SiO_2 薄膜の成膜条件では下層 Cu 薄膜への影響はほとんどないことがわかる。

ここで、薄膜の結晶状態と薄膜表面形態との関係を検討するために、PC 法で作製した SiO_2 および Cu 薄膜表面を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した。Fig. 4 (a) ~ (c) はその結果を示す。Fig. 4 (a) は基板であるガラス表面の AFM 像であり、表面が非常に滑らかであることがわかる。また、(b) はガラス基板上に SiO_2 薄膜を単層形成した試料の表面形態を示している。表面形態はガラス基板表面と同じく非常に滑らかである。ここで、 SiO_2 薄膜の AFM 像からは結晶成長が確認できないことから、X 線回折法による結果 (Fig. 3) より予想されたように非晶質であると考えられるが、本研究の結果だけでは詳細は不明であるため今後の検討課題といえる。一方、(c) はガラス基板上に Cu 薄膜を単層形成した試料の表面形態を示す。試料表面には針状の突起物が多数認められる。したがって、Cu 結晶の AFM 像は [111] 軸の優先配向性を有するという Fig. 3 から推察される形態とよく合致していると思われる。

Fig. 5 はガラス基板上に TiN 薄膜のみを約 0.26, 0.52 および $1.00\mu\text{m}$ 形成した試料より得られた回折線図形を

(a) Glass substrate

(b) SiO_2 film

(c) Cu film

Fig. 4. AFM image of glass substrate surface, SiO_2 and Cu film surfaces deposited by plasma coating.

Fig. 5. Relationship between film thickness and diffraction pattern of TiN film on glass substrate.⁶⁾

示す。TiN 薄膜からは TiN111 および 222 回折線が強く得られていることから Cu 薄膜と同様に {111} 配向膜であることがわかる。また、膜厚の増加に対しては TiN111 および 222 回折線の回折強度のみが強くなることから、TiN 結晶は {111} 配向のまま成長すると考えられる。

Fig. 6 (a) および (b) はガラス基板上に TiN 薄膜を約 0.26, 0.52 および 1.00 μm 形成し、その上層に PC 法により Cu 薄膜を約 2.0 μm 形成した Cu/TiN 2 層膜と、Cu 薄膜を形成した後、さらにその上層に SiO₂ 薄膜を約 0.1 μm 形成した SiO₂/Cu/TiN 3 層膜から得られた回折線図形を示す。(a) の 2 層膜の結果をみると、上層の Cu 薄膜からは Cu 薄膜単層の場合 (Fig. 3) と同じく Cu111 および 222 回折線が強く得られており、{111} 配向膜となっていることがわかる。しかし、Fig. 3 の結果と比べると Cu111 および 222 回折線の強度が強くなっており、さらに、下層の TiN 薄膜の膜厚が増加すると得られる回折線のピーク強度も増加する傾向がある。これは、下層に同じ {111} 配向性を持つ TiN 皮膜が形成され、その配向性が膜厚の増加と共に良好となることによって上層に形成される Cu 結晶の成長が促進されたのではないかと考えられる。一方、(b) は SiO₂/Cu/TiN 3 層膜から得られた回折線図形である。これをみると 3 層膜の結果は (a) の 2 層膜の場合とほぼ同じであり、SiO₂/Cu 2 層膜 (Fig. 3) の結果と同じく、本研究における SiO₂ 薄膜の成膜条件では下層の Cu 薄膜の結晶状態にほとんど影響を与えないと考えられる。

さらに、Cu/TiN 2 層膜および SiO₂/Cu/TiN 3 層膜の結晶状態と表面形態との関係を検討するために、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて薄膜表面の観察を行った。Fig. 7 (a) および (b) は下層に TiN 薄膜を約 1.0 μm 形成した後、その上層に Cu 薄膜を形成した Cu/TiN 2 層膜 (a)、および、さらにその上層に SiO₂ 薄膜を形成した SiO₂/Cu/TiN 3 層膜 (b) の表面形態を示す。(a) をみると、Fig. 4 (c) で得られた Cu 薄膜単層の場合と比べ、2 層膜の表面形態はほぼ均一な様相となっていることがわかる。したがって、上層の結晶成長は下層の結晶状態の影響を強く受けると考えられる。一方、(b) をみると、3

(a) Cu/TiN films

(b) SiO₂/Cu/TiN films

Fig. 6. Relationship between film thickness of TiN layer and diffraction pattern of Cu/TiN and SiO₂/Cu/TiN film on glass substrate.

層膜の表面形態は 2 層膜のものとほぼ同様となっており、SiO₂ 結晶は Cu 結晶の表面形態に沿って堆積したものと考えられる。

3・2 積層膜の残留応力

次に、本研究で作製した Cu/TiN 2 層および SiO₂/Cu/TiN 3 層膜における Cu 薄膜および TiN 薄膜の残留応力について検討を行った。Fig. 8 は Cu/TiN 2 層膜および SiO₂/Cu/TiN 3 層膜における TiN 薄膜の膜厚に対する Cu 薄膜の残留応力値の変化と TiN 薄膜の残留応力値を示す。測定はすべての試料に対して 5 から 10 回程度行い、各測定値を平均化して評価している。その結果、Cu/TiN 2 層膜の Cu 薄膜には約 180MPa から 240MPa の引張残留応力が存在しており、下層 TiN 薄膜の膜厚増加にともない若干引張側に増加する傾向が認められる。また、SiO₂/Cu/TiN 3 層膜における Cu 薄膜には約 210 MPa から 260MPa の引張残留応力が存在しており、2 層膜のものよりも僅かに引張側に増加している。さらに、残留応力値は 2 層膜の場合と同様に下層の膜厚増加に対

(a) Cu/TiN film

(b) SiO₂/Cu/TiN filmFig. 7. AFM image of Cu/TiN and SiO₂/Cu/TiN film surfaces on glass substrate. Fig. 8. Relationship between film thickness of TiN layer and residual stresses of Cu layer in Cu/TiN and SiO₂/Cu/TiN film on glass substrate.

して若干引張側に増加する傾向がある。

一方、下層の TiN 薄膜の残留応力については膜厚が約 1.0 μm 形成された試料からのみ測定が可能であった。その結果、Cu/TiN 2 層膜および SiO₂/Cu/TiN 3 層膜においてともに約 300 MPa の引張残留応力が存在していた。しかし、最下層である TiN の測定値は測定感度の問題か

らばらつきが多く、今後、より高感度な測定方法について検討を行う必要がある。

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。¹³⁾

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

ここで、 $\alpha_{SiO_2} = 0.54 \times 10^{-6}/^{\circ}C$, $\alpha_{Cu} = 16.8 \times 10^{-6}/^{\circ}C$,⁷⁾ $\alpha_{TiN} = 9.35 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ ¹⁴⁾ および $\alpha_{glass} = 4.6 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ であり、 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 薄膜および TiN 薄膜には成膜過程において加熱された場合、ともに引張の熱残留応力が発生することがわかる。また、仮に積層化された薄膜同士にこの式を適用すると、TiN 層の上層に形成された Cu 薄膜には引張の残留応力が生じることがわかる。一方、SiO₂ 薄膜には形成過程において圧縮の残留応力が発生することになる。したがって、3 層膜における Cu および TiN 薄膜の引張残留応力が 2 層膜の場合と比べ若干増加する原因の一つとして、SiO₂ 薄膜が形成されたときに生じる圧縮残留応力を下層薄膜が支えるためと考えられる。しかしながら、本研究では成膜時の基板温度についての正確な測定が不可能であったため、熱残留応力値についての評価はできない。さらに、各層の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、残留応力の詳細な発生原因の解明については今後の課題である。

4 結 言

本研究では、2 種類のイオン・プレーティング法を用いてガラス基板上に特定の成膜条件を用いて SiO₂, Cu および TiN 薄膜を作製し、これを単層、2 層膜、さらに 3 層膜と積層化した場合における各層の結晶状態および残留応力値、さらに表面形態について検討を行った。得られた結果を要約すると以下ようになる。

(1) PC 法および AIP 法によりガラス基板上に形成された Cu 薄膜および TiN 薄膜はともに [111] 軸の結晶配向性を有する。

(2) TiN 薄膜の上層に Cu 薄膜を形成した場合、下層の膜厚増加にともない Cu 薄膜から得られる X 線の回折ピーク強度は増加した。

(3) Cu/TiN 2 層膜の上層に膜厚 0.1 μm の SiO₂ 薄膜を形成した場合においては下層 Cu 薄膜の結晶状態はあまり影響を受けなかった。

(4) Cu/TiN 2 層膜の Cu 薄膜には約 180 から 240 MPa、SiO₂/Cu/TiN 3 層膜の Cu 薄膜には約 210 から 260 MPa の引張応力値が存在しており、下層 TiN 薄膜の膜厚増加にともない若干引張側に増加する傾向がある。

(5) 下層の TiN 薄膜の残留応力は膜厚が約 1.0 μm 形成された試料において多少ばらつきはあるが測定可能であり、Cu/TiN 2 層膜および SiO₂/Cu/TiN 3 層膜にはと

もに約 300MPa の引張残留応力が存在していた。

最後に、本研究で使⽤した SiO₂ および Cu 薄膜は住友重機械工業(株)において作製していただいた。また、研究に対して住友重機械工業(株)牧野博之氏、田中 勝氏、筑後了治氏および関係各位にご援助・ご協力をいただいた。記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) L. Pintschovius, A. Kampfe, B. Eigenmann and D. Lohe, Z. Metallkd., **92**, 275 (2001).
- 2) 平方寛之, 北村隆行, 日本材料学会第 50 期学術講演会講演論文集, 137 (2001).
- 3) F. Hohl, H. -R. Stock and P. Mayr, Surf. Coat. Technol., **54/55**, 160 (1992).
- 4) S. J. Bull, A. M. Jones and A. R. McCabe, Surf. Coat. Technol., **54/55**, 173 (1992).
- 5) 権田俊一監修, “薄膜作製応用ハンドブック”, p.226 (1997) (株)エヌ・ティー・エス.
- 6) T. P. Chang, M. E. Graham, W. D. Sproul and H. S. Cheng, Surf. Coat. Technol., **54/55**, 490 (1992).
- 7) T. Hanabusa and M. Nishida, Materials Science Research International, **7**, 54 (2001).
- 8) 松英達也, 英 崇夫, 池内保一, 材料, **44**, 1121 (2001).
- 9) 松英達也, 英 崇夫, 池内保一, 材料, **50**, 707 (2001).
- 10) 松村源太郎訳, “新版カリティ X 線回折要論”, p.69 (1987) アグネ.
- 11) G. Simmons and H. Wang, “Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A HANDBOOK Second Edition”, p.24 (1971) The M. I. T. Press.
- 12) A. J. Perry, Thin Solid Films, **170**, 63 (1989).
- 13) 松英達也, 英 崇夫, 池内保一, 材料, **51**, 743 (2002).
- 14) 日本金属学会編, “金属データブック”, p.275 (1993) 丸善.