Pt 膜におけるヒロック発生メカニズムの解明*

熊谷 幸博^{*1}, 三浦 英生^{*1}
島津 ひろみ^{*1}, 松井 裕一^{*2}

Hillock Growth Mechanism in Pt Thin Film

Yukihiro KUMAGAI^{*3}, Hideo MIURA,
Hiromi SHIMAZU and Yuichi MATSUI^{*3} Hitachi, Ltd., Mechanical Engineering Research Laboratory,
502, Kandatsu, Tsuchiura, Ibaraki, 300-0013 Japan

The hillock growth mechanism at the surface of Pt/TiN electrode is investigated. Transmission electron microscopy shows that the hillock forms from delamination at the interface of Pt/TiN and plastic deformation of Pt film. Stress measurement in a Pt film shows that the hillock growth starts when the internal stress in a Pt film exceeds about -1 GPa during high-temperature annealing. Since the stress in Pt film varies with deposition temperature from 500 MPa to -500 MPa, starting temperature of the hillock growth depends on the deposition temperature. Therefore, the stress control of Pt film is very important in order to eliminate hillock growth at the electrode surface.

Key Words: Structural Reliability, Residual Stress, Experimental Stress Analysis, Thermal Stress, Thin Film, Hillock

1. 緒 言

高集積、高機能半導体素子開発は微細加工技術の発達により支えられてきた。しかし、近年、単純に従来の素子構造を比例縮小しただけでは、性能が維持できず、集積度の向上を図ることに困難な場合が生じてきた。このため、素子構造を複雑化したり、高機能新材料を使用することで、構造の微細化を図っている。

代表的な半導体素子である DRAM (Dynamic Random Access Memory) においても蓄積容量の低下という問題がある。メモリ素子に蓄積できる電荷容量は電極面積に比例するため、先に述べたように単純に素子構造を縮小していくと、加工寸法の二乗に比例して容量は減少する。蓄積容量の低下は電気特性の信頼性の低下を招くため、各世代で一定水準以上に保つ必要がある。16M (メガ) ビット製品までは、容量絶縁膜の薄膜化によって、

これに対応しており、現在、絶縁膜の膜厚は 10nm 程度になっている。しかし、これ以上の薄膜化は安定量産上、困難になりつつあり、256M ビット以上のメモリではシリコン酸化膜に替わり、チタン酸バリウムストロンチウム ((Ba,Sr)TiO₃)、チタン酸ジルコン酸鉛 (Pb(Zr,Ti)O₃) などの高誘電率材料の開発が進められている。

しかし、これらの酸化物絶縁材料は、高温酸化雰囲気中で成膜されるため、従来のポリシリコンなどの電極材料上に成膜しようとする、電極が酸化され、導電性が損なわれてしまう。そこで、新たな電極材料として、耐酸化絶縁材料である白金 (Pt) と窒化チタン (TiN) で構成される Pt/TiN 電極が着目され始めた。

ところが、Pt/TiN 電極上に、高温、酸化雰囲気中で酸化物絶縁材料を成膜すると、Pt 膜上にヒロックと呼ばれる、微小な突起物が発生することが明らかになった^{1,2)}。

チタン酸ジルコン酸鉛などの酸化物絶縁材料は特定の結晶構造が形成されないと素子機能を発揮しない。このため、電極表面にヒロックが存在すると、結晶の配向性に乱れが生じ、膜質の劣化を引き起こす可能性がある。また、Pt 電極上のヒロックが大きい時には、上部電極と

* 原稿受付 1998 年 12 月 1 日。

^{*1} 正員、(株)日立製作所機械研究所 (〒300 0013 土浦市神立町 502)。^{*2} (株)日立製作所中央研究所 (〒185-0014 国分寺市東窓ヶ窪 1-280)。

E-mail: ykumagai@merl.hitachi.co.jp

Fig. 1 Scanning electron micrographs of Pt/TiN electrode surface after high-temperature annealing in N_2/O_2 ambient

Table 1 Young's modulus (E) and thermal expansion coefficient (α) of Pt, Si (see Ref. 3), and TiN (α : see Ref. 4, E: see Ref. 5)

Material	Thermal expansion coefficient, α ($10^{-6}/K$)	Young's modulus, E (GPa)
Pt	9	167
TiN	9.3	249.9
Si	3	166

下部電極が接触して電流リークの原因となる。このため、下地となる電極の表面形態や、結晶性制御は、新しい絶縁材料の信頼性向上を図る上で、重要な問題となっている。

ヒロックの発生原因は、これまでに、電極を構成する Ti の局所的な酸化による体積膨張であるという報告がなされている¹⁾。しかし、ヒロックは非酸化性雰囲気でも観察されたことから、Pt 膜の下地膜の酸化のみでは全ての現象を説明することはできない。

熱処理により膜が局所的に隆起する原因としては、圧縮応力発生に伴う、局所的なく離と、それに引き続く塑性変形が考えられる。材料間の熱膨張係数差により熱処理過程において膜に内部応力が発生する。表 1 に示したように、Si, Pt の熱膨張係数は、それぞれ $3 \times 10^{-6}/K$, $9 \times 10^{-6}/K$ であることから、昇温時には Pt 膜に圧縮応力が発生することは明らかで、この圧縮応力がヒロック発生を支配している可能性がある。

そこで本報告では、Pt/TiN 薄膜を酸化性/非酸化性雰囲気において高温熱処理を行った場合の、ヒロック発生メカニズムを、Pt 電極膜の応力という観点から検討した結果について述べる。初めに、熱処理による Pt 膜表面/断面の変化を、電子顕微鏡などを用いて観察した結果について、次に Pt 膜の残留応力と、熱処理過程における in-situ 応力の測定結果について示し、最後に Pt 膜の応力の制御がヒロックの抑制には重要であることを述べる。

2. 実験方法

試料は、シリコン (Si) 基板上に、スパッタ法で TiN 膜を 50nm、その上に Pt 膜を 100nm 成膜したものである。成膜温度は TiN 膜が 500°C, Pt 膜は室温、または 500°C である。

熱処理は赤外線加熱炉により、室温から 700°C の範囲で行った。なお、高温保持時間は 30 分とし、昇温、降温速度は 50°C/分である。また、ヒロックの発生条件の一つに挙げられている酸化の影響を調べるために、空気 (N_2/O_2) 雰囲気と、無酸素状態の熱処理を実現するためのアルゴンガス (Ar) 雰囲気ですべて熱処理を行った。

熱処理によるヒロックの発生の様子はレーザ顕微鏡⁶⁾によって in-situ 観察した。そして、詳細な形状の観察は室温に戻した後、表面状態については走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM), 断面状態は透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) を用いて観察した。

膜内部応力は、試料の反り変形量をレーザ顕微鏡によって測定して求めた⁷⁾。測定は室温における残留応力と、熱処理温度における in-situ 応力について行った。

3. 実験結果および考察

3.1 ヒロック発生状況 ヒロックの発生メカニズムを解明するためには、熱処理過程における Pt 膜表面形態の変化の過程を把握することは重要である。そこで本節では、Pt 膜表面形態変化の観察結果について述べる。

初めに、Pt 膜の成膜温度が室温の試料を N_2/O_2 雰囲気 (酸化性雰囲気) で熱処理した結果について述べる。熱処理過程における Pt 膜表面変化を in-situ 観察したところ、200°C までの熱処理では Pt 膜表面には変化は見られず、300°C の熱処理で初めてヒロックの発生を確認した。そして、ヒロックは高温保持の最中にランダムに生成成

Fig. 2 Scanning electron micrograph of cracked Pt film after 600°C annealing in N₂/O₂ ambient

Fig. 3 Scanning electron micrograph of Pt/TiN electrode surface after 600°C annealing in Ar ambient

長し、室温までの冷却過程で残留することが明らかになった。

図 1 に成膜直後、および 300°C と 600°C で熱処理した試料の Pt 膜表面を SEM 観察した例を示す。成膜直後(図 (a)) の Pt 膜表面は平坦であり、観察倍率では隆起物等は全く認められない。しかし、300°C で熱処理を施すと(図 (b))、白色の点状で認められる直径約 0.1 μm 程度の微小隆起物がランダムに発生することが明らかになった。さらに熱処理温度を上昇させると、発生した微小隆起物は成長し、また新たな隆起物の発生、成長が続き、600°C での熱処理後(図 (c)) では膜表面全体に、多数の隆起物、すなわちヒロックが発生した。特に、この 600°C の熱処理後には、図 2 に示したように Pt 膜全体に割れが生じた。

次に、Ar 雰囲気(非酸化性雰囲気)で同じ試料を熱処理したところ、N₂/O₂ 雰囲気の場合と同様にヒロックが発生することを確認した。図 3 に 600°C 熱処理後の表面 SEM 観察像を示す。N₂/O₂ 雰囲気中の熱処理と同様な Pt 膜の形態変化が見られる。ただし、N₂/O₂ 雰囲気の熱処理で見られた、図 2 のような広い領域にわたる Pt 膜の割れは見られなかった。

以上観察したヒロック発生密度の熱処理温度依存性を図 4 に示す。図中には Pt 膜を室温と 500°C で堆積した試料について、それぞれ N₂/O₂ 雰囲気、Ar 雰囲気

Fig. 4 Annealing temperature dependence of hillock density

理した結果をまとめて示している。なお、ここでは直径 0.1 μm 以上に成長した隆起物をヒロックと定義した。

室温で堆積した Pt 膜を N₂/O₂ 雰囲気中で熱処理した場合(図中○印)、300°C からヒロックが発生し、熱処理温度の上昇に伴い発生密度は単調に増加した。600°C の熱処理後では発生密度は約 0.75 個/μm² に達している。熱処理雰囲気を非酸化雰囲気の Ar 雰囲気に変更すると、ヒロック発生開始温度は約 100°C 上昇するものの、ヒロック発生状況には大きな変化は認められないことが分かる。一方、Pt 膜の堆積温度を 500°C にした試料においてはヒロック発生状況に顕著な変化が認められた。すなわち、酸化性雰囲気(N₂/O₂ 雰囲気)(図中△印)においても、500°C までの熱処理では、ヒロックの発生は全く認められなかった。膜の堆積温度以上の 550°C の熱処理からヒロックは発生し始め、600°C の熱処理により発生密度は急増した。この発生状況は、熱処理雰囲気を Ar (図中▲印)に変更しても同様に観察された。

以上の観察結果から、Pt 膜表面におけるヒロック発生には、Pt 膜の堆積温度が最も影響し、堆積温度が高い膜ほどヒロック発生開始温度が高温側にシフトすることが明らかになった。一方、ヒロックの発生密度は、熱処理雰囲気を酸化性雰囲気から、非酸化性雰囲気に変更しても、顕著に変化しなかったことから、先に述べたような Pt 膜の下地材料の酸化の有無は今回のヒロック発生には直接の影響はないと考えられる。

3.2 ヒロック断面形状 本節ではヒロックの断面構造の観察、そしてヒロック発生部の元素分析結果について述べる。

図 5 に 500°C で堆積した Pt 薄膜を、600°C および、700°C で熱処理した後のヒロック発生部の断面 TEM 観察写真を示す。熱処理雰囲気は N₂/O₂ である。膜堆積直後(図 (a)) では、Pt 膜と下地 TiN 膜界面は、平坦で、Pt 膜

Fig. 5 Cross-sectional transmission electron micrographs of Pt/TiN electrodes after high-temperature annealing in N_2/O_2 ambient

表面には微小隆起物等も観察されなかった。600℃で熱処理したヒロック発生直後の試料（図（b））では、局所的な Pt/TiN 界面のはく離と、高さ約 30nm の微小な Pt 膜のドーム状の隆起が見られた。また、一部にははく離のみの発生も確認できた。700℃の熱処理（図（c））では、はく離が進行し、Pt 膜厚と同程度の約 100nm の高さまで、Pt 膜がドーム状に隆起していることを確認した。

この Pt 膜に発生したヒロックは、表面的には従来から言われているヒロック¹⁾と同じように見えた。しかし、断面構造において、ドーム状に形成されている点で、従来報告されている内部が充填されたヒロックとは異なることが明らかになった。

ここで、隆起している Pt 膜について、オージェ組成分析をした結果、Pt 膜からは他の元素、すなわち酸素、あるいはチタンは検出されず、ヒロックは Pt 膜のみの塑性変形による隆起によって形成されていることを確認した。なお、図 5 に示す断面 TEM 観察像において、TiN 膜の膜厚が、600℃熱処理後では成膜時の膜厚 50nm のままであるのに対し、700℃熱処理後には、ヒロックの発生していない部分も含めて、約 2 倍に増加していることが分かる。オージェ組成分析により、この膜厚の増加は TiN 膜の酸化によるものであることを確認した。

以上の観察の結果、ヒロックは、系を構成する元素の化学反応等によって生じたものではなく、はく離のみの発生、そしてほぼ均一な膜厚で Pt 膜のドーム状の隆起が見られたことから、ヒロックは Pt 膜が下地の TiN 膜からはく離し、塑性変形したものであると考えられる。この原因は緒言で述べたように、昇温時に生じる圧縮応力にあると考えられる。

また、酸化性雰囲気中の熱処理においても、下地の TiN 膜は面内で均一に酸化していることから、Ti の局所的な酸化による体積膨張がヒロック発生の主要原因ではないと結論できる。ただし、図 4 に示した酸化性雰囲気中で熱処理した方がヒロック発生密度が高く、発生開始温度も低下した結果は、下地 TiN 膜の酸化による Pt/TiN 界面強度低下に基づく、同界面のはく離促進によるものと考え

Fig. 6 Residual stress change in Pt thin films

られる。

今回観察したヒロックは、J. S. Lee らが観察した下地膜の局所的酸化によるヒロック¹⁾とは異なるものであった。J. S. Lee らの Pt 膜は膜厚が 50nm と薄く、下地膜も Ti 膜であることが、我々の試料構造と異なる点であり、この点においてヒロックの構造に差が生じた原因があると考えられる。

3.3 膜内部応力の熱処理温度依存性 前節の結果、ヒロックは、Pt 膜と TiN 膜の界面はく離と、それに引き続く、Pt 膜の塑性変形により生じていることが明らかになった。したがって、ヒロックは Pt 膜中の応力で支配されているものと考えられる。そこで本節では、ヒロックと Pt 膜内部応力の関係について述べる。

初めに、室温における残留応力の熱処理温度依存性の測定結果を図 6 に示す。熱処理雰囲気は N_2/O_2 である。Pt 成膜温度が室温の試料（図中○印）では、成膜直後の膜内部応力は約 500MPa の圧縮応力であり、500℃で成膜された試料（図中●印）では 500MPa の引張応力である。このように Pt 膜の初期残留応力は、成膜温度によって大きな差が生じるようになった。

これらの試料に対し熱処理を加えると残留応力に変化が生じる。Pt 膜を室温で成膜した試料では、300℃ま

Fig. 7 Internal stress change in Pt thin films

での熱処理で圧縮残留応力が単調に減少し、300℃以上の熱処理で逆に引張応力が増加する。500℃の熱処理後には、膜残留応力は900MPaとなった。一方、Pt成膜温度が500℃の試料は、500℃までの熱処理では残留応力はほとんど変化せず、500℃以上の熱処理で、引張応力が急増し、650℃の熱処理では、膜残留応力は1500MPaに達した。この挙動はAr雰囲気でも変化しないことを確認した。

この残留応力の熱処理温度依存性を3.1節の結果と対応させると、ヒロックの発生開始温度以上で、引張残留応力が急増していることが分かる。つまり、ヒロックの発生により残留応力が変化したと考えられる。そこで、次に熱処理最中のPt膜の内部応力変化について測定した。

昇温過程におけるPt膜内部応力のin-situ測定結果を図7示す。実験は試料を50℃/分で加熱し、50℃ごとに20分その温度で保持、その間に測定を行うという方法で行った。500℃で堆積したPt膜（図中●印）では、初期残留応力は約500MPaの引張応力であったが、昇温に伴い膜中には温度にほぼ比例して圧縮応力が発生した。応力変化率は約-3MPa/℃であった。この圧縮応力の発生はシリコン基板とPt膜（厳密にはPt膜と同等の熱膨張係数を持つTiN膜とPt膜）の熱膨張係数差に起因して発生したものと考えられる。この圧縮応力の発生により、ヒロックの発生開始が確認された550℃において、Pt膜の内部応力は約-1.1GPaに達した。この後さらに昇温を継続すると、圧縮応力は急減し、650℃では逆に引張応力が発生することが明らかになった。ヒロック発生過程ではPt膜とTiN膜界面がはく離して、Pt膜が塑性変形することを既に明らかにしているため、この圧縮応力の急激な緩和は、Pt膜の塑性変形に起因して生じたものと考えられる。

一方、室温で堆積したPt膜（図中○印）では、300℃

までの昇温過程では膜内部応力に変化がほとんど認められなかった。本試料においても300℃まではヒロック、あるいは界面はく離等は発生しないことは既に確認しているので、測定試料の材料構成は500℃で堆積したPt膜と同一であることから、本試料においても、当然熱応力は発生するはずである。この熱応力発生を仮定すると、図中に破線で示した応力変化挙動が予想される。この場合、ヒロック発生が確認された300℃では、膜内部応力には、最大約1GPaの圧縮応力が発生することが予想される。この値は、500℃で堆積した膜においてヒロック発生が生じた550℃におけるPt膜内部応力とはほぼ一致する。一般に金属薄膜においては、低温で堆積した膜ほど膜密度が疎になり、堆積温度以上で熱処理を施すと、膜の緻密化による体積収縮が発生することは知られている。したがって、この破線と実測値の差はPt膜内部の変化、具体的には膜収縮等に起因した引張応力の発生により生じたものと考えられる。300℃以上の温度では本膜においても圧縮応力が緩和されることが確認された。この圧縮応力の緩和挙動は、既に述べたようにPt膜のはく離とヒロック成長により生じたものと考えられる。

以上のin-situ応力の測定結果をまとめると、Pt膜におけるヒロックの発生開始時点（温度）では、膜の堆積温度によらず約1GPaの圧縮応力が発生していることが明らかになった。そして、この高い圧縮応力がPt/TiN膜界面のはく離と引き続くPt膜の塑性変形、すなわちヒロック形成をもたらしたのと考えられる。したがって、ヒロック発生開始温度がPt膜の堆積温度に依存して大きく変化したのは、堆積温度が高温になると、初期残留応力が引張応力側にシフトし、昇温過程で圧縮応力が発生しても、膜内部応力が約-1GPaに到達する温度が高温側にシフトしたためと考えられる。

したがって、ヒロックはPt膜とSi基板の熱膨張係数差に起因して、昇温時のPt膜に生じる圧縮応力で発生するものであり、発生温度はPt成膜時の初期残留応力に依存して変化することが明らかになった。

3.4 Pt膜内部応力制御 前節までの検討から明らかになったヒロック発生メカニズムは、SiとPt間に生じる熱応力によって、Pt膜内部応力が約1GPaの圧縮応力状態に達することで、Pt膜が塑性変形をおこすというものである。したがって、内部応力を引張応力側に制御すればヒロックの発生を抑制、あるいは発生温度をより高温側にシフトできる可能性がある。そこで、Pt膜の応力制御を目的に、Pt膜の下地膜をTiN膜からシリコン熱酸化膜に変更した場合の、in-situ応力測定結果を図8に示す。Pt成膜温度は400℃である。Pt/SiO₂の界面接着強

Fig. 8 Internal stress change in Pt thin films deposited on SiO₂ film and annealed in N₂/O₂ ambient

Fig. 9 Cross-sectional transmission electron micrographs of a Pt/SiO₂ electrode after high-temperature annealing in N₂/O₂ ambient

度は、Pt/TiN とは異なることは予想されるが、Pt 膜内部応力が引張応力状態にある限りはヒロックの形成には至らないと考えられる。

シリコン熱酸化膜上に堆積した Pt 膜の成膜直後の残留応力は、約 3GPa という高い引張応力であった。この試料を図 7 の測定と同様に加熱していくと、Pt 膜には圧縮の熱応力が発生する。応力変化率は約 -4MPa/°C であり、600°C までの昇温過程で発生する圧縮応力は 2GPa に達した。しかし、初期残留応力が高いため、600°C での膜内部応力は約 1GPa の引張応力状態にとどまっている。前節までの結果と比較すると、本試料においては、600°C で熱処理を行っても Pt 膜内部には圧縮応力が発生しないので、これまで述べてきたようなヒロックは発生しないと予測できる。

図 9 に本試料を 700°C で熱処理した試料断面の TEM 観察像を示す。Pt 膜表面は平坦で、かつ Pt/SiO₂ 界面は密着しており、ヒロックの発生は予想通り見られなかった。以上の結果、Pt 膜成膜後の熱処理温度を考慮し、Pt 膜初期残留応力を制御することで、ヒロックの発生を防止できることを明らかにした。

4. 結 言

次世代半導体メモリの蓄積容量用電極候補である、Pt/TiN 電極を熱処理をした場合に生じる、Pt 膜表面のヒロック発生メカニズムを検討し、以下の知見を得た。

(1) ヒロックは、試料の昇温過程において、Pt 膜内部応力が約 1GPa の圧縮応力に達した時点で、Pt/TiN 膜界面の局所的な離れと引き続く Pt 膜単独のドーム状の塑性変形により形成される。

(2) 酸化性雰囲気中で昇温した場合には下地 TiN 膜が酸化されるため、Pt/TiN 膜界面は離れが加速されヒロック発生温度は低温側にシフトする。

(3) Pt 膜の初期残留応力は膜堆積温度に依存して大きく変化する。室温で堆積した場合には約 500MPa の圧縮応力が残留するが、500°C で堆積した場合には約 500MPa の引張応力が残留する。

(4) 初期残留応力が堆積温度に依存するため、ヒロック発生開始温度は堆積温度を高温にするほど、高温側にシフトする。

(5) ヒロック発生を防止するためには、Pt 膜の初期残留応力を高い引張応力状態に制御することが有効である。Pt 膜をシリコン熱酸化膜上に堆積した場合には初期残留応力が約 3GPa の引張応力となり、700°C で熱処理してもヒロックは発生しないことを確認した。

本研究を進めるに当たり、評価試料の作製、および評価結果の討論に参加していただいた(株)日立製作所中央研究所の藤崎芳久主任研究員、平谷正彦主任研究員、櫛田恵子研究員に感謝の意を表す。

文 献

- (1) J. S. Lee, et al., Ferroelectric Thin Films V, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 433, (1996), 175-180.
- (2) G. A. C. M. Spierrings, et al., J. Appl. Phys., 78(3), (1995), 1926-1933.
- (3) 物理学辞典編集委員会編, 物理学辞典, (1984), 培風館.
- (4) ニューセラミック懇話会編, ニューセラミック, (1977), 251, 日刊工業新聞社.
- (5) 尾田・ほか 1 名, 機論, **62**-595, A (1996), 227-283.
- (6) 三浦・ほか 3 名, 機論, **58**-554, A (1992), 1960-1965.
- (7) 三浦・ほか 5 名, 機論, **60**-576, A (1994), 1807-1813.