基板に拘束された薄膜の高温変形と 高い残留応力の存在

小池 淳 一*

1. はじめに

薄膜が基板上に成膜されると、界面においてミスフィットひずみが導入され、薄膜は応力状態になる。また、薄膜と基板の熱膨張係数が異なれば、温度変化によって熱応力が生じる。このような応力下では薄膜の種々の物性値や特性が劣化する。例えば、強誘電体においては応力がドメインの変化を制限し、抗電界の増加やキュリー温度の増加の原因になる⁽¹⁾。多層膜 X 線ミラーにおいては応力に起因した形状の変化は反射率を減少させる原因となる⁽²⁾。電子デバイスにおいては、金属薄膜配線がプロセス時の熱ひずみによる高温変形によって組織欠陥を形成し、断線・短絡の原因となる⁽³⁾⁽⁴⁾。これら応力の負の効果とは逆の、応力の有効な利用法としては、応力に依存するエッチング速度の差を利用した精密な微細加工技術もある⁽⁵⁾。さらに圧電アクチュエーターの発生変位が応力の影響を受けることも知られている⁽⁶⁾。このように薄膜の応力に起因する現象は、先端材料システムのプロセス・機能性・信頼性に影響を与えることが知られている。

これら種々の問題点のなかで、我々は金属薄膜配線の変形と破壊に注目して研究を行っている。集積回路の高密度化・高速化に伴って、配線幅は $0.2\ \mu\text{m}$ 以下になり、総延長距離は数キロメートルにもわたる。このため、デバイスの信頼性は配線の信頼性によって決定されると言われる。欠陥の形成を防止し、信頼性を向上するためには、与えられた条件下における変形機構を明らかにし、変形を制御するための知見を得る必要がある。このような研究から得られる情報は、集積

回路だけではなく、そのほかの機能性デバイスの電極材料やマイクロアクチュエーター材料、耐酸化・耐食被覆材料などに用いられている金属薄膜にも有用であると思われる。

さて、薄膜の変形は多くの点でバルクと異なるだろうと予想される。組織的観点からみた薄膜の特徴は、粒径が微細なこと、試料体積と比較して大面積の表面と界面が存在すること、強い結晶配向性があることがあげられる。粒径が微細であることはホールペッチ効果が顕著になると同時に高温においては粒界拡散クリープが容易になることが予想される。また、表面積が大きいこと、表面拡散の影響も考えられる。さらに界面で基板と接していることによって薄膜内の変形が拘束されることが予想される。

ここ10年来、薄膜の変形に関する研究は盛んになされてきたが、その殆どが熱活性化の議論を抜きにした、転位機構に基づいた理解に限定されている。高温における変形においても、ボイド形成に関する議論の場合⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾を除いては、同じ枠組みの中で議論されてきた。実際は拡散を伴う変形を含めた種々の変形機構が生じうることを考えると、薄膜の変形に関する現状の理解は乏しいと言わざるを得ない。既に述べたように、薄膜は粒径が小さいために、高温では粒界拡散クリープの可能性を考慮してしかるべきである。また、粒内拡散にしても拡散距離は $1\ \mu\text{m}$ 程度であるからバルクほど困難ではないかもしれない。このように拡散を伴う変形も含めた、変形機構全般にわたる評価がされるべきである。

我々はこのような観点に立って、変形機構全般において薄膜の変形の特徴は何か、また変形の蓄積がどのような破壊に導くかを理解することを目標として研究を行っている。本稿では基板からの拘束に起因する薄膜ならではの変形の特徴を

* 東北大学助教授；大学院工学研究科材料物性学専攻(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉)
High Temperature Deformation and Threshold Behavior in Thin Films Restrained by Substrates; Junichi Koike (Department of Materials Science, Tohoku University, Sendai)
Keywords: *thin film, mechanical property, deformation mechanism threshold stress, aluminum, copper*
2000年2月15日受理

紹介し、現状の問題点と今後の展望について述べる。

2. 薄膜の熱応力変化

異種材料が接着している界面では、成膜時に構造の差によるミスフィットひずみが存在する。さらに、熱膨張係数が異なることによって、加熱・冷却時に熱ひずみが導入される。シリコン上に成膜された金属の場合は、加熱時に大きく熱膨張しようとするところを、基板のシリコンによって拘束を受けるために圧縮応力がはたらく、冷却時には引張応力がはたらく。このように熱応力の発現は基板による拘束の典型的な例である。図1にSi基板上にスパッタ成膜されたAl薄膜の熱応力の温度変化の代表的な例を示す。加熱時には引張応力、冷却時には圧縮応力となる。また、450 K以上では薄膜内部の熱応力の緩和が顕著に現れ、加熱・冷却に伴う応力変化はなだらかになる。緩和の理由としては、微細構造の変化によるものと、塑性変形によるものがある。前者の例は膜成長時に導入された欠陥の消滅、粒成長、ヒロック、ウィスカーなどの表面突起の形成などがある⁽¹⁰⁾。後者の薄膜内部の塑性変形は、転位のすべり運動や拡散クリープによる変形が考えられる。

変形機構を理解するためには応力緩和実験が助けになる⁽¹¹⁾。Al薄膜において冷却過程のある温度で冷却を中断し、等温保持しながら引張応力の緩和挙動を調べた。その結果を図2に示す。緩和挙動は等温保持の初期に急激に緩和し、その後一定値に達する。初期緩和を緩和時間(τ)を含む指数関数項で、また、一定値はそれ以上緩和しないという意味で残留応力項(σ_r)で次式のように表すことができる。

$$\sigma = \sigma_r + (\sigma_0 - \sigma_r) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{E}{kT}\right]$$

図1 Al薄膜の熱サイクルによる応力変化。

ここで緩和開始時の初期応力を σ_0 、緩和時間の温度依存性因子を E とした。実験結果へのフィッティングにより求めた緩和時間を温度の逆数に対してプロットしたのが図3である。温度上昇につれて緩和時間は短くなり、高温ほど応力緩和が速くなるという常識と一致する。直線の傾きは緩和時間の温度依存性因子(E)であり、傾きの変化は支配的な変形機構の変化に対応する。図3において直線は3本描け、それぞれの温度領域で支配的な変形機構が異なることを示している。ここで E は一見したところ活性化エネルギーのように見えるが、変形の構成方程式は、熱活性化を必要としない転位すべりを除いては上式のように単純化できないため、 E をそのまま活性化エネルギーとすることはできない。よってこの図からは変形機構が変化する温度はわかったが、どのような変形機構であるかについては何の情報も与えない。そこで、薄膜用に修正した変形機構領域図を利用することにする。

図2 Al薄膜における引張応力の緩和挙動。

図3 応力緩和データから求めた緩和時間の温度依存性。

3. 変形機構領域図

変形機構領域図は種々の多結晶材料について Frost and Ashby⁽¹²⁾によって使いやすい形にまとめられている。初期の薄膜への応用は村上による Pb/Si の冷却時の熱応力による変形の研究がある⁽¹³⁾。この図の有用な点は、種々の多結晶材料において粒径、変形温度、変形応力の値が与えられると、その条件における支配的な変形機構と変形速度が予測できることである。薄膜の場合には薄膜の平面形状を考慮した構成方程式を用いて計算できる。我々の Al 薄膜(粒径 1 μm , 膜厚 0.5 μm)において計算した結果を図 4 に示す。図中で累乗則クリープが低温域と高温域にわけられているが、いずれの場合も変形は転位すべりが担い、律速機構はそれぞれ、転位芯拡散による転位上昇の場合と、格子拡散による転位上昇の場合に対応する。この図に重ねて図 1 の引張応力側の応力・温度曲線を示す。さらに図 3 で求めた変形機構が変化する温度をいくつかの幅を持たせて斜線域で示した。この斜線域の温度と、応力・温度曲線が変形機構領域図の境界と交差する温度が良く一致する。このことから、熱サイクル時の冷却に伴う塑性変形機構は主に転位すべりクリープの領域で推移することが明らかになった⁽¹¹⁾。

ダマシンによるパターン形成の際にめっき法で成膜される Cu 薄膜についても同様の解析をした結果、主要な変形機構は低温累乗則クリープであることがわかっている⁽¹⁴⁾。従って、これまで多くの研究者が実験的確認のないまま転位すべりに基づいた解釈を行っていたが、我々の薄膜の場合は熱活性化を考慮に入れた転位クリープに基づいて解釈をすればよいことが明らかになった。

図 4 薄膜の形状を考慮した構成方程式から計算した変形機構領域図。点線は冷却サイクル時の応力の温度変化の実験結果。

4. 熱サイクルによる薄膜の破壊

ここまで、Al, Cu 薄膜ともに熱サイクル中の主な変形機構は累乗則クリープであることがわかった。すなわち、変形は転位のすべり運動によって生じ、拡散による転位の上昇運動が律速過程となる。従って、熱サイクル中には転位の活動が活発となり、それが薄膜の破壊を引き起こす原因になる場合がある。Al の場合にはサイクルを繰り返すたびに、薄膜中の応力は増加し、ついには粒界破壊あるいは剥離が生じる。その例を図 5 の SEM 写真に示す。図中で黒い線状のコントラストが粒界に沿って形成された亀裂である。さらに、TEM によれば転位密度の増加と不動転位の形成が観察され、加工硬化・応力集中によって破壊が生じたと理解できる⁽¹¹⁾。

また、メッキ法で成膜された Cu の場合には 700 K 程度に加熱するだけでマイクロボイドが形成される。図 6 にはボイド形成箇所の TEM 写真を示す。メッキ膜においてボイドの形成箇所が粒界よりも粒内に多い。薄膜内部には双晶が多く観察されるが、ボイドは必ず双晶/粒界あるいは双晶/双晶の交差点において形成されている。この結果に基づけば、マイクロボイドの形成は次のように理解できる。異なるパリアントの双晶に対して、熱応力が作用すると、双晶同士の弾性異方性のために双晶界面でひずみの不一致を生じる。この不-

図 5 Al 薄膜の熱サイクルによる亀裂の形成。(a) サイクル 4 回後、(b) サイクル 16 回後。

図6 Cu 薄膜の熱サイクル後のキャビティ形成箇所を示す TEM 像。
(a) 粒界/双晶の交差点, (b) 双晶/双晶の交差点。

致が双晶界面でせん断応力の集中を生じ、そこが転位の優先的なすべり面として作用する。すべての転位は交差点で堆積し、応力集中してボイドを形成したと考えられる⁽¹⁴⁾。最近の我々の研究では、ボイドが形成されている双晶面は転位密度が高いことが観察され、上記のボイド形成機構の裏付けとなる。ただしこの結果とは対照的に、成膜条件を変えて熱サイクル中の応力レベルが小さい薄膜の場合には、変形機構は粒界拡散クリープとなり、ボイドは粒界三重点で形成される傾向がある⁽¹⁵⁾。

5. 残 留 応 力

変形の定量的な部分に注目すると、薄膜はバルク材料と大きく異なる。大きい残留応力の存在は、この差異を最も顕著に示す。図2のAl薄膜の応力緩和の実験から得られた残留応力の温度依存性を図7に示す。Al薄膜の残留応力は室温で180 MPaであり、温度上昇とともに減少するが、600 Kにおいても50 MPaもの値をとる。この値は純Alの室温における降伏応力(20–50 MPa)と比較すると、600 Kという温度でいかに大きいかがわかる。室温における残留応力は、界面に存在するミスフィット転位によって変形を担う転位が弾性的反発力をうけるというモデルを用いて計算すると、定量的によく合う値を得ることはできる。しかし、このような

図7 残留応力の温度依存性。

図8 拡散クリープだけが変形機構と仮定した場合の熱サイクル曲線。

理由から転位すべりによる応力緩和が停止したとしても、高温になって拡散による転位上昇の寄与があれば話は変わってくる。特に、600 KはAlの融点の約0.6倍であり、この温度においては拡散クリープによって応力が完全に緩和してもよさそうである。

実際に純Alの物性値を代入して、仮に拡散クリープだけが変形に寄与しているとしたときの応力・温度曲線を計算すると図8のようになり、大幅に加熱・冷却速度を変化しても400から500 K以上で応力は急激にゼロまで減少する。バルク材料からの類推によれば、薄膜の表面積が大きく、粒界がいたるところにあることを考慮すると、この計算結果がむしろ当然のように思われる。ところが、図1に示した実験結果ではどの温度においても応力はゼロにはならないし、等温保持による応力緩和でも応力がゼロまで緩和することはない。

この他にも、拡散クリープに対する高い残留応力の存在を示す実験結果はある。例えば成膜直後の薄膜が加熱されると

圧縮応力状態になり、粒界拡散によってヒロック(表面突起)を形成する。我々は、ヒロックの成長が粒界拡散が生じていることを視覚的に示すものであると捉え、圧縮応力の緩和との関連性を調べた。その結果、圧縮応力は初期の早い緩和に引き続いて、遅い緩和が生じた。緩和速度の解析の結果、この2段目の遅い緩和はヒロック形成によることがわかった。さらに長時間保持することにより、圧縮応力は一定値をとり、ヒロックの成長も停止した。これらの結果から、この応力以下では粒界拡散が生じなくなり、ヒロック形成が停止することを示している⁽¹⁶⁾。

このように、実験的には拡散クリープに対する高い残留応力の存在を明確に示すことができる。この残留応力のレベルは図に示したようにAlとしてはかなり大きく、基板からの拘束によって、転位すべりだけでなく、拡散さえも生じなくなるのである。拡散クリープの残留応力が薄膜においてこれほど大きくなるメカニズムについては界面すべりが生じないと薄膜の結晶粒が拡散変形できないことを考慮すれば定性的には理解できる可能性があるが、詳細については現在研究中である。また、変形機構図に残留応力の考慮をすることによって、変形速度の定量的な予測と境界線の正確な予測ができるであろう。この点に関しても今後の研究課題である。

6. ま と め

Si基板に拘束されたAl, Cu薄膜の変形に関する最近の筆者らの結果を紹介した。変形機構図は薄膜の形状を考慮に入れて修正した式を用いれば、薄膜の変形機構を予想するために有用であることがわかった。基板からの拘束のために、転位の活動だけでなく拡散クリープさえも顕著な残留応力を示すことを実験的に示した。また、拘束条件下での転位の活動が、転位同士の絡みあいや堆積を容易に生じ、薄膜に破壊をもたらすという例を紹介した。Alの場合には、繰り返し熱サイクルによって加工硬化が生じ、粒界にクラックが形成さ

れたり、膜の一部が剥離した。Cuの場合には双晶界面におけるせん断応力の集中の結果、転位が双晶界面を優先的にすべり、双晶が粒界や別の双晶と交差する場所で、キャビティが形成された。

このように、基板上に成膜された薄膜の変形機構に関する答えは、バルク多結晶材料の知識をそのままスケールダウンした延長線上に見つけることはできない。薄膜の変形で最も重要なことは、基板による拘束が、薄膜中の転位の活動や拡散挙動に対して非常に大きな影響を与えることである。拘束効果は実験的には大きい残留応力として現れるが、各変形機構に対応する残留応力の原因を理解し定量的に予測することは、現時点では達成できていない。今後薄膜の変形機構を定性的にも定量的にも正確に既述できるようにするために、残留応力に関する研究は重要であると考えられる。

文 献

- (1) S. B. Desu: J. Electrochem. Soc., **140**(1993), 2981-2987.
- (2) B. Clemens and W. D. Nix: private communication, (1999).
- (3) 日野出憲治: 日本金属学会会報, **28**(1989), 40-47.
- (4) 岡林秀和: 応用物理, **59**(1990), 1461-1473.
- (5) K. K. Chin and R. B. Marcus: J. Vac. Sci. Technol. A, **8**(1990), 3568-3590.
- (6) 近藤正博, 大家和政: NEC 技報, **44**(1991), 73-78.
- (7) F. G. Yost: Scripta metall., **23**(1989), 1323-1328.
- (8) S. M. Hu: Appl. Phys. Lett., **59**(1991), 2685-2687.
- (9) A. F. Bower and L. B. Freund: J. Appl. Phys., **74**(1993), 3855-3868.
- (10) T. Onishi, E. Iwamura, K. Takagi and K. Yoshikawa: J. Vac. Sci. Technol. A, **14**(1996), 2728-2735.
- (11) J. Koike, S. Utsunomiya, Y. Shimoyama, K. Maruyama and H. Oikawa: J. Mater. Res., **13**(1998), 3256-3264.
- (12) H. J. Frost and M. F. Ashby: *Deformation Mechanism Maps*, Pergamon Press, Oxford, (1982).
- (13) M. Murakami: Thin Solid Films, **55**(1978), 101.
- (14) 関口貴子, 小池淳一, 丸山公一: 日本金属学会誌, (2000), 印刷中.
- (15) 鈴木健太郎: 東北大学卒業論文, (2000).
- (16) 橋本治郎: 東北大学修士論文, (2000).