

ナノスケール銅積層膜の熱処理による表面形状と内部応力の変化挙動

日下 一也^{1*}, 英 崇夫¹, 金子 健太², 松英 達也³, 坂田 修身⁴

Behavior of Surface Shape and Internal Stress in Nano-scale Copper Multi-layered Film by Heat-treatment

by

Kazuya KUSAKA, Takao HANABUSA, Kenta KANEKO,
Tatsuya MATSUE, Osami SAKATA

The specimen prepared in this study was multi-layer aluminum nitride and copper films deposited on thermal oxidation silicon by dc sputtering. Thermal stresses in the copper layers were investigated by ultra high X-rays of synchrotron radiation in the heating and cooling process. It found from the $\sin^2\psi$ diagrams of the multi-layered film that the copper layers consisted of crystal grains which had two different orientations. One was randomly orientation, and the other was {111} orientation. The FWHM of the diffraction from the {111}-oriented crystal grains was constant regardless of heating temperature. On the other hand, the FWHM of the diffraction from the randomly-oriented crystal grains was decreased with increasing heating temperature at 1st heating cycle and it became constant regardless of heating temperature after 1st heating cycle. The $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ diagrams of the multi-layered film for the stress measurement showed non-linear. We could obtain thermal stresses in two different orientation crystal grains from the non-linear $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ diagram at same time. For both crystal grains, the thermal stress differences between the 1st heating and the 1st cooling cycles were shown as a hysteresis loop. In the case of the 2nd thermal cycles, the thermal stresses changed linearly for both crystal grains. For the 1st heating cycle, the compressive thermal stress in the {111}-oriented crystal grains was larger than that in the randomly-oriented one.

Key Words: Thermal stress, In-situ measurement, Multi-layered film, Cu thin film,
Synchrotron radiation, Sputtering, $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ diagram

-
1. 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部
Institute of Technology and Science
The University of Tokushima
 2. 徳島大学大学院先端技術科学教育部
Graduate School of Advanced Technology and Science
The University of Tokushima
 3. 新居浜工業高等専門学校環境材料工学科
Niihama National College of Technology
 4. 高輝度光科学研究センター
Japan Synchrotron Radiation Research Institute
- * 連絡先：〒770-8506 徳島市南常三島町 2-1
徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部

1. はじめに

薄膜形成は電子デバイスの作成において欠かすことのできない重要な技術である。近年、LSI の高集積化がますます進行し、薄膜のサイズダウン化や多層化が要求されている。これに伴い、エレクトロマイグレーションやストレスマイグレーションなどの損傷が深刻な問題となっている^{(1)~(4)}。また、LSI の配線材料は、アルミニウムからエレクトロマイグレーション耐性に優れた銅配線に移行しており⁽⁵⁾、基板と配線の熱収縮差から生じるスト

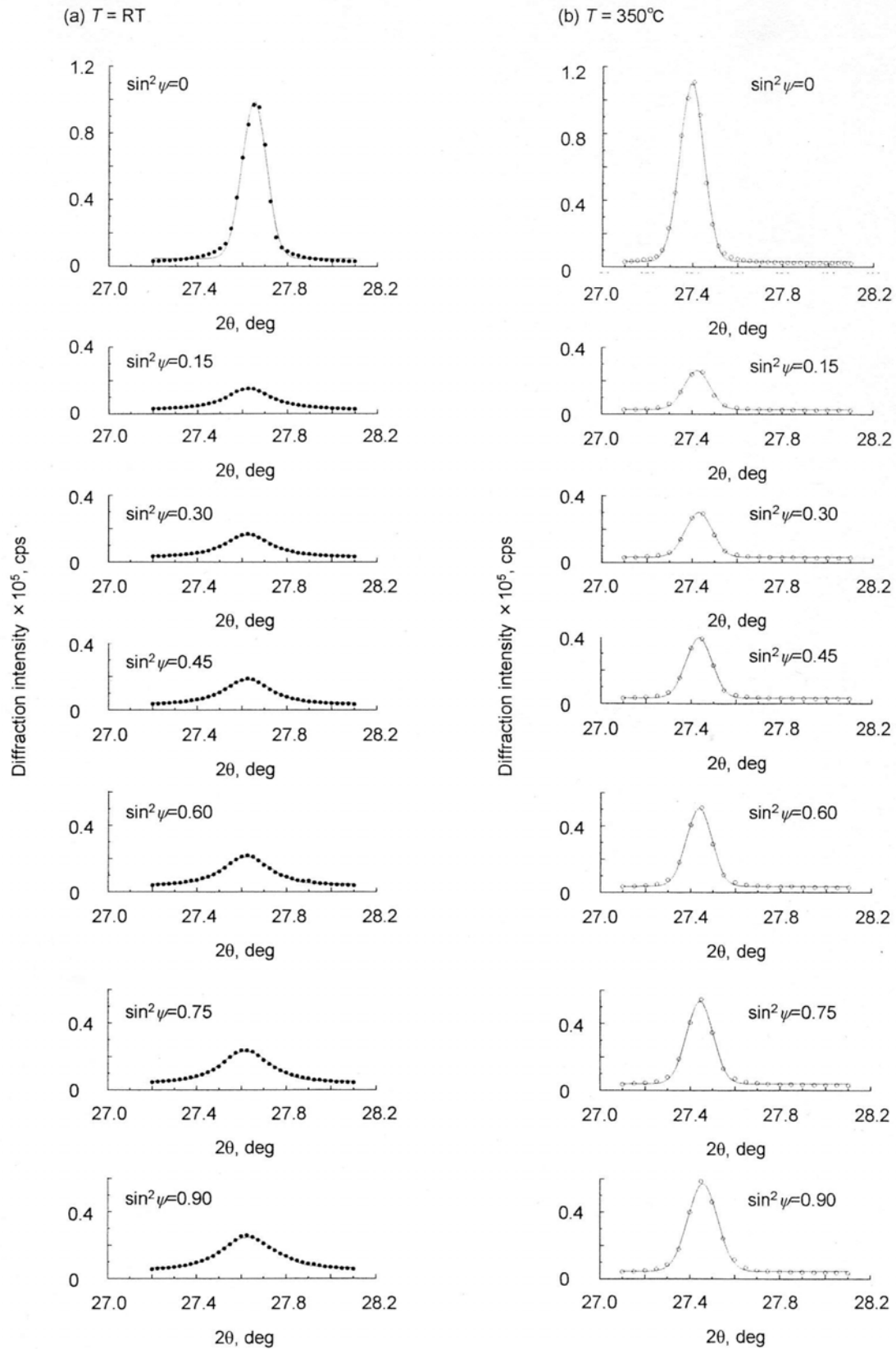


Fig. 1. 111 diffraction patterns of copper layers at the temperature of
 (a) RT and (b) 350°C for the first heating cycle.

Table 1. Conditions of films deposition for each layer.

Material	Cu	AlN
Method	Magnetron sputtering	
Base pressure, Pa	Below 1.0×10^{-3}	
Atmosphere gas	Ar: 100%	N ₂ : 80% Ar: 20%
Gas pressure, Pa	0.4	1.0
Substrate temperature, °C	30	
Input dc current, mA	100	250
Deposition time, min	3.5	60
Film thickness, nm	100	500
Number of layers	5	5

レスマイグレーション損傷が大きな問題となっている⁽⁶⁾。したがって、積層された薄い銅薄膜の熱応力挙動を調べることは非常に重要である。また、銅単層薄膜に発生する熱応力その場測定に関する研究成果も報告されている^{8),9)}。本研究では、熱酸化シリコン基板の上に窒化アルミニウム (AlN) 膜と銅 (Cu) 膜を交互にそれぞれ 5 層堆積させた試料を準備した。大型放射光施設 SPring-8 の高輝度 X 線を用いて Cu 層の熱応力その場測定を行い、熱サイクル試験中における銅薄膜の熱応力の変化挙動を調べた。

2. 実験方法

2・1 試料

直流スパッタリング法により熱酸化シリコン基板の上に Cu と AlN 膜を交互に 5 層堆積させた試料を準備した。最表面は AlN 膜となり、Cu 膜の熱酸化を防止する役目を有する。表 1 に Cu および AlN それぞれの膜の堆積条件を示す。2 つのチャンバを用いて、交互に膜を堆積させた。各層の堆積後に試料を取り出して表面を観察し、クラックが発生していないことを確認した。それぞれの膜の厚さは 100nm および 500nm である。

2・2 熱応力その場測定

Cu 多層膜の熱応力その場測定には高輝度光科学研究センターの大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL13XU を利用した。使用した高輝度 X 線のエネルギーは 21.519KeV ($\lambda=0.0998\text{nm}$) である。また、入射ビームサイズは $0.1\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ とした。

BL13XU ハッチ内の多軸ゴニオメータに試料加熱装置を取り付けた。試料は試料加熱装置に搭載したセラミックヒーター (MS-5 : 坂口電熱(株)製) 上にクリップで押さえつけて固定した。熱伝対を試料の表面に固定し、試

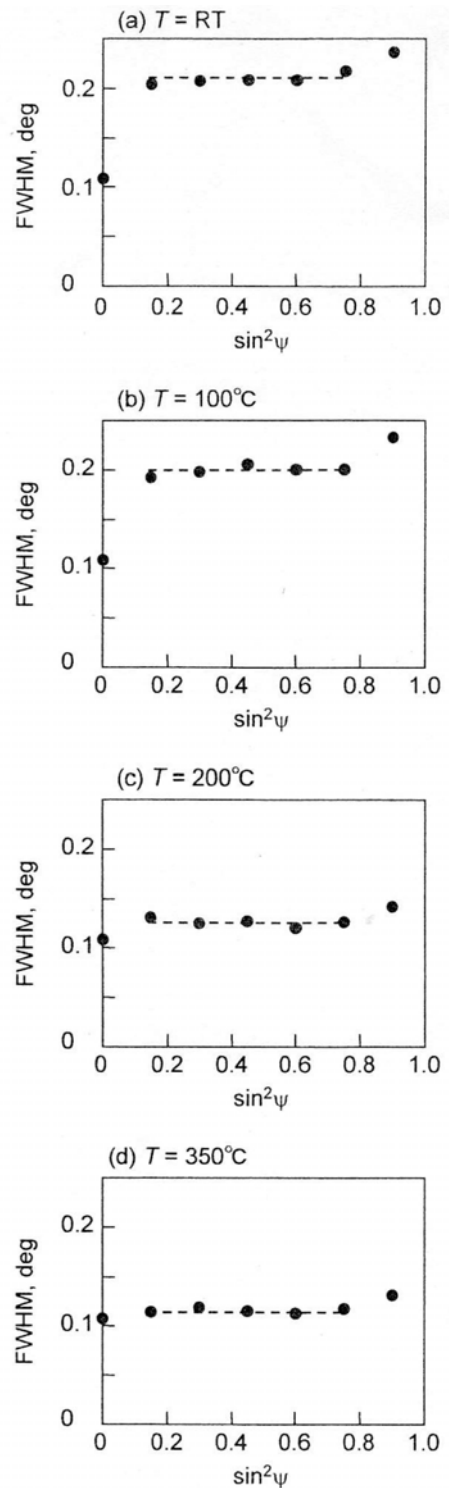


Fig. 2. Relationship between FWHM of 111 diffraction from copper layers and $\sin^2\psi$ for each heating temperature; (a) RT, (b) 100°C, (c) 200°C and (d) 350°C.

料の表面温度が一定になるように BOX 型温度調整器で制御を行った。試料は室温から 350°C までの間を 2 サイクル加熱・冷却し、その間に第 1 サイクルは 50°C 刻み、

第2サイクルは100°C刻みで温度を一定に保持して熱応力その場測定を行った。Cu多層膜の応力測定には2θピークが約27.7degに現れる111回折線を用いた。各温度において $\sin^2\psi$ の値を0から0.9までの間を0.15刻みに変化させて、計7つの回折線図形を得た。温度を設定してから一定になるまでの時間は約10分、熱応力測定に要する時間は約30分であった。

3. 実験結果

3・1 回折線図形

加熱前および第1サイクルで350°Cに加熱した状態の111回折線図形を図1に示す。ピーク位置決定にはガウス近似を用いた。 ψ 角が0°において、ピーク強度が極端に大きくなっていることが分かる。また、350°Cに加熱した場合、加熱前に比べて、すべての ψ 角において回折強度が増加し、半価幅が減少し、さらに、ピーク2θ位置が低角へ移動することが分かる。

3・2 Cu 111 回折線の半価幅

図2(a)-(d)に室温、100°C、200°Cおよび350°CにおけるCu 111回折線の半価幅と $\sin^2\psi$ の関係を示す。すべての温度において、 $\sin^2\psi=0$ で半価幅が最も小さく、 $\sin^2\psi=0.9$ で最も大きくなる。また、 $\sin^2\psi$ が0.15から0.75の間では、ほぼ一定の値となる。この区間の半価幅の平均を平均半価幅と定義し、図中に破線で表す。

図3に加熱温度と $\sin^2\psi=0$ における半価幅の関係を示す。○印は第1加熱サイクル、●印は第1冷却サイクル、△印は第2加熱サイクル、▲印は第2冷却サイクルにおける半価幅を示す。 $\sin^2\psi=0$ における半価幅は、加熱温度や加熱・冷却サイクルに関係なくほぼ一定となり、その値は約0.11degである。

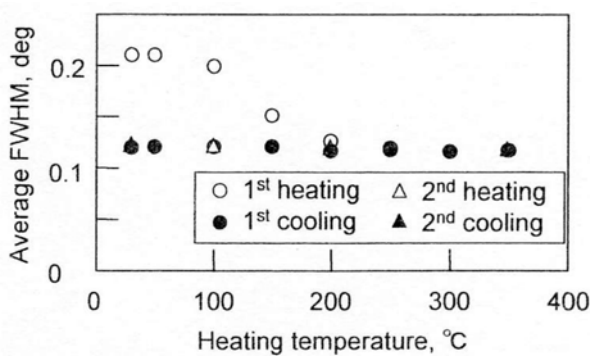


Fig. 3. Effect of heating temperature on FWHM of 111 diffraction at $\sin^2\psi=0$.

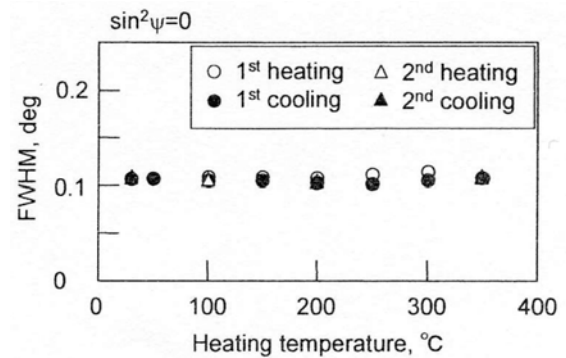


Fig. 4. Effect of heating temperature on average FWHM of 111 diffraction.

図4に上記で定義した平均半価幅の加熱温度依存性を示す。平均半価幅は、第1加熱サイクルの100°Cから200°Cにかけて大きく減少することが分かる。室温時の平均半価幅が0.21degに対し、350°Cの高温時には約半分の0.12degになる。その後の第1冷却サイクル、第2加熱・冷却サイクルにおいて変化は見られない。

3・3 Cu 111 回折線の積分強度

図5(a)-(d)に室温、100°C、200°Cおよび350°CにおけるCu 111回折線の積分強度と $\sin^2\psi$ の関係を示す。すべての温度において、 $\sin^2\psi=0$ で積分強度が極端に大きくなる。このことから、Cuの(111)結晶が基板面法線方向に優先配向していることが分かる。また、すべての ψ 角において積分強度が存在することから、ランダム配向の特性も有していることが分かる。本研究で用いた試料は、X線進入深さよりも薄いことから、 ψ 角の増加に伴ってX線可干渉領域が増加する。したがって、ランダム配向を有する場合、 ψ 角の増加に伴って積分強度が増加する。また、図中の実線で示すように $\sin^2\psi=0$ を除く点では $\sin^2\psi$ と積分強度の間に比例関係が成り立つ。この比例定数を $\sin^2\psi$ に対する積分強度の増加率と定義した。

図6に加熱冷却過程における $\sin^2\psi=0$ での積分強度の変化を示す。第1加熱過程では、 $\sin^2\psi=0$ での積分強度が加熱温度の増加とともにやや増加する。第1冷却過程では、積分強度が加熱温度の減少とともにやや増加する。第2加熱・冷却過程では、第1冷却過程と同じ温度においてほぼ等しい積分強度値を示す。

図7に $\sin^2\psi$ に対する積分強度の増加率の加熱温度依存性を示す。加熱温度の増加とともに $\sin^2\psi$ に対する積分強度の増加率は増加する。とくに100°Cと200°Cの間で急激に増加する。

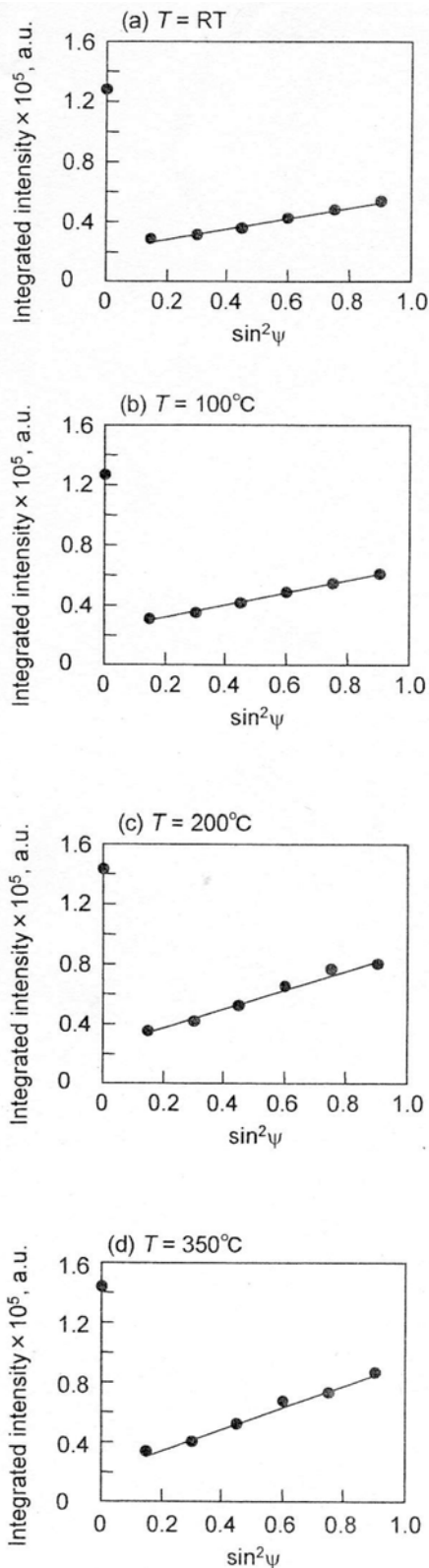


Fig. 5. Relationship between integrated intensity of 111 diffraction from copper layers and $\sin^2\psi$ for each heating temperature; (a) RT, (b) 100°C, (c) 200°C and (d) 350°C.

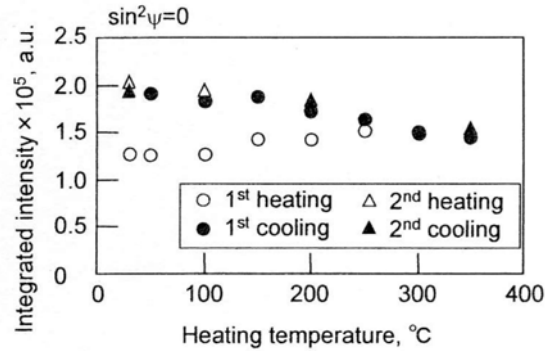


Fig. 6. Effect of heating temperature on integrated intensity of 111 diffraction at $\sin^2\psi=0$.

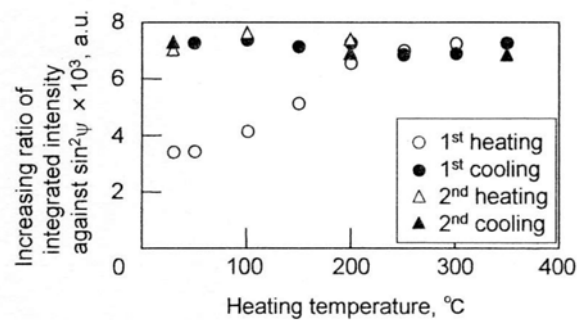


Fig. 7. Effect of heating temperature on increasing ratio of integrated intensity against $\sin^2\psi$.

3・4 Cu 層の熱応力

図 8(a)-(d)に室温、100°C、200°Cおよび 350°Cにおける 2θ - $\sin^2\psi$ 線図を示す。すべての温度において、 2θ - $\sin^2\psi$ 線図が直線にならず、低温では「C」字、高温では「S」字となる。しかし、 $\sin^2\psi=0$ と0.9を除いた5点は直線上にプロットされる。前で述べたように、積層されたCu膜は{111}繊維配向とランダム配向した結晶が混在していると予想される。通常、ランダム配向した結晶の応力測定には、全 ψ 角で現れる回折線を用いる $\sin^2\psi$ 法を適用され、{111}繊維配向した結晶の応力測定には、 $\psi=0\text{deg}$ ($\sin^2\psi=0$)と70.5deg ($\sin^2\psi=0.89$)に現れる2つの回折線を用いる二点法が適用される。本研究では、以上のことを考慮して、 $\sin^2\psi=0$ と0.9に現れる回折線を利用して二点法を適用し、{111}繊維配向した結晶の熱応力を評価した。さらに、残りの5点を利用して $\sin^2\psi$ 法適用し、ランダム配向した結晶の熱応力を評価した。図9にランダム配向した結晶の熱応力、図10に{111}繊維配向した結晶の熱応力の変化挙動を示す。

ランダム配向した結晶は、熱サイクル試験前の残留応力は約50MPaの引張である。試料を加熱していくと、熱

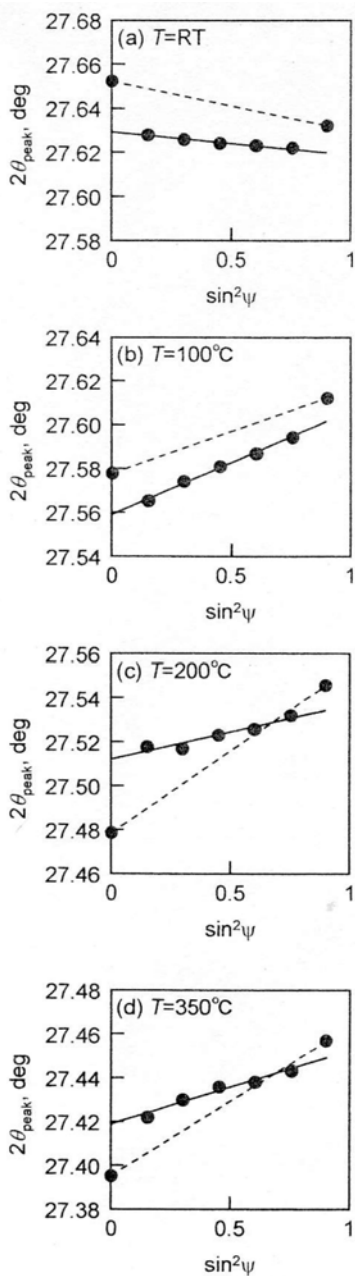


Fig. 8. $\text{Sin}^2\psi$ diagrams of copper layers for each heating temperature.

応力は引張から圧縮へと変わり、 100°C で圧縮の最大値 (-250MPa)となる。その後、加熱温度の増加とともに圧縮熱応力は少しずつ減少する。第1サイクルの最高温度 350°C で -160MPa の圧縮応力は、加熱温度の減少とともに比例的に減少する。 250°C 近傍で圧縮から引張へと変化し、その後引張熱応力は加熱温度の減少とともに増加する。第1サイクル目終了時の残留応力は 430MPa の引張となる。第2サイクルの加熱・冷却時の熱応力の挙動は、第1サイクルの冷却の場合と同じ傾向を示す。

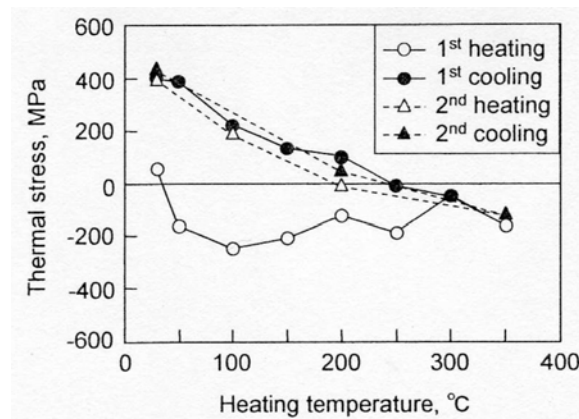


Fig. 9. Thermal stress in randomly-oriented copper layers.

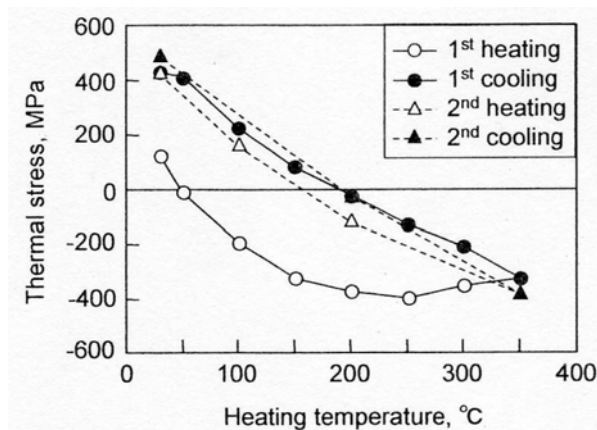


Fig. 10. Thermal stress in $\{111\}$ -oriented copper layers.

$\{111\}$ 繊維配向した結晶は、熱サイクル試験前の残留応力は約 120MPa の引張であり、加熱とともに引張応力は減少する。加熱温度が 50°C の時に熱応力は引張から圧縮へ転じ、その後、圧縮応力は温度上昇とともに増加し、 250°C で圧縮の最大値 (-400MPa)となる。加熱温度が 250°C 以上で、圧縮熱応力はわずかに減少する。第1サイクルの最高温度 350°C で -330MPa の圧縮応力は、加熱温度の減少とともに比例的に減少する。 200°C 近傍で圧縮から引張へと変化し、その後引張熱応力は加熱温度の減少とともに増加する。第1サイクル目終了時の残留応力は 400MPa の引張となる。第2サイクルの加熱・冷却時の熱応力の挙動は、第1サイクルの冷却の場合と同じ傾向を示す。

最高加熱温度 350°C における圧縮残留応力は、 $\{111\}$ 繊維配向した結晶の方がランダム配向した結晶よりも約2倍大きくなった。

4. 考 察

以前の研究において、熱酸化シリコン基板上に堆積した同じ厚さの銅薄膜はランダム配向した結晶で構成されることが明らかになっている⁽⁴⁾。また、シリコン基板上に AlN を堆積させてから、その上に同じ厚さの銅薄膜を堆積させたところ、得られた銅薄膜はランダム配向となった。AlN 膜と銅薄膜を交互に 5 層堆積させることで、はじめて{111}繊維配向した結晶が確認された。膜を積み重ねて堆積していくと、すでに堆積した下層の膜は加熱と冷却が繰り返されることになる。下層の膜は、熱エネルギーを受けてランダム配向から{111}繊維配向へと変化するものと考えられるが、今回の測定では、どの層にどれくらいの量の{111}繊維配向した結晶が含まれるかは明らかにすることはできなかった。

また、加熱温度の増加とともに結晶の粗大化や第三種応力の減少が起こり、回折線の半価幅が減少する。ランダム配向した結晶において、加熱温度の上昇とともに半価幅が減少し、その後の冷却時、さらに第 2 サイクル時において平均半価幅に変化が表れなかったことから第 1 加熱サイクル時の 100°C から 200°C の間でランダム配向した結晶の粗大化や第三種応力の減少が生じたことが推察される。一方、{111}繊維配向した結晶において、加熱温度に対する半価幅の変化がないことから、結晶の粗大化や第三種応力の減少が起こらない。したがって、ランダム配向した結晶においては第 1 加熱サイクル時の 100°C から 200°C の間で圧縮の熱応力が緩和したのに対し、{111}繊維配向した結晶は緩和が起こらずに基板と膜の熱膨張差により熱応力が増加したと考えられる。

5. 結 言

本研究は、熱酸化シリコン基板上に AlN 膜と Cu 膜を交互にそれぞれ 5 層堆積させた試料を、SPring-8 の放射光を用いて熱サイクル試験中の Cu 層の熱応力その場測定を行った。得られた結果は次のとおりである。

- (1) 作製した AlN-Cu 多層膜は、AlN 膜は全ての層で非晶質結晶構造となり、Cu 膜はランダム配向と{111}繊維配向を有する結晶で構成される。
- (2) {111}繊維配向した Cu 結晶の 111 回折線の半価幅は、加熱温度に関係なく一定であり、ランダム配向した結晶の平均半価幅は第 1 サイクルにおいて温度上昇とともに減少する。
- (3) 第 1 サイクル加熱時における{111}繊維配向した Cu 結晶の熱応力挙動とランダム配向した Cu 結晶の挙動は異なり、{111}繊維配向した結晶の方が圧縮熱応力は大きくなる。第 1 サイクル冷却過程および第 2 サイクル加熱・

冷却過程では、両層ともに熱応力は加熱温度に比例的に変化する。

文 献

- 1) R. P. Besser, M. C. Madden and P. A. Flinn: In situ scanning electron microscopy observation of the dynamic behavior of electromigration voids in passivated aluminum lines, *Journal of Applied Physics*, Vol. 72, 3792-3797 (1992).
- 2) T. N. Marieb, E. Abratowski and J. C. Bravman: Direct observation of the growth and movement of electromigration voids under passivation, *Proceedings of 2nd International Workshop on Stress-Induced Phenomena in Metallization*, edited by P. S. Ho et al., AIP Conference Proceedings 305, Austin, TX, 1-14 (1993).
- 3) P.-C. Wang, G. S. Cergill III, I. C. Noyan and C.-K. Hu: Electromigration-induced stress in aluminum conductor lines measured by X-ray microdiffraction, *Applied Physics Letters*, Vol. 72, 1296-1298 (1998).
- 4) 金子健太, 日下一也, 英 崇夫, 坂田修身: 放射光を用いたナノ厚さ銅薄膜の熱応力その場測定, 第 40 回 X 線材料強度に関するシンポジウム講演集, 7-12 (2006).
- 5) R. Rosenberg, D. C. Edelstein, C. K. Hu and K. P. Rodbell: Copper metallization for high performance silicon technology, *Annual Review of Material Science*, Vol. 30, 229-262 (2000).
- 6) H. Lee, S. S. Wong and S. D. Lopatin: Correlation of stress and texture evolution during self- and thermal annealing of electroplated Cu films, *Journal of Applied Physics*, Vol. 93, 3796-3804 (2003).
- 7) J. -M. Paik and Y. -C. Joo: Microstructure, Stress and stress-induced damages in damascene Cu, *Proceedings of 7th International Workshop on Stress-Induced Phenomena in Metallization*, edited by P. S. Ho et al., AIP Conference Proceedings 741, Austin, TX, 27-38 (2004).
- 8) T. Hanabusa, K. Kusaka and O. Sakata: Residual stress and thermal stress observation in thin copper films, *Thin Solid Films*, Vol. 459, 245-248 (2004).
- 9) 田中啓介, 伊藤登史政, 秋庭義明, 太田裕之: 熱サイクルを受ける銅薄膜中の内部応力の放射光によるその場測定, 53 巻, 728-733 (2004).