



Title	陽電子消滅法によるLSI配線材料中の空孔型欠陥に関する研究
Author(s)	藪内, 敦
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/23490
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

陽電子消滅法による LSI 配線材料中の
空孔型欠陥に関する研究

2009 年 3 月
藪内 敦

陽電子消滅法による LSI 配線材料中の 空孔型欠陥に関する研究

2009 年 3 月
藪内 敦

目次

第 1 章	序論	1
1.1	LSI デバイスの微細化	1
1.2	LSI 配線材料	2
1.2.1	従来の Cu 配線製造方法	3
1.2.2	新規に提案されている製造方法	4
1.3	本研究の目的	6
1.4	本論文の構成	7
第 2 章	陽電子消滅法	9
2.1	陽電子消滅	9
2.2	γ - γ 同時計測陽電子寿命測定法	11
2.2.1	測定原理	11
2.2.2	測定システム	14
2.2.3	陽電子寿命スペクトル解析	16
2.2.4	トラッピング・モデル	18
2.3	消滅 γ 線ドップラー幅広がり測定法	21
2.3.1	測定原理	21
2.3.2	測定システム	22
2.3.3	消滅 γ 線ドップラー幅広がりスペクトル解析	23
2.4	低速陽電子ビーム	24
2.4.1	従来型の陽電子消滅測定法の制約	24
2.4.2	陽電子線源・モデレータ	25
2.4.3	陽電子ビーム輸送	30
2.4.4	ビームパルス化	38
2.4.5	陽電子入射プロファイル	41

第 3 章	成膜時 PVD-Cu 膜中に導入される欠陥に及ぼすスパッタガスへの水素添加効果	43
3.1	緒言	43
3.2	実験方法	46
3.3	実験結果	48
3.3.1	等時焼鈍過程における平均陽電子寿命変化	48
3.3.2	等時焼鈍過程における欠陥成分寿命および欠陥成分強度の変化	50
3.4	考察	51
3.4.1	純 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜の等時焼鈍過程における陽電子寿命変化	51
3.4.2	水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜の等時焼鈍過程における陽電子寿命変化	51
3.5	結論	54
第 4 章	焼入れ時バルク Cu 中に導入される凍結原子空孔に及ぼす Sb 添加効果	55
4.1	緒言	55
4.2	実験方法	56
4.2.1	試料作製	56
4.2.2	急冷・等時焼鈍処理	57
4.3	実験結果	59
4.3.1	焼入れによる陽電子寿命変化	59
	純 Cu	59
	Cu-0.5at%Sb 希薄合金	59
	Cu-0.5at%Sn 希薄合金	61
	Cu-0.5at%In 希薄合金	62
4.3.2	等時焼鈍過程における平均陽電子寿命変化	63
	Cu-0.5at%Sb 希薄合金	63
	Cu-0.5at%Sn 希薄合金	64
	Cu-0.5at%In 希薄合金	65
4.3.3	等時焼鈍過程における欠陥成分寿命および欠陥成分強度の変化	65
	Cu-0.5at%Sb 希薄合金	66
	Cu-0.5at%Sn 希薄合金	66
4.4	考察	66
4.4.1	焼入れによりバルク純 Cu 中に凍結される熱平衡原子空孔	66

4.4.2	焼入れによりバルク Cu 合金中に凍結される熱平衡原子空孔およびその回復挙動	67
	Cu-0.5at%Sb 希薄合金	67
	Cu-0.5at%Sn 希薄合金	68
	Cu-0.5at%In 希薄合金	68
	溶質原子が凍結原子空孔およびその回復挙動に与える影響の添加 元素種による差異	69
4.4.3	溶質原子と原子空孔との間の相互作用と LSI 配線のエレクトロマイグレーション耐性との関係	69
4.5	結論	70
第 5 章	成膜時 PVD-Cu 膜中に導入される格子欠陥に及ぼす Sb 添加効果	73
5.1	緒言	73
5.2	実験方法	73
5.2.1	試料作製	73
5.2.2	等時焼鈍処理	75
5.3	実験結果	75
5.3.1	成膜直後の PVD-Cu 膜の S パラメータの陽電子入射エネルギー E 依存性	75
5.3.2	等時焼鈍過程における PVD-Cu 膜の S パラメータの変化	75
5.4	考察	76
5.4.1	Sb 添加が成膜直後の PVD-Cu 膜中の格子欠陥に及ぼす効果	76
5.4.2	等時焼鈍過程における純 Cu 膜および Cu-Sb 希薄合金膜中の格子 欠陥挙動	79
5.5	結論	80
第 6 章	総括	83
参考文献		85

第 1 章

序論

1.1 LSI デバイスの微細化

1960 年に Kahng らによって最初の金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ (metal oxide semiconductor field effect transistor: MOSFET) が作られて以来 [1], 半導体デバイスは高機能化, 高速化, 低消費電力化を実現するために微細化, 高集積化が進められてきた. 1965 年, Moore はトランジスタの集積に関して, 「一定面積に集積されるトランジスタの数は 12 ヶ月で倍増し, それに伴いトランジスタの動作速度が向上する」という所見を発表した [2]. これは「ムーアの法則」として知られ, 半導体デバイスの性能が指数関数的に向上していくことを表している (ムーアの法則は 1975 年には「トランジスタの数は 24 ヶ月で倍増する」と修正され [3], 現在では「18~24 ヶ月で倍増」とされている). 1974 年には Dennard が MOS トランジスタの微細化に関して「スケーリング則」を提唱し, ムーアの法則に技術的裏付けを与えた [4]. これは「トランジスタ各部の寸法を全て $1/k$ 倍にして設計し直したとき, 信頼性を損なうことなくトランジスタの性能を向上できる」という設計指針である. 半導体デバイスは現在に至るまでこのスケーリング則に沿って微細化が進められてきた. その結果, LSI を構成するトランジスタの寸法は現在では 100nm 以下という領域に達しており, それに合わせるように LSI 配線層の微細化・大規模化も進んでいる. Fig.1.1 は LSI の断面模式図である [5]. 回路の高集積化や配線距離の短縮のために, 配線層はますます多層化していく傾向にある. 15 年の将来に渡る半導体技術の開発動向を記した, 国際半導体技術ロードマップ (International Technology Roadmap for Semiconductors; ITRS)2007 年版によれば第 1 層配線ピッチ (Metal 1 Wiring Pitch) は 2013 年には 64nm で製造可能になっていることが要求されている.

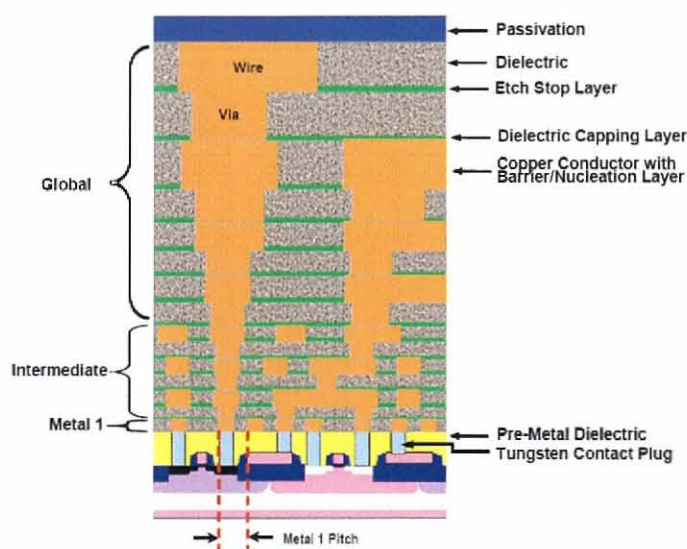


Fig. 1.1 LSI 断面模式図 [5]

1.2 LSI 配線材料

Al は比較的小さな比抵抗 ($3.0\mu\Omega\text{cm}$) を持ち、スパッタリングによる成膜も容易であり、ドライエッチングによる配線パターンの形成が可能であるという理由から LSI 配線材料として古くから用いられてきた。しかし微細化の進展に伴い、配線材料としての Al には限界が見えてきた。1.1 節で述べたように LSI デバイスはスケーリング則に沿って微細化することにより高速化を図ってきたが、これはトランジスタのサイズを縮小してキャリアの移動距離を短くしゲート遅延を小さくすることにより実現されてきた。ところが配線層における微細化の進展に伴い、むしろ現在では信号遅延が増大してきた。配線遅延は配線抵抗 R と配線間容量 C の積で決まるため RC が大きくなるにつれ遅延時間が増大、すなわち信号の立ち上がり、立ち下がり時間が長くなる。したがって微細化により配線断面積は減少 (配線抵抗 R は増大) し、配線間隔も減少 (配線間容量 C は増大) するため、配線遅延は増大する傾向にある。Fig.1.2 から分かるように、250nm 世代までは微細化によるゲート遅延の抑制が LSI デバイスの高速化の進展に有効に寄与してきた。だが Al/SiO₂ 配線では 250nm 世代を境にゲート遅延よりも配線遅延のほうが大きくなり、微細化が LSI デバイス全体の高速化に寄与しなくなってきた。そのため配線抵抗 R 、配線間容量 C を下げ、配線遅延を抑制するために、これまでの Al/SiO₂ 配線に代わり、より低抵抗、低誘電率の Cu/Low- k 配線の導入が検討され始め、1998 年に IBM 社より電解めっき法による

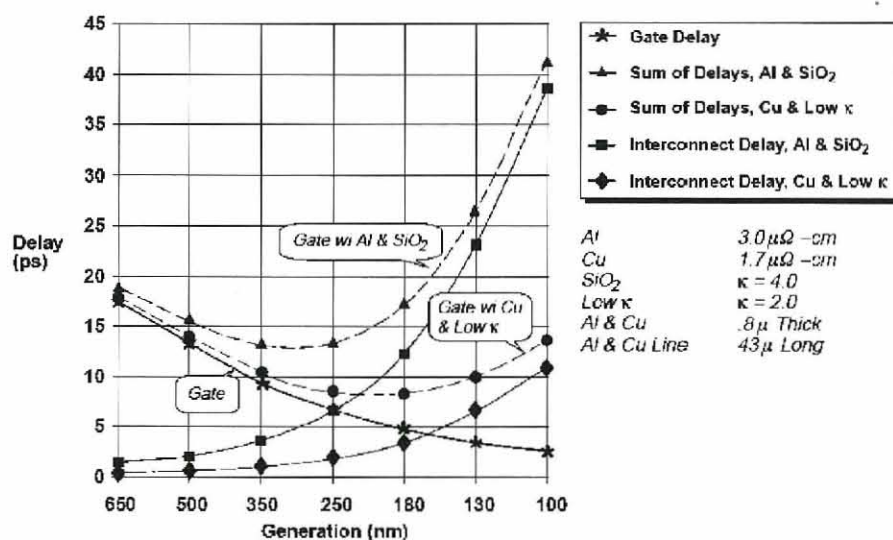


Fig. 1.2 寸法世代とゲート遅延および配線遅延の関係 [6]

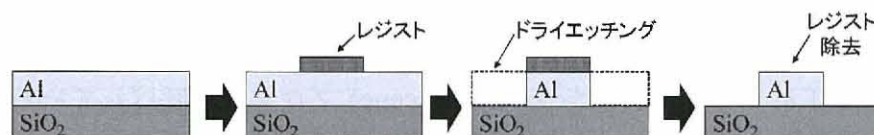


Fig. 1.3 Al 配線形成プロセス

デュアルダマシン Cu 配線プロセスが報告された [7] のをきっかけにデバイスメーカー各社で Cu 配線の導入が進んできた。

1.2.1 従来の Cu 配線製造方法

Al 時代の配線プロセスは Fig.1.3 に示すように、絶縁膜上に Al をスパッタ成膜、ドライエッチングにより配線パターンを形成し、形成した配線層の上から絶縁膜を成膜するというプロセスが用いられていた。しかし Cu の場合、ドライエッチングに必要な適当なエッチングガスが見当たらないため Al 配線とは異なるプロセスが用いられている。Cu 配線の形成プロセスを Fig.1.4 に示す。Al 配線プロセスとは異なり、まず始めに絶縁膜上にプラズマエッチングにより配線パターンの溝を掘る。次に Cu の絶縁膜・基板への拡散を抑止するバリアメタル、および Cu 電解めっき時の電極となる Cu シード層をスパッタ成膜する。その後、電解めっきにより Cu を堆積させ、最後に上部の余分な Cu を化学機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing; CMP) により除去・平坦化した後、Cu 配線上面を覆うバリア絶縁膜を成膜して 1 配線層を形成する。この方法はダマスカスの職人が行って

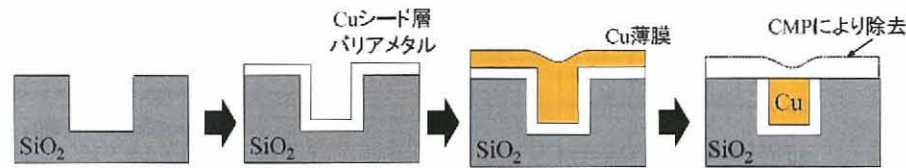


Fig. 1.4 Cu 配線形成プロセス (ダマシンプロセス)

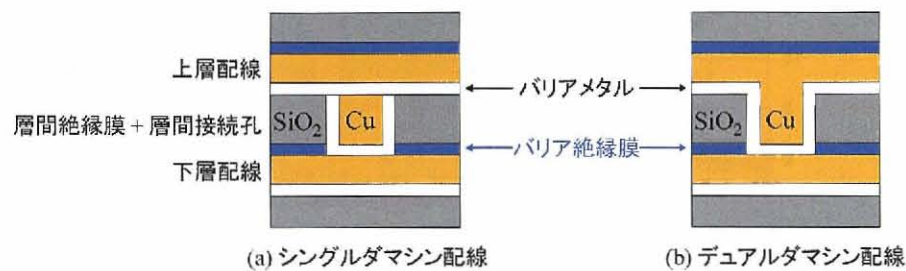


Fig. 1.5 シングルダマシン配線およびデュアルダマシン配線の構造

いた彫り物細工にちなんでダマシ (Damascene) プロセスと呼ばれている。配線層間接続孔 (via hole) と配線層の溝 (trench) とを別々にダマシン法により Cu 埋め込みを行う方法をシングルダマシン法、配線層とその下の配線層間接続孔とを同時に Cu 埋め込みを行う方法をデュアルダマシン法と呼ぶ。デュアルダマシン法では埋めるべき構造は高アスペクト比となるため、より良好な Cu 埋め込み特性が要求されるが、工程数が削減できることに加え、Fig.1.5 に示すように via 上面-配線底面間で高抵抗なバリアメタルを省略できるため、現在ではデュアルダマシン Cu 配線が多く用いられている。

1.2.2 新規に提案されている製造方法

Cu ダマシン配線プロセスにおいて Cu の堆積には現在のところ電解めっき法が一般的に用いられている。これは電解めっき法が微細な via, trench 構造への底部からの埋め込み (bottom fill) 特性に優れていることによるものであり、更に微細な構造への Cu 埋め込みに対応するために現在も装置構造やめっき液添加剤の最適化などの改善が進められている。しかしそうした改善だけでは、今後も続く微細化・高アスペクト比化に対応できなくなる可能性が考えられている。電解めっき法ではめっき成膜の前に電極となる Cu シード層を形成する必要があるが、このシード層は現在はスパッタ法 (Physical Vapor Deposition; PVD) により成膜されている。だがこのスパッタ膜は Fig.1.6 に示すように段差被覆性に劣り、今後配線パターンが更に微細になってくるとシード層を形成した時点で via, trench

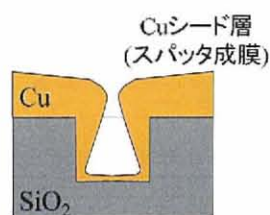


Fig. 1.6 Cu シード層スパッタ膜の段差被覆性

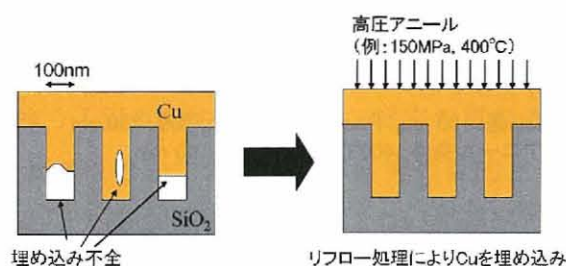


Fig. 1.7 成膜後のリフロー処理によるデュアルダマシン配線形成 (高压アニールプロセス)

の開口部を塞いでしまう，または側壁・底部で十分なシード層膜厚が得られず電解めっき成膜時にボイドが発生することなどが予想される．配線中のボイドの残存は，配線抵抗の増加や，局所的に電流密度が増大することによるエレクトロマイグレーション耐性の低下につながるため，配線の信頼性に大きな影響を与えると考えられる．そのため現在の「バリアメタル・Cu シード層をスパッタ成膜→電解めっきによる Cu 埋め込み」というプロセスに代わるプロセスとしてスパッタ Cu シード層を必要としない無電解 Cu めっき法や，良好な段差被覆性が得られる化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition; CVD) 法による Cu シード層形成といった方法が検討されている．しかし，めっき法ではめっき液が残留不純物として残るという問題があり，CVD 法は原料ガスが高コストであるという短所がある．そして無電解めっき法により直接堆積しためっき Cu 膜や CVD-Cu 膜は下地との密着性に乏しいという問題も存在する．下地との密着性が小さい配線はエレクトロマイグレーション耐性が低いということが知られており [8]，新しいプロセスにおいても従来と同等以上の密着性が確保されていることが望ましい．そこで Onishi らは Fig.1.7 に示すように，PVD により Cu を成膜し，成膜後の高压アニール処理により Cu をリフローさせ，デュアルダマシン配線を形成するというプロセスを提案している [9]．この方式の利点は不純物混入のおそれが少なく，良好な下地との密着性が得られる PVD 法による成膜が利用できるという点と，埋め込み不全の残った Cu 膜の完全埋め込みを実現するのと同時に Cu 膜の密着性の一層の向上も図れるという点である．

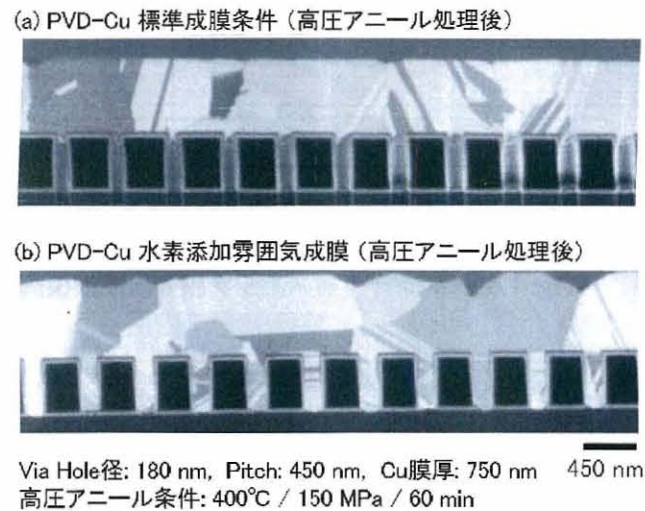


Fig. 1.8 PVD-Cu 膜の高圧アニール処理後の断面 SIM 像

将来、この「高圧アニールプロセス」を実デバイスに応用する際には、「PVD-Cu シード層成膜→電解めっき Cu (ECD-Cu) 成膜→高圧アニール処理による Cu 埋め込み」というプロセスではなく「PVD-Cu 成膜→高圧アニール処理による Cu 埋め込み」というより簡略なプロセスがコストの面から当然望まれている。しかし、ECD-Cu 膜は 120MPa, 350℃というリフロー処理条件でも良好な埋め込み特性が得られているのに対して、PVD-Cu 膜は 200MPa, 500℃という、より厳しい条件で処理しなければ良好な埋め込み特性が得られないということが分かっている [9,10]。配線プロセスでは将来、配線間容量 C の低減を目的に、より低誘電率の有機 Low- k 層間絶縁膜の導入が予測されていることから、プロセス温度は 400℃程度以下であることが望ましい。そしてこの高圧リフロー特性に乏しい PVD-Cu 膜も、Fig.1.8 の断面 SIM(Scanning Ion Microscopy) 像に示すように成膜時のスパッタガス中への水素ガス添加 [11]、もしくは膜中への Sb 添加によりリフロー特性が向上するということが確認されている。

1.3 本研究の目的

「高圧アニールプロセス」を実デバイスへ応用するに当たって、Cu 膜の高圧リフロー性(流動性)は重要な因子である。先にも述べたようにスパッタガス中への水素添加や膜中への Sb 添加により PVD-Cu 膜のリフロー特性が向上することが確認されているが、そのメカニズムについては明らかになっていない。良好なリフロー特性を持つ ECD-Cu 膜については、これまでの陽電子消滅法による研究から膜中に多量の空孔集合体が存在している

ことが明らかとなっている [12–14]. そのため PVD-Cu 膜のリフロー性の改善についても空孔型欠陥の存在が関与していることが考えられる. そこで本研究では陽電子消滅法を用いて, この高圧リフロー特性の向上が確認されている水素添加雰囲気成膜 PVD-Cu 膜および Sb 添加 PVD-Cu 膜中の空孔型欠陥の挙動についての知見を得ることを目的とした. これにより PVD-Cu 膜の高圧リフロー特性改善のための指針を見出そうとするものである.

1.4 本論文の構成

本論文は本章を含め 6 章から構成されている. 第 1 章では研究背景として LSI デバイスの微細化, 微細化に伴う LSI 配線材料の変遷, 将来の更なる微細化に対応するために検討されている新規プロセスについて言及し, 本研究の目的として PVD-Cu 膜の高圧リフロー特性の重要性と空孔型欠陥の関与の可能性について述べた.

第 2 章では本研究で用いた陽電子消滅法について, γ - γ 同時計測陽電子寿命測定法および消滅 γ 線ドップラー幅広がり測定法の実験原理と解析手法について述べ, また低速陽電子ビームによる測定について述べる.

第 3 章では標準条件成膜 PVD-Cu 膜および水素添加雰囲気成膜 PVD-Cu 膜中の空孔型欠陥とその回復挙動について, γ - γ 同時計測陽電子寿命測定から得られた知見について述べる.

第 4 章ではバルク純 Cu およびバルク Cu-Sb 希薄合金について高温からの焼き入れを行い, 凍結される空孔量の差について γ - γ 同時計測陽電子寿命測定より得られた知見について述べる. また, 凍結空孔の回復挙動についても γ - γ 同時計測陽電子寿命測定を行った.

第 5 章では純 PVD-Cu 膜および Sb 添加 PVD-Cu 膜中の格子欠陥について, 低速陽電子ビームを用いた消滅 γ 線ドップラー幅広がり測定を行った結果について述べる. さらに等時焼鈍による回復挙動についても消滅 γ 線ドップラー幅広がり測定を行い, PVD-CuSb 希薄合金膜中に含まれる欠陥種の同定を行った.

第 6 章では, 以上で得られた知見について総括する.

第 2 章

陽電子消滅法

2.1 陽電子消滅

陽電子は電子の反粒子で，電子と同じスピンと質量を持ち，電子と符号が反対の正電荷 $+e$ を有する．陽電子の存在は，1930 年に Dirac [15, 16] によって予言され，1932 年に Anderson [17] の霧箱の実験によって実証された．その後，Joliot [18, 19] および Thibaud [20, 21] により陽電子-電子対消滅現象が示され，1934 年には Klemperer [22] が陽電子-電子対消滅時には約 0.5 MeV の 2 本の γ 線がほぼ正反対の方向に放出されることを発見した．1942 年には Beringer および Montgomery [23] は対消滅時には陽電子は数 keV 以下のエネルギーになっていることを示した．

陽電子は電子加速器により発生させた高エネルギー光子からの対生成 [24] や，原子炉を用いた核反応による生成 [25, 26] 等の方法の他に，例えば $^{22}\text{Na} \rightarrow ^{22}\text{Ne} + \beta^+ + \nu_e + \gamma$ といった放射性同位元素の β^+ 崩壊によって得ることができる． ^{22}Na の崩壊図式を Fig.2.1 に示す． ^{22}Na は 90.4% という高効率で β^+ 崩壊し，また半減期が 2.6 年と比較的長く， $^{22}\text{NaCl}$ といった形で化学的にも安定で扱いやすいため陽電子線源として最もよく用いられている． ^{22}Na は β^+ 崩壊し陽電子を放出すると $^{22}\text{Ne}^*$ (^{22}Ne の励起状態) となるが， $^{22}\text{Ne}^*$ は約 3 ps の時間で 1.274 MeV の γ 線を放出し ^{22}Ne の安定核となる．この γ 線は後に述べる γ - γ 同時計測陽電子寿命測定を可能にするものである．陽電子を測定対象に入射させ，測定対象中の電子との対消滅により放出された γ 線を検出することにより，(1) 陽電子寿命，(2) 角相関，(3) ドップラー幅広がり，といった Fig.2.2 に示したような 3 つの陽電子消滅特有の情報を得ることができる．本章ではこれらのうち，陽電子寿命測定法およびドップラー幅広がり測定法の特徴，原理について述べる．また，本研究では放射性同位元素から放出される高エネルギーの白色陽電子を直接測定に利用する従来型の測定法だけでなく，高エネルギー陽電子を数 eV のエネルギーの陽電子に変換し，試料への入射エネルギーを

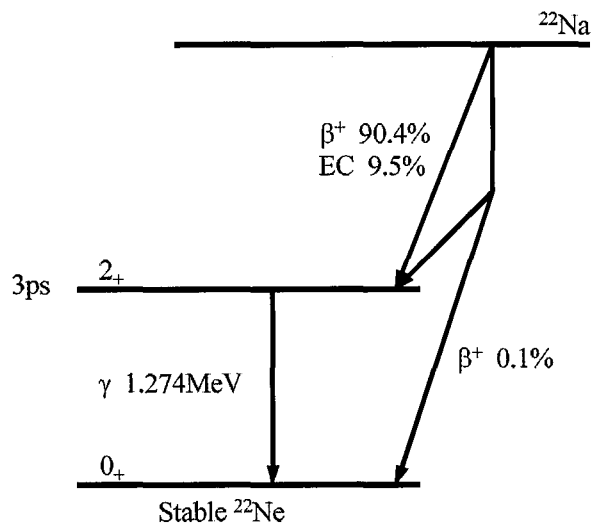
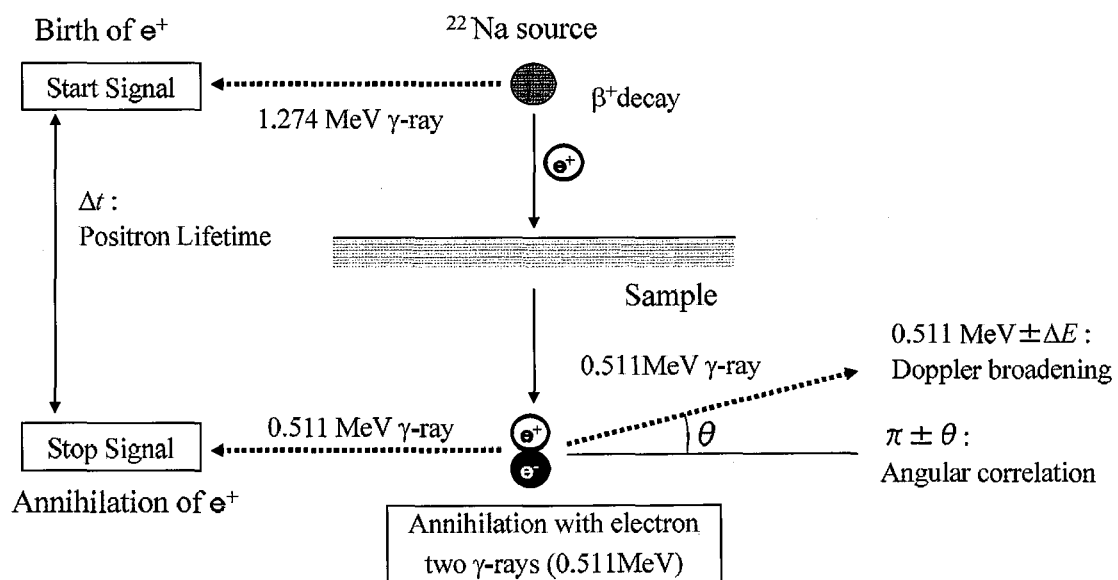
Fig. 2.1 放射性同位元素 ^{22}Na の崩壊図式

Fig. 2.2 陽電子消滅法概念図

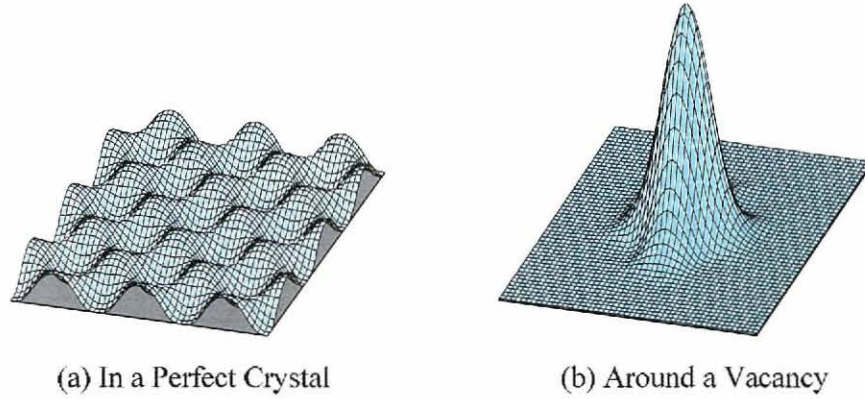


Fig. 2.3 (a)Cu 完全結晶中および (b) 単原子空孔を含む Cu 結晶中での陽電子密度分布の計算値 [27]

制御することにより薄膜材料の測定を可能にした低速陽電子ビームによる測定も行ったので、これについても述べる。

2.2 γ - γ 同時計測陽電子寿命測定法

2.2.1 測定原理

Cu 結晶格子中での陽電子密度分布の計算値 [27] を Fig.2.3 に示す。陽電子は正の電荷を持っているため、完全結晶中に打ち込まれた陽電子は同じく正の電荷を持つイオンコアとのクーロン相互作用により反発を受け、Fig.2.3(a) に示すように格子間位置に広がり、格子間で電子と対消滅する [28]。ところが、結晶中に原子空孔や空孔集合体などのイオンコア密度が低い部分が存在すると、その位置では陽電子はイオンコアからの反発を受けないため、Fig.2.3(b) のように陽電子は原子空孔等に捕獲され局在化し、その場所で電子と対消滅する。

さらに、陽電子が電子と対消滅するまでに要する時間 (=陽電子寿命 τ) は陽電子消滅サイトの電子密度を反映したものとなる。陽電子寿命 τ の逆数である陽電子消滅速度 λ は、以下の式で与えられる [29]。

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \pi r_0^2 c \int |\Psi^+(\mathbf{r})|^2 n_-(\mathbf{r}) \gamma d\mathbf{r} \quad (2.1)$$

ここで $|\Psi^+(\mathbf{r})|^2 = n_+(\mathbf{r})$ は陽電子密度、 $n_-(\mathbf{r})$ は電子密度、 r_0 は古典電子半径、 c は光速、 \mathbf{r} は位置ベクトルである。相関関数 $\gamma = \gamma[n_-(\mathbf{r})] = 1 + \Delta n_-/n_-$ は陽電子と電子との間の

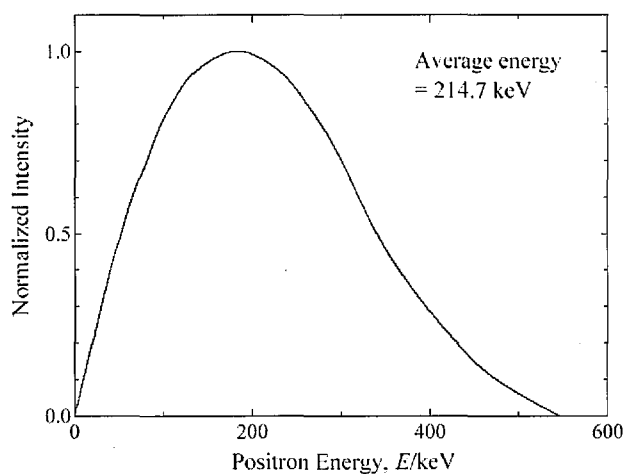
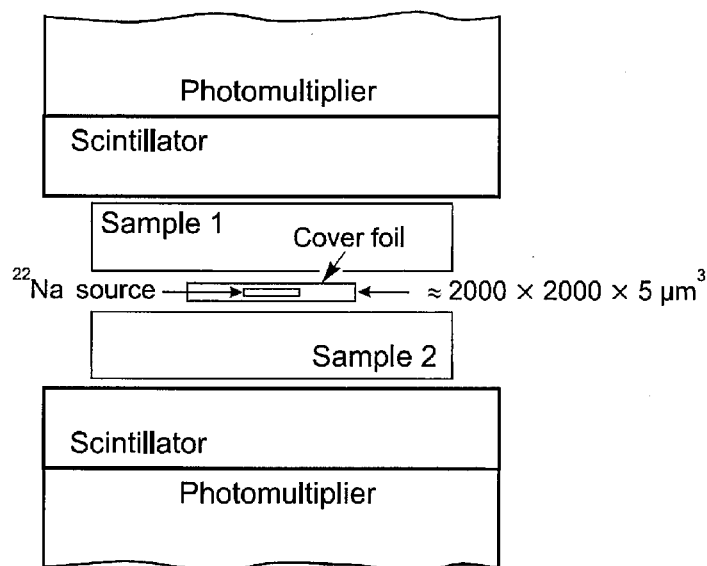


Fig. 2.4 ^{22}Na 陽電子線源から放出される陽電子のエネルギー分布

クーロン引力により増大する電子密度 Δn_- について記述したものであり、これをエンハンスメント効果と呼ぶ。陽電子が空孔型欠陥に捕獲されると、そこは電子密度が低いため陽電子寿命は長寿命化する。陽電子寿命値から空孔のサイズが分かり、また長寿命成分の強度は欠陥濃度と直接関連付けられる。欠陥種および欠陥濃度という2つ情報が同時に得られることが、角相関測定法やドップラー幅広がり測定法と比べ陽電子寿命測定法の持つ利点である。

通常の陽電子寿命測定では陽電子線源として ^{22}Na を使い、 ^{22}Na が β^+ 崩壊する際にほぼ同時に放出する 1.27 MeV の γ 線を測定に利用する。 ^{22}Na から放出される陽電子は Fig.2.4 に示すように平均 214.7 keV という高エネルギーで放出される。この高エネルギーの陽電子は結晶中に打ち込まれるとイオンコアや伝導電子と非弾性散乱を繰り返すことにより数 ps という短時間で熱エネルギー $k_B T$ 程度まで減速 (熱化: thermalization) [30] し、格子間位置を拡散する。この 10^{-12}sec 程度の熱化過程は 10^{-10}sec のオーダーの陽電子寿命と比べ、十分小さく無視できる。熱エネルギー程度まで減速した後、格子間位置を拡散する距離は通常 100 nm のオーダーであり、陽電子が結晶中を拡散中に空孔型欠陥に遭遇すると陽電子は空孔に捕獲される。この陽電子の捕獲現象が格子欠陥の情報を増幅してくれるため、1 ppm 程度の非常に低濃度の格子欠陥でも検知することができる。欠陥濃度が 100 ppm 程度になるとほぼ 100% の陽電子が格子欠陥に捕獲される。

陽電子寿命スペクトルは、陽電子が試料に入射した時刻と陽電子が対消滅した際に放出する $E = m_0 c^2 = 511 \text{ keV}$ のエネルギーを持つ消滅 γ 線を検出した時刻との時間差を測定することにより得ることができる。Fig.2.5 に γ - γ 同時計測陽電子寿命測定法の概略図を示す [31]。Fig.2.5 に示すように2枚の試料で密封陽電子線源をサンドイッチにし、測定

Fig. 2.5 γ - γ 同時計測陽電子寿命測定法概略図 [31]

する。試料と陽電子線源とを密着させることにより、線源から放出された陽電子は全て試料中に入射することを保証する。また、線源から放出された陽電子は直ちに試料中に入射するため、 ^{22}Na が β^+ 崩壊する際に放出する 1.27 MeV の γ 線を検出した時刻を陽電子が試料に入射した時刻とすることができる。したがって ^{22}Na の β^+ 崩壊時に放出される 1.27 MeV の γ 線および試料中で陽電子が対消滅する際に放出される 511 keV の γ 線を、2 組のシンチレータと光電子増倍管を用いて検出することにより陽電子寿命スペクトルが得られる。この手法は上記の 2 種類の γ 線を検出することにより行われるため、 γ - γ 同時計測陽電子寿命測定法と呼ばれている。陽電子線源強度は通常 1 MBq 程度の低強度のものが使われるため、陽電子が試料に打ち込まれる時間間隔は 1 μs 程度であり、100 ps のオーダーの陽電子寿命に対して遙かに長いことから、試料中に同時に複数の陽電子が存在することは無いものと考えることができ、別々の陽電子に由来するスタート信号 (1.27 MeV の γ 線) とストップ信号 (511 keV の γ 線) が混ざり合うことは無い。

先にも述べたように、陽電子寿命 τ は陽電子消滅サイトにおける電子密度 n_0 (a.u.; atomic unit) を反映し、近似的には以下のような関係にある [32]。

$$\tau = \frac{1}{2 \times 134 n_0} \times 10^3 \text{ [ps]} \quad (2.2)$$

このように陽電子寿命は陽電子消滅サイトにおける電子密度で決定され、それに反比例する。そのため十分に焼鈍された金属中における陽電子寿命は、Fig.2.6 に示すように周期律と良い対応を示し [33]、また原子空孔では Fig.2.7 に示すように空孔集合体のサイズの

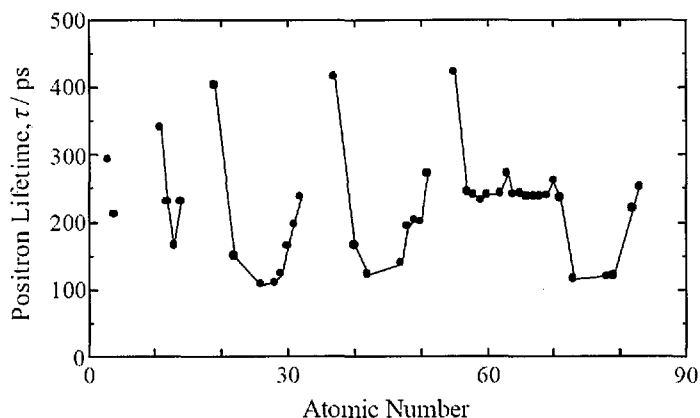


Fig. 2.6 金属中での陽電子寿命値 [33]

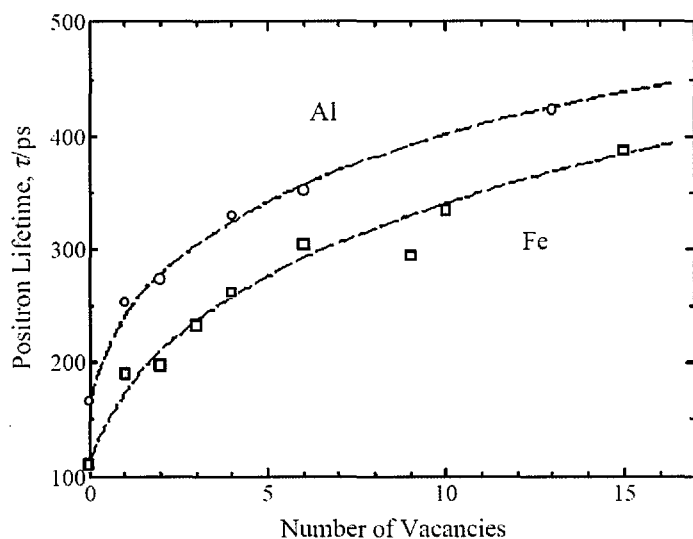
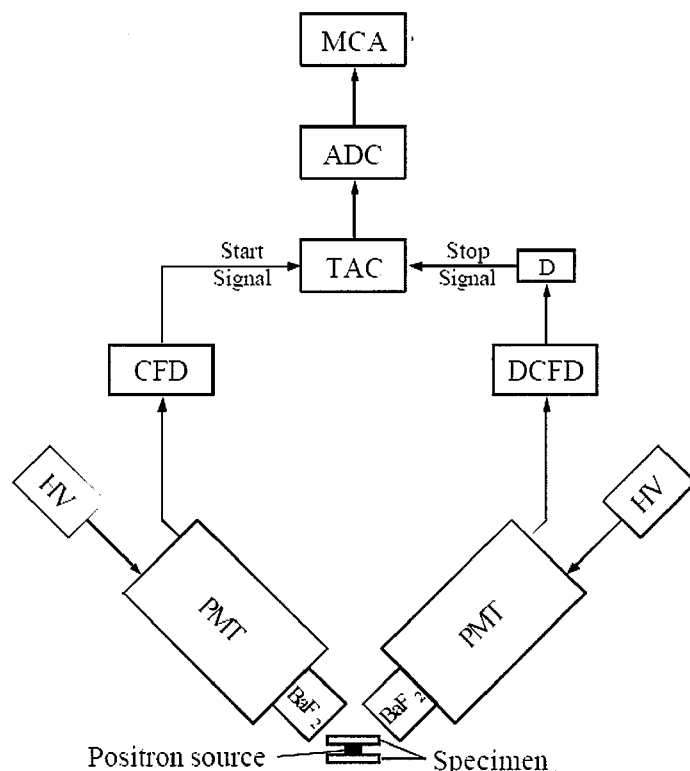


Fig. 2.7 Al および Fe における 3 次元空孔集合体中での陽電子寿命の理論計算値 [34]

増大に伴い陽電子寿命は長寿命化する [34].

2.2.2 測定システム

本研究で用いた γ - γ 同時計測陽電子寿命測定システムの全体の構成と原理について述べる. 測定システム概略図を Fig.2.8 に示す. 陽電子線源 ^{22}Na の β^+ 崩壊とほぼ同時に 1.27 MeV の γ 線が放出される. 陽電子線源と試料とは密着させているため放出された陽電子は直ちに試料中に入射し, 試料中の電子と対消滅し 2 本の γ 線を放出する. 陽電子が試

Fig. 2.8 γ - γ 同時計測陽電子寿命測定システム概略図

料に入射した時刻と、陽電子が対消滅した時刻を知るために、 γ 線の検出を用いる。 γ 線の検出にはシンチレータと光電子増倍管 (Photomultiplier Tube; PMT) の組み合わせを用いる。本研究ではシンチレータに BaF_2 単結晶、PMT に Hamamatsu H3378-51 を用いている。

BaF_2 シンチレータは蛍光の減衰時間が短いため時間分解能が特に優れており、光電効果を起こすためのエネルギー分解能も良く、さらに密度が高いため γ 線吸収率が高く計数効率にも優れている。 BaF_2 シンチレータに入射した γ 線は、約 200-400 nm の波長の蛍光に変換され、それを PMT が光電子に変換し、電氣的に 10^7 倍程度に増幅し、入射 γ 線のエネルギーに対応した電圧波高のパルス信号として取り出される。

γ 線を検出した際 PMT から出力されるパルス信号は、コンスタント・フラクション・ディスクリミネータ (Constant Fraction Discriminator; CFD) に送られる。CFD を検出する γ 線のエネルギーに対応したエネルギー範囲に設定し、スタート信号とストップ信号を区別し、波高依存のないスタート信号およびストップ信号を得る。スタート側の CFD は 1.27 MeV の γ 線に対応する光電子ピークとコンプトン散乱による信号の一部、ストップ

側のディファレンシャル・コンスタント・フラクション・ディスクリミネータ (Differential Constant Fraction Discriminator; DCFD) は, 511 keV の γ 線に対応する光電子ピークの信号を得るように設定する.

この CFD, DCFD からのタイミング信号は時間差波高変換器 (Time-to-Amplitude Converter; TAC) に送られ, スタート側, ストップ側のタイミング信号の時間差が電圧波高に変換される. この際, 測定装置の有限な時間分解能のため生じる負の時間差も測定する必要があるため, ナノ・ディレイ (nano delay) を用いてストップ側のタイミング信号を一定時間遅延させている. TAC の出力はアナログ・デジタル変換器 (Analog-to-Digital Converter; ADC) によりデジタル信号に変換され, マルチチャンネル・アナライザ (Multichannel Analyzer; MCA) に蓄積される. MCA に蓄積される陽電子寿命のヒストグラムが陽電子寿命スペクトルの実験データとなる.

2.2.3 陽電子寿命スペクトル解析

陽電子が n 個の異なるサイトで消滅する場合, 理想的な陽電子寿命スペクトル $T(t)$ は一般的に次式のような n 個の指数関数の和として表される.

$$\begin{aligned} T(t) &= \sum_{i=0}^{n-1} \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) & (t \geq 0) \\ T(t) &= 0 & (t < 0) \end{aligned} \quad (2.3)$$

τ_i : i 番目の消滅サイトでの陽電子寿命

I_i : τ_i 成分の相対強度

測定装置の時間分解能は有限であるために, 実際に測定される陽電子寿命スペクトル $F(t)$ は複数の Gauss 関数の和で近似される装置の分解能関数 $G(t)$ と, 理想的なスペクトル $T(t)$ の合成積にバックグラウンド B を加えたものとなり次式で表される.

$$F(t) = \int_0^\infty G(t - \tau) T(\tau) d\tau + B \quad (2.4)$$

$$G(t) = \sum_{j=1}^m \frac{K_j}{\sigma_j \sqrt{\pi}} \exp\left\{-\frac{(t - t_j)^2}{\sigma_j^2}\right\} \quad (2.5)$$

$\frac{\sigma_j}{\sqrt{2}}$: j 番目の Gauss 関数の標準偏差

t_j : j 番目の Gauss 関数の偏位

K_j : j 番目の Gauss 関数の相対強度

B : バックグラウンド

装置の時間分解能は (2.5) 式の $G(t)$ の半値幅 (FWHM: Full Width at Half Maximum) で評価する. (2.4) 式の $F(t)$ を MCA の各チャンネルの時間幅について積分すると, 各チャンネル j における計測数 F_j が得られる. そしてこの計測数 F_j と実験によって得られた測定値 f_j とが最も適合するように重みつき最小自乗法によって (2.3) 式中の τ_i , I_i が決定される. すなわち,

$$H = \sum_{j=1}^n w_j (f_j - F_j)^2 \quad (2.6)$$

n : チャンネル数

w_j : 各データ点に対する統計的重み

によって定義される H の値が最小となるように各成分の寿命 τ_i と相対強度 I_i を決定する. 計測数が十分に大きいと測定値 f_j は計算値 F_j を中心とするポアソン分布に従うものと見なされ, そのばらつきの標準偏差は $\sqrt{F_j}$ に等しいと考えられる. したがって, 重み w_j について次の近似式が成り立つ.

$$w_j = \frac{1}{F_j} = \frac{1}{f_j} \quad (2.7)$$

解析結果の妥当性を判断するためには (2.6) 式における H の最小値 H_{min} を用いる. H_{min} は自由度 q の χ^2 分布に従う. 自由度 q は解析に用いたチャンネル数 L と自由なパラメータ数 P との差 ($q = L - P$) であるが, 実際の解析では, L は P に比べて十分大きいので, 自由度 q は解析に用いたチャンネル数 L にほぼ等しい. いま, $\chi^2 q^{-1}$ ($= H_{min}$) という値を考えると, これは中心値 1, 標準偏差 $(2/q)^{1/2}$ の正規分布に従う. この $\chi^2 q^{-1}$ (Variance of the Fit) を解析結果の妥当性の評価として用い解析を行った. このとき実測スペクトルを有意水準 0.001 で χ^2 分布による検定を行った場合, $\chi^2 q^{-1}$ の値は 1.24 以下にほぼ 99.9% 収まり, 帰無仮説を採択することとなる. 逆に言えば $\chi^2 q^{-1}$ がこの範囲に収まらない場合, 帰無仮説を採択せずにその解析結果が実測スペクトルを十分に記述していないことを意味するのである.

陽電子寿命スペクトルの解析に用いる計算プログラムのうちで, 現在最も利用されているものは PATFIT-88 プログラム [35] に含まれている POSITRONFIT [36] および RESOLUTION [37] である. POSITRONFIT では与えられた測定装置の分解能関数のもとに各寿命値およびその相対強度を計算し, RESOLUTION では分解能関数 $G(t)$ もパラメータとして $\chi^2 q^{-1}$ が最小になるように内部計算できる.

実際の解析では, まず標準試料となる完全焼鈍試料 (1 種類の陽電子消滅サイトしか存在しない試料) の陽電子寿命スペクトルを RESOLUTION で解析し, 測定装置の分解能関数, 線源成分 (^{22}Na やそれを密封するカプトン箔中で消滅する陽電子に起因する寿命成

分)の寿命および強度を決定する。得られた分解能関数と線源成分は、その後の各種処理を施した試料の一連の解析においては変化がないものとして固定して、POSITRONFITを用いて以後の解析を行う。また、バックグラウンド B は有意の計測数変化が見られないスペクトルの長寿命成分の算術平均を用いる。

2.2.4 トラッピング・モデル

熱化された陽電子は完全結晶部の自由な状態にある電子と対消滅するか、欠陥に捕獲されてから陽電子と対消滅する。先に述べたように γ - γ 同時計測陽電子寿命測定法では、用いられる陽電子線源の強度は 1 MBq 程度である。この陽電子線源から陽電子が放出される時間間隔は、陽電子の金属、半導体などの物質中における寿命に比べて極めて大きく、複数の陽電子が試料中に同時に存在することはほとんどない。つまり、試料に 1 つの陽電子が入射し、その陽電子が電子と対消滅してから次の陽電子が入射するという状況にある。このような場合、試料に入射した各陽電子の状態変化はそれぞれ独立であると見なすことができる。したがって、次々と試料に入射する一連の陽電子の状態変化を解析する方法として、1 個の陽電子の状態の時間的変化を多数の陽電子について平均することと、すべての陽電子が時刻 $t = 0$ で一度に打ち込まれたとして、すべての陽電子の状態を陽電子間の相互作用を考慮に入れずに統計的に扱うこととは同等である。この考え方を反応速度論的に数式化したものが次に示すトラッピングモデル [38, 39] である。

ここでは、簡単のために結晶中に陽電子を捕獲する欠陥が 1 種類だけ存在するとし、また、一度捕獲された陽電子は欠陥から抜け出し再び自由な状態へと脱出 (detrapping) することはない場合を考える。このとき、ある時刻 t における完全結晶部で自由な状態にある陽電子と欠陥に捕獲されている陽電子の個数の時間変化は次式のような連立方程式で表される。

$$\begin{aligned}\frac{dn_f(t)}{dt} &= -\lambda_f n_f(t) - \kappa n_f(t) \\ \frac{dn_d(t)}{dt} &= -\lambda_d n_d(t) + \kappa n_f(t)\end{aligned}\tag{2.8}$$

$n_f(t)$: ある時刻 t において完全結晶中で自由な状態にある陽電子の個数

$n_d(t)$: ある時刻 t において欠陥に捕獲されている陽電子の個数

λ_f : 自由な状態における陽電子の消滅速度 [1/s]

λ_d : 格子欠陥に捕獲されている陽電子の消滅速度 [1/s]

κ : 陽電子が格子欠陥に捕獲される速度 (trapping rate) [1/s]

また、陽電子捕獲速度 κ は欠陥濃度 C に比例しており、次のように表される。

$$\kappa = \nu C\tag{2.9}$$

ν : 単位濃度の欠陥が陽電子を捕獲する速度 (比捕獲速度: specific trapping rate)

C : 欠陥濃度

試料に打ち込まれた直後 ($t = 0$) の陽電子はすべて自由な状態にあると仮定し, また, 総陽電子数を 1 と規格化すると初期条件は次のように表される.

$$n_f(0) = 1 \quad (2.10)$$

$$n_d(0) = 0 \quad (2.11)$$

この初期条件のもとに微分方程式 (2.8) を解くと以下のようになる.

$$n_f = \exp\{-(\lambda_f + \kappa)t\} \quad (2.12)$$

$$n_d = \frac{\kappa}{\lambda_f + \kappa - \lambda_d} \left[\exp(-\lambda_d t) - \exp\{-(\lambda_f + \kappa)t\} \right] \quad (2.13)$$

したがって, 時刻 t において電子と対消滅する陽電子の個数, すなわち陽電子寿命スペクトル $T(t)$ は次式のように表される.

$$\begin{aligned} T(t) &= \lambda_f n_f(t) + \lambda_d n_d(t) \\ &= \frac{(\lambda_f + \kappa)(\lambda_f - \lambda_d)}{\lambda_f + \kappa - \lambda_d} \exp\{-(\lambda_f + \kappa)t\} + \frac{\lambda_d \kappa}{\lambda_f + \kappa - \lambda_d} \exp(-\lambda_d t) \end{aligned} \quad (2.14)$$

ここで,

$$\begin{aligned} \tau_0 &= \frac{1}{\lambda_f + \kappa} \\ \tau_d &= \frac{1}{\lambda_d} \\ I_0 &= \frac{\lambda_f - \lambda_d}{\lambda_f + \kappa - \lambda_d} \\ I_d &= \frac{\kappa}{\lambda_f + \kappa - \lambda_d} \end{aligned} \quad (2.15)$$

とおくと,

$$T(t) = \frac{I_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) + \frac{I_d}{\tau_d} \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \quad (2.16)$$

τ_0 : 完全結晶部での見かけの陽電子寿命

τ_d : 格子欠陥での陽電子寿命

I_0 : τ_0 成分の相対強度

I_d : τ_d 成分の相対強度

となる.

このとき τ_0 を「見かけの陽電子寿命」と呼ぶのは、この項には完全結晶部から欠陥への陽電子捕獲速度 κ が含まれ ($\tau_0 = 1/\lambda_0 = 1/(\lambda_f + \kappa)$)、実際の完全結晶部での陽電子寿命 ($\tau_f = 1/\lambda_f$) とは異なるからである。さらに、(2.15) 式から次式の関係が得られる。

$$\kappa = I_d \left(\frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_d} \right) \quad (2.17)$$

したがって、測定によって得られた陽電子寿命スペクトルを (2.16) 式によって 2 成分解析すると、(2.17) 式の陽電子捕獲速度 κ を通じて欠陥の濃度変化を知ることができる。

また、陽電子平均寿命 (Positron Mean Lifetime: τ_M) は次式で定義される。

$$\tau_M = \frac{\int_0^\infty tT(t)dt}{\int_0^\infty T(t)dt} = I_0\tau_0 + I_d\tau_d \quad (2.18)$$

一方、陽電子寿命スペクトルを 1 つの指数関数で近似 (1 成分解析) すると次式のように表される。

$$T(t) = \frac{1}{\tau_{\text{one}}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{one}}}\right) \quad (2.19)$$

消滅サイトが 2 種類以上存在する場合には τ_{one} に数学的根拠はないが、(2.18) 式で定義される平均寿命 τ_M にほぼ近い値を取ると考えられ、 τ_{one} は試料中の欠陥量・欠陥種の変化の様子を概ね知ることができる便利なパラメータである。本研究では便宜上 1 成分解析で得られた τ_{one} を τ_M と同じ平均寿命 (Mean Lifetime) と呼ぶことにする。すなわち実際の解析ではまず、得られた陽電子寿命スペクトルを (2.19) 式で示されるように 1 成分で解析を行い、平均寿命 $\tau_{\text{one}} = \tau_M$ を求めてから多成分解析を行うこととした。理由は上でも述べているが、もっと実際に基づいて言えば測定された陽電子寿命スペクトルの多成分解析が困難な場合でも、この平均寿命は試料中の欠陥の変化に敏感であるため、照射・急冷による欠陥導入の有無の確認および等時焼鈍による照射・急冷欠陥の回復ステージの決定に有用なためである。

以上の取り扱いを拡張して、陽電子が異なる $n-1$ 種類の欠陥で消滅する場合を考えると陽電子寿命スペクトル $T(t)$ は次式のように完全結晶部を含めて n 個の指数関数の和で表すことができる。

$$T(t) = \frac{I_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (2.20)$$

τ_0 : 完全結晶部での見かけの陽電子寿命

τ_i : 第 i 種の格子欠陥での陽電子寿命

I_0 : τ_0 成分の相対強度

I_i : τ_i 成分の相対強度

実際の解析では、まず得られた陽電子寿命スペクトルを (2.19) 式で示されるように 1 成分解析を行い、平均寿命 τ_M の変化を求める。 τ_M の変化から、試料中の欠陥種の変化および欠陥濃度が重なった情報が得られる。次に (2.20) 式で示されるように多成分解析を行い、各成分の寿命および相対強度を求める。そして、各欠陥成分の寿命値 τ_i から欠陥種の同定ができ、各欠陥成分の相対強度 I_i からその欠陥種の濃度変化を知ることができる。

トラッピングモデルを用いて、空孔形成エンタルピーを求めることができる。その値の求め方を以下に記述する。

熱平衡にある結晶中の空孔濃度 C は、

$$C = \exp\left(\frac{S_V^F}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_V^F}{k_B T}\right) \quad (2.21)$$

S_V^F : 空孔形成エントロピー

H_V^F : 空孔形成エンタルピー

k_B : ボルツマン定数

T : 絶対温度

で与えられる。(2.9) 式および (2.21) 式から、

$$\kappa = \nu C = \nu \exp\left(\frac{S_V^F}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_V^F}{k_B T}\right) \quad (2.22)$$

が与えられる。(2.17) 式に、各温度における τ_0 , I_d , τ_d (2 成分解析によって得られる) を代入して κ を求め、両辺の対数をとると、

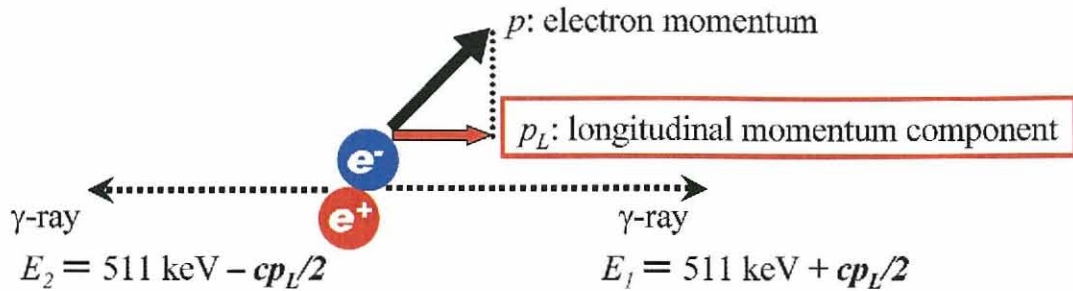
$$\ln \kappa = -\frac{H_V^F}{k_B} \frac{1}{T} + \text{const.} \quad (2.23)$$

となり、このアレニウスプロットの傾きから空孔形成エンタルピーを求めることができる。

2.3 消滅 γ 線ドップラー幅広がり測定法

2.3.1 測定原理

陽電子と電子との対消滅過程において運動量は保存されるため、消滅 γ 線放出方向の電子の運動量成分を p_L とすると、Fig.2.9 に示すように消滅 γ 線のエネルギーは 511 keV から $\pm \Delta E = \pm c p_L / 2$ (c : 光速) だけドップラーシフトする [40–42]。したがって多数の消滅 γ 線のエネルギーを計測することにより、消滅 γ 線ドップラー幅広がりスペクトルを得るこ

Fig. 2.9 消滅 γ 線のドップラーシフト

とができる。対消滅前後で電子-陽電子が持っていた運動量が保存されるため、消滅 γ 線から消滅相手の電子の持っていた運動量に関する情報が得られる (対消滅時には陽電子は熱化しており、電子の持つ運動量と比較すると無視できる)。結晶中で非局在状態にある陽電子は格子間位置で消滅するが、結晶中に空孔型欠陥が存在すると陽電子はそこに捕獲されて消滅する。陽電子が格子間位置で消滅する場合は、消滅相手の電子は高運動量を持つ内殻電子である確率が高い。一方、陽電子が空孔型欠陥中で消滅する場合は、消滅相手の電子は内殻電子と比べて低運動量の価電子である確率が高くなる。よって陽電子が空孔型欠陥に局在化しているとき、消滅相手の電子として低運動量の価電子が占める割合が増加する。その結果、ドップラーシフト量の小さい γ 線が発生する割合が増加し、Fig.2.10 に示すように、欠陥量の多い試料 (plastically deformed) の消滅 γ 線ドップラー幅がりスペクトル (消滅 γ 線エネルギー分布) のピークは欠陥量の少ない (as-grown) 試料のものと比べて先鋭化する [31]。

2.3.2 測定システム

消滅 γ 線ドップラー幅がり測定システムの全体の構成と原理について述べる。測定システム概略図を Fig.2.11 に示す。試料中に打ち込まれた陽電子から放出される消滅 γ 線のエネルギー分布は高純度ゲルマニウム (High Purity Germanium; HPGe) 半導体検出器により計測される。Ge 結晶には ~ 3 kV の電圧が印可され、入射する γ 線のエネルギーに応じた数の電子-正孔対が励起されパルス電流を生成する。Ge のバンドギャップは 0.67 eV と小さいため、HPGe 検出器は漏れ電流やノイズを低減するために液体窒素温度程度まで冷却して使用される。本研究では HPGe 検出器に ORTEC GEM-18180-P、検出器の冷却には ORTEC X-COOLER II 電気冷凍機を用いている。

Ge 結晶中で生成されたパルス電流は Pre-Amp, Amp を通じて増幅され、ADC によりデジタル信号に変換され、MCA に蓄積される。MCA に蓄積される消滅 γ 線エネルギー

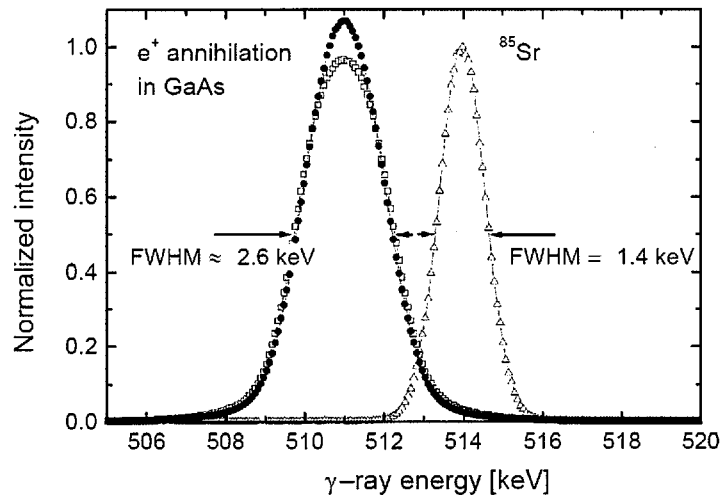


Fig. 2.10 as-grown(□) および plastically deformed(●) GaAs の消滅 γ 線ドップラー幅広がりスペクトル [31]

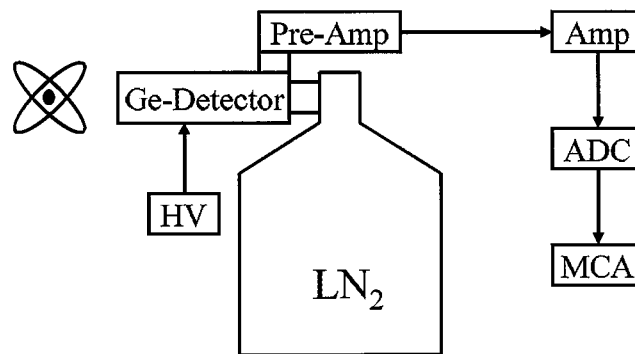


Fig. 2.11 消滅 γ 線ドップラー幅広がり測定システム概略図

のヒストグラムが消滅 γ 線ドップラー幅広がりスペクトルの実験データとなる。

2.3.3 消滅 γ 線ドップラー幅広がりスペクトル解析

Cu および Si での消滅 γ 線ドップラー幅広がりスペクトル $N = f(E)$ の測定例を Fig.2.12 に示す。このドップラー幅広がりスペクトルの差異を定量的に評価するために、 S パラメータ (Shape-parameter) と呼ばれるパラメータが一般的に用いられる。 S パラメータは消滅 γ 線のピーク全体 $E_0 (= 511 \text{ keV}) \pm \Delta E_T$ のカウント数 A_T に対する、ピーク中心近傍 $E_0 \pm \Delta E_S$ のドップラーシフト量の小さい γ 線 (低運動量成分) のカウント数 A_S の割合で

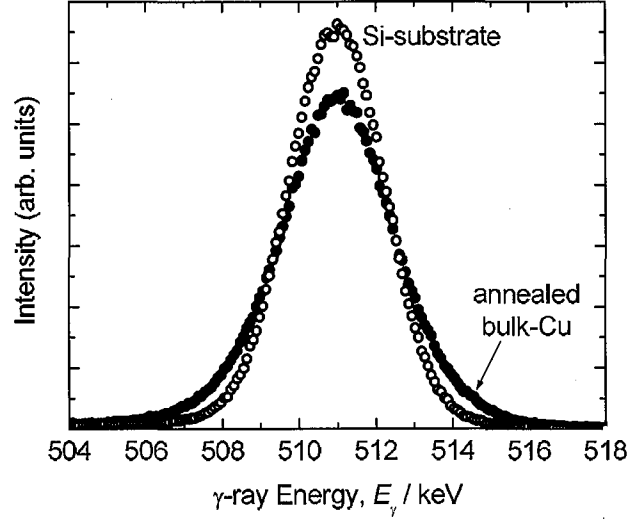


Fig. 2.12 Cu(●) および Si(○) の消滅 γ 線ドップラー幅広がりスペクトル

定義される ($\Delta E_S < \Delta E_T$).

$$A_T = \int_{E_0 - \Delta E_T}^{E_0 + \Delta E_T} N dE \quad (2.24)$$

$$A_S = \int_{E_0 - \Delta E_S}^{E_0 + \Delta E_S} N dE \quad (2.25)$$

$$S = \frac{A_S}{A_T} \quad (2.26)$$

本研究ではドップラー幅広がりスペクトルの解析に SP-1 プログラム [43] を使い、 $\Delta E_S = 0.76 \text{ keV}$, $\Delta E_T = 6.67 \text{ keV}$ と定義し S を算出している。

2.4 低速陽電子ビーム

2.4.1 従来型の陽電子消滅測定法の制約

これまでに述べてきた γ - γ 同時計測陽電子寿命測定法や消滅 γ 線ドップラー幅広がり測定法では、放射性同位元素 (^{22}Na 等) から放出される高エネルギーの白色陽電子を直接測定に用いる。Fig.2.4 にも示したように ^{22}Na から放出される陽電子は平均 214 keV, 最大 540 keV という高いエネルギーを持つため、試料中へは 0.1 mm 程度の深さまで侵入す

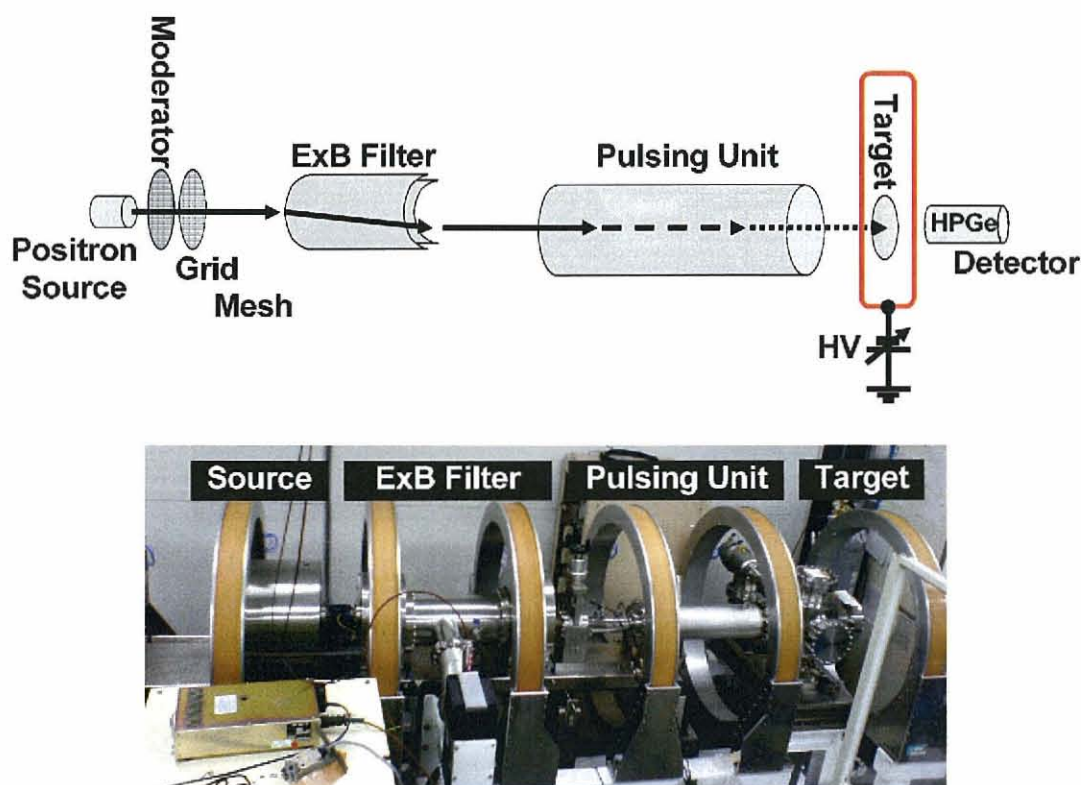


Fig. 2.13 低速陽電子ビーム装置概略図および外観図

る。したがって本研究の一部では、薄膜材料に対して陽電子消滅法を適用するため、減速材を用いて高エネルギー白色陽電子から数 eV 程度の低エネルギー陽電子を生成・分離し任意の入射エネルギーまで再加速した、エネルギー可変の単色陽電子ビームを用いて測定を行った。本研究で用いた低速陽電子ビーム装置の概略図および外観図を Fig.2.13 に示す。以下では低速陽電子ビームの生成方法および本研究で用いた低速陽電子ビーム装置の構成について述べる。

2.4.2 陽電子線源・モデレータ

後述するモデレータ (減速材) での低エネルギー陽電子生成効率が 10^{-4} 程度と低いため、低速陽電子ビーム装置の陽電子線源には高強度のものが必要とされる。そのため本装置の陽電子線源には Fig.2.14 に示す iThemba LABS 製の公称強度 1.11 GBq の ^{22}Na 陽電子線源カプセル [44] を用いている。陽電子は Fig.2.14 に示すように $\phi 4$ の Ti ウィンドウ (Ti 膜厚 $5\ \mu\text{m}$) から放出される。また、この ^{22}Na 線源カプセルは $180\ ^\circ\text{C}$ まで耐える構造となっており、超高真空中での長時間ベーキングに対応している。

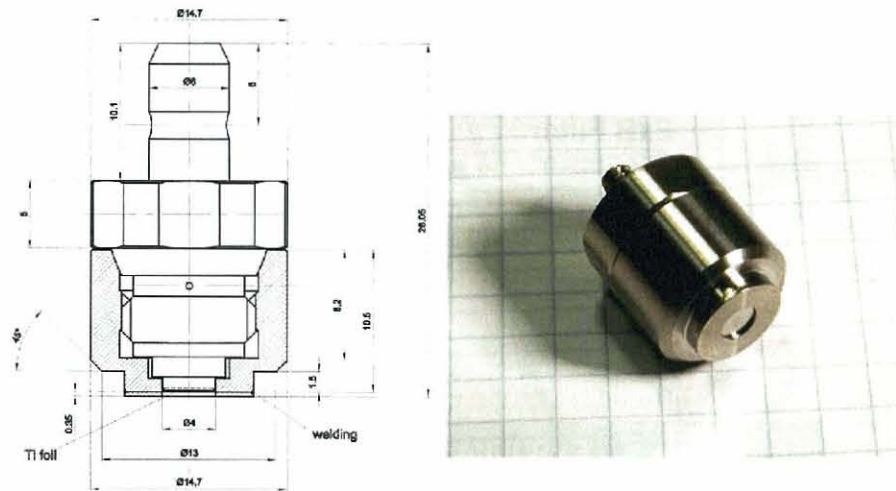
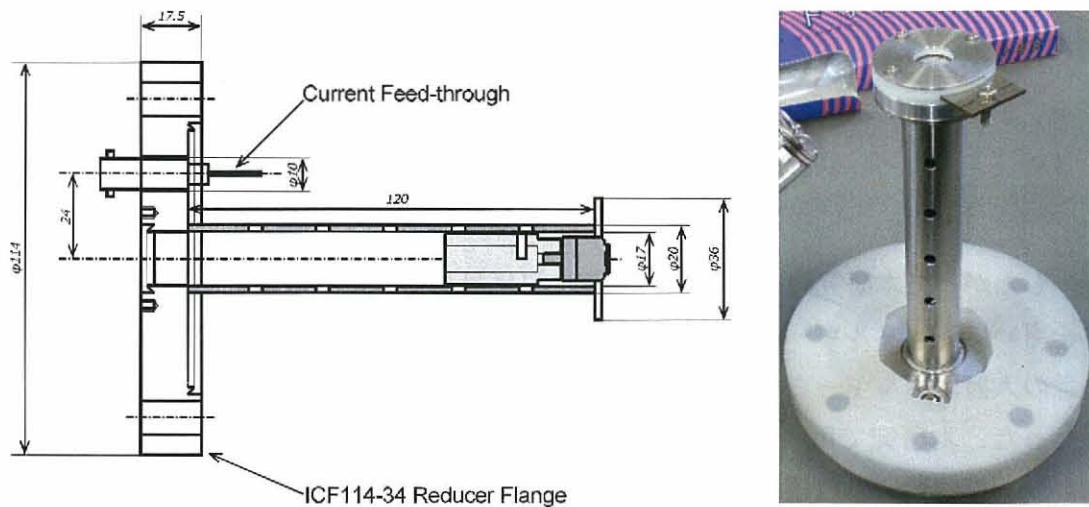
Fig. 2.14 iThemba LABS 製 ^{22}Na 陽電子線源カプセル [44]

Fig. 2.15 線源支持フランジ構造図および外観図

この ^{22}Na 線源カプセルを (線源導入時の作業者の被ばく線量を可能な限り低減するため) 迅速に装置内に導入・固定できるようにするために、ICF114-34 変換フランジに線源導入管・電流導入端子を溶接した線源支持フランジを作製した。線源支持フランジの構造を Fig.2.15 に示す。線源導入管先端部には後述するタングステンメッシュ・モデレータおよびグリッドメッシュ電極が取り付けられる構造になっており、電流導入端子はモデレータにグリッドバイアスを印可するために用いられる。この線源支持フランジをあらかじめビーム装置に取り付けておき、線源カプセルは ICF34 フランジから導入し、線源導入管先

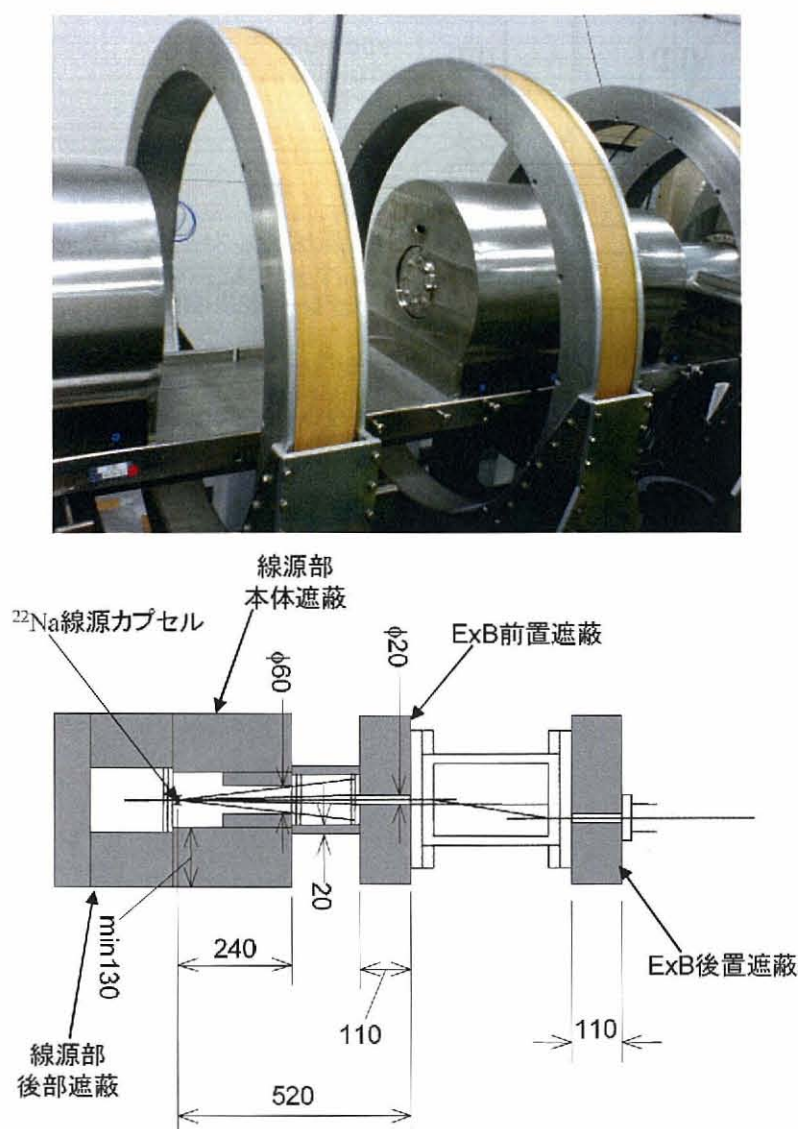


Fig. 2.16 線源装着チャンバー外観図および鉛遮蔽配置図

端部に固定した。線源装着部チャンバーは Fig.2.16 に示すように厚さ 13 cm 以上の鉛で覆われた構造となっており、これにより γ 線を遮蔽している。

これまでに述べてきたように ^{22}Na 線源から放出される陽電子は最大 540 keV という高いエネルギーを持っている。そのため、低速陽電子ビームを形成するためにこの高エネルギー陽電子を低エネルギー化する必要がある。モデレータと呼ばれる減速材を用いて低エネルギー陽電子を生成している。現在一般的に用いられているモデレータにはネオンやクリプトンなどの希ガス固体モデレータ [45, 46] とタングステンやニッケルなどの金属モデレータ [47, 48] がある。希ガス固体モデレータによる高エネルギー陽電子から低エネル

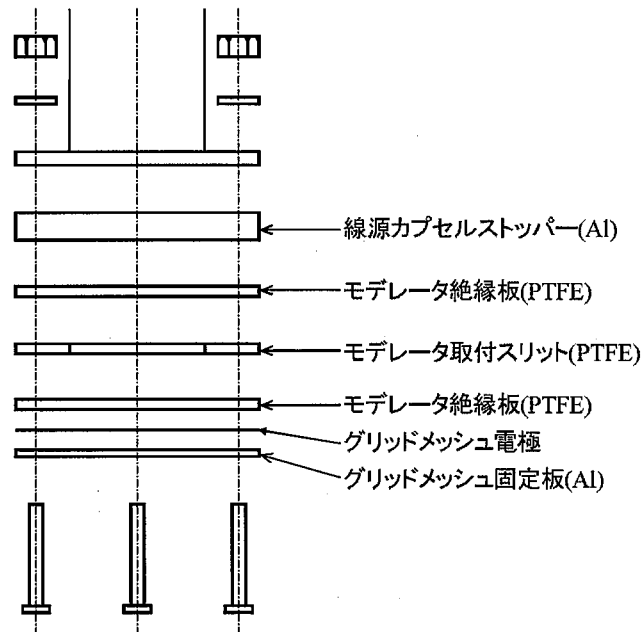


Fig. 2.17 モデレータおよびグリッドメッシュ電極取付部構造図

ギー陽電子への変換効率は 10^{-2} 程度と大きいですが、希ガス固体モデレータは減速材を冷却する必要があり装置構造が大掛かりとなるため、本装置ではモデレータにタングステンを使用している。Fig.2.15 右図写真に示すように線源支持フランジ先端部にはモデレータおよびグリッドメッシュ電極を固定できる構造となっている。モデレータ・グリッドメッシュ電極取付部の構造を Fig.2.17 に示す。グリッドメッシュ電極は M2×15L ボルトによりビーム装置本体と同電位 (GND) に接地されており、モデレータのみがテフロン板により電氣的に絶縁されている。線源カプセル-モデレータ間距離は約 3 mm、モデレータ-グリッドメッシュ電極間距離は約 2 mm である。グリッドメッシュには Nilaco 製 $\phi 20 \mu\text{m}$, 50 mesh (50 wire/inch) タングステンメッシュを用いている。

タングステンは負の陽電子仕事関数 (-3 eV) を持つ。Fig.2.18 [24] に示すように真空中からタングステン結晶中に入射した高エネルギーの陽電子は数 ps の間に急速にエネルギーを失い (熱化), その後結晶中を拡散する。それらのうち、表面付近まで拡散してきた陽電子は仕事関数分のエネルギーで真空中に再放出される。この性質によりタングステンは陽電子減速材として用いられている。従来、モデレータには一般的にタングステン単結晶箔が用いられてきた。これは多結晶箔と比べ単結晶箔のほうが低エネルギー陽電子の生成効率が高い [49] という理由による。しかし近年、表面の占める割合を増大させるためにメッシュを重ねたタイプの減速材を用いれば、多結晶タングステンメッシュであっても単結晶タングステン箔 (W(110) 単結晶箔で最大 3×10^{-3} [47]) と同等の低エネルギー陽電

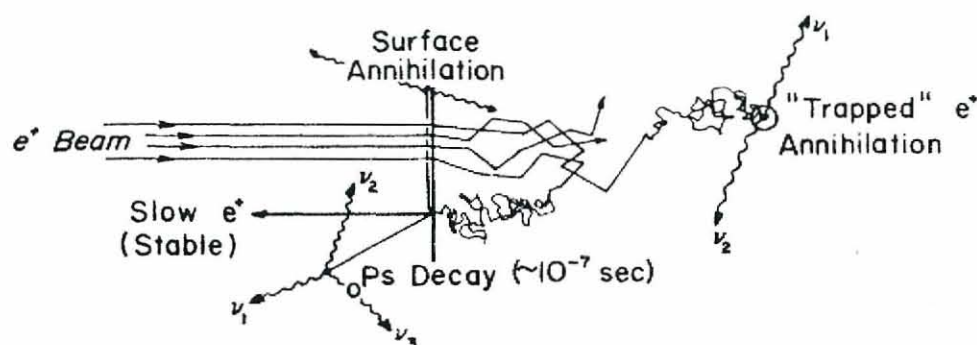


Fig. 2.18 固体表面と陽電子との相互作用 [24]

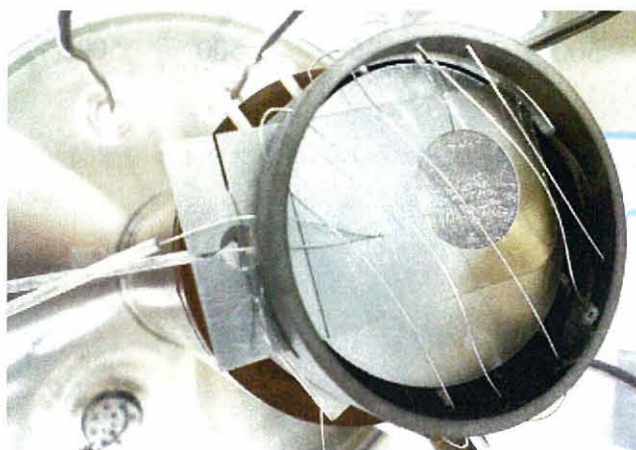


Fig. 2.19 タングステンメッシュモデレータ (電子衝撃加熱装置に取付けている)

子生成効率 (4.5×10^{-4} – 1.2×10^{-3}) が得られるという報告がなされている [50–53]. そのため本装置のモデレータには、Fig.2.19 に示すように Unique Wire Weaving 製 $\phi 20 \mu\text{m}$, 180mesh (180 wire/inch) タングステンメッシュを 5 枚重ね、内径 12 mm の円を開けた 2 枚のタングステン板で挟んだモデレータ板を作製し使用している. モデレータ金属中に打ち込まれた高エネルギーの陽電子は熱化後モデレータ金属結晶中を拡散し、表面付近まで拡散してきた陽電子は再び真空中に放出されるが、結晶中に空孔型欠陥が存在すると拡散している陽電子はその空孔型欠陥に捕獲され、モデレータ金属中で対消滅してしまう. そのため、モデレータ金属はあらかじめ十分に焼鈍し欠陥量を低減しておく必要がある. 本装置で使用したタングステンメッシュモデレータには、電子衝撃加熱法により 10^{-4} Pa の高真空中で 1800°C , 10 min の焼鈍を施している. モデレータには +25 V の電圧が印可され、GND 電位に置かれたグリッドメッシュ電極との間に生じる電場により、モデレータで生成された低エネルギーの陽電子は 25 eV のエネルギーでビームラインに引き出さ

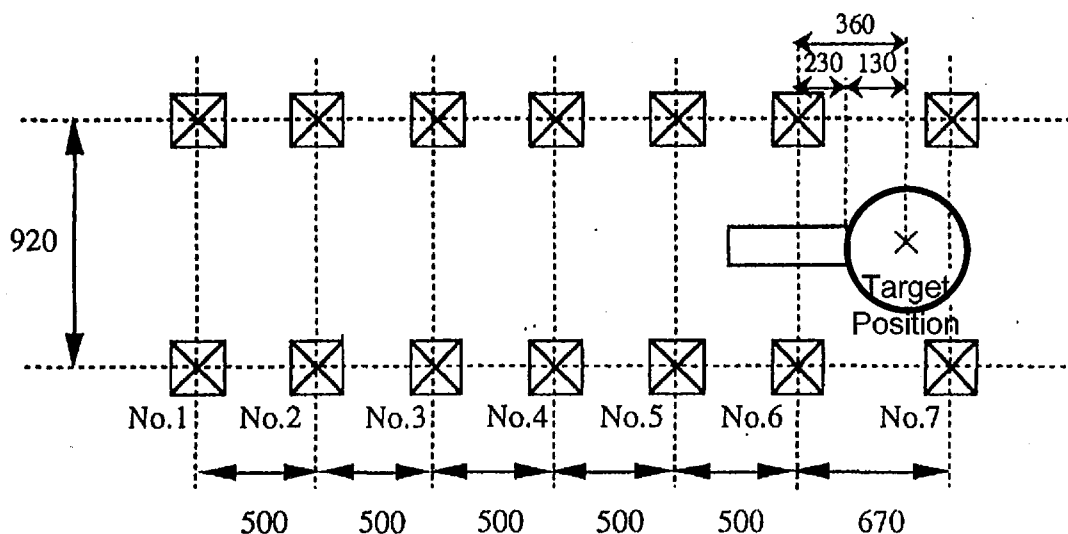


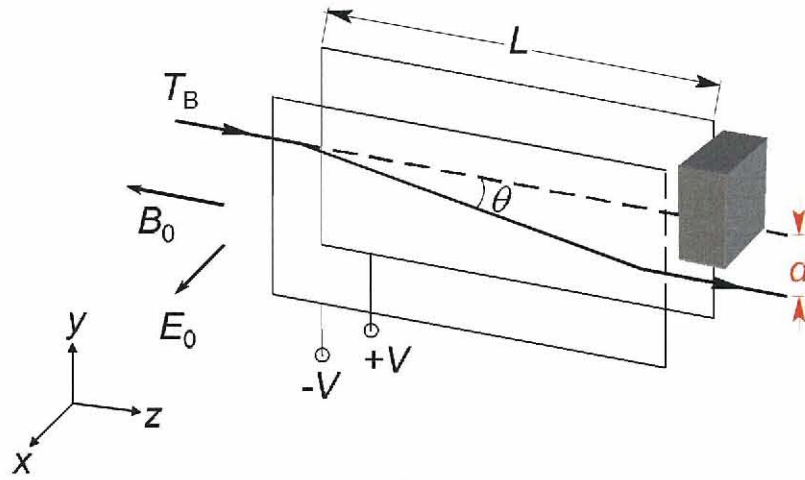
Fig. 2.20 ヘルムホルツコイル配置図

れる。

2.4.3 陽電子ビーム輸送

本ビーム装置には Fig.2.20 に示すようにビームライン外側に 7 個の空芯コイルが置かれ、このヘルムホルツコイルによりビームライン方向に静磁場を発生させる。モデレータで生成された低エネルギー陽電子は、この静磁場により螺旋軌道を描きながらターゲット位置まで輸送される。コイル内径 $\phi 800$ mm, コイル外径 $\phi 920$ mm, コイル巻き数は 334 turn/coil である。Fig.2.20 の No.2-5 のコイルには 13 A の電流を流し、両端部の No.1 および No.6-7 のコイルには 17 A の電流を流すことによりビーム輸送磁場を発生させている。No.2-5 のコイルにより作られる磁場強度は約 110 Gauss (= 0.011 T) である。

モデレータで減速されずに通過してきた高エネルギーの陽電子をビームラインから排除するため、本装置では Wien フィルタとして知られる $E \times B$ 速度フィルタを用いている。これは特定のエネルギーを持つ陽電子のみを選択的に通過させ、通過条件に合わない陽電子を遮断するものであり、Fig.2.13 に示すようにモデレータの直後に設置されている。Fig.2.21 に $E \times B$ 速度フィルタの概略図を示す。陽電子ビームラインは $E \times B$ 速度フィルタの前後で d だけオフセットしてある。 B_0 はヘルムホルツコイルが作る磁場、 E_0 は平行平板電極が作る電場、 L は平行平板電極長さ、 $T_B (= eV_{\text{grid}})$ は陽電子の輸送エネルギーである。今、磁場 B および電場 E を

Fig. 2.21 $E \times B$ 速度フィルタ概略図

$$E_x = E_0 \quad (\text{const.}) \quad (2.27)$$

$$E_y = 0 \quad (2.28)$$

$$E_z = 0 \quad (2.29)$$

および

$$B_x = 0 \quad (2.30)$$

$$B_y = 0 \quad (2.31)$$

$$B_z = B_0 \quad (\text{const.}) \quad (2.32)$$

とする．陽電子の運動方程式

$$m\dot{\mathbf{v}} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2.33)$$

を成分表示すると,

$$m\ddot{x} = e(E_0 + v_y B_0) \quad (2.34)$$

$$m\ddot{y} = -ev_x B_0 \quad (2.35)$$

$$m\ddot{z} = 0 \quad (2.36)$$

と表される．電場中での x 軸方向への陽電子の振動が無いものと仮定すると, $v_x = 0$ であるから, (2.34) 式より

$$E_0 + v_y B_0 = 0 \quad (2.37)$$

$$\therefore v_y = -\frac{E_0}{B_0} \quad (2.38)$$

が成り立つ。また、陽電子の運動エネルギーは

$$\frac{1}{2}mv_z^2 = T_B \quad (2.39)$$

であるから

$$v_z = \left(\frac{2T_B}{m} \right)^{1/2} \quad (2.40)$$

が成り立つ。Fig.2.21 より $\tan \theta = -d/L = -v_y/v_z$ であるから、(2.38) 式および (2.40) 式より

$$-\frac{d}{L} = -\frac{v_y}{v_z} \quad (2.41)$$

$$d = \frac{v_y L}{v_z} \quad (2.42)$$

$$\therefore d = -\frac{E_0}{B_0} \frac{L}{\left(\frac{2T_B}{m} \right)^{1/2}} \quad (2.43)$$

という関係が得られる。したがって Fig.2.16 に示すように $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ 速度フィルタの前後でビームラインを d だけオフセットしておき、モデレータで生成しグリッドバイアスにより引き出した低エネルギー陽電子 ($\sim 10^1$ - 10^2 eV) のみが $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ 速度フィルタを通過できるようビーム輸送磁場 B_0 、電極間電場 E_0 、電極長さ L を設定しておく、モデレータで減速されないまま飛来した高エネルギー陽電子 ($\sim 10^4$ - 10^5 eV) は (2.43) 式から分かるようにほぼ直進することになり、チャンバー壁に衝突し消滅する。このような原理により、陽電子ビームは単色化される。

ところが陽電子ビーム径はある一定の大きさ ($\phi 10$ mm 程度) を持つため、 $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ 電極部入口でビーム進行方向に対する運動量の広がりが生じ、これにより $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ 電極部出口においてビーム形状の歪みが生じる。この現象は Fig.2.21 のような平行平板電極では特に顕著に表れる。ただし、運動量の広がりについては $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ 電極部出口においてキャンセルされるため、ビーム形状の歪みのみが残る。このビーム形状の歪みを抑制する手段として、Mills [54] は Fig.2.22 に示すように 2 組の $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ 速度フィルタを連続して設置し、2 段目の $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ 速度フィルタでは 1 段目と逆方向にビームをドリフトさせることによりビーム形状の歪みをキャンセルさせるという方法を用いている。しかしこの方法では 2 段目の $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ 速度フィルタの分だけビーム装置が大型化する。そこで本装置では Hutchins ら [55] の提案した同心円筒電極型 $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ 速度フィルタを採用している。同心円筒電極では電極間電場は内側電極に近いほど大きくなり、これを利用してビーム形状の歪みを抑制している。Fig.2.23 は Hutchins らによる $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ 電極通過時のビーム歪みの様子の数値計

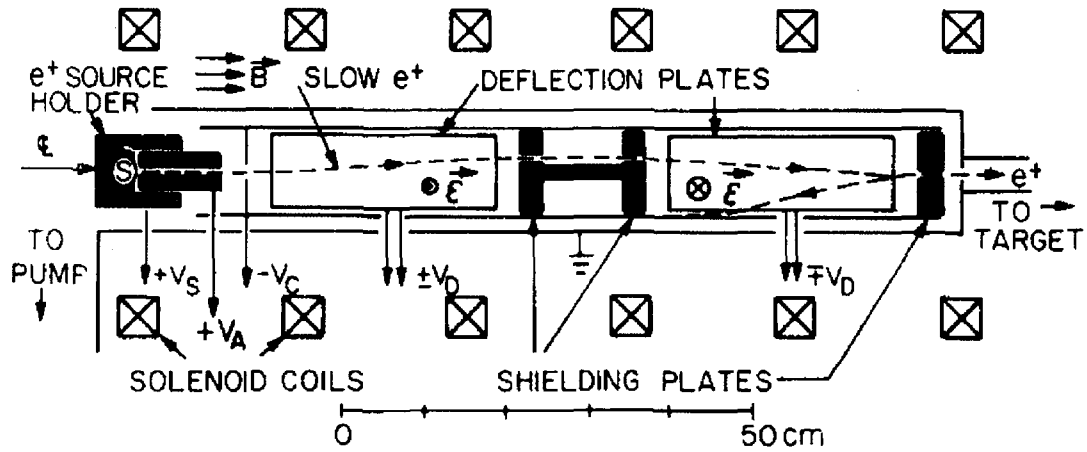


Fig. 2.22 $E \times B$ 速度フィルタ 2 連設置によるビーム歪みキャンセリング [54]

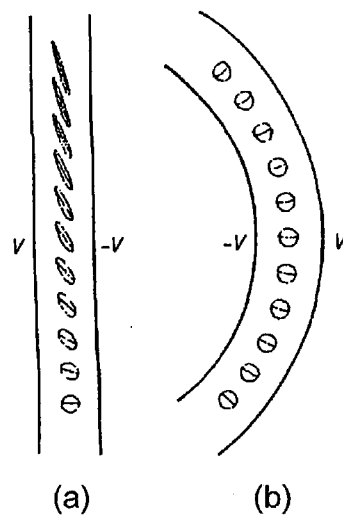


Fig. 2.23 Hutchins ら [55] による (a) 平行平板電極, および (b) 同心円筒電極 通過時における陽電子ビーム形状歪みの数値計算結果. $V = 100 \text{ V}$, $eV_0 = 200 \text{ eV}$, $B = 10^{-2} \text{ T}$. 電極間距離 20 mm . 入射陽電子ビーム径 6 mm , 垂直方向変位量 60 mm . (b) において, 電極曲率半径 $r_1 = 60 \text{ mm}$, $r_2 = 80 \text{ mm}$

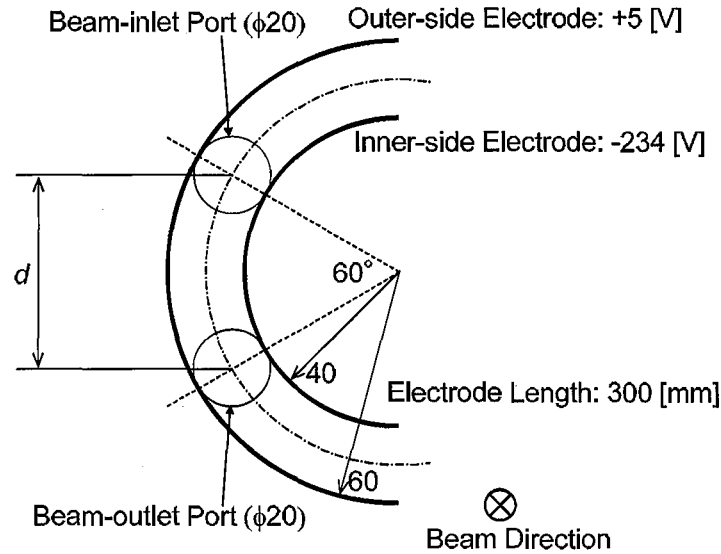


Fig. 2.24 本装置に用いた同心円筒電極型 $E \times B$ 速度フィルタ概略図

算結果である [55]. このように同心円筒電極を用いることにより, ドリフト時のビーム形状の歪みは抑制されることが分かる. 本装置の $E \times B$ 速度フィルタには Fig.2.24 に示すように内側電極曲率半径 40 mm, 外側電極曲率半径 60 mm, 電極長さ 300 mm の電極を用いており, 内側電極には -234 V, 外側電極には +5 V の電圧を印可している. ビーム入口 ($\phi 20$ mm) とビーム出口 ($\phi 20$ mm) とは $d = 50$ mm だけオフセットしており, モデレータで減速されないまま飛来した高エネルギー陽電子は $E \times B$ 速度フィルタ出口を通過できずにチャンバー壁に衝突し消滅する. $E \times B$ 速度フィルタの前後にも Fig.2.16 に示したように鉛遮蔽を設けており, ここで生じた消滅 γ 線が測定に影響を与えないようにしている.

$E \times B$ 速度フィルタを通過して単色化された低速陽電子ビームは, ビームパルス化装置を通過した後, サンプルチャンバー内に入り, ターゲット位置まで輸送される. 試料へ入射する陽電子の最終的な入射エネルギーの制御は, 試料へ印可する負電圧を制御することにより行われる.

実験装置内での試料の支持は Fig.2.25 に示すようなフランジを Fig.2.26 に示すようにサンプルチャンバー側部 ICF203 ポートに取り付けることにより行った. 試料支持部と ICF203 フランジとは 4 本の耐圧 40 kV 絶縁スペーサにより絶縁され, 試料支持部全体に最大で -40 kV の加速電圧が印可される. サンプルチャンバー入口での加速電場の分布が同軸対称となるよう, 試料部前部には Fig.2.27 に示すようなドリフトチューブを設置している. 陽電子は Fig.2.27 右側の $\phi 20$ mm ポートよりサンプルチャンバー内に入射し, こ

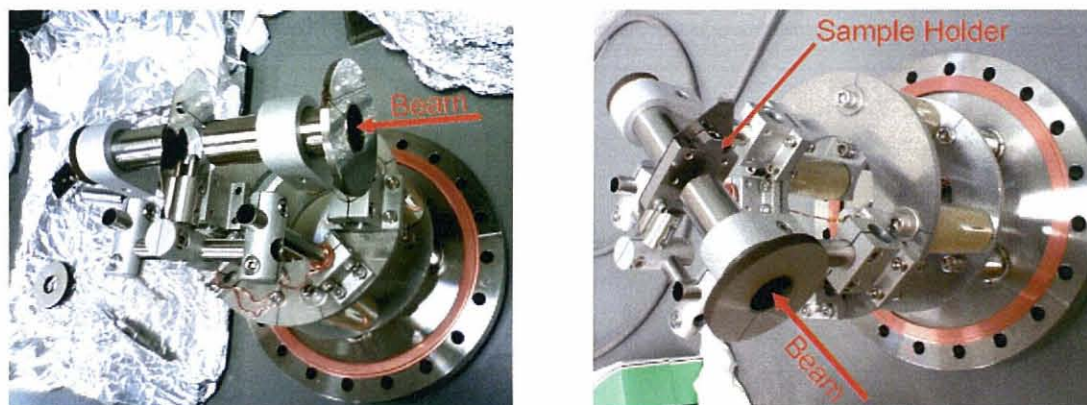


Fig. 2.25 ICF203 試料マウントフランジ

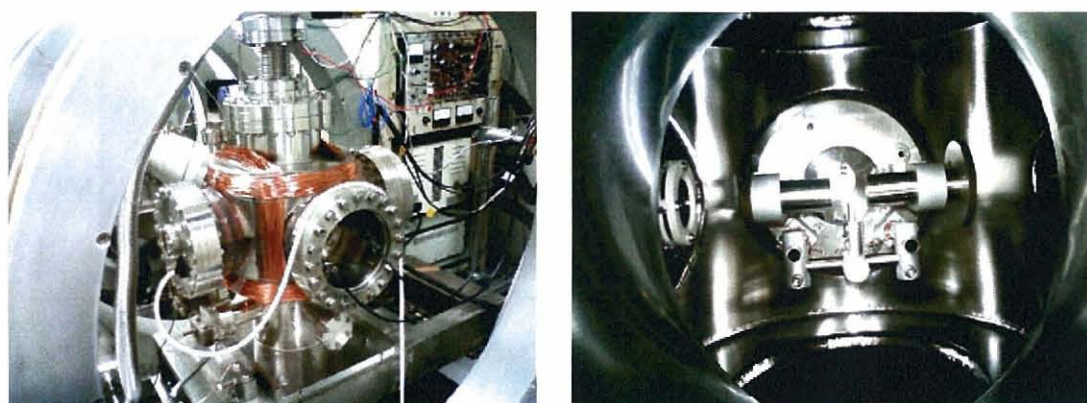


Fig. 2.26 ICF203 試料マウントフランジ取付図

の加速ギャップで任意のエネルギーまで加速され試料に入射する。サンプルチャンバー上部には Fig.2.28 のように ICF114 ゲートバルブを介してロードロックチャンバーが設けられており、試料の交換はサンプルチャンバーを大気解放することなく行うことができる。サンプルチャンバー内に試料ホルダーがマウントされていないときは、陽電子ビームはサンプルチャンバー後部にまで到達する。サンプルチャンバー後部 ICF203 ポートには Fig.2.29 のように蛍光スクリーン付マイクロチャンネルプレート (Microchannel Plate; MCP) が設置されており、これにより陽電子ビームプロファイルを確認することができる。本装置では MCP に Hamamatsu F2223-21P を用いており、Fig.2.30 に示すようにビーム径 10 mm 程度の低速陽電子ビームが得られている。ビーム位置はビームパルス化装置外部に取り付けられた偏向コイル (Fig.2.31) により調節することができる。試料マウントフランジに対向する ICF203 ポートには、Fig.2.32 に示すような凹形状のフランジを取り付

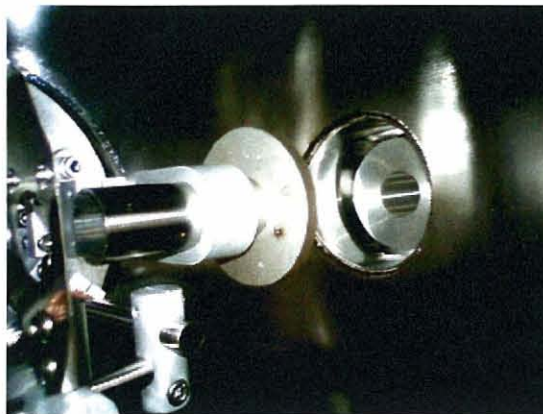


Fig. 2.27 陽電子ビーム加速部



Fig. 2.28 サンプルチャンバー上部ロードロックチャンバー

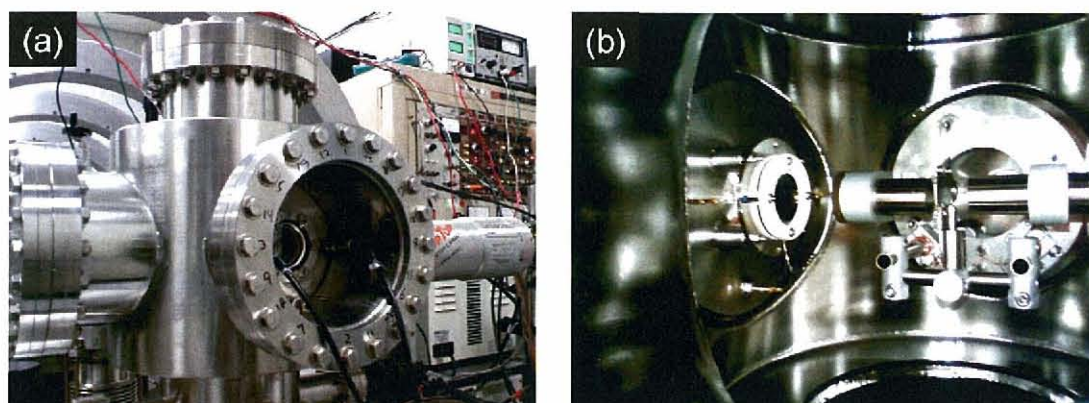


Fig. 2.29 (a) サンプルチャンバー後部 (b) マイクロチャンネルプレート (MCP)

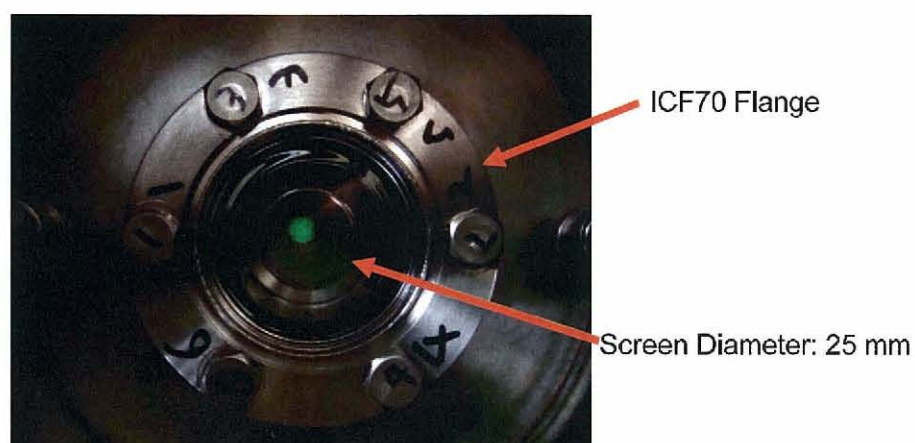


Fig. 2.30 陽電子ビームプロファイル (ビーム径: ~ 10 mm)



Fig. 2.31 ビーム位置調節用偏向コイル

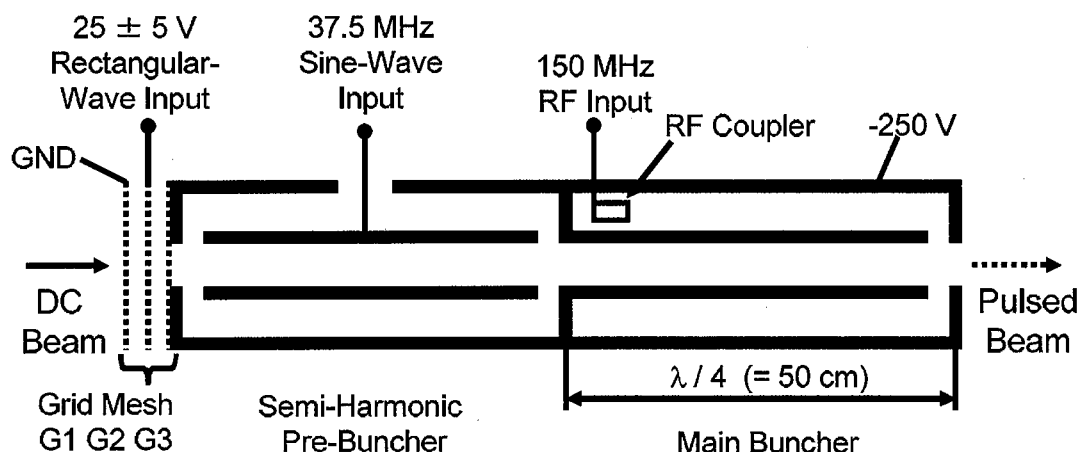
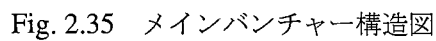
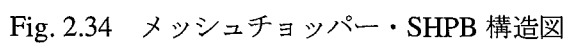


Fig. 2.33 ビームパルス化装置 (メッシュチョッパー・SHPB・メインバンチャー) 概略図

い。そのため低速陽電子ビームによる陽電子寿命測定では、陽電子の入射時刻・通過時刻を検出する代わりに、ビームを短パルス化することにより陽電子が試料中に入射する時刻を制御する方法が用いられる [63]。陽電子が試料中に入射する時刻を制御する RF 波のタイミング周期と消滅 γ 線検出時刻との時間差を積算することにより陽電子寿命スペクトルを得ることができる。

本ビーム装置には Fig.2.33 に示すような、G1, G2, G3 の 3 枚のグリッドメッシュ電極から成るビームチョッパー、37.5 MHz で駆動する円筒同軸型サブハーモニック・プリバンチャー (Sub Harmonic Pre-Buncher; SHPB) および 150 MHz で駆動する同軸共振器型メインバンチャーから構成されるビームパルス化装置が設置されている。チョッパー・SHPB 構造図を Fig.2.34 に、メインバンチャーの構造図を Fig.2.35 に示す。Fig.2.33 に示すグリッドメッシュ G1, G3 は定電位とし、中間のグリッドメッシュ G2 に 25 ± 5 V の矩形波電圧 (+20 V/5 ns, +30 V/20 ns: 周期 25 ns) を印加する。これにより連続陽電子ビームのチョッピングを行う。チョッパーで切り出されたビームは SHPB・メインバンチャーでバンチ (圧縮) され短パルスビームとなる。SHPB の内筒電極には 37.5 MHz の RF 電圧が印加され、両端にある外筒電極とのギャップ部に生じる変動電場によりビームは予備圧縮を受ける。メインバンチャーは長さ $\lambda/4$ の同軸共振器であり、150 MHz の RF 波を入力し $\lambda/4$ の定在波を発生させることによりメインバンチャー終端部のギャップ部に生じる変動電場を用いてビームをバンチする。このような方法により陽電子を時間幅 100 ps 程度のパルス内に取り込み、陽電子が試料中に入射するタイミングを制御することができる。ただし本研究では、このビームパルス化装置は駆動させず、低速陽電子ビームは連続ビームのまま試料中に入射させ消滅 γ 線ドップラー幅広がり測定のみを行っている。



2.4.5 陽電子入射プロファイル

モンテカルロ計算による研究 [64–67] および実験による確認 [68, 69] から、均質な固体へ陽電子が入射した際の陽電子入射プロファイル $P(z, E)$ は以下の式で表されることが知られている.

$$P(z, E) = \frac{mz^{m-1}}{z_0^m} \exp \left[-\left(\frac{z}{z_0} \right)^m \right] \quad (2.44)$$

$$z_0 = \frac{\bar{z}}{\Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right)} \quad (2.45)$$

$$\bar{z} = \frac{AE^n}{\rho} \quad (2.46)$$

ここで z [nm] は試料表面からの深さ, ρ [g/cm³] は試料の密度, Γ はガンマ関数であり, A , m , n は経験的にそれぞれ次の値が用いられる. $A = 4.0 [\mu\text{g cm}^{-2} \text{ keV}^{-n}]$, $m = 2.0$, $n = 1.6$ [66]. また, (2.46) 式の \bar{z} [nm] は陽電子の平均侵入深さを表している.

第 3 章

成膜時 PVD-Cu 膜中に導入される 欠陥に及ぼすスパッタガスへの水素 添加効果

3.1 緒言

スパッタリング (PVD) 法による成膜では、真空チャンバー内に不活性ガスを導入し、基板とターゲットとの間に高電圧を印可し放電させることにより導入したスパッタガスをイオン化させ、そのイオンをターゲットに衝突させターゲット原子を叩き出すことにより、ターゲットに対向して置かれた基板上にターゲット原子を堆積させる。このスパッタガスには通常 Ar が用いられる。一方で、第 1 章でも述べたように高圧リフロー特性に優れた電解めっき (ECD) 法による成膜では、成膜時に生じる水素が膜中に取り込まれることが知られている。Fig.3.1 は Fujikawa ら [11] により大気圧イオン化質量分析法 (Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectroscopy; APIMS) を用いて測定された、ECD-Cu 膜中に残存する水素の熱脱離挙動である。試料温度 350 °C から水素が放出され始め、350 °C から 500 °C までの間に放出された水素量から ECD-Cu 膜中には約 0.1at% の水素が含まれていることが分かる。この水素が放出され始める 350 °C という温度は via hole への良好な Cu 埋め込み特性が確認され始める温度ともほぼ一致している。

以上のような背景から Fujikawa ら [11] は PVD 法による成膜でも、スパッタガス中に水素を添加することにより Cu 膜中にも水素が取り込まれ、PVD-Cu 膜の高圧リフロー特性の改善が図れるのではないかと考え、スパッタガスである Ar 中へ 10vol% および 20vol% の水素を添加し成膜した PVD-Cu 膜を作製し、それらの高圧リフロー特性評価を行った。Fig.3.2 は成膜直後および高圧アニール処理後の PVD-Cu 膜 (スパッタガス中へ

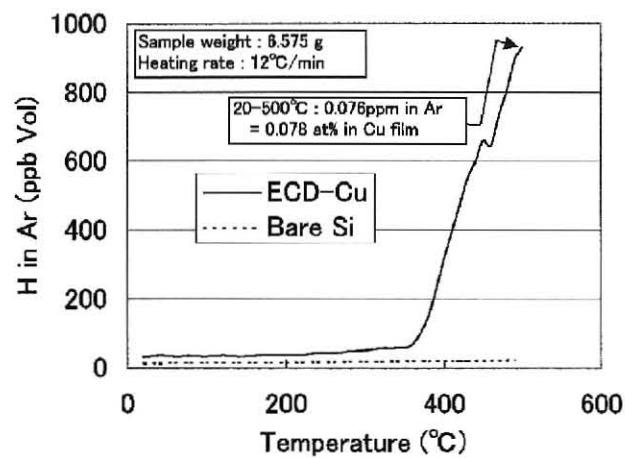


Fig. 3.1 電解めっき Cu 膜中に残存する水素の熱脱離挙動 [11]

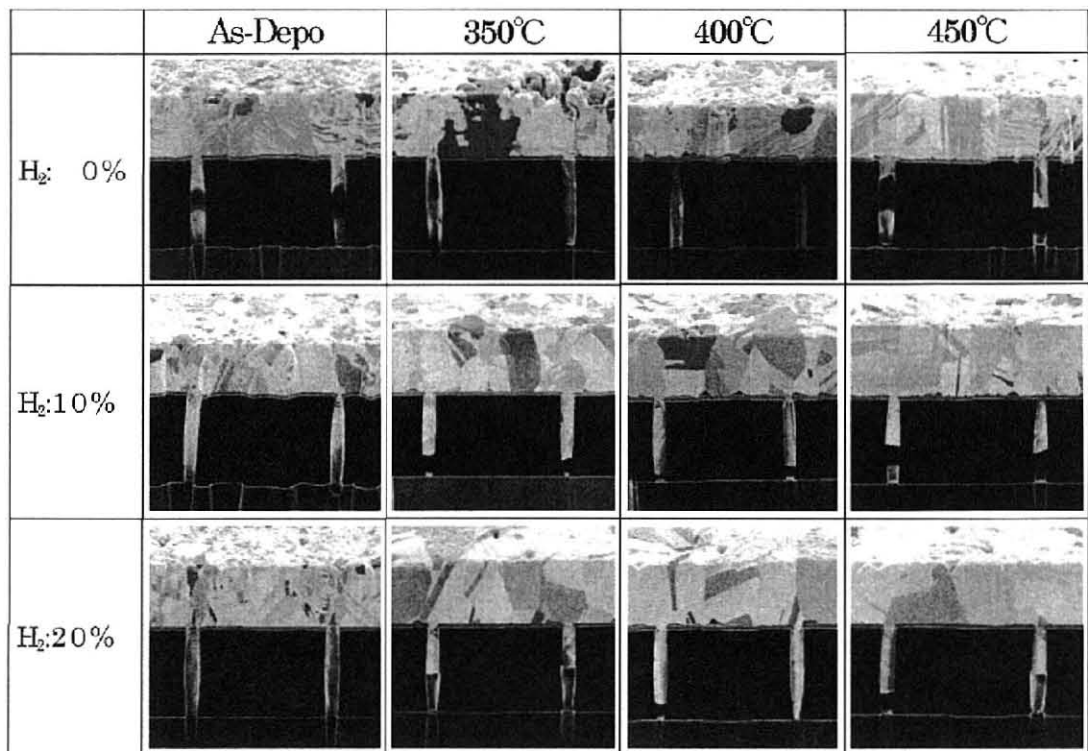


Fig. 3.2 PVD-Cu 膜断面 SIM 像 (膜厚: 1 μm , via 径: 0.28 μm , via 深さ: 2.4 μm , 高压アニール処理圧力: 120 MPa, 保持時間: 15 min) [11]

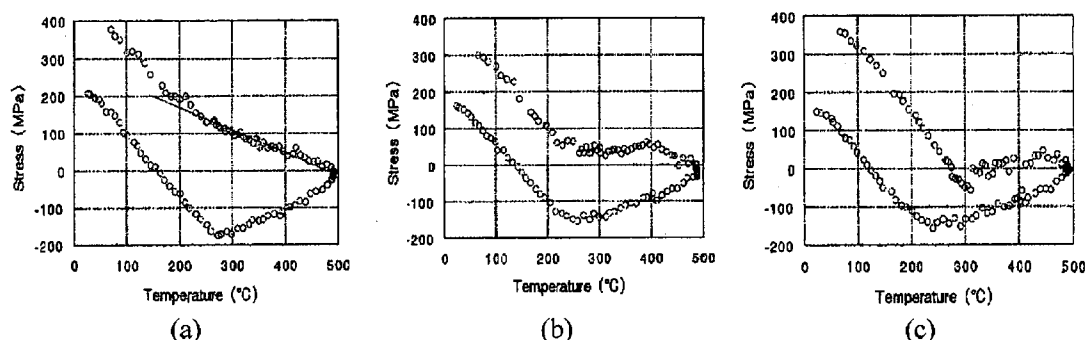


Fig. 3.3 TaN (100 nm)/Si 2 インチ基板上に室温で 800 nm 成膜した PVD-Cu 膜の応力-温度特性. 成膜雰囲気 (a) 純 Ar, (b) 10% 水素添加 Ar, (c) 20% 水素添加 Ar [11]

の水素添加量 0%, 10%, 20%) の断面 SIM(Scanning Ion Microscopy) 像である [11]. 断面 SIM 観察から, スパッタガス中へ水素を添加することにより PVD-Cu 膜の高圧リフロー特性が改善されることが確認された. また成膜直後の Cu 膜の機械特性の比較のために, これらの PVD-Cu 膜の応力評価も行われている. Fig.3.3 は光てこ法 [70] により測定された, スパッタガス中への水素添加量 0%, 10%, 20% の条件下で成膜された PVD-Cu 膜の応力-温度特性である. 加熱開始時には全ての試料は 200 MPa の引張応力を持ち, 純 Ar 雰囲気下で成膜した PVD-Cu 膜では 270 °C, 水素添加雰囲気下で成膜した PVD-Cu 膜は 220 °C から応力緩和が生じ 500 °C で完全に緩和する. 冷却過程では純 Ar 雰囲気下成膜試料は塑性変形による応力解放と弾性変形との混成挙動を示すのに対し, 水素添加 Ar 雰囲気下成膜試料は 500 °C から 300 °C までの領域においては塑性変形による応力解放のみが観察され, 300 °C 以下では加熱過程とほぼ同じ傾きで弾性変形していく様子が見られた. この応力測定により, スパッタガス中への水素添加は PVD-Cu 膜を軟化させ, 塑性変形し始める温度を約 50 °C 低下させるということが確認された.

高圧リフロー特性に優れた ECD-Cu 膜については, これまでに陽電子消滅法による研究から膜中に多量の空孔集合体が存在していることが明らかになっている [12–14]. そのためスパッタガス中への水素添加により発現する PVD-Cu 膜の高圧リフロー特性向上についても, 膜中の空孔型欠陥の存在が膜のリフロー特性に影響を及ぼしていることが考えられる. そこで本章では純 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜および水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜中の空孔型欠陥とその回復挙動について, γ - γ 同時計測陽電子寿命測定から得られた知見について述べる.

γ - γ 同時計測陽電子寿命測定法では陽電子線源として通常 ^{22}Na を用いるが 2.4 節でも述べたように ^{22}Na から放出される陽電子は平均で 200 keV, 最大で 500 keV という高エ

エネルギーで放出されるため、陽電子の入射深さは最大で 0.1mm に達し、そのままでは薄膜の測定は不可能である。そのため本研究では基板上に成膜した PVD-Cu 膜を基板から剥がし、その自立膜を多数重ねた状態で測定を行った。

3.2 実験方法

試料は株式会社神戸製鋼所技術開発本部材料研究所より提供されたものを用いた。それぞれの試料の作製方法を以下に示す。

- 純 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜
装置: 小型 3 層スパッタ装置
方式: DC マグネトロン (静止成膜)
到達真空度: 1×10^{-6} Torr 以下
スパッタガス種: Ar
スパッタガス圧: 2×10^{-3} Torr
放電パワー: 260 W (DC)
基板温度: 室温
極間距離: 55 mm
ターゲット純度: 4N
膜厚: 5 μ m
- 10% 水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜
装置: 小型 3 層スパッタ装置
方式: DC マグネトロン (静止成膜)
到達真空度: 1×10^{-6} Torr 以下
スパッタガス種: Ar + 10% H₂
スパッタガス圧: 2×10^{-3} Torr
放電パワー: 260 W (DC)
基板温度: 室温
極間距離: 55 mm
ターゲット純度: 4N
膜厚: 5 μ m
- 20% 水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜

装置: 小型 3 層スパッタ装置
 方式: DC マグネトロン (静止成膜)
 到達真空度: 1×10^{-6} Torr 以下
 スパッタガス種: Ar + 20% H₂
 スパッタガス圧: 2×10^{-3} Torr
 放電パワー: 260 W (DC)
 基板温度: 室温
 極間距離: 55 mm
 ターゲット純度: 4N
 膜厚: 5 μ m

Table. 3.1 試料作製方法

	純 Ar 成膜試料	Ar+10%H ₂ 成膜試料	Ar+20%H ₂ 成膜試料
成膜装置	小型 3 層スパッタ装置		
方式	DC マグネトロン (静止成膜)		
到達真空度	1×10^{-6} Torr 以下		
スパッタガス種	Ar	Ar+10%H ₂	Ar+20%H ₂
スパッタガス圧	2×10^{-3} Torr		
放電パワー	260 W (DC)		
基板温度	室温		
極間距離	55 mm		
ターゲット	純 Cu (4N)		
膜厚	5 μ m		

各試料の作製方法を Table3.1 に纏めた。全ての試料はポジ型フォトリソを塗布した $\phi 4$ inch ガラス基板上に成膜され、成膜後基板をリムーバに浸漬させることにより、レジストを溶解させ PVD-Cu 膜を単離した。単離した Cu 自立膜はアセトンおよび純水で洗浄し、試料とした。

これらの膜厚 5 μ m の PVD-Cu 膜はそれぞれ 10×10 mm² に切り出し、30+30 枚の計 60 枚の試料で ²²Na 密封陽電子線源を挟み込み、陽電子寿命測定を行った。また、これらの試料を石英管に Ar 封入し 323 K から 973 K まで 50 K 間隔で 15 分ずつの等時焼鈍を行った。等時焼鈍過程において室温で陽電子寿命測定を行った。

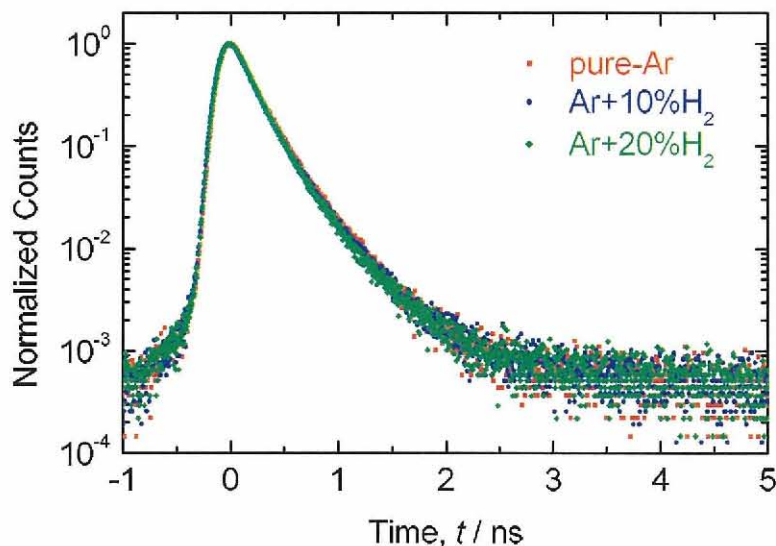


Fig. 3.4 成膜直後の純 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜, 10% 水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜, 20% 水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜の陽電子寿命スペクトル

3.3 実験結果

3.3.1 等時焼鈍過程における平均陽電子寿命変化

成膜直後の純 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜, 10% 水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜, 20% 水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜の陽電子寿命スペクトルを Fig.3.4 に示す. 陽電子寿命スペクトルの解析の結果, 純 Ar 雰囲気成膜試料の平均陽電子寿命値は 139 ps であった. この値は Cu 完全焼鈍体での陽電子寿命値 110 ps [71–75] よりも大きいことから膜中に何らかの欠陥が存在していることが分かる. また $\chi^2 q^{-1}$ の値が 1.9 と比較的大きいことから陽電子は複数の消滅サイトで消滅していることが分かる. 一方, 10% 水素添加 Ar 雰囲気成膜試料の成膜直後の平均陽電子寿命値は 159 ps であった. 成膜直後での $\chi^2 q^{-1}$ の値は比較的小さく, 陽電子は 1 種類の消滅サイトで消滅していることが分かる. 20% 水素添加 Ar 雰囲気成膜試料についても成膜直後の平均陽電子寿命値は 159 ps であり, 成膜直後の $\chi^2 q^{-1}$ の値が小さいことから陽電子は 1 種類の消滅サイトで消滅している.

次に, 等時焼鈍過程における平均陽電子寿命の変化を Fig.3.5 に示す. 純 Ar 雰囲気成

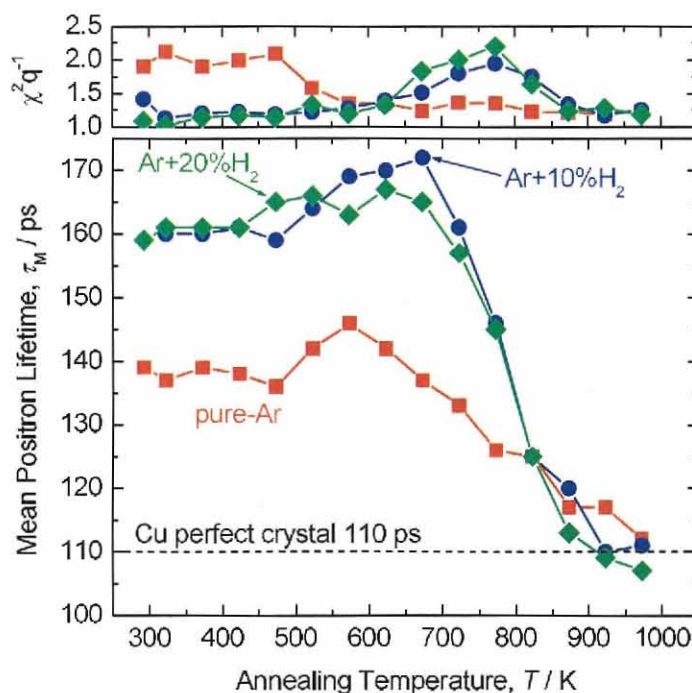


Fig. 3.5 純 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜, 10% 水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜, 20% 水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜の等時焼鈍過程における平均陽電子寿命変化

膜試料の等時焼鈍過程では焼鈍温度 523 K より平均陽電子寿命値のわずかな上昇が観測され始め, 573 K で平均陽電子寿命は最大値の 146 ps を示した. 焼鈍温度 623 K 以降では平均陽電子寿命は減少傾向に転じ, 焼鈍温度 973 K で平均陽電子寿命値は 112 ps と Cu 完全結晶での寿命値とほぼ同じ値を示した. このときの $\chi^2 q^{-1}$ の値はほぼ 1 であることから陽電子消滅サイトは 1 種類であり, この時点で欠陥が完全に回復したことが分かる.

一方で 10% 水素添加 Ar 雰囲気成膜試料の等時焼鈍過程では, 焼鈍温度の増大につれ平均陽電子寿命値のわずかな上昇が見られ, 673 K で平均陽電子寿命は最大値の 172 ps を示した. 焼鈍温度 723 K 以降から平均陽電子寿命値の大幅な減少が見られ, 923 K で 110 ps まで減少した. 平均陽電子寿命値の大幅な減少が見られる温度範囲で $\chi^2 q^{-1}$ の値は一時的に上昇し, 973 K では $\chi^2 q^{-1}$ の値は 1.2 まで回復した.

20% 水素添加 Ar 雰囲気成膜試料についても 10% 水素添加 Ar 雰囲気成膜試料とほぼ同様の挙動を示した. 成膜直後の平均陽電子寿命値 159 ps から, 焼鈍温度 623 K まで平均陽電子寿命値は緩やかに上昇し 623 K で最大値の 167 ps を示した. その後, 平均陽電子寿命値の大幅な減少が見られ, 923 K で平均陽電子寿命値は 109 ps まで減少した. $\chi^2 q^{-1}$

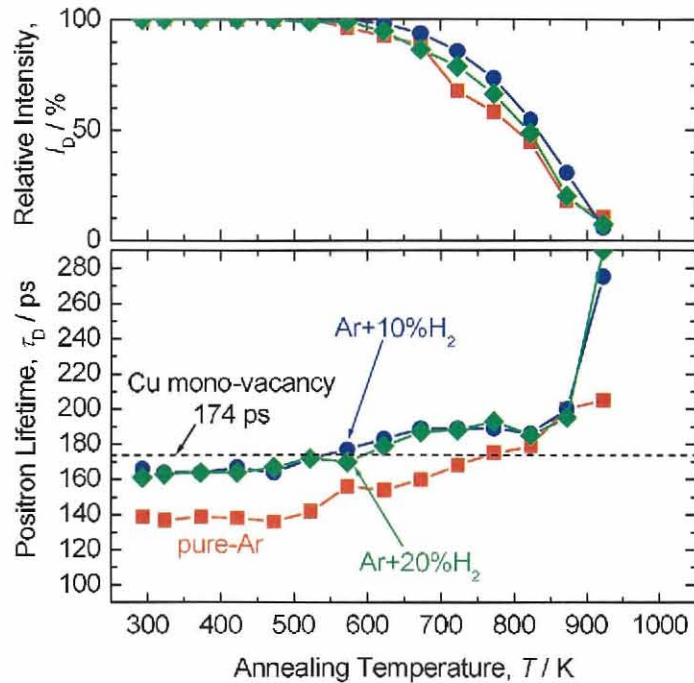


Fig. 3.6 純 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜, 10% 水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜, 20% 水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜の等時焼鈍過程における欠陥成分の陽電子寿命および欠陥成分の相対強度の変化

の挙動についても 10% 水素添加 Ar 雰囲気成膜試料とほぼ同じ挙動を示した。

3.3.2 等時焼鈍過程における欠陥成分寿命および欠陥成分強度の変化

等時焼鈍過程における陽電子寿命スペクトルを多成分解析した結果を Fig.3.6 に示す。純 Ar 雰囲気成膜試料の成膜直後の欠陥成分の寿命値は 139 ps であり、相対強度は 100% で飽和している。焼鈍温度 573 K 以降で欠陥成分の陽電子寿命値の上昇と欠陥成分の相対強度の低下が見られ始め、焼鈍温度 923 K で欠陥成分の相対強度は 10% まで減少した。

一方、10% 水素添加 Ar 雰囲気成膜試料の成膜直後の欠陥成分の寿命値は 161 ps であり、相対強度は 100% で飽和している。焼鈍温度 623 K 以降で欠陥成分の陽電子寿命値の上昇と欠陥成分の相対強度の低下が見られ始め、焼鈍温度 923 K で欠陥成分の相対強度は 6% まで減少した。20% 水素添加 Ar 雰囲気成膜試料についても 10% 水素添加 Ar 雰

気成膜試料とほぼ同様の挙動を示した。

3.4 考察

3.4.1 純 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜の等時焼鈍過程における陽電子寿命変化

純 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜の平均陽電子寿命は Fig.3.5 に示すように焼鈍温度 523 K 以降わずかに上昇し始め 573 K で平均陽電子寿命値は最大となった。この平均陽電子寿命値の増大は、膜中に存在する空孔が焼鈍により移動を開始し、空孔集合体が形成されるためによるものと考えられる。焼鈍温度 623 K 以降で見られる陽電子寿命値の減少は欠陥が sink で消滅し始めていることを示している。

次に Fig.3.6 の陽電子寿命スペクトルの成分解析の結果からは、成膜直後の純 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜中では陽電子は 140 ps の寿命値を持つ欠陥に 100% 捕獲されていることが分かる。純 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜の成膜直後の結晶粒径は Fig.3.7 および Fig.3.8 から分かるように、およそ $0.2\ \mu\text{m}$ と小さい。十分に焼鈍され欠陥密度が低減された金属結晶中では、陽電子は熱化後 $0.1\ \mu\text{m}$ 程度拡散するため、 $0.2\ \mu\text{m}$ と小さな結晶粒径を持つ試料の場合、陽電子は全て結晶粒界に捕獲されると考えられる。したがって、純 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜において観測される 140 ps の陽電子寿命を持つ欠陥は、結晶粒界であると考えられる。Fig.3.6 の成分解析結果を見ると純 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜中の欠陥成分の寿命値は焼鈍温度 573 K 以降上昇し始め、焼鈍温度 923 K で 205 ps にまで達した。これは Fig.3.7 および Fig.3.8 から分かるように焼鈍により粒成長が生じ、成膜直後の試料では結晶粒界に捕獲されていた陽電子が結晶粒内の空孔集合体に捕獲されるようになるためである。Fig.3.9 に Cu 結晶中での空孔集合体の空孔数に対する陽電子寿命値の計算結果を示す [13]。これによると単原子空孔の陽電子寿命値が 175 ps、複空孔が 185 ps、三重空孔が 215 ps であることから、純 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜の等時焼鈍過程で見られる欠陥は 2 個から 3 個の空孔集合体であることが分かる。

3.4.2 水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜の等時焼鈍過程における陽電子寿命変化

水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜の平均陽電子寿命は Fig.3.5 に示すように成膜直後で 160 ps の寿命値を示し、純 Ar 雰囲気成膜試料よりも 20 ps 大きい。Fig.3.6 の成分解析の結果からも、成膜直後の水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜中では陽電子は 160 ps

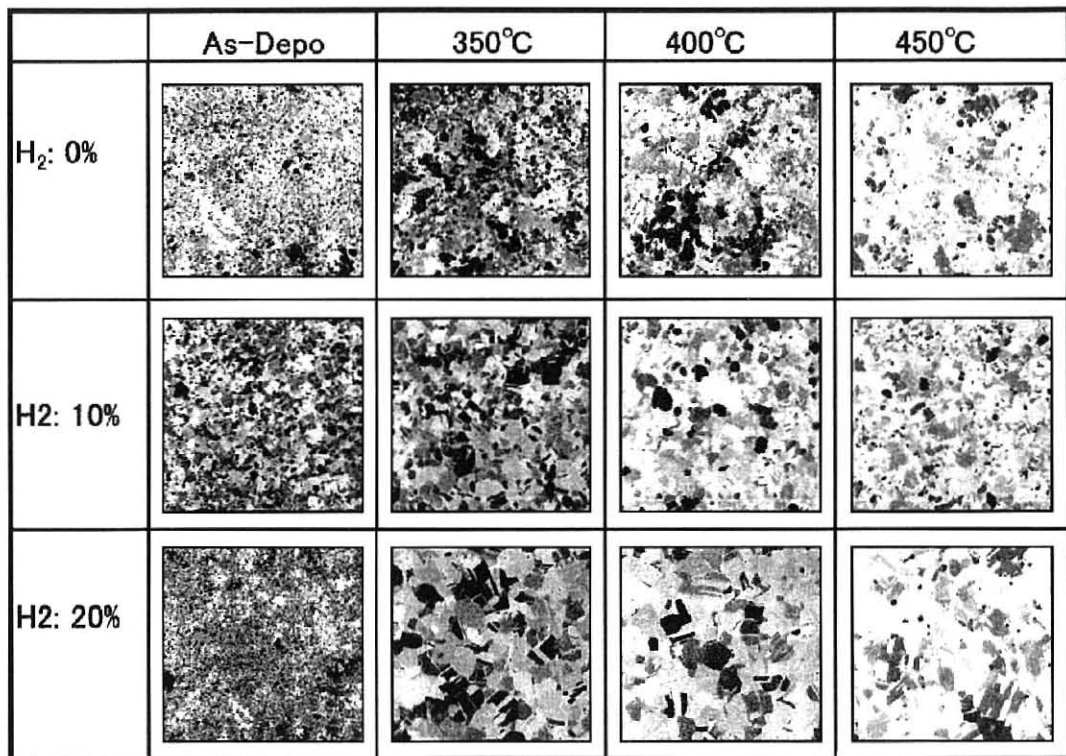


Fig. 3.7 純 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜, 10% 水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜, 20% 水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜の, 高圧アニール処理前後の平面 SIM 像 [11]

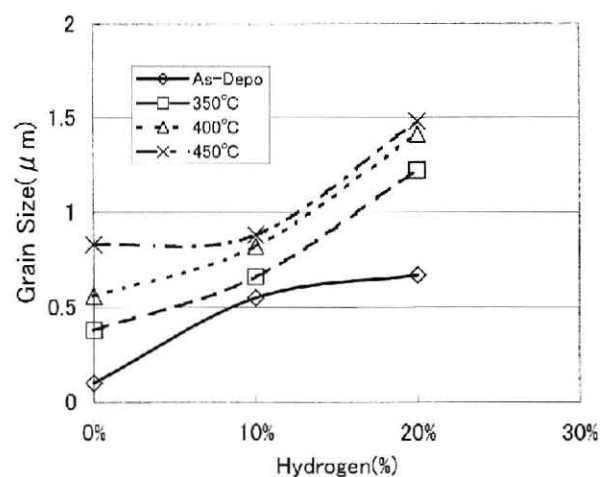


Fig. 3.8 純 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜, 10% 水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜, 20% 水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜の, 高圧アニール処理前後の結晶粒径 [11]

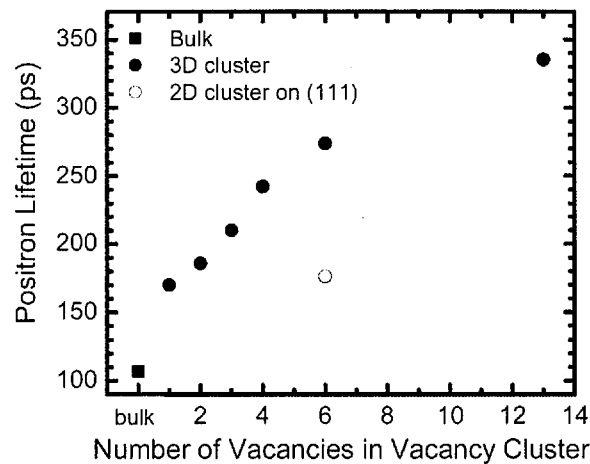


Fig. 3.9 Cu 結晶中での空孔集合体の空孔数に対する陽電子寿命の計算値 [13]

の寿命値を持つ欠陥に 100% 捕獲されていることが分かる。水素添加 Ar 雰囲気成膜試料の成膜直後の結晶粒径は Fig.3.7, 3.8 から分かるように Ar+10% H_2 試料で約 0.5 μm , Ar+20% H_2 試料で約 0.6 μm と大きいため、全ての陽電子が結晶粒界に捕獲されているという事は無く、陽電子は粒内でも消滅している。したがって成膜直後の水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜中では陽電子は単原子空孔に捕獲されていると考えられる。

等時焼鈍過程においては 573 K 以降で欠陥成分の寿命値が増大していくとともに欠陥成分の相対強度が減少し始め、923 K で欠陥成分の寿命値は 275-290 ps に達する。これは空孔が集合体を形成しながら消滅していく様子を示しているが、水素添加 Ar 雰囲気成膜試料のほうがより大きな空孔集合体を形成しながら消滅していくことが分かる。水素雰囲気中で Cu を急冷した際には Ar 雰囲気中から急冷するよりもより多くの 3 次元的ボイドが形成されるという報告 [76] があることから、水素がよりサイズの大きな空孔集合体の形成を引き起こしていると考えられる。

一方、Fig.3.5, 3.6 から分かるようにスパッタガス中への水素添加量による違いは、平均陽電子寿命値、欠陥成分の陽電子寿命値、欠陥成分の相対強度全てにおいて有意差は見られなかった。Fig.3.7, 3.8 に示すように結晶粒径は 10% 水素添加 Ar 雰囲気成膜試料よりも 20% 水素添加 Ar 雰囲気成膜試料のほうが大きい陽電子寿命値に差は見られないことから、粒径 0.5 μm 以上のサイズでは粒界に捕獲される陽電子の割合は小さく、陽電子は粒内の情報を引き出していると言える。したがって成膜直後の水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜中に観測された 160 ps の陽電子寿命値を持つ欠陥は単原子空孔であると言える。

これまでに述べてきた平均陽電子寿命値や等時焼鈍過程において形成される空孔集合体

のサイズの差異より、スパッタガス中への水素添加により PVD-Cu 膜中にはより多くの空孔が形成されるということが明らかとなった。Cu 結晶中で原子空孔と水素原子との結合エネルギーは 0.4 eV 以上と大きな値を持つことが知られている [77,78]。また多くの金属-水素合金において、空孔-水素複合体を形成することにより空孔-水素結合エネルギーの和の分だけ空孔形成エネルギーが低下し多量の空孔が生成するとの報告もある [79-81]。したがって水素添加 Ar 雰囲気下での成膜においては、この高い原子空孔-水素原子結合エネルギーのために成膜時に膜中により多くの空孔が残存するものと考えられる。以上の結果は、水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜が良好な高圧リフロー特性を持つ原因が、この凍結原子空孔の存在による原子の拡散移動促進効果によるものであることを示唆している。また Fig.1.8, 3.2 に示した高圧アニール処理による Cu 埋め込み試験に用いた構造のサイズ (via 径 $\sim 0.2\mu\text{m}$) を考慮すると結晶粒径が小さいほど Cu 埋め込み特性は向上すると考えられるが、粒 a の小さい純 Ar 雰囲気成膜試料 (成膜直後の粒径 $\sim 0.2\mu\text{m}$) よりも粒径の大きい水素添加 Ar 雰囲気成膜試料 (成膜直後の粒径 $\sim 0.5 - 0.6\mu\text{m}$) のほうが良好な埋め込み特性を示す。このことから高圧アニール処理におけるリフロー現象が原子の拡散移動現象であることを裏付けている。

3.5 結論

純 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜および水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜中の格子欠陥の等時焼鈍過程における挙動について、 γ - γ 同時計測陽電子寿命測定法を用いて調べた。これにより得られた結論を以下に示す。

1. 純 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜では成膜直後には結晶粒界の陽電子寿命成分のみが観測されるのに対し、水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜では成膜直後から単原子空孔の存在が確認された。
2. 等時焼鈍過程では、純 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜よりも水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜のほうがより大きな空孔集合体を形成しながら空孔が消滅していくことが明らかとなった。
3. スパッタガス中への水素添加量の変化は、膜中に導入される欠陥種や、その回復挙動に影響を与えないことが分かった。
4. Cu 結晶中で原子空孔と水素原子との結合エネルギーは 0.4 eV 以上 [77,78] と大きいため、スパッタガス中へ水素を添加することにより成膜時に PVD-Cu 膜中に原子空孔が導入されるものと考えられる。

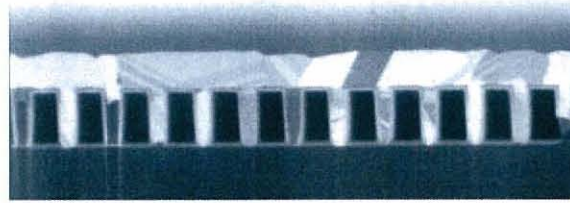
第 4 章

焼入れ時バルク Cu 中に導入される凍結原子空孔に及ぼす Sb 添加効果

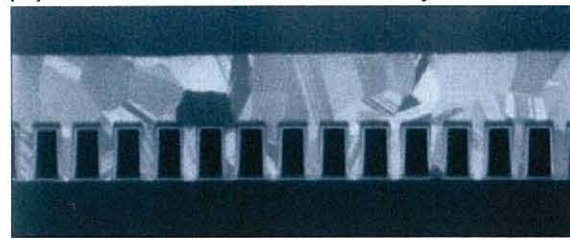
4.1 緒言

PVD-Cu 膜の高圧リフロー特性向上については第 3 章で述べたスパッタガス中への水素添加による方法以外にも, Fig.4.1 に示すように Sb の添加により向上することが確認されている. Cu 結晶中で Sb 原子は原子空孔と 0.32-0.39 eV [13, 82] と大きな結合エネルギーを持つため, Sb 添加 PVD-Cu 膜についても水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜と同様に成膜時に空孔が導入され, それが高圧リフロー特性の向上に寄与していることが考えられる. そのため Sb 添加 Cu 合金中の空孔挙動についても陽電子消滅法を用いて調べることとした. しかし第 3 章でも述べたとおり, PVD-Cu 膜は結晶粒径が小さく, 陽電子は結晶粒界に捕獲されてしまうこと, また通常の ^{22}Na 密封陽電子線源を用いた γ - γ 同時計測陽電子寿命測定法を用いて薄膜試料の測定を行うには第 3 章での実験のように試料を多数重ね合わせての測定が要求されることから, 本章ではバルクの Cu-0.5at%Sb 希薄合金を作製し, 高温からの焼入れ時に凍結される空孔について γ - γ 同時計測陽電子寿命測定法を用いて調べ, バルク純 Cu との比較を行った. また第一原理擬ポテンシャル法による理論計算より, Cu 結晶中で Sb 原子に次いで原子空孔との結合エネルギーが大きいとの結果が得られている Sn 原子および In 原子 [83] についても, 溶質原子の存在が空孔挙動に与える影響について調べるため, バルクの Cu-0.5at%Sn 希薄合金および Cu-0.5at%In 希薄合金を同様に作製し, 純 Cu, Cu-0.5at%Sb 希薄合金と合わせて比較を行った.

(a) pure-Cu film



(b) Cu-3.3at%Sb dilute alloy film



500 nm

200 MPa / 873 K / 15 min / 20 K min⁻¹

Fig. 4.1 PVD-Cu 膜の高圧アニール処理後の断面 SIM 像

4.2 実験方法

4.2.1 試料作製

- 純 Cu

純度 4N の無酸素銅から $10 \times 10 \times 1$ mm 程度の 2 枚を切り出して石英管に Ar 封入し、1073 K で 2 h の歪取り焼鈍を行った。

- Cu-0.5at%Sb 希薄合金

純度 4N の無酸素銅および純度 5N の Sb を石英管に Ar 封入し、1373 K で Cu-0.5at%Sb 希薄合金を溶製した。得られたインゴット試料を再び石英管に Ar 封入し、1223 K で 24 h の均質化焼鈍を行った。このインゴット試料から放電加工機を用いて厚さ約 1 mm の試料片を 2 枚切り出し、これを石英管に Ar 封入し 1073 K で 2 h の歪取り焼鈍を行った。

- Cu-0.5at%Sn 希薄合金

純度 4N の無酸素銅および純度 4N の Sn を石英管に Ar 封入し、1373 K で Cu-0.5at%Sn 希薄合金を溶製した。得られたインゴット試料を再び石英管に Ar 封入

し、1223 K で 24 h の均質化焼鈍を行った。このインゴット試料から放電加工機を用いて厚さ約 1 mm の試料片を 2 枚切り出し、これを石英管に Ar 封入し 1073 K で 2 h の歪取り焼鈍を行った。

- Cu-0.5at%In 希薄合金

純度 4N の無酸素銅および純度 6N の In を石英管に Ar 封入し、1373 K で Cu-0.5at%In 希薄合金を溶製した。得られたインゴット試料を再び石英管に Ar 封入し、1223 K で 24 h の均質化焼鈍を行った。このインゴット試料から放電加工機を用いて厚さ約 1 mm の試料片を 2 枚切り出し、これを石英管に Ar 封入し 1073 K で 2 h の歪取り焼鈍を行った。

Table. 4.1 試料作製方法

	純 Cu	Cu-0.5at%Sb 合金	Cu-0.5at%Sn 合金	Cu-0.5at%In 合金
出発材料	Cu (4N)	Cu (4N) + Sb (5N)	Cu (4N) + Sn (4N)	Cu (4N) + In (6N)
溶製	↓	Ar 雰囲気下で 1373 K で溶製		
均質化焼鈍	↓	Ar 雰囲気下で 1223 K, 24 h		
試料サイズ	放電加工により厚さ 1 mm の試料片を 2 枚切り出し			
歪取り焼鈍	Ar 雰囲気下で 1073 K, 2 h			
焼入れ	1223 K より氷水中に焼入れ			

各試料の作製方法を Table4.1 に纏めた。

4.2.2 急冷・等時焼鈍処理

純 Cu, Cu-0.5at%Sb, Cu-0.5at%Sn, Cu-0.5at%In 合金とも歪取り焼鈍後に室温で陽電子寿命測定を行った。その後それぞれの試料について 1223 K から氷水中に焼入れを行い、熱平衡空孔を凍結した。Cu-Sb, Cu-Sn, Cu-In 合金状態図を Fig.4.2, 4.3, 4.4 にそれぞれ示す。これらの合金状態図より、いずれの合金試料についても少なくとも焼入れ温度の 1223 K においては 0.5at% の溶質原子は固溶状態にあると判断できる。これらの焼入れ試料について、それぞれ室温で陽電子寿命を測定した後、凍結空孔の完全な回復が確認される温度まで 50 K 間隔で 15 min ずつの等時焼鈍を施し、各温度での焼鈍後に室温で陽電子寿命測定を繰り返し行った。

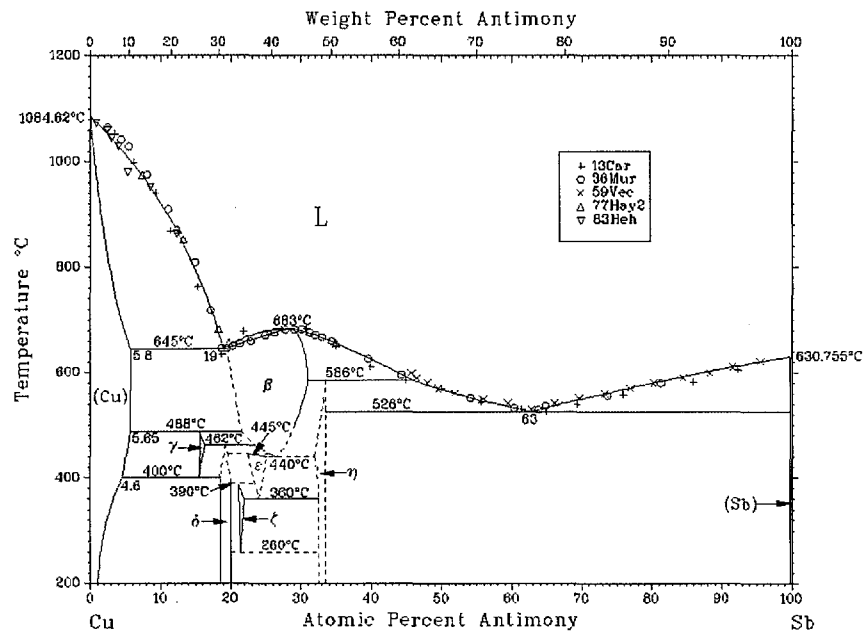


Fig. 4.2 Cu-Sb 平衡状態図

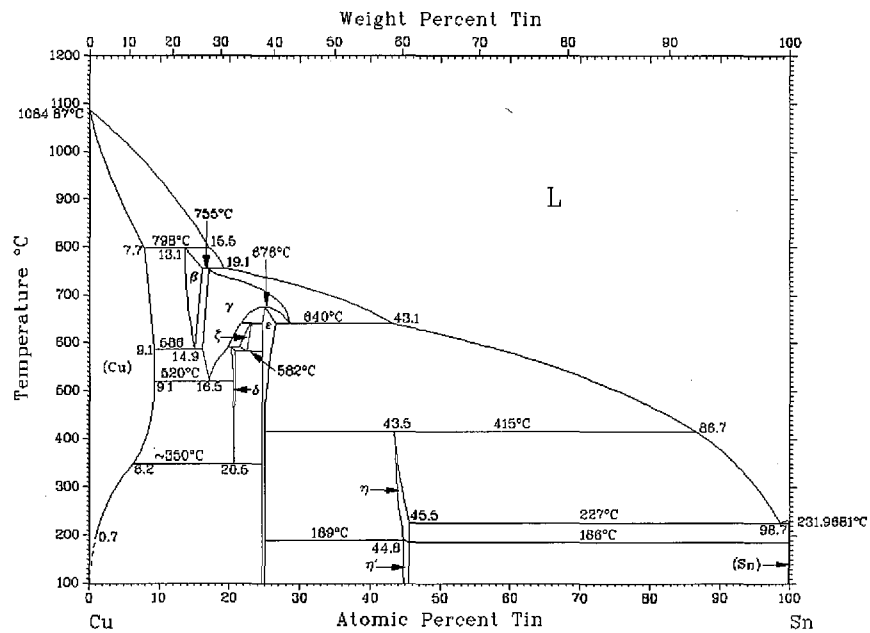


Fig. 4.3 Cu-Sn 平衡状態図

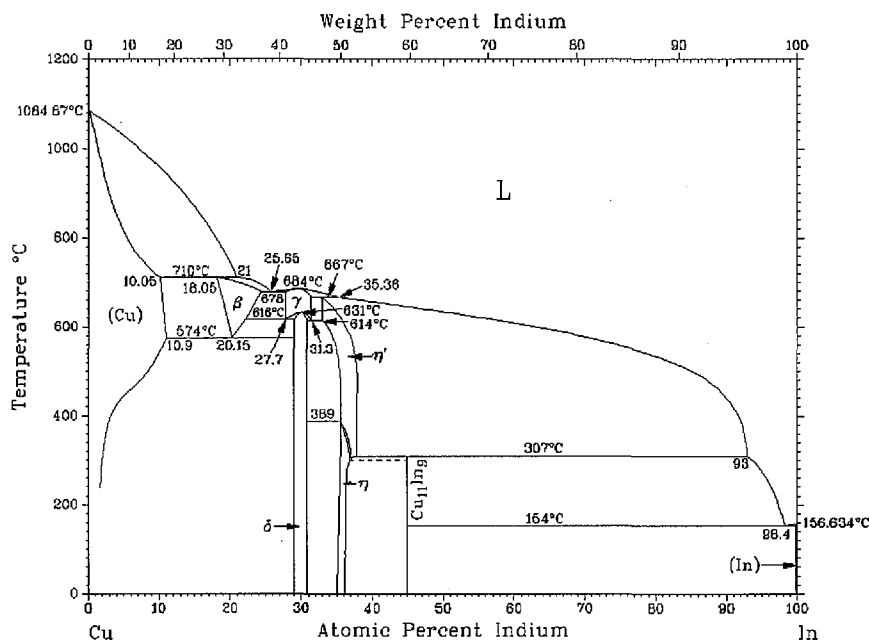


Fig. 4.4 Cu-In 平衡状態図

4.3 実験結果

4.3.1 焼入れによる陽電子寿命変化

純 Cu

焼入れ前後の純 Cu の陽電子寿命スペクトルを Fig.4.5 に示す. 焼入れ前の純 Cu の平均陽電子寿命値は 109 ps であった. これは Cu 完全結晶での陽電子寿命値 110 ps とほぼ一致する. また陽電子寿命スペクトルの解析結果の妥当性を評価する $\chi^2 q^{-1}$ の値は 1.002 であった. したがって寿命スペクトルは 1 成分で精度良くフィッティングできており, 焼入れ前の段階で純 Cu 中には欠陥は導入されていない. この純 Cu 試料を 1223 K から氷水中に急冷し焼入れた後, 再び陽電子寿命測定を行った. 焼入れ後の純 Cu の平均陽電子寿命値は 110 ps, $\chi^2 q^{-1}$ の値は 1.091 であったことから, 焼入れ後にも純 Cu 中には欠陥は確認されなかった.

Cu-0.5at%Sb 希薄合金

焼入れ前後の Cu-0.5at%Sb 合金の陽電子寿命スペクトルを Fig.4.6 に示す. 焼入れ前の Cu-0.5at%Sb 合金の平均陽電子寿命値は 111 ps であり $\chi^2 q^{-1}$ の値は 1.106 であった. し

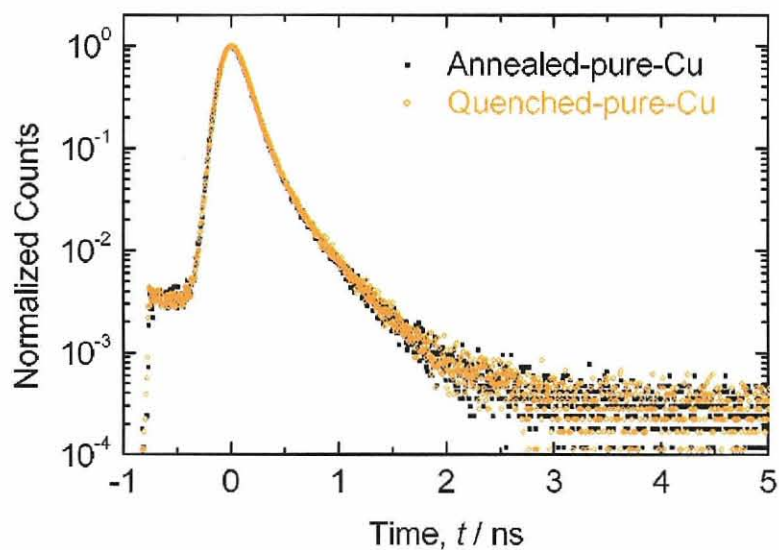


Fig. 4.5 焼入れ前後の純 Cu の陽電子寿命スペクトル

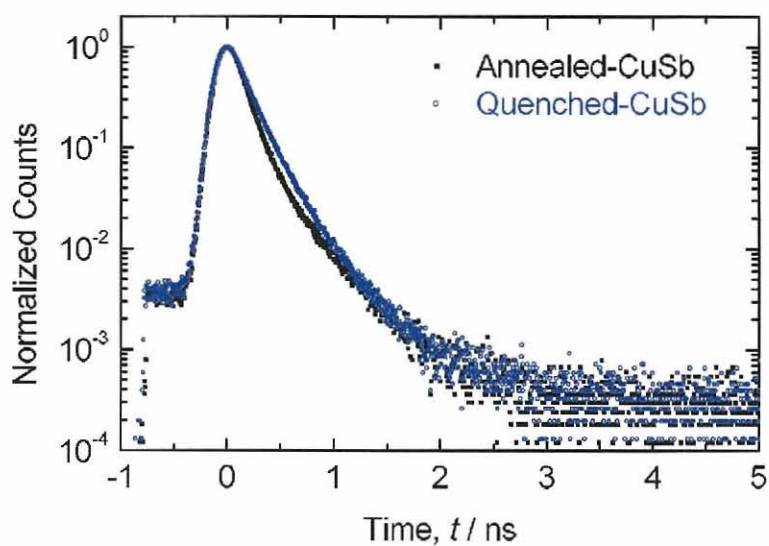


Fig. 4.6 焼入れ前後の Cu-0.5at%Sb 希薄合金の陽電子寿命スペクトル

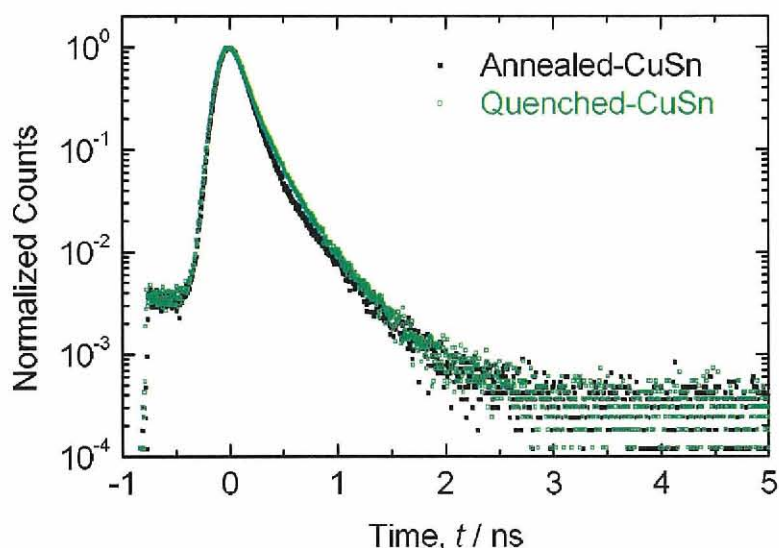


Fig. 4.7 焼入れ前後の Cu-0.5at%Sn 希薄合金の陽電子寿命スペクトル

たがって Cu-0.5at%Sb 合金試料についても焼入れ前の段階では欠陥は導入されていない。この Cu-0.5at%Sb 合金試料を 1223 K から氷水中に急冷し焼入れた後、再び陽電子寿命測定を行った。焼入れ後の Cu-0.5at%Sb 合金の平均陽電子寿命値は 154 ps と焼入れ前の値から大幅な上昇が見られた。 χ^2q^{-1} の値は 1.247 と比較的小さいことから、陽電子寿命スペクトルは 1 成分でほぼ精度良くフィッティングできている。さらに、焼入れ後の陽電子寿命スペクトルを成分解析したところ、欠陥成分の陽電子寿命値が 156 ps、欠陥成分の相対強度は 92%、 χ^2q^{-1} の値は 1.103 であった。このことから、ほぼ全ての陽電子は欠陥に捕獲されて消滅していると言える。欠陥成分の陽電子寿命値が 156 ps であったことから、焼入れ後の Cu-0.5at%Sb 合金中には単原子空孔の存在が確認された。

Cu-0.5at%Sn 希薄合金

焼入れ前後の Cu-0.5at%Sn 合金の陽電子寿命スペクトルを Fig.4.7 に示す。焼入れ前の Cu-0.5at%Sn 合金の平均陽電子寿命は 111 ps であり χ^2q^{-1} の値は 1.063 であった。したがって Cu-0.5at%Sn 合金試料についても焼入れ前の段階では欠陥は導入されていない。この Cu-0.5at%Sn 合金試料を 1223 K から氷水中に急冷し焼入れた後、再び陽電子寿命測定を行った。焼入れ後の Cu-0.5at%Sn 合金の平均陽電子寿命値は 135 ps であり χ^2q^{-1} の値は 1.984 であった。 χ^2q^{-1} の値が比較的大きいことから陽電子寿命スペクトルは 1 成分

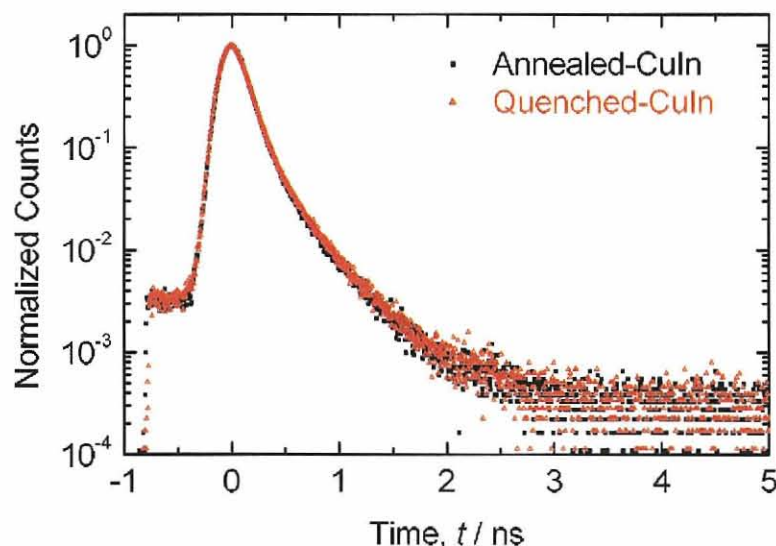


Fig. 4.8 焼入れ前後の Cu-0.5at%In 希薄合金の陽電子寿命スペクトル

では精度良くフィッティングできていないことが分かる．焼入れ後の陽電子寿命スペクトルを成分解析したところ，欠陥成分の陽電子寿命値が 151 ps，欠陥成分の相対強度は 75%， $\chi^2 q^{-1}$ の値は 1.066 であった．欠陥成分の陽電子寿命値が 151 ps であったことから，焼入れ後の Cu-0.5at%Sn 合金中には単原子空孔の存在が確認された．

Cu-0.5at%In 希薄合金

焼入れ前後の Cu-0.5at%In 合金の陽電子寿命スペクトルを Fig.4.8 に示す．焼入れ前の Cu-0.5at%In 合金の平均陽電子寿命は 108 ps であり， $\chi^2 q^{-1}$ の値は 1.068 であった．したがって Cu-0.5at%In 合金試料についても焼入れ前の段階では欠陥は導入されていない．この Cu-0.5at%In 合金試料を 1223 K から氷水中に急冷し焼入れた後，再び陽電子寿命測定を行った．焼入れ後の Cu-0.5at%In 合金の平均陽電子寿命値は 112 ps であり $\chi^2 q^{-1}$ の値は 1.361 であった．平均陽電子寿命値， $\chi^2 q^{-1}$ の値ともに僅かに増大していることから，焼入れにより僅かに格子欠陥が導入されたと考えられる．焼入れ後の陽電子寿命スペクトルの成分解析を試みたが，焼入れ前の陽電子寿命スペクトルからの変化量が小さかったため陽電子寿命の成分解析を行うことはできなかった．

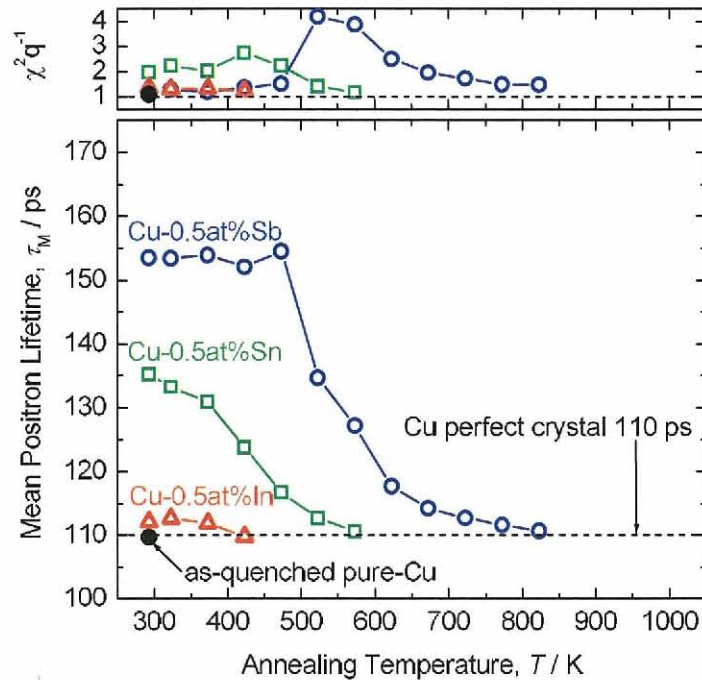


Fig. 4.9 バルク Cu-0.5at%Sb, Cu-0.5at%Sn, Cu-0.5at%In 希薄合金の等時焼鈍過程における平均陽電子寿命変化. バルク純 Cu の焼入れ直後の陽電子寿命値もともに示している

4.3.2 等時焼鈍過程における平均陽電子寿命変化

等時焼鈍過程における Cu-0.5at%Sb, Cu-0.5at%Sn, Cu-0.5at%In 合金の平均陽電子寿命の変化を Fig.4.9 に示す. Fig.4.9 において $T = 293$ K における陽電子寿命値は等時焼鈍処理前 (焼入れ直後) の陽電子寿命値であり, このときの純 Cu, Cu-0.5at%Sb, Cu-0.5at%Sn, Cu-0.5at%In 合金の陽電子寿命スペクトルを Fig.4.10 に示す.

Cu-0.5at%Sb 希薄合金

焼入れ直後 154 ps の平均陽電子寿命値を示した Cu-0.5at%Sb 合金は, 焼鈍温度 473 K までの等時焼鈍過程では焼入れ直後の平均陽電子寿命値とほぼ変わらない値を示した. この温度領域での $\chi^2 q^{-1}$ の値も 1.3 前後と比較的小さく, ほぼ全ての陽電子は単原子空孔に捕獲されている. さらに等時焼鈍処理を続けていくと, 焼鈍温度 523 K から平均陽電子

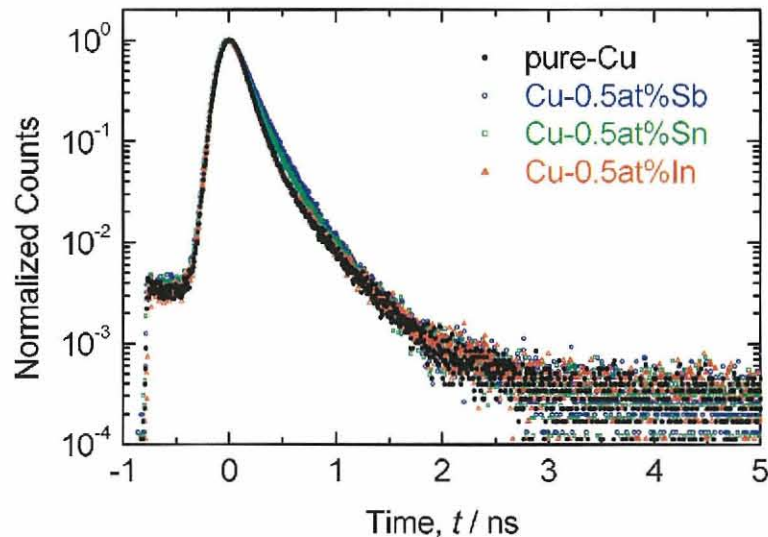


Fig. 4.10 バルク純 Cu, Cu-0.5at%Sb, Cu-0.5at%Sn, Cu-0.5at%In 希薄合金の焼入れ直後の陽電子寿命スペクトル

寿命の大幅な減少が見られた。523 K での平均陽電子寿命値は 135 ps を示し、このとき $\chi^2 q^{-1}$ の値は 4.184 と大幅に上昇した。これは陽電子寿命スペクトルが 1 成分では十分に精度良くフィッティングできていないことを意味しており、このとき試料中には複数の陽電子消滅サイトが存在していることが分かる。573 K 以降も平均陽電子寿命値は減少を続け、焼鈍温度 823 K で平均陽電子寿命値は 111 ps と Cu 完全結晶での陽電子寿命値とほぼ同じ値まで回復した。

Cu-0.5at%Sn 希薄合金

焼入れ直後 135 ps の平均陽電子寿命値を示した Cu-0.5at%Sn 合金は、等時焼鈍過程初期から平均陽電子寿命値は減少傾向を見せ、焼鈍温度 373 K で平均陽電子寿命値は 131 ps まで減少した。この温度領域での $\chi^2 q^{-1}$ の値が 2.0 であることから、Cu-0.5at%Sn 合金試料中には焼入れ直後から既に複数の陽電子消滅サイトが存在していることが分かる。焼鈍温度 423 K で平均陽電子寿命値は大きく減少し 124 ps となり、このとき $\chi^2 q^{-1}$ の値は 2.7 まで上昇した。その後の等時焼鈍過程においても平均陽電子寿命値は単調に減少を続け、焼鈍温度 573 K で平均陽電子寿命値は 111 ps と Cu 完全結晶での陽電子寿命値とほぼ同じ値まで回復した。

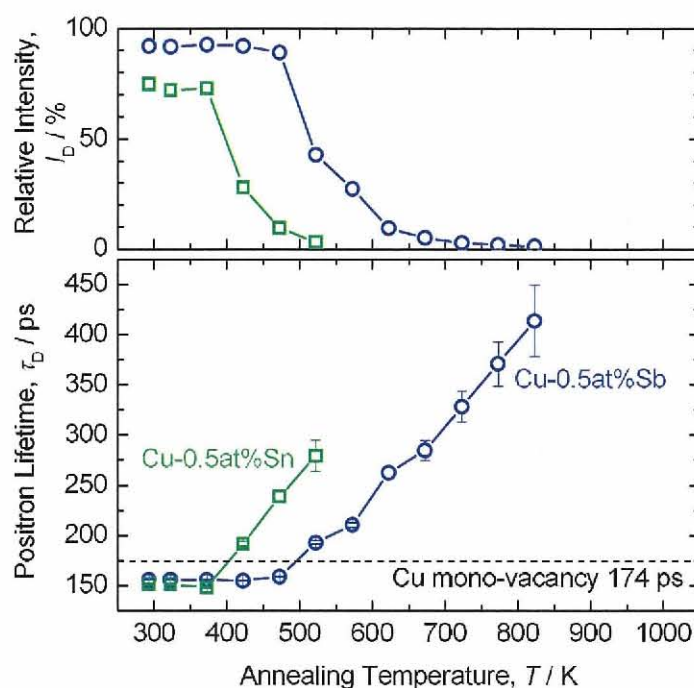


Fig. 4.11 パルク Cu-0.5at%Sb 希薄合金およびパルク Cu-0.5at%Sn 希薄合金の等時焼鈍過程における欠陥成分の陽電子寿命および欠陥成分の相対強度の変化

Cu-0.5at%In 希薄合金

焼入れ直後 112 ps の平均陽電子寿命値を示した Cu-0.5at%In 合金は、焼鈍温度 373 K までは平均陽電子寿命, $\chi^2 q^{-1}$ とともにそれぞれ 112 ps 前後, 1.3 前後の値を維持した. その後, 焼鈍温度 423 K で平均陽電子寿命値は 110 ps と Cu 完全結晶での陽電子寿命値まで回復した. また, このときの $\chi^2 q^{-1}$ の値は 1.191 であることから, 陽電子寿命スペクトルは 1 成分で十分に精度良くフィッティングできている.

4.3.3 等時焼鈍過程における欠陥成分寿命および欠陥成分強度の変化

等時焼鈍過程における Cu-0.5at%Sb 合金および Cu-0.5at%Sn 合金の陽電子寿命スペクトルを多成分解析した結果を Fig.4.11 に示す. 4.3.1 項でも述べたように Cu-0.5at%In 合金については, 焼入れ前後での陽電子寿命スペクトルの変化が小さかったため陽電子寿命の成分解析はできなかった.

Cu-0.5at%Sb 希薄合金

Cu-0.5at%Sb 合金は、焼鈍温度 473 K までの過程では欠陥成分の陽電子寿命値は焼入れ直後の値とほぼ同じ 156 ps 前後の値を示した。欠陥成分の相対強度についても 90% 前後の値を示しており、ほぼ全ての陽電子が単原子空孔に捕獲され消滅している。

焼鈍温度 523 K 以降、欠陥成分の陽電子寿命値の増大が見られ始め、同時に欠陥成分の相対強度の大幅な減少も確認された。最終的に焼鈍温度 823 K において、欠陥成分の寿命値は 414 ± 35 ps にまで達し、このときの欠陥成分の相対強度は 1% にまで低下した。

Cu-0.5at%Sn 希薄合金

Cu-0.5at%Sn 合金は、焼鈍温度 373 K までの過程では欠陥成分の陽電子寿命値は焼入れ直後の値とほぼ同じ 151 ps 前後の値を示した。欠陥成分の相対強度についても 74% 前後の値を示しており、ほぼ全ての陽電子が単原子空孔に捕獲され消滅している。

焼鈍温度 423 K 以降、欠陥成分の陽電子寿命値の増大が見られ始め、同時に欠陥成分の相対強度の大幅な減少も確認された。最終的に焼鈍温度 523 K において、欠陥成分の寿命値は 280 ± 16 ps にまで達し、このときの欠陥成分の相対強度は 3% にまで低下した。

4.4 考察

4.4.1 焼入れによりバルク純 Cu 中に凍結される熱平衡原子空孔

純 Cu 試料に関しては 4.3.1 項で述べたように 1223 K からの焼入れ後にも熱平衡空孔の凍結は確認されず、陽電子寿命値は Cu 完全結晶での値を示した。熱平衡空孔濃度 C_V は以下の式に従い、温度上昇に伴い指数関数的に増大する。

$$C_V = \exp\left(\frac{S_V^F}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_V^F}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

ここで、 S_V^F は空孔形成エントロピー、 H_V^F は空孔形成エンタルピー、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。Cu の空孔形成エントロピー S_V^F は $(2.2-2.8)k_B$ [77,99] と知られており、また陽電子消滅測定 [95,99-101] や電気抵抗測定 [96] による研究から、純 Cu の空孔形成エネルギー H_V^F は 1.26-1.30 eV と求められている。したがって (4.1) 式から計算すると、1223 K での純 Cu 中には熱平衡空孔濃度 C_V が 10^{-5} のオーダーで存在し、平均陽電子寿命値に十分影響を与える濃度となっているはずである。しかし焼入れ後の純 Cu 試料中には陽電子寿命測定による検出限界 (10^{-6}) 以下の空孔しか存在していない。これは 1223 K において純 Cu 中に形成された熱平衡空孔は、急冷中に sink に移動し消滅する

ということを意味している。また Cu への電子線照射による研究などから、純 Cu 中の単原子空孔は室温でも移動できるという報告 [71-75, 97, 98] があることから、氷水中への焼入れでは純 Cu 試料中に熱平衡空孔が凍結されることが無かったと考えられる。

4.4.2 焼入れによりバルク Cu 合金中に凍結される熱平衡原子空孔およびその回復挙動

Cu-0.5at%Sb 希薄合金

一方で Cu-0.5at%Sb 合金試料中には、1223 K からの焼入れにより単原子空孔が導入されることが確認された。これは Cu 結晶中で固溶している Sb 原子と単原子空孔との結合エネルギーが 0.32-0.39 eV [13, 82] と大きいため、純 Cu の場合と異なり多量の空孔が凍結されたものと考えられる。1223 K において Cu-0.5at%Sb 合金中に形成された熱平衡空孔は、純 Cu の場合と同様、急冷中に sink に移動し消滅しようとするが、その途中で固溶 Sb 原子と結合し足止めされる。そのため Cu-0.5at%Sb 合金中には純 Cu と比べはるかに多量の空孔が凍結される結果となった。また、ほとんどの空孔が単原子空孔-Sb 複合体の形で凍結されているため平均陽電子寿命値は 154 ps で飽和しており、寿命値が Cu 結晶中の単原子空孔での陽電子寿命の計算値 173-174 ps [13, 84] よりも低いのも単原子空孔が Sb 原子と結合しているためであると考えられる。第 2 章でも述べたように、陽電子寿命と欠陥濃度との間には以下のような関係が成り立つ。

$$\nu C = I_D \left(\frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_D} \right) \quad (4.2)$$

ここで ν は陽電子比捕獲速度、 C は欠陥濃度、 I_D は欠陥成分の相対強度、 τ_0 は完全結晶部での見かけの陽電子寿命、 τ_D は欠陥での陽電子寿命である。陽電子比捕獲速度 $\nu = 1 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ [102] とし、寿命スペクトルの多成分解析結果および (4.2) 式より焼入れ直後の Cu-0.5at%Sb 合金試料中に凍結されている原子空孔濃度 C_V を計算すると、 $C_V = 3 \times 10^{-5}$ であった。

次に凍結空孔の回復挙動を見てみると、Fig.4.9, 4.11 に示すように Cu-0.5at%Sb 合金中の単原子空孔は 473 K まで移動しない。これは純 Cu 中に電子線照射により導入した単原子空孔が 230-280 K で移動する [97] こととは対照的である。0.5at% の Sb 添加により原子空孔の移動温度が 200-250 K も上昇するというこの事実も、原子空孔が Sb 原子から強い相互作用を受けていることを明確に示している。

Cu-0.5at%Sb 合金中に凍結されていた多量の単原子空孔は Fig.4.11 に示すように焼鈍温度 523 K 以降、空孔集合体を形成しながら消滅していき、最終的に 823 K で完全に回復した。

Cu-0.5at%Sn 希薄合金

Cu-0.5at%Sn 合金試料中にも, 1223 K からの焼入れにより単原子空孔が導入されることが確認された. 1223 K において Cu-0.5at%Sn 合金中に形成された熱平衡原子空孔は Cu-0.5at%Sb 合金の場合と同様に急冷中に固溶 Sn 原子と結合し足止めされたと考えられる. しかし最終的に凍結された原子空孔量は Cu-0.5at%Sb 合金の場合と比べ, 低濃度にとどまった. 焼入れ直後の陽電子寿命スペクトルの成分解析から得られた欠陥成分の陽電子寿命値が 151 ps と, Cu 結晶中での単原子空孔の寿命値の計算値 173-174 ps [13, 84] よりも低い値を示したのも Cu-0.5at%Sb 合金の場合と同様, 単原子空孔が Sn 原子と結合しているためであると考えられる. 焼入れ直後の Cu-0.5at%Sn 合金試料中に凍結されている空孔濃度 C_V を Cu-0.5at%Sb 合金の場合と同様に (4.2) 式を用いて計算すると $C_V = 7 \times 10^{-6}$ であった.

次に凍結空孔の回復挙動を見てみると, Fig.4.11 に示すように Cu-0.5at%Sn 合金中の単原子空孔は 373 K まで安定に存在し, 423 K で移動を開始する. 室温でも移動可能とされる Cu 結晶中の単原子空孔 [71-75, 97, 98] が 373 K まで安定に存在することは, 原子空孔と Sn 原子との間に相互作用が働いていることを表している. ただし Cu-0.5at%Sb 合金の場合と比べ焼入れ直後での凍結空孔濃度 C_V が低濃度であったこと, また Cu-0.5at%Sb 合金の場合よりも 100 K 低い 423 K から凍結空孔の移動が観測されたことから, その相互作用の大きさは Sb 原子と原子空孔との間に働くものよりも小さいと考えられる.

Cu-0.5at%Sn 合金中に凍結された単原子空孔は Fig.4.11 に示すように焼鈍温度 423 K 以降, 空孔集合体を形成しながら消滅していき, 最終的に 523 K で完全に回復した.

Cu-0.5at%In 希薄合金

Fig.4.9 に示すように, Cu-0.5at%In 合金試料も 1223 K からの焼入れにより平均陽電子寿命および $\chi^2 q^{-1}$ に僅かな上昇が観測されたことから, 僅かながら熱平衡原子空孔の凍結が確認された. しかしその量は Cu-0.5at%Sn 合金の場合よりも更に少ないことから, Cu 結晶中で原子空孔と In 原子との間に働く相互作用の大きさは Sn 原子との間に働くものよりも更に小さいものと考えられる.

焼鈍温度 373 K まで平均陽電子寿命および $\chi^2 q^{-1}$ に変動は見られなかったが, 焼鈍温度 423 K で凍結されていた原子空孔は完全に回復した. もともと凍結されていた熱平衡原子空孔の量が僅かであったため, 凍結空孔は In 原子と解離後, 空孔集合体を形成する前に回復したものと考えられる.

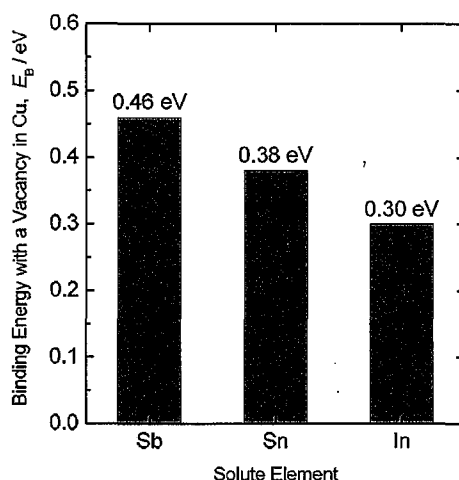


Fig. 4.12 Cu 結晶中での単原子空孔と溶質原子との結合エネルギーの計算値 [83]

溶質原子が凍結原子空孔およびその回復挙動に与える影響の添加元素種による差異

微量元素の添加により Cu 結晶中に凍結される熱平衡原子空孔量およびこの凍結空孔が完全に回復する温度は Fig.4.9 に示すように $Sb > Sn > In$ の順となった。これは原子空孔と溶質原子との間に働く相互作用の大きさを反映している。Ohira ら [83] は、第一原理擬ポテンシャル法を用いて Cu 結晶中での単原子空孔と各種溶質原子との結合エネルギーの計算を行い、Fig.4.12 に示すように V-Sb, V-Sn, V-In 対の結合エネルギーをそれぞれ 0.46, 0.38, 0.30 eV と算出している。Fig.4.9 に示した実験結果は、Fig.4.12 の計算結果と良い対応を示しており、このことから原子空孔との結合エネルギーの大きさが結晶中への原子空孔の導入において重要な因子であることが分かる。

4.4.3 溶質原子と原子空孔との間の相互作用と LSI 配線のエレクトロマイグレーション耐性との関係

第 1 章で述べたように、初期の LSI 配線材料には Al が用いられていた。ところが配線幅の縮小に伴う電流密度の増大によりエレクトロマイグレーション (Electromigration; EM) による配線破断が問題となってきた。そのため EM 耐性の向上を目的に Al 配線の合金化が模索され、純 Al 配線よりも高い EM 耐性が確認された Al-Cu 合金配線が導入された [85]。Rosenberg [86] は、Al 結晶中で原子空孔と Cu 原子との間に結合エネルギーが働く場合、Cu の添加により Al 原子流束が大幅に減少し、EM 耐性が向上するであろうと予

測している。また、Tammaro [87] は第一原理計算により Al 結晶中での原子空孔と Cu 原子との結合エネルギーを求め、0.21 eV であると報告している。さらにモンテカルロ法による理論計算から、原子空孔との結合エネルギーの大きな溶質原子を数 at% 添加することにより Al 配線の EM 破断寿命が劇的に改善されとの結論を得ている。このように、原子空孔と溶質原子との結合エネルギーは配線の EM 耐性という観点からも重要な因子であると考えられる。

配線幅の更なる縮小に伴い、LSI 配線は Al-Cu 合金配線よりも 1-2 桁長い EM 寿命を持つ Cu 配線へと移行してきた [88, 89]。そして更に EM 耐性を向上させるために Cu 配線についても合金化が検討されており、Cu に数 at% の Sn を添加することにより Cu 配線の EM 耐性を最大 10 倍程度向上させることができると多数報告されている [90-94]。Fig.4.9 に示した実験結果からも、Cu 結晶中で Sn 原子と原子空孔の間には大きな結合エネルギーが働いていることは明らかであり、Cu-Sn 合金配線についても Al-Cu 合金配線と同様のメカニズムで EM 耐性が向上しているものと考えられる。また、Cu 結晶中で Sb 原子は Sn 原子よりも更に大きな結合エネルギーで原子空孔と結合していることから、Cu 配線への Sb 添加は EM 耐性向上により大きく寄与することが予想される。

4.5 結論

バルク Cu-0.5at%Sb, Cu-0.5at%Sn, Cu-0.5at%In 希薄合金を作製し、高温からの焼入れにより凍結される熱平衡空孔およびその回復挙動について γ - γ 同時計測陽電子寿命測定法を用いて調べ、純 Cu の場合と比較した。これにより得られた結論を以下に示す。

1. 1223 K からの焼入れにより、純 Cu 中には陽電子で観測し得る濃度 (10^{-6}) の凍結空孔は見られなかったのに対し、Cu-0.5at%Sb 合金中には 3×10^{-5} 程度の濃度の単原子空孔が凍結されることが確認された。これは V-Sb の結合エネルギーが 0.32-0.39 eV [13, 82] と大きいため、急冷中に sink に移動し消滅しようとする熱平衡空孔を Sb 原子が捕獲し、その移動を抑制することを示している。
2. 純 Cu 中の単原子空孔は室温でも移動できるとの報告 [71-75, 97, 98] があるが、Cu-0.5at%Sb 合金中の単原子空孔は 473 K まで移動を開始しない。この実験結果も原子空孔が Sb 原子から強い相互作用を受けていることを明確に示している。
3. 1223 K からの焼入れにより Cu-0.5at%Sn 合金中にも熱平衡原子空孔が凍結されることが確認された。しかしその量は 7×10^{-6} 程度と Cu-0.5at%Sb 合金の場合と比べ低濃度なものとどまった。また、Cu-0.5at%Sn 合金中の凍結空孔が安定に存在できる温度は 373 K までであり、423 K 以降、凍結空孔は移動を開始した。これら

は V-Sb と V-Sn の結合エネルギーの大きさの違いを反映したものである.

4. 原子空孔との結合エネルギーの大きい元素を微量添加することにより, sink へ移動し消滅しようとする空孔を捕獲・凍結することが可能になることを見出した.

第 5 章

成膜時 PVD-Cu 膜中に導入される 格子欠陥に及ぼす Sb 添加効果

5.1 緒言

第 4 章で述べたように、原子空孔と結合エネルギーの大きい元素を添加することにより、sink に移動し消滅しようとする空孔は添加元素に捕獲され材料中に凍結される。この現象は焼入れ時のバルク材料中のみならず、成膜時の薄膜材料中でも生じていると考えられる。そこで本章では、純 PVD-Cu 膜および 0.5at%Sb 添加 PVD-Cu 膜中の格子欠陥に関して、低速陽電子ビームを用いた消滅 γ 線ドップラー幅広がり測定により調べ、両者の比較を行った。

5.2 実験方法

5.2.1 試料作製

試料は株式会社神戸製鋼所技術開発本部材料研究所より提供されたものを用いた。それぞれの試料の作製方法を以下に示す。

- 純 PVD-Cu 膜 (PVD-pure-Cu)

装置: 小型 3 層スパッタ装置

方式: DC マグネトロロン (静止成膜)

到達真空度: 1×10^{-6} Torr 以下

スパッタガス種: Ar

スパッタガス圧: 2×10^{-3} Torr

放電パワー: 260 W (DC)

基板温度: 室温

極間距離: 55 mm

ターゲット純度: 4N

膜厚: 1 μm

● 0.5at%Sb 添加 PVD-Cu 膜 (PVD-Cu-0.5at%Sb)

装置: 小型 3 層スパッタ装置

方式: DC マグネトロン (静止成膜)

到達真空度: 1×10^{-6} Torr 以下

スパッタガス種: Ar

スパッタガス圧: 2×10^{-3} Torr

放電パワー: 260 W (DC)

基板温度: 室温

極間距離: 55 mm

ターゲット純度: 4N

膜厚: 1 μm

Table. 5.1 試料作製方法

	純 PVD-Cu 膜	PVD-Cu-0.5at%Sb 合金膜
成膜装置	小型 3 層スパッタ装置	
方式	DC マグネトロン (静止成膜)	
到達真空度	1×10^{-6} Torr 以下	
スパッタガス種	Ar	
スパッタガス圧	2×10^{-3} Torr	
放電パワー	260 W (DC)	
基板温度	室温	
極間距離	55 mm	
ターゲット	純 Cu (4N)	Cu-0.5at%Sb 合金
膜厚	1 μm	

各試料の作製方法を Table5.1 に纏めた。これらの膜厚 1 μm の Cu 膜試料は両者とも TaN (50 nm)/Si 基板 ($\phi 2$) 上に成膜した。

また、参照試料としてバルク Cu(4N) 試料も用意した。バルク Cu 材には 1073 K, 2 h の歪取り焼鈍を施し、 γ - γ 同時計測陽電子寿命測定により平均陽電子寿命値 111 ps と、Cu 完全結晶の陽電子寿命値が得られることを確認した。

5.2.2 等時焼鈍処理

成膜直後の純 Cu 膜、Cu-0.5at%Sb 合金膜について、 S パラメータの陽電子入射エネルギー E 依存性を測定した。取得カウント数は各入射エネルギー E において、 5×10^5 カウントとし、 S パラメータは 511 ± 6.67 keV の総消滅 γ 線カウント数に対する 511 ± 0.76 keV のエネルギー領域の消滅 γ 線カウント数の割合と定義した。陽電子の入射エネルギーは 0.025-30 keV まで変化させた。

その後、これらの試料を石英管に Ar 封入し 323 K から 1073 K まで 50 K 間隔で 15 分ずつの等時焼鈍を行った。等時焼鈍過程において、陽電子入射エネルギーを 15 keV に固定し S パラメータを測定した。全ての S パラメータ測定は室温、超高真空中で行った。

5.3 実験結果

5.3.1 成膜直後の PVD-Cu 膜の S パラメータの陽電子入射エネルギー E 依存性

成膜直後の純 Cu 膜および Cu-0.5at%Sb 合金膜の S パラメータの陽電子入射エネルギー E 依存性を Fig.5.1 に示す。参照試料としてバルク Cu 焼鈍体の測定結果も共に示している。また、Fig.5.1 中の 3 つのプロット点に対応する、陽電子入射エネルギー 0.5 keV, 15 keV, 30 keV での成膜直後の純 Cu 膜の消滅 γ 線ドップラー幅広がりスペクトルを Fig.5.2 に示す。全ての試料について、低入射エネルギー ($E \sim 0$) 領域では高い S 値が観測された。また、純 Cu 膜および Cu-0.5at%Sb 合金膜試料については高入射エネルギー ($E > 20$ keV) 領域において S 値の増大傾向が見られた。一方、バルク Cu 焼鈍体試料は陽電子入射エネルギー $E > 25$ keV の領域で S 値が飽和した。純 Cu 膜および Cu-0.5at% 合金膜試料に関しては、陽電子入射エネルギー $E = 9-17$ keV で S 値がほぼ一定となる領域が存在し、その S 値は Cu-0.5at%Sb 合金膜のほうが純 Cu 膜に比べ高い値を示した。

5.3.2 等時焼鈍過程における PVD-Cu 膜の S パラメータの変化

成膜直後の純 Cu 膜および Cu-0.5at%Sb 合金膜の消滅 γ 線ドップラー幅広がりスペクトルを Fig.5.3 に示す。消滅 γ 線ドップラー幅広がりスペクトルの解析の結果、成膜直後の

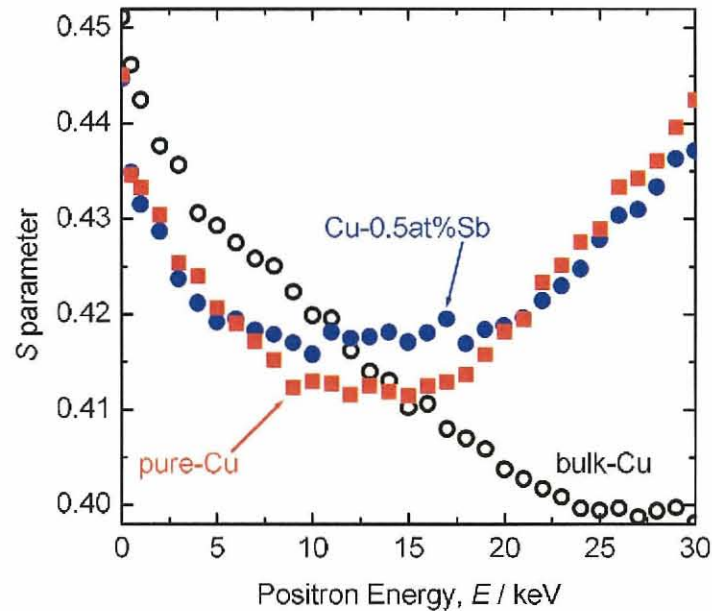


Fig. 5.1 純 Cu 膜および Cu-0.5at%Sb 合金膜の S パラメータの陽電子入射エネルギー E 依存性. 参照用としてバルク Cu 焼鈍体の測定結果も示している

時点での純 Cu 膜の S パラメータは 0.411, Cu-0.5at%Sb 合金膜の S パラメータは 0.417 であった.

これらの試料の等時焼鈍過程における S パラメータの変化を Fig.5.4 に示す. 成膜直後 $S = 0.411$ であった純 Cu 膜の S パラメータは等時焼鈍を施しても焼鈍温度 523 K まではほぼ一定のまま推移し, 573 K においてわずかな上昇を見せた後, 723 K 以降緩やかな減少傾向を示した. これとは対照的に, 成膜直後 $S = 0.417$ であった Cu-0.5at%Sb 合金膜の S パラメータは, 焼鈍温度 523 K 以降大きく上昇し, 573 K において S 値は最大の 0.427 を示し, 623 K 以降で減少傾向に転じ, 最終的に 1073 K では S 値は純 Cu 膜のそれとほぼ同じ値まで低下した.

5.4 考察

5.4.1 Sb 添加が成膜直後の PVD-Cu 膜中の格子欠陥に及ぼす効果

Fig.5.1 の S パラメータの陽電子入射エネルギー E 依存性の測定結果で見られる, $E \sim 0$ で全ての試料が高い S 値を示したのは Cu 表面でのポジトロニウム形成 [24, 103] による

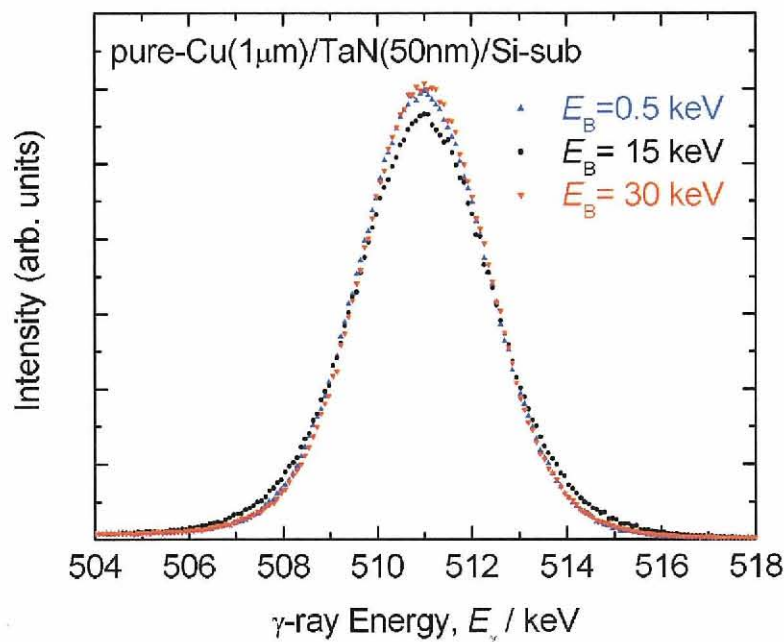


Fig. 5.2 陽電子入射エネルギー 0.5 keV, 15 keV, 30 keV での成膜直後の純 Cu 膜の消滅 γ 線ドップラー幅広がりスペクトル

影響である。また、純 Cu 膜および Cu-0.5at%Sb 合金膜試料において $E > 20$ keV の領域で見られる S 値の上昇は、陽電子入射エネルギーの増大に伴い一部の陽電子が Si 基板にまで到達し、そこで消滅して放出される γ 線の影響である。 $E = 9$ –17 keV の領域で純 Cu 膜および Cu-0.5at%Sb 合金膜の S 値はそれぞれほぼ一定の値を取ることから、このエネルギー領域が膜厚 1 μm の Cu 膜中での陽電子の消滅に対応しているものと考えられる。一方バルク Cu 焼鈍体試料は $E > 25$ keV の領域で S 値がほぼ一定となることから、このエネルギー領域での S の値が Cu 完全結晶の S 値であると言える。

第 3 章でも述べたように、成膜直後の PVD-Cu 膜の結晶粒径は 0.2 μm と小さいため、試料中に打ち込まれた陽電子はほぼ全て結晶粒界に捕獲されて消滅していると考えられる。そのために $9 < E < 17$ keV における純 Cu 膜の S 値は $E > 25$ keV におけるバルク Cu の S 値よりも高い値を示す。そして同じ $9 < E < 17$ keV の入射エネルギー領域において、Cu-0.5at%Sb 合金膜の S 値は純 Cu 膜のそれと比べ、さらに高い値を示している。このことは、Cu-0.5at%Sb 合金膜中には純 Cu 膜に比べ、より多量の格子欠陥が存在していることを示している。

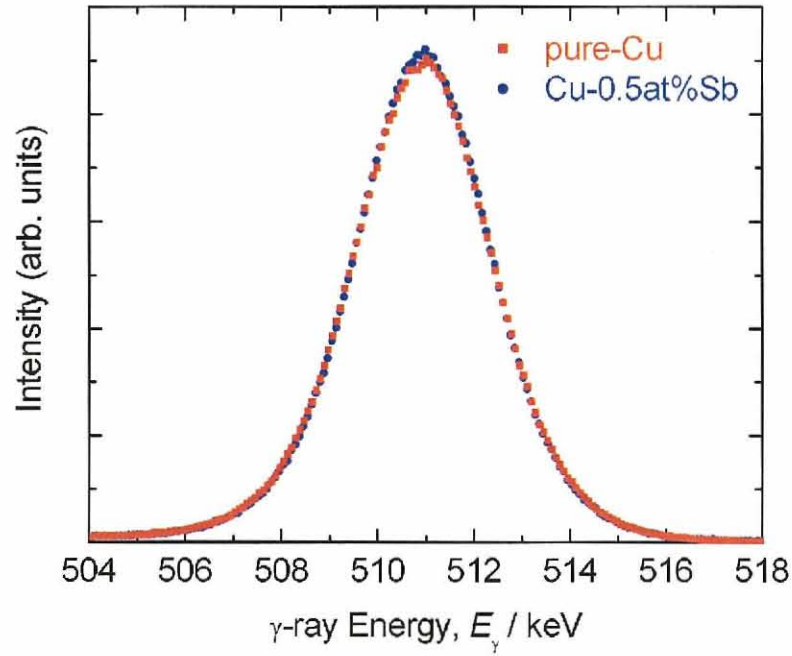


Fig. 5.3 成膜直後の純 Cu 膜および Cu-0.5at%Sb 合金膜の消滅 γ 線ドブラー幅広がりスペクトル

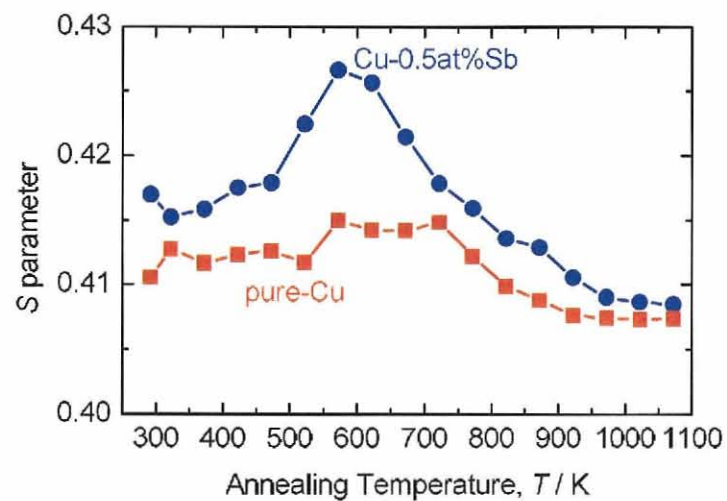


Fig. 5.4 等時焼鈍過程における純 Cu 膜および Cu-0.5at%Sb 合金膜の S パラメータの変化

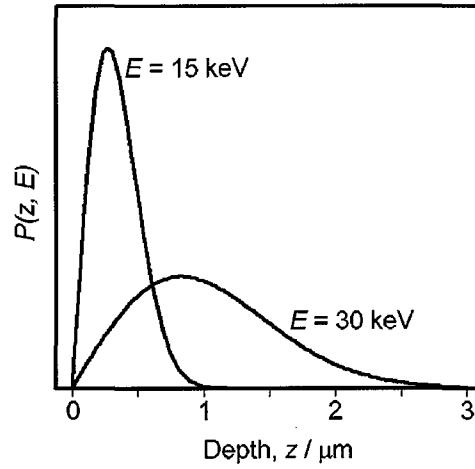


Fig. 5.5 陽電子入射エネルギー 15 keV および 30 keV の場合における Cu 中への陽電子入射プロファイル

5.4.2 等時焼鈍過程における純 Cu 膜および Cu-Sb 希薄合金膜中の格子欠陥挙動

Fig.5.1 に示した S パラメータの陽電子入射エネルギー E 依存性の測定結果より, $9 < E < 17$ keV の領域が膜厚 $1 \mu\text{m}$ の Cu 膜中での陽電子の消滅に対応する S 値であると判断し, 等時焼鈍過程においては陽電子入射エネルギー E は 15 keV に固定し測定を行った. また, 第 2 章でも述べたように, E [keV] のエネルギーを持つ陽電子の入射プロファイル $P(z, E)$ は以下の式で与えられる [66, 67].

$$P(z, E) = \frac{mz^{m-1}}{z_0^m} \exp \left[-\left(\frac{z}{z_0} \right)^m \right] \quad (5.1)$$

$$z_0 = \frac{\bar{z}}{\Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right)} \quad (5.2)$$

$$\bar{z} = \frac{AE^n}{\rho} \quad (5.3)$$

ここで z [nm] は試料表面からの深さ, ρ [g/cm³] は試料の密度, Γ はガンマ関数であり, また, A , m , n は経験的にそれぞれ次の値が用いられる. $A = 4.0 [\mu\text{g cm}^{-2} \text{keV}^{-n}]$, $m = 2.0$, $n = 1.6$ [66]. これらの式を用いて陽電子入射エネルギー 15 keV および 30 keV の場合における Cu 中への陽電子入射プロファイルを計算した. その結果を Fig.5.5 に示す. 本章で測定対象としている PVD-Cu 膜の試料構造は Cu ($1 \mu\text{m}$)/TaN (50 nm)/Si-substrate およ

び Cu-0.5at%Sb (1 μm)/TaN (50 nm)/Si-substrate という構造である。Fig.5.5 に示した陽電子入射プロファイルの計算結果からも、 $E = 15 \text{ keV}$ で試料に打ち込まれた陽電子はほぼ全て膜厚 1 μm の Cu 膜中で消滅していると判断でき、TaN 層や Si 基板およびそれらとの界面で陽電子が消滅することによる影響は無視できると言える。

等時焼鈍過程において Fig.5.4 に示すように、焼鈍温度 573 K 付近で Cu-0.5at%Sb 合金膜の S 値が一旦大きく上昇する現象が見られた。一般的に格子欠陥濃度は焼鈍温度の上昇に伴い、単調に減少する。それにも拘わらず、Cu-0.5at%Sb 合金膜試料の S 値は 573 K 付近で一旦大きく上昇した。このような現象は膜中に過剰の空孔が凍結されており、それらが一斉に移動を始め、互いに衝突し空孔集合体を形成する場合にのみ観測される。したがってこの等時焼鈍測定の結果より、Cu-0.5at%Sb 合金膜中には純 Cu 膜と比べ、より多量の空孔が存在しているということが明らかとなった。

第3章で述べた水素原子と同様、Cu 結晶中で Sb 原子は原子空孔との間に 0.32-0.39 eV [13,82] と大きな結合エネルギーを持つことが分かっている。そのため、この 573 K 付近で見られる Cu-0.5at%Sb 合金膜の S 値の劇的な変化は、原子空孔と大きな結合エネルギーを持つ Sb 原子の存在により成膜時に Cu 膜中に凍結された過剰原子空孔が原因となり引き起こされる現象であると考えられる。この過剰凍結空孔は等時焼鈍過程において、523-573 K より移動をし始め空孔集合体を形成し、空孔集合体は 623 K 以上の温度で徐々に消滅していく。最終的に 1073 K で焼鈍後には、Cu-0.5at%Sb 合金膜の S 値は純 Cu 膜の値とほぼ等しいところまで低下することから、この S パラメータ上昇現象が Sb 添加により生じた析出物等がもたらした影響によるものではないと言える。

5.5 結論

Si 基板上に PVD 法により作製した純 Cu 膜および 0.5at%Sb 添加 Cu 膜中の格子欠陥挙動について、低速陽電子ビームによる消滅 γ 線ドップラー幅広がり測定法を用いて調べた。これにより得られた結論を以下に示す。

1. 成膜直後の純 Cu 膜の S 値は Cu 完全結晶の S 値よりも大きいことから、純 Cu 膜試料中において陽電子はほぼ全て結晶粒界に捕獲され消滅していると考えられる。
2. 成膜直後の Cu-0.5at%Sb 合金膜の S 値は純 Cu 膜の S 値よりも更に大きいことから、Cu-0.5at%Sb 合金膜試料中には純 Cu 膜中と比べ、より多量の格子欠陥が存在する。
3. 等時焼鈍過程において Cu-0.5at%Sb 合金膜の S 値が 573 K 付近で一旦大きく上昇した後、下降していく現象が見られた。このような現象は膜中に過剰の原子空孔が

存在する場合にのみ見られることから、Cu-0.5at%Sb 合金膜中には純 Cu 膜と比べ多量の原子空孔が凍結されていることが明らかとなった。

4. Cu 結晶中で Sb 原子は原子空孔との間に 0.32-0.39 eV [13, 82] と大きな結合エネルギーを持つことから、Sb を添加することにより成膜時に PVD-Cu 膜中に原子空孔が導入されるものと考えられる。

第 6 章

総括

現在新規に提案されている Cu ダマシン配線形成プロセスにおいて、高圧アニール処理時の Cu 埋め込み特性 (高圧リフロー特性) は重要な因子であるが、電解めっき Cu 膜と比べ PVD-Cu 膜は、この高圧リフロー特性に劣るという問題が存在している。しかしこの PVD-Cu 膜も、スパッタガス中へ水素を添加、または膜中へ Sb を添加することによって、高圧リフロー特性が向上するということが確認されている。高圧アニールによる Cu 埋め込みというプロセスは、原子スケールで見ると Cu 原子の拡散現象である。原子拡散速度は空孔濃度に比例することから、上述のような高圧リフロー特性の違いは Cu 膜中の空孔型欠陥濃度の差が引き起こしているのではないかと予想される。そこで本研究では、空孔型格子欠陥を敏感に検出する手法である陽電子消滅法を用いて、高圧リフロー特性の改善効果が確認されている水素添加 Ar 雰囲気成膜 Cu 膜、および Cu-Sb 合金中に含まれる格子欠陥についての研究を行った。

第 1 章では、研究背景ならびに研究目的について述べた。

第 2 章では、本研究で用いた γ - γ 同時計測陽電子寿命測定法および消滅 γ 線ドップラー幅広がり測定法の測定原理と解析方法、さらに低速陽電子ビームによる陽電子消滅測定について述べた。

第 3 章では、水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD-Cu 膜について陽電子寿命測定を行い、等時焼鈍過程における膜中の欠陥挙動について調べた。その結果、次のことが明らかとなった。(1) スパッタガス中への水素添加により、Cu 膜中には原子空孔が凍結される。(2) スパッタガス中への水素添加量の変化は膜中の欠陥挙動に影響を与えない。(3) Cu 空孔と水素原子との結合エネルギーは 0.4 eV 以上 [77, 78] と大きい。そのため成膜中に水素原子が存在すると水素原子が原子空孔を捕獲するため、膜中には原子空孔が凍結される。

第 3 章の結果から、膜中に凍結される原子空孔が高圧リフロー特性の良否を左右していることが明らかとなった。Sb 添加による高圧リフロー特性向上についても同様の現象

が起きているのではないかと考えられる。そこで第4章では、バルクの Cu-0.5at%Sb 希薄合金を作製し、高温からの焼入れにより凍結される熱平衡原子空孔に関して、陽電子寿命測定法を用いて調べた。その結果、次のことが明らかとなった。(1)1223 Kにおいて純 Cu 中には 10^{-5} のオーダーの濃度の熱平衡原子空孔が存在するが、純 Cu の焼入れ後にはこの熱平衡原子空孔は消滅していた。しかし Sb をわずか 0.5at% 添加することにより、同一条件での焼入れ後も Cu-Sb 合金中には 3×10^{-5} 程度の濃度の原子空孔が凍結された。(2)Cu 中の原子空孔は室温で移動できるとの報告 [71-75,97,98] があるが、Cu-Sb 希薄合金中の原子空孔は 473 K まで安定に存在し、523 K 以降で移動し始め消滅する。この原子空孔と Sb 原子との強い相互作用が、焼入れ中に sink に移動し消滅しようとする熱平衡原子空孔が凍結された原因である。

第4章の結果より、Sb 添加により Cu 中に原子空孔を凍結させることができるということが明らかとなった。この現象は焼入れ中のバルク Cu のみならず成膜中の PVD-Cu 薄膜でも見られるのではないかと考えられる。そこで第5章では、0.5at%Sb 添加 PVD-Cu 膜について低速陽電子ビームを用いた消滅 γ 線ドップラー幅広がり測定を行い、等時焼鈍過程における膜中の欠陥挙動について調べた。その結果、次のことが明らかとなった。(1)成膜直後の段階で、Cu-Sb 合金膜中には純 Cu 膜と比べ、より多量の格子欠陥が存在する。(2)等時焼鈍過程における膜中の欠陥挙動から、Cu-Sb 合金膜中には過剰の原子空孔が凍結されている。

以上のように本研究で、スパッタガス中への水素添加または膜中への Sb 添加による PVD-Cu 膜の高圧リフロー特性の向上という現象が、膜中に凍結される原子空孔に起因するものであることが明らかとなった。従来、高圧リフロー特性を向上させる添加元素の選定には Cu の融点を低下させる元素という観点から探索が行われていたが、本研究の結果より、添加元素の探索は Cu の融点低下という観点ではなく、Cu 空孔との結合エネルギーという観点から行われることが求められる。

参考文献

- [1] D. Kahng and M. Atalla: IRE Solid-State Dev. Res. Conf. (1960).
- [2] G.E. Moore: Electronics **38** (1965) 8.
- [3] G.E. Moore: IEDM Tech. Dig. December, 11 (1975).
- [4] R.H. Dennard, F.H. Gaensslen, V.L. Rideout, E. Bassous and A.R. LeBlanc: IEEE J. Solid-State Circuits **9** (1974) 256.
- [5] International Technology Roadmap for Semiconductors 2007 Edition (ITRS 2007).
- [6] SIA National Technology Roadmap for Semiconductors 1997 Edition (NTRS 1997).
- [7] P.C. Andricacos, C. Uzoh, J.O. Dukovic, J. Horkans and H. Deligianni: IBM J. Res. Develop. **42** (1998) 567.
- [8] M. Hatano, T. Usui, Y. Shimooka and H. Kaneko: Proc. 2002 Int. Interconnect Technol. Conf. (2002 IITC), p.212.
- [9] T. Onishi, H. Fujii, T. Yoshikawa, J. Munemasa, T Inoue and A. Miyagaki: Thin Solid Films **425** (2003) 265.
- [10] K. Suzuki, T. Masui, T. Fujikawa, Y. Taguchi and T. Kondo: Proc. Adv. Metall. Conf. 1999 (AMC1999) p.155.
- [11] T. Fujikawa, T. Yoshikawa, T. Onishi and T. Sato: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 2191.
- [12] A. Uedono, T. Suzuki and T. Nakamura: J. Appl. Phys. **95** (2004) 913.
- [13] M. Mizuno, T. Kihara, H. Araki, Y. Shirai and T. Onishi: phys. stat. sol. (c) **4** (2007) 3350.
- [14] A. Uedono, K. Mori, K. Ito, K. Imamizu, T. Hachiya, H. Kamijo, M. Hasunuma, H. Kaneko, H. Toyoda, T. Ohdaira and R. Suzuki: Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) L483.
- [15] P.A.M. Dirac: Proc. Camb. Phil. Soc. **26** (1930) 361.
- [16] P.A.M. Dirac: Proc. Roy. Soc. A **126** (1930) 360.
- [17] C.D. Anderson: Science **76** (1932) 238.
- [18] F. Joliot: Compt. Rend. **197** (1933) 1622.

- [19] F. Joliot: *Compt. Rend.* **198** (1934) 81.
- [20] J. Thibaud: *Compt. Rend.* **197** (1933) 1629.
- [21] J. Thibaud: *Phys. Rev.* **45** (1934) 781.
- [22] O. Klemperer: *Proc. Camb. Phil. Soc.* **30** (1934) 347.
- [23] R. Beringer and C.G. Montgomery: *Phys. Rev.* **61** (1942) 222.
- [24] P.J. Schultz and K.G. Lynn: *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988) 701.
- [25] T.S. Stein, W.E. Kauppila and L.O. Roelling: *Rev. Sci. Instrum.* **45** (1974) 951.
- [26] W. Triftshäuser: *J. Physique IV* **5** (1995) 217.
- [27] M. Mizuno, H. Araki and Y. Shirai: unpublished.
- [28] R.P. Gupta and R.W. Siegle: *J. Phys. F: Metal Phys.* **10** (1980) L7.
- [29] R.M. Nieminen and M.J. Manninen: in *Positrons in Solids*, ed. P. Hautojärvi (Springer, Berlin, 1979) p. 145.
- [30] G.E. Lee-Whiting: *Phys. Rev.* **97** (1955) 1557.
- [31] H. Krause-Rehberg and H.S. Leipner: in *Positron Annihilation in Semiconductors*, (Springer, Berlin, 1999) p. 8.
- [32] W. Brandt and J. Reinheimer: *Phys. Lett. A* **30** (1971) 109.
- [33] I.K. MacKenzie: in *Positron Solid-State Physics*, ed. W. Brandt (North-Holland, Amsterdam, 1983) p. 196.
- [34] M.J. Puska and R.M. Nieminen: *J. Phys. F: Metal Phys.* **13** (1983) 333.
- [35] P. Kirkegaard, N.J. Pedersen and M. Eldrup: PATFIT-88 - A Data Processing System for Positron Annihilation Spectra on Mainframe and Personal Computers. RISO-M-2740, (Riso National Laboratory, Denmark, 1989).
- [36] P. Kirkegaard and M. Eldrup: *Compt. Phys. Commun.* **7** (1974) 401.
- [37] P. Kirkegaard, M. Eldrup, O.E. Mogensen and N.J. Pedersen: *Compt. Phys. Commun.* **23** (1981) 307.
- [38] D.C. Connors and R.N. West: *Phys. Lett. A* **30** (1969) 24.
- [39] B. Bergersen and M.J. Scott: *Solid State Commun.* **7** (1969) 1203.
- [40] 堂山昌男: 日本金属学会会報 **15** (1976) 365.
- [41] 谷川庄一郎: 応用物理 **50** (1981) 237.
- [42] 七尾進: 軽金属 **31** (1981) 49.
- [43] <http://www.positronannihilation.net>
- [44] R. Krause-Rehberg, N. van der Walt, L. Büttner and F. Börner: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **221** (2004) 165.
- [45] A.P. Mills, Jr. and E.M. Gullikson: *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986) 1121.

-
- [46] R. Khatri, M. Charlton, P. Sferlazzo, K.G. Lynn, A.P. Mills Jr. and L.O. Roelling: *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 2374.
- [47] A. Vehanen, K.G. Lynn, P.J. Schultz and M. Eldrup: *Appl. Phys. A* **32** (1983) 163.
- [48] P.J. Schultz, E.M. Gullikson and A.P. Mills, Jr.: *Phys. Rev. B* **34** (1986) 442.
- [49] R.S. Brusa, M. Duarte Naia, E. Galvanetto, P. Scardi and A. Zecca: *Mater. Sci. Forum* **105-110** (1992) 1849.
- [50] Y. Nagashima, T. Kurihara, F. Saito, Y. Itoh, A. Goto and T. Hyodo: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 5356.
- [51] F. Saito, Y. Nagashima, L. Wei, Y. Itoh, A. Goto and T. Hyodo: *Appl. Surf. Sci.* **194** (2002) 13.
- [52] H.M. Weng, C.C. Ling, C.D. Beling, S. Fung, C.K. Cheung, P.Y. Kwan and I.P. Hui: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **225** (2004) 397.
- [53] M. Muramatsu, T. Ohdaira and R. Suzuki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) 6283.
- [54] A.P. Mills, Jr.: *Appl. Phys. Lett.* **37** (1980) 667.
- [55] S.M. Hutchins, P.G. Coleman, R.J. Stone and R.N. West: *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **19** (1986) 282.
- [56] K. Maier and R. Myllylä: *Proc. 5th Int. Conf. on Positron Annihilation* (1979) 829.
- [57] W. Bauer, K. Maier, J. Major, H.-E. Schaefer, A. Seeger, H.-D. Carstanjen, W. Decker, J. Diehl and H. Stoll: *Appl. Phys. A* **43** (1987) 261.
- [58] W. Bauer, J. Briggmann, H.-D. Carstanjen, W. Decker, J. Diehl, K. Maier, J. Major, H.-E. Schaefer, A. Seeger, H. Stoll and R. Würschum: *Proc. 8th int. Conf. on Positron Annihilation* (1989) 579.
- [59] W. Bauer, J. Briggmann, H.-D. Carstanjen, S. Connell, W. Decker, J. Diehl, K. Maier, J. Major, H.-E. Schaefer, A. Seeger, H. Stoll and E. Widmann: *Nucl. Instrum. Methods B* **50** (1990) 300.
- [60] H.-D. Carstanjen, W. Decker and H. Stoll: *Z. Metallk.* **84** (1993) 368.
- [61] 白井泰治, 坂村勝, 宍戸逸朗, 山口正治: *日本金属学会誌* **59** (1995) 679.
- [62] Prasert Chalermkarnnon, 柚賀正雄, 中田智, 岸本俊二, 荒木秀樹, 白井泰治: *Radioisotopes* **50** (2001) 576.
- [63] D. Schödlbauer, P. Sperr, G. Kögel and W. Triftshäuser: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **34** (1988) 258.
- [64] S. Valkealahti and R.M. Nieminen: *Appl. Phys. A* **32** (1983) 95.
- [65] S. Valkealahti and R.M. Nieminen: *Appl. Phys. A* **35** (1984) 51.
- [66] A. Vehanen, K. Saarinen, P. Hautojärvi and H. Huomo: *Phys. Rev. B* **35** (1987) 4606.

- [67] P. Asoka-Kumar, K.G. Lynn and D.O. Welch: J. Appl. Phys. **76** (1994) 4935.
- [68] J.A. Baker, N.B. Chilton and P.G. Coleman: Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 164.
- [69] G.R. Massoumi, N. Hozhabri, K.O. Jensen, W.N. Lennard, M.S. Lorenzo, P.J. Schultz and A.B. Walker: Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 3873.
- [70] P.A. Flinn, D.S. Gardner and W.D. Nix: IEEE Trans. Electron Devices **34** (1987) 689.
- [71] K. Hinode, S. Tanigawa and M. Doyama: J. Phys. Soc. Jpn. **41** (1976) 2037.
- [72] H.-E. Schaefer: phys. stat. sol. (a) **102** (1987) 47.
- [73] J.-E. Kluin and Th. Hehenkamp: Phys. Rev. B **44** (1991) 11597.
- [74] T.E.M. Staab, R. Krause-Rehberg, B. Vetter and B. Kieback: J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999) 1757.
- [75] M. Eldrup and B.N. Singh: J. Nucl. Mater. **276** (2000) 269.
- [76] B.L. Eyre: J. Phys. F: Metal Phys. **3** (1973) 422.
- [77] B. Lengeler, S. Mantl and W. Triftshäuser: J. Phys. F: Metal Phys. **8** (1978) 1691.
- [78] F. Besenbacher, B.B. Nielsen and S.M. Myers: J. Appl. Phys. **56** (1984) 3384.
- [79] 深井有, 黒川善文, 平岡寛勝: 日本金属学会誌 **61** (1997) 663.
- [80] Y. Fukai, Y. Ishii, Y. Goto and K. Watanabe: J. Alloys Comp. **313** (2000) 121.
- [81] E. Hayashi, Y. Kurokawa and Y. Fukai: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 5588.
- [82] H. Bosse, A. Sager, W. Lühr-Tanck and Th. Hehenkamp: J. Phys. F: Metal Phys. **16** (1986) 1337.
- [83] J. Ohira, K. Sugita, M. Mizuno, H. Araki and Y. Shirai: unpublished.
- [84] H. Ohkubo, Z. Tang, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Tawara and M. Kiritani: Mat. Sci. Eng. A **350** (2003) 95.
- [85] C.-K. Hu, M.B. Small and P.S. Ho: J. Appl. Phys. **74** (1993) 969.
- [86] R. Rosenberg: J. Vac. Sci. Technol. **9** (1972) 263.
- [87] M. Tammaro: Proc. 38th. Ann. IEEE Int. Reliab. Phys. Symp. (2000) 317.
- [88] C.-K. Hu, R. Rosenberg, H. Rathore, D. Nguyen and B. Agarwala: Proc. 1999 Int. Interconnect Technol. Conf. (1999 IITC), p.267.
- [89] S. Yokogawa, N. Okada, Y. Kakuhara and H. Takizawa: Microelectron. Reliab. **41** (2001) 1409.
- [90] K.L. Lee, C.-K. Hu and K.N. Tu: J. Appl. Phys. **78** (1995) 4428.
- [91] D. Gupta, C.-K. Hu and K.L. Lee: Defect and Diffusion Forum **143-147** (1997) 1397.
- [92] C.P. Wang, S. Lopatin, A. Marathe, M. Buynoski, R. Huang and D. Erb: Proc. 2001 Int. Interconnect Technol. Conf. (2001 IITC), p.86.
- [93] T. Tonegawa, M. Hiroi, K. Motoyama, K. Fujii and H. Miyamoto: Proc. 2003 Int. Inter-

connect Technol. Conf. (2003 IITC), p.216.

- [94] Y. Fujii, M. Tsutsumi, J. Inoue and T. Koseki: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **968** (2007) V05-07.
- [95] W. Triftshäuser and J.D. McGervey: Appl. Phys. **6** (1975) 177.
- [96] R.R. Bourassa and B. Lengeler: J. Phys. F: Metal Phys. **6** (1976) 1405.
- [97] S. Mantl and W. Triftshäuser: Phys. Rev. Lett. **34** (1975) 1554.
- [98] S. Mantl and W. Triftshäuser: Phys. Rev. B **17** (1978) 1645.
- [99] A.S. Berger, S.T. Ockers and R.W. Siegel: J. Phys. F: Metal Phys. **9** (1979) 1023.
- [100] P. Rice-Evans, T. Hlaing and D.B. Rees: J. Phys. F: Metal Phys. **6** (1976) 1079.
- [101] S. Nanao, K. Kuribayashi, S. Tanigawa and M. Doyama: J. Phys. F: Metal Phys. **7** (1977) 1403.
- [102] M. Eldrup and B.N. Singh: J. Nucl. Mater. **251** (1997) 132.
- [103] A.P. Mills Jr.: Phys. Rev. Lett. **41** (1978) 1828.

研究業績

口頭発表

1. "New Apparatus for High-Temperature In-situ Observation of Thermal Vacancies in Materials by Using Energy-Selected Positron Beams"
A. Yabuuchi, M. Mizuno, H. Araki and Y. Shirai
 First International Symposium on Atomic Technology (ISAT-2007), March 16-17, 2007, PS-49.
2. "Construction of a Variable-Energy Pulsed Monoenergetic Positron Beam to Investigate Thin Film Materials"
A. Yabuuchi, M. Mizuno, H. Araki and Y. Shirai
 Second International Symposium on Atomic Technology (ISAT-2), October 1-2, 2007, PS-72.
3. "エネルギー可変パルス単色陽電子ビームラインの構築"
藪内 敦, 山本 悠介, 水野 正隆, 荒木 秀樹, 白井 泰治
 日本鉄鋼協会日本金属学会関西支部 材料開発研究会 平成 19 年度第 3 回研究会 (2007.12.6, 大阪府立大学)
4. "エネルギー可変パルス単色陽電子ビームラインの構築"
藪内 敦, 水野 正隆, 荒木 秀樹, 白井 泰治
 第 2 回ポリスケールテクノロジーワークショップ (2008.3.7, 東京理科大学), No.46.
5. "Sb 添加 PVD-Cu 膜中の格子欠陥の陽電子消滅法による評価"
藪内 敦, 木原 照夫, 山本 悠介, 水野 正隆, 荒木 秀樹, 大西 隆, 白井 泰治
 第 55 回応用物理学関連連合講演会 (2008.3.27-30, 日本大学), 29p-ZK-11.
6. "高圧リフロー性を改善した PVD-Cu 膜中の凍結原子空孔の低速陽電子ビームによる評価"
藪内 敦, 久保 大智, 水野 正隆, 荒木 秀樹, 大西 隆, 白井 泰治
 第 69 回応用物理学学会学術講演会 (2008.9.2-5, 中部大学), 4p-CD-15.

7. "Frozen-in Vacancies in PVD-Cu Films with Improved High-Pressure Reflowability Studied Using a Slow Positron Beam"
A. Yabuuchi, D. Kubo, M. Mizuno, H. Araki, T. Onishi and Y. Shirai
International Conference on Advanced Structural and Functional Materials Design 2008 (ICASFMD2008), November 10-12, 2008, PO-48.
8. "Vacancy Trapping by Solute Atoms during Quenching in Cu-Based Dilute Alloys Studied by Positron Annihilation Spectroscopy"
A. Yabuuchi, Y. Yamamoto, M. Mizuno, H. Araki and Y. Shirai
3rd International Symposium on Atomic Technology/3rd Polyscale Technology Workshop (ISAT-3/PTW-3), March 5-6, 2009, PP-2-102.

投稿論文

1. Frozen-in Vacancies in PVD-Cu Films with Improved High-Pressure Reflowability Studied Using a Slow Positron Beam; A. Yabuuchi, D. Kubo, M. Mizuno, H. Araki, T. Onishi and Y. Shirai, J. Phys.: Conf. Ser.
2. Vacancy Trapping by Solute Atoms during Quenching in Cu-Based Dilute Alloys Studied by Positron Annihilation Spectroscopy; A. Yabuuchi, Y. Yamamoto, M. Mizuno, H. Araki and Y. Shirai, J. Phys.: Conf. Ser.
3. Effect of Hydrogen on Vacancy Concentration in PVD-Cu Films Studied by Positron Annihilation Spectroscopy; A. Yabuuchi, T. Kihara, M. Mizuno, H. Araki, T. Onishi and Y. Shirai, Jpn. J. Appl. Phys.

謝辞

本研究は、大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻にて行ったものです。本研究の遂行及び本論文の作成にあたり、数多くの方々に御指導と御協力を頂きました。この場を借りて、厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、この上ない研究環境を与えて頂き、終始懇切な御指導と御鞭撻を賜り、研究発表の機会を与えて下さいました京都大学大学院工学研究科材料工学専攻白井泰治教授に深く感謝するとともに、心より厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、日頃より懇切丁寧な御教示と大変有益な御助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻荒木秀樹教授に心より感謝の意を表します。

また、本論文の作成にあたり、御多忙であるにもかかわらず、有益な御教示と懇切な御高闊を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻掛下知行教授ならびに大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻中谷亮一教授に深く感謝し、御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、日頃より常に御討論を頂きました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻水野正隆助教に心より御礼申し上げます。また、研究を進める上で多くの助言を頂きました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻平尾桂一技官に深く感謝申し上げます。

本研究で評価対象とした PVD-Cu 薄膜試料は株式会社神戸製鋼所材料研究所大西隆博士に御提供頂きました。大変御多忙であるにもかかわらず本研究の遂行のために試料作製に御協力頂きましたことを深く感謝し、御礼申し上げます。

京セラ SLC テクノロジー株式会社宍戸逸朗博士(大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻博士後期課程 2007 年修了)には、本研究で使用した低速陽電子ビーム装置の放射線遮蔽能を計算して頂き、本装置の稼働に要した放射線管理区域の新設申請の労をお執り頂きました。深く感謝申し上げます。

また、佐藤美希事務補佐員、樋口麻里事務補佐員には事務手続きの御援助を始め、日々

の研究生生活において大変お世話になりました。心より御礼申し上げます。

最後に、博士後期課程3年間の研究生生活において終始温かく見守って頂き、また、本研究の遂行にあたり御援助頂きました白井・荒木研究室の皆様に厚く御礼申し上げます。

