

Title	電子デバイス用ナノ多層薄膜配線材料の高耐熱性に関 する研究
Author(s)	宮川, 春彦
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27552
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

工年 15832

電子デバイス用ナノ多層薄膜配線材料の 高耐熱性に関する研究

宮川 春彦

2012年 3月

電子デバイス用ナノ多層薄膜配線材料の 高耐熱性に関する研究

宮川 春彦

2012年 3月

高度情報化社会の発展は、半導体及び、それを用いたディスプレイ等のデジタルシステ ムの進化に支えられている。そして、半導体デバイスの高性能化・低コスト化に伴い、配 線の薄膜化・微細化が進行しており、薄膜やナノテクノロジーに対する関心が高まり、研 究開発が盛んに行われている。それらの配線に用いられる主要材料として、Cu、Ag、Al が挙げられるが、これらの材料は材料特性などの面で特徴が大きく異なり、統一的に取り 扱うことが難しく、現在は、各デバイスの仕様や工程に応じて配線材料の設計が行われて いる。製品ライフサイクルの短縮化が著しい現代社会においては、短時間での最適設計が 必要であり、そのためには、これらの材料系に対する統一的解釈が不可欠である。特に、 エネルギー的に不安定な状態にある薄膜配線では、より高エネルギー状態となる加熱工程 における熱安定性に関する解釈が必要と考えられる。そこで、本研究では多層薄膜という 共通項の中で、耐熱性に対する統一的支配因子の導出を行い、それに基づく高耐熱多層薄 膜配線系の実現を目的として検討を行った。その結果、Cu系多層薄膜では高耐熱配線系と してCu/Cr/SnO2の構成が優れていることが明らかとなった。この系におけるCuの結晶粒成 長に起因した局所的な酸化に対しても、Cu層をCr層で分割する積層構造を用いることで、 Cuの結晶粒成長が抑制され、その影響で局所的な酸化も抑制されることを明らかにした。 高耐熱Cu多層薄膜の適正構成としては、Cr:2nmをサンドウィッチ状にはさみこんだCu薄膜 上に、接着層Cr:10nm、高結晶性保護層SnO₂:100nmを順次積層した構成を導いた。Al系多 層薄膜においても、酸化保護膜としてSnO2が有力であり、Nd、あるいはZr-Nbの二次元素 添加によっても耐熱効果が得られた。またこれらを組み合わせることで、初期表面粗度が 向上し、SnO2保護膜厚を低減できることを明らかにした。高耐熱Al系多層薄膜の適正構成 としては、Al-Zr-Nb合金を高結晶性保護膜SnO₂:50nmによってカバーした構成を導いた。 Ag系多層薄膜では、SiO2表面保護層で覆うことで表面拡散が抑えられ、熱処理に対する凝 集を抑えることができたが、非晶質SiO2中へのAgの拡散により反射率が低下した。これに 対して、高結晶性保護膜SnO2を代わりに用いることで、Agの保護膜中への拡散が抑制され、 Ag:100nm,SnO₂:5nmの構成で、723Kの熱処理に対して、平均相対反射率99.5%以上を維持で きることを明らかにした。以上の検討結果から、薄膜配線の耐熱性の統一的支配因子とし て、表面拡散と粒成長とそれに伴う酸化が挙げられることを明らかにし、これらに対して、 高耐熱性付与の共通手法がSnO2表面保護膜であることを初めて見出すことができた。これ らの知見は、次世代高耐熱電子デバイス用配線材料・構成設計への波及効果が期待できる。

目次

第1章 緒言	1
1.1 電子デバイス用薄膜配線の現状	1
1.1.1 LSI 用薄膜配線	1
1.1.2 光デバイス用薄膜配線、反射膜	2
1.1.3 ディスプレイ用薄膜配線	3
1.2 本研究の目的	4
1.3 耐熱評価項目の推定	5
1.4 本論文の構成	8
第2章 事例研究の現状と課題	11
2.1 PDP 用配線	11
2.1.1 FPD 市場における PDP の位置づけ	11
2.1.2 PDP の構造	12
2.1.3 現行生産方式	13
2.1.4 新生産方式	15
2.1.5 新生産方式の課題	18
2.2 LED・PDP 用反射膜	19
第3章 Cu系多層薄膜の高耐熱化	23
3.1 実験方法	23
3.1.1 成膜方法	23
3.1.2 供試材料	26
3.1.3 熱処理	27
3.1.4 組織観察と元素分析	27
3.2 表面保護膜の検討	29
3.2.1 Cu/Cr 系薄膜の検討	29
3.2.2 Cu/Ti 系薄膜の検討	32

3.2.3 Cu/Cr/SiO2及び Cu/Ti/SiO2系薄膜の検討	35
3.2.4 SiO ₂ と SnO ₂ の Pb フリー誘電体に対する耐浸食性	37
3.2.5 適正 Cu/Cr/SnO ₂ の検討	39
3.3 Cu/Cr/SnO ₂ 系配線の耐熱性劣化メカニズムの推定	44
3.3.1 表面・裏面の状態変化観察	44
3.3.2 断面観察	45
3.3.3 Cu 結晶粒観察	46
3.3.4 耐熱性劣化メカニズムの推定	46
3.3.5 結晶粒成長の理論的検討	48
3.4 積層構造による結晶粒成長の抑制	53
3.4.1 積層構造による耐熱効果、結晶粒成長抑制効果の検討	53
3.4.2 水平方向の結晶粒成長抑制要因の考察	55
3.4.3 事前加熱による初期 Cu 結晶粒の成長・安定化	61
3.4.2.1 加熱成膜の検討	61
3.4.2.2 真空加熱の検討	62
第4章 Al 系多層薄膜の高耐熱化	67
4.1 実験方法	67
4.1.1 成膜方法	67
4.1.2 熱処理	67
4.1.3 観察・分析・測定	68
4.2 Al 単膜での耐熱性評価	70
4.3 表面保護膜による酸化抑制効果と基板変色メカニズムの推定	72
4.4 二次元素による結晶粒成長抑制効果と耐熱効果	73
4.5 耐誘電体性を考慮した適正材料・構成・膜厚の検討	77
第5章 Ag系多層薄膜の高耐熱化	83
5.1 実験方法	84
5.1.1 成膜装置	84

ii

5.1.2 供試材料	84
5.1.3 熱処理	85
5.1.4 観察・分析・測定	85
5.2 SiO ₂ 保護膜の検討	89
5.3 SnO2保護膜の検討	91
5.3.1 SiO ₂ とSnO ₂ の構造比較	91
5.3.2 SnO2 膜の耐熱性	92
5.3.3 Ag/SnO2 反射膜の継時劣化耐性	94

第6章 高耐熱多層薄膜のまとめ	97
6.1 高耐熱ナノ多層薄膜適正構成のまとめ	97
6.2 Cu 系ナノ多層薄膜の高耐熱性メカニズムと適正膜構成	100
6.3 Ag 系ナノ多層薄膜の高耐熱性メカニズムと適正膜構成	112
6.4 Al 系ナノ多層薄膜の高耐熱性メカニズムと適正膜構成	118
6.5 主要配線材料(Cu、Ag、Al)の耐熱性に関する統一解釈のまとめ	122

第7章 結言		123
书/ 阜 枯言		123

127

参考文献	129

本論文に関する公表論文	137
本論文に関する学会発表	137

iii

第1章 緒言

1.1 電子デバイス用薄膜配線の現状

高度情報化社会の発展は、半導体及び、それを用いたディスプレイ等のデジタルシステ ムの進化に支えられている。そして、半導体デバイスの高性能化・低コスト化に伴い、配 線の薄膜化・微細化が進行しており、薄膜やナノテクノロジーに対する関心が高まり、研 究開発が盛んに行われている。本件では代表的な薄膜デバイスを取り上げ、それらの配線 の現状についてまとめる。

1.1.1 LSI 用薄膜配線

スマートフォンやPCなど、一般家庭に情報機器が普及して久しいが、これらのネット ワークデバイスの市場の拡大や発展に伴い、大規模集積回路(LSI: Large Scale Integration)の 高性能化(高集積化・高速化・低消費電力化など)が強く求められており、その要求は多種 多様である。これまで半導体の高性能化は、スケーリング則に基づくトランジスタ寸法の 微細化によって達成されてきたが、MOSFET(Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor)などのSi半導体回路は、加工寸法がナノメートルの領域に突入しており、現在で は配線幅(最小設計寸法)の主流が65nm、45nmとなり、さらなる微細化をめざし、32nm、22nm 以下の研究開発が進められている¹⁾。このように微細化が進むにつれ、新たな問題が注目 されるようになってきた。その中の一つに、ゲート絶縁膜のリーク電流がある。微細化を 進めただけではリーク電流による消費電力が増える一方で、同時に、トランジスタの電流 駆動力が上限に達し、微細化による性能向上が見込めないといういわゆる微細化限界に近 づきつつある。また、微細化による配線抵抗の増大、信号遅延なども深刻な問題である²⁾。

このような問題に対して65nm世代以降は新しい技術が次々と導入されている。そのひと つとして、High-k材を用いたゲート絶縁膜がある。従来はゲート絶縁膜としてSiO₂やSiNな どが用いられてきたが、微細化とともにゲート絶縁膜が原子レイヤーレベルまで薄膜化し たことで³⁾、量子トンネル効果によって電子が絶縁膜を通過し、リーク電流を発生させし まう。これに対して、絶縁膜にHigh-k材を使うことで、SiO₂換算物理膜厚を増加させ、リー ク電流が減少させることができる。現在、High-k材としてはHf系、Al系が有力とされてい るが、Hf系は移動度の低下や、多結晶Siゲートと組み合わせた際の閾値の増加などの問題 があるため、金属を使ったゲート電極との併用が検討されている。 また、配線の寄生抵抗・寄生容量による問題を軽 減するために、配線断面積の増加や、従来のAl配線 からCu配線への転換が図られている²⁾。LSI用Cu配 線の一例をFig. 1.1⁴⁾に示す。さらに、配線間容量の 低下のために、従来の層間絶縁膜よりも誘電率の低 いLow-k材の導入も検討もされている。これらの転 換に伴い、Cuの絶縁膜への拡散や、エレクトロマイ グレーション(EM:Electromigration)⁵⁻⁷⁾やストレスマ イグレーション(SM:Stressmigration)^{8,9)}などの欠陥 による信頼性の問題があらわになっている。層間絶



Fig. 1.1 Cu wiring of LSI.

縁膜の形成やリフロー時にはプロセス温度が673K近くになり、複雑な多層構造では応力に 起因したSM対策や、界面層の化学組成や構造といったナノ界面制御が必要となっている。

1.1.2 光デバイス用薄膜配線、反射膜

光デバイスは、大容量のデータ・情報を安全、高速かつ偏在的に受発信できるようなユ ビキタス社会の実現のためのキーデバイスとして、大きな期待を集めている。通信用光デ バイスとしては、現在、レーザダイオードやフォトダイオードが用いられているが、大容 量・高速伝送の実現に向けて量子ドットレーザの実用化が検討されたり、小型化・低コス ト化のためのナノ粒子や量子細線を用いた導波路の開発が行われているなど、急速な発展 を遂げている。また、データの記録・再生用の反射膜に関しても、盛んに研究開発が行わ れており、これまで多層反射膜を用いて1次元的に光学特性を制御してきたが、2次元、あ るいは3次元的にそれらを制御する手法として、フォトニック結晶体が期待を集めている。 フォトニック結晶は、周期的に屈折率が変化するナノ構造体で、ある特定の波長域におい て、光の存在そのものを許さない光バンドギャップをもつことを特長とし、自在な光子操 作が可能となる。将来的には、量子ドットレーザやフォトニック結晶体などを組み合わせ た、究極の超小型光回路の実現も可能とされている。

これまで、光ディスク用の反射膜としてAuやAl合金が広く用いられてきたが^{10,11}、青紫 色半導体レーザーを用いたブルーレイディスクの普及に伴い、短波長領域での反射特性が 重要視されだした。同時に、光ディスク用反射膜には高熱伝導性も必要とされており、こ れらの要求を満たす反射膜材料として、Ag系薄膜の優れた材料物性が注目され、頻繁に用いられるようになってきた。しかし、光伝送用スラブ導波路形成時には基板温度が約673K に、反射膜を搭載した表面実装型LEDではプロセス温度が約623Kになるなど、これらの反 射膜には熱的な安定性が求められる。Ag薄膜は、信号情報劣化抑制の観点から、経時劣化 に対する耐久性や、熱処理による凝集に起因する表面粗さの増加・反射率の低下を抑制す るための耐熱性、さらには耐食性・凝集性・密着性・イオンマイグレーション性など信頼 性に課題があり¹²⁻¹⁶⁾、不安定な薄膜でそれらを実現する必要がある。

1.1.3 ディスプレイ用薄膜配線

多大な情報の伝達媒体であると同時に、多様なエンターテインメント性も兼ね備える ディスプレイ機器は、我々の生活から切り離すこのできない存在となっているが、その市 場は今後も成長し続けることが予想されている。情報量の増加や高精細化・高速化のニー ズに伴い、従来のブラウン管(CRT:Cathode Ray Tube)に代わって、液晶ディスプレイ (LCD:Liquid Crystal Display)やプラズマディスプレイパネル(PDP:Plasma Display Panel)を中 心とするフラットパネルディスプレイ(FPD:Flat Panel Display)が主流となった。さらなる薄 型・軽量化あるいは大型化、高輝度化、長寿命化、低消費電力化の次世代ディスプレイを 実現するために革新的な材料やデバイスの開発が不可欠である。これに対して、電子線源 にカーボンナノチューブを用いた電界放出ディスプレイ(FED:Field Emission Display)や、量 子サイズ効果を利用した蛍光体の実現化とPDP、FEDへの応用・開発が研究されている。 近年、LCDにおいてパネルの大型化・高精細化が進められており、配線の高電気抵抗率に 起因する信号遅延を解決するために、電気抵抗率の低いAI系配線材料が使用されつつある。 LCD用配線材料として、これまで耐熱性に優れるCr、Ti、Mo、Taなどの高融点金属が使用 されてきたが、Al系配線では電気抵抗率を1桁ほど低減でき、信号遅延の解消が期待できる。 しかし、AIは融点が低く耐熱性に劣ることから、LCD配線に適用する場合、表面にヒロッ クが発生したり、表面粗さが増加するといった課題が生じる。LSIなどの半導体デバイスで は多層配線が主流であり、ヒロックは実用上大きな障害とはならなかった。LCDでは製造 プロセス中で573~673Kの高い熱履歴を受けるため、ヒロックが発生しやすく、LCDでは単 層配線が前提となるためヒロックが深刻な課題となる¹⁷⁾。

また、同様にFPDの代表格であるPDP¹⁸⁾に目を移すと、PDPにおいて最も大きな課題であ

る消費電力に関して、駆動電圧を低下させるため配線の細線化が進んでいる。PDPの構造の概要をFig. 1.2に示す。しかし、現状のAgペースト塗布では高精度を実現できておらず、また、Agの高騰により、CuやAlへの主配線材の移行も加速していることから、成膜によるCu、Al配線の検討がされている。しかし、PDPでは、原理上その存在が必要不可欠である誘電体を焼成するために、823K以上の熱処理工程を有する。さらに、ROHS指令で使用が制限されるPbを含まない新誘電体材になると、その焼成温度は873Kを超え、その過酷な熱処理に耐えうる配線系の実現が望まれている。

1.2 本研究の目的

前述したように、薄膜デバイスでは、主要配線材料として Cu、Al、Ag が用いられてお り、それらに対して、薄膜そのものの安定性や界面の安定性、熱的な安定性や信頼性といっ たものが求められている。ここで、これらの配線系の特徴を抵抗、耐熱性、希少資源とい う観点からまとめたものを Table. 1.1¹⁹⁾に示す。低抵抗では Ag、Cu、Al の順に劣り、耐熱 性では貴金属で耐酸化性に秀でた Ag が優れ、融点の差で Al(933K)より Cu(1356K)の方が 優れていると考えられるが、共に高温大気中で酸化・腐食を生じるため、単独で用いるこ とは出来ない。また、希少資源の確保という点では、Ag は深刻で、Cu、Al が優れている。 このように、これらの材料系は、材料特性などの面で特徴が大きく異なり、統一的に取り 扱うことが難しいため、現在は、各デバイスの仕様や工程に応じて主要配線材料の設計が 行われている。しかし、短時間で最適設計を行う上では、統一的解釈が不可欠である。特 に、エネルギー的に不安定な状態にある薄膜配線では、より高エネルギー状態となる加熱 工程における熱安定性に関

する解釈が必要と考えられ る。そこで、本研究では、 多層薄膜という共通項の中 で、耐熱性に対する統一的 な支配因子の導出を行い、 それに基づく高耐熱多層薄 膜配線系の実現を目的とし た。



Fig. 1.2 Structure of PDP.

	Ag	Cu	Al
Resistance($\mu\Omega$ /cm)	1.6	1.7	3.2
Melting point(K)	1234	1356	933
Clarke number(%)	0.00007	0.0055	8.23
Reserves(kt)	270	550,000	23,000,000

Table 1.1 Comparison of Ag,Cu,Al¹⁹.

1.3 耐熱評価項目の推定

耐熱性の統一的解釈を行うに先駆けて、まず、多層薄膜の耐熱性を議論するうえで特に 重要となると予想される耐熱評価項目の抽出を行った。予想した耐熱評価項目を以下に列 挙する。

(I)耐酸化性

前述したように Cu、Al は高温領域で酸化反応を示すが、同様に、Ag も特定温度域で可 逆的な酸化・還元反応を示すことが知られており、これらの酸化特性を考慮した多層薄膜 形成・設計を行わなくてはならない。

一般的な金属においての酸化は、金属表面にち密な酸化皮膜が形成されたのち、金属と 酸素の直接の接触は阻止され、以後の酸化反応はこの皮膜を通しての金属または酸素の拡 散によって進行する^{20,21)}。そして拡散は、酸化物中の欠陥を通して起こる。金属表面の酸 化皮膜が成長する場合、皮膜内に応力が発生することは広く知られている。この応力は一 般に圧縮応力で、高温ではある程度まで酸化皮膜の塑性変形により緩和されるが、皮膜が 厚くなり圧縮応力が大きくなると皮膜の破壊を生じる。このような応力による皮膜の機械 的破壊が生じると、以後、供給された酸素による皮膜の補修、補修された皮膜の破壊、そ れらの繰り返しによるクラックの成長が生じ²²⁾、このクラックを通じて酸素が内部に侵入 できるようになれば、内部で酸化が進行することになる。配線において、金属の酸化の進 行は、配線抵抗の上昇に直接的につながり、配線の信頼性に大きく関与する。これに対し て、Ag は特定温度域のみでしか酸化反応を示さず、AI は密で接着性・耐熱性の高い AI 酸 化皮膜を形成するため、酸化抑制手法の付加なしに高耐熱性を実現できる可能性を有する が、一方、Cu は自身の酸化皮膜との密着性が低く²³⁾、酸化皮膜の剥離による壊滅的な酸 化の進行が懸念される。そこで、本研究では上記の材料系に対して、酸化保護膜の要否、 適正酸化保護膜材料、適正膜厚の検討を行った。保護膜材として、高温でも安定して存在 し続ける安価な酸化物である SiO₂、SnO₂に着目した。

(Ⅱ)膜の安定性

薄膜の製造プロセスでは、広範囲の材料において、密で一様な結晶構造を持った膜は形 成されにくく、アモルファス構造に近い膜が形成されやすい。そのため、薄膜は異常に大 きな内部応力と高密度欠陥を含んでおり、薄膜の引っ張り強さはバルクの 200 倍にも達す るといわれている²⁴⁾。また、スパッタリングを用いた成膜の場合、低温基板・高速形成(約 200nm/h)範囲では多結晶構造が得られることがわかっている²⁵⁾。低温・高速ではスパッタ 粒子の基板への到達数が多いうえ、基板温度が低いためスパッタ粒子の基板面での表面拡 散による移動度が小さく、十分結晶粒成長できず、欠陥を多く抱えた微細な結晶粒となる。 これらの影響により、加熱過程では、応力緩和と結晶欠陥の消失(回復)のための結晶粒成 長が起こることが予想され、配線形状や多層膜特性に大きな変化をもたらすことから、そ れらを考慮した多層薄膜設計が必要となる。

① 表面拡散防止

原子の拡散は、表面拡散、粒界拡散、転位拡散、そして格子拡散に分けることができる。 その中でも表面拡散の速度は格段に速く、特に、バルクに比べ比表面積の大きい薄膜では、 その影響がより顕著になると考えられる。さらに、Cu などのように、自身の酸化皮膜との 密着性が低いと、金属表面が酸素や空孔の拡散経路の役割を果たし、薄膜材の酸化や結晶 粒成長が助長されることが懸念されるため、表面拡散抑制が重要となる。そこで本研究で は、表面保護層による配線材の表面拡散抑制の検討を行った。

② 結晶粒成長抑制

本研究では、材料のホモロガス温度(絶対温度で融点の 0.6 倍)以上での耐熱性を検討する ため、表面拡散を抑制しても、ほかの拡散種が支配的となった非常に激しい結晶粒成長が 予想される。結晶粒成長が起こると、配線形状の信頼性が低下するほか、LSI 用微細配線 においては、結晶粒成長にともなう粒界でのボイド生成が、配線の特性を損なう大きな課 題となっている。さらに、AI系配線の場合、成膜工程、あるいは各種熱処理工程において 圧縮応力が印加された場合、局所的に塑性変形が起こり、結晶粒成長に起因した金属表面

上へのヒロックの生成が起きる。ヒロックが発生すると、配線上の保護膜の被覆性が悪化す るなど、信頼性上の問題が起きる。これらの事象を考慮し、必要に応じて、表面拡散防止 膜以外の結晶粒成長抑制手法の検討を行った。

(Ⅲ)界面の接着性

加熱処理が施された際には、基板と薄膜、あるいは薄膜と多層膜の熱膨張の差により、 大きな応力が薄膜に加わり、界面で剥離が生じる場合がある。多層膜界面で剥離が生じた 場合、表面保護層による耐酸化・拡散防止効果が低減、あるいは無効化されることが懸念 されるため、界面の接着性は多層薄膜において非常に重要な検討課題と言える。また、LSI においても、低消費電力化や遅延低減を目的に、Cu 配線などの多層化が行われるようにな り、それにともない異種材料を含んだ界面が形成された²⁶⁾。その結果、それらの界面は 欠陥発生の起点となり、信頼性が低下する場合があるなど、界面の安定性の重要性が明ら かとなってきた。界面の課題の一例としては、多層配線に電流を流した際に、電子との衝 突で Cu 原子がたたきだされてボイドが形成される EM 欠陥や、層間絶縁膜からの応力を 緩和するために Cu 膜中の空孔が移動・集合してボイドが形成される SM 欠陥などが挙げ られる⁵⁻⁹⁾。これらの欠陥発生を防止し、配線信頼性を確保するために、空孔移動の経路と なる結晶粒界や異種材料層の安定化が必要となっている。対策例として、LSI の配線ビア においては、ビア底のバリアメタルと Cu 配線との界面に極薄膜の Ti を挟んだ場合、SM によるボイド発生が見られなかった。ここでは、層間絶縁膜からの応力は変化しないこと から、Ti の挿入によってバリアメタルと Cu 膜の界面が安定化され、ボイド発生の起点と して作用しなくなったためと推定される。このように、数 nm 幅の界面層の導入による、 界面制御技術が配線信頼性の向上に不可欠となっており¹⁰⁾、本研究においても界面の接着 性に着目し、高耐熱性を実現するための界面接着層の要否、適正材料、適正膜厚の検討を 行うこととした。

(IV)隣接材料への薄膜材料の拡散防止

薄膜材料が隣接保護層や接着層に拡散した場合、界面接着性や保護層の耐熱性などの材料特性の変化が懸念される。前述したように、薄膜ではち密な結晶構造をとらず、ガラスのような網目構造を有していることがあり、酸化などにより薄膜材がイオン化した場合、

イオン化した原子が結晶性の低い保護膜中(SiO₂、SnO₂)へと拡散し、それらの酸素と結び つくことが予想され、熱還元された場合には、保護膜中に金属として析出し、材料特性を 劣化させる恐れがある。そこで、本研究では、薄膜材料の拡散速度に影響を及ぼす保護層 の結晶性に着目し、非晶質な SiO₂ と、緻密なルチル構造を示す SnO₂を用いて検討を行っ た。

1.4 本論文の構成

本論文は7章から構成されている。論文のフローチャートを Fig. 1.3 に示し、それに沿った本論文の概要について以下に説明を行う。

本章では、電子デバイス用薄膜配線の現状と、本研究の目的が多層薄膜の耐熱性の統一 的解釈と、それに基づいた高耐熱多層薄膜配線の実現であることを示した。さらに、多層 薄膜の耐熱性における推定支配因子について述べた。

第2章では、熱処理プロセスの特に厳しい研究対象として PDP と LED を取り上げ、それらの現状と課題をまとめ、実現すべき高耐熱多層薄膜の要求を明らかにした。

第3章では Cu 系多層薄膜の高耐熱化の検討を行い、高耐熱酸化保護膜として SiO₂、SnO₂ が得られたが、PDP を考慮した耐誘電体性は SnO₂の有効性が確認された。また、接着層 として Cr を加え、Cr/ SnO₂の構成にすることで耐酸化性がさらに向上したが、結晶粒界に 沿った局所的な酸化が観察され、その支配要因が Cu の結晶粒成長であることを見出した。 さらに、Cu 層を 2nm の Cr 層で分割する積層構造を用いることで、Cu の結晶粒成長が抑 制され、その影響で局所的な酸化も抑制されることを明らかにした。高耐熱 Cu 多層薄膜 の適正構成としては、約 2nm の Cr をサンドウィッチ状にはさみこんだ Cu 薄膜上に、中間 層(固溶体)を形成しない接着層 Cr:10nm、高結晶性酸化物 SnO₂:100nm を順次積層した構成 を導いた。

第4章では Al 系多層薄膜の高耐熱化の検討を行い、Cu と異なり密着性の高い酸化皮膜 を形成する Al であっても、融点付近の高温熱処理(873K)に対しては、単体では十分な耐熱 性を得られないことが明らかとなった。また、基板ガラスの着色が、Al の酸化と、Al 結晶 粒界に沿った酸素の粒界拡散に起因していることを見出し、表面を SnO₂ 層で覆い酸化を 抑制することで、基板の着色を抑制できることを明らかにした。この際、接着層は不要で あった。同様に、抵抗を考慮した Nd、あるいは Zr-Nb の添加により、結晶粒成長を抑制し、





拡散経路を複雑化することで着色を抑制できることを明らかにした。さらに、合金化により、初期表面粗度が向上され、SnO₂ 保護膜厚を低減できることを明らかにした。高耐熱 Al 系多層薄膜の適正構成として、Al-Zr-Nb 合金を高結晶性酸化物 SnO₂:20~50nm によって カバーした構成を導いた。

第5章ではAg系多層薄膜の高耐熱化の検討を行い、SiO₂:5nmの表面保護層で覆うことで、表面拡散が抑えられ、723Kに対する凝集を抑えられることを明らかにした。しかし、 凝集が抑えられているにもかかわらず、反射率は低下しており、その要因が非晶質 SiO₂ 中へのAgの拡散によるものと推定し、高結晶性保護層 SnO₂を用いることで、Agの拡散 と反射率の低下を抑制できることを明らかにした。高耐熱 Ag 系多層薄膜の適正構成とし て、Ag 薄膜(100nm)をナノ薄膜 SnO₂:5nm のみでカバーした構成を導き、723K の熱処理 に対して、平均相対反射率 99.5%以上を維持できることを見出した。

第6章では、第3章から5章で得られた知見をもとに、高耐熱ナノ多層薄膜配線のまと めを行った。各検討結果から、安定酸化物 SiO2、SnO2を表面保護層として用いることで、 耐酸化性が向上し、表面拡散も抑制されることが明らかとなった。特に、結晶性の高い SnO2 を用いることで、保護膜への配線材の拡散を抑制でき、各種材料特性を維持できることが 明らかとなった。この際、高密着性酸化皮膜を形成する材料の場合(Al、Ag)、保護層との 界面に接着層は不要であるが、酸化皮膜との密着性が低い材料の場合(Cu)、接着層が必要 となることを明らかにした。さらに、添加元素や積層構造により配線材の結晶粒成長を抑 制することで、保護層の劣化が抑えられ、耐熱性が向上することを明らかにした。また、 保護層や接着層の膜厚は一定の効果が得られる膜厚以上になった場合には、柔軟性や膜応 力を考慮して薄膜化した方が、接着性・耐熱性が向上することを明らかにした。

第7章では、結言として本研究で得られた結果を総括した。

第2章 事例研究の現状と課題

アプリケーション面での成果を得ることは、研究の意義を高めることにつながることか ら、本研究では、実際のデバイス用金属薄膜を対象とした高耐熱多層薄膜の実現を工業的 目的としながら種々の検討を行い、学術的目的である主要配線材多層薄膜の耐熱性に関す る統一的な解釈の導出を目指す。対象とする配線として、PDP 用配線と、LED・PDP 用反 射膜に着目した。これらは、各電子デバイスの中でも特に厳しい熱処理温度を有するプロ セスが存在し、さらにそれらの処理が大気中で行われる。このことから、これらの過酷な 熱処理に耐えうる高耐熱多層薄膜を実現できれば、他のデバイスへの応用も容易であると 考え、前記の2つを対象とした。そこで、本章では、これらの対象の現状と、薄膜に対す る要求・課題を明確にする。

2.1 PDP 用配線

本節では、高温プロセスを有するデバイスとして着目した PDP について説明を行う。PDP の熱処理プロセスは数ある電子デバイスの中でも特に厳しく、配線が大気中(酸化雰囲気 中)に露出した形で、誘電体の焼成が 873K の高温で行なわれるため、高い耐熱性・耐食性 が求められる。この高温熱処理に耐えうる配線系を導出できれば、他のデバイス製品への 応用も容易であると考えられる。まず本章で対象となる PDP の概要・従来技術と課題を述 べ、それを解決すべく開発・研究が進められている新生産方式における配線の要求特性を 挙げる。

2.1.1 FPD 市場における PDP の位置づけ

現在の高度情報社会において、FPD の市場は特に大きく、益々大型・薄型・軽量化や、 高精細表示等が期待されている。そしてこれまでは、電子回路基板や半導体等と同様に、 フォトリソグラフィー・エッチング技術を用いた高速量産技術を確立することで、ブラウン 管などの従来のディスプレイに代わる総合的なイノベーションを起こしてきた^{27,28)}。しか し、近年のフラットパネルディスプレイ市場の成長率は伸び悩んでおり、更なる破壊的イ ノベーションが必要とされている。現在、そのイノベーションの一例として3次元ディス プレイパネル等の開発にも注力されており、徐々に市場が拡大されている²⁹⁾。

ここで、フラットパネルディスプレイには LCD、PDP、有機 EL(OELD:Organic Electron

Luminescence Display)などが存在するが、中でも LCD が市場のほとんどを占めており、その理由としては大量生産による低価格化や低消費電力化に成功していることが考えられる。 そして有機 EL もその高精細と低環境負荷から、徐々にシェアを広げている。PDP は高速 応答や広視野角、大型化に有利であるという利点を持つ³⁰⁾が、発光効率が低く、それが結 果的に高価格・高消費電力につながり、徐々に市場は衰退してきている(Fig. 2.1)。

しかし、近年では3次元ディスプレイパネルや超大型テレビなど、人々の要求は臨場感のあるダイナミックな映像の表示に向かっており³¹⁾、それは正に PDP の特性である高速応答・大画面化が活かされる分野であると考えられ、今後ますます需要が高まることが予想される FPD の代表株である PDP において、コストパフォーマンス、環境対策を考慮した新生産方式の研究が進められている³²⁾。

2.1.2 PDP の構造

PDP は薄い 2 枚のガラス板を重ねたシンプルな構造をしている。Fig. 2.2(a)は AC 型 PDP の代表的な断面構造を示している。実際にディスプレイとして見る側のガラス面を前面板 と言い、ガラス板上に透明電極とバス電極からなる表示電極があり、その上に誘電体層・保護層と形成されている。そして、ガラス板に蛍光体(赤、緑、青)を形成したものを背面 板と言う。この 2 枚のガラス板の間に封入した希ガスに電圧を加え、その時にガスの励起 により生じる紫外線を蛍光体にあてることで発光が起こる。蛍光灯も、電極に電圧をかけ ることによって放電が起こり、紫外線が放出され、その紫外線がガラス管の内側に塗布さ





れた蛍光物質を刺激して発光するので、PDPの原理は蛍光灯と同じで、極小の蛍光ランプ が無数に並んで1枚の画面を作っているような構造をしている³³⁾。次に、PDPの性能を左 右する主要電極が形成される前面板に関してその詳細を述べる。Fig. 2.2(b)には PDP 前面 板の構造の一例を示している。このバス電極は主要電極であり、高い電気伝導性が必要で ある。Ag 系や Cu/Cr 系の材料が広く使われているが、Ag は貴金属で希少金属であるため Cu/Cr 系が期待されている。Cu/Cr 系薄膜電極は 100nm 前後の Cr をガラスとの接着層と各 種条件下での耐熱・耐食保護層とし、極めて優れた構成で、半導体を始め、多くの電極回 路に用いられている。また、配線抵抗への要求が緩和したことで、Al 系薄膜も注目を集め ている。透明電極は開口率を確保するための高透過率と、プラズマ放電を行う程度の電気 伝導性が必要であり、この特性に優れた ITO(Indium Tin Oxide)が開発され、現在主に使用

されている。また放電特性等を考 慮した形状(T-bar)をしている。ま た、その上に Pb 系酸化物誘電体 が高温(約 823K(550℃))で焼成さ れるため、耐熱性・耐食性も必要 とされる。上層の MgO 保護膜は、 電子放出促進し、消費電力を低減 させるとともに、放電による誘電 体層の劣化を防ぐものである。



(a) Cross-sectional structure of PDP.

2.1.3 現行生産方式

次に、従来の PDP 前面板製造工 程について説明する。Fig. 2.3 にこ の製造工程を示す。従来工程では、 ガラス基板上に洗浄、薄膜形成、 レジスト塗布、露光、現像、エッ チング、レジスト除去に至るいわ ゆるフォトリソグラフィ・エッ チング工程により透明電極とバス



電極をそれぞれ形成する。その後、誘電体層を高温(約 823K(550℃) で焼成することで形成 し、保護膜である MgO を形成する。

ここで、この工程での課題を明確にするため、フォトリソグラフィ・エッチング工程に ついてより詳細に説明する。まず、ガラス基板を洗浄し、所望の金属の薄膜をスパッタリン グなどで全面に成膜する。そしてこの上に紫外線(以下 UV: Ultra Violet)で感光するネガレ ジストを塗布する。このレジストを硬化するため高温にて焼く(プリベーク)。次にその上 に所望のパターン形状の穴が開いたマスクを載せて UV 照射する。ここで、マスクの開口 部のレジストが UV 光により硬化される。次に非露光部のレジストを除去するため現像液 にて処理する。この後、再び高温にて焼く(ポストベーク)。そして不要な金属を除去する



Fig. 2.3 Electrode formation by photolithography and etching process.

ために HCl や FeCl₂等のエッチング液により処理する。最後にパターン形成用に用いたレ ジストを剥離液にて膨潤させ取り除く^{33,34}。この工程では、総工程数が40工程になり、量 産化にあたって、莫大な設備費とランニングコストが掛かる。また希少金属 Ag、インジウ ムや、有害材料 Pb の使用、エッチング工程での薬品管理、廃液処理など環境対策も必要 とされる。更に、エッチングによるパターニングではその特性から、メタル電極端部が露 出し、誘電体層形成時に、酸化し、酸化物である誘電体中へと溶出してしまう。このため、 電極端部にボイドが発生し、耐圧不良を起こす。現状では、誘電体の軟化点を低くし、酸 化期間を短くすると共に、粘性を低くすることで発生したボイドが抜け易くすることで歩 留りを確保しているが、本質的な改善には至っていない。

さらに現行方式では、Fig. 2.4 に示すように、前面板と背面板を重ね合わせ封着した後、 希塩酸により不要な誘電体層を除去し、端子部の導通を確保している。このプロセスにお ける、希塩酸の多量使用による環境負荷と、ガラス基板上に希塩酸が残存することによる、 人体への悪影響も問題視されている。

これらの課題を解決すべく考案され、現在検討が行われて新生産方式の概要を次に示す。

2.1.4 新生産方式

現状技術の課題を検討し、これ らを解決する技術対策として、リ フトオフ方式によるバス電極の形 成と、レーザによる SnO₂の直接 加工を組み合わせた新生産方式の 開発・研究が進められている。リ フトオフ方式+SnO₂ レーザ加工 方式のプロセス概略図を Fig. 2.5 に示す。この新プロセスの総工程 数は 20 工程で、現行方式の 40 工 程に対し大幅な削減となっており、 事業性評価の結果からも、



Fig. 2.4 Established etching process to be conduction state.



and Protective Layer

Fig. 2.5 Electrode formation by lift-off process.

この新プロセスの事業としての実現性が示されている³²⁾。次に新生産方式の概要と特徴を示す。

リフトオフ加工は、既存技術であり、半導体基板分野等で比較的単純な回路形成法とし て使われている。リフトオフ方式では、まず感光性ネガレジストを塗布し、フォトリソグ ラフィ方式同様にプリベーク、マスク露光、現像により所望の薄膜形状部分のレジストを 除去する。この状態で薄膜を全面に成膜する。最後に、レジストの膨潤により不要な薄膜 ごと剥離することで、バス電極を形成する。この方式により、工程数の削減、エッチング レスを実現し、更にその特性上、保護層の形成により、電極端部が露出しない形状を形成 できることが期待できる。現行方式とリフトオフ方式によって作成したレジストの SEM 断 面像を Fig. 2.6 に示す。また、リフトオフ方式を用いて実際に制作した Cu 系電極の断面 SEM 像を Fig. 2.7 に示す。この像から、電極端部が保護層に覆われた形状をしているこ



(a) Schematic figure of photolithography process and lift-off process.



XV 7 9mm ×1 30k SE(U) 2006/01/18

(b) Photolithography process by SEM.



Fig. 2.6 Comparison of resist forms between photolithography process and lift-off process.

とがわかる。レーザ加工方式は、形成したバス電極の上に、透明電極と保護層としての機能を有する SnO₂ を全面に成膜し、レーザ加工によりパターニングするものである。現在 FPD 用透明薄膜電極材料としてもっとも用いられている ITO は、In の酸化物に数%の Sn をドーピングしたもので、比抵抗の低さや透明度の高さ(膜厚 0.2 μ m で透過率 85%)に 加え、ガラス基板に対する強固な付着力、適度な耐薬品性、電気化学的な安定性も高い。 特に、比抵抗の低さでは、SnO₂や ZnO 膜に比べて半分以下の 1.5×10⁻⁶Ω・m 程度と非常に 優れた特性をもっている³⁵⁾。しかし、ITO は主成分であるインジウムがレアメタルであり、 20年前後で枯渇するという問題を抱えている。ここ数年で価格が 10 倍になってきており、 この枯渇問題は深刻である。そのため、ITO に代わる透明導電膜用材料に対する要求は益々 高まっており、SnO₂は原料のスズが天然資源として豊富に存在するため低コストで³⁶、熱 的・化学的に安定していることから、ITO に代わる次世代薄膜電極材料として期待を集め ている。しかし、SnO₂は化学的に安定であるために、従来のウェットエッチングによる加 工が困難であった。そこで、レーザによる直接加工を行うことで、この問題を解決すると 同時に、工程数の削減とエッチングフリーの実現が期待できる。しかし、PDP 用バス電極 形成の様な複雑で多段階に渡る工程に対しては、従来の技術では電極形状の精度不足や基 板上のレジスト残渣などの致命的な課題があり、高い歩留りの要求される量産工程への適 用は実現できておらず、レーザ加工の詳細な検討が行われている。

新生産方式の開発・研究においては、上記の技術対策の検討と共に、SnO₂の低抵抗化、 Pb フリー誘電体ペーストの開発・適用化などの検討も行い、システム全体を通しての理想 的なプロセスが提案されている。

2.1.5新生産方式の課題

新方式の実現化・導入に向けて大きな 課題となるのが、誘電体焼成工程におけ る配線の腐食である。PDP は誘電体の コンデンサ特性を利用して電荷の蓄積制 御を行うことにより、発光場所の特定と 低電圧駆動時間を達成することで、フル カラー表示を可能としている。そのため、 PDPにおいて誘電体の存在は必須であり³⁷⁾、 誘電体層形成のための高温焼成は不可避 である。新生産方式では、Fig. 2.4 に示し た不要な誘電体層の除去工程での課題を 考慮し、Fig. 2.8 に示すように誘電体ペー ストを印刷した時点で、端子部となる部 分の薄膜配線を露出させて誘電体の焼成 を行うプロセスを検討している。しかし、 誘電体の境界部では、配線の腐食が進行



Fig. 2.7 Cross-sectional forms of electrode by lift-off process.



Fig. 2.8 Exposure of electrode at dielectric layer coating process.

する恐れがある。腐食が進行すると、最悪の場合、断線して電極としての機能を喪失して しまう可能性があるため、配線に対する高い耐溶解性が必要となる。また Pb フリー誘電 体ペーストの適用化も重要な課題となっている。規制対象となる有害物質を含有する製品 の、EU 内での販売を禁止する RoHS 指令が発令されるなど、環境負荷の低減は社会的・ 国際的な課題となっている³⁸⁾。Pb も RoHS 指令により使用が制限される有害物質のひと つであり、Pb フリー誘電体ペーストのプロセス適用化が強く望まれている。しかし、Pb フリー誘電体は、Pb 系誘電体に比べ軟化点が高い(873K(600℃)前後)ことから、プロセスへ の適用が困難であるとされてきた。

以上のことから PDP において、高コストパフォーマンス・低環境負荷を実現する新生産 方式の導入と、Pb フリー誘電体ペーストの適用を実現するため、誘電体との相性を考慮し た高溶解・高耐熱 Cu 系、Al 系薄膜配線の実現が求められている。

2.2 LED · PDP 用反射膜

発光ダイオード(LED)や有機 EL は現在最も注目されている光デバイスで、今後の照明分 野に多大な影響をもたらすことが期待される。LED は白熱灯や蛍光灯に比べ、長寿命・低 消費電力であり、照明器具だけでなく信号機、自動車用ヘッドライトなど様々な用途に用 いられており、その市場は拡大の一途を辿っている(Fig. 2.9³⁹)。今後、より LED の輝度を 高めることで、さらにその汎用性が増すと推測され、輝度を高めるための有効な手段とし て、キャビティ内部に高反射率を有する金属反射膜を形成する手段が挙げられる

(Fig. 2.10⁴⁰)。LED チップの実装で は 573K 以上の高温プロセスとな ることから、優れた耐熱性が求め られる。また、前述した PDP にお いても、発光効率の向上は大きな 課題となっているが、その解決手 法として反射膜の形成がある。反 射膜の形成は背面透過光の回収に 寄与する。PDP の発光原理より、 励起された蛍光体は安定な準位に



Fig. 2.9 High-Brightness LED(HB-LED) global consumption market forecast³⁹⁾.

落ちる時に全方向に可視光を放出する。そのため、半分の光が一度背面側に向けて放出さ れると考えられる。透過光の輝度は蛍光体層の厚さに依存する⁴¹⁾が(Fig. 2.11)、これは蛍光 体層が蛍光体粒子の集合であることから、層内で蛍光体粒子自身の吸収・反射が起こるた めである。また、蛍光体層が蛍光体粒子の集合体であることから、セル内に均一に蛍光体 を塗布することは難しく、その自重から側壁の蛍光体が底面に流れていき、その結果蛍光 体層厚さが底面で厚く側壁で薄くなる傾向が見られる。実際に真空紫外線により励起が起 こり可視光を放出する粒子は表面からわずか数μm 程度であり、また、蛍光体層が薄くな れば放電空間が拡大できることも分かっているが、薄すぎると蛍光体層が隙間だらけにな り、その部分で発生した真空紫外線が露出した背面ガラス板に吸収され、真空紫外線から 可視光への変換過程の効率低下に陥る。結果、現行 PDP では蛍光体層を厚めに形成し、底 面や過剰部で励起しない蛍光体をもつという現状にある。そこで反射膜を形成すると、金

属反射面の存在によって透過光 が前面(画像表示面)に反射する。 これにより、放電セルからの可 視光取り出し効率の大幅向上が 期待される。それと同時に、さ らなる効果として蛍光体塗布量 にバラつきがあるセルから取り 出される可視光の量を均一化す る働きも期待される。その理由 としては、蛍光体塗布量が少な く蛍光体層の厚みが薄くなった 場合、蛍光体内での可視光吸収 が少ないため反射光の効果が増 し、また蛍光体層を薄く形成し 背面の金属反射面が露出した場 合にも、底面や蛍光体層が十分 に形成された部分から放出され た可視光が、露出した金属反射



phosphor layer thickness.

面に反射することで減少分を補うことができるためである。結果的に、全体として取り出 される光を均一化する働きが期待される。しかし、PDPの反射膜製造工程においても、前 面板・背面板の封着工程の際にかかる 723K の熱処理に耐えうる耐熱性が必要となる。

以上のように LED・PDP 用反射膜においても 573~723K 以上の高耐熱性が求められることから、2 つめのケーススタディとして、LED・PDP 用反射膜に着目した。また、後述するが、可視光領域における反射特性は Ag が最も優れていることから、反射膜としては Ag の薄膜を用いることとした。

第3章 Cu系多層薄膜の高耐熱化

Cu は隣接材料中への拡散傾向が強く⁴²、電気的に不安定で耐酸化性が低いことから、高 温大気中あるいは酸化雰囲気中において単独で用いることが出来ない。そのため、Cu 配線 は、半導体やディスプレイの製造工程における各種熱処理に対する耐拡散・耐酸化性を確 保するために、これまで、Cu と化合物を作らない Cr を接着層・耐熱保護層とした Cu/Cr 系薄膜配線が、半導体を始めとして多くの電子回路に用いられている^{33,43}。しかし、薄型 ディスプレイの代表例である PDP のプロセス最高温度は、誘電体の Pb フリー化に伴って 焼成温度が 873K にまで上昇し、耐熱性を確保し、高信頼性を実現することが極めて難し くなっている。さらに、先端半導体の微細 Cu 配線系では、Ta 系^{44,45}や Ru 系⁴⁶、Mo 系⁴⁷、 Co 系⁴⁸⁾の酸化膜や窒化膜など複雑な接着層・耐熱保護層が検討されているが、簡単・低コ ストで、高い熱安定性や信頼性の確保に苦慮している。そこで、本章では特に耐熱性に優 れ、かつ製造容易な理想的 Cu 薄膜配線系の実現を目指し、Cu 多層薄膜配線の耐熱性劣化 メカニズムの解明と、それに基づく Cu 系高耐熱ナノ多層薄膜配線の提案と耐熱を目的と した。

3.1. 実験方法

3.1.1 成膜方法

(a) 電子ビーム(EB)プラズマ蒸着装置

配線の形成には、場合に応じて 2 種類の成膜装置を使い分けた。通常の成膜に は EB プラズマ蒸着装置 EBX-2000(ULVAC 製)を使用した。この装置の概要を Fig. 3.1 に示す。真空(減圧)チャンバ内で、膜形成したい物質をるつぼに入れ、それに電子ビーム を照射し蒸発させる。蒸発された物質は RF プラズマによりイオン化され、さらに基板ホ ルダ間のバイアス電圧によって加速される。こうして高エネルギーとなったイオンは、基 板に衝突、接着し、これが積もることで膜となる。この際、制御系機能としては、真空度、 蒸発速度、イオンの加速度の制御や、膜厚の制御等が可能である^{49,50}。 EB プラズマ蒸着 法は基板の加熱が少ない。また、蒸発粒子がプラズマ中で加速されて基板表面に衝突する ため、蒸着粒子が基板表面に均一に拡散する。このため従来の EB 法に比べて大幅に密着 度が向上し、且つ平滑な膜が得られる。また、多層薄膜を連続形成できるので、界面の正 常性を維持した高質の多層膜が得られるという利点もあるが、成膜速度が遅い。



Fig. 3.1 Schematic diagram of the Electron Beam Deposition apparatus.

(b)高周波(RF)マグネトロンスパッタリング装置

試料の加熱成膜(真空加熱)が必要な場合には、平行平板型 RF マグネトロンスパッタ装置 (キャノンアネルバ製)を用いて成膜を行なった。原理としては、真空中で放電によりプラズ マを発生させると、そのプラズマ中の陽イオンが負電極の被スパッタリング物質(ターゲッ ト)に加速されてその表面に衝突が起こる。その衝撃によってターゲット物質が飛び出す 現象を利用するもので、飛び出したターゲット物質(スパッタ粒子)を基板上に堆積させ て薄膜を形成する。一般に放電ガスには Ar ガスを用い、RF 電源を用いる方法は絶縁物に も適用が可能である。

通常用いられる圧力ではスパッタ粒子が高いエネルギーを保ったまま基板に入射するため膜への付着力が強く、硬く緻密な膜が得られる。また広範囲の材料に適用できること、 大面積の基板に均一に作成できること、ターゲットの寿命が長いことなどから連続運転や 自動化に適している。

マグネトロンスパッタではターゲットの背後にマグネットを配置して磁場を発生させ、 ターゲット表面近傍にプラズマを高密度に拘束することで高速成膜を可能としている。RF マグネトロンスパッタの概要図を Fig. 3.2 に示す。さらに、電極のステップカバレッジ(段 差被覆性)が、電子ビーム蒸着に比べ優れている特色もある。スパッタ蒸着は基板を陽極面 上におくことから、外部加熱せずとも基板温度が上昇する。特にスパッタ温度を速めるた



Fig. 3.2 Schematic diagram of the Magnetron Sputtering apparatus.

め、スパッタ電力を増加させた場合、基板温度の上昇は著しく上昇する。マグネトロンで は比較的影響は少ない。基板温度は、基板に入射する熱量と、基板から放出される熱量で 決まり、スパッタ開始直後の過渡期を除いた熱平衡状態を考えると、基板に入射する熱量 W、放射される熱量 θ とすると、

 $W=\theta \tag{3.1}$

一方、基板からの放熱は、特別に放熱路を設けない限り、真空中であるから熱輻射のみと 考えられ、基板温度および基板周辺温度をT、 T_0 とすると、熱輻射に関する Stefan-Boltzmann 則より、

$$\theta = a(T^4 - T_0^4) \tag{3.2}$$

の関係が得られる。ここで、*a* は基板材料と基板保持材料によって決まる定数である。この定数は、ステファンボルツマン定数 σ、基板輻射率 ε1、ホルダ輻射率 ε2 を用いて以下であらわされる。

$$a = \sigma^* \varepsilon$$
 (3.3)

$$\varepsilon = \varepsilon l \varepsilon 2 (\varepsilon l + \varepsilon 2 - \varepsilon l \varepsilon 2) \tag{3.4}$$

通常のスパッタ装置の場合、T⁴>>T₀⁴であるから、

$$T \cong (W/a)^{1/4} \tag{3.5}$$

となり、基板温度は入射熱量、すなわちスパッタ電力の1/4 乗に比例する51)。

一方、課題としては高エネルギーのアルゴンイオンの衝突による薄膜へのダメージがあ ることや、良い膜質を得るにはターゲットの焼結密度を高める必要があり、材料面で制約 があることなどが挙げられる。また、真空雰囲気中での加熱成膜(Max 573K)が可能である。

3.1.2 供試材料

高耐熱 Cu 配線系として、本研究では、まず、Cu/Cr 系 ³²⁾に着目した。Cu/Cr 系薄膜は機能性、接着性、プロセス性に優れ、現状の PDP 用電極等としても広く用いられているが、前章でも述べた通り Ag 系電極に比べ、熱安定性に欠ける。これは Cu が Ag などの貴金属と異なり、激しい酸化反応を示すためである。本研究では誘電体層形成時の高温プロセスを想定しているため、Cu/Cr 系電極の耐熱性の飛躍的向上が望まれる。また、LSI 用配線などで広く用いられている Cu/Ti⁵²⁾にも着目した。Ti は、わずか数 nm で、Cu の絶縁層への拡散を防ぐバリアメタルとして有効で、Cu との相性もよいが、Cr とは異なり、Cu と合金を生成する。また、Cu は単体では基板ガラスとの接着性が得られないことから、接着性の高い Cr、Ti あるいはそれらの酸化物を基板との接着層としても用いた。さらに、より高い耐熱性を目指して、安定酸化物保護層の検討も行った。安定酸化物としてここでは、SiO2^{21,52)}と SnO2^{36,53-55)}に着目した。どちらも高耐熱保護層として研究がなされているが、非晶質と高結晶体という違いを有する。これらの安定酸化物保護層を検討する際には、Cr、Ti は中間接着層として検討を行った。

リフトオフ方式を用いて、所望の電極パターン形状部分のレジストが除去された、レジス トガラス基板上に、成膜装置で Cu 系多層膜を成膜した。各成膜装置での各材料の成膜条 件を Table 3.1、Table 3.2 に、膜厚を Table 3.3 に示す。なお成膜前に約5分間 Ar プラズマ でアッシングを行い、基板表面を洗浄している。成膜後、レジストの剥離を行い、供試材 料を得た。

加熱成膜には RF マグネトロンスパッタリング装置を用い、加熱温度は装置限界の 573K とした。この際、レジストパターニングはせず、ベタ膜での検討行った。

Target	Cr ₂ O ₃ / TiO ₂	Cr / Ti	Cu	Cr / Ti	SiO ₂ / SnO ₂	
Gas flow rate	Ar:0.83	Ar:0.83	-	Ar:0.83	Ar:0.83	
$(\times 10^{-7} \text{m}^{3}/\text{s})$	O ₂ :1.6				O ₂ :1.6	
Deposition rate(nm/s)	0.1	0.5 / 0.1	1.0	0.5/0.1	0.2	
Substrate heating	No heating					
RF power(W)	50	0	_	500		

Table 3.1 Condition of thin film formations by EB Plasma.

Target	Cr	Cu	Cr	SnO ₂
Target-Substrate distance(mm)80		65		
Deposition rate(nm/s)	0.23	0.37	0.23	0.11
Substrate heating	RT or 473K or 573K			
RF power(W)	100 50		50	

Table 3.2 Condition of thin film formations by Magnetron Sputtering.

Table 3.3 Thickness of film construction.

Film Structure	Composition	Thickness(nm)
Protective layer	SiO ₂ / SnO ₂	0,100,200
Protective layer (Adhesive layer)	Cr(4N)/Ti(4N)	10,50,100
Bus electrode	Cu(4N)	1000
Adhesive layer	Cr(4N)/Ti(4N)	100
Black layer	Cr_2O_3 / TiO_2	50
Substrate	glass	$2.8 imes10^6$

3.1.3 熱処理

熱処理には高温定温乾燥器(株式会社東洋製作所製 DRD360DA)を使用した。使用温度 範囲は室温+650K までである。

作成した試料を、高温定温乾燥器により大気中で各設定温度まで加熱後、実際の製造工 程を考慮し 1800sec 保持し、自然冷却した。各設定温度は現行のプロセス最高温度である 823K から、Pb フリー誘電体ペーストの軟化点である 873K、マージンを把握する意味でよ り過酷な条件として 898K、923K とした。熱処理中の高温定温乾燥器内の温度はセラミッ ク皮膜で覆われた K 型(+側クロメル/ー側アルメル 温度範囲 73K~1473K)熱電対を試料表 面に取り付け、データロガー(midi LOGGER GL200A GRAPHTEC 製)に温度計測結果を出力 した。

3.1.4 組織観察と元素分析

熱処理前後の状態観察には光学顕微鏡(KEYENCE 製 VHX-100)、FE-SEM(日立製 S-4800) を使用した。断面観察は FIB(日立製 FB-2000A)による加工後、FE-SEM を使用した。抵抗 測定は2端子法による抵抗計(カイセ株式会社製 DIGITAL MULTIMRTER SK-6511)を用 いて行った。

成分分析には EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy:エネルギー分散型 X 線分光法)分 析を利用した EMAX(HORIBA 製)を使用した。試料に電子線を照射した場合、2 次電子と 反射電子、特性X線や連続X線の2種類のX線が発生するが、SEMでは2次電子と反射 電子から表面状態の画像を得ている一方、EMAX は X 線を検出器により検出し、試料に含 まれる元素の分析を行っている。以下、その原理について説明する。通常原子は、原子核 のまわりの K 殻に 2 個、L 殻に 8 個、M 殻に 18 個といったように電子が配列された安定 な状態にある(Fig. 3.3(a))。原子に十分加速された電子が入射すると、原子核のまわりにあ る電子の一部が殻外に追い出される(Fig. 3.3(b))。こうして生じた電子の空いた場所により 高いエネルギー準位にある外殻の電子が落ち込んで再び安定な状態に戻った時、外殻と内 殻のエネルギー差に相当するエネルギーを持つ X線が照射され(Fig. 3.3(c))、この X線を特 性 X 線と呼び、K 殻やL 殻などのエネルギー準位は元素ごとに決まっているため、発生す る特性 X線のエネルギーは元素固有のものとなる。一方で連続 X線は、入射電子が原子核 の近くを通るとき、原子核のクーロン力により電子は進行方向を曲げられ速度が変わると き、X線が放射される。このX線のエネルギーは電子が失ったエネルギーに相当し、電子 が失うエネルギーは電子と原子核の距離により様々であり、その結果発生するX線はいろ いろなエネルギーを持つ。このようにして発生する X線が連続 X線である。EMAX での元



Fig. 3.3 Mechanism of X rays irradiated generation.

素分析条件は加速電圧 15~20kV、測定時間 60~300sec で行った。

3.2 表面保護膜の検討

主要配線の導電率に影響を与えず、ナノレベルの薄膜で高い機能性を付与できることか ら多層配線は非常に有効な構成で、多岐にわたって研究開発が進められている。Cu 多層配 線の薄膜化・高耐熱化を目指す上では保護層の適正化が必要となってくる。今回対象とし た保護膜の種類は、高融点で耐熱性に優れ、かつ Cu との合金・化合物の形成を考慮して、 Cr(作らない)とTi(作る)を用いた。また、より高い熱安定性をもたらすために、融点 が高く、半導体のSi保護に広く使われている安定酸化物であるSiO2及びSnO2も用いた。 保護膜の厚さは数十 nm から数百 nm まで変えて検討し、過去の知見と統合しながら、Cu 系高耐熱薄膜配線の絞込みを行なった。

3.2.1 Cu/Cr 系薄膜の検討

現状多用されている Cu/Cr 系薄膜の耐熱性に及ぼす Cr 保護膜効果²¹⁾の検討を行ったのが Fig. 3.4、Fig. 3.5 である。Fig. 3.4 は光学顕微鏡像、Fig. 3.5 はそれらを SEM で観察した結果 である。Cr 保護膜の厚さ (5~50nm) をパラメータにして、熱処理温度を最高 873K まで上 げて、耐熱性を調べた。Cu は Ag などの貴金属と異なり、酸化反応を示すため、最低 5nm の Cr を形成したが、723K までは成膜直後と変わらない表面状態を維持できていることが わかる。Fig. 3.6 に Cr:5nm のサンプルの成膜直後、723K、773K の熱処理後の表面成分分析 結果を示す。この結果、熱処理温度が 773K 前後を超えると、Cr:5nm では Cu の酸化を抑 制できず、Cu の酸化が観測され、Fig. 3.4、Fig. 3.5 においてそれに伴う表面の黒色変化や 形状変化が観察された。これらの結果から、耐熱性を確保するためには 10nm 前後の厚さ が必要であることが明らかとなった。また、Cr を 10nm 以上の厚さにすると、823K までの 熱処理には耐えられ、剥離なども観察されなかったが、熱処理温度を、本研究の目標耐熱 温度である 873K までさらに上昇させると、Cr を 50nm と厚くしても、耐熱性を確保でき ず、Cu が著しく酸化し、表面に Cu の酸化物が多量に形成されてしまうことがわかった。 そこで、次にこれらの現象に対して、理論的考察を加えることとした。Cr 単独の保護膜で、 十分な耐熱性を得ることが出来なかった原因のひとつとして、Cr の酸化反応が挙げられる。
	As depo.	673K(400°C)	723K(450℃)	773K(500°C)	823K(550°C)	873K(600°C)
50nm						
14.1	<u>50 µ m</u>					Sec.
25nm						
and the second						
		22102		-		(company)
10nm						
	-	-	Mathematic			scargen
5nm						
		MANNA AND AND AND AND AND AND AND AND AND				starray

Fig. 3.4 Change of surface color of $Glass/Cr_2O_3/Cr/Cu/Cr$ by heat treatment observed with optical microscope.



Fig. 3.5 Change of surface microstructure of $Glass/Cr_2O_3/Cr/Cu/Cr$ by heat treatment observed with FE-SEM.

保護膜の Cr が完全に酸化して、酸化 Cr になってしまうと、そ れを介して大気中の酸素が Cu 中へと拡散し、Cu の酸化が起こることが考えられる。そこで、まず Cr の酸化速度につ いて考察を行った。



Fig. 3.6 Surface componential analysis results of Cr:5nm samples.

純 Cr は高温酸化されると、酸化 Cr の中で最もエネルギー的に安定な Cr₂O₃が生成される。

$$2Cr + \frac{3}{2}O_2 \to Cr_2O_3 \tag{3.7}$$

Cr の酸化膜は優れた保護性を有しているため、酸化膜成長するためには酸化膜中を Cr³⁺ イオン、e'と O²⁻イオンとが逆向きに拡散する機構であると考えられ、その速度は放物線則 に従うことが予想される ^{20,21)}。また、イオンの拡散が律速することを考慮すると、速度定 数がアレニウス型の式に従うことが容易に予想できるため、酸化速度式は拡散距離:x、時 間:t、温度定数:k、温度:T を用いて次式のようになると仮定した。

$$x^{2} = At \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$
(3.8)

ここで、活性化エネルギーQと定数Aは過去の知見より推定した⁵⁶⁾。これより算出した 酸化 Cr 膜厚の温度依存性を Fig. 3.7 に示す。これより、823K 付近で数 nm オーダーの Cr では酸化してしまうことがわかる。これは 823K で 5nm の Cr が酸化し、Cu の酸化が起こ った今回の結果と一致する。また、算出結果では 873K の熱処理に対しても、Cr が 10nm 以上あれば、Cr は完全には酸化しないことがわかった。しかし,実際には Cr が 50nm でも、 Cu の酸化が起こっていた。このことから、保護膜の Cr が完全に酸化していなくても、Cu の酸化が引き起こされた可能性があると言える。つまり、Cr:5nm の場合は、完全に酸化し た Cr を介して酸素が拡散し、内部の Cu が酸化したと考えられるが ^{20,21)}、10nm 以上の Cr の場合には、これとは異なるメカニズムで Cu の酸化が進行したと考えられる。そこで、 次はCrの酸化以外のCuの酸化要因について考察を行う。

Cr が完全に酸化せずに、Cu の酸化が 引き起こされた要因のひとつとして、Cr のひび割れが挙げられる。Cr の結晶粒 界を介して、酸素が内部の Cu へと拡散 することで起こる Cu の酸化・膨張や、 Cu と Cr の線膨張率の差による界面での 剥離、さらには Cu 自身の再結晶・粒成 長による応力の発生などによって Cr 保 護膜の割れが誘発され、加速度的な Cu の酸化が起こった可能性があり、Cr 10nm 以上の場合においては、Cr:5nm の



場合と異なり上記の様なメカニズムで Cu の酸化が引き起こされたと推定した。

3.2.2 Cu/Ti 系薄膜の検討

Cr は Cr₂O₃という緻密な酸化膜を表面に形成し内部を保護するため、耐食性・耐酸化性 に優れた性質を示す。同様に、Ti と AI も保護性皮膜を形成することが知られている。また ガラスとの接着性は、酸素親和性に依存して決まる。線膨張係数とは単位温度変化に対す る長さ変化率であり、加熱する際に内部応力が発生するため、Cu の熱膨張係数 17.0 との 差が小さい方が望まれる。また、金属の再結晶温度は融点の絶対温度のおよそ半分である。 PDP の製造プロセスを考慮し 823K まで熱処理を行うため、融点が 933K である AI は再結 晶が進み結晶粒の粗大化の発生が考えられる。以上 Ti と AI の比較を行った結果、AI では なく Ti を用いて検討を行うことにした。しかし、Fig. 3.8 に示す状態図 ⁵⁷⁾から読み取れる ように Ti は Cu と多様な化合物を形成するため、化合物形成による膜質の劣化が懸念され る。Cr と同様にして、Ti 保護膜の耐熱効果の検討を行った結果を Fig. 3.9 に示す。Ti 保護 膜の厚さは 100nm で、Fig. 3.9 上図が光学顕微鏡像、下図が SEM 像である。 Ti の膜厚が 100nm と十分厚いにもかかわらず、熱処理温度が 823K の段階で凹凸が観察された。また、 加熱前は良好であった接着性にも関しても、熱処理後テープテストを行った結果、下層 Ti と Cu の界面と思われる箇所で剥離が生じ、接着性が失われていることが確認出来た。そ こで、この原因について、テープテストを行った際に剥れた面の観察・分析を行い、より 詳しい検討を行った。823K で熱処理を行ったサンプルの剥離面の SEM 観察像を Fig. 3.10 に示す。(a)は剥れた膜側を観察した写真であり、(b)は剥れずガラス基板に残った膜を観察 した写真である。これから、(a)の剥れた膜側には凸形状が、(b)ガラス基板上に膜には凹形 状が見られたことから、これが剥離の原因と考え、これらの箇所に対して EMAX による成 分分析を行った。その分析結果を

Fig. 3.11 に示す。Fig. 3.11 (a)、(b) はそれぞれ剥離した膜側の凸部分、 ガラス基板に残存した膜の凹部分 の成分分析結果である。分析結果よ りガラス基板上に残った膜に Ti の X線強度が強く表れ、剥れた面には Cu の X 線強度のほうが強いが Ti の X 線強度も表れていることがわ かる。この結果より剥離界面が予想 通り Ti と Cu の界面近傍であるこ



Fig. 3.8 Ti-Cu constitution diagram⁵²⁾.



Fig. 3.9 Observation of Glass/TiO₂/Ti/Cu/Ti after heat treatment.



(a) Remain film.

(b) Peeled film.

Fig. 3.10 SEM images after peeling Ti/Cu/Ti film annealed at 823K.





(b) Peeled film.



とがわかる。そこで、Ti と Cu の間で剥れた原因について検討を行った。

Fig. 3.8 の状態図より Ti と Cu がいくつもの化合物形態をとることがわかるが、化合物を 形成した場合に界面で起きる現象について、体積の観点から検討した。Table 3.4 に Ti と Cu とそれらの化合物の密度を示す。

今回、EMAXでは化合物の同定にはいたらなったが、多くの場合Cu-Ti系化合物を形成す ることで、TiとCuが独立に存在しているよりも密度が低くなることがわかる。これはつま り、体積が膨張することを意味している。この仮説を剥れた面の解釈に当てはめると、一 部では化合物の形成により体積が膨張し、その箇所が剥れた膜の凸部として現れ、これが 膜の界面を押し広げることになる。そのため、下層 TiとCuの界面の接着性が低下して、テープテストに 耐えきれなくなり剥れたと解釈できる。ここでは、 テープテストの結果、下層Ti/Cu界面で剥離が生じた が、Cu/上層Ti界面でも同様の現象が起こり、接着性 が低下していることが予想される。その影響から、 823Kの時点で凹凸が観察されたり、873Kで接着性の 低下した界面から酸素の供給・拡散が起こり、壊滅 的な酸化に至ったと推定される。

以上のことから、Cr、Ti共に単独の保護膜では十分 な耐熱性を得ることができないことが明らかとなっ たため、次に、これらの保護膜に、熱的・化学的に 安定な酸化物であるSiO₂を加え、その耐熱性の検討を行った。

Table 3.4 Density of Cu, Ti and its intermetallic.

	Density (10 ³ kg/m ³)	
Cu	8.97	
Ti	4.52	
TiCu ₂	3.38	
Ti ₂ Cu ₃	4.19	
Ti ₃ Cu ₄	2.92	
Ti ₂ Cu	5.52	

3.2.3 Cu/Cr/SiO2及び Cu/Ti/SiO2系薄膜の検討

SiO₂ は安定酸化物であり、高耐熱保護膜として用いられている^{16,21,52)}。これまでに検討 した Cr、Ti 保護層に対して SiO₂ を付加した保護層 Cr/SiO₂ と Ti/SiO₂ の耐熱効果について、 Fig. 3.12 と Fig. 3.13 にそれぞれ、Cr、Ti 単独で用いた場合と比較した結果を示す。ここで、 Cr と Ti は、Cu と SiO₂の接着層の役割を担っており、厚さは Cr、Ti:5nm、SiO₂:100nm と した。まず Cr/SiO₂の観察結果に注目すると、SiO₂を形成した薄膜は 873K の熱処理に対し ても、色及び形態共に大きな変化は見られず、安定した膜が維持できている。Cr の厚みが 5nm と非常に薄いにもかかわらず、SiO₂の効果によって高い耐熱性を得られることが明ら かとなった。これに対して Ti/SiO₂は、Ti のみの場合と比べて表面の平滑性は維持できてい るものの、823K 以上の熱処理においては、酸化による変色が観察され、耐熱性が失われて いた。これは、Ti が Cr と異なり Cu と化合物を生成することに起因するものと考えられ、 すべての検討結果を統合すると Cu 系薄膜配線の保護膜としては、Ti よりも Cr の方が優れ ていると結論づけられる。さらに、その上に SiO₂を形成したものの方がより薄い Cr で、 より高い熱安定性が得られることが明らかとなり、873K の熱処理に耐えうるディスプレイ 用高耐熱配線の膜構成として、Cu/Cr/SiO₂ が期待できることを見出した。そこで、次に実



Fig 3.12 Comparison of construction of Cr/SiO_2 with Cr at heat resistance.



Fig. 3.13 Comparison of construction of Ti/SiO_2 with Ti at heat resistance.

際の PDP の製造プロセスを想定して、配線パターン上に誘電体 (Pb フリーB₂O₃-SiO₂-Bi₂O₃ 系ガラス;軟化点 873K) を印刷した状態で大気中 873K×30min の熱処理を施した。

3.2.4 SiO₂ と SnO₂ の Pb フリー誘電体に対する耐浸食性

Cu/Cr(10nm)/SiO₂(100nm)配線パターンに誘電体を焼成後、配線中央部と誘電体境界部で の表面観察を行った結果を Fig. 3.14、Fig. 3.15 に示す。Fig. 3.15 上図が成膜面側から光を照 射したもの、下の写真はガラス面側から光を照射したものである。Fig. 3.14 から、電極部 分の表面が金属光沢していることが分かり、これは SiO₂が同組成の誘電体に溶け出し、Cu が現れたことに起因している可能性がある。しかし、Cu の溶出までは至らなかったため、 変色やボイドの発生は抑えられていたと考えられる。ところが、Fig. 3.15 に示されている ように、誘電体境界部でガラス背面から照射した光が透過している。これは、境界部分の 配線が浸食され金属 Cu が無くなったことによる。このように、配線 Cu の高耐熱性は誘電 体との耐食性まで考慮する必要があり、このメカニズムを推定した(Fig. 3.16)。最初に、焼 成温度 873K であめの様に溶けたホウケイ酸系誘電体は、SiO₂ 保護膜上にぬれて、溶解し、 下層の金属 Cr 膜と接することになる。誘電体に覆われた Cr は酸化に対して保護されるが、

誘電体境界部では、露出した Cr が酸化し て誘電体に溶解し、さらに露出した Cu が酸化して、誘電体に溶解する、という 過程が連続的に起こり、最終的に Cu 配 線の断線に至ると推定される。



Fig. 3.14 Metal pattern after dielectric layer coating.



Fig. 3.15 Dissolution of SiO_2 .

そこで、次は、誘電体に対して高い耐 溶解性があるされる SnO₂の検討を行っ た。まず、ガラス基板の上に SnO₂を単 膜で形成し、その上に誘電体を塗布し焼 成したのち SEM による断面観察を行い、 SnO₂の耐誘電体性を確認した。結果を Fig. 3.17 に示す。下がガラス基板、上が 誘電体層であり、中央左に SnO₂薄膜が 確認できる。この結果より、ガラスが誘 電体層に溶出しているのに対して、SnO₂ は安定に存在していることが分かる。こ のことは SnO₂薄膜による保護の可能性 を示している。

そこで、SiO₂の代わりに用いて同様の 処理を行い、Crの膜厚を増加させた Cr(100nm)/SiO₂(100nm)との耐溶解性を 比較した。その結果をFig. 3.18 に示す。 その結果、Crの膜厚を増加させた Cr/SiO₂では、先ほどのような断線(光の 透過)は観察されなかった。しかし、表 面から光を照射させた写真を見ると、境 界部付近で黒色に変色した箇所が見て とれ、激しい酸化が起こっていることが わかる。このことから、Cr(100nm)/ SiO₂(100nm)では、前述したメカニズムと 同様の現象が起こっているものの、Cr



(a) Wetting and dissolution of SiO_2 (above the melting point of dielectric layer).



(b) Shedding by dielectric(=exposure and oxidation of Cr)and wetting of SiO₂ (nearly 873K).



(c) Oxidation of Cu and denudation of dielectric (=breaking of wire).







べてが溶解するまでには至らず、光の透過が観察されなかったと考えられる。これに対して Cr(10nm)/SnO₂(100nm) では、断線していないどころか、表面の酸化も Cr(100nm)/SiO₂



Fig. 3.18 Comparison of SiO_2 with SnO_2 .

(100nm)と比べ抑えられており、Cr の膜厚が 10nm と非常に薄いにもかかわらず、 Cr(100nm)/SiO₂ (100nm)以上の耐溶解性を持つことが明らかとなり、SnO₂ は透明電極として ではなく、耐溶解・耐熱保護膜としての機能も期待できることが分かった。以上の検討結 果から、PDP 用の高耐熱性・高耐溶解性配線構成として新規に Cu/Cr/SnO₂ 配線に着目し、 その耐熱性の評価と耐熱性劣化メカニズムの検討を行った。

3.2.5 適正 Cu/Cr/SnO2 膜厚の検討

保護膜 Cr/SnO₂の膜厚をそれぞれ Cr/SnO₂:10nm/100nm、100nm/100nm、100nm/200nm と した 3 つの試料を作成し、熱処理前後の状態変化を様々な角度から観察することで、適正 膜厚の把握を行った。Fig. 3.19、Fig. 3.20 に光学顕微鏡による表面・裏面観察像、Fig. 3.21 に SEM による表面観察像、Fig. 3.22 に二端子抵抗法による抵抗値の測定結果を示した。ま ず最初に、Fig. 3.19 の結果では、Cr:100nm/SnO₂:100nm、Cr:100nm/SnO₂:200nm が 823K の 熱処理の時点で、酸化によって As depo.とは異なる色に変色しているのに対して、 Cr:10nm /SnO₂:100nm は一部の局所的な酸化を除いて、As depo.と同じ色をしている。また、 898K 以上の熱処理に対しても、この試料のみが完全には酸化していなかった。これは、 Fig. 3.22 に示した抵抗値からも見てとれ、898K 以上の熱処理後も導通が確保されていたの



Fig. 3.19 Surface observation of $Glass/Cr_2O_3/Cr/Cu/Cr/SnO_2$ by optical microscope.



Fig. 3.20 Back side observation of $Glass/Cr_2O_3/Cr/Cu/Cr/SnO_2$ by optical microscope.

	Cr:10nm/SnO ₂ :100nm	Cr:100nm/SnO ₂ :100nm	Cr:100nm/SnO ₂ :200nm
As depo.	<u>1μm</u>		
550°C (823k)			Lander is also builded that
600℃ (873k)			
625°C (898k)			
650°C (923k)		THE STATE STATE	

Fig. 3.21 Surface observation of Glass/Cr₂O₃/Cr/Cu/Cr/SnO₂ by FE-SEM.



Fig. 3.22 Resistance of electrode after annealing.

は Cr:10nm /SnO₂:100nm だけであった。さらに、Fig. 3.21 の結果でも、Cr:10nm /SnO₂:100nm は 550℃の熱処理に対しても、ほとんど変化することなく、As-depo と同等レベルの表面の 平滑さを維持している。しかも、ある程度の平滑さが 898K の段階でも保たれていた。 Fig. 3.20 すべてのサンプルで裏面から見て一部変色している箇所は、下層 Cr の Cu 結晶粒 界に沿った酸化であると考えられる。なんらかの要因で大気中から入り込んだ酸素が Cu 粒界を伝って拡散し、下層 Cr の優先酸化を引き起こしたものと推測した。以上の結果から、 今回検討を行った膜厚の組み合わせの中では、Cr:10nm /SnO₂:100nm が最も優れていること が明らかとなり、適正な膜厚のひとつを見出せたといえる。しかし、Fig. 3.18 から分かる ように、電極端部での激しい酸化や、粒界に沿ったような形での局所的な酸化が見られ、 十分なマージン、信頼性があるとは言いがたく、実用化には問題がある。また、高融点の Crと安定酸化物 SnO₂でカバーされているにもかかわらず、Cu が酸化されてしまう要因・ メカニズムを解明することは、他の系への応用も期待できるだけでなく、学術的にも価値 があると考える。そこで、より高い熱安定性とより高い信頼性を持った膜構成・膜厚を得る ために、今回の検討結果により詳細な検討を加えて、Cu/Cr/SnO₂ 系配線における耐熱性劣 化メカニズムの推察を行なうこととした。

3.3 Cu/Cr/SnO₂系配線の耐熱性劣化メカニズムの推定

本節では、Glass/Cr₂O₃/Cr/Cu/Cr/SnO₂における、耐熱性の劣化メカニズムの解明とさらなる高耐熱化・薄膜化を目的として、前節で最も高い耐熱性を示した Cr:10nm/SnO₂:100nm に対して、より詳細な検討を加えた。

3.3.1 表面・裏面の状態変化観察

まず、熱処理前後での表面・裏面状態と表面死態の変化を比較したものをFig. 3.23(光学顕微鏡像)、 Fig. 3.24(FE-SEM 像)に示す。Fig. 3.23に示すように、光顕による表面観察では、熱処理後の サンプルにおいて、As-depoでは観察されなかった局所的に黒く変色した箇所が見られた。 同様の変色が裏面からも観察された。これは、SnO₂に欠陥が生じて、そこから酸素が流入 していることを示すとともに、その酸素によって上層の Cr が優先酸化しているだけでなく、 下層の Cr も、Cu の粒界に沿って拡散してきた酸素によって優先的に酸化されていると考 えられる。しかし、この部分のより詳細な観察を FE-SEM で行ったところ (Fig. 3.24)、823K のものは As depo.のものと比べて大きな変化が見られなかったことから、この拡散パスは SEM による観察でも確認できないほどの微小なものであるといえる。また、873K のもの は黒く変色した箇所に相当する付近が盛り上がっており、さらに表面にひび割れのような ものが見られ、そこから析出物が形成されていることが観察された。このことから、熱処 理により、内部の Cu に何らかの変化が起こっており、耐熱性に大きな問題を起こしてい ると予想した。そこで、この析出物が観察された領域の断面を FIB によりだして、その状 態の観察を行った。

3.3.2 断面観察

Fig. 3.25 に析出物と配線の断面の FE-SEM 像と成分分析結果を示す。この結果から、析 出物が Cu の酸化物(Cu_xO_y)であることが分かる。また、内部の Cu には Cu の酸化・膨張 や、Cu の表面上への拡散によって形成されたと考えられる空洞や変形が多く見られたこと から、耐熱性が大きく損なわれ、配線としての機能を果たせなくなっていることが明らか となった。823K、873K は Cu の再結晶温度(=473K)⁵⁸⁾を大きく超えていることから、粒成 長が起こることはあきらからである。さらに、一般に、金属材料における再結晶・結晶粒 成長に及ぼす温度影響は、熱処理温度を融点で除したもので表され、これがホモロガス温 度(融点の 0.6 倍)以上の時、再結晶化・粒成長が激しく起こることが知られている⁵⁹⁾。823K と 873K のときこの値はそれぞれ 0.6 以上となり、激しい粒成長が起こっていると考えられ たため、次に Cu 内部の結晶粒の観察を行った。

	As depo.	550°C (823K)	600°C (873K)	
Front	<u>10µm</u>			
Back side				

Fig. 3.23 Surface and back side observation of Glass/Cr₂O₃/Cr/Cu/Cr/SnO₂ by optical

microscope.



Fig. 3.24 Surface observation of Glass/Cr₂O₃/Cr/Cu/Cr/SnO₂ by FE-SEM.

3.3.3 Cu 結晶粒観察

FIB で表面保護膜を除去して SEM で観察したものと、これらの一部を EBSP で結晶方位 の差から色分けしたものを Fig. 3.26、Fig. 3.27 に示す。これらの結果によると、1µm の厚 さしかない Cu 薄膜の結晶粒は水平方向に 5~10µm と非常に大きく成長していることが明ら かになった。初期粒径が約 20nm であったことを考えると、これは数百倍の極めて大きな 成長であることがわかる。ここで、元々の Cu 層の厚みが 1µm であったことを考慮すると、 数 µm オーダーにまで結晶粒が成長することで、Cu 層と保護層の界面に大きなひずみが生 じていることが予想される。

このように Cr/SnO₂の保護層のみでは、873K の高温熱処理に対する十分な耐熱性が確保 されておらず、薄膜界面の制御も出来ていないことが明らかとなった。そこで、次に、こ れらの検討結果を踏まえて、Cu/Cr/SnO₂系における酸化メカニズムの推定を行った。

3.3.4 耐熱性劣化メカニズムの推定

これまで Cr/SnO₂ 保護層で覆われて いる Cu 薄膜が、熱処理によって何故酸 化し、最悪は断線に至るのかは不明で あったが、これまでの検討結果を総合 すると、次のような材料の本質に基づ く酸化メカニズムが推定される。その詳 細を Fig. 3.28 の模式図を用いて説明す る。

(i) As-depoのCuは結晶粒径20nm程度



Fig. 3.25 Sectional observation and componential analysis of deposits.



Fig. 3.26 Crystal grain observation of Cu by FE-SEM after FIB processing.

の微細な結晶構造をとっている(Fig. 3.28(a))。

(ii) これに 823K の高温熱処理を加えると、Fig. 3.24 のように表面的には Cu の結晶粒は微細なままで、平滑な状態を維持しているが、Fig. 3.26 のように内部の断面において方向の そろった積層欠陥が見られることから、内部の Cu は数ミクロンオーダーにまで粒成長し ている(Fig. 3.28 (b))。この時、Cu 表面は Cr により表面拡散が抑えられていると考えられる ため、粒界・粒内拡散が主となって粒成長が起こっていると予想される。

また、観察結果から垂直方向の成長は抑えられ、水平方向のみにおいて粒が成長してい ることが分かるが、本来、結晶は成長過程においてエネルギー的に安定な球状を目指す。 ここでは、それを表面の保護層が抑えていることになるため、新たに形成された Cu 結晶

粒の粒界近傍と保護層との界面 に大きなひずみが発生すると考 えられる。そのひずみによって、 SEM では観察されないような拡 散パスが、Cu 粒界に沿った形で 保護層に形成され、そこを介し て酸素が流入したために、Cr の 優先酸化と体積膨張(Vcr203/Vcr



Fig. 3.27 Crystal grain observation of Cu by EBSP after milling processing.





=1.97)が引き起こされる。Cr層の完全な酸化、またはCr酸化層の割れ・新規面の酸化の繰り返し、あるいは体積膨張によるCu界面での接着性の低下による剥離などによって、Cu層に酸素が供給されるようになると、Cuの粒界を介して下層Crに酸素が拡散する際に、Cuの粒界でも酸化が生じることで、黒い境界が形成される。この時、ひずみの発生が粒界直上とは限らないので、この黒い境界と結晶粒界は完全には一致していないと考えられる。(iii) さらに、粒成長や流入した酸素によるCrとCuの酸化・膨脹が進行し、拡散パスが可視的なひずみやマイクロクラックへと進展する(Fig. 3.28(c))。

(iv) このマイクロクラックを介して Cu が表面上へと拡散することで、保護層表面に酸化物が表面に形成されるなど、破局的に Cu の酸化が進行し、Fig. 3.28(d)のような状態に至る。

このとき、Cr が 10nm と非常に薄い場合は、Cr の酸化・膨張による SnO₂ 層への影響も 少なく、さらに Cu の結晶粒成長や酸化・膨張による凹凸にも追随できているため、表面 がほかの試料と比べ平滑さを維持できていると考えられる。これに対して、Cr が 100nm の 場合は、Cr の酸化・膨張による SnO₂へのひずみが大きいために、Cr:10nm の時よりも早い 段階でひずみがマイクロクラックに進展したり、界面での接着性が低下し剥がれたりした ことで、加速度的な Cu の酸化が進行したと考えられる。また、Cr の厚みが増したことに よる膜応力を、Cu が抑制しきれずに剥がれが生じた可能性もある。

このように、Cu/Cr/SnO₂系薄膜配線における Cu の酸化は、Cu 自身の異常な結晶粒成長 が支配要因であることが判明した。これは金属の結晶粒成長の本質であり、単純な表面保 護のみでは Cu の酸化を止める事は出来ないが、Cu の結晶粒成長を抑制することができれ ば、高耐熱薄膜配線を実現できると考えられる。次に、Cu の結晶粒成長について理論的な 考察を加えた。

3.3.5 結晶粒成長の理論的検討

前節では、実験的に Cu/Cr/SnO₂系薄膜配線における Cu の酸化支配要因が Cu 自身の粒成 長にあることを見出したが、膜構成やプロセスの適正化を行う際に粒成長のモデル化が必 要となる。そこで、ここでは、結晶粒成長を拡散の観点から考察し、理論的な検討を行っ た。

原子を移動させるのに必要なエネルギーを理論的に詳細に計算することによって、実際 の拡散の場合に最もエネルギー的に有利、すなわち拡散の活性化エネルギーが低くて支配 的となる機構を決めることが出来るが、純金属の自己拡散においては空孔拡散が最も有力 であるとされている。

空孔が結晶中を移動する場合、空孔と隣接する原子と位置交換をすることによって空孔の移動が完了したと考えると、結晶格子が局部的に大きなひずみエネルギーを持った中間状態を必ず経ることになる。このときのエネルギーの山 *E*_mを乗り越えて空孔が移動するためには、かなり大きなエネルギーの揺動が必要とされる。その頻度、すなわち原子が1秒間にエネルギーの山を乗り越えようとする試みの回数は、近似的に原子振動数*v*に等しいと考えられる。また、熱揺動によってある原子のエネルギーが*E*_mの高さに上る状態が起こる割合は*exp*(-*E*_m/*kT*)で与えられるから、結局1秒間に原子が移動する頻度は*v exp*(-*E*_m/*kT*)となる。ここで、*k*はボルツマン定数、*T*は絶対温度である。1個の原子はその周囲に*Z*個の同格なジャンプをすることができれば、

$$f_m = Z v \exp(-E_m / kT)$$
(3.9)

となる。しかしながら、空孔による原子拡散においては、移動する原子の隣接点に常に空 孔が存在するわけではなく、存在の時間的割合は結晶中の空孔濃度に比例し、exp(-*Ev/kT*) で与えられる。ここで、*Ev*は空孔の形成エネルギーとよばれる。したがって、式(3.10)は、

$$f = Zv \exp(-E_m / kT) \exp(-E_v / kT)$$
(3.10)

となる。しかし、ここでの*f*は原子の単一のジャンプのみを扱っているため、多数のジャンプの結果として生じる原子の長範囲の移動について論理的に展開する必要がある。

1個の原子が座標原点から出発して、n回のジャンプをした後に到達する位置が、原点に 対してベクトル R_nで与えられるとすれば、

$$R_n = r1 + r2 + r3 + \dots = \sum_{i=1}^n r_i$$
(3.11)

ここで、 r_i はおのおのジャンプを表すベクトルである。ベクトル Rnの大きさ R_n を求めると、

$$R_n^2 = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2\sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} r_i^{\bullet} r_{i+j} = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2\sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} |r_i| \cdot |r_{i+j}| \cos\theta_{i,i+j}$$
(3.12)

 $\theta_{i,i+j}$ は2つのベクトル r_i と r_{i+j} のなす角であり、 r_i はベクトル r_i の大きさである。立方晶

では、各ジャンプのベクトルの大きさは等しいから、これをrとすると、

$$R_n^2 = nr^2 + 2r^2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} = nr^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} \right)$$
(3.13)

これは、1 個の原子が n 回 random-walk した後の R_n^2 を与える式であるが、多数の原子が それぞれ n 回の random-walk をしているから、 R_n^2 の平均値を求めると、

$$\overline{R_n^2} = nr^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \cos \theta_{i,i+j} \right)$$
(3.14)

各ジャンプの方向は互いに他に無関係であり、またある方向とそれに逆な方向のジャンプ とがまったく同じ確率で起こる場合には、cos *θ*_{*i*,*i*+*i*}の項が0となり、

$$\overline{R_n^2} = nr^2 \tag{3.15}$$

nはジャンプの総数であるが、このジャンプを起こせさせるのに要する時間をt、すなわち 拡散時間をt秒とし、原子間距離をdとすると、n=ftであるから、1次元ジャンプの場合に は、

$$\overline{R_n^2} = \overline{X^2} = ftd^2 = 2Dt$$
(3.16)

となる。

立方晶について、fの温度依存性は式で与えられるから、

$$D = Z \frac{d^2 v}{6} \exp\{-(E_m + E_v)/kT\}$$
(3.17)

となる。dを格子定数 a で書き直し、幾何学的考察を行えば式(3.17)、

$$D = a^{2} \beta v \exp[-(E_{m} + E_{v})/kT]$$
(3.18)

となり、βは面心立方格子でほとんど1に等しい。

活性化エンタルピーを H、活性化エントロピーを S とすれば、自由エネルギーEは、-E=-H+TSであるから、

$$D = a^2 \nu \beta \exp\left(\frac{S}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{H}{kT}\right)$$
(3.19)

となり、ここで、

$$D_0 = a^2 \nu \beta \exp(S/k)$$
(3.20)

 D_0 は振動数項、またはエンタルピー項とよばれる。多くの場合、実験的に拡散係数の温度 依存性は式によく一致することが確かめられており、いわゆるアレニウス(Arrhenius)の式、

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{3.21}$$

で表される。ただし、*R* は気体定数である。ここで、*Q* は拡散の活性化エネルギーとよば れているが、これは厳密には活性化エンタルピーであることは式(3.20)と比べれば明らかで ある。そして、式と式から、結晶粒径:*r*、初期粒径:*r*₀、定数:*K*、時間:*t* として、以下の結晶 粒成長の理論式が求められる⁶⁰⁻⁶²⁾。

$$\left(\frac{r}{2}\right)^2 - \left(\frac{r_0}{2}\right)^2 = Kt \cdot \exp(-Q/RT)$$
(3.22)

上式に実験的に求めた初期粒径と、各焼成温度別熱処理後の結晶粒径の値を代入し、ア レニウスプロットを行うことで、定数:*K* と活性化エネルギー: *Q* を求めた。初期粒径は保 護層が成膜されていない Glass/Cr₂O₃/Cr/Cu を SEM で観察して、粒径を測定した。結晶粒 径プロットしたのが Fig. 3.29 である。このアレニウスプロットから、*K* =9.58×10⁻¹³ m²/s と、 *Q*=38486.5J/mol を推定した。ここでは、Cu の表面の拡散が Cr によって抑えられているこ とから、Cu の粒界拡散が主となって粒成長が起こっていると考えられるが、この系の結晶 粒成長の見かけの活性化エネルギー*Q* が、一般的な Cu の粒界拡散の活性化エネル ギー*Q_{gb}*(=72470J/mol)^{63,64)}よりも小さいことがわかった。その理由として、初期状態におい て、バルク材などと異なり、Cu が数十 nm 程度の微細な結晶構造をとっていることが挙げ られる。Fig. 3.30 に単位面積当たりの結晶粒の比表面積の温度変化をグラフに示す。これ からも分かるとおり、初期の状態において、非常に多くの結晶粒界が存在しているため、 加熱過程において、薄膜(微細結晶粒)特有の粒界拡散による加速度的な粒成長が起こって



Fig. 3.29 The Arrhenius plot of the grain size after heat treatment.



いると予想される。このことから、粒界拡散が支配的となって結晶粒の水平方向への成長 が起こっていると考えられ、この活性化エネルギーをいかに大きくし、Cuの結晶粒成長を 抑制するかが課題である。そこで、次章ではCuの結晶粒成長を制御することで、Cuナノ 多層薄膜配線の高耐熱化の検討を行った。

3.4 積層構造による結晶粒成長の抑制

3.4.1 積層構造による耐熱効果、結晶粒成長抑制効果の検討

Cu結晶粒の異常成長を抑え、耐熱性を高めた配線構造の検討を行うと同時に、Cuの結晶 粒成長を抑制することが、Cu配線系の耐熱性にどのような影響を及ぼすかについて検討を 行った。結晶粒の成長を抑制する効果的な方法として、高耐熱性元素の添加が挙げられる⁶⁵⁾⁻⁶⁷⁾。 今回は、Fig. 3.31に示すような形で従来のCu層1µmを、100nm×10層、500nm×2層にそれぞ れ分割し、間にCr層:2nmを挿入した形の積層配線を作成した。保護層Cr/SnO2の厚みはそれ ぞれCr:50nm、SnO2:100nmとした。この構造によって、層状に挿入されたCrが加熱工程に おいて安定に存在するか、あるいは分解しても、Crのピンニング効果によりCu結晶粒の成 長の抑制が期待できると考えた。Fig. 3.32にこれらのサンプルの成膜直後と873Kで30min保 持したあとの垂直断面のSEM像を示す。この結果から、熱処理前にはCrが層状にはっきり 存在しているのが分かる。それが、熱処理後には若干薄くなっているものの、同様にCr と 見られる層が存在していることが確認できた。このことから層状に挿入したCrの一部はそ のまま残留し、積層構造を維持しているものと考えられる。

単層(=Cu層1µm)と積層の光学顕微鏡とSEMによる表面状態変化の比較と、二端子抵抗 測定器による抵抗値測定結果をFig. 3.33 に、熱処理前後の表面粗さの測定結果をFig. 3.34 に示す。単層配線の表面が酸化し、黒く変色しているように観察される。一方、積層配線 の表面は、分割数が増加するに従って、酸化による変色が抑えられ、表面上の酸化物生成 による表面粗度の劣化も防ぐことが出来た。これは明らかに挿入したCr層の影響であると







Fig. 3.32 Cross sectional images of samples by FE-SEM.



Fig. 3.33 Resistance and surface observation image by optical microscope and FE-SEM.

	As depo.	Single layer (1µm) annealed	2 multi-layer (500nm x 2)annealed	10 multi-layer (100nm x 10) annealed
3D image		ere		an a
Surface roughness (nm)	2.4	66.6	48.8	34.9

Fig. 3.34 Surface average roughness after heat treatment under each thin film circuit structure.

考えられるため、次に、積層させたCrによるCuの結晶粒成長抑制効果を確認すべく、単層 と積層の熱処理後の水平断面を出し、Cu結晶粒の比較を行なった。結果をFig. 3.35に示す。 これを見ると、数十nmオーダーの初期粒径が、単層の方では熱処理後に数µmオーダーにま で成長しているのに対して、100nm×10層の方では100~200nm程度に、500nm×2層では 500~800nm程度に粒成長を抑えられた。このことから、層状に挿入したCr層が、Cu結晶粒 の成長抑制因子としての役割を果たしたといえる。しかし、ここで、Cu結晶粒の垂直方向 への成長は挿入したCr層によって妨げられていると考えられるが、水平方向の成長抑制に 対する説明にはならない。水平方向に粒が成長すると、それだけ保護膜に対する応力も大 きくなることが予想されることから、水平方向への成長が抑制できた物理的メカニズムを 明らかにすることは非常に重要である。そこで、この水平方向の成長が抑制できた要因に ついて考察を加えることとした。

3.4.2 水平方向の結晶粒成長抑制要因の考察

まずひとつめの要因としては、層状に挿入したCr元素が拡散し、粒子がCu粒界をピン止 めしたことによる粒径制御が挙げられる。Fig. 3.36に、CuとCrの二元系状態図⁶⁸⁾を示す。こ れからわかる通り、CuとCrには固溶領域が存在しない。このことから、高温熱処理によっ てCrの一部はCuに固溶されることなく、Cu粒界に沿って拡散し、Cu粒界に点在していると 予測される。不純物元素はppmオーダーで結晶粒の成長に影響を及ぼし、純度99.99%銅(4N 銅)と99.9999%銅(6N銅)^{69,70)}の比較でさえも、1023Kで保持時間が3.0×10²s以上の時、6N銅の 結晶粒の大きさが4N銅の数倍~10数倍という報告がなされている⁷¹⁾。このことからも、 Cu:100nmの2%(20000ppm)、あるいはCu:500nmの0.4%(4000ppm)に相当するCr:2nmの一部が Cu層中に分散したとしても、粒界のピン止め効果が得られると考えられる。



Fig. 3.35 Comparison of Cu horizontal crystal grain by FE-SEM after FIB processing.

もうひとつの要因として、粒径が膜厚 に到達した際のエネルギー的な粒成長の 駆動力の低下が挙げられる。金属材料は 再結晶温度以上の加熱により、欠陥であ る粒界をなくす(エネルギーを下げる) ような形で拡散が進行し、粒が粗大化す る。それと同時に、粒はよりエネルギー的に 安定な状態である球形を目指す(Fig. 3.37(a))。 粒成長・粗大化が進行し、粒径がCu層の 膜厚に達すると、その後は、垂直方向の 成長はCr層によって抑えられるが、水平



Fig. 3.36 Cr-Cu constitution diagram⁶⁸⁾.

方向には障害がないため、粒界をなくすように成長が進行するはずである。しかし、粒径 が膜厚に達すると、この結晶粒の上・下部において新たにCr層との界面が形成され、水平 方向の成長に伴ってその面積が増加する(Fig. 3.37(b))。このCu結晶粒とCr層の界面は、Cu 結晶粒同士の界面よりもエネルギーが高いことが予想され、結晶粒成長による単位体積あ たりの自由エネルギー変化量が減少するために、粒成長が抑制されると考えた。以下に詳 細を述べる。

加工ひずみが比較的少ない多結晶試料では、加熱により既存の結晶粒界が移動して再結 晶課程が始まることを示すような実験結果が多く、Baileyはこの立場から再結晶発生機構 Buldgeモデルによって論じている。この時の自由エネルギーの変化 (G)Gは、

$$\Delta G = \gamma \delta A - E \delta V \tag{3.23}$$

で与えられる⁶²⁾。ここで、 **6**A は粒界の移動によって掃かれた体積 **6**V に対応する粒界面積の増加、**E**は掃かれた側の結晶粒の単位体積中の蓄積エネルギー、**y**は粒界エネルギーで

ある。

ここで、再結晶粒が初期状態において理想的な球形として、それが優先的かつ等方的に 成長し、粒径が膜厚に達するまでは完全な球形を維持した状態で、成長・粗大化が進行す ることを想定する(Fig. 3.37(a))と、式(3.23)は再結晶粒径rと、rなる再結晶流形成による自由 エネルギー変化⊿Gを用いて次の形で表される⁵⁹⁾。

$$\Delta G(r \le d) = 4\pi (r/2)^2 \gamma - (4/3)\pi (r/2)^3 \Delta G_V$$
(3.24)

ここで、dは膜厚、 △G, は単位体積あたりの再結晶化に伴う体積エネルギー変化、yは粒界 エネルギーである。

これが、粒径が膜厚以上になった時には結晶粒の形状が球状から球帯状へと変化し、あ らたに異なったエネルギーを持ったCu-Cr界面が形成される(Fig. 3.37(b))。粒径が膜厚に達 してからも、見かけ上は球形に、かつ等方的に粒の成長が進行すると仮定すると、(3.24) は次式のように変化すると考えられる。

$$\Delta G(r > d) = +2\pi (r/2)d\gamma + 2((r/2)^{2} + (d/2)^{2})\pi\gamma_{Cu-Cr} - ((r/2)^{2} - d^{2}/12)\pi d\Delta G_{V}$$
(3.25)

ycu-crはCu-Cr界面エネルギーを示す。

これらの式に時間tを関数とした再結晶粒径r(t)を代入することで、各試料での再結晶粒径 と自由エネルギーの関係を求めることができる。そこで、r(t)を導出するために必要な式 (3.22)における定数:Kと活性化エネルギー:Qには、3.4.5で求めた数値を代入した。また、そ れ以外の実測値、計算値とその他の係数の適当な値⁷²⁾を(3.24)、(3.25)式に代入し、膜厚d=100、 500、1000nmとした時の、それぞれの粒径と粒界エネルギー(粒径が膜厚に到達後は、





粒界のうちCu-Cr界面を除く部分のエネルギー)との関係をFig. 3.38に、Cu-Cr界面エネルギ との関係をFig. 3.39に、粒の表面エネルギー(粒界+Cu-Cr界面エネルギー)との関係を Fig. 3.40に、体積エネルギーとの関係をFig. 3.41に、全体の自由エネルギーとの関係を Fig. 3.42に示す。また、ここで比較として、粒径より膜厚が十分に厚く(d>>r)、熱処理が終 わるまで理想的な球形を維持したとしたときのエネルギー変化もグラフに加えた。Fig. 3.42 の結果から、粒径が膜厚に達した後は、粒がそれ以降も障害なく球状に成長するとした理 想の自由エネルギーの変化量に比べ、自由エネルギーの変化量が減少していることが分か る。この要因として、ひとつに、粒径が膜厚以上になった時、エネルギーの高いCu-Cr界面 が新たに形成され、それ以降、粒成長に伴い高エネルギーな界面積が増加するために、自 由エネルギーの変化量(粒成長の駆動力)が低下することが挙げられる。それを示すように、 Fig. 3.39より、粒径がそれぞれ膜厚に達するとCu-Cr界面エネルギーが生じ、Fig. 3.40の表 面エネルギーがその時点から上昇していることが分かる。これは膜厚が薄いほどその影響 は大きくなっていると言える。さらに、ここではCu-Cr界面エネルギー: ycu-crを粒界エネル ギー:yの2倍として計算しているが、実際には数倍の値をとると考えられるため、より自由 エネルギー変化量が減少し、粒成長の駆動力もより低下するものと考えられる。さらに、 Fig. 3.41の結果から、粒径が膜厚以上になった後、Cr層という障害がなく全方向に成長する ことができる理想球状の結晶粒に対して、水平方向にしか成長ができない球帯の結晶粒で は、粒径の変化に対する体積エネルギーの変化量が減少していることが分かる。これは、 つまり、粒成長することによる体積効果(合計の自由エネルギーに対して、体積変化に







Fig. 3.39 Grain size-Cu-Cr interface energy relationship diagram.



Fig. 3.40 Grain size-Surface boundary energy relationship diagram.

よって生じるエネルギー変化の影響)が低下していることを意味する。同様に表面効果も低下するが、それ以上に体積効果の低下の割合の方が大きいため、自由エネルギー変化量が減少し、粒成長の駆動力が減少したと推定される。以上のような理由から粒成長が抑制されたと考えられ、積層構造によって粒成長の抑制効果が期待できることが明らかとなった。また、熱処理後の平均粒径とCu層の膜厚の関係をFig. 3.43に示す。この値が、1本のきれいな直線で近似できることから、粒径の膜厚依存性を示すことが出来た。

以上のように、積層構造ではCuの結晶粒成長が垂直方向だけでなく水平方向においても 抑制され、保護膜への応力が軽減されたために、Cu/Cr/SnO₂系薄膜配線におけるCuの酸化



Fig. 3.41 Grain size-Volume energy relationship diagram.







Fig. 3.43 Film thickness-Grain size relationship diagram.

を防ぐことが出来たと考えられる。また、このこれらの結果から、高耐熱Cu系薄膜配線の 実現の可能性を見出せたとともに、Cu/Cr/SnO₂系配線の耐熱性を劣化させる要因が、Cu結 晶粒の成長であるというひとつの証拠を示すことが出来た。しかし、今回検討を行った積 層構造においては抵抗率の増大が懸念されるため⁷³⁻⁷⁵⁾、今後は、積層構造において、抵抗 とのトレードオフを考慮したCu・Cr層の膜厚、Cr層の数などのさらなる適正化を検討する と同時に、よりシンプルなプロセス・構成で低抵抗・高耐熱・高コストパフォーマンスを 満足するCu薄膜配線系の実現を目指す。

3.4.3 事前加熱による初期 Cu 結晶粒の成長・安定化

3.4.3.1 加熱成膜の検討

次に、あらかじめ Cu 結晶粒を十分に成長・粗大化させておくことで、熱処理時の結晶 粒成長による応力やひずみを軽減する手法について検討を行った。プロセスと膜構成の詳 細を以下に述べる。成膜には加熱成膜(真空加熱)が可能な RF マグネトロンスパッタリング 装置を用いた。この装置によって、基板を加熱したまま (Max 573K)Cu を成膜し、成膜後 基板を加熱した状態で 30min 保持した。その後、室温に自然冷却してから保護層を形成し た。Cuの再結晶温度である 473K と、設定できる最高温度である 573K でそれぞれ加熱成 膜を行い、30min保持した後、保護層を形成せずに表面形状をSEMによって観察した。結 果を Fig. 3.44 に示す。室温成膜と比較して、加熱成膜のときはそれぞれ結晶粒が成長して おり、室温成膜で 20nm 程度の Cu 結晶粒が、473K では 100nm 程度に、573K では 500nm 以上に成長しているものも見られた。しかし、573K で加熱成膜したものは結晶粒の成長が 顕著である一方で、表面の激しい凹凸化も起こっており、保護層でカバーすることが困難 であると判断したため、加熱温度は473K として加熱成膜から保護層の形成までを行ない、 室温成膜との比較を行なった。ここで、473K での表面の平均粗さを AFM で計測したとこ ろ、10~20nm 程度であったため、保護層 Cr の膜厚を 25nm とした。また、ここでの保護層 は Cr 層のみとしている。室温成膜と加熱成膜(473K)の 773K×30min の熱処理に対する耐熱 効果の比較結果を Fig. 3.45 に示す。その結果、室温成膜の方は Cr:25nm で耐酸化性が得ら れているにも関わらず、加熱成膜(473K)を行ったサンプルは773Kの熱処理に対して酸化し てしまい、表面が変色していた。この理由としては、Cr:25nm では加熱成膜によって生じ た表面の凹凸を完全にカバーすることができず、カバーが不十分な部分から Cu の酸化

61



Fig. 3.44 Surface observation on a heating film forming sample by FE-SEM.



Fig. 3.45 Comparison of heating deposition film with R.T. deposition film.

が生じて、膜質・耐熱性が低下し、連鎖的に Cu が酸化したと考えられる。そこで、次は Cu 層の上に Cr 層を形成してから真空加熱を行なうことで、結晶粒を成長させながらも表 面の凹凸化の抑制を目指した。また、Cu の再結晶温度付近の 473K では、粒成長が不十分 であると考えたために、加熱温度はスパッタ装置の最高加熱温度の 573K とした。

3.4.3.2 真空加熱の検討

真空加熱のプロセスと膜構成を以下に示す。Cu 層を成膜後、Cr:50nm を成膜し、真空中 で 573K まで加熱し、30min 保持した。このとき Cr 層は Cu の表面拡散による結晶粒成長 と、表面の凹凸化を防ぐ働きをする⁷⁶⁾。この時、Cu 結晶粒成長によって、Cr 保護層に多数の欠陥やクラックが生じていることが予想されたため、室温まで自然冷却した後、それ らを埋めるように上からさらに Cr:50nm を成膜した。つまり保護層として合計 100nm の Cr 層を形成したことになる。比較対象として、同様のスパッタリング装置を用いて、室温

で Cu 層を成膜した後、保護層 Cr:100nm を形成したものと、これまでの検討と同様に Cr:50nm/SnO₂:100nm を形成したものの 2 つのサンプルを作成し、それらの耐熱性を評価し た。真空加熱したサンプルの熱処理前後の SEM による表面像と垂直断面像を Fig. 3.46 に、 Fig. 3.47(a)に AFM による表面の平均粗さと、Fig. 3.47(b) に最大高低差の解析結果を示す。 Fig. 3.46 より、As depo の状態で、真空加熱により結晶が数 100nm~1µm 程度にまで成長し ていることが分かる。また、断面像において Cu 結晶粒成長による保護膜層の凹凸も観察 され、さらに Fig. 3.46 と Fig. 3.47 の結果から、室温成膜での平均粗さ r_a =0.7~2.4nm、最大 高低差 r_y =4.7~8.1nm に対して真空加熱(573K)では r_a =1.6~4.1nm、 r_y =12.6~60.1nm と、粒成長 によるひずみの大きさを物語っていると共に、その凹凸を計 100nm の Cr でカバーできて いると考えられる。熱処理後の AFM の結果によると、真空加熱したサンプルでは r_a =7.7~24.8nm、 r_y =49.8~182.9nm であるのに対して、室温成膜のサンプルでは r_a =146.0~379.8nm、 r_y =841.3~2014.3nm と非常に大きな値が計測された。これは室温成膜の サンプルでは、Cr 保護層の破壊と、それに伴う Cu の結晶粒成長や破局的な酸化が起こっ ているためと考えられるが、真空加熱の方でも、最大高低差は 182.9nm と、Cr 層の膜厚



Fig. 3.46 Surface and section observation of vacuum heating sample.

100nm を超えている。にもかかわらず、酸化しなかった要因としては、Cr 層に欠陥が生じ て、そこから酸素が入り込んで Cu の酸素・膨張は起こっているが、あらかじめ粒が肥大 化していたことにより、保護層の欠陥が生じるのを遅らせることが出来たために、破局的 な酸化にはいたらず耐えることができたことが挙げられる。また、Fig. 3.48 に示すように、 その他の試料との熱処理前後の表面状態の比較を行なっても、真空加熱をせずに保護膜 Cr:100nm を成膜したサンプルと比べ、大きくその耐熱性が向上していた。さらに、Cr:50nm



(a) Surface average roughness.

(b) Maximum vertical interval.

Fig. 3.47 Surface analysis by AFM.

	Vacuum heating Cr:100nm	RT Cr:100nm	RT Cr:50nm/SnO ₂ :100nm
As depo.	<u>20µт</u>	C.F.	TIT
873K × 30min	J. T. T.		

Fig. 3.48 Vacuum heating effect to heating-resting property.

の上に安定な SnO₂:100nm を加えたサンプルよりも高い耐熱性を示した。この理由として 以下の 2 つの要因が挙げられる。ひとつは、真空加熱によってあらかじめ粒を成長させ、 熱処理時の粒成長によるひずみの影響を緩和できたこと。あるいは、真空加熱の処理によっ て Cu 層、あるいは Cr 層中の Ar ガスが脱離し、膜質が向上したことが挙げられる。スパ ッタリングでは、その原理・特性上チャンバ内の Ar 濃度が高く、成膜の際にターゲット原 子だけでなく、プラズマ中の高エネルギーな Ar イオンまで基板に付着してしまう⁷⁷⁾。そ れが真空加熱することで脱ガスされ、膜質が向上したことも耐熱性に影響を与えたと考え られる。

これまでの検討から、Cu 結晶粒の成長が Cu 系薄膜配線の耐熱性劣化を引き起こす最も 重要なファクターであることが明らかになり、Cu 結晶粒成長を制御することにより、シン プルな構成で高耐熱 Cu 系多層薄膜配線を実現できる可能性を見出した。今後は、Cr 膜厚 や真空加熱温度・時間の適正化を行い、より高い耐熱性の実現と、実製品への適用化の検 討を行う予定である。
第4章 AI系多層薄膜の高耐熱化

Al 系多層薄膜では、前章同様に PDP における 873K の熱処理プロセスに対する耐熱性の 実現と、耐熱性劣化メカニズムの解明を目的として検討を行った。熱安定性に関する Cu 系との主な違いとしては、Al は自身で安定かつ接着性の高い不動態皮膜(Al₂O₃)を形成する ことと、低融点であることが挙げられる。熱安定性の高い保護膜を自ら形成することから、 Al 単体での高耐熱薄膜を実現できる可能性を持つ反面、熱処理温度が Al の融点(933K)付近 で行われるため、非常に激しい状態変化が起こることが予想される。また、スパッタ成膜 時などの加熱工程において表面にヒロックが発生し、表面平滑性が損なわれることも問題 視される^{17,78)}。しかし、融点近傍での Al 系薄膜の耐熱性に関する知見は少なく、今回検討 する高温領域での挙動は明らかとなっていない。そこで、本章では Al 系多層薄膜の高温領 域での物理挙動の把握と、高耐熱化の実現を目的に検討を行った。

4.1 実験方法

4.1.1 成膜方法

多層薄膜の形成には実際の量産プロセスを考慮してマグネトロンスパッタ装置を用いた。 この種の装置は半導体 IC の製造に広く用いられている^{79,80)}。その理由としては、従来のス パッタ装置に見られた、薄膜形成速度が遅いという欠点がなく、また、最近の半導体 IC の 構成に不可欠な各種合金薄膜の再現性が高い点が挙げられる⁸¹⁾。添加物の検討を行う際に は、Fig. 4.1 に示すようにエロージョン部に金属チップを設置し、合金膜を生成した。

4.1.2 熱処理

熱処理には Cu 同様、高温定 温乾燥器を使用した。処理工 程も同様で、熱処理温度は Pb フリー誘電体の軟化点である 873K と、マージンを考慮して 903K とした。



Fig. 4.1 The method of added Al sputtering.

4.1.3 観察・分析・測定

熱処理前後の状態観察には光学顕微鏡、FE-SEM を使用した。断面観察は FIB による加工後、FE-SEM を使用した。成分分析には EMAX を使用した。抵抗測定には 4 探針法による菱化学社製ハイレスター(MCP-HT260)を用いた。

表面の形状・凹凸は KEYENCE 製 AFM(Atomic Force Microscope:原子間力顕微) VN-8000 によって測定・解析を行なった。AFM は、Fig. 4.2 に示すようにプローブ顕微鏡の一種で ある。光学顕微鏡や電子顕微鏡と異なり、結像光学に基づく顕微鏡ではなく細い針(探針) の先端で試料表面をなぞり、試料と探針の原子間に働く力を表面の凹凸を記録する機器で ある。探針は一端を固定された薄い板バネの自由端につけられているので、このバネの作 用で探針を試料表面に軽く押しつけておき、試料を載せた台を前後、左右に二次元走査す る。すると探針は試料の表面凹凸にしたがって上下運動をすることになる。この上下方向 の動きを、光てこ方式と呼ばれる変異検出方法で拡大して、探針の動きをコンピュータに 蓄積し等高線マップとして可視化する。光てこ方式は探針の上下動を拡大するために上下 2 分割の光ダイオード検知器を使う。照射光強度に比例した電流が流れるダイオードを上 下に 2 個並べたもので、両者に入る光の強度差からカンチレバーの平衡位置からの上下 方向へのずれを測定している。光てこ方式とは Fig. 4.2 において板バネの背側に細い レーザー光を当てると、その反射方向が板バネの傾きを拡大して検知器に伝える方式であ

り、力学的なてこ
 の原理と同様な働
 きによるところか
 らこのように呼ば
 れている。AFMの
 解像度は結像光学
 系とは異なり、電
 磁波の波長には依
 存せず、むしろ探
 針先端の有効曲率
 半径、カンチレ
 バーのバネ定数、





そして試料の力学的性質に依存する。光学顕微鏡が、試料上に収束された光スポットと試料の素材の光学的相互作用に基づいて透過反射あるいは励起された光を観察することにより試料の画像を得ているのに対して、原子間力顕微鏡は、半径 10nm レベルで先鋭化された探針を用いて試料との相互作用を検出している。光学検出に用いる光スポットの径と原子間力顕微鏡の探針先端の幅とを比較すれば、光学顕微鏡に比べてはるかに細かな相互作用の検出が可能になっていることが分かる。

今回用いた AFM の映像化の方法には接触法が用いられている。以下に接触法を示す。 探針と試料の間に働く相互作用に基づくポテンシャルエネルギーU の概略を Fig. 4.3 に示 す。横軸は両者の間の距離 r であり、縦軸が U である。距離に対して大きさを無視できる ような場合、ポテンシャルエネルギーは、いわゆる Lennard Johns 型のポテンシャルとなる が、AFM の場合、試料は二次元的な拡がりを持ち、探針は尖ってはいるが 1 つの原子に比 べればかなり大きいので、距離依存性は正確には表せないのでおよその形となっている。 距離が大きい領域でのポテンシャルは距離に対して正の勾配をもつので、F=-dU/dr と表される 力 F は負、すなわち引力である。r の減少に伴い、引力は大きくなり、ある最大値を経て U が極小値となる点で力は 0 となる。これ以上両者が近づくと力は斥力となり、試料と探針 は反発する。以上のど

この領域で探針-試料 間の相互作用を検知す るかで、AFMの動作方 法が異なる。Fig. 3.5の 通り原子間距離の遠い 部分ではファンデル ワールスの引力、近い 部分では電子雲の反発 による斥力となってい る。相互作用する2原 子を大きさのない点と して、両者の間の距離 をrとすると、エネル





ギーEはエネルギーの最小値 ϵ とその時の rの値 σ を使って式(4.1)のように表される。

$$E = -4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right\}$$
(4.1)

接触法では試料-探針間の相互作用が斥力となる r < r₀領域まで探針が試料に近づいている。この領域で両者の間の斥力がある一定値となるようにフィードバック回路を働かせる。 この領域では試料と探針が常に接触した状態となり、二次元走査が行われるので、精密に 試料表面の探査を行うことが出来る。

4.2 AI 単膜での耐熱性評価

PDP の配線パターンに求められる要求抵抗値は 0.01Ω/□以下とされており、Cu の場合、 3µm 程度で満足される。しかし、Cu と比較して抵抗値の高い Al の場合、膜厚が 5µm 程度 必要になるため、以下検討する Al 膜厚は 5µm に設定した。

実際の PDP 同様、高歪点ガラス基板上に量産性に優れた DC マグネトロンスパッタを用 いて Al 膜を形成し、Cu と同じ手順で Al 単体での耐熱性を評価した。熱処理前後の表面・ 裏面状態の光学顕微鏡像とシート抵抗値を Fig. 4.4 に、SEM 像と表面粗さ測定結果を Fig. 4.5 に示す。ここでは、Al の融点直下での挙動も観察する目的で、熱処理温度の上限を 903K に設定した。Fig. 3.4 より、873K の高温熱処理に対して Cu/Cr は酸化したが、Al の場 合、Fig. 4.4 の結果から単体でも一部にしか酸化が見られず、低抵抗も維持された。このこ とから、融点近傍の高温熱処理に対しても、Al₂O₃被膜が一定の熱安定性を発揮できている ことが明らかとなった。しかし、裏面から観察するとガラス基板が変色しており、なんら かの反応が起こっていると考えられる。また、より詳細な検討結果である Fig. 4.5 からは、 表面形状・膜質が劣化していることがわかる。これは Al₂O3 被膜のみでは薄膜としての安 定性、表面の安定性を維持できていないことを示している。ここで、表面平均粗さが熱処 理後に 10 倍程度に劣化したこと、また、Cu 系において、Cu が激しい結晶粒成長を起こし ていたことを鑑みると、融点付近の高温熱処理によって AI も Cu 以上の激しい結晶粒成長 を起こしていることが予想されたため、FIB 加工後、AI 膜の断面観察を行った。断面 SEM 像を Fig. 4.6 に示す。この結果、AI 結晶粒が基板垂直方向に長く成長していることがわか り、表面凹凸もそれぞれの結晶粒に対応しているように見られる。また、成膜直後には観 察されなかった、Al 層からガラス基板への入り込みがみられる。先ほどの変色もこれが原

and the second	As depo.	873K	903K
Surface/F ront light	<u>100µ</u> т		
Back/Fro nt light			
Surface/ Back light			
Sheet resistance (Ω/\Box)	1.90×10 ⁻³	1.67×10 ⁻³	4.86×10 ⁻³

Fig. 4.4 Surface and back side observation image by optical microscope and resistance.



Fig. 4.5 Surface SEM images and roughness measurement by AFM.



Fig. 4.6 Cross-sectional observation by SEM after FIB fabrication.

因であると考えられる。PDP においては、基板側から映像を見ることになるため、基板が 着色することは致命的であり、熱安定性の観点からも好ましくない。そこで、次にこの入 り込みについて詳細な検討を行った。断面において、入り込み部分と、リファレンスとして ガラス基板のみの部分の成分分析を行った結果を、Fig. 4.7 に示す。これから、ガラス基板 に入り込んでいる物質が Al であることが分かった。しかし、本来、Al はそのままではガ ラスに溶け出すことはなく、Al イオンのかたちで入り込んでいると考えられ、イオン化し た要因として Al の酸化が挙げられる。そこで、次に、500nm と十分に厚い安定酸化物保護 膜(SnO₂)で Al 膜を覆い、同様の検討を行い、入り込みと酸化の関係を調べた。

4.3 表面保護膜による酸化抑制効果と基板変色メカニズムの推定

熱処理前後の Al 単層と Al/ SnO₂の巨視的な裏面の観察像を Fig. 4.8 に、断面 SEM 像を Fig. 4.9 に示す。この結果から、SnO₂で表面をカバーしたサンプルの裏面では、As depo.と 変わらない鏡面を維持できていることがわかる。さらに、Fig. 4.9 の丸で囲んだ部分におい て、Al のガラス基板への入り込みがみられず、酸素を遮断することで、変色を抑えること ができたことから、酸化と入り込みの因果関係が示された。以上の結果から、Al のガラス 基板への浸食メカニズムを以下のように推定した。模式図を Fig. 4.10 に示す。

Cu系同様、熱処理によって結晶粒が大きく成長し、Fig. 4.10の丸で囲んだ箇所のように、 表面凹凸が激しくなったところでは表面を覆っていた酸化被膜に欠陥が発生し、そこから 大気中の酸素が侵入することで、縦方向に大きく成長した結晶粒界が優先的に酸化される。



Fig. 4.7 Componential analysis of diffuse object and glass substrate.

Al+SnO₂のサンプルにおいても、結晶粒が同様に大きく粗大化していると予想できるが、 Fig. 4.9 で結晶粒界が明確に観察されなかったのは、結晶粒界の酸化が起こっていないため コントラスト比が低かったためと考えられ、逆に、Alのみのサンプルでは結晶粒界の酸化 が起こっていることを示している。この酸化した結晶粒界が酸素の拡散パスの役割も果た し、優先的に粒界を酸化させながら、酸素がガラス基板まで到達した結果、最終的に結晶 粒界直下でイオン化した Alがガラス基板に浸食したものと考えた。また、Al 上層部では、 酸素の流入によりすぐに粒界が酸化してしまったため、基板水平方向には結晶粒成長が進 行していないのに対して、Al 下層部では酸化の影響を受けていない間に水平方向にも粒成 長が進行していることもわかる。つまりここでは、ガラス基板への Al 浸食の支配要因が、 Al 自身の結晶粒成長とそれに伴う粒界酸化にあると考えた。

4.4 二次元素による結晶粒成長抑制効果と耐熱効果

表面保護層同様に耐熱性を向上させるとともに、結晶粒成長やヒロックの発生を抑制す



Fig. 4.8 Macro and optical microscope observation of back side.

	Al:5µm/SnO ₂ :500nm		
As depo.	873K annealed.	873K annealed.	
Al		SnO ₂	
βμπgrass	3.00um 1.0kV 9.0mm x15.0k SE(U) 2009/12/02 3.00um	1.0kV 8.4mm +15.0k SE(U) 2010/02/24 3.00um	

Fig. 4.9 Cross-sectional comparison with Al and Al/SnO₂.

る有効な手段として二次元素の添加が挙げられる。AI は特にヒロック耐性が低いことから、 添加元素を加えた高耐熱 AI 系合金の研究が広く行われている。数ある AI 系合金の中から、 知見を参考に、いくつかの AI 系合金をピックアップし、それらのシート抵抗測定結果の比 較を Table 4.1 に示す。この結果、AI-Nd と AI-Zr-Nb は、熱処理後においても Pure AI と変 わらないレベルの低抵抗を得られることがわかる。また、AI-Nd⁷⁸²⁰は、弾性変形の上限温度 に達するまでに、Nd が金属間化合物(AI₄Nd)として析出することにより、急激な応力緩 和を起こし、その結果として、加熱過程で降伏が生じないためヒロックが低減されると考 えられている。一方 AI-Zr-Nb は、まず、焼成によって AI 結晶核が生成し、結晶粒が成長 し、結晶粒界(結晶粒の境界)が形成されるが、この際に、Zr が結晶粒界に押し出されて



Fig. 4.10 The pattern diagram of Al oxidation and diffusion.

析出すると考えられる。これは、Zrが、低密度の軽い元素であり、比較的低温で原子移動が 起こりやすい元素であるためと推定できる。そして、結晶粒界に析出した Zr は、Al の原子移 動を阻止し、ストレスマイグレーションやサーマルマイグレーションに起因するヒロックの 発生を抑制すると期待される。このとき、Nb が、Al と金属間化合物を形成して移動でき なくなることで、周囲の Al は移動が抑制されて、Al の結晶核が生成し、これにより、Zr の 結晶粒界への析出が促進されて、Zr によるヒロック抑制効果が向上するものと考えられる⁸³。 以上のような特性を持つ Al-Nd、Al-Zr-Nb においては、粒界に析出する元素あるいは化合 物によって、結晶粒の成長が抑制されると共に、粒界を拡散する酸素をトラップする効果 も期待でき、保護層なしでの Al 膜の高耐熱化が期待できる。以上の検討より、低抵抗・ヒ ロック抑制の観点からここでは Al-Nd、Al-Zr-Nb に着目した。

これらの Al 合金の結晶粒成長抑制効果と、耐熱性評価を行った。熱処理後の断面観察結 果を Fig. 4.11 に示す。Al-Nd では、Al 単体と比較して、結晶粒の成長が抑制されており、 酸素の拡散経路が複雑化していることがはっきりとわかる。また、結晶粒界が際立っていな

	constitution of thin film	film thickness (nm)	sheet resistance (as depo) (Ω/m)	sheet resistance (after firing) (Ω/m)
Al single-membrane	Al	500	0.082	0.086
	Al-2%Nd	500	0.258	0.073
	Al-W-Si	500	0.399	0.100
	Al-Zr-Nb	500	0.770	0.118
	Al-Zr-W-Mo	500	0.983	0.140
	Al-Cr-Si	500	0.734	0.163
	Al-Zr-Ge	500	0.567	0.163
	Al-Cr-Ge	500	0.983	0.299
Al alloy	Al-Fe-Si	500	1.908	0.340
	Al-Mo-si	500	1.115	0.621
	Al-Ti-Si	500	2.470	0.934
	Al-Ge-Ni	500	0.943	1.332
	Al-Cu-Si	500	0.431	1.496
	Al-Ge-Ni	500	0.693	1.536
	Al-Mn-Si	500	6.993	9.789
	Al-Ti-Ge	500	1.709	21.980

Table 4.1 Sheet resistance of aluminum and aluminum alloy.





いこと、上層の結晶粒も水平方向に成長していることからも、SEM レベルの観察では酸化 が起こっていないことが推測される。Al-Zr-Nb においては、明確な結晶粒は観察されなか ったが、知見通り、Nb 金属間化合物あるいは Zr が析出し、経路が複雑化していると思わ れる。また、その結果、双方でガラス基板への Al の入り込みも見られず、酸素の拡散経路 を複雑化させると共に、粒界において酸素をトラップすることでも耐熱性を向上させることが できた。これらの結果から、熱処理によるガラスの着色が Al の結晶粒成長に関係すること を示した。

4.5 耐誘電体性を考慮した適正材料・構成・膜厚の検討

表面保護膜もしくは二次元素の添加により、Alの結晶粒成長、酸化を抑え、ガラス基板 へのAlの入り込みを防ぐことのできる高耐熱Al系多層薄膜は実現できた。ついで、本検 討の対象アプリとなる PDP を想定した、これらの高耐熱手法による耐誘電体性の検討を行 う。

まず、AI 単膜のみ、そして Cu 系では誘電体に溶解した SiO2 保護層:100nm を構成に加 えた多層膜による誘電体焼成実験を行った。それぞれの結果を Fig. 4.12、Fig. 4.13 に示す。 どちらも断線は見られないものの、激しい誘電体の着色が見られた。誘電体は金属酸化物 を溶解する性質をもつが、誘電体が塗布された部分では酸素が遮断され Al の酸化が抑制さ れると予想される。しかし、実際には、誘電体が完全に焼結するまでの間に大気中から多 くの酸素が供給されるため、それによって酸化した Al が溶け出したものと考えられる。ま た、Al/SiO2では、SiO2保護膜の着色も見られた。これは、ガラス基板の主成分が SiO2で あることから、ガラス基板への溶け出しと同様の現象が起こっていると考えられる。つまり、 ここでは、SiO₂に覆われているにも関わらず Al が酸化・イオン化し、保護層 SiO₂に溶け 出したことになる。そのメカニズムとしては、酸化物生成自由エネルギーの関係から、Al は保護層界面のSiO2から酸素を奪い、酸化・イオン化したことで、SiO2中に AI が溶け出した ことが考えられる。その後は同様に Al が酸化し、イオン化して溶け出したと考えられる。 以上の結果から、単体はもちろん、Cu 同様、SiO2保護膜を用いても誘電体への溶解を防ぐ ことができなかった。次に、Al 合金と SnO₂保護層による耐誘電体効果を検討した。Al 合 金のみでは、耐誘電体効果が期待できないと予想されたため、Al、Al-Nd、Al-Zr-Nbのそれ ぞれに SnO2 保護層を加えた多層膜での評価を行った。この時、SnO2 膜厚を決定するにあたっ て、各 Al 系材料の表面粗さを計測した。結果を Fig. 4.14 に示す。もっとも平滑



Fig. 4.12 Dielectric firing on aluminum film.





な表面の Al-Zr-Nb においては 10~20nm 程度の SnO₂ で凹凸を覆いきれる可能性があるが、 Al、Al-Nd にいたっては 50nm 以上、最大粗さを考慮すると 100nm 近い膜厚が必要と考え、 SnO₂ 膜厚をそれぞれ 10、20、50、100nm として、耐誘電体性を含めた香熱性の評価を行った。表面・ 裏面の光学顕微鏡観察像の比較を Fig. 4.15 に示す。SnO₂:10nm のとき、すべてのサンプル で誘電体が黒く着色していることがわかる。10nm とはいえ、高耐誘電体性を有する SnO₂ を加えても溶解が起こることから、Al 合金のみでの耐誘電体効果は低いといえる。それ以 上の膜厚になると、SnO₂保護膜の効果で明確な誘電体の着色が見られず、表面からの評価 が困難であった。そこで、裏面に注目して評価を行う。裏面における誘電体塗布部と大気 露出部の色合いを比較すると、微小ながら差が生じているサンプルが多い。この理由として は、大気露出部で Al 系膜がガラス基板に溶解したことによる着色が挙げられる。Al の

	Al(5µm)	Al-2at%Nd(5µm)	Al-Zr-Nb(5µm)
AFM	1μμ 50μm	11μm 50μm	
Roughness(nm)	58.0	57.5	9.1

Fig. 4.14 Surface roughness of aluminum alloy.

		Al-Zr-N (Ra=9.	b:5µm 1nm)	Al-2at% (Ra=5	5Nd:5µm 7.5nm)	Al:: (Ra=5	5µm 8.0nm)
		Dielectric	Interface	Dielectric Interface		Dielectric Interface	
		surface	back	surface	back	surface	back
	10nm	100µm Dielectric					
SnO ₂	20nm		Dielectric				
	50nm						
	100nm						

Fig. 4.15 Surface and back side observation image by optical microscope.

溶解・着色は、AI が酸化・イオン化していることを示しており、表面凹凸や熱処理時の状態変化を SnO₂ 保護膜でカバーしきれず、耐熱性を維持できていないことを示している。この観点からすると、AI-Zr-Nb/SnO₂:50、100nm では、AI の酸化・溶解が抑制されていると推測される。これらを確認するために、SnO₂:50nm における各サンプルの断面観察と成分分析を行った。誘電体焼成部の SEM 断面観察像を Fig. 4.16 に示す。この結果では、AI-Nd および AI の表面凹凸が、大きいところでは数 100nm 近い落差があり、50nm の SnO₂ では完全にカバーすることができず、クラックが生じている箇所も見られる。対して、AI-Zr-Nb では、熱処理後も平面が比較的平坦で、50nm の SnO₂ が安定に存在しているように見える。しかし、どのサンプルにおいても SEM の観察ではガラス基板への AI の入り込みは見られなかった。そこで、AI-Nd と AI-Zr-Nb の AI/誘電体界面と基板/AI 界面で成分分析を行い、定性的な評価を行った。AI-Nd の結果を Fig. 4.17 に、AI-Zr-Nb の結果を Fig. 4.18 に示す。これらの結果から、平坦な膜状態を維持している AI-Zr-Nb だけでなく、保護層にひび割れが生じているようにも見えるほど凹凸の激しい AI-Nd ですら、誘電体側への AI の溶解は確認されなった。この結果は、SnO₂がいかに優れた耐誘電体性を有しているかを示してい



Fig. 4.16 Cross-sectional observation of fired section by SEM.



Fig. 4.17 Componential analysis of Al-Nd.



Fig. 4.18 Componential analysis of Al-Zr-Nb.

る。一方で、ガラス基板側の分析結果では、Al-Nd において、Al の基板への溶解が確認された。これは、凹凸が激しすぎて SnO₂で元々覆いきれていなかった箇所、あるいは熱処理時のひずみに耐えきれずクラックが生じた箇所から酸素が侵入し、基板直上まで拡散、Al が酸化、ガラスに溶解したことを示している。それに対して Al-Zr-Nb では、ガラス基板側の成分分析の結果、Al のピークは観測されなかった。このことから、Al-Zr-Nb/SnO₂:50nmの構成においては、Al の酸化・ガラスへの溶解が抑えられ、結果的にガラス基板の着色を防ぐことが出来たといえる。

以上の結果をまとめると、AI 系多層薄膜の耐熱劣化は AI の結晶粒成長とそれにともな う酸素の粒界拡散に起因しており、表面を安定酸化物で覆い、酸素そのものを遮断する手 法も有効であるが、結晶粒成長を抑制し、酸素の拡散パスを複雑化させ、粒界で酸素をト ラップするような二次元素の添加も、高耐熱化のための非常に有効な手段である。さらに、 二次元素の添加は、成膜時の熱影響による初期表面粗さの抑制にも効果があり、表面保護膜 厚の削減にも寄与することから、二次元素の添加と表面保護層の併用により、より高い熱安 定性を実現することが可能といえる。具体的な適正構成としては Al-Zr-Nb/SnO₂を見出した。

第5章 Ag系多層薄膜の高耐熱化

光ディスクや光ファイバ・LED に代表される光・電子デバイスは情報の記録・伝達媒体として広 く用いられ、近年、大容量化・高速化が進行している。特に、データの再生には、ディスクに照射 された光の反射率変化を信号化することで行われるため、高反射特性を有し、経時劣化の少な い反射膜材料が要求される。

これまで、CD、DVD などの光ディスク用反射膜として、高反射率・高熱伝導率の観点から Ag 系、Au 系薄膜が一般的に使用されてきた。これらの一般的な金属薄膜の反射率の比較を理論 的に行った。その時、式(5.1)、(5.2)及び、光学定数¹⁰⁾としてそれぞれの波長における屈折率 n, 消衰係数 xを用い、本研究で対象とする可視光の波長域(400~800nm)での、真空側から反射膜 に垂直入射した際の反射率の計算を行った。

$$*n = n - j\kappa \tag{5.1}$$

$$R = \left| \frac{n_{Vac} - *n}{n_{Vac} + *n} \right|^2 \tag{5.2}$$

*n: 複素屈折率、n: 屈折率、K: 消衰係数、nyac: 真空の屈折率

計算結果をFig. 5.1 に示す。Agは希少金属であり、PDPなどの一部電子デバイスにおいては、 その使用の抑制、代替材料の開発が進められているが、その反射特性は各金属材料中でも秀逸 で、平均で 95%以上の反射率を達成しているだけでなく、Blu-ray Disc のような短波長領域レー ザに対する高反射率特性を有していることから、次世代光デバイス用反射膜の材料として最も優 位であるといえる。しかし、純 Agは結晶粒成長や凝集などの熱安定性や硫化・水酸化といった電

気化学的安定性に欠けるため、単独で用いられることは少ない。Fig. 5.2 に Ag 単膜(glass 基板/Ag:100nm)での熱処理後の表面 SEM 像を示す。この結果から、熱処理温度が523K の時点で、膜質は低下しており、723K 以上では激しい凝集が起こっていることが分かる。この時の反射率と結晶粒径の熱処理温度依存性を示したものが Fig. 5.3 である。熱処理温度 とともに結晶粒径が増加し、673K では反射率



Fig. 5.1 Relation between wavelength and calculated reflectance.



Fig. 5.2 Aggregation of Ag on a glass.

が10%程度まで低下していることがわかる。光 デバイスに多く利用されているスラブ光導波 路形成時においては約673Kの高温で、PDP の前面板封着工程においては約723Kで 1800sec程度加熱・保持されることから、これに 耐えうる非常に熱安定性の高いAg反射膜を 形成する必要がある。

これに対して、表面を多層の酸化膜でコー ティングしたもの⁸⁴⁾や、耐食性・耐凝集性を向 上させた Ag 合金膜が開発されている⁸⁵⁻⁸⁸⁾。し かし反射層が Ag 合金であるために成膜方法 が制限され、また添加元素による反射率の低 下の問題が起きている。そこで本章では、



Fig. 5.3 Reflectance and grain size in Glass/Ag film.

Pure な Ag 層を用いたシンプルな高耐熱・高反射率 Ag 系多層薄膜の検討を行った。

5.1 実験方法

5.1.1 成膜方法

薄膜の形成にはナノオーダーでの膜厚制御が可能で、平滑な表面の膜を得ることのできる 3.1.1 で述べた EB プラズマ蒸着装置(ULVAC 製 EBX-2000)を用いた。各材料の成膜条件を Table 5.1 に示す。成膜前に約5分間 Ar プラズマでアッシングを行い、基板表面を洗浄している。

5.1.2 供試材料

Ag は単体では熱的安定性に欠けるため、表面保護層が必要となる。表面保護層には、耐熱性とともに、反射多層膜であることから高い透過性が求められる。そこで、無色透明で安定な酸化

Sputtering target	Ag	SiO ₂	SnO ₂	
Composition	4N	4N	4N	
Thickness (nm)	100	5, 10, 50	5, 10, 50	
Gas flow rate (sccm)	Ar:10.0 Ar:5.0 / O ₂ :10.0			
Vacuum level (Pa)	~ 5.0×10 ⁻⁴			
Film forming speed (nm/s)	1.0 ~ 1.2	0.3	0.15	
RF power (V)	500			
Substrate heating	bstrate heating no heating			

Table 5.1 Condition of EB plasma deposition.

物である SiO₂ と、透明導電曲の次世代材料として も期待を集める SnO₂ を保護層として用い、検討を 行った。 膜構成・膜厚を Fig. 5.4 に示す。 基板には、 Ag 系多層膜の反射率を純粋に計測するために、 無色透明なガラス (PD-200)を用いた。

SiO ₂ or SnO ₂ :5, 10, 5	50nm
Ag:100nm	
Glass substrate	

5.1.3 熱処理

熱処理は高温定温乾燥器(株式会社東洋製作 所製 DRD360DA)により行った。設定温度は、 Fig. 5.4 Structure of Ag multi layers.

HB-LED 実装プロセス温度(573K)より過酷な、PDP の封着温度(723K)を想定し、さらに耐熱限界 を把握するために 723K~873K とした。大気中で各設定温度まで加熱後、実際のプロセスと同様 に 1800sec 保持し、自然冷却した。

5.1.4 観察·分析·測定

熱処理前後の状態観察には光学顕微鏡、FE-SEMを使用した。断面観察はFIBによる加工後、 FE-SEMを使用した。成分分析にはEMAXを使用した。反射率測定には、鏡面反射率測定装置 (入射角 5°用)(島津製作所製)を用いた。本装置は入射角 5°でAI蒸着ミラーに対する相対鏡 面反射率測定を行うものである。

薄膜の結晶性は X 線回折法(XRD)を用いて測定した。測定はリガク社製の X 線回折装置 (RINT2200)を用いて行った。結晶に X 線をあてると、結晶中の各原子から散乱 X 線が加え合わ される。 X 線が単色の場合、各原子による散乱 X 線が干渉し、特定の方向に強い回折 X 線を 生ずる。 Fig. 5.5 のように X 線が αの角度で入射し、βの角度で散乱するとき、原子網面上 x 離 れた 2 点からの X 線の行路差は、

$$\alpha(\cos\alpha - \cos\beta) \tag{5.3}$$

となり、行路差が波長の整数倍 $n\lambda$ に等しい時強め合う。いま原子網面のすべての点からの散乱 X 線が同位相(最も強め合う)であるとすれば、 $n\lambda = 0$ となり、式(5.3)より $\alpha = \beta$ が得られる。した がって一枚の原子網面で、最大強度を与える干渉現象は、入射角と散乱角が等しい時である。 次に Fig. 5.5 のように、多数の格子面からの散乱 X 線の干渉を考える。第1面と第2面との X 線 の干渉には、第1面と第2面との間隔による行路差だけが問題となる。第1面と第3面、その他 の平行な面での干渉も同じように面間隔による行路差だけが問題となる。Fig. 5.6 より、第1面 と第2面の行路差は 2*dsin θ*となり、波長の整数倍のとき強め合う。

$$2dsin\theta = n\lambda \tag{5.4}$$

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \le 1 \tag{5.5}$$

であるから、少なくとも *A* <2*d* でなければ回折は起こらない。このように得られた回折 X 線の X 線強 度は、偏光因子 (polarization factor)、ローレンツ因子 (Lorentz factor)、吸収因子 (absorption factor)、温度因子(temperature factor)、面の多重度(multiplicity factor)、結晶構造因 子(structure factor)、という種々の因子に影響される。上に挙げた因子をまとめると、回折 X 線の 積分強度 *I* は

$$I = I_0 \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4 v^2} \cdot \frac{\lambda^3 A}{32\pi r} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot \mu^{-1} \cdot e^{-M} \cdot j \cdot |F|^2$$
(5.6)



Fig. 5.5 Scattering of X-ray from a crystal.



 $I_0:入射X線強度、e:電子の電荷、m:電子の質量、c:光速度、v:単位胞の体積、<math>\lambda:入射X線の$ 波長、A:資料の面積、r:回折装置の光学的半径、 $\theta:ブラッグ角、\mu:資料の線吸収係数、e^{-M}:$ 温度および sin θ/λ の関数、j:多重度、F:結晶構造因子で与えられる。この強度をもとに試料の 情報をプロファイルする装置が XRD 回折装置であり、その基本構造を Fig. 5.7 に示す。 XRD 回 折装置により出された結果より Fig. 5.8 のような解析が可能となる。







Fig. 5.8 Analysis of XRD.

薄膜表面および結合状態の分析は島津製作所の複合表面分析装置(AXIS-165_x)を使用した。 ESCA の概略図を Fig. 5.9 に示す。

単色光を物質に照射すると光電効果により電子が放出される。この時に発生する電子を光電 子と呼ぶ。この電子のエネルギーおよび強度分布を測定する方法が光電子分光法である。プ ローブに X 線が用いられるとき、この分光法は XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)、または ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)とよばれる。したがって、試料は気体、液体、 固体の別を問わない。この現象は式(5.7)で示される。

$$E_{kin}^{V} = h \nu - E_{h} - \phi \tag{5.7}$$

ここで、*E^v_{kin}*は発光した光電子の運動エネルギー、*hv*は入射した*X*線のエネルギー、*E_b*は放出した電子の試料中における結合エネルギー、*φ*は試料の仕事関数である。電子の運動エネル ギーはフェミルレベルから測定すると物質間の比較がしやすいので、この場合は、

$$E_{kin}^{V} = hV - E_{h} \tag{5.8}$$

となる。これらより観測される電子のエネルギー分布は物質の内殻や価電子帯の情報を持っている。したがって、式(5.8)からhvが一定であれば結合エネルギーE_bが求められる。各軌道電子の結合エネルギーは元素ごとに異なるから、E^v_{bin}を測定することにより、容易に元素の同定が可能



Fig. 5.9 ESCA instrument.

である。また、同一元素の同一軌道の結合エネルギーは、注目している原子のまわりの状態、環境により、その値は微妙に変化する。この変化量を測定することにより、元素の状態分析が可能 になる。

5.2 SiO2保護膜の検討

SiO₂保護膜を検討した。SiO₂は透過率・熱安定性の面で優位であり、またその粘性より、Agの 粒成長・熱膨張から受けるひずみ・引張応力に耐える事を期待できる。ガラス基板上に反射膜を 成膜した試料(Glass/Ag/SiO₂)の膜厚をそれぞれ、Ag:100nm、SiO₂:5nm、10nm、20nm、50nmとし た。またそれらの試料に対し 723K×30min、773K×30min、873K×30min の熱処理を行い、表 面観察・反射率の観点から表面拡散の抑制力を評価した。なお相対反射率は、標準試料 (Glass/Ag:100nm)の成膜直後の反射率を100%とし比較している。表面観察の結果をFig. 5.10 に、 SiO₂:5nmの相対反射率の測定結果をFig. 5.11 に示す。Ag 単膜に比べ、SiO₂ 膜厚わずか 5nm でも凝集を抑える効果が確認できた。これは、耐熱性の向上には Ag の表面拡散の抑制が重要 であることを示している。しかし、723K では、Ag の凝集が抑えられているにもかかわらず、

	SiO ₂ Thickness					
	No SiO ₂	5nm	10nm	50nm		
As depo.	<u>5μm</u>	500nm	500nm	500nm		
723K	<u>-5μm</u>	<u>→ 500 nm</u>	1500 nm	<u>– ⁵⁰⁰nm</u>		
773K		500nm	<mark>⊢⁵⁰⁰nm</mark>	500nm		
873K		500nm	500 nm	500 nm		

Fig. 5.10 Inhibitory effect to Ag aggregation by SiO₂ layer.

Fig. 5.11 において可視光領域全般での反射率の低下が見られた。さらに、Fig. 5.10 の SiO₂:5nm のサンプルでは、それ以上の処理温度になると、Ag の凝集が起こり、下地の glass の露出が見られ、それに対応して反射率も低下している。この現象は SiO₂ 膜厚の増加に伴い抑制されている。 また、SiO₂:5nm-723K に示すような、SiO₂表面に粒子が析出する現象も観察された。

そこで、次に、この粒子の観察と同定を行った。熱処理後の SiO2:50nm のサンプルの断面を

FIB と FE-SEM を用いて観察し、同 時に成分分析を行った結果を Fig. 5.12 に示す。これより、SiO2 膜 中に粒子が析出しており、その粒子 が Ag である可能性が高いことが確 認できた。本研究の SiO₂ 膜は、無 加熱の常温基板上で膜形成してお り、通常の石英に比較すると非常に ポーラスであり、ガラスに近いアモル ファス状態をとっていると考えられる。 そのため、高温熱処理を施した際に、 比較的容易に不純物元素、ここで は Ag の拡散が起こったために、 SiO₂膜中に Ag が析出したと考えら れる。以上の結果から、保護膜とし て SiO2を形成することで、表面拡散 による壊滅的な Ag の凝集は抑えら れたが、同時にAg粒子がSiO2中に 拡散し、集合・析出することで着色・ 割れにつながり、十分な耐熱性・反 射特性が得られなかったと推定され る。膜厚を増やすことで耐熱性が向 上したのは、膜厚の増加にともない、 Ag 粒子の熱膨張の影響を緩和でき



Fig. 5.11 Reflectance of Glass/Ag/SiO₂ (5nm) after annealing.



Fig. 5.12 Sectional view of Glass/Ag/SnO₂ (50nm) after 873K annealing.

たため推測される。この現象は他の Ag 系薄膜の熱処理過程においても生じると考えられ、Ag 系 薄膜の耐熱性を考える上で非常に重要な要因になると言える。Ag が SiO2 膜中に拡散したメカニ ズムの詳細な検討は今後の課題であるが、SiO2 膜への Ag の拡散と、それに伴う反射率の低下は 確認する事ができたため、次節ではこれらの結果を踏まえ、SiO2 と異なり高い結晶性を有するとさ れる SnO2 保護層について耐熱効果の検討を行う。

5.3 SnO2保護膜の検討

前節では Ag/SiO₂ 薄膜の高温熱処理時に起こるクラック発生の要因に対して次のメカニズムを 推定した。Agの表面に接着性を有するSiO₂保護膜を形成することでAgの表面拡散は見かけ上 抑えられる。しかし、実際はAgが保護膜中に拡散している。そして高温熱処理時のある温度にお いてSiO₂膜中に拡散したAgが集合・析出することで着色が起こり、それが進行することによって、 SiO₂膜中にクラックが発生し、最悪の場合SiO₂膜の割れに繋がると考えた。

そこで、Ag の保護膜、ガラス基板中への拡散抑制に着目し、それをシンプルな膜構成によっ て実現する方法を検討した。具体的にはSiO2膜同様に熱に安定な酸化物であり結晶構造を持ち、 さらに半導体原子で構成される SnO2を保護膜に採用した。以下、SiO2と SnO2の構造の違いより、 Ag の拡散のし易さを検討し、その後実験によってメカニズムの検証と Ag 系多層薄膜としての耐 熱性の限界を探求した。

5.3.1 SiO₂とSnO₂の構造比較

SiO2の構造と、SnO2の構造をそれぞれ、Fig. 5.13に示す。SiO2はSiとOが骨格となって結晶を構成している。Si-Oの間は共有結合をしているため結合力が極めて高く方向性も高い。また1

つの格子単位で見るとSiO4という四面体構 造をもつが、Si-O-Siの間に自由度があ るため、均一な結晶構造をもたない。その ため全体で見ると結晶粒の大きさは不均一 である。結晶粒を 2 次元的に見た際に、 SiO4-SiO4で繋がる1つのリングを1つの 結晶粒界として考えると、ガラス全体はこの リングの集まりである。理想構造としてこれら



Fig. 5.13 Structure difference between SiO_2 and SnO_2 .

のリングが規則的に並ぶ場合には、全てのリングは六角形の形になり、規則正しく配列される。これに対し、実際の SiO₂はリングを構成する SiO₄の数に分布があり、4~8 個で構成されたリングが 不規則な配列で並んでいる⁸⁹⁾。結晶の自由度が高いため、格子間に比較的容易に原子が侵入 することができる⁹⁰⁾。

それに対し、SnO₂は結晶構造を持ち、その構造はルチル構造である⁹¹⁾。ルチル構造は立方格 子をc軸方向に圧縮した正方単位格子からなり、a軸長は0.47nm、c軸長は0.32nmである。単位 格子内には2化学式分(2SnO₂)のイオンが含まれている。正方格子の隅はSnイオンが占め、その 体心にSnO₂の八面体が位置している。底面状にある2つの酸素イオン間の距離は0.26nmでイ オン半径(六方位、0.13nm)の和にほぼ等しいから、互いに接していると言える。この酸素イオンと 体心のSnイオンが作るO-Sn-Oの角は78.1°であり、O-Snの距離は0.21nmである。6配位 Sn⁴⁺のイオン半径は0.08nmであるから、O²とSn⁴⁺が互いに接している。しかし、SnO₂は透明導電 膜としても知られるように、Sn-O 間で共有結合を持ちながら、導電性を示す。これは SnO₂内に 酸素欠陥、錫欠陥を含むため自由に動ける電子が発生するためである。つまり、Ag が結晶構造 をもつ SnO₂に拡散するためにはこれらの空格に侵入する必要がある³⁵⁾。

以上の構造の違いより、Ag の拡散の程度を考えると、非晶質で内部に骨格原子サイズの空隙 をもつ SiO₂膜に比べ、酸素・錫欠陥等の空孔子を持つ SnO₂膜の方が Ag の拡散する速度は、 はるかに遅いと推測される。よって、Ag の拡散抑制を期待し、次より SnO₂膜を保護膜として用い た高耐熱・高反射率 Ag 反射膜の検討を行った。

5.3.2 SnO2膜の耐熱性

まず、SnO₂ 保護膜による耐熱効果を検証すると共に、SiO₂ 保護膜との比較を行った。 Fig. 5.14 に示すように、熱処理前後の表面観察の結果から、結晶性のよい SnO₂保護膜を用いる ことで、熱処理後も SnO₂ 表面は元の平滑な膜質を維持できており、表面的にコロイド状の Ag の 析出も抑制されていることがわかる。また、SnO₂膜厚 50nmの試料を873K×30minの熱処理後の 断面観察結果(Fig. 5.15)からも、Ag の保護層への拡散が抑えられていることが確認できた。

これらの結果から、熱処理後も高反射率を維持できていることが予想されたため、実際に、前述の SiO₂:5nm の検討と同様の手法で、SnO₂:5nm の時の相対反射率を計測した。結果を Fig. 5.16 に示す。この結果、723K の熱処理に対しては、最低でも94%以上の反射率を維持でき ており、十分な耐熱性を得ることが出来たといえる。また、Fig. 5.11と比較すると、同じ5nmの膜厚 でもSiO₂とは異なり、773K以上の温度に対しても、SnO₂がAgの拡散を抑えることで、高い反射



Fig. 5.14 Inhibitory effect to Ag aggregation by SnO₂ layer.

率を維持できていることが分かる。これらの結果は、先に提案したメカニズムの仮説に沿っており、 高温拡散における結晶性が熱安定性に大きく関与していると考えられる。メカニズムについての 詳細な検討は今後の課題である。

次に、保護膜厚増加が及ぼす反射率への影響を検討し、適正保護膜厚の導出を行った。反 射率の膜厚依存性を把握するために、SnO₂:10nm および 50nm での相対反射率の計測・比較を 行った。結果をFig. 5.17に示す。この結果とFig. 5.16から、膜厚の増加に伴い反射率が低下して いることがわかる。その要因として、膜厚の増加に伴い、吸収強度も増加し透過率が低下したこと、 あるいは、膜厚が増加したことにより膜応力も増加し、界面の接着性が低下し、SnO₂の剥離が起 こったことで Ag の表面拡散が可能となり、結晶粒が肥大化したことによる Ag 表面の凹凸の増大 が考えられる。SnO₂膜厚増大に伴う反射率低下の詳細な原因究明については、今後の課題であ るが、今回の検討結果から、高耐熱高反射多層薄膜の適正解のひとつとして Ag:100nm/SnO₂:5nmを導出することができた。



Fig. 5.17 Comparison of the reflectance of Glass/Ag/SnO $_2$ after annealing.

5.3.3 Ag/SnO2反射膜の継時劣化耐性

次に、Ag/SnO₂における反射率の経時 劣化の検討を行った。先述したように、 Ag は耐酸化性は高いが、硫化・水酸化 傾向を示し、経時的な安定性に不安があ る。そこで、先ほどの Ag/SnO₂:5nm の サンプルを室温・大気中に約1年間放置 したのち、同様の方法で相対反射率を測 定した。結果を Fig. 5.18 に示す。この結 果から、723K の熱処理を施したものです



94

ら 80-85%以上の反射率を維持していることがわかる。また、熱処理を加えなかったものでは、試料作成直後とほとんど変わらない反射率を維持しており、硫化・水酸化による経時劣化に対しても SnO₂保護膜は高い耐性を示していることが明らかとなった。

以上の結果より、Ag/SnO₂ 多層薄膜が反射膜として高い耐熱性とともに、高い耐経時劣化性も 有していることが明らかとなり、非常にシンプルかつ極薄な構成で高耐熱高反射膜を実現できる 可能性を示した。また、熱安定性における保護層の結晶性の重要性も明らかとなり、今後の多層 薄膜系の開発研究への波及も期待できる。

第6章 高耐熱多層薄膜のまとめ

これまで述べてきた貴金属・卑金属の代表的な金属配線材料である Ag、Cu、Al の耐熱性に関する解釈のまとめを行った。

いずれの材料も、今日のエレクトロニクスシステムのほとんどの配線材料、あるいはその補助材料として用いられているにもかかわらず、酸化還元特性や融点に大きく差のある 材料であることから、配線材料としての耐熱性(熱的安定性)が統一的に論じられることは 少なく、耐熱性を支配している因子を統一的に解釈する試みはなされていない。その結果、 各種の用途に合わせて試行錯誤の上、実験的・経験的に配線設計がなされているのが現状 である。

本研究においては、材料としての特性は異なるが、薄膜(比表面積が大きく、バルクに対して準安定状態)という共通項がある。これらの薄膜配線材料が、どのような耐熱性の因子に支配され、統一的な解釈ができるか否かについて明らかにすることを目的としてまとめを行った。

6.1 高耐熱ナノ多層薄膜適正構成のまとめ

最初に、これまで検討を行ってきた Cu 系、Ag 系、Al 系のナノ多層薄膜が、高耐熱性を 示すことを見出した適正構成を Table 6.1 にまとめて示した。最高温度 873K という高い耐 熱性は、各金属材料の熱的安定性を相対的温度で示すホモロガス温度 $T_{H}(T_{H-Cu}=0.65, T_{H-Ag}=0.71, T_{H-Af}=0.94)$ で比較すると、いずれの金属も 0.65 以上となり、Al に至っては 0.94 という超高温状態にあり、これらの過酷な加熱処理に対する耐熱性が確保できたことにな る。そこでさらに、これまでの検討から、これらの耐熱性がどのように確保できたかを推 定メカニズムとしてまとめた。

薄膜の耐熱性を支配する要因は複雑であるが、これまでの検討からその主要因を列挙す ると、(1)各金属材料の耐酸化性、(2)薄膜の熱的安定性(①表面拡散、②結晶粒成長)、(3)界 面の接着性、安定性、結合力と中間層の形成、(4)高耐熱保護膜との反応性、などに依存し ていることが明らかとなり、これらが複合的に作用していると考えられる。

以上のような支配主要因を踏まえ、各系の耐熱性メカニズムを以下のように推定したものを Table 6.1 に示す。

97

Table 6.1 Cu, Ag, Al system proper structure and putative mechanism.

	Proper Structure	putative mechanism
1.Cu System nano multi layer structure	Crosssection vertical parallel Cr(10um) Cr(3hm) Cr(3hm) Cr(3mm) Cr(30mm) Cr(3mm) Cr(30mm) Cr((1)Oxidation resistant; Resistant by SnO2 overcoat (2)Film stability; ①Surface diffusion; Diffusion prevention of Cu by Cr/SnO2 film ②Grain growth control; Reduction effect of the rate of Cu grain boundary energy reduction by Cr multilayering (3)High adhesiveness of interface; ①Cu/Cr interface; High metallic-bond power + non interlayerformation (solid dispersion, intermetallics) ②Cr/SnO2 interface;Cr High oxidization power (4)Diffusion prevention to protective film;SnO2 high density high heat resistance ⇒ These effects realize high heat resistance Cu system nano multilayer film
2.Ag System nano multi layer structure	Crosssection vertical parallel Vertical parallel Value	 (1)Oxidation resistant; resistant by SnO2 overcoat, Reversibility of Ag oxidation-reduction(Ag thin film; oxidization domain about 473K) (2)Film stability; ①Surface diffusion; Diffusion prevention of Ag by SnO2 film ②Grain growth control; Reduction effect of grain growth control and the rate of grain boundary energy reduction by surface diffusion by SnO2 protective film (3)High adhesiveness of interface; Ag/SnO2; Weak adhesiveness by Ag oxidization power(about 473K) → effect by flexible nano thin film(5~10nm) (4)Diffusion prevention to protective film;SnO2 high density high heat resistance ⇒ These effects realize high heat resistance Ag system nano multilayer film
3.Al System nano multi layer structure	Crossection Vertical parallel AI-Zr-Nb(5µm)	 (1)Oxidation resistant;Al2O3 barrier film+SnO2 protective film+ Surface roughness reduction by alloying (2)Film stability; ①Surface diffusion; Surface diffusion prevention of Al-Zr-Nb by Al2O3 barrier film ②Grain growth control; Reduction of surface energy and pinning effect by Zr grain boundary separating+Al atom trapping by Al-Nb compound generation (3) High adhesiveness of interface; ①Al/Al2O3;Al high oxidization power+low misfit+Al/Al2O3 high density ②Al/SnO2;Al high oxidation (4) Diffusion prevention to protective film;SnO2 high density • high heat resistance

(i)Cu 系ナノ多層薄膜構成

適正構成は、約 2nm の Cr をサンドウィッチ状にはさみこんだ Cu 薄膜上に、中間層(固溶 体)を形成しない接着層 Cr:10nm、高結晶性酸化物 SnO₂:100nm を順次積層した構成である。 配線としては側壁も同様の膜構成で覆った構成が必要である。この適正構成を実現してい るメカニズムは

(1)耐酸化性;SnO2保護膜による酸化防止

(2)膜の安定性

①表面拡散防止;Cr/SnO₂による Cu の表面拡散防止

②粒成長抑制:Cr 多層化により、Cu 粒界エネルギー減少率の低減効果

(3)界面の接着性

①Cu/Cr界面;柔軟性を有する金属結合力+中間層(固溶体、金属間化合物)非形成

②**Cr/SnO**₂界面;**Cr**の高酸化力

(4)保護層への拡散防止;SnO2の高密度・高耐熱性

によって支配され、これらの総合効果により高耐熱 Cu 系ナノ多層薄膜を実現できたと考 えられる。

(ii)Ag 系ナノ多層薄膜構成

適正構成は、Pure Ag 薄膜(100nm)をナノ薄膜 SnO₂:5~10nm のみでカバーした構成である。 この適正構成を実現しているメカニズムは

(1)耐酸化性;SnO₂保護膜による酸化防止+Ag酸化還元の可逆性(Ag薄膜;473K前後が酸化領域)

(2)膜の安定性

①表面拡散防止;SnO₂保護膜による表面拡散防止

②粒成長抑制;SnO₂による表面拡散支配の粒成長抑制と粒界エネルギー減少率低減

(3)界面の接着性;Ag/SnO₂;Ag の酸化力(473K 前後)による弱い接着性→柔軟性のあるナノ薄 膜(5~10nm)で効果

(4)保護膜への拡散防止;SnO2の高密度・高耐熱性

によって支配され、これらの総合効果により高耐熱 Ag 系ナノ多層薄膜を実現できたと考 えられる。 (iii)Al 系ナノ多層薄膜構成

適正構成は、Al-Zr-Nb 合金を高結晶性酸化物 SnO₂:20~50nm によってカバーした構成である。この適正構成を実現しているメカニズムは

(1)耐酸化性;Al₂O₃皮膜形成+SnO₂保護膜+合金化による表面粗度減少

(2)膜の安定性

①表面拡散防止; Al₂O₃皮膜

②粒成長抑制;Zr 粒界析出による界面エネルギーの低減とピン止め効果+Al-Nb 金属間化 合物生成による Al 原子のトラップ効果

(3)界面の接着性

①Al/Al₂O₃;Al の高酸化力+低ミスフィット+Al₂O₃高密度

②Al/SnO₂;Al の高酸化力

(4)保護膜への拡散防止;SnO2の高密度・高耐熱性

によって支配され、これらの総合効果により高耐熱 Al 系ナノ多層薄膜を実現できたと考えられる。

このように、各系の耐熱性は主要因に対する総合効果が発揮できる適正構成において実 現されていると推定した。そして、非常に特徴的な点は、いずれの系においても高耐熱保 護膜として、ナノレベルの SnO₂ 系薄膜が高耐熱性を実現する共通項であり、支配因子と して働いていることを明らかにした。

以下、これら各材料系の耐熱性メカニズムについて、上記主要因と各系における物理現 象に着目して詳細な検討を行い、適正構成の導出を行った。

6.2 Cu 系ナノ多層薄膜の高耐熱性メカニズムと適正膜構成

Cu は今回検討を行った材料の中では最も高融点であるが、強い酸化傾向を示し、自身の酸化被膜との接着性も高くない。そのような材料系の代表として Cu 系多層薄膜を取扱い、主要支配因子に着目した統一的な耐熱性メカニズムを述べる。

(1)耐酸化性

多くの金属材料は酸化雰囲気において、系の自由エネルギーを減少させるために酸化反応を示し、熱力学的観点から不可避な自然現象といえ、高温領域では化学ポテンシャルが酸化反応の支配的な駆動力となる⁹²⁾。このため Cu は酸素と共存すると酸化物を生成することで、系のエネルギーを減少するため、酸化反応が進行する。一般的に、金属表面にち密な酸化皮膜が均一に生成される場合、金属と酸素の直接の接触は阻止され、以後の反応

はこの酸化被膜を通しての金属または酸素の拡散により進行するため²⁰⁾、酸化速度は著し く低下するとされている。しかし、バルク Cu では、接着性良好で安定な酸化皮膜が得ら れる AI や、特定温度域のみでしか酸化せず、可逆的な酸化・還元反応を示す Ag と異なり、 高温酸化雰囲気において Cu/Cu₂O/CuO の多層構造が形成され、特に Cu/Cu₂O 間の接着性が 低く²³⁾、その界面で剥離が生じることが知られており、剥離による加速度的な酸化の進行 が懸念される。そこで、薄膜としての Cu の酸化挙動を把握するために、実際に Cu 薄膜の 熱重量測定(TG)、示差熱分析(DTA)を行った。その結果を Fig. 6.1 に、マクロ的な観察像を Fig. 6.2 に示す。金属材料を基板上に 1 μ m 成膜後、剥離し測定を行った。測定温度は室温か ら 873K、必要に応じて 923K までの範囲とし、大気雰囲気で昇温速度 293~303K/min で加 熱を行った。この結果から、発熱量のピークが二つ観測され、一つは 513K から反応が始 まり、533K 付近でピークを迎える。もう一つは 553K から反応が始まり、653K 付近でピー クが観測された。バルクあるいは粒粉 Cu では、573K の加熱で Cu₂O が、それ以上の温度 では主に CuO が生成されるとされているが、数 10~100nm の薄膜 Cu では 443~473K 以上



Fig. 6.2 Visual picture of Cu after TG-DTA.
の熱処理で Cu₂O 酸化皮膜が、573K 以上で CuO 酸化皮膜が生成されるとされている⁹³⁾。2 つのピークはそれぞれこれらに相当すると考えられ、薄膜 Cu の知見に近い結果となった。 微妙な反応温度の差は膜厚の差、あるいは常温で生成された表面酸化被膜が一定の温度ま では安定に存在しいえたためと考えられる。また、Cu は今回検討を行った材料系の中で最 も酸化反応が激しく、非常に大きな重量変化も見られ、Fig. 6.2 のように、金属光沢が失わ れるほどの酸化反応が示された。重量変化が途中で収束し、熱量変化が観測されなくなっ たのは、薄膜すべてが酸化されてしまったためと考えられ、実際には、より高温領域にお いても激しい酸化が起こると予測される。このように、Cu においては低温(約 513K)領域 以上で常に酸化反応が示される結果となり、873Kの高温熱処理に対しては、Cu₂Oあるい は CuO の酸化皮膜が十分な耐酸化性を示すことができなかった。これは、Cu 系では酸化 皮膜との密着性が低いため、界面で剥離が生じ、壊滅的な Cu の酸化が進行したためと考 えられる。これに対して、表面保護膜として Cr/SiO,もしくは Cr/SnO,を付加した時、Fig. 6.3 に示すように酸化を抑制することができた。ここで Cr は接着層の役割を果たし、詳細につ いては後述する。このように表面を安定かつ密着性の高い酸化物で覆うことで、酸素との 接触を阻むことができ、酸化を抑制することができた。また、高い酸化傾向を示し、酸化 皮膜の耐酸化性も低い Cu 系多層薄膜の場合、側壁(配線端部)における酸化も非常に致命的 となるため、Table 6.1 に示すような構造で、側壁も同様の構成でカバーしなくてはならな 12

(2)膜の安定性

①表面拡散防止

高温拡散を議論するうえでは、いかなる拡散機構が支配的であるかを明らかにし、それ らを制御することは重要となる。原子の拡散は、結晶内部の空孔や格子間原子のような点

Cr:10nm		Cr:10nm +SiO ₂ :100nm	Cr:10nm +SnO ₂ :100nm
As depo.	873K annealed		
μ 25μm			

Fig. 6.3 Optimal microscope image of Cu/Cr, Cu/Cr/SiO₂ and Cu/Cr/SnO₂.

欠陥を伝って起こる格子拡散(体拡散、バルク拡散)と、結晶表面や粒界、転位などの格子 欠陥を介して起こる短路拡散に大別される。短路拡散は格子拡散に比べ、起こる範囲は狭 小であるものの、非常に高速な拡散形態であり、さらに表面拡散、粒界拡散、転位拡散に 小別することができる。拡散係数 D は、

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \tag{6.1}$$

であらわされ、 D_0 は振動数項、Qは拡散の活性化エネルギー、Rは気体定数、Tは温度を 示す。それぞれの拡散係数を比較すると、表面拡散係数 D_s >粒界拡散係数 D_b =転位拡散係 数 D_p >格子拡散係数 D_l の関係が成り立ち、それぞれ2~3桁の差が生じる⁶²⁾。バルクの場合、 これらの短路拡散路の密度は、格子拡散のそれに比べはるかに小さいため、拡散全体への 寄与はそれほど大きくはない。しかし、ナノ薄膜においては、比表面積が極めて大きく、 結晶粒成長あるいは膜形状変化に関して、表面拡散が支配的になっていることがこれまで の実験結果からも明らかになっており、表面拡散を抑制することが、膜の安定性を保つた めにはすべての系において必要不可欠といえる。これに対して、Cuの場合、接着性の高い Cr/SnO_2 によって Cuの表面拡散を抑制することができ、熱処理後も安定な表面形態を維持 できていた(Fig. 6.4)。

②粒成長抑制

金属や合金からなる固体物質は、蒸着などのその形成工程において少なからず欠陥が含 まれた結晶構造を有し、理想的な結晶構造をとらない。そのため、加熱処理を施すと、理 想結晶状態に近づくように、点欠陥を消失させる原子の移動(回復)が起こる。さらに、処 理温度を上げ、融点の半分程度にある再結晶温度に達すると、粒界などのひずみをなくし、 結晶方位をそろえるように原子の再配列が起こり、これが進行することで結晶粒成長が生 じる。微細粒子からなる多結晶薄膜においては、結晶方位の異なる粒子が数多く存在し、 エネルギー的に不安定な結晶粒界の占める割合が多いことから、結晶粒成長の駆動力が大

きい、つまり結晶粒成長の活性化エネル ギーが低いことになる。また、処理温度を 融点で除した形であらわされるホモロガス 温度 $T_{H}(=T/T_{M} T_{M}$:融点)に着目する。この値 が 0.6 以上の時、非常に激しい再結晶化・ 結晶粒成長が起こるとされている。今回検 討を行った温度は、各材料の融点の約 0.6~0.9 倍であり、すべてこの温度域に相当



Fig. 6.4 SEM image of Cu/Cr/SnO₂ before and after heat treatment.

することからも、激しい結晶粒成長が予測される。ここで、結晶粒成長の理論式は以下で あらわされる⁶⁰⁾。

$$d^2 - d_0^2 = At (6.2)$$

d は最終到達平均粒径、*d*₀ は初期平均粒径、*A* は温度定数である。この式は、アレニウス型の式になると考えられ、*A* は気体定数:*R*、定数:*K* を用いて以下のようにあらわされる。

$$A = K \cdot \exp(-Q/RT) \tag{6.3}$$

ここから、結晶粒成長の活性化エネルギーQ が低いとき、最終到達粒径が大きくなること がわかる。また、初期粒径が非常に微細で、かつ膜厚が非常に薄い薄膜であることから、 結晶粒が肥大化した際の膜質の変化や結晶粒成長による凹凸の影響は非常に大きくなるこ とが予想される。

また、Chaudhariの理論⁹⁴⁾によると、Cu、Ag、Auの蒸着過程において、結晶粒界の消失 にともなう結晶粒の成長による膜応力の発生が論じられており、単位幅当たりの膜応力 *S* を求めた式は、

$$S = \left\{ E \alpha a \left(\frac{1}{1 - v} (n_0 - n) + \sigma_0 \right) \right\} h$$
(6.4)

となる⁹⁵⁾。ここで、Eはヤング率、aaは一本の結晶粒界消失によるひずみ、vはポアソン 比、no-n は粒径が doから d に成長した際の単位長さあたり消失した粒界の数、oo は初期状 態の内部応力、h は膜厚を示す。この式より、膜応力は膜厚と初期粒径と最終粒径の差(粒 界の消失数)に依存しており、初期粒径が小さく、最終粒径が大きいほどひずみが大きくな ることを示している。これは、蒸着過程の結晶粒成長とその応力について述べた理論であ るが、薄膜の結晶粒成長過程においても同様の内部応力の発生が報告されている⁹⁶⁾。

以上のように、優先成長方向への結晶粒成長による凹凸の発生や、粒界消失による内部 応力から表面保護層にひすみが生じ、それがマイクロクラックや割れを誘発する可能性が ある。保護層に割れが生じた場合、酸素の流入が促進され、酸化による膨張・剥離が助長 されることから、結晶粒成長も考慮した耐熱メカニズムの推定が必要となる。

今回対象とした材料系の中で最も高融点の Cu においても、プロセス最高温度は 873K となり、ホモロガス温度 T_{H-Cu}=0.65 であり、激しい結晶粒成長が起こり、表面保護層にひずみを生じることが推察される。結晶粒成長の理論式と実験結果から、熱処理前には数 10nm オーダーであった Cu 結晶粒が数 µm オーダーにまで成長していることが明らかとなっている。この結晶粒成長による保護層にひずみ・マイクロクラックが生じると、O、C、N などの非金属軽元素の原子半径は金属元素や金属イオンの半径に比べ非常に小さく、格子欠陥への侵入が容易であるため、O がこれらの保護層の拡散パスを通じて配線内部に流入する

と考えられる。これにより、接着層 Cr 層が酸化してしまうと、Cu との接着性が低下した り、Cr の酸化膨張により保護層により大きなひずみが生じることが考えられる。また、元 素の金属中での拡散係数は、母体となる金属の自己拡散係数(空孔機構)に対して 2 桁ほど 小さいものの、活性化エネルギーも同様に小さいため、結果として拡散速度は金属原子に くらべて著しく速くなることが知られているとともに⁹⁷⁾、表面拡散は保護層によって抑え られていることから、優先的に粒界が酸化される。つまり、ここでは、Cu の結晶粒成長に 起因した保護膜の耐熱劣化が起こり、配線層の酸化、ひいては断線を引き起こす可能性が 懸念される。

この課題に対する解決策として、Cu 層にいくつかの Cr 層を挿入し、Cu 層を分割するこ とで結晶粒成長を抑制する積層構造を提案した。結晶粒成長を抑制する有効な手段として 合金化があるが、合金化の場合、抵抗値の上昇と、材料ターゲット作成によるコストが懸 念される。一方、積層構造の場合、結晶粒成長が膜厚に依存するという報告もあり⁹⁸⁾、積 層構造による結晶粒成長抑制はもちろんのこと、成膜ラインに既存の Cr ターゲットを設置 するだけで満足できること。また、Cu 層が pure な Cu 層のまま存在できるため、低抵抗の 維持も期待できる。さらに、近年の研究で、薄膜の初期成長段階での応力挙動も明らかに されており、特に、数 10~100nm 程度の膜厚での薄膜成長過程では、島状構造の形成によ る圧縮応力発生、島状構造の結合による引張応力発生、過剰原子の付着による圧縮応力増 加という膜厚変化に対応した応力の関係が明らかになっている⁹⁶⁾。これに対して、数 nm~µm の膜厚の Ag と Cu を積層させた Ag/Cu ナノ積層膜では、薄膜形成後の膜応力が軽 減されていることも示されている。膜応力が軽減されるということは、結晶粒成長の駆動 力が低下することにつながる。

熱処理前後の Cu 単層膜と Cu/Cr 積層膜の垂直断面 SEM 像を Fig. 6.5 に、水平断面 SEM 像を Fig. 6.6 に示す。これから、熱処理後も Cr 層は拡散することなく安定に存在し、Cu の結晶粒成長も抑制することができた。これは、Cr 多層化により Cu 膜厚が減少し、Cu 粒径が膜厚に達した後は、Cu/Cr 界面の影響によりその後の粒成長による Cu 粒界エネルギー減少率が低減したことで、粒成長の駆動力が低下したためと考えられる。また、これらの影響で耐熱性も向上した。この結果より、推定した耐熱劣化支配要因=結晶粒成長の妥当性が示されている。

知見のシミュレーション結果では、Cu/Cr の積層構造は加熱処理によって、Cr が Cu 粒 界へと拡散し、ピニング効果によって結晶粒成長が抑制される⁹⁹⁾と記述されているものも あったが、実際には積層構造を保持したまま、結晶粒成長も抑制されることが明らかとなっ



Fig. 6.5 Vertical section SEM image of Cu single layer film and a Cu/Cr lamination film.



Fig. 6.6 Horizontal section SEM image of Cu single layer film and a Cu/Cr lamination film.

た。また、Cu層の分割数(膜厚)に依存して、最終結晶粒径が変化し、膜厚が薄いほど結晶 粒径が小さかった(Fig. 6.7)。前述の Chaudhari の理論を展開した式(6.4)より、膜応力は膜厚 と、初期粒径と最終粒径の差(粒界の消失数)に依存しており、膜厚の減少と結晶粒成長の 抑制により、膜応力が低下し、保護層のひずみも軽減できたことで耐熱性が向上したと考 えられ、Cu/Cr積層構造により Cu 結晶粒の成長を制御することで Cu 系多層薄膜配線のさ らなる高耐熱化を実現できることを見出せた。

(3)界面の接着性

①Cu/Cr界面

たとえ表面を保護膜で覆っていても、多層膜界面において剥離が生じると、そこから壊 滅的な酸化が起こるため、高い界面接着性を得ることは、耐熱性を含む多層膜としての物 理的特性を維持するうえで重要となる。界面の接着性に影響を及ぼす接着機構として、一 般的には、アンカー効果による機械的接着、化学結合による化学的接着、分子間力による





物理的接着が挙げられる。さらに金属/酸化物界面の接着においては、層間拡散による拡散 接着、中間層を介しての遷移層接着などが挙げられ、これらが複合的に組み合わさってい ると考えられる。分子間力による結合力は、化学結合のそれより2桁ほど弱いとされてお り、金属/酸化物の接着機構としては支配的でないといえる。また、結晶構造を有する異材 界面の接着性は、ひずみの緩和と化合物生成の有無に依存し、ミスフィット率によって論 じられることも多い。このように、界面の接着性には、接着機構あるいは結合の種類と、 界面整合性が大きく関与していると考えられ、多層膜の耐熱性を実現するうえでは界面接 着性も考慮する必要がある。

Cu 系における界面接着性に関しては、Cu+酸化物保護層のみの場合は加熱処理により、 酸化物保護層/Cu 界面で剥離が生じた。金属/酸化物界面の接着機構は、単純な化学結合で なく、界面に遷移層を生成しての結合として取り扱うことができる。遷移層接着の種類と しては、(i)金属表面に生成された酸化物のうち、隣接酸化物層へ拡散せずに残存した層 を介して間接的に結合する場合、(ii)隣接酸化物層中の酸素と反応して新たに生成された 金属表面の酸化物層を介意して間接的に結合する場合、(iii)酸化物以外の化合物からなる 中間層を介して結合する場合が考えられ、ここでは(i)あるいは(ii)のように中間酸化物層 が形成され、それが接着層としての寄与することで良好な接着性が得られると考えられる。 しかし、酸化物生成自由エネルギーの比較では、SiO₂、SnO₂< Cu₂O であり、容易に金属酸 化物層を形成できない可能性がある。また、金属酸化物層を形成できたとしても、バルク Cu では、高温酸化雰囲気において Cu/Cu₂O/CuO の多層構造が形成され、Cu/Cu₂O 間の接 着性が低いことが知られており²³⁾、今回検討した系でも同様の現象が起こっており、その 界面から剥離が生じたと推定される。これに対して、Cuと酸化物保護層の間に、接着層と して Cr もしくは Ti を加えた多層膜の検討を行った。Cr や Ti はともに融点が高く、表面に 緻密な酸化膜を形成し内部を保護するため、耐食性・耐酸化性に優れた性質を示し、Cu 系 多層膜おいてに機能性薄膜として用いられることが多い。一方で、Cr は Cu といかなる温 度領域でも固溶体を生成しない唯一の金属であるのに対し、Ti は広い温度域で様々な金属 間化合物を生成する違いがある。それぞれを Cu/SiO₂ に加えた多層膜で耐熱性の検討を 行った結果を Fig. 6.8 に示す。

その結果、Cu/Cr/SiO₂は熱処理後も高い接着性を維持していたが、Cu/Ti/SiO₂では剥離や それにともなう凹凸や割れが見られた。これらの結果は、それぞれの化合物を生成するか 否かによるものと考えられ、接着層としては、固溶体や金属間化合物を形成しない非反応 性接着層となる Cr が優位であることが明らかとなった。Cu/Cr の接着機構は以下のように 考えられる。まず、Cu の配位性については、Bravais の経験則では原子密度が最大である 安定な結晶面が基板に平行な方位配列を持ちやすく、膜の成長過程でその方向に格子がそ ろうと考えられている¹⁰⁰。また、Cu は優先成長方位を(111)に持ち、ランダムに配向して いた結晶格子が加熱過程で優先的に(111)に配向すると報告されている¹⁰¹⁾。そこで、今回 の系で、実際に熱処理後のCu の結晶方位をEBSPによって測定した結果をFig. 6.9に示す。

	As depo.	823K(550°C) annealed
Cu/Cr:10nm/SiO ₂	200µm ∰0 prote	20 74
Cu/Ti:10nm/SiO ₂		

Fig. 6.8 Optimal microscope image of Cu/Cr/SiO₂ and Cu/Ti/SiO₂ before and after heat treatment.



Fig. 6.9 EBSP result of Cu crystal orientation after heat treatment.

その結果、(111)面だけでなく、(001)、(101)あるいはそれらの中間的な方位がまばらに観測 されたように配向性は認められず、この方位の不均一性を緩和するような界面での結合状 態が求められる。これに対して、Cu と Cr は金属結合であり、界面の不整合性をミスフィッ ト単位やひずみなどで緩和しながら、自由度を介した結合がなされるため、安定した界面 の接着性を維持していると推定される。

②Cr/SnO₂界面

Cr/酸化物保護層界面では、酸化物生成自由エネルギーが Cr₂O₃<SiO₂、SnO₂ であることから、Cr 酸化物の中間層が形成され、それらが O を介して結合しているために、格子歪や方位ずれ、熱処理による膨張差の影響を緩和することで高接着性が得られていると考えられる。

(4)保護層への拡散防止

本研究では、表面保護層として、ともに安定な酸化物であるものの、厳密な結晶構造を とらない SiO₂と、理想状態でち密な結晶構造をとる SnO₂の検討をおこなった。SiO₂は O を頂点として中心に Si 原子が位置した SiO₄四面体が、頂点の O を共有する形で無秩序に 配列した網目状のランダムネットワーク構造をとる非晶質である。ここにネットワークを 構成しない修飾酸化物が導入されると、ほかの四面体と共有されている架橋酸素の数が減 少し、四面体の結合に寄与しない非架橋酸素の数が増加する。これはネットワークの結合

力が減少し、酸素のフリーボンドが増加することを意味する。このフリーボンドは、容 易に界面での金属原子と結合することが予測でき、前述した界面接着性や保護膜の耐熱特 性に影響を及ぼすと考えられる。

それに対して、SnO₂は非晶質の SiO₂と異なり密に原子が配列したルチル型の結晶構造 を持ち、熱的安定性を示すとされている。Fig. 6.10 に SnO₂と主成分が SiO₂のガラス基板 の X 線回折(XRD)による測定結果を示す。これから、SnO₂が SiO₂にくらべ高い結晶性を 有していることがわかる。しかし、その一方で、表面の構造ならびに組成は、材料のバル ク (内部) と異なることが知られており、ガラス基板の上に SnO₂:300nm を形成し、それ を膜厚方向にエッチングしながら X 線光電子分光法(ESCA)を行った結果(Fig. 6.11)を見る と、膜内部では正規の SnO₂の結合状態をとっているものの、表面・界面付近では Sn-O の 結合エネルギーのピークがシフト、またはブロードになっていることがわかる。これは結 合状態がずれていることを示し、一般に酸化物が高エネルギー側にシフトした場合、酸素 リッチな状態であるとされており、低エネルギー側にシフトしているこの結果からは、酸 素がプアな状態、つまり格子点の原子が埋まっていない状態にあることがわかる。保護層 として用いた SnO₂膜厚が数 nm~100nm 前後であることを考慮すると、表面・界面だけで なく、膜全体が多くの格子欠陥を含んだ、厳密な結晶構造を持たないアモルファスライク な性質を持っていることが予測される。このことから、金属/SnO₂界面においても SiO₂と



Fig. 6.10 XRD result of SnO₂ and SiO₂.





同様の反応が起こり、界面接着性、耐熱性の変化が懸念されることから、いかなる材料系 であっても保護層への金属元素の拡散についても考慮する必要がある。

熱処理過程において、非晶質の SiO₂はもちろん、高結晶性の得られていない SnO₂ 薄膜 保護層に対する Cu の拡散による界面接着性・耐熱性の劣化が懸念されたが、SnO₂ではそ のような現象は見られなかった。そこで、熱処理前後の SnO₂の結晶性変化の挙動を調べ るべく XRD 測定を行った結果を Fig. 6.12 に示す。これから、SnO₂の結晶性が熱処理過程 において向上していることがわかる。これは、熱処理初期段階ではアモルファス状態に近 かった SnO₂ が、熱処理がすすみ酸素が供給され、原子が再配列したことで化学的構造が 正規の SnO₂ に近づき、結晶構造も密になっていることを示す。この結果から、熱処理過 程における結晶性の改善により、保護層への金属の拡散が抑えられ、高耐熱性も維持でき たといえる。また、熱的に安定で接着性が高く、Cu とほとんど固溶体を形成しない Cr 接 着層が、保護層への Cu の拡散の抑制に寄与したと推定される。

以上のようなメカニズムから、Cu系多層薄膜では、高密度・高結晶性 SnO₂を表面保護 層として用い、中間接着層として、Cuと反応を示さず接着性の高い安定酸化皮膜を生成す る Cr層を用いることで高耐熱性を実現することができる。また、Cu層に極薄な Cr層を挿 入し、結晶粒成長を抑制することでさらなる高耐熱性が得られる。このことから、高耐熱 Cu 多層薄膜適正構成として、(Cu/Cr積層)/Cr:10nm/SnO₂:100nmを見出した。



Fig. 6.12 XRD result of SnO₂ before and after heat treatment.

6.3 Ag 系ナノ多層薄膜の高耐熱性メカニズムと適正膜構成

Agは低抵抗や高反射率などの優れた材料物性から、希少金属でありながら、各種耐熱デバイスに広く用いられている。また、AuやPtと同じ貴金属で、CuやAlと異なり酸化反応を示しにくいため、Cu系、Al系とは異なる傾向が予想される。

(1) 耐酸化性

酸化物生成による自由エネルギー変化が正となるような金属は金と白金のみであり、一 般的には貴金属に分類される Ag でさえ、特定温度域においては酸化反応を示す。しかし、 温度変化に応じた可逆性も併せ持つため、Cu のような酸化物界面での剥離が起こらない可 能性がある。そこで実際に、Ag の酸化特性について、TG-DTA 測定を行い、その挙動の把 握を行った。結果を Fig. 6.13 に示す。433K 付近から発熱反応が観測され、463K 付近で発 熱量がピークに達しており、これは Ag の酸化による発熱と考えられる。Ag は貴金属であ るものの、バルクの場合、453~523K の特定の温度範囲においては Ag2O を生成するが、 それと比較するとやや低い温度域で酸化反応を示すことがわかった。しかし、酸化に伴う 重量変化は観測されず、貴金属ゆえの非常に微小な酸化反応であることがわかり、熱処理 後も金属光沢を維持していた(Fig. 6.14)。標準的な Ag や Pd などの貴金属の酸化還元特性 は、Ag は 473K 前後で可逆的に酸化還元特性を示し、Pd は 673~973K の間で酸化状態で あるが、その前後では還元特性を示すことが知られている。これらの事実から、Ag は 473K



Fig. 6.13 TG-DTA result of Ag.

前後で酸化領域に入り上部に酸化物保護膜があると末端酸素と Ag の弱い結合がなされ、 それが高耐熱性に寄与しているのではないかと推定される。

(2)膜の安定性

①表面拡散防止

Ag は貴金属であるため、特定温度域を除いて酸化傾向を示さないが、高速拡散である表面拡散に支配された結晶粒成長による凝集性が大きな課題とされている。そこで、表面保護層に Cr や酸化物保護層などを用いることで表面拡散が抑えられ、凝集も抑制された(Fig. 6.15)。この結果から、単膜でも高い耐酸化性を示す Ag であっても、保護層によって表面拡散を抑えることが、膜としての安定性を実現するために非常に重要であることがわかる。

②粒成長抑制

SnO₂表面保護層により凝集と表面拡散主導の粒成長は抑制できたが、この時、内部では 粒界拡散を主とした結晶粒成長が起こっているはずである。しかし、Cu系とは異なり、結 晶粒成長による SnO₂ 保護層の耐熱劣化は見られなかった。要因としては、前述したよう に結晶粒成長は膜厚に依存しているため、配線としてミクロンオーダーの金属膜を形成し た他の系に対して、Ag は反射膜として 100nm 程度しか形成されていなかったため、Cu/Cr 積層構造と同様の、粒界エネルギー減少率の低減効果が得られたためと考えられる。また、



Fig. 6.14 Visual picture of Ag after TG-DTA.

673K×1800s Glass/Ag Glass/Cr/Ag/Cr:2nm



Cu/Cr や Al の場合、結晶粒成長に起因した保護層の拡散パスを介して流入した酸素による 金属の酸化膨張による保護層のひずみ・割れが発生し、表面拡散を抑えられなくなること による加速的な結晶粒成長が懸念されるが、酸化領域の少ない Ag では酸化膨張の影響が 少なく、この現象が起こらなかったことも要因に挙げられる。

(3)界面の接着性

Ag 系多層膜では Cu 系のように接着層を加えることなく、SnO₂ 保護膜との高い接着性が 得られた。これは、特定酸化領域で形成された極薄の Ag 酸化層の Ag イオンがアモルファ スライクな網目構造の SnO₂ 保護膜に拡散し、酸素とイオン結合で結びつき、余った O の 結合手が Ag と結合することで弱い接着性を得られたことが一つの要因に挙げられる。ま た、薄膜は数 100nm 付近で膜応力が最大となり、その後膜厚が増えると、厚膜としての膜 の強度・安定性を示すことで膜応力が低下する傾向も持ち²⁴⁾、Ag 系多層薄膜で高耐熱性 が実現できた SnO₂ 保護膜厚は 5~10nm であったため、膜応力の低く柔軟性の高い保護膜で あったため、Ag 結晶粒成長によるひずみを緩和しながら接着性を維持できたと考えられる。

(4)保護膜への拡散防止

保護膜として SiO₂を用いた場合、保護膜への Ag イオンの過度の拡散、還元による変色 が見られた。熱処理前後の光学顕微鏡観察像を Fig. 6.16 に示す。

これは SiO₂のアモルファス構造に起因していると考えられ、保護層の結晶性が非常に重要であることを示している。一方、SnO₂保護膜を用いることでこの課題をクリアすることができた(Fig. 6.17)。

これは Cu系の高耐熱メカニズムでも示したように SnO2の熱処理過程での高密度化・高

結晶化に依存していると考えられる。また、SiO₂保護膜では拡散した Ag イオンが還元・ 集積したことによる保護層の割れ・凝集が観察され(Fig. 6.18)、それに伴う反射率の低下も 観測された(Fig. 6.19)。

これに対して、SnO₂保護膜では保護層の割れ、それに伴う Agの凝集も見られず(Fig. 6.20)、 高い反射率を維持できていた(Fig. 6.21)。ここで、蒸着直後の SnO₂保護層には、本来のち 密な結晶構造とは異なり、多数の欠陥が点在する結晶格子を有することは Fig. 6.11 で示し た。そのため、これらの格子欠陥、原子空孔に Ag が拡散していくことが予想されるが、 Fig. 6.12 から、SnO₂の結晶性が熱処理過程において向上していることがわかる。そのため、 熱処理初期段階では金属元素が比較的容易に SnO₂に拡散したが、熱処理過程で化学的構 造が正規の SnO₂に近づき、結晶構造も密になることで、Ag の拡散がある温度以上になる と抑えられたことで、接着性と耐熱性の両立が実現できたと考えられる。SiO₂保護層のよ うに Ag イオンが拡散しすぎると、保護層中で Ag イオンが集積して、保護層に大きなひず みが生じ、最悪の場合、割れが生じてそこを起点に凝集が起こることも考えられる。

As depo.	723K	773K	
100µm			

Fig. 6.16 Optimal microscope image of Ag/SiO₂ before and after heat treatment.

As depo.	723K	773K	
100µm			

Fig. 6.17 Optimal microscope image of Ag/SnO₂ before and after heat treatment.



Fig. 6.18 SEM image of Ag/SiO₂ before and after heat treatment.

以上のように貴金属 Ag では特定 温度域以外では酸化を示さないため、 結晶粒成長に起因した保護層のひず みを経由した酸素による酸化・膨 張→酸化皮膜の割れ→酸化の進行 の影響が軽減され、酸化によるマイ クロクラックの割れへの進展が起こ らないこと、膜厚が 100nm 程度であ ること、表面保護層により表面拡散 を抑えられることから、結晶粒成長 の影響が軽減されるため、粒成長を 抑制するような合金化などを行わず、 Pure Ag 単層を用いることができる。 しかし、表面保護層への Ag の拡散



reflectance of Ag/SiO_2 before and after heat treatment.



Fig. 6.20 SEM image of Ag/ SnO₂ before and after heat treatment.

は大きな問題で、拡散した Ag が集積 することで、Ag が表面へ拡散できるほ どのクラックが生じるが、高密度・高 結晶性保護層 SnO₂によって解決され る。ここで、SnO₂膜厚が増加しすぎる と、膜応力が増加し接着性・反射率が 低下することから、金属表面をカバー し耐熱保護層の役割を果たしながらも、 膜応力の影響がでない膜厚が求められ る。このことから高耐熱 Ag 多層薄膜 構 成 と し て は 、 Pure Ag:100nm/ SnO₂:5nm を見出した。



Fig. 6.21 Relation between wavelength and reflectance of Ag/ SnO_2 before and after heat treatment.

6.4 Al 系ナノ多層薄膜の高耐熱性メカニズムと適正膜構成

Al は融点が 933K と、今回検討した材料系の中では最も低く、対象とした温度領域(873K) に非常に近いため、研究例も少なく、より高い熱安定性が求められる。しかし、Cr などと 同様に熱安定性・接着性の高い不動態皮膜(Al₂O₃)を形成することから、それらの不安を一 掃する可能性も秘めた材料といえる。

(1) 耐酸化性

AI は酸化雰囲気でち密な Al₂O₃ 皮膜を形成する。その酸化膜内での AI イオンの自己拡 散係数が、一般的な金属酸化物のそれと比較して 4~5 桁ほど小さいため、AI の酸化の進行 速度は遅い。また、酸化皮膜は AI との整合性がよく安定に存在するため、酸化皮膜界面の 接着性の得られない Cu とは異なり、高い耐酸化性が得られる可能性がある。そこで、Cu、 Ag 同様、単膜での酸化挙動の把握を行った。TG-DTA 結果を Fig. 6.22 に、マクロ観察像を Fig. 6.23 に示す。熱処理後も金属光沢は維持されており、873K までの検討では大きな熱 量・重量変化は測定されず、873K を超えた領域でようやく発熱反応と、微量の重量変化が 観測された。AI が熱的に非常に安定な酸化皮膜を形成することは知られているが、それが 薄膜の場合でも適用され、酸化皮膜が酸素を遮断することで、薄膜でも融点(933K)近傍の 高温領域まで目立った酸化反応を示さず、融点直下の高温プロセスに対しても高い耐酸化 性を有することが明らかとなった。

実際に Al 単膜で耐熱性を検討したところ、その高熱安定性と高接着性を有する不動態皮 膜によって、表面は酸化しているものの、壊滅的な酸化や不導通は起こらなかった。これ



Fig. 6.22 TG-DTA result of Al.

は、AI 系多層薄膜が融点直下の高温領域でも高耐熱性を有する可能性を示唆する希少な結 果であるといえる。しかし、Fig. 6.24 の断面観察像から、高温熱処理によって AI 結晶粒が 肥大化し、粒界が優先的に酸化していることがわかり、信頼性に不安がある。そこで、こ の系に SnO₂を加えることで、より高い耐酸化性が得られた。また、AI-Zr-Nb 合金化を行 うことで、成膜後の表面粗度が低減され(Fig. 6.25)、より膜厚の少ない SnO₂ 保護膜(40nm 前後)で表面がカバーでき、耐酸化性を向上させることができる。



Fig. 6.23 Visual picture of Al after TG-DTA.



Fig. 6.24 SEM image of Al and Al/SnO₂ before and after heat treatment.

	Al(5µm)	Al-2at%Nd(5µm)	Al-Zr-Nb(5µm)
AFM	11μm 50μm	11µт 50µт	11μm 50μm
Roughness(nm)	58.0	57.5	9.1

Fig. 6.25 AFM result of Al and Al-Zr-Nb.

(2)膜の安定性

①表面拡散防止

Fig. 6.22 の TG-DTA 結果から、Al 表面に形成された酸化皮膜は非常に高温まで安定に存在しており、Al との接着性も高いことから、Cu や Ag と違い、表面拡散は自身の酸化皮膜 Al₂O₃によって抑制されていると考えられる。

②粒成長抑制

Fig. 6.24 から、熱処理過程でAI 結晶粒成長が起こり、酸素の拡散経路が短絡化することで、ガラス基板直上まで酸素が流入し、AI 酸化物がガラス基板に拡散していることがわかる。これは PDP 用前面板としては致命的であり、信頼性の観点からも好ましくなく、結晶粒成長を抑制することが AI 系薄膜の耐熱性において、非常に重要なファクターであることを示している。その結晶粒成長の抑制、拡散経路の複雑化を期待して、AI の合金化を検討した。AI 合金としてここでは AI-Nd、AI-Zr-Nb の検討をおこなった。これらの合金はヒロックやエレクトロマイグレーション抑制効果を有するため、現在、幅広い対象で使用されており^{78,82,83}、懸念される抵抗値に関しても、加熱後に Pure AI と同等かそれ以上の低抵抗を示している。合金化によって、二次元素の添加の粒界析出によるピニング効果が期待できる。その効力は添加元素の含有率、粒径に依存し、AI-Nd、AI-Zr-Nb ではそれぞれ Nd、Nb がその役割を果たし、結晶粒成長の駆動力を低下させる。また、AI-Zr-Nb においては AI-Nb 化合物が生成され、AI 原子がトラップされることも期待できる。実際にこれらの合金を使用すると、表面保護膜なしでも AI のガラス基板への拡散が抑えられた(Fig. 6.26)。



Fig. 6.26 Vertical cross section SEM image of Al-Nd and Al-Zr-Nb after heat treatment.

(3)界面の接着性

Al 系多層膜では、Ag 同様、中間接着層なしで SnO₂ 保護膜との接着性を得ることができた。酸化物生成自由エネルギーを比較すると、Al₂O₃<SiO₂、SnO₂であり、Cr/SnO₂界面と同様に、Al/酸化保護層界面で保護層の酸素を奪う、あるいは外部からの酸素によって優先的に界面の Al が酸化することで、Al の酸化物中間層が形成され、Al/Al₂O₃/SnO₂ という構成になっていると考えられる。Al/Al₂O₃の接着性は、Al の酸化領域は広いため Al₂O₃の高密度化・安定化が予想され、Al との結晶格子の整合性も高いことから、非常に良好な接着性が得られることが期待できる。このように、金属酸化物層が中間接着層の役割を果たし、接着性が向上していると考えた。

(4)保護膜への拡散防止

SiO₂ 保護層を用いた際には表面保護層への Al の拡散、着色が見られた。これは、SiO₂ が厳密な結晶構造をもたない格子空隙の大きい非晶質であるため、金属イオンが容易に拡 散できることが要因であるといえ、Al/酸化保護層界面では Al が酸化物を生成しているた め、その Al イオンが拡散したと考えられる。ガラス基板の主成分も SiO₂ であり、同様の メカニズムであると考えられる。また、着色は今回対象とした Cu、Al、Ag の中で最も顕 著で、これはイオン半径が最も小さいことに依存していると考えられる (Cu²⁺:0.057~0.073nm、Al³⁺0.039~0.053nm、Ag⁺:0.067~0.128nm)¹⁰²⁾。一方、SnO₂保護層では 着色も見られなかった。これは、Ag と同様に、熱処理過程で SnO₂の結晶性が向上したこ とで、酸化保護層中への過度の Al の拡散が抑えられ、耐熱性も維持できたと考えられる。

以上のように、融点は対象材料系の中で最も低いものの、その酸化皮膜は非常に安定で、 金属や酸化物保護層への接着性がよいため、金属/酸化保護層界面に接着層となる新たな層 を加えることなく高耐熱性多層薄膜を実現できる。また、この高接着性の影響により、表 面拡散も抑えられ、SnO₂保護膜によって表面・粒界の酸化も抑制された。しかし、Pure Al を用いた際には成膜時の熱影響による結晶粒成長によって起こる表面凹凸が激しく、表面 を完全に覆い、表面拡散、酸化を抑えるためには十分な膜厚の SnO₂ 保護層が必要であっ た。ここで、結晶粒成長を抑制するために使用した Al-Zr-Nb を用いると、成膜後の表面凹 凸が著しく抑えられ、SnO₂保護層の膜厚を削減できる。このことから、高耐熱 Al 多層薄 膜構成として、Al-Zr-Nb/ SnO₂:20~50nm を見出した。

6.5 主要配線材料(Cu、Ag、Al)の耐熱性に関する統一解釈のまとめ

ここまで、主要金属配線材料である Cu、Ag、Alの耐熱性に関する知見についてそれぞ れまとめを行ったが、本節ではそれらのまとめから得られた、主要配線材料の耐熱性に関 する統一解釈のまとめを以下に行った。

融点や酸化・凝集傾向などに差異のある Cu、Al、Ag であるが、本研究の検討から、そ れらの耐熱性に対して、以下の共通の高耐熱付加手法を見出した。酸化、表面拡散に対し ては、安定酸化物 SiO₂、SnO₂を表面保護層として付加することで、耐酸化性が向上し、同 時に表面拡散も抑えることができる。特に、高結晶性保護膜 SnO₂ を用いることで保護膜 への配線材の拡散を抑えることができ、各種特性を維持することができる。ここで、高密 着性酸化皮膜を形成する材料の場合、安定酸化物との界面に接着層は不要であるが、酸化 皮膜との密着性の低い材料の場合、接着層が必要となる。表面拡散を抑制しても、配線材 内部では粒界拡散を主とした結晶粒成長が生じているが、添加元素や積層構造により結晶 粒成長を抑制することで、保護層のひずみが軽減され耐熱性が向上する。保護層・接着層 膜厚は一定の効果を得られる膜厚以上になった時、膜応力や柔軟性を考慮して薄膜化した ほうが接着性・耐熱性が高い。特に、これらに共通する耐熱性向上の主要因が、SnO₂表面 保護膜であることを初めて明らかにした。

第7章 結言

高度情報化社会の発展は、半導体及び、それを用いたディスプレイ等のデジタルシステムの進化に支えられている。そして、半導体デバイスの高性能化・低コスト化に伴い、配線の薄膜化・微細化が進行しており、薄膜やナノテクノロジーに対する関心が高まり、研究開発が盛んに行われている。それらの配線系に用いられる主要材料として、Cu、Ag、Alが挙げられるが、これらの材料系は、材料特性などの面で特徴が大きく異なり、統一的に取り扱うことが難しく、現在は、各デバイスの仕様や工程に応じて主要配線材料の設計が行われている。しかし、短時間で最適設計を行う上では、統一的解釈が不可欠である。特に、エネルギー的に不安定な状態にある薄膜配線では、より高エネルギー状態となる加熱工程における熱安定性に関する解釈が必要と考えられる。そこで、本研究では、多層薄膜という共通項の中で、耐熱性に対する統一的な支配因子の導出を行い、それに基づく高耐熱多層薄膜配線系の実現を目的として検討を行い、以下の結論を得た。

まず、第3章では PDP 用 Cu 系多層薄膜の高耐熱化の検討を行った結果、

(1)高耐熱酸化保護膜として SiO₂、SnO₂が得られたが、PDP を考慮した耐誘電体性は SnO₂ でのみ得られた。また、接着層として Cr を加え、Cr/SnO₂の構成にすることで耐酸化性が さらに向上した。

(2)Cr/SnO₂の構成においても、Cuの結晶粒界に沿った局所的な Cuの酸化が観察されたが、 その支配要因が Cuの結晶粒成長であることを見出した。

その支配要因を考慮して、結晶粒成長抑制手法の検討を行った結果、

(3)Cu 層を 2nm の Cr 層で分割する積層構造を用いることで、Cu の結晶粒成長が抑制され、 その影響で局所的な酸化も抑制されることを明らかにした。高耐熱 Cu 多層薄膜の適正構 成としては、約 2nm の Cr をサンドウィッチ状にはさみこんだ Cu 薄膜上に、中間層(固溶 体)を形成しない接着層 Cr:10nm、高結晶性酸化物 SnO₂:100nm を順次積層した構成を導い た。

次に、第4章では PDP 用 Al 系多層薄膜の高耐熱化の検討を行った結果、

(4)Cu と異なり密着性の高い酸化皮膜を形成する Al であっても、融点付近の高温熱処理 (873K)に対しては、単体では十分な耐熱性を得られないことが明らかとなった。また、基 板ガラスの着色が、Al の酸化と、Al 結晶粒界に沿った酸素の粒界拡散に起因していること を見出し、表面を SnO₂ 層で覆い酸化を抑制することで、基板の着色を抑制できることを 明らかにした。この際、接着層は不要であった。

(5)同様に、抵抗を考慮した Nd、あるいは Zr-Nb の添加により、結晶粒成長を抑制し、拡 散経路を複雑化することで着色を抑制できることを明らかにした。

さらに、合金化によりと表面保護層を組み合わせる検討を行った結果、

(6)合金化により初期表面粗度が向上され、SnO₂保護膜厚を低減できることを明らかにした。 高耐熱 Al 系多層薄膜の適正構成として、Al-Zr-Nb 合金を高結晶性酸化物 SnO₂:20~50nm に よってカバーした構成を導いた。

さらに、第5章では LED・PDP 用 Ag 系多層薄膜の高耐熱化の検討を行った結果、

(7)SiO₂:5nm の表面保護層で覆うことで、表面拡散が抑えられ、723K に対する凝集を抑えられることを明らかにした。

(8) SiO₂表面保護層を用いた場合、凝集が抑えられているにもかかわらず、反射率は低下しており、その要因が非晶質SiO₂中へのAgの拡散によるものと推定し、高結晶性保護層SnO₂を用いることで、Agの拡散と反射率の低下を抑制できることを明らかにした。

(9)高耐熱 Ag 系多層薄膜の適正構成として、 Ag 薄膜(100nm)をナノ薄膜 SnO₂:5nm のみで カバーした構成を導き、723K の熱処理に対して、平均相対反射率 99.5%以上を維持できる ことを見出した。

第6章では、第3章から5章で得られた知見をもとに、高耐熱ナノ多層薄膜配線のまと めを行った結果、

(10)いずれの系においても安定酸化物 SiO₂、SnO₂ を表面保護層として用いることで、耐酸 化性が向上し、表面拡散も抑制されることが明らかとなった。特に、結晶性の高い SnO₂ を用いることで、保護膜への配線材の拡散を抑制でき、各種材料特性を維持できることが 明らかとなった。この際、高密着性酸化皮膜を形成する材料の場合(Al、Ag)、保護層との 界面に接着層は不要であるが、酸化皮膜との密着性が低い材料の場合(Cu)、接着層が必要 となることを明らかにした。

(11)さらに、添加元素や積層構造により配線材の結晶粒成長を抑制することで、保護層の 劣化が抑えられ、耐熱性が向上することを明らかにした。

(12)また、保護層や接着層の膜厚は一定の効果が得られる膜厚以上になった場合には、柔軟性や膜応力を考慮して薄膜化した方が、接着性・耐熱性が向上することを明らかにした。

以上より、主要配線材の耐熱性に関して統一的な解釈を行い、共通の耐熱支配因子を明らか

にするとともに、共通の耐熱性向上の主要因が SnO₂ 保護膜であることを初めて見出した。今後、 高耐熱電子デバイス用配線の材料・構成設計に大きな波及効果を与えることが期待できる。

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教授佐藤了平工学博 士の懇切丁寧なる御指導の下、遂行し得たものです。6年にも及ぶ長い期間、指導教員と して温かく、時には厳しく御指導御鞭撻を賜りました。佐藤教授より御教授いただきまし た、モノづくりにおいて常に「本質を理解し、理想を追求する」姿勢は、今後、私の研究 者としての根幹をなすものとなっていくと確信しております。また、社会貢献の重要性も 日々、説かれており、工業面を意識した研究活動の大切さも教わりました。御指導いただ いたことを未来の研究者に還元できればと考える次第であります。心より御礼申し上げま す。

本研究を進めるにあたり、大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル生産科学専攻 准教授 岩田剛治工学博士には、研究に対する姿勢、研究者としてあるべき姿や考え方など、博士 課程修了者が社会から求められる資質について、常日頃から懇切丁寧に御指導いただきま した。心より御礼申し上げます。

大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル生産科学専攻 教授 廣瀬明夫工学博士、大阪大 学大学院 工学研究科 ビジネスエンジニアリング専攻 教授 上西啓介工学博士には副査を お引き受けいただき、本論文の完成に当たり貴重な御意見・ご指導をいただきました。心 より御礼申し上げます。

大阪大学大学院 工学研究科 特任教授 渥美幸一郎先生には、企業での経験をもとに、研 究方針やプレゼンテーションに関する様々な御助言を賜りました。心より御礼申し上げま す。

大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル生産科学専攻 助教 森永英二工学博士には、同 じ研究者としての目線をお持ちくださり、より学生に近い立場から親身になってご指導い ただきました。懇切丁寧なる御助言を頂き、ここに厚く御礼を申し上げます。

大阪大学 産学連携本部インキュベーション棟 片野公也様には、専門的な見地から、実験装置の使用に際して御助言と御協力を賜りました。心より御礼申し上げます。

大阪大学 産学連携本部インキュベーション棟 鈴木佐和子様には、日々の研究室の生活 において、迅速かつ懇切な御援助を賜りました。心より御礼申し上げます。

臼井玲大工学博士(現 旭硝子株式会社)には、博士後期課程の先輩として、リーダーシッ

プの発揮の仕方など、普段の姿勢から多くのことを学ばせていただきました。また、日々 の研究活動の中で、同窓である多屋淳志氏(現株式会社DENSO)、壬生隆氏(現パナソニッ ク株式会社)、加茂真吾氏(現株式会社セガトイズ)、村田秀則氏、および米田聖人氏には 多大なる御援助を賜りました。深く感謝いたします。さらに、研究の遂行に当たり、試料 の提供や測定を御協力いただいた、旭硝子株式会社の方々、株式会社日立ハイテクの方々、 オックスフォード社の方々、三井金属鉱業株式会社の方々、株式会社サカモト工機の方々 にも、心より御礼申し上げます。

なお、本研究活動および海外活動の一部は、独立行政法人日本学術振興会の御援助によっ て得られた成果であることを付記いたします。

本論文は、前述の方々に加え、数えきれないほど多くの方々から厚い御支援と御協力を 賜り、完成に至ることができました。皆様から頂いた御恩を忘れることなく、社会に奉仕 することをもって、御礼と代えさせていただきたいと存じます。

最後に、博士後期課程の進学を後押しし、常に無償の愛で温かく見守ってくれた両親に、 最大限の敬意と謝意と愛情を表し、謝辞とさせていただきます。

参考文献

- 1) ITRS 2009, "International Technology Roadmap for. Semiconductors 2009 Edition", 2009.
- 2) R. Rosenberg, D. C. Edelstein, C. K. Hu and K. P. Rodbell, "Copper metallization for high performance silicon technology", Annual Review of Material Science, 30, 2000, pp. 229-262.
- M. Bohr, "The New Era of Scaling in an SoC World." International Solid-State Circuits Conference, 2009, p22.
- 4) E.Edelstein, J.Heidenreich, R.Goldblatt, W.Cote, C.Uzoh, N.Lustig, P.Roper, T.McDevitt, W.Motsiff, A.Simon, J.Dukovic, R.Wachinik, H.Rathore, R.Schulz, L.Su, S.Luce, and J.Slattery, "Full copper wiring in a sub-0.25 mm CMOS ULSI technology", IEDM Tech. Dig, 1997, pp. 773-776.
- 5) 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, 72, 1992, pp. 3792-3797.
- 6) 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, AIP Conference Proceedings 305, 1994, pp. 1-14.
- 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, 72, 1998, pp. 1296-1298.
- 8) J. Klema, R.Pyle and E. Domangue, "Reliability Implications of Nitrogen Contamination during Deposition of Sputtered Aluminum/Silicon Metal Films", The 22nd Annual Proceedings of International Reliability Physics Symposium, 1984, pp. 1-5.
- 9) J. Curry, G. Fitzgibbon, Y. Guan, R. Muollo, G. Nelson and A. Thomas, "New Failure Mechanisms in Sputtered Aluminum-Silicon Films", The 22nd Annual Proceedings of International Reliability Physics Symposium, 1984, pp. 6-8.
- E.D. Palik, "Handbook of Optical Constants of Solids II", Academic, New York(1985), pp. 280-295, 374-385.
- 11) E. Hamada, U. Shin, T. Ishiguro, "CD-Compatible Write once Disk with High Reflectivity",

Proceedings of the International Society for Optical Engineering, Vol. 1078, 1989, p80.

- 12) Y. Aoshima, M. Miyazaki, K. Sato, Y. Akao, S. Takaki and K. Adachi, "Improvement of Alkali Durability of Silver-Based Multilayer Coatings for Use in Flat Panel Displays", Japanese Journal of Applied Physics, 40, 2001, pp. 4166-4170.
- 13) E. Ando, S. Suzuki, N. Aomine, M. Miyazaki, and M. Tada, "Sputtered silver-based low-emissivity coatings with high moisture durability", Vacuum, Vol. 59, 2000, pp. 792-799.
- 14) T. Suzuki, Y. Abe, M. Kawamura, K. Sasaki, T. Shouzu and K. Kawamata, "Optical and electrical properties of pure Ag and Ag-based alloy thin films prepared by RF magnetron sputtering", Vacuum, Vol. 66, 2002, pp. 501–504.
- 15) R. Dannenberg, E. A. Stach, J. R. Groza and B. J. Dresser, "In-situ TEM observations of abnormal grain growth, coarsening, and substrate de-wetting in nanocrystalline Ag thin films", Thin Solid Films, Vol. 370, 2000, pp. 54–62.
- H. C. Kim and T. L. Alford, "Improvement of the thermal stability of silver metallization", Journal of Applied Physics, 94, 2003, pp. 5393-5395.
- 17) E. Iwamura, T. Ohnishi and K. Yoshikawa, "A study of hillock formation on Al-Ta alloy films for interconnections of TFT-LCDs", Thin Solid Film, 270, 1995, pp. 450-455.
- 18) 藤堂安人, "フラットパネル・ディスプレイ 2006<実務編>",日経 BP 社, 2005.
- 19) the U.S. Geological Survey (USGS), "Mineral Commodity Summaries 2008", 2008.
- 20) Wagner, "Diffusion and High-Temperature Oxidation of Metals", Atom Movements, American Society for Metals, Cleveland, 1951.
- 21) 千原秀昭,藤田英一,"構造と熱力学(材料科学入門Ⅱ)", 岩波書店, 1968.
- 22) J. Forty and P. H. Humble, "The influence of surface tarnish on the stress-corrosion of α-brass" Philosophical Magazine, Vol. 8, 86, 1963, p247.
- 23) S. Asakura and K. Nagaya, "Development of surface modification techniques of plastics surfaces with a strong adhesion (1) Evaluation of adhesion strength betweem Cu substrates covered with CuO nanowires and a polyimide film", Industrial Technology Center, Gifu Prefectual Government, Vol. 2, 2008, pp. 1-4.
- 24) H. Horikoshi, Y. Ozawa and H. Hasunuma, "Stress in Evaporated Copper Films", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 1, 1962, p304.

- 25) K. Wasa and S. Hayakawa, "Some Features and Applications of Magnetron Sputtering -Phenomena of Interests Observed in Sputtered Thin Compound Films", The Japan Society of Applied Physics, Vol.48, No.8, 1979, pp. 760-770.
- 26) 東レリサーチセンター, "ナノデバイスと材料", 2005.
- 27) 泉谷 渉, "次世代ディスプレイ勝者の戦略", 東洋経済新報, 2004.
- 28) 佐藤 了平, "製品設計イノベーションに向けたシステムデザイン・インテグレーション の取り組み", JAXA 宇宙航空研究開発機構, 2007.
- 29) Display Research, "Quarterly Worldwide FPD Forecast Report", 2009.
- 30) 鈴木 敬三, "交流(AC)型プラズマディスプレイの放電特性と技術開発", Journal of Plasma and Fusion Research, Vol. 79, No. 4, 2003, pp. 326-335.
- 31) Display Research, "3D Display Technology & Market Forecast Report", 2010.
- 32) 中川浩司, "次世代フラットパネルディスプレイのテクノロジーイノベーションと事業 性評価に関する研究", 大阪大学大学院工学研究科修士論文, 2006.
- 33) 内田龍雄, 内池平樹, "フラットパネルディスプレイ大辞典", 工業調査会, 2001.
- 34) 河村正行, "よくわかるプラズマテレビ PDP", 電波新聞社, 2002.
- 35) 日本学術振興会,透明酸化物光・電子材料第166委員編, "透明導電膜の技術", オーム 社, 2006.
- 36) 田畑三郎, "透明導電性フィルム",シーエムシー出版, 2002.
- 37) 池内平樹, 御子柴茂生, "プラズマディスプレイのすべて", 工業調査会, 1997.
- 38) 日本電子株式会社, "図解よくわかる WEEE&RoHS 指令", 日刊工業新聞社, 2004.
- 39) ElectroniCast, "High Brightness Light Emitting Diodes (HB-LEDs) Global Market Forecast & Analysis", 2009.
- 40) JLEDS, "LED 照明ハンドブック", オーム社, 2006, p43.
- 41) 岡崎 暢一郎, "プラズマディスプレイ用蛍光体の輝度飽和特性", 日立研究所 (IDY2000-24).
- 42) C.-K.Hu, D.Gupta, I.T.Wetzel and P.S.Ho, "Thin. Films-Interfaces and Phenomena", Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.54, 1986, p53.
- 43) J.Schumann, W.Bruckner and A.Heinrich, "Properties and applications of vacuum deposited Cu-Cr films", Thin Solid Film, Vol. 228, 1993, p48.

- 44) Z. L. Yuan, D. H. Zhang, C. Y. Li, K. Prasad and C. M. Tan, "Thermal stability of Cu/α-Ta/SiO₂/Si structures", Thin Solid Films, Vol. 462–463, 2004, pp. 284-287.
- 45) H. J. Lee, K. W. Kwon, C. Ryu and R. Sinclair, "Thermal stability of a Cu/Ta multilayer: an intriguing interfacial reaction", Acta Materialia, Vol. 47, 15–16, 1999, pp. 3965-3975.
- 46) S. M. Yi, K. H. Jang, J. U. An, S. S. Hwang and Y. C. Joo, "The self-formatting barrier characteristics of Cu-Mg/SiO₂ and Cu-Ru/SiO₂ films for Cu interconnects", Microelectronics Reliability, Vol. 48, 5, 2008, pp. 744-748.
- 47) S. Luby, E. Majkov, M. Jergel, M. Brunel, G. Leggieri, A. Luches, G. Majni and P. Mengucci,
 "Stability of interfaces in Mo/Cu multilayered metallization", Thin Solid Films, Vol. 277, 1–2,
 1996, pp. 138-143.
- 48) W. Cao, J. Zhu, Y. Yang, W. A. Oates and Y.A. Chang, "Thermodynamic stability of Co/Cu multilayered nanostructures", Scripta Materialia, Vol. 53, 12, 2005, pp. 1379-1382.
- 49) K.Uetani, H.Kajiyama, T.Yamaguchi, K.Nose, K.Onisawa and T.Minemura, "Ultra Thin Films Prepared by an Advanced Ion-Plating Method", Materials Transactions, Japan Institute of Metals, 2000, pp.1161-1163.
- 50) 和田綾夫, "無ガスイオンプレーティング装置", 日本公開特許公報 No.1560327.
- 51) 和佐清孝, 早川茂, "薄膜化技術", 共立出版株式会社, 1992, pp. 138-139.
- 52) 並河愛子, "環境にやさしい次世代ディスプレイ用配線構成に関する研究", Mate 2007, 2007, pp.161-166.
- 53) T. Isono, T. Fukuda, K. Nakagawa, R. Usui, R. Satoh, E. Morinaga and Y. Mihara, "Highly conductive SnO₂ thin films for flat-panel displays", SID, Vol.15, 2, 2007, pp.161-166.
- 54) Y. Mihara, R. Satoh, R. Usui, E. Morinaga and Y. Iwata, "Ta-Doped SnO₂ Thin Films for PDP", SID, Vol. 38, 2007, pp. 399-402.
- 55) R. Usui, "Research on Direct Laser Patterning of Thin Films for Flat-Panel Display", Proceedings of the 24th International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics, 2005, pp. 13-19.
- 56) 西田恵三, 成田敏夫, "金属の高温酸化入門", 丸善株式会社, 1988.
- 57) 日本金属学会, "金属データブック", 丸善株式会社, 2000.

- 58) 堀茂徳, 佐治重興, 菅沼徹哉, 清水陽一, "内部酸化銅の回復再結晶", 伸銅技術研究誌, Vol. 17, 1978, pp. 147-155.
- 59) 須藤一, 田村今男, 西澤泰二, "金属組織学", 丸善株式会社, 1972.
- 60) J. E. Burke, "Some Factors Affecting the Rate of Grain Growth in Metals", San Francisco Meeting, 1949, p88.
- 61) 幸田成康, "金属物理学序論", コロナ社, 1964.
- 62) 平野賢一, "転位論-その金属学への応用-", 丸善株式会社, 1971.
- 63) 藤川辰一郎, 牛野俊一, "銅単結晶における自己拡散", JRIC, Vol. 42, No. 1, 2003, pp. 331-335.
- 64) 小池淳一, "配線信頼性における界面密着性の役割", 表面科学, Vol. 28, No. 2, 2007, pp. 67-71.
- 65) 三浦博巳, "銅の高温強度と組織制御に及ぼす整合・非整合析出粒子の影響", 銅と銅合
 金, Vol. 42, No. 1, 2003, pp. 87-92.
- 66) Jian Li1, J. W. Mayer, and E. G. Colgan, "Oxidation and protection in copper and copper alloy thin films", Journal of Applied Physics, Vol. 70, 5, 1991, pp. 2820-2827.
- 67) 堀茂徳, "内部酸化銅の回復再結晶", 伸銅技術研究会誌, Vol. 17, 1978, pp. 147-155.
- 68) 国立天文台編,"理科年表 平成 17 年", 丸善株式会社, 2004.
- 69) 一色実, 三村耕司, "金属の高純度化", 日本金属学会会報, Vol. 31, 1992, pp. 880-887.
- 70) 矢島健児, 前義治, "銅および銅合金の開発状況", 金属, Vol. 66, 1996, pp. 37-43.
- 71) 田窪毅, "銅線の再結晶挙動に及ぼす純度の影響", 銅と銅合金, Vol. 46, No. 1, 2007, pp. 17-20.
- 72) J. Lian, R. Z. Valiev and B. Baudelet, "On the Enhanced Grain Growth in Ultrafine Grained Metals.", Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 43, No. 11, 1995, pp.4165-4170.
- 73) 村上正紀, "ULSI Si 半導体デバイス用の Cu 配線材のナノ化の課題" SFJ, Vol. 56, No. 12, 2005, p802.
- 74) 半導体技術ロードマップ専門委員会, "第 6 章 WG4 配線", STRJ(Semiconductor Technology Roadmap committee of Japan)平成 17 年度報告書, 2005, pp. 121-140.
- 75) W. Steinhogel, G. Schindler, G. Steinlesberger and M. Engelhardt, "Size-dependent Restivity of Metallic Wires in the Mesoscopic Range", Physical Review B, Vol. 66, No. 075414, 2002.
- 76) 黒田晃弘, "高密度光・電子複合モジュール用高反射率・高接着 Ag 系反射膜の開発", Mate 2004, 2004.
- 77) 日本学術振興会薄膜第 131 委員会, "薄膜ハンドブック", オーム社, 2008.

- 78) T. Onishi, E. Iwamura, K. Takagi, K. Yoshikawa, "Developments in Al-Nd Alloy Interconnections and Sputtering Targets for Liquid Crystal Displays", KOBESTEELENGINEERINGREPORTS, Vol. 48, No. 3, 1998, pp. 29-34.
- 79) V. Hoffman, "High Rate Magnetron Sputtering for Metallizing Semiconductor Technology", Solid State Technology, Vol. 19, 1976, p57.
- P. J. Clarke, "The S-Gun: A Direct Replacement for the Electron Beam Evaporator", Solid State Technology, Vol. 19, 1976, pp. 77-79.
- 81) R. W. Wilson and L. E. Terry, "Application of high rate EB or magnetron sputtering in the metallization of semiconductor devices", Journal of Vacuum Science and Technology, Vol. 13, 1976, p157.
- 82) 大西隆, 高木勝寿, 藤井秀夫, "液晶ディスプレイ用 Al 配線におけるボイド形成メカニ ズムとその抑制対策", 神戸製鋼技報, Vol. 54, No. 1, 2004, pp. 52-57.
- 83) 村田英夫, "薄膜配線用A1合金膜およびA1合金スパッタリングターゲット材", 特開 平 9-228035, 1997.
- 84) R. Sato, Y. Iwata, A. Kuroda, K. Yokota, K. Nakagawa, S. Ura and K. Kintani, "Study on Thermal Durability of Ag Reflection Thin Film for Next Generation Opt-Electronic System", Journal of Japan Institute of Electronics Packaging, Vol. 8, 2005, pp. 502-507.
- 85) H. Masumoto, A. Kojima, T. Iijima1 and T. Goto, "Preparation of Ag-Alloy Top-Electrode for Ferroelectric Pb(Zr, Ti)O₃ Films under Various Atmospheres.", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 41, 2002, pp. 6882–6885.
- 86) S. Yao, H. Kaku and T. Nakamura, "Surface Analysis of Ag-Zn Alloys Corroded in H₂S Gas Atmospheres", The Japan Institute of Metals, Vol. 51, 1987, pp. 63-69.
- 87) E.E. Glickman, V. Bogush, A. Inberg, Y. Shacham-Diamand and N. Croitoru, "Electrical resistivity of thin electroless Ag–W films for metallization", Microelectronic Engineering, Vol. 70, 2003, pp. 495–500.
- 88) K. Sugawara, M. Kawamura, Y. Abe and K. Sasaki, "Comparison of the agglomeration behavior of Ag(Al) films and Ag(Au) films", Microelectronic Engineering, Vol. 84, 2007, pp. 2476–2480.
- 89) 作花 済夫, 由水常雄, 伊藤節郎, 幸塚広光, 肥塚隆保, 田部勢津久, 平尾一之, 和田正

道, "ガラスの百科事典", 朝倉書店, 2007, p502.

- 90) 宇田川 重和, 柳田 博明, 須藤 儀一, "ファインケミカルズとしての無機ケイ素化合物", 講談社, 1982, p285.
- 91) P. C. J. Graat and M. A. J. Somers, "Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra", Applied Surface Science, Vol. 100-101, 1996, pp. 36-40.
- 92) 朝倉祝治, "破壞", 安全工学協会編, 海文堂, 1983, p81.
- 93) M. S. Kwon and J. Y. Lee, "O₂ plasma oxidation of sputter-deposited Cu thin film dering photo resist ashing", Applied Surface Science, Vol. 135, 1998, pp. 101-106.
- 94) P. Chaudhari, "Grain Growth and Stress Relief in Thin Films." Journal of Vacuum Science & Technology, Vol. 9, 1972, pp. 520-522.
- 95) 中島右智, "銀,銅,金蒸着膜における結晶粒成長と内部応力の関係", 博士論文, 1975.
- 96) C. Roland, "Grain growth and texture evolution in thin films", Massachusetts Institute of Technology. Dept. of Materials Science and Engineering, 1995.
- 97) 小岩昌宏, 中嶋 英雄, "材料における拡散-格子上のランダム・ウォーク-", 内田老鶴圃, 2009.
- 98) J. Yu, X. Zhao and Q. Zhao, "Effect of film thickness on the grain size and photocatalytic activity of the sol-gel derived nanometer TiO2 thin films", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, Vol. 19, 2000, pp. 1015 – 1017.
- 99) U. Admon, I. Dahan, M. P. Dariel, G. Kimmel, J. Sariel, A. Shtechman, B. Yahav, L. Zevin and D. S. Lashmore, "Copper grain growth in thin film Cu-Cr multilayers", Thin Solid Films, Vol. 251, 1994, pp. 105-109.
- 100) T. Mitsuyu, K. Wasa and S. Hayakawa, "Rf-sputtered epitaxial films of Bi12TiO20 on Bi12GeO20 for optical waveguiding", Journal of Crystal Growth, Vol. 41, 151, 1977.
- 101) K. Kusaka, T. Hanabusa, K. Kaneko, T. Matsue and O. Sakata, "Behavior of Surface Shape and Internal Stress in Nono-scale Copper Multi-layered Film by Heat-treatment", Bullentin of Institute of Technology and Science the University of Tokushima, 2009, pp. 44-50.
- 102) R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chaleogenides", Acta Cryst. A32, 1976, pp. 751-767.

本論文に関する公表論文

- <u>Haruhiko MIYAGAWA</u>, Ryohei SATOH, Yoshiharu IWATA, Eiji MORINAGA and Koji NAKAGAWA, "High Heat Proofing Nano-Layered Film Cu Wiring by Crystal Grain Growth Control", Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging(JIEP) Vol.3, Number1, December, 2010, pp.68-72.
- 2. <u>宮川春彦</u>, 佐藤了平, 岩田剛治, 森永英二, 米田聖人, 加茂真吾, 黒田晃弘, 横田耕一, "光デバイス用Ag系高耐熱多層反射膜に関する研究", 溶接学会論文集, 2012, 掲載予定.
- 3. 米田聖人, 佐藤了平, 岩田剛治, <u>宮川春彦</u>, 磯野貴充, "第一原理計算によるSnO₂系透 明電極の電子状態解析と低抵抗化に関する研究", 溶接学会論文集, 2012, 掲載予定.

本論文に関する学会発表

- <u>Haruhiko MIYAGAWA</u>, Ryohei SATOH, Yoshiharu IWATA, Eiji MORINAGA and Koji NAKAGAWA, "High Heatproof Nano-Layered Film Wiring for Next Generation Flat Panel Display", 14th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics(Mate)", February, 2008, pp.359-364.
- Haruhiko MIYAGAWA, Ryohei SATOH, Yoshiharu IWATA, Eiji MORINAGA and Koji NAKAGAWA, "High Heatproof Nano-Layered Film Cu Wiring by Crystal Grain Growth Control", 15th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics(Mate)", January, 2009, pp.231-236.
- Haruhiko MIYAGAWA, Ryohei SATOH, Yoshiharu IWATA, Eiji MORINAGA and Koji NAKAGAWA, "The Proper Structure of Nano Multi-layered Film Cu System Wiring", 16th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics(Mate)", February, 2010, pp.57-62.
- 4. <u>Haruhiko MIYAGAWA</u>, Ryohei SATOH, Yoshiharu IWATA, Eiji MORINAGA and Koji NAKAGAWA, "High Heat Proofing Nano-Layered Film Cu Wiring by Crystal Grain Growth Control", International Conference on Electronics Packaging(ICEP), May, 2010, pp.64-67.
- Haruhiko MIYAGAWA, Ryohei SATOH, Yoshiharu IWATA, Eiji MORINAGA and Shingo KAMO, "Study on Thermal Proof of SnO₂ Protection Thin Film for Ultra High Reflective Film Ag System", The International Microelectronics And Packaging Society(IMAPS), November,
2010, pp.458-461.

- Haruhiko MIYAGAWA, Ryohei SATOH, Yoshiharu IWATA, Eiji MORINAGA and Shingo KAMO, "Study on High Heatproof Protective Thin Layer for Ag System Reflective Film" 17th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics(Mate)", February, 2011, pp.277-282.
- Haruhiko MIYAGAWA, Ryohei SATOH, Yoshiharu IWATA, Eiji MORINAGA and Shingo KAMO, "Study on high heat proof protection thin film for Ag reflective films for LED's" International Conference on Electronics Packaging(ICEP), April, 2011, pp.381-386.

