



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

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

概要

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/SiO ₂ 及び Cu/Ti/SiO ₂ 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

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 SnO ₂ 保護膜の検討	91
5.3.1 SiO ₂ と SnO ₂ の構造比較	91
5.3.2 SnO ₂ 膜の耐熱性	92
5.3.3 Ag/SnO ₂ 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
謝辞	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

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める。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

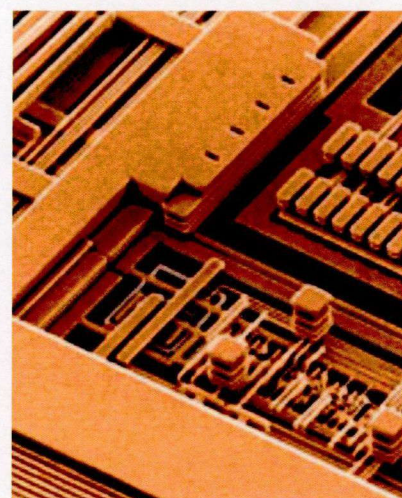


Fig. 1.1 Cu wiring of LSI.

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、フォトリソニック結晶が期待を集めている。フォトリソニック結晶は、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リソニック結晶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

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Al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、Al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、統一的理解が不可欠である。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。

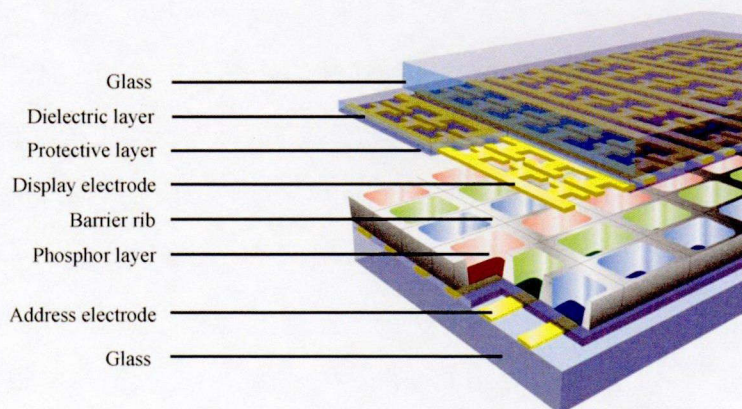


Fig. 1.2 Structure of PDP.

Table 1.1 Comparison of Ag,Cu,Al¹⁹⁾.

	Ag	Cu	Al
Resistance($\mu\Omega/\text{cm}$)	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

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。

一般的な金属における酸化は、金属表面に緻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、Al は密着性・耐熱性の高い Al 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 SiO_2 、 SnO_2 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、Al 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(SiO_2 、 SnO_2)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 SiO_2 と、緻密なルチル構造を示す SnO_2 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 SiO_2 、 SnO_2 が得られたが、PDP を考慮した耐誘電体性は SnO_2 の有効性が確認された。また、接着層として Cr を加え、Cr/ SnO_2 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 SnO_2 :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 SnO_2 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、

1章

背景: 電子デバイス用主要金属薄膜配線材料としてCu、Al、Agが広く用いられている。
 現状: 耐熱性を支配する因子の統一的な解釈がなく、実験的・経験的な配線設計がなされている。
 目的: 多層薄膜主要配線材料における、統一的な耐熱性支配因子の導出と、高耐熱多層薄膜の実現

2章

事例研究の対象と現状・課題

PDP用配線

LED・PDP用反射膜

3章 Cu系多層薄膜の高耐熱化

耐熱支配因子: 表面拡散、結晶粒成長
 解決策: SnO_2 表面保護層、挿入Cr層

4章 Al系多層薄膜の高耐熱化

耐熱支配因子: 高速な粒成長、粒界酸化
 解決策: SnO_2 表面保護層、元素添加

5章 Ag系多層薄膜の高耐熱化

耐熱支配因子: 表面拡散、
 Agの保護膜(SiO_2)への拡散
 解決策: SnO_2 表面保護層

6章

高耐熱多層薄膜のまとめ

7章

結言

電子デバイス用ナノ多層薄膜配線材料における耐熱性の統一的支配因子:
 表面拡散、粒成長、それに伴う酸化の進行

共通の高耐熱化手法: SnO_2 表面保護膜

高耐熱多層薄膜構成: $\cdot(\text{Cu}/\text{Cr})$ 積層/ SnO_2 $\cdot\text{Al-Zr-Nb}/\text{SnO}_2$ $\cdot\text{Ag}/\text{SnO}_2$

Fig. 1.3 Flow chart of this research work.

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、 SnO_2 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 SnO_2 :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、 SiO_2 :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 SiO_2 中への Ag の拡散によるものと推定し、高結晶性保護層 SnO_2 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 SnO_2 :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 SiO_2 、 SnO_2 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 SnO_2 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・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

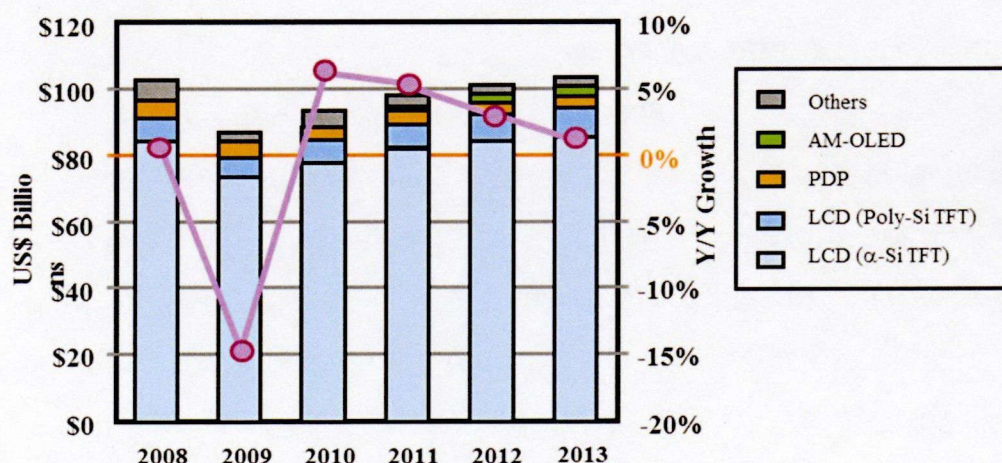
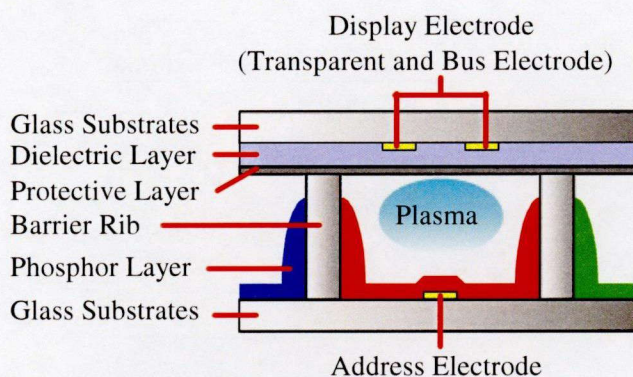
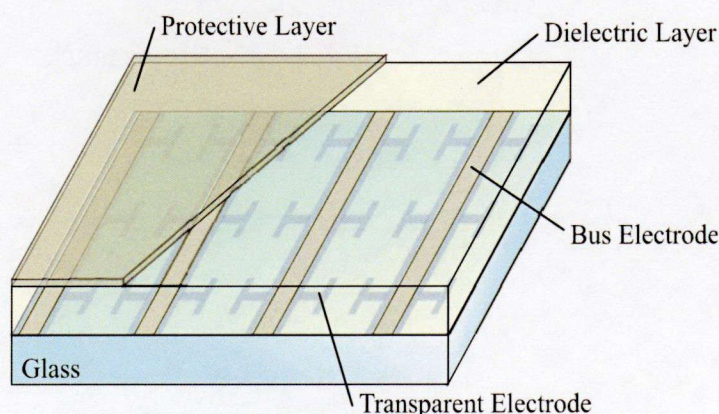


Fig. 2.1 Worldwide flat panel display forecast.

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.



(b) Structure of front substrate of PDP.

Fig. 2.2 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

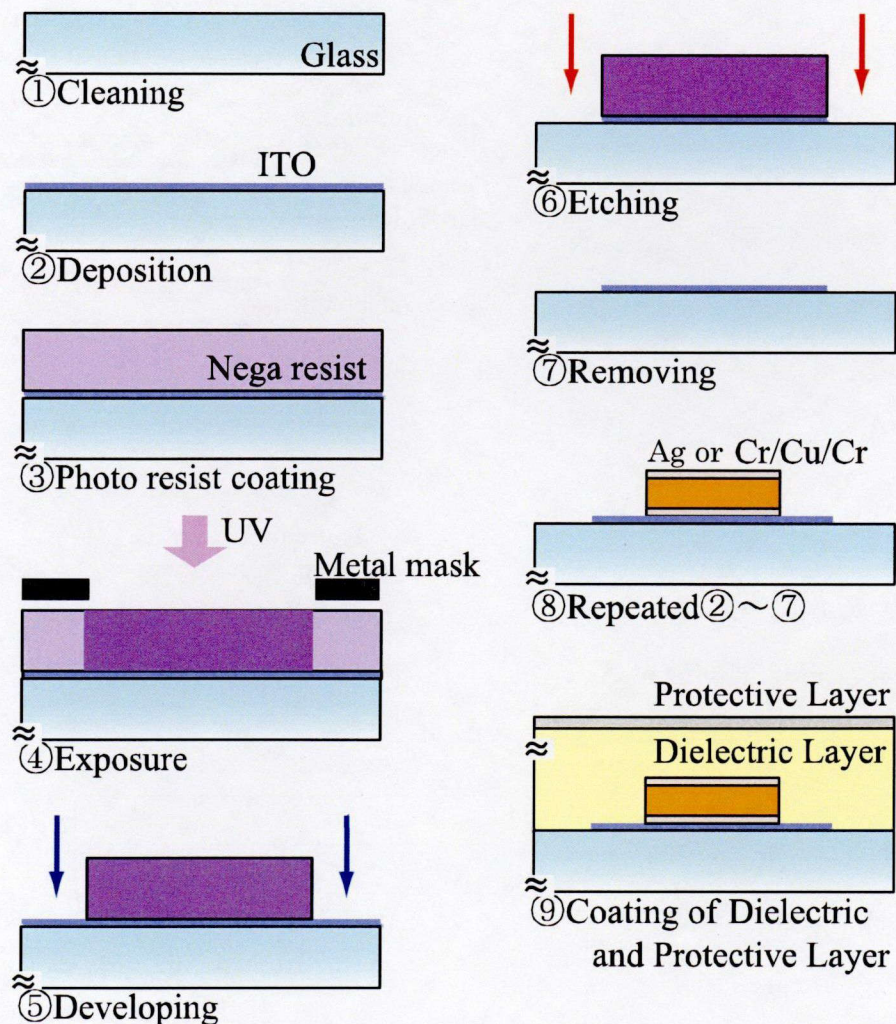


Fig. 2.3 Electrode formation by photolithography and etching process.

ために HCl や FeCl_2 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ン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 SnO_2 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 + SnO_2 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、

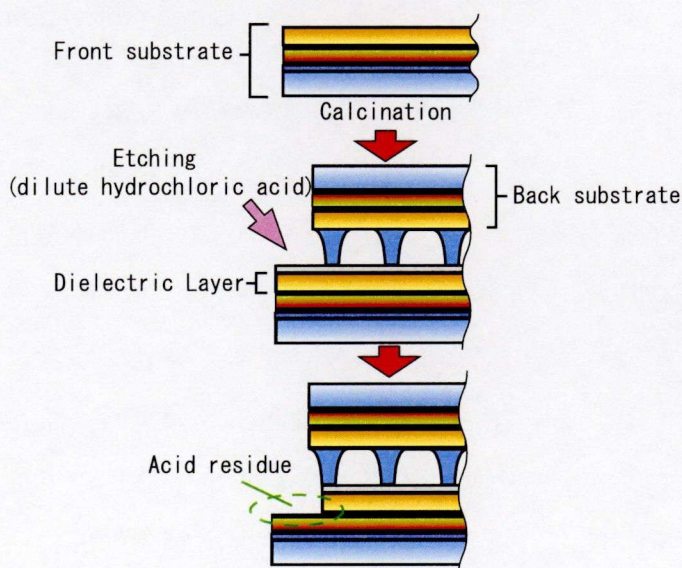


Fig. 2.4 Established etching process to be conduction state.

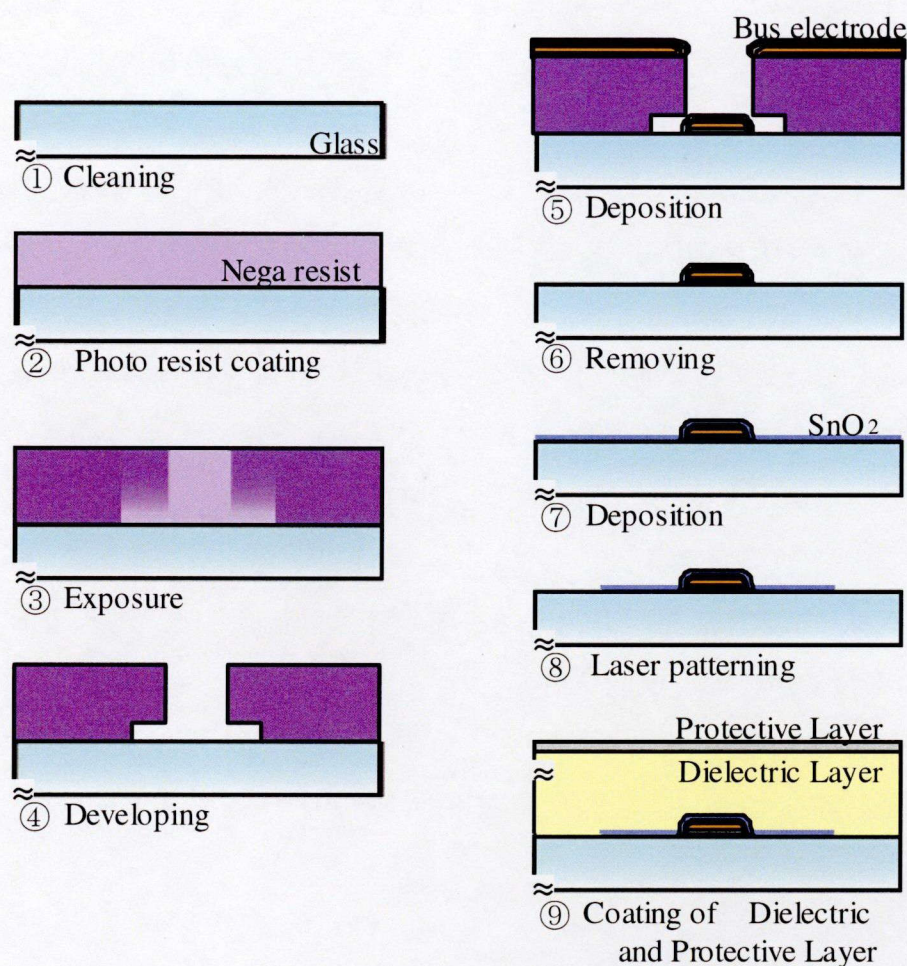
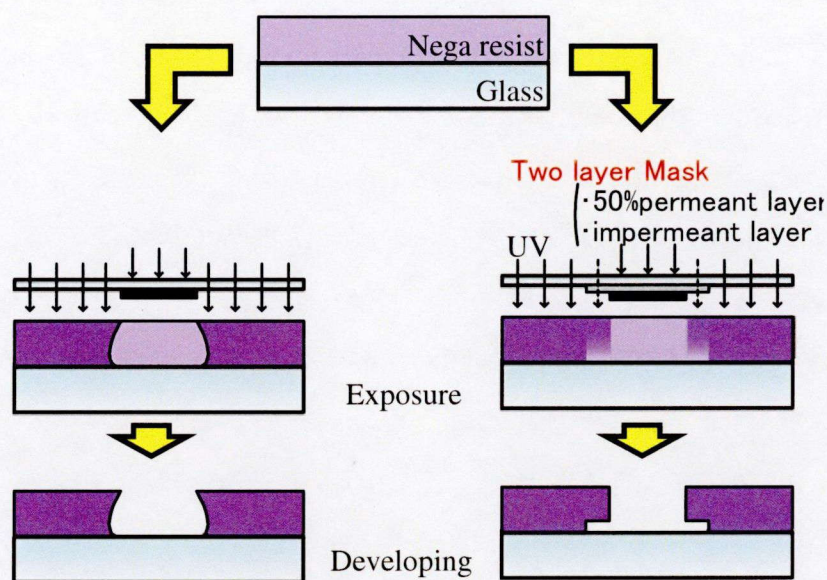


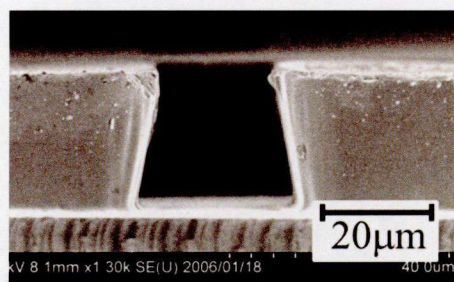
Fig. 2.5 Electrode formation by lift-off process.

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。

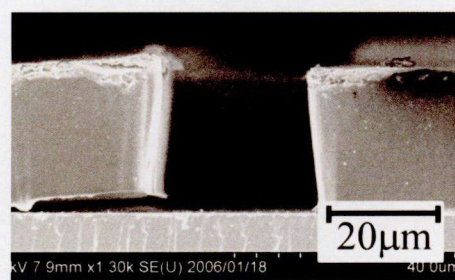
リフトオフ加工は、既存技術であり、半導体基板分野等で比較的単純な回路形成法として使われている。リフトオフ方式では、まず感光性ネガレジストを塗布し、フォトリソグラフィ方式同様にプリベーク、マスク露光、現像により所望の薄膜形状部分のレジストを除去する。この状態で薄膜を全面に成膜する。最後に、レジストの膨潤により不要な薄膜ごと剥離することで、バス電極を形成する。この方式により、工程数の削減、エッチングレスを実現し、更にはその特性上、保護層の形成により、電極端部が露出しない形状を形成できることが期待できる。現行方式とリフトオフ方式によって作成したレジストの SEM 断面像を Fig. 2.6 に示す。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



(b) Photolithography process by SEM.



(c) Lift-off 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 SnO_2 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 $0.2 \mu\text{m}$ 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、 SnO_2 や ZnO 膜に比べて半分以下の $1.5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ 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、 SnO_2 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、 SnO_2 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、 SnO_2 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

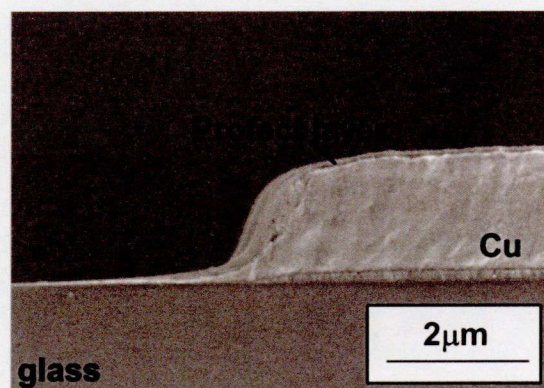


Fig. 2.7 Cross-sectional forms of electrode by lift-off process.

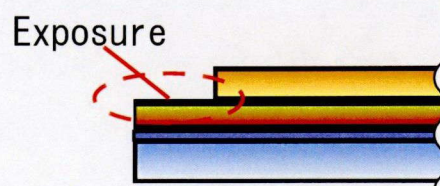


Fig. 2.8 Exposure of electrode at dielectric layer coating process.

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°C)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

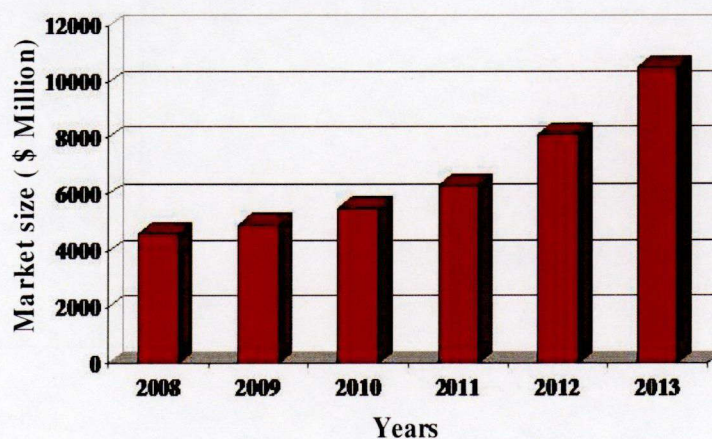


Fig. 2.9 High-Brightness LED(HB-LED) global consumption market forecast³⁹⁾.

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

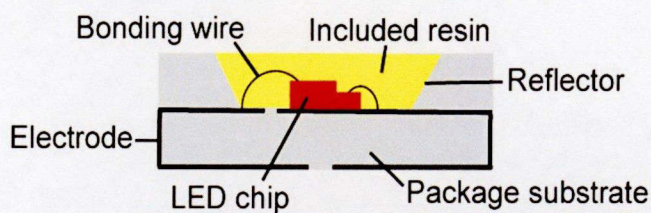


Fig. 2.10 Surface-mounted LED package⁴⁰⁾.

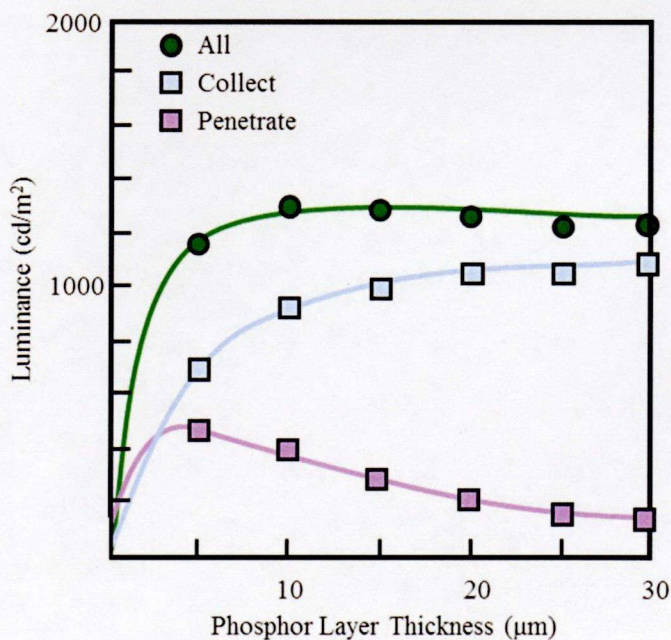


Fig. 2.11 Relation between luminance and phosphor layer thickness.

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⁾、電氣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。

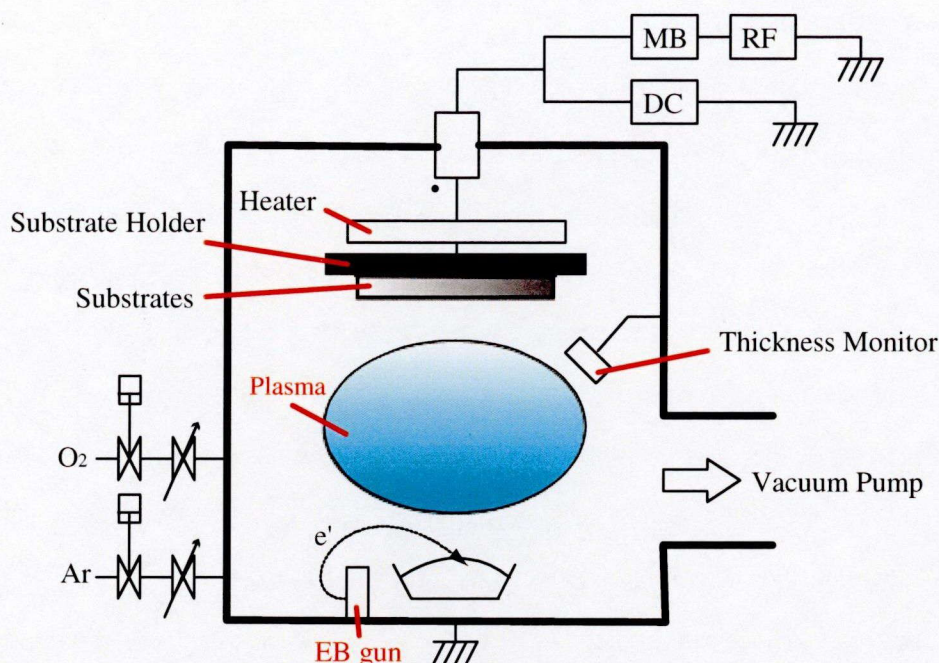


Fig. 3.1 Schematic diagram of the Electron Beam Deposition apparatus.

(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

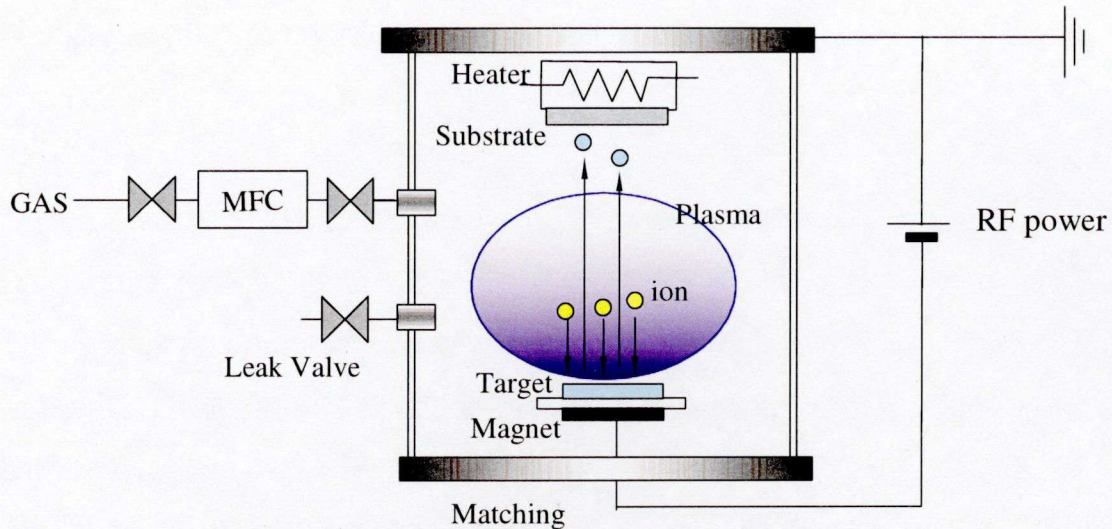


Fig. 3.2 Schematic diagram of the Magnetron Sputtering apparatus.

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、

$$W = \theta \quad (3.1)$$

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、

$$\theta = a(T^4 - T_0^4) \quad (3.2)$$

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 ϵ_1 、ホルダ輻射率 ϵ_2 を用いて以下であらわされる。

$$a = \sigma * \epsilon \quad (3.3)$$

$$\epsilon = \epsilon_1 \epsilon_2 (\epsilon_1 + \epsilon_2 - \epsilon_1 \epsilon_2) \quad (3.4)$$

通常のスパッタ装置の場合、 $T^4 \gg T_0^4$ であるから、

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

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、ベタ膜での検討を行った。

Table 3.1 Condition of thin film formations by EB Plasma.

Target	Cr ₂ O ₃ / TiO ₂	Cr / Ti	Cu	Cr / Ti	SiO ₂ / SnO ₂
Gas flow rate (× 10 ⁻⁷ m ³ /s)	Ar:0.83 O ₂ :1.6	Ar:0.83	-	Ar:0.83	Ar:0.83 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)	500		-	500	

Table 3.2 Condition of thin film formations by Magnetron Sputtering.

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 473 K or 573 K			
RF power(W)	100			50

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 ₂ O ₃ / TiO ₂	50
Substrate	glass	2.8 × 10 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 MULTIMETER 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

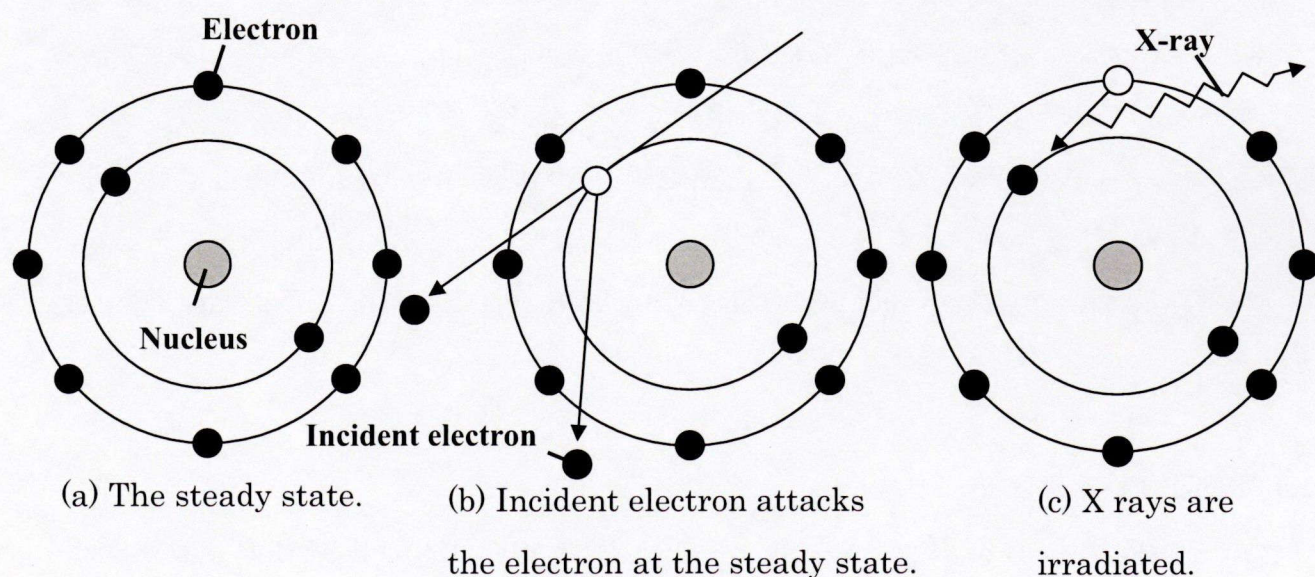


Fig. 3.3 Mechanism of X rays irradiated generation.

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 SiO_2 及び SnO_2 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。

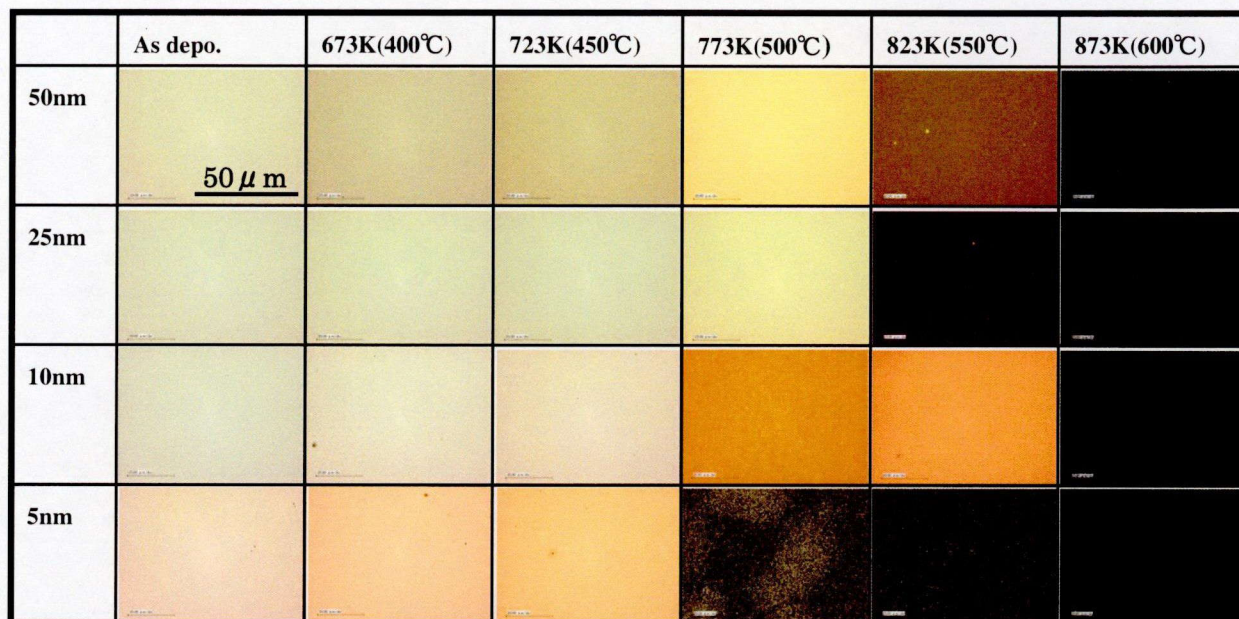


Fig. 3.4 Change of surface color of Glass/Cr₂O₃/Cr/Cu/Cr by heat treatment observed with optical microscope.

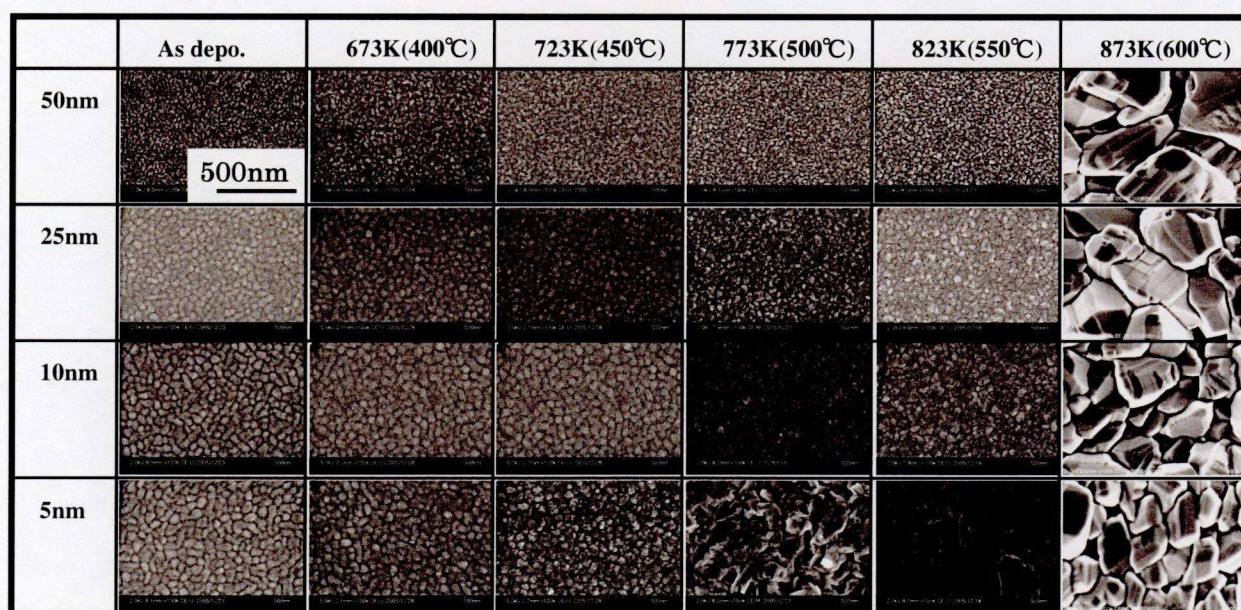


Fig. 3.5 Change of surface microstructure of Glass/Cr₂O₃/Cr/Cu/Cr by heat treatment observed with FE-SEM.

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。

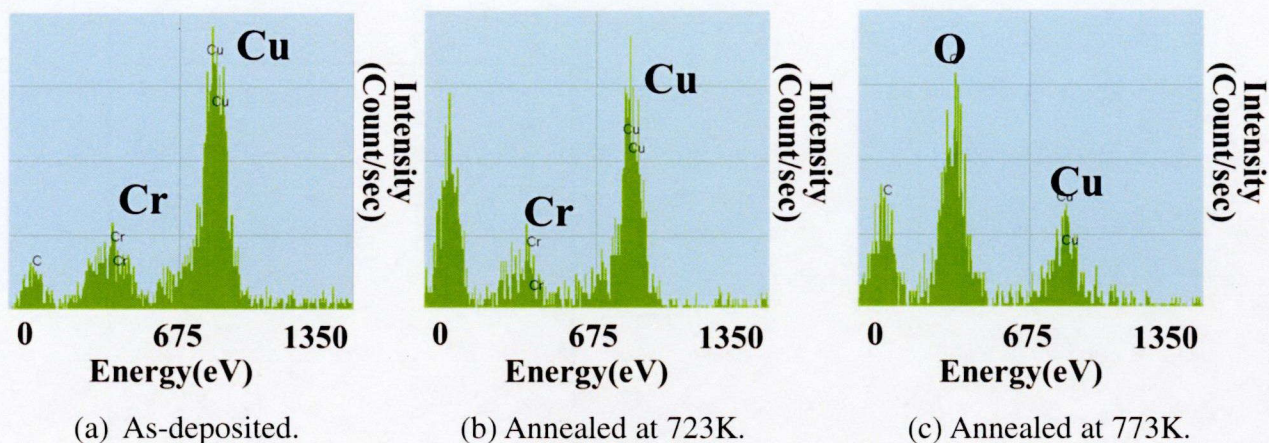
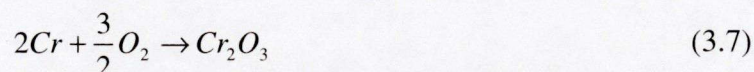


Fig. 3.6 Surface component analysis results of Cr:5nm samples.

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 Cr_2O_3 が生成される。



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 Cr^{3+} イオン、 e^- と O^{2-} 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になると仮定した。

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

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。

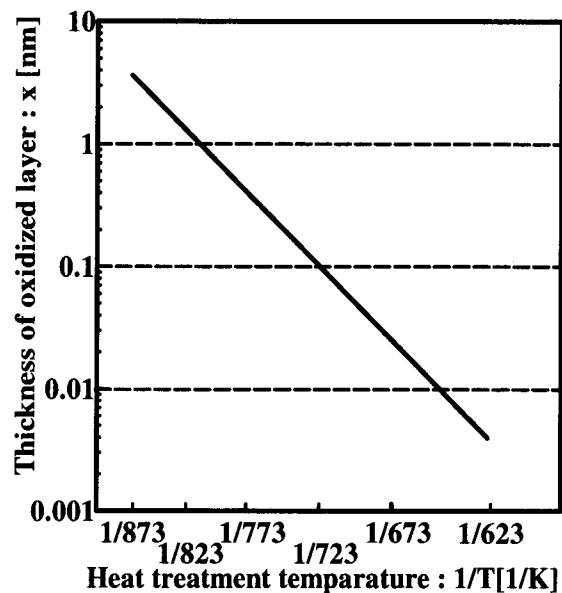


Fig. 3.7 Oxidation thickness of Cr.

3.2.2 Cu/Ti 系薄膜の検討

Cr は Cr_2O_3 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 Al 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 Al 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 Al の比較を行った結果、Al 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

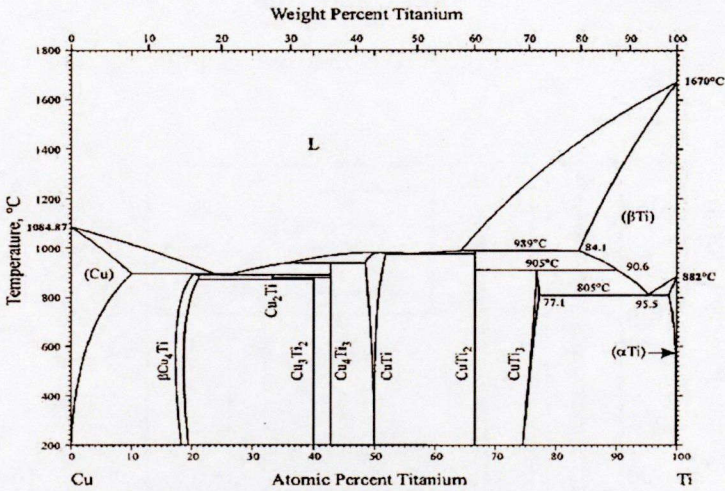


Fig. 3.8 Ti-Cu constitution diagram⁵²⁾.

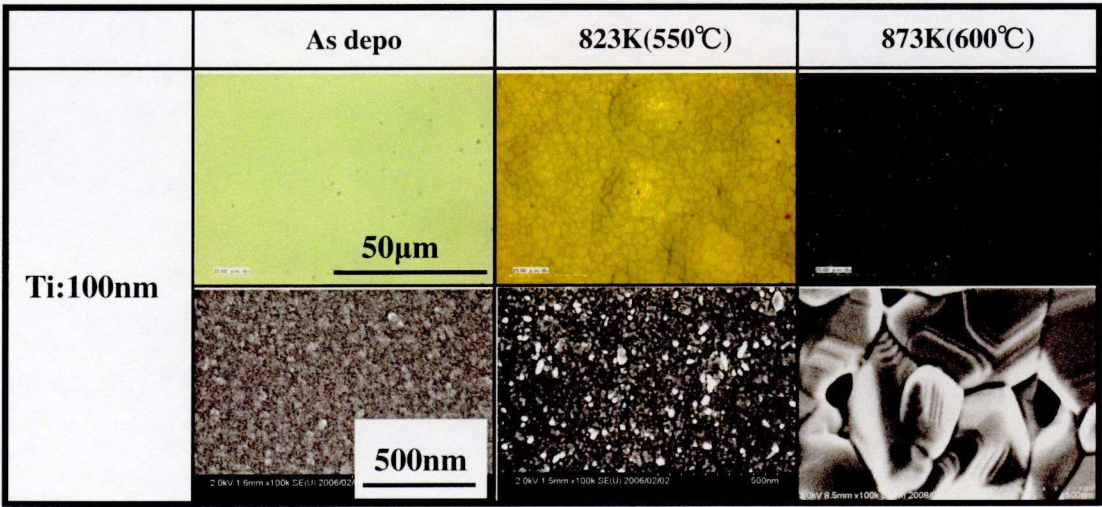
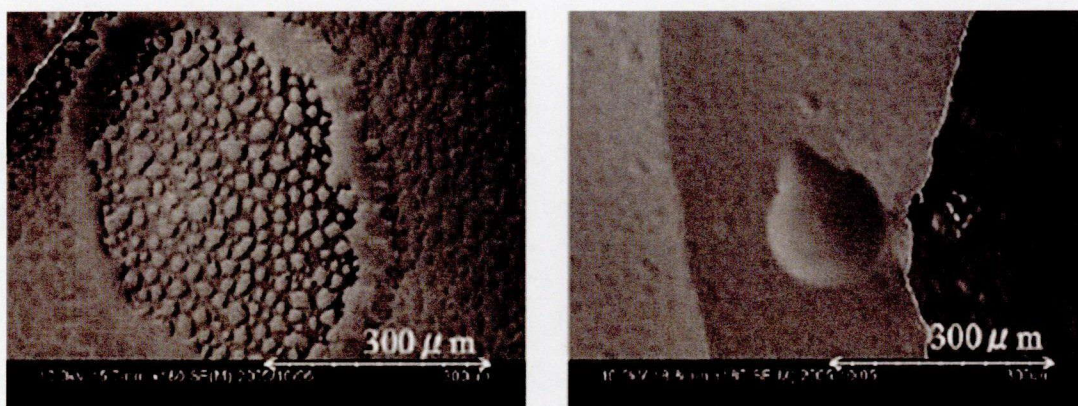


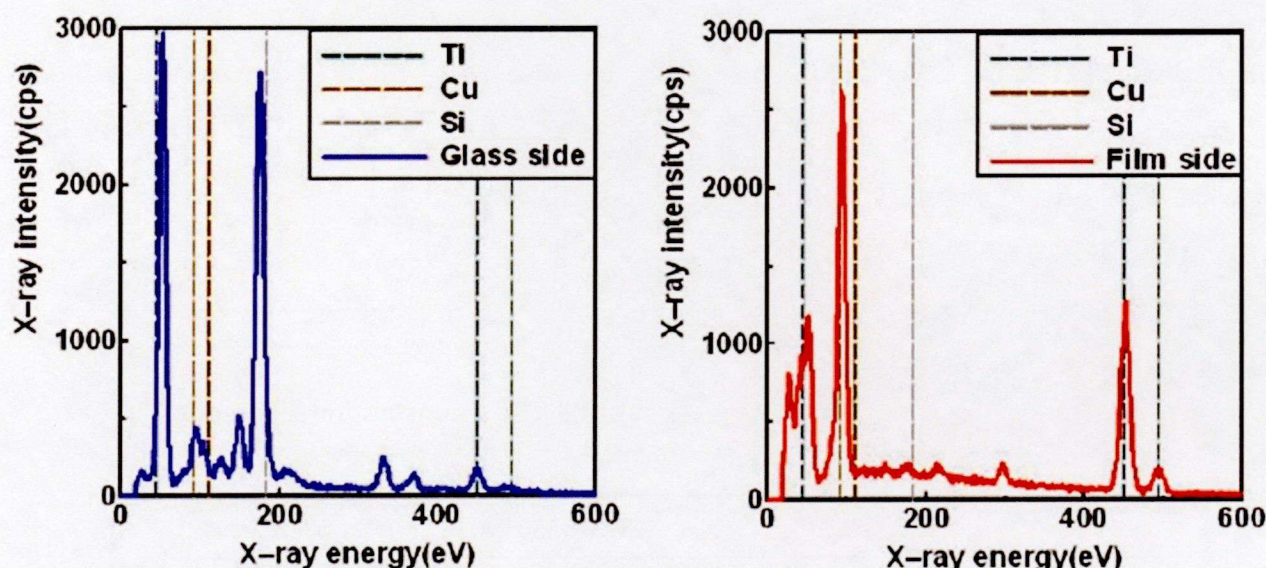
Fig. 3.9 Observation of Glass/TiO₂/Ti/Cu/Ti after heat treatment.



(a) Remain film.

(b) Peeled film.

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



(a) Remain film.

(b) Peeled film.

Fig. 3.11 Qualitative analysis at film side of peeled sample.

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かったが、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 SiO_2 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 (10^3kg/m^3)
Cu	8.97
Ti	4.52
TiCu_2	3.38
Ti_2Cu_3	4.19
Ti_3Cu_4	2.92
Ti_2Cu	5.52

3.2.3 Cu/Cr/ SiO_2 及び Cu/Ti/ SiO_2 系薄膜の検討

SiO_2 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 SiO_2 を付加した保護層 Cr/ SiO_2 と Ti/ SiO_2 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 SiO_2 の接着層の役割を担っており、厚さは Cr、Ti:5nm、 SiO_2 :100nm とした。まず Cr/ SiO_2 の観察結果に注目すると、 SiO_2 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、 SiO_2 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/ SiO_2 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 SiO_2 を形成したものの方がより薄い Cr で、より高い熱安定性を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/ SiO_2 が期待できることを見出した。そこで、次に実

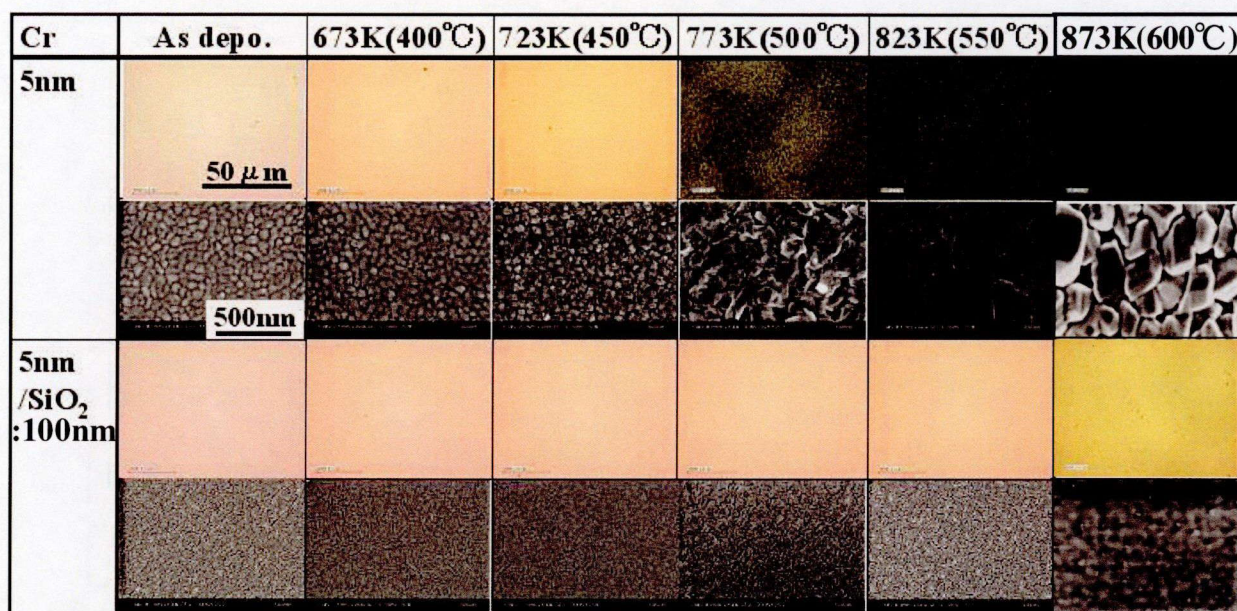


Fig 3.12 Comparison of construction of Cr/SiO₂ with Cr at heat resistance.

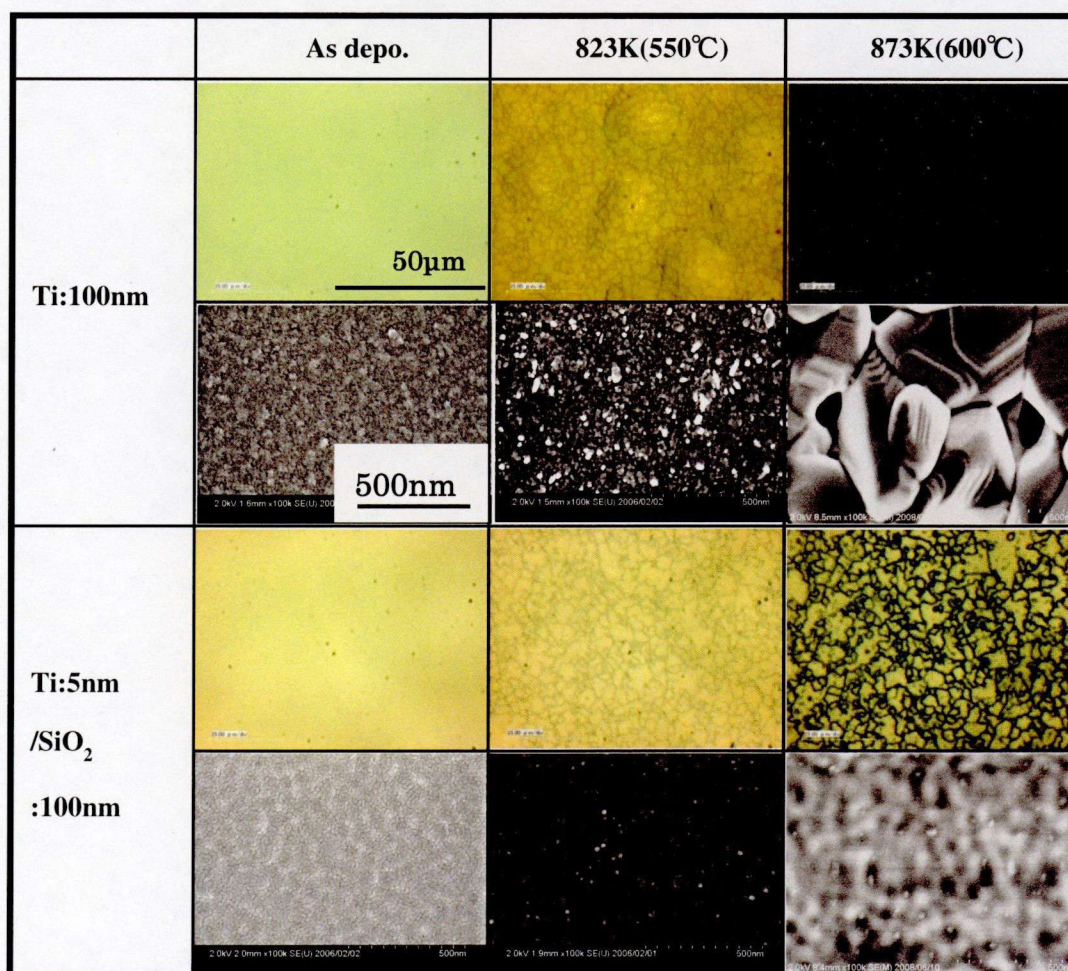


Fig. 3.13 Comparison of construction of Ti/SiO₂ with Ti at heat resistance.

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 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 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る、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。

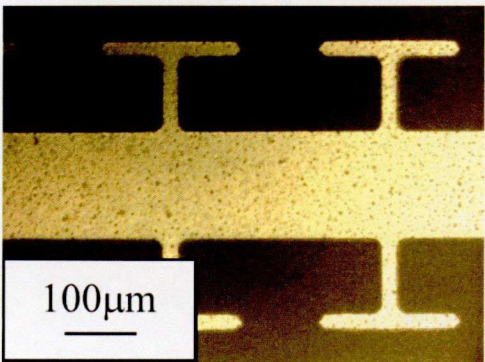


Fig. 3.14 Metal pattern after dielectric layer coating.

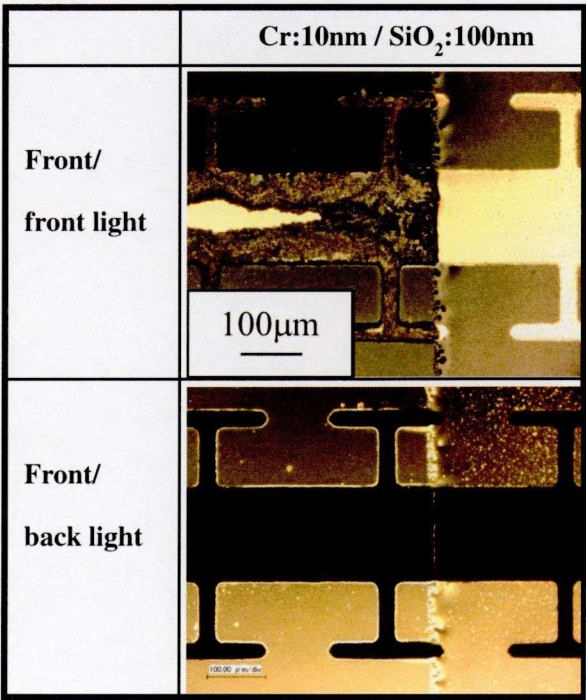
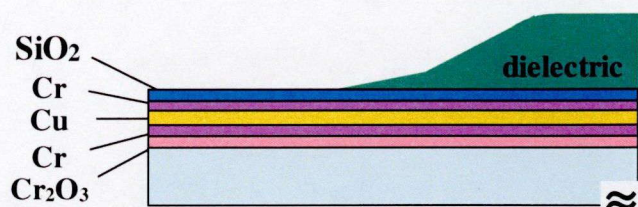


Fig. 3.15 Dissolution of SiO₂.

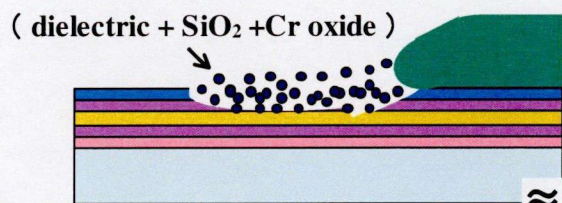
そこで、次は、誘電体に対して高い耐溶解性があるされる SnO_2 の検討を行った。まず、ガラス基板の上に SnO_2 を単膜で形成し、その上に誘電体を塗布し焼成したのち SEM による断面観察を行い、 SnO_2 の耐誘電体性を確認した。結果を Fig. 3.17 に示す。下がガラス基板、上が誘電体層であり、中央左に SnO_2 薄膜が確認できる。この結果より、ガラスが誘電体層に溶出しているのに対して、 SnO_2 は安定に存在していることが分かる。このことは SnO_2 薄膜による保護の可能性を示している。

そこで、 SiO_2 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 $\text{Cr}(100\text{nm})/\text{SiO}_2(100\text{nm})$ 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/SiO_2 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、 $\text{Cr}(100\text{nm})/\text{SiO}_2(100\text{nm})$ 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 の厚みが増したことで、境界部の配線す

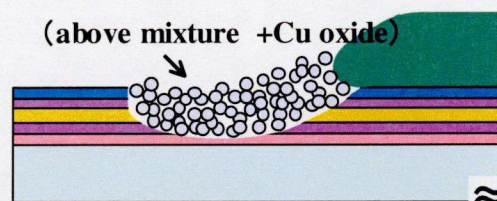
べてが溶解するまでには至らず、光の透過が観察されなかったと考えられる。これに対して $\text{Cr}(10\text{nm})/\text{SnO}_2(100\text{nm})$ では、断線していないどころか、表面の酸化も $\text{Cr}(100\text{nm})/\text{SiO}_2$



(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 SiO_2 (nearly 873K).



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

Fig. 3.16 Mechanism of dissolution.

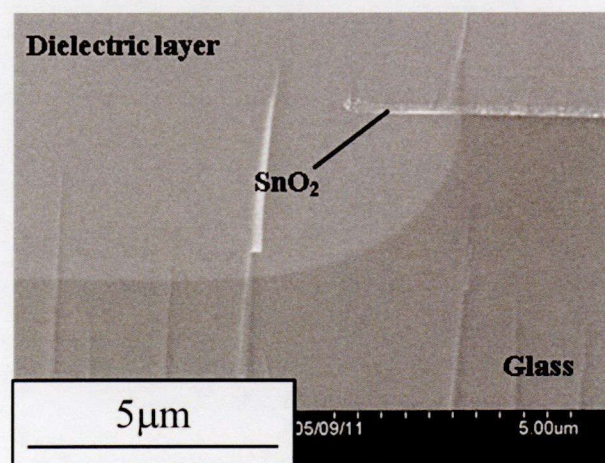


Fig. 3.17 Cross-section images of dielectric covered Glass/ SnO_2 coating.

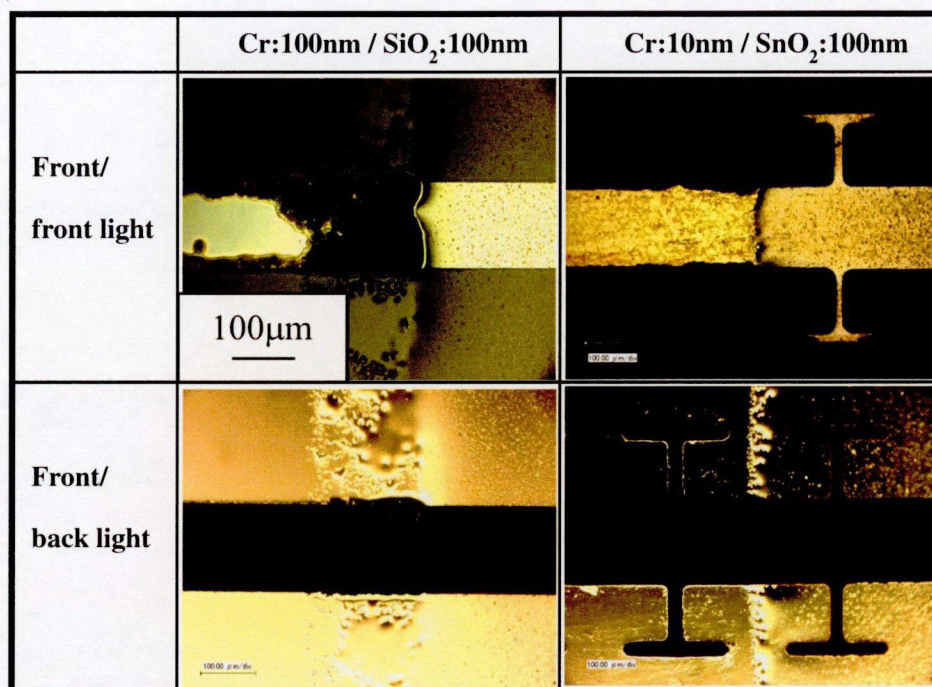


Fig. 3.18 Comparison of SiO₂ with SnO₂.

(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

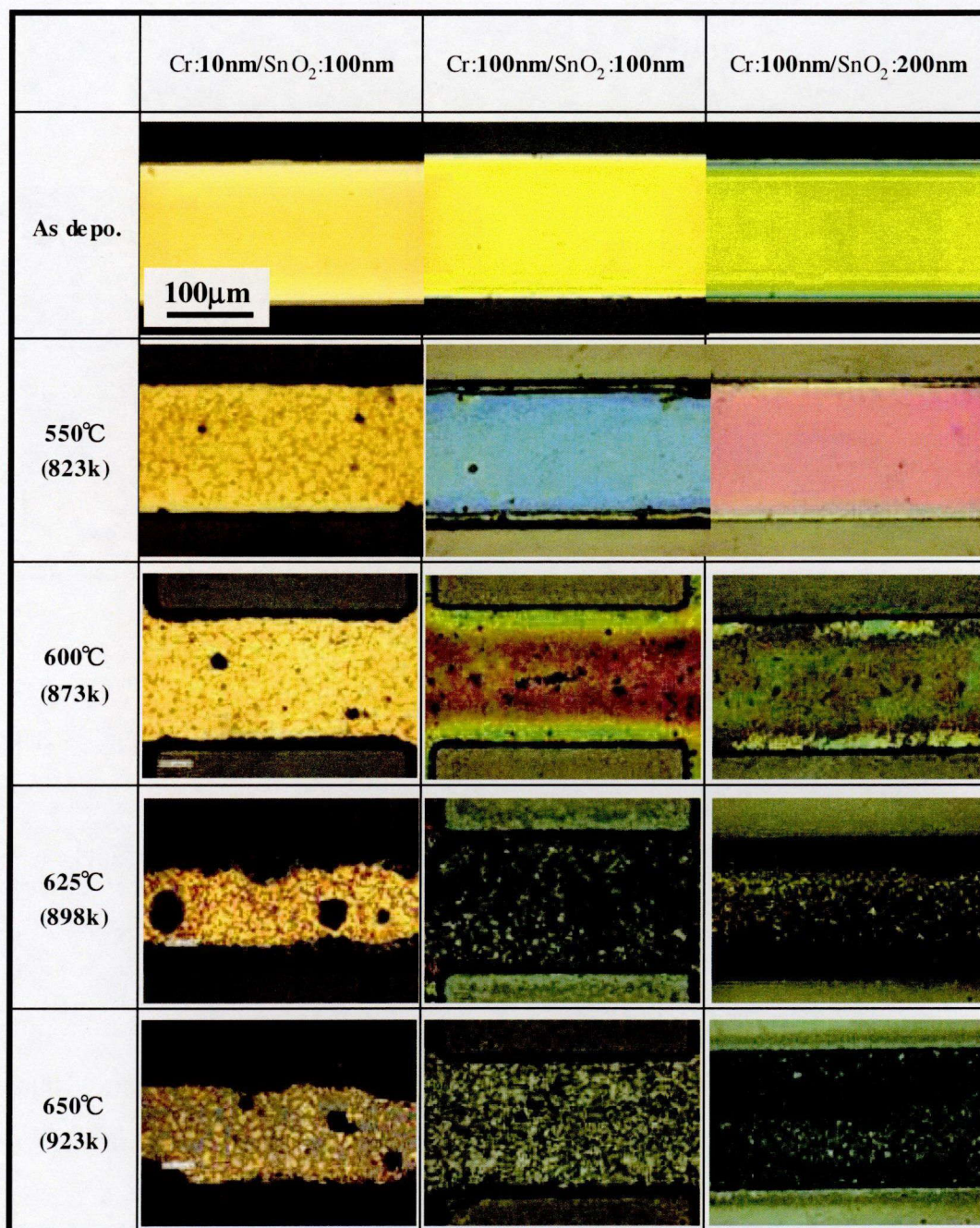


Fig. 3.19 Surface observation of Glass/Cr₂O₃/Cr/Cu/Cr/SnO₂ by optical microscope.

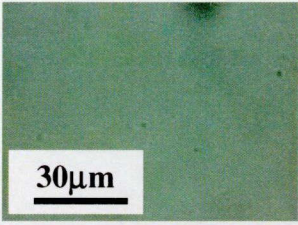
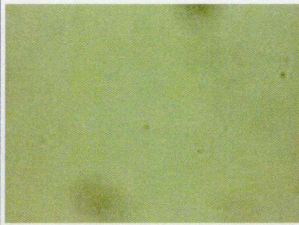
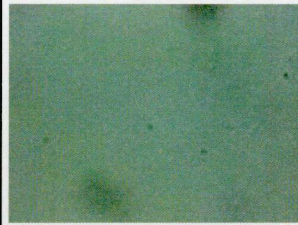
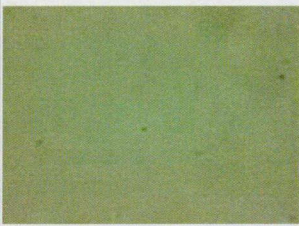
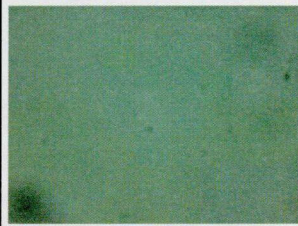
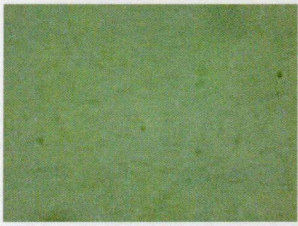
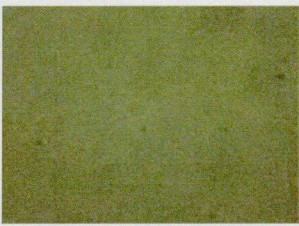
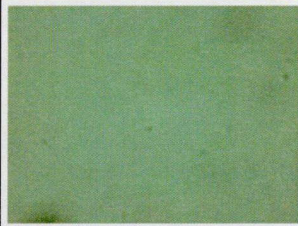
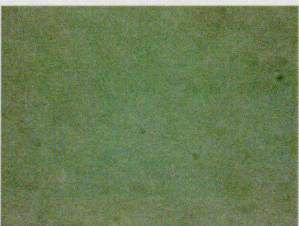
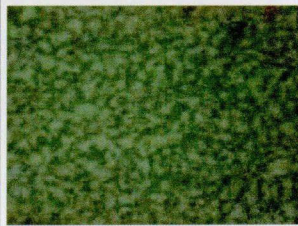
	Cr:10nm/SnO ₂ :100nm	Cr:100nm/SnO ₂ :100nm	Cr:100nm/SnO ₂ :200nm
As depo.			
550°C (823k)			
600°C (873k)			
625°C (898k)			
650°C (923k)			

Fig. 3.20 Back side observation of Glass/Cr₂O₃/Cr/Cu/Cr/SnO₂ by optical microscope.

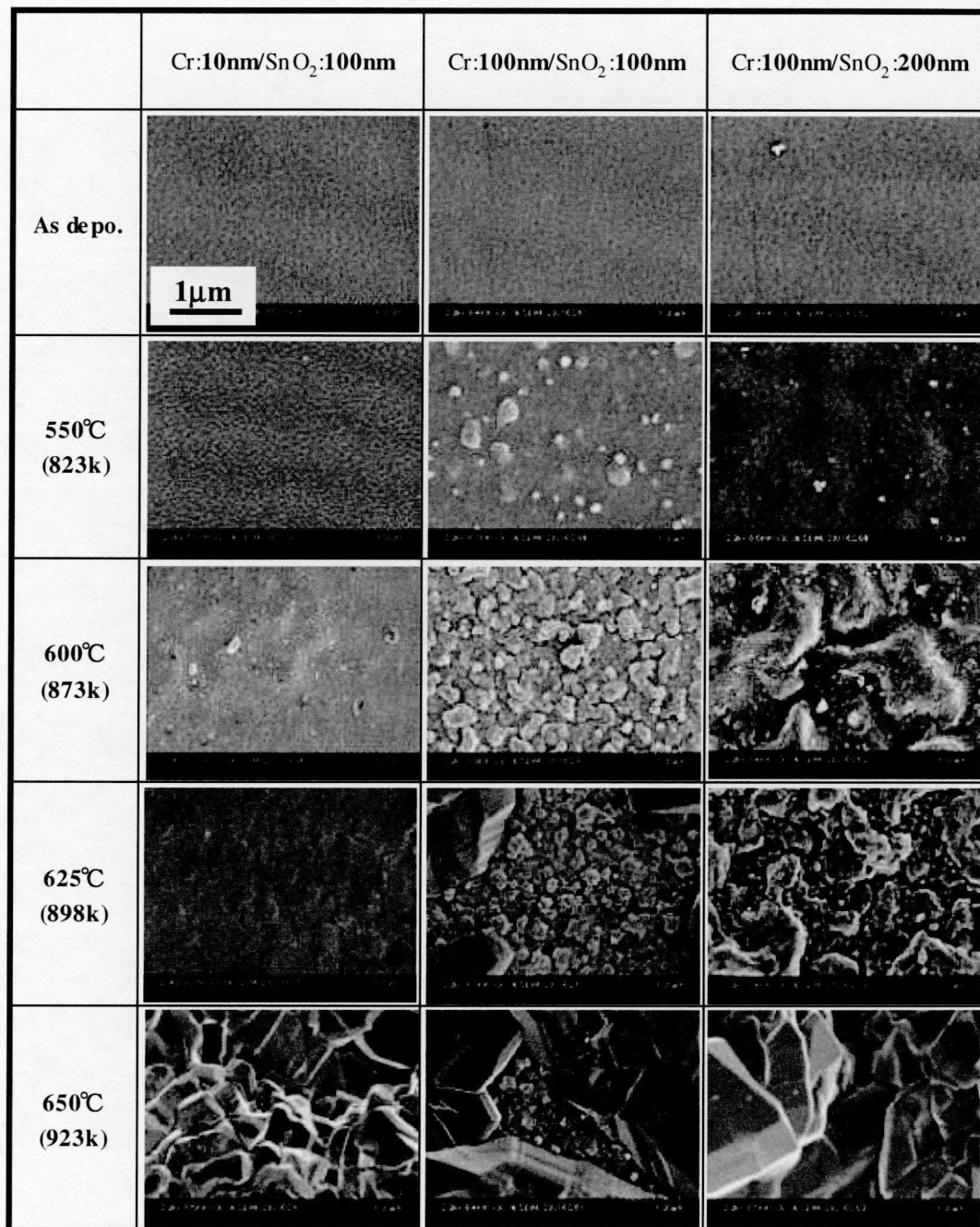


Fig. 3.21 Surface observation of Glass/Cr₂O₃/Cr/Cu/Cr/SnO₂ by FE-SEM.

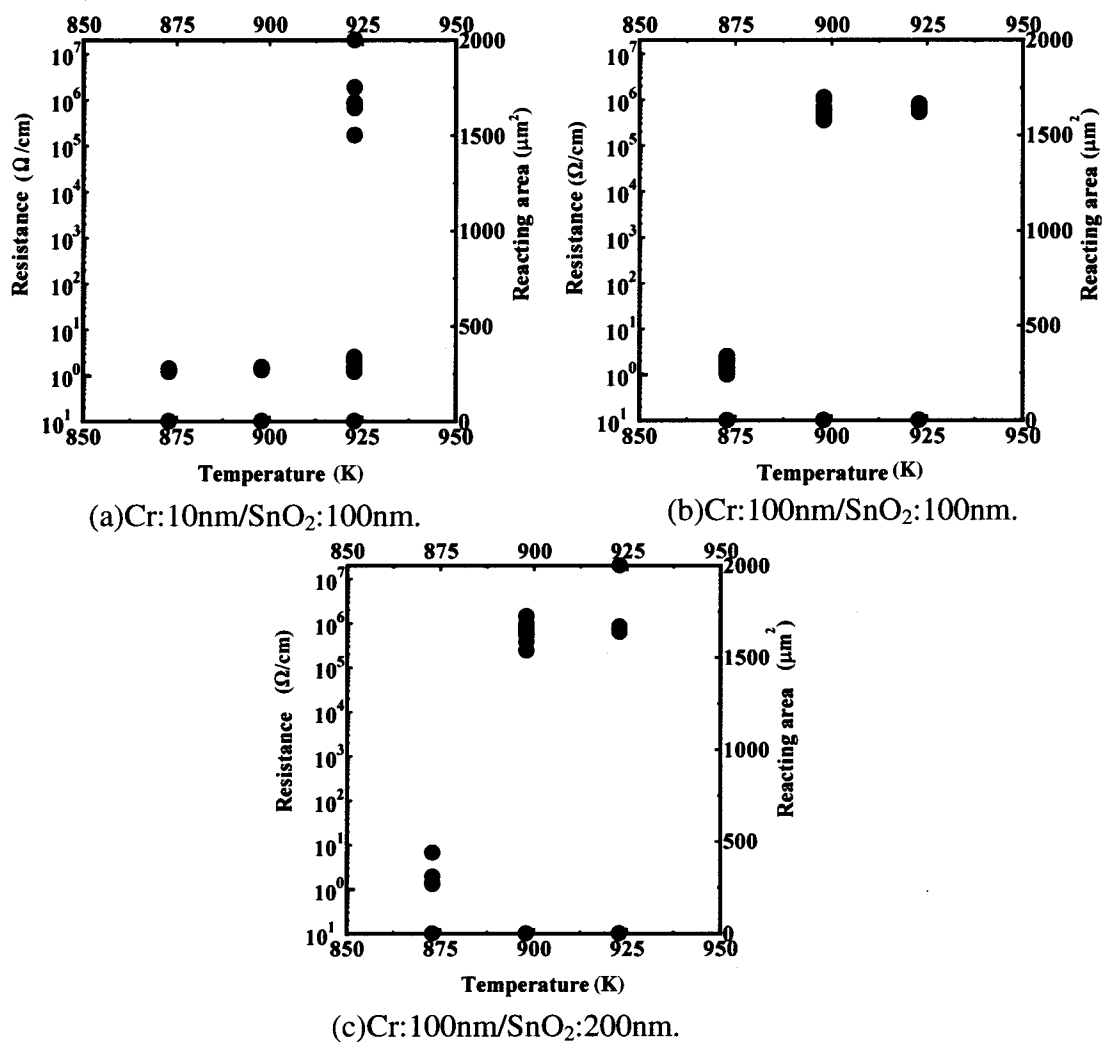


Fig. 3.22 Resistance of electrode after annealing.

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°C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、信頼性があるとはいいがたく、実用化には問題がある。また、高融点の

Cr と安定酸化物 SnO_2 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られる。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/ SnO_2 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/ SnO_2 系配線の耐熱性劣化メカニズムの推定

本節では、Glass/ Cr_2O_3 /Cr/Cu/Cr/ SnO_2 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/ SnO_2 :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・裏面状態と表面形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、 SnO_2 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、これがホモログス温度(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。

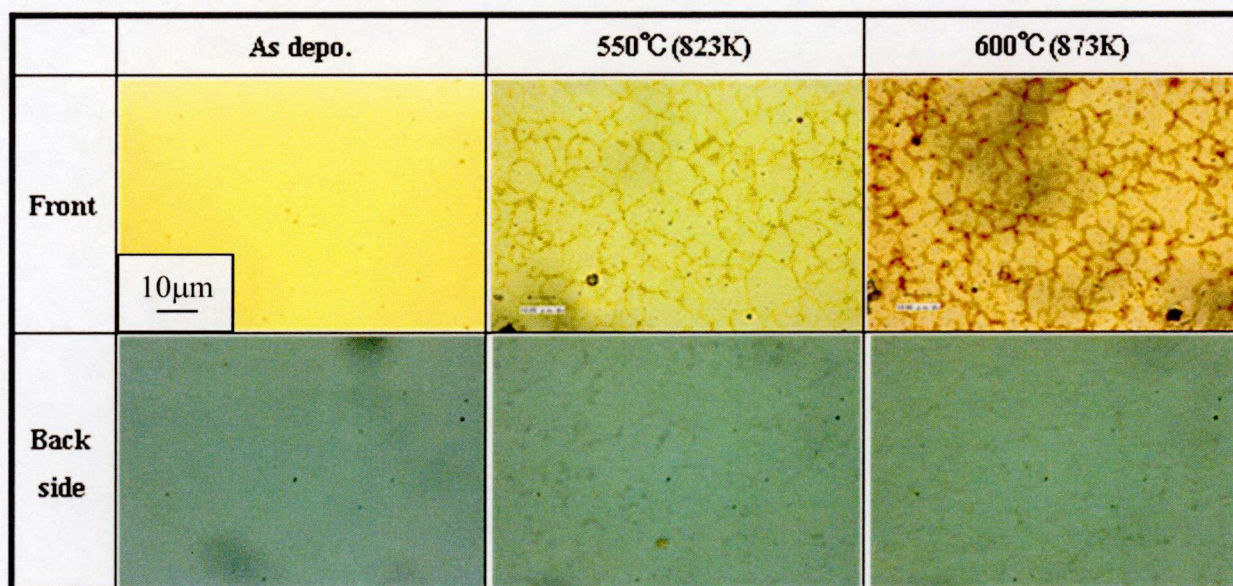


Fig. 3.23 Surface and back side observation of Glass/ Cr_2O_3 /Cr/Cu/Cr/ SnO_2 by optical microscope.



Fig. 3.24 Surface observation of Glass/ Cr_2O_3 /Cr/Cu/Cr/ SnO_2 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 EBSD 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、1 μ m の厚さしかない Cu 薄膜の結晶粒は水平方向に 5~10 μ m 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 1 μ m であったことを考慮すると、数 μ m 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

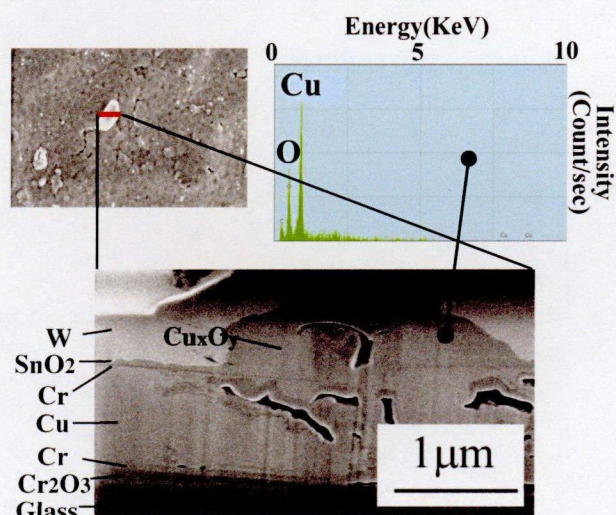


Fig. 3.25 Sectional observation and component analysis of deposits.

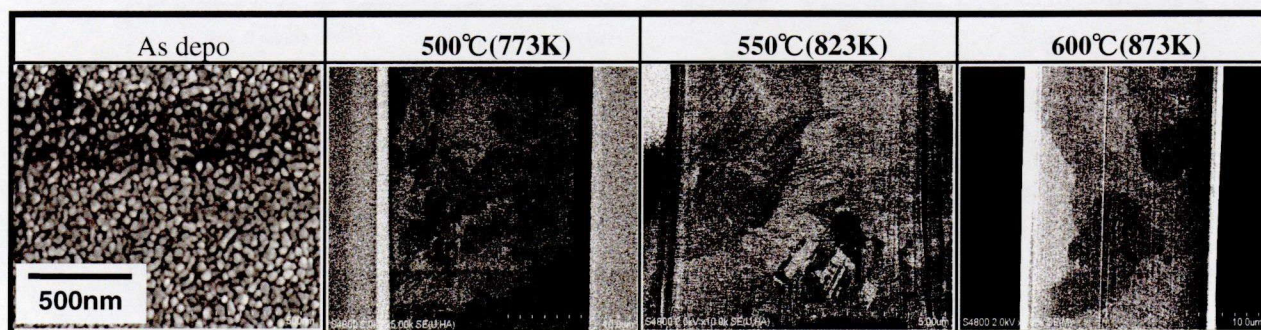


Fig. 3.26 Crystal grain observation of Cu by FE-SEM after FIB processing.

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 ($V_{Cr_2O_3}/V_{Cr}$

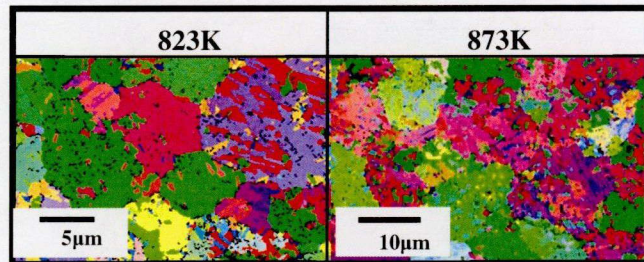


Fig. 3.27 Crystal grain observation of Cu by EBSD after milling processing.

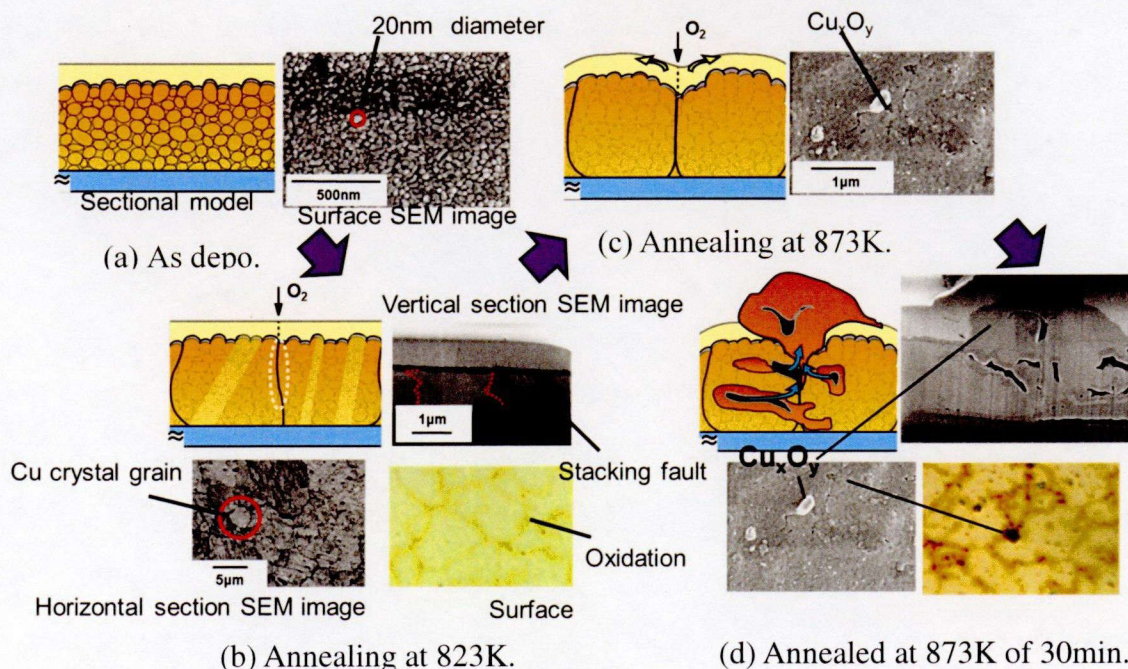


Fig. 3.28 Schematic diagram of an oxidation mechanism.

= 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・膨張が進行し、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 SnO_2 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従できているため、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 SnO_2 へのひずみが大きいため、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/ SnO_2 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/ SnO_2 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 ν 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 $\nu \exp(-E_m/kT)$ 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、

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

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、 $\exp(-E_v/kT)$ で与えられる。ここで、 E_v 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、

$$f = Z\nu \exp(-E_m/kT) \exp(-E_v/kT) \quad (3.10)$$

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、

$$R_n = r_1 + r_2 + r_3 + \cdots = \sum_{i=1}^n r_i \quad (3.11)$$

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 R_n の大きさ R_n を求めると、

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

$\theta_{i,i+j}$ 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、

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

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、

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

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、 $\cos \theta_{i,i+j}$ の項が 0 となり、

$$\overline{R_n^2} = nr^2 \quad (3.15)$$

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、

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

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、

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

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)、

$$D = a^2 \beta v \exp[-(E_m + E_v)/kT] \quad (3.18)$$

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、

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

となり、ここで、

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

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、

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

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⁾。

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

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、 $K=9.58 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ と、 $Q=38486.5 \text{ J/mol}$ 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 $Q_{gb}(=72470 \text{ J/mol})$ ^{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

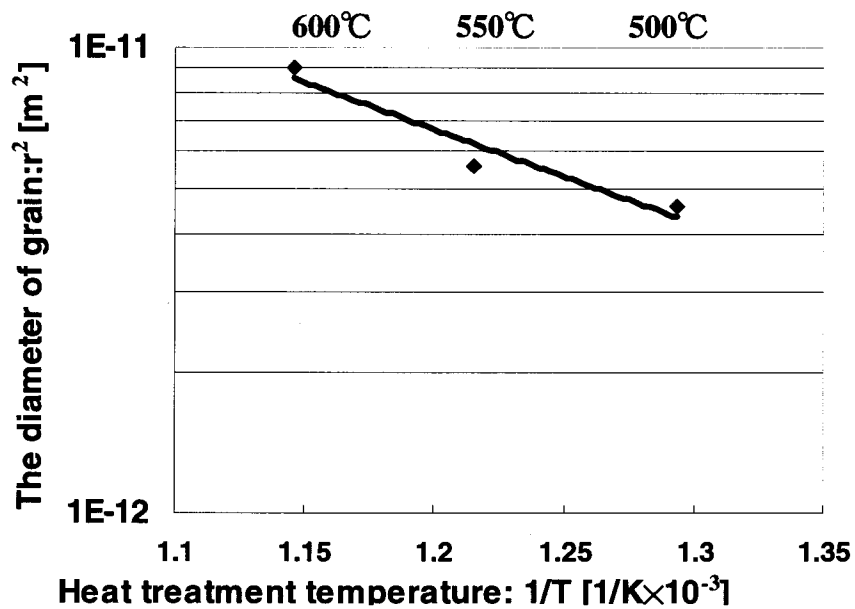


Fig. 3.29 The Arrhenius plot of the grain size after heat treatment.

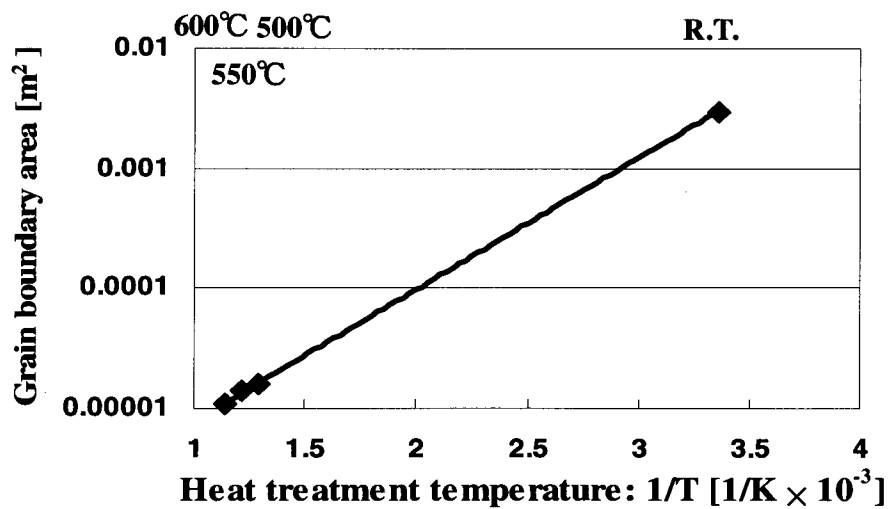


Fig. 3.30 Specific surface area.

いと予想される。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1 μm を、100nm $\times$ 10層、500nm $\times$ 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1 μm)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

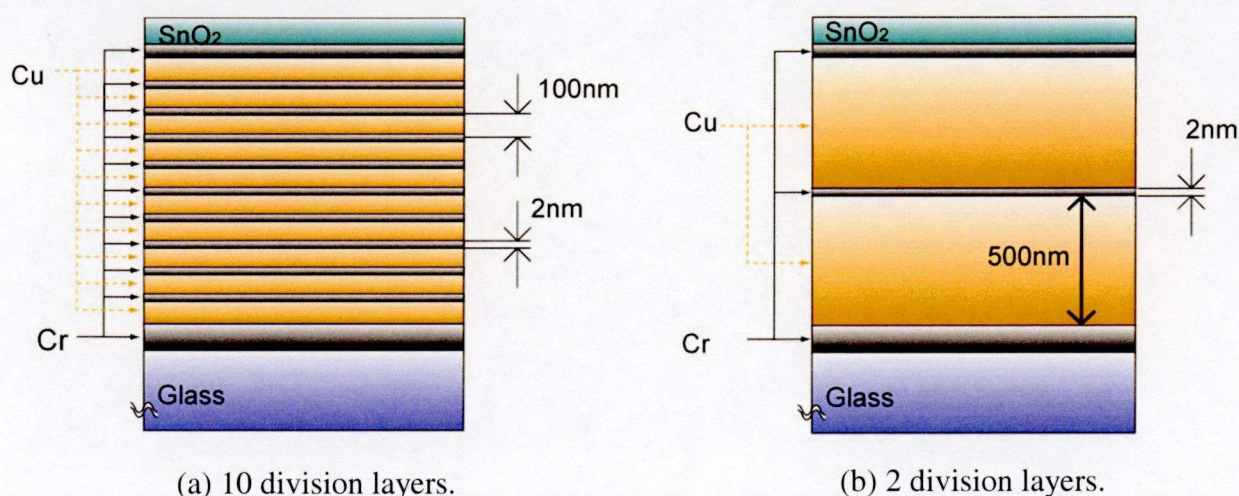


Fig. 3.31 Sectional structure of samples.

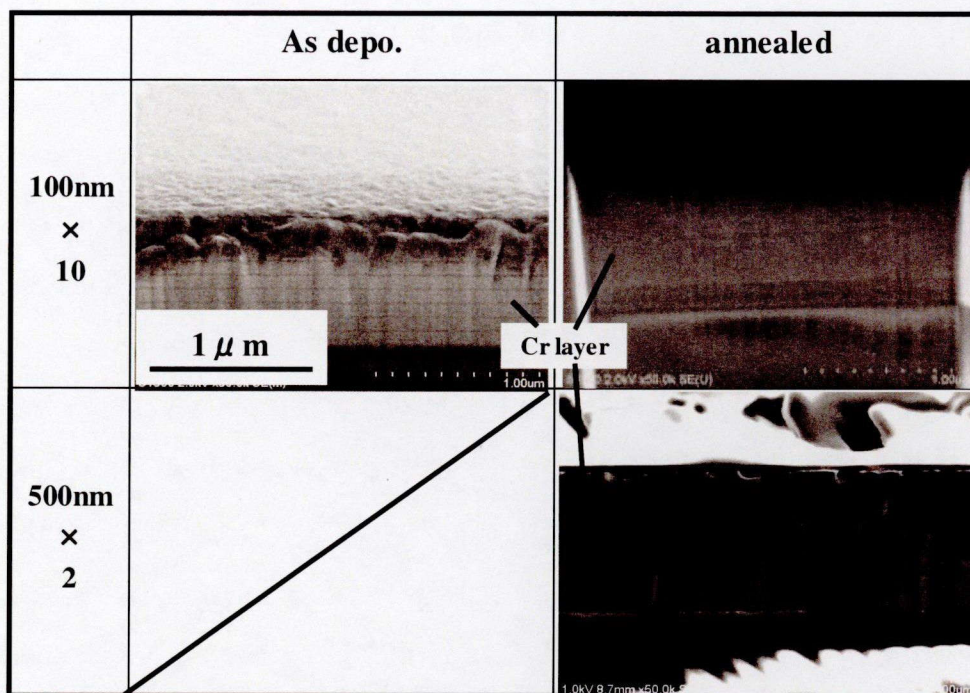


Fig. 3.32 Cross sectional images of samples by FE-SEM.

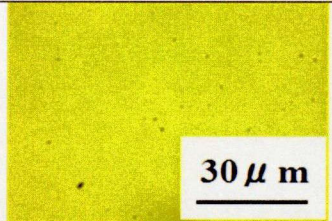
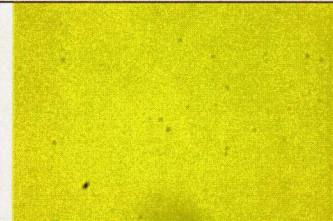
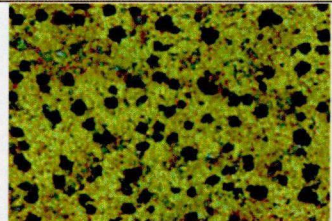
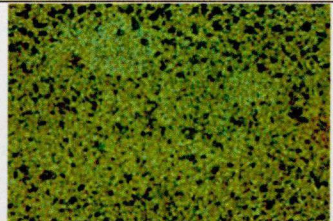
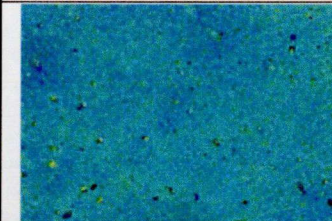
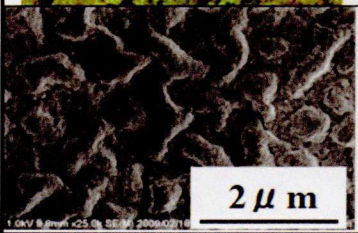
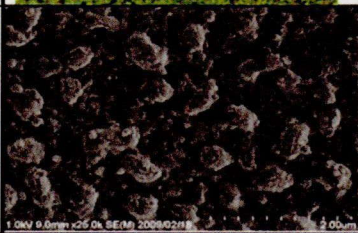
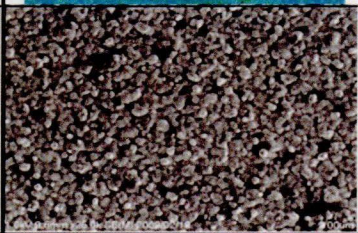
	Single layer (1μm)	Multi layer (500nm × 2)	Multi layer (100nm × 10)
As depo.			
Ω/cm	1.2	1.5	2.0
873K × 30min			
			
Ω/cm	1.5	1.4	2.0

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

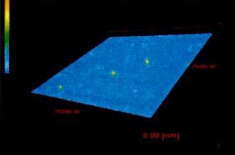
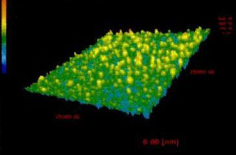
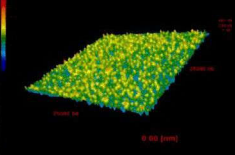
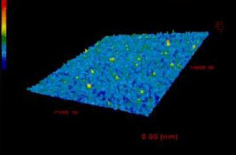
	As depo.	Single layer (1 μ m) annealed	2 multi-layer (500nm x 2)annealed	10 multi-layer (100nm x 10) annealed
3D image				
Surface roughness (nm)	2.4	66.6	48.8	34.9

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 μ mオーダーにまで成長しているのに対して、100nm $\times$ 10層の方では100~200nm程度に、500nm $\times$ 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 3.0×10^2 s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、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。

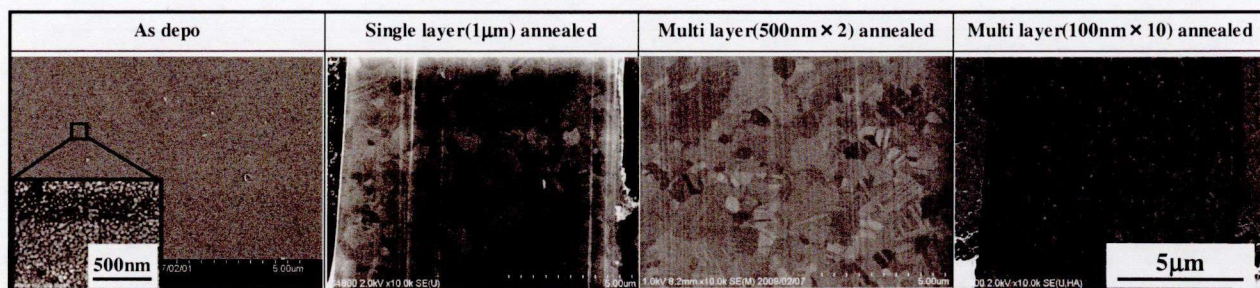


Fig. 3.35 Comparison of Cu horizontal crystal grain by FE-SEM after FIB processing.

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

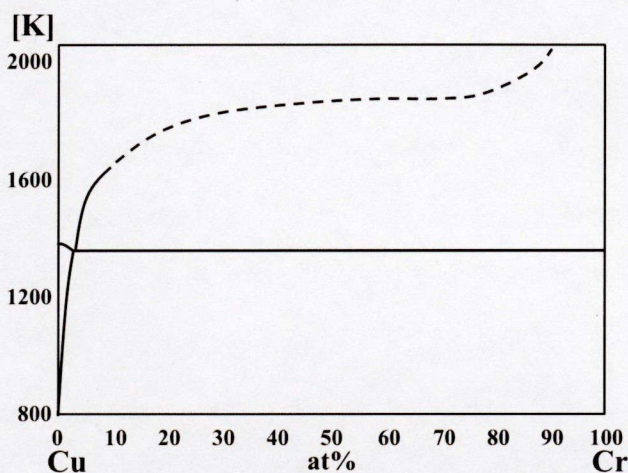


Fig. 3.36 Cr-Cu constitution diagram⁶⁸⁾.

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 ΔG は、

$$\Delta G = \gamma \delta A - E \delta V \quad (3.23)$$

で与えられる⁶²⁾。ここで、 δA は粒界の移動によって掃かれた体積 δV 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、 γ 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 ΔG を用いて次の形で表される⁵⁹⁾。

$$\Delta G(r \leq d) = 4\pi(r/2)^2 \gamma - (4/3)\pi(r/2)^3 \Delta G_v \quad (3.24)$$

ここで、 d は膜厚、 ΔG_v 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、 γ 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。

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

γ_{Cu-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、

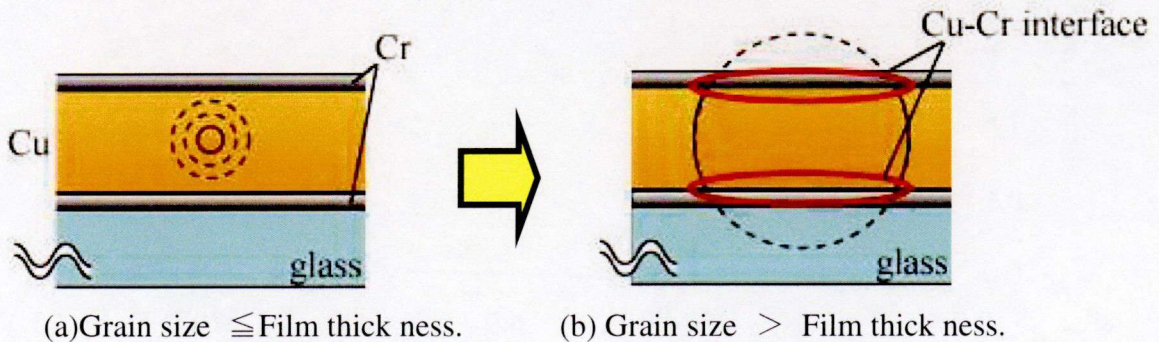


Fig. 3.37 The cross-sectional mimetic diagram of crystal grain growth.

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界面エネルギーとの関係を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($d \gg r$)、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: γ_{Cu-Cr} を粒界エネルギー: γ 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

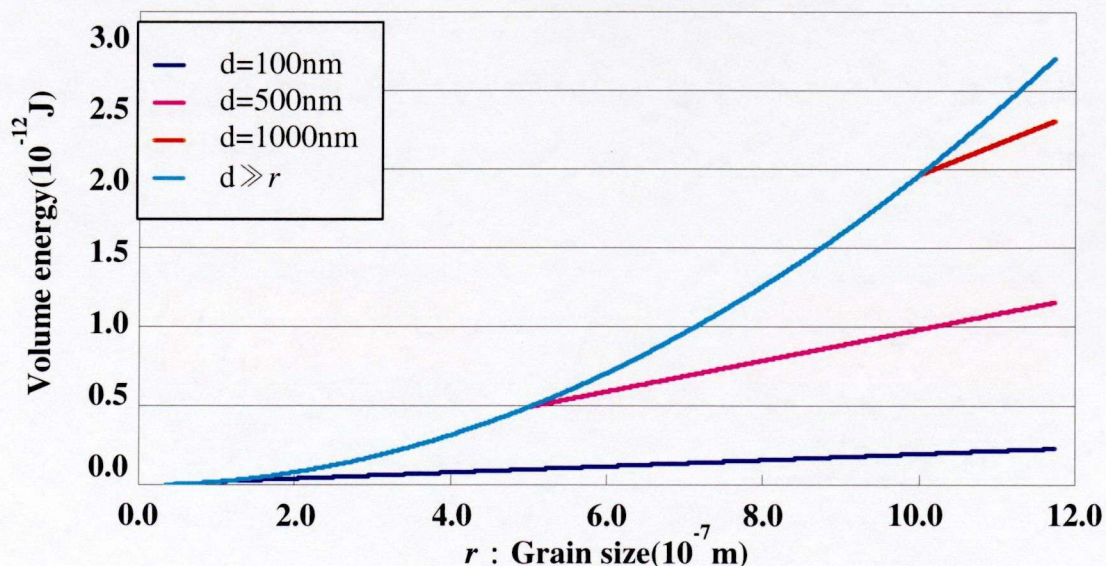


Fig. 3.38 Grain size-Grain boundary energy relationship diagram.

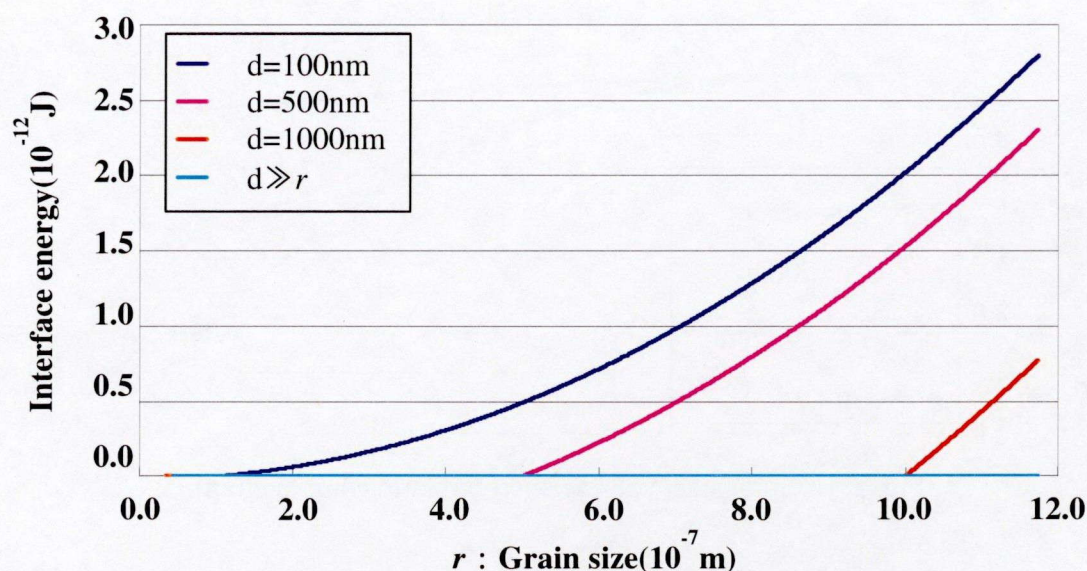


Fig. 3.39 Grain size-Cu-Cr interface energy relationship diagram.

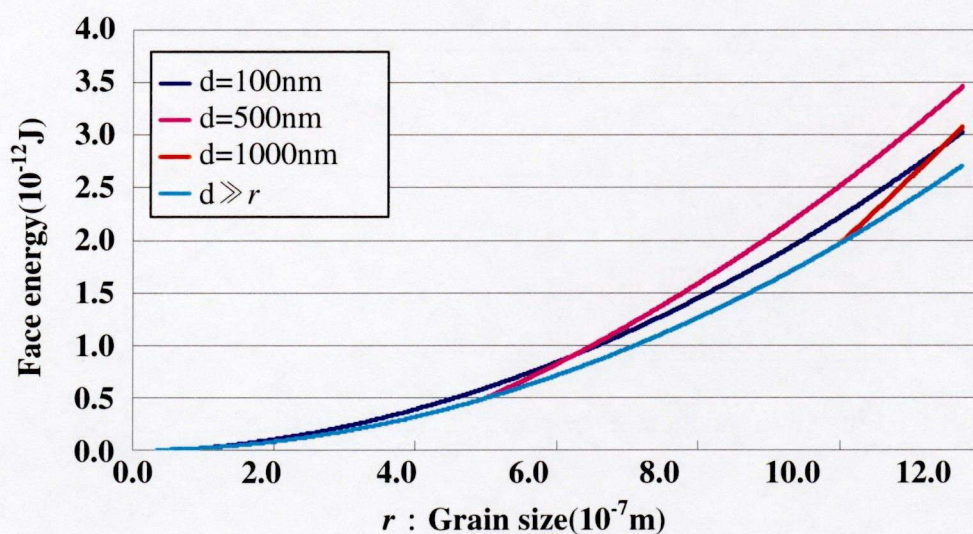


Fig. 3.40 Grain size-Surface boundary energy relationship diagram.

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

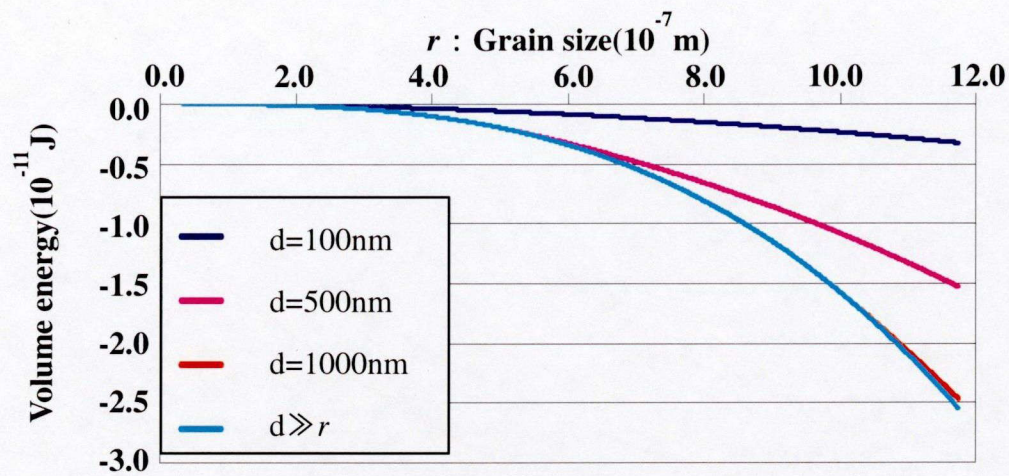


Fig. 3.41 Grain size-Volume energy relationship diagram.

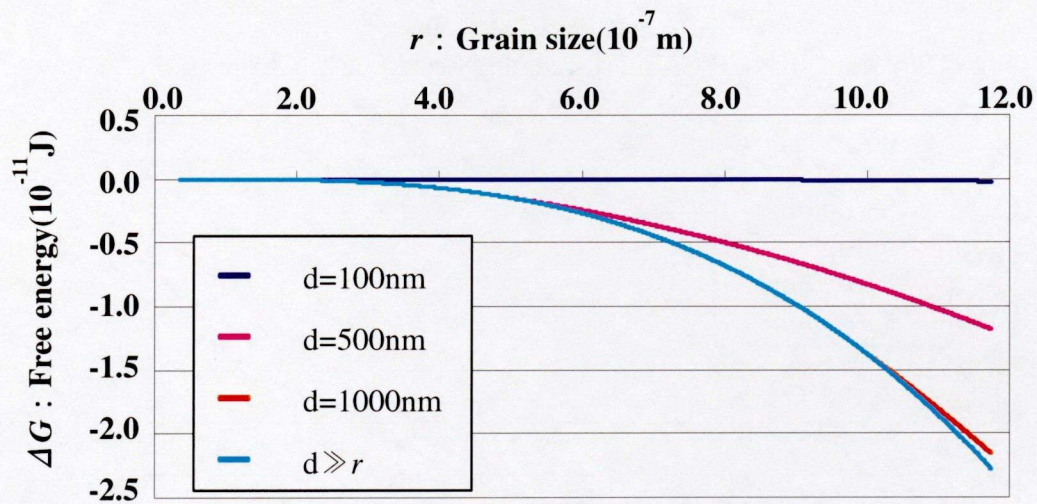


Fig. 3.42 Grain size-Free energy relationship diagram.

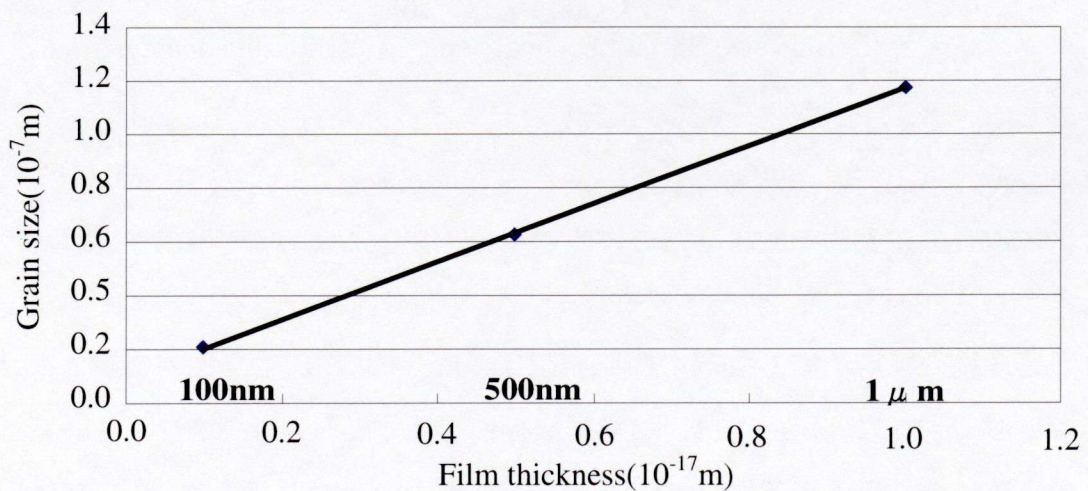


Fig. 3.43 Film thickness-Grain size relationship diagram.

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

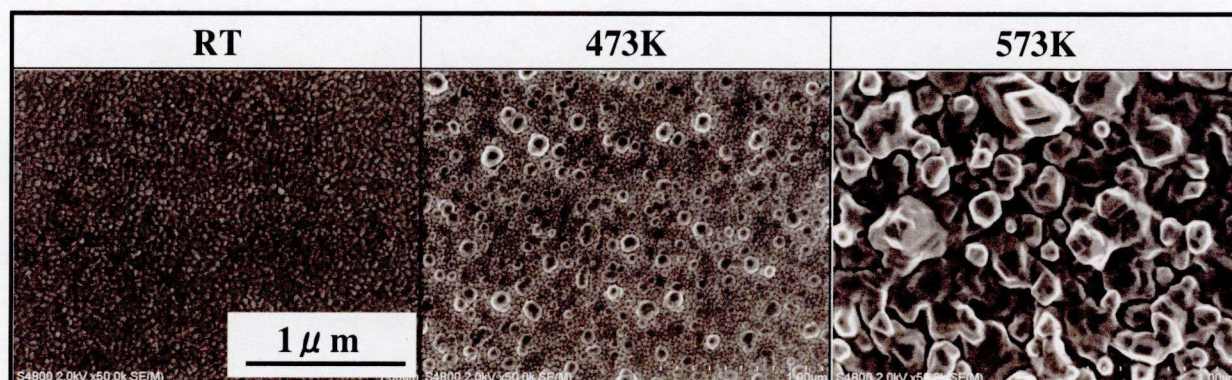


Fig. 3.44 Surface observation on a heating film forming sample by FE-SEM.

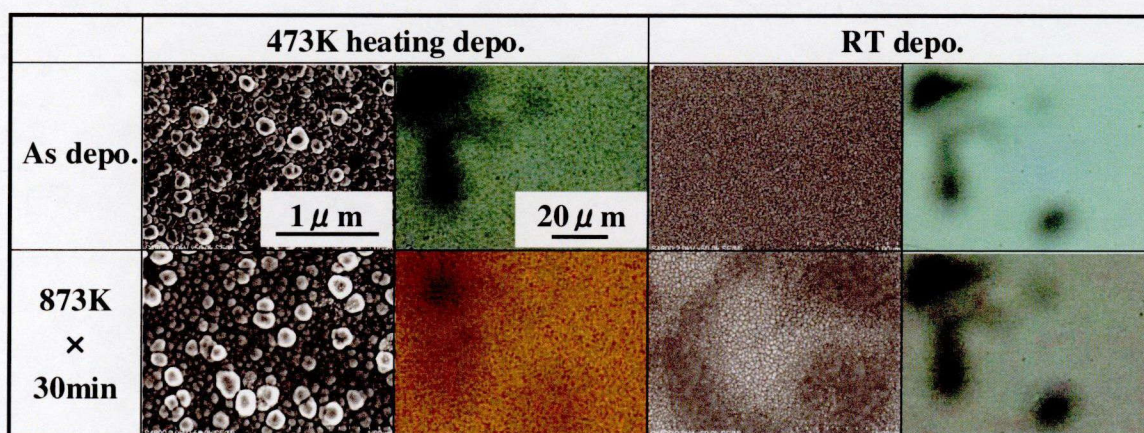


Fig. 3.45 Comparison of heating deposition film with R.T. deposition film.

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~1 μ m 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 $r_a=0.7\sim2.4$ nm、最大高低差 $r_y=4.7\sim8.1$ nm に対して真空加熱(573K)では $r_a=1.6\sim4.1$ nm、 $r_y=12.6\sim60.1$ nm 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 $r_a=7.7\sim24.8$ nm、 $r_y=49.8\sim182.9$ nm であるのに対して、室温成膜のサンプルでは $r_a=146.0\sim379.8$ nm、 $r_y=841.3\sim2014.3$ nm 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き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

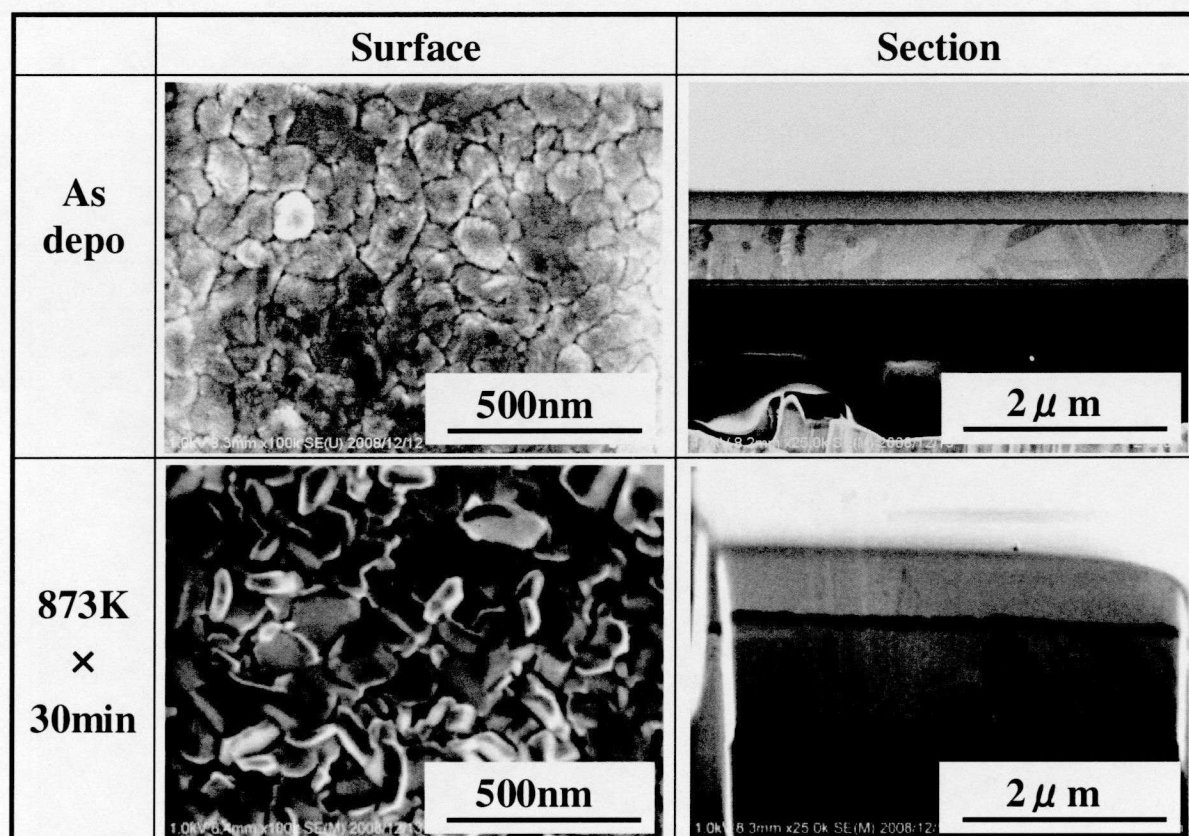


Fig. 3.46 Surface and section observation of vacuum heating sample.

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

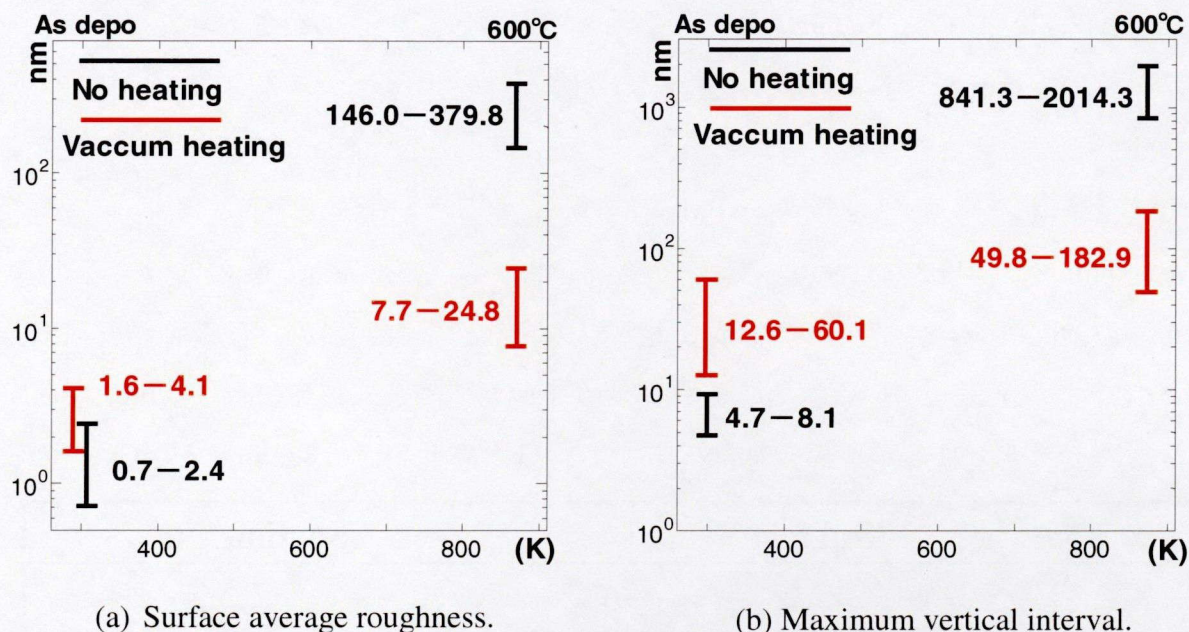


Fig. 3.47 Surface analysis by AFM.

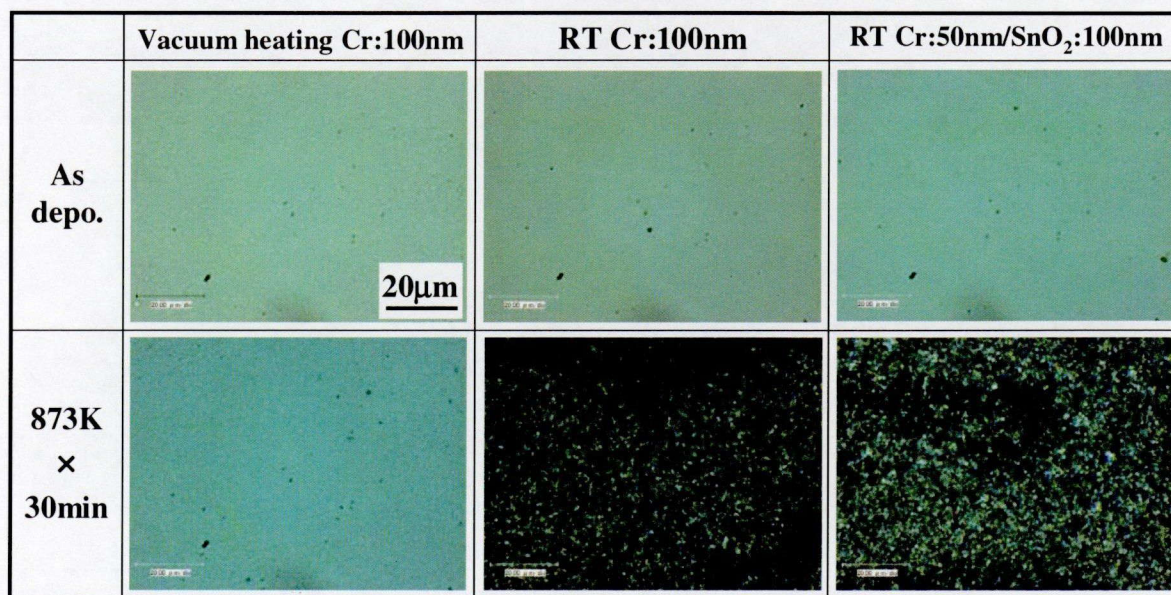


Fig. 3.48 Vacuum heating effect to heating-resting property.

の上に安定な SnO_2 :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⁷⁾。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 Al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(Al_2O_3)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。

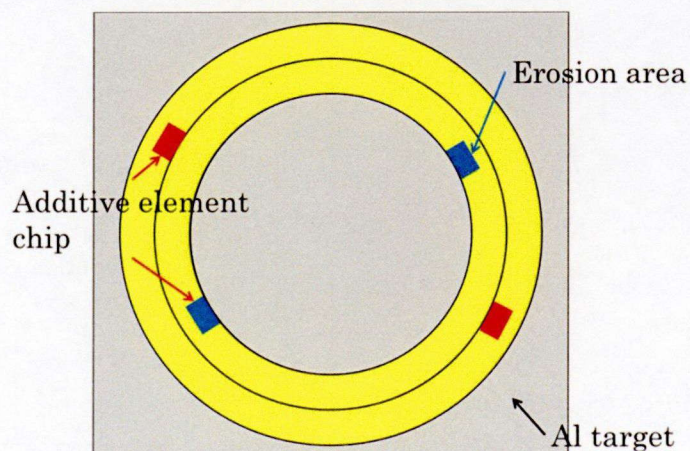


Fig. 4.1 The method of added Al sputtering.

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、

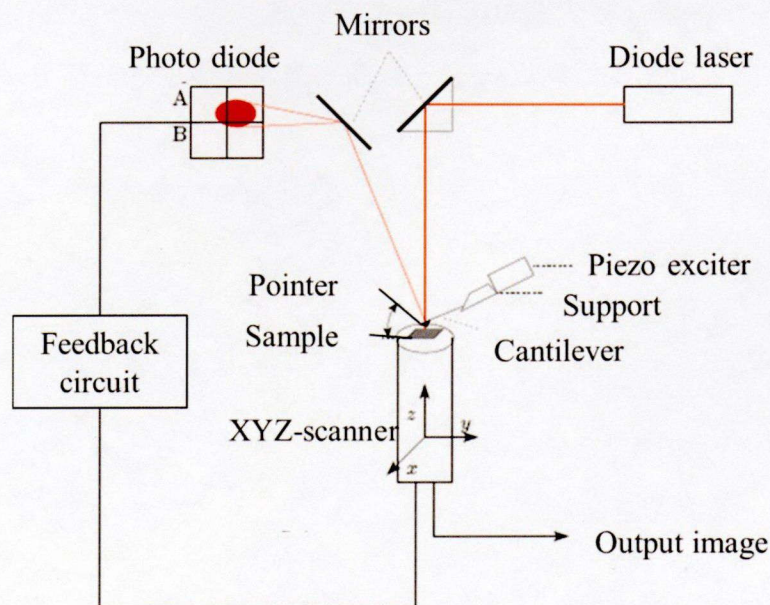


Fig. 4.2 Structure of Atomic Force Microscope.

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、試料は二次元的な広がりを持ち、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だ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

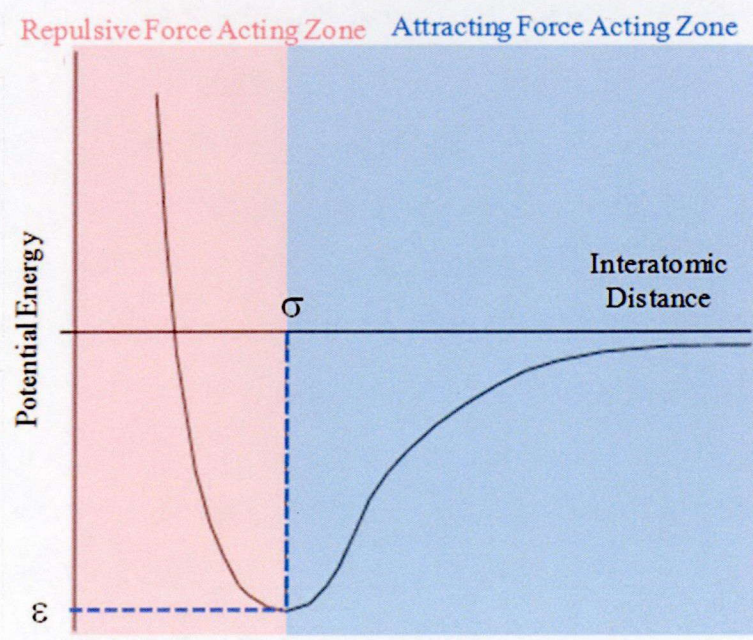


Fig. 4.3 Lennard Johns potential.

ギ- 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。

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

接触法では試料-探針間の相互作用が斥力となる $r < r_0$ 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 Al 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 $0.01\Omega/\square$ 以下とされており、Cu の場合、 $3\mu\text{m}$ 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 $5\mu\text{m}$ 程度必要になるため、以下検討する Al 膜厚は $5\mu\text{m}$ 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、 Al_2O_3 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 Al_2O_3 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 Al 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、Al 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、Al 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

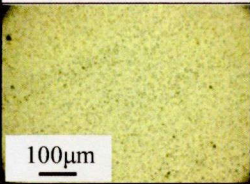
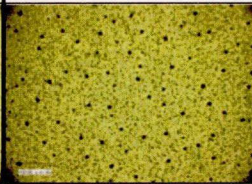
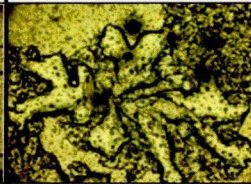
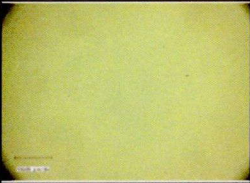
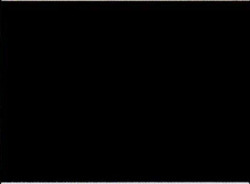
	As depo.	873K	903K
Surface/Front light			
Back/Front light			
Surface/Back light			
Sheet resistance ($\Omega/\square$)	1.90×10^{-3}	1.67×10^{-3}	4.86×10^{-3}

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

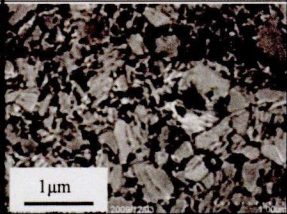
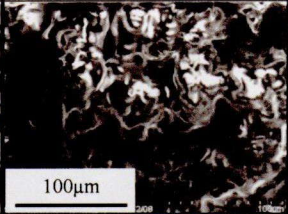
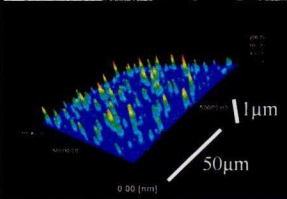
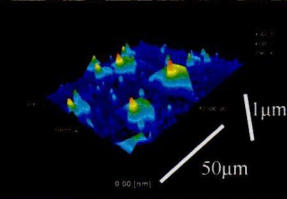
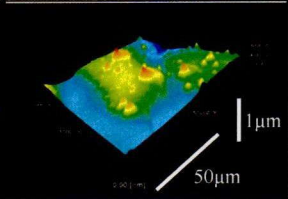
		As depo.	873K	903K
SEM				
AFM	3D images			
	Average roughness(nm)	57.3	596.2	1075.0
	Maximum roughness(nm)	238.5	772.1	4568.7

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

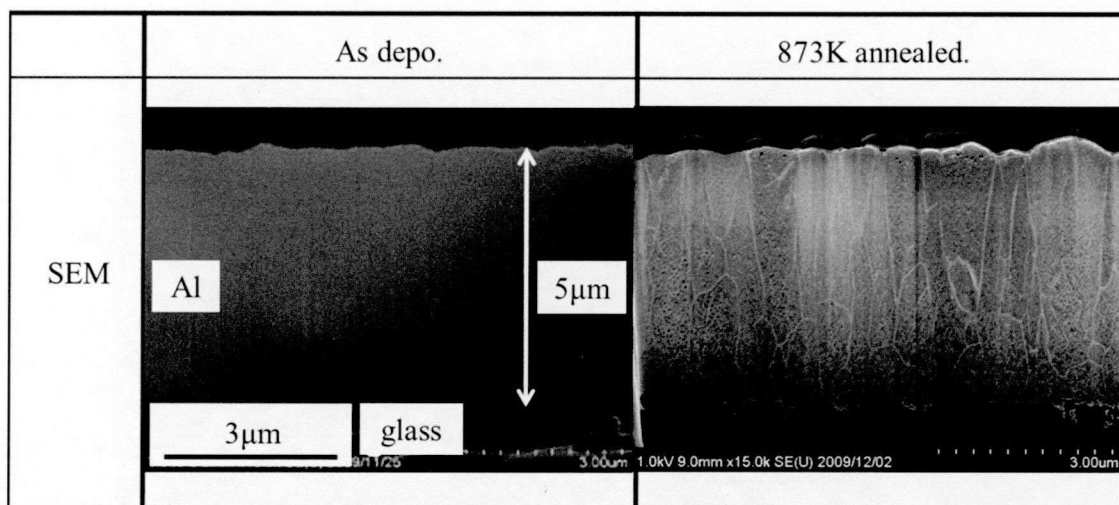


Fig. 4.6 Cross-sectional observation by SEM after FIB fabrication.

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解出すことはなく、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(SnO_2)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/ SnO_2 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、 SnO_2 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。

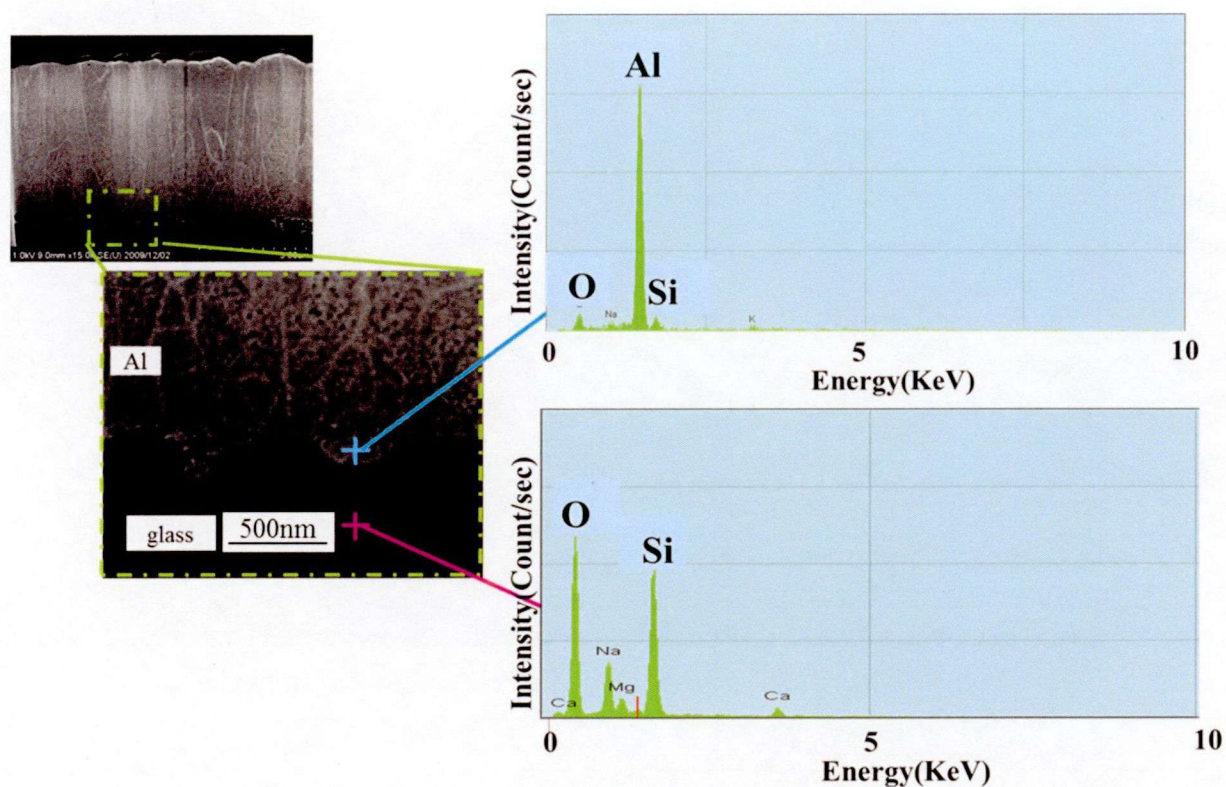


Fig. 4.7 Componential analysis of diffuse object and glass substrate.

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

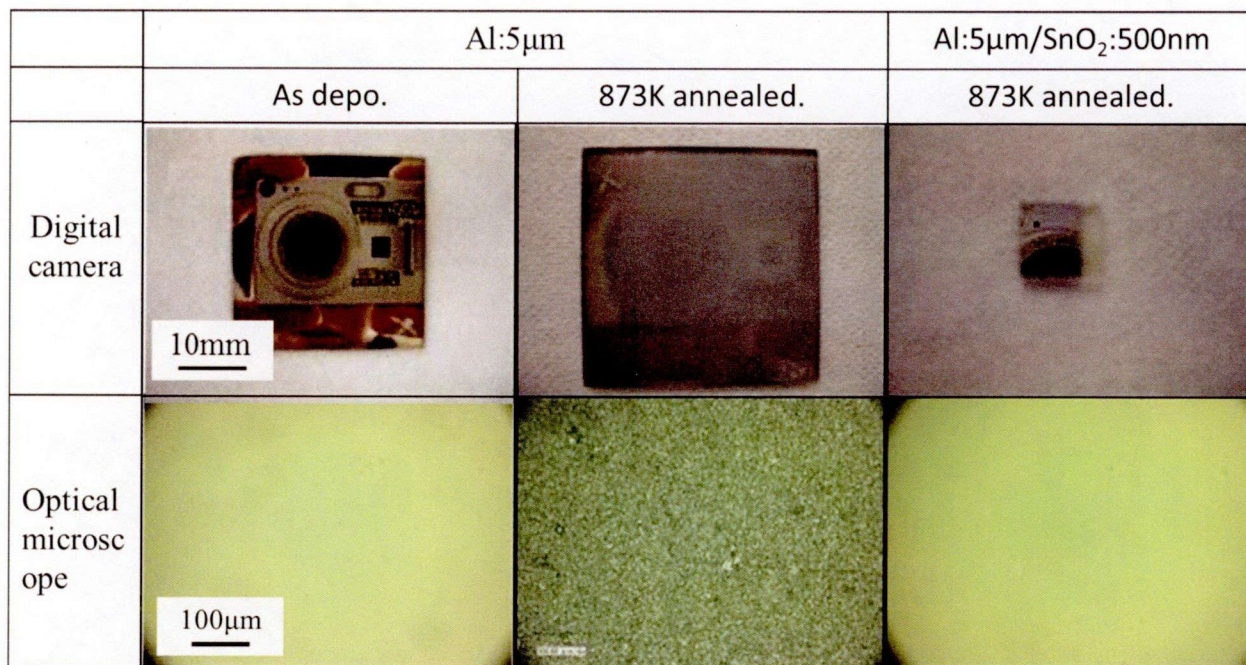


Fig. 4.8 Macro and optical microscope observation of back side.

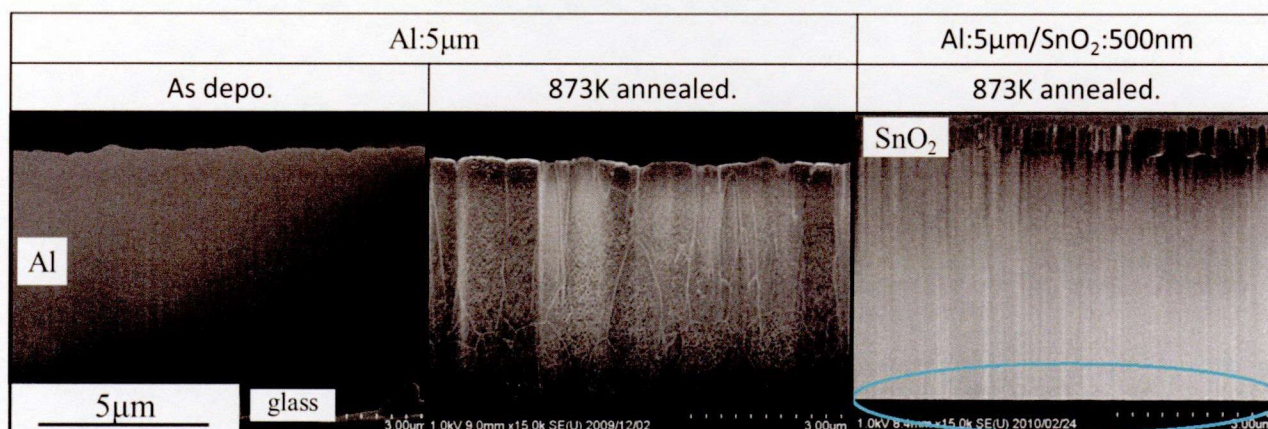


Fig. 4.9 Cross-sectional comparison with Al and Al/SnO₂.

る有効な手段として二次元素の添加が挙げられる。Al 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 Al 系合金の研究が広く行われている。数ある Al 系合金の中から、知見を参考に、いくつかの Al 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、Al-Nd と Al-Zr-Nb は、熱処理後においても Pure Al 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、Al-Nd^(7&82)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 (Al₄Nd) として析出することにより、急激な応力緩和を起し、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と考えられている。一方 Al-Zr-Nb は、まず、焼成によって Al 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

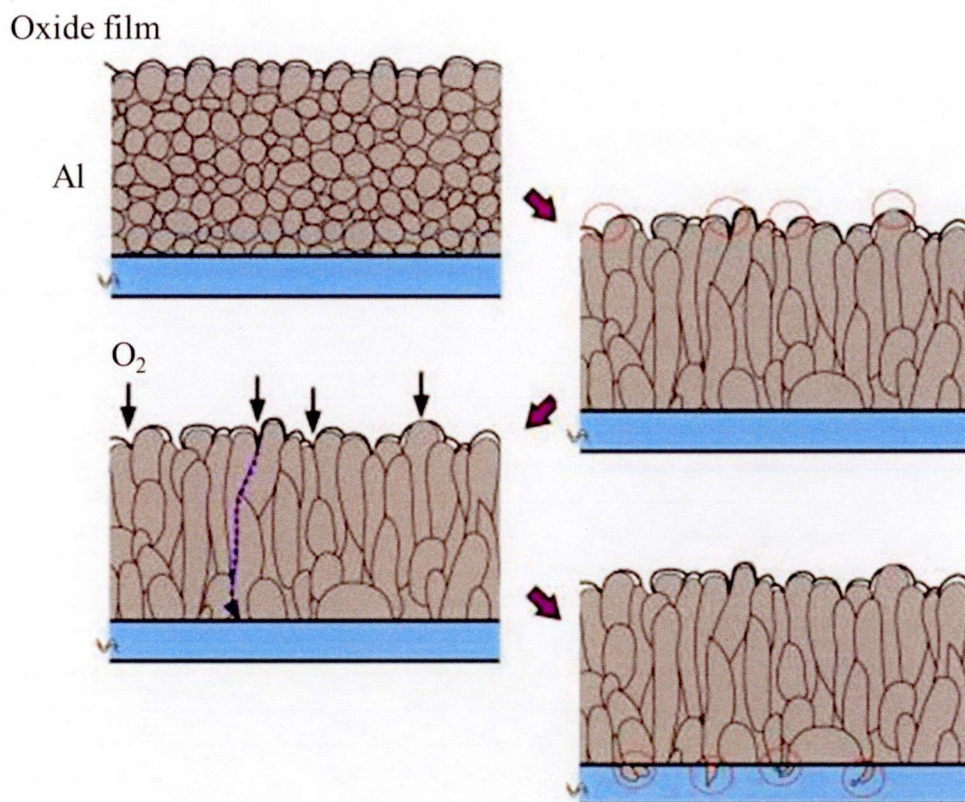


Fig. 4.10 The pattern diagram of Al oxidation and diffusion.

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い

Table 4.1 Sheet resistance of aluminum and aluminum alloy.

	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 alloy	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-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

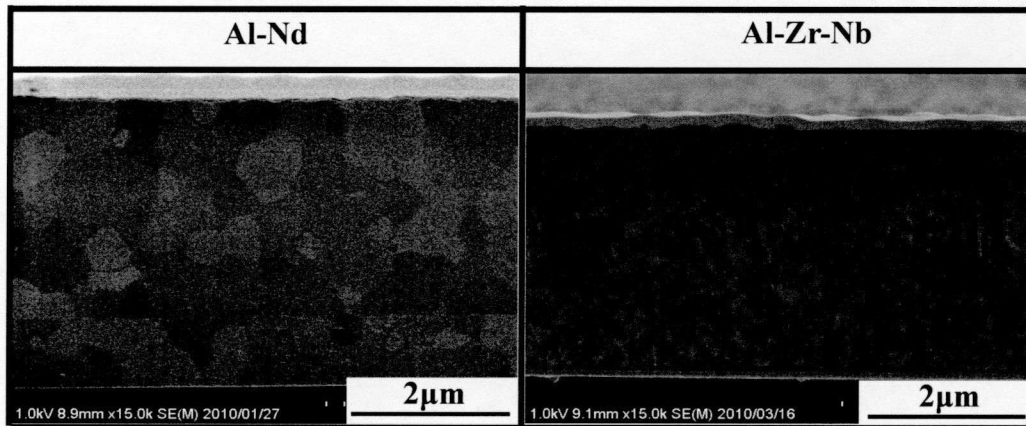


Fig. 4.11 Cross-sectional observation by SEM after heat treatment.

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、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、Al 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 Al 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

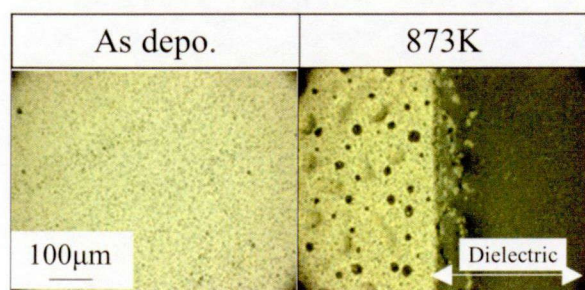


Fig. 4.12 Dielectric firing on aluminum film.

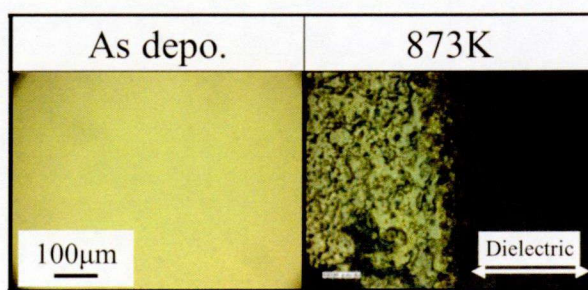


Fig. 4.13 Dielectric firing on copper and SiO₂ film.

な表面の Al-Zr-Nb においては 10~20nm 程度の SnO_2 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、 SnO_2 膜厚をそれぞれ 10、20、50、100nm として、耐誘電体性を含めた耐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。 SnO_2 :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 SnO_2 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、 SnO_2 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

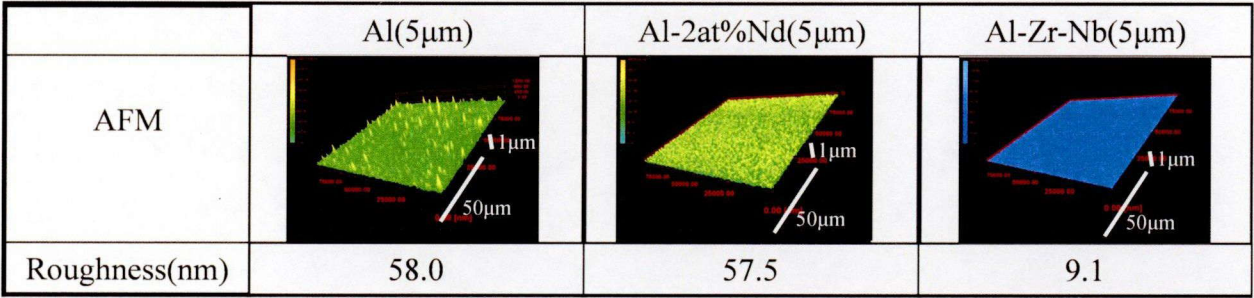


Fig. 4.14 Surface roughness of aluminum alloy.

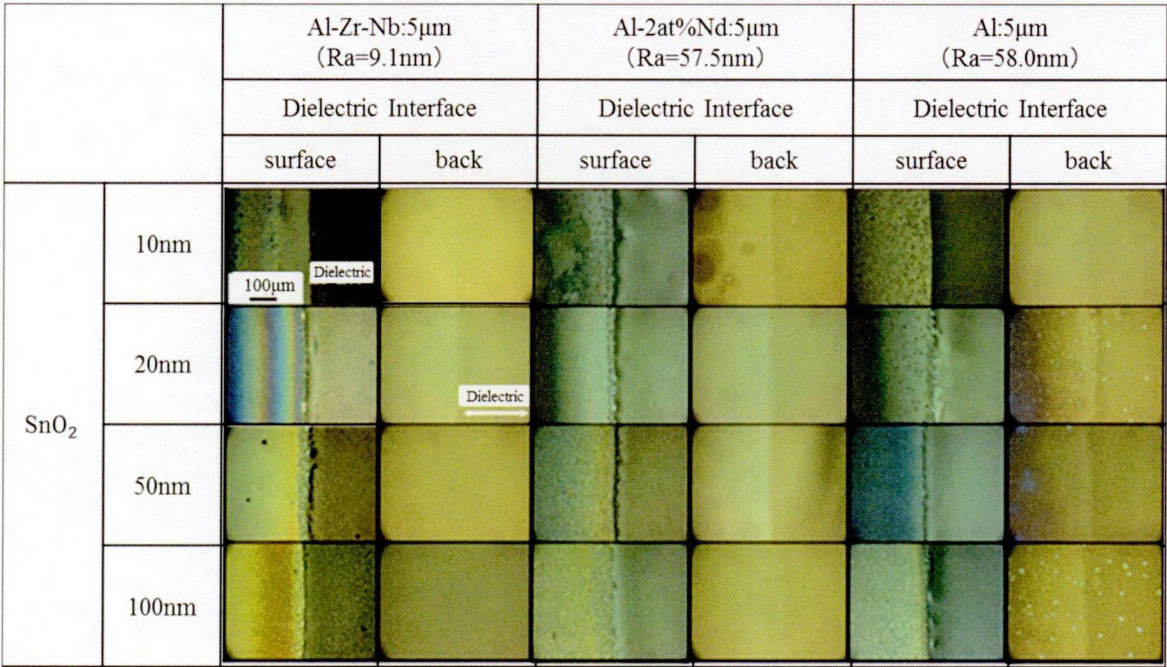


Fig. 4.15 Surface and back side observation image by optical microscope.

溶解・着色は、Al 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 SnO_2 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、Al-Zr-Nb/ SnO_2 :50、100nm では、Al 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、 SnO_2 :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、Al-Nd および Al 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 SnO_2 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、Al-Zr-Nb では、熱処理後も平面が比較的平坦で、50nm の SnO_2 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 Al の入り込みは見られなかった。そこで、Al-Nd と Al-Zr-Nb の Al/誘電体界面と基板/Al 界面で成分分析を行い、定性的な評価を行った。Al-Nd の結果を Fig. 4.17 に、Al-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 Al-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 Al-Nd ですら、誘電体側への Al の溶解は確認されなかった。この結果は、 SnO_2 がいかに優れた耐誘電体性を有しているかを示してい

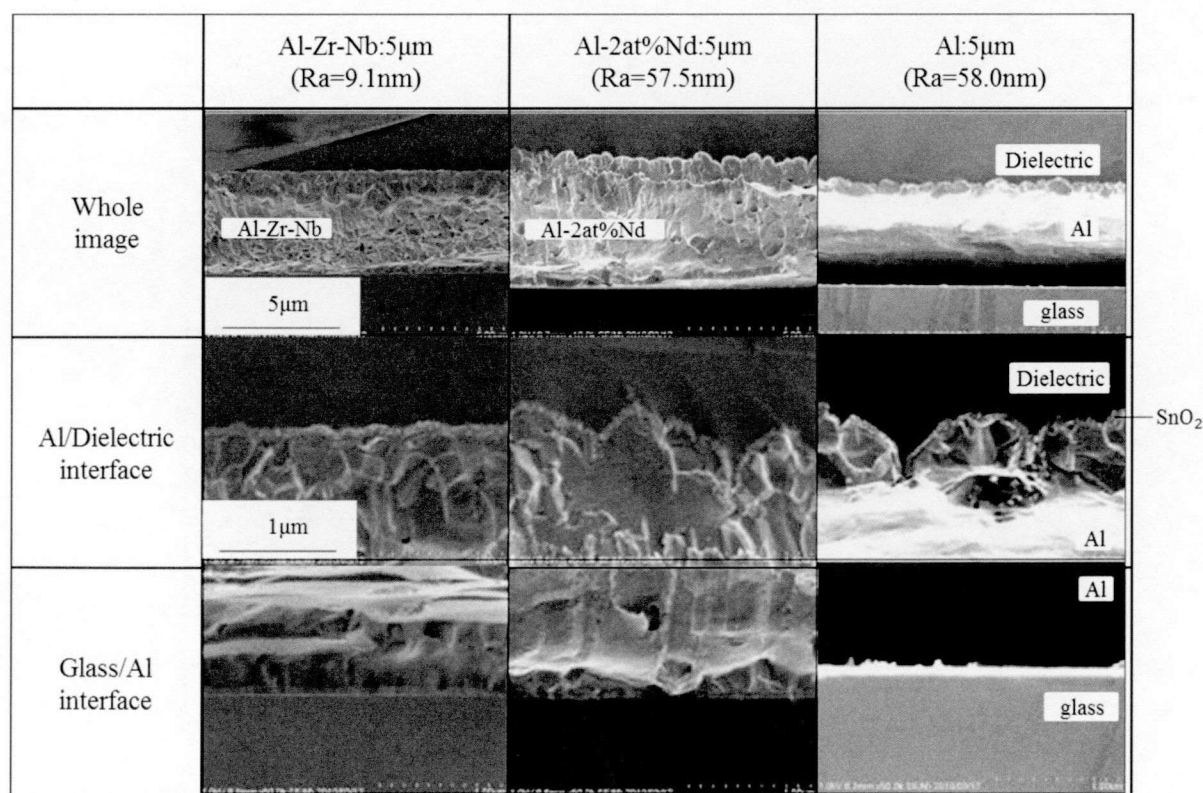


Fig. 4.16 Cross-sectional observation of fired section by SEM.

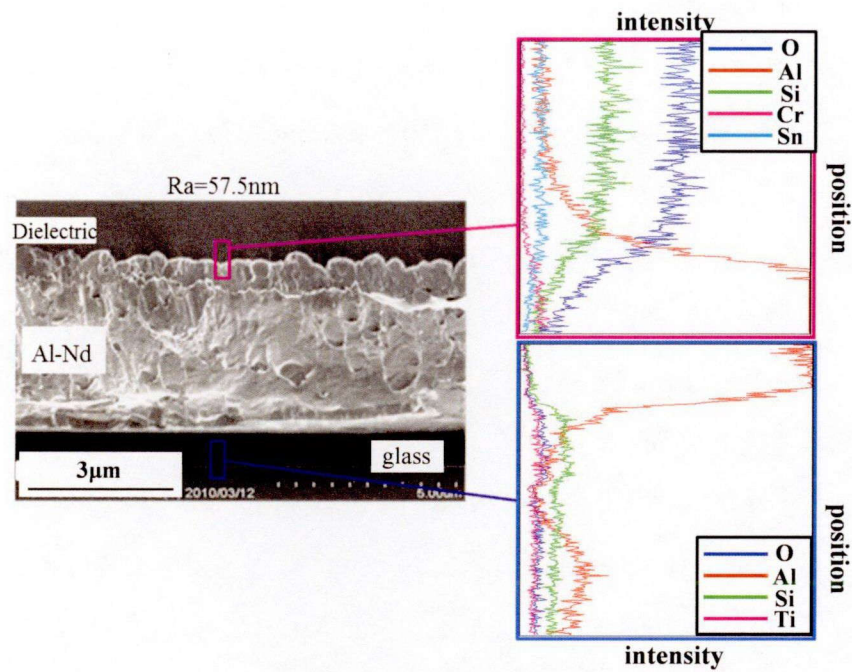


Fig. 4.17 Componential analysis of Al-Nd.

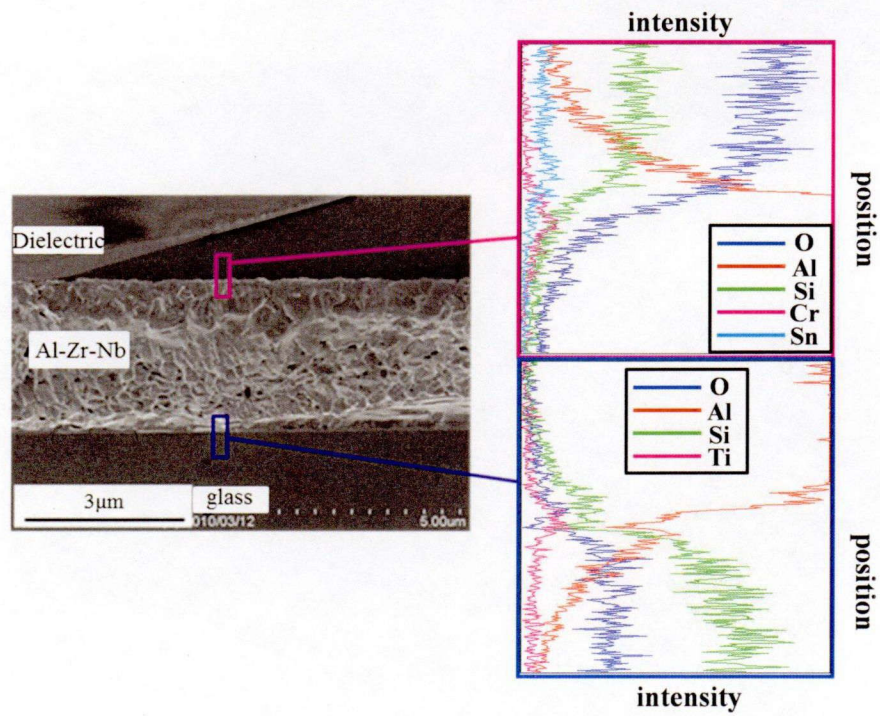


Fig. 4.18 Componential analysis of Al-Zr-Nb.

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、Al 系多層薄膜の耐熱劣化は Al の結晶粒成長とそれによって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 κ 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。

$$*n = n - j\kappa \quad (5.1)$$

$$R = \left| \frac{n_{vac} - *n}{n_{vac} + *n} \right|^2 \quad (5.2)$$

* n : 複素屈折率、 n : 屈折率、 κ : 消衰係数、 n_{vac} : 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

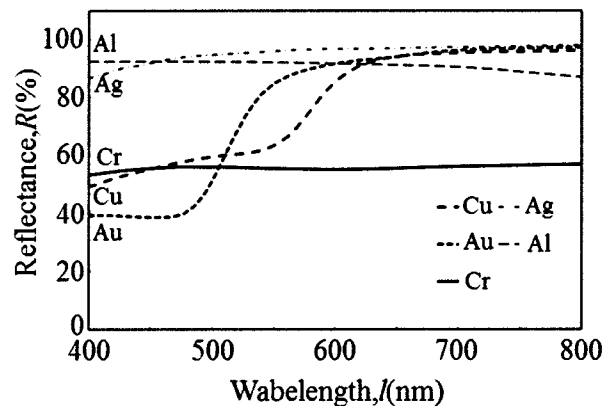


Fig. 5.1 Relation between wavelength and calculated reflectance.

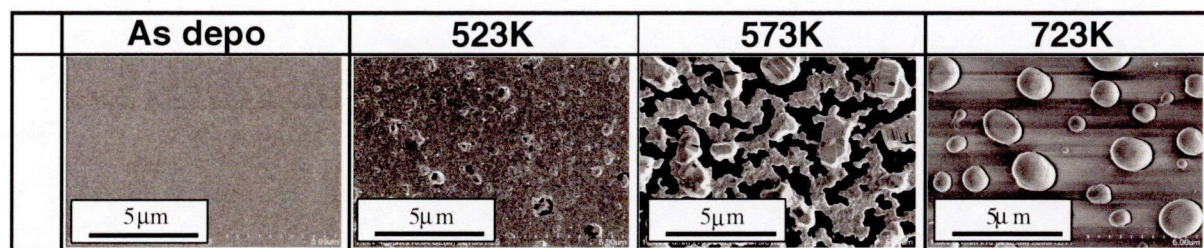


Fig. 5.2 Aggregation of Ag on a glass.

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、

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。

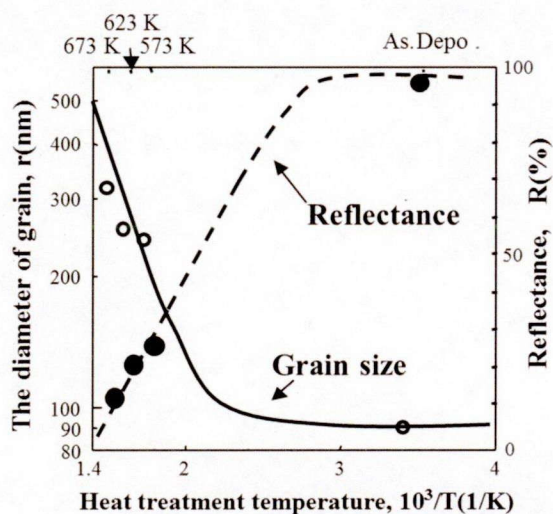


Fig. 5.3 Reflectance and grain size in Glass/Ag film.

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

Table 5.1 Condition of EB plasma deposition.

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	no heating		

物である SiO₂ と、透明導電膜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。

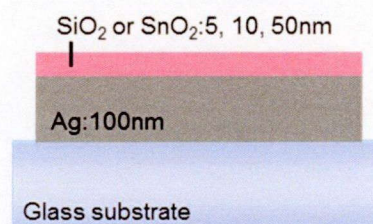


Fig. 5.4 Structure of Ag multi layers.

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、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 Al 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、

$$x(\cos \alpha - \cos \beta) \quad (5.3)$$

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) であるとするれば、 $n\lambda=0$ 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 $2d\sin \theta$ となり、波長の整数倍のとき強め合う。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5.4)$$

d : 原子網面の間隔、 θ : ブラッグ角、 λ : 使用した X 線の波長、 n : 反射次数

これをブラッグの公式という。これより、

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \leq 1 \quad (5.5)$$

であるから、少なくとも $\lambda < 2d$ 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

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

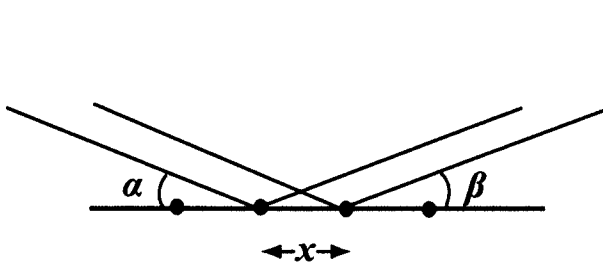


Fig. 5.5 Scattering of X-ray from a crystal.

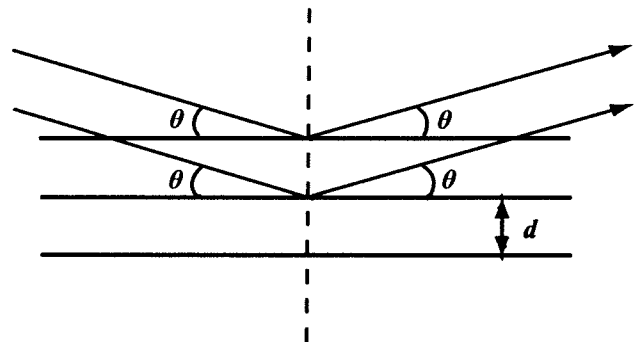


Fig. 5.6 Bragg's law.

I_0 : 入射 X 線強度、 e : 電子の電荷、 m : 電子の質量、 c : 光速、 v : 単位胞の体積、 λ : 入射 X 線の波長、 A : 資料の面積、 r : 回折装置の光学的半径、 θ : ブラッグ角、 μ : 資料の線吸収係数、 e^{-M} : 温度および $\sin \theta / \lambda$ 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。

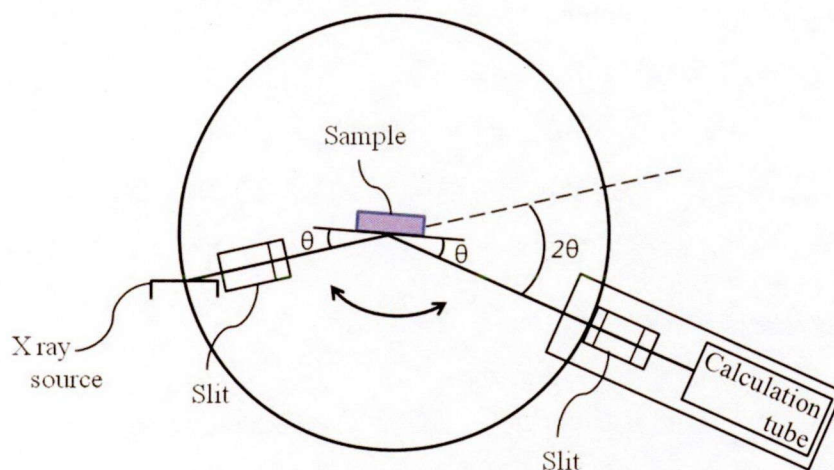


Fig. 5.7 XRD diffraction instrument.

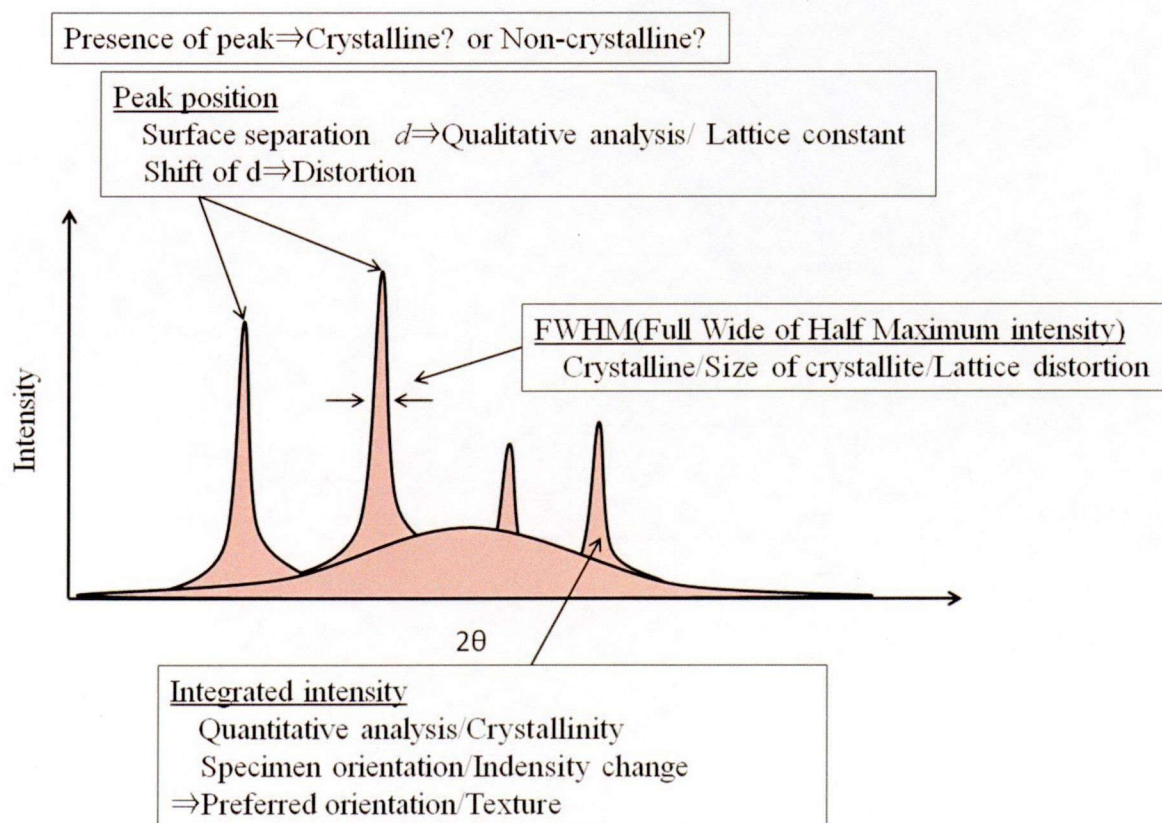


Fig. 5.8 Analysis of XRD.

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-165X)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。

$$E_{kin}^V = h\nu - E_b - \phi \quad (5.7)$$

ここで、 E_{kin}^V は発光した光電子の運動エネルギー、 $h\nu$ 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、

$$E_{kin}^V = h\nu - E_b \quad (5.8)$$

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 $h\nu$ 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_{kin}^V を測定することにより、容易に元素の同定が可能

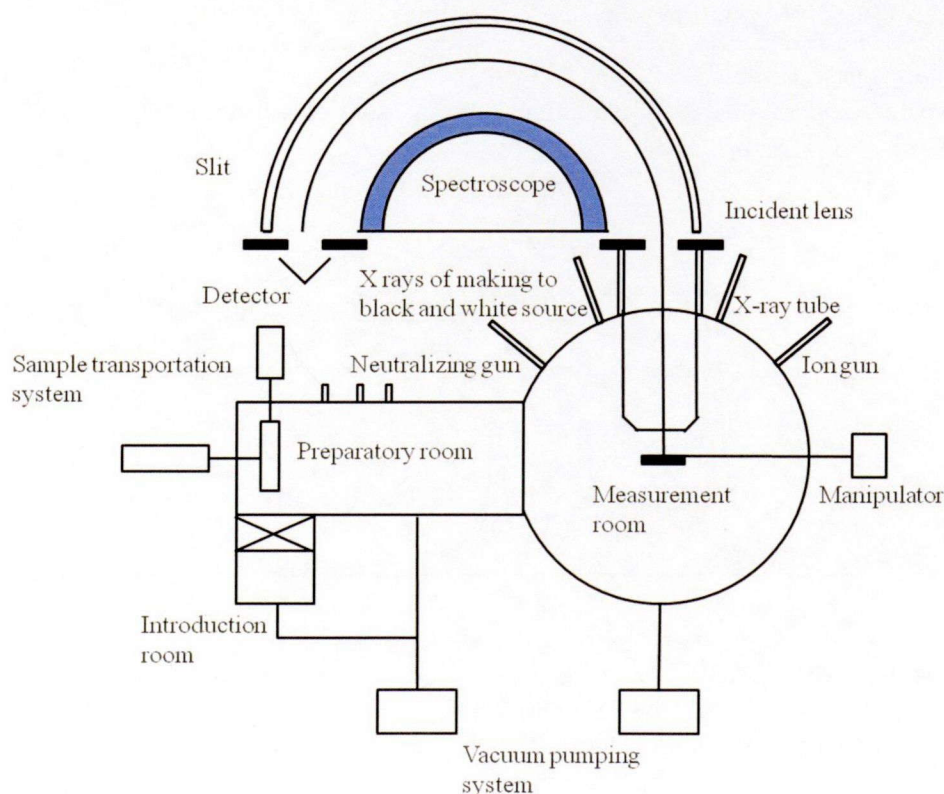


Fig. 5.9 ESCA instrument.

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、

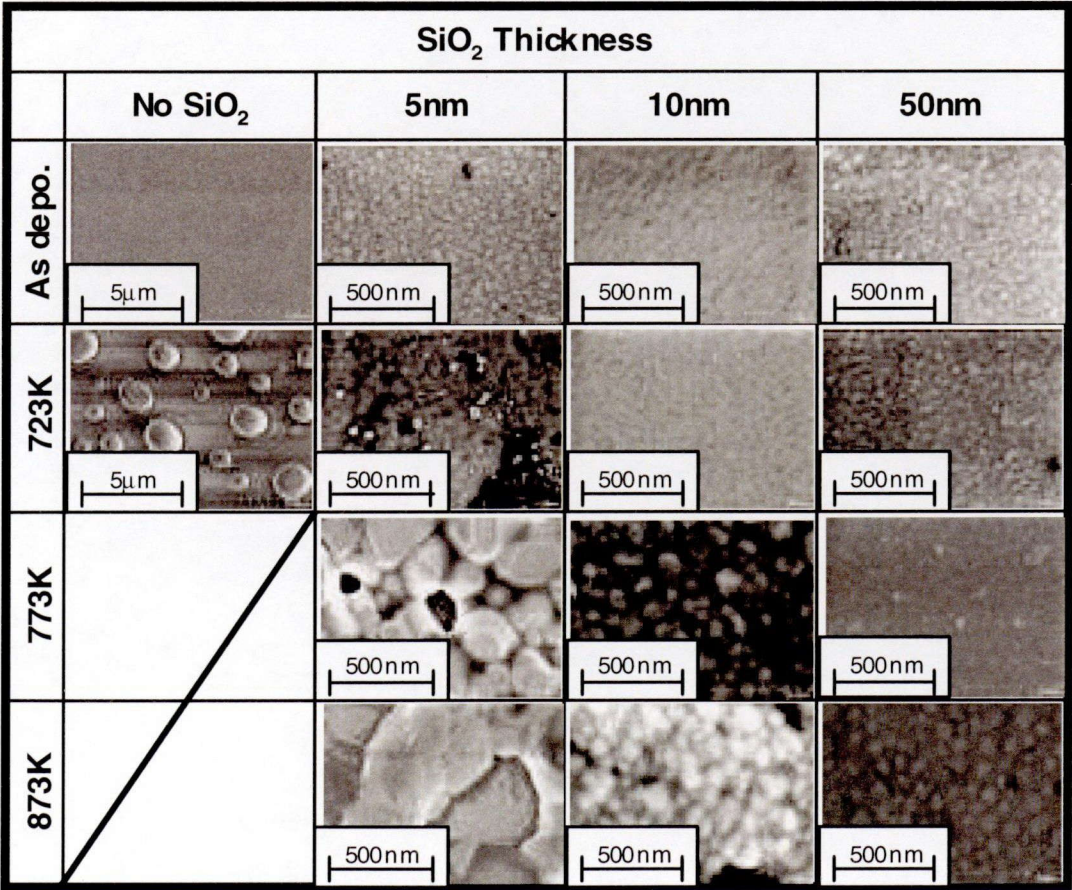


Fig. 5.10 Inhibitory effect to Ag aggregation by SiO₂ layer.

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 SiO_2 :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 SiO_2 膜厚の増加に伴い抑制されている。また、 SiO_2 :5nm-723K に示すような、 SiO_2 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 SiO_2 :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、 SiO_2 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 SiO_2 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、 SiO_2 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 SiO_2 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 SiO_2 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

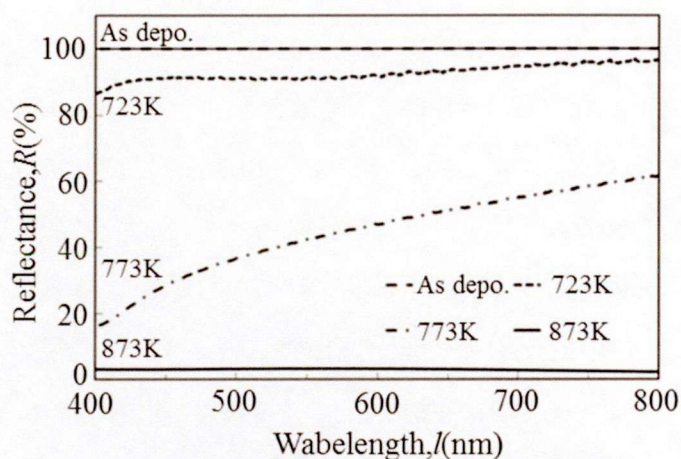


Fig. 5.11 Reflectance of Glass/Ag/ SiO_2 (5nm) after annealing.

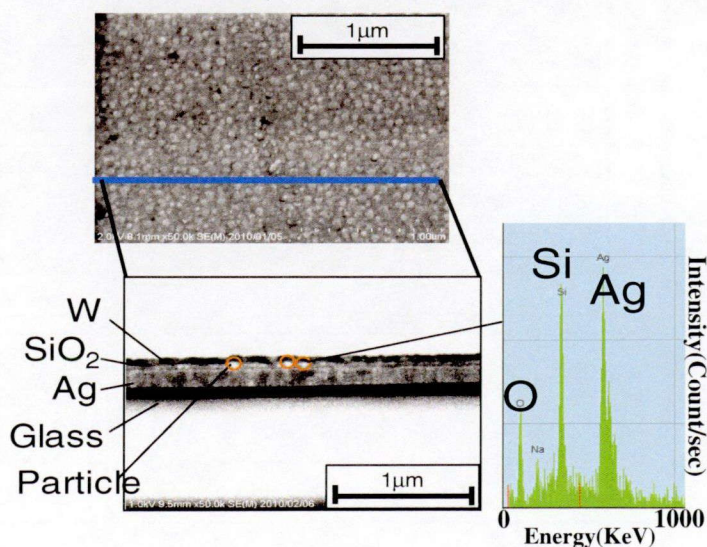


Fig. 5.12 Sectional view of Glass/Ag/ SiO_2 (50nm) after 873K annealing.

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 SiO_2 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、 SiO_2 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、 SiO_2 と異なり高い結晶性を有するとされる SnO_2 保護層について耐熱効果の検討を行う。

5.3 SnO_2 保護膜の検討

前節では Ag/ SiO_2 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 SiO_2 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 SiO_2 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、 SiO_2 膜中にクラックが発生し、最悪の場合 SiO_2 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 SiO_2 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 SnO_2 を保護膜に採用した。以下、 SiO_2 と SnO_2 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索した。

5.3.1 SiO_2 と SnO_2 の構造比較

SiO_2 の構造と、 SnO_2 の構造をそれぞれ、Fig. 5.13 に示す。 SiO_2 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 SiO_4 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、 SiO_4 - SiO_4 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

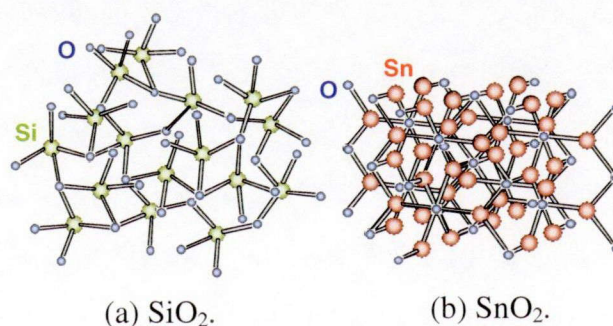


Fig. 5.13 Structure difference between SiO_2 and SnO_2 .

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 SiO_2 はリングを構成する SiO_4 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、 SnO_2 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 (2SnO_2) 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 SnO_2 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 $\text{O}-\text{Sn}-\text{O}$ の角は 78.1° であり、 $\text{O}-\text{Sn}$ の距離は 0.21nm である。6 配位 Sn^{4+} のイオン半径は 0.08nm であるから、 O^{2-} と Sn^{4+} が互いに接している。しかし、 SnO_2 は透明導電膜としても知られるように、 $\text{Sn}-\text{O}$ 間で共有結合を持ちながら、導電性を示す。これは SnO_2 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 SnO_2 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 SiO_2 膜に比べ、酸素・錫欠陥等の空孔を持つ SnO_2 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 SnO_2 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 SnO_2 膜の耐熱性

まず、 SnO_2 保護膜による耐熱効果を検証すると共に、 SiO_2 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 SnO_2 保護膜を用いることで、熱処理後も SnO_2 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、 SnO_2 膜厚 50nm の試料を $873\text{K} \times 30\text{min}$ 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 $\text{SiO}_2:5\text{nm}$ の検討と同様の手法で、 $\text{SnO}_2:5\text{nm}$ 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 SiO_2 とは異なり、 773K 以上の温度に対しても、 SnO_2 が Ag の拡散を抑えることで、高い反射

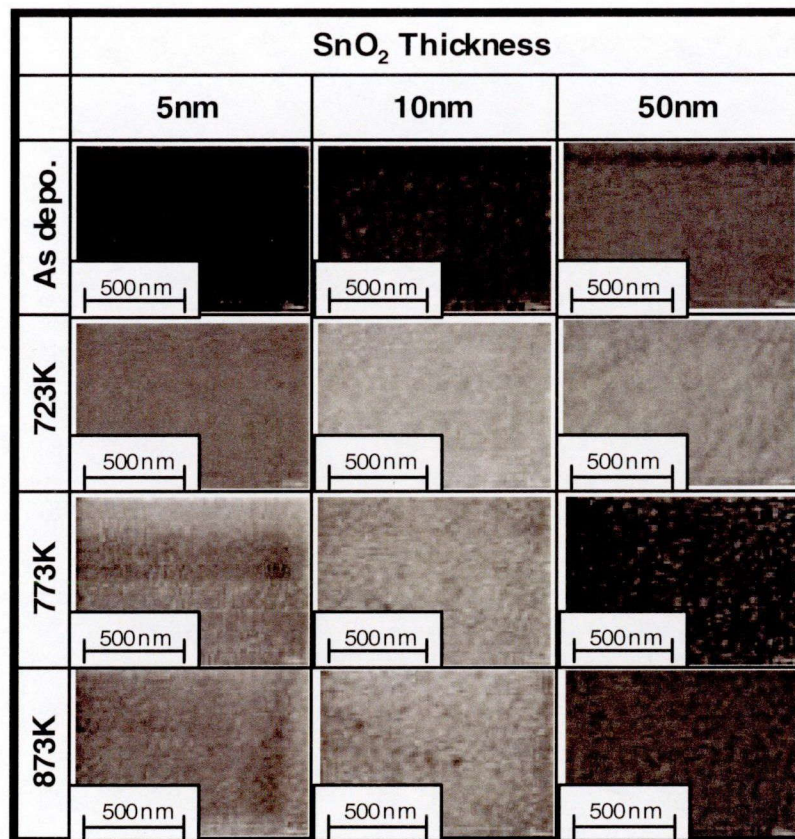


Fig. 5.14 Inhibitory effect to Ag aggregation by SnO₂ layer.

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。

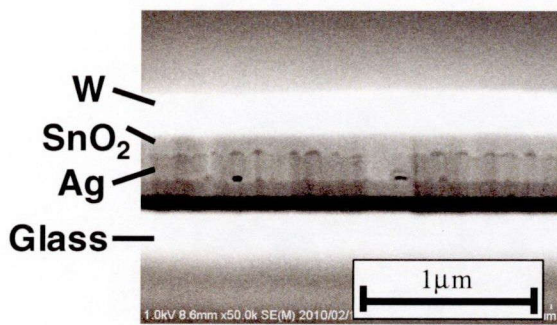


Fig. 5.15 Sectional view of Glass/Ag/SnO₂ (50nm) after 873K annealing.

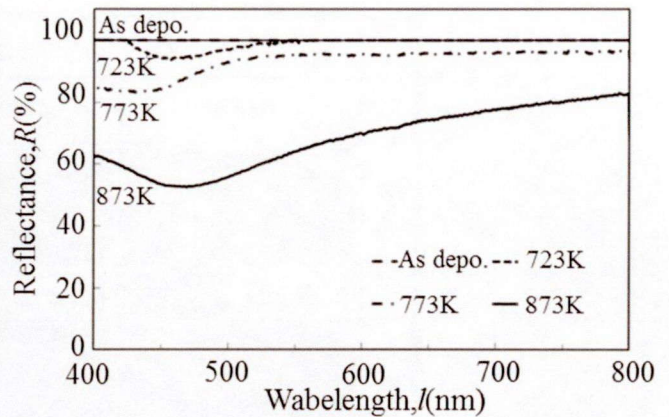
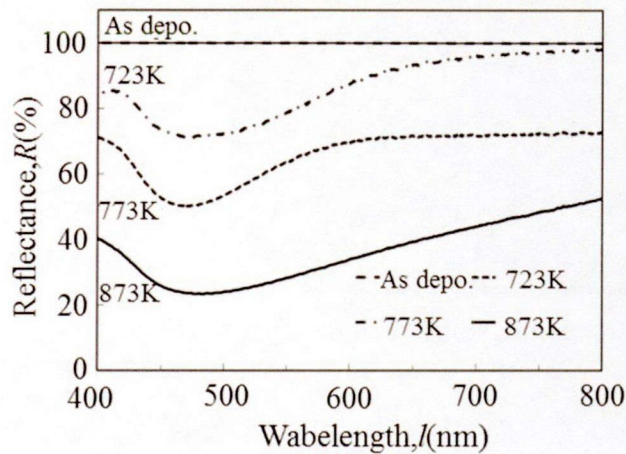
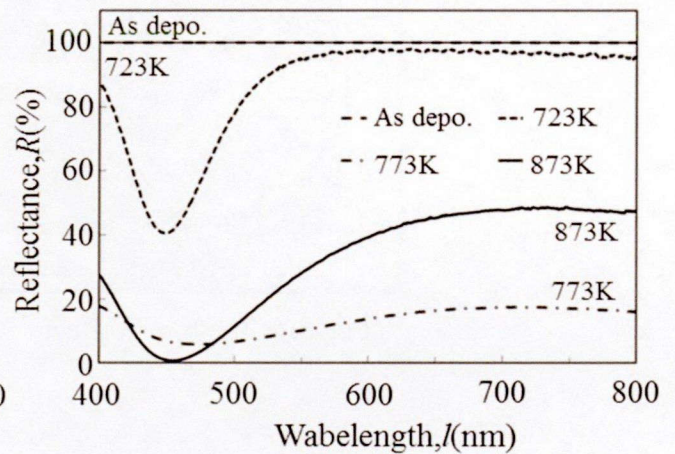


Fig. 5.16 Reflectance of Glass/Ag/SnO₂ (5nm) after annealing.



(a) SnO₂:10nm.



(b) SnO₂:50nm.

Fig. 5.17 Comparison of the reflectance of Glass/Ag/SnO₂ after annealing.

5.3.3 Ag/SnO₂ 反射膜の経時劣化耐性

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

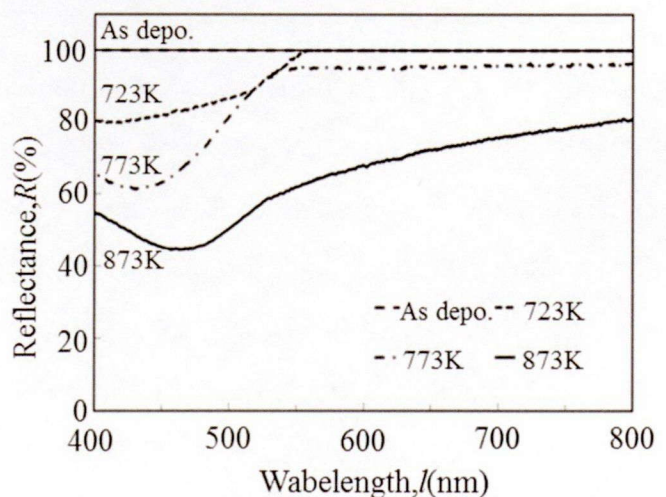


Fig. 5.18 Reflectance of Glass/Ag/SnO₂ (5nm) 1 year later.

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 SnO_2 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/SnO_2 多層薄膜が反射膜として高い耐熱性ととも、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。

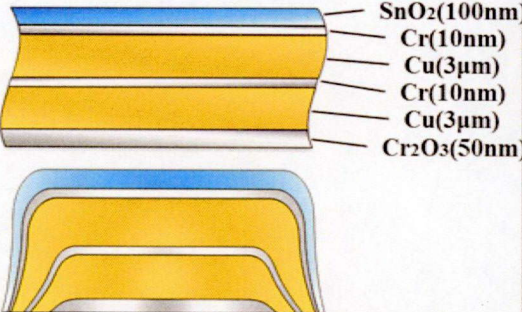
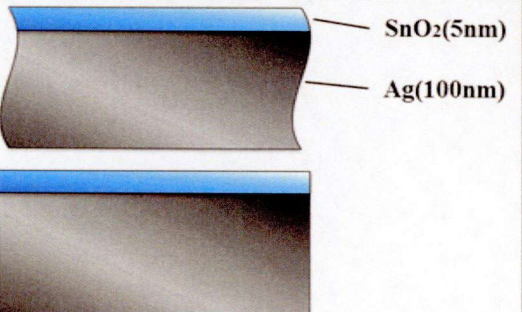
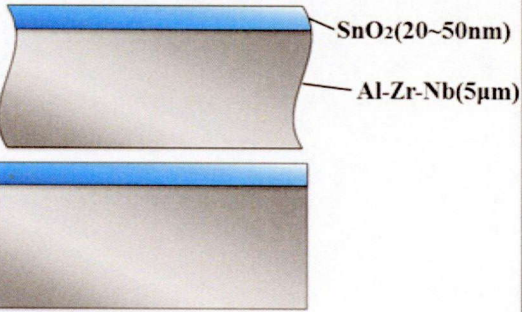
6.1 高耐熱ナノ多層薄膜適正構成のまとめ

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 ($T_{H-Cu}=0.65$ 、 $T_{H-Ag}=0.71$ 、 $T_{H-Al}=0.94$)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举すると、(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。

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

	Proper Structure		putative mechanism
1.Cu System nano multi layer structure	Crosssection	parallel	(1)<u>Oxidation resistant</u>; Resistant by SnO₂ overcoat (2)<u>Film stability</u>; ①<u>Surface diffusion</u>; Diffusion prevention of Cu by Cr/SnO₂ film ②<u>Grain growth control</u>; Reduction effect of the rate of Cu grain boundary energy reduction by Cr multilayering (3)<u>High adhesiveness of interface</u>; ①Cu/Cr interface; High metallic-bond power + non interlayerformation (solid dispersion, intermetallics) ②Cr/SnO₂ interface;Cr High oxidization power (4)<u>Diffusion prevention to protective film</u>;SnO₂ high density•high heat resistance ⇒These effects realize high heat resistance Cu system nano multilayer film
	vertical	 SnO₂(100nm) Cr(10nm) Cu(3μm) Cr(10nm) Cu(3μm) Cr₂O₃(50nm)	
2.Ag System nano multi layer structure	Crosssection	parallel	(1)<u>Oxidation resistant</u>; resistant by SnO₂ overcoat, Reversibility of Ag oxidation-reduction(Ag thin film; oxidization domain about 473K) (2)<u>Film stability</u>; ①<u>Surface diffusion</u>; Diffusion prevention of Ag by SnO₂ film ②<u>Grain growth control</u>; Reduction effect of grain growth control and the rate of grain boundary energy reduction by surface diffusion by SnO₂ protective film (3)<u>High adhesiveness of interface</u>; Ag/SnO₂; Weak adhesiveness by Ag oxidization power(about 473K) →effect by flexible nano thin film(5~10nm) (4)<u>Diffusion prevention to protective film</u>;SnO₂ high density• high heat resistance ⇒These effects realize high heat resistance Ag system nano multilayer film
	vertical	 SnO₂(5nm) Ag(100nm)	
3.Al System nano multi layer structure	Crosssection	parallel	(1)<u>Oxidation resistant</u>;Al₂O₃ barrier film+SnO₂ protective film+ Surface roughness reduction by alloying (2)<u>Film stability</u>; ①<u>Surface diffusion</u>; Surface diffusion prevention of Al-Zr-Nb by Al₂O₃ barrier film ②<u>Grain growth control</u>; Reduction of surface energy and pinning effect by Zr grain boundary separating+Al atom trapping by Al-Nb compound generation (3) <u>High adhesiveness of interface</u>; ①Al/Al₂O₃;Al high oxidization power+low misfit+Al/Al₂O₃ high density ②Al/SnO₂;Al high oxidation (4)<u>Diffusion prevention to protective film</u>;SnO₂ high density•high heat resistance ⇒These effects realize high heat resistance Al system nano multilayer film
	vertical	 SnO₂(20~50nm) Al-Zr-Nb(5μm)	

(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

②Cr/SnO₂ 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 SnO_2 :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; Al_2O_3 皮膜形成+ SnO_2 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; Al_2O_3 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/ Al_2O_3 ;Al の高酸化力+低ミスフィット+ Al_2O_3 高密度

②Al/ SnO_2 ;Al の高酸化力

(4)保護膜への拡散防止; SnO_2 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 SnO_2 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、金属表面に緻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 Al 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

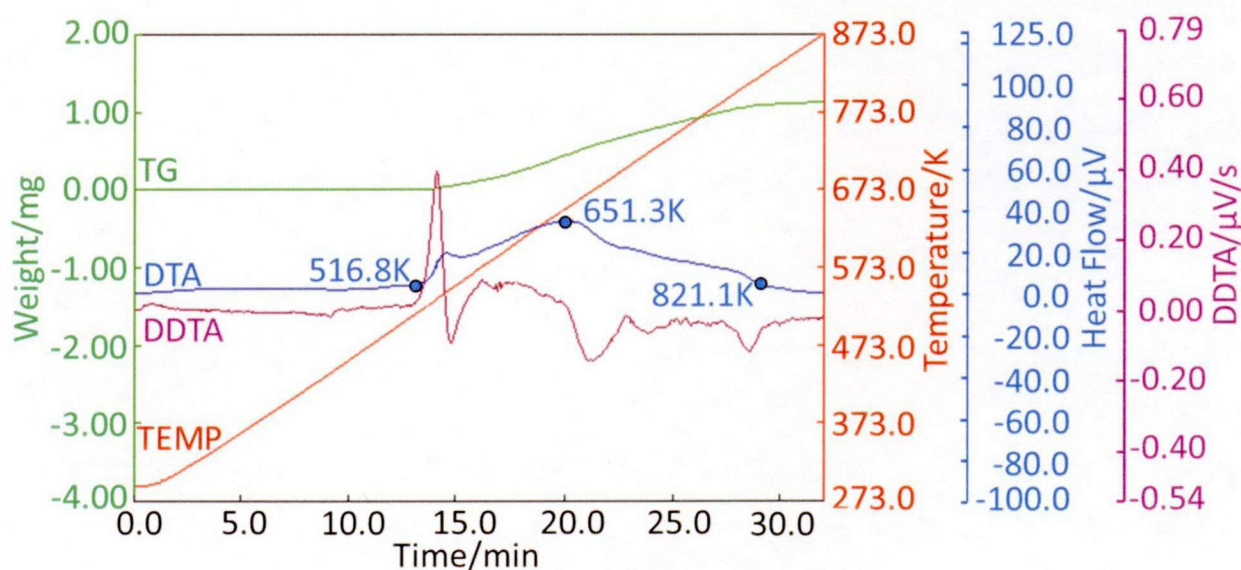


Fig. 6.1 TG-DTA result of Cu.



Fig. 6.2 Visual picture of Cu after TG-DTA.

の熱処理で Cu_2O 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れと予測される。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、 Cu_2O 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_2 もしくは Cr/SnO_2 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い。

(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ことを明らかにし、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

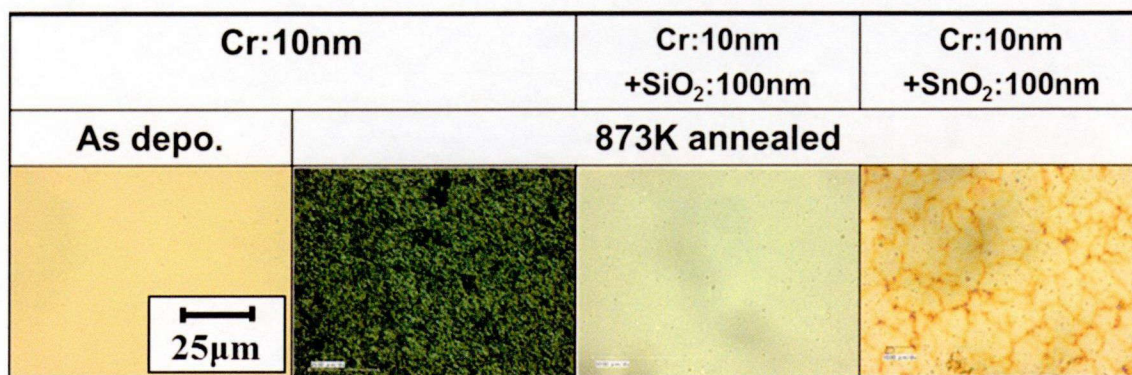


Fig. 6.3 Optimal microscope image of Cu/Cr, Cu/Cr/SiO₂ and Cu/Cr/SnO₂.

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、

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (6.1)$$

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 $D_b \approx$ 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/SnO₂ 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

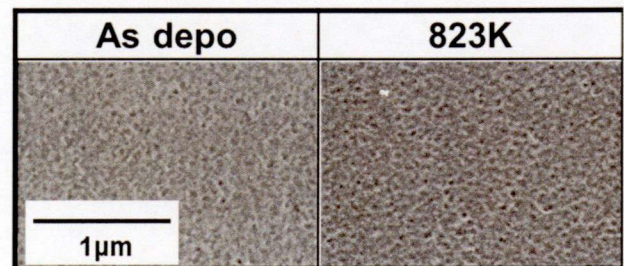


Fig. 6.4 SEM image of Cu/Cr/SnO₂ before and after heat treatment.

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⁾。

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

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。

$$A = K \cdot \exp(-Q/RT) \quad (6.3)$$

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、

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

となる⁹⁵⁾。ここで、 E はヤング率、 αa は一本の結晶粒界消失によるひずみ、 ν はポアソン比、 $n_0 - n$ は粒径が d_0 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、 σ_0 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ずみが生じ、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、ホモログス温度 $T_{H-Cu}=0.65$ 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、ピン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

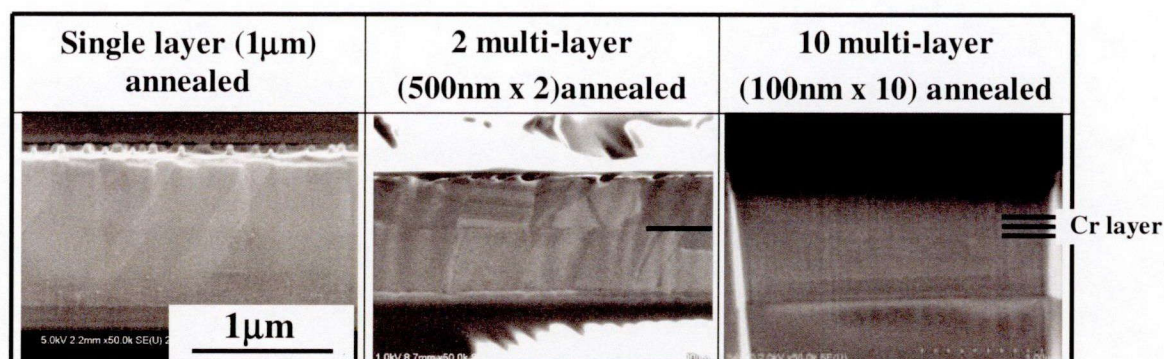


Fig. 6.5 Vertical section SEM image of Cu single layer film and a Cu/Cr lamination film.

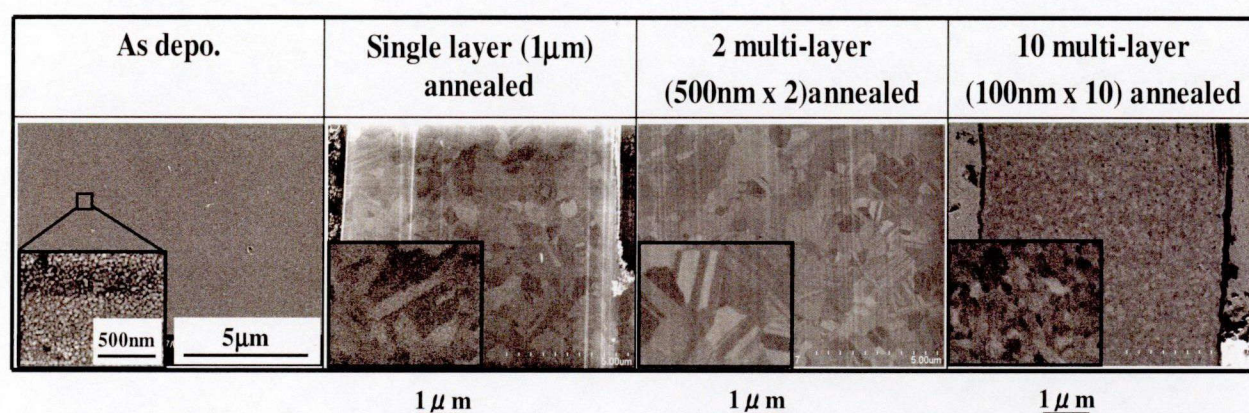


Fig. 6.6 Horizontal section SEM image of Cu single layer film and a Cu/Cr lamination film.

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した。

(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

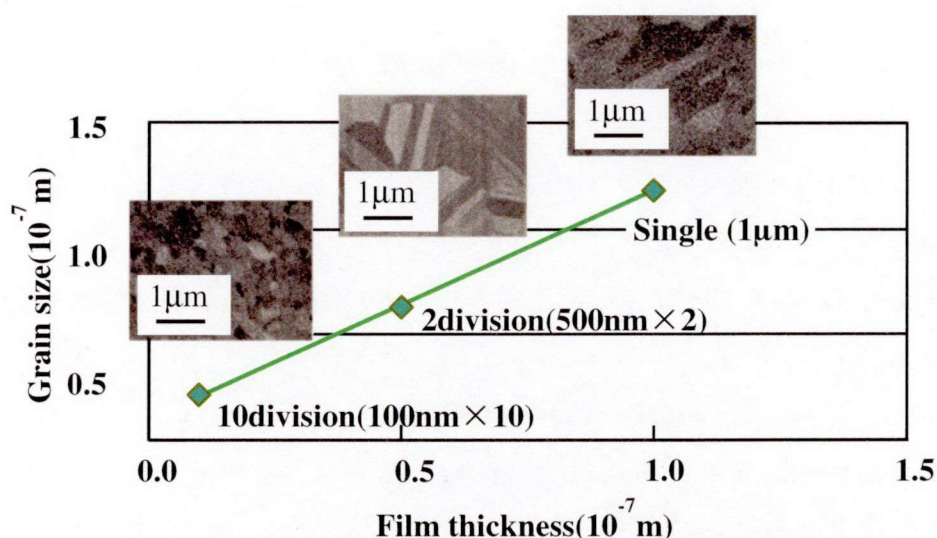


Fig. 6.7 Relation between film thickness and grain size.

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、単純な化学結合ではなく、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、 SiO_2 、 $\text{SnO}_2 < \text{Cu}_2\text{O}$ 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 系多層膜において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どう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。

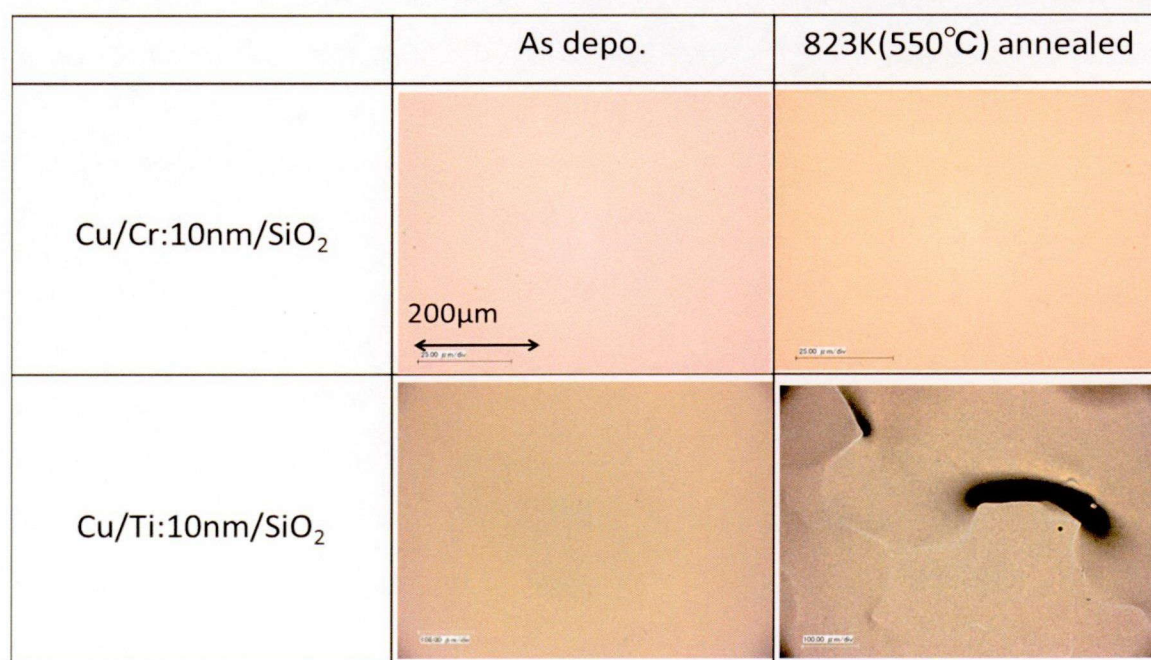


Fig. 6.8 Optimal microscope image of Cu/Cr/SiO₂ and Cu/Ti/SiO₂ before and after heat treatment.

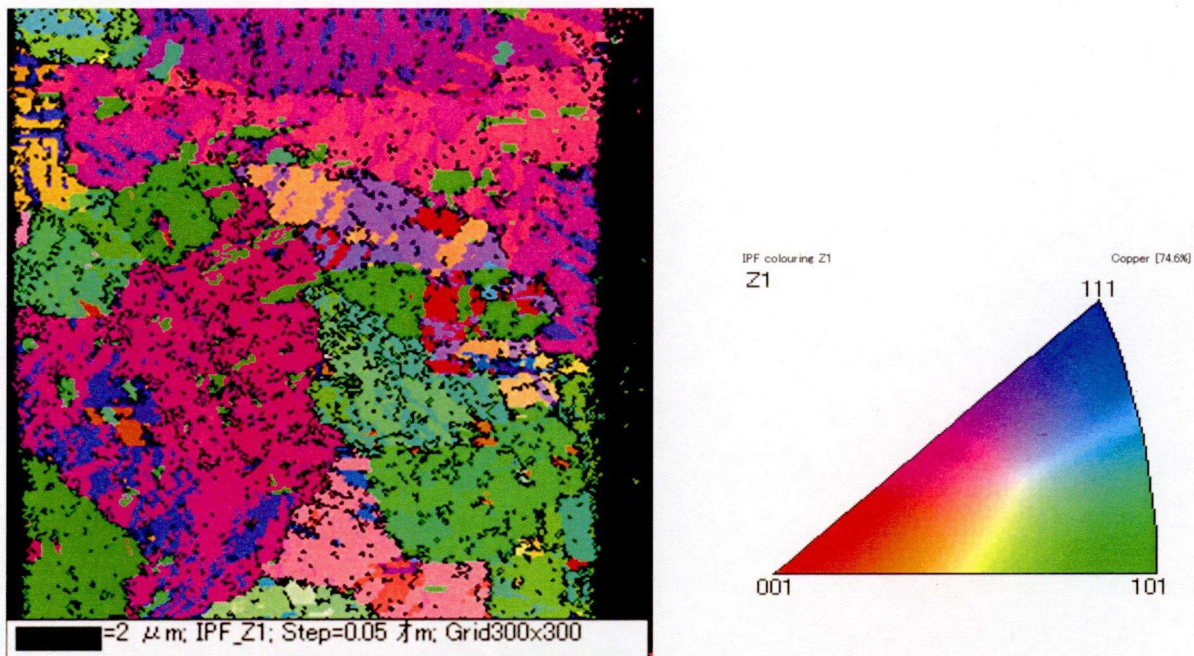


Fig. 6.9 EBSD result of Cu crystal orientation after heat treatment.

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 $\text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2$ 、 SnO_2 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 SiO_2 と、理想状態で密な結晶構造をとる SnO_2 の検討をおこなった。 SiO_2 は O を頂点として中心に Si 原子が位置した SiO_4 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、 SnO_2 は非晶質の SiO_2 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 SnO_2 と主成分が SiO_2 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、 SnO_2 が SiO_2 に比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 SnO_2 :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 SnO_2 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 SnO_2 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/ SnO_2 界面においても SiO_2 と

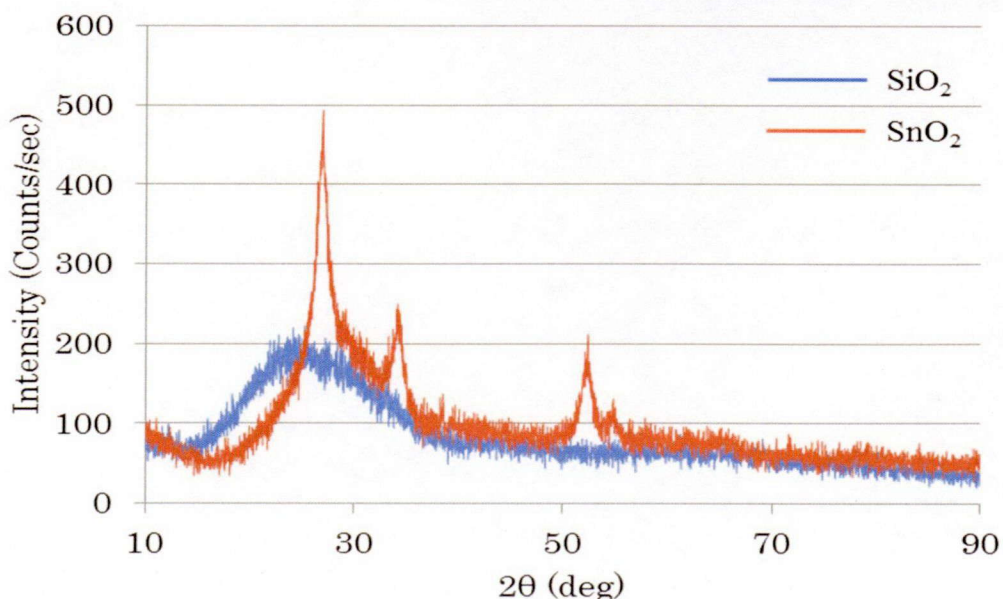


Fig. 6.10 XRD result of SnO_2 and SiO_2 .

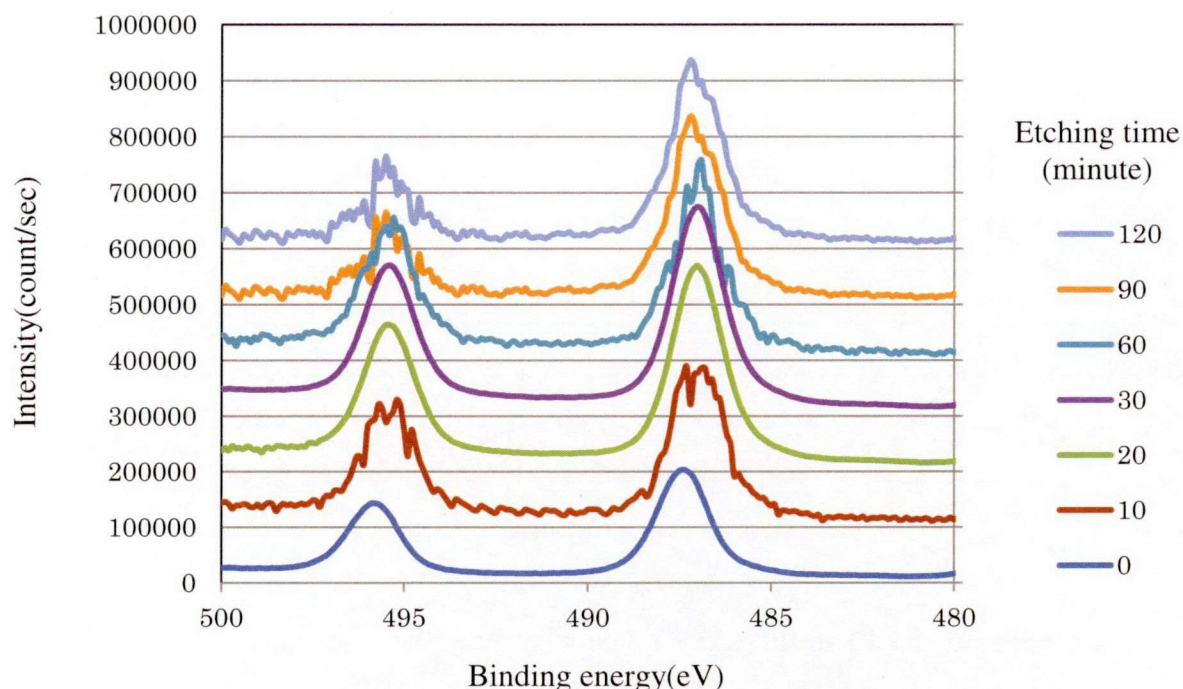


Fig. 6.11 ESCA result of glass substrate/SnO₂.

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。

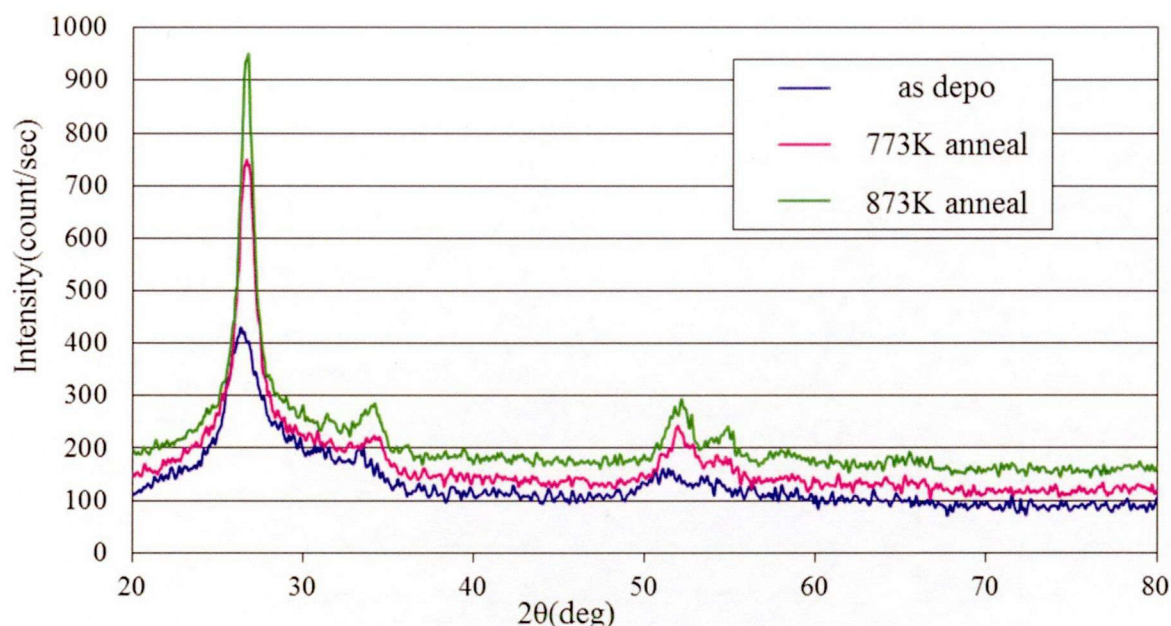


Fig. 6.12 XRD result of SnO_2 before and after heat treatment.

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 Ag_2O 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

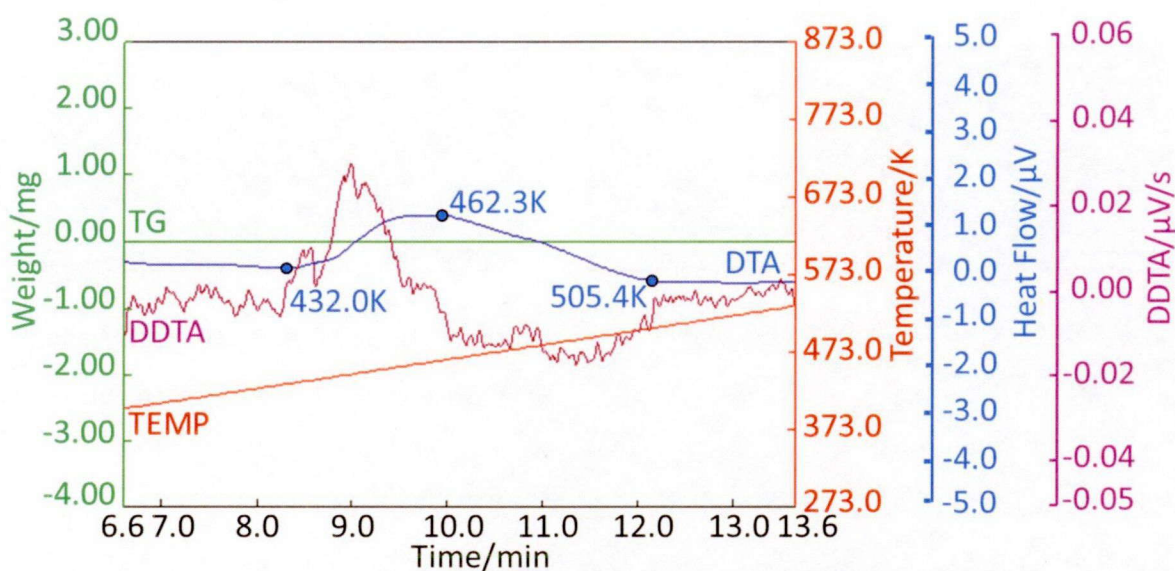


Fig. 6.13 TG-DTA result of Ag.

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、

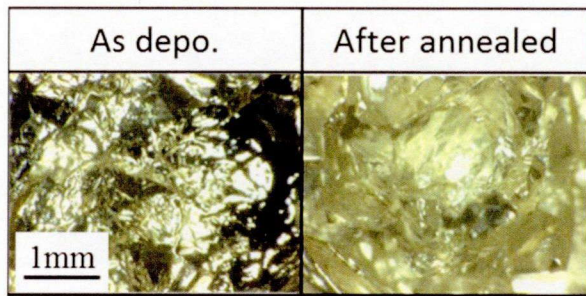


Fig. 6.14 Visual picture of Ag after TG-DTA.

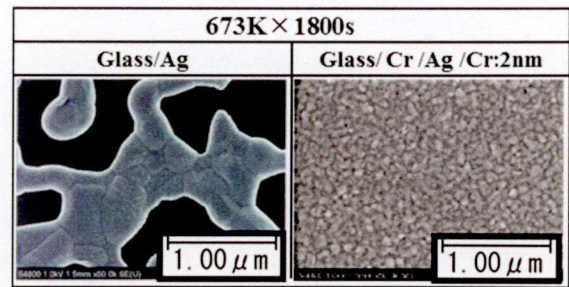


Fig. 6.15 SEM image of glass/Ag and Glass/Cr/Ag after heat treatment.

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の実現できた 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、 SiO_2 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、 SnO_2 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 SnO_2 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、 SnO_2 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 SnO_2 に拡散したが、熱処理過程で化学的構造が正規の SnO_2 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。 SiO_2 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。

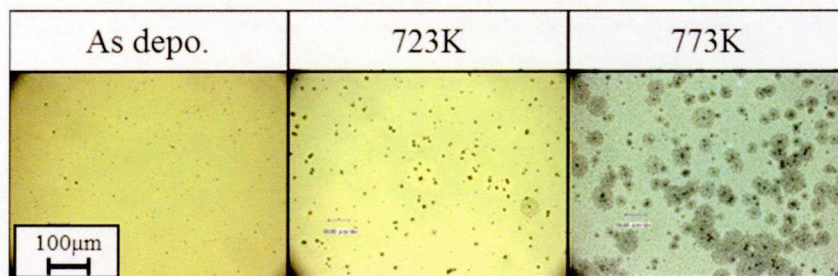


Fig. 6.16 Optimal microscope image of Ag/SiO_2 before and after heat treatment.

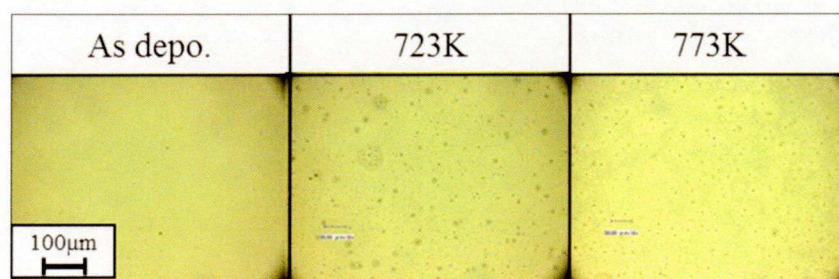


Fig. 6.17 Optimal microscope image of Ag/SnO_2 before and after heat treatment.

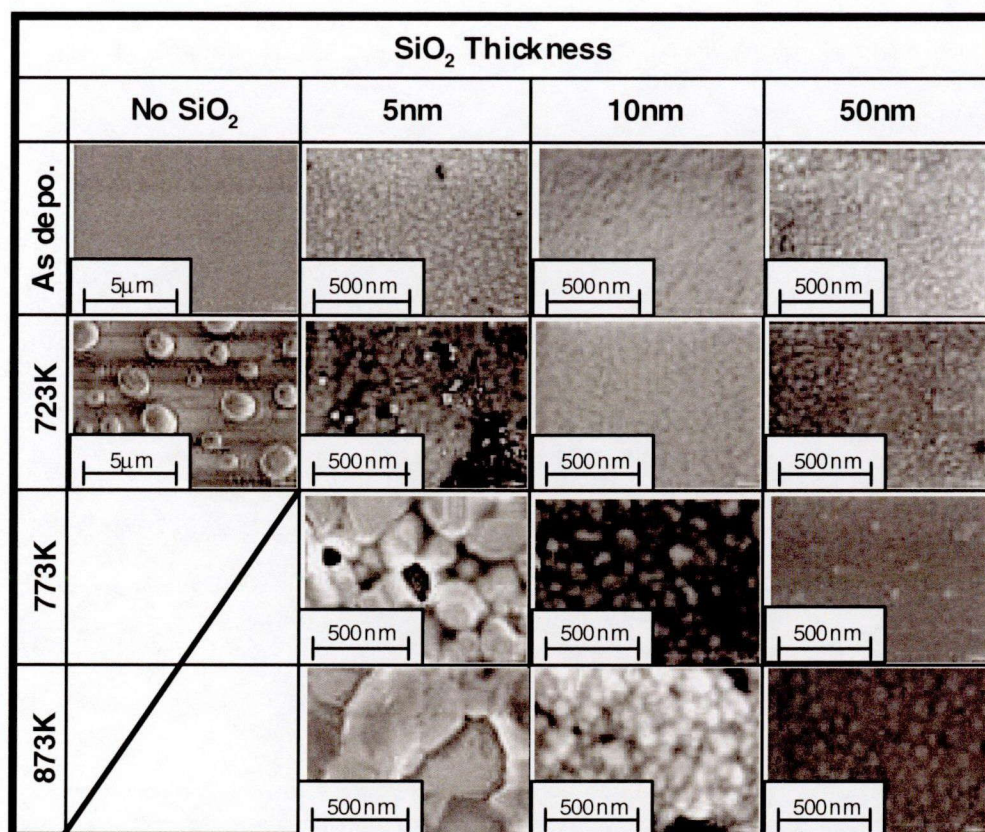


Fig. 6.18 SEM image of Ag/SiO₂ before and after heat treatment.

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

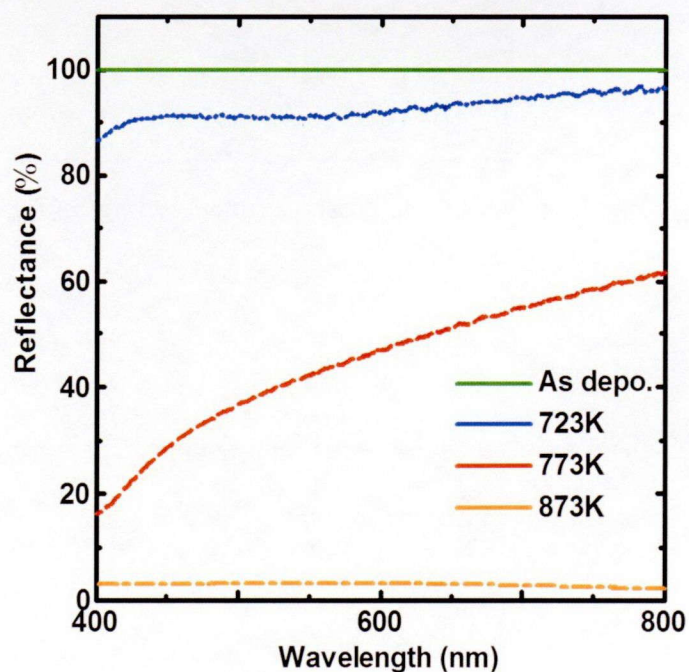


Fig. 6.19 Relation between wavelength and reflectance of Ag/SiO₂ before and after heat treatment.

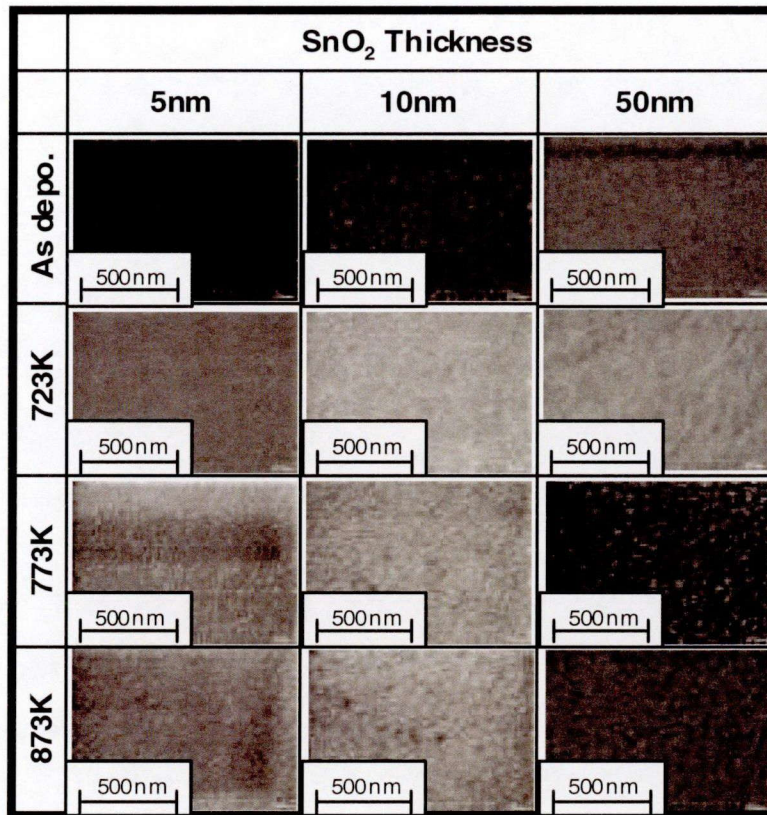


Fig. 6.20 SEM image of Ag/ SnO₂ before and after heat treatment.

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。

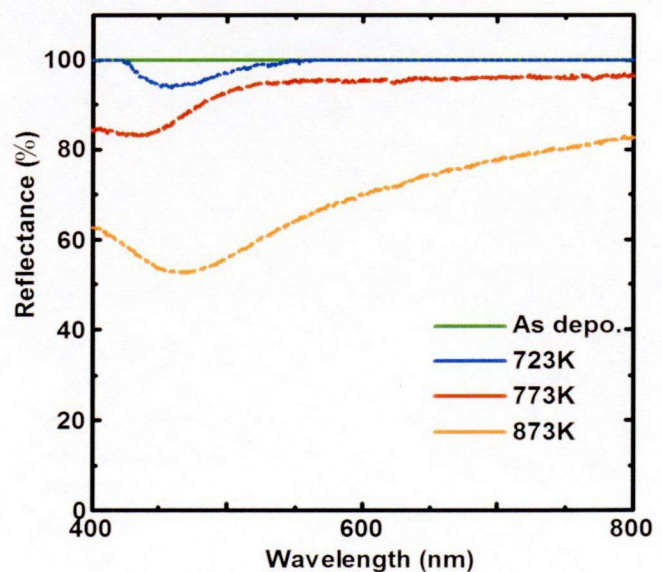


Fig. 6.21 Relation between wavelength and reflectance of Ag/ SnO₂ before and after heat treatment.

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(Al_2O_3)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

Al は酸化雰囲気中で密な Al_2O_3 皮膜を形成する。その酸化膜内での Al 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、Al の酸化の進行速度は遅い。また、酸化皮膜は Al 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。Al 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

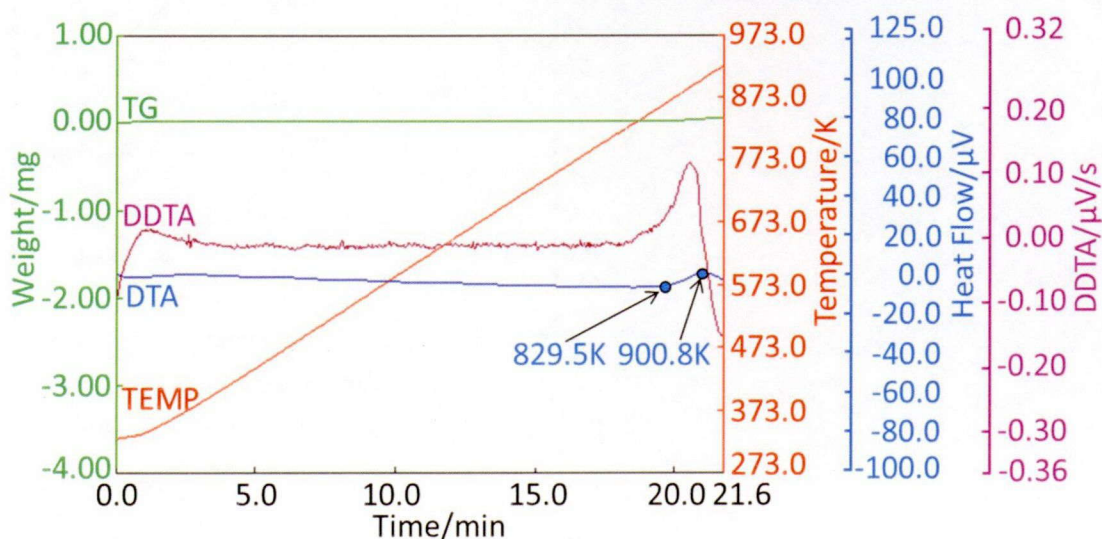


Fig. 6.22 TG-DTA result of Al.

は、Al 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 Al 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 SnO_2 を加えることで、より高い耐酸化性が得られた。また、Al-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 SnO_2 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。

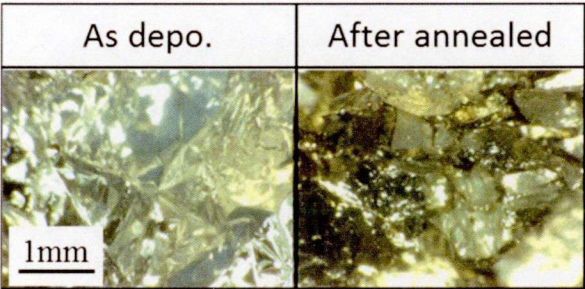


Fig. 6.23 Visual picture of Al after TG-DTA.

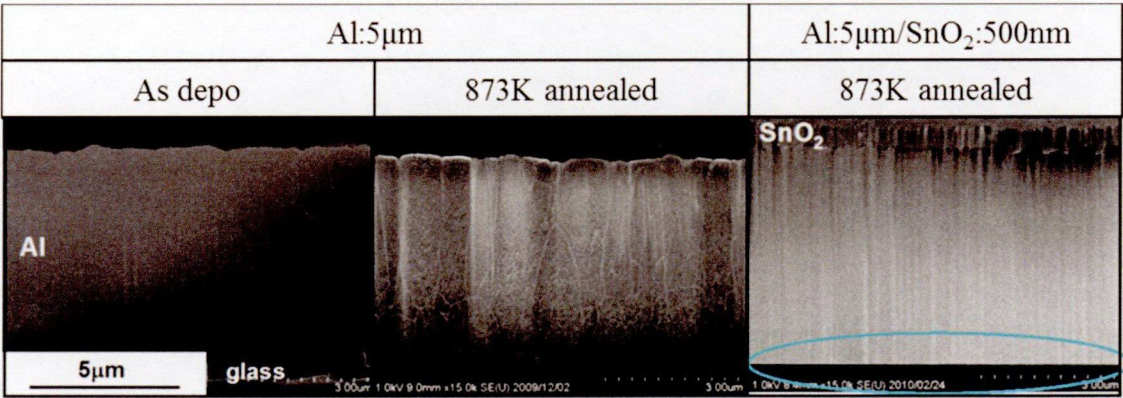


Fig. 6.24 SEM image of Al and Al/SnO₂ before and after heat treatment.

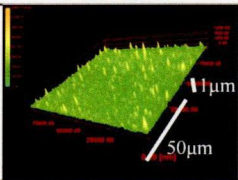
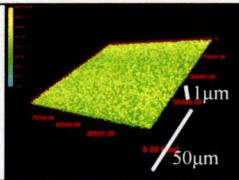
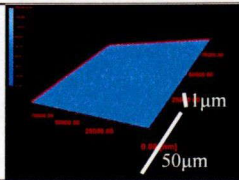
	Al(5μm)	Al-2at%Nd(5μm)	Al-Zr-Nb(5μm)
AFM			
Roughness(nm)	58.0	57.5	9.1

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 Al_2O_3 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 Al 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、Al 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 Al 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、Al の合金化を検討した。Al 合金としてここでは Al-Nd、Al-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 Al 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、Al-Nd、Al-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、Al-Zr-Nb においては Al-Nb 化合物が生成され、Al 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 Al のガラス基板への拡散が抑えられた(Fig. 6.26)。

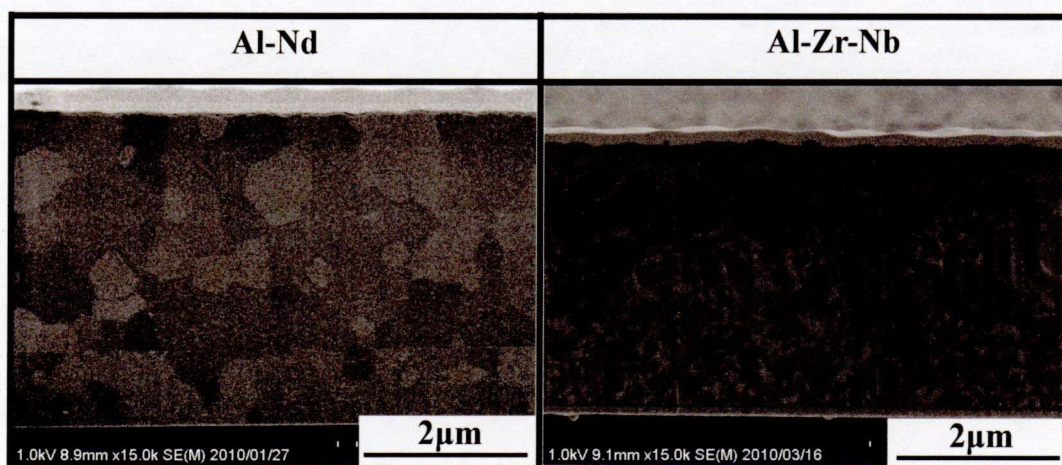


Fig. 6.26 Vertical cross section SEM image of Al-Nd and Al-Zr-Nb after heat treatment.

(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 SnO_2 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、 $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2$ 、 SnO_2 であり、Cr/ SnO_2 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/ Al_2O_3 / SnO_2 という構成になっていると考えられる。Al/ Al_2O_3 の接着性は、Al の酸化領域は広いため Al_2O_3 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

SiO_2 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、 SiO_2 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 SiO_2 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 (Cu^{2+} :0.057~0.073nm、 Al^{3+} :0.039~0.053nm、 Ag^+ :0.067~0.128nm)¹⁰²⁾。一方、 SnO_2 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 SnO_2 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、 SnO_2 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 SnO_2 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、 SnO_2 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/ SnO_2 :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 SiO_2 、 SnO_2 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 SnO_2 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、高密度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、 SnO_2 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 SiO_2 、 SnO_2 が得られたが、PDP を考慮した耐誘電体性は SnO_2 でのみ得られた。また、接着層として Cr を加え、Cr/ SnO_2 の構成にすることで耐酸化性がさらに向上した。
- (2)Cr/ SnO_2 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 SnO_2 :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 SnO_2 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、 SnO_2 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 SnO_2 :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) SiO_2 :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) SiO_2 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 SiO_2 中への Ag の拡散によるものと推定し、高結晶性保護層 SnO_2 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 SnO_2 :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 SiO_2 、 SnO_2 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 SnO_2 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 SnO_2 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.
- 3) 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. Wachnik, H. Rathore, R. Schulz, L. Su, S. Luce, and J. Slattery, "Full copper wiring in a sub-0.25 μ m 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.
- 7) 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.
- 10) 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.
- 16) 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 between Cu substrates covered with CuO nanowires and a polyimide film", Industrial Technology Center, Gifu Prefectural 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 Resistivity 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", KOBESTEEL ENGINEERING REPORTS, 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.
- 80) 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 Al 合金膜および Al 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. Iijima 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, “破壊”, 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. Sarel, 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. A*32, 1976, pp. 751-767.

本論文に関する公表論文

1. Haruhiko MIYAGAWA, 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. 宮川春彦, 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, 宮川春彦, 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

1. Haruhiko MIYAGAWA, 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.
2. 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.
3. 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. Haruhiko MIYAGAWA, 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.
5. 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.

6. 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.
7. 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.

