新しいX線残留応力測定技術の研究
（シリコン単結晶と配向性をもつアルミニウム薄膜のX線応力測定）

白川　正登*　　斉藤　雄治*　　中川　昌幸*

X-Ray Stress Measurement of Silicon Single Crystal and Textured Thin Aluminum Film

SHIRAKAWA Masato*, SAITO Yuji* and NAKAGAWA Masayuki

抄録

当所で研究したX線応力測定装置を用いて，シリコン単結晶とその上にスパッタ法により製膜した[111]配向をもつアルミニウム薄膜の応力を測定した。シリコンは(511)と(333)面の回折線をCrKβ線を用いて，アルミニウムは(222)面の回折線をCrKα線を用いて，それぞれ二つの回折線ピーク位置から応力値を決定する方法（2点法）を提案した。さらに，シリコン単結晶とアルミニウム薄膜の応力定数を実験的および理論的に求める方法を示した。得られたシリコン単結晶とアルミニウム薄膜の応力定数の測定値は，理論値とほぼ一致した。

1.　緒言

半導体等の電子デバイスにおいて，熱膨張率の相違により生じる残留応力が，その機能劣化や破損原因として問題になっている。そのため，これらの問題に対応するために，高精度で迅速な残留応力測定法の確立が期待されている。

X線応力測定法は，多結晶材料表面の局所の残留応力を非破壊的に測定できる．巨視的に弾性等方性の多結晶材料に対して，X線応力測定の理論はすでに確立されており，この理論で試験片の表面法線方向のせん断応力成分が 0 であると仮定すれば，$\sin^2\psi$線図は直線となる。

ところで，半導体デバイスに多く使われている材料に，シリコン単結晶とアルミニウム薄膜がある．これらの材料は弾性的に異方性であるので，$\sin^2\psi$線図が直線にならず，等方性弾性体の測定理論は適用できない。

長岡技術科学大学の栗田教授らは，このような直線にならない $\sin^2\psi$線図をもつ材料に対するX線応力測定の理論[(1)~(6)]を提案し，これを，集合組織をもつ冷間圧延したステンレス鋼 SUS304[(1)~(3)]，研削加工によるψスプリット材[(5)]，粗大結晶粒をもつ純鉄[(7)]，シリコン単結晶[(8)~(10)]およびシリコンウェハに被覆したアルミニウム薄膜[(11)]に適用した。この理論は，一定のψ角方向のひずみは応力に比例するという前提のみを用いて導かれているので，等方性材料のみならず異方性材料でも弾性体であれば広く適用できる。

本研究は，単結晶および薄膜の X 線応力測定法を明らかにするために，この理論をシリコン単結晶とそれに被覆した[111]配向をもつアルミニウム薄膜に応用して応力定数を実験的に求めるとともに，単結晶のひずみと応力の関係から求まる理論値と比較したものである。

2.　2 点法による応力測定

前報[(1)~(6)]の理論によれば，等方性材料でも異方性材料でも弾性体であれば格子ひずみは全応力 σ_t（残留応力 σ_0 と負荷応力 σ_a の和，$\sigma_t = \sigma_0 + \sigma_a$）に比例する。格子ひずみは回折線ピーク位置 p に比例するとともに応力に比例するので，全応力 σ_t によるピーク位置 p の変化量 Δp は σ_t に比例する。これより，$\sin^2\psi$線図が直線となると否とに関わらず，$\sin^2\psi$線図上のピーク位置の各点に当てはめた直線の勾配 M の変化量 ΔM は全応力 σ_t に比例するので，ΔM から応力が測定できる。

集合組織をもつ薄膜や単結晶は，ピーク位置を測定するのに十分な強度をもつ回折線が得られるy角が限られる。しかし，上記の理論は，二つのピーク位置から応力を決定する2点法[3][6]にも適用できるので，本研究でも2点法を用いて応力を測定した。

3. シリコン単結晶の応力定数

本研究で用いたシリコン単結晶は，表面が(100)面，オリエンテーションフラット（オリフラ）方向が[011]方向のシリコンウェハである。いま，図1に示したように，y角方向の垂直ひずみをe_y^Sとし，オリフラ方向に単軸応力s^Sを負荷する場合を考える。図1のように方位角fをとると，e_y^SはHaukら[12]の立方晶単結晶のひずみと応力の関係式を用いて，f=0のとき

$$e_y^S(f=0)=[s_{12}^S+(1/2)(s_{44}^S+s_0^S)\sin^2 y]\ s^S \quad (1)$$

$f=p/2$のとき

$$e_y^S(f=p/2)=[s_{12}^S+(1/2)s_0^S\sin^2 y]\ s^S \quad (2)$$

と表せる。ここに，

$$s_0^S=s_{11}^S-s_{12}^S-s_{44}^S/2 \quad (3)$$

で，s_{11}^S，s_{12}^S，s_{44}^Sはそれぞれシリコンの単結晶コンプライアンスである。

ここで，ひずみeを回折線ピーク位置p（回折角$2q$）に変換すると

$$p=p_0-ke \quad (4)$$

ここに

$$k=360\tan q_0/p \quad (5)$$

となる。ここに，q_0とp_0は，それぞれ無応力状態の試験片のブラッグ角およびピーク位置である。式(1)を式(4)に代入すると

$$p^S=-(1/2)s^S k^S(s_{44}^S+s_0^S)\sin^2 y - s^S k^S s_{12}^S+p_0^S \quad (6)$$

となる。式(6)は回折線ピーク位置p^Sが$\sin^2 y$に比例することを表している。式(6)において，$\sin^2 y$線図の直線の勾配をM^S，切片をN^Sとすると，シリコン単結晶の単軸応力s^Sは次式で表せる。

$$s^S=-2M^S/[k^S(s_{44}^S+s_0^S)] \quad (7)$$

$$s^S=-[1/(k^S s_{12}^S)](N^S-p_0^S) \quad (8)$$

ここで，シリコン単結晶の応力定数K^S，L^Sを式(7)と式(8)から

$$K^S=-2/[k^S(s_{44}^S+s_0^S)] \quad (9)$$

$$L^S=-1/(k^S s_{12}^S) \quad (10)$$

とおき，K^SとL^Sを計算するとK^S=−79.4MPa/deg，L^S=299.0MPa/degを得る。ここで，q_0にはX線回折によるシリコン粉末の(511)+(333)面の測定値85.81deg，シリコンの単結晶コンプライアンスには表1の値[13]を用いた。なお，応力定数の絶対値が小さいほど応力の測定精度は高くなるので，測定にはK^Sを用いた。

4. アルミニウム薄膜の応力定数

本研究で用いたアルミニウム薄膜は，試験片表面の法線方向が結晶の[111]軸となる面内等方性材料である。いま，図2に示したように，y角方向の垂直ひずみをe_y^Aとし，試料面内に主応力s_1^Aとs_2^Aが作用する場合を考える。オリフラ方向を主応力s_1^Aの方向とすると，アルミニウム薄膜のひずみe_y^Aは，田中ら[14]の[111]配向をもつ多結晶体におけるひずみと応力の関係式を用いて，図2に示した方位角f=0のとき，

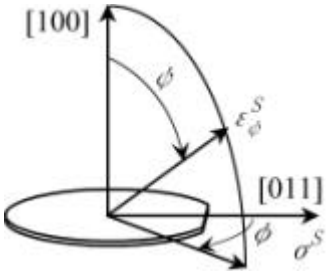


図1　シリコン単結晶のひずみe_y^Sの方向

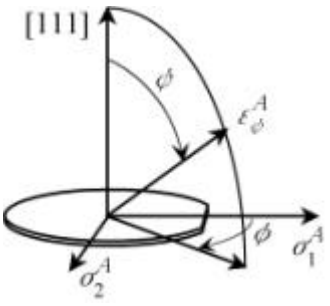


図2　アルミニウム薄膜のひずみe_y^Aの方向

$$
\begin{aligned}
&e_y^A(f=0)\\
&=(1/6)[(3s_{44}^A+s_0^A)s_1^A-s_0^A s_2^A]\sin^2 y\\
&-(\sqrt{2}/6)s_0^A(s_1^A-s_2^A)\overline{\cos 3b}\sin 2y\\
&+(1/3)(3s_{12}^A+s_0^A)(s_1^A+s_2^A)
\end{aligned}
\tag{11}
$$

$f=p/2$ のとき，

$$
\begin{aligned}
&e_y^A(f=p/2)\\
&=(1/6)[-s_0^A s_1^A+(3s_{44}^A+s_0^A)s_2^A]\sin^2 y\\
&+(\sqrt{2}/6)s_0^A(s_1^A-s_2^A)\overline{\cos 3b}\sin 2y\\
&+(1/3)(3s_{12}^A+s_0^A)(s_1^A+s_2^A)
\end{aligned}
\tag{12}
$$

と表せる。ここに，

$$
s_0^A=s_{11}^A-s_{12}^A-(1/2)s_{44}^A \tag{13}
$$

で，s_{11}^A，s_{12}^A，s_{44}^A はアルミニウムの単結晶コンプライアンス，b はアルミニウムの結晶の $[1\bar{1}\bar{2}]$ 軸とオリフラ方向とのなす角，$\overline{\cos 3b}$ の上線は b =0 から $2p$ までの平均をとることを表す[13]。なお，式(11)と式(12)は，平面応力状態で Reuß モデルを仮定した場合のひずみと応力の関係式である。

式(11)のひずみ e_y^A を回折線ピーク位置 p^A で表すと

$$
\begin{aligned}
p^A=-k^A\{&(1/6)[(3s_{44}^A+s_0^A)s_1^A\\
&-s_0^A s_2^A]\sin^2 y\\
&-(\sqrt{2}/6)s_0^A(s_1^A-s_2^A)\overline{\cos 3b}\sin 2y\\
&+(1/3)(3s_{12}^A+s_0^A)(s_1^A+s_2^A)\}+p_0^A
\end{aligned}
\tag{14}
$$

となる。式(14) は回折線ピーク位置 p^A が $\sin^2 y$ と $\sin 2y$ に比例することを表している。しかし，式(14)を計算すると，$\sin^2 y$ に対する p^A の変化量は，$\sin 2y$ に対する p^A の変化量に比べて数 10 倍大きい。そこで，本研究では，$\sin 2y$ に対する p^A の変化量は，$\sin^2 y$ に対する p^A の変化量に比べて十分小さいので無視した。

式(14)において，$\sin^2 y$ 線図の勾配 M^A は，

$$
M^A=-k^A(1/6)[(3s_{44}^A+s_0^A)s_1^A-s_0^A s_2^A] \tag{15}
$$

となる。$3s_{44}^A >> s_0^A$ であるので，式(14)は

$$
M^A=-k^A s_{44}^A s_1^A \tag{16}
$$

となる。一方，$\sin^2 y$ 線図の切片 N^A は

$$
N^A=-k^A(s_{12}^A+s_0^A/3)(s_1^A+s_2^A)+p_0^A \tag{17}
$$

になる。式(16)から

$$
\frac{\partial M^A}{\partial s_1^A}=-k^A s_{44}^A \tag{18}
$$

を得る。また，式(17)から

$$
\frac{\partial N^A}{\partial(s_1^A+s_2^A)}=-k^A\left(s_{12}^A+\frac{s_0^A}{3}\right) \tag{19}
$$

を得る。本研究では，式(18)と式(19)の逆数をそれぞれ次式のようにアルミニウム薄膜の応力定数 K^A，L^A とおいた。

$$
K^A=-1/(k^A s_{44}^A) \tag{20}
$$

$$
L^A=-1/[k^A(s_{12}^A+s_0^A/3)] \tag{21}
$$

K^A，L^A を計算すると K^A=-103.9MPa/deg，L^A=414.0MPa/deg となる。ここで，q_0 には 78.2deg，アルミニウムの単結晶コンプライアンスには表 1 の値[13]を用いた。

本研究では，シリコン単結晶とアルミニウム薄膜の応力定数 K^S，L^S，K^A および L^A を実験的に求めて上記の理論値と比較した。

表 1　単結晶のコンプライアンス(TPa^{-1})[13].

Silicon			Aluminum		
s^S_{11}	s^S_{12}	s^S_{44}	s^A_{11}	s^A_{12}	s^A_{44}
7.68	-2.14	12.56	15.7	-5.68	35.1

5.　アルミニウム薄膜の主応力

アルミニウム薄膜の応力定数を求めるためには，シリコン単結晶に負荷する単軸応力 s^S とアルミニウム薄膜に生じる主応力 s_1^A，s_2^A の関係を求める必要がある。そのため，シリコン単結晶とアルミニウム薄膜の界面におけるひずみの連続条件を式(1)，(2)，(10)および(11)に適用する。すなわち，$y=p/2$ に対して，$f=0$ のときは式(1)=式(10)，$f=p/2$ のときは式(2)=式(11)とおく。これらの連立方程式に表 1 の値を代入して s_1^A，s_2^A を求めると

$$
s_1^A=0.48s^S \tag{22}
$$

$$
s_2^A=0.15s^S \tag{23}
$$

を得る。なお，s^S と s_1^A の方向はオリフラ方向である。また，シリコンウェハの板厚はア

ルミニウム薄膜の膜厚の約 500 倍である。今後は，シリコン単結晶に負荷する単軸応力 σ^S を負荷応力とする。

6. 実験方法

用いた材料は，表面が(100)面，オリフラ方向が[011]方向の直径 5 インチ(127mm)，板厚 0.6mm のシリコン単結晶（シリコンウェハ）に，スパッタリング法で膜厚が 1μm のアルミニウムを被覆したものである。この材料から長手方向がオリフラ方向となるように，幅 15mm，長さ 100mm の長方形の試験片を作製した。試料面法線と X 線で測定する回折面法線方向とのなす角を ψ とすると，アルミニウム薄膜は ψ=0deg と ψ=70.5deg に（222）面，シリコン単結晶は ψ=15.6deg に（511）面，ψ=54.7deg に（333）面の回折線がそれぞれ得られる。

X 線による応力測定は，本研究で開発した自動 X 線応力測定装置を用いて，四点曲げ負荷装置で試験片に負荷応力 σ^S を加えながら，試験片中央部を長手方向にひずみを測定した。表 2 に測定条件を示す。測定方法は，シリコンが側傾法の ψ 揺動法，アルミニウムが側傾法の ψ 一定法である。

アルミニウム薄膜の主応力 σ_1^A と σ_2^A は，負荷装置に取り付けた小型のロードセルで測定した荷重から求めた負荷応力 σ^S を，式(22)と式(23)に代入して求めた。四点曲げ負荷装置の支点間距離は外側 90mm，内側 50mm である。シリコンとアルミニウムのそれぞれについて，各負荷応力に対して二つの回折線ピーク位置を求めて $\sin^2\psi$ 線図上にプロットし，これら二点を結んだ直線の勾配 M^S，M^A と切片 N^S，N^A を求めた。

回折強度（計数値）の測定値はバックグラウンドと LPA 因子[15]で補正した。回折線ピーク位置は，シリコンは補正した最大強度の 50%以上，アルミニウムは 80%以上のデータを用いてガウス曲線法で決定した。また本研究では，X線計数値固有の統計変動によって生ずる測定値のばらつきの大きさを表す 95%信頼区間を前報[16]で提案した式を用いて求めた。

	シリコン	アルミニウム
特性X線	CrKβ	CrKα
回折面	(333), (511)	(222)
回折角, deg	171.62	156.4
ψ角, deg	15.6, 54.7	0, 70.5
フィルタ	なし	V
管電圧, kV	30	30
管電流, mA	2	10
スリットの発散角,	1	1
X線照射面積, mm²	6×10	6×10
プリセットタイム, s	4	20
ψ-揺動角, deg	±2	0
ステップ角, deg	0.05	0.05

シリコンの（511）および（333）面の回折線は 172deg 付近の高角度に現れるため，本研究で用いた装置では高角度側の BG 強度を測定できない。そこで，これらの回折線の BG 補正は低角度側の BG 強度のデータを用いて行った。

7. 実験結果および考察

図 3 から図 5 には，シリコン単結晶の測定結果を示した。図 3 は，種々の負荷応力 σ^S に対する $\sin^2\psi$ 線図である。この図には，ピーク位置の 95%信頼区間および二つのピーク位置を結んだ直線を示してある。また，前報[3]の理論式で求めた図 3 の直線群の交点は(0.256, 171.70)であり，この値は実際に図 3 の交点によく一致している。

図 4 と図 5 は，図 3 の $\sin^2\psi$ 線図の直線の勾配 M^S と切片を N^S を負荷応力 σ^S に対して図示した結果で，M^S と N^S は前報[2][3]の理論が示すように負荷応力 σ^S に対して直線的に変化している。

応力定数 K^S は，図 4 の $M^S - \sigma^S$ 線図の直線の勾配の逆数として求まる。同様に，応力定数 L^S は，図 5 の $N^A - \sigma^S$ 線図の直線の勾配の逆数として求まる。

図 6 から図 8 には，アルミニウム薄膜の測

定結果を示した。図 6 は，種々の負荷応力 σ^S に対する $\sin^2\psi$ 線図である。前報[3]の理論式で求めた図 6 の直線群の交点は(0.408, 156.87)であり，この値は実際に図 6 の交点によく一致している。

図 7 は，図 6 の $\sin^2\psi$ 線図の直線の勾配 M^A をアルミニウム薄膜の主応力 σ_1^A に対して図示した結果である。$\sigma_1^A = 0.48\sigma^s$ であるから，M^A は前報[2)3)]の理論が示すように負荷応力 σ^s に対して直線的に変化していることが図 7 からわかる。応力定数 K^A は，図 7 に示した $M^A - \sigma_1^A$ 線図の直線の勾配の逆数から求まる。

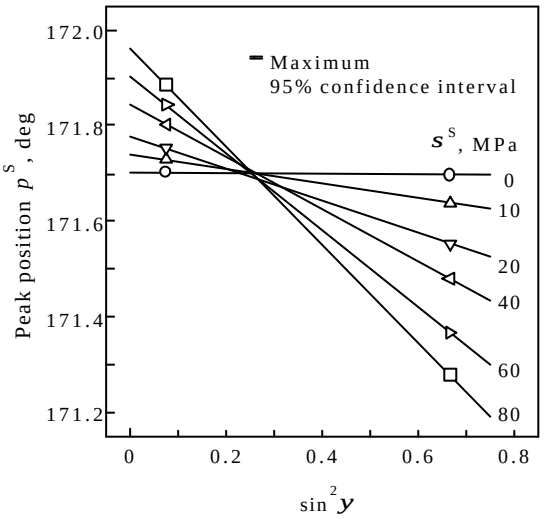


図 3　シリコン単結晶に加えた種々の負荷応力 σ^S に対する $\sin^2\psi$ 線図

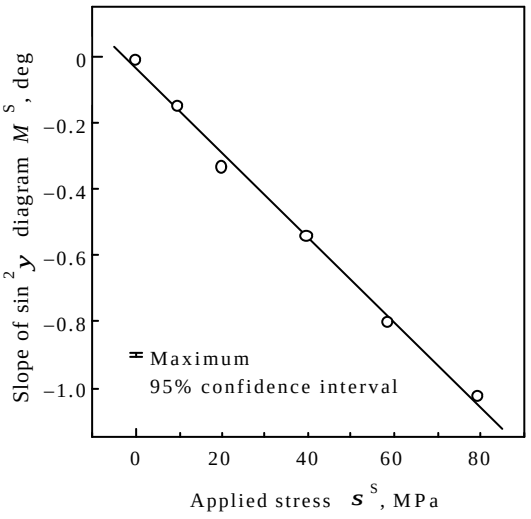
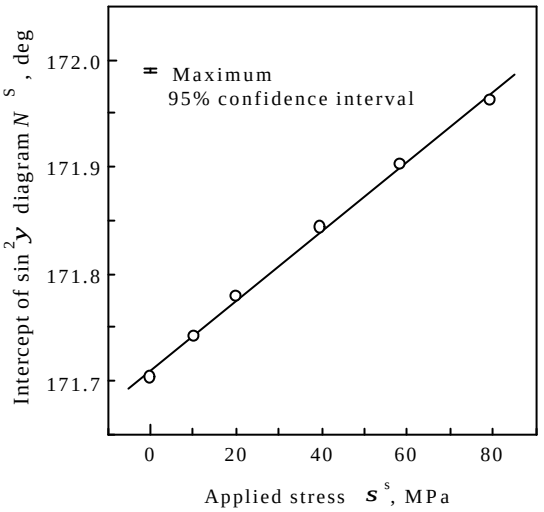


図 4　シリコン単結晶に加えた負荷応力 σ^S と $\sin^2\psi$ 線図線図の勾配 M^s

図 8 は，図 6 の $\sin^2\psi$ 線図の直線の切片を N^A を応力 $(\sigma_1^A + \sigma_2^A)$ に対して図示した結果である。$\sigma_1^A + \sigma_2^A = 0.63\sigma^S$ であるから，N^A は負荷応力 σ^s に対して直線的に変化していることが図 8 からわかる。応力定数 L^A は，図 8 の $N^A - (\sigma_1^A + \sigma_2^A)$ 線図の直線の勾配の逆数として求まる。

表 3 には，このようにして求めた応力定数の 95%信頼限界を前報[16]の式から計算して示した。表 3 には，式(9)，式(10)，式(20)および式(21)から計算した応力定数の理論値も示した。測定から得られた応力定数 K^S，L^S，



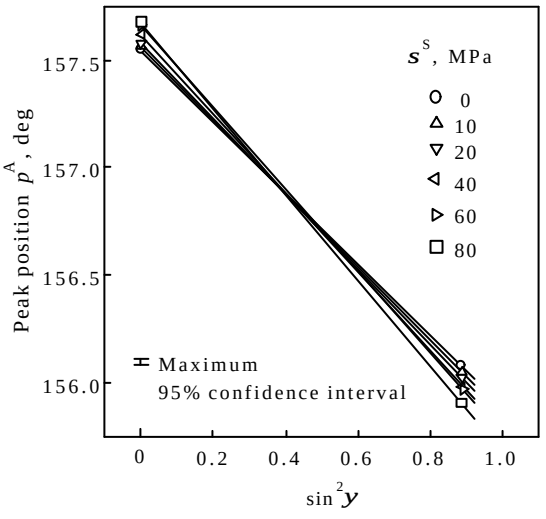


図 6　アルミニウム薄膜の種々の負荷応力 σ^S に対する $\sin^2\psi$ 線図

K^AおよびL^Aは，理論値とほぼ一致していることがわかる。

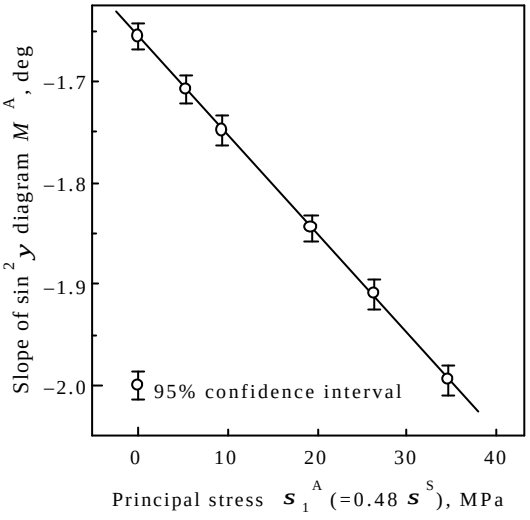


図 7　アルミニウム薄膜に加わる負荷応力σ_1^Aと $\sin^2\psi$線図の勾配 M^A

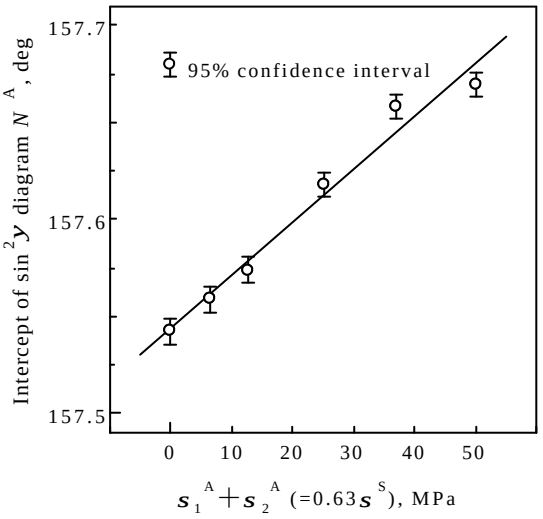


図 8　アルミニウム薄膜に加わる負荷応力$\sigma_1^A+\sigma_2^A$と $\sin^2\psi$線図の切片 N^A

表 3　X 線的応力定数の理論値および測定値の 95%信頼限界

(MPa/deg)

	Theoretical	Measured
K^S	-79.4	-78.6±0.4
L^S	299.0	306.7±1.5
K^A	-103.9	-113.4±5.6
L^A	414.0	364.6±19.8

8.　結論

(1) シリコン単結晶とアルミニウム薄膜の応力を，シリコンは(511)と(333)面の回折線を CrKβ線を用いて，アルミニウムは(222)面の回折線を CrKα線を用いて，2 点法によって測定する方法を示した。

(2) シリコン単結晶に被覆した[111]配向をもつアルミニウム薄膜の応力定数を実験的および理論的に求める方法を示した。

(3) 試験片に単軸応力を加えたときのアルミニウム薄膜に生じる主応力を求めた。

(4) シリコン単結晶とアルミニウム薄膜の応力定数の測定値は理論値にほぼ一致した。

(5) 非線形な $\sin^2\psi$線図をもつ材料に対する前報のX線応力測定の理論が，シリコン単結晶とそれに被覆したアルミニウム薄膜にも適用できることを示した。

文献

(1) 栗田政則・斉藤雄治, 第 31 回 X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, (1995), pp. 107-112, 日本材料学会.
(2) 栗田政則・斉藤雄治, 機論(A 編), **62**-596 (1996), pp. 1104-1110.
(3) 栗田政則・佐藤純明, 機論(A 編), **64**-623 (1998), pp.26-33.
(4) 栗田政則, 第 32 回 X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, (1996), pp. 9-14, 日本材料学会.
(5) 栗田政則・遠藤邦博, 第 33 回X線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, (1997), pp. 5-10, 日本材料学会.
(6) 栗田政則，日本実験力学学会第 1 回研究発表講演会講演論文集 No.1 (2001 年)，(2001)，pp. 175-178，日本実験力学学会.
(7) 斎藤雄治・星野公明・丸山英彰・栗田政則, 第 35 回X線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, (1999), pp. 173-178, 日本材料学会.
(8) 斎藤雄治・星野公明・丸山英彰・栗田政則, 第 36 回X線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, (2000), pp. 173-178, 日本材料学会.
(9) 斎藤雄治, 栗田政則, 村上健, 応力・ひずみ測定と材料評価シンポジウム講演論文集（第 31 回）, (2000-1), pp. 129-134, 日本非破壊検査協会.
(10) 栗田政則，日本実験力学学会第 1 回研究発表講演会講演論文集 No.1 (2001 年)，(2001)，pp. 179-182，日本実験力学学会.
(11) 斎藤雄治・栗田政則，日本実験力学学会第 1 回研究発表講演会講演論文集 No.1 (2001 年)，(2001)，pp. 171-174，日本実験力学学会.
(12) V. Hauk Wihelm Karl Krug, Rene W. M. Oudelhoven and Lothar Pintschovius, Z. Metallkde. **79** (1988), pp. 159-163.
(13) H. B. Huntington, Solid State Physics, **7** (1958), pp. 213-351.
(14) K. Tanaka, Y. Akiniwa, T. Ito and K. Tanaka, JSME Int. J., Ser. A, **42**-2(1999), pp. 224-234.
(15) 栗田政則・L. Cuong, 応力・ひずみ測定と材料評価シンポジウム講演論文集（第 31 回）, (2000-1), pp. 181-186, 日本非破壊検査協会.
(16) 栗田政則, 機論(A 編), **55**-511 (1989), pp. 590-597.