電子デバイス用 Cu 配線における Cu 合金膜を用いた複数機能一体形成

伊藤和博*

1. はじめに

情報通信技術の飛躍的拡大に伴い,電子デバイスには更な る低コスト,小型化,高性能,高信頼性が求められてきてい る.例えば,100万個以上のSi半導体素子を用いた大規模集 積回路(ULSI)では,微細加工技術の進歩により,半導体素 子の集積密度が18~24ヶ月で倍増するというムーアの法則 に沿って高性能化が達成されてきた.現在では,"More Moore","More than Moore", "Beyond COMS"と,従来通 り微細化を進める試みと,微細化する必要のない機能を付 加/融合させる試みと,COMSを越えたデバイスを作る試み という3つの立場がある.これらの試みと金属材料は,一 見すると遠い関係にあるように見える.しかし,例えば,Si 半導体素子に電流を注入/注出する低抵抗電極材料は材料開 発を経て現在ではNiSiに,それらに電流を届ける金属配線 はAlからCuへと適材適所な材料が開発され,半導体デバ イス内での金属材料の果たす役割は依然として大きい.

これらの試みの中で, Cu 配線形成には種々の技術課題が ある. Si-ULSI デバイスでは, Cu 拡散を防ぐバリア層や密 着性を高めるキャップ層など種々の金属層が Cu 配線に複合 化され配線形成技術の課題を克服している. これらの金属膜 は,物理・化学気相成長法により機械的に堆積されている. このような分野に,金属工学的な発想で技術課題克服ができ ないか,機械的堆積ではタブーな Cu 合金膜を用いた取組に ついて,その原理・成果・課題について紹介する. この手法 は日本独自で,著者を含め数名の日本の研究者が昨今取り組 んでいる.更に,他のデバイスへの展開の可能性や課題など についても紹介したい.

2. 極薄拡散バリア層形成(Si-ULSI Cu 配線の事例)

Si-ULSI デバイスの Cu 配線では, Cu と誘電体膜の相互 拡散を防止する拡散バリア材が必須となるが, 配線の微細化 が進むと配線断面積に占めるバリア材厚さの割合が大きくな り, 配線の実効抵抗率の増大につながる(図1). そこで, 拡 散バリア層を如何に薄く作製するかが技術課題である.

その一解決法として,図2に示すように,誘電体膜上の Cu過飽和合金薄膜を熱処理し合金元素を合金膜の表界面に 析出させる金属工学的な発想を応用した新しい極薄拡散バリ ア層形成プロセスを検討した⁽¹⁾⁻⁽⁸⁾.当研究室では,合金元 素として,主にTiを検討してきた⁽³⁾⁻⁽⁸⁾.

Si-ULSI デバイスでの配線による遅延(性能劣化)は、Cu



図1 Cu 配線構造における拡散バリア層の必要性と配 線微細化に伴う拡散バリア層極薄化を示す模式図.



バリア(SFB)作製の模式図.

* 大阪大学准教授:接合科学研究所(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘11-1)
Integration of Various Functions Using Cu Alloy Films in Cu Interconnects for Electronic Devices; Kazuhiro Ito(Joining and Welding Research Institute, Osaka University, Ibaraki)
Keywords: *Cu interconnects, Cu alloy films, self formed barrier, resistivity, adhesion* 2012年11月19日受理

配線自身の抵抗と、Cu 配線を取り巻く誘電体の誘電率によ り決まる.従って、Cu 配線抵抗の低減のみならず、誘電体 の誘電率を低減(Low-k)する様々な試みも行われている.従って、本研究では、エッティングストップ膜を含めSiO₂、 SiCO, SiCN、低誘電率開発膜であるLow-k1,Low-k2、 Low-k4 など数種の誘電体上にCu(Ti)合金膜をスパッタ成 膜し、673 K~873 K の温度で約2時間Arもしくは真空雰 囲気にて熱処理して界面に拡散バリア層を形成した.ここで は、Cu(Ti)合金膜と誘電体層との反応により形成した界面 反応層の同定、成長機構などについて簡単に説明する.

(1) 数 nm 厚の界面反応層中の結晶相同定

Cu(Ti)合金膜と誘電体との界面反応の典型的な例とし て、図3にCu(5at%Ti)/SiO₂とCu(5at%Ti)/Low-k1試 料を873K,2時間,超高真空(UHV)中で熱処理した後の 断面 TEM 像と制限視野回折 (SAD) 像を示す⁽⁸⁾. 図 3(a), (c)に示すように、約5nmの界面反応層のみが形成した. UHV 中での熱処理のため、表面での反応層形成はほぼ抑制 されていた.図3(b),(d)のSAD像には多数の回折斑点が 観察された.バリア層を含む SAD 像の回折斑点のリングパ ターンは、 $Cu(5 at\%Ti)/SiO_2$ 試料ではTiSi(図 3(b))、Cu (5 at%Ti)/Low-k1 試料では TiC(図 3(d))の回折パターン と一致した. 先に示したその他の誘電体との界面反応でも, 界面反応層中の結晶相から得られる回折リングは TiSi か TiC の何れかの回折パターンと一致した.従って,界面反応 層中に含まれる結晶相は TiSi か TiC 多結晶の何れかと決定 した. 特に, C を含む Low-k4 膜上の界面反応層中に TiC ではなく TiSi 多結晶が,N を含む SiCN 膜上の界面反応層 中に TiN ではなく TiC 多結晶がそれぞれ形成され, どの Ti 化合物が形成されるかは生成エンタルピーの値より、誘電体 膜の組成に依存していると考えられる(図4)⁽⁶⁾⁽⁸⁾.一方,C を含まない SiN 膜との界面反応では TiN 多結晶が形成され た⁽⁵⁾. 従って,バリア層自己形成は, Cu(Ti)過飽和合金膜



図3 (a) (b) Cu(5 at%Ti)/SiO₂ と(c) (d) Cu(5 at% Ti)/Low-k1 試料を UHV 中, 873 K, 2 時間熱 処理した後の断面 TEM 像と破線で囲まれた箇所 より得た SAD 像⁽⁸⁾.

	TiSi多結晶形成		TiC多結晶形成
誘電体	誘電体組成(at.%) C O Si N	誘電体	誘電体組成(at.%) C O Si N
SiO ₂	<u> </u>	SiCO	20.8 16.6 24.6 -
LOW-K4	~14 ~29 ~18 —	Low-k1	21.4 0.5 25.0 - 17.0 24.9 18.8 12.8
		Low-k2	17.3 26.6 18.4 —

図4 誘電体膜の組成と界面反応層中の結晶相の関係.

の相分離($Cu(Ti) \rightarrow Cu(Ti) + Cu_4Ti$)ではなく,合金膜中の Tiと誘電体膜との化学反応により起り,界面反応層の組成 は誘電体膜の組成に依存すると明らかにした⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁸⁾.

(2) 非晶質反応相の同定

界面反応層中の非晶質形成物の存在を確認するため、X 線光電子分光(XPS)法を用いて上記試料を分析した.UHV 熱処理後のCu(Ti)/誘電体膜試料をCu合金膜側からAr イ オンによりエッチングして除去し、界面反応層のXPS測定 を行った⁽⁸⁾. 図5にTi2p(Ti2p3/2=454 eV, Ti2p1/2= 460 eV)付近のナロースキャンXPS スペクトルを示す.何 れの試料でもTi2pのピークは化学結合シフトを示し、フィ ッティングの結果、界面反応層中にTiO,Ti2O3,TiO2の3 つのTi酸化物が存在することを明らかにした.Ti酸化物の 結晶はSAD像で観察されなかったため、非結晶状態で存在 すると考えられる.Tiは酸素を微量にしか含まないSiCN 誘電体とも強く反応しTi酸化物を形成していた(UHV 中酸 素濃度は誘電体中酸素濃度よりはるかに低い).

Ti酸化物以外の構成相は,Si 2p,C 1s,N 1s (Si 2p=99 eV,C 1s=285 eV,N 1s=398 eV)ナロースキャンスペクト ルより,SiO₂,Low-k4 との反応層中にはTiSi が,Low-k1, Low-k4,SiCN との反応層中にはTiC が,SiCN との反応層 中にはTiN が存在し,電子線回折により同定されなかった 金属間化合物相は非結晶状態で存在すると考えられる。例え ば,TiSi とTiC など複数の構成相を含む場合,誘電体中の C 組成比が大きいほうは結晶相に,小さい方は非結晶相にな る傾向が見られた⁽⁶⁾⁽⁸⁾.XPS 測定により得られた界面反応 層中のTi 化合物の存在比を図6 に模式的にまとめる。反応 層中のTi 原子は70%以上が酸化物の状態で存在し,非結晶 Ti 酸化物であることを明らかにした。Ti 酸化物は十分なバ リア性を持つと報告されており⁽⁹⁾,本プロセスは新規バリア 層作製プロセスとして有効であると考えられる。

(3) 界面 Ti 偏析速度の解析(~界面反応層成長速度)

熱処理後に界面に偏析した Ti 量を, ラザフォード後方散 乱(Rutherford backscattering spectrometry, RBS)法を用い て算出した⁽⁷⁾. 図7に UHV 熱処理後の Cu(Ti)/誘電体層の RBS スペクトルを示す. 各元素により出現エネルギー/チャ



図5 UHV 中, 873 K, 2 時間熱処理した Cu(5 at % Ti)/誘電体試料の Ti 2p 結合エネルギー付近の ナロースキャン XPS スペクトル⁽⁸⁾.



図6 UHV 中, 873 K, 2時間熱処理した Cu (5 at % Ti)/誘電体試料の界面反応層の Ti 化合物体積分 率⁽⁹⁾.



図7 UHV 中で熱処理した Cu (Ti) / Low-k1 試料の RBS スペクトル: (a)-(c) 673 K での熱処理時間 依存性, (d)-(e) 2 時間での熱処理温度依存性⁽⁸⁾.

ンネルが異なる. 横軸右側が膜表面側, 左に行くほどエネル ギーを失い, 膜の深さ方向の濃度分布を表している. また, 重い元素ほど高エネルギー側(横軸右)に現れる. 一番右のピ ークは Cu 合金膜を, その左の小さなピークは界面での Ti 偏析を, 更に左のピークは Low-k1 膜の Si を, そしてその 次のピークは Si 基板の Si を表している. 酸素など軽元素は 更に左の Si のピークに重なって現れている. このように, 何れの試料でも熱処理後に界面にのみ Ti が偏析し, 熱処理 温度と時間の増加に伴いピーク強度・面積が増加していた.

界面でのTi偏析モル量は,RBSの理論より,RBSスペクトルのTiピーク面積より求めることが出来る.本研究では,図8に示すように,界面Tiピークにガウス関数をフィッティングし,その面積をTiピーク面積として,図8に示す原理に従って界面に偏析したTi量n(mol/m²)を算出した.

熱処理による界面反応層形成は熱活性化過程と考えられ, 反応生成物のモル量 n(界面 Ti 偏析モル量)は一般的に熱処 理時間 t のべき乗に比例すると考えられるため,以下のよう な関係式を仮定した.

$$n = Z \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot t^m \tag{1}$$

ここで*Z*は界面層形成反応の頻度因子,*E*は活性化エネル ギー,*m*は時間依存性である.熱処理時間*t*と熱処理温度*T*







を変化させ,得られた結果より反応速度を支配するこれらの パラメータ(Z, E, m)を見積もり,誘電体層による違いを明 らかにし,界面反応層の成長を予測できるようにした.

詳細を以下に示す.図9(a), (b), (c)にそれぞれ 673 K・ UHV 熱処理後の Cu(1 at%Ti)/誘電体層, Cu(5 at%Ti)/誘 電体層, Cu(10 at%Ti)/誘電体層試料について熱処理時間 t の対数に対してnの対数をプロットした. Lognは logtに 比例して増加し, nはtのべき乗に比例することが実証され た. これらの直線はすべての試料でほぼ同じ傾きを成し、そ の傾きからtのべき乗の指数 m としておよそ0.2という値が 得られた.これは,界面反応層形成が粒界拡散または界面拡 散律速であることを示唆しているが、界面反応層はアモルフ ァス Ti 酸化物から形成されており粒界は存在せず, 界面拡 散律速の可能性が高い. Cu(1 at%Ti)/誘電体層試料のnの 値は、他試料のnの値よりも小さかった. これは、Ti 濃度 が1at%の場合には、界面層形成によってTiが消費されて 減少し,次第に界面層成長が減速したため, n の値が小さく なったと考えられる.一方,Ti濃度が5at%以上の場合に は、合金膜中に Ti が十分に存在するため、界面層形成によ って Ti がある程度減少しても、界面層成長が減速せずに進 行したと考えられる.

図10(a), (b), (c)にそれぞれ 673 K · UHV 熱処理後の Cu (1 at%Ti)/誘電体層, Cu(5 at%Ti)/誘電体層, Cu(10 at% Ti)/誘電体層試料について log n と 1/T の関係を表したア レニウスプロットを示す. Log n と 1/T は直線関係を示 し, 界面反応層形成が式(1)に従う熱活性化過程であるこ とが実証された. アレニウスプロットの直線の傾きと切片か



ら得た活性化エネルギーEと頻度因子Zの値を図11に示 す.図11の横軸は誘電体膜のC組成である.EとZはとも に、Ti 濃度1at%の試料のほうがTi 濃度5at%と10at%の 試料よりも小さくなった.これは、Ti 濃度が1at%のとき には合金膜中のTiの量が少なく、高温での反応が十分に進 行せず減速したため、見かけの活性化エネルギーが小さくな ったと考えられる.また、EとZはともに、Cを含むLowkやSiCO、SiCN 膜を用いた試料のほうが、Cを含まない SiO2 膜を用いた試料よりも小さくなった.そしてCを含む 誘電体膜では、誘電体膜のC組成が小さいほどEとZは小 さくなる傾向が見られた.これらの結果より、誘電体膜のC 組成がEとZの両方の値に影響を及ぼすと考えられる.従 って、界面反応層形成の律速過程は、界面反応層中の粒界拡 散よりも、Ti と誘電体膜との化学反応(界面反応)と考えら れる.

 $E \ge Z$ の値は,誘電体膜のC組成が小さくなると減少した.本研究での活性化エネルギーEは,誘電体膜中の結合を切るために必要なエネルギーと考えられる.SiO₂誘電体膜はSi-O結合のみであるが,SiCOやSiOCH(Low-k)誘電体膜はSi-O結合に加えてSi-(CH₂)結合が,よりC組成が減少するとSi-(CH₃)結合が増加する.図12に各誘電体膜の模式図と各結合エネルギーをまとめた.結合エネルギーはSi-O,Si-(CH₂),Si-(CH₃)の順に減少し,Eの値の誘電体膜C組成依存性と一致した傾向を示す.しかし,Eの値は各結合エネルギーより1ケタほど小さく,他に触媒作用など活性化エネルギーを減少させる要因が存在すると考えられ



図12 誘電体膜の構造模式図と,各結合エネルギーと *E* との関係.

る.他方,バリア層形成反応の頻度因子Zは単位時間当た りに反応位置に衝突する頻度を表している.Zの値は誘電体 膜のC組成が減少すると数ケタ減少した.Zの値は各結合 基の傾きなどにより変化するため,本研究でのZの変化は 誘電体膜の立体構造(SiO₂:等方的,SiOC:異方的) を反映していると考えられる.

(4) 45 nm ノードデュアルダマシン Cu 配線への応用・特 性検証

これまで述べてきた手法を、低抵抗かつ高信頼な Cu 配線 を形成する目的で、誘電率 k=2.7の低誘電体膜を適用した 45 nm ノードのデュアルダマシン Cu 配線に適用し、電気特 性と信頼性を評価した⁽¹⁰⁾. トレンチ溝を覆うように Cu(Ti) 合金と純 Cu の積層シードを PVD 法により、次に約 600 nm 厚のめっき Cu 膜を成膜し、723 K、60分の熱処理を行い、 Cu-化学機械研磨を施し、Ti 基自己形成バリア(SFB)層を 有する Cu 配線を形成した. Ti 基 SFB 層のバリア性につい ては、スペース 70 nm のくし型構造を用いて配線間耐圧と 配線間の酸化膜経時破壊(TDDB)で評価した. 比較として、 従来から用いられている Ta/TaN バリアと純 Cu シードを 用いた配線も並行して作製し、同様の評価に供した.

上記プロセスによりトレンチ溝に形成した Cu 配線と低誘 電体膜との間には、トレンチ部断面 TEM 観察と EDX 分析 により、約2nm 厚の Ti が偏析した Ti 基 SFB 層が熱処理 過程で形成したことを確認した.また、Ti 基 SFB 層直下の 低誘電率膜中に Cu 原子が拡散しておらず、この Ti 基 SFB 層が Cu 拡散バリア層として機能していることも確認した.

図13,図14にTi基SFB層を用いた試料と従来Ta/TaN バリアを用いた試料の各配線抵抗とビア抵抗の分布および断 面TEM像を示す.図13(a)に示すように、極薄のTi基 SFB層の適用により、配線幅76nmの配線抵抗を従来の Ta/TaNバリアと比較して約30%低減できた.これは、Cu (Ti)合金配線中の合金元素TiがTi基SFB層形成に消費さ れ、合金中のTi濃度が低減したため、不純物散乱の影響が 少なかったためと考えられる.また、図13(b),(c)に示すよ うに、バリア層厚さが極薄Ti基SFBと従来Ta/TaNバリ アで大きく異なり、Cu配線の有効断面積が大きい極薄Ti 基SFB適用Cu配線の配線抵抗が低減したためと考えられ



図13 Ti 基 SFB を用いた試料と従来 Ta/TaN バリア を用いた試料の各配線抵抗分布と断面 TEM 像.



図14 Ti 基 SFB を用いた試料と従来 Ta/TaN バリア を用いた試料の各ビア抵抗分布と断面 TEM 像.

る. 配線幅 1000 nm の配線抵抗では,両バリア適用による 差異はなく、配線溝幅が微細化されるほどバリア層厚さが配 線抵抗(Cu 配線有効断面積)に与える影響の大きさが顕著と なり、極薄バリア層作製の必要性を実証できた.図14(a)に 示すように, Ti 基 SFB を適用したビア抵抗の平均値は, 従 来 Ta/TaN バリアを適用したビア抵抗の約1/3となり、か つビア抵抗分布が著しく改善することが明らかとなった.従 来のTa/TaNバリアを適用した場合,ビア底に存在する高 抵抗率なバリアがビア抵抗を高くし(図14(c)),かつTa/ TaN 膜のウェハ面内膜厚分布が大きいためビア抵抗分布も 大きくなるという弊害がある. Ti 基 SFB プロセスを適用す ると、Cu(Ti)合金配線中のTiは誘電体膜とのみ反応して Ti 基 SFB を形成するため、ビア底にバリア層を形成しない (図14(b)). 従って、Ti基SFB プロセスの適用は、ビア抵 抗を低減し、ビア抵抗分布を狭くする効果があると考えられ る.

Cu 配線の信頼性評価として、くし型パターンを用いた配線間耐圧と TDDB 測定結果を図15(a)、(b)にそれぞれ示す. Ti 基 SFB を適用した配線間耐圧と TDDB 寿命は、共に従来 Ta/TaN バリアを適用した場合と同等の値を示し、Ti 基 SFB は Cu の誘電体中への拡散に対して従来 Ta/TaN バリ アと同等の拡散バリア性を有することが示された.また、応 力誘起ボイド(SIV)試験において、従来 Ta/TaN バリアを 用いたビアチェーンは熱ストレスによる抵抗の増加が見られ たが、Ti 基 SFB を用いたビアチェーンでは熱ストレスによ る抵抗増加は見られず、Ti 基 SFB を適用した Cu 配線は SIV 耐性を有することが認められた.SIV 耐性は Cu-Ti 合 金や Cu-Al 合金をシード層として用いることにより、Ti や



図15 Ti 基 SFB を用いた試料と従来 Ta/TaN バリア を用いた試料におけるくし型パターンを用いた 配線間耐圧と TDDB 測定結果⁽¹⁰⁾.

Al が Cu 粒界に偏析し空孔の粒界拡散を抑制することによ り向上することが知られている⁽¹⁰⁾. Ti 基 SFB を適用した 場合でも, Cu 配線中に残留した微量 Ti が SIV 耐性向上に 寄与していると考えられる.

(5) 本プロセスの金属工学的特徴

本プロセスを成功させるためには、いくつかの条件を満た す必要がある.まず、拡散バリア層は、Cu(Ti)過飽和合金 腹を熱処理することによる相分離で生じた Cu_4Ti ではなく、 Ti酸化物など誘電体層と反応してできた相から成る複合体 であった.特に、酸化物の体積分率が高く、合金元素と酸素 との反応性、つまり酸化物生成熱が大きい合金元素を選択す ることが重要である.例えば、 $Zr(ZrO_2: -1101 \text{ kJ/mol})$, Ti(TiO₂: -944.7 kJ/mol), Mg(MgO: -601.7 kJ/mol), Mn(MnO₂: -520.9 kJ/mol)などが候補元素である.

更に、Cu合金膜中での拡散距離の長い元素が望まれる. Cu 合金膜中での拡散距離は、おおよそ合金元素の融点に比 例して減少するため,融点の低い元素が合金元素して望まし い. 例えば, Zr の融点は 2128 K と高く, 673 K 程度の熱処 理では、表・界面に十分偏析しなかった. Ti($T_{\rm M}$ =1941 K) や Mn(T_M=1519 K)はある程度融点は高いが,673 K にお ける Cu 合金膜中の1秒間の拡散距離(体積拡散)はそれぞれ 0.41 nm, 0.35 nm であり, Ti であれば 300 nm 厚の Cu 膜 の表面から界面まで約12.5分で拡散できる.また、Cu合金 膜の微細組織も合金元素の拡散や Cu 粒成長に影響を与え る. 我々が作製した Cu(Ti)合金膜は(111)に配向した柱状 晶組織となるが,成膜条件により微細な等軸粒から成る組織 が形成した. 微細等軸粒からなる Cu 合金膜では, Ti の 表・界面への偏析は柱状晶組織と比較して減少し, 残留 Ti による粒成長も抑制され、不純物散乱と粒界散乱の増加によ り抵抗率が増加した. Mg を合金元素とした場合でも同様の 事象が見られ、柱状晶組織中の粒界が合金元素の表・界面へ の拡散のバイパスとなっており、Cu合金膜を柱状晶とする 組織制御は必須である.

最後に、Cu合金配線の抵抗率を低減するために、不純物 となる合金元素固溶量が低く、不純物散乱による抵抗増加率 が低い合金元素が好ましい.Cu-Ti二元状態図は673Kで のCu中へのTiの固溶量が低いことを示し、熱処理により 過飽和 Ti を Ti 酸化物として Cu 合金膜表界面に掃き出し, 固溶限まで Ti 濃度を低減することが可能である.ただ, Cu と全率固溶である Mn でも熱処理前の Mn 濃度を制御する ことで,極薄バリア層を有する低抵抗 Cu 合金配線の形成が 可能である⁽¹⁾⁽²⁾.

3. 液晶デバイスへの展開の可能性や課題

Si-ULSI デバイス以外の電子デバイスにおいても、半導 体に電力を供給する配線のエネルギー損失低減は電子デバイ スの高性能化・低消費電力化を可能とする.汎用デバイスと なった液晶やタッチパネルの配線の多くは依然として Al 合 金が用いられている.低抵抗 Cu 配線への代替が望まれてい るが、ガラス基板との低密着性、Cu 配線の表面酸化など実 用化を妨げる課題が存在している.密着性向上には、Cu 配 線とガラス基板との間に下地層を挟む⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾,あるいはCu を合金化(14)-(16)して密着性を改善する手法がこれまで検討 されてきたが、前者では配線膜厚の増加による、後者では不 純物散乱の増加による配線抵抗増加が生じ、密着性改善の効 果を打ち消すことになっている. Si-ULSI デバイスの Cu 配 線形成に用いた極薄拡散バリア層形成プロセスは、密着性向 上とCu 配線抵抗低減を両立できる手法であり、Cu(Mn)合 金を用いた検討も行われている⁽¹⁷⁾.ここでは,Cu(Ti)合金 と Cu(Mg)合金を用いた本技術課題解決について簡単に説 明する.

(1) ガラス基板上での低抵抗·高密着 Cu(Ti)合金膜

ガラス基板上にいくつかの合金組成を有する Cu(Ti)合金 膜をスパッタ成膜した試料を石英ガラス管に入れ,油回転ポ ンプにて真空引きした後,管状炉にて 673 K,3 時間熱処理 を行った.熱処理前後の Cu(Ti)合金膜の RBS スペクトル を図16(a)に示す.熱処理前と比較して,熱処理後の RBS スペクトルには,左側の試料表面から合金膜表面に偏析した Ti,合金膜/ガラス界面に偏析した Ti,合金膜表面に偏析し た O のピークが現れた.Si-ULSI デバイスを想定した Cu (Ti)/誘電体の時と同様に,合金元素 Ti は熱処理により合 金膜表界面に偏析した.図16(b)に RBS スペクトルの Ti ピ



図16 (a) 真空雰囲気,673 K,3時間熱処理後のCu
(3.5 at%Ti)/ガラス試料のTi偏析の様子;熱処
理前後でのRBSスペクトルの変化,(b)合金膜
表界面でのTi濃度の合金膜中Ti濃度依存性⁽¹⁸⁾.

ークより算出した表界面に偏析した Ti モル量を示す.界面 より表面に主に Ti は拡散し偏析し,表界面の偏析量は合金 膜中の Ti 濃度の増加に比例して増加した.試験に用いた範 囲の過飽和固溶 Ti は,673 K,3時間の熱処理で合金膜表界 面にほぼ全て排出されたと考えられる.表面と界面に偏析し た Ti は,それぞれ雰囲気中酸素,ガラス基板と反応し,Cu (4 at%Ti)/ガラス試料の場合で,それぞれ 50 nm,10 nm 厚の主に非結晶 Ti 酸化物から成る層を形成していた⁽¹⁸⁾.

熱処理前後のCu(Ti)合金膜における抵抗率の合金膜中Ti 濃度依存性を図17(a)に示す.熱処理前試料の抵抗率は,合 金膜中の Ti 濃度増加に比例して増加した. 不純物散乱増加 によると考えられる.一方,熱処理を施すと,合金膜中の Ti濃度によらず,全ての試料の抵抗率は約2.8 μΩ cm まで 低減した.熱処理により過飽和固溶 Ti が合金膜表界面にほ ぼ全て排出されたため抵抗率が低減できたと考えられ、この 手法で低抵抗 Cu(Ti)合金膜が得られることを実証した⁽¹⁸⁾. 得られた Cu(Ti) 合金膜の密着性を図17(b) に示す. 密着性 評価試験は図18に示すスタッドプル(一軸引張)試験にて行っ た. 表面 Ti 酸化物層とCu(Ti) 合金膜との密着性はCu (Ti)/Glass 界面の密着性より弱いため、界面密着性評価試 験用試料は表面に Ti 酸化物層が出来ない UHV 雰囲気にて 熱処理することで得た.図17(b)に見られるように,熱処理 前試料では,合金膜中の Ti 濃度が増加するに伴い密着性は 増加した.一方,熱処理後試料では,合金膜中Ti濃度に関 わらず密着力が約60 MPa となり、合金膜中 Ti 濃度が低い 組成の試料では、熱処理前試料の約3倍と増加した. Tiの 界面偏析により形成した Ti 酸化物層により密着性が著しく



図17 熱処理前後での Cu(Ti)/ガラス試料の(a) 抵抗率 と(b) 密着性の合金膜中 Ti 濃度依存性, (a) 真 空雰囲気, (b) UHV 中, 673 K, 3時間熱処 理⁽¹⁸⁾.



図18 スタッドプル(一軸引張)試験による密着性評価の 流れ模式図:試験試料模式図,試験後の試料実体 像,各試料面における EDX 分析結果,剥離面の 模式図.

向上したと考えられ,合金膜中 Ti 濃度が低くてもこの手法 が密着力向上に有効であることが認められた⁽¹⁸⁾.図18に示 すように,基板側の剥離面と基板上の Cu(Ti)合金膜を EDX により組成分析し,基板側の剥離面には Ti が存在しないこ とを確認した.従って,剥離は Cu(Ti)/ガラス界面に形成 した Ti 酸化物層とガラス基板界面で起っていると考えられ る.

(2) ガラス基板上での低抵抗・高密着 Cu(Mg)合金膜

Cu(Ti)合金膜を用いたプロセスでは、ガラス基板上に低 抵抗・高密着 Cu合金配線を得るには 673 K の熱処理温度 と、合金膜中の Ti 濃度を低減しても30分~1 時間の熱処理 時間が必要である。実プロセスに流すには、より低温・短時 間での合金元素の表・界面への排出と界面反応層形成が可能 なプロセス開発、つまり合金元素探索が必須である。

2.の(5)に示したように,酸化物生成熱が大きく,融点の低い元素を探索し,候補として Mg を検討した.油回転ポンプで真空引きした石英管内に Cu(0.5 at%Mg)/ガラス試料を入れ,管状炉にて 573 K,30分熱処理した試料の SIMS 分析結果を図19に示す.合金膜中 Mg は 573 K の熱処理により合金膜表界面に拡散偏析した.酸素の SIMS スペクトルが界面でステップ状になっており,界面に Mg 酸化物が形成されたと考えられる.図20(a)に同試料の断面 TEM 像を示す⁽¹⁹⁾. Cu(Mg)合金膜表界面に反応層が観察され,表面からは MgO と一致する回折リングパターン(図20(b))



図19 真空雰囲気,573 K,30分熱処理後のCu(0.5 at%Mg)/ガラス試料における各元素の深さ方向 濃度分布(SIMS).

が,界面からは(111)配向した Cu(Mg)粒と同様の回折斑点 パターン(図20(c))が得られた.表面では微結晶からなる MgO層が,界面では極薄の反応層でありながら,MgO結 晶は制限視野しぼりの範囲では単結晶で,Cu粗大粒とエピ タキシャルな関係を持っていると考えられる.

Cu(Mg)膜中の Mg の SIMS スペクトルは、ガラス基板中 の Mg スペクトルより高く(図19), 合金膜中に Mg が固溶 した状態であった. この試料の抵抗率は約2.9 μΩcm(図21 (a))であり、Cu(Ti)/ガラス試料を真空中、673 K で熱処理 したときと同程度まで低減した. Mg を合金元素として選択 することで、過飽和 Cu 合金膜を低抵抗化するプロセス温度 を約100K低減できた.図21(a)にCu(0.5 at%Mg)/ガラス 試料の抵抗率の573Kでの熱処理時間依存性を示す⁽¹⁹⁾.約 20分程度の熱処理で抵抗率は急減に低減し、熱処理時間の 増加に伴い抵抗率は更に減少し,3時間後に約2.6 μΩcm ま で低減した. 熱処理した Cu(0.5 at%Mg)/ガラス試料の密着 性をまとめた結果を図21(b)に示す.ばらつきは大きいが, 熱処理前と比較して熱処理後試料の界面密着強度は増加した. Cu(0.5 at%Mg)/ガラス試料では、熱処理温度(573 Kと 673 K)や時間(30分と3時間)による顕著な差異はなく,界 面反応層が形成すれば界面密着強度は増加すると考えられ る. また,比較として, Cu(4 at%Ti)/ガラス試料を 673 K で3時間熱処理した試料の密着強度の結果を合わせて示し



 図21 真空雰囲気中,573 K で熱処理した Cu(0.5 at% Mg)/ガラス試料の(a)抵抗率の熱処理時間依存 性,(b)密着力(引張応力)の熱処理温度・時間依 存性.比較として,熱処理前試料と真空雰囲気 中,673 Kで熱処理した Cu(4.0 at%Ti)/ガラス 試料の結果を示す⁽¹⁹⁾.



図20 真空雰囲気,573 K,30分熱処理後のCu(0.5 at%Mg)/ガラス試料の(a) 断面 TEM 像,(b) 表面反応層((a) の破線で囲まれた部分(b))より得られた SAD 像,(c) 界面反応層((a)の破線で囲まれた部分(c))より得られた SAD 像⁽¹⁹⁾.

たが、Mgを合金元素として用いると同等以上の密着強度が 得られ、Tiに替えて Mgを合金元素として用いることで、 低抵抗・高密着力の Cu 配線形成プロセスの熱処理温度と時 間を低減することに成功した.現在まで、プロセス温度を 523 K まで低減できているが、523 K での密着強度は 573 K と 673 K の場合より減少する傾向が見られた.

Cu(Mg)/ガラス試料での界面反応層の成長は、<math>Cu(Ti)/ガラス試料の場合と異なり、熱処理温度・時間の増加により 顕著に増加しなかった.そのため、例えば、合金膜中のMg濃度を2at%まで増加すると、熱処理温度・時間を増加させ ても抵抗率は $3.5-4.0 \mu\Omega cm$ までしか低減しなかった.従っ て、過飽和Cu(Mg)合金膜を用いて低抵抗・高密着Cu配線 が得られる合金膜中のMg濃度範囲はCu(Ti)合金膜を用い た場合のTi濃度範囲より狭く、合金膜中Mg濃度の制御に は細心の注意が必要である.

4. おわりに

電子デバイスの領域では、微細加工に代表される技術革新 が王道であるが、配線材料がAlからCuへ代替されるなど 金属材料革新も起った.Cu配線形成はAl配線形成と異な り、根本的に作製プロセスが変わり、金属工学的視野での貢 献が多く求められた.昨今は、Cu配線形成技術も成熟し、 金属工学的に貢献する分野は減っているが、金属材料なくし て半導体は動作しないのであり、電子デバイスの配線/電極 のニッチな分野で金属工学の存在意義は大きいと確信してい る.デバイス開発速度が速く、コスト面も重要で、実用化の 一候補プロセスまで到達するのもなかなか困難であるが、よ り多くの金属工学研究者がこの融合分野にて活躍されること を期待する.

本研究は,筆者が京都大学工学研究科材料工学専攻所属時 に,同所属の村上正紀先生,着本亨先生,そして研究室の学 生諸氏,現㈱ルネサスエレクトロニクスの大森和幸氏,森健 壹氏,前川和義氏,㈱神戸製鋼所の大西 隆氏,水野雅夫氏 のご協力により得られたものである.

文 献

- $(\ 1\)\$ J. Koike and M. Wada: Appl. Phys. Lett., 87(2005) , 041911.
- (2) T. Usui, K. Tsumura, H. Nasu, Y. Hayashi, G. Minamihaba, H. Toyoda, S. Ito, H. Miyajima, K. Watanabe, M. Shimada, A. Kojima, Y. Uozumi and H. Shibata: Proc. IITC (2005), 188– 190.
- (3) S. Tsukimoto, M. Moriyama, K. Ito and M. Murakami: J. Electron. Mat., 34(2005), 592–599.
- (4) K. Ito, S. Tsukimoto and M. Murakami: Jpn. J. Appl. Phys., 46 (2007), 1942–1946.
- (5) K. Ito, S. Tsukimoto, T. Kabe, K. Tada and M. Murakami: J. Electron. Mat., 36(2007), 606–613.
- (6) K. Kohama, K. Ito, S. Tsukimoto, K. Mori, K. Maekawa and M. Murakami: J. Electron. Mat., 37(2008), 1148–1157.
- (7) K. Kohama, K. Ito, K. Mori, K. Maekawa, Y. Shirai and M. Murakami: J. Electron. Mat., 38(2009), 1913–1920.
- (8) K. Kohama, K. Ito, Y. Sonobayashi, K. Ohmori, K. Mori, K. Maekawa, Y. Shirai and M. Murakami: Jpn. J. Appl. Phys., 50 (2011), 04DB03.
- (9) C. J. Liu and J. S. Chen: Appl. Phys. Lett., 80(2002), 2678.
- (10) K. Ohmori, K. Mori, K. Maekawa, K. Kohama, K. Ito, T. Ohnishi, M. Mizuno, K. Asai, M. Murakami and H. Miyatake: Jpn. J. Appl. Phys., 49 (2010), 05FD01.
- (11) H. J. Yang et al.: J. Appl. Phys., 100(2006), 113705.
- (12) Y. W. Yen, Y. L. Kuo, J. Y. Chen, C. P. Lee and C. Y. Lee: Thin Solid Films, 515 (2007), 7209–7216.
- (13) T. K. Hong, H. J. Park, D. A. Han, K. H. Jeong, J. G. Lee, C. S. Kim, C. O. Jeong, J. H. Lee, D. H. Kim, E. G. Lee and H. S. Soh: J. Korean Pysical Society, 54(2009), 1811–1815.
- (14) H. Sirringhaus, S. D. Theiss, A. Kahn and S. Wagner: IEEE Electron Device Lett., 18 (1997), 388–390.
- (15) J. S. Fang and H. Y. Hsieh: J. Elect. Mater., 36(2007), 129– 135.
- (16) C. S. Hsu, H. Y. Hsieh and J. S. Fang: J. Elect. Mater., 37 (2008), 852–859.
- (17) J. Koike, K. Neishi, J. Iijima and Y. Sutou: IDW' 07 Proceedings of the 14th International Display Workshops, 3(2007), 2037–2040.
- (18) S. Uehara, K. Ito, K. Kohama, T. Onishi, Y. Shirai and M. Murakami: Mater. Trans., **51**(2010), 1627–1632.
- (19) K. Hamasaka, K. Ito, Y. Hayakawa, Y. Shirai and M. Murakami: Visual–JW 2012 proceedings held at Osaka on 28–30 Nov. (2012), in press.



★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1996年 京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了
1998年4月-京都大学大学院工学研究科助手
2004年4月-京都大学大学院工学研究科助教授
2012年4月-京郡大学大学院工学研究科助教授
2012年4月-現職
専門分野:金属薄膜,接合界面
③電子デバイスや構造材料における接合界面の微細組
縦観察と構造解析・元素分析を通じて接合界面評価
と高機能接合界面形成に従事.