

令和元年6月17日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06793

研究課題名(和文) 歪エネルギー駆動による超微細Cu配線の結晶粒粗大化プロセス開発

研究課題名(英文) Development of crystal-grain enlarging process for ultra-fine Cu wiring by strain-energy driving

研究代表者

篠嶋 妥 (SASAJIMA, Yasushi)

茨城大学・理工学研究科(工学野)・教授

研究者番号：80187137

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：超微細銅配線では銅多結晶粒を一様に粗大化することが必須である。本研究は、フェーズフィールド法による計算機実験でピン止め効果の評価をし、不純物を低減したプロセスの実証実験を行った。さらに、応力を付加した場合の粒径粗大化の効果についても計算した。粒成長の計算機実験では、不純物のピン止め効果により粒成長の阻害が見られた。この結果は電子顕微鏡の断面観察と符合した。また、実証実験において、不純物を低減したプロセスにより、銅多結晶粒を一様に粗大化でき、配線抵抗を著しく低減することに成功した。加えて、アニール時に系に応力を付加することにより、さらなる粒径粗大化が期待できることが計算機実験により示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義
不純物低減によって粒成長の阻害要因を取り除くことで、極細配線中の銅多結晶粒を一様に粗大化でき、配線抵抗を著しく低減することに成功した。これにより、銅配線の飛躍的な信頼性向上の実現の道を開いた。今後のLSI産業への応用展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)： It is essential to enlarge Cu-polycrystal grains uniformly for high-reliable ultra-fine Cu wiring. In the present study, we performed computer experiments by the phase field method to examine the pinning effect and performed actual experiment to access the impurity reducing process. In addition, it is computed whether the further enlargement of Cu grain can be expected when the external process is applied to the system.

The computer experiment of grain growth found the prohibition of crystal grains by the impurity pinning effect. The results showed good accordance with the observation by electron microscopy. The actual experiment by reducing impurities produced Cu wiring with large and uniform Cu grains and reduced the resistivity of the wire drastically. In addition, our computer experiment showed that it can be expected to enlarge the grain radius further by applying external stress to the wire under annealing.

研究分野：工学(材料工学)

キーワード：超微細銅配線 粒径粗大化 不純物効果 フェーズフィールド法 計算機実験

1. 研究開始当初の背景

線幅 30nm 以下の超微細 Cu 配線の信頼性を向上させることは、ULSI の性能向上に必須の課題となっている。そのためには Cu 配線の抵抗率を下げ、かつエレクトロマイグレーション耐性を上げることが必要であり、それは Cu 配線を構成する Cu 多結晶粒を様に粗大化することで実現できる。ところが、LSI 中の極微細配線という制限のために、そのプロセス開発は未だに成功していない。最近、茨城大の大貫らにより、Cu 配線のめっきプロセスにおける電解液・アノード純度を上げ、かつ添加剤の量を極小化することにより、大幅な粒径向上が実現された。これは銅極細配線における粒成長を阻害する不純物のピン止め効果がきわめて重要であることを示している。

2. 研究の目的

線幅 30nm 以下の超微細 Cu 配線の信頼性を向上させることは、ULSI の性能向上に必須の課題となっている。そのためには Cu 配線の抵抗率を下げ、かつエレクトロマイグレーション耐性を上げることが必要であり、それは Cu 配線を構成する Cu 多結晶粒を様に粗大化することで実現できる。ところが、LSI 中の極微細配線という制限のために、そのプロセス開発は未だに成功していない。その最も困難な要因は、配線の側壁と配線銅の間に強い密着力が働くために、側壁近傍の Cu の粒成長が著しく阻害されることである。そのために側壁近傍は微細結晶粒の集合からなり、高い歪エネルギーが蓄積されている領域にもなっている。そこで、この極微細配線中の側壁近傍の Cu 結晶粒に残留する高い歪エネルギーを粒成長の駆動力として利用することにより、極微細配線という制限下においても Cu 結晶粒を様に粗大化させる新プロセスを開発することを目的とする。

3. 研究の方法

配線の壁との相互作用と歪エネルギーの影響を取り入れたモデルを構築し、Cu 配線中の Cu 多結晶粒成長過程の計算機実験を行う。初期配置として、平均粒径 (アニール前の平均粒径) が実験値 40 nm になるように、計算区画を「粒内」と「粒界」に割り振る。「粒界」と決めた区画に対して、ある割合で「ピン止めする区画」を決める。この割合を impurity xx% と表わす。配線中の Cu 多結晶粒成長過程の最適化を、計算機実験を先導的に活用し、実際の実験で実証するという形で進めていく。まず、外部応力を加えない通常の条件下での粒成長をモデル化して計算機実験を行う。次に、外部応力を印加した場合について計算を行う。これらの計算機実験および実証実験により、結晶粒の様な粗大化を達成する新プロセスを提案する。

4. 研究成果

(1) 微細銅配線における結晶成長を阻害するメカニズムの解明

現在量産に適用されている 6N 硫酸銅めっき液で幅 50nm 銅配線を作成し、その銅コア部分の粒界不純物分析を行った。図 1 に分析結果を示す。黒く観察される不純物は Fe、Cl、および O からなることがわかった。これらは、めっき時に銅に取り込まれた Fe、Cl、O がアニール時に生成した FeClO 等の化合物であり、粒界に偏析し粒界の移動をピン止めして大粒径化を阻害すると考えられる。第一原理計算により、この化合物の生成自由エネルギーはかなり低く結晶粒界に安定に存在することを確認した。他にも、粒成長を阻害する元素として Fe、Ti、Zn があることがわかった。

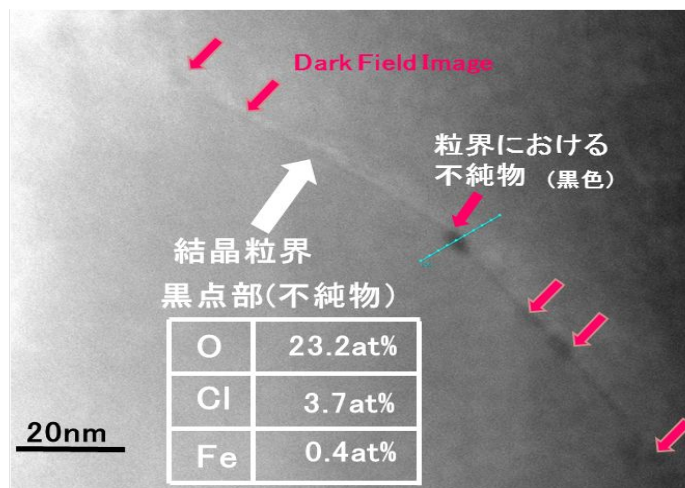


図 1. 微細銅配線における銅の粒界不純物とその EDX 組成分析

(2) ピニング効果のフェーズフィールドシミュレーション

図 2(a) に impurity 50%、(b) に impurity 5% の、アニール後のフェーズフィールドを示す。フェーズフィールドはこの場合結晶度を表し、結晶度の低い部分(黒線)が粒界として認識される。これを 60 nm 幅 Cu 配線の横断面 TEM 観察図と比較すると、impurity 50% の結果は従来プロセスの断面観察結果、impurity 5% の結果は電解液を高純度化し、添加剤を通常の 10 分の 1 まで減らした試料の断面観察結果とよく符合することがわかった。

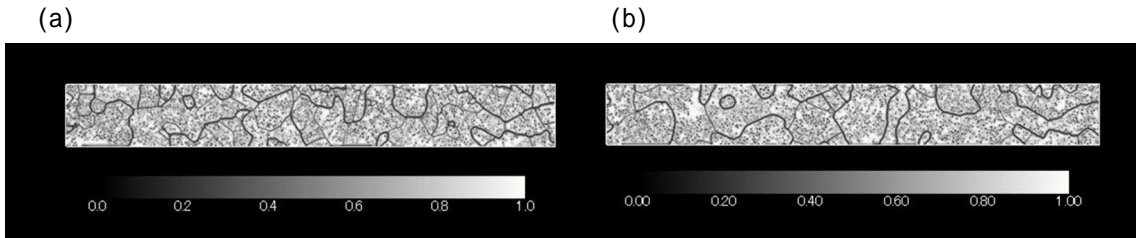


図2 (a)impurity 50%、(b)impurity 5%の、アニール後のフェーズフィールド

また、粒界不純物の比率を変えて粒径を計算すると図3のような結果が得られ、粒径粗大化のために不純物低減が必須であることを示している。

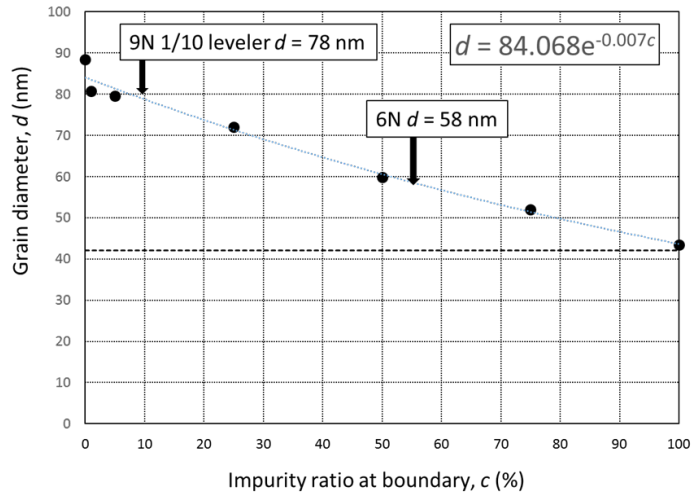


図3 粒界不純物比率と粒径との関係

(3) ナノバンパー粒界構造の概念の構築

図4(a)にめっき直後及び(b)にアニール後における微細Cu配線中の結晶粒と粒界および粒内の不純物分布の模式図を示す。従来のめっき用の硫酸銅溶液の純度は6N程度であり、不純物が数十ppm程度含まれている。また、添加剤も硫酸銅中のFe, Ti, Zn等の不純物をめっき膜中へ取り込む。従って、図4(a)に示すようにめっき直後の粒界および粒内には不純物が多く存在する。粒界不純物はアニール時に金属元素例えばFeとClおよびOからなる化合物に変化し、この化合物の生成自由エネルギーはかなり低く結晶粒界に安定に存在するため、化合物はアニール時の粒成長をピンギングして抑制し図4(b)に示すように粒成長は起こりにくい。結晶粒界に

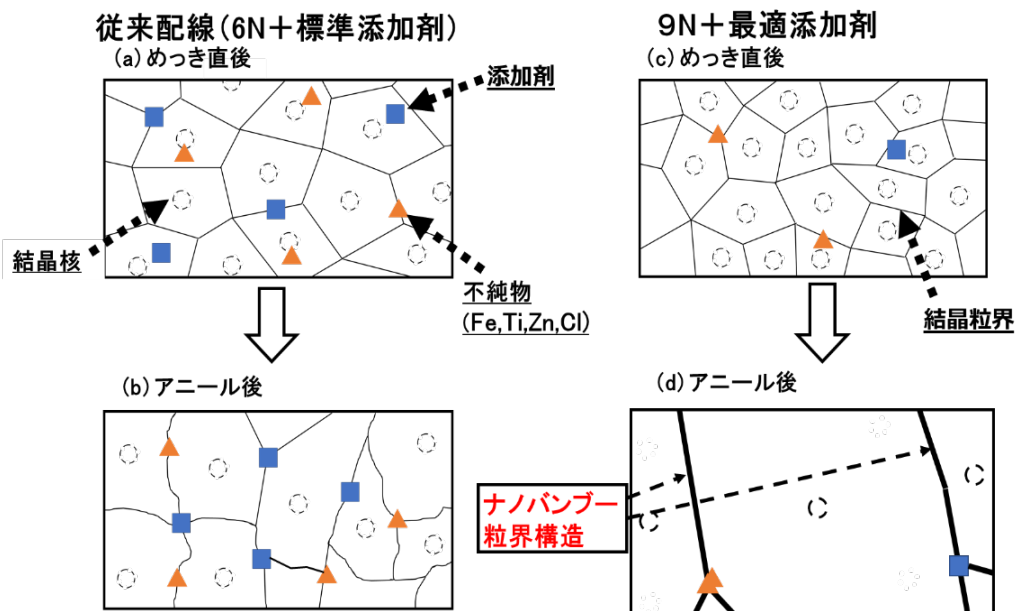


図4 .めっき直後およびアニール後における配線長さ方向断面における結晶粒界構造の模式図

FeClO 等の不純物化合物が安定に存在することが粗大化しない原因であるから、1) 硫酸銅を超高純度化し、Fe, Ti, Zn 等の金属不純物を除去する、2) 添加剤の最適化を図り、微細配線溝への埋め込み性と不純物のめっき膜中への取り込み防止ならびにめっき時の銅粒子の核発生数を促進し、超微細粒 Cu 配線を得る。図 4(c)にこの新プロセスにより、得られるめっき直後および図 4(d)にアニール後の微細配線溝中の Cu 配線の結晶粒と粒界および粒内の不純物分布の模式図を示す。図 4(a)に比べ、めっき直後の粒界はかなり微細化し、粒界および粒内不純物はかなり少ない。アニール後には超微細粒の大きな粒界エネルギーを駆動力にして結晶粒は粗大化し、図 4(d)に示すようにナノバンパー粒界を創製できる。

(5) ナノバンパー粒界構造を実現する技術の確立

ナノバンパー粒界構造を有する銅コア部を創製して粒界散乱を抑制し、超低抵抗率銅配線を実現した。具体的には、1) 硫酸銅の超高純度化(9N)および 2) 添加剤の最適化技術を開発し、

3) 1)と2)を同時適用した新規めっきプロセスを開発した。すなわち、電気めっき法で極低不純物・超微細結晶粒界を有する銅コアを形成後、超微細結晶粒の高い粒界エネルギーを駆動力にしてアニール後に銅コアにおいてナノバンパー粒界構造を創製する。これにより銅配線の抵抗率を量産品に比べ約50%以上低減することに成功した。

超高純度 9N 硫酸銅と最適添加剤組成を組み合わせ、産総研において 12 インチウエハに銅配線を試作した後、抵抗率を測定し、産総研従来仕様と比較した結果を図 5 に示す。

配線幅が減少するととも

に、開発品と従来仕様との抵抗率の差は増大し、50nm 配線では開発品の方が 54%も低くなる。50nm 配線の結晶粒径分布も同時に示してある。開発品はほぼバンパー粒界構造を有し、従来仕様の粒径よりも著しく大粒径化し、ナノバンパー粒界が得られている。

(6) アニール時の応力印加効果の計算機実験

フェーズフィールド法による粒成長シミュレーションプログラムに、応力効果を付加し、アニール時に静水圧を加えて計算し、最終粒径を調べた。その結果を

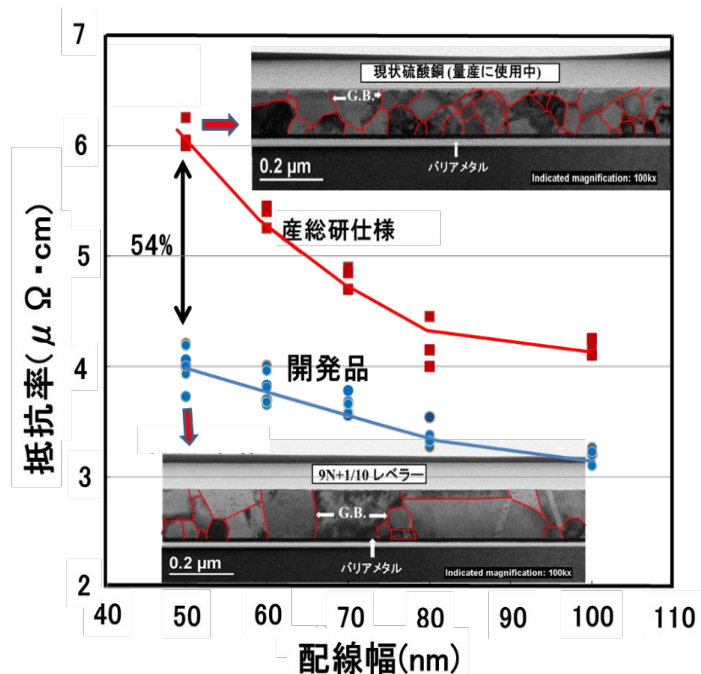


図 5 . Cu 配線の抵抗率の配線幅依存性。従来作製法(産総研仕様)と高純度硫酸銅・添加剤最適化によるナノバンパー構造化(開発品)の比較。

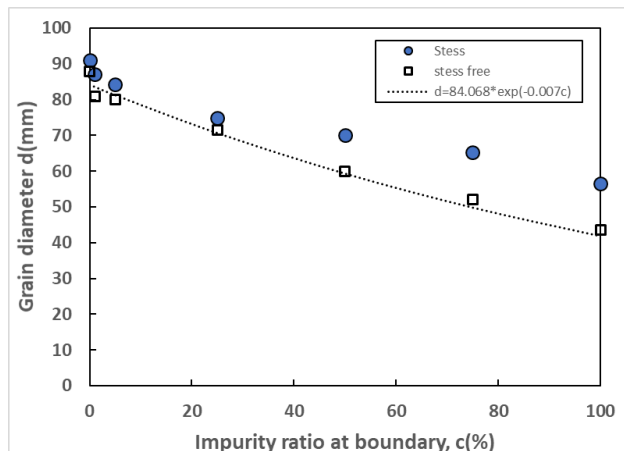


図 6 . アニール時に静水圧を印加した場合 () としなかった場合 () における、粒界不純物比率と粒径との関係

図6に示す。この結果から、どの粒界不純物比率においても、応力による粒径粗大化効果が認められることがわかる。特に、粒界不純物比率が大きいところで、より大きな応力効果が認められた。このことは、アニール時に静水圧を印加することによって、たとえ不純物低減が十分でなくとも、粒径粗大化が期待できることを示しており、さらなる最適プロセスの開発に向けて重要な示唆を与えているといえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2件)

(1) R. Miyamoto, K. Tamahashi, T. Inami, Y. Sasajima and J. Onuki
“Effects of Electroplating at Lower Leveler and Suppressor Contents on the Formation of Very Low Resistivity Narrow Cu Interconnects”
Journal of The Electrochemical Society Vol.166(4), D137-D143 (2019)
DOI: 10.1149/2.0991904jes 査読あり

(2) J. Onuki, K. Tamahashi, T. Inami, T. Nagano, Y. Sasajima and S. Ikeda
“Nano-Structure-Controlled Very Low Resistivity Cu Wires Formed by High Purity and Optimized Additives”
IEEE Journal of the Electron Devices Society Vol.6, D137-D143 (2018)
DOI: 10.1109/JEDS.2018.2808494 査読あり

〔学会発表〕(計 1件)

Yasushi Sasajima, Takatoshi Nagano and Jin Onuki
Grain Coarsening Mechanism of Cu Confined in Ultra-fine Wire
WCSM-2018 (BIT's 4th Annual World Congress of SmartMaterials -2018)
2018.3.6

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：大貫 仁

ローマ字氏名：ONUJI, Jin

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。