

令和 2 年 6 月 18 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06339

研究課題名(和文) CuIを原料とするCuの選択形成

研究課題名(英文) Selective Cu-deposition using CuI as precursor

研究代表者

山内 智 (Yamauchi, Satoshi)

茨城大学・理工学研究科(工学野)・教授

研究者番号：30292478

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ULSIの配線工程への応用を企図して、ヨウ化銅(CuI)を用いた低圧化学気相堆積法による導体上へのCuの選択形成技術を開発し、種々の成果を得た。【成果1】減圧下でCuIを加熱することで300 程度の低温でCuIを三量体で昇華させることができる。【成果2】300 程度の低温で導体上でのみCuを堆積させることができる。【成果3】堆積温度とCuI供給速度を複合的に最適化することで、370 程度でバルク抵抗率の2倍弱の低抵抗Cu膜を形成できる。【成果4】第一原理計算結果から、導体上でのCuI分解過程は自己解離である可能性が示唆できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発したCuの選択形成技術は、安価で安定性も高い原料を使用し減圧中で昇華させ加熱した基材上に供給するといった極めて簡略化された方法にも関わらず、これまで実現できなかった選択形成を300 程度の低温で実現できる点で非常に有用な方法であり、集積回路の配線工程の簡略化などに寄与できると期待できる。本研究で提案した原料の分解機構は従来の熱分解とは全く異なり、この分解過程による選択成長機構は今後の金属の選択堆積方法の開発に広く応用できる可能性が高い。

研究成果の概要(英文)：In this research, low-pressure chemical vapor deposition using copper-iodide (CuI) was developed to achieve selective Cu-deposition on metal-surface aiming at using for metallization-process on ULSI-fabrication. [RESULT-1] CuI is sublimated as trimer at low-temperature around 300oC in low-pressure environment. [RESULT-2] Cu is selectively deposited on metal-surface at low temperature around 300oC. [RESULT-3] Low-resistive Cu could be deposited at 370oC by control of CuI-supply rate. [RESULR-4] Self-dissociation scheme of CuI on metal surface was suggested by ab-initio calculations.

研究分野：電子工学、材料工学

キーワード：銅の化学気相堆積 銅薄膜の選択形成 ヨウ化銅(I)原料 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

大規模集積回路（ULSI）の配線工程は銅（Cu）を材料として用い、メッキによる埋め込みとその後の化学機械研磨（CMP）による加工に依っている。一方、これらの工程での問題を解決するために、化学気相堆積による Cu の選択形成が研究されていたが、原料の安定性・生産性や Cu 堆積の再現性・制御性の問題から 20 年ほど前に研究されなくなっていた。

2. 研究の目的

本研究課題では、ULSI の配線材料として広く用いられる Cu を、製造が簡単な原料を用いた低压化学気相堆積（LPCVD）法により導体上へのみ選択的に形成し、金属を下地とする SiO₂ ビアへの埋め込みなど ULSI での簡易な配線技術へ応用可能なプロセスの開発を行うことを目的とする。また、分子軌道計算や第一原理計算により原料である CuI の気化・吸着・分解過程を考察し、Cu 選択形成の原理を明らかにすることも目的とする。

3. 研究の方法

原料にヨウ化銅（CuI）を用いた LPCVD 法により Ru 上への低温選択堆積を検討する。堆積した Cu は、堆積形状、結晶性、電気的特性、残留不純物評価などで評価し、CuI の気化・吸着・分解過程は、Gaussian と VASP によるシミュレーションにより解明する。

4. 研究成果

（1）ULSI 配線工程への応用可能性を示す成果

本研究の初期段階での成果は、CuI を原料とした LPCVD 法による金属上への Cu の選択成長の可能性を見出したことにあり、更に、その選択成長では低温での CuI 気化制御と低温での CuI の分解を実現した点に大きな意義がある。

【CuI の気化制御】CuI は 600°C 程度の融点をもつことから蒸発による気化には 600°C を超える温度が必要である。このために低温プロセスを基にする集積回路形成には不向きであるが、本研究では減圧中での昇華により 300°C 程度の低温で気化できることを見出した（図 1）。これにより原料気化においては集積回路形成プロセスに対応できるようになった。

【低温での CuI の分解】これまで LPCVD 法による SiO₂ 上での結果から、CuI を熱解離させるためには 650°C 程度の高温が必要と考えられていた。本研究では、CuI の安定化構造を分子軌道法によりシミュレーションし、以前に報告されているように三量体で気化し、その構造が面内三角形構造であることを確認した。その構造に基づき、自由電子密度が高い表面への吸着過程により CuI の三量体安定化構造が崩れ分解が容易になることを想定し、Cu 拡散に対するバリア性の高い金属である Ru 上での実験を行い、300°C 程度の低温でも Cu の堆積を確認し（図 2）、集積回路形成プロセスへの応用可能性を見出した。

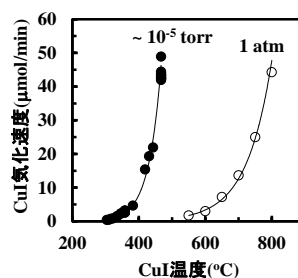


図 1 CuI の気化速度

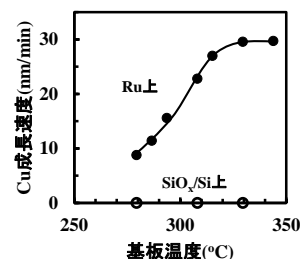


図 2 Cu の堆積速度

(2) Cu の成長形態の制御と低抵抗化での成果

前述の (1) での成果から、Ru 上での Cu の低温選択成長が確認されたがその成長形態が離散的な島状成長であったため、応用上必要な膜状成長を実現するために成長核密度を増加させるための要素を調査し、条件を最適化することにより膜状成長を実現した。

【CuI 供給速度と成長温度の最適化による改善】 Cu の初期成長核密度は、成長温度と CuI 供給速度の双方に強く関わっており、詳細な実験を行ったところ、成長温度 370°C でかつ高い CuI 供給速度下で核密度を非常に高くすることができた。図 3 (a) は本研究初期段階での Cu 堆積物の形状であり、非常に離散的になっている。これに対して、図 3 (b) は 370°C で条件最適化した後の Cu 堆積物の形状であり、高密度で柱状の Cu 成長が実現できている。なお、本法で形成した Cu 薄膜は Ru(001) 上で (111) 単一配向することも確認されている。

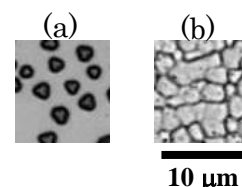


図 3 Cu 堆積後の表面像

【低抵抗 Cu 膜の成長】 上記の改善により、堆積した Cu の抵抗率も低下し、図 4 に示すようにバルク抵抗率の 2 倍弱の低抵抗な Cu 薄膜の形成が実現できた。この抵抗率は、これまでに銅錯体を原料とする化学気相堆積法により形成されていた Cu 薄膜と同等のものである。

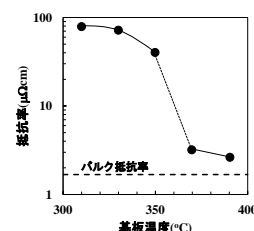


図 4 Cu の抵抗率

(3) Cu 堆積機構の解明 (シミュレーションによる CuI 分解過程の推察)

Gaussian を用いた CuI 単量体構造の分子軌道計算では、結合エネルギーが 246 kJ/mol と実験報告値 290 ± 4 kJ/mol [1] と比較的良好一致を示した。更に、多量体構造での CuI 単量体当たりの安定化エネルギーは、二量体では 90 kJ/mol であるが三量体以上では 133 kJ/mol でほぼ一定であった。これより低温域での CuI の気化形態は図 5 に示すような三量体であることが示唆され、実験報告結果 [2] と一致した。これらの結果を基に、VASP プログラムを用いた第一原理計算により Ru 上および Cu 上での CuI の吸着・解離・脱離過程の解明を試みた。その結果、図 6 に示す過程が得られ、Ru および Cu 上で CuI が熱分解ではなく自己解離し、金属表面に吸着した分解生成物であるヨウ素の脱離が CuI の分解速度を律速することが示唆された [3]。このモデルは SIMS 分析で、ヨウ素が堆積 Cu 表面と Cu/Ru 界面で、それぞれ 2~3% 程度と 1 ppm 程度の濃度で局在している結果が得られていることから支持される。

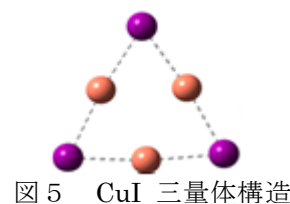


図 5 CuI 三量体構造

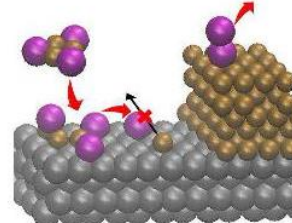


図 6 CuI 分解過程

引用文献：

- [1] D.L. Hildenbrand, K.H. Lau, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 11886–11889.
- [2] T.E. Joyce, E.J. Rolinski, J. Phys. Chem. 76 (1972) 2310.
- [3] T. Joutsuka, S. Yamauchi, Chem. Phys. Lett. 741 (2020) 137108.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tatsuya Joutsuka, Satoshi Yamauchi	4. 巻 741
2. 論文標題 Low-pressure chemical vapor deposition of Cu on Ru substrate using CuI: Ab initio calculations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 137108 1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cplett.2020.137108	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 堀内健佑、丸谷美由紀、城塚達也、山内智
2. 発表標題 ヨウ化銅を用いたLPCVD法による銅膜の高速成長
3. 学会等名 平成 30 年度 電気学会東京支部 茨城支所 研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西川太二、山内 智
2. 発表標題 CuIを原料とするLPCVD法による選択的なCu堆積II
3. 学会等名 電気学会東京支部茨城支所研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 堀内健佑、山内 智
2. 発表標題 ヨウ化銅を用いたルテニウム上への銅の選択化学気相堆積
3. 学会等名 第 8 0 回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

茨城大学研究者情報総覧
<https://info.ibaraki.ac.jp/Profiles/5/0000412/profile.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	城塚 達也 (Joutsuka Tatsuya) (70823003)	茨城大学・理工学研究科(工学野)・助教 (12101)	