

令和 3 年 5 月 17 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18809

研究課題名(和文) 高密度水素ラジカルを利用した低環境負荷型金属配線形成プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of metal wiring process with low environmental load using high-density hydrogen radicals

研究代表者

大参 宏昌 (Ohmi, Hiromasa)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：00335382

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、毒性があり環境負荷の大きな化学品を用いることなく、水素だけで電子機器の配線用金属を除去、成膜する技術を開発した。高密度の水素プラズマを利用することで、低圧水素プラズマに比べて約50倍以上のエッチングレートが得られ、さらには水や窒素を混合することでさらに高効率な銅エッチングが達成できること、さらにはMoやWなどの高融点金属に対しても水混合水素プラズマがエッチング特性有することを発見した。また、エッチングにより生成される銅化合物を成膜原料に利用し、基板上への金属銅膜の化学輸送形成に成功した。さらに、純水素プラズマ加工により得られた金属表面が局在プラズモンを励起していることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、従来危険な酸やハロゲンガス等を用いることが絶対視された金属材料のエッチングを、水素だけでも高効率に実現できることを世界で初めて証明しただけなく、水素に窒素や水蒸気など、身近でありふれたガスを混合することで、そのエッチングレートが著しく増強されることを新たに発見したこと、さらには、高価な金属系の原料ガスを用いることなく、水素による金属エッチングで生成される化合物を用いた化学輸送成膜を世界で初めて実証した。得られた成果は、実用化に向けては未だ基礎的なものではあるが、低環境負荷な製造技術に向けた新たな加工/成膜原理の実証がなされており、今後の展開が期待されるものである。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed the removal and deposition technologies for metals toward the wiring of electronic devices using hydrogen without using toxic chemicals with a heavy environmental load. By using high-density hydrogen plasma, a Cu etching rate attained to more than 50 times higher than that of low-pressure hydrogen plasma. In addition, by adding water or nitrogen to pure hydrogen plasma, more efficient copper etching could be achieved. The water-mixed hydrogen plasma also possessed etching potential for refractory metals such as Mo and W. Besides, a metallic copper film formation on a substrate was succeeded by using a copper compound produced through the etching reaction as a film precursor. Furthermore, it was confirmed that the metal surface after the pure hydrogen plasma treatment excited the localized plasmon.

研究分野：材料科学

キーワード：水素 金属 配線 プラズマ 成膜 加工 化学輸送

### 1. 研究開始当初の背景

現在、化学反応を利用した金属の成膜・除去などの加工技術は、高度なものづくりを支える基盤技術となっている。なかでも、銅(Cu)は廉価・ユビキタス・有用性の高い金属で有り、その電気特性、すなわち低抵抗かつ高いエレクトロマイグレーション耐性を有することから、微細化された集積電子回路の金属配線として多く用いられている。しかしながら Cu のウェット環境下での化学加工には、硝酸や硫酸などの毒性のある薬品が必要となる。とりわけ、現在の電子回路用の多層銅配線は、ダマシン法と呼ばれる手法により形成されている。ダマシン法では、めっき法によって銅を基板全面に成膜した後、配線溝以外の余分な銅を化学機械研磨(Chemical Mechanical Polishing: CMP)によって除去することで配線を形成している。CMP 法は、化学的エッチングと機械的研磨を同時に行うことで平坦な面を得る洗練された手法であるが、本手法はスラリーや研磨パッドをはじめとした高価な消費材が必要であり、さらに廃液の処理にも多大なコストがかかるという問題がある。一方、ウェットプロセスを回避し、ドライエッチングとマスクプロセスを組み合わせることで Cu の大粒径微細配線を作製することを目的とした配線技術の開発が進められている。そこでは、結晶粒を大粒径化した後、Cu エッチングを行うことで粒界散乱の少ない低抵抗配線が期待されている。しかしながら、従来の Cu のドライエッチングでは、反応ガスとして塩素をはじめとするハロゲンガスが専ら用いられており、ハロゲンガス自身が反応性・毒性があるため、その保持・廃棄には適切な設備と処理が必要となる。また、塩素を用いた従来法では、銅塩化物の蒸気圧が比較的 low、十分なエッチング速度の達成のため 180°C 以上の高温プロセスが必要になること、さらには配線への残留塩素が電子配線材を腐食劣化させるという問題がある。

また、ダマシン法では、配線溝の埋め戻しが比較的容易なことから、従来銅薄膜の形成にめっき法が用いられてきたが、線溝幅の縮小により、溝内への銅配線の埋め戻しや電気抵抗の小さな大粒径銅膜の形成が困難となりつつある。このことから、重金属を含む廃液の発生回避、プロセス環境の一貫性確保、さらには大粒径銅膜の均一形成を目指し、種々のドライプロセスが検討されている。このうち、最も付き回り性の良好な銅薄膜形成が可能と期待される CVD 法では、必要となる銅の原料ガスが高価なこと、残留不純物による膜特性の低下などの問題を抱えている。

この様な Cu を中心とした金属に対して除去・成膜などの化学加工を実施する際に付随して発生する問題に鑑み、次世代の配線技術として、金属配線の低抵抗かつ微細化を実現可能な、低環境負荷、低コスト、ドライな金属加工技術(除去・成膜技術)の開発が求められている。

### 2. 研究の目的

本研究では、無毒かつ廉価な水素を主体としたプロセスガスからなる高圧プラズマにより、配線を構成する金属材料(ここでは銅を念頭)のドライエッチングを実現すること、さらには水素プラズマによるエッチングにより生成される金属水素化物を成膜前駆体を用いて、金属薄膜(ここでは銅)を化学輸送成膜する技術の開発を目的としている。本エッチングでは、従来のドライエッチングの様に毒性のある高価な化学物質を用いることなく、廉価無毒な水素を用いて金属の加工を可能とするプロセスの開発、さらには有機金属等の高価な成膜前駆体に頼ること無く、水素プラズマによるエッチング反応により生じる反応生成物を利用して化学気相蒸着を実現することを目的としている。具体的には、本手法の銅配線プロセスへの適用に向け、水素ベース高圧プラズマによる銅エッチング反応の高速化、材料選択性の評価、さらには埋め込み銅配線への本手法の適用性の検討を第一の目的とした。また高圧水素プラズマを用いた金属加工法がどのような金属種に適用可能かを検証するため、Ag に加えて、Al、Mo、W 等に対して水素エッチングを試み、その特性を明らかにすることを第二の目的に据えた。さらに Cu を高圧水素プラズマによりエッチングした際に生成される揮発性物質を前駆体に利用し、銅原料から基板側への銅の輸送、即ち銅薄膜の形成が可能なることを実証し、本手法による Cu 成膜特性を明らかにすることを第三の目的とした。

### 3. 研究の方法

第一の目標に向けた研究では、エッチング用サンプルとして圧延銅板(純度 99.9%、厚さ 1 mm)、SiO<sub>2</sub> 基板、ならびに Cu めっき膜付き/SiO<sub>2</sub>/Si 基板を用いた。SiO<sub>2</sub> 基板は、銅と SiO<sub>2</sub> のエッチング選択性を評価するため用いた。また第二の目標に向けた研究では、Cu、Ag、Al、W、Mo の各種金属基板を用いた。図 1 にエッチング実験装置の概略図を示す。基板を設置するステージは、循環冷媒による冷却、およびヒーターによる加熱が可能である。電極には、微小体積のプラズマが生成可能な、パイプ型ニードル電極を用いており、ニードル中心部から任意流量の水素ガスをプラズマ中へ直接供給している。これにより、プラズマ温度、ならびに試料表面の過度な昇温の抑制が期待できる。実験では、チャンバを真空引きした後、チャンバ内の水素圧力を所定の圧力(典型的には 100 Torr)に維持しながら、150 MHz の高周波電源を用いて所定の電力を投入することで、電極基板間のギャップ(0.7 mm)にプラズマを生成し、所定の時間(典型的には 20 min)

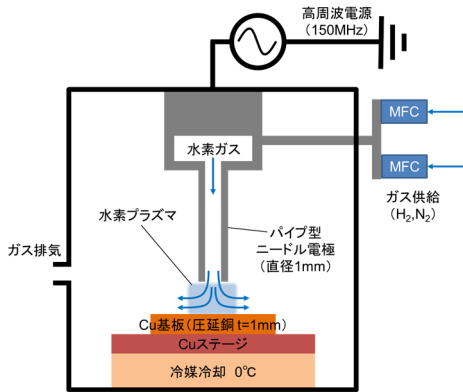


図 1. 金属エッチング実験装置の概略図。

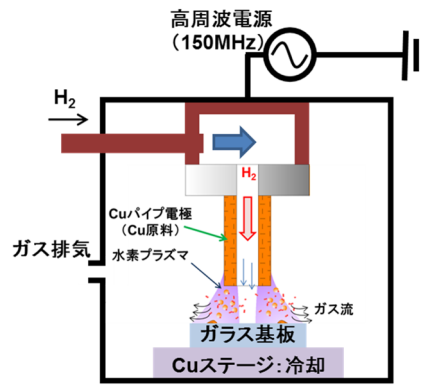


図 2. Cu 化学輸送成膜実験装置の概略図。

エッチングを行った。また水素に窒素、アルゴン、ヘリウム、水蒸気を混合ガスとして供給し、その効果を確認した。窒素、アルゴン、ヘリウムは、それぞれの系統のマスフローコントローラにより流量制御することで供給し、水蒸気の添加は、約 20°Cの純水を水素ガスでバブリングすることで行った。エッチング深さ、形状、表面粗さは、触針式表面粗さ計、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM)、原子間力顕微鏡 (AFM)、さらにはレーザー顕微鏡を用いて評価した。また、本手法では、エッチング時に多量の水素が金属中に拡散侵入することが予想される。これら金属バルク内への拡散水素の影響を探るため、本研究では、昇温脱離ガス分析 (TDS) ならびに透過電子線顕微鏡 (TEM) により、エッチング試料を分析した。

さらに、第三の目標の達成に向け用いた装置の概略を図 2 に示す。電極に原料となる Cu パイプを設置し、基板には、ガラス基板、パターン溝付き SiO<sub>2</sub>/Si 基板を用いた。これらの基板を、循環冷媒による冷却が可能なステージ上に設置し、基板温度 0 oC で成膜を行った。この様に、電極側を突起状とし、基板側を平面状とすることで、電極側のプラズマ密度を高め、基板側を低くすることができ、原子状水素密度に空間的な勾配を生み出すことが可能となる。プラズマ生成電源には、エッチング実験と同じ周波数 150 MHz の高周波電源を用いており、投入電力、ならびにプロセス圧力を成膜パラメータとして、銅薄膜を形成した。なお、銅成膜中は、パイプ型銅電極の中心部からプロセスガスである水素ガスを 10 slm の流量でプラズマ中へと供給し、差動排気によりプロセス圧力を所定の値に保った。形成された銅薄膜の膜厚、表面及び断面形状は、触針式表面粗さ計、及び SEM を用いて評価し、銅薄膜の成膜体積は、触針式表面粗さ計による膜厚プロファイルから求めた。また、銅薄膜の抵抗率は四探針法により評価した。

#### 4. 研究成果

##### 高圧水素プラズマによる銅エッチング特性

高密度水素プラズマによる銅のエッチング特性の温度依存性、ならびに材料選択性を図 3 に示す。材料依存性は、集積電子回路製造プロセスへの適用を想定し、Cu、Si、ならびに SiO<sub>2</sub> を選択した。図より Cu のエッチングレートは 0°C で約 500 nm/min となり、温度依存性が見られないのに対して、Si では 0°C で約 100 μm/min のエッチングレートを示した後、温度上昇とともにエッチングレートは指数関数的に減少している。このような Si エッチングレートの温度依存性が見られたことから、本研究で用いている高密度水素プラズマにおいても、Si のエッチングが原子状水素による化学反応により進行していることが示唆される。一方、得られた Cu のエッチングレートは、低圧水素プラズマで報告されている値の約 50 倍となり、得られた温度依存性は、低圧水素プラズマでの温度依存性とは大きく異なり、高密度水素プラズマで見られた特異な特性といえる。この差異の原因として、エッチングを促進する反応 (水素化物の脱離) とエッチングを阻害する反応 (水素化物の分解、水素の金属中への拡散) が温度上昇により相殺したことが考えられる。ここで、基板温度 0°C における本プラズマによる SiO<sub>2</sub> に対する Cu のエッチングレートを比較すると、銅のエッチングレートが約 11 倍高速であることがわかる。得られた値は、低圧プラズマ等で実現されている値に対して十分高い値が得られており、Si と Cu を隔てる SiO<sub>2</sub> 層が、水素プラズマエッチングのストップとして作用することを意味している。

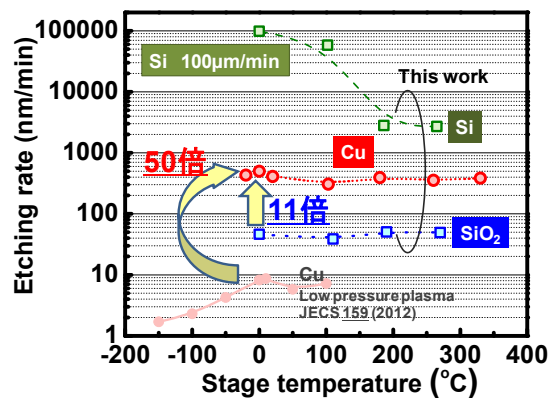


図 3. 純水素プラズマによる各種材料に対するエッチングレートの温度依存性

### 窒素ならびに水蒸気添加の効果

図4は、窒素添加時の水素濃度依存性を示す。図より、水素濃度0%の時Cuのエッチングは全く観察されず、水素濃度が増加するに伴ってエッチングレートが上昇することがわかる。エッチングレートは水素濃度90%で最大値2.4 μm/minに到達した後、純水素プラズマでは、エッチングレートが0.3 μm/minまで低下することが分かる。この結果から10%の窒素添加により、水素プラズマによるエッチングレートが8倍増加することを発見した。また図5は、各種金属基板に対し純水素プラズマ、ならびに水蒸気添加水素プラズマによりエッチングを行った際に得られたエッチングレートを示す。図より、Cu、Alについては、純水素プラズマでのエッチングレートが数100 nm/min以下であるのに対し、水添加により、エッチングレートは15倍以上増加することがわかる。また、W、Moに対しては、純水素プラズマではエッチングされないが、水蒸気添加プラズマでは、1-2 μm/minのエッチングレートが得られることが分かった。高融点金属であるWやMoが、Alと同等の速度でエッチングできたことから、本プラズマエッチングの支配因子は熱蒸発ではなく、化学的な要素が作用していると考えられる。

ここで、水素濃度100%、窒素濃度10%、ならびに水蒸気添加で得られたエッチング面のSEM像を図6(a)、(b)、(c)に示す。図6(a)、(b)より、水素濃度100%では、ピットやボイドがエッチング面に多数出現している様子が観察されるが、窒素濃度10%では、観察される表面形態はより滑らかであり、ボイド密度は極度に低下していることがわかる。両者の表面をレーザー顕微鏡により観察し、130×130 μm<sup>2</sup>における平均表面粗さを比較したところ、水素濃度100%では、0.29 μmを示したが、窒素濃度10%では0.06 μmが得られた。窒素混合にて得られたCu表面は極めて滑らかであり、金属光沢を示した。図6(c)に示す水添加水素プラズマでエッチングしたCuのSEM像には、粒界に起因すると考えられる位置に多少のボイドは確認されるものの、図6(a)に示すエッチング面に比べて凹凸の少ない平坦な面が得られていることが分かる。この結果から、水蒸気添加によっても、エッチング後の表面粗さの発生を抑制する効果があることが確認できた。

これにより、窒素や水蒸気の添加は、エッチングレートを改善するだけでなく、表面粗さの改善にも効果を示すことが分かった。

ここで、窒素10%プラズマによるSiO<sub>2</sub>と銅におけるエッチングレートの材料選択性を図7に示す。純水素プラズマにくらべ窒素添加プラズマでは、SiO<sub>2</sub>のエッチング速度が減少する一方、銅のエッチング速度が3.1 μm/minに増加するため、エッチング選択比は190にまで改善することができた。この結果に基づき、SiO<sub>2</sub>配線溝パターン基板上的銅膜のエッチングを試みた結果を図8に示す。エッチングを行う前の基板は、銅膜がめっき法により一面堆積されているが、水素濃度100%でエッチングすると、銅表面に多数のピットが形成され表面が大きく荒れていることがわかる。一方、窒素添加プラズマでエッチングを行った後には、銅配線表面の荒れが非常に小さ

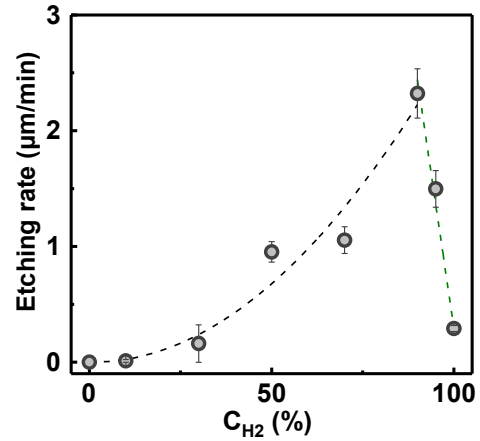


図4. 窒素混合水素プラズマによるCuエッチングレートの水素濃度依存性

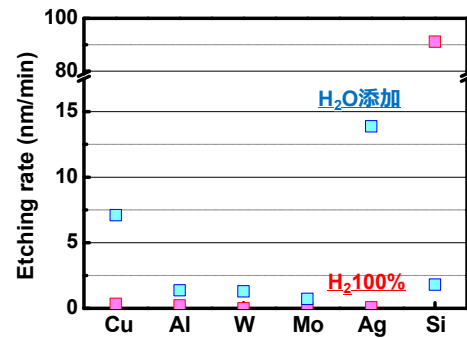


図5. 水蒸気添加が各種金属のエッチングレートに与える影響

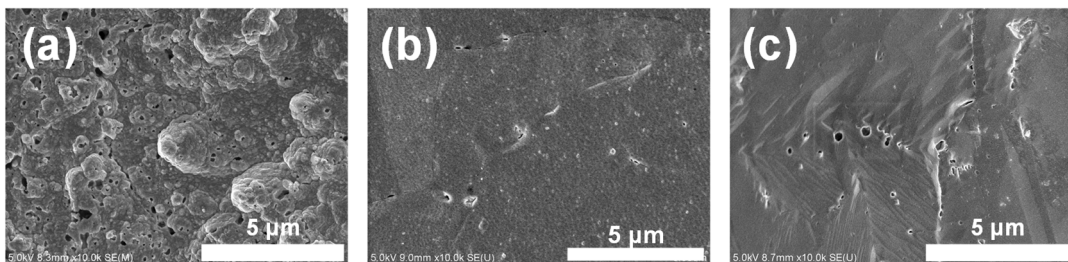


図6. プラズマエッチング後のCu表面形態。(a)純水素、(b)10%窒素混合、(c)水蒸気添加

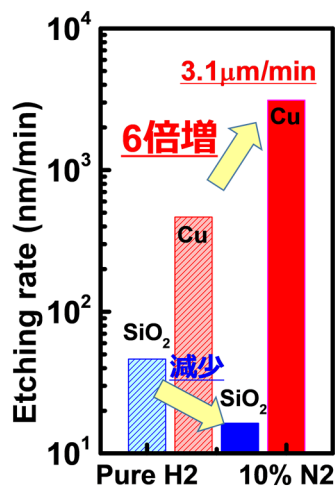


図 7. 窒素混合による材料選択性の向上

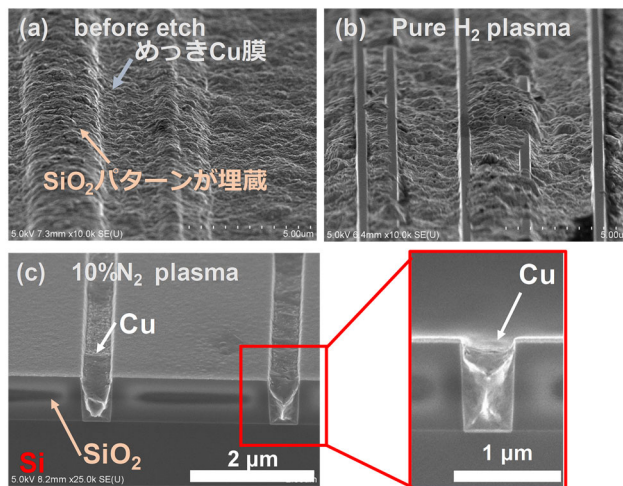


図 8. パターン付き酸化膜上 Cu 膜のエッチング. (a)エッチング前、(b)純水素プラズマ加工、(c)10%窒素混合プラズマ加工

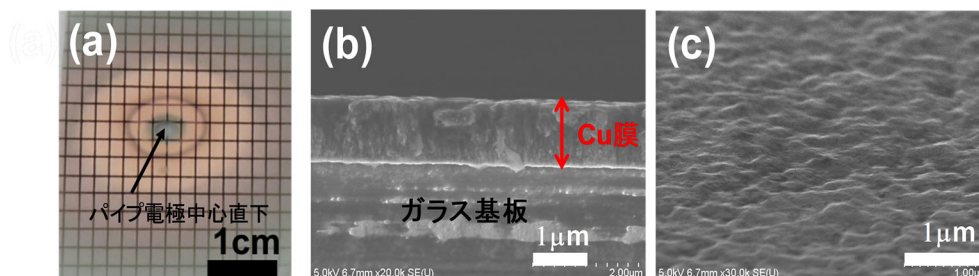


図 9. 水素プラズマ化学輸送による Cu の成膜. (a) 形成銅膜の外観、(b)形成 Cu 膜の断面 SEM 像、(c)形成 Cu 膜の鳥瞰 SEM 像

くなっており、トレンチ部の拡大 SEM 像から配線溝のみに銅膜が残っていることが分かる。本結果より、層間絶縁膜上の銅膜の選択除去プロセスへの適用が期待される。

### 化学輸送法による Cu 成膜

提案する手法により作製した銅膜の外観写真を図 9(a)に示す。図より、得られた銅膜は、銅特有の光沢を持つと同時に、2 mm 角の格子模様を明瞭に反射しており、比較的滑らかな表面が得られている事が分かる。得られた銅膜厚は、電極位置を中心として径方向の距離に依存して基板面内の分布を持つが、最大 1.5  $\mu\text{m}$  の銅膜厚が得られた。また得られた銅膜の断面 SEM ならびに鳥瞰 SEM 像を図 9(b)、(c)に示す。図より、得られた銅膜は、100 Torr という高圧のガス雰囲気中で形成されたにもかかわらず、銅微粒子が堆積して形成されているわけではなく、基板から銅膜が粒界を顕在化すること無く緻密に成長していることが分かった。そこで LSI における銅配線の成膜プロセスへの適用を想定し、SiO<sub>2</sub> により配線溝パターンが形成された Si 基板への成膜を行った際の鳥瞰 SEM 像を図 10 に示す。これより、顕著な大粒径銅は観察されないものの、銅薄膜は、トレンチ溝の側壁、底面、ならびに上面に亘る配線溝全体に均一に成膜されていることが分かった。このことから、本手法により形成した銅薄膜は、良好なステップカバレッジ性を有することが確認され、本手法が銅配線成膜プロセスへ適用可能であることが示唆された。

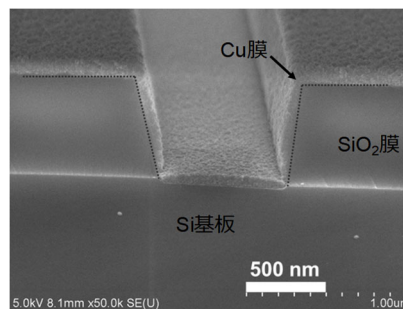


図 10. 提案する成膜法によるステップカバレッジ性の評価

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 1件）

1. 著者名 Hiromasa Ohmi, Jumpei Sato, Yoshiki Shirasu, Tatsuya Hirano, Hiroaki Kakiuchi, and Kiyoshi Yasutake	4. 巻 4
2. 論文標題 Significant Improvement of Copper Dry Etching Property of a High-Pressure Hydrogen-Based Plasma by Nitrogen Gas Addition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 4360 - 4366
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.8b03163	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 大参宏昌
2. 発表標題 高圧水素プラズマを用いた機能材料の成膜・加工プロセス
3. 学会等名 2019年度 精密工学会秋季大会学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 関戸拓郎, 安東卓洋, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌
2. 発表標題 ユビキタスガス添加水素プラズマ化学輸送法による銅薄膜の形成
3. 学会等名 2020年度 精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiromasa Ohmi, Yoshiki Shirasu, Hiroaki Kakiuchi, Kiyoshi Yasutake
2. 発表標題 Copper dry etching using a high-pressure plasma with non-toxic gas
3. 学会等名 The 17th Joint Vacuum Conference (JVC-17), Olomouc, Czech Republic (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安東卓洋, 白敷佳紀, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌
2. 発表標題 水素ベース高圧プラズマを用いた金属の化学加工法の開発
3. 学会等名 2019年度 精密工学会春季大会学術講演会 (2019年3月13日-15日, 東京電気大学)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白敷佳紀, 安東卓洋, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌
2. 発表標題 水蒸気添加水素プラズマによる金属銅のドライエッチング
3. 学会等名 2019年 第66回応用物理学会春季学術講演会 (2019年3月9日-12日, 東京工業大学)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白敷佳紀, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌
2. 発表標題 水蒸気添加水素プラズマによる金属銅の高速ドライエッチング
3. 学会等名 2018年度 精密工学会秋季大会学術講演会 (2018年9月5日-7日, 函館アリーナ)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 関戸拓郎, 安東卓洋, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌
2. 発表標題 高密度水素プラズマ曝露による銀表面のナノポーラス化学動の観察
3. 学会等名 2021年度 精密工学会春季大会学術講演会 (2021年3月16日-22日オンライン開催)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安東卓洋, 関戸拓郎, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌
2. 発表標題 高压水素プラズマ誘起ナノポーラス化銀表面のプラズモン特性評価
3. 学会等名 2021年度 精密工学会春季大会学術講演会 (2021年3月16日-22日オンライン開催)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安東 卓洋、関戸 拓郎、垣内 弘章、安武 潔、大参 宏昌
2. 発表標題 高压水素プラズマ誘起ナノポーラス化銀表面の光学特性評価
3. 学会等名 2021年 第68回応用物理学会春季学術講演会 (2021年3月16日-19日 オンライン開催)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 関戸 拓郎、安東 卓洋、垣内 弘章、安武 潔、大参 宏昌
2. 発表標題 中压水素プラズマによるナノポーラス銀表面の創成
3. 学会等名 2021年 第68回応用物理学会春季学術講演会 (2021年3月16日-19日 オンライン開催)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件



8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------