

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560344

研究課題名（和文）超臨界アニールおよびEMアニールによる微細銅配線の低抵抗化

研究課題名（英文）Resistance Reduction of Ultra-fine Copper Interconnects by Annealing in Supercritical Fluids or with Electromigration

研究代表者

上野 和良（UENO KAZUYOSHI）

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：10433765

研究成果の概要（和文）：集積回路に用いる微細銅配線は、微細な銅の結晶粒が集まってできている。本研究は、微細銅配線における結晶粒の境界（粒界）での電子散乱による抵抗上昇を抑制するため、結晶粒を拡大して粒界を減らす新しい熱処理（アニール）方法を検討した。その結果、表面クリーニング作用のある超臨界流体中でのアニール（超臨界アニール）や電流を印加しながらアニールするエレクトロマイグレーション（EM）アニールによって従来法より粒径が拡大することがわかった。またEMアニールでは電流方向にそった異方性粒成長が可能であることを示した。これらの成果は、微細銅配線の低抵抗化と高信頼化につながるものである。

研究成果の概要（英文）：Ultra-fine copper (Cu) interconnects used for integrated circuit are composed with fine crystal Cu grains. In this study, new annealing methods for enlarging the grain sizes which lead to less scattering of electrons at the grain boundaries and the reduction of interconnect resistance. It was found that annealing in supercritical fluid (SC annealing) or under current stress (EM annealing) can enhance the grain growth by cleaning effect of supercritical fluids on Cu surfaces and electromigration (EM) effect, respectively. It was also found that an anisotropic grain growth along the current direction was obtained by EM effect with EM annealing. The obtained results will lead to the reduction of interconnect resistance and improved reliability.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：集積回路配線、半導体超微細化、デバイス設計・製造プロセス、電子・電気材料

1. 研究開始当初の背景

集積回路に用いられている銅（Cu）配線においては、集積回路の集積度を向上するため、配線幅の微細化が進められてきた。配線幅が100ナノメートル（nm）以下の微細配線にお

いては、配線を構成するCuの結晶粒が小さくなり、結晶粒と結晶粒の境界（粒界）が増加し、粒界で電子が散乱されることによる抵抗率の上昇が顕著になってきた。このような粒界散乱による抵抗率の上昇を抑制するた

めには、粒径の拡大が必要である。粒径を拡大するために、従来、熱によるアニール処理が行われている。熱によるアニールにおいては、高温、長時間ほど粒径が大きくなるが、限界があった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、熱アニールによる粒径の限界を超えるため、熱以外の作用が期待できる新しいアニール方法を開発し、粒径を拡大し、配線の低抵抗化を図ることである。

3. 研究の方法

(1) 研究アプローチ

本研究では、上記の目的を達成するため、新しいアニール方法として、超臨界流体中でのアニール（超臨界アニール）と、電流ストレスを印加し、エレクトロマイグレーション（EM）を併用したアニール（EMアニール）を検討した。これらの新しいアニール方法のコンセプトは、従来の熱のみを駆動力とする原子移動（マイグレーション）に、新たな作用を追加することで原子移動を盛んにして、粒成長の促進を図るものである。

対象とするめっき Cu 膜は、室温での堆積直後は数 nm 程度の非常に微細な結晶粒で構成されており、エネルギーの高い粒界を多く含むためエネルギー的に不安定な状態にある。その状態を解消しようとする力が働くため、めっき直後の Cu 膜においては、原子移動が生じやすい状態にあると考えられる。その状態に、外部から原子移動を促進する作用を加えることで、粒成長の促進を図った。

(2) 超臨界アニールによる Cu 粒成長促進

超臨界アニールは、超臨界流体中で熱処理を行うアニールである。超臨界流体とは、図 1 に状態図を示すように、気体を高温、高压状態にしていくとあらわれる気体と液体の中間状態に位置する物質の状態で、高い拡散性と活性な分子によって、表面クリーニング作用を持つ。また表面張力がないため、微細な隙間への侵入が可能である。

本研究では、超臨界流体として最も一般的な二酸化炭素 (CO_2) の超臨界流体中でアニールを行った。アニール条件として、温度、時間、圧力依存性を調べた。また、化学的な作用が期待できる水素の添加も検討した。さらに、粒成長がめっき膜中の不純物濃度に依存すると考えられることから、めっき液の添加剤濃度依存性を調べた。

評価としては、集束イオンビーム (FIB) による 2 次イオン顕微鏡 (SIM) 像を用いて、Cu 結晶粒を観察し、市販の画像解析ソフトウェアを用いて、粒径を計測した。また、膜の抵抗を四探針プローブを用いて測定した。

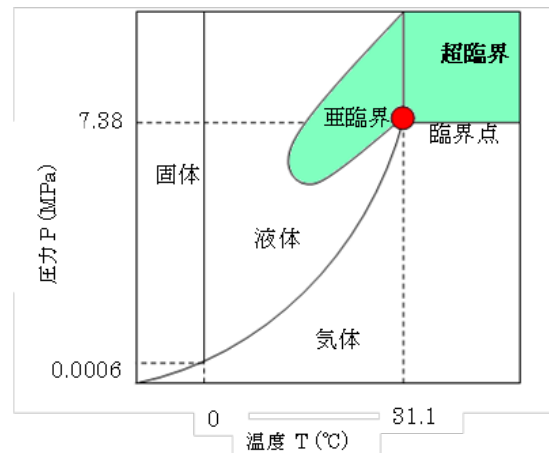


図 1. CO_2 の状態図.

(3) EM アニールによる Cu 粒成長促進

EM は、電子流が原子に衝突する際に運動量の交換によって、原子が電子流の方向に移動する現象で、集積回路に用いる配線においては、断線故障等の要因となっている。本研究では、この EM により原子移動を促進し、粒成長の促進につなげられないか検討した。

電流ストレスを印加できるように、電極を備えたアニール装置を製作し、真空あるいは常圧窒素中で、温度、時間、電流密度を変化させて粒径や抵抗への影響を調べた。

粒径や抵抗の測定方法は、超臨界アニールと同様である。

また EM アニールの他の配線材料への展開として、Cu に代わる低抵抗材料として期待されている多層グラフェン (MLG) 成膜への応用も検討した。エタノールを原料として、コバルト (Co) やニッケル (Ni) を触媒とした常圧熱 CVD において、電流ストレスを印加し、堆積した MLG 膜の結晶性をラマン分光法により評価し、電流ストレスの効果を調べた。

4. 研究成果

(1) 超臨界アニールによる Cu 粒成長促進

超臨界アニールにおいて、添加ガスの有無、温度、圧力、めっき膜厚、めっき膜中不純物の粒径への影響を調べた。

図 2 に膜厚 500nm のめっき Cu 膜の粒径分布を、300°C での常圧アニール（従来）後と超臨界アニール (15MPa) 後と比較して示しているように、超臨界アニールにより粒径の拡大が得られた。また、超臨界アニールでは、粒界での窪み（グルーピング）が常圧アニールより顕著に見られた。

また CO_2 に水素を添加することで、200°C から 300°C 間のどの温度においても粒成長が促進される結果が得られた。

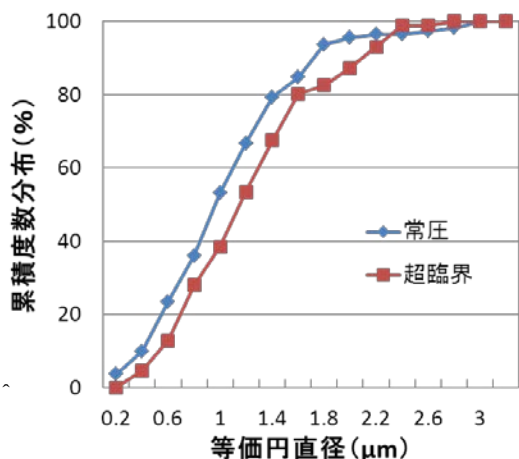


図2. 超臨界アニールと常圧アニールの粒径比較.

その理由を調べるため、水素添加の有無による、アニール後の Cu 表面組成の違いを X線光電子分光法 (XPS) を用いて比較した。その結果、図3に示すように水素の添加圧力の増加とともに Cu 表面の酸素や炭素の割合が減少し、表面の不純物が減少していることが分かった。Cu 表面での原子移動は、表面の不純物が少ないほど盛んになると考えられ、表面クリーニング作用によって粒成長が促進されたと考えられる。

また図4に示すように、超臨界 (SC) CO₂ に水素添加した場合と、水素のみの場合を比較すると、水素のみの場合には粒径が小さくなった。このことは、超臨界状態下での水素が粒径拡大に作用していることを示している。

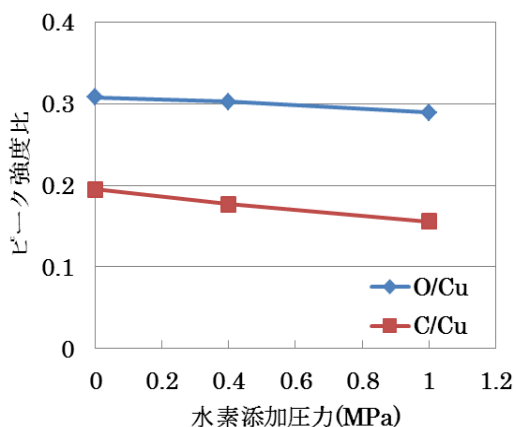


図3. 超臨界アニール後の Cu 表面組成の水素圧力依存性.

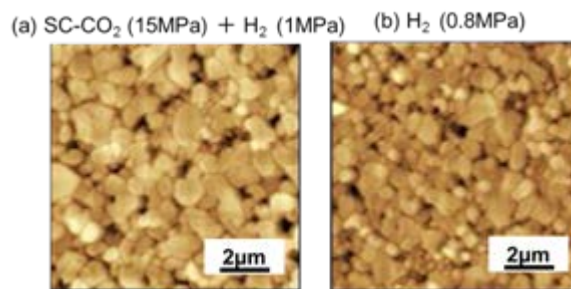


図4. 超臨界の有無による粒径への水素作用比較.

圧力依存性については、超臨界状態において圧力増加による粒径拡大は見られなかった。

めっき膜厚依存性では、膜厚が薄いほど、超臨界アニールの効果が顕著に見られた。膜厚が薄いほど、表面の影響が大きくなると考えられることから、膜厚依存性の結果は超臨界アニールが表面に作用していることと矛盾しない。

添加剤濃度依存性については、膜中炭素濃度が低いほうが、若干、超臨界アニールの効果が高い傾向が見られた。

以上述べた超臨界アニールのプロセス条件依存性から、超臨界アニールでは Cu 表面のクリーニング作用によって、表面拡散が促進され、粒成長の促進につながると考えられる。

銅配線へ応用した場合、図5に断面の粒構造を示しているように、配線溝内部においても平坦部の粒成長の影響が及んでおり、平坦部の粒径拡大は配線溝内の粒径拡大につながると考えられる。

また銅配線の微細化に伴って、めっき膜厚の薄膜化が進み、従来のアニール方法では粒成長しにくくなると考えられるが、薄膜で効果の大きい超臨界アニールは、微細化に有利なアニール方法と考えられる。

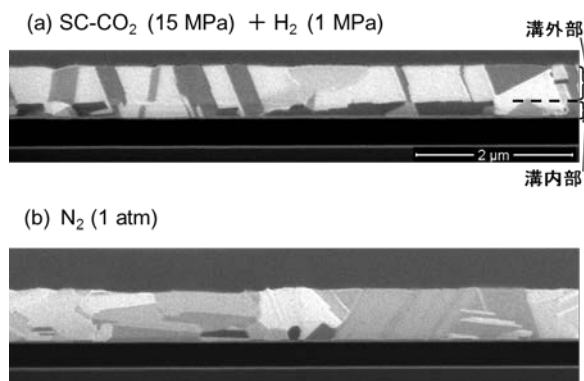


図5. 配線溝パターン断面の Cu 粒構造.

(2) EM アニールによる Cu 粒成長促進

電流ストレスの有無による粒径比較の例を図6に示す。電流ストレスを印加した場合には、印加しない熱のみのアニールに比較して粒径が大きくなった。なお電流印加によるジュール発熱の影響を取り除くため、アニール中の温度は同じになっており、この粒径拡大は以下に述べる EM 作用と考えられる。

通常の熱によるアニール時の原子流束は

$$J_{TH} = \frac{ND}{kT} \dots \dots \dots (1)$$

で表される。一方、電流ストレスを印加したときの原子流束 J_{EM} は、金属原子に働く力を原子の実効電荷 (Z^*e) と電界 (E) の積として次式で表され、EM による原子流速分が追加されると考えられる。

$$J_{EM} = \frac{ND}{kT} Z^* e E$$

$$J = J_{TH} + J_{EM}$$

$$= (1 + Z^* e E) \frac{ND}{kT} \dots \dots \dots (2)$$

図7は、EM アニールによる粒径のめっき添加剤濃度依存性の一例で、添加剤濃度によって同じ EM アニールにおいても粒径が異なっている。本研究の結果、Cu 膜中の炭素濃度が低くなるめっき条件においては、EM アニールによる粒径拡大が大きいことがわかった。このことは、めっき膜中の不純物濃度が低く、原子移動が生じやすい条件で EM 効果が大きくなることを示唆している。

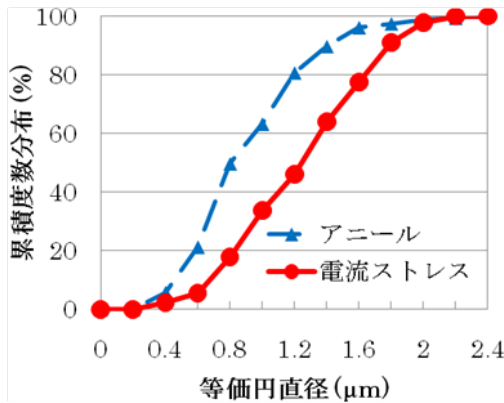


図6. 熱アニールと EM アニールの粒径分布比較 (添加剤 SPS : 4mg/L) .

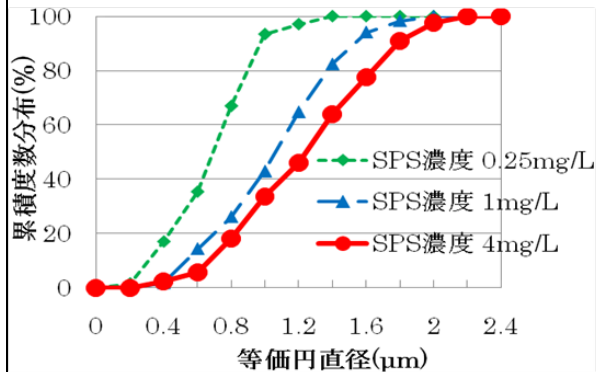


図7. EM アニールの添加剤 (SPS) 濃度依存性.

EM アニールでは、図8に示すような電流方向に沿った異方性粒成長が初めて観察された。これは、EM による粒成長促進作用の証拠であるとともに、粒構造の電流による方向制御の可能性を示すものである。

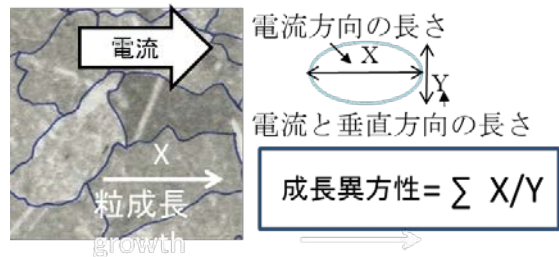


図8. EM アニールにおける異方性粒成長.

図9は成長異方性の温度、電流密度依存性を示している。成長異方性は、高温で電流密度が高いほど大きくなった。この結果は、EM が生じやすい条件において、効果が顕著になるためと考えられる。

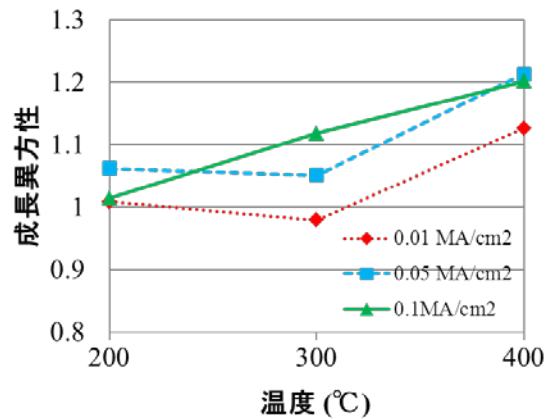


図9. 成長異方性の電流密度・温度依存性.

以上の結果から EM アニールは、めっき膜の不純物濃度が低く EM が生じやすい条件において、粒径拡大や異方性粒成長の効果が得られ、将来において、従来はできなかった粒構造の方向制御の可能性を拓くものと考えられる。

(3) 電流ストレスによる CVD グラフェン膜の結晶性向上

電流ストレスの応用展開として、多層グラフェン (MLG) 成長への電流印加を検討した。図 10 に示すような電流ストレス (DC) を印加できる電極を備えたグラフェン CVD 装置を製作した。

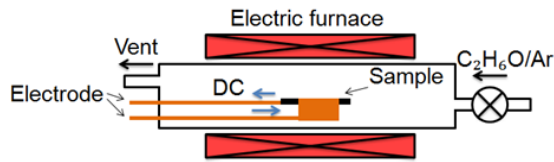


図 10. 製作した電流ストレス印加型 CVD 装置。

図 10 の装置を用いて Co や Ni 等の触媒金属上に MLG 成長を行ったところ、従来の熱のみの場合に比較して、大幅に MLG 膜の結晶性が向上した。図 11 に 400°C で電流を印加した CVD 膜と、熱のみによる CVD 膜 (600°C : ジュール加熱分を追加) のラマンスペクトル比較を示す。結晶性のグラファイト構造を示す G ピーク (1580 cm^{-1}) が、欠陥等を示す D ピーク (1350 cm^{-1}) に比較して大きいほど、結晶性が良いことを示している。また MLG 膜の結晶性が良いほど、低抵抗につながる。図 11 より印加電流が多いほど、G ピークが大きくなり、結晶性が向上していることがわかる。

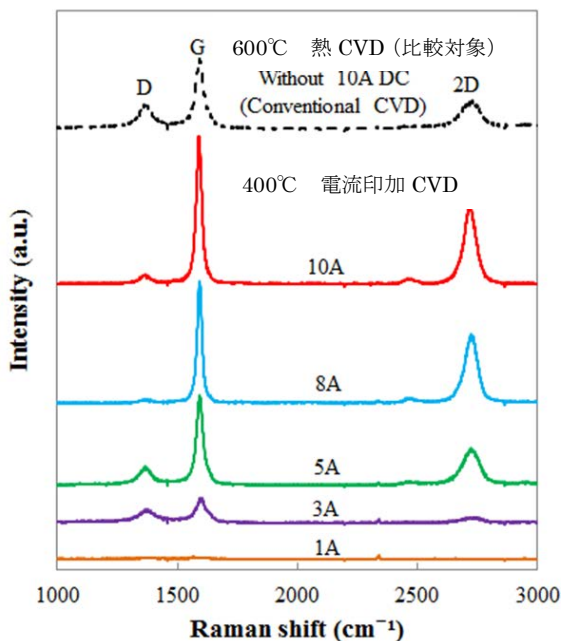


図 11. 電流ストレス印加 CVD と熱 CVD のラマンスペクトルによる結晶性比較。

以上の結果は、電流ストレスの効果によって、次世代配線材料として期待される MLG 膜の低抵抗化の可能性を示している。電流ス

レスによる結晶性向上の機構解明が、今後の課題である。

(4) 成果のまとめと今後の展望

本研究では、超臨界アニールと EM アニールという新しいアニール方法によって、従来の熱のみによるアニールに比較して、めっき Cu 膜の粒径を拡大できることを示した。この結果は、微細 Cu 配線の低抵抗化につながるものである。

また EM アニールによって、電流に平行方向に垂直方向より粒成長する、粒成長の異方性が初めて観察された。この結果は、従来できなかった粒構造の方向制御を、電流ストレスによってできる可能性を示すものである。

また、超臨界アニールや EM アニールの効果においては、めっき膜中の不純物の影響が大きいこともわかった。EM など新たな外部駆動力の効果を最大化するためには、原子移動がしやすくなるようにめっき Cu 膜の不純物濃度の低減が重要である。

さらに本研究では、Cu 以外への展開として、次世代の低抵抗配線として期待される多層グラフェン (MLG) 成膜への電流ストレス印加の応用を検討した。その結果、MLG 膜の結晶性が大幅に向上する結果が得られた。今後、詳細な機構解明が課題であるが、MLG 配線の低抵抗化につながる成果と考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

① Liyana Razak, Takamasa Yamaguchi, Seishi Akahori, Hideki Hashimoto, Kazuyoshi Ueno, Japanese Journal of Applied Physics, Current Induced Grain Growth of Electroplated Copper Film, 査読有、51巻、2012、05EA04 pp.1-6
DOI:10.1143/JJAP.51.05EA04

② Kazuyoshi Ueno, Yuji Shimada, Shigeru Yomogida, Seishi Akahori, Tomohiko Yamamoto, Takamasa Yamaguchi, Yoshinori Aoki, Akiko Matsuyama, Takashi Yata, Hideki Hashimoto, Grain Growth Enhancement of Electroplated Copper Film by Supercritical Annealing, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有、49巻、2010、05FA08 pp.1-6
DOI:10.1143/JJAP.49.05FA08

他

〔学会発表〕（計6件）

① Liyana Razak, Daiki Tobino, Kazuyoshi Ueno, Improvement of Multilayer Graphene Quality by Current Stress during Thermal CVD、Materials for Advanced Metallization 2013、査読有、2013年3月11日、Leuven、Belgium

② Liyana Razak, Takamasa, Yamaguchi, Seishi Akahori, Hideki Hasimoto, and Kazuyoshi Ueno, Current Induced Grain Growth of Electro-plated Copper Film、Advanced Metallization Conference 2011, Asian Session、査読有、2011年9月14日、Tokyo

③ 青木 和慶, 蓬田 茂, 伊藤 寛征, 中島 里絵, 池野 昌彦, 上野 和良, 超臨界アニールによるめっき銅膜の粒成長 (4) EBSD による粒観察、第 72 回応用物理学会学術講演会、査読無、2011年9月2日、山形

他

〔図書〕（計1件）

① 上野和良、他、半導体・MEMSのための超臨界流体、コロナ社、2012、pp.40-53, 160

〔産業財産権〕

○出願状況（計1件）

名称：グラフェン膜製造方法、グラフェン膜製造装置

発明者：上野和良、ラザクリヤナ

権利者：芝浦工業大学

種類：特許

番号：2013-011527

出願年月日：2013年1月24日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上野 和良 (UENO KAZUYOSHI)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：10433765