

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360307

研究課題名(和文)低抵抗・高信頼性Cu合金配線/電極形成プロセス低温化のための革新的合金元素の探索

研究課題名(英文) Seeking innovative alloy elements for development of low-temperature and high-reliability Cu-alloy interconnects and electrodes with reducing process temperature

研究代表者

伊藤 和博 (ITO, KAZUHIRO)

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号：60303856

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：電子デバイス高効率化は革新的な半導体探索のみならず、半導体に電力を供給する配線と電極/半導体界面のエネルギー損失低減によっても達成される。液晶やタッチパネルでもCuを候補材料として検討したいが、Cuとガラス基板や誘電体との低密着性など克服すべき課題が多い。本研究では、低抵抗・高密着なCu合金膜をガラス基板上に、従来より低温で作製できるか検討し、合金元素としてMgを適用すると100℃の低温化に成功した。また、最新の駆動用IGZO-TFTに対して、ITO/Cu(M)/IGZOなる構造を作製し、各界面の接触抵抗値を低減できる最適な合金元素を決定し、接触抵抗値が低減できる機構を解明した。

研究成果の概要(英文)：For development of high-performance electronic devices, not only seeking innovative semiconductors but also reduction of energy consumption at metal interconnects and electrode/TFT interfaces is essential. In LCDs and touch panels, copper is one of candidate materials for the purpose, but there is Cu-related issues to be overcome such as poor adhesion to glass substrates. We have successfully prepared low-resistivity and excellent-adhesion Cu interconnects on glass substrates using Cu(Mg) alloy films. Mg as the selected alloy element can reduce the process temperature and time to lower than 300 °C within 30 min. In addition, for development of high-performance IGZO-TFT devices with ITO/Cu(M)/IGZO contact junctions, contact resistance of Cu(Ti)/ITO and Cu(Ti)/IGZO, and their interface microstructure were investigated. At the interface, Ti in the alloy elements could form the amorphous TiOx reaction layer which exhibited p-type semiconducting properties, leading low contact resistance.

研究分野：金属薄膜

キーワード：Cu配線 熱処理 Cu(Mg) Cu(Ti) 抵抗率 密着性 接触抵抗 IGZO

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 電子デバイスの高効率化は革新的な半導体探索のみならず、半導体に電力を供給する配線のエネルギー損失低減によっても達成される。配線金属の選択肢は抵抗率の低い金、銀、銅、アルミニウムからとなり、耐環境性やコストなどを勘案して決定される。LSI デバイスではアルミニウムから銅へ移行し高効率化が達成されているが、汎用デバイスとなった液晶やタッチパネルの多くの配線には依然アルミニウムが使用されており、低消費エネルギー・高効率化の余地が残っている。LSI デバイスではその移行にはいくつかの技術課題の解決があったが、液晶やタッチパネルでは Cu とガラス基板との低密着性と Cu 配線の酸化など信頼性に関わる課題の解決が必要である。現在、韓国企業の一社のみが信頼性に問題を残しつつ銅配線を実用化している。日本においても、Cu 配線形成の基盤技術を早期に開発し実用化させることが国際競争力と低消費エネルギー社会の実現に不可欠である。

(2) また、配線金属が薄膜トランジスタの半導体へ電流を注入する電極金属の役割も担うと、プロセス工程の削減が可能となり、かつ従来積層金属膜より接触抵抗を削減できると低消費電力デバイスが作製可能となる。そのような可能性の検討を試みる。

## 2. 研究の目的

(1) 液晶やタッチパネルデバイスにおいても Al から Cu へ配線金属材料の代替を行い、低消費エネルギー・高効率化を達成する基盤技術を開発する。Cu 配線形成技術開発の重要課題は、1) Cu 配線の低抵抗化、2) Cu 配線とガラス基板との高密着性、3) Cu 配線の耐酸化性などの構築である。本研究では、Cu とガラス基板との接合法として、Cu(M) 合金膜+熱処理により、不純物低減による低抵抗化、合金元素の接合界面への偏析に伴う極薄下地層形成による高密着性、配線を覆う酸化物保護膜形成によりこれら課題全てを一度に解決する技術開発を行う。合金元素として Mg などを用いることで、低抵抗化と反応層形成温度の低温化が可能か検証する。

(2) 最新の駆動用薄膜トランジスタ IGZO に

対して、ITO/Cu(M)/IGZO なる構造と熱処理により低抵抗配線と低接触抵抗電極の同時形成を可能にするプロセス開発と、その特徴が得られる機構を明らかにすることを目的とする。そのため、Cu(M)/ITO、Cu(M)/IGZO 界面の接触抵抗値を低減できる最適な合金元素を決定し、どのような原理で接触抵抗値が低減できるか機構を解明する。

## 3. 研究の方法

(1) Cu(Ti)/ガラス試料の場合、最低熱処理温度は 400°C であった。特に、プロセス速度を上げるため、最低熱処理温度を 100°C 程度低減できる新規な合金元素を探索する。これまでの予備調査で Mg を用いると 300°C 程度の熱処理で約  $2\mu\Omega\text{cm}$  の合金膜 (Cu(Ti) では  $2.8\mu\Omega\text{cm}$ ) が得られる。Cu(M)/ガラス試料の抵抗率と界面引張強度の初期 Mg 濃度、熱処理温度・時間依存性を明らかにし、Mg を用いる有効性を検討する。さらに、Cu 膜中の拡散距離が Ti より一桁長い Si や Sb などについても同様の有効性があるか検討し、最適な合金元素 M を決定する。Cu(M)/ガラス試料について、上記手法と断面組織観察・深さ方向の濃度や化学結合状態の測定により、高密着性を示すために必要な最低限の下地層 (界面反応層) 厚・その下地層形成に必要な熱処理温度と時間を決定し、Cu(Ti)/ガラス試料の結果と比較して熱処理温度を低減できた要因を理解する。

(2) 更に数種の M について Cu(M)/ITO 接触抵抗値を測定、界面組織観察と合わせて接触抵抗低減モデルを考察する。下記に記すが、M に Ti を選択した場合に界面に形成するアモルファス  $\text{TiO}_x$  反応層のみ導電性を示し、接触抵抗値を低減できる。この Cu(Ti) 合金膜を用いて、Cu(Ti)/IGZO 接合についても、界面への Ti の偏析、接触抵抗値、TFT 特性などを調べた。

## 4. 研究成果

(1) Cu(Mg) 合金膜と熱処理を用いて、200°C ~ 300°C の温度範囲と 30 分程度の短時間で、低抵抗・高密着な Cu 合金膜がガラス基板上に作製できるか検討した。このプロセスでは、ガラス基板との高い反応性 (高い酸化物生成能)

と、Cu 合金膜中の合金元素の拡散距離が他の元素と比較して長いことが求められ、両条件を満たす合金元素として Mg を選択した。次に、Cu 合金膜中の Mg 濃度を決定した。合金元素として Ti を選択した場合、高濃度であっても熱処理時間をかけると合金膜の抵抗率は  $3 \mu \Omega \text{ cm}$  以下まで低減した(図 1)。これは、Ti が合金膜表・界面に偏析したことによる。合金元素として Mg を選択した場合、Mg 濃度が 2.0 at.% では、合金膜の抵抗率は  $3 \mu \Omega \text{ cm}$  以下まで低減しなかった。合金膜中に残留する Mg 濃度が高いことが原因であると考えられる。Mg は合金膜表・界面に偏析するが、熱処理時間が経過しても偏析量に顕著な増加が認められなかった。Mg 濃度が 0.5 at.% とすると、合金膜の抵抗率は  $300^\circ\text{C}$ 、30 分の熱処理後に  $3 \mu \Omega \text{ cm}$  以下まで低減した。熱処理時間を 3 時間まで増やすと、 $2.7 \mu \Omega \text{ cm}$  程度まで低減することを確認した。Mg の合金膜表界面への偏析は SIMS と RBS を用いて確認した。

密着性は単軸引張応力により評価した。熱処理前に 10–25 MPa 程度であった剥離時の引張応力が、 $300^\circ\text{C}$ 、30 分の熱処理後に 35–55 MPa まで増加し、Mg の界面偏析による有意な密着性向上を確認した。SIMS の結果では、表・界面での Mg 偏析ピークに重なるように O(酸素)偏析も確認でき(図 2(a))、Mg 酸化物形成が予想された。断面 TEM 観察と電子線回折により、Cu(Mg)/ガラス界面に、[111]配向した Cu 合金

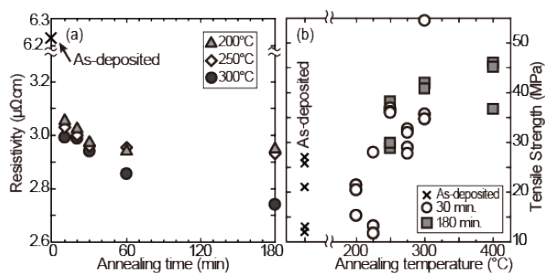


図 1 (a) Cu(Mg)膜の抵抗率と(b)密着性。

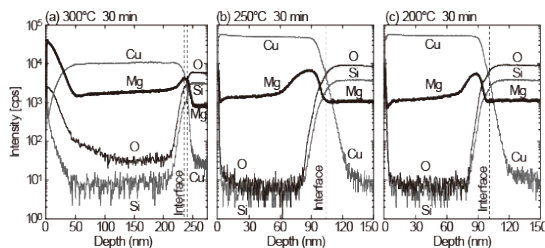


図 2 Cu(Mg)/ガラス試料における各熱処理温度での膜厚方向の元素濃度分布。

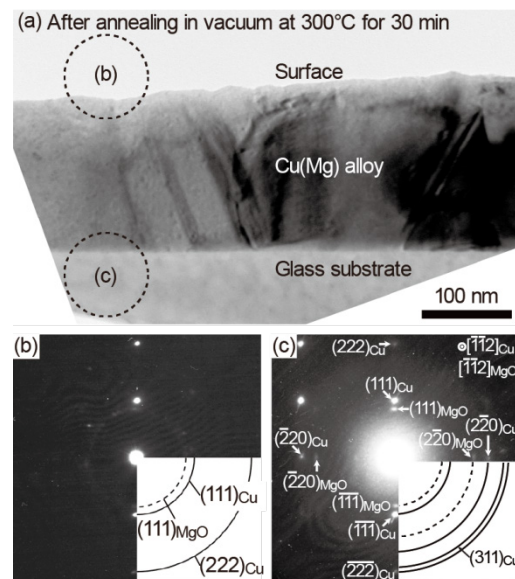


図 3  $300^\circ\text{C}$ ・30 分熱処理後の Cu(Mg)/ガラス試料の構造解析。

膜と方位関係を持つように MgO 層が形成していた(図 3)。この界面層形成が密着性向上に寄与したと考えられる。

$250^\circ\text{C}$ 熱処理では、 $300^\circ\text{C}$ 熱処理と同程度の密着性が得られたが、 $225^\circ\text{C}$ 以下の熱処理では蒸着まま膜の密着性と変化なかった。 $250^\circ\text{C}$ 、30 分熱処理後の界面では、 $300^\circ\text{C}$ 、30 分と異なり MgO は形成せず、Mg の偏析による Mg の濃化が観察された(図 2(b), (c))。  $225^\circ\text{C}$ 、30 分でも同様に界面で Mg の偏析・濃化が見られるが、Mg の濃化量は  $250^\circ\text{C}$ のほうが顕著に多く(図 4)、MgO が形成しない場合、界面での密着性は Mg 偏析量に依存することを明らかにした。

合金膜の抵抗率は、MgO が形成すると熱処理時間の増加に伴い減少し、3 時間で  $2.7 \mu \Omega \text{ cm}$  程度まで低減した( $300^\circ\text{C}$ )。一方、MgO が形成しないと 1 時間程度で  $2.9 \mu \Omega \text{ cm}$  となり、その後熱処理時間を増やしても低減は見られなかった( $200^\circ\text{C}$ 、 $250^\circ\text{C}$ )。

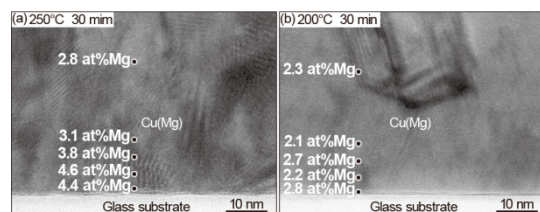


図 4 Cu(Mg)/ガラス試料における各熱処理温度での Mg 偏析量の違い。

(2) Cu(M)/ITO 界面の接触抵抗について、Cu(Ti)/ITO について検討した。Cu(Ti)/ITO の接触抵抗値の熱処理温度依存性と各熱処理温度での断面 TEM 像を図 5 に示す。Cu(Ti)/ITO の接触抵抗値は Cu/ITO のそれより高いが、300°C 以上の熱処理によりデバイスの要求値 ( $4.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}^2$ ) 以下になり、400°C 熱処理では  $5.4 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$  となり、Cu/ITO のそれと同等程度まで低減できることを明らかにした (図 5(a))。Cu(Ti)/ITO 界面には反応層 (図 5(b)–5(d) の界面の白いコントラスト) が形成し、400°C では 200°C での厚さの約 2 倍となっていた。反応層は、電子線回折では同定できず、XPS 測定により  $\text{TiO}_2$  を主成分とするアモルファス Ti 基酸化物層であることを同定した (図 6)。各構成層の仕事関数・電子親和力を実験的に測定しバンド図を作成すると、Cu(Ti)/ $\text{TiO}_x$  と  $\text{TiO}_x$ /ITO 両界面でのバリア障壁は高く、アモルファス Ti 基酸化物層 (p 型透明伝導体を示唆する実験結果) の伝導性が Cu(Ti) や ITO 膜と同様に高いことが低接触抵抗の起源と考えられる。

(3) 液晶ディスプレイの高精細化・低消費電力化のため、In-Ga-Zn-O (IGZO) 系アモルファス酸化物半導体を薄膜トランジスタ (TFT) に適用している。しかし、IGZO 用の金属電極は、IGZO 膜活性化や界面密着性向上のための熱処

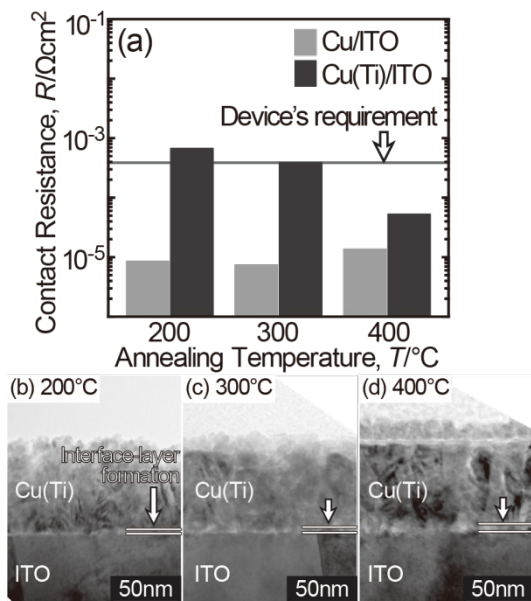


図 5 Cu(Ti)/ITO 試料の接触抵抗値と界面反応層の熱処理温度依存性。

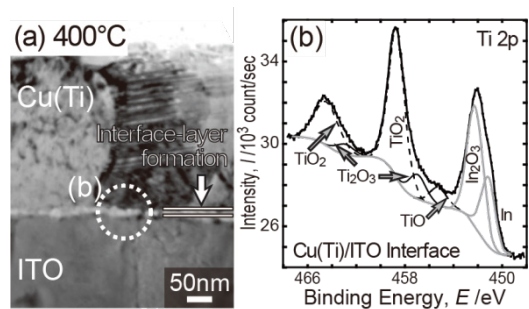


図 6 400°C 30 分熱処理後の Cu(Ti)/ITO 試料の (a) 断面 TEM 像と (b) XPS スペクトル (Ti 2p 近辺)。

理時に IGZO 膜により酸化され、接触抵抗値が高くなる問題がある。当研究室では、上記のように Cu(Ti) 合金膜/(半導体や絶縁体)接合を熱処理することで低接触抵抗電極や Cu 拡散バリア膜などの機能性界面層を形成できる知見を有している。そこで、IGZO 膜にこの手法を用いて、従来 Au/Ti 電極より低接触抵抗電極が形成できるか検討した。

Cu(Ti)/IGZO 試料を窒素雰囲気下で 275°C ~ 350°C の温度範囲にて熱処理すると、どの温度範囲においても Ti 原子が Cu(Ti) 合金膜表面と Cu(Ti)/IGZO 界面に偏析し、極薄の Ti 酸化物層を形成した。その接触抵抗値は Au/Ti 電極より低くなり、熱処理温度の増加に従い単調に減少し、この手法を用いて従来の Au/Ti 電極より低接触抵抗の電極形成が可能なことを実証した (図 7)。しかし、この電極を有する IGZO 膜特性は Au/Ti 電極の場合と比較して低下した。これは、Au/Ti 電極形成が真空蒸着法であったのに対し、Cu(Ti) 電極形成がスパッタ成膜法であったため、プラズマにより IGZO 膜の性能が劣化したためと考えられる。また、ゲート電圧がゼロ V 以下でのリーク電流が Au/Ti 電極の時より増加しており、これ

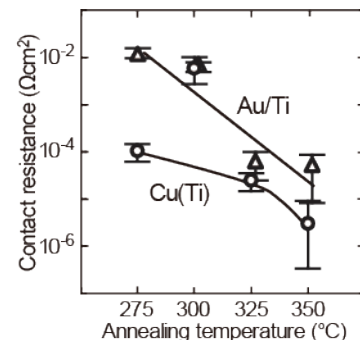


図 7 Cu(Ti)/IGZO および Au/Ti/IGZO 界面の接触抵抗値の熱処理温度依存性。

は IGZO-TFT 下の SiO<sub>2</sub> 絶縁膜と Cu(Ti)膜が反応したことによる影響が考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

① Kazuhiro Ito, Keiji Hamasaka, Kazuyuki Kohama, Yasuharu Shirai, Masanori Murakami, Low-Temperature Synthesis of High-Adhesion Cu(Mg) Alloy Films on Glass Substrates, Journal of Electronic Materials, 査読有, 43, 2014, 2540-2547.

DOI: 10.1007/s11664-014-3224-0

② Kazuhiro Ito, Kazuyuki Kohama, Synthesis using Cu(Ti) alloy films for self-forming functionality in electronic devices, Transactions of JWRI, 査読無, 43, 2014, 37-43.

③ 伊藤和博, 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、まてりあ、査読有、52、2013、108-115.

DOI: 10.1007/s11664-014-3224-0

[学会発表] (計 20 件)

① Kazuhiro Ito (Kazuhiro Ito), Contact-resistance reduction for Cu(Ti)/conductive-oxide film junction (Invited talk), The 6<sup>th</sup> Int. Symp. on Adv. Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials (AMDI-6), June. 9, 2015, Waseda Univ. Tokyo.

② Kazuhiro Ito (Kazuhiro Ito), Reduction of contact resistance for Cu(Ti)/IGZO junction, The 5<sup>th</sup> Int. Symp. on Adv. Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials (AMDI-5), Nov. 19, 2014, Tokyo Medical and Dental Univ. Tokyo.

③ Kazuhiro Ito (Kazuhiro Ito), Synthesis using Cu(Ti) alloy films for self-forming functionality in electronic devices, AUN/SEED-NET Regional Conference on

Materials Engineering 2014, Nov. 12, 2014, Kuala Lumpur, Malaysia.

④ 小濱和之 (伊藤和博), 接合界面での反応を利用した p 型 Ti 基酸化物導電膜の作製、京都大学工学研究科附属量子理工学教育研究センター第 15 回公開シンポジウム、平成 26 年 10 月 24 日、宇治市、京都府

⑤ 伊藤和博 (伊藤和博), 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(招待講演)、日本金属学会秋期講演大会、平成 26 年 9 月 26 日、名古屋、愛知県

⑥ 小濱和之 (伊藤和博), Cu(Ti)合金膜を用いた IGZO 膜への低接触抵抗電極の作製、日本金属学会秋期講演大会、平成 26 年 9 月 24 日、名古屋、愛知県

⑦ 小濱和之 (伊藤和博), 接合界面での反応を利用した p 型 Ti 基酸化物導電膜の作製、溶接学会秋季全国大会、平成 26 年 9 月 12 日、黒部市宇奈月国際会館セレネ、富山県

⑧ Kazuhiro Ito (Kazuhiro Ito), Synthesis of low contact-resistance Cu(Ti)/ITO junctions, TMS2014 Annual Meeting & Exhibition, Feb. 19, 2014, San Diego Convention Center, California, USA.

⑨ Kazuyuki Kohama (Kazuhiro Ito), Low-temperature synthesis of Cu interconnects on glass using Cu(Mg) alloy films, TMS2014 Annual Meeting & Exhibition, Feb. 19, 2014, San Diego Convention Center, California, USA.

⑩ Kazuyuki Kohama (Kazuhiro Ito), Cu-interconnect synthesis on glass using Cu(Mg) alloy, Inter. Symp. on Interfacial Joining and Surface Technology (IJST2013), Nov. 19, 2013, Icho Kaikan, Osaka.

⑪ Kazuhiro Ito (Kazuhiro Ito), Synthesis using Cu(Ti) alloy films for self-forming functionality in electronic devices, Joint



Workshop on Materials Research Joining and Welding Research Institute, Osaka Univ. and Dept. of Physics and Materials Science, City Univ. of Hong Kong, Oct. 25, 2013, City Univ. of Hong Kong, Hong Kong.

⑫伊藤和博(伊藤和博)、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(招待講演)、京都大学工学研究科附属量子理工学教育研究センター第14回公開シンポジウム、平成25年10月18日、宇治市、京都府

⑬小濱和之(伊藤和博)、p型Ti酸化物透明導電膜の作製と物性評価、日本金属学会秋期講演大会、平成25年9月19日、金沢大学、石川県

⑭小濱和之(伊藤和博)、ガラス基板上への高密着Cu膜の低温接合、溶接学会秋季全国大会、平成25年9月4日、岡山理科大学、岡山県

⑮伊藤和博(伊藤和博)、ITO透明導電膜に対するCu合金配線の接触抵抗低減、溶接学会秋季全国大会、平成25年4月17日、学術総合センター、東京都

⑯伊藤和博(伊藤和博)、低抵抗・高密着Cu配線形成のためのCu(Mg)合金膜を用いた低温プロセス開発、日本金属学会春期講演大会、平成25年3月27日、東京理科大学、東京都

⑰ Kazuhiro Ito (Kazuhiro Ito), Reduction of contact resistance for Cu(Ti)/ITO junction, The Inter. Symp. on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation (Visual-JW2012), Nov. 7, 2012, Hotel Hankyu Expo Park, Osaka.

⑱ Keiji Hamasaka (Kazuhiro Ito), Reduction of process temperature and time for producing low-resistivity and excellent-adhesion Cu interconnects on

glass substrates using Cu(Mg) alloy films, The Inter. Symp. on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation (Visual-JW2012), Nov. 7, 2012, Hotel Hankyu Expo Park, Osaka.

⑲ Kazuhiro Ito (Kazuhiro Ito), Reduction of process temperature and time for producing low-resistivity and excellent-adhesion Cu interconnects on glass substrates using Cu(Mg) alloy films, The 3<sup>rd</sup> Int. Symp. on Adv. Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials (AMDI-3), Nov. 6, 2012, Hotel Nikko Toyohashi, Aichi.

⑳ 浜坂啓司(伊藤和博)、Cu(M) / ガラス試料の低抵抗化のためのMg合金元素による熱処理温度・時間の低温・短時間化、日本金属学会秋期講演大会、平成24年9月18日、愛媛大学、愛媛県

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊藤 和博 (ITO Kazuhiro)  
大阪大学・接合科学研究所・教授  
研究者番号：60303856

### (2) 研究分担者

小濱 和之 (KOHAMA Kazuyuki)  
大阪大学・接合科学研究所・助教  
研究者番号：00710287

(平成25年度より分担者として参画)