

ヨウ化銅のみを原料とする 銅の気相選択成膜方法

茨城大学 工学部 生体分子機能工学科
教授 山内 智

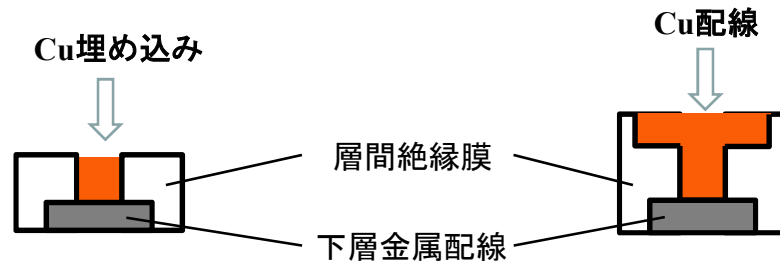
研究分野

大規模集積回路

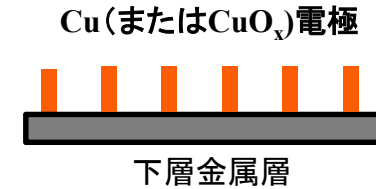
センサー、太陽電池

スルーホール埋め込み

配線形成



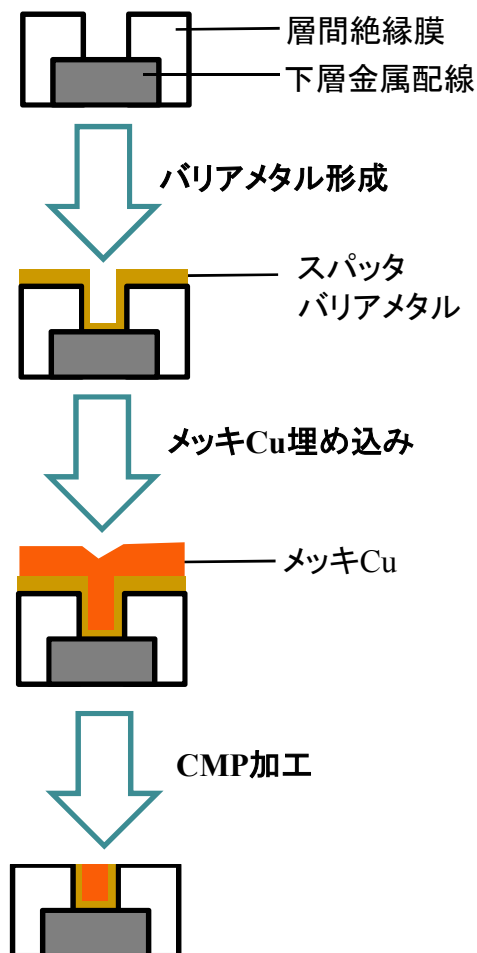
三次元電極



導体上へのCuの選択形成

従来技術とその問題点 (メッキCu形成 + CMP加工)

工程概要

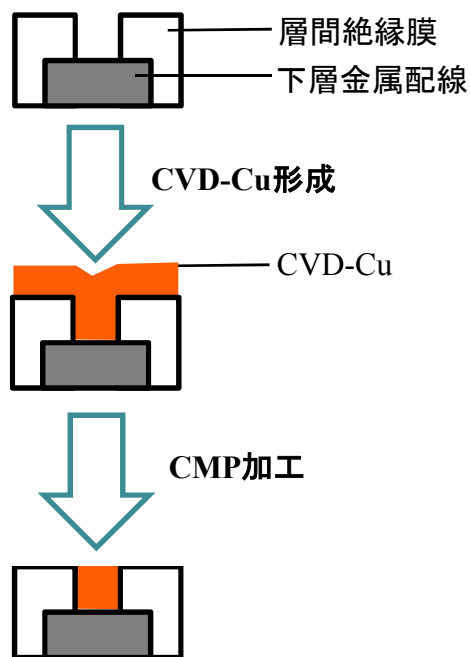


【問題点】

- * 微細化に伴うバリアメタル層の形成限界とメッキによる埋め込み限界
- * Cu配向性の制御難 (EM耐性)
- * CMP加工での要ダミーパターンとパーティクル管理

従来技術とその問題点 (CVD-Cu)

工程概要

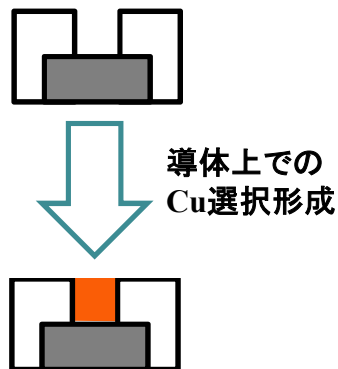


* Cu埋め込み性の確保

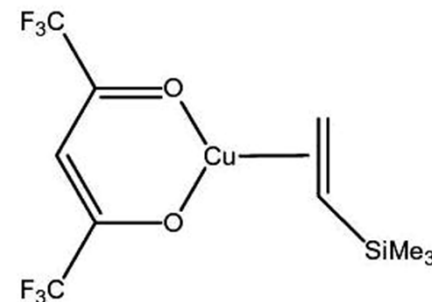
【問題点】

* CMP加工での要ダミーパターンとパーティクル管理

解決策



* CMPなし



Cu(hfac)(vtms)
Cu-hexafluoroacetylacetonate
-vinyltrimethylsilane


- * 原料安定性
- * 原料価格
- * 残留不純物
- * 選択成長確保
- * 配向性制御

本技術の特徴

- * 原料に分極率の小さい分子(CuI: 沃化銅)を選択
 - * 減圧中でのプロセスを選択
 - 減圧中での原料気化(CuIの低温昇華)
 - 再蒸発率の増加(導体上へのCuIの選択吸着)
- +
- 導体上でのCuI分解の促進



金属上へのCuの選択形成



LSI via-hole 内でのCuのボトムアップ埋め込み
(CMP-free process)

原料の選択

＜望まれる一般的特性＞

1. 毒性が低い
2. 腐食性が低い
3. 大気中での安定性が高い
4. 蒸気圧が高い【低温気化可能】
5. 低温での分解【低温成長可能(<400°C)】

従来技術

	1	2	3	4	5	6
CuF ₂	X	X	X	~850°C	?	?
CuCl	X	X	X	~500°C	~500°C	X
CuBr ₂	X	○	X	~500°C	?	?
CuI	△	○	○	~600°C	>600°C	X
Cu錯体	△	○	△	~50°C	<300°C	△

本技術

＜選択成長に必要な特性＞

6. 選択吸着が可能
7. 金属、誘電体上で異なる分解機構

	1	2	3	4	5	6	7
CuI	△	○	○	~300°C	~300°C	○	○

成膜法の選択

ヨウ化銅(I)(CuI)の基本性質

生成法: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{CuI}_2 \rightarrow \text{CuI} + (1/2)\text{I}_2$

形態: 粉末(低吸湿性・大気中で安定)

融点: 605°C

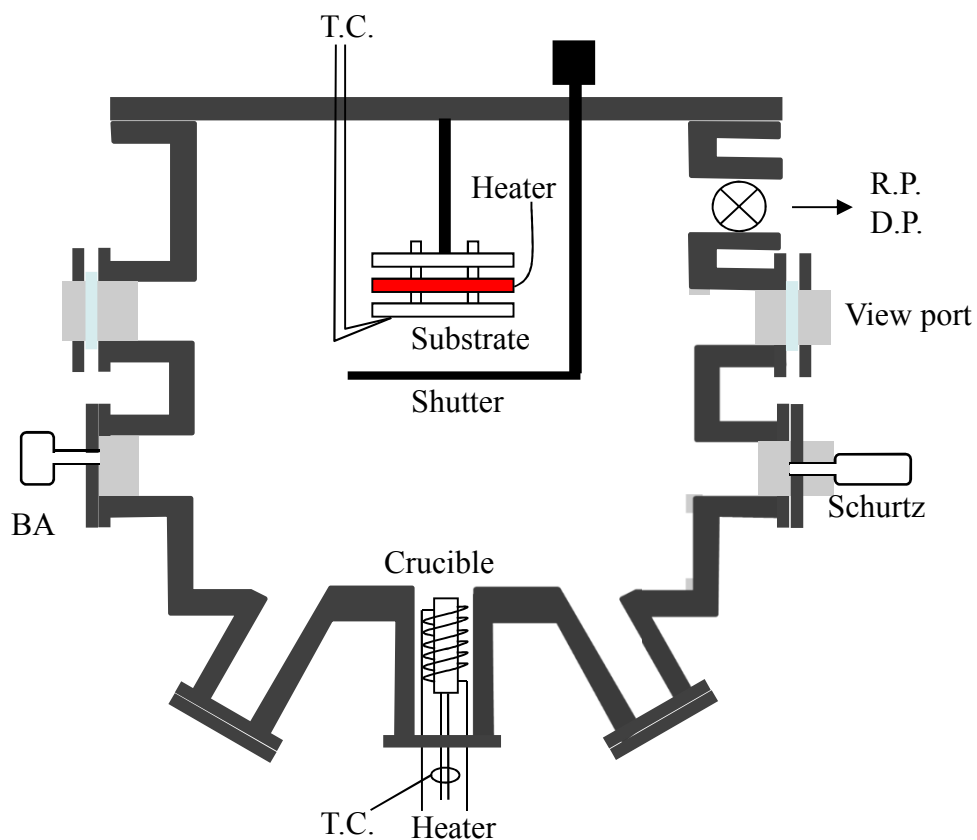
沸点: 1290°C

結合解離エネルギー: ~300 kJ/mol

低温(~300°C)
での気化

減圧法

Cu形成装置と条件



背圧 $< 1 \times 10^{-5}$ torr

原料 CuI粉末(純度:99.999%)

* 添加ガスなし

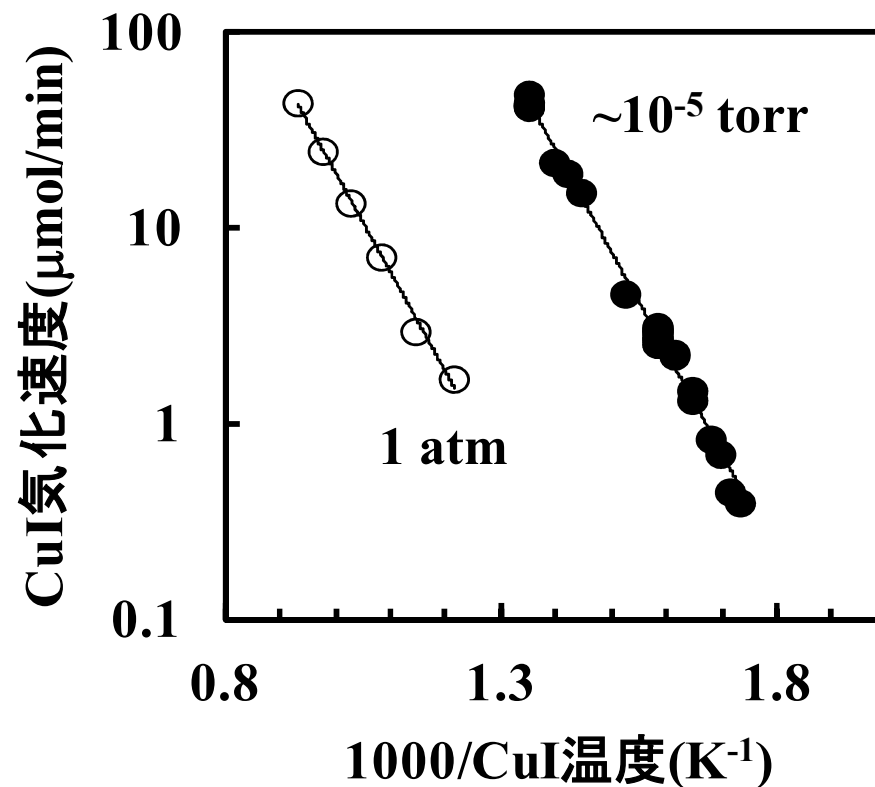
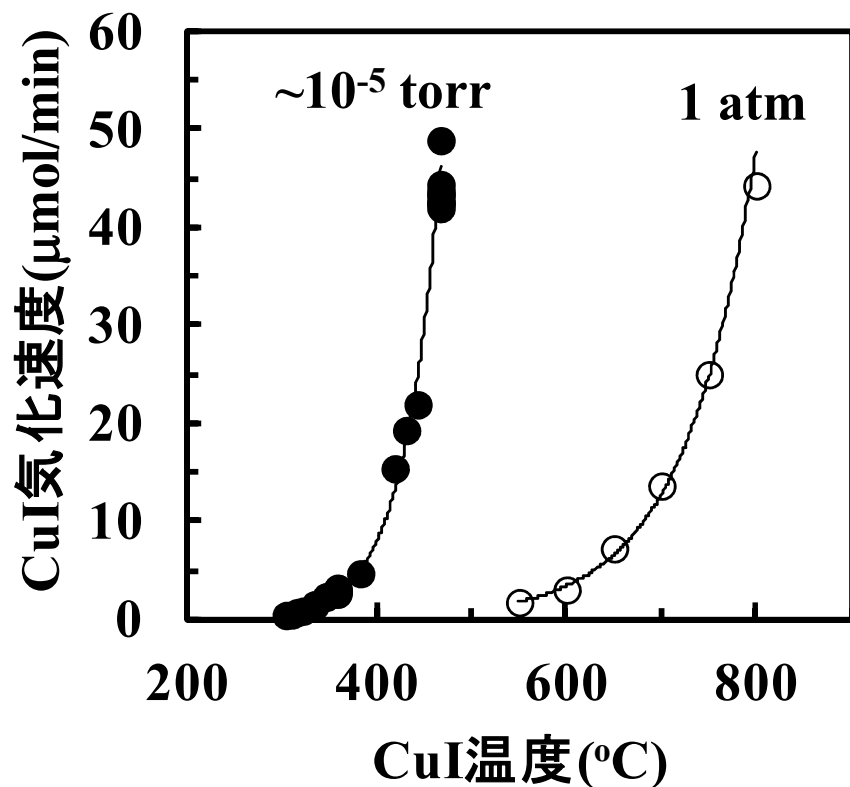
Cu形成温度 270~365°C

Cu形成圧力 $\sim 10^{-5}$ torr

CuI気化温度 300~470°C

基板: スパッタTiN, Si (SiO₂)

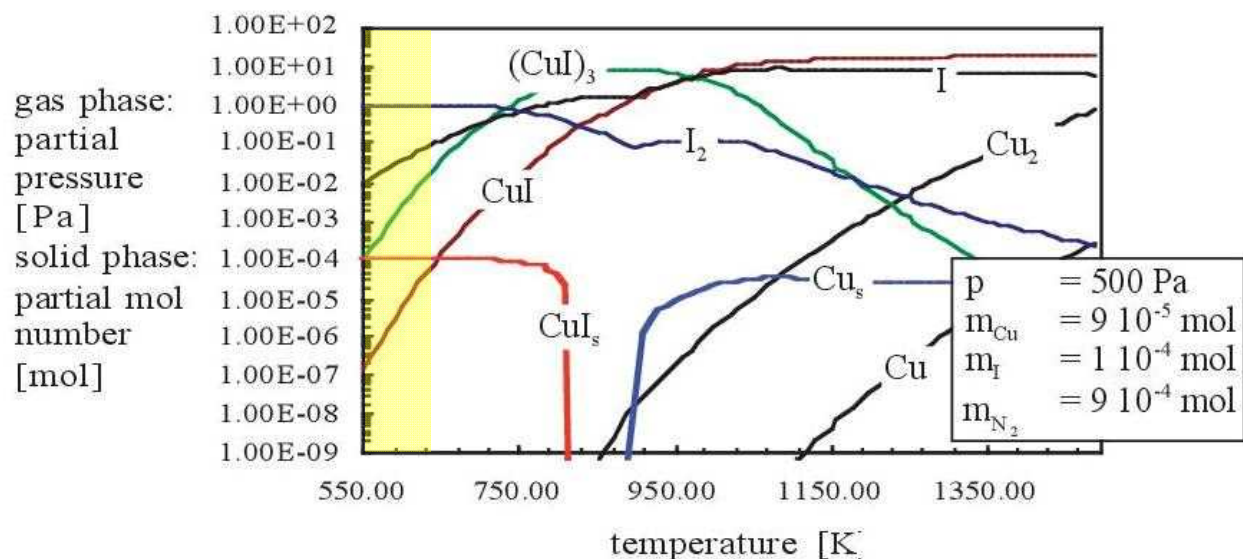
CuIの気化特性



* 減圧中300 °C台で昇華

【気化潜熱 ~ 98 kJ/mol (水の約2倍)】

CuIの気化形態



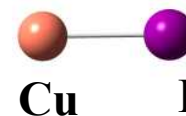
A. Möller, et al.,
Experimental and theoretical investigations of low-pressure CVD of Cu
using CuI as precursor, J. Cryst. Growth, 174 (1997) 837-844.



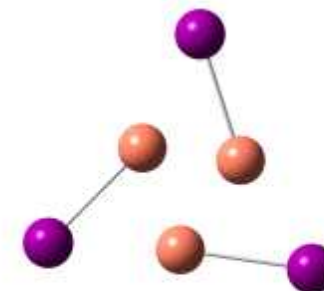
分子形態

Gaussian 09
(DFT: B3LYP 3-21G)

Monomer

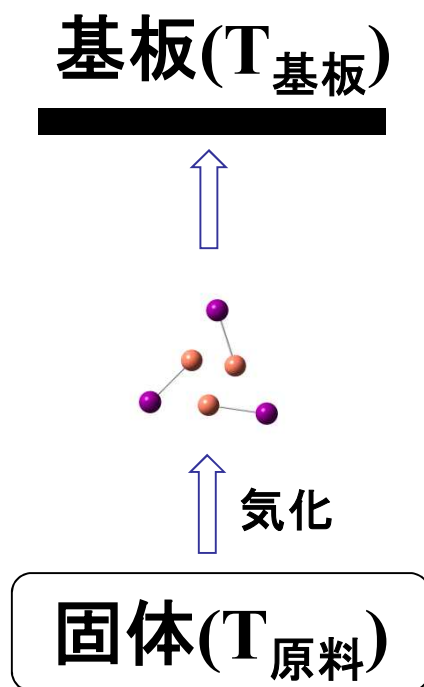


Trimer

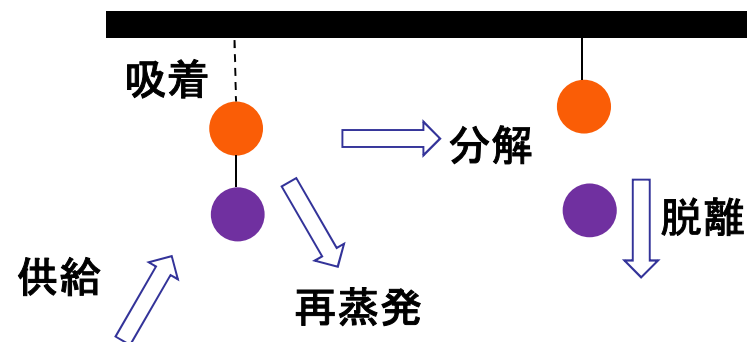


CuI-三量体はCuを内包

CuIの吸着・分解



基板表面での堆積過程



$$T_{\text{基板}} \gg T_{\text{原料}}$$

CuIの気相分解堆積(選択形成不可)

$$T_{\text{基板}} \sim T_{\text{原料}}$$

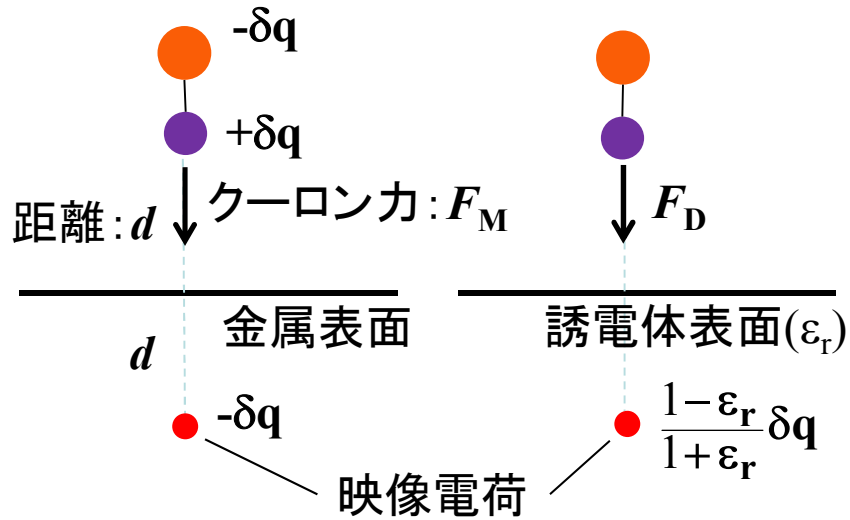
CuIの選択吸着可

<吸着点形成 or 吸着力操作>

$$T_{\text{基板}} \ll T_{\text{原料}}$$

未分解CuIの堆積(Cu形成不可)

CuIの選択吸着



$$F_M = \frac{\delta q^2}{4\pi\epsilon_0(2d)^2} \quad F_D = \left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 1}\right) \frac{\delta q^2}{4\pi\epsilon_0(2d)^2}$$

$$\frac{F_M}{F_D} = \frac{\epsilon_r + 1}{\epsilon_r - 1}$$

(クーロン引力比)

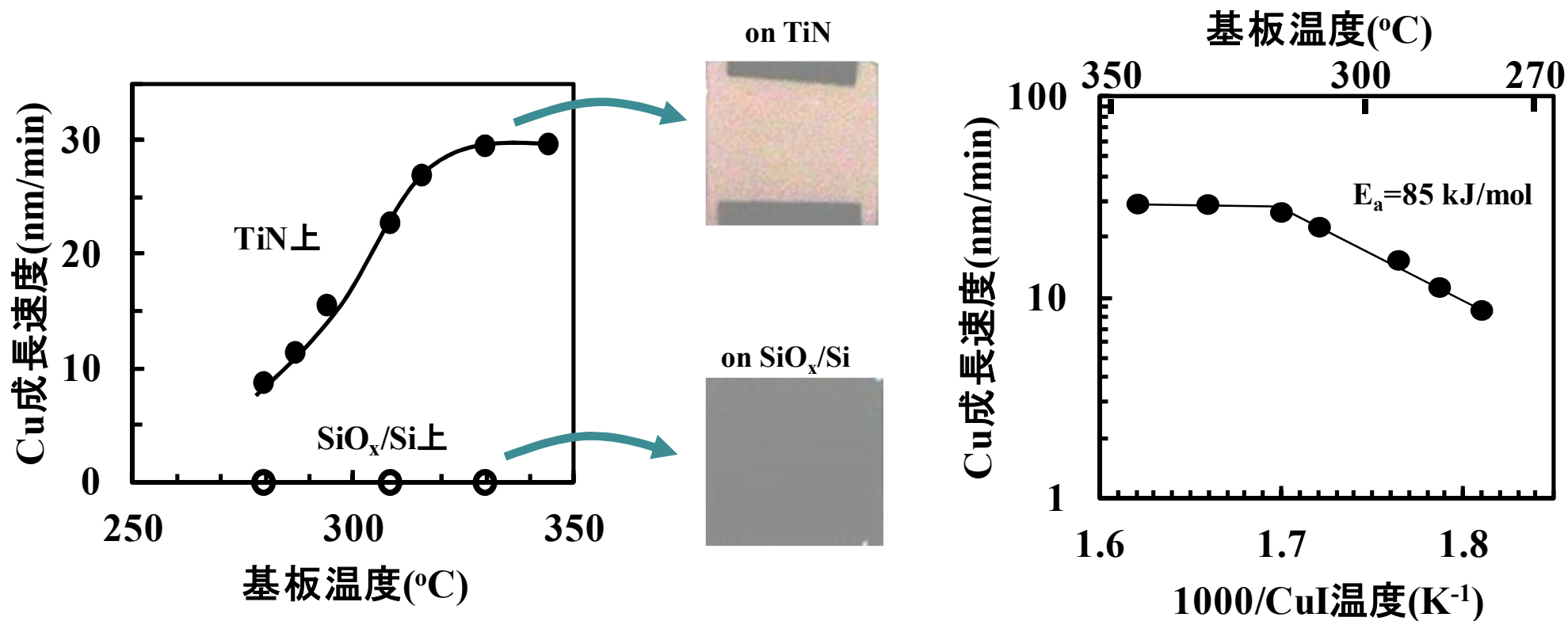
$$\frac{F_M}{F_D(\text{SiO}_2)} = \frac{3.8+1}{3.8-1} = 1.7$$

Cation-Anion電気陰性度差

	F(3.98)	Cl(3.16)	Br(2.96)	I(2.66)
Cu(1.90)	2.08	1.26	1.06	0.76

- * 電気陰性度差が小さいほど吸着力小
- * 低誘電率層間膜ほど選択性が高くなる

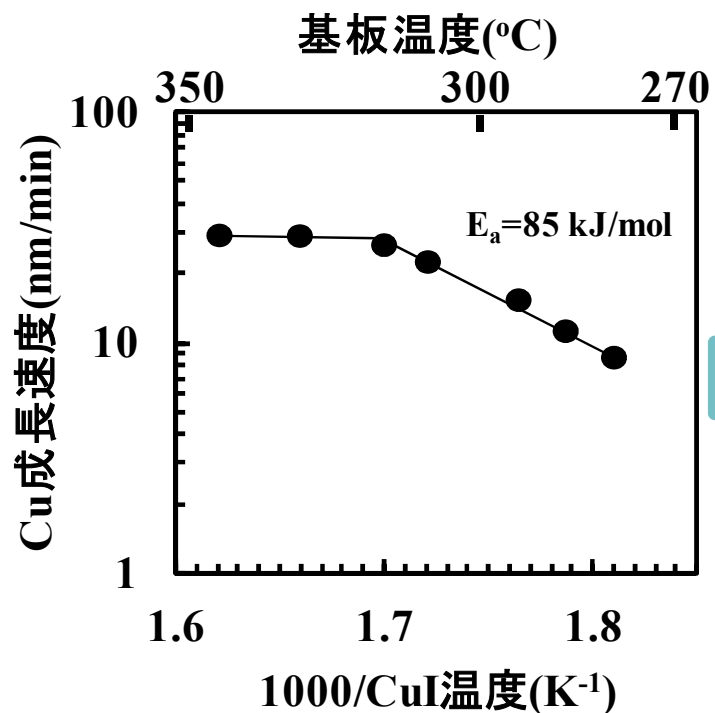
Cuの選択形成



CuI気化温度: 360°C
CuI気化速度: 4μmol/min

*** 導体上でのみ300°C程度でCu堆積が可能**

CuIの分解



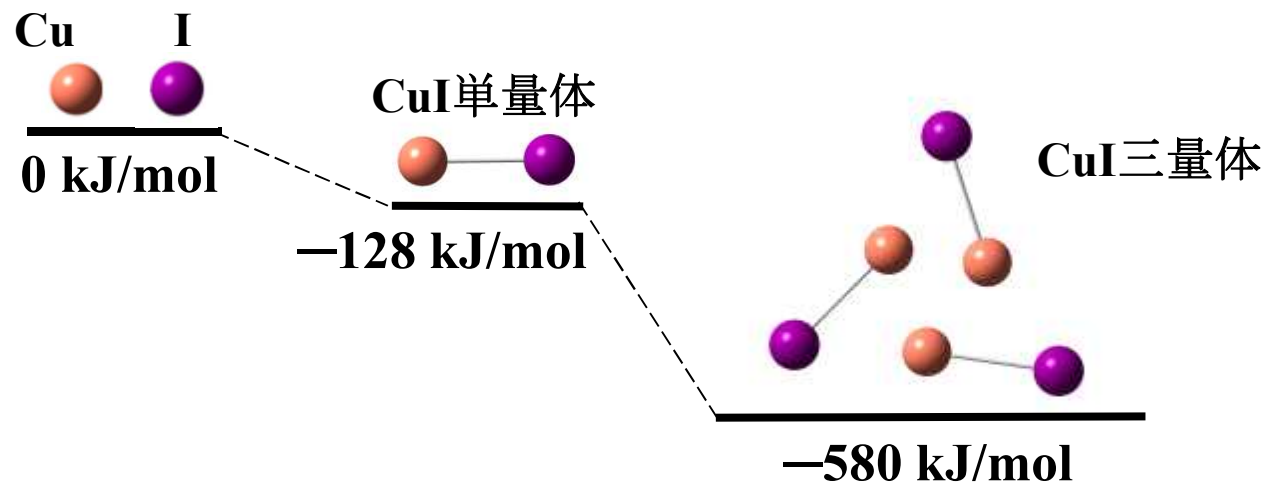
CuI 結合解離エネルギー: $289 \pm 63 \text{ kJ/mol}$
(Y. R. Luo, Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies, CRC Press, 2007)

実験結果との著しい差異

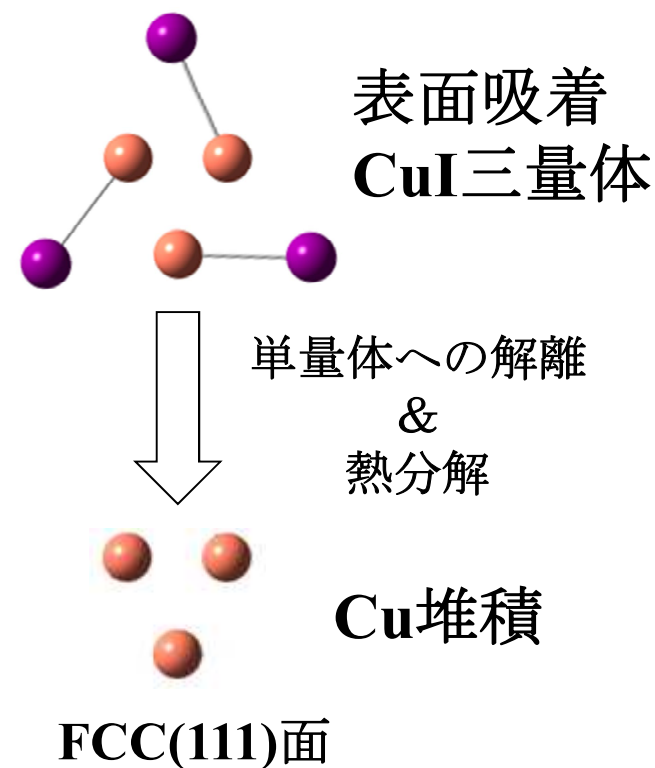
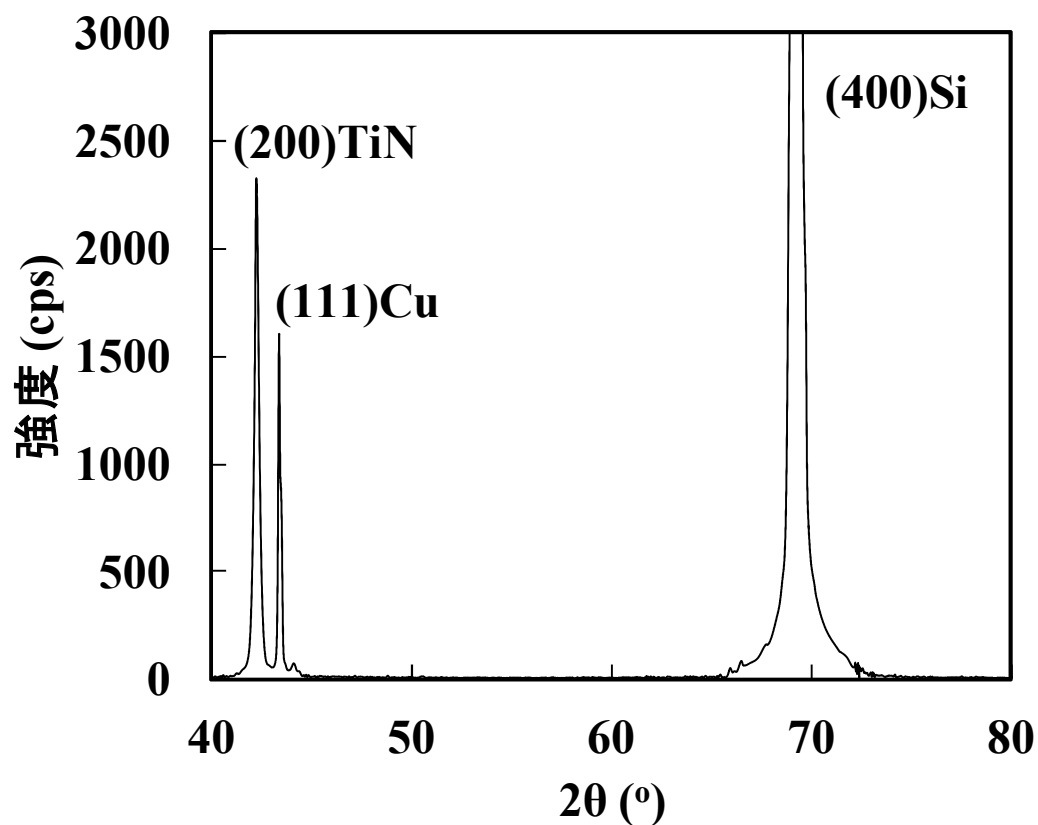
導体上でのCuIの分解は気化分子の単純な熱解離ではない

CuIの分解過程

分子軌道計算 Gaussian09 (DFT, B3LYP, 3-21G)



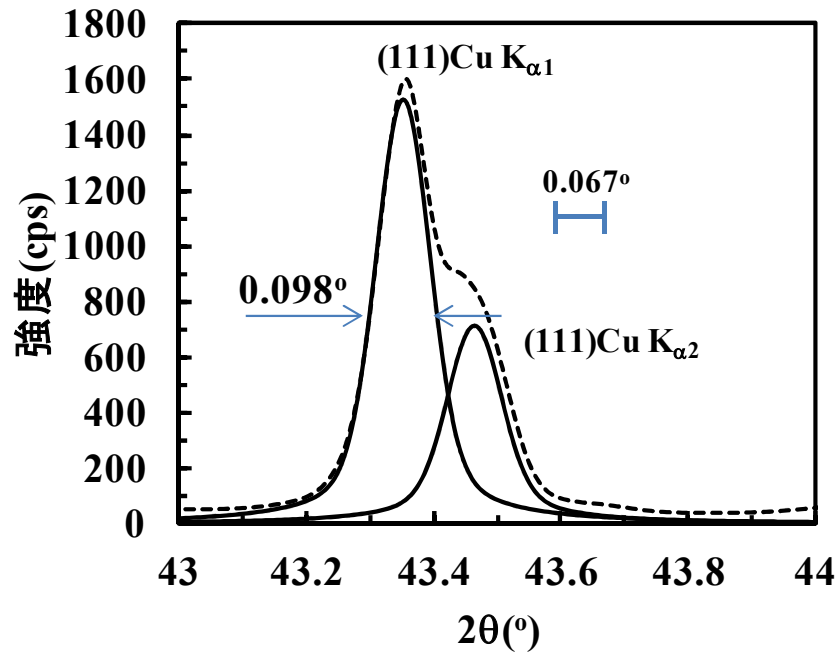
堆積したCuの配向性



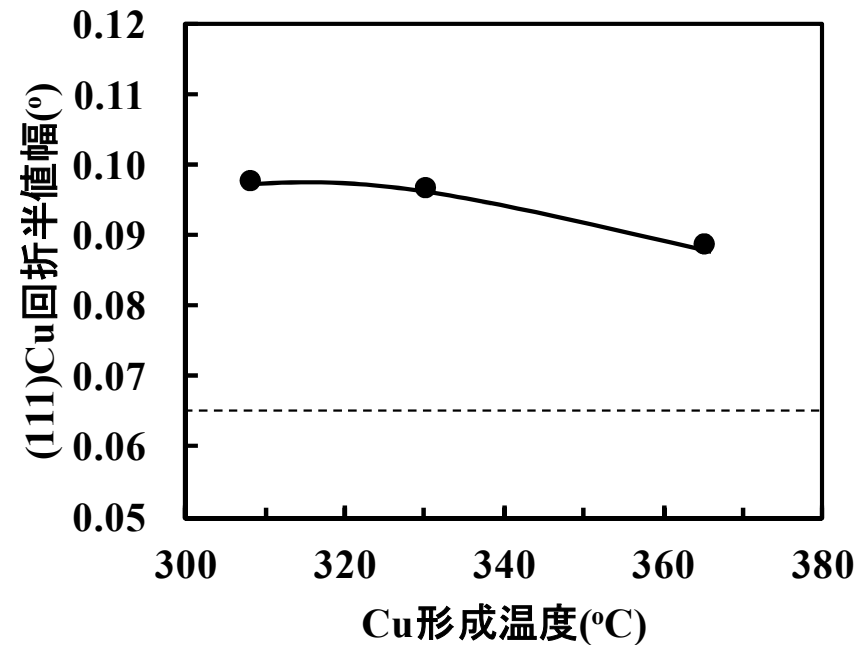
* (111)単一配向のCuが堆積する
(低抵抗化、EM耐性向上に有利)

Cu結晶性の堆積温度依存性

(111)Cu回折パターン



$K_{\alpha 1}$ (111)Cu回折パターン半値幅

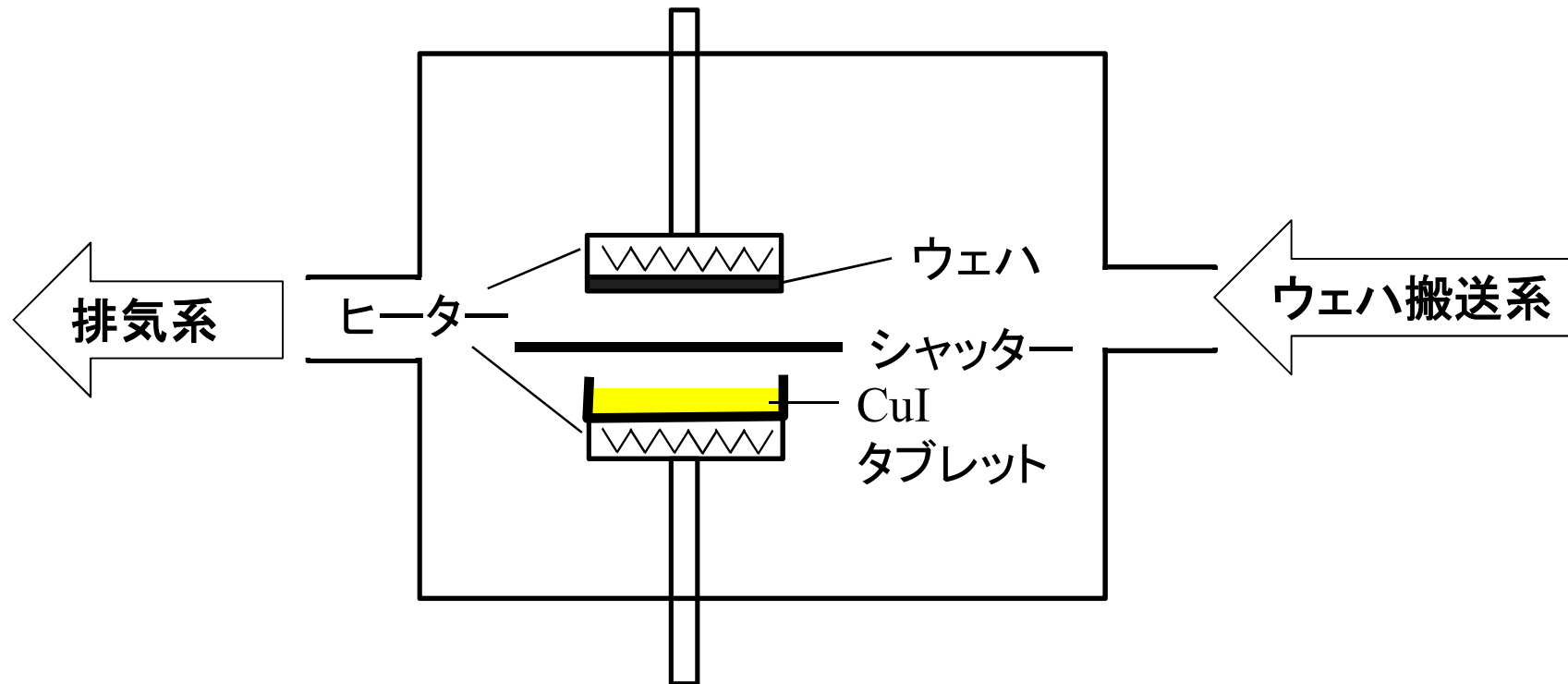


*** (111)単一配向のCuが堆積する
(低抵抗化、EM耐性向上に有利)**

実用化に向けた課題

- 現在、導体上へのCuの選択形成が300°C程度で十分可能なところまで実証済み。
- 今後、デバイスレベルでの微細加工パターンでの検討・検証が必須である。
- ウェハレベルでの成膜を実施する装置開発が必要である。

ウェハレベルでの装置概念



- 基本構造はスパッタ装置と同じ
- 装置本体は200°C程度のホットウォールが望ましい
- 装置内壁(特に、ウェハ加熱部、CuIタブレット加熱部表面は誘電体、もしくはセラミクスが望ましい

企業への期待

【実用化に向けた課題】

- ・ TEGレベルでの埋め込み技術検証とEM検査
- ・ ウェハレベルでの大型装置開発

【希望共同研究企業】

- ウェハプロセス技術を持つ企業
- 真空装置製造企業

【LSI分野以外への応用】

- MEMS分野、乾式・湿式太陽電池への応用も有効

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 銅の成膜装置、銅の成膜方法、銅配線形成方法、銅配線
- 出願番号 : 特願2016-035760
- 出願人 : 茨城大学
- 発明者 : 山内 智

お問い合わせ先

茨城大学

社会連携センター 知的財産部門

TEL 0294-38-7281

FAX 0294-38-5240

e-mail chizai-cd@ml.ibaraki.ac.jp