

微細Cu配線の低抵抗率化に向けた 茨城大学での取り組み

- 超微細配線中のCu粒界に及ぼす
不純物元素の影響

茨城大学工学部
物質科学工学科
永野隆敏
篠嶋妥
大貫仁
玉橋邦裕

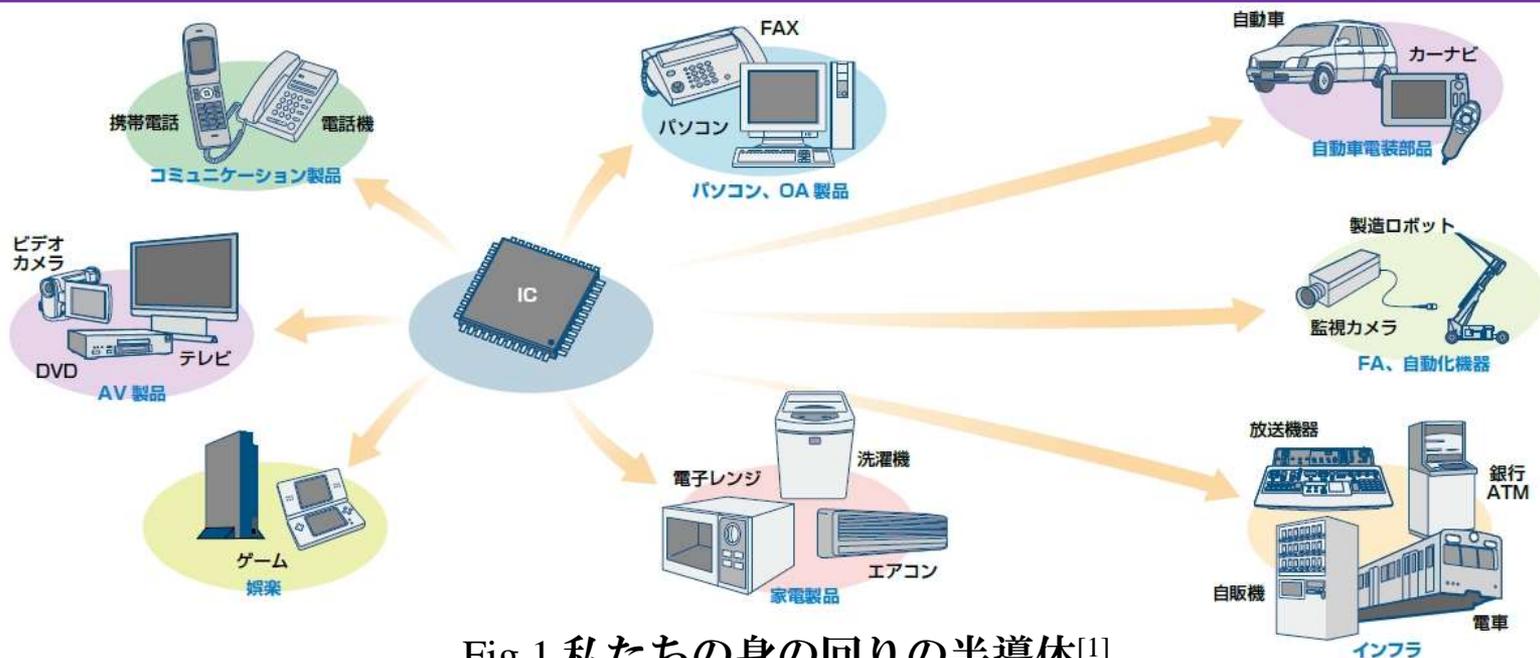


Fig.1 私たちの身の回りの半導体^[1]

私たちの身の回りに半導体を用いた製品は沢山あります。

これらのハイテク製品の進歩には半導体デバイスの高機能化と小型化が必要不可欠です。

半導体デバイスは加工寸法を小さくし、微細化をすることでその単位面積当たりの付加価値を上げてきました。

しかし

近年、微細化によって様々な問題が顕在化してきています。

そのなかでも、LSI(Large Scale IC:大規模IC)の高速化はCu配線の微細化によって達成されてきました。

しかし、

配線幅が100nm以下になると抵抗率が急激に増大することが問題となっている。

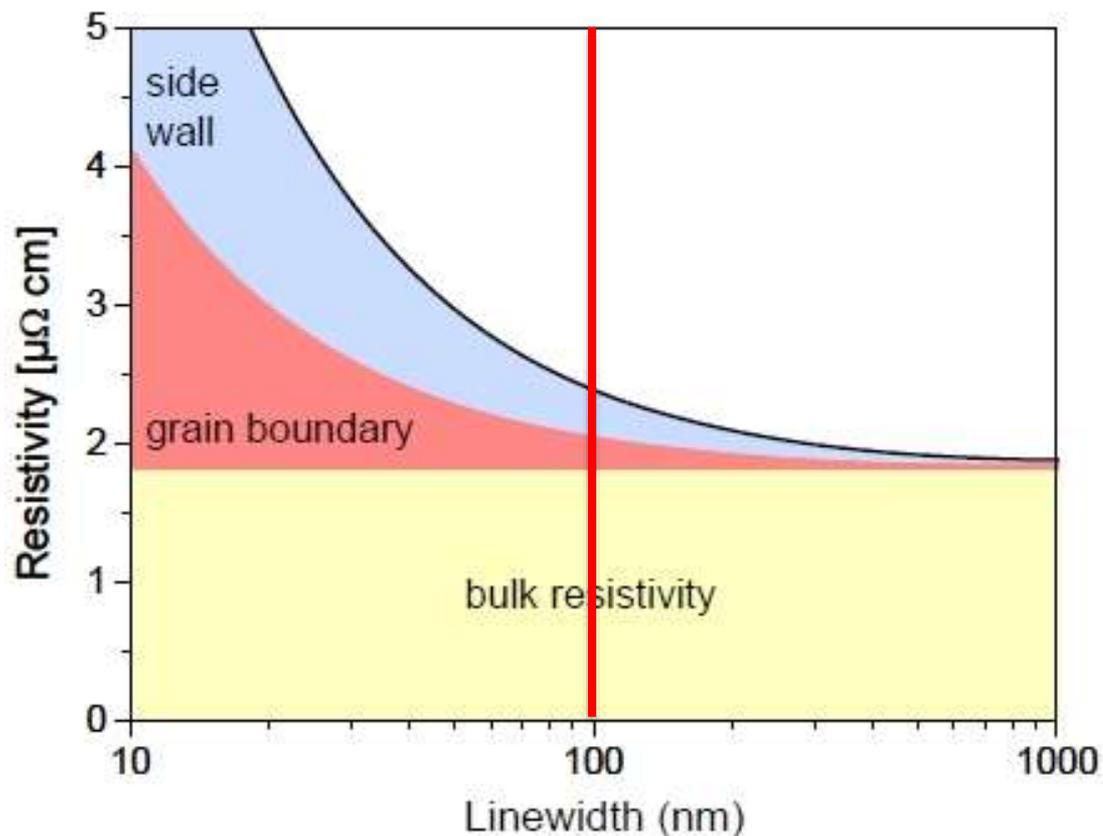
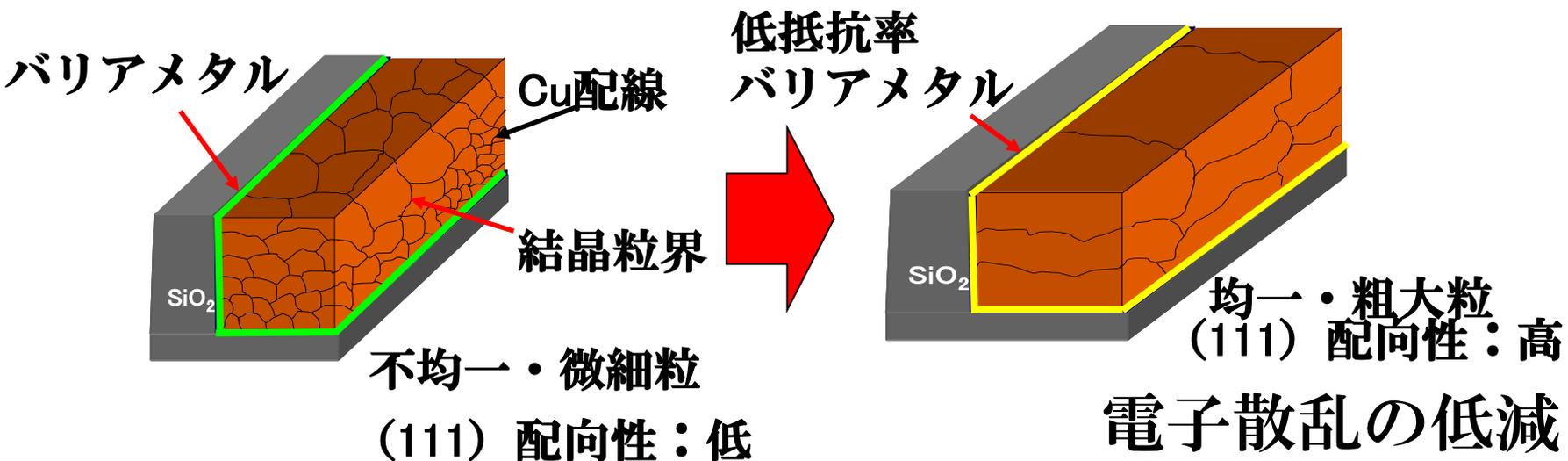


Fig.2 Cu配線の抵抗率^[2]

- 超微細配線中のCu粒界に及ぼす不純物元素の影響
- Ruバリア上へのシードフリーCu配線膜形成技術の検討



Cu配線抵抗率の低減 (50%)・高信頼化

- 1) めっき材料(硫酸銅)の超高純度化
- 2) 微細結晶粒界に存在する不純物の特定
- 3) めっき材料およびめっきプロセスから不純物の除去プロセス
- 4) 均一・粗大粒・超低抵抗率Cu配線の作製と信頼性評価
- 5) 配線遅延の評価



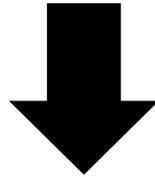
Cu配線における実際の測定で観測された不純物原子について
Cu粒界への偏析過程を検討

この問題の解決策として

結晶粒を粗大化させることで
エレクトロマイグレーションも抑制出来ることが分かっており、
同時に抵抗率を減少させることが可能である。

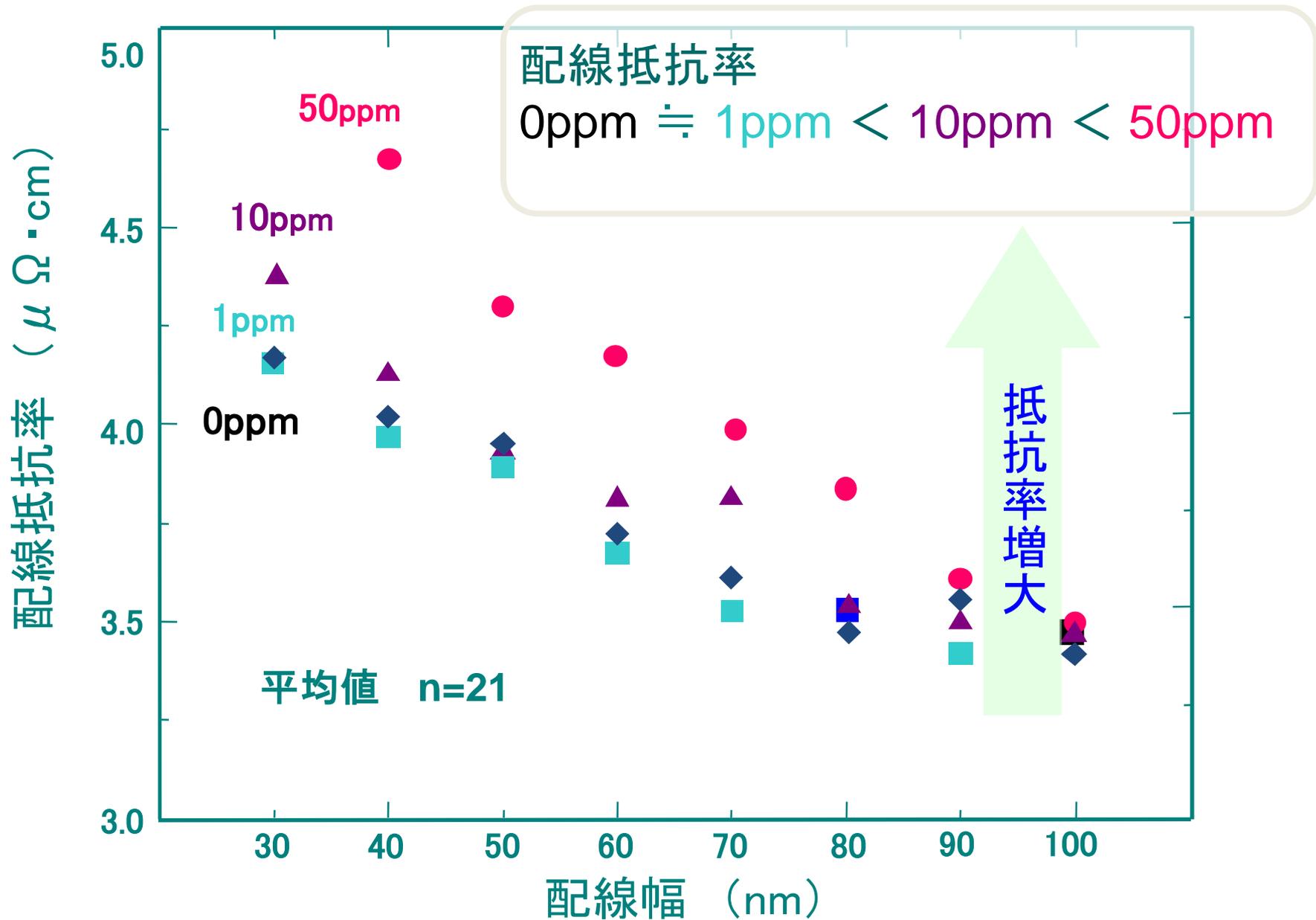
しかし・・・

新たな問題としてCuめっき膜中に含まれる微量不純物により
抵抗率の上昇、粒界偏析における結晶粒成長の阻害が考えられる。

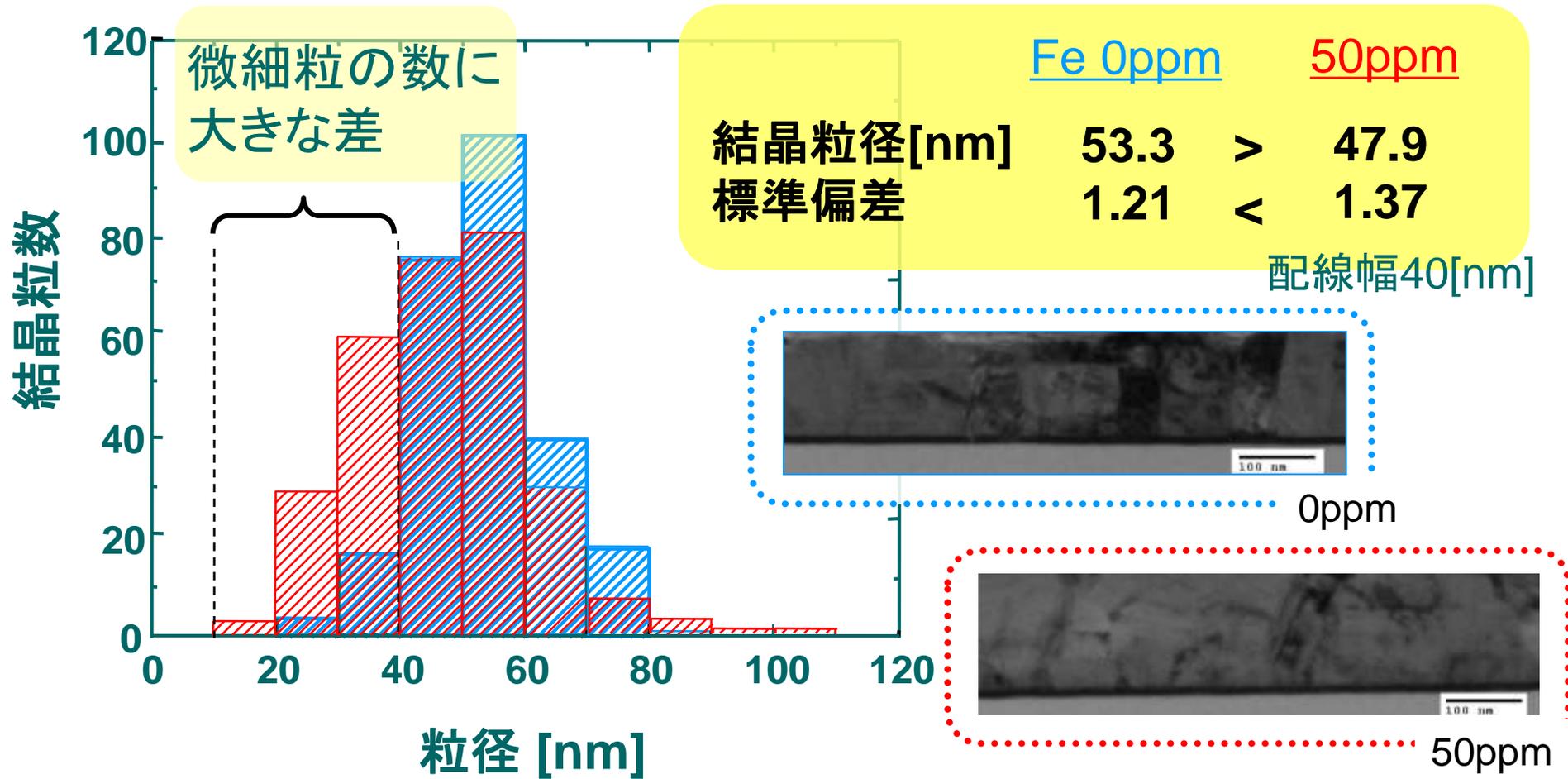


Cu配線における実際の測定で観測された不純物原子について
Cu粒界への影響を比較

Feを添加した場合の配線抵抗率測定結果



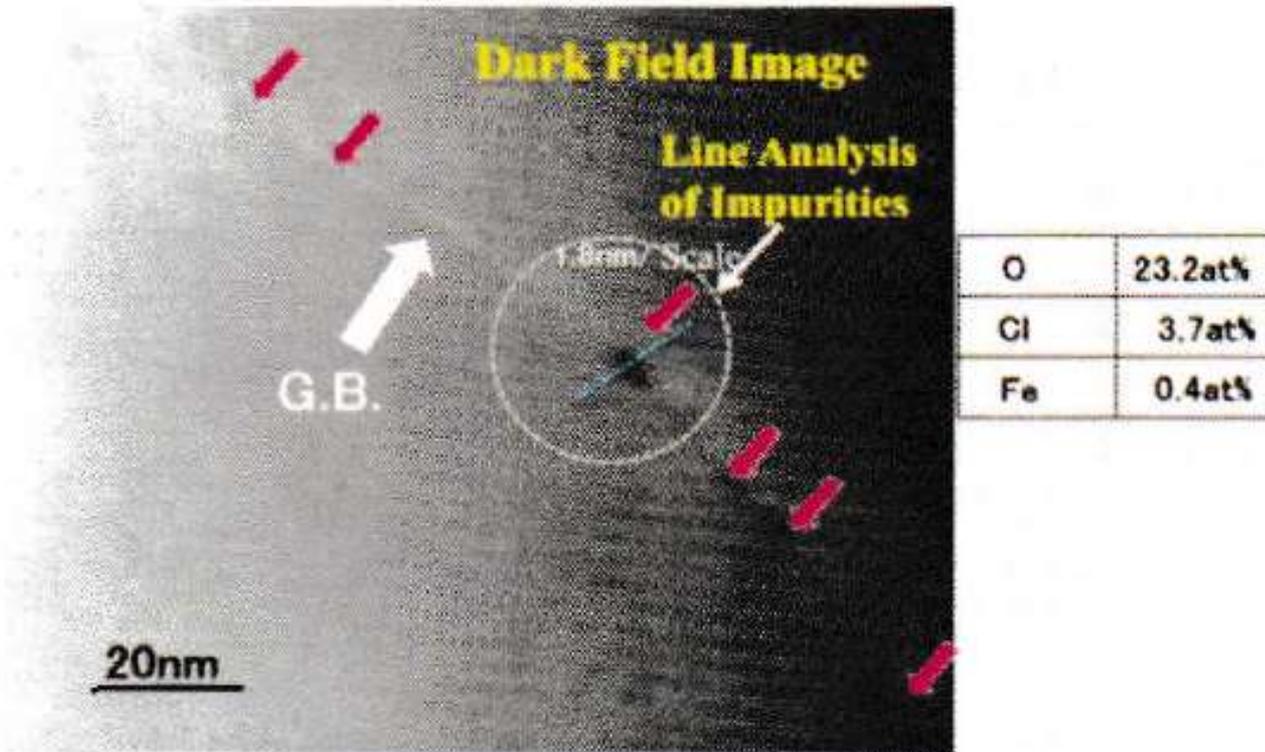
TEMによる結晶粒径の観察



Feを添加して作製した配線内の結晶粒は、**微細**で**不均一**



粒界散乱が発生しやすい
配線抵抗率が増大



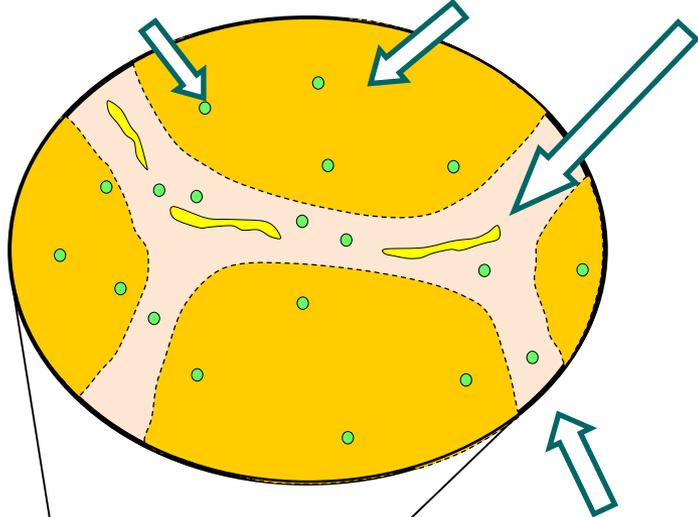
**Fig.2 Dark Field Image of a Grain Boundary
Red arrows indicate impurity compounds.**

Jin Onukil, Kunihiro Tamahashi, Takashi Inami, Takatoshi Naganol, Yasushi Sasaiima I, and shtti Ikeda, 2017 IEEE Electron Devices Technology and Manufacturing Conference Proceedings of Technical Papers

配線抵抗率に不純物が与える影響のモデル

不純物元素 Cu結晶

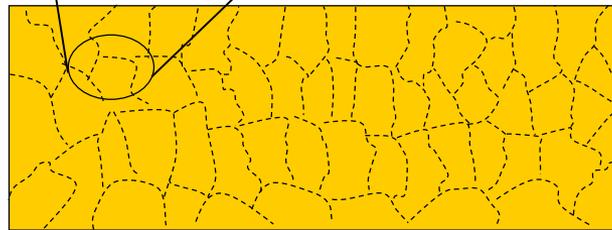
$\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{O}_z$ 等の複合酸化物



- ・粒界エネルギー低減
- ・粒界ピン止め

結晶粒成長の抑制
= 抵抗率増加

粒界



配線の長さ方向
断面模式図

$-\Delta H_{298}$
[kcal/mol]

| | |
|----------------------------|-------|
| Fe_2SiO_4 | 346.0 |
| Fe_3O_4 | 266.9 |
| Fe_2O_3 | 196.3 |
| CuFeO_2 | 122.6 |
| $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ | 63.8 |
| CuO | 37.5 |

大

小

参考: METALLURGICAL THERMOCHEMISTRY

By O. Kubaschewski

シミュレーションによる不純物予測

- Cu配線中の結晶粒径の均一・大径化において
微量不純物により抵抗率の上昇、粒界偏析による粒成長の阻害あり
- 粒成長の阻害となるのは粒界面の不純物元素の影響が大
- Cu界面に不純物元素が侵入・置換した場合の傾向の比較

計算手法 第一原理計算

• 計算プログラム

VASP(Vienna *Ab Initio* Simulation Package)

密度汎関数法による平面波・擬ポテンシャル基底を用いた第一原理電子状態計算プログラム

• 計算理論

Kohn-Sham方程式 : シュレーディンガー方程式を多電子系に対応させたもの

$$E_{tot}[\rho] = \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}^3 + T[\rho] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|} d\mathbf{r}'^3 d\mathbf{r}^3 + E_{xc}[\rho] \leftarrow \text{交換相関項}$$

[V:ポテンシャル、T:運動エネルギー、e:電気素量、r:電子の空間ベクトル、r':周りの電子の空間ベクトル]

交換相関項をどのように近似するかによって、計算の特長が変わってくる

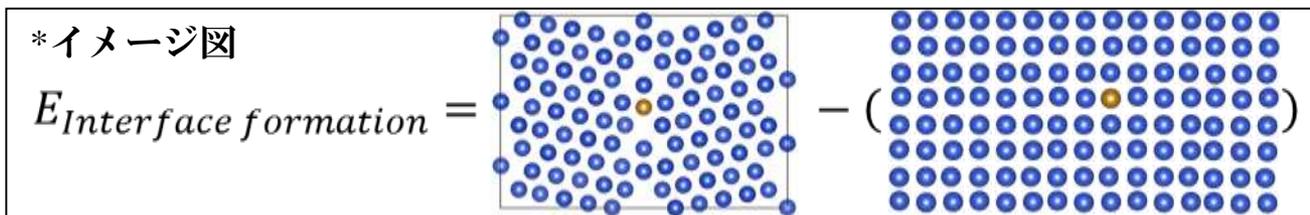
本研究では

一般化密度勾配近似(GGA : Generalized Gradient Approximation)を使用

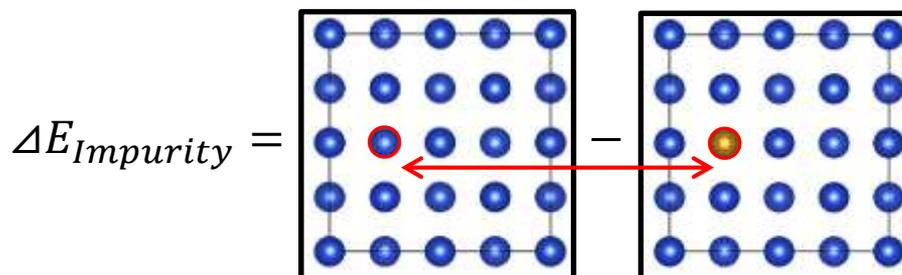
界面の**界面形成エネルギー**を算出

→不純物原子を含む界面がバルクからどの程度形成しやすいかの指標

$$E_{Interface\ formation} = E_{Total} - (E_{Cu} \times N_{Cu} + \Delta E_{Impurity} \times N_{Impurity})(eV)$$



- $E_{Interface\ formation}$: 界面形成エネルギー(eV)
- E_{Total} : 界面のエネルギー (eV)
- E_{Cu} : バルクCu一個のエネルギー(eV)
- $\Delta E_{Impurity}$: 不純物原子がバルク中で
Cuと入れ換わるときのエネルギー差(eV)
- N_{Cu} : 界面に存在するCuの個数(atom)
- $N_{Impurity}$: 界面に存在する不純物原子の個数(atom)

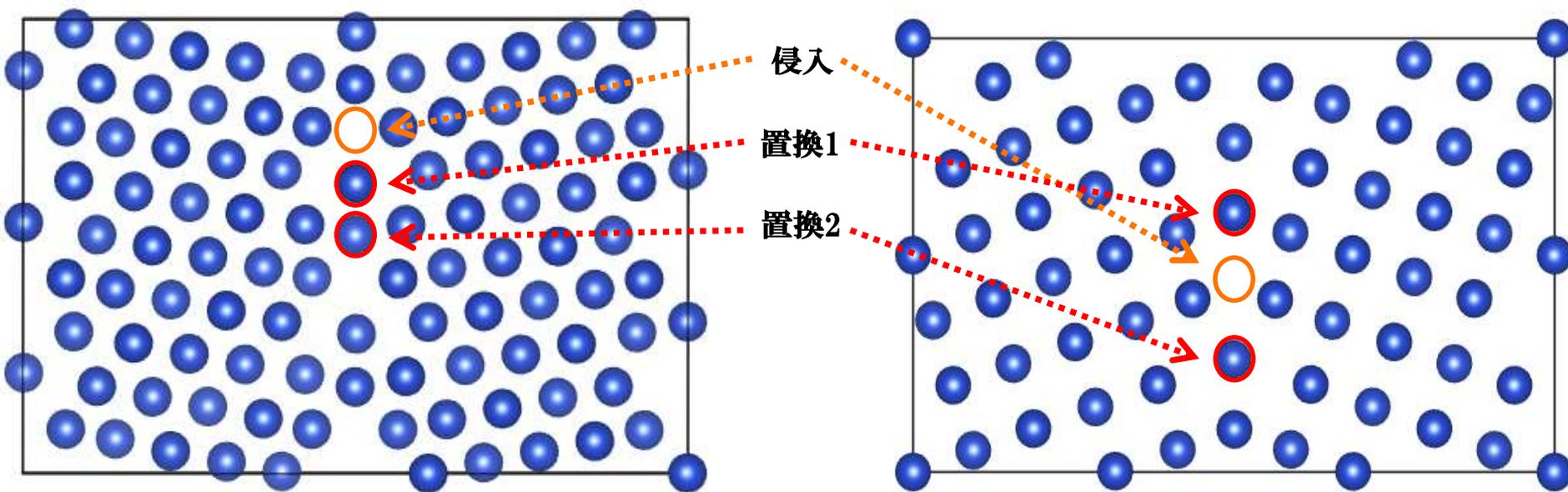


実験の評価にはこのようにして算出した、**界面形成エネルギー**を用いた。¹²

研究方法

研究方法として、
STEMによる観測結果から界面近傍に多く観測されていた、
Fe、Cl、O、Ti、Znの元素について計算を行った。

界面については、高純度めっきプロセスにおいて
配向しやすいとされている(111)界面^[3]モデルと(100)界面モデルを用いた。

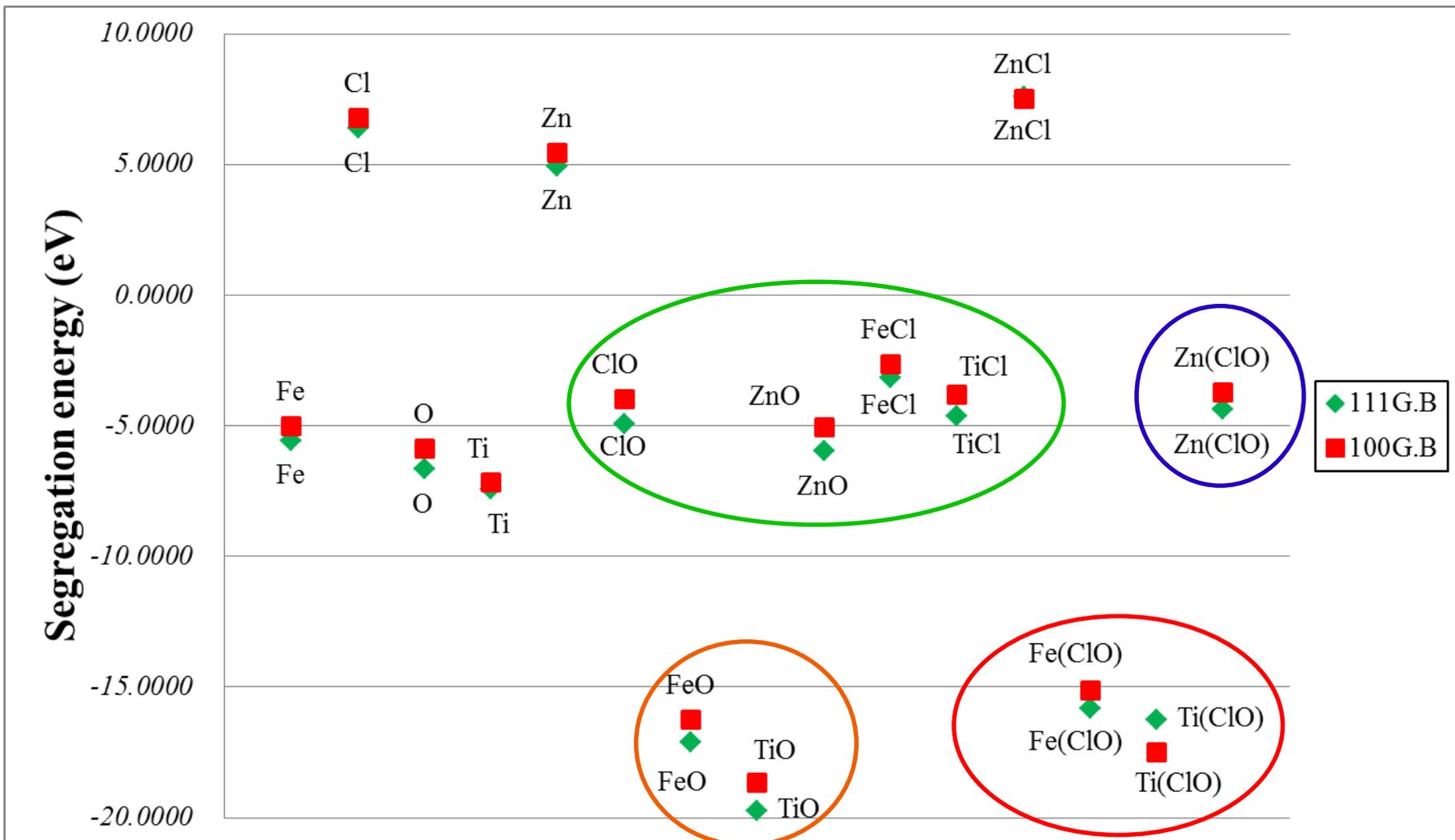


$\Sigma 7(111)$ 界面の構造最適化後

$\Sigma 5(100)$ 界面の構造最適化後

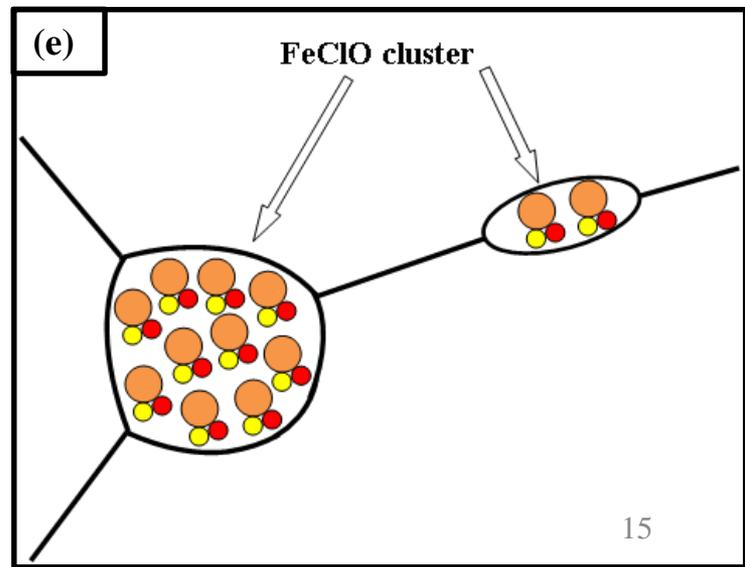
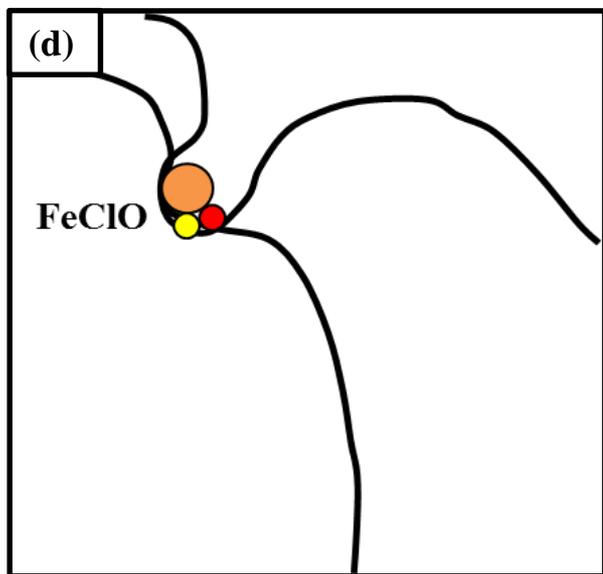
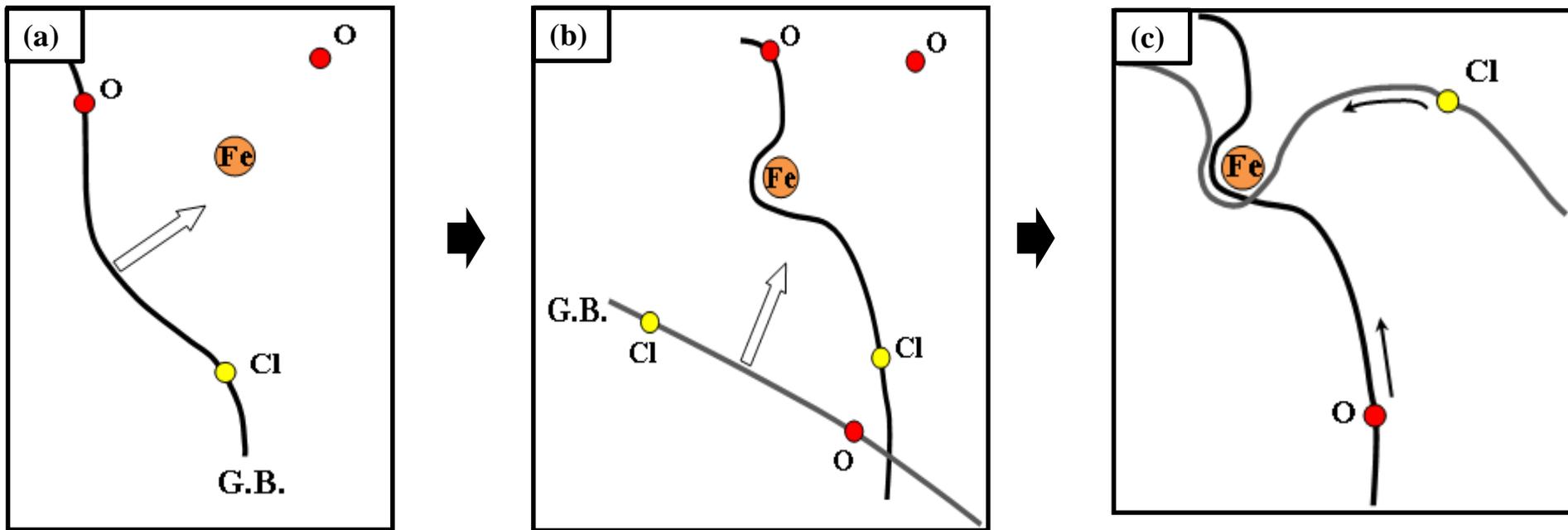
計算条件として、
置換型を2パターン、侵入型を1パターン設定し計算を行った。

[3]Jin Onuki “Effect of the Purity of Plating Materials on the Reduction of Resistivity of Cu wires for Future LSIs”
J. Electrochem. Soc. 157, H857, 2010



Fe、Tiは単体でピン留め効果を示すが、
 (ClO)と結合することでさらに強固なピン留め効果を示すと考えられる。
 そのため、界面では(ClO)化合物で観測されている。

計算結果



Cu粒界では

- Fe、Ti等のピン留め効果の大きい元素が粒界に存在
- 粒界に存在していたO、偏析してきたClと結合
- 化合物となることでより強固なピン留め効果を示すと考えられる。
したがって、

粒成長の阻害となるのはFe(ClO)のような(ClO)化合物が考えられ、このような化合物が粒界に偏析しないようにCuめっき中に含まれる不純物の中でも化合物になりやすいFeやTiなどの金属元素を優先的に除去する必要があると考えられる。