

真空紫外エキシマランプによる銅薄膜の室温合成に関する研究

今村一晴*)・前菌好成*)・横谷篤至**)・黒澤宏***)

Research on Development of Cu Thin Film at Room Temperature Using VUV Excimer Lamp

Issei IMAMURA, Yoshinari MAEZONO, Atsushi YOKOTANI, Kou KUROSAWA

Abstract

In the next generation of semiconductor devices, the width of the connection line are attempted to change from 0.25mm to less than 0.1mm. In such a narrow width, the electro-migration will arise as long as employing the line made of Al. therefore, it is necessary to employ Cu instead of Al for the material of the line, because the resistivity of Cu is smaller than that of Al. in this research, using VUV-CVD (Vacuum Ultraviolet Chemical Vapor Deposition) with four types of excimer lamps, Ar₂* (λ=126nm), Xe₂* (172nm), KrCl* (222nm), and XeCl* (308nm), Cu thin film have been tried to deposit on the Si wafer at room temperature. (hfac)Cu(tmvs) and Cu(hfac)₂ were used for precursors. As a result, the deposition of thin films was able to confirm with the observation of optical microscope. The content of Cu was found to be increased with pressure in the chamber by XPS analysis. The maximum Cu content of obtained films with Xe₂* lamp irradiation was about 20% and 27% in the case of using (hfac)Cu(tmvs) and Cu(hfac)₂, respectively. It was also found that Cu content in a molecule of the raw materials influenced Cu content of deposited films. So it was considered that the higher content of Cu in the film would be able to achieve by finding a new material, which contains fewer impurities compared to the precursor in the present work.

Key Words:

Excimer lamp, VUV-CVD, Cu thin film, room temperature deposition, (hfac)Cu(tmvs), Cu(hfac)₂

1. はじめに

今日、薄膜技術の目指す所は人類未踏の新技术の開発や、デバイスの高密度化・高集積化・高信頼化・低価格化による「軽薄短小」の実現である。この技術の狙いは超微細加工技術を実現し、これを活用することにある。薄膜技術は様々なデバイスの研究開発から量産までの中核技術であり、この技術を利用

なされている。現在、半導体集積回路は動作速度とした多数の製品や、さらにこれを進展させる研究が集積度の向上のために微細化が急速に進んでいる。さらに、近年の低環境負荷化・低消費エネルギー化の必要性から、トータルプロセスの低温化が最重要課題とされている。具体的には、デバイス設計ルールが 0.25mm から 0.1mm 台へ進みつつあるため、チップ内配線材料として Al を用いていたのでは、配線中の電子流のために金属原子が移動して欠陥が誘起されるエレクトロマイグレーションが発生す

*) 電気電子工学,物質エネルギー工学専攻大学院生

**) 電気電子工学科助教授

***) 電気電子工学科教授

る。よって、エレクトロマイグレーション耐性があり、Alより低い電気抵抗を持っているCuを用いる必要がある。

従来のCu薄膜堆積は、熱エネルギーや高エネルギープラズマにより、原料ガスを分解し薄膜を形成する熱CVD法やプラズマCVD法、また作製する薄膜の成分元素イオンを含んだ金属塩水溶液を陰極上で電解還元して、所望とする基板上に金属を析出させるメッキ法等が用いられている。しかし、これらの方法では、絶縁体上にCu薄膜が堆積できないため、TiN等の導電性の薄膜上に形成しなければならず、プロセスが複雑化し、作製した薄膜に、イオン等の高速粒子の衝突による損傷が起こる等の問題がある。Cu薄膜の作製方法としてスパッタリング法が今一番有力視されているが、スポークが形成される、成膜条件が複雑である、膜形成速度が一般に大きくない、残留不純物ガスの影響を受けやすい等の欠点がある。またCuはSi中へ拡散係数が大きいので、低温堆積が要求される。

我々は波長が0.2nmから200nmの領域の真空紫外光VUV(Vacuum Ultraviolet)を使った光CVDプロセスを研究している。この波長領域では光子エネルギーが高く、光によって光化学反応を起すことができる。近年、VUVを高効率に、また大面積、及

び連続照射することができる光源装置としてエキシマランプ¹⁻²⁾が注目を受け、それを用いた光CVD法³⁻⁵⁾が実用化中である。真空紫外光を利用した光化学反応の応用例は主に、光CVD、乾式洗浄、表面改質などがある。真空紫外光を用いた光CVD法(VUV-CVD)は、目的とする薄膜の構成原子を含む原料ガスの結合を光により切断し、成膜する方法である。これまでに、Xe^{*}エキシマランプ($\lambda=172\text{nm}$)の光を用いて、有機金属酸化物であるTEOS[テトラエトキシオルソシリケート: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]やTEOG[テトラエトキシオルソゲルマネイト: $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]を光分解することにより基板上にそれぞれ SiO_2 ⁶⁻¹¹⁾や GeO_2 ¹²⁻¹⁴⁾薄膜の室温作製が可能であることが明らかになっている。VUV-CVDとFig.1に示す(hfac)Cu(tmvs)とFig.2に示すCu(hfac)₂の2種類の原料を用いて室温上でCu薄膜を作製することを目的とし、本実験を行った。

2. 誘電体バリア放電エキシマランプと真空紫外光CVD

本研究で使用したウシオ電機株式会社製のエキシマランプ²⁾は、誘電体バリア放電によって励起された希ガスのエキシマ発光を利用している。ランプの放電管は石英ガラスの二重構造になっており、内管の内側には金属電極、外管の外側には金属網電極がそれぞれ施されており、石英ガラス管内には、放電ガスが充満されている。電極間に高周波、高電圧を印加すると、2枚の誘電体を通して放電空間に電圧が印加され、この電圧が放電空間の放電破壊電圧以上になると放電空間で放電が発生する。しかし、放電路に直列に誘電体が存在するので、誘電体表面に電荷が蓄積されるとギャップ間電圧降下で放電は数十ns程度で終了してしまう。さらに、誘電体は放電プラズマが放電路と垂直方向に広がることを阻止するので、一つの放電プラズマの直径は0.1mm程度になり、寿命は数十ns程度の放電プラズマが放電空間に多数発生することになる。この放電プラズマにより、放電ガスの原子が励起されて瞬間的にエキ

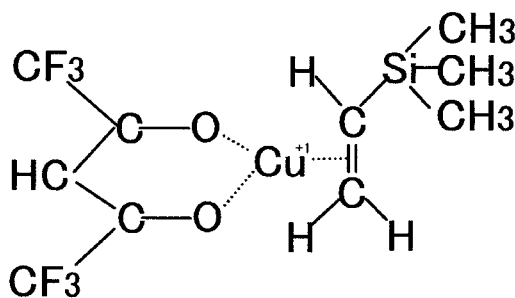


Fig.1 (hfac)Cu(tmvs)の構造式

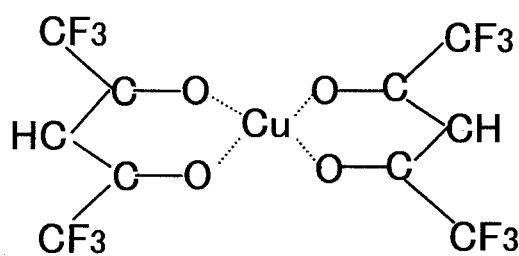


Fig.2 Cu(hfac)₂の構造式

シマ状態となる。このエキシマ状態が基底状態に戻るとき、そのエキシマ特有のスペクトルを発光（エキシマ発光）する。発光スペクトルは、充填する放電ガスとしてそれぞれ、 Ar_2^* 、 Kr_2^* 、 Xe_2^* 、 KrCl^* 、 XeCl^* 等を選ぶことによって、それぞれ 126nm、146nm、172nm、222nm、308nm の波長を得られる。

一般に化学変化を起こす場合には、活性化エネルギーを与える必要がある。その化学変化による薄膜堆積の1つに CVD (Chemical Vapor Deposition) 法がある。その活性化エネルギーが熱であれば熱 CVD、プラズマであればプラズマ CVD、そして光がエネルギーを与える場合を光 CVD と呼ぶ。光 CVD は光分解を利用して薄膜を堆積させる。この時、原料ガスの吸収帯と照射する光の波長が合う必要があり、原料は通常、紫外域または真空紫外域に吸収帯を持っている。この領域で光吸収が起こると、分子の電子状態が励起され、つづいて光分解が起こる¹⁶⁾。また、光 CVD は励起エネルギーが光であるため高温を必要としない低温プロセスが可能である。

3. 実験装置及び方法

3.1 実験装置

Fig.3 に実験装置概略図を示す。チャンバー上部にはエキシマランプ(ウシオ電機製)を設置した。チャンバーの最高到達圧力は 2.0×10^{-5} Torr であった。

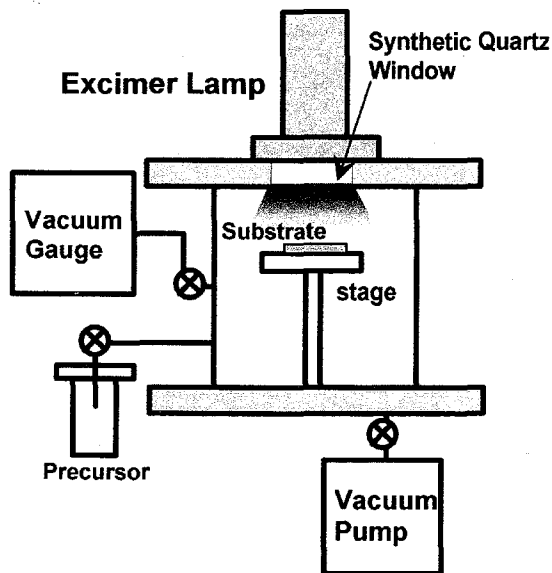


Fig.3 実験装置概略図

チャンパー内には基板を置くステージがあり、合成石英窓を通して VUV を照射した。ランプの照射中はエキシマ光の酸素の吸収によるオゾンの発生を防ぐため、常に窒素ガスでパージした。チャンパー内を真空にする必要があるため、真空ポンプにロータリーポンプ（排気速度：60L/min）およびターボ分子ポンプ（排気速度：360L/min）を用いた。ロータリーポンプ上部にはオイルの逆流を防ぐためフォアライントラップを設置してある。チャンパー内の圧力測定には、ブルトン圧力計、ピラニーゲージ、イオンゲージを用いた。

3.2 実験方法及び実験条件

実験方法は、まずチャンパー内を真空ポンプで 2.0×10^{-5} Torr まで排気し、気化させた原料を目的の圧力まで導入した。その後、エキシマランプを点灯し Si 基板上に薄膜を堆積させた。得られた薄膜の評価は光学顕微鏡、X 線光電子分光法(XPS)、原子間力顕微鏡(AFM)、四探針法抵抗値測定器で行った。

4. 実験結果

4.1 (hfac)Cu(tmvs)を用いた実験結果

4.1.1 吸収スペクトル測定結果

ここでは、今回 CuCVD に原料として用いた (hfac)Cu(tmvs)の吸収スペクトル測定結果について述べる。原料圧力は 0.1Torr、光路長は 300nm である。波長が 200nm よりも短波長側では吸収率が高く

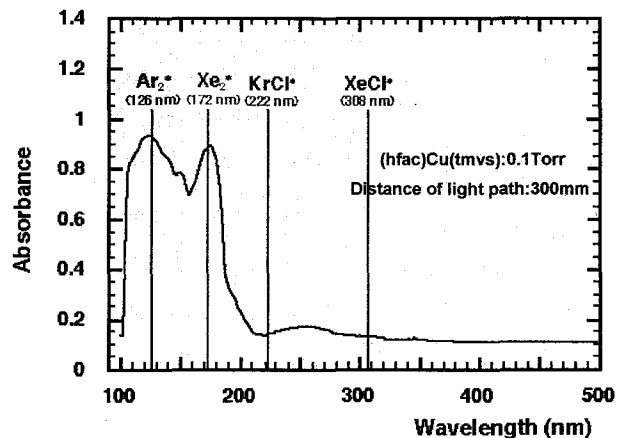


Fig.4 光吸収スペクトル測定結果

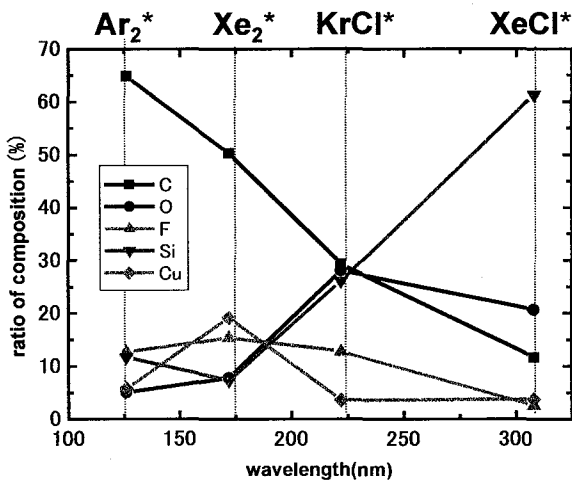


Fig.5 波長依存性 (XPS による定量分析結果)

なり、Xe₂^{*}の波長付近である172nm付近とAr₂^{*}の波長付近である126nmに強い吸収のピークがあることがわかった。また、KrCl^{*}とXeCl^{*}の波長付近では吸収のピークを見ることはできなかった。これより、(hfac)Cu(tmvs)を用いてCuCVDを効率良く行うには、市販のエキシマランプとしては、Ar₂^{*}とKr₂^{*}、Xe₂^{*}エキシマランプが適していると考えられる。

4.1.2 XPS による分析結果

4.1.4-a 波長による違い

Fig.5 に波長を変化させて作製したサンプルのXPSによる定量分析結果を示す。原料圧力は0.5Torr、ランプの照射時間は60minで行った。Cuの含有量に着目すると、Xe₂^{*}で一番高く約20%であった。Fig.4に示した結果よりXe₂^{*}の放射波長と原料の吸収と一致し光分解が促進したためであると考えられる。またFig.4からAr₂^{*}の放射波長でも高い吸収ピークが得られたが、結果としてCuの含有量はXe₂^{*}ランプを用いて作製したものに比べて少なかった。よって、Xe₂^{*}エキシマランプが最適な光源であることがわかった。

4.1.4-b 原料圧力による違い

Fig.6 に原料圧力を0.1~0.5Torrの間で変化させ、作製した薄膜のXPS定量分析結果を示す。ランプの

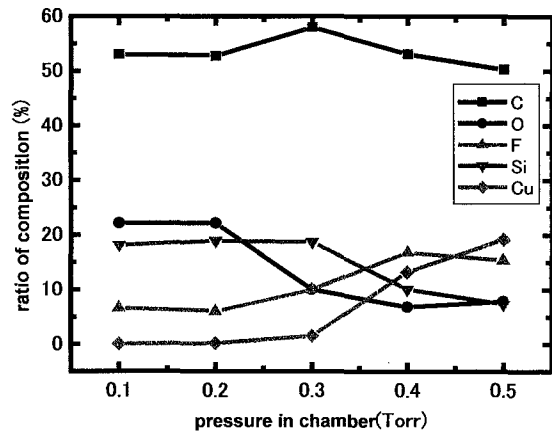


Fig.6 原料圧力依存性 (XPS による定量分析結果)

照射時間は60min、光源にはXe₂^{*}ランプを使用した。Cuの含有量に着目すると、0.1Torrと0.2TorrではCuのピークを得ることはできなかったが、0.3TorrからCuのピークを確認することができ、それ以降は圧力が増加するにつれてCuの含有量も増加することがわかった。

4.1.4-c 照射時間による違い

Fig.7に照射時間を10~60minで変化させ作製した薄膜のXPSによる定量分析結果を示す。原料圧力は0.5Torr、光源にはXe₂^{*}を使用した。Cuの含有量は10minでも60minでも変わらないことがわかった。つまり、照射時間に関係なく一定の成膜メカニズムであると考えられる。

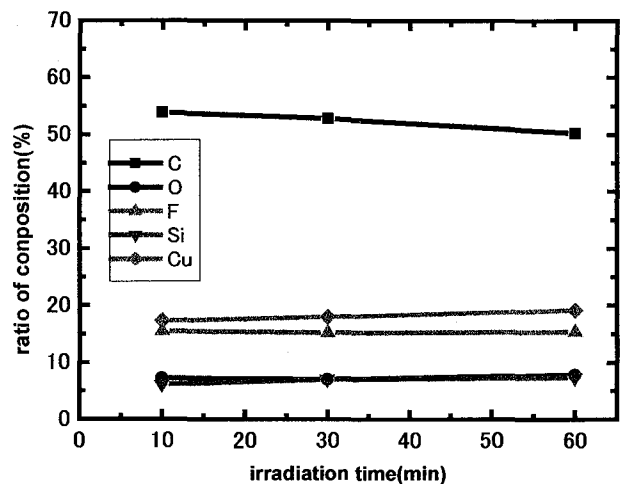


Fig.7 照射時間依存性 (XPS による定量分析結果)

4.1.3 AFMによる膜厚測定結果

Fig.8 に AFM によって得られた膜厚測定結果を示す。原料圧力は 0.5Torr、光源には Xe_2^* を使用した。照射時間 10min で約 40nm、30min で 100nm と大幅に膜厚は増加し 60min で 160nm という結果になった。グラフの線からもわかるように、60min 以降は窓に膜が付くことによるランプ照度の低下が起こり、それに伴い光分解も飽和にすることから、膜厚の増加も飽和していくものと思われる。

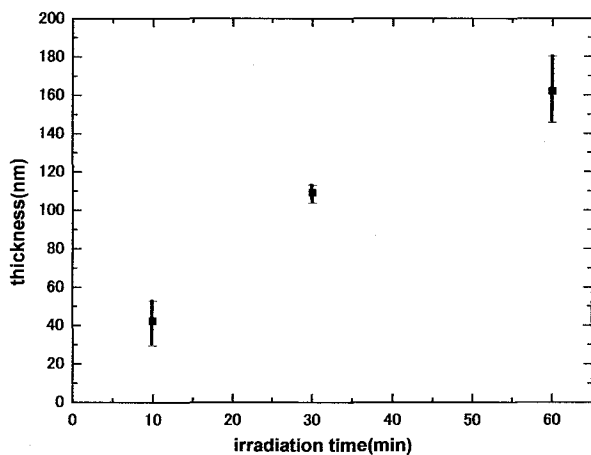


Fig.8 膜厚測定結果 (AFMによる測定)

4.1.4 四探針法抵抗値測定器による結果

作製した全てのサンプルを四探針法抵抗値測定器により抵抗率を求めた。 Xe_2^* エキシマランプを用いて、原料圧力 0.5Torr、照射時間 60min で作製したサンプルの抵抗率しか測定できず、その値は $8.04 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ であった。このサンプルは Cu の含有量、膜厚とともに一番大きいものであった。その他のサンプルにおいては、不純物量が多い、膜厚が薄いなどの問題の為、抵抗率を測定することができなかつたと考えられる。

4.2. Cu(hfac)₂ を用いた実験結果

4.2.1 XPSによる分析結果

Fig.9 に原料圧力を 0.1~0.9Torr と変化させ作製した薄膜の XPS 定量分析結果を示す。照射時間は 60min、光源は Xe_2^* を使用した。原料圧力が 0.1Torr ~0.7Torr までは (hfac)Cu(tmvs) を用いたときと同様

に原料圧力を増加すればするほど Cu の含有量のほうも増え、最高値は (hfac)Cu(tmvs) を用いたときより 7% 多かった。1.0Torr で作製したサンプルは Cu の含有量も減少し、得られた薄膜のそれぞれの組成比も、原料の組成比と近く、また得られた薄膜は粉末がそのまま薄膜化したようであった。これは原料分子があまり光分解されずに薄膜化したと思われる。よって、原料圧力にも最低条件があることがわかった。

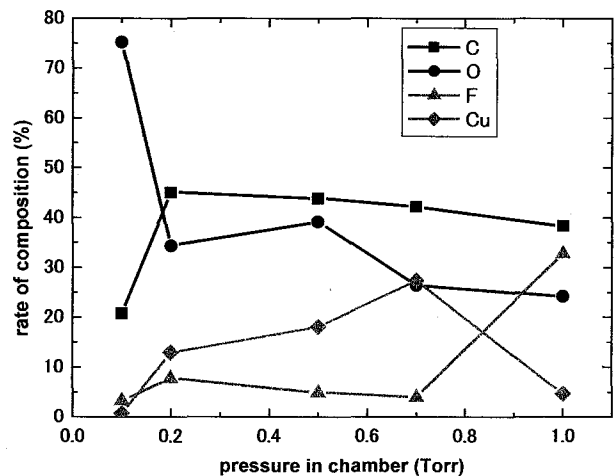


Fig.9 圧力依存性 (XPSによる定量分析結果)

5. 考察

VUV-CVD 法により Cu 薄膜の作製を行ったが、作製したサンプルそれぞれに Cu 含有量の違いが見られた。得られた薄膜の組成比の波長依存性では、 Xe_2^* エキシマランプを用いたものが最も Cu の含有量が多かった。しかし、原料の吸収スペクトルを考慮すると、原料の光分解は Ar_2^* で最も効率よく起こるため、それにともない Cu の含有量、膜厚とも Ar_2^* が最適波長と予想されるが、結果はそれと反していた。これは、 Ar_2^* エキシマランプでは、原料を単原子まで分解しすぎてしまい、分解に伴い原料に含まれる F 原子が単体で析出する。この F 原子は Cu と分解反応を起こし、エッチングすることが知られているため¹⁵⁾、Cu 薄膜の形成を妨げ、Cu の含有量を減少させるものと考えられる。

原料圧力依存性に関して、原料圧力が高くなると Cu の含有量が増加する傾向が見られたのは、フォ

トンの吸収だけだと圧力に比例するはずなので、分解されたフラグメント同士の相互作用が関係していると思われる。圧力が低い状態で成膜した結果に Cu のピークを見ることができなかつたのは、光分解により発生するフラグメントが少ないため衝突、またそれによる分解などの頻度が少ないためと考えられる。そのため、原料圧力が高くなるにつれて分解により発生したフラグメント同士の作用により分解が促進し、含有量が飛躍的に伸びたと言える。

また、原料に(hfac)Cu(tmvs)よりも不純物の少ない Cu(hfac)₂ を用いることで、Cu の含有量が 7% も Cu の含有量が増加した結果を考慮すると、膜質を良くするために、今回の条件をさらに発展し Cu の比率の多い新材料を使い Cu の密度をあげ、また原料圧力を高くすることでフラグメントとの相互作用を促進させるといった手法を使えば室温上でも良質な銅薄膜はできると考えている。

6. 結論

今回、真空紫外エキシマランプを用いて室温下で銅薄膜作製することを目的に実験を行った。(hfac)Cu(tmvs)を用いた実験において、Xe₂^{*}エキシマランプが最適な光源であることがわかった。得られた最も低い抵抗率は $8.04 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。原料圧力を高めることによって、薄膜中の Cu の含有量も増加することがわかった。照射時間を長くするにつれて膜厚は増加するが、膜の成分は変わらず一定の成膜メカニズムであることがわかった。Cu(hfac)₂ を用いた実験において、(hfac)Cu(tmvs)と比べて原料中の不純物が少ないほど Cu の含有量が高いサンプルが作製可能であることがわかった。

本研究によりエキシマランプを用いて、銅の含有量が 20~30% の薄膜を作製することができた。しかし、原料を安定させるために Cu 以外の不純物が原料自体に多いために、どうしても作製したサンプルの不純物も多くなってしまふ為、Cu 含有量の多い新しい不純物の少ない原料開発が望まれる。

参考文献

- 1) U.Kogelshatz, *Appl.Surf.*, **54**(1992)410-423
- 2) 五十嵐 龍志, レーザー研究, **23**(1995) 27
- 3) H.Esorm, U.Kogelshatz, *Thin solid film*, **218** (1992) 231-246
- 4) P.Bergonozo *et al*, *Appl. Surf. Sci.*, **69** (1993) 393-397
- 5) A.Yokotani, N.Takezoe, K.Kurosawa, W.Sasaki, T.Igarasi and H.Matsuno, *The Rev. Laser Eng.*, **26** (1998) 148-152
- 6) A.Yokotani, N.Takezoe, K.Kurosawa, W.Sasaki, T.Igarasi and H.Matsuno, *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 1399-1401
- 7) A.Yokotani *et al*, 1996 OSA Annual Meeting, WILL 120, 1999, Santa Clara, USA, (1999)p.125
- 8) N.Takezoe, A.Yokotani, K.Kurosawa, W.Sasaki, H.Matsuno and T.Igarashi, *Appl.Surf.Sci.*, **340** (1999) 138-139
- 9) K.Kurosawa, N.Takezoe, A.Yokotani, H.Yanagita, T.Igarashi, H.Matsuno, *Proc.MRS Symp.*, **555** (1999) 465-468
- 10) 宮野淳一、河崎康宏、横谷篤至、佐々木亘、黒澤宏、菱沼宣是、第 60 回応用物理学会学術講演会講演予稿集、(1999)
- 11) N.Takezoe, A.Yokotani, Kurosawa, W.Sasaki, H.Matsuno and T. Igarashi, レーザー学会学術講演会第 18 回年次大会, 23aIV-3 Januaary (1999)
- 12) N.Takezoe, A.Yokotani, K.Kurosawa, *Memoirs of Faculty of Engineering, Miyazaki Univ.*, **28** (1999) 1-16.
- 13) 野村涼、西浩太、前園好成、河崎泰宏、宮野淳一、第 60 回応用物理学会学術講演会予稿集、(1999)
- 14) Y.Maezono, H.Yanagita, K.Nishi, J.Miyano, A.Yokotani, K.Kurosawa, N.Hishinuma and H.Matsuno, *J.Phys. IV France*, **11** (2001)
- 15) LSI 技術編集委員会監修「LSI 技術」社団法人電子通信学会編、1981