

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6683987号  
(P6683987)

(45) 発行日 令和2年4月22日(2020.4.22)

(24) 登録日 令和2年3月31日(2020.3.31)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 21/3205 (2006.01)	HO 1 L 21/88 M
HO 1 L 21/768 (2006.01)	HO 1 L 21/288 E
HO 1 L 23/532 (2006.01)	HO 1 L 21/288 M
HO 1 L 21/288 (2006.01)	C 2 5 D 3/38 I O 1
C 2 5 D 3/38 (2006.01)	C 2 5 D 7/12

請求項の数 4 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-183828 (P2015-183828)	(73) 特許権者	504203572
(22) 出願日	平成27年9月17日(2015.9.17)		国立大学法人茨城大学
(65) 公開番号	特開2016-164965 (P2016-164965A)		茨城県水戸市文京二丁目1番1号
(43) 公開日	平成28年9月8日(2016.9.8)	(74) 代理人	110001922
審査請求日	平成30年8月27日(2018.8.27)		特許業務法人 日暁国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2015-38589 (P2015-38589)	(72) 発明者	篠嶋 妥
(32) 優先日	平成27年2月27日(2015.2.27)		茨城県日立市中成沢町四丁目12番1号
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		国立大学法人茨城大
前置審査		(72) 発明者	大貫 仁
			茨城県日立市中成沢町四丁目12番1号
			国立大学法人茨城大
			学工学部内
			学工学部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超低抵抗率銅配線を有する半導体集積回路装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

半導体集積回路装置において電気メッキ及び熱処理によって銅配線における銅結晶粒を成長させるにあたり、銅との親和性が高く、かつ、塩素酸化物との親和性も高い元素を、銅の結晶粒界の移動をピン止め効果によって阻害する不純物として特定し、

特定された前記不純物が混入しないプロセスで前記電気メッキ及び前記熱処理を行い、前記不純物の濃度が、鉄について0.03ppm以下、クロムについて0.009ppm以下、チタンについて0.019ppm以下、砒素について0.04ppm以下、及びジルコニウムについて0.2ppm以下となるように前記銅配線を形成する、

ことを特徴とする銅配線の形成方法。

10

【請求項2】

前記銅との親和性を、銅と不純物とが結合している状態と結合しないで独立している状態との差を示す凝集エネルギーを算出することにより判断し、

前記塩素酸化物との親和性を、塩素酸化物と不純物とが結合している状態と結合しないで独立している状態との差を示す凝集エネルギーを算出することにより判断する、

ことを特徴とする請求項1に記載の銅配線の形成方法。

【請求項3】

さらに前記不純物の濃度が、カリウムについて0.057ppm以下、ナトリウムについて0.23ppm以下、及びカルシウムについて0.56ppm以下となるように前記銅配線を形成する、

20

ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の銅配線の形成方法。

【請求項 4】

さらに前記不純物の濃度が、セレンについて 0.25 ppm 以下、及び亜鉛について 2.1 ppm 以下となるように前記銅配線を形成する、

ことを特徴とする請求項 3 に記載の銅配線の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、不純物が入らないように形成した超低抵抗率銅配線を有する半導体集積回路装置に関する。

10

【背景技術】

【0002】

半導体集積回路装置は、高集積化、高密度化及び高速化が要求されており、半導体集積回路装置の配線の微細化及び多層化が進んでいる。集積度を向上させるにあたり、高速動作を確保するためには、配線の微細化に伴う電気抵抗率の増大を抑える必要がある。半導体集積回路装置の配線については、従来はアルミニウムが使用されてきたが、銅の方が、低電気抵抗、高許容電流、高EM（エレクトロマイグレーション）耐性、高融点などの点において、配線を微細化する上で優れている。

【0003】

また、半導体集積回路装置が高密度化すると、一つの配線層では対応しきれなくなる。そのため、CMP（化学的機械研磨）等の平坦化技術により配線が多層化されている。多層銅配線構造を有する半導体集積回路装置の製造においては、メッキ法がよく用いられるが、酸素、炭素、硫黄、塩素などの不純物も混入しやすい。これらの不純物の存在が、銅配線の電気抵抗率を増大させ、EM耐性などを低下させる要因の一つとなっている。なお、電気抵抗率を低下させ、かつEM耐性を向上させるためには、アニーリング（熱処理）により銅配線の平均結晶粒径を大きくすることが有効である。

20

【0004】

特許文献 1 に記載されているように、半導体集積回路装置の高集積化及び高速化に対して、配線幅の減少に伴う抵抗率の増加を抑えて、銅配線の低抵抗率化を図った半導体集積回路装置も開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2014 - 222715 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献 1 に記載の発明においても、銅配線の微細化に伴う電気抵抗率の上昇と、EM耐性の低下による性能劣化の問題が顕在化している。これは、銅の中に混入した不純物が銅の結晶粒の成長を阻害していることが原因である。100 nm 以下の微細配線について組成分析や電子顕微鏡観察を行った結果と、粒界構造をモデル化した第一原理計算による結果とを比較検討したところ、鉄やチタンをはじめとする不純物が、銅の結晶粒界の移動をピン止め効果により阻害していることが判明した。銅配線の性能劣化を防止するには、銅の結晶粒を成長させて結晶性向上（結晶粒径が配線部位によらず一様に粗大化すること）を図る必要がある。

40

【0007】

そこで、本発明は、配線溝内の銅配線に不純物が入らないようにして結晶性を向上させることにより、超低抵抗率銅配線を有する半導体集積回路装置を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

50

## 【0008】

上記の課題を解決するために、第1の発明である銅配線の形成方法は、半導体集積回路装置において電気メッキ及び熱処理によって銅配線における銅結晶粒を成長させるにあたり、銅との親和性が高く、かつ、塩素酸化物との親和性も高い元素を、銅の結晶粒界の移動をピン止め効果によって阻害する不純物として特定し、特定された前記不純物が混入しないプロセスで前記電気メッキ及び前記熱処理を行い、前記不純物の濃度が、鉄について0.03 ppm以下、クロムについて0.009 ppm以下、チタンについて0.019 ppm以下、砒素について0.04 ppm以下、及びジルコニウムについて0.2 ppm以下となるように前記銅配線を形成する、ことを特徴とする。

## 【0009】

なお、前記銅との親和性を、銅と不純物とが結合している状態と結合しないで独立している状態との差を示す凝集エネルギーを算出することにより判断し、前記塩素酸化物との親和性を、塩素酸化物と不純物とが結合している状態と結合しないで独立している状態との差を示す凝集エネルギーを算出することにより判断する。

## 【0010】

さらに、前記銅配線の形成方法は、前記不純物の濃度が、カリウムについて0.057 ppm以下、ナトリウムについて0.23 ppm以下、及びカルシウムについて0.56 ppm以下となるように前記銅配線を形成する、ことを特徴とする。

## 【0011】

さらに、前記銅配線の形成方法は、前記不純物の濃度が、セレンについて0.25 ppm以下、及び亜鉛について2.1 ppm以下となるように前記銅配線を形成する、ことを特徴とする。

## 【0012】

次に、第2の発明である半導体集積回路装置は、銅との親和性が高く、かつ、塩素酸化物との親和性も高い元素を、銅の結晶粒界の移動をピン止め効果によって阻害する不純物として、それが混入しないように銅結晶粒を成長させた超低抵抗率銅配線を有する半導体集積回路装置であって、前記不純物の濃度が、鉄について0.03 ppm以下、クロムについて0.009 ppm以下、チタンについて0.019 ppm以下、砒素について0.04 ppm以下、及びジルコニウムについて0.2 ppm以下である、ことを特徴とする。

## 【0013】

さらに、前記半導体集積回路装置は、前記不純物の濃度が、カリウムについて0.057 ppm以下、ナトリウムについて0.23 ppm以下、カルシウムについて0.56 ppm以下、セレンについて0.25 ppm以下、及び亜鉛について2.1 ppm以下である、ことを特徴とする。

## 【発明の効果】

## 【0014】

本発明である超低抵抗率銅配線を有する半導体集積回路装置では、配線溝内の銅配線に不純物が入らないようにして結晶性を向上させることにより、超低抵抗率銅配線を有する半導体集積回路装置を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0015】

【図1】本発明である超低抵抗率銅配線について、除外すべき不純物である鉄原子のピン止め効果によって、銅の結晶粒界の移動が阻害される状況を示す図である。

【図2】本発明である超低抵抗率銅配線から除外すべき不純物について、銅との親和性を凝集エネルギーで比較したグラフである。

【図3】本発明である超低抵抗率銅配線から除外すべき不純物について、塩素酸化物との親和性を凝集エネルギーで比較したグラフである。

【図4】本発明である超低抵抗率銅配線を有する半導体集積回路装置を製造する際に行う

10

20

30

40

50

メッキ法を説明する図である。

【図5】本発明である超低抵抗率銅配線を有する半導体集積回路装置の製造において、熱処理後の状態を観察する方法を説明する図である。

【図6】本発明である超低抵抗率銅配線について、結晶性を比較した図である。

【図7】本発明である超低抵抗率銅配線について、結晶粒径を比較したグラフである。

【図8】本発明である超低抵抗率銅配線について、電気抵抗率を比較したグラフである。

【図9】本発明である超低抵抗率銅配線について、除外すべき不純物元素の要求濃度を示す表である。

【図10】本発明である超低抵抗率銅配線における結晶粒界について、分析点を示す図である。

10

【図11】本発明である超低抵抗率銅配線について、不純物元素の分析点ごとの濃度を示すグラフである。

【図12】本発明である超低抵抗率銅配線について、不純物元素の分析点ごとの濃度を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に、本発明の実施形態について図面を参照して詳細に説明する。なお、同一機能を有するものは同一符号を付け、その繰り返しの説明は省略する場合がある。

【実施例1】

【0017】

20

まず、本発明である超低抵抗率銅配線を有する半導体集積回路装置を製造する際に、銅配線中に混入すると影響のある不純物について説明する。図1は、除外すべき不純物である鉄原子のピン止め効果によって、銅の結晶粒界の移動が阻害される状況を示す図である。

【0018】

図1(a)に示すように、銅配線100内に不純物210である酸素(O)や不純物211である塩素(Cl)の外に、不純物200である鉄(Fe)が混入しているとする。鉄(Fe)は、銅(Cu)との結合が強いので、不純物200として混入したときに結晶粒の内部であるバルク中に残りやすい。また、酸素(O)や塩素(Cl)は、銅(Cu)との結合が弱いので、バルクよりも結晶粒の境界である結晶粒界(GB)110に残りやすい。

30

【0019】

銅(Cu)の結晶粒の成長に伴い、結晶粒界(GB)110が移動する。その際、不純物200である鉄(Fe)が存在していると、図1(b)に示すように、ピン止め効果により結晶粒界(GB)110の移動が阻害される。他にも結晶粒界(GB)111があれば、不純物200によりピン止めされていく。結晶粒界(GB)110、111に残った不純物210、211は、図1(c)に示すように、結晶粒界(GB)110、111に沿って、不純物200のところに集まりやすくなる。

【0020】

図1(d)に示すように、これらの不純物200、210、211が結合して不純物(FeClO)201となる。そして、図1(e)に示すように、同種の原子又は分子が集合すると、それらが相互作用によって結合したクラスター300を形成する。こうして、銅(Cu)の結晶粒の成長が阻害される。このクラスター300は、銅(Cu)と不純物200の間でも形成される。なお、鉄(Fe)のように、銅(Cu)との結合が強いものほどバルク内に残りやすく、ピン止め効果により銅(Cu)の結晶粒の成長を阻害するので、銅配線100内から除外すべき不純物200となる。

40

【0021】

ここで、銅(Cu)と不純物とからなるクラスターの形成エネルギー又は凝集エネルギーを第一原理計算によって算出することにより、銅(Cu)の結晶粒の成長を阻害する不純物200を特定する。図2は、超低抵抗率銅配線から除外すべき不純物について、銅と

50

の親和性を凝集エネルギーで比較したグラフである。図3は、超低抵抗率銅配線から除外すべき不純物について、塩素酸化物との親和性を凝集エネルギーで比較したグラフである。

【0022】

凝集エネルギーは、凝集状態にある原子やイオンを互いに引き離して孤立状態にするために必要なエネルギーであり、孤立状態の原子が結晶や分子を形成する際にエネルギー的にどれだけ安定しているのかを示す。これは、構成要素である元素が結合している状態と結合せず独立している状態とのエネルギー差、すなわちエネルギー利得の差を表しており、数式1を用いて算出する。なお、 $E_{Cohesive}$ は凝集エネルギー、 $E_{Total}$ は孤立系（外界から完全に独立しており、外界と質量もエネルギーも交換できない系）モデルのエネルギー、 $N_{Total}$ は孤立系モデル中の原子の総数、 $E_A$ は孤立系におけるA原子1個あたりのエネルギー（ $E_B$ ・・・も同様）、 $N_A$ は孤立系内のA原子の個数（ $N_B$ ・・・も同様）である。銅（Cu）と鉄（Fe）の凝集エネルギーの場合は、数式2に示す通りである。

10

【0023】

【数1】

$$E_{Cohesive} = \frac{E_{Total} - (E_A \times N_A + E_B \times N_B + \dots)}{N_{Total}} \quad (eV/atom)$$

【0024】

【数2】

$$E_{Cohesive}(Cu|Fe) = \frac{E_{Total} - (E_{Cu} \times N_{Cu} + E_{Fe} \times N_{Fe})}{N_{Total}} \quad (eV/atom)$$

20

【0025】

図2に示すように、銅（Cu）と不純物元素との親和性を凝集エネルギー（eV/atom）で表すと、酸素（O）は-5.171、塩素（Cl）は-4.206、ジルコニウム（Zr）は-3.561、砒素（As）は-3.558、チタン（Ti）は-3.328、クロム（Cr）は-3.048、鉄（Fe）は-2.929、カリウム（K）は-2.07、ナトリウム（Na）は-2.004、カルシウム（Ca）は-1.769、セレン（Se）は-0.107、亜鉛（Zn）は-0.055である。

30

【0026】

また、銅（Cu）と親和性の高い酸素（O）及び塩素（Cl）との親和性も確認する。酸素（O）と塩素（Cl）は重金属ではないが、塩素酸化物（ClO）が存在していると、それと親和性の高い重金属がピン止め効果に影響を及ぼす。図3に示すように、塩素酸化物（ClO）と不純物元素との親和性を凝集エネルギー（eV/atom）で表すと、クロム（Cr）は-4.473、砒素（As）は-3.82、チタン（Ti）は-3.717、ジルコニウム（Zr）は-3.427、カルシウム（Ca）は-2.975、鉄（Fe）は-2.664、ナトリウム（Na）は-2.555、カリウム（K）は-2.407、セレン（Se）は-1.998、亜鉛（Zn）は-1.876である。

40

【0027】

図2及び図3から、銅（Cu）との親和性が高く、かつ、塩素酸化物（ClO）との親和性も高いものは、主に重金属であるジルコニウム（Zr）、砒素（As）、チタン（Ti）、クロム（Cr）、鉄（Fe）等であり、これらがピン止め効果に大きく影響を及ぼす元素である。また、カリウム（K）、ナトリウム（Na）、カルシウム（Ca）等の軽金属は、ピン止め効果にあまり寄与しない。なお、カルシウム（Ca）は、塩素酸化物（ClO）との親和性は比較的大きい方であるが、銅（Cu）との親和性が低いことから、ピン止め効果にあまり影響しない。さらに、セレン（Se）、亜鉛（Zn）等は、銅（Cu）との親和性も低く、塩素酸化物（ClO）との親和性も低いので、ピン止め効果にほとんど影響しない。

50

## 【0028】

このように、半導体集積回路装置を製造する際に、配線溝内の銅配線から不純物であるジルコニウム（Zr）、砒素（As）、チタン（Ti）、クロム（Cr）、鉄（Fe）を所定の濃度以下となるようにして結晶性を向上させることにより、超低抵抗率の高性能集積回路を実現することができる。なお、不純物であるカリウム（K）、ナトリウム（Na）、カルシウム（Ca）も所定の濃度以下となるようにすることが好ましい。さらに、不純物であるセレン（Se）、亜鉛（Zn）についても所定の濃度以下となるようにすることがより好ましい。

## 【実施例2】

## 【0029】

次に、本発明である超低抵抗率銅配線を有する半導体集積回路装置を製造して、不純物の除外に伴う銅配線の抵抗率の低下を検証する。図4は、超低抵抗率銅配線を有する半導体集積回路装置を製造する際に行うメッキ法を説明する図である。図5は、超低抵抗率銅配線を有する半導体集積回路装置の製造において、熱処理後の状態を観察する方法を説明する図である。

## 【0030】

半導体集積回路装置の製造工程において、銅配線を電気メッキによって形成する。図4(a)に示すように、基板410として、強度、摩耗性、剛性、腐食性及び熱伝導性に優れた窒化ケイ素（SiN）等のセラミック製のものをを用いる。基板410に、二酸化ケイ素（SiO<sub>2</sub>）等の絶縁体420を200nmの高さで塗布し、銅配線の位置には配線溝（トレンチ）450などを形成する。なお、幅が80nmの銅配線を形成する場合は、幅が50~100nmの配線溝450を設けておく。そして、配線溝450に電気メッキで銅（Cu）を埋め込むに際し、銅（Cu）の拡散を防止するために、窒化タンタル（Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>）の薄膜430を7.5nmの厚さで塗布し、さらにタンタル（Ta）の薄膜431を7.5nmの厚さで塗布する。その上で、銅（Cu）のシード層440を50nmの厚さで塗布しておき、銅配線メッキ400を行う。

## 【0031】

銅配線メッキ400では、図4(b)に示すように、電解メッキ装置401において電解液470として純度3N~6Nの硫酸銅五水和物（CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O）を使用する。そして、アノード460として純度3N~8Nの銅（Cu）を用い、また、銅配線メッキ400の対象（サンプル）である半導体集積回路装置を、回転子490によって回転する回転電極480に設置する。アノード460と回転電極480を電流制御装置510であるガルバノスタットに接続して電流を流すことにより、アノード460の銅（Cu）が回転電極480の半導体集積回路装置に銅配線として電気メッキされる。なお、電流制御装置510にはパルス発生器520が接続され、パルス電流を発生させてパルスメッキをすることも可能である。また、回転子490にはコントローラ500が接続され、コントローラ500によって回転電極480の回転が制御される。

## 【0032】

直流電流により電気メッキを行う場合は添加剤を用いるが、その場合の条件としては、図4(d)に示すように、1cm<sup>2</sup>あたり5mAの電流を110秒間流すことで銅配線がメッキされる。しかし、添加剤を用いると、銅配線の中に添加剤に含まれる不純物が残りやすくなる。そこで、パルスメッキにより添加剤を用いずに平滑に銅配線をメッキする。その場合の条件としては、図4(c)に示すように、3ミリ秒間1cm<sup>2</sup>あたり200mAの電流を流した後、100ミリ秒間1cm<sup>2</sup>あたり1.4mAの電流にすることを周期的に繰り返す。

## 【0033】

その後、銅配線を電気メッキした半導体集積回路装置を真空中に置いて、573K（ケルビン）で30分間アニーリング（熱処理）を行い、銅（Cu）の結晶粒を成長させる。そして、図5(a)に示すように、配線溝450に銅配線メッキ400されたもの(1)に対して、CMP（化学的機械研磨）550により平坦に削り取る。図5(b)の断面写

10

20

30

40

50

真にも示すように、配線溝450の上端の位置まで削って( $H = 0 \text{ nm}$ )銅配線の高さが200nmの面(2)、配線溝450の上端から100nmまで削って( $H = 100 \text{ nm}$ )銅配線の高さが100nmの面(3)、配線溝450の上端から150nmまで削って( $H = 150 \text{ nm}$ )銅配線の高さが50nmの面(4)を測定対象とする。

#### 【0034】

添加剤ありで銅配線をメッキした半導体集積回路装置と、添加剤なしで銅配線をメッキした半導体集積回路装置について、CMP550で研磨した面(2)~(4)について、SEM(走査電子顕微鏡)やTEM(透過電子顕微鏡)等を用いたEBSD(電子線後方散乱回折法)600で方位解析することにより結晶性を測定する。図5(c)に示すように、各測定対象を傾斜させた状態で電子線610を照射して検出器620で電子回折パターンを取得する。なお、測定対象の長手方向をRD(配線の横断)方向、測定対象の短手方向をTD(配線の長手)方向、測定対象に対し垂直方向をND(法線)方向と設定する。

10

#### 【0035】

図6は、電子線後方散乱回折法による測定結果(結晶性)を比較した図である。図7は、測定結果(結晶粒径)を比較したグラフである。図8は、測定結果(電気抵抗率)を比較したグラフである。図6は、銅(Cu)の結晶構造がFCC(面心立方格子)であることから、(001)、(101)、(111)の逆極点図660に従って、方位マッピング像650を作成したものである。なお、座標系670については、ND(法線)方向、TD(配線の長手)方向、RD(配線の横断)方向で示す。

20

#### 【0036】

図6(a)は、添加剤を入れ、純度8Nのアノード、かつ純度6Nの電解液で、銅配線を直流メッキした場合であり、図6(b)は、添加剤を入れ、純度4Nのアノード、かつ純度3Nの電解液で、銅配線をパルスメッキした場合である。なお、上段は配線溝450の高さ680が200nmのもの、中段は配線溝450の高さ680が100nmのもの、下段は配線溝450の高さ680が50nmのものである。

#### 【0037】

方位マッピング像650は、複数本の銅配線について、結晶粒界における結晶面を逆極点図660に示す色で示している。図6(a)に示す純度を上げて不純物の混入を少なくしたものが、図6(b)に示す従来の不純物濃度が高いものよりも、結晶性が向上している。なお、配線の底における結晶性の向上が銅配線全体の性能向上に影響するので、50nmで比較すると、3N添加剤ありよりも6N添加剤ありの方が、かなり結晶粒界が減少し、大きく結晶性が向上している。図6はグレースケールで示しているが、カラーで比較すると顕著である。

30

#### 【0038】

図7は、成長させた銅(Cu)の結晶粒の粒径を平均値で比較したものである。丸印が純度3Nの電解液で添加剤を使用して銅配線をメッキにより形成した場合(3N添加剤あり)、四角印が純度6Nの電解液で添加剤を使用して銅配線をメッキにより形成した場合(6N添加剤あり)、三角印が純度6Nの電解液で添加剤を使用しないで銅配線をメッキにより形成した場合(6N添加剤なし)である。それぞれ、配線溝450の高さ680が50nm、100nm及び200nmにおける平均粒径を示す。

40

#### 【0039】

配線溝450の高さ680が200nmと100nmにおいては、3N添加剤あり、6N添加剤あり、6N添加剤なしのいずれも粒径が約100nmと結晶粒が成長しているが、3Nよりも6Nの方、そして添加剤ありよりも添加剤なしの方が、結晶粒が大きく成長している。また、配線溝450の高さ680が50nmにおいては、従来の場合の粒径が約77nm、添加剤ありの場合の粒径が約87nm、添加剤なしの場合の粒径が約96nmとバラつきが大きい。すなわち、3N添加剤ありの場合においては、不純物が影響して結晶粒が平均的に成長していないが、6N添加剤ありの場合、さらには6N添加剤なしの場合には、不純物の影響が抑えられ、結晶粒が成長することにより、銅(Cu)の結晶性

50

が向上する。

【 0 0 4 0 】

図 8 は、製造した半導体集積回路装置の銅配線の電気抵抗率を比較したものである。なお、純度 3 N の電解液で添加剤を使用して銅配線をメッキにより形成した場合（3 N 添加剤あり）、純度 6 N の電解液で添加剤を使用して銅配線をメッキにより形成した場合（6 N 添加剤あり）、及び純度 6 N の電解液で添加剤を使用しないで銅配線をメッキにより形成した場合（6 N 添加剤なし）である。

【 0 0 4 1 】

図 8 に示すように、添加剤ありの場合で比較した場合、純度 3 N の電解液でメッキした銅配線の電気抵抗率は  $9.3 \mu \text{ cm}$  であり、純度 6 N の電解液でメッキした銅配線の電気抵抗率は  $4 \mu \text{ cm}$  である。純度が高い方が銅（Cu）の結晶粒が成長し、銅配線の電気抵抗率が低くなる。また、共に純度 6 N の電解液でメッキした銅配線について、添加剤がある場合とない場合とで比較した場合、添加剤ありでメッキした銅配線の電気抵抗率は  $4 \mu \text{ cm}$  であり、添加剤なしでメッキした銅配線の電気抵抗率は  $3.6 \mu \text{ cm}$  である。添加剤を使用しない方が銅（Cu）の結晶粒が成長し、銅配線の電気抵抗率が低くなる。

【 0 0 4 2 】

銅結晶粒の成長を阻害する不純物を特定し、銅結晶粒の成長に支障のない濃度以下になるようにする。図 9 は、銅配線の電気抵抗率を低くするために除外すべき不純物元素と、その濃度を示す表である。なお、純度 3 N の電解液かつ純度 4 N のアノードで添加剤を用いて銅配線を形成した場合（3 N 添加剤あり）、純度 6 N の電解液かつ純度 8 N のアノードで添加剤を用いて銅配線を形成した場合（6 N 添加剤あり）、及び純度 6 N の電解液かつ純度 8 N のアノードで添加剤を用いず銅配線を形成した場合（6 N 添加剤なし）である。

【 0 0 4 3 】

図 2 及び図 3 においてピン止め効果の強い不純物として挙げた鉄（Fe）、クロム（Cr）、チタン（Ti）、砒素（As）、及びジルコニウム（Zr）について、図 9 に示す濃度を比較する。鉄（Fe）は、3 N 添加剤ありで  $0.267 \text{ ppm}$ 、6 N 添加剤ありで  $0.03 \text{ ppm}$ 、6 N 添加剤なしで  $0.026$  である。クロム（Cr）は、3 N 添加剤ありで  $0.041 \text{ ppm}$ 、6 N 添加剤ありで  $0.009 \text{ ppm}$ 、6 N 添加剤なしで  $0.007 \text{ ppm}$  である。チタン（Ti）は、3 N 添加剤ありで  $0.032 \text{ ppm}$ 、6 N 添加剤ありで  $0.013 \text{ ppm}$ 、6 N 添加剤なしで  $0.019 \text{ ppm}$  である。砒素（As）は、3 N 添加剤ありで  $5.11 \text{ ppm}$ 、6 N 添加剤ありで  $0.019 \text{ ppm}$ 、6 N 添加剤なしで  $0.04 \text{ ppm}$  である。ジルコニウム（Zr）は、3 N 添加剤ありで  $44.85 \text{ ppm}$ 、6 N 添加剤ありで  $0.2 \text{ ppm}$ 、6 N 添加剤なしで  $0.06 \text{ ppm}$  である。

【 0 0 4 4 】

このように、半導体集積回路装置における銅配線の不純物の濃度を、鉄（Fe）で  $0.03 \text{ ppm}$  以下、クロム（Cr）で  $0.009 \text{ ppm}$  以下、チタン（Ti）で  $0.019 \text{ ppm}$  以下、砒素（As）で  $0.04 \text{ ppm}$  以下、ジルコニウム（Zr）で  $0.2 \text{ ppm}$  以下にすることにより、ピン止め効果を抑え、銅結晶粒を成長させることで、銅配線の純度を向上させ、電気抵抗率を低減させることができる。

【 0 0 4 5 】

また、カリウム（K）、ナトリウム（Na）、及びカルシウム（Ca）についても、図 9 に示す濃度を比較する。カリウム（K）は、3 N 添加剤ありで  $0.735 \text{ ppm}$ 、6 N 添加剤ありで  $0.031 \text{ ppm}$ 、6 N 添加剤なしで  $0.057 \text{ ppm}$  である。ナトリウム（Na）は、3 N 添加剤ありで  $1.2 \text{ ppm}$ 、6 N 添加剤ありで  $0.12 \text{ ppm}$ 、6 N 添加剤なしで  $0.23 \text{ ppm}$  である。カルシウム（Ca）は、3 N 添加剤ありで  $6.83 \text{ ppm}$ 、6 N 添加剤ありで  $0.56 \text{ ppm}$ 、6 N 添加剤なしで  $0.49 \text{ ppm}$  である。

【 0 0 4 6 】

さらに、ピン止め効果の弱い不純物として挙げたセレン（Se）、及び亜鉛（Zn）に

10

20

30

40

50



についても、図9に示す濃度を比較する。セレン (Se) は、3 N 添加剤ありで 164 ppm、6 N 添加剤ありで 0.14 ppm、6 N 添加剤なしで 0.25 ppm である。亜鉛 (Zn) は、3 N 添加剤ありで 118 ppm、6 N 添加剤なしで 2.1 ppm である。

#### 【0047】

ピン止め効果の強い不純物に加え、カリウム (K) を 0.057 ppm 以下、ナトリウム (Na) を 0.23 ppm 以下、カルシウム (Ca) を 0.56 ppm 以下にすることにより、銅配線の純度を向上させ、電気抵抗率を低減させることに寄与することができる。さらに、それらに加え、セレン (Se) を 0.25 ppm 以下、亜鉛 (Zn) を 2.1 ppm 以下にすることにより、全体として不純物の濃度が低減し、銅配線の純度が向上するので、電気抵抗率の低減が期待できる。なお、図9に示す不純物を添加剤ありの場合の濃度又は添加剤なしの場合の濃度以下となるようにすることがより好ましい。

10

#### 【0048】

また、図9に示すように、純度3Nの電解液で添加物ありの場合から、純度6Nの電解液で添加物なしの場合にすることにより、不純物総量が約4896 ppmから約680 ppmとなり、約4000 ppm低下している。ここで、不純物の除外と電気抵抗率の低下の関係について検証する。銅 (Cu) については、1 at% (アトミックパーセント) の不純物が混入すると、電気抵抗率が約  $1 \mu\text{ cm}$  大きくなる (H. イバツハ・H. リュート著, 石井力・木村忠正訳, 「固体物理学・新世紀物質科学への基礎」, シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社, 1998年1月15日, p. 235 - 237 参照)。なお、電気抵抗率の増大は、不純物の濃度に比例することから、比例計算によって4000 ppmの不純物の電気抵抗率に及ぼす効果は、 $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$ 、 $1 \text{ at}\% = 10^{-2} = 10^4 \text{ ppm}$  であることから、 $4000 \text{ ppm} \times (1 \mu\text{ cm} / 10^4 \text{ ppm}) = 0.4 \mu\text{ cm}$  である。

20

#### 【0049】

一方、図8に示すように、不純物を除外することにより達成した電気抵抗率の低下は、約  $9 \mu\text{ cm}$  から約  $4 \mu\text{ cm}$  となっており、約  $5 \mu\text{ cm}$  である。この低下分のうち、不純物濃度の低下分の寄与率は、 $0.4 \mu\text{ cm} / 5 \mu\text{ cm} = 0.08$  であることから、8%程度に過ぎない。すなわち、不純物の除外によって達成した電気抵抗率の大部分は、結晶粒径の粗大化によるものである。このように、ピン止め効果に影響のある不純物を除外することで、銅結晶粒が成長し、銅配線の電気抵抗率を低下させることができる。

30

#### 【0050】

次に、製造した半導体集積回路装置の銅配線について不純物の状態を確認する。図10は、銅配線を電子顕微鏡で撮像した画像の一部であり、複数の分析点を設定している。図11及び図12は、撮像した銅配線について不純物の分析点ごとの濃度を示すグラフである。なお、銅配線は、添加剤を入れ、純度6Nの電解液、かつ純度8Nのアノードで、 $5 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の直流で110秒間メッキした後、573 K (ケルビン) で30分間、真空中でアニーリング (熱処理) することで、配線幅が80 nmとなるように形成したものである。

#### 【0051】

図10に示すように、撮像した画像には銅 (Cu) の結晶粒界が示されており、1-1 ~ 1-34まで設定した分析点のうち、1-8 ~ 1-22までが画像に表示されている。さらに、表示されている分析点のうち、1-18は結晶粒内に設定したものであり、それ以外は結晶粒界に設定したものである。図11及び図12のグラフでは、1-18における不純物の濃度を基準とする。

40

#### 【0052】

図11(a)は、不純物のうち塩素 (Cl) の濃度を分析点ごとに示したものである。銅結晶粒内 (1-18) の塩素濃度は約 0.2 at% と低く、結晶粒界 (それ以外) に塩素濃度が約 3.7 at% など高い部分が多く存在する。図11(b)は、不純物のうち鉄 (Fe) の濃度を分析点ごとに示したものである。銅結晶粒内 (1-18) の鉄濃度は約 0.1 at% と低く、結晶粒界 (それ以外) に鉄濃度が約 0.7 at% など高い部分が多

50

く存在する。図12(a)は、不純物のうちチタン(Ti)の濃度を分析点ごとに示したものである。銅結晶粒内(1-18)のチタン濃度は約0.2at%と低く、結晶粒界(それ以外)にチタン濃度が約0.7at%など高い部分が多く存在する。図11(a)(b)及び図12(a)に示すように、これらの元素は粒界偏析している。

【0053】

また、図12(b)は、不純物のうち亜鉛(Zn)の濃度を分析点ごとに示したものである。銅結晶粒内(1-18)の亜鉛濃度は約0.6at%と高く、結晶粒界(それ以外)に亜鉛濃度が低い部分が多く存在する。その他、酸素(O)については、銅結晶粒内(1-18)の酸素濃度は約29at%と高く、結晶粒界(それ以外)に酸素濃度が低い部分が多く存在する。また、タンタル(Ta)については、銅結晶粒内(1-18)のタンタル濃度は約2.5at%と高く、結晶粒界(それ以外)にタンタル濃度が低い部分が多く存在する。図12(b)などに示すように、これらの元素は結晶粒内に残存しやすい。

【0054】

このように、鉄(Fe)やチタン(Ti)などピン止め効果の強い不純物が粒界偏析、結晶粒内から結晶粒界に集まりやすくなるので、銅結晶粒の成長を阻害する不純物が除外され、銅配線の結晶性が向上する。本発明である半導体集積回路装置は、銅配線を形成する際に、ピン止め効果の強い元素を含む不純物を除外し、銅の結晶性を向上させることにより、形成した銅配線の超低抵抗率を実現し、さらに高性能集積回路を実現することができる。

【0055】

以上、本発明の実施例を述べたが、これらに限定されるものではない。例えば、銅配線におけるピン止め効果に影響のある元素を、銅(Cu)との親和性が高く、かつ、塩素酸化物(ClO)との親和性が高いもので特定したが、銅(Cu)との親和性が高いもの、又は、塩素酸化物(ClO)との親和性が高いもので特定しても良い。また、銅(Cu)又は塩素酸化物(ClO)との親和性の高さを凝集エネルギーで評価したが、数式3に示すように、銅と不純物からなるクラスターの形成エネルギーなどで評価しても良い。なお、 $E_{Formation}$ は形成エネルギー、 $E_{Total}$ は不純物の偏析した界面モデルにおけるエネルギー、 $E_{Cu}$ は銅原子1個のエネルギー、 $E_{Impurity}$ は銅バルク中の銅原子1個と不純物原子1個を交換した際のエネルギー差、 $N_{Cu}$ は不純物の偏析した界面モデルにおける銅原子の個数、 $N_{Impurity}$ は不純物の偏析した界面モデルにおける不純物原子の個数である。

【0056】

【数3】

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

【符号の説明】

【0057】

- 100：銅配線
- 110：結晶粒界
- 111：結晶粒界
- 200：不純物
- 201：不純物
- 210：不純物
- 211：不純物
- 212：不純物
- 213：不純物
- 300：クラスター
- 400：銅配線メッキ
- 401：電解メッキ装置
- 410：基板

10

20

30

40

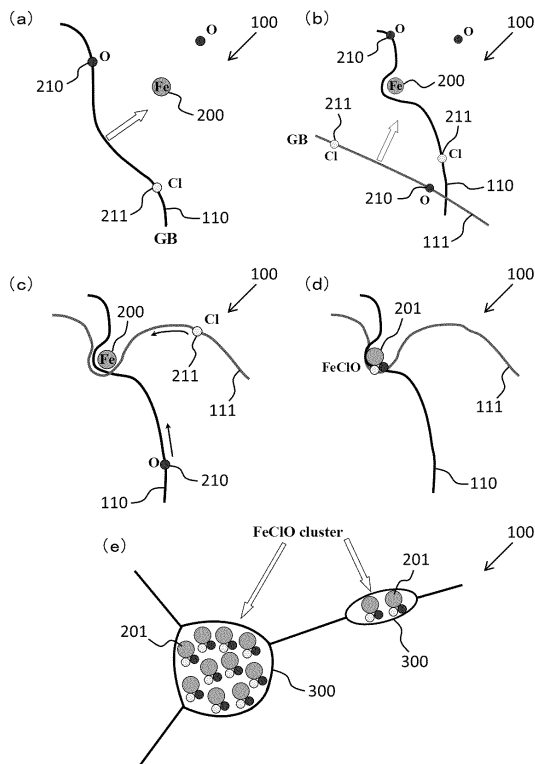
50

- 4 2 0 : 絶縁体
- 4 3 0 : 薄膜
- 4 3 1 : 薄膜
- 4 4 0 : シード層
- 4 5 0 : 配線溝
- 4 6 0 : アノード
- 4 7 0 : 電解液
- 4 8 0 : 回転電極
- 4 9 0 : 回転子
- 5 0 0 : コントローラ
- 5 1 0 : 電流制御装置
- 5 2 0 : パルス発生器
- 5 5 0 : 化学的機械研磨
- 6 0 0 : 電子線後方散乱回折法
- 6 1 0 : 電子線
- 6 2 0 : 検出器
- 6 5 0 : 方位マッピング像
- 6 6 0 : 逆極点図
- 6 7 0 : 座標系
- 6 8 0 : 高さ

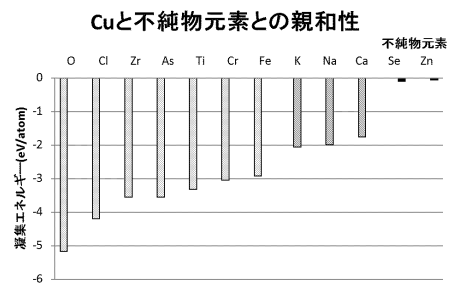
10

20

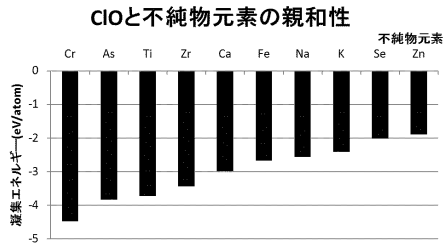
【図 1】



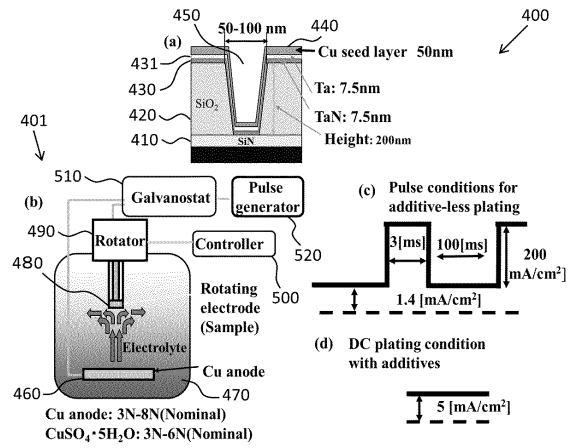
【図 2】



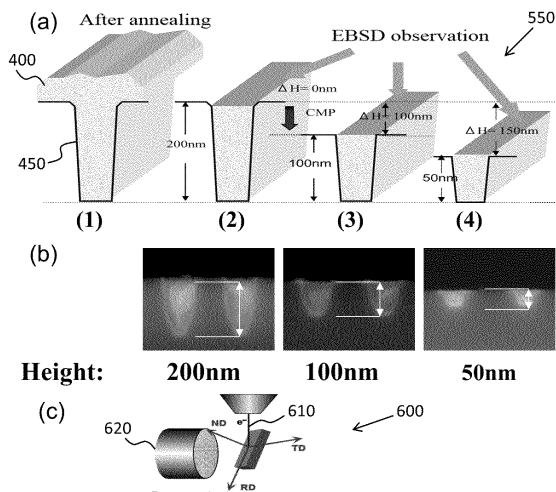
【 図 3 】



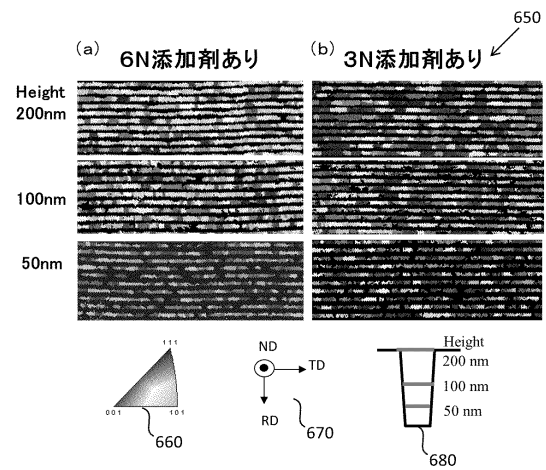
【 図 4 】



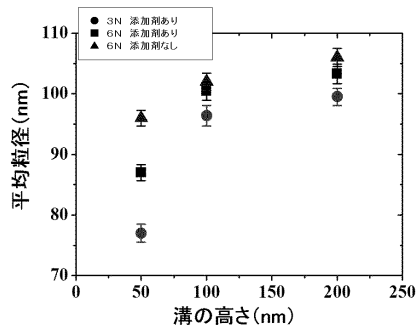
【 図 5 】



【 図 6 】

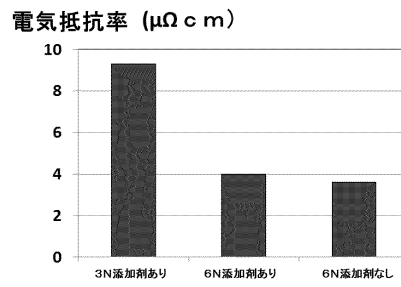


【図7】



低純度硫酸銅、高純度硫酸銅、および高純度硫酸銅＋添加剤フリープロセスで作製したCu配線の結晶粒径分布

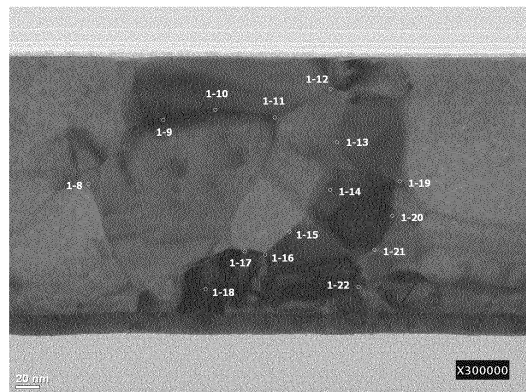
【図8】



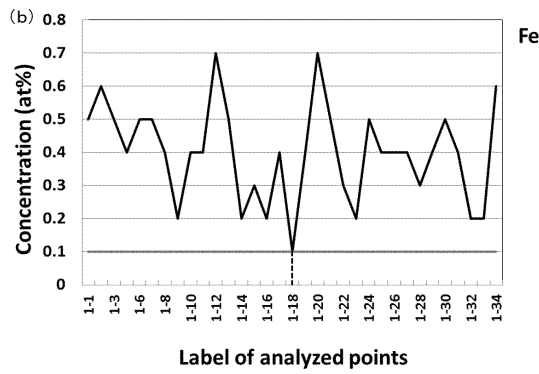
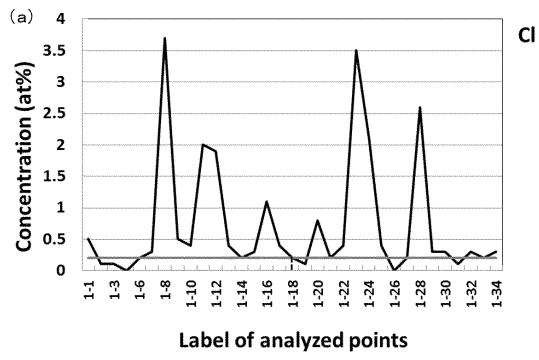
【図9】

電解液	3N添加剤あり	6N添加剤あり	6N添加剤なし	
アノード	4N	8N	8N	
不純物元素の濃度 (ppm)	C	297	255	214
	O	41.7	14	8.4
	Na	1.2	0.12	0.23
	Mg	0.044	0.14	0.01
	Al	0.93	25	0.05
	Si	275	0.9	17
	P	0.031	0.011	0.037
	S	38.4	28.6	0.7
	Cl	3897	796	436
	K	0.735	0.031	0.057
	Ca	6.83	0.56	0.49
	Ti	0.032	0.013	0.019
	Cr	0.041	0.009	0.007
	Fe	0.267	0.03	0.026
	Ni	0.035	0.01	0.0038
	Zn	118	—	2.1
	As	5.11	0.019	0.04
	Se	164	0.14	0.25
	Zr	44.85	0.2	0.06
	Ag	4.82	1.03	0.37
In	0.01	0.01	0.01	
Sn	0.01	0.01	0.01	
Sb	0.01	0.01	0.01	
Te	0.01	0.01	0.01	
I	0.01	0.037	0.06	
Pb	0.01	0.011	0.01	
Bi	0.01	0.01	0.01	
不純物総量 (ppm)	4896.095 ppm	1121.911 ppm	679.969 ppm	
銅の純度 (%)	99.51%	99.89%	99.93 %	

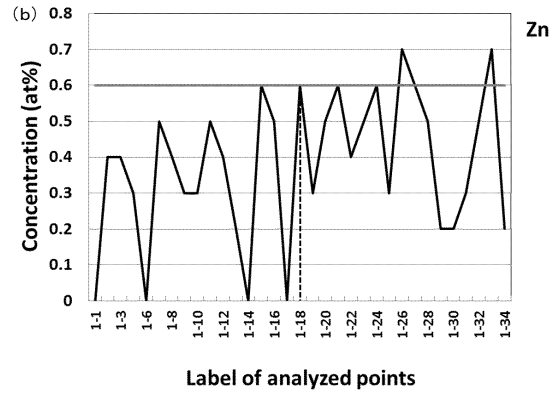
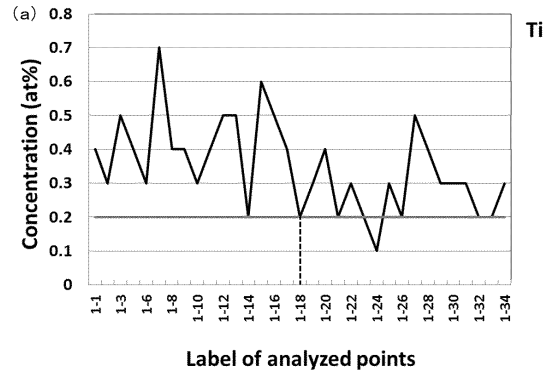
【図10】



【 1 1 】



【 1 2 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 2 5 D 7/12 (2006.01)

(72)発明者 永野 隆敏  
茨城県日立市中成沢町四丁目12番1号

国立大学法人茨城大学工学部内

審査官 早川 朋一

(56)参考文献 特開2014-222715(JP,A)  
特開平11-330001(JP,A)  
特開2003-124216(JP,A)  
国際公開第2005/073434(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 2 1 / 3 2 0 5 - 2 1 / 3 2 1 5  
H 0 1 L 2 1 / 7 6 8  
H 0 1 L 2 3 / 5 2  
H 0 1 L 2 3 / 5 2 2 - 2 3 / 5 3 2  
H 0 1 L 2 1 / 2 8 - 2 1 / 2 8 8  
H 0 1 L 2 1 / 4 4 - 2 1 / 4 4 5  
C 2 5 D 5 / 0 0 - 5 / 5 6  
C 2 5 D 7 / 0 0 - 7 / 1 2