

# ミスト CVD 法による銅薄膜形成プロセスの最適化

## Process Optimization for Copper Thin-film Deposition by Mist CVD Method

知能機械工学コース

材料革新サスティナブルテクノロジー研究室 岡田 達樹

### 1. 半導体デバイスにおける金属配線技術の重要性

半導体デバイスは、情報通信、エネルギー変換、およびセンシング技術の中核を担う基盤技術であり、その高集積化および高性能化は、処理速度の向上や低消費電力化を実現する上で本質的な課題である。

これらのデバイスは、トランジスタ、絶縁膜、金属配線などからなる多層薄膜構造によって構成されており、各薄膜の物性および界面構造は、デバイス性能ならびに信頼性に大きな影響を及ぼす。特に金属薄膜は、電気信号の伝送を担う配線材料として不可欠であり、その導電性や微細構造は、デバイス全体の動作速度および消費電力に大きな影響を及ぼす。

以上の点を踏まえ、金属配線材料には、高い導電性に加えて、配線の微細化に対応可能な成膜特性や、製造コスト低減を実現するための高いプロセス適応性が求められる。これらの要求を満たす金属配線材料および成膜技術の確立は、半導体デバイスのさらなる高性能化および高信頼性に不可欠である。

### 2. 半導体集積回路における配線材料の変遷

初期の集積回路では、加工性および化学的安定性に優れるアルミニウム (Al) が広く用いられてきた。しかし、配線の微細化が進行するにつれて、電気抵抗の増大やエレクトロマイグレーション耐性の低下といった信頼性上の課題が顕在化し、材料的制約が明らかとなった。

これらの課題を克服するため、低抵抗率かつ高い信頼性を有する銅 (Cu) が配線材料として導入され、現在では半導体集積回路における主流材料となっている[1]。

Cu 配線の実用化に伴い、その特性を十分に引き出すためには、高品質な Cu 薄膜を安定して形成する成膜技術の確立が不可欠である。特に、薄膜の結晶性、微細構造、および界面特性は、配線抵抗および信頼性に大きく影響するため、成膜条件を柔軟に制御可能な新たな Cu 薄膜形成プロセスの確立が重要な課題となっている。

### 3. ミスト化学気相成長法の原理と特徴

ミスト化学気相成長法 (ミスト CVD 法) は、前駆体溶液を超音波振動子によって微細なミスト状にし、キャリアガスとともに反応炉内へ導入することで、基板上において熱分解反応を進行させ、薄膜を形成する成膜手法である。

本手法は、真空環境を必要とせず、気液混相状態の前駆体を用いる点に特徴があり、比較的簡素な装置構成で成膜が可能である。また、溶液組成、前駆体濃度、成膜温度などの成膜条件を柔軟に制御できることから、材料組成や膜質の制御に優れた手法として注目されている。本手法は、スパッタ法や従来の CVD 法と比較して前駆体選択の自由度が高く、溶液プロセス特有の材料設計が可能である利点を有する。このため、金属薄膜のみならず、多様な材料系への応用が期待されている。

以下では、本研究で用いたミスト CVD 装置の構成について述べる。

### 4. Fine Channel 式反応炉の構造と成膜機構

ミスト CVD 法には、反応炉構造の違いに基づく複数の方式が存在するが、本研究では図 1 に示す Fine Channel (FC) 式反応炉を用いた。

図中左部の原料供給部において、前駆体溶液は超音波振動子によってミスト化され、キャリアガスによって図中右部の FC 式反応炉へと搬送される。反応炉に導入された原料ミストガスは、整流部において流れが整えられた後、急激に狭くなった狭窄二平板構造を有する反応空間へと導入される。この狭窄二平板構造により、基板上における原料ミストの供給が空間的に均一化される他炉に供給されるガスの温度も容易に設定温度にあげることができる。

このような反応炉構造により、基板全面にわたって均一な反応場を実現でき、高い再現性を有する薄膜作製が可能となる。その結果、成膜条件と薄膜特性との相関を精度良く評価することが可能となる。

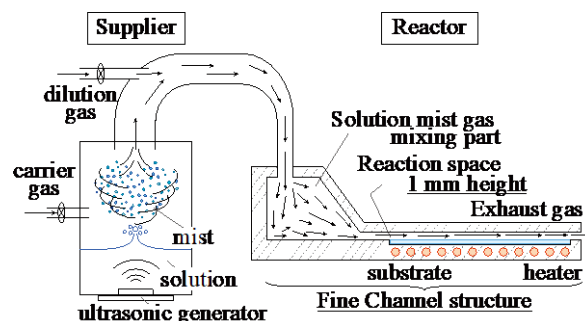


Fig.1 Schematic of Fine Channel type reactor

### 5. Cu(acac)<sub>2</sub> を用いた銅薄膜作製の先行研究と研究目的

アセチルアセトナート銅 (II) (Cu(acac)<sub>2</sub>) は、Cu 系酸化物薄膜の前駆体として広く用いられているが、ミスト CVD 法による金属 Cu 薄膜作製に関する検討は、未だ十分とはいえない。特に、前駆体溶液中における溶質の状態や溶媒特性が、成膜反応の進行および薄膜特性に及ぼす影響については、体系的な理解が得られていない。

本研究では、Cu(acac)<sub>2</sub> を含む複数の溶質および溶媒組成からなる溶液系を構築し、ミスト CVD 法により成膜条件を広範に制御することで、Cu 薄膜形成過程における溶液設計と生成相との関係を明確化し、ミスト CVD 法による Cu 薄膜作製指針の構築を目指す。

なお、本予稿で示す実験結果は酢酸銅 (Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) を前駆体とした場合について示しており、溶媒種や冷却工程が薄膜の結晶構造の成立と導電性に与える影響を議論する。

## 6. ミスト CVD 法による Cu 薄膜形成と冷却工程効果

本研究では、ミスト CVD 法による Cu 薄膜作製において、成膜後の冷却工程が薄膜相形成に及ぼす影響について検討した。Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> を前駆体、アセトニトリル (MeCN) を溶媒とし、溶液濃度 20 mM、成膜温度 450 °C で作製した薄膜を比較した。

その結果、冷却工程を導入しない場合には、図 2 に示す XRD パターンにおいて酸化銅(II)由来の回折ピークが明瞭に観察された。一方、冷却工程を導入することで金属 Cu 由来の回折ピークが支配的となることが確認された。

これらの結果は、成膜後の冷却工程が高温状態にある薄膜の酸化を抑制し、金属 Cu 相の保持に有効であることを示している。すなわち、冷却工程は成膜後の雰囲気制御を通じて Cu 薄膜を安定的に形成する上で重要な工程であると考えられる。

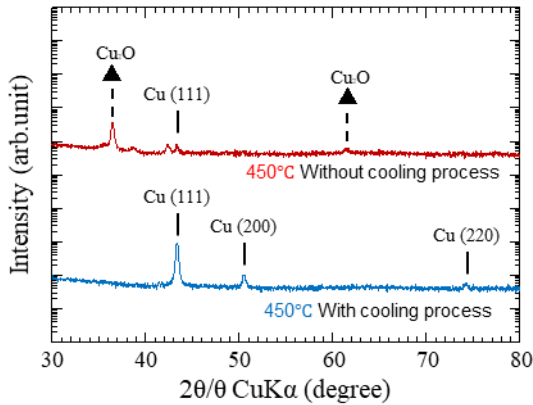


Fig.2 XRD of Cu Films With/Without Cooling Process

## 7. 溶液構造に着目した Cu 薄膜導電性向上の指針

Cu 薄膜の導電性向上には、反応炉内における流体挙動や温度分布といった物理的要因と、成膜前溶液中における溶質の状態や分子集合構造といった化学的要因が関与すると考えられる。

本研究では、ミスト CVD 法の特長である溶液設計の自由度に着目し、前駆体溶液の構造が Cu 薄膜の結晶相および電気特性に及ぼす影響について検討した。溶媒種の違いにより、前駆体溶液中に存在する溶質の状態やイオン種の分率が変化し、これらが成膜過程における前駆体の分解反応や還元挙動に影響を及ぼす可能性があると考えられる[2]。

そこで、TOF-MS 測定により前駆体溶液中のイオン種を評価し、溶液構造と成膜後に得られる Cu 薄膜の微細構造および導電性との関係について考察した。図 3 より、MeCN 溶媒および MeOH 溶媒のいずれにおいても同一の質量数を有するイオン種が多く確認され、共通した構造の存在が示唆された。一方で、MeOH 溶媒では他の構造状態に由来すると考えられるイオン種が多く観測された。さらに、SEM 観察より、MeOH 溶媒を用いた試料では、粒径が大きく、粒成長に伴う粒界抵抗の低減を通じて導電性向上に寄与した可能性が示唆された。以上を踏まえ、次章では溶媒条件の違いが Cu 薄膜の導電性に及ぼす影響について、実験結果に基づき詳細に示す。

## 8. 溶媒種の違いによる Cu 薄膜導電性の変化

Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> を溶質とし、溶媒に MeCN およびメタノール(MeOH)を用いて Cu 薄膜を作製し、導電性を比較した。溶液濃度は 20 mM、成膜温度は MeCN 溶媒では 450 °C、MeOH 溶媒では 350 °C とした。

その結果、図 4 に示すように、MeCN 溶媒を用いた場合の導電率は  $4.10 \times 10^5$  S/m であったのに対し、MeOH 溶媒では  $5.56 \times 10^6$  S/m を示し、溶媒種を変えることで一桁以上に及ぶ導電性の向上が確認された。

XRD 測定の結果、両試料ともに金属 Cu 相のみが観測されたが、MeOH 溶媒を用いた試料では回折ピークがよりシャープであり、結晶性の向上が示唆された。

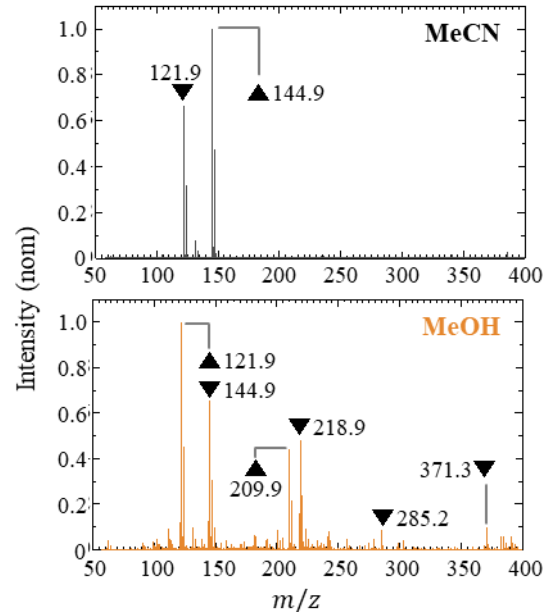


Fig.3 Solvent Effect on TOF-MS Spectra of Cu(ac)<sub>2</sub>

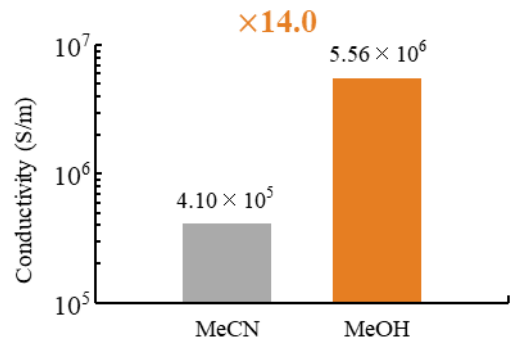


Fig.4 Conductivity Enhancement in Cu Thin Films

## 9. 結言

本研究では、ミスト CVD 法を用いた溶液プロセスによる Cu 薄膜作製において、成膜後の冷却工程および前駆体溶液設計が Cu 薄膜の結晶相および導電性に及ぼす影響を検討した。

その結果、成膜後に冷却工程を導入することで Cu 薄膜の酸化が抑制され、金属 Cu の結晶相を安定的に得られることを明らかにした。

加えて、溶媒条件の違いにより Cu 薄膜の導電性が大きく変化し、MeOH 溶媒を用いた場合には最大で約 14 倍の導電性向上が得られることを示した。

これらの結果より、ミスト CVD 法による Cu 薄膜作製においては、成膜条件の制御に加えて、前駆体溶液の化学的設計が薄膜特性を支配する重要な要因であることを明確にした。

## 文献

- [1] S. P. Murarka, Copper metallization for ULSI and beyond, Materials Science and Engineering R 19, 87151 (1997).
- [2] T. Kitanozono, Y. Uemura, H. Abe, Coordination chemistry-controlled solution processing of metal thin films, Journal of the American Chemical Society, 140, 932-939 (2018).