



Title	陽電子消滅法によるLSI配線材料中の空孔型欠陥に関する研究
Author(s)	藪内, 敦
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/23490
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	やぶ 数	うち 内	あつし 敦
博士の専攻分野の名称	博 士	(工 学)	
学 位 記 番 号	第	2 2 9 3 9	号
学 位 授 与 年 月 日	平 成	21 年 3 月 24 日	
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻		
学 位 論 文 名	陽電子消滅法による LSI 配線材料中の空孔型欠陥に関する研究		
論 文 審 査 委 員	(主査)	教 授	荒木 秀樹
	(副査)	教 授	掛下 知行
		教 授	中谷 亮一
		京都大学大学院工学研究科教授	白井 泰治

論 文 内 容 の 要 旨

現在新規に提案されている高圧アニール処理を併用したCuダマシン配線形成プロセスにおいて、高圧アニール時のCu埋め込み特性(高圧リフロー特性)は重要な特性である。電解めっきCu膜と比べこの高圧リフロー特性に劣るPVD-Cu膜も、スパッタガス中への水素添加、または膜中へのSb添加によって、高圧リフロー特性が向上することが確認されている。高圧アニールによるCu埋め込みというプロセスは、原子スケールで見るとCu原子の拡散現象である。原子の拡散速度は空孔濃度に比例することから、上記のような高圧リフロー特性の違いはCu膜中の空孔型欠陥濃度の差違が引き起こしているのではないかと予想される。そこで本論文では、空孔型格子欠陥を敏感に検出する手法である陽電子消滅法を用いて、高圧リフロー特性の改善効果が確認されている水素添加Ar雰囲気成膜Cu膜、およびCu-Sb合金中に含まれる格子欠陥について評価した。その結果、以下の成果が得られた。

1. 純Ar雰囲気成膜PVD-Cu膜および水素添加Ar雰囲気成膜PVD-Cu膜の陽電子寿命測定から、スパッタガス中への水素添加によりCu膜中に原子空孔が凍結されることを見出した。Cu空孔と水素原子との結合エネルギーは0.4 eV以上であると報告されており、この高い結合エネルギーにより成膜時に水素原子が原子空孔を捕獲することで膜中に空孔が凍結されると解釈された。
2. 純CuおよびCu希薄合金中の凍結原子空孔の陽電子寿命測定による挙動評価から、1223 Kからの焼入れ後も純Cu中には熱平衡原子空孔の凍結は観測されなかったが、Sbを0.5at%添加することにより同一条件で焼入れ後の希薄合金中から 3×10^{-4} の凍結原子空孔を検出した。また、室温で移動可能なCu中の原子空孔が0.5at%のSb添加により473 Kまで安定に存在することを見出し、Cu空孔とSb原子との間に強い相互作用が働くことを明らかにした。
3. 低速陽電子ビームを用いてPVD-Cu膜およびPVD-Cu-0.5at%Sb膜中の格子欠陥について消滅γ線ドブラー幅広がり測定法により調べた。等時焼鈍過程における回復挙動より、0.5at%のSb添加によりPVD-Cu膜には過剰の原子空孔が凍結されることを見出した。これはCu空孔と強い相互作用を持つSb原子が成膜時に原子空孔を捕獲するためであると解釈された。

以上のように本論文では、スパッタガス中への水素添加または膜中へのSb添加により向上するPVD-Cu

膜の高圧リフロー特性と、膜中に凍結される原子空孔量との間に相関があることを明らかにし、高圧リフロー特性を向上させる添加元素の選定には溶質原子と原子空孔との結合エネルギーが重要な因子であることを見出した。

論文審査の結果の要旨

現在新規に提案されている高圧アニール処理を併用した Cu ダマシン配線形成プロセスを実用化するには、高圧アニール時の Cu 埋め込み特性(高圧リフロー特性)の改善が重要である。PVD Cu 膜は、電解めっき Cu 膜と比べて、高圧リフロー特性が劣るため、スパッタガス中への水素添加、または膜中への Sb 添加によって、高圧リフロー特性を向上させる試みがこれまでに行われている。高圧アニールによる Cu 埋め込みというプロセスには、Cu 原子の拡散が寄与している。原子の拡散速度は空孔濃度に比例することから、上記のような高圧リフロー特性の違いは膜中の空孔型欠陥濃度の違いが引き起こしているのではないかと予想される。そこで本論文では、空孔型格子欠陥を敏感に検出する手法である陽電子消滅法を用いて、高圧リフロー特性の改善効果が確認されている水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD Cu 膜、および PVD Cu-Sb 合金膜について、原子空孔の濃度の評価を行い、その結果、以下の成果を得ている。

1. 純 Ar 雰囲気成膜 PVD Cu 膜および水素添加 Ar 雰囲気成膜 PVD Cu 膜の陽電子寿命測定から、スパッタガス中への水素添加により Cu 膜中に原子空孔が高濃度に凍結されていることを見出している。Cu 空孔と水素原子との結合エネルギーは 0.4 eV 以上であると報告されており、空孔が膜中に高濃度に凍結される原因は、この高い結合エネルギーにより成膜時に水素原子が原子空孔を捕獲するためである。
2. 陽電子寿命法を用いて、純 Cu および Cu 希薄合金中の凍結原子空孔の挙動を調べている。1223 K からの焼入れ後、純 Cu 中には熱平衡原子空孔の凍結は観測されないが、Sb が 0.5at%添加された希薄合金中では桁違いに高濃度の 3×10^{-5} の原子空孔が凍結されていることを見出している。また、純 Cu 中では、原子空孔は室温で移動可能であるが、Cu-0.5at%Sb 合金中では、原子空孔の移動温度は、473 K 以上に上昇している。これらの結果は、Cu 空孔と Sb 原子の結合エネルギーが非常に大きいことを明確に示している。
3. 低速陽電子ビームを用いて PVD Cu 膜および PVD Cu-0.5at%Sb 膜中の格子欠陥について調べている。等時焼鈍による S パラメータの変化から、PVD Cu 膜に比べて、PVD Cu-0.5at%Sb 膜中には、より多くの原子空孔が凍結されていることを明らかにしている。これは Cu 空孔と強い相互作用を持つ Sb 原子が成膜時に形成された原子空孔を捕獲し、凍結するためである。

以上のように本論文では、スパッタガス中への水素添加または膜中への Sb 添加が、膜中に凍結される原子空孔濃度を飛躍的に増加させ、それによって PVD 膜の高圧リフロー特性が向上することを明らかにしている。このことは、高圧リフロー特性を向上させるためには、原子空孔との結合エネルギーが大きな元素を微量添加することが有効であることを示唆しており、LSI 配線材料の全く新しい合金設計指針を見出している。これらの知見は学術的にも工業的にも極めて重要であり、材料工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。