

銅配線用新規低温分解性フッ素フリー原料

Novel low-temperature decomposable fluorine free precursors for copper interconnect

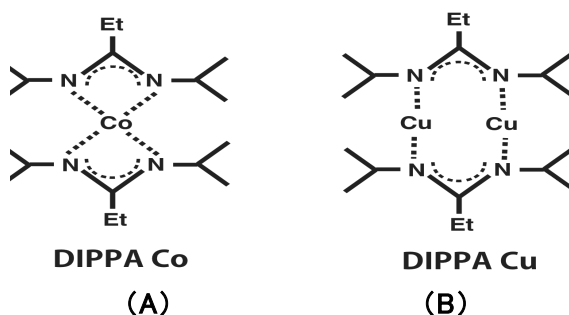
気相成長株式会社¹, 山梨大学²○町田 英明¹, 石川 真人¹, 須藤 弘¹, Md Rasadujjaman², 近藤 英一²Gas-phase Growth Ltd.¹, University of Yamanashi²°H.Machida¹, M.Ishikawa¹, H.Sudo¹, Md Rasadujjaman², E.Kondoh²

E-mail: machida@kisoh-seicho.com

背景:銅薄膜は、低抵抗配線として LSI に用いられている。次世代技術として注目されている 3 次元積層でのシリコン貫通ビア (TSV) への銅の埋込は重要である。TSV では穴のアスペクト比が大きくなり現状の電解メッキ法では埋込が困難である。この問題を解決するために CVD 法の研究が進められてきたが、未だ良好な原料がない。原料中のフッ素のために密着性が悪い、フッ素フリー原料は蒸気圧が低く、堆積速度が低い。これら問題点を克服すべく、近年 SFCD 法 (Supercritical fluid chemical deposition) の研究が進められている。しかし、良好な原料は未だ提案されず、主に銅の β -ジケトナート錯体、(Hfac)₂Cu、(DIBM)₂Cu [1] が原料として使用されている。化合物中に酸素原子を持ち、また成膜温度が高く純度が高い銅薄膜の堆積が難しいといった問題点が指摘されている。我々は 2013 年春の応用物理学会で新規 CVD 用コバルト原料として DIPPACo (A) を提案し、CVD 法において低抵抗なコバルト膜 (20 $\mu\Omega$ cm 以下) の堆積が可能なることを報告した [2]。今回、我々はこの成功体験を元に SFCD 用原料においても同じ配位子である、ジイソプロピルプロピオンアミジネート銅 2 量体錯体 (DIPPACu)₂ (B) を合成し、その物性、ならびに SFCD 法への適応が可能か調査したので報告する。

実験:安価な原料から得られる配位子を用いて反応式 1 により (DIPPACu)₂,
 $[(^i\text{C}_3\text{H}_7\text{NC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}^i\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cu}]_2$ (B) を合成した。

$2\text{Li}[^i\text{PrNC}(\text{Et})\text{N}^i\text{Pr}] + 2\text{CuCl} \rightarrow (\text{DIPPACu})_2 \text{---(1)}$
 空気中での安定性、溶媒への溶解性、分解温度等を調査し、他の銅原料との比較を行った。



結果:表 1 は合成された原料と他原料の物性比較である。DIPPACo は空気に触れると瞬時に分解するが、DIPPACu は直ちに分解せず SFCD 装置への導入が可能であることがわかった。DIPPACo は炭化水素系溶媒以外で分解を起こすが DIPPACu はアセトンなどの極性溶媒中に分解せずに溶解することが判った。さらにこの原料は水素気流下 120°C で分解し、従来原料の (Hfac)₂Cu より低温で SFCD 法による成膜が可能なる事を示唆した。

表 1 各原料の性状 * 0.05torr 下

	沸点*	空気中	外観
A (DIPPACo)	83°C	瞬時に分解	濃青緑液体
B (DIPPACu)	110°C	徐々に分解	淡茶色固体
(Hfac) ₂ Cu	80°C	吸湿	濃青色固体

参考文献

[1] E Kondoh, Jpn. J. Appl. Phys., 43 (2004) 3928-3933.

[2] 町田, 河野, 石川, 須藤, 岩井, 廣田, 応用物理学会 (2013 春季), 30p-G6-4, 30p-G6-5.