半導体集積回路の配線に用いる銅めっき膜の不純物

上 野 和 良^a

^a 芝浦工業大学工学部 (〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5)

Impurities in Electroplated Copper Films for LSI Interconnection

Kazuyoshi UENO^a

^a College of Engineering, Shibaura Institute of Technology (3-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548)

Keywords : Copper, Electroplating, Impurity

1. はじめに

半導体集積回路においては、1997 年頃以降、微細配線に電気めっきによる銅 (Cu) が用いられるようになった¹⁾。その理由は、Cu 配線がそれ以前に用いられてきたアルミニウム合金の配線に比較して、低抵抗で電流密度耐性が高いため、微細化に伴う配線遅延の増加や信頼性劣化の対策として必要になったからである。微細 Cu 配線は図 1 に示すように、絶縁膜の溝 (トレンチ) や孔 (ビア) に金属を埋め込んだ後、化学的機械研磨 (CMP : Chemical Mechanical Polishing) で不要な金属を除去・平坦化するダマシン (Damascene) 法で形成される^{2),3)}。金属の埋め込みには、トレンチやビアの表面にスパッタ法によって堆積したバリア膜やシード膜 (Cu) 上に、電気めっきによって銅を埋め込む方法が用いられる。バリア膜は Cu の拡散を防止する膜でタンタル (Ta) や窒化タンタル (Ta₂N₅) が主に用いられる。

半導体集積回路では、Moore の法則に従って 2 年から 3 年ごとの周期で集積度を 2 倍に増加させるため、素子寸法を約 0.7 倍に比例縮小してきた。その結果、現在では微細配線の幅は 50 nm 程度の寸法になっている。また、トレンチやビアの縦と横の寸法比 (アスペクト比) は、微細化に伴い増加する傾向にあるが、それぞれ 2 程度で合わせて 4 程度である^{4),5)}。

図 1 ダマシン法による Cu 配線の形成プロセスと断面 SEM 写真

このような微細・高アスペクト比のパターンへの銅の埋め込みを実現するため、めっきプロセスにはボトムアップフィリングあるいはスーパーフィリングと呼ばれる方法が用いられる^{6)~11)}。ボトムアップフィリングは、めっき液に添加する添加剤の作用で実現されるが、微細になるほど埋め込みが困難になるとともに、添加剤による不純物の影響が懸念されている。

本稿では、微細配線に用いる銅めっき膜に関して、膜中の不純物とそれらの影響について解説する。

2. 半導体集積回路の配線に用いる Cu めっき

微細配線の形成にはボトムアップめっきが用いられる。ボトムアップめっき浴では、硫酸銅と硫酸からなる基本浴に、塩素、抑制剤 (サプレッサ)、促進剤 (アクセラレータ)、レベラーなどと呼ばれる添加剤が添加される。サプレッサはポリマーとも呼ばれ、分子量の大きい Polyethylene glycol (PEG) が主として用いられる。図 2 は、ボトムアップめっきの様子と各添加剤の作用を模式的に示している。分子量の大きなサプレッサは、塩素と複合体を形成してめっき液からの Cu の析出を抑制する作用を持ち、微細パターン内には侵入しにくい。主としてトレンチやビアの側面や外の平坦部での Cu 析出を抑制する。サプレッサ単独でもトレンチやビア内の析出

図 2 ボトムアップめっきの様子と添加剤の作用の模式図

速度が相対的に速くなるので、ボトムアップ堆積ができる。アクセラレータは、Cu の析出を助ける作用のある分子で、Bis- (sodium sulfopropyl) -disulfide (SPS) などが用いられる。SPS は分子量が小さいため物理的形状も小さく、トレンチやビアの中にも侵入しやすい。その結果、パターン内部では、アクセラレータのサブレッサに対する相対的な濃度が増加し、抑制作用が弱くなり、パターン外部より Cu 析出速度が相対的に速くなり、ボトムアップ堆積の特性が助長される。またビアの底から Cu が堆積するにつれて、堆積表面にアクセラレータが集まり、堆積がさらに促進されるモデルも考えられている^{12),13)}。レベラーは、パターンの角部に吸着しやすく、その部分での析出を抑制するとされており、Janus Green B (JGB) などが用いられ、添加されない場合もある。市販のめっき液では、添加剤成分が明らかにされていないが、多くの場合 2 種類の添加剤が用意され、標準の添加量が示されている。添加剤の濃度を一定に保つことが安定的な埋め込み特性を維持するために重要であり、Cyclic Voltammetric Stripping (CVS) などを用いた濃度管理が行われる。

3. Cu めっき膜中の不純物

めっき膜中の不純物分析には、2 次イオン質量分析 (SIMS)^{14)~18)} や赤外吸収 (combustion-infrared absorption method)¹⁹⁾ が用いられている。めっき膜中には、主に添加剤に由来する炭素 (C)、塩素 (Cl)、硫黄 (S) が含まれる。C はサブレッサ成分の PEG が Cl と複合体を形成してめっき表面に吸着し、膜中に取り込まれると考えられている。また S はアクセラレータ成分の SPS に由来すると考えられるが、膜中に取り込まれることなく、めっき表面に留まり、C や Cl に比較して膜中の濃度は SIMS の検出限界に近い非常に低い値である。

めっき膜中の不純物量は、添加剤濃度が多いほど増加することが知られている。一方、ダマシン構造の配線パターン内部の Cu においては、SIMS 分析により添加剤濃度を高くすると、不純物が高くなる結果¹⁵⁾と、添加剤濃度と膜中の不純物濃度の相関がみられないという結果¹⁸⁾が報告されている。Cu 中への不純物の取り込みが、めっき表面への添加剤成分の吸着量、濃度、Cu 堆積速度などによって変化するため、場所やパターンによってこれらが変化し、差が生じているものと思われる。配線幅依存性に関して、配線幅が狭いほど不純物濃度が高くなるという結果が報告されている¹⁷⁾。以下では、平坦なめっき膜中の不純物について我々の結果を中心に述べる。

図 3 に、SIMS によるめっき膜中の不純物深さ分析結果の一例を示す²⁰⁾。ここで Cu めっき膜はスパッタ法で堆積した Cu/Ta 基板上に、表 1 の成分のめっき浴を用いて、電流密度 10 mA/cm² で、膜厚 500 nm 堆積したものである。図 3 よりめっき膜中に、C、Cl、S などの不純物が含まれていることがわかる。Ta のプロファイルから銅めっき膜の位置がわかるが、Ta のプロファイルより左側で Cl、S が多く検出されており、前述のようにめっきの添加剤成分がめっき膜中に取り込まれて、不純物として残留したものと考えられる。Ta との界面付近で Cl、S の量が増えているのは、堆積初期において添加剤の吸着が多いことを示していると考えられる¹⁴⁾。C

図 3 Cu めっき膜中の不純物の深さプロファイル例 (SIMS)

表 1 Cu めっき浴組成の例 (本稿で紹介した実験で用いためっき浴)

組成	濃度
硫酸 (96 %) (ml/L)	105.8
硫酸銅 (g/L)	65
塩酸 (35 %) (ml/L)	0.12
PEG (mg/L)	100
SPS (mg/L)	1

もめっき膜中に多く検出されているが、添加剤濃度だけでなく、めっき液の溶媒である水の純度によっても、残留する炭素濃度が大きく変わる。図 3 のめっき膜は、イオン交換水 (純水) を用いたものであるが、後述する超純水を用いためっき浴の場合には、膜中の残留炭素濃度は 1 桁以上減少する。

次に、添加剤濃度によってどのように膜中の不純物に変化するか、分析例を紹介する²¹⁾。ここでは、表 1 に示すめっき浴を標準として、アクセラレータ (SPS)、サブレッサ (PEG) をそれぞれ単独で変化させた時と、SPS と PEG の濃度比を一定にして、全体濃度を変化させた場合について述べる。めっき条件は、電流密度 10 mA/cm² とし、膜厚約 500 nm を堆積した。

図 4 (a) は、添加剤のうちアクセラレータである SPS の濃度を変化させた時の膜中の炭素濃度プロファイル比較を示している。なお、この場合のみ、めっき浴の調整にイオン交換水 (純水) を用いたためベースとなる炭素濃度は、図 2 と同様に高くなっている。図 4 (a) より、SPS 濃度の増加によって、炭素濃度が減少することがわかる。この結果は、Cl-PEG に SPS を加えた場合のほうが炭素濃度が低くなるという Osaka の結果¹⁹⁾と一致する。これは、SPS のめっき反応の促進作用によって Cu の堆積速度が向上したか、あるいは West¹²⁾ や Moffat¹³⁾ が考えているようにめっき表面の吸着したサブレッサ (Cl-PEG 複合体) の SPS による置き換えによって、めっき膜への炭素の取り込み量が減少したためと考えられる。

図 4 (b) は、サブレッサである PEG の濃度を変化させたときの炭素濃度プロファイル比較を示している。なお PEG 濃度依存性と全体濃度依存性 (図 4 (c)) では、溶媒に超純水製造装置を用いて作製した超純水を用いたため、図 4 (a) の SPS 濃度依存性に比較してベースの炭素濃度が 1 桁以上減少している。図 4 (b) より、PEG 濃度が低いほうがわずかに炭

図4 添加剤濃度によるCuめっき膜中の炭素(C)濃度変化のSIMS分析結果
(a) SPS濃度依存性, (b) PEG濃度依存性, (c) 全体濃度(PEG/SPS)依存性

素濃度は低くなっていることがわかる。結果をここに示していないが、CIもPEG濃度が低いほうが、わずかに減少する傾向が見られ、CIはPEGとの複合体としてめっき表面に吸着してめっき反応を抑制すると考えられるので、CとCIの増減が連動することは、吸着したサプレッサの量の変化として定性的に理解できる。最後にSPSとPEGの比率を一定にして、全体濃度を増やした場合においては、図4(c)に示すように、膜中の炭素濃度はほとんど変化しなかった。Sについては、濃度が 10^{16} cm^{-3} 以下の少ない量で検出下限に近く、正確な議論は難しいと考えられるが、全体濃度を増やした場合に、多い傾向が見られ、全体濃度を増やした場合にめっき表面でSPSの濃度が増えることと定性的に一致する。

Stanglらによれば、市販のめっき液(Enthone社製)を用いためっき膜においても、全体の添加剤濃度の増加とともに、C, S, CI濃度は増加する¹⁵⁾。また、Osakaらによれば、添加剤の組み合わせによって、膜中の炭素濃度は変化し、CI-PEGの組み合わせより、CI-PEG-SPSの組み合わせのほうが炭素濃度が少ない結果¹⁹⁾が報告されており、上に述べた結果と一致する。OsakaらによればCI-PEGの組み合わせにJGBを添加すると、炭素濃度は増加する。以上の結果を総合すると、めっき膜中の不純物量は、めっき反応が起きるめっき表面での、サプレッサ成分CI-PEGとアクセラレータ成分SPSの吸着量が支配的な要因となっていると考えられる。

添加剤の量や比率は、最適な埋め込み特性などを実現するために最適化を行う必要があるが、以上述べたように添加剤濃度によって膜中の不純物量に変化し、それらがCuめっき膜の物性や配線特性に影響を与える。添加剤濃度は、これらの影響も考慮して決定する必要がある。以下に微細配線において重要な不純物の影響として、粒成長への影響と配線特性への影響について解説する。

4. 粒成長への不純物の影響

Cuめっき膜では、室温での堆積後から室温放置における結晶粒成長(再結晶化)であるセルフアニール現象が観察され、多くの研究がなされている^{22)~28)}。セルフアニールに伴って、

抵抗率の減少、膜応力の変化、CMP速度などの変化が生じる。Cu配線の製造プロセスにおいては、セルフアニールによるこれらの物性変動は、配線形状や特性のばらつきに繋がるため、めっき後に150℃から400℃の間の温度で熱処理(アニール)を行い、結晶粒を成長させ、物性の安定化が一般的に行われる。セルフアニールや熱処理による粒成長には膜中の不純物が影響する。以下に、我々が行った添加剤濃度によるCuめっき膜の粒成長の変化を中心に、膜中不純物の粒成長への影響について述べる。なお、我々の実験では、粒成長を促進する目的で熱処理と同時に電流密度 0.1 MA/cm^2 の電流ストレスを印加した。

図5(a)はSPS濃度を変化させたときの、粒径の累積度数分布の比較を示している。アニールは、温度200℃で 0.1 MA/cm^2 の電流を印加しながら、窒素雰囲気中で30分間行った。粒径は、結晶粒の面積を画像処理ソフトを用いて計算し、面積が同じとなる直径(等価円直径)を示している。SPS濃度以外のめっき条件は、同じである。図5(a)に示すようにSPS濃度が高いほど粒径が大きく、粒成長が促進されていることがわかる。この時の膜中の炭素濃度は図4(a)に示したように、SPS濃度が高いほうが低くなっている。なお、前述のようにPEG濃度依存性、全体濃度依存性の場合には、溶媒として超純水を用いたのに対して、SPS濃度依存性の実験では純水を用いたため、ベースの炭素濃度が高くなっている。

次にPEG濃度を変化させた場合の粒径を比較した。アニールは、温度300℃で 0.1 MA/cm^2 の電流を印加しながら、真空中で30分間行った。図5(b)に示すようにPEG濃度を低下することで、わずかに粒径が大きくなる傾向が見られた。この場合の膜中の炭素濃度は、PEG濃度の低下に伴って、わずかに低い傾向が見られるが、図5(a)に示すSPS濃度を4倍にした時の変化に比較して、PEG濃度を1/4にした時の変化は、膜中の炭素濃度、粒径いずれへの影響も小さい。

図5(c)は、PEGとSPS濃度の全体を変化させたときの粒径分布の比較で、アニール条件は図5(b)のPEG濃度依存性と同じである。添加剤の組成比は一定であるが、全体濃度が高い場合(SPS/PEGともに4倍)に、粒径が大きくなっている。この場合の膜中炭素濃度の変化は、図4(c)に示したように、

図5 粒径分布の添加剤濃度依存性

(a)SPS 濃度依存性, (b)PEG 濃度依存性, (c)全体濃度依存性(PEG/SPS 比一定)

ほとんど同じであった。

SPS 濃度依存性の結果および PEG 濃度依存性の結果から、膜中の炭素濃度が高くなるにつれて粒径が小さくなる傾向が見られた。その理由として図 6 に示すように、粒界に存在する不純物(炭素)によって粒界移動のピンニングが生じ^{27),29)}、粒成長が抑制された可能性が考えられる。一方、図 5 (c)に示した全体濃度依存性においてほぼ同じ炭素濃度でも、全体濃度が高い場合に粒成長が促進されていることから、SPS に炭素濃度を減少させる作用以外に粒成長を促進させる作用がある可能性が考えられる。Osaka らは添加剤の組み合わせによるセルフアニールの有無を調べ、SPS を添加した場合にはセルフアニールが見られるが、SPS が入っていない CI-PEG 添加、CI-PEG-JBG 添加では、セルフアニールが観察されていないことを報告している¹⁹⁾。また、Stangl らの添加剤濃度全体を変化させた時のセルフアニール時間比較¹⁵⁾では、添加剤なしではセルフアニールが生じないが、添加剤を入れるとセルフアニールが生じ、添加剤濃度が増えるとともに粒成長までの時間が少しずつ増加するという結果を示し、膜中不純物によるピンニングにより説明している¹⁵⁾。

以上述べたように、めっき膜中の不純物によって、めっき膜の粒成長(再結晶化)は影響を受け、炭素濃度が高い場合には図 6 に示すピンニング効果によって粒成長が抑制される傾向がある。また SPS にはセルフアニールを誘因する作用があり、膜中の炭素濃度を下げる作用により粒成長が促進されると考えられる。粒成長は、以下に述べる抵抗や信頼性、膜応力(引っ張り応力の増加)など配線の特性や信頼性に影響を

与えることになる。

5. 配線抵抗と信頼性への不純物の影響

ここでは配線抵抗と、信頼性としてエレクトロマイグレーション(EM: Electromigration)、ストレス誘起ボイド(SIV: Stress-induced Void)への不純物の影響について述べる。

まず配線抵抗への不純物の影響は、不純物散乱による直接的な作用と、粒径を介した間接的な作用がある。特に配線幅が 100 nm 以下の微細配線では、図 7 に示すように電子の粒界散乱や側面散乱による抵抗上昇の影響が大きく、抵抗低減のためには、粒径の拡大が重要となる。前節で示したように、SPS 濃度を相対的に増加することで粒径を大きくでき、さらに膜中の炭素濃度も減少するので、低抵抗化につながると考えられる。Osaka らによれば、膜中の炭素濃度とセルフアニール後の Cu めっき膜の抵抗率の間には正の相関がみられる¹⁹⁾。すなわち、炭素濃度が高いほど抵抗率が高くなる。この結果からも膜中の炭素濃度を減らすことが、低抵抗化につながると考えられる。

EM 信頼性への影響では、不純物濃度が増加するほど EM 寿命が劣化する^{16),30),31)}。その理由は図 8 に示すように、めっき膜に含まれる不純物が熱処理によって銅配線と絶縁膜との界面に析出し、界面の密着性が低下するからである。ちなみに Cu 配線の EM においては、Cu 配線と絶縁膜の界面が、EM による Cu の拡散パスであり、密着性の劣化は拡散速度の増加につながる。Stangl らは、アニールによって界面に析出する C と S の量がアニール時間とともに増え、添加剤濃

図6 不純物によるピンニングの模式図(左)と Cu めっき膜の粒構造の例(右, FIB/SIM 像に粒界を書き入れたもの)

図7 微細 Cu 配線における電子散乱の模式図(左)と電子散乱効果による抵抗率上昇(右)

図8 Cu配線のEMにおける不純物の影響の模式図(左)とEMによるボイド観察例(右:断面SEM写真)

図9 Cu配線のSIVにおける不純物の影響の模式図(左)とSIVによるボイド観察例およびSIV発生率の配線幅依存性(右:断面SEM写真)

度が高いほど析出量が多いことを示している¹⁶⁾。また Alers らは不純物の多いほうが界面でのマイクロボイドが多い結果を示している³⁰⁾。マイクロボイドは、EMによるボイドの起点や空孔の供給源となるため、EM劣化につながる。

一方、SIVへの不純物の影響では、不純物はEMとは逆にSIV抑制の効果が報告されている³¹⁾。これは図9に示すように、炭素などの粒界の不純物が、粒界を介した空孔の拡散を抑制し、ボイドの形成を抑制すると考えられるからである。

このように不純物濃度は、EMとSIVに関して、効果のトレードオフがある。すなわち不純物を増やすとSIVは抑制されるが、EM耐性が劣化する。このトレードオフを解決する手段として、Shih らは分子量の大きなレベラーを用いる方法を提案した³¹⁾。図9の右の図に示すようにSIVは幅依存性を持ち、幅の広い配線において顕著であるため、幅の広い配線中の不純物を増やすことが有効と考えられる。一方、狭い配線ではSIVは生じにくくEM耐性が問題なので、狭い配線には不純物をなるべく導入しないようにする必要がある。分子量の大きなレベラー分子は、広い配線溝には入ることができるが、狭い配線幅には侵入しにくい。この原理を使って、広い配線の不純物濃度を選択的に上げ、狭い配線では不純物濃度を低くすることができ、これによってSIVとEMのトレードオフが解決されるとしている。

6. おわりに

本稿では、微細配線に用いられる銅めっき膜の不純物について、分析結果を示し、その影響について述べた。

銅めっき膜には、めっき浴に含まれる不純物や添加剤からの残留によってC, S, Clなどが存在し、不純物量は添加剤

の量によって変化する。

添加剤の内、促進成分であるSPSの添加量を増やすと、膜中の炭素が減少し、抑制成分のPEGの添加量を減らすと炭素の濃度が若干低下する。同じく抑制成分のレベラーの添加量を増やすと膜中の不純物量は増加する。めっき反応では、めっき表面に存在する抑制成分CI-PEG複合体と促進成分SPSの競合関係でめっき膜中に取り込まれる不純物量が決まると考えられる。

膜中の不純物は、セルフアニールや熱処理による粒成長(再結晶化)に影響する。炭素は粒界に集合し粒界の動きをピンニングすると考えられ、膜中の炭素濃度が高いほど、粒成長しにくくなる。一方、SPSは炭素濃度を低下させる作用だけでなく、セルフアニールを生じさせ、粒成長を促進する作用があると考えられる。

不純物は、不純物散乱や粒界散乱を介しては電気抵抗に影響し、炭素などの不純物が増加するほど抵抗が高くなる。また不純物は、粒界のピンニング作用や粒界拡散の抑制作用によってSIVの改善に効果を有する一方で、EMに対しては銅/絶縁膜界面への不純物の析出によって界面の密着性を劣化させ、EM寿命を低下させる。SIVとEMのトレードオフを解決するために添加剤分子の工夫が提案されている。

銅配線では微細化の進展とともに、電子散乱効果による抵抗率の上昇や、信頼性劣化が深刻になるため、今後ますますめっき膜中の不純物制御が重要になると考えられる。また、本稿では触れなかったがチップを積層する三次元集積技術が進展しており、それに用いるTSV(Through Silicon Via)用の銅めっきにおいても、応力によるデバイス特性変動を抑制するため、不純物の制御が重要と考えられる。

謝 辞

本稿で紹介した研究の共同研究者である芝浦工大大学院生の Liyana Razak 氏, 山口貴雅氏, 東レリサーチセンターの橋本秀樹氏, 赤堀誠至氏に感謝いたします。また紹介した研究の一部は, 文部科学省科研費補助金(No.22560344)を受けて実施されました。

(Received February 20, 2012)

文 献

- 1) D. Edelstein, J. Heidenreich, R. Goldblatt, W. Cote, C. Uzoh, N. Lustig, P. Roper, T. McDevitt, W. Motsiff, A. Simon, J. Dukovic, R. Wachnik, H. Rathore, R. Schlz, L. Su, S. Luce, and J. Slattery ; 1997 IEEE Int. Electron Devices Meet., Digest, 241 (IEEE, 1997).
- 2) 新宮原正三, 栗屋信義, 上野和良, 三沢信裕(編); Cu配線技術の最新の展開(リアライズ社, 1998).
- 3) 吉川公磨(監修); 次世代ULSI多層配線の新材料・プロセス技術(技術情報協会, 2000).
- 4) International Technology Roadmap for Semiconductors 2009 Edition, Interconnect (2009).
- 5) M. Bohr ; 1995 IEEE Int. Electron Devices Meet., Digest 241 (IEEE, 1995).
- 6) P. C. Andricacos, C. Uzoh, J. O. Dukovic, J. Horkans, H. Deligianni ; *IBM J. Res. Dev.*, **42**, 567 (1998).
- 7) J. J. Kelly, A. C. West ; *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 561 (1999).
- 8) P. Taephaisitphongse, Y. Cao, A. C. West ; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C492 (2001).
- 9) V. M. Dubin, R. Akolkar, C. C. Cheng, R. Chebiam, A. Fajardo, F. Gstrein ; *Electrochimica Acta*, **52**, 2891 (2007).
- 10) J. Reid, S. Mayer, E. Broadbent, E. Klawuhn, K. Ashtiani ; *Solid State Technology*, **43**, 86 (July 2000).
- 11) P. M. Vereecken, R. A. Binstead, H. Deligianni, P. C. Andricacos ; *IBM J. Res. Dev.*, **49**, 3 (2005).
- 12) A. C. West, S. Mayer, J. Reid ; *Electrochem. Solid State Lett.*, **4**, C50 (2001).
- 13) T. P. Moffat, D. Wheeler, W. H. Huber, D. Josell ; *Electrochem. Solid State Lett.*, **4**, C26 (2001).
- 14) M. Stangl, J. Acker, S. Oswald, M. Uhlemann, T. Gemming, S. Baunack, K. Wetzig ; *Microelectron. Eng.*, **84**, 54 (2007).
- 15) M. Stangl, M. Liptak, A. Fletcher, J. Acker, J. Thomas, H. Wendrock, S. Oswald, K. Wetzig ; *Microelectron. Eng.*, **85**, 534 (2008).
- 16) M. Stangl, M. Liptak, J. Acker, V. Hoffmann, S. Baunack, K. Wetzig ; *Thin Solid Films*, **517**, 2687 (2009).
- 17) W. Zhang, S. H. Brongersma, N. Heylen, G. Beyer, W. Vandervorst, K. Maex ; *J. Electrochem. Soc.*, **152**, C832 (2005).
- 18) J. Neuner, I. Zienert, A. Peeva, A. Preusse, P. Kucher, J. W. Bartha ; *Microelectron. Eng.*, **87**, 254 (2010).
- 19) T. Osaka, N. Yamachika, M. Yoshino, M. Hasegawa, Y. Negishi, Y. Okinaka ; *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, D15 (2009).
- 20) K. Ueno, Y. Shimada, S. Yomogida, S. Akahori, T. Yamamoto, T. Yamaguchi, Y. Aoki, A. Matsuyama, T. Yata, H. Hashimoto ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 05FA08 (2010).
- 21) L. Razak, T. Yamaguchi, S. Akahori, H. Hashimoto, K. Ueno ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, to be published (2012).
- 22) T. Ritzdorf, L. Graham, S. Jin, C. Mu, D. Fraser ; Proc. 1998 International Interconnect Tech. Conf., 166 (1998, IEEE).
- 23) C. Cabral, Jr., P. C. Andricacos, L. Gognac, I. C. Noyan, K. P. Rpdbell, T. M. Shaw, R. Rosenberg, J. M. E. Harper, P. W. DeHaven, P. S. Locke, S. Malhotra, C. Uzoh, S. J. Klepeis ; Proc. 1998 Advanced Metallization Conf., 81 (1999, MRS).
- 24) C. Link, M. E. Gross, W. L. Brown, W. Y. -C. Lai, J. F. Miner, T. Ritzdorf, J. Turner, K. Gibbons, E. Klawulm, G. Wu, F. Zhang ; Proc. 1998 Advanced Metallization Conf., 73 (1999, MRS).
- 25) K. Ueno, T. Ritzdorf, S. Grace ; Proc. 1998 Advanced Metallization Conf., 95 (1999, MRS).
- 26) Q- T. Jiang, K. Smekalin ; Proc. 1998 Advanced Metallization Conf., 209 (1999, MRS).
- 27) J. M. E. Harper, C. Cabral, Jr., P. C. Andricacos, L. Gignac, I. C. Noyan, K. P. Rodbell, C. K. Hu ; *J. Appl. Phys.*, **86**, 2516 (1999).
- 28) K. Ueno, T. Ritzdorf, S. Grace ; *J. Appl. Phys.*, **86**, 4930 (1999).
- 29) C. Zener ; *Trans. AIME*, **175**, 15 (1948).
- 30) G. B. Alers, X. Lu, J. H. Sukamto, S. K. Kailasam, J. Reid, G. Harm ; Proc. International Interconnect Tech. Conf., 45 (2004, IEEE).
- 31) C. H. Shih, S. W. Chou, C. J. Lin, T. Ko, H. W. Su, C. M. Wu, M. H. Tsai, W. S. Shue, C. H. Yu, M. S. Liang ; Proc. International Interconnect Tech. Conf., 102 (2005, IEEE).