

論文の内容の要旨

論文題目 Interface Control and Observation of the Nucleation Stage in Copper
Chemical Vapor Deposition for Advanced Metallization
(Cu-CVD 成長初期過程観察及び界面構造制御)

氏名 金 永夫

デバイスの高集積化に伴い多層配線における信号伝達遅延 (RC 遅延) がデバイス性能のボトルネックとなってきた。ギガスケールインテグレーション (GSI) を実現するには低抵抗金属配線、低誘電率層間絶縁膜を用い RC 遅延を改善せねばならない。Cu 配線は従来の Al 配線に比べ低抵抗であるだけでなく高エレクトロマイグレーション耐性も併せ持つ。現在は IBM 等がスパッタ法による Cu 膜をシード層としたメッキ法により Cu 配線を形成し、デバイスの高性能化に成功している。今後デバイスの高性能化が進むに連れ、段差被覆性が優れた Cu-CVD (Chemical Vapor Deposition) プロセスを採用していかなければならない。しかし Cu-CVD は成膜速度が遅く、スパッタプロセスに比べると密着性、エレクトロマイグレーション耐性などにおいて劣っている。下地との密着性の問題は CMP (Chemical Mechanical Polishing) などとの integration が難しくなる。また、エレクトロマイグレーション耐性の低下はデバイスの信頼性を落とす可能性がある。本研究の最終目標は、上記 Cu-CVD プロセスの問題点を解決するため、Cu-CVD 成長初期過程の微視的解析を行った。界面形成過程を理解し、プラズマ処理と Cu-CVD 製膜の変調操作により反応初期の核発生・成長を制御することによって、不純物が少なく、密着性が良好で、グレインサイズが大きい

く、(111) 配向性が高い良質な Cu 配線を形成できるプロセスの構築を目標とした。

以上の目的を達成するため、本研究では有機原料を用いた Cu-CVD の成長初期過程の検討、最適な変調操作プロセスの設計、プラズマ処理による界面状態の制御を行い最終的に最適なプロセス下で製膜された Cu 膜の特性評価を行った。具体的な研究内容を以下に示す。

1. 有機金属を原料にした Cu 膜と基板との界面制御のため基礎的研究

基板上的自然酸化膜は Cu との密着性を阻害するということが知られているが、どのようなメカニズムで密着力が下がるのかについてはあまり知られていない。我々は試料の真空搬送が可能な Cu-CVD システムを構築、界面に存在する酸素量を制御し、それに伴い密着力の変化を引っ張り試験で評価した。また、X 線分光器 (XPS) で界面を観察し、引っ張り試験結果と比較した結果、Cu 膜の密着性に対する自然酸化膜の影響が明らかになった。自然酸化膜が存在すると、Cu 原子の弱い oxygen affinity のため、基板との相互作用が弱くなり、その結果密着力が弱くなる。残留不純物が及ぼす影響についても検討を行った。Cu 原料が分解して残留するフッ素は、大きな影響は与えないが接触抵抗の増加の恐れがあるため、除去するべきであると考えられる。フッ素とは逆に、残留塩素は密着力を増やすことが実験結果から分かった。この二つの不純物が各々 Cu 膜の密着力に与えるメカニズムを調べるため量子化学計算プログラムを用いて Cu 原子と基板を想定した Ti を含む分子との物理的な力を計算した結果、塩素が有る場合分散力が増えることによって密着力が増進されることを明らかにした。こういう基礎研究の結果は、今後 Cu 膜の密着性問題の解決に益する参考として使われると期待され、本論文全般において重要な基準として用いられた。

2. XPS を用いた Cu-CVD 成長初期過程観察

GSI を実現する新しい配線材料として、Cu が注目された理由は低抵抗・高エレクトロマイグレーション耐性のためである。また、Cu-CVD プロセスは GSI に要求される段差被覆性が良好でより高アスペクト比のビアの埋め込みが可能なため、seed 層の作製及び埋め込みプロセスとして期待されてきた。しかし、デバイスの微細化が進むにつれ CVD プロセスでもその限界が見えてきている。この問題を克服するためには、その特性を決める成長初期過程への深い理解が必要となる。本研究では、SEM と XPS により Cu 膜の初期過程観測をした。今までは Cu 原子が凝集して三次元的に成長すると知られていた。しかし、SEM, XPS 及び Micro-AES で観察した結果、まず単層が形成され、その上に三次元的核が生成する Stranski-Krastanov 型であるのが分かった。また、今回新しく導入した XPS 分析方法は薄膜の形成過程や構造の研究に広く用いられると期待される。

3. CVD TiN との Integration

Cu-CVD プロセスはデバイスの微細化に伴い、seed layer形成及び埋め込みプロセスとして期待されているが、Cuの拡散を防ぐバリア膜との密着性が弱いためCMPなどとのintegrationが難しくなる。我々はCVD-Cu膜の密着性がPVD-TiNよりも、TiCl₄とNH₃を用いたCVD-TiNの方が強いことを確認した。CVD-TiN及びCuプロセスのインテグレーション性を調べるため、当研究グループにより提案された変調操作CVD (Flow Modulation CVD; FMCVD)など、CVD-TiNの作製方法の違いによるCVD-Cu膜の密着性の変化を引っ張り試験で評価した。また、密着性に最も大きな影響を与える界面結合状態をXPSにより評価し、Cu-CVD膜の特性を最適化するために必要なバリア膜の満たすべき性質について検討を行った。その結果、塩素の濃度が高い場合は密着力が増したが、Cuの膜質を悪くするという問題が観察された。また、高塩素濃度のTiN膜はCuの拡散を防ぐバリア性が劣るため、プロセス全体の観点から除去すべきであると考えられる。

4. 変調操作とプラズマを用いたプロセス制御

Cuの材料としての不活性さとCVDプロセスの特性のため、通常のCVDプロセスでは界面制御が難しいことが基礎研究から明らかになった。また、界面残留塩素は密着性の観点からはプラス的存在だが、他の膜質にマイナス的に働くため塩素がなくても良好な密着力を持つCu-CVDプロセスの開発が必要となった。そこで周期的にCu原料の供給とプラズマ表面処理を行い、Cuとバリア膜の密着性向上及び核発生の制御を行った。初期成長の段階でプラズマ操作を導入することによって密着性の向上ならびに核発生密度の増加が得られた。このようなプラズマ変調操作プロセスの開発は、今後Cu-CVDプロセスの応用範囲を広げるきっかけになると考えている。

以上、まとめると、本研究では成長条件及び表面状態による核形成の変化を観測し、結晶性や密着性などの膜質に与える影響を検討し、信頼性の高いCu配線作製に必要な基礎的情報を得た。それを基に、積極的に界面と初期成長を制御する方法として周期的なCu原料供給とプラズマ処理の変調操作を提案し、非定常状態の積極的な活用と新概念プロセスの開発を目指した。このようなCVD成長初期過程の微視的検討と、変調操作による初期核発生・成長の制御は、他にはない独創的なものであり、0.1 μ m以後のデバイス微細化に即応するCu-CVDプロセス及び前処理方法の構築に大いに寄与するものである。