

論文の内容の要旨

論文題目 Kinetic study and optimization of TiN, TiSiN flow modulation chemical vapor deposition process for ULSI barrier metal
(ULSI バリヤメタル用 TiN、TiSiN 膜形成流量変調 CVD プロセスの速度論的解析と最適化)

氏名 全 基栄

本研究では ULSI バリヤメタル用 TiN/TiSiN 膜形成流量変調 CVD プロセスの速度論的解析と最適化について検討を行った。TiCl₄ 及び NH₃ を用いた TiN-CVD プロセスの反応速度論を検討し、流量変調操作化学蒸着法 (FMCVD) に応用する条件を最適化した。更に、FMCVD を用いた TiN-FMCVD シーケンスの最適化を行った。DRAM 用バリヤメタルとして TiCl₄、NH₃ 及び SiH₄ を用いた TiSiN-CVD プロセスの開発が検討された。

The International Technology Roadmap for Semiconductors (2003 Edition) は将来の半導体技術世代 (65nm もしくはその以下) のために新しい金属および誘電体薄膜が必要になるだろうと示した。高度な配線技術では、W/Al の拡散を防ぐためにバリヤメタルも絡むことである。薄膜の材料のタイプおよび半導体装置の形状の両方が、薄膜を生産する高度な化学蒸着法 (CVD) プロセスの必要に帰着する。チタン、タンタル、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウムおよび他のもののような金属は、ゲート誘電体の可能性であると確認された。チタン、タングステンおよびタンタルのような金属は、バリヤメタルの中でも高度なゲート・スタックの中でも補足的な金属電極のために使用されてもよく、薄膜適用を導いている。これらのプロセスは金属を利用する、有機的、金属ハロゲン化物、金属窒化物および CVD 反応のための他のタイプの先駆者。これらの新しい先駆者用品は、プロセスを特徴づけてコントロールする方法を決定する際に挑戦を示した。

チタン窒化膜 (TiN) は、MOS 回路の中で耐着用性のコーティング、ULSI 用の無電解めっきによって育てられた銅の種子層のための活性化された表面用、また、一方の Al/W の拡散バリヤメタルのために広く使われている。65nm および 45nm 技術 Node では、DRAM 用の 20 以上および MPU 用にも 13~15 の高いアスペクト比のコンタクトホールのため、優れたステップカバレッジが要求されるので、これらの適用のために TiCl₄ と NH₃ を使用する TiN-CVD プロセスは、高いアスペクト比に優れるステップカバレッジを供給することができる。

本研究では TiN 膜は化学蒸着法 (CVD) を用い、410°C で成膜を行った。原料として TiCl₄、NH₃ を用いた。まず、TiN 膜のステップカバレッジ、製膜速度に及ぼす TiCl₄

と NH₃ の分圧依存性を検討した。膜を生ずる種の付着確率を、モンテカルロ法の使用によりシミュレーションされたステップカバレッジプロフィールから評価した。Ti を含んでいる種の付着確立と NH₃ 分圧の関係は NH₃ 分圧に依存している 1 次反応速度領域で検討した。その結果、成長反応速度に及ぼす NH₃ の影響は TiCl₄ 分圧の広い範囲にて NH₃ 分圧の 2 乗に比例することがわかった。本研究では、式(1)のように TiN-CVD において形成する反応速度式を提案した。

$$G.R. \times \rho_{TiN} = \frac{k_s K C_{TiCl_4}}{1 + K C_{TiCl_4}} C_{NH_3}^2 \quad \text{式(1)}$$

更に、CVD-TiN 膜の残留塩素濃度と電気比抵抗の TiCl₄, NH₃ 分圧依存性も検討した。Ti/(Ti+N)比率は、TiCl₄, NH₃ の分圧には依存しないことがわかった。しかし、比抵抗と残留塩素濃度は TiCl₄, NH₃ の分圧に敏感することがわかった。

本研究では TiCl₄ 及び NH₃ の化学的な反応速度論に基づき、成膜温度 410°C にて、優れるステップカバレッジおよび低い比抵抗を持つ TiN 膜のため変調操作 CVD 法 (FMCVD) を導入した。FMCVD とは、TiCl₄/NH₃ に用いた TiN 成膜時間と NH₃ による Cl 還元時間を繰り返すことによって優れるステップカバレッジおよび低い比抵抗が同時に得られる方法である。TiN 膜の比抵抗や、ステップカバレッジに及ぼす成膜/還元サイクルの数、TiCl₄, NH₃ の分圧依存性を検討した。その結果、TiCl₄ の分圧が低い場合、成膜/還元サイクルの数を増加させることはステップカバレッジを低下することがわかった。このステップカバレッジを低下は還元時間の祭、NH₃ が反応器に残っていた TiCl₄ と反応し、低い濃度の TiCl₄ によるステップカバレッジの低下が行ったと考えられる。NH₃ が塩素の還元に使われる前に、残余の TiCl₄ が立ち去ることを可能にするために、Ar パージサイクルを成膜と還元時間の間に導入された。この結果、ステップカバレッジが著しく改善された。さらに、NH₃ 分圧が 0.25 Torr 未満では塩素還元の効果が低くなってしまい、また、0.25 以上の NH₃ 分圧領域では成膜速度が高くなってしまい、塩素還元効果が低くなって比抵抗が上がることをわかった。

FMCVD-TiN 膜質は FMCVD のガス・フロー・スイッチング・シーケンスに強く依存した。従って、成膜時間、Ar パージ時間、および NH₃ を使用する塩素 (Cl) 還元時間を変化させながら実験を行った。FMCVD 法をもちいた TiN は、5.0 のアスペクト比のトレンチ基板で 90% 以上のステップカバレッジ、150 μΩ-cm の比抵抗および 1.9 nm/min のスループットを達成した。TiN 層の成膜及び膜質に対する Ar パージ時間、NH₃ 還元時間の時間依存性を系統的に検討した。我々は TiCl₄/NH₃ を用いた成膜時間でいくつかのモノレーヤ (ML) が存在することを提案した。これらの TiCl₄ の吸着物によって育てられた FMCVD-TiN 膜厚は Ar パージ時間の間減少し、NH₃ 還元時間の間増加した。したがって、これらの吸着物の利用は高いスループットおよび優れた TiN 膜質が実現できる FMCVD-TiN で覆うことを悟る 1 個のキーです。

CVD-TiSiN は、特に DRAM コンデンサーのために、ULSI 回路アプリケーション

ンでの酸素拡散バリアメタルとして優れる材料かもしれません。我々は、拡散バリアメタルに用いられる TiN 膜へ Si を導入する方法を開発した。TiSiN 膜は、加熱円管型の CVD リアクターに TiCl_4 、 SiH_4 および NH_3 を反応させることにより成膜ができた。我々は SiH_4 分圧の機能として TiSiN 成膜速度、組成、結晶構造および比抵抗を観察した。TiN に Si を加えることは TiN 膜構造を縦欄式配列の粒から縦欄式配列のなしの構造に変換し、そのため、有効な酸素拡散パスを除いた。TiSiN 膜の比抵抗は TiN 膜に SiH_4 を加えることにより増えたことがわかった。さらに、TiSiN 膜は酸素 100Torr で、400 から 600°C までの温度範囲で RTA を用いて耐酸化性を評価した。膜中 Si 濃度が 4.4%まで増加することによって TiSiN 膜の耐酸化性が高くなった。また、FMCVD 法を導入し、塩素濃度を減らすことによって耐酸化性がさらに高くなり、TiSiN 膜質が改善された。