

論文題目 A study on the Chemical Vapor Deposition of TiN based Cu Diffusion Barriers
for ULSI Multilevel Interconnect Technology

(ULSI 多層配線用 TiN 系 Cu 拡散バリア膜の CVD 合成に関する研究)

氏 名 申 栄 訓

本文) :

1. 研究背景

今日まで、高密度集積回路(ULSI)の上部配線材料として Aluminum が用いられてきた。しかし、微細化、高密度化により信号伝達時間が ULSI の動作速度を決定する重要因子となるため、Al よりも電気抵抗が低い材料の必要性が高まってきている。またエレクトロマイグレーション(電子衝突に由来する原子輸送)による配線破壊現象も動作電流密度が大きくなるとともに激しくなり、より信頼性の高い材料が求められている。Cu はその双方を満たす材料として期待されているが、実際に ULSI 配線に用いるためには、様々な困難な問題がある。Cu は Si 基板や SiO₂膜中での拡散が非常に早い。また、200℃という低温でも Si と反応して Si 化合物を形成することが知られている。このため Cu の拡散を防ぐバリア金属材料を開発することが Cu 配線技術の確立にとって不可欠な課題となっており、これまで Cu に対する各種金属膜の拡散性に関して非常に多くの研究がされてきた。

従来の Al 配線ではバリア金属材料として TiN が今まで広く使われてきた。しかし、Cu 配線のバリア金属材料として用いた場合には、TiN の結晶粒界を通じて Cu 原子が低温で拡散するという問題がある。

また、製膜方法に関しては今まで使われてきたスパッタリングによる PVD 法は配線間隔が 0.1 μm 以下になる次世代 ULSI では step coverage が悪いため使用が困難になることが予測されている。その他の金属製膜法のうち、膜の成長速度を化学反応によって制御する CVD 法(化学気相蒸着法)は、step coverage に優れる方法の一つである。

そこで、本研究では、CVD 法による TiN バリヤ膜の改良を検討した。TiN 膜の結晶粒界による拡散経路を Al₂O₃の添加により防止する stuffing バリヤ膜の作製、また Al や Si を TiN 膜に添加し、amorphous 化させ amorphous バリヤを作製することにより、TiN 膜のバリヤ特性の向上を実現する研究を行った。

2. 本論

2-1. FMCVD TiN 膜と TiN/Al/TiN 膜のバリヤ性の評価

Flow Modulation CVD (FMCVD)を用いて製膜した TiN は通常の CVD-TiN より塩素(Cl)の不純物が少なく低い電気抵抗を持つ。この方法は、TiCl₄と NH₃を同時に供給して TiN 膜を

製膜した後、 NH_3 のみを流して膜中に生成された Cl を還元している。このような製膜と還元を一つのサイクルとして製膜中に繰り返し替えることによって、より高い Cl 還元効果を得ることが出来る。本研究で Si 基板の上に作られた FMCVD-TiN 膜は CVD-TiN 膜としては低い 400°C と言う製膜温度でも Cl 濃度 2% 以下、比抵抗 $250\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$ を得た。この膜の Cu バリヤ性を調べるためスツパタリング法で Cu を製膜し、 400°C から 700°C まで annealing することにより Cu の拡散を観察した。その結果、Cu 原子は 400°C にて TiN 膜中を拡散し、Si と反応していることを XPS depth profile 分析で確認した。つまり、CVD-TiN 膜と同じく、FMCVD-TiN 膜も柱状結晶構造を形成するため結晶粒界が Cu 原子の拡散経路になっていると考えられる。

ここで、TiN 膜中に薄い Al 膜を入れることで (TiN/Al/TiN 構造)、TiN の粒界に Al を拡散させ、結晶粒界で Al_2O_3 を形成することにより、stuffing バリヤ構造を作製することを試みた。Si 基板の上に FMCVD-TiN 膜を 25nm 製膜した後、DMAH (Dimethyl Aluminum Hydride) を Al 原料として供給し Al を薄く製膜した。しかし、Al の初期核は 10nm 以上の大きさを持つため薄く均一な薄い膜を作製することは難しい。そこで、本研究では Al 初期核が形成するまでの原料供給時間 (incubation time) を正確に測定し、初期核が形成される直前で原料の供給を停止することにより、数モノレイヤーの原子吸着層のみを形成した。その膜上に FMCVD-TiN を 25nm 製膜することにより TiN/Al/TiN/Si 構造を実現した。TEM (透過電子顕微鏡) と EDX (エネルギー分散 X 線分光器) 分析から TiN 膜の中央に Al が 8at. % 程度入っていることを確認した。このような手法で作られた試料についても Cu 原子に対するバリヤ性を測定した。その結果 500°C までは変化が見られず 600°C で Cu 原子の拡散が始まることがわかった。FMCVD-TiN 膜に比べ Cu の拡散が始まる温度が高くなるのは、TiN 膜の結晶粒界に拡散した Al が膜中の酸素と反応し TiN の粒界で Al_2O_3 を形成することによって拡散経路をなくすためであると考えられる。

2-2. Ti-Al-N 三元系化合物の製膜及びバリヤ性の評価

Cu の拡散バリヤとして望ましいのは結晶構造として amorphous 構造があげられる。現在 Ti, Ta, W などの窒化物の中に Al, Si, B, C などの原子を添加すると多結晶構造が amorphous 構造に変化することが知られている。しかし、CVD 法では複雑な反応機構、原料の制限のため三元系化合物の合成は難しい。本研究では DMEAA (Dimethylethylamine alane) を Al の原料として選択し Ti-Al-N 三元系化合物を作製することに成功した。DMEAA は他の Al 原料より高い温度で炭素 (C) を残さない原料であり、通常の Al 製膜温度 ($150\text{-}200^\circ\text{C}$) より高い TiN 製膜温度付近で用いられており、また原料由来の alane (Al-H) によって TiCl_4 の還元効果も期待し投入を行った。このようにして製膜された Ti-Al-N 膜は製膜の際に DMEAA 分圧により Al の含有量を調節することが可能である。Al 含有量は膜の微細構造の変化に直接的に関係し、含有量が高くなることによって TiN の多結晶構造が amorphous に変化した。それによって電気抵抗も増加した。様々の分析の結果 Ti-Al-N 膜は TiN 微粒子が amorphous の AlN 相に囲まれた形で形成されることを確認した。Al の含有量が上がると絶

縁物である AlN 相が増えることから電気抵抗が上がることが考えられる。

Cu に対する拡散バリア性を調べた結果 $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ は $600^{\circ}C$ 、 $Ti_{0.76}Al_{0.24}N$ は $700^{\circ}C$ でバリア性が無くなることを確認した。Al 添加による TiN 膜の amorphous 化がこのような高いバリア性の結果になったと思われる。

2-3. Ti-Si-N 膜の CVD 製膜及びバリア性の評価

他の三元系バリア材料として注目を集まっているのが Ti-Si-N である。すでにスputタリング法で製膜され、その高いバリア性が証明されているが、CVD 法ではまだ製膜方法さえ確立されていない。一般的に使われる Si の原料である SiH_4 は分解反応が高い活性化エネルギーを持つためバリア膜の製膜条件となる $400^{\circ}C$ 以下では温度が低いため $TiCl_4$ や NH_3 と反応をせず TiN の中に Si が効率的に含有されない。また、スputタリングによる研究報告から TiSiN 膜は TiN の微粒子が amorphous Si_3N_4 相に囲まれる状態になることが知られている。ここで我々は CVD- Si_3N_4 低温製膜の原料として使われている BTBAS (Bis-tertiarytetrabutylamino Silane) を Si 原料として投入することによって Ti-Si-N の製膜を実現した。BTBAS は分子中にアミノ基を含有するため、Ti 原料である $TiCl_4$ と反応しやすいことが期待される。

実際の製膜の結果 $400^{\circ}C$ で Si の含有量は 15at.%程度まで可能であることを確認した。BTBAS の分圧を増加すると Si 含有量は比例して増加するが、Si の含有量は 15at.%程度で飽和に達した。これは Si 原料が成長表面に吸着してから反応する典型的な Langmuir 反応メカニズムを示唆している。その微細構造は 5%Si で既に XRD-amorphous となっており SEM や TEM 観察から結晶粒界が存在しないことを確認した。XPS 分析による Si2p 軌道のピーク分離の結果、Si 含有量の増加は Si_3N_4 相の形成に関与していると考えられる。 $Ti_{40.7}Si_{9.3}N_{50.0}$ と $Ti_{36.2}Si_{13.4}N_{50.4}$ に関してバリア特性を調べた結果いずれも $600^{\circ}C$ で Cu の拡散が始まっており、amorphous になった TiSiN は Si の含有量に関わらず Cu 拡散バリアとして有効であることがわかった。

3. 結論

CVD-TiN 膜のバリア特性を向上するためにその結晶粒界を偏析物で stuffing する方法と amorphous 構造にするといった結晶構造の変化による方法で検討した。

Stuffing 膜では Al を初期核形成直前にて成長中断することにより均一な吸着層を形成し、 Al_2O_3 による拡散経路の遮断効果が有効であることを示唆した。

TiSiN、TiAlN 膜では製膜時に最適な原料選択を行うことにより CVD においても Si や Al を添加することに成功し、結晶構造の変化を可能とした。またこれにより amorphous 化することによってバリア特性の向上を実現した。