

審査の結果の要旨

氏名 申 栄 訓

ULSI デバイスの高集積化に伴い、金属配線のコンタクト・ビアホールのアスペクト比が向上した結果、従来はスパッタリング法により形成されていた TiN などのバリアメタルは、ステップカバレッジ(段差被覆性)に優れる CVD 法による形成が必須となっている。また、多層配線の信号伝達遅延時間低減のため、配線材料は従来の Al よりも抵抗の低い Cu が主流となっている。本論文は、“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)と題し、CVD 合成による TiN 薄膜に Al や Si を添加することにより、その Cu 拡散バリア特性を向上させることを検討したものであり、全部で6章からなる。

まず、第1章は Cu 拡散バリア膜に要求される特性と既往の研究結果を述べ、バリア性向上に関する具体的な対応策と本研究の目的についてまとめている。

第2章は流量変調操作 CVD (FM-CVD) 法による TiN 膜の合成とその Cu 拡散バリア特性の評価結果をまとめている。それによると、通常の FM-CVD 法による 20nm の TiN 薄膜は 400°C、30min 程度のアニール中に Cu がバリア層中を拡散してしまう。これを改善するため、Al 単原子層を TiN 層の間にはさみ、この Al 層が TiN の粒界にて TiN に含まれる不純物酸素と反応して Al₂O₃ として析出し、粒界拡散を阻止することを試みている。具体的には DMAH (Di-methyl-aluminium-hydride) を Al 原料とし、Al が粒成長しないように単原子層吸着する条件を探して、25nm の TiN 膜上に単原子 Al 層を形成し、さらに TiN を 25nm 形成した。このサンプルの上に Cu 薄膜を形成し、600°C までアニール後断面 TEM 観察を行った結果、TiN 層の中間に酸化アルミニウムが濃縮された部分が EDX 分析により確認でき、この部分を境に Cu の拡散量が低減していた。このことは当初意図したとおりに Al₂O₃ による粒界拡散阻止効果が働いたことを示している。しかし、TiN/Al/TiN 構造は 500°C 程度で Cu が下地 Si 基板へ無視できない量が拡散してしまい、さらなるバリア性の向上が必要であると結論している。

第3章では、上記の検討を踏まえ、TiN に Al を添加してアモルファス構造にし、粒界をなくし、Cu の拡散を抑制することについて検討した結果をまとめている。まず、TiCl₄/NH₃ を原料とした CVD 法による TiN 合成系に Al を添加する原料を探索した結果、DMEAA (Di-methyl-ethyl-amino-alane) が最適であると結論した。この材料は、気相中で AlH₃ を放出するため、これが TiCl₄ と室温程度でも反応し、さらに強力な還元効果により塩素を除去する能力が高いことがその理由である。これを実際に用いて TiAlN 膜の CVD 合成を検討した。その結果、低温では AlN 形成が速く、Al 含有量の高い TiAlN 膜が形成され、比抵抗が高くなる。しかし、高温では TiN 膜形成が相対的

に速くなり、Al 含有量、すなわち AlN 相の割合が低く、バリア膜として適した低い比抵抗の TiAlN 膜を形成できることを見出した。また、DMEAA 濃度の影響なども併せて検討を行い、その結果、Al 含有量が増えると TiN の格子定数が小さくなること、Al 組成 ($Ti_{1-x}Al_xN$) が $x=0.15$ を超えると多結晶からアモルファス状に構造が変化することなどを明らかにした。また、当初の原料選択において予測したとおり、DMEAA の還元作用により膜中の塩素残留量は通常よりもかなり低く、0.5%程度であることも確認している。

第4章では、Si を添加することによる TiN 膜のアモルファス化について検討した結果をまとめている。既往の研究により、 SiH_4 などの Si 原料ガスでは低温 CVD プロセスによって TiN 中に Si を導入することが困難であることが分かっていたので、先の TiAlN と同じく、Si を添加するのに適した原料を探索した。その結果、BTBAS (Bis-tertiary-butyl-amino-silane) を原料として選定した。この原料はアミノ基を含有し、この N-H 結合と $TiCl_4$ との反応性が良いことから Si 含有量を容易に制御可能と判断している。実際に、TiSiN 膜の合成を行ったところ、0~15%程度の Si 含有量に制御できること、また、6.5%程度以上の Si 含有量にて TiN の柱状多結晶構造が消失し、アモルファス状の構造となることなどを見出した。さらに、FM-CVD 法の流量変調操作を工夫することにより、塩素残留量も 2%程度まで低減することに成功している。

第5章では、上記の検討の結果得た TiAlN 膜、TiSiN 膜について Cu 拡散バリア特性の評価を行っている。具体的にはこれらのバリア膜を Si 基板上に形成後、Cu を PVD により堆積し、アニールによる Cu の拡散状況をシート抵抗変化、XPS 深さ方向組成分析などにより検討した。その結果、 $Ti_{0.76}Al_{0.24}N$ 膜が最も Cu の拡散バリア性能が良く、700°C のアニールまで耐えることを見出した。しかし、その比抵抗が $10,000\mu\Omega\text{-cm}$ と高いため、これらを勘案すると $Ti_{0.88}Al_{0.12}N$ 膜や $Ti_{0.81}Si_{0.19}N$ 膜など $1,000\mu\Omega\text{-cm}$ の比抵抗を持ち、600°C のアニールに耐える膜が最適であると結論している。

第6章はこれらの検討結果を総括し、今後、これらの3元系 Ti(Al,Si)N 膜は MOS ゲート電極にも応用でき、仕事関数の最適化によりデバイス性能向上に貢献できる可能性があることなどの将来展望について述べている。

以上、本論文は、段差被覆性に優れた CVD 法による TiN 合成系において、Al や Si の添加による結晶構造の制御、そのための最適反応系の設計などを検討したものであり、マテリアルプロセス工学の発展に大いに寄与するものである。よって、本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。