

論文の内容の要旨

ULSI用Cu配線形成を目指した量産対応超臨界流体薄膜作製プロセスの構築

百瀬 健

デバイスのスケーリング則に従った縮小化・高集積化に伴い、ULSIの配線は微細化、多層化、高アスペクト比化が進展している。近年量産が開始された65nmノードでは最小線幅90nmで、13層もの多層配線が形成されている。今後も3年ごとに最小寸法は0.7倍に縮小され、益々微細加工への要求が厳しくなる。現在のCu配線はPVD（スパッタリング）によるシード層形成とめっきによる埋め込みからなるダマシン工程により形成されているが、PVDは段差被覆性に乏しく、今後のさらなる高アスペクト比化に対応しきれない可能性が高い。また、微細化に伴い、配線を通る電流密度が増加し、エレクトロマイグレーションと呼ばれる配線不良が顕在化してきている。これは、Cu配線とバリアメタルとの密着性不良に起因し、密着性の高い構造を形成することも求められている。埋め込み性の観点からは、SCFD（SuperCritical Fluid Deposition）、CVDなどの化学反応プロセスが提案されている。SCFDプロセスとは、超臨界CO₂中にCu錯体原料を溶解させ、H₂により還元することでCuを析出させるプロセスであり、超臨界流体の高拡散性・浸透性から高アスペクト比のビア・トレンチへの均一な薄膜形成が期待できる。また、超臨界流体の溶解性を利用することでCu-CVDに比べ100倍以上の高濃度条件下において製膜が可能であり、高密度核発生や高製膜速度が期待できることや、Cu-CVDでは蒸気圧の制約から使用されなかった種々の固体原料も使用可能になるなど、将来有望なプロセスと言える。しかし現在のところ、量産時の製膜手法、面内均一性、信頼性など不明確な点が多く、実用化への指針は明らかになっていない。本論文ではULSI量産対応可能なSCFDプロセス開発指針を明確にすることを目的とする。

具体的な研究内容は、以下三点に集約される。

①極薄連続膜形成

SCFDの初期成長は、膜成長の前に初期核発生過程が存在しており、初期核サイズが大きいと膜成長以前に孔が閉塞する可能性がある。そのため、初期核を小さく高密度かつ均一に発生させ、その後の癒着段階での膜厚を出来る限り薄くする必要がある。このような観点から、初期核発生・成長機構を解明・制御し、極薄連続膜形成を行う。

②高アスペクト比化への対応

ビア/トレンチに均一にCuを製膜し、さらに埋め込みを行うには、入り口付近および底部での成長速度を等しくする必要がある。成長速度分布は、ビア・トレンチ側壁面における原料消費と拡散による原料の輸送物性に依存すると考えられ、成長速度式および拡散係数

を導出すると共に、シミュレーションにより埋め込み性を定量的に評価する。また、実際に埋め込み検証を行う。

③量産性と面内均一性の両立

量産を考えると、スループットが肝要であり、Cu配線形成の全工程に要する時間を考慮し、最適な製膜手法、および装置設計指針を確立する必要がある。実用化レベルでは、20枚/hrが指標となる。SCFDを用いた配線形成工程は、i. ウェハ搬送、ii. $scCO_2$ 、原料のチャージ、iii. 膜成長、iv. $scCO_2$ 、原料のディスチャージ、v. ウェハ搬送となると考えられる。枚葉式では3min/wfとなり、超臨界流体の滞留時間の長さから原料のディスチャージに数分を要し、導入は難しいと思われる。そのため数枚のウェハをスタックし製膜することでスループットを稼ぐ複数枚バッチ式になるとと思われる。但し、枚葉式に比べ面内均一性の確保は難しくなり、テクノロジーアセスメントを行い、均一性と量産性の両立する量産装置形状・方式の設計指針を明確にする。また、量産性および面内均一性を向上させるのに必要なケミストリについても検討する。

①極薄連続膜形成

信頼性を確保するには、Cuとの密着性の高い材料の使用や、配線中および配線/下地界面にボイドない埋め込み手法の構築が必要である。また、発生した核密度が低いと下地との界面にボイドが発生することや初期核サイズが大きいと微細孔内では膜成長以前に孔が閉塞する可能性があり、初期核を小さく高密度かつ均一に発生させ、その後の癒着段階での膜厚を出来る限り薄くする必要がある。次世代デバイスでは、配線の最小ビア径は50nm以下になるため、10nm程度の極薄連続膜を形成する必要がある。原料ケミストリからのアプローチでは、フッ化原料を使用すると、高い原料濃度を得ることができるが、反応副生成物に由来するフッ素吸着層が形成され、高密度の初期核発生を阻害するばかりでなく、密着性を悪化させることがわかった。非フッ化原料を用いることにより、高い密着性と高密度核発生を確認した。また、初期核発生の濃度依存性は、微細孔内での極薄連続膜形成にとっても重要な要素であるが、初期核発生は基板の表面状態などに敏感であることに加え、時間変化などの系統的データを蓄積するのに膨大な実験回数を必要とすることが知られており、SCFDでは報告例はない。そこで、成長中の基板表面に照射した光の反射光強度変化をその場観察することにより、一度の実験で初期成長の経時変化を詳細に追跡できる手法を開発し、SCFDの初期成長過程を効率的よく解析した。高濃度での原料供給に起因していると思われるが、核発生時には基板表面が原料分子により吸着飽和を起しているおり、核発生が原料濃度に依存性しないことを確認した。また、 H_2 濃度は核発生を律速しており、 H_2 濃度の増加に伴い、初期核密度が増加する傾向を得た。また、 H_2 は原料の100倍以上供給しており、微細孔内では H_2 は均一に存在し、初期核発生の分布には寄与しない。実際に、高 H_2 濃度条件下において、SCFDによりシード層形成に必要となる10nmの極薄連続膜の形成に成功した。また、これら特徴は、原料濃度の低下する微細孔底部においても、原料濃度の高

い開口部と同等の核発生を保証するものであり、極薄シード層を微細孔の上部から底部まで均一に製膜できる可能性を示唆している。

②高アスペクト比化への対応

高アスペクト孔へボイドなく埋め込みを行うには、前記の初期核発生に加え、微細孔内での上部から底部にかけての均一な成長速度を必要とする。そのような成長速度分布は、製膜による原料消費と拡散による原料輸送のバランスによって決定されることから、製膜因子を独立に制御できるフロー式製膜装置を作製し、成長速度式や拡散係数といった製膜パラメータを抽出し、また成長機構を解明した。SCFDは、Langmuir-Hinshelwood型と呼ばれる非線形反応系であり、成長速度が原料濃度に存しない0次領域を用いることができることが分かった。また、 H_2 も非線形反応であるが、初期核発生時同様、原料の100倍以上供給しており、微細孔内では H_2 は均一に存在しており、速度分布に影響しない。反応副生成物は成長抑制効果があることが分かったが、その影響は小さく、無視できる。以上より、気相に比べ拡散係数の数桁遅い超臨界流体を反応媒体として用いているにもかかわらず、SCFDが良好な埋め込み性を示すのは、微細孔内の成長速度分布は、原料濃度分布にのみ依存し、かつ高濃度供給により0次領域を利用しているからであると判断できる。また、微細孔内の原料は拡散によって輸送されていることから、輸送物性として拡散係数を同定した。200°C程度のプロセス温度下では、測定時に反応が関与し正確な測定が難しく、報告例はない。ここでは、すでに成長速度式を得ているので、マクロキャビティと呼ばれる、反応を積極的に取り入れた手法により高温における拡散係数の同定に成功した。また、基板と同様に流体も加熱するホットウォール型反応器では、流体中において微粒子が析出する現象も見えてきており、原料の吸光度の変化から反応速度定数を推算した。これらの検討から、SCFD反応器内の製膜、粒子生成、拡散現象を定量的に評価でき、原料、 H_2 共に高濃度かつ低プロセス温度下において良好な埋め込みが期待できるという指針を得た。実際、ビア径70nm、深さ1 μ mの微細孔に、極薄連続膜を均一に形成することも、ボイドなく埋め込むことも可能となった。また、埋め込みの最終段階では、何らかのスーパーフィル機構が介在しており、本機構を応用すれば、ナノボイドのリペア技術としての利用も期待できる。さらに、各速度定数を用いて、SCFDの埋め込み限界を予測したところ、開口幅1 μ m以下のトレンチでは、アスペクト比が100であっても均一に製膜できることを予測しており、1 μ m以下の領域ではCVDに対する大きな優位性を持つことが分かった。

③量産性と面内均一性の両立

SCFDを用いて量産を行うには、複数枚バッチ式が適しているが、複数枚バッチ式には、スタックしたウェハに垂直方向から原料を供給する拡散浸入型と、水平方向から供給するフローチャンネル型が存在する。これまでに得られた速度定数、拡散係数を基に有限要素法シミュレーションによって、最適装置設計を行ったところ、電界めっきと同等の40wf/hr、

面内均一性99%を得るには、拡散浸入型では高さ17m以上の反応器が必要であり現実的ではない。これに対し、フローチャンネル型では、高さ26cm程度、幅35cm程度の現実的なサイズのリアクタにて量産が可能である。さらに、添加剤ケミストリを探索したところ、エタノールが反応を促進する溶剤効果を示し、アセトンが溶解度を増加させるエントレーナ効果を示すことも見出した。これらを利用し、製膜特性を向上させることにより、量産性、面内均一性のさらなる向上が可能であると思われる。