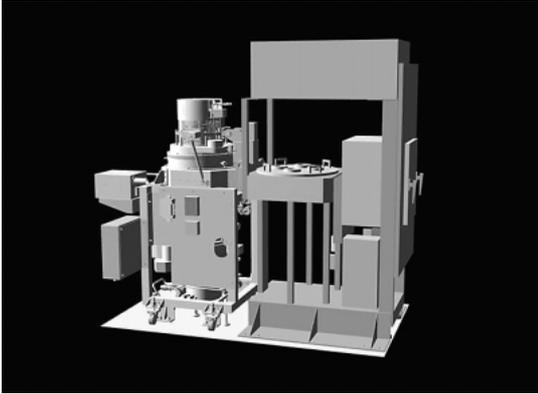


次世代半導体配線プロセス用メタル成膜装置

Metal CVD for Interconnect Process in Next Semiconductor Devices

坂本仁志 小椋謙 大庭義行
八幡直樹 西森年彦



塩素プラズマを用いた新しい金属成膜法について報告する。この手法は、金属表面をエッチングし、原料として塩化金属を発生させるステージと、その原料が吸着した基板表面から塩素を引き抜くステージからなる。いずれのステージにおいても、塩素プラズマによって発生した原子状塩素が、成膜反応における主役を演じる。本手法により、銅は 118 nm/min の速度で成膜され、抵抗率 $2.0 \mu \cdot \text{cm}$ 、塩素含有量 15 ppm を示した。また、微細パターンへの埋め込みに対して銅膜はボトムアップ的成長を呈し、タンタルとともに将来的な半導体配線プロセスへの適用可能性を示した。

1. はじめに

近年、ULSIプロセスにおいて、低抵抗率、及びエレクトロマイグレーション耐性をもつ⁽¹⁾という理由から、銅配線技術が必要不可欠となってきた。現在、この銅配線を形成するための主流となる方法は、主としてスパッタリング法によって作られる薄いシード層を必要とする電解メッキである。しかし、将来的に、電解メッキ法が 50 nm 以下のギャップ埋め込みに対応できるかどうかは不透明である。これは、スパッタリング法が、そのような微細パターンに対してシード層を形成できない可能性があるためである⁽¹⁰²⁾。熱、あるいはプラズマを利用した気相化学成長法 (CVD) も、微細なホールやトレンチに対するシード層形成法として提案されているが、 $(\text{hfac})\text{Cu}(\text{tmvs})^3$ や $\text{Cu}(\text{hfac})$ ⁽⁴⁰⁵⁾ のような金属錯体を用いるため、炭素混入や高コスト化が問題となっている。これらの問題を解決するために、当社は、銅を初めとした金属成膜を可能とする塩素プラズマによる新しい手法を開発した。本論では、当社が見いだした新しい金属成膜法の原理について考察し、それによる銅成膜結果と共に、それが微細パターンへの埋め込みに有効であることを示す。また、同じ手法がタンタルなどの他の金属でも実現できることを示す。

2. 成膜方法

2.1 基本原理

塩素ガスを用いた銅 CVD は、これまでにいくつかのグループから報告されている⁽⁶⁰⁷⁾。彼らは、塩化銅 (CuCl) を前駆体として基板表面に輸送し、それを水素で還元することにより銅膜を得ていた。前駆体 CuCl は、粉末の CuCl を熱的に昇華させるか、加熱したバルク銅に塩素ガスをばく露し、熱的なエッチング反応を起こさせることにより発生する。しかし、CuCl の蒸気圧が低いために成膜速度が低く、また、水

素による還元が不十分なために残留塩素濃度が高いという欠点があった。

上記欠点を払しょくするために、当社はプラズマで塩素ガスを励起し、エッチングと還元を同一反応空間内で行うことを考えた。これを塩化金属還元気相成長 (MCR-CVD: Metal Chloride Reduction) 法と呼ぶこととする。図 1 に成膜原理を示す。また、式 (1) ~ (3) に、銅について推定している成膜反応経路を示す。

バルク銅と基板が対向する空間に塩素ガスを導入し、その空間を取り巻く誘導コイルに高周波電力 (13.56 MHz) を印加して、塩素プラズマを発生させる。発生した塩素プラズマ中には、多量の塩素ラジカル (Cl^*) が含まれ [式 (1)]、これが銅成膜における二つの重要な過程を担う。すなわち、バルク銅をエッチングして前駆体 CuCl を発生させる過程 [式 (2)] と、基板表面に吸着した CuCl から Cl を引き抜く (Rideal-Eley 機構)、すなわち還元して銅を析出させる過程 [式 (3)] である。引き抜かれた Cl は Cl_2 となり、再び Cl^* の供給源となる。

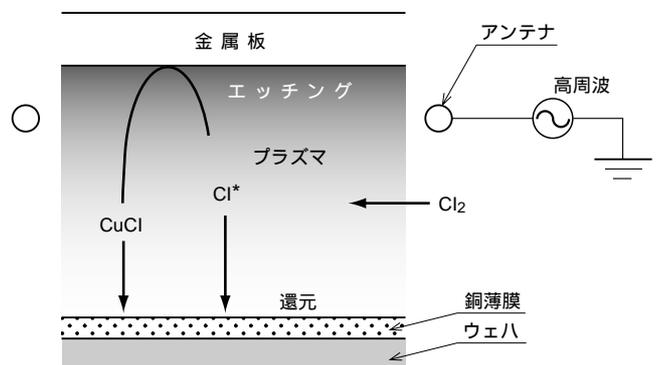


図 1 MCR-CVD による銅の成膜原理 塩素プラズマ中に発生した塩素ラジカルが、エッチングと還元の両反応を担う。



式(3)において、基板表面でCl*が過剰になると反応が右辺に進むが、析出した銅は過剰Cl*によって再エッチングされ、結果的に銅の成膜は抑制される。一方、Cl*が不足すると反応が左辺に傾き、還元が抑制されて基板表面にCuClが固体として凝集する。すなわち、左辺のCuClとCl*の量的バランスが取れたときのみ、純粋な銅が膜として析出することになる。

当初、本反応は、Cu(tmvs)(hfac)等の金属錯体に見られるような不均化反応による⁽⁸⁾と考えていたが[式(4)]、銅と同時に発生するはずのCuCl₂が気相では存在せず、かつ膜中でも確認できないことから、この反応はありえないと判断した。



他の金属についても、基本的な反応は式(1)~(3)に従がうと思われる。ただし、高次の塩化物が安定にできる系(例えばTaCl₅、あるいはMoCl₅等)では、Cl*の還元能率は著しく低下することが予測され、後述するタンタルやモリブデ

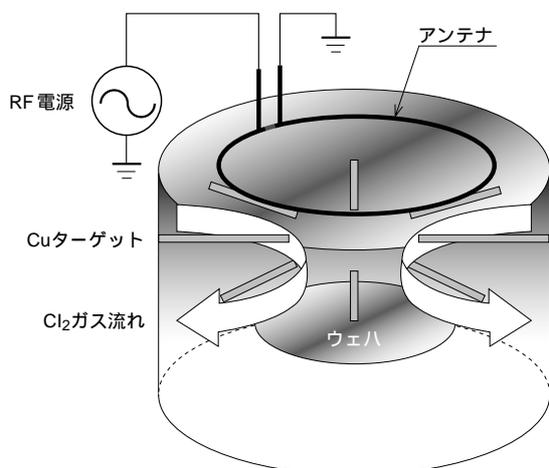


図2 MCR-CVD装置の基本構成 8インチウェハ対応の誘導結合プラズマを利用した銅成膜装置。

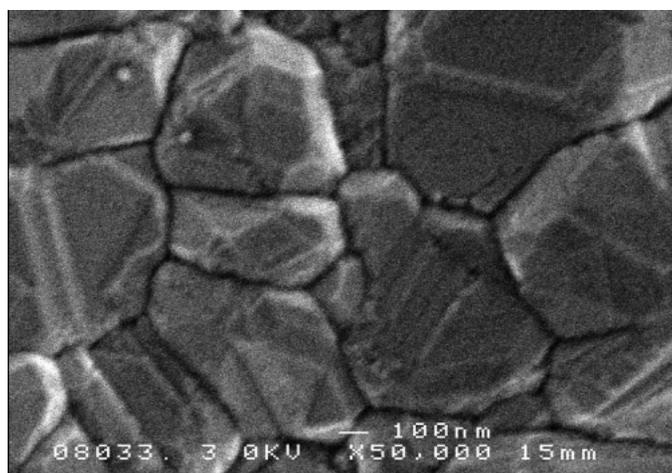


図3 銅膜表面のSEM写真 0.5 ~ 1.0 μmの結晶粒がランダムに配向している。

ンの成膜速度が減少する要因と考えている。

2.2 成膜装置

図2に、大口径ウェハ対応MCR-CVD装置の基本構成を示す。誘導結合型プラズマを発生させるためのループ状のアンテナ直下に原料となる銅ターゲットを配置し、その下方にウェハを設置している。この状態で容器内壁から塩素ガスを導入し、アンテナに13.56MHzの高周波パワー(<5 kW)を印加することにより、300℃以下に加熱したウェハ上に銅が成膜される。現在、この構成で8インチウェハまでの成膜が可能となっている。タンタルを成膜する場合は、図2の銅ターゲット部分をタンタルターゲットに交換するだけで対応できる。

3. 結果と考察

3.1 銅成膜

図3に、TaNで被覆した8インチシリコンウェハ上に成膜した銅の表面を、走査電子顕微鏡(SEM)で観察した結果を示す。成膜温度は280℃で、成膜速度は118 nm/minである。成膜直後ですでに結晶性を有しており、その粒径は1 μm程度あることが分かる。同じ膜の結晶性をX線回折で評価した結果を図4に示す。各回折ピークは急峻であり、そ

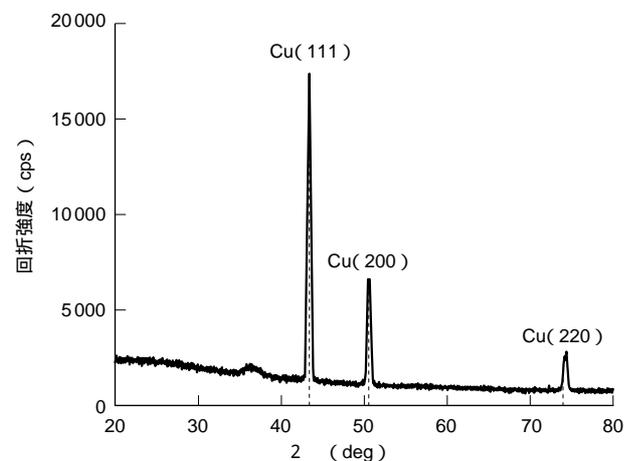


図4 銅膜のX線回折パターン 標準粉末試料と同様なランダム配向パターンを示している。

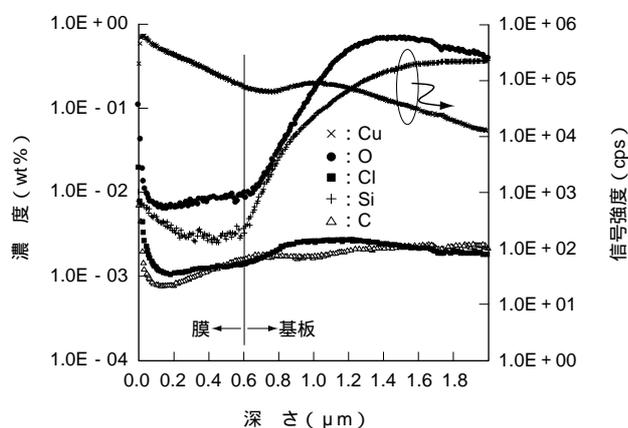


図5 銅膜中不純物分布のSIMS測定 膜中の主要不純物は炭素、酸素、塩素で、低濃度に抑えられている。

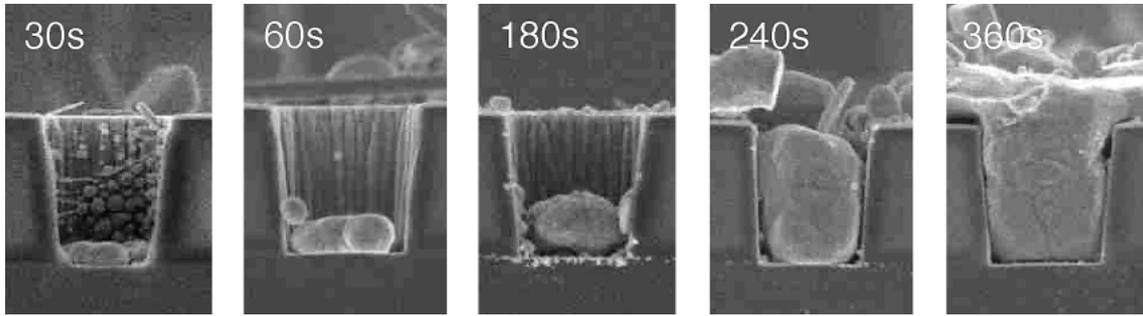


図6 銅埋め込み時間変化 断面SEM観察結果．径1.0 μm ，アスペクト1.2のホールにボトムアップで埋め込まれている．

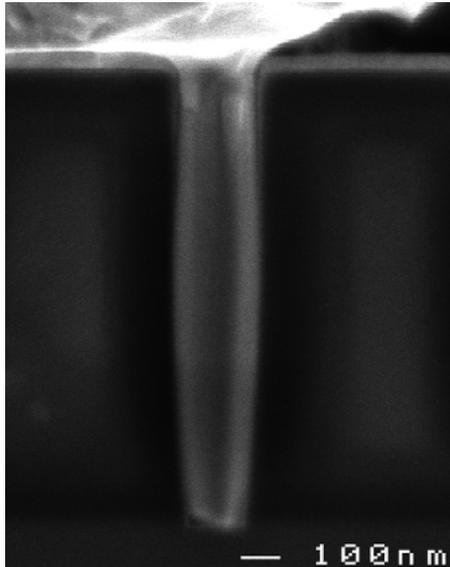


図7 銅埋め込み状況 断面SEM観察結果．径0.18 μm ，アスペクト比6.3のホールが完全に埋め込まれている．

のパターンが粉末試料のものとほぼ一致することから、膜の結晶性は高く、結晶粒の配向はランダムであるといえる。この膜の抵抗率を4端子法により測定したところ、 $20 \mu \cdot \text{cm}$ であった。

図5に、2次イオン質量分析法(SIMS)によって測定した、銅膜中の残留不純物の深さ方向分布を示す。図中には、組成比定量のための銅とシリコンの検出信号強度を重ねている。これより、 $0.6 \mu\text{m}$ 厚の膜中に、塩素が10～15 ppm、酸素が70～90 ppm、炭素が8～17 ppm残留していることが分かる。酸素の残留量が際立っているのは、測定時の大気ばく露により、粒界に水分等が吸着したためと考えている。また、表面層での塩素残留量が急激に上昇しているが、これはプラズマ消灯時に、容器中に残存する Cl^* が膜表面に吸着することによると考えられる。この吸着塩素は、水素プラズマを用いた後処理により、容易に除去可能である。

図6に、 $0.5 \mu\text{m}$ 径、アスペクト比24のピアホールパターンウェハ(SiO_2 パターン膜にTa₂N₅被覆)に銅膜を埋め込んだときの、成膜時間に対する断面形状変化をSEMで観察した結果を示す。成長はボトムアップ的であり、スパッタ法で観察されるような、オーバーハングに起因する開口部の閉そ

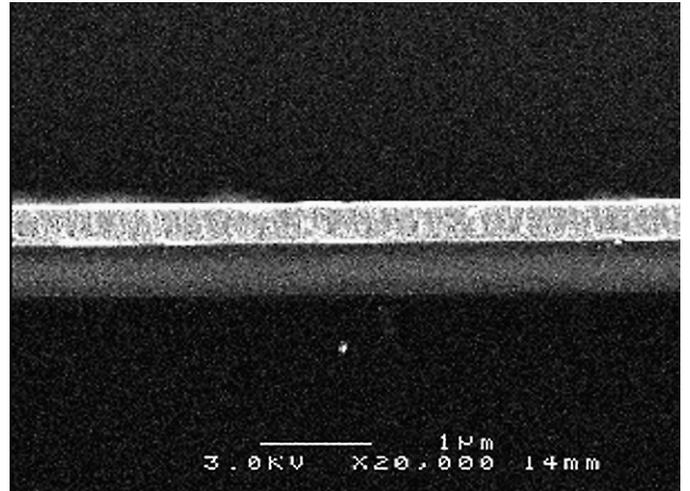


図8 タンタル膜断面のSEM写真 厚さ300 nmの平滑な膜が柱状晶的に析出している。

くは見られない。また、埋め込まれた膜はほぼ単一の結晶粒であることを電子線後方散乱パターン(EBSP: Electron back scattering pattern)観察から確認しており、成膜後の熱処理が不要であることを示唆している。ただし、下地との密着性が不十分と思われるため、成膜初期のプロセス条件の調整が必要と考えている。

図7に、さらに微細なパターンへの埋め込みとして、 $0.18 \mu\text{m}$ 径、アスペクト比6.3のピアホールへの成膜結果を示す。ホール底部に若干のボイドが観察されるものの、ほぼ埋め込みが完了していることが分かる。

3.2 タンタル成膜

これまで報告されているタンタルCVDでは、ガス化有機タンタルや TaCl_5 が原料として用いられている。しかし、成膜には800以上という非常に高温が必要であるため、半導体プロセスにおいて実用化されてはいない。しかし本手法によれば、銅膜同様、基板温度300以下でタンタル成膜が可能となる。

図8に、Ta₂N₅で被覆した8インチシリコンウェハ上に成膜したタンタル膜断面のSEM観察結果を示す。成膜温度280で成膜速度38 nm/minと、銅成膜よりもかなり遅い。これは、上述した高次塩化物の存在によるものと考えられる。また、銅の場合とは異なり、膜は柱状晶的に成長しており、その表面は平滑である。

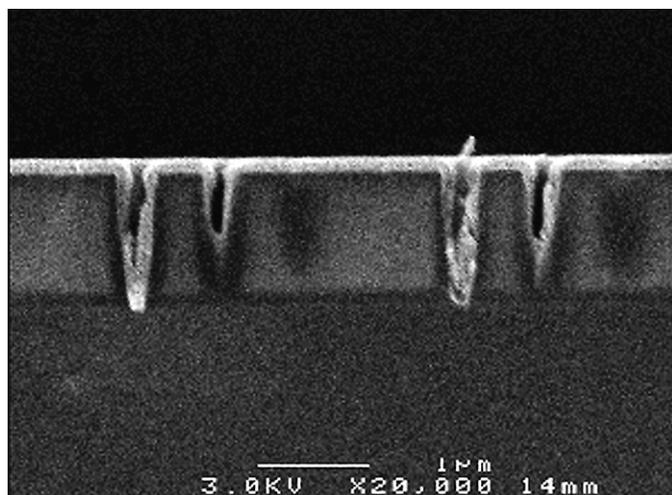


図9 タンタル膜による被覆 径0.2 μm, アスペクト比6.0のホール内壁をほぼ均一にタンタル膜が覆っている。

XPS分析によれば, 膜中の残留塩素が0.1 at%程度であるのに対して, 酸素は30 at%も含有されていることが明らかになった。これは, タンタル自身が非常に酸素活性であるため, 大気ばく露時の酸化が大きく進んだことによると考えられる。このため, 膜の抵抗率は $2 \text{ m} \cdot \text{cm}$ と, 非常に大きな値となった。

同じ条件で, 0.2 μm径で, アスペクト比6のビアホールパターンウェハ(SiO₂パターン膜にTa₂N₅被覆)に成膜した結果を図9に示す。銅の場合はボトムアップ的な成長であったが, タンタルの場合は, 若干のオーバーハングが見られるものの, ほぼ均一にピア壁を被覆することが分かった。

4. ま と め

当社は, 塩素プラズマを用いてバルクの金属からエッチングした塩化物を塩素ラジカルで還元することにより, 新しい金属成膜法を実現した。得られた銅膜は, ランダム配向をもつ大きな結晶粒からなった。銅膜中への不純物の混入は, 炭素, 酸素, 及び塩素のみで, その含有量は非常に低かった。また, 微細パターンに対して良好な銅の埋め込み特性を得た。

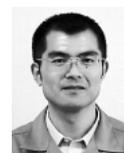
さらに, CVD適用が困難なタンタル成膜も, 同様の原理で実現した。現状, 実際の半導体プロセス中での評価には至っていないため, プロセス適合性確認に向けた装置整備を進めている。また, 適用範囲をさらに広げるため, 合金を含む種々の金属のほか, 窒化金属, 酸化金属の成膜を検討中である。

参 考 文 献

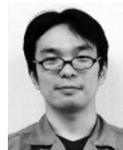
- (1) Pai, P. L. et al., IEEE Electronic Device Letter, Vol.10(1989) p.423
- (2) d'Heurle, F. M. et al., Thin Films - Interdiffusion and Reactions, Wiley-Interscience, New York (1978) p.243
- (3) Norman, J. A. et al., U.S. Patent 5098516 (1992)
- (4) Awaya, N. et al., Proceedings of the 1991 Symposium on VLSI Technology, Orso, Japan (1991) p.37
- (5) Kim, D. H. et al., Material Research Society Symposium Proceedings, No.260 (1992) p.107
- (6) Kuznetsov, G.D. et al., Zashchita Metallov, Vol.8 (1972) p.618
- (7) Bourhila, N. et al., Applied Surface. Science, Vol.91 (1995) p.175
- (8) Norman, J.A.T. et al., in proceedings of the 8th International IEEE VLSI Interconnection Conference, Santa Clara, June 1991 (1991) p.123



坂本仁志
技術本部
先進技術研究センター
—
応用物理グループ
首席工博



小椋謙
技術本部
先進技術研究センター
—
先進材料グループ
工博



大庭義行
技術本部
先進技術研究センター
—
先進材料グループ



八幡直樹
技術本部
先進技術研究センター
—
応用物理グループ



西森年彦
技術本部
高砂研究所
応用物理研究室
工博