

新しいナノ構造形成法を用いた ULSI 内超微細配線形成技術の開発

白谷 正治[†]

[†]九州大学 大学院システム情報科学研究所 情報エレクトロニクス部門
〒 819-0395 福岡県福岡市元岡 744

Development of Fabrication Technology of Fine Interconnects in ULSI using a Novel Fabrication Method of Nano-Structures

Masaharu SHIRATANI[†]

[†] Department of Electronics, Graduate School Information Science and Electrical Engineering,
Kyushu University
744 Motoooka, Fukuoka, 819-0395, Japan
E-mail: †siratani@ed.kyushu-u.ac.jp

あらまし

本研究では、筆者等が提案した、微細トレンチの側壁には堆積が生じず穴底から優先的に銅の堆積が進む「プラズマ異方性 CVD」についての研究開発を行った。特に、成膜メカニズムの理解が進展し、物性向上法も明らかになった。すなわち、水素原子照射量の制御により、1)高純度銅薄膜形成、2)結晶粒径増大化、3)表面の平滑化が、照射イオンエネルギーの制御により 4)埋込特性向上が可能なことを示した。

1. まえがき

集積回路の高集積化・高速化はトランジスタの微細化により実現されてきたが、今後は配線における断線や信号伝搬遅延が高集積化・高速化に対する最大の障害となる。このためAlよりも抵抗率が低く、許容電流密度が大きい銅が配線に用いられるようになってきている。¹⁾配線幅は2012年に0.05 μm になると予想されているものの、電気メッキを用いた現在の技術では、このような極微細銅配線の形成は困難である。極微細配線は、今後の大規模集積回路のみならず、将来の量子効果素子を用いた超高速・超大規模集積回路においても必要とされる。極微細銅配線の実現には、1)低抵抗率のための高純度化、2)大許容電流密度のための大結晶粒化と高結晶配向性化、3)微細化へ対応するための極微細穴への埋め込み、または電気メッキ用シード層としての極薄均一薄膜の形成、4)低コスト化のた

め的高速成膜、5)化学機械研磨に耐える下地への強い密着力の5つの要求を同時に満足する必要がある。極微細銅配線の形成法としてはCVD法が有望であるものの、上記の全ての要求を満足する技術は確立されていない。これに対して、本研究では、筆者等は独自に考案・開発したH原子源付きプラズマCVD装置を用いることにより、1)高純度銅薄膜形成、2)結晶粒径増大化、3)表面の平滑化、4)埋込特性向上が可能なことを示した。さらに、微細トレンチの側壁には堆積せず、トレンチ底面から優先的に成膜が進むプラズマ異方性CVDが実現できることを示した。²⁻¹⁴⁾

集積回路内の銅配線は、ダマシン法で作製されている。この方法では、先ず絶縁膜を堆積し、これに配線用の溝(トレンチ)や穴(ホール)をプラズマエッチングで形成する。次に、銅の拡散防止膜としてのTiN等を薄く形成した上に、イオン化スパッタリング(Ionized Physical Vapor Deposition)¹⁵⁾により銅のシード層を薄く形成する。その後、電気メッキにより銅の埋め込みを行い、最後に不要な銅を化学機械研磨(CMP)により除去する。極微細銅配線の実現には、極めて薄い拡散防止膜と銅シード層を均一に狭いトレンチやホール内に形成する必要がある。微細溝への銅薄膜の堆積は、成膜前駆体の穴底方向へ指向性を持たせるか、前駆体の表面付着確率を小さくすることで実現できる。成膜前駆体の穴底方向へ指向性を持たせるスパッタリングでは、入り口がシャドウイング現象により埋まってしまうため幅100nm、深さ500nm程度以上の狭くて深いトレンチ

やホールに対応するのが難しい。¹⁵⁾このため、イオン化スパッタリングと電気メッキの組み合わせに代わる銅の埋め込み方法が求められている。

極微細溝を埋め込む技術として、熱CVD、プラズマCVD、超臨界CVD、Atomic Layer Deposition (ALD)等がある。例えば、前駆体の表面付着確率を下げる事ができる熱CVD法では、付着確率を0.3%以下にすると幅350nm、深さ1200nmの溝を埋め込めることが示されている¹⁶⁾、基板温度を下げて表面付着確率を小さくするために、成膜速度低下と不純物濃度の増加が問題となる。これに対して、プラズマCVD法は、基板温度一定のままで材料の解離度を変化させて、成膜前駆体の表面付着確率を制御できる。これまでにプラズマCVD法では、幅500nm、深さ1200nmの溝の埋め込みが可能なこと、90%程度以上のH₂希釈の時に高純度(〜100%)の低抵抗率(≦2mΩcm)銅薄膜が得られることが示されている。^{17,18)}また筆者等は、H原子が膜表面および膜中不純物の除去に効果があること、材料の解離度とHの供給量を独立して制御できるH原子源付プラズマCVD装置を用いると段差被覆性の良い高品質の銅薄膜を形成できることを示してきている³⁻⁵⁾。しかしながら、これら従来の方法では、図1に示すように成膜形状がサブコンフォーマルもしくはコンフォーマルであり、埋め込み後に溝内にキーホールと呼ばれる穴が空いたり、シームと呼ばれるスジが残ったりする。また、成膜表面が溝内で衝突するため、欠陥や不純物がこの部分で多くなる、結晶サイズが溝幅の半分以下になる等の問題点がある。本研究では、これらの問題点を克服できる、筆者等が提案した、側壁には堆積が生じず

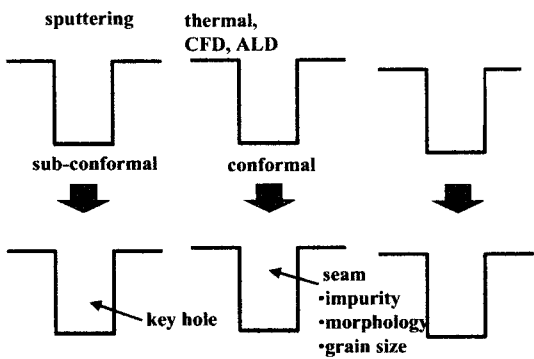


図1. トレンチ内の成膜形状と問題点.

穴底から優先的に堆積が進む「プラズマ異方性CVD」についての研究開発を行った。

2. 実験装置

高純度Cuを微細なホール・トレンチへ埋め込むためには、材料の解離度を低くしたまま、基板表面へのH原子束を高くする必要がある。このため1つのプラズマ源しか有しない通常のプラズマCVD装置では、Cu薄膜の高品質化と微細化への対応の両立は極めて難しい。これに対して、筆者等が開発したH原子源付きプラズマCVD装置では、成膜前駆体の密度、膜の高純度化に寄与する表面へのH照射量、異方性成膜の鍵を握るイオンの照射量とエネルギーを互いに独立に制御できるため、Cu薄膜の高品質化と微細化への対応の両立が可能となった。

図2にH原子源付プラズマCVD装置を示す。主放電部、H原子源部ともに内径250 mm、高さ315 mmのステンレス製反応容器内に設置した。主放電部は、内径55 mmの上部14メッシュ電極と直径85 mmの下部接地電極を間隔42 mmで平行に設置した構造となっている。放電周波数は、13.56 MHzまたは28 MHzで45 Wまでの電力を上部電極に供給した。H原子源のICPプラズマ生成のために、直径100 mmのRF誘導コイルを主放電接地電極上75 mmの位置に設置した。このH原子源は直径250 mmの14メッシュ接地電極を主放電のRFメッシュ電極から3mm上、コイルの30 mm下に設置し、H原子源放電と主放電のプラズマ密度を独立に制御できる構造とした。放電周波数は13.56 MHzで、1000 Wまでの電力を供給した。

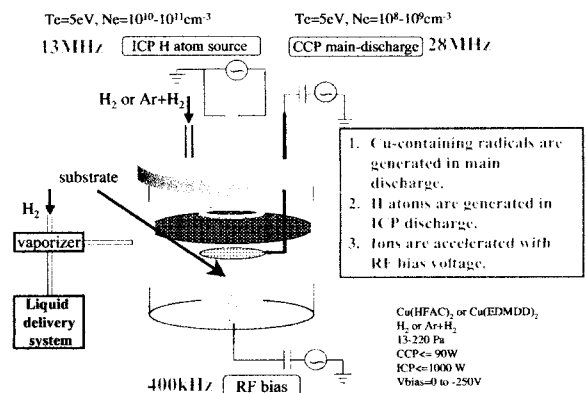


図2 H原子源付プラズマCVD装置.

銅薄膜形成用材料としてCu(HFAC)₂またはCu(EDMDD)₂を用いた。前者のCu(HFAC)₂ (HFACはhexafluoroacetylacetonatoの略称)は濃度0.1 mol/lのエタノール溶液とし、198℃で加熱、昇華後、キャリアガスのH₂とともに反応容器内に導入した。Cu(EDMDD)₂ (EDMDDは6-ethyl-2,2-dimethyl-3,5-decanedionatoの略称)は濃度0.1 mol/lのオクタン溶液とし、240℃で加熱、気化後、キャリアガスのH₂とともに反応容器内に導入した。銅薄膜作製に際してはいずれの場合にも材料流量27~50 sccm, H₂流量36~250 sccm, 全圧13~220 Paの範囲に設定し、基板温度Tsは室温~250℃とした。

3. 実験結果と検討

3.1 銅堆積の形状制御とプラズマ異方性CVDの特長
従来のプラズマCVD法の最大の特長は低温成膜にあった。筆者等は、表面に入射するラジカルやイオンの種類とフラックス、照射エネルギーを制御することにより、トレンチ内への成膜形状を自在に制御できる可能性があると考え、これらを独立に制御可能なH源付きプラズマCVD装置を用いて実験に着手した。図3に、トレンチ内への成膜形状例を示す。同一の装置で図3の全ての形状が自在に実現できる点が、プラズマCVDの新しい可能性を示している。

プラズマ異方性CVDは、図4、5に示すように、深くて狭いトレンチほど成膜が速く進む、トレンチを埋め込むと成膜が自己停止するという特長を有する。特に、後者の特長は、CMP工程を省略できる可能性があることを意味しており、機械強度の弱いポーラス系低誘電率絶縁膜と銅配線を組み合わせるLSI作製工程として、魅力的である。ここには示していないが、成膜速度とスパッタ速度の入射イオンエネルギー依存性等の知見から、実験で得られる成膜速度は、中性ラジカルのみによる成膜速度と中性ラジカルとイオンの協調効果で得られる成膜速度の和からイオンによるスパッタ速度を引いた値となっていると考えられる。このため、基板温度を低く保つことにより、中性ラジカルのみによる成膜が抑制され、側壁に成膜が生じない高い異方性が得られる。この成膜機構は、垂直に穴を掘る技術である反応性プラズマエッチングとよく似ており、プラズマ異方性CVDは、反応性プラズマエッチングの逆プロセスとも見なすことが出来る。なお、100nm幅、500nm深さのトレンチを埋め込めることも分かった。

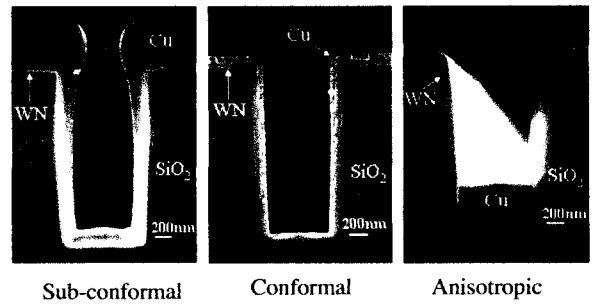


図3. H源付きプラズマCVD装置で得られるトレンチ内の成膜形状例。左からサブコフォーマル、コンフォーマル、異方性成膜形状。

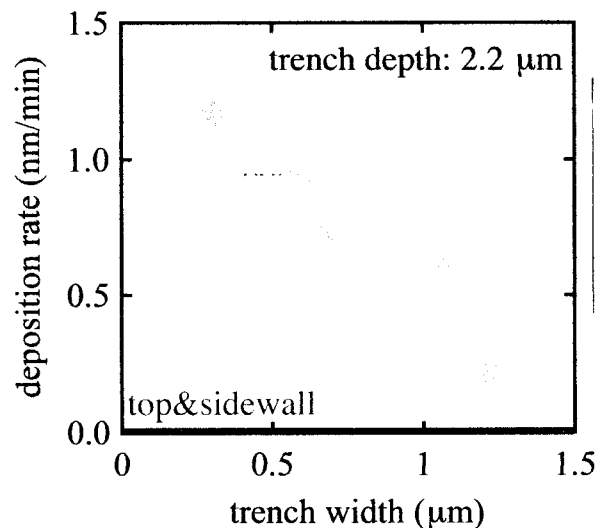


図4. 異方性成膜時の成膜速度のトレンチ幅依存性。

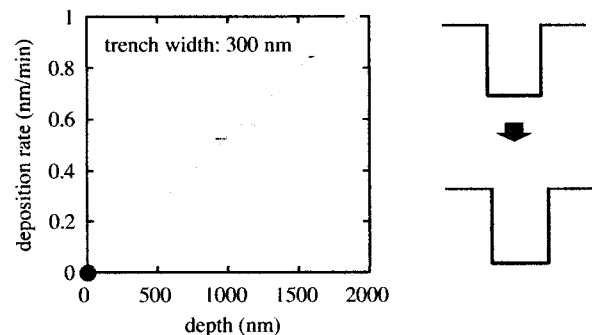


図5. 異方性成膜時の成膜速度のトレンチ深さ依存性。

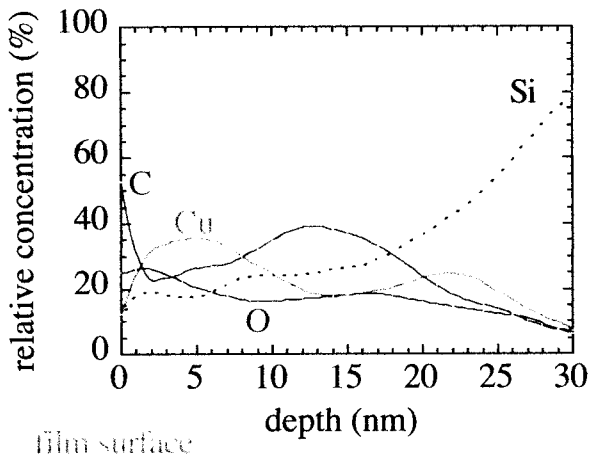


図6. 室温で作製した薄膜組成の深さ方向分布.

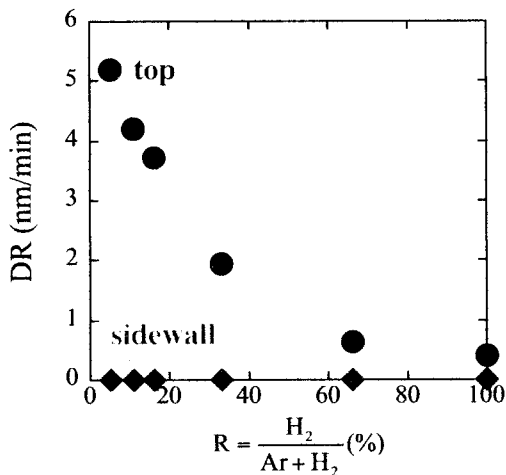


図7. 成膜速度のガス混合比依存性.

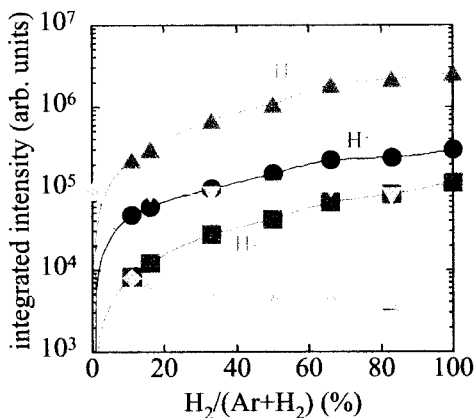


図8. イオン種ののガス混合比依存性.

3.2 異方性成膜のメカニズム

質量分析を用いたの電子衝突解離断面積の測定からも、主要な気相生成銅含有ラジカルはCu(HFAC)であることが示唆されている。また、成膜前駆体に関する情報を得るために、室温で成膜を行いその組成分析を行った結果を図6に示す。表面でCu:O:C=1:2:5となっており、Cu(HFAC)の組成比と非常に近い。これらの結果から、成膜に寄与する主要な銅含有ラジカルはCu(HFAC)であると考えられる。

図7に示すように、基板上面とトレンチ底面の成膜速度が、ArとH₂の混合率に依存して変化する。この結果は、表面に入射するイオンの種類が重要であることを示している。質量分析により入射イオンの情報を調べた結果を図8に示す。支配的な重いイオンと軽いイオンは、それぞれArH⁺とH₃⁺であることが分かる。図7, 8の結果から、入射イオン1個当たりのCuの堆積個数を概算すると、ArH⁺とH₃⁺に対してそれぞれ4.7個と0.3個となり重いイオンの方が成膜に大きな寄与をすることが分かっている。

H原子照射による不純物除去効果を調べるために、室温で作製した不純物を含む膜に、水素ガス中のアニール、Heプラズマ照射、H₂プラズマ照射、及びH原子照射を行い、膜中不純物量の経時変化をFTIRによるその場測定で調べた結果を図9に示す。水素ガス中のアニールとHeプラズマ照射は、あまり効果が無いのに対して、H₂プラズマ照射、及びH原子照射では、不純物量を検出限界以下まで除去することが出来ている。図10に示すように、この効果は基板温度が80℃以上で顕著になる。不純物除去効果が及ぶ膜厚を調べた結果を図11に示す。膜が厚くなるにつれて、不純物除去に要する時間は増加するものの、少なくとも120nmの膜厚までは不純物除去効果が及ぶことが分かる。

図12にプラズマ異方性CVDで成膜が生じるイオンエネルギーの範囲を示す。Aの領域では、入射イオンエネルギーが低く、表面に吸着した分子の結合を切断できない。このため、表面反応が進展せずに膜堆積が生じない。トレンチの側壁はこのAの領域に相当するため、成膜が生じない。Bの領域ではイオン照射で表面反応が進展し銅薄膜が堆積する。Cの領域は、入射イオンエネルギーが高すぎてイオンによるスパッタリングが成膜速度を上回り、膜堆積が生じない。この、A, B, Cの3つの領域を使い分けることにより、プラズマ異方性CVDが実現す

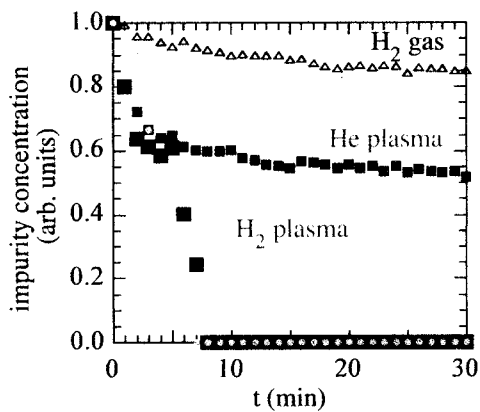


図9. 膜中不純物量の経時変化

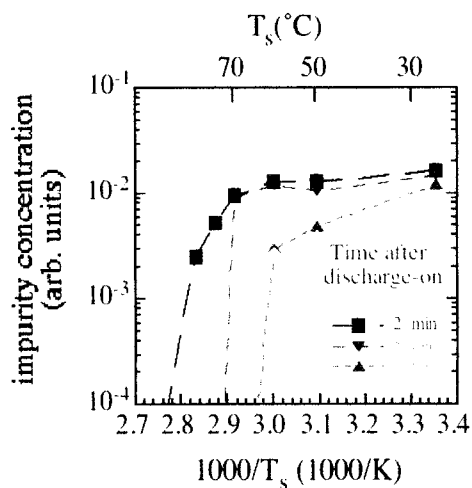


図10. H₂ プラズマ照射時の膜中不純物除去効果の温度依存性.

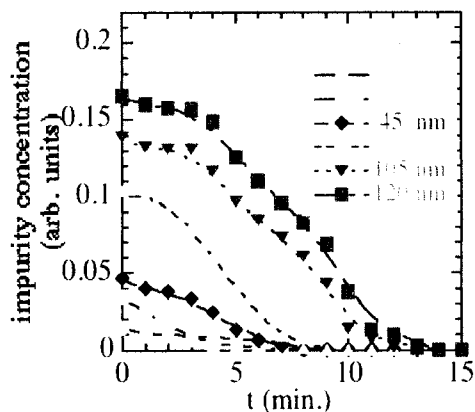


図11. H₂ プラズマ照射時の膜中不純物量の経時変化.

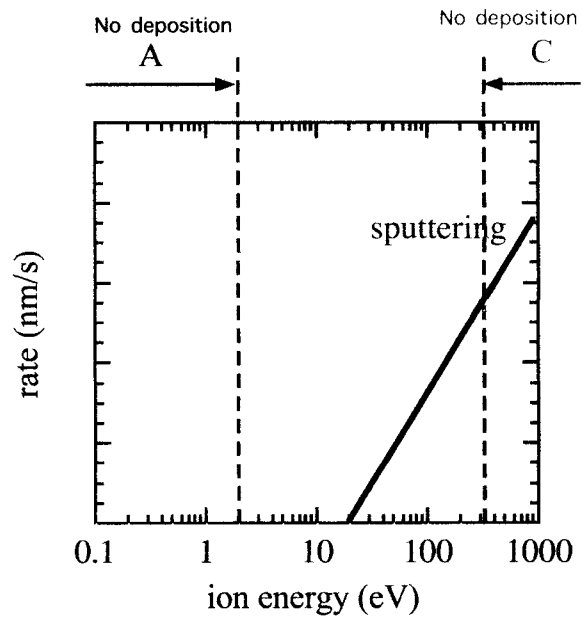


図12. プラズマ異方性CVDで成膜が生じるイオンエネルギーの範囲.

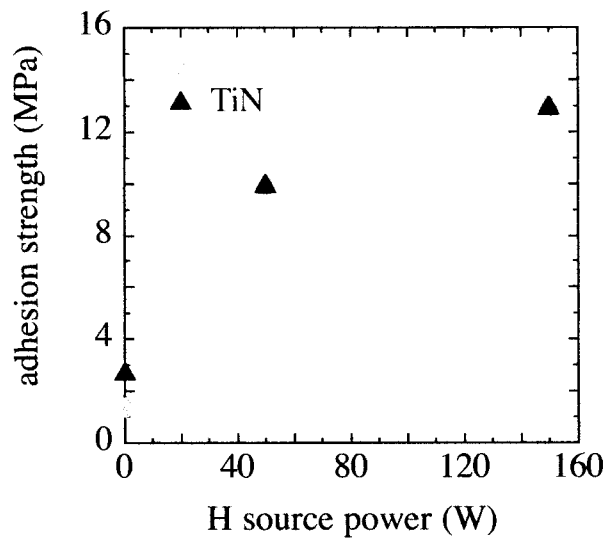


図13. TaNとTiN下地に対する銅薄膜の付着力の水素原子源電力依存性.

る。なお、この図の各領域は基板温度、成膜ラジカルの種類等によって変化する。

3.3 下地への付着力

銅薄膜と下地のバリア層(TaN)との付着力を引っ張りテストにより測定した。図13に示すように付着力の最大値は10 MPa以上と極めて強い付着力を示した。エレクトロマイグレーションが銅と下地の界面で生じやすいことを考えると、この強い付着力は信頼性の向上につながるといえる。下地への強い付着力が得られる原因として以下の2点が考えられる。すなわち、1)下地と銅薄膜の界面の不純物が同一原料を用いた熱CVDに比べて1-2桁低いこと、2)プラズマからのイオン照射の影響で界面付近に原子レベルでの凹凸が生じ、結果として物理的なアンカリング効果が生じていることである。

4. まとめ

本研究では、プラズマ異方性CVDの成膜メカニズムの理解が進展し、物性向上法も明らかになった。すなわち、水素原子照射量の制御により、1)高純度銅薄膜形成、2)結晶粒径増大化、3)表面の平滑化が、照射イオンエネルギーの制御により4)埋込特性向上が可能であることを示した。本研究申請時に、成膜メカニズムの解明、物性向上法の検討、および超微細配銅配線の試作を研究目標に掲げた。このうちの初めの2つについては、これまでに十分な成果が得られた。超微細配銅配線の試作については50nm幅の穴を作製することが難しいため、現時点で未達成である。九州大学で今年稼働し始めた最新の電子ビーム描画装置を用いて、このような微細パターンを作製出来るようになりつつあり、出来るだけ早くこの最後の目標も実現したい。

LSI、量子ドット、量子細線、マイクロマシン等のナノ構造を自在に形成する形成の際に、極微細な溝・穴の埋め込みが重要な作製プロセスとなっている。筆者等の最近の研究では、Cuに加えてRuやDLCでもプラズマ異方性CVDを実現できることが実証されている。^{19,20)}プラズマ異方性CVDには、既に広く実用化されているプラズマエッチングと同様のポテンシャルがあると期待しており様々な応用が考えられるため、今後さらに量産ナノ加工の基盤技術となるように発展させたいと考えている。

文 献

- [1] 原央, アドバンスド エレクトロニクス I-17 ULSI プロセス技術, p.62 (1997, 培風館)
- [2] M. Shiratani, H. Kawasaki, T. Fukuzawa, T. Kinoshita, Y. Watanabe, *J. Phys. D* **29**, 2754 (1996)
- [3] H. J. Jin, M. Shiratani, Y. Nakatake, T. Fukuzawa, T. Kinoshita, Y. Watanabe, M. Toyofuku, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 4492 (1999)
- [4] H. J. Jin, M. Shiratani, T. Kawasaki, T. Fukuzawa, T. Kinoshita, Y. Watanabe, H. Kawasaki, M. Toyofuku, *J. Vac. Sci. Technol.* **A17**, 726 (1999)
- [5] H. J. Jin, M. Shiratani, Y. Nakatake, K. Koga, T. Fukuzawa, T. Kinoshita, Y. Watanabe, *Res. Rep. Inf. Sci. Electron. Eng. Kyushu Univ.* **5**, 57-61 (2000)
- [6] M. Shiratani, H. J. Jin, K. Takenaka, K. Koga, T. Kinoshita, Y. Watanabe, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2**, 505 (2001)
- [7] K. Takenaka, H. J. Jin, K. Koga, M. Onishi, M. Shiratani, Y. Watanabe, *Proc. of Int. Symp. on Dry Process*, pp. 169-174, Institute of Electrical Engineering of Japan, Tokyo (2002)
- [8] K. Takenaka, M. Onishi, T. Kinoshita, K. Koga, M. Shiratani, Y. Watanabe, T. Shingen, *Proc. Int. Workshop on Informations & Electrical Engineering*, p. 227, Suwon, Korea (2002)
- [9] K. Takenaka, M. Shiratani, M. Onishi, M. Takeshita, T. Kinoshita, K. Koga, Y. Watanabe, *Mater. Sci. Semiconduct. Process.* **5**, 301 (2003)
- [10] K. Takenaka, M. Shiratani, M. Takeshita, M. Kita, K. Koga, and Y. Watanabe, *Pure Appl. Chem.*, **77**, 391 (2005)
- [11] K. Takenaka, K. Koga, M. Shiratani, Y. Watanabe, T. Shingen, *Thin Solid Films*, **506-507**, 197 (2006)
- [12] J. Umetsu, K. Koga, M. Shiratani, *Proc. 18th Int. Symp. Plasma Chemistry*, 37P-39 (2007) CD-ROM
- [13] J. Umetsu, K. Inoue, K. Koga, M. Shiratani, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1000**, 062007 (2007)
- [14] J. Umetsu, K. Koga, K. Inoue, H. Matsuzaki, K. Takenaka, and M. Shiratani, *Surface & Coatings Techn.*, **202**, 5659 (2008)
- [15] S. M. Rossnagel, J. Hopwood, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3285 (1993)
- [16] A. Burke, G. Braeckelmann, D. Manger, E. Eisenbraun, A. E. Kaloyeros, J. P. Mcvittie, J. Han, D. Bang, J. F. Yoar, J. J. Sulliran, *J. Appl. Phys.* **82**, 4651 (1997)
- [17] N. Awaya, Y. Arita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 1813 (1991)
- [18] B. Zheng, E. T. Eisenbraun, A. E. Kaloyeros, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2175 (1992)
- [19] J. Umetsu, K. Inoue, T. Nomura, H. Matsuzaki, K. Koga, M. Shiratani, Y. Setsuhara, M. Sekine, M. Hori, *J. Plasma Fusion Res. Series*, **8**, 1443 (2009)
- [1] T. Nomura, T. Urakawa, Y. Korenaga, D. Yamashita, H. Matsuzaki, K. Koga, M. Shiratani, Y. Setsuhara, M. Sekine, M. Hori, *Proc. IEEE TENCON 2010*, (2010) in press.