

実用段階へと動き始めたCu配線。すべての界面に接するバリア膜の材料選定には、微細化に伴い様々な問題が浮上してくる。バリア性のみを追求するだけでは留まらず、密着性、Cu酸化防止、EM耐性、濡れ性など問題は多様化している。現時点で解決の均衡点を満足させるものにTaN, WNが挙げられるが、バリア材料への要求は今後も変化してくる。

動き出したCu配線

97年後半よりダマシンプロセスを用いたCu配線は、研究段階から開発実用段階へと大きく動き始めている。本格的なCu配線技術の研究の歴史は、12~13年前からといえるが、CMP, Cu埋め込み成膜技術とともに、最も多くの研究努力が傾けられているのがバリア材料である。CuがAlよりも低抵抗であり、エレクトロマイグレーション特性(EM耐性)に優れていることは古くから自明であったにも関わらず、現在まで使用されなかったのは、Alに比べて格段にシリコンプロセスに導入する際の困難が大きかったためである。その中でも最大の問題点は、CuがSiに拡散した時の素子への悪影響であることを考えれば、バリア材料の研究に重点が置かれるのは当然といえるであろう。

バリア材料というとCu拡散を防止するためのバリアメタルをまず考えるが、材料に要求される特性はこれに止まらず、加工以外、Cuを使用するためのほとんどの課題がバリア材料と関係しているといっても過言ではない。本稿ではCu配線バリア材料を広義の意味でとらえて述べる。

Cuバリア材料の課題

Cuのバリア材料が解決しなければならない課題を次に示す。また、概念図を図1に示す。

- ①CuはSiO₂中を低温で拡散し、活性素子層に拡散すれば、接合リーク、ゲート酸化膜の破壊、しきい値電圧の変動など素子の劣化を伴う。また配線間の絶縁膜に拡散すれば、誘電率の増大や配線間リークの原因となる
- ②Cu膜はSiO₂を含む多くの絶縁膜材料との密着性が低く、容易に膜の剥離が起きる。膜の剥離は、プロセスのエラーに止まらず、クリーンルーム全体を汚染

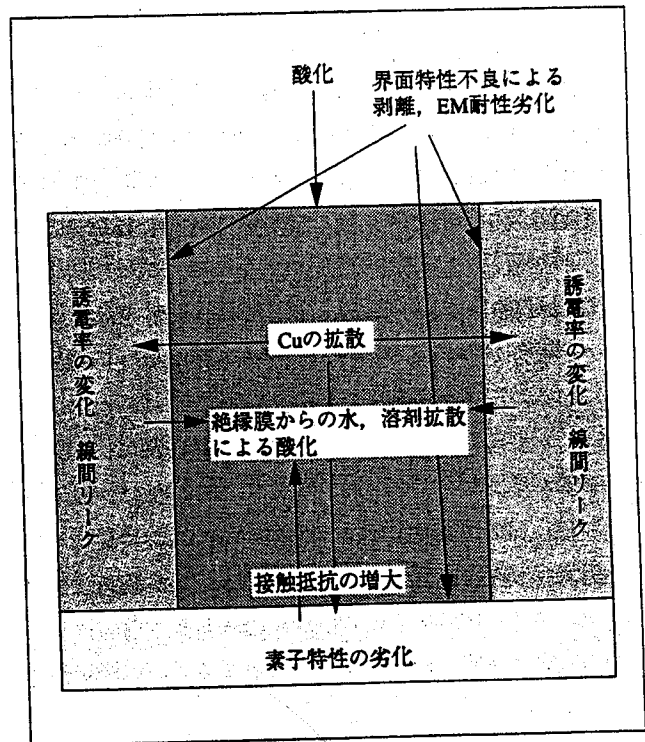


図1 ダマシNCu配線におけるバリア材料の課題

Ta	500	50	多結晶	バリヤ/Siシート抵抗
TaN	700	8	多結晶	X線回析
TaC	600	5	アモルファス	X線回析
TaSiN	900	120	アモルファス	
TaCeO ₂	850	10	多結晶	バリヤ/Siシート抵抗
Ir ₄₆ Ta ₅₄	700	30	アモルファス	
W	450	100	多結晶	
WN	700	120	多結晶	X線回析
W ₂ N	600	8	アモルファス	X線回析
W ₈₄ B ₂₀ N ₁₆	800	100	多結晶	
W ₂₃ B ₄₉ N ₂₈	700	100	アモルファス	ダイオード
W ₄₇ Si ₉ N ₄₄	700	100	アモルファス	ダイオード

参考文献 5), 6), 7), 8) を基に作製

表2 バリヤメタルのBT試験結果

	TiN	TiN(O-Stuffed)	Ta	TaN	バリヤなし
降伏時間(h)	1.9	3	3	43	0.01

試験条件: Ta/Sp, Ta/SiO₂/Si
 膜厚: 20nm
 試験条件: 2MV/cm, 250C

参考文献 18) を基に作製

するクロスコンタミネーションの源になる

- ③Cuの酸化膜は多孔性であり、酸化が表面に止まらず、内部まで進行する
- ④絶縁膜中(特にSOGタイプの膜の時)の水分や溶剤が拡散し、Cuを酸化する
- ⑤Cu配線は高いEM耐性を有するが、表面、界面、および粒界が不安定な場合、マイグレーションの経路となり、EM耐性が著しく劣化する

以上のようにバリヤ材料に求められる性質には、Cuと絶縁膜の双方方向からの拡散を抑えることの他に、密着性の向上、Cuの酸化防止、表面、界面、粒界のマイグレーションの防止などと多岐に渡る。またCuの成膜方法により、スパッタリングではリフローの時の濡れ性の向上、CVDやめっきでは初期核成長を促進するための触媒活性などの下地材料としての性質が要求される。

Cu拡散防止膜としてのバリヤ材料

1.メタルのバリヤ特性

まず狭義のバリヤ材料の目的であるCuの拡散防止について述べる。SiO₂中のCuは正イオンとなって拡散することが知られている。このため電界を印可した状況では熱拡散以上に拡散が促進されることに注意しなければならない¹⁾。Cuの拡散を防止する材料としては、金属と絶縁物の双方がある。金属については、経験的に高融点の金属でCuと反応せず、粒界の拡散経路を抑えることが材料選択の指針となっている。

表2に現在までに提案されているバリヤメタルを示す。単体金属としてバリヤ性では、W、Crなど試みられているが、Taが優れているようである²⁾。合金としてはTiW³⁾、IrTa⁴⁾が提案されている。Cuとの反応性がない金属窒化物はさらに高いバリヤ性が得られる。金属窒化物

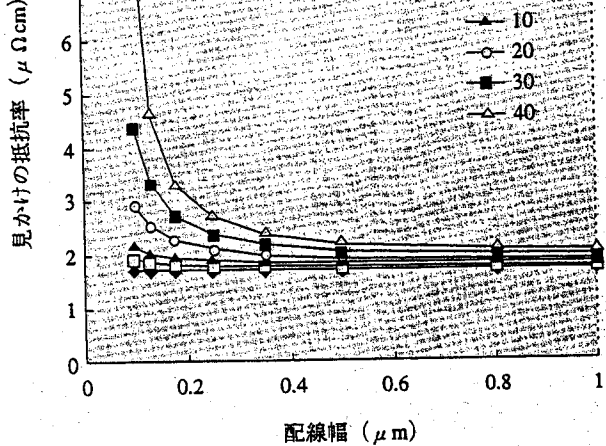


図2 バリヤメタル厚のダマシンCu配線抵抗への影響

としては、従来から使用されているTiNよりもTa₂N₅、WN⁹⁾が優れているという報告が多い。高融点金属窒化物の膜は柱状粒界を形成することが多く、この場合、粒界に沿った拡散経路が問題となる。不純物を導入し、粒界をアモルファスに近い小さい粒径にすることで拡散経路を長くする、もしくは塞ぐことで、さらにバリヤ性を高くすることができる。これらには、窒化物にSi、Bを導入したTaSiN⁹⁾、WSiN、WBN⁷⁾および結果的に酸素や炭素が導入されるMOCVD-TiNがある。

一般的に材料の拡散バリヤと抵抗率はトレードオフとなる。これに対し、比較的低抵抗率とバリヤ性を共存させるため、先に述べたIrTaやTaにCeO₂⁹⁾を添加した膜など金属膜の粒界拡散経路を塞ぐ提案もあるが、詳細な評価はまだ行われていない。

ダマシンプロセスにおけるバリヤメタルの課題として配線抵抗のスケールアップがある。ダマシンプロセスで形成されたCu配線では、配線の底部、側壁がバリヤメタルに覆われる。このためパターンの微細化が進むと、図2に示すように、側壁バリヤ膜の厚さが無視できなくなり、溝内のCuのボリュームが著しく減少し、Cu配線の低抵抗性のメリットが失われる。TiNやTaが十分なバリヤ性を保つことのできる膜厚の限界は30nm前後であるが、バリヤメタルのみでCuの拡散を防ぐとすると、今後の微細化

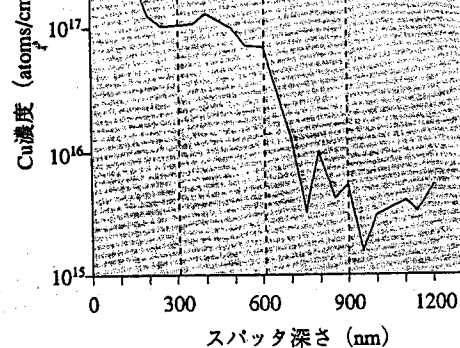


図3 SIMSによる450°C、30分アニール後の積層絶縁

のトレンドに対応するためには、10nm以下の厚さで十分なバリヤ性を有する必要がある。これを満足させるには少なくともTa₂N₅やWNが必要となる。

また、このような薄い膜では、膜材料の物性のみではなく、ピンホールの形成を抑えることも非常に難しくなる。このため0.2μm以下の配線では絶縁膜側にCu拡散防止機能を持たせることが現実的と思われる。そのため今後バリヤメタルの役割は、拡散バリヤとしての役割以上に、密着性、表面、界面、粒界のマイグレーションの防止などCu配線の界面制御のための介在層としての役割および良好なCVD、めっきCu成膜の触媒活性などとCu成膜下地としての役割が要求されると考える。

2. 絶縁膜のバリヤ特性

Cuの拡散を防止する絶縁膜は2種に分類できる。第一はSiN_xのように高密度なネットワークでCuの拡散をブロックするものである。プラズマCVD-SiN_xはダマシンプロセスの表面を被覆することに使用される。第2はPSGまたはBPSGである^{9),10)}。図3に、数種の絶縁膜を積層した試料中に拡散したCuの分布を示す。減圧CVDで堆積したBPSGが、同じ温度で堆積したSiO₂と比較して高いバリヤ性を有していることがわかる。PSGやBPSGの密度はSiO₂と大差はなく、拡散ブロックとしてではなく、Naトラップと同様なCuイオンのトラップとして働いていると解釈されている。PSGやBPSGは、従来からpoly-Siゲート周辺に使用されており、バリヤメタルのピンホールなどで

Ta	◎	◎	◎	×(接触抵抗大)	×
TaN	○	○	◎	△	×
WN	△?	△?	○?	△	△?

Cuが拡散した際、素子に侵入するのを抑える最終バリアとして有効である。しかし、プラズマCVD-SiNもPSG、BPSGもダマシン配線の側壁および底面の拡散防止には適さない。

ダマシン配線層間絶縁膜の側にバリア性を持たせる手法としてNECからSiO₂の表面窒化が提案されている¹¹⁾。これは、ダマシン法において、溝を形成したSiO₂もしくはSiOFの最表面をアンモニアプラズマ処理により、拡散バリア性を有する窒化層に変質させる方法で、絶縁膜の実効的な誘電率の上昇はほとんどなく、バリア性や密着性が向上されることが報告されている。

Cu成膜下地としてのバリアメタル

Cu配線界面制御の観点から見たバリア膜の特性についてはまだ体系化されていない。表3は各種のバリアメタルの特性を比較したものである。?マークのついているものは、材料の物性やすでに報告されているデータのアナロジーから筆者が予測したもので、誤差を伴うものであることを承知願いたい。Taに関しては、Cuとの付着強度が強く、上に堆積したCu膜は(111)方向に強く配向し、EM耐性の点でもTiN、TiWと比較して強いとの報告もあり、安定な界面が形成されていると予測される。TiNとCuの界面に関してはTiNの成膜法、Cuの成膜法に大きく依存することが経験的に明らかになっている。適正な表面処理したスパッタTiN上に堆積したスパッタCu膜、スパッタCu膜をシードにしたCVD-Cu膜は(111)方位に強く配向し、高い密着性が得られる¹²⁾。他のバリア膜についてはまだデータが出揃っていないが、TaSiNをバリアメ

タルにしたCu配線がTiNをバリアメタルに用いたCu配線に比べて高いEM寿命の約4倍になるとの報告がある¹³⁾。

Cuスパッタ膜は、原理的にすべてのバリア膜に成膜できるが、リフローの難易度はCuとバリア膜の界面に影響されるようである。しかし、バリア材料とリフロー難易度の関係は報告によって逆の結果を示すものもあり、本質的にはプロセスを最適化すれば下地依存性はそれほど強くないと見ていいだろう。

CVDとめっきによるCu成膜は下地に強く依存する。CVDの下地としては現在のバリアメタルは必ずしも優れた下地とはいえない。添加剤により初期核成長を増幅することで、各種金属窒化膜に堆積できるが、密着性などの点でスパッタ膜に劣る。また、Cuめっきで現在までに報告されているバリアメタルに直接堆積することは、ほぼ不可能のようである。

ダマシンプロセスとバリア材料

1. CMPによる加工性

ダマシンプロセスとの整合性を考える以上、CMPによるバリアメタルの加工性が重要になることはいうまでもない。この際CuのCMPスラリで同時に研磨するか、バリアメタルをCMPストップとして、別の工程でバリアメタルを除去するかで手法が分かれる。TiNに関しては市販のCu-CMPスラリで研磨できることが知られており前者の手法となる。他の金属窒化物も公表されたデータはないが、同様と思われる。Taに関しては電気化学的に極めて安定な材料であり、Cuスラリでの研磨レートはかなり低い。

2. ダマシン配線表面のパッシベーション

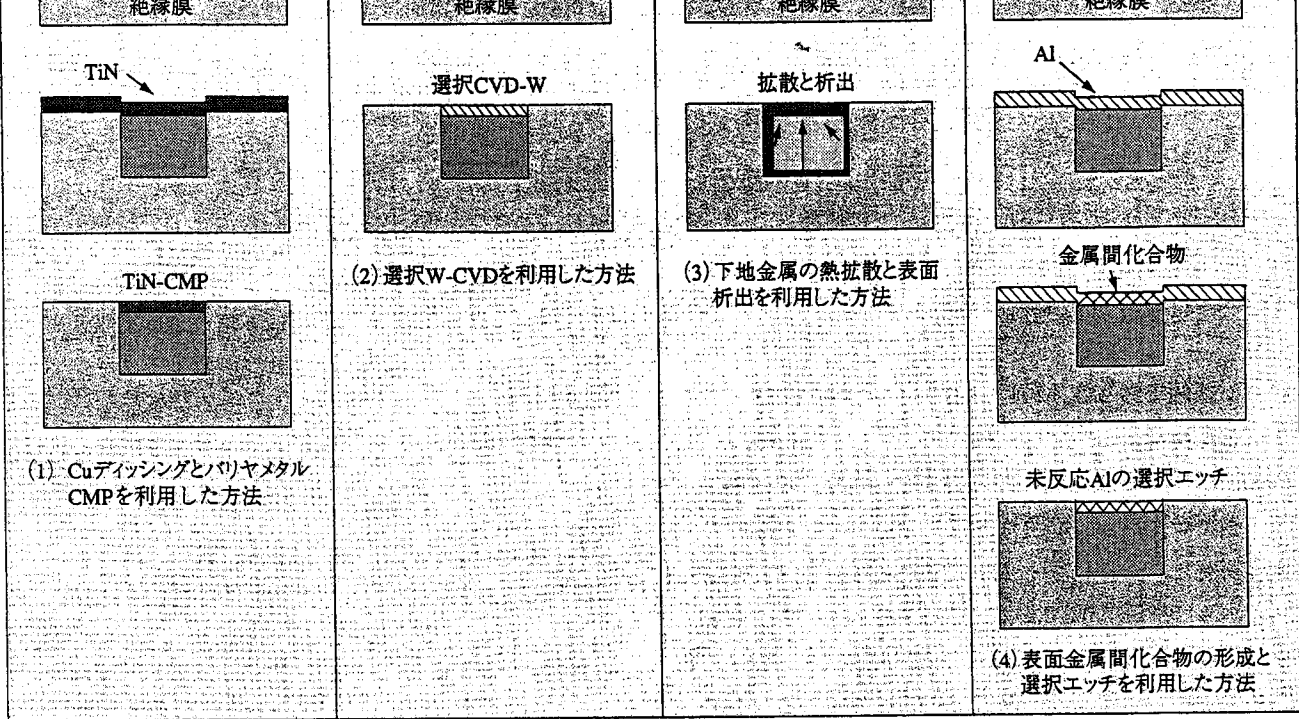


図4 表面パッシベーション各種の手法

ダマシン法でCu配線を形成すると配線表面のCuが露出する。そのため配線上に直接プラズマSiO₂を堆積するとCu表面が酸化される。現在は薄いプラズマCVD-SiNを被覆する方法が用いられているが、いくつかの問題がある。層間絶縁膜の誘電率が高くなることに加え、CuとSiNの密着性、界面のマイグレーションによる広い配線でのEM耐性の劣化の心配である。図4にいままで提案されているセルフアライン表面パッシベーションの例を上げる^{14)~17)}。これらのパッシベーション法は耐酸化性、信頼性の上で効果が確認されているが工程数は増える。現在のところダマシンプロセスの中で必須かどうかの結論は出ていない。

バリアメタルの成膜方法

スパッタ法あるいは反応性スパッタを用いれば現在のバリアメタルはすべて成膜が可能である。高アスペクト比の穴でもロングスロースパッタまたはイオン化スパッ

タを用いることで0.25 μ mルールでのビアホールバリヤ形成までは可能であり、最初に市場に出るCu配線ではスパッタバリアメタルが使用される公算が高い¹⁸⁾。しかし今後の微細化トレンド考えると、いずれCVDに置き換わる可能性が高い。

各種バリアメタルのCVDによる成膜法を表4に示す。TiNに関してはMOCVDとTiCl₄を原料にした無機CVD装置がすでに市販されている。MOCVD-TiNはCu拡散バリアとしての性質およびCVD-Cu膜の成膜特性がスパッタTiNよりも優れているという報告がある¹⁹⁾。ただし、バリア性の優れた膜は抵抗が高く、窒素プラズマ処理などで低抵抗化した膜はバリア性が落ちるといったトレードオフの関係にある。TiCl₄を原料とするCVD膜はClがCu配線に与える影響がまだ不明である。W系の膜はW-CVDで使用実績のあるWF₆が使用できるのでCVD化は比較的容易であろう。Ta系のバリア膜はTaBr₅を原料としたCVDとMOCVDが提案されているが、原料のデリバリシステム

Explore Litigation Insights

Docket Alarm provides insights to develop a more informed litigation strategy and the peace of mind of knowing you're on top of things.

Real-Time Litigation Alerts



Keep your litigation team up-to-date with **real-time alerts** and advanced team management tools built for the enterprise, all while greatly reducing PACER spend.

Our comprehensive service means we can handle Federal, State, and Administrative courts across the country.

Advanced Docket Research



With over 230 million records, Docket Alarm's cloud-native docket research platform finds what other services can't. Coverage includes Federal, State, plus PTAB, TTAB, ITC and NLRB decisions, all in one place.

Identify arguments that have been successful in the past with full text, pinpoint searching. Link to case law cited within any court document via Fastcase.

Analytics At Your Fingertips



Learn what happened the last time a particular judge, opposing counsel or company faced cases similar to yours.

Advanced out-of-the-box PTAB and TTAB analytics are always at your fingertips.

API

Docket Alarm offers a powerful API (application programming interface) to developers that want to integrate case filings into their apps.

LAW FIRMS

Build custom dashboards for your attorneys and clients with live data direct from the court.

Automate many repetitive legal tasks like conflict checks, document management, and marketing.

FINANCIAL INSTITUTIONS

Litigation and bankruptcy checks for companies and debtors.

E-DISCOVERY AND LEGAL VENDORS

Sync your system to PACER to automate legal marketing.