

博士論文

IVa族金属系材料の適用による銅配線技術の  
熱的安定性向上のための基礎的研究

2000年 9月

吉本 健一

# 目次

## 第1章 序論

1.1	はじめに.....	1
1.2	Si-LSIのメタライゼーション技術の現状と問題点.....	3
1.2.1	Al系メタライゼーション技術の特徴と現状.....	3
1.2.2	Cu系メタライゼーション技術の特徴と現状.....	5
1.3	本研究の目的と本論文の構成.....	6
1.3.1	本研究の目的.....	6
1.3.2	本論文の構成.....	8
1.4	参考文献.....	10

## 第2章 実験方法

2.1	試料の作製方法.....	12
2.1.1	成膜方法.....	12
2.1.2	使用基板.....	12
2.2	試料の評価方法.....	13
2.2.1	膜厚.....	13
2.2.2	膜の電気的特性.....	13
2.2.3	結晶構造.....	14
2.2.4	原子組成および深さ方向の元素分布.....	15
2.2.5	化学結合状態.....	16
2.2.6	試料の熱処理.....	17
2.3	参考文献.....	17

## 第3章 Cu-Ti化合物膜の作製とSi-LSIへの適用のための予備的検討

3.1	はじめに.....	18
3.2	実験方法.....	20
3.3	結果と検討.....	20
3.3.1	同時スパッタ法によるCu-Ti金属間化合物膜の成膜条件の検討.....	20
3.3.2	CuTi <sub>2</sub> 化合物膜の特徴.....	22

3.3.3	CuTi <sub>2</sub> 化合物膜のSi-LSIへの適用のための予備的検討.....	25
(a)	基板温度がCuTi <sub>2</sub> 化合物膜の形成に及ぼす影響.....	25
(b)	CuTi <sub>2</sub> /Siコンタクト系の熱的安定性.....	26
3.4	小括.....	31
3.5	参考文献.....	32

## 第4章 Cu配線技術の拡散バリアへのCuTi<sub>2</sub>化合物膜の適用

4.1	はじめに.....	34
4.2	実験方法.....	35
4.3	結果と検討.....	36
4.3.1	Cu/CuTi <sub>2</sub> /Siコンタクト系の熱的安定性.....	36
4.3.2	Cu/CuTi <sub>2</sub> /Ti/Siコンタクト系の熱的安定性.....	41
4.3.3	Tiシリサイド相の変化がSi界面の安定性に及ぼす影響.....	46
4.3.4	Cu/CuTi <sub>2</sub> /TiN/Siコンタクト系の熱的安定性.....	53
4.4	小括.....	54
4.5	参考文献.....	56

## 第5章 Cu-Ti化合物合金膜の適用による熱的安定性の向上

5.1	はじめに.....	57
5.2	実験方法.....	58
5.3	結果と検討.....	59
5.3.1	界面固相反応によるCu-Ti化合物膜の形成とその熱的安定性.....	59
5.3.2	低温プロセスでのCuTi-Cu <sub>3</sub> Ti化合物膜の成膜条件の検討.....	61
5.3.3	TiN薄膜の成膜条件の検討と電気的特性の評価.....	61
5.3.4	Cu/CuTi-Cu <sub>3</sub> Ti/TiN/Siコンタクト系の熱的安定性.....	62
5.3.5	Cu/CuTi-Cu <sub>3</sub> Ti/TiN/Siコンタクト系の崩壊過程の検討.....	67
5.4	小括.....	68
5.5	参考文献.....	70

## 第6章 Zr系薄膜の適用による熱的安定性の向上

6.1	はじめに.....	71
6.2	実験方法.....	72

6.3	結果と検討	73
6.3.1	界面固相反応によるCu-Zr化合物膜の形成とその熱的安定性	73
6.3.2	同時スパッタ法で形成されるCu-Zr化合物膜の検討	76
6.3.3	低温プロセスでのCu <sub>10</sub> Zr <sub>7</sub> 化合物膜の作製と膜質の評価	77
6.3.4	Cu <sub>10</sub> Zr <sub>7</sub> 化合物膜の拡散バリア材料への適用	80
	(a) ZrN薄膜の成膜条件の検討と電気的特性の評価	80
	(b) Cu/Cu <sub>10</sub> Zr <sub>7</sub> /ZrN/Siコンタクト系の熱的安定性	81
6.4	小括	84
6.5	参考文献	85

## 第7章 Hf系薄膜の適用による熱的安定性の向上

7.1	はじめに	87
7.2	実験方法	88
7.3	結果と検討	89
7.3.1	Cu/Hf/Siコンタクト系の熱的安定性	89
7.3.2	同時スパッタ法で形成されるCu-Hf化合物膜の検討	92
7.3.3	Cu/CuHf <sub>2</sub> /Hf/Siコンタクト系の熱的安定性	95
7.3.4	低温プロセスでのCuHf <sub>2</sub> -Cu <sub>8</sub> Hf <sub>3</sub> 化合物膜の成膜条件の検討	98
7.3.5	CuHf <sub>2</sub> -Cu <sub>8</sub> Hf <sub>3</sub> 化合物膜の拡散バリア材料への適用	99
	(a) HfN薄膜の成膜条件の検討と電気的特性の評価	99
	(b) Cu/CuHf <sub>2</sub> -Cu <sub>8</sub> Hf <sub>3</sub> /HfN/Siコンタクト系の熱的安定性	100
7.4	小括	102
7.5	参考文献	103

## 第8章 Ti,ZrおよびHf系薄膜の拡散バリア機能の比較

8.1	はじめに	105
8.2	IVa族金属系の拡散バリアとしての機能の長所短所	105
8.2.1	Ti系薄膜の拡散バリア	105
8.2.2	Zr系薄膜の拡散バリア	106
8.2.3	Hf系薄膜の拡散バリア	107
8.3	小括	108
8.4	参考文献	109

## 第9章 Hf系薄膜の適用によるEM耐性の向上と低コンタクト抵抗化

9.1	はじめに.....	110
9.2	実験方法.....	112
9.3	結果と検討.....	113
9.3.1	Si上でのCu/HfN/Hf積層膜の連続単配向成長.....	113
9.3.2	HfN/Hf積層膜の拡散バリア性と膜厚の関係.....	115
9.3.3	Cu/HfN/Hf/Siコンタクト系の熱的安定性.....	118
9.4	小括.....	126
9.5	参考文献.....	127

## 第10章 総括

10.1	総括.....	129
10.2	むすび.....	133

研究業績リスト.....	135
--------------	-----

謝辞.....	137
---------	-----

# 第1章

## 序論

### 1.1 はじめに

エレクトロニクス技術は我々の身の回りにも、家庭にも、社会にも深く浸透して、産業構造のみならず個々人の生活スタイルにも急速な変化をもたらしてきた。そして今、エレクトロニクス技術は現代社会のあらゆる分野において、必要不可欠な存在となっている。このエレクトロニクス技術の中核部では、「産業のコメ」とも呼ばれる半導体素子であるICが重要な役割を果たしている。特に、電子産業の分野では、ICを中心とする技術の発展、成長が著しい。今後、さらに発展するであろう高度情報化社会においては、電子機器の中核としてのICの高性能化に対する期待はさらに高まると思われる。このICの発明は、1958年に米国のテキサスインスツルメント社のKilby氏が示した、同一基板内に複数個の素子を載せるという集積化のアイデアがもとになっている<sup>1)</sup>。ICの実用化が始まったのは1960年代であるが、当時のICはまだ集積度が低く、SSI (Small Scale IC) やMSI (medium Scale IC) の時代であった。1962年に米国のベル研究所において考案されたMOS形電界効果トランジスタ (MOSFET) をRCA社が実用化すると、1970年にこのMOSFETを用いた1 (kbit) のメモリが開発され、半導体メモリの時代の幕開けとなる。そして、1970年代にインテル社がCentral Processing Unit (CPU) を集積化したマイクロプロセッサを実用化すると、LSI (Large Scale IC) の時代に入る。その後もあらゆる分野を総動員する

形で多くの研究者、技術者の努力により、さらなる高集積化と高速化へと進み、VLSI (Very Large Scale IC) を経て、現在、ULSI (Ultra Large Scale IC) の時代となっている。現在では、メモリでは1 (Gbit) のDRAMが開発され、インテル社のpentium IIIでは、クロック周波数が700 (MHz) 以上というものもある。

このようなICの高集積化の歴史は、配線パターンの微細化技術の歴史でもある。1970年代には10 ( $\mu\text{m}$ ) であった最小パターン寸法は、現在では0.2 ( $\mu\text{m}$ ) を切る時代へと入っている。各半導体メーカーは競って、Dennard等の提唱したスケーリング則にのっとり微細化を進めてきた<sup>[2]</sup>。MOSFETの設計寸法やパラメーターを一定のルールで縮小化すると、信号処理速度や消費電力等の性能が向上する。つまり、MOSFETを微細化するとそれは高速化につながり、ICデバイス全体の性能向上につながってきた。そして、縮小化すれば当然のことながら、Siウエハー上のLSIチップの収量が増えるため、製造単価が下がることになる。したがって、スケーリング則に従った微細化は、高性能化と低コスト化を同時に達成できるというものであった。各半導体メーカーは、3年で集積度を4倍にするという縮小化のトレンド (Mooreの法則<sup>[3]</sup>) に合わせて、研究開発を行ってきた。しかし、現在は、デバイス寸法の縮小だけで高集積化を達成し続けることは困難になりつつあり、縮小化のピッチが鈍るとともに、チップサイズの拡大という現象も生じてきている。そして、今日では、ULSIのさらなる高速化についても憂慮され始めている。極く最近、吉川氏が報告<sup>[4]</sup>しているように、集積度が上がり、かなり微細化・浅接合化が進んだがために、配線の断面積とコンタクト面積の縮小にともなう寄生抵抗や、配線ピッチの縮小による寄生容量等の値が大きくなって、これらによって生じる配線遅延が、トランジスタ遅延よりも回路に大きな影響を与えるようになり、ICの性能は配線によって左右される領域へと入りつつある。この問題点を解決する1つの方法として、配線の多層化があげられる。配線総数を増やすことで、物理的配線ピッチを広げたままで、配線間寄生容量を増やすことなく、実効的配線ピッチを小さ

くすることができる<sup>19)</sup>。しかし、このようにしてICの高速化を進めたとしても、配線密度を向上できる代わりに、製造工程に占める配線工程の割合が大きくなっていくことから、コストの削減にはつながらない。したがって、従来までの技術の延長線上では、さらなるULSIの高性能化とコストダウンの実現は不可能との危惧が持たれている。そこで今後、微細化と高速化を押し進めつつ、コストダウンを図るためには、材料の上での改良をして行かなくてはならないと認識されている。それは、電極配線材料の低抵抗化と層間絶縁膜の低誘電率化である。今後は新配線材料とそれを用いたプロセスの開発が、ICの高性能化や低コスト化の鍵を握っており、この問題こそが、次世代ULSIにおける最重要課題であると思われる。本章では、Al系の材料を用いた従来までのメタライゼーション技術の特徴と問題点をまとめた後、次世代のCu系の材料を用いたメタライゼーション技術の特徴と今後の課題について触れることで、次世代のULSIにおける本研究の目的と意義を述べることとする。

## 1.2 Si-LSIのメタライゼーション技術の現状と問題点

### 1.2.1 Al系メタライゼーション技術の特徴と現状

現在まで、Si-LSIのメタライゼーション技術の分野においては、電極配線材料として、主にAlおよびAl-Cu-SiのようなAl系の合金が用いられてきた。その理由としては、Alは電氣的に低抵抗であること（抵抗率 $2.76\mu\Omega\text{cm}$ ）、融点（ $660^\circ\text{C}$ ）が低いため、真空蒸着装置等でも安価で高純度の膜が成膜しやすいこと、Siや $\text{SiO}_2$ に対する膜密着性が比較的良好なこと、さらに表面には安定な保護性酸化膜が形成されるので扱いやすいことなどが挙げられる。しかし、集積度が上がり、デバイスの微細化・浅接合化が進むとともに、種々の問題が生じてきた。

その一つにマイグレーションの問題がある。Alは融点が低いため、高温時に生じる機械的応力によるAl原子の移動（ストレスマイグレーション）が大きい。また、微細化が進み、配線断面積が縮小していくにつれて、配線層の電流密度が増加することによるAl原子の移動（エレクトロマイグレーション）も起こりやすい<sup>16</sup>。これらのマイグレーションが原因となって断線などの現象が起こるので、Al配線は不良となる。この改善策としては、Al膜中に微量にSiやCuを添加して、抵抗率を大きく増大させることなく、その耐性を向上させる方策等がとられてきた。また、エレクトロマイグレーションに対しては、Al自体の膜質に着目し、その結晶性や配向性を制御して結晶粒界を低減させたり<sup>17</sup>、ストレスマイグレーションに対しては、高融点金属を用いて多層構造とすることによって、マイグレーション耐性を向上させることができるという報告もある。

もう一つの問題点は、Si中へのAlスパイクの形成である<sup>18</sup>。高速化のためにデバイスは浅接合化を図る傾向にあるが、このことによりAl原子が浅い拡散層を突き抜けて（Alスパイク）しまい、デバイスの性能を劣化させる。この現象の改善策としては、Al-Si間に高融点金属やその窒化物または金属間化合物等を拡散バリア材料として介在させ、多層構造を取ることによって、Alの拡散を抑制する方策等がとられてきた。

上記のような対策は、デバイスの信頼性に関わる重要なことであるので、Al本来の利点を十分に生かすために、これまでの研究者、技術者が種々の改善策を模索してきた結果である。一方、さらなる高集積化が図られるならば、1.1節のところでも述べたように、配線材料自体の抵抗率に起因した信号遅延の問題が大きくなっていくであろう。したがって、今後、将来のさらなる微細化、高速化に対して、より低抵抗でマイグレーション耐性の大きいCuを電極配線材料として利用する方向を取ることは確定と思われるが、Cu配線に対しては技術的に克服して行かなくてはならない点も多く、現有の製造装置では即時に対応はできなく、設備投資も必要なため、各半導体メーカーともすぐには量産化に

は踏み切れないものと思われる。そのため、各半導体メーカーとも、現行のAl配線プロセスを改良しながら微細化をすすめつつ、一方で次世代のCu配線技術の研究・開発を進めて行くものと思われる。

### 1.2.2 Cu系メタライゼーション技術の特徴と現状

Alの抵抗率 $2.76 (\mu \Omega \text{cm})$ よりも低い抵抗率を有する単一金属としては、Cu ( $1.72 \mu \Omega \text{cm}$ ) とAg ( $1.62 \mu \Omega \text{cm}$ ) がある。この中で、AgはCuよりもわずかに抵抗は低いものの、コストが高いばかりでなく、マイグレーションがきわめて大きい金属として知られているので、微細化配線技術に適用させていくのは難しいと思われる。これに対して、CuはAlに比べて格段にエレクトロマイグレーション耐性に優れ、かつ種々の電気部品に使用されてきた実績のある金属でもあるので、次世代のICの配線電極材料としてはもっとも有力な金属とされている。Cuは融点が $1083 (^{\circ}\text{C})$ であり、Al (融点 $660^{\circ}\text{C}$ ) に比べてかなり高く、現有のプロセス装置のままでは移行させるのが難しい点もあり、製造装置も改良しなくてはならない等、設備投資の面でも問題があった。したがって、各半導体メーカーにおいては、Cu配線の必要性を認めつつも、なかなか移行に踏み切れなかった。しかし、1997年、IBM社はCu配線を採用したマイクロプロセッサの量産を開始した。このCu配線は、デュアルダマシンプロセスとよばれる新技術によってなされたものであるが<sup>9</sup>、この成功により各半導体メーカーにおいても、今後、Cu配線への移行に拍車がかかってゆくものと思われる。

Cuは $200^{\circ}\text{C}$ 程度の比較的低温でも、容易にSi中に拡散してCuシリサイドを形成することが知られている<sup>9,10,11</sup>。Cu配線材料をSiデバイスに適用するためには、このようなCu原子のSi基板あるいは層間絶縁膜への拡散が障害となり、わずかなCu原子の拡散によってもデバイス性能の著しい劣化を招く危険性が指摘されている。そのため、Cu配線の実用化には、CuとSi基板あるいは層間絶縁膜の間

に、Cuの拡散と反応を抑制する何らかの拡散バリアが必須となる。このような拡散バリア材料としては、Al系の配線材料の拡散バリアで蓄積されてきた技術に応用させるべく、高融点金属やその窒化物あるいはそれらを含むようなアモルファス材料が検討されてきた<sup>[12,13,14,15,16,17]</sup>。さらなる微細化にともない、今後、バリア材料に対しては以下のような条件が課せられてくると思われる。

- (1) 薄膜化
- (2) 高耐熱性
- (3) 低抵抗膜
- (4) 強密着性
- (5) 低接触抵抗
- (6) 耐エレクトロマイグレーション性

今まで検討されてきた拡散バリア材料の中で、上記の条件をすべて満たす有効なものは、今のところはまだ見い出されてはいない。例えば、今まで報告されている中で、熱的安定性が極めて優れているアモルファス系材料を用いると、Cu-Si間の高い反応性は十分に抑制できるが、抵抗率が高いという欠点がある<sup>[17]</sup>。このようなCuに対する拡散バリアの中では、現在、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>膜が熱的安定性が高く、抵抗率の面においても比較的良好 (200  $\mu\Omega\text{cm}$ ) であるため、有効とされている<sup>[16]</sup>。しかし、さらなる微細化を考えると、このTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>よりも低抵抗であり、かつ低接触抵抗の性質をもつ材料の開発が望まれている。さらに、今後は、上記の拡散バリア材料への条件も、さらに厳しくなるものと思われる。

## 1.3 本研究の目的と本論文の構成

### 1.3.1 本研究の目的

本研究では、次世代のCuメタライゼーション技術に対応可能なCuとSiの間の

拡散バリア材料として、高融点金属のIVa族金属系材料 (Ti, Zr, Hf) とその化合物を用いることに着目した。次世代のさらに微細化が進んだULSIでは、コンタクト径が小さくなるため、熱的安定性や膜抵抗だけでなく、高速化のためにコンタクト抵抗率を下げるのが重要になる。今後、0.1 ( $\mu\text{m}$ ) 程度のコンタクト径では、 $10^{-8}$  ( $\Omega\text{cm}^2$ ) 台のコンタクト抵抗率が必要と考えられている。財満と安田<sup>[8]</sup>が報告しているように、IVa族金属とSiとの反応によって形成されるIVa族金属シリサイドは、Siに対してショットキー障壁が低く、低接触抵抗化を図れる良好な材料であることが知られている。そして特に、このIVa族金属シリサイドの中でも、 $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ シリサイドが形成されたときのコンタクト抵抗率が最も低い。さらに、IVa族金属系材料の化合物は熱的に安定であることも知られており、また酸素に対する還元能力の高いIVa族金属であるが故に、清浄な金属-半導体界面や良好なSiとの密着性という観点においても期待が持てる。以上の理由から、本研究では、IVa族金属系材料のTi、ZrおよびHfを構成要素材料とした拡散バリア材料に着目することによって、これらの材料をCuメタライゼーション技術に適用させるための検討を進めることとした。

しかし、CuとSi間の拡散バリア材料として、直接IVa族金属を適用させると、CuとIVa族金属の界面で、Al系のコンタクト系でもみられたような化合物形成反応が起こり、結果的にCuが消費され、コンタクトが崩壊していくことは十分に予測可能である。このような界面固相反応は、初期の積層状態に比べて、系全体の自由エネルギーを低下させることによって、安定な平衡状態へとコンタクト系が移行するために生じるものである。そこで、あらかじめ反応を終えた熱的に安定なCuとIVa族金属の金属間化合物膜を、拡散バリア材料として適用するならば、自由エネルギー的に極小の状態にあるので熱力学的に安定なコンタクトが実現でき、中間層の化合物膜がより安定な化合物相へ移行できるような大きな熱エネルギーが加わらない限り、この系は安定であると予測される。特に、中間層のCu-IVa族化合物層が、均一で化学量論的な膜であれば、未反応

状態にあるCu原子も少ないので、安定度も高まるものと推察される。

一方、Si界面に着目するならば、熱的に安定なCu-IVa族化合物が形成されれば、Siの界面の安定性も向上するものと推察されるだけでなく、Si界面においてIVa族金属が選択的にSiと結合して、シリサイドを形成するならば、IVa族金属シリサイド特有の良好な低接触抵抗界面も形成できるものと期待される。低接触抵抗化の観点から言えば、IVa族金属の中でも、Hfシリサイド ( $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ ) は低接触抵抗化を実現する上で、最も有効であるため、将来の微細化したコンタクト径にも対応可能なコンタクトを実現するべく、Si界面にHfを積極的に介在させ、目的の $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ を形成したコンタクト系の安定性の評価をすることも重要である。Hf系については特にこの点に重点をおく必要がある。

以上のことから、本研究では、Si-LSIのCuメタライゼーション技術へIVa族金属を適用させるべく、以下の点を主な検討課題として研究を進めた。

- (1) IVa族金属 (Ti, Zr, Hf) について、Cuとの間に形成される熱的に安定な金属間化合物膜の作製に関する検討を行う。特に比較的低温プロセスにおける作製法について検討する。
- (2) (1) で得られた化合物膜を用いて、熱的に安定なコンタクト系を検討し、信頼性の高いコンタクト系を実現すること。
- (3) 今後のさらなる高速化に対応可能なコンタクト系の実現を目指す。その中で、特に、Hf系金属に関しては、低接触抵抗化を念頭においたコンタクト系を実現し、その拡散バリア材料の薄層化についても検討する。

### 1.3.2 本論文の構成

本論文は、Si-LSIのCuメタライゼーション技術へのIVa族金属の適用に関する検討結果を系統的にまとめたものであり、以下に本論文の構成のあり方を以下に示すこととする。

## 第1章 序論

第2章では、本研究における共通した実験方法について述べた。(成膜の諸条件等、全体に共通したものでないものについては、各章ごとに記述している。)

第3章、第4章および第5章では、IVa族金属の中で最も一般的に用いられているTiに関する検討結果について、評価している。第3章では、同時スパッタ法によって形成される化学量論的なCu-Ti金属間化合物膜についての作製条件と、得られたCuTi<sub>2</sub>化合物膜をSi-LSIへ適用させる上での予備的検討について述べ、第4章では、第3章で得られたCuTi<sub>2</sub>化合物膜を、Cuメタライゼーション技術の拡散バリアとして用いた場合のコンタクト系の熱的安定性を検討した。また、その実験結果から、Si界面に形成されたTiシリサイド相の変化が、コンタクト系の安定性に関係していることが知られたので、このことについても記述した。第5章では、本系のさらなる熱的安定性の向上を目指し、固相反応によって低温で形成されるCu-Ti化合物膜の作製条件と、得られたCuTi-Cu<sub>3</sub>Ti化合物合金膜を用いて構成したコンタクト系の熱的安定性について述べた。

第6章では、IVa族金属の中でのZrに関する検討結果についてまとめた。第3から5章のTi系薄膜で得られた知見にもとづいて、特に、同時スパッタ法と界面固相反応を利用することによって、化学量論的なCu-Zr金属間化合物膜を形成する方法について検討した。また、得られたCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>化合物膜を用いて構成したコンタクト系の熱的安定性について述べた。

第7章では、IVa族金属の中でのHfに関する検討評価についてまとめた。ここでは、第6章のZr系薄膜で知られた方法にもとづいて、Zrの場合と同様に形成される化合物膜とその化合物膜を用いて構成したコンタクト系についての熱的安定性を評価した。

第8章では、第3章から7章までの結果から、IVa族金属系材料をCuメタライゼーション技術へ適用させる上でのTi、ZrおよびHf系の拡散バリア機能について熱的安定性を中心に比較検討を行った。

第9章では、IVa族金属の中で低接触抵抗化に最も有効であるHf系薄膜に着目

することによって、CuのEM耐性の向上とSi界面の低コンタクト抵抗化を目指して、HfN/Hf積層膜を拡散バリアとして適用することの有用性を検討した。さらに、この積層膜の拡散バリアの薄層化とCu/HfN/Hfの単配向成長との関連、およびその拡散バリア機能についても述べた。

第10章では、最終的な総括を行うとともに、本研究で得た結論を述べた。

## 1.4 参考文献

- [1] J. S. Kilby : US Patent, No.3, **138**, 743.
- [2] R. H. Dennard, F. H. Gaensslen, H-N. Yu, V. L. Rideout, E. Bassous and A. R. LeBlanc : IEEE J. Solid-State Circuits, **SC-9**, 256 (1974).
- [3] G. E. Moore : *Int. Electron Devices Meet. Technical Dig.* (IEEE, New York), 11 (1975).
- [4] 吉川公麿 : 応用物理, **68**, 1215 (1999).
- [5] M. Bohr : *Int. Electron Devices Meet. Technical Dig.* (IEEE, New York), 241 (1995).
- [6] 伊藤隆司, 石川 元, 中村宏明 : *VLSIの薄膜技術* (丸善, 東京), 171 (1986).
- [7] S. Vaidya and A. K. Sinha : *Thin Solid Films*, **75**, 253 (1981).
- [8] IBM J. Res. Develop., **42**, March Issue (1998).
- [9] A. Cros, M. O. Aboelfotoh and K. N. Tu : *J. Appl. Phys.*, **67**, 3328 (1990).
- [10] C. A. Chang : *J. Appl. Phys.*, **67**, 566 (1990).
- [11] L. Stolt and F. M. D'heurle : *Thin Solid Films*, **189**, 269 (1990).
- [12] K. Holloway and P. M. Fryer : *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1736 (1990).
- [13] K. Holloway, P. M. Fryer, C. Cabral, Jr., J. M. E. Harper, P. J. Bailey and K. H. Kelleher : *J. Appl. Phys.*, **71**, 5433 (1992).

- [14] S. Q. Wang, S. Suthar, C. Hoeflich and B. J. Burrow : J. Appl. Phys., **73**, 2031 (1993).
- [15] S. Q. Wang, I. Raaijmakers, B. J. Burrow, S. Suthar, S. Reskar and K. B. Kim : J. Appl. Phys., **68**, 5176 (1990).
- [16] M. Takeyama, A. Noya, T. Sase, A. Ohta and K. Sasaki : J. Vac. Sci. & Technol., **B14**, 674 (1996).
- [17] E. Kolawa, J. S. Chen, J. S. Reid, P. J. Pokela and M. A. Nicolet : J. Appl. Phys., **70**, 1369 (1991).
- [18] 財満鎮明, 安田幸夫 : 応用物理, **63**, 1093 (1994).

## 第2章 実験方法

### 2.1 試料の作製方法

#### 2.1.1 成膜方法

試料の成膜は、4極直流および2極高周波スパッタ装置と直流マグネトロンスパッタ装置を用いて、300℃以上の温度で約1時間基板の脱ガスを行い、 $5 \times 10^{-7}$  Torr 以下の真空度まで排気した後行った。金属間化合物膜を成膜する際には、種々の面積比の複合ターゲットを同時スパッタすることにより作製した。スパッタガスとしては、超高純度のArガスを用いたが、窒化膜を成膜する場合には、Ar-N<sub>2</sub>混合ガスを用いて、反応性スパッタ法により成膜した。また、多層膜を作製する場合には、真空を破ることなく、同一スパッタチャンバー内で順次成膜した。個々の膜の詳細なスパッタリング条件については、それぞれ各章ごとの実験方法の節において記述することとする。

#### 2.1.2 使用基板

基板には、パイレックスガラスとn形(001)Siウエハーを使用した。パイレックスガラスを使用する場合には、純水とイソプロピルアルコールで超音波洗浄した後、100℃以上の温度で加熱乾燥したものを使用した。また、n形(001)Siウエハーを使用する場合には、希釈したHF水溶液にて表面の酸化層を除去した後、純水にて洗浄したものを使用した。

## 2.2 試料の評価方法

### 2.2.1 膜厚

試料の膜厚は、繰り返し反射干渉法によって測定した。この方法は、試料の上にオプティカルフラットを置き、この上で反射した反射光と試料上で反射した反射光が互いに干渉してできる干渉縞を利用するものであり<sup>14)</sup>、図2.1にあるように、膜厚が干渉縞のずれとなって現われる。そして、このずれ幅の比 (b/a) から2.1式によって、膜厚  $d$  が計算される (式における  $\lambda$  は光源の波長であり、本測定では  $\lambda = 5460\text{\AA}$  である)。なお、本測定では、反射率を向上させて干渉縞を鮮明にするため、試料上にAl膜を真空蒸着にて薄く成膜した。

$$d = \frac{\lambda b}{2 a} \quad (\text{\AA}) \quad (2.1)$$

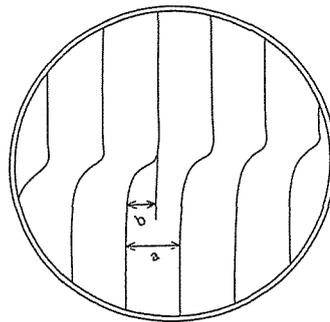


図2.1 繰り返し反射干渉法によって得られる干渉縞

Fig. 2.1 Interference fringes observed by multiple beam interferometry.

### 2.2.2 膜の電気的特性

膜の電気的特性は、パイレックスガラス基板の上に、マスクを用いてミアンダ状に所望の膜厚にて膜を成膜し、その抵抗  $R$  と抵抗温度係数 (TCR) の測定を

行った。抵抗率  $\rho$  は2.2式を用いて算出し（式における  $l, w$  および  $t$  はそれぞれミアンダパターンの長さ、幅および膜厚であり、本実験では  $l=200\text{mm}$ 、 $w=1\text{mm}$ である）、TCRは30℃と60℃の抵抗値を測定して、算出した。

$$\rho = \frac{R W t}{l} \quad (\mu \Omega \text{ cm}) \quad (2.2)$$

### 2.2.3 結晶構造

試料の結晶構造の評価には、X線回折 (XRD) を用いた。結晶構造の同定は、得られた回折X線のスペクトルを、JCPDSカードと比較することにより行った。なお、本研究の測定におけるXRDの条件を表2.1に示す。

表2.1 XRDの条件

Table 2.1 The condition of XRD analysis.

管球	Cu ( $\lambda=1.542 \text{ \AA}$ )
管電圧	40kV
管電流	20mA
ゴニオメータ	広角
サンプリング幅	0.020°
走査速度	4.000° /min
発散スリット	1°
散乱スリット	1°
受光スリット	0.15mm
フィルター	Ni

### 2.2.4 原子組成および深さ方向の元素分布

試料の原子組成と積層構造の深さ方向の元素分布の評価には、オージェ電子分光 (AES) 分析を用いた。深さ方向の元素分布の評価に当っては、差動排気型のイオン銃を用い、Arイオンによるスパッタエッチングを併用して行った。この時、エッチングむらを減少させて、深さ方向の分解能を向上させるため、Zalar回転を併用している<sup>12)</sup>。なお、本論文中でAES深さプロファイルを図示する際、材料によりエッチングレートが異なり、特に界面ではエッチング時間を正確な深さに換算できないため、横軸をエッチング時間で表示している。本研究での測定において設定したAES分析の条件を表2.2に示す。また、原子組成を評価する際には、観測された各元素のオージェシグナル強度を、表2.3に示してある相対原子感度を用いて、必要に応じて式2.3により相対原子濃度に換算した<sup>13)</sup>。

表2.2 AES分析の条件

Table 2.2 The condition of AES analysis.

1次電子の加速電圧	3kV
イオンビーム加速電圧	2~4kV

表2.3 各元素のオージェ遷移および相対原子感度

Table 2.3 The Auger transition and relative atomic sensibility factor of each element.

元素	オージェ遷移	相対原子感度
Cu	LMM	0.167
Ti	LMM	0.346
Zr	MNN	0.180
Hf	MNN	0.054
N	KLL	0.252
Si	LMM	0.292

$$C_i = \frac{\frac{P_i}{S_i}}{\sum_{j=1}^n \frac{P_j}{S_j}} \quad (\text{at. \%}) \quad (2.3)$$

$C_i$  : i番目の原子の相対原子濃度

$P_i$  : i番目の原子のpeak to peak の高さ

$S_i$  : i番目の原子の相対原子感度

$j$  : 1,2,3,.....,i,.....,n

### 2.2.5 化学結合状態

試料の界面におけるシリサイドの化学結合状態の評価には、X線光電子分光 (XPS) 分析を用いた。その際、試料から得られるAESシグナルを観察しながら、試料を所望の界面近傍までArイオンにてスパッタエッチングし、その後400Wで励起したMgのK $\alpha$ 線またはAlのK $\alpha$ 線を試料に照射することで、XPSス

ベクトルを測定した。なお、元素種やその化学結合状態を同定する際には、ハンドブック<sup>[4]</sup>に記されているデータを参照して同定した。

### 2.2.6 試料の熱処理

積層コンタクト構造の熱的安定性の評価には、赤外線加熱炉を用いて、 $2 \times 10^{-6}$  Torr以下の真空中で、試料を1時間熱処理したものについて比較分析した。なお、600℃以上の温度で熱処理する試料については、加熱炉内の残留酸素により試料表面が酸化されやすいため、コンタクト系を構成した直後に、同一スパッタチャンバー内にて、試料の表面にあらかじめ窒化膜を保護膜として成膜した。

## 2.3 参考文献

- [1] 麻蒔立男：薄膜作成の基礎 (日刊工業新聞社), 184 (1977).
- [2] A. Zalar, S. Hofmann, P. Panjan and V. Kasevec : *Thin Solid Films*, **220**, 273 (1992).
- [3] L. E. Davis, N. C. Macdonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. E. Weber : *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Perkin-Elmer, Eden Prairie), 5 (1978).
- [4] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg : *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer, Eden Prairie), 68 (1978).

## 第3章

# Cu-Ti化合物膜の作製と Si-LSIへの適用のための予備的検討

### 3.1 はじめに

3章から5章までは、IVa族金属のTiとその化合物を、Si-LSIのCuメタライゼーション技術へ適用するために行った検討に関する章である。Tiの融点はIVa族金属の中では最も低い1660℃であり、882℃において結晶構造が六方最密格子から体心立方格子へ相転移する金属でもある。また、Tiは非常に活性な金属であり、特に酸素に対する反応性に富んでいるため、表面に酸化皮膜が容易に形成される。このような活性な性質を利用し、真空の質の向上を図るためにサブリーションポンプの材料としても利用されている。加えて、現行のICプロセスにおいても、Tiとその窒化物 (TiN) やシリサイド (TiSi<sub>2</sub>) はすでに実際に利用されているという意味で、実績のある金属であるため、IVa族金属の中では最も適用が容易な材料と期待される。

しかし、第1章序論でも既に述べたように、CuとSi間の拡散バリア材料として、その界面に直接Tiを介在させると、活性な金属であるためにCuとTi界面で、Al系のコンタクト系でも見られたような化合物形成反応が比較的低温で生じることで、Cuが消費され、コンタクト系は崩壊に至る。このような反応は、系が自由エネルギー的により安定な平衡状態へ移行するために生じるので、あらかじめ反応を終えた熱的に安定なCuとTiの金属間化合物膜を拡散バリア材料とし

てCuとTiの間に介在させれば、自由エネルギーが極小の状態に近づくため、熱力学的に安定なコンタクト系が実現できると考えられる。このような方策の有効性は、Alを配線層とするコンタクト系でも、既にいくつかの系について実証されている<sup>[1,2]</sup>。

そこで、本章では、TiをSi-LSIのコンタクト構造に適用するための第一段階として、CuとTiの金属間化合物膜の作製を試み、その金属間化合物をSi-LSIのコンタクト形成技術に適用するための予備的検討を行った。バルク状態でのCu-Ti二元合金の相図によると<sup>[3]</sup>、CuとTiの金属間化合物には、図3.1に示されているような、 $\text{CuTi}_2$ 、 $\text{CuTi}$ 、 $\text{Cu}_4\text{Ti}_3$ 、 $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{Ti}$ 、 $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 等の化合物があり、さらに

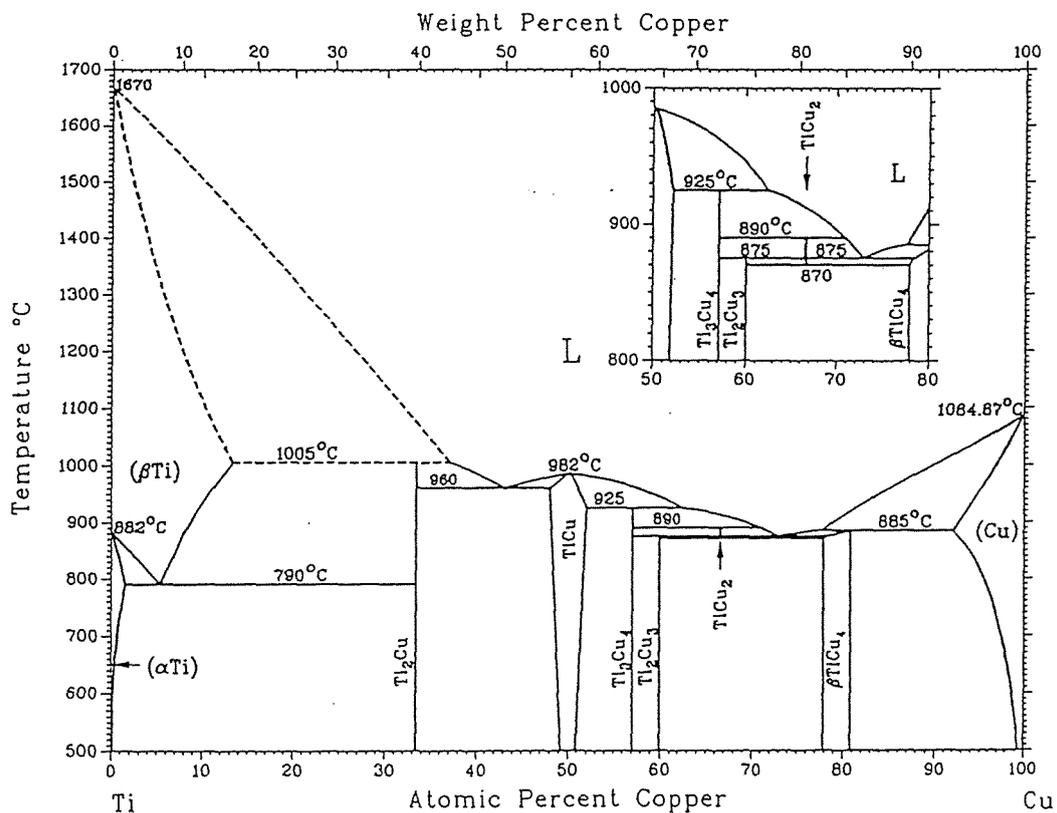


図3.1 Cu-Ti二元合金相図<sup>[3]</sup>

Fig. 3.1 The phase diagram of Cu-Ti binary alloys.<sup>[3]</sup>

Cu<sub>2</sub>TiとCu<sub>4</sub>Tiの間に準安定なCu<sub>3</sub>Ti相があると報告されている。最初に、これらのCu-Ti金属間化合物の中で、容易に薄膜として形成できるCu-Ti金属間化合物膜はいかなる化合物であるかについて検討した。その際、その化合物膜をあらかじめ拡散バリアとして介在させるための方法として、CuとTiの複合ターゲットを同時スパッタすることによって、化合物膜の成膜条件を検討した。さらに、得られた化合物膜の電気的特性の評価を行うとともに、Siとの適合性を予備的に評価するため、化合物膜をSi上に成膜するときの条件を検討した後、CuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト系を作製し、その熱的安定性を評価した。

## 3.2 実験方法

本章の実験において使用した成膜装置は、4極直流スパッタ装置である。使用したスパッタガスはArのみであり、スパッタリング条件は、Arガス圧 $2 \times 10^{-3}$ Torr、ターゲット電圧500V、ターゲット電流80mAとした。Cu-Ti金属間化合物膜の作製においては、Cu-Tiの複合ターゲットを使用して、複合ターゲット上のCuの面積比を36~82%までの範囲で変化させることにより、種々の組成の合金膜を成膜した。また、本実験全体を通じて膜厚は約2000 Åで一定としたが、電気的特性の評価の場合には、膜厚は1000~2500 Åの範囲で変化させた。

## 3.3 結果と検討

### 3.3.1 同時スパッタ法によるCu-Ti金属間化合物膜の成膜条件の検討

最初に、複合ターゲットを用いた同時スパッタ法によって、Cu-Ti二元合金の広い合金組成範囲にわたって、いかなる組成のCu-Ti金属間化合物が形成可能で

あるかを予備的に検討するため、基板温度を300℃で一定として、複合ターゲット上のCu面積比を36～82%の範囲で大まかに変化させ、種々の組成の合金膜をそれぞれパイレックスガラス基板上に約2000 Å成膜した。このようにして成膜した膜の結晶構造を、XRDによって評価した結果が図3.2である。この図からわかるように、複合ターゲット上のCu面積比が、45～75%までの広い範囲にわたって、CuTi<sub>2</sub>（正方晶）結晶の(103)面に対応する回折ピークが観測されるので、同時スパッタ法においては、このCuTi<sub>2</sub>がCu-Ti金属間化合物の中で最も形成されやすい結晶相であることがわかった。同時に、Cu-Ti合金膜の膜組成は複合ターゲット上のCu面積比に大きく依存することが知られた。例えば、Cu面積

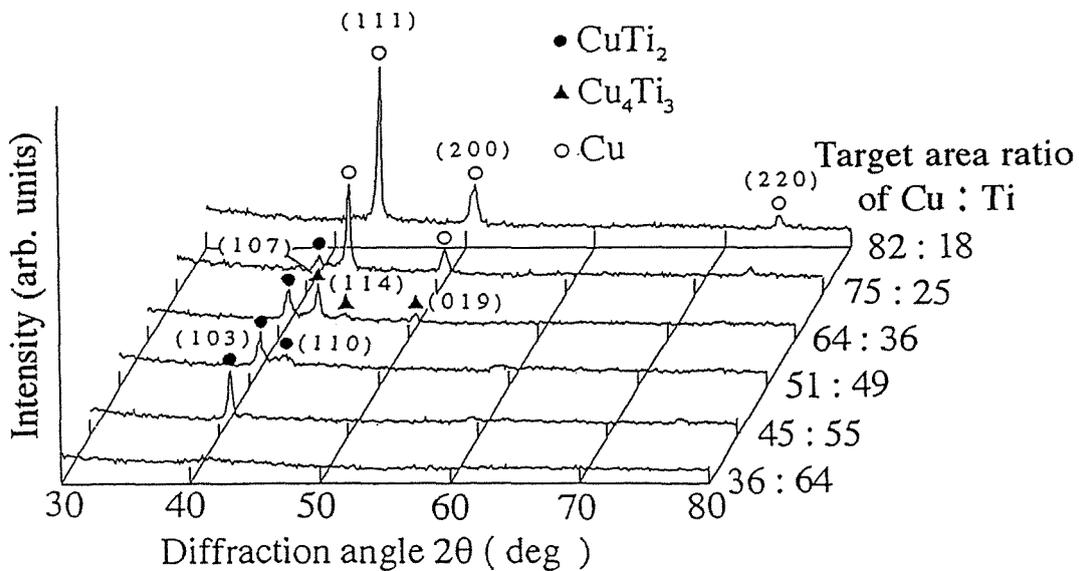


図3.2 種々の面積比のCu-Ti複合ターゲットを用いて、同時スパッタにより成膜された試料から得られたXRDパターン

Fig. 3.2 XRD patterns obtained from films deposited by co-sputtering composite targets with various area ratios of Cu-Ti.

比64%の複合ターゲットを用いた場合には、 $\text{CuTi}_2$ の回折ピークのほかに $\text{Cu}_4\text{Ti}_3$ （正方晶）結晶に対応する回折ピークも観測され、またCu面積比75%の場合には、 $\text{CuTi}_2$ の回折ピークのほかに純Cuに対応する回折ピークも観測された。さらに、Cu面積比が75%より多い場合には、純Cuに対応する回折ピークのみ観測され、逆にCu面積比36%の場合には、いかなる結晶からの回折ピークも観察されなかった。そこで、結晶構造的にも原子組成的にも化学量論的な $\text{CuTi}_2$ 金属間化合物膜を作製するため、複合ターゲットの面積比を  $\text{Cu} : \text{Ti} = 50 : 50$  の前後で幾分詳細に変化させて成膜実験を行った。その結果、面積比  $\text{Cu} : \text{Ti} = 51 : 49$  の複合ターゲットを用いて作製した膜について、AES分析による組成評価を行ったところ<sup>14)</sup>、組成比  $\text{Cu} : \text{Ti} = 1 : 2.1$  となり、原子組成的にはほぼ化学量論組成の $\text{CuTi}_2$ 膜となることがわかった。また、この膜は図3.2のXRDの結果からわかるように、 $\text{CuTi}_2$ の単一結晶相であることから、結晶構造的にも良好な $\text{CuTi}_2$ 膜であることが確認された。以上の結果から、同時スパッタ法にて、 $\text{CuTi}_2$ 金属間化合物膜を作製できることがわかった。そこで以後は、複合ターゲットの面積比を  $\text{Cu} : \text{Ti} = 51 : 49$  に固定することで、実験を進めることとし、以後はこの条件で成膜した $\text{CuTi}_2$ 金属間化合物膜を使用していくこととした。

### 3.3.2 $\text{CuTi}_2$ 化合物膜の特徴

得られた $\text{CuTi}_2$ 金属間化合物膜の熱的構造安定性を評価するため、パイレックスガラス上に成膜した $\text{CuTi}_2$ 膜を、真空中400~500℃の温度範囲で熱処理を行い、XRDにて結晶構造の変化の様子を調べた。その結果が図3.3である。この図からわかるように、500℃の熱処理後の回折パターンにも変化は認められず、結晶構造や配向性に変化はないので、この $\text{CuTi}_2$ 化合物は、少なくとも500℃までの熱処理に対しては十分に構造安定な相であるとみなすことができる。このことは、図3.1に示したバルク状態のCu-Ti二元合金の相図を参照した場合、

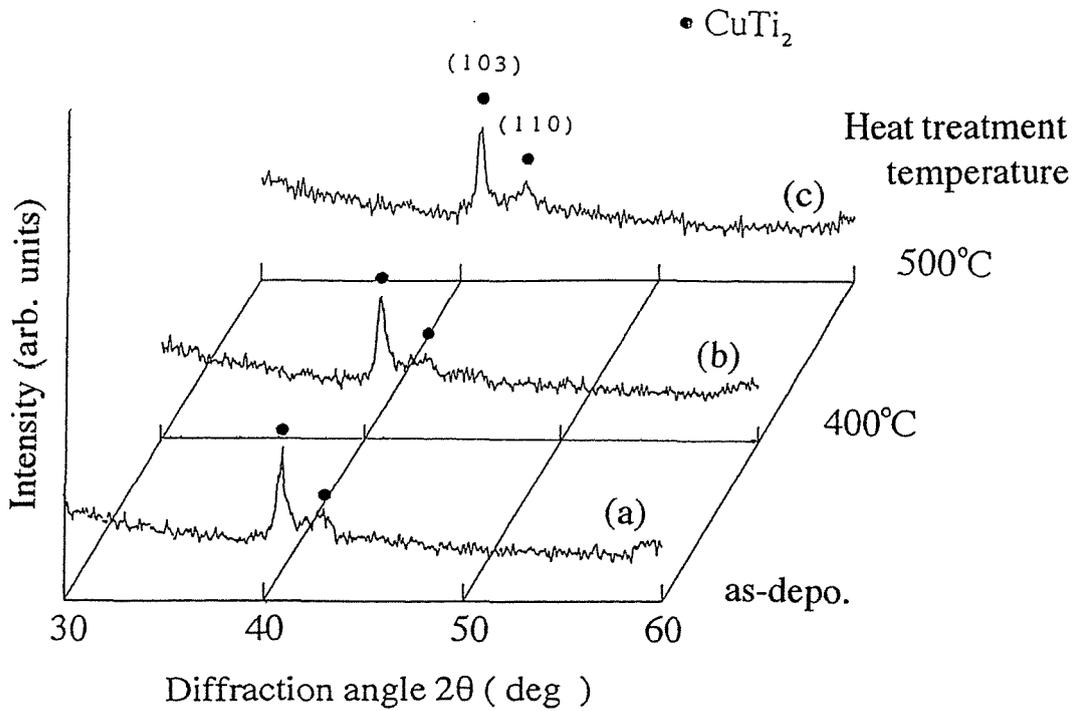


図3.3 熱処理温度の上昇にともなうCuTi<sub>2</sub>化合物膜からのXRDパターン

Fig. 3.3 XRD pattern obtained from CuTi<sub>2</sub> films with increasing the heat treatment temperature.

CuTi<sub>2</sub>化合物が種々のCu-Ti系金属間化合物の中で高温まで安定な相であるという事実によっても支持される。

また、CuTi<sub>2</sub>化合物膜をCuメタライゼーションにおける構成要素材料として利用する上での有用性を評価する場合には、あらかじめその電気的特性を評価しておくことが必要である。そこで、この膜の電気的特性を評価するために、CuTi<sub>2</sub>化合物膜をパイレックスガラス基板上に膜厚1000～2500Åの範囲で、ミランダ状に抵抗体試料として成膜し、抵抗率 $\rho$ および抵抗温度係数(TCR)の測定を行った。その結果が図3.4である。この図より、 $\rho$ およびTCRには膜厚依存性があり、膜厚の増加とともに $\rho$ は減少し、TCRは増加して一定値に近づくが、

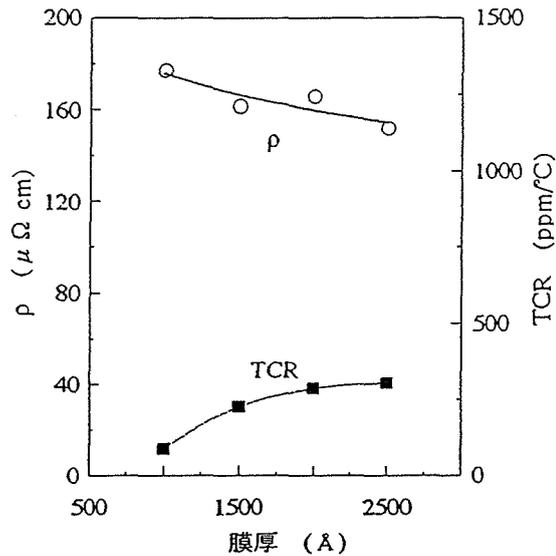


図3.4 膜厚の上昇にともなうCuTi<sub>2</sub>化合物膜の抵抗率  $\rho$  と抵抗温度係数(TCR)

Fig. 3.4 Resistivity  $\rho$  and TCR of CuTi<sub>2</sub> films with increasing the thickness.

膜厚2000Åでの $\rho$ とTCRの値は、それぞれ $\rho \approx 160 \mu\Omega\text{ cm}$ 、 $\text{TCR} \approx 260\text{ppm}/^\circ\text{C}$ であった。この $\rho$ の値は、一般的なAlやCu等の純金属の値と比較すると、2桁近く大きな値ではある。しかし、Ta<sub>2</sub>N等の一般的なバリア材料よりは小さな値であるため、Cuメタライゼーションの中間介在層として利用することを念頭においた場合には、この膜が十分に構造安定であれば、このことはそれほど大きな問題にはならないと思われる。

### 3.3.3 $\text{CuTi}_2$ 化合物膜のSi-LSIへの適用のための予備的検討

#### (a) 基板温度が $\text{CuTi}_2$ 化合物膜の形成に及ぼす影響

次に、 $\text{CuTi}_2$ 化合物膜とSiとの適合性を評価するため、基板温度を変えて $\text{CuTi}_2$ 化合物膜をSi基板上に成膜し、 $\text{CuTi}_2/\text{Si}$ コンタクト系についてXRDを行い、得られた結果から結晶構造の違いやシリサイド形成の有無の様子を調べた。図3.5はその結果を示している。基板温度が室温～250℃の範囲では、 $\text{CuTi}_2$ 化合

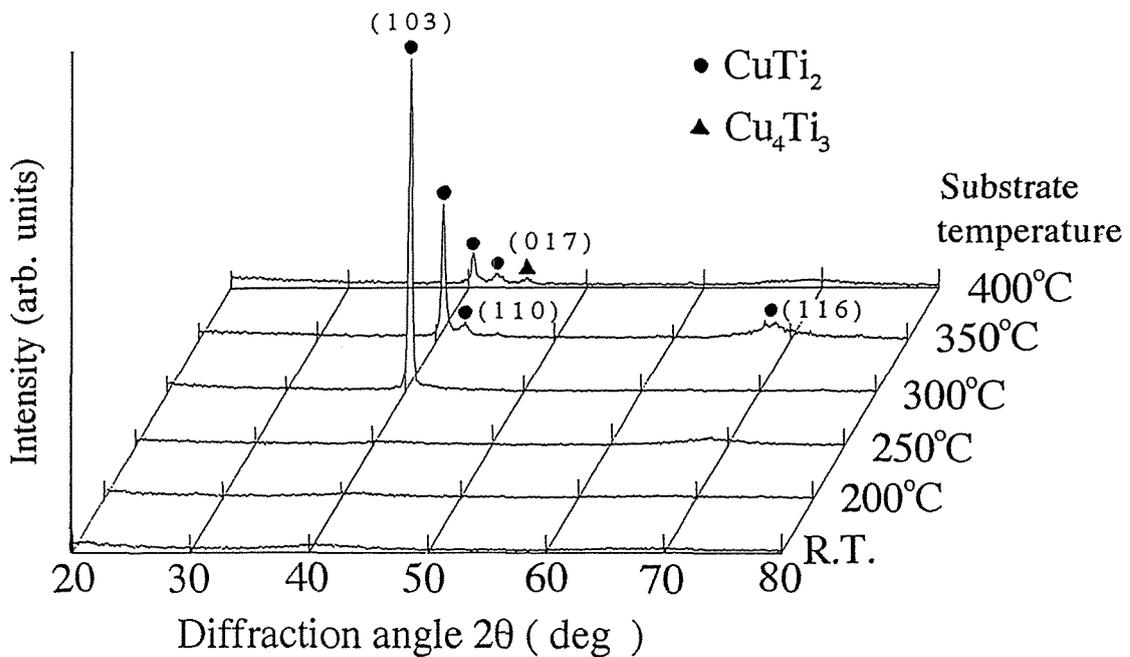


図3.5 種々の基板温度でSi上に成膜した $\text{CuTi}_2$ 化合物膜からのXRDパターン

Fig. 3.5 XRD patterns obtained from  $\text{CuTi}_2$  films deposited on Si at several substrate temperatures.

物はもとより、Cu、Tiのいずれに対応する回折ピークも認められないので、これらの膜は非晶質または微結晶状態にあると思われる。しかし、基板温度300℃では、 $\text{CuTi}_2$ の(103)面からの強い回折ピークが観測されるようになり、 $\text{CuTi}_2$ 化合物が結晶膜となっていることがわかる。基板温度300℃でSi上に堆積したこの膜は、図3.3のパイレックスガラス基板上に堆積した場合と比較すると、成膜条件は同一であるが、回折パターン上では回折強度と結晶配向性に幾分違いがみられた。これは、下地となる基板の違いによるものと考えられるが、単一結晶相の $\text{CuTi}_2$ 化合物膜が形成されるという特徴は、いずれの場合にも共通しており、この化合物膜の特徴は、基本的に変わっていないものと思われる。しかし、単結晶のSi基板上に成膜した方が、回折強度が強く、より結晶成長した単配向膜が得られやすいことがわかった。

また、基板温度を350℃とした場合には、 $\text{CuTi}_2$ の(103)面からの回折強度が減少するとともに、(110)面および(116)面からの回折ピークも観測されるようになり、結晶の変化も同時に起ることがわかる。さらに、基板温度を400℃まで増加させると、 $\text{CuTi}_2$ の回折強度はあっという間に減少するとともに、 $\text{Cu}_4\text{Ti}_3$ の(017)面に対応する小さな回折ピークも観測されるようになる。したがって、Si上に $\text{CuTi}_2$ 化合物を堆積させる場合、基板温度350℃以上では、成膜直後の状態で(103)面からの回折強度が小さくなるとともに $\text{CuTi}_2$ 以外の化合物の成長も助長されるようになるため、良好な単一結晶相の $\text{CuTi}_2$ 膜を作製することは、困難である。その意味で、Si上に $\text{CuTi}_2$ 化合物膜を堆積させるための最適基板温度は300℃と言える。

#### (b) $\text{CuTi}_2/\text{Si}$ コンタクト系の熱的安定性

本節では、 $\text{CuTi}_2$ 化合物膜のSi-LSIへの適用のための予備的検討として、基板温度300℃で作製した $\text{CuTi}_2/\text{Si}$ コンタクト系を種々の温度で熱処理し、それに

ともなって生じるCuTi<sub>2</sub>/Si界面での拡散や反応の様子を、XRDとAES分析によって評価し、適用の可能性について検討した。図3.6は、この系を種々の温度で熱処理した場合のXRDパターンの変化の様子を示している。熱処理温度を400℃まで増加させた場合には、CuTi<sub>2</sub>の(103)面からの回折強度が熱処理前の状態における回折強度よりも大きくなるとともに、新たに(110)面からの回折ピークも観測されるようになることがわかる。このことは、熱処理によってCuTi<sub>2</sub>膜がSiと反応を開始する以前に、いったん結晶粒が成長することを示すものである。また、500℃で熱処理した場合には、CuTi<sub>2</sub>の(103)面からの回折強度が幾分低下

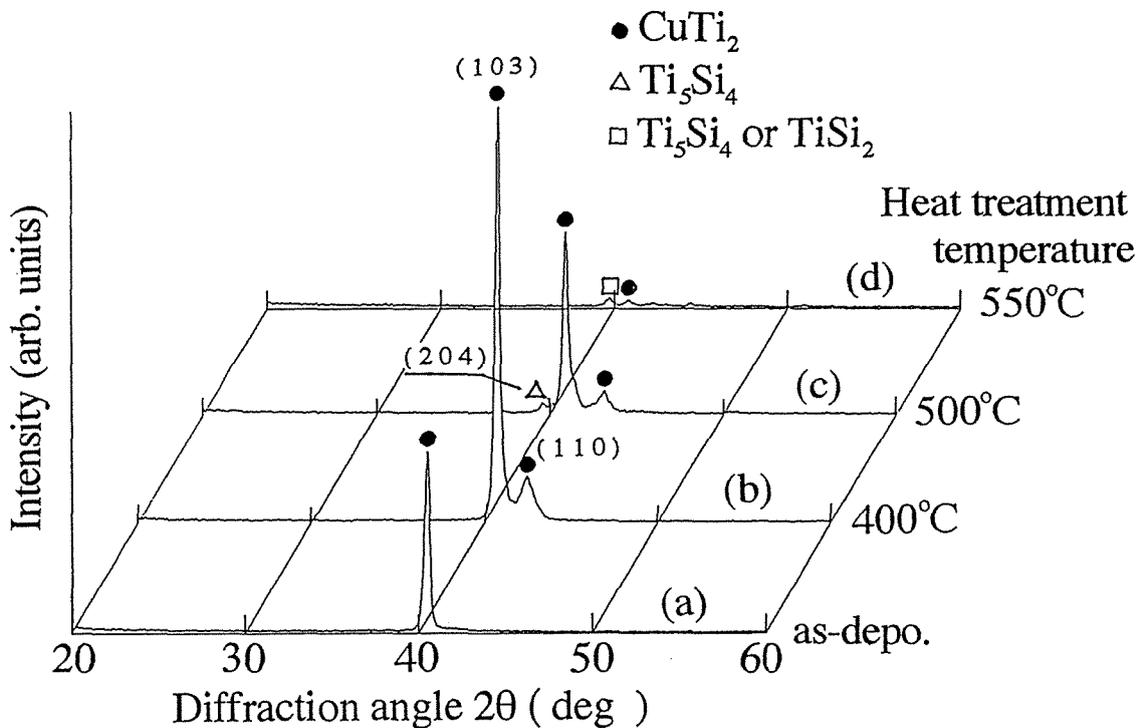


図3.6 熱処理温度の上昇に伴うCuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト系からのXRDパターン

Fig. 3.6 XRD patterns obtained from CuTi<sub>2</sub>/Si contact system with increasing the heat treatment temperature.

するとともに、 $Ti_5Si_4$ の(204)面からの微弱な回折ピークの出現が見受けられる。しかし、この結果は $CuTi_2$ 化合物が明確に存在していることも同時に示しているので、 $CuTi_2/Si$ コンタクト系の積層構造としての特徴は $500^{\circ}C$ の熱処理によっても、まだ基本的に保持しているとみることができる。一方、 $550^{\circ}C$ で熱処理した場合には、 $CuTi_2$ の(103)面からの回折ピークはほとんど消失しかけていることがわかる。このことは、 $550^{\circ}C$ の熱処理によって $CuTi_2$ 膜がSiと反応した結果と推察される。ただし、この結果のみでは、回折強度が極めて微弱であるため、如何なるシリサイドが形成されているかまでは判然としないが、 $2\theta$ の値から推定すると、 $Ti_5Si_4$ または $TiSi_2$ のTiシリサイドを部分的に含むシリサイドが形成されているものと判断できる。したがって、図3.6の結果は、このコンタクト構造が $550^{\circ}C$ 以上ではシリサイドの形成にともなって、崩壊することを示唆している。したがって、XRDの結果から判断すると、 $CuTi_2/Si$ コンタクト系が安定に存在する温度限界は $500^{\circ}C$ までである。

そこで、上述のXRDの結果を、 $CuTi_2/Si$ 界面における物質輸送現象や反応の側面から確認するため、熱処理温度の上昇にともない、深さ方向の元素分布が如何に変化するかをAESにて評価した。熱処理温度の上昇にともなうこのコンタクト界面の元素分布の変化の様子を図3.7に示す。図3.7(a)は、熱処理前の状態における元素分布を示している。この図より、 $CuTi_2$ 層とSiは明瞭に分離されており、熱処理前の界面では相互拡散や反応はほとんど生じていないことがわかる。図3.7(b)は、 $500^{\circ}C$ で熱処理した場合の結果である。この図より、Si界面にはTiおよびSiのいずれの元素の分布に対しても相互に拡散して一定組成になろうとするプラトー領域が認められる。また、TiとSiの拡散にともない、 $CuTi_2$ 層中のCu原子がSi界面で過剰となっているのが認められる。このことより、 $CuTi_2$ 層とSiの界面には薄いTiシリサイド層が形成されていると思われる。また、このTiシリサイド形成反応の物質輸送にともなって、Si中へのCuのわずかな拡

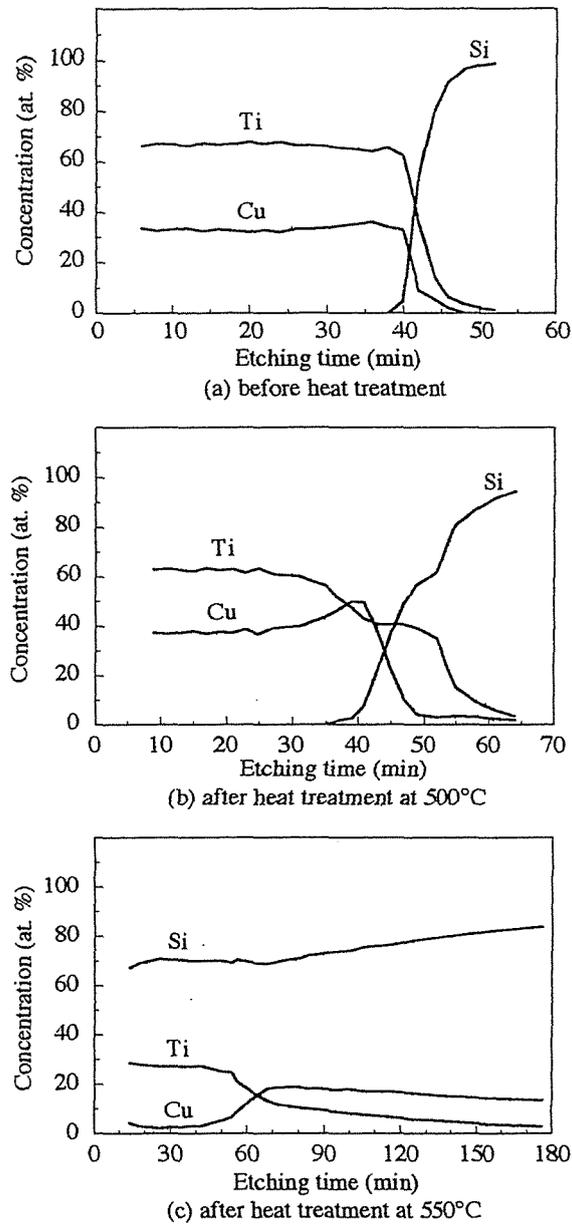


図3.7 熱処理温度の上昇にともなうCuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト系の深さ方向の元素分布

Fig. 3.7 Auger depth profiles of CuTi<sub>2</sub>/Si contact system with increasing the heat treatment temperature.

散も認められるが、この拡散はこの場合の界面反応に本質的にかかわるものではないと思われる。これらの結果は、図3.6のXRDの結果とも一致する。すなわち、500℃熱処理後のXRDパターンで推定された微弱な $Ti_5Si_4$ の(204)面からの回折ピークの出現と、 $CuTi_2$ の(103)面からの回折強度の減少は、Si界面に $Ti_5Si_4$ のシリサイドを形成して $CuTi_2$ 中へSiが拡散することにもなって、初期状態の $CuTi_2$ 膜の厚さが実効的に幾分減少するためと考えられる。このような考え方は、一般的に知られているTiシリサイドの形成機構とも定性的に合致する。

なぜならば、Tiシリサイドの初期形成過程においてはSiが拡散種となって、まず $Ti_5Si_3$ のメタルリッチシリサイドが初期形成相 (nucleation phase) として形成され、その後TiSiを経て最終形成相 (final phase) の $TiSi_2$ が形成されることが知られているからである<sup>19)</sup>。ただし、図3.7の結果からみると、初期形成相は $Ti_5Si_4$ と推定され、Ti/Si系の場合の $Ti_5Si_3$ よりTiが幾分不足していることになる。この理由は、Si表面に堆積しているTiがSi拡散にもなってシリサイド化し始める際、Ti原子の反応供給源が $CuTi_2$ 化合物であるので、Ti供給源が純Tiの場合のように充分でないため、 $Ti_5Si_3$ の形で初期形成相を形成できず、結果的に幾分Ti不足のメタルリッチシリサイドの $Ti_5Si_4$ が形成されたのではないかと考えられる。したがって、TiSiの形成温度が500℃であり、 $TiSi_2$ の形成温度が600℃であることを考え合わせると、500℃の熱処理によって $Ti_5Si_4$ のメタルリッチシリサイドがSi表面に形成されていると見ることは合理性があると判断できる。

同時に、図3.7(b)の結果は、 $CuTi_2$ /Siコンタクト系が500℃の熱処理によっても、その初期コンタクト構造を基本的に保持していることも示している。したがって、初期の積層構造を保持したまま、Si界面に薄いTiシリサイド層が形成されるという事実は、安定なコンタクト界面の実現と低接触抵抗化を同時に達成する可能性という観点から見て、むしろ好都合な結果と考えられる。この $CuTi_2$ /Siコンタクト系が熱的に安定な理由としては、図3.3の結果からわかるよ

うに、 $\text{CuTi}_2$ 化合物膜は $500^\circ\text{C}$ までの熱処理に対して、十分に構造安定であるため、CuとTiの化学結合はこの程度の温度では容易に分解しないものと考えられるからである。

一方、 $550^\circ\text{C}$ で熱処理した場合には、図3.7(c)の元素分布が示すように、Siが全層にわたって拡散し、同時にCuがSiの内部深くまで侵入し、コンタクト系の初期構造は完全に崩壊している。この結果も図3.6のXRDの結果とよく一致しているので、 $\text{CuTi}_2/\text{Si}$ コンタクト系が安定に存在する温度限界はやはり $500^\circ\text{C}$ 程度までであることが確認できる。換言すれば、 $\text{CuTi}_2$ 化合物は $500^\circ\text{C}$ 程度までの熱処理温度の範囲であれば、それ自体が十分に熱的に安定であると同時に、熱処理温度の増加にともなって、Si界面にTiシリサイドを形成しようとする特徴を有していると言うことができる。この特徴は、 $\text{CuTi}_2$ 化合物をCuメタライゼーションの構成要素材料として利用する際にも、有用な特徴として活用できるものと期待される。

### 3.4 小括

同時スパッタ法により形成するCu-Ti金属間化合物膜について、その作製条件を実験的に検討した結果、 $\text{CuTi}_2$ 化合物膜を作製することができた。そこで、この $\text{CuTi}_2$ 化合物膜の電気的特性を評価し、Si-LSIへ適用するための予備的検討として、 $\text{CuTi}_2/\text{Si}$ コンタクト系の評価を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) 面積比  $\text{Cu} : \text{Ti} = 51 : 49$  の複合ターゲットを用いて、基板温度 $300^\circ\text{C}$ にて同時スパッタすることにより、膜組成比が  $\text{Cu} : \text{Ti} = 1 : 2.1$  で単一結晶相の $\text{CuTi}_2$ 化合物膜を作製することができた。また、この膜に熱処理を加えても、 $500^\circ\text{C}$ まで結晶構造に変化はみられなかった。

- (2)  $\text{CuTi}_2$ 化合物膜の電気的特性を測定したところ、膜厚2000 Åにおける抵抗率 $\rho$ と抵抗温度係数TCRの値は、それぞれ $\rho \doteq 160 \mu \Omega \text{cm}$ 、 $\text{TCR} \doteq 260 \text{ppm}/^\circ\text{C}$ であった。
- (3) Si上へ $\text{CuTi}_2$ 化合物膜を形成させる際に、基板温度が及ぼす影響を調べたところ、基板温度300°Cのときに単一結晶相で単配向した $\text{CuTi}_2$ 化合物膜が形成できることがわかった。
- (4) Si-LSIへ適用するための予備的検討として、 $\text{CuTi}_2/\text{Si}$ コンタクト系を作製し、その熱的安定性を評価したところ、 $\text{CuTi}_2/\text{Si}$ 界面には熱処理温度の上昇とともに、Tiシリサイドの形成がみられたが、CuとSi間の直接的な反応はなく、ほぼ500°Cまでコンタクト界面は安定であった。この系が安定な理由としては、 $\text{CuTi}_2$ 化合物膜が熱的に構造安定な化合物相であることによる。また、Si界面に形成されたTiシリサイドは、低接触抵抗化を図る際に、有用なものと期待できる。

### 3.5 参考文献

- [1] 柳沢英人、佐々木克孝、阿部良夫、野矢厚：電子情報通信学会論文誌 (C-II), **J79-C-II**, 5, 170 (1996).
- [2] S. Shinkai, K. Sasaki and Y. Abe : Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, **37**, 11, 6146 (1998).
- [3] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak : *Binary Alloy Phase Diagrams Second ed.* (ASM International), 1494 (1990).

第3章 Cu-Ti化合物膜の作製とSi-LSIへの適用のための予備的検討

- [4] L. E. Davis, N. C. Macdonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. E. Weber : *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Perkin-Elmer, Eden Prairie), 5 (1978).
- [5] 大泊巖、須黒恭一 : 真空, **22**, 12, 411 (1979).

## 第4章

# Cu配線技術の拡散バリアへの CuTi<sub>2</sub>化合物膜の適用

### 4.1 はじめに

本章では、前章で明らかとなった同時スパッタ法で得られるCuTi<sub>2</sub>金属間化合物膜を、Si-LSIのCuメタライゼーション技術へ拡散バリア材料として適用するため、そのコンタクト構造の構成のあり方について検討を進めた。

始めに、CuTi<sub>2</sub>化合物膜の拡散バリアとしての機能を評価するためには、CuTi<sub>2</sub>化合物とCuおよびSiとの間で、如何なる過程で界面固相反応が進行するかを知る必要があるので、配線層となるCuとSi基板の間に中間介在層としてCuTi<sub>2</sub>化合物膜を挿入することで、Cu/CuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト系の熱的安定性を評価した。

第3章のCuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト界面の評価では、CuTi<sub>2</sub>/Si界面においてTiがSi表面の未結合手を優先的に終端するため、コンタクト系構成直後の状態でSi最表面に生じている反応は、Tiシリサイド形成反応のみであることが明らかとなった。このTiシリサイドの優先的な堆積は、Cuメタライゼーション系で最も留意する必要のあるCuとSiとの直接的な反応を、抑制する役割も果たせるのではないかと期待される。そこで、もしこのことが可能となるのであれば、CuTi<sub>2</sub>/Si界面での低接触抵抗化を確実に図る上でも、かつSi界面でのバリア性を向上させるためにも、Si界面にTiシリサイドをより積極的に形成させることが有効と思われる。そのため、CuTi<sub>2</sub>/Si界面にTiを付加的に介在させたCu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系を作製し、その熱的安定性を評価した。この時、熱処理温度の上

昇とともに、Si界面に形成されるTiシリサイド相がどのような成長過程をたどるかについても着目した。なぜなら、もしTiシリサイドが犠牲拡散バリアとして、振る舞うことができるのであれば、Tiシリサイドの最終形成相の形成温度が、系の熱的安定性を律することになると思われるからであり、かつICの高速化に対応できるような低接触抵抗を示すコンタクト界面を形成する方策を知る上で重要だからである。

さらに、もし前述の推測のように、Tiシリサイドの成長過程に系全体の熱的安定性が支配されるのであれば、CuTi<sub>2</sub>/Si間に付加的に介在させたTiをよりシリサイド化温度の高いTiNに代替すれば、さらに系の熱的安定性は向上するものと期待できる。そこで、Cu/CuTi<sub>2</sub>/TiN/Siコンタクト系も作製し、その熱的安定性を前述の系と比較評価した。

## 4.2 実験方法

第3章と同様に、本章の実験においても使用した成膜装置は、4極直流スパッタ装置である。表4.1に本実験で使用した膜の成膜条件および膜厚を示す。ここで、Cu、TiおよびCuTi<sub>2</sub>化合物膜の成膜に用いたスパッタガスはArのみであるが、TiNを作製する場合には、Ar-10%N<sub>2</sub>の混合ガスを用いて、反応性スパッタ

表4.1 本章の実験で使用した膜のスパッタリング条件  
Table 4.1 Sputtering conditions used at this chapter.

	基板温度 (°C)	ターゲット 電圧 (V)	ターゲット 電流 (mA)	スパッタガス圧 (T o r r)	膜厚 (Å)
Cu	室温	500	80	$2 \times 10^{-3}$	2000,3000
Ti	400	1k	80	$2 \times 10^{-3}$	1300
CuTi <sub>2</sub>	300	500	80	$2 \times 10^{-3}$	2000
TiN	400	1k	80	$2 \times 10^{-3}$	1000

タにて成膜した。

また、550℃を越えるような熱処理では、加熱炉の中の残留酸素により、コンタクト試料の表面が酸化され、このときにコンタクト系の内部層に存在するTiが、酸素分子と優先的に結合するため表面まで移動するので、上層のCu層が消費される。そのため、あらかじめCu層の上部に酸化防止のための膜を設けておく必要がある。本章の実験においては、酸化防止のための保護膜として、Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系では真空蒸着にてC膜を300Å成膜した。かつ、このコンタクト系の場合には、表面酸化による上層Cuの消費が、コンタクト系への安定性に与える影響を低減するため、上層Cuの膜厚を3000Åとした。

## 4.3 結果と検討

### 4.3.1 Cu/CuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト系の熱的安定性

本節では、上部に配線層としてCuを堆積させたCu/CuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト系の熱的安定性について評価を行う。図4.1は、Cu/CuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト系の熱処理温度の変化にともなうXRDパターンの変化の様子を示している。この図より、熱処理前の状態から500℃での熱処理までのいずれの場合にも、CuTi<sub>2</sub>の(103)面および上層のCuの(111)面に対応する回折ピークが観測される。ただし、図に示されているCuTi<sub>2</sub>からの回折ピークに着目すると、500℃まで熱処理温度を増加させることにともない、回折強度の増加が認められる。このような傾向は、図3.6に示されたCuTi<sub>2</sub>/Si系のXRDの結果と定性的に同様であり、熱処理温度の増加にともなってCuTi<sub>2</sub>化合物の結晶粒が成長することを示すものである。また、500℃の熱処理後には、Cuの(111)面からの回折ピーク強度にわずかではあるが減少が見られ、CuTi<sub>2</sub>の(103)面からの回折ピークの高角度側には、Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>の(115)面からの回折ピークと思われる微弱なピークも観測される。しかし、これらの

回折パターンの基本的特徴にはそれほど大きな相違はないので、このCu/CuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト系は、500℃の熱処理によってもその初期の積層構造はそのまま保持しているとみることができる。一方、550℃で熱処理した場合には、CuTi<sub>2</sub>およびCuのいずれに対応する回折ピークも消失しているので、このコンタクト系の場合も3.3.3節(b)のCuTi<sub>2</sub>/Si系の場合と同様に、やはり550℃以上の熱処理には耐え得ないことがわかる。

図4.1に示されたXRDの結果を、拡散や反応の側面から検討するため、熱処理温度の上昇に伴って生じる元素分布の変化の様子を、AESによって評価した。図4.2にその結果を示す。図4.2(a)は熱処理前の元素分布を示しており、Cu

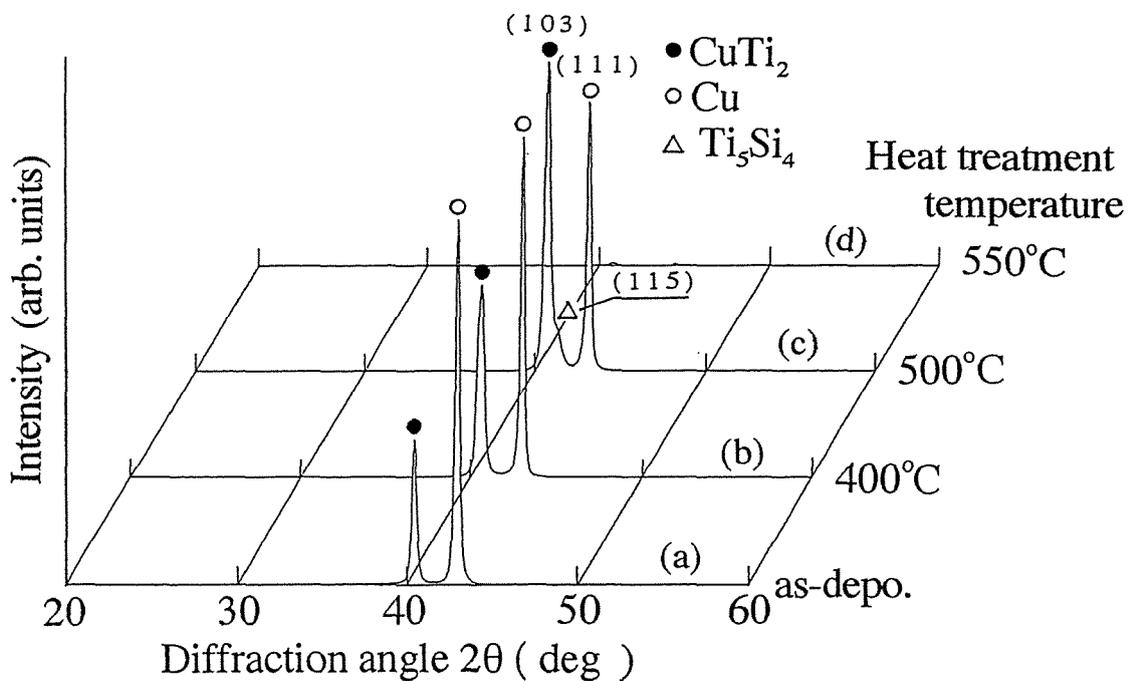


図4.1 熱処理温度の上昇に伴うCu/CuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト系からのXRDパターン

Fig. 4.1 XRD patterns obtained from Cu/CuTi<sub>2</sub>/Si contact system with increasing the heat treatment temperature.

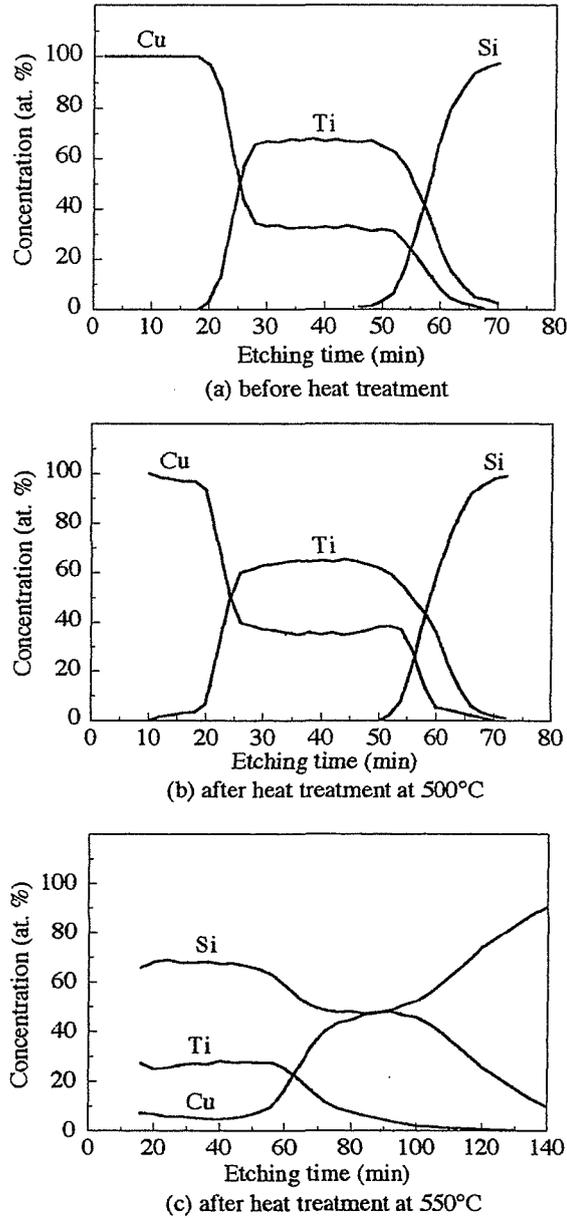


図4.2 熱処理温度の上昇にともなうCu/CuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト系の深さ方向の元素分布

Fig. 4.2 Auger depth profiles of Cu/CuTi<sub>2</sub>/Si contact system with increasing the heat treatment temperature.

/CuTi<sub>2</sub>およびCuTi<sub>2</sub>/Siのいずれの界面においても、各層が明瞭に分離していることがわかる。図4.2(b)は、500℃での熱処理後の元素分布である。この図より、熱処理前の状態と比べてSi界面におけるTi原子の分布が幾分なだらかになると同時に、上層のCu方向へのTi原子のわずかな拡散が認められる。しかし、この熱処理温度に対しても、基本的にはまだ初期のコンタクト構造を保持していることが確認できる。この結果は図4.1のXRDの結果とも一致する。すなわち、図4.1で500℃の熱処理後に観測されたTi<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>の(115)面からの回折ピークの出現は、Si界面付近に存在するTiが、Tiシリサイドの初期形成相を形成し始めたことに対応し、Cuの(111)面からの回折強度の減少は、上部Cu層中へのTiの拡散にとまなうCu結晶の微細化にそれぞれ対応するものと考えられる。

なお、このコンタクト系でも、図3.7(b)のCuTi<sub>2</sub>/Si系の場合と同様に、Si界面近くのCuTi<sub>2</sub>層中にて余剰なCu原子の蓄積が見られるが、元素分布上でのTiシリサイド層に対応する領域については、図3.7(b)の場合ほど明確ではない。この原因は、上部にCu層を設けたことによって、Si界面が図3.7のCuTi<sub>2</sub>/Si系の場合よりも深い位置に存在するため、スパッタエッチングによる深さ分解能が劣化したためと考えられる。さらに温度を上げた550℃の熱処理後においては、図4.2(a)の元素分布が示すように、Siは表面方向へ、CuはSi基板中へそれぞれ拡散することによってコンタクト系全体が崩壊していることがわかる。この結果は、図4.1のXRDの結果において、CuTi<sub>2</sub>およびCuのいずれに対応する回折ピークも消失していることとも対応する。また、崩壊後の元素分布は図3.7(c)のCuTi<sub>2</sub>/Si系の場合に類似しているが、上部にCu層のあるCu/CuTi<sub>2</sub>/Si系については、深さ方向の元素分布の一部には、CuとSiの元素が一定組成に近づこうとするプラトー領域があることがわかる。

ここで、Cu/CuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト系の熱的安定性の理由について検討を行う。このコンタクト構造中に存在する二つの界面のうち、Cu/CuTi<sub>2</sub>界面においては、

CuTi<sub>2</sub>があらかじめ金属間化合物という形で存在しており、Cuとは既に反応を終えた自由エネルギー極小の熱力学的安定相となっているため、この界面は熱平衡状態にあると考えられる。したがって、Cu/CuTi<sub>2</sub>界面に余分な拡散や反応が起るためには、CuTi<sub>2</sub>膜の化学量論性を一度崩して、熱力学的により安定な平衡状態に移行させることが必要となる。

このような状態移行は、一般的に熱的活性化過程を経る必要があるが、この場合の活性化エネルギーの大きさはCuTi<sub>2</sub>化合物の熱的安定性から考えて、熱エネルギーとして500℃以下とは考えられない。なぜなら、図3.1の相図からCuTi<sub>2</sub>は高温まで安定な相であることが示されていることに加えて、3.3.2節で評価したように、CuTi<sub>2</sub>化合物は500℃までは構造安定な相であるからである。ただし、Cu/CuTi<sub>2</sub>界面には拡散の駆動力となる濃度勾配が存在しているが、それが主要因となってCu-Ti結合が容易に切断されるとは考えにくい。現に、この界面においてCu層に拡散するTiの量は、極くわずかであることが図4.2(b)によって確かめられている。以上のことから、Cu/CuTi<sub>2</sub>界面が500℃まで安定である理由は、この界面が熱平衡状態にあるためと推察される。

次に、このコンタクト構造のもう一方の界面であるCuTi<sub>2</sub>/Si界面に着目する。CuTi<sub>2</sub>化合物が高温まで安定な相であり、500℃程度の熱処理ではCuとTiの結合が容易に切断されないことは前述の通りである。しかもCuTi<sub>2</sub>/Siの界面では熱処理温度を500℃程度まで上昇させても、成長するシリサイドはTi<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>等のTiリッチなシリサイドのみであり、Cu-Si間には直接的な反応は生じていない。このことは、形成されたTiシリサイドが、初期形成相から最終形成相であるTiSi<sub>2</sub>へと成長することにもなって、Si原子が基板方向から拡散してCuTi<sub>2</sub>化合物中のCu原子と直接化合しない限りは、CuTi<sub>2</sub>/Si界面が基本的に安定であることを意味する。

すなわち、CuTi<sub>2</sub>/Si界面では、一般にCu-SiおよびTi-Siの二つの反応形態が存

在すると考えられるが、Cu-Si間のシリサイド化温度の方が低いにもかかわらず、本実験結果では、TiとSiが優先的に反応し、Tiシリサイド層を形成することによって、界面の自由エネルギーが低下して安定となることを示している。したがって、CuTi<sub>2</sub>/Si界面が安定である理由は、CuTi<sub>2</sub>化合物自身の構造安定性と、Si界面におけるTiシリサイドの形成にあると推察される。以上のことから、CuTi<sub>2</sub>金属間化合物膜を用いたCu/CuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト系が、なぜ500℃まで安定であるのかを理解することができる。

#### 4.3.2 Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系の熱的安定性

Cu/CuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト系が、500℃まで安定である要因の一つは、熱処理にともなってSi界面に生じる反応は、Tiシリサイドの形成のみであり、結果的にCuとSiの直接的な反応を抑制することにあると推察された。したがって、もしこのようにして形成されるTiシリサイドが、Si中へのCuの拡散に対してバリアとして機能できるのであれば、より積極的にTiあるいはTiシリサイド層をSi界面に付加的に介在させれば、拡散バリア機能が補強されてこのコンタクト系の安定性の向上が図られ、同時にIVa属金属の特徴でもある低接触抵抗化も実現できるものと考えられる。そこで本節では、CuTi<sub>2</sub>膜とSi基板との間にTi層を介在させたCu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系を作製し、その熱的安定性ならびにSi界面に形成が期待されるTiシリサイドの拡散バリアとしての働きについて検証する。

図3.6および図4.1のXRDの結果が示すように、CuTi<sub>2</sub>膜は熱処理にともない一旦結晶粒が成長する傾向が見受けられた。これは、膜中に存在する結晶粒界が低減したことを示すものであることから、CuTi<sub>2</sub>膜の低抵抗化およびさらなるバリア効果の向上が期待できる。したがって、Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系を作製する場合には、CuTi<sub>2</sub>膜を堆積させた後真空を破らずに、一旦400℃で、1時

間の熱処理を行うことでCuTi<sub>2</sub>膜を再結晶化させることとした。このようにして作製したCu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系の熱処理温度の上昇にともなう結晶構造の変化を、XRDで評価した結果が図4.3に示されている。

ここで最初に、熱処理温度の増加にともなうCu、TiおよびCu-Ti化合物に対応する回折ピークに着目する。まず、熱処理温度を500℃まで増加させることによって、CuおよびCuTi<sub>2</sub>からの回折強度の減少とTiからの回折ピークの消失がみられ、それと同時にCuTi化合物に対応する回折ピークの出現が認められる。次に熱処理温度を550℃まで増加させた場合には、CuTi<sub>2</sub>からの回折ピークが消失し、CuTiからの回折強度の増加が見られるが、同時にCuからの回折ピークがまだ残っていることも確認できる。また570℃までの熱処理においても、基本

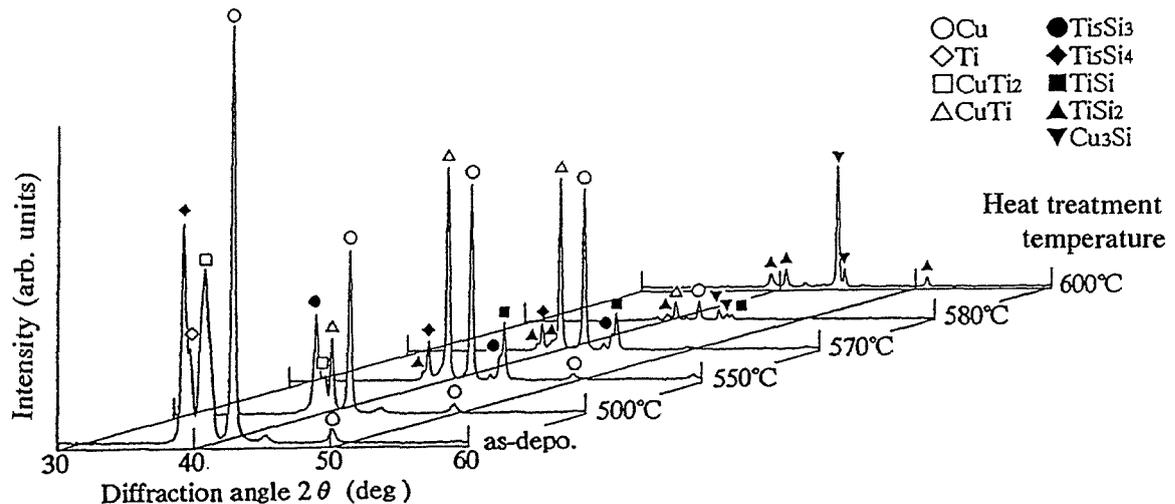


図4.3 熱処理温度の上昇にともなうCu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系からのXRDパターン

Fig. 4.3 XRD patterns obtained from Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Si contact system with increasing the heat treatment temperature.

的には550℃の場合とほぼ同様の回折ピークが観測されている。したがって、この温度領域までの熱処理に対しては、成膜時に介在させたCuTi<sub>2</sub>化合物相はCuTi相へと移行するものの、上部Cu層はまだ完全には消費されていないものと理解できる。一方580℃での熱処理後には、CuおよびCuTiからの回折強度が微弱となり、600℃に至ってはそれらが完全に消失することがわかる。

次に、図4.3に見られた観測可能な各種シリサイドに対応する回折ピークに着目する。熱処理前においてはTi<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>が、また、500℃の熱処理後においてはTi<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>よりもわずかにTiリッチなTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>が形成され、500℃まではメタルリッチシリサイドからの回折ピークのみが見られるが、550℃の熱処理後においては、メタルリッチシリサイドからの回折強度は減少し、TiSiあるいは、TiSi<sub>2</sub>からの回折ピークが出現し始めるのがわかる。熱処理温度570℃における回折パターンは、550℃の場合とほぼ同様であるが、メタルリッチシリサイドおよびTiSiからの回折強度は減少し、TiSi<sub>2</sub>からの回折強度は増しているのがわかる。一方580℃の熱処理後においては、TiSi<sub>2</sub>以外のTiシリサイドの回折強度は微弱となり、新たにCu<sub>3</sub>Siからの回折ピークが見受けられるようになる。また、600℃での熱処理後には、TiSi<sub>2</sub>およびCu<sub>3</sub>Siからの回折強度がそれぞれ増加している。以上のことから、Si界面に形成されるTiシリサイド相は、熱処理温度の増加によってTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>やTi<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>のようなメタルリッチシリサイドから、TiSiを経てSiリッチなTiSi<sub>2</sub>へと変化し、それにともなってCu<sub>3</sub>Siからの回折ピークが成長することがわかる。

次に、これまでと同様に本コンタクト系についてもAES分析を行い、図4.3から得られたXRDの結果を、熱処理温度の上昇にともなう深さ方向の元素分布の変化の様子と対応させて、拡散や反応の側面から確認することとした。図4.4にその結果を示す。図4.4(a)は熱処理前の元素分布である。この図より400℃で事前処理したことにともなって、CuTi<sub>2</sub>/Ti界面にはCuとTiが幾分相互拡散した様

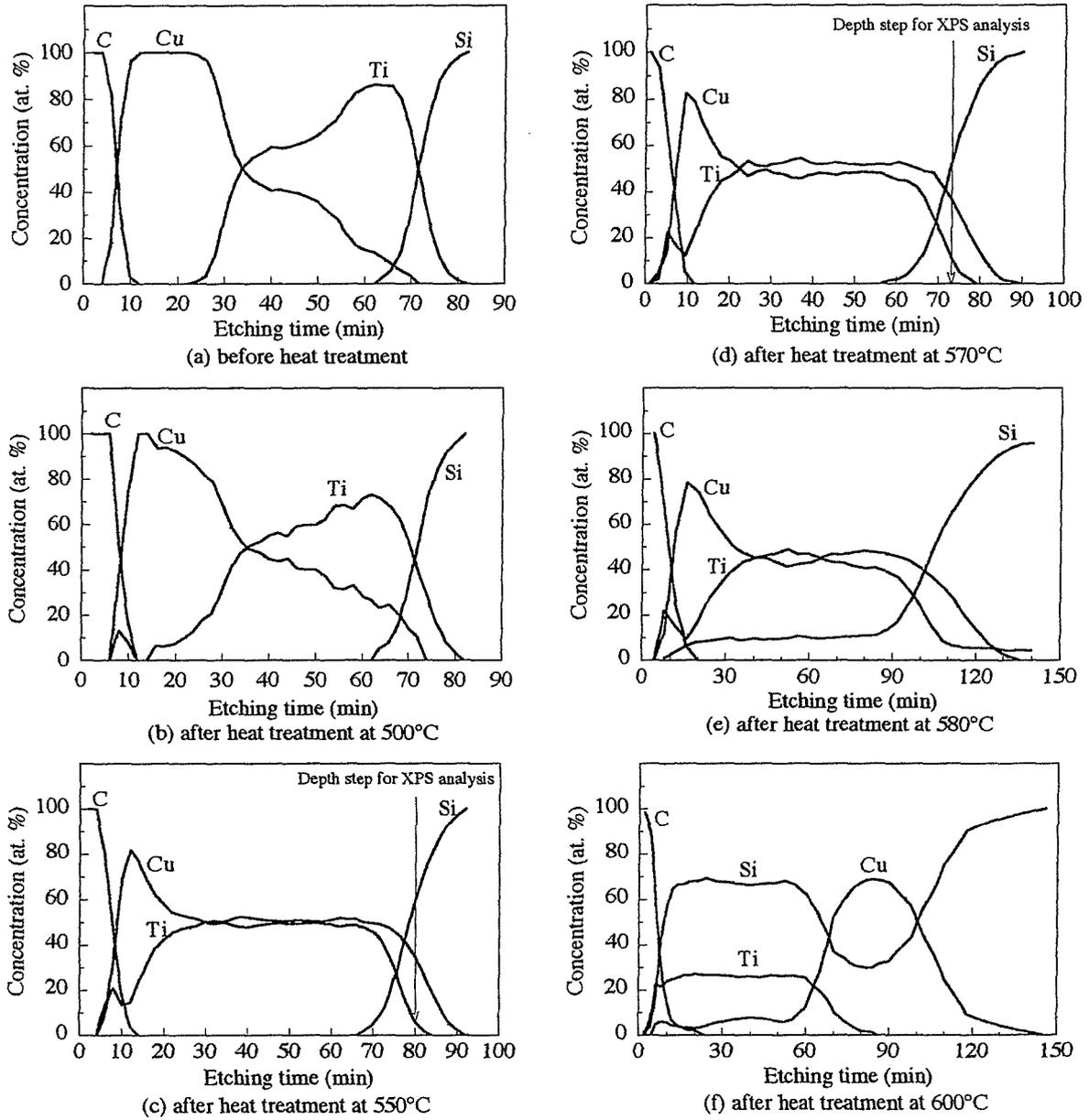


図4.4 熱処理温度の上昇にともなうCu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系の深さ方向の元素分布

Fig. 4.4 Auger depth profiles of Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Si contact system with increasing the heat treatment temperature.

子が見られるが、ほぼ所望の積層構造が得られていることがわかる。図4.4(b)は500℃での熱処理後の元素分布である。この図より、CuTi<sub>2</sub>/Ti界面での相互拡散は一層進むことによって、中間層であるCuTi<sub>2</sub>層の組成に変化が見られ、それと同時にCu/CuTi<sub>2</sub>界面においても、Ti原子が上部Cu層中へわずかに拡散しているのが見受けられる。これらのことは、図4.3に示された500℃での熱処理後におけるCu、TiおよびCuTi<sub>2</sub>からの回折ピーク強度の減少や、CuTiからの回折ピークの出現に対応するものと考えられる。ただし、積層させた金属膜とSiとの界面は明瞭に分離されていることも同時に確認できる。

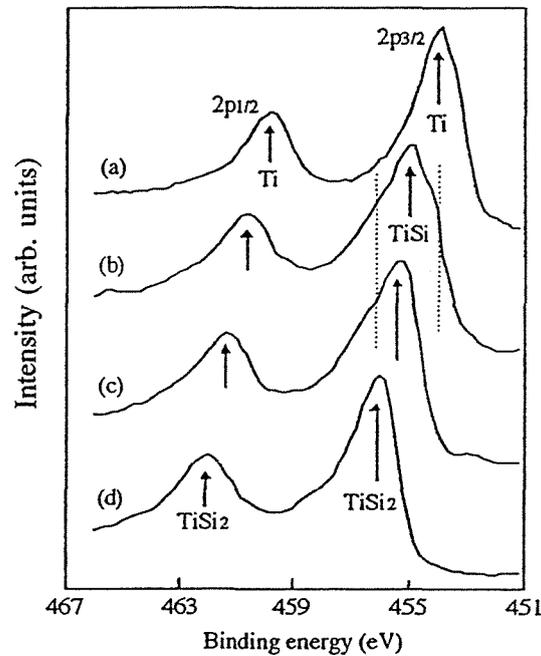
図4.4(c)は、550℃での熱処理後の元素分布である。図4.4(b)と比較するとCu/CuTi<sub>2</sub>およびCuTi<sub>2</sub>/Tiの両界面における拡散はさらに進行し、初期の純Ti層はほとんど消失し、中間CuTi<sub>2</sub>層は組成的にもほぼ完全にCuTi相へと変化していることがわかる。これらの結果は図4.3のXRDとも一致するものである。また、このことにもなって上層のCuの消費が生じ、結果的にCu層の膜厚がかなり減少している。しかし、Cu/CuTi<sub>2</sub>/Si系と比較した場合の主要な特徴は、550℃の熱処理後においてもSiとの界面は明瞭に分離されていることにある。また、図4.4(d)は570℃での熱処理後の元素分布であるが、図4.4(c)と比較してSi界面でのTiとSiの相互拡散がわずかに進行しているものの、基本的には図4.4(c)と同様な元素分布であるので、CuやCuTiとSiとの反応はこの温度でもまだ抑制していると見ることができる。

一方、図4.4(e)に示す580℃の熱処理後の元素分布においては、低濃度ではあるもののSiが膜表面まで連続的に分布しており、CuのSi基板内部への拡散もわずかながら認められるので、この状態はCu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系が全面的な崩壊に至る前駆段階にあることを示している。CuTi中へのSiの混入がCuTiの結晶微細化を促し、Si中へのCuの拡散がCuシリサイドの形成をもたらすものと考えると、これらの結果は図4.3のXRD結果における580℃での熱処理後に見ら

れたCuおよびCuTiからの回折ピークの減少と、Cu<sub>3</sub>Siからの回折ピークの出現とにそれぞれ対応している。また、図4.4(f)の600℃での熱処理後の元素分布においては、Siの表面方向への拡散と、Cuの基板方向への拡散がそれぞれ促進され、系は完全に崩壊していることがわかる。その際、上層にはTiSi<sub>2</sub>が形成され、下層にはCu<sub>3</sub>Siが形成されており、初期のコンタクト構造とは相が反転した2層シリサイド構造となっている。

#### 4.3.3 Tiシリサイド相の変化がSi界面の安定性に及ぼす影響

前節において、Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系の崩壊は、Si界面におけるシリサイド相の変化と密接に関係していることがわかったが、崩壊の原因をより詳細に調べるため、Si界面におけるTiおよびTiシリサイド相の化学状態をXPSを用いて評価することとした。その際、それぞれの温度で熱処理したCu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト試料を、比較的広い面積範囲にわたって、オージェシグナルを観察しながら所望の深さ位置までスパッタエッチングし、測定したTiのXPSスペクトルを比較した。図4.5は、550℃および570℃での熱処理後の試料を、それぞれ図4.4(c)および(d)中に矢印で示している深さ位置までスパッタエッチングした後、得られたTi2pスペクトルを、標準スペクトルとしてのバルク状純金属Ti、およびTiSi<sub>2</sub>から得られたスペクトルと比較して示した。ただし、ここに示しているTiSi<sub>2</sub>からのスペクトルについては、Si上に約3000 ÅのTi膜をスパッタによって堆積させた後、真空中650℃で1時間の熱処理を行うことによってシリサイド化させ、XRDおよびAES分析から、結晶構造的にも原子組成的にも化学量論的なTiSi<sub>2</sub>化合物であることを確認した試料からのスペクトルを用いた。なお図4.5(b)および(c)に示されているTi2p<sub>3/2</sub>スペクトルは、複数のスペクトルが重畳しているように見受けられる。したがって、これらのスペクトルをガウス分布則を仮定することによって、各々の成分に分離して表した。



(a) bulk-Ti, (b) heat-treated at 550°C for 1 hour,  
(c) 570°C for 1 hour, and (d) TiSi<sub>2</sub>

図4.5 Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系のSi界面におけるTi2p XPSスペクトル

Fig. 4.5 Ti2p XPS spectra at Si-interface in Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Si contact system.

その結果を図4.6に示す。図4.6(a)は、550°Cでの熱処理後のTi2p<sub>3/2</sub>スペクトルである。図中の中央のスペクトルのエネルギー値は、455.0eVであり、図4.5(a)の金属Tiのスペクトルと比べると、約1eV高エネルギー側にシフトしている。またこのエネルギーシフトは、図4.5(d)に示しているTiSi<sub>2</sub>のシフト幅の約半分程度であることがわかる。一方、Siと同様な外殻電子配置を有するCが、Tiとの化合物TiCを形成すると、Ti2p<sub>3/2</sub>のスペクトルは0.8~1eVのエネルギーシフトを示すことが知られている<sup>11)</sup>。Tiシリサイドの束縛エネルギー値については必ずしも明確ではないが、この事実を考慮すると、図4.6(a)中のTi2p<sub>3/2</sub>の中央ス

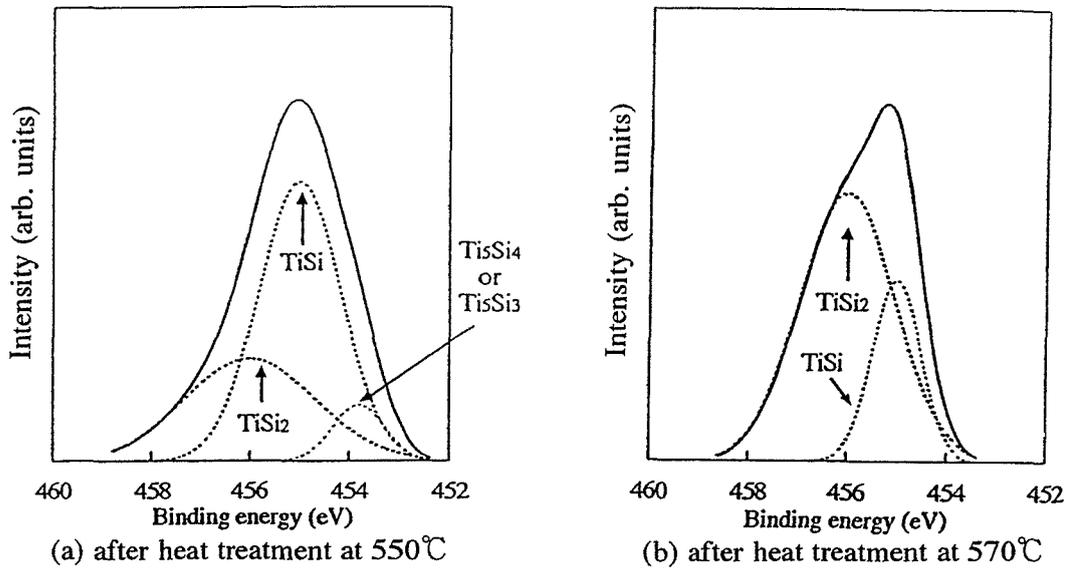


図4.6 Ti<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> XPSスペクトルの分離

Fig. 4.6 The separation of Ti<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> XPS spectra

ペクトルは、TiSi化合物に対応するものと考えて十分妥当であると思われる。また、この中央スペクトルに重畳しているスペクトルは、図4.5(d)から判断すると、高エネルギー側はTiSi<sub>2</sub>に対応しており、低エネルギー側については、図4.5(a)ならびに図4.3のXRDの結果も考え合わせると、金属TiあるいはTi<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>のようなメタルリッチシリサイドに対応していると考えられる。ただし図4.3の結果と比較すると、低エネルギー側の重畳スペクトルは、Si界面に存在するTiが550°C熱処理後も未だ純金属状態のままで存在しているとは考え難いため、むしろメタルリッチシリサイドに対応するスペクトルと見なすのが妥当と思われる。よって、熱処理温度550°CでSi界面に形成されているTiシリサイドは、部分的にメタルリッチシリサイドやTiSi<sub>2</sub>を含むものの、主としてTiSiの化学状態にあることになる。

次に図4.6(b)のスペクトルについては、メタルリッチシリサイドからのスペクトルが消失するとともにTiSiからのスペクトルも減少し、TiSi<sub>2</sub>に対応するスペクトルが最も強く存在している。したがって、570°Cでの熱処理後のTiシリサ

イドの化学状態は、TiSiからTiSi<sub>2</sub>の状態へと移行する途上にあると見ることが出来る。以上のことから、本コンタクト系が安定に存在する温度限界は、Si界面に形成されるTiシリサイドが、相変化して最終形成相であるTiSi<sub>2</sub>へと転換する過程と密接に関係していると思われる。

以上の実験結果に基づき、熱処理温度の増加にともなうCuTi<sub>2</sub>中間介在層の相形態の変化と、Si界面におけるTiシリサイドの相変化の観点から、Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系の熱的安定性の原因について検討を行うこととする。まず中間介在層であるCuTi<sub>2</sub>の熱処理変化に着目すると、図4.3および図4.4の結果から明らかなように、500℃の熱処理によって中間層はCuTi<sub>2</sub>からCuTiへと変化を始め、550℃および570℃の熱処理ではこの変化はさらに明確となり、組成的にもCuTi化合物となることが確認された。この原因の一つは、Cu/CuTi<sub>2</sub>積層膜とSiとの間にTi層を介在したためと考えられる。なぜなら、前節で検討したCu/CuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト系では、CuTi<sub>2</sub>相は500℃程度までの熱処理温度ではSiおよびCuに対して十分に安定であるので、介在させたTi層以外にはこのような中間層の相変化を引き起こす要因は考えられないからである。

また、Cu/Ti系においては350℃以上の熱処理によって、温度上昇にともない順次Cu<sub>2</sub>Ti、CuTi、Cu<sub>3</sub>Tiの金属間化合物が形成されるとの報告も考え併わせると<sup>12)</sup>、Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siのような系では、CuTi<sub>2</sub>自身が十分に安定であっても、隣り合う層からCu、Tiの化学種が拡散により供給可能な状態となっており、熱処理によって中間層CuTi<sub>2</sub>の化学状態がCu/Ti系において比較的広範囲の温度領域で形成されやすいCuTiの状態に移行するという事は、熱力学過程として十分に生じ得る現象であると考えられる。すなわち、図3.1のCu-Ti系の相図<sup>13)</sup>よりCuTi<sub>2</sub>とCuTiは共存可能な系であり、しかもCu/Ti二層膜のような熱平衡に極めて近い反応系では、CuTi<sub>2</sub>のようなTiリッチな金属間化合物は反応中間体としても形成が認められておらず<sup>12)</sup>、平衡状態の化合物相としては明らかにCuTi<sub>2</sub>より

もCuTiの方が熱的に安定と考えられるからである。なお、このように同時スパッタのような非平衡プロセスで安定に形成される金属間化合物はCuTi<sub>2</sub>相であり、平衡状態で安定と思われるCuTi相でないことは興味深い事実である。

また、この中間介在層の組成変化は、CuとTiの同時供給によるものであるため、熱処理温度の増加により、オーバーレイヤであるCu層は化合物形成反応のために消費され、その膜厚は初期状態に比べて大きく減少している。このような現象は、Cuメタライゼーション実現のためのコンタクト構造のあり方といった観点から見ると、決して好ましくはない。しかし、Si界面については、570℃の熱処理後においても、熱処理前と同様に急峻な界面が保持されており、積層構造の全面的な崩壊までには至っていない。以上のことから、Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系は、熱処理温度の増加にともない中間層に変化が生じるものの、Cu配線技術で最大の問題となるCuシリサイド形成にともなう深い準位の形成だけに焦点を絞ると、Si界面は570℃までの熱処理に対して安定とみることができる。これを図3.7(c)の550℃での熱処理後のCu/CuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト系と比較すると、Ti層を介在させた本コンタクト系の方が明らかに熱的安定性に優れていることがわかる。

また、Cu/CuTi<sub>2</sub>積層膜とSiとの間に介在させたTi層は、上層のCuやCuTi<sub>2</sub>中へのTiの供給源になると同時に、Si界面ではSiと反応してTiシリサイドを形成していることも、図4.3、図4.5および図4.6より明白である。さらに、図4.3の結果が示すように、TiSi<sub>2</sub>からの回折ピークの成長に対応して、Cu<sub>3</sub>Siからの回折ピークが見られることから、熱処理にともなうTiシリサイドの相変化が、本コンタクト系の崩壊要因に密接に関係することを示唆していると考えられる。そこで熱処理温度の上昇にともなうSi界面でのTiシリサイドの相変化に着目し、その変化がコンタクト系の安定性にいかなる影響を及ぼすかについて検討する。Si界面にTiシリサイドが当初から形成されていることは、図4.3に示されているように、この積層コンタクト構造を構成した直後のXRDの結果からも明らかで

ある。その理由は、積層構造を作製する際に、CuTi<sub>2</sub>膜の再結晶化のために400℃の熱処理をしたことにもなって、Si界面においてはTi-Si間の反応が進行しているためと考えられる。また図4.3、図4.5および図4.6より、熱処理温度の上昇にともない、TiシリサイドがTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>あるいはTi<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>のようなメタルリッチシリサイドから、TiSiを経てTiSi<sub>2</sub>へと変化することは明らかであり、これは3.3.3節の(b)でも述べたようにTi/Si系におけるTiシリサイドの成長機構<sup>14)</sup>とも定性的に一致する。

ここで、TiSi<sub>2</sub>はTiシリサイドの最終形成相であるため、TiSi<sub>2</sub>の化学状態はこれ以上シリサイド化反応が進むことのない自由エネルギー最小の安定相ということになる。したがって、図4.5および図4.6のXPSスペクトルが示すように、まだ完全にはTiSi<sub>2</sub>の化学状態には至っていないと考えられる570℃以下の熱処理温度では、Si界面に生起する反応はTiSi<sub>2</sub>を形成するためのTi-Si間のシリサイド形成反応のみと考えられる。このように考えると、TiSi<sub>2</sub>の化学状態となる以前のTiシリサイド相では、Cuと反応できる自由なSiは存在せず、むしろSi不足の状態にあるため、上層に存在するCuやCuTiとSiとの反応は抑制できるという意味で、結果的にSi界面に介在させたTiは、Siの拡散バリアとして機能することになる。

なお、Ti層を介在させていないCuTi<sub>2</sub>/SiおよびCu/CuTi<sub>2</sub>/Si系においても、Si界面に生じる現象は本コンタクト系の場合と定性的には同様なものと考えられる。ただし、Tiシリサイドの形成におけるTiの供給源が、本コンタクト系においては介在させたTi層であるのに対して、CuTi<sub>2</sub>/SiおよびCu/CuTi<sub>2</sub>/Si系ではCuTi<sub>2</sub>中のTi原子であり、Si界面においてCu-Ti間の結合が切断されることにもなってTiシリサイドが成長する。このことによって、結果的にコンタクト系の反応開始温度に違いが見られた、と考えられる。また、Ti/Si系でのTiSi<sub>2</sub>の形成温度は600℃であることから<sup>19)</sup>、本コンタクト系ではTi層の介在により、Tiシ

リサイドが本質的な意味で拡散バリアとして機能できる限界温度近くまで、Si界面の安定性を改善できたといえる。また、このようなSi界面におけるTiシリサイドの形成は、安定なコンタクト界面の実現と低接触抵抗化を、同時に達成する可能性も示唆するものであり、IC作製プロセス上むしろ好都合な結果と考えられる。

一方、熱処理温度580℃以上で見られたコンタクト界面の劣化現象は、図4.5および図4.6から容易に類推できるように、Tiシリサイドの相変化にともなうものである。すなわち、熱処理温度の増加とともにTiシリサイドの相が最終形成相であるTiSi<sub>2</sub>の化学状態に達すると、基板から拡散してきたSiは、TiSi<sub>2</sub>中のTiとはそれ以上反応できず、上部CuTi中のTiとの反応が可能となり、それと同時に、その逆経路でCuのSi基板中への拡散も可能となるからである。このことにより、TiSi<sub>2</sub>を介してCuTi合金膜中へのSiの供給が可能になると、XRDの結果からはCu-Ti-Siの3元化合物の形成は見られないものの、図4.4(e)に示すように、上層Cuおよび中間CuTi化合物相はSi混入にともなって3元系となり、その結晶性が微細化することは、図4.3の580℃熱処理後のXRDの結果が示す通りである。このような状況下で、CuおよびCuTi相とSiとの反応が可能になると、CuTi金属間化合物よりシリサイド状態の方が安定であるため、図4.3の600℃での熱処理後のXRDが示すように、コンタクト系は一挙に崩壊に至ることになる。

また、600℃での熱処理後においてみられた相分離した2層シリサイド構造は、遷移金属とVIII族金属(Ni,Pd,Pt)の合金系のシリサイド形成過程において、しばしば観測される現象<sup>16,7,8</sup>と共通な特徴である。この場合、遷移金属とVIII族金属(Ni,Pd,Pt)とでは、シリサイド形成の際の主たる拡散反応種が異なっており、遷移金属シリサイドでは、Siが拡散することで成長するのに対して、VIII族金属(Ni,Pd,Pt)シリサイドでは金属が拡散種となることで成長することが知られている<sup>19</sup>。したがってこれらの合金系がシリサイド化すると、遷移金属シリサイド/VIII族金属(Ni,Pd,Pt)シリサイド形の2層シリサイド構造となり、相分離が生じ

る。合金化させる金属材料の組み合わせや、その結晶化状態によっては、必ずしも全ての合金系で相分離が起こるものとは限らないが<sup>10,11)</sup>、本研究のようなCu-Ti系の場合には、Cuが拡散種となるCu<sub>3</sub>SiシリサイドはSi基板内部に形成され、Siが拡散種となるTiSi<sub>2</sub>シリサイドは上層に形成されることから、結果的に上述した拡散反応種の違いに起因して、初期構造とは相が反転して、相分離した2層シリサイドが得られることが理解できる。

#### 4.3.4 Cu/CuTi<sub>2</sub>/TiN/Siコンタクト系の熱的安定性

前節で既述したように、Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系では、500℃程度以上で熱処理した場合、中間介在層であるCuTi<sub>2</sub>化合物が上層Cuと下層Tiの拡散にともなってCuTi相に変化することによって始まり、上層のCuが消費され、Si界面にTiSi<sub>2</sub>が形成された後、系の崩壊が起る。したがって、Ti層をTiN化合物として代替すれば、下層のTi原子はN原子と結合しているため容易に拡散できず、Tiの拡散はある程度まで抑制され、かつシリサイド化温度も高くなるのでSi界面の安定性も向上するものと期待できる。

そこで次に、TiをTiNに代替することの効果調べるため、Cu/CuTi<sub>2</sub>/TiN/Siコンタクトを作製し、この系を550℃で熱処理して、AES分析することにより、深さ方向の元素分布を評価した。図4.7はその結果を示している。この図より、Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Si系と比較すると、上層Cuはまだ保存されているとみることはできるものの、やはり中間CuTi<sub>2</sub>相はCuTi化合物に変化しているのがわかる。したがって、中間介在層であるCuTi<sub>2</sub>化合物の変化は、Tiの拡散にともなうものというよりむしろ、上層からのCu原子の拡散が主因とみることができる。同時にこの図は、積層構造としての基本的な特徴はまだ保持されているとみることができるが、極めて低濃度ではあるものの上層Cu中へはSiが、Si基板中へはCuが拡散していることも示している。したがって、Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Si系の下層バリア

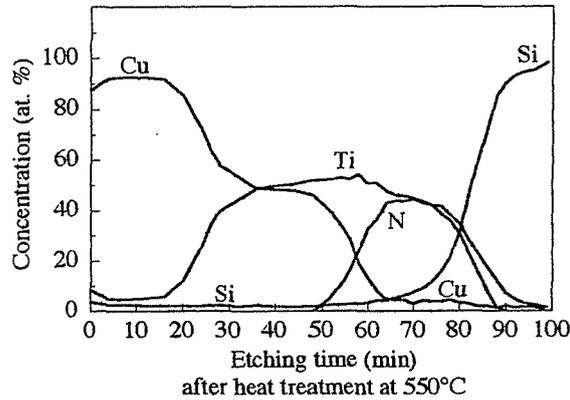


図4.7 550℃で熱処理後のCu/CuTi<sub>2</sub>/TiN/Siコンタクト系の深さ方向の元素分布

Fig. 4.7 Auger depth profiles of Cu/CuTi<sub>2</sub>/TiN/Si contact system after heat treatment at 550℃.

であるTiを、単にTiNに代替しただけでは、その効果を十分に活かさないことがわかる。したがってこのままの積層構造では、上層からのCuの拡散にともなって生じるCuTi<sub>2</sub>中間介在層の変化が不可避的な現象であるので、この中間介在層をあらかじめより高温安定なCu-Ti化合物に代替することが必要となる。そのためには、温度の上昇とともに、形成される化合物がCuTi<sub>2</sub>からCuTiへとよりCuリッチな組成に近づいていることを考慮すると、CuTi<sub>2</sub>よりCuリッチで安定なCu-Ti化合物を比較的低温で作製して、その膜の適用性について検討する必要があると思われる。

#### 4.4 小括

CuTi<sub>2</sub>化合物膜をSi-LSIへ適用するため、Cu/CuTi<sub>2</sub>/Si、Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/SiおよびCu/CuTi<sub>2</sub>/TiN/Siコンタクト系を作製して、その熱的安定性の比較を中心に

評価を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) Cu/CuTi<sub>2</sub>/Siの熱的安定性を評価したところ、500℃までは、Cu/CuTi<sub>2</sub>およびCuTi<sub>2</sub>/Siのいずれの界面においても、余分な拡散や反応はみられない。この理由は、CuTi<sub>2</sub>化合物膜を中間介在層として適用したことにより、Cu/CuTi<sub>2</sub>界面が熱平衡状態であること、およびCuTi<sub>2</sub>化合物自身が構造安定な相であることによる。
- (2) Cu/CuTi<sub>2</sub>/Siコンタクトの崩壊の原因がCu-Si間の反応であったため、この点を改善すべく、CuとSiの直接の反応の抑制と同時に、低接触抵抗化も実現するため、CuTi<sub>2</sub>とSiの間にTi層を介在させたCu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系の熱的安定性を評価したところ、中間介在層のCuTi<sub>2</sub>がCuTi相へと変わり、上層Cuの消費はみられたものの、Si界面は570℃まで安定であった。
- (3) Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系のSi界面が、570℃までの熱処理に対して安定であった理由は、Tiシリサイドの相変化と密接に関係していることがわかった。その理由は、Si界面に存在するTiシリサイドの化学状態が、初期形成相から最終形成相であるTiSi<sub>2</sub>へと完全に変化するまでは、TiシリサイドはSiの拡散バリアとして機能できることによる。
- (4) Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系の崩壊は、基板方向から拡散してきたSiが、最終形成相であるTiSi<sub>2</sub>を通過して上層方向に拡散し、CuとSiの反応が可能となることによって生じ、その際には主たる拡散種の違いに起因して、初期の積層構造と比べて相が反転し、相分離した2層シリサイド構造となることがわかった。
- (5) Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Si系の熱的安定性を改善する目的で、Ti相をTiN相に代替することを試みた。その結果、上層Cuは550℃熱処理後においても保存

できる見通しは得られたが、上層Cu原子の拡散にともない中間CuTi<sub>2</sub>相はやはりCuTi相に変化し、低濃度ではあるが、上層Cu中へのSiの拡散とTiN相中へのCuの拡散も生じるため、この方策だけでは十分な改善策とはならないことがわかった。

## 4.5 参考文献

- [1] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg : *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer, Eden Prairie), 68 (1978).
- [2] J. L. Liotard, D. Gupta, P. A. Psaras and P. S. Ho : *J. Appl. Phys.*, **57**, 6, 1895 (1985).
- [3] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak : *Binary Alloy Phase Diagrams Second ed.* (ASM International), 1494 (1990).
- [4] H. Kato and Y. Nakamura : *Thin Solid Films*, **34**, 135 (1976).
- [5] 大泊巖、須黒恭一 : *真空*, **22**, 12, 411 (1979).
- [6] J. O. Olowolafe, K. N. Tu and J. Angiello : *J. Appl. Phys.*, **50**, 10, 6316 (1979)
- [7] M. Eizenberg and K. N. Tu : *J. Appl. Phys.*, **53**, 3, 1577 (1982).
- [8] A. Appelbaum, M. Eizenberg and R. Brener : *J. Appl. Phys.*, **55**, 4, 914 (1984).
- [9] K. N. Tu, W. N. Hammer and J. O. Olowolafe : *J. Appl. Phys.*, **51**, 3, 1663 (1980).
- [10] L. S. Hung and J. W. Mayer : *J. Appl. Phys.*, **60**, 3, 1002 (1986).
- [11] M. Setton and J. van der Spiegel : *Thin Solid Films*, **156**, 351 (1988).

## 第5章

# Cu-Ti化合物合金膜の適用による 熱的安定性の向上

### 5.1 はじめに

第4章におけるCu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/SiおよびCu/CuTi<sub>2</sub>/TiN/Siコンタクト系の熱的安定性の評価から、550℃を越える熱処理では、拡散バリアとして介在させたCuTi<sub>2</sub>膜がよりCuリッチなCuTi相へ変化するため、上層のCuが消費されるのが確認された。そこで、Cu/CuTi<sub>2</sub>界面での固相反応により、不可避免的にCuTi<sub>2</sub>がCuTiに移行し、Cuが消費されるのであれば、CuTi<sub>2</sub>中間介在層をあらかじめCuTiのような高温安定な化合物膜に代替すれば、550℃以上の熱処理に耐え得るさらに安定なコンタクト系が実現できるものと期待される。しかし、前章の検討から明らかなように、非平衡過程の同時スパッタ法により安定に形成される化合物はCuTi<sub>2</sub>相であり、平衡状態でより安定と思われるCuTi単一化合物相は形成されない。

そこで、CuTi化合物を得るには、平衡プロセスで形成される化合物を利用することが有効と考えた。そのため、Cu/Ti二層膜を600℃まで熱処理し、熱平衡プロセスである固相反応で形成され得るCu-Ti金属間化合物を調べることによって、固相反応で形成される熱的に安定な化合物を含む合金膜を比較的低温プロセスで作製する方策について検討した。次に、このような固相反応によって得られた化合物はCuTi-Cu<sub>3</sub>Ti化合物合金膜であったので、この合金膜で前章の

Cu/CuTi<sub>2</sub>/TiN/Siコンタクト系のCuTi<sub>2</sub>を代替させて拡散バリアとして適用するため、Cu/CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Siコンタクト系を作製し、Ti系化合物を適用したコンタクト系のさらなる熱的安定性の向上の実現を試みた。

## 5.2 実験方法

本章の実験において使用した成膜装置は、2極高周波スパッタ装置である。表5.1に本実験で使用した膜の成膜条件および膜厚を示す。ここで、Cu、Ti膜のスパッタガスはArのみであるが、TiNの場合にはAr-5%N<sub>2</sub>の混合ガスを用いて、反応性スパッタにて成膜した。

表5.1 本章の実験で使用した膜のスパッタリング条件

Table 5.1 Sputtering conditions used at this chapter.

	基板温度 (°C)	スパッタ 電力 (W)	スパッタガス圧 (T o r r)	膜厚 (Å)
Cu	室温	50	$5 \times 10^{-2}$	2000,1000
Ti	室温	50	$5 \times 10^{-2}$	1000,500
TiN	400	100	$2 \times 10^{-2}$	1000

ここで、固相反応による化合物形成の評価のために、ガラス基板上に作製したCu/Ti二層膜の膜厚は2000/1000Åであり、Si上でCuTi-Cu<sub>3</sub>Tiの化合物合金膜形成のためにコンタクト系内で形成したCu/Ti二層膜の膜厚は1000/500 Åである。また、配線層となる上層のCuの膜厚は2000 Åである。TiN膜に関しては、CuTi-Cu<sub>3</sub>Tiの化合物膜形成のための拡散防止層として、Si上に成膜したものは

1000 Åである。

また、本章で行った熱処理は600°Cを越えるものであるので、加熱炉中の残留酸素により、コンタクト系の表面での酸化が生じる。そのため、本実験において作製したCu/CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Siコンタクト系では、酸化防止のための保護膜として、Cuの最上部にTiN膜を200°Cにて200 Å成膜した。

## 5.3 結果と検討

### 5.3.1 界面固相反応によるCu-Ti化合物膜の形成とその熱的安定性

熱的に高安定なCu-Ti化合物の候補を検討するため、パイレックスガラス基板上にCu/Ti二層膜を作製し、これを熱処理することによって、同時スパッタのような非平衡過程における化合物形成とは異なって、平衡過程に近いプロセスではどのような化合物相が高温安定であるかを検討した。図5.1には、熱処理温度の上昇にともなって、Cu/Ti二層膜から得られたXRDパターンが変化する様子を示す。膜堆積直後の状態では、上層Cuの(111)および(200)面からの回折ピークに加えて、下層Tiの(010)および(002)面からの回折ピークのみであり、Cu-Ti化合物からの回折ピークはみられないので、この状態ではまだ化合物形成反応は生じていないことがわかる。500°Cの熱処理後では、CuおよびTiからの回折強度が小さくなるとともに、CuTiの(110)および(102)面からの回折ピークと、Cu<sub>3</sub>Ti化合物からの微弱な回折ピークが現れ、CuとTiが反応して化合物が形成され始めているのがわかる。また600°Cの熱処理後では、CuとTiおよびCuTiからの回折強度が微弱になるとともに、Cu<sub>3</sub>Tiの(110),(021)および(111)面からの回折強度が増加し、Cu<sub>3</sub>Ti化合物の結晶が成長してきているのがわかる。以上の結果より、600°Cまでの温度範囲において形成される最も熱的

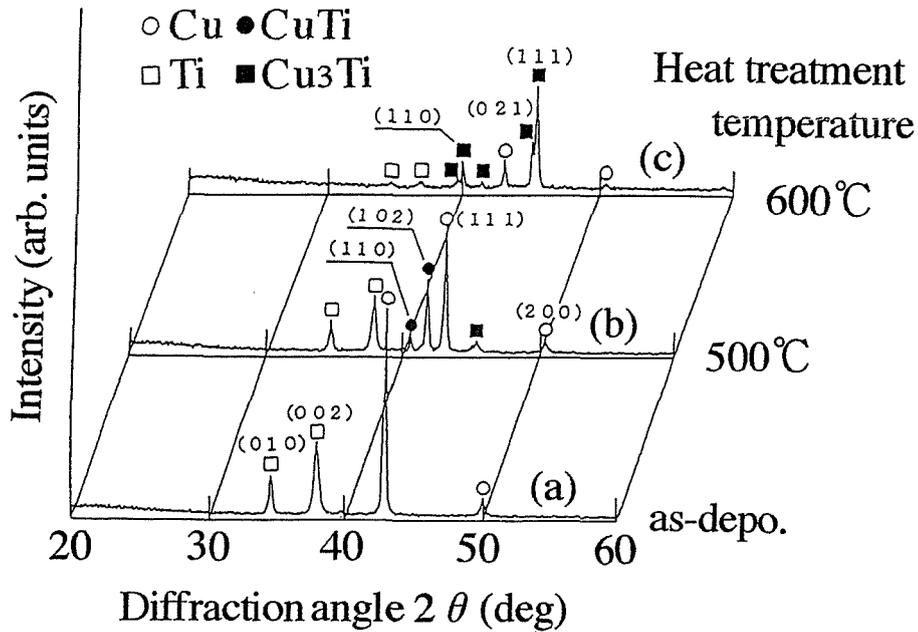


図5.1 熱処理温度の上昇とともにCu/Ti二層膜からのXRDパターン  
Fig. 5.1 XRD patterns obtained from Cu/Ti bilayered film with increasing the heat treatment temperature.

に安定なCu-Ti化合物は、第4章4.3.2節のCu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系の熱処理で見られたようなCuTiよりは、むしろCu<sub>3</sub>Tiである。図3.1に示されたバルク状態の相図<sup>[1]</sup>によるならば、Cu<sub>3</sub>TiはCu<sub>2</sub>TiとCu<sub>4</sub>Tiの間の組成で形成される準安定な化合物であったが、薄膜系においては、図5.1が示すように600°Cまでは安定な相であることがわかる。この結果は、Cu-Ti化合物の形成温度に若干の差はあるが、同様に、薄膜系においてCu-Ti化合物の評価を行った J. L.Liotardらの結果ともよく一致している<sup>[2]</sup>。したがって、CuTi<sub>2</sub>膜に代替させるべきCu-Ti化合物としては、Cu<sub>3</sub>Tiが最も有望と思われる。

### 5.3.2 低温プロセスでのCuTi-Cu<sub>3</sub>Ti化合物膜の成膜条件の検討

図5.1のXRD結果からもわかるように、600℃の熱処理によっても単一結晶相のCu<sub>3</sub>Ti化合物は得られず、しかも非平衡状態の作製プロセスである同時スパッタ法によっては、化合物膜全体としての平均組成を、Cu<sub>3</sub>Tiの組成としてもこの化合物の単一相は作製できなかつた。そこで、単一結晶相のCu<sub>3</sub>Ti化合物ではなくても、Cu<sub>3</sub>Ti化合物の結晶があらかじめある程度分散して含まれているようなCu-Ti合金膜ならば、Cu-Ti間の中間介在層として安定に存在すると考えた。しかし、前述のように非平衡プロセスの同時スパッタ法によってはCu<sub>3</sub>Ti化合物相は得られないので、Cu/Ti二層膜を熱処理することによって得られる合金膜を利用することとした。その際、図5.1に示されているようにCu/Ti二層膜を600℃、1時間熱処理しても、未反応なCuやTiが残っているので、比較的均一なCu-Ti合金膜を得るため、Cu/Ti二層膜の熱処理温度を増加させる代わりに、熱処理時間を長くすることで、Cu<sub>3</sub>Ti化合物が混在する合金膜の作製を試みた。その結果、Cu/Ti二層膜を真空中、350℃にて4時間熱処理することにより、後述する図5.2中の堆積直後のXRDパターンに示されているように、CuTiとCu<sub>3</sub>Tiの結晶が混在する合金膜を作製できることがわかつた。この時の熱処理時間4時間は、実用上長すぎるという問題点はあるが、これ以下の熱処理時間で形成可能な化合物相はCuTi相のみであり、CuTi相の成長を抑制しつつ、CuTiを経由してCu<sub>3</sub>Ti相も形成可能なものとするためには、やむを得ないものと思われる。

### 5.3.3 TiN薄膜の成膜条件の検討と電気的特性の評価

次に、この作製法によって得られるCuTi-Cu<sub>3</sub>Ti化合物合金膜を、前述のコンタクト系のCuTi<sub>2</sub>中間介在層の代わりに利用するため、その時に必要となるCu/Ti二層膜の350℃、4時間の熱処理に際して、Siとの反応が生じないことを

十分に保証できる拡散バリアとして、薄いTiN膜をSi界面に介在させた。その際、第4章4.3.2節における、Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系の安定性評価の結果、Si界面の熱的安定性はTiシリサイドの相変化に関係することが明らかにされているので、Si界面にシリサイド化温度の高いTiN膜を介在するならば、Si界面の崩壊をより高温域まで抑制することも期待できる。そこで、結晶性が良好で、抵抗率の低いTiN膜の作製を目指して、2極高周波スパッタ装置にて成膜条件の検討を行った。スパッタガスとしては、Ar-5%N<sub>2</sub>の混合ガスを用い、スパッタ電力、ガス圧および基板温度を、順次パラメータとして変化させることで成膜を行い、得られた膜をXRDで評価した。その結果、Ar-5%N<sub>2</sub>の混合ガスを用いると、各々の条件の広い範囲にわたって、TiNの(111)および(222)面からの回折ピークが得られたが、その中でTiNの結晶性が良好な、回折強度の大きな膜について条件をしばったところ、最適条件は本章の5.2節の実験方法の表5.1の中で示した、スパッタ電力100W、ガス圧 $2.0 \times 10^{-2}$ Torr、および基板温度400℃であることがわかった。このときの膜の外観は、TiNに特有な黄金色を呈した。そこでこの膜をAES分析し、相対感度係数を用いて、原子組成を計算したところ<sup>[3]</sup>、組成比 Ti : N = 1 : 1.12 であり、後に示す図5.3中に示されているように、若干Nリッチではあるが、ほぼ化学量論的な膜であった。次に、このTiN膜をパイレックスガラス上にミアンダ状に2500Å成膜し、その電気的特性としてρとTCRを測定した。その結果、 $\rho \doteq 69 \mu \Omega \text{cm}$ 、 $\text{TCR} \doteq 1350 \text{ppm}/^\circ\text{C}$ という値が得られた。この値は、バルクの値と比べると大きいですが、一般に報告されているTiN薄膜の値と比べると良好な結果である<sup>[4]</sup>。

#### 5.3.4 Cu/CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Siコンタクト系の熱的安定性

Cu/Ti/TiN/Si積層構造を、350℃で4時間熱処理することでCuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Si系とした後、その上にCuを堆積させることによって、TiN/Cu/CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Siのコンタクト系を作製し、その熱的安定性を評価した。ここで、最表面

に成膜したTiN膜は、前述したように成膜後の熱処理時における酸化防止のための保護膜である。図5.2は、熱処理温度の上昇にともなうTiN/Cu/CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Siのコンタクト系からのXRDパターンの変化の様子を示している。熱処理前の状態では、上層Cuの(111)面からの大きな回折ピークと、中間のCuTi-Cu<sub>3</sub>Ti混在相を形成しているCuTiの(110),(102)面、およびCu<sub>3</sub>Tiの(111)面からの回折ピークがみられる他、TiNの(111)面からの回折ピークもみられる。600℃熱処理後では、上層Cuの(111)面からの回折強度が大きくなり、Cuの結晶粒が成長しているのがわかる。このことは、600℃の熱処理によっても、上層のCuは化合物形成反応によってそれ程大きくは消費されていないことを示すも

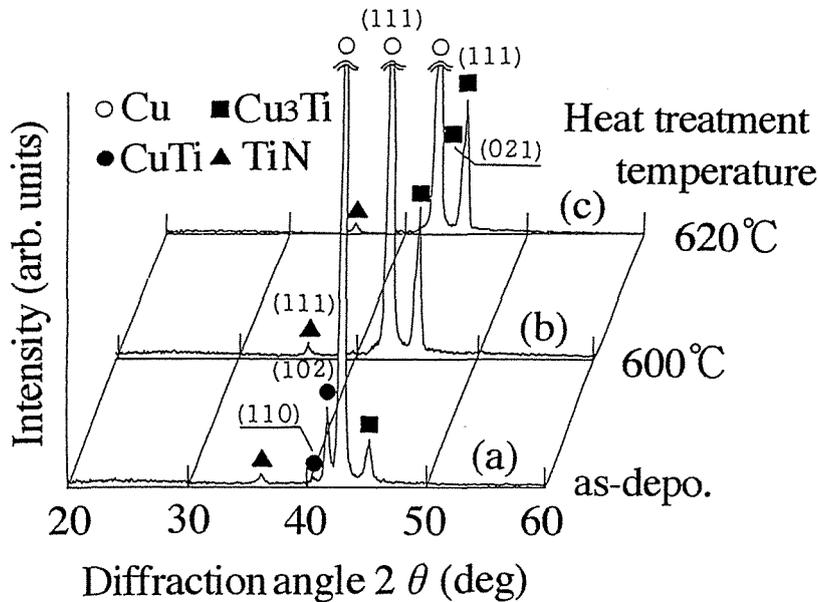


図5.2 熱処理温度の上昇にともなうCu/CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Siコンタクト系からのX線回折パターン

Fig. 5.2 XRD patterns obtained from Cu/CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Si contact system with increasing the heat treatment temperature.

のと期待できる。またCu-Ti系化合物の回折ピークに着目すると、600℃の熱処理によってCuTiの回折ピークがほとんど認められなくなる代わりに、より熱的に安定と思われるCu<sub>3</sub>Tiの(111)面からの回折強度が大きくなっており、Cu<sub>3</sub>Ti化合物の結晶が成長してきているのがわかる。このことは、600℃の熱処理によって、上層からのCuの供給がある程度まで可能となったことにもなって、中間介在層中のCuTi相がCu<sub>3</sub>Ti相に近づいたためと考えることができる。さらに温度を上げた620℃の熱処理では、Cuの(111)面からの回折強度がわずかに小さくなるとともに、Cu<sub>3</sub>Tiの(021)面からの回折ピークも現れ、Cu<sub>3</sub>Tiの配向性が変化してきているのがわかる。

次に、これらの結晶状態の変化や、各層の内部および界面で生じている拡散や反応の様子を、この積層コンタクト構造の深さ方向の元素分布から評価するため、それぞれの試料についてAES分析を行った。図5.3はそのAES深さプロファイルの結果である。この図より熱処理前の状態では、Cu、CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti合金膜、TiN、Siの各層が明瞭に分離されているのがわかる。CuTi-Cu<sub>3</sub>Tiの中間介在層の領域に着目すると、この領域のCu界面側はCuリッチであり、TiN界面側はTiリッチとなった傾斜分布をもった層であることがわかる。したがって、図5.2中の熱処理前のXRDでみられたCu<sub>3</sub>Ti相は、Cu界面の近くに、CuTi相は中央部からTiN界面の近くの部分にかけて、形成されていると考えられる。またこのプロファイルより、膜中には低濃度の酸素の混入もみられるが、これは、スパッタリングおよび成膜後の熱処理過程において、真空チャンバー内に残っている酸素がわずかに取り込まれたためと考えられる。しかし、この図中の酸素の濃度を評価すると、数%程度以下であるので、酸素の存在はこのコンタクト系の熱的安定性に本質的な影響は及ぼしていないものと考えられる。またこのコンタクト系では、図5.3(b)からわかるように、600℃熱処理後でも上層Cuおよび下層のTiNの分布状態に大きな変化はみられないが、中間層のCuTi-Cu<sub>3</sub>Ti混合膜の元素分布には変化がみられる。すなわち前節でも推察したように、

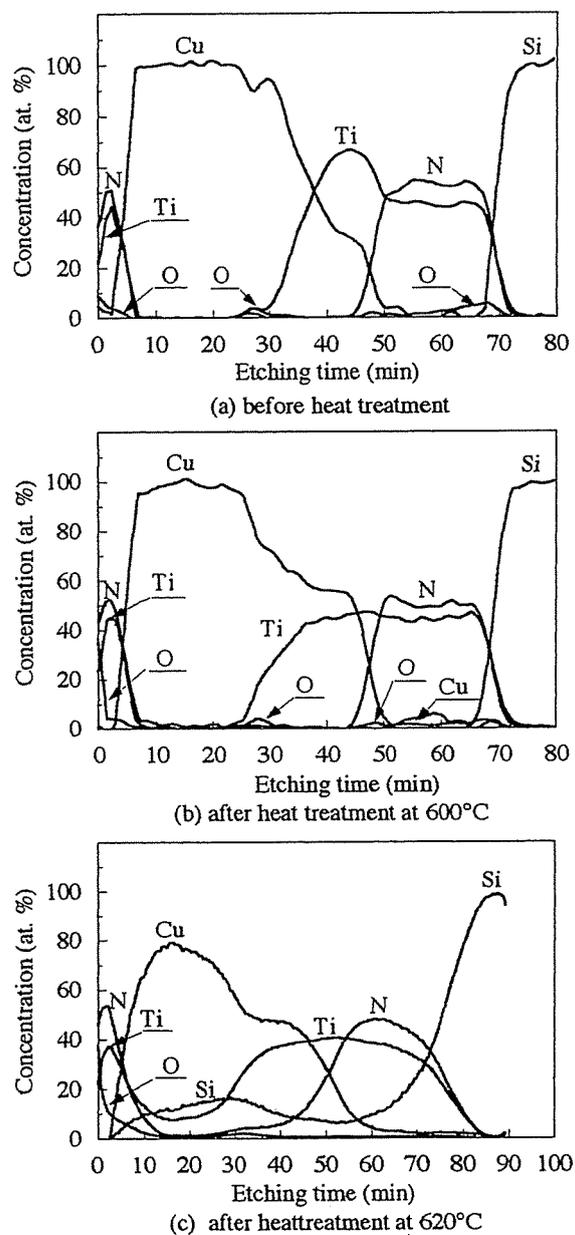


図5.3 熱処理温度の上昇にともなうCu/CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Siコンタクト系の深さ方向の元素分布

Fig. 5.3 Auger depth profiles of Cu/CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Si contact system with increasing the heat treatment temperature.

600℃熱処理後には、上層からのCuの供給がある程度可能になったことにもなって、CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti層の元素分布にTiリッチな部分はみられなくなり、この層のCu界面の近くに存在する、Cu:Tiの組成がほぼ3:1に近い部分の領域が広がっているため、この部分でCu<sub>3</sub>Ti化合物の形成が進行しているものと考えられる。したがってこの中間介在層は、CuとTi原子が濃度勾配をもって分布している層であって、その中に部分的にCu<sub>3</sub>Ti化合物が形成されているような状態にあるとみなすことができる。しかし、CuTi-Cu<sub>3</sub>Tiの中間介在層がこのような状態にあったとしても、第4章のCu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Si系やCu/CuTi<sub>2</sub>/TiN/Si系と比較すると、熱的安定性が著しく向上したことは明白である。600℃の熱処理温度においても、上層のCuが保存されている理由は、Cu界面に最も構造安定な化合物としてCu<sub>3</sub>Tiが形成されているため、それ以上の反応は生じにくく、CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti相中へ上層のCuが拡散しにくいためと考えられる。また、Si界面が600℃まで安定である理由としては、TiNのシリサイド化温度が高いため、TiN相がSiの拡散を抑制しているためと考えられる。ただし、620℃の熱処理後では、各層の界面に急峻さがなくなり、Siが上層のCuに向かって拡散するとともに、CuもTiN層の中へわずかに拡散しているのが認められる。Siが上層に向かって拡散した理由は、上層のCuおよびCuTi-Cu<sub>3</sub>Ti層中にTiと結合せずに存在していた自由なCu原子が、TiN相中に存在する粒界に沿って低濃度で拡散する際に、その拡散路が逆にSiの拡散路ともなり、しかも上層Cuが熱処理温度の増加に伴って結晶粒が成長するので、その時に生じた多結晶体のCuの粒界中へ、TiN相中の粒界拡散路を通してSiをゲッターリングすることで、Siの拡散を助長した結果生じたものと推察される。

### 5.3.5 Cu/CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Siコンタクト系の崩壊過程の検討

そこで5.3.4節で述べたSiの上層方向への拡散の原因を確認するため、上層CuがないTiN/CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Siコンタクト系を作製して、同様に620℃で熱処理した試料をAES分析した。そのAES深さプロファイルの結果が図5.4である。上層Cuがない場合には、Cuがある場合のプロファイル（図5.3）に比べて、各界面ともより明瞭に分離されており、CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Siの分布は、むしろ図5.3(b)の600℃熱処理後の状態に近い。ただし、Siが極くわずかに上層のCuTi-Cu<sub>3</sub>Ti層中へ拡散しているが、これは前述した通りCuTi-Cu<sub>3</sub>Ti層中に存在している結合していないCu原子が、TiN相中に拡散したことにもなうものと考えられる。しかし、その拡散の程度は上層Cuがある場合に比べるとかなり小さく、積層構

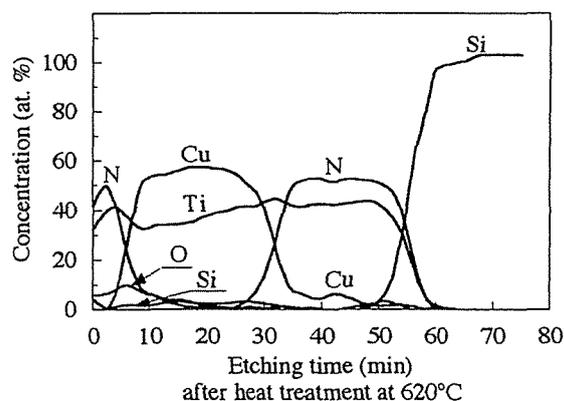


図5.4 620℃で熱処理後のCuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Siコンタクト系の深さ方向の元素分布

Fig. 5.4 Auger depth profiles of CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Si contact system after heat treatment at 620°C.

造としての本来の特徴はまだ保持しているとみることができる。これより、Cu/CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Siコンタクト系が、Siの上層への拡散によって崩壊した理由は、前述の予測の通り、上層Cuの結晶粒の成長が粒界を通してSiをゲッタリングすることで、その拡散を助長させたことに起因していることが確認できる。以上の結果より、本系の崩壊の引き金が、CuのSiに対するゲッタリング効果よることが明らかとなった。

## 5.4 小括

Cuメタライゼーション技術に適用可能で、高安定なSi-LSIコンタクト構造の実現を目指し、固相反応で形成される高温安定なCu-Ti化合物を含む合金膜を、比較的低温プロセスで作製するための条件の検討を行い、この膜を利用したCuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiNの積層膜を、Cu-Si間の拡散バリアとすることを検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) CuTi<sub>2</sub>相をより高温安定なCu-Ti化合物に代替するため、Cu/Ti二層膜を熱処理することにより固相反応で形成されるCu-Ti化合物を検討した結果、600℃までの温度範囲ではCu<sub>3</sub>Ti化合物が最も熱的に安定であることがわかった。
- (2) しかし、非平衡過程の同時スパッタ法では、Cu<sub>3</sub>Ti化合物は形成できず、また固相反応においても低温で単一結晶相を得ることは困難であった。そこで、比較的低温プロセスでCu/Ti二層膜を熱処理することにより、このCu<sub>3</sub>Ti化合物を含む合金膜の作製条件を検討したところ、350℃、4時間熱処理することにより、CuTiとCu<sub>3</sub>Tiの結晶が混在する合金膜が作製できた。

- (3) そこで、このCuTi-Cu<sub>3</sub>Ti合金膜を用いてCu/CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Siコンタクトを作製し、その熱的安定性を評価した。その結果、Cu/CuTi-Cu<sub>3</sub>Tiの界面は熱処理温度600℃まで安定であり、上層Cuはほぼ初期状態のまま保存できることがわかった。またこのコンタクト系は、Si界面についても同様に600℃までは十分に安定であり、Siの拡散も抑制できるので、CuTi<sub>2</sub>相をCuTi-Cu<sub>3</sub>Tiの合金相に代替することと、Ti相をTiN相に代替することの組合せは、コンタクト系の熱的安定性の向上を図る上で極めて有効な方策と言える。この理由としては、代替させた中間介在層が、最も熱的に安定なCu<sub>3</sub>Ti化合物を含んだ化合物合金膜の状態にあるためと考えられる。
- (4) しかし、このコンタクト系は620℃の熱処理によって、TiN相の粒界中へ化合物合金層中に存在する未反応状態にあるCu原子が、極くわずかに拡散することが引き金となって、Siの上層Cuへの拡散が生じ、系の崩壊が始まる。その原因は、熱処理温度の増加とともに上層Cuが結晶粒成長する際に、Cu膜中の粒界がSiをゲッタリングするため、Siの拡散が助長された結果生じるものである。
- (5) 第3から5章にわたって、IVa族金属の中で、Ti系薄膜をSi-LSIのCuメタライゼーション技術へ適用させるための検討を進めてきたが、これまでの結果を総合すると、Cu/CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Siコンタクト系を用いれば、熱的安定性は最も向上し、600℃まで十分に安定なコンタクト系を実現することができることがわかった。したがって、このコンタクト系はTi系薄膜を使用したSi-LSIのCu配線技術において、有効な一方策であると考えられる。

## 5.5 参考文献

- [1] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak :  
*Binary Alloy Phase Diagrams Second ed.* (ASM International), 1494  
(1990).
- [2] J. L. Liotard, D. Gupta, P. A. Psaras and P. S. Ho : *J. Appl. Phys.*, **57**, 6,  
1895 (1985).
- [3] L. E. Davis, N. C. Macdonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. E.  
Weber : *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Perkin-Elmer, Eden  
Prairie), 5 (1978).
- [4] S. Q. Wang, I. Raaijmakers, B. J. Burrow, S. Suthar, S. Reskar and K. B.  
Kim : *J. Appl. Phys.*, **68**, 5176 (1990).

## 第6章

# Zr系薄膜の適用による熱的安定性の向上

### 6.1 はじめに

本章は、IVa族金属のZrとその化合物を、Si-LSIのCuメタライゼーション技術へ適用するために行った検討に関する章である。Zrの融点は1852℃であり、Tiより高いが、バルクの抵抗率は $40\mu\Omega\text{cm}$ であり、Tiより小さい。また、Zrは酸素との反応性が高いため、真空管用ゲッター材料としても利用されており、低温で超伝導を示す金属としても知られている。Zrは同族のTiと同様に、Cuと安定な化合物を形成し、Zrの窒化物（ZrN）はTiNと同様に、Siに対して良好な拡散バリア特性を示すことが知られている。また、ZrNの抵抗率はTiNより低く<sup>[1]</sup>、かつ財満と安田が報告しているように<sup>[2]</sup>、ZrのSiに対するコンタクト抵抗率も、ZrSi<sub>2</sub>が形成されればTiより低い $10^{-8}\Omega\text{cm}^2$ 台が実現できる金属の一つである。そのため、Zr系薄膜を用いたコンタクト系としてCuメタライゼーション技術に適用すれば、Ti系と同等かそれ以上の有効性があると期待できる。

始めに、Ti系において安定なコンタクト系を実現する過程で得た知見をもとに、界面固相反応によるCu-Zr化合物膜の形成とその熱的安定性について評価した。その結果、高温まで最も安定な化合物はCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>であることがわかったが、この化合物膜の単一結晶相は、非平衡プロセスである同時スパッタ法だけでは形成できなかったため、同時スパッタ法と固相反応を利用して、比較的低温プロセスで、Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>化合物膜を作製する方法について検討を行った。

次に、得られたCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>膜の抵抗率の評価を行うとともに、Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>化合物膜を

Cuメタライゼーションの構成要素材料として適用するため、Cu/Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>/ZrN/Siコンタクト系を作製し、Zr系における熱的に高安定なコンタクト系の実現を試みた。

## 6.2 実験方法

本章の実験において使用した成膜装置は、2極高周波スパッタ装置である。表6.1に本実験で用いた膜の成膜条件、および膜厚を示す。ここで、Cu、Zr、およびCu-Zr化合物膜の作製に用いたスパッタガスは、Arのみであるが、ZrNの作製の場合にはAr-5% N<sub>2</sub>の混合ガスを用いて、反応性スパッタ法にて成膜した。また、Cu-Zr系の金属間化合物膜の作製においては、Cu-Zrの複合ターゲットを使用して、複合ターゲット上のCuの面積比を50~72%までの範囲で変化させることにより、種々の組成の合金膜を成膜した。また、このCu-Zr系の金属間化合物膜の作製の実験では、膜厚を約2000 Åで一定とした。

表6.1 本章の実験で使用した膜のスパッタリング条件

Table 6.1 · Sputtering conditions used at this chapter.

	基板温度 (°C)	スパッタ 電力 (W)	スパッタガス圧 (T o r r)	膜厚 (Å)
Cu	室温	50	$5 \times 10^{-2}$	2000,1000,800
Zr	室温	50	$5 \times 10^{-2}$	500
Cu-Zr	400	50	$8 \times 10^{-3}$	2000,700
ZrN	400	100	$8 \times 10^{-3}$	1000

ここで、固相反応により形成される化合物相の評価のために、ガラス基板上に作製したCu/Zr二層膜の膜厚は1000/500 Åであり、Si上でCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>化合物膜形

成のためにコンタクト系内で形成したCu/CuZr<sub>2</sub>-Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>二層膜の膜厚は800/700 Åである。また、配線層となる上層のCuの膜厚は2000 Åである。ZrN膜に関しては、Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>化合物膜形成のための拡散防止層として、Si上に成膜したものは1000 Åである。

また、本章で行った熱処理は680°Cを越えるので、加熱炉中の残留酸素により、コンタクト系の表面で酸化が生じる。そのため、本実験において作製したCu/Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>/ZrN/Siコンタクト系では、酸化防止のための保護膜として、Cuの最上部にZrN膜を200°Cにて200 Å成膜した。

キャタクラリゼーションのために行ったAES分析においては、SiのメインピークにZrのサブピークが重なるので、オージェシグナルのピーク形状の違いをもとに、最小2乗法（PHI社のMATLAB program）を用いて、これらのピークの分離処理を行なった。

## 6.3 結果と検討

### 6.3.1 界面固相反応によるCu-Zr化合物膜の形成とその熱的安定性

最初に、熱的に高安定なCu-Zr化合物の候補を検討するため、パイレックスガラス基板上にCu/Zr二層膜を作製し、これを種々の温度で1時間熱処理することによって、平衡過程に近いプロセスである固相反応では、どのような化合物相が高温域まで安定であるかを検討した。ただし、試料の作製においては、熱処理による試料の表面酸化とZr層とガラス基板の反応を抑制するため、保護膜として薄いZrN膜がCu/Zr二層膜の最上部とガラス基板上に、それぞれ200 Åと1000 Å成膜した。図6.1には、熱処理温度の上昇にともなって、Cu/Zr二層膜から得られたXRDパターンが変化する様子を示す。この図に示されているように、

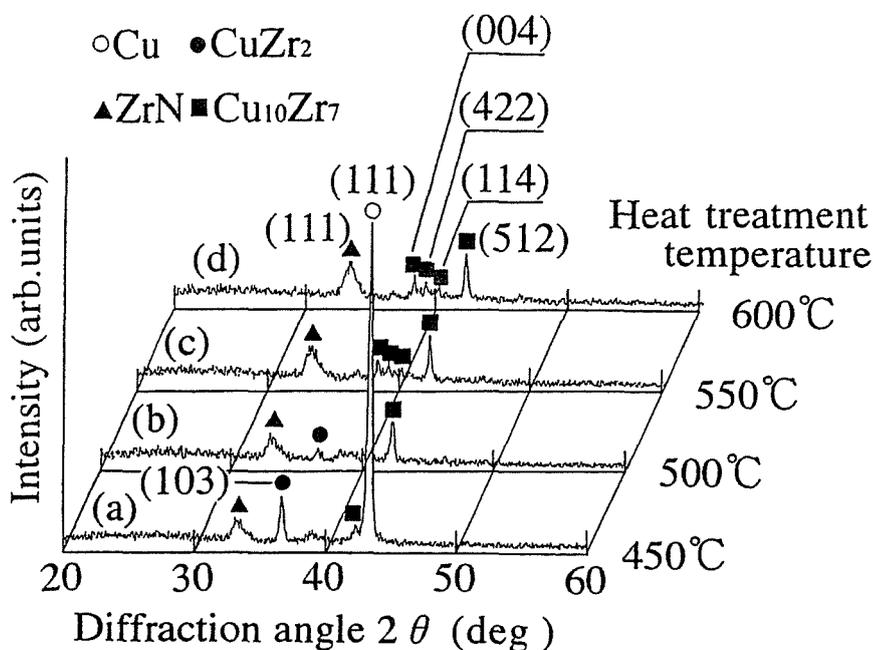


図6.1 熱処理温度の上昇とともにCu/Zr二層膜からのXRDパターン  
 Fig. 6.1 XRD patterns obtained from Cu/Zr bilayered film with increasing the heat treatment temperature.

450°Cの熱処理後では、上層Cuの(111)面と保護膜のZrNの(111)面からの回折ピークに加えて、CuZr<sub>2</sub> (正方晶) の(103)面からの回折ピークと、Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>からの微弱な回折ピークが観測される。このことは、450°CでCuとZrが反応して、Cu-Zrの化合物が形成され始めていることを示している。また500°Cの熱処理後では、Cuからの回折ピークは消失し、CuZr<sub>2</sub>の(103)面からの回折強度が小さくなるとともに、Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub> (斜方晶) の(512)面からの回折強度が大きくなっている。さらに、550°Cの熱処理後では、CuZr<sub>2</sub>からの回折ピークは消失し、Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>の(512)面からの回折ピークに加えて、(004),(422)および(114)面からの回折ピークも出現している。さらに温度上昇させた600°Cの熱処理後では、Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>の各々の面からの回折強度は増加するものの、形成されている化合物相自体に変化は見られない。以上の結果から、600°Cまでの温度範囲で、形成される熱的に安

定なCu-Zr化合物は、 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ であることがわかる。したがって、Cu配線技術に介在させるべき拡散バリアとして、 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 化合物膜を選択することは、適切と思われる。

本実験で形成された $\text{CuZr}_2$ および $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 化合物は、形成方法は異なるが、Altounian等が報告しているように<sup>[3]</sup>、550℃でCu-Zrアモルファス合金を熱処理することによって得られた化合物と同じである。また $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 化合物は、図6.2に示めされているバルク状態のCu-Zr二元合金相図からわかるように、高温で安定に存在することが知られている<sup>[4]</sup>。しかし、このようにして得られた $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 化合物膜の形成温度である550℃は、ICプロセスの実用上においては高すぎるので、より低温で形成する方法を検討する必要がある。

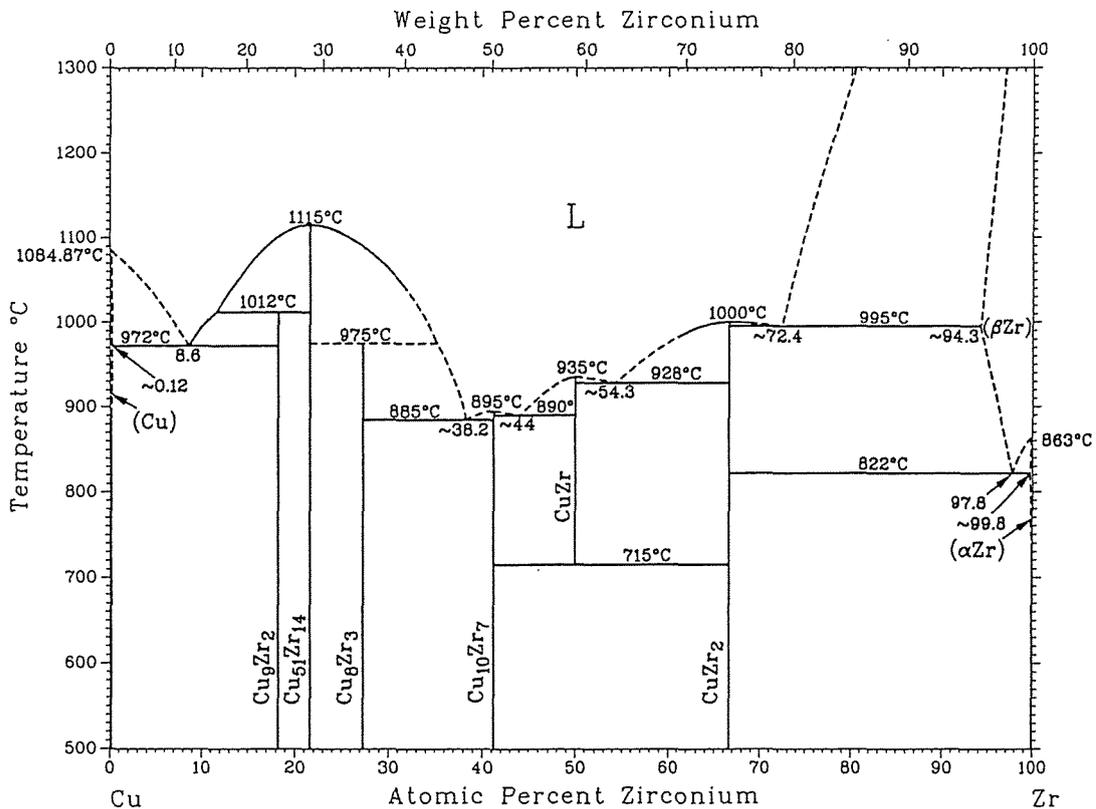


図6.2 Cu-Zr二元合金相図<sup>[4]</sup>

Fig. 6.2 The phase diagram of Cu-Zr binary alloys.<sup>[4]</sup>

### 6.3.2 同時スパッタ法で形成されるCu-Zr化合物膜の検討

Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>化合物膜の比較的低温における作製のための予備的検討として、最初に複合ターゲットを用いた同時スパッタ法によって、Cu-Zr二元合金の比較的広い合金組成範囲にわたって、如何なる組成のCu-Zr金属間化合物が、形成可能かを検討した。そのため、基板温度を400℃で一定として、複合ターゲット上のCu面積比を50~72%の範囲で大まかに変化させ、種々の組成の合金膜をそれぞれパイレックスガラス基板上に約2000Å成膜した。このようにして成膜した膜の結晶構造を、XRDによって評価した結果が図6.3である。複合ターゲット上の

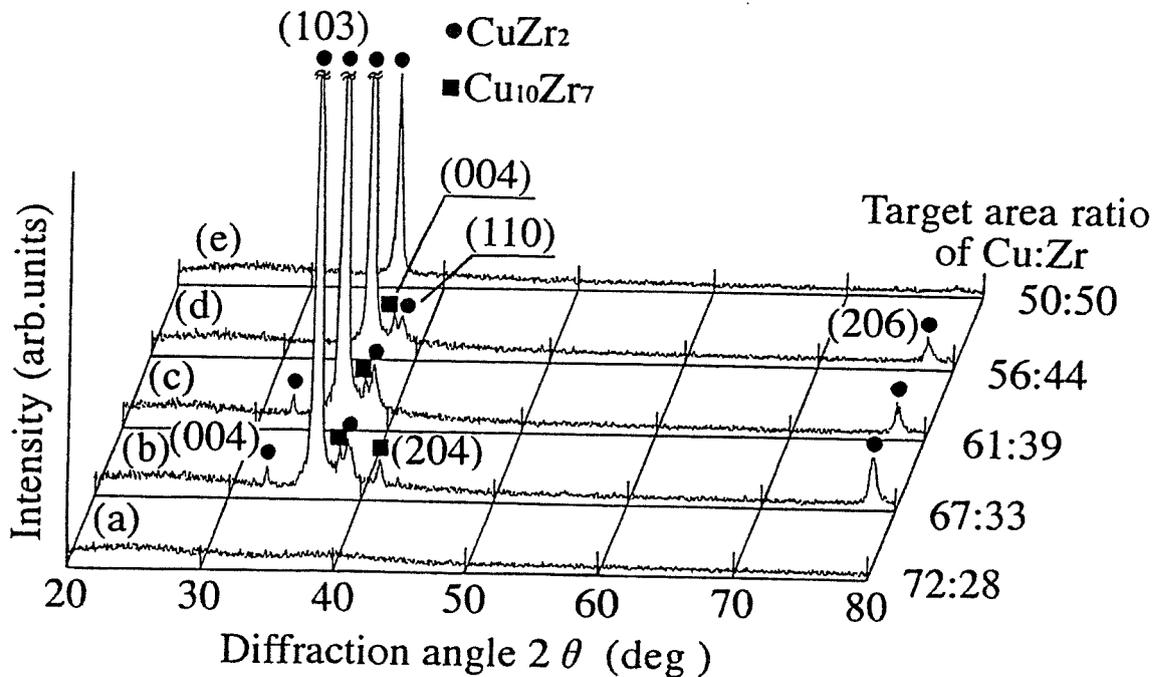


図6.3 種々の面積比のCu-Zr複合ターゲットを用いて、同時スパッタにより成膜された試料から得られたXRDパターン

Fig. 6.3 XRD patterns obtained from films deposited by co-sputtering composite targets with various area ratios of Cu-Zr.

Cu面積比が、50～67%までの広い範囲にわたって、 $\text{CuZr}_2$ の(103)面に対応する回折ピークが主要なピークとして観測されるので、同時スパッタ法においては、この $\text{CuZr}_2$ がCu-Zr金属間化合物の中で、もっとも形成されやすい結晶相であることがわかった。図6.1で示したように、Cu/Zr二層膜を熱処理し、固相反応によって形成された初期形成相も同じく $\text{CuZr}_2$ 相であった。ここで、複合ターゲット上のCu面積比が、56～67%の範囲で成膜された膜に着目すると、 $\text{CuZr}_2$ に対応する回折ピークに加えて、 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ の(004)に対応する微弱な回折ピークも観測されているのがわかる。そして、複合ターゲット上のCu面積比が、72%以上で成膜された場合には、いかなる結晶からの回折ピークも観測されない。したがって、非平衡プロセスである同時スパッタ法だけでは、単一結晶相の $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 化合物膜を得ることは難しいが、 $\text{CuZr}_2$ - $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 合金膜は形成されることがわかる。

### 6.3.3 低温プロセスでの $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 化合物膜の作製と膜質の評価

図6.1に示したように、Cu/Zr二層膜を550℃で熱処理すると、固相反応によって単一結晶相の $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 化合物膜が形成されるので、Cu/Zr二層膜のZr層を $\text{CuZr}_2$ - $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 合金膜に代替したCu/ $\text{CuZr}_2$ - $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 二層膜を熱処理すると、Cu/Zr二層膜を熱処理した場合より、より低温で単一結晶相の $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 化合物膜が形成されるのではないかと考えた。なぜなら、 $\text{CuZr}_2$ - $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 合金膜は、その中に既に初期形成のための種となる $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 化合物を部分的に含んでいるからである。

そこで次に、単一結晶相で化学量論的な $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 化合物膜を低温で作製することを目指して、 $\text{CuZr}_2$ - $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 合金膜を、基板温度400℃一定にて、パイレックスガラス基板上に、Cu：Zr = 61：39の面積比をもつ複合ターゲットを同時スパッタすることにより、700Å成膜した。その後、基板温度を室温まで戻した

後、このCuZr<sub>2</sub>-Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>合金膜の上にCuを800 Å成膜することで、Cu/CuZr<sub>2</sub>-Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>二層膜を形成させた。このようにして得られた二層膜は、真空を破ることなく、同一チャンバー内で500℃にて2時間熱処理した。図6.4は、このCu/CuZr<sub>2</sub>-Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>二層膜の熱処理前と500℃2時間熱処理後の試料から得られたXRDパターンを比較したものである。この図より、熱処理前の試料では、上層のCuの(111)面、下層のCuZr<sub>2</sub>の(103),(110),(206)(004)面、およびCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>の(004)面からの回折ピークを観測できる。一方、500℃2時間熱処理後の試料では、

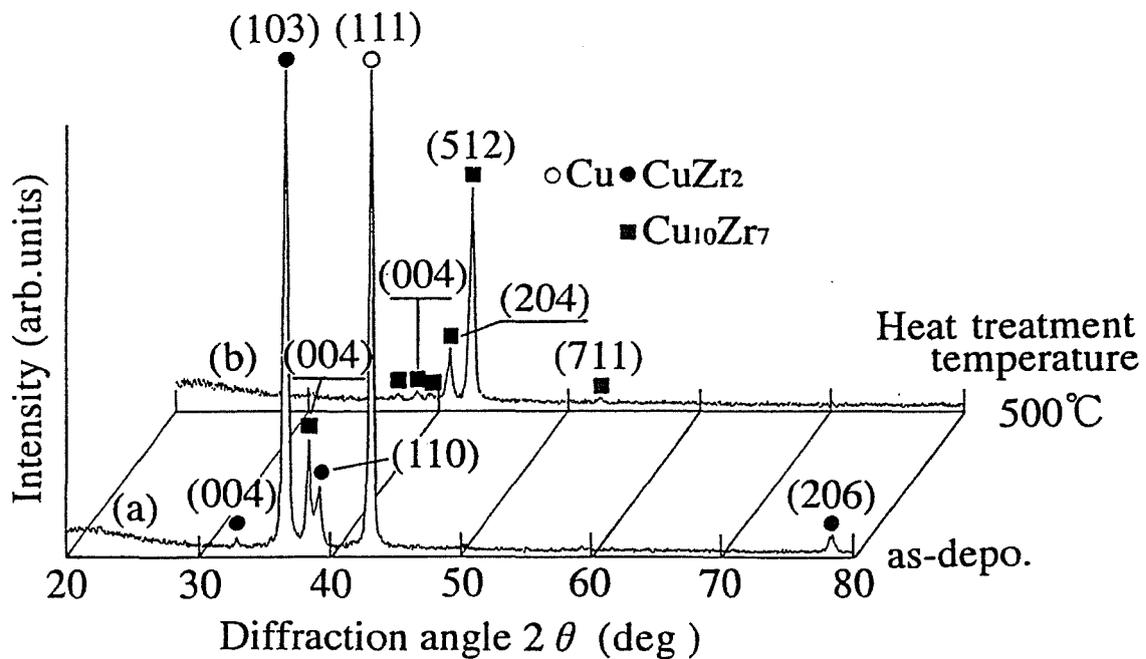


図6.4 熱処理前および500℃2時間熱処理後のCu/CuZr<sub>2</sub>-Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>二層膜から得られたXRDパターン

Fig. 6.4 XRD pattern obtained from Cu/CuZr<sub>2</sub>-Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub> bilayer films before and after heat treatment at 500℃ for 2 hours.

CuおよびCuZr<sub>2</sub>からの回折ピークは消失し、Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>化合物の(512),(204),(004)および(711)面からの回折ピークが観測される。この結果は、500℃ 2時間熱処理でCu/CuZr<sub>2</sub>-Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>二層膜が、単一結晶相のCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>化合物膜に変化したことを意味している。この方法では、Cu/Zr二層膜を熱処理してCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>化合物膜を得る場合よりも、より低い温度でCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>化合物膜の作製が可能となる。さらに、この膜の結晶性に着目すると、Cu/Zr二層膜を熱処理して得たCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>化合物膜と比べて、回折ピークが明瞭となるため、結晶性も優れているものと思われる。このようにして得られた膜について、オージェ電子分光 (AES) 分析により組成評価を行ったところ<sup>16)</sup>、後の図6.6の中の元素分布にも示されているように、組成比が Cu : Zr = 10 : 6.7 となり、原子組成的にもほぼ化学量論組成のCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>膜となることがわかった。

次に、Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>化合物膜をCuメタライゼーションにおける構成要素材料として利用する際の、有用性を判断する場合には、あらかじめその電気的特性を評価しておくことが必要である。そこで、この膜の抵抗率を評価するため、Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>化合物膜をパイレックスガラス基板上に、2000 Åの膜厚でミアンダ状に抵抗体試料として成膜し、その抵抗率  $\rho$  の測定を行った。その結果、 $\rho \cong 114 \mu \Omega \text{ cm}$  の値を得た。この  $\rho$  の値は、一般的なAlやCu等の純金属の値と比較すると、2桁近く大きな値ではある。しかし、TaN等の一般的なバリヤ材料よりは小さな値であるため、Cuメタライゼーションの中間介在層として、利用することを念頭においた場合には、この膜が十分に構造安定であれば、このことはそれほど大きな問題にはならないものと思われる。さらに、第3章のCu-Ti系で得られた化学量論的なCuTi<sub>2</sub>化合物膜と比較しても、Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>化合物膜の  $\rho$  の方が小さい値を示しており、Zr系薄膜を用いてCuメタライゼーションのコンタクト系を形成すれば、膜抵抗自体の低いコンタクト系の実現が期待がきる。

### 6.3.4 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 化合物膜の拡散バリア材料への適用

#### (a) ZrN薄膜の成膜条件の検討と電気的特性の評価

次に、前述した方法で得られた $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 化合物膜を、Cu配線技術のコンタクト系に適用するため、この化合物形成に必要なCu/CuZr<sub>2</sub>- $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 二層膜の500℃、2時間の熱処理に際して、Siとの反応が生じないことを十分に保証できる拡散バリアとして、薄いZrN膜をSi界面に介在させることとした。そこで、結晶性が良好で、抵抗率の低いZrN膜の作製を目指して、2極高周波スパッタ装置にてZrN膜の成膜条件の検討を行った。スパッタガスとしては、Ar-5%N<sub>2</sub>の混合ガスを用い、スパッタ電力、ガス圧および基板温度を、順次パラメータとして変化させることで成膜を行い、得られた膜をXRDにて評価した。その結果、Ar-5%N<sub>2</sub>の混合ガスを用いると、各々の条件の広い範囲にわたって、ZrNの(111),(200)および(220)面からの回折ピークが得られたが、その中でZrNの結晶性が良好と思われる、回折強度の大きな膜について条件をしばったところ、最適条件は本章の6.2節の実験方法の表6.1で示されているスパッタ電力100W、ガス圧 $8.0 \times 10^{-3}$ Torr、および基板温度400℃であることがわかった。このときの膜の外観は、ZrNに特有な黄金色を呈していた。そこでこの膜をAES分析し、相対感度係数を用いて、原子組成を計算したところ<sup>[4]</sup>、組成比 Zr : N = 1.10 : 1 であり、後に示す図6.6中に示されているように、若干Zrリッチではあるが、ほぼ化学量論的な膜であることがわかった。

次に、このZrN膜をパイレックスガラス上にミアンダ状に2500 Å成膜し、その電気的特性として $\rho$ とTCRを測定した。その結果、 $\rho \doteq 50 \mu \Omega \text{ cm}$ 、 $\text{TCR} \doteq 1100 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ という値が得られた。この $\rho$ の値は、バルクの値と比べると大きい。一般に報告されているZrN薄膜の値と比べるとむしろ良好な結果であり、かつ5.3.3節で記述したTiNの値よりも低い。

(b) Cu/Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>/ZrN/Siコンタクト系の熱的安定性

Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>化合物膜を拡散バリアとしたコンタクト系を作製するため、まず最初に前節の条件で得られたZrN膜をSi基板上に成膜し、その後Cu/CuZr<sub>2</sub>-Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>二層膜を形成して、Cu/CuZr<sub>2</sub>-Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>/ZrN/Si積層構造を作り、これを500℃で2時間熱処理してCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>/ZrN/Si系とした後、その上にCuを堆積させることによって、ZrN/Cu/Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>/ZrN/Siのコンタクト系を作製した。その上で、このコンタクト系の熱的安定性を評価した。ここで、最表面に成膜したZrN膜は、前述したように成膜後の熱処理時における酸化防止のための保護膜である。図6.5は、熱処理温度の上昇にともなって、このCu/Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>/ZrN/Siコンタクト系のXRDパターンが変化する様子を示す。熱処理前の状態では、上層Cuの(111)面からの大きな回折ピークと、中間層のCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>の(004),(333)面、および下層のZrNの(111)面からの回折ピークがみられるので、所望の積層コンタクト構造となっているものと思われる。また、図中のCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>膜の回折ピークに着目すると、図6.4におけるCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>膜と配向性が異なっているが、この理由は、下地の基板の違いによるものと思われる。さらに、620℃熱処理後では、Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>の(004),(333)面の他に、新たに(512)面が出現するとともに、すべての結晶面からの回折強度が増加しており、コンタクト内のCu、Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>、ZrNの各層の結晶粒が成長していることを示している。このことは、どの界面においても、まだいかなる反応や拡散も生じていないことを示すものと期待できる。さらに温度を上げた650℃の熱処理後では、各々の結晶面からの回折強度がかなり大きくなるとともに、新たにCu酸化物 (Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>もしくはCu<sub>2</sub>O)と思われる微弱な回折ピークも出現している。しかし、Cuシリサイドからの回折ピークは観測されていない。

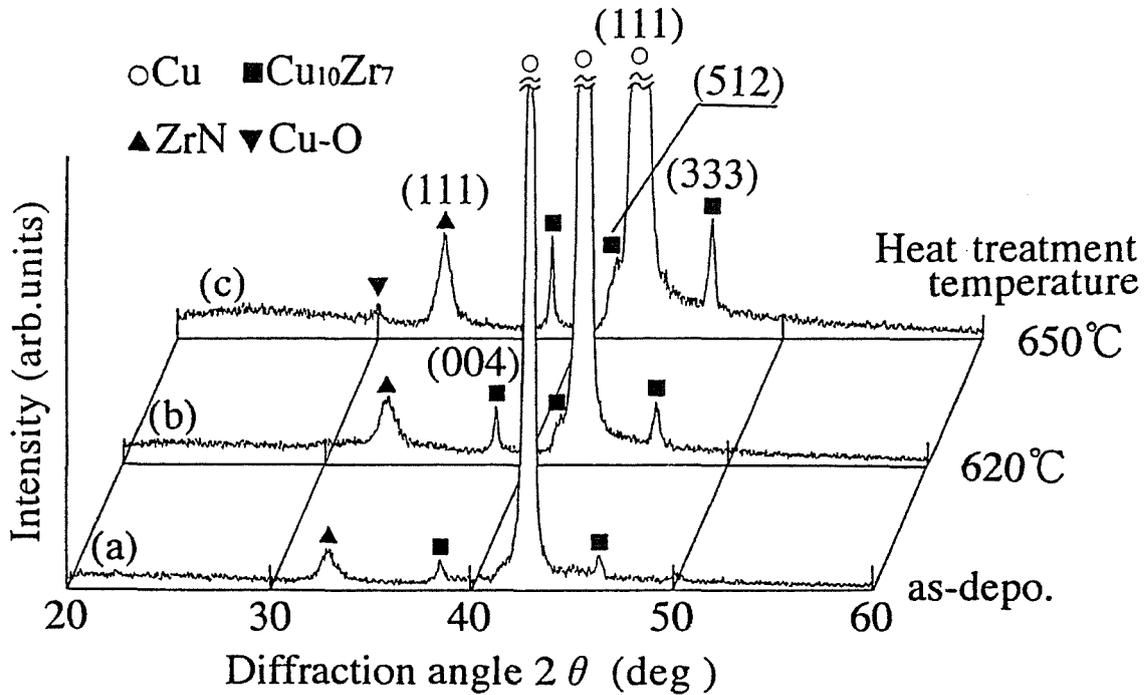


図6.5 熱処理温度の上昇にともなうCu/Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>/ZrN/Siコンタクト系からのX線回折パターン

Fig. 6.5 XRD patterns obtained from Cu/Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>/ZrN/Si contact system with increasing the heat treatment temperature.

次に、このコンタクト系における各層の内部、および界面で生じている拡散や反応の様子を、深さ方向の元素分布から評価するため、それぞれの試料についてAES分析を行った。図6.6はそのAES深さプロファイルである。Zr(M)およびZr(N)は、それぞれ金属Zr原子およびNと結合しているZr原子を表わしている。図6.6(a)の熱処理前の状態では、Cu、Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>化合物膜、ZrN、Siの各層が、如何なる反応や相互拡散もなく、明瞭に分離されているのがわかる。さらに、Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>化合物層の領域に着目すると、この領域の組成は均一であり、その組成比はCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>化合物の元素比に近い Cu : Ti = 60 : 40 であることがわかる。この結果と図6.5のXRD結果から判断して、この層はほぼ化学量論的なCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>金

属間化合物であるとみなすことができる。また、図6.6(b)の650°C熱処理後の場合においても、Cu/Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>界面において、わずかにCuの拡散がみられるものの、その元素分布は熱処理前のものとほとんど変わっておらず、またZrN層内へのSiの拡散は、まったくないことがわかる。したがって、このコンタクト系は、650°C 1時間の熱処理後においてさえも安定であると言える。この理由としては、このコンタクト系に中間介在層として介在させたCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>膜が、最も熱的に安定なCu-Zr金属間化合物であったこと、さらにCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>膜が化学量論的な膜であるため、Cu/Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>界面が熱平衡状態にあることによるものと考えられる。さらに、Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>化合物が構造安定であり、Si上にあるZrNのシリサイド化温度が高いため、Si拡散も生じなかったものと思われる。しかし、680°Cの熱処理

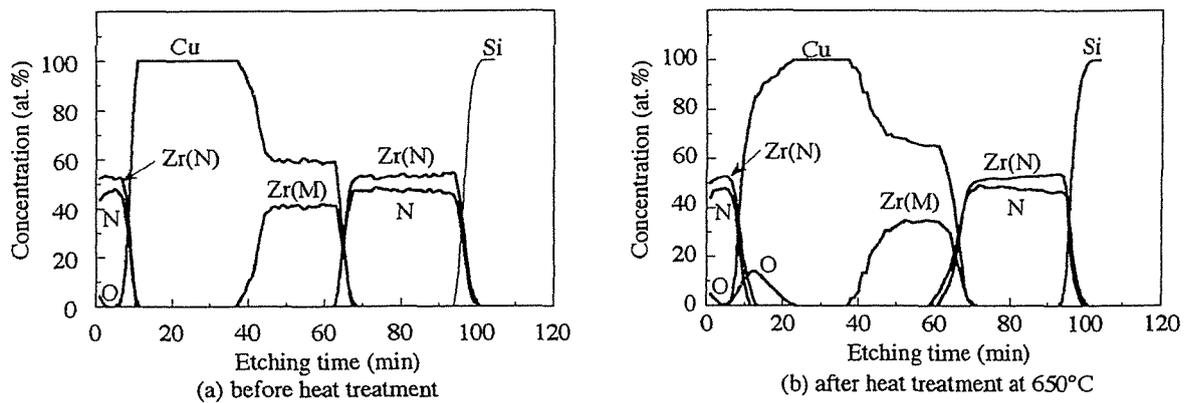


図6.6 熱処理温度の上昇にともなうCu/Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>/ZrN/Siコンタクト系の深さ方向の元素分布

Fig. 6.6 Auger depth profiles of Cu/Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>/ZrN/Si contact system with increasing the heat treatment temperature.

後では、コンタクト系の最表面に、Siの拡散によると思われる黒い島上のスポットがみられるようになり、この系の崩壊が始まっていると思われる。したがって、このコンタクト系は680℃の熱処理温度までは、耐え得ないことがわかった。

## 6.4 小括

Ti薄膜系コンタクトで得た知見をもとに、Zr薄膜系における高安定なSi-LSIコンタクト系の実現を目指して、Cu-Zr複合ターゲットを用いた同時スパッタ法と固相反応を併用することにより、比較的低温プロセスで形成される高温安定で、Cu-Zr化合物膜の作製条件の検討を行い、得られた $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 膜をCu-Si間の拡散バリアとして利用することを検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) Cu/Zr二層膜を熱処理することにより、固相反応で形成されるCu-Zr化合物を検討した結果、450℃で $\text{CuZr}_2$ 相が形成され、さらに600℃までの温度範囲では $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相が最も熱的に安定であることがわかった。
- (2) Cu-Zr複合ターゲットを用いた同時スパッタ法により、低温で $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 化合物膜を作製することを試みたところ、 $\text{CuZr}_2$ - $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 合金膜は得られたが、非平衡過程の同時スパッタ法では、単一結晶相 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 膜を得ることは困難であった。
- (3) Cu/ $\text{CuZr}_2$ - $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 二層膜を500℃2時間熱処理すると、 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 化合物膜が作製できることがわかった。より低温で $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 化合物膜が形成された理由は、 $\text{CuZr}_2$ - $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 合金膜の中に、既に初期形成のための種となる $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 化合物が、部分的に含まれているためと推察される。そこで、この $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 化合物膜の抵抗率を評価したところ、膜厚2000 Åにおいて  $\rho \cong$

114  $\mu\Omega\text{cm}$ という値を得た。

- (4) Cu/Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>/ZrN/Siコンタクト系の熱的安定性を評価したところ、このコンタクト系は650℃まで、上層Cuをほぼ初期状態のまま保持でき、またZrN/Si界面についてもSiの拡散がなく、安定であることがわかった。この理由としては、中間介在層のCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>が最も熱的に安定なCu-Zr化合物であるため、Cu/Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>界面が熱平衡状態となること、およびSi界面上にあるZrNのシリサイド化温度が高いことによる。
- (5) 以上の結果からCu/Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>/ZrN/Siコンタクト系を用いるならば、前章のTi薄膜系コンタクトよりも熱的安定性がかなり向上した、650℃まで十分に安定なコンタクト系を実現することができることがわかった。したがって、このコンタクト系はZr系薄膜を使用したSi-LSIのCu配線技術において、有効な一方策であると考えられる

## 6.5 参考文献

- [1] 籠味慎也, 武山真弓, 野矢厚, 坂西光一郎, 佐々木克孝, 柳沢英人 :  
電子情報通信学会論文誌 (C-II), **J78-C-II**, 9, 489 (1995).
- [2] 財満鎮明, 安田幸夫 : 応用物理, **63**, 1093 (1994).
- [3] Z. Altounian, T. Guo-hua and J. O. Strom-Olsen : J. Appl. Phys., 53, 4755, (1982).
- [4] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak :  
*Binary Alloy Phase Diagrams Second ed.* (ASM International), 1511 (1990).

第6章 Zr系薄膜の適用による熱的安定性の向上

- [5] L. E. Davis, N. C. Macdonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. E. Weber : *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Perkin-Elmer, Eden Prairie), 5 (1978).

## 第7章

# Hf系薄膜の適用による熱的安定性の向上

### 7.1 はじめに

本章は、IVa族金属のHfとその化合物を、Si-LSIのCuメタライゼーション技術へ適用するために行った検討に関する章である。Hfの融点はIVa族金属の中で最も高い2225℃であり、またバルクにおける抵抗率は、IVa族金属の中で最も小さく $35\mu\Omega\text{cm}$ である。また、Hfは密度がZrの約2倍もある重く硬い金属であるが、比較的伸展性もある。ただし自然界において、HfはZrとともに1:50の割合で見い出される希少な金属でもあり、より安価な材料という意味では、この点が難点となる。加えて、Hfは同族のTiやZrと同様に、Cuと安定な化合物を形成し、かつHfの窒化物(HfN)もTiNやZrNと同様に、安定な化合物であることが知られている。特に注目すべき点は、財満と安田が報告しているように<sup>1)</sup>、HfのSiに対するコンタクト抵抗率に着目すると、Zrとともに $10^{-8}\Omega\text{cm}^2$ 台を実現できることにある。さらに、Hfのシリサイドの一つである $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ では、最も低いコンタクト抵抗率が実現できると報告されているため、Hf系薄膜を用いたコンタクト系は、ULSIの高速化に対応可能な低接触抵抗化という観点からみると、IVa族金属を適用したコンタクト系の中で最も期待が持てる。

始めに、Hf薄膜系の特徴である低接触抵抗化という利点を十分に生かすため、Cu-Si間にHfを直接介在させた構造である単純なCu/Hf/Siコンタクト系を作製し、その熱的安定性とシリサイドの形成の様子について評価を行った。

次に、これまでのTiやZr系と同様に、Cu-Hf間に生じる化合物形成反応を抑制

するために、Cu/Hf間に同時スパッタ法にて成膜したCuHf<sub>2</sub>化合物膜を介在させることによって、Cu/CuHf<sub>2</sub>/Hf/Siコンタクト系を作製して、系の熱的安定性の改善を試みた。

さらに、TiやZr系において安定なコンタクト系を実現する過程で得た知見をもとに、同時スパッタ法と界面固相反応を組み合わせることにより、得られたCuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>化合物合金膜を介在させることで、Cu/CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>/HfN/Siコンタクト系を作製し、TiやZr系に匹敵する熱的に高安定なコンタクト系の実現を試みた。

## 7.2 実験方法

本章の実験において使用した成膜装置は、2極高周波スパッタ装置である。表7.1に本実験で用いた膜の成膜条件および膜厚を示す。ここで、Cu、Hf、およびCu-Hf化合物膜のスパッタガスはArのみであるが、HfNの場合にはAr-5%N<sub>2</sub>の混合ガスを用いて、反応性スパッタにて成膜した。また、Cu-Hf金属間化合物膜の作製においては、Cu-Hfの複合ターゲットを使用して、複合ターゲット上の

表7.1 本章の実験で使用した膜のスパッタリング条件

Table 7.1 Sputtering conditions used at this chapter.

	基板温度 (°C)	スパッタ 電力 (W)	スパッタガス圧 (T o r r)	膜厚 (Å)
Cu	室温	50	$5 \times 10^{-2}$	2000,800
Hf	室温	50	$5 \times 10^{-2}$	2500,1000
Cu-Hf	400	50	$8 \times 10^{-3}$	2000,1500,700
HfN	400	125	$8 \times 10^{-3}$	1000

Cuの面積比を40～80%までの範囲で変化させることにより、種々の組成の合金膜を成膜した。また、このCu-Hf金属間化合物膜の作製の実験では、膜厚を約2000 Åで一定とした。

ここで、Cu/Hf/Siコンタクト系のHfおよびCu/CuHf<sub>2</sub>/Hf/Siコンタクト系のCuHf<sub>2</sub>/Hfの膜厚は、それぞれ2500 Åおよび1500/1000 Åであり、Si上でのCuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>化合物合金膜形成のために、コンタクト系内で形成したCu/CuHf<sub>2</sub>二層膜の膜厚は800/700 Åである。また、配線層となる上層のCuの膜厚はすべて2000 Åである。HfN膜に関しては、CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>化合物合金膜形成のための拡散防止層として、Si上に成膜したものは1000 Åである。

また、本章で行った熱処理は600°Cを越えるので、加熱炉の中の残留酸素により、コンタクト系の表面での酸化が生じる。そのため、本実験において作製したCu/CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>/HfN/Siコンタクト系では、酸化防止のための保護膜として、Cuの最上部にHfN膜を200°Cにて200 Å成膜した。

本章においては、AES分析の結果を表わしたAES深さプロファイルの縦軸として、前章までの原子濃度ではなく、Auger peak-to-peak height を使用している。この理由は、Hf系の化合物においては、TiやZr系のように、XRDの結果から結晶性が良好で、完全に単一結晶相とみなせる膜は作製できなく、標準となる試料もないため、化合物状態にあるときの相対感度係数の補正が、十分にできなかったためである。

## 7.3 結果と検討

### 7.3.1 Cu/Hf/Siコンタクト系の熱的安定性

Hf系薄膜の特徴である低接触抵抗化という利点を十分に生かすため、Cu-Si間にHfを直接介在させた基本となるCu/Hf/Siコンタクト系を作製し、これを種々

の温度で1時間熱処理することにより、その熱的安定性とHf/Si界面に形成されるHfシリサイドの様子を調べた。図7.1は、熱処理温度の上昇に伴って、Cu/Hf/Siコンタクト系から得られたXRDパターンが、変化する様子を示している。この図より、熱処理前では、上層Cuの(111)面と下層Hfの(002)面からの強い回折ピークが確認できる。また、400℃の熱処理後では、CuとHfからの回折強度に大きな変化はないが、CuHf<sub>2</sub>(正方晶)の(103)面からの微弱な回折ピークが

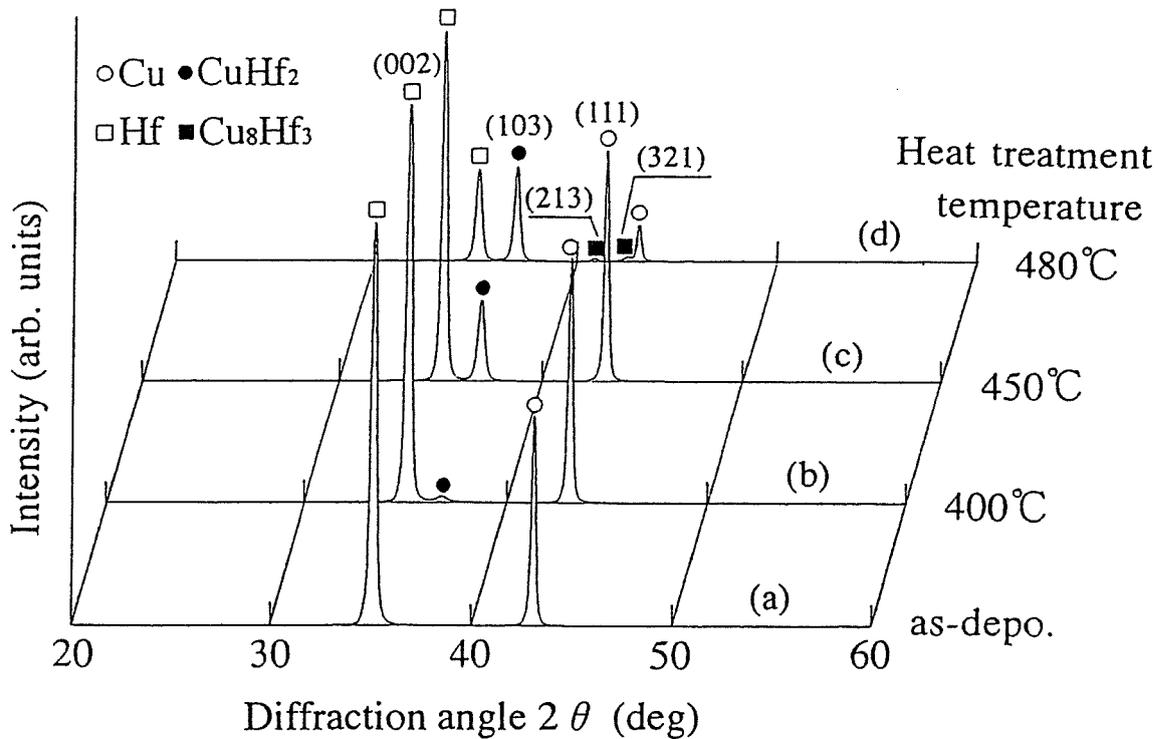


図7.1 熱処理温度の上昇に伴うCu/Hf/Siコンタクト系からのXRDパターン

Fig. 7.1 XRD patterns obtained from Cu/Hf/Si contact system with increasing the heat treatment temperature.

出現している。このことは、400℃でCuとHfが反応して、CuHf<sub>2</sub>化合物が形成され始めたことを示している。さらに、450℃の熱処理後では、CuとHfからの回折強度に大きな変化はないものの、CuHf<sub>2</sub>からの回折強度が増加し、CuHf<sub>2</sub>結晶が成長してきているのがわかる。さらに温度を上げた480℃では、CuとHfからの回折強度が明らかに減少し、CuHf<sub>2</sub>からの回折強度がわずかに増加するとともに、Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>（斜方晶）の(321)および(213)面からの回折ピークも新たに出現している。しかし、この熱処理温度はHf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>のシリサイド化温度（420℃）<sup>12)</sup>より高いにもかかわらず、このXRDの結果からはHf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>の回折ピークはまったく観測されていない。

次に、このコンタクト系における結晶状態の変化や、各層の内部および界面で生じている拡散や反応の様子を、この積層コンタクト構造の深さ方向の元素分布から評価するため、480℃熱処理後の試料についてAES分析を行った。図7.2はそのAES深さプロファイルの結果である。この図より、Cu原子がHf層を通

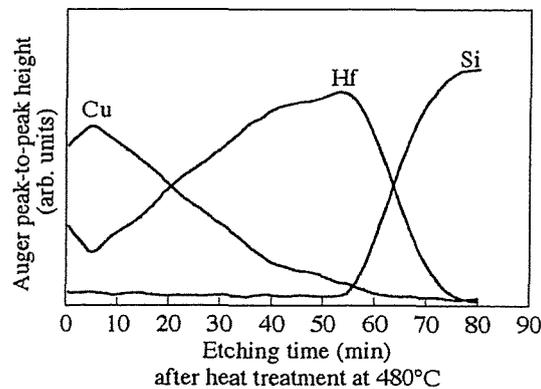


図7.2 480℃で熱処理後のCu/Hf/Siコンタクト系の深さ方向の元素分布  
 Fig. 7.2 Auger depth profiles of Cu/Hf/Si contact system after heat treatment at 480℃.

ってSi界面の方向へ、またHf原子は上層のCu層を通過して表面方向へそれぞれ拡散しているのがわかる。このことから、図7.1のXRDの結果でみられた $\text{CuHf}_2$ と $\text{Cu}_8\text{Hf}_3$ 化合物の出現は、CuとHfが相互拡散することによって生じたものとみなすことができる。さらに、Siが上層のCu表面へ、低濃度ではあるが拡散していることもわかる。したがって、このCu/Hf/Siコンタクト系では、480℃の温度まで上層のCuを保持するのは困難であり、またCuとSiの相互拡散が生じるため、Si界面には、低接触抵抗化を図るための $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ の領域も形成されないことがわかった。

### 7.3.2 同時スパッタ法で形成されるCu-Hf化合物膜の検討

前節で述べたように、Cu/Hf/Siコンタクト系では、熱処理温度の上昇とともに、Cu/Hf界面で化合物形成反応が生じ、480℃の熱処理では上層Cuと下層Hfがかなり消費された。この反応を抑制するためには、TiやZr系においてコンタクトの安定化を図るために用いたものと同様な方法が有効と思われる。すなわち、Cu/Hf間にあらかじめ反応を終えたCu-Hf系金属間化合物を介在させることである。

そこで、複合ターゲットを用いた同時スパッタ法によって、Cu-Hf二元合金の比較的広い合金組成範囲にわたって、如何なる組成のCu-Hf金属間化合物が形成可能であるかを検討した。そのため最初に、基板温度を400℃で一定として、複合ターゲット上のCu面積比を40～80%の範囲で変化させ、種々の組成の合金膜をそれぞれパイレックスガラス基板上に約2000 Å成膜した。膜の結晶構造を、XRDによって評価した結果が図7.3である。この図より、複合ターゲット上のCu面積比が、40～70%までの広い範囲にわたって、 $\text{CuHf}_2$ の(103)面に対応する回折ピークが観測できる。したがって、同時スパッタ法においては、TiやZr系と同様にHf系においても、CuとIVa族金属の比が1：2である化合物 ( $\text{CuHf}_2$ )

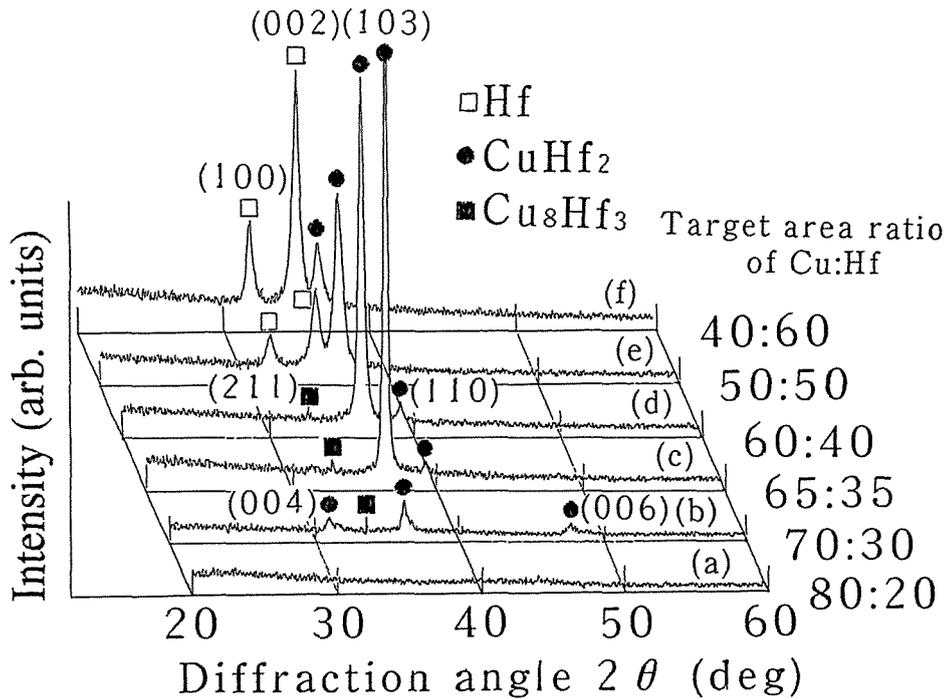


図7.3 種々の面積比のCu-Hf複合ターゲットを用いて、同時スパッタにより成膜された試料から得られたXRDパターン

Fig. 7.3 XRD patterns obtained from films deposited by co-sputtering composite targets with various area ratios of Cu-Hf.

が、Cu-Hf金属間化合物の中でもっとも形成されやすい結晶相であることがわかる。同時に、複合ターゲット上のCu面積比が、50%以下の範囲で成膜した膜では、Hfからの回折ピークも観測され、未反応なHfが残っているのがわかる。また、Cu面積比が60~70%の範囲で成膜された膜では、CuHf<sub>2</sub>のピークの他に極めて微弱ではあるが、Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>に対応する回折ピークも観測される。さらに、ターゲット上のCu面積比が80%以上では、いかなる結晶相からの回折ピークも観

測されなかった。以上の結果より、これらの合金膜の中では、Cu面積比65%のターゲットをスパッタした膜が、(103)面からの回折強度がもっとも大きく、ほぼCuHf<sub>2</sub>単一結晶相の膜になっていることがわかる。そこで、このCuHf<sub>2</sub>膜膜をCu/Hf間の中間介在層として用いることとした。

ここで、図7.4に示したバルク状態におけるCu-Hf二元合金相図を参照にすると<sup>[3]</sup>、CuHf<sub>2</sub>はCu-Hf化合物相の中で最も高温まで安定な相であり、構造的にも十分に安定なものと期待できる。ただし、本章の実験方法のところでも述べたが、Hf系に関しては完全な単一結晶相の膜は形成され得ず、また標準となる試

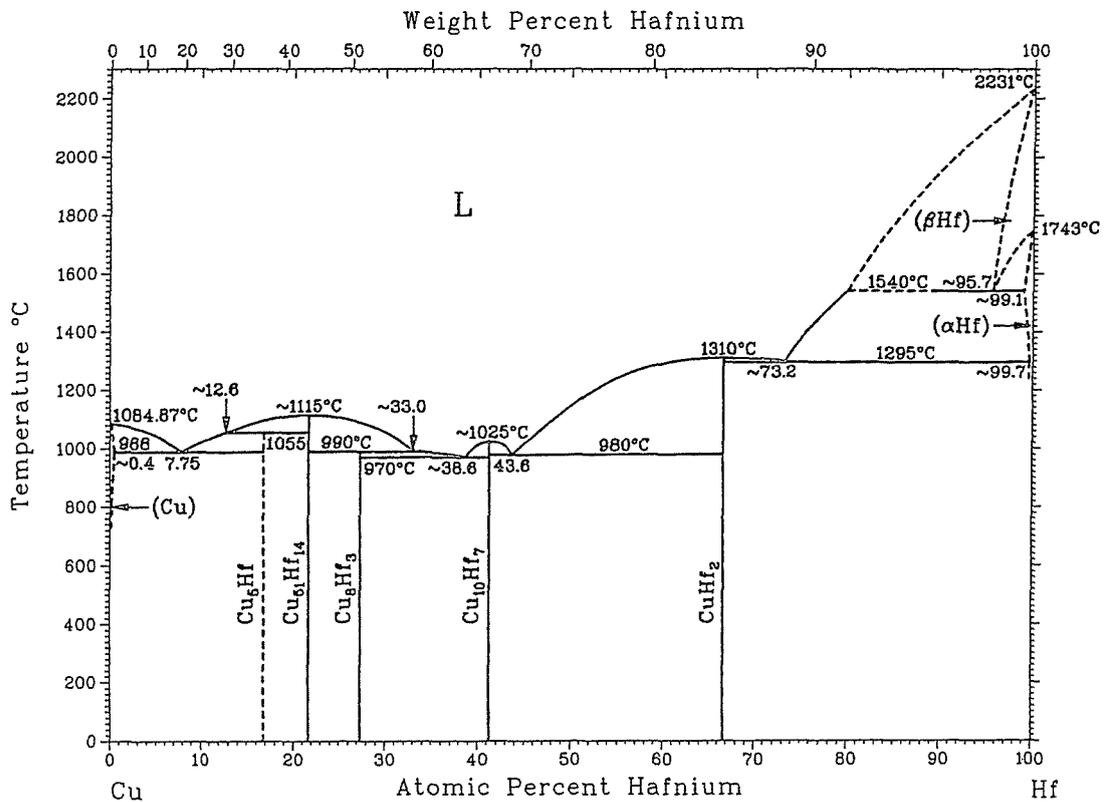


図7.4 Cu-Hf二元合金相図<sup>[3]</sup>

Fig. 7.4 The phase diagram of Cu-Hf binary alloys.<sup>[3]</sup>

料がないため、 $\text{CuHf}_2$ は化合物状態にあるときの相対感度係数の補正を十分にできないため、この $\text{CuHf}_2$ 膜が化学量論的な膜であるかどうかは明らかではない。

### 7.3.3 $\text{Cu}/\text{CuHf}_2/\text{Hf}/\text{Si}$ コンタクト系の熱的安定性

次に、CuとHfの間に $\text{CuHf}_2$ 化合物を介在した $\text{Cu}/\text{CuHf}_2/\text{Hf}/\text{Si}$ コンタクト系を作製して、その熱的安定性の評価を行った。図7.5は、熱処理温度の上昇にとも

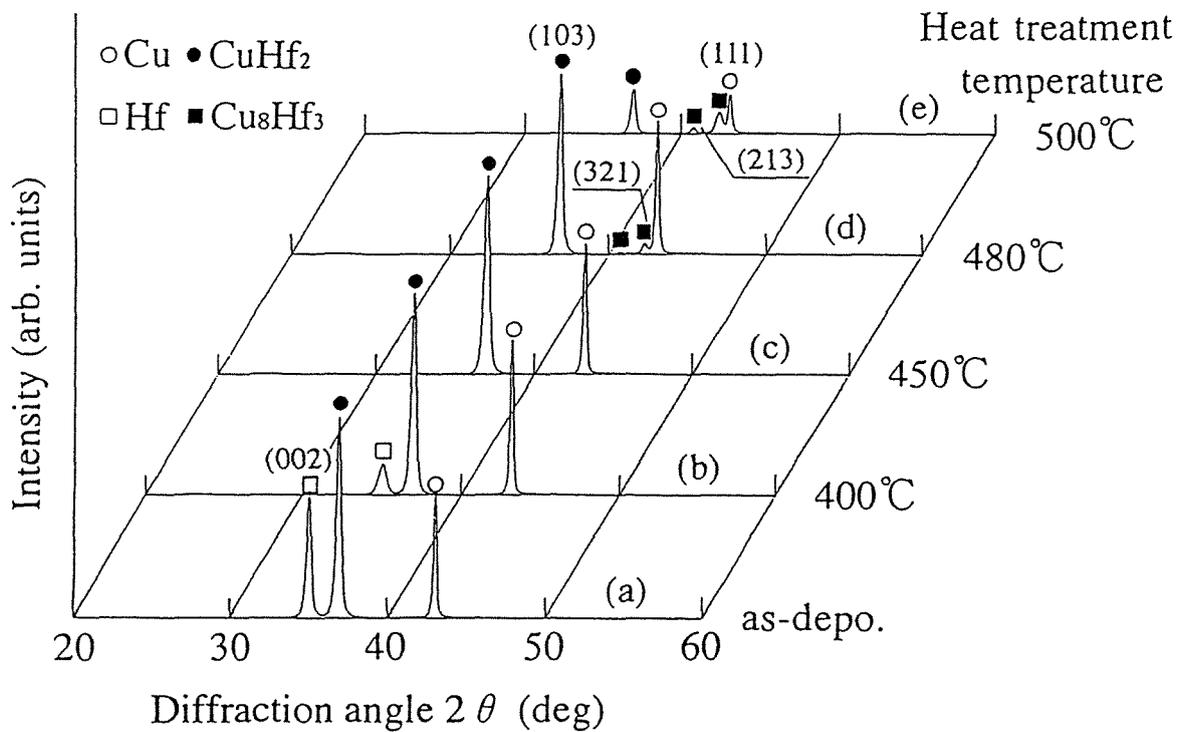


図7.5 熱処理温度の上昇にともなう $\text{Cu}/\text{CuHf}_2/\text{Hf}/\text{Si}$ コンタクト系からのXRDパターン

Fig. 7.5 XRD patterns obtained from  $\text{Cu}/\text{CuHf}_2/\text{Hf}/\text{Si}$  contact system with increasing the heat treatment temperature.

なって、Cu/CuHf<sub>2</sub>/Hf/Siコンタクト系から得られたXRDパターンが変化する様子を示している。熱処理前では、上層Cuの(111)面、下層Hfの(002)面、および中間介在層であるCuHf<sub>2</sub>の(103)面からの強い回折ピークが確認される。また450℃の熱処理後までは、CuとCuHf<sub>2</sub>からの回折ピークに変化はみられないが、Hfからの回折強度は400℃で減少し、450℃で消失していることがわかる。同時に前節のCu/Hf/Siコンタクト系の場合と比較すると、Hfからの回折強度の減少がより低温から始まることがわかる。この理由は、このコンタクト系におけるHf層の膜厚が薄くなっていることもあるが、中間介在層のCuHf<sub>2</sub>膜がCuリッチであり、その分、Hf層とより反応しやすくなっているとも推察できる。また、480℃の熱処理後では、前述のCu/Hf/Siコンタクト系の場合には、上層のCuからの回折強度がかなり減少したが、このコンタクト系では、Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>からの微弱な回折ピークは同様に観測されるものの、Cuからの回折強度は初期状態からほとんど変化していない。さらに温度を上げた500℃の熱処理後では、CuとCuHf<sub>2</sub>からの回折強度が減少するとともに、Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>からの回折強度が増加している。このことは、500℃の熱処理でCuが消費されて、よりCuリッチなCu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>が成長したものと考えられる。

次に、このコンタクト系における結晶状態の変化や、各層の内部および界面で生じている拡散や反応の様子を、この積層コンタクト構造の深さ方向の元素分布から評価するため、480℃と500℃の熱処理後の試料についてAES分析を行った。図7.6はそのAES深さプロファイルの結果である。図7.6(a)の480℃熱処理後の状態では、基本的な積層構造の特徴はまだ保持しているとみなすことができるが、CuとHfはわずかではあるが相互拡散していることがわかる。図7.5のXRD結果で、Hfからの回折ピークが450℃で消失していたのは、このことが原因であると思われる。このことに加えて、Cu/Hf/Siコンタクト系の場合と同様に、Siが上層Cu表面にまで、低濃度ではあるが拡散していることもわかる。図

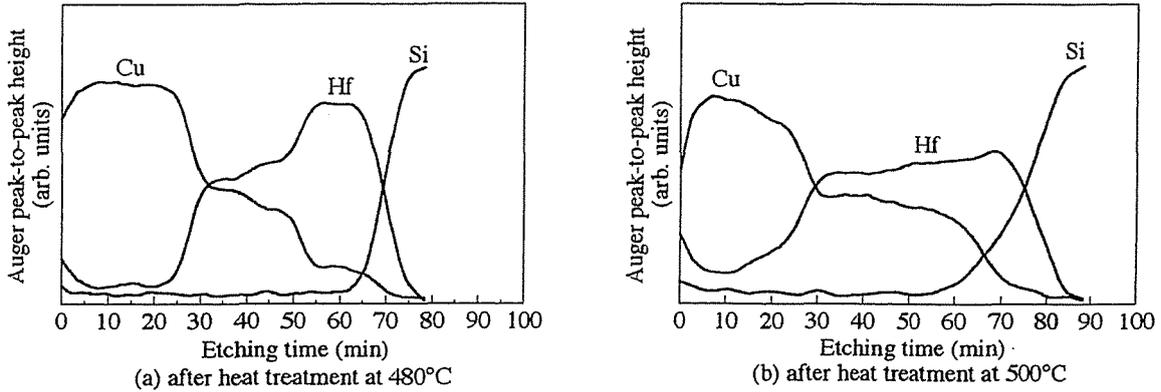


図7.6 熱処理温度の上昇にともなうCu/CuHf<sub>2</sub>/Hf/Siコンタクト系の深さ方向の元素分布

Fig. 7.6 Auger depth profiles of Cu/CuHf<sub>2</sub>/Hf/Si contact system with increasing the heat treatment temperature.

7.6(b) の500℃熱処理後の状態では、CuとHfの相互拡散が、480℃熱処理後の場合よりもさらに進行しているのがわかる。同時に、図7.6(b)の中間層に相当する部分では、CuとHfの原子濃度が、一定組成に近づこうとするプラトー領域が、図7.6(a)のものよりも広がって存在している。図7.5の500℃熱処理後のXRD結果で、Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>からの回折強度が増加していたのは、このプラトー領域でCu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>結晶が成長しているためと考えられる。しかし、500℃熱処理後におけるCuとHfの相互拡散の程度は、同温度で処理された前節のCu/Hf/Siコンタクト系と比較すると、明らかに小さい。したがって、Cu/CuHf<sub>2</sub>/Hf/Siコンタクト系は、Cu/Hf/Siコンタクト系と同様に、SiのCu表面方向への拡散の抑制と、Si界面での低接触抵抗化に有効なHf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>の形成は達成できなていないが、CuとHfの相互拡散の程度が低減したという意味においては、Cu/Hf/Siコンタクト系より熱的

安定性のある程度の改善はみられたと言える。

### 7.3.4 低温プロセスでのCuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>合金膜の成膜条件の検討

Cu/CuHf<sub>2</sub>/Hf/Siコンタクト系では、500℃以上の熱処理により、CuHf<sub>2</sub>がよりCuリッチな化合物であるCu<sub>8</sub>Zr<sub>3</sub>相へと変わり、Cu/Hf/Si系と同様に上層のCuと中間Hf層が消費され始めることがわかった。図7.5のXRD結果より、480℃までは熱処理温度の上昇とともに、CuHf<sub>2</sub>化合物が成長し、480℃以上でCu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>化合物の出現がみられたので、TiやZr系と同様に温度の上昇とともに、よりCuリッチな化合物が形成されるものと推察される。そこで、固相反応ではCu<sub>8</sub>Zr<sub>3</sub>化合物膜が形成されるので、極めて微弱ではあるが、前節で得たCuHf<sub>2</sub>化合物膜の中に、Cu<sub>8</sub>Zr<sub>3</sub>化合物が含まれていることに着目し、前章でCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>を作製した場合と同様の手法を用いて、Cu/CuHf<sub>2</sub>二層膜を熱処理することによって、低温にてCu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>化合物を作製することを試みた。

最初に、CuHf<sub>2</sub>膜を基板温度400℃一定として、パイレックスガラス基板上に、700 Å成膜した。その後、基板温度を室温まで下げた後、この膜の上にCuを800 Å成膜し、Cu/CuHf<sub>2</sub>二層膜を形成した。このようにして得られた二層膜を、真空を破ることなく、同一チャンバー内で500℃にて2時間熱処理した。このようにして得られた膜を、XRDによって評価したところ、後の図7.7の中にある熱処理前の回折パターンに見られるように、回折強度は弱いものの、CuHf<sub>2</sub>(103)面とCu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>の(230),(321)面からの回折ピークが観測された。このことは、500℃、2時間の熱処理でCuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>合金膜が形成されることを意味している。ただし、回折強度が弱いため、Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>化合物が十分に結晶化しているとは言い難い。さらに、500℃、2時間熱処理後でもまだCuHf<sub>2</sub>化合物が残っていることから、

CuHf<sub>2</sub>化合物を経てCu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>化合物が形成されるためには、500℃程度の温度ではエネルギー的に不足していると推察される。しかし、これ以上に温度を上げた熱処理は、ICプロセス上好ましくない。そこで、CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>合金膜でも、Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>結晶を含む膜であれば、より安定なコンタクト系を実現できる可能性もあると考えられるため、この合金膜をCuとHfの間の拡散バリアとして適用することを試みた。

### 7.3.5 CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>化合物合金膜の拡散バリア材料への適用

#### (a) HfN薄膜の成膜条件の検討と電気的特性の評価

次に、前述した方法で得られたCuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>合金膜を、Cu配線技術のコンタクト系に適用するため、Cu/CuHf<sub>2</sub>二層膜を500℃、2時間の熱処理を行う際に、Siとの反応が生じないことを十分に保証できる拡散バリアとして、薄いHfN膜をSi界面に介在させることとした。そこで、結晶性が良好で、抵抗率の低いHfN膜の作製を目指して、2極高周波スパッタ装置にてHfN膜の成膜条件を調べた。この時、スパッタガスとしては、Ar-5%N<sub>2</sub>の混合ガスを用い、スパッタ電力、ガス圧および基板温度を、順次パラメータとして変化させることで成膜を行い、得られた膜をXRDにて評価した。その結果、Ar-5%N<sub>2</sub>の混合ガスを用いると、各々の条件の広い範囲にわたって、HfNの(111),(200)面からの回折ピークが得られたが、その中でHfNの結晶性が良好と思われる、回折強度の大きな膜について条件をしぼったところ、最適条件は本章の7.2節の実験方法の表7.1の中に示されている、スパッタ電力125W、ガス圧 $8.0 \times 10^{-3}$ Torr、および基板温度400℃であることがわかった。このときの膜の外観は、化学量論的なHfNに特有な黄金色を呈していた。

次に、このHfN膜をパイレックスガラス上にミアンダ状に2500 Å成膜し、その電気的特性として $\rho$ とTCRを測定した。その結果、 $\rho \doteq 95 \mu \Omega \text{ cm}$ 、TCR $\doteq 690 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ という値が得られた。この $\rho$ の値は、バルクの値 ( $33 \mu \Omega \text{ cm}$ ) と比べると大きく、また、ShinkaiとSasakiが報告している値よりもかなり大きい<sup>14,5)</sup>、一般に報告されているHfN薄膜の値と比べると同程度以下であり、良好な結果である<sup>6)</sup>。

### (b) Cu/CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>/HfN/Siコンタクト系の熱的安定性

CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>合金膜を拡散バリアとして適用したコンタクト系を作製するため、まず最初に、前節の条件で得られたHfN膜をSi基板上に成膜し、その後Cu/CuHf<sub>2</sub>二層膜を形成して、Cu/CuHf<sub>2</sub>/HfN/Si積層構造を作り、これを500 °Cで2時間熱処理してCuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>/HfN/Si系とした後、その上にCuを堆積させることによって、HfN/Cu/CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>/HfN/Siのコンタクト系を作製した。Si界面にHfNを介在させると、低接触抵抗化の観点からみれば、Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>のシリサイド形成というHf薄膜系の特性を十分に生かせないという意味で、その利点は損なわれるが、CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>合金膜を拡散バリアとして、その熱的安定性を評価するためには必要な処理となる。ここで、最表面に成膜したHfN膜は、前述したように成膜後の熱処理時における酸化防止のための保護膜である。図7.8は熱処理温度の上昇にともなって、Cu/CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>/HfN/Siのコンタクト系からのXRDパターンが、変化する様子を示している。この図より、熱処理前の状態では、上層Cuの(111),(200)面からの回折ピークと、中間層CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>合金膜中のCuHf<sub>2</sub>の(103)とCu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>の(230),(321)面、および下層のHfNの(111),(200)面からの回折ピークがみられる。ここで、Cuの回折ピークに着目すると、これまでのコンタクト系に比べて、メインピークの(111)面の回折強度が弱く、他にCuの(200)面も観測される。これは、上層Cuの下地となっている中間層CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>

の結晶状態が不十分であるためと思われる。また、590°C熱処理後では、CuHf<sub>2</sub>からの回折ピークが消失するとともに、Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>からの回折強度が増加していることがわかる。同時に、CuとHfNからの回折強度も増加しており、これらの層の結晶粒が成長していることも示している。このことは、中間介在層のCuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>合金膜が、Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>化合物膜に单相化したこと以外には、如何なる反応や拡散も生じていないことを示しているものと期待できる。しかし、それより若干干温度を上げた600°Cの熱処理後では、Cuからの回折強度がわずかに減少する

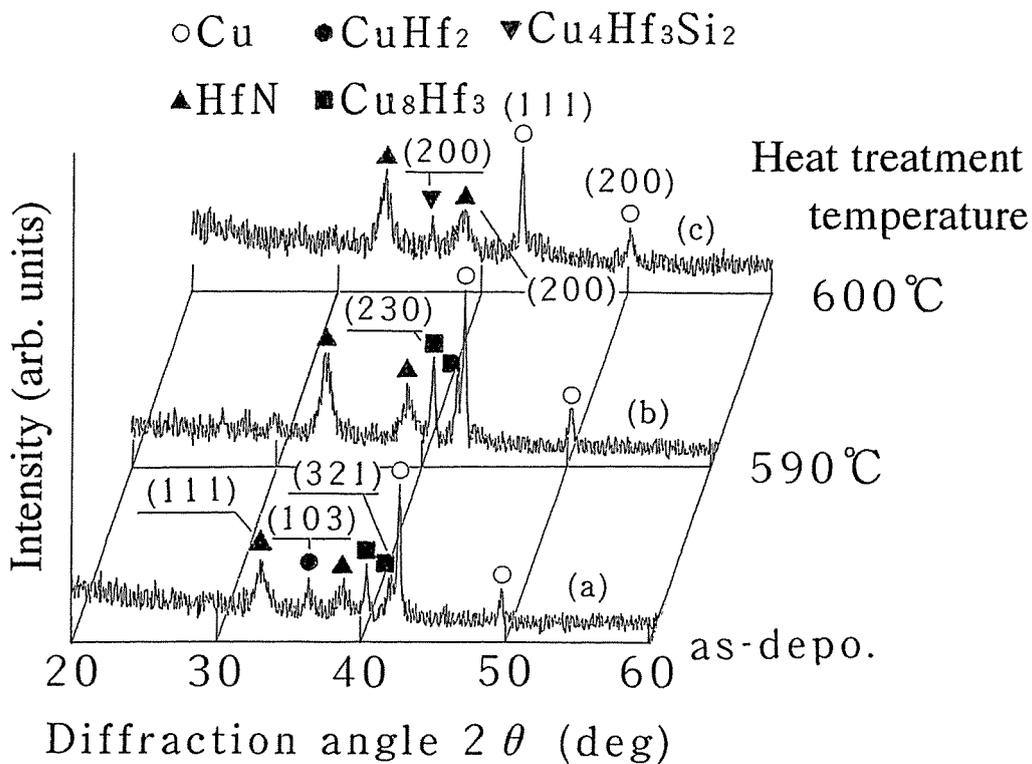


図7.7 熱処理温度の上昇に伴うCu/CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>/HfN/Siコンタクト系からのXRDパターン

Fig. 7.7 XRD patterns obtained from Cu/CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>/HfN/Si contact system with increasing the heat treatment temperature.

とともに、 $\text{Cu}_8\text{Hf}_3$ からの回折ピークが消失して、新たに3元シリサイドである $\text{Cu}_4\text{Hf}_3\text{Si}_2$ の(200)面からの微弱な回折ピークが現われている。このことは、600℃の熱処理によって、このコンタクト系の崩壊が始まりつつあることを示唆している。したがって、AES分析等による確認を行っていないので、断言できないが、このCu/CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>/HfN/Siコンタクト系が安定に存在するのは、ほぼ590℃までと思われる。さらに、崩壊に至った理由としては、十分に結晶化した良好なCu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>膜を形成することができなかったため、上層CuとCuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>の界面で十分な熱平衡状態を形成できず、また中間介在層のCuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>膜の構造安定性も充分ではなかったためと思われる。したがって、このコンタクト系は、Cu/CuHf<sub>2</sub>/Hf/Siコンタクト系と比べると、熱的安定性において、かなりの改善がみられるが、TiやZrのコンタクト系と比較すると、若干劣るという結果になった。

## 7.4 小括

最初に、Hf薄膜系のSiに対する低接触抵抗化の利点を生かすための、基本コンタクトとなるCu/Hf/Si系の安定性を調べた。次に、さらなるコンタクトの安定性の向上を目指して、TiおよびZr薄膜系で得た知見をもとに、Cu-Hf化合物膜に着目して、Cu/CuHf<sub>2</sub>/Hf/Si系およびCu/CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>/HfN/Si系を作製し、その熱的安定性の評価を行い、以下の結論を得た。

- (1) Cu/Hf/Siコンタクト系の熱安定性を評価した結果、400℃の熱処理でCu-Hf化合物の形成反応が生じ、CuHf<sub>2</sub>およびCu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>が順次形成され、480℃ではCuとHfがかなり消費されることがわかった。さらに、480℃熱処理後のAES分析より、Siが上層Cu表面方向へわずかに拡散することが確認

された。

- (2) Cu-Hf複合ターゲットを用いた同時スパッタ法により、ほぼ単一結晶相のCuHf<sub>2</sub>化合物膜が形成できたので、この膜を介在させたCu/CuHf<sub>2</sub>/Hf/Siコンタクト系の熱安定性を評価した。その結果、500℃の熱処理後でもCu/Hf/Siコンタクト系よりCuとHfの相互拡散を低減させることはできたが、中間介在層のCuHf<sub>2</sub>はCu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>化合物へと構造変化し、やはりSiが上層Cu表面までわずかに拡散することが確認された。
- (3) 次に、Zr系薄膜で得た知見をもとに、比較的低温でCuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>化合物合金膜を作製し、この膜を介在させたCu/CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>/HfN/Siコンタクト系の熱安定性を評価した。その結果、XRDから、CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>化合物膜は単一相のCu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>膜に変わるが、初期状態と比べて、その他の結晶系に変化はみられず、このコンタクト系は590℃まで安定であると推察された。しかし、600℃の熱処理後では、3元シリサイドであるCu<sub>4</sub>Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>が形成され、この系は崩壊へしつつあることがわかった。

## 7.5 参考文献

- [1] 財満鎮明, 安田幸夫: 応用物理, **63**, 1093 (1994).
- [2] S. Shinkai, K. Sasaki, Y. Abe and H. Yanagisawa: Jpn. J. Appl. Phys., **37**, 2002 (1998)
- [3] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak: *Binary Alloy Phase Diagrams Second ed.* (ASM International), 1416 (1990).
- [4] S. Shinkai and K. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 2097 (1999).
- [5] S. Shinkai and K. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 3436 (1999).

第7章 Hf系薄膜の適用による熱的安定性の向上

- [6] B. O. Johansson, J. E. Sundgren and U. Helmersson : J. Appl. Phys., **58**,  
3112,(1985)

## 第8章

# Ti,ZrおよびHf系薄膜の 拡散バリア機能の比較

### 8.1 はじめに

ULSIのさらなる高速化、高信頼化に対応するためには、膜自体の抵抗率とコンタクト抵抗率が低く、かつマイグレーション耐性の大きいCuを用いた配線技術の確立が最重要課題である。第3から7章では、IVa族金属とその化合物をCuメタライゼーション技術のCuとSiの間の拡散バリア材料に適用することを提案し、これらを用いたコンタクト系の熱的安定性を中心に実験、検討を行ってきた。本章では、IVa族金属のTi、ZrおよびHf系薄膜を拡散バリアとしたコンタクト系について、ULSIプロセスに適用させていく上での指針を得る各々の系の長所短所について比較することによって、次の検討につなげることとする。

### 8.2 IVa族金属系の拡散バリアとしての機能の長所 短所

#### 8.2.1 Ti系薄膜の拡散バリア

TiはIVa族金属の中で、もっとも一般的に利用されている金属である。第3から5章までの研究により600℃までの温度で、形成が確認されたCu-Ti化合物は $\text{CuTi}_2$ 、 $\text{Cu}_4\text{Ti}_3$ 、 $\text{CuTi}$ および $\text{Cu}_3\text{Ti}$ である。この中で、化学量論的な膜が形成で

きたのはCuTi<sub>2</sub>であった。

このCuTi<sub>2</sub>膜は、同時スパッタ法のみで簡便に作製することがき、成膜に必要な温度は300℃であって、低温で成膜できるという利点がある。この膜を拡散バリアとして利用したCu/CuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト系は、500℃まで熱的に安定である。また、Si界面には、薄いTiシリサイド相が形成されるので、低接触抵抗化という観点からみても、有用である。

またSi界面で、積極的にTiシリサイドを形成するために、Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系を作製し、その熱的安定性を評価した。この系では、Si界面を570℃まで安定に保持することはできたが、上層のCuを500℃以上の温度まで保持することはできなかった。

次に、Ti系において、500℃を越える安定性を求めるならば、固相反応を利用したCuTi-Cu<sub>3</sub>Ti化合物合金膜と、反応性スパッタ法で成膜されるTiN膜を組み合わせたCuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN拡散バリアが有効である。このCuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN拡散バリアの形成時の最高温度は、TiNを成膜するときの400℃である。この拡散バリアを用いた、Cu/CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Siコンタクト系は600℃まで安定である。しかし、CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti膜を直接Si上に成膜しにくいということ、作製工程数が増えること、および長時間熱処理が必要となることが短所となる。

### 8.2.2 Zr系薄膜の拡散バリア

Zrの特徴は、その窒化物であるZrNが、一般に報告されているIVa族金属窒化物の中で、抵抗率が最も低いことである<sup>14)</sup>。本研究で得られたIVa族金属-N膜の中でも、やはり抵抗率は最も低い値が得られた。

本研究により600℃までの温度で、形成が確認されたCu-Zr化合物は、CuZr<sub>2</sub>およびCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>である。この中で、化学量論的な膜が形成できたのはCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>であった。

このCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>膜は、同時スパッタ法だけでは作製することができず、固相反応も併用して作製する必要がある。このCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>膜の形成に必要な温度は、固相反応のための熱処理で500℃、2時間である。そのため、この膜を直接Si上に成膜しにくいということ、作製工程数が増えること、および長時間熱処理が必要となることが短所となる。ただし、このようにして、形成されるCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>膜の抵抗率は、Ti系のCuTi<sub>2</sub>より低いので、この点は利点となる。

このCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>膜とZrN膜を組み合わせたCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>/ZrN積層膜を、拡散バリアに用いたCu/Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>/ZrN/Siコンタクト系は、650℃の温度まで熱的に安定である。この限界温度は、Tiコンタクト系の場合より高く、また構成している各々のバリア材料の抵抗率もTi系より比較的低い。

### 8.2.3 Hf系薄膜の拡散バリア

Hfの特徴は、Si上に接触させたときのコンタクト抵抗率が低いことであり、特にHf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>が形成されたときのコンタクト抵抗率は最も低い<sup>12)</sup>。そのため、Hf系においては、Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>シリサイドをSi界面に確保できるか否かが、コンタクト系の性能を左右する。

600℃までの温度で、形成が確認されたCu-Hf化合物はCuHf<sub>2</sub>およびCu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>である。しかし、Hf系では化学量論的なCu-Hf化合物膜は、形成できなかったが、ほぼ単一結晶相のCuHf<sub>2</sub>は作製することができた。

同時スパッタ法で400℃で作製したこのCuHf<sub>2</sub>膜を、拡散バリアとして利用したCu/CuHf<sub>2</sub>/Hf/Siコンタクト系は、500℃の温度で、上層Cuの消費がかなりみられ、SiがCu表面まで、低濃度で拡散する。そのため、この系では、十分な安定性を実現することが難しい。また、Si界面には低接触抵抗化に有効とされるHf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>シリサイド相も形成され得なかった。

次に、Hf系において、500℃を越える安定性を求めるならば、固相反応を利

用した $\text{CuHf}_2\text{-Cu}_8\text{Hf}_3$ 化合物合金膜と、反応性スパッタ法で成膜されるHfN膜を組み合わせた $\text{CuHf}_2\text{-Cu}_8\text{Hf}_3/\text{HfN}$ 拡散バリアを利用する方法がある。この $\text{CuHf}_2\text{-Cu}_8\text{Hf}_3/\text{HfN}$ 拡散バリアの形成に必要な温度は、固相反応のための熱処理で500℃、2時間であるが、この温度で熱処理しても、十分に結晶性が良好な $\text{CuHf}_2\text{-Cu}_8\text{Hf}_3$ 膜は得られない。ただし、この $\text{CuHf}_2\text{-Cu}_8\text{Hf}_3/\text{HfN}$ 拡散バリアを用いた、 $\text{Cu}/\text{CuHf}_2\text{-Cu}_8\text{Hf}_3/\text{HfN}/\text{Si}$ コンタクト系は、結晶構造的には590℃まで安定である。この限界温度は、TiやHf系と比較すると低いため、ここまでの段階を総合すると、Hf系に関しては、TiやZr系よりも優位となる結果が得られていない。

### 8.3 小括

前節で述べたIVa族金属のTi、ZrおよびHf系拡散バリアについて、その形成時の最高温度と時間、および熱的安定性の限界温度等について、表8.1に示す。ここで、配線層となるCu層をほぼ初期状態のまま保持し、Si界面における相互拡散がほとんどない系という観点から総合的に判断すると、コンタクトの安定性の限界温度が最も高く安定な拡散バリアは、Zr薄膜系を用いた $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7/\text{ZrN}$ 拡散バリアである。このバリアを用いた $\text{Cu}/\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7/\text{ZrN}/\text{Si}$ コンタクト系では、650℃まで安定であり、次世代のCu配線を用いたULSIのプロセスに充分適用可能であると判断される。また、通常のLSIの熱工程プロセスを考えると、500℃程度まで安定な系であれば充分なので、この場合に有効な系は、コンタクト作製のための処理温度が300℃と低く、構造が単純であり、Si界面に低接触抵抗化に有効なTiシリサイドが形成される $\text{Cu}/\text{CuTi}_2/\text{Si}$ コンタクト系であると思われる。

第7章までの結果では、Hf系の特徴である低接触抵抗化を十分に生かせるコンタクト系は、形成することができなかった。そのため、Si界面に $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ シリサ

イドを形成することを主目的にして、 $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ がSi界面に確保できるコンタクト系の安定性の評価をすることが重要となる。これについては、次章で述べる。

表8.1 IVa族金属系拡散バリアの比較  
Table 8.1 The comparison of diffusion barriers used IVa-transition metals.

系	拡散バリア	成膜温度 熱処理温度/時間	安定性限界 温度 (°C)	備考
Ti	$\text{CuTi}_2$	300°C —	500	Si界面に薄いTiシフト形成 低温で作製、構造が単純
	$\text{CuTi}_2/\text{Ti}$	300°C 400°C / 1h	570 (Si界面のみ)	Cu層は500°Cで消費される
	$\text{CuTi-Cu}_3\text{Ti}/\text{TiN}$	400°C 350°C / 4h	600	固相反応利用 長時間熱処理、作製工程増
Zr	$\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7/\text{ZrN}$	400°C 500°C / 2h	650	固相反応と同時スパッタ利用、作製工程増
Hf	$\text{CuHf}_2/\text{Hf}$	400°C —	480	Siが表面へ低濃度で拡散
	$\text{CuHf}_2\text{-Cu}_8\text{Hf}_3/\text{HfN}$	400°C 500°C / 2h	590 (XRD評価)	固相反応と同時スパッタ利用、作製工程増

## 8.4 参考文献

- [1] 籠味慎也, 武山真弓, 野矢厚, 坂西光一郎, 佐々木克孝, 柳沢英人:  
電子情報通信学会論文誌 (C-II), **J78-C-II**, 9, 489 (1995).
- [2] 財満鎮明, 安田幸夫: 応用物理, **63**, 1093 (1994).

## 第9章

# Hf系薄膜の適用によるEM耐性の向上と 低コンタクト抵抗化

### 9.1 はじめに

第7章においては、Hf系化合物薄膜をCu配線技術の拡散バリアへ適用するための検討を行ったが、Hf系の最大の特徴である低接触抵抗化が実現できる $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ のシリサイド領域を、Si界面に確保することはできなかった。さらに、熱的に安定なHfN膜を利用したCu/CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>/HfN/Siコンタクト系では、結晶構造的には590℃までの高温に耐え得るコンタクト構造を実現できたが、CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>膜の結晶状態は不十分であり、そのため上層Cuを(111)面に強く配向した状態で成膜することはできなかった。しかし、最近Ryu等は、Cuの(111)面が優位配向した膜となったとき、Cu自体の持つ優れたエレクトロマイグレーション(EM)耐性は、さらに向上することを報告している<sup>[1]</sup>、この点での改善も必要である。

以上のことから、Hf系材料の特徴を十分に活かすため、積極的にSi界面に、最もコンタクト抵抗率が低い $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ を形成させることを念頭に置き、Si界面にシリサイド形成のための密着層としてHfを設け、さらに、拡散バリアとして熱的に安定と推測されるHfNを用いることで、Cu/HfN/Hf/Siコンタクト系を構成することを考えた。ただし、第7章の結果によると、Cu/Hf/SiおよびCu/CuHf<sub>2</sub>/Hf/Siコンタクト系を熱処理した場合、 $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ の形成温度である420℃<sup>[2]</sup>

よりも高い480℃の熱処理においてさえ、 $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ シリサイドを形成することはできなかった。そこでこのことを改善する意味で、Si上にHfを成膜する際、400℃の基板温度でスパッタすることで、Hf膜の(002)面を単配向成長させて密着性を向上させるとともに、その後、HfNを成膜する際の基板温度も、前述の400℃から450℃に変更することで、 $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ が形成されやすい状況下でコンタクト系を作製した。

一方、最近、ShinkaiとSasakiは、直流マグネトロンスパッタ装置を用いて、Al配線技術にHfN/Hf拡散バリアを適用することによって、Al/HfN/Hf/Siコンタクト系の各層を、連続単配向成長させることに成功している<sup>13,41</sup>。また、ZurとMcGillが提案したヘテロエピタキシャルの概念に基づくと<sup>19</sup>、HfN膜の最密面である(111)面と、Cuの(111)面の2次元超格子の格子ミスマッチが小さいため、やはり連続単配向成長したCu/HfN/Hf/Siコンタクト系も実現できるものと期待される。もし、(111)面に単配向したCu配線層が実現できるならば、Hf系の最大の特徴である低接触抵抗化の実現だけでなく、EM耐性に優れたコンタクト系も実現でき、ULSIの高速化と微細化に同時に対応可能なコンタクトシステムを構築することにつながるものと思われる。

その際、ULSIの0.25  $\mu\text{m}$ デバイス技術に適合させるためには、拡散バリア膜の厚さは400 Å以下であることが必要とされているので<sup>19</sup>、この要請に応えることも重要な課題となる。

以上の考えをもとに、本章では、連続単配向成長させたCu/HfN/Hf/Siコンタクト系を実現するとともに、0.25  $\mu\text{m}$ ルールに適合できるようにHfN拡散バリアの薄層化を図り、このコンタクトの熱的安定性とSi界面で形成されるHfシリサイドについて評価した。

## 9.2 実験方法

本章の実験において使用した成膜装置は、超高真空対応の直流マグネトロンスパッタ装置である。また、本装置は多元スパッタ装置であるので、成膜を開始する前に、Zrターゲットをプレススパッタすることで、活性ガスをゲッタリングして、真空の質の向上を図っている。表9.1に本章の実験で用いた膜の成膜条件、および膜厚を示す。ここで、CuおよびHfのスパッタガスはArのみであるが、HfNの場合にはN<sub>2</sub>流量比4%としたAr-N<sub>2</sub>混合ガスを用いて、反応性スパッタにて成膜した。

表9.1 本章の実験で使用した膜のスパッタリング条件

Table 9.1 Sputtering conditions used at this chapter.

	基板温度 (°C)	スパッタ 電力 (W)	スパッタガス圧 (T o r r)	膜厚 (Å)
Cu	室温	50	$2 \times 10^{-3}$	2000
Hf	400	50	$2 \times 10^{-3}$	2000,1500,300,200
HfN	450	20	$2 \times 10^{-3}$	1000,300

また、本章で行った熱処理で、温度が600°Cを越える場合には、加熱炉中の残留酸素により、コンタクト系の表面での酸化が生じる。そのため、本実験におけるHfN/Hf系の膜厚が、1000/1500 Åの場合の試料では、酸化防止のための保護膜として、Cuの最上部にHfN膜を200°Cにて200 Å成膜した。

### 9.3 結果と検討

#### 9.3.1 Si上でのCu/HfN/Hf積層膜の連続単配向成長

図9.1は、直流マグネトロンスパッタ装置を用いて、前節の実験方法の表9.1に示した最適条件でSi上に成膜した、Cu/HfN/Hf/Siコンタクト系の成膜直後のXRDパターンを示している。この試料のCu、HfNおよびHfの各層の膜厚は、それぞれ2000/1000/2000 Åである。Si(001)面上におけるHf(002),HfN(111)およびCu(111)の各々の層からのメイン回折ピークのみが観測され、この図を拡大して観察してみても、 $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ の微弱な回折ピーク以外に他の回折ピークはみられない

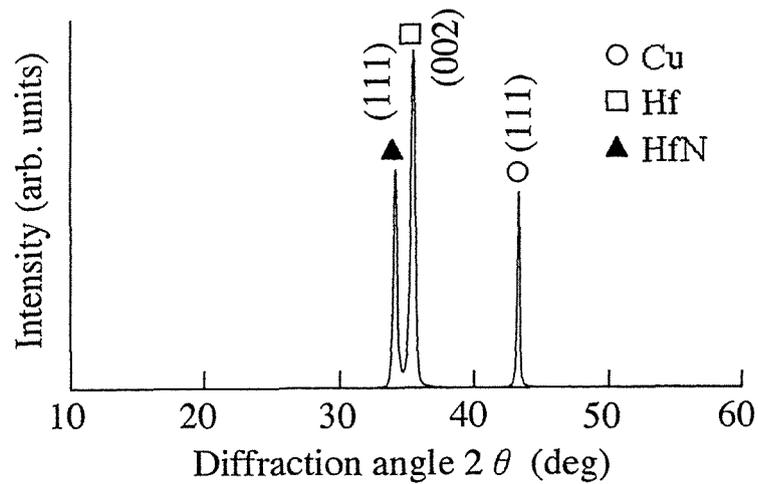


図9.1 熱処理前の Cu (2000 Å) /HfN (1000 Å) /Hf (2000 Å) /Siコンタクト系からのXRDパターン

Fig. 9.1 XRD pattern obtained from the Cu (2000 Å) /HfN (1000 Å) /Hf (2000 Å) /Si contact system before heat treatment.

ので、ShinkaiとSasakiが作製したAl/HfN/Hf/Siコンタクト系と同様に、連続単配向成長していると思われる。このコンタクト系の上層のCuは、(111)面に単配向成長していることから、前述したように、EM耐性に優れているものと思われる。この連続単配向成長の理由に関して、ZurとMcGillはヘテロエピタキシャル成長の必要条件を次のように提案している<sup>[9]</sup>。即ち彼等は、面積が $600 \text{ \AA}^2$ 以下のサイズを有する2次元超格子セル同士の重ね合せを想定し、その界面の格子ミスマッチが1%以下ならば、その界面ではヘテロエピタキシャル成長が可能であるとしている。そこで、約 $150 \text{ \AA}^2$ の面積サイズのCu(111)面の2次元超格子セルとHfN(111)面のそれとの間の格子ミスマッチを算出した。その結果、得られた格子ミスマッチは、横方向で0.16%、縦方向で0.13%であった。(001)Si上に(111)HfN/(002)Hfが連続単配向成長することは既に知られており、かつ、前述のようにCuとHfNの2次元超格子セルにおける格子ミスマッチも小さいので、HfN(111)面上へのCu(111)面の単配向成長が、実現できたものと考えられる。

次に、このCu/HfN/Hf/Siコンタクト系の各層の内部、および界面の元素分布の様子を評価するため、AES分析を行った。図9.2はそのAES深さプロファイルである。この図より、本コンタクト系内のCu/HfNおよびHf/Siの両界面には余分な界面反応や相互拡散は認められず、明瞭に分離されていることがわかる。さらに、Si界面にはHfとSiの元素分布が、一定組成に近づこうとするプラトー領域も明確に確認できる。この領域は、Hf/Si上へHfN膜をスパッタする際の成膜温度(450°C)が、 $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ のシリサイド化温度(420°C)より幾分高いために形成されたものと思われる、かつ図9.1の拡大図では微弱な $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ の回折ピークもみられたこと、さらには図9.2のHf/Si界面のプラトー領域のHfとSiのAESピーク強度比がShinkaiとSasakiが作製したAl/HfN/Hf/Siコンタクト系の $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ 領域のHfとSiの強度比と同じため、この領域は最もコンタクト抵抗率の低い $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ 相とみなすのが妥当と判断できる。

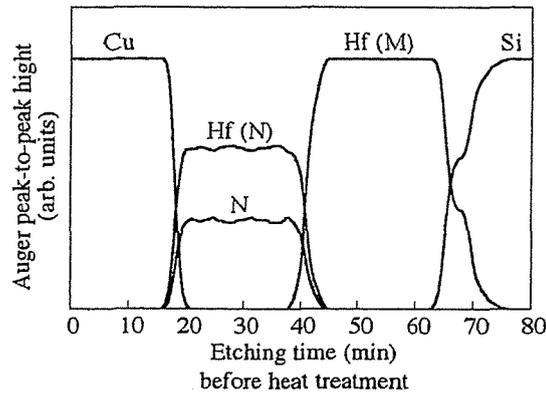
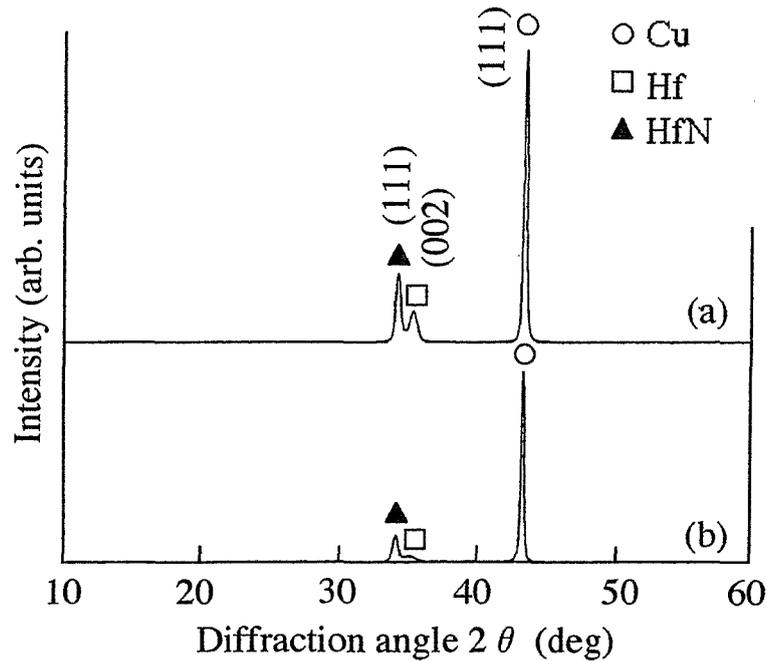


図9.2 熱処理前のCu (2000 Å) / HfN (1000 Å) / Hf (2000 Å) / Siコンタクト系の深さ方向の元素分布

Fig. 9.2 Auger depth profile of Cu (2000 Å) / HfN (1000 Å) / Hf (2000 Å) / Si contact system before heat treatment.

### 9.3.2 HfN/Hf積層膜の拡散バリア性と膜厚の関係

しかし、前節の実験で成膜したHfNの膜厚は1000 Åであり、実際のULSIプロセスに拡散バリアとして使用するには、厚すぎると思われる。そこで、EM耐性に優れた上層Cuの(111)面の単配向成長を維持したまま、どの程度までHfNバリア膜を薄層化できるかについて調べた。図9.3は、Cu/HfN/Hf/Siコンタクト系において、拡散バリアとしてのHfN層の膜厚を300 Åとし、また低接触抵抗化を図るための密着層となるHf層の膜厚を、300 Åまたは200 Åにしたときの試料から得たXRDパターンを示す。ここで、HfNバリア層の膜厚を300 Åに設定した理由は、このコンタクト系が、ULSIの0.25 μmデバイス技術に必要とされる400 Å以下の拡散バリアの基準に、適合可能か否かを判断するためである<sup>19)</sup>。図9.3(a)は、低接触抵抗化を図るための密着層となるHf層の膜厚が、300 Åである場合の試料からのXRDパターンである。この図より、Si(001)面上にHf(002), HfN(111)およびCu(111)の各々の膜が、連続単配向状態で成長していることがわか

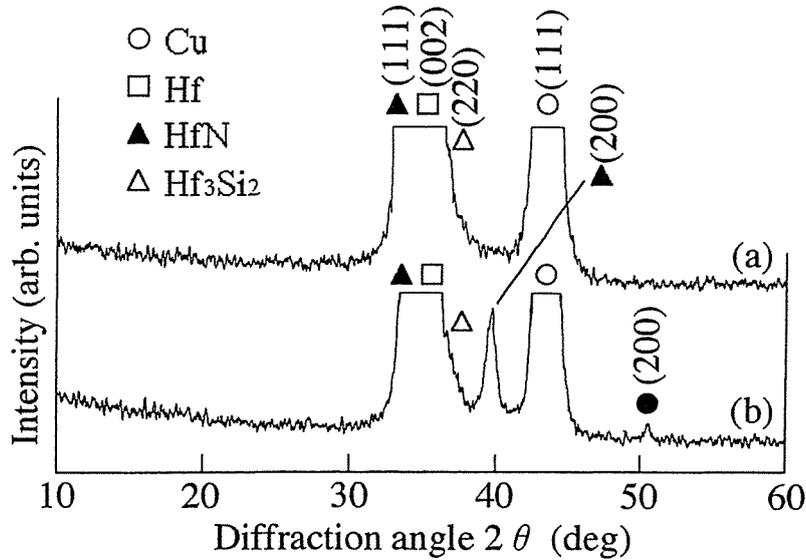


(a) Cu (2000 Å) / HfN (300 Å) / Hf (300 Å) / Si  
 (b) Cu (2000 Å) / HfN (300 Å) / Hf (200 Å) / Si

図9.3 熱処理前のCu/HfN/Hf/Siコンタクト系からのXRDパターン

Fig. 9.3 XRD patterns obtained from Cu/HfN/Hf/Si contact system before heat treatment.

る。しかし、図9.3(b)に示すように、Hf層の膜厚を200 Åまで薄くした場合の試料のXRDパターンでは、Hfの(002)面のみでなく、HfN(111)面およびCu(111)面からの回折強度も減少している。さらに、図9.3の拡大図として図9.4に示すように、このコンタクト系では、Hf(002), HfN(111), Cu(111)およびHf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>(200)面の回折ピークとともに、HfN(200)およびCu(200)面からのピークも出現しており、連続単配向性は劣化しているのがわかる。



(a) Cu (2000 Å) / HfN (300 Å) / Hf (300 Å) / Si

(b) Cu (2000 Å) / HfN (300 Å) / Hf (200 Å) / Si

図9.4 図9.3の拡大XRDパターン

Fig. 9.4 Enlarged XRD patterns of Fig.9.3.

そこで、この試料の各層の内部、および界面の元素分布の様子から、この原因を明らかにするために、深さ方向のAES分析を行った結果を図9.5に示す。このプロファイルより、図9.5(a)のHf層の膜厚が300 Åの試料では、ほぼ純金属のHf層があるのに対して、図9.5(b)のHf層の膜厚が200 Åの試料では、純金属状態のHfからのオージェシグナルHf(M)のみが観測される領域はほとんど存在せず、Hf(M)のシグナルはSiのシグナルと同時に出現する。すなわち、初期状態で200 ÅあったHfは、Siと反応して、シリサイドを形成するため、金属Hf層が消費されていることを意味している。この結果は、図9.3(b)のHf層の膜厚が200 Åの試料からのXRDパターンにおけるHfの(002)面の回折強度が、同図(a)のHf層の膜厚が300 Åの試料からのものよりもかなり小さくなっていることともよく一致す

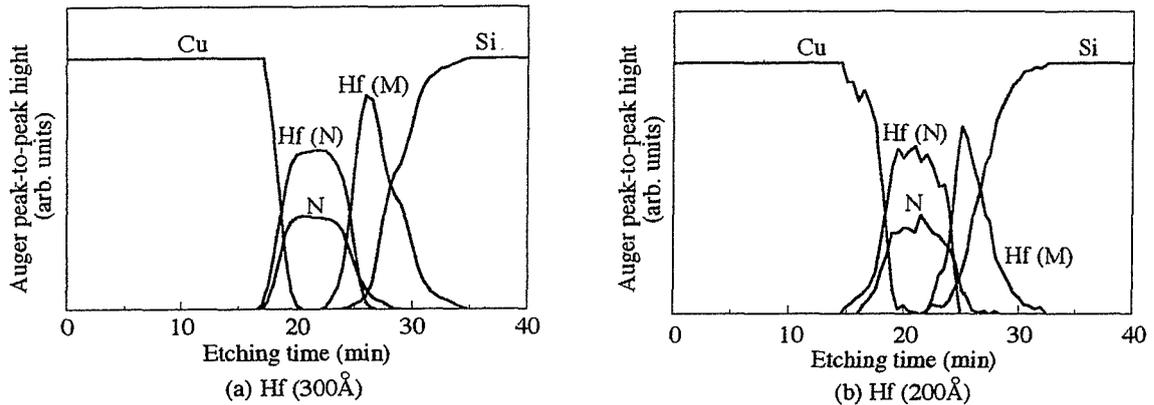


図9.5 熱処理前のCu/HfN/Hf/Siコンタクト系の深さ方向の元素分布  
 Fig. 9.5 Auger depth profile of Cu/HfN/Hf/Si contact system before heat treatment.

る。したがって、介在させたHf層の膜厚 (200 Å) が薄すぎるため、450°CでHfN膜を成膜中に、HfはSiと反応して $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ シリサイド層を形成するので、HfN(111) およびCu(111)面が単配向成長する際のベースとなるHfの(002)単配向膜が、部分的に消費されたことになる。その結果として、Hf層の膜厚を200 Åとした系では、(111)Cu/(111)HfN/(002)Hf三層膜の連続単配向成長が、実現できなかったものと推察される。

### 9.3.3 Cu/HfN/Hf/Siコンタクト系の熱的安定性

連続単配向した(111)Cu/(111)HfN/(002)Hf/(001)Siコンタクト系が、EM耐性に優れたCu(111)面の単配向性と、Si界面での最もコンタクト抵抗率の低い $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ シリサイドの形成領域を保持したまま、どの程度まで熱的に安定であるかを評価するため、このコンタクト系を種々の温度で熱処理した。図9.6は、HfNとHf層の膜厚がともに300 Åである場合のコンタクト系からのXRDパターンが、熱処理温度の上昇にともなって、変化する様子を示している。図9.6(a)は、熱処

理前のXRDパターンである。この図より、単配向した各層からの回折ピークと、低接触抵抗化を図るための密着層とした $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ シリサイドからの回折ピークが観測される。図9.6(b)に示した $500^\circ\text{C}$ 熱処理後では、 $\text{Hf}_5\text{Si}_3$ からの微弱な回折ピークも出現するとともに、 $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ からの回折強度が増加しているが、その他の結晶構造に変化はみられない。このことは、 $500^\circ\text{C}$ の熱処理によってSi界面に存在していた $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ が、わずかに $\text{Hf}_5\text{Si}_3$ を含みながら結晶成長したことを示すものである。しかも、Cu配線形成後に必要とされる熱工程のための一般的な温度( $400^\circ\text{C}$ )よりもかなり高い、 $520^\circ\text{C}$ 熱処理後においても、図9.6(c)に示されているように、回折パターンに変化はほとんどみられず、 $\text{HfSi}$ や $\text{HfSi}_2$ のようなコ

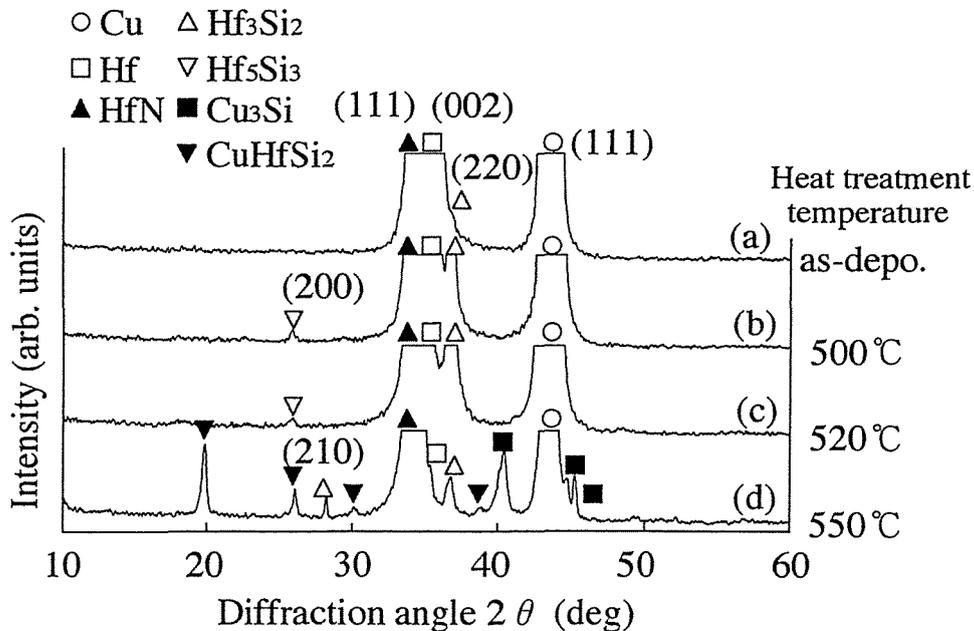


図9.6 熱処理温度の上昇にともなうCu (2000 Å) /HfN (300 Å) /Hf (300 Å) /Siコンタクト系からのXRDパターン

Fig. 9.6 XRD patterns obtained from Cu (2000 Å) /HfN (300 Å) /Hf (300 Å) /Si contact system with increasing the heat treatment temperature.

ンタクト抵抗の増加を招く、Siリッチなシリサイドは、形成されていないことがわかる。さらに、この520℃の熱処理後でさえ、良好なEM耐性をもつCu(111)面の単配向性は、最もコンタクト抵抗率の低い $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ シリサイドの領域の確保と同時に、保持されていることがわかる。しかし、図9.6(d)に示されているように、550℃熱処理後では、 $\text{CuHfSi}_2$ と $\text{Cu}_3\text{Si}$ からの回折ピークが出現している。このことは、このコンタクト系が550℃の温度で、崩壊を始めることを示唆している。

そこで、これらのコンタクト系の各層の内部、および界面の元素分布の様子から、この原因を明らかにするため、AES分析を行った。その結果を図9.7に示す。図9.7(a)の熱処理前の状態では、コンタクト内のCu/HfNおよびHfN/Hfの両界面は、明瞭に分離されているのがわかる。さらに、図9.7(a)-(c)に示すように、熱処理前から520℃の熱処理後までは、Si界面にHfとSiの元素分布が、一定組成に近づこうとするプラトー領域を明らかに確認できる。また、この領域は、熱処理温度の上昇とともに、成長していることがわかる。これは、図9.6のXRDパターンでみたように、 $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ からの回折強度が、熱処理温度の上昇とともに、増加していたこととも、よく一致する。したがって、この深さプロファイルに認められるプラトー領域は、 $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ 相であると推測ができる。しかし、図9.7(d)の深さプロファイルにみられるように、550℃熱処理後では、Cu原子がSi基板方向へ、またSi原子がCu層の表面方向へ、相互拡散していることがわかる。これは、図9.6(d)のXRDパターンに認められた、 $\text{CuHfSi}_2$ と $\text{Cu}_3\text{Si}$ からの回折ピークの出現とも良く一致する。したがって、このコンタクト系は、550℃の温度までは、安定に存在できないことが確認できた。

しかし、連続単配向Cu/HfN/Hf/Siコンタクト系は、520℃の熱処理温度までは十分に安定であり、かつSi界面には $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ 領域を保持できた。次に、この $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ シリサイド領域の確保を、別の視点から確認するため、熱処理前と520℃熱処理後の深さプロファイル中のプラトー領域の中心部分で、XPS分析を行っ

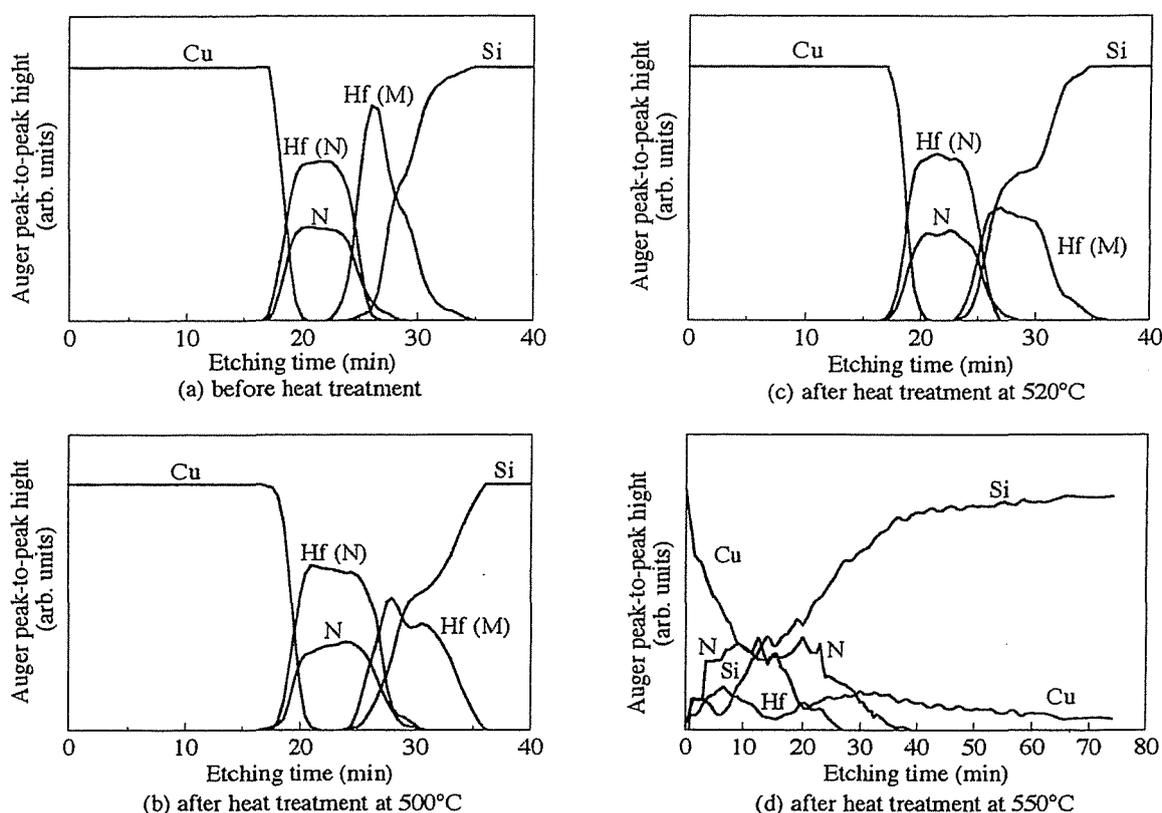
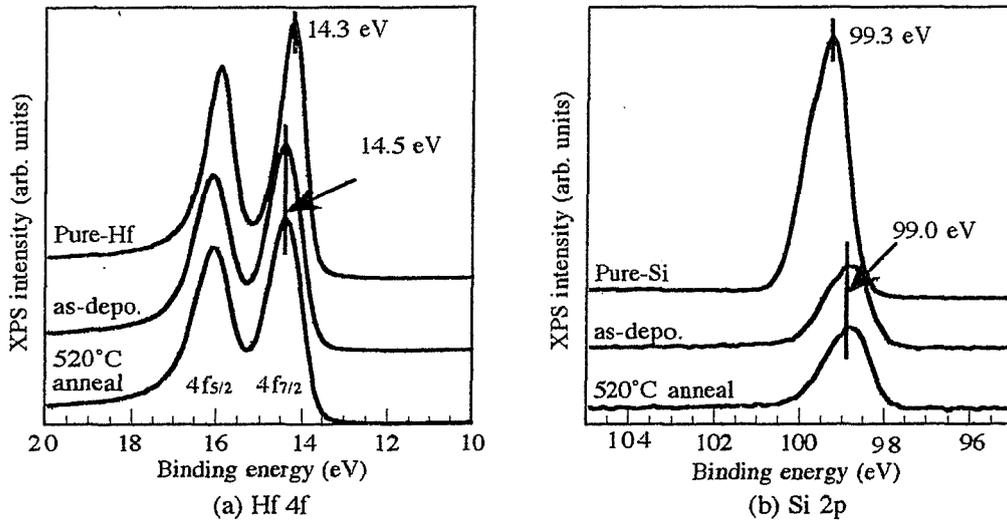


図9.7 熱処理温度の上昇ともなうCu (2000 Å) /HfN (300 Å) /Hf (300 Å) /Siコンタクト系の深さ方向の元素分布

Fig. 9.7 Auger depth profiles of Cu (2000 Å) /HfN (300 Å) /Hf (300 Å) /Si contact system with increasing the heat treatment temperature.

た。その結果を図9.8に示す。熱処理前と520°C熱処理後におけるHfの4fと、Siの2pのXPSスペクトルから、これらのプラトー領域の化学状態は、熱処理前と520°C熱処理後とで同じであることがわかる。また得られた束縛エネルギー値は、HfおよびSiともに $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ のそれと同じであるため、Si界面に形成されているシリサイドは、520°Cの温度まで、 $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ として存在していることが確認できた。そのため、拡散バリアとして300 ÅのHfN層と、低接触抵抗化を図るための密着層として300 ÅのHf層をもつ、連続単配向(111)Cu/(111)HfN/(002)Hf/(001)Siコ



(a) Hf 4f and (b) Si 2p

図9.8 図9.7の熱処理前および熱処理後520℃の試料におけるHf/Si界面上のプラトー領域の中央部からのXPSスペクトル  
(比較のため、Hf純金属とSiからのスペクトルも表示)

Fig. 9.8 XPS spectra obtained from the midpoint of plateau region at Hf/Si interface shown in Fig.9.7 before and after heat treatment at 520℃. The spectra of pure Hf and pure Si are also shown as a reference in these figures, respectively.

ンタクト系は、520℃の熱処理温度まで、十分に安定であり、かつこの温度まで、良好なEM耐性をもつCu(111)面の単配向性と、Si界面で最もコンタクト抵抗率の低い $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ シリサイドの領域が、保持されていることが明らかとなった。したがって、このコンタクト系は、ULSIの0.25  $\mu\text{m}$ デバイス技術に適用可能な有力な系の一つであると考えられる。

次に、これまでのTiやZr薄膜系と直接的に比較するため、HfN/Hf二層膜の膜厚を、TiやZr薄膜系の拡散バリアと同等程度まで厚くしたとき、その熱的安定性の限界を知ることも興味ある問題である。そこで、HfN/Hf二層膜の膜厚を

1000/1500 Åとして、連続単配向していないCu/HfN/Hf/Siコンタクト系も作製し、その熱的安定性をXRDとAES分析により評価した。このコンタクト系の熱処理に関しては、650°Cを越えるものであるため、これまでと同様にCu表面に酸化防止のための保護膜として、コンタクトの最上部にHfNを200°Cで200 Å成膜した。図9.9は、熱処理温度の上昇にともなうCu/HfN/Hf/Siコンタクト系から得られたXRDパターンが変化する様子を示す。600°Cまでの熱処理温度の上昇とともに、上層Cuからの回折強度が増加し、逆にHfからの回折強度は減

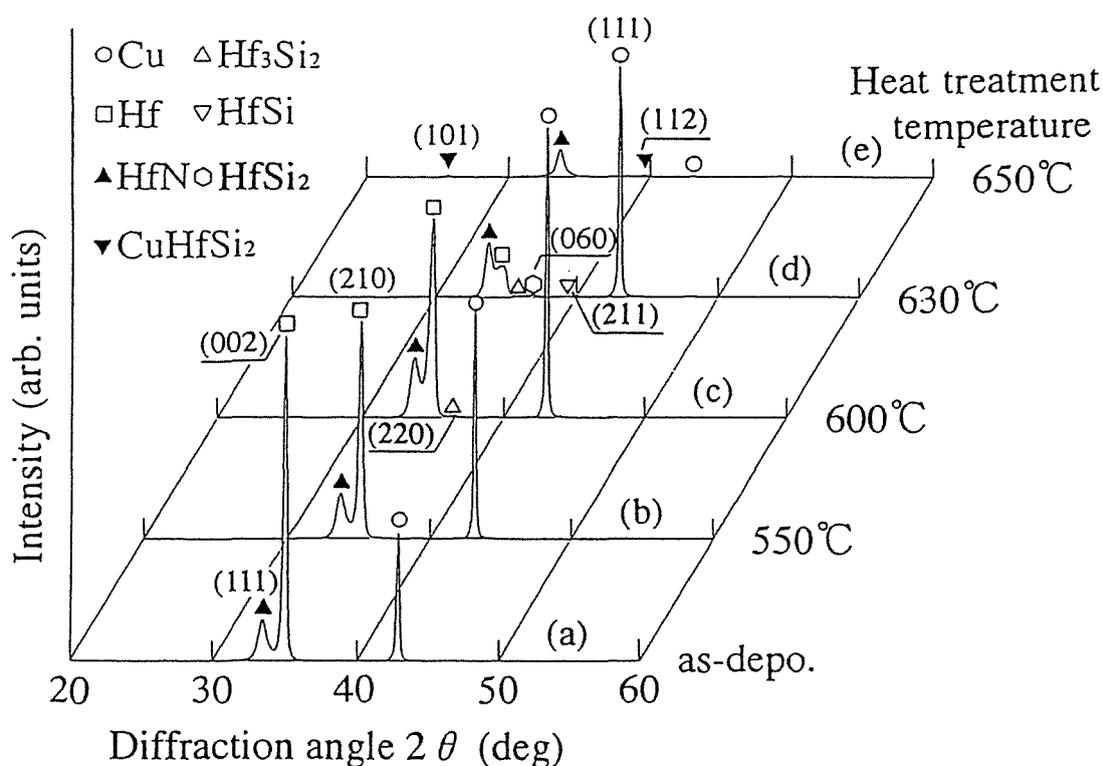


図9.9 熱処理温度の上昇にともなうCu (2000 Å) /HfN (1000 Å) /Hf (1500 Å) /Siコンタクト系からのXRDパターン

Fig. 9.9 XRD patterns obtained from Cu (2000 Å) /HfN (1000 Å) /Hf (1500 Å) /Si contact system with increasing the heat treatment temperature.

少しているのがわかる。Cuからの回折強度が増加したのは、上層のCu膜の結晶粒が成長したためではないかと推察される。また、図9.9を拡大すると、図9.6と同様に $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ の(200)面からの回折ピークが確認できることから、Hfからの回折強度が減少したのは、Si界面に $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ シリサイドが形成されたことによると判断できる。630℃の熱処理後では、Hfからの回折強度がかなり減少するとともに、 $\text{HfSi}$ と $\text{HfSi}_2$ からの回折ピークが出現している。しかし、この温度においてさえも、Cuからの回折ピークに変化はみられないので、上層Cuは保持できているものと期待される。しかし、650℃の熱処理後では、Hfからの回折ピークの消失し、Cuからの回折強度がかなり減少するとともに、図9.6(d)の場合と同様に、 $\text{CuHfSi}_2$ と $\text{Cu}_3\text{Si}$ からの回折ピークが出現するため、このコンタクト系は崩壊したものと推定される。

そこで、このコンタクト系における結晶状態の変化や、各層の内部および界面で生じている拡散や反応の様子を、この積層コンタクト構造の深さ方向の元素分布から評価するため、600℃、630℃および650℃の熱処理後の試料について、AES分析の検討を行った。図9.10はそのAES深さプロファイルである。図9.10(a)に示すように、600℃の熱処理後でも、このコンタクト系に余分な界面反応や相互拡散は認められず、各層は明瞭に分離されていることがわかる。さらに、Si界面には前述の連続単配向成長コンタクト系の場合と同様に、HfとSiが一定の組成に近づこうとするプラトー領域が認められる。図9.9に示されているXRDの結果からも、この領域は $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ シリサイドであると思われるので、600℃の熱処理後でも $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ の領域が確保されていることが明らかとなった。ただし、図9.10(b)に示す630℃の熱処理後では、純金属のHfの領域は、シリサイドの成長とともに、消費されつつあることがわかる。しかし、この温度でも、上層Cu方向へのSiの拡散はみとめられず、また上層Cuは十分に保持されているとみなすことができる。これは、図9.9のXRDの結果ともよく一致する。したがって、このコンタクト系は、630℃まで、Si界面に最もコンタクト抵抗の低い $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ を含

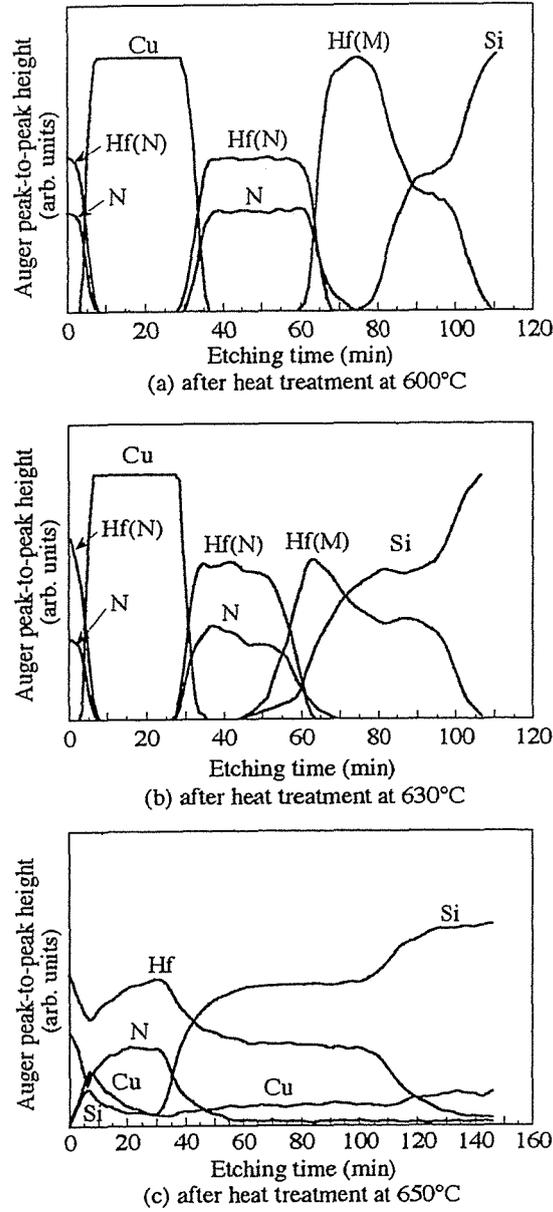


図9.10 熱処理温度の上昇にともなうCu (2000 Å) /HfN (1000 Å) /Hf (1500 Å)/Siコンタクト系の深さ方向の元素分布

Fig. 9.10 Auger depth profiles of Cu (2000 Å) /HfN (1000 Å) /Hf (1500 Å) /Si contact system with increasing the heat treatment temperature.

むシリサイドを形成しつつ、熱的に安定に存在することが明らかとなった。しかし、図9.10(c)に見られるように、650℃の熱処理後では、初期のコンタクト構造は崩れ、Cu、HfおよびSiが相互拡散していることがわかる。これは、図9.9に示したXRDの結果ともよく一致している。以上の結果より、HfN/Hf二層膜の膜厚を1000/1500 Åとした、連続単配向成長していないCu/HfN/Hf/Siコンタクト系の安定性の限界は、630℃であることがわかり、HfN/Hf二層膜の膜厚を厚くした場合には、TiやZr薄膜系コンタクトに匹敵する系であることが明らかになった。さらに、Hf系薄膜の場合には、熱的安定性ばかりではなく、同時に低接触抵抗化をも達成することができる。したがって、このCu/HfN/Hf/Siコンタクト系の構成は、次世代の高速化を目指すULSIのCu配線技術に対応できるものであると考えられる。

## 9.4 小括

さらなるULSIの高速化と微細化に対応するため、Hf系薄膜を利用して、低接触抵抗化とCu配線層のマイグレーション耐性の向上を主目的として、連続単配向成長したCu/HfN/Hf/Siコンタクト系を構成した。このコンタクト系で拡散バリア層の薄層化と熱的安定性の評価をXRD、AESおよびXPSにて行ったところ、以下の結論を得た。

- (1) 拡散バリアとしてのHfN層と、低接触抵抗化のための密着層としてのHf層の膜厚を、共に300 Åとして薄層化を図っても、連続単配向成長した(111)Cu/(111)HfN/(002)Hf/(001)Siコンタクト系を実現することができた。
- (2) このコンタクト系は、Cu配線形成後に一般的に必要とされる熱処理工程のための温度(400℃)より、かなり高い520℃まで、熱的に安定である。

- (3) 同時に、このコンタクト系では、520℃の温度でも、優れたEM耐性を有するCu(111)面の単配向状態と、Si界面で最もコンタクト抵抗率の低いHf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>シリサイドの領域を、確保できることが明らかとなった。そのため、HfN/Hf二層膜の膜厚を、300/300 Åとしたコンタクト系は、ULSIの0.25 μmデバイス技術に適合可能なCu配線技術を実現するための有力な系の一つである。
- (4) さらに、HfN/Hf二層膜の膜厚を1000/1500 Åとした、連続単配向していないCu/HfN/Hf/Siコンタクト系では、630℃の温度まで、Si界面にHf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>を含むシリサイドの領域を保持しつつ、かつ上層のCu層を初期状態のまま維持できることがわかった。これから、Hf系薄膜を用いたCu/HfN/Hf/Siコンタクト系は、TiやZr薄膜系コンタクトに匹敵する系であることが判明した。以上を総合すると、Hf系薄膜の場合には、熱的安定性の向上ばかりではなく、同時に低接触抵抗化やCuのEM耐性の向上も達成することができる。したがって、このCu/HfN/Hf/Siコンタクト系の構成は、次世代のさらなる高速化に対応可能な、ULSIのCu配線技術を実現するための有用な一方策と言える。

## 9.5 参考文献

- [1] C. Ryu, A. L. S. Loke, T. Nogami and S. S. Wong : Int. Reliability Phys. Symp., Denver ( IEEE, New York ), 201 (1997).
- [2] S. Shinkai, H. Yanagisawa, K. Sasaki, and Y. Abe : Jpn. J. Appl. Phys., **37**, 643 (1998).
- [3] S. Shinkai, K. Sasaki, Y. Abe and H. Yanagisawa : Jpn. J. Appl. Phys., **37**, 2002 (1998).
- [4] S. Shinkai and K. Sasaki : Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 1264 (2000).

第9章 Hf系薄膜の適用によるEM耐性の向上と低コンタクト抵抗化

- [5] A. Zur and T. C. McGill : J. Appl. Phys., **55**, 378 (1984).
- [6] 守山実希, 村上正紀 : 応用物理, **68**, 1247 (1999).

# 第10章

## 総括

### 10.1 総括

本研究では、IVa族金属であるTi、ZrおよびHf系薄膜とその化合物を、Si-LSIのCu配線技術の拡散バリアとして適用することで、次世代のULSIの高速化、微細化および高信頼化に対応できるコンタクト系のあり方を検討してきた。本章では、これまでの各章で述べてきた結果を要約および整理し、全体を通してまとめるとともに、最後に本論文で得た結論を述べる。

第3章から5章までは、Ti系薄膜のSi-LSIのCu配線技術への適用に関する章である。第3章では、Cu-Ti金属間化合物膜をCu-Si間の拡散バリアとして利用することを提案して、その作製法を検討した。その結果、同時スパッタ法にて、構造的に安定で化学量論的なCuTi<sub>2</sub>化合物膜を作製することができたので、Siへの適用ための予備的検討として、CuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト系の安定性を評価した。その結果、ほぼ500℃までコンタクト界面は安定であり、かつSi界面には、低接触抵抗化を図る際に有用と期待されるTiシリサイドを形成できることがわかり、Cu-Ti化合物を用いて500℃まで安定なコンタクト系を実現することができた。

第4章では、得られたCuTi<sub>2</sub>化合物膜を、Cu配線技術の拡散バリアとして適用したコンタクト系の熱的安定性を評価した。その結果、Cu/CuTi<sub>2</sub>/Si系では、Cu/CuTi<sub>2</sub>界面が熱平衡状態となること、およびCuTi<sub>2</sub>化合物自体が構造安定な

相であるため、系は500℃まで安定であることが確認できた。次に、Cu-Si間の直接的な反応を抑制すると同時に、低接触抵抗化を図るため、TiシリサイドをSi界面で積極的に形成する目的で、Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Si系の熱的安定性を評価した。その結果、熱処理温度の上昇とともに、介在させたCuTi<sub>2</sub>相はCuTi相に変化して上層Cuは消費されるが、Si界面は570℃まで安定であることがわかった。さらに、Si界面の安定性は、Tiシリサイドの相変化と密接に関係し、最終形成相のTiSi<sub>2</sub>へと完全に变化するまでは、Tiシリサイドは拡散バリアとして機能するという興味深い事実を見出した。

第5章では、Ti系のさらなる熱的安定性の向上を目指し、固相反応によって形成されるより高温まで安定なCu-Ti化合物を含む膜を、比較的低温プロセスで作製するための条件の検討を行った。その結果、CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti化合物合金膜を得ることができた。そこで、Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Si系の熱的安定性を改善するために、CuTi<sub>2</sub>相をCuTi-Cu<sub>3</sub>Ti合金相に、またTi相をTiN相に代替したCu/CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Siコンタクトを作製し、その熱的安定性を評価した。その結果、このコンタクト系は600℃まで、上層Cuをほぼ初期状態のまま保持でき、Si界面も十分に安定であることがわかった。したがって、このコンタクト系は、Si-LSIのCu配線技術に、Ti系薄膜を適用する際の有効な系の1つである。また、このコンタクト系は620℃で崩壊するが、その原因は、合金層中の未反応状態で存在するCu原子が、TiNへの極くわずかに拡散することが引き金となって、Siの拡散が生じ、Cu膜中の粒界がSiをゲッタリングするためであることを明らかにした。

第6章は、Zr薄膜系のSi-LSIへの適用性に関する章である。最初に固相反応で形成されるより高温まで安定なCu-Zr化合物膜を調べて、最も安定であると思われる化合物を、Ti薄膜系コンタクトで得た知見にもとづいて、同時スパッタ法と固相反応を併用することにより、比較的低温プロセスで作製する方法を検討した。その結果、より高温まで安定で、化学量論的なCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>化合物膜を得る

ことができた。そこで、この膜をCu-Si間の拡散バリアとして適用するため、Cu/Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>/ZrN/Siコンタクトを作製し、その熱的安定性を評価した。その結果、このコンタクト系は、Ti薄膜系コンタクトを安定に保持できた温度よりも高い650℃まで、上層Cuをほぼ初期の積層構造のまま保持でき、かつZrN/Si界面についても、この温度まで安定性を保持できることがわかった。この理由としては、Cu/Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>界面が熱平衡状態となること、およびSi界面上にあるZrNのシリサイド化温度が高いことによると判断された。したがって、このコンタクト系は、Si-LSIのCu配線技術に、Zr系薄膜を適用する際の有効な系の1つである。

第7章は、Hf薄膜系のSi-LSIへの適用性に関する章である。最初に、Hf薄膜系のSiに対する低接触抵抗化の利点を生かすことを念頭において、積極的にSi界面上にHfシリサイド (Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>) を形成することを目的に、Cu/Hf/Si系と、Cu/CuHf<sub>2</sub>/Hf/Si系の熱的安定性を評価した。その結果、どちらの系も化合物形成反応 (Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>の形成) によって、上層のCuが消費され、かつ上層のCu表面へ、Siが低濃度で拡散するという結果を得た。さらに、Si界面にはHf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>シリサイドを形成することはできなかった。そこで、Zr系薄膜を用いたコンタクト系で得た知見にもとづいて、同時スパッタ法と固相反応の併用により、比較的低温プロセスでCu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>膜を作製する方法を検討した。その結果、高温まで安定で、化学量論的なCu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>化合物膜は得られなかったが、CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>化合物合金膜を作製することができた。そこで、Hf薄膜系の低接触抵抗化の利点を生かすことはできないが、この膜をCu-Si間の拡散バリアとして適用するため、Cu/CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>/HfN/Siコンタクトを作製し、その熱的安定性をXRDにより評価した。その結果、XRDで判断する限り、CuHf<sub>2</sub>-Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>化合物膜は単一相のCu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>膜に変わるが、初期状態と比べて、その他の結晶構造に変化はみられず、このコンタクト系は590℃まで安定であると推察された。しかし、ここまでの時点では、TiやZr系薄膜コンタクトに対してのHf系薄膜コンタクトの優位性がみられないことがわかった。

第8章では、第3章から7章までの結果から、IVa族金属系材料をCuメタライゼーション技術へ適用するために、Ti、ZrおよびHf系の拡散バリア機能を、熱的安定性を中心に相互に比較した。そのため、それぞれの拡散バリア材料の形成時に必要となる最高温度と、時間および熱的安定性の限界温度等をまとめた。配線層となるCu層をほぼ初期状態のまま保持し、Si界面における相互拡散がほとんど生じない系という観点から総合的に判断すると、コンタクトの安定性の限界温度がもっとも高い拡散バリアは、650℃まで安定なCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>/ZrN拡散バリアであり、また500℃程度まで安定な系で充分である場合には、コンタクト作製のための処理温度が低く、構造が単純なCu/CuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト系が有利である。

第9章は、さらなるULSIの高速化と微細化に対応するため、EM耐性とHf系薄膜コンタクトの優位点である低接触抵抗化を実現することを主目的に、連続単配向したCu/HfN/Hf/Siコンタクト系の作製し、さらに拡散バリアの薄層化と熱的安定性を評価した結果を述べた。その結果、HfN/Hf二層膜の膜厚を300/300Åとしても、連続単配向した(111)Cu/(111)HfN/(002)Hf/(001)Siコンタクト系を実現できることがわかり、さらにこの系は、Cu配線形成後に一般的に必要とされる熱処理工程のための温度(400℃)より高い520℃まで、熱的に安定であることが確認された。さらに、このコンタクト系では、この520℃の温度まで、優れたEM耐性を有するCu(111)面の単配向状態と、Si界面でコンタクト抵抗率の最も低いHf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>シリサイドの領域の確保が、同時に可能なことが明確となった。さらに、HfN/Hf二層膜の膜厚を1000/1500Åとした連続単配向していない系の場合には、630℃の温度まで、Si界面にHf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>を含むシリサイドの領域を保持しつつ、かつ上層のCu層を初期状態のまま維持できることがわかり、Hf系薄膜を用いたCu/HfN/Hf/Siコンタクト系は、TiやZr薄膜系コンタクトに匹敵する系であることを明らかにした。

## 10.2 むすび

以上の各章における本論文の検討および結果を踏まえた上で、本論文の結論を以下にまとめる。

Ti系は、従来のAl配線技術でも、使用されてきた実績のある金属である。それをCu系の配線技術へ移行する際の部分的な技術の共有という観点からみるならば、最も適用させていきやすい系である。このTi系の最も優位な点は、通常のデバイス技術では、500°C程度まで安定な系であれば充分であるので、コンタクト作製のためのプロセス温度が300°Cと低く、かつ構造が単純なCu/CuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト系が利用できることである。

Zr系の最も優位な点は、本論文中で作製したコンタクト系の中で、最も熱的安定な系を実現できることである。Cu/Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>/ZrN/Siコンタクト系の熱的安定性の限界温度は、最も高く650°Cである。かつ、膜抵抗に着目するならば、このコンタクトで用いたZrN膜は、IVa族金属-Nの窒化物の中で抵抗率が最も低く、かつ化学量論的な膜の中では、Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>膜の抵抗率が最も低い。これらのZrNやCu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>膜の抵抗率は、TaN等の一般的なバリア材よりも小さく、この系では膜抵抗自体の小さなコンタクト系を実現できるという利点もある。

Hf系の優位な点は、Si界面にHf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>を形成できるならば、コンタクト抵抗率の低いIVa族金属の系の中で、最も低接触抵抗化が図れることにある。ただし、Cuとの化合物膜を拡散バリアとして利用したコンタクト系では、TiやZrに対する優位性は認められないが、Cu/HfN/Hf/Siコンタクト系とすれば、Zr系に匹敵する630°Cまでの熱的安定性を実現することができた。さらに、このコンタクト系は、Si界面に630°Cまで、コンタクト抵抗率の最も低いHf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>を含むシリサイドの領域を保持できることを明らかにした。したがって、このコンタクト系は、熱的安定性の向上ばかりではなく、同時に低接触抵抗化をも達成することができ、Hf系薄膜の利点を十分に生かすことができる。

一方、ULSIの $0.25\ \mu\text{m}$ デバイス技術に適合可能なCu配線技術を実現するためには、拡散バリアの薄層化が必須である。そのため、最も低い接触抵抗を実現できるCu/HfN/Hf/Siコンタクト系について評価した。その結果、この系では、Cu(111)/HfN(111)/Hf(002)の連続単配向成長可能であり、さらに $0.25\ \mu\text{m}$ デバイス技術に適合可能となるようバリアの薄層化を図っても、EM耐性の良好なCu(111)面への配向性と、Si界面でコンタクト抵抗の最も低い $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ 領域の形成は保持できた。したがって、この系は次世代ULSIの実現に対応可能なCu配線技術のための有力な系の一つであると結論づけることができる。

# 研究業績リスト

## 1. 論文 (学位論文関係)

- (1) 吉本健一、佐々木貴啓、佐々木克孝、野矢厚：“CuTi<sub>2</sub>金属間化合物膜の作製とCu/CuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト構造への適用” 電子情報通信学会論文誌 (C-II), Vol. J75-C-II, No.9, pp.475-482 (1992).
- (2) 佐々木貴啓、籠味慎也、吉本健一、佐々木克孝、野矢厚：“Tiシリサイド相の変化がCu/CuTi<sub>2</sub>/Ti/Siコンタクト系のSi界面安定性に及ぼす影響” 電子情報通信学会論文誌 (C-II), Vol. J76-C-II, No.10, pp.629-636 (1993).
- (3) 吉本健一、佐々木克孝、柳沢英人、野矢厚：“CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti金属間化合物膜の作製とCu/CuTi-Cu<sub>3</sub>Ti/TiN/Siコンタクト系への拡散バリアとしての適用” 電子情報通信学会論文誌 (C-II), Vol. J79-C-II, No.2, pp.57-63 (1996).
- (4) Ken-ichi Yoshimoto, Hideto Yanagisawa and Katsutaka Sasaki :  
“ Preparation of Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub> Intermetallic Compound Film and Its Application as a Diffusion Barrier in Cu/Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>/ZrN /Si Contact System ” Japanese Journal of Applied Physics, Part 1, Vol.36, No.12A, pp7302-7306 (1997).

- (5) Ken-ichi Yoshimoto, Satoko Shinkai and Katsutaka Sasaki :  
“ Application of HfN/Hf Bilayered Film as a Diffusion Barrier for Cu Metallization System of Si Large-Scale Integration ” Japanese Journal of Applied Physics, Part 1, Vol.39, No.4A, pp1835-1839 (2000).
- (6) Satoko Shinkai, Ken-ichi Yoshimoto, Yasuhiro Kitada and Katsutaka Sasaki : “ Sequential Single-Oriented Growth of (111)Cu/(111)HfN/(002)Hf Trilayered Film on (001) Si and Its Thermal Stability ” Japanese Journal of Applied Physics, Part 1, Vol.39, No.10 (掲載決定) (2000).

## 2. 講演 (学位論文関係)

- (1) 吉本健一、佐々木貴啓、佐々木克孝、野矢厚 : “Cu-Ti金属間化合物膜の作成とSiに対する構造安定性” 電気関係学会, 平成3年北海道支部連合大会 (平成3年10月) .
- (2) 吉本健一、佐々木貴啓、佐々木克孝、野矢厚 : “Cu/CuTi<sub>2</sub>/Siコンタクト構造の熱的安定性” 電子情報通信学会, 平成4年春季大会 (平成4年3月) .
- (3) 吉本健一、佐々木貴啓、佐々木克孝、野矢厚 : “Cu<sub>3</sub>Ti金属間化合物膜の作成条件の検討” 電子情報通信学会, 平成5年春季大会 (平成5年3月) .

## 謝辞

本博士論文は、筆者が1991年に文部省内地研究員として、北見工業大学電子工学科電子物理研究室に10ヵ月間在籍して以来、今日に至るまで遂行してきた一連の研究成果を、体系的に取りまとめたものであります。

北見工業大学機能材料工学科電子材料研究室の佐々木克孝教授は、筆者が同学電子工学科電子物理研究室に在学していました時の指導教官であり、また筆者が富士通(株)を退社した時に、現在の教育・研究職の道を奨めていただいた恩師でもあります。また佐々木教授は、筆者が同学電子物理研究室に内地研究員として在籍していた当時の同研究室の教授であり、そのとき本研究を展開する端緒となる研究テーマを与えて頂きました。その後も本研究を展開するに当たり、佐々木教授には、折に触れる的確な御教示と御鞭撻を頂きました。今日ここに博士論文を提出できますのは、佐々木教授の御指導のおかげであり、心より厚く御礼申し上げます。

また、北見工業大学電気電子工学科の野矢厚教授には、Ti系の研究を進めるに当たり、適切な御助言と御検討を頂きました。心より深く感謝申し上げます。

さらに、北見工業大学電気電子工学科の柳沢英人助手並びに日本学術振興会の特別研究員であります新海聡子博士は、本研究を進めるに当たっての共同研究者であり、試料の分析からデータの解析まで、御協力頂いただけでなく、有益な御討論を頂きました。厚く感謝申し上げます。

さらに、筆者が同学電子物理研究室に内地研究員として在籍していた当時、研究室の学生であった佐々木貴啓氏(現在、富士通株式会社)には、Ti系の研究を進めるに当たり、共同研究者として実験およびデータの解析等に御協力頂きました。感謝申し上げます。

そして、本論文の審査委員であります北見工業大学機能材料工学科の佐藤充典教授、青木清教授、井上貞信教授並びに阿部良夫助教授には、本論文を審査頂くとともに貴重な御助言と御教示を頂きました。ここに厚く感謝申し上げます。

最後に、機能材料工学科電子材料研究室の山根美佐雄技官には、筆者が本学に在学していた時より、各種実験装置の操作等を御指導頂き、また何かと便宜の提供を図っていただきました。感謝申し上げます。以上の他、北見工業大学機能材料工学科電子材料研究室並びに電子工学科電子物理研究室の皆様にも、様々な御協力を頂きました。ここに、同研究室の関係各位に対しまして、心より感謝申し上げます次第です。