

原子層堆積法による Co(W) 合金膜のナノ構造制御

Nano-structures control of Co(W) alloy films by atomic layer deposition

清水 秀治*	小林 芳彦*	多田 益太*
SHIMIZU Hideharu	KOBAYASHI Yoshihiko	TADA Masuo
百瀬 健**	霜垣 幸浩**	
MOMOSE Takeshi	SHIMOGAKI Yukihiko	

ULSI の微細化に伴う配線抵抗の増大を抑えるため、新たな材料が必要とされている。特に、Cu 配線の側壁に形成されるバリア/ライナー膜は高い抵抗率を従来有していることから、配線の信頼性を損なうことなくバリア/ライナー膜を薄膜化・低抵抗化することが求められている。本研究では、Cu との密着性の観点から材料選定をおこなった上で W 添加 Co 膜 [Co(W) 膜] に着目し、原子層堆積法 (ALD) による Co(W) 膜の製膜手法確立に成功した。そして、Co(W) 膜の Cu 拡散バリア性と 60~90 $\mu\Omega$ -cm という低い抵抗率を確認し、単層でバリア/ライナーとして働く Co(W) が次世代 Cu 配線にとって有望な材料であることを見出した。

The effective resistivity of interconnects are predicted to be increased by ULSI shrinking. Barrier/liner layer formed on the side walls of Cu lines and via is required to be thinner and to have lower resistivity than conventional one. In our research, cobalt film with tungsten addition [Co(W)] film has been focused on from the view point of good adhesion with Cu. We have succeeded in forming Co(W) films by atomic layer deposition (ALD). Co(W) films were confirmed to have barrier property against Cu diffusion and low resistivity from 60 to 90 $\mu\Omega$ -cm, which indicates that Co(W) can be a promising material for next-generation Cu interconnects as a single-layered barrier/liner.

1. 背景

Cu/low-k 配線においては、low-k 膜中を Cu が拡散するのを防ぐため、Cu 配線の上部には SiN 膜や SiCN 膜からなるキャップ層、Cu 配線側面および底面には物理気相成長法 (PVD) Ta/TaN の二層からなるバリア/ライナー層が Cu 拡散防止および密着性向上を目的として用いられてきた。

ULSI の微細化に伴って、配線幅が縮小するため、薄膜効果によって実効抵抗率が増大し、配線抵抗が加速的に増大することが予測されている。そのため、Cu 配線側壁および底面に形成されるバリア/ライナー層を薄膜化し、配線に占める Cu の割合を増やすことが求められている。しかしながら、従来のバリア/ライナー層である PVD-Ta/TaN は段差被覆性に劣

るスパッタリング製膜である上に、二層膜であるため更なる薄膜化が難しいという問題がある。

さらに、PVD-TaN の高い抵抗率も配線抵抗を抑える上での障害となりうる。従来の PVD-Ta/TaN における薄膜化が困難であるという課題に対し、薄膜化が容易な化学気相成長法 (CVD) Ta(N) や原子層堆積法 (ALD) Ta(N) が研究されてきた¹⁻³⁾。しかしながら、CVD や ALD は PVD に比べて不純物混入の多いプロセスである。Ta の物性は不純物に敏感であるため、ALD-Ta(N) は Cu との密着性に乏しく、電気伝導性で PVD-TaN に劣るという問題がある。

そこで我々は、Cu との密着性に優れる Co 膜をベースとし、高融点金属である W を添加してバリア性を付与することを考えた。製膜プリカーサ・手法を検討した結果、W 添加 Co 膜 [Co(W) 膜] の CVD または ALD による製膜に成功した。そして、Co(W) 膜が Cu 拡散に対するバリア性を有していることを確認した。

* 電子機材事業本部先端技術開発部

** 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻

さらに60~90 $\mu\Omega$ -cm という低い抵抗率を実現した。このため、Co(W) 膜は次世代 Cu 配線の単層バリア/ライナー層として有望であることが判明した。本報では、これら諸特性の発現について、プリカーサ・製膜手法の選定、および、それによる薄膜組成・ナノ構造の制御という観点から検討したので報告する。

2. 実験

Co と W のプリカーサとして酸素非含有のシクロペンタジエニルプリカーサ bis (cyclopentadienyl) cobalt $[(C_5H_5)_2Co]$ と bis (cyclopentadienyl) tungsten dihydride $[(C_5H_5)_2WH_2]$ を用いた。製膜手法として HW-ALD を採用し、還元剤としてアンモニアとその解離生成物である NH_2 を用いることを試みた⁴⁾。反応容器圧力は 27 Pa, 基板温度 350°C において製膜した。

ALD のシーケンスとして、Fig. 1 に示した sequence (a) (パルス比 Co:W=1:1), sequence (b) (パルス比 Co:W=1:2) の 2 通りを用いた。各シーケンスにおいて、1 サイクルあたりの W 供給比率を変えて製膜し、膜中の W 組成の制御を試みた。

得られた Co(W) 膜について、拡散バリア性、抵抗率、微細構造を調査した。

また、酸素含有のカルボニルプリカーサ $Co_2(CO)_8$ と $W(CO)_6$ を用いた Co(W) 膜を比較参照とした。

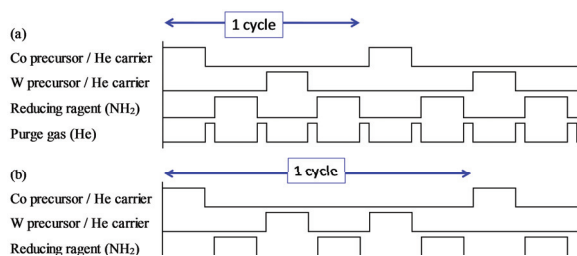


Fig. 1 Sequences for Co(W) ALD.

3. 結果

3.1 薄膜組成

Co プリカーサと W プリカーサを交互に供給し、ALD により製膜を試みたところ、膜中 W 組成と W 供給比率の関係は Fig. 2 の結果となった。ここで、Feed ratio は「分圧×1 サイクルあたりの供給時間」の比で定義した。

交互供給においては、W 供給比率を増やしていったとしても、膜中 W 組成は飽和することが判明した。これは Co プリカーサのみならず、W プリカーサにおいても飽和吸着を経て製膜が進行していることを表している。トレンチやビアなどの凹凸への製膜においても均一組成の製膜が可能であることを示唆している。

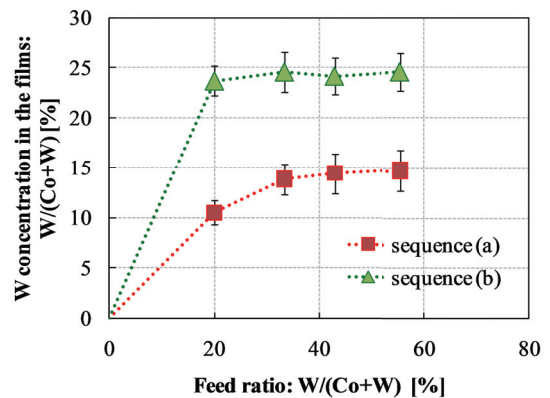


Fig. 2 Controlling W concentration in Co(W) film by altering feed ratio.

3.2 Co(W) 膜の特性評価

Cu 膜上にシクロペンタジエニルプリカーサを用いて、それぞれ Co 膜、10%W 添加 Co(W) 膜、20%W 添加 Co(W) 膜を 20 nm 形成し、Co(W) 膜中の元素組成分布をアニール前後で XPS により評価した。アニールは、400~600°C で 5~500 分間行った。アニール後、二層膜の Ar イオンエッチングによる深さ分解測定をおこなって、拡散プロファイルを求めた。拡散係数の評価結果を Fig. 3 に示した。Fig. 3 では拡散係数が小さいほど Cu 拡散に対するバリア性に優れていることを意味する。

この結果、シクロペンタジエニルプリカーサを用いた ALD-Co(W) 膜においても、タングステン添加によりバリア性が向上することを確認した。また、400°C 以下においては、10% 以上の W 添加により、Ta₂N と同等の Cu 拡散バリア性を持つ薄膜を得ることができた。

拡散係数の活性化エネルギーを比較すると、Co 膜、10%W 添加 Co(W) 膜、20%W 添加 Co(W) 膜でそれぞれ 29.9, 46.0, 46.0 kcal/mol であり、W 添加により増大することが分かった。活性化エネルギーの値から考えて、いずれも粒界拡散や表面拡散が抑制され、格子拡散の寄与が示唆される。

次に、各 W 組成の Co(W) 膜について抵抗率を調べたところ、W 組成の増大に伴って抵抗率は上昇することがわかった。しかし、W 組成 10% の Co(W) 膜で 20~30 $\mu\Omega$ -cm, W 組成 20% の Co(W) 膜で 60~90 $\mu\Omega$ -cm であった。一方、カルボニルプリカーサを用いた場合、W 組成 10% の Co(W) 膜で 60~100 $\mu\Omega$ -cm, W 組成 20% の Co(W) 膜で 150~200 $\mu\Omega$ -cm という高い抵抗率であった。

ALD-Co(W) 膜について、Co2p および W4f の XPS スペクトルを解析した結果を Fig. 4 および Fig. 5 に示

した。酸素含有のプリカーサを用いた Co(W) においては、W の一部が WO_2 や WO_3 として酸化されて含まれている。一方、酸素フリーのシクロペンタジエニルプリカーサを用いた ALD-Co(W) 膜の W4f XPS スペクトルにおいては、 WO_2 や WO_3 は確認されなかった。このように、酸素フリーのプリカーサおよび反応剤を用いることで、酸素の混入を避けることにできた。それにより、抵抗率 $60 \sim 90 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ という低抵抗の Co(W) 膜を得ることに成功した。

PVD-TaN と同等のバリア性を持つこと、低い抵抗率を有すること、Cu との良い密着性が期待されること、単層でバリア/ライナー両方の役割を果たすことから、次世代 Cu 配線に求められる CVD/ALD バリアの中でも Co(W) 膜は非常に有望であると考えられる。

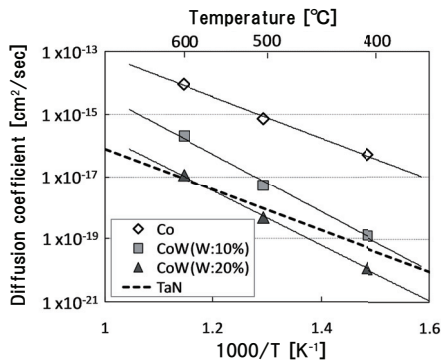


Fig. 3 Diffusion coefficient of Cu into Co(W) films.

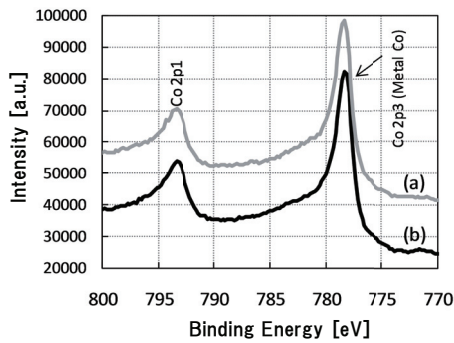


Fig. 4 Co2p XPS of Co(W) films (a) using $Co_2(CO)_8$ and $W(CO)_6$ and (b) using $(C_5H_5)_2Co$ and $(C_5H_5)_2WH_2$.

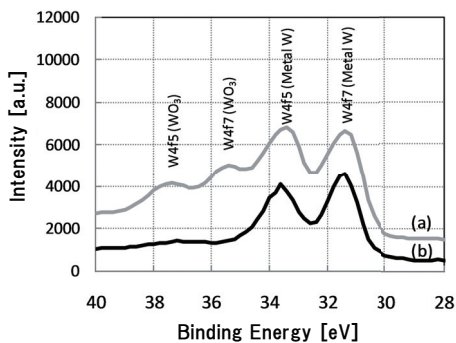


Fig. 5 W4f XPS of Co(W) films (a) using $Co_2(CO)_8$ and $W(CO)_6$ and (b) using $(C_5H_5)_2Co$ and $(C_5H_5)_2WH_2$.

3.3 Co(W) 膜のナノ構造観察

Cu 拡散における活性化エネルギーの増大、すなわちバリア性の向上の要因について、ナノ構造の観点から調査を実施した。

透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて ALD-Co(W) 膜の微細構造を観察したところ、Fig. 6 (a) に示したように液滴状の微細構造が確認された。Fig. 6 (b) に示すように制限視野回折像を観察したところ、結晶による干渉縞は観察されず液滴がアモルファス相であることが確認された。エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) により液滴内と液滴表面の元素組成を調べたところ、Fig. 6 (c) に示したようにシクロペンタジエニルプリカーサの ALD-Co(W) 膜においては、液滴内と液滴表面で W 組成の差が顕著であった。シクロペンタジエニルプリカーサの ALD-Co(W) 膜自体が粒界の存在しないアモルファス相の液滴から形成されている。それに加えて、液滴表面が W 組成リッチな層に覆われているため、拡散パスとなりやすい箇所はほとんどが塞がれてしまう。そのため、表面拡散や粒界拡散が抑制され、格子拡散の寄与が加わって活性化エネルギーの増大につながっていると考えられる。すなわち、Co(W) 膜における Cu 拡散バリア性は、スタフイングバリア機構によるものと結論づけた。

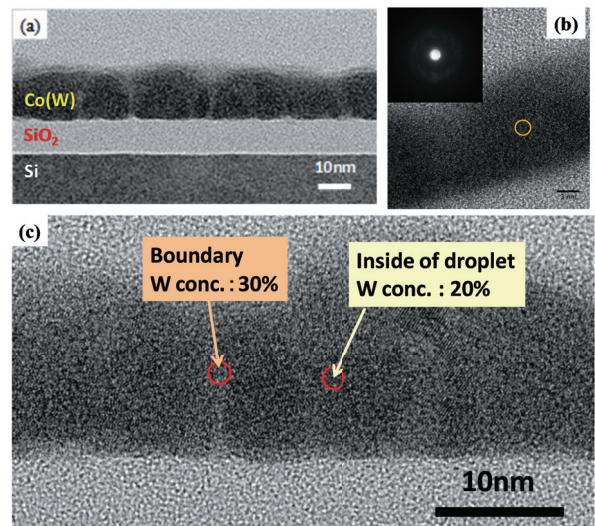


Fig. 6 TEM images of Co(W) films using $(C_5H_5)_2Co$ and $(C_5H_5)_2WH_2$: (a) bright-field image, (b) selected area diffraction pattern, and (c) W concentration analyzed by spot EDX.

4. まとめ

本研究において製膜プリカーサ・手法を検討した結果、シクロペンタジエニルプリカーサを用いた ALD によって Co(W) 膜を得ることに成功した。

Co(W) 膜は PVD-TaN と同等の Cu 拡散バリア性を有していることを確認した。拡散係数の活性化エネルギー

ギーによれば、シクロペンタジエニルを用いた ALD-Co(W) 膜中における Cu 拡散は表面 / 粒界拡散だけではなく、格子拡散の寄与も現れていると考えられる。シクロペンタジエニルを用いた ALD-Co(W) 膜においては、W が Co(W) 粒界に偏析していることを透過型電子顕微鏡 (TEM) により確認した。粒界が閉塞されたために格子拡散の寄与が現れていると考えられる。

さらに抵抗率を調べた結果、酸素フリーのシクロペンタジエニルを用いた ALD-Co(W) 膜では、60~90 $\mu\Omega$ -cm という低い抵抗率を有することが判明した。

これは、従来用いられている PVD-TaN 膜の抵抗率 (136 $\mu\Omega$ -cm) と比較して十分に低抵抗であると判断できる。このように低抵抗であり、かつ単層でバリア

/ライナーの役割を果たすことから、ULSI の更なる微細化にあたって必要な CVD/ALD バリヤメタルの中でも、ALD-Co(W) 膜が非常に有望であることを見出した。

参考文献

- 1)H. Kim, C. Cabral Jr., C. Lavoie, and S. M. Rosnagel: J. Vac. Sci. Technol. B 20 (2002) 1321.
- 2)Y. Y. Wu, A. Kohn, and M. Eizenberg: J. Appl. Phys. 95 (2004) 6167.
- 3)J.-S. Park, H.-S. Park, and S.-W. Kang: J. Electrochem. Soc. 149 (2002) C28.
- 4)H. Shimizu, K. Sakoda, T. Momose, M. Koshi, and Y. Shimogaki: J. Vac. Sci. Technol. A 30 (2011) 01A114.