

## 酸素非含有金属コバルト膜形成のための原料および添加剤の検討

Selection of Precursors and Reducing Reagents  
for Deposition of Oxygen-free Cobalt film

清水 秀治*	迫田 薫*	霜垣 幸浩**	多田 益太*
SHIMIZU Hideharu	SAKODA Kaoru	SHIMOGAKI Yukihiro	TADA Masuo

ULSIの微細化に伴って、Cu配線のトレンチ側面にCVD-Co膜の導入が試みられており、酸素非含有のCo膜製膜(成膜)のプロセスが求められている。我々は、酸素非含有Co膜のための原料として、ビスシクロペンタジエニルコバルトを選定し、この原料から効率よく薄膜を得るための添加剤を検討した。量子化学計算による推算により、アンモニアの解離物であるNH<sub>2</sub>ラジカルがビスシクロペンタジエニルの分解を促進することを見出した。そこで、我々は熱フィラメントを用いて気相中でNH<sub>2</sub>ラジカルを発生させ、原料とNH<sub>2</sub>ラジカルを交互に基板に供給することで、酸素非含有の高品質Co膜を得ることに成功した。

Chemical vapor deposited Co are tried to be introduced in trenches or via of Cu-interconnect as a cladding layer. Process and precursors for oxygen-free Co film is required for this purpose. We have chosen bis(cyclopentadienyl)cobalt as a cobalt precursor and considered the effective reducing reagent for forming cobalt film. Quantum chemical calculation concluded that NH<sub>2</sub> radicals promotes dissociation of bis(cyclopentadienyl)cobalt. Based on the calculation, we succeeded in forming oxygen-free cobalt film by alternate feeding of the precursor and NH<sub>2</sub> radical, which was generated by hot filament in gas phase.

## 1. はじめに

超大規模集積回路(ULSI)の微細化進展にともなって、多層配線も年々微細化が進んでおり、2011年現在、22nm世代さらには15nm世代向けの材料および製膜技術の開発がおこなわれている。これまでは、銅配線とLow-k膜の間にCu(seed)/Ta(liner)/TaN(barrier)/Low-kからなるメタルの三層構造が形成されていた。しかしながら、さらなる微細化進展によりトレンチ幅およびビア径が縮小するために、大きく三つの問題が顕在化するとされている。一つは、Ta/TaNによる抵抗上昇の問題である。Taはバルクで13.5μΩ・cm、TaNはバルクで136μΩ・cmの抵抗率を示す。銅の抵抗率は1.7μΩ・cmであるが、配線の微細化によって、相対的にバリア層やライナー層が厚くなり、抵抗率が上昇してしまうという問題がある。二つ目は、エレクトロマイグレーション

(Electromigration: EM)の問題である。EMとは、電子の流れによって配線内の銅原子が移動することである。これにより配線内にボイドが発生し断線につながる。このような銅原子の移動は、Cu/Ta界面の高い界面エネルギーによる、Cu/Ta間の低い密着性が要因であると報告されている<sup>1)</sup>。三つ目の問題は、薄膜形成自体の問題である。32nm世代までは、Cu/Ta/TaN層をいずれもスパッタリングにより形成していた。しかしながら、スパッタ法による製膜は段差被覆性が悪いため、22nm世代の微細構造形成では歩留まりが低下すると予想されている<sup>2)</sup>。

これらの問題を解決するため、半導体デバイスメーカー、装置メーカー、開発コンソーシアムなどは、EMブラスター技術の開発に取り組んでいる。EMブラスター技術の一つとして、スパッタTa膜に代わるCVD Co膜の導入がある<sup>3)</sup>。従来のCVD Co膜は、原料としてカルボニル系材料を用いているが、酸素の混入が抵抗率を増大させる、信頼性を低下させるとの報告がある<sup>4)</sup>。

\* 電子機材事業本部 事業戦略推進部 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

そこで我々は、CVD コバルト膜用の酸素非含有材料開発を目指した。そして、CVD に適した蒸気圧を持ち、酸素非含有の分子である、メタロセン原料による製膜(成膜)を試みた。我々はビスシクロペンタジエニルコバルト(コバルトセン)を用いることで、膜中の酸素混入を避けられるだろうと予想した。しかしながら、コバルトセンを用いた成膜については、これまで100kPa以上の水素雰囲気での大気圧CVDが報告されているのみであった<sup>5)</sup>。一般的に、大気圧下の成膜では、段差被覆性に劣り、さらに、パーティクル発生などの問題があるため、BEOLをはじめとする微細加工へ応用するためには低圧製膜(成膜)の必要がある<sup>6)</sup>。そこで、コバルトセン原料を用いた低圧での製膜(成膜)を実現するため、原料の分解を促進する化学種を量子化学計算により検討した。検討の結果、NH<sub>2</sub>ラジカルが原料の分解を促進すると推測された。そのため、ホットワイヤーを用いてNH<sub>2</sub>ラジカルを発生させ、原料とNH<sub>2</sub>ラジカルを交互に供給することで酸素非含有のコバルト製膜(成膜)を試みた。

2. 量子化学計算

コバルトセンの分解反応を促進させる還元剤選定のため、以下の2段階の計算による検討を実施した。まず、水素による還元反応における反応熱・活性化エネルギーの計算により、成膜反応を支配する素反応を推定した。次に、キーとなる素反応について、さまざまな還元剤を用いた際の反応熱および活性化エネルギーを計算した。反応熱(吸熱)の小さな物質もしくは活性化エネルギーの低い物質が成膜に有効なプリカーサであると期待される。

基板表面に吸着した原子状水素とコバルトセンとの反応には、二種類の反応が考えられる。一つは、水素原子が直接シクロペンタジエニル配位子を還元する反応である。そのエネルギーダイアグラムを Fig.1 に示す。もう一つは、水素原子が金属と会合体を形成してから、シクロペンタジエニル配位子を還元する反応である。そのエネルギーダイアグラムを Fig.2 に示す。

いずれの反応過程を進んだとしても、シクロペンタジエニルからシクロペンタジエンに還元される反応よりも、シクロペンタジエン-コバルト原子間の結合を切断するエネルギーの方が大きいことが判明した。このため、シクロペンタジエン-コバルト原子間の結合を弱める添加剤を探索することとした。

添加剤として、HラジカルおよびNH<sub>2</sub>ラジカル効果を計算により検討することとした。HラジカルおよびNH<sub>2</sub>ラジカルがコバルトと会合体を形成した場合のシクロペンタジエン-コバルト結合の解離エネルギーを計算した結果を Fig.3 に示す。NH<sub>2</sub>ラジカルと会合体を形成することにより、シクロペンタジエン-コバルト結合の解離エネルギーが著しく低下することが判明した。この結果、NH<sub>2</sub>ラジカルを添加により、コバルトセンを用いた減圧下での製膜(成膜)を実現できると考えられる。

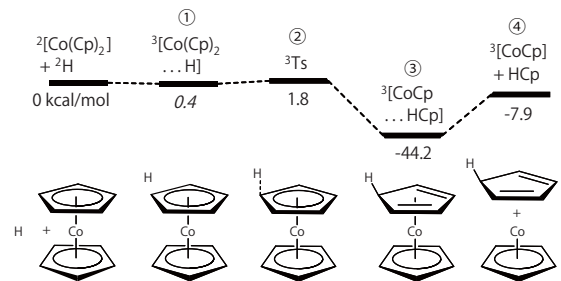


Fig.1 Energy diagram in a process of a direct reducing

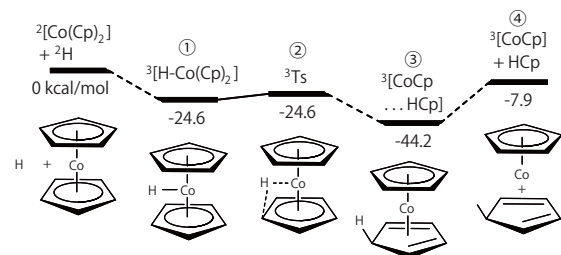


Fig.2 Energy diagram in a process via H-complexation

3. 実験

コバルトセンを用いたCo製膜(成膜)実験は Fig.4 に示すコールドウォール基板加熱型チャンバーを用い

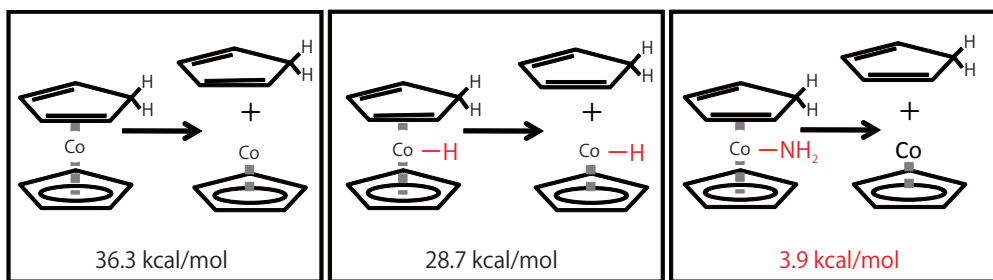


Fig.3 The dissociation energy in processes via complexation with or without reducing reagents

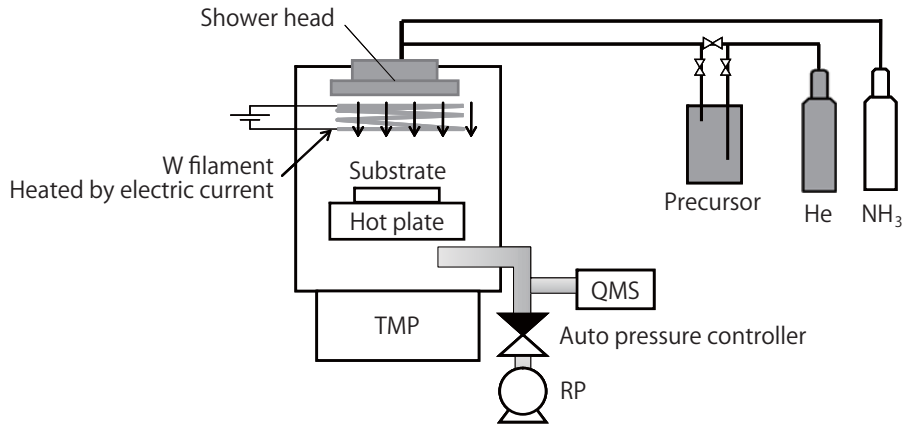


Fig.4 Configuration of the deposition tool

た。NH<sub>2</sub>ラジカルを発生させるため、シャワーヘッドと基板の間にタングステンフィラメントを設けた。タングステンフィラメントを通电により1300℃程度まで加熱することで、アンモニアをNH<sub>2</sub>ラジカルとHラジカルに解離させることができる。コバルトセン原料とアンモニアは交互に供給することとし、アンモニアを供給するときのみフィラメントを通电加熱することとした。コバルトセンの供給、Heパージ、アンモニア供給、Heパージを1サイクルとし、400サイクル繰り返して製膜(成膜)実験をおこなった。基板はSi上にTEOS-SiO<sub>2</sub>を500nm製膜(成膜)したものを用いて、基板温度を250~350℃にして、SiO<sub>2</sub>表面へのCo製膜(成膜)を試みた。

製膜(成膜)後の膜厚は走査型電子顕微鏡(SEM)により観測し、組成はX線光電子分光法(XPS)を用いて測定した。

NH<sub>2</sub>ラジカルの効果を確認するため、比較として以下の3条件での実験も併せておこなった。水素を用いてフィラメントを加熱した場合、水素と窒素を3:1で混合してフィラメントを加熱した場合、アンモニアを用いてフィラメントを加熱しなかった場合の3条件である。比較実験における製膜(成膜)可否は、導電性

の有無によって判断し、導電性がある場合を製膜(成膜)可とし、導電性が無かった場合を製膜(成膜)不可とした。

#### 4. 結果と考察

タングステンフィラメントによって発生するNH<sub>2</sub>ラジカルを利用することで、コバルト膜の製膜(成膜)に成功した。1サイクルあたりのコバルトセン供給量と1サイクルあたりの製膜(成膜)量の関係をFig.5に示す。コバルトセンの高供給量領域において、1サイクルあたりの製膜(成膜)量は飽和する傾向にあった。これは、コバルトセンがLangmuir吸着していることを示している。コバルトセンが飽和吸着したところに、NH<sub>2</sub>ラジカルが供給されることによってコバルトセンが分解し、コバルト薄膜の製膜(成膜)に至っていると考えられる。

基板温度350℃の条件において得られたコバルト膜のXPSスペクトルをFig.6(a)に示す。酸素、窒素、炭素はいずれも検出下限量の1atom%以下であった。また、Fig.6(b)に示すように、炭素量は製膜(成膜)時の基板温度に依存し、250℃の条件では、炭素が約5atom%膜中に残留した。250℃条件における製膜(成

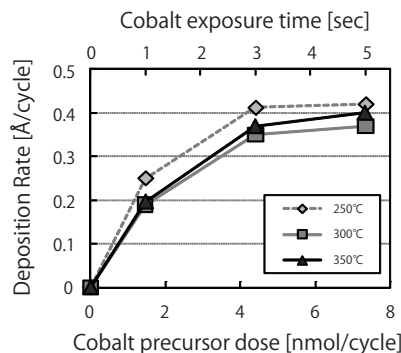


Fig.5 Growth rate with varying cobalt precursor dose in a cycle

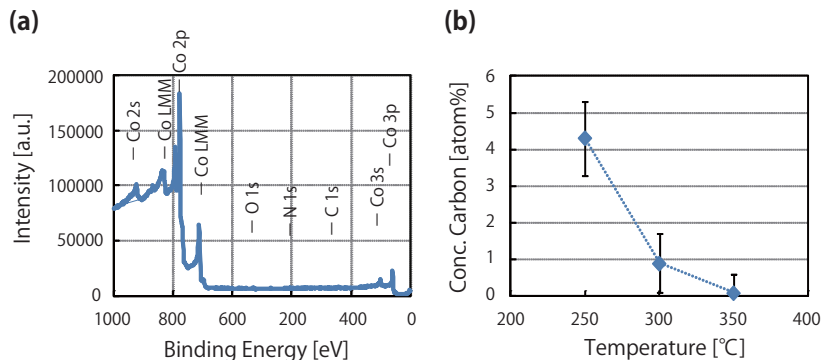


Fig.6 (a) XPS spectra and (b) carbon contents in varying deposition temperature

膜)速度が300℃条件における製膜(成膜)速度よりも高いことから、多層吸着したコバルトセンが未分解のまま膜中に取り込まれた結果であると考えられる。

次にNH<sub>2</sub>ラジカルの効果を確認するため、3節で記した比較実験の結果をTable 1にまとめた。フィラメントを用いなかった場合、製膜(成膜)できなかったことから、NH<sub>3</sub>では反応を促進しないことを確認した。水素にフィラメントを用いた場合にはHラジカルの発生が期待される。しかしながら、この条件では製膜(成膜)ができなかった。同等の条件で発生させたHラジカルのみでは、製膜反応は進行しないことが判明した。これは、Hラジカルのみでは反応性が乏しいためと考えられる。水素と窒素の3:1混合ガスにフィラメントを用いた場合にはNラジカルやHラジカルの発生が期待される。しかしながら、この条件でも製膜(成膜)ができなかったことから、Nラジカルも製膜(成膜)反応寄与しているわけではないことを確認した。以上の結果により、アンモニアの一次解離物であるNH<sub>2</sub>ラジカルはコバルトセンを分解し、製膜(成膜)反応を促進する有効な添加剤であることを明らかにした。

Table 1 Results of comparing experiment to confirm the effectiveness of NH<sub>2</sub> radical

Reducing reagents	Hot wire (HW)	Deposition
H <sub>2</sub>	with HW	No deposition
N <sub>2</sub> (25vol%)+H <sub>2</sub> (75%vol%)	with HW	No deposition
NH <sub>3</sub>	without HW	No deposition
NH <sub>3</sub>	with HW	Co film available

## 5. まとめ

量子化学計算に基づいて、NH<sub>2</sub>ラジカルがコバルトセンの分解を促進すると推測された。タングステンフィラメントによりアンモニアを分解してNH<sub>2</sub>ラジカルを発生させ、これを用いてコバルト膜の製膜(成膜)に成功した。水素ラジカルや窒素ラジカルを用いた製膜(成膜)実験では、連続膜が得られなかったことから、NH<sub>2</sub>ラジカルが製膜(成膜)を促進する添加剤であることを実験的に明らかにした。

### 参考文献

- 1) M.W. Lane, E. G. Liniger, J. R. Lloyd, "Relationship between interfacial adhesion and electromigration in Cu metallization", J. Appl. Phys. Vol. 93 pp.1417-1421.
- 2) G. Dixit, D. Padhi, S. Gandikota, J. Yahalom, S. Parikh, N. Yoshida, K. Shankaranarayanan, J. Chen, N. Maity, J. Yu, "Enhancing the electromigration resistance of copper interconnects" Proc. of IEEE 2003 International Interconnect Technology Conference, pp. 162-164.
- 3) J. Lu, H.C. Ha, J. Aubuchon, P. Ma, S.H. Yu and, M. Narasimhan, "Conformal CVD Co deposition for enhancement of copper gapfill application" Proc of 2008 ADMETA, pp. 106-107.
- 4) H. Lee, T. Matsuda, J. Kang, H. Jung, J. Hong, J. Yun, J. Park, J. Lee, I. Park, G. Choi, S. Choi, and C. Chung, "CVD cobalt as an enhancement layer to improve Cu/Low-k interconnects performance" Proc. of 2010 ADMETA, pp. 74-75.
- 5) G. J. M. Dormans, G. J. B. M. Meekes, and E. G. J. Staring, "OMCVD of cobalt and cobalt silicide", J. Cryst. Growth Vol. 114, pp. 364-372, 1991.
- 6) 吉村克信, 日経マイクロデバイス特別編集版「半導体・FPD産業からのメッセージ2009」, 2008年11月, pp.28-35.