

Ti 基自己形成バリア構造の誘電体層組成依存性

小濱 和之^{1,*} 伊藤 和博¹ 菌林 豊¹

大森 和幸² 森 健壹² 前川 和義² 白井 泰治¹ 村上 正紀³

1 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

2 ルネサスエレクトロニクス株式会社 〒312-8504 茨城県ひたちなか市堀口 751

3 学校法人立命館 〒604-8520 京都市中京区西ノ京朱雀町 1

E-mail: *k.kohama@eng.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

あらまし 我々は、Cu(Ti)合金薄膜と誘電体層との界面反応を用いた「Ti 基自己形成バリア」を検討してきた。近年、Ti 基自己形成バリアが 45nm ノードのデュアルダマシン配線形成プロセスに適用され、従来の Ta/TaN バリアと同等以上の高いバリア性を持つことが示されたが、バリアの微細構造や高バリア性の原因は明らかではなかった。本稿では、X 線光電子分光法 (XPS) を用いた Ti の化学状態の解析により、種々の誘電体層上に作製した Ti 基自己形成バリア中の Ti 化合物を直接同定し、Ti 基自己形成バリアの微細構造および高バリア性の原因について詳細に考察した結果について述べる。

キーワード LSI, Cu 配線, Cu(Ti), RBS, XPS

Dependence of Ti-Based Self-Formed Barrier Structure on Dielectric-Layer Composition

Kazuyuki KOHAMA^{1,*} Kazuhiro ITO¹ Yutaka SONOBAYASHI¹ Kazuyuki OHMORI²

Kenichi MORI² Kazuyoshi MAEKAWA² Yasuharu SHIRAI¹ and Masanori MURAKAMI³

1 Dept. of Materials Science and Engineering, Kyoto Univ. Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501 Japan

2 Renesas Electronics Corporation 751 Horiguchi, Hitachinaka, Ibaraki, 312-8504 Japan

3 The Ritsumeikan Trust 1 Nishinokyo-Suzaku-cho, Nakagyo-ku, Kyoto, 604-8520 Japan

E-mail: *k.kohama@eng.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

Abstract Ti-based self-formed barrier layer using Cu(Ti) alloy seed applied to 45 nm-node dual-damascene interconnects was reported to have sufficient barrier strength to prevent Cu diffusion into dielectrics. However, the barrier structure such as a volume fraction and a position of the constituent Ti compounds were unknown. Thus, barrier mechanism of the self-formed Ti-based barrier layers was indistinct. In the present study, we employed an X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) technique with simultaneous Ar etching, to investigate systematically the barrier structure of the Ti-based barrier layers self-formed on several dielectrics.

Keyword LSI, Cu interconnect, Cu(Ti), RBS, XPS

1. はじめに

1.1. Ti 基自己形成バリアについて

LSI の Cu 配線では、Cu と誘電体層の相互拡散を防止する拡散バリアが必須であるが、配線の微細化が進むと配線断面積に占めるバリア厚さの割合が大きくなり、配線の実効抵抗率の増大につながる。そこで我々は、Cu(Ti)合金薄膜と誘電体層との界面反応を用いた「Ti 基自己形成バリア」を検討してきた[1-3]。

このプロセスでは、400℃程度の熱処理を施すことにより、Cu(Ti)合金膜中の Ti が誘電体層中に含まれる O、Si、C 等と反応し、界面に極薄の Ti 化合物層が形成される。合金膜中の Ti は界面反応によって消費され、合金膜の電気抵抗率は低減する。

1.2. デュアルダマシン配線形成プロセスへの適用

近年、Ti 基自己形成バリアが 45nm ノードのデュアルダマシン配線形成プロセスに適用され、その電気特性や信頼性が評価された[4]。図 1 に示すように、このプロセスでは、スパッタリング法により Cu(Ti)と Cu の積層シードを成膜し、Cu を電解めっきにより電析させ、熱処理により Cu(Ti)合金膜と誘電体層の界面に Ti 基バリアを自己形成させた。図 2 は 450℃・1 時間熱処理後の断面 TEM 像である[4]。シード層と電析 Cu との区別はほぼなくなり、Cu と誘電体(SiOC)との界面に 2nm 程度の連続かつ均一な Ti 基バリアが自己形成した。このようにして形成された Cu 配線の電気特性を図

3に示す[4]。配線抵抗、ビア抵抗ともに、自己形成バリアを用いた試料のほうが従来の Ta/TaN バリアを用いた試料よりも大幅に低抵抗化した。これらは主にバリア層が非常に薄くなったことと、ビア底にバリアメタルが存在しないことによると考えられる。また、自己形成バリアを用いた Cu 配線のほうが高い絶縁破壊電圧を示し、従来の Ta/TaN バリアよりも高いバリア性を示した。

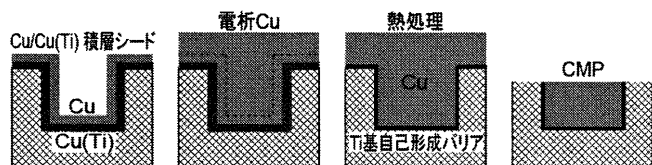


図1 Cu/Cu(Ti)積層シードを用いたデュアルダマシンプレーティング形成プロセスの模式図[4]。

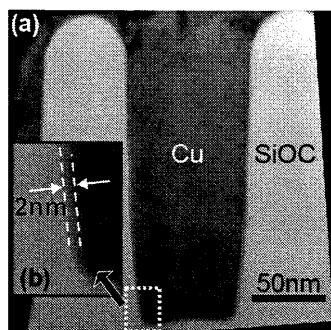


図2(a) Cu/Cu(Ti)積層シードを用いたトレンチ配線の450°C・1時間熱処理後の断面TEM像[4]。(b)Cu配線/SiOC界面に自己形成されたTi基バリアの拡大図。

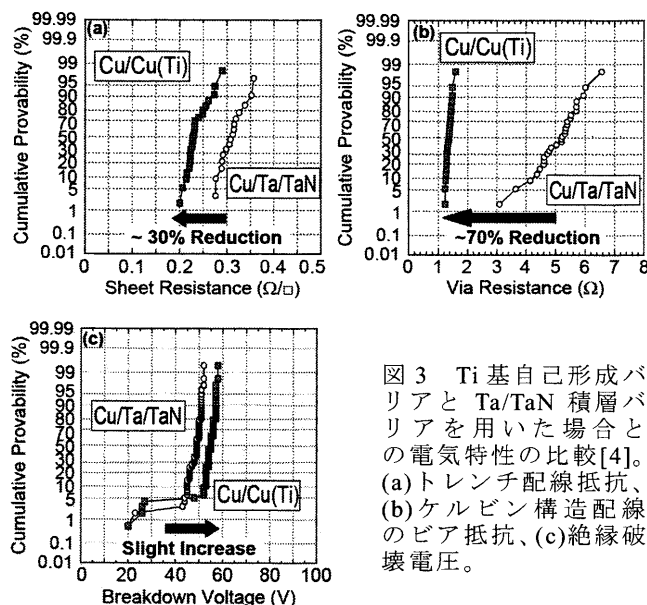


図3 Ti基自己形成バリアとTa/TaN積層バリアを用いた場合との電気特性の比較[4]。(a)トレンチ配線抵抗、(b)ケルビン構造配線のビア抵抗、(c)絶縁破壊電圧。

1.3. これまでの研究

このように、Ti基自己形成バリアを有するCu配線はTa/TaNバリアの配線よりも優れた電気特性をもつことが示されたが、バリアの微細構造やバリア性を担うTi化合物が何なのかなど、高いバリア性を示す理由については明らかではなかった。

そこで我々は、Ti基自己形成バリアを構成するTi化合物やバリア形状を明らかにするため、表1に示す

種々の誘電体層上にCu(Ti)合金膜を成膜し熱処理した試料(Cu(Ti)/誘電体)の断面TEM/SAD観察や深さ方向元素分析を行ってきた[1-3]。

断面TEM/SAD観察によりTi基自己形成バリア中に形成された結晶性化合物の同定を行った結果、バリア中に多結晶TiCまたは多結晶TiSiのどちらかが形成されることがわかった。TiCとTiSiのどちらが形成されるかは、それらの生成エンタルピーにはよらず、誘電体層の組成によって決定され、C組成が約17at.%以上の場合にはTiCが、C組成が約14at.%以下の場合にはTiSiが形成された。

一方、ラザフォード後方散乱分析法(RBS)や二次イオン質量分析法(SIMS)により、熱処理後のCu(Ti)/誘電体界面にTi、Si、Cに加えて、Oの偏析も観察された。これはバリア中にアモルファスTi酸化物が存在することを示唆したが、これらの方法ではアモルファス相の直接の同定はできず、バリアの微細構造の同定には至っていなかった。

表1 Ti基自己形成バリア中に(a)多結晶TiSi、(b)多結晶TiC、が形成される誘電体と各誘電体の組成。

(a)						(b)					
Dielectric layers	Crystalline TiSi					Dielectric layers	Crystalline TiC				
	Concentration (at.%)						Concentration (at.%)				
	C	O	Si	N			C	O	Si	N	
SiO ₂	-	66.7	33.3	-		SiCO	20.8	16.6	24.6	-	
Low-k4	~14	~29	~18	-		SiCN	21.4	0.5	25.0	12.8	
						Low-k1	17.0	24.9	18.8	-	
						Low-k2	17.3	26.6	18.4	-	

1.4. 本研究の目的

本稿では、主にX線光電子分光法(XPS)を用いたTiの化学状態の解析により、Ti基自己形成バリア中のTi化合物を直接同定し、Ti基自己形成バリアの微細構造および高いバリア性の起源について考察した結果について述べる[5]。

2. 実験方法

Si(100)ウェハー上に複数の種類の誘電体層を有する基板を用い、RFマグネトロンスパッタリング法で厚さ約70nmのCu(Ti)合金薄膜を成膜した。用いた誘電体層は表1に示したSiO₂、Low-k1、Low-k4、SiCNの4種類である。Cu(Ti)合金膜中のTi濃度は約5at%とした。これら試料を10⁻⁸Pa程度の超高真空(UHV)中で600°C・2時間熱処理し、バリアを自己形成させた。

バリアの微細構造とTiの化学状態を知るため、図4に示すように、ArイオンエッチングとXPS測定を同時に行った。ArイオンエッチングとXPSの同時測定の妥当性を確かめるため、XPS測定に用いたもの同一の試料について、RBS測定と断面TEM/SAD観察も行った。

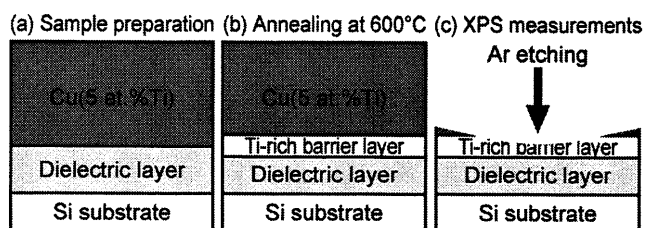


図4 (a)成膜後と(b)Ti基バリアを自己形成した試料構造、(c)ArエッチングとXPSの同時測定の模式図。

3. 実験結果および考察

3.1. RBS および TEM/SAD 観察によるバリア形成の確認

図 5 に Cu(Ti)/誘電体試料の熱処理前および 600℃・2 時間 UHV 熱処理後の RBS スペクトルを示す。熱処理前には Cu(Ti)合金膜は均一な固溶体を形成していたが、熱処理後には表・界面への Ti 偏析を示すピークが観察され、Ti 基バリアの自己形成が確認できた。

図 6 に熱処理後の試料の断面 TEM・SAD 像を示す。断面 TEM 像でも Cu(Ti)/誘電体層界面にコントラストが観察され、Ti 基バリアの自己形成が確認できた。SAD 像の回折パターン解析から、Cu(Ti)/Low-k1 ではバリア中に多結晶 TiC を、Cu(Ti)/SiO₂ では多結晶 TiSi を同定した。これらは以前の研究と同様の結果であった[2]。

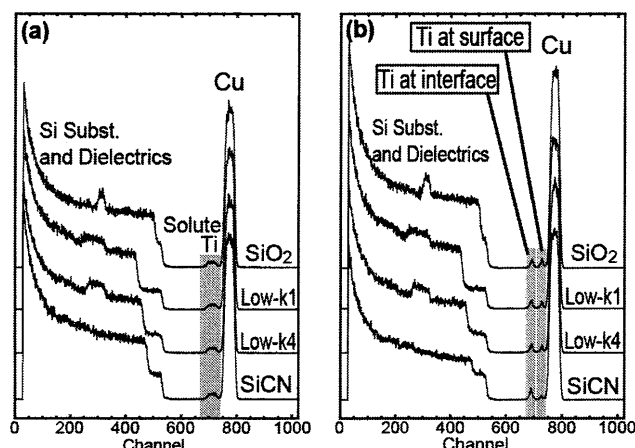


図 5 (a)熱処理前、(b)600℃・2 時間 UHV 熱処理後の Cu(Ti)/誘電体試料の RBS スペクトル[5]。

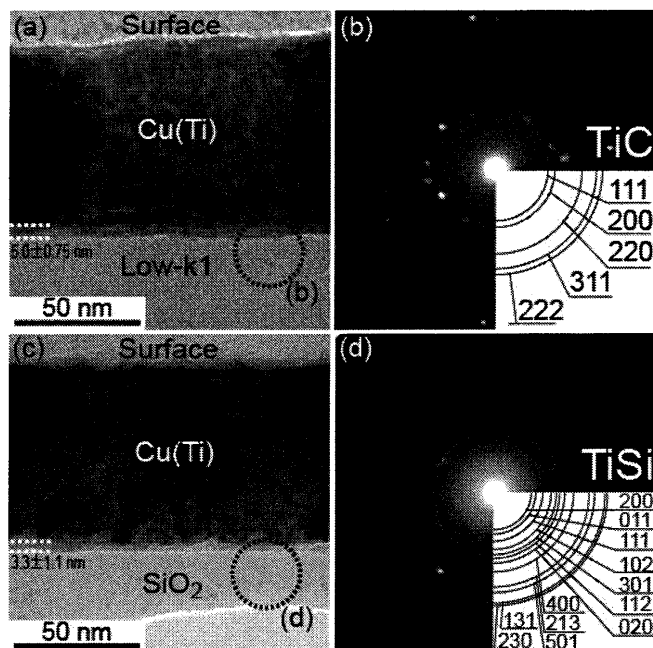


図 6 (a)600℃・2 時間 UHV 熱処理後の Cu(Ti)/Low-k1 の断面 TEM 像。(b)は(a)中の破線で囲まれた部分から得られた SAD パターン。同様に、(c)Cu(Ti)/SiO₂ の断面 TEM 像と(d)SAD パターン[5]。

3.2. XPS による Ti 化合物の同定

XPS で得た 600℃・2 時間 UHV 熱処理後の Cu(Ti)/SiO₂ 試料の深さ方向の元素分布を図 7 に示す。横軸はエッチング時間、縦軸は各元素の組成を表している。左側が表面側、右側に行くほど基板側の情報を表す。

RBS 測定および断面 TEM 観察の結果と同じように、XPS を用いても表面および界面への Ti の偏析が観察された。他の 3 つの試料でも同様のプロファイルが得られ、バリア中の Ti 原子の化学状態およびそれらの深さ方向の変化が解析可能であることがわかった。

まずは、バリアの中心部の情報を示すと考えられる、Ti 組成がもっとも大きくなる深さ（エッチング時間 21600s 付近）での XPS スペクトルを解析し、バリア中の Ti 化合物を同定することとした。

図 8(a)、(b)、(c)、(d)はそれぞれバリア中心部から得られた Ti 2p、C 1s、Si 2p、N 1s の結合エネルギー (Ti 2p = 460eV[6, 7], C 1s = 285eV[6], Si 2p = 99eV[8, 9], N 1s = 398eV[10, 11]) 付近の XPS スペクトルである。

図 8(a)のように、Ti 2p のピークは化学結合シフトを示し、その様子は用いた誘電体層によって異なった。

ピークフィッティングの結果、すべての試料においてバリア中に TiO、Ti₂O₃、TiO₂ の 3 種類の Ti 酸化物が存在することがわかった。断面 TEM/SAD 観察では Ti 酸化物の結晶は観察されなかったため、Ti 酸化物はアモルファスの状態で存在すると考えられる。

それに加えて、TiC、TiSi、TiN が存在することがわかった。TiC[6]、TiSi[8]、TiN[11]のピークは TiO[6]のピークとほぼ重なっているが、TiC、TiSi、TiN はそれぞれ図 8(b)、(c)、(d)からも同定することができた。

図 8(a)(b)から Cu(Ti)/Low-k1 と Cu(Ti)/SiCN ではバリア中に TiC が存在することがわかり、SAD 解析により多結晶 TiC が同定された結果と一致した。一方、Cu(Ti)/Low-k4 でもバリア中に TiC が存在することがわかった。Cu(Ti)/Low-k4 では SAD 解析により TiC 結晶が同定されなかったため、TiC はアモルファスの状態で存在すると考えられる。

図 8(c)から、Cu(Ti)/SiO₂ と Cu(Ti)/Low-k4 では TiSi のピークが観察され、Cu(Ti)/Low-k1 と Cu(Ti)/SiCN では観察されなかった。これは Cu(Ti)/SiO₂ と Cu(Ti)/Low-k4 では SAD 解析で多結晶 TiSi が同定され、Cu(Ti)/Low-k1 と Cu(Ti)/SiCN では同定されなかった結果と一致した。

図 8(d)から、Cu(Ti)/SiCN ではバリア中に TiN が存在することがわかった。SAD 解析により TiN 結晶は同定されなかったため、TiN はアモルファス状態で存在すると考えられる。

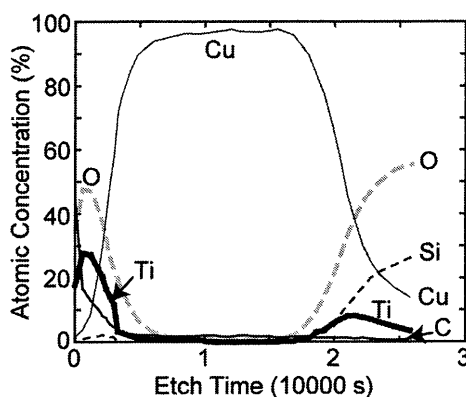


図 7 600℃・2 時間熱処理後の Cu(Ti)/SiO₂ 試料の XPS 測定で得た深さ方向元素分布プロファイル[5]。

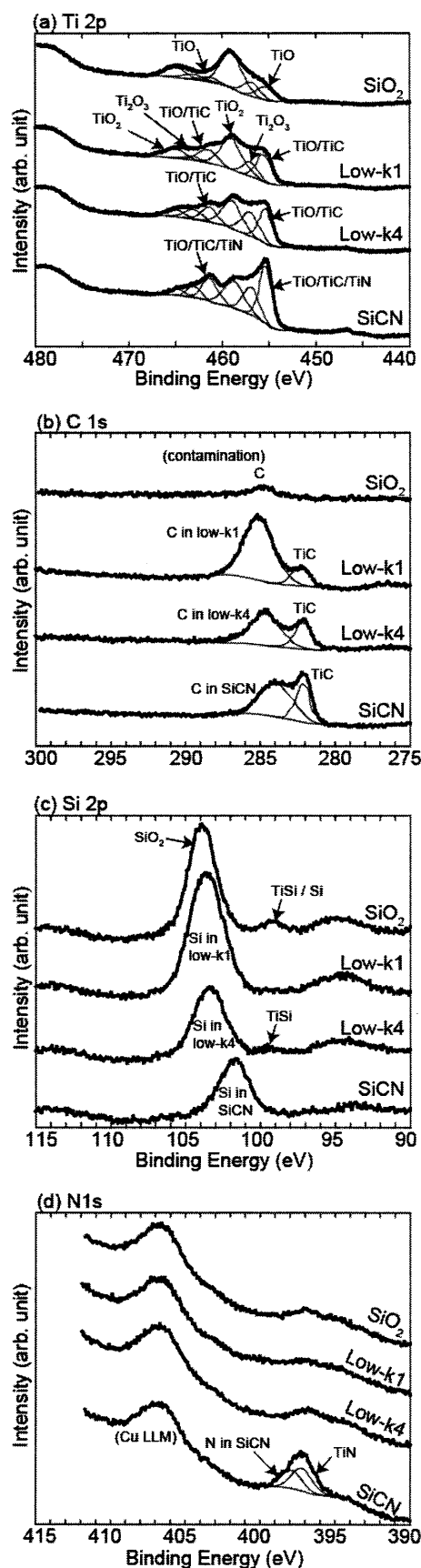


図8 600℃・2時間 UHV 熱処理後の Cu(Ti)/誘電体界面の Ti 基自己形成バリア中心部における、(a)Ti2p、(b)C1s、(c)Si2p、(d)N1s、の結合エネルギー付近の XPS スペクトル[5]。

3.3. XPS による Ti 基自己形成バリアの微細構造解析

バリア中の Ti 化合物が同定できたので、それらの Ti 化合物の存在比および存在位置の解析を行った。

図9はバリア中の Ti 化合物の深さ方向分布を示したグラフである。横軸がエッチング時間で深さ方向の位置に対応しており、縦軸は Ti 化合物の存在比である。

すべての試料において、バリア中の Ti の約 50~95% がアモルファス Ti 酸化物として存在し、バリアの大部分がアモルファス Ti 酸化物で構成されることがわかった。Ti 酸化物は十分なバリア性を持つと報告されており[12]、本プロセスは新規バリア作製プロセスとして有効であると考えられる。また、アモルファス Ti 酸化物はバリア中で誘電体層に近い側に多く存在する傾向にあることがかった。それに対し、TiSi、TiC、TiN はバリア中で Cu(Ti)合金膜に近い側に多く存在する傾向があった。アモルファス状態の Ti 酸化物が誘電体層の直上に連続膜として形成されていることが、Ti 基自己形成バリアが高いバリア性をもつ起源と考えられる。以上の議論から明らかになった熱処理後の Cu(Ti)/誘電体層の構造を図10にまとめる。

以前の研究でも、多結晶 TiC が形成される試料においては、FCC 構造である TiC 結晶粒の一部が、同じく FCC 構造である Cu 結晶粒と結晶学的な方位関係をもつことが観察されている(図11)。これは、バリア中の TiC の一部が Cu と接していることを示しており、本研究での XPS による微細構造解析結果を支持する傍証であると考えられる。

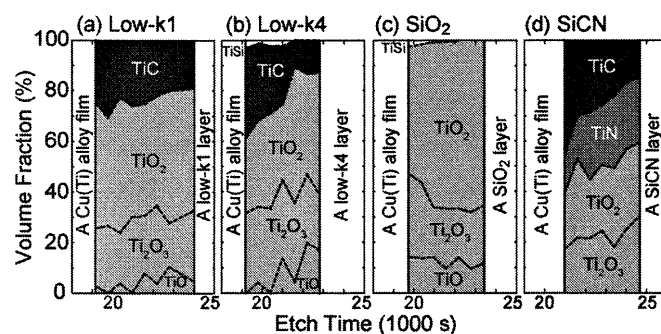


図9 Ti 基自己形成バリア中の Ti 化合物存在比の深さ依存性[5]。

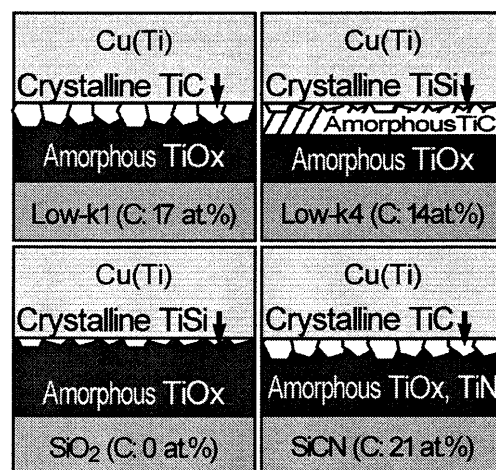


図10 Cu(Ti)/誘電体中の Ti 基自己形成バリアの断面模式図[5]。

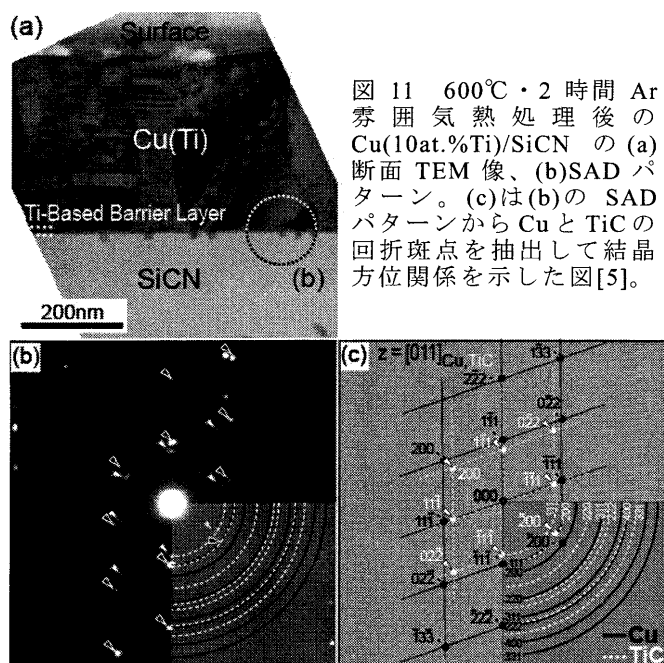


図 11 600℃・2 時間 Ar 雰囲気熱処理後の Cu(10at.%Ti)/SiCN の (a) 断面 TEM 像、(b) SAD パターン。(c)は(b)の SAD パターンから Cu と TiC の回折斑点を抽出して結晶方位関係を示した図[5]。

4. まとめ

本研究では、XPS を用いた Ti の化学状態の解析により、RBS や断面 TEM/SAD 観察では同定できなかった Ti 基自己形成バリア中のアモルファス Ti 化合物を直接同定するとともに、バリア中の Ti 化合物の存在比とその存在位置を特定した。その結果、バリアの大部分がアモルファス Ti 酸化物で構成されることがわかった。アモルファス Ti 酸化物はバリア中で誘電体層の直上に形成されたのに対して、TiC や TiSi 等は Cu(Ti)合金膜に接するように形成された。アモルファス Ti 酸化物が連続膜として誘電体層の直上に形成されていることが高バリア性を示す一因となっていると考えられる。

5. 謝辞

本研究は日本学術振興会特別研究員奨励費（小濱）の助成を受けたものである。

XPS 測定及び解析にご協力いただいた京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 杉村博之教授に感謝する。

文 献

- [1] S. Tsukimoto, M. Moriyama K. Ito and M. Murakami, "Formation of Ti diffusion barrier layers in thin Cu(Ti) alloy films," J. Electron. Mat., vol. 34, pp. 592-599, May 2005.
- [2] K. Kohama, K. Ito, S. Tsukimoto, K. Maekawa, K. Mori and M. Murakami, "Characterization of self-formed Ti-rich interface layers in Cu(Ti)/Low-k samples," J. Electron. Mat., vol. 37, pp. 1148-1157, Aug 2008.
- [3] K. Kohama, K. Ito, K. Mori, K. Maekawa, Y. Shirai and M. Murakami, "Rutherford Backscattering Spectrometry Analysis of Self-Formed Ti-Rich Interface Layer Growth in Cu(Ti)/Low-k Samples," J. Electron. Mater., vol. 38 pp. 1913-1920, Sep 2009.
- [4] K. Ohmori, K. Mori, K. Maekawa, K. Kohama, K. Ito, T. Ohnishi, M. Mizuno, K. Asai, M. Murakami and H. Miyatake, "Performance of Cu Dual-Damascene Interconnects Using a Thin Ti-Based Self-Formed Barrier Layer for 28nm Node and Beyond," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 49, 05FD01,

May 2010.

- [5] K. Kohama, K. Ito, Y. Sonobayashi, K. Ohmori, K. Mori, K. Maekawa, Y. Shirai, M. Murakami, "Structure Analyses of Ti-based Self-Formed Barrier Layers," Jpn. J. Appl. Phys., in press.
- [6] A. A. Galuska, J. C. Uht, N. Marquez, "Reactive and nonreactive ion mixing of Ti films on carbon substrates," J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 6, pp. 110-122, Jan/Feb 1988.
- [7] W. Gopel, J. A. Anderson, D. Frankel, M. Jaehnig, K. Phillips, J. A. Schafer, G. Rocker, "Surface Defects of TiO₂(110): A Combined XPS, XAES and ELS study," Surf. Sci., vol. 139, pp. 333-346, Apr 1984.
- [8] C. Palacio, A. Arranz, "Nanoscale ion-beam mixing of Ti/Si interfaces: An X-ray photoelectron spectroscopy and factor analysis study," Surf. Sci., vol. 578, pp. 71-79, Jan 2005.
- [9] F. Karadas, G. Ertas, S. Suzer, "Differential Charging in SiO₂/Si System As Determined by XPS," J. Phys. Chem. B, vol. 108, pp. 1515-1518, Apr 2004.
- [10] G. M. Ingo, N. Zacchetti, D. della Sala, C. Couluzza, "X-ray photoelectron spectroscopy investigation on the chemical structure of amorphous silicon nitride (a-SiN_x)," J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 7, pp. 3048-3055, Sep/Oct 1989.
- [11] Brad J. Burrow, Alan E. Morgan, Russell C. Ellwanger, "A correlation of AES, XPS, and RBS measurements on sputter-deposited titanium nitride thin films," J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 4, pp. 2463-2469, Nov/Dec 1986.
- [12] C. J. Liu, J. S. Chen, "Low leakage current Cu(Ti)/SiO₂ interconnection scheme with a self-formed TiOx diffusion barrier," Appl. Phys. Lett., vol. 80, pp. 2678-2680, Apr 2002.