Co バリア層を用いた高真空スパッタ法による トレンチへの Cu 埋め込み*

伊藤 勝利^{*1}・新井 清孝^{*1}・斉藤 茂^{*1}

Cu Filling of Deep-sub- μm Trenches by High-Vacuum Sputtering Using Co Barrier Layer

Masatoshi ITOH^{*1}, Kiyotaka ARAI^{*1} and Shigeru SAITO^{*1}

^{*1}Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo University of Science,
1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan

(Received November 11, 2011, Accepted August 2, 2012)

We have researched to fabricate Cu wiring for ULSI using high-vacuum sputtering. Cu filling was examined for a trench width of 90 nm and aspect ratio of 5 with Co barrier layer. When we used 1 mol%N₂-Ar sputtering gas, complete Cu filling was accomplished. The reasons for complete Cu filling are discussed by capillary theory from the viewpoint of Cu wettability on Co layer.

1. はじめに

ULSI は、高性能化および高集積化の要求を満たすため、これまで絶え間ないトランジスタの微細化が続けられている。これに並行して、トランジスタを電氣的に繋ぐ Cu 配線の微細化も続けられている。そして、次世代に求められる Cu の配線幅は、32 nm あるいは 22 nm と微細化している。

Cu 配線の埋め込みは、スパッタ法、電気メッキ法などの方法を用いておこなわれている。スパッタ法は、バイアススパッタ法、低圧ロングスロースパッタ、セルフスパッタ法などのスパッタ法や、リフロープロセスを用いることで、配線幅 100 nm 世代までの Cu 埋め込みに対応することができた¹⁾。一方、電気メッキ法は、配線幅 100 nm 世代以降の Cu 埋め込みに用いられ、現在主流の Cu 埋め込み技術であり、また配線幅 32 nm あるいは 22 nm にも対応できると考えられている。

しかし、スパッタ法には、Al 配線の時代から蓄積されてきた高い信頼性の実績や、Al 配線形成に用いたスパッタ装置を Cu 配線形成に転用できる利点がある。そのため、配線幅 100 nm 世代以降にさらに対応したスパッタ技術の開発が望まれる。

我々は、スパッタ法での Cu 埋め込み技術の開発を目指し、高真空スパッタ法による Cu 埋め込みの研究を続けている。これまでに高真空スパッタ法において、Ar スパッタガス中に微量な N₂²⁾や O₂^{3,4)}を添加することによって、あるいは Cu との濡れ性に優れ、また Cu との misfit が小さい Ru をバリア層に用いることで、Cu の埋め込み特性が改善することを見出した。そして、Ru バリア層付き基板を作成し、幅 30 nm, AR = 10 の微細トレンチを完全に Cu で埋め込むことができた^{5,6)}。

最近、Co をバリア層に用いた研究が報告され、注目されている⁷⁾。Table 1 に計算から求めた Co, Ru, Ta バリア層に対する Cu(111) の misfit を示す。Co は、Ru と同じ六方稠

Table 1 Misfit of Cu (111) to barrier metal.

Barrier layer	Co	Ru	Ta
Crystal structure (M)	HCP(002)	HCP(002)	BCC(110)
Misfit Cu (111)/M (%)	2.0	5.5	22

Table 2 Sputtering conditions of Co and Cu.

Target	Co	Cu
P	1×10^{-5} Pa	1×10^{-8} Pa
P _s	3.0×10^{-2} Pa	2.0×10^{-1} Pa
V _B	6 kV	5.7 kV
I _B	7.5 mA	20 mA
T _s	200°C	350°C
Sputtering gas	Pure Ar (6N)	1 mol%N ₂ -Ar
d	200 mm	200 mm

P: Base pressure, P_s: Sputtering gas pressure, V_B: Sputtering voltage, I_B: Sputtering current, T_s: Substrate temperature, d: Target-substrate distance.

密構造 (HCP) であり、また Cu との misfit が Ru より小さい。これから、Ru バリア層と同様な Cu 埋め込み特性の改善が期待できる。さらに Co は、Ru と比較して安価でもある。これらの理由から、我々は、Co バリア層を用いた Cu 埋め込み特性を調査した。本論文は、その成果を報告する。

2. 実験方法

実験に用いた基板は、厚さ 20 nm の TaN バリア層が成膜されたトレンチ幅 100 nm, AR = 4.5 の TaN (20 nm)/SiO₂/Si 基板である。この基板に油拡散ポンプを用いた高真空平板マグネトロンスパッタ装置で Co バリア層を成膜し、トレンチ幅 90 nm, AR = 5 の Co (10 nm)/TaN (20 nm)/SiO₂/Si 基板を得た。作成された Co/TaN/SiO₂/Si 基板は、一旦大気中に取り出された後、クライオポンプを用いた高真空平板マグネトロンスパッタ装置に搬送され、Cu 埋め込み実験がおこなわれた。Table 2 に Co および Cu のスパッタ条件を

* 平成23年11月17日 第52回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 東京理科大学 (〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3)

示す．純 Ar スパッタガスには純度 6N のポンペを用いた．1 mol%N₂-Ar スパッタガスには，あらかじめ一定の N₂ 濃度で混合したポンペを用いた．スパッタ装置へのガスの供給にはバリアブルリークバルブを介しておこなった．スパッタ時間は目的に応じて変化させた．Cu 埋め込みについては，Cu スパッタ後の基板をニッパーで切断し，その基板表面および基板断面を SEM で観察した．

3. 実験結果および考察

幅 90 nm，AR=5 のトレンチへの Cu 埋め込みの結果を Fig. 1 に示す．Cu のスパッタ時間は 75 分である．比較のために，純 Ar スパッタガスを用いた場合も示してある．Fig. 1(a) は Cu 埋め込みをおこなう前の Co/TaN/SiO₂/Si 基板の断面 SEM 像である．1 mol%N₂-Ar スパッタガスでおこなわれた場合 (Fig. 1(b))，トレンチへの 100% の Cu 埋め込みが観測された．一方，純 Ar スパッタガスでおこなわれた場合 (Fig. 1(c))，トレンチへの不完全な Cu 埋め込みが観測された．

N₂ 添加による Cu 埋め込み特性の改善の理由として，我々は Co バリア層との Cu の濡れ性に注目して，Capillary theory から考察した^{8,9)}．Fig. 2 に Cu の濡れ性のモデルを示す．平衡状態でのヤングの関係式は次式で表される．

$$\gamma_{\text{Co}} = \gamma_{\text{Co-Cu}} + \gamma_{\text{Cu}} \cos \theta \quad (1)$$

Fig. 1 Copper filling for a trench width of 90 nm and aspect ratio of 5. (a) Before copper filling, (b) 1 mol%N₂-Ar, and (c) pure Ar. Sputtering time was 75 min. Substrate temperature was kept at 350°C.

ここで γ_{Co} , $\gamma_{\text{Co-Cu}}$, γ_{Cu} , θ はそれぞれ，Co の表面エネルギー，Co と Cu の界面エネルギー，Cu の表面エネルギー，Cu と Co の間の接触角である．

Capillary theory によると，核生成のための自由エネルギー障壁， ΔG^* は次式で与えられる．

$$\Delta G^* \propto (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) / 4 \quad (2)$$

そして， ΔG^* は次式のように核密度を表すために用いられる．

$$N^* = n_s \exp(-\Delta G^* / kT) \quad (3)$$

ここで n_s は全体の核生成の密度である．

Co/TaN/SiO₂/Si 基板上の Cu の濡れ性を観察した結果を Fig. 3 に示す．Cu のスパッタ時間は 30 秒である．比較のために，純 Ar スパッタガスを用いた場合も示してある．1 mol%N₂-Ar スパッタガスでおこなわれた場合 (Fig. 3(a))，平均の接触角 θ_{av} は 33.8° であった．一方，純 Ar スパッタガスでおこなわれた場合 (Fig. 3(b)) は 46.6° であった．平均の接触角 θ_{av} は，1 mol%N₂-Ar スパッタガスの方が純 Ar スパッタガスに比べて約 13° 低かった．

Fig. 2 A model of the wettability of Cu.

γ_{Co} , $\gamma_{\text{Co-Cu}}$, and γ_{Cu} are, respectively, the surface energy of Co, the interfacial energy between Co and Cu, and the surface energy of Cu. θ is the contact angle between Cu and Co layer.

Fig. 3 Cross-sectional SEM images of the samples after Cu sputtering of 30 sec with the sputtering gas of (a) 1 mol%N₂-Ar and (b) pure Ar. Substrate temperature was kept at 350°C.

Fig. 4 Surface SEM images of the samples after Cu sputtering of 30 sec with the sputtering gas of (a) 1 mol%N₂-Ar and (b) pure Ar. Substrate temperature was kept at 350°C.

接触角 θ の減少には、(1)式から Cu の表面エネルギーまたは Co と Cu の界面エネルギーの減少が考えられる。Cu の表面エネルギーは、Cu の融点 (1084°C) 付近で 10^{-5} Pa 台の O₂ を添加することで Cu の表面張力が約10%減少することが報告されている¹⁰⁾。しかし、今実験では O₂ を添加していないため、Cu の表面エネルギーの減少による Cu の濡れ性の改善はない。よって、今回の Cu の濡れ性の改善が、N₂ 添加による Co と Cu の界面エネルギーの減少によるものと考えられる。

N₂ 添加によって、(2)式から ΔG^* の減少となり、したがって(3)式から核密度が増加することとなる。これは Cu の濡れ性が改善することを示す¹¹⁾。我々は、平坦な Co/TaN/SiO₂/Si 基板上に Cu をスパッタし、Cu の表面形状を SEM で観測した。Cu のスパッタ時間は75分である。観測した SEM 像を **Fig. 4** に示す。比較のために、純 Ar スパッタガスを用いた場合も示してある。1 mol%N₂-Ar スパッタガスでおこなわれた場合 (Fig. 4(a))、Co バリア層上の Cu は連続膜を形成している。一方、純 Ar スパッタガスでおこなわれた場合 (Fig. 4(b)) は凝集している。N₂ 添加によって Cu の凝集が抑制され、Cu の濡れ性が改善していることが確認された。これらの結果から、Cu の濡れ性の改善によって Cu 埋め込み特性が向上したと考えられる。

4. ま と め

Co をバリア層に用いた幅90 nm, AR=5 のトレンチを 1 mol%N₂-Ar スパッタガスを用いた高真空スパッタ法で、完全に Cu で埋め込みむことができた。N₂ 添加による Cu の濡れ性の改善は、接触角 θ の減少から観測された。Cu の濡れ性の改善の要因として、N₂ 添加による Co と Cu の界面エネルギーの減少が考えられる。また、Co バリア層上にスパッタされた Cu の表面形状からも N₂ 添加による Cu の濡れ性の改善が観測された。

〔文 献〕

- 1) S. Shingubara, N. Awaya, K. Ueno and N. Misawa: *Cu-Interconnect Technology* (Realize Inc., Tokyo, 1998) p. 80.
- 2) T. Asamaki, T. Kato, S. Saito, T. Kasukawa, H. Geka and K. Motohashi: *Electrochemistry*, **69** (2001) 769 [in Japanese].
- 3) Y. Uhara, T. Urano, M. Itoh, H. Hayashi, Y. Manba, A. Taniseki, H. Jyan, E. Nishikawa and S. Saito: *Appl. Surf. Sci.*, **256** (2009) 1240.
- 4) M. Itoh, T. Urano, Y. Uhara and S. Saito: *Proc. 10th Int. Symp. on Sputtering and Plasma Processes* (Kanazawa, Japan, 2009) p. 483.
- 5) M. Itoh and S. Saito: *Proc. 11th Int. Symp. on Sputtering and Plasma Processes* (Kyoto, Japan, 2011) p. 524.
- 6) M. Itoh and S. Saito: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 025701.
- 7) T. Nogami, J. Maniscalco, A. Madan, P. Flaitz, P. DeHaven, C. Parks, L. Tai, S. B. Lawrence, R. Davis, R. Murphy, T. Shaw, S. Cohen, C.-K. Hu, C. Cabral, S. Chiang, J. Kelly, M. Zaitz, J. Schmatz, S. Choi, K. Tsumura, C. Penny, H.-C. Chen, D. Canaperi, T. Vo, F. Ito, O. Straten, A. Simon, S.-H. Rhee, B.-Y. Kim, T. Bolom, V. Ryan, P. Ma, J. Ren, J. Aubuchon, J. Fine, P. Kozlowski, T. Spooner and D. Edelstein: *Int. Interconnect Technol. Conf.*, 2010, DOI:10.1109/IITC.2010.5510584.
- 8) M. Ohring: *The Materials Science of Thin Films* (Academic Press, San Diego, 1992) p. 40, 198.
- 9) K. L. Chopra: *Thin Film Phenomena* (McGraw-Hill, New York, 1969) p. 142.
- 10) B. Gallois and C. H. P. Lupis: *Metallurgical Transactions B*, **12** (1981) 549.
- 11) H. Kim and Y. Shimogaki: *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) G13.