VLSI のゲート電極・配線用高純度 Mo スパッタ リングターゲットの開発

及川 秀男^{*} 天沢 敬生^{*} 本間中八郎^{*}
宮崎 英男^{**} 森 信行^{**}

1. 開発研究の背景

VLSI の高速化，大容量化を進める上で，ゲート電極および配線における新材料の開発が急務である．MOS LSI のゲート電極としては，従来，多結晶シリコンが用いられている．しかし，LSI の微細化，高集積化が進むにつれ，多結晶シリコン自体の抵抗による信号伝搬遅延が深刻な問題となる．ゲート電極材料に要求される特性は，電気抵抗率が低いことの他に，LSI の製造プロセス中に加えられるおよそ 1000°C の熱処理に耐えることが重要である．一方，LSI の配線材料としては，これまで広く Al が用いられているが，やはり LSI の微細化に伴い，エレクトロマイグレーションあるいはサーマルマイグレーションによる断線が非常に大きな問題となっている．このため，Al に代わる新配線材料の開発が重要な課題である．

我々は，高温の熱処理に耐え，かつ抵抗が低く，ゲート電極と配線とを兼ねることが出来る材料として Mo を取り上げ，薄膜の形成法やゲート電極および配線に用いたときの電気特性等，広範囲にわたる研究を続けてきた^{(1)~(3)}．このような検討の中から，Mo をゲート電極・配線に用いた場合，Mo 中に含まれる微量な不純物が LSI の特性に重大な悪影響を与えていることを明らかにした．

Mo 薄膜は，Ar イオンを Mo ターゲットに照射し，飛び出した Mo 原子を基板に堆積させる，いわゆるスパッタリング法を利用して形成する．従来，この Mo ターゲットの純度はたかだか 99.9% と低かった．Mo ターゲットには，アルカリ金属，放射性元素，重金属等

が不純物として含まれており，これらの不純物が LSI の特性変動や信頼性劣化を生じさせていた．このため，Mo を LSI に適用するうえで，最大のポイントが材料の高純度化にあるとの観点に立ち，ターゲットの高純度化および素子に対する改善効果を研究した．この結果，従来より 2 桁以上高純度なターゲットの製法を確立し，LSI への適用を可能とした⁽⁴⁾⁽⁵⁾．

本稿では初めに，どのような不純物がどの程度あった場合に LSI で問題となるかを明らかにした後，Mo ターゲットの高純度化の手法を説明し，最後に，実際の Mo ゲート MOS 素子における改善効果について述べる．

2. LSI で問題となる Mo 中の不純物

Mo ターゲットや蒸着用インゴットは国内外で数多く製造販売されている．蒸着用インゴットは，数 cc 程度の小さな形状でありゾーンメルトが可能であることから，99.99% と比較的高純度のものが得られる．しかし，ターゲットのように直径 20~30 cm と大きな形状のものは，原料粉を単に焼結しただけのものが多く，99.9% 程度と純度が低かった．

MOS 素子で問題となる不純物は (1)アルカリ金属，(2)放射性元素，並びに (3)重金属類である．Na を代表とするアルカリ金属は MOS 素子のしきい値電圧変動を引き起こす⁽⁶⁾．市販の純度 99.9% の Mo ターゲット (Na 濃度 1~10 ppm) を用いると $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 程度の可動イオンが混入し，数 V 程度のしきい値電圧の変動をもたらす． 10^{10} cm^{-2} 以下であれば実質上しきい値電圧に影響を与えないことから，高純度化の目標値は 2 桁以上低減した 0.01 ppm 程度とした．

問題となる第 2 の不純物は放射性元素である．パッケージ用のセラミック材料に含まれる放射性元素が，MOS LSI のソフトエラーを引き起こすことが分かったのは比較的最近である⁽⁷⁾．筆者らは，市販の純度 99.9% の Mo ターゲット中に含まれる U 濃度を調べたところ，セラミック材料中と同程度の 0.5 ppm であった⁽⁸⁾．この値は，他の LSI 構成材料であるシリコンや Al (0.001 ppm 或いはそれ以下) に比べて非常に多い．従って，Mo

* NTT 電気通信研究所

1) 主幹研究員 2) 主任研究員

** 日本鉱業株式会社

1) 総合研究所部長 2) 総合技術管理室技師
Development of High Purity Molybdenum Sputtering
Target for VLSI Metallizations: H.Oikawa*, T.Ama-
zawa*, N.Honma*, H.Miyazaki**, N.Mori** (*NTT
Electrical Communications Laboratories; **Nippon
Mining Co., Ltd.)

1987 年 1 月 31 日受理

ターゲット中の U 濃度についてもソフトエラーを発生しない 0.001 ppm 以下に低減化する必要がある。

第 3 の不純物である重金属は、数 10 ppm 程度とターゲット中に最も多く含まれている。最近、Fe, Cu 等の重金属によって、 $10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ 程度の界面準位が発生することが報告された⁽⁹⁾。界面準位は LSI のしきい値電圧バラツキや信頼性劣化の原因となることから、 $10^9 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ オーダーにする必要がある。そこで設定目標値は 2 桁程度低減した 0.1 ppm とした。

以上、Mo ターゲット高純度化の目標として、アルカリ金属を 0.01 ppm、放射性元素を 0.01 ppm、重金属を 0.1 ppm 以下に設定した。これらによるターゲットのトータル純度は現状の 99.9% に対し、99.999% 以下と飛躍的に向上する。

3. 高純度ターゲットの製作⁽¹⁰⁾

高純度 Mo ターゲットの製作プロセスを図 1 に示す。高い精製効果を得るために、化学的な湿式精製と物理的な電子ビーム (Electron Beam: EB) 溶解の 2 段階の精製過程を実施した。出発原料として、Na と U がそれぞれ 0.9 ppm と 0.7 ppm 含まれている純度 99.9% の Mo 粉を用い、初めに湿式精製を行った。まず、Mo 粉を硝酸溶解し、硝酸に不溶な Ta 等の不純物を除去する。次に加熱して Mo 酸を沈澱させ、Mo 酸結晶化の過程で Na および Fe 等を分離する。ついで純水を用いて洗浄、ろ過し、分離した不純物を除去する。精製した Mo 酸を乾燥、酸化により、 MoO_3 に変換し、更に水素中熱処理によって Mo 粉末に還元する。水素中熱処理は、 MoO_3 の揮発を放ぐために、始め $600 \sim 700^\circ\text{C}$ で行い、次に $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ に昇温する 2 段階で行った。以上の湿式精製により、Mo 粉中の Na と U の濃度をそれぞれ 0.06 ppm と 0.003 ppm とした。

Mo 粉は焼結した後、真空中で EB 溶解し、インゴットとした。EB 溶解時の蒸気圧の違いによる精製効果の

図 1 高純度 Mo ターゲットの製作プロセス。

図 2 高純度 Mo ターゲット。

表 1 Mo ターゲット中の不純物 (単位: ppm)。

不純物		高純度ターゲット	市販ターゲット
アルカリ金属	Na	0.01 以下	10
	K	0.03 以下	10
放射性元素	U	0.001 以下	0.7
重 金 属	Fe	0.01 以下	50
	Ni	0.05 以下	15
	Cr	0.01 以下	25
純 度		5 N 以上	3 N

分析法

アルカリ金属：フレイムレス原子吸光
 放射性元素：イオン交換・蛍光光度法
 重金属：固体質量分析法 (SSMS)

ため、得られたインゴット中の Na, U はそれぞれ 0.01 ppm と 0.001 ppm の検出限界以下である。Mo インゴットを、焼鈍し、熱間押し出しにより Mo 板として、切断、表面仕上げ等の加工によりターゲットとした。製作したターゲットの写真を図 2 に示す。ターゲットの形状は、直径 254 mm、厚さ 12 mm の円盤である。以上の全プロセスを通して、Na 等の汚染が混入しないクリーンな環境を保つことが重要である。

新たに開発した高純度 Mo ターゲットに含まれている不純物を、従来のターゲットと比較して表 1 に示す。従来の市販ターゲットでは、アルカリ金属、放射性元素、重金属とも 1 ～ 数 10 ppm 含まれているのに対し、高純度ターゲットでは何れも分析法の検出限界のレベルである。トータルの純度は従来よりも 2 桁以上向上し、99.999% またはそれ以上となった。

4. Mo ゲート MOS 素子の特性

市販のターゲットと高純度ターゲットの両方を用いて Mo 薄膜を堆積し、Mo 膜内不純物と Mo ゲート MOS 特性を評価した。

(1) 可動イオン

可動イオンは、Mo 膜中のアルカリ金属が高温熱処理によって素子の動作領域にまで拡散することによって特性を劣化させる。そこで、MOS キャパシタを製作し、実際に受ける 1000°C の熱処理を行って、可動イオン量を測定した。市販ターゲットを用いた時の可動イオン量は約 $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ であったが、高純度ターゲットでは、 $3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ の検出限界以下であった。これらによる LSI のしきい値電圧変動は市販ターゲットの 0.1 V に対して 0.007 V 以下と無視できるレベルとなり、可動イオンによるしきい値電圧変動の問題を解決した。

(2) ソフトエラー

スパッタリングにより堆積した Mo 膜中の U 濃度を測定した結果、市販ターゲットでは 0.28 ppm であったが、高純度ターゲットでは 0.001 ppm 以下となった。従って、LSI で用いる膜厚 $3000 \text{ \AA}$ の Mo 膜から発生するアルファ線量は、それぞれ、 $1.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ および $4.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ となり⁽¹¹⁾、高純度ターゲットを用いることにより、アルファ線量を従来の 300 分の 1 程度まで低減できた。MOS LSI で発生するソフトエラー率は、広範囲にわたってアルファ線量に比例することが知られているので、ソフトエラーによる誤動作は、高純度ターゲットを用いることにより、少なくとも 2 桁以上低減したといえる。

(3) 耐 圧

従来 Mo ゲート MOS 素子のゲート耐圧は、 1000°C 程度以上の高温熱処理で劣化する傾向があった。この現象は、Mo ゲートに直接接しているゲート酸化膜の膜厚に大きく依存し、ゲート酸化膜厚が $100 \text{ \AA}$ 以下と極めて薄い場合に顕著となる。図 3 に、ゲート酸化膜厚 $60 \text{ \AA}$ の MOS キャパシタを 1000°C で熱処理した時のゲート耐圧のヒストグラムを示す。市販のターゲットを用いた場合には半数以上の素子の耐圧が劣化しているのに対し、高純度ターゲットでは、すべての素子で 10 MV/cm 以上の優れた耐圧を得た。

(A) : 市販ターゲット

(B) : 高純度ターゲット

図 3 Mo ゲート MOS キャパシタのゲート酸化膜の耐圧。

ト耐圧のヒストグラムを示す。市販のターゲットを用いた場合には半数以上の素子の耐圧が劣化しているのに対し、高純度ターゲットでは、すべての素子で 10 MV/cm 以上の優れた耐圧を得た。

5. 結 び

湿式精製法と EB 溶解法とを組み合わせた精製技術を用いて、アルカリ金属が 0.03 ppm 以下、放射性元素が 0.001 ppm 以下、重金属が 0.05 ppm 以下と、何れの不純物も従来より約 3 桁低減した高純度 Mo ターゲットを開発した。本ターゲットを用いて形成した Mo ゲート電極・配線では、ナトリウム等の可動イオンによる不安定性や、放射性元素によるソフトエラーの問題、重金属に起因するゲート耐圧劣化等が見られず、また、素子の特性および信頼性を大きく改善した。

我々の研究が引金となり、VLSI に用いられている種々の材料が、高純度化という観点から見直されるようになった。現在では、Mo 以外の高融点金属である W や Ta、Nb 等の高純度ターゲットの製造が可能となっており、更に、シリコンと組み合わせた Mo シリサイド等のターゲットも MOS LSI のゲート電極として実用に供せられている。また、Ta の酸化物等は、MOS キャパシタ用の高誘電材料としても注目されている。Mo の高純度化技術は、このような高融点金属についても応用できる。

高融点金属材料の飛躍的な高純度化が達成されたことによって、VLSI の高速大容量化の実現に道を開いた。

文 献

- (1) 及川, 天沢: 応用物理, 47 (3) (1978), 192.
- (2) H.Oikawa, T.Amazawa and H.Kyuragi: Tech. Dig. of 1982 IEDM p.564.
- (3) H.Oikawa and T.Amazawa: Proc. of the Third International Symposium on VLSI Sci. and Tech. Electrical Chemical Society, (1985), p.131.
- (4) T.Amazawa, H.Oikawa, N.Shiono and N.Honma: Extended Abstracts of the 16th Conference on SSDM, (1984), p.269.
- (5) T.Amazawa, H.Oikawa, N.Shiono and N.Honma: Jpn. J. Appl. Phys., 23(11) (1984), L859.
- (6) D. M. Brown, W. R. Cady, J. W. Sprague and P. J. Salvagni: IEEE Transactions, ED-18(1971), 931.
- (7) T.C.May and M.H.Wood: IEEE Transactions, ED-26(1) (1979).
- (8) N.Honma, S.Kurosawa and I.Kawashima: Review of the Electrical Communication Laboratories, 30(1982), 503.
- (9) N.Lifshitz and S.Luryi: Tech. Dig. of 1982 IEDM p.54.
- (10) H.Oikawa et al.: 米国特許第 4619695 号
- (11) K.Kudo, T.Shigematsu, H.Yonezawa and K.Kobayashi: J. Radioanalytical Chemistry, 63(1981), 345.