

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6799843号
(P6799843)

(45) 発行日 令和2年12月16日(2020.12.16)

(24) 登録日 令和2年11月26日(2020.11.26)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 3 C 14/34 (2006.01)	C 2 3 C 14/34 R
H O 1 L 21/3205 (2006.01)	H O 1 L 21/88 R
H O 1 L 21/768 (2006.01)	H O 1 L 21/285 S
H O 1 L 23/532 (2006.01)	C 2 3 C 14/22 F
H O 1 L 21/285 (2006.01)	C 2 3 C 14/14 D
請求項の数 5 (全 12 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2016-86074 (P2016-86074)	(73) 特許権者	504203572 国立大学法人茨城大学 茨城県水戸市文京二丁目1番1号
(22) 出願日	平成28年4月22日(2016.4.22)	(74) 代理人	100097113 弁理士 堀 城之
(65) 公開番号	特開2017-193770 (P2017-193770A)	(74) 代理人	100162363 弁理士 前島 幸彦
(43) 公開日	平成29年10月26日(2017.10.26)	(74) 代理人	100194146 弁理士 長谷川 明
審査請求日	平成31年4月19日(2019.4.19)	(74) 代理人	100194283 弁理士 村上 大勇
		(74) 代理人	100141324 弁理士 小河 卓
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 Ru成膜方法、Ru成膜装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ルテニウム(Ru)を主成分とするRu層をスパッタリング法によって基板上に成膜するRu成膜方法であって、

圧力が 5×10^{-4} Torr ~ 2×10^{-3} Torrの範囲とされたアルゴン(Ar)雰囲気下において、前記基板と、Ruを主成分とするスパッタリングターゲットとを上下方向において対向させて配置し、

前記スパッタリングターゲット側と前記基板側の間において、前記基板側を負としてDC放電によって前記Arをプラズマ化可能な直流電力を印加すると共に、

前記スパッタリングターゲットに隣接して設けられた、上下方向の周りで前記スパッタリングターゲットを囲み高周波電力が供給されるコイルであり、前記スパッタリングターゲット側と前記基板側の間前記直流電力が印加されない場合においても前記Arをプラズマ化可能なプラズマ補助手段に対して、前記高周波電力を供給し、

前記基板の温度を400以下として前記Ru層を成膜することを特徴とするRu成膜方法。

【請求項2】

前記スパッタリングターゲットの面積で規格化した前記直流電力を $5.9 \text{ W/cm}^2 \sim 11.9 \text{ W/cm}^2$ の範囲とすることを特徴とする請求項1に記載のRu成膜方法。

【請求項3】

前記高周波電力を30W ~ 60Wの範囲とすることを特徴とする請求項1又は2に記載

のRu成膜方法。

【請求項4】

ルテニウム(Ru)を主成分とするRu層をスパッタリング法によって基板上に成膜するRu成膜装置であって、

$5 \times 10^{-4} \text{ Torr} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ の範囲に圧力が制御されたアルゴン(Ar)の雰囲気下において、前記基板と、Ruを主成分とするスパッタリングターゲットとを上下方向において対向させて内部に保持するチャンバと、

前記チャンバ内において前記基板の温度を400以下で制御しつつ前記基板を保持する基板ホルダと、

前記チャンバ内において前記スパッタリングターゲットを保持するカソード電極と、

前記カソード電極を負側として前記基板ホルダと前記カソード電極との間にDC放電によって前記Arをプラズマ化可能な直流電力を供給する直流電源と、

前記チャンバ内において前記スパッタリングターゲットに隣接して設けられた、上下方向の周りで前記スパッタリングターゲットを囲み高周波電力が供給されるコイルであり、前記基板ホルダと前記カソード電極との間に前記直流電力が印加されない場合においても前記高周波電力の印加によって前記Arをプラズマ化可能なプラズマ補助手段と、を具備し、

前記直流電力の供給と前記高周波電力の印加が同時に行われることを特徴とするRu成膜装置。

【請求項5】

前記チャンバ内において、前記Arが導入されるガス導入口が前記スパッタリングターゲットからみて前記基板がある側と反対側に、前記チャンバ内を排気する排気ポートが前記スパッタリングターゲットからみて前記基板がある側に、それぞれ設けられたことを特徴とする請求項4に記載のRu成膜装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ルテニウム(Ru)の成膜方法、成膜装置、及び金属の成膜装置に関する。また、半導体ウェハにおいて用いられるRuバリアメタル層、及びこれが用いられる配線構造に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、LSI(半導体集積回路)における配線の構造としては、複数の配線層が層間絶縁層を介して多数積層された多層配線構造が広く用いられている。ここで、高速化、微細化が進んだLSIにおいては、特に配線の低抵抗化が要求されるため、各配線層を構成する材料として、電気抵抗率の低い銅が用いられている。このため、こうした配線層は主に銅で構成されるが、銅は層間絶縁層に拡散しやすくLSIの動作や信頼性に対して悪影響を及ぼすおそれがある、配線層が直接接する下地金属層や層間絶縁層と銅との間の密着性が低い、等の問題がある。このため、実際には、銅を用いた配線構造においては、厚い銅層が薄い金属層(バリアメタル層)の上に形成される。バリアメタル層は、銅の拡散を防止する(バリアする)役割と、銅層と他の層(下地金属層や層間絶縁層)との間に介在することによって銅層と他の層との間の密着性を高める役割を果たす。

【0003】

この役割を果たすことのできるバリアメタル層の材料としては、Ta、Ti、Ta₂N、TiN等が知られている。ここで、配線構造が低抵抗であることが要求されるために、こうしたバリアメタル層も低抵抗であることが好ましいが、実際にはこうしたバリアメタル層の材料の電気抵抗率はいずれも銅よりも大幅に高く、バリアメタル層を低抵抗とすることは困難であった。

【0004】

上記の材料に代わりうるバリアメタル層の材料として、ルテニウム(Ru)がある。例

10

20

30

40

50

えば、バルク状態における Ta 、 Ti の比抵抗が $15 \times 10^{-6} \cdot cm$ 、 $80 \times 10^{-6} \cdot cm$ 程度であるのに対して、バルク状態における Ru の比抵抗は $9 \times 10^{-6} \cdot cm$ 程度であるため、 Ru を用いることによって、バリアメタル層を低抵抗化できることが期待される。

【0005】

バリアメタル層として Ru を用いるためには、その成膜方法として、量産性や段差被覆性に優れたものが用いられる。こうした成膜方法としては、例えば特許文献1に記載されたような、DCスパッタリング法がある。特許文献1に記載の技術においては、成膜時に、 Ru バリアメタル層を形成すべき基板の温度を 500 以上に加熱することによって、クレバスの面積比が小さいためにバリア性が高く、銅層の高い密着性を得ることができる比抵抗の小さな Ru バリアメタル層を形成することができた。

10

【0006】

また、成膜直後において Ru バリアメタル層がこうした良好な特性を具備しなくとも、その後熱処理を行うことによって、ポイドやクレバスを少なくすることができ、 Ru バリアメタル層をより緻密な構造に、その比抵抗をより小さくすることができる。この際、ポイドやクレバスを少なくすることによって、 Ru バリアメタル層と銅層や層間絶縁層 (SiO_2 等) との間の密着性 (耐剥離性) も高めることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2012-174765号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

こうした銅配線は、実際には、LSIの構成要素、すなわち、これよりも下層となる配線層やトランジスタ (MOSトランジスタ) 等が予め形成された半導体ウェハ上に形成される。この際、この配線層やトランジスタの材料や構造 (例えば拡散層や層間絶縁層等) の耐熱性は、LSIの高速化あるいはデザインルールの微細化に伴って、低下している。このため、上記のバリアメタル層のような金属層をこうした半導体ウェハ上に形成するためには、その成膜温度や成膜後の熱処理の温度を低下することが必要であり、例えばこれらの温度を、特許文献1に記載されたような 500 よりも低くすることが望まれた。

30

【0009】

すなわち、緻密な構造の Ru 層 (金属層) を低温で成膜することが望まれた。

【0010】

本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたものであり、上記問題点を解決する発明を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、上記課題を解決すべく、以下に掲げる構成とした。

本発明のルテニウム (Ru) 成膜方法は、ルテニウム (Ru) を主成分とする Ru 層をスパッタリング法によって基板上に成膜する Ru 成膜方法であって、圧力が $5 \times 10^{-4} Torr \sim 2 \times 10^{-3} Torr$ の範囲とされたアルゴン (Ar) 雰囲気下において、前記基板と、 Ru を主成分とするスパッタリングターゲットとを上下方向において対向させて配置し、前記スパッタリングターゲット側と前記基板側の間において、前記基板側を負としてDC放電によって前記 Ar をプラズマ化可能な直流電力を印加すると共に、前記スパッタリングターゲットに隣接して設けられた、上下方向の周りで前記スパッタリングターゲットを囲み高周波電力が供給されるコイルであり、前記スパッタリングターゲット側と前記基板側の間の前記直流電力が印加されない場合においても前記 Ar をプラズマ化可能なプラズマ補助手段に対して、前記高周波電力を供給し、前記基板の温度を 400 以下として前記 Ru 層を成膜することを特徴とする。

40

50

本発明のRu成膜方法は、前記スパッタリングターゲットの面積で規格化した前記直流電力を $5.9\text{ W/cm}^2 \sim 11.9\text{ W/cm}^2$ の範囲とすることを特徴とする。

本発明のRu成膜方法は、前記高周波電力を $30\text{ W} \sim 60\text{ W}$ の範囲とすることを特徴とする。

本発明のRu成膜装置は、ルテニウム(Ru)を主成分とするRu層をスパッタリング法によって基板上に成膜するRu成膜装置であって、 $5 \times 10^{-4}\text{ Torr} \sim 2 \times 10^{-3}\text{ Torr}$ の範囲に圧力が制御されたアルゴン(Ar)の雰囲気下において、前記基板と、Ruを主成分とするスパッタリングターゲットとを上下方向において対向させて内部に保持するチャンバと、前記チャンバ内において前記基板の温度を 400 以下で制御しつつ前記基板を保持する基板ホルダと、前記チャンバ内において前記スパッタリングターゲットを保持するカソード電極と、前記カソード電極を負側として前記基板ホルダと前記カソード電極との間にDC放電によって前記Arをプラズマ化可能な直流電力を供給する直流電源と、前記チャンバ内において前記スパッタリングターゲットに隣接して設けられた、上下方向の周りで前記スパッタリングターゲットを囲み高周波電力が供給されるコイルであり、前記基板ホルダと前記カソード電極との間に前記直流電力が印加されない場合においても前記高周波電力の印加によって前記Arをプラズマ化可能なプラズマ補助手段と、を具備し、前記直流電力の供給と前記高周波電力の印加が同時に行われることを特徴とする。

10

本発明のRu成膜装置は、前記チャンバ内において、前記Arが導入されるガス導入口が前記スパッタリングターゲットからみて前記基板がある側と反対側に、前記チャンバ内を排気する排気ポートが前記スパッタリングターゲットからみて前記基板がある側に、それぞれ設けられたことを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0012】

本発明は以上のように構成されているので、緻密な構造のRu層(金属層)を低温で成膜することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の実施の形態に係るRu成膜装置の構成を示す図である。

【図2】Arをスパッタリングガスとしたスパッタリング法によって成膜された金属層の膜質の、Arガス圧と成膜温度(基板温度Ts)依存性を模式的に示す図である

30

【図3】Zone Iで成膜したRu層(a)、Zone T(Ts=700)で成膜したRu層(b)の表面の電子顕微鏡写真である。

【図4】本発明の実施の形態に係る成膜方法によって得られたRu層(a)、従来の成膜方法によって得られたRu層(b)の表面の電子顕微鏡写真である。

【図5】本発明の実施の形態に係る成膜方法によって得られたRu層(a)、従来の成膜方法によって得られたRu層(b)のX線回折特性である。

【図6】本発明のRuバリアメタル層を用いた銅配線の第1の構造の製造工程を示す工程断面図である。

【図7】本発明のRuバリアメタル層を用いた銅配線の第2の構造の製造工程を示す工程断面図である。

40

【図8】本発明のRuバリアメタル層の電気抵抗率の膜厚依存性を測定した結果である。

【図9】LSIにおいて、配線の断面積に占めるバリアメタル層の断面積の比率の配線幅依存性を計算した一例である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

まず、本発明の実施の形態に係るRuバリアメタル層の成膜装置、成膜方法について説明する。図1は、この成膜装置(Ru成膜装置：金属成膜装置)1の構成を模式的に示す構成図である。この成膜装置1は、スパッタリング法によって基板100上にRuバリアメタル層(金属層)を形成する。

50

【 0 0 1 5 】

この成膜装置 1 においては、減圧されたスパッタリングガス雰囲気とされたチャンバ 1 0 中において、基板 1 0 0 が上側に、スパッタリングターゲット (R u ターゲット) 1 1 が下側となるように、基板 1 0 0 とスパッタリングターゲット 1 1 とが対向して設けられる。チャンバ 1 0 は、排気ポート 1 0 A を介して真空ポンプ (図示せず) によって真空排気され、かつ、その下側におけるガス導入口 1 0 B からスパッタリングガスが導入される構成とされる。この際、チャンバ 1 0 内の圧力は真空ゲージ (図示せず) でモニターすることができ、チャンバ 1 0 内はコンダクタンス調整が可能なバルブ (図示せず) を介して真空排気されるため、スパッタリングガスの流量とバルブの開度を調整することによって、チャンバ 1 0 内の圧力を所望の範囲とすることができる。ここで、ガス導入口 1 0 B から導入されるスパッタリングガスとしては、純アルゴン (A r) が用いられる。

10

【 0 0 1 6 】

スパッタリングターゲット 1 1 は高純度の R u で構成され、カソード電極 1 2 に固定され、かつ電氣的に接続される。一方、基板 1 0 0 は、金属製の基板ホルダ 1 3 に固定され、基板ホルダ 1 3 内には、基板ホルダ 1 3 を加熱する電熱式のヒーター 1 5、基板ホルダ 1 3 の温度を計測する熱電対 1 6 が内蔵されているため、これらが接続されチャンバ 1 0 外に設けられた温度制御用電源 2 1 を用いて、ヒーター 1 5 に流れる電流を制御して、基板ホルダ 1 3 の温度を室温よりも高い範囲で制御することができる。基板ホルダ 1 3 に保持される基板 1 0 0 の温度は基板ホルダ 1 3 の温度とほぼ等しい。

【 0 0 1 7 】

ここで、基板ホルダ 1 3 とカソード電極 1 2 間には、チャンバ 1 0 外に設けられた直流電源 2 2 を介して、カソード電極 1 2 が負側となるような直流 (D C) 電圧が印加される。このため、スパッタリングガス (A r) 雰囲気下におけるチャンバ 1 0 内の圧力を適度な範囲に保つことによって、基板ホルダ 1 3 (基板 1 0 0) とカソード電極 1 2 (スパッタリングターゲット 1 1) 間で D C 放電を発生させることができ、この際に発生した A r の正イオンによって負電位側のスパッタリングターゲット 1 1 表面を照射し、この際にスパッタリングターゲット 1 1 から脱離した R u 原子、イオンを基板 1 0 0 上に堆積させることによって、基板 1 0 0 上への R u 成膜を行うことができる。なお、カソード電極 1 2 には、スパッタリング効率を高めるために、隣接した磁石間で極性が互いに逆向きとなるように複数の磁石 (図示せず) が配置されており、この構成は D C マグネトロンスパッタリング型となっている。また、基板 1 0 0 とスパッタリングターゲット 1 1 間の間隔は 2 7 3 . 5 mm とされた。

20

30

【 0 0 1 8 】

上記の構成は、通常知られる D C スパッタリング装置と同様である。ただし、図 1 に示されるように、ここでは、スパッタリングターゲット 1 1、カソード電極 1 2 をその鉛直方向に沿った中心軸の周りで巻回するヘリカルコイル (コイル : プラズマ補助手段) 1 4 が設けられている。ヘリカルコイル 1 4 には、チャンバ 1 0 外に設けられた高周波電源 2 3 によって 1 3 . 5 6 M H z の高周波電力が印加される。ヘリカルコイル 1 4 を用いることによって、基板 1 0 0 の温度が 4 0 0 以下の場合でも、良好な膜質の R u バリアメタル層を得ることができる。この点について、以下に説明する。

40

【 0 0 1 9 】

スパッタリングによって成膜される R u バリアメタル層 (金属膜) の膜質は、スパッタリング時における A r 圧と成膜温度 (成膜時の基板 1 0 0 の温度) の影響を大きく受ける。図 2 は、A r をスパッタリングガスとしたスパッタリング法によって成膜された金属膜の膜質の、A r ガス圧と成膜温度 (基板温度 T s) 依存性を模式的に示す図である (「 I n f l u e n c e o f A p p a r a t u s G e o m e t r y a n d D e p o s i t i o n C o n d i t i o n s o n t h e S t r u c t u r e a n d T o p o g r a p h y o f T h i c k S p u t t e r e d C o a t i n g s 」、J o h n A . T h o m s o n、J o u r n a l o f V a c u u m S c i e n c e a n d T e c h n o l o g y A、V o l . 1 1、p 6 6 6 (1 9 7 4 年))。ここで、

50

基板温度 T_s は、単位を K とし、金属膜の融点 T_m (Ru の融点 ~ 2300) で規格化されている。この結果に示されるように、得られる金属膜の構造は、ポイドで囲まれた粗い結晶粒からなる構造 (Zone I)、密度の高い繊維構造をもつ結晶粒からなる構造 (Zone T)、柱状結晶粒からなる構造 (Zone II)、再結晶化した粗い結晶粒からなる構造 (Zone III) の 4 種類に大別される。

【0020】

図 3 (a) は、Zone I (T_s : 室温) で成膜した Ru 層表面の電子顕微鏡写真である。図 3 (b) は、Zone T ($T_s = 700$) で成膜した Ru 層表面の電子顕微鏡写真であり、これは、特許文献 1 に記載された Ru 層に対応する。図 3 に示されるように、Zone I の Ru 層 (図 3 (a)) においては、粗い柱状結晶の間に多くのポイドが形成され、この Ru 層は低抵抗のバリアメタル層としては適さないことが明らかである。一方、Zone T の Ru 層 (図 3 (b)) においては、少なくともこうした多くのポイドは見られず、この Ru 層はバリアメタル層として適している。このため、緻密な構造をもった Zone T の Ru 層がバリアメタル層として好ましい。

10

【0021】

しかしながら、図 3 (b) の Ru 層が得られる T_s (700) は、成膜温度の低温化という観点では好ましくない。これに対して、図 2 の特性において、Zone T は Ar 圧の低い側、 T_s / T_m の小さな側に向かって湾曲しているため、 T_s が小さな場合には Ar 圧を低くすることが必要であり、Ar 圧が高い場合には T_s を大きくすることが必要となる。

20

【0022】

一方で、基板ホルダ 13 とカソード電極 12 との間で DC 放電を発生させスパッタリングを起こすためには、Ar 圧には適正な範囲が存在する。この Ar 圧は、例えば特許文献 1 に記載されるように、 1×10^{-2} Torr $\sim 1 \times 10^{-1}$ Torr の範囲であり、これによって DC スパッタリングを起こし、基板 100 上に Ru を堆積させることができる。この場合において図 2 における Zone T となる Ru バリアメタル層を基板 100 上で得るために必要な T_s は $500 \sim 800$ の範囲となるため、特許文献 1 においては T_s は 500 以上とされている。

【0023】

図 1 の成膜装置 1 においては、基板ホルダ 13 とカソード電極 12 との間で DC 放電を発生させる際に、補助的にヘリカルコイル 14 を用いることによって、より低い Ar 圧でスパッタリングを発生させることができる。すなわち、ヘリカルコイル 14 に高周波電力を投入して、より低圧の Ar を ICP (Inductively Coupled Plasma) 化することができ、その上で基板ホルダ 13 に直流電力を投入することにより、より低圧で DC スパッタリングを行うことができる。通常の DC スパッタリングにおいては Ar のプラズマ化は、基板ホルダ 13 とカソード電極 12 の間に印加された直流電力による放電によって行われるが、これに対して、ここでは、この直流電力が印加されない場合でも、ヘリカルコイル 14 に高周波電力を印加することによって、スパッタリングターゲット 11 周辺の Ar を低い圧力でプラズマ (ICP) 化することができる。このため、具体的には、ヘリカルコイル 14 を用いない場合には Ar 圧が 1×10^{-2} Torr $\sim 1 \times 10^{-1}$ Torr の範囲で DC スパッタリングが行われたのに対し、ヘリカルコイル 14 に高周波電力を投入して Ar を ICP 化した上で DC スパッタリングを行えば、Ar 圧が $5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$ Torr の範囲で成膜を行うことができる。この際、基板ホルダ 13 とカソード電極 12 との間の直流電力は、スパッタリングターゲット 11 の面積で規格化された値として、 $5.9 \sim 11.9$ W/cm² の範囲として、基板 100 に Ru の成膜を行うことができる。また、この直流電力が印加されない場合でも、ヘリカルコイル 14 に $30 \sim 60$ W の範囲の高周波電力を供給することによって、上記の圧力範囲の Ar をプラズマ化することができる。

30

40

【0024】

また、図 1 の構成において、チャンバ 10 には、Ar ガスが導入されるガス導入口 10

50

Bがスパッタリングターゲット11よりも下側に設けられ、排気ポート10Aがスパッタリングターゲット11よりも基板100に近い側で、ガス導入口10Bから離れて設けられている。このため、実際にはスパッタリングターゲット11近傍の圧力(Ar圧)と基板100近傍の圧力(Ar圧)とは等しくなく、前者が後者よりも高くなっている。こうした構成によって、基板100側の圧力をより低くしてスパッタリングを行うことが容易となる。すなわち、図2の特性において、より圧力の低い側でスパッタリングを行うことができる。

【0025】

また、クレバスやポイドが少なく均一で一様なRu層を得るためには、基板100の表面にRu原子が吸着し、かつ基板100上でこのRu原子が表面に沿って拡散(移動)しやすいことが必要であり、この点において、Tsを高くすることは有効である。これに対して、上記の構成においては、ヘリカルコイル14を用いることにより、基板100の表面に到達するRu原子(イオン)のエネルギーを高めることによって、Tsを400以下としながらこの拡散の度合いを高めることができる。これによって、Ru層のポイドやクレバスを低減することができる。

10

【0026】

次に、上記の成膜方法で成膜されたRu層の特性について説明する。まず、図4に、上記の成膜方法で形成されたRu層(a)、ヘリカルコイル14を用いない従来のDCスパッタリング法によるRu層(b)、の表面の電子顕微鏡写真を示す。ここで、図4(a)のRu層の成膜においては、Ar圧を 1×10^{-3} Torr、Ts = 400とした。図4(b)のRu層の成膜においては、ヘリカルコイル14を用いず、Ar圧を 4×10^{-2} Torr、Ts = 500とした、特許文献1に記載の成膜方法を用いた。また、図4(b)のRu層においては、成膜後にポイドを低減化するために、水素雰囲気での熱処理(400)を行っている。この結果より、図4(a)においても、図4(b)と同等に良質なRu層が得られているが、図4(a)において、よりポイドの少ないものが、熱処理なし、かつより低いTsで得られている。

20

【0027】

また、図5(a)は、上記の成膜方法で形成されたRu層(a)、ヘリカルコイル14を用いない従来のスパッタリング法によって形成したRu層(b)、のX線回折結果である。ここで、基板100としては、Si単結晶ウェハを用いたため、Siに対応した回折ピークも現れている。図5(a)の試料の成膜条件は図4(a)と同様であり、図5(b)の試料の成膜条件は、Ts = 400、Ar圧は 5×10^{-3} Torrとした。また、図5(b)における下段は図1の構成におけるヘリカルコイル14を用いない通常のDCスパッタリングによるRu層の結果であり、図5(b)における上段は、このDCスパッタリングにおいて直流電力の代わりに高周波電力をカソード電極に入力した、通常知られるRFスパッタリングによるRu層の結果である。

30

【0028】

図5(a)より明らかなように、ここで形成されたRu層においては、(002)配向性が顕著であり、このRu層は主に(002)配向した柱状結晶で構成されることが明らかである。この場合の(002)配向度は85%以上となっている。ここで、(002)配向度は、図5に示されたX線回折パターンでのRuの全ての回折ピークの積分強度に対する(002)に対応した全ての回折ピークの積分強度の比として定義される。これに対して、図5(b)下段のRu層においては、(101)配向が比較的強いものの、その配向度は低い。図5(b)上段のRu層においては、配向性は特に低くなっている。

40

【0029】

このRu層がバリアメタル層(Ruバリアメタル層)として用いられる場合には、その上に銅(Cu)層が形成された銅配線の一部として用いられる。ここで、例えば「Substrate Temperature Dependence of Electrical and Structural Properties of Ru Films」、Takatoshi Nagano、Kazuya Inokuchi、Kuni

50

hiro Tamahashi, Nobuhiro Ishikawa, Yasushi Sasajima, and Jin Onuki, Thin Solid Films Vol. 520 (1), p 374 (2011年)に記載されるように、Ruの(0001)面((002)面と等価)とCu(111)面との格子ミスマッチは小さく、かつ、これらの間の吸着エネルギーは大きい。このため、(002)配向性の高いRuバリアメタル層上には、(111)配向性の高い銅(Cu)層が高い密着性で形成される。この場合のCu層の(111)配向度(上記のRuにおける(002)配向度と同様に算出)は80%以上となる。

【0030】

実際に、上記のRuバリアメタル層を用いた2種類の銅配線構造を製造した。その第1の構造における製造工程を図6に示す。ここでは、図6(a)に示されるように、単純な平面構造のSi基板51(10mm×10mm)上に一様に薄いSiO₂層52が形成された構造が下地として用いられた。図6(b)に示されるように、この上に上記のRuバリアメタル層53を成膜し、その後、電気めっきによってCu層54をRuバリアメタル層53上に形成した。電気めっきにおいては、図6(b)の構造を陰極とし、純度99.9999%の銅を陽極として、硫酸-硫酸銅溶液(めっき浴)中で、電流密度を5mA/cm²として通電することによって、厚さ300nmのCu層54を形成した。ここで、一般的には、Ruバリアメタル層53の上に厚さが数nm程度の薄い銅層をシード層としてスパッタリング法等によって成膜した後に、電気めっきを行う場合が多いのに対し、ここでは、こうしたシード層は用いられていない。

【0031】

また、第2の構造における製造工程を図7に示す。ここでは、図7(a)に示されるように、Si基板51上にバリア層となるSiN層55が薄く形成され、その上にSiO₂層52が形成されるが、このSiO₂層52には開口が形成されている。その後、図7(b)に示されるように、この開口の内部を含めた全面に前記のRuバリアメタル層53を成膜した後に、図7(c)に示されるように、前記と同様にCu層54を形成した。この構造は、特にダマシン法による銅配線を製造する場合に対応する。

【0032】

図6(c)、図7(c)どちらの場合においても、X線回折結果より、Cu層54の配向性は(111)が主となっていた((111)配向度が80%以上である)ことが確認できた。このため、上記のRuバリアメタル層53を用いて銅配線を形成できることが確認された。

【0033】

次に、図6(b)の形態の試料において、成膜時間を変えることによって、異なる膜厚のRuバリアメタル層53を形成した。その後、このRuバリアメタル層53の電気抵抗率を4端子法によって測定した。これによって測定された電気抵抗率と膜厚の関係を図8に示す。この場合の成膜は、Ar圧が 1×10^{-3} Torr、Ts = 400とした。この結果より、特に膜厚を20nm以上とすることによって、電気抵抗率が 20×10^{-6} ・cm程度に低いRuバリアメタル層53が得られた。この電気抵抗率は、バルク状態のRuと比べると高いものの、同様に薄膜状態として用いられる他のバリアメタル層と比べて低い。

【0034】

このため、上記のRuバリアメタル層53を用いて銅配線を半導体ウェハ上に形成することができる。ここで、LSIにおける配線幅が小さくなる(デザインルールが微細化する)場合に、配線幅を小さくしても、バリアメタル層としての効果を奏するためには、バリアメタル層の厚さは、ある一定以上が必要である。図9は、配線の断面積に占めるバリアメタル層の断面積の比率の配線幅依存性を計算した一例である。ここでは、配線のアスペクト比(配線深さ/配線幅)を3、バリアメタル層の厚さを3nmとしている。このように、デザインルールが微細化した場合には、配線構造の断面におけるバリアメタル層の占める比率が大きくなる。この場合、配線の低抵抗化のためには、バリアメタル層の低抵

10

20

30

40

50

抗化が必須である。前記の通り、 Ta 、 Ti 、 TaN 、 TiN 等と比べて Ru は比抵抗が低いために、図9においてバリアメタル層の占める断面積比の増大が顕著になる40nm以下の配線幅においては、 Ru をバリアメタル層として用いることが特に好ましい。更に、例えばデザインルールが40nm以下のLSIを構成するトランジスタや配線構造(配線層、層間絶縁層等)が形成された半導体ウェハにおいては、こうしたトランジスタや配線構造の耐熱性は低いために、 Ru バリアメタル層を500以下で成膜し、かつこの温度以上の温度での熱処理を必要としないで、良好な膜質の Ru バリアメタル層が得られることが望まれる。上記の Ru バリアメタル層は、特にこうした場合に好ましく用いられる。

【0035】

なお、上記においては、スパッタリングターゲット11が高純度の Ru で構成され、これによって Ru 層(Ru バリアメタル層)が基板100上に形成された。しかしながら、バリアメタル層を、 Ru が含まれる合金としてもよい。この場合においても、主成分が Ru である(例えば Ru の原子組成が90%以上である限りにおいて、図2の特性が同様に現れるため、上記の構成は有効である。

【0036】

また、上記においては、図1の成膜装置1を用いて Ru 層が形成されるものとしたが、 Ru 層以外でも、DCスパッタリングによって成膜が可能な材料(例えば任意の金属材料)に対しても、低温での成膜が要求される場合には、この構成が有効であることは明らかである。すなわち、基板100に形成すべき金属層に応じて、スパッタリングターゲット11の材料は適宜設定することができる。これに応じて、スパッタリングの条件(スパッタリングガス圧力)、直流電力、高周波電力等は設定される。

【0037】

また、上記においては、プラズマ補助手段としてヘリカルコイル14が用いられたが、基板100とスパッタリングターゲット11との間でDC放電を発生させる場合よりも低圧でスパッタリングガスをプラズマ化できる限りにおいて、ヘリカルコイル以外のプラズマ生成手段を、プラズマ補助手段として用いることができる。

【符号の説明】

【0038】

- 1 成膜装置(Ru 成膜装置:金属成膜装置)
- 10 チャンバ
- 10A 排気ポート
- 10B ガス導入口
- 11 スパッタリングターゲット
- 12 カソード電極
- 13 基板ホルダ
- 14 ヘリカルコイル(コイル:プラズマ補助手段)
- 15 ヒーター
- 16 熱電対
- 21 温度制御用電源
- 22 直流電源
- 23 高周波電源
- 51 Si 基板
- 52 SiO_2 層
- 53 Ru バリアメタル層
- 54 Cu 層
- 55 SiN 層
- 100 基板

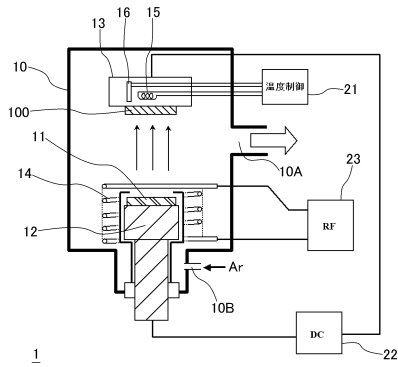
10

20

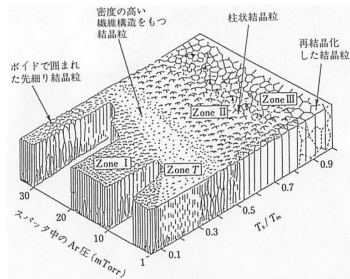
30

40

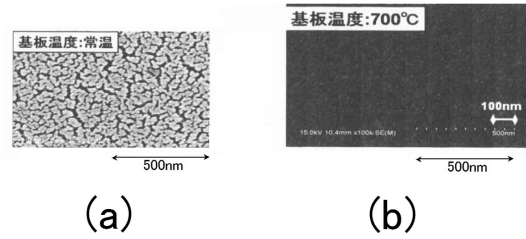
【図1】



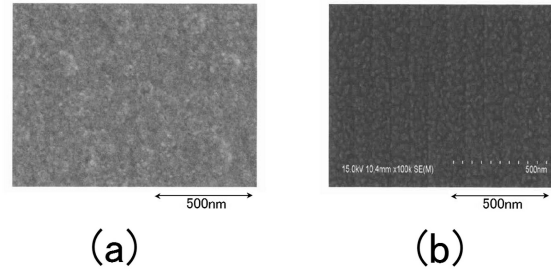
【図2】



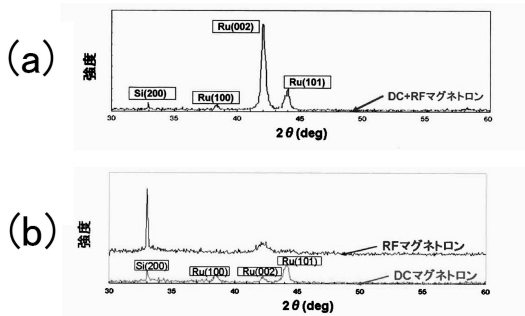
【図3】



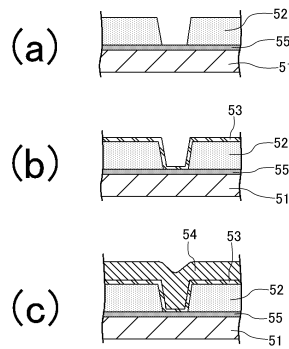
【図4】



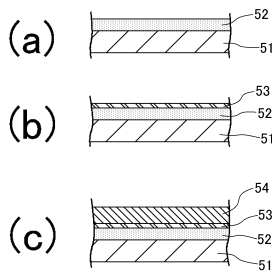
【図5】



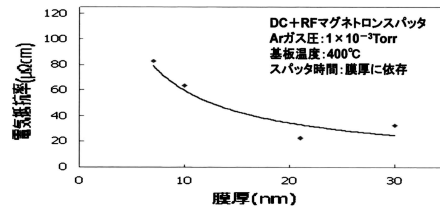
【図7】



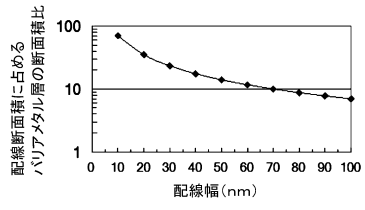
【図6】



【図8】



【 図 9 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 2 3 C 14/22 (2006.01) C 2 3 C 14/38
 C 2 3 C 14/14 (2006.01)
 C 2 3 C 14/38 (2006.01)

(72)発明者 永野 隆敏
 茨城県日立市中成沢町四丁目1番1号 国立大学法人茨城大学 工学部内
 (72)発明者 大貫 仁
 茨城県日立市中成沢町四丁目1番1号 国立大学法人茨城大学 工学部内
 (72)発明者 篠嶋 妥
 茨城県日立市中成沢町四丁目1番1号 国立大学法人茨城大学 工学部内
 (72)発明者 玉橋 邦裕
 茨城県日立市中成沢町四丁目1番1号 国立大学法人茨城大学 工学部内
 (72)発明者 小沼 重春
 茨城県日立市中成沢町四丁目1番1号 国立大学法人茨城大学 工学部内

審査官 有田 恭子

(56)参考文献 特開2008-182154(JP,A)
 特開2011-119330(JP,A)
 特開平10-330938(JP,A)
 特開2013-082993(JP,A)
 国際公開第2006/132308(WO,A1)
 特開2002-123930(JP,A)
 特開平11-328648(JP,A)
 特開昭62-207863(JP,A)
 特開平11-021669(JP,A)
 特開2007-277730(JP,A)
 特開2014-187208(JP,A)
 特開2011-216867(JP,A)
 特開2005-197579(JP,A)
 特開平10-313103(JP,A)
 国際公開第2008/084867(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 3 C 14/00 - 14/58
 H 0 1 L 21/285
 H 0 1 L 21/768