

論文 Cu/TiN 薄膜間の付着力に対する Ti 膜の効果*

Effect of Ti film against the adhesion between Cu and TiN films

則武千景 石原康生 近藤市治
 Chikage NORITAKE Yasuo ISHIHARA Ichiharu KONDO
 近藤憲司 竹中 修 金原 粲
 Kenji KONDO Osamu TAKENAKA Akira KINBARA

The effect of inserted Ti film as an adhesion promoting layer in Cu/Ti/TiN structure was studied. The Ti film of 15 nm thickness clearly promoted the adhesion four times as strong as Cu/TiN structure, while the effect of the Ti film of 80 nm thickness was not clear. The difference in the promotion appears to relate with the structure of Ti. The hydrogen included in the atmosphere of annealing was occluded in Ti of 80 nm thickness and led to the change to the Ti hydride ; $TiH_{1.924}$. Ti hydride was known as the brittle material. On the other hand, though the Ti film of 15 nm thickness includes hydrogen, the Ti film does not change to Ti hydride and has fcc structure, according to the results of high resolution TEM and electron diffraction. It is thought that the Ti of 15 nm thickness has an extreme effect as the adhesion layer, because of disturbing of changing to Ti hydride in Ti film.

Key Words : Ti, Cu, TiN, Hydrogen Embrittlement, Pull Strength

1. はじめに

高速性が要求される LSI では、配線抵抗を低くすることが重要である。Cu は現在の配線材料である Al に比べ低抵抗であることから、次世代の LSI 配線材料として注目されている¹⁻⁹⁾。また、融点が高いことから、エレクトロマイグレーションやストレスマイグレーションに対する信頼性の面において Al より優れていると考えられる。しかし、Cu の実用化には幾つかの問題点がある。その 1 つに Cu が Si 基板や SiO₂ 膜中に容易に拡散することがある。これを防止するためには、配線底面及び側面にバリア材を形成することが有効であると考えられる。バリア材の 1 つとして、TiN が検討されているが¹⁻⁸⁾、これまでに TiN 膜に対し Cu の付着力が低いということが報告されている⁸⁾。そこで、今回、Cu/TiN 構造の接着層として Ti 膜を Cu/TiN 間に挿入した時の効果を引張り試験により評価した。また、その Ti 接着層の膜厚による付着力の違いについても検討したので報告する。

2. 実験方法

Si 基板上に熱酸化膜、プラズマ SiN 膜を形成した後、DC マグネトロンスパッタにて、TiN (220 nm)、Ti (15 または 80 nm)、Cu (500 nm) をこの順に大気開放せず連続成膜した。TiN 膜は Ti ターゲットを用い、N₂/(Ar+N₂)=60% の雰囲気中で反応性スパッタにて成膜した。成膜時の基板温度は 200℃、圧力は 0.8 Pa、成膜速度は Cu : 4.0 nm/s、TiN : 1.3 nm/s、Ti : 0.6 nm/s にて行った。その後、400℃、10 分間のアニールを金属表面の酸化を防止するため H₂/N₂=10 vol% の還元雰囲気中 (大気圧) で行った。

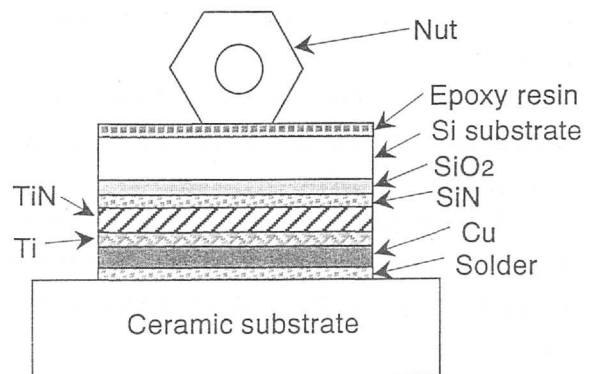


Fig. 1 Sample structure

*表面技術 Vol. 48, No. 4, 1997 より転載

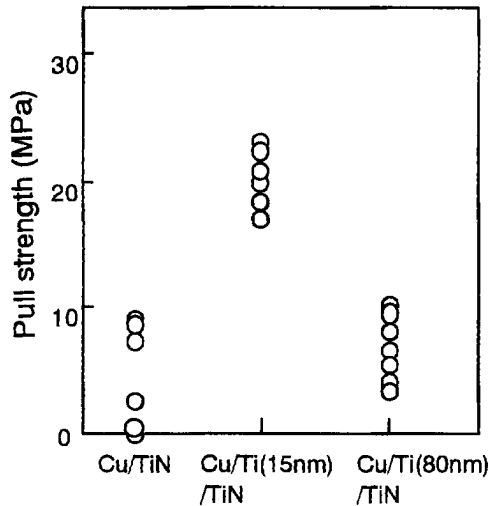


Fig. 2 The pull strength against sample structure

Table 1 The detected elements at fracture faces

| | Nut side | Ceramic sub. side |
|-----------------|----------------|-------------------|
| Cu/TiN | TiN, Si | Cu |
| Cu/Ti(15nm)/TiN | Sn, Pb, Cu, Ti | Sn, Pb, Cu |
| Cu/Ti(80nm)/TiN | Ti or TiN, Si | Ti or TiN, Cu |

膜の付着力の評価は引張り試験にて行った。Si 基板上に上記の薄膜を形成した後、チップ状にカットし、Sn-Pb はんだにて薄膜側をセラミック基板に組付け、エポキシ樹脂にて Si 基板裏側にナットを組付けサンプルとした (Fig. 1)。試験はセラミック基板を固定しナットを引張り、チップがセラミック基板から剥がれた時の強度を測定した。試験は 1 水準あたり 10 チップ行った。試験後の破壊部分を明らかにするために EPMA (Electron Probe X-ray Microanalysis), AES (Auger Electron Spectroscopy) にて分析した。

アニール前後の生成相の同定は XRD (X-Ray Diffraction) により行った。また、Ti 膜中の水素濃度の測定は、ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) により行った。ERDA では検出感度を高めるため、あらかじめ Cu 膜を硝酸にて除去した後、2 MeV の He⁺ ビームを試料に入射させ、反跳された水素粒子を半導体検出器により検出した。水素濃度の定量にはマイラ (C₁₀H₈O₄) を標準試料として用いた。膜構造の観察は高分解能 TEM (Transmission Electron Microscope)、また、膜の結晶構造解析、及び元素分析はビーム径 φ 1 nm の電子線回折、及び EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) により行った。

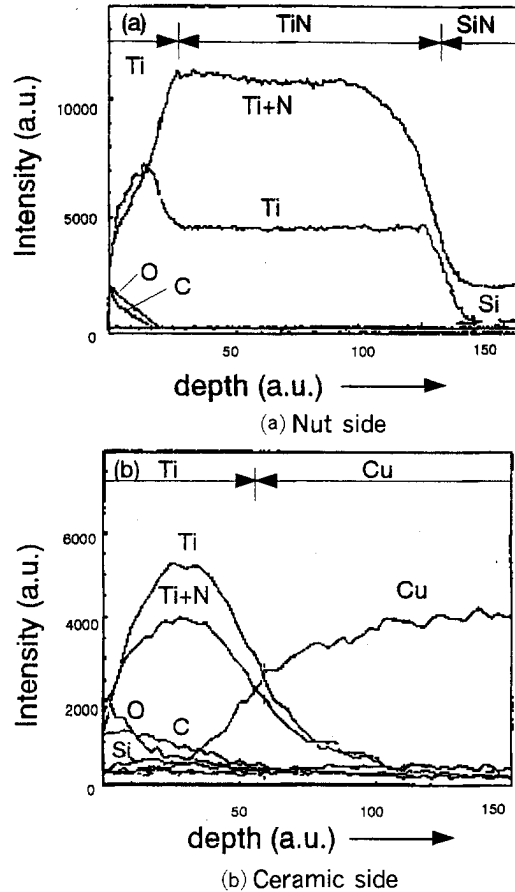


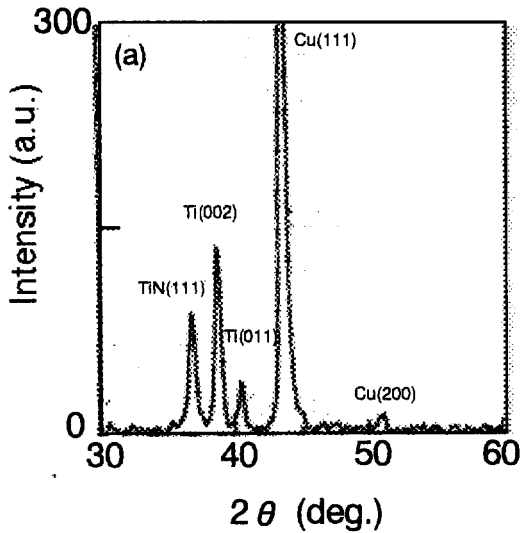
Fig. 3 The AES depth profiles of the fracture faces of Cu/Ti(80nm)/TiN structure.

3. 実験結果

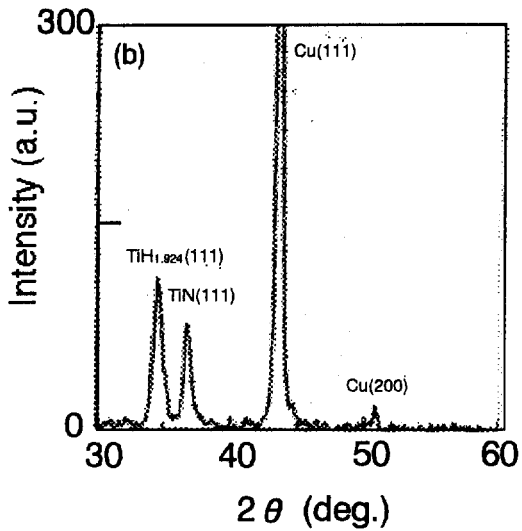
3・1 引張り試験結果

Fig. 2 に Cu/TiN、及び Cu/TiN 間に Ti 膜を 15 nm、80 nm 挿入した時の引張り試験結果を示す。Cu/TiN 構造の場合、引張り強度は 0~10 MPa という低い値であった。それに対し、Cu/TiN 間に 15 nm の Ti 膜を挿入した場合、強度は 17~23 MPa と向上した。しかし、挿入する Ti 膜厚が 80 nm と厚くなると強度は 3~11 MPa に低下した。

引張り試験における破壊部位の EPMA 分析を行った (Table 1)。その結果、Cu/TiN 構造は、ナット側から TiN (この構造中には Ti 単体は含まれていない)・Si、セラミック基板側から Cu が検出された。また Cu/Ti(15 nm)/TiN 構造の場合はナット側から Sn, Pb, Cu, Ti、セラミック基板側から Sn, Pb, Cu が検出された。ここで、Sn, Pb は組付けに用いたはんだの成分である。Cu/Ti(80 nm)/TiN 構造の場合はナット側から Ti, Si、セラミック基板側から Ti, Cu が検出された。しかし、EPMA では窒素の有無を明確に



(a) Before annealing



(b) After annealing

Fig. 4 The XRD patterns of Cu/Ti(80nm)/TiN structure

判断することができず、Ti と TiN を区別することはできなかった。

そこで、Cu/Ti(80 nm)/TiN 構造の破壊部位を明らかにするために、窒素の検出が可能である AES 分析を行った (Fig. 3)。ここで、「Ti+N」は 381 eV と 387 eV、「Ti」は 418 eV のオージェ電子の運動エネルギーである。その結果、(a) ナット側からは Ti, TiN が順に検出され、また (b) セラミック基板側からは Ti, Cu が順に検出された。以上のことより Cu/Ti(80 nm)/TiN 構造の破面は、両側とも Ti であったことが確認された。ここでナット側、セラミック基板側とも表面に酸素、炭素が検出されているが、これは引張り試験後の Ti 表面の酸化や汚れと考えられる。

引張り試験の結果をまとめると、Cu/TiN 構造では

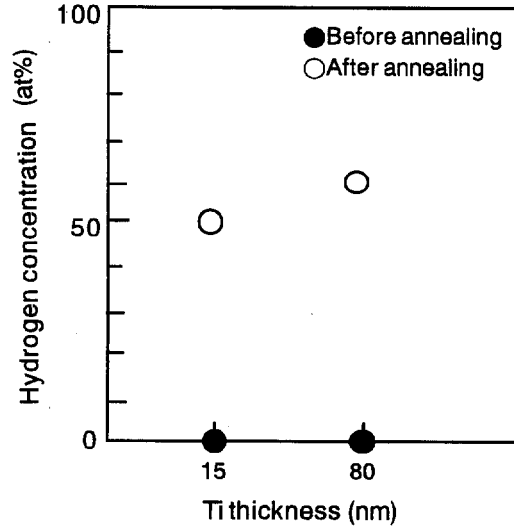


Fig. 5 The hydrogen concentrations in Ti films

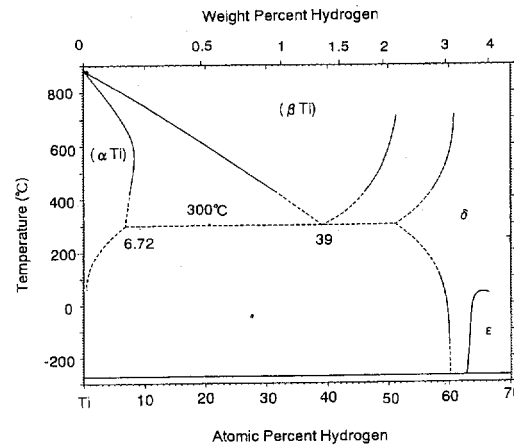


Fig. 6 Phase diagram of Ti-H system¹⁴⁾

Cu/TiN 界面、Cu/Ti(15 nm)/TiN 構造はチップのセラミック基板への組付けに使用したはんだ内、Cu/Ti(80 nm)/TiN 構造は Ti 膜内にて破壊していることがわかった。但し、Cu/Ti(15 nm)/TiN 構造の場合、セラミック基板側に Cu が検出されたのは、Cu がはんだ中に拡散したためと考えられる。

以上の結果より、Cu/TiN 界面の引張り強度が低いことを確認した。それに対し、15 nm の Ti 膜を Cu/TiN 間に挿入した構造は、Cu/TiN 間での破壊の前にはんだ内で破壊したため、Cu/Ti 間や Ti/TiN 間の強度は明らかにすることができなかったが、少なくともはんだの強度 17~23 MPa 以上であることは言える。よって、接着層として 15 nm の Ti を挿入することにより Cu/TiN 間の引張り強度が向上することがわかった。しかし、この Ti 膜の膜厚が 80 nm と厚くなる

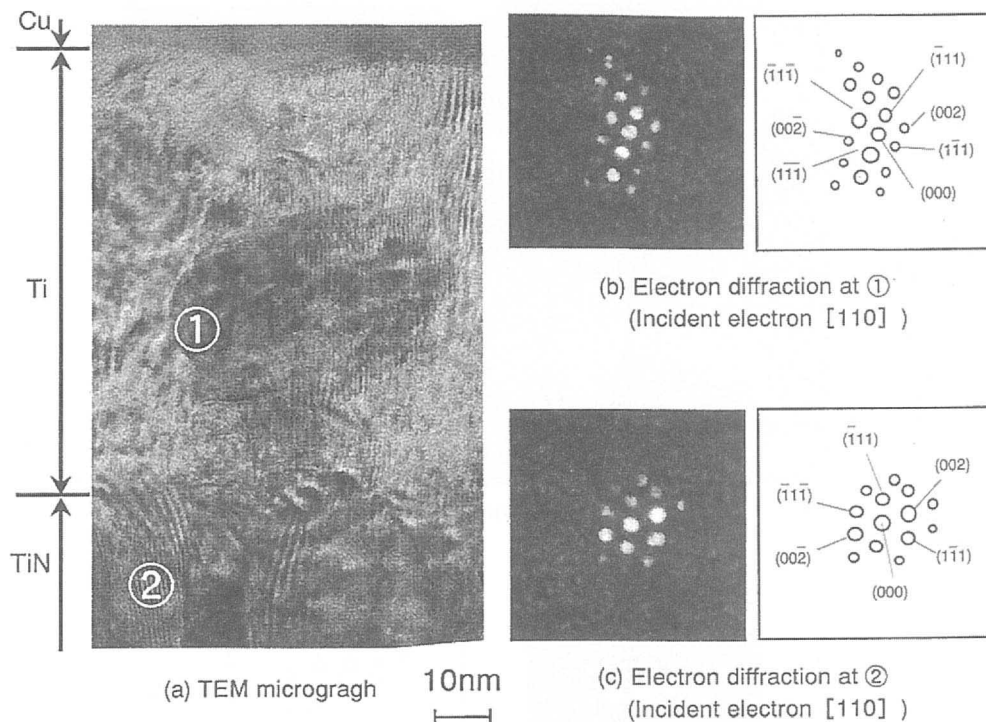


Fig. 7 The result of TEM observation and electron diffraction of Cu/Ti(80nm)/TiN structure

と、今度は Ti 膜内で破壊し、強度が低くなることがわかった。

3・2 Ti 膜厚による生成相の違い

Fig. 4 に Cu/Ti(80 nm)/TiN 構造のアニール前後の XRD 測定結果を示す。アニール前に検出された Ti のピーク¹⁰⁾ が、アニール後に消失し、代わりに Ti 水素化物である $TiH_{1.924}$ ¹¹⁾ が検出された。それに対し、Cu/Ti(15 nm)/TiN 構造は Ti 膜厚が薄いため $TiH_{1.924}$ の生成は確認できなかった。

Ti 膜中の水素の存在を確認するために、ERDA 測定を行った(Fig. 5)。その結果、Ti 膜厚に関わらずアニール前に水素はほとんど検出されないが、アニール後では 15 nm の Ti の場合で約 50 at%，80 nm の Ti の場合で約 60 at% 含まれることがわかった。この結果は Kristらの結果、15 nm の Ti 膜中の水素濃度 49 at%¹²⁾、また Mayuchkovらによる結果、Ti 水素化物単相になる水素濃度 55 at%¹³⁾ とほぼ一致している。

以上の結果より、アニール後の Ti 膜中には水素が含まれていると考えられる。また、アニール前にはほとんど水素が検出されなかったことより、水素はアニール中の雰囲気から Ti 膜に吸蔵されたと考えられる。

また、Fig. 6 に Ti-H 系の相図¹⁴⁾ を示す。これによると 400°C、水素濃度 50 at% では β -Ti + Ti 水素化物

δ 、水素濃度 60 at% では Ti 水素化物 δ 単相である。ここで、 β -Ti は水素を固溶した体心立方格子を有する Ti であり、また Ti 水素化物 δ は面心立方格子を有し、Ti に対する水素の比が 1.6~2.0 の幅広い範囲で存在する脆性材料である^{13,15~18)}。Ti 80 nm の XRD 結果は相図と一致している。よって、80 nm の Ti の場合は Ti 水素化物が形成されたため、強度が低下したと考えられる。しかし、相図によると 15 nm の Ti 中にも Ti 水素化物が生成するため、引張り強度の低下が考えられるが、強度は低下しなかった。

そこで 15 nm の Ti 膜中の Ti 相の状態を明らかにするために、高分解能 TEM 観察、及び電子線回折を行った。Fig. 7 にアニール後の Cu/Ti(80 nm)/TiN 構造の高分解能 TEM 観察結果と Ti 膜①、及び TiN 膜②の電子線回折の結果を示す。電子線回折結果より①は $TiH_{1.924}$ 、②では TiN と考えられる回折像が得られ、XRD、相図の結果と一致した。アニール後の Ti 膜厚 15 nm の場合 (Fig. 8)、Ti 膜と TiN 膜界面を明確に区別することは難しいが、ほぼ TiN 膜の凹凸に沿って、Ti 膜が形成されていることが観察された。また、電子線回折結果では TiN 膜②から TiN の回折像が得られたが、Ti 膜①からは Fig. 7 の Ti 膜①の $TiH_{1.924}$ と α -Ti の hcp の回折像とも異なり、TiN とほぼ同じ回折像が得られた。ここで、TiN の窒素により Ti 膜

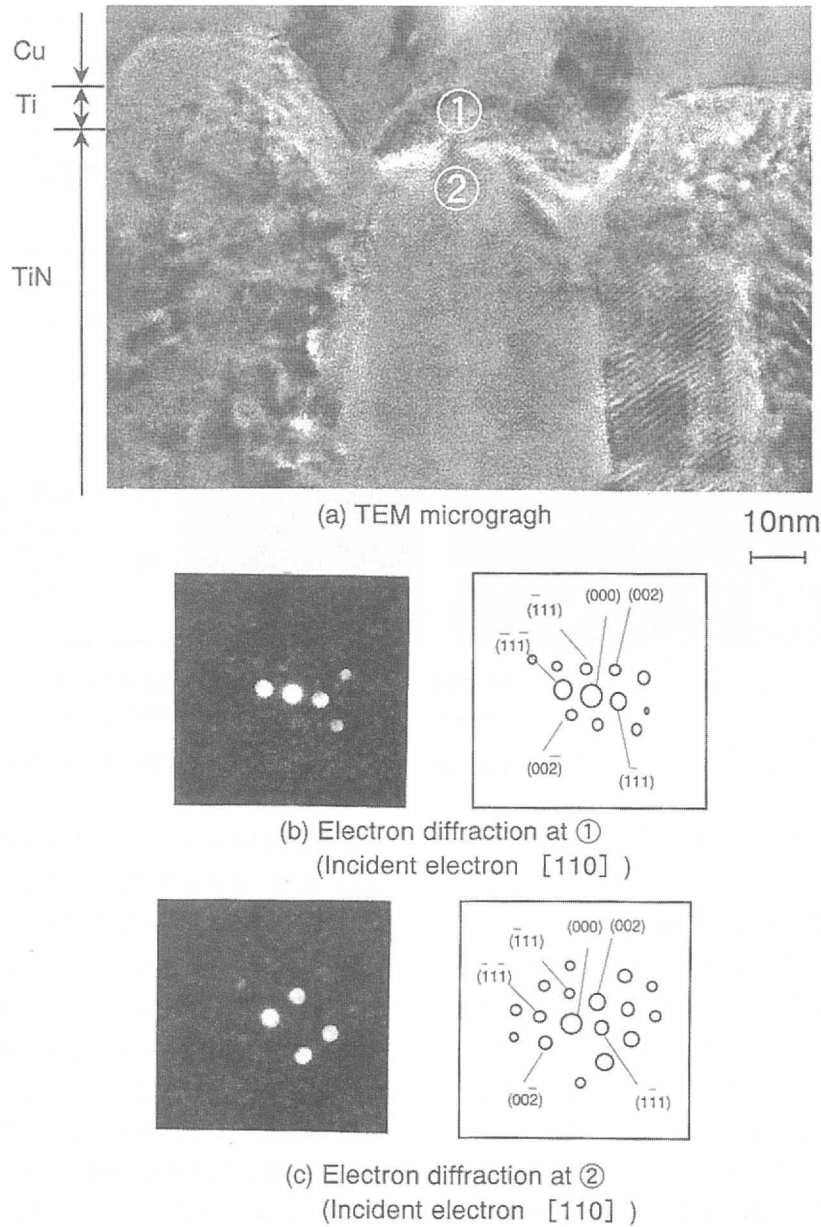


Fig. 8 The result of TEM observation and electron diffraction of Cu/Ti(15nm)/TiN structure

が窒化された可能性が考えられるため、EDX 分析を行った。Fig. 9 に Fig. 8 のポイント①、②の分析結果を示す。①は Ti、②は Ti : N = 1 : 1 の TiN であるという結果が得られた。

相図によると 15 nm の Ti は α -Ti と Ti 水素化物 δ の混合相になると考えられるが、Fig. 8 の電子線回折結果からは、TiN の Ti と同じ結晶構造である fcc の Ti となっていることが考えられる (TiN は NaCl 型であるが Ti のみの配列は fcc 型)。

Fig. 10 に Fig. 8 の Ti(15 nm)/TiN 界面付近の拡大図を示す。その結果、Ti 膜の格子配列が右から左上へと伸びる TiN 膜の格子配列と連続して、一直線に伸

びているように観察された。このような Ti 膜と TiN 膜の間の連続的な格子配列は、Ti(80 nm)/TiN 界面では観察されなかった。また、各膜の面間隔を測定した結果、Cu と TiN はそれぞれ 2.00 Å、2.51 Å と従来得られている値 (Cu(111) 面 : 2.088 Å¹⁹⁾、TiN(111) 面 : 2.44 Å²⁰⁾) と近い値が得られたが、Ti の場合は 2.10 Å と、 α -Ti(002) 面 : 2.342 Å、(011) 面 : 2.244 Å¹⁰⁾ とともに、また TiH_{1.924}(111) : 2.569 Å、(200) : 2.224 Å¹¹⁾ と異なる値が得られた。よって、面間隔からも Ti は α -Ti でも Ti 水素化物でもないと考えられる。

4. 考 察

以上の結果より、Ti膜のアニール後の状態は膜厚により異なっていると考えられる。厚さ80nmのTi膜は脆性材料であるTiH_{1.924}を形成するため、強度が低下する。しかし、厚さ15nmのTi膜では膜中に水素が存在しているが電子線回折、面間隔からはα-TiともTi水素化物でもなく、fcc型を有し、水素も含有している特殊なTiであると推定される。

このようなTiが生成する過程を考察した。成膜の初期で、成長層が十分薄い場合には格子が弾性的に歪むことによって、ヘテロ界面における原子間距離を一致させながら成長ができると言われている²¹⁾。図11にTiN膜上にTiを成膜した時の初期状態のモデル図を示す。ここではFig. 4に基づき、TiN膜は(111)配向、Ti膜は(002)配向した時の[110]断面におけるTiの配列をモデル化したものである。ヘテロ界面でのTiの原子間距離がTiNの(111)面内で5.19Åであるのに対し、Tiの(002)面内で5.11Åと非常に近く、その結果、2層目程度までは整合性良く成長すると思われる。3層目以上ではズレが生じるがある厚さまでは歪みを生じつつ、TiN膜と整合性を保つ可能性がある。そのような成長が許されるならばTi膜は15nm膜まではTiNのTiと同一の配置、つまりfcc型になりうると考えられる。

このようにして、fcc型のTi膜が形成されたと仮定すると以下のことが推定される。

- (1) 下地であるTiNの影響によりfcc型として成長するTi薄膜の厚さは、15nm程度である。
- (2) Cuはfcc型であるため(111)面に優先配向する傾向がある(Fig. 4)。そのCu原子間距離は5.09Åであり、上記fcc型Ti膜と良い整合性が得られる。
- (3) アニールによりTi膜中に水素が吸蔵されるが、TiN膜とCu膜に拘束されてfcc型は維持され、Fig. 10に観察されたような格子像が得られる。
- (4) 水素吸蔵後も15nmの厚さのTi膜中ではTiH_{1.924}を形成せず、従って高強度を維持することができる。

この推定を明確にするためには、熱処理前後の結晶構造、組成の詳しい分析、解析などを要するが、15nmという薄いTi膜を接着層として用いることにより、厚い膜とは異なる顕著な接着効果が得られるという実

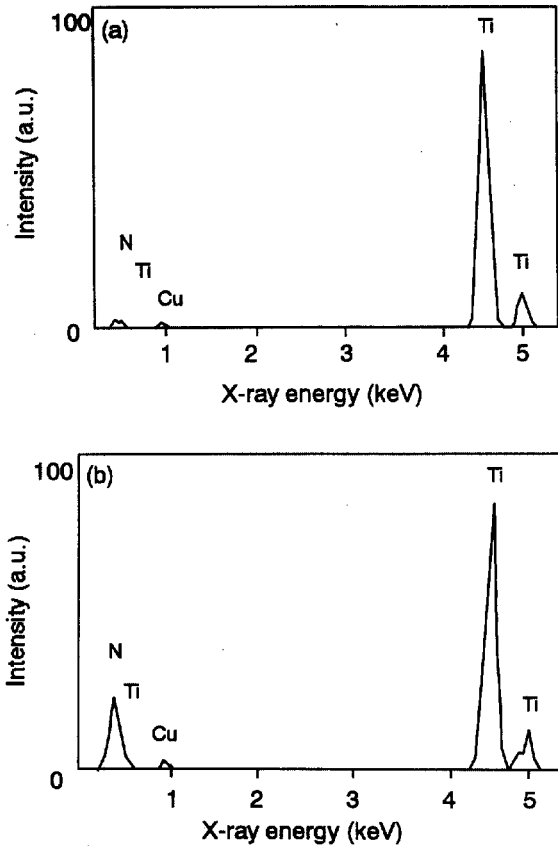


Fig. 9 The results of EDX analysis at (a)①, (b)② part in Fig. 8
 験事実は確定できた。

5. ま と め

次世代のLSI用配線材料として着目されているCuをバリア材上に形成する場合、Cu/バリア材間の付着性を向上させることが重要である。バリア材としてTiN膜を用いた場合、Cu/TiN界面の引張り強度は低い。接着層としてCu/TiN間に15nmのTi膜を挿入することにより強度が向上することがわかった。しかし、そのTiの膜厚が80nmと厚くなると、Ti膜の強度が低下した。この原因は、Ti膜がアニール雰囲気である水素を吸蔵し、脆性材料であるTiH_{1.924}に変化したためと考えられる。それに対し、15nmのTi膜には水素が含まれているにも関わらず、高強度であった。これはTi膜中のTi原子が、TiN膜中のTi原子に対して疑似的な構造を持って配列し、fcc型が形成される。その後、水素が吸蔵されるがTiN膜により拘束されているため、β-TiやTi水素化物への構造変化が妨げられ、脆性材料であるTi水素化物が形成されなかったためであると推定される。15nmというTi膜は、薄いが故に発生する特殊な構造により接着層とし

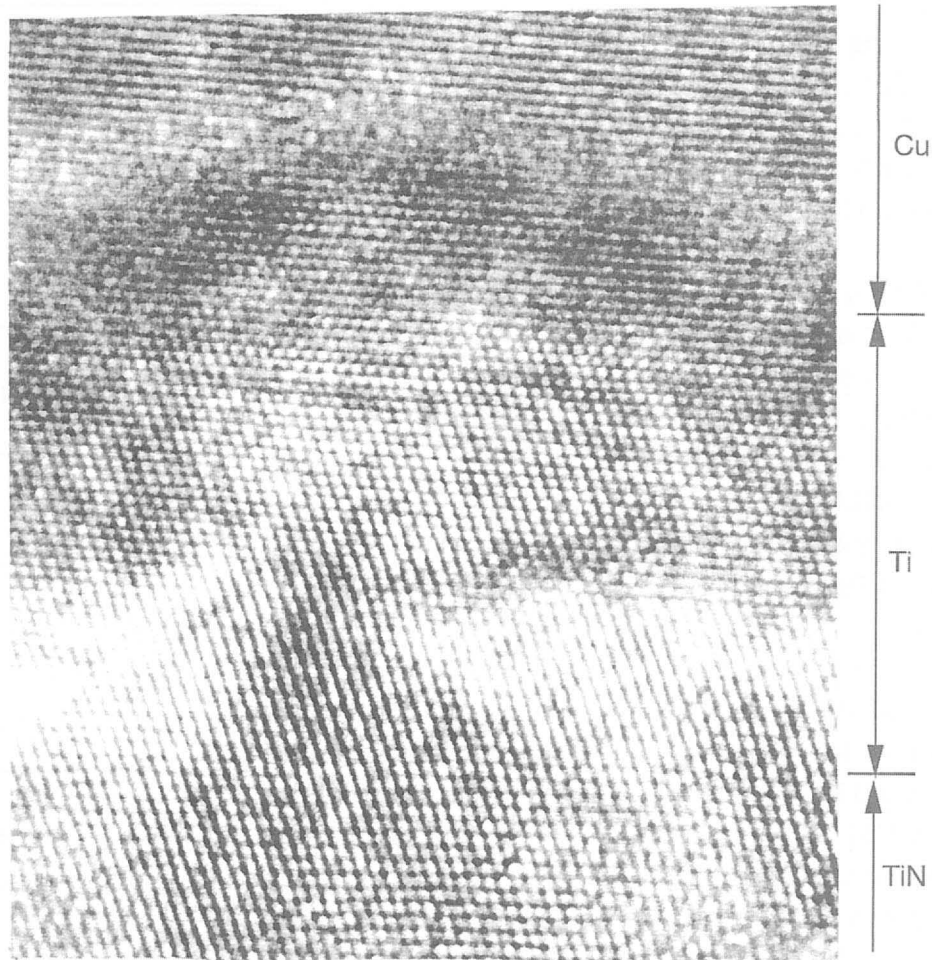


Fig. 10 The result of TEM observation of Ti(15nm)/TiN interface

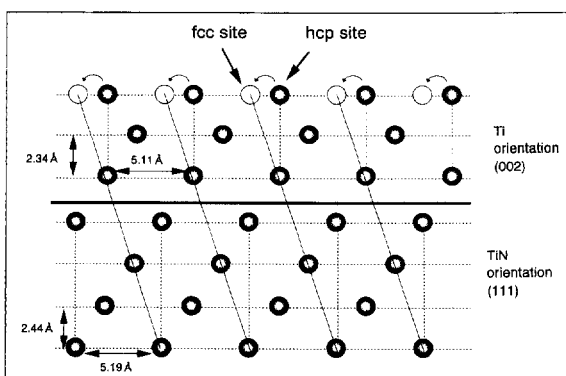


Fig. 11 The model of the formation of fcc structured Ti

て非常に高い効果を持つと考えられる。

謝 辞

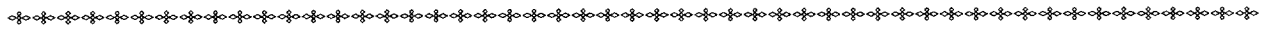
ERDA 分析において(株)豊田中央研究所 許斐一郎氏の多大なる協力をいただきました。ここに深い感謝の意を表します。

＜参 考 文 献＞

- 1) 星野雅孝, 三沢信裕, 角田一夫, 大迫なぎさ, 岡本茂, 大場隆之, 八木春良, 山田雅雄, 古村雄二; 信学技報, SMD 95-206, 33 (1995).
- 2) 上野和良, 大音光一, 恒成欣嗣; 信学技報, SMD 94-181, 55 (1994).
- 3) 阿部一英, 原田裕介, 鉄田博; 信学技報, SDM 94-183, 67 (1994).
- 4) 豊田吉彦, 深田哲生, 森剛, 長谷川万希子, 三上登; 信学技報, SDM 96-207, 41 (1996).
- 5) 栗屋信義, 有田睦信; 信学技報, SDM 93-196, 45 (1993).
- 6) S-Q. Wang, I. Raaijmakers, B. J. Burrow, S. Suthar, S. Redkar and K-B. Kim, J. Appl. Phys. 68 (1990) 5176.
- 7) S-Q. Wang, MRS BULL. AUGUST (1994) 30.
- 8) 古谷晃, 大下祥雄; 秋季 第 55 回応用物理学会発

表, (予稿集 21 p-ZD-5, 725) (1994).
9) 南幅学, 飯島匠, 田村仁, 下岡義明, 川ノ上孝, 須黒恭一, 平林義明, 桜井直明, 大川秀樹, 小原隆, 久保田剛, 古山充利, 伊高利明; 信学技報, SMD 95-208, 49 (1995).
10) JCPDS カード, 5-0682.
11) JCPDS カード, 25-982.
12) Th. Krist, M. Briere and L. Cser; Thin Solid Films, 228, 141 (1993).
13) 諸住高, 水野忠彦; 日本金属学会会報, 16, 119 (1977).
14) T. B. Massalski; Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Volume 2, p. 2066 (The

Materials Information Society).
15) 佐々木靖男, 中村恵吉; 日本金属学会会報, 19, 494 (1980).
16) D. S. Shin, I. M. Robertson and H. K. Birnbaum; Acta Metall., 36, 111(1988).
17) 大角泰章; 金属水素化物—その物性と応用—, 化学工業社, p. 19 (化学工業社, 1983).
18) 深井有; 日本金属学会会報, 25, 633 (1986).
19) JCPDS カード, 4-0836.
20) JCPDS カード, 6-0642.
21) 薄膜・表面物理分科会編; 薄膜作成ハンドブック, p. 86 (共立出版, 1991).



〈著 者〉



則武 千景 (のりたけ ちかげ)
生産技術開発 2 部
半導体の金属薄膜技術研究に従事。



石原 康生 (いしはら やすお)
生産技術開発 2 部
半導体の金属薄膜技術研究に従事。



近藤 市治 (こんどう いちはる)
生産技術開発 2 部
半導体の金属薄膜技術研究に従事。
工学博士



近藤 憲司 (こんどう けんじ)
生産技術開発 2 部
半導体の薄膜技術, 及び加工技術研究に従事。



竹中 修 (たけなか おさむ)
生産技術開発 2 部
化学処理, 表面技術, 電子・半導体加工の生産技術開発に従事。



金原 粲 (きんばら あきら)
金沢工業大学高度材料科学研究開発センター教授
スパッタリングプロセス, 薄膜の構造と物性の研究に従事。
工学博士