
結晶微細構造制御による AlCu/TiN 配線信頼性向上

Improvement of Electromigration Resistance of AlCu/TiN Lines by Controlling Aluminum Microstructure

根本 剛直(Takenao Nemoto) 堀越 浩(Hiroshi Horikoshi) 野上 毅(Takeshi Nogami)

要旨：

AlCu 層の結晶微細構造制御による、配線エレクトロマイグレーション(EM)耐性向上技術を二つ開発した。一つは、ウエハー工程後の 250℃、10 時間の熱処理により AlCu 中の Cu 原子分布を最適化するエージング技術である。ウエハー工程後の過飽和 Cu の、数時間の低温熱処理による Al 結晶粒界への拡散・粒界偏析が 1nm φ 微細部 X 線エネルギー分散解析により観察された。Cu 原子の粒界偏析に伴う配線 EM 寿命向上が確認された。二つ目は、EM 耐性と密接な関係にあるアルミ結晶配向性の制御技術である。配向性が、タングステンプラグを形成する配線工程で劣化するメカニズムを明らかにし、この劣化発生を回避するプロセスを開発した。

Synopsis：

Two techniques for improving electromigration (EM) resistance of AlCu/Tin lines were developed by controlling the microstructure of aluminum alloys. One is control of Cu atom distribution in AlCu films by aging at 250℃ for 10h after the wafer process. Cu atom segregation to grain boundaries after aging was observed indicating importance of segregated Cu for EM resistance. The other is control of crystalline orientation of Al in AlCu/Tin lines. Deterioration of crystalline orientation was found in metallization process to form tungsten-plug contact/via. Removal of sulfur/fluorine atoms from the TiN surface on which AlCu films are to be deposited prevented the deterioration.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

結晶微細構造制御によるAlCu/TiN配線信頼性向上*

川崎製鉄技報
26 (1994) 2, 65-70

Improvement of Electromigration Resistance of AlCu/TiN Lines by Controlling Aluminum Microstructure



根本 剛直
Takenao Nemoto
ハitek研究所 LSI
研究センター



堀越 浩
Hiroshi Horikoshi
LSI事業部 技術開発
センター プロセス開
発室



野上 毅
Takeshi Nogami
ハitek研究所 LSI
研究センター 主任研
究員(部長)・工博

要旨

AlCu 層の結晶微細構造制御による、配線エレクトロマイグレーション (EM) 耐性向上技術を二つ開発した。一つは、ウェハー工程後の 250°C、10 時間の熱処理により AlCu 中の Cu 原子分布を最適化するエージング技術である。ウェハー工程後の過飽和 Cu の、数時間の低温熱処理による Al 結晶粒界への拡散・粒界偏析が 1 nmφ 微細部 X 線エネルギー分散解析により観察された。Cu 原子の粒界偏析に伴う配線 EM 寿命向上が確認された。二つ目は、EM 耐性と密接な関係にあるアルミ結晶配向性の制御技術である。配向性が、タングステンプラグを形成する配線工程で劣化するメカニズムを明らかにし、この劣化発生を回避するプロセスを開発した。

Synopsis:

Two techniques for improving electromigration (EM) resistance of AlCu/TiN lines were developed by controlling the microstructure of aluminum alloys. One is control of Cu atom distribution in AlCu films by aging at 250°C for 10 h after the wafer process. Cu atom segregation to grain boundaries after aging was observed indicating importance of segregated Cu for EM resistance. The other is control of crystalline orientation of Al in AlCu/TiN lines. Deterioration of crystalline orientation was found in metallization process to form tungsten-plug contact/via. Removal of sulfur/fluorine atoms from the TiN surface on which AlCu films are to be deposited prevented the deterioration.

1 緒 言

LSI の高集積化、高速化により配線の電流密度が増加する。そのため、電子が配線の Al 原子に衝突して Al 原子を突き動かす EM (electromigration) 不良が配線信頼性上の問題となっている。当社の 0.8 μm CMOS プロセスでは AlCu¹⁾と TiN/Ti の積層配線を採用して 10 年以上の EM 寿命を達成しているが、サブハーフミクロン以降のプロセスではさらに EM 耐性を向上させる必要がある。

EM 耐性を向上させる方法として、AlSc²⁾、Al 単結晶³⁾、Cu 配線⁴⁾などが検討されているが、これらの新配線材料の採用は現状プロセスラインの変更をもたらし、大幅なコストアップとなる。以上の事情から、本論文では現状の AlCu 積層配線をサブハーフミクロン以降にも採用できるプロセスの開発を行った。

EM 耐性に影響を及ぼす因子を Fig. 1 に示す。段差緩和は層間絶縁膜形成方法の改良による平坦性向上により達成することができる⁵⁾。一方、結晶粒径の粗大化、均一化、Al(111)配向性の向上⁶⁾、Cu 析出状態の最適化⁷⁾といった微細組織の最適化によりメタル自体の EM 耐性を向上させることができる。

今回は、微細組織最適化技術として、第 2 章で全面成長 W-CVD

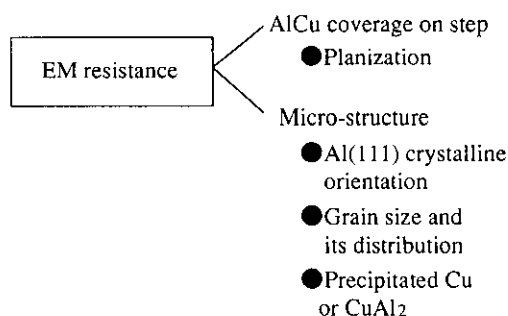


Fig. 1 Factors influencing EM resistance

法によるエッチバック時のバリアメタルへのダメージを除去することにより、Al(111)配向性を向上させる技術^{8,9)}を、第 3 章で製造後の配線に 250°C の熱処理(エージング処理)を行うことにより、Cu 析出状態を最適化する技術^{10,11)}を検討する。

2 Al 配向性向上技術

2.1 背景

Si 基板とのコンタクトホール、またはスルーホールの微細化に

* 平成 6 年 1 月 6 日原稿受付

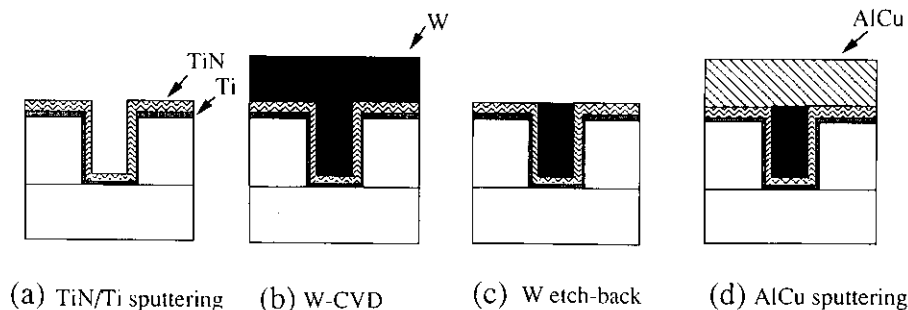


Fig. 2 Process flow preparing AlCu/TiN lines with W-CVD filling contact

に伴い、全面成長 W-CVD 法による W プラグが用いられている。Fig. 2 に標準的なプロセスフローを示す。コンタクトホールを形成した後、スパッタ法により密着層である Ti、TiN を形成し、CVD 法により W を全面成長させ、SF₆と Ar 混合ガスを用いて、RIE 法 (reactive ion etching) により W エッチバックを行い、コンタクトホール内に W を残した状態で AlCu を形成する。この場合、TiN 表面はエッチング雰囲気中にさらされダメージを受ける。本章は、W プラグを用いる配線系で発生する TiN 表面のエッチングダメージの AlCu 膜質への影響、ダメージを除去する技術を検討する。

2.2 実験

2.2.1 サンプル作成方法

W エッチバックプロセス有/無の 2 種類のサンプルを分析用、EM 加速試験用に準備した。配線構造はいずれのサンプルも配線構造上部から Al-0.5 wt%Cu/TiN/Ti であり、膜厚は 800/100/50 nm である。

第 1 のサンプルは CVD 法により成膜した BPSG (boron phospho silicate glass) 上に DC マグネトロンスパッタ法により Ti と TiN、AlCu を順番に形成した。第 2 のサンプルは標準的なプロセスフロー (Fig. 2) で作成した。第 1 のサンプルで Ti、TiN を形成した後、コンタクトホールに W を 1000 nm 全面成長させた後、エッチバックを行った。エッチバックは W の終点検出後、20 s のオーバーエッチを伴って終了させた。つまり、TiN 膜上部には W が残らないようにした。その後、第 1 のサンプルと同様 AlCu を形成した。以上のサンプルについて分析を行った。

また、上記サンプルに 25 nm の反射防止膜をつけ、フォトリソグラフィ法、RIE 法により幅 1.2 μ m、長さ 6 mm の配線に加工し、パッシベーション膜により配線を被覆した後、400°C、30 min のアニールを行い EM 加速試験を行った。

さらに、エッチバックダメージを除去する目的で W エッチバック後に (a) Ar イオンによる TiN 表面のスパッタリング、(b) アンモニア過水処理、(c) 有機洗浄を行い分析を行った。

2.2.2 分析方法

AlCu と TiN/Ti の配向性測定に XRD (x-ray diffraction) によるロックンクカーブ法を用いた。また TiN 表面の不純物分析に AES (Auger electron spectroscopy) を、表面粗さ測定に AFM (atomic force microscopy) を用いた。

2.2.3 EM 加速試験

EM 加速試験は 170°C 環境温度中で電流密度を 4×10^6 A/cm² として行った。

2.3 エッチバックダメージの影響

Fig. 3 に TiN/Ti 形成後に AlCu をスパッタしたもの (sp-TiN/Ti; Fig. 3 (a)) と W エッチバック後に AlCu をスパッタしたもの (eb-TiN/Ti; Fig. 3 (b)) の Al 結晶 (111) 配向のロックンクカーブを示す。sp-TiN/Ti 上の Al 結晶 (111) 配向の信号強度 (75 Kcps) は eb-TiN/Ti 上のそれ (23 Kcps) の約 3 倍であり、半値幅は 1/3 となった。これらのことは sp-TiN/Ti 上の Al 結晶が eb-TiN/Ti 上のそれに比べて (111) により配向していることを示している。Fig. 4 に EM 加速試験結果を示す。AlCu/eb-TiN/Ti 配線の EM 耐性が AlCu/sp-TiN/Ti 配線に比べて 1/10 に減少しており、Fig. 3 の Al 結晶の (111) 配向が劣化した結果と良く一致している。一方、sp-TiN/Ti と eb-TiN/Ti で TiN 結晶の (111) 配向はほとんど変化しなかった。Al 結晶の (111) 配向は TiN 結晶の (111) 配向を引き継いで向上することが知られている¹²⁾が、今回の結果は、それ以外の効果により Al 結晶の (111) 配向が変化することを示している。

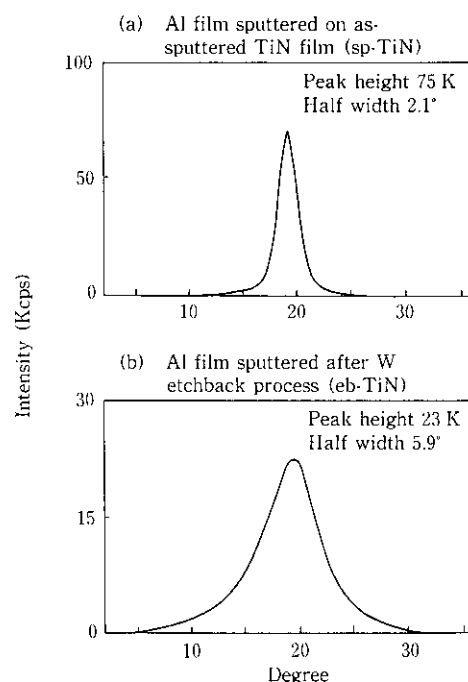


Fig. 3 Al (111) rocking curve profiles

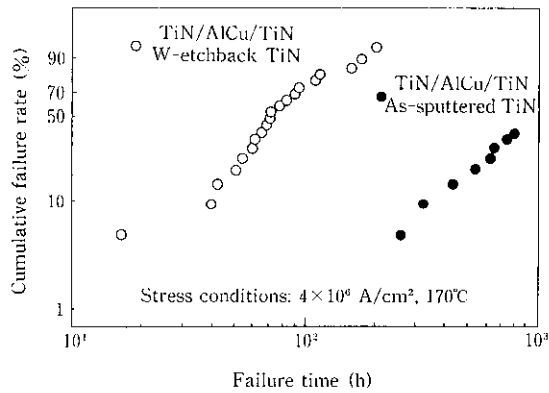


Fig. 4 Comparison of EM failure time distribution between the TiN/AlCu/eb-TiN and TiN/AlCu/sp-TiN lines

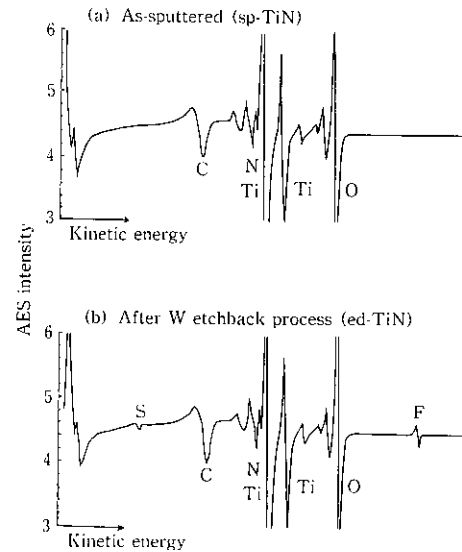
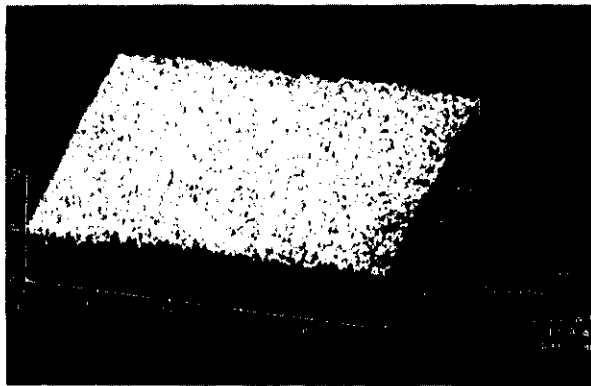
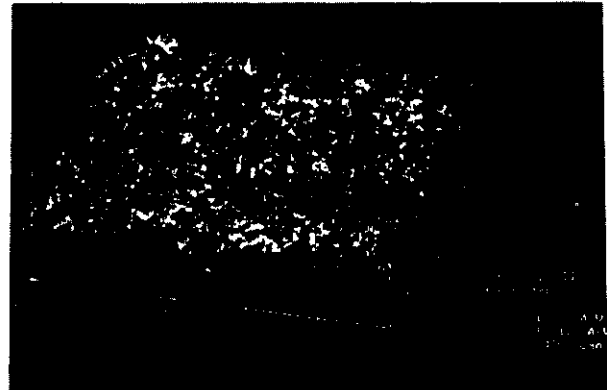


Fig. 5 AES profiles of TiN surface



(a) As-sputtered (sp-TiN)



(b) After W etchback process (eb-TiN)

Photo 1 AFM images of TiN surface

Fig. 5にAESによるTiN表面の分析結果を示す。eb-TiNではS(硫黄)とF(フッ素)のシグナルが観測されたのに対してsp-TiNではそれらは観測されなかった。S, Fはエッチバックガス(SF₆)の主成分であり、エッチング中に付着したと考えられる。

Photo 1にAFMによるTiN表面粗度測定結果を示す。sp-TiN表面の最高高低差(粗度) R_{max} が10 nmに対してeb-TiNのそれは30 nmで3倍粗度が増加している。

これらの結果から、eb-TiN上Al結晶の(111)配向が劣化する原因としてS, Fの付着、表面粗度増加といったTiN膜表面状態が影響していることが予測できる。

2.4 エッチバックダメージ除去方法

エッチバックダメージを除去する処理を行ったときのAl結晶の(111)配向の信号強度とTiN表面のS, Fの有無、粗度 R_{max} をTable 1に示す。Arイオンスパッタ、アンモニア過水処理を行ったものはAl結晶の(111)配向が向上したが有機洗浄、未処理では劣化した。一方、S, FはArスパッタ、アンモニア過水処理で除去できたが有機洗浄では除去できなかった。この結果は、Al結晶の(111)配向性の結果と良く一致した。しかし、粗度はアンモニア過水処理のみ向上しArスパッタでは変化しなかった。以上の結果

Table 1 TiN surface treatments and their effects on the TiN surface conditions and the crystalline orientation

Sample	Al (111) crystalline orientation	S, F on TiN surface	Roughness
(a) Ar ion sputtering	110 Kcps	non	rough
(b) Ammonium hydrogen peroxide wet treatment	125 Kcps	non	smooth
(c) Organic wet treatment	15 Kcps	present	rough
(d) W-etchback damaged TiN	23 Kcps	present	rough

よりTiN表面に付着したS, FがAl(111)配向性を劣化させたことがわかった。TiN表面にTiN-SもしくはTiN-Fの化合物ができることによりTiN結晶の(111)配向をAlが引き継げなくなったと考えられる。

3 エージング処理技術

3.1 背景

AlにCuを添加した配線を用いることによりEM耐性が向上することは良く知られており、広く量産で用いられている。そのメカニズムとして(a) CuAl_2 析出物¹³⁾, (b) 粒界に偏析したCu¹⁴⁾, (c) 粒内のCu¹⁵⁾の影響が報告されている。一方、析出状態を制御するためのエージング処理は鉄鋼など金属素材メーカーでは一般に行われている技術である¹⁶⁾。本章では、このエージング処理をLSI配線に応用することによりCu析出状態を制御してEM耐性を向上させる技術を検討する。

3.2 実験

3.2.1 サンプル作成

エージング処理有/無2種類のサンプルを分析用、EM加速試験用に準備した。サンプルは前記実験の第2サンプルと同様のプロセスで作成した(Fig. 2)。BPSG上にTi(50 nm), TiN(100 nm)をスパッタ法により形成した後、Wエッチバックを行い、前記エッチバックダメージ除去処理を行わずAlCu(800 nm)と反射防止膜のTiN(25 nm)を形成し幅1.2 μm 、長さ6 mmの配線に加工した後、CVD法によりパッシベーション膜を成膜し400°C、30 minの熱処理を行った。以上のプロセスを終了した後250°Cで10, 50, 100 hの恒温度保管処理(エージング処理)を行った。また、分析用サンプルとしてBPSG上にAlCuを800 nm形成し、配線形成以降の実際のLSI製造工程の熱処理を再現できる400°C、30 minの熱処理を加えた後、同様のエージング処理を行ったものを作成した。

3.2.2 分析方法

析出物の観察にTEM(transmission electron microscopy)を、元素分析として電子線が1 nm ϕ に絞れる微小部観察用EDX(energy dispersive x-ray spectroscopy)を、析出物の格子定数測定としてED(electron diffraction)を用いた。また、Alの粒径はTEMにより測定し、Al配向性測定はXRDを用いた。

3.2.3 EM加速試験

EM加速試験は室温環境中で電流密度を $7 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 流して行った。この時の配線温度はジュール発熱により250°Cになった。

3.3 結果

Fig. 6にエージング処理を行ったものと未処理のもののEM加速試験結果を示す。また、Fig. 7にエージング処理をしたときの50%断線時間 MTF_a (mean time to failure)と未処理の50%断線時間 $\text{MTF}_{n,a}$ の比とエージング処理時間 t_a の関係を示す。これらの結果からエージング処理を行うことによりEM耐性が向上することがわかった。一方、10 hのエージング処理によりEM耐性が未処理に比べて10倍向上するが、オーバーエージング処理を行うとEM耐性はあまり向上しなくなる。また、Al(111)配向性と粒径は未処理とエージング処理で変化しなかった。Photo 2にエージング処理による組織変化のTEM観察結果を示す。10 h, 100 hでエージング処理を行うことにより未処理で観察されなかった析出物が粒界に観察された。EDによる解析結果よりこれらの析出物は安定層である CuAl_2 (θ 相)であることを確認した。

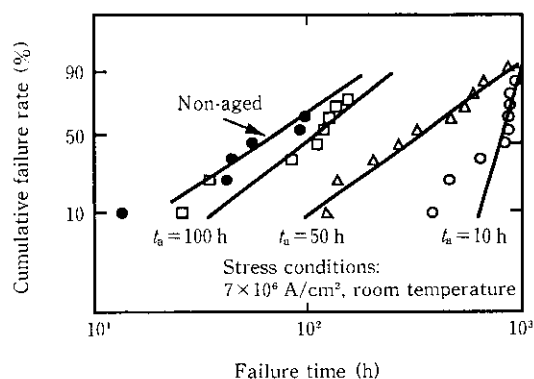


Fig. 6 EM failure time distribution for the non-aged and the aged lines for variable time

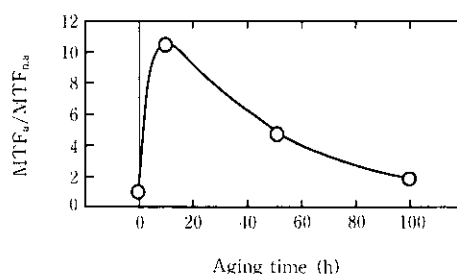


Fig. 7 MTF ratio of the aged-lines to non-aged as a function of the aging time

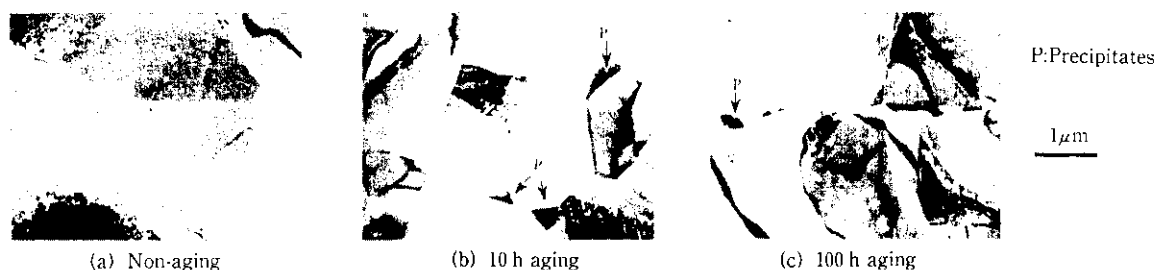


Photo 2 TEM observations of the aged and the non-aged AlCu



Photo 3 An example of EDX measuring points

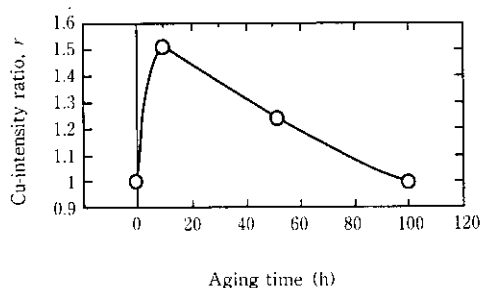


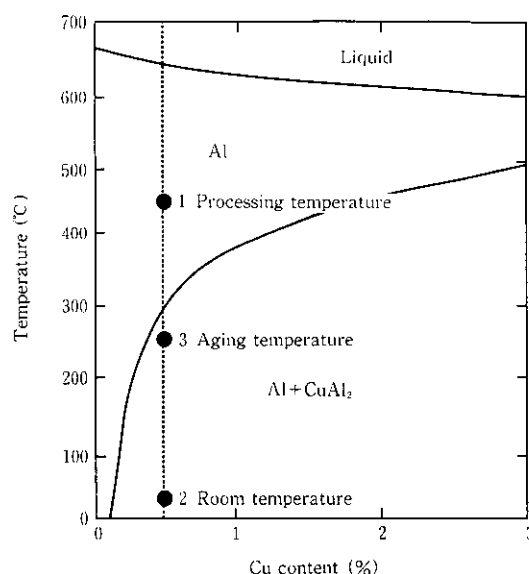
Fig. 8 EDX intensity ratio of Cu atoms at grain boundaries to inside grain as a function of the aging time

Photo 3にEDXによるCu信号強度測定を行った箇所のマップ図を示す。測定は粒内3点 (Photo 3の1, 2, 3), CuAl_2 析出物以外の粒界4点 (Photo 3の4, 5, 6, 7), 粒界三重点 (Photo 3の9, 10, 11)と CuAl_2 析出物 (Photo 3の8, 11)で測定した。 CuAl_2 析出物で強いCuの信号が得られた。一方, 10 h, 50 h エージング処理を行ったサンプルでは CuAl_2 以外の粒界で粒内より強いCu信号が得られた。Fig. 8にエージング処理時間 t_a を変化させたときの粒界のCu信号強度 $I(\text{G. B.})$ と粒内のCu信号強度 $I(\text{I. G.})$ の比 r を示す。この結果から, Cu信号強度比 r は10 hのエージング処理により増加するが, オーバーエージング処理(50–100 h)により減少することがわかった。

3.4 考察

3.4.1 CuAl_2 析出メカニズム

Al-Cuの相図¹⁷⁾をFig. 9に示す。LSI製造工程の配線工程以降の熱履歴は350–450°C程度 (Fig. 9の1)でプロセス処理を行った後,

Fig. 9 Al-Cu phase diagram¹⁵⁾

1 h程度で室温 (Fig. 9の2)に冷却するものである。Al中のCuの拡散速度は非常に遅い¹⁸⁾ためLSI製造工程終了後の配線には過飽和のCuが存在していると考えられる。LSI製造工程終了後, エージング処理を250°C (Fig. 9の3)で行い過飽和のCuが粒界に拡散することによりPhoto 2 (b), (c)に示すように CuAl_2 が析出すると考えられる。

3.4.2 EM耐性向上メカニズム

Fig. 6および7からエージング処理によりEM耐性が向上し, 粒界に CuAl_2 が析出した (Photo 2の(a), (b), (c))。しかしながら, EM耐性の結果 (Fig. 7)と比較して, 10 h エージング処理 (Photo 2の(b))と100 h エージング処理 (Photo 2の(c))で CuAl_2 析出状態に顕著な差が見られなかったことから, CuAl_2 析出物はEM耐性をほとんど向上させないと考えられる。

Fig. 8から10 h, 50 hのエージング処理によりCuが粒界に偏析することがわかる。この結果とFig. 7のEM耐性の結果は同じ傾向を示す。これらの結果から粒界に偏析したCuがEM耐性を向上させたと考えられる。

Fig. 10にエージング処理のメカニズムを模式的に示す。製造直後(a)は粒内に過飽和に存在したCuがエージング処理(b)を行うことにより粒界に偏析する。オーバーエージング処理(c)により粒界のCuが析出する。

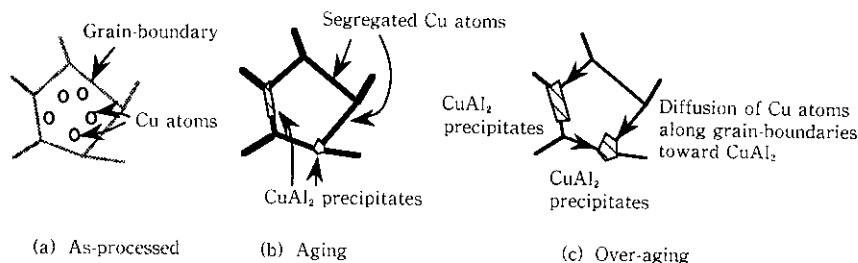


Fig. 10 Schematic of the aging mechanism

4 結 論

LSI 配線の信頼性上の問題である EM 耐性を新たな設備投資をせずに低コストで向上させるため、AlCu 配線の微細組織を制御する方法を開発した。得られた結論は以下のとおりである。

- (1) 全面成長 W-CVD 法における W エッチバック工程での下地 TiN/Ti へのダメージが、その上に形成される AlCu 配線の Al 結晶の(111)配向性を劣化させ、EM 耐性が劣化した。このエッチバックダメージの実体は TiN 表面に付着したエッチバ

ックガスの主成分である S, F である。

- (2) エッチバックダメージ除去には TiN 表面を Ar でスパッタリングする方法がアンモニア過水処理が有効であり、本処理により、Al 結晶配向性と EM 耐性が回復する。
- (3) LSI 製造工程後、AlCu 配線に 250°C、10 h のエージング処理を行うことにより EM 耐性を 10 倍向上させることができる。
- (4) エージング処理により粒界に偏析した Cu が EM 耐性を向上させた。

参 考 文 献

- 1) F. M. d'Huerle, N. G. Ainslie, A. Gangulee and M. C. Shine: *J. Vac. Sci. and Technol.*, **9** (1971) 1, 366-372
- 2) S. Ogawa and H. Nishimura: "A Noble Al-Sc (scandium) Alloy For Future LSI Interconnection," International Electron Device Meeting Technical digest, IEEE, Washington, DC (USA), December (1991)
- 3) H. Hasunuma, H. Kaneko, A. Sawabe, T. Kawanoue, and Y. Kohanawa: "Single Crystal Aluminum Lines with Excellent Endurance against Stress Induced Failure," International Electron Device Meeting Technical digest, IEEE, Washington, DC (USA), December (1989)
- 4) H. K. Kang, J. S. H. Cho, I. Asano, and S. S. Wong: "Electromigration Properties of Electroless and CVD Cu Metallization," Proceedings 9th International VLSI Multilevel Interconnection Conference, Santa Clara (USA), June (1992)
- 5) T. Nogami, S. Oka, K. Naganuma, T. Nakata and O. Haida: "Electromigration Lifetime as a Function of Line Length or Step Number," 30th Annual Proceedings Reliability Physics, IEEE, San Diego (USA), April (1992)
- 6) S. Vaidya and A. K. Sinha: *Thin Solid Films*, **75** (1981), 253-259
- 7) C. Kim and W. Morris: *J. Appl. Phys.*, **72** (1992) 5, 1837-1845
- 8) H. Horikoshi and T. Nogami: "Improving EM Lifetime of AlCu/TiN Lines and W-plug Metal System by Controlling Crystal Structure of AlCu," Proceedings 10th International VLSI Multilevel Interconnection Conference, Santa Clara (USA), June (1993)
- 9) 川崎製鉄(株): 特願平 5-2801
- 10) T. Nemoto and T. Nogami: "Segregation of Cu to Grain Boundaries by Aging Treatment and its Effect on EM Resistance for AlCu/TiN," 31th Annual Proceedings Reliability Physics, IEEE, San Jose, April (1994)
- 11) 川崎製鉄(株): 特願平 5-68690
- 12) K. Kageyama, K. Hashimoto and H. Onoda: "Formation of Texture Controlled Aluminum and its Migration Performance in Al-Si/TiN Stacked Structure," 29th Annual Proceedings Reliability Physics, IEEE, Las Vegas (USA), April (1991)
- 13) J. E. Sanchez, Jr., O. Kraft and E. Arzt: "Microstructural Evolution in Thin Metal Films: Implications for VLSI Interconnection Reliability," Proceedings First International Workshop on Stress-Induced Phenomena in Metallizations, Ithaca (USA), September (1991)
- 14) P. S. Ho: *Phys. Rev.*, **8B** (1973) 10, 4534-4539
- 15) R. Rosenberg, A. F. Mayadas, and D. Gupta: *Surface Sci.*, **31** (1972), 566-585
- 16) 幸田成康: 軽金属, **36** (1986) 8, 525-533
- 17) M. Hansen: "Constitution of Binary Alloys," (1965), 84, [McGraw-Hill, New York (USA)]
- 18) K. V. Reddy, F. Beniere, and K. Kostopoulos: *J. Appl. Phys.*, **50** (1979) 4, 2782-2788