

平成21年 4月30日現在

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2007～2008

課題番号：19686004

研究課題名(和文) ナノスケールULSIデバイスのためのミクタミクト合金電極・配線の創成

研究課題名(英文) Development of mictamict-alloy electrode and interconnect for nanometer scale ULSI device

研究代表者

近藤 博基 (KONDO HIROKI)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50345930

研究成果の概要：

本研究では超々大規模集積回路(ULSI)の更なる高性能化に向け、ミクタミクト構造(アモルファス層と微結晶粒の混合状態)を有する遷移金属(TM)-Si-Nを用いた配線・ゲート電極の開発を行った。具体的にはチタン(Ti)-Si-Nおよびハフニウム(Hf)-Si-Nの結晶構造および電気的特性について、窒素組成依存性および熱処理温度依存性を詳細に調べ、膜中における微結晶粒の形成過程および構造、それらと電気的特性との相関を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	17,700,000	5,310,000	23,010,000
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
総計	20,500,000	6,150,000	26,650,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎， 薄膜・表面界面物性

キーワード：アモルファス， ミクタミクト， 微結晶粒， メタルゲート， 遷移金属窒化物， 価電子帯スペクトル， 抵抗変化メモリ

1. 研究開始当初の背景

技術世代22nm以降のmetal-oxide-semiconductor field-effect-transistor (MOSFET)では、ゲート電極の仕事関数ゆらぎが10 mV以下であることが求められる[1]。これに対しタングステン(W)やモリブデン(Mo)などの純金属材料では、結晶面方位に依存して1 eV程度も仕事関数が異なる[2-3]。またニッケルシリサイド(NiSi)などの合金材料においても、金属組成の変化に伴って仕事関数が数百 meV程度異なることが知られている[4]。したが

って、これらの多結晶合金をゲート電極材料に用いた場合、物理ゲート長が数十 nm以下の微細ゲート電極において、結晶粒毎の結晶面方位や組成のばらつきが仕事関数のゆらぎの要因となりうる。そこで本研究では、このような結晶構造に起因した仕事関数ゆらぎを生じ難いゲート電極材料として、アモルファス構造を有する遷移金属(TM)-Si-N合金ゲート電極に着目した。TM-Si-Nはこれまでに、結晶粒界の無いバリアメタル材料として超々大規模集積回路(ULSI)用 Cu 多層配線へ

の適用が検討されている。しかしながら、その結晶構造と電気的特性の相関については十分明らかにはなっていない。スパッタリング法などで低温成長した TM-Si-N 薄膜は、堆積直後はアモルファス構造を有するものの、堆積後熱処理 (PDA) によって膜中に微結晶粒が析出する。したがって、ULSI 技術におけるアモルファス TM-Si-N 薄膜の電極・配線への応用においては、微結晶粒の形成過程を明らかにし、構造、サイズおよび密度を制御することが本質的であり、不可欠である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、遷移金属 (TM)-Si-N 薄膜における微結晶粒の結晶構造、粒径および密度と、電気的特性との相関を解明することである。具体的には、Ti-Si-N および Hf-Si-N 薄膜内での微結晶粒形成におけるスパッタリング雰囲気依存性 (N_2 濃度依存性) および堆積後熱処理 (PDA) 温度依存性から、微結晶粒の形成過程を明らかにした。また、異なる窒素組成及び PDA 温度の Ti-Si-N および Hf-Si-N の仕事関数および抵抗率とそれらの結晶構造との相関を明らかにした。

3. 研究の方法

実験には n 型 Si (001) 基板を用い、化学酸洗浄 (RCA 洗浄) 後、熱酸化によってゲート SiO_2 膜を形成した。室温、 N_2/Ar 混合雰囲気での反応性スパッタリングにより、Ti-Si-N および Hf-Si-N を堆積した。スパッタリングにはそれぞれ、 Ti_5Si_3 、Hf および Si の焼結体ターゲットを用いた。一部の Ti-Si-N 試料では低抵抗率層として W または Pt を積層し、W/Ti-Si-N/ SiO_2 /Si および Pt/Ti-Si-N/ SiO_2 /Si MOS キャパシタを作製した。その後、 N_2 雰囲気中において、 $500^\circ C$ から $1100^\circ C$ で 30 秒間の蒸着後熱処理 (PDA) を施した。

4. 研究成果

(1) Ti-Si-N の結晶構造及び電気的特性

図 1 は、ラザフォード後方散乱法 (RBS) によって求めた Ti-Si-N 膜中の Ti と Si の組成比 ($Ti/(Ti+Si)$)、および N 組成である。Ti と Si の組成比は、スパッタリングに用いた Ti_5Si_3 焼結体 ($Ti/(Ti+Si)=62.5\%$) とほぼ同じ値で一定であることがわかる。一方、スパッタリング雰囲気の N_2 濃度の増大と共に、膜中の N 組成は増大し、 N_2 濃度 5% 以上の領域でほぼ一定となっている。Ti-Si-N 中の Ti 原子および Si 原子が全て TiN および Si_3N_4 を形成した場合の N 組成は、 $Ti:Si=5:3$ に対して 55.6% と求められ、 N_2 濃度 5% 以上では、この飽和 N 組成となっていることがわかる。

図 2 は、 N_2 濃度 1.4%、3.0% および 40.0% のスパッタリング雰囲気中で形成した Ti-Si-N における X 線回折プロファイルである。測定

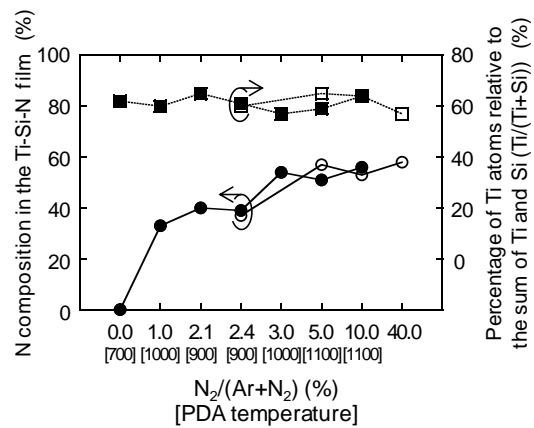


図 1 Ti-Si-N 膜中の Ti と Si の組成比 ($Ti/(Ti+Si)$)、および N 組成

には Cu $K\alpha$ 線を用い、試料表面への入射角 θ を 2.823° に固定して、検出角 2θ をスキャンした。 N_2 濃度 1.4% のスパッタリング雰囲気中で成膜した Ti-Si-N では、PDA 温度が大きいほど Ti_5Si_3 の結晶粒を示唆する回折ピークが明瞭に現れており、Ti-Si-N 膜中での結晶粒の析出が進行していることがわかる。これに対して N_2 濃度 3.0% の場合では、 $1000^\circ C$ 以上での PDA 処理後においても、極めてブロードな回折ピークがわずかに観測されるのみである。また回折ピークは Ti_5Si_3 に対してわずかに低角側に広がって観測されており、TiN の微結晶粒の析出を示唆している。更に N_2 濃度 40.0% の場合では回折ピークはほとんど観測されない。すなわち、スパッタリング雰囲気の N_2 濃度の増大に伴って Ti-Si-N の結晶化が抑制され、微結晶粒が析出し難くなっている。図 3 は、X 線回折ピークの半値幅より、Sherrer の式を用いて求めた結晶粒径の PDA 温度依存性である。 N_2 濃度 2.4% 以下の場合では、PDA 温度の増大に伴って結晶粒径が 10 倍以上に大きくなっていることがわかる。また図中のフィッティング直線の傾きから、微結晶粒成長の活性化エネルギーが 0.30 から 0.45 eV と求められた。Ti-Si-N 膜中での微結晶粒の析出および結晶成長の機構は、現状では十分明らかでないが、TiN 中での Si 原子拡散の活性化エネルギーとして 0.27 eV が報告されている [5]。一つの可能性として、局所領域からの Si の析出が Ti-Si-N の結晶化を律速していることが考えられる。

図 4 は、Ti-Si-N/ SiO_2 /Si 構造における四探針測定により求めた Ti-Si-N の抵抗率を、微結晶粒の粒径に対する依存性として示したグラフである。 N_2 濃度 2.4% 以下のスパッタリング雰囲気中で成膜した Ti-Si-N では、抵抗率が結晶粒径に逆比例して減少することがわかる。一方、 N_2 濃度 2.8% 以上のスパッタリング雰囲気中で成膜した Ti-Si-N では、結晶粒径に対する抵抗率の依存性は見られず、

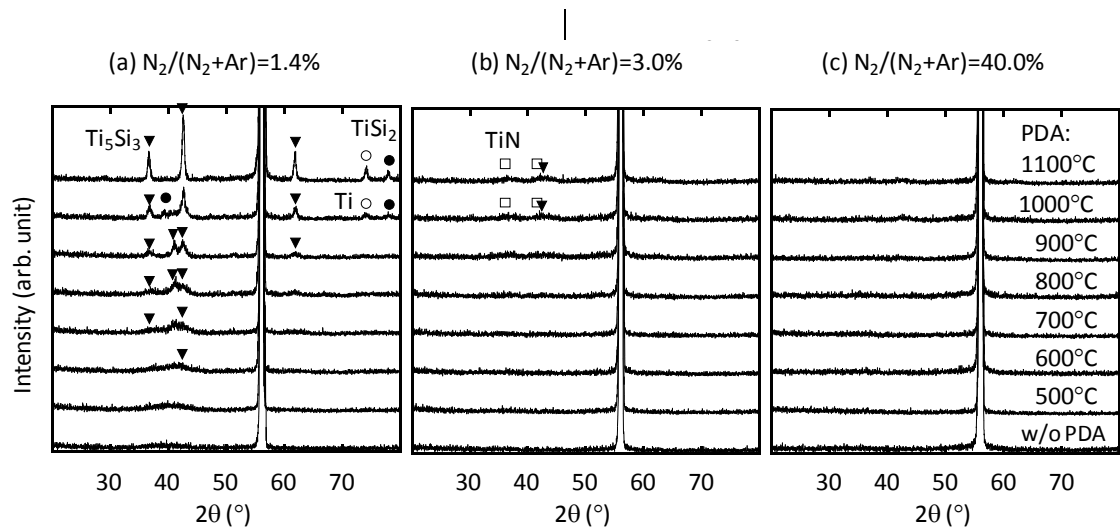


図2 N_2 濃度 1.4%、3.0%および 40.0%のスパッタリング雰囲気中で形成した Ti-Si-N における X 線回折プロファイル

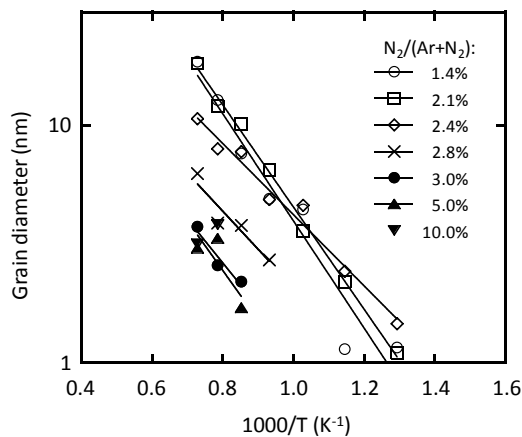


図3 Ti-Si-N 膜中の微結晶粒における結晶粒径の PDA 温度依存性

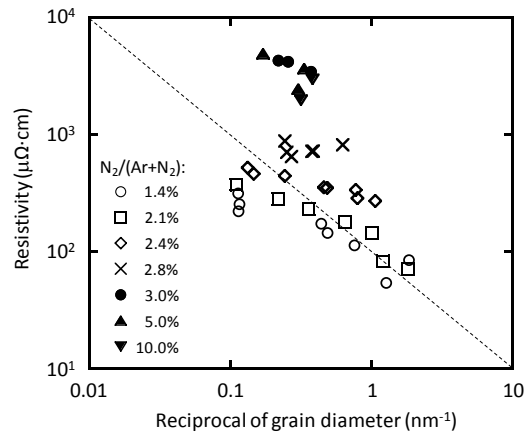


図4 Ti-Si-N の抵抗率の、微結晶粒の粒径に対する依存性

N_2 濃度に依存して大きくなっている。すなわち、膜中に多くの微結晶が析出し、多結晶構造に近い構造となっている低 N 組成な Ti-Si-N では、結晶粒径内での伝導によって膜全体の抵抗率が決まっているのに対し、微結晶粒がほとんど析出しない高 N 組成な Ti-Si-N ではアモルファス相内での伝導によって決まっていることを示唆している。

図 5(a)は、 N_2 濃度 5.0%のスパッタリング雰囲気中で形成した Ti-Si-N ゲート電極の実効仕事関数(EWF)における PDA 温度依存性である。EWF は $W(660 \text{ nm})/\text{Ti-Si-N}(44 \text{ nm})/\text{SiO}_2/\text{Si}$ MOS キャパシタにおける容量-電圧(C-V)特性より、フラットバンド電圧の SiO_2 膜厚依存性から求めた。500-700°C での PDA 処理に対して、Ti-Si-N の EWF はほとんど変化せず、4.6 eV であることがわかる(図 5(a))。一方、図 5(b)は N_2 濃度 5.0%のスパッタリング雰囲気中で形成した Ti-Si-N ゲート電極における EWF の Ti-Si-N 膜厚依存性である。Pt(150

nm)/Ti-Si-N(3.3-10.5 nm)/ SiO_2/Si MOS キャパシタにおける C-V 特性より、同様に EWF を求めた。PDA 処理は上部 Pt 電極を積層後に 500°C で 30 秒間行った。Pt(150 nm)/Ti-Si-N(3.3-10.5 nm)積層構造ゲート電極において、Ti-Si-N の膜厚を 5.4 nm まで薄膜化しても EWF はほとんど変化せず、4.6 eV である。Ti-Si-N の膜厚が 3.3 nm の場合では、EWF が 5 eV 以上に増大し、同時に作製した Pt ゲート電極と同程度の大きさとなっている。これは、Pt が Ti-Si-N 中を拡散し、 SiO_2 との界面に析出したためと考えることができる。すなわち本結果は、膜厚 5 nm 程度の Ti-Si-N が、500°C、30 秒間の PDA 処理における上部 Pt の拡散に対して十分なバリア性能を有することを示すものと考えられる。一般にアモルファス合金材料の抵抗率は高いため、低抵抗金属層との積層構造電極の適用が必要と考えられる。これらの結果より、高 N 組成の Ti-Si-N が、十分な熱的安定性とス

ケーラビリティを有する仕事関数制御層として有効であることが明らかとなった。

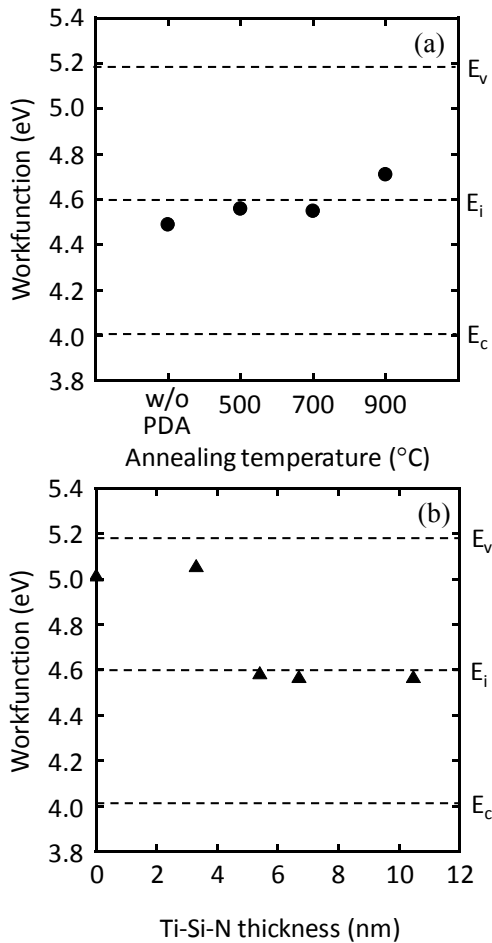


図 5 N_2 濃度 5.0% のスパッタリング雰囲気中で形成した Ti-Si-N ゲート電極の実効仕事関数(EWF)における PDA 温度依存性

(2) Hf-Si-N の結晶構造及び電気的特性

図 6 はそれぞれ、RBS 法によって求めた、Hf-Si-N 膜中の Hf と Si の組成比 ($Hf/(Hf+Si)$)、および N 組成である。Ti-Si-N の場合と同様に Hf-Si-N の N 組成は N_2 濃度が 5% 以上の領域ではほぼ一定となっている。一方、 N_2 濃度が 5% 以上では、Hf 組成が N_2 濃度に依存している。これは、Hf と Si のスパッタリング効率における N_2 濃度依存性が異なるためである。Hf-Si-N 中の Hf 原子と Si 原子が全て HfN および Si_3N_4 を形成したと仮定した場合の N 組成は、 $Hf/(Hf+Si)=56\%$ および 25% に対して、それぞれ 54.8% および 55.8% と求められ、いずれも実験的に観測された飽和 N 組成と同程度になっていることがわかる。

図 7 は SiO_2/Si 上に成膜した Ti-Si-N および Hf-Si-N 膜の X 線回折プロファイルである。Hf-Si-N の場合、 N_2 濃度 43.0% の場合においても、成膜直後から極めてブロードなピークが観測されており、膜中に微結晶粒が存在することがわかる。しかし PDA 温度を 900°C まで

上昇させても回折ピークの形状および強度に変化は見られないことから、それらの微結晶粒が PDA によって成長しないことがわかる。また、これら約 32° 付近のブロードな回折ピークは、Hf 組成の増大に伴って強度が強くなっており、 $HfSi_x$ または HfN_x に由来するピークであると考えられる。しかし、その回折ピーク位置は N_2 濃度 4.8% の場合に見られた $HfSi_x$ および HfN_x に起因するピーク位置とは一致しない。現在までのところ、同回折ピークに対応する結晶構造の正確な同定には至っていないが、同様の結晶構造を持つ ZrN および Zr_3N_4 に関して報告されている X 線回折プロファイルからの類推により、 Hf_3N_4 に起因する回折ピークであることが考えられる [6]。

図 8 は、Ti-Si-N および Hf-Si-N の抵抗率の、スパッタリング雰囲気の N_2 濃度依存性で

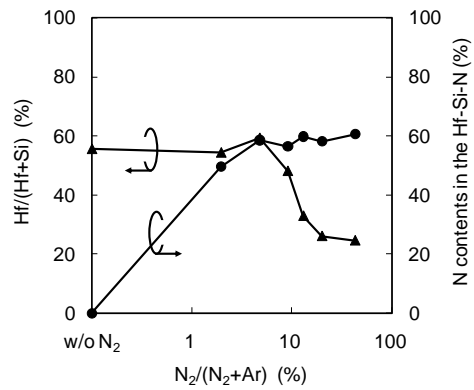


図 6 Hf-Si-N 膜中の Hf と Si の組成比 ($Hf/(Hf+Si)$)、および N 組成

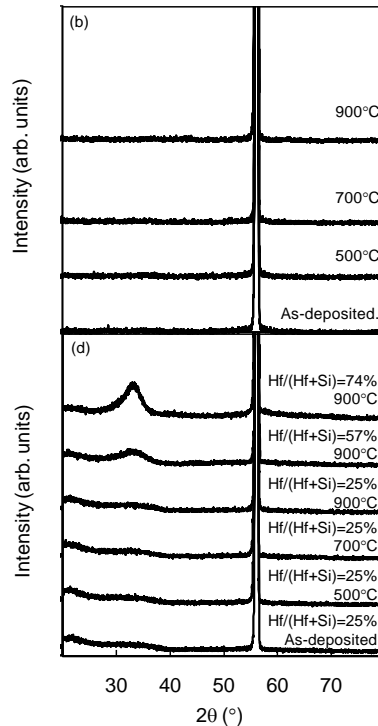


図 7 Hf-Si-N 膜の X 線回折プロファイル

ある。Ti-Si-N の場合、N₂ 濃度 3%以下において、N₂ 濃度が増大するにつれて抵抗率が増大する傾向が見られる。これは膜中 N 組成の増大に伴う Si₃N₄ 成分の増大と、それに伴うアモルファス化の促進によるものと考えられる。一方、N₂ 濃度 5%以上においては、N₂ 濃度の増大に伴って抵抗率が減少する傾向が見られる。Hf-Si-N の場合においても N₂ 濃度の増大に伴って抵抗率が増大する傾向が見られるが、N₂ 濃度 10%以上では抵抗率が測定限界以上となっている。これら高 N₂ 濃度領域での、Ti-Si-N および Hf-Si-N の抵抗率の異なる特性は、現在のところ十分明らかでない。しかしながら、X 線回折測定ならびに X 線光電子分光に基づいた Ti-nitride および Hf-nitride の解析から、それぞれ Ti₃N₄ および Hf₃N₄ に起因するものと推測できる。一般的に、TM-N 相の高窒素組成相は半導体または絶縁体である事が知られているが、Ti₃N₄ および Hf₃N₄ のエネルギーバンドギャップはそれぞれ 0.3-0.6 および 1.8 eV と大きく異なる [7-8]。更に、Ti 欠陥および Si 原子を含む Ti₃N₄ は容易に金属的になると報告されている。これらの事実から、Ti₃N₄ によって構成される Ti-Si-N は低抵抗となるのに対し、Hf₃N₄ によって構成される Hf-Si-N の導電性は乏しくなることが考えられる。

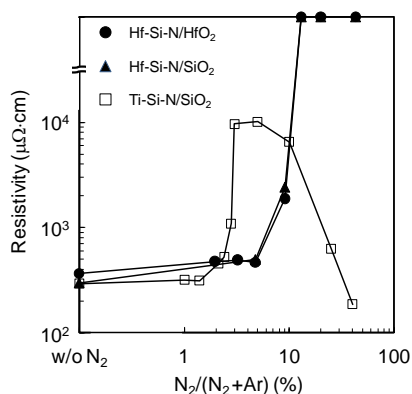


図 8 Ti-Si-N および Hf-Si-N の抵抗率の、スパッタリング雰囲気中の N₂ 濃度依存性

以上のとおり、本研究では Ti-Si-N および Hf-Si-N MOS ゲート電極における結晶構造と、抵抗率および実効仕事関数(EWF)について、窒素(N)組成、熱処理温度および膜厚に対する依存性を詳細に調べ、それらの相関について考察を行った。X 線回折プロファイルより、Ti-Si-N の結晶化の律速過程が Si の析出であることが示唆された。また膜中での微結晶粒の成長が顕著な、低 N 組成の Ti-Si-N では、微結晶粒内での伝導が Ti-Si-N の抵抗率に対して支配的であることが考えられる。一方、N₂ 濃度 5.0% のスパッタリング雰囲気中で形成した Ti-Si-N ゲート電極の EWF は、500°C-700° の PDA 処理に対してほとんど変化せず、およそ 4.6 eV であった。また、Pt/Ti-Si-N 積層

電極において、膜厚 5 nm 程度の Ti-Si-N は PDA(500°C)処理における Pt の拡散を抑制可能であり、積層電極の EWF は 4.6 eV であることがわかった。以上より、積層構造ゲート電極における仕事関数制御層としての、アモルファス Ti-Si-N の熱的安定性とスケーラビリティが明らかとなった。N₂ 濃度 43.0% のスパッタリング雰囲気中で形成した Hf-Si-N では、蒸着直後においても極めてブロードな回折ピークが観測され、そのピーク位置より Hf₃N₄ 相の形成が示唆された。また Hf-Si-N の抵抗率は N₂ 濃度 10%以上において、四探針法での測定限界以上となった。高 N₂ 濃度領域において、Ti-Si-N および Hf-Si-N が全く異なる電気的特性を示した要因として、XRD 回折パターンならびに X 線光電子スペクトルによって示唆された Hf₃N₄ 相および Ti₃N₄ 相の形成が考えられる。これらの結果は、低抵抗率なアモルファス TM-Si-N ゲート電極の実現において、遷移金属の高窒素組成相の結晶構造ならびに電気的特性をも考慮した材料設計が必要であることが明らかとなった。

参考文献

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductor 2008.
- [2] R.W.Strayer, et al.: Surf. Sci. **34** (1973) 225.
- [3] S. Berge, et al.: Surf. Sci. **43** (1974) 275.
- [4] D. Ikeno, et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 1865.
- [5] K. G. Grigorov, et al., Appl. Phys. **A55**, (1992) 502.
- [6] K. Miyamoto, et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 045505.
- [7] P. Kroll: Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 125501-1.
- [8] W.Y.Ching et al: Phys. Rev. B **61** (2000) 10609.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① K. Miyamoto, K. Furumai, B. E. Urban, H. Kondo, and S. Zaima, "Nitrogen-Content Dependence of Crystalline Structures and Resistivity of Hf-Si-N Gate Electrodes for Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 48, 045505, 2009, 査読あり.
- ② H. Kondo, K. Furumai, M. Sakashita, A. Sakai, and S. Zaima, "Thermal Stability and Scalability of Mictamict Ti-Si-N MOS Gate Electrodes.", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 48, 04C012, 2009, 査読あり.

[学会発表] (計 4 件)

- ① 宮本和明, 近藤博基, 坂下満男, 財満鎮明, “高窒素濃度 Hf-Si-N の結晶構造および抵抗率”, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 30a-T-2, 筑波大学, 3 月 30 日~4 月 2 日, 2009.
- ② 近藤博基, 宮本和明, 古米孝平, 坂下満男, 財満鎮明, “アモルファス Ti-Si-N および Hf-Si-N MOS ゲート電極の結晶構造と抵抗率の窒素濃度依存性”, 応用物理学会 薄膜・表面物理分科会・シリコンテクノロジー分科会共催特別研究会「ゲートスタック研究会 -材料・プロセス・評価の物理-」(第 14 回研究会), pp. 191-194, 三島, 1 月 23 日~24 日, 2009.
- ③ 宮本和明, ベン・アーバン, 古米孝平, 近藤博基, 財満鎮明, “Ti-Si-N および Hf-Si-N の抵抗率における窒素濃度および熱処理温度依存性”, 第 69 回応用物理学会学術講演会, 4a-CH-8, 中部大学, 9 月 2~5 日, 2008.
- ④ 古米孝平, 近藤博基, 坂下満男, 酒井朗, 小川正毅, 財満鎮明, “ミクタミクト Ti-Si-N ゲート電極 MOS キャパシタの結晶学的及び電気的特性の評価”, 応用物理学会結晶工学分科会年末講演会, 学習院創立百周年記念会館, 12 月 14 日, 2007.

[その他]

<http://alice.xtal.nagoya-u.ac.jp/zaimalab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 博基 (KONDO HIROKI)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：50345930