

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月20日現在

機関番号： 10106

研究種目： 基盤研究(C)

研究期間： 2009 ~ 2011

課題番号： 21560320

研究課題名（和文） 広範な抵抗率可変機能を持つ新しい薄膜ナノ材料の開発と最先端集積回路への応用

研究課題名（英文） Development of a new nano-material in thin film with widely variable resistivity and its application to state-of-the-art integrated circuits

研究代表者

武山 真弓 (TAKEYAMA B. MAYUMI)

北見工業大学・工学部電気電子工学科・准教授

研究者番号： 80236512

研究成果の概要（和文）：本研究では、 ZrB_2 薄膜に固有の電氣的・化学的特性が非化学量論組成の薄膜においても保持されるのかどうかを検討するため、Zr-rich な組成の ZrB_x 膜を作製し、その特性を Cu 配線のメタルキャップ層への応用を念頭において調べた。その結果、酸素を含む Zr-rich な ZrB_x 膜が得られ、そのような組成であっても、基本的には ZrB_2 相が得られることが明らかとなった。またそのような場合には、 500°C 熱処理後においても Cu の ZrB_x 膜方向への拡散や酸化も起こらず、かつ Zr-rich な組成であるにもかかわらず、Cu と ZrB_x 膜との反応も生じないことがわかった。一方、Cu/ SiO_2 間の拡散バリア特性についても、既に 500°C 程度までは十分に優れたバリア性を示すことが明らかであるので、 ZrB_x 膜は、基本的に ZrB_2 相が得られる場合には、拡散バリアとしてもメタルキャップ層としても十分に適用可能である優れた材料の一つであることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）： We have examined characteristics of ZrB_x thin films with off-stoichiometric compositions from the ZrB_2 compound as an application to Cu interconnects as a metal capping layer. The Zr-rich ZrB_x films containing oxygen show the dominant ZrB_2 phase and good properties as a metal capping layer. The films also show good barrier properties against Cu diffusion and/or reaction with Cu after annealing up to 500°C for 30min. In the application of Zr-rich ZrB_x films as a metallic capping layer, it is revealed that the oxygen incorporation in proper content play an important role for stabilizing the ZrB_2 phase in the films. In addition to this, good barrier properties are characteristics of the ZrB_x thin films for Cu interconnects in Si-LSI technology. From these results, the ZrB_x thin films with off-stoichiometric compositions from the ZrB_2 compound are one of the promising materials as a metal capping layer also a diffusion barrier for Cu interconnects.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 電気電子工学・ 電子・ 電気材料工学

キーワード： ナノ材料、ホウ化物、抵抗率、ナノコンポジット、Zr-B

1. 研究開始当初の背景

金属とホウ素の化合物である MB_2 (M:金属) は、特異な特性を持つことから近年注目されている材料系である。その中でも特に ZrB_2 は、化合物の中でも極めて低抵抗な材料であることが知られている[1,2]。しかしながら、従来技術においては比較的高温で作製されていたために、バルク結晶を GaN 薄膜を成長させるための基板として用いることが研究されているが、LSI の配線等への応用はなされていなかった。そのような中で、申請代表者は、 ZrB_2 薄膜を室温で作製することに成功した。さらに、そのキャラクターゼーションを検討することにより、LSI の多層配線における極薄拡散バリア材料となり得ることを実証した[3]。さらに、その抵抗率には基板依存性があることを明らかにし、このような特性が Cu 配線へのメタルキャップへの応用できるものと考えた。現在、メタルキャップ層としては、無電解メッキによる CoWP 等の材料が注目されている[4]。この方法は原理的に Cu 配線層上のみ CoWP 等の選択成長が可能であることから、プロセスの簡素化が図れるというメリットがあり、期待されている。しかしながら、実際には無電解メッキを行うための下地処理等のプロセスが複雑である、さらにしっかりと下地処理を行わない場合には、選択成長が難しいという困難さがあり、結果的にプロセスの簡素化とはならない傾向にある。さらには、CoWP 等は、メタルキャップ層に必要な不可欠な耐酸化性が乏しいこと等、メタルキャップとしての置き換えが難しいといった問題がある。

一方、 ZrB_2 薄膜には、その抵抗率が基板の導電率等に関連して変化する。この特性をうまく活かせば、 SiO_2 等の絶縁膜上では絶縁性、Cu 上では導電性の ZrB_2 膜を形成させることが原理的に可能であり、その結果全体に成膜したとしても、その後の不要な部分のエッチングプロセスを簡素化することもできる可能性を秘めている。しかしながら、 ZrB_2 膜ではその抵抗率の基板依存性は、15~数 $100\mu\Omega\text{cm}$ 程度であって、必ずしも十分な抵抗率変化とは言えないことから、本研究では、 ZrB_2 化合物から非化学量論的

な組成へと変化させることで、広範な抵抗率可変機能を引き出すことを検討するに至った。さらにそのような組成を変化させた場合、本来 ZrB_2 化合物が持つ優れた特性はそのまま保持されるのか、あるいは全く異なる特性が得られるのかという点が学術的に興味深い点となった。

2. 研究の目的

本研究は、 ZrB_2 という化合物を基点として、その組成が化学量論的組成から非化学量論的組成へと変化した場合に、 ZrB_2 の持つ優れた特性が保持されたままの状態を保つことが可能なのか、あるいは ZrB_2 の化学量論的組成から少し非化学量論的組成へと変化しただけで、 ZrB_2 とは全く異なる特性を示すのかといった点に着目して検討を行った。中でも、 ZrB_2 自体の構造の変化が、それ自身の抵抗率に影響を及ぼし、抵抗率の変化が起こることを先に見出した。それらの特徴的な特性が、非化学量論的な組成となっても引き続き保持されるのかどうかについて検討した。特に、このような抵抗率の基板依存性は、Cu 配線のメタルキャップ層としての特性に有利なため、メタルキャップ層としての応用を念頭におき、検討を行った。

3. 研究の方法

本研究は、主に高周波 2 極スパッタ装置を用いて行い、Zr-B の組成を自在に変化させるために、B の焼結ターゲットに Zr 板をのせた複合ターゲットを用いた。基板には、ガラス基板、Si(100)ウエハ、 SiO_2/Si ウエハ、Cu 薄膜等を用いた。これらの薄膜上に種々の組成の ZrB_x 膜を室温にて堆積し、得られた試料は真空中にて種々の温度で 30~60 分の熱処理を行った。得られた膜のキャラクターゼーションや熱処理に伴う構造の変化等は X 線回折(XRD)、X 線反射率測定(GIXR)、X 線光電子分光(XPS)等を用いて調べた。

4. 研究成果

まず、本研究の基本となる ZrB_2 薄膜

の特徴について簡潔に述べる。 ZrB_2 は遷移金属二ホウ化物の一種で、図1に示すようにホウ素の蜂の巣状格子と金属のヘキサゴナル格子が交互に積み重なった結晶構造を有している。このような特徴的な構造に起因して、様々な特異な性質を持っている。一般的に高融点、高硬度で抵抗率が低いという特徴を有する[1,2]。その中で、 ZrB_2 は、極めて低い抵抗率(4.6~9 $\mu\Omega\text{cm}$: bulk 値)を示す高融点材料であることから、近年注目されてきた材料である[2,5]。ここで、先に申請代表者らは、 ZrB_2 薄膜の成長過程で、Cu上に成膜した場合には選択的にZrがCu上に堆積されることにより、図1のインターカレーションをとりやすくなる傾向があることを見出した。そのとき、 ZrB_2 に固有の低抵抗な値を実現できることも新たに確認した。一方、 SiO_2 上では、Cu上のような選択的なZrの堆積が起こらないことから、ランダムにZrあるいはBが堆積し、その結果インターカレーションをとりにくい構造となり、抵抗率が数100 $\mu\Omega\text{cm}$ 程度にまで高くなることを見出した。これらの基板の違いによる ZrB_2 薄膜の構造・組織の違いを図2および3にそれぞれ示す。これらの図から、 ZrB_2 膜はCu上ではファイバー状の組織をしており、一方の SiO_2 膜上ではランダムな多結晶をしていることがわかる。このように同一条件で成膜したにもかかわらず、膜の組織等が異なることが、抵抗率可変機能の要因の一つとなっていると思われる。

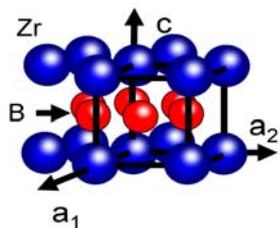


図1. ZrB_2 の結晶構造

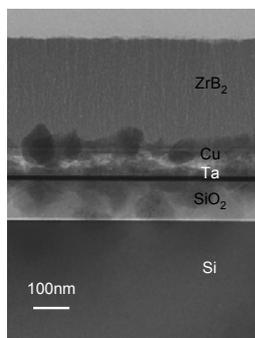


図2. Cu上に成膜した ZrB_2 薄膜の断面TEM像

そこで、Zr-richな膜組成とした場合に、 ZrB_2 の特徴的な特性がそのまま保持されるのか、あるいは全く異なる新たな特性が得られるのかを次に検討した。

まず、Cu上にZr-richな組成の ZrB_x 膜を堆積して、その特性を評価した。この基板として用いたCuは、一般的なLSIの配線構造をモデル化したもので、Cu/Ta/ SiO_2 /Siという構成である。ここで、CuとZrの2層構造を熱処理した場合には、CuとZrの反応は375 $^{\circ}\text{C}$ 程度で起こることが知られている[6]。本研究で用いた ZrB_x 膜は、Zr-richな組成の膜であるため、CuとZrの反応が見られる可能性がある。図4にCu上の ZrB_x 膜の熱処理前後のXRDパターンを示した。熱処理前の状態では、主に ZrB_2 からの回折線が見られ、その横に極めてブロード状のZrに相当すると思われる回折線が見られた。しかし、熱処理後においてはCuと ZrB_x の反応生成物は見られず、500 $^{\circ}\text{C}$ 30分の熱処理後においても、メタルキャップ層としての安定性を保持できることが明らかとなった。

一方、 ZrB_2 より非化学量論組成とした場合にも、 ZrB_x 膜の抵抗率の基板依存

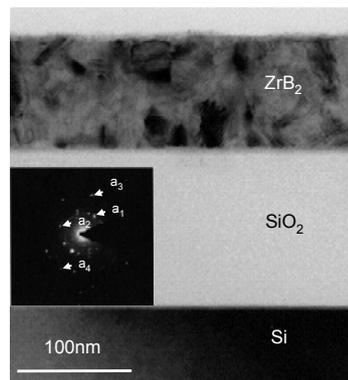


図3. SiO_2 上に成膜した ZrB_2 薄膜の断面TEM像

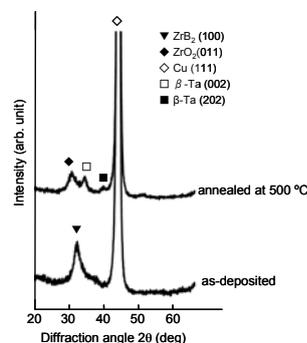


図4. Cu上の ZrB_x 膜における熱処理前後のXRDパターン

性は保持されていることがわかった。得られた抵抗率の範囲は、 $46 \sim 10^4 \mu\Omega\text{cm}$ その特性は、むしろ ZrB_2 相の状態よりも抵抗率可変機能としては大きく変化することがわかり、非化学量論組成とすることが抵抗率可変機能に有効に働くことが明らかとなった。

これらの優れた特性が得られたのは、 ZrB_x 膜の組成を変化させた場合においても、膜の構造として ZrB_2 相が基本的に得られることが第一要因としてあげられる。ここで、 Zr-B 系の2元合金状態図によると、 Zr-B 系の化合物には ZrB_2 以外に、 ZrB および ZrB_{12} がある [7]。今、 Zr-rich な組成の ZrB_x 膜を用いているので、 ZrB_2 が優先的に得られるという状態ではないと思われたが、実際には ZrB_2 相が XRD によって確認されている。

さらに、このような構造を引き出すためには、膜中に混入している酸素が重要な役割を果たしていることが示唆された。

したがって、 ZrB_x 膜は基本的に ZrB_2 相として得られる場合には、非化学量論組成であっても、 ZrB_2 化合物の特性を引き継ぐことができ、かつその特徴である抵抗率可変機能がさらに広範になるという優れた特性が得られることがわかった。さらに、 ZrB_x 膜を従来よりも格段に低温で作製できたことにより、 Cu 配線の拡散バリアとしても、メタルキャップ層としても適用が可能であることを示唆する良好な結果を得た。

References

- [1] ホウ素・ホウ化物および関連物質の基礎と応用、ホウ素・ホウ化物および関連物質国際会議組織委員会、シーエムシー出版、102 (2008).
- [2] J. Piper et al., J. Phys. Chem. Solids. 27, 1907 (1966).
- [3] M. B. Takeyama et al., Appl. Surf. Sci. 256, 1222 (2009).
- [4] X. Wang et al., Ebara Engineering Review 207, 10 (2005).
- [5] C.-W. Hu et al., J. Crystal Growth, 267, 554 (2004).
- [6] J. Li et al., J. Appl. Phys. 75, 2810 (1992).
- [7] H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzok: Binary Alloy Phase Diagram, ed. T. B. Massalski (ASM International, Materials Park, OH, 1990) 2nd ed.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

1. M. B. Takeyama, M. Sato, A. Noya, Properites of ZrB_x thin films with off-stoichiometric compositions from ZrB_2 compound, Thin Solid Films, (投稿中).

[学会発表] (計5件)

1. 武山真弓、佐藤勝、早坂祐一郎、青柳英二、野矢厚； ZrB_x 薄膜の特性評価と Cu 多層配線への応用、電子情報通信学会電子部品・材料研究会、CPM2009-43 (2009.08).
2. 武山真弓、佐藤勝、野矢厚；低温作製された ZrB_x 薄膜の Cu 配線への適用、2010 春季用物理学関係連合講演会、神奈川、(2010.03)
3. 武山真弓、佐藤勝、野矢厚；組成を変化させた ZrB_x 薄膜の特性評価、電子情報通信学会電子部品・材料研究会、CPM2011-61、27 (2011.08).
4. 佐藤勝、武山真弓、野矢厚； Cu 配線のメタルキャップ層としての ZrB_x 膜の特性、2011 年電子情報通信学会エレクトロニクス大会、C-6-7、19 (2011.09)
5. 佐藤勝、武山真弓、野矢厚；非化学量論組成の ZrB_x 薄膜の Cu メタルキャップとしての特性、2012 応用物理学関係連合講演会、18a-A5-7、13-112 (2012.03)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計0件)
- 取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等 (なし)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武山 真弓 (TAKEYAMA B. MAYUMI)

研究者番号：80236512

(2) 研究分担者

野矢 厚 (NOYA ATSUSHI)

研究者番号：60133807

町田 英明 (MACHIDA HIDEAKI)

研究者番号：30535670

(3) 連携研究者 (なし)