

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04150

研究課題名(和文) 極薄バリアの構造解析における革新的解明とCu配線の配向制御

研究課題名(英文) Innovative Elucidation in Structural Analysis of Ultrathin Barriers and Control of Copper Interconnect

研究代表者

武山 眞弓 (Takeyama, Mayumi B.)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：80236512

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：集積回路の分野では、Cu(111)配向の配線作製に強い要請があったが、そのためにわざわざCu(111)配向を得るための比較的厚い下地材料とCuの拡散を抑制するためのバリア材料の2層構造としなければならないことで、実用困難とされてきた。そのような本研究において、5nm程度の極薄拡散バリアのみを用いてCu(111)配向を実現できることを実証し、これまでの配線構造の常識を覆す優れた結果を提供することができた。さらに、このことは配線上に新たなデバイスを作製するような次世代の集積回路の性能向上にとっても極めて有益であることから、集積回路を含む半導体産業にも大きなインパクトを与えることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、薄膜の初期構造そのものがこれまでの教科書や報告されてきた学術論文ベースのものとは異なり、薄膜の初期過程に新たなモードがあることを実験的に実証した点で大いに学術的意義がある。そして、そのことが実験的に実証された点は極めて有益である。さらに、これまで困難とされてきた薄いバリア膜の構造解析に成功した点でも学術的意義は大きい。

一方、実用可能なオーダーの薄いバリア材料上でCu(111)配向を実現できたことは、集積回路のより一層の発展、さらには近年LSIの配線に新たなデバイスを構成することが提案されており、それらデバイスの性能向上をも実現できる社会的意義は極めて大きい。

研究成果の概要(英文)：In the field of LSI, there is a strong demand for the fabrication of Cu(111) oriented interconnect, but practical application has been considered difficult because a two-layer structure consisting of a relatively thick underlying material for obtaining Cu(111) orientation and a barrier material for suppressing Cu diffusion, is strongly required. In this study, we demonstrated that Cu(111) orientation can be achieved with only an ultra-thin diffusion barrier of about 5 nm, an excellent result that overturns the conventional wisdom of interconnect structures. Furthermore, this research will have a significant impact on the semiconductor industry, including integrated circuits, because it is extremely useful for improving the performance of next-generation integrated circuits in which new devices will be fabricated on the interconnects.

研究分野：集積回路

キーワード：集積回路 銅配線 拡散バリア 配向制御

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Cu(111)面の高配向成長は、Si-LSI 配線技術や 3D-LSI などでも広く切望されている [1-3]。なぜなら、Cu(111)面は最もエレクトロマイグレーション耐性に優れた面であるからである [4-6]。さらに近年では、Cu 配線の多結晶化が配線抵抗に絶大な影響を及ぼすことが知られるようになってきたため、できるだけ結晶粒界を少なくするような配線が望まれている。

しかしながら、これまでは Cu(111)を配向させることが可能な下地材料は、fcc(111)/bcc(110)というエピタキシャルの関係を有する Nb などがあるが [7,8]、これらの下地材料は、比較的厚い膜でなければ、Cu の所望の配向を実現できず、近年の微細配線傾向においては、厚い下地材料はそもそもプロセスになじまないことが問題となっている。一方、配線である Cu は、Si や SiO₂/Si 基板との間で比較的低温でも拡散・反応することが知られており [9,10]、それら余分な拡散・反応を抑制する拡散バリアが通常必要となる。これら拡散バリアは、配線断面積をできるだけ大きくするためにバリア自身を極薄化することが求められているが、単純に薄くするとバリア性が劣化することから、バリア性を保持したままで薄くすることは極めて難しい。

さらに、Cu 配線のバリア材料として主に用いられている Ta はバルクでは bcc 構造であるため、Cu(111)面の下地材料となり得る要素があるものの、薄膜として成膜すると薄膜特有の hcp 構造になってしまうことから、Cu(111)を高配向するための下地材料とはならないことが知られている。このように、Cu(111)面の高配向を実現する下地材料と Cu の拡散を抑制する拡散バリア材料の 2 層構造としなければ、Cu(111)配向と熱的に安定な配線は得られないというのがよく知られていた。このため、Cu(111)配線を実現することは長い間困難なこととされ、微細化のみが進められることとなっていた。

一方近年、LSI の配線上に新たなデバイスを構成することが提案されており、配線の配向が再び取沙汰されるようになってきた。デバイスを構成する上で、Cu(111)面の配向制御がその上のデバイス特性を左右することがわかり、Cu(111)配向の実現が再び着目されることとなってきた。しかしながら、従前のように Cu(111)配向を得るためには、厚い下地材料と比較的薄い拡散バリア材料の 2 層構造とすることが一般的となっていることから、その実現は困難を極めていた。

2. 研究の目的

本研究では、申請者がこれまで培ってきた成膜技術を活かして、厚い下地材料を用いずに、拡散バリアのみの状態で Cu(111)配向の実現ができないかという観点で検討を行うことを目的とした。特に、拡散バリアの構造・組織を変化させることで、同じバリア材料を用いた場合にもバリア特性が変化することや、合金バリアといったことでこれまで成果を挙げてきている申請者らにとっては、格子定数を幾分操作して、Cu(111)配向を実現し得る拡散バリア材料があるものと思ひ、具体的には TaWN という合金バリアを選定するに至った。この材料は、基本的な構造としては TaN を主体とし、Ta のサイトに W が置換するという一つの窒化物のように振る舞う可能性があることを申請者らは期待し、その合金の組成を変化させることで、Cu(111)との Lattice Match が取れる条件を探して検討を行った。

3. 研究の方法

試料の作製には、四極直流スパッタ装置を用い、基板には、ガラス基板及び HF 水溶液で自然酸化膜を除去した Si(100)基板を用いた。チャンバー内を 5×10^{-7} Torr 以下まで排気した後、TaWN、Cu 膜を順次堆積することによって、Cu/TaWN/Si 構造を作製した。TaW 膜は、Ta-W 複合ターゲットを用いて、Ar+N₂(40%)混合ガスにて、反応性スパッタ法によって成膜した。Cu 膜は、Ar ガスを用いて室温にて成膜した。Cu の膜厚は 100~200 nm、TaWN 膜の膜厚は 5~100 nm とした。作製した試料は、 10^{-7} Torr 台の真空中、種々の温度で 1 時間の熱処理を行った。得られた試料の評価には、X 線回折 (XRD)、極点図、EBSD、ACOM-TEM などを用いた。特に、薄いバリア膜の構造解析は、研究費が採択された時点では試行錯誤の状態であったが、ACOM-TEM を用いることで、これまでできなかった薄いバリア膜の構造解析をなんとか形にすることができた。

4. 研究成果

まず、TaWN 膜のキャラクタリゼーションについて述べる。得られた TaWN 膜の XRD パターンからその構造は、fcc-TaN であることがわかった。構成要素から考えられる化合物は、Ta₂N、TaN、W₂N、WN であるが、これらの化合物の標準生成エンタルピー (ΔH) を比較すると、TaN:-120 kJ/mol、Ta₂N:-98 kJ/mol、W₂N:-22 kJ/mol、WN:-15 kJ/mol となっており [11]、負で最も大きな値を持つ TaN が得られやすいことがわかる。したがって、TaWN 膜の結晶構造は、TaN となっていると考えて矛盾はないものと思われる。この膜の組成を AES にて算出したところ、Ta₃₀W₃₆N₃₄ となっていることがわかった。抵抗率は、 $\sim 290 \mu\Omega\text{cm}$ であり、TaN:200 $\mu\Omega\text{cm}$ 、W₂N:200 $\mu\Omega\text{cm}$ 、TaSiN:600-2200 $\mu\Omega\text{cm}$ [12-14]、TiWN:7150 $\mu\Omega\text{cm}$ [15] と比べると、3 元合金の中では最も低いことがわかる。これは、前述したように、TaWN 膜が一つの金属窒化物のように振る舞い、金属のサイトを Ta あるいは W が埋める形となっているものの、基本的には TaN の構造をとっているという、申請者らの期待通りの振る舞いを示しているためであると思われる。以上のことから、TaWN 膜は、3 元合金であるが、抵抗率も 2 元合金系と遜色なく、Cu の拡散バリアとして基本的な特性を有していることがわかる。

この膜を Cu/Si 間に介在させた Cu(150 nm)/TaWN(5 nm)/Si 構造を作製し、その特性を評価した (図 1)。まずこの構造の熱処理前後の XRD パターンから Cu(111)面のみが見られ、熱処理温度の増加と共に、粒径成長と見られる回折線強度の増加が観察された。また、同じ XRD パターンであるが、縦軸を log スケールにしたものと比較した (図 2)。通常の XRD パターンでは、Cu(111)面からの回折線しか見られなかったが、log スケール表記にすることで、TaWN(111)面及び Cu(200) の存在が明らかとなっている。この構造を熱処理しても、Cu(111)面の回折線の強度が増加するものの、他の新たな反応生成物の回折線などは見られず、特に 700°C の熱処理後においても Cu シリサイドや Ta あるいは W シリサイドの形成が生じていない点は、極めて興味深い。

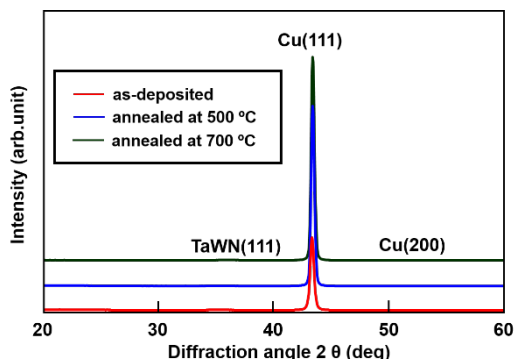


図 1. Cu(150 nm)/TaWN(5 nm)/Si 構造における熱処理前後の XRD パターン。

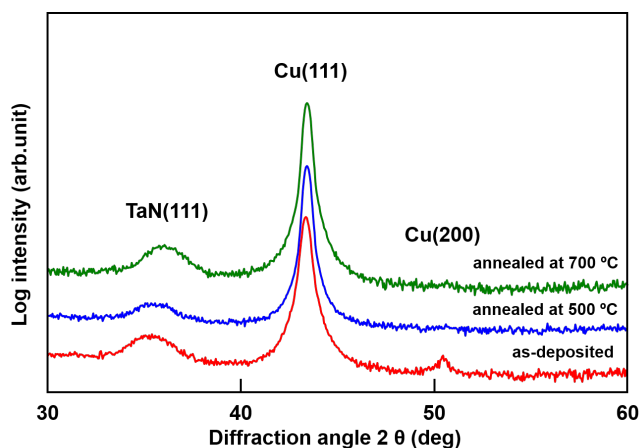


図 2. Cu(150 nm)/TaWN(5 nm)/Si 構造における熱処理前後の XRD パターン(log スケール)。

それに対して、Ta/Ta₂N₃ 層バリアを用いた場合において、420°C30 分の熱処理後には系が崩壊するとの報告があるが[16]、3 元合金とすることで、TaN よりも薄い膜であってもバリアの耐熱性が強化されたものと考えられる。

一方、Cu(111)配向に関して焦点をあてて、面内の結晶性を EBSD で確認した結果を図 3 に示す。この図から面内で Cu 膜は(111)面に強く配向しており、その粒径は 500°C 熱処理後に極めて大きくなっていることがわかる。これは、(111)配向を示しているながら、若干傾いた結晶同士が、熱処理によってその向きを調整し、大きな結晶粒へと合体したことを示唆している。

さらに、 ω -rocking curve や(111)面と極めて微弱な(200)面との強度の比較なども行い、いずれの場合も、他の窒化物系の下地材料上の値とは異なり、むしろ Cu/Nb の場合に近い値を示していることがわかった。Cu/Nb はエピタキシャル成長の関係である fcc(111)/bcc(110)という構造的な関係を有しており、そのため Nb は Cu(111)面を配向させる下地材料としては極めて有望である。一方、窒化物の上の Cu(111)配向は、高配向とは言い難いものばかりである。特に、数値が示されている例として Cu/TiN があるが[17]、 ω -rocking curve の FWHM 値が 12.6 であるのに対して、我々の結果は 4.68~5.86 と極めて小さい値を示している。この点で我々の結果は窒化物バリアの中では極めて有用な結果をもたらしていると言える。

次に、拡散バリアである TaWN 膜の構造解析に移る。拡散バリアの膜厚は 5nm と極めて薄く、通常の EBSD はもちろん、透過 EBSD の分解能では到底分析できない。実際、分析を試みたが、分析不能であることが明らかとなった。そこで、透過 EBSD の分解能を一桁上回る ACOM-TEM を用いて分析を行った。ACOM-TEM の分解能は数 nm であることから、原理的には分析が可能であるはずである。その結果を図 4 に示す。この図から、バリアの構造は(111)面に高配向していることがわかる。この TaWN 合金バリアの XRD パターンから格子定数を算出し、Cu(111)面との格子整合を検討した。その結果、格子不整合はわずか 0.059%にとどまっておらず、よく一致した格子整合が得られたことから、Cu(111)が配向したものと推察された。5nm のバリアの構造解析

に関しては、これまで報告がなく、我々も試行錯誤であったが、ACOM-TEM を用いることで、薄いバリヤの構造解析が行えるということが明らかになった。

本研究結果から、まずは 5nm の薄い薄膜の構造解析がこれまでできなかったことができるようになったということが学術的には極めて有益であると言える。さらにそのことにより、以前から研究者間では従来の薄膜の成長初期過程とは異なる過程があるのではないかという疑問と、そのきっかけとなる間接的な実験事実があることから、これまで何度も学会で話題になっていたが、それを実験的に直接実証することはできなかった。しかし本研究結果においては、これまでの教科書ベースあるいは学術論文ベースでの薄膜の成長初期過程とは明らかに異なる実験的事実が発見された。このことは、これまでの学術的見解に新たな事実をもたらすことになり得る貴重なかつ独創的な結果となった。さらに、本研究において、薄いバリヤ上でも Cu(111)配向が実現できるという新たな発見は、学術的な意義のみならず、半導体産業にとっても新たな可能性を見出す結果となり、今後の半導体産業の発展に大きく寄与できることとなるため、その社会的意義も大きい。今後、この技術を使って新たなデバイス技術への発展など多方面で応用可能であることは明らかである。

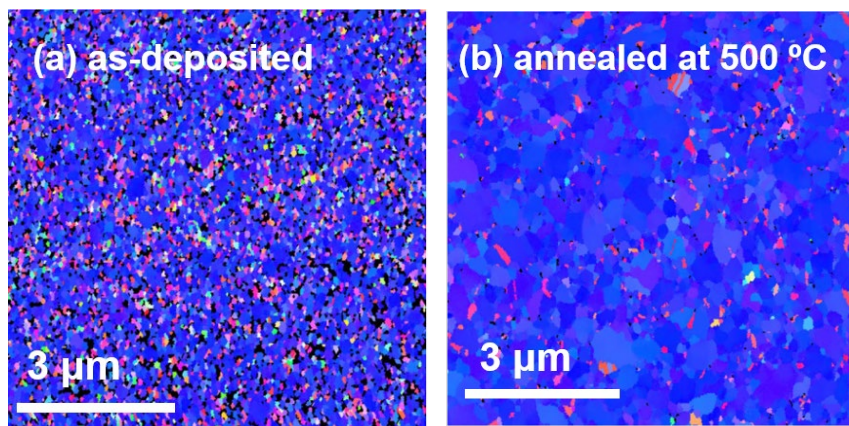


図 3. 熱処理前後における Cu(150 nm)/TaWN(5 nm)/Si 構造の Cu 膜の EBSD 分析。

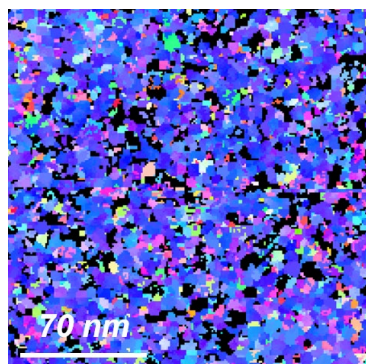


図 4. 熱処理前の Cu(150 nm)/TaWN(5 nm)/Si 構造の TaWN 膜の ACOM-TEM を用いた EBSD 分析。

参考文献

- [1] S. Bagalagel and J. Shirokoff, *Mater. Sci. Eng., A* **479**, 112 (2008).
- [2] C.-M. Liu, H.-W. Lin, Y.-C. Chu, C. Chen, D.-R. Lyu, K.-N. Chen, and K. N. Tu, *Scr. Mater.* **78-79**, 65 (2014).
- [3] T. Tian, R. Morusupalli, H. Shin, H.-Y. Son, K.-Y. Byun, Y.-C. Joo, R. Caramto, L. Smith, Y.-L. Shen, M. Kunz, N. Tamura, and A. S. Budiman, *Procedia Eng.* **139**, 101 (2016).
- [4] J. Van Ek and A. Lodder, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 7331 (1991).
- [5] C. M. Tan and A. Roy, *Mater. Sci. Eng. R* **58**, 1 (2007).
- [6] C. Ryu, K. Kwon, A. L. S. Loke, H. Lee, T. Nogami, V. M. Dubin, R. A. Kavan, G. W. Ray, and S. S. Wong, *IEEE Trans. Electron Devices* **46**, 1113 (1999).
- [7] Y. Gotoh and I. Arai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L583 (1986).
- [8] Y. Gotoh and M. Uwaha, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L17 (1987).
- [9] C.-A. Chang, *J. Appl. Phys.* **67**, 566 (1990).

- [10] A. Cros, M. O. Aboelfotoh, and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.* **67**, 3328 (1990).
- [11] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. Materns, A. R. Miedema, and A. K. Nissen, *Transition Metal Alloys* (North-Holland, Amsterdam, 1988).
- [12] J. S. Reid, E. Kolawa, R. P. Ruiz, and M.-A. Nicolet, *Thin Solid Films* **236**, 319 (1993).
- [13] J. S. Reid, E. Kolawa, C. M. Garland, M.-A. Nicolet, F. Cardone, D. Gupta, and R. P. Ruiz, *J. Appl. Phys.* **79**, 1109 (1996).
- [14] D. Fischer, T. Scherg, J. G. Bauer, H.-J. Schulze, and C. Wenzel, *Microelectron. Eng.* **50**, 459 (2000).
- [15] S. Zhou, W. Liu, H. Liu, and C. Cai, *Phys. Procedia* **18**, 66 (2011).
- [16] S. K. Manhas, N. Singh, and G. Q. Lo, *Microelectron. Reliab.* **51**, 1365 (2011).
- [17] Y. Nakasaki, G. Minamihaba, K. Suguro, and H. Itow, *J. Appl. Phys.* **77**, 2454 (1995).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 M. Sato, M. Yasuda, and M. B. Takeyama	4. 巻 62
2. 論文標題 Fundamental evaluation of orientation and grain size of Cu film in Cu/TaWN/SiO ₂ /Si sysmte	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 M. B. Takeyama and M. Sato	4. 巻 61
2. 論文標題 Room-temperature deposition of nitride barrier by radical-assisted surface reaction in LSI and/or 3D-LSI metallization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 SJ0802
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac799e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 M. B. Takeyama and M. Sato	4. 巻 61
2. 論文標題 Al(111) orientation and thermal stability of the system using Al ₃ Nb thin film	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 SC1088
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac5e4d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 M. B. Takeyama, M. Yasuda, and M. Sato	4. 巻 60
2. 論文標題 Structural analysis of TaWN ternary alloy film applicable to Cu orientation control	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 SBBC04
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/abebbd	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 田島 優介、佐藤 勝、武山 真弓
2. 発表標題 SiO ₂ 膜上に成膜された 薄い TaWN合金膜上の Cu(111)優先配向
3. 学会等名 電子情報通信学会電子部品・材料研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. Sato, M. B. Takeyama, and M. Yasuda
2. 発表標題 Cu(111) orientation control in the Cu/TaWN/SiO ₂ /Si system
3. 学会等名 ADMETA Plus 2022 Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田島 優介、佐藤 勝、武山 真弓
2. 発表標題 SiO ₂ /Si 基板上的におけるTaWNバリア薄膜によるCu(111)の高配向成長
3. 学会等名 電気・情報関係学会北海道支部連合大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. Sato, K. Niide, Y. Kawai, and M. B. Takeyama
2. 発表標題 Low-temperature deposited SiO _x film for 3D-LSI
3. 学会等名 International Vacuum Congress (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. B. Takeyama and M. Sato
2. 発表標題 Low-temperature deposited barrier films for LSI and 3D-LSI
3. 学会等名 Advanced Metallization Conference 2021: 30th Asian Session (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Sato and M. B. Takeyama
2. 発表標題 Low-temperature deposited SiNx films for TSV in 3D-LSI
3. 学会等名 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. B. Takeyama and M. Sato
2. 発表標題 Application of Al3Nb thin films for Al(111) orientation control
3. 学会等名 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐藤 勝 (Sato Masaru) (10636682)	北見工業大学・工学部・准教授 (10106)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------