

平成 21 年 6 月 3 日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2007 ～ 2008  
 課題番号：19760015  
 研究課題名 (和文) タンタル拡散バリアの有用性探索

研究課題名 (英文) Characteristics of Ta diffusion barrier

## 研究代表者

新海 聡子 (SHINKAI SATOKO)  
 九州工業大学 マイクロ化総合技術センター 講師  
 研究者番号：90374785

## 研究成果の概要：

Ta をスパッタ法にて Si 基板上に堆積させ、基板温度上昇と真空熱処理によりバルクと同じ構造の  $\alpha$ -Ta 相が得られるか検証した。その結果、基板温度上昇では、 $\alpha$ -Ta の形成には温度が大きく影響し、また、用いる Si 基板の配向面が異なることで、その形成温度に違いが見られることがわかった。加えて、超高真空下では、簡便なスパッタ法でも、適切な成膜条件下で基板温度を変化させることにより、得られる薄膜の結晶構造を  $\beta$ -Ta と  $\alpha$ -Ta に制御可能であり、かつ、 $\alpha$ -Ta (110) 面をエピタキシャル成長させ得ることが可能であることを明らかとした。一方、真空熱処理では、高真空中では熱処理前に一度大気曝露した際、Ta 膜表面への吸着酸素の影響で、 $\alpha$ -Ta 単一相膜は得られなかったが、超高真空中で熱処理を施すことで、250°C の低温熱処理で、低抵抗な  $\alpha$ -Ta 単一相膜が得られ、かつ 300°C 以上では、固相エピタキシャル成長することがわかった。通常、固相エピタキシャル成長は複合酸化膜やシリサイド等で知られているが、このような単純な金属/Si 系で観察されることは希有であり、材料学的に大変有用な知見が得られた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1, 800, 000	0	1, 800, 000
2008 年度	800, 000	240, 000	1, 040, 000
年度			
年度			
年度			
総計	2, 600, 000	240, 000	2, 840, 000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎，応用物性・結晶工学

キーワード：エピタキシャル成長，拡散バリア，LSI，配線

## 1. 研究開始当初の背景

現在、ULSI の次世代配線材料として、Cu (銅) が最も注目されている。しかしながら、Cu は 200°C 程度の低温で Si 基板と反応し、デバイスを短絡させてしまうことから、Cu-Si 間の拡散を防止する「バリア」を介在させることが必須とされている。このバリア材料

に対しては、Ti (チタニウム)，Zr (ジルコニウム)，Hf (ハフニウム)，W (タンゲステン) および Ta (タンタル) などの高融点金属とその窒化物が、高いバリア性を有するものと期待されている。中でも、Ta とその窒化物は Cu と化合物を形成しないことから、Cu-Si 間の拡散バリア材料として最も有望と

されている。しかしながら、拡散バリアを堆積させる場合に用いられるスパッタ法で、Si 基板上に基板温度室温のまま Ta 膜を堆積させると、バルクと同じ構造の  $\alpha$ -Ta 相ではなく、準安定相である高抵抗な  $\beta$ -Ta 相が形成してしまう。ここで、堆積させた Ta 膜が高抵抗な  $\beta$  相となってしまうと、応答速度の高速化が求められる ULSI において、信号遅延を引き起こす要因の一つとなってしまう。

$\beta$ -Ta 相と  $\alpha$ -Ta 相の関係を図 1 に示す。

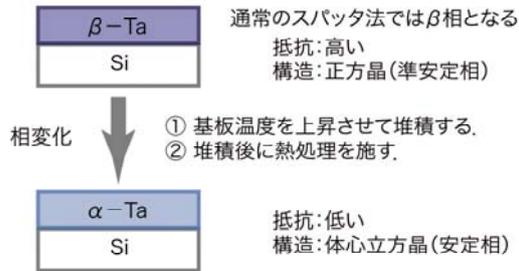


図1  $\beta$ -Ta相と $\alpha$ -Ta相の関係

## 2. 研究の目的

Ta 膜をスパッタ法にて堆積させ、バルクと同じ構造の  $\alpha$ -Ta 相を得るためには、基板温度上昇と真空熱処理が有効であることを予備的知見として明らかにしている。また、基板温度上昇により気相エピタキシャル成長が、真空熱処理により固相エピタキシャル成長の現象を現し、エピタキシャル成長の違いにより、方位関係が異なることだけを確認している。そこで本研究では、これらの予備的知見を確認するため(1)気相エピタキシャル成長を示し出す基板温度、また、(2)固相エピタキシャル成長を示し出す熱処理温度を詳細に調べ、Si 基板上 Ta 膜のエピタキシャル方位関係を明確化することを目的とした。

## 3. 研究の方法

試料の作製には、超高真空 DC マグネトロンスパッタ装置を使用し、ターゲットには純度 99.99%、直径 5cm の Ta を用いた。基板には希釈 HF 水溶液 (6%) で表面自然酸化膜を除去した n-(100)Si と n-(111)Si を使用した。特に、(111)Si については表面酸化膜を除去する前に、トリクロロエチレン 15 分、超純水 10 分、アセトン 10 分、超純水 10 分の順で超音波洗浄を行い、基板表面の有機物を除去している。これらの処理を行った後、予備排気室から基板を成膜室に導入後、真空中で基板温度 500°C で 1 時間加熱することで基板の脱ガスを行った。その後、純度 99.9% の Ti ターゲットのプレスパタリングを 15 分間行い、スパッタされた Ti 原子のゲッタリング効果を利用して、クリーンな真空状態を得た。成膜は、装置の到達真空度を  $3 \times 10^{-8}$  Torr 以下まで排気後、Ar ガス圧を  $2 \times 10^{-3}$  Torr で

一定として、DC スパッタ法により Ta の成膜を行った。なお、膜厚の調整については、多重反射干渉法を用いて測定した膜厚から堆積速度を算出し、その値に基づき 100nm の厚さの膜を堆積させた。

得られた膜の結晶構造は X 線回折 (XRD) 分析を用いて調べた。また、電気的特性は四探針法を用いて評価した。

## 4. 研究成果

超高真空下で (100) および (111) Si 基板上に Ta 膜を堆積させ、基板温度の上昇に伴う Ta 膜の結晶構造の変化と、形成する  $\alpha$ -Ta 膜の結晶配向性の変化の様子を詳細に調べた。その結果、

(1) (100) および (111) Si 基板上のいずれにおいても、基板温度室温で作製した膜は  $\beta$ -Ta 膜であり、基板温度の上昇に伴って  $\beta$ -Ta から  $\alpha$ -Ta へ構造変化することが確認できた。

(2) さらに、(100) Si 基板上では基板温度 250°C 以上で  $\alpha$ -Ta が形成し始め、350°C 以上で  $\alpha$ -Ta 単一相となり、 $\alpha$ -Ta (110) 面が単配向成長することが明らかになった。

(3) また、(111) Si 基板上では、基板温度 200°C 以上で  $\alpha$ -Ta が形成し始め、300°C 以上で  $\alpha$ -Ta 単一相膜となり、400°C で  $\alpha$ -Ta (110) 面は単配向成長することがわかった。

(4) したがって、 $\alpha$ -Ta 形成開始温度と  $\alpha$ -Ta 単一相となる温度に違いが見られ、(111) Si 基板上に Ta 膜を堆積させた方がより低温で  $\alpha$ -Ta が形成することがわかった。また、この結果は電気的特性とよく一致した。

(5) さらに、膜中の原子の一部が格子配列しながら  $\alpha$ -Ta (110) 面を形成する際に、エピタキシャル成長し始める温度は、(100) Si 基板上では 350°C 以上であり、(111) Si 基板上では 200°C 以上であるので、(111) Si 基板上の方がエピタキシャル成長しやすいことがわかった。

(6) さらに、(100) および (111) Si 基板のいずれにおいても、基板温度 400°C で膜全体がエピタキシャル膜となるが、 $\alpha$ -Ta (110) 面は [110] 方向に傾きが生じていることが明らかとなった。これは  $\alpha$ -Ta (110) 面が傾くことでミスマッチが緩和され、界面エネルギーを低減させるためと思われる。さらに、(100) Si 基板上では基板温度の上昇に伴い  $\alpha$ -Ta (110) 面の傾き緩和されてゆくことが確認された。(100) Si 基板上より (111) Si 基板上の方が  $\alpha$ -Ta (110) 面がエピタキシャル成長しやすい理由は、ミスマッチの大きさ全体を見ると両者の差はほとんどないことから、エピタキシャル方位関係を満足させる組み合わせの自由度の数が影響していると考えられる。

(7) 以上の結果より、 $\alpha$ -Ta の形成には基板温度が大きく影響し、また、用いる Si 基板の

配向面が異なることで、その形成温度に違いが見られることがわかった。加えて、超高真空下では、簡便なスパッタ法でも、適切な成膜条件下で基板温度を変化させることにより、得られる薄膜の結晶構造を $\beta$ -Taと $\alpha$ -Taに制御可能であり、かつ、 $\alpha$ -Ta(110)面をエピタキシャル成長させ得ることが可能であることを明らかとした。

次に、(100)Si 基板上に室温堆積させた $\beta$ -Ta 膜を、高真空および超高真空熱処理を施し、Ta 膜の結晶構造の変化と、形成した $\alpha$ -Ta 単一相膜の結晶配向性を詳細に調べた結果、以下の結論を得た。

(8) 作製した Ta/Si 系の試料を一度大気曝露した後、赤外線イメージ炉を用いて熱処理温度 500°C および 600°C で高真空熱処理を施した結果、 $\alpha$ -Ta と  $\beta$ -Ta 膜の混合相膜となり  $\alpha$ -Ta 単一相膜になる以前に知りサイド化反応を引き起こすことがわかった。この理由は、熱処理前に一度試料を大気曝露させたことで、Ta 膜表面に吸着した酸素や高真空熱処理雰囲気中の残留酸素が、Ta 膜の相変化を妨げる役割を果たすためと推察される。

(9) そこで、Ta 膜表面の酸素の吸着を防ぐ目的で、Ta/(100)Si 系上にキャッピング層として Cu を堆積させた Cu/Ta/(100)Si の試料を、前述と同様に熱処理を施した結果、わずかに  $\beta$ -Ta に対応する回折ピークも確認されたが、 $\beta$ -Ta 膜の大部分は  $\alpha$ -Ta 相へ相変化したため、Ta 膜の相変化に吸着酸素や高真空中の残留酸素が大きな影響を及ぼすことが確認できた。

(10) また、吸着酸素や残留酸素の影響を排除するために、(100)Si 基板に室温堆積させた  $\beta$ -Ta 膜を大気曝露せずに、成膜時と同一チャンパー内で 250~500°C の温度で超高真空熱処理を施した結果、250°C の低温熱処理で、 $\beta$ -Ta に対応する回折ピークは観察されず、 $\alpha$ -Ta(110) 面および(200)面の回折ピークのみが配向していることから、この温度で  $\alpha$ -Ta 単一相膜が得られることがわかった。

(11) さらに、熱処理温度 300°C 以上で、形成した  $\alpha$ -Ta(110) 面と(200)面は共に(100)Si 基板に対して固相エピタキシャル成長していることがわかった。

(12) 以上の結果より、高真空中では熱処理前に一度大気曝露した際、Ta 膜表面への吸着酸素の影響で、 $\alpha$ -Ta 単一相膜は得られなかったが、超高真空中で熱処理を施すことで、250°C の低温熱処理で、低抵抗な  $\alpha$ -Ta 単一相膜が得られ、かつ 300°C 以上では、固相エピタキシャル成長することから、簡便なスパッタ法で堆積させた膜に、熱処理の方法(大気曝露の有無)、温度、および時間を適切に設定すれば、結晶構造および結晶配向性を制御できることがわかった。また、通常、固相エ

ピタキシャル成長は、複合酸化膜やシリサイド等で知られているが、このような単純な金属/Si 系で観察されることは希有であり、材料学的に大変有用な知見が得られた。

(100)Si 基板に対する(110) $\alpha$ -Ta 膜の気相および固相エピタキシャル関係を図 2 に示す。

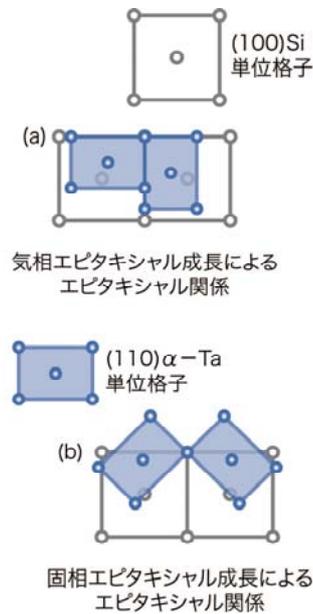


図2 (100)Si基板と(110) $\alpha$ -Taのエピタキシャル関係:(a)気相 および (b)固相エピタキシャル成長

## 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. Kudo, S. Shinkai, H. Yanagisawa, K. Sasaki, and Y. Abe, Crystal Orientation of Epitaxial (110) $\alpha$ -Ta Thin Films Grown on (100) and (111)Si Substrates by Sputtering, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 47, pp. 5608-5612 (2008), 査読有り

[学会発表] (計 4 件)

1. 「n-GaNへの高温処理ZrN電極ショットキー特性」澤田剛一, 新海聡子, 菟 金平, 岡田政也, 胡 成余, 廣瀬和之, 河合弘治, 大野泰夫, 2007年(平成19年)秋季 第68回応用物理学会秋季学術講演会, 2007年9月5日, 北海道工業大学

2. 「TiNゲートAlGaIn/GaN HFETの特性評価」菟 金平, 澤田剛一, 新海聡子, 岡田政也, 胡 成余, 廣瀬和之, 河合弘治, 大野泰夫, 2007年(平成19年)秋季 第68回応用物理学会秋季学術講演会, 2007年9月06日, 北海道工業大学

3. 「Hfを添加したNb合金による陽極酸化膜キャパシタの損失特性」柴田智晴，君崎英史，佐々木克孝，山根美佐雄，阿部良夫，新海聡子，2008年（平成20年）秋季 第69回応用物理学学会学術講演会，2008年9月2日，中部大学

4. 「同時スパッタで作製したNb-Hf合金膜による陽極酸化膜キャパシタの損失特性」君崎英史，柴田智晴，本間康之，新海聡子，佐々木克孝，山根美佐雄，阿部良夫，2009年（平成21年）春季 第56回応用物理学関係連合講演会，2009年4月1日，筑波大学

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

新海 聡子 (SHINKAI SATOKO)  
九州工業大学 マイクロ化総合技術センター 講師  
研究者番号：90374785

##### (2) 研究分担者

無し

##### (3) 連携研究者

無し