

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 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：2015～2017

課題番号：15K05975

研究課題名(和文) 3D及び2.5D-ICに適用可能なバリヤレス絶縁膜の低温作製

研究課題名(英文) Low temperature deposition of barrierless insulating film applicable to 3D and 2.5 D-IC

研究代表者

武山 眞弓 (Takeyama, Mayumi B.)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号：80236512

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：半導体分野では、従来のムーアの法則に則った微細化が困難になりつつあり、微細化に頼らない3次元集積回路にシフトし始めている。その実現にはチップあるいはウェハ間を最短で接続するシリコン貫通ビア配線(TSV)が欠かせない。

我々は、歩留まり良く3次元集積回路を実現するには、LSIを先に作製して、後からTSV配線にプロセスを行うビア・ラストプロセスが理想的であると考え、絶縁バリヤを200℃以下で成膜し、かつ低温でも良好な特性を示す優れたバリヤとして機能することを目的に検討を行った。その結果、拡散バリヤ材料を介在させない状態でも、Cuの拡散を抑制し、低温でも優れた絶縁バリヤを開発することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In the Si-semiconductor field, miniaturization in accordance with the conventional Moore's law is becoming difficult, and it is beginning to shift to a three-dimensional LSI that does not rely on miniaturization. In order to realize this, a through-silicon via (TSV) that connects chips or wafers in the shortest is indispensable.

In order to realize a three-dimensional integrated circuit with high yield, we consider that the via-last process which fabricates the LSI first and then processes the TSV later is ideal, and the insulation barrier is heated to 200℃ or lower. We examined for the purpose of functioning as an excellent barrier exhibiting good characteristics even at low temperatures and suppressing the diffusion of Cu even in the state where no diffusion barrier material is interposed and developing an excellent insulation barrier even at low temperature.

研究分野：電気電子材料工学

キーワード：3次元集積回路 絶縁膜 シリコン貫通ビア配線 低温作製 バリヤレス

1. 研究開始当初の背景

SiNx 膜は、優れた絶縁材料として古くから知られている。近年、SiNx 膜を低温で成膜することが強く求められており、200 以下の低温で優れた絶縁特性を有する SiNx 膜は、集積回路、太陽電池、新規デバイス分野等広くニーズがある。しかしながら、PECVD による低温 SiNx 膜は、特性劣化が著しいことは知られているが、200 以下で成膜された SiNx 膜の特性については未だ解明されていない部分が多い。近年、集積回路の分野において、注目されてきた 3 次元集積回路のシリコン貫通ビア配線 (Through Silicon Via: TSV) においても、貫通したビア側壁に低温 SiNx 膜が絶縁バリアとして用いられてようとしているが、SiNx 膜自体に Cu の拡散を抑制することができないため、通常は SiNx 膜と共に、拡散バリア膜の 2 層バリアとして使用している。しかし、今後の TSV の微細化を考えると、拡散バリアを用いないバリアレスの TSV 構造が理想的となるため、Cu の拡散を十分に抑制する低温成膜の SiNx 膜の開発が急がれる。

2. 研究の目的

申請者は、TSV プロセスの中でも、LSI を作製した後に、TSV プロセスを行う「ビア・ラストプロセス」へ適用可能な低温 SiNx 膜の作製とその特性評価を行った。「ビア・ラストプロセス」はあらかじめ作製し終わった LSI の特性を劣化させない温度 (~200) ですべての TSV プロセスを行うという過酷な温度制約があり、その実現が難しいところではあるが、逆に、200 程度以下のプロセスを行うことができれば、センシティブな LSI を先に作製することができるため、歩留まりの点で他のプロセスよりも有利である。また、TSV プロセスまでウェハ単位で一括処理が可能なことから、スループットの点でも極めて有利なプロセスである。さらに、低温でも高密度の SiNx 膜を作製することで、従来のような拡散バリアと SiNx 膜の 2 層構造をとらないバリアレスの状態においても Cu の拡散を抑制できる高密度な SiNx 膜の作製を試みた。同時に、PECVD 法による低温 SiNx 膜の特性の詳細を定性的に検討し、低温状態の成膜によって、何が起こっていて、どのようなメカニズムで特性劣化が起こるのかを明らかにした。

3. 研究の方法

試料の作製には、2 極高周波スパッタ装置を用い、高純度 Si ターゲットを Ar+N₂ 混合ガスにて反応性スパッタすることによって、SiNx 膜を得た。装置

は 5×10⁻⁷Torr 以下まで排気した後、2×10⁻³Torr までスパッタガスを導入してから SiNx 膜を成膜した。基板温度は加熱なし~300 程度とした。基板には、表面酸化層を HF 水溶液で除去した p-Si(100)ウェハを用いた。また、試料によっては、ラジカル窒化やラジカル処理を一部利用している。一方、SiH₄+NH₃(+N₂)ガスをを用いた PECVD 法にて SiNx 膜を種々の条件で成膜した。

得られた試料の一部は、10⁻⁷Torr 台の真空中にて種々の温度で 1 時間熱処理を行った。また、試料の分析には、X 線光電子分光(XPS)、フーリエ変換赤外線分光(FT-IR)、分光エリプソメトリ、X 線反射率(XRR)、X 線回折(XRD)、走査型透過電子顕微鏡、エネルギー分散型 X 線分光(EDX)等を用いた。

4. 研究成果

申請者は、これまでなぜスパッタによる SiNx 膜が用いられなかったのかという理由を解明し、スパッタ法を用いた室温成膜での SiNx 膜の特性を評価した。ここで、Cu の拡散バリアを敢えて用いず、かつ SiNx 膜の膜厚を 20nm と薄くして Cu/SiNx/Si 構造を作製し、より Cu の拡散が起こりやすい状態を作って、Cu 拡散を評価した。その結果、700 以上の高温熱処理後においても、Cu の拡散は見られなかったという極めて有用な結果を得た。これは、低温 SiNx 膜に起こりやすい低密度化を抑制し、かつフリーな Si や窒素などをできるだけ排除することにより実現できたものである。

一方、PECVD 法で成膜した SiNx 膜は SiO₂ の密度 (2.65 g/cm³) よりも低い 2.19 g/cm³ 程度となり、成膜条件を変化させても高密度化する傾向は見られなかった。この PECVD 膜の低密度化の要因を調べたところ、膜中の水素がその要因となっており、成膜温度を低下させると膜中の水素含有量が顕著に増加することがわかった。これは、SiH₄ を原料ガスとしていることから、低温での成膜では、Si-H 結合を切るだけの十分なエネルギーが与えられないことで、原料の分解が不十分なまま、膜に取り込まれてしまうことが要因の一つと考えられる。さらに、NH₃ ガス自体の分解も不十分であり、膜中の窒素含有量を増加させる方向に成膜条件を検討すると、N-H 結合が増加し、膜中の窒素含有量が増加しても、Si-N 結合とはならないことが明らかになった。

これらの結果は、3 次元集積回路の TSV 技術の発展のみならず、基板加熱なしで成膜できることから、熱に弱いフレ

キシブルな基板等へも応用が可能であり、本実験結果の応用性や波及効果は極めて高いものと思われる。

さらに、これらの成果は極めて有用で優れた結果であることが認められ、電気学会にて優秀論文賞を受賞すると共に、国際学会や国内学会でも招待講演として呼ばれる機会が増え、その注目度の高さが伺える。

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 4件)

M. Sato and M. B. Takeyama, Relationship between TiN films with different orientations and their barrier properties, J. Jpn. Appl. Phys, 査読有, 57, 2018, (印刷中).

M. B. Takeyama and M. Sato, Growth of (111)-oriented Cu layer on thin TaWN films, J. Jpn. Appl. Phys, 査読有, 56, 2017, pp. 07KC03-1-3.

M. Sato, M. B. Takeyama, Y. Nakata, Y. Kobayashi, T. Nakamura, A. Noya, Low-temperature-deposited insulating films of silicon nitride by reactive sputtering and plasma-enhanced CVD: Comparison of characteristics, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有、55, 2016, pp. 04EC05(1-4).

DOI:

<http://iopscience.iop.org/1347-4065/55/4S/04EC05>

M. Sato, M. B. Takeyama, A. Noya, Room-temperature deposition of HfNx barrier by radical-assisted surface reaction for through-silicon-via in three-dimensional LSI, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有、55, 2016, pp. 02BC21(1-4).

DOI:<http://doi.org/10.7567/JJAP.55.02BC21>

[学会発表](計 2 4件)

佐藤 勝、武山真弓、低温作製された TiNx 膜の特性、電子情報通信学会総合大会、2018年3月20~23日、東京電機大学(東京都)。

M. Sato and M. B. Takeyama, Relation between TiN films with different texture and its barrier properties, Advanced Metallization Conference 2017: 27th Asian Session (ADMETA), 2017年10月18~20日、東京大学(東

京都)。

M. B. Takeyama and M. Sato, Characterization of TiHfN ternary alloy films as a new barrier, 2017 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), 2017年9月19~22日、東北大学(宮城県仙台市)。

佐藤 勝、武山真弓、組成の違いによる TiHfN 合金膜のキャラクタリゼーション、電気学会電子・情報・システム部門大会、2017年9月6~9日、サンポートホール高松(香川県高松市)。

佐藤 勝、武山真弓、反応性スパッタ法により TiNx 膜の低温作製、電子情報通信学会電子部品・材料研究会、2017年7月21~22日、北見工業大学(北海道北見市)。

佐藤 勝、青柳英二、野矢 厚、武山真弓、Cu プラグに適用可能な TiHfN 合金膜のバリア特性、電子情報通信学会電子部品・材料研究会、2016年11月18~19日、金沢工業大学(石川県野々市市)。

M. Sato, E. Aoyagi, and M. B. Takeyama, Barrier properties of TiHfN ternary alloy films against Cu diffusion in Cu/Si contact system, Advanced Metallization Conference 2016: 26th Asian Session (ADMETA), 2016年10月20~21日、東京大学(東京都)。

M. Sato, E. Aoyagi, and M. B. Takeyama, The effect of the HfNx barrier thickness on the Cu grain orientation control, 2016 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), 2016年9月26~29日、tsukuba International Congress Center(茨城県つくば市)。

武山真弓、佐藤 勝、低温作製された SiNx 膜の安定性、電子情報通信学会電子部品・材料研究会、2016年7月22~23日、愛媛大学(愛媛県松山市)。

佐藤 勝、武山真弓、薄い HfNx 膜上での Cu(111)面高配向成長、電子情報通信学会電子部品・材料研究会、2016年7月22~23日、愛媛大学(愛媛県松山市)。

武山真弓、佐藤 勝、低温 SiNx 膜における表面ラジカル処理の効果、Cat-CVD 研究会、2016年7月8~9日、北見工業大学(北海道北見市)。

佐藤 勝、武山真弓、ラジカル処理によって得られた薄い HfNx 膜のバリア特性、Cat-CVD 研究会、2016年7月8~9日、北見工業大学(北海道北見市)。

佐藤 勝、武山真弓、青柳英二、野矢 厚、ナノ結晶 HfNx 膜上の Cu 膜の組織観察、電子情報通信学会総合大会、2016年3月15~18日、九州大学(福岡県福岡市)。

武山真弓、佐藤 勝、小林靖志、中田義弘、中村友二、野矢 厚、(招待講演)低

温作製された窒化物薄膜の特性、電子情報通信学会シリコン材料・デバイス研究会、2016年1月22日、東京大学（東京都）。

佐藤 勝、武山真弓、野矢 厚、ラジカル処理を用いた低温 TiNx 膜の特性評価、電子情報通信学会シリコン材料・デバイス研究会、2016年1月22日、東京大学（東京都）。

佐藤 勝、武山真弓、野矢 厚、ラジカル処理による HfNx 膜の室温作製、電気・情報関係学会北海道支部連合大会、2015年11月7～8日、北見工業大学（北海道北見市）。

佐藤 勝、武山真弓、小林靖志、中田義弘、中村友二、野矢 厚、室温成膜した SiNx 膜の特性評価、電子情報通信学会電子部品・材料研究会、2015年11月6～7日、まちなかキャンパス長岡（新潟県長岡市）。

武山真弓、佐藤 勝、青柳英二、野矢 厚、ラジカル窒化による遷移金属窒化物の有用性、電子情報通信学会電子部品・材料研究会、2015年11月6～7日、まちなかキャンパス長岡（新潟県長岡市）。

M. Sato, M. B. Takeyama, Y. Kobayashi, Y. Nakata, T. Nakamura, A. Noya, Preparation of high performance SiNx films deposited by reactive sputtering and PECVD at low temperatures, 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), 2015年9月27～30日、札幌コンベンションセンター（北海道札幌市）。

武山真弓、佐藤 勝、野矢 厚、（招待講演）窒化物薄膜の微細構造制御とラジカルを用いた低温での成膜方法、化学工学会、2015年9月9～11日、北海道大学（北海道札幌市）。

⑳ 武山真弓、佐藤 勝、小林靖志、中田義弘、中村友二、野矢厚、絶縁バリアとしての SiNx 膜の低温作製、電子情報通信学会電子部品・材料研究会、2015年8月10～11日、弘前大学（青森県弘前市）。

㉑ 佐藤 勝、武山真弓、野矢 厚、ラジカル反応を用いた HfNx 膜の低温作製、電子情報通信学会電子部品・材料研究会、2015年8月10～11日、弘前大学（青森県弘前市）。

㉒ 佐藤 勝、武山真弓、野矢 厚、ラジカルを用いた表面窒化反応による HfNx 膜の低温作製、Cat-CVD 研究会、2015年7月3～4日、名古屋大学（愛知県名古屋市）。

㉓ 武山真弓、佐藤 勝、小林靖志、中田義弘、中村友二、野矢厚、室温堆積による SiNx 膜の特性評価、Cat-CVD 研究会、2015年7月3～4日、名古屋大学（愛知県名古屋市）。

〔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〕

学会賞受賞

電気学会論文奨励賞を平成28年9月に受賞が決定し、表彰された。

（378件中5件の採択の中で2件のW受賞となった）

1. 佐藤 勝、武山真弓、小林靖志、中田義弘、中村友二、野矢 厚、TSV プロセスに適用可能な反応性スパッタ法を用いた SiNx 膜の低温作製、電気学会C部門誌、Vol. 135, 2015, pp.728-732.

2. 小林靖志、中田義弘、中村友二、武山真弓、佐藤 勝、野矢 厚、3D/2.5D-1C TSV に向けた低温 SiNx の特性評価、電気学会C部門誌、Vol. 135, 2015, pp.733-738.

6. 研究組織

(1)研究代表者

武山 真弓 (TAKEYAMA B. Mayumi)
北見工業大学・工学部・准教授
研究者番号：80236512

(2)研究分担者

佐藤 勝 (SATO Masaru)
北見工業大学・工学部・助教
研究者番号：10636682

野矢 厚 (NOYA Atsushi)
北見工業大学・工学部・特任教授
研究者番号：60133807