

令和 2 年 7 月 10 日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06337

研究課題名(和文) 極微細TSVのための界面層フリーな新規バリア材料の開発

研究課題名(英文) Development of new barrier material of interfacial-layer-free for ultrafine TSV

研究代表者

佐藤 勝 (Sato, Masaru)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号：10636682

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：集積回路の分野では、微細化限界を迎え、微細化せずに高集積化を行うことができる3次元集積化技術の開発が盛んに行われている。ウェハやチップを積層するための配線技術の一つとして、シリコン貫通ビア(Through-Silicon-Via: TSV)が注目されているが、LSIに比べTSVの占有面積は格段に大きく、できるだけ微細なTSV配線が求められる。一方、TSV配線は微細化と共に配線の信頼性も同時に要求される。そこで本申請では、IVa族元素の窒化物を用い、微細TSV配線に適用可能な薄いバリア膜の形成に加え、Cu配線の信頼性を向上させることができる特性を付加することができるという極めて有用な結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果によって、配線の信頼性を向上させることが期待できる薄いバリアが実現できる見通しが立った。このような結果から、同じ材料系で安定した系を実現できるという成果自体が新規性があり、今後のTSVプロセスや材料開発に大きく影響を与えることが考えられるため、次世代集積回路の分野の発展に大きく貢献できることが期待される。

研究成果の概要(英文)：In recent years, since the limit of miniaturization is approaching in the field of LSI, three-dimensional integration technology that enables high integration without miniaturization is being actively developed. Through-Si via (TSV) is drawing attention as one of the wiring technologies for stacking wafers and chips. Since TSVs occupy a much larger area than LSIs occupy, the TSV wiring as fine as possible is required. On the other hand, in the formation of TSV wiring, since the heat resistance of the material and the process temperature differ depending on the TSV process, it is also required to maintain the reliability of the wiring in each case. In this study, the use of nitrides of Group IVa elements yielded the very useful results of forming a thin barrier necessary for fine TSV wiring and adding material properties for improving the reliability of wiring.

研究分野：電子・電気材料工学

キーワード：3次元集積回路 シリコン貫通ビア 拡散バリア 絶縁バリア TiNx膜 ZrNx膜 HfNx膜

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

集積回路(Large Scale Integration:LSI)は、さらなる集積度の向上、あるいは高性能化に向けて、3次元集積回路へと移行しつつある。その背景には、従来の2次元集積回路と比べ、3次元集積回路は実装面積を格段に小さくでき、かつシリコン貫通ビア(Through Si Via:TSV)を用いることにより、チップ間の配線数を格段に増加できるという利点がある。さらに、モバイル等の普及により、消費電力低減が切迫する昨今、3次元集積回路が圧倒的に有利である。一方、TSVが作製されるエリアはLSIのエリアと比べて大きくなることから、できるだけ微細なTSV配線が強く求められている。この動きは、Siウェハの薄層化により、低アスペクト比でのTSV形成が可能となったことでより加速している。TSVを低アスペクト比で形成できることは、薄膜作製の自由度が上がるばかりか、プロセス的にも自由度が増し、ビアをLSIを作製した後に作ることも可能となる。しかしながら、TSVをどの段階で形成するかというプロセスは未だ決まっておらず、そのためプロセスに応じてTSVの材料を決めるしかないという状況であり、高温プロセスを用いる場合には、配線をWなどとしなければならない、LSIの配線材料であるCuとの整合性など、別の観点からの問題が新たに発生する。一方、申請者らはビアを最後に作るビア・ラストプロセスを行うために低温プロセスで作製可能なTSV用拡散バリア材料および絶縁バリア材料の開発を従来から行っている。その中で、我々はLSIの多層配線材料であるCuをTSVにも適用することで、異種材料間の拡散や反応あるいは、応力の問題等をできるだけ少なくすることが、高信頼な3次元集積回路の実現に不可欠と考え、IVa族金属の窒化物について検討を行ってきた。なぜなら、IVa族窒化物は、低抵抗であるという特性と、窒素の含有量によって絶縁バリアとして振る舞うことができるという特性を活かすことを考えた。すなわち、これからの微細なTSV配線を実現するためには、拡散バリアと絶縁バリアを同じ材料系で統一することによって、これまでの拡散バリア/絶縁バリア界面での拡散や反応を十分に抑制することができ、界面層フリーな状態を実現することで、両者のバリアをより薄くすることが可能なのではないかという視点に立ち、研究を進めることとした。さらには、我々の研究室では、これまで高温プロセスを必要とする $ZrN_x$ 膜などを低温で作製する技術を持っていることなどから、ビア・ラストプロセスにとって有用な低温での薄膜作製も行えるという利点もある。したがって、微細TSV配線のための拡散バリア、絶縁バリアの低温作製について検討を行うこととした。

### 2. 研究の目的

申請者は、急速に研究が進められている3次元集積回路のTSV配線を、極微細なサイズにするために、配線材料であるCuに対する拡散を抑制させる拡散バリアをできる限り同じ材料系とすることで、界面層フリーな状態を実現し、極限までバリア層を薄くした極微細TSV配線を実現しようとするものである。さらに、配線の信頼性を向上させるためには、下地材料上にCu(111)面を優先配向させることが求められる。そこで、本申請は、IVa族の窒化物に着目し、Cu(111)面を優先配向させることが可能な下地材料の性質を持つ界面層フリーな薄いバリア膜が形成できるか検討した。

### 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、HF水溶液で自然酸化膜を除去したSi(100)基板及び $SiO_2/Si$ 基板を用いた。チャンバー内を $5 \times 10^{-7}$ Torr以下まで排気した後、 $TiN_x$ 膜、 $ZrN_x$ 膜、 $HfN_x$ 膜を成膜した。 $TiN_x$ 膜、 $ZrN_x$ 膜、 $HfN_x$ 膜は、Ti、Zr、Hfの金属ターゲットを用いて、 $Ar+N_2(10-30\%)$ 混合ガスにて、基板温度を200-350°Cとし、反応性スパッタ法によって成膜した。一部の試料は、Cu膜を堆積することによって、Cu/sample/ $SiO_2/Si$ 構造及びCu/sample/Si構造を作製した。作製した試料は、 $10^{-6}-10^{-7}$ 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、明視野走査型透過電子顕微鏡(Bright field scanning transmission electron microscope: BF-STEM)、X線回折(X-ray diffraction: XRD)、電界放出型走査型電子顕微鏡(Field emission scanning electron microscope: FE-SEM)、電子線後方散乱回折装置付き走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscope electron back scattered diffraction pattern: SEM-EBSD)を用いた。

### 4. 研究成果

#### (1)Cu/ZrN/Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si構造の熱的安定性

$ZrN_x$ 膜は、膜中の窒素含有量によって低抵抗相と高抵抗相が得られることが報告されているが、高抵抗相の熱的安定性はよく知られていなかった。一方、低抵抗相の $ZrN_x$ 膜は、これまで研究室において成膜条件の低温化や拡散バリアとしての安定性などを十分検討し、優れた拡散バリア材料であることを実証してきた。そこで、まず低抵抗相の $ZrN$ と高抵抗相の $Zr_3N_4$ 膜の作り分けができるかどうか、さらにはその2層の界面がどのようなものか、その基本的な特性を検討した。図1には、Cu/ZrN/Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si構造の熱処理前の断面BF-STEM像を示す。この図から、 $ZrN$ 膜と $Zr_3N_4$ 膜の作り分け及びその界面に界面層が得られていないことがわかる。さらに、500°C熱処理でも、界面層のない界面が実現できることが明らかとなった。この結果から、同一の材料系を用いて拡散バリア材料と絶縁バリア材料は作製可能であることがわかった。したがって、我々のコンセプトは、実現可能であることが確認できたので、個々の詳細な成膜条件等の検討を行うこととした。

## (2) TiN<sub>x</sub>膜の特性評価<sup>[1,2]</sup>

IVa 族の窒化物の一つである TiN<sub>x</sub> 膜は、LSI の拡散バリアとして広く用いられている材料であるが、これまで TiN<sub>x</sub> 膜は柱状構造を取りやすい傾向にあり、この構造が Cu の拡散を誘発し、バリア特性を劣化させているものと考えた。そこで本研究では、TiN<sub>x</sub> 膜の構造・組織等の詳細を検討することで、Cu 配線の拡散バリアとして適用可能なものではないかと考えた。まず、成膜条件を変えた場合の TiN<sub>x</sub> 膜の構造を調べた。図 2 に Si 基板上に得られた TiN<sub>x</sub> 膜の XRD パターンを示す。得られた TiN<sub>x</sub> 膜の XRD パターンから、比較的シャープな TiN(111)面及び TiN(200)面が見られ、TiN(111)面が TiN(200)面よりも配向していることがわかる。一方、スパッタ成膜の混合ガス中の窒素濃度を増やすと、TiN(200)面のみが配向している様子が見られた。図 3 に TiN(200)面に配向した TiN<sub>x</sub> 膜の断面 FE-SEM 像を示す。得られた構造は比較的ファイバー構造であることがわかり、報告されているような柱状構造とは異なることがわかった。

そこで我々は、このような構造・組織の違いがバリア特性にどのような影響を及ぼすのかを調べた。実際、基板温度 200°C で成膜した TiN<sub>x</sub> 膜を用いて、TSV の拡散バリアとして適用可能かどうか検討した。TiN<sub>x</sub> 膜の配向を変え、10nm まで薄くした TiN<sub>x</sub> 膜を用いた Cu/TiN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 構造を作製し、XRD 分析を行ったところ、熱処理前では、TiN に相当する回折線が見られず、Cu に相当する回折線のみが見られた。一方、500°C で 1 時間の熱処理を行うと、粒径成長に伴う Cu(111)面の回折線強度の増加が見られた。この結果から、バリアの劣化時に見られる Cu シリサイド相等は見られなかったことから、10nm の薄いバリアを実現できることを明らかとした。他の報告では、100nm 程度の厚い TiN バリアを通して 500 以上の熱処理により Cu がバリアの粒界を通して拡散することが知られており、明らかに我々の結果はこれまでの報告に比べ、優位性のあるものとなった。このことから、拡散バリアの特性は単に材料を替えるのではなく、その構造・組織を変化させることでその向上が見込めることを明らかにした。

## (3) ZrN<sub>x</sub>膜の特性評価<sup>[3]</sup>

Ti と同族の窒化物である ZrN<sub>x</sub> 膜は、膜中の窒素濃度に応じて、容易に格子を拡張することができる材料の一つであることが知られている。<sup>[4,5]</sup> そこで本研究では、ZrN<sub>x</sub> 膜の特質を活かして、拡散バリア特性だけでなく、Cu 配線の配向をコントロールし、最もエレクトロマイグレーション耐性に優れた(111)面を高配向することが可能かどうかを検討した。この材料系は既に、同一材料で拡散バリアおよび絶縁バリアの両方を作ることが可能であることが我々の研究結果から明らかになっているが、さらに Cu(111)配向が可能で下地材料としての性質を併せ持つことが可能かどうかを検討した。

まず、図 4 に Cu/ZrN<sub>x</sub>/Si 構造における熱処理前後での XRD パターンを示す。図 4(a)から成膜直後において、微弱な ZrN(111) 面及び ZrN(200)面が見られ、ランダム配向であることがわかる。一方、回折線強度が大きくシャープな Cu(111)面が見られている。さらに、図 4 の縦軸を log スケールにすると、極めて微弱な Cu(200)面が見られ

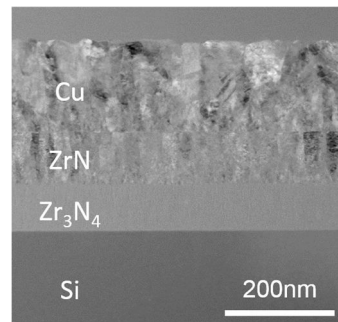


図 1. Cu/ZrN/Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si 構造の断面 BF-STEM 像.

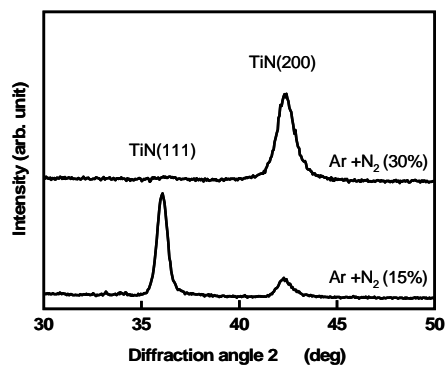


図 2. 成膜条件を変えた場合の TiN<sub>x</sub> 膜の XRD パターン.

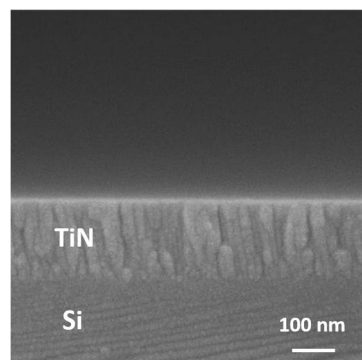


図 3. 得られた TiN<sub>x</sub> 膜の FE-SEM 像.

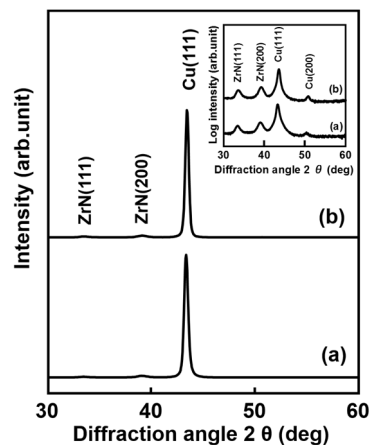


図 4. 熱処理前後における Cu/ZrN<sub>x</sub>/Si 構造の XRD パターン。(a)熱処理前及び(b)500 熱処理後.

た。この結果から、熱処理前で既に Cu 膜は主に(111)面に優先配向していることがわかった。エレクトロマイグレーション断線の平均寿命<sup>[6]</sup>の指標となる Cu(111)膜の強度比である  $\log(I_{(111)}/I_{(200)})^3$  値を調べたところ、9.61 であり、同族の窒化物である TiN 膜を用いた場合(4.16)と比べても、<sup>[7]</sup>ZrN<sub>x</sub>膜の方が大きいことが明らかとなった。ZrN<sub>x</sub>膜上に得られた Cu 膜の面内での組織がどのような組織であるか検討するために、SEM-EBSD 分析を行った。SEM-EBSD の結晶粒マップの結果から、熱処理前で、Cu 膜全体が青色もしくは青紫色を示していることから、ほとんどの粒径の組織が(111)面であることがわかり、Cu 配線の信頼性の向上に繋がる結果が得られた。

#### (4) HfN<sub>x</sub>膜の特性評価<sup>[8]</sup>

Ti と同族の窒化物で HfN<sub>x</sub> 膜は、TiN や ZrN よりも熱的に安定である材料であることが知られている。また、これまで申請者は、薄いバリアであっても界面層の形成もなく優れたバリア特性を示すことを実証してきた。<sup>[9]</sup>ここでは、5nm まで薄くした HfN<sub>x</sub> 膜が Cu の下地材料として有用であるか検討した。図 5 に Cu/HfN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 構造における Cu 膜から得られた極点図を示す。SiO<sub>2</sub>上に薄い HfN<sub>x</sub>バリアを成膜したにもかかわらず、上層の Cu 膜は、膜厚方向に対して、(111)面に優先配向していることが明らかとなり、5nm という極めて薄い下地材料を用いても、配線の信頼性に優れた結果を実証した。これまでは、Cu(111)配向を得るためには、100nm 程度の厚い下地材料が必要であり、さらに下地材料では拡散バリア特性に乏しいことから、拡散バリアとの 2 層構造をとる必要があったが、我々の結果によって、バリア性の高い材料の構造・組織を工夫することで、Cu(111)配向が得られるという極めて有用な成果となった。

これらの研究成果から、界面層フリーなバリアが実現でき、かつ薄くしても優れたバリア特性が得られるだけでなく、配線の信頼性に寄与する下地材料の特性も見込まれることから、IVa 族元素の窒化物は、今後の次世代集積回路の分野のさらなる発展に寄与できる材料系であることが明らかとなった。

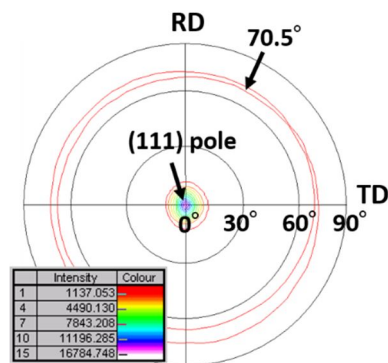


図 5. Cu/HfN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 構造における Cu 膜から得られた極点図。

#### <引用文献>

- [1] M. Sato, H. Kitada, M. B. Takeyama, Jpn. J. Appl. Phys **58** (2019) SBBC03.
- [2] M. Sato, M. B. Takeyama, Jpn. J. Appl. Phys **57** (2018) 07MB01.
- [3] M. Sato, M. Yasuda, M. B. Takeyama, Jpn. J. Appl. Phys **59** (2020) SLLD01.
- [4] M. Yoshitake, T. Nosaka, A. Okamoto, and S. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys Part2 **32** (1993) L113.
- [5] B. O. Johansson, H. T. G. Hentzell, J. M. E. Harper, and J. J. Cuomo, J. Mater. Res **1** (1986) 442.
- [6] S. Vaidya and A. K. Sinha, Thin Solid Films **75**, 253 (1981).
- [7] Y. Nakasaki, G. Minamihaba, and K. Suguro, J. Appl. Phys. **77**, 2454 (1995).
- [8] M. Sato, M. B. Takeyama, Jpn. J. Appl. Phys **58** (2019) SHHA01.
- [9] M. B. Takeyama, M. Sato, E. Aoyagi, and A. Noya, Jpn. J. Appl. Phys **53** (2014) 02BC05.

## 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 Masaru Sato, Mitsunobu Yasuda, Mayumi B. Takeyama	4. 巻 59
2. 論文標題 XRD and EBSD analysis of Cu film on randomly oriented ZrNx film as the underlying materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SLLD01 ~ SLLD01
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.35848/1347-4065/ab7f57	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 Masaru Sato, Hideki Kitada, Mayumi B. Takeyama	4. 巻 58
2. 論文標題 Characterization of TiN films sputter-deposited at low temperatures for Cu-through-silicon via	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SBBC03 ~ SBBC03
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.7567/1347-4065/ab01d9	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 Masaru Sato, Mayumi B. Takeyama	4. 巻 58
2. 論文標題 Cu(111) preferential orientation on thin HfN film as a diffusion barrier	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SHHA01 ~ SHHA01
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.7567/1347-4065/ab1a29	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 Masaru Sato, Mayumi B. Takeyama	4. 巻 57
2. 論文標題 Relationship between TiN films with different orientations and their barrier properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 07MB01 ~ 07MB01
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.7567/JJAP.57.07MB01	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21件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 9件）

1. 発表者名 佐藤 勝、武山 真弓
2. 発表標題 反応性スパッタ法によって得られたZrN 膜上のCu(111)高配向化
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 2019年

1. 発表者名 Masaru Sato and Mayumi B. Takeyama
2. 発表標題 Properties of barrierless Cu/ZrNx/Si structure deposited at room temperature
3. 学会等名 2019 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 勝、武山 真弓
2. 発表標題 RFスパッタ法によるTi 膜の低温作製
3. 学会等名 電子情報通信学会ソサイエティ大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaru Sato and Mayumi B. Takeyama
2. 発表標題 Cu(111) preferential orientation on ZrNx films
3. 学会等名 Advanced Metallization Conference 2019 :29th (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 勝、武山 真弓
2. 発表標題 RFスパッタ法によって室温成膜されたZrNx 膜の特性
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 2019年

1. 発表者名 佐藤 勝、安田 光伸、武山 真弓
2. 発表標題 ZrN 膜上に成膜したCu(111)優先配向
3. 学会等名 電子情報通信学会総合大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤 勝、北田 秀樹、武山 真弓
2. 発表標題 低温作製されたZrOxNy 膜の特性評価
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 2018年

1. 発表者名 Masaru Sato, Hideki Kitada, and Mayumi B. Takeyama
2. 発表標題 Preparation of ZrOxNy film at low temperatures by reactive sputtering assisted by hot-wire
3. 学会等名 HWCVD10 conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 庄司 琢真、佐藤 勝、武山 真弓
2. 発表標題 低温作製されたZrNx膜の絶縁特性
3. 学会等名 電気学会 電子・情報・システム部門大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masaru Sato, Hideki Kitada, and Mayumi B. Takeyama
2. 発表標題 Characterization of TiN films sputter-deposited at low temperatures
3. 学会等名 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masaru Sato and Mayumi B. Takeyama
2. 発表標題 Cu(111) preferential orientation on thin HfNX films
3. 学会等名 Advanced Metallization Conference 2018 :28th (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masaru Sato and Mayumi B. Takeyama
2. 発表標題 Preferential orientation of Cu(111) with large grain sizes on thin TiHfN barrier
3. 学会等名 Advanced Metallization Conference 2018 :28th (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 佐藤 勝、武山 真弓
2. 発表標題 低温プロセスによるTiNx 膜の熱的安定性
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 2018年

1. 発表者名 武山 真弓、佐藤 勝
2. 発表標題 極薄バリア上のCu(111)配向制御
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 2018年

1. 発表者名 佐藤 勝、武山 真弓
2. 発表標題 薄いHfNx膜上でのCu膜の配向性評価
3. 学会等名 ADMETA Satellite Workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤 勝、武山 真弓
2. 発表標題 HfN 膜を用いたCu 膜の配向制御
3. 学会等名 電子情報通信学会総合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 勝、 武山 真弓
2. 発表標題 反応性スパッタ法によるTiNx膜の低温作製
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 2017年

1. 発表者名 佐藤 勝、 武山 真弓
2. 発表標題 組成の違いによるTiHfN合金膜のキャラクタリゼーション
3. 学会等名 電気学会 電子・情報・システム部門大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Mayumi B. Takeyama and Masaru Sato
2. 発表標題 Characterization of TiHfN ternary alloy films as a new barrier
3. 学会等名 2017 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masaru Sato and Mayumi B. Takeyama
2. 発表標題 Relation between TiN films with different texture and its barrier properties
3. 学会等名 Advanced Metallization Conference 2017: 27th (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐藤 勝、 武山 真弓
2. 発表標題 低温作製されたTiNx膜の特性
3. 学会等名 電子情報通信学会総合大会
4. 発表年 2018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	武山 真弓  (Takeyama B. Mayumi)  (80236512)	北見工業大学・工学部・教授    (10106)	