

令和 2 年 6 月 24 日現在

機関番号：82626
研究種目：若手研究
研究期間：2018～2019
課題番号：18K13794
研究課題名(和文) 遷移金属内包シリコンクラスター薄膜における銅の拡散防止機構解明と拡散係数制御

研究課題名(英文) Elucidation of Cu diffusion barrier mechanism and control of Cu diffusion coefficient in W-atom-encapsulated Si cage clusters film

研究代表者
岡田 直也 (OKADA, NAOYA)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：10717234
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)：新しい半導体薄膜である「タングステン(W)原子内包シリコン(Si)クラスター(WSin, n: 6~12)をランダムに配列したアモルファスシリサイド膜(WSin膜)」には、Cuに対する特異的に優れた拡散防止機能がある。本研究では、系統的な研究でWSin膜のCuの拡散防止機構に対する確証を得ると共に、材料組成nの選択による拡散制御を可能にした。特にn=8と12がCu拡散バリア膜として有効であることを明らかにし、WSin膜中では、構成原子のWとSiが強固な共有結合を形成することで、優れた熱的構造安定性を持ち、CuやCo原子の熱拡散が抑えられることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではWSin膜の材料組成の選択による拡散制御を実証した。これは、既存のシリコン材料科学では成し得ない物性であり、学術的に意義のある成果である。さらに、本研究では、WSin膜が、Si-CMOSのソース/ドレイン抵抗を低減するためのコンタクト材料および金属拡散バリア膜として有用であることを示した。これは、微細Si-CMOS回路の高性能化を可能とする新しい材料プロセス技術としても意義のある成果である。

研究成果の概要(英文)：A new thin film, "Amorphous silicide film (WSin film) in which tungsten (W) atom-encapsulating silicon (Si) clusters (WSin, n: 6 to 12) are randomly arranged", has excellent barrier properties against Cu diffusion. In this study, we obtained positive proof of the Cu diffusion barrier mechanism in the WSin film. Furthermore, we controlled the Cu diffusion by selecting the Si composition n of the WSin film. In particular, it has been clarified that n = 8 and 12 are effective as a Cu diffusion barrier film, and in the WSin film, the constituent W and Si atoms form a strong covalent bond, resulting in excellent thermal structural stability; therefore, the diffusion of Cu and Co atoms can be suppressed.

研究分野：半導体工学

キーワード：CVD シリサイド トランジスタ クラスター 信頼性 拡散 金属接合

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年の電子情報機器の低消費電力化や高速化には、論理回路や半導体メモリなどの電子デバイスの高性能化が大きく貢献している。一方で、デジタル情報の処理量や蓄積量は爆発的に増大し続けている。それに対応していくために、電子デバイスには、飛躍的かつ持続的な性能向上が必要とされ、微細化のみならず、三次元集積化や、新しい動作方式、新しい物質の導入などが求められている。この要求に対して、金属と半導体との中間的な性質を有する新しい材料「WSi_n膜」を適用して、CMOS回路を高性能化する研究を進めてきた。この研究の中で、最近、Cuに対するWSi₁₂膜の特異的に優れた拡散防止機能を発見した[1]。WSi₁₂膜は、ほとんどSiで構成されているにも関わらず、Si中のCuの拡散係数が極めて大きいのは対照的に、Cuへの拡散障壁が特異的に高いのは何故か？ WSi_n膜の拡散特性を系統的に制御して応用展開を進めるには、この従来のシリコン材料科学では十分に説明できない問いに答えることが、必要である。

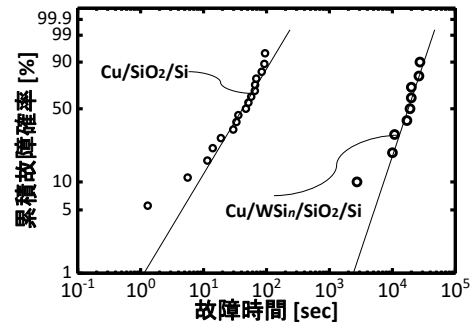


図1. Cu/SiO₂/Si および Cu/WSi_n/SiO₂/Si の MOS キャパシタの経時絶縁破壊 (TDDb) 試験 (200°C、5 MV/cm) による累積故障確率と故障時間の関係

2. 研究の目的

系統的な研究で WSi_n膜の Cu の拡散防止機構に対する確証を得ると共に、材料組成の選択による大幅な拡散係数の制御を可能にすることを本研究の目的とする。

3. 研究の方法

(1) 上記の研究を行うために、*n*が異なる WSi_n膜を作製し、Cu 拡散における *n* の役割を調べる。そのために、独自で開発したナノ構造薄膜高精度形成技術 Cluster Preforming Chemical Vapor Deposition (CPD) 装置 (図2) を活用して、*n* を変更した WSi_n膜を作製する[2]。WSi_n膜中の Cu の拡散係数測定用デバイスとして、Cu と WSi_n膜の積層構造 (図3) を電極に適用した Si-MOS キャパシタおよび Si ダイオードを用いる。これらのデバイスに TDDb 試験や熱処理を行い、MOS のリーク電流やダイオード特性を評価して、拡散特性と *n* の関係を明らかにする。

(2) 次に、Cu 以外の金属の拡散特性を調べる。拡散金属として、Si 中で高い拡散係数を有する Co が候補となる。Co と WSi_n膜の積層を電極としたダイオードや MOS キャパシタンスを作製し、電流-電圧特性と容量-電圧特性の温度依存性や熱処理温度依存性から、Co の拡散特性を明らかにする。

(3) さらに、Si-MOS キャパシタを用いて WSi_n膜の実効仕事関数を調べることで、第一原理計算より推定した WSi₁₂膜中の Cu の拡散とその阻害の機構との整合性について考察する。

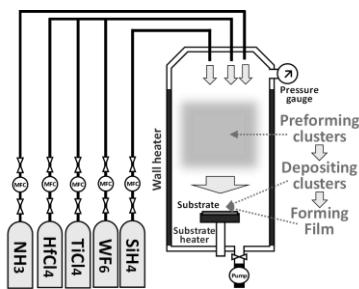


図2. CPD 装置の模式図

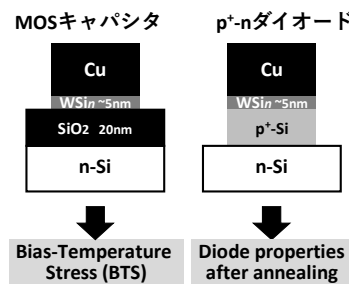


図3. MOS キャパシタとダイオードの断面模式図

4. 研究成果

(1) 石英基板上に WSi_n 膜 (膜厚: 5–10 nm) を堆積し、その上に Cu (膜厚: 50 nm) をスパッタし、積層構造 (Cu/ WSi_n) を作製した後に、熱処理 (窒素雰囲気、30 分、100, 200, 300 °C) を行い、Van der Pauw 法によるシート抵抗評価、および XPS による元素分析を行った。比較のために、Si 基板、 SiO_2 基板、及び Ta 膜との Cu 積層構造 (Cu/Si, Cu/ SiO_2 , Cu/Ta) も評価した。通常の Cu/Si では熱処理温度の増大に伴い、高抵抗化した (図 4)。Si 原子が Cu 層に熱拡散してシリサイド化したためである (図 5)。一方、Cu/ WSi_n では WSi_n 膜がほとんど Si で構成されているにもかかわらず、熱処理による抵抗上昇が抑えられた。構成要素のクラスターおよびクラスター同士が強固な共有結合を形成することで、優れた熱的構造安定性を持っており [3, 4]、Si 原子の熱拡散および界面反応が抑えられている。 $n=8$ と 12 では、Cu/ SiO_2 および Cu/Ta と同様に、300 °C の熱処理後も抵抗値がほぼ一定であり、特に高い熱的安定性を示した。

(2) 次に、新しいコンタクト構造: Co/ WSi_n/n -Si の接合特性を調べた。 WSi_n を挿入しない接合では、SBH は 0.64 eV を示した (図 6(a))。この高い SBH は、Si 表面でのフェルミレベルピンニングに起因する。 WSi_n を挿入した接合では、 WSi_n の n 値の増大に伴い、 WSi_n /Si の界面状態が低減し、フェルミレベルピンニングが緩和することで、SBH が連続的に減少する。 n 値が 8.3 の時、SBH が最も低い値 0.43 eV を示した (図 6(a))。この SBH 低減効果は、600 °C の熱処理後においても維持された (図 6(b))。 WSi_n /Si 界面が元より優れた熱的安定性を持つことに加え、 WSi_n 挿入層が Co 原子の熱拡散をバリアして、Si 基板と Co 電極の反応 (シリサイド化) を阻止していることを示している [5]。この Co 拡散バリア効果を明らかにするために、700 °C 熱処理後の Co/Si 直接接合、および Co/ WSi_n /Si 接合の断面 STEM 観察、および EDX 分析を行った (図 7)。Co/Si 直接接合では、Co シリサイド化により界面が Si 基板側へ移動するのにに対し、Co/ WSi_n /Si 接合では、 WSi_n 挿入層により元の界面が維持されている。 WSi_n 膜中では、構成原子の W と Si が強固な共有結合を形成することで、優れた熱的構造安定性を持っており、Co 原子の熱拡散が抑えられている。

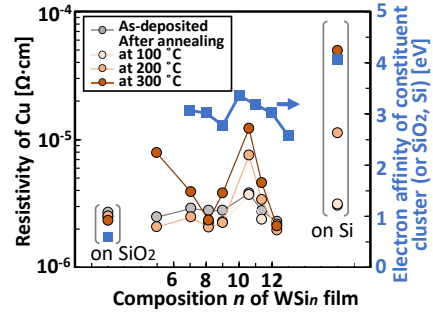


図 4. WSi_n 膜上、 SiO_2 膜上、及び Si 基板上の Cu 層 (Cu/ WSi_n , Cu/ SiO_2 , Cu/Si) の熱処理前後の抵抗率と WSi_n クラスターの電子親和力

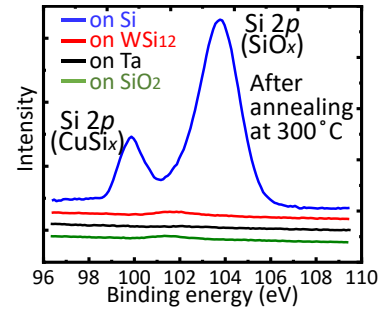


図 5. Cu/ WSi_n , Cu/ SiO_2 , Cu/Ta、及び Cu/Si の 300 °C 熱処理後の XPS スペクトル

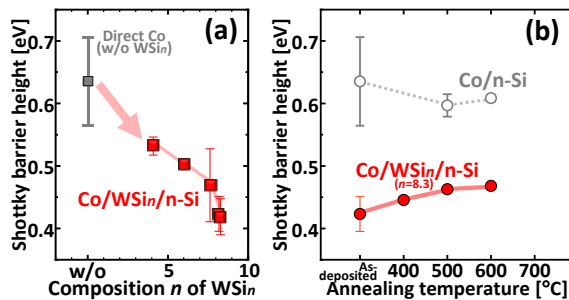


図 6. (a) WSi_n 膜の組成比 n と Co/ WSi_n/n -Si 接合の電子障壁高さ (Schottky barrier height: SBH) の関係。(b) Co/ WSi_n ($n=8.3$)/ n -Si 接合の熱処理前後 (400–600 °C) の SBH。対照として、Co/ n -Si 直接接合の SBH を (a) と (b) に示す

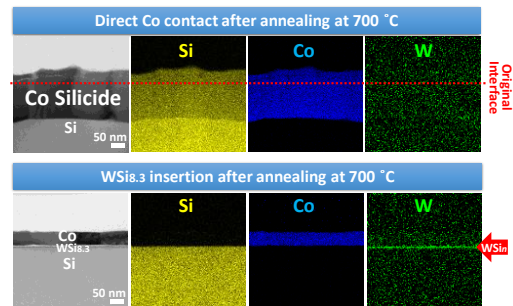


図 7. 700 °C の熱処理後の Co/ n -Si 直接接合と Co/ WSi_n ($n=8.3$)/ n -Si 接合の断面 STEM 像、および EDX マッピング

(3) 次に、Si-MOS キャパシタを用いて $W\text{Si}_n$ 膜の実効仕事関数を調べた。 $W\text{Si}_n$ を挿入しないキャパシタでは、eWF が 4.7 eV を示した (図 8)。この値は、最表面の W 電極の仕事関数にほぼ対応する。 $N = 6-12$ の $W\text{Si}_n$ を挿入したキャパシタでは、eWF は、Si の伝導帯端とほぼ同じ値の 4.0 eV を示した (図 8)。これは、この位置に $W\text{Si}_n$ 膜のフェルミレベルがあることを示している (図 9(a))。また、 $W\text{Si}_8$ 膜の膜厚を 5-20 nm で変化させても、 V_{fb} は一定で、蓄積領域における C の値は $W\text{Si}_n$ を挿入しないキャパシタと同じ値を示した。この結果は、 $W\text{Si}_n$ 層が、寄生容量成分が無く電極層として機能していることを示している。また、 $W\text{Si}_n$ は熱処理後もほぼ同じ eWF を維持し、優れた熱的安定性を示した。一方、これまでに、 $W/W\text{Si}_{12}/n\text{-Si}$ ショットキーダイオードで、電子障壁高さが 0.45 eV を示すことがわかっている。これは、Si の伝導帯端から ~ 0.45 eV 低い位置にフェルミレベルがあることを意味し (図 9(b))、MOS キャパシタの結果と対応しない。この理由は、 $W\text{Si}_n$ 膜と Si 基板が直接接合することで界面に状態を形成し、フェルミレベルが Si の電荷中性準位 (伝導帯端から 0.76 eV 下) 寄りへシフトしているためと考える。現に、熱処理により界面状態を低減させることで、電子障壁高さが 0.32 eV まで低減し (図 9(c))、キャパシタにおける $W\text{Si}_n$ 膜のフェルミレベルに近づく。ここで、 $W\text{Si}_n$ 膜中の Cu の拡散とその阻害の機構について推察してみる。第一原理計算によると、膜中のクラスター単体は低い電子親和力を示し、Cu からの電子供与を阻止する性質を持つ。これは低い eWF と整合する。従って、 $W\text{Si}_n$ 膜は Cu のイオン化を抑制することで、Cu の拡散を阻害している。

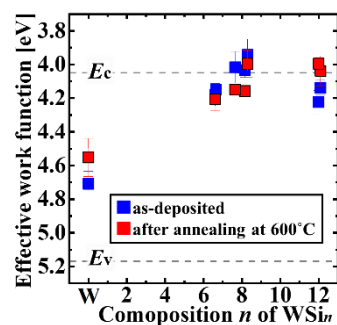


図 8. $W/W\text{Si}_n/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$ キャパシタのフラットバンド電圧より算出した実効仕事関数と $W\text{Si}_n$ 挿入層の n 値との関係。 E_c 及び E_v は Si の伝導帯端と価電子帯端を示す

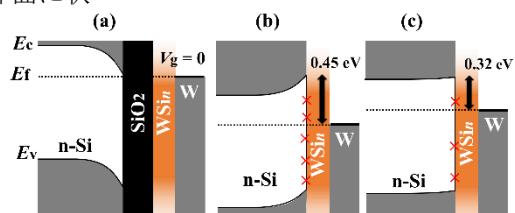


図 9. (a) $W/W\text{Si}_n/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$ キャパシタ、(b) 熱処理前、及び (c) 熱処理後の $W/W\text{Si}_n/n\text{-Si}$ ショットキーダイオードのバンド図。 E_f はフェルミレベルを示す。

〈参考文献〉

- [1] N. Okada, *et. al.*, *IEDM*, 22.5, (2017).
- [2] N. Okada, *et. al.*, *J. Chem. Phys.*, 144, 084703 (2016).
- [3] N. Okada, *et. al.*, *J. Appl. Phys.*, 121, 225308 (2017).
- [4] N. Okada, *et. al.*, *IITC*, 10.20, (2018).
- [5] N. Okada, *et. al.*, *IEEE IITC*, 9.4, (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Naoya Okada, Noriyuki Uchida, Shinichi Ogawa, and Toshihiko Kanayama	4. 巻 58
2. 論文標題 Gas-phase reactions of WF6 with SiH4 for deposition of WSin films free from powder formation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SBBA09
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab01d4	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 Naoya Okada, Noriyuki Uchida, Shinichi Ogawa, and Toshihiko Kanayama	4. 巻 6
2. 論文標題 Amorphous Si-rich tungsten silicide with a low work function near the conduction band edge of Si	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 61005
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1882-0786/ab8d49	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 Naoya Okada, Noriyuki Uchida, Shinichi Ogawa, and Toshihiko Kanayama	4. 巻 89
2. 論文標題 Cluster-Preforming-Deposited Si-rich W Silicide: A New Contact Material for Advanced CMOS	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 155 - 164
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/08903.0155ecst	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10件（うち招待講演 4件／うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Naoya Okada, Noriyuki Uchida, Shinichi Ogawa, and Toshihiko Kanayama
2. 発表標題 Cu Barrier Properties of Cluster-Preforming-Deposited Amorphous WSin Films Depending on Composition n
3. 学会等名 International interconnect technology conference (IEEE-IITC) 2018 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡田 直也
2. 発表標題 微細CMOS向け新コンタクト材料：クラスター気相合成法で形成したWSin (n=12)膜
3. 学会等名 第82回半導体集積回路技術シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡田 直也
2. 発表標題 微細CMOS向け新コンタクト材料：クラスター気相合成法で形成したSiリッチWシリサイド膜
3. 学会等名 Siテクノロジー分科会配線研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoya Okada, Noriyuki Uchida, Shinichi Ogawa, and Toshihiko Kanayama
2. 発表標題 Identification of different gas-phase reaction modes of WF6 with SiH4 for deposition of WSin films: powder formation and WSin cluster synthesis
3. 学会等名 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM) 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡田 直也、内田 紀行、小川 真一、金山 敏彦
2. 発表標題 アモルファスWSinバリア膜とCuの反応性：組成比n依存性
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡田 直也
2. 発表標題 クラスター気相成法で形成したSiリッチWシリサイド薄膜による微細CMOS向けコンタクト形成技術
3. 学会等名 電気学会「次世代化合物半導体デバイスの機能と応用調査専門委員会」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡田 直也、内田 紀行、小川 真一、金山 敏彦
2. 発表標題 アモルファスWSin膜の実効仕事関数
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoya Okada, Noriyuki Uchida, Shinichi Ogawa, and Toshihiko Kanayama
2. 発表標題 A New Cobalt Contact Structure Using Amorphous Si-Rich W Silicide Films
3. 学会等名 International interconnect technology conference (IEEE-IITC) 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoya Okada, Noriyuki Uchida, Shinichi Ogawa, and Toshihiko Kanayama
2. 発表標題 New Contact Material for Advanced CMOS: Cluster-Preforming-Deposited Amorphous Si-rich W Silicide Film
3. 学会等名 235th ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoya Okada, Noriyuki Uchida, Shinichi Ogawa, and Toshihiko Kanayama
2. 発表標題 Cluster-Preforming-Deposited Si-rich W Silicide: A New Contact Material in CMOS for Edge AI Systems
3. 学会等名 JST-MOST Joint Workshop (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 半導体装置及びその製造方法	発明者 岡田直也、内田紀行、金山敏彦	権利者 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2018/040555 (W I P O)	出願年 2018年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 導電性積層体及び電子素子	発明者 岡田直也、内田紀行、小川真一、金山敏彦	権利者 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2018/040556 (W I P O)	出願年 2018年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------------------------	-----------------------	----