

機関番号：12102

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007～2010

課題番号：19360285

研究課題名 (和文) 低速陽電子ビームによる絶縁膜/Si 界面の遷移層及び歪の研究

研究課題名 (英文) Study of insulator/Si interfaces and their stress using a monoenergetic positron beam

研究代表者

上殿 明良 (UEDONO AKIRA)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授

研究者番号：20213374

研究成果の概要 (和文)：

本研究は低速陽電子ビームを用いた酸化膜/半導体構造評価手法を開発し、理想的な金属/酸化膜/半導体界面構造を得るためのプロセスを探索することである。低速陽電子ビーム、XPS、電気的特性評価等により、TiN/SiO<sub>2</sub>/Si、HfSiO<sub>x</sub>/Si、CVD-SiO<sub>2</sub>、熱酸化 SiO<sub>2</sub> を評価することによりこれらの欠陥と電気的特性の関係を明らかにした。また、Cu/low-k 配線構造を有する試料について low-k とメタルバリアの反応を研究した。

研究成果の概要 (英文)：

We developed an analysis method for metal oxides/semiconductor structures based on the positron annihilation technique to study device processes. Using monoenergetic positron beams, XPS, and measurements of the electric properties of samples, we characterized TiN/SiO<sub>2</sub>/Si HfSiO<sub>x</sub>/Si CVD-SiO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub> to study the relationship between point defects and the electric properties. We also studied low-k materials and barrier metals in Cu/low-k structures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2008 年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2009 年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	11,200,000	3,360,000	14,560,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：陽電子消滅，低速陽電子ビーム，絶縁膜

## 1. 研究開始当初の背景

超 LSI を構成する MOS トランジスタの微細化の進展はめざましく、面内寸法はナノスケール、面に垂直な寸法はナノを超えて原子スケールのプロセス制御を必要とする段階に達した。面垂直方向ではゲート絶縁膜の厚さが約 1 nm に達しトンネルリーク電流が顕在化、また面内では素子特性のバラツキが顕在化してきた。素子特性のバラツキは界面の構造欠陥が原因であり、超低消費電力化に対

する大きな障壁となる。半導体デバイスがナノスケールとなった現在、構成材料の原子挙動そのものがデバイス特性を支配する。デバイス性能の向上には、絶縁膜や配線材料、さらに Si 基板の点欠陥や原子拡散現象を理解し制御する必要がある。

## 2. 研究の目的

低速陽電子ビームを用いた酸化膜/半導体構造評価手法を開発し、理想的な金属/酸化膜/

半導体界面構造を得るためのプロセスを探索する。

### 3. 研究の方法

陽電子は電子の反物質で、物質中に入射すると電子と対消滅し、主に2本の $\gamma$ 線を放出する。陽電子と電子が静止している場合は、 $\gamma$ 線のエネルギーは $E=mc^2$ により約511 keV（消滅 $\gamma$ 線）となる。消滅前に電子が運動量を持つ場合、 $\gamma$ 線のエネルギーはドップラー効果により511 keVからシフトする。よって、消滅 $\gamma$ 線のエネルギー分布を測定すれば、消滅相手の電子運動量分布が決定できる。一方、陽電子はイオン核から反発力を受けるため、空孔型欠陥に捕獲される可能性がある。空孔型欠陥中の電子運動量分布はバルクのそれとは異なるため、消滅 $\gamma$ 線のドップラー拡がりを測定すれば、陽電子が欠陥に捕獲されたことが分かる。また、欠陥中での電子密度は低いので、陽電子が欠陥に捕獲されるとその寿命は長くなる。よって、寿命測定によっても、空孔型欠陥を検出することができる。単色かつ低速の陽電子打ち込みエネルギーを変化させることにより、陽電子を望みの深さに打ち込めば、試料深さ方向の情報を得ることができる。

本研究では、従来から使用してきた低速陽電子ビームラインを改造し、ビーム径縮小システムを製作した。また、低速陽電子ビーム、XPS、電気的特性評価等により、TiN/SiO<sub>2</sub>/Si、HfSiO<sub>x</sub>/Si、CVD-SiO<sub>2</sub>、熱酸化SiO<sub>2</sub>を評価することによりこれらの欠陥と電気的特性の関係を探った。加えて、Cu/low-k配線構造を有する試料についてlow-kとメタルバリアの反応を解明した。

### 4. 研究成果

従来から使用してきた低速陽電子ビームラインを改造し、ビーム径を縮小するシステムを製作した。シミュレーションにより陽電子ビームを縮小できる磁気レンズ系を最適化した。この結果に基づき装置を製作し、低速陽電子ビームを直径10-15 mm程度から2 mm程度に縮小することができた。加えて、x-yステージを超高真空ビームラインに設置することにより、完全自動で点欠陥マッピングが測定できるシステムを構築した。

TiN/SiO<sub>2</sub>/Si構造ではTiN膜の形成により、SiO<sub>2</sub>及びSiO<sub>2</sub>/HfSiON膜中へ電荷トラップが導入されることを見出した。これに関連しTiN/SiO<sub>2</sub>界面にTiONが形成されるが、高温焼鈍によりその量は減少した。一方、TiN/SiO<sub>2</sub>界面の電荷トラップは高温焼鈍により増大するが、その量はTiN形成のためのプロセス依存性に依存することが分かった。

Si基板上に成膜したTEOS・CVD-SiO<sub>2</sub>の熱処理過程、空隙、電流-電圧特性の相関性を調

べた。TDSにより700°C付近からTEOS・CVD-SiO<sub>2</sub>膜よりH<sub>2</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、CO等が脱離することがわかった。陽電子消滅により800°Cで膜の空隙率は最大となり、これを起因として不純物脱離が開始される。800°C以上では、空隙サイズは減少するが、結合マトリックスの再配列による空隙縮小に対応する。

配線材料中の材料評価を行うには、陽電子ビームをデバイスの配線幅程度のサイズに縮小するのが理想的であるが、そのような陽電子ビームは得られていない。一方、陽電子の振る舞いは金属や低誘電率材料中では異なるので、陽電子ビームを試料全体に入射させても、それぞれの構成材料に対応するシグナルを分離できる可能性がある。本研究では、シグナル分離が実際に可能であることを実証することができた。

当初、予定していなかったLSI実配線構造を陽電子で評価することに成功した。これは陽電子消滅によりプロセスモニタが可能であることを示唆したといえ、大きな成果であると考えられる。また、本研究により、陽電子消滅を用いて基板へ形成した酸化膜の評価ができるだけでなく、界面に形成された電荷の評価が行えることが明らかになった。

### 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23件)

- ① A. Uedono, K. Tsutsui, S. Ishibashi, H. Watanabe, S. Kubota, Y. Nakagawa, B. Mizuno, T. Hattori, and H. Iwai, "Vacancy-boron complexes in plasma immersion ion-implanted Si probed by a monoenergetic positron beam," *Jpn. J. Appl. Phys.* 49, 051301 (1-6) (2010). 査読有り.
- ② G. Yuan, K. Nishio, M. Lippmaa, and A. Uedono, "Epitaxial DyScO<sub>3</sub> films as passivation layers suppress the diffusion of oxygen vacancies in SrTiO<sub>3</sub>," *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 025301(1-5) (2010). 査読有り.
- ③ A. Uedono, N. Inoue, Y. Hayashi, K. Eguchi, T. Nakamura, Y. Hirose, M. Yoshimaru, N. Oshima, T. Ohdaira, and R. Suzuki, "Characterization of low-k/Cu damascene structures using monoenergetic positron beams," *Jpn. J. Appl. Phys.* 48, 120222(1-3) (2009). 査読有り.
- ④ G. Yuan, X. Lu, H. Ishiwara, and A. Uedono, "Positron annihilation study on defects in HfSiON films deposited by

electron-beam evaporation” Jpn. J. Appl. Phys. 48, 111404(1-4) (2009). 査読有り.

- ⑤ R. Hasunuma, C. Tamura, T. Nomura, Y. Kikuchi, K. Ohmori, M. Sato, A. Uedono, T. Chikyow, K. Shiraishi, K. Yamada, K. Yamabe, ” Reversible and Irreversible Degradation Attributing to Oxygen Vacancy in HfSiON Gate Films During Electrical Stress Application,” Proc. IEEE Int. Electron Device Meeting (IEDM), 131-134 (2009). 査読有り.
- ⑥ K. Yamanaka and A. Uedono, “A study on vacancy-type defects in the electroless Cu measured with a monoenergetic positron beam,” Scripta Materialia 61, 8-11 (2009). 査読有り.
- ⑦ A. Uedono, N. Inoue, Y. Hayashi, K. Eguchi, T. Nakamura, M. Yoshimaru, N. Oshima, T. Ohdaira, and R. Suzuki, “Characterization of low-k SiOCH layers in fine-pitch Cu-damascene interconnects by monoenergetic positron beams,” Proc. 12th IEEE 2009 Int. Interconnect Tech., 75-77 (2009). 査読有り.

[学会発表] (計 41 件)

- ① 上殿明良, 石橋章司, 大島永康, 大平俊行, 鈴木良一, “低速陽電子ビームを用いた材料の空孔型欠陥検出と評価,” “応用物理学会 薄膜・表面物理分科会 第11回「イオンビームによる表面・界面解析」特別研究会, 名古屋 名城大学, 2010年12月3日
- ② 上殿明良, 石橋章司, 大島永康, 大平俊行, 鈴木良一, “陽電子の基礎と最先端,” “第15回結晶工学セミナー「物理・化学分析の最先端技術を基礎から理解する」—究極の分析を目指して—, 東京 学習院大学, 2010年11月18日.
- ③ A. Uedono, S. Ishibashi, N. Oshima, T. Ohdaira, and R. Suzuki, “Defect characterization of crystalline metal oxides and high-k films by means of positron annihilation,” 2010 10th IEEE International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology, Shanghai, China, Nov. 2, 2010.
- ④ Y. Oka, A. Uedono, K. Goto, Y. Hirose, M. Matsuura, M. Fujisawa, and K. Asai, “Structure-modification model of porogen-based porous SiOC film with UV curing,” Advanced Metallization Conference 2010, Tokyo, Japan, Oct. 20, 2010.
- ⑤ A. Uedono, S. Ishibashi, N. Oshima, T. Ohdaira, and R. Suzuki, “Application of positron annihilation technique to front and backend processes for modern LSI devices,” 12th Int. Workshop on Slow Positron Beam Technique, Magnetic Island, State of Queensland, Australia, August 1, 2010.
- ⑥ 上殿明良, 井上尚也, 林喜宏, 江口和弘, 中村友二, 廣瀬幸範, 吉丸正樹, 大島永康, 大平俊行, 鈴木良一, “低速陽電子ビームを用いた配線構造中の Low-k 膜及び Cu 配線の欠陥評価,” 第15回電子デバイスにおける原子輸送・応力問題研究会, 横浜市 白山ハイテクパーク, 2010年7月23日.
- ⑦ A. Uedono, N. Inoue, Y. Hayashi, K. Eguchi, T. Nakamura, Y. Hirose, M. Yoshimaru, N. Oshima, T. Ohdaira, and R. Suzuki, “Damage characterization of low-k layers through Cu damascene process using monoenergetic positron beams,” 2010 IEEE Int. Interconnect Technology Conf., Hyatt Regency San Francisco Airport Hotel, Burlingame, California, USA, June 8, 2010.
- ⑧ A. Uedono, K. Tsutsui, S. Ishibashi, H. Watanabe, S. Kubota, K. Tenjinbayashi, Y. Nakagawa, B. Mizuno, T. Hattori, H. Iwai, “Vacancy-type defects in ultra-shallow junctions fabricated using plasma doping studied by positron annihilation,” 10th Int. Workshop on Junction Technology, FuXuan Hotel at Fundan University, FuXuan Hotel, Shanghai, China, May 11, 2010.
- ⑨ R. Hasunuma, C. Tamura, T. Nomura, Y. Kikuchi, K. Ohmori, M. Sato, A. Uedono, T. Chikyow, K. Shiraishi, K. Yamada and K. Yamabe, “Degradation in HfSiON film induced by electrical stress application,” 217th Electrochemical Society Meeting, Hyatt Regency Vancouver and The Fairmont Hotel Vancouver, Vancouver, Canada, April 27, 2010.
- ⑩ 上殿明良, 井上尚也, 林喜宏, 江口和弘, 中村友二, 廣瀬幸範, 吉丸正樹, 大島永康, 大平俊行, 鈴木良一, “低速陽電子ビ

ームを用いた Cu/Low-k 配線構造中の欠陥検出”, 配線・実装技術と関連材料技術, 機械振興会館 東京, 2010年2月5日.

- ⑪ R. Hasunuma, C. Tamura, T. Nomura, Y. Kikuchi, K. Ohmori, M. Sato, A. Uedono, T. Chikyow, K. Shiraishi, K. Yamada, K. Yamabe, ” Reversible and Irreversible Degradation Attributing to Oxygen Vacancy in HfSiON Gate Films During Electrical Stress Application,” 2009 IEEE Int. Electron Devices Meeting, Hilton Baltimore, Baltimore, MD, USA, December 7-9, 2009.
- ⑫ 上殿明良, ” 陽電子消滅法を用いた材料解析－材料不良解析への応用－,” X線分析研究懇談会, 大阪市立大学, 2009年11月5-6日.
- ⑬ A. Uedono, N. Inoue, Y. Hayashi, K. Eguchi, T. Nakamura, M. Yoshimaru, N. Oshima, T. Ohdaira, and R. Suzuki, “Characterization of low-k SiOCH layers in fine-pitch Cu-damascene interconnects by monoenergetic positron beams”, 12th IEEE 2009 Int. Interconnect Tech., Royton Sapporo Hotel, Hokkaido, Japan, June 1-3, 2009.
- ⑭ N. Asami, T. Owada, S. Akiyama, N. Ohara, Y. Iba, T. Kouno, H. Kudo, S. Takesako, T. Osada, T. Kirimura, H. Watatani, A. Uedono, Y. Nara, and M. Kase, “Novel low-k SiOC (k=2.4) with superior tolerance to direct polish and ashing for advanced BEOL integration”, 12th IEEE 2009 Int. Interconnect Tech., Royton Sapporo Hotel, Hokkaido, Japan, June 1-3, 2009.

[産業財産権]

○取得状況 (計1件)

名称: 低速陽電子ビーム発生装置

発明者: 上殿明良, 服部信美, 中村友二, 江口和弘, 五十嵐信行, 吉丸正樹

権利者: 株式会社半導体理工学研究センター, 国立大学法人筑波大学

種類: 特許

番号: 4390815

取得年月日: 平成21年10月16日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.sakura.cc.tsukuba.ac.jp/~slo/wpos1/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

上殿 明良 (UEDONO AKIRA)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授

研究者番号: 20213374