

研究種目：基盤研究 (C)  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19560308  
 研究課題名 (和文) 極微細銅配線のための新しい化合物バリア材料の検討  
 研究課題名 (英文) Development of new barrier materials of compound for ultra-fine copper interconnects

研究代表者  
 野矢 厚 (NOYA ATSUSHI)  
 北見工業大学・工学部・教授  
 研究者番号：60133807

研究成果の概要 (和文) : Si-ULSI における Cu 配線の新規な極薄拡散バリア材料としての応用を目的として Zr-B 薄膜の低温作製を検討した。複合焼結ターゲットを用いたスパッタにより得られた Zr-B 薄膜は ZrB<sub>2</sub> を主な相としており、SiO<sub>2</sub> 上ではナノ結晶組織であるが、Cu 薄膜上ではファイバー組織を呈し、これに伴い膜の抵抗率は基板依存性を示した。膜の組成である B/Zr 比は 2 であったが、酸素、窒素、炭素の不純物の混入が見られた。SiO<sub>2</sub> 上のナノ結晶構造の Zr-B 膜は 500°C 30 分の熱処理においても安定であった。これを踏まえ、3-nm 厚さの Zr-B 膜を Cu と SiO<sub>2</sub> 間のバリアとして適用し、そのバリア特性を検証したところ、極めて安定なバリア特性が得られた。これらのことより、Zr-B 薄膜は Si-ULSI のバリアとして有望な材料となることを検証できた。

研究成果の概要 (英文) : We have prepared thin Zr-B films at low temperatures as a new material applicable to an extremely thin barrier against Cu diffusion in Si-ULSI metallization. The sputter-deposited Zr-B films from a composite target mainly consist of ZrB<sub>2</sub> phase with a nanocrystalline texture on SiO<sub>2</sub> and a fiber texture on Cu. The resistivity of the Zr-B films depends on the substrate of SiO<sub>2</sub> or Cu. The constituent ratio of B/Zr is almost 2, though the contaminants of oxygen, nitrogen, and carbon are incorporated in the film. The nanocrystalline structure of the Zr-B film on SiO<sub>2</sub> is stable due to annealing at temperatures up to 500°C for 30 min. We applied the 3-nm thick Zr-B film to a diffusion barrier between Cu and SiO<sub>2</sub>, and the stable barrier properties were confirmed. We can demonstrate that the thin Zr-B film is a promising candidate for thin film application to a metallization material in Si-ULSIs.

## 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	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：薄膜、ZrB<sub>2</sub>、化合物、

## 1. 研究開始当初の背景

現代の情報通信技術分野でのハードウェアとしての電子システムを構成する電子部品の根幹を成すのはシリコン集積回路であり、その微細化と集積密度の向上が、ひとえに電子システムの高性能化に寄与してきたところである。集積回路技術の開発は、国際ロードマップ委員会による年次目標 (International Technology Roadmap for Semiconductors ; ITRS)[1]をガイドラインに行われており、それによると、インターミディエイト銅(Cu)配線におけるバリアの膜厚は 65nm ノード(2007)で、7nm であり、45nm ノード(2010)では、4.9nm とされている。さらにはその次の 32nm ノードでは、3nm という極めて薄く、かつ有効なバリアの開発が目標とされているが、研究開始当初には、その解決の見通しも得られていなかった。このような、極限的な薄膜をその機能を犠牲にすることなく実現するには、そのような機能を発揮する材料の検討から行うことが求められる。

## 2. 研究の目的

### (1) 研究の目標

したがって、この研究課題の目標とするところは、3nm という極めて薄く、かつ有効なバリアの開発を目的とし、新しい発想で、目標とする機能を発揮する化合物材料を選定し、その化合物薄膜を作製すること、バリアとしての機能を実験的に検証することであり、それによって、3nm バリアの有効な可能性を拓くことにある。

### (2) 材料の提案

ホウ素は化学的に特異な性質を持つ元素であり、第1イオン化ポテンシャルは 8.296 eV とかなり高く、第2、第3イオン化ポテンシャルは更に高い。このことは、ホウ素がイオン性化合物ではなく、強固な共有結合を持った化合物を形成することを示している。事実、ホウ素よりも電気陰性度の低い元素(金属)と MB2 型化合物を形成し、強固な2次元網目構造を持ち、蜂の巣型に並んだホウ素と金属の簡単な交互の充填構造を取る[2]。このような化合物は硬度が硬く、融点が高く、化学的にはかなり不活性である。とりわけ、ZrB<sub>2</sub>は、電氣的・熱的伝導度は金属そのものより格段に(ほぼ 10 倍)高いのが注目すべき特徴である[2]。このような特性から、ZrB<sub>2</sub>は高温材料としての特殊な用途があり、航空産業やロケットのノズルなどの材料として用いられている。電子材料としては、最近、

バルク結晶を AlN や GaN 薄膜を成長させるための基板として研究が行われている。薄膜としての作製の報告は極めて乏しいが、2002 年にイリノイ大学の Sung ら[3]によって、リモートプラズマ CVD により ZrB<sub>2</sub> 薄膜の作製が報告され、20~30nm 厚さの薄膜を用い、拡散バリアとしても良好な特性を確認している。このような状況を踏まえ、ZrB<sub>2</sub> 薄膜は次世代、次々世代の極微細配線に対する拡散バリアの要求を満足しうる有望な材料と考えられる。

## 3. 研究の方法

本研究課題では、したがって、ZrB<sub>2</sub> 薄膜作製を試み、薄膜としての基本的なキャラクター化を明らかにし、材料としての基礎的データを得て、極薄拡散バリアとしての適用性について検証を行う。薄膜作成法として高周波 2 極スパッタ法を選び、Zr と B 粉末を焼成した 2 インチ径のターゲットを作製した。ZrB<sub>2</sub> 薄膜 (厚さ 3nm-300nm) を Si(100) ウエファ、熱酸化 SiO<sub>2</sub>(100nm)/Si(100) ウエファ、及び Cu 薄膜の上に、室温から 500°C の基板温度にて堆積した。得られた薄膜は真空中 850°C までの種々の温度で 30-60 分熱処理を行った。いくつかの試料では、その上に、直流スパッタにより、Cu 薄膜を堆積し、Cu/ZrB<sub>2</sub>(3-10nm)/SiO<sub>2</sub>/Si 積層構造とし、バリア特性を調べる試料とした。ZrB<sub>2</sub> 薄膜および Cu/ZrB<sub>2</sub>(3-10nm)/SiO<sub>2</sub>/Si 積層構造のキャラクター化や熱処理に伴う構造の変化等はオージェ電子分光(AES)、X 線回折(XRD)、X 線反射率測定(GIXR)、透過電子顕微鏡(TEM)により調べた。

## 4. 研究成果

最初にガラス基板を用いて、基板温度を変えることによって、得られる Zr-B 薄膜(100nm)の XRD パターン(薄膜モード)を調べた。結果を Fig. 1 に示す。これより、ZrB<sub>2</sub> に相当する回折角(2θ値)にごく微弱な回折ピークが薄膜堆積時の基板温度(500°C まで)にはあまり依存せずに見られた。このことは、得られた ZrB<sub>2</sub> 相がアモルファスに近いナノ結晶相であること、およびその再結晶温度も十分高いことを示唆している。これより、得られた薄膜は、堆積温度にほとんど影響されることない相安定性を有していると考えられる。

次に、SiO<sub>2</sub>/Si 基板に 400°C で堆積された Zr-B 膜(100nm)から得られた回折パターン、熱処理にともなう変化を調べた。その結果を Fig. 2 に示した。それによると、熱処理前の

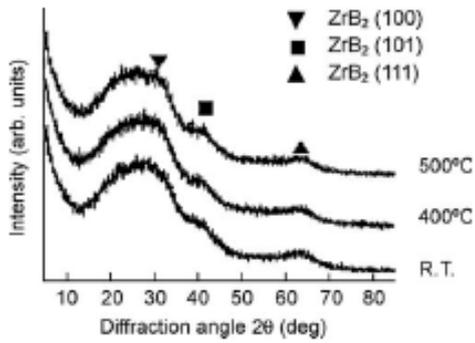


Fig.1 XRD patterns of Zr-B(100nm) films in thin film mode deposited on the glass substrate at various temperatures.

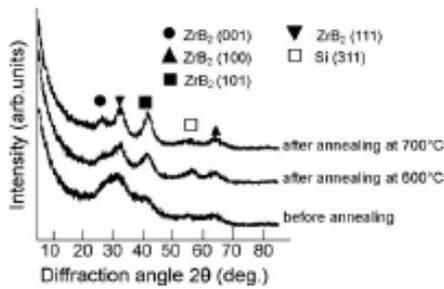


Fig.2 XRD patterns of Zr-B(100nm)/SiO<sub>2</sub>/Si specimens before and after annealing at various temperatures for 60 min.

回折パターンは、700°Cまでの熱処理に伴い、回折強度が増加する傾向を示しており、ZrB<sub>2</sub>相の再結晶化が起きていると考えられるが、その結晶性の変化は700°C1時間の熱処理においても顕著ではない。この実験結果は先に、Shappirio and Finnegan[4]および、Sungら[3]の報告とも整合性がある。彼らは、ZrB<sub>2</sub>薄膜はアモルファスであり、700°Cの熱処理を行ってもアモルファスを維持し、熱的・構造的に安定であることが述べられている。我々もこのような安定性を確認できた。

Fig. 3 には、熱酸化 SiO<sub>2</sub>/Si、Si(100) ウエファ、Cu 薄膜を堆積した Cu/Ta/SiO<sub>2</sub>/Si 基板を用いて基板温度 400°Cにて 100nm の Zr-B 膜を堆積した試料から得られた XRD パターンを示した。この中で、Cu 薄膜上に堆積された Zr-B 膜が比較的シャープな形状で強度の高い回折ピークを示している。

次に、SiO<sub>2</sub>/Si 基板の上に室温で堆積した ZrB<sub>2</sub>(100nm)膜の熱処理前および 500°C60 分熱処理後の断面 TEM 像を観察し、Fig. 4(a)および Fig. 4(b)に示した。図には各々の制限視野回折パターンも示してある。パターンからは微弱な回折リングといくつかの回折スポット

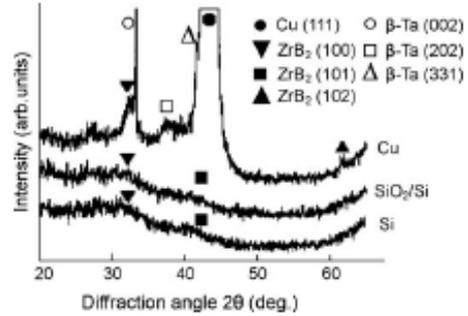


Fig.3 XRD patterns of Zr-B(100nm) films deposited on various substrates at 400°C.

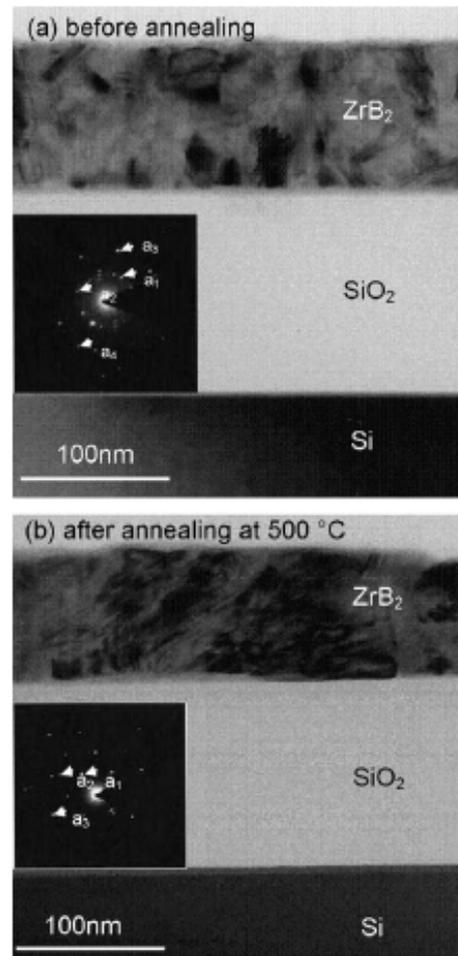


Fig.4 XTEM image of Zr-B(100nm)/SiO<sub>2</sub>/Si specimens and electron diffraction patterns of the Zr-B films, (a)before and (b) after annealing at 500°C for 60 min.

が見られる。熱処理前の TEM 像からは、結晶粒径数 nm サイズのランダム配向のナノ

結晶組織が見られる。熱処理後には、幾分の結晶粒成長が認められるが、極端な構造変化はなく、Fig. 2 に示した XRD の結果とも符合している。TEM 像と回折パターンから熱処理による結晶性の幾分の改善が認められる。Si(110)回折パターンを基準として、得られた Zr-B 膜からの回折スポットより d-値を求めると、0.277、0.177、0.149 nm の値が得られ、これらは  $ZrB_2(100)$ 、(002)、(102) の面間隔とほぼ一致する。また、TEM 像より  $SiO_2$  との界面において固相反応や相互拡散に起因する界面層の形成は熱処理によらず見られていない。以上のことより、 $SiO_2$  上に堆積した Zr-B 膜はナノ結晶組織であり、その主な相は  $ZrB_2$  であって、組織は熱処理に対しても安定で、界面層の形成も見られないことが結論づけられる。一方、Cu 薄膜上に堆積した Zr-B 膜では、Fig. 5 に示すように膜厚方向に揃ったファイバー組織となっているのが認められる。Fig. 3 で見られた、この試料からの比較的クリアな回折パターンは、この組織の違いによるものと思われる。

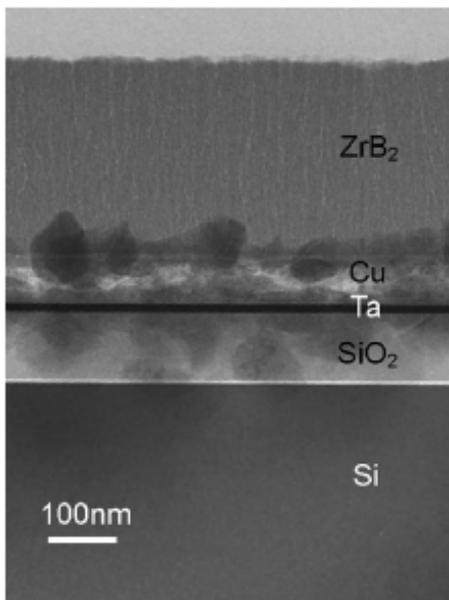


Fig. 5 XTEM image of Zr-B(300nm)/Cu film.

次に、AES 分析により膜の組成を調べた。熱処理前および 500°C 1 時間の熱処理後の Zr-B/ $SiO_2$ /Si 試料の深さ方向元素分布を得て、Fig. 6 に示した。図より、B/Zr の組成比は熱処理によらず概ね 2 であるが、炭素、酸素、窒素の含有が見られた。凡そ 12at.% の酸素が最大の含有不純物元素であるが、分布濃度は表面で高く、 $SiO_2$  界面で最小となっており、炭素、窒素がほぼ膜中で平坦なものは分布が

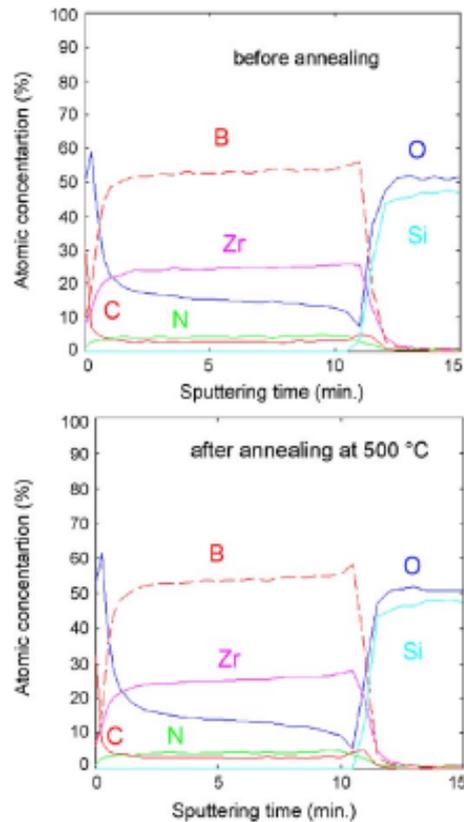


Fig. 6 AES depth profiles from Zr-B/ $SiO_2$ /Si specimen before and after annealing at 500°C for 60 min.

幾分異なっている。このことは、スパッタ中にターゲット由来により混入した酸素と、大気暴露したときに表面から混入した酸素の 2 つの可能性が考えられるが、おそらく、2 つの過程ともに可能である。低温成長 CVD 薄膜において B/Zr 比が 2 以上となることが報告されているが、スパッタ製膜では低温においてもそのような傾向は見られていない。

得られた Zr-B 膜の抵抗率を 4 端子法により測定した。Cu 膜上に堆積した Zr-B 膜では、Cu 膜との並列接続となることを考慮した補正を行った後、 $14.7\mu\Omega\text{cm}$  の値を得た。この値はバルク値である  $4.6\mu\Omega\text{cm}$  [5] に近く、バリアとしての応用にも十分であり、不純物混入に対しても抵抗率がさほど敏感でないことを示している。一方、 $SiO_2$ /Si 上に堆積した Zr-B 膜では、膜厚に依存しない  $440\mu\Omega\text{cm}$  の抵抗率の値が得られた。このように得られた薄膜の抵抗率が下地基板に依存するという性質は興味深い事であるが、この違いが Figs. 4, 5 で見た下地基板の違いによる Zr-B 膜組織の違いによるものと結論づけるにはいささか躊躇がある。しかしながら、下地基板の違いにより抵抗値が違うという現象は、Cu キャッピング膜としての応用に多いに期待を持たせる。

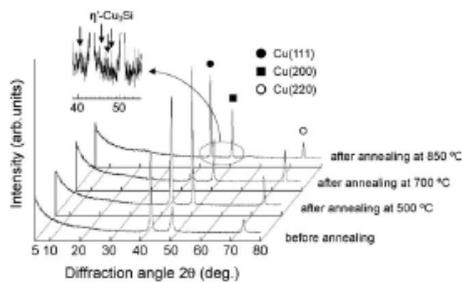


Fig. 7 XRD patterns of Cu/Zr-B(3nm)/SiO<sub>2</sub>/Si specimen before and after annealing up to 850°C for 30min.

我々は次に、Zr-B膜の極薄バリアとしての特性を調べるために、Cu/Zr-B(3nm)/SiO<sub>2</sub>/Siのモデル積層構造を作製した。Fig. 7には熱処理前後の試料から得られたXRDパターンを示した。熱処理は真空中、種々の温度で30分行った。いずれのパターンからも、Cuからのシャープな回折線が見られるが、Zr-B膜からの回折線は膜の組織の特徴と膜が極めて薄いことにより図では明瞭でない。700°C30分熱処理後のパターンでは、Cuの粒径成長によると思われるCu回折強度の増加が見られるが、Zr-B膜からの回折ピークに変化はなく、熱的に安定な系を保持しているものと思われる。熱処理温度を850°Cに上げると、Fig. 7挿入図に見られるような、Cuシリサイドに相当する非常に微弱な回折線が現れる。これとともに、Cu回折線の強度の減少が確認されることから、Zr-BバリアをとおしてCuの拡散とSiO<sub>2</sub>表面でのシリサイド反応が起こっているものと推察される。一方、Sungら[3]はリモートプラズマCVDにより作製したZrB<sub>2</sub>(20nm)膜をCu(100nm)とSi間のバリアとして適用した系において、700°C30分の熱処理では見られなかったCu<sub>3</sub>Siの回折線が750°C30分の熱処理によって見られたことが報告されている。本研究とは基板がSiとSiO<sub>2</sub>との違いはあるが、反応温度はSiO<sub>2</sub>の方が高くなるのが一般的である。これらの結果および、バリアの膜厚が我々の研究において、Sungらの1/7であることを考慮すれば、本実験で適用したZr-Nバリアは極薄バリアとしてITRSロードマップにも叶う極めて優れたバリア特性を示しているものと結論できる。

さらに、我々は、Cu/Zr-B(3nm)/SiO<sub>2</sub>/Siモデル積層構造の形態をX線反射率測定(GIXR)により調べた。熱処理前の試料から得られた測定結果をFig. 8に青い線にて示した。測定結果は入射X線が積層構造の各界面で反射し、それぞれが干渉を起こした結果としてのフリンジが入射角の関数として現れている。このことは、積層構造の各界面が十分なめらか

である事を示している。積層構造に表面酸化膜を仮定したCu-O/Cu/Zr-B/SiO<sub>2</sub>/Siをモデルとしてシミュレーションを行い、測定結果にフィットするモデルを計算により求めた。そのときのシミュレーションにより得られた反射率曲線をFig. 8に示してある(赤い線)。また、このフィッティングにより得られたモデルの各層のパラメータはTable 1に示した。これによりZr-B膜の厚さが~3nmであり、表面あさが~0.45nmなこと、各界面には界面層が存在しないこと等がわかる。500°C30分熱処理を行った試料でも、測定結果およびシミュレーション結果に大きな相違はなく、積層構造が熱的に安定であることがわかる。

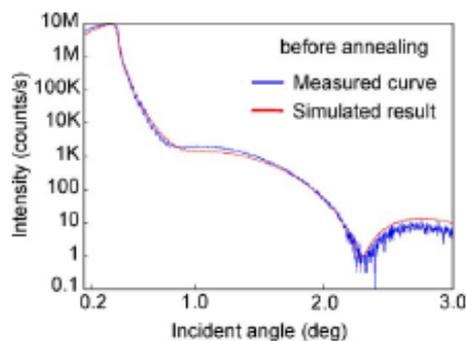


Fig. 8 GIXR measured curve of Cu/Zr-B(3nm)/SiO<sub>2</sub>/Si specimen before annealing(in blue), and calculated result(in red).

Table 1 Best-fit layer parameters derived from GIXR simulation for Cu/ZrB<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si specimen.

Model structure	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thickness (nm)	Roughness (nm)
Cu-O	1.018	2.3	1.215
Cu	8.6	85	2.504
ZrB <sub>2</sub>	4.25	2.999	0.43
SiO <sub>2</sub>	2.25	103.772	0.218
Si	2.328	-	0.001

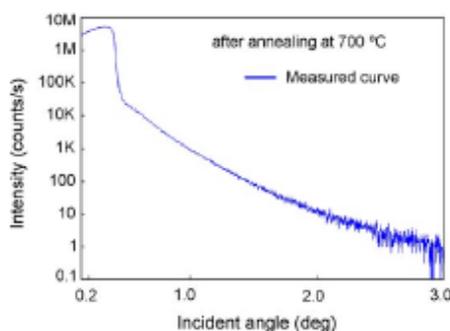


Fig. 9 GIXR measured curve of Cu/Zr-B(3nm)/SiO<sub>2</sub>/Si specimen after annealing at 700°C for 30 min.

一方、700°C30分熱処理後の試料から得られた反射率曲線はFig. 9に示すように回折によるフリンジが消えている。このことは、

Zr-B バリヤの表面あらさが増えた、膜が不連続になった等のなにかの構造的な変化が生じていることを示唆している。これらのことより、Zr-B 極薄膜を Cu への拡散バリヤとして用いた Cu/Zr-B(3nm)/SiO<sub>2</sub>/Si 積層構造は少なくとも 500°C30 分の熱処理においてもその構造は安定であり、バリヤは均質で界面での反応も認められないことが確認された。

## 6. 結論

我々は Zr-B 薄膜を作製し、その特性を調べ以下の結論に達した。

- (1) Zr-B 焼結複合ターゲットを用いて SiO<sub>2</sub> 基板上に室温から 400°C の基板温度でスパッタ成膜した Zr-B 薄膜はナノ結晶組織を呈し、一方 Cu 薄膜上に成膜した Zr-B 膜はファイバー組織を呈することがわかり、この組織の違いに起因すると思われる抵抗率の違いが見られた。
- (2) 得られた Zr-B 膜を 3nm 厚さの Cu に対する拡散バリヤとして適応した Cu/Zr-B(3nm)/SiO<sub>2</sub>/Si モデル構造は 500°C30 分の熱処理を行っても安定であり、その積層構造を保ち、界面における顕著な拡散・反応等は見られなかった。これにより、Zr-B 膜は極薄バリヤとしての優れた特性を有していることがわかった。
- (3) Zr-B 膜の抵抗率の基板依存性はこの材料の Cu 配線でのキャッピング膜としての新たな利用に応用が可能であり、新しい知見としても極めて有用である。

## References

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), 2007 Edition.
- [2] G. V. Samsonov, B. A. Kovenskaya, in: V. I. Matkovich (Ed.), Boron and Refractory Borides, Springer, Berlin, 1977.
- [3] J. Sung, D. M. Goedde, G. S. Girolami, J. R. Abelson, J. Appl. Phys. 91(2002)123.
- [4] J. R. Shappirio, J. J. Finnegan, Thin Solid Films 107(1983)81.
- [5] H. Kinoshita, S. Otani, W. Chen, H. Amano, I. Akasaka, J. Suda, H. Matsunami, Jpn. J. Appl. Phys. 40(2001)L1280.

## 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.B. Takeyama, A. Noya, Y. Nakadai, S. Kambara, M. Hatanaka, Y. Hayasaka, E.

Aoyagi, H. Machida, K. Masu; Low temperature deposited Zr-B film applicable to extremely thin barrier for copper interconnect, Applied Surface Science, 256(2009)1222-1226. (査読有)

[学会発表] (計 7 件)

- ① M.B. Takeyama, Y. Nakadai, S. Kambara, M. Hatanaka, A. Noya; Application of ZrB<sub>2</sub> thin film as a diffusion barrier in Cu interconnects, Advanced Metallization Conference 2007, Tokyo (2007.10). (査読有)

- ② 武山真弓、中台保夫、神原正三、畠中正信、野矢厚; ZrB<sub>2</sub> 薄膜のキャラクタリゼーションと Cu/SiO<sub>2</sub> 間のバリヤ特性、電子情報通信学会電子部品・材料研究会、信学技報 CPM-2007-111、長岡、(2007.11).

- ③ M.B. Takeyama, A. Noya, Y. Nakadai, S. Kambara, M. Hatanaka, E. Aoyagi, H. Machida, K. Masu; Low temperature deposited ZrB<sub>2</sub> thin film applicable to extremely thin barrier against copper interconnect, 40<sup>th</sup> Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia, Matsue (2008.10). (査読有)

- ④ 佐藤勝、木嶋雄介、宮地一成、武山真弓、野矢厚; ZrB<sub>x</sub> 薄膜のキャラクタリゼーション、電気・情報関係学会北海道支部連合大会、札幌、(2008.10)

- ⑤ 武山真弓、宮地一成、木嶋雄介、佐藤勝、野矢厚; 低温作製された ZrB<sub>x</sub> 薄膜の特性評価、44 回応用物理学会北海道支部・第 5 回日本光学会北海道支部合同学術講演会、函館、(2009.01)

- ⑥ 武山真弓、佐藤勝、早坂祐一郎、青柳英二、野矢厚; ZrB<sub>x</sub> 薄膜の特性評価と Cu 多層配線への応用、電子情報通信学会電子部品・材料研究会、CPM2009-43(2009.08)

- ⑦ 武山真弓、佐藤勝、野矢厚; 低温作製された ZrB<sub>x</sub> 薄膜の Cu 配線への適用、2010 春季応用物理学会関係連合講演会、神奈川、(2010.03)

[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]

ホームページ等(なし)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

野矢 厚 (NOYA ATSUSHI)

研究者番号: 6 0 1 3 3 8 0 7

(2) 研究分担者

武山 真弓 (TAKEYAMA MAYUMI)

研究者番号: 8 0 2 3 6 5 1 2

(3) 連携研究者 (なし)