

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560361

研究課題名(和文) 新規な低温成膜法によるSiNx膜の作製と3次元ウェハ積層配線技術への応用

研究課題名(英文) Preparation of low-temperature SiNx films by using new deposition method applicable to 3-dimensional LSI

研究代表者

武山 眞弓 (TAKEYAMA, MAYUMI)

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) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：3次元LSIのSi貫通ビア配線において、高密度なSiNx膜を低温で作製することが切望されている。その解決策として、我々は反応性スパッタにより基板加熱なしで高密度なSiNx膜を得ることができた。この膜は、700℃までCuの拡散を抑制できたことから、低温成膜された高密度なSiNx膜は、有用な絶縁バリアとなり得ることが明らかとなった。また、スパッタとPECVD法にてSiNx膜を準備し、その特性の詳細を検討することにより、PECVD-SiNx膜の低密度化の要因を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In the through silicon via process for the 3-dimensional LSI, SiNx films of high density are strongly required to prepare at low temperatures. As a solution of this issue, we propose the use of SiNx films deposited by reactive sputtering. We can obtain the sputtered SiNx films of high density by the deposition without substrate heating. This film tolerated annealing at 700℃ for 1 h without Cu diffusion. It implies that the low-temperature deposited high density SiNx film is a useful insulating barrier. In addition, the reason why the PECVD-SiNx films show low density is clarified by comparing the characteristics of SiNx films by sputtering and PECVD methods.

研究分野：工学

キーワード：薄膜プロセス シリコン貫通ビア 3次元集積回路 低温プロセス 絶縁バリア SiNx膜

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 低温 SiNx 膜は、特性劣化が著しく、かつ低温、特に 200 以下で成膜された SiNx 膜の特性は未だ解明されていない部分が多い。集積回路の分野において、にわかに注目されてきた 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、満足のいく絶縁特性を有する低温 SiNx 膜が得られていないのが現状である。

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。さらに、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。そこで、従来から用いられている PECVD 法とこれまでほとんど報告例のない反応性スパッタ法を用いて、低温 SiNx 膜の特性を明らかにすることを目的として、研究を行った。

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+N<sub>2</sub> 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<sup>-7</sup>Torr 以下まで排気した後、2×10<sup>-3</sup>Torr 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。一方、SiH<sub>4</sub>+NH<sub>3</sub>(+N<sub>2</sub>) ガスを用いた 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<sup>-7</sup>Torr 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

これまで、スパッタ法による SiNx 膜の成膜は、1960 年代に報告があるものの、その後ほとんど見られなくなり、最近になってからまた報告を見かけるようになった。申請者は、この理由を探るため、まずスパッタ法により SiNx 膜の作製を試みた。その結果、得られた膜は成膜初期の過程では SiO<sub>x</sub> 膜であり、その後 SiNx 膜になるという 2 層構造をとることが明らかとなった。Ghosh and Hatwar によれば、SiNx 膜中には酸素が存在することから、得られた膜は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と SiO<sub>2</sub> の混合からなると報告している。我々のスパッタ成膜においても、同様に SiNx と SiO<sub>x</sub> との混在層となっていた。しかしながら、SiO<sub>x</sub> 膜は成膜の初期段階でのみ得られることから我々はこの層は Si ターゲットの表面汚染に起因した層であると考え、水素処理を導入した結果、成膜直後から SiNx 膜が得られることが明らかとなった。また、このことにより、一様で連続な SiNx 膜をスパッタ法にて基板加熱なしの低温で成膜できることが明らかとなった。

一方、PECVD 法で成膜した SiNx 膜とスパッタ法にて成膜した SiNx 膜の特性について比較検討した結果、どちらも膜中に酸素を含む場合には、酸素含有量に応じて膜の屈折率が変化し、その数値は異なるものの、傾きはほぼ同じであることがわかった。さらに、成膜温度と密度の関係についても明らかにし、スパッタ成膜の方が Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の密度(3.44 g/cm<sup>3</sup> に近い高密度な膜が基板加熱なしでも得られた。それに対して、PECVD 膜は SiO<sub>2</sub> の密度 (2.65 g/cm<sup>3</sup>) よりも低い 2.19 g/cm<sup>3</sup> 程度となってしまった。PECVD 膜は、窒化率ではスパッタ膜以上であることから、必ずしも窒化率が膜密度に影響するものではないことが判明した。

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。しかしながら、報告されている水素含有量と比べると、本実験結果はかなり低水素であったにもかかわらず、膜中の水素が低密度化を引き起こすことが明らかとなった。また、PECVD とスパッタの両成膜手法を用いて、得られ

た膜の特性の詳細を検討し、定量的な相関を見出したことは、極めて有用な検討であり、今後の低温 SiNx 膜の成膜において、その指針を与えるものとなり得る。

一方、SiNx 膜の高密度化は、Cu の拡散に対して効果的であることが報告されていることから、次に我々は、20nm の膜厚の SiNx 膜を Si 基板上に成膜し、その後 Cu 膜を成膜した TSV モデル構造を作製し、800 までの高温で 1 時間熱処理を行った。その結果、モデル構造において、700 までの熱処理後には、Cu の拡散は全くみられず、安定な系を実現できていることがわかった。さらに 800 まで熱処理温度を増加させることにより、XRD にて Cu-silicide を確認できたことから、この温度では、SiNx 膜が絶縁バリアとして機能しなくなることがわかった。しかしながら、TSV プロセスでは、400 程度の熱処理に耐えられることができれば十分安定なバリアとなり得ることから、本実験で成膜した SiNx 膜は十分な安定性を兼ね備えた絶縁バリアとなることが明らかとなった。

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した。

また、国際学会でも積極的に講演を行い、広く世界に情報発信するとともに、学術論文としても引き続き投稿している。

#### 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 5 件)

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、電気学会論文誌 C、査読有、135、2015、pp. 728-732.

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-IC TSV に向けた低温成膜 SiNx の特性評価、電気学会論文誌 C、査読有、135、2015、Mayumi B. Takeyama, Masaru Sato, Yoshihiro Nakata, Yasushi Kobayashi, Tomoji Nakamura, Atsushi Noya, Characterization of silicon nitride thin

films deposited by reactive sputtering and plasma enhanced CVD at low temperatures, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有、53、2014、pp. 05GE011-3.

DOI: 10.7567/JJAP.53.05GE01

Mayumi B. Takeyama, Masaru Sato, Eiji Aoyagi, Atsushi Noya, Preparation of nanocrystalline HfNx films as a thin barrier form through-Si via interconnects in three-dimensional integration, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有、53、2014、pp. 02BC051-6.

DOI: 10.7567/JJAP.53.02BC05

佐藤勝、武山真弓、青柳英二、野矢厚、ナノ結晶組織を有する薄い HfNx 膜の Cu に対する拡散バリア特性、電子情報通信学会論文誌 C、査読有、J97-C、2014、pp.46-47.

[学会発表](計 2 2 件)

武山真弓、小林靖志、佐藤勝、中田義弘、中村友二、野矢厚、2.5D 向け低温 SiNx 膜の電気特性、電子情報通信学会総合大会、2015 年 3 月 10~13 日、立命館大学(滋賀県草津市)。

佐藤勝、武山真弓、野矢厚、TSV に適用可能な ZrN/Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 層バリアの低温作製、電子情報通信学会総合大会、2015 年 3 月 10~13 日、立命館大学(滋賀県草津市)。

武山真弓、佐藤勝、小林靖志、中田義弘、中村友二、野矢厚、3D 及び 2.5D-IC 配線に適用可能な低温 SiNx 膜の特性、電子情報通信学会電子部品・材料研究会 2014 年 10 月 24~25 日、信州大学(長野県長野市)。

佐藤勝、武山真弓、野矢厚、低温作製された Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の絶縁バリア特性、電子情報通信学会電子部品・材料研究会 2014 年 10 月 24~25 日、信州大学(長野県長野市)。

Masaru Sato, Mayumi B. Takeyama, Atsushi Noya, Thermal stability of bi-layered ZrN/Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> barrier in Cu/Si contact system, Advanced Metallization Conference 2014: 24<sup>th</sup> Asian Session IWAPS Joint Conference, 2014 年 10 月 22 日~24 日、東京大学弥生会館(東京都文京区)。

武山真弓、佐藤勝、野矢厚、小林靖志、中田義弘、中村友二、TSV に適用可能な SiNx 膜の低温作製とその特性評価、応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 9 月 17 日~20 日、北海道大学(北海道札幌市)。

佐藤勝、武山真弓、野矢厚、ZrNx 膜を用いた一体型バリアの作製、応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 9 月 17 日~20 日、北海道大学(北海道札幌市)。

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-IC 配線向け低温 SiNx 膜の検討、電気学会電子・情報・システム部門大会、2014 年 9 月 3 日～6 日、島根大学（島根県松江市）。

佐藤勝、武山真弓、小林靖志、中田義弘、中村友二、野矢厚、反応性スパッタ法を用いた低温 SiNx 膜の TSV プロセスへの適用、電気学会電子・情報・システム部門大会、2014 年 9 月 3 日～6 日、島根大学（島根県松江市）。

武山真弓、佐藤勝、小林靖志、中田義弘、中村友二、野矢厚、低温作製されたスパッタ-SiNx 膜のカバレッジ特性、電子情報通信学会総合大会、2014 年 3 月 18 日～21 日、新潟大学（新潟県新潟市）。

佐藤勝、武山真弓、小林靖志、中田義弘、中村友二、野矢厚、低温差制された SiNx 膜の Cu 拡散へのバリア性、電子情報通信学会総合大会、2014 年 3 月 18 日～21 日、新潟大学（新潟県新潟市）。

武山真弓、佐藤勝、小林靖志、中田義弘、中村友二、野矢厚、低温プロセスによる SiNx 膜の特性評価、電子情報通信学会電子部品・材料研究会、2013 年 10 月 24 日～25 日、新潟大学（新潟県新潟市）。

Mayumi B. Takeyama, Masaru Sato, Yasushi Kobayashi, Yoshihiro Nakata, Tomoji Nakamura, Atsushi Noya, Characterization of SiNx film as insulating barrier applicable to TSV, Advanced Metallization Conference 2013, 2013 年 10 月 8 日～10 日、東京大学弥生会館（東京都文京区）。

武山真弓、佐藤勝、野矢厚、ラジカル窒化法を用いた窒化物薄膜の有用性、Cat-CVD 研究会（招待講演）、2013 年 7 月 5 日～6 日、岐阜（岐阜県岐阜市）。

佐藤勝、武山真弓、青柳英二、野矢厚、成膜手法の違いによる ZrNx 膜の特性評価、Cat-CVD 研究会、2013 年 7 月 5 日～6 日、岐阜（岐阜県岐阜市）。

Masaru Sato, Mayumi B. Takeyama, Atsushi Noya, Preparation of nanocrystalline HfNx films as a thin barrier for through Si Via, The 4<sup>th</sup> International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Mateirlas and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2013), 2013 年 6 月 18 日、金沢（石川県金沢市）。

武山真弓、佐藤勝、野矢厚、TiHfN 合金膜のキャラクタリゼーションと Cu 配線のバリア特性、電子情報通信学会総合大会、2013 年 3 月 19 日～22 日、岐阜大学（岐阜県岐阜市）。

武山真弓、野矢厚、Cu/metal/SiO2/Si 構造における界面での拡散・反応挙動(I)～Va 遷移金属の拡散挙動～、電子情報通信学会電子部品・材料研究会、2012 年 10

月 26 日、長岡（新潟県長岡市）。

武山真弓、佐藤勝、中田義弘、小林靖志、中村友二、野矢厚、ラジカル反応を応用した低温での SiNx 膜の作製、電子情報通信学会電子部品・材料研究会、2012 年 8 月 9 日、山形大学（山形県米沢市）。

佐藤勝、武山真弓、青柳英二、野矢厚、反応性スパッタによる ZrNx ナノ結晶バリアの形成過程、電子情報通信学会電子部品・材料研究会、2012 年 8 月 9 日、山形大学（山形県米沢市）。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

武山 真弓 ( TAKEYAMA B. Mayumi )

研究者番号： 8 0 2 3 6 5 1 2

### (2) 研究分担者

野矢 厚 ( NOYA Atsushi )

研究者番号： 6 0 1 3 3 8 0 7

### (3) 連携研究者

町田 英明 ( MACHIDA Hideaki )

研究者番号： 3 0 5 3 5 6 7 0

### (4) 研究協力者

佐藤 勝 ( SATO Masaru )

中村 友二 ( NAKAMURA Tomoji )

中田 義弘 ( NAKATA Yoshihiro )

小林 靖志 ( KOBAYASHI Yasushi )