

半導体多層配線のプロセス限界を超越する拡散バリア層の 開発原理

Principles for the development of a diffusion barrier layer to overcome the process limitations of multi-layer interconnects for semiconductor devices

小池 淳一 (KOIKE JUNICHI)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・教授



研究の概要

本研究は、半導体多層配線における拡散バリア層の自己形成機構としての電界促進拡散に注目し、電子トンネリングによって界面層の両端に形成される電界強度が、熱拡散の活性化エネルギーと同等の大きさであることを明らかにした。さらに、電界の形成は絶縁層の界面近傍における欠陥の有無に依存することを明らかにした。

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 ・ 構造・機能材料

キーワード：半導体超微細化、ナノ材料、電子・電気材料

1. 研究開始当初の背景

Si 半導体デバイスは、性能と信頼性を維持するために微細化が急速に進展し、多層配線の配線幅が 32nm 以下になろうとしている。多層配線中には相互拡散を防止するための拡散バリア層が必要であるが、配線抵抗の上昇を抑制するためには数 nm 以下の厚さにすることが求められている。申請者は、Cu 合金を用いて厚さが 2nm 程度の拡散バリア層を自己形成することを世界に先駆けて開発し、多数の研究機関が追随している。しかし、自己形成機構に関する知見は明らかになっていない。

2. 研究の目的

本研究では、反応界面近傍の電子エネルギーバンド構造と電子トンネリングの可否に着目して、拡散バリア層の成長機構と拡散バリア性に関する学理を究明し、半導体多層配線用拡散バリア層の開発に資する普遍的な指導原理を確立するとともに、プロセス限界を超越できる拡散バリア層の材料ならびに形成方法を提供することを目的とする。

3. 研究の方法

種々の Cu 合金と SiO₂ の界面反応において以下のことを調査した。(1) 界面層の組成分布、および SiO₂ 中における組成変化。(2) 界面層、SiO₂ の電子エネルギーバンド構造、およびトンネル電子の占有サイトの有無。(3) Cu 合金、界面層、SiO₂ 各々の構成

元素のイオン化状態、および電界形成の有無。

(4) 拡散バリア層の形成挙動とバリア性。上記を総合して、界面反応による「組成変化」をきっかけとした、「バンド構造変化」と、それによって可能となる「電子トンネリング」と「電界形成」との相互関係を明らかにし、「電界促進拡散」の観点から、拡散バリア層を自己形成するための必要条件とその機構を明らかにすることとした。

4. これまでの成果

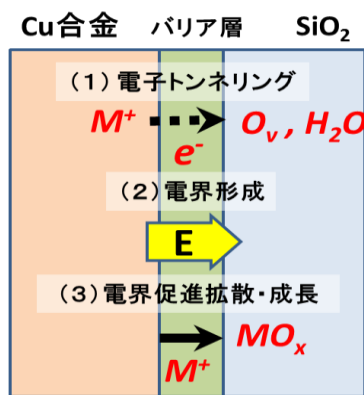
シリコンウェハー上に TEOS-SiO₂ を形成した基板を用いて、スパッタ法により Cu-4at.%Mn 合金と Cu-4at.%Al 合金薄膜を蒸着した。いずれの合金においてもバリア層の成長は時間の対数に比例しており、Cabrer and Mott が提唱した電界促進拡散による成長のモデルと合致する結果が確認できた。これらのデータから導出したバリア層両端間での電界強度は Cu-Mn 合金が 2.92MV/cm、Cu-Al 合金が 1.01MV/cm であった。この値とバリア層の厚さから、バリア層両端の電位差はそれぞれ 1.64V (160 kJ/mol)、0.28V (27 kJ/mol) であることが明らかになった。このことから、Cu-Mn 合金における電界促進拡散効果は、高温での熱拡散に匹敵する大きさであることが明らかになった。

次に、Cu-Mn 合金におけるバリア層の形成原因となる電界を形成するための電子トンネリングの有無、およびトンネル電子の占有準位の存否を調査した。行った実験は、X 線

および紫外線光電子分光 (XPS, UPS) および電子エネルギー損失分光 (EELS) を用いたイオン化エネルギーやエネルギーバンドギャップ (Eg) の測定である。これらの結果から得られたバンド構造によれば、少数の界面トラップ準位を除外すれば、SiO₂ 層の界面付近には Cu-Mn 合金中から継続的にトンネル電子を受け入れるエネルギー準位は存在しないことが判明した。従って、この状態では電子トンネリングを生じる要因が存在しないことになり、電界の形成を説明することができないという結果が得られた。

この一見矛盾する現象は、TEOS-SiO₂ 中に存在する酸素欠損ならびに吸着水分を考慮することで解決できた。実験では、基板を事前に加熱した後に Cu-Mn 合金を成膜してバリア層形成のための熱処理を行い、バリア層の厚さを測定した。その結果、吸着水の減少に従ってバリア層の膜厚が 5.3 nm、4.3 nm、1.3 nm と減少した。特に 1.3nm の結果は吸着水が完全に脱離しており、基板中の酸素空孔や構造欠陥に起因するバリア層の膜厚である。これらの結果より、トンネリング電子の行き先は TEOS-SiO₂ の吸着水分、酸素空孔および構造欠陥であり、これらトンネリング電子の占有サイトの多少に依存してバリア層の膜厚が決まることが明らかになった。

以上の結果より、バリア層の自己形成機構は下図で示すように要約される。Cu-Mn 合金中において Cu よりイオン化エネルギーの小さい Mn に付随する電子が界面を通過して SiO₂ の不純物や欠陥に捕獲される。その結果、界面の両端に MV/cm オーダーの電界が形成される。この電界によって Mn イオンは熱拡散の活性化エネルギーと同等のエネルギーを電界から受け、バリア層が成長する。但し、バリア層の成長に伴って電界強度は指数関数的に減少するため、数 nm 以上には成長しないことが利点であり、不必要に厚いバリア層となることはない。



バリア層自己形成機構

5. 今後の計画

対象とする技術世代が 10nm となり、スパッタ法による Cu 合金の成膜を利用したバリア層自己形成法の限界が見えてきたため、化学気相成長 (CVD) 法によるバリア層の形成に着手し、良好な成果が出始めている。また、別の方法としてリフロー法にも着手した。この方法は、スパッタ成膜する際の成膜条件と熱処理条件を調整することで、熱拡散によって配線溝を Cu 合金で完全に埋め込むものである。予備実験段階では、埋め込み性が良好なだけでなく、バリア層も自己形成できており、スパッタ法だけでプロセス限界を超越できる可能性が出てきた。今後の計画としては、CVD 法でのバリア層形成において、成膜温度の低温化と炭素混入の低減を目指した研究を行う。また、リフロー法による Cu 合金の埋め込みにおいて、埋め込み機構の解明に加えて、10nm 世代の配線構造への埋め込みを実現する。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

主要論文

“Characterization of chemically vapor deposited manganese barrier layers using X-ray absorption fine structure”, J.M. Ablett, C.J. Wilson, N.M. Phuong and J. Koike, Japanese Journal of Applied Physics 51, 05EB01 (2012)

“Effect of adsorbed moisture in SiO₂ substrates on the formation of a Mn oxide layer by chemical vapor deposition”, N.M. Phuong, K. Neishi, Y. Sutou and J. Koike, Journal of Physical Chemistry C 115, 16731-16736 (2011)

“Structural and electronic properties of a Mn oxide diffusion barrier layer formed by chemical vapor deposition”
V.K. Dixit, K. Neishi, N. Akao and J. Koike, IEEE Transactions of Device and Materials Reliability 11, 295-302 (2011)

“Metal reaction doping and ohmic contact with Cu-Mn electrode on amorphous In-Ga-Zn-O semiconductor”
P.S. Yun and J. Koike, Journal of The Electrochemical Society 158, H1034-H1040 (2011)

受賞

文部科学大臣表彰 科学技術賞 研究部門
「先端集積回路多層配線材料に関する研究」

ホームページ等

<http://www.koike-lab.jp/>