

アモルファス WSi_n バリア膜と Cu の反応性：組成比 n 依存性Thermal reactivities between Cu layer and amorphous WSi_n films depending on composition n

産総研 ○岡田 直也、内田 紀行、小川 真一、金山 敏彦

AIST, ○N. Okada, N. Uchida, S. Ogawa, T. Kanayama

E-mail: okada-naoya@aist.go.jp

【背景】Si-CMOS の微細化に伴い、電極や配線の寄生抵抗が性能の決定要因となってきた。ソース/ドレイン (S/D) 部では、現行電極材料の W を Cu、Co、Ru などの低抵抗金属へ置換することで寄生抵抗低減が可能であるが、 Cu^+ などの金属イオンの拡散による CMOS の信頼性劣化が懸念されるため、S/D との界面にはバリア膜が必須となる。また、配線では、バリア膜の薄膜化により Cu の占有率を高めて低抵抗化が可能であるが、バリア膜には現行よりも優れた拡散防止機能が求められる。

我々は、新しいバリア膜として WSi_n クラスタを凝集したアモルファス半導体薄膜 (WSi_n 膜) に着目している。これまでに、 WSi_n 膜 ($n=12$) が n-Si へのショットキー障壁高さを低減させる効果があり、同時に、Cu に対する優れた拡散防止特性を有することを報告した^[1,2]。 WSi_n 膜は、 WF_6 と SiH_4 を原料ガスとして、気相中で WSi_n クラスタを合成し基板上に堆積して形成する^[3]。この手法では、ガス圧力とガス温度により WSi_n クラスタの組成を制御でき、 WSi_n 膜を $n \leq 12$ の組成範囲で形成できる。本研究では、この制御性を利用して、様々な n 値の WSi_n 膜と Cu の積層構造を作製し、熱処理による反応性を調べた。

【実験】ホットウォール型反応炉内 (外壁温度: 350–440 °C) に SiH_4 と WF_6 を導入し (圧力: ~2000 Pa)、気相中で SiH_4 と WF_6 を反応させて水素化 WSi_n クラスタを合成し、下流側にある石英基板上に堆積し、基板上で含有する水素を熱脱離させクラスタ同士を凝集させて WSi_n 膜 (膜厚: 5–40 nm) を形成した。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。これに、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。

【結果】Cu/Si は熱処理温度の増大に伴い、高抵抗化した (図 1)。Si 基板と Cu 膜が相互に熱拡散してシリサイド化したためである (図 2)。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、熱処理による相

互拡散と抵抗上昇が抑えられた。特に、 $n \sim 8$ 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、高い熱的安定性を示した。 WSi_n 膜では、構成要素のクラスター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^[4]、Si 原子の Cu 膜中への熱拡散が、抑えられている。また、第一原理計算より、 WSi_n クラスタ単体は $n=8$ および 12 で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。従って、 $n \sim 8$ と ~ 12 の WSi_n 膜は Cu のイオン化を抑制することで、反応が生じないと考える。

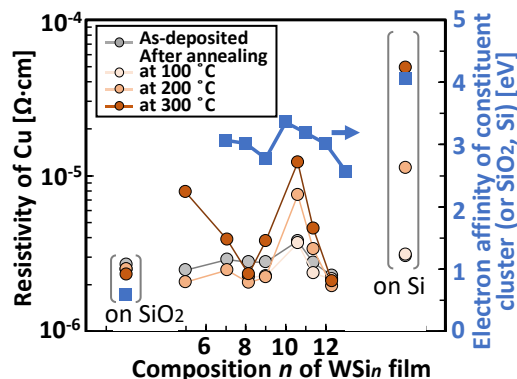


図 1. WSi_n 膜上、 SiO_2 膜上、及び Si 基板上の Cu 層 (Cu/ WSi_n , Cu/ SiO_2 , Cu/Si) の熱処理前後の抵抗率と WSi_n クラスタの電子親和力

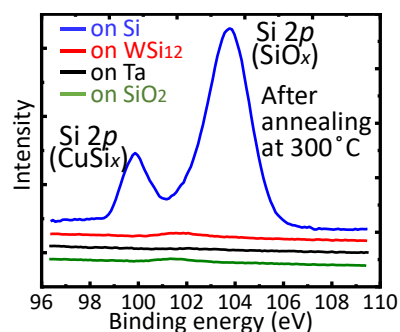


図 2. Cu/ WSi_n 、Cu/ SiO_2 、Cu/Ta、及び Cu/Si の 300 °C 熱処理後の XPS スペクトル

【まとめ】 WSi_n 膜は Si リッチ組成であるにもかかわらず、Cu との反応が抑制される。特に $n \sim 8$ と ~ 12 で抑制効果が大きい。

(参考文献)

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