

高精度角度分解光電子分光法による CVD-ZrN 膜の電子構造の解析
**Electronic structures analysis of the CVD-ZrN films using high resolution
angle-resolved photo-electron spectroscopy**

鈴木 貴志^a、中尾 嘉幸^a、原田 慈久^b、清水 紀嘉^a

Takashi Suzuki^a, Yoshiyuki Nakao^a, Yoshihisa Harada^b, Noriyoshi Shimizu^a

^a株式会社富士通研究所、^b理化学研究所

^a Fujitsu Laboratories LTD., ^b RIKEN

ナノメートルオーダーの厚さの CVD-ZrN 膜は、金属上に成膜した場合には金属相になり、絶縁膜上では絶縁膜になる性質を持つ。このような ZrN の特異な性質について、SPring-8 の BL27SU を使って、ナノスケールでの電子構造や化学結合状態の変化を高精度光電子分光法により調べた。その結果、金属上の ZrN 膜の価電子端は、絶縁膜上のものより約 2eV もフェルミ端側にずれていることがわかり、ZrN の特異な性質が電子構造の変化に伴うものであることを解明することができた。

A few nm order thick ZrN film grown by chemical vapor deposition behaves as a metal when deposited on Cu, but as an insulator when deposited on a dielectric layer. In order to study the characteristics of thin ZrN films, electric structures of thin ZrN films were investigated by high-resolution photoelectron spectroscopy method. From the valence band spectra, the valence band edge of the ZrN film deposited on Cu was found to be much closer to Fermi level than that on SiO₂. This result indicates that electric structures of thin CVD-ZrN films greatly depends on the underlying material, and that the peculiar characteristics of thin ZrN films is attributed to the change of their electric structures.

背景と研究目的

CMOS LSI デバイスは年を追うごとに集積度が進んでいるが、微細化に伴う配線遅延を低減して高速化を図るため、低抵抗かつ小容量な Cu/Low-k 配線が各国の企業や研究機関において大規模に開発されている。配線の実効誘電率を低減するためには、一般に Low-k 膜と言われる層間絶縁膜だけではなく、Cu 上の拡散防止膜やエ

ッチングストッパーなどの補助絶縁膜を低誘電率化することも重要である。現在これらの用途に用いられている、SiC(k=4.5)や SiN(k=7.0)といった補助絶縁膜は、その誘電率が高いため配線全体の実効誘電率の低減を困難にしている。また Cu 配線上に形成するバリア絶縁膜は、Cu との界面が脆弱であることから様々な信頼性の問題を生じ、またエッチング加工を複雑にするた

め、Cu 配線の歩留り向上の阻害要因となっている。

我々は CVD (Chemical Vapor Deposition) 法を用いたバリア絶縁膜として ZrN に注目して開発を行っている。そして、ナノメートル厚さの ZrN 薄膜を Cu 配線上に成膜すると、Cu 上では金属 ZrN 相、絶縁膜上では絶縁性 ZrN 相が自己整合的に形成できることを独自に見出した (図 1)。この特性を利用すればエッチング等が不要で、大幅なプロセスの簡略化と信頼性の確保が期待できる (図 2)。しかし成膜する下地基板によって同じ材料の物性が大きく変化するという特異なメカニズムが不明で、成膜や特性改善の指針が明確になっていない。

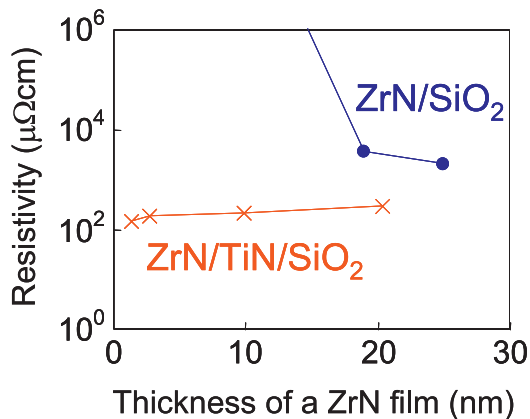


Fig.1. Resistivities of ZrN films vs. the thickness. In the case of ZrN/TiN/SiO₂, resistivity includes that of TiN. ZrN/SiO₂ shows over range at the ZrN thickness of 4.5nm.

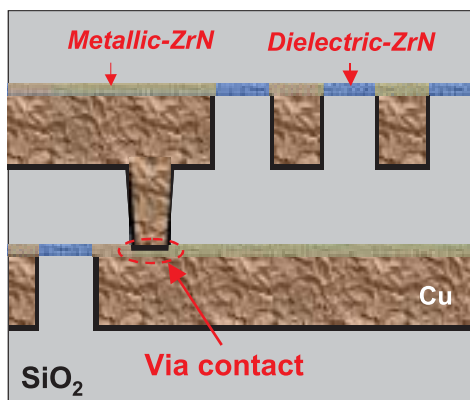


Fig.2. Schematic illustration of a ZrN capped Cu interconnect.

本研究では、このような ZrN の特異な性質の起源は、電子構造や化学結合状態の変化が膜内および界面近傍に生じているものと考え、ナノスケールでの電子状態変化を光電子分光法を用いて調べることにより、選択的電気伝導性を示す原因を明らかにすることを目的とする。

現在の LSI の開発は新材料の積極的な導入が必須となる時代に入ったと言われ、新しい材料の探索と開発競争が大規模に行われている。ZrN は従来の概念では全く考えられなかった新材料であり、この特異な性質を用いることで LSI の大幅な高速化とプロセスコストのダウンといった高い成果が予測できる。そのため、ナノテクノロジーの典型である Si-LSI 開発において非常に戦略的な研究である。

実験

実験は BL27SU 軟 X 線アンジュレータービームラインで光電子分光器 SES2002 を利用して行った。測定試料の構造は、ZrN (5nm) /SiO₂ (100nm)/Si(100) 基板、および ZrN (3nm) /Cu (250nm)/Si(100) 基板で、ZrN 膜はいずれも CVD 法によって成膜した。絶縁体下地となる SiO₂ は熱酸化膜であり、金属体下地となる Cu 膜はメッキ法で成膜した。励起光子エネルギーは 1.085keV、エネルギー分解能は 220meV の条件下で内殻スペクトルおよび価電子帯スペクトルの測定を行った。

測定結果、および考察

図 3 に SiO₂ 上、および Cu 上に成膜した ZrN 膜の価電子帯スペクトルを比較して示す。SiO₂ 上に成膜したものと比較して、Cu 上に成膜したものは Valence 端がおおよそ 2eV もフェルミ端側に近づいていることがわかる。すなわち、Cu 上の

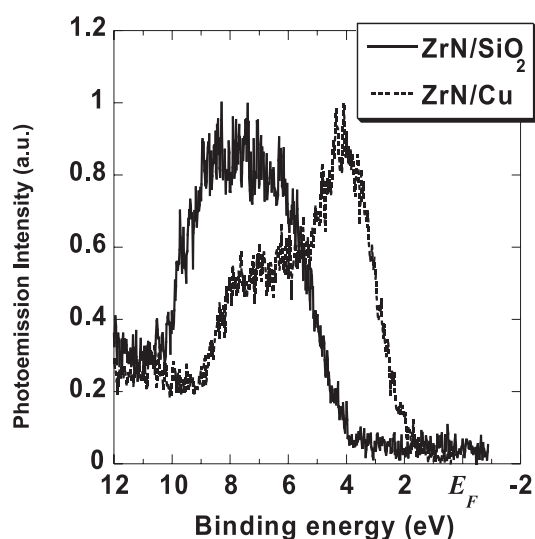


Fig.3. Valence-band spectra of ZrN/SiO₂ and ZrN/Cu.

ZrN 膜は SiO₂ 上の膜に比べて、より金属的な物性を持っていることを示している。このことにより、あらかじめ薄膜の電気的特性から推測してきた ZrN の特異な性質を、光電子分光によって電子構造の観点からも確認することができたことになる。

図4に代表的な Zr3d の内殻スペクトルを示す。これ以外の内殻スペクトル (C1s, O1s, N1s, Zr3p) も調べたが、いずれのスペクトルにおいてもピークの移動は見られるものの、形状やスペクトルの大きさなどに顕著な変化は見られなかった。

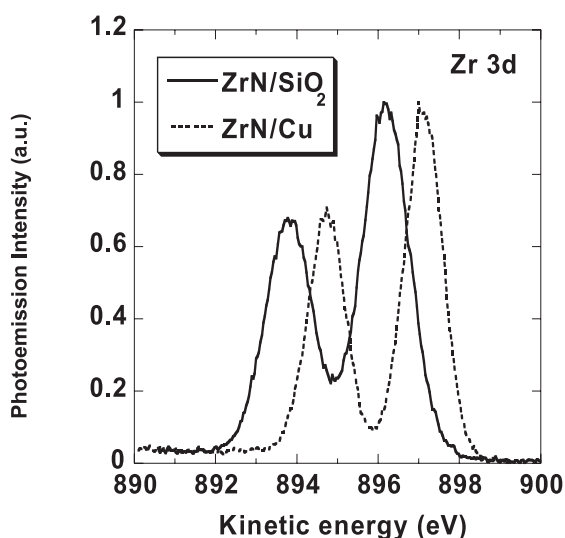


Fig.4. Core-level spectra of ZrN/SiO₂ and ZrN/Cu.

このことから、今回の測定で用いた光電子の脱出深さ(1nm 程度)においては ZrN の化学的結合状態について、SiO₂ 上と Cu 上での Valence 端の変化を説明するほどの特異な変化はないことがわかる。

今後の課題

電気的特性から推測してきた ZrN の特異な性質が、電子構造の変化に伴うものであることを解明することができた。本課題によって SPring-8 の高輝度軟 X 線を用いた高分解能光電子分光法が、nm スケール薄膜の電子構造の解析に非常に有効であることがわかった。しかし今回用いた軟 X 線エネルギー領域では、ごく表面の情報しか得られず、ZrN バルクや ZrN/SiO₂(ZrN/Cu) といった界面の情報を得ることは難しい。ZrN の特異な物性の本質は下地との界面での化学結合状態にあると推測される。そのため今後は検出深さの大きい硬 X 線フォトンを用いた光電子分光測定を検討したい。

参考文献

- [1] H. Kondo, Y. Nakao, T. Suzuki, H. Sakai and N. Shimizu, Proc. of IEEE International Interconnects Technology Conference, P.292 (2002).

論文発表状況・特許状況

本課題実験に関する論文、特許出願は未発表。

キーワード

- ・ X 線光電子分光法

真空中で試料に X 線を照射し、放出される光電子のエネルギーを測定する分析法。X 線光電子分光法では電子の束縛エネルギーの変化を測定し、元素の種類や化学状態を知ることができる。