

研究助成報告書（中間・終了）

No.1

整理番号	2023-J-070	報告者氏名	川村 みどり
------	------------	-------	--------

研究課題名

最適貴ガスを用いた結晶配向性制御による低抵抗 Ru 薄膜プロセス

<代表研究者> 機関名： 北見工業大学 職名：教授 氏名：川村 みどり

<共同研究者> 機関名： 機関名： 氏名：
機関名： 機関名： 氏名：
機関名： 機関名： 氏名：
機関名： 機関名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

次世代集積回路の配線材料として期待が寄せられている金属群のうち、サイズ効果の小さい Ru が注目されている。本研究課題においては、研究者のこれまでの Ag 膜や Hf 膜のスパッタリング法による成膜経験から、スパッタ貴ガスの種類を変えることにより、Ru 薄膜の結晶配向性や電気抵抗率に影響が生じる可能性が期待されるので、低抵抗な Ru 薄膜の作製プロセスとして調査している。

初年度は、直流 (DC) 高真空スパッタリング装置を用いて成膜を行った。まず、基板温度の影響として、無加熱基板上では、厚さ 90nm 以上の膜で圧縮応力が生じることが判明した。従来から基準膜厚として 150nm 一定で電気特性を比較しているため、この条件は不都合であることが判明した。そこで、次に基板温度を 100°C に設定したところ、どの膜厚でも平滑膜が得られた。膜の結晶配向性と結晶子径を XRD 測定により調査した結果、Ar 及び Kr、どちらのガスを用いても C 軸配向性の膜が得られる事が判明した。また 002 回折線から求めた結晶子径はどちらの膜でも 40nm 程度と比較的大きな値で、両者の違いはほぼ認められなかった。電気的抵抗率は、バルク値($7.8\mu\Omega\text{cm}$)よりは高めだが、一般的な文献報告例($70\mu\Omega\text{cm}$)に比べると、どちらのガスを用いても $12.7\mu\Omega\text{cm}$ と十分に低い値が得られた。また表面粗さも極めて小さいことが判明した。

以上のように、DC スパッタリング装置を用いた成膜の結果、Ar を用いた場合でも良好な物性の Ru 膜が得られる事が確認できた。Ru は過去に検討してきた Ag と質量数はあまり差がないが、スパッタ貴ガスの影響に関しては、大きな違いが生じた。この理由について、SRIM シミュレーションを行い、ターゲット金属からの反跳貴ガスのエネルギー分布を求め、考察した。その結果、Ru ターゲットからの反跳ガスのエネルギーは金属と質量差の小さい Kr ガスの方が顕著に低かったが、Ar のエネルギーも過去に調査した Ag ターゲットからの反跳ガスに比べて大幅に低いことが判明した。膜に取り込まれる反跳ガスエネルギー閾値を Ag の場合から推測すると、Ru からの反跳 Ar ガスのエネルギーは最高でもそれ以下であると見積もられた。そのために、Ar を用いても膜中にガスが取り込まれる、等の悪影響が生じなかつたと解釈することができた。従来、貴ガスの反跳挙動は金属とガスの質量差から論じられていたが、今回の研究により、その因子だけでは膜中へのガスの取り込みの有無を予測することができないという知見が得られた。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

横山 和、川村 みどり*、木場 隆之

「異なるガス種を用いたスパッタリング法による Ru 膜の作製」

第 60 回応用物理学会北海道支部/第 21 回日本光学会北海道支部合同学術講演会

2024 年 11 月 2—3 日 (釧路市)

横山 和、川村 みどり*、木場 隆之

「異なるガス種を用いたスパッタリング法による Ru 膜の作製及び反跳エネルギーの解析」

次世代ナノ材料・プロセス研究会

2025 年 11 月 27 日 (北見市)

ポスター発表

Yamato Yokoyama, Midori Kawamura*, Kazuhisa Suzuki and Takayuki Kiba

“Preparation of Ru and Hf thin films by sputtering with different noble gas species”

The 17th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes (ISSP2024)

2024 年 7 月 2—5 日 (京都市)

Yamato Yokoyama, Midori Kawamura* and Takayuki Kiba

“Electrical resistivity of Ru thin films by sputtering using Ar and Kr gases”

The 12th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT)

2025 年 6 月 30 日-7 月 4 日 (シンガポール)

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

研究の目的

スパッタリング法は、産業界でも幅広く用いられている薄膜作製法であり、金属薄膜成膜においては、真空中で原料の金属ターゲットの表面原子を貴ガス（一般的にはAr）プラズマ中のArイオンで叩き出している。ただし、重い金属のターゲット表面では、軽い貴ガスが高エネルギー原子として反跳して、堆積した金属膜中に取り込まれたり、成長中の膜表面にダメージを与える現象が以前から確認されている。それらによる膜の物性への影響も報告されている。我々は既に、Ag薄膜の成膜において、Krガスを用いた方が低抵抗な膜が得られる事を確認している。この時、膜中の貴ガス濃度をSIMS（二次イオン質量分析法）によって定量した結果、Arは膜中に取り込まれていたが、Krは検出されなかつたため、抵抗率と膜への貴ガスの取り込みとの相関性について確認できた。更に、六方晶系のHf膜においては、用いる貴ガスの種類が膜の結晶配向性にも大きく影響し、膜の電気抵抗率にも違いが生じることを見出している。

集積回路の配線材料として期待が寄せられている金属群のうち、サイズ効果が小さいRuは特に有望視されている。我々はRuがHfと同様に六方晶系で電気的特性に異方性を有する点に着目している。本課題では、スパッタリング法による成膜において、スパッタガスとRu薄膜の結晶配向性や結晶子径、電気抵抗率等の関係を調査し、より低抵抗なRu薄膜の作製プロセスを開発し、スパッタ貴ガスと膜の物性との関係を明らかにする。

結果と考察

まず、直流(DC)高真空スパッタリング装置を用いてRu成膜を行った。電流値等の成膜パラメータを変化させ、Ar及びKrガスを用いて厚さ約150nmの試料を作製した。厚さについては、これまで種々の膜の電気的特性の比較のために、この膜厚を用いているため、物質間の比較のためにこの厚さとした。

得られた膜の評価としては、膜の表面観察(AFM)、結晶構造及び配向性・結晶子径評価(XRD)、電気抵抗測定(四探針法)を中心に行った。

まず、基板を無加熱の状態でスパッタ成膜したところ、どのスパッタ電流値でも膜厚が90nm以上になると圧縮応力により、しわのある膜が生成した。膜厚がそれ以上増加すると平滑な膜が得られた。また、基板温度を100°Cに加熱して成膜したところ、膜厚にかかわらず、平滑膜が得られた。図1には、典型的な圧縮応力膜と平滑膜の外観写真を示す。平滑膜が得られる成膜条件として、以後は基板温度を100°Cに統一して比較を行った。まず、異なる貴ガス中で成膜した試料のXRDパターンを比較した。図2に示すように、どちらとも002回折線が強く表れている。全ピークの強度に対する002強度比率を計算したところ、Ar中での成膜では、79.1%で、Kr中での成膜では、62%であった。すなわち、Arガス中での成膜の方が、C軸配向性がやや高いことが判明した。また、002回折線から求めた結晶子径はArを用いた場合が



圧縮応力膜 平滑膜

図1 得られた膜の外観

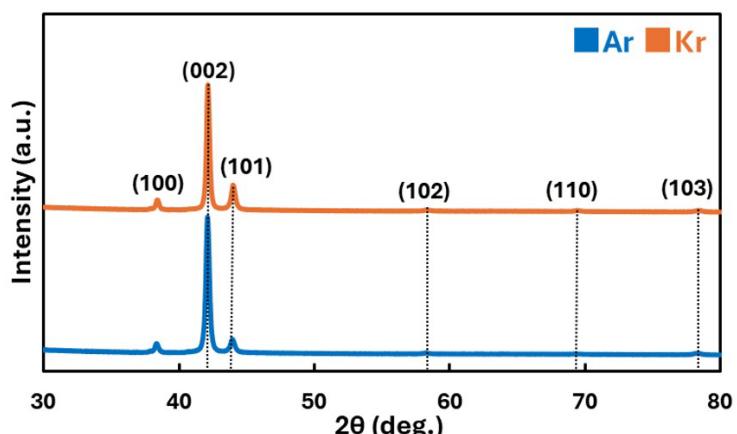


図2 各膜のXRDパターン

42nm、Krガスを用いた場合で39nmとどちらも比較的大きい値を示し、両者の差はあまりなかった。

膜表面のAFM観察の結果、平滑膜の表面粗さは極めて小さいことが見出された。これについてもガスの違いはあまり認められず、どちらの場合も極めて平坦な膜が得られていることが判明した。その結果とも対応するが、電気抵抗率については、バルク値(7.8 $\mu\Omega\text{cm}$)よりは高めだが、一般的な文献報告例(70 $\mu\Omega\text{cm}$)に比べるとどちらのガスを用いても13 $\mu\Omega\text{cm}$ と十分に低い抵抗率が得られたと言える。

以前検討したHf膜においては、Ar条件の際には100配向で、KrとXeを用いた場合は、002面が強く表れるC軸配向に変化し、Ar中の成膜に比べて大幅に抵抗率が減少していたのに対し、今回成膜したRu膜においては、Arを用いた場合でもC軸配向膜が得られ、電気抵抗率も低いという結果であった。

質量数を比較すると、Ruは101.1(u)で、以前検討済みのHfの178.5(u)よりも小さいが、同じくガスの影響が確認されたAgの107.9(u)とほぼ同様である。理論上、ターゲットにおける貴ガスイオンの電荷中和、後方散乱による高エネルギー原子の発生はターゲットおよび貴ガスの質量に依存するとされるため、Ruターゲットからも高エネルギー反跳ガスが一定比率、基板に飛来すると予想されたが、今回の検討結果から、ArとKrの差はあまり認められず、ArでもC軸配向性で低抵抗率の膜が得られることが判明した。従って、スパッタ貴ガスの膜中への取り込み現象は単にスパッタガスとターゲット金属の質量数差のみで決まるわけではないという従来とは異なる知見が得られた。

そこで、次に、このような理論と異なる結果が得られた理由について探ることとした。二体衝突モデルによる後方散乱粒子の発生のモデルにおいて、ターゲット表面における後方散乱高エネルギー粒子の放出のモンテカルロシミュレーションとして知られるSRIMを用いることとした。これにより、ターゲット上で反跳する貴ガス分子のエネルギー分布や頻度をSRIMのシミュレーションで求めることにした。これは、はじき出されたターゲット原子や反跳ガスのエネルギーと角度分布を知るために良く利用されるものである。今回のシミュレーションでは、ガスイオンはターゲットに垂直に入射するものとし、その数を10,000個と設定した。またターゲット金属の表面結合エネルギーを6.69eV、置換エネルギーを25eV、格子結合エネルギーを3.0eVとした。カソード電圧は実際に成膜実験時の値を入力した。その結果、Ruターゲットからの反跳中性Arガス、Krガスのエネルギー分布とその頻度は、図4に示す結果となった。ここでカソード電流値は100mAの場合の結果を示している。図から明らかなように、反跳したArガスの方がKrガスよりも顕著に高エネルギー側に位置していることが判明した。エネルギーは130eVまで広がっていることがわかる。一方のKrガスでは、最大でも50eVまでであった。

従って、質量差の小さいガスを選択することが高エネルギー反跳ガスを抑制する結果に繋がることを確認できた。また、電流値を50mAとしてシミュレーションすると、相対的な関係は変化せず、全体に低エネルギー側にシフトすることも確認した。

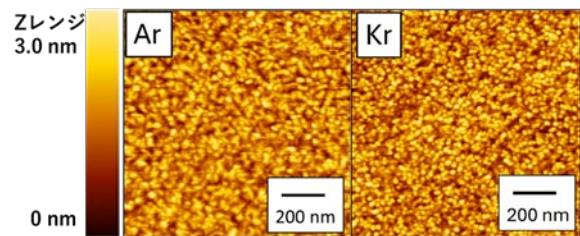


図3 各膜表面のAFM像

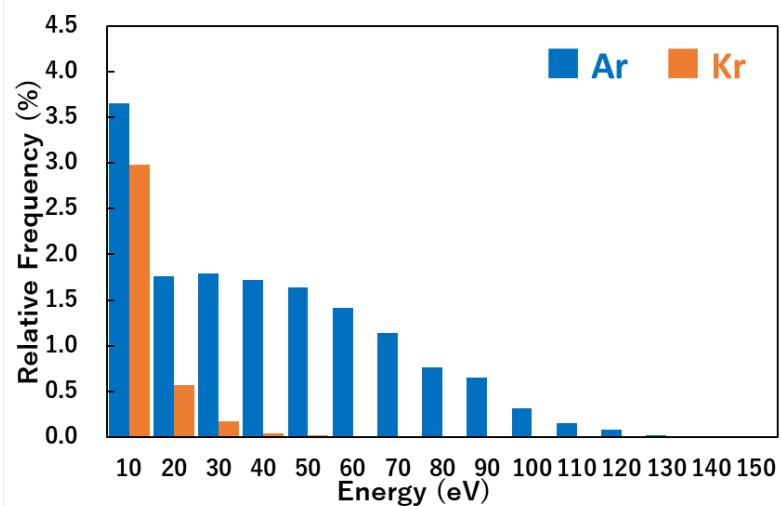


図4 Ruからの反跳エネルギー分布

次に比較のため、過去にガス種によりガストラップの有無、及び電気抵抗率に差が生じている Ag ターゲットからの Ar、Kr ガスの反跳についてもシミュレーションを行った。その結果、Ar ガスの方が Kr ガスよりも高エネルギー側に分布する傾向自体は同じであったが、Ag ターゲットから反跳する Ar ガスのエネルギーは図5に示すように、250eV を超える極めて高エネルギーな分子まで存在することが判明した。これは Ru ターゲットとの著しい違いである。

従って、Ru と Ag は質量数としてはあまり差がないが、ターゲット上で後方に反跳する Ar ガスのエネルギー値において明瞭な差が存在す

ることが明らかになった。そのため高エネルギー Ar ガスが多数発生する Ag の場合には膜中に Ar が取り込まれ (SIMS により定量されている)、抵抗率の増大を引き起こしたのに対し、Ru 膜の場合は、極端に高エネルギーな反跳 Ar ガスが発生しなかったため、膜中への取り込み現象が生じず、結果的には Kr ガスを用いた場合と同様に低抵抗膜が生成したと考えられる。

Ag ターゲット上において、Kr ガスを用いた場合は膜中の Kr が検出されず、反跳ガスの取り込みが認められなかった。シミュレーションの結果、Kr ガスの最高反跳エネルギーは 120eV であったことから、ガス取り込み現象が生じる境界がこの付近に位置すると推測される。実際、Ru ターゲットからの Ar ガスの反跳エネルギー分布は、スパッタ電流値が 100mA において、130eV であったことから、この境界値に相当しており、Ru 膜に Ar ガスが取り込まれなかったのは妥当であると考える。

結論として、高質量数金属のスパッタリングにおいては貴ガス種により特性の違いが生じることが知られているが、本研究の結果、Ar、Kr どちらの貴ガスを用いても低抵抗 Ru 膜が得られ、貴ガスによる有意差は認められなかった。この理由については、SRIM シミュレーションを通じて、Kr を用いると、反跳ガスエネルギーは Ar ガスに比べて低下するが、Ar のエネルギーは、過去にガス種間で有意な差をもたらした Ag ターゲット上に比べて非常に低いという特徴が明らかになった。そのため Ar を用いた場合でも Ru 膜へのガス取り込み現象が生じなかつたためであると考えられた。

取り込み現象の目安となる反跳エネルギー値についても Ag ターゲットにおいて取り込みがおこらなかつた Kr ガスの最高エネルギーが目安として適用できることが判明した。また、反跳最高エネルギー値は通常金属原子とガスの質量差で論じられることが多いが、その点においてほとんど違いがない Ru と Ag においても結果的には大きな差があることも判明した。ただし、相対的には、質量差が小さい貴ガスの方が反跳エネルギーが低いことは確認されたため、ガス取り込み現象が生じる反跳エネルギーの閾値との関係が、膜の物性への影響を支配するという知見が得られた。これは幅広く他の金属と貴ガスにも適用可能であると考える。

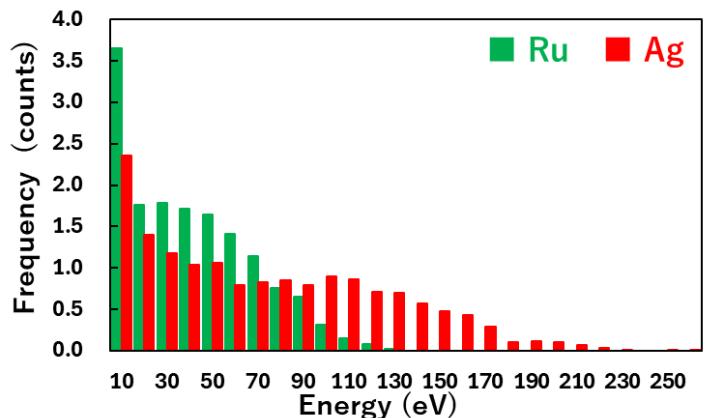


図5 Ru 及び Ag からの反跳 Ar ガスのエネルギー分布