

ALDで成膜したRu膜のin-situ XPS測定

浅沼周太郎¹、津川智広²、小次洋平²、Bolotov Leonid¹、内田紀行¹

1. 産総研
2. 田中貴金属工業株式会社

2025/8/6

施設共用におけるALD成膜のユーザー事例紹介

NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED
INDUSTRIAL
SCIENCE &
TECHNOLOGY

研究背景

金属配線の現状と課題
Subtractiveプロセスとダマシンプロセス

研究背景

金属配線の現状と課題

現在、金属配線として使用されているCuはエッチングによる微細加工に適していない(エッチングガスとの反応物が揮発性でない)

→ダマシンプロセスにより微細加工

銅は絶縁体中に拡散しやすいため、ダマシンプロセスで微細加工する際にTaN等のバリアメタルを使用

→微細化が進みバリアメタルの体積比が増えた関係等で比抵抗が上昇



Cu以外の金属配線の模索

Fuchs-Sondheimerの式
(表面散乱等を考慮した抵抗に関する理論式)

ρ_0 : 室温での抵抗率、 λ : 平均自由行程

h : 配線の高さ、 w : 配線幅、 p : 反射度

$$\rho_s = \rho_0 \frac{3}{8} C (1 - p) \left(\frac{1}{h} + \frac{1}{w} \right) \lambda$$

$\rho_0 \lambda$ が小さい程、電子の表面散乱による抵抗率は低い

→プラチナ族の $\rho_0 \lambda$ が低い

→価格の関係でRuが候補に

研究背景

Ru膜を用いたSubtractiveプロセス

IMEC

Ru はRIEを用いることでほぼ垂直に配線形状に加工できる

→Subtractiveプロセスの復活

ALDを用いてRu膜を成膜するための
プリカーサの開発が進められている

研究背景



pubs.acs.org/cm

Article

Atomic Layer Deposition of Ru for Replacing Cu-Interconnects

Yohei Kotsugi, Seung-Min Han, Youn-Hye Kim, Taehoon Cheon, Dip K. Nandi, Rahul Ramesh, Neung-Kyung Yu, Kirak Son, Tomohiro Tsugawa, Shigeyuki Ohtake, Ryosuke Harada, Young-Bae Park, Bonggeun Shong,* and Soo-Hyun Kim*

Cite This: *Chem. Mater.* 2021, 33, 5639–5651

Read Online

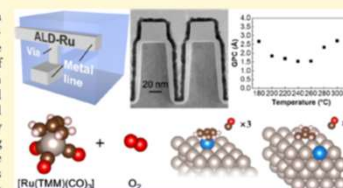
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: The atomic layer deposition (ALD) of Ru using a metal–organic precursor, tricarbyl(trimethylenemethane)ruthenium $[\text{Ru}(\text{TMM})(\text{CO})_3]$ and O_2 as a reactant is reported. The high vapor pressure, thermal stability, and relatively small ligands of the precursor facilitate efficient ALD. Typical self-limiting growth and an ALD temperature window of 220–260 °C are observed along with significantly high growth per cycle (GPC) ($\sim 1.7 \text{ \AA}$) and short incubation cycles (~ 6) at 220 °C. Density functional theory calculations indicate that the high growth rate and self-limiting behavior can be attributed to the characteristics of the trimethylenemethane ligand. The as-grown polycrystalline films (average grain size $\sim 20 \text{ nm}$ and negligible impurities) were evident from plan-view transmission electron microscopy. The variation in film resistivity with increasing film thickness and deposition temperature was investigated with and without annealing. Films deposited at 260 °C show low resistivity ($\sim 12.9 \mu\Omega \text{ cm}$), which further decreases ($\sim 9.8 \mu\Omega \text{ cm}$) postannealing at 500 °C. A thin Ru film is successfully deposited with 100% step-coverage on a dual-trench structure having an aspect ratio of ~ 6.3 (minimum width: $\sim 15 \text{ nm}$). The interfacial adhesion energy measured using the four-point bending test exceeds 7 J m^{-2} , regardless of the dielectric material and annealing treatment. The Ru precursor permits enhanced nucleation and GPC at relatively low deposition temperatures to construct high-quality Ru films with significantly low resistivity using simple, plasma-free techniques, and is suitable for the fabrication of emerging Ru films to replace Cu-based interconnects.



Y. Kotsugi et al., *Chem. Mater.* 2021, 33, 5639–5651

田中貴金属工業株式会社

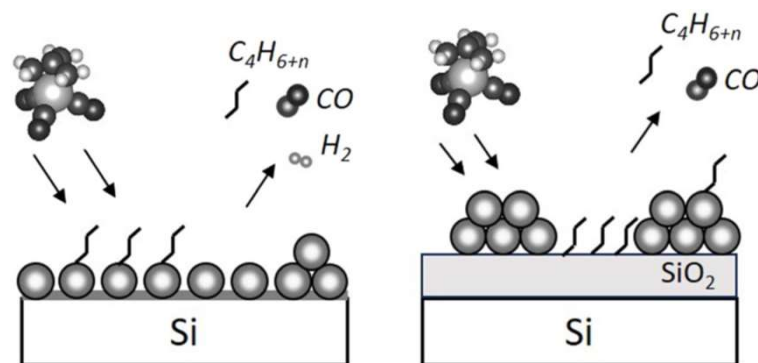
Ru膜用プリカーサ

$\text{Ru}(\text{TMM})(\text{CO})_3$ (トリカルボニル(トリメチレンメタン)ルテニウム)
を開発

研究目的

Ru(TMM)(CO)₃プリカーサの基板表面における膜成長の初期過程の観察

H:Si(100)とSiO₂/Si(100)基板上での成長挙動と電気特性の差異を評価



L. Bolotov et al., Jpn. J. Appl. Phys. 63, 085502 (2024)

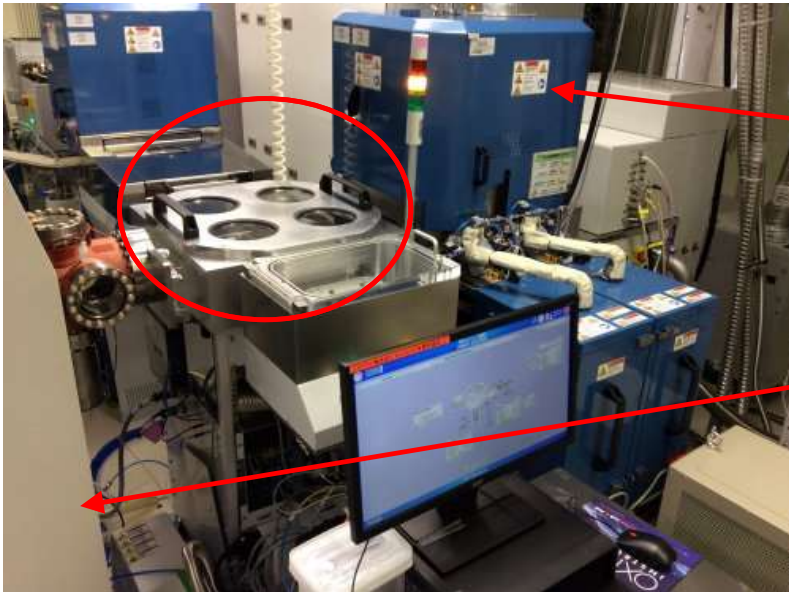
主な分析方法

走査型トンネル顕微鏡 (STM) 及びトンネル分光 (STS) を用いた観察と分析

STM/STS測定の結果をin-situ XPS測定、TEM観察等を用いて補足

⇒本発表ではALDで成膜したRu膜のin-situ XPS測定の結果について報告する

実験方法



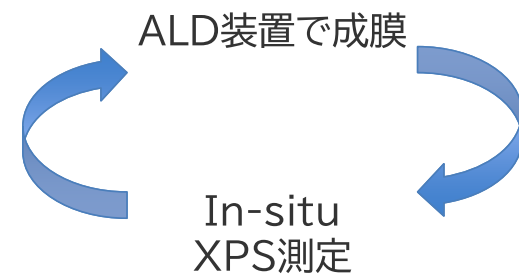
【NPF102】原子層堆積装置_3[FlexAL]

- ・メーカー: オックスフォードインスツルメント
- ・型式: FlexAL(オックスフォードインスツルメント)
- ・試料サイズ: 4インチφ
- ・基板温度: 100-550℃
- ・プラズマALD: 600W(誘導結合型)
- ・基板バイアス: 100W
- ・反応ガス: 重水, O₂, ピュアオゾン, N₂, H₂, D₂, NH₃, ND₃



【NPF103】原子層堆積装置_3付帯XPS装置

- ・メーカー: アルバック・ファイ
- ・型式: Quantera II
- ・試料サイズ: 4インチφ
- ・X線源: 単色化Al K α (ローランド直径 200 mm)
- ・光電子分光器: 静電半球型(軌道直径279.4 mm)
- ・検出器: マルチチャンネル検出器 (32 ch)
- ・スペクトル分析: 0~1467 eV
- ・イメージング: 最小ビーム径7.5 μ m, 最大走査範囲1.4 mmx1.4 mmのSXIイメージング
- ・最小スペクトル分析面積: 7.5 μ mφ (20% - 80%knife edge法)
- ・エネルギー分解能: 0.48 eV(Ag 3d5/2光電子ピーク半値幅)
- ・帯電中和: 10 eV以下電子と5~10 eV Arイオン同時照射
- ・光電子取り出し角度: 45°(標準)



大気暴露することなくALD成膜
とXPS測定が可能

実験方法

成膜条件

プリカーサ: $\text{Ru}(\text{TMM})(\text{CO})_3$

成膜温度: $150^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$

反応剤: なし、 H_2 、 O_2

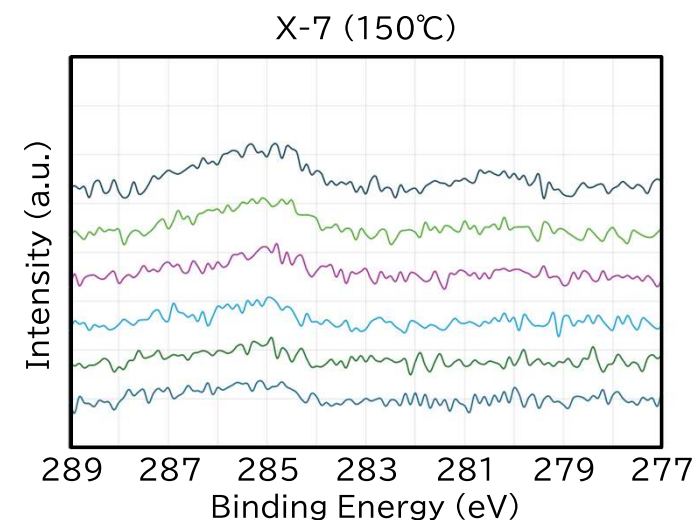
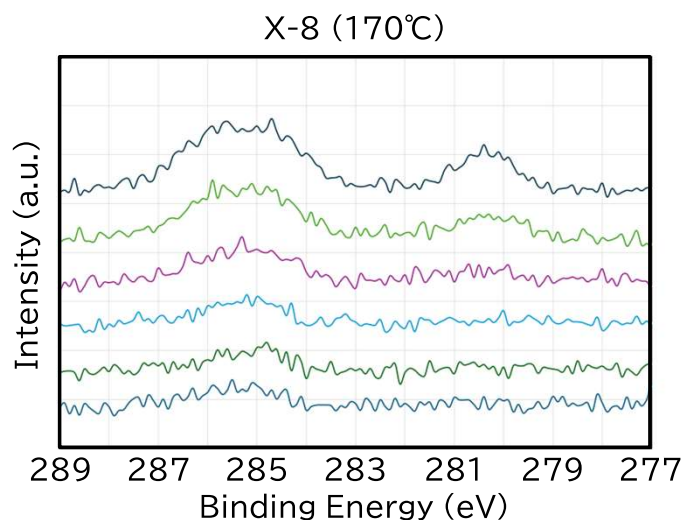
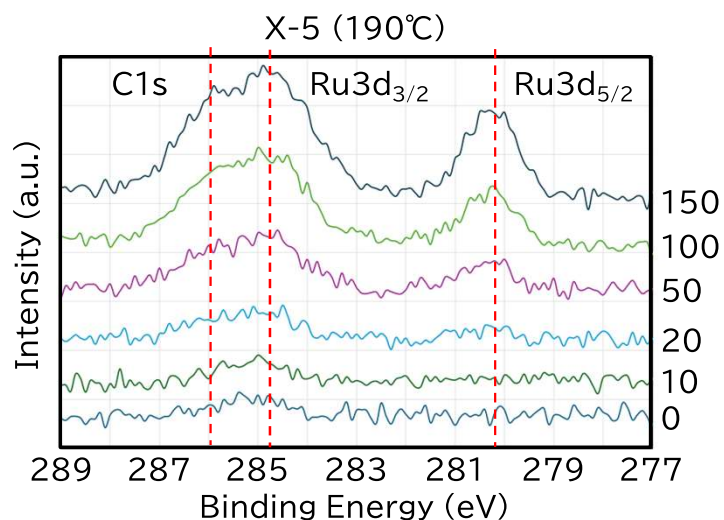
方式: サーマルALD

基板	反応剤	温度 $^\circ\text{C}$	Precursor 曝露時間 (per cycle)	Precursor 圧力	Precursor 曝露量 $\times 10^6\text{L}$ (per cycle)	反応剤 曝露時間 (per cycle)	反応剤 圧力	備考	試料名称
$\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$	なし	230	1s	10.7 Pa	0.0963	10s	10.7 Pa	0-150cycle	X-1
$\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$	なし	190	1s	10.7 Pa	0.0963	10s	10.7 Pa	0-150cycle	X-2
H-Si(100)	H_2	190	2s	10.7 Pa	0.1926	10s	10.7 Pa	0-150cycle	X-3
H-Si(100)	O_2	190	1.5s	10.7 Pa	0.1444	10s	10.7 Pa	0-150cycle	X-4
H-Si(100)	なし	190	1.5s	10.7 Pa	0.1444	10s	10.7 Pa	0-150cycle	X-5
H-Si(100)	H_2	190	1.5s	10.7 Pa	0.1444	10s	10.7 Pa	0-150cycle	X-6
H-Si(100)	なし	150	1.5s	10.7 Pa	0.1444	10s	10.7 Pa	0-150cycle	X-7
H-Si(100)	なし	170	1.5s	10.7 Pa	0.1444	10s	10.7 Pa	0-150cycle	X-8
$\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$	H_2	190	1.5s	10.7 Pa	0.1444	10s	10.7 Pa	0-150cycle	X-9
$\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$	H_2	230	1.5s	10.7 Pa	0.1444	10s	10.7 Pa	0-150cycle	X-10

実験結果

温度依存

基板	反応剤	温度 ℃	Precursor 曝露時間 (per cycle)	Precursor 圧力	Precursor 曝露量 $\times 10^6 \text{L}$ (per cycle)	反応剤 曝露時間 (per cycle)	反応剤 圧力	備考	試料名称
H-Si(100)	なし	190	1.5s	10.7 Pa	0.1444	10s	10.7 Pa	0-150cycle	X-5
H-Si(100)	なし	150	1.5s	10.7 Pa	0.1444	10s	10.7 Pa	0-150cycle	X-7
H-Si(100)	なし	170	1.5s	10.7 Pa	0.1444	10s	10.7 Pa	0-150cycle	X-8



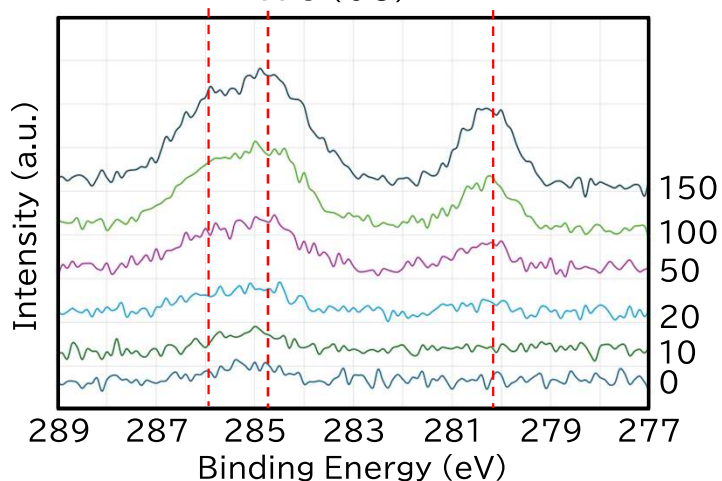
150℃-190℃の範囲では成膜温度が高い程XPS強度が強い(成膜速度が速い)

実験結果

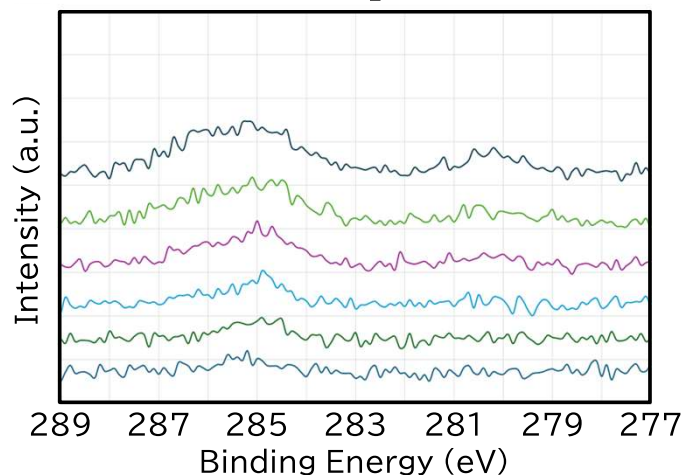
反応剤依存

基板	反応剤	温度 ℃	Precursor 曝露時間 (per cycle)	Precursor 圧力	Precursor 曝露量 x10 ⁶ L (per cycle)	反応剤 曝露時間 (per cycle)	反応剤 圧力	備考	試料名称
H-Si(100)	O ₂	190	1.5s	10.7 Pa	0.1444	10s	10.7 Pa	0-150cycle	X-4
H-Si(100)	なし	190	1.5s	10.7 Pa	0.1444	10s	10.7 Pa	0-150cycle	X-5
H-Si(100)	H ₂	190	1.5s	10.7 Pa	0.1444	10s	10.7 Pa	0-150cycle	X-6

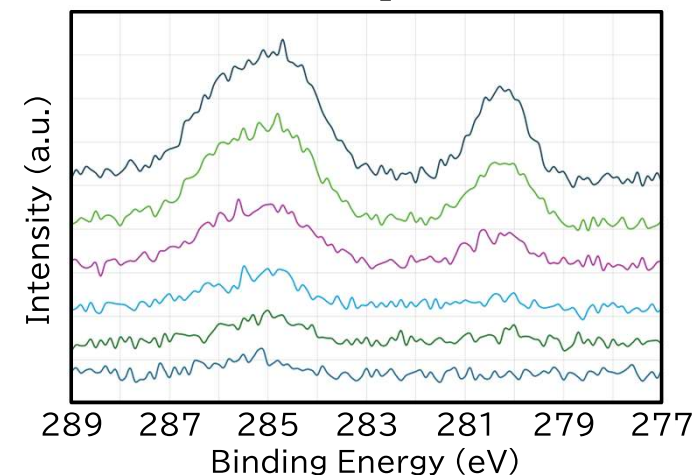
X-5 (なし)



X-4 (O₂)



X-6 (H₂)

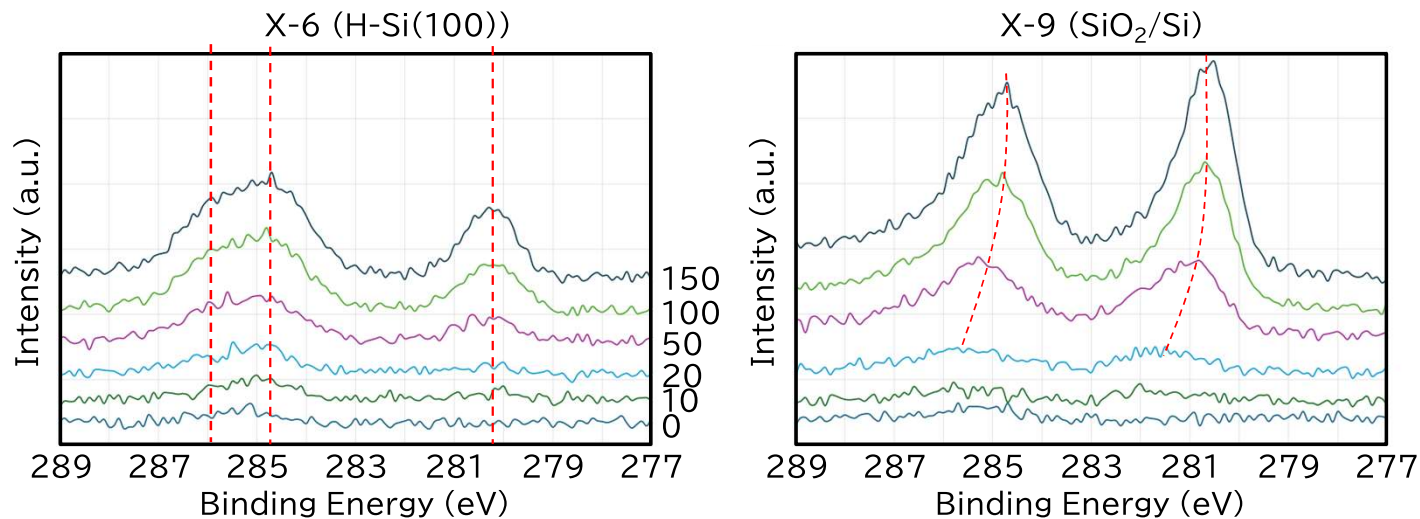


成膜温度が190℃の場合、反応剤にH₂を使用したの時のXPS強度が強い(成膜速度が速い)

実験結果

基板依存

基板	反応剤	温度 ℃	Precursor 曝露時間 (per cycle)	Precursor 圧力	Precursor 曝露量 $\times 10^6 \text{L}$ (per cycle)	反応剤 曝露時間 (per cycle)	反応剤 圧力	備考	試料名称
H-Si(100)	H ₂	190	1.5s	10.7 Pa	0.1444	10s	10.7 Pa	0-150cycle	X-6
SiO ₂ /Si(100)	H ₂	190	1.5s	10.7 Pa	0.1444	10s	10.7 Pa	0-150cycle	X-9

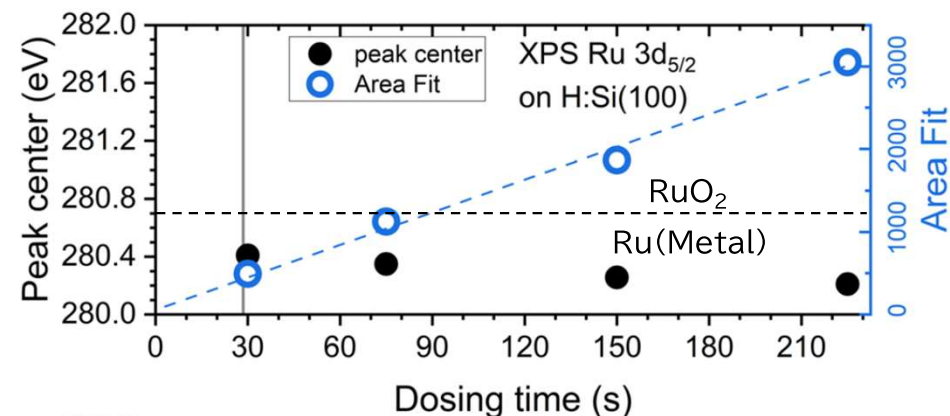
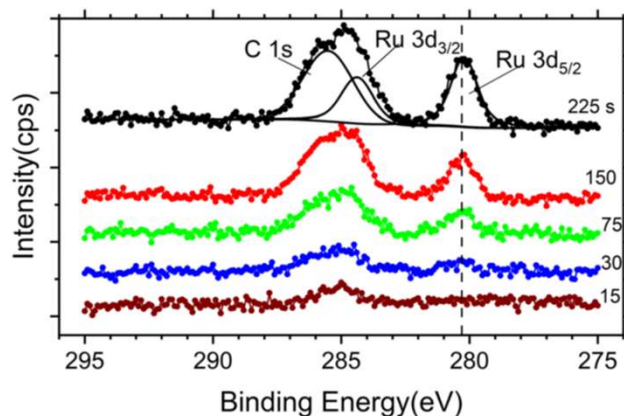


SiO₂/Si基板を用いた方がXPS強度が強い(成膜速度が速い)。
また、成膜初期はRuのピークが高エネルギー側に出る。

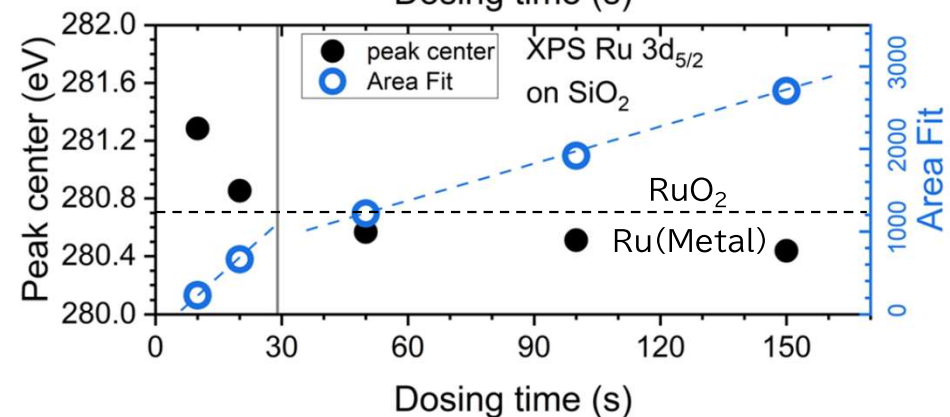
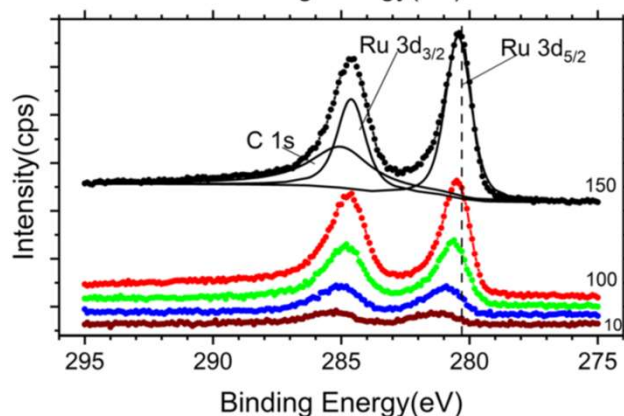
実験結果

ピークエネルギー分析

X-5
H-Si(100)



X-1
SiO₂/Si(100)

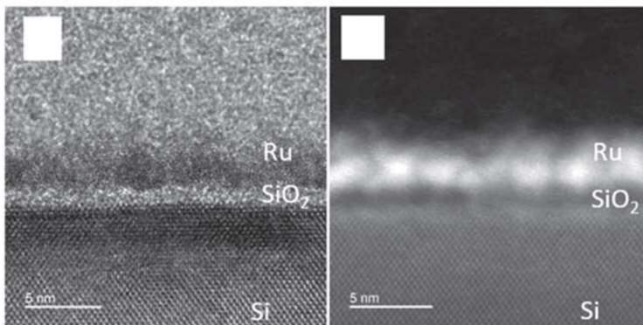
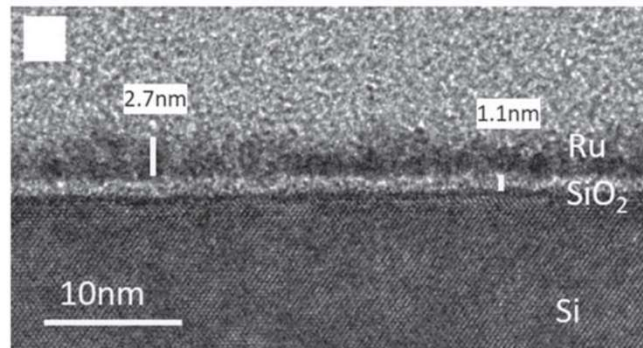
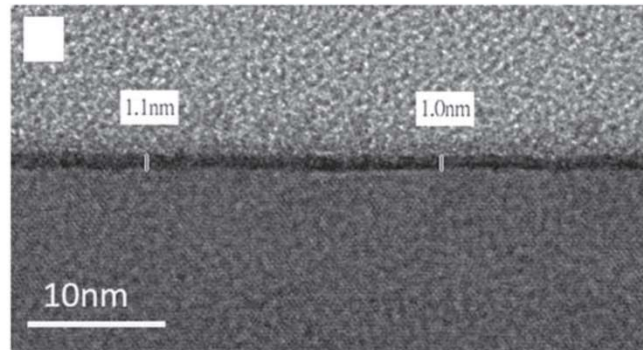


L. Bolotov et al., Jpn. J. Appl. Phys. 63, 085502 (2024)

H-Si(100)上:一定の成膜速度、金属的
SiO₂/Si(100)上:30cycle前後で成膜速度が異なる。30cycle前はRuO₂的、後は金属的に変化

実験結果

TEM像での整合性



30cycle成膜時

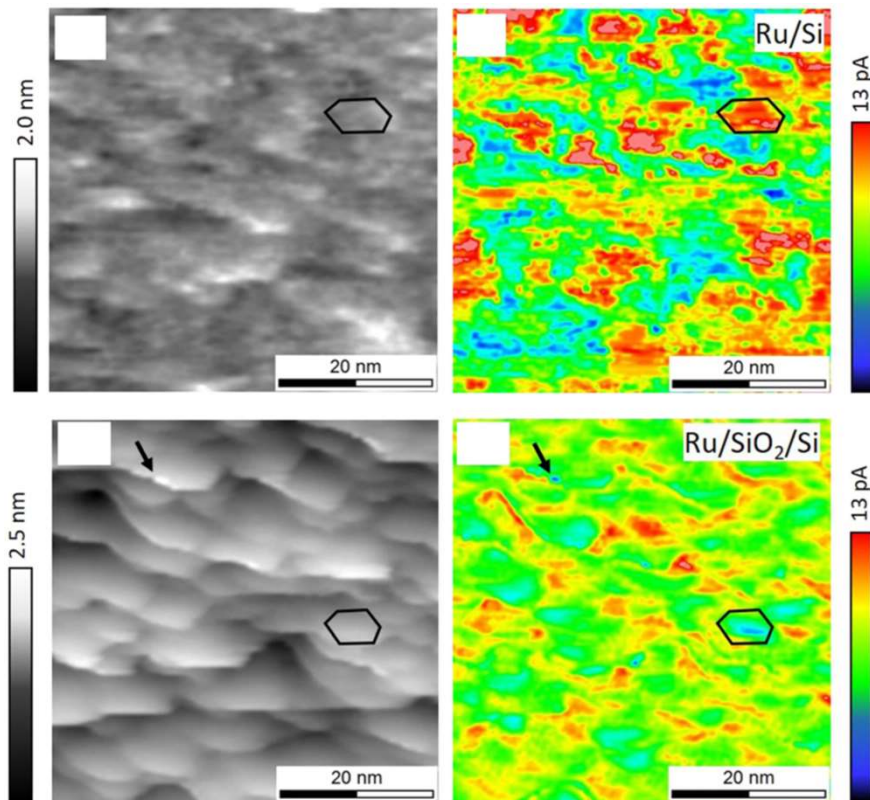
H-Si(100)上:
緻密で平坦なRu膜

SiO₂/Si(100)上:
粒子(島)状のRuの集まり

膜厚はSiO₂/Si上の膜の方が厚い

実験結果

SPM測定結果との整合性

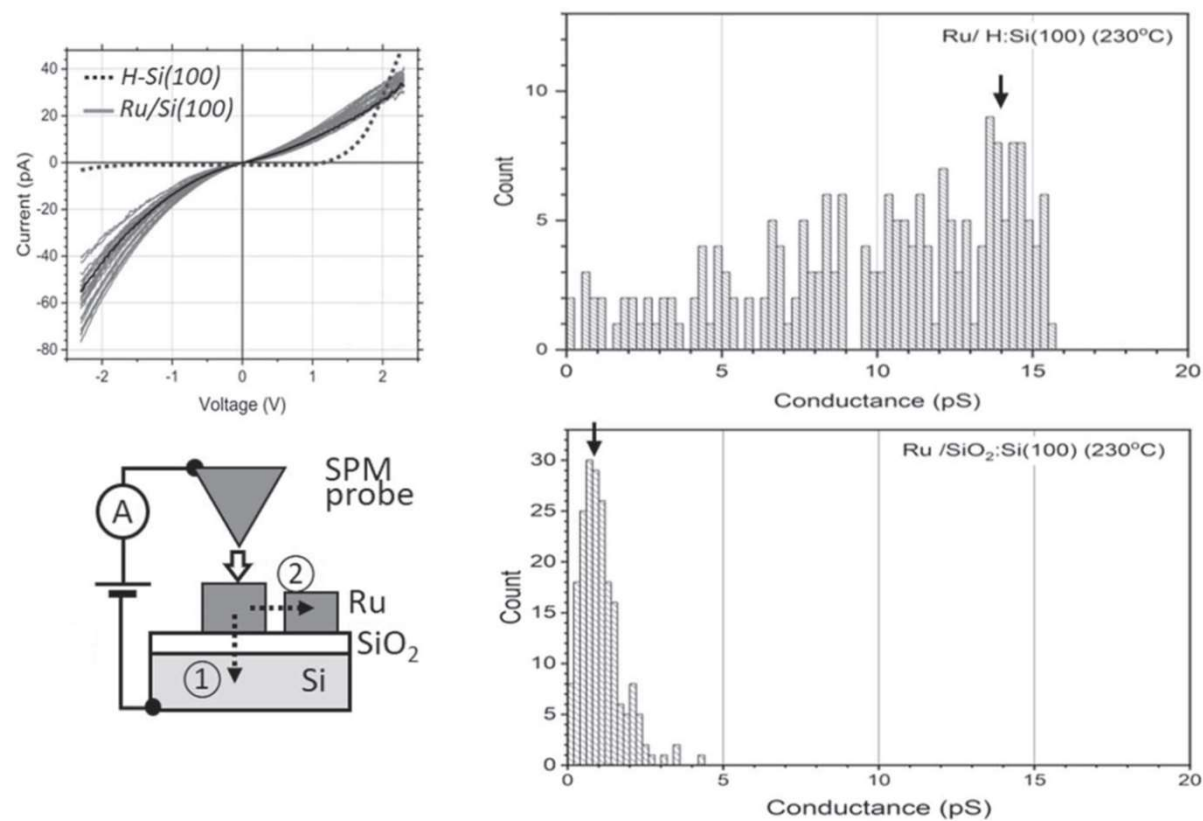


H-Si(100)上:
平坦なRu膜、電流が流れやすい

SiO₂/Si(100)上:
凹凸が大きい、粒子(島)状のRuの集まり
H-Si(100)上の膜と比較して電流が流れにくい

実験結果

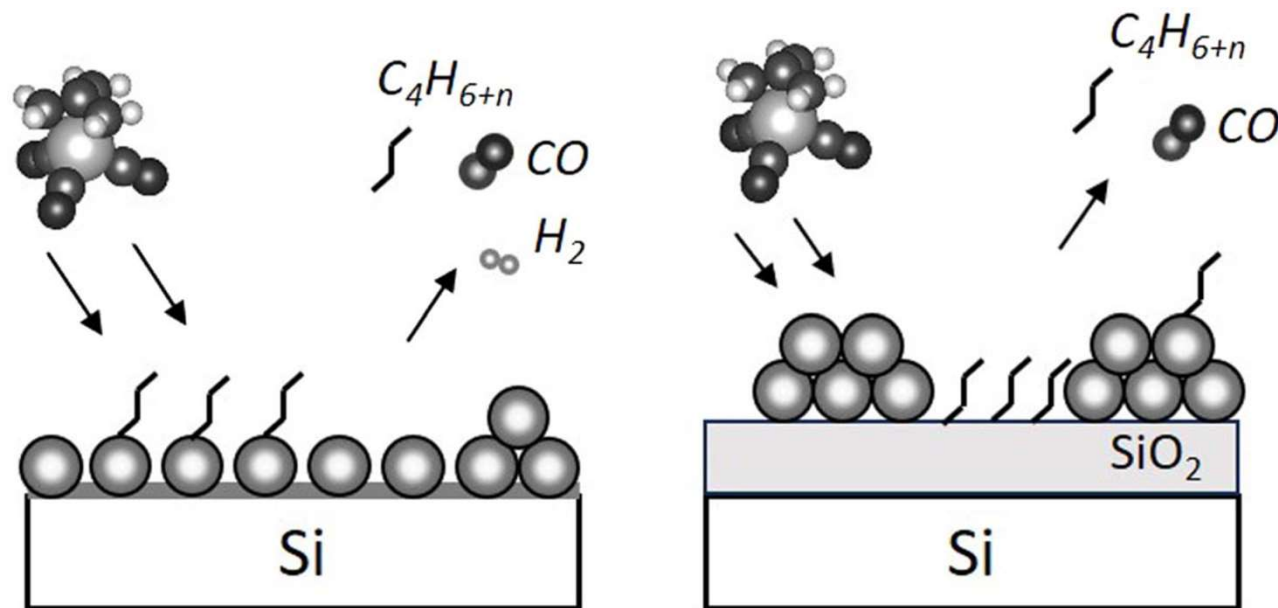
SPM測定結果との整合性



L. Bolotov et al., Jpn. J. Appl. Phys. 63, 085502 (2024)

実験結果

基板による膜成長のモデル



まとめ

1. Ru用プリカーサ $\text{Ru}(\text{TMM})(\text{CO})_3$ を用いてH-Si(100)基板及び SiO_2/Si 基板上に成膜を行い、STM/STS、in-situ XPS、TEM等を用いて初期の膜成長のメカニズムを評価した。
2. 基板によって成長メカニズムが明確に異なることを確認した。H-Si(100)では成膜初期から層状成長し、良好な金属伝導性を示したのに対し、 SiO_2/Si 基板では成膜初期は島状成長し、 RuO_2 的な特性を示した。
3. In-situ XPS測定が可能なALD装置を用いた測定結果は、STM/STSやTEM等の測定結果と高い整合性を示し、データの補完に効果的であった。