

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560353

研究課題名(和文) 結晶粒径制御によるナノ結晶シリサイドの作製とナノコンタクト界面の形成に関する検討

研究課題名(英文) Preparation of uniform contact-interface applying nanocrystalline silicide with controlled crystalline grain size

研究代表者

野矢 厚(Noya, Atsushi)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：60133807

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：広い温度範囲(350-750℃)で相安定なNiSiの結晶粒径を小さくして、形成されるシリサイド/Si界面の平坦化を検討した。Si基板にスパッタ堆積するNiの粒径成長を抑えて、適度に反応が起こるような基板温度と、その後の熱処理温度が結晶粒径制御に重要であった。温度の設定によっては、高温相NiSi₂の低温成長が起こり、界面の平坦性を損なう現象が見られた。この要因は、加熱Si基板へのNi堆積により、アモルファス拡散層が形成され、Si-richな組成領域から高温相が凝縮するものと推察された。この確認のために、薄い酸化層を残したSi基板で、Ni拡散を抑制することにより、NiSi₂の低温形成を確認した。

研究成果の概要(英文)：We have examined the formation of a uniform NiSi/Si contact-interface by reducing its crystalline grain size under the appropriate preparation conditions. It is revealed that the temperature during Ni sputter-deposition on the heated Si substrate and that during the following annealing process are important to reduce the crystalline grain size. Under a certain temperature, the growth of NiSi₂, a high temperature phase, occurs at a lower temperature, resulting in the degradation of the uniform interface. It is speculated that the low temperature formation of NiSi₂ is owing to the formation of an interdiffused Ni-Si layer with a concentration gradient of Ni, in which NiSi₂ will nucleate from an alloy region in a Si-rich composition. We confirm the NiSi₂ formation in the system of Ni on SiO₂/Si, in which the Ni diffusion through a thin SiO₂ layer reduces the diffusivity of Ni species, resulting in the formation of a Si-rich Ni-Si alloy from which NiSi₂ will nucleate.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：電気・電子材料 シリサイド

1. 研究開始当初の背景

“シリサイド”は金属と Si との化合物の総称であり、Si デバイスへのオーミックコンタクト材料として注目されてきた。半導体素子へのシリサイド形成プロセスでは、Si ウエファ（バルク）上に堆積した金属（薄膜）との界面固相反応による形成が一般的である。このため、反応により形成される相はこれら2元状態図に現れる相となるが、相形成に当たり反応種の輸送と反応のプロセスがどのように進行するのかという、いわゆる kinetics に規定される要因により、状態図に見られるすべての相が実現されるわけではなく、また、同時に複数の相が形成されることはないというのがこれまでの一般的理解であった[1]。

Ni/Si 系におけるシリサイド形成においても、反応温度 200~280°C の範囲で初期形成相 (first phase) Ni₂Si が形成され、約 350°C からは NiSi が形成される。この相は安定であるが、時として 650°C くらいから凝集による表面ラフネスの増大が起こる。約 750°C からは NiSi₂ となり、最終形成相 (end phase) である。Ni₂Si 形成初期では、反応種である Ni と Si が界面において接しているため、形成過程における律速段階 (rate determining step) は反応律速 (reaction limited process) となるが、形成層が成長するにつれて、拡散種である Ni の供給が反応を支配する拡散律速 (diffusion limited process) へと変わる。堆積した Ni が消費され、反応温度が上昇すると Ni の拡散により NiSi (orthorhombic MnP-type) が形成される。ここでも Ni の供給が拡散律速過程となる。全層が NiSi となると、この相は安定に存在できる。約 750°C 以上となると、NiSi₂ (cubic CaF₂-type) の相安定性により NiSi₂ への相転移と Ni 拡散により NiSi₂ 形成が起こる。この過程は NiSi 中に NiSi₂ が核形成され、それが広がって相転移が起こる凝集律速過程 (nucleation controlled process) によっており、growth kinetics には依らないと理解されていた[1-3]。

Ma ら[4]は、この相転移に関して RTA (rapid thermal annealing) 処理の温度と時間を変えて検討を行い、700~850°C のある処理時間範囲で NiSi と NiSi₂ の共存を見出している。この処理時間は例えば 850°C では 1s であり、750°C では 5~20s、700°C では 30~800s であり、650°C では転移は見られない。これまでの転移温度とされていた 750°C ではたかだか 20s なので、この過程が凝集律速過程とされていたのも無理はないが、NiSi₂ の形成に何らかの kinetics が関与していることを示唆する結果である。

一方、スケーリングにより、デバイスサイズが小さくなると、コンタクト界面の信頼性を担保するために、より微細で均質なナノ界面の形成が求められる。このためにはシリサイドの粒径を小さくすることにより、形成される界面をより平坦化する技術が求められる。

2. 研究の目的

そこで、安定相である NiSi に着目し、形成される NiSi の粒径を小さくした時の形成界面を検討することから始めることとした。この場合、Si 基板上に堆積する Ni 薄膜の粒径をできるだけ小さくすることがスタートであるが、形成されるシリサイド相の粒径は、反応過程における形成相の成長速度にも関わってくるので、基板温度を与えた状態で Ni の堆積を行う方法を検討した。これによると、飛来した Ni 原子は自身が凝集する過程と Si との反応に費やされる過程が共存するので、形成相の粒径成長が抑制された状態での相形成が期待できる。このように、シリサイドの粒径を小さくする方法と、そのときのシリサイド/Si 界面の平坦性について検討することを目的とした。

3. 研究の方法

試料は、到達真空度 5×10^{-7} Torr 以下の4極直流スパッタ装置を用い、p-Si(100)ウエファを基板とし、Ni 膜を 350°C の基板温度で Ar (2×10^{-3} Torr) を用いてスパッタ成膜した。ターゲット電圧および電流はそれぞれ 500V、70mA とし、Ni 膜の初期膜厚は 30nm とした。その後、必要に応じて同一真空中で 350~400°C で1時間の熱処理を行った。試料は、平行光学系の X 線回折 (XRD) により回折線を調べ、走査電子顕微鏡 (SEM) による形態観察、透過電子顕微鏡 (TEM) による断面観察を行った。

4. 研究成果

成膜温度 350°C にて Ni をスパッタ堆積した後、380°C および 400°C で熱処理した試料を作製し試料 A、および B としそれぞれの XRD パターンを調べた。また、これら試料をポストアニールして得られた XRD パターンを合わせて図 1 及び図 2 にそれぞれ示した。最初の反応温度 (380~400°C) は通常 NiSi 相が形成される温度範囲にあり、XRD パターンでは NiSi からの回折線が認められた。

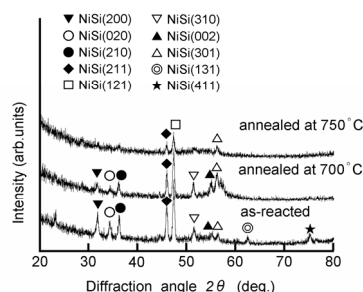


図1. 試料A (as-reacted at 380°C)の試料から得られた低角度入射X線回折 (GIXRD) パターン。

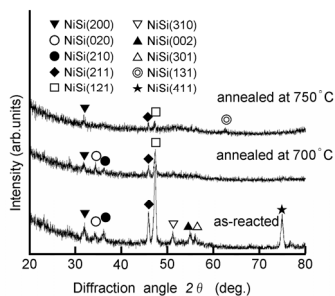


図2. 試料B (as-reacted at 400°C) の試料から得られた低角度入射X線回折 (GIXRD) パターン.

次に、試料 A および B の表面モルフォロジーを SEM にて観察した結果を図 3 に示した。試料 A (反応温度 380°C) の表面は平坦性の高い比較的なめらかな表面形態をしており、微細な結晶粒からなる緻密な膜構造をしているものと推察される。一方、試料 B (反応温度 400°C) は、比べると表面ラフネスの大きな形態をしており、結晶粒径も大きいものと思われる。基板温度 350°C の Si に Ni をスパッタ堆積した状態だと、XRD パターンには NiSi の回折線とともに Ni の回折線が認められ、未反応の Ni が残っている。この状態で引き続きポストアニールを行うときの温度の違いにより、形成される NiSi 相の結晶粒系の大きさの違いが生じたと考えられ、ポストアニールの温度を低めに抑えたほうが結晶粒径の小さな緻密な組織が得られることがわかる。これらの試料の Si との形成界面を調べるために、断面を SEM 観察すると、図 4 に反射電子像を示すように、試料 B の界面は試料 A が平坦な界面であるのと比べ、平坦性が劣っていた。

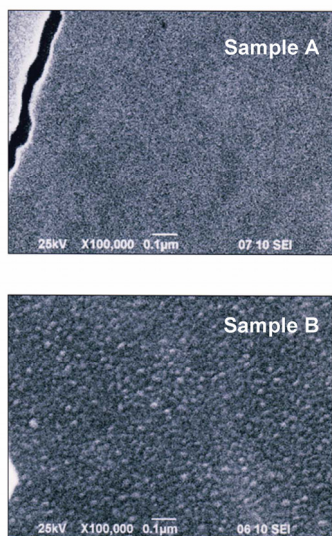


図3. 試料 A および B の表面モルフォロジー.

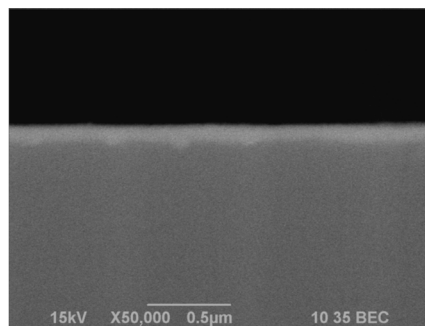


図4. 試料 B の断面反射電子像.

この形態とその原因を詳細に調べるために TEM による断面観察を行い、図 5 に示した。図の試料では、Cu のキャッピング層を載せてある。図ではキャッピング層の下部から、均一な層の形成が認められ、その層の下部、Si 基板へ離散的な逆ピラミッド型のコントラストの異なるスパイクングが見られている。均質な層は NiSi の形成に特有な組織形態であり、一方、ピラミッドの縁は Si{111} ファセットを伴っており、Si(100)における NiSi₂ 形成に特有のモルフォロジーを呈している。

通常、Ni/Si 系における NiSi₂ の形成は約 750°C 以上の温度で、NiSi 相中に NiSi₂ の核形成を契機に相転移する過程を経ると理解されており、Ma らの研究[4]にも、NiSi 中に NiSi₂ 核が分散する TEM 像の報告がある。一方、本研究では NiSi と NiSi₂ が膜厚方向に 2 層となっており、特異な形成形態をとっている。

このように、本研究では NiSi と NiSi₂ のマルチフェーズが 2 層でかつ 400°C の低温で形成されている。その要因としては、350°C の加熱基板に Ni 堆積を行っていることが挙げられる。この過程で、未反応の Ni が残っているが、一方で、一部の相形成がおこっており、基本的に Ni の Si 基板への拡散が生じていることは容易に考えられ、その拡散層には堆積 Ni から Si 基板に至る Ni の濃度勾配が存在するものと推察される。そうすると、堆積 Ni から Si までの間に Ni100% から Si100% までの、一部は結晶相ができていくが多くはアモルファスの 2 元合金の形成が示唆される。この拡散層に 2 元合金状態[5]を当てはめて考えると、1 番深い共晶点 (46at.%Si:964°C) および 2 番目の共晶点 (56at.%Si:966°C) に対応する組成の Ni-Si 合金が拡散層のいずれかの場所で形成されると考えることができる。これらのアモルファス合金は等価的に過冷却状態にあると考えることができるから、2 番目の共晶点組成の合金から NiSi₂ が凝縮したと考えることができる。そうすると Ni の拡散によりこの 2 番目の共晶点組成の領域は Si 側にできるから、図 5 で見た NiSi/NiSi₂ の形成形態が良く

説明できる。通常の Ni/Si₂ 層構造での固相反応では、拡散種 Ni の拡散により一番深い共晶点組成の合金が先にできるので、ここから、Ni₂Si、ついで NiSi が形成されるので、この段階までに 2 番目の共晶点組成の合金が形成されることはない。こう考えると、本研究での NiSi₂ の凝縮は NiSi からの凝集律速過程 (nucleation controlled process) によるものではなく、何らかの growth kinetics による強制的な凝縮の駆動力の作用による非平衡過程による形成と考えることが可能である。

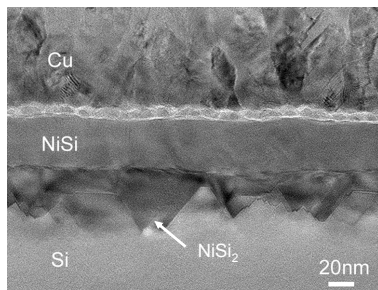


図5. 試料Bの断面TEM像.

このように、Ni 拡散により形成されるアモルファス合金の組成が、次に凝集するシリサイド相を決定する要因であるとの考えを検証するために、Si 基板への Ni 拡散を抑制した系におけるシリサイド形成相の凝縮過程を調べることにした。試料は p-Si(100)ウエファを用い、エッチング液の濃度を調整して、表面の自然酸化膜を残した基板の上に、Ni 膜 (30nm) を同様に基板温度 350°Cにてスパッタ堆積した。XRD パターン (図6) を調べたところ、Ni(111) および(200)面からの回折線と 33.8°付近に微弱なピークが見られた。この回折線が形成可能なシリサイドである Ni₂Si、NiSi、NiSi₂ によるものと仮定すると、NiSi₂(200)面の 33.115°が一番近い [6]。一方、NiSi(400)面の回折線は 69.5°付近に現れるが、実験からは明確ではない。図7にはこの試料の断面 TEM 像を示した。Si 基板上に薄い界面層 (酸化膜) の存在が確認でき、その上に堆積した Ni 層が見える。Si 基板中にコントラストの異なる逆ピラミッド型の領域が認められる。ピラミッドの縁は Si(111)面に沿って形成されており、NiSi₂/Si(100)界面がよく知られている NiSi₂ エピタキシャル成長の形態と一致する [7]。この成長関係は NiSi₂(100)//Si(100)であることが知られており、XRD パターンで見られた 33.8°付近の回折線は NiSi₂(200)で矛盾はない。

一方、この領域での EDX による線分析の結果を図8に示した。Ni 層の表面と直下で酸素濃度が高く、それぞれ表面吸着酸素と SiO₂ 層であることがわかる。さらのその直下の逆ピラミッド型領域への Ni の拡

散が認められ、この領域が Ni シリサイドであることが確認できる。一方、この領域以外での Si 表面近傍では Ni の濃度は十分小さかった。

これらの実験より、十分薄い SiO₂ 層が介在した Si 基板上にシリサイド反応温度で Ni の堆積を行うと、SiO₂の局所的に弱い部分から選択的に Si 中へ Ni の拡散が起こり、Si と混合した領域が形成される。この場合、SiO₂層が Ni の拡散速度を遅くするので、形成される合金相の Ni 濃度は酸化層がない場合に比べて低く、Si-rich となるのが容易に予測される。そのような過冷却状態の固相からシリサイド相が凝縮することにより、本来高温で形成される NiSi₂相が低温で形成されたものと考えられる。このような低温形成は Ni/Ti/Si や Ni-Zr/Si 系 [8, 9] において報告があるが、SiO₂を介しても同様に可能であることが示された。

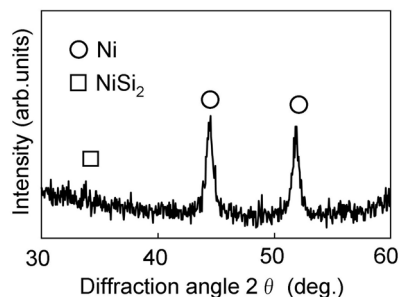


図6. Ni/SiO₂/Si 試料からの XRD パターン.

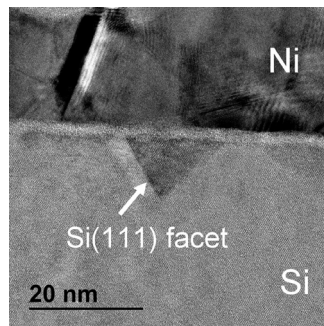


図7. Ni/SiO₂/Si 界面の断面 TEM 像.

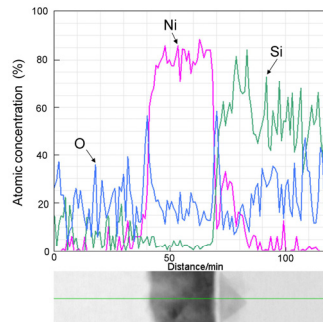


図8. 界面形成相付近の EDX 線分析.

以上をまとめると、Ni シリサイドの粒径を小さくしてより平坦な界面を実現するためには、Ni 堆積にあたって、堆積 Ni の粒径成長を抑えて、適度に反応が起こるような適正な基板温度と、その後の適当な熱処理温度の設定が重要であることがわかった。この際、温度の設定によっては、高温相である、NiSi₂ の低温での局所的形成が起こり、界面の平坦性を損なう現象が見られた。一方で、この NiSi₂ 相の低温での形成については、シリサイド形成過程の検討に新たな学術的知見を与えるものであり、その学問的興味は深いものがある。

[1] J.E.E. Baglin, F. d'Heurle, and C.S. Petersson, in *Thin Film Interfaces and Interactions*, edited by J.E.E. Baglin and J. Poate (The Electrochemical Society, Princeton, NJ, 1980) p.341.

[2] J.E.E. Baglin, H.A. Atwater, D. Gupta, and F.M. d'Heurle, *Thin Solid Films* **93**, 255 (1982).

[3] G.Majini, M. Costato, and F. Panini, *Thin Solid Films* **125**, 71(1985).

[4] D. Ma, D.Z. Chi, M.E. Loomans, W.D. Wang, A.S.W. Wong, and S.J. Chua, *Acta Materialia* **54**, 4905 (2006).

[5] J.L. Murray, in *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., edited by T.B. Massalski (American Society for Metals International, Metals Park, OH, 1990), p.2859.

[6] JCPDS-ICDD card file, **65-2974**.

[7] I.Kunishima et.al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 2329 (1990).

[8] U. Falke et.al., *Phys.Status Solidi* **A162**, 615 (1997).

[9] R. de Reus et.al., *J. Mater. Res.* **5**, 341 (1990).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計0件)

A. Noya and M.B. Takeyama: 現在取り纏め中であり、今後投稿を予定している。

[学会発表] (計5件)

武山、佐藤、野矢 : NiSi 相の形成と Cu コンタクトへの適用、電子情報通信学会技術研究報告、vol. 111, No.264, pp. 41-45, CPM2011-117 (2011.11).

野矢、武山、佐藤、徳田 : Ni/Si 系における

モノシリサイドとジシリサイドのマルチフェーズ形成、電子情報通信学会技術研究報告、vol.112, No.265, pp.49-53, CPM2012-102 (2012.10).

野矢、佐藤、武山 : Ni/Si 固相反応における NiSi-NiSi₂ 相の低温での共存形成、2012 年電子情報通信学会ソサイエティ大会、C-6-1, (2012.09)富山市.

野矢、武山 : 酸化層の介在した Ni/Si 系でのシリサイド反応、電子情報通信学会総合大会、C-6-3,(2013.03)新潟市.

野矢、武山 : Ni/Si 系における NiSi₂ 相の低温形成、電気学会 電子・情報・システム部門大会発表予定、(2014.09)松江市.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野矢 厚 (NOYA, Atsushi)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号 : 6 0 1 3 3 8 0 7

(2) 研究分担者

武山 真弓 (TAKEYAMA, Mayumi B.)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号 : 8 0 2 3 6 5 1 2