

## シリコン中での遷移金属の拡散挙動と複合体中での局所構造解析 Diffusion mechanism and local structure analysis of transition elements in Si

松川 和人<sup>a</sup>, 白井 光雲<sup>b</sup>, 江村 修一<sup>b</sup>  
Kazuhito Matsukawa<sup>a</sup>, Koun Shirai<sup>b</sup>, Shuichi Emura<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(株)ルネサステクノロジ, <sup>b</sup>大阪大学 産業科学研究所  
<sup>a</sup>Renesas Technology corp. <sup>b</sup>Osaka university ISIR

半導体デバイス特性を劣化させる遷移金属不純物(Ni,Pt,Cu)のシリコン中での化学状態(結合状態)、およびそれら特定元素周りの構造を XAFS 法により解析を行うことにより、シリコン中での遷移金属の拡散挙動を解明するとともにシリコン中での各種遷移金属の安定化学結合状態、局所構造を明らかにする。

キーワード： シリコン、遷移金属不純物、XAFS、XANES

### 背景と研究目的：

半導体デバイスでは、プロセス中に混入する遷移金属不純物がデバイス特性を劣化させる。近年、先端半導体ではプロセス材料に Cu,Ni,Pt 等の重金属元素を用いるようになり、これら金属がシリコン中で異常拡散を起こし、デバイスでの特異リーク不良を起こす問題が顕在化しつつある。上記、金属がシリコン中で拡散し欠陥を形成したり、あるいは表面でシリサイド化合物を形成し、電流リークパスを形成し、不良となることが明らかになりつつあるが[1]、その形成機構、欠陥の結晶構造等、不明な点が多く、根本解決のためには不純物の構造、化学状態を正しく検証する必要がある。そこで、シリコン中での Cu,Ni,Pt の化学状態(結合状態)、およびそれら特定元素周りの構造を XAFS 法および XANES スペクトルにより解析を試みる。

### 実験：

【1】 NiSi(Pt) 薄膜における Ni/Pt の局所構造解析  
サンプル内容を表 1 に記載する。

XAFS 測定に使用したサンプルは P 型シリコン基板(8.5~10.5Ωcm)にスパッタ法により、Ni および Ni(Pt)を 20nm 程度 薄膜形成を行い、その後、RTA (rapid thermal annealing)により、アニールを施し、シリサイド化を行った。XAFS スペクトルは、BL14B2 で測定した。Pt、Ni に関してはそれぞれ L III 吸収端および、K h 吸収端で、XAFS スペクトルを 19 素子 SSD を使用して観測した。

表 1 Ni および Ni(Pt) サンプル内容

		9	10	11	12	13
Substrate	Pch	●	●	●	●	●
Slicide	Ni(<20nm)	●	●			
	NiPt(20nm)			●	●	●
追加熱処理	850°C 30sec	●			●	
		NiSi or NiSi2 凝集 (Pch)	NiSi (Pch)	Ni(Pt)2Si (Pch)	Ni(Pt)Si or Ni(Pt)Si2 凝集 (Pch)	Ni(Pt)Si (Pch)

**【2】 シリコン中極微量 Cu の局所構造解析**

サンプルはP型 CZ シリコン (8.5~11.5Ωcm) にイオン注入法により Cu+を  $2.0 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>2</sup> 注入を行い、その後、拡散処理として 500°C の熱処理を行ったサンプルを作成した。

先ほどの Ni/Si と同様に XAFS スペクトルは、BL14B2 で測定した。Cu に関しては K 吸収端近傍の X 線吸収スペクトルは通常の透過法で観測した。

**結果および考察：**

表 2 にデータ解析結果を示す。なお解析は REX2000 (Rigaku) を用いて行った。

表.2 各サンプルにおける解析結果

sample No	sample内容	atom	N	R	DW	MF	R(相関)
9	Ni 9nm 凝集 (Pch)	Ni	7.12	2.41	0.10	6.97	0.17
10	Ni 9nm 2nd RTA (Pch)	Ni(1)	2.74	2.60	0.10	4.84	0.16
		Si(1)	5.31	2.34	0.09	9.91	
		Si(2)	4.09	2.88	0.07	9.95	
11	NiPt 15nm 1st RTA (Pch)	Ni	9.11	2.52	0.10	6.62	2.24
		Si	2.31	2.67	0.07	6.49	
12	NiPt 15nm 凝集 (Pch)	Si(1)	7.97	2.48	0.11	7.08	0.17
		Ni(2)	6.20	2.74	0.09	7.13	1.46
13	NiPt 15nm 2nd RTA (Pch)	Si	8.72	2.43	0.10	5.24	0.35
		Ni	3.98	2.74	0.07	6.11	

**NiSi 構造についての結果及び考察**

- NiSi では凝集を発生している構造は Ni の最近接原子は Ni であり、その配位数も 7.1 と大きく、かなり metal-rich である。
- 2nd RTA 処理後は Ni の最近接に Si が存在し、その原子間距離が 2.34 Å と小さく Si-Ni-Si 結合を形成[2,3]していると推測される。

**NiPtSi についての結果及び考察**

- 図 1 に各サンプルにおける Pt 原子に結合している Ni, Si のそれぞれの原子数、図 2 に Pt 原子と Ni, Si 各原子との原子間距離 (Å) を示す。  
NiPt では 1st RTA ⇒ 2nd RTA 処理と熱処理が進むに連れて Pt の最近接原子が Ni から Si へと変化している。最終的に 2nd RTA 完了後 Pt-Si 間の原子間距離は 2.43 Å でこれはバルク Pt<sub>2</sub>Si での Pt-Si 間距離 2.45 Å に近く、Pt シリサイドの形成を示唆する結果である。以上の結果から初期段階では (NiPt) Si と metal-rich な状況から熱処理とともに PtSi の形成が進んでいると推測される。

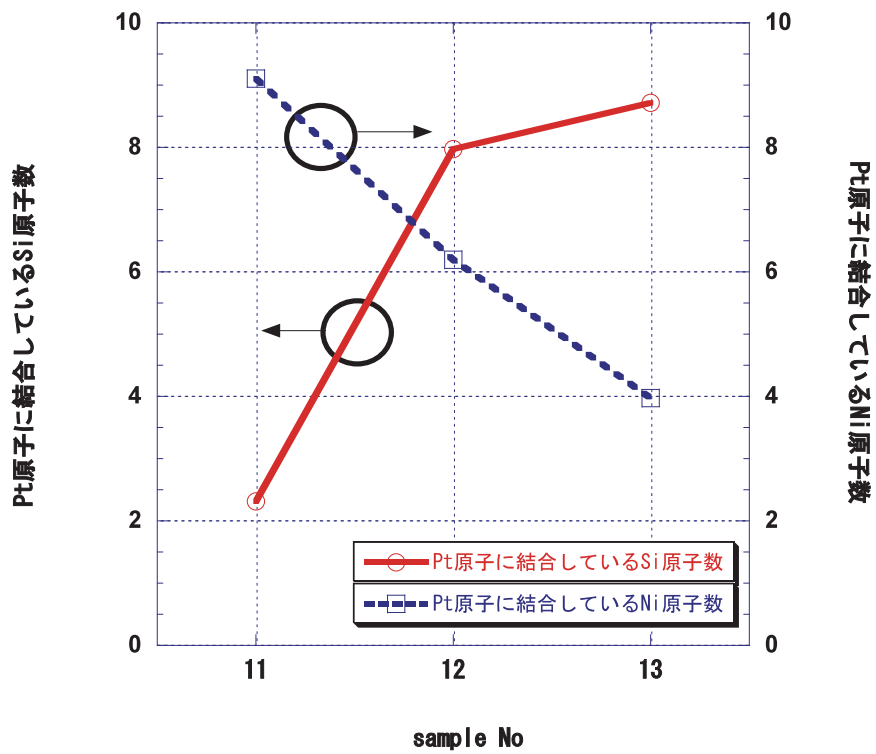


図1. Pt原子に結合しているNi/Siの原子数

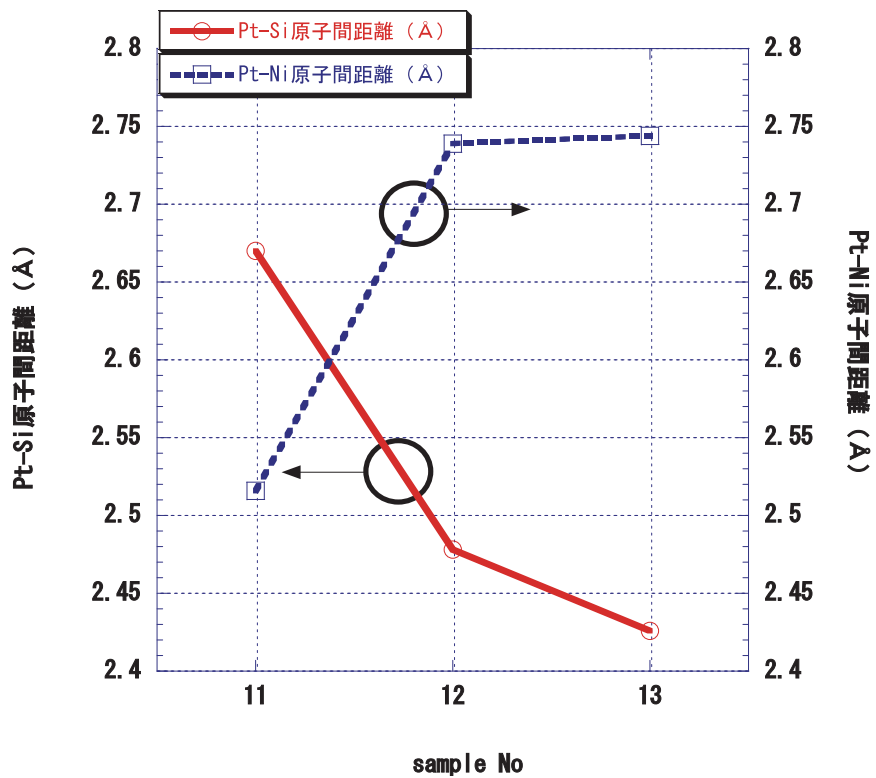


図2. Pt-Ni/Pt-Si 原子間距離

## 今後の課題：

### 【1】 NiSi(Pt) 薄膜における Ni/Pt の局所構造解析

得られたデータをもとに第一原理計算を用いて NiPtSi の局所構造を明らかにするとともに Pt が Ni の異常拡散を抑制する効果について原子位置、構造から明らかにしていく必要がある。

### 【2】 シリコン中極微量 Cu の局所構造解析

今回の測定試料は半導体プロセスでの再現性を確認する意味からも Cu 濃度  $2 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>2</sup> ( $2.8 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup>) とバルク Si 濃度の  $5.6 \times 10^{-6}$ % と極微量不純物の同定を試みた。

残念ながら XAFS ピークを捉えることはできなかったが、XANES スペクトルから Si 中の Cu の電子状態が解明できる可能性があり、極微量 Cu の電子状態解析に注力する。今後は、この程度の極微量金属不純物の XAFS 解析を如何に行うか評価手法の検討が必要である。

## 参考文献：

[1] M. Tsuchiaki and A. Nishiyama; Jpn. J. Appl. Phys., **46** pp1830-1840 (2007).

[2] S. J. Naftel, I. Coulthard, T. K. Sham, S. R. Das and D.-x. Xu; Phys. Rev. **B 57** 9179 (1998).

[3] S. J. Naftel, I. Coulthard, T. K. Sham, D.-x. Xu, L. Erickson, S. R. Das; Thin Solid Films 309-309 580-584 (1997).