

X線反射率測定法を用いた金属シリサイド成長の Si基板面方位依存性に関する研究 Studies on the Silicide Growth of the Si Substrate Orientation Dependence Using X-ray Reflect Meter

田中 宏明^a 本谷 宗^b 寺本 章伸^a
Hiroaki Tanaka^a, Tsukasa Motoya^b, Akinobu Teramoto^a

^a東北大学, ^b三菱電機 先端技術総合研究所
^aTohoku Univ., ^bMitsubishi Electric Corp. Advanced Technology R&D center

集積回路の更なる高性能化には Si/シリサイド界面の低抵抗接合が必須であり、我々はエルビウムシリサイド(ErSi_x)を用いて極低抵抗界面の形成に成功したが、同時にこの界面抵抗が形成する基板面方位・その表面状態によって多様に変化し、安定性に欠けることも判明した。産業利用に向けて、低抵抗接合メカニズムの明確化による安定化に取り組んでいる。ここでは、基板表面状態を意図的に変化させたときの電気的特性とシリサイド密度の関係について、X線反射率測定を用いて解析した。その結果、基板面方位を問わず、規定の表面処理によってシリサイド膜密度を制御しうることを見出した。

キーワード： シリサイド、基板面方位、X線反射率測定

背景と研究目的：

集積回路の高性能化に対し、安定かつ低抵抗の Si/メタル(シリサイド)接合界面の形成は必須である。コンタクト抵抗の低抵抗化には、Si 高濃層に対して、仕事関数差の小さなシリサイド材料が必須であるにも関わらず、材料の仕事関数まで考慮した研究例は少ない。これまでに、ErSi_xを用いて n-Si(100)面上で 0.3 eV 程度のショットキー障壁高さ(SBH)と $8.0 \times 10^{-10} \Omega/\text{cm}^2$ という非常に低抵抗の接合界面形成に成功している[1]。しかし ErSi_x の SBH は、Si 表面の面方位依存性が大きく、面内のホール移動度が高く、今後の集積回路適用が期待される Si(551)面上では、0.4 eV 程度と SBH が増加する。その一方で Si(111)面上では、0.25 eV 程度と非常に低い SBH となる事が分かった[2-5]。これまでの検討(高輝度放射光利用実験では課題番号 2010A1732、2012A1772、2013A1628 および 2013A1836)により、ErSi_x/Si を硬 X 線光電子分光(HAXPES)測定により評価し、基板結晶面方位および Si(100)面の基板表面状態変化に依存してシリサイド組成が変化することを明らかにした。他方で、アルカリ溶液浸漬処理による Si(100)基板表面状態制御により、この界面を用いて作製したショットキーバリアダイオード(SBD)特性を変化させることができることも明らかにした[6]。

本報では、基板表面状態制御に伴うシリサイド膜密度変化について、X線反射率測定による評価結果および、その考察を述べる。

実験：

測定試料は、Si 基板を基板面方位 2 種類(Si(100)及び Si(551))を準備し、その表面をアルカリ溶液(ここでは Tetra-Methyl Ammonium Hydroxide (TMAH) :2.38%を使用)に浸漬(10 min、60 min および未処理)し基板とした。シリサイド形成は、基板にエルビウム(Er)および酸化防止層としてタングステン(W)を連続的に形成し、シリサイド化アニール処理(600°C、2 min 固定)を経て試料とした。なお、Er 形成膜厚は、それぞれ 2 nm、5 nm および 10 nm、W 膜は 100 nm 固定として形成した。高輝度放射光利用実験は BL46XU にて 8 軸回折計、15 keV の X 線を用いて通常の反射率測定(XRR)配置により、XRR 測定を実施した。測定範囲(2 theta)は、臨界角から 4~6 degree 程度までとし、S/N 比を鑑みて各試料で測定可能な範囲を測定した。

結果および考察：

図1に、本実験の基板として用いた Si(100)表面の TMAH 浸漬処理による変化を原子間力顕微鏡 (AFM) 観察結果により示す。左から順に、処理なし、10 min 浸漬および 60 min 浸漬である。また溶液温度は室温である。10 min 程度の浸漬処理では、表面形態はなだらかに変化しているように見えるものの、算術的平均粗さ(Ra)や平均二乗粗さ(Rrms)に大きな変化は見られない。60 min の浸漬処理においては、Ra、Rrms とともに 10%前後の増大を確認した。

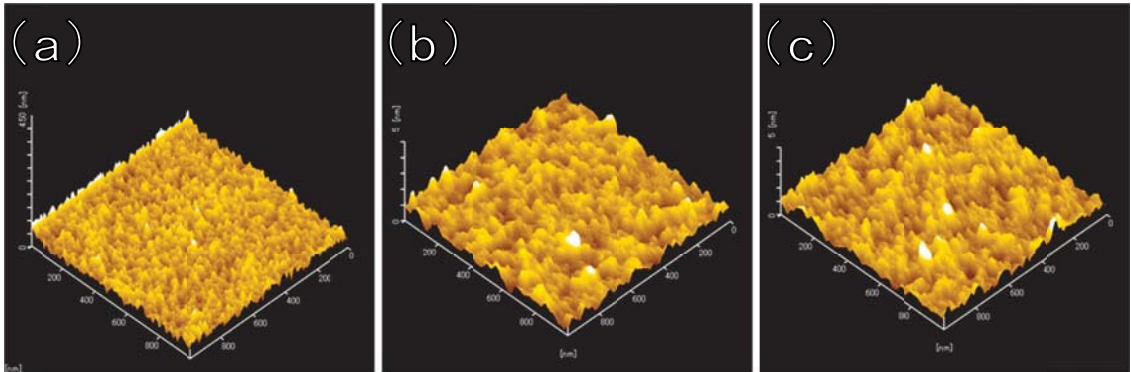


図1. AFM 観察結果、TMAH 溶液浸時間漬依存性
(a)TMAH 処理無、(b)TMAH-10 min および(c)TMAH-60 min

図2 上段に Si(100)基板上 ErSi_x、下段に Si(551)基板上 ErSi_x の XRR 測定結果を示す。左から形成した Er 膜厚が 2, 5 および 10 nm と配置した。TMAH 未処理品は Er 5 nm のみ測定した。TMAH 処理により、反射率測定結果は短周期振動が増強されているように見えるが、Si(100)面上と Si(551)面上では特に Er 2 nm 成膜サンプルで逆の振舞を示しているようにみられる。また、TMAH 未処理試料に比べて、TMAH 処理試料は僅かに反射率の初期減衰量は大きく、ラフネス増加を反映していると考えられる。

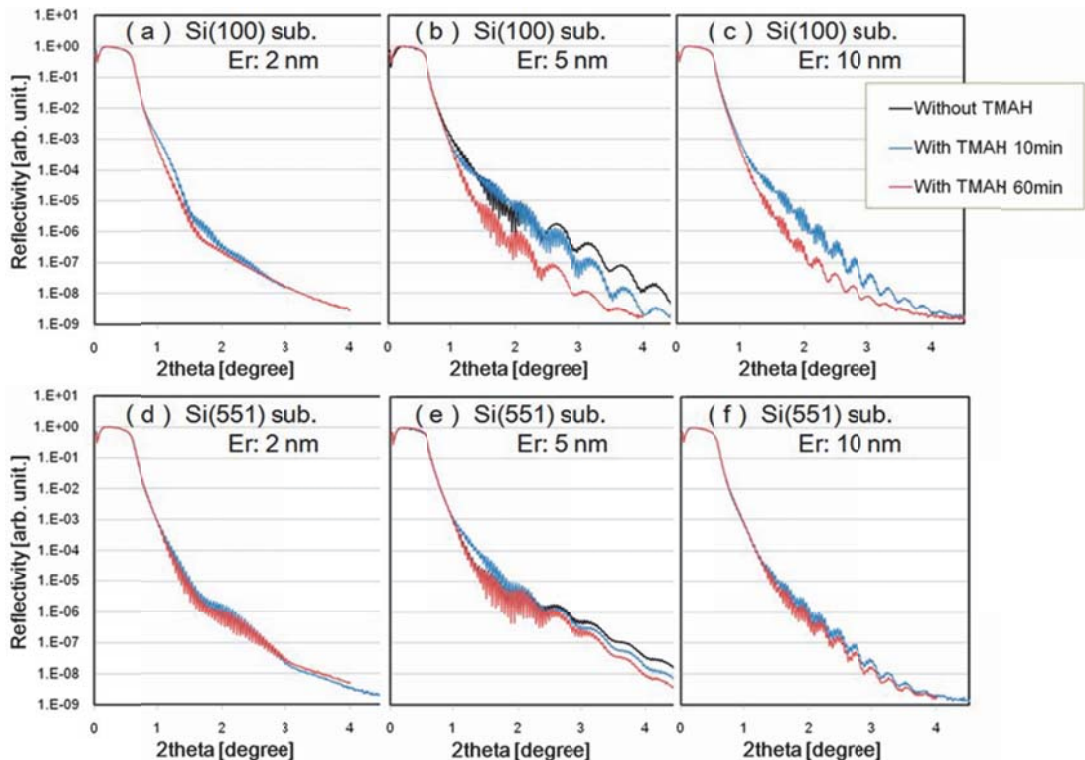


図2. XRR 測定結果(a) ErSi_x(Er:2 nm) on Si(100), (b) ErSi_x(Er:5 nm) on Si(100), (c) ErSi_x(Er:10 nm) on Si(100), (d) ErSi_x(Er:2 nm) on Si(551), (e) ErSi_x(Er:5 nm) on Si(551)および(f) ErSi_x (Er:10 nm) on Si(551)

XRR 測定結果の解析は、Rigaku 社製 Globalfit を使い、図 3 に示すように、表面酸化層として W layer 2 を考慮し、Si 基板上に 3 層構造の解析モデルにてフィッティングを行った。以降考察に用いるシリサイド密度は ErSi_x layer の膜密度を指す。

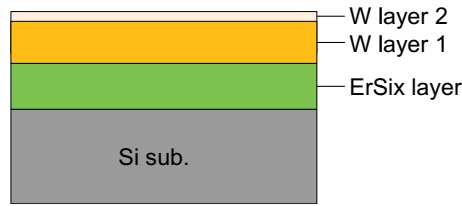


図 3. XRR 測定結果の解析モデル(3 層構造)

表 1. 各種試料のフィッティング結果

Si(100), Er thickness = 5nm			Si(551), Er thickness = 5nm			Si(111), Er thickness = 5nm		
	Thickness (nm)	Density (g/cm ³)		Thickness (nm)	Density (g/cm ³)		Thickness (nm)	Density (g/cm ³)
W layer 2	1.74	0.80	W layer 2	1.32	2.77	W layer 2	1.32	2.86
W layer 1	100.79	16.65	W layer 1	101.80	16.35	W layer 1	101.10	17.47
ErSix layer	7.65	7.00	ErSix layer	7.75	7.10	ErSix layer	7.06	7.40
Si sub.	(0.00)	(2.33)	Si sub.	(0.00)	(2.33)	Si sub.	(0.00)	(2.33)

Si(100), TMAH treatment 60min Er thickness = 5nm			Si(551), TMAH treatment 10min Er thickness = 5nm		
	Thickness (nm)	Density (g/cm ³)		Thickness (nm)	Density (g/cm ³)
W layer 2	2.53	3.74	W layer 2	3.18	2.45
W layer 1	94.00	19.79	W layer 1	89.41	21.25
ErSix layer	8.78	7.56	ErSix layer	7.77	7.12
Si sub.	(0.00)	(2.33)	Si sub.	(0.00)	(2.33)

表 1 に、Si(100)、Si(551)、Si(111)基板上に Er を 5 nm 成膜した試料、Si(100)基板を TMAH に 60 分浸漬後に Er を 5 nm 成膜した試料、および Si(551)基板を TMAH に 10 分浸漬後に Er を 5 nm 成膜した試料について、それぞれシリサイド形成を行った試料の XRR 測定結果に対し、図 3 に示す解析モデルを用いてフィッティングを行った結果を示す。

図 4 に、測定試料の電気的特性として $\text{ErSi}_x/\text{n-Si}$ 界面の SBH を、また XRR 解析から、は ErSi_x 膜密度を、それぞれ Er 形成膜厚との相関として示した。今回測定データについては、その解析が十分ではないため、これまでの結果(2012A1610)に加えて、Si(100)TMAH-60 min 処理および、Si(551) TMAH-10 min 処理基板上に、Er : 5 nm 形成後シリサイド化したものを記載する。

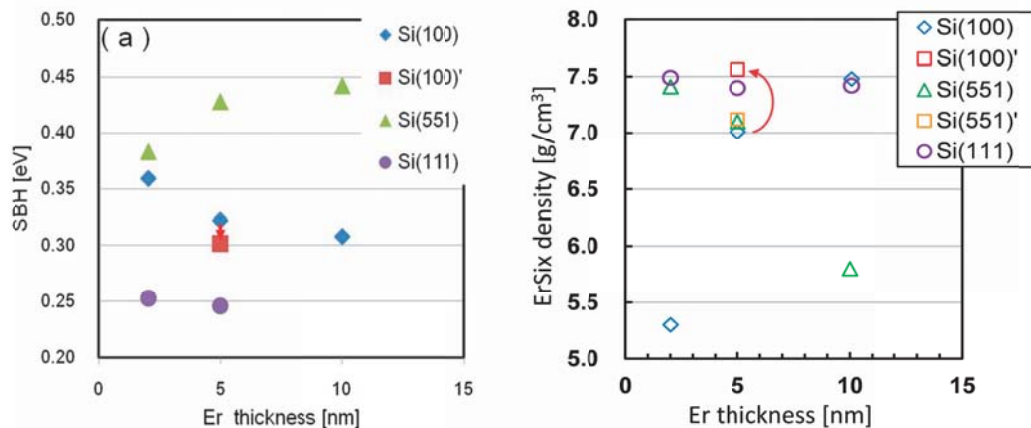


図 4. Er 形成膜厚と電気的特性・膜密度との関係(a)作製したショットキーバリアダイオード特性から得られた SBH、(b)反射率測定結果から得られた ErSi_x 膜密度 ※Si(100)'は TMAH-60 min 処理、Si(551)'は TMAH-10 min 処理を示す。

結晶面方位により、Er 膜厚との相関が反転しているが、SBH が低いときには、シリサイド膜密度が高い関係性は一致している。今回 Si(100)面を TMAH 処理した結果、TMAH 未処理の Si(100)よりも、低 SBH、高密度なシリサイド形成がなされていることが明らかとなった。一般に Si(100)表面をアルカリ溶液に浸漬すると Si(111)面が現れることが知られており[7]、本実験においても、Si(100)基板を TMAH 溶液に浸漬することにより Si(111)面が現れるように表面粗さが増加したため、Si(100)基板上に形成された ErSi_x シリサイド膜の膜密度が Si(111)基板上に形成された ErSi_x シリサイド膜の膜密度に近くなったと推察される。一方で、Si(551)面はアルカリ溶液に対し安定な表面であることが報告されており[8]、本実験においても、Si(551)基板は TMAH 処理の有無に対し、 ErSi_x シリサイド膜の膜密度にほとんど差が現れない結果となった。

2013A1836 にて実施した HAXPES 測定から、TMAH 処理 Si(100)基板上の ErSi_x は、未処理基板と比べて、Er 組成比の向上が示唆されている。また、単体の Er と Si の密度を対比すると Er は Si の 3 倍以上($\text{Er} : 9.07 \text{ g/cm}^3$, $\text{Si} : 2.33 \text{ g/cm}^3$)大きく、一部の XRR 解析結果から得られたシリサイド膜密度の向上は Er 組成比の向上と理解することができる。基板面方位のみを変化させたシリサイド/基板界面の電気的特性は、Si(111)、Si(100)、Si(551)面の順に、低 SBH、高シリサイド膜密度となっているため、Si(100)および Si(551)基板の TMAH 処理による低 SBH 化および高密度化は、Si 基板表面における Si(111)面の露出によると考えられる。

今後の課題：

XRR 解析および、SBH 評価を充足し、界面処理によるコンタクト抵抗変動を明確化し、安定的に低抵抗のコンタクト界面形成法について基板面方位を問わず確立していく。本技術を魅力的な物性を持つ Si(551)面上集積回路形成プロセスへと適用・展開し、集積回路の持続的な発展に貢献する。

参考文献：

- [1] R. Kuroda et al., *IEDM Tech. Dig.*, 580, (2010).
- [2] H. Tanaka et al., *ECS Trans.*, **41**, 365, (2011).
- [3] H. Tanaka et al., *ECS Trans.*, **45**, 371, (2012).
- [4] H. Tanaka et al., *ECS Trans.*, **50**, 343, (2012).
- [5] H. Tanaka et al., *ECS Trans.*, **53**, 343, (2013).
- [6] H. Tanaka et al., *ECS Trans.*, **58**, 349, (2013).
- [7] K. Sato et al., *Sensors and Actuators*, **64**, 87, (1998).
- [8] K. Sato et al., *Sensors and Actuators*, **73**, 122, (1999).