

アモルファスシリコンのシリサイド化

筑波大学物理工学

新井敏弘、河津祐之介、飯田満、工藤博

1. はじめに

シリコン基板上に遷移金属を付着させた系に熱処理を施すと、Si/金属界面に金属シリサイドが形成される。この固相反応はシリサイド化反応と呼ばれ、形成されるシリサイド/Si界面のデバイスへの応用を目的に主に研究が進められて来ている¹⁾。一方反応それ自身にも未解決の興味深い問題が残されており物性面からのアプローチも行われている。これにはまずシリサイド相の選択性の問題²⁾がある。例えばNi/Si系の相図からはNi₃Si, Ni₅Si₂, Ni₂Si, Ni₃Si₂, NiSi, NiSi₂の6つの相の形成が予測されるが、シリサイド反応ではまずNi₂Si、次いでNiSi、最後にNiSi₂が形成され、それ以外の相は通常の反応では認められない。このような選択性は多くの遷移金属シリサイドに見られる。とつわけ第1相については最も選択の範囲が広く、全ての系で成り立つ第1相選択則に関心が集まっている。第2にショットキー障壁の成因をめぐらる問題³⁾がある。シリサイド/Si界面は反応によって生じる非常に清浄度が高く、多くの系が存在するが障壁の成因を探る上で理想的である。種々のシリサイドの障壁はその生成と良い相関がありバルク電子構造の奇点が大きいという報告⁴⁾がある一方、相変化によってその値が変わりなかつたという報告もあり問題⁵⁾は解決していない。

我々は α -Si:H(水素化アモルファスシリコン)を基板にシリサイド化反応を研究して来た。その目的は、結晶とアモルファスの違い、つまり構造の不規則性、自由エネルギーの大きさの違い等が、一連の反応にどのような影響を及ぼすのかを明らかにすることにある。対象は α -Si:H/Ni系であり、まずこの系の一連の反応及び相の成長kineticsを解析し、次いでPAS(光音響分光法)によって形成温度以下での状態を観察した。

2 サンプル作製

α -Si:HはプラズマCVD法によって水素稀释シランガスを原料として基板上に作製した。界面反応は界面の酸化や汚染に強く影響されるので、チャンバー内に差着装置を設け α -Si:HとNiを真空を破る事なく連続して付着させその清浄度を高めた。こうして得たサンプルは 3×10^{-6} Torr程度の真空下で種々の温度、時間での熱処理を施し反応を進めた。

3. 各相の形成温度とその成長kinetics.

表に形成されたシリサイド相とその形成温度を示した。比較のために結晶基板(c-Si)での値を載せたが、これだけの方事事はまず両基板でシリサイド相の選択性については同一である事と、形成温度について最初の2相

表 . 形成シリサイド相とアニーリング温度との関係

	on α -Si:H	on c-Si
	180℃以下で相形成認めず	
Ni ₂ Si	200℃～	200℃～
NiSi	250℃～	300℃～
NiSi ₂	325℃～	750℃～

に大きな変化がないのに対し 最終相は α -Si:H 基板の方が 400°C 以上低く形成されるという事である。

1) Ni_2Si の成長 kinetics

デプスプロファイルから熱処理時間と成長相の厚さ d との関係が得られる。 Ni_2Si の場合 $d^2 \propto t$ というパラボリックルールを示したが、これはこの成長が拡散律速である事を意味する。この比例係数についてアレニウスプロットをとると図1の様に直線関係が得られ、その傾きから活性化エネルギーが求まる。 α -Si:H 上で約 1.2eV c-Si 上で約 1.3eV である。 c-Si 上で $1.4 \pm 0.1\text{eV}$ という値が報告されているので、その精度を考慮すれば、両基板で殆んど活性化エネルギーは変化がないという事が導かれる。これは相の成長を律速するメカニズムが基板に依存しない事を示している。一方比例係数の値は α -Si:H 上の方が高い。その原因として次の様な事が考えられる。

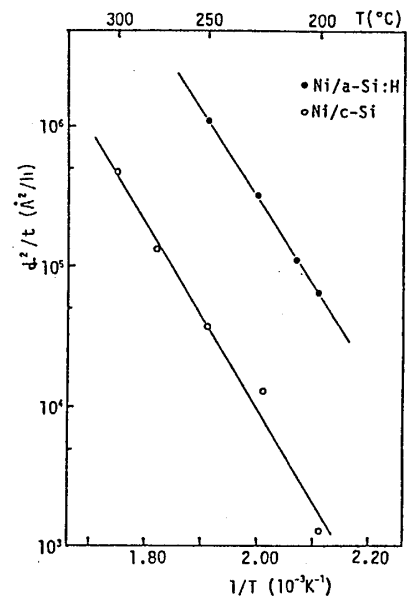


図1. Ni_2Si 成長率のアレニウスプロット

ア. Si / 金属界面の清浄度は真空を破らずに形成出来る α -Si:H 上の方が高い。

イ. 形成シリサイド相は多結晶相であるが、そのサイズ及び異方性は拡散に影響を与える。 α -Si:H 上ではそのサイズは小さく異方性はないとされている。⁷⁾

ウ. 拡散の流束を与える自由エネルギー変化は α -Si:H の方が c-Si よりも大きい。

第2相 Ni_2Si は両基板共に全ての Ni が Ni_2Si に交換して成長が殆ど、たが、その kinetics は実験の精度の問題から解析する事が出来なかつた。 c-Si 上では Ni_2Si と同じく拡散律速を示すという事が報告されている。

(2). NiSi_2 の成長 kinetics.

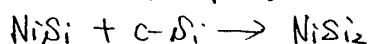
最も形成温度の変化が大きかつた NiSi_2 のラザフォード後方散乱法によつて得られたデプスプロファイルを図2に示す。その成長 kinetics は Ni_2Si と同様パラボリックルールに従い、アレニウスプロットから活性化エネルギー 1.6eV が得られた。 c-Si 上での NiSi_2 は核生成制御⁸⁾⁹⁾に従う。この形成温度、成長メカニズムの相違は何が原因であろうか。

古典核生成理論に従えば核生成の活性化エネルギー ΔG^* は

$$\Delta G^* \propto \Delta G^3 / \Delta G^2$$

ΔG は新相形成による界面エネルギーの増分

ΔG は反応の自由エネルギー変化である。



この反応では $\Delta H = -0.3\text{kcal/mol}$ ¹⁰⁾ と負な

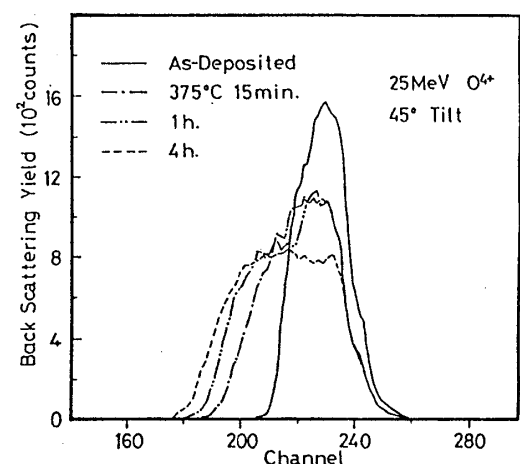


図2. RBS スペクトル (375°C アニール)

らゼロに近い。従って ΔG^* は非常に大きくなるが、更に反応に伴う体積減少はストレスをもたらし、 ΔH は正に転じる。この為 NiSi_2 の形成は起こらない。これが 750°C で形成するのは反応のエントロピー変化が正であるからである。以上が c-Si 上での NiSi_2 の形成を律する原理とされている。

さて a-Si:H は3つの理由から核生成制御を拡散制御に変え形成温度を低下させるものと考えられる。

ア. c-Si より形成エンタルピーは正の値を持つ。これは ΔH を負に変え得る。⁽¹¹⁾

イ. アモルファスの持つ構造柔軟性は c-Si 上で蓄積されるストレスを緩和し得る。

ウ. 界面エネルギーは界面近傍での組成勾配に依存する。⁽¹²⁾ a-Si:H は c-Si よりもはるかに大きな Ni の固溶度を持つ。従って組成勾配は小さくなりこれに伴って界面エネルギーも小さくなる。

以上の効果によって核生成の活性化エネルギー ΔG^* は十分小さくなる。これに伴って NiSi_2 は拡散律速により 400°C 以上低い温度で成長するものと考えられる。

4. PAS によるシリサイド形成温度以下での系の状態の観察。

表によればシリサイドの第1相 Ni_2Si は 200°C で初めて認められるが、これはそれ以下で何の変化も起こらない事を示すものではない。有力とされる選択則に従えば金属の付着直後に非常に薄いアモルファス領域が界面に形成され、これが第1相核生成のソースになるという事である。又種々の実験からもこの薄い領域の存在が示唆されている。つまり形成温度以下の界面近傍の状態が第1相核生成の鍵を握っていると考えられる。

我々は PAS によってこれを観察した。サンプルは図3に示す通りである。Ni/a-Si:H (サンプルA) は2層からなるが、両層共に光学的に透明で熱的に薄いとみなせる領域で信号は(吸収係数 β 、層の厚さを d として)

$$PA \propto (\beta_{\text{Ni}} d_{\text{Ni}} + \beta_{\text{Si}} d_{\text{Si}})$$

と表わせる。Niは測定波長域で構造を持たないので一定値とすれば $PA \propto (C + \beta_{\text{Si}} d_{\text{Si}})$

図4に熱処理前のスペクトルを示す。a-Si:Hの吸収が弱い領域($< 1.6\text{eV}$)では式の通り第1層からの一定値をとる事がわかるが、これを使って第1層、第2層の信号は独立に取り出せる。こうしてA中のa-Si:HのスペクトルとNiを付着させない時のa-Si:H(サンプルB)のそれとを比較出来る。a-Si:Hの光学特性は構造変化、不純物のドーピングに

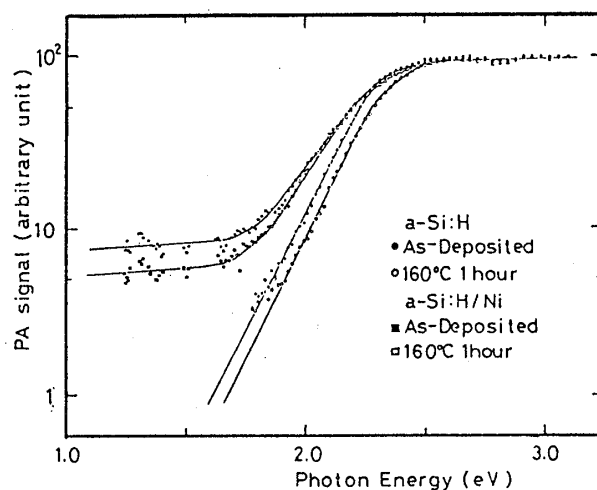
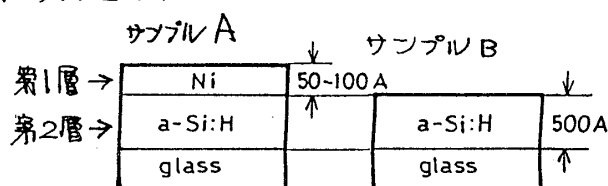


図4. A, BのPASスペクトル

に対し敏感であるという事からPASはこの観測に有効であると考えられる。

A, B両サンプルは同時に熱処理し測定。測定後再び熱処理、測定というプロセスを繰り返した。図4に160°C熱処理時のスペクトルを示す。熱処理前と比べスペクトルが変化している事がわかる。 $\alpha\text{-Si:H}$ のスペクトル変化はバンドギャップの変化に対応するので、 $\sqrt{BRV} \propto (h\nu - E_g)$ の式から E_g を導き、Aの第1層の信号と共に熱処理温度に対してプロットした。(図5)このグラフからわかる事は

ア. 基板温度250°Cで $\alpha\text{-Si:H}$ を作製したにも関わらずそれ以下の温度で E_g が変化する。

イ. いずれのグラフも120~150°Cにピーク或いはボトムが存在する。

ウ. A, Bの $\alpha\text{-Si:H}$ のギャップは熱処理前より一致しない。又シフト量は全体的にAの方が小さく、そのピーク位置は高温側へずれている。

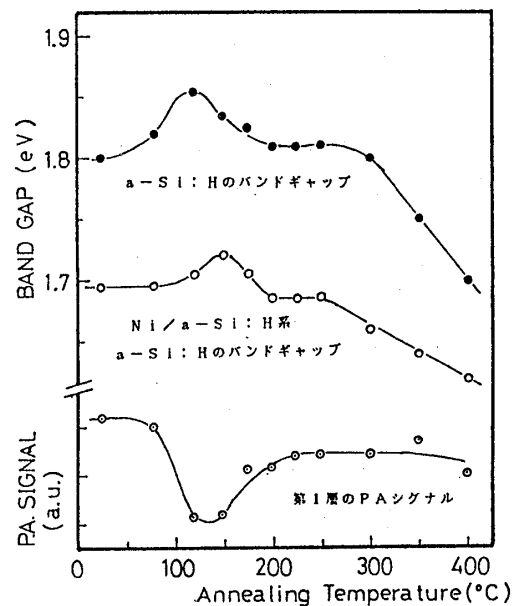


図5. A, Bの $\alpha\text{-Si:H}$ のバンドギャップと第1層PAシグナルの熱処理温度依存性

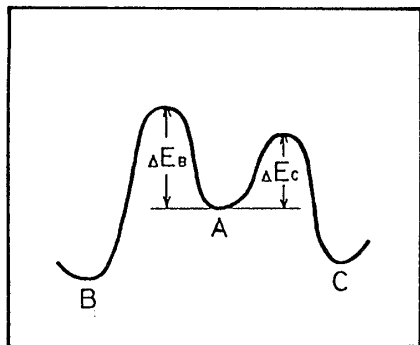


図6. $\alpha\text{-Si:H}$ の配位状態

既の動きは説明される。300°C以上の変化はHの脱離に伴うもので良く知られた現象である。基板温度とギャップを以て $\alpha\text{-Si:H}$ の結合状態の間には強い相関がある事が知られて¹⁷⁾いるが、B, Cはこの $\alpha\text{-Si:H}$ の結合状態に相当するというモデルも考えられる。

さてウに示した特徴からはA, Bの $\alpha\text{-Si:H}$ が熱処理以前に既に質的に異なるという事が導かれる。Ni膜がなければ両者は一致するはずであるから、 $\alpha\text{-Si:H}$ 中へのNiの拡散がひとつの可能性として考えられる。第1層シグナルの150°Cまでの減少はNi膜厚の減少と考えられるがここからも $\alpha\text{-Si:H}$ 中へのNiの拡散が導かれる。150°C以上の信号の増加はシリサイド形成に関連したものであるうか。しかし何れもこのデータからは推測するのみで得られる結論は「Ni/ $\alpha\text{-Si:H}$ 界面は室温で安定ではない」という事だけである。

C-Si/Ni界面の安定性については知り得ないが、C-SiはNiを殆どと固溶しない事を考えれば $\alpha\text{-Si:H}$ /Ni界面よりはるかに安定であると推測出来る。ではこの様な差があるに

も関わりず、第1層 Ni_2Si の形成温度が同一であるのはなぜだろうか。新相が認められるには
 ①その相の核生成 ②その相を通しての反応原子の拡散 の二つの条件が必要である。②
 はこの場合 Ni_2Si 中の Ni の拡散である。形成される Ni_2Si は基板に依存せず多結晶相であるの
 で②については共通であると考えられる。両基板で活性化エネルギーがほぼ等しいのこ
 れを支持する。つまり②が形成温度を律していることに両基板で変化がないのであろう。

5. 終りに

アモルファス基板がシリサイド化反応に与える影響を見て来たが、形成温度を律してい
 る条件によって基板依存性の大小がある事がわかった。形成温度以下の状態観察からは、
 $\alpha\text{-Si:H}/\text{Ni}$ 界面が熱処理前から不安定である事がわかったが具体的な所は明らかになっ
 ていない。Ni蒸着直後から系の状態を観察し、この解明に取り組む予定である。

参考文献

- 1) S.P. Murarka: Silicides for VLSI Applications (Academic Press 1983)
- 2) U. Gösele and K.N. Tu: J. Appl. Phys. 53(4) (1982) 3252
- 3) 大田 巖・原 史朗・知 孝彦: 応用物理 56 (1987) 311
- 4) J.M. Andrews, J.C Phillips: Phys. Rev. Lett. 55(1986) 3587
- 5) G. Ottaviani, K.N. Tu, and J.W. Mayer: Phys. Rev. B24(1981) 3354
- 6) L.S. Hung, E.F. Kennedy et al: Appl. Phys. Lett. 47(3) (1985) 236
- 7) C.D. Lien, M.A. Nicolet, S.S. Lau: Thin Solid Films. 143 (1986) 63
- 8) J. Boglin, F'd Heurle, and C.S. Petersson: in Thin Film Interfaces and Interactions (The Electrochemical Society, Princeton, 1980) 341
- 9) F.M. D'Heurle: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 25 (1984) 3
- 10) R. Pretorius, J.M. Harris, and M.A. Nicolet: Solid State Electronics 21 (1978) 667
- 11) C.D. Lien, M.A. Nicolet and S.S. Lau: Phys. Stat. Sol (a) 61 (1984) 123
- 12) J.W. Cahn, and J.E. Hilliard: J. Chem. Phys. 28 (1958) 258
- 13) R.M. Walser and R.W. Bone: Appl. Phys. Lett. 28, 10 (1976) 624
- 14) K.N. Tu: Appl. Phys. Lett. 27, 221 (1975)
- 15) J.L. Freeouf: J. Vac. Sci. Technol. 18, 3 (1981) 910
- 16) 徳本 洋志: 電子技術総合研究所 報 14, 2 (1982) 35
- 17) Tanaka, K.: Jpn. J. Appl. Phys. 20, Suppl. 20-1 (1981) 267