

硬 X 線光電子分光測定法を用いたシリサイド成長の
Si 基板面方位に関する研究
Studies on the Silicide Growth of the Si Substrate Orientation
Dependence Using Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

田中 宏明^a, 本谷 宗^b, 諏訪 智之^a, 寺本 章伸^a
Hiroaki Tanaka^a, Tsukasa Motoya^b, Tomoyuki Suwa^a, 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

集積回路の高性能化のために、Si/シリサイドの低抵抗接合界面形成は必須であり、我々はエルビウムシリサイド(ErSi_x)を用いて $8.0 \times 10^{-10} \Omega\text{cm}^2$ の低抵抗界面形成に成功している。しかし同時にこの材料を用いた界面抵抗は Si 基板面方位や、基板表面状態によって多様に変化することが判明した。安定的な低抵抗接合界面形成に関する知見を得るため、ここでは硬 X 線光電子分光測定を行い、その解析結果から、基板面方位や基板表面状態により、シリサイド中の Si 含有量が異なる事を明かにした。

キーワード： シリサイド、基板面方位、光電子分光測定

背景と研究目的：

集積回路の高性能化には安定で低抵抗率の Si/メタル(シリサイド)界面形成が求められる。このためには、Si 高濃度ドープ層に対して仕事関数の小さいシリサイド材料を用いる事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は殆ど行われていない。我々は、n 型 Si に対して ErSi_x を用いて Si(100)面上において 0.3eV 程度のショットキー障壁高さと、 $8.0 \times 10^{-10} \Omega\text{cm}^2$ という非常に低抵抗率の Si/金属シリサイド間のコンタクトの形成に成功している[1]。しかし ErSi_x のショットキー障壁高さは、Si 基板表面の面方位依存性が大きい。集積回路の高速応答化のため、ホール移動度向上が期待される Si(551)面上では、0.4eV 程度にショットキー障壁が高くなる。また Si(111)面上では、0.25eV 程度と非常に低いショットキー障壁となる事が分かった[2-5]。

これまで(2010A1732、2012A1772 および 2013A1628)の硬 X 線光電子分光測定(HAXPES)結果から、ErSi_x 組成は基板面方位に大きく依存する事が分かった(Si(100)面、Si(111)面および Si(551)面上に形成した ErSi_x の比較結果から)。また、基板面方位を変えたショットキーダイオードの電気的特性から基板面方位だけでなく、基板面方位が同一でも表面のアルカリ溶液処理で基板表面の結晶面を変化させると、この上部に形成する ErSi_x の仕事関数差等、電気的特性に違いがある事が分かってきた[6]。

本実験では、高いホール移動度と良好なシリサイド形成を両立させるため、Si(551)基板表面をアルカリ溶液処理することで出現する Si(111)表面(基板面方位は Si<551>)上に形成された ErSi_x の膜構造、界面構造、組成および Er、Si についての化学結合状態解析等の構造解析を HAXPES によって実施した。

実験：

測定試料は、Si(551)面基板をアルカリ溶液浸漬処理で Si(111)表面を出現させた後、5 nm の Er をスパッタ成膜し、in situ で連続的に W を 100 nm 成膜する。W は酸化しやすい ErSi_x の酸化防止層である。その後、600°C、2 分間のシリサイド化アニールを行い、ErSi_x を形成した。比較試料として、アルカリ溶液に浸漬しない Si(551)面基板、および Si(111)面基板上に、同様に ErSi_x を形成した試料を用いた。なお、W 酸化防止層は、測定前にウェットエッチング除去した。これらの測定試料に対し、Cu K α 相当の X 線エネルギーを用いた HAXPES により、Si 1s と Er 3d_{5/2} について測定を実施した。なお光電子の脱出角度(Take of Angle: TOA)は 80°を用いた。

結果および考察：

図 1 に、アルカリ溶液浸漬した(粗らした)Si(551)面基板上、Si(551)面基板上および Si(111)面基板上の ErSi_x の Si 1s のスペクトラムを示す。縦軸はシリサイド化前に成膜した Er 膜厚が同じため、測定領域の Er 量は同一と仮定し、各成膜条件の Er $3d_{5/2}$ スペクトル強度を用いて規格化した。基板面方位によって、Si 1s スペクトルは 2 つのピークにスプリットしており、低エネルギー側は、約 1839 eV であるため基板 Si 由来のピーク、高エネルギー側の約 1844 eV のピークがシリサイド化した Si 由来のピークと考える。1844 eV 近傍の Si 1s のピーク高さが異なる事が分かる。これは、面方位によって、シリサイド膜中の Si 比が変化している事が示唆される。また Si(551)面基板から Si(111)表面を形成した試料の結果は、Si(551)面基板上の結果と比較して Si 1s のピーク高さが小さく、 ErSi_x 組成比として Si(111)面基板上の ErSi_x に近づいていると考えられる。Si(551)面基板に Si(111)表面を出現させ、この上部に形成された ErSi_x の電気的測定結果は、通常の Si(551)面基板上 ErSi_x に比べてシリサイド/n 型 Si 界面でのショットキー障壁高さが小さくなっている。また Si(100)面基板上の ErSi_x において、電子エネルギー損失分光法により求めたシリサイド中の Si 含有量とショットキー障壁高さに関係がある事が分かっている[2]。

これらの結果から、アルカリ溶液浸漬による Si 基板表面の変化により Si(551)面上に Si(111)面が出現し、形成されるシリサイド組成としての Si 量が増加し、これによって電気的特性が変化した事が示唆される。Er と比較し Si の仕事関数は大きく、シリサイド中に含まれる Si 量が多い場合、シリサイドと Si の仕事関数差は大きくなると考えられる。これまでに仕事関数差は Si(111)面上に作製した場合が最も小さく、次いで粗らした Si(551)面、Si(551)面の順に大きくなる事が分かっている。この結果と、今回の測定によって得られたシリサイド中の Si 含有量の結果は、よく一致するものと考えられる。

図 2 に、これらサンプルの Er $3d_{5/2}$ のスペクトラムを示す。縦軸のピーク高さは、シリサイド化前に成膜した Er 膜厚が同じため、測定領域の Er 量は同一と仮定し 1413 eV 付近のピーク高さで規格化を行った。Er のスペクトルは少なくとも 4 つの化学結合状態で構成されている事と、1408 eV 付近のピーク高さが基板面方位、界面の結晶面に依存して変化している事が読み取れる。アルカリ溶液浸漬処理後 Si(551)面基板上 ErSi_x は、未処理の Si(551)面上 ErSi_x よりも、Si(111)面上 ErSi_x にピーク形状が類似している。Er $3d_{5/2}$ のスペクトラム測定結果からも Si(551)面上をアルカリ溶液に浸漬する事で Si(111)面が露出し、これによりシリサイド膜中の Si 含有量が増加する事、界面近傍でシリサイド構造が変化することが推察される。

今後詳細に HAXPES データの解析を進め、電気的特性との関連を明確にして、金属シリサイド形成に最適なプロセスを開発していく。

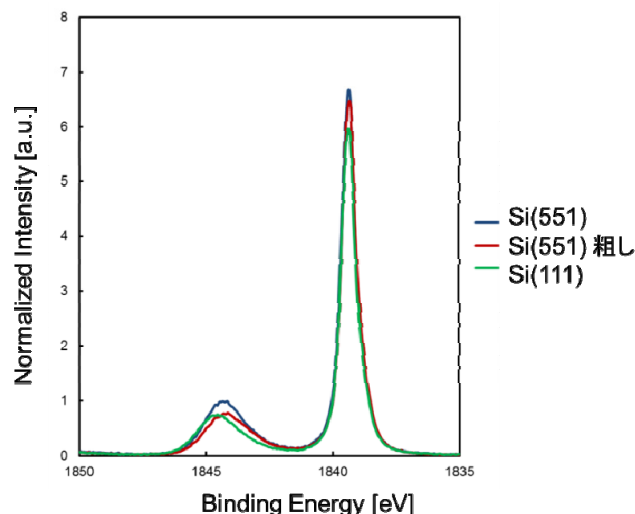


図 1. Si(551)面(アルカリ溶液浸漬の有無)および Si(111)面での ErSi_x の Si 1s スペクトル。
Er $3d_{5/2}$ の高さにより規格化を行った。(E \approx 8 keV, TOA=80°)

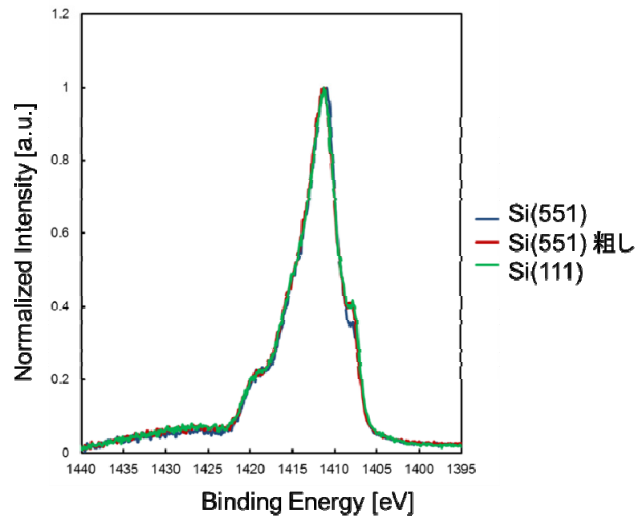


図2. Si(551)面(アルカリ溶液浸漬の有無)および Si(111)面での ErSi_x の $\text{Er } 3d_{5/2}$ スペクトル。
1413 eV 付近のピーク高さで規格化を行った。(E≐8 keV, TOA=80°)

今後の課題：

今回得られたスペクトル変化に対する詳細に解析し、Er の状態変化を明確にしていく。別途調査する電気的特性との関連明確化が今後の課題と考えられる。また、TOA=80°の測定結果に加えて TOA が浅い結果の取得、これらとの対比から、シリサイド/Si 基板界面情報をより明確にしていくことも必要と考える。

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).