

特別研究報告書

題 目

水素終端 Si(001)上における CoSi_2 のエピタキシャル成長

Epitaxial Growth of CoSi_2 on H Terminated Si(001) Surface

指 導 教 員

成沢 忠 教授

報 告 者

1055094

原田 整

平成 15年 2月 10日

要旨

1. はじめに

CoSi₂はSiとの格子不整合が室温で-1.2%と小さいので、Si基板上にエピタキシャル成長し、原子的に平坦な silicide-Si 接合を形成すると期待されている。しかしながら、Si(111)基板に比べ Si(001)基板上では CoSi₂膜と基板との界面に{111}ファセットが生じやすく¹⁾、膜厚が不均一となり良好なエピタキシャル成長膜が得られ難いとされている。Si(001)上へのエピタキシャル CoSi₂膜の形成は、CoとSiの界面にTiを挟むTIME(Ti Interlayer Mediated Epitaxy)法²⁾と薄い酸化膜(thin SiO₂)を挟むOME(Oxide Mediated Epitaxy)法³⁾、pure CoのかわりにCo-C(carbonic cobalt)⁴⁾を用いる方法が報告されている。しかしこれらの方法では、形成されたCoSi₂膜がTiN膜などに覆われ、堆積初期のCo膜厚や中間層の厚さ、SiO_xの組成、熱処理条件などを厳密に制御する必要があるため、確実に平坦な界面を得るのは容易ではない。そこで本研究では、Si(001)上へエピタキシャル CoSi₂膜を形成する新しい手法を提案し、低抵抗で高温でも安定のためサリサイドプロセスにおいて最も有望な材料とされているCoSi₂膜を直接Si(001)上にエピタキシャル成長させ、平坦なCoSi₂/Si界面を得ることを試みた。

2. 実験方法

実験には p-Si(001)基板を用い、(a)水素終端してないもの(自然酸化膜つき: SiO₂/Si)、(b)水素終端 Si(H-Si)、(c)clean-Siの3種類用意した。E-gun またはMBE(Molecular Beam Epitaxy)によりCoを堆積し、真空中または熱処理炉で熱処理を行った。Co-Si界面反応を断面TEM(cross-sectional Transmission Electron Microscopy)、RBS(Rutherford Backscattering Spectrometry)、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)、CoSi₂の結晶性をRHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction)、TEM、RBS/channelingにより評価した。

3. 実験結果

熱処理温度の違い(熱処理前、300°、500°)によるCo-Si界面反応をSiO₂/SiとH-Siの基板についてRBSで比較した。その結果、SiO₂/Siは300°で界面反応が観察された。しかしH-Siでは、500°で界面反応が起こるが300°では界面反応が起きていないことが示された。このことから、Si基板表面を水素終端するとシリサイド化反応が遅れることがわかる。次に、低温(400°)でのCo-Si反応をH-Siとclean-Siの基板について断面TEMで比較した。clean-Si

では<111>方向の原子列が Si 基板から Co 膜中に延びている部分が見られた。一方 H-Si では, Co 膜全体がアモルファスになっており, 400 °C では Co と Si の反応が起きていないと思われる。これらの結果から, H-Si は低温での Co-Si 反応を抑制することが示唆され, 高温での熱処理によって Si(001)上に直接 CoSi₂ 膜のエピタキシャル成長をもたらすと推察される。低温で形成される Co₂Si, CoSi がスキップされ, 直接 CoSi₂ 膜が形成されることは, 650 °C の熱処理によって, TEM で確認することができた。また, RBS/channeling による結晶性評価では, 初期 Co 膜厚が~5nm, ~1.7nm のとき, Co のアライン・ランダム比はそれぞれ 92%, 51%となった。したがって, 初期 Co 膜厚が薄いと silicide-Si 界面の乱れが小さく, 結晶性が改善されると考えられる。しかし, CoSi₂ と Si の格子定数の違いによるテンサイルストレスによって部分的にクラックが形成されることが断面 TEM によって観察された。

4. まとめ

Si(001)表面を水素終端することで, CoSi₂ 膜が Si(001)上に直接エピタキシャル成長し, CoSi₂/Si 界面が原子的に平坦であることを初めて示した。

Si 基板表面の水素は, 低温での Co シリサイド相(metal-rich)の形成を抑制し, 高温での熱処理によって表面から熱脱離し, Si(001)上に直接 CoSi₂ 膜のエピタキシャル成長をもたらす。そして, CoSi₂ 膜のエピタキシャル成長は初期の Co 膜厚が約 1~3nm の範囲の場合に得られる。しかし, 格子定数のわずかな違いにより CoSi₂ 膜は強いテンサイルストレスを受け, CoSi₂ 膜の一部にクラックが形成されるが, VLSI における実際のコンタクト領域は非常に狭いため, 部分的にクラックが形成されたとしても, その密度が小さく, クラック部がコンタクト領域内に入る確率が小さければ実用的には問題ないと思われる。

水素終端によりエピタキシャル CoSi₂ 膜を得る方法は, TIME 法や OME 法のように中間層の制御が必要無く, その上, 高温(H 原子が熱脱離する温度)で熱処理をするだけでいい。そして, H 原子の熱脱離により表面には何も残らないため, LSI プロセスにおいて有効である。

参考文献

- 1) H. Foll, P. S. Ho and K. N. Tu : Philos. Mag. A45, 31 (1982).
- 2) M. Lawrence A. Dass, David B. Fraser and Chih-Shih Wei : Appl. Phys. Lett. 58, 1308 (1991).
- 3) R. T. Tung : Appl. Phys. Lett. 68, 3461 (1996).
- 4) H. S. Rhee, T. W. Jang and B. T. Ahn : Appl. Phys. Lett. 74, 1003 (1999).