



Title	イオンミキシング法による低温におけるニッケルシリサイドの形成
Author(s)	大貫, 惣明; Ohnuki, S; 木村, 幸治 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 143, 11-21
Issue Date	1988-09-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42138
Type	departmental bulletin paper
File Information	143_11-22.pdf



イオンミキシング法による 低温におけるニッケルシリサイドの形成

大 貫 惣 明 木 村 幸 治*
高 橋 平七郎 長 崎 隆 吉

(昭和63年 6 月30日受理)

Formation of Silicides at Low Temperature by means of Ion-Beam Mixing Method

S. OHNUKI, K. KIMURA, H. TAKAHASHI
and R. NAGASAKI

(Received June 30, 1988)

Abstract

Ar⁺ ion-beam mixing method was applied to the formation of Ni-silicides. Ni/Si samples irradiated with 200 keV Ar⁺ were observed by a high resolution analytical microscope. At low temperature (<200°C), the ion-beam mixing was enhanced effectively to form the objective material of NiSi₂ phase which showed the epitaxial relation for the Si matrix. The process is probably caused by the direct collision of ions and target atoms. At medium temperature (>300°C), the effect of ion-beam mixing was limited, and only the NiSi phase was formed. The suppression arises from the formation of the defect-free zone around the interface between the silicide and Si. From these results it is indicated that low temperature ion-beam mixing is useful for the formation of the silicide with a good epitaxial relation to Si matrix.

1. 緒 言

Si と金属との化合物であるシリサイドは、将来の超 LSI の電極材料として注目されている¹⁻³⁾。現在はこの材料として Al のシリサイドが用いられており、それは Si 上に蒸着後、焼鈍による固相反応から得られている。しかし、Al のシリサイドは高温での微細組織の安定性に問題があるとされ、これに代わるものとして、Mo, W 等の高融点金属、Ni, Co 等のシリサイドが現在期待されている。特に、Ni のシリサイドは Si 界面との整合性が良く、いわゆるエピタキシャル成長をし、高温安定性、低電気抵抗、低界面歪の特徴を有する。しかし、目的のシリサイド (NiSi₂) の形成のためには約800°Cの焼鈍が必要とされている。

一方、将来の半導体製作プロセスにおける技術的問題としては、デバイス配線等を微細化する

こと、化学的プロセスを廃しドライ（乾式）化すること、ドーピング、薄膜成長および焼鈍等のプロセスを低温化することなどがある。このような技術的要求に対して、光アニール法、イオンビーム法などが試みられつつある。イオンビーム法⁴⁻⁷⁾は次のような特徴を持つ：ビームの集束及び走査が容易であり、マスクを用いた一括照射による加工だけでなく、微細構造の直接加工が可能である。また注入イオンを選択することにより、一定の深さに化合物を作ることが可能である。この方法では焼鈍により、注入に伴う照射損傷を除く必要があるが、点欠陥の濃度が高いため、その処理温度は熱拡散によるドーピングに比べて十分低温である。

このようなことから、本研究においては、イオンビーム法の一つであるミキシング法を Ni のシリサイド形成過程に対して適用し、その効果を検討した。特に形成温度、界面構造等について、高分解能分析電子顕微鏡法により解析した。

2. 実験方法

2. 1 イオンビームによる物質合成法

イオンビームによる物質合成法⁴⁻⁶⁾には、大きく分けてイオン注入法 (ion implantation) とイオンビームミキシング法 (ion-beam mixing) の2つがある。これらの方法により、熱力学的制約を受けない物質合成、低温での合成反応、あるいは準安定相、非平衡相の形成等の特徴が知られている。イオン注入法は目的元素を直接試料中に注入する方法であり、現在、半導体への不純物添加法として広く用いられている。この方法の短所は、照射中に試料表面がスパッタリングされ、注入濃度に限界があることである。一方、イオンビームミキシング法は、固体表面に混合したい元素を堆積しておき、この上から希ガス等の元素を照射することによって、間接的に両者を混合する方法である。この方法では、混合相の濃度に制限がなく、また混合元素より軽い元素を照射することによって、より厚い形成相が得られるという特徴を持つ。本研究の場合には、上記の条件からイオンミキシング法を採用した。

2. 2 試料

基板材料には、市販の P 型 4 インチ {100} Si ウエハ (約 0.5mm 厚) を用いた。

シリサイドの形成は、シリコン表面の清浄度に影響を受け易いため、表面の洗浄を注意深く行なった。本研究では、半導体製作プロセスにおいて一般的な RCA 法を適用した。以下にその手順を示す。有機溶媒処理：アセトンで洗浄し、表面の有機物を除去する。アルカリ処理： $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 8$ で 90°C 、5 分間処理し、有機性及び無機性の汚染を除去する。酸化性酸処理： $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 8$ で 90°C 、5 分間処理し、有機性及び無機性の汚染を除去する。希フッ酸処理： HF 5% 水溶液で 30 秒間処理し、自然酸化膜を除去する。脱イオン水洗浄：残存微粒子を除去する。その後、乾燥する。

洗浄した Si ウエハを迅速に真空蒸着装置のベルジャー内に入れ、 4×10^{-7} torr 以下に排気をし、W バスケットの抵抗加熱により Ni を蒸着した。Ni 膜厚は本研究の範囲では約 450 Å であり、その測定は後述する電子顕微鏡観察により行った。蒸着後、6 mm 角の薄片に切り出した。

2. 3 イオンミキシング

注入イオンとして 200kV Ar^+ を用いた。これは、反応性が低く、質量が大きく、かつ取扱いが容易なためである。イオン電流密度は、ビーム加熱による試料温度上昇を無視できる $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ とした。照射温度は、室温、100、200、300、 400°C とした。照射量は、最大 $1 \times 10^{17} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ であり、

要する照射時間は、約2時間である。イオン電流密度は、試料ホルダー直前にファラデーカップを入れて計測し、試料加熱は抵抗ヒーターにより行った。

2. 4 クロスカット法及び電子顕微鏡観察

本研究では、従来からの化学研磨法ではなく、界面遷移層の構造観察のためのクロスカット法を用いた。照射した試料と接着用のSi小片をアセトン中に三日程度浸したのち、80°Cで熱硬化性Petro Epoxy 154でSiの照射面が中央に来るようにして貼り合わせた。接着面と垂直にダイヤモンドブレードで約0.4mmの試料片として切り出し、ダイヤモンドスラリーで30~40 μ mまで研磨した。その後、3mm ϕ の補強リングの接着し、イオンシニングを行った。装置(JIT-100)の条件は電圧：6kV、入射角：15度、仕上げ電圧：5kV、仕上げ角：13度、要した時間は15~20時間程度である。

像観察及び制限視野電子線回折(SADP)には200kVの高分解能透過型電子顕微鏡(JEOL2000FX)を使用した。組成分析はエネルギー分散型X線分析装置(Link-Q200)を使用し、そのビーム径は約50Aであった。

本研究においては、注入イオン及び照射損傷の深さ分布を計算から求めた。注入後の試料はシリサイドとSiの多層構造になっているため、計算はTRIM85VMコードを用いた。

3. 実験結果

ミキシングにより得られた微細組織は照射温度、照射量、Ni層の厚さにより変化したが、主として温度の効果について以下に述べる。

(1) 室温照射

室温における照射試料の断面TEM像、SADP及びEDS組成分析結果をFig. 1に示す。TEM像中の左側は{100}試料表面で、右側はSi基板である。イオン照射は<100>方向、観察電子線の入射は<110>方向になる。以下の結果も同様に表示されている。

照射量が 1×10^{16} Ar⁺/cm² (Fig. 1左)では、表面から約380Aまで細かい多結晶の層がある。EDS分析結果(Fig. 1左上)では、この層の組成は表面側で100%Ni、Si側で約70at.%Niであり、SADPからもこの層はSiを固溶したNiである。深い側に黒い層(約270A)がある。組成は、30~70at.%Siであり、SADPよりこの層は非晶質であることがわかった。さらに奥の白い部分はSi基板であり、照射により非晶質化していた。

照射量が 1×10^{17} Ar⁺/cm²の場合(Fig. 1右)、Ni層は存在せず、一様で黒い非晶質層(約900A)が形成された。組成は約55at.%Siで濃度勾配はほとんどない。さらに深い部分は低照射量の場合と同様に非晶質である。

(2) 100°C照射

100°C照射の断面TEM像、SADP及びEDS分析結果をFig. 2及びFig. 3に示す。 1×10^{16} Ar⁺/cm²の場合(Fig. 2左)、同照射量の室温の結果と同様に生成層は未反応のNi(厚さ：約150A)、非晶質のNi-Si(約40~60at.%Si、厚さ：400A)、及び非晶質のSiであった。

照射量が 5×10^{16} Ar⁺/cm²に増加すると(Fig. 2右)、Ni層はなく、表面は非晶質のNi-Si(約30~50at.%Si、厚さ：500A)となった。また、この層とSi非晶質層との間に結晶質の相が観察され、組成はNi-67at.%Siであり、目的のNiSi₂相と推定された。SADPにも非晶質のハローリングの他に、結晶性のスポットが観察され、NiSi₂の{200}面、{400}面の間隔に一致した。

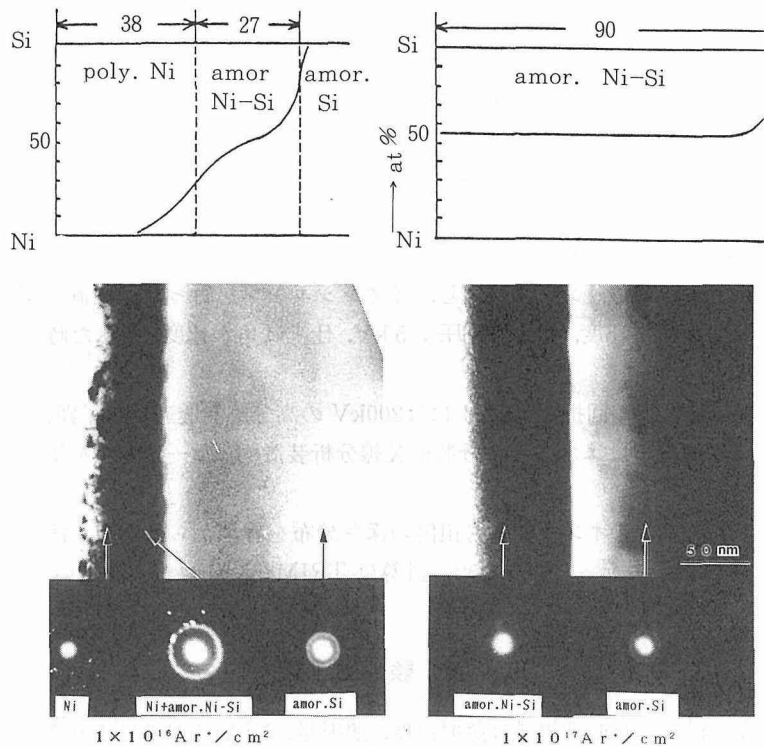


Fig. 1 Cross-sectional structures and microchemical distribution in Ni/Si specimen irradiated with 200 keV Ar^+ ion at room temperature.

従って、制限視野領域中(直径約 $0.2\mu\text{m}$)で、ほぼ単結晶になっていると考えられる。この NiSi_2 層の厚さは約100Åであった。

さらに高照射量($1 \times 10^{17} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$)の場合(Fig. 3)、非晶質の NiSi 層、及び目的の NiSi_2 層はともに厚さを増し、それぞれ、約600Å, 300Åになった。各層の組成及びSADPは $5 \times 10^{16} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$ の場合と同様である。また、各層の界面に Ar のバブルが観察された。

NiSi_2 とSi基板の方位関係を見るために、制限視野絞りが結晶質Siを含む条件で得られたSADPをFig. 3に示す。Siはダイヤモンド構造、 NiSi_2 はF.C.C.であるため、両者の回折パターンは非常に類似し、格子常数の差は約3%である。直線で示したスポットの列が NiSi_2 の $\{200\}$, $\{400\}$ で、他はSi基板のスポットである。Siの $\{200\}$ スポットに対して NiSi_2 の $\{200\}$ スポットはわずかに傾いているが、晶帯軸は等しく $\langle 110 \rangle$ である。従って、 NiSi_2 はSi基板に対してほぼエピタキシャルな関係で成長している。この場合のわずかな傾きは、薄膜試料の端が極めて薄いため、試料が局部的に傾いていたためと推察された。

(3) 200°C照射

200°C照射試料の断面TEM像、SADP及びEDS分析の結果をFig. 4に示す。 $2.5 \times 10^{16} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$ の場合(Fig. 4左)、表面のわずかなNi層の他に3層の結晶質層が観察された。組成と状態図から、これらの相は表面から Ni_2Si , Ni_3Si_2 , NiSi と判断された。各層の厚さは、Ni:100Å, Ni_2Si :280, Ni_3Si_2 :200Å, NiSi :120Åであった。基板のSiはほとんど非晶質化しているが、結晶質の部分が島状に残っていた。なお、これより低い照射量ではSi基板は結晶質であった。

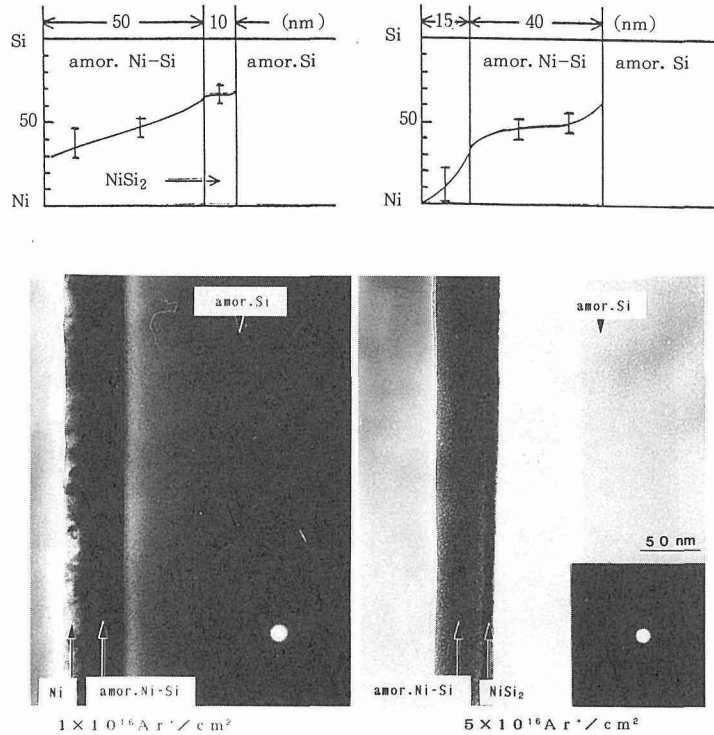


Fig. 2 Cross-sectional structures and microchemical distribution in Ni/Si specimen irradiated with 200 keV Ar⁺ ion at 100°C.

1×10^{17} Ar⁺/cm² の場合 (Fig. 4 右), 生成相は 3 層に分かれ, 表面の Ni 層は消滅した。組成分析の結果から, 表面側は Ni₂Si, 中央は NiSi, Si 側は NiSi₂ であり, 前述の Ni₃Si₂ は, 観察されなかった。各層の厚さはそれぞれ, 約 500 Å, 約 200 Å, 約 200 Å であった。なお NiSi₂ は 5×10^{16} Ar⁺/cm² から形成し始めた。基板の Si は完全に非晶質化し, シリサイドとの界面には, Ar バブルが認められた。これらの部分の SADP は 3 種のシリサイド及び非晶質 Si からの回折を示し, しかも Ni₂Si 及び NiSi は斜方晶でかつ多結晶のため, 多数の回折スポットが現れている。このため, 表面側の Ni₂Si がいない領域からの SADP を検討した結果, NiSi₂ と Si のスポットはほとんど同じ方位関係であり, 100°C の場合と同様に, NiSi₂ と Si 基板は良いエピタキシャル関係にあると考えられた。しかし, この照射条件では, 各シリサイドの界面は, 低温の場合より乱れていた。

(4) 300°C 及び 400°C 照射

300°C 照射の TEM 像, SADP 及び EDS 分析結果を Fig. 5 に示す。 1×10^{16} Ar⁺/cm² (Fig. 7) の照射量ではほぼ単相状態であり, 表面側に一部の別の相が存在した。主要相は約 50 at. % Si の NiSi 相であるが, 表面近傍の相は 33~50 at. % Si を含んでいた。この相の高倍率の写真を Fig. 5 に示す。この格子像は Ni₂Si の {001} の面間隔 7.04 Å, {011} の面間隔 4.07 Å にほぼ一致し, Ni₂Si 相と同定された。シリサイド相の厚さは NiSi で約 800 Å, Ni₂Si で 200 Å 程度である。また基板の Si は結晶質であり, 照射損傷による転位ループが観察された。照射量が増加すると, Ni₂Si は消滅し, NiSi の単相となった。その厚さは約 900 Å であり, より高照射量でも相の厚さは増加しない。

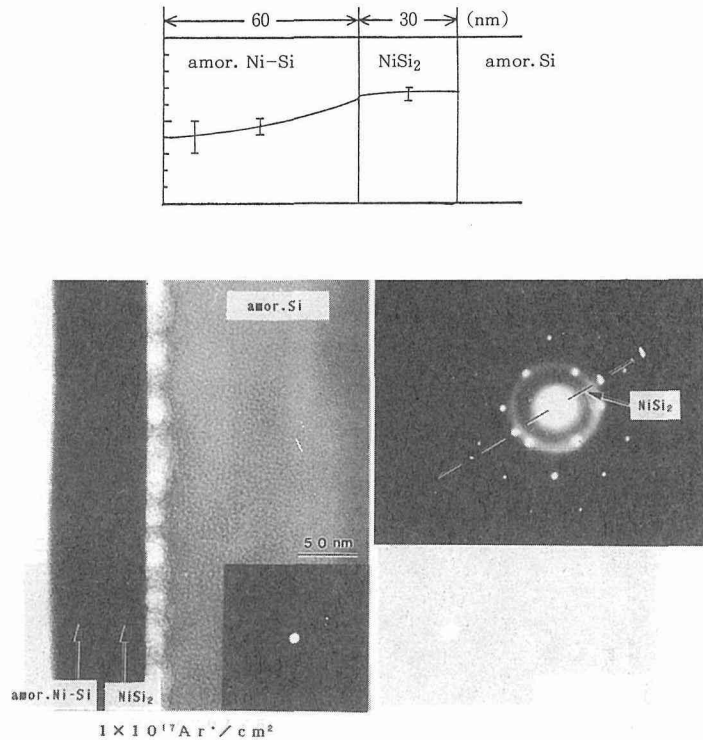


Fig. 3 Cross-sectional structures and microchemical distribution in Ni/Si specimen irradiated with 200 keV Ar⁺ ion at 100°C. SADP shows epitaxial relation between NiSi₂ silicide and Si matrix.

400°Cの観察結果をFig. 6に示す。1 × 10¹⁶ Ar⁺/cm²の場合、300°Cと同様に、生成相はNiSi単相で厚さは約900Åであった。さらに照射量が増加しても形成相及び厚さには変化はなく、熱拡散の結果とほぼ一致した。しかし、特徴的なことは、Fig. 6の矢印に示すごとく、NiSiとSiの界面近傍に転位ループ等の照射欠陥が観察されないことである(照射欠陥無観察帯の形成)。また、界面は低温の場合に較べ非常に乱れていた。300°C及び400°Cの結果は、この条件ではNiSiまでしか反応が進行せず、イオンミキシングの効果が期待できない事を示している。この現象は上述の乱れた界面構造及び無照射欠陥領域の形成と関連するものと推察された。

4. 考 察

実験から得られた重要な結果は、100~200°Cの低温で結晶質のNiSi₂が形成されたのに対して、300°C以上ではイオンミキシングの顕著な効果は認められなかったこと、また低温側ではいくつかの相が非晶質になったことである。従って、これらの結果をもとに、1) 低温でのシリサイド形成、2) 高温でのシリサイド形成の抑制、3) 非晶質の形成について考察を加える。

4. 1 イオンビームミキシングによるシリサイド形成の促進

焼鈍による固相反応のシリサイド形成に関して多数の研究が行われている¹⁻³⁾。その特徴は、1) 状態図では多数の化合物相が予想されるが、Ni₂Si, NiSi, NiSi₂のみが現れる、2) Si濃度の低

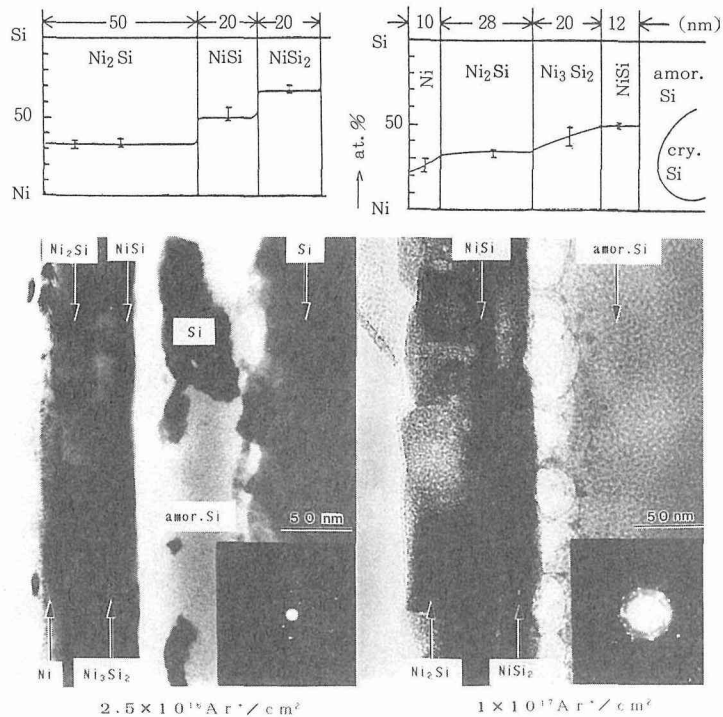


Fig. 4 Cross-sectional structures and microchemical distribution in Ni/Si specimen irradiated with 200 keV Ar⁺ ion at 200°C.

い相から1相づつ形成される, 3) Si濃度の高い相ほど高温で現れ, 目的のNiSi₂は840°C, 20minの焼鈍を必要とする。これに対して, 本研究では100~200°CでNiSi₂を初めとする多数の相が形成され, イオンビームミキシングはその形成を著しく促進する事が判明した。

イオンミキシングによる相形成の促進について, 2つの過程が考えられている。一つは入射イオンあるいははじき出された原子による直接的な“押し込み効果”, 他は高濃度の照射点欠陥による“拡散促進効果”である。一般には, 低温で拡散が小さい場合は前者が支配的であり, 熱力学的制約を受けずに原子ミキシングを進行させる。一方, 高温では照射点欠陥の長距離の移動が可能となり, 後者の効果が支配的になる。また, 温度が中間領域であれば, 両者の影響を受けると予想される。

SiおよびNiの拡散データからは, Siの拡散がNiに比べて非常に大きいことが示されている。従って, 通常の場合は, Ni中にSiが優先的に拡散し, 低Si濃度の相から形成されると予想され, これは焼鈍の結果と一致する。しかし, ミキシング法でNiSi₂が現れる場合には, 高Si濃度の相から形成が始まっていると判断される。これは上記の拡散挙動とは逆であり, イオンミキシングによりNiがSi中に侵入している事を示している。この場合, ミキシング機構のうち, “押し込み”効果が優勢であることが示唆される。この効果はより低温でも生じるはずであるが, 本研究の室温の場合では明確な結晶質のNiSi₂相は認められなかった。これは, ミキシング領域が総て非晶質となり, 確認できなかったためと考えられる。

低温でミキシングした場合のもう一つの特徴は, 表面からSi基板までに多数の相が同時に現れ

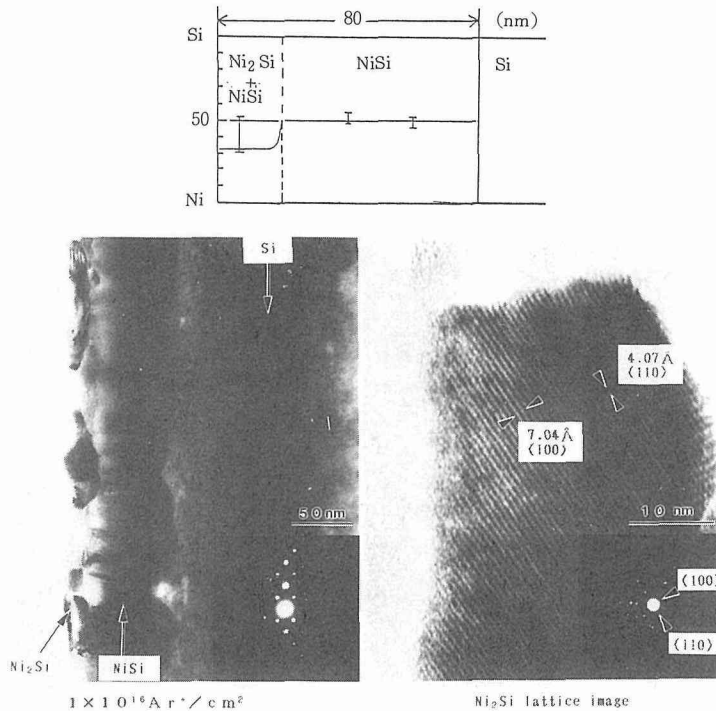


Fig. 5 Cross-sectional structures and microchemical distribution in Ni/Si specimen irradiated with 200 keV Ar⁺ ion at 300°C.

ることである。例えば200°Cの場合には、3相のシリサイドが観察され、特に、Ni₃Si₂は熱拡散では認められない。通常、同一のシリサイド相内ではSiの拡散能に違いはないため、このような反応が起こるためには、かなり大きいSi濃度の勾配が必要である。この原因として、Fig. 7及び8に示すごとく、イオン照射に特有な照射点欠陥濃度の深さ方向の不均一性が考慮され得る。即ち、照射欠陥の濃度は、Si基板側と表面側で大きく異なり、一つのシリサイド形成反応が終わる前にSi側でのSi濃度はより高くなり次のシリサイド形成を誘発すると考えられる。

4. 2 高温でのシリサイド形成の抑制

300°C以上のミキシングでは3番目の相であるNiSi₂は認められず、NiSiが形成されるにとどまった。上記のミキシング機構によれば、高温では拡散が促進されるため、固相反応もより進行すると期待される。しかし、高温の結果はこれに反し、熱拡散のみの結果とほぼ一致した。

この場合、微細組織の特徴は、Fig. 6中の矢印に示すごとく、幅が200~300Åの無欠陥帯が現れることである。Fig. 7および8はTRIMプログラムから計算した照射欠陥とArの深さ分布を示す。表面のNi及びNiSiの変位断面積はSiのそれに比べ、約1.5倍大きいため、Si界面の近傍で大きな変化がある。従って、300°C以上では照射点欠陥が動き易く、かつNiSi/Si界面がその有効なシンクサイトとなっていることをしめしている。したがって、高温で点欠陥の移動度が増加しても、NiSi/Si界面近傍では点欠陥濃度が著しく低く、NiSi側へのSiの拡散に対して照射点欠陥の効果が有効に寄与しないと推察される。この無照射欠陥帯の形成は、SiとNiSiの格子定数の差が大きく非整合界面を形成する事に起因すると考えられる。またこの界面の効果は熱処理のみ

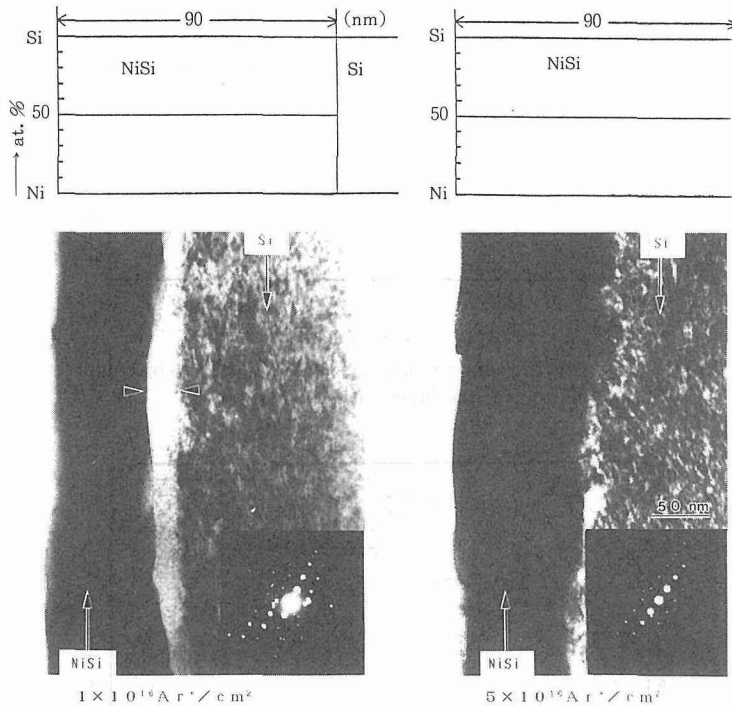


Fig. 6 Crosssectional structures and microchemical distribution in Ni/Si specimen irradiated with 200 keV Ar^+ ion at 400°C.

の場合も顕著に現れ、NiSi相は400°Cで形成するのに対して、NiSi₂相は840°Cの高温を要する事実によっても示される。この界面の効果は、本研究のシリサイド形成のような金属間化合物が次々に形成される場合、大きいであろう。

4. 3 非晶質相の形成

イオン照射による非晶質化は、イオンの核的衝突によるターゲット原子のはじき出しと、空孔移動による原子の逆拡散によって支配されると考えられている。MoreheadとCrowder⁷⁾は空孔移動の効果を検討したモデルを次のように示した。 $Nca' = Nca(1 - \delta R Nca)^{-2}$ 、ここで、 Nca' は非晶質の形成確率、 Nca は欠陥の形成確率、 δR は空孔移動による損傷の回復を表し、 $\delta R = 2(Dvt)^{1/2}$ である。ここで、 Dv は空孔の拡散係数、 t は空孔拡散の時間である。温度が一定であれば、上式の拡散項は一定であるから、非晶質化は照射量、損傷速度に依存し、また、照射条件を一定にすれば、照射温度によって変化する。即ち、ある温度以上では損傷による非晶質の生成より回復が大きいため非晶質は生じない。この臨界温度⁴⁾は照射条件及び組成の関数となる。本研究の場合、Siの臨界温度は約200°Cであり、シリサイドの場合は各々の組成によって変化した。室温ではNi相以外は非晶質であるが、100°Cでは、Ni相とNiSi₂相のみが結晶質である。200°C以上では、Si以外のすべての相が結晶質である。従って、NiSi₂相は損傷を受け難く、低温のイオンビームミキシングにより結晶性を保ったまま形成可能であること、さらに、非晶質として形成されても、比較的低温の焼鈍によって目的の結晶質が得を得ることが可能である。

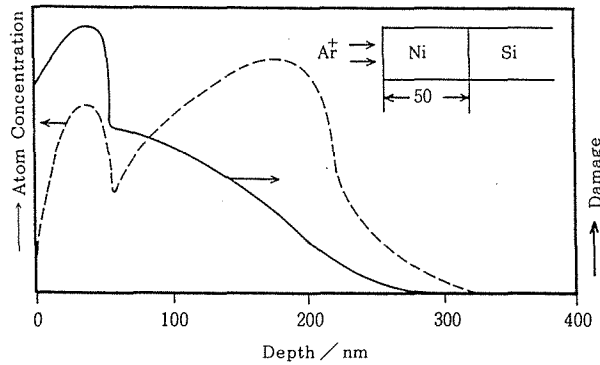


Fig. 7 Profiles of radiation-damage and stopped ions by computer simulation for the layers of Ni (50nm)-Si.

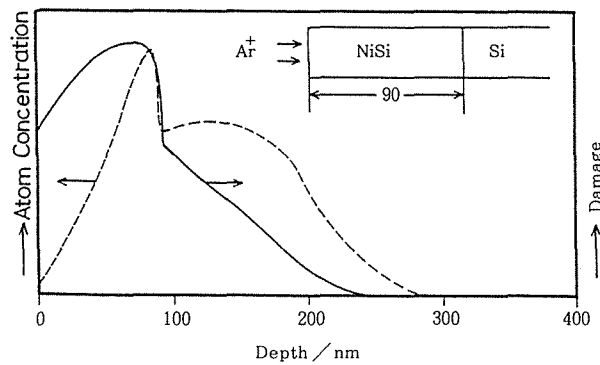


Fig. 8 Profiles of radiation-damage and stopped ions by computer simulation for the layers of NiSi (90nm)-Si.

5. 結 言

Niのシリサイド形成に対して、200keVの Ar^+ イオンビームミキシング法を適用した。形成された各相の微細組織、構造、組成を高分解能電子顕微鏡により検討し、以下の結果を得た。

1. 低温 (100~200°C) で目的の NiSi_2 が形成した。この事実は低温ではイオン衝突による直接的なNi原子の押し込み効果が優勢であることを示している。
2. 高温 (300°C以上) では、ミキシング反応が抑制され、 NiSi_2 相は形成しない。この温度では多量の照射点欠陥による拡散促進効果が期待されるが、異相界面近傍に無照射損傷帯が現れた結果、反応が抑制されたと推察される。
3. シリサイド相とSiの界面は高温ほど乱れる。エピタキシャル界面を得るためには低温のイオンビームミキシングが有効である。

謝 辞

本研究の遂行に当たり、超高压電子顕微鏡研究室、佐藤義一氏並びに望月 進氏のご協力をいただきました。深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 平木昭夫：日本金属学会会報, 24, (1985), p.144
- 2) 石原 宏：材料科学, 20, (1984), p.189
- 3) 北田正弘, 鴨下源一：金属材料, 15, (1980), p.93
- 4) Lilienfeld, D.A., Hung, L.S. and Mayer, J.W.: Nucl. Instrum. Methods, B19/20, (1987), p.1
- 5) Ziemann, P.: Materials Science and Engineering, 65, (1985), p. 95
- 6) Nastasi, M., Hung, L.S. and Mayer, J.W.: Appl. Phys. Lett., 43, (1983), p. 831
- 7) Morehead, F.F. and Crowder, B.L.: Ion Implantation, (1971), p. 25, Gordon Breach