

飛行時間測定法を用いた中速イオン散乱法の
開発と半導体プロセス評価への応用

課題番号 06555096

平成6年度～平成8年度科学研究費補助金
(基盤研究(A)(1)) 研究成果報告書

平成10年3月

研究代表者 横山 新
(広島大学 ナノデバイス・システム研究センター 教授)

目次

第1章	はしがき	1
第2章	本研究の背景と目的	6
第3章	中エネルギーイオン散乱法の原理	
3.1	イオン散乱法の理論	8
3.2	イオン散乱法による構造解析	15
3.3	荷電粒子のエネルギー分析器	23
第4章	本研究に関するプロセス技術	
4.1	イオン注入法	28
4.2	ドライエッチング	33
4.2	シリサイド技術	39
第5章	MEISシミュレーターの開発	
5.1	はじめに	53
5.2	MEISシミュレータ	53
5.3	実測スペクトルとの比較	56
第6章	TOF(飛行時間散乱)によるMEIS測定	
6.1	はじめに	59
6.2	測定理論	59
6.3	TOF-MEISの性能	60
第7章	中エネルギーイオン散乱法による表面構造評価	
7.1	はじめに	64
7.2	実験方法	64
7.3	結果及び考察	65

第8章	中エネルギーイオン散乱法によるプラズマ損傷評価	
8.1	はじめに	74
8.2	実験方法	74
8.3	結果及び考察	75
第9章	シリサイド相転移反応とイオン散乱による評価	
9.1	概要	88
9.2	Ar、Siイオン注入Si表面のシリサイド反応	88
9.3	Sbイオン注入Si表面のTiシリサイド反応	95
9.4	細線効果抑制のためプリアモルファス化技術	101
9.5	Tiの薄膜化の影響	106
第10章	本研究のまとめ	111
謝辞		113
論文別刷り		

第1章 はしがき

表面分析によく用いられるイオン後方散乱法では、入射イオンの散乱断面積はエネルギーの自乗に反比例する。従って、通常のラザフォード後方散乱(RBS)に用いられるHeイオンのエネルギー(数MeV)に比べ約一桁低いエネルギー(50~200keV)を用いる中エネルギーイオン散乱法(MEIS)を用いると、約2桁以上高い感度で、イオン注入誘起表面損傷、不純物のプロファイル、プラズマ損傷および汚染等を評価できる。更に、完全後方散乱(散乱角180度)を用いれば、最近半導体プロセスにおいて問題となっている微細コンタクトホール底面の損傷・汚染の評価も可能となることが期待される。

最近の半導体デバイスは活性領域が極薄化し、分析領域がMEISの深さ方向測定領域(~100nm)に良くマッチするようになってきた。また50~200keVというエネルギーは、現在LSIプロセスに用いられているイオン注入装置のエネルギー領域とほぼ同じであるため、イオン注入装置の一部を改造することによって比較的容易に中エネルギーイオン散乱の測定が可能である。さらに、イオン注入装置は、通常プラズマプロセス装置と同じクリーンルーム内に設置されるため、プラズマプロセスの損傷・不純物評価を、試料移動に伴う表面汚染を最小限に抑えて行うことが可能である。特にイオン注入後、試料を装置から取り出さずにその場で評価が可能のためデバイスの研究開発およびプロセス管理のターンアラウンドタイムが大幅に短縮できる。この様にイオン注入装置を利用したMEISは、今後の半導体開発で広く利用される評価技術になるものと思われる。

本報告書では、イオン注入装置を利用したMEIS評価装置の開発と、これを利用した、表面損傷評価、不純物評価等の半導体プロセス評価への応用結果について述べる。また、より高分解能な測定を行うための飛行時間(TOF)測定装置の開発状況についても述べる。

研究組織

- 研究代表者：横山 新 (広島大学・ナノデバイス・システム研究センター・教授)
研究分担者：廣瀬 全孝 (広島大学・工学部・教授)
研究分担者：宮崎 誠一 (広島大学・工学部・助教授)
研究分担者：桜田 勇蔵 (日本真空技術(株)・イオン機器部・部長)

研究経費

平成6年度	7,800 千円
平成7年度	2,400 千円
平成8年度	1,500 千円
計	11,700 千円

研究発表

(1) 学会誌等

- [1] Z. Radzimski, S. Yokoyama, K. Ishibashi, F. Nishiyama and M. Hirose
"Medium-Energy Ion Spectroscopy Using Ion Implanter"
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 (1993) pp. L962-L965.
- [2] S. Yokoyama, Z. Radzimski, T. Watanabe, K. Ishibashi and M. Hirose
"Medium Energy Ion Spectroscopy of Very Thin As Implanted Layer in Si"
Digest of Papers MicroProcess '93 The 6th International MicroProcess Conference , (1993)
194-195.
- [3] 横山新、Zbigniew J. Radzimski、渡辺健、石橋健作、廣瀬全孝
"中エネルギーイオン散乱法(MEIS)によるヒ素イオン注入極浅接合の評価"
電気通信情報学会、信学技法 93-72 (1993-08).
- [4] Z. Radzimski, S. Yokoyama, T. Watanabe, K. Ishibashi and M. Hirose
"Medium Energy Ion Spectroscopy of Ultra-Thin As+ Implanted Layers: The Effect of Reversible Site Change of As Atoms"
Extended Abstracts of the 1993 International Conference on Solid State Devices and

Materials, Makuhari, (1993) pp. 582-584.

- [5] S. Yokoyama, Z. Radzimski, K. Ishibashi, S. Miyazaki and M. Hirose
"Evaluation of Plasma-Induced Damage by Medium Energy Ion Scattering"
The 15th Symposium on Dry Process, (1993) 73-78.
- [6] S. Yokoyama, Z. Radzimski, K. Ishibashi, S. Miyazaki and M. Hirose
"Evaluation of Plasma-Induced Damage by Medium-Energy Ion Scattering"
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33 (1994) pp. 2179-2183.
- [7] M. Hashimoto, T. Deguchi, S. Yokoyama and M. Hirose
"Implanted Antimony Precipitation in Silicon Studied by Medium-Energy Ion Scattering"
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33 (1994) pp. L1799-L1802.
- [8] S. Yokoyama, Z. Radzimski, K. Ishibashi, T. Watanabe and M. Hirose
"Helium Ion Beam Induced Arsenic Atom Displacement Studied by Medium-Energy Ion Spectroscopy"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 316. (1994) 123-128.
- [9] Z. Radzimski, S. Yokoyama, K. Ishibashi and M. Hirose
"The Performance Study of Ion Implanter Based Medium Energy Ion Spectroscopy with Solid State Detector"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 324. (1994) 409-414.
- (2) 学会口頭発表
- [1] S. Yokoyama, Z. Radzimski, T. Watanabe, K. Ishibashi and M. Hirose
"Medium Energy Ion Spectroscopy of Very Thin As Implanted Layer in Si"
MicroProcess '93 The 6th International MicroProcess Conference , (1993) .
- [2] 横山新、Zbigniew J. Radzimski、渡辺健、石橋健作、廣瀬全孝
"中エネルギーイオン散乱法(MEIS)によるヒ素イオン注入極浅接合の評価"
電気通信情報学会 (1993-08).
- [3] Z. Radzimski, S. Yokoyama, T. Watanabe, K. Ishibashi and M. Hirose

"Medium Energy Ion Spectroscopy of Ultra-Thin As+ Implanted Layers: The Effect of Reversible Site Change of As Atoms"

International Conference on Solid State Devices and Materials, Makuhari, (1993).

- [4] S. Yokoyama, Z. Radzimski, K. Ishibashi, S. Miyazaki and M. Hirose
"Evaluation of Plasma-Induced Damage by Medium Energy Ion Scattering"
The 15th Symposium on Dry Process, (1993).
- [5] 石橋健作、横山新、宮崎誠一、廣瀬全孝
"中エネルギーイオン散乱法によるイオンダメージ評価"
第54回応用物理学会学術講演会(1993) 講演予稿集 No.2, p.572, 28pY1.
- [6] 市川 善之、市川 博、横山 新、小柳 光正、廣瀬 全孝
"中エネルギーイオン散乱法 (MEIS) によるSi基板上の単結晶Alの評価"
第54回応用物理学会学術講演会(1993) 講演予稿集 No.2, p.573, 28pY2.
- [7] S. Yokoyama, Z. Radzimski, K. Ishibashi, T. Watanabe and M. Hirose
"Helium Ion Beam Induced Arsenic Atom Displacement Studied by Medium-Energy Ion Spectroscopy"
Fall Meeting of the Mat. Res. Soc., Boston (1994).
- [8] Z. Radzimski, S. Yokoyama, K. Ishibashi and M. Hirose
"The Performance Study of Ion Implanter Based Medium Energy Ion Spectroscopy with Solid State Detector"
Fall Meeting of the Mat. Res. Soc., Boston (1994).
- [9] 市川 善之、市川 博、後藤 祐史、横山 新、廣瀬 全孝
"中エネルギーイオン散乱法(MEIS)による単結晶AlへのArイオン注入のその場観察"
第41回応用物理学関係連合講演会(1994) 講演予稿集 No.2, p.611, 31aZP8.
- [10] 出口 忠義、橋本 誠、宮崎 誠一、廣瀬 全孝
"ラマン分光法によるイオン注入Sbの析出評価"
第41回応用物理学関係連合講演会(1994) 講演予稿集 No.2, p.643, 28aZL11.
- [11] 出口 忠義、石橋 健作、三富士 道彦、宮崎 誠一、廣瀬 全孝

"イオン注入Sb析出過程のラマン散乱及び中エネルギーイオン散乱による評価"
第42回応用物理学関係連合講演会(1995) 講演予稿集 No.2, p.820, 30aQ6.

[12] 木地 剛、西山 文隆、芝原 健太郎、横山 新
"Ar⁺,Si⁺イオン注入Si表面のTiシリサイド反応のイオン散乱による評価"
第44回応用物理学関係連合講演会(1997) 講演予稿集 No.2, p.607, 29pZ10.

[13] 木地 剛、横山 新
"Sb⁺イオン注入Si表面のTiシリサイド反応の評価"
第58回応用物理学学会学術講演会(1997) 講演予稿集 No.2, p.825, 4aD4.

(3) 出版物

[1] 廣瀬全孝
"次世代ULSI製造のための表面反応プロセス"
サイエンスフォーラム (1994) 第一章.

(4)出願特許等

[1] 廣瀬全孝、横山新、ズビニエフ・ラジムスキー、阿川義昭、桜田勇蔵
"表面分析兼イオン注入装置" (出願日：1993. 3. 29) .特許出願番号:特願 平5-92351号

[2] 廣瀬全孝、横山新、ズビニエフ・ラジムスキー、阿川義昭、桜田勇蔵
"イオンビーム表面分析方法" (出願日：1993. 3. 29) .特許出願番号:特願 平5-92352号

(5)その他

[1] 日刊工業新聞 (1993. 8. 28) 「半導体表面の不純物 2桁高い検出感度 広島大 MEISで成功」

[2] 半導体産業新聞 (1993. 9. 29) 「広島大 半導体表面の不純物検出 MEISで2桁高い感度」

第2章 本研究の背景と目的

先端エレクトロニクスデバイスの進展は依然として飽和することなく、さらなる高性能デバイスの開発が行われている。しかし、シリコンデバイス製造という観点からは歩留まりという言葉に代表されるように、プロセス技術における欠陥制御ということがより大切となる¹⁾。加工されるウエハ表面で起こる反応や汚染の実態をなるべく正確に把握し、制御することが必要である²⁾。

これらのプロセス評価技術の一つに中エネルギーイオン散乱法(MEIS)³⁾があげられる。イオン散乱法⁴⁾は、主として結晶構造や原子配置の変化を高精度で探る手法であり、その特徴としては、実空間での解析であること、散乱軌道の追跡が比較的単純な古典的散乱過程で記述できることなどがあげられる。特に、200keV程度の中エネルギー領域では高エネルギーイオン散乱法(RBS, HEIS)の特徴と表面敏感な低エネルギーイオン散乱法(LEIS)の特色をあわせもった分析が可能である。なぜなら、イオン散乱断面積は入射イオンエネルギーEの自乗に反比例するため²⁾、MEISでは散乱断面積が大幅に大きくなる。すなわちイオン散乱の微分断面積は、 $dS/d\Omega = (Z_1 Z_2 e^2 / 8 \pi \epsilon_0 E)^2 / \sin^4 \theta / 2$ で与えられる。ここで Ω は散乱方向の立体角、 Z_1 、 Z_2 はそれぞれ入射イオン及び標的原子の原子番号、 θ は散乱角、 ϵ_0 は真空の誘電率である。一方で、入射イオンに対する電子阻止能は $E^{1/2}$ に比例するため同じオーダーである。このことはMEISの深さ方向の分解能が、1~3MeVの入射イオンエネルギーを用いるRBSに比べ著しく改善されることを意味している。

最近の半導体デバイスは活性領域が極薄化し、分析領域がMEISの深さ方向測定領域(~100nm)に良く合うようになってきた。また50~200keVというエネルギーは、現在LSIプロセスに用いられているイオン注入装置のエネルギー領域とほぼ同じであるため、イオン注入装置の一部を改造することによって比較的容易に中エネルギーイオン散乱の測定が可能であり、今後の半導体開発で広く利用される評価技術になる可能性を持っている。

本研究では、まず、従来のRBSと比較するための実験を行ない⁵⁾、MEISの深さ方向の分解能が、RBSに比べ著しく改善されることを確認した。さらに、荷電粒子の検出器を飛行時間測定型(TOF: Time Of Flight)^{6,7)}にすることにより、固体検出器(Solid State Detector : SSD)では検出の難しい軽元素の把握や、分解能の向上により表面の元素の組成や欠陥の程度についての詳細なプロファイルを得

ることが可能となる。

まずプラズマプロセスにおける損傷の評価⁸⁾をMEISにより行った。プラズマプロセスは、アッシング、エッチング、CVD、スパッタ堆積等に使われているが、デバイスの微細化に伴って、直接プラズマに曝されたり、プラズマ中の高エネルギー粒子によって半導体表面に生ずる損傷が問題になっており高感度な損傷評価の方法が要求されている。

次にシリサイド反応の評価を行った。従来、半導体デバイスは比例縮小則⁹⁾を基本概念として性能向上を果たしてきたが、微細化がデバイス性能を制限する要因として、オーミックコンタクト抵抗や配線抵抗の増大がある。現在では金属/半導体界面で起こるシリサイド化反応を利用して寄生抵抗の低減が実現されているが、固相界面反応はソース・ドレイン電極領域のp-n接合の破壊や基板不純物の再分布をもたらす。従って、デバイス寸法の微細化とともに界面反応の理解と制御が一層重要になる。

これらの評価に適した中エネルギーイオン散乱法を用いて、半導体プロセスを詳細に評価することを目的とし本研究を行った。

参考文献

- 1) 廣瀬 全孝： 「次世代ULSI製造のための表面反応」サイエンスフォーラム(1994) 第一章
- 2) 津屋英樹: "超LSIプロセス制御工学" 丸善 (1995)
- 3) 尾浦憲治郎, "表面科学"14 (7) (1993) 382.
- 4) Wei-Kan Chu, J.W. Mayer and M.A. Nicolet: Backscattering Spectrometry (Academic Press, New York, 1978). p. 29
- 5) A. Hiraki: Mater. Sci. 9 (1972) 489.
- 6) M. H. Mendenhall and R. A. Weller: Nucl.Instrum. & Methods B40/41 (1989) 1239.
- 7) M. H. Mendenhall and R. A. Weller: Nucl.Instrum. & Methods B47 (1990) 193.
- 8) G.S. Oehrlein: Proc. of Symp. on Dry Process (Tokyo, 1986) p.59.
- 9) R.H.Dennard, F.H.Gaensslen, H.N.Yu, V.L.Rideout, E.Bassous and A.R.LeBlanc : IEEE J. Solid-State Circuits SC-9, 256 (1974).

第3章 中エネルギーイオン散乱法の原理

エネルギーと方向のよくそろったイオンビームを試料表面に入射させ、試料内原子との衝突を経てある方向に散乱、放出されてくる粒子のエネルギー分布や角度分布の測定から、試料表面、界面の構造や組成を調べる手法が一般にイオンビーム分析法である。衝突の際には、イオンと標的原子間の古典的な二体弾性衝突と同時に、電子励起、反跳、衝突カスケード、2次イオン生成、場合によってはX線放出、核反応なども生じるが、このうち、主として弾性衝突により散乱されてくるイオン(粒子)を解析する手法がイオン散乱法である¹⁾。イオン散乱法は、用いるイオンのエネルギーで大別すると、MeV領域の高エネルギーイオンを用いる高エネルギーイオン散乱法、100keV領域の中エネルギーイオン散乱法、keV領域の低速イオン散乱法の3つがある。それぞれ、解析できる領域や分解能などが大きく異なり、目的に応じて広く利用されている²⁾。

3.1 イオン散乱法の理論

3.1.1 イオンの散乱過程

(a) 散乱因子

数keVから数MeV程度に加速したイオンと固体内の原子との衝突過程は古典力学の範囲の単純な2体衝突で記述できる。また、散乱の前後の状態だけが問題になる場合では原子間ポテンシャルの種類などを考慮する必要がないので問題はきわめて簡単になる。図3-1に実験室系で示した衝突の様子を示す。ここで、入射粒子が衝突によりどれだけエネルギーを失うかを考えてみる。衝突においてエネルギーと運動量が保存されるとすると次の式が成立する。

エネルギー保存則から

$$E_0 = E_1 + E_2 \quad (3-1)$$

運動量保存則から

$$(M_1 E_0)^{\frac{1}{2}} = (M_1 E_1)^{\frac{1}{2}} \cos \theta + (M_2 E_2)^{\frac{1}{2}} \cos \phi \quad (3-2)$$

$$(M_1 E_0)^{\frac{1}{2}} \sin \theta = (M_2 E_2)^{\frac{1}{2}} \sin \phi \quad (3-3)$$

ここで、 M_1 、 M_2 は入射粒子と標的粒子の質量、 E_0 は衝突前の入射粒子のエネルギー、 E_1 と E_2 は衝突後の入射粒子と標的粒子のエネルギー、 θ と ϕ は、図3-1で示した実験室系での粒子の散乱角と反跳角を示す。式(3-1)～式(3-3)から

ϕ と E_2 を消去すると次の式を得る。

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{M_1}{(M_1 + M_2)} \right]^2 \left[\cos \pm \left(\frac{M_2^2}{M_1^2} - \sin^2 \theta \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (3-4)$$

±の記号は、 $(M_1/M_2) > 1$ (軽い粒子を重い粒子にぶつけるとき) では正符号をとり、 $(M_1/M_2) < 1$ (重い粒子を軽い標的にぶつけるとき) では両符号をとる。両符号をとるのは $\sin \theta < (M_1/M_2)$ かつ $|\theta| < \pi/2$ のとき、すなわち極端な前方散乱のときに限られる。たとえば、 $M_1=4$ (He)、 $M_2=1$ (H) のような場合では $\theta=14.5^\circ$ 以下の散乱角に限定される。このとき2つの解が現れるのは、反跳角が 90° に近い散乱と反跳角が 0° に近い散乱とが同じ散乱角 θ を与えることによる。また K は散乱因子ともよばれる³⁾。

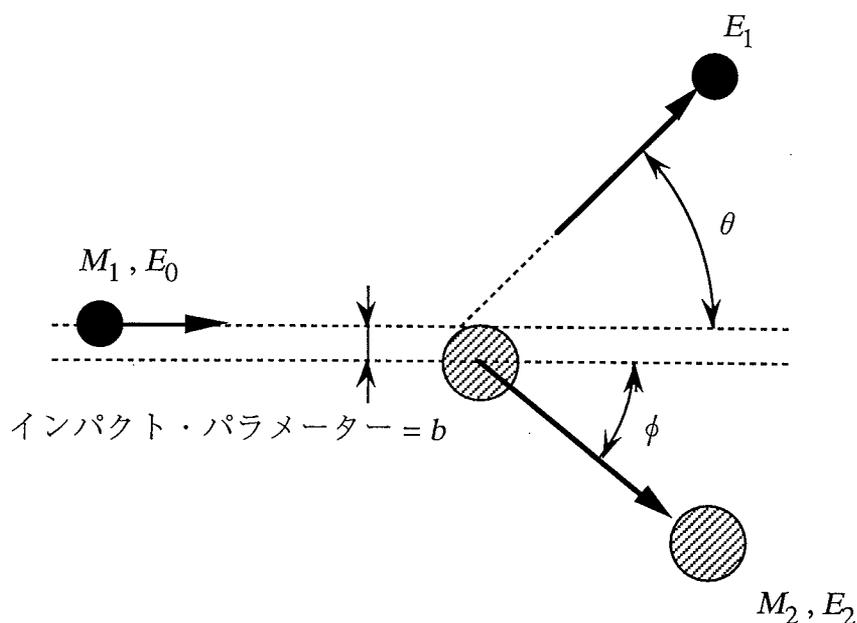


図3-1 古典的な粒子の散乱を考えるときの体系

(b) 中心力による散乱

ボーア速度よりも十分速い高速のイオンあるいは原子は原子と衝突するときに電子雲を突き抜けて原子に接近するため、その相互作用は原子核どうしのク

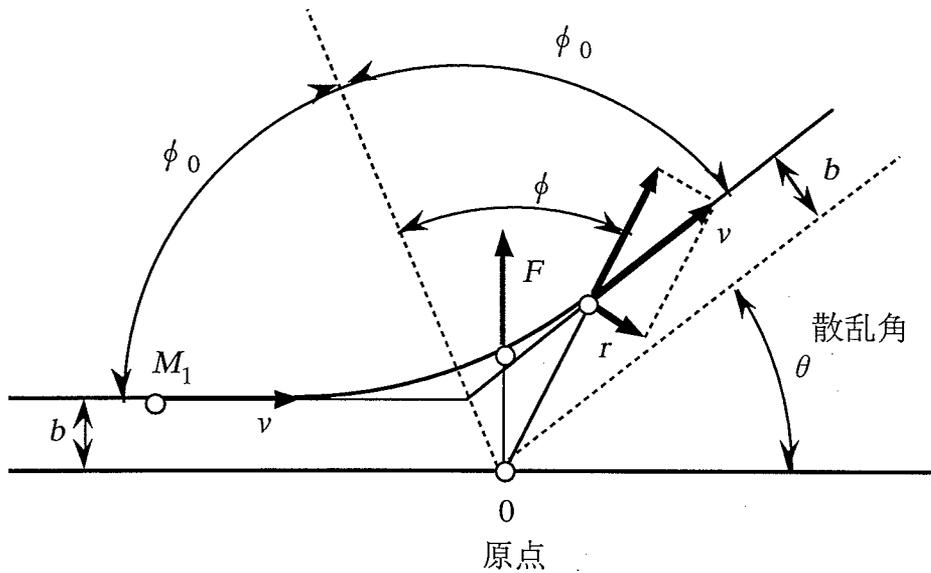


図3-2 中心力による散乱を考察するときの図

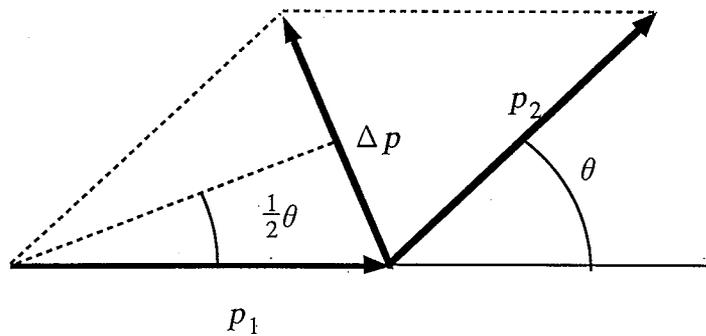


図3-3 衝突の前後における運動量の変化 Δp を図形的に求めるときの考え方

一ロン力によるものになる。このときの散乱断面積を考察してみる。電荷 Z_1e をもつ粒子が電荷 Z_2e をもつ粒子に接近して斥力により散乱を受ける。図3-2のような体系での散乱では2つの粒子に働く力は、

$$F = C_0 \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2} \quad (3-5)$$

で表される。ただし、 $C_0 = 1/(4\pi\epsilon_0)$ である。ここで p_1 と p_2 をそれぞれ衝突前後

の運動量とする。図3-3から衝突の前後における運動量の変化は $\Delta p = p_1 - p_2$ である。この計算では運動量の大きさは変化しないと考える。これは非常に軽い粒子が重い粒子に衝突するとき、すなわち反跳を受けるのが重い粒子であるときにはよい近似である。運動量の変化は図形を用いた考え方で求めることができ、図3-3から、

$$\frac{1}{2} \frac{\Delta p}{M_1 v} = \sin \frac{\theta}{2} \quad (3-6)$$

となる。また、ニュートンの運動方程式より $F = dp/dt$ であるから、

$$\Delta p = \int (dp)_x = \int F \cos \phi dt = \int F \cos \phi \frac{dt}{d\phi} d\phi \quad (3-7)$$

を得る。 F はクーロン力で半径方向に働く。ここで、積分変数を t から ϕ に変える。次に角運動量を調べると、図から衝突前の原点に対する入射粒子の角運動量は $M_1 v b$ であることがわかる。 b はインパクトパラメーターとよばれる距離である。一方、衝突後の原点に対する角運動量は図より、 $M_1 \cdot r (d\phi/dt) \cdot r$ で与えられることがわかる(原点と散乱される粒子を結ぶ線に平行な速度成分は角運動量に寄与しない)。よって角運動量保存の法則より、

$$M_1 v b = M_1 r^2 \frac{d\phi}{dt} \quad (3-8)$$

$$\therefore \frac{dt}{d\phi} = \frac{r^2}{v b} \quad (3-9)$$

式(3-7)に式(3-9)を代入するとクーロン力を考慮して、

$$\Delta p = F \int \cos \phi \frac{r^2}{v b} d\phi = \frac{Z_1 Z_2 C_0 e^2}{v b} \int \cos \phi d\phi \quad (3-10)$$

$$= \frac{Z_1 Z_2 C_0 e^2}{v b} (\sin \phi_2 - \sin \phi_1) \quad (3-11)$$

となる。図3-3より、 $\phi_1 = -\phi_0$ で $\phi_2 = \phi_0$ かつ $2\phi_0 + \theta = \pi$ であるから、 $\sin \phi_2 - \sin \phi_1 = 2\sin(\pi/2 - \theta/2) = 2\cos(\theta/2)$ となるので式(3-11)に代入して、

$$\Delta p = 2M_1 v \sin \frac{\theta}{2} = \frac{Z_1 Z_2 C_0 e^2}{v b} 2\cos \frac{\theta}{2} \quad (3-12)$$

を得る。この式からインパクトパラメーター b と散乱角 θ の関係を得ることが

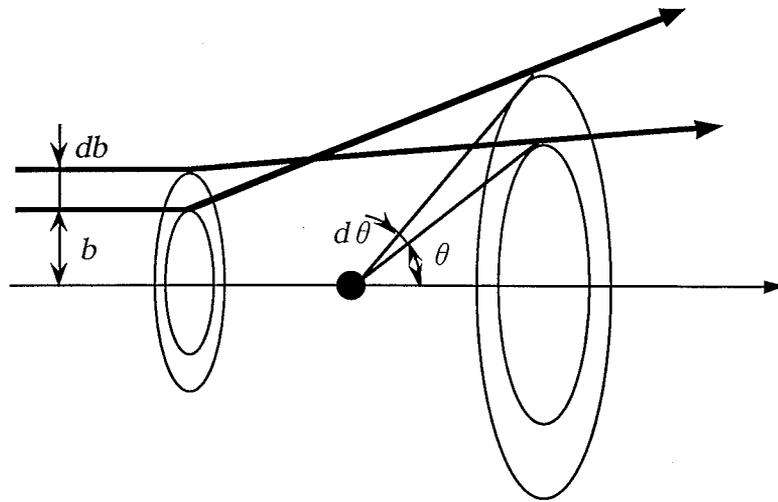


図3-4 インパクトパラメータ b と散乱角の関係

でき、

$$b = \frac{Z_1 Z_2 C_0 e^2}{M_1 V^2} 2 \cot \frac{\theta}{2} = \frac{Z_1 Z_2 C_0 e^2}{2E} \cot \frac{\theta}{2} \quad (3-13)$$

となる。微分断面積とインパクトパラメータの関係は図3-4より、

$$2\pi b db = -\delta(\theta) 2\pi \sin \theta d\theta \quad (3-14)$$

であるから、

$$\delta(\theta) = \frac{-b}{\sin \theta} \frac{db}{d\theta} = \left[\frac{Z_1 Z_2 C_0 e^2}{4E} \right]^2 \frac{1}{\sin^4 \left(\frac{\theta}{2} \right)} \quad (3-15)$$

となる。この断面積の式を最初に導出したのはラザフォードであるが、後に実験的に断面積が $\sin^{-4}(\theta/2)$ と E^{-2} に比例することが確かめられた。この式は、散乱角に関していえば大角散乱($\theta \approx \pi$)はほとんど起きないということを示している。また断面積は Z_1 と Z_2 それぞれの2乗に比例することは、分析法を理解する上で重要である。

3.1.2 イオンのエネルギー損失過程

固体に入射したイオンは、電子との相互作用および原子または原子核との衝突によりエネルギーを失う。よって、粒子が単位長さ進むときに失うエネルギー

一、すなわち阻止能は2つの寄与に分類できる。前者の寄与によるものを電子阻止能とよび後者の寄与によるものを核阻止能とよぶ。

一般的に、イオンがエネルギーを失う過程は入射イオンのエネルギーが高いとその物理的な取扱いは比較的簡単である。ここでいう高エネルギーイオンとは、軌道電子よりも十分早い速度、すなわち、ボーア速度 $v_0=2.2\times 10^6$ m/sよりも速いイオンである。この速度をエネルギーにすると ^4He で100keV、 ^1H で25keVである。この場合、固体内でイオンはその軌道電子をはぎ取られ原子核となって進むと考えてよい。このときに広角散乱を受ける断面積は数barn($=10^{-24}\text{cm}^2$)である。もし、断面積を10barnとして 1m^2 に、 1×10^{19} 個の原子があるとすると、 1m^2 当りを透かしてみると原子核の占める面積はわずか $1\times 10^{-8}\text{m}^2$ にすぎないことがわかる。このことから入射したイオンの原子核は電子雲の中を進んでおり、そのときのエネルギー損失のおもな原因は電子との相互作用であることが想像できる。また、原子核の速度は軌道電子よりも速いので相互作用の瞬間は非常に短い。よって入射したイオンの原子核が電子雲を通過した後も電子はほとんど動かない。また通過前後で電子の軌跡に平行な方向の力は反対に打ち消し合うから垂直な方向に働く力のみを考慮する。入射粒子の電荷が Z_1e であるから、入射粒子から電子に伝達される運動量は、

$$\Delta p = \frac{2Z_1C_0e^2}{bv} \quad (3-16)$$

となる。相対論的な効果を見れば、電子のエネルギーは、

$$T = \frac{\Delta p^2}{2m} = \frac{2Z_1^2C_0^2e^4}{b^2mv^2} \quad (3-17)$$

である。 m は電子の質量である。電子に伝達されるエネルギーが T と $T+\Delta T$ になる微分断面積 $d\delta(T)$ は、

$$d\delta(T) = -2\pi b db \quad (3-18)$$

であるから単位長さ進むときにイオン(原子核)が失うエネルギー、すなわち、阻止能 $-dE/dx$ は電子のときと同じように次のように表される。

$$-\frac{dE}{dx} = n \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T d\delta(T) \quad (3-19)$$

ここで、 n は単位体積中の電子の数である(原子の数ではない)。式(3-18)を使っ

て積分変数をインパクトパラメーターに変えると、

$$\frac{dE}{dx} = n \int_{b_{\min}}^{b_{\max}} T 2\pi b db = \frac{4\pi Z_1^2 C_0^2 e^4}{mv^2} \ln \frac{b_{\max}}{b_{\min}} \quad (3-20)$$

を得る。さて、 b_{\min} は最もインパクトパラメーターが小さい衝突を意味しているが、ここでは簡単のためにイオンと電子の衝突で静止していた電子が $2v$ の速度をもらったと考える。 $T_{\max}=2mv^2$ だから対応するインパクトパラメーターは、

$$b_{\min} = \frac{Z_1 C_0 e^2}{mv^2} \quad (3-21)$$

である。 T_{\min} としては、原子のイオン化エネルギーと考えて $T_{\min}=I$ とおく。

$$b_{\max} = \frac{2Z_1 C_0 e^2}{\sqrt{2mv^2 I}} \quad (3-22)$$

式(3-21)と式(3-22)を式(3-20)に代入して、

$$\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi Z_1^2 C_0^2 e^4 n}{mv^2} \ln \frac{2mv^2}{I} \quad (3-23)$$

を得る。より厳密な計算をすると、

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z_1^2 C_0^2 e^4 n}{mv^2} \ln \frac{2mv^2}{I} \quad (3-24)$$

を得られることが知られている⁴⁾。この式はエネルギーの高いところでは阻止能が入射エネルギーの逆数に比例することを示しているので、 E 分の 1 特性ともいわれる。また、これは電子との相互作用による阻止能であるから電子阻止能である。さらにイオン化エネルギー I はほぼ $10Z_2$ (eV)で表すことができる。また、標的となる固体の原子密度を N とすると固体中の電子はすべて「阻止」に参加するので $n=NZ_2$ となる。阻止能を表すには、 dE/dx (eVÅ⁻¹)のほかにこの値を密度 ρ や原子密度 N で割った値、すなわち、 $(1/\rho)dE/dx$ (eV(μg/cm⁻¹))や $(1/N)dE/dx$ (eVcm²またはeVcm²/10¹⁵atom)も使われる⁴⁾。

次にイオンが原子核とのクーロン衝突(相互作用)で失うエネルギーを見積もってみる(核阻止能)。式(3-24)を導出するのと同じ手順で、 e 、 n 、 m をそれぞれ $Z_2 e$ 、 N 、 $M_2 \cdot m_p$ で置き換える。ここで、 Z_2 、 M_2 は標的原子の原子番号と質量数で m_p は陽子の質量である。

$$\left[\frac{dE}{dx} \right]_n = \frac{4\pi Z_1^2 Z_2^2 C_0^2 e^4 N}{M_2 m_p v^2} \ln \frac{b_{\max}}{b_{\min}} \quad (3-25)$$

式(3-20)と式(3-21)の比較から対数の項の寄与は少ないとして無視して、

$$\frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_e}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_n} = \frac{M_2 n m_p}{Z_2^2 N m} = \frac{M_2 m_p}{Z_2 m} \cong 3600 \quad (3-26)$$

を得る。すなわち高エネルギーイオンの減速過程では電子阻止能の寄与のほうが核阻止能より数桁大きいことがわかる。

3.2 イオン散乱法による構造解析

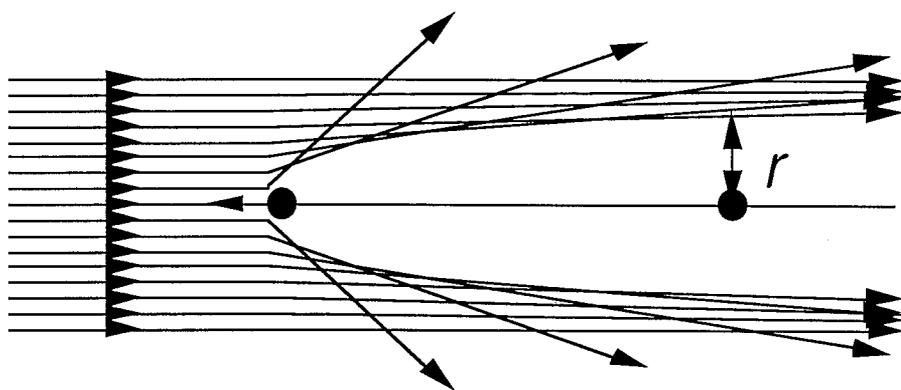
前節で述べたように、イオンと固体表面との散乱は軌道が定義される古典力学の範囲の議論でよいので、実空間での直感的な解釈が可能である。

イオンのエネルギーがkeV程度のときの低速イオン散乱をISS(Ion Scattering Spectroscopy)、数百KeV以上の高エネルギーイオン散乱をHEIS(High Energy Ion Scattering)という。また、中間のエネルギー(数十keVから2、3百keV)のイオン散乱の場合をMEIS(Medium EIS)ともいう。HEISはしばしばラザフォード後方散乱(RBS、Rutherford Backscattering Spectroscopy)と呼ばれるが、薄膜をチャンネルリングしたイオンを透過で測定する場合もある。

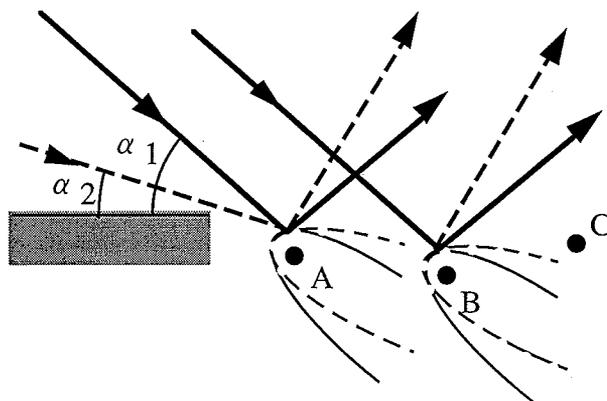
ISSにおいては、シャドウコーンの半径が1~2Åと大きく(散乱断面積が大きく)、表面原子層領域の構造解析に有効である⁵⁾。高エネルギーイオン散乱法ではシャドウコーン半径が0.1Åオーダーと小さく、しかもこの値は格子振動の振幅と同程度であることもあって、入射条件によって、表面10原子層から数ミクロンの深さまでの構造解析に利用される。MEISは、RBSのエネルギー分解能すなわち深さ分解能を格段に向上させたものに相当し、イオンの分析・検出器の選択により、ISSとRBSとの特徴を合わせ持った測定も可能となる。ここでは、ISSとRBSとの場合に分けて説明する。

3.2.1 ISSによる構造解析

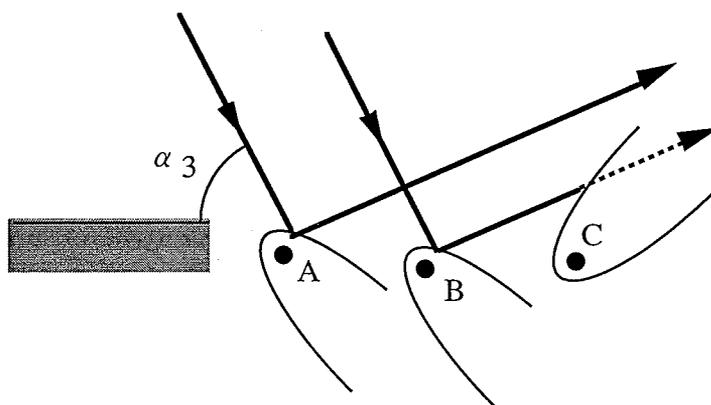
低速イオンの原子との散乱における軌跡を模式的に描くと図3-5(a)のようになる⁶⁾。この程度の入射エネルギーのイオン(質量 M_0 、電荷 Z_0)とターゲット原子(質量 $M(>M_0)$ 、電荷 Z)とのクーロン相互作用は、核外電子との相互作用で修



(a) シャドウコーン



(b) シャドウイング



(c) ブロッキング

図3-5 イオン散乱法の原理の模式図

$$V(r) = f(r) \frac{Z_0 Z e^2}{r^2}$$

(3-27)

正された次式の相互作用ポテンシャルで表される。

$f(r)$ のとり方でいろいろな型のポテンシャルを表すことができる。いずれの場合も定性的には図のような軌跡を与える。

図3-5(a)のように直衝突(IC、Impact Collision)の場合は逆方向に跳ね返されるが、衝突パラメーターが大きくなると散乱角が小さくなる。したがって、図に示すように原子の後ろにはイオンの入り込めない領域、シャドウコーンが形成される。コーンのすぐ縁はイオンの軌跡が密になる領域となる。エネルギーが高くなるとコーンは細くなる。(3-4)式より、 E_1 はターゲット原子の質量 M_2 に依存する。したがって、散乱角と散乱イオンの計測エネルギーを決めると、散乱原子が同定できることになる。

この方法で構造を決定していく指針を図3-5(b)、(c)に模式的に示す。(b)において表面から角 α_1 で入射させたときは、A、Bいずれの原子も測定に寄与する。しかし、原子Aのシャドウコーンがちょうど原子Bの散乱点をよぎるような方向(α_2)へ入射方向を変えると、原子Bからの散乱が一時強くなり(上述のコーンの縁での線束増大効果)、さらに角度を変えると原子Bはシャドウコーンに完全に入ってしまい、Bからの散乱がなくなる。これをシャドウイングと呼ぶ。この角度はA、B原子間の距離と原子A、Bを結ぶ方向が表面となす角、および原子A、Bのシャドウコーンの大きさで決まる。一方、(c)で示すような入射方向 α_3 では、原子Bで散乱された原子が原子Cで散乱されてしまい、計測に寄与しなくなる。これをブロッキングと呼ぶ。ブロッキングを起こす入射角も、原子B、C間の距離と原子B、Cを結ぶ方向が表面となす角、および原子B、Cのシャドウコーンの形で決まる。

しかし、問題点がいくつかある。その1つはシャドウイングとブロッキングの角度が原子A、B、Cのシャドウコーンの相対的な位置で決まり、相対的な原子位置に直接関係して決まらないことである。また構造が未知の場合、シャドウイングかブロッキングかの区別がつきにくい。このようなあいまいさを取り除いて、簡単化したのが直衝突ISS(ICISS)である。180度散乱なので、シャドウイングは原子Aのコーンが原子Bをよぎる点で始まり、幾何学的により簡単な関係にある。図3-6は表面に規則的に並んだ原子Aに、ICISS条件でイオンが衝突したときを示している。表面への入射角を50度付近から徐々に減らしてゆくと、臨界角 α でシャドウイングにより原子Aからの信号はなくなる。このときの臨界角 α と原子間の距離 d (格子定数から計算)から、シャドウコーンを求めるのに必要な $L(=d\cos\alpha)$ と $R(=d\sin\alpha)$ を求める。この実験を異なった結晶方位(異

なった d で行ない、シャドウコーンの形を求めることができる。

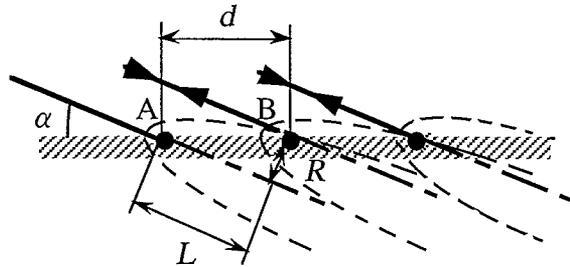


図3-6 ICISSの原理の模式図

3.2.1 RBSによる構造解析

ISSと原理は同じだが、より高いエネルギーの1次イオンを使う場合をRBSとよぶ。RBSでは、ほとんどの場合MeVオーダーのHeイオンを用いる。MeVオーダーであるから、イオンは通常のイオン銃ではなく小型の加速器から得る。

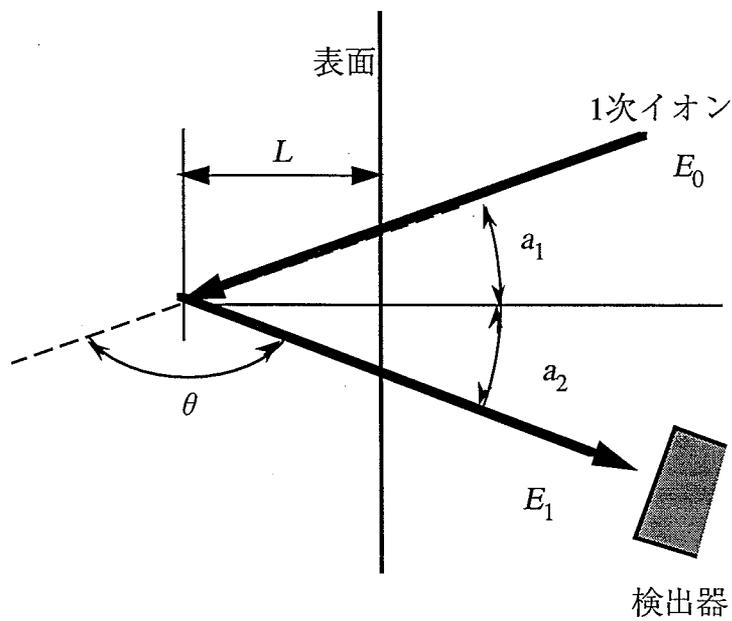


図3-7 RBSにおける実験系

図3-7にRBSの実験体系を示す。ISSの場合とは異なり散乱粒子のエネルギーもかなり高いので、表面障壁型のSiの半導体検出器で分析する(3.3参照)。さらに、ISSでは表面で散乱を受け中性化を逃れたもののみを検出していた。しかし、RBSでは1次イオンのエネルギーが高いため表面層から相当深い層まで1次イオンは浸入するので、かなり深い層からの散乱イオンも検出することになる。ちなみに、1MeVのHeイオンではSiに数 μm 浸入する。さて、この浸入する過程でイオンはエネルギーを失う。ある点で散乱を起こすとそこでまたエネルギーを失う(式(3-4)参照)。そして、散乱した点から表面に出るまでにまたエネルギーを失う。固体内を進む粒子を止めようとする「力」を阻止能といい、 $-(dE/dx)$ で表す(単位長さ進むときに失うエネルギー)。図のように、 E_0 のエネルギーで入った1次イオンが、深さLで散乱を受けたとすると、散乱直前のエネルギー E_t は次の式で表される。

$$E_t = E_0 - \int_0^L \frac{1}{\cos(a_1)} \left(\frac{dE}{dx} \right) dx \quad (3-28)$$

ここで、散乱因子K(式(3-4)参照)を用いると、入射後真空中に出てきたときのエネルギー E_1 は次のようになる。

$$E_1 = K \cdot E_t - \int_0^L \frac{1}{\cos(a_2)} \left(\frac{dE}{dx} \right) dx \quad (3-29)$$

よって、

$$E_1 = K \cdot E_0 - \left\{ K \cdot \int_0^L \frac{1}{\cos(a_1)} \left(\frac{dE}{dx} \right) dx - \int_0^L \frac{1}{\cos(a_2)} \left(\frac{dE}{dx} \right) dx \right\} \quad (3-30)$$

となる。もしも、 (dE/dx) がエネルギーの変化に対してあまり大きく変化しなければ、積分は次のように近似できる(表面エネルギー近似)。

$$E_1 = K \cdot E_0 - \left\{ K \cdot \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \times \frac{1}{\cos(a_1)} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{K \cdot E_0} \times \frac{1}{\cos(a_2)} \right\} L \quad (3-31)$$

(dE/dx) の値はZieglerがまとめたデータがある。図3-8はSi中の ^4He イオンのエネルギーに対する阻止断面積($\epsilon = dE/Ndx$)の測定結果である⁷⁾。また、RBSではクーロン力による散乱を利用しているので散乱断面積も式(3-15)から計算した値を使用することができ、定量性も比較的よい。

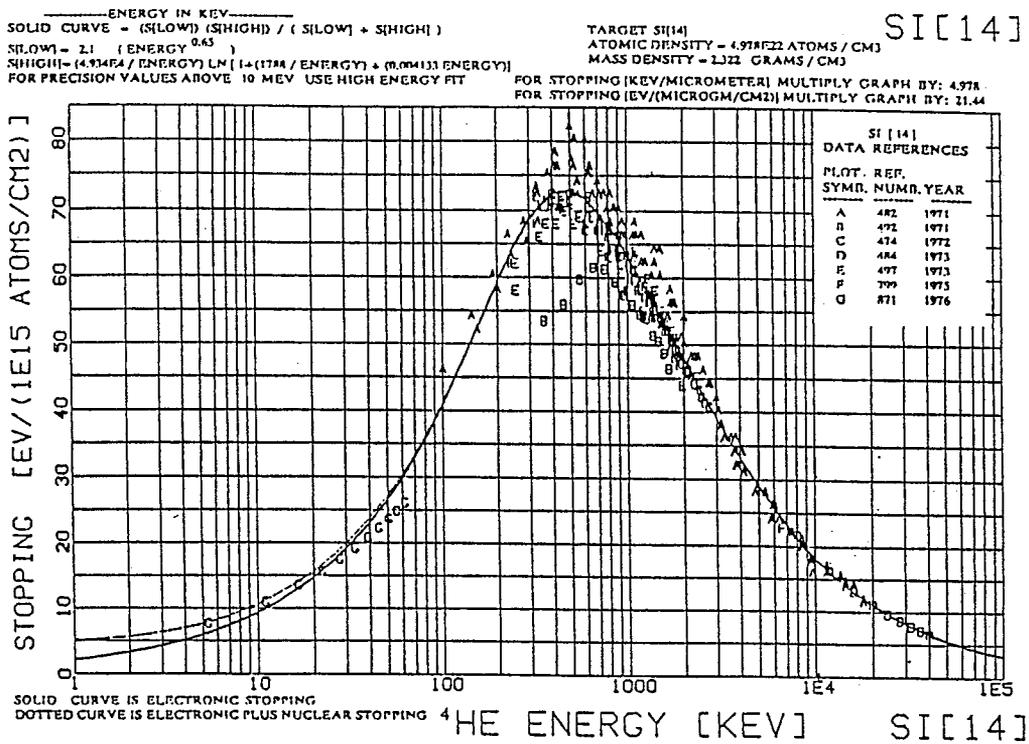


図3-8 Si中の⁴Heの阻止断面積の値

ここで実際のRBSスペクトルがどのようになるかを考えてみる。いま、ある元素A(M_2, Z_2) (質貫数、原子番号)からなる基板の上に他の元素B(M_3, Z_3)からなる厚さ t の層があるとする。ここで、 $M_2 < M_3, Z_2 < Z_3$ とする。

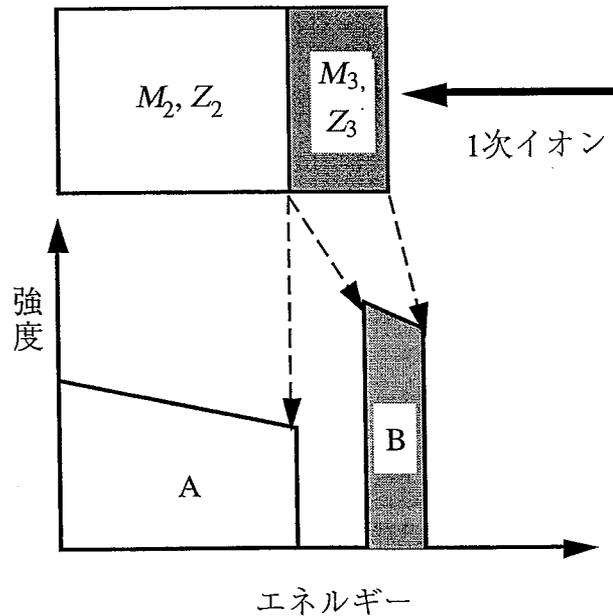


図3-9 軽元素(A)の上に重元素(B)が乗っているときのRBSスペクトルの図

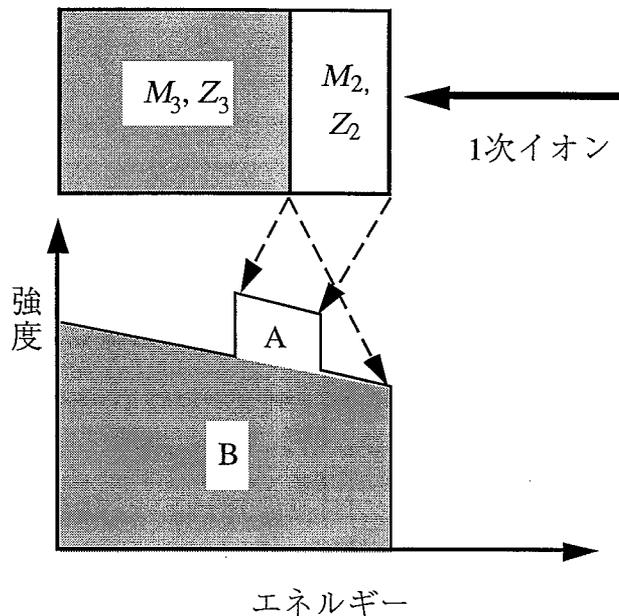


図3-10 重元素(B)の上に軽元素(A)が乗っているときのRBSスペクトルの図

入射粒子は重いものと衝突した散乱のときのほうがエネルギーを失わないから図3-9に示すようなスペクトルが得られる。エネルギーが低くなると強度が大きくなるのは式(3-15)からわかるように、散乱断面積がエネルギーの2乗に反比例するからである。元素Bからの強度が大きいのは同様に散乱断面積がZの2乗に比例するからである。また、元素Bの厚さは散乱粒子のエネルギー幅に比例していることがわかる。ここで元素Bが基板で、その上に元素Aの膜があるときにはどのようなスペクトルになるかを図3-10に示す。図からわかるように元素Aからの信号は、元素Bからの大きなバックグラウンドの上に乗ってしまっている。ここにRBSが重元素中の軽元素の分析にむかない理由がある。MEISでは入射イオンエネルギーがRBSに比べ低いために、この傾向が顕著にあらわれる。

ところで、RBSにおいてはシャドウコーンは大変小さく、熱振動程度のわずかな変位があると真後ろの原子をシャドウイングすることができない。よって背面散乱の配置では、飛び出してくるイオンは1回のほぼ直衝突を受けたものとなる。この場合、結晶の原子列に平行にイオンを入射させない(random方位という)と、結晶のすべての原子が散乱に寄与する。したがって、エネルギースペクトルから、式(3-4)を用いて組成の分析ができる。しかし、この場合表面の構造に関する知見は得られない。原子列に平行に入射させると(aligned方位

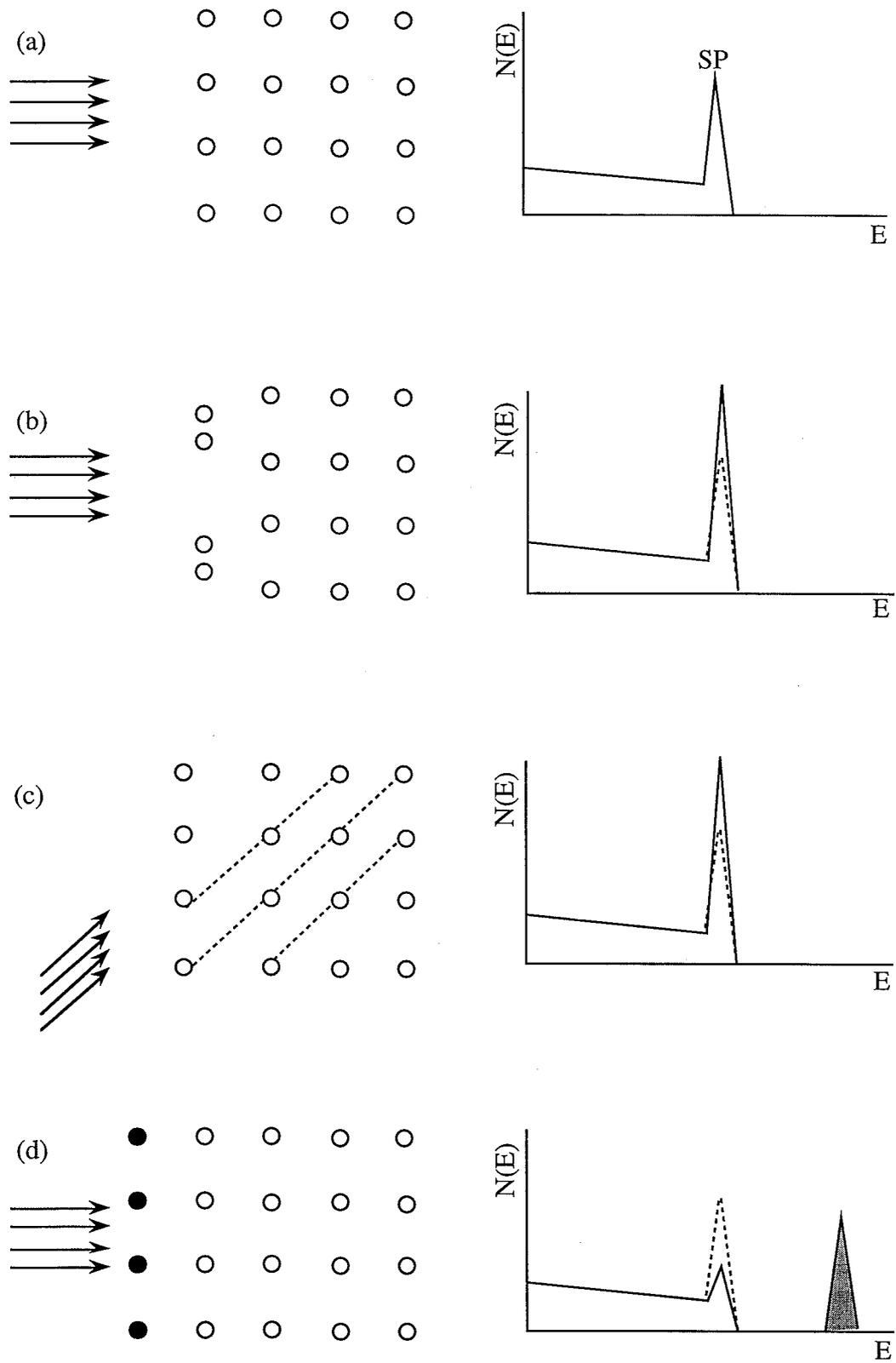


図3-11 RBSにおける表面ピークとその構造依存性を示す模式図

という)、理想的な場合はイオンから見ると表面原子だけが見え、その他の原子は散乱に寄与しない。表面原子からの散乱ピークを表面ピーク(SP、SurfacePeak)という(図3-11(a))。表面原子に当たらないイオンは原子間ポテンシャルの谷に集中して結晶奥深く進入する(チャンネルリング)が、チャンネルから外れたイオンは結晶原子に衝突してスペクトルに寄与する。ただし、イオンは往復の途中でエネルギーを失うので、SPよりエネルギーが深さに比例して減少している。したがって、理想結晶表面の場合には図3-11(a)に示すようなスペクトルが期待される。(b)、(c)、(d)はそれぞれ、表面原子が面内に変位した場合、面法線方向に変位した場合、異種原子(重い原子を仮定している)が吸着した場合に矢印方向にイオンを入射させたとき期待されるスペクトルを示す。このような指針で解析するのであるが、熱振動などのため、幾何学的にはSPに寄与しないはずの第2層以下の原子もSPに寄与する。最終的には、モンテカルロシミュレーションなどと比較しながら解析を進めねばならない⁸⁾。

3.3 荷電粒子のエネルギー分析器

イオン散乱法による表面分析において固体表面から放出される荷電粒子のエネルギー分布を測定し、そこから情報を得るため荷電粒子のエネルギー計測はきわめて重要である。荷電粒子の分析法には、大まかに分けて、パルス波高分析法、飛行時間法(TOF: time of flight)、偏向法がある。これらの計測法は荷電粒子の種類、エネルギー、さらに分析の観点などにより使い分けられる。パルス波高分析法による固体検出器はおもにRBSで使用され、ISSでは飛行時間法や偏向法を用いた分析器が使用されている。ここでは、本研究のMEIS測定装置で使用している固体検出器及び飛行時間法による分析器(現在立ち上げ中)について述べる。

3.3.1 固体検出器

固体検出器(Solid State Detector: SSD)とは、Si、Geなどの半導体の接合部を活性領域として、イオンやX線などの電離作用をもつ放射線を検出、エネルギー分析するものである。他の放射線検出器に比べると小形でレスポンスが速く、エネルギー分解能も優れていることが特徴である。図3-12に固体検出器の原理

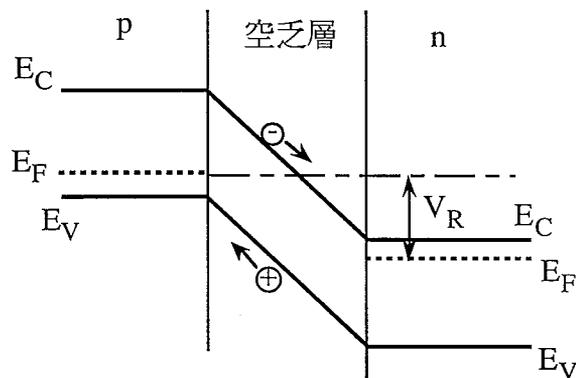
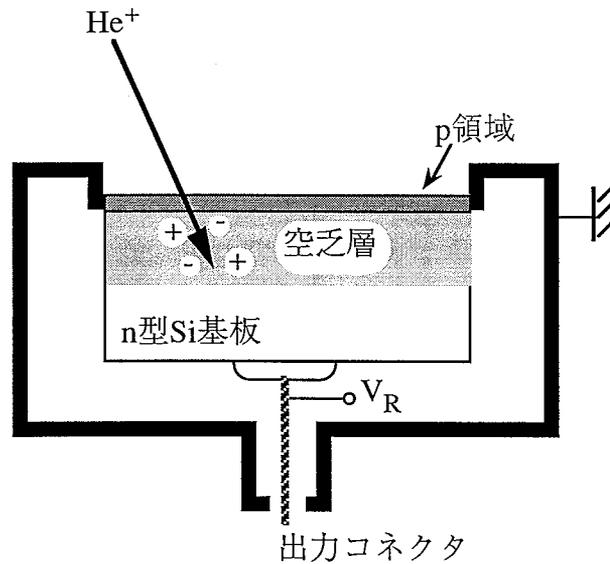


図3-12 pn接合型固体検出器の原理図

を示す。半導体のpn接合に逆バイアスを印加すると、空乏層、すなわちキャリアの存在しない領域が生じる。放射線の飛程に比べて十分厚く用意した空乏層に、たとえば高エネルギーの He^+ イオンが入射する、イオンは電子を伝導帯に励起して電子-正孔対を作りながら進行し、やがて静止する。いま1対の電子-正孔を作るのに必要なエネルギーの平均を ϵ とすると、エネルギー E をもって入射した1個のイオンによって E/ϵ 対の電子-正孔が生成されることになる。こうして生成された電子、正孔を外部から印加した電界(逆バイアス)で集めて電気信号として取り出すと、イオンのエネルギーに比例した高さをもつ1個のパルスが得られる。パルスの信号強度に対する信号の数をMCA(Multi Channel Analyzer)により計測する。すなわちエネルギーの関数として散乱イオンの個数を計測できる。 ϵ の値は、以上の考察だけからは半導体のエネルギーギャップ(Siでは～

1.1eV)程度になるが、実際には、フォノンとの相互作用など他にもイオンのエネルギー損失機構があるのでエネルギーギャップよりはかなり大きくなる。Siの場合、約3.6eVである。しかし、気体のイオン・電子対生成の ϵ 値に比べると、この値は一桁以上小さい。固体検出器の原理は電離箱形の放射線計数管のそれに似通っているが、 ϵ 値が小さい分だけ大きな出力信号が得られ信号対雑音比が優れたものになっている⁴⁾。

固体検出器の空乏層は測定対象となる放射線の飛程に比べて十分厚くなくてはならないが、この空乏層をどのようにして作るかによって固体検出器はpn接合型、表面障壁(surface barrier)型、リチウムドリフト型、高純度型、などに分類される。図3-12に示したのはpn接合型である。表面障壁型Si検出器はRBSでMeV領域のイオン検出に最も良く使われている。この形式ではバイアス電圧 V により空乏層の厚さを $\propto\sqrt{V}$ のように変化させることができるがあまり厚くすることはできない(~ 1 mm程度が限界)。なお V の値は通常 ~ 50 Vで使用する。

固体検出器のエネルギー分解能は熱的ノイズ、検出器内での放射線のストラグリング(エネルギー損失のゆらぎ)、などによって決まる。表面障壁形Si検出器では、室温で使用した場合、MeV領域のHe⁺イオンに対して ~ 15 keV程度が現在得られる最良の分解能である。液体窒素で検出器を冷却してやると分解能は多少改善されるが、ストラグリングの効果は残る。

固体検出器の欠点のひとつは放射線損傷に弱いことである。表面障壁型Si検出器の分解能はMeV領域のHe⁺イオンを $10^8 \sim 10^9$ 個/cm²受けると多少劣化し、 $\sim 10^{11}$ 個/cm²ではほとんど使用不可になるといわれる。したがって、通常のRBSの測定では十分に長期間(1年以上)の便用に耐えるが、誤ってnAオーダーの一次イオンビームを直接入射させると瞬時に検出器は死んでしまう。固体検出器を不要な放射線にさらさないようシャッター機構などを設ける工夫が望ましい。

3.3.2 飛行時間型エネルギー分析器

飛行時間(Time of Flight : TOF)法を用いたイオンのエネルギー分析は、時間分解した測定が可能で、低エネルギーで高分解能である。さらに、透過率が良く、定量性も良いなどの実験上の利点もあるが、測定器類は高価なものになる¹⁾。TOF法では、電子・イオンが距離 L を飛行する時間 t を測定して、その運動エネルギー E を求める。式(3-32)に t と E の関係を、式(3-33)に測定の時間分解能 Δt

とエネルギー分解能 ΔE との関係を示した。

$$t = L \sqrt{\frac{m}{2E}} \quad (3-32)$$

$$\frac{\Delta E}{E} = 2 \frac{\Delta t}{t} \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad (3-33)$$

ここで m は電子またはイオンの質量である。この式は m が一定ならば t から E を

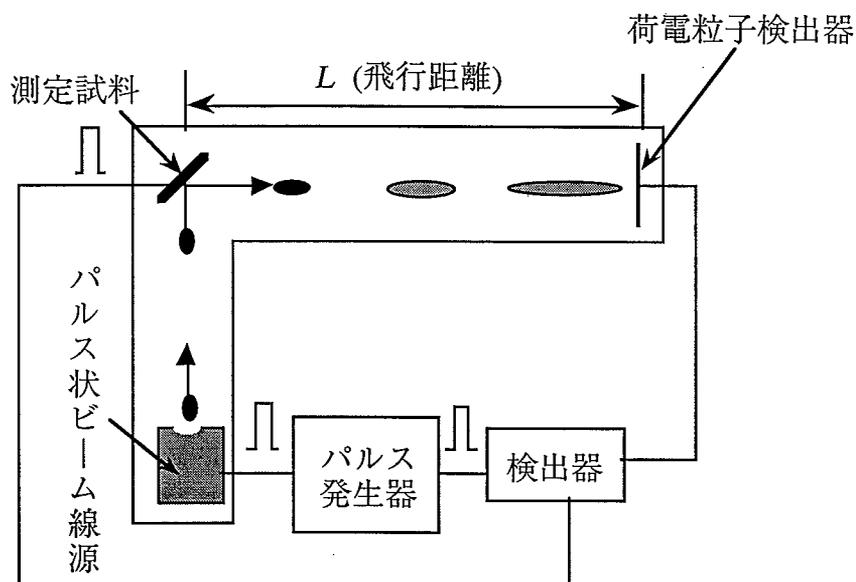


図3-13 飛行時間法の概略図

求めることができ(エネルギー分析)、一方、 E が一定ならば t から m を求めることができる。式(3-33)に示されているように、エネルギー分解能 $\Delta E/E$ が \sqrt{E} に比例しているために、運動エネルギーの減少と共に高分解能になる。

図3-13に飛行時間法によるエネルギー分析器の概念図を示す。なお、この方法では時間に原点が必要なのでパルス状の線源が用いられる4)。

参考文献

- 1) 尾浦憲治郎,"表面科学"14 (7) (1993) 382.
- 2) 西岡孝,住友弘二,"表面科学"14 (7) (1993) 397.
- 3) Wei-Ken Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet : " *Backscattering Spectroscopy* ", Academic Press, New York (1978).
- 4) 山科俊郎, 福田伸: "表面分析の基礎と応用" 東京大学出版会 (1991)
- 5) 小間篤, 白木靖寛, 斎木幸一郎, 飯田厚雄,"シリコンの物性と評価法"丸善 (1987)
- 6) M. Aono and R. Souda: Jpn. J. Appl. Phys., 24 (1985) 1249.
- 7) J. F. Ziegler : " *The Stopping and Ranges of Ions in Matter* ", Pergamon (1977)
- 8) 小間篤, 八木克道, 塚田捷, 青野正和編; "表面科学入門"丸善 (1994)

第4章 本研究に関するプロセス技術

4.1 イオン注入法

イオン注入法とは、イオン源で発生する不純物イオン (As、P、B、Sb など) を質量分析した後、高電界で加速し、その運動エネルギーを利用して物理的にシリコン基板内に不純物を導入(注入)する方法である。イオン発生部での高周波放電によってイオン化された不純物原子は、質量分析系で所望のイオンのみを選択され、加速系で10~200keV程度のエネルギーを与えられる(最近ではMeV単位のエネルギーでの打ち込みも行われている¹⁾)。偏向系によってx方向及びy方向に走査されてシリコン基板内に打ち込まれ、これらの操作は全て高真空中で行われる。熱拡散技術などに比べ、イオン注入法には、基板内に打ち込まれた不純物のドーパ量を電荷量として精度よく測定でき、プロファイルの再現性がよいという利点がある²⁾。

4.1.1 装置構成

図4-1に本研究で使用されたイオン注入装置の概略図を示す。ガスボックスから供給されるソースガス(SiH₄、AsH₃、PH₃、BF₃、Ar、He)、又はベーパーライザから蒸発したガス(SbF₃)は、イオン源に入ってフィラメントから出た熱電子によりイオン化される。イオンは引出し電極によってイオン源から引出され、質量分析器に入る。質量分析器では磁界Bがかけられており、イオンは半径Rの円を描き、以下の式を満たす。

$$RB = \sqrt{\frac{2MV}{me}} \quad (4-1)$$

ここで、Mはイオンの質量、Vは引出し電圧、mはイオン価である。

質量分析器の磁界Bを変化させることにより、必要なイオンだけがスリットを通過し、スリットを通ったイオンは加速管により所定の浸入深さに応じたエネルギーになるよう最大200 keVまで加速することが可能である。イオンビームの形状は四重極レンズに電圧をかけることで調整する。この段階でイオンビームは直径約1cmの円となり、x-yの静電スキャナーでビームを走査する。次に、

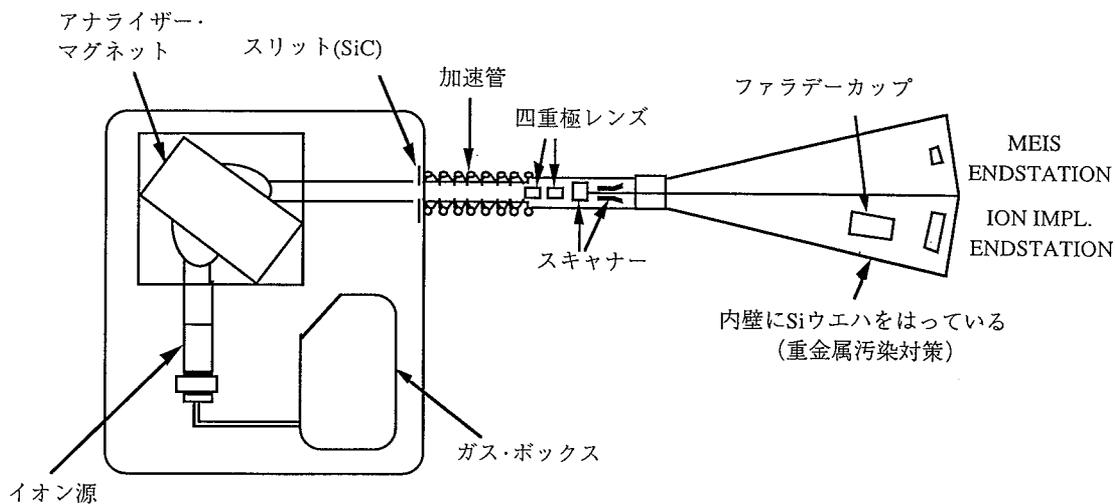


図4-1 イオン注入装置の概略図

yで垂直方向の、xで水平方向のスキャンを行う。またxのスキャナーでは、この段階までに中性化したり二価となったイオンを除くため、ビームを7° 偏向している。エンドステーションに入ったビームはファラデーカップにより電流量を測定する。ファラデーカップにあたったイオンは正イオンであり、これを中性化するためにビーム中のイオン数に相当する電子が電流積分器を通して供給される。この電子電流を積分することにより、ドーズ量を制御する。

電子の電流を $I(A)$ 、スキャンする面積を $S(cm^2)$ とすれば、ドーズ量 N は、次式で与えられる。

$$N = \frac{Q}{mqS} = \frac{1}{mqS} \int_0^i Idt \quad (4-2)$$

ここで Q は供給された総電荷量(Coulomb)である。ファラデーカップを通ったイオンはサンプルに照射され、注入される。装置の真空度は、 10^{-7} Torr程度である。この装置では、液体窒素を用いて試料をホルダーごと冷却することにより低温イオン注入($\sim 130^\circ C$)を行うことができる。またエンドステーション(イオン注入室)は図のように分かれており、片方のエンドステーションではMEIS測定が可能である。

イオン注入時に、装置内壁でスパッタリングが生じ、基板に注入イオンと一緒に内壁の金属が注入されることを防ぐために、本装置では、エンドステーションの内壁にSiウエハを貼ることで重金属汚染対策が施してある³⁾。

4.1.2 イオンの飛程

Si基板に打ち込まれた不純物イオンは、図2.3.1に示すようにSi原子との衝突を繰り返してそのエネルギーを失い、ある位置で停止する。

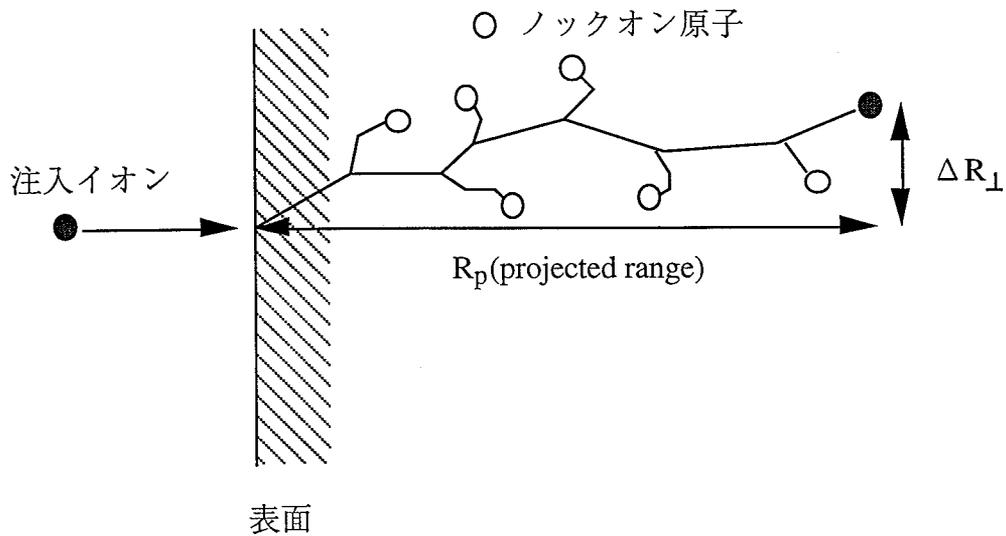


図4-2 イオン注入の飛跡

エネルギー損失の機構は2種類あり、原子核との衝突によるものと、電子との衝突によるものがある。原子核との衝突では散乱角が大きく、大きなエネルギー損失が起こる。格子原子は、格子の結合エネルギーよりも大きいエネルギーを与えられると、格子位置よりはじきとばされ格子欠陥が発生する。一方、電子との衝突では失うエネルギーは小さく、散乱角はほとんど無視できる。エネルギー損失の割合は、原子核との衝突によるものを核阻止能、電子との衝突によるものを電子阻止能と呼ぶ。これは、エネルギーEをもつイオンが単位距離ほど進む間、ターゲット原子1個あたりに失うエネルギーを示しており、次式で表すことができる⁴⁾。

$$S_{n,e}(E) = \frac{1}{N} \frac{dE}{dR} \quad (4-3)$$

ここで、添字n、eは核阻止能及び電子阻止能である。また、Nはターゲット材料の単位体積中の原子数、Rはイオンの全飛程である。これらのエネルギー損

失は、一般に独立に起こるものとして取り扱われる。

注入イオンのエネルギーが低い場合には、注入イオンは主として原子核との衝突によってエネルギーを失い、エネルギーが大きい場合には主として電子との衝突によりエネルギーを失う。また、注入イオンの質量が大きいほど原子核との衝突によるエネルギー損失は、より高い注入エネルギーまで主なエネルギー損失過程となる⁵⁾。

基板表面から、打ち込まれたイオンが停止するまでに移動した距離を全飛程 R といい、これを入射方向に投影した距離を投影飛程 R_p (projected range) と呼ばれる。この時、深さ方向の打ち込みイオン数の分布は、図4-3に示すようなガウス分布で近似される⁴⁾。投影飛程の平均値を $\langle R_p \rangle$ 、その標準偏差を ΔR_p とすると、打ち込み方向での不純物の分布 $N(x)$ は次式で表される。

$$N(x) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left\{-\frac{(x - \langle R_p \rangle)^2}{2\Delta R_p^2}\right\} \quad (4-4)$$

ここで、 Q は単位面積当りの総不純物量 (ions/cm²) である。

$\langle R_p \rangle$ 及び ΔR_p の計算は、Lindhard、Scharf、Schiff によって最初に行われたので、LSS理論と呼ばれている⁶⁾。

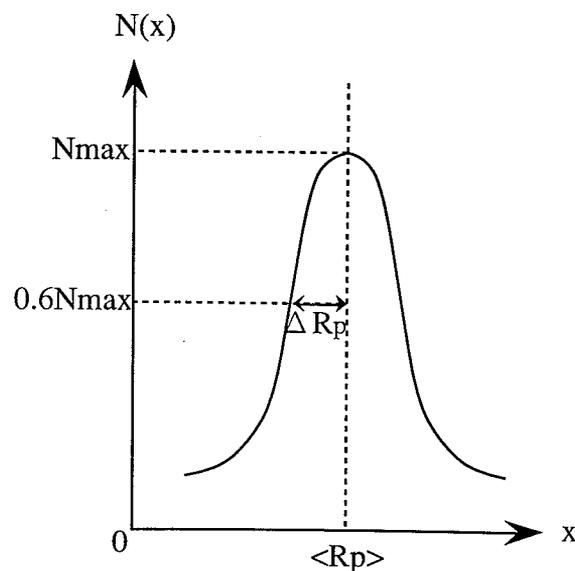


図4-3 イオン注入後の不純物分布

4.1.3 チャネリング

原子が規則的に配列している単結晶基板では、イオン打ち込みの方向がある特定の結晶軸と一致すると、格子原子との衝突の機会が少ないので、打ち込まれたイオンは結晶格子の配列の間をくぐり抜けて、図4-4のような飛跡をとる。この現象をチャネリングと呼ぶ。チャネリングの起こり易さは、原子列の開口度とチャネリングの臨界角に依存するため、Si結晶の場合には、結晶方位(110)、(100)、(111)の順でチャネリングが起こりやすい。このような現象が起こるのは、注入イオンが持つ軸に垂直な方向の運動エネルギーが原子列のポテンシャルエネルギーよりも小さく、原子列によるポテンシャルの谷間に閉じ込められるからである⁶⁾。

イオンの入射方向を結晶軸から7~8°ずらすと、チャネリング影響はかなりなくなるが、完全に除くことはできない。

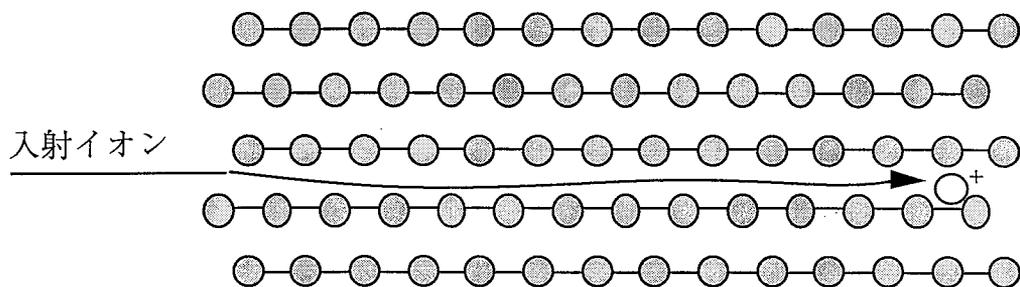


図4-4 チャネリング

4.1.4 結晶欠陥

入射したイオンは、基板中の原子と衝突を繰り返して静止するため、イオン注入された領域は結晶破壊が起こり、欠陥が生じる。基板原子は入射したイオンにより格子位置から跳ねとばされ、跳ねとばされた原子もまた他の原子を跳ね飛ばすため、雪崩現象が起きる。この現象により、空孔や格子間原子(Frankel欠陥)の蓄積が起きたり、イオンの通り道に複雑な欠陥(cluster)を生じたりすることがわかる。重いイオンのときと軽いイオンの場合では、重いイオンの時の方が軽いイオンの時に比べ、エネルギーは基板側に輸送され易い。

入射イオンの数を増やすと破壊された領域が重なり始め、最終的にアモルファスとなる。結晶破壊の程度とその位置は基板温度、イオン種、イオンエネルギー

ギー、ドース量およびチャネリングの程度に依存する。基板が完全にアモルファス化した場合、熱処理後の結晶性の回復がよく、注入層中における不純物分布のテールの抑制にも有効である5)。

4.1.5 熱処理(アニール)

イオン注入によってドーパントを基板中に導入すると、ダメージを受けた領域にはディープレベルの電子-正孔トラップが形成されるため、キャリアの活性化率、移動度、寿命は著しく低下する。このため熱処理を行って結晶回復させる必要がある。この時同時に、不純物原子は格子位置に入るために活性化する。

アモルファス化した基板で熱処理を行うと、結晶からアモルファス層に向けて固相エピタキシー(Solid Phase Epitaxy、SPE)が起こる。SPEが起こる温度は低いため、アニール温度が低くても結晶性は回復する4)。

4.2 ドライエッチング

ドライエッチングプロセスの導入は、従来のウエットエッチングの限界を破り、超LSIの微細化を加速する原動力となった。ウエットエッチングでは薬液中で化学的なエッチングが進行するので、エッチングマスクの下にあるSiO₂などの被エッチ材もエッチングされて等方的なサイドエッチング状態になる。これに対してドライエッチングは、イオン粒子等を照射して化学反応以外に物理的なエッチングメカニズムを加える方式で、異方的なエッチングが可能になる。とりわけハロゲン系の反応性イオンを用いた反応性イオンエッチング(Reactive Ion Etching : RIE)は、基板に電位をかけることでイオン粒子をほぼ垂直に入射させ、完全性の高い異方性エッチングを実現できる。そのためパターンの正確な転写ができ、今日では広く使われている。しかしながら、RIEでは原理的にプラズマプロセスで発生したイオン、電子、紫外線などの高エネルギー粒子が試料に照射されるため、不純物汚染や基板の損傷が避けられない。ここでは、数多いドライエッチング方式のうちで代表的なRIEについて述べる。

4.2.1 RIE装置とその原理

高周波スパッタリングではArなどの不活性ガスイオンの物理的衝撃によりターゲットのエッチングを行うが、反応性イオンエッチングは不活性ガスのかわりにハロゲンなどを含む反応性ガスを導入してこれらの化学的エッチング反応も利用する方法である。本研究で使用したRIE装置の模式図を図4-5に示す。反応性イオンエッチングではエッチング速度に材料依存性(選択性)をもたせることができる。

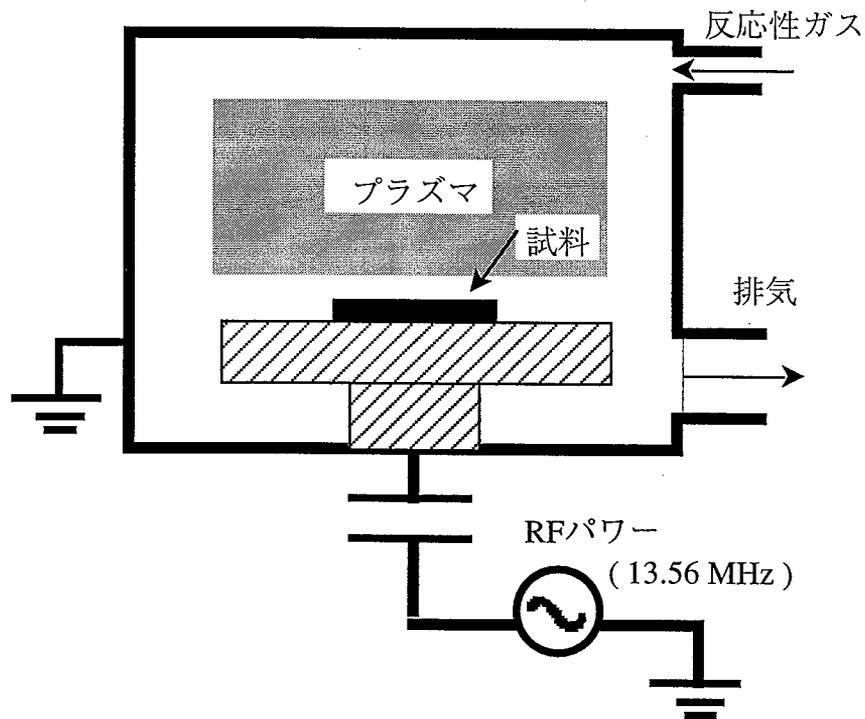


図4-5 平行平板型RIE装置の模式図

エッチング反応の模式図を図4-6に示す。エッチング室内に1~100Pa程度の圧力で反応性ガスを導入し、通常用いられる13.56MHzの高周波電圧を電極に印加すると低温プラズマが発生する。この時、プラズマ中の電子とイオンの移動度が異なるために高周波電極上にはプラズマ電位に対して負の電位が誘起され、これを自己バイアスあるいは陰極降下電圧と呼ぶ。この値は通常 -500~-20Vである。電極直上で急激に電位が降下する部分を暗黒部と呼ぶ。プラズマ中の正イオンは暗黒部に入射すると自己バイアスで加速され、高周波電極とその上

の試料表面にほぼ垂直に入射する。イオンのエネルギーは固体表面での化学反応を促進し、その反応生成物は蒸気圧が十分高ければ表面から離脱する。したがって、イオンが入射する方向に、すなわち試料表面に垂直にエッチングが進行する。ただし、プラズマ中には反応性の中性ラジカルが多量に存在し、これが試料に等方向に入射するので、つねに垂直なエッチングができるわけではない。

Al、Si、SiO₂、Mo、Wなど半導体集積回路に用いられる材料は蒸気圧の高いハロゲン化物を容易に形成するので、ハロゲンを含むプラズマ中でエッチングされやすい。

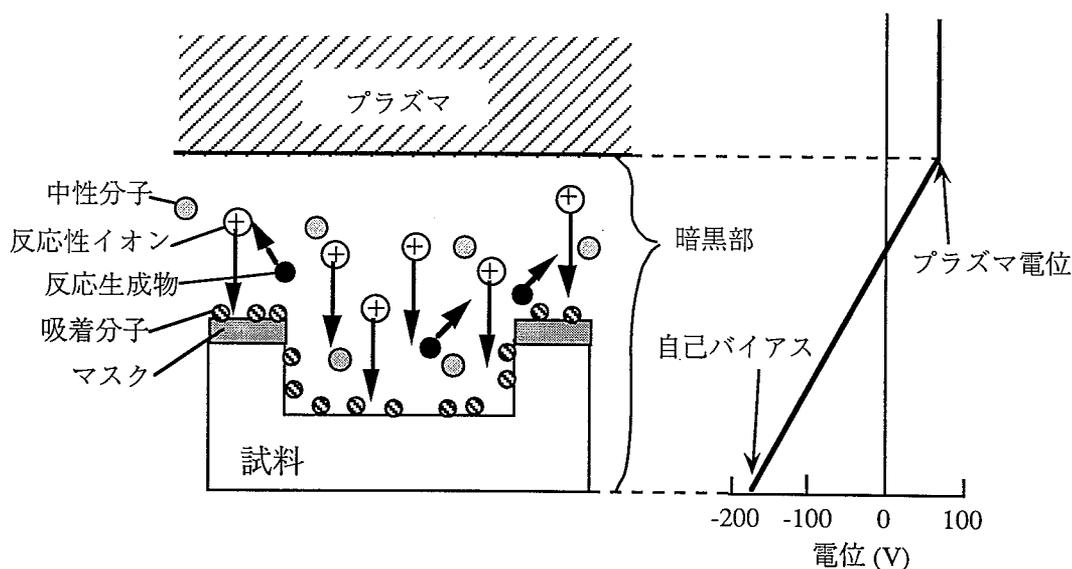


図4-6 反応性イオンエッチングの模式図

4.2.2 エッチング機構

反応性イオンエッチングにおける入射イオンの役割を明らかにするため、CoburnらはSi表面にAr⁺イオンとXeF₂ガス的一方もしくは両方を照射して、Siのエッチング速度を測定した⁸⁾。Ar⁺、XeF₂を同時に照射すると、いずれか一方だけの場合に比べてSiのエッチング速度は著しく大きい。この結果はSi表面に吸着したFとSiのエッチング反応をAr⁺イオン照射が促進することを示している。これをion - assisted etchingと呼ぶ。イオンのかわりに電子や光を照射する時

にも同様なエッチング速度の増大が見出されている。Gerlach - MeyerはイオンとCl₂ガスをSi表面に同時に照射するion - assisted etchingにおいてSiエッチング率の入射イオン種依存性、Cl₂流量依存性を測定した⁹⁾。Siエッチング率は入射イオンが重イオンになるほど増大する。一方、Cl₂流量が増大すると共にSiエッチング率は飽和する傾向を示す。この結果はSiエッチング率がClのSi表面被覆率に依存するものとして説明される。Ion - assisted etchingの機構として、イオン衝撃による反応生成物の離脱の促進、ダメージ形成による反応サイトの増加イオンエネルギーによる表面化学反応の促進などの諸説がある。Siのエッチング速度はn型不純物濃度が高いほど大きく、n型Si>ノンドープSi>p型Siとなる。Si表面に吸着したハロゲンはn型Siから電子を得て負イオンとなり、静電引力の作用によって空乏層中に侵入するためにエッチング反応が促進される。Siのエッチング反応が光照射によって増速する機構も同じモデルで説明できる。

反応性イオンエッチングがエッチングの異方性に優れているのは、反応性イオンが試料表面に垂直に入射することによるが、これに加えて、エッチングパターンの側壁に保護膜が堆積して中性ラジカルによる横方向のエッチングを阻止することによる例も多い。側壁保護膜はホトレジストマスクから離脱した炭化水素成分などがプラズマ重合して形成されると考えられている。

反応性イオンエッチングでは、プラズマ重合、吸着などによる膜堆積反応がエッチング反応と共存する例が多い。たとえば、CHF₃ガスによる反応性イオンエッチングでは、SiO₂はエッチングされるが、Si表面には有機膜が堆積する。この現象を利用してSiO₂をSiに対して選択的にエッチングできる。また、CF₄から解離して生成されるC⁺、CF⁺、CF₂⁺、CF₃⁺イオンをSi表面に照射するとそれぞれ特定のイオンエネルギーを境に低エネルギー側では膜堆積が生じ、高エネルギー側ではSiがエッチングされる。反応性イオンエッチング装置でハロン系ガスを用いると、入射イオンエネルギーが小さい接地電極やエッチング室内壁の表面にはプラズマ重合膜が形成される。

4.2.2 RIEの問題点

反応性イオンエッチングでは数10~500eV程度のイオンが試料表面に入射するので、表面層にダメージが生じるのは避けられない。イオン衝撃による結晶構造上のダメージのほか、電荷蓄積による誘電破壊、紫外線によるSiO₂中の中性トラップの形成などが知られている。結晶構造上のダメージには点欠陥やア

モルファス層の形成があるが、重要なのはプラズマ中にH、He⁺などの軽イオンが含まれる場合にSi中に形成されるダメージである。これらの軽イオンはSi中比較的深い所まで打込まれて格子間Siを生成し、これがアニール中にループ状欠陥となってキャリアの寿命低下をまねく。この損傷についてOehrleinが明らかにした損傷層の構造を図4-7に示す¹⁰⁾。

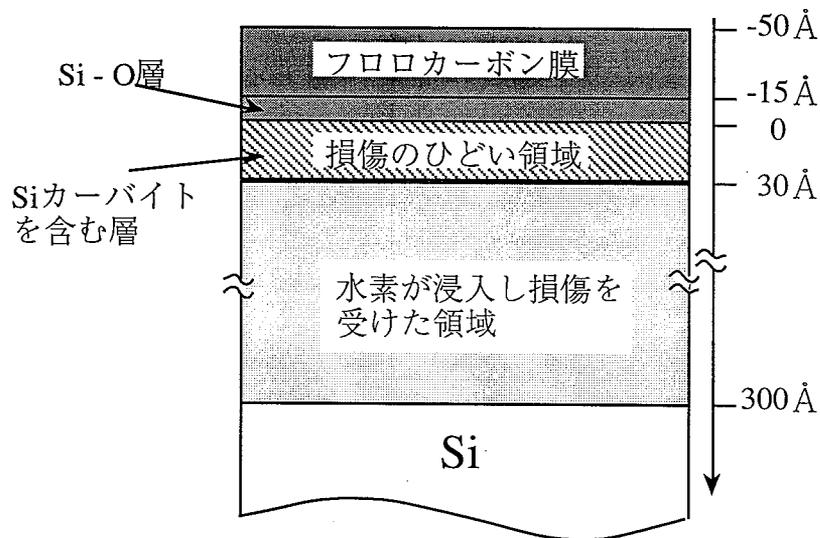


図4-7 損傷層の構造図

最上層には、フロロカーボン膜が存在し、その下には、若干の酸化物層が存在する。これは、エッチング終了後大気にさらしたときに、大気中の酸素がフロロカーボン膜中を拡散し、その下のSiが酸化されて生じたものと考えられている。その下には、イオン衝撃に伴うノックオンの現象で、炭素、弗素、水素などが打ち込まれて、結晶格子が著しく破壊されたSi層が存在する。基板内部に向けて深くなるにつれて、損傷の程度は軽減することがイオン散乱法により調べられている。注目すべきは、H原子の浸入深さであり、表面から300Å程度に及ぶ。RIEで発生する。陰極降下電圧でのイオンの飛程は10Åの単位にすぎないため、直接イオンが300Åの深さまで打ち込まれたということは考えにくく、拡散によりこのような深さまで到達したものと考えられている。Si基板内に浸入した水素の状態はラマン散乱スペクトルで調べられており、浸入したH原子のいくばくかは、Si原子と結合してSi-HあるいはSi-H₂のような形で存在すると推論されている¹⁰⁾。

また、エッチング室内の内壁物質がスパッタリングされて試料表面に付着し、内部に拡散して試料を汚染することもある。これらのダメージや汚染は rapid thermal anneal (RTA)法などの熱処理や表面層のライトエッチによって低減するが完全に消滅することはできない¹¹⁾。

参考文献

- 1) 藤澤博 日新電機技報, Vol. 39, No. 3, p44 (1994)
- 2) H. Ryssel and I. Ruge: *Ion Implantation* (John Wiley & Sons, Chichester, 1986)
- 3) 梶山明寛, "BF₂+イオン注入による極浅p⁺/n接合の形成", 修士論文、(1994)
- 4) 難波進, "イオン注入技術", 工業調査会, (1975)
- 5) S.M.Sze, "VLSI Technology", McGraw Hill, 1988.
- 6) 伊藤糾次, 鶴島捻夫, 谷田和夫, 大泊巖, "イオン・インプランテーション", 昭晃堂, (1976)
- 7) 菅野卓雄編: "半導体プロセス技術" 産業図書 (1980)
- 8) J.W. Coburn. and H.F. Winters : J. Appl. Phys., 50 (1979) 3189.
- 9) U. Gelach-Meyer : Surf. Sci., 103 (1981) 177.
- 10) G.S. Oehrlein: Proc. of Symp. on Dry Process (Tokyo, 1986) p.59.
- 11) 津屋英樹: "超LSIプロセス制御工学" 丸善 (1995)

4.3 シリサイド技術

4.3.1 シリサイドの種類

周期表上の半分以上の物質はシリコンと反応してケイ化物すなわちシリサイドを形成する。このうちLSIにとって特に興味のあるシリサイドは、IV-A、V-A、VI-A族、すなわち高融点金属のシリサイド及びVIII族（near noble metal）のシリサイドである。前者は主として、LSIの多結晶Si配線の置き換え、後者は低抵抗オーミックコンタクト、ショットキーバリアコンタクト形成に使用されている。表4.1に高融点金属（refractory metal）及び、準貴金属（near noble metal）または遷移金属（transition metal）のシリサイドの組成を示す1)~5)。LSIプロセスで使用される熱処理を通した場合、シリサイドの組成は変化し、一般に、シリコンリッチのシリサイド、特に高融点シリサイドではジシリサイド(MSi₂:Mは金属)になる傾向がある。

表4.1 高融点金属、準貴金属、遷移金属のシリサイド

IV-A族	V-A族	VI-A族	VIII族		
Ti ₅ Si ₃	V ₃ Si	Cr ₃ Si	Fe ₃ Si	Co ₂ Si	Ni ₂ Si
TiSi	V ₅ Si ₃	CrSi	FeSi	CoSi	NiSi
TiSi ₂	VSi ₂	CrSi ₂	FeSi ₂	CoSi ₂	NiSi ₂
				CoSi ₃	
Zr ₂ Si	Nb ₃ Si	Mo ₃ Si	RuSi	Rh ₂ Si	Pd ₂ Si
ZrSi	Nb ₅ Si ₃	Mo ₅ Si ₃	Ru ₂ Si ₃	RhSi	PdSi
ZrSi ₂	NbSi ₂	MoSi ₂			
Hf ₂ Si	Ta ₂ Si			Ir ₂ Si	Pt ₂ Si
HfSi	Ta ₅ Si ₃	W ₅ Si ₃	OsSi	IrSi	PtSi
HfSi ₂	TaSi ₂	WSi ₂	OsSi ₂	IrSi ₂	
			OsSi ₃	IrSi ₃	

4.3.2 物理的性質及び熱力学性質

表4.2に各シリサイドの安定相の組成、融点（共晶温度）を示す。シリサイドの最終組成は熱力学的に一番安定である MSi_2 のジシリサイドの形態となるが、 Pd_2Si と $PtSi$ は例外である。シリコンと金属との反応開始温度は融点よりはるかに低く、融点の1/3程度である。低温固相反応でシリサイドが形成されるため、この点がシリサイドのLSIへの応用を有利にしている。

表4.2 各シリサイドの融点

IV-A族	V-A族	VI-A族	VII-A族	VIII族	
TiSi ₂ 1810 10.5	VSi ₂ 2025 11.2~14.7	CrSi ₂ 1820 -	MnSi ₂ 1150 -	CoSi ₂ 1599 -	NiSi ₂ 1266 -
ZrSi ₂ 1970 8.6	NbSi ₂ 2200 8.4~11.7	MoSi ₂ 2325 8.25		Pd ₂ Si 1373 -	
HfSi ₂ 2220 -	TaSi ₂ 2470 8.8~8.9	WSi ₂ 2440 6.25~7.9		PtSi 1502 -	

シリサイド
 融点 (°C)
 熱膨張係数(ppm/°C)

表4.3各種シリサイドの抵抗率

	²² Ti TiSi ₂ 13 ortho	²³ V VSi ₂ 50 hex	²⁴ Cr CrSi ₂ 0.35* hex 0.13	²⁵ Mn MnSi _{1.7} 0.5* tetr 1.8	²⁶ Fe β-FeSi ₂ 0.85* ortho 1.4	²⁶ Fe α-FeSi ₂ 250 tetr 0.7	²⁷ Co CoSi ₂ 14 cub -1.2	²⁸ Ni NiSi ₂ 50 cub -0.4
³⁹ Y YSi _{1-x} 50 hex 0.0	⁴⁰ Zr ZrSi ₂ 100 ortho	⁴¹ Nb NbSi ₂ 50 hex	⁴² Mo MoSi ₂ 90 hex				⁴⁵ Rh Rh ₃ Si ₄ ortho	⁴⁶ Pd Pd ₂ Si 30 hex
⁶⁰ Er ErSi _{1.7} 35 hex -1.2	⁷³ Ta TaSi ₂ 45 hex	⁷⁴ W WSi ₂ 70 hex	⁷⁵ Re ReSi ₂ 0.13* tetr 0.2	⁷⁶ Os OsSi ₂ 1.8* ortho	⁷⁷ Ir IrSi _{1.7} 1.2* mono	⁷⁷ Ir IrSi ₃ 400 hex	⁷⁸ Pt PtSi 30 ortho	

Cub:Cubic
 a=b=c, α=β=γ=90°
 Tetr:Tetragonal
 a=b≠c, α=β=90°, γ=120°
 Ortho:Orthorhombic
 a≠b≠c, α=β=γ=90°
 Hex:Hexagonal

*band gap (eV)
 lattice mismatch (%) electrical resistivity (μΩ cm)

4.3.3 電氣的性質

シリサイドのLSI応用ではシリサイドの抵抗率、及びショットキー障壁高さが重要である。表4.3に各種シリサイドの抵抗率を示す(7),8)。

シリサイドの抵抗

シリサイドの抵抗はIV-A~V-A族原子ではメタルのd殻電子の数により影響される(9)。例えば2個のd殻電子を持った $TiSi_2$ は $13\mu\Omega\cdot cm$ 、3個のd殻電子を持った VSi_2 では $50\mu\Omega\cdot cm$ を示し、IV-A~V-A族に移るほど抵抗が高くなる。VIII族金属ではFe以外、d殻電子の数に無関係である。(Feでは半導体の性質を持ったシリサイドを形成しうる。)一般にLSIに使用する様な薄膜では、抵抗率はバルクより高い値になり、膜の形成条件や形成後の熱処理条件により大幅に変わる。

ショットキー障壁高さ

コンタクト抵抗 R_c はショットキー障壁高さと基板の不純物濃度に大きく左右される。また、金属とシリコン表面の界面状態(表面の汚染、金属と半導体界面での反応、半導体界面における自然酸化膜の形成等)の影響も大きい。従って、コンタクト材料としてはショットキー障壁高さが低いこと、また、優れた熱的・化学的安定性、小さい応力発生、自然酸化膜に対する還元作用等の性質を持つ必要があると考えられる。図4.3.1にシリサイドの生成熱とn-Siに対するショットキー障壁高さの関係を示す(10)。Ti及びZrのdisilicide(MSi_2)の生成熱は、CoやNiのシリサイドに比較して負に大きく、シリサイドを形成してより安定化することがわかる。すなわち、d電子数が少なければ電子は結合性軌道にしか入らないため、シリサイド化して安定化する。一方、d電子数が多くなると反結合性軌道まで電子が入るために、Siとの間に界面双極子を形成し、ポテンシャル障壁を増加さ

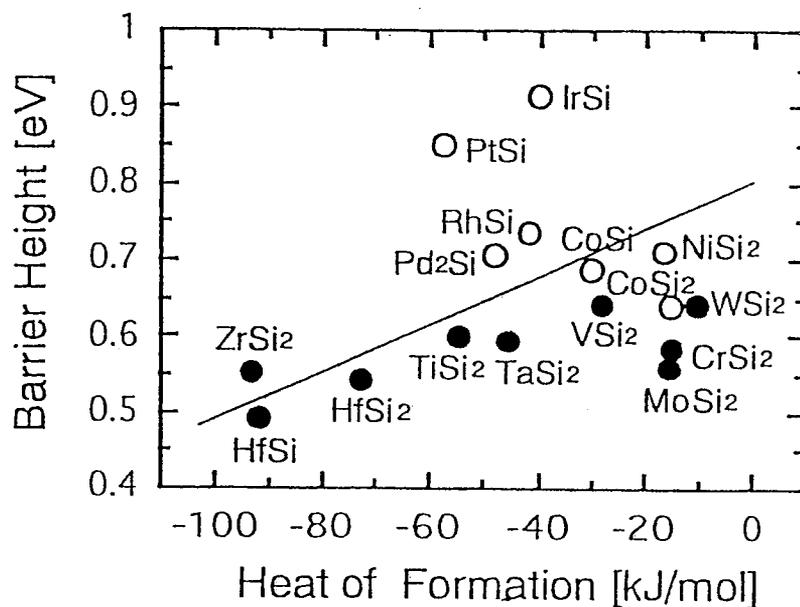


図4.3.1シリサイドの生成熱とn-Siに対するショットキー障壁高さの関係
黒丸と白丸はそれぞれ高融点金属系シリサイドと貴金属シリサイドを示している。

せる傾向をもつ。従って、Ti、Zr及びHfは、d電子数が少ないために、シリサイド化しやすいが、またSiとの間に大きなポテンシャル障壁も形成しないと考えられる。

また、この図より、高融点金属シリサイドのショットキー障壁高さは0.55eV前後であり、n及びp-Siの両者に対して低いコンタクト抵抗が得られる可能性があることがわかる。従って、貴金属系よりも高融点金属系がコンタクト材料として適しているといえる。しかし、MSi₂の形成温度は一般に600°C以上と報告されており^{8),11)}、実際のプロセスではそれ以下のプロセス温度が要求されることが多い。従って実際の界面では電気的特性をMSi₂以外の相が支配している可能性もある。

4.3.4 化学的性質

表4.5に各種薬品に対するシリサイドの耐性を示す⁹⁾。一般的にアルカリ水溶液やフッ酸以外の無機酸には溶けにくい。フッ酸を含む溶液は酸化膜やシリコンのエッチングによく使われているが大部分のシリサイドはフッ酸に溶ける。

表4.5 各種薬品に対するシリサイドの耐性

Silicide	不溶性	可溶性
TiSi ₂ ZrSi ₂ HfSi ₂	アルカリ溶液、無機酸（フッ酸以外）	フッ酸
VSi ₂ NbSi ₂ TaSi ₂	無機酸（フッ酸以外）	フッ酸
MoSi ₂ WSi ₂	アルカリ溶液、無機酸 王水、無機酸	フッ硝酸
NiSi ₂ Pd ₂ Si PtSi	硝酸、硫酸、リン酸 王水、塩酸、硫酸、フッ酸 王水、無機酸	フッ酸 硝酸、フッ硝酸 フッ硝酸（微溶）

4.3.5 シリサイドの形成法及びシリサイド反応

シリサイド膜の形成法

シリサイド膜の形成法には反応法と堆積法がある。反応法は、シリコン上にスパッタ、真空蒸着等の方法で金属膜を形成した後、熱処理によりシリコンと金属を反応させてシリサイドを形成する。Tiなどのある種の金属はシリコン酸化膜中のシリコンと反応してシリサイドを形成するので、反応法で酸化膜上へシリサイド膜を形成できる場合もあるが、ほとんどの金属では、シリサイド膜の形成はシリコンが表面に現れている領域に限られる。酸化膜などシリコン以外の物質の上にシリサイド膜を形成するには堆積法を使用する。堆積法には以下の方法がある¹²⁾。

- (1)金属とシリコンの多層膜を蒸着 スパッタ CVD法などで形成後、熱処理により合金化
- (2)金属とシリコンを別々のソースから同時蒸着、または同時スパッタ
- (3)ホットプレスで形成したシリサイドをターゲットにしたスパッタ
- (4)CVD

方法(1)は簡単であるが合金化に伴い堆積の変動があり、それに伴って大きな歪みが発生する欠点がある。方法(3)は一般に不純物含有量が多い欠点があるが、最近材料精製加工の技術が進み、良質のターゲットが得られるようになったシリサイドもある。ステップカバレッジの良い点、選択成長が可能なことなどから、方法(4)が注目されている。一般に低温で形成したシリサイドは、そのままでは比抵抗が高く、高温熱処理を行って比抵抗を下げる必要がある。

熱処理法

メタルのアニール法としてはこれまで炉(ファーネス)アニールが主に行われてきたが、最近ではランプやカーボンヒータによる短時間アニール(RTA:Rapid Thermal Anneal)が主流となっている。短時間アニールの特徴としては

- ① 短時間の熱処理で低抵抗化が可能
- ② アニール雰囲気制御が容易

であることが挙げられる。特に②の特徴はTi等の酸化しやすい材料に対して効果的である。

シリサイド化反応

金属膜とシリコンを接触させて熱処理するとシリサイド形成反応が起こる。熱処理の時の雰囲気は反応に大きな影響を及ぼす。特に酸素が含まれると、酸化反応が同時に進行するため再現性が悪くなる。この為、不活性ガス中あるいは真空中で熱処理を行う。不活性ガスの種類によって反応速度が変わることも報告されている。

シリサイドの形成は図4.3.2に示すようなプロセスによる。金属膜を堆積したシリコンを熱処理すると、金属-シリコン界面で反応が起こり、ニュークリエーションフェーズと呼

ばれるシリサイドが形成される。この温度は以外に低く、ある種の金属とシリコンの組み合わせでは、室温で既に反応が進んでいる¹³⁾。この相の組成は、それぞれのシリサイドでほぼ決まっており、それを表4.6に示す¹⁴⁾。

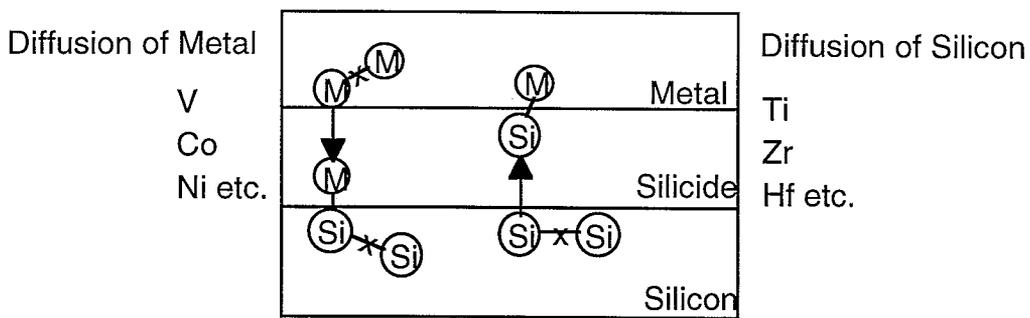
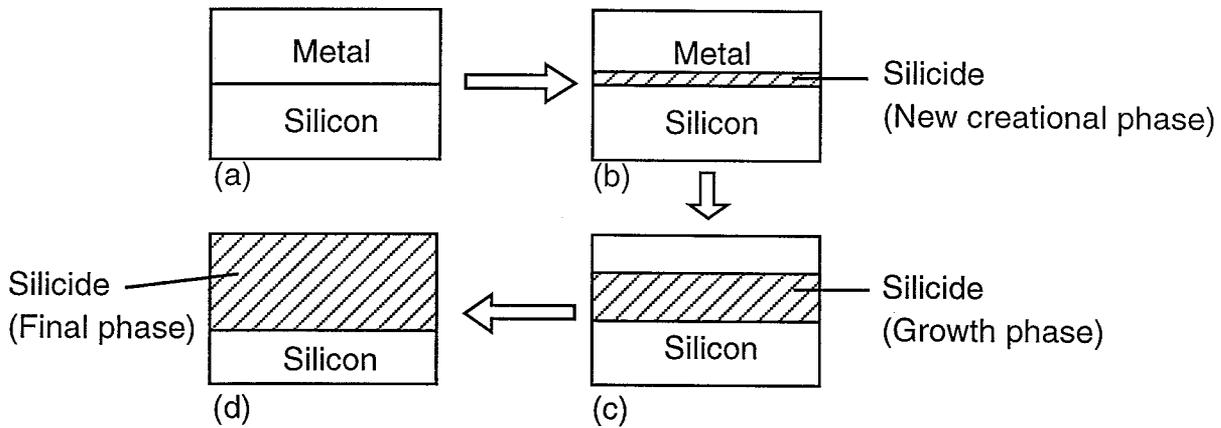


図4.3.2シリサイド形成プロセス

表4.6 シリサイドのニュークリエーションフェーズとファイナルフェーズ

	IV-A族	V-A族	VI-A族	VIII族		
ニュークリエーションフェーズ	Ti ₅ Si ₃	VSi ₂	CrSi ₂	FeSi	Co ₂ Si	Ni ₂ Si
ファイナルフェーズ	TiSi ₂	VSi ₂	CrSi ₂	FeSi ₂	CoSi ₂	NiSi ₂
ニュークリエーションフェーズ	Zr ₂ Si	NbSi ₂	MoSi ₂	-	RhSi	Pd ₂ Si
ファイナルフェーズ	ZrSi ₂	NbSi ₂	MoSi ₂	RuSi ₂	RhSi	Pd ₂ Si
ニュークリエーションフェーズ	HfSi ₂	TaSi ₂	WSi ₂	-	-	PtSi
ファイナルフェーズ	HfSi ₂	TaSi ₂	WSi ₂	OsSi ₂	IrSi ₂	PtSi

シリサイド形成過程

特定の組成のシリサイドが形成される理由については、WalserとBaneによってmetallic glassの理論より法則性が導かれており、ほとんどのシリサイドにこの法則が当てはまる。しかし、ニュークリエーションフェーズがどの様に形成されるかは正確には分かっておらず、盛んに研究されているところである。

熱処理を長く続けるか、熱処理温度を高くするとシリサイドはグロースフェーズ(図4.3.2(c))と呼ばれる相に移行する。金属が全て反応するまでシリサイド層は成長する(図4.3.2(d))。ここで形成されるシリサイドをファイナルフェーズと呼ぶ。例えばNiシリサイドの形成では、NiとSiの反応は300°Cで起こり、最初にNi₂Siが形成される。熱処理をさらに続けると、Ni₂SiはNiSiになる。熱処理温度を600°Cに上げると、NiSi₂が成長する。これがファイナルフェーズと呼ばれ、これ以上の変化は無い。表4.6に各シリサイドのファイナルフェーズの組成を示す。一般的にはジシリサイドの形態になる。熱力学的に一番安定なためと考えられている。例外はPtSiとPd₂Siである。

グロースフェーズでのシリサイドの成長は次のような機構による。

- ① シリコン層側からシリコンがシリサイド中を金属側に拡散し、金属-シリコン界面で金属と反応してシリサイドを形成する。
- ② 金属側から金属がシリサイド中をシリコン層に向けて拡散し、シリサイド-シリコン界面でシリコンと反応してシリサイドを形成する。

従ってシリサイドの成長には拡散律速型と反応速度律速型がある。拡散律速では、既に形成されたシリサイド中を、シリコンまたは金属原子が拡散する速度がシリサイドの成長速度を支配する。成長速度は時間の平方根に比例する。反応速度律速の場合にはシリサイド層の厚みは熱処理時間に比例して増加する。ここで取り上げるシリサイドのほとんどについて成長機構が調べられている。その結果を表4.7に示す¹⁵⁾。

表4.7 シリサイドの成長機構

	IV-A族	V-A族	VI-A族	VIII族		
シリサイド	TiSi ₂	VSi ₂	CrSi ₂	FeSi ₂	CoSi ₂	NiSi ₂
移動物質	Si	Si	Si	Si	Co	Ni
成長機構	$t^{1/2}$	$t^{1/2}$	t	-	t	$t^{1/2}$
活性化エネルギー[eV]	1.8	2.4	1.5	-	1.5	1.4
シリサイド	ZrSi ₂	NbSi ₂	MoSi ₂	RuSi ₂	RhSi ₂	Pd ₂ Si
移動物質	Si	Si	Si	Si	Si	Pd, Si
成長機構	-	-	t	$t^{1/2}$	$t^{1/2}$	$t^{1/2}$
活性化エネルギー[eV]	-	-	3.1	1.8	1.9	1.5
シリサイド	HfSi ₂	TaSi ₂	WSi ₂	OsSi ₂	IrSi ₂	Pt ₂ Si
移動物質	Si	Si	Si	Si	Si	Pt
成長機構	$t^{1/2}$	t	t	$t^{1/2}$	$t^{1/2}$	$t^{1/2}$
活性化エネルギー[eV]	2.5	2.5, 3.7	3	1.8	1.9	1.3

高融点金属のシリサイドはシリサイド中のシリコンの拡散が成長を支配しているものが多い。遷移金属では、反応律速のものがあり、しかも熱処理温度や雰囲気、不純物の含有量によって様子が変わる16)。もちろんこれらは、LSIで使用する膜厚の領域での話であり、膜厚が十分厚くなると反応律速のものも拡散律速性を示すようになる1)。図4.3.3にシリサイド化に伴う金属とシリコンの消費の関係を示す9)。

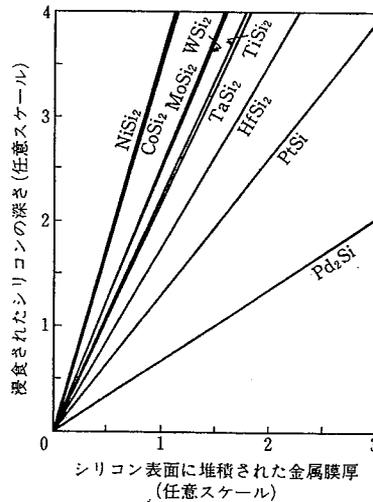


図4.3.3 シリサイド化に伴う金属とシリコンの消費の関係

4.3.6 LSIにおけるシリサイドの効果

1章での述べたようにMOSデバイスの微細化によって生じる重要な問題として、各種抵抗や容量の増大がある。大別すると、各デバイスを結ぶ配線抵抗とコンタクト抵抗を含めたデバイス自体の寄生抵抗やゲート容量、寄生容量 R_{PA} である。微細化によりチャンネル抵抗 R_{CH} が下がってもこれらの寄生効果を抑えなければLSIの高速化には結びつかない。

今、2入力のNANDゲートを考える。遅延時間は入力端子に信号が入ってFETのゲート電位が立ち上がるまでの時間 t_G と、FETのオン電流によって寄生容量を含む負荷容量 C_L を充電する時間 t_L の和「 t_G+t_L 」になる。このうち、 t_G はゲート容量 C_G とゲート抵抗 R_G の積「 $C_G \times R_G$ 」で近似できる。一方 t_L は「 $C_L \times (R_{CH} + R_{PA})$ 」で近似できる。従って、これらの寄生的な成分 $C_G R_G R_{PA}$ 近似で起因するゲート回路の速度劣化率 β は

$$\beta = (C_G \times R_G + C_L \times R_{PA}) / \{ C_G \times R_G + C_L \times (R_{CH} + R_{PA}) \}$$

で表現できる。

L_{eff} は $0.25\mu\text{m}$ 、実効ゲート幅 W_{eff} は $10\mu\text{m}$ 、ゲート酸化膜厚(SiO_2 換算)は 6nm の場合を考える。この場合、 R_{CH} は 600Ω 、 C_L は 0.2pF 、 C_G は 0.02pF となる。

ゲートとソース、ドレインのいずれもシリサイド化しない場合、 R_G は $9\text{k}\Omega$ 、 R_{PA} は 300Ω となり、 β は 67% と大きな値になってしまう。微細化しても改善されるのは残りの 32% だけで、 67% の部分はむしろ微細化によって劣化する。実際、 $L_{eff}=0.25\mu\text{m}$ に対して一世代分だけ微細化すると、 R_{CH} は 0.7 倍の 420Ω になるが、 R_G は 2 倍の $18\text{k}\Omega$ 、 R_{PA} は 1.4 倍の 420Ω に

なる。この結果、遅延時間は1.5倍になる。遅延時間は、寄生抵抗がなければ0.7倍に改善されるべきところ、逆に劣化してしまう。また微細化によって β はさらに劣化し、4%になる。

原因はゲート多結晶Siのシート抵抗が約 $300\Omega/\text{sq}$ と高いためである。これを抑えるため、現在使われているようにゲートをシリサイド化する。シート抵抗は $9\Omega/\text{sq}$ と $1/30$ になり、 $L_{\text{eff}}=0.25\mu\text{m}$ で R_G は 300Ω になる。この結果 β は35%に下がるが、まだ大きすぎる。シリサイド化すると微細化しても、 R_G は 300Ω と増加しないため、遅延時間は0.95倍となる。速度劣化こそ生じないが、速度改善効果のほとんどを寄生効果に吸収されてしまう。このとき β は52%と半分以上を占める。

シリサイドで β を7%に低減

最後に、ソース、ドレインも同時にシリサイド化するシリサイド技術を採用すると、 $L_{\text{eff}}=0.25\mu\text{m}$ で β を7%に低減できた。微細化しても、 R_G は 300Ω 、 R_{PA} は 15Ω のままであり、遅延時間は0.72倍にできる。この結果、微細化による本来の遅延時間短縮の期待値0.7倍にほぼ等しい値が得られた。この時の β も10%と小さい¹⁷⁾。

表4.9 シリサイドの効果

	$L_{\text{eff}}=0.25\mu\text{m}$	$L_{\text{eff}}=0.17\mu\text{m}$
シリサイドなし	$t: 3.6 \times 10^{-10} \text{ sec}$ $\beta: 67\%$	$t: 5.4 \times 10^{-10} \text{ sec}$ $\beta: 84\%$
ゲートのみ シリサイド化	$t: 1.8 \times 10^{-10} \text{ sec}$ $\beta: 35\%$	$t: 1.7 \times 10^{-10} \text{ sec}$ $\beta: 52\%$
シリサイド	$t: 1.3 \times 10^{-10} \text{ sec}$ $\beta: 7\%$	$t: 9.4 \times 10^{-10} \text{ sec}$ $\beta: 10\%$

4.3.7 Tiシリサイドとサリサイド技術

Tiシリサイドは他のシリサイドに比べて最も低い抵抗を持つ (Ti金属よりも低抵抗) ことから現在盛んに研究されている。チタンシリサイドは主にサリサイド技術¹⁸⁾としてMOSLSIに用いられている。

サリサイド技術 (SALICIDE : Self Aligned Silicide)

サリサイド技術は、シリサイドの応用の一つとして提案されたが、これ以前に、シリサイドはコンタクトや、ポリシリコン上にシリサイドを重ねたポリサイド構造¹⁹⁾として使用されている。DRAMのワード線に用いられたポリサイドが、CR時定数の低減による配線遅延を小さくする役割があったのに対して、サリサイドはさらにソース・ドレインの寄生抵抗の低減により、デバイス自体の性能向上の効果を合わせ持っている。サリサイドは原理的にはシリサイド化して低抵抗化したい領域 (この場合、ゲート電極配線及びソース・ドレイン拡散層) のみにあらかじめシリコンを露出させておき、その他をSiO₂で覆っておいて、そのうえに全面にメタルを被せ、全体を熱処理してシリサイド反応 (シリコンとメタルの固相反応) を起こさせることによってつくられる。このようにすれば、シリコンとメタルが接する領域のみで選択的にシリサイド化が起こるためである。反応終了後、未反応で残ったメタルは、メタルのみを溶かしシリサイドは溶かさなようなエッチング液 (例えば、H₂SO₄とH₂O₂の混合液) で除去される。

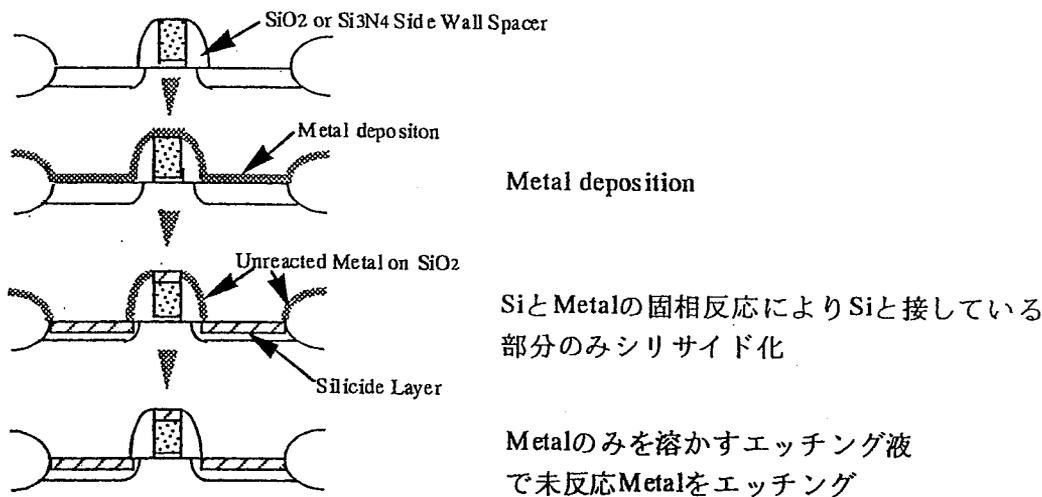


図4.3.4 サリサイド技術

Tiサリサイドプロセス

実際にTiのような高融点金属でサリサイド化しようとするすると図4.3.5に示すようにシリサイド化領域の枠外へのはみ出し現象が起こってしまう。これは、チタンシリサイドがメタル中でのSi拡散に律速した反応で、シリサイド中でのシリコンの拡散が非常に速いためである。これでは、微細パターンをサリサイド化する上では致命的である。よって、熱処理を低温と高温の二段階に分けて行う方法がとられる^{20), 21), 22)}。Tiシリサイド膜の形成は表4.10のような温度依存性を持つ。600°C前後で熱処理した場合、TiSiもしくはTiSi₂(C49)相

が主に存在する²³⁾。さらに750~800°Cの熱処理を行うとTiSi₂(C54)の最終形態になり、最も低抵抗になる。TiシリサイドプロセスではTi膜堆積後、第一ステップとしてこのTiSi₂(C49)状態に相当する低い温度で熱処理を行い、低抵抗化すべき領域をTiSi₂(C49)に変える。その後、絶縁膜上の未反応Tiを選択的にエッチング除去(例えばH₂SO₄とH₂O₂の水溶液)し、続いて高温熱処理により低抵抗相のTiSi₂(C54)へ相転移反応を完了させる。このようにして、まず低温熱処理でシリサイド化領域を規定すると、熱処理温度が低いためシリサイド内部でのシリコンの拡散が抑えられる結果、SiO₂上への横方向成長のないシリサイド形成が可能になる。

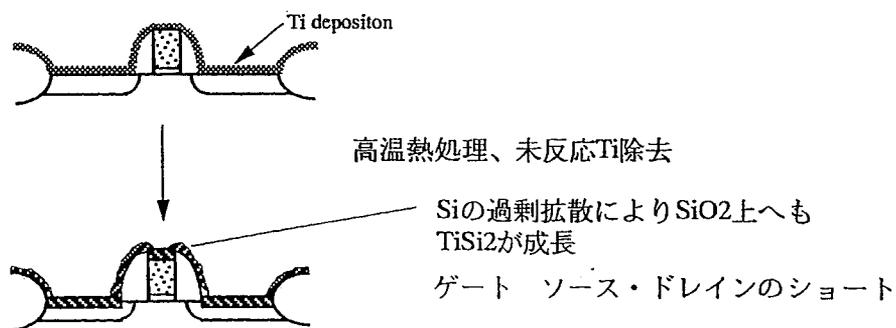


図4.3.5 Tiシリサイドの横方向成長

表4.10 Tiシリサイドの温度依存性

温度(°C)	生成物	抵抗率 (μΩ-cm)	グレインサイズ(μm)
200~	Ti _x Si _y		
450~600	TiSi ₂ (C49)	60~300	0.1~0.3
650~	TiSi ₂ (C54)	15	2~3

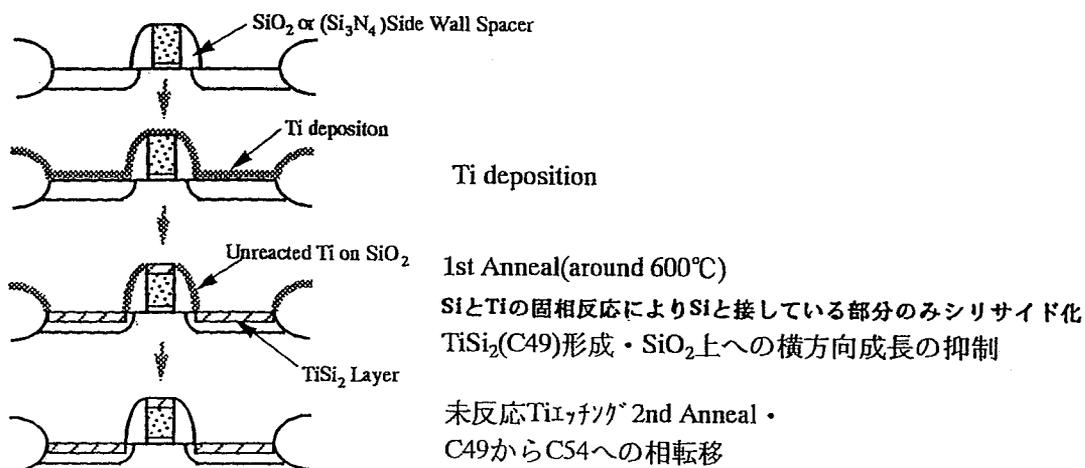


図4.3.6 Tiシリサイドプロセス

Tiサリサイドプロセスの問題点

微細化に伴って線幅が細くなると抵抗値が高くなる。これが細線効果²⁴⁾。Tiサリサイド構造では、ソース・ドレイン上とゲート上に現れるが、拡散層に比べて先幅の細いゲート上での細線効果が特に問題となっている。図4.3.7にTiサリサイドプロセスの問題点を示す。

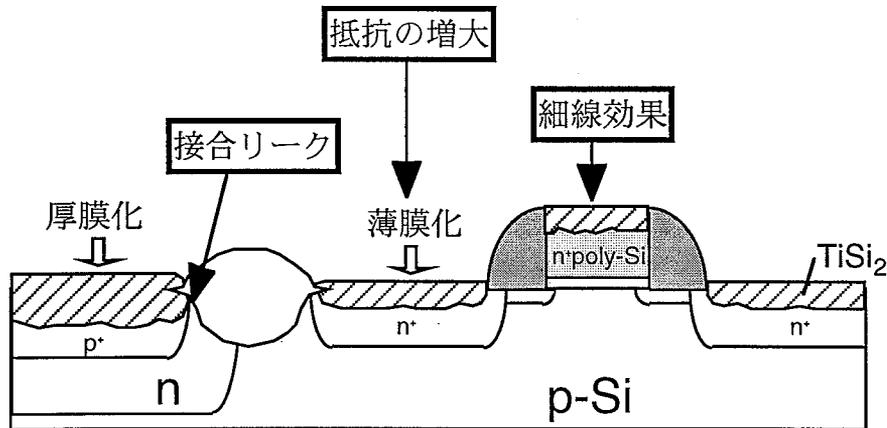


図4.3.7 Tiサリサイドプロセスの問題点

Tiサリサイドの細線効果を生む原因は明確では無いが、TiSi₂の結晶構造と膜厚の均一性が線幅に依存するためと考えられている²⁵⁾。TiSi₂膜はSi上にTiをスパッタしRTAで形成されるが、その結晶構造はC49とC54に分類される。C49は低温で安定な結晶構造であるが、比抵抗値は高く70~100 μΩ-cmの低抵抗値を示す。C54は高温で安定であり、かつ13~20 μΩ-cmの低抵抗値を示す。通常、線幅が太ければ700~750 °CでC49からC54に相転移し、連続膜を形成できる。ところが線幅が細くなるにつれ、700~750 °Cでは転移しなくなる。C54は高温で安定に存在するため熱処理温度を高くすれば良いわけだが、今度は凝集してしまう。しかも、この性質はn⁺上²⁶⁾、p⁺上²⁷⁾、poly-Si上、それぞれTi膜を形成する際の下地膜によっても変わってくる。つまり、TiSi₂結晶の安定性が線幅と膜質の両方に依存するため、扱いにくい。

仮に、線幅0.3 μm以下で、TiSi₂膜の膜厚を薄くしたとする。するとC54の連続膜から凝集への転移の速さはより顕著な挙動を示す(図4.3.8)。しかも、薄膜化したことにより、コンタクトホール形成時のRIEエッチングでTiSi₂膜が削り取られ、コンタクト抵抗が高くなってしまふ。逆に厚膜化すると、pn接合リークを引き起こす。接合技術は、より浅い接合へと向かっているからである。このように、ゲート上の細線効果対策は、常に周辺プロセス技術に影響を及ぼし、トレードオフの関係で成り立っているところに難しさがある。その他の問題として、n型拡散層上では、高濃度化、特にAsの影響でシリサイド化が抑制され薄膜化することと、相転移が抑制されるため抵抗が上昇すること²⁵⁾が挙げられる。また、p型拡散層上ではシリサイド反応がn型拡散層上と比較して速いため、シリサイドの膜厚の割合が増加しリーク電流が増加したり、シリサイド中への不純物の拡散が増加するた

め、接合の不純物濃度が減少し、接合部の抵抗が上昇する問題²⁷⁾がある。

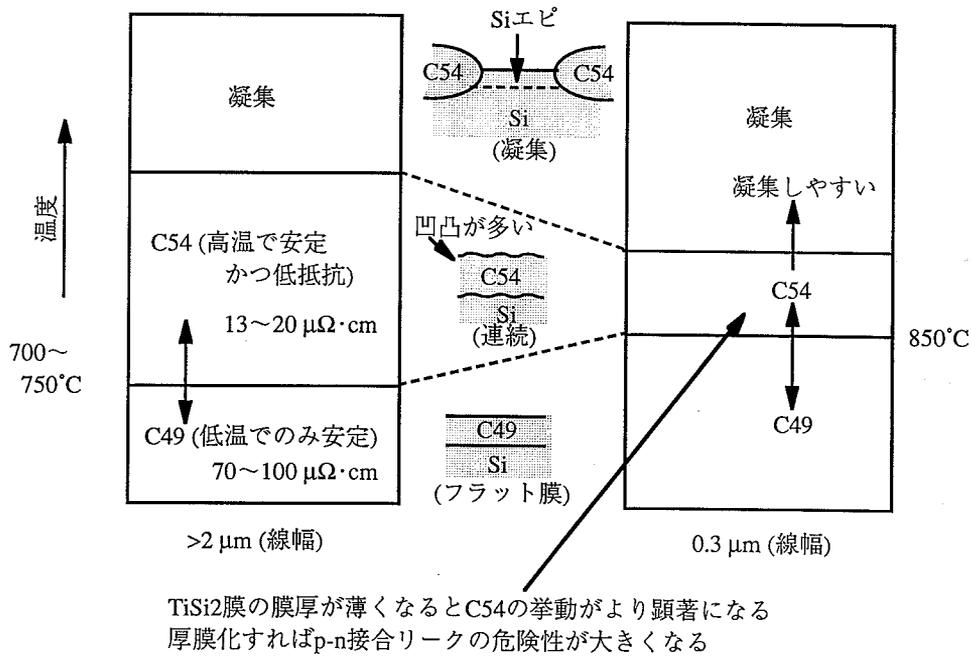


図4.3.8 TiSi₂の結晶構造の違い

参考文献

- 1) 大泊巖、須黒恭一、真空, 22, 12, 411 (1979)
- 2) P.S.Ho, K.N.Tu, "Thin Films and Interfaces", North-holland (1982)
- 3) J.E.E.Baglin, J.M.Pooate, "Thin Film Phenomena-Interfaces and Interactions", The Electrochemical Society (1978)
- 4) J.E.E.Baglin, O.R.Campbell, W.K.Chu, "Thin Films and Interfaces II", North-Holland (1984)
- 5) R.Ludeke, K.Rose, "Interfaces and Contacts", North-Holland (1983)
- 6) 日本金属学会編 改訂4版金属便覧 丸善 (1982)
- 7) S.Mantl : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B (Netherlands), vol.84 (1994) p.127
- 8) S.P.Murarka : Silicides for VLSI Applications (Academic Press, New York, 1983)
- 9) S.P.Murarka : J.Vac. Sci. Technol., 17, p775 (1980)
- 10) J.M.Andrews and J.C.Phillips : Phys. Rev. Lett. 35, 56 (1975)
- 11) S.Inaba, T.Mizuno, H.Niiyama, M.Yoshimi and A.Toriumi : Ext. Abstr. 1993 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Makuhari, p.32
- 12) 西崎純一、半導体研究、19巻、工業調査会 (1982)

- 13) A.Hiraki : Appl. Phys. Lett., 31, 611
- 14) R.M.Walser, R.W.Bene, Appl. Phys. Lett., 28, 10, 624 (1976)
- 15) J.M.Poate, K.N.Tu, J.W.Mayer, ed., "Thin Films-Interdiffusion and Reactions", John Wiley (1978)
- 16) S.S.Iyer, C.Y.Ting, P.M.Fryer, J.Electrochem. Soc., 132, 9, 2240 (1985)
- 17) 日経マイクロデバイス : 1994, 6, 56
- 18) B.L.Crowder and S.Zirinsky : 1 μ m MOSFET VLSI Technology : part VII - Metal Silicide inter connection technology - A future perspecite, IEEE J. Solid State Circuits, SC-14 (1979)
- 19) K.Tukamoto, T.Okamoto, M.Shimizu, T.Matsukawa, and H.Harada : Ext. Abs. SSDM (1984) 47.
- 20) K.Tukamoto, T.Okamoto, M.Shimizu, T.Matsukawa, and H.Nakata : IEDM (1984) 84.
- 21) T.Okamoto, K.Tukamoto, M.Shimizu and T.Matsukawa : J. Appl. Phys. 57 (12) (1985) 5251.
- 22) R.Bayers and Robert Sinclair : J. Appl. Phys. 57 (12) (1985) 5240
- 23) I.Sakai, et al : symp. VLSI Tech. Dig (1992) 66., M. Takahashi, et al : Ext. Abs. SSDM (1993) 456.
- 24) K.Goto, T.Yamazaki, A.Fushida, S.Inagaki and H.Yagi : Symp. on VLSI Tech. (1994) 119.
- 25) 高井他 1994年春期応用物理学関係連合講演会 30a-ZH-1.
北野、齊藤 1994年春期応用物理学関係連合講演会 30a-ZH-5
H.K.Park, et al : J. Vac. Sci. Tech. A2(2) (1984) 264.
H.Kotani, et al : Ext. Abs. SSDM (1993) 455.
- 26) 富田他 1995年秋期応用物理学関係連合講演会 27p-ZQ-3,4.
山内他 1994年春期応用物理学関係連合講演会 29p-ZG-10.
- 27) A.Ohtomo et al. : Ext. Abs. SSDM (1993) 564.

第5章 MEISシミュレーターの開発

5-1 はじめに

現状では、MEISスペクトルからの直接定量的な解析を行うことは困難であり、より高精度な分析・評価を行うためMEISスペクトル解析のためのシミュレーターの開発が必要とされる。実際、後方散乱の形状および深さプロファイルの両者をシミュレーションとRBSデータを用いて計算する計算機プログラムが発表されている。シミュレーションを用いてRBS信号の幅と高さをあらかじめ計算することにより、分析資料の構造や散乱実験条件の最適化を計るためである。ここでは、既知の阻止能などを用いた近似的なシミュレーターの製作によりMEISデータの最適化を計る。

5-2 MEISシミュレーター理論

数学的な取り扱いのために図5.1に示すように、試料を Δx の微小区間に区切り、各層における散乱断面積、阻止能、散乱エネルギーなどを計算する。

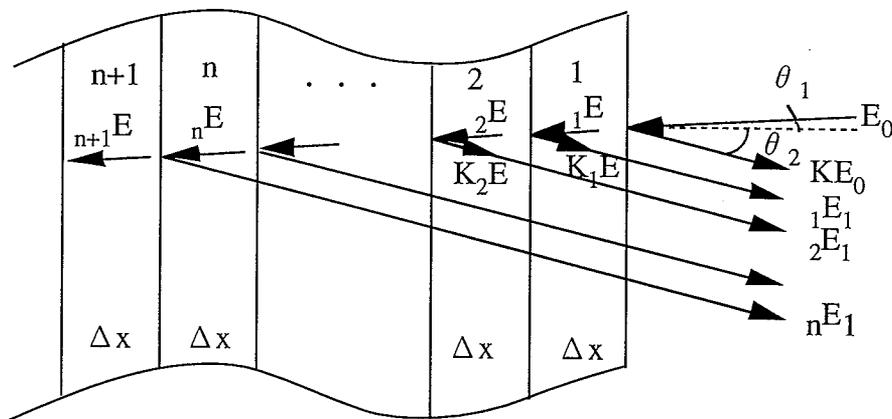


図5.1 MEISシミュレーターにおけるモデル図

まずターゲットの種類、入射角、および散乱角によって散乱因子「 K 」を決定する。これより、表面層での散乱エネルギーは、 $E'(0)=KE_0$ とおける。次に Δx の深さに侵入したイオンの散乱であるが、阻止能の影響により散乱直前のエネルギーは

$${}_{n+1}E = {}_nE - \left(\frac{\Delta x}{\cos \theta_1}\right) \cdot S({}_nE) \quad (5.1)$$

とおける。ここで $S({}_nE)$ は入射エネルギー(${}_nE$)に対する電子阻止能および原子核阻止能を足し合わせたものである。 $S({}_nE)$ の説明はあとで述べる。

また第1層目における散乱エネルギーは

$${}_1E = K_1E - \frac{\Delta x}{\cos \theta_2} S(K_1E) \quad (5.2)$$

とおける。更に第2層、…第n層と侵入するにつれて、式としては、

$${}_2E_1 = \left(K_2 E - \frac{\Delta x}{\cos \theta_2} S(K_2 E) \right) - \frac{\Delta x}{\cos \theta_2} S \left(K_2 E - \frac{\Delta x}{\cos \theta_2} S(K_2 E) \right) \quad (5.3)$$

$${}_n E_1 = \left\{ \cdots \left\{ \left\{ \left\{ K_n E - \frac{\Delta x}{\cos \theta_2} S(K_n E) \right\} - \frac{\Delta x}{\cos \theta_2} S(\{E\}) \right\} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\Delta x}{\cos \theta_2} S(\{\{E\}\}) \right\} - \frac{\Delta x}{\cos \theta_2} S(\{\{\{E\}\}\}) \right\} \cdots \left. \right\} \quad (5.4)$$

とおくことが可能である。このようにして各層におけるエネルギーの減衰を計算する。

次に先ほど保留しておいた阻止能 $S(E)$ についてであるが、 He^+ のデータは豊富であり、このシミュレーターにおいても、Zieglerの記した近似式をつかった。その式を次式に示す。

阻止能を S とおくと

$$S = S_n + S_e \quad (5.5)$$

という式で示される。ここで S_n 、 S_e はもちろん原子核阻止能と電子阻止能である。ここで S_n 、 S_e それぞれについての近似式を示す。

まず S_n であるが、これは

$$\varepsilon = \frac{32.53 \times M_2 \times E}{z_1 z_2 (M_1 + M_2) (z_1^{2/3} + z_2^{2/3})} \quad (5.6)$$

と ε を計算することで各条件によりそれぞれの値を得る。

$$\left(\begin{array}{l} S_n = 1.593 \times \varepsilon^{1/2} \cdots \cdots (\varepsilon < 0.01) \\ S_n = 1.7 \times \varepsilon^{1/2} \left[\frac{\ln(\varepsilon + \exp(1))}{1 + 6.8 \varepsilon + 3.4 \varepsilon^{1/2}} \right] \cdots (0.01 \leq \varepsilon \leq 10.0) \\ S_n = \frac{\ln(0.47 \times \varepsilon)}{2\varepsilon} \cdots \cdots (\varepsilon > 10.0) \end{array} \right) \quad (5.7)$$

ここで用いられた各値の単位は、 $E[\text{keV}]$ 、 $M[\text{amu}]$ である。また S_n は $[10^{-15} \text{ eV cm}^2/\text{atoms}]$ で与えられる。

また、 S_e については

$$S_e = \frac{S_{low} \cdot S_{high}}{S_{low} + S_{high}} \quad (5.8)$$

ここで、 S_{low} 、 S_{high} はそれぞれ

$$S_{low} = a_1 E^{a_2} \quad (5.9)$$

$$S_{high} = \frac{1000 \times a_3}{E} \ln \left(1 + \frac{1000 \times a_4}{E} + \frac{a_5 \times E}{1000} \right) \quad (5.10)$$

で与えられる。ここで $a_1 \sim a_5$ は試料の種類によって決まるフィッティングパラメータである。 S_n と同様に各単位は、 $E[\text{keV}]$ 、 $M[\text{amu}]$ であり、 S_e も $[10^{-15} \text{ eV cm}^2/\text{atoms}]$ の単位である。

よって阻止能 S も $[10^{-15} \text{ eV cm}^2/\text{atoms}]$ で与えられる。

これらのことから入射イオンビーム密度に対する散乱強度が計算できる。その式は

$$H_n = \sigma(E_n) \Omega Q N \Delta x / \cos \theta_1 \quad (5.11)$$

ここで、 $\sigma(E_n)$ はn層における散乱断面積、 Ω は検出器の検出角(立体角)、 Q は入射イオン

数、 N は試料の原子密度である。

ここで $\sigma(E_n)$ は、

$$\sigma(E) = \left(\frac{z_1 z_2 q^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \left(\frac{4}{\sin^4 \theta} \right) \frac{\left\{ \left[1 - \left(\left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \cos \theta \right\}^2}{\left[1 - \left(\left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (5.12)$$

であたえられている。また Ω は簡単な計算により得られる。 Q 、 N は既知の値である。

ここまでで大まかなスペクトルの概形は形成される。しかし実際のスペクトルはエッジ部分になまりが生じている。これは検出器の分解能 δE_d と、エネルギーのゆらぎ、すなわちストラグリング δE_s の影響による。検出器の分解能 δE_d の効果はガウス分布により近似でき

$$\left(2\pi \left(\frac{\delta E_d}{2} \right)^2 \right)^{-1/2} \exp \left[- \left(x^2 / 2 \left(\frac{\delta E_d}{2} \right)^2 \right) \right] \quad (5.13)$$

となる。またエネルギーストラグリングのボア値を Ω_B とすると

$$\Omega_B^2 = 4\pi (Z_1 e^2)^2 N Z_2 t \quad (5.14)$$

で表され、その効果は

$$\left(2\pi \Omega_B^2 \right)^{-1/2} \exp \left[- \left(x^2 / 2 \Omega_B^2 \right) \right] \quad (5.15)$$

となる。これをエネルギー分解能に直すときには $\delta E_s = 2.35 \Omega_B$ である。

以上のことを考慮に入れて、シミュレーターを作製した。フローチャートを図5.3に示す。また、実測のスペクトルとの比較を次節に示す。

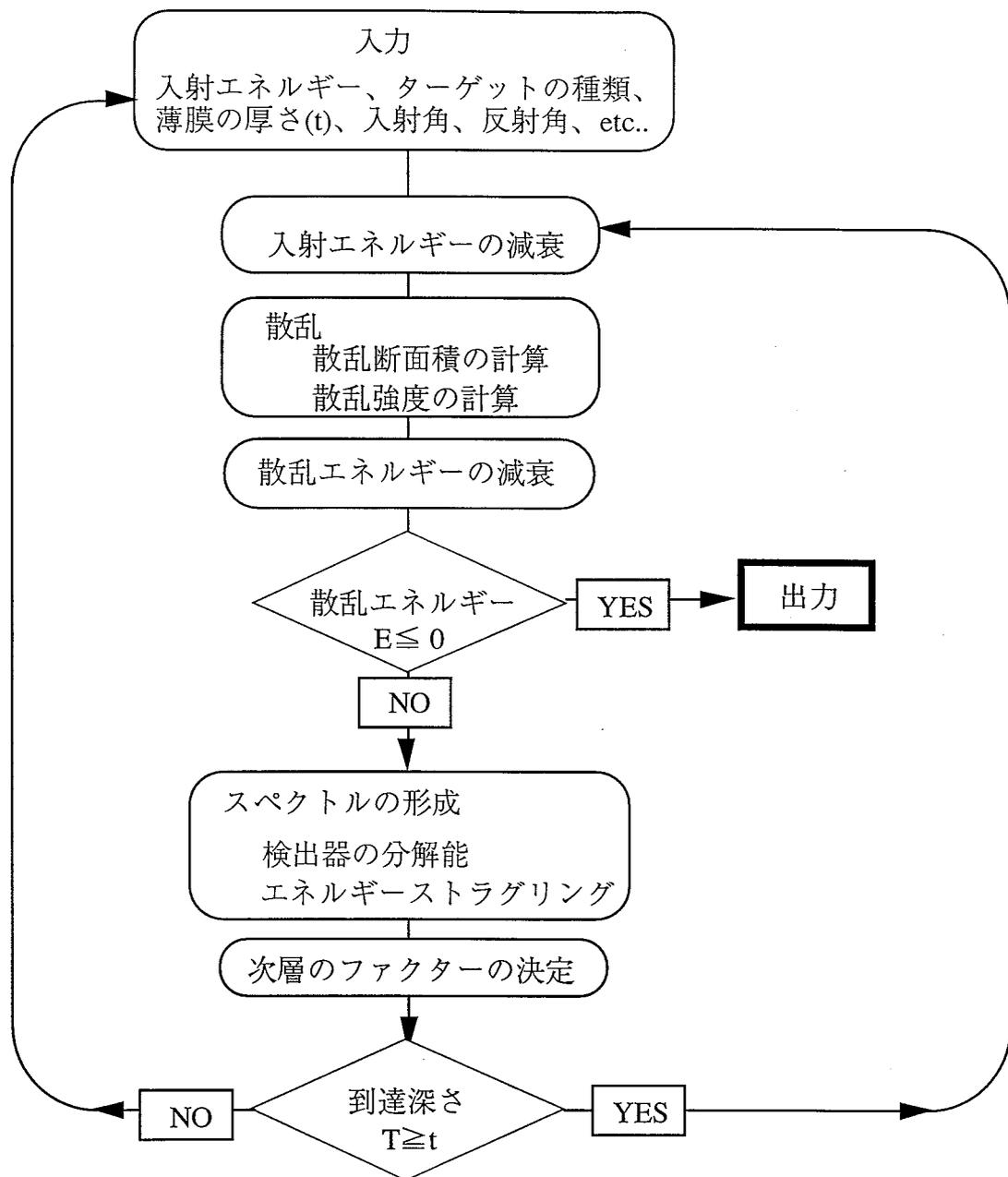


図5.3 MEISシミュレーターフローチャート

5-3 実測スペクトルとの比較

図5.4は200Å(段差計により計測)のAuをSi基板に蒸着させた試料のMEISスペクトルとシミュレーションによって得られたスペクトルである。

これによるとAuのスペクトルはシミュレーションと実測値で非常によい一致が得られているが、Si基板のスペクトルはシミュレーションの値の方がSi-エッジが高エネルギー側にあり、また散乱強度も高くなっている。

次に140Å(段差計により計測)のTiをスパッタしたSiのスペクトルをシミュレーションと

比較した。それを図5.5に示す。これも図5.4と同様の結果が得られた。

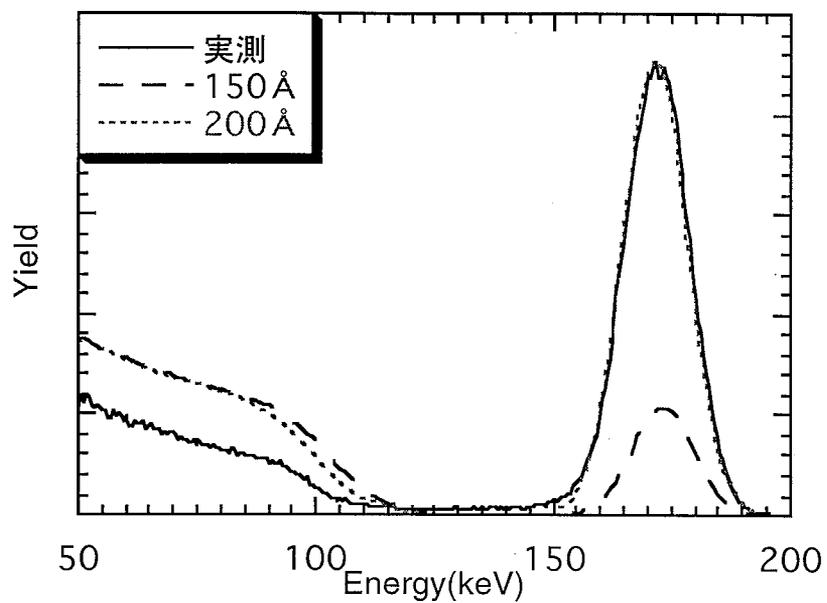


図5.4 Auの実測スペクトルとシミュレーションの比較

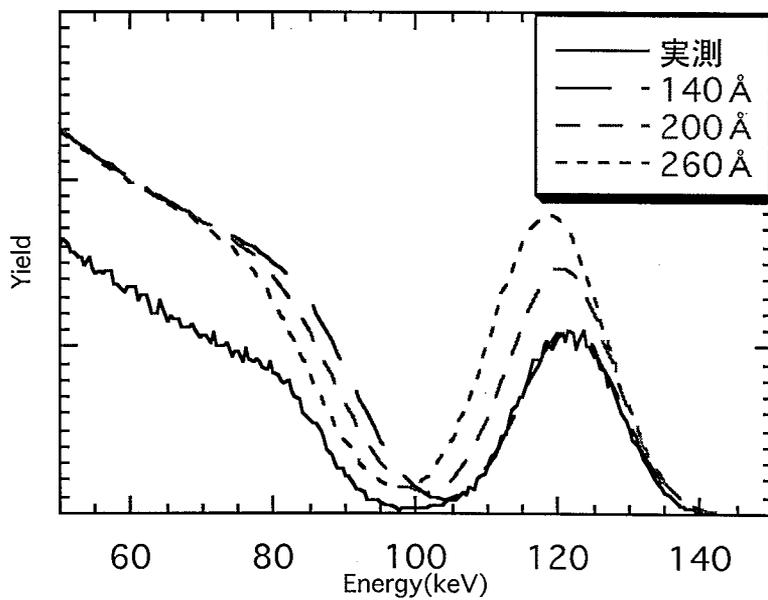


図5.5 Tiの実測スペクトルとシミュレーションの比較

以上のことからこのシミュレーターにより、スペクトルから膜厚の値を算出できることがわかる。しかし、このシミュレーターにより高精度な解析を行うことは難しい。今後の課題としては、モンテカルロシミュレータなどによる正確なシミュレーターの開発があげられる。

参考文献

- 1) Wei-Kan Chu, J.W. Mayer and M.A. Nicolet: Backscattering Spectrometry (Academic Press, New York, 1978). p. 29
- 2) J.F.Ziegler : Helium *Stopping Powers and Ranges in All Elemental Matter* (Pergamon press , New York , 1977)

第6章 TOF(飛行時間散乱)法によるMEIS測定

6-1 はじめに

MEIS測定では固体検出器(SSD:Solid State Detector)を用いるため、この検出器のエネルギー分解能が10keV程度と低く、深さ方向分解能が数百Å程度しか得られない。これを改善するためにTOF法によるMEISが適している。

6-2 測定理論

散乱される粒子は試料の種類や侵入深さにより散乱エネルギーに差が生じる。よって散乱粒子の試料から検出器までの飛行時間を測定することによりエネルギー分析が可能である(図6.1)。

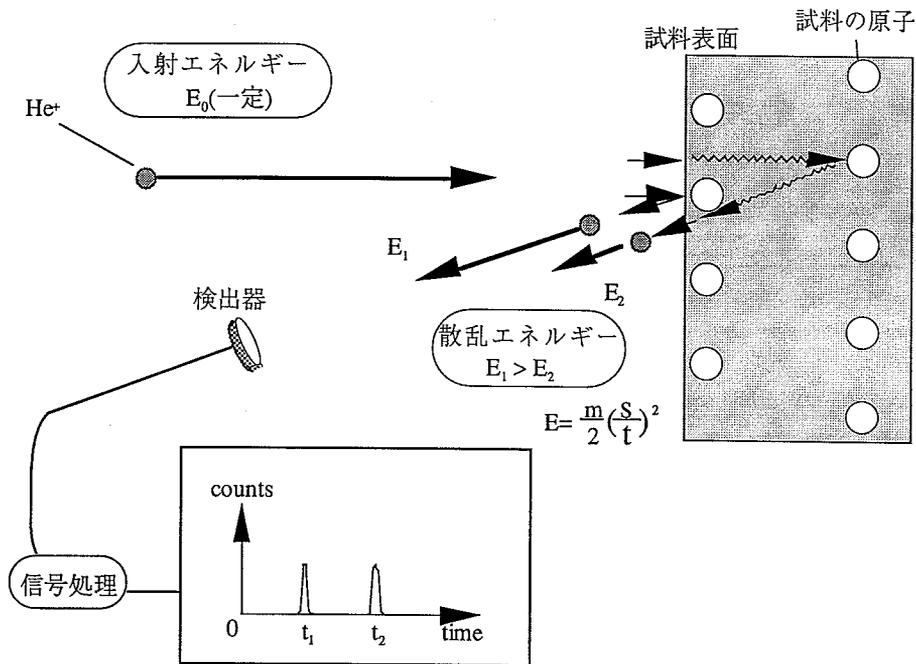


図6.1 TOF法による測定原理

この飛行時間 t と散乱エネルギー E の関係は、試料と検出器の距離を L とすると

$$t = L\sqrt{\frac{m}{2E}} \quad (6.1)$$

というよく知られた式で記述できる。また測定系の時間分解能 Δt とエネルギー分解能 ΔE の関係は、

$$\frac{\Delta E}{E} = 2\frac{\Delta t}{t}\sqrt{\frac{2E}{m}} \quad (6.2)$$

である。ここで m はイオンの質量である。この式は m が一定ならば t から E を求めることができ、一方 E が一定ならば t から m を求めることができる。式(6.2)に示されているように、

エネルギー分解能 $\Delta E/E$ が E の $1/2$ 乗に比例しているために、運動エネルギーの減少とともに高分解能になる。

6-3 TOF法によるMEISの性能

6-3-1 測定装置

図6.2にこの測定における装置の概要を示す。

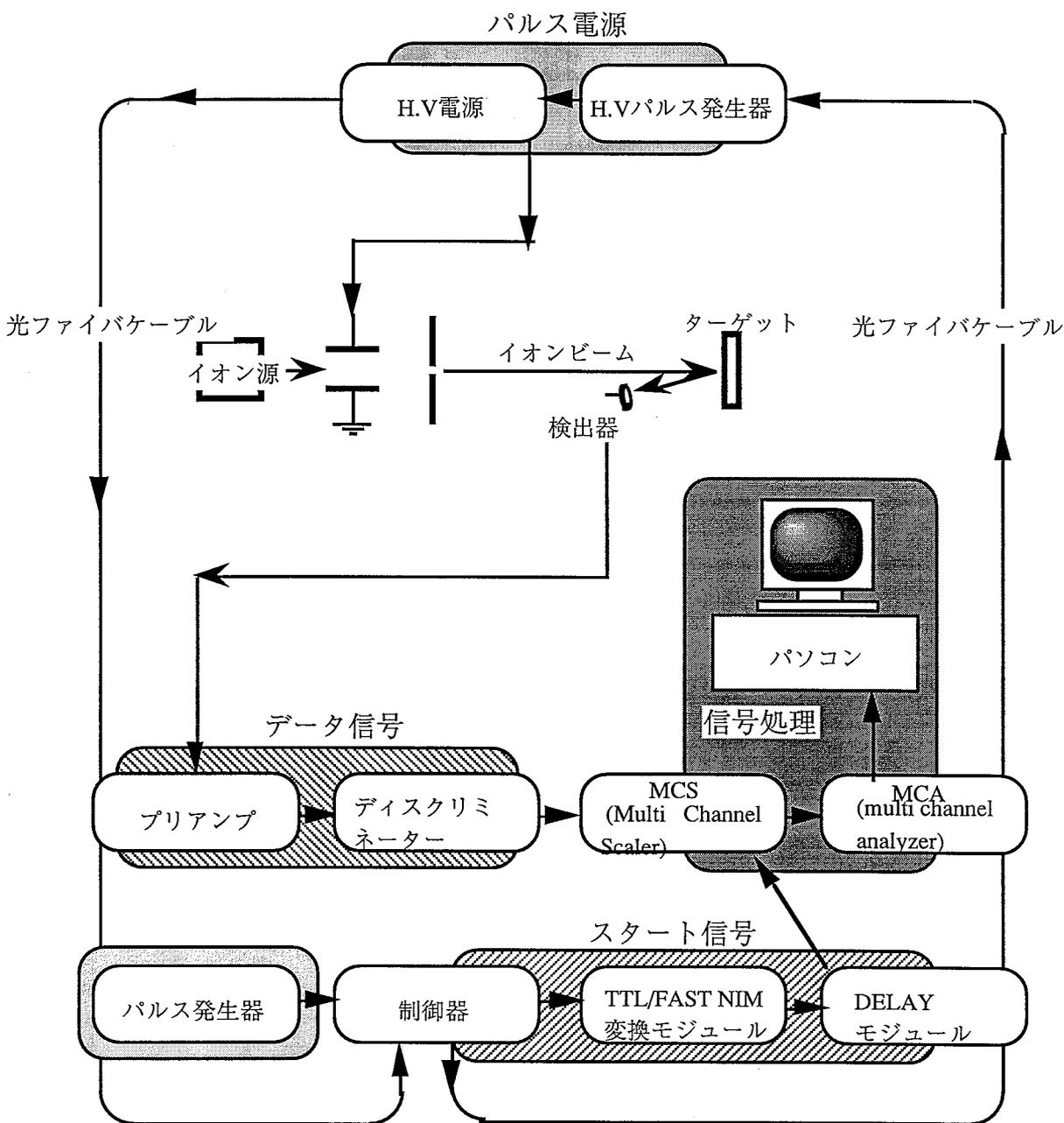


図6.2 装置概要

この装置で最も特徴的なことは、イオンビームにパルス発生装置が取り付けられている

ことである。これは、この測定法が散乱粒子の飛行時間を測定するために、飛行時間に原点が必要であり、そのためイオンビームをパルス状に照射する必要があるからである。

また各装置を、信号の伝達に添って簡単に説明する。

まず信号のスタートである「パルス発生器」により時間の原点がつくられる。このパルスが「制御器」に伝達され、そこから「光ファイバケーブル」により「H.V.パルス発生器」に伝達され光信号を電気信号に変換する。「H.V.電源」は高電圧を高速にパルス状に発生させる装置である。これによりイオンビームがパルス状に照射される。これを図6.2に示す。また、ここがスタート信号とデータ信号の分岐点である。

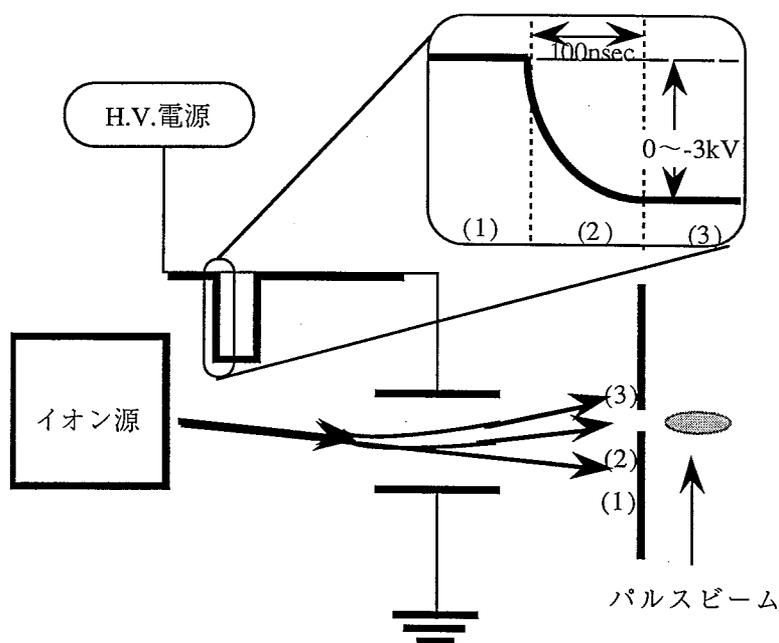


図6.2パルスビーム発生原理

スタート信号は「光ファイバケーブル」を通り「制御器」に伝達され、信号処理装置である「MCS」に受信できる信号に変換するため「TTL/FAST NIM変換モジュール」が用いられ、FAST NIM信号に変換される。参考までにFAST NIM信号はNegative信号とも呼ばれ10nsec幅程度で-500mV~-800mVの波高で16mAの電流容量をもったパルスで、計数率の高い測定等で使用される信号である。また「DELAYモジュール」は信号に遅延をかけるための装置で必要に応じて使用する。「MCS」ではこのスタート信号が原点として認識される。

一方、検出器で受信された信号は「プリアンプ」により増幅され、「ディスクリミネーター」によりラッチされる。そして「MCS」に伝達されるが、このラッチしたクロック位置が計測する時間となる。

この様にしてこの測定系は成り立っている。

6-3-2 TOF法によるMEISの性能

測定を行う準備段階としてTOF法によるMEISでは、SSDを用いたMEISに比べてどの程度、深さ方向分解能が向上するかを計算した。ここではその計算過程および計算結果を示す。

まずこの測定におけるパルスビームの時間幅を算出した。これは、この測定法により実際に測定が可能であるかどうかを調べるため、またエネルギー分解能を求めるためのパラメータとして重要である。モデルとしては図6.2を用いている。図6.2は、パルスの立ち下がりを利用してパルスビームを発生させるというメカニズムであるが印加電圧の変化と同時にイオンビームも連続的に変化するのでシミュレーションによる計算が必要である。

また式(6.2)によりエネルギー分解能を計算するために散乱イオンのエネルギー E とそれに対応する飛行時間 t を計算した。ここでは簡単のため最表面で散乱されるイオンのエネルギー $E'_0=KE_0$ を計算しそれに対応する飛行時間 t を式(6.1)により求めた。参考までに試料から検出器までの距離は約20cmである。なお深さ方向分解能 δx とエネルギー分解能 δE の関係式は、

$$\delta x = \delta E / [S] \quad (6.3)$$

で与えられる。ここで、 $[S]$ は E により連続的に変化する値なので、深さ方向分解能を計算するため、前述のMEISシミュレーターを用いた。

その他のファクターとして測定時間も重要になるのでビーム電流を実際に測定し、前述のMEISシミュレーターを用いて散乱イオン数を計算した。

結果を表6.1に示す。ただし測定時間を計算する条件として、パルスの周波数:10kHz、またスペクトルが形成される経験的なカウント数:5000countsを用いた。

これによると入射エネルギー10keVを例にとるとSSDを用いた場合に比べ、エネルギー分解能で約13倍(10keV \rightarrow 0.786keV)、深さ方向分解能で約34倍(4480Å \rightarrow 130Å)の性能向上がある。

表6.1 TOF法によるMEISの性能

入射エネルギー(KeV)	30	20	10
パルス幅(nsec) [シミュレーション]	26.54	23.68	19.96
ビーム電流(nA) [実測値]	15	5	1
入射イオン数(個/pulse)	2485.019	739.076	124.594
表面散乱エネルギー(keV)	16.941	11.294	5.647
散乱イオン数(個/pulse) [シミュレーション]	9.457e-3	5.552e-3	2.900e-3
時間分解能(nsec)	26.54	23.68	20(装置依存)
測定時間(sec)	52.87	90.05	172.41
エネルギー分解能(keV)	5.422	2.633	0.786
-TOF法によるMEIS- 深さ方向分解能(Å)	340	240	130
-SSDを用いたMEIS- 深さ方向分解能(Å)	1200	1760	4480

第7章 MEISによる表面構造の高感度測定

7.1 はじめに

高エネルギーラザフォード後方散乱法 (RBS又はHEIS) ^{1,2,3)}では、表面及び深さ方向の構造や組成を評価する際の分解能が不十分な場合が多く、半導体プロセス評価には中エネルギーイオン散乱法 (MEIS) の方が良い。すなわちイオン散乱断面積は入射エネルギーのマイナス2乗に比例する⁴⁾ため、MEISではより散乱断面積が大幅に大きくなる。従って表面層からのイオン散乱強度が大きくなり、感度がより改善される。

まず、本研究では、イオン注入装置の一方のエンドステーションを改造し、MEISによる表面構造の高感度測定を目的とした。

7.2 実験方法

MEIS測定は中電流型イオン注入装置の一方のエンドステーションを改造することにより行った。測定装置の概略図を図7-1に示す⁵⁾。この、イオン注入装置は、イオンを $\sim 200\text{kV}$ で加速することが可能である。イオンビームの平行性を上げるために、直径 1mm と 0.6mm のスリットを装備した(スリット間は 30cm)。ビーム電流は、ファラデイカップを利用し確認できる。試料は、ゴニオメーター上のホルダーに配置し、試料の温度は -130 から 400°C まで制御することが可能である。検出器にはSiショットキー型の検出器(SSD)を用いた。測定以外のイオン注入時における反跳粒子の照射を防ぐため、検出器にはシャッターを装備している。この測定システムを用いて、試料を大気にさらすことなくイオン注入、熱処理($\sim 400^\circ\text{C}$)、MEIS測定をすることができる。

このMEIS測定装置の可能性を探るために、次の試料を用意し測定を行った。Si(100)及びSi(110)基板を用意し、チャネリング方向から測定することにより入射イオンビームの平行性を確認した。次に従来のRBSと比較するためにSi(110)基板に薄くAuを蒸着したサンプル及びさらに熱処理(150°C 、15分)したサンプルを用意した。入射イオンエネルギーを 2MeV から 200keV まで変化しスペクトルをとった。更にMEISの感度を調べるために、Si基板にAs⁺イオン注入を行いin-situでMEIS測定した。この時のAs⁺の打ち込みエネルギーは 14keV 、ドーズ量は

2.3×10^{12} 、 4.2×10^{13} 、 2×10^{14} 、 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ である。イオン入射エネルギーは175keVでスペクトル測定をした。

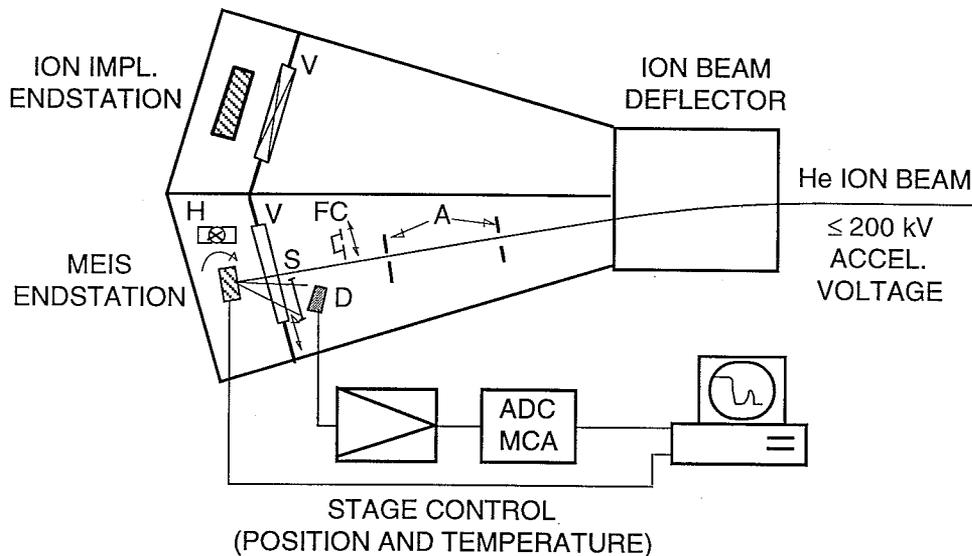


図7-1 MEIS測定装置の概略図

7.3 結果及び考察

イオン注入装置を改造してMEIS測定を行うとき、イオンエネルギーの範囲の拡大と荷電粒子検出器を装備するための場所の確保が困難である。本研究では、分解能10keVのショットキーバリアタイプのSSD(Solid State Detector)を用いた。この検出器は、静電トロイダル型検出器^{6,7,8}、飛行時間型検出器^{9,10})に比べ小型のため取り付けが容易でありRBSにおいて一般的に用いられているものである。SSD検出器は、MEIS測定では検出ピークの幅が10keVと比較的大きいが、エネルギースペクトルのシフトには敏感である。これは、エッチングやアニールなどのプロセスによる極表面層の変化を敏感に測定できる。

本研究では、入射イオンエネルギーを195keVから200keVまで1keVごとに変化させ、その結果を比較することにより、エネルギースペクトルのシフトの敏感

性を確認した。図7-2は、Si(110)基板上の23 ÅのAu薄膜に相当するエネルギー分布の図である。このスペクトルの分布から、エネルギースペクトルのシフトが観測できる。

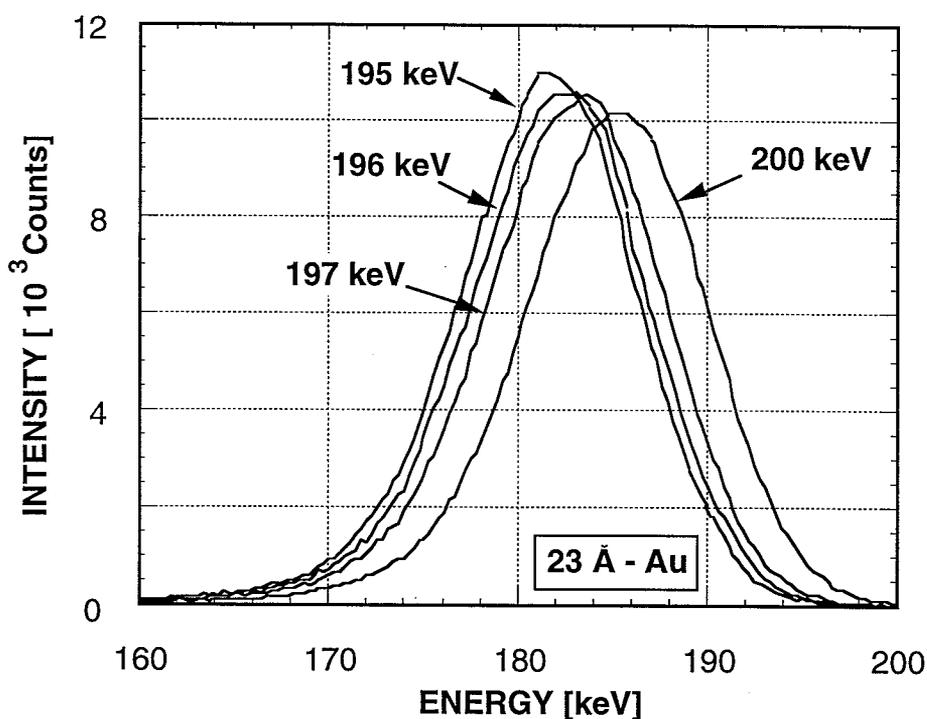


図7-2 Au薄膜(23 Å)のMEISスペクトル

MeV程度のエネルギーを使用するRBSに比べイオン散乱断面積が大幅に大きくなるのが、MEISの利点としてあげられる。23 ÅのAu薄膜を蒸着したSi(110)基板を、入射イオンエネルギーを2MeV(a)、1MeV(b)、500keV(c)、200keV(d)まで変化させ測定し、スペクトルをとった(図7-3)。Au薄膜の信号強度が、エネルギーが小さくなるにつれ、大きくなっていることが分かる。しかし、軽元素であるO元素の信号は、Siスペクトルのバックグラウンドにかくれ、観測しにくくなっている。この測定は、標準的なRBS測定装置を使用して行い、試料へのイオンビーム照射量は1 μC一定とした。また、Au薄膜の信号強度を積分することによって求めた値を、入射イオンエネルギーの関数としてあら

わしたグラフを図7-4に示す。理論によると、信号強度は、入射イオンエネルギーのマイナス2乗に比例する。Auの散乱断面積は理論どおりに、入射イオンエネルギーが200keVのときは2MeVに比べて2桁大きいことをこのグラフは示している。このことからMEISの表面感度が高いことが確認できた。

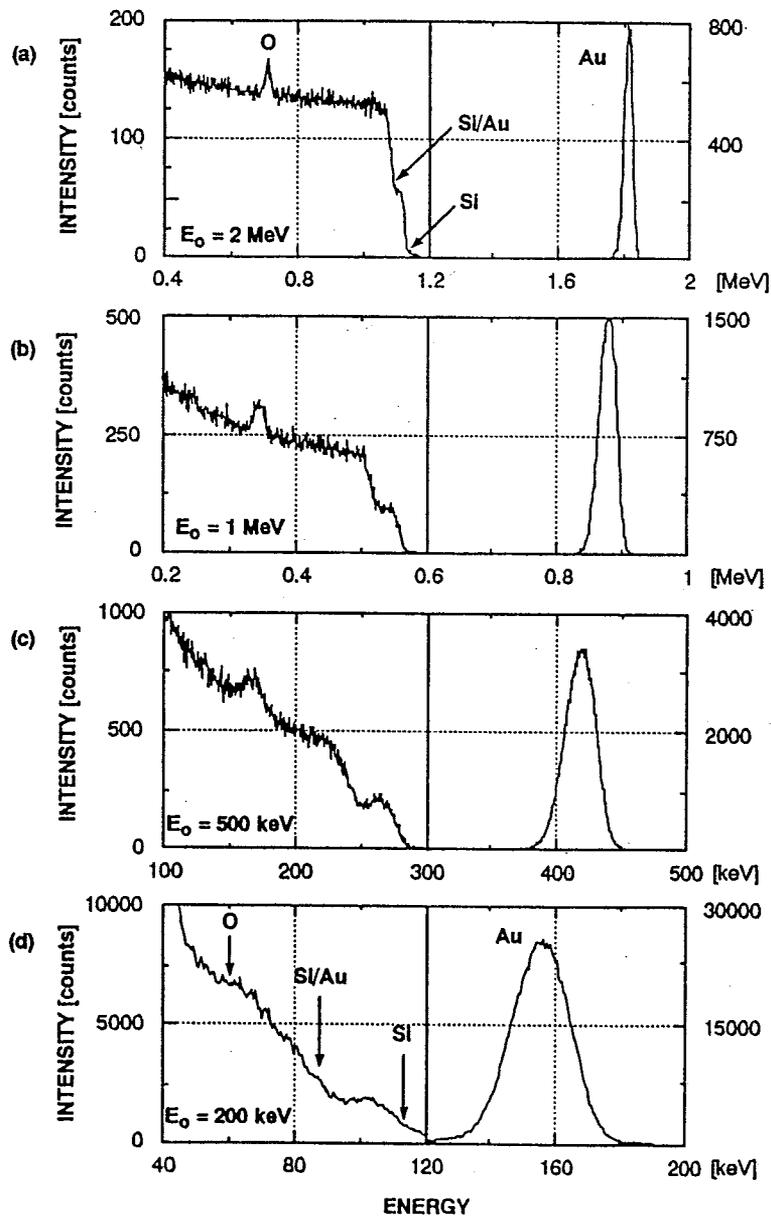


図7-3 入射イオンエネルギーを2MeVから200keVまで変化させたときのMEISスペクトル

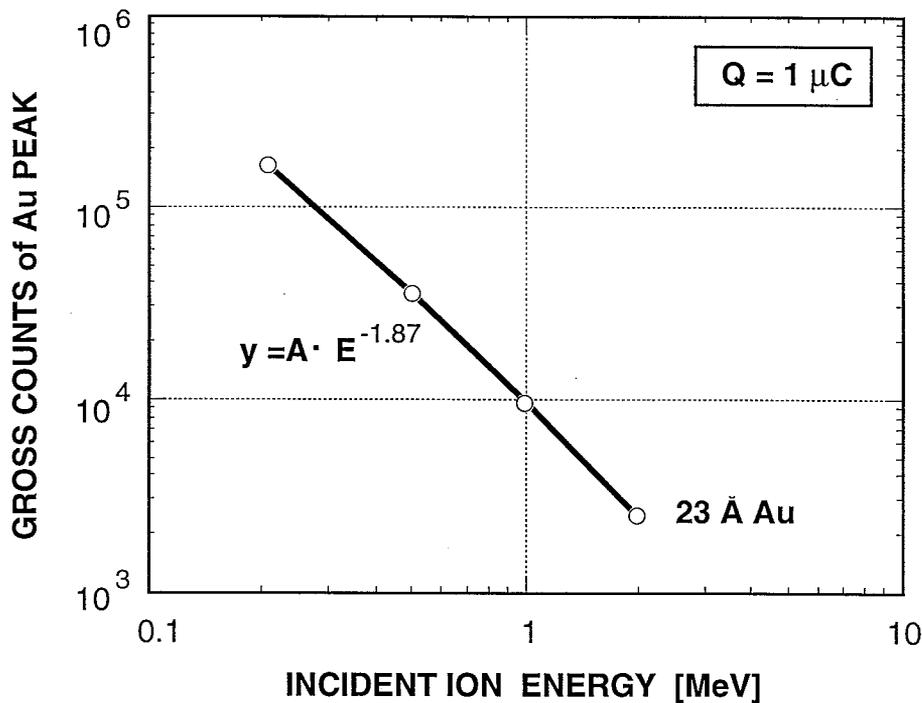


図7-4 Au薄膜の信号強度の積分値

入射イオンビームの平行性を確認するために、Si(100)及びSi(110)基板をチャネリング方向及びランダム方向(チャネリング方向から5度傾いた状態)からMEIS測定した。入射イオンビームのエネルギーは175keVである。この時のMEISスペクトルを図7-5(a)(b)に示す。

チャネリング方向でのバックグラウンドは、ランダム方向に比べ、およそSi(100)では15分の1、Si(110)では25分の1となっている。チャネリング方向からのスペクトルをY軸方向に拡大したスペクトルを図7-6に示す。ここでは、表面ピークがSi(100)及びSi(110)共にあらわれており、Si(110)ではより強調されている。Si(110)において、わずかではあるが60keV付近にピークが観測される。この測定系においては、63.3keVに酸素の信号が観測されると計算できる。よって、このピークはSi表面の自然酸化膜の酸素の信号によるものと考えられる。MEISではSiによる散乱も強いいため、軽元素(B,O,C)の検出感度が低下している。

次にSi(110)基板に薄く(23 Å)Auを蒸着したサンプル及び熱処理(150℃、15分)したサンプルをMEIS測定したときのスペクトルを図7-7に示す。空気中で熱処

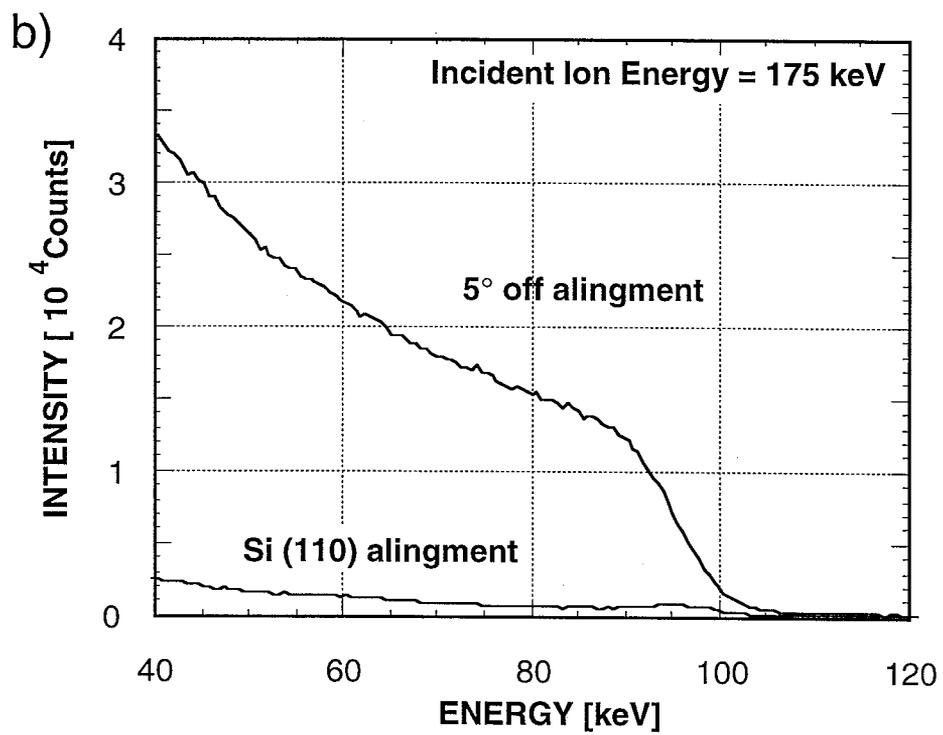
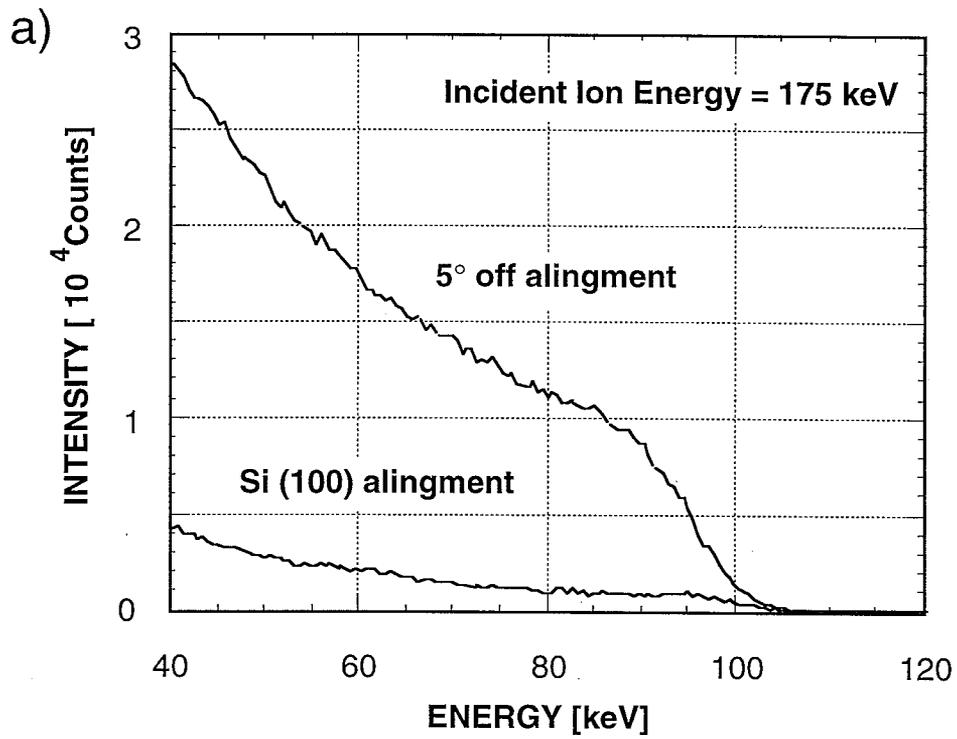


図7-5 Si(100)及びSi(110)基板のMEISスペクトル

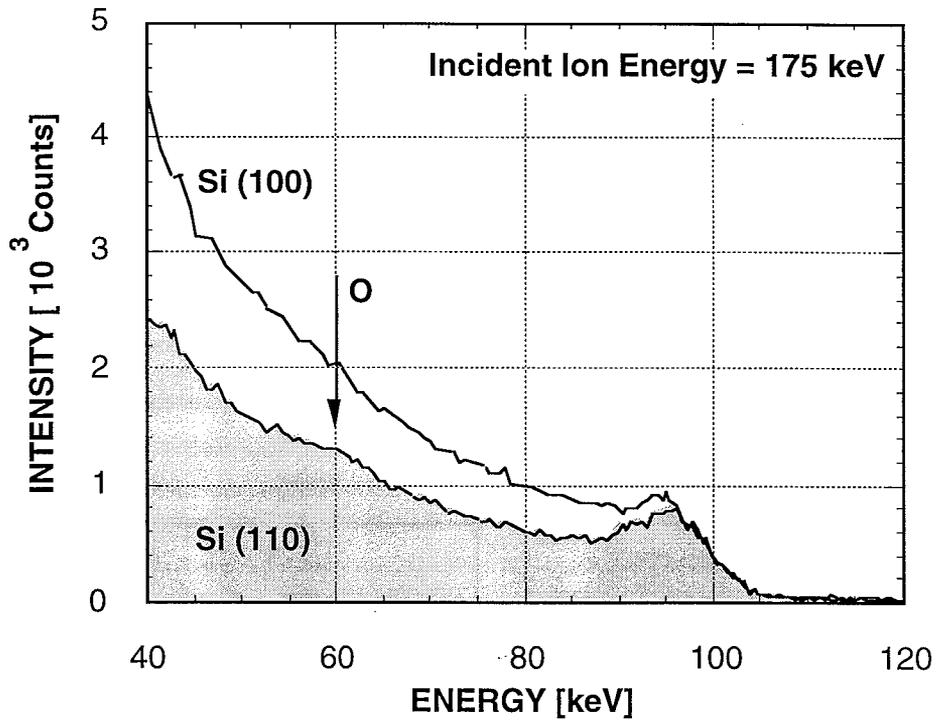


図7-6 Si(100)及びSi(110)基板のアラインスペクトル

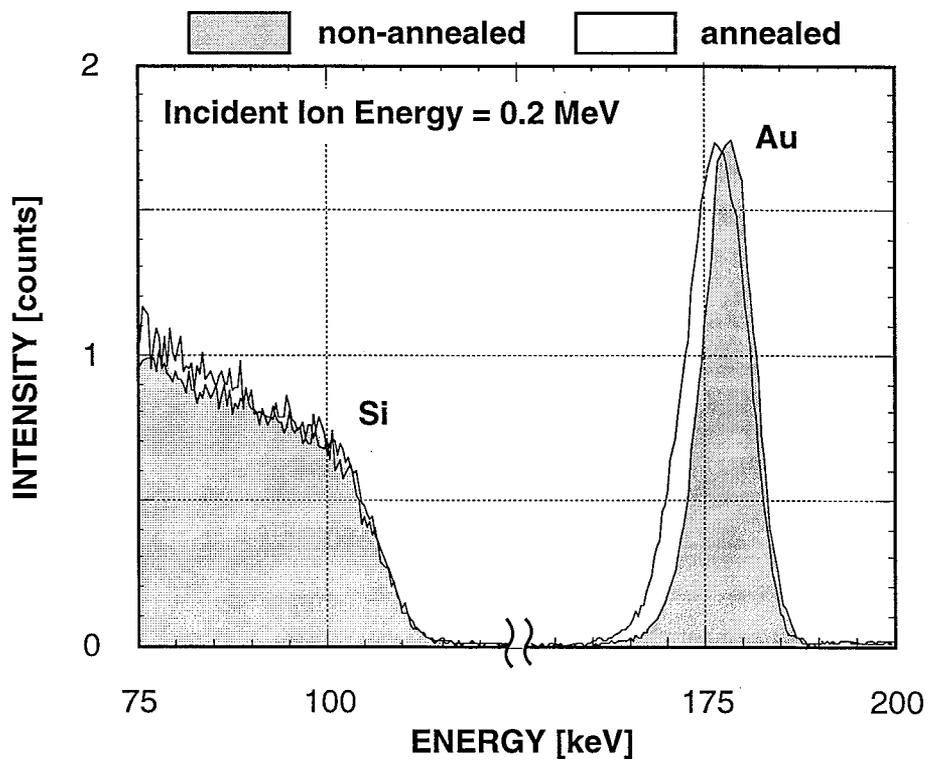


図7-7 Au薄膜(23 Å)の熱処理前後でのMEISスペクトル

理を行うことによりAu膜中にSiが拡散し、表面で薄い酸化膜を形成することが、平木らによって報告されている¹¹⁾。本研究では、熱処理後、Auの信号ピークの右側が低エネルギー側にシフトしていることが観測できる。このシフトはおそらく70Åの酸化膜層に相当すると考えられる。また、ピークの左側のシフトは、Si基板中へAuが拡散したためのものである。しかし、Si基板のピークは熱処理前後で変化しておらず、平木らの報告と異なっている。これは、Auの膜が23Åと薄く、均一に膜を形成していないために、Si基板と島状に分布したAu膜を観測していると考えられる。

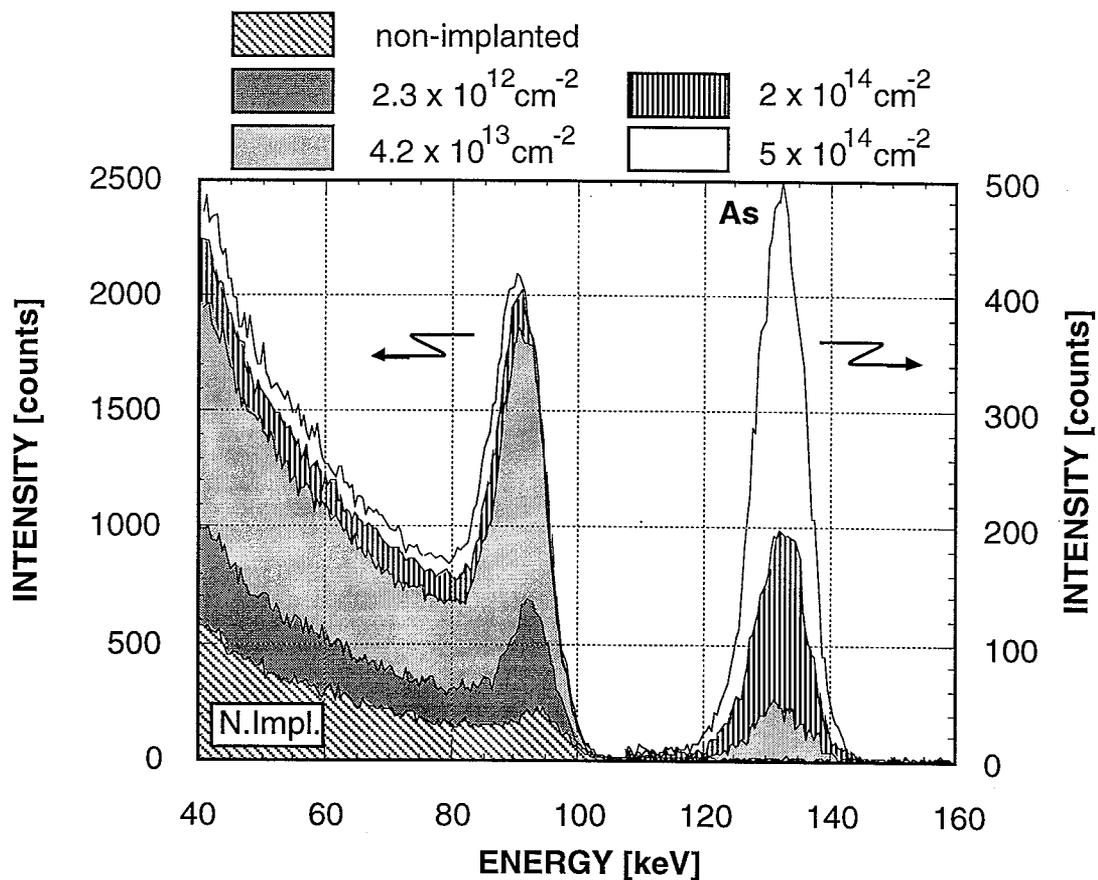


図7-8 As+イオン注入したSi(110)基板のアラインスペクトル

更にMEISの感度を調べるために、Si(110)基板に室温でAs⁺イオン注入を行いin-situでMEIS測定した。この時のAs⁺の打ち込みエネルギーは14keV、ドーズ量は 2.3×10^{12} 、 4.2×10^{13} 、 2×10^{14} 、 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ である。イオン入射エネルギーは175keVでスペクトル測定をした。図7-8はSi基板にイオン注入を行っていないときと、それぞれのドーズ量でAs⁺イオン注入した時のチャネリング方向から測定したMEISスペクトルである。Y軸の値は、Siピーク側とAsピーク側で異なっている。

90から95keVにイオン注入によるSi表面の損傷がはっきりと観測されており、イオン注入に伴うSi表面層のアモルファス化¹²⁾はドーズ量 $2.3 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ で既に始まっている。ドーズ量が 4.2×10^{13} 、 2×10^{14} 、 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ と増加するにつれ、損傷ピーク及びSiのバックグラウンドの信号が大きくなっている。また、ドーズ量が $4.2 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ から、Si表面の損傷が飽和する傾向が見られる。これらのことより、MEISにより初めてイオン注入に伴うSi表面層のアモルファス化を高感度に評価できた⁵⁾。

イオン注入不純物においても、高感度に検出できた。ドーズ量の少ない $2.3 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ でも、ピークがわずかながら観察できる。120から145keVのエネルギー範囲にあらわれているその信号は、イオン注入を行っていない時に比べ約80%の上昇がみられる。イオン注入を続けるにつれ、このエネルギー範囲での信号強度は大きく増大しており、注入原子のAsを観測していることが分かる⁵⁾。

参考文献

- 1) J. R. Bird and J. S. Williams: *Ion Beams for Materials Analysis* (Academic Press, Australia, 1989).
- 2) W.-K. Chu, J. W. Mayer and M.-A. Nicolet: *Backscattering Spectrometry* (Academic Press, New York, 1977).
- 3) D. O. Boerma: Nucl. Instrum. & Methods B50 (1990) 77.
- 4) J. F. Ziegler: Helium: *Stopping Power and Ranges in All Elemental Matter* (Pergamon Press, New York, 1977).
- 5) Z. J. Radzinski, S. Yokoyama, K. Ishibashi, F. Nishiyama and M. Hirose: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L962.
- 6) Y. Kido, J. Kawamoto and Y. Miyake: *Proc. 12th Symp. ISLAT'89, Tokyo, 1989* (The Institute of Electrical Engineers of Japan, Tokyo, 1989) p. 557.
- 7) R. G. Smeenk, R. M. Tromp, H. Kersten, A. J. H. Boerboom and F. W. Saris: Nucl. Instrum. & Methods 195 (1982) 581.
- 8) W. R. Graham, S. M. Yalisove, E. D. Adams, T. Gustafsson, M. Copel and E. Tornqvist: Nucl. Instrum. & Methods B16 (1986) 383.
- 9) M. H. Mendenhall and R. A. Weller: Nucl. Instrum. & Methods B40/41 (1989) 1239.
- 10) M. H. Mendenhall and R. A. Weller: Nucl. Instrum. & Methods B47 (1990) 193.
- 11) A. Hiraki: Mater. Sci. 9 (1972) 489
- 12) H. Ryssel and I. Ruge: *Ion Implantation* (John Wiley & Sons, Chichester, 1986)

第8章 MEISによるプラズマ損傷の評価

8.1 はじめに

プラズマプロセスは、アッシング、エッチング、CVD、スパッタ堆積等に使われている(図8-1)が、デバイスの微細化に伴って、直接プラズマに曝されたり、プラズマ中の高エネルギー粒子によって半導体表面に生ずる損傷が問題になっており高感度な損傷評価の方法が要求されている。

本研究では、通常のラザフォード後方散乱(RBS)りに用いられるHeイオンのエネルギー(数MeV)に比べ約一桁低いエネルギーを用いるMEISによって、2桁高い感度でプラズマ損傷を評価を行った。

8.2 実験方法

次の2種類の実験を行った。第1は CF_4+H_2 プラズマエッチングによる SiO_2 コンタクトホール形成時のSi表面の損傷評価、第2はコンタクト領域へのメタル薄膜堆積前のArプラズマクリーニングによるSi表面の損傷評価である。

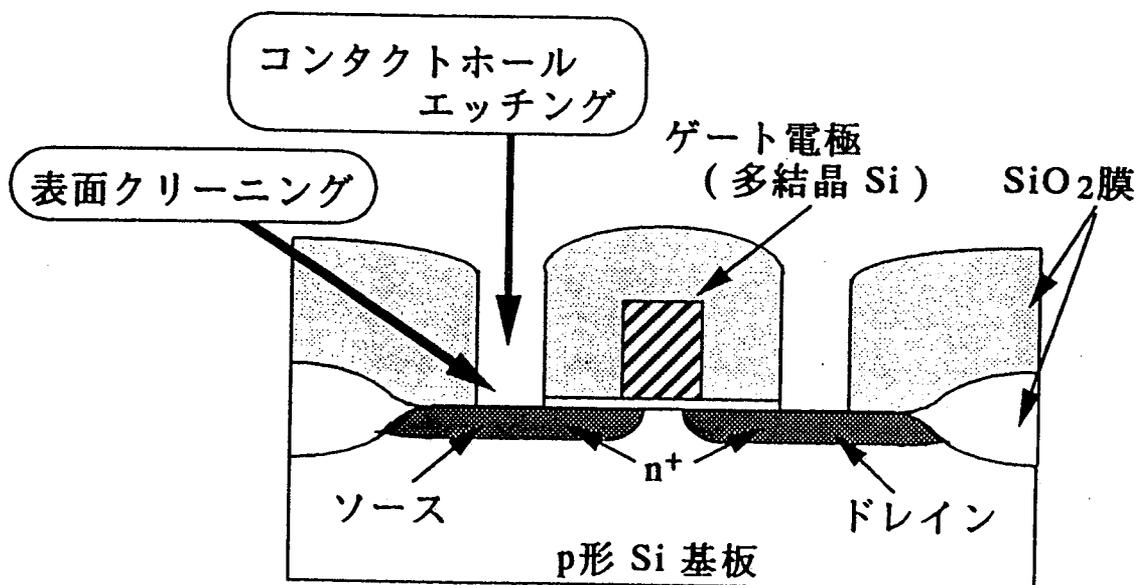


図8-1 MOSFETの断面構造

CF₄+H₂プラズマ処理は平行平板型のRIEエッチャーを用いて、希釈HF(1%)処理により水素終端したp-Si(100)基板(比抵抗10Ω·cm)に対して行った。H₂はSiO₂とSiの選択比を高めるためにCF₄の約30%添加されている。放電圧力は50mTorr、放電時間は3secから10minまで、RF電力は100~290Wまで変化させた。Arプラズマ処理は超高真空スパッタ装置のプリクリーニングチャンバーにおいて、同様に処理したSi基板をRF電極側にセットして行った。このときの放電圧力は5mTorr、放電時間を10sec一定にして、基板自己バイアスを変えるためRF電力を20~100Wに制御した。MEIS測定用の入射イオンビームは⁴He⁺, 175keV, 0.3nAである。

MEISの測定結果と電気的特性を比較するために、Si表面にArプラズマ処理を施したAl/n-Si(100)(比抵抗10Ω·cm)ショットキーダイオードの電流-電圧(I-V)及び容量-電圧(C-V)特性を調べた。Arプラズマの放電圧力は20mTorr一定とし、RF電力を変化させた。

Al薄膜(Si含有率1.5%、膜厚0.8μm)は、Arプラズマ処理後、Si表面を大気にさらすことなく、dcマグネトロンスパッタにより形成した。Al電極のパターン形成は、簡易なりソグラフィとH₃PO₄:HNO₃:CH₃COOH:H₂O(75:5:15:5)溶液によるウエットエッチングで行った。熱処理はN₂+H₂(10%)雰囲気中で、400℃で行い、時間は5、10、30分と変化させた。

さらに、酸化膜を実際にエッチングしたときの影響を調べるために、以下の実験を行なった。平坦なp-Si(100)基板(比抵抗10Ω·cm)上に大気圧CVDにより堆積させた酸化膜400Åに対しエッチングを行い、MEIS測定した。CF₄+H₂プラズマ処理は平行平板型のRIEエッチャーを用いた。SiO₂とSiの選択比を高めるためにH₂を自己バイアス-340VのときはCF₄の30%、-140Vのときは5%添加されている。次にオーバーエッチの時間に対するSi表面層の損傷をMEISにより評価した。さらに、深さ方向に対する損傷の程度を調べるために、自己バイアス-340Vで3分間オーバーエッチした試料において、陽極酸化及びHF処理を繰り返してエッチングを行ない、その時のSi表面層の欠陥プロファイルをMEISにより観察した。

8.3 結果及び考察

8.3.1 プラズマによる損傷のMEIS測定評価

CF₄+H₂プラズマ処理前後のMEISスペクトルを図8-2に示す。図には損傷の程度を比較するために、無処理試料のランダムスペクトルも同時に示されている。処理後の試料において90~100keVにSiのプラズマ損傷ピークが観測される。この損傷ピークの積分強度によって損傷の程度を相対評価した。

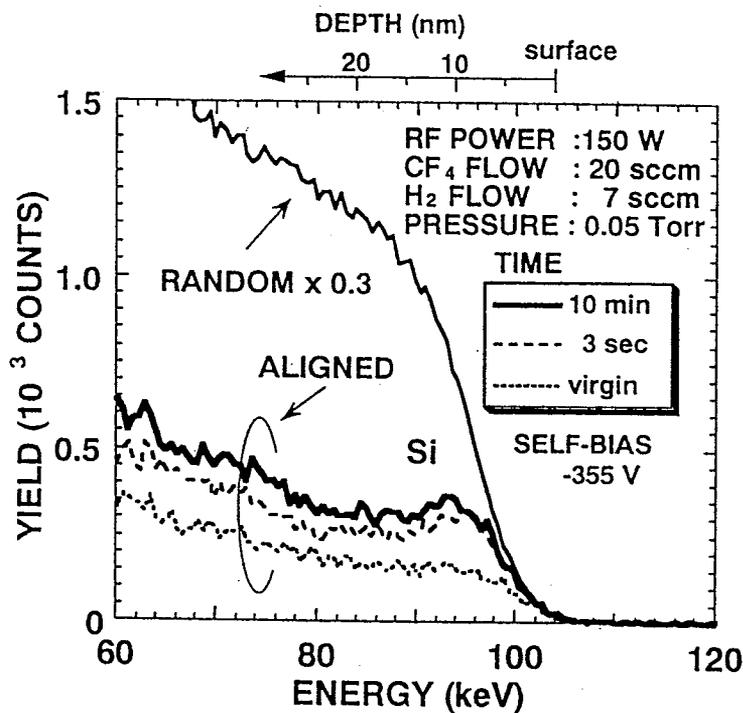


図8-2 CF₄+H₂プラズマ処理前後のMEISスペクトル

図8-3はCF₄+H₂プラズマによる損傷の処理時間依存性をRFパワーをパラメータにプロットしている。CF₄+H₂プラズマによる損傷の処理時間依存性を見ると、150Wの場合、180秒付近から飽和傾向が見られるが、3secと短時間でも飽和値の65%に達している。パワー依存性を見ると、100Wと小パワーでは長時間(180sec)処理でも損傷は小さいが、ハイパワー(200W、290W)では自己バイアスが大きくなり短時間で損傷が飽和する。損傷飽和時のピーク高さを図8-2のランダムスペクトルと比較すると、約10%と低く抑えられている。これは、H₂添加によってSi表面にCF₂モノマーの重合膜が生じ²⁾、これがSi表面を損傷から保護す

る働きをしているためと推測される。Si表面損傷層の深さは膜厚の既知のアモルファスSiのMEISスペクトルとの比較から約150 Å程度と見積もられる。これはOehrleinの結果³⁾と一致している。

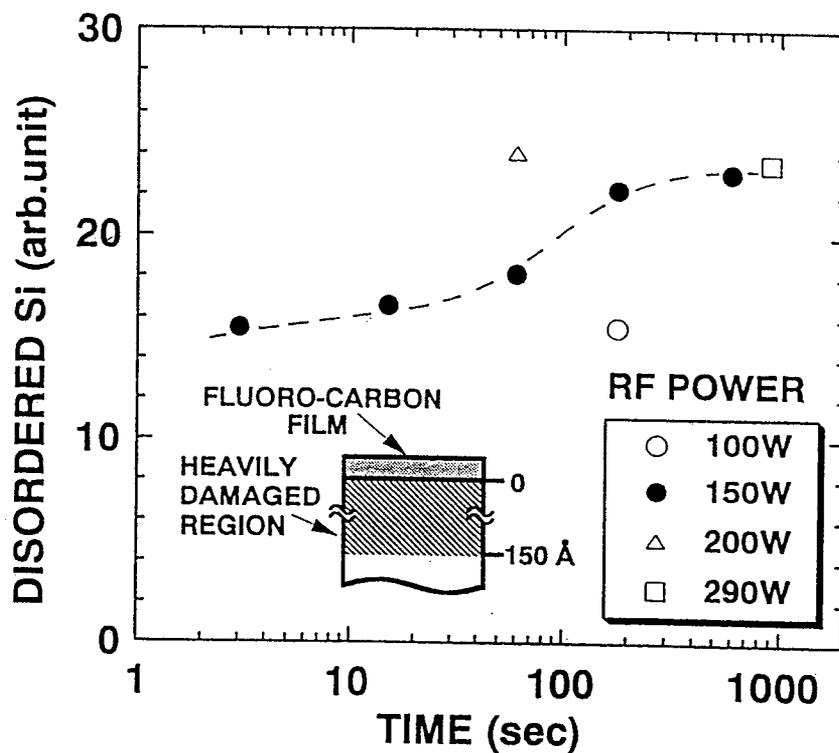


図8-3 CF₄+H₂プラズマによる損傷の処理時間依存性

図8-4は損傷の自己バイアス依存性である。-400V以上の自己バイアスに対して損傷が飽和することが分かる。 図8-5はArプラズマに曝したSi基板のMEISスペクトルである。照射時間が10secと短いにもかかわらず、Si表面に損傷が生じている。RF電力100WでのSi表面損傷層の深さは、膜厚既知のアモルファスSi層のスペクトルと比較することにより約200 Å程度と見積もられる。また試料中にトラップされたArから散乱された⁴He⁺の信号が113keVに観測される。

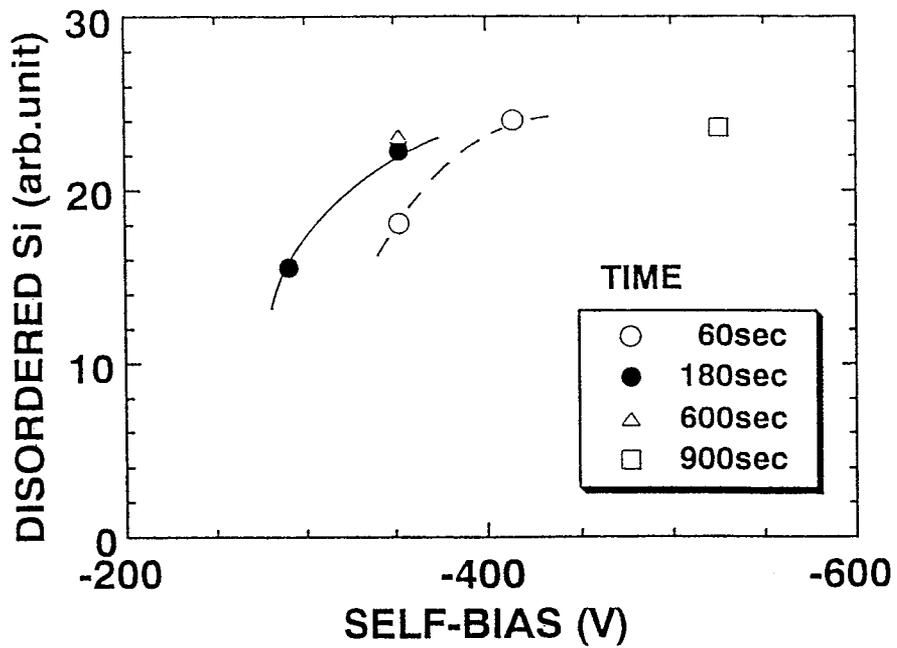


図8-4 CF₄+H₂プラズマによる損傷の自己バイアス依存性

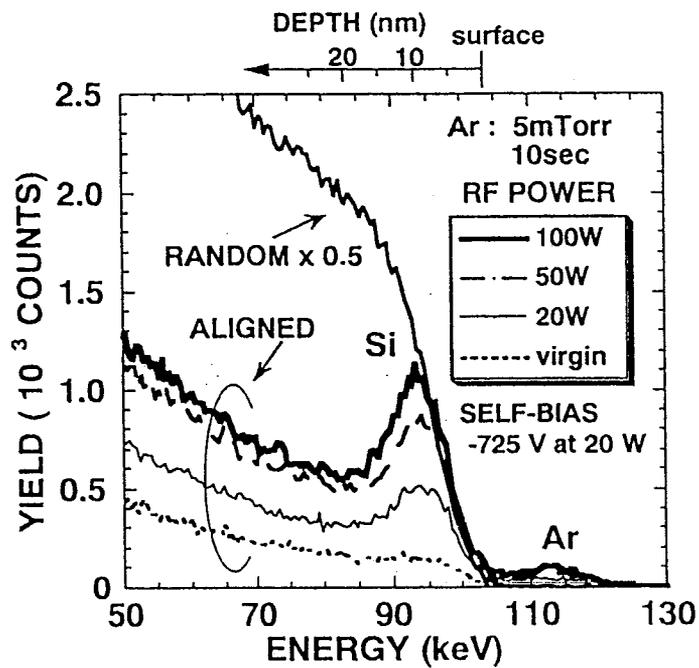


図8-5 Arプラズマ処理前後のMEISスペクトル

損傷層からの信号及びAr信号の積分強度からそれぞれ求めたSi損傷量及び含有Ar量を自己バイアスの関数として示したのが図8-6である。

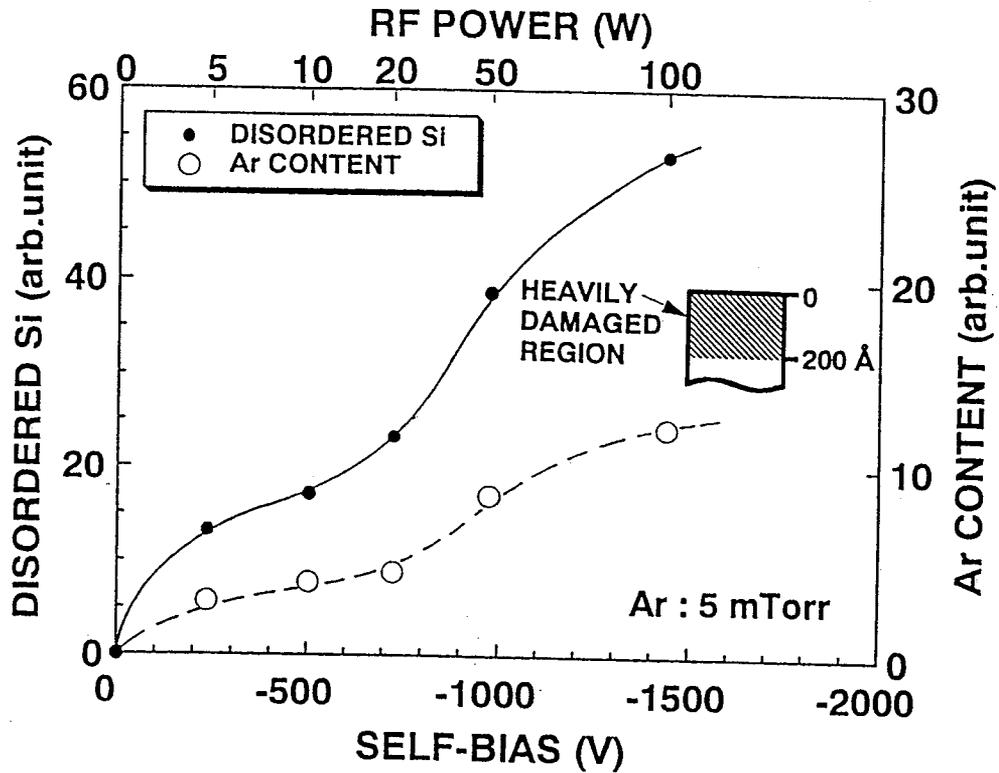


図8-6 Si損傷量及び含有Ar量の自己バイアス依存性

イオンダメージは、自己バイアスに対して増加することが分かる。またAr量も同様な傾向を示す。一般的なプラズマエッチングやプラズマクリーニングは、-200V以下の自己バイアスで行われている。そのため、放電圧力を高くすることにより自己バイアスを下げて実験を行った(図8-7)。Siの表面損傷は、-80V以下で急激に小さくなる傾向がみられる。放電圧力が20mTorrのとき、10mTorrに比べて損傷が大きいのは、プラズマの密度が大きくなるためである4)。

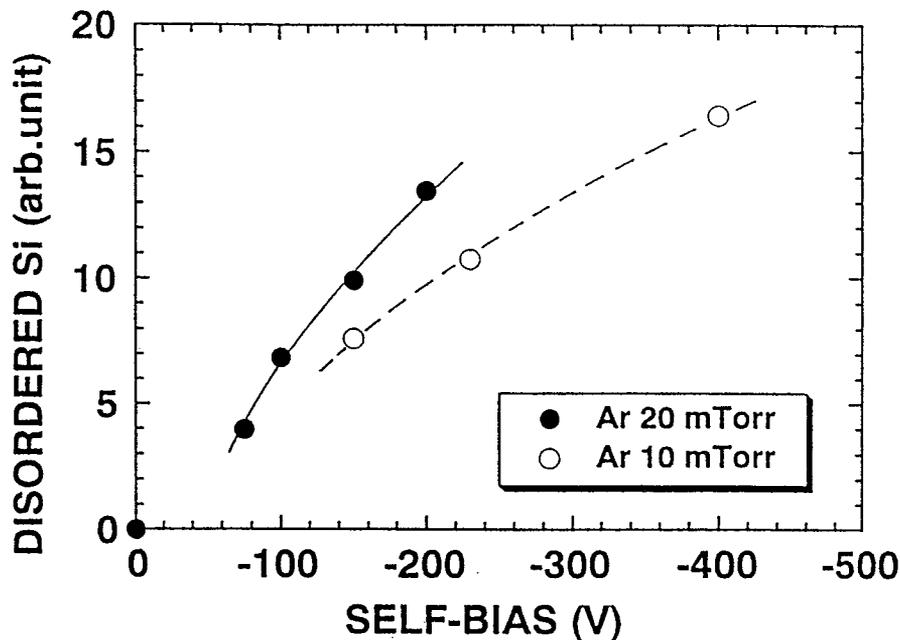


図8-7 自己バイアス-500V以下でのSi損傷量

8.3.2 MEISと電気的特性との比較

Arイオン照射損傷を、Al/n-SiショットキーダイオードのI-V及びC-V特性の測定により評価し、MEISの結果と比較した。熱処理を施していない試料のI-V特性を図8-8に示す。Arプラズマ処理を施していないI-V特性は理想とは異なっている。順方向電圧の印加の増加にともなう電流密度変化は直線的ではなく、逆方向電流も大きい。それに対し、-73Vのプラズマ処理を施すとI-V特性は大きく改善がされていることが分かる。さらに自己バイアスが-150V、-205Vと増加すると、I-V特性は劣化している。このことは、自己バイアスが大きくなるに従い、Si表面により大きな損傷を与えるが、ごく小さなバイアスでは、表面のクリーニング効果があることを示唆している。Arプラズマ処理を施していない試料では、炭素などの元素がSi表面に残存している^{5,6)}ために、理想的なI-V特性が得られていないと考えられる。MEIS測定結果から、自己バイアス-73Vのときに、Si表面に損傷があることが分かる。よって、より自己バイアスを下げ

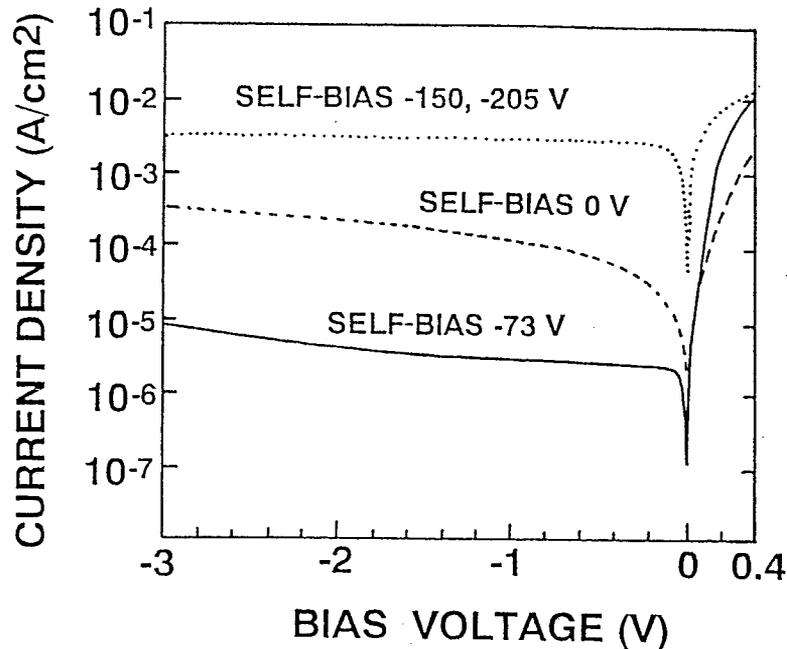


図8-8 Arプラズマ照射後のAl/n-SiショットキーダイオードのI-V特性

て、Arプラズマ照射してやることにより、さらに良いI-V特性をとることが期待される。それぞれの試料の-1.5Vにおける逆方向リーク電流を図8-9に示す。ここで、自己バイアス0Vとは、プラズマ照射を行っていないことを意味する。400℃の熱処理後、自己バイアス-150V、-200Vにおけるリーク電流はSi表面損傷層の回復に伴い大幅に改善されている。プラズマ照射を行わない試料においては、わずかではあるが熱処理後にリーク電流の増加が観測される。ショットキー障壁高さは、 $1/C^2-V$ (図8-10)の関係から求めることができる。キャリア密度は $4.7\sim 6.0\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ の領域での直線の傾きから求めることができる。 $1/C^2-V$ 及びI-V特性から求めた障壁高さを図8-11に示す。これらの2つの方法で求めた障壁高さは大きく異なっている。また、プラズマ照射を行わない試料においてC-V測定から求めた障壁高さは、かなり大きな値($\sim 1\text{eV}$)となっている。このことは、AlとSiの間の界面層の存在を示唆している。-73Vでのプラズマクリーニングは、C-V、I-V特性と共に、障壁高さは $\sim 0.75\text{eV}$ と下がっている。

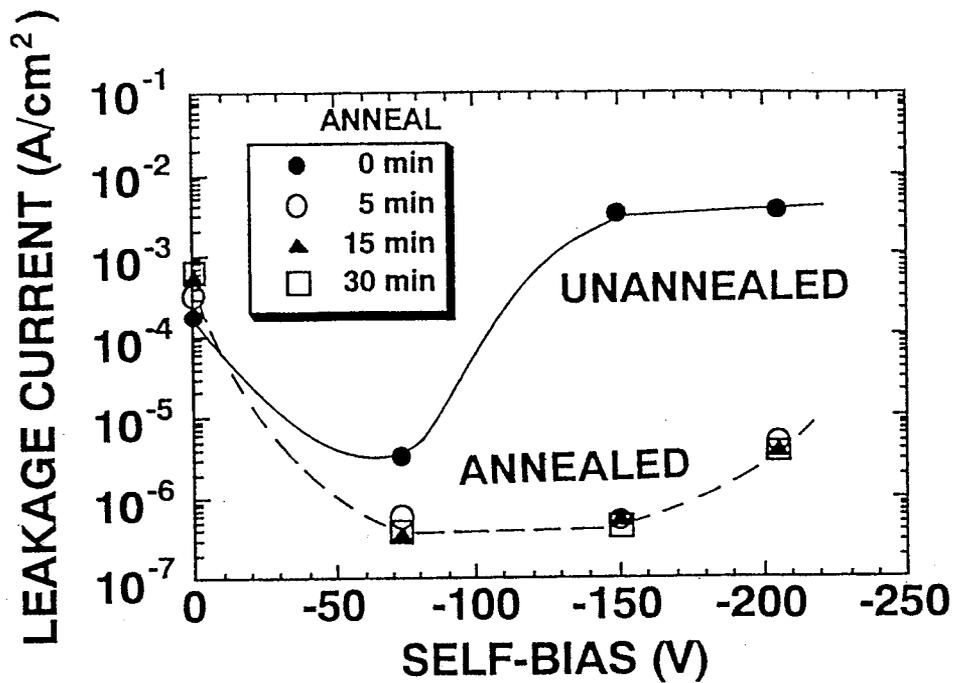


図8-9 -1.5Vにおける逆方向リーク電流

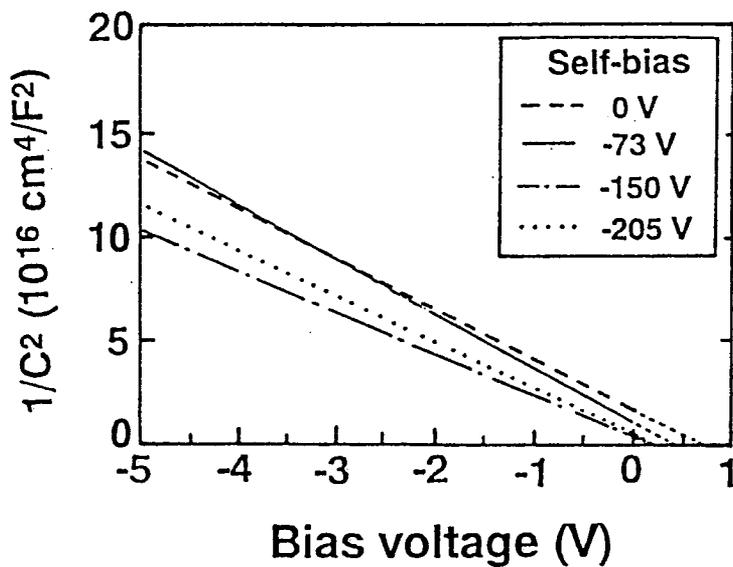


図8-10 プラズマ処理後の $1/C^2$ -V特性

自己バイアスの上昇に伴うプラズマ損傷層の増大は、障壁高さの低下とリーク電流の上昇を引き起こす原因となっている。損傷の大きな試料の障壁高さは、400℃の熱処理後、表面損傷の回復に伴い上昇している。しかしながら、熱処理後の障壁高さは、文献による値⁷⁾に比べてかなり高い。このことから、Al中にSiが拡散してしまったと考えられる。Al/Siダイオードを450℃以上で熱処理すると、障壁高さはAl中へのSi拡散に伴い上昇を始める⁸⁾。そして600℃の熱処理後では、障壁高さは0.8eVを超えている。熱処理を行っていない試料において、MEIS測定により求めたSi損傷量に対するリーク電流とC-V測定より求めた障壁高さについて、図8-12に示す。電気的特性はSi表面損傷だけでなく、表面の汚染などによって影響を受けるので、必ずしもMEISの結果と電気的特性が対称的な関係であるとはいえない。しかしながら、熱処理を行っていない試料以外では、MEISの結果とAl/n-Siショットキーダイオードのリーク電流及び障壁高さに対して相関があることが確認できた⁴⁾。

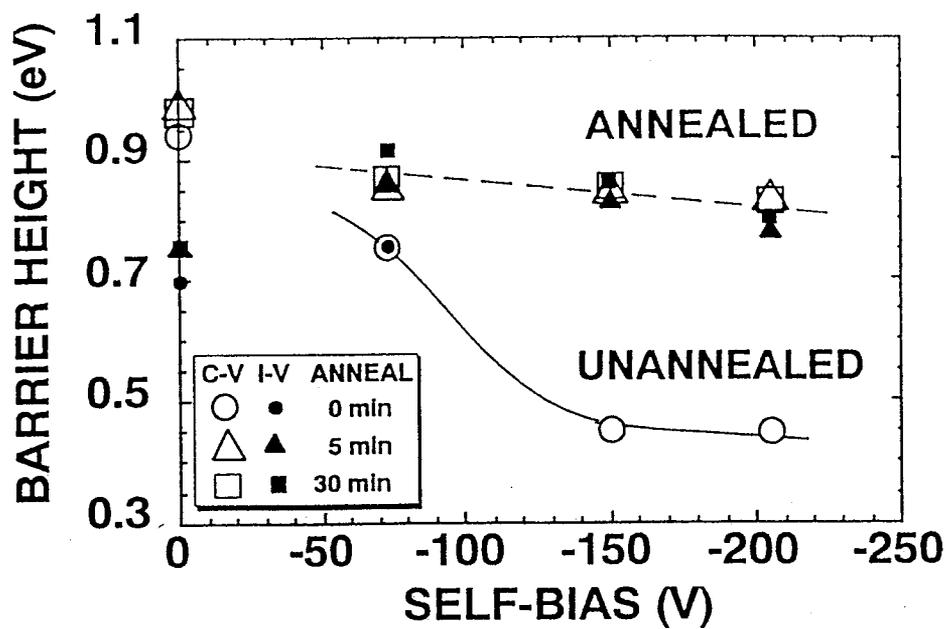


図8-11 $1/C^2$ -V及びI-V特性から求めた障壁高さ

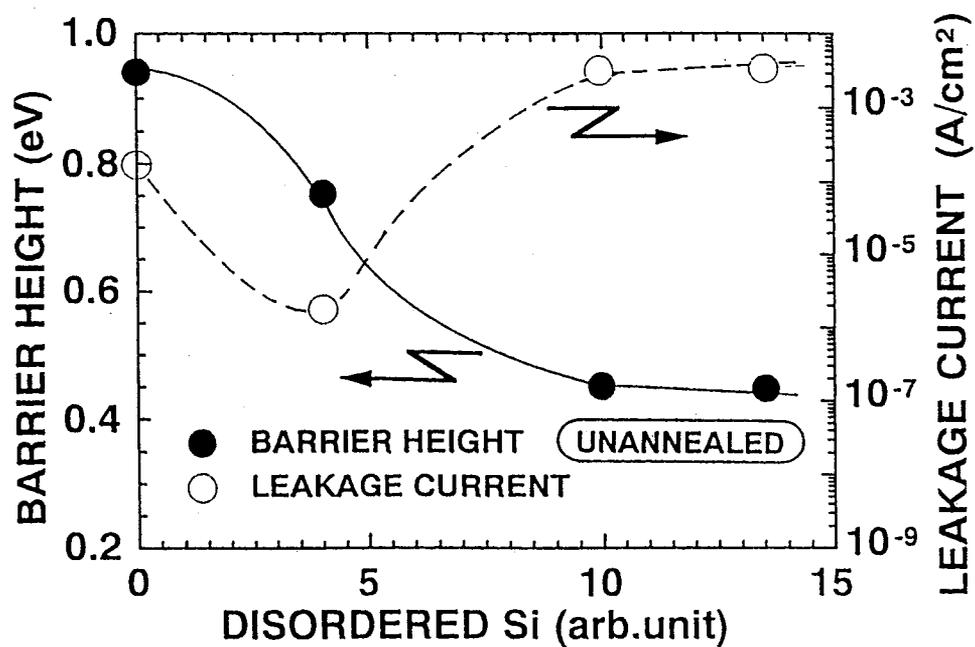


図8-12 MEIS測定により求めたSi損傷量に対するリーク電流とC-V測定より求めた障壁高さ

8.3.3 CF₄+H₂プラズマエッチングによる損傷の評価

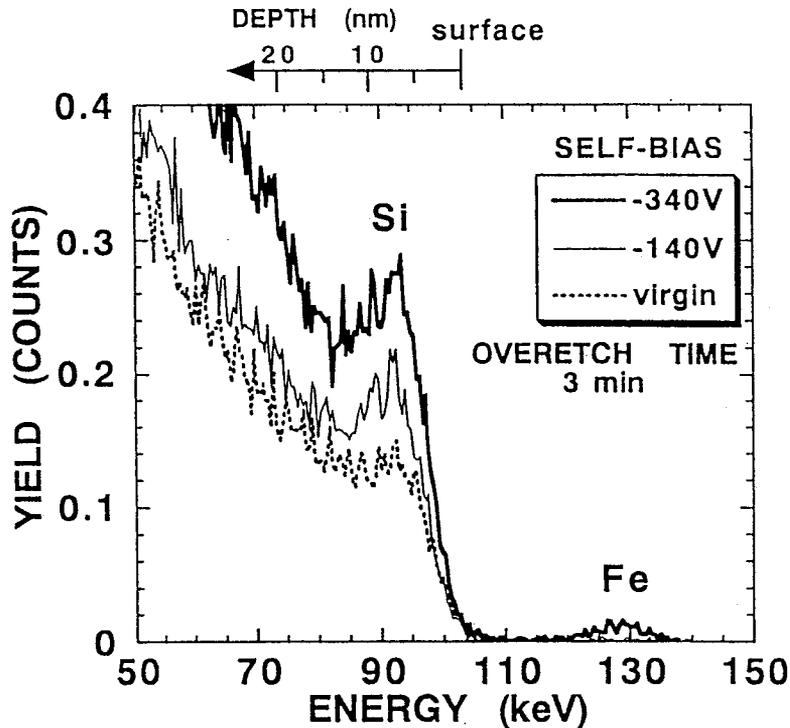


図8-13 CF₄+H₂プラズマ処理前後のMEISスペクトル

CF₄+H₂プラズマ処理前後のMEISスペクトルを図8-13に示す。処理後の試料において85~100keVにSiのプラズマ損傷ピークが観測される。131keVのピークはRIEエッチャー電極表面からのFe汚染を示す。TRXFの測定から、自己バイアス-340VのときSi表面に含まれているFeの濃度は 5.8×10^{11} atoms/cm²と見積もられる。自己バイアス-140Vでは-340Vのときに比べ、Si表面損傷が低く抑えられ、Feの汚染も観測されていない。Si表面損傷層の深さは膜厚既知のアモルファスSiのMEISスペクトルとの比較から約15nmと見積もられる。次にオーバーエッチ時間に対するSi表面層の損傷を、MEISスペクトルの損傷ピークの積分強度により評価した(図8-14)。図には比較のために酸化膜なしでSi基板を直接エッチングしたときのグラフも同時に示す。ここで、overetch time 0secとはjust etchの状態を示す。酸化膜の残厚が20Å(over etchtime -4.5sec)で、既に損傷が観測されている。これは、C、Fイオンによるノックオンによる影響と考えられる。また、酸化膜なしでの試料に比べ酸化膜ありでエッチングを行った試料は損傷が大き

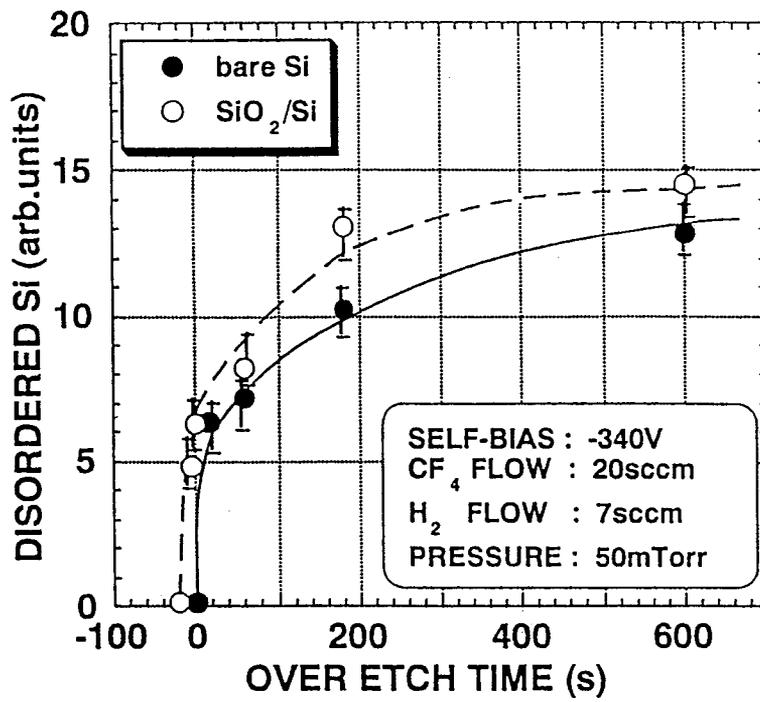


図8-14 オーバーエッチング時間に対するSi表面層の損傷

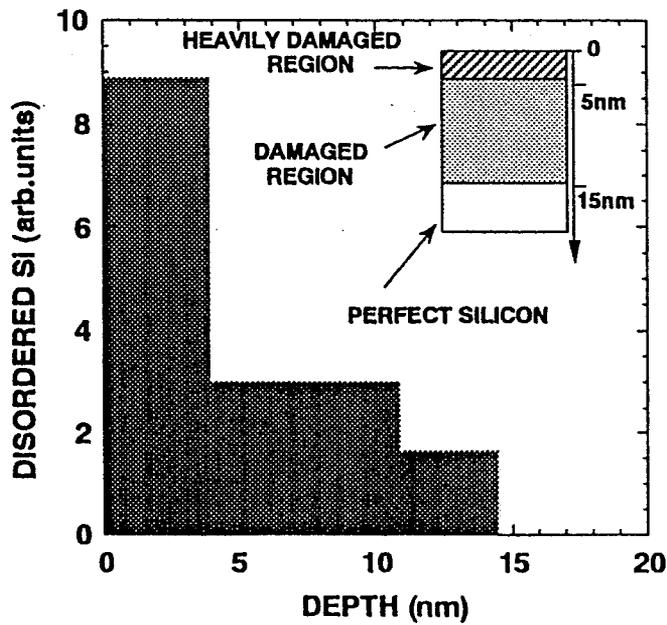


図8-15 Si表面層における損傷量の深さ方向分布

くなっているのは、酸化膜中の酸素がフロロカーボン膜の堆積に影響を及ぼしているためと思われる。図8-15はMEISスペクトルの損傷ピークの積分強度によって求めた損傷の程度を、深さ方向に対して調べたグラフである。図より重損傷層が深さ3nmまでに存在していることが分かる。静電トロイダル型検出器を用いたRBS測定で直接そのピーク幅から同様の値が得られているが³⁾、SSD検出器でもSi表面をエッチングすることにより損傷領域求めることができた。また、Si表面損傷層は図8-15より約15nmと見積もることができる。この値は図8-13で求めた結果と一致している。

参考文献

- 1) Wei-Kan Chu, J.W. Mayer and M.A. Nicolet: Backscattering Spectrometry (Academic Press, New York, 1978).
- 2) 有角経敏：電子通信学会半導体トランジスタ研究会資料SSD79-69、1979年12月20日。
- 3) G.S. Oehrlein: Proc. of Symp. on Dry Process (Tokyo, 1986) p.59.
- 4) S. Yokoyama, Z.J. Radzimski, K. Ishibashi, S. Miyazaki and M. Hirose: Proc. of Symp. on Dry Process (Tokyo, 1993) p.73.
- 5) T. Sunada, T. Yasaka, M. Takakura, T. Sugiyama, S. Miyazaki and M. Hirose: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L2408.
- 6) T. Yasuda, Y. Ma, Y. L. Chen, G. Lucovsky and D. Macher: J. Vac. Sci. & Technol. A11 (1993) 945.
- 7) M. J. Turner and E. H. Rhoderick: Solid-State Electron. 11 (1968) 291.
- 8) K. Chino: Solid State Electron. 16 (1973) 119.

第9章 イオン注入のシリサイド相転移反応への影響

9.1 概要

デバイスの極微細化に伴い問題点もでてきた。一つはp⁺拡散層上ではシリサイド反応速度がn⁺拡散層領域より速いため、極浅接合時にシリサイド膜厚の割合が増大し、リーク電流が増えるという問題。またn⁺拡散層領域では、微細化に伴う不純物濃度の増加により、シリサイド反応が抑制され抵抗上昇することや、ゲート幅の細線化に伴い、低抵抗相への相転移反応が抑制され抵抗が上昇する細線効果と呼ばれる現象等が挙げらる。

最近の研究として、NECのI.Sakai氏らによりAsイオン注入による下地Siのアモルファス化は細線効果の抑制に効果があることが報告されている。この現象は下地Siのアモルファス化によりシリサイド/Si界面の結合が弱まり、低抵抗相を得るための相転移反応が促進され線幅の減少による反応の抑制を抑えることができることが報告されている。また逆に凝集反応も促進され、ゲート幅0.2 μm 以下になると急激に抵抗も上昇するという報告もある。

このように、下地基板の状態によるシリサイド反応への影響は大きい。本研究ではアモルファス化によるTiシリサイド反応への影響をイオン種や注入量を変えることにより詳細に調べることを目的とする。

9.2 Ar、Siイオン注入Si表面のシリサイド反応

9.2.1 実験方法

Si基板のアモルファス化によるシリサイド反応への影響を調べるために実験を行った。イオン種としてAr⁺及びSi⁺を用い、イオン種の違いによるシリサイド反応への影響を調べた。図9.2.1にアモルファス化のための臨界ドーズ量を示す。

まずSi基板をアモルファス化のためにイオン注入を行った。注入エネルギーは30keV一定で、イオン種としてAr⁺及びSi⁺を用いた。

Tiをスパッタ後SiO₂/Ti界面反応防止のためにTiNをスパッタし、酸化防止のためにSiO₂をAPCVDにより堆積した。その後525 $^{\circ}\text{C}$ 15分1stアニールを行い、2ndアニールを600 $^{\circ}\text{C}$ から900 $^{\circ}\text{C}$ までの温度で10分行った。最後に最表面にシリサイドを露出させるためにSiO₂、TiN、未反応Tiを除去し、RBSにより膜厚の評価、四探針法により抵抗測定を行った。

表9.2.1に詳細条件を示す。また、図9.2.2にRBSにより評価したアニール前の試料の測定例を示す。

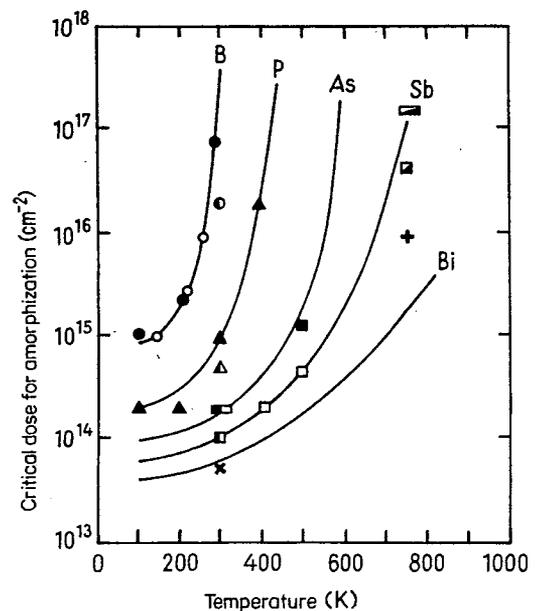


図9.2.1 アモルファス化のための臨界ドーズ量

表9.2.1 プロセスフロー

1.ウェハカット	p-Si(100) just , 8~12 Ω-cm 6inch
2.イオン注入	Si ⁺ : 5E14, 1E15, 5E15, 1E16[cm ⁻²] Ar ⁺ : 1E13, 5E13, 1E14, 5E14[cm ⁻²]
3.Ti, TiNスパッタ	スパッタ前処理、SH10min+水洗5+3min→HF1min+水洗5+3min→SD4min Tiスパッタ3min 500Å, TiNスパッタ3min 500Å
4.SiO ₂ 膜堆積	*Tiの酸化防止の為 400°C 5min 1000Å
5.1stアニール	525°C、15min / N ₂ (Tiシリサイド炉)
6.ウェハカット	1cm×1cm程度
7.2ndアニール	600、650、700、800、900°C 10min / N ₂ (ゴールドイメージ炉)
8.SiO ₂ 膜除去	BHF 2min + DIR 5+3min +SD4min
9.TiN,未反応Ti除去	H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂ = 3:1 10min + DIR 5+3min +SD4min
10.評価	RBS測定・・・反応速度、組成比、構造解析 四探針法・・・抵抗測定

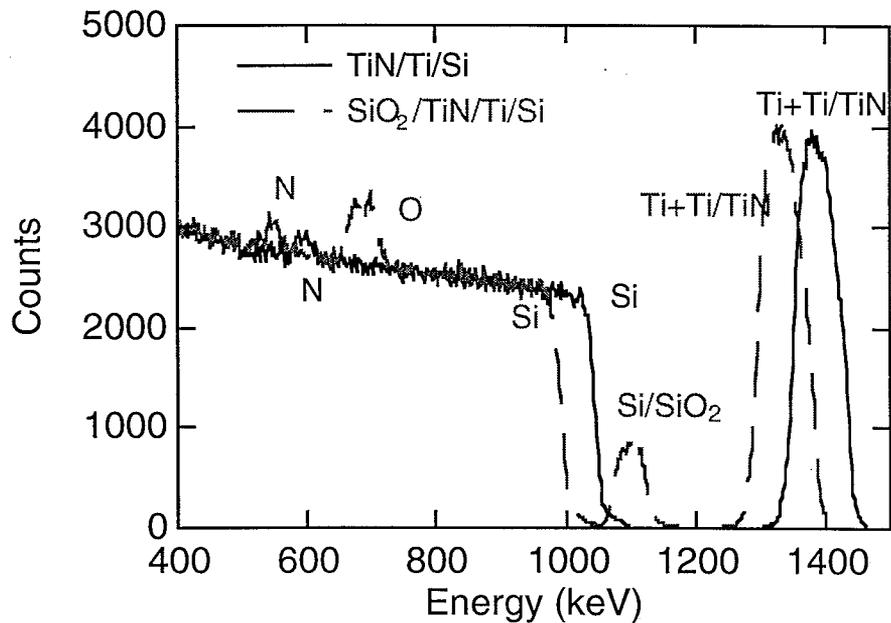


図9.2.2 アニール前の試料測定例

9.2.2 シリサイドの膜厚/アニール温度依存性

RBS測定結果を図9.2.3に示す。この図のTiのピークに注目するとアニール温度によってTiシリサイドの膜厚が厚くなっているのが分かる。このTiのピークに注目して半値幅からシリサイド膜厚の評価を行った。その結果を図9.2.4に示す。図9.2.4より、Ar⁺、Si⁺共に700°C以上の温度ではシリサイドの成長が飽和しているのが分かる。また600°Cの温度に注目すると、インプラ無しの実線（実線）を基準にして、Ar⁺のイオン注入を行った試料のシリサイド膜厚は全体的にインプラ無しのものより厚くなっていることが分かる。また逆にSiのイオン注入を行った試料のシリサイド膜厚はインプラ無しのものより薄くなっていることが分かる。

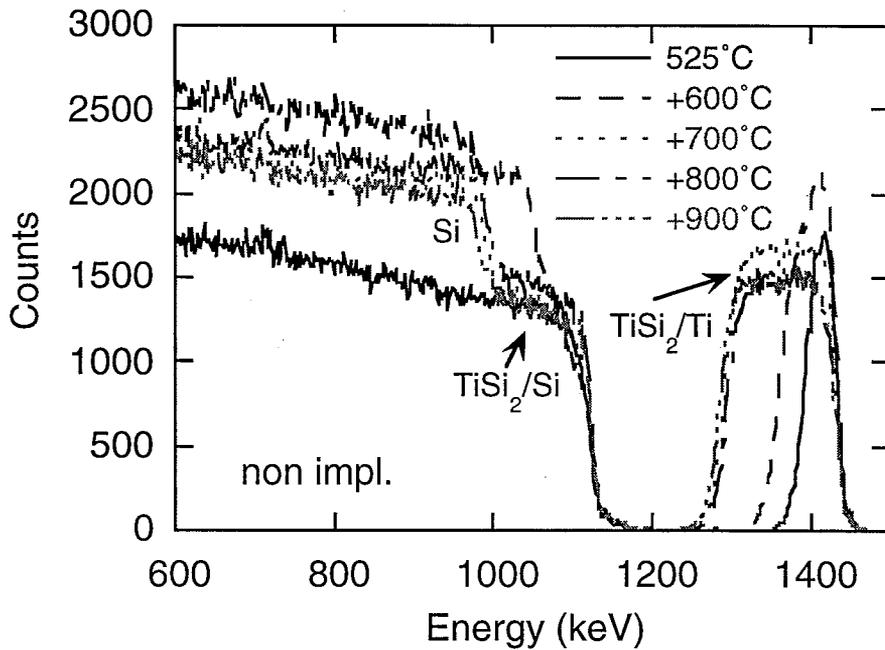
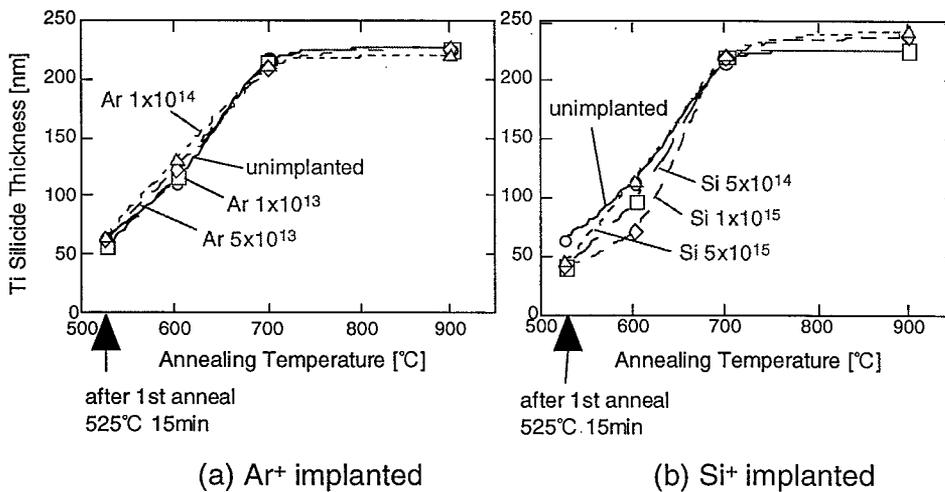


図9.2.3 Tiシリサイドのアニール温度による変化(インプラ無し)



(a) Ar⁺ implanted

(b) Si⁺ implanted

図9.2.4 Tiシリサイド膜厚のアニール温度依存性

9.2.3 シリサイド膜厚/ ドーズ量依存性

図9.2.5に2ndアニール温度600°Cの場合のAr⁺、Si⁺ドーズ量によるTiシリサイドのRBSスペクトル変化を示す。このTiのピークに注目して2ndアニール温度600°Cと650°Cの場合のTiシリサイド膜厚のドーズ量依存性を図9.2.6に示す。この図より、Ar⁺のインプラではドーズ量に依存して膜厚が増加し、Si⁺のインプラではドーズ量に依存して膜厚が減少しているのが分かる。

また補足として、図9.2.5のa)ではSiのピークの高さが異なっていたので、b)の測定時には試料のオブラ（測定面方位）を揃えることでこの影響を無くした。

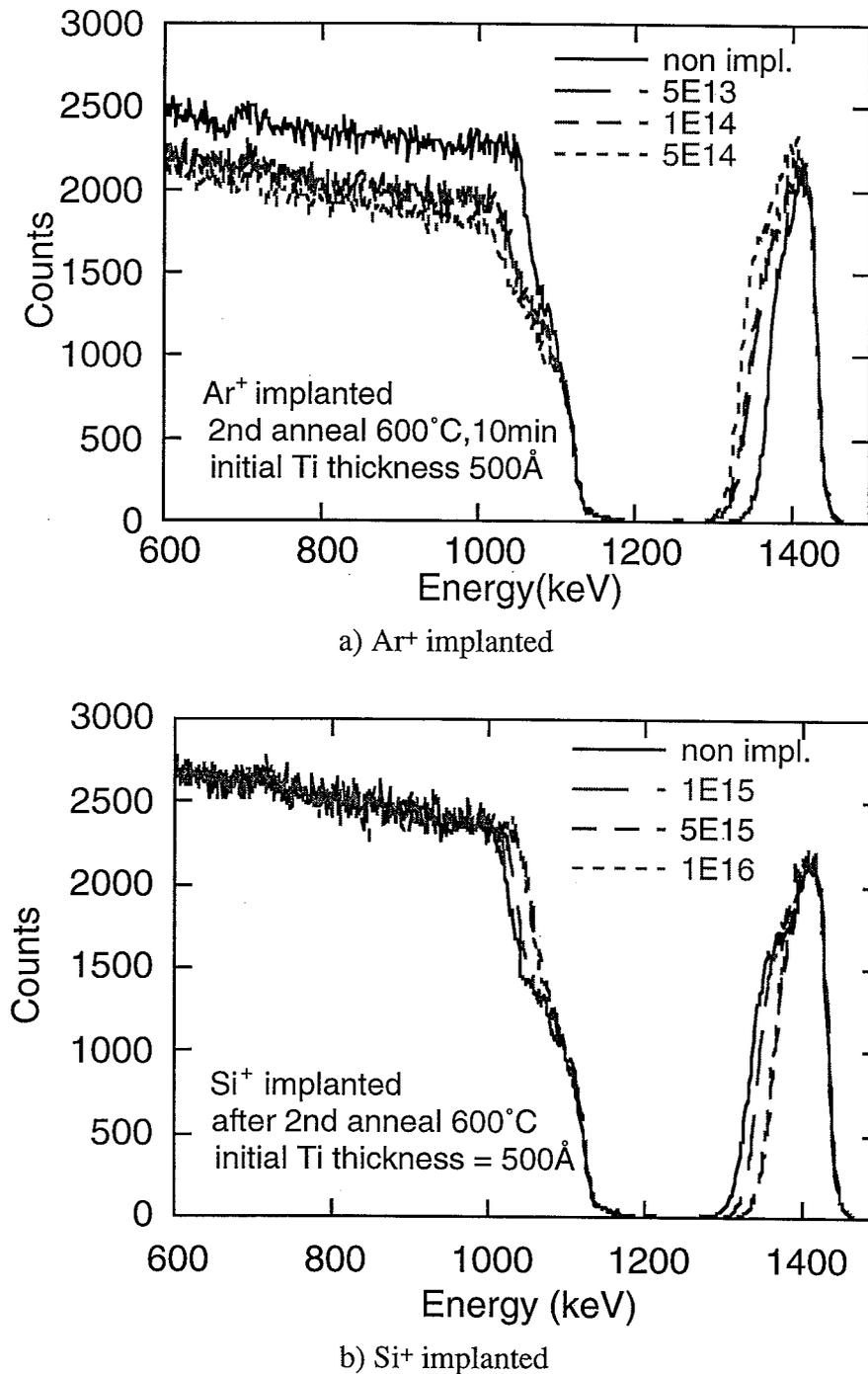
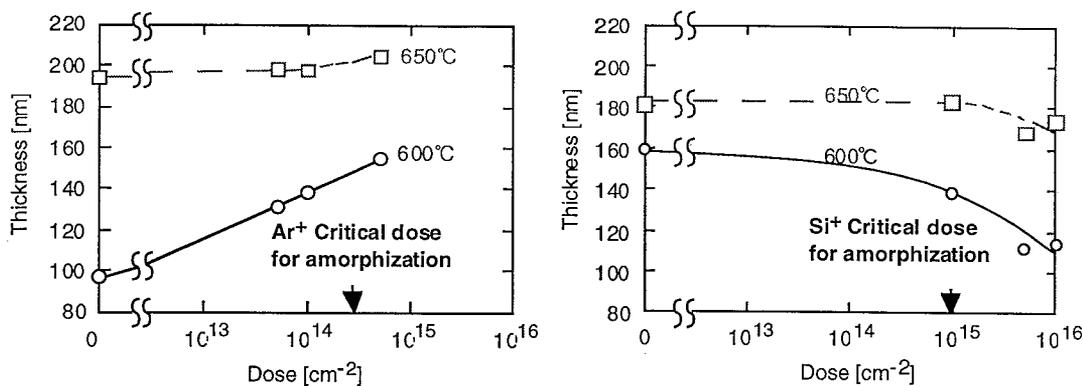


図9.2.5 RBSスペクトルの各ドーズ量依存性(アニール温度 600°C)

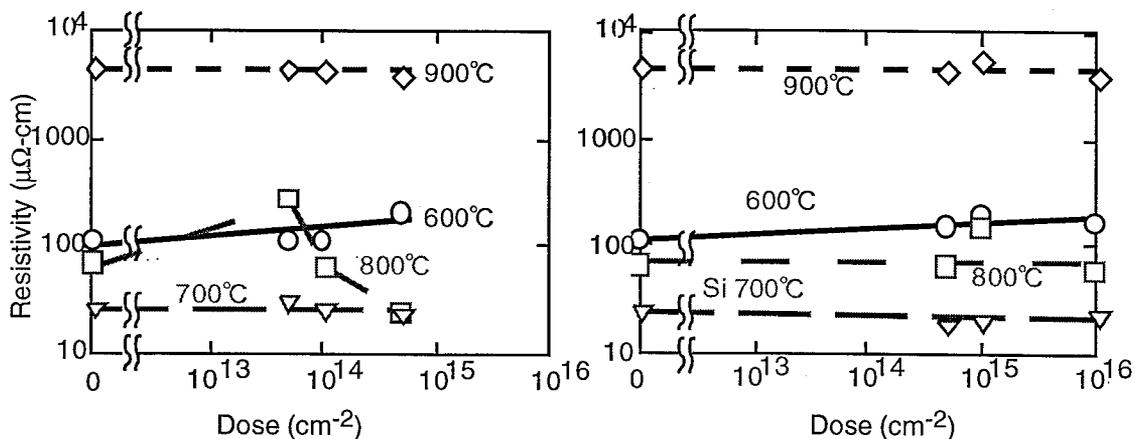


(a) Ar⁺ implanted (b) Si⁺ implanted

図9.2.6 TiSi₂膜厚のドーズ量依存性

9.2.4 抵抗測定

図9.2.7に四探針測定によって得られた抵抗率のドーズ量依存性を示す。これより、抵抗率のドーズ量依存性はほとんど無いことが分かる。また、図9.2.8に抵抗率のアニール温度依存性を示す。この測定結果より、アニール温度700°Cで最も抵抗率が低くなっており、900°Cになると急激に抵抗が上昇している。この現象は図9.2.9に示した光学顕微鏡写真をみると明らかであるが、700°CではTiSi₂の膜が均一に成膜しているのに対し、800°CではTiSi₂表面に亀裂が入り、900°CではTiSi₂膜が完全に島状に分離しているためである。これは凝集と呼ばれる現象である。



(a) Ar⁺ implanted (b) Si⁺ implanted

図9.2.7 抵抗率のドーズ量依存性

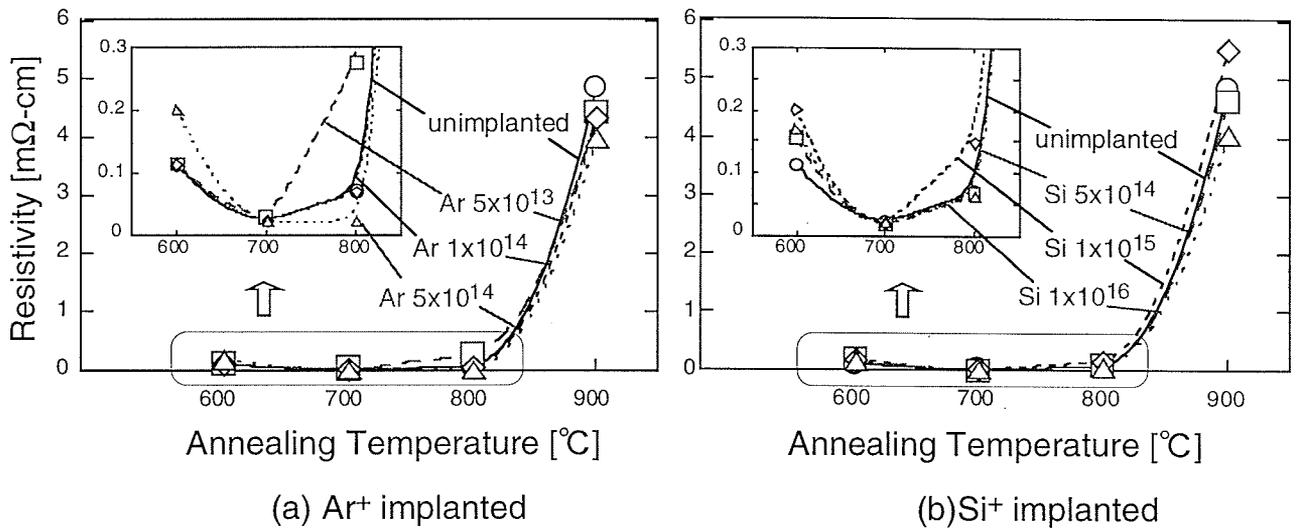


図9.2.8 抵抗率の温度依存性

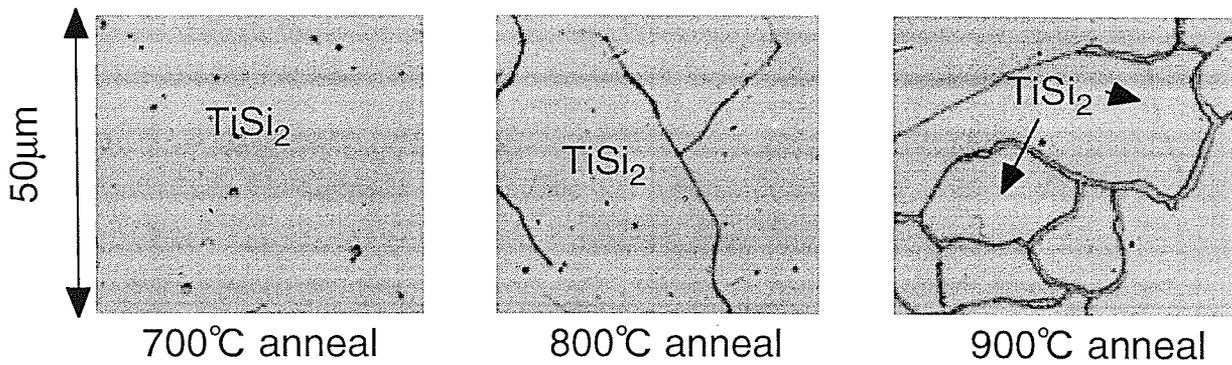


図9.2.9 サンプル表面の写真

9.2.5 結果と考察

結果として、抵抗率が下がる $\text{TiSi}_2(\text{C49})$ 相から $\text{TiSi}_2(\text{C54})$ 相への相転移反応には、イオン注入による影響はみられないが、シリサイド膜厚の成長速度に影響があることがわかった。Arインプラはシリサイド成長反応を促進し、Siインプラはシリサイド成長反応を抑制する。そのモデルとして図9.2.10のような現象を考えた。

Arインプラでは、Si基板中にArの気泡が析出し、この気泡間（粒界）ではTiとSiの相互拡散速度が速くなるためシリサイド反応が促進する。一方、Siインプラでは格子間原子の増加によりアニールによるアモルファスシリコンの結晶回復に伴い、残留欠陥が生成し、この残留欠陥のゲッタリング能力のためにTiの供給が減少しシリサイド反応が抑制される¹⁾。

しかし、この現象の確認はまだ行っていない。よって今後この現象の解明を目的とした実験が必要である。

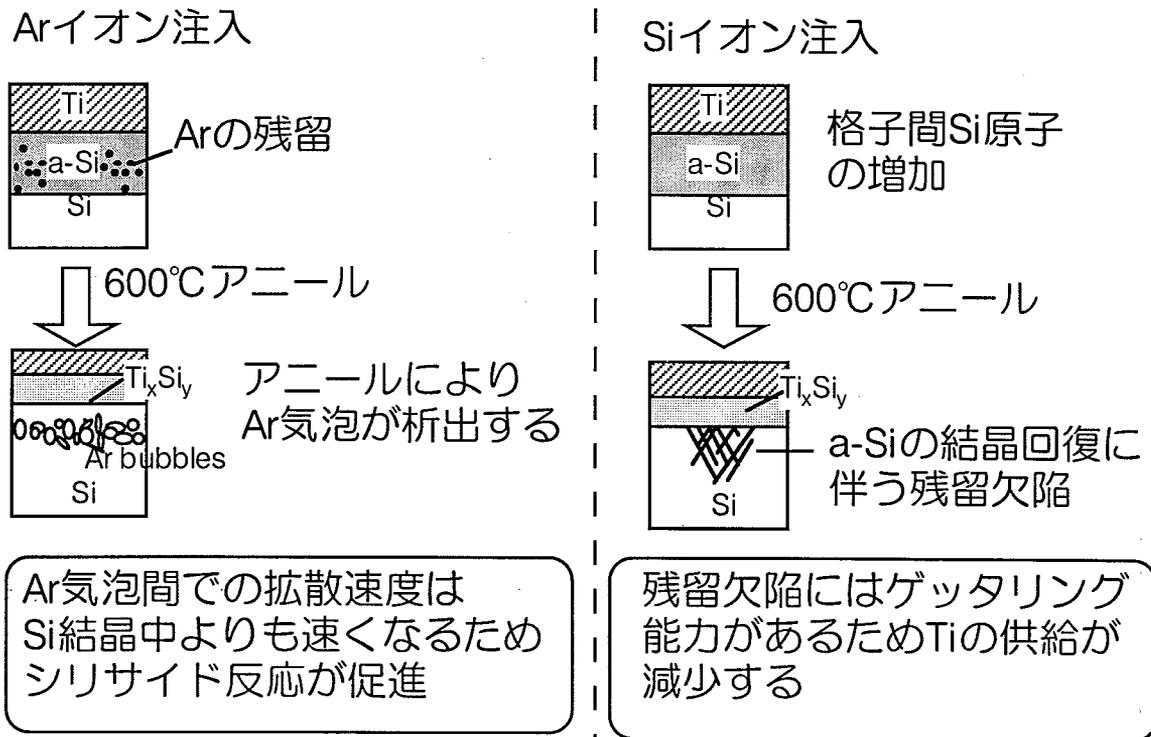


図9.2.10 Ar、Siインプラによる影響

参考文献

- 1) P.Madakzon and J. Angilello : J. Appl. Phys. 62(5), (1987) 1688

9.3 Sbイオン注入Si表面のTiシリサイド反応

9.3.1 極浅接合技術とSbイオン注入

近年の微細化により、性能を向上させるためには低電圧化に伴ってMOSFETのしきい電圧を下げる必要があるが、このためにチャネル領域の不純物濃度を低くすることは短チャネル効果による動作不良の危険性を高める。つまり、短チャネル効果を抑え、かつ性能向上を目指すにはソース・ドレイン接合を高濃度かつ浅く形成することが必須となる。

従来、浅い接合の形成はイオン注入の低エネルギー化と、イオン種としてリンからヒ素への変遷がある。イオン注入技術では接合深さが40nm以下になると、残留欠陥を回復させるために高温アニールが必要なうえ、イオンのチャネリング効果という欠点を持つために、急峻なプロファイルの形成が困難となることが問題である。しかし、イオン種の中でもアンチモンはヒ素と比較してイオン注入時の投影分散及びアニール時の熱拡散係数が小さいという点で、より浅い接合の形成に適している。最近の研究でSbにより、接合深さ20nm、シート抵抗1.7k Ω /sqの低抵抗な極浅接合が報告されている¹⁾(図9.3.1)。

しかし、SbのTiSi₂反応に及ぼす影響についてはほとんど報告されていないのが現状である。よってSbイオン注入によりアモルファス化したSi基板上で、Tiシリサイド反応にどのような影響があるかを調べる必要がある。

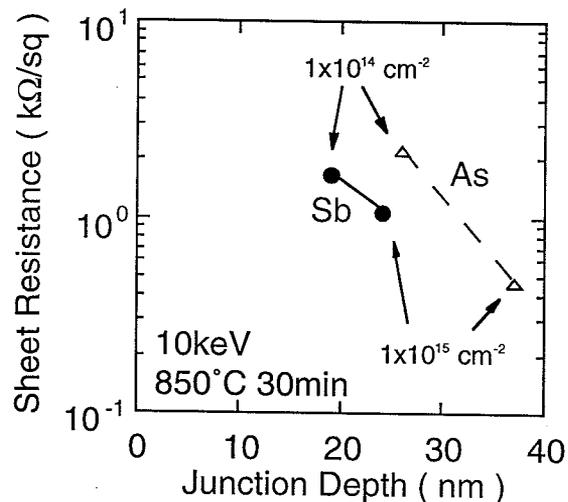


図9.3.1 Sbによる低抵抗、極浅接合の形成

9.3.2 実験方法

表9.3.1にプロセスフローを示す。まず、p-Si(100) 8~12 Ω -cm基板上にSbイオン注入を行った。注入エネルギーは30keV一定で、イオン注入量をパラメータとし $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ まで変化させた。

その後スパッタ前洗浄として、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 洗浄、その後、HFにより自然酸化膜の除去を行い、スパッタにより、Ti及びTiNを堆積させ、APCVD (常圧CVD) により SiO_2 を堆積させた。この SiO_2 膜はTiN表面の酸化防止のため、またTiNは SiO_2/Ti の反応防止のために用いた。その後、 N_2 雰囲気中でファースアニールを行った。温度は690°C一定とし、アニール時間を、0~30分まで変化させた。その後、 SiO_2 をBHFにより除去し、Sbの挙動を評価するためにTiN capした状態で、RBS測定及び、SIMS測定を行った。最後に、TiN及び、未反応Tiを除去し、X線回折によりTiSi₂の結晶相、四探針法によりシート抵抗を調べた。

表9.3.1 プロセスフロー

1.ウェハカット	p-Si(100) just , 8~12 Ω-cm 6inch
2.Sbイオン注入	Sb : 30keV $1 \times 10^{13} \sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
3.Ti,TiNスパッタ	スパッタ前処理、SH10min+水洗5+3min→HF1min+水洗1min→SD4min Tiスパッタ3min 500Å, TiNスパッタ3min 500Å
4.SiO ₂ 膜堆積	*Tiの酸化防止の為 400°C 5min 1000Å
6.ウェハカット	1.5cm×6mm程度
7.アニール	690°C 0~30min / N ₂ (ゴールドイメージ炉)
8.SiO ₂ 膜除去	BHF 2min + DIR 5+3min +SD4min
8.評価	RBS測定・・・Sbの挙動 SIMS測定・・・Sbプロファイル
9.TiN,未反応Ti除去	H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂ = 3:1 10min + DIR 5+3min +SD4min
10.評価	四探針法・・・抵抗測定 X線回折・・・結晶構造評価

9.3.3 抵抗測定

図9.3.2にシート抵抗のドーズ量依存性を示す。各サンプルは690°Cで10分アニールしたものである。この結果より、ドーズ量が $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ までは低抵抗で、 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ まで抵抗が増加し、 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ で再度抵抗が減少する事が分かる。また、これらのサンプルの結晶相をX線回折により評価した。その結果も図9.3.2中に示す。シート抵抗 $3 \Omega/\text{sq}$ 程度の時はC54TiSi₂が支配的であり、高抵抗の時はC49相が支配的であることが分かった。これらの結果より、Sbのイオン注入量 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の領域ではシリサイドの相転移反応が抑制されていることが分かった。

また、低抵抗のC54相を示しているSbのイオン注入量 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の領域に注目し、抵抗率のアニール時間依存性を調べた(図9.3.3)。実線は、イオン注入無しのサンプルの測定結果で、点線はSbを $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入したときの結果である。このグラフに於いてアニール時間5分の点に着目すると、インプラ無しのものでは高抵抗なC49相が支配的であるのに対しSbインプラ $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ではC54相が支配的であることが分かる。これよりSb $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ のイオン注入によりTiシリサイドのC49→C54の相転位反応が促進されていることが分かる。

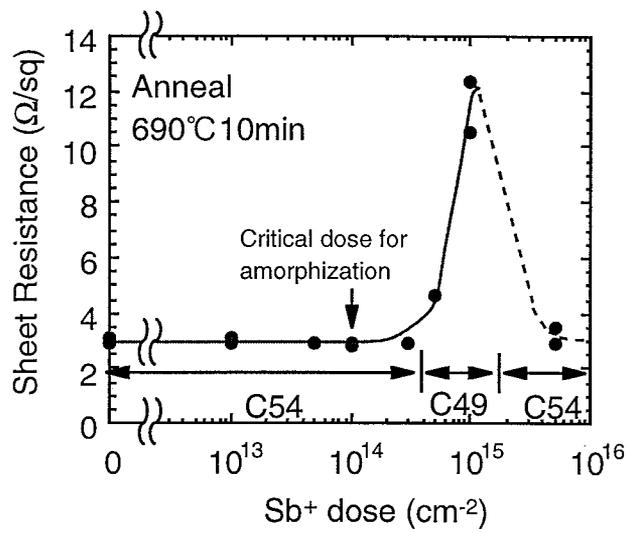


図9.3.2 シート抵抗のドーズ量依存性及びX線回折結果

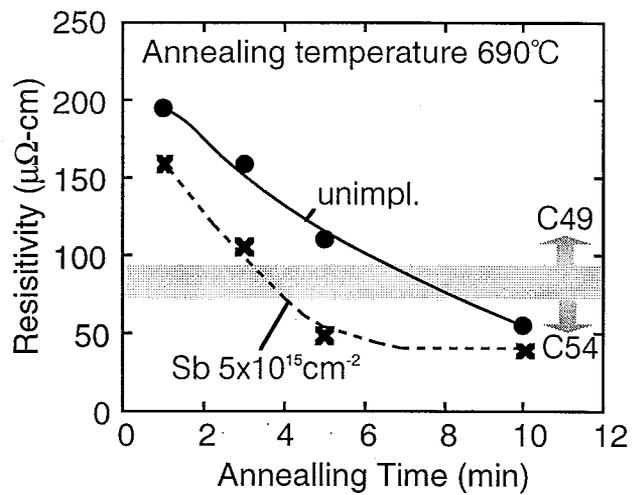


図9.3.3 $\text{Sb } 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ の場合の抵抗率のアニール時間依存性

9.3.4 シリサイド反応に伴うSb原子の挙動

さらに、この $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の領域において、シリサイド反応に伴う不純物の挙動を調べた。評価には2MeVのHe⁺を用いたRBSを使用し、Sbドーズ量が $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ でTiN cap 付きのサンプルを測定した。この結果を図9.3.4に示す。この実験ではアニール時間を0~30分まで変化させた。この結果、Sbはアニール時間の増加に伴い、左右2つのピークに分離するのが分かる。図9.3.5にSbのスペクトルを拡大した。一つは最表面付近に偏析していること、またもう一つは表面から少し深いところに偏析していることが分かる。

図9.3.6に、Sbの原子の出現場所を特定するために、SIMSを用いた評価結果を示す。この測定結果より、Sb原子はTiN / TiSi₂界面、及び、TiSi₂ / Si界面に偏析していることが確認された。これはAs等で報告されているTiシリサイド反応に伴う不純物の外向拡散と同じ現象である⁴⁾。

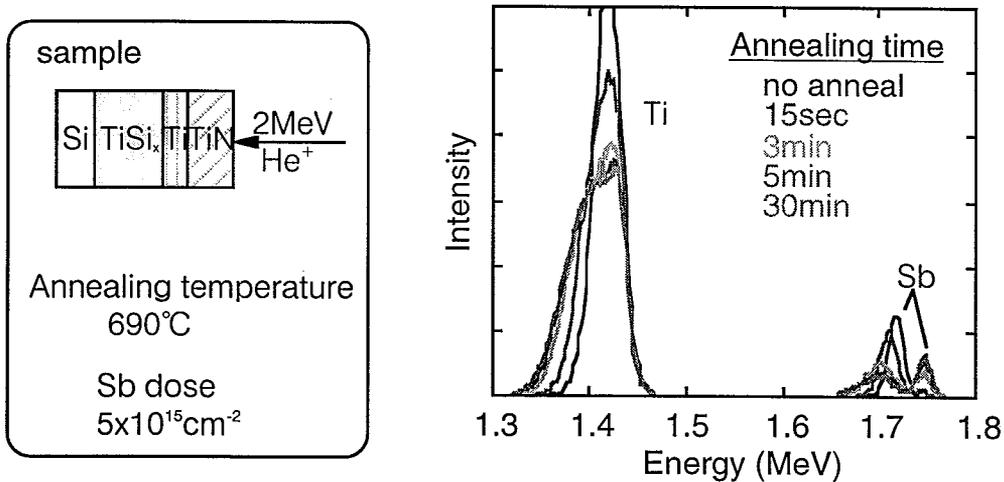


図9.3.4 TiとSbのアニール時間による変化

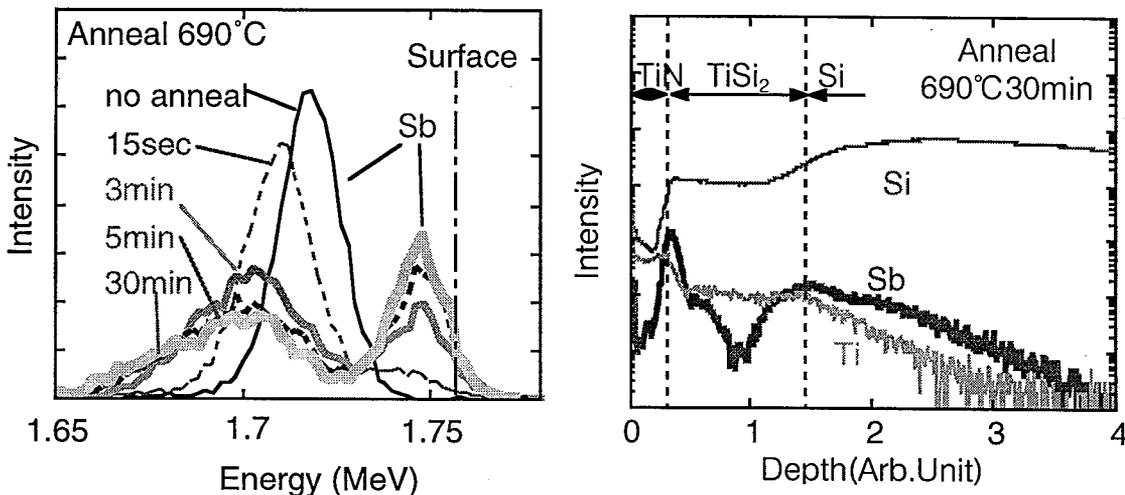


図9.3.4 シリサイド反応に伴うSbの挙動

図9.3.5 SIMSによるSbの偏析位置の同定

9.3.5 結果と考察

これらの現象を説明する統一的なモデルはまだ分かっていない。しかし、これまでの報告を基に考察を試みた。まず、Sbイオン注入によるシート抵抗上昇の原因について考察する。不純物によるシート抵抗の上昇はAsをイオン注入したSi表面で同等の報告がある^{2),3)}。それらによると、シリサイド反応によってSi側に浸食したTi原子が、Si基板中のAs原子と結合しTiAsという結合状態になる。この結果シリサイド反応に必要なTiの拡散が抑制され、シリサイド反応が抑制される。これは相転移反応の抑制に結びつき、シート抵抗が上昇する。これと同様にSbでもTiSbを形成すると考えられ、これがシート抵抗上昇の原因であると考えられる。また、アニールによる結晶回復に伴い発生する結晶欠陥の存在も無視できない。この結晶欠陥はTi原子を捕獲(ゲッターリング)するため、Tiの拡散が抑制され、Tiシリサイド反応も抑制される。

次に、 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ のイオン注入を行った領域での相転移反応の促進であるが、これはAs等の他の原子では同様の報告はない。よって、全く新しい現象といえる。さて、この領域ではSbの固溶限 ($3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) を大きく越えている (ピーク濃度で $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) ため、アニールにより発生した結晶欠陥にSb原子の析出が起こっていると考えられる。これはSb原子がSb原子同士で結合した安定な状態である。この結果、Tiと結合するSb原子はほとんど無くなっておりTiは問題なくSi中に拡散する。さらに結晶欠陥により発生した結晶粒界中ではTi及びSiの拡散係数が大きいため、シリサイド反応が促進されると考えられる。これらの考察を図9.3.7に示す。

今後の課題として、これらの現象のメカニズムの解析を実験的に行う必要がある。

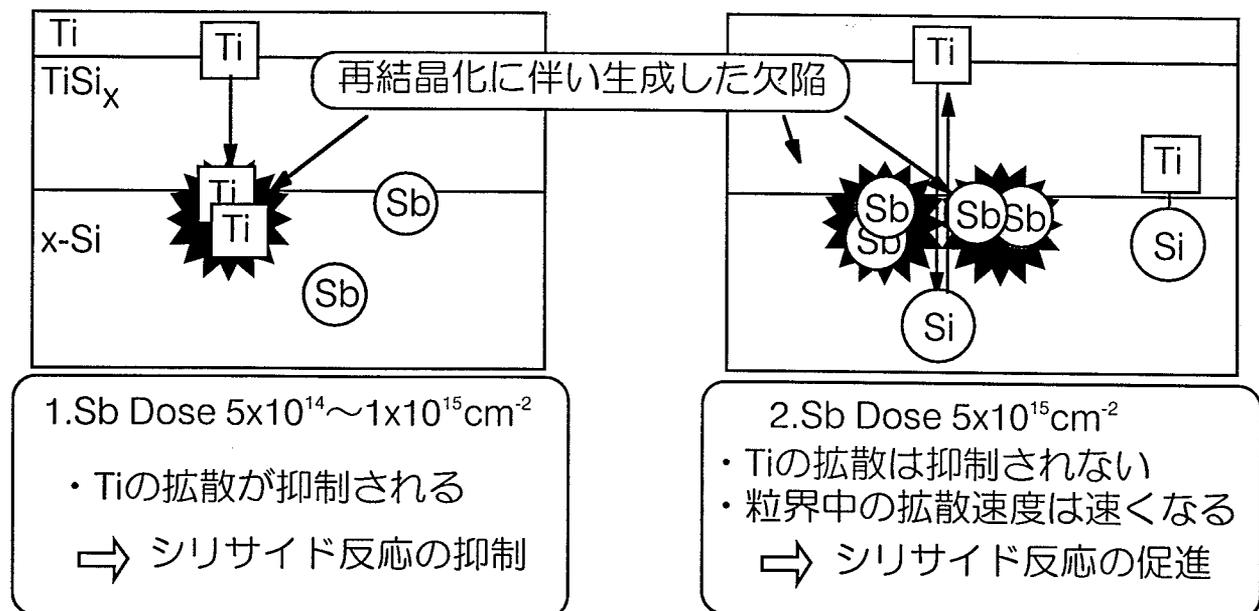


図9.3.7 Sbイオン注入のシリサイド反応への影響

参考文献

- 1) 三富士 道彦氏 修士論文「Sb⁺ イオン注入による極浅接合の形成と超微細MOSトランジスタの開発」1996
- 2) L.A.Clevenger, R.W.Mann, R.A.Roy, K.L.Saenger, C.Cabral,Jr. and J.Piccirillo : J. Appl. Phys. , vol.76 , No.12, 7874(1994).
- 3) J.Lasky, J.Nakos, O.Cain, and P.Giess, IEEE Trans. Electron. Devices ED-38, 2629 (1991)
- 4) M.Wittmer and K. N. Tu , Phys. Rev. B, 29 , No4, 2010 (1984).
- 5) P. Revesz, J. Gyimesi, and E. Zsoldos : J. Appl. Phys. 54 (4), 1983, p1860

9.4 細線効果抑制のためプリアモルファス化技術

9.4.1 細線効果対策

Tiシリサイドはこれまで最も精力的に研究されてきたシリサイドプロセスであり、 $0.35\ \mu\text{m}$ 世代の多くのCMOSロジックデバイスに搭載されている。しかしながら、デバイスサイズの微細化につれゲートシート抵抗が上昇する問題が顕著になってきている。この抵抗上昇は結晶相転移とシリサイド膜の凝集の二つのメカニズムで説明されている⁴⁾。一般にC49、C54の結晶粒径はそれぞれ $0.1\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 、 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ である⁸⁾。ゲート長が $1\ \mu\text{m}$ 以下になると、それより大きい粒径のC54へは相転移が困難になると思われる。また、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下ではゲートシート抵抗が急激に上昇する。これはシリサイド層が凝集しゲートが断線するためである。この急激なゲートシート抵抗の上昇はCMOS動作速度を大きく劣化させる¹⁾。

この細線効果への対策としてTiを堆積する前に、下地poly-Siをアモルファス化させることで、シリサイド/Si界面の結合が弱まり結晶の相転移促進に効果的であることが報告されている。これまで、As、P、Ar、Si等を用いたプリアモルファス化が報告されているが、Sbによるプリアモルファス化は報告がない。よって本章の実験では、Sbによりプリアモルファス化を行い、AsやSi等との比較を行う。

Sbインプラによるプリアモルファス化では最低限必要な臨界ドーズ量がAs ($3\times 10^{14}\ \text{cm}^{-2}$)やSi ($1\times 10^{15}\ \text{cm}^{-2}$)と比較して低い($1\times 10^{14}\ \text{cm}^{-2}$)ため、プリアモルファスインプラに有利である。プリアモルファス化による問題として、pn接合リークが増大することが知られているが、低ドーズでアモルファス化が可能なSbイオン注入ではこのリーク電流も抑制できると考えられる。

9.4.2 細線構造の作製

図9.4.1に示すような4端子測定及び、2端子測定用のTEGを用い、ゲート電極形成後、種々のドーパントを用いてアモルファス領域を形成する。この領域上にTiSi₂を形成し、種々のドーパントによるプリアモルファス化の効果を評価する。

図9.4.2にプロセスフローを示す。

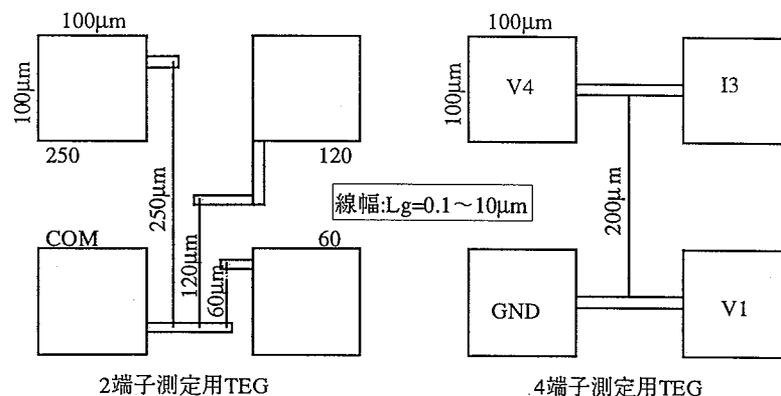


図9.4.1 シート抵抗測定用TEG

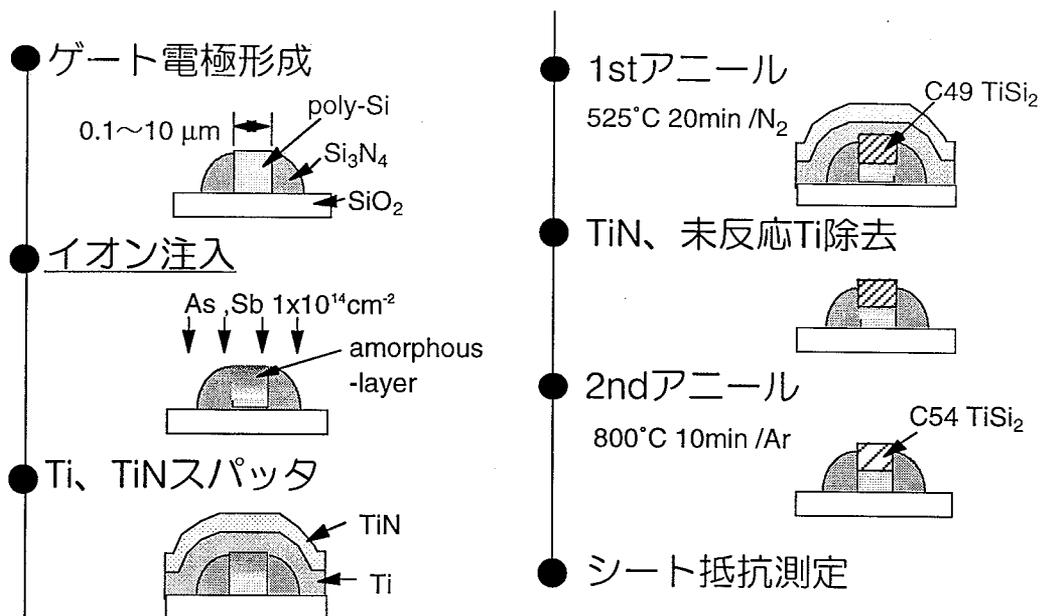


図9.4.2 プロセスフロー

ゲート電極形成後、プリアモルファス化のためのイオン注入を行った。注入するイオン種はSb、As、Siの3種類である。アモルファス層の深さを一定にするために注入エネルギーをそれぞれ、46、40、22keVで行った。詳細は章末、表9.4.1のプロセスフローに示す。図9.4.3に TiSi_2 の有無によるゲート上のシート抵抗の線幅依存性を示す。この結果より、シート抵抗は線幅の縮小とともに上昇し、 $0.2 \mu\text{m}$ でシリサイドなしの $\text{n}^+\text{poly-Si}$ のシート抵抗よりも高くなっていくことが分かる。

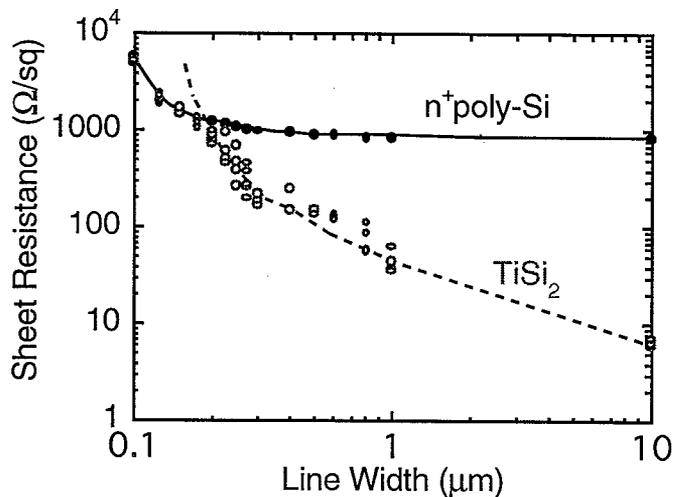


図9.4.3 TiSi_2 の有無によるシート抵抗の線幅依存性

9.4.3 各種ドーパントによるプリアモルファス化の効果

図9.4.4からプリアモルファス化による効果を議論する。図9.4.4はSiイオン注入によりプリアモルファス化を行った場合のシート抵抗の線幅依存性を示している。この場合、 $0.25\mu\text{m}$ 付近からシート抵抗が上昇し始め、プリアモルファス化なしの場合と同じく $0.2\mu\text{m}$ でn+poly-Siのシート抵抗を越える。一方、図9.4.5、9.4.6に示すAs、Sbによるプリアモルファス化では $0.1\mu\text{m}$ までn+poly-Siよりも低いシート抵抗を示している。また、線幅の大きい領域では($>0.3\mu\text{m}$)SbよりAsの方がシート抵抗が低くできているが、線幅の細い領域($<0.2\mu\text{m}$)ではSbの方がシート抵抗が低くできることが分かった。この結果、Sb、Asのイオン注入によるプリアモルファス化は細線効果の抑制に効果的であり、特に線幅の細い領域ではSbイオン注入が有利であることが分かった。

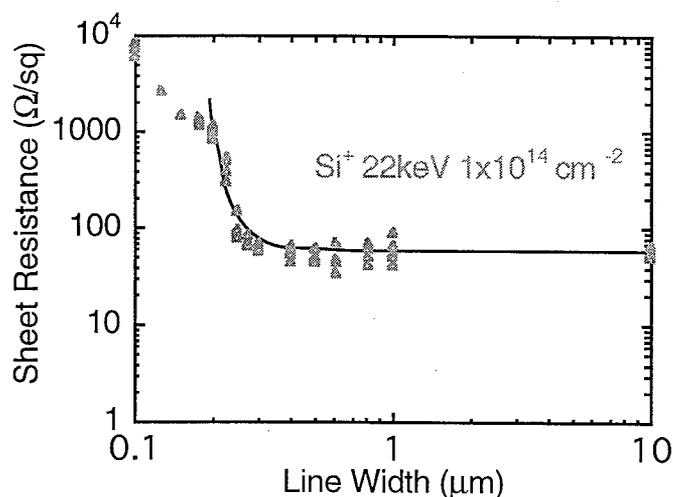


図9.4.4 Siイオン注入によるプリアモルファス化の効果

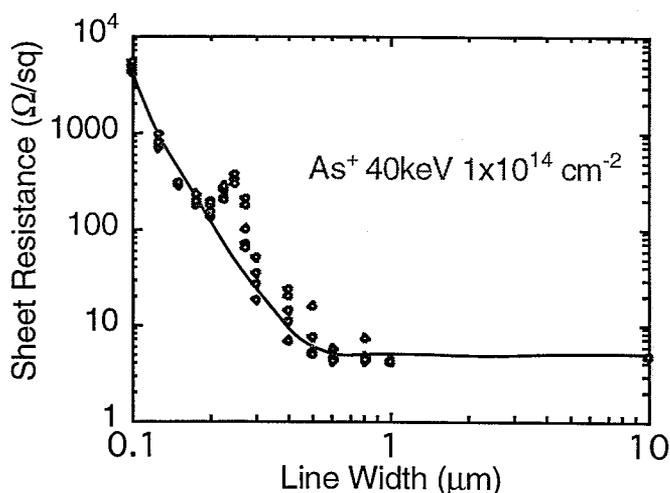


図9.4.5 Asイオン注入によるプリアモルファス化の効果

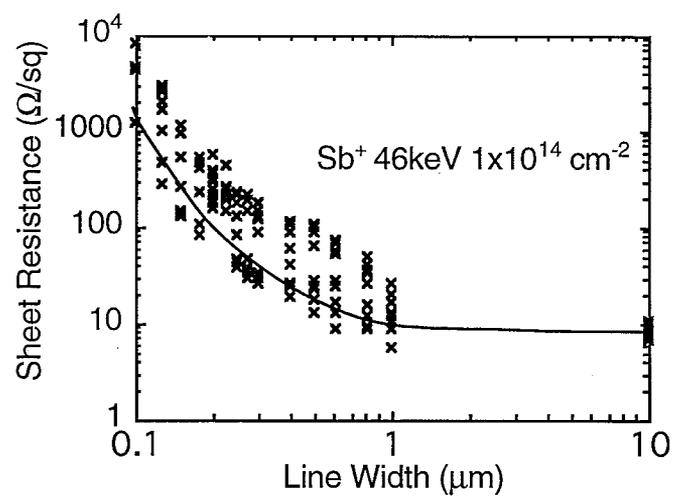


図9.4.6 Sbイオン注入によるプリアモルファス化の効果

表9.4.1プロセスフロー

1.酸化前洗浄	DIR5+3min→SC-1 10min (NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O = 0.15:3:7 , 80℃) →DIR5+3min→2.5%HF2min(HF:H ₂ O=1:19=100:1900ml)→DIR5+3min→SD4min
2.酸化	フィルト酸化炉、スパック：1000 Å 処理条件：パワ酸化1000℃,13min(H ₂ :O ₂ =3:3l/min)
3.poly-Si 堆積	スパック：2000 Å 処理条件：SiH ₄ 200sccm,N ₂ 150sccm,0.272Torr,635℃,15min
4.ゲートEBリソ	SAL601ER2：3000 Å 線幅 0.1～10μm
5.ゲートエッチング	処理装置：Si-ECRエッチング装置 処理条件：Cl ₂ /N ₂ /O ₂ =40/0/0→5mTorr, μ波150W,RF(13.56MHz)30W,magnet26A, V _{DC} :115V
6.アッシング	O ₂ 50sccm,0.6Torr,RF200W,10min SH10min→DIR5+3min→SD5min(60%の回転数)
7.Si ₃ N ₄ 堆積	DIR5+3min→SC-1 10min (NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O = 0.15:3:7 , 80℃) →DIR5+3min→0.5%HF1min(HF:H ₂ O=1:99=20:1980ml)→DIR5+3min→SD5min(60%の回転数) Si ₃ N ₄ ：1500 Å , SiH ₂ Cl ₂ :10sccm,NH ₃ :110sccm,圧力：0.167 torr , 750℃ , 90min
8.サイドウォール形成	処理条件：CF ₄ 20sccm, H ₂ 6sccm 50mTorr, RF150W, 2min アッシング:O ₂ 50sccm,0.6Torr,RF200W,10min SH10min
9.Gインプラ	As：50keV, 5e15cm ⁻² インプラ後アニール：850℃,30min(N ₂ =3l/min)
10.プリアモルファスインプラ	処理条件：Sb46keV,As40keV,Si22keV (Rp = 32nm ,) ドーズは各1E14cm ⁻² *アモルファス層厚さ=約500 Å
11.Tiスパッタ前洗浄	SH10min(H ₂ O ₂ :H ₂ SO ₄ =1:3=150:450ml)→DIR5+3min フッ酸過水洗浄5min(HF:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:4:195=3:12:585ml)→DIR1min→SD5min(60%)
12.Ti,TiNスパッタ	Tiスパッタ:1000 Å Ar:5mTorr,室温, 3min TiNスパッタ:1000 Å Ar+N ₂ :5mTorr,室温, 3min
13.1stアニール	シリサイドアニール炉:525℃,20min/N ₂
14.TiN,未反応Ti除去	処理条件：SH10min→DIR5+3min→SD5min (60%)
15.2ndアニール	シリサイドアニール炉:800℃,10min/Ar
16.評価	プローバによるシート抵抗測定

9.5 Tiの薄膜化の影響

9.5.1 はじめに

シリサイドプロセスではシート抵抗を下げるため厚いシリサイド層を形成すると、浅い接合を有するソース・ドレインからのリーク電流が増加する。サブクォータミクロンCMOSデバイスでは接合深さが $0.1\ \mu\text{m}$ 以下になり、この関係は極めて厳しい。シリサイドによるリーク機構はまだ明らかになっておらず、各シリサイド材料によっても異なる。今後、高性能LSIを実現するためにはリーク電流を増大させずに低抵抗化できる、ぎりぎりのシリサイド膜厚を調査する必要がある。

9.5.2 実験方法

今回の実験に適用したプロセスを図9.5.1に示す。この実験ではTiの薄膜化による効果を調べるためにTiの膜厚を $50\sim 400\text{\AA}$ まで変化させている。また、各膜厚における相転移反応温度を調べるためにアニール温度を $600\sim 800^\circ\text{C}$ まで変えている。その後、X線回折及び、ラマン分光法を用いて結晶相の評価、またRBSにより膜厚の評価を行った。

p-Si (100) just $8\sim 12\ \Omega\cdot\text{cm}$

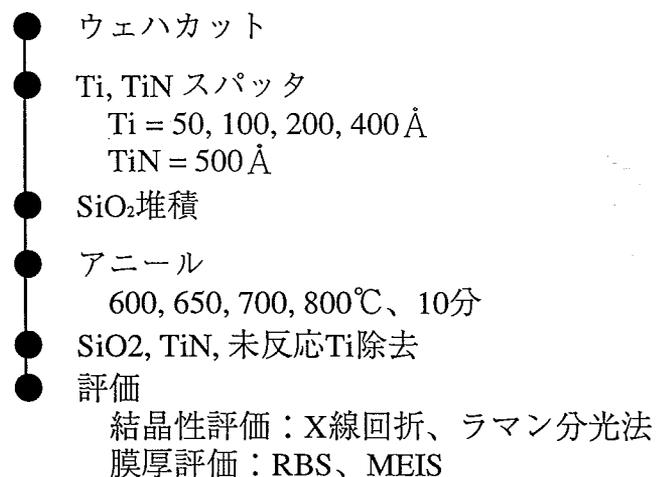


図9.5.1 プロセスフロー

9.5.3 結果及び考察

X線回折によるシリサイド結晶構造測定

図9.5.2にTi膜厚 400\AA の時の各アニール温度における、X線回折測定スペクトルを示す。この結果、 650°C のアニールでは 41° 付近に高抵抗なTiSi₂C₄₉(131)面からの回折ピークが得られているのが分かる。また、 700°C 、 800°C では低抵抗なC54相の結晶構造を示している。しかし、図9.5.3に示すTi膜厚 200\AA の時のX線回折スペクトルからはTiSi₂の結晶構造を示すピークが得られていない。これは、TiSi₂の結晶構造を示す信号がX線回折のノイズレベルに埋もれてしまっていることが考えられる。X線回折により測定した結果を表9.5.1にまとめた。表9.5.1において(-)部はX線回折の信号が得られなかった部分である。Tiの膜厚 20nm 以下においては、シリサイド相による回折ピークは得られなかった。よって、薄膜TiSi₂の評価には別の手法が必要となる。

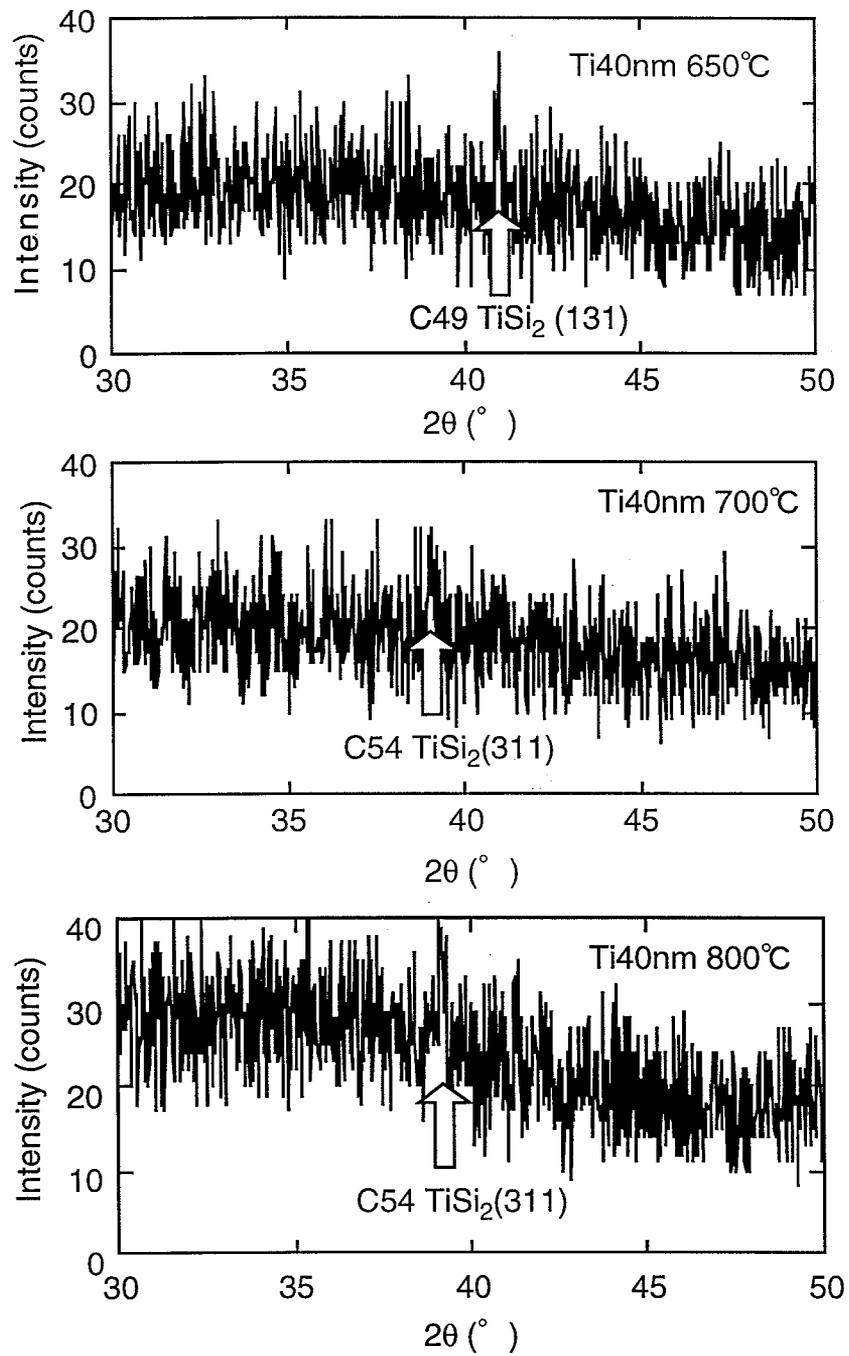


図9.5.2 Ti40nmの時のX線回折スペクトル

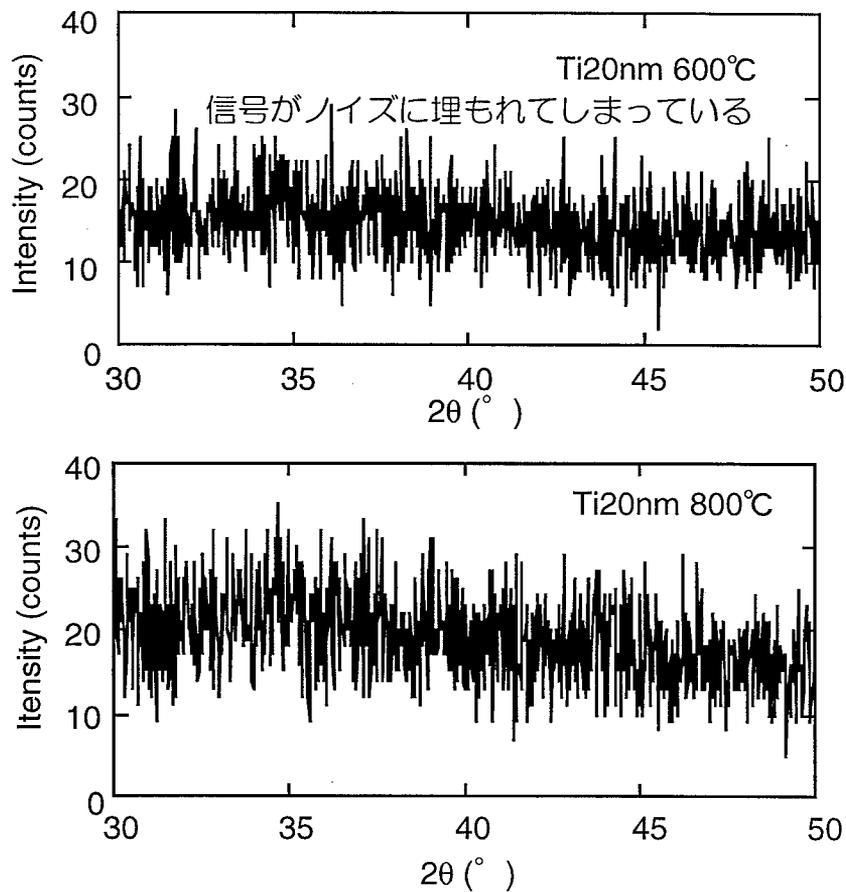


図9.5.3 Ti20nmの時のX線回折スペクトル

表9.5.1 X線回折結果

アニール 温度[°C] Ti膜厚[nm]	600	650	700	800
40	C49	C49	C54	C54
20	-	-	-	-
10	-	-	-	-
5	-	-	-	-

ラマン散乱分光法 によるシリサイド結晶構造測定

X線回折により評価できなかった試料を含め、スパッタ時のTiの膜厚5～40 nmの各試料について、ラマン分光法により評価を行った。図9.5.4にラマンスペクトルの一例としてTi40nmの試料の評価結果を示す。このスペクトルより、アニール温度650°C～800°Cの温度変化によりC49相からC54相へ相転移していく様が観察できる。特に700°Cの温度においてはC49相とC54相が混在している様子がよく観察された。また、ラマン散乱により5nm

のTi薄膜の結晶相が評価できた。表9.5.2にその評価結果をまとめた。この表より、シリサイドの相転移反応はTi膜厚が薄くなると抑制されることがわかる。これは相転移反応に伴うシリサイドのグレインサイズの肥大（ $0.1\mu\text{m} \rightarrow 2\sim 3\mu\text{m}$ ）が抑制されるためであると考えられる。また、相転移反応を 800°C 10分のアニールで制御するにはTiの膜厚 20nm 程度が限界であると考えられる。

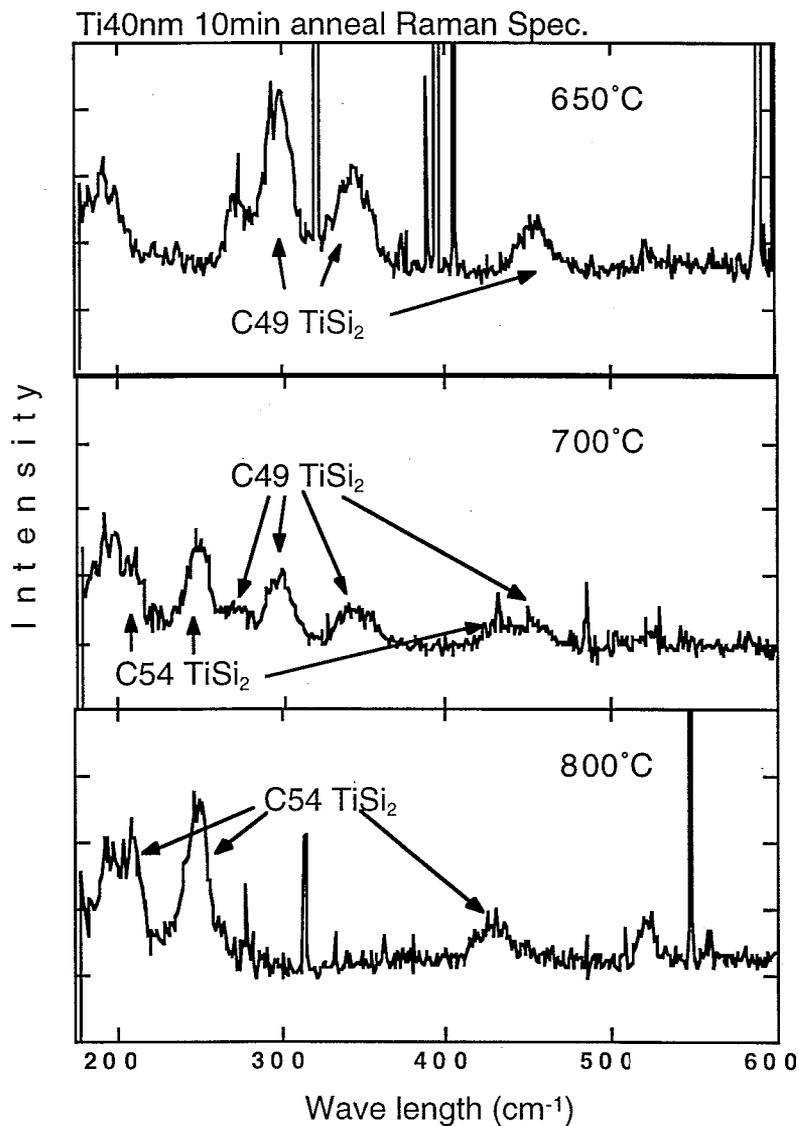


図9.5.4 Ti40nmの試料のラマンスペクトル

表9.5.2 ラマン分光法によるシリサイド結晶相の評価結果

アニール温度[°C] Ti膜厚[nm]	600	650	700	800
40	C49	C49	C49 & C54	C54
20	C49	C49	C49	C54
10	C49	C49	C49	C49
5	C49	C49	C49	C49

第10章 本研究のまとめ

本研究により以下の事柄が明らかになった。

- 1) 2層構造の試料における中エネルギーイオン散乱スペクトルシミュレーターを完成させた。これによりMEISスペクトルから直接、表面層の膜厚を測定できるようになった。
- 2) 飛行時間(TOF)測定系を組み立てその正常な動作を確認した。また計算の結果、TOF法によるMEIS測定では入射エネルギー10keVの場合、SSDを用いた場合に比べ、深さ方向分解能で約34倍の性能向上がある。
- 3) CF_4+H_2 プラズマ照射によって生ずるSi表面損傷をMEISにより評価した。エッチング時、Si表面へのフロロカーボン膜の堆積があるために、その損傷はArイオンによる照射損傷と比較して小さい事が明らかになった。
- 4) Arプラズマクリーニングによる損傷は自己バイアスと共に増加する。MEISにより自己バイアス-80V以下で生ずるSi表面損傷を高感度に評価できた。
- 5) MEISの結果と、Al/n-Siショットキーダイオードのリーク電流及び障壁高さとは相関があることを確認した。
- 6) CF_4+H_2 プラズマによる SiO_2 エッチングにおいて、 SiO_2 の残膜厚が20Åのとき、既にSi表面に損傷が生じていることをMEISにより確認した。
- 7) Arイオン注入Si表面においてはTiシリサイド反応が抑制され、Siイオン注入Si表面においてはTiシリサイド反応が促進される事が示された。
- 8) Sbイオン注入Si表面においてはSbイオン注入量が $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 程度の領域においてはTiシリサイドの高抵抗相C49から低抵抗相C54相への相転移反応が抑制されるが、 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ の高ドーズ領域では逆に相転移反応が促進されることが分かった。

- 9) 細線効果の抑制にSbイオン注入によるプリアモルファス化が効果的であることが分かった。

- 10) Tiの薄膜化によりTiシリサイドの相転移反応は抑制される。800°C10分のN₂雰囲気でのアニールにより、低抵抗化できるTi膜厚の薄膜化限界はおよそ200Åであることが分かった。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、次の方々に多大な支援と協力をいただきました、ここに深く感謝の意を表します。

Dr. Zbigniew J. Radzimski (元広島大学集積化システム研究センター外国人客員教授。
現在、 信越半導体アメリカ Assistant to President)
渡邊 健 氏 (元広島大学工学研究科大学院生。現在、富士電機 (株))
石橋 健作 氏 (元広島大学工学研究科大学院生。現在、松下電器 (株))
木地 剛 君 (広島大学工学研究科大学院生)

また、中エネルギーイオン散乱装置の開発、およびラザフォード後方散乱の測定におきましては、広島大学工学部共通講座応用理化学の西山文隆助手に、大変お世話になりました。深く感謝いたします。