

### 表面へのTiN膜形成によるTiSi<sub>2</sub>膜の耐熱性改善

原, 徹 / Hara, Tohru / Hosoda, Noriko / Kasai, Masanori /  
Inoue, Ken / Endo, Nobuyuki / 遠藤, 信之 / 井上, 顕 / 笠  
井, 政範 / 細田, 紀子

---

(出版者 / Publisher)

法政大学工学部

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学工学部研究集報 / 法政大学工学部研究集報

(巻 / Volume)

28

(開始ページ / Start Page)

179

(終了ページ / End Page)

187

(発行年 / Year)

1992-02

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00003875>

# 表面へのTiN膜形成によるTiSi<sub>2</sub>膜の耐熱性改善

遠藤信之・井上 顕・笠井政範・細田紀子・原 徹

## Thermal Stability of TiSi<sub>2</sub> Layer in TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si

Nobuyuki ENDO, Ken INOUE, Masanori KASAI, Noriko HOSODA and Tohru HARA

### 【Abstract】

Solid phase silicidation reaction in the Ti/Si interface is studied. The reaction is performed at 1000°C for Ti/Si and TiN/Ti/Si. Better thermal stability and uniform TiSi<sub>2</sub>/Si interface are obtained in TiN/Ti/Si layer. That is, the roughness, Ra of the TiSi<sub>2</sub>/Si interface decreases from 90Å to 70Å, with the coating of Ti with TiN layer. This is due to the reduce of stress during the silicidation reaction.

### 【背景】

MOSLSIの高集積化に伴い、ゲート電極用配線材料として、TiSi<sub>2</sub>膜は金属シリサイド膜の中で最も比抵抗が低い(16 μΩcm)ため大変有用である<sup>(1,2)</sup>。通常TiSi<sub>2</sub>膜は、Ti/Si界面の固相シリサイド化反応<sup>(3,4)</sup>により形成されているが、CVD法<sup>(5-7)</sup>、TiSi<sub>2</sub>コンポジットターゲットからのマグネトロンスパッタ法<sup>(8)</sup>などによる形成も報告されている。このTi/Si界面の固相シリサイド化反応により形成されたTiSi<sub>2</sub>膜は、Al/TiNのバリアメタル及びブランケットW/TiNのオーミック電極などで、Siに対し低いコンタクト抵抗のオーミック電極を得るため、TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si構造が必要とされる<sup>(9)</sup>。

又、この低い抵抗を有したTiSi<sub>2</sub>膜は、シリサイドゲートとしても有用である<sup>(10)</sup>が、900°C以上の高温熱処理で、凝集を起こすことが知られている<sup>(11)</sup>。我々は、先にTi/Si界面のシリサイド化反応は通常大きなストレス下で進行し、これが高温での凝集の原因であることを報告した<sup>(9)</sup>。シリサイドゲート電極プロセスは、イオン注入不純物の活性化、BPCG膜のリフローなどの高温アニールプロセス時、TiSi<sub>2</sub>膜は凝集を起こさないことが必要である<sup>(12)</sup>。このため、Ti/Si界面の固相シリサイド化反応により形成されたTiSi<sub>2</sub>膜をゲート電極に用いるためには、高温熱処理

での耐熱性を改善する必要がある。

TiSi<sub>2</sub>膜の耐熱性を改善する方法として、TiSi<sub>2</sub>膜中へのNイオン注入<sup>(13)</sup>、Ti/Si界面の清浄化などが報告されている。また、我々は、TiリッチのCVD TiSi<sub>2</sub>を用い低いストレス下でSiの消費を減少しシリサイド化反応を行い、平坦なTiSi<sub>2</sub>/Si界面を形成することにより、高温でのTiSi<sub>2</sub>膜の耐熱性を向上できることを報告した<sup>(14)</sup>。また、高温での耐熱性を向上するには、2ステップアニールが必要であると結論している<sup>(14)</sup>。

本研究では、低ストレス下でシリサイド化反応を行うためTi膜の表面にあらかじめ高圧窒化法<sup>(9,15,16)</sup>によりTiN膜を形成し、シリサイド化反応を行い、Ti膜がある場合とない場合でのTi/Si界面の固相シリサイド化反応とTiSi<sub>2</sub>/Si界の高温耐熱性との関係について報告する。

### 【実験条件】

試料は、p形(100)Si基板を用いた。Ti膜堆積は、洗浄後、DCマグネトロンスパッタ装置により行った。堆積は、パワー800W、圧力12mTorr、室温で行った。

Ti膜表面には、高圧(5.8atm)、NH<sub>3</sub>雰囲気中で、650℃、60秒間の窒化により360Åの膜厚のTiN膜を形成した。

Ti/Si界面のシリサイド化反応は、Ar雰囲気中、900~1050℃、60秒間のRTA装置を持ち医おこなった。シリサイド化反応の詳細を、図1に示す様に表面にTiN膜を形成した試料としない試料について調べた。

評価は、ニュートンリング法<sup>(17)</sup>によるその場観察によるストレス、加速エネルギー1.5MeVの<sup>4</sup>He<sup>+</sup>でのラザフォード後方散乱装置(RBS)、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、He-Neレーザーの干渉表面粗さ計を用いた表面粗さ測定により行った。

### 【実験結果及び議論】

TiSi<sub>2</sub>/Si界面の耐熱性に大きな影響を与える、Ti/Siの固相シリサイド化反応時のストレス温度変化を測定した。図2は、シリサイド化反応に伴うその場観察によるストレスの温度変化である。ここで、●はTi膜表面にTiN膜をコートした場合、○が、Ti膜の表面をTiN膜でコートしない通常の固相シリサイド化反応に伴うストレスの変化である。ストレスは600℃(①)で圧縮の最大値 $10 \times 10^8$  Paとなる。この温度は通常、Ti/Si界面での固相シリサイド化反応で広くおこなわれている温度で<sup>(14)</sup>、これらのシリサイド化反応が大きなストレス下で進行されていることが分かる。この原因は、Ti/Si界面でのシリサイド化反応によりTi膜中へのSiの拡散及びC49 TiSi<sub>2</sub>からC54 TiSi<sub>2</sub>への結晶変態によるものである<sup>(18)</sup>。ストレスが最大となる温度、ストレスの変化量はTiの膜厚、シリサイド化反応で消費されるSiの量により変化する<sup>(18)</sup>。この様な、大きなストレス変

化を伴うシリサイド化反応は、接合スパイクの発生、リーク電流の増加の原因となる。更に温度を昇温すると、ストレスは600℃から700℃の間で急激に減少し、700℃で $5 \times 10^8$ Paの圧縮ストレスとなり、その後緩やかに変化し、950℃(②)で $7 \times 10^8$ Paの圧縮となる。

一方、シリサイド化反応前にTi膜表面にTiN膜を形成した後に、シリサイド化反応を行った場合のストレスは、図2に示す様に、①の600℃で、 $1 \times 10^8$ Paの引っ張りとなり、その後700℃でOPaとなり②の950℃まではほぼ一定の値となる。これらのストレス値は、Ti膜表面にTiN膜をコートしない場合に比べて低い値となる。これらの結果より、Ti/Si界面のシリサイド化反応を、Ti膜表面にTiN膜を形成することにより、低いストレス下で行うことが出来ることが分かる。

この様にシリサイド化反応をストレスの大小で行った場合の、 $\text{TiSi}_2/\text{Si}$ 界面の高温耐熱性を、RBS測定により調べた。図3は、1000℃の熱処理を行った場合の $\text{TiSi}_2/\text{Si}$ 界面での反応を示す $\text{TiSi}_2$ 膜中のSi組成の深さ方向プロファイルである。ここで、Si組成は、TiとSiのスペクトルのイールド比から計算した。左側が $\text{TiSi}_2$ 膜の表面側、右側が、 $\text{TiSi}_2/\text{Si}$ 界面を示す。又、実線がTi膜表面にTiN膜を形成し低ストレス下でシリサイド化反応を行った場合、破線はこれをせず、高いストレス下で行った場合である。これより、Ti膜表面にTiN膜を形成しない通常のシリサイド化反応では、Si組成が深さ750Å付近から急激に増加し、 $\text{TiSi}_2/\text{Si}$ 界面付近では2.5程度の値まで増加し、 $\text{TiSi}_2/\text{Si}$ 界面反応が生じていることが分かる。基板Si原子は $\text{TiSi}_2$ 膜中へ過剰に侵入し、凝集が生じていることがわかる。これに対し、Ti膜表面にTiN膜を形成後、低ストレス下でシリサイド化反応を行った試料では、 $\text{TiSi}_2/\text{Si}$ 界面では界面反応が生じず、界面付近までストイキオメトリに保たれている。この結果より、Ti膜表面にTiN膜をコートし低ストレス下でTi/Siのシリサイド化反応を行った試料は、1000℃の熱処理でも $\text{TiSi}_2/\text{Si}$ 界面が安定なことが分かる。

次に、このアニール後の $\text{TiSi}_2/\text{Si}$ 界面を調べるため、TiN膜及び $\text{TiSi}_2$ 膜を除去した後のSi表面の平坦性を反射率測定により調べた。図4は、高温熱処理後、形成されたTiN膜及び $\text{TiSi}_2$ 膜を除去した後のSi表面の反射率の高温熱処理温度の変化である。TiN膜の除去は過酸化水素水とアンモニア水の1:1混合液により3分間で行った。 $\text{TiSi}_2$ 膜の除去はフッ酸により1分間でおこなった。ここで、●がTi膜表面にTiN膜を形成した場合、○が形成しない場合である。これより、Ti膜表面にTiN膜を形成しない場合には、Si表面の反射率は、熱処理温度の上昇につれ減少し、1000℃で32%、1050℃では30%となった。一方表面にTiN膜を形成した場合には、形成しない場合に比べ高い値を示し、1000℃から1050℃での減少が見られず、1050℃でも33%となる。

この反射率増加の原因は、 $\text{TiSi}_2/\text{Si}$ 界面の平坦性劣化と考えられる。この $\text{TiSi}_2/\text{Si}$ 界面の凹凸を、SEMで観察した。図5に、これらの試料の1050℃での高温熱処理後の、Si表面のSEM写真を示す。ここで、上側がTi膜表面にTiN膜を形成した場合、下側が形成しない場合である。又、この写真は、表面の凹凸を見やすくするため、試料を60°傾けてある。これより、1050℃の高温熱処理後の $\text{TiSi}_2/\text{Si}$ 界面は、Ti膜表面にTiN膜を形成することにより、凹凸の数が少なくなり、横方向には平坦化されることが分かる。

次に、TiSi<sub>2</sub>/Si界面の平坦性を縦方向についても調べるため、Si表面の表面粗さ測定を行った。図6に、TiSi<sub>2</sub>/Si界面の平均表面粗さRaの熱処理温度による変化を示す。ここで、○がTi膜表面にTiN膜を形成しない場合、●が形成した場合である。又、平均表面粗さRaは、500点の測定の凹凸の最大値と最小値の中心からの、各点の差を平均したものである。一般に行われている高ストレス下でのシリサイド化反応を行った場合はTiSi<sub>2</sub>/Si界面のRaは900℃で77Åであるが、温度の上昇に伴い増加し、1000℃では93Åとなり、界面反応によりTiSi<sub>2</sub>/Si界面には凹凸が生じる。しかし、●で示した、TiN/Ti/Siで低ストレス下でシリサイド化反応を行った場合には、いずれの温度においてもRaの値は低くなり、1000℃で70Åの値が保たれ、TiSi<sub>2</sub>/Si界面で反応が生じず、平坦性が保たれることが分かった。

図7は、1000℃におけるTiSi<sub>2</sub>/Si界面とストレスの様子モデル図である。ここで、左側がTi膜表面にTiN膜を形成しない場合、右側が形成した場合である。ここに示す様に、Ti膜表面にTiN膜を形成し低ストレス下でTi/Si界面の固相シリサイド化反応を進めることにより、1000℃での熱処理後のTiSi<sub>2</sub>/Si界面の界面反応、凝集を抑制出来、平坦なTiSi<sub>2</sub>/Si界面が得られ、TiSi<sub>2</sub>膜の高温耐熱性を向上出来ることが分かった。

### 【結論】

Ti/Si構造の表面にTiN膜を形成した場合としない場合でのシリサイド化反応及びTiSi<sub>2</sub>膜の高温耐熱性について調べた。

#### 1. シリサイド化反応について

Ti膜表面にTiN膜を形成し、固相シリサイド化反応を進めることにより通常のシリサイド化反応に見られる大きなストレス変化を緩和出来ることが分かった。

#### 2. TiSi<sub>2</sub>膜の高温耐熱性について

Ti膜表面にTiN膜を形成し、Ti/Si界面の高温熱処理を行うことにより、

- a) 高温(950℃)でのストレスを $7 \times 10^8$  PaからOPa程度に緩和出来ることが分かった。
- b) このストレス緩和の結果TiSi<sub>2</sub>/Si界面反応を抑制し、凝集を起こさないことが分かった。
- c) 1000℃での熱処理後、TiSi<sub>2</sub>/Si界面が平坦になることが分かった。

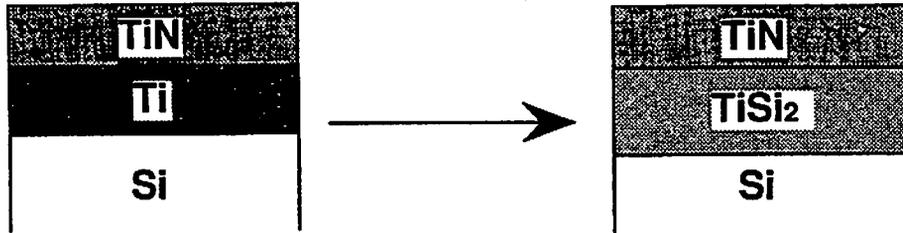
以上の結果、Ti膜表面にTiN膜を形成した後、Ti/Si界面のシリサイド化反応を低ストレス下で行うことにより、TiSi<sub>2</sub>膜の高温耐熱性が向上することが分かった。

### 【参考文献】

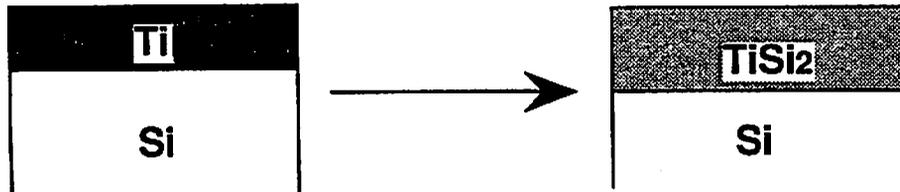
- (1) F. Mohammade, Solid State Tech., 24-65, Jan. (1981)
- (2) S. P. Muraruka, "Silicides for VLSI Application," Academic Press, (1983)

- (3) T.Okamota, K.Tsukamoto, M.Shimizu and T.Matsukawa, *J. Appl. Phys.*, 57(12)(1985) pp.5251
- (4) S.S.Lyer, C.Y.Ting and P.M.Fryer, *J. Electrochem. Soc.*, 132(9)(1985) pp.2240
- (5) P.K.Tedrow, V.Ilderem and R.Reif, *Appl. Phys.*, 51(1), 350(1980)
- (6) V.Ilderem and R.Reif, *J. Electrochem. Soc.*, 135(10)2590(1988)
- (7) R.S.Rosler and G.M.Engle, *J. Vac. Sci. Technol.*, B1(4), 722(1984)
- (8) M.J.H.Kemper et al. *J. Appl. Phys.*, 51(1)Sep.(1982) pp.6214-6219
- (9) S.C.Chen, H.Tamura, T.Hara, K.Inoue, N.Endo, K.Kinoshita and S.Nakamura, *J. J. A. P.* 30 Nov. (1991) pp.2673-2678
- (10) H.Hayashida, Y.Toyoshima, H.Shinagawa, Y.suizu, I.Kunishima, K.Suguro and K.Hashimoto, VMIC conference June(1991) pp.332-334
- (11) C.Y.Ting, F.M.d'Heurle, S.S.Iyer and P.M.Fryer, *J. Electrochem. Soc.*, 133(12), 2621 (1986)
- (12) K.C.Saraswat and F.Mohammadi, *IEEE Trans. Electron Devel.*, ED-29(4), 645 (1982)
- (13) 西山他、第50回秋季応用物理学会関係連合講演会28-a-D-6(1986)
- (14) T.Hara, Y.Ishizawa, D.G.Hemmes and R.S.Rosler, *Thin Solid Films.*, 157(1988)
- (15) T.Hara, K.Tani, K.Inoue, S.Nakamura and T.Murai, *A.P.L.*, 57(1990)
- (16) T.Hara, A.Yamanoue, H.Iio, K.Inoue and S.Nakamura, *J. J. A. P.*, 30(1991) PP.1581
- (17) Y.Shioya, T.Ito and M.MAEDA, *J. Appl. Phys.*, 58(1985) pp.4194
- (18) S.C.Chen, H.Tamura, T.Hara, K.Kinoshita, K.Inoue, N.Endo and S.Nakamura, *J. J. A. P.*, 31Feb. (1992)

### Annealed at 1000°C



### With TiN Layer



### Without TiN Layer

図1：本実験に用いた試料の条件のモデル図

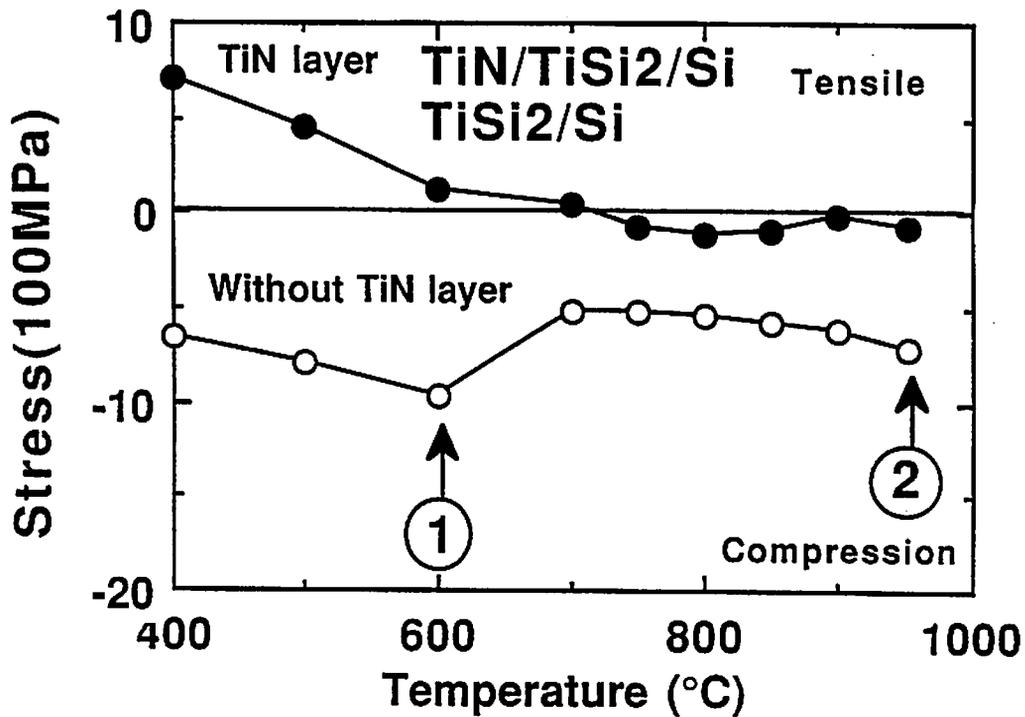


図2：Ti膜表面にTiN膜を形成した場合としない場合のTi/Si構造のシリサイド化時の、その場観察によるストレスの温度変化

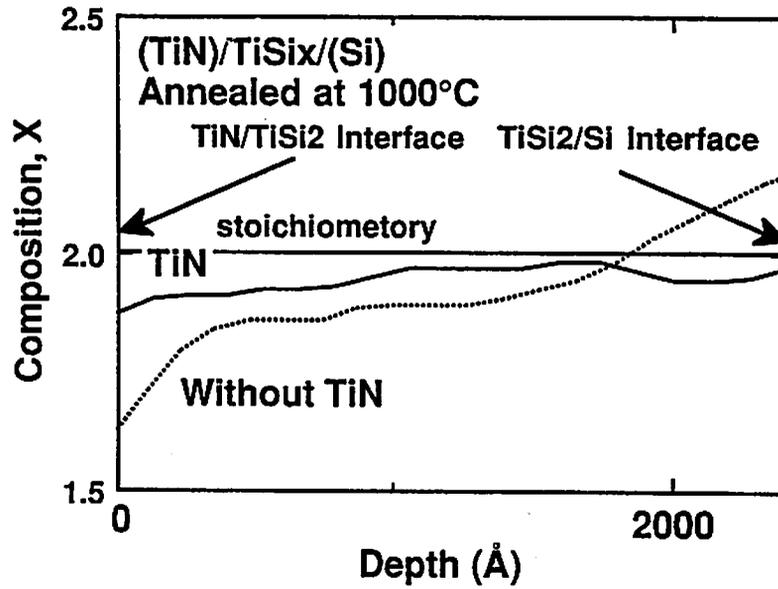


図3：表面にTiN膜を形成した場合としない場合の、熱処理温度1000℃でのTiSi<sub>2</sub>/Si界面反応を示すTiSi<sub>2</sub>膜中のSi組成プロファイル

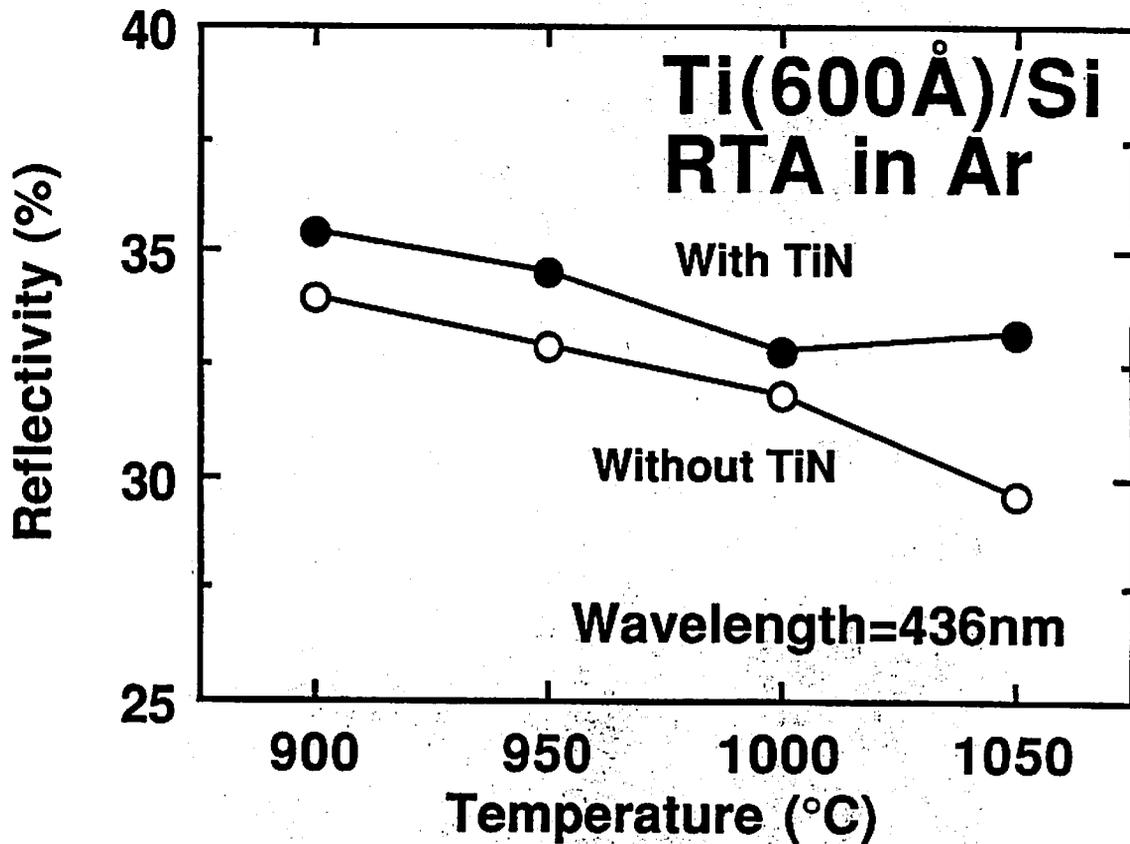


図4：表面にTiN膜を形成した場合としない場合の、熱処理後TiN膜及びTiSi<sub>2</sub>膜を除去した試料の反射率の温度変化

# TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si Annealed at 1000°C SEM observation

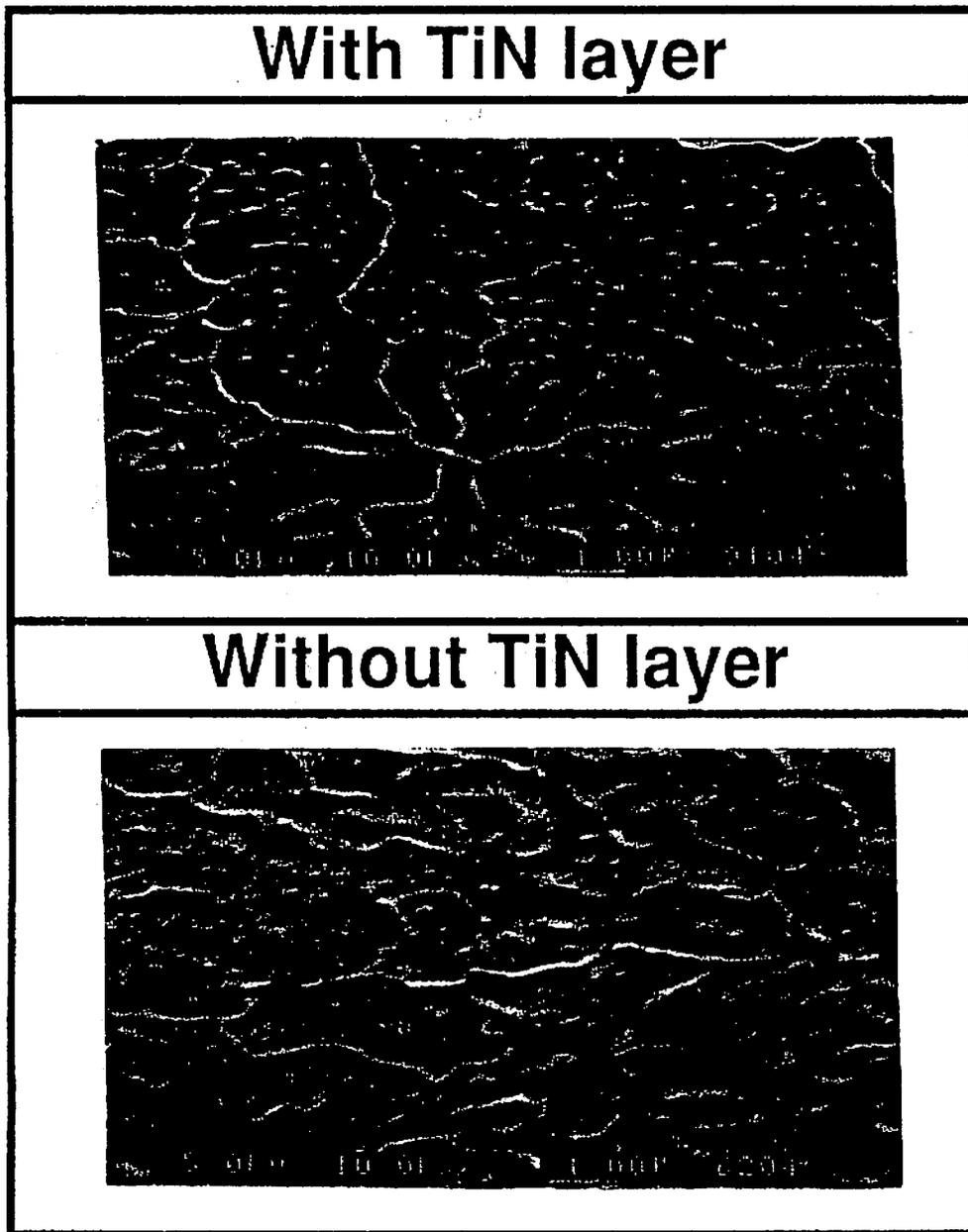
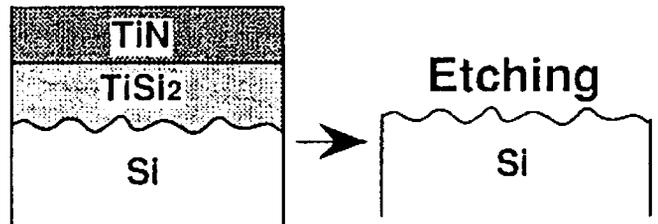


図5：表面にTiN膜を形成した場合としない場合の、  
熱処理温度1050°Cの時の、TiN膜及び  
TiSi<sub>2</sub>膜除去後のSEM写真

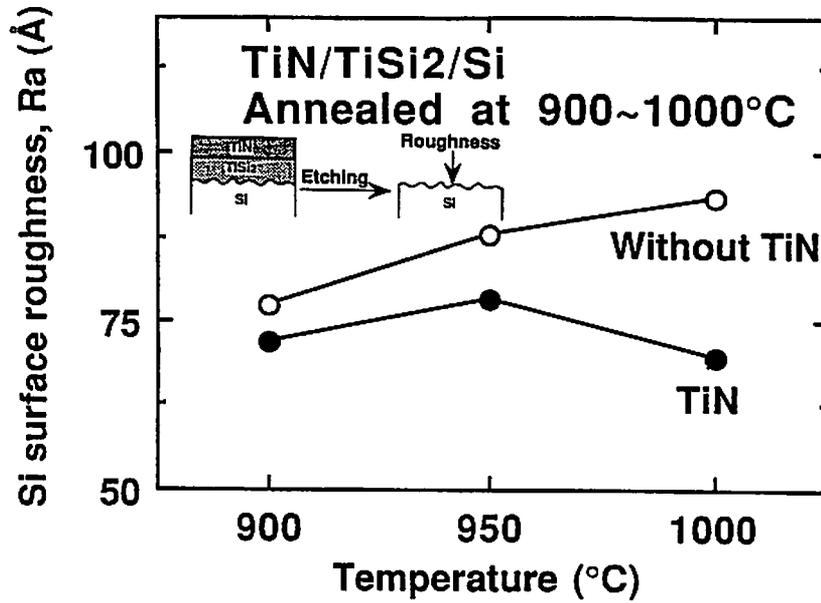
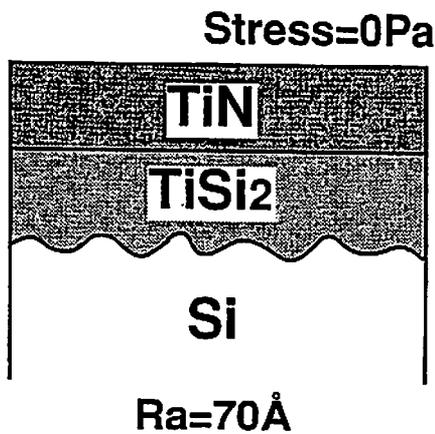


図6：表面にTiN膜を形成した場合としない場合のTiN膜及びTiSi<sub>2</sub>膜を除去した後の、Si表面の表面粗さRaの温度変化

### TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si Annealed at 1000°C

With TiN layer



Without TiN layer

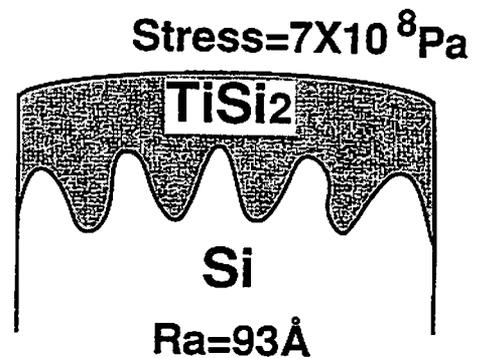


図5：熱処理温度1000°Cの場合のTiSi<sub>2</sub>/Si界面及びストレスの様子を示したモデル図