

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3879003号
(P3879003)

(45) 発行日 平成19年2月7日(2007.2.7)

(24) 登録日 平成18年11月17日(2006.11.17)

(51) Int. Cl. F I
H O 1 L 21/28 (2006.01) H O 1 L 21/28 3 O 1 S

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-51790 (P2004-51790)	(73) 特許権者	504139662
(22) 出願日	平成16年2月26日 (2004.2.26)		国立大学法人名古屋大学
(65) 公開番号	特開2005-243923 (P2005-243923A)		愛知県名古屋市千種区不老町1番
(43) 公開日	平成17年9月8日 (2005.9.8)	(74) 代理人	100072051
審査請求日	平成16年2月26日 (2004.2.26)		弁理士 杉村 興作
特許法第30条第1項適用	2003年8月30日 (社) 応用物理学会発行の「2003年(平成15年)秋季第64回応用物理学会学術講演会講演予稿集 第2分冊」に発表	(74) 代理人	100100125
			弁理士 高見 和明
		(74) 代理人	100101096
			弁理士 徳永 博
		(74) 代理人	100107227
			弁理士 藤谷 史朗
		(74) 代理人	100114292
			弁理士 来間 清志
		(74) 代理人	100124280
			弁理士 大山 健次郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリサイド膜の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

所定のシリコン基材を準備する工程と、
前記シリコン基材上に、チタン介在層を形成する工程と、
前記チタン介在層上に、被化合物元素含有層を形成して、多層膜中間構造体を形成する工程と、

前記多層膜中間構造体に対して、350 以下の熱処理と400 以上の追加熱処理を順次施し、前記シリコン基材のシリコン元素と、前記被化合物元素含有層の被化合物元素とを含むシリサイド膜を形成する工程と、
を具え、

前記被化合物元素含有層はニッケル層であって、前記シリサイド膜はニッケルシリサイド膜であることを特徴とする、シリサイド膜の作製方法。

【請求項2】

前記チタン介在層の厚さが50nm以下であることを特徴とする、請求項1に記載のシリサイド膜の作製方法。

【請求項3】

前記シリサイド膜はエピタキシャル膜であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のシリサイド膜の作製方法。

【請求項4】

前記ニッケルシリサイド膜はニッケルダイシリサイド(NiSi₂)膜であることを特

徴とする、請求項 1、2 または 3 に記載のシリサイド膜の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリサイド膜の作製方法、前記シリサイド膜を作製するための多層膜中間構造体、及び前記シリサイド膜を含む多層膜構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、半導体集積回路において金属/半導体接合を形成する場合、半導体基板上に金属膜を蒸着し、熱処理を加えることによって、金属-半導体化合物薄膜を形成し、これを素子の接合金属電極として用いる。シリコン系素子においては、金属としてチタン(Ti)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)などを用いてチタンダイシリサイド(TiSi₂)、コバルトダイシリサイド(CoSi₂)、ニッケルモノシリサイド(NiSi)、及びニッケルダイシリサイド(NiSi₂)などの金属シリコン化合物(シリサイド)膜を形成する方法が一般に用いられている。

【0003】

CoSi₂ およびNiSi₂ などのシリサイド膜は、シリコン基材とその格子定数差が数%しか相異しないために、前記シリサイド膜は、前記シリコン基材上にエピタキシャル成長させることができ、単結晶とすることができる。特に、NiSi₂ は、シリコン基材との格子定数差が0.4%程度であるために、800 以上の熱処理によって比較的容易に前記シリコン基材上にエピタキシャル成長させることができる。このため、前記NiSi₂ はシリコン系素子において、理想的な電極材料である。

【0004】

しかしながら、上述のような高温での熱処理によってNiSi₂ エピタキシャル膜を形成する場合、その前段階で形成されるニッケルシリサイド膜中には比較的少量の多結晶NiSiが含まれており、この多結晶NiSiが熱的に不安定であることから、前記のような高温での熱処理を行うことによって多結晶のNiSi結晶粒が凝集してしまい、目的とするNiSi₂ エピタキシャル膜の構造及び組成の均一性が劣化してしまう場合があった。

【0005】

また、前記NiSi₂ エピタキシャル膜及び前記シリコン基材の界面におけるエネルギー的な安定性の関係から、前記シリコン基板の主面に対して傾斜したファセットが多数形成され、前記界面が凹凸状になってしまう場合があった。この結果、前記NiSi₂ はシリコン系素子の電極材料として理想的であるにも拘わらず、その潜在的な特性を十分に発揮させて、前記シリコン系素子の電極材料として実用することができないでいた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、シリコン基材との界面が平坦であって、構造及び組成などが均一であり、シリコン系素子の実用的な電極材料などとして使用することのできるシリサイド膜を形成することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的を達成すべく、本発明は、

所定のシリコン基材を準備する工程と、

前記シリコン基材上に、チタン介在層を形成する工程と、前記チタン介在層上に、被化合物元素含有層を形成して、多層膜中間構造体を形成する工程と、前記多層膜中間構造体に対して、350 以下の熱処理と400 以上の追加熱処理を順次施し、前記シリコン基材のシリコン元素と、前記被化合物元素含有層の被化合物元素とを含むシリサイド膜を形成する工程とを具え、前記被化合物元素含有層はニッケル層であって、前記シリサイド

10

20

30

40

50

膜はニッケルシリサイド膜であることを特徴とする、シリサイド膜の作製方法である。

【0008】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を実施した。その結果、熱処理に供する前のシリコン基材及びこのシリコン基材上に形成した、ニッケル層などのシリサイド膜を構成する被化合物元素を含む被化合物元素含有層からなる多層膜中間構造体において、前記シリコン基材と前記被化合物元素含有層との間に、チタン層を介在させることによって、前記シリコン基材と前記被化合物元素含有層との界面反応を制御することができる。

【0009】

この結果、前記シリコン基材、前記チタン介在層及び前記被化合物元素含有層を含む多層膜中間構造体に対して熱処理を施し、前記シリコン基材中のシリコン元素及び前記被化合物元素含有層中の前記被化合物元素からなるシリサイド膜を作製した場合に、前記シリコン基材と前記シリサイド膜との界面は凹凸状となることはなく、極めて平坦、例えば原子レベルで平坦となることを見出した。

10

【0010】

また、上述した本発明の方法によれば、前記シリサイド膜を極めて低い温度、例えば $NiSi_2$ 膜などは350 程度の低温で作製することができる。したがって、前記 $NiSi_2$ 膜を形成する際に、熱処理前に多結晶 $NiSi$ が存在していた場合においても、熱処理温度が比較的低いために、前記多結晶 $NiSi$ の熱的不安定性に起因した凝集などの問題を生じない。

【0011】

また、目的とするシリサイド膜、特に $NiSi_2$ 膜を形成した後に、このシリサイド膜を例えば600 以上の高温状態に配置した場合においても、結晶粒の凝集が生じない。したがって、構造及び組成などにおいて極めて均一なシリサイド膜を得ることができる。この結果、最終的に得た目的とするシリサイド膜、特に $NiSi_2$ 膜はエピタキシャル膜として形成されるために、シリコン系素子の実用的な電極材料として好適に用いることができるようになる。

20

【0012】

なお、従来においては、 $NiSi_2$ 膜を形成する際の熱処理温度が800 以上であったが、本発明では、上述したように前記熱処理温度を350 以下まで低減することができる。したがって、前記 $NiSi_2$ 膜の作製をより簡易に行うことができるようになる。

30

【0013】

本発明の好ましい態様においては、前記チタン介在層の厚さを50nm以下とすることができる。これによって、前記チタン介在層による上述した作用効果をさらに増長させることができるとともに、目的とするシリサイド膜中における残留チタン量を減少させることができ、チタン含有に起因したその特性変化を抑制することができる。

【0014】

また、本発明では、前記シリサイド膜に対して上記熱処理の後に、追加の熱処理を施す。これによって、前記シリサイド膜とシリコン基材との界面平坦性をさらに向上させることができる。この追加の熱処理温度は400 以上とする。

【0015】

なお、本発明は、上述した $TiSi_2$ 膜、 $CoSi_2$ 膜、 $NiSi$ 膜、及び $NiSi_2$ 膜などの総てのシリサイド膜の作製に対して適用することができるが、特に好ましくは $NiSi_2$ 膜の作製に対して適用することができる。

40

【発明の効果】

【0016】

以上説明したように、本発明によれば、シリコン基材との界面が平坦であって、構造及び組成などが均一であり、シリコン系素子の実用的な電極材料などとして使用することができるシリサイド膜を形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

50

以下、本発明の詳細、並びにその他の特徴及び利点について、最良の形態に基づいて詳細に説明する。

【0018】

図1及び2は、本発明のシリサイド膜の作製方法における作製工程を示す図である。最初に、図1に示すように、シリコン基材11を準備し、このシリコン基材11上にチタン介在層12を形成する。次いで、チタン介在層12上に目的とするシリサイド膜を構成する被化合物元素を含む被化合物元素含有層13を形成し、多層膜中間構造体10を作製する。

【0019】

次いで、多層膜中間構造体10に対して、真空中、窒素又はアルゴンなどの雰囲気中において熱処理を施し、シリコン基材11を構成するシリコン元素と、被化合物元素含有層13を構成する前記被化合物元素とを相互拡散させ、図2に示すように、シリコン基材11上に目的とするシリサイド膜23を形成する。

【0020】

チタン介在層12は、上述したように、熱処理を通じて目的とする前記シリサイド膜を形成する際に、シリコン基材11とシリサイド膜23との界面反応を抑制するために設けられているものである。この結果、シリサイド膜23を形成する際において、シリコン基材11及びシリサイド膜23の界面24において、ファセットなどの形成が抑制され、その結果、界面は凹凸などを呈することなく、極めて平坦となる。

【0021】

さらに、上述した熱処理を通じて、シリサイド膜23は極めて低い温度、例えばNiSi₂膜などは350程度の低温で作製することができる。したがって、前記NiSi₂膜を形成する際に、熱処理前に多結晶NiSiが存在していた場合においても、前述した低い熱処理温度に起因して、前記多結晶NiSiの熱的不安定性に起因した凝集などの問題を生じない。

【0022】

また、目的とするシリサイド膜、特にNiSi₂膜においては、その形成後において、前記シリサイド膜を例えば600以上の高温状態に配置した場合においても、結晶粒の凝集が生じない。したがって、構造及び組成などにおいて極めて均一なシリサイド膜を得ることができる。この結果、最終的に得た目的とするシリサイド膜、特にNiSi₂膜はエピタキシャル膜として形成されるために、シリコン系素子の実用的な電極材料として好適に用いることができるようになる。

【0023】

チタン介在層12の厚さは50nm以下、さらには20nm以下、特に5nm以下とすることが好ましい。これによって、上述したチタン介在層12による作用効果をより増長することができるようになる。

【0024】

なお、特に限定されるものではないが、チタン介在層12の上述した作用効果を実効あらしめるようにするためには、その厚さの下限値は0.5nmとすることが好ましい。

【0025】

また、チタン介在層12は、上述した熱処理を通じて形成したシリサイド膜23中に分散するようになる。したがって、シリサイド膜23は、シリコン元素及び被化合物元素に加えて、微量のチタン元素を含むようになる。

【0026】

なお、被化合物元素含有層13の厚さは、目的とするシリサイド膜23の厚さに応じて適宜に設定することもできる。被化合物元素含有層13は、上述した熱処理を通じて総てシリサイド膜23に転換することもできるが、一部を残存させることもできる。例えば、チタン介在層12の厚さを上述したように50nm以下とした場合は、10nm~100nm程度の範囲に設定する。図2においては、被化合物元素含有層13は総てシリサイド膜23に転換している。

10

20

30

40

50

【0027】

また、被化合物元素含有層13をCo層、Ni層又はPt層から構成し、シリサイド膜23として、 $CoSi_2$ 膜、 $NiSi$ 膜、又は $PtSi$ 膜などを形成する場合においても、熱処理温度などを適宜に制御することにより、エピタキシャル膜となる。したがって、これらのシリサイド膜もシリコン系素子の実用的な電極材料として使用することができる。

【0028】

また、本発明においては、図2に示すようなシリサイド膜23を形成した後、このシリサイド膜23に対して、前記熱処理の後、さらに追加の熱処理を行うことによって、シリコン基材11とシリサイド膜23との界面24の平坦性を簡易かつ効果的に向上させることができる。具体的には、原子レベルで平坦な界面24を高い再現性の下に形成することができる。

10

【0029】

例えば $NiSi_2$ 膜に対して前記追加の熱処理を行う場合、シリコン基材11及び $NiSi_2$ 膜23を含む多層膜構造体20を真空中、窒素又はアルゴンなどの雰囲気中に配置し、400以上、特に600以上の温度に加熱することによって実施する。なお、前記追加の熱処理温度の上限値は1000以下とすることができる。これを超える温度で熱処理を実施してもさらなる界面の平坦性は得られず、逆に界面が粗れて、その平坦性が劣化してしまう場合がある。

【実施例】

20

【0030】

<シリサイド膜の形成>

(実施例1)

(100)シリコン基板を準備し、このシリコン基板上にチタン介在層を厚さ2nmに形成するとともに、前記チタン介在層上にニッケル層を厚さ9nmに形成して、多層膜中間構造体を作製した。次いで、前記多層膜中間構造体を真空中に配置するとともに、350の温度で30分間熱処理を実施した後、窒素雰囲気に配置し、550～850の温度で追加の熱処理を実施し、前記シリコン基板上にニッケルシリサイド膜を形成した。

【0032】

(比較例1)

チタン介在層を形成せず、かつ前記追加の熱処理を実施しない以外は、実施例1と同様にしてシリコン基板上にニッケルシリサイド膜を形成した。

30

【0033】

(比較例2)

比較例1で得たシリコン基板及びニッケルシリサイド膜を含む多層膜構造体に対して、実施例1と同じ条件下で追加の熱処理を施した。

【0034】

<シリサイド膜の評価>

図3は、実施例1で得たニッケルシリサイド膜のX線回折パターンを示すグラフであり、図4は、比較例1及び2で得たニッケルシリサイド膜のX線回折パターンを示すグラフである。図3及び4において、温度350は、前記ニッケルシリサイド膜形成時の熱処理温度を指し、実施例1及び比較例2の温度650、750、及び850は追加の熱処理温度を指している。

40

【0035】

図3から明らかなように、350の熱処理で得たニッケルシリサイド膜、並びに650及び750の追加の熱処理で得たニッケルシリサイド膜では、 $Si(311)$ 結晶面以外からの回折ピークは見られず、また、850の追加の熱処理で得たニッケルシリサイド膜では、 $C54-TiSi_2$ の結晶ピークが観察されるのみであることが分かる。これは、エピタキシャル $NiSi_2$ 膜において、 $NiSi_2$ 結晶相の回折ピークが $Si(311)$ 結晶面からの回折ピークに一致することを考慮すると、350の熱処理によっ

50

て既にエピタキシャルNiSi₂膜が形成され、850 までの追加の熱処理によって、その構造が維持されていることを示している。

【0036】

また、図4から明らかなように、比較例1では350 の熱処理によって、NiSiの多結晶が形成され、750 までの追加の熱処理ではNiSi結晶相が安定に存在するが、850 の追加の熱処理ではNiSi結晶相が消失していることが分かる。すなわち、この場合も、エピタキシャルNiSi₂膜において、NiSi₂結晶相の回折ピークがSi(311)結晶面からの回折ピークに一致することを考慮すると、850 の追加の熱処理によって、前記ニッケルシリサイド膜中にはNiSi₂相が生成していることを示している。

10

【0037】

図5は、実施例1で得たニッケルシリサイド膜の表面SEM写真であり、図6は、比較例2で得たニッケルシリサイド膜の表面SEM写真である。なお、いずれの場合も、追加の熱処理温度は750 である。図5及び6から明らかなように、実施例1で得たニッケルシリサイド膜では極めて均一な膜表面が形成されているのに対し、比較例2で得たニッケルシリサイド膜では、その表面構造が極めて不均一になっていることが分かる。なお、特性X線を用いた組成分析より、図6における黒色部分はシリコン基板の露出した部分であることが判明した。

【0038】

図7は、実施例1で得たニッケルシリサイド膜の断面TEM写真であり、図8は、比較例2で得たニッケルシリサイド膜の断面TEM写真である。なお、いずれの場合も、追加の熱処理温度は850 である。図7及び8から明らかなように、実施例1で得たニッケルシリサイド膜は、シリコン基板に対して原子レベルで平坦な界面を有するのに対し、比較例2で得たニッケルシリサイド膜では、局所的に{111}ファセットが形成され、シリコン基板に対して極めて不均一な(凹凸状の)界面を有することが判明した。

20

【0039】

以上、具体例を挙げながら発明の実施の形態に基づいて本発明を詳細に説明してきたが、本発明は上記内容に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない限りにおいてあらゆる変形や変更が可能である。

【図面の簡単な説明】

30

【0040】

【図1】本発明のシリサイド膜の作製方法における作製工程を示す図である。

【図2】同じく、本発明のシリサイド膜の作製方法における作製工程を示す図である。

【図3】本発明の作製方法に従って得たニッケルシリサイド膜のX線回折パターンを示すグラフである。

【図4】本発明と異なる作製方法に従って得たニッケルシリサイド膜のX線回折パターンを示すグラフである。

【図5】本発明の作製方法に従って得たニッケルシリサイド膜の表面SEM写真である。

【図6】本発明と異なる作製方法に従って得たニッケルシリサイド膜の表面SEM写真である。

40

【図7】本発明の作製方法に従って得たニッケルシリサイド膜の断面TEM写真である。

【図8】本発明と異なる作製方法に従って得たニッケルシリサイド膜の断面TEM写真である。

【符号の説明】

【0041】

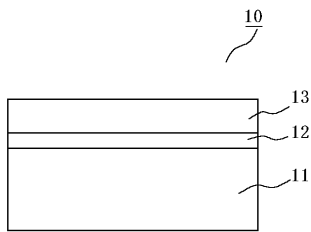
- 10 多層膜中間構造体
- 11 シリコン基材
- 12 チタン介在層
- 13 被化合物元素含有層
- 20 多層膜構造体

50

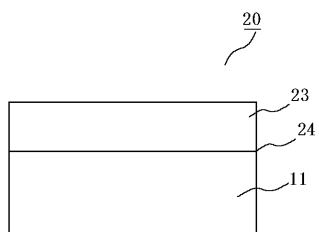
2 3 シリサイド膜

2 4 シリコン基材とシリサイド膜との界面

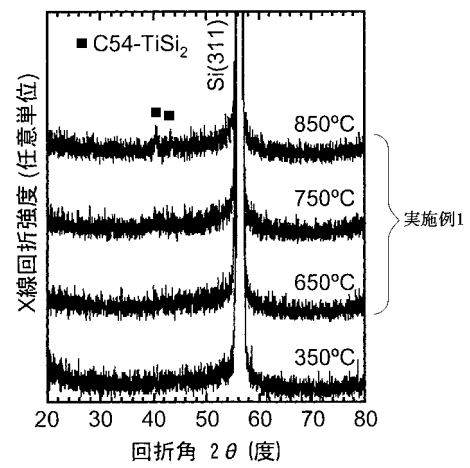
【 図 1 】



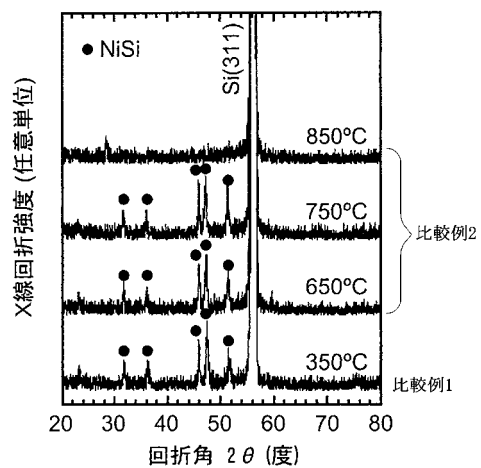
【 図 2 】



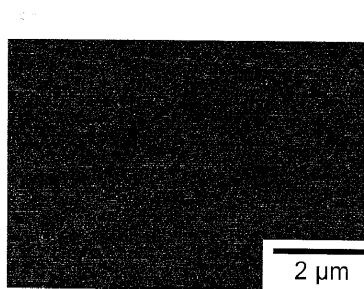
【 図 3 】



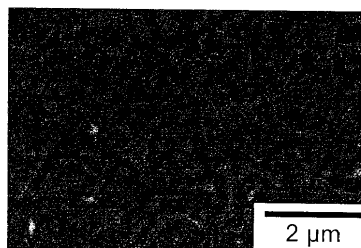
【 図 4 】



【 図 5 】



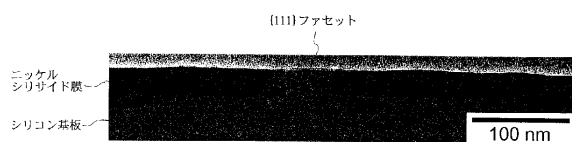
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100119530
弁理士 富田 和幸
- (72)発明者 中塚 理
愛知県名古屋市長和区川名山町128-4 杖中住宅 1-41
- (72)発明者 酒井 朗
愛知県名古屋市長和区篠の風3-252 滝ノ水住宅6-205
- (72)発明者 財満 鎮明
愛知県春日井市高座台5-5-64
- (72)発明者 安田 幸夫
愛知県愛知郡長久手町五合池103
- (72)発明者 大久保 和哉
愛知県名古屋市長和区山手通2-7-1 コートハウス 404号
- (72)発明者 土屋 義規
神奈川県横浜市中区本牧宮原6-1-302

審査官 國島 明弘

- (56)参考文献 特開平10-284439(JP,A)
特開平10-098012(JP,A)
特開2000-331956(JP,A)
特表2005-539402(JP,A)
特開2002-217130(JP,A)
特開2002-124487(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/28