Si 表面における TiSi_2 の膜の成長と酸化*

楊 偉毅**・黒田 司***・中村 勝吾***

(昭和59年 8 月 7 日 受理)

Growth and Oxidation of TiSi_2 Film on Si SurfaceWei Yi Yang, Tsukasa Kuroda
and Shogo Nakamura(Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University,
8-1, Mihogaoka, Ibaraki, Osaka, 567 Japan)

(Received August 7, 1984)

We found that the mean grain size of TiSi_2 films on Si wafers depends on deposited Ti amount of every time rather than annealing temperature. From SEM micrographs, it was found that no morphologies are varied before and after oxidation in air at temperature from 100°C to 800°C. But above 1000°C, the TiSi_2 film was thermally grooved at its grain boundaries and grain size was increased. From analytic electron microscope photographs, it was found that crystalline grain represent TiSi_2 , but the grain boundary was found to be Ti free-zone.

Quantitative depth profile of chemical composition of the thermal oxide of the TiSi_2 have been studied by XPS in conjunction with argon ion sputtering. From chemical depth profiles of the thermal oxide of TiSi_2 , we observed that SiO_2 is dominant in oxide products of the TiSi_2 at various oxidation temperatures. From FWHM and Si/Ti atomic ratio analysis, we can see that except for the TiO_2 , TiO_x was detected, but no the intermediate Ti-silicide (TiSi and Ti_5Si_3) in oxidized TiSi_2 . We also observed the growth of a Ti-free layer of SiO_2 at 1000°C.

1. はじめに

高融点金属シリサイドは、超 LSI の電極材料や配線材料として注目されている¹⁻³⁾。その中でも TiSi_2 は他の遷移金属シリサイドと比較すると、比抵抗は $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$ (約 $1.5 \mu\Omega\text{-cm}$) である^{4,5)}。さらに耐熱性においても優れている。しかし、最近まで TiSi_2 に関する研究報告は少ない。

超 LSI プロセスでは、熱酸化によって金属シリサイド表面に形成される SiO_2 は絶縁層またはパッシベーション層としても重要である⁶⁻⁸⁾。したがって、 TiSi_2 を明らかにする必要がある。

最近、ラザフォード背面散乱法を用いていたいくらか

の報告があるが、その化学状態については明らかにされていない。しかも、酸化の機構については必ずしも一致した結果は得られていない^{4,6,9)}。また、高融点金属シリサイド形成反応に伴う体積の減少は、シリサイド膜中に引張り応力を発生する。これはシリサイド膜が剝離する原因となる。だから、Si 表面に TiSi_2 膜が生長する過程では、出来る限りグレーンの成長を抑制することが望ましい^{10,11)}。

Ti の蒸着、シリサイド生長の条件を変え、それぞれのシリサイド膜について、100°C 乃至 1000°C の温度範囲で熱酸化したときの表面層の組成の深さ方向分布を、X 線光電子分光 (XPS) とイオンスパッタリングを併用することによって決定した。さらに、走査型電子顕微鏡 (SEM)、電子プローブ微小分析装置 (EPMA) および分析電子顕微鏡 (H-600FE 型) を用いて表面上の組成分布等も明らかにした。

* 昭和59年 3 月 29 日 第31回応用物理学関係連合講演会において講演

** Permanent Address: 中国南京華東工学院

*** 大阪大学産業科学研究所 (〒567 大阪府茨木市美穂ヶ丘8-1)

Fig. 1 Diffraction signals of Xray powder diffraction for TiSi_2 film.

2. 実験方法と試料作製法

比抵抗 ρ が30乃至40 $\Omega \cdot \text{cm}$ の n 型 Si<111>ウェハーを研磨して基板とした。そのウェハーは、真空装置に設定する前に46%の HF 溶液で90分間エッチングしたあとただちにエタノールで洗浄した。この方法で得られた清浄表面を XPS によって分析した結果： SiO_2 は殆んどないことがわかった。約 3×10^{-7} Torr の真空中中で、抵抗加熱法で基板の上に Ti を蒸着したあと、アニール温度700°C Ti シリサイドを形成した。シリサイドを形成する方法として、次の2つの方法を試みた。

- 1) Si 基板に Ti を連続的に約 400 Å の厚さまで蒸着したあと、基板温度700°Cで30分間アニールした。
- 2) Si 基板に Ti を約40Åの厚さ蒸着したあと、基板温度700°Cで3分間アニールする。この操作を10回繰り返して Ti シリサイドを形成した。

Ti シリサイドの相の組成と構造がX線粉末回折装置によって測定された (Fig. 1 参照)。この実験結果から、 $a=8.27 \text{ \AA}$, $b=4.80 \text{ \AA}$, $c=8.55 \text{ \AA}$ をもった面心斜方晶系 TiSi_2 であることを確認した。われわれの実験結果 (回折角度 2θ と結晶格子面間隔 d) は、 TiSi_2 結晶標準値*と殆んど一致した。それを Table 1 に示した。

EPMA (EMX-2A 型、二次及び反射電子線像分解能

Table 1 Diffraction angle 2θ and corresponding values d for TiSi_2 .

Literature results d	Present results	
	2θ	d
2.30	38.7°	2.32
2.09	42.8°	2.11
2.14	41.8°	2.16
1.83	49.4°	1.84

200 Å, 元素分析最小分解能 $1 \mu\text{m}\phi$) および分析電子顕微鏡 (HF-600FE 加速電圧 100 kV で二次電子線分解能 20 Å) を用いて試料表面内の組成分布を調べた。XPS装置は Dupont ESCA 650B (真空中約 3×10^{-8} Torr) でX線源には MgK_{α} を用いた。深さ方向分析の際、 Ar^+ イオンスパッタリングの条件は、加速電圧 2 kV, Ar ガス圧 1×10^{-4} Torr, イオン電流 7 μA , 入射角は法線方向から計って75度である。

炉管中で Ti シリサイドは 100° 乃至 1000°C までの任意の熱酸化温度で空気中で1時間酸化された。それを

* Powder Diffraction File Inorganic Phases Alphabetical Index (JCPDS).

SEM (JSM-25S 型, 加速電圧 5 kV~25 kV で二次電子または反射電子線像分解能60Å, 最高倍率100,000倍)で熱酸化前後の表面構造を観察した。

3. 実験結果と考察

3.1 TiSi₂ 膜の成長と形態変化

Si 基板上に Ti を約 400Å 蒸着した後, 直ちに真空中で700℃30分間アニールして形成した TiSi₂ 膜を EPMA によって深さ方向組成分布を観察した一例が Fig. 2 である。Fig. 2 より明らかに TiSi₂ のグレーンが存在する処で Ti の相対濃度が高くなっている。しかし Si の相対濃度は大部分が基板 Si からの信号で占められているので殆んど変化していない。分解能の高い分析電子顕微鏡によって TiSi₂ グレーンの中央部と粒界の位置のそれぞれについて組成分析をした実験結果を Fig. 3(b), (c) に示した。加速電圧が 100 kV で高いために電子ビームは, TiSi₂ 膜を透過できて, Si 基板中に深く侵入する。しかも特性X線の脱出深さが深いので, 信号の大部分は基板 Si による信号であるが, TiSi₂ 結晶のグレーン中央

Fig. 2 EPMA photographs of TiSi₂ before oxidation. a) SEM micrograph b) TiK_α and c) SiK_α, relative concentrations along this electron scanning line in a). (acceleration volt 25 kV, sample electric current of SEM 0.1 nA, sample absorbed electric current 0.045 μA).

Fig. 3 Analytic electron microscope photographs of TiSi₂ before oxidation. a) SEM micrograph, b) and c) corresponding curves show the SiK_α, TiK_α relation concentration at point A, B in a). (acceleration volt 100 kV).

(a)

(b)

(c)

(d)

Fig. 4 SEM micrographs of TiSi_2 before oxidation. a) after depositing about 400 Å, Ti film is then annealing for 30 min to form TiSi_2 at 700°C in vacuum. The mean grain size of TiSi_2 is 1.6 μ . b) depositing about 40 Å Ti film, the film is then annealing for 3 min as a period the period repeats ten times, the mean grain size of 0.14 μ . c) depositing about 60 Å Ti film, the mean grain size of 0.5 μ . d) micrograph of Ti film before forming TiSi_2 .

からは Ti の信号が確認できる。しかし粒界からは Ti は検出されていない。すなわち、Si 結晶表面に形成された TiSi_2 膜の粒界は Si によって占められていることが判明した。

このように 1 回の蒸着量を 400 Å とし、その後で 700

°C 30 分間アニールした場合の TiSi_2 膜のグレーンの平均寸法は、約 1.6 μm である。これに対して、1 回の蒸着量を 1/10 の 40 Å とし、蒸着毎に 3 分間アニールし、蒸着とアニールを 10 回繰返した場合の TiSi_2 膜の外形を SEM で観察した結果を比較して **Fig. 4** に示した。Fig. 4(b)

Fig. 5 SEM micrographs of TiSi_2 at a) 650°C , b) 700°C and c) 750°C annealing temperature respectively (depositing about $40 \text{ \AA}$ Ti film, the film is then annealing for 3 min as a period, the period repeats ten times).

Fig. 6 Schematic diagram shows the growing grains in TiSi_2 film.

は(a)に比較し、グレーンの平均寸法は1/10で約 $0.14 \mu\text{m}$ であった。1回のTi蒸着量を約 $60 \text{ \AA}$ で蒸着毎にアニールした場合をFig. 4(c)に示した。グレーンの平均寸法は約 $0.5 \mu\text{m}$ である。このように TiSi_2 のグレーン寸法はTiの1回の蒸着量と密接な関係があることが判明した。参考のためにSi表面にTiを蒸着し、アニールする

前の表面のSEM像をFig. 4(d)に示した。 TiSi_2 形成前は均一なTi蒸着膜であることがわかる。Fig. 5に示すように、アニール温度を $650^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ の範囲で変化してもグレーンの平均寸法は変化しない。

以上のように多数の結晶粒が生ずる原因は TiSi_2 生成の初期に核形成および成長の過程が予想される。さら

Fig. 7 SEM micrographs: a), b) and c) are micrographs of TiSi_2 before oxidation, and d), e) and f) are micrographs of TiSi_2 corresponded to a), b) and c) respectively, after oxidation in air at 500°C , 800°C and 1000°C for 60 min respectively.

に、それ以外に次の過程も考えられる。

一般に、高融点金属シリサイドが形成されるとき体積を伴う。したがって、シリサイド膜中には引張り応力が生ずる。体積減少は(1)式で与えられる¹⁰⁾。

$$\text{体積減少率} = \frac{\left(\frac{\text{M原子 1 個} + \text{Si 原子 2 個}}{\text{M原子 1 個} + \text{Si 原子 2 個}} \right) \text{の体積} - \text{MSi}_2 \text{ 分子の体積}}{\left(\text{M原子 1 個} + \text{Si 原子 2 個} \right) \text{の体積}} \quad (1)$$

(1)式を用いて計算した結果、 TiSi_2 体積減少率は約23%であった。このように多くの粒界が現われる原因の1つに、 TiSi_2 膜形成の際の収縮が考えられる。

以上の実験結果を模式的にFig. 6 に示した。Fig. 6(b) と(c)のアニール温度は 700°C で、蒸着したTi原子は拡散することが出来ないが基板のSi原子は拡散して¹²⁾、すでに形成されている TiSi_2 膜のグレーンや粒界を通じて拡散して表面に新しく TiSi_2 が形成されるであろう。一度形成された TiSi_2 のグレーンは、アニールを続けても変化しない。表面に新しくTiが蒸着した後、再び

アニールするときのみ基板のSiがすでに形成された TiSi_2 のグレーンや粒界を拡散してTiと反応し新しく TiSi_2 の結晶グレーン層が形成される。だから、毎回蒸着で形成した TiSi_2 のグレーンの大きさは、1回の蒸着量が少ない程、グレーンのサイズが小さくなる。Fig. 6(a)は、1回で $400\text{\AA}$ の厚さのTiを蒸着し、 700°C のアニール温度で30 min 形成された TiSi_2 である。1回のTi量が大きいから TiSi_2 のグレーンのサイズはSi原子の拡散につれて大きくなっている。

3.2 TiSi_2 の酸化と深さ方向組成分布

3.2.1 酸化による形態変化

TiSi_2 膜を大気中で $100^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱酸化した場合に起る形態変化をSEMで観察した。加熱温度 800°C 以下60分間内の加熱ではFig. 7 に示すように TiSi_2 のグレーンの大きさは熱酸化前のグレーンの大きさと比較して殆んど変化していない。しかし熱酸化温度が 1000°C よりも高くなると TiSi_2 のグレーンの大きさや粒界の間隔が大きく変化した。その理由は熱酸化温度

Table 2 The summarizing value of B.E and FWHM.

sample	Ti 2p _{3/2}		Si 2p		O1s	
	B.E	FWHM	B.E	FWHM	B.E	FWHM
Ti	453.8 eV	1.9 eV				
TiO ₂	458.2 eV	1.4 eV			530.0 eV	1.7 eV
TiSi ₂	453.2 eV	1.4 eV	98.3 eV	1.4 eV		
TiSi ₂ (sputtered)	453.3 eV	2.4 eV	98.4 eV	1.5 eV		
SiO ₂			103.5 eV	1.8 eV	533.0 eV	1.7 eV
TiO _x and SiO ₂ in oxidized TiSi ₂ film	458.8 eV	1.7 eV	103.4 eV	1.9 eV	530.0 eV	1.8 eV

1000℃で基板から拡散して来る Si 原子の量が多くなるためである⁶⁾。だから粒界にある SiO₂ の量が多くなる。温度が下がっていると、TiSi₂ の熱膨張係数 (10.5 ppm/℃)⁹⁾ の方が SiO₂ の (0.5 ppm/℃)⁹⁾ 熱膨張係数よりかなり大きいから、粒界の間隔が大きくなるはずである。これに対して、800℃よりも低い熱酸化温度では基板から拡散して来る Si 原子の量が少なくなるから、粒界にある SiO₂ の量はあまり多くない。したがって、粒界の間隔がほとんど変化していない。また、1000℃熱酸化温度では Fig. 7(f) のように表面構造が決定的に変化していることがわかった。このような変化はおそらく再結晶化が進行するためであろう。

3.2.2 熱酸化された TiSi₂ 膜の深さ方向の組成分布

XPS によって、Ti (10⁻⁷ Torr でステンレス板の上に蒸着した Ti)、Si (chemically etched-Si)、TiSi₂、TiO₂ の粉末と SiO₂ の粉末および酸化した TiSi₂ 膜中の Ti の酸化物 TiO_x と SiO₂ 中の Ti2p_{3/2} と Si2p の結合エネルギー (B.E) と半値幅 (FWHM) を測定した。B.E は C_{1s} (285.0 eV) を基準として較正した。B.E と FWHM 値を **Table 2** に示した。TiO₂ の粉末は Ti の板を大気中で1000℃で1時間加熱し粉末化したものである。SiO₂ の粉末は標準試料である。Table 2 からみれば Ti の酸化物と Si の酸化物の Ti2p_{3/2} と Si2p の化学シフトが大きいから熱酸化物の同定は容易に出来る。

深さ x から放出される i 原子の j 準位、化学状態 k の光電子数 dI_{ijk} は近似的に次の式で与えられる¹⁴⁾。

$$dI_{ijk}(x) = F\sigma_{ijk}n_{ik}(x)T_{ijk} \exp(-x/\lambda_{ijk} \sin\theta)dx \quad (2)$$

ここで、Fは入射X線強度、 σ_{ijk} は光イオン化断面積、 n_{ik} は化学状態Kの i 原子濃度、 T_{ijk} は装置常数、 λ_{ijk} は光電子の平均自由行程および θ は光電子の脱出方向である。 σ_{ijk} の値は文献¹⁵⁾から得られた。 T_{ijk} は光電子運動エネルギーと関係があるが¹⁶⁾ここでは近似的に定数と仮

Table 3 Relative atomic sensitivity $(\lambda\sigma)_{ijk}$ and preferential sputtering coefficient S.

	Si2p	Ti2p _{3/2}	O1s
	1	5.0	2.6
S(Si/Ti)	1.2		
S(O/Si)	1.0		
S(O/Ti)	1.0		

定した。われわれの使った XPS では $\theta=90^\circ$ である。 λ_{ijk} 値は近似的に光電子運動エネルギーのルートに比例する¹⁷⁾。 $n_{ik}(x)$ が場所によって変化する場合、深さ x における真の原子濃度は平均自由行程の補正を加えるとき、次の式で与えられる¹⁸⁾。

$$n_{ik}(x) = \frac{1}{F} \left[A_{ijk}(x) - \lambda_{ijk} \frac{dA_{ijk}}{dx} \right] \quad (3)$$

ただし

$$A_{ijk}(x) = I_{ijk}(x) / (\lambda\sigma)_{ijk} \quad (4)$$

ここで I_{ijk} は光電子の面積強度である。平均自由行程の範囲内で濃度変化が小さいとき、相対濃度は近似的に(5)式で与えられる¹⁹⁾

$$n_{ik}(x) = I_{ijk}(x) / F(\lambda\sigma)_{ijk} \quad (5)$$

深さ方向の分析に用いたイオンスパッタリング法には、選択スパッタ効果を考慮に入れなければならない。各元素の相対原子感度 $(\lambda\sigma)_{ijk}$ およびスパッタリング収量比 S を **Table 3** に示した。スパッタリングの際、残留ガスによる試料の酸化の影響は長時間スパッターした後の飽和値を用いて除去した。

試料中の化学状態を考慮に入れた各元素の相対原子濃度は次の式で与えられる²⁰⁾。

$$C_{ik} = n_{ik}(x) / \sum_{ik} n_{ik}(x) \quad (6)$$

(a)

(b)

Fig. 8 a) XPS spectra of $\text{Ti}2p_{3/2}$ and $\text{Si}2p$ from thermal oxide of TiSi_2 at various oxidation temperature. b) A plot of relative atomic concentration at thermal oxide of TiSi_2 vs oxidation temperature of TiSi_2 in air for 30 min.

TiSi_2 の熱酸化の振舞いは、次の 2 項目に区別して述べる。

1) 酸化による表面積の組成の変化(**Fig. 8** を参照) :

Fig. 8(a) は酸化された TiSi_2 表面の $\text{Ti}2p_{3/2}$ (および $\text{Ti}2p_{1/2}$), $\text{Si}2p$ のスペクトルを熱酸化温度をパラメータとして示してある。b) はこれらのスペクトルの面積

強度から求めた TiO_x 中の $\text{Ti}(\text{Ti-OX})$, SiO_2 中の $\text{Si}(\text{Si-OX})$, TiSi_2 の $\text{Ti}(\text{Ti-TiSi}_2)$ と TiSi_2 の $\text{Si}(\text{Si-TiSi}_2)$ の相対原子濃度と熱酸化温度との関係を示す。室温では、大気にさらされても、 TiO_x は検出できなかった。しかし無視できない程度の SiO_2 の量が認められた。その上、未酸化の Si , Ti の濃度比 $C_{\text{Si}}/C_{\text{Ti}}$ はバル

Fig. 9 a) XPS spectra of $\text{Ti}2p_{3/2}$ and $\text{Si}2p$ from thermal oxide of TiSi_2 grown at 800°C for 60 min in air. b) The chemical depth profile of thermal oxide of the TiSi_2 , (sputtering rate of $18 \text{ \AA}/\text{min}$ for SiO_2 , $12 \text{ \AA}/\text{min}$ for TiSi_2)

ク TiSi_2 の $C_{\text{Si}}/C_{\text{Ti}} = 2$ よりも大きい。それは Ti を蒸着した後、真空中で 700°C のアニールしたとき Ti がすべて TiSi_2 に変換されたあと、 TiSi_2 層を通じて基板から Si 原子が表面へ拡散しつつ、その一部分の Si 原子は真空中での残留ガスと反応して SiO_2 を形成し、他の Si 原子は表面や粒界にあるためであろう。 300°C よりも低い熱酸化温度では酸化温度が高い程、 TiO_x と SiO_2 の

量はそれぞれ同様に増加することがわかった。それは TiSi_2 の生成熱 (-32 kcal/mole) が SiO_2 (-205 kcal/mole) や TiO_2 (-219 kcal/mole)²¹⁾ よりも大きいからであろう。すなわち熱力学的な観点からみれば、 TiSi_2 は酸素雰囲気中では分解して、それぞれの元素が酸化され、 TiO_x 、 SiO_2 が形成されるものと考えられる。熱酸化温度 300°C で、 TiSi_2 の表面は完全に酸化された。 300

(a)

(b)

Fig. 10 a) XPS spectra of $Ti2p_{3/2}$ and $Si2p$ from thermal oxide of $TiSi_2$ grown at $1000^\circ C$ for 60 min in air.
b) The chemical depth profile of thermal oxide of the $TiSi_2$.

$^\circ C$ から $600^\circ C$ までの熱酸化温度で、酸化後の $Ti-OX$ と $Si-OX$ の量は殆んど変化していない。これは光電子の脱出深さが $10 \sim 20 \text{ \AA}$ であるから、 $TiSi_2$ 膜の酸化がそれ以上に進行しても XPS の見掛け信号強度には変化はないものと考えられる。 $600^\circ C$ よりも高い熱酸化温度で、熱酸化温度の増加につれて、 $Si-OX$ の量は増加した。そ

のとき、 SiO_2 中の Si 原子が基板から $TiSi_2$ 層を通じて表面に拡散するため、表面が次第に SiO_2 によって覆われてゆくものと思われる。 $1000^\circ C$ の熱酸化温度では表面層はすべて SiO_2 で占められて、 TiO_x 層が認められない。このような推論を確認するために、それぞれの温度で酸化された $TiSi_2$ 膜の深さ方向分布を測定した。次に

Fig. 11 a) XPS spectra of $Ti2p_{3/2}$ from TiO_2 powder grown at $800^\circ C$ for 60 min in air, at various sputtering time. b) and c) XPS spectra of $Ti2p_{1/2}$ from same oxidized $TiSi_2$ grown at $800^\circ C$ for 60 min in air, at various sputtering time.

その結果を示す.

2) $TiSi_2$ の熱酸化層の深さ方向のプロフィール:

Fig. 9 と **Fig. 10** は, 大気中でそれぞれ $800^\circ C$ と $1000^\circ C$ で 1 時間熱酸化した試料の酸化膜の XPS スペクトルおよび化学組成の深さ方向プロフィールを表わしている. $1000^\circ C$ の熱酸化温度で 1 時間酸化された試料の酸化膜は, SiO_2 層のみが検出され, TiO_x 層は検出されなかった. その SiO_2 層の厚さは約 $700 \text{ \AA}$ である. $800^\circ C$ の熱酸化された酸化膜は TiO_x が存在するが, その量は SiO_2 の量よりも非常に少ない. その場合, SiO_2 層の厚さは約 $100 \text{ \AA}$ である. $600^\circ C$ で 1 時間熱酸化された試料の SiO_2 層の厚さは約 $40 \text{ \AA}$ である. 従って前に述べた推論が確認された. すなわち, $600^\circ C$ よりも低い熱酸化温度では $TiSi_2$ の熱分解が酸化速度の律速過程であるが, $600^\circ C$ よりも高い熱酸化温度では Si が基板から $TiSi_2$ 層を通じて表面に拡散する. さらに, 熱酸化温度が増加するにつれて, Si の拡散係数が急激に増加する. だから, $1000^\circ C$ よりも高い熱酸化温度で TiO_x 層がない SiO_2 層の生長を観察した. その原因はおそらく高温で Si 原子の拡散速度が大きくて, $TiSi_2$ の分解, 酸化の起る前に, 表面に現われた Si 原子が酸化されるためであろう⁶⁾.

熱酸化温度 $800^\circ C$ で 1 時間酸化された試料の $Ti2p_{3/2}$ の XPS スペクトルとおのおのスパッタリング時間の関係を **Fig. 11** に示した. すべてのスペクトルは 1 として規格化した. **Fig. 11(a)** は TiO_2 粉末試料の $Ti2p_{3/2}$ のス

ペクトルであり, **Fig. 11(b)** と **(c)** は酸化された $TiSi_2$ 試料のスペクトルである. スパッタリング時間 3 min では $TiSi_2$ の酸化膜 (TiO_x) の $Ti2p_{3/2}$ のスペクトルの半値幅 (3.5 eV) は TiO_2 粉末試料を同じ条件でスパッタした場合の半値幅 2.8 eV に比較して広がっている. この原因は, $TiSi_2$ を熱酸化した場合, 単一の TiO_2 でなく, SiO_2 が存在すると共に TiO_2 とは異なる酸化度の Ti 酸化物を含むためではなからうか. このため, $TiSi_2$ の Ti 酸化物を TiO_2 と区別して, TiO_x としている. スパッタリング時間 3 min 後では, **Fig. 11(c)** から見られたように未酸化の $TiSi_2$ から来た $Ti2p_{3/2}$ のスペクトルの半値幅はスパッタリングを続けても変化しないことがわかった. さらに, **Fig. 9, 10** にはすべての場合で未酸化の Ti シリサイドの相対原子濃度比は常に 2 である. 以上のことから, $TiSi_2$ の熱酸化の際でも酸化膜の下にある未酸化の $TiSi_2$ 膜では中間生成物 (例えば $TiSi$, Ti_5Si_3) はできなかったものと考えられる.

4. 結 論

1. $TiSi_2$ のグレーンの大きさは毎回の Ti の蒸着量と密接な関係がある.
2. 熱酸化温度が $800^\circ C$ よりも低いとき, $TiSi_2$ のグレーンの大きさと粒界の間隔はあまり変化しない. これに対して, 熱酸化温度 $1000^\circ C$ よりも高くなると $TiSi_2$ のグレーンの大きさと粒界の間隔が大きく変化する.

3. TiSi_2 膜の結晶粒界には Ti が存在しない領域がある。
4. 熱酸化過程では、Ti-シリサイドの中間生成物 (TiSi と Ti_5Si_3) は認められない。
5. 熱酸化過程では TiSi_2 の酸化物中で TiO_2 と SiO_2 のほかに TiO_x が認められる。
6. 600°C 以上における TiSi_2 膜の熱酸化速度は膜を通じての基板 Si 原子の拡散が律速となっている。

謝 辞

本研究を行うにあたり有益な討論を頂いた大阪府立大学工学短期大学部溝川博士、われわれの研究室の岩黒氏、八木氏に感謝する。また EPMA の測定に助力いただいた産業科学研究所材料解析センターの田中氏と分析電子顕微鏡で測定いただいた是枝氏に感謝したい。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金の援助によるものである。

〔文 献〕

- 1) B. L. Crowder and S. Zirinsky: IEEE Trans, Electron Devies **ED-26** (1980) 36.
- 2) T. P. Chow and A. J. Steckl: IEEE Trans, Electron Devies **ED-30** (1983) 1480.
- 3) K. L. Wang, T. C. Holloway, R. F. Pinizzotto, Z. P. Sobczak, W. R. Hunter and AL. F. Tasch: IEEE Trans, Electron Devies **ED-29** (1982) 547.
- 4) S. P. Murarka and D. B. Fraser: J. Appl. Phys. **51** (1) (1980) 342.
- 5) S. P. Murarka: J. Vac. Sci. Technol. **17** (4) (1980) 775.
- 6) F. D. Heurle, E. A. Lrene and C. Y. Ting: Appl. Phys. Lett., **42** (1983) 361.
- 7) J. R. Chen, Y. C. Liu and S. D. Chu: Appl. Phys. Lett., **40** (1982) 263.
- 8) J. R. Chen, M. P. Houng, S. K. Hsiung and Y. C. Liu: Appl. Phys. Lett. **37** (1980) 824.
- 9) A. P. Botha and R. Pretorius: Thin Solid Films **93** (1982) 127.
- 10) S. P. Murarka, D. B. Fraser, A. K. Sinha and H. L. Levinstein: IEEE Trans, Electron Devies **ED-27** (1980) 1409.
- 11) S. P. Murarka, M. H. Read, C. J. Doherty and D. B. Fraser: J. Electrinn Chem. Soc., **129** (1982) 293.
- 12) Thin films interdiffusion and reactions p. 359.
- 13) 大泊巖; 電子通信会誌 1/84 p.64
- 14) W. J. Carter, G. K. Schweizer and T. A. Carlson: J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena **5**, (1974) 827.
- 15) J. H. Scofield: J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena **8**, (1976) 129.
- 16) M. Uda and K. Maeda: Kinzoku Butsuri Seminar **3** (1978) 49 (in Japanese).
- 17) M. P. Seah and W. A. Deach: Surface and Interface Analysis **1** (1979) 2.
- 18) H. Iwasaki and S. Nakamura: Surface Sci., **57** (1976) 780.
- 19) Y. Mizokawa, H. Iwasaki, R. Nishitani and S. Nakamura: J. Electron Chem. Soc., **126** (1979) 1370.
- 20) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and T. E. Moulder: Handbook of X-ray Photo Electron Spectroscopy (1978).
- 21) M. A. Taubenblatt and C. R. Helms: J. Appl. Phys., **53** (1982) 6308.