ニッケルシリサイド薄膜形成過程における応力発生メカニズムの検討*

島 津 ひろみ^{*1}, 三 浦 英 生^{*1}

Stress-Development Process during Ni-Silicide Film Formation

Hiromi SHIMAZU and Hideo MIURA

The silicidation-induced stress that arises during Ni-silicide formation is discussed experimentally. The Ni-silicide films are formed by annealing of Ni films deposited on Si substrates. For this study, the silicidation process was observed using a scanning electron microscope, and film stress was determined by detecting curvature of the substrate surface. The residual stress in the films at room temperature increased after silicide formation, which occurs at high temperatures (above 300°C). The stress increase process is discussed based on measurements both the changes in residual stress at a temperature of interest and thermal stress of Ni, Ni₂Si, and NiSi films. Silicidation-induced stress is defined as the discrepancy between the residual stress measured at a temperature of interest and the thermal stress predicted without silicidation. The silicidation-induced stresses in our experiments were determined to be about 340 MPa (Ni → Ni₂Si) and about 400 MPa (Ni₂Si → NiSi).

Key Words: Experimental Stress Analysis, Residual Stress, Thermal Stress, Thin Film, Silicide

1. 結 言

半導体デバイス開発では、高速化、高集積化を目的として、構造の微細化、三次元化が進められてきた。これに伴う応力集中場の増加や、使用材料数の増加による熱応力発生源増加に伴い、半導体デバイス内部の応力が急増する傾向にある。このため、デバイス製造段階において、応力起因の不良が多発する恐れがでてきた。応力起因の不良として、薄膜の割れやはがれ、あるいはシリコン単結晶基板内における結晶欠陥などの機械的の不良、あるいは半導体製品そのものの電気特性不良などが挙げられる。このような不良は、製品の信頼性だけでなく、製造歩留りをも低下させる。薄膜の内部応力に起因したさまざまな不良を防止するために、低応力設計という概念がプロセス開発上極めて重要になっている^{(1)~(6)}。

構造の微細化が進むにつれ寄生抵抗の影響⁽⁷⁾が顕在化し、デバイス寸法の微細化に見合う性能向上が期待できなくなり始めた。すなわち、デバイス寸法が1/

k 倍になると断面積が $1/k^2$ になるため、接触抵抗や配線抵抗は k^2 倍で増加し、これによる信号伝ば遅延が問題となりつつある。そこで、抵抗増加を解決する手段として材料面からのアプローチが検討され、より抵抗率の低い材料として、シリコンと金属の化合物であるシリサイドが注目され始めた。例えば図1に示すように、MOS(Metal Oxide Semiconductor)トランジスタのソース、ドレイン拡散層上やゲート電極上など、シリコンと金属配線とが接する界面にシリサイド膜を形成することにより、拡散層やゲート電極の抵抗を低減できるだけでなく、シリコンと金属配線との接触抵抗を低減することが可能である⁽⁸⁾。

しかし、このシリサイド膜はシリコン上に金属膜を堆積し、熱処理によってシリコンと金属を反応(シリサイド反応)させて形成するため、反応に伴う膜の格子定数変化により、シリサイド膜内部には高い応力が発生することが知られている⁽⁹⁾。この応力がさまざまな不良の原因となる可能性があるため、半導体デバイスの信頼性を確保するためには、シリサイドプロセスの低応力設計が重要な課題であり、シリサイド反応過程における膜内部応力の発生メカニズムを明らかにする必要がある。

そこで本研究では、高出力トランジスタ製品に採用

* 1995年8月23日 材料力学部門講演会において講演、原稿受付 1997年3月5日。

*1 正員、(株)日立製作所機械研究所 (〒300 0013 土浦市神立町502)。

されているニッケルシリサイドに着目し、シリサイド反応過程における応力発生メカニズムについて検討した。

2. 実験方法

ニッケルシリサイド膜は、図2に示すように厚さ550 μmのシリコン(Si)単結晶基板[(100)面]上にニッケル(Ni)膜を0.5 μm堆積させ、アルゴン雰囲気中で30分間熱処理することによって形成した。なお、Ni膜の堆積には電子ビーム蒸着法を用いた。

シリサイド反応過程は、走査形電子顕微鏡(SEM)により試験片の断面を観察することによって確認した。形成された膜の組成は、エネルギー分散形X線分析(EDX)により同定した。

ニッケルシリサイド反応過程において発生する膜内部応力は、試験片の反り変形測定結果から式(1)により決定した⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾。反り変形測定には、単結晶Si基板から長さ40 mm、幅5 mmに切り出した短冊状の試験片を用いた。

$$\sigma_f = \frac{4 \cdot E_s \cdot (t_s)^2 \cdot \delta}{3 \cdot (1 - \nu_s) \cdot t_f \cdot L^2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 E_s 、 ν_s は基板の縦弾性係数とポアソン比、 t_s 、 t_f は基板と薄膜の厚さ、 L は測定長、 δ が反り変形量

Fig. 1 Schematic cross-sectional structure of MOS transistor using silicide contacts

Fig. 2 Formation of Ni-silicide film

Fig. 3 Method for measurement of internal stress of thin films

である(図3参照)。本報においては、試験片の長手方向が単結晶シリコン基板の〈110〉結晶軸方向と平行になるように設定したので、縦弾性係数 E_s およびポアソン比 ν_s はそれぞれ170 GPa, 0.07を使用した⁽¹¹⁾。

反り変形測定には、走査形レーザ顕微鏡を使用した。この顕微鏡では、試験片表面におけるレーザ光の焦点距離の変化を記録することにより、試験片の表面形状を精度よく測定することができる。なお、光源として波長488 nmのアルゴンレーザを使用することで、0.1 μmの空間分解能で反り変形測定が可能である。 $\delta=0.1 \mu\text{m}$ を式(1)に代入して、応力測定の分解能として約25 MPaが得られた。

3. ニッケルシリサイド反応過程

シリコン基板上にニッケル膜を堆積した試験片のシリサイド形成過程における断面構造観察例を図4に示す。図示してはいないが、270°Cまでの熱処理ではニッケル膜はち密化するだけで、シリサイド反応層は認められなかった。また、膜厚にも変化は認められなかった。300°Cの熱処理により、Ni/Si基板界面に Ni_2Si が形成し始めているのが確認され[図4(b)], 350°Cの熱処理ではほぼ Ni_2Si の単層膜になった[図4(c)]。350°C以上の熱処理においては、 Ni_2Si /Si界面にNiSiの形成が認められ、このNiSi膜の膜厚は熱処理温度の上昇に伴い増加する。そして、500°Cでは Ni_2Si からNiSiへの反応は完了して、NiSi単層膜構造になることがわかった[図4(d)]。以上の結果から、(1)Niから Ni_2Si への反応は約300°C以上の温度で開始し、350°C、30分間の熱処理で完了すること、(2) Ni_2Si からNiSiへの反応は約350°C以上の温度で開始し、

Fig. 4 Cross sectional scanning-electron micrographs of Ni-silicide formation process

500°C, 30 分間の熱処理によって反応が完了することが明らかとなった。

次に, Ni シリサイド形成過程における Si 基板上薄膜の膜厚変化を図 5 に示す。なお, 膜厚は図 4 に示した断面構造観察例から測定し, 二層膜構造の場合には各膜の膜厚の合計を薄膜の膜厚とした。堆積時の Ni 膜の膜厚は 0.5 μm である。シリサイド反応開始温度である 300°C 以上では, 熱処理温度を上昇させるにつれ膜厚は急激に増加し, Ni_2Si 膜形成完了時の 350°C では膜厚は約 0.8 μm に, NiSi 膜形成完了時の 500°C では膜厚は約 1.0 μm になった。300~350°C までの膜厚増加は Ni から Ni_2Si への反応に対応しており, 0.5 μm の Ni 膜から約 0.8 μm の Ni_2Si 膜が形成されることを示している。また, 350~500°C における膜厚増加は Ni_2Si から NiSi への反応に対応しており, 約 0.8 μm の Ni_2Si から約 1.0 μm の NiSi 膜が形成されることを示している。ここで得られた膜厚を, 薄膜の厚さ t_f として式 (1) に代入し, 膜内部応力を決定した。

4. シリサイド反応に伴う 膜内部応力変化

3 章で述べたニッケルシリサイド反応過程における

Fig. 5 Change in film thickness during Ni-silicide formation process

Fig. 6 Annealing temperature dependence of residual stress in Ni and Ni-silicide films (at 25°C)

膜内部応力変動を明らかにするため, 各温度で熱処理した試験片の膜内部残留応力を室温で測定した。その結果を図 6 に示す。膜堆積直後の Ni 膜内部には約 280 MPa の引張応力が残留していた。膜内部残留応力は, 室温~200°C においては熱処理温度を上昇させるにつれ徐々に増加した。300°C 以上の熱処理を施すと, 膜内部残留応力はさらに増加し, 最大で約 420 MPa に達した。

3 章で述べたとおり, 300°C 以下の温度ではシリサイド反応が生じていないので, 室温~300°C での残留応力変化は Ni 膜自身のち密化に起因しているものと考えられる。また, 300°C 以上における残留応力の増加はシリサイド反応に対応するものである。

シリサイド膜形成に伴い応力が発生する原因として, (1)シリサイド反応に伴う体積変化などによるシリサイド反応誘起応力, (2)Si 基板, Ni 膜, および Ni シリサイド膜の線膨張係数差による熱応力が主として挙げられる。したがって, シリサイド反応過程における応力発生メカニズムを明らかにするためには, これらの応力の寄与をそれぞれ明確にする必要がある。そこで, (1), (2)の応力を含めたみかけの応力変化を明らかにするため, 各熱処理温度における膜内部応力の in-situ 測定を行った。その結果を図 7 に示す。

Ni 膜堆積直後, 室温において膜に残留していた約 280 MPa の引張応力は, 温度を上昇させるにつれ減少し, 約 120°C で圧縮応力に反転する。シリサイド反応が開始する 300°C において, 圧縮応力は最大となり約 -380 MPa に達する。さらに温度を上昇させると, 逆に膜の圧縮応力は減少し, 500°C での膜内部応力は約 -190 MPa であった。

ここで, シリサイド反応が生じない 300°C 以下における膜内部応力変化は, 主に Ni 膜の熱応力に起因す

Fig. 7 Temperature dependence of internal stress of Ni and Ni-silicide films

るものと考えられる。また、シリサイド反応が開始する 300°C 以上での応力変化は、主に熱応力と反応誘起応力に起因するものと考えられる。したがって、300°C 以上の温度で見られる圧縮応力の減少は、シリサイド反応に伴う体積収縮により、引張応力が発生するためであると考えられる。Ni シリサイドの場合、体積 1 の Ni 膜に対して体積 1.8 の Si が消費され、この結果体積 2.2 の NiSi が形成される。すなわち、シリサイド反応に寄与した Ni+Si の全体積 2.8 に比べて、形成される NiSi の体積は 22% 減少する⁽⁹⁾。このため、Ni₂Si および NiSi 膜内部に引張応力が発生するものと考えられる。

5. シリサイド反応誘起応力の決定

5.1 単層膜の熱応力 残留応力発生メカニズムを明らかにするためには、300°C 以上における熱応力と反応誘起応力とを分離する必要がある。そこで、シリサイド反応過程において存在する各安定相、Ni、Ni₂Si および NiSi 膜と Si 基板間に発生する熱応力を

実測した。それぞれが単層膜の状態での測定を行うため、熱応力測定用の試験片は、以下のように作製した。Ni 単層膜は、ち密化による応力変動を無視するため、Si 基板上に Ni 膜を堆積した後、一度シリサイド反応の生じない 270°C で 30 分間熱処理することにより Ni 膜をち密化させた。Ni₂Si 単層膜および NiSi 単層膜は、Si 基板上に Ni 膜を堆積した試験片を、それぞれ 350°C および 500°C で 30 分間熱処理することによって形成した。これらの試験片を用いて、各単層膜の昇温過程、降温過程における応力を測定した。なお、測定温度範囲は各膜が単層膜として安定に存在する温度領域、すなわち Ni 膜の場合約 270°C 以下、Ni₂Si 膜の場合約 350°C 以下、NiSi 膜の場合約 500°C 以下とした。

熱応力測定結果を図 8 に示す。Ni[図 8(a)], Ni₂Si[図 8(b)] および NiSi[図 8(c)] の各膜内部応力は、昇温過程、降温過程においてほぼ温度に比例して変化し、弾性挙動を示すことがわかった。これは、測定温度領域において、Ni、Ni₂Si および NiSi の各単層膜が、相変態や膜構造変化を生ずることなく、安定に存在することを示している。また、直線の傾きから求めた比例定数はそれぞれ約 -2.8, -2.1, -1.4 MPa/°C であり、シリサイド反応が進行し、シリサイド膜中の Si の割合が増加するに従い比例定数が小さくなることが明らかとなった。

材料定数が既知である Ni 膜の比例定数について考察する。薄膜と基板との線膨張係数差による熱応力 σ_{th} は式(2)によって求められる。

$$\sigma_{th} = \frac{(a_s - a_f) \cdot E_f}{(1 - \nu_f)} \cdot \Delta T \quad (2)$$

ここで、 a_s , a_f はそれぞれ基板および薄膜の線膨張係数、 E_f , ν_f は薄膜の縦弾性係数とポアソン比、 ΔT は温度変化である。 a_s に Si の線膨張係数 3.8×10^{-6} , a_f に Ni の線膨張係数 12.8×10^{-6} , E_f に Ni の縦弾性係数 210 GPa, ν_f に Ni のポアソン比 0.3⁽¹²⁾ を式(2)に代入すると、比例定数として -2.7 MPa/°C が得られる。この値は、熱応力測定結果より得られた Ni 膜の比例定数 -2.8 MPa/°C とほぼ一致しており、妥当な実験結果が得られたものと考えられる。

さらに、Ni₂Si および NiSi に関しては、材料物性値が明らかになっていないため、比例定数を理論的に求めることは困難である。ただし、Ni シリサイド中の Si 原子の割合が大きくなると、線膨張係数等の材料物性値は Si の値に近くなるものと考えられる。この場合、熱応力として得られる各シリサイド膜の比例定数は減少することになる。したがって、実験で得られた値は定性的に妥当であると考えられる。

Fig. 8 Thermal stress measurement in Ni, Ni₂Si and NiSi-films

5.2 反応誘起応力の推定 以上の結果に基づき、4章で示した熱処理温度における in-situ 応力測定結果から熱応力を分離することによって、反応誘起応力を推定した。NiSi の形成は、Ni から Ni_2Si への反応 ($\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_2\text{Si}$) と、 Ni_2Si から NiSi への反応 ($\text{Ni}_2\text{Si} \rightarrow \text{NiSi}$) という二つの反応から成っている。したがって、シリサイド反応誘起応力についてもそれぞれ分けて考える必要がある。

まず、 $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_2\text{Si}$ の反応誘起応力について検討した結果を図9に示す。この反応は約300°C以上で開始し、350°Cで完了してほぼ Ni_2Si の単層膜となることが図4に示した断面SEM観察により明らかになっている。そこで、温度を350°Cまで上昇させた場合でも、シリサイド反応が生じることなくNi膜が安定に存在すると仮定する。この場合、Ni膜内部に発生する応力は、基本的にSiとNiの線膨張係数差による熱応力のみと考えられる。Ni膜に発生する熱応力は、5.1節で示した比例定数 $-2.8 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$ に従って図9の破線のように変化するので、350°CでのNi膜の膜内部応力は約 -600 MPa と推定できる。しかし、350°Cにおいて実測された Ni_2Si 膜の膜内部応力は約 -260 MPa

であった。これは、350°Cの熱処理によって、実際には $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_2\text{Si}$ の反応が生じるためであり、反応が生じないと仮定した場合のNi膜の熱応力値約 -600 MPa と、実測値約 -260 MPa との差が反応誘起応力と考えられる。したがって、 $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_2\text{Si}$ の反応誘起応力は約 340 MPa であると推定される。

次に、 $\text{Ni}_2\text{Si} \rightarrow \text{NiSi}$ の反応誘起応力について同様に検討した結果を図10に示す。この反応は図4に示したように350°Cで開始し、500°Cで完了してNiSiの単層膜になることが明らかになっている。そこで、温度を350°Cから500°Cまで上昇させた場合でも、シリサイド反応が進行することなく Ni_2Si 単層膜として存在すると仮定する。この場合、 Ni_2Si 膜内部には熱応力のみが発生し、膜内部応力は比例定数 $-2.1 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$ に従って図10の破線のように変化するので、500°Cにおける膜内部応力は約 -590 MPa と推定できる。しかし、実測された値は約 -190 MPa である。したがって、これらの応力値の差から、 $\text{Ni}_2\text{Si} \rightarrow \text{NiSi}$ の反応誘起応力は約 400 MPa であると推定される。

6. シリサイド反応過程における 応力発生メカニズムの検討

シリサイド反応過程における応力発生メカニズムをまとめて図11に示す。まず、堆積直後のNi膜の残留応力は、真性応力および熱応力によって決定される⁽⁵⁾。温度上昇に伴い、Ni膜にはSi基板との線膨張係数差による熱応力が発生する。 $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_2\text{Si}$ の反応が開始すると、 $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_2\text{Si}$ の反応誘起応力が発生しながら Ni_2Si 膜が形成される。したがって、形成完了時の Ni_2Si 膜内部応力はNi膜の熱応力特性(約 $-2.8 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$)と $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_2\text{Si}$ の反応誘起応力(約 $+340 \text{ MPa}$)によって決定される。

Ni_2Si 膜形成完了後、さらに温度を上昇させた場合、

Fig. 9 Process of stress development during Ni_2Si formation ($\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_2\text{Si}$)

Fig. 10 Process of stress development during NiSi formation ($\text{Ni}_2\text{Si} \rightarrow \text{NiSi}$)

Fig. 11 Process of stress development during Ni silicide formation

今度は Ni_2Si 膜に熱応力が発生し、 $\text{Ni}_2\text{Si} \rightarrow \text{NiSi}$ の反応が開始すると、 $\text{Ni}_2\text{Si} \rightarrow \text{NiSi}$ の反応誘起応力が発生しながら、 NiSi 膜が形成される。したがって、形成時の NiSi 膜内部応力は、 Ni_2Si 膜の熱応力特性 (約 $-2.1 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$) と $\text{Ni}_2\text{Si} \rightarrow \text{NiSi}$ の反応誘起応力 (約 $+400 \text{ MPa}$) によって決定される。反応完了後、温度を室温まで下げる過程において、 NiSi 膜と Si 基板の線膨張係数差による熱応力が発生 (約 $-1.4 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$) し、室温における NiSi 膜の残留応力が決定される。

熱応力は線膨張係数や縦弾性係数等の材料固有の値、また、反応誘起応力は化学反応に伴う膜の格子定数変化に起因して発生するものと考えられるので、反応固有の値であると考えられる。本研究では、これらの値を明らかにできたので、 Ni 膜堆積時の残留応力を制御することによって、 Ni シリサイド形成後の膜残留応力を設計することが可能であることを明らかにすることができた。

7. 結 言

半導体デバイス開発におけるシリサイドプロセスの低応力設計技術開発のため、ニッケルシリサイド反応過程における応力発生メカニズムについて実験的に検討し、以下の知見を得た。

(1) Ni 膜と Si 基板のシリサイド反応によって Ni シリサイド膜を形成する場合、形成後の Ni シリサイド膜の残留応力は、シリサイド反応過程に存在する

各安定相の熱応力および反応誘起応力によって決定される。

(2) シリサイド反応過程に存在する各安定相について、熱応力の温度依存性を実測することにより、シリサイド反応過程における発生応力を、熱応力と反応誘起応力とに分離した。これにより $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_2\text{Si}$ 、 $\text{Ni}_2\text{Si} \rightarrow \text{NiSi}$ の反応誘起応力は、それぞれ約 340 、 400 MPa と推定した。

(3) 熱応力、反応誘起応力はそれぞれ材料固有、反応固有の値であるため、反応前の Ni 膜内部残留応力を制御することによって、 Ni シリサイド膜形成後の膜内部応力を設計できる見通しが得られた。

文 献

- (1) 齊藤直人・ほか 7 名, 機論, **57**-541, A (1991), 2057-2062.
- (2) 齊藤直人・ほか 4 名, 機論, **55**-515, A (1989), 1652-1656.
- (3) 三浦英生・ほか 3 名, 機論, **58**-550, A (1992), 902-908.
- (4) 三浦英生・ほか 3 名, 機論, **59**-561, A (1993), 1213-1219.
- (5) 三浦英生・ほか 3 名, 機論, **60**-576, A (1994), 1807-1813.
- (6) 三浦英生・西村朝雄, 機論, **61**-585, A (1995), 1051-1056.
- (7) 鳥海明, あたりあ, **33** (1994), 697-702.
- (8) Nicolet, M. A. and Lau, S. S., *VLSI Electronics: Microstructure Science*, **6** (1983), Chapter 2, Academic Press, New York.
- (9) Murarka, S. P., *J. Vac. Sci. Technol.*, **17** (1980), 775-792.
- (10) Chopra, K. L., *Thin Film Phenomena*, (1969), Chapter 5, McGraw-Hill, New York.
- (11) Wortman, J. J. and Evans, R. A., *J. Appl. Phys.*, **36** (1965), 153-156.
- (12) 理科年表, (1992), 丸善.