コバルトシリサイド薄膜形成過程における応力発生メカニズム*

島津 ひろみ^{*1}, 三浦 英生^{*1}

Stress-Development Mechanism during Cobalt-Silicide Film Formation

Hiromi SHIMAZU^{*2} and Hideo MIURA^{*2} Mechanical Engineering Research Lab., Hitachi Ltd.,
502, Kandatsu, Tsuchiura, Ibaraki, 300-0013 Japan

The silicidation-induced stress developing during Co-silicide formation was discussed experimentally. Co films deposited on Si substrates were annealed to form the silicide films. The formation of CoSi and CoSi₂ started at about 400°C and 600°C, respectively. The stress-development mechanism in the reacted films was discussed based on the measurement results of both the internal stress and the thermal stress of Co, CoSi and CoSi₂ films. Silicidation-induced stress was defined as the difference between the measured internal stress after the silicidation and the assumed internal stress which was calculated by extending thermal stress curve before silicidation. The silicidation-induced stresses were about 300 MPa for CoSi formation and about 500 MPa for CoSi₂ formation.

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

1. 緒 言

半導体デバイス開発では、高集積化、高速化を目的として構造の微細化が進められ、単位面積あたりに形成される応力集中場の数が増加している。また、使用材料数の増加に伴い熱応力も増加するなど、半導体デバイス内部の残留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。応力起因の不良例として、薄膜の割れやはがれ、シリコン単結晶基板内における結晶欠陥などの機械的不良が挙げられる。さらに、応力は半導体デバイスそのものの電気特性も低下させる場合があることが知られている。これらの不良は、製品の信頼性だけでなく、製造歩留まりをも低下させる。このため、薄膜の内部応力に起因した様々な不良を防止するため、低応力構造あるいは材料設計という概念が半導体デバイスの構造やプロセスを開発する上で極めて重要になっている^{(1)~(4)}。

デバイスの配線構造では、構造の微細化が進むにつれて寄生抵抗の影響⁽⁵⁾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、デバイス寸法が均等に $1/k$ に微細化されると配線の断面積は $1/k^2$ になるため、

接触抵抗や配線抵抗が k^2 倍で増加し、これによる信号伝播遅延が問題となりつつある。そこで、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が接する部分の接触抵抗を低減するため、シリコンと金属の化合物であるシリサイドが配線材料として注目され始めた⁽⁶⁾⁽⁷⁾。今後の、薄膜微細加工における最小加工寸法がサブミクロンとなる高速デバイスの配線構造では、コバルトシリサイドやチタンシリサイドなどの低抵抗材料の適用が不可欠と考えられている。特に、コバルトシリサイドはシリコンとの格子不整合が小さく、配線を微細加工した場合でも低抵抗が得られるということから、配線材料として注目されている⁽⁷⁾。

一般に、コバルトシリサイド薄膜はシリコン基板上にコバルト薄膜を堆積し、熱処理によってシ

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

* 原稿受付 1999年4月16日。

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

E-mail: hiromit@gm.merl.hitachi.co.jp

Fig. 2 Formation of Co-silicide film

リコンとコバルトを反応(シリサイド反応)させて形成する。この反応過程で生じる膜の体積収縮に起因して、膜中に引張応力が発生することが知られている⁽⁶⁾。この引張応力発生に伴い、膜のはく離やシリコン結晶内の転位発生等が懸念されるため、コバルトシリサイドを使用した配線構造の信頼性を確保するためには、コバルトシリサイド薄膜形成プロセス設計においても、低応力設計が重要な課題になると考えられる。そこで本報では、コバルトシリサイド薄膜形成過程における膜内部の応力発生メカニズムについて検討したので、その概要について報告する。

2. 試料作製方法および実験方法

コバルトシリサイド薄膜は、図2に示すように厚さ約280 μmの単結晶シリコン(Si)基板の(100)面上にコバルト(Co)膜100nm、窒化チタン(TiN)膜10nmをスパッタリング法で順に堆積させ、アルゴン(Ar)ガス雰囲気中で熱処理することによって形成した。TiN膜は、熱処理中にCo膜が酸化するのを防ぐために形成した。

コバルトシリサイド薄膜の形成過程は、試料の膜断面構造を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察することにより確認した。形成された膜の組成はX線回折法により同定した。

コバルトシリサイド形成過程に発生する膜内部応力は試験片の反り形状測定結果から式(1)により決定した⁽³⁾。反り測定には単結晶Si基板から長さ45mm、幅30mmに切出した短冊状の試験片を用いた。

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

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 は反り変形量である(図3参照)。本報においては、試験片の長手方向が単結晶Si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 とポアソン比 ν_s はそれぞれ170GPa、0.07を使用した。

反り変形測定には走査型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位置の変化を記録することにより、試験片表面の形状を精度よく測定することができる。光源として、波長488nmのアルゴンレーザを使用す

Fig. 3 Method for internal stress measurement of thin films

ることにより、約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)に代入すると、応力測定の分解能として約30MPaが得られる。

3. コバルトシリサイド形成過程

3.1 膜組成変化 シリサイド形成過程を $\theta - 2\theta$ 法を用いたX線回折測定で分析した結果を図4に示す。熱処理前(as

depo.)の試料(図4(a))からは、 2θ が約44.5°の位置に、Coの(111)面に対応する強い回折ピークのみがみられた。この試料を400℃で熱処理すると(図4(b))、図では明確に識別できないが波形解析により 2θ が約44.5°と45.5°の2個所に回折ピークが存在することが明らかとなり、これらはそれぞれCoの(111)面とCoSiの(210)面に対応することが確認できた。温度をさらに上昇させ、500℃で熱処理した試料(図4(c))からは、 2θ が約28.5°、35.0°、45.7°、50.4°の各位置に回折ピークが認められ、これらはそれぞれCoSiの(110)、(111)、(210)、(211)面に対応するピークであることが確認できた。

さらに600℃で熱処理した試料(図示せず)からは、CoSiに対応する回折ピークの他に、 2θ が約48.0°の位置に、CoSi₂の(220)面に対応する回折ピークの発生が認められた。650℃で熱処理した試料(図4(d))ではCoSiに対応する回折ピークはほとんど見られなくなり、 2θ が約28.7°、48.0°、57.1°、89.9°の各位置にそれぞれCoSi₂の(111)、(220)、(311)、(422)面に対応する回折ピークが現れた。さらに温度を700℃まで上昇させても(図示せず)、650℃で熱処理した試料と同様の回折ピークのみが認められた。

以上の結果から、まず熱処理前(as depo.)のCo膜は、最密である(111)面方位が膜厚方向となるように配向した膜であることが分かった。400℃で熱処理した試料で初めてCoSiに対応するピークが検出されたことから、CoSiは約400℃以上の温度で形成するものと考えられる。まず400℃で(210)配向性を持ったCoSiが形成され、次に500℃以上の温度で(110)、(111)、(211)配向性を持った結晶が成長し始め、多結晶のCoSiが形成される。

同様に、CoSi₂に対応するピークは600℃熱処理

Fig.4 X-ray diffraction pattern of Co-silicidation process

後に初めて検出されたことから、 CoSi_2 は約600℃以上の温度で形成するものと考えられる。まず600℃で(220)配向性を持った CoSi_2 が形成され、次に約650℃以上の温度で(111)、(311)、(422)配向性を持った結晶が成長し始め、多結晶の CoSi_2 が形成される。

3.2 膜構造変化 以上のX線回折測定結果の検証も含め、シリサイド形成過程における断面膜構造変化を観察した結果を図5に示す。400℃の熱処理により、Co/Si界面に CoSi が形成し始め(図5(b))、500℃の熱処理では、 CoSi 単層膜が形成

Fig. 5 Cross sectional scanning-electron micrographs of Co-silicide formation process

された(図5(c))。さらに600℃以上の熱処理で CoSi /Si界面に CoSi_2 の形成が認められ、650℃20分間の熱処理後膜厚が約340nmの CoSi_2 単層膜が形成された(図5(d))。図示していないが300℃までの熱処理ではシリサイド反応層は認められなかった。

以上の結果から、Coから CoSi への反応は約400℃以上の温度でCo/Si界面から始まり、500℃、20分間の熱処理で完了し、最終的に240nmの CoSi 膜が形成されること、 CoSi から CoSi_2 への反応は約600℃以上の温度で開始し、650℃、20分間の熱処理によって完了し、最終的に340nmの CoSi_2 膜が形成されることがそれぞれ確認できた。

4. コバルトシリサイド形成過程における応力発生メカニズム

4.1 膜残留応力変化 3章で述べたコバルトシリサイド形成過程に対応した各膜の内部応力変化を明らかにするため、各温度で熱処理した試験片の膜残留応力を室温で測定した結果を図6に示す。なお、応力測定に際しては、CoおよびTiN膜を堆積後、あらかじめ反応が生じない300℃で30分間熱処理し、その後200～900℃の熱処理を順に行った。これは、一般にスパッタ法で室温近傍で堆積した薄膜はガス等を内蔵するため堆積温度以上の温度領域でこのガスを放出しながら密化することが多いので、この体積収縮に起因した応力変動の影響を極力除去しシリサイド反応に基づく応力変動のみを感度よく検出するためである。

反応前のCo膜内部には約800MPaの引張応力が残留し、300℃までの熱処理では残留応力はほとんど変化しなかった。しかし、400℃以上で引張応力が増加し始め、一度減少した後650℃以上の熱処理で引張応力は再び増加した。3章で述べた反応過程観察結果から、約400℃と約650℃でみられた引張応力の増加は、それぞれCoから CoSi への反応、 CoSi から CoSi_2 への反応と対応しているもの

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

と考えられる。なお、400°Cで熱処理した試料には未反応のCo膜が約80nm存在していたことから、膜残留応力にはCoSiの形成による応力変化だけではなく、Co膜の収縮による応力変化も加わり、400°C熱処理後の残留応力が約1500MPaと大きな値になったものと考えられる。また、650°C以上で認められる膜残留応力の増加は、既に反応は完了していることから、CoSi₂膜内で生じた応力変化と考えられる。この原因については次節で述べる。

4.2 膜内部応力のin-situ測定 次に、熱処理過程における膜内部応力をin-situで測定した結果を図7に示す。応力の測定に際しては、残留応力測定の場合と同様、あらかじめ300°Cで30分間熱処理後、室温まで冷却してから測定を開始した。反応前のCo膜応力（約800MPaの引張応力）は温度上昇に伴い単調に減少し、300°Cで約150MPaとなった。さらに温度を上昇させると400°Cで一度引張応力が増加するが、CoSi単層膜となる500°Cでは約-200MPaとなった。さらに温度を上昇させると、600°C以上で圧縮応力は減少し、約650°C以上で膜内部応力はほぼ0MPaとなった。

シリサイド反応が生じない300°Cまでの応力変化は主にSiとCoの線膨張係数差に起因した熱応力によるものと考えられる。Siの線膨張係数が約 $3.8 \times 10^{-6}/K$ であるのに対しCoは約 $12.6 \times 10^{-6}/K$ と大きい⁽¹⁰⁾ため、温度を上昇させるにつれCo膜には圧縮の熱応力が発生し、結果として引張残留応力が減少する。また、シリサイド反応が開始する400°C以上では、熱応力だけでなく、シリサイド反応に伴う体積減少に起因した反応誘起応力が発生すると考えられる。熱応力のみが発生するのであれば、膜内部応力は温度上昇に伴い、圧縮応力が増加する方向に単調に変化するはずである。したがって、400°Cで見られる引張応力の増加および600°C以上の温度でみられる圧縮応力の減少はシリサイド反応による引張応力の発生に起因したものと考えられる。

なお、650°C以上の温度では膜内部応力がほぼ0MPaになっていることから、この温度領域では粘弾性挙動あるいは塑性挙動に基づく応力緩和が

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

生じているものと考えられる。図6で得られた、650°C以上の熱処理では温度が高いほど室温でのCoSi₂膜残留応力が高くなるという結果は、この応力緩和挙動と高温からの冷却過程で発生する熱応力によるものと考えられる。

4.3 Co, CoSi, CoSi₂膜の熱応力の決定 応力発生メカニズムを明らかにするためには、前節で示したin-situ応力測定結果から熱応力と反応誘起応力を分離決定する必要がある。そこで、Coシリサイド反応過程において存在する各安定相、Co, CoSiおよびCoSi₂膜に発生する熱応力を測定した。

各安定相が単層膜の状態で測定を行うため、熱応力用の試料は以下のように作製した。Co単層膜は、ち密化による応力変動を消去するため、あらかじめ反応が生じない300°Cで30分間熱処理を施した。CoSiおよびCoSi₂単層膜は、Si基板上にCo膜100nm、TiN膜10nmを順に堆積した後、それぞれ500°C、700°Cで20分間熱処理することによって形成した。また、測定温度範囲はCo, CoSi, CoSi₂膜が単層膜として安定に存在する、それぞれ約300°C以下、約500°C以下、約700°C以下とした。

熱応力測定結果を図8に示す。Co(図8(a))、CoSi(図8(b))及びCoSi₂(図8(c))の各膜の内部応力はほぼ温度に比例して変化し、測定温度範囲内では弾性挙動を示す事が分かった。各直線の傾きは、それぞれ約-2.9、-2.6、-2.0 MPa/Kであり、シリサイド膜中のSiの組成比が増加するにしたがい比例定数は小さくなった。

材料定数が既知であるCo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。

$$\sigma_{th} = \frac{(\alpha_s - \alpha_f) \cdot E_f}{(1 - \nu_f)} \cdot \Delta T \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 α_s 、 α_f はそれぞれ基板及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。 α_s 、 α_f にそれぞれSiとCoの線膨張係数 $3.8 \times 10^{-6}/K$ 、 $12.6 \times$

Fig. 8 Thermal stress measurement in Co, CoSi, and CoSi₂ films

$10^{-6}/\text{K}$, E_f に Co の縦弾性係数 211 GPa, ν_f に Co のポアソン比 0.3 を代入すると、比例定数として約 -2.7 MPa/K が得られる。この値は上記 Co 膜の比例定数 -2.9 MPa/K 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。

なお、CoSi および CoSi₂ 膜に関しては、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事は困難である。一般に他のシリサイドでも、安定合金組成ではシリサイド中の Si 原子の組成比が大きくなるほど線膨張係数等の材料物性値は Si の値に近づくことが知られている⁽¹⁾⁽⁷⁾ ので Co シリサイドでも同様な挙動を示すものと考えられる。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ので、実験で得られた値は定性的には妥当であると考えられる。

4.4 反応誘起応力の推定 膜内部応力の in-situ 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。CoSi₂ の形成は、Co から CoSi への反応 ($\text{Co} \rightarrow \text{CoSi}$) と CoSi から CoSi₂ への反応 ($\text{CoSi} \rightarrow \text{CoSi}_2$) から成っている。したがって、反応誘起応力についてもそれぞれ分けて考えた。

まず、Co から CoSi へ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 400°C 以上で開始し、500°C で完了することを 3 章で明

Fig. 9 Determination of CoSi-formation-induced stress

Fig. 10 Determination of CoSi₂-formation-induced stress

らかにした。500°C までシリサイド反応が生じることなく Co 膜が安定に存在すると仮定すると、Co 膜に発生する熱応力は、温度上昇に伴い定数 -2.9 MPa/K に比例して図中の破線のように変化し、500°C における Co 膜の内部応力は約 -500 MPa になると推定できる。しかし、500°C において実測された CoSi 膜の内部応力は約 -200 MPa であった。この推定値と実測値との差が反応によって生じた反応誘起応力と考え、Co から CoSi への反応誘起応力は約 $+300 \text{ MPa}$ と推定した。

同様に、CoSi から CoSi₂ への反応誘起応力について検討した結果を図 10 に示す。この反応は 600°C で開始し、650°C で完了し CoSi₂ の単層膜となる。そこで、温度を 500°C から 650°C まで上昇させた場合でも、CoSi が単層膜として存在すると仮定する。この場合、CoSi 膜内部には熱応力のみが発生し、膜内部応力は定数 -2.6 MPa/K に比例して図 10 中の破線のように変化し、650°C における膜内部応力は約 -500 MPa と推定できる。しかし、650°C において実測された膜内部応力は約 0 MPa であるので、これらの応力差約 500 MPa が反応誘起応力と考えられる。ただし 4.2 節で述べたように、650°C 以上の温度で膜内部応力が温度によらずほぼ 0 MPa となっていることから、この温度領域では CoSi₂ 膜内では粘弾性あるいは塑性挙動による応力緩和が生じていると考えられるので、反応誘起応力は 500 MPa 以上発生しているものと推定できる。

Fig. 11 Stress development process during Co-silicide formation

4.5 応力発生メカニズムの検討 以上検討したコバルトシリサイド反応過程における応力発生メカニズムを図11にまとめて示す。反応前のCo膜の室温における残留応力は、基本的に膜堆積時に発生する真性応力と堆積温度から室温までの冷却過程で発生する熱応力で決定されている。シリサイドを形成するための温度上昇過程において、Co膜にはSi基板との線膨張係数差による熱応力が約 -2.9MPa/K に比例して発生する。CoからCoSiへの反応が完了する約 500°C に達すると、CoSi膜形成に伴い反応誘起応力(約 300MPa)が発生する。

さらに温度を上昇させると、CoSi膜とSi基板との線膨張係数差による熱応力が約 -2.6MPa/K に比例して発生する。CoSiからCoSi₂への反応が完了する約 650°C で、反応誘起応力(約 500MPa 以上)が発生する。反応完了時のCoSi₂膜内部応力はCoSi膜熱応力とCoSiからCoSi₂への反応誘起応力によって決定されるが、 650°C 以上の温度では応力緩和が生じ、膜内部応力は約 0MPa となる。

CoSi₂への反応が完了後、CoSi₂膜内部には、室温までの冷却過程において、CoSi₂膜とSi基板の線膨張係数差による熱応力が約 -2.0MPa/K に比例して発生し、室温における残留応力が決定される。図11に示すように、 700°C でCoSi₂を形成した場合には、最終的に約 1300MPa の引張応力が残留する。

以上、本研究ではCoシリサイドの形成過程で発生する各合金の熱応力と反応誘起応力を分離決定し、CoSi膜の室温における残留応力は、Co、CoSi膜の熱応力とCoからCoSiへの反応誘起応力により、

またCoSi₂膜の室温における残留応力は、主としてCoSi₂膜の熱応力のみによって決定されることを明らかにした。これにより、半導体デバイス製造工程におけるCoシリサイド膜残留応力の予測が可能となった。

5. 結 言

低応力Coシリサイドプロセスを確立するため、Co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した。Coシリサイド膜の残留応力は、基本的に熱応力と反応誘起応力で決定されることを示し、シリコン基板上に堆積、形成したCo、CoSiおよびCoSi₂の熱応力が、それぞれ約 -2.9 、 -2.6 および -2.0MPa/K に比例して発生すること、さらにCoからCoSi、およびCoSiからCoSi₂への反応誘起応力がそれぞれ約 300MPa 、約 500MPa であることを明らかにした。これにより、半導体デバイス上に形成したシリサイド膜の残留応力を予測することが可能となった。

文 献

- (1) 島津ひろみ・三浦英生, 機論, 64-618, A(1998), 327-332.
- (2) 三浦英生・西村朝雄, 機論, 61-585, A(1995), 1051-1056.
- (3) 三浦英生・ほか3名, 機論, 60-576, A(1994), 1807-1813.
- (4) 斎藤直人・ほか4名, 機論, 55-515, A(1989), 1652-1656.
- (5) 鳥海明, までりあ, 33(1994), 697-702.
- (6) S. P. Muraruka, J. Vac. Sci. Technol., 17(1980), 775-792.
- (7) M. A. Nicolet and S. S. Lau, VLSI Electronics: Microstructure Science, 6(1983), Chapter 2, Academic Press, New York.
- (8) K. L. Chopra, Thin Film Phenomena., (1969), Chapter 5, McGraw-Hill, New York.
- (9) J. J. Wortman and R. A. Evans, J. Appl. Phys., 36(1965), 153-156.
- (10) 理科年表, (1992), 丸善