

気相合成した W 内包 Si クラスタを単位構造とする W シリサイド薄膜の膜質評価

Characterization of W-silicide films composed of W-encapsulating Si clusters deposited using
gas-phase reactions of WF_6 with SiH_4

○岡田 直也^{1,2}、内田 紀行²、金山 敏彦² (1. JST さきがけ、2. 産総研)

○Naoya Okada^{1,2}, Noriyuki Uchida², and Toshihiko Kanayama² (1. JST-PRESTO, 2. AIST)

E-mail: okada-naoya@aist.go.jp

【はじめに】遷移金属 (M) 原子を内包した Si クラスタ (MSi_n) を単位構造とする半導体薄膜 (MSi_n 膜) は、Si と金属の中間的な物性を有しており、MOSFET のソース/ドレイン接合部の接触抵抗を低減できる接合材料として有用である^[1, 2]。 SiH_4 ガス中で M ターゲットをレーザーアブレーション (LA) してクラスタを合成する方法で材料探索を行い、 MSi_n 膜の中で WSi_n 膜が特に有効なことがわかっている。しかし、LA は精密な材料制御が困難であり、半導体プロセスには適用できないことから、 WF_6 と SiH_4 を原料ガスとした WSi_n 膜の気相反応成膜 (CVD) を検討している。これまでにガス温度やガス圧力を最適化することで、 n を ~ 12 以下の広範囲で制御でき、LA と比較して膜の組成制御性に優れていることを報告した^[3]。今回は、CVD 膜の特性を明らかにするために、光学ギャップや膜中の Si の結合状態を、LA 膜と比較して評価した。

【実験】ホットウォール型反応炉内 (外壁温度: $50\sim 300^\circ\text{C}$) に SiH_4 を導入し、圧力を $10\sim 1300$ Pa に保持した。その後、 WF_6 を導入し、気相中で SiH_4 と WF_6 を反応させて WSi_nH_x クラスタを合成し、下流側にある石英基板上 (基板温度 T_s : $350\sim 420^\circ\text{C}$) に堆積し、含有する水素を熱脱離させてクラスタ同士を凝集させた。 $n \geq 8$ のクラスタは W 原子が Si_n によって完全に包囲された Encausulated WSi_n (EWS) クラスタであり、EWS クラスタから構成される膜 (EMS 膜) 中では W 原子の第一、第二近接原子が全て Si 原子となる。一方、 $n < 8$ のクラスタは W 原子が Si_n で完全には包囲されていない Unencausulated WSi_n (UWS) クラスタであり、これを凝集した UWS 膜中では W-Si-W 結合が存在する。また、様々な組成のクラスタから構成される膜は、膜の平均組成比が ≥ 8 であっても UWS クラスタを含有している可能性がある。気相反応が十分に飽和しない条件下で堆積した膜が、この条件に該当する UWS 膜である。これらの膜の光吸収測定とラマン散乱測定から、光学ギャップ E_{og} と Si ネットワークの TA と TO のフォノンバンドピーク強度比 (TA/TO 比) を調べた。TA/TO 比は膜中の Si-Si-Si 結合角分布の指標となり、TA/TO 比が大きいほど、結合角ばらつきが、即ち Si アモルファス構造の乱雑性 (Si-R) が大きいことを示す。

【結果】EWS 膜では、 n の増大に伴い E_{og} が 0.8 から 1.5 eV まで増大し、水素化アモルファス Si 膜 (a-Si:H) の E_{og} に近づいた (図 1)。膜中で W 原子が Si_n によって完全に包囲されることで Si ネットワーク中の歪が抑えられており、脱水素された膜であるにも関わらず、a-Si:H の E_{og} と近い値を示す。さらに、 n の増大 (W 密度の減少) により、歪が緩和して Si-R が減少し、エネルギーギャップ裾の状態密度が減少したと考える。UWS 膜では、同じ n でも様々な E_{og} を示した。膜を構成するクラスタの組成ばらつきが Si-R を増大させていることに加え、膜中では W-Si-W 結合が存在し、局在状態が形成されて E_{og} の減少を助長していると推測する。図 2 の EWS 膜では、 n の増大に伴い、TA/TO 比、即ち Si-R が減少した。UWS 膜の TA/TO 比は EWS 膜よりも大きく、 n に対してばらついた。以上の結果は E_{og} の結果と整合する。また、LA 膜は UWS 膜と近い E_{og} と TA/TO 比を示したことから、UWS 膜と同様の膜質である。スパッタ法で形成した W-Si 膜は W 原子と Si 原子が不規則に分布しているために、0 に近い E_{og} と大きな TA/TO 比を示した。

【まとめ】CVD 法で形成した EWS 膜は、LA 法で形成した膜よりも、Si アモルファスネットワークの乱雑性やエネルギーギャップ内の状態密度が低い。これは、EWS 膜が均一組成の EWS クラスタから構成されていることに由来する。

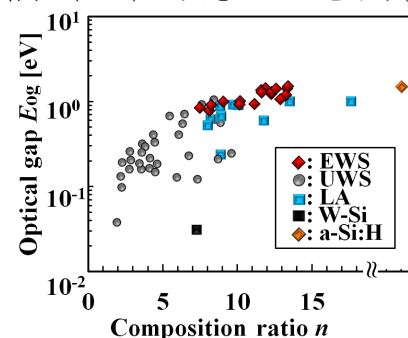


図 1. EWS, UWS, LA, W-Si, a-Si:H 膜の Si/W 組成比 n と E_{og} の関係

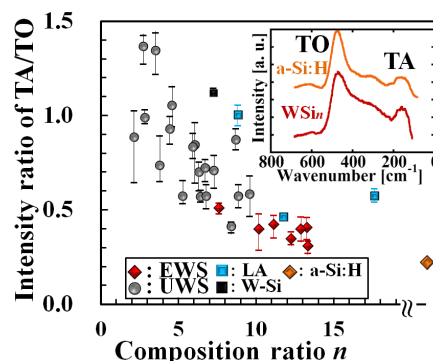


図 2. EWS, UWS, LA, W-Si, a-Si:H 膜の Si/W 組成比 n と TA/TO 比の関係

[1] N. Okada, et. al., *APL*, **101**, 212103 (2012). [2] N. Okada, et. al., *APL*, **104**, 062105 (2014). [3] 第 76 回秋季応物 15p-2R-2