研　究　報　告　書

「遷移金属内包シリコンクラスターを用いた低消費電力トランジスタ材料・プロセスの創出」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成26年4月～平成29年3月
研　究　者：　岡田　直也

1.　研究のねらい

遷移金属原子（M）を内包した Si クラスター（MSi$_n$）を単位構造に用いて、新しい半導体薄膜（MSi$_n$ 膜）が形成できる。この材料は、Si と金属の中間的な原子構造と物性を有していて、実際の LSI プロセスに適用可能で制御性の高い合成プロセスを創出することで、様々な実用展開が期待できる。本研究では、タングステン原子内包 WX$_n$（X = Si, Ge）クラスターを単位構造とする WX_n 膜（n ≤ ～12）の化学気相反応成膜法を開発し、構造と物性を解明して、トランジスタ材料としての有用性を実証することを目的とした。

具体的には、1） W と X のガスソースの気相反応により、WX_n 膜を成膜する手法を開発する。この成膜技術を利用することで、2） WX_n 膜の構造や組成を原子レベルで制御して、既存の Si 材料科学ではなし得ない物性を追及する。さらに、WX_n 膜はほとんど X 原子で構成されることから、Si や Ge と接合を形成した際に、界面準位を形成しないことが期待できる。この性質を利用して、3）金属と半導体基板の接合界面に WX_n 膜を挿入することで、金属／半導体の接触抵抗を低減して Si や Ge のトランジスタを高性能化する技術を創出し、情報機器の低消費電力化および高速化に貢献する。

2.　研究成果

（1）概要

さきがけ研究では、タングステン原子内包 WX$_n$（X = Si, Ge）クラスターを単位構造とする WX_n 膜の1）化学気相反応成膜法を開発し、2）構造と物性を解明して、3）トランジスタ材料としての有用性を実証することを目的とした。1）～3）の成果の概要は次の通りである。

1）原料ガスに WF_6 ガスと XH_4 ガスを用いた WX_n 膜の成膜手法を開発し、広範囲に亘る組成制御性（WSi$_n$ 膜：n ≤ ～12、WGe$_n$ 膜：n ≤ ～6）を実証した。

2）WSi$_n$ 膜は Si のアモルファス構造を有した半導体薄膜であり、膜を構成する WSi$_n$ クラスターの組成均一性を向上させることで、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を低減できることや、熱的構造安定性を向上できることを示した。また、WGe$_n$ 膜も同様にアモルファス半導体薄膜であることを明らかにした。

3）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の WX_n 膜の有用性を示した。W 電極と n-Si 基板の接触界面に WSi$_n$ 膜を挿入することで、接合界面に形成される障壁高さの低減、および接触抵抗の低減を実証した。W 電極との固有接触抵抗値は、低抵抗 n-Si 基板（抵抗率: ～2×10^{-4} Ωcm）に対して WSi$_n$ 膜の挿入で約 5 桁の減少を示した。同様に、W/WGe$_n$/n-Ge の接合でも、WGe$_n$ 膜の光学ギャップの大きさに応じた障壁高さの低減を実証し、W 電極との固有接触抵抗値は、高抵抗 n-Ge 基板（抵抗率: ～1 Ωcm）に対して WGe$_n$ 膜の挿入で約 2 桁の減少を示した。

（2）詳細

1） WX_n膜の化学気相反応成膜法の開発

本テーマのねらいは、W原子内包X(Si, Ge)クラスターを単位構造とする新しいアモルファス半導体薄膜(WX_n 膜)の、実際の LSI プロセスに適用可能で制御性の高い合成プロセスの創出である。WX_n 膜の構造や組成を原子レベルで制御することができれば、2)WX_n 膜のバンドエンジニアリングといった既存の Si 材料科学では成し得ない物性の実現や、3)WX_n膜を用いた Si や Ge との金属接合による大幅な接触抵抗低減技術の創出が期待できる。

1－1. WSi_nクラスターの凝集膜(WSi_n膜)の合成プロセスの創出

WF_6とSiH_4を原料ガスとして、気相中でWSi_nクラスターを合成し基板上に堆積できることを実証した。気相中でWF_6がSiH_4と衝突を繰り返すことで WSi_nH_x クラスターが合成され、下流側にある基板上に堆積されて、含有する水素を熱脱離して凝集し、薄膜が形成される。この特徴的な反応経路を利用した成膜手法をクラスター気相合成法と名付けた。この手法では、ガス圧力とガス温度により WSi_n クラスターの組成を制御でき、WSi_n クラスターを凝集させた膜を n≦～12 の組成範囲で形成できる。図1は、SiH_4ガス圧の増大(< ～700 Pa)により、気相中で WF_6と SiH_4の衝突回数が増し、WSi_nH_xクラスターの n 値が増大することを示している。一方、同一温度の条件下では、SiH_4 ガス圧を～700 Pa 以上に増大させても n は一定値以上には増加せず、WSi_nH_xクラスターと SiH_4が衝突を繰り返しても、一定の n 値で反応が停止することを示している。この時、反応停止時の n 値はガス温度によって制御できる。この方法で得られる最大 n 値は 12.2 で、WSi_nクラスターの最安定組成比 n = 12 に一致した。

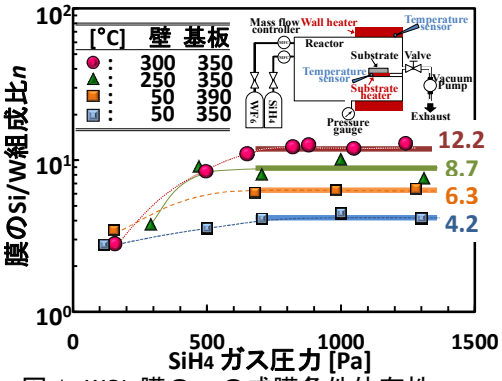


図 1. WSi_n膜の n の成膜条件依存性

1－2. WGe_nクラスターの凝集膜(WGe_n膜)の合成プロセスの創出

WGe_n膜は Ge への接合材料として期待できるが、WGe_nクラスターは理論研究で報告があるものの、実験的な作製例がない材料である。WGe_n膜の作製には、原料ガスに WF_6と GeH_4を用いた。クラスター気相合成法を用いて、ガス圧力とガス温度を高精度に制御することにより、WGe_n膜を n≤ ～6 の範囲で組成制御して作製できることを実証した

2） WX_n膜の膜特性評価

本テーマのねらいは、WX_n 膜の構造と物性を解明することである。また、これまでにレーザーアブレーション(LA)法を用いて WSi_n膜(LA 膜)の作製を実証してきた。この LA 膜とクラスター気相合成法で形成した WSi_n 膜の特性を比較することで、クラスター気相合成法の優れた物質制御性を示すねらいもある。

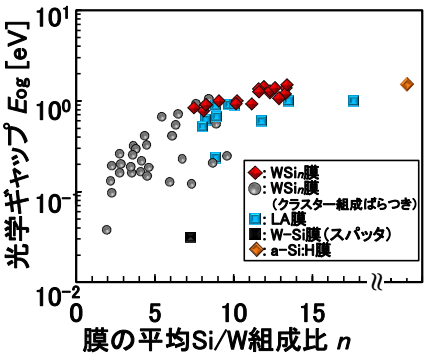


図 2. WSi_n膜、LA 膜、W-Si 膜(スパッタ法)、及び a-Si:H 膜の光学ギャップの組成比 n 依存性

2－1. エネルギーバンド構造の評価

光吸収測定より、WSi_n 膜では、n の増大に伴い

光学ギャップ E_{og} が~1.5 eV まで増大し、水素化アモルファス Si 膜(a-Si:H)の光学ギャップ E_{og} に近づいた(図 2)。W 原子が Si_n によって完全に包囲されることで、W 原子に起因する 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 アモルファス構造の乱雑性(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。一方、LA 膜では、WSi_n 膜と同じ n でも、小さな E_{og} を示した。LA 膜を構成するクラスターの組成ばらつきが Si-R を増大させていることに加え、LA 膜中では Si ケージで不完全に内包された W 原子などが存在し、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。実際に、クラスター気相合成法を用いて、意図的に様々な組成の WSi_n クラスターから構成された WSi_n 膜を作製し、E_{og} やラマンスペクトルを評価したところ、LA 膜と類似していた。一方、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} を示した。

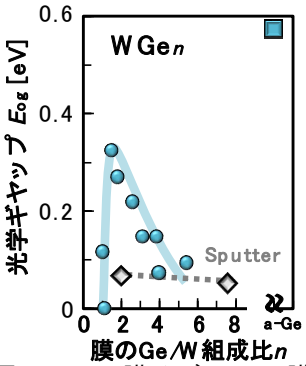


図 3. WGe_n 膜及び W-Ge 膜(スパッタ法)の光学ギャップの組成比 n 依存性

WGe_n 膜では、n = ～2 で最大の E_{og} を示し、n > ～2 の範囲では、n の増大に伴い E_{og} が減少した(図 3)。WGe_n 膜が、WSi_n 膜と同様に狭ギャップを有するアモルファス半導体薄膜であることを明らかにした。

2－2. 膜構造の評価

WX_n 膜のラマン散乱測定より、WSi_n 膜は Si の、WGe_n 膜は Ge のアモルファス構造を有していた(図 4)。従って、膜中ではクラスター同士がランダムに結合したネットワーク構造を持っている。WSi_n 膜と LA 膜を比較するために、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-R が大きいことを示す。LA 膜やスパッタ法で形成した W-Si 膜は WSi_n 膜と同じ Si リッチ組成であっても、WSi_n 膜よりも TA/TO 比が大きく、Si-R が大きいことがわかった。

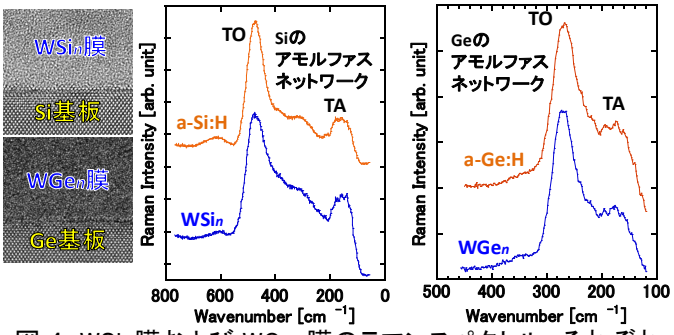
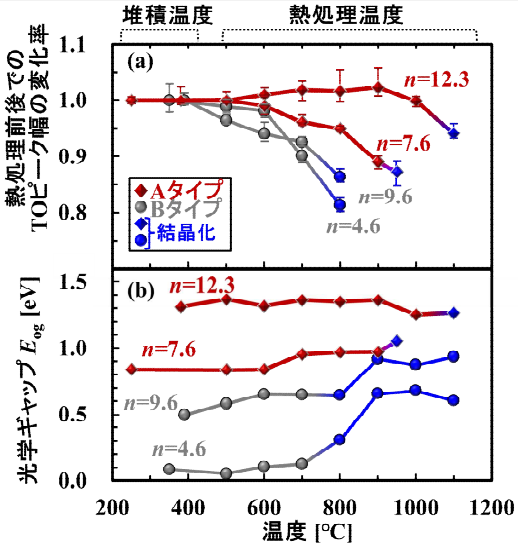


図 4. WSi_n 膜および WGe_n 膜のラマンスペクトル。それぞれ水素化アモルファス Si 膜(a-Si:H)と水素化アモルファス Ge 膜(a-Ge:H)と類似したネットワーク構造を持っている。

以上より、クラスター気相合成法で形成した WSi_n 膜が、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とを明らかにした。これは、WSi_n 膜が均一組成の WSi_n クラスターから構成されていることに由来する。以上から、クラスター気相合成法が優れた物質制御性を有していることがわかる。

2－3. 膜の熱的構造安定性評価

WSi_n 膜を実デバイスに適用するためには、デバイス作製時のプロセス温度よりも十分な熱的耐性が求められる。しかし、WSi_n膜がSiリッチ組成の準安定状態な膜である事実は、熱処理した際に膜が平衡組成に転移するという懸念をもたらす。そのため、膜の熱的な構造安定性や、熱安定性の決定要因を明らかにしておく必要がある。2タイプ（A, B）の WSi_n 膜を作製し、500℃-1100℃の熱処理（窒素雰囲気、10分）を行い、WSi_n膜のSiアモルファス構造とエネルギーバンド構造の変化を調べた。その結果、均一組成のクラスターから構成された WSi_n膜（Aタイプ）は組成ばらつきのあるクラスターから構成されたWSi_n膜（Bタイプ）よりも熱的構造安定性が優れていることが判明した（図5）。Aタイプの膜では800℃まで熱処理しても、構造変化が起きず、優れた熱的安定性を示した。一方、Bタイプの膜では、熱処理温度の増大に伴い膜構造やエネルギーバンド構造が変化し、800℃熱処理後は膜中の一部で微結晶の Si や WSi_2 が形成され、平衡組成に転移した。さらに、Density-Functional Theory (DFT)による構造計算から、（1）WSi_nクラスター自体の安定性が膜構造の安定性に帰着すること、（2）Si ケージに不完全に内包されたWSi_nクラスターが、膜構造の不安定性に反映されることを示し、実験結果と整合する結果を得た。以上より、膜の構造安定性の決定要因は、膜の平均組成ではなく、膜を構成するWSi_nクラスターの均一性や組成であることを明らかにした。



Aタイプ：均一組成のWSi_nクラスターから構成されたWSi_n膜
Bタイプ：様々な組成のWSi_nクラスターから構成されたWSi_n膜

図 5. WSi_n膜の熱処理前後での Si アモルファス構造とエネルギーバンド構造の変化

3）WX_n膜を用いた半導体基板への接合形成技術の開発

W/WSi_n/n-Si および W/WGe_n/n-Ge の接合を形成し、接合界面に形成される障壁高さを容量-電圧（*C-V*）特性から評価した。WX_n 膜の E_{og} の増大に伴い、障壁高さが低減した（図 6）。WX_n膜の E_{og} の大きさに応じて接合界面の準位密度が低減してフェルミレベルピンニングが緩和し、WSi_n膜が $n=$ ～12 および WGe_n膜が $n=$ ～2 で E_{og} が最も大きい時、障壁高さが最も低い値～0.45 eV を示す。この値は、最表面の W 電極の仕事関数（~4.5 eV）に対応する。W 電極との固有接触抵抗値は、高抵抗 n-Ge 基板（抵抗率: ～1 Ωcm）に対して 5.6 Ωcm^2 が WGe_n膜の挿入で 7.4×10^{-2} Ωcm^2 と約 2 桁の減少を、低抵抗 n-Si 基板（抵抗率: ～2×10^{-4} Ωcm）に対しては 8.7×10^{-2} Ωcm^2 が WSi_n膜の挿入で 6.2×10^{-7} Ωcm^2 と約 5 桁の減少を示した。

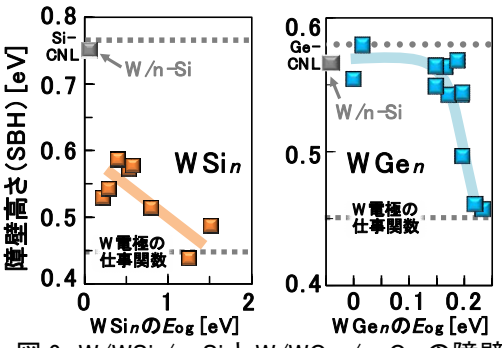


図 6. W/WSi_n/n-Si と W/WGe_n/n-Ge の障壁高さと挿入層(WSi_n, WGe_n)の光学ギャップの関係

3.　今後の展開

さきがけで開発した成膜法は、既存 CMOS プロセスとの親和性が高く、Si や Ge の微細 CMOS の高性能化に有用であると考える。今後は、微細トランジスタのソース／ドレインへの WX_n 膜の適用による高駆動化の実証、および極限的な接触抵抗低減の実現を目指す。また、この成膜法を応用して、対象元素を種々の遷移金属系、Ⅳ族系、カルコゲン系へと拡大していき、新しい非平衡組成材料の開発へ発展させていく予定である。

4.　評価

（1）自己評価

（研究者）

さきがけでは、タングステン原子内包 WSi_n クラスターを単位構造とする WSi_n 膜の1)化学気相反応成膜法を開発し、2）構造と物性を解明して、3)トランジスタ材料としての有用性を実証することを当初の目標に掲げた。

実際に、WF_6 と SiH_4 を原料ガスとして、W 原子を内包した WSi_n クラスターを気相合成し、基板上に堆積する技術を開発した。この手法は、凝集クラスターの組成や原子レベルの構造が制御できる特長があることに加え、LSI プロセスへ適用可能な成膜技術である。この成膜手法を用いて Si 基板と WSi_n 膜の接合を形成し、接合障壁高さと膜特性との関係を系統的に調べ、障壁高さの決定要因が WSi_n 膜のエネルギーギャップであることを明らかにした。また、Si 基板と W 電極との接合へ WSi_n 膜を挿入することにより、大幅な接触抵抗低減を実証した。さらに、当初の目標には想定していなかった WGe_n 膜の作製にも成功し、Ge 基板と WGe_n 膜の接合を形成して接触抵抗の低減を実証した。一方、タングステン原子内包 WSi_n クラスターを単位構造とするエピタキシャル膜の作製を当初の目標に掲げていたが、研究の進捗が遅れて、エピタキシャル膜の超高濃度キャリアの実現や、トンネル FET のソース材料への適用には至らなかった。以上のように、当初の目標の要素技術に関しては、エピタキシャル膜の作製以外の項目で概ね達成することができた。今後は、この接合形成技術により、実際のデバイス構造において極限的な接触抵抗低減を実現し、実用フェーズに発展させていく。

（2）研究総括評価（本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った）。

（研究総括）

WSi クラスターや WGe クラスターを用いた極微細トランジスタ向けの低抵抗オーミック接合（ソースとドレン電極の接合）に関し、材料選定やプロセス技術構築、また界面電子状態の評価などで成果を上げた。この結果は将来の低消費電力極微細デバイスのための要素技術としての可能性を持っており、論文掲載や学会発表による学術的アピールとともに産業界への新技術提示という観点で評価できる。

特に、クラスターのガスソース合成という技術開発に関して成果があったと評価でき、この成果を基に、クラスター成膜の適用範囲を拡げるなど、今後の展開を期待したい。一方で、クラスターの実際の構造とクラスターであることの効果について今後さらなる理解を深めることが必要である。さらに、実用的な将来技術としての評価を得るためには極微細デバイスで実際の高いドライブ能力実証などが必要で今後何らかの手段で実現してほしい。本研究で獲得

した技術がどのようなチャネル材料、デバイス構造で必要になるかを見極め、産業界にとってインパクトのある実証例を示すのが重要である。

国内メーカーがロジックデバイステクノロジーから撤退しているので非常に厳しい課題だが TSMC などとの連携を通じて彼らのテクノロジーライブラリーに載せることが産業界への貢献となるため、今後の努力をお願いしたい。今後、アカデミアの先端トランジスタ研究グループとの連携を図り、真に必要とされる技術として育成することを望みたい。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. **N. Okada**, N. Uchida, and T. Kanayama, "Electrical properties of amorphous and epitaxial Si-rich silicide films composed of W-atom-encapsulated Si clusters", *J. Appl. Phys.* 117, 095302 (2015).
2. **N. Okada**, N. Uchida, and T. Kanayama, "Si-rich W silicide films composed of W-atom-encapsulated Si clusters deposited using gas-phase reactions of WF_6 with SiH_4" *J. Chem. Phys.* 144, 084703 (2016).

(2)特許出願

研究期間累積件数:2 件

1.
発　明　者: 岡田　直也、内田　紀行、多田　哲也、金山　敏彦
発明の名称: 遷移金属シリサイド膜、その製造方法及び製造装置並びに半導体装置
出　願　人: 国立研究開発法人　産業技術総合研究所
出　願　日: 2015/5/8
出 願 番 号: 特願 2015-096023

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

1. **N. Okada**, N. Uchida, and T. Kanayama, "Schottky-barrier-height Reduction for n-Si and n-Ge by Insertion of Tungsten Silicide and Germanide Films Chemically Synthesized using Gas-phase Reactions" *2016 INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID STATE DEVICES AND MATERIALS*, 671, (2016).
2. **N. Okada**, N. Uchida, and T. Kanayama, "Formation of amorphous Si-rich W silicide films by deposition of W-atom-encapsulated Si clusters synthesized in gas-phase" *2016 MRS fall meeting & exhibit*, NM6, (2016).
3. **岡田直也**、内田紀行、金山敏彦、"組成制御した気相合成Wジャーマナイド薄膜とn-Geとの接合特性"、第 77 回応用物理学会春季学術講演会(2016)
4. **岡田直也**、内田紀行、金山敏彦、"気相合成したW内包 Si クラスターを単位構造とするWシリサイド薄膜の膜質評価"、第 63 回応用物理学会春季学術講演会(2016)
5. **岡田直也**、内田紀行、金山敏彦、"W内包 Si クラスターを単位構造とするシリサイド半導体薄膜の CVD 形成"、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会(2015)