

氏 名 やまもと ゆうじ
山本 裕司

授与学位 博士(工学)

学位授与年月日 平成12年3月23日

学位授与の根拠法規 学位規則第4条第1項

研究科、専攻の名称 東北大学大学院工学研究科(博士課程)電子工学専攻

学位論文題目 CVD法によるタングステンの低温選択成長に関する研究

指導教官 東北大学教授 室田 淳一

論文審査委員 主査 東北大学教授 室田 淳一 東北大学教授 水野 皓司
東北大学教授 横尾 邦義 東北大学助教授 松浦 孝

論文内容要旨

1. はじめに

次世代の極微細 LSI 製作において、高アスペクト比のコンタクトホールへの金属埋め込みや極薄ソース/ドレイン層上への金属裏打ちのために WF_6 - SiH_4 系による W の選択成長が重要な技術となっている。しかしながら、従来の成膜温度 (250~350°C) では WF_6 の Si による還元により下地 Si がエッチングされるという問題がある。下地 Si のエッチングを抑制するには成膜のより一層の低温化が必要である。本研究では、ウェット洗浄した酸化膜パターン付 Si (100) ウェハを成膜前に熱処理することで約 100°C という低温での W 膜の Si 表面上のみへの選択成長を実現し、Si 表面での W の成長初期におけるウェット洗浄に起因する Si 表面の終端水素の効果ならびに WF_6 反応における SiH_4 の効果を明らかにすると同時に、反応ガス交互導入により W 表面での WF_6 と SiH_4 の反応過程を考察した。さらに、ソース・ドレイン部分が局所 W/極薄 Doped $Si_{1-x}Ge_x$ /極浅拡散層構造の微細 MOSFET ($S^3EMOSFET$) を試作し、W の低温選択成長の有効性を明らかにした。

2. 基板加熱型高真空減圧 CVD 装置を用いた W 成長

W 選択成長の低温化を実現するため、高真空な反応雰囲気達成された基板加熱型減圧 CVD 装置における高真空 Si 表面への WF_6 - SiH_4 系反応ガスの供給法を確立した。そして、ウェット洗浄した酸化膜パターン付 Si (100) ウェハを成膜前に熱処理すれば、W が 100°C という低温でも Si 表面上のみに選択的に成長することを見いだした。成膜前熱処理後、約 150°C での Si 表面への W 膜成長における W 膜厚の反応ガス曝露時間依存性を図 1 に示す。成膜前熱処理を行わない場合、60 分間の反応ガス曝露を行っても Si 表面に W 膜成長は観察されなかった。成

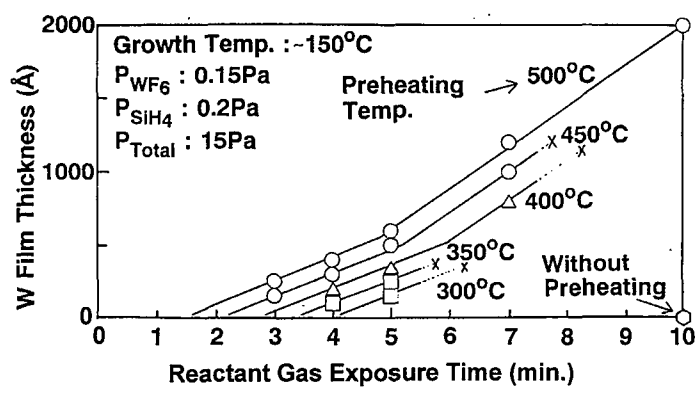


図 1 成膜前熱処理後、Si (100) 表面に成長した W の膜厚の反応ガス曝露時間依存性。

膜前熱処理を行うことにより成長遅れ時間が存在するが、Si 表面に W 膜が成長する。成膜前熱処理温度が高いほど成長遅れ時間は短くなる。

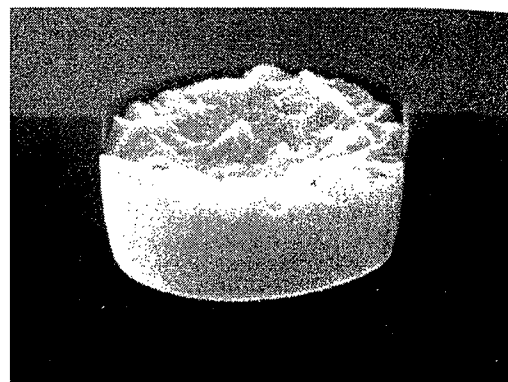
500°C の Ar 雰囲気 で成膜前熱処理後、約 100°C という低温でもコンタクトホール内に選択成長 W を埋め込めることを確認した (図 2)。

3. Si 表面での W 低温選択成長初期過程

ウェット洗浄により Si 表面は水素で終端される。成膜前熱処理により Si 表面の終端水素は脱離する事を確認した。Si 表面に成膜前熱処理後約 100°C と約 150°C で W 膜を成長させた場合、Si 表面の終端水素量が少ない表面ほど W 膜の成長遅れ時間は短くなることから、終端水素が W 膜成長を阻害すると考えられる。約 100°C における Si 表面の W 核密度の反応ガス曝露時間依存性を図 3 に示す。反応ガス曝露後、W 核ははじめ観察されず、ある時点で急激に増加し、核同士の結合により減少する。W 核発生の遅れは Si 表面の終端水素が W 核発生・成長を抑制し、W 核発生サイトは終端水素が少ないほど多いと考えられる。

約 100°C での成長した W 原子の面密度の反応ガス曝露時間依存性を図 4 に示す。W 原子は W 核発生開始前にも Si 表面に吸着し、その吸着速度は Si 表面の終端水素量が少ないほど高い。また、ある量の W 原子が吸着した時点で W 核が発生する。これらの傾向は約 150°C の場合も同様にみられた。Si 表面の終端水素が W 原子の吸着を抑制すると考えられる。

約 100°C で WF₆ のみ、WF₆ と SiH₄、WF₆ のみを 10 分間曝露後 SiH₄ を添加した終端水素のない Si 表



Preheating Temp.: 500°C
W Growth Temp.: ~100°C 1000Å

図 2 500°C の Ar 雰囲気 で成膜前熱処理後、約 100°C でコンタクトホールへ低温選択成長 W を埋め込んだ結果。(P_{WF₆}=0.15Pa、P_{SiH₄}=0.2Pa、P_{Total}=15Pa)

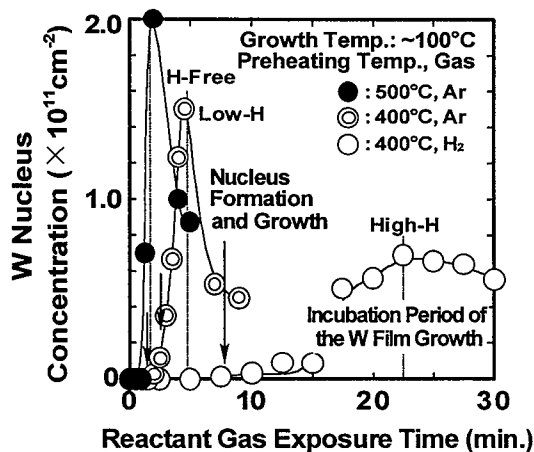


図 3 成膜前熱処理後の約 100°C での W 核密度の反応ガス曝露時間依存性。成膜前熱処理は 15Pa で行った。(P_{WF₆}=0.15Pa、P_{SiH₄}=0.2Pa、P_{Total}=15Pa)

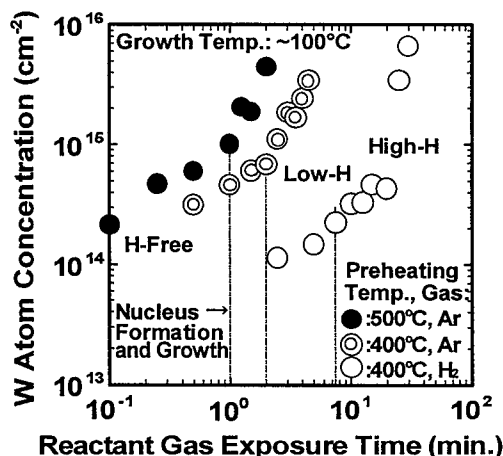


図 4 成膜前熱処理後の約 100°C での W 原子面密度の反応ガス曝露時間依存性。成膜前熱処理は 15Pa で行った。(P_{WF₆}=0.15Pa、P_{SiH₄}=0.2Pa、P_{Total}=15Pa)

面の W 原子吸着量の WF_6 曝露時間依存性を図 5 に示す。 WF_6 曝露のみで Si 表面に W 原子は吸着する。 WF_6 と SiH_4 を同時に曝露するとある量の W 原子が吸着するまでは W 原子吸着量の違いは観察されず、その後急激に増加する。また、 WF_6 のみの曝露によりある量の W 原子を吸着させた後では SiH_4 は W 成長を促進させる効果があり、 SiH_4 は W 核発生に寄与すると考えられる。一方 SiO_2 上では WF_6 曝露後、 SiH_4 の有無に関わらず W 原子は約 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 程度吸着して飽和し、W 核が発生しないことがわかった。

4. W 表面での WF_6 と SiH_4 の反応

W 表面を約 100°C で 0.15Pa の WF_6 と 0.2Pa の SiH_4 に交互に曝露した後の W $4f$ 、Si $2p$ 、F $1s$ の XPS スペクトルを図 6~8 に示す。W 表面を WF_6 に曝露すると、Si 表面同様に W^0 のピーク及び W^{VI} の成分が観察される (図 6 中 a)。また、Si のピークは観察されない (図 7 中 a) が、F (-W) のピークが約 684eV 付近に観察される (図 8 中 a)。これらの結果から、 WF_6 に曝露した W 表面は、吸着した WF_x で覆われていると考えられる。

さらに WF_6 に曝露した W 表面を SiH_4 に曝露すると、 W^{VI} のピーク強度 (図 6 中 b)) は SiH_4 曝露前 (図 6 中 a)) と比較して減少する。また、 Si^{IV} のピーク (図 7 中 b)) が現れ、F (-W) のピーク強度は減少し、新たに 686eV 付近に F (-Si) のピークが現れる (図 8 中 b))。これらの結果から、 SiH_4 は表面

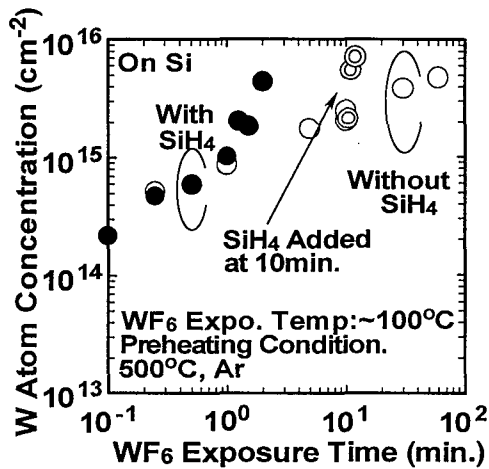


図 5 Ar 雰囲気中で成膜前熱処理を行った後、約 100°C で WF_6 と SiH_4 に曝露した Si 表面の W 原子吸着量の WF_6 曝露時間依存性。($P_{WF_6}=0.15\text{Pa}$ 、 $P_{SiH_4}=0.2\text{Pa}$ 、 $P_{Total}=15\text{Pa}$)

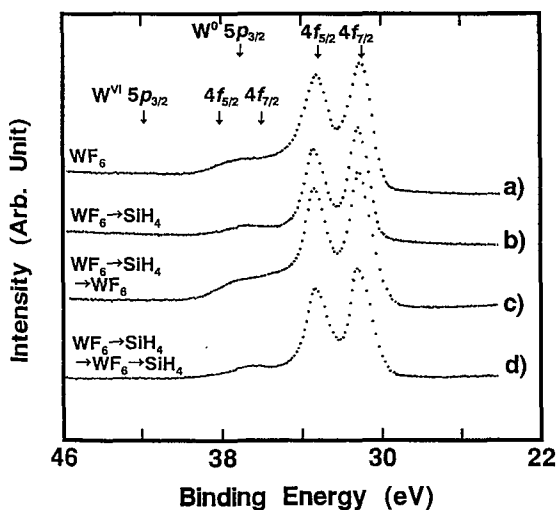


図 6 約 100°C で WF_6 と SiH_4 に交互に曝露した W 表面の W の XPS スペクトル。既知の W^0 と W^{VI} の $4f_{7/2}$ 、 $4f_{5/2}$ ピークエネルギー位置を矢印で示した。($P_{WF_6}=0.15\text{Pa}$ 、 $P_{SiH_4}=0.2\text{Pa}$ 、 $P_{Total}=15\text{Pa}$)

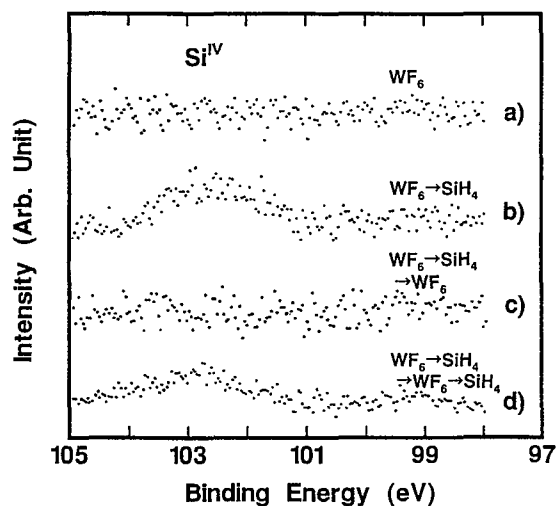


図 7 約 100°C で WF_6 と SiH_4 に交互に曝露した W 表面の Si $2p$ の XPS スペクトル。($P_{WF_6}=0.15\text{Pa}$ 、 $P_{SiH_4}=0.2\text{Pa}$ 、 $P_{Total}=15\text{Pa}$)

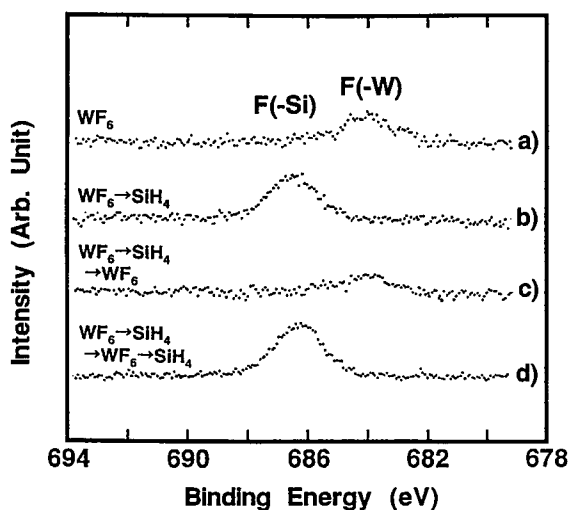


図8 約100°CでWF₆とSiH₄に交互に曝露したW表面のF 1sのXPSスペクトル。(P_{WF₆}=0.15Pa、P_{SiH₄}=0.2Pa、P_{Total}=15Pa)

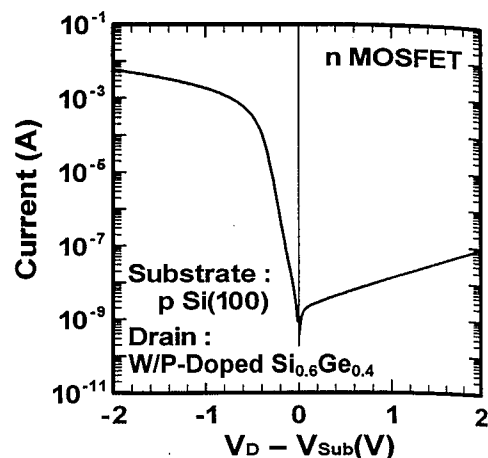


図9 ソース・ドレイン部分を局所 W/極薄 P-Doped Si_{0.6}Ge_{0.4} (~50nm 厚) /極浅 n⁺拡散層 (~10nm) 構造の微細 nMOSFET のドレイン-基板間の I-V 特性。W 膜は 500°C、15Pa の Ar 雰囲気中で成膜前熱処理を行った後、200°C で WF₆ のみに 3 分間曝露し、その後 WF₆ と SiH₄ に曝露し成膜した。(P_{WF₆}=0.15Pa、P_{SiH₄}=0.2Pa、P_{Total}=15Pa)

の WF_x から F 原子を受け取り、F 原子を含む Si 系吸着種の形で吸着すると考えられる。

さらに上記の SiH₄ を曝露した表面に続けて WF₆ に曝露すると、W^{VI} のピーク強度は再び増加する (図 6 中 c))。一方、Si^{IV}、F (-Si) のピークは再びほとんど消滅する。(図 7-8 中 c))。したがって、WF₆ 曝露により Si 系吸着種は表面から Si フッ化物の形で脱離し、表面は再び WF_x で覆われていると考えられる。

5. 選択成長 Doped Si_{1-x}Ge_x と W のコンタクト特性

P-Doped Si_{1-x}Ge_x と選択成長 W とのコンタクト抵抗は Ge 比率 x にあまり依存しないが、B-doped Si_{1-x}Ge_x の場合、Ge 比率が増加するほどコンタクト抵抗が減少した。これは、Si_{1-x}Ge_x の Ge 比率 x を増加させると、価電子帯側でバンドオフセットが生じることによるとして説明できる。

微細 MOSFET のソース・ドレイン部のみに選択成長 W/極薄 P-Doped Si_{0.6}Ge_{0.4} (~50nm 厚) /極浅 n⁺拡散層 (~10nm) 構造を製作した。ドレイン-基板間の I-V 特性を測定した結果を図 9 に示す。ドレイン-基板間での良好な pn ダイオード特性は、本研究で実現した W の低温選択成長が極微細デバイス製作にきわめて有効であることを示している。

6. まとめ

基板加熱型高成長減圧 CVD 装置を用いて WF₆-SiH₄ 系による W 膜の選択成長の約 100°C という低温化を実現した。そして、Si 及び W 表面での WF₆ と SiH₄ の吸着・反応過程に関する知見を得ると同時に W の低温選択成長の微細 MOSFET への適用の有効性を明らかにした。

審査結果の要旨

Si 集積回路の大容量化・高速化にともない、素子寸法の微細化が進められ、ますます精密な材料加工プロセスの開発が必要とされている。その中で、配線の分野では、高アスペクト比のコンタクトホールへの金属埋め込みや極薄ソース/ドレイン層上への金属裏打ち等の選択成長技術は必要不可欠となっている。WF₆-SiH₄系の化学気相成長(CVD)法によるタングステン(W)膜の選択成長においては、従来の成膜温度(250-350°C)ではWF₆のSi還元のため、下地Siがエッチングされるという問題がある。著者はSi系半導体デバイスの極微細化に対応することを念頭において、WF₆-SiH₄系でのWの低温選択成長とその反応過程について研究した。本論文は、これらの成果をまとめたもので全文6章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、基板加熱型CVD装置において、高清浄Si表面へのWF₆-SiH₄系反応ガスの供給法を確立し、ウェット洗浄した酸化膜パターン付Si(100)ウェハを成膜前に熱処理すれば、Wが100°Cという低温でもSi表面上のみに選択的に成長することを見いだしている。これらは、実用上きわめて有効な知見である。

第3章では、Si(100)表面でのWの成長初期において、ウェット洗浄によりSi表面に終端した水素がWF₆の表面吸着を阻害していること、ある量のW原子が吸着した時点でSiH₄還元によりW核発生が開始すること、また、Si酸化膜上ではW原子は吸着するがW核発生が生じないことを見いだしている。

第4章では、W表面でのW成長におけるWF₆とSiH₄の表面吸着・反応に関して、WF₆とSiH₄を交互に供給した表面の元素分析から、SiH₄は表面からFを受け取り吸着しそのSi系吸着種を脱離させる形でWF₆が吸着するとして説明している。これは表面吸着・反応の機構に関する重要な知見である。

第5章では、ソース・ドレイン領域をW/極薄ドーフトSi_{1-x}Ge_x(50nm)/拡散層(~10nm)の構成とした微細MOSトランジスタを試作し、W成膜温度200°Cで拡散層-基板間のpn接合が破壊されないことを確認している。これは実用上きわめて重要な成果である。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、CVD法によるWの低温選択成長を実験的に研究し、Si系半導体デバイスの極微細化のための幾つかの重要な知見を得たもので、電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。