

	ノ	ジ	ン	テ
氏名	盧	鎮	台	
授与学位	博士	(工学)		
学位授与年月日	平成	15	年	9
学位授与の根拠法規	学位規則	第	4	条
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	Si-Ge-C系薄膜と金属との接合に関する研究			
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
		東北大学教授	庭野	道夫
			東北大学助教授	櫻庭
				政夫

## 論文内容要旨

### 1. はじめに

Si 集積回路の大容量化・高速化に伴い、MOS 素子の微細化・高駆動力化が必要とされている。このため、MOS 素子のチャネル部やソース・ドレイン部への Si-Ge-C 系IV族半導体薄膜の導入による Si のバンドエンジニアリング<sup>1)</sup>が必要不可欠となっている。その中で、配線の分野ではコンタクトホールへの金属の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の WF<sub>6</sub>-SiH<sub>4</sub>系による W の選択成長技術と Si-Ge-C 系薄膜と金属との低抵抗コンタクト形成技術の開発が大きな課題となっている。一方、従来の W 成膜温度(250-350°C)では WF<sub>6</sub>の還元による基板のエッチングや表面荒れが増加する問題があるため、Si-Ge-C 系薄膜上での W 成膜温度のより一層の低温化ならびに反応機構の解明が必要不可欠である。本研究では、MOS 素子の自己整合型ソース・ドレインとして用いる Si-Ge-C 系IV族半導体<sup>2)</sup>と選択成長 W との界面反応や低抵抗接合形成について研究した。

### 2. Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 上での CVD-W の表面反応

CVD 法を用いた W 選択成長により Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 表面との高品質な界面を形成するため、200°C という低温での WF<sub>6</sub> と Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> との反応及び Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 上の W の成長について研究した。XPS による化学結合状態と W 原子密度の分析結果(図 1) と AFM による表面荒れの評価結果(図 2)から、W の堆積量は Ge 比率によらず WF<sub>6</sub> 供給時間と共に増加して飽和し、WF<sub>6</sub> の基板表面での反応が自己制限される傾向がある。また、Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> の Ge 比率が増加するほど W 原子の

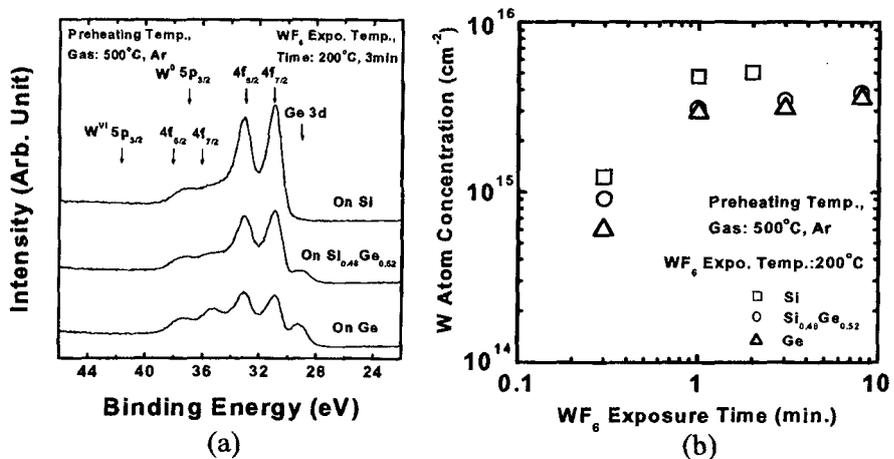


図 1 Si、Si<sub>0.48</sub>Ge<sub>0.52</sub>、Ge 表面へ 200°C で(a) WF<sub>6</sub>のみを 3 分間供給した後の W4f の XPS スペクトル (b) WF<sub>6</sub>のみを供給した後の W 原子密度の反応ガス供給時間依存性

う低温での WF<sub>6</sub> と Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> との反応及び Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 上の W の成長について研究した。XPS による化学結合状態と W 原子密度の分析結果(図 1) と AFM による表面荒れの評価結果(図 2)から、W の堆積量は Ge 比率によらず WF<sub>6</sub> 供給時間と共に増加して飽和し、WF<sub>6</sub> の基板表面での反応が自己制限される傾向がある。また、Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> の Ge 比率が増加するほど W 原子の

堆積量や表面荒れの増加が抑制されることから、Si 表面と比較して  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  や Ge 表面では  $\text{WF}_6$  が反応しにくく、 $\text{WF}_6$  による基板のエッチングが少ないことを見いだした。また、W の吸着および成膜温度を  $200^\circ\text{C}$  まで低温化することにより、 $\text{WF}_6$  による基板のエッチングを  $11\text{\AA}$  以下に抑制した。さらに、 $\text{SiH}_4$ - $\text{WF}_6$  系で成膜した W 薄膜の結晶性と比抵抗は(図 3)、Ge 比率によらず  $\text{SiH}_4$  と  $\text{WF}_6$  の分圧比に大きく依存しており、 $P_{\text{SiH}_4}/P_{\text{WF}_6}$  が 1 以下の場合には比抵抗が低い  $\alpha$ -W( $40\text{--}70\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ )、1.6 以上の場合には比抵抗が高い  $\beta$ -W あるいはアモルファス( $260\text{--}320\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ )、1 から 1.6 の間では  $\alpha$ -W と  $\beta$ -W が混合している結晶性となる。また、W 薄膜と基板との密着性は分圧比が高い方が優れる一方、 $\text{SiO}_2$  マスクを用いた場合の選択成長性は分圧比が低い方が優れている。

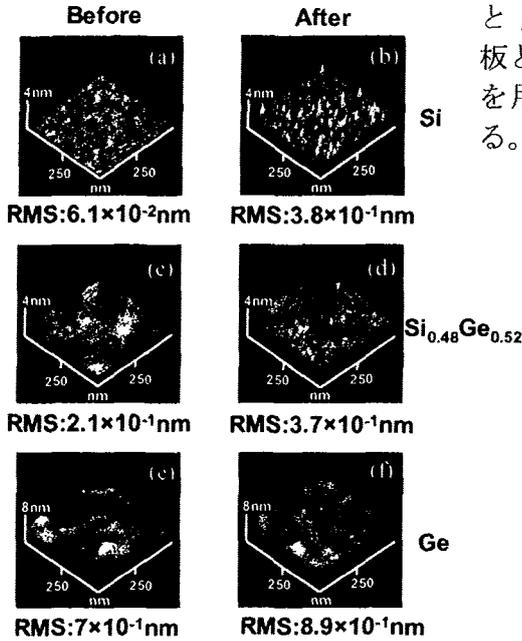


図 2 Si、 $\text{Si}_{0.48}\text{Ge}_{0.52}$ 、Ge 表面へ  $200^\circ\text{C}$  で  $\text{WF}_6$  のみを 3 分間供給した前後の表面の AFM 像; 測定誤差 (a)  $\pm 0.15 \times 10^{-2}\text{nm}$  (b)  $\pm 0.14 \times 10^{-1}\text{nm}$  (c)  $\pm 0.18 \times 10^{-1}\text{nm}$  (d)  $\pm 0.15 \times 10^{-1}\text{nm}$  (e)  $\pm 0.76 \times 10^{-1}\text{nm}$  (f)  $\pm 1.81 \times 10^{-1}\text{nm}$

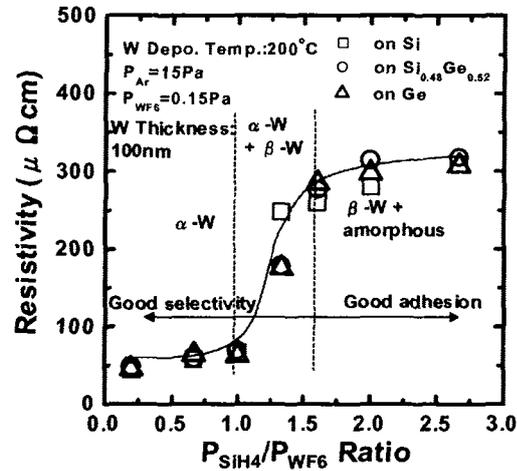


図 3 Si、 $\text{Si}_{0.48}\text{Ge}_{0.52}$ 、Ge 表面上に成膜した W の結晶性と比抵抗の分圧比 ( $P_{\text{SiH}_4}/P_{\text{WF}_6}$ ) 依存性

### 3. 熱処理による $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ の不純物(B or P)とキャリア濃度との関係<sup>3,4)</sup>

$\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  薄膜と金属とのコンタクト抵抗を決定する主要因である  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  薄膜のキャリア濃度について研究した。  $550^\circ\text{C}$  での CVD 法によりエピタキシャル成長した B 及び P ドープ  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  薄膜において、B ドープ  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  薄膜のキャリア濃度は Ge 比率によらず  $2 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$  は Ge 比率

によらず  $2 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$  までほぼ B 濃度と一致するが、  $6 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$  で飽和し、電気的に不活性な B が増加する。 P ドープの場合、Ge 比率 0.48 以下ではキャリア濃度は Ge 比率によらず  $2 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$  までほぼ P 濃度と一致するが、Ge 比率 0.51 以上では電気的に不活性な P が増加する。また、B 及び P ドープ共に C 比率が増加するほど電気的に不活性な不純物(B 及び P)が増加する傾向に

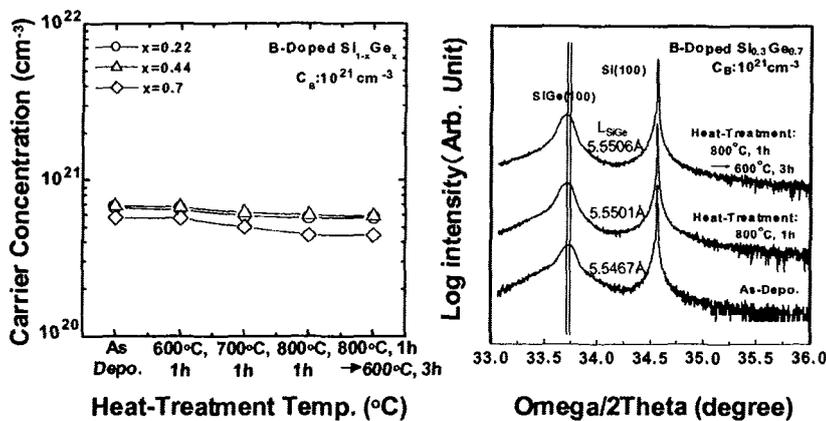


図 4 (a) B ドープ  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  のキャリア濃度の熱処理温度依存性 (b) B ドープ  $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$  の熱処理前後の XRD スペクトル

ある。さらに、 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  薄膜の高キャリア濃度化のため、熱処理による不純物の固溶度の変化並びに不純物の活性化・不活性化現象を定量的に明らかにした。B ドープ  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $C_B=10^{21}\text{cm}^{-3}$ ) の場合(図 4-a)、 $700^\circ\text{C}$  以上での熱処理によりキャリア濃度は減少し、その後の低温熱処理でもキャリア濃度は回復しないことがわかった。XRD による格子定数の測定結果から(図 4-b)、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  成膜時に B の多くは非平衡状態で置換位置に取り込まれるが、熱処理により置換位置の B の一部が格子間位置に入るとともにクラスタ形成が進行し、電気的に不活性になると考えられる。P ドープ  $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$  ( $C_P=10^{20}\text{cm}^{-3}$ ) と  $\text{Si}_{0.54}\text{Ge}_{0.44}\text{C}_{0.02}$  ( $C_P=10^{20}\text{cm}^{-3}$ ) の場合(図 5-a)、 $800^\circ\text{C}$  の高温熱処理後キャリア濃度が熱処理前よりそれぞれ 2 倍と 2.7 倍増加し、その後の低温熱処理ではキャリア濃度が減少することがわかった。XRD 結果から(図 5-b と 5-c)、 $800^\circ\text{C}$  での高温熱処理後格子間位置の P の一部は置換位置に入って活性化になるが、C は高温熱処理により置換位置から格子間位置に入ることがわかった。

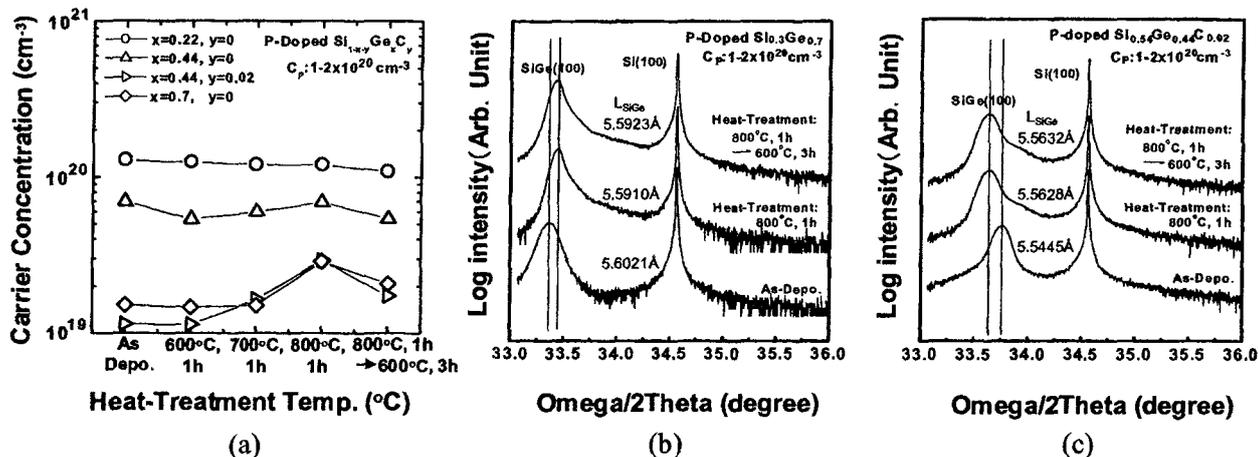


図 5 (a) P ドープ  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  のキャリア濃度の熱処理温度依存性 (b) P ドープ  $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$  の熱処理前後の XRD スペクトル (c) P ドープ  $\text{Si}_{0.54}\text{Ge}_{0.44}\text{C}_{0.02}$  の熱処理前後の XRD スペクトル

#### 4. B 及び P ドープ $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ と CVD-W とのコンタクト抵抗率<sup>5,6)</sup>

極微細化素子において不可欠となる  $10^{-8}\Omega \cdot \text{cm}^2$  台の低コンタクト抵抗率を実現するため、B 及び P ドープ  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  と選択成長 W とのコンタクト抵抗率とキャリア濃度・Ge 比率・C 比率との関係について調べた。W 選択成長は  $\text{WF}_6$  のみを供給し基板表面に W 原子を十分吸着させた上で、密着性と選択成長性の両方が得られる図 3 の  $P_{\text{SiH}_4}/P_{\text{WF}_6}=1.6$  の条件で行った。P ドープ  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  の

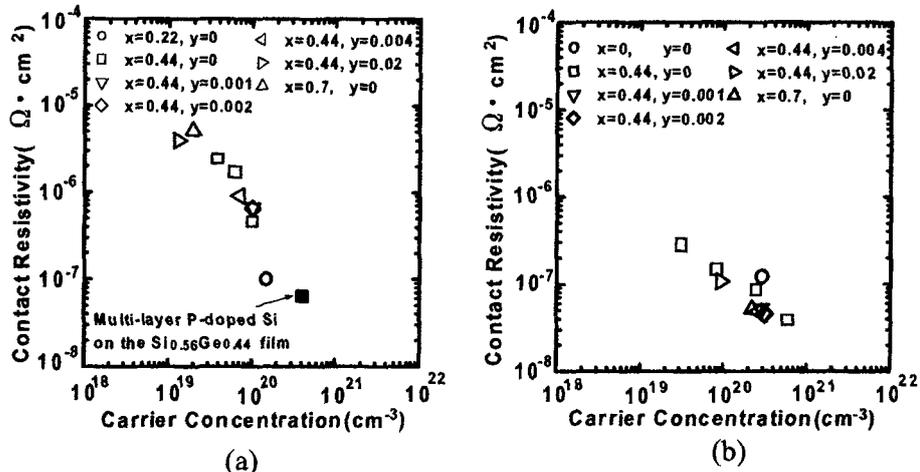


図 6 (a) P 及び(b) B ドープ  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  と CVD-W とのコンタクト抵抗率

場合(図 6-a)は、Ge と C 比率によらず、キャリア濃度の増加とともにコンタクト抵抗率は減少する。一方、Ge 比率と C 比率が高いほど電気的に不活性な P が増加することからキャリア濃度は減少し、コンタクト抵抗率は大きくなる。したがって、P ドープ  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  の場合、コンタクト抵抗率を下げるためには低 Ge 比率と低 C 比率が有効である。この問題を

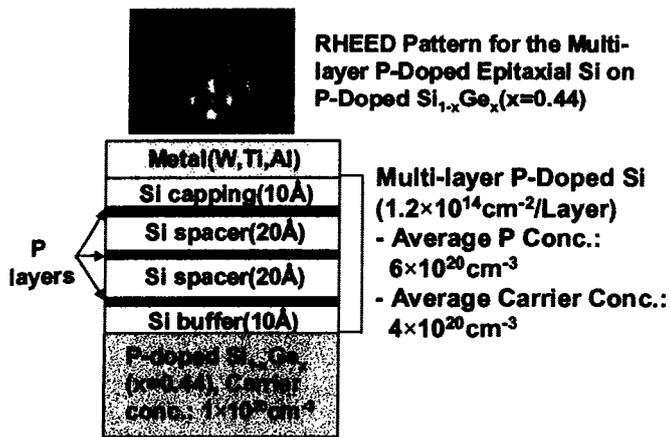


図7 多層 P ドープ Si 薄膜の構造

改善するために、図7のように  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  薄膜表面に  $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  の高キャリア濃度の多層 P ドープ Si 薄膜(6nm 厚)を形成することにより、 $10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$  台の低コンタクト抵抗率を実現した。B ドープ  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  の場合(図 6-b)は、Ge 比率が増加するほどコンタクト抵抗率が減少する。これは価電子帯のシフトによりショットキー障壁の高さが減少するためと考えられる。また、C 比率が 0.004 まではコンタクト抵抗率が若干減少するが、高 C 比率では電気的に不活性な B の増加によりキャリア濃度が減少するため、コンタクト抵抗率が増加する。したがって、B ドープ  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  の場合はコ

ンタクト抵抗率を下げるためには高 Ge 比率と低 C 比率が有効であるとともに、キャリア濃度を  $6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  まで高めることにより  $10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$  台の低いコンタクト抵抗率を実現した。

## 5. まとめ

本研究では、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  上での CVD-W の表面反応について研究を行い、Ge 比率が増加するほど  $\text{WF}_6$  との反応による基板のエッチングが抑制されることを明らかにした。また、熱処理による  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  薄膜の不純物(B or P)とキャリア濃度の関係について研究を行い、熱処理による不純物の固溶度の変化並びに不純物の活性化・不活性化現象を定量的に明らかにし、 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  薄膜中の高キャリア濃度化のためのデータベースを構築した。さらに、B 及び P ドープ  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  と選択成長 W とのコンタクト抵抗率とキャリア濃度・Ge 比率・C 比率との関係について明らかにし、P ドープの場合は  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  薄膜表面に  $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  の高キャリア濃度の多層 P ドープ Si 薄膜(6nm 厚)を形成することにより、B ドープの場合は高 Ge 比率の  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  薄膜を用いてキャリア濃度を  $6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  まで高めることにより、 $10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$  台の低いコンタクト抵抗率を実現した。以上により、B 及び P ドープ  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  と選択成長 W との接合特性、界面反応を明らかにし、Si-Ge-C 系IV族半導体と選択成長 W との低抵抗接合形成のための幾つかの重要な指針を得た。

## 参考文献

- 1) R. A. Soref, J. Appl. Phys. **70** (1991) 2470.
- 2) Y. Yamashiro, T. Kikuchi, M. Ishii, F. Honma, M. Sakuraba, T. Matsuura, J. Murota and T. Tsuchiya, Mat. Sci.Eng. **B-89** (2002) 120.
- 3) J. Noh, S. Takehiro, M. Sakuraba and J. Murota, First International SiGe Technology and Device Meeting (ISTDM), Nagoya, Japan, January 15-17, 2003, p.165-166.
- 4) J. Noh, S. Takehiro, M. Sakuraba and J. Murota, , Appl. Surf. Sci. (in press)
- 5) J. Noh, S. Takehiro, M. Sakuraba, J. Murota, S. Zaima and Y. Yasuda, 2nd Int. Workshop on New Group IV (Si-Ge-C) Semiconductors: Control of Properties and Applications to Ultra Speed and Opto-Electronic Devices, Kofu, Japan, June 2-4, 2002, p.VI-07.
- 6) J. Noh, S. Takehiro, M. Sakuraba, J. Murota, S. Zaima and Y. Yasuda, Appl. Surf. Sci. **212-213** (2003) 679.

# 論文審査結果の要旨

Si 集積回路の大容量化・高速化に伴い、MOS 素子の高駆動力化・低消費電力化のための微細プロセスの開発はめざましいものがある。それと同時に Si-Ge-C 系IV族半導体薄膜の導入による Si のバンドエンジニアリングが必要不可欠となっている。その中で、配線の分野では、コンタクトホールへの金属の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の選択成長技術と Si-Ge-C 系薄膜と金属との低抵抗コンタクト形成技術の開発が重要な課題となっている。著者は、Si-Ge-C 系薄膜を用いた Si 系デバイスの高性能化を念頭において、Si-Ge-C 系薄膜と選択成長 W との接合形成について研究した。本論文は、これらの成果をまとめたもので全文 5 章よりなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、 $WF_6$  を原料ガスとして用いた W 選択成長において、 $WF_6$  と  $Si_{1-x}Ge_x$  との反応の制御について述べている。200°C という低温では、W 堆積量は  $WF_6$  供給時間と共に増加し、 $WF_6$  反応が自己制限的に飽和する傾向があること、また  $Si_{1-x}Ge_x$  の Ge 比率が増加するほど、 $WF_6$  による  $Si_{1-x}Ge_x$  のエッチングが抑制されることを明らかにしている。さらに、 $SiH_4$ - $WF_6$  系での W 薄膜低温形成条件、特に  $SiH_4$  と  $WF_6$  の分圧比と W 選択成長性・ $Si_{1-x}Ge_x$  と W との密着性・W 薄膜の結晶性・比抵抗の関係を明らかにしている。これらは、IV族半導体表面への高品質 W 薄膜選択成長に関する極めて重要かつ実用的な知見である。

第 3 章では、 $Si_{1-xy}Ge_xC_y$  薄膜と金属とのコンタクト抵抗を決定する主要因である  $Si_{1-xy}Ge_xC_y$  薄膜のキャリア濃度制御について述べている。550°C での CVD 法によりエピタキシャル成長した B 及び P ドープ  $Si_{1-xy}Ge_xC_y$  薄膜において、不純物濃度とキャリア濃度との関係を調べ、熱処理による不純物の固溶度変化並びに不純物の活性化・不活性化現象を定量的に明らかにしている。高濃度の B ドープ  $Si_{1-xy}Ge_xC_y$  の場合、700°C 以上の熱処理により置換位置の B の一部が格子間位置に入りキャリア濃度が減少することを見だし、熱処理によりクラスタ形成が進行し、B が電気的に不活性になるとして説明している。高濃度の P ドープ  $Si_{1-xy}Ge_xC_y$  の場合、P の固溶限界は Ge 比率が高いほど低く、800°C の高温熱処理では格子間位置の P の一部が置換位置に入り活性になるが、その後の低温熱処理では置換位置の P の一部が格子間位置に入り不活性になることを見だしている。また、C は高温熱処理で置換位置から格子間位置に入ることを明らかにしている。これらは、B 及び P ドープ  $Si_{1-xy}Ge_xC_y$  のキャリア濃度制御のための極めて重要な知見である。

第 4 章では、B 及び P ドープ  $Si_{1-xy}Ge_xC_y$  と選択成長 W とのコンタクト抵抗率とキャリア濃度・Ge 比率・C 比率との関係を調べ、P ドープの場合は Si-Ge-C 系薄膜表面に  $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  の高キャリア濃度の多層 P ドープ Si 薄膜(6nm 厚)を形成することにより、B ドープの場合は高 Ge 比率の  $Si_{1-x}Ge_x$  を用いてキャリア濃度を  $6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  まで高めることにより、 $10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$  台の低いコンタクト抵抗率を実現できることを明らかにしている。これらは、MOS 素子の極微細化におけるコンタクト抵抗増大の抑制のための極めて重要な成果である。

第 5 章は結論である。

以上要するに本論文は、Si-Ge-C 系薄膜上のみへの CVD 法による W の低温選択成長を実験的に研究し、Si 系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。