水素パッシベーション法による W-選択 CVD 技術と浅接合 コンタクト形成への応用

小杉敏彦* 石井 仁** 有田睦信***

1. はじめに

大規模集積回路の設計ルールは時代とともに縮小されており、その中で微細で抵抗の低い金属・半導体接合の形成技術が必要とされている。集積回路全体の性能を決める要因としてはトランジスタそのものの性能が大きな割合を占めることは言うまでもないが、設計ルールの縮小された今日では配線抵抗や寄生容量に基づく配線遅延が無視できない状態になりつつある。この中でコンタクト径の微細化が進むと、半導体と金属の接合部の接合抵抗は配線抵抗の大きな部分を占めるようになり、そのばらつきの低減が重要となる。また、コンタクトは直接トランジスタに接続される部分であるため、電流端子としてだけでなくデバイス特性の改善を目的とした工夫がなされている。サリサイド技術・張り付け技術はその典型的な例である。これらはトランジスタのゲート、ソース、ドレイン領域それぞれを低抵抗のシリサイドまたは薄い金属膜で覆うことでデバイス特性の向上をはかる方法である。上記の構造はトランジスタ内部の電流の流れる主要な部分が低抵抗のシリサイドあるいは金属薄膜で置き換えられるため不要な寄生抵抗が抵抗できるうえ、レイアウトなどの回路構成も容易になる利点がある。さらに SOI デバイスでは寄生バイポーラ効果などの抑制効果もあり、総合的に見た集積回路の性能向上が期待できることから、各 LSI メーカーが開発を進めている。

コンタクト抵抗を低減するための一般的な配慮は、Si に

対して障壁高さの低い金属を選ぶ、Si を高濃度にドーピングするなどであるが、その他の要因としてコンタクト形成前の Si 表面処理がきわめて重要であることが知られている。この Si 表面処理としてはフッ酸(HF)系ウェット処理による水素終端表面の形成が一般に行われており、我々のグループでもこれまで様々なタイプの Si 表面の HF 系ウェット処理特性を調べ、その改善法を検討してきた⁽¹⁾。この中で、p タイプ高濃度 Si(以下 p^+ -Si)上ではコンタクト特性が著しく不安定であり、処理条件に依存してコンタクト特性が大きく変化することが当初から観察されていた。同様の表面処理を施した n タイプ高濃度 Si(以下 n^+ -Si)上のコンタクト特性が常に良好であることから、 p^+ -Si 表面の HF 系ウェット処理固有の問題であることが示唆される。またフッ酸処理直後であっても p^+ -Si 表面は親水性が強く、水素終端表面特有の明瞭な疎水性は観察されない。このことも、 p^+ -Si には HF 系ウェット処理に何らかの問題があることを示唆している。 p^+ -Si の本質的な特性により HF 系ウェット処理の効果があまり期待できないとすると、単にこの処理の最適化を行うだけで抜本的な解決法を見つけるのは難しいと考えられる。

このような p^+ コンタクトの問題を解決するために、我々は水素パッシベーション⁽²⁾と HF 系ウェット処理を組合せた新しい表面処理技術を考案・開発した⁽³⁾。まず、水素プラズマを用いた水素パッシベーションにより p^+ -Si の電気的に活性な不純物を 1/10 程度まで減少させる。キャリア濃度から判断するともはや p タイプ低濃度 Si(以下 p^- -Si)に近い状態である。この時、単結晶性を維持するように低損傷で水素

* NTT LSI 研究所研究主任(〒243-01 厚木市森の里若宮3-1)

** NTT LSI 研究所主任員

*** NTT LSI 研究所 ST リーダー

Selective W-CVD by Hydrogen Passivation Technology and Application to Contact Formation on Shallow Junction; Toshihiko Kosugi, Hiromu Ishii, Yoshinobu Arita (LSI Laboratories, NTT, Atsugi)

Keywords: hydrogen passivation, hydrogen termination, p^+ -silicon, hydrofluoric treatment, tungsten chemical vapor deposition

1996年2月2日受理

パッシベーションを行う。その後、HF 系ウェット処理を行い水素終端表面を形成する。p⁻-Si は容易に水素終端されるから、水素パッシベーションにより作られた疑似的な p⁻-Si も容易に水素終端されるはずである。コンタクト電極形成工程が終了した後、熱処理を行い不純物を再活性化する。水素パッシベーションの効果は 570 K 程度の熱処理で解消されるため、高温の熱処理を必要としない。以上が我々の提案する表面処理法の手順および考え方である。この方法に我々が期待しているのは p⁺ 高濃度基板を直接扱う必要がなくなることである。そのためには水素パッシベートされた p⁺-Si が、キャリア濃度のみでなく、その表面反応特性まで p⁻-Si と同等に変わることが必要である。

そこで検討項目として、まず水素プラズマ照射による水素パッシベーション特性をホール測定、TEM 観察により調べた。次に、様々なタイプの Si の HF 処理特性を接触角法、昇温脱離法(TDS), Auger 電子分光法(AES)を用いて調べた。この中で、p⁻, n⁻, n⁺ タイプの Si 表面上とは異なり、p⁺-Si 表面での水素終端表面形成が容易には進行しないことを指摘する。また水素終端された p⁺-Si 表面は水洗により急速に変化し、通常いわれているような水素終端表面の安定性は期待できないことを示す。また水素パッシベーションによりキャリアを失った p⁺-Si の HF 処理特性が著しく改善され、それが p⁻-Si とほぼ同じものになることを示す。最後に張り付け技術への応用として、水素パッシベーションと HF 処理の併用により形成した水素終端表面に W-選択 CVD 法により W コンタクトを形成し特性を評価する。

2. 水素パッシベーションの方法と特性

検討には面方位(100)の Si 基板を用いた。表 1 が高濃度拡散層のイオン注入条件である。これにより接合深さ約 0.1 μm のきわめて浅い pn 接合が基板表面に形成される。図 1 に RTA 後の B と F およびキャリア濃度の深さ分布を示す。表面近傍のキャリア濃度は約 $1.0 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ である。As 注入基板の As およびキャリアの深さ分布は示していないが図 1 と同様である。図 2 は水素パッシベーションに用いた水素プラズマ照射装置である。カソードカップリングモードによ

表 1 基板作成条件.

	p ⁺ 拡散層	N ⁺ 拡散層
基 板	n ⁻	p ⁻
イオン種	Si ⁺ , BF ₂ ⁺	As ⁺
イオンエネルギー(keV)*	20, 15	15
ドーズ(m ⁻²)	2×10^9	4×10^{19}
RTA	1223 K, 15 s, N ₂	

* 5 nm パッド酸化膜を通して注入

図 1 p⁺ 基板のキャリア分布および不純物分布. キャリア密度は低度率からの概算.

図 2 水素プラズマ照射装置.

図 3 キャリア密度の水素プラズマ照射時間依存性. 初期濃度により規格化されている.

り水素は加速されて基板に照射される。典型的なプラズマ照射条件は、H₂ 流量 : $33.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, N₂ 流量 : $0.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, 圧力 : 53 Pa, 高周波電力 : $0.75 \times 10^4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ($7.5 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$), 基板温度 : 室温である。このときのセルフバイアスは約 150 V であった。N₂ は水素プラズマによる Si のエッチングを抑止するために添加している。この結果 Si のエッチングレートは 0.005 nm/s 以下に抑制される。図 3 はキ

図4 パッシベートされた基板のアニールによるキャリア密度の回復特性。アニールは13 Pa 水素中で600 s 行った。測定方法は図3 と同じ。

キャリア密度の水素プラズマ処理時間依存性である。ホール測定を用い表面から深さ40 nm までの平均値を測定した。処理時間60 s でキャリア密度を約1桁低下させることが可能である。p⁺-Si のみでなく n⁺-Si も水素パッシベーションによりキャリア密度が減少するが、n⁺-Si は後に述べる HF 処理特性・コンタクト特性に顕著な変化は見られなかった。図4 はキャリア密度のアニールによる回復特性である。基板はあらかじめ40 s、プラズマ照射されている。すでに報告されている B-H や As-H の消滅する温度(473 K)で、大幅なキャリア密度の回復が見られるがこの段階では100%回復には至らず、アニール温度の増加に伴い徐々に初期密度に漸近していく傾向が見られた。これは、水素パッシベーションによるキャリア密度の減少だけでなく、プラズマ損傷などによる影響も含まれているためと考えている。このキャリア密度減少がコンタクト特性に与える影響については後ほど述べる。

図5 は60 s プラズマ照射された p⁺-Si の断面 TEM 写真である。プラズマ照射直後も表面は単結晶性を維持しており、侵入した水素に起因すると思われる弾性歪層が見られる。753 K のアニール後はプラズマ照射による影響は全く見えなくなる。n⁺-Si の TEM 観察も同じ結果であった。いわゆるプレートなどの水素誘起欠陥は高濃度基板では観察されず、歪層も753 K の熱処理で消滅することがわかった。

3. 水素パッシベーションのフッ酸処理特性に与える影響

次に接触角法により HF 処理特性を評価した。これは、水素終端の進行に伴い Si の表面エネルギーが減少し疎水性を示す(接触角が大きくなる)ことを利用し、水素終端の程度を評価する方法である。以下の検討では参照試料(p⁻と表示)として B ドープ、キャリア濃度 $2 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ の基板を用

図5 水素プラズマ照射された p⁺ 基板の TEM 写真。(a) 未照射、(b) 60 s 照射後、(c) 60 s 照射されたものを553 K アニール後、(d) 60 s 照射されたものを753 K アニール後。アニールは13 Pa 水素雰囲気600 s。

いた。図6 は0.5% HF 処理時間に対する p⁺-Si 表面の接触角をプラズマ照射時間をパラメータにして示してある。照射時間に伴って p⁺-Si の特性が p⁻-Si に漸近することがわかる。40 s 処理の p⁺-Si では、もはや p⁻-Si と区別がつかない。図示していないが、60 s 処理した p⁺-Si も40 s 処理したものと同じ特性を示した。図7 は接触角の水洗時間依存性である。水洗の前に p⁺-Si は0.5% HF で120 s 処理されたおり、接触角は飽和値に達している(図6 参照)。プラズマ処理されていない p⁺-Si (□) は数分で親水性の表面(接触角: 0~10°)に戻っていき、HF 濃度を50%に増加しても接触角の

図6 p^+ 基板接触角の0.5%HF処理時間依存性. パラメータは水素プラズマ照射時間.

図7 p^+ 基板接触角の水洗時間依存性.

減少は抑制できない(Δ). 一方, 60 s プラズマ処理された p^+ -Si($\circ$, $\blacktriangle$) は p^- -Si($\diamond$) と同様に安定に初期接触角を維持できるようになる. 図8は重水希釈 HF 溶液処理(以下 DF 処理)により重水素終端された基板からの D_2^+ ($m/e=4$) の昇温脱離信号である. 重水素終端を行ったのは, 表面からの水素の信号と基板内部からの信号を分離するためと, 定量性を高めるためである. 0.5%DF 処理された p^+ -Si($\bullet$) は信号強度が弱く明瞭なスペクトルを示さない. 一方, 60 s プラズマ処理された p^+ -Si($\circ$) は p^- -Si(実線)と同様(100)面固有の β_1, β_2 ピークを明瞭に示し信号強度も p^- -Si と一致する. ここで, 5%DF 処理された p^+ -Si($\blacksquare$)からは小さいながらも β_1, β_2 ピークが観察されている. これから, p^+ -Si では水素の被覆率は低い水素終端表面の構造は p^- -Si とほぼ同じであると考えている. 図9は0.5%HF 処理後の p^+ -Si 表

図8 重水素終端された基板からの TDS 信号. 括弧内は DF 溶液の濃度, 処理時間は0.5%は 30 s, 5%は 60 s.

図9 0.5%HF 処理された p^+ 基板の AES スペクトル. HF 処理時間がスペクトルの上に示してある.

面を AES により評価した結果である。プラズマ処理されていない p^+ -Si 表面は 120 s の HF 処理のあとも多くの酸素が検出され、さらに SiO_2 の存在を示す Si/LMM ピークのケミカルシフト成分も見られる。対照的に 60 s プラズマ処理された p^+ -Si は、 p^- -Si と同様に 30 s の処理時間で酸素の少ない水素終端表面特有のスペクトルを示すようになる。以上から水素プラズマ処理された p^+ -Si は HF 処理に対して、 p^- -Si とほぼ等価な表面特性を示すことがわかった。

4. W 選択成長への応用

次に、この方法で形成した水素終端表面に W を選択成長しコンタクト特性を評価する。図10に工程の流れを示す。希フッ酸の代わりにバッファードフッ酸水溶液[1:120=HF(50%): NH_4F (40%)、処理時間 30 s]を用いた。水素プラズマ照射は通常 60 s 行った。図11は W 選択成長のレシピである。六フッ化タングステン(WF_6)をシラン(SiH_4)により還元するシラン還元法を用い、Si 消費量(WF_6 と基板 Si の反応により SiF_4 として失われる Si の量)を抑制している。堆積後にその場アニールを行い、密着性の改善とキャリアの再活性化を同時に行っている。図12はコンタクト抵抗のプラズマ処理時間依存性である。 n^+ コンタクトはプラズマ処理

図10 W 選択成長の工程の流れ。

図11 シラン還元法による W 成長レシピ。全圧 13 Pa。

図12 コンタクト抵抗のプラズマ処理時間依存性。ケルビン法による評価。

図13 Si 消費量の W 成長温度依存性。プラズマ処理時間 60 s。

図14 拡散層リーク電流の W 張り付け面積依存性。プラズマ処理時間 60 s。測定電圧 -2 V。拡散層面積 0.2 mm^2 (この領域内に W を成長)。W 周辺長 3.3 mm。左端のみ W 周辺長 $20 \mu\text{m}$ の参照用データ。

に対して依存性を示さない。一方、 p^+ コンタクトはHF処理特性の改善されるプラズマ処理時間でコンタクト抵抗も大幅に低下する。 p^+ -Siで見られたキャリア密度の回復の不完全さはコンタクト抵抗にはあまり影響しないことがわかった。図13はSi消費量のW成長温度依存性をSi表面の後退量で評価したものである。広範囲の温度領域にわたって p^+ 、 n^+ コンタクトともSi消費量はきわめて少ないことがわかる。ケミカルドライエッチングなどの表面を削り取る前処理と異なり、水素パッシベーションによる方法はW成長前にSiをエッチングしないことも低Si消費に寄与している。図14はW成長後の拡散層リーク電流(基板表面に形成したpn接合の逆方向リーク電流)である。Wを張り付ける領域の周辺長を3.3 mmに保ったまま、W張り付け面積を変化させた。リーク電流はW面積に依存せず、W層の形成はリーク電流を増加させないことがわかる。

5. 結 論

水素プラズマによる水素パッシベーションとHF処理を併用することで p^+ -Siの水素終端表面形成が容易になる。こ

の表面にWをシラン還元法により選択成長することで低抵抗かつ低Si消費量で張り付け電極の形成が可能である。

文 献

- (1) Y. Sato and M. Maeda: Jpn. J. Appl. Phys., **33**(1994), 6508.
- (2) C. T. Sha, J. Y. C. Sun and J. J. T. Tzou: Appl. Phys. Lett., **56**(1983), 769.
- (3) T. Kosugi, H. Ishii and Y. Arita: Symp. on VLSI Technol. Dig., (1995), 41.

略 号

SOI : semiconductor on insulator.

TEM : transition electron microscopy, 透過電子顕微鏡.

TDS : thermal desorption spectroscopy, 昇温脱離法.

AES : auger electron spectroscopy, オージェ電子分光法.

CVD : chemical vapor deposition, 化学蒸着法.

SIMS : secondary ion mass spectroscopy, 二次イオン質量分析法.