

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4728953号
(P4728953)

(45) 発行日 平成23年7月20日(2011.7.20)

(24) 登録日 平成23年4月22日(2011.4.22)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 L 21/205 (2006.01) H O 1 L 21/205
C 2 3 C 16/24 (2006.01) C 2 3 C 16/24

請求項の数 29 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2006-513177 (P2006-513177)	(73) 特許権者	500019890
(86) (22) 出願日	平成16年4月21日(2004.4.21)		エーエスエム アメリカ インコーポレイ
(65) 公表番号	特表2006-524439 (P2006-524439A)		テッド
(43) 公表日	平成18年10月26日(2006.10.26)		アメリカ合衆国 85034-7200
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/012239		アリゾナ州 フィーニックス イースト
(87) 国際公開番号	W02004/097897		ユニバーシティ ドライブ 3440
(87) 国際公開日	平成16年11月11日(2004.11.11)	(74) 代理人	100127328
審査請求日	平成19年3月27日(2007.3.27)		弁理士 八木澤 史彦
(31) 優先権主張番号	10/424,207	(74) 代理人	100122817
(32) 優先日	平成15年4月24日(2003.4.24)		弁理士 鈴木 正夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	トッド マイケル エイ.
			アメリカ合衆国 85020 アリゾナ
			フェニックス エヌ. フォーティーンズ
			プレイス 7041

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多結晶 S i 含有膜の堆積方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多結晶 S i 含有膜の堆積方法であって、

第 1 のモフォロジを有する第 1 の S i 含有層を基板上に堆積するステップと、
 前記第 1 のモフォロジを変更するのに有効な期間、前記第 1 の S i 含有層をアニーリングすることによって、アニールされた第 1 の S i 含有層を形成するステップと、

前記アニールされた第 1 の S i 含有層上に、前記第 1 のモフォロジとは異なる多結晶モフォロジを有する第 2 の S i 含有層を堆積するステップとを含み、

前記第 1 の S i 含有層を堆積するステップは、第 1 のシリコン源を含む第 1 の供給ガスを使用して実施され、

前記第 2 の S i 含有層を堆積するステップは、第 2 のシリコン源を含む第 2 の供給ガスを使用して実施され、

前記第 1 のシリコン源は前記第 2 のシリコン源とは異なり、

前記第 1 のシリコン源はトリシランを含む、方法。

【請求項 2】

前記第 1 の S i 含有層は 600 ~ 700 の範囲内の温度で堆積される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記第 1 の S i 含有層をアニーリングするステップは、600 ~ 700 の範囲内の温度で実施される請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記第 1 の Si 含有層は 1 Torr ~ 800 Torr の範囲内の圧力で堆積される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記第 1 の Si 含有層は前記第 2 の Si 含有層の厚さよりも厚さが薄い請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記第 1 の Si 含有層の厚さは 200 以下である請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記第 1 の Si 含有層を堆積するステップは、トリシランを含む供給ガスを使用して実施される請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 8】

前記第 1 の Si 含有層を堆積するステップは、水平流の単一ウェハ反応炉中で実施される請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記第 1 の供給ガスは、前記第 2 の供給ガスとは異なる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記アニーリングするステップの期間は、5 秒間 ~ 1 分間 の範囲内である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

20

前記第 1 のモフォロジーは多結晶モフォロジーである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記第 2 の Si 含有層は、ポリシリコン、SiGe、SiGeC、SiN、および SiON からなる群の中から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記第 2 の Si 含有層は、電氣的に活性なドーパントを含む請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記基板は、ポリシリコン、SiO₂、および単結晶シリコンからなる群の中から選択された材料を含む請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

30

多結晶 Si 含有膜の堆積方法であって、

80% よりも大きい第 1 の結晶度を第 1 の多結晶 Si 含有テンプレート層に設けるのに有効な第 1 の堆積条件で、前記第 1 の多結晶 Si 含有テンプレート層を基板上に堆積するステップと、

前記第 1 の堆積条件とは異なる第 2 の堆積条件下で、第 2 の多結晶 Si 含有層を前記第 1 の多結晶 Si 含有テンプレート層上に堆積し、前記第 2 の多結晶 Si 含有層は、前記第 1 の結晶度と少なくとも等しい第 2 の結晶度を有するステップとを含み、

前記第 1 の多結晶 Si 含有テンプレート層および前記第 2 の多結晶 Si 含有層は、Si 含有膜とともに形成し、

前記 Si 含有膜は、前記第 1 の多結晶 Si 含有テンプレート層なしで前記第 2 の堆積条件を使用して前記基板上に堆積された、コンパラブルな膜の多結晶モフォロジーとは異なる多結晶モフォロジーを有し、 40

前記第 1 の供給ガスは第 1 のシリコン源を含み、

前記第 2 の供給ガスは第 2 のシリコン源を含み、

前記第 1 のシリコン源は前記第 2 のシリコン源とは異なり、

前記第 1 のシリコン源はトリシランを含む、方法。

【請求項 16】

第 1 の堆積速度は、1 / 分 ~ 2.000 / 分の範囲内にある請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

50

第2の堆積速度は、前記第1の堆積速度よりも少なくとも10%速い請求項16に記載の方法。

【請求項18】

前記第1の堆積条件は、1 s c c m ~ 1 , 0 0 0 s c c mの範囲内にある第1の供給ガス流量で第1の供給ガスを供給するステップを含む請求項15に記載の方法。

【請求項19】

前記第2の堆積条件は、前記第1の供給ガス流量よりも速い第2の供給ガス流量で第2の供給ガスを供給するステップを含む請求項18に記載の方法。

【請求項20】

前記第1の供給ガス流量から前記第2の供給ガス流量へ段階的に変化させるステップを含む請求項19に記載の方法。

10

【請求項21】

前記第1の供給ガス流量から前記第2の供給ガス流量へ連続的に変化させるステップを含む請求項19に記載の方法。

【請求項22】

前記第1の供給ガスは前記第2の供給ガスとは異なる請求項19に記載の方法。

【請求項23】

前記第1の供給ガスはトリシランを含み、

前記第2の供給ガスはシランを含む請求項22に記載の方法。

【請求項24】

前記第1の供給ガスはトリシランを含む請求項19に記載の方法。

20

【請求項25】

前記第1のSi含有層を堆積するステップは、水平流の単一ウェハ反応炉中で実施される請求項24に記載の方法。

【請求項26】

前記第1の供給ガス流量は、1 s c c m ~ 5 0 0 s c c mの範囲内にある請求項25に記載の方法。

【請求項27】

前記第2の多結晶Si含有層は、ポリシリコン、SiGe、SiGeC、SiN、およびSiONからなる群の中から選択される請求項15に記載の方法。

30

【請求項28】

前記第2の多結晶Si含有層は、電氣的に活性なドーパントを含む請求項27に記載の方法。

【請求項29】

前記第1の多結晶Si含有テンプレート層をアニーリングするステップをさらに含む請求項15に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多結晶Si含有膜を堆積するための方法に関し、より詳しくはそのような膜の粒子構造を制御するための方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

多結晶シリコン（「ポリシリコン」または単に「ポリ」としても知られる）は、マイクロエレクトロニクス製造産業で広く使用され、「先端的デバイスの主力商品材料」として言われてきた。P. Van Zant 著の「マイクロチップ製造（Microchip Fabrication）」、第4版、McGraw Hill社、New York（2000）の第386ページを参照されたい。たとえば、ポリシリコンは、SRAMデバイス中の負荷抵抗、EEPROM中のトレンチ充填剤およびマルチレイヤーポリ、バイポーラデバイス中のコンタクトバリア層およびエミッタ、メモリセルのコンデンサ電極とし

50

て、ならびにケイ化物金属化スキームの一部としてMOSゲート中に使用される。通常のポリシリコン堆積プロセスは、100%シラン、あるいはシランとN₂またはH₂を含むガス流のいずれかから、600 ~ 650 の範囲内での熱化学気相成長(「熱CVD」)法によって行われる。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0003】

好ましい実施形態は、多結晶Si含有膜を堆積する方法を含み、第1のモフォロジを有する第1のSi含有層を基板上に堆積するステップと、第1のモフォロジを変化させるのに有効な期間、第1のSi含有層をアニーリングするステップと、第1のモフォロジとは異なる多結晶モフォロジを有する第2のSi含有層を第1のSi含有層上に堆積するステップとを含む。

10

【0004】

別の好ましい実施形態は、多結晶Si含有膜を堆積する方法を含み、80%より大きい第1の結晶度を第1の多結晶Si含有テンプレート層に設けるのに有効な第1の堆積条件下で、第1の多結晶Si含有テンプレート層を基板上に堆積するステップと、第1の堆積条件とは異なる第2の堆積条件下で、第1の結晶度と少なくとも等しい第2の結晶度を有した第2の多結晶Si含有層を、第1の多結晶Si含有テンプレート層上に堆積するステップとを含み、第1の多結晶Si含有テンプレート層および第2の多結晶Si含有層がともにSi含有膜を形成し、Si含有膜は、第1の多結晶Si含有テンプレート層を用いなくとも第2の堆積条件を使用して、基板上に堆積されたコンパラブルな膜の多結晶モフォロジとは異なる多結晶モフォロジを有する方法である。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

本発明のこれらおよび他の態様は、以下の説明および添付の図面(縮尺は合わせていない)から容易に明らかであろう。その説明および図面は、本発明を例示するものであって、限定することを意味しない。

【0006】

好ましい実施形態は、多結晶Si含有膜の堆積を含む。多結晶膜は、アモルファスまたは単結晶の膜とは異なるモフォロジ(morphology)を有する。単結晶モフォロジは、高次の結晶構造である。たとえば、エピタキシャル膜は、そのエピタキシャル膜がその上で成長した基板の結晶構造の拡張部である結晶構造および配向によって、特徴付けられる単結晶膜である。単結晶膜中の原子は、比較的長い距離(原子の尺度で)にわたって継続した格子状の構造に配列されている。アモルファスのモフォロジは、原子が一定周期の配列を欠いているので、低次の非結晶構造である。多結晶モフォロジは、規則正しい結晶の不規則な配列から構成された結晶構造であり、したがって中間の秩序度(degree of order)である。用語「多結晶」は、本明細書で使用するとき、アモルファスおよび結晶体の材料の混合物、たとえばアモルファスおよび多結晶体の材料の混合物を含む。そのような混合物は、体積ベースで混合物中の結晶材料のパーセントで表現される結晶度を有するものとして特徴付けられ得る。用語「多結晶」が、必ずしも互いに同じでない様々な多結晶モフォロジを包含することを、上記から当業者には分かるであろう。たとえば、多結晶モフォロジは、結晶度、多結晶体のサイズおよびその分布および/または粒界などの点で、互いに異なってもよい。

30

40

【0007】

一般的に、多結晶Si含有膜を堆積するための好ましい方法は、堆積プロセス全体にわたって堆積パラメータが変更されないプロセスと比較して改良された膜を生成するように、膜の堆積の間で1つまたは複数の堆積パラメータを変更するステップを含む。好ましい方法の以下の説明では、いくつかのこれらには限定されない例示の実施形態が、最初に述べられ、そのなかで個々の堆積パラメータが具体的に述べられる。これらの例示の実施形態の説明に続いて、好ましい実施形態に適用可能な一般的な堆積原理が述べられる。

50

【0008】

図1に示されたフローチャートによって例示した好ましい実施形態では、第1のモフォロジを有する第1のSi含有層が、第1ステージ105の間に基板上に堆積される。第1のモフォロジは、アモルファスまたは多結晶であってもよく、好ましくは多結晶である。第2ステージ110の間、第1の層のモフォロジを変更する、たとえばアモルファスのモフォロジを多結晶に変換する、または多結晶のモフォロジを変更する（たとえば、粒子サイズを増大させるまたは結晶度を増大させる）条件下で、第1のSi含有層がアニーリングされる。第3ステージ115の間、第2のSi含有層が第1のSi含有層上に堆積され、第2のSi含有層は、第1のモフォロジとは異なる多結晶モフォロジを有する。第2のSi含有層のモフォロジは、第2ステージ110の間に生成されたその下にある第1の層の変更されたモフォロジから影響されることが好ましい。説明のために、図1のステージ105、110および115は、別のステップとして示しているが、ステップは、ある程度重なってもよく、たとえばアニーリングステージ110は、第1ステージ105の間に開始してもよいことを、当業者には理解されるであろう。

10

【0009】

好ましい実施形態では、ポリシリコン膜が、図1に示したプロセスによって、図2に示した一連の概略断面図に示されているように基板上に堆積される。図2に、第1ステージ105の間に基板210上に堆積された第1のポリシリコン層205を示す。基板210は、堆積されるのに適した表面を有する、ほとんどどのような材料でもよい。適切な基板の、これらには限定されず互いに排他的でない例には、絶縁体、導体、半導体、多結晶材料、非多結晶材料、単結晶材料、非単結晶材料、およびアモルファス材料が含まれる。好ましい基板は、ポリシリコン、 SiO_2 、 Si_3N_4 、金属酸化物（たとえば、 RuO_2 、 HfO_2 、 ZrO_2 など）、金属ケイ酸塩（たとえば、 RuSiO_x 、 HfSiO_x 、 ZrSiO_x など）、金属オキシ窒化物（たとえば、 RuO_xN_y 、 HfO_xN_y 、 ZrO_xN_y など）、窒素がドーピングされた金属ケイ酸塩（たとえば、 RuSiO_xN_y 、 HfSiO_xN_y 、 ZrSiO_xN_y など）、金属（たとえば、Pt、Ru、Ir、Cu、W、Taなど）、および単結晶シリコンからなる群の中から選択される材料を含んだ基板を含む。

20

【0010】

例示の実施形態では、基板210が SiO_2 であり、以下に述べるように、堆積条件、たとえば供給ガス組成、堆積温度、圧力、供給ガス流量、および/または堆積時間を制御することによって、化学気相成長（CVD）プロセス中で制御されることが好ましい多結晶モフォロジを、第1のポリシリコン層205が有する。これらのプロセスパラメータは、個々の層毎に所望の堆積条件に関連付けるために、システム的な形で変更することが好ましい。好ましくは、実験的な設計方法を使用して、様々なプロセス変数およびその組み合わせによる層のモフォロジへの効果を決定することである。実験的な設計方法は、それ自体周知であり、たとえばDouglas C. Montgomery著、「実験の設計および解析（Design and Analysis of Experiments）」第2版、John Wiley and Sons 1984を参照されたい。特定のプロセスについて、様々なプロセス変数およびその組み合わせによるモフォロジおよび結晶の特性への効果が、これらの実験的設計方法によって決定された後、プロセスは、バッチ間またはウェハ間での一貫性を保証するために、コンピュータ制御によって自動化されることが好ましい。

30

40

【0011】

第1のポリシリコン層205を堆積するために使用される供給ガスは、シリコン源、すなわち好ましくはシラン、ジシラン、およびトリシランからなる群の中から選択されたシリコン源を、好ましくは全圧の約 $1 \times 10^{-6}\%$ ～約100%の範囲内、より好ましくは同じ基準で約 $1 \times 10^{-4}\%$ ～約100%の範囲内にある分圧で含んでいる。供給ガスは、キャリアガス、すなわち好ましくは水素、ヘリウム、アルゴン、ネオン、窒素やそれらの混合物を含むこともできる。キャリアガス流量は、通常、約5標準リットル/分（sl

50

m) ~ 約 60 s l m の範囲内である。アリゾナ州フェニックス (Phoenix、Arizona) の ASM America, Inc. 製の市販されている Epsilon (商標) の単一ウェハ、水平ガス流反応炉などの好ましい堆積チャンバでは、供給ガス流量は、通常、約 1 標準立方センチ / 分 (sccm) ~ 約 1,000 sccm の範囲内である。堆積中の CVD チャンバ内の全圧は、約 1 Torr ~ 約 800 Torr の範囲内が好ましく、約 2 Torr ~ 約 200 Torr の範囲内がより好ましく、約 5 Torr ~ 約 60 Torr の範囲内がもっとも好ましい。堆積温度は、好ましくは約 600 以上であり、より好ましくは約 600 ~ 約 750 の範囲内である。代替の実施形態 (図 2 に示さず) では第 1 のシリコン層が、アモルファスであり、約 600 までの範囲内の温度で、好ましくは約 350 ~ 約 600 の範囲内の温度で、より好ましくは約 400 ~ 約 550

の範囲内の温度で堆積される。特定のプロセスについて堆積温度は、ある程度供給ガスの組成に依存する。たとえば、トリシランなどのより熱的に不安定なシリコン源を使用する堆積プロセスは、シランなどのより熱的に安定したシリコン源が使用されるときよりも低い堆積温度で、実施されてもよい。堆積は、第 1 のポリシリコン層 205 を所望の厚さまで堆積するのに有効な期間、継続される。特定の厚さを達成するための堆積時間は、他の堆積パラメータに依存する。たとえば、より速い堆積速度 (したがって、目標の層の厚さを実現する堆積時間がより短い) は、より高い堆積温度、より多い供給ガス流量、および / またはより熱的に不安定なシリコン源 (たとえば、トリシラン) の割合をより多く、より熱的に安定したシリコン源 (たとえば、シラン) の割合をより少なく含んだ供給ガスを使用して、実現することができる。

【0012】

図 2 に、第 2 ステージ 110 の間に第 1 のポリシリコン層 205 をアニーリングすることによって得られたポリシリコン層 215 を、さらに示す。アニーリング温度は、第 1 ステージ 105 の間の堆積温度と同じ、またはそれとは異なってもよく、好ましくは約 600 以上、より好ましくは約 600 ~ 約 700 の範囲内である。第 1 のポリシリコン層 205 のモフォロジーを変更し、それによってアニーリングされたポリシリコン層 215 を生成するのに有効な期間、アニーリングが継続される。第 1 のシリコン層がアモルファスである上記に述べた代替の実施形態では、アニーリングは、アモルファスシリコン層をポリシリコン層 215 に変換するのに有効な期間、継続することが好ましい。適切なアニーリング時間は、所望のモフォロジー変化の程度、層の厚さ、およびアニーリング温度に依存して変化し、通常約 10 秒間 ~ 約 10 分間の範囲内、より好ましくは約 20 秒間 ~ 約 5 分間の範囲内である。アニーリング温度がより高い場合、およびモフォロジー変化の程度がより少ないことを所望するときには、より短いアニーリング時間を使用することができる。これらの指針を使用して所定の実験を行い、特定の堆積プロセスについてアニーリング時間および / または温度を選択することができ、サーマルバジェット (thermal budget) や製造速度などの他のプロセス事情によって選択されることがよくある。第 1 のポリシリコン層 205 のモフォロジー変化の程度は、たとえば X 線回折 (XRD)、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) (平面図または断面図)、および / または原子間力顕微鏡 (AFM) によって測定することができる。

【0013】

図 2 に、第 3 ステージ 115 の間にアニーリングされたポリシリコン層 215 上に堆積された第 2 のポリシリコン層 220 を、さらに示す。第 2 のポリシリコン層 220 の堆積は、上記で述べた第 1 のポリシリコン層 205 の堆積方法と同じ一般的な方法で実施することができる。任意の特定の堆積プロセス中において、第 1 ステージの間に第 1 のポリシリコン層 205 を堆積するために使用される様々な堆積パラメータ (たとえば、堆積温度、圧力、供給ガス組成、供給ガス流量や堆積時間) は、それぞれが、第 3 ステージの間に第 2 のポリシリコン層 215 を堆積するために使用される、対応する堆積パラメータと同じであってもよく、またはそれぞれがそれらとは異なってもよい。たとえば、第 3 ステージ 115 の間の供給ガス組成および供給ガス流量は、第 1 の堆積ステージ 105 の間の供給ガス組成および供給ガス流量と同じであってもよく、またはそれらとは異なってい

てもよい。好ましい実施形態では、第1ステージ105のために使用される供給ガスは、第3ステージ115のために使用される供給ガスとは異なる。他の好ましい実施形態では、第3ステージ115の間の供給ガス流量が、第1ステージ105の間の供給ガス流量とは異なり、好ましくはそれより大きく、この実施形態については、供給ガスがステージ105および115において共に同じである。同様に、3つのステージ105、110、および115のそれぞれにおける温度および圧力は、他の2つのステージのそれぞれにおける対応する温度および圧力と同じであってもよく、またはそれらと異なってもよい。好ましい実施形態では、温度は、第1、第2および第3のステージ105、110、115の間で変えられる。

【0014】

本発明は、理論に束縛されないが、第2のSi含有層（たとえば、第2のポリシリコン層220）のモフォロジーは、第1のSi含有層（たとえば、第1のポリシリコン層205）のアニーリングによって第2ステージ110の間に生成されるモフォロジーによって、強く影響される、または制御されると考えられる。第2のSi含有層のモフォロジーは、第1ステージ105および第2ステージ110の間での、第1のSi含有層の堆積およびアニーリングの条件を制御することによって制御される形で、巧みに処理され得る。以下の実施例1～12によって、その結果得られた多結晶Si含有膜（第1および第2の層を含む単一機能層）が、本明細書中で述べるようなアニーリングステージを使用することによって、そのようなアニーリングステージを含まず実施される他の方法による等価な堆積と比較したとき、より低い堆積温度で得られることを実証する。

【0015】

第1のSi含有層のアニーリングは、その厚さから影響を受けることが判明している。より厚い層と比較して、より薄いSi含有層は、通常、より迅速にアニーリングされて、より高品質の多結晶層を生成することができる。好ましくは、第1のSi含有層は、厚さが約500以下、より好ましくは約200以下、さらにより好ましくは約100以下である。膜厚は、堆積時間の制御によって制御することができる。トリシランは、薄いSi含有層の堆積には殊に好ましいシリコン源である。というのは、その結果得られた層が、より一様な厚さになりやすく、したがって、好ましい実施形態の薄い膜には殊に向いた、第2のSi含有層をその上に堆積するベースが、より一様に生成されるからである。たとえば、図3に、シリコン源としてシラン、およびゲルマニウム源としてゲルマンを使用して600で堆積された多結晶SiGe膜の断面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を示す。図3に示すSiGe膜の表面粗さ（原子間力顕微鏡で測定）は、10ミクロン×10ミクロンの走査領域について226 rmsであった。図4に、シリコン源としてトリシランを使用したことを除いて等価な条件下で堆積された、多結晶SiGe膜の断面のSEM写真を示す。図4に示すSiGe膜の表面粗さ（原子間力顕微鏡で測定）は、10ミクロン×10ミクロンの走査領域について18.4 rmsであり、このことは、トリシランを使用して堆積された膜が、極めて良好な厚さの一様性を有することを実証している。トリシランを使用することによって、シランなどの従来のシリコン源を使用したときよりも低い堆積温度でより速い堆積も可能になる。トリシランは、第1のSi含有層および/または第2のSi含有層、好ましくは両方の生成のために使用することができる。

【0016】

図1に示されたフローチャートによって例示した好ましい実施形態は、広範囲にわたる膜厚、たとえば約50～約10,000の多結晶膜を堆積するために使用することができるが、厚さが約600以上の多結晶膜の堆積には殊に役立つ。高品質の多結晶Si含有膜は、特定のセットの固定された堆積条件（堆積過程にわたり堆積条件を変更しない）下で多結晶膜を直接堆積することによって、またはアモルファス膜を堆積し、次にアニーリングすることによって堆積することができる。しかし、より厚い膜、たとえば厚さが約600またはそれより厚い多結晶Si含有膜を堆積する場合、固定された堆積条件を使用した直接の堆積による、または比較的厚いアモルファスのSi含有膜をアニーリングすることによる所望のモフォロジーおよび結晶の特性を有した膜の生成は、困難なこと

10

20

30

40

50

がよくある。これまで、厚いアモルファスのSi含有膜のアニーリングによる厚い多結晶膜の生成は、好まれなかった。というのは、所望の結晶特性、たとえば高次のランダムな粒子配向、小さい粒子サイズ、一様な粒子サイズ、および一様な粒子サイズの分布を実現することが困難であったからである。同様に、固定された堆積条件下での直接の堆積には、一般に、たとえば特定の結晶特性の実現とその他の結晶特性の実現との間での、望ましいプロセスパラメータ（速い堆積など）の使用と望ましい結晶特性（小さな粒子サイズなど）の実現との間での、および/または、望ましいプロセスパラメータ（速い堆積など）の使用とその他の望ましいプロセスパラメータ（低い堆積温度など）の使用との間での、不満足なトレードオフが含まれていた。

【0017】

図1に示すフローチャートによって例示した好ましい実施形態は、この問題に解決策をもたらす。アニーリングされた多結晶Si含有層は、第1および第2のステージ105および110の間において形成される。好ましくは、アニーリングされた多結晶Si含有層は、厚さが第2のSi含有層の厚さよりも薄い。たとえば、アニーリングされた多結晶Si含有層は、厚さが、好ましくは約500以下、より好ましくは約200以下、さらにより好ましくは約100以下である。アニーリングされた多結晶Si含有層は、第3ステージ115の間における第2の多結晶Si含有層の後続の堆積のために、結晶およびモフォロジーのテンプレートとして機能することが好ましい。生成を促進し、アニーリングステージ110の間において失った、堆積時間を取り戻すために、第2の多結晶Si含有層は、第3ステージ115の間において比較的速い堆積速度で堆積されてもよい。第2の多結晶層の結晶およびモフォロジーの特性は、比較的速い堆積速度で約500以上の厚さに堆積するときでさえ、調整することができる。というのは、その下にある第1の多結晶Si含有層が有利に作用するからである。好ましい実施形態では、その結果得られた多結晶Si含有膜（第1および第2の層を含む単一機能層）は、厚さが、約600以上、より好ましくは約1,000以上である。第1のSi含有層は比較的薄く、それによって、アニーリング条件の関数として、その最終的な結晶およびモフォロジーの特性についての制御および変化のより大きい自由度が得られることが好ましい。第1のSi含有層の特性は、その厚さに依らず、第2のSi含有層を、所望の結晶学的特性およびモフォロジー特性を保持したまま、比較的速く堆積することもできる。

【0018】

固定された堆積条件を使用した所定の温度で、膜の結晶度およびその結果得られるモフォロジーを変更することが困難であることは、当業者には分かる。しかし、膜の結晶度およびモフォロジーは、図5に示すフローチャートによって例示するような好ましい実施形態を実施することによって、制御することができるが、このたび判明した。例示した実施形態では、第1の多結晶Si含有テンプレート層が、第1ステージ505の間において基板上に堆積される。80%よりも大きい、より好ましくは約85%よりも大きい、第1の多結晶Si含有層中の第1の結晶度を生成するのに有効な条件下で、第1の多結晶Si含有層が堆積される。より高い結晶度は、所定の温度においてより遅い堆積速度を使用することによって、実現することができる。比較的遅い堆積速度にもかかわらず、第1ステージを実行する合計時間が比較的短くなるように、第1の多結晶Si含有層は比較的薄いことが好ましい。第1のSi含有層の厚さは、好ましくは約10～約500の範囲内に、より好ましくは約20～約200の範囲内に、もっとも好ましくは約25～約100の範囲内にあることである。図3および4に例示し、上記で議論したような、改善された一様性の利益を享受するために、特に薄い層の堆積には、供給ガスがトリシランを含むことが好ましい。第1のSi含有テンプレート層のための堆積速度は、通常、シリコン源および堆積温度に強く依存する。たとえば、所定の堆積温度でのより速い堆積速度は、シランではなくトリシランを使用して実現することができる。同様に、所定のシリコン源では、堆積速度は一般に、より温度が高ければより速くなる。堆積速度は、好ましくは約1/分～約2,000/分の範囲内に、より好ましくは約5/分～約500/分の範囲内にあることである。

【 0 0 1 9 】

次に、第 1 ステージ 5 0 5 の間において使用された第 1 の堆積条件とは異なる第 2 の堆積条件下で第 2 ステージ 5 1 0 の間において、第 1 の多結晶 S i 含有テンプレート層上に、第 2 の多結晶 S i 含有層が堆積される。第 2 ステージの間の堆積速度は、第 1 ステージの間の堆積速度よりも速くしてもよい。そのようなより速い速度は、第 2 の層中の結晶度を減少すると予想されるはずだが、両方の層に同じ堆積温度を使用したとき、第 2 の多結晶 S i 含有層は、第 1 の結晶度と少なくとも等しい第 2 の結晶度を有することが、判明している。本発明は、理論に束縛されないが、第 2 ステージ 5 1 0 の間において堆積された第 2 の多結晶 S i 含有層のモフォロジーおよび結晶の特性が、第 1 の多結晶 S i 含有テンプレート層のモフォロジーおよび結晶の特性によって、強く影響されるまたは制御されると考えられる。好ましい実施形態によれば、第 2 の S i 含有層のモフォロジーおよび結晶の特性は、第 1 ステージ 5 0 5 の間における第 1 の S i 含有テンプレート層の堆積条件（たとえば、堆積速度）を制御することによって制御される形で、巧みに処理することができる。

10

【 0 0 2 0 】

好ましい実施形態では、第 2 ステージ 5 1 0 の間において用いられる堆積条件を使用して堆積されるが、テンプレート層上には堆積されないコンパブルな膜とは異なる多結晶モフォロジーを有した単一機能膜を、第 1 ステージ 5 0 5 の間において堆積された第 1 のテンプレート層および第 2 ステージ 5 1 0 の間において堆積された第 2 の層は、ともに形成する。「比較対象膜」は、それと比較される膜（たとえば、2 つのステージ 5 0 5、5 1 0 の間に堆積された単一膜）とほぼ同じ厚さを有し、固定されたセットの堆積条件下で堆積されるが、テンプレート層上には堆積されない膜である。第 2 の多結晶 S i 含有層が比較的厚く、したがって、より薄い第 1 の層を堆積するために使用されるより遅い堆積速度を補償するよりも速い堆積速度を第 2 ステージ 5 1 0 の間において使用して、第 2 の層を堆積できることが好ましい。それゆえに、その結果得られた膜（第 1 および第 2 の層を含む単一機能膜）は好ましくは、第 2 の堆積条件下であるがテンプレート層がない形で堆積され、且つ / またはコンパブルな結晶およびモフォロジーの特性を有するが固定された堆積条件下で堆積されたコンパブルな膜（そのような膜が単一ステップのプロセスでも堆積することができる場合）よりも速く堆積されたコンパブルな膜と異なる。第 2 の S i 含有層の堆積速度は、好ましくは約 2 5 / 分以上、より好ましくは約 5 0 / 分以上、さらにより好ましくは約 1 0 0 / 分以上である。第 2 の層は、好ましくは第 1 の層よりも少なくとも約 1 0 % 速い、より好ましくは少なくとも約 2 5 % 速い、さらにより好ましくは少なくとも約 5 0 % 速い速度で堆積される。より速い堆積速度にもかかわらず、第 2 の多結晶 S i 含有層は、好ましくは約 8 0 % よりも大きく、より好ましくは約 8 5 % またはそれよりも大きく、もっとも好ましくは約 9 0 % またはそれよりも大きい結晶度を有する。第 2 の S i 含有層の厚さは、好ましくは約 5 0 0 以上、より好ましくは約 1 , 0 0 0 以上、もっとも好ましくは約 1 , 5 0 0 以上である。

20

30

【 0 0 2 1 】

好ましい実施形態では、ポリシリコン膜が、図 6 に示す一連の概略断面図に例示するように、図 5 に示すプロセスに従って基板上に堆積される。図 6 に、第 1 ステージ 5 0 5 の間において基板 6 1 0 上に堆積される第 1 のポリシリコン層 6 0 5 を示す。例示の実施形態では、第 1 のポリシリコン層 6 0 5 が、比較的遅い堆積速度から生じる多結晶モフォロジーを有する。堆積速度は、堆積温度、圧力、供給ガス組成、および / または供給ガス流量によって、C V D プロセス中に制御されることが好ましい。堆積温度は、好ましくは約 6 0 0 以上であり、より好ましくは約 6 0 0 ~ 約 7 5 0 の範囲内にあり、シリコン源に依存する（上記参照）。より遅い堆積速度は、通常、他の堆積パラメータが一定に保たれているとき、より低い温度で実現される。堆積中の C V D チャンバ内の全圧は、好ましくは約 1 T o r r ~ 約 8 0 0 T o r r の範囲内にあり、より好ましくは約 2 T o r r ~ 約 2 0 0 T o r r の範囲内にあり、もっとも好ましくは約 5 T o r r ~ 約 6 0 T o r r の範囲内にある。より遅い堆積速度は、通常、他の堆積パラメータが一定に保たれていると

40

50

き、より低い堆積圧力で実現される。

【 0 0 2 2 】

第1のポリシリコン層605を堆積するために使用される供給ガスは、シリコン源、すなわち好ましくはシラン、ジシラン、およびトリシランからなる群の中から選択されるシリコン源を、好ましくは全圧の約 $1 \times 10^{-6}\%$ ～約100%の範囲内、より好ましくは同じ基準で約 $1 \times 10^{-4}\%$ ～約100%の範囲内の分圧で含む。供給ガスは、好ましくは水素、ヘリウム、アルゴン、ネオン、窒素やそれらの混合であるキャリアガスを含むこともできる。より低い堆積速度は、通常、他の堆積パラメータが一定に保たれているとき、シリコン源のより低い分圧で実現される。好ましい実施形態では、第1のポリシリコン層605の堆積速度は、所定のセットの堆積パラメータについて供給ガス流量を制御することによって、主に制御される。たとえば、アリゾナ州フェニックス(Phoenix、Arizona)のASM America, Inc.製の市販されているEpsilon(商標)の単一ウェハ、水平ガス流反応炉などの好ましい堆積チャンバでは、堆積中の供給ガス流量は、通常、約1 sccm～約1,000 sccmの範囲内にある。前述の指針を使用して、特定の反応炉中で実施される特定の堆積プロセスについて、所定の実験を行って堆積パラメータを選択することができ、サーマルバジェットおよび製造速度などの他のプロセス事情によって選択されることがよくある。

10

【 0 0 2 3 】

図6に、第2ステージ510の間において第1のポリシリコン層605上に堆積される第2のポリシリコン層615をさらに示す。第1のテンプレート層605の結晶度と少なくとも等しい結晶度を有する層615を、好ましくは堆積速度を増大させて堆積するために、1つまたは複数の堆積パラメータが操作されることを除き、第1のポリシリコン層605の堆積について上記で述べた方法と同じ一般的な方法で、第2のポリシリコン層615の堆積を実施することができる。例示の実施形態では、その結果得られた膜(第1および第2の層605および615を含む)は、コンパラブルな膜とは異なる多結晶モフォロジーを有する。このコンパラブルな膜が第1及び第2の層605、615の厚さの合計とほぼ等しい厚さを有するように、堆積時間が制御されることを除き、コンパラブルな膜は、テンプレート層上には堆積されないが、他の点では第2の層615の堆積に使用される条件と同じ堆積条件下で堆積される。第1のポリシリコン層605と比較して第2のポリシリコン層615の堆積速度を増大するために、上記で述べた指針に従って、1つまたは複数のパラメータ、たとえば堆積温度、圧力、供給ガス組成、および/または供給ガス流量が操作されることが好ましい。

20

30

【 0 0 2 4 】

より好ましくは、第1のポリシリコンテンプレート層605および第2のポリシリコン層615の堆積中の供給ガス流量を制御することによって、堆積速度が主に制御される。好ましい実施形態では、堆積温度、圧力、および供給ガス組成が、両方の層の堆積全体にわたって比較的一定に保たれるが、温度、圧力、および供給ガス組成は、層毎に変えることもできる。特定の堆積温度、圧力、および供給ガス組成では、80%よりも大きく、より好ましくは約85%よりも大きい、第1のポリシリコンテンプレート層605中の第1の結晶度を生成するのに有効な比較的低い堆積速度をもたらすように、第1ステージ505中の供給ガス流量が選択されることが好ましい。特定のプロセスについての供給ガス流量は、通常、反応炉のサイズおよび/または構成に依存する。たとえば、Epsilon(商標)の単一ウェハ、水平ガス流反応炉などの好ましい堆積チャンバでは、第1のポリシリコンテンプレート層605の堆積中の供給ガス流量は、好ましくは約1 sccm～約1,000 sccm、より好ましくは約1 sccm～約500 sccmの範囲内にある。したがってこの実施形態では、供給ガス流量を増大させて第2のポリシリコン層615が堆積される。その結果、堆積速度が増大するにもかかわらず、それによって生成される第2のポリシリコン層615中で得られる結晶度が、第1のポリシリコンテンプレート層605の結晶度と等しいかまたはそれよりも大きく、好ましくは80%よりも大きく、より好ましくは約85%よりも大きい。Epsilon(商標)の単一ウェハ、水平ガス流反

40

50

応炉などの好ましい堆積チャンバでは、第2のポリシリコン層615の堆積中の供給ガス流量が、好ましくは約25 sccm～約1,000 sccmの範囲内である。第1ステージ505から第2ステージ510への流量変更は、1回のステップでまたは一連の複数回のステップで実施してもよく、あるいは勾配を付けて連続的に線形または非線形の形で変更してもよい。

【0025】

代替の実施形態では、堆積速度は、第1のポリシリコン層605および第2のポリシリコン層615の堆積中の温度および圧力を制御することによって、主に制御される。この実施形態の好ましい態様では、供給ガス組成（および任意選択で流量）が両方の層の堆積全体にわたって比較的一定に保たれる。特定の供給ガス組成では、好ましくは80%より10
も大きい、より好ましくは約85%より大きい、第1のポリシリコンテンプレート層605中の第1の結晶度を生成するのに有効な比較的遅い堆積速度をもたらすように、第1ステージ505中の温度および圧力が選択される。たとえば、第1のポリシリコンテンプレート層605の堆積中の圧力と温度の積が、好ましくは約5,000 Torr・～約30,000 Torr・の範囲内に、より好ましくは約7,000 Torr・～約10,000 Torr・の範囲内にある。次にこの実施形態では、温度および/または圧力を増大させて、第2のポリシリコン層615が堆積される。第2のポリシリコン層615の堆積中の圧力と温度との積は、好ましくは少なくとも約4,500 Torr・であり、より好ましくは少なくとも約5,500 Torr・であり、さらにより好ましくは少なくとも約7,500 Torr・である。その結果、得られる堆積速度の増大にもか20
かわらず、それによって生成される第2のポリシリコン層615中で得られる結晶度は、第1のポリシリコンテンプレート層605の結晶度と等しいかまたはそれよりも大きく、好ましくは80%より大きく、より好ましくは約85%より大きい。第1ステージ505から第2ステージ510への圧力および/または温度の変更は、1階のステップで、または一連の複数回のステップで実施してもよく、あるいは勾配を付けて連続的に線形または非線形の形で変更してもよい。

【0026】

他の好ましい実施形態は、図1および5に例示する実施形態の、供給ガス組成が堆積の過程において変更される変形形態を含む。たとえば、あるステージ、たとえば第1ステージ105、505中の供給ガス組成が、別のステージ、たとえばそれぞれ第3ステージ115または第2ステージ510中の供給ガス組成とは異なってもよい。供給ガス組成は、特定のステージ内で変更することもできる。供給ガス組成は、段階的にまたは連続する形で変更してもよく、具体的な目標を達成するため、たとえば、所望の厚さ、または所望の結晶およびモフォロジーの特性を有した膜を得るための堆積速度を実現するために、使用することが好ましい。たとえば、好ましい実施形態では、第1のSi含有テンプレート層が、トリシランを含む第1の供給ガスを使用して堆積される。薄膜を堆積するためにトリシランを使用することによって、シランと比較して、650より低い温度で、より一様な層およびより速い堆積速度が得られる。第1の供給ガス中のシリコン源の、より好ましくは少なくとも約50%、さらにより好ましくは少なくとも約75%が、総シリコン源重量の重量ベースで、トリシランである。次に、第1の供給ガスとは異なる第2の供給20
ガスを使用して第1のSi含有層上に、第2のSi含有層が堆積される。好ましい実施形態では、第2の供給ガスは、第1の供給ガス中の量とは異なる量でトリシランを含む。第2の供給ガスは、トリシランとシランとの混合物を含んでもよく、または実質的にトリシランがなくてもよい。

【0027】

上記で述べた例示の実施形態は、限定するものではなく、当業者による多数の変形形態の実施がそれによって可能になるはずである。好ましい実施形態およびその変形形態に適用可能な堆積原理について以下に述べる。

【0028】

Si含有膜の堆積は、当業者に知られた様々な化学気相成長（CVD）法によって適切

10

20

30

40

50

に実施することができるが、本明細書で教示する改良されたCVDプロセス技術によって堆積を実施したとき、最大の利点を得られる。プラズマ化学気相成長(PECVD)または熱CVDを含めたCVDを使用し、CVDチャンバ内に収容された基板上にSi含有膜を堆積するための、シリコン源を含む供給ガスを利用することによって、開示するプロセスは適切に実施することができる。堆積は、本来どのようなアモルファスまたは結晶体の基板上にも行うことができる。好ましい基板には、ポリシリコン、 SiO_2 、 Si_3N_4 、金属酸化物(たとえば、 RuO_2 、 HfO_2 、 ZrO_2 など)、金属ケイ酸塩(たとえば、 RuSiO_x 、 HfSiO_x 、 ZrSiO_x など)、金属オキシ窒化物(metal oxynitride)(たとえば、 RuO_xN_y 、 HfO_xN_y 、 ZrO_xN_y など)、窒素をドーブされた金属ケイ酸塩(たとえば、 RuSiO_xN_y 、 HfSiO_xN_y 、 ZrSiO_xN_y など)、金属(たとえば、Pt、Ru、Ir、Cu、W、Taなど)、および単結晶シリコンからなる群の中から選択される材料を含んだ基板が含まれる。適切なマニホールドを使用して供給ガスをCVDチャンバに供給することができる。供給ガスは、キャリアガス、すなわち好ましくは水素、ヘリウム、アルゴン、ネオン、窒素などを含むこともできる。使用するバブラー、より好ましくは温度制御されたバブラーによって、トリシランを、トリシラン蒸気を飛沫同伴するためのキャリアガスとともにチャンバ中に導入するのが好ましい。CVDチャンバ内のガス流は、水平であることが好ましく、もっとも好ましくは、チャンバが単一ウェハの水平ガス流反応炉であり、好ましくは放射によって加熱されることである。このタイプの適切な反応炉は市販されており、好ましいモデルには、アリゾナ州フェニックス(Phoenix, Arizona)のASM America, Inc.製の市販されているEpsilon(商標)シリーズの単一ウェハのエピタキシャル反応炉が含まれる。本明細書で述べるプロセスをシャワーヘッド構成などの代替反応炉中で使用することもできるが、一様性および堆積速度を増大させるという利点は、Epsilon(商標)チャンバの水平で単一通過する層状ガス流構成中で、殊に効果的に発揮されることが判明している。

【0029】

様々な多結晶Si含有膜は、ポリシリコン、SiGe、SiGeC、SiN、SiON、およびそれらがドーブされたバージョンを含めて、供給ガスの組成を選択することによって、一般に図1および5で例示した方法によって、製造することができることを、当業者は理解できるであろう。この本文では、「SiGe」、「SiGeC」、「SiN」、および「SiON」などの用語は、膜が、それで示される元素を含むことを表すために使用される技術用語であり、その元素の相対的な割合を限定もせず、他の元素の存在も排除しないと解釈すべきであることを、当業者は理解できるであろう。したがって、たとえば、「SiGe」膜は、SiおよびGeを様々な割合で含んでいてもよく、他の元素、たとえばアンチモン、ホウ素、砒素、およびリンなど電気的に活性なドーパントをも含むことができる。

【0030】

供給ガスの組成は、所望の1つまたは複数の元素を含むSi含有膜を生成するように、調整することができる。ドーブされたポリシリコン、Si含有合金、たとえばSiGe、SiGeC、SiN、SiON、およびそれらがドーブされたバージョンは、所望の化学量有する膜を生成するのに有効な、所定の実験によって決定される量だけのシリコン源および所望の元素源を、供給ガス中に含めることによって、適切に堆積させることができる。その量は、供給ガスおよび/または堆積チャンバ内の気体成分それぞれの分圧を、所定の実験で決定されるように制御することによって、制御することができる。供給ガス組成は、プロセス中の1つのステージ内で、および/またはステージ毎に、連続的にまたは段階的に変更してもよい。

【0031】

ドーブされたポリシリコン、ならびにSi含有合金、およびそれがドーブされたバージョンを堆積するために、供給ガスは、シリコン源、ならびにゲルマニウム源、炭素源、ホウ素源、ガリウム源、インジウム源、砒素源、リン源、アンチモン源、窒素源、および酸

素源からなる群の中から選択される1つまたは複数の前駆物質を含むことが好ましい。各源の具体的な例には、シリコン源としてシラン、ジシラン、トリシラン、テトラシラン、およびそれらの混合物、ゲルマニウム源としてゲルマン、ジゲルマン、およびトリゲルマン、窒素源として NF_3 、アンモニア、ヒドラジン、窒素原子、およびそれらの混合物、炭素源として様々な炭化水素、およびそれらの混合物、たとえばメタン、エタン、プロパン等、炭素およびシリコンの両方の源としてモノシリルメタン、ジシリルメタン、トリシリルメタン、テトラシリルメタン、およびそれらの混合物、窒素および酸素の両方の源として N_2O 、および NO 、ならびにドーパント源としてアンチモニア、砒素、ホウ素、ガリウム、インジウム、およびリンなど様々なドーパント前駆物質が含まれる。

【0032】

CVDチャンバ内の全圧は、約 0.001 Torr ～約 800 Torr の範囲内にあることが適切であり、好ましくは約 0.1 Torr ～約 200 Torr の範囲内、より好ましくは約 1 Torr ～約 80 Torr の範囲内である。驚くべきことに、本明細書で述べるプロセスは、上記の従来の低圧CVD(LPCVD)の圧力範囲(通常ミリTorrの範囲内)で実施されたとき、極めて高い一様性が得られる。シリコン源またはその混合物の分圧が、好ましくは全圧の約 $1 \times 10^{-6}\%$ ～約 100% の範囲内にあり、より好ましくは同じ基準で約 $1 \times 10^{-4}\%$ ～約 100% の範囲内にある。他の前駆物質のそれぞれの分圧は、少しでもある場合、通常、全圧の 0% ～約 50% の範囲内にあり、前駆物質のタイプおよびその結果得られる膜中に混合される前駆物質中の特定の元素の量に依存する。

【0033】

シリコン源を使用してCVDによってドーパントをSi含有層中に混合することは、気相ドーパントの前駆物質を使用したその場でのドーピングによって実現することが好ましい。電気的に活性なドーパント用の前駆物質には、ジボラン、重水素を含むジボラン、ホスフィン、砒素蒸気、およびアルシンが含まれる。シリルホスフィン、たとえば $(\text{H}_3\text{Si})_3-x\text{PR}_x$ 、およびシリルアルシン、たとえば $(\text{H}_3\text{Si})_3-x\text{AsR}_x$ 、ここで $x=0\sim2$ 、ならびに $\text{R}_x=\text{H}$ および/または D であり、これらは、ドーパントとしてのリンおよび砒素用の好ましい前駆物質である。 SbH_3 、 SbD_3 、およびトリメチルインジウムは、それぞれアンチモンおよびインジウムの好ましい源である。上記で述べたような好ましい膜、すなわち好ましくはホウ素で、リンで、アンチモンで、インジウムで、および砒素でドーパされたシリコン、 SiC 、 SiGe 、ならびに SiGeC の膜および合金の調整には、そのようなドーパントの前駆物質が有益である。供給ガス中のドーパント前駆物質の通常の濃度は、総供給ガス重量による重量ベースで約1百万分率(ppm)～約 1% の範囲とすることができるが、より多いまたはより少ない量が、その結果得られる膜の所望の特性を実現するために、好ましいことが時にはある。好ましいEpsilon(商標)シリーズの単一ウェハ反応炉では、所望のドーパント濃度およびドーパントガス濃度に依存したキャリアガス中のドーパント前駆物質の希薄混合物を、約 $10\sim200\text{ sccm}$ の範囲の設定ポイントを有した流量制御器を介して反応炉に配給することができる。希薄混合物は、シリコン源(たとえば、トリシラン)および任意のシリコン源キャリアガスと混合することによって、さらに希薄にすることが好ましい。好ましいEpsilon(商標)シリーズの反応炉中での堆積のための通常の総流量は、約20標準リットル/分(slm)～約 180 slm の範囲にあることがよくあり、そのような方法で使用するドーパント前駆物質の濃度は、通常極めて低い。

【0034】

(実施例1～8)

以下の表1に示す堆積条件下で、一連の膜が堆積された。 SiO_2 基板がEpsilon(商標)E-2500反応炉中に配置され、水素流量(20 slm)下で約 20 Torr の圧力において約 750°C の温度に加熱された。水素およびトリシランを含む供給ガスを、表1に示すように、約 20 sccm (バブラーによって 22°C でトリシランの流量が約 0.03 g/L 分)、または約 92 sccm (バブラーによって 22°C でトリシラン

10

20

30

40

50

の流量が約 0.14 グラム/分) の第 1 の流量で約 15 秒間反応炉に導入することによって、ポリシリコンの第 1 の層 (約 100) が基板上に堆積された。次に、供給ガスを止め、基板が (表 1 に示すように) 750 から約 630 または 680 に 20 Torr で冷却させられたとき、第 1 のポリシリコン層が約 60 秒間アニーリングされて、第 1 のポリシリコン層のモフォロジーが変更された。次に、供給ガスを出して、20 sccm (バブラーによって 22 で 20 s l m の水素)、または 92 sccm (バブラーによって 22 で 20 s l m の水素) の第 2 の流量で、630 または 680、および 20 Torr において表 1 に示す堆積時間の間、第 2 のポリシリコン層がアニーリングされたポリシリコン層上に堆積された。その結果得られたポリシリコン膜 (アニーリングされた第 1 のポリシリコン層および第 2 のポリシリコン層を含む) は、表 1 に示す値の厚さであった。次に、これらのポリシリコン膜のミクロ構造を図 7 に示すように XRD によって測定した。図 7 に示す XRD スペクトル中の鋭いピークは、630 または 680 で堆積されたポリシリコン膜が高度に多結晶化されたミクロ構造を有することを示している。

【0035】

【表 1】

表 1

No.	第 1 の 流量 sccm	温度 °C	第 2 の 流量 sccm	堆 積 時 間 分	厚 さ Å
1	20	630	20	3	432
2	20	630	92	2	1208
3	92	630	20	3	546
4	92	630	92	2	1261
5	20	680	20	3	477
6	20	680	92	2	1387
7	92	680	20	3	610
8	92	680	92	2	1519

(実施例 9 ~ 12 (比較))

600 から 750 までの範囲にわたり 50 刻みで堆積温度を膜と膜の間で変えたことを除き、実施例 1 ~ 8 で使用された供給ガスと同じ供給ガスを使用して固定された堆積条件 (40 Torr 圧力、92 sccm 供給ガス流量) で、一連のポリシリコン膜が堆積された。次に、その結果得られた膜のミクロ構造が、図 8 に示すように XRD によって測定された。その結果は、600 および 650 (実施例 1 ~ 4 で使用された 630 の堆積温度を挟む) で堆積された膜が、実施例 1 ~ 8 で得られた膜よりも極めて低く多結晶化されていることを示している。実施例 1 ~ 8 の 630 および 680 で得られた高度な多結晶のミクロ構造に近いミクロ構造を有した膜は、極めて高い堆積温度 (700 および 750) で得られたただけであった。

【0036】

(実施例 13)

HfO₂ 基板を Epsilon (商標) E-2500 反応炉中に配置し、窒素流量 (10 s l m) 下で約 10 Torr の圧力において約 575 の温度に加熱する。水素およびトリシランを含む供給ガスを、10 sccm (バブラー) の流量で約 30 秒間反応炉に導入することによって、アモルファスシリコンの第 1 の層 (約 20) が基板上に堆積される。次に、供給ガスを止め、アモルファスの第 1 のシリコン層が、約 240 秒間 575 および 10 Torr でアニーリングされて、堆積されたままの層のモフォロジーが変更され、それによってアニーリングされたポリシリコン層が形成される。次に、供給ガスを出して、同じ供給ガスを使用するが、90 sccm の流量 (バブラー) で 575 および 20 Torr において約 2 分間、第 2 のポリシリコン層がアニーリングされたポリシリコン

層上に堆積される。次に、その結果得られたポリシリコン膜（アニーリングされたポリシリコン層および第2のポリシリコン層を含む）のマイクロ構造がXRDによって測定され、アニーリングを実施しない連続的な方法であることを除き、同じ条件下で堆積された制御膜の多結晶度よりも大きい多結晶度を有することが判明した。

【0037】

（実施例14（比較））

シランおよびゲルマンを前駆物質として使用して600の温度で（核形成層（nucleation layer）無く）、SiGe含有膜がSiO₂基板上に堆積された。シラン流量は20sccmであった。ゲルマンは、水素中への1.5%の混合物として65sccmで供給された。水素キャリアガスは20slmの流量で使用され、堆積圧力は80Torrであり、堆積は約20分間行われた。その結果得られたSiGe膜の表面粗さ（原子間力顕微鏡で測定したとき）は、10ミクロン×10ミクロンの走査領域で226rmsであった。SiGe膜の走査型電子顕微鏡（SEM）によって、図3に示すSEM写真で実証するように、島状の堆積を表す錐状の小面のある粒子が明らかになった。

10

【0038】

（実施例15）

トリシランがシランの代わりに使用されたことを除き、実施例14で述べたように600で、SiGe含有膜が堆積された。堆積圧力は40Torrであり、水素キャリアガスの流量は20slmであり、ゲルマンは、水素中の10%混合物として反応炉に供給された。トリシランは、約77sccmの流量（バブラーによって22でトリシラン流量が約0.12グラム/分）で、水素およびトリシランを含有した供給ガスの形で供給され、堆積は約2分間行われた。その結果得られたSiGe膜の表面粗さ（原子間力顕微鏡で測定したとき）は、10ミクロン×10ミクロンの走査領域で18.4rmsであった。SiGe膜のSEMによって、図4に示すSEM写真（図3と同じ倍率）で実証するように、極めて一様な表面が明らかになった。

20

【0039】

（実施例16）

Si₃N₄基板をEpsilon（商標）E-2500反応炉中に配置し、窒素流量（20slm）下で約20Torrの圧力において約650の温度に加熱する。水素およびトリシランを含有する供給ガスを、10sccmの流量（バブラーによって22でトリシラン流量が約0.015グラム/分）で約15秒間反応炉に導入する第1の堆積条件下で、第1のポリシリコンテンプレート層（約30）が基板上に堆積される。次に、30秒間の過程にわたって約100sccmまで勾配を付けて供給ガス流量を増加し、次にその流量をさらに60秒間維持し、それによって約900の総厚さ（第1の層と第2の層の合計）を有した膜を堆積する第2の堆積条件下で、第2のポリシリコン層が第1のポリシリコン層上に堆積される。次に、その結果得られたポリシリコン膜のマイクロ構造（第1のポリシリコン層および第2のポリシリコン層を含む）は、XRDによって検査される。XRDスペクトル中のピークのサイズ、数、および強さは、第1のSi含有テンプレート層がない第2の堆積条件（堆積時間を除く）を使用してSi₃N₄基板に堆積されたコンパラブルな膜（以下の実施例17参照）とは異なっており、したがってこの膜の多結晶モフォロジーは、比較対象膜のそれとは異なる。

30

40

【0040】

（実施例17（比較））

約900の膜厚（実施例16の膜厚とほぼ等しい）を生成するために堆積時間が長いことを除き、第2のポリシリコン層を堆積するための実施例16で述べた堆積条件を使用して、比較対象膜がSi₃N₄基板上に堆積される。次に、この比較対象膜のマイクロ構造がXRDによって検査される。XRDスペクトル中のピークのサイズ、数、および強さは、上記の実施例16で述べた膜のそれらとは異なる。

【0041】

（実施例18）

50

SiO_2 基板を ϵ (商標) E - 2500 反応炉中に配置し、水素流量 (10 標準リットル/分) 下で約 20 Torr の圧力において約 650 の温度に加熱する。水素およびトリシランを含む第 1 の供給ガスを、最初の流量が 10 sccm (バブラーによって 22 でトリシラン流量が約 0.015 グラム/分) で、それを 20 秒間にわたって勾配を付けて 50 sccm まで増加して反応炉に導入することによって、第 1 のポリシリコン層 (約 75) が基板上に堆積される。次に、供給ガスを止め、約 20 秒間 650 で 20 Torr においてポリシリコン層がアニーリングされ、ポリシリコン層のモフォロジーおよび結晶構造が変化させられる。次に、水素 (20 slm) およびシラン (200 sccm) を含有する第 2 の供給ガスを約 1 分間反応炉に導入し、第 2 のポリシリコン層を第 1 の層上に堆積する。次に、その結果得られたポリシリコン膜 (アニーリングされたポリシリコン層および第 2 のポリシリコン層を含む) のミクロ構造およびモフォロジーが XRD および AFM によって測定される。その結果得られたポリシリコン膜は、第 1 の層のアニーリングが省略されたことを除き、同じ条件下で堆積された制御膜の結晶度よりも大きい結晶度を有することが判明する。

【0042】

(実施例 19)

SiO_2 基板を ϵ (商標) E - 2500 反応炉中に配置し、水素流量 (10 標準リットル/分) 下で約 20 Torr の圧力において約 650 の温度に加熱する。水素およびトリシランを含む第 1 の供給ガスを、流量が 25 sccm (バブラーによって 22 でトリシラン流量が約 0.03 グラム/分) で反応炉に導入することによって、薄いポリシリコン層 (約 50) が基板上に堆積される。次に、供給ガスを止め、約 30 秒間 650 で 20 Torr においてポリシリコン層がアニーリングされ、ポリシリコン層のモフォロジーおよび結晶構造を変化させる。次に、水素 (20 slm) およびトリシランを含有する第 2 の供給ガスを、流量 45 sccm (バブラーによって 22 でトリシラン流量が約 0.06 グラム/分) で約 2 分間反応炉に導入し、第 2 のポリシリコン層を第 1 の層上に堆積する。次に、その結果得られたポリシリコン膜 (アニーリングされたポリシリコン層および第 2 のポリシリコン層を含む) のミクロ構造およびモフォロジーが XRD を使用して測定される。XRD スペクトル中のピークのサイズ、数、および強さは、第 1 の層のアニーリングが省略されたことを除き、同じ条件下で堆積された比較対象膜のそれらとは異なる。

【0043】

本発明の範囲から逸脱せず様々な省略、追加、および変更を、上記に述べたプロセスに対して行うことができ、そのような変更および修正がすべて、特許請求の範囲によって定められる本発明の範囲に含まれることは、当業者に理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図 1】図 1 は、好ましい堆積プロセスを例示するフローチャートを示す。

【図 2】図 2 は、ポリシリコン膜を堆積するための好ましい方法を例示する一連の概略断面図を示す。

【図 3】図 3 は、図 4 に示す顕微鏡写真と同じ倍率の、シランを使用して堆積された膜の顕微鏡写真を示す。

【図 4】図 4 は、図 3 に示す膜と同じ条件下でトリシランを使用して堆積された膜の顕微鏡写真を示す。

【図 5】図 5 は、好ましい堆積プロセスを例示するフローチャートを示す。

【図 6】図 6 は、ポリシリコン膜を堆積するための好ましい方法を例示する一連の概略断面図を示す。

【図 7】図 7 は、好ましい実施形態を実施して得られたポリシリコン膜の XRD スペクトルを示す。

【図 8】図 8 は、様々な温度で堆積された一連の制御膜について得られた XRD スペクトルを示す。

10

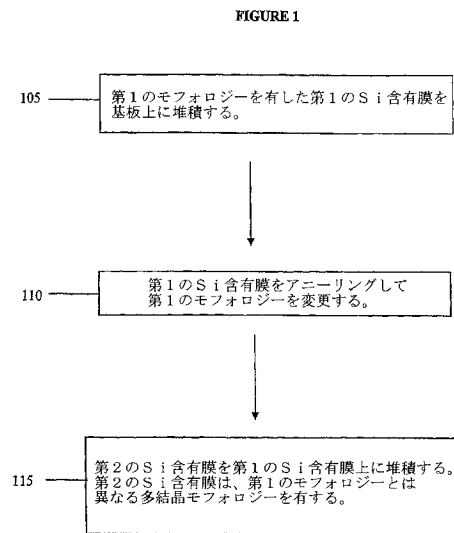
20

30

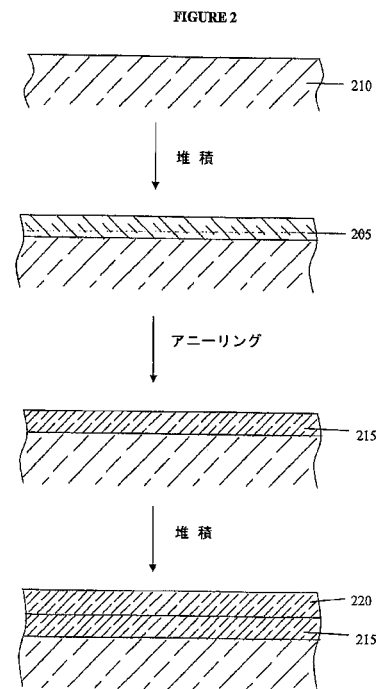
40

50

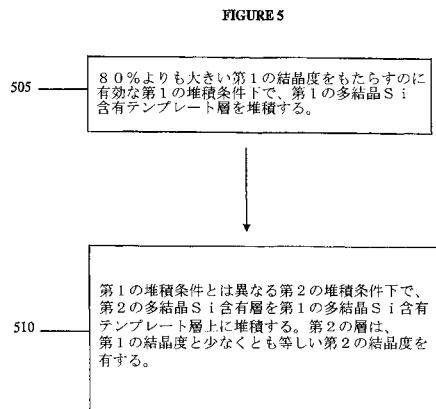
【図 1】



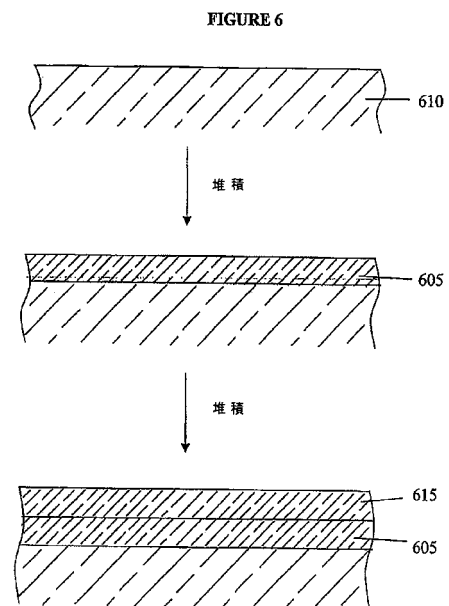
【図 2】



【図 5】

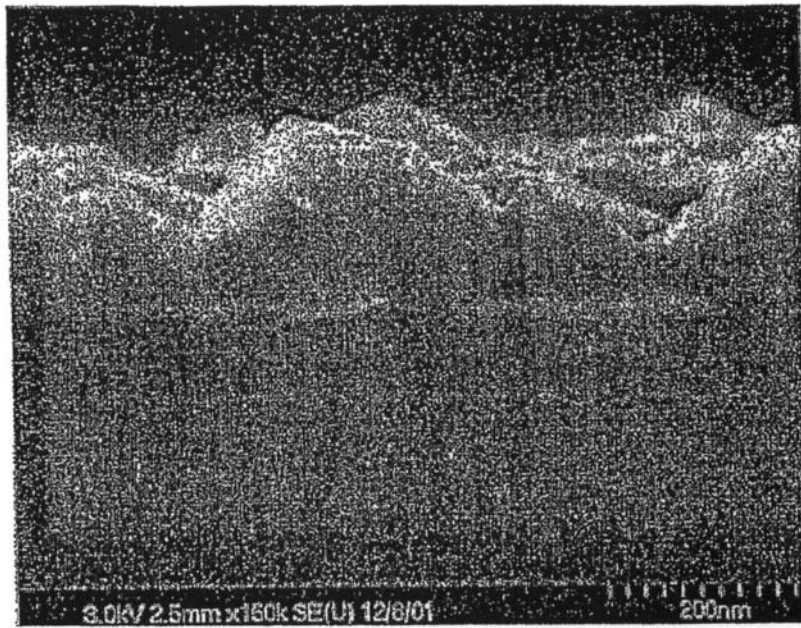


【図 6】



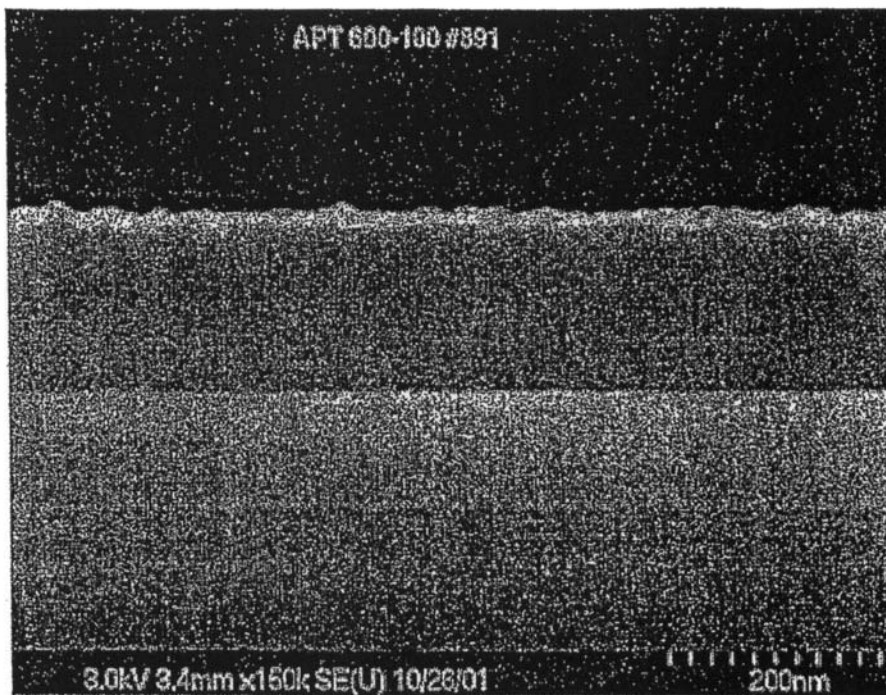
【 図 3 】

FIGURE 3



【 図 4 】

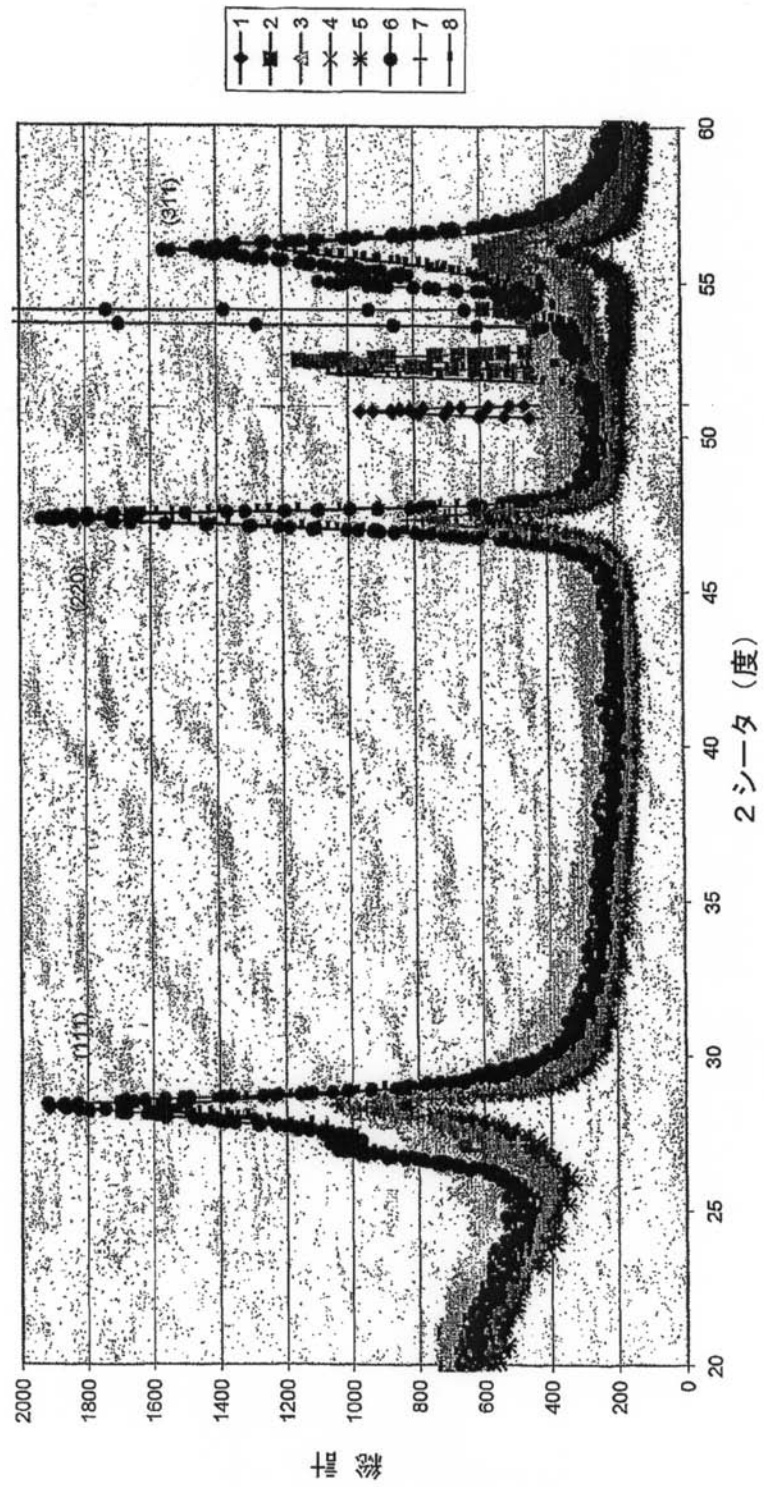
FIGURE 4



【図 7】

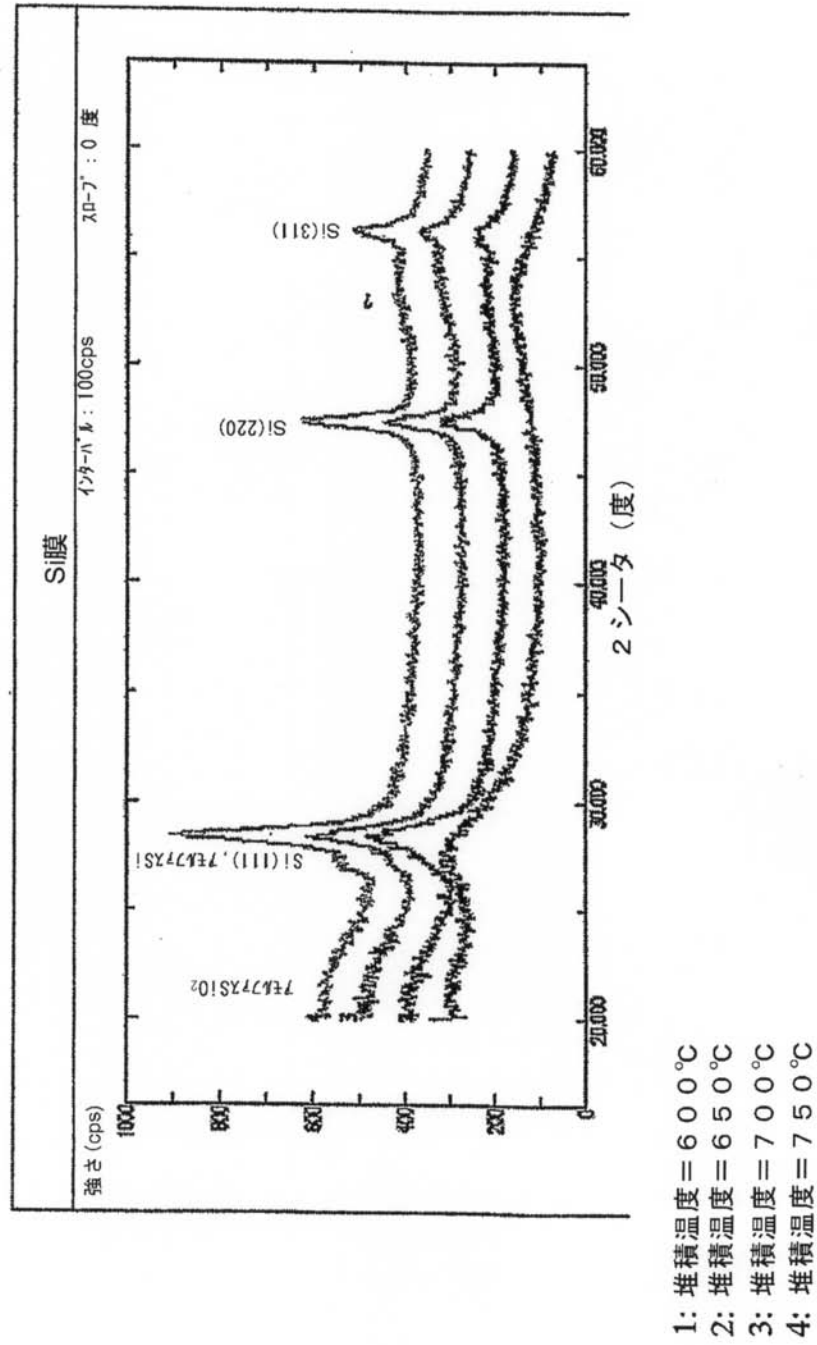
FIGURE 7

ポリ実験サンプル 1～8



【図 8】

FIGURE 8



フロントページの続き

(72)発明者 ウィークス ケイス ディー .
アメリカ合衆国 85210 アリゾナ メサ エス . グランド 438

審査官 大塚 徹

(56)参考文献 特開平10-214790(JP,A)
特開2002-280309(JP,A)
特開2001-250968(JP,A)
特開平01-268064(JP,A)
特表2004-523885(JP,A)
特開平05-166729(JP,A)
特開2003-092419(JP,A)
特開平07-321308(JP,A)
特開平05-021378(JP,A)
特開平07-283151(JP,A)
特開平07-307308(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/205

C23C 16/00~16/56