

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4852261号
(P4852261)

(45) 発行日 平成24年1月11日 (2012. 1. 11)

(24) 登録日 平成23年10月28日 (2011. 10. 28)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 21/285 (2006. 01)	HO 1 L 21/285 C
HO 1 L 21/28 (2006. 01)	HO 1 L 21/28 3 O 1 S
HO 1 L 21/336 (2006. 01)	HO 1 L 29/78 3 O 1 P
HO 1 L 29/78 (2006. 01)	HO 1 L 29/78 3 O 1 Y

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2005-144616 (P2005-144616)	(73) 特許権者	000227294
(22) 出願日	平成17年5月17日 (2005. 5. 17)		キヤノンアネルバ株式会社
(65) 公開番号	特開2006-324357 (P2006-324357A)		神奈川県川崎市麻生区栗木2-5-1
(43) 公開日	平成18年11月30日 (2006. 11. 30)	(74) 代理人	100094112
審査請求日	平成18年4月3日 (2006. 4. 3)		弁理士 岡部 譲
		(74) 代理人	100064447
			弁理士 岡部 正夫
		(74) 代理人	100085176
			弁理士 加藤 伸晃
		(74) 代理人	100096943
			弁理士 臼井 伸一
		(74) 代理人	100101498
			弁理士 越智 隆夫
		(74) 代理人	100104352
			弁理士 朝日 伸光

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン化合物の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

S i 界面と S i O₂ 膜とが並存する基板を真空容器であるチャンバの内部に配置する工程と、

N i と S i との化合物を前記 S i 界面上に形成する工程とを有し、

前記化合物を形成する工程は、

前記チャンバの内部に配設するとともに前記 N i で形成した被エッチング部材を、3 0 0 °C ~ 7 0 0 °C に保持した状態でハロゲンガスのラジカルを作用させることにより前記 N i とハロゲンとの化合物である前駆体のガスを形成する一方、

前記基板の温度を前記被エッチング部材の温度よりも低い温度 1 0 0 °C ~ 3 0 0 °C に保持することにより前記前駆体を前記基板の S i 界面に吸着させると共に、

前記 S i 界面に吸着させた前記前駆体に前記 3 0 0 °C ~ 7 0 0 °C であるハロゲンガスのラジカルを作用させて前記 S i 界面に吸着させた前駆体を還元して前記 S i 界面上に前記 N i からなる膜を形成すると共に、前記ハロゲンガスのラジカルにより前記 N i からなる膜と前記 S i 界面の S i とを反応させて前記 S i 界面上に前記 N i と S i との化合物である N i S i を形成することを特徴とするシリコン化合物の形成方法。

【請求項 2】

請求項 1 において、

前記前駆体の S i O₂ 領域と S i 領域に対する前記 N i 化合物の生成時間の差であるインキュベーションタイムの間に前記化合物の形成を完了することにより前記基板の前記 S

10

20

i 界面のみに前記化合物であるNiSiを形成することを特徴とするシリコン化合物の形成方法。

【請求項3】

請求項1または請求項2において、

前記Si界面に形成するNiSiでMOSトランジスタの電極を形成することを特徴とするシリコン化合物の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はシリコン化合物の形成方法に関し、特にMOSトランジスタの電極等に用いる金属シリサイドを形成する場合に適用して有用なものである。 10

【背景技術】

【0002】

図4はMOSトランジスタを概念的に示す説明図である。同図に示すように、このMOSトランジスタは、n型シリコン基板04上に二つのp領域を形成し、各p領域にソース電極01及びドレン電極02を形成するとともに、前記n型シリコン基板04上に形成したSiO₂膜であるゲート絶縁膜05を介してゲート電極03を形成したものである。かかるMOSトランジスタにおいて、ソース電極01、ドレン電極02乃至ゲート電極03にNiSi膜を形成したものが製造されている。 20

【0003】

この場合において、Niのシリサイド化には450℃で熱処理をする必要があるが、NiSiの形成のために堆積させたNiや、半導体にドーピングした不純物が拡散してデバイス製造上の欠陥や特性劣化を引き起こすことがある。

【0004】

かかる問題を解決するために、一旦400℃で熱処理して所望箇所（ゲート電極部）にNi₂Si等、ニッケルリッチなシリサイドとSiの混合物を形成し、余分なNiをウェットエッチングにより除去し、その後450℃で熱処理して完全なNiSiを形成するといった複雑なプロセスが提案されている。

【0005】

かかるプロセスでは、工程数が多いばかりでなく、まだ処理温度が高いという問題がある。ちなみに、処理温度が高ければ高い程、ドーピングした不純物の拡散、ゲート絶縁膜05での絶縁劣化等に起因する当該MOSトランジスタの性能劣化という問題を生起する。 30

【0006】

なお、上述の従来技術を開示する文献としては次のようなものがある。

【0007】

【特許文献1】特開2005-019705号公報

【特許文献2】特開2004-165627号公報

【特許文献3】特公平09-059013号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記従来技術に鑑み、工程数を可及的に低減し得るとともに低温環境で所望の化合物を形成し得るシリコン化合物の形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するための本発明の第1の態様は、Si界面とSiO₂膜とが並存する基板を真空容器であるチャンバの内部に配置する工程と、NiとSiとの化合物を前記Si界面上に形成する工程とを有し、前記化合物を形成する工程は、前記チャンバの内部に配設するとともに前記Niで形成した被エッチング部材を、300℃～700℃に保持した状態でハロゲンガスのラジカルを作用させることにより前記Niとハロゲンとの化合物 50

である前駆体のガスを形成する一方、前記基板の温度を前記被エッチング部材の温度よりも低い温度 $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ に保持することにより前記前駆体を前記基板の Si 界面に吸着させると共に、前記 Si 界面に吸着させた前記前駆体に前記 $300^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ であるハロゲンガスのラジカルを作用させて前記 Si 界面に吸着させた前駆体を還元して前記 Si 界面上に前記 Ni からなる膜を形成すると共に、前記ハロゲンガスのラジカルにより前記 Ni からなる膜と前記 Si 界面の Si とを反応させて前記 Si 界面上に前記 Ni と Si との化合物である NiSi を形成することを特徴とする。

【0011】

本発明の第 2 の態様は、上記第 1 の態様において、前記被エッチング部材を Ni とし、前記前駆体の SiO_2 領域と Si 領域に対する前記 Ni 化合物の生成時間の差であるインキュベーションタイムの間に前記化合物の形成を完了することにより前記基板の前記 Si 界面のみに前記化合物である NiSi を形成することを特徴とする。

10

【0012】

本発明の第 4 の態様は、上記第 1 または第 2 の態様において、前記 Si 界面に形成する NiSi で MOS トランジスタの電極を形成することを特徴とする。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、被エッチング部材のエッチング反応、これにより生成する前駆体の吸着反応及び還元反応を利用した特定の CVD 装置により所望のシリコン化合物を形成するので、低温で前記シリコン化合物を形成することができる。この結果、特にトランジスタのゲート膜等を形成する場合には、その特性を劣化させることなく、所望のシリコン化合物の薄膜を形成することができる。特に、Si 界面と SiO_2 が併存する場合には、Si 界面上に NiSi を選択成長させることができるので、MOS トランジスタのソース電極及びドレン電極等を容易且つ合理的に形成することができる。

20

【0016】

さらに、従来技術のように一旦熱処理をした後に不要部分の除去等、別途の工程が必要となることはないので、その分当該化合物の形成を合理的に行うことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づき詳細に説明する。なお、本実施の形態の説明は例示であり、本発明の構成は以下の説明に限定されない。

30

【0018】

図 1 は本発明の実施の形態に係るシリコン化合物の形成方法を実現する装置の概略を示す正面図である。本実施形態に係る方法の説明に先立ち、この装置について説明しておく。

【0019】

図 1 に示すように、円筒状に形成された、例えば、セラミックス製(絶縁材製)のチャンバ 1 の底部近傍には支持台 2 が設けられ、支持台 2 には基板 3 が載置される。この基板 3 の上面には Si の界面が露出している。

【0020】

支持台 2 にはヒータ 4 及び冷媒流通手段 5 を備えた温度制御手段 6 が設けられ、支持台 2 は温度制御手段 6 により所定温度(例えば、基板 3 が 100°C から 300°C に維持される温度)に制御される。

40

【0021】

チャンバ 1 の上面は開口部とされ、開口部は絶縁材料製(例えば、セラミックス製)の板状の天井板 7 によって塞がれている。天井板 7 の上方にはチャンバ 1 の内部をプラズマ化するためのプラズマアンテナ 8 が設けられ、プラズマアンテナ 8 は天井板 7 の面と平行な平面リング状に形成されている。プラズマアンテナ 8 には整合器 9 及び電源 10 が接続されて高周波電流が供給される。これら、プラズマアンテナ 8、整合器 9 及び電源 10 により誘導プラズマを発生させるプラズマ発生手段が構成されている。

50

【0022】

チャンバ1にはSiとの化合物を形成し得る元素を含む材料で形成した被エッチング部材11が保持され、この被エッチング部材11はプラズマアンテナ8の電気の流れに対して基板3と天井板7の間に不連続状態で配置されている。例えば、被エッチング部材11は、棒状の突起部12とリング部13とからなり、突起部12がチャンバ1の中心側に延びるようにリング部13が設けられている。これにより、被エッチング部材11はプラズマアンテナ8の電気の流れ方向である周方向に対して構造的に不連続な状態とされている。

【0023】

なお、プラズマアンテナ8の電気の流れに対して不連続状態にする構成としては、被エッチング部材を格子状に形成したり、網目状に形成する等の態様が考えられる。

10

【0024】

被エッチング部材11の上方におけるチャンバ1の筒部の周囲にはチャンバ1の内部にハロゲンであるC1を含有する作用ガス(C1₂ガス)21を供給するノズル14が周方向に等間隔で複数(例えば8箇所:図には2箇所を示してある)接続されている。ノズル14には流量及び圧力が制御される流量制御器15を介してC1₂ガス21が送られる。流量制御器15によりチャンバ1内に供給されるC1₂ガス21の量を制御することで、チャンバ1内のガスプラズマ密度を制御している。

【0025】

なお、反応に関与しないガス等は排気口18から排気され、天井板7によって塞がれたチャンバ1の内部は真空装置19によって真空引きすることにより所定の真空度に維持される。

20

【0026】

ここで、作用ガスに含有されるハロゲンとしては、フッ素、臭素及びヨウ素等を適用することが可能である。ただ、本形態ではハロゲンとして安価なC1₂ガスを用いたことによりランニングコストの低減を図ることができる。

【0027】

かかる装置を使用して、基板3上にシリコン化合物を形成する場合には、ノズル14からC1₂ガス21をチャンバ1の内部に供給するとともに、プラズマアンテナ8から高周波電磁波をチャンバ1の内部に入射することで、C1₂ガス21をイオン化してC1₂ガスプラズマ23を発生させ、C1ラジカルを生成する。

30

【0028】

ここで、ガスプラズマ23が被エッチング部材11に作用することにより、被エッチング部材11を加熱すると共に、被エッチング部材11にエッチング反応を生じさせる。このエッチング反応により被エッチング部材11の材料とC1との化合物であるガス状の前駆体24を形成する。

【0029】

前駆体24は、前記被エッチング部材11よりも低温部となっている基板3の表面に吸着される。この吸着状態の前駆体24にはC1ラジカルが作用して還元する。この結果、基板3上には被エッチング部材11の材料とSiとの化合物が形成される。

40

【0030】

ここで、被エッチング部材11をNiで形成した場合には、基板3上にNiSiを形成することができる。NiSiの形成に際し、図2に示すように、基板3の表面にSiO₂膜とSi界面とが併存する場合、Si界面に選択的にNiSi膜が形成される。Si上とSiO₂上とは、NiSi膜の生成速度が大きく異なるからである。すなわち、図3に示すように、SiO₂上には所定のインキュベーションタイムt₀を経た後でなければ成膜が開始されず、開始された後の成膜速度も遅い。

【0031】

ちなみに、インキュベーションタイムt₀を利用し、このインキュベーションタイムt₀の間に成膜を完了するようにすれば、Si界面のみに選択的にNiSiを形成すること

50

もできる。また、例えば SiO_2 上に Ni 膜が形成されたにしても NiSi 膜に比べればごく僅かであるので、簡単に除去することもできる。

【0032】

このように、 Si 界面と SiO_2 の面とが併存する基板 3 においては、 NiSi 膜の Si 界面上への選択成長を実現し得る点が、本発明の大きな特徴である。

【0033】

上述の如き実施の形態によれば、被エッチング部材 11 の材料を適宜選択することにより基板 3 上に所望のシリコン化合物を形成することができる。そこで、いくつかの具体的なシリコン化合物の形成方法を実施例として説明する。

【0034】

<第1の実施例>

本実施例は、図 4 に示す MOS トランジスタのソース電極 01、ドレン電極 02 に NiSi を形成する場合である。この場合の基板 3 は、 Si 基板上に SiO_2 膜を形成するとともに、ソース電極 01 及びドレン電極 02 を形成する部分の SiO_2 膜が除去された状態で Si 界面が露出した状態となっている。かかる基板 3 を図 1 に示す装置のチャンバ 1 内の支持台 2 上に載置する。このとき、被エッチング部材 11 は Ni で形成しておく。

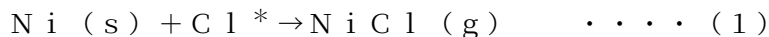
【0035】

かかる装置を使用して、そのノズル 14 から Cl_2 ガス 21 をチャンバ 1 の内部に供給するとともに、プラズマアンテナ 8 から高周波電磁波をチャンバ 1 の内部に入射することで、 Cl_2 ガス 21 をイオン化して Cl ラジカル 23 を発生させ、 Cl ラジカルを生成する。この結果、チャンバ 1 内では、次のような反応が生起され、 Si 界面を NiSi 膜としたソース電極 01 及びドレン電極 02 を形成することができる。

【0036】

(1) エッチング反応

Cl ラジカルにより次のような被エッチング部材 11 のエッチング反応が進行する。



【0037】

上式 (1) は、 Ni がガスプラズマ 23 (塩素ラジカル Cl^*) によりエッチングされ、前駆体 (NiCl) 24 が形成された状態を示している。

このようにガスプラズマ 23 が発生することにより被エッチング部材 11 を加熱する (例えば、 $300^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$) 一方、温度制御手段 6 により基板 3 の温度を被エッチング部材 11 の温度よりも低い温度 (例えば、 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$) に保持しておく。

【0038】

(2) 吸着(堆積)反応

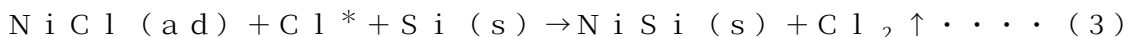
上記温度条件の下で下記のような前駆体 24 の吸着反応が進行する。



【0039】

(3) 還元反応

次のような塩素ラジカル Cl^* による還元作用で NiSi が形成される。



【0040】

なお、上式 (1) 乃至 (3) において、s は固体状態、g はガス状態、ad は吸着状態であることをそれぞれ示している。

【0041】

<第2の実施例>

本実施例は、図 4 に示す MOS トランジスタのゲート電極 03 を形成する場合である。この場合の基板 3 は、ゲート電極 03 を形成するポリシリコン等の Si 界面を露出した状態でこの基板 3 を図 1 に示す装置のチャンバ 1 内の支持台 2 上に載置する。このとき、被エッチング部材 11 は Ni で形成しておく。

【0042】

かかる装置を使用して、そのノズル14から Cl_2 ガス21をチャンバ1の内部に供給するとともに、プラズマアンテナ8から高周波電磁波をチャンバ1の内部に入射することで、 Cl_2 ガス21をイオン化して Cl_2 ガスプラズマ23を発生させ、 Cl ラジカルを生成する。この結果、チャンバ1内では、次のような反応が生起され、 Si 界面を $NiSi$ 膜としたゲート電極03を形成することができる。

【0043】

<第3の実施例>

本実施例は、図4に示すMOSトランジスタのゲートスタックを形成する場合である。この場合の基板3のn型シリコン基板04上にゲート絶縁膜05である SiO_2 膜を形成し、その上に上述の実施例と同様の方法により Ni 膜を生成することで、 SiO_2 の Si 成分の一部が、 Ni と反応してゲート電極03に $NiSi$ 膜が形成される。

10

【0044】

<第4の実施例>

上記第1及び第2の実施例を組み合わせればMOSトランジスタの全ての電極01, 02, 03を形成することができる。

【0045】

<第5の実施例>

同様に、上記第1及び第3の実施例を組み合わせればMOSトランジスタの全ての電極01, 02, 03を形成するとともにゲート絶縁膜05である SiO_2 を含む全てのゲート構造を形成することができる。

20

【0046】

<第6の実施例>

太陽電池の材料として期待されているものに $FeSi$ があるが、この $FeSi$ を利用して太陽電池を作成するためには、太陽電池のp型シリコン層及びn型シリコン層を $FeSi$ で形成する必要がある。この場合にも本発明を適用でき、優れた効果を奏する。具体的には、図1に示す被エッチング部材11を Fe とし、基板3のp型シリコン層又はn型シリコン層上に Fe 膜を形成すれば良い。このことにより Fe と Si とが反応し、p型及びn型の $FeSi$ 層を形成して太陽電池のp型層及びn型層を形成することができる。

【0047】

30

ここでn型シリコン層及びp型シリコン層を形成する場合でも図1に示す装置を利用することができる。例えば被エッチング部材11を Si で形成し、p型の場合には作用ガスであるハロゲンガスに B を含ませ、n型の場合には前記ハロゲンガスに P を含ませてp型及びn型の Si 層を形成すれば良い。

【0048】

このとき、作用ガス中に Si を含ませて Si の被エッチング部材11を省略することもできる。

【0049】

<他の実施例>

最近、MOSトランジスタのソース電極01及びドレン電極02として従来の $SiGe$ の代わりに SiC を使用することでチャンネルに引っ張り歪を導入し、nMOSトランジスタの移動速度を高められることが分かった。この場合の SiC の形成に本発明を適用しても前述の如き優れた効果を得る。具体的には、図1に示す被エッチング部材11をグラファイトで形成して第1の実施例と同様の工程を経れば良い。

40

【0050】

なお、図1に示す装置においては、チャンバ1内でハロゲンガスをプラズマ化することによりそのラジカルを形成したが、ラジカルの形成方法はこれに限る必要はない。例えば次のような方法によっても形成し得る。

【0051】

1) チャンバ1内に連通する筒状の通路を流通するハロゲンガスに高周波の電界を作用

50

させてこのハロゲンガスをプラズマ化する。

2) チャンバ1内に連通する筒状の通路を流通するハロゲンガスにマイクロ波を供給してこのハロゲンガスをプラズマ化する。

3) チャンバ1内に連通する筒状の通路を流通するハロゲンガスを加熱して熱的解離する。

4) チャンバ1内に連通する筒状の通路を流通するハロゲンガスに電磁波又は電子線を供給してこのハロゲンガスを解離させる。

5) チャンバ1内に連通する筒状の通路を流通するハロゲンガスを、触媒作用により解離させる触媒金属に接触させる。

【産業上の利用可能性】

10

【0052】

本発明は半導体デバイスを製造するための成膜、エッチング等の処理を行う装置等の製造、販売に関する産業分野で利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】本発明の実施の形態に係るシリコン化合物の形成方法に使用する装置の概略を示す正面図である。

【図2】Si界面とSiO₂面とが併存する場合を概念的に示す説明図である。

【図3】Si界面とSiO₂面とに対するNi膜の生成特性を示すグラフである。

【図4】MOSトランジスタを概念的に示す説明図である。

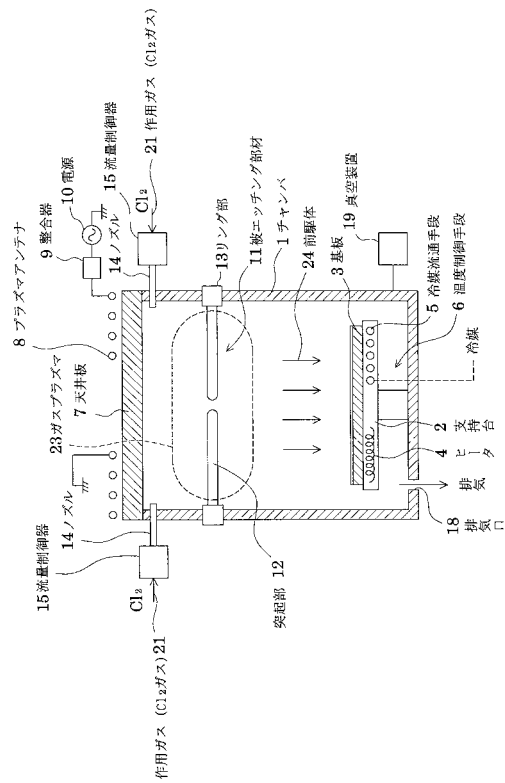
20

【符号の説明】

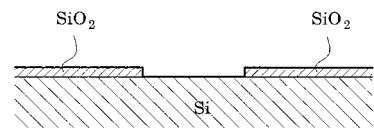
【0054】

- | | |
|----|----------|
| 1 | チャンバ |
| 3 | 基板 |
| 8 | プラズマアンテナ |
| 11 | 被エッチング部材 |
| 21 | 作用ガス |

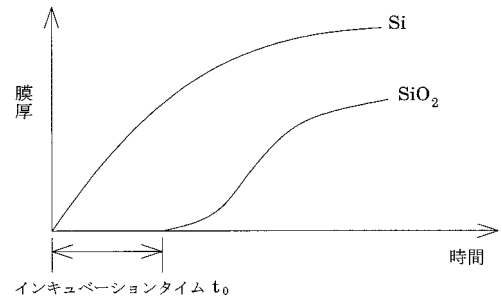
【図 1】



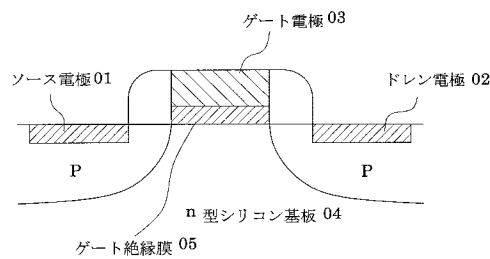
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(74)代理人 100128657

弁理士 三山 勝巳

(72)発明者 大庭 義行

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1 三菱重工業株式会社 先進技術研究センター内

(72)発明者 坂本 仁志

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1 三菱重工業株式会社 先進技術研究センター内

審査官 ▲辻▼ 弘輔

(56)参考文献 特開2004-040013 (JP, A)

特開2004-083943 (JP, A)

特開平06-318563 (JP, A)

特開平07-094446 (JP, A)

特開2005-015832 (JP, A)

伊藤 隆司, VLSIの薄膜技術, 日本, 丸善株式会社, 1986年 9月30日, P177-190

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/285

H01L 21/28

H01L 21/336

H01L 29/78

C23C 16/00