

外3-27

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

シリコン超大規模集積回路のための
メタライゼーションの研究

申 請 者

須 黒 恭 一
KYOICHI SUGURO

平成 3 年1 月

【研究の背景】

Si 超大規模半導体集積回路素子では、金属電極/Si のオーミック接触をどのようにして低抵抗化するか非常に重要となる。素子の動作スピードから要求されるコンタクト抵抗は、比接触抵抗にして $10^{-4} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ のオーミック接触を得る必要がある。接触抵抗は金属電極と半導体基板とのショットキ障壁高さ ϕ_B と、半導体基板中の電気的に活性な不純物濃度 N_D に依存する事は良く知られている。実際の集積回路で用いられるコンタクトでは、界面の汚染が特性を左右し得る。金属電極形成前には半導体表面の自然酸化膜の汚染がある。ところが、低温熱処理後に良好なオーミック接触が得られても、その後 $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ の高温熱処理過程でコンタクト抵抗が増大する場合があります、その理由が不明であった。このような低抵抗のコンタクトを得るためにはコンタクト抵抗を支配している要因を明らかにする必要がある。

一方、耐熱性のある配線の抵抗に関しても、素子スピードや集積度向上のために、Mo(W) シリサイドよりさらに低抵抗の金属配線材料の要求が高まっている。しかしながら、低抵抗配線材料は Si との界面反応、膜応力、密着性、耐酸化性など種々の問題があった。

【目的】

本研究の第一の目的は、半導体集積回路の微細化と共に今後益々重要性が増す金属/Si コンタクトの低抵抗化を行う上で必要となる、不純物の制御にある。第二の目的は Mo(W) シリサイドよりさらに低抵抗の W 配線を LSi に適用する際に、重要となる金属/Si 界面反応の抑制である。第三の目的は低抵抗配線を実現する上で必要な、応力制御、耐酸化性向上のための指針を与えることである。

【概要】

本論文の構成は、第1章で実際の超大規模集積回路で生ずるコンタクトに関する諸問題と、本論文の位置付けについて論じた後、第2章では Si 超大規模集積回路で用いられる種々のコンタクトに対して、コンタクト抵抗低減のために重要である金属/Si 界面における不純物分布制御に関して論ずる。第3章では拡散障壁層挿入による金属/Si 半導体界面反応の抑制について、そして第4章では耐熱低抵抗配線の電極・配線への応用の際に重要な耐酸化性、応力、密着性に関して論じ、第5章で結論を述べる。

次に第2章から第4章について各章の概要を述べる。

第2章では、コンタクト抵抗低減のための金属/Si 界面不純物制御に関して論ずる。金属(シリサイド)と Si のコンタクト抵抗には、界面近傍の Si 中の活性化した As や B の濃度が重要である。そして As や B の再分布はシリサイド

形成過程、シリサイド形成後の熱処理過程で問題となり、逆にうまく制御することによって、コンタクト抵抗が低減できる。

しかしながら、 SiO_2 を還元しにくい金属(シリサイド)の場合には、As や B の再分布以外に、界面における酸素の振る舞いが非常に重要となる。実際に熱処理過程での酸素凝集が、コンタクト特性に大きく影響する。 MoSi_2/Si 界面では、 MoSi_2 中の Si と純 Si 中の Si との活動度の違いにより、酸素の化学ポテンシャル勾配が生ずる。その勾配に沿って MoSi_2 から Si 基板表面へと酸素が移動し、界面で酸素凝集が起こるものと考えられる。そのモデルに従い、 MoSi_2 中に Hf など、Si よりも酸化物形成時の自由エネルギー低下の大きな金属を挿入する事によって、酸素凝集を抑制でき、又、コンタクト特性が高温熱処理過程で劣化するのを防止できる事を実験的に明らかにした。

一方、 NiSi_2 の例により、As、P、BF₃ などの不純物は、シリサイド/Si 界面の原子構造に影響を与える事が判明した。さらに、高温熱処理が必須な SOI プロセスで、W のような金属を電極または配線として用いるためには、Si との間に反応障壁層が必要であることも明らかとなった。

第3章では金属/Si 界面がシリサイド反応を起こさない構造として、いかなる構造が望ましいか、まず熱力学的な観点からその反応障壁材料の選択を行う。金属としては W を例にとり、反応障壁層としては TiN、TiN/TiSi₂ が有望である事を示す。そしてこれらの反応障壁層の高温における熱的安定性を議論する。それぞれの反応障壁層を W/Si 界面に挿入することによって、 900°C における W のシリサイド形成速度が、各々およそ 4、5 桁、2 桁低減されることが確認された。TiN は Si の拡散に対して障壁性を示すが、TiN/Si 界面に TiSi₂ が存在する場合には W 層への Si 拡散が起こりやすくなる。その理由は TiSi₂/Si 界面の Si の結合が、TiN/Si 界面におけるよりも切れやすく、TiN 層への遊離した Si を供給しやすいためと考えられる。配線構造としては、用いる熱工程に応じて、TiSi₂ のようなシリサイド層を挿入するか否かを選択すれば良い。また W/TiN/poly-Si 構造のようなポリサイドにかわる配線構造も熱的な安定性が十分であることを確認した。

第4章では、耐熱低抵抗材料の電極・配線への応用に際して生じる種々の問題を扱い、次世代材料を LSi に適用するとき考慮しなくてはならない点、打開する技術の可能性に関して論ずる。Mo シリサイド、W シリサイドの次世代材料としての Ti シリサイドはその膜応力が一つの問題である。それに対して、Ti シリサイドの粒界に TiB₂ のような安定な化合物を析出させる目的で行った B 添加により、比抵抗上界を 10% 以内 (300 nm の膜厚でシート抵抗 $0.8 \Omega/\square$) に抑えつつ、引張応力を $5 \sim 6 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ まで低減するこ

とが判明した。Tiシリサイドよりもさらに低抵抗化する場合、W/TiN、W/TiN/poly-Siという配線構造が、下地SiO₂との密着性強化、熱的な安定性で優れていることが本研究で明らかになった。密着性と反応阻止能力の両者を満足させるには、TiNの厚みとして10nm以上が必要であることが判明した。

実際のLSIに應用する際にはW表面を窒化するなど、耐酸化性を向上させる事が重要であり、500℃窒素プラズマ中で形成した5nm程度のW窒化物は500℃までWの表面酸化を妨げる事が判明した。この事から、500℃以下の酸素が存在する雰囲気中でのCVD-SiO₂膜形成が可能となった。200nm程度の膜厚で0.5-1Ω/□のシート抵抗が得られるため、将来の耐熱配線として、W/TiN(/ poly-Si)配線は有望であり、現在次世代の超大規模集積回路に実用化するべく検討を行っている。

[結 論]

本研究により以下の事が明らかとなった。

(1) Moシリサイド/Si構造を高温熱処理した場合に起こるコンタクト抵抗劣化原因として、Asなどの不純物の外方拡散以外に、界面における酸素凝集がある。その酸素凝集の駆動力は酸素の化学ポテンシャル勾配であり、Siより、氧化物形成時の自由エネルギー低下が大きい、Hfなどの金属をMoSi₂中に挿入する事によって、Siとの界面での酸素凝集を抑制でき、コンタクトの劣化を防止できる。(2) Pdのような金属のシリサイド形成時には、250℃という低温であるにもかかわらず、Si基板側にAs、Sbなどが挿き寄せられ、しかも、初期状態で活性化している場合には、挿き寄せられた後も高濃度で活性化しうることが判明した。(3) TiN/poly-Siコンタクトのように高抵抗のコンタクトも界面付近のB濃度を10²⁰cm⁻³以上に高めることによって、良好なオーミック特性が得られる。(4) Tiシリサイドのような引張応力の大きい材料を配線として用いる場合には、その応力低減が必要であり、BのようにTiと安定な化合物を形成する不純物を添加して、TiSi₂粒成長を抑制することによって、応力低減が可能となった。

(5) WをSiに接触した後に600℃以上の熱処理を行う場合には、界面に反応障壁層が必要であり、W/TiN/Si構造が熱的に安定であることを、熱力学的に予測し、実際に確認した。W配線をLSIに應用する場合、TiNが密着層として十分であることが判明した。従って、Siとのコンタクトを有する配線構造を高温熱処理した後においても、Wの比抵抗は8μΩcmと低い。またW/TiN/poly-Si構造の配線も高温に耐えうる。

(6) Wの耐酸化性向上方法として表面窒化が有効であり、500℃までW表面が酸化されないことが判明した。