

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4880156号
(P4880156)

(45) 発行日 平成24年2月22日(2012.2.22)

(24) 登録日 平成23年12月9日(2011.12.9)

(51) Int.Cl.		F I	
C 3 0 B 29/06	(2006.01)	C 3 0 B	29/06 A
H O 1 L 21/20	(2006.01)	H O 1 L	21/20
H O 1 L 21/203	(2006.01)	H O 1 L	21/203 Z
H O 1 L 29/78	(2006.01)	H O 1 L	29/78 3 0 1 G

請求項の数 13 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2001-540827 (P2001-540827)	(73) 特許権者	502124444
(86) (22) 出願日	平成12年11月27日(2000.11.27)		コミッサリア ア レネルジー アトミー
(65) 公表番号	特表2003-515517 (P2003-515517A)		ク エ オ ゼネルジ ザルタナティヴ
(43) 公表日	平成15年5月7日(2003.5.7)		フランス国 エフー75015 パリ,
(86) 国際出願番号	PCT/FR2000/003304		パテイマン 「ル ポナン デー」,
(87) 国際公開番号	W02001/039257		リュ ルブラン 25
(87) 国際公開日	平成13年5月31日(2001.5.31)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成19年8月30日(2007.8.30)		弁理士 志賀 正武
(31) 優先権主張番号	99/14846	(74) 代理人	100108578
(32) 優先日	平成11年11月25日(1999.11.25)		弁理士 高橋 詔男
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高酸素感受性シリコン層及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に形成されたシリコン層であって、シリコン層(2)は4×3表面構造を有し、基板(4)はこのようなシリコンの4×3表面構造を受容することができ、又は、この構造の形成に適したものであり、そのシリコン層は基板上でシリコン酸化物を成長し易いことを特徴とする基板上に形成されたシリコン層。

【請求項 2】

基板(4)がシリコンカーバイド又はシリコンのいずれかの材料から成る請求項1に記載の基板上に形成されたシリコン層。

【請求項 3】

層(2)が6H-SiC(0001)面に形成された請求項2に記載の基板上に形成されたシリコン層。

【請求項 4】

6H-SiC(0001)面が3×3、3×3、6×3、3×6、3×3、又は、1×1のいずれかに再構成された請求項3に記載の基板上に形成されたシリコン層。

【請求項 5】

基板が使用され、基板は4×3表面構造を有するシリコン層を受容することができ、又は、この構造の形成に適したものであり、シリコンが基板(4)の表面上に均一に堆積された、請求項1から請求項4のいずれかに記載の酸素に対して高い感受性を有するシリコン層を得るための方法。

【請求項 6】

基板(4)の表面をシリコン層を受容するように準備し、基板を加熱し、シリコンを加熱された基板の表面上に均一に堆積し、シリコンが堆積された基板は少なくとも一度アニーリングを行い、基板は冷却される請求項5に記載の方法。

【請求項 7】

基板(4)が単結晶シリコンカーバイドから成り、シリコンを650℃まで加熱される基板上に堆積し、次いで、基板を少なくとも650℃でアニーリングを行うが全アニーリング時間を少なくとも7分とし、次いで、少なくとも毎分50℃のレートで冷却する請求項6に記載の方法。

【請求項 8】

単結晶シリコンを受容し、及び/又は、その形成を促進するように行う基板(4)表面の準備は、基板を予備加熱することと、加熱された基板表面上に単結晶シリコンを均一に予備堆積することと、予備堆積の後に基板を少なくとも一度予備的にアニーリングすることを含む請求項6又は請求項7のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

基板(4)の表面の準備は、さらに、予備加熱の前に超高真空下で基板を脱ガスすることと、次いでこの基板を少なくとも一度アニーリングすることと、次いで基板を冷却することを含む請求項8に記載の方法。

【請求項 10】

シリコンは真空蒸着によって堆積する請求項5から請求項9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

シリコンはシリコンサンプル(16)の表面から堆積するが、サンプルのこの表面は基板の表面より大きいものである請求項5から請求項10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

シリコンサンプル(16)の表面と基板(4)の表面とは、2から3cmの距離Dだけ離間している請求項11に記載の方法。

【請求項 13】

シリコン層を請求項5から請求項12のいずれか一項に記載の方法によって基板上に形成し、このシリコン層を酸化することを特徴とする二酸化シリコン薄層の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸素に対して高い感受性を有するシリコン層及びこの層を製造する方法に関するものである。これは、特にマイクロエレクトロニクスに應用される。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

シリコンカーバイド(SiC)は、高出力、高電圧、高温度装置及びセンサに特に適した非常に興味深いIV-IV属半導体化合物である。

【0003】

近年、この材料の表面、及び、シリコンカーバイドと絶縁体あるいは金属との界面の理解が大きく進んでいる。

【0004】

シリコンカーバイドを母体とする電子デバイス(及び、特にこの材料の六方格子ポリタイプをもとにしたもの)の成功に対する2つの重要事項は、高パフォーマンスMOSトランジスタ、表面パッシベーション、SiCの酸化、及び、SiC上の絶縁体を得ることに關するものである。

【0005】

主に二酸化シリコン(SiO₂)の特別の特徴のため、現在、シリコンはもっとも使用されている半導体材料であることに留意されたい。

10

20

30

40

50

【0006】

この点から、SiCの表面パッシベーションはシリコンの条件と類似の条件のもとでSiO₂を成長させることによって実現されるので、SiCは特に興味深い。

【0007】

しかしながら、炭素の存在のために、SiC表面（特に六方格子表面の）酸化従来の（直接SiC酸化）は、電子的特性の悪いSiとCとの酸化物の形成につきなり、また、シャープではないSiO₂/SiC界面すなわち数原子層にわたってSiCとSiO₂との間の転移が続くものを形成し得るものである。

【0008】

p-SiC上のMOS反転層での電子移動度は、界面での不規則さのために、シリコン上よりはるかに低い（10分の1）である。

10

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、上述の欠点の改良法を見つけることである。

【0010】

その目的は、基板上の酸化物の成長に非常に適したシリコン層であって、シャープであって実質的に数原子層で基板とSiO₂との間の転移が生じているSiO₂/基板界面につながるものである。

【0011】

特に、本発明の目的は、基板上に形成されたシリコン層であって、この層は4×3表面構造（4×3再構成面とも称される）を有するという特徴を有し、この基板はシリコンの4×3表面構造を受容することができ、この構造の形成に適している。

20

【0012】

好適には、基板はシリコンカーバイド及びシリコンのいずれかから選択された材料から成る。

【0013】

シリコンカーバイドは単結晶（立方晶系、六方晶系（170以上のポリタイプ）、斜方晶系）、多結晶、アモルファス若しくは多孔性（ポーラス）であってもよい。

【0014】

例としては、層は6H-SiC（0001面）上に形成され、3×3、3×3、6×3、1×1表面である。

30

【0015】

本発明は、このような層を得る方法にも関するものである。

【0016】

この方法によれば、実質的に均一に基板の表面上にシリコンを堆積する。

【0017】

この方法の好適な実施形態では、本発明の目的は、基板の表面はこのシリコン層を受容するように準備され、基板は高温少なくとも1000℃まで加熱され、シリコンはそれによって実質的に均一に加熱された基板の表面上に堆積され、基板は少なくとも一度アニーリングされ、ここで、シリコンは少なくとも1000℃で堆積され、全アニーリング時間は少なくとも5分であり、基板は少なくとも100℃/分のレートで冷却される。

40

【0018】

好適には、基板が単結晶シリコンカーバイドから成り、シリコンが約650℃で加熱されたこの基板上に堆積され、次いで基板は少なくとも約650℃でアニーリングされ、全アニーリング時間は少なくとも7分であり、次いで少なくとも50℃/分のレートで冷却される。

【0019】

好適には、特に基板が単結晶シリコンカーバイドから成るとき、単結晶シリコンを受容するため及び/又は単結晶の形成を促進するための基板表面の準備には、基板を少なくとも1000℃までの基板を予備的に加熱することと、加熱された基板の表面上に単結晶シリ

50

コンを予備的に実質的に均一に堆積することと、この予備堆積の後に基板を少なくとも一度予備的に少なくとも650 でアニーリングすること（但し、全予備アニーリング時間は少なくとも7分）とを含む。

【0020】

予備加熱の前に、基板表面の準備には、超高真空下での基板の脱ガスと、次いで基板の少なくとも一度のアニーリングと、次いで基板の冷却とを含むのが好ましい。

【0021】

本発明では、シリコンは真空蒸着によって堆積するのが好ましい。

【0022】

本発明の好適な実施形態では、シリコンはシリコンサンプルの表面から堆積し、サンプルのこの表面は基板の表面より大きい。

10

【0023】

シリコンサンプルの表面と基板の表面とは、2 cmから3 cmのオーダーの距離だけ離間している。

【0024】

本発明は、二酸化シリコン層を得るための方法であって、本発明によるシリコン層を得るための方法によって基板上にシリコン層を形成し、このシリコン層が酸化されることを特徴としている。

【0025】

【発明の実施の形態】

20

本発明は、以下で示す実施形態であって純粋に例示であってかつ全く限定的でないものの記載を読み、本発明によるシリコン層を形成することを図示した添付図面を参照することによって、よりよく理解されるだろう。

【0026】

本発明の例によれば、予め、六角格子SiC表面上に少なくとも5 nm（例えば、数シリコン原子面）の薄いシリコン層を堆積する。

【0027】

後者の酸化はかなり促進される。

【0028】

これは低温（500 以下）で生じ、シャープなSiO₂/SiC界面の形成、及び炭素原子のないSiO₂酸化物膜の形成につながる。

30

【0029】

本発明者らは、走査型トンネル顕微鏡によってSiCの表面上のこの薄いシリコン層の構造を特定した。

【0030】

この薄層は従来技術では含まれていない4×3表面構造を有する。

【0031】

この構造は酸素に対して非常に大きな反応性を有する。

【0032】

この気体に対する構造の感度（感受性）は特別である：この構造は、1 ラングミュアより小さい酸素曝露量、すなわち、10⁻⁶ torr 秒以下（例えば、10⁻⁴ Pa・s）に反応するものであり、ここで、六方晶系SiC及び立方晶系SiCの対応する表面、Si（100）、若しくは、Si（111）はかなり反応性が低く、このような低い曝露量に対してはほとんど不活性である。

40

【0033】

本発明によるシリコン層を準備する例を以下に示す。

【0034】

この例では、エピトロシクス社（Epitronics）から購入可能な単結晶6H-SiCシリコンカーバイドサンプルを用いている。

【0035】

50

このサンプルで使用する面はシリコンタイプの(0001)面である。

【0036】

それは、低密度のステップ密度を有するシリコンで終端する。

【0037】

純粋な例であって全く限定的でない例でないものとして、このサンプルは長さ13mm、幅5mm、層厚約300ミクロンを有する。

【0038】

清浄な3×3再構成6H-SiC(0001)面の準備から始めてもよい。

【0039】

サンプルのすすぎはまずエタノールを使って実施する。

10

【0040】

次いで、シリコンカーバイドサンプルを、 3×10^{-9} Paのオーダーの圧力が確立された超高真空チャンバに導入され、サンプルに流れる電流によるジュール加熱によってそのサンプルが直接加熱される。

【0041】

サンプルの温度は赤外線ピロメータによって測定される。

【0042】

例としては、ピロメータの作動波長が $0.9 \mu\text{m}$ でシリコンカーバイドサンプルの放射率は0.53である。

【0043】

20

まず第一に、サンプルを超高真空下において650で24時間放置することによって脱ガスを行う。

【0044】

その後、コンタミネーションが検出されなくなるまで、サンプルに一連をアニーリングを行う：

例えば、サンプルを3分間で1000まで、次いで1分間で1100まで、次いで1分間で1200まで加熱する。

【0045】

次いで、サンプルを(例えば、毎分100のレートで)室温まで(約20)ゆっくり冷却する。

30

【0046】

その後、約10分間、1150まで加熱される清浄シリコンサンプル(例えば、その長さは20mmで幅10mm)によって実施される真空蒸着によって、シリコンは650までになったシリコンカーバイドサンプルの表面上に均一に堆積される。

【0047】

この堆積の間、シリコンカーバイドサンプル及びシリコンサンプルは互いに2cmの距離Dで離間して対面している。

【0048】

シリコンサンプルの大きめの表面は、シリコンカーバイドサンプル上のシリコン堆積物の同質性、例えば、均一性を提供する。

40

【0049】

最後に、シリコンで被覆されたSiCサンプルに対して、上述の一連のアニーリングお繰り返す：このサンプルは、3分間で1000まで、次いで1分間で1100まで、次いで1分間で1200まで加熱する。

【0050】

例えば3×3に再構成してもよいが、清浄6H-SiCシリコンカーバイド表面(0001)上の約4×3表面構造(正方形メッシュ)を有する薄いシリコン層の形成について以下に説明する。

【0051】

清浄表面の準備について記載した条件と同一の条件のもとで、13分間シリコンの均一堆

50

積を実施する：約10分間、シリコンサンプルを1150℃まで加熱することによって実施する真空蒸着によって、SiCサンプルは650℃になる。

【0052】

次いで、シリコンカーバイドサンプルの一連のアニーリングを実施する；750℃で1分、次いで700℃で1分、次いで、650℃で5分。

【0053】

次いで、このサンプルを室温まで、例えば、毎分50℃のレートでゆっくり冷却する。

【0054】

得られた6H-SiC(0001)面は、3×3再構成ドメイン(六角格子)と共存して広い4×3再構成ドメイン(正方格子)を含む。

10

【0055】

4×3再構成領域は、550nm×450nmのオーダーの寸法を有し、ステップがほとんどなく、長さ数100nmで幅数10nmで高さ約0.3nmのバンド(帯状構造)を形成する数個のアイランドを有する。

【0056】

添付図面に示したように、この4×3構造シリコン層2は基板4の3×3再構成6H-SiC(0001)清浄面に形成する。

【0057】

基板4の準備を行い、沿うの形成を行うチャンバ6も示した。

【0058】

超高真空を得るためのポンプは、矢印8によって指示している。

20

【0059】

基板4は適当な支持体10上に取付けており、基板用のジュール加熱手段は矢印12に示している。

【0060】

シリコンサンプル14用のジュール加熱手段も示している。該手段は矢印16で示している。

【0061】

本発明で得られるシリコン層は従来にない構造と性質を有する。

【0062】

これは酸素に非常に感受性が高く、通常と比較して低温例えば、500℃もしくはこれ以下の温度でいわゆる“マイルド”酸化が生じ、SiO₂層に炭素がないシャープなSiO₂/SiC界面が得られる。

30

【0063】

シリコンは他の方法で堆積してもよく、例えば、シランの化学吸着あるいは電子ボンバードメントによる蒸着によってもよいことは留意されたい。

【0064】

本発明は、3×3再構成6H-SiC(0001)面上に4×3再構成Si層の形成に限定されない。

【0065】

6H-SiC(1000)の他の再構成、例えば、3×3、あるいは、6×3×6再構成、他の6H-SiC面、例えば、

40

【数1】

(0001̄)

あるいは、他のポリタイプ、例えば3C-SiC、あるいは4H-SiCを、本発明による4×3再構成Si層を形成するのに用いてもよい。

【0066】

他の材料、例えば、シリコンの基板をこのような層を形成するのに用いてもよい。

50

【0067】

本発明は、MOSデバイス、特にMOSFETデバイス(MOSタイプ電界効果トランジスタ)を作るために非常に役に立つ。

【0068】

シリコンカーバイド上だけでなく、シリコン若しくはこのような4×3シリコン構造が堆積される他の基板上のいかなる要素のパッシベーションに対しても有用である。

【0069】

本発明の目的であるシリコン層は、非常に低温(500以下)でかつ室温(約20)で非常に容易に酸化可能な薄層である。

【0070】

得られた二酸化シリコン層(SiO₂)は、(a)従来の層に対してより低い温度で行われるから、従来のSiO₂より入射イオン化放射線の衝撃のもとでの損傷が小さく、(b)薄く(約10から50若しくはそれ以下の厚さを有する)、下の基板との界面がシャープである。

【0071】

さらに、本発明はマイクロエレクトロニクスにおいて非常に興味深い：本発明によって得られる4×3シリコン層からSiC若しくはSi基板上に薄いSiO₂層を形成できる能力はマイクロエレクトロニクスデバイスの微小化において非常に興味深い。

【0072】

もちろん、SiCに関連する文献として、例えば、独国特許出願第34347727号公開公報(シャープ社)(米国特許第5,272,107号明細書を参照されたい)、タンらによるAppl.Phys.Lett.70(17),2280-2281頁(1997年)、日本国特許出願第11067757号公開公報が知られている。しかし、それらには、Siの4×3構造を受容することができる基板、又は、このような構造を形成するのに適した基板は開示されていない。

【0073】

SiC上にSiO₂を得るための方法は欧州特許出願第0637069号出願公開(Cree Research社)で公知である。しかしながら、SiO₂層を形成するために、SiC上に形成されたシリコン層は、本発明の目的である4×3表面層を有する層には関係がない。この文献で開示された技術はこのような構造にはつながらない。さらに、この文献では、Si層からSiO₂層を得るためには、高温(約1000)及び非常に酸素圧(大気圧程度)で熱酸化が必要であり、一方、本発明の4×3Si層は前述のように非常に少ない酸素量でかつ低温で非常に容易に酸化できる。

【0074】

さらに、4×3Si(100)/In構造は、Surface Science Lett., 391(1997),1188-1193頁に掲載されたZotovらから公知であり、この文献に開示された内容は本発明の4×3Si層とは完全に異なっている。この格子パラメータは非常に異なっており、インジウムの存在を要求している。

【図面の簡単な説明】

【図1】 従来の微小チップを説明するための概略図である。

【符号の説明】

2 シリコン層

4 基板

16 シリコンサンプル

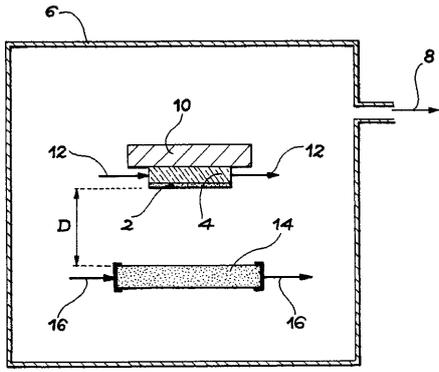
10

20

30

40

【 1】



フロントページの続き

- (74)代理人 100094400
弁理士 鈴木 三義
- (74)代理人 100107836
弁理士 西 和哉
- (74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
- (74)代理人 100110364
弁理士 実広 信哉
- (72)発明者 ファブリス・アミー
フランス・F - 7 8 5 7 0・アンドレシー・リュ・シャルル・アンフロワ・3 5
- (72)発明者 クリスチャン・プリリンスキー
フランス・F - 9 2 2 0 0・ヌイイ・シュル・セヌ・リュ・ルイ・フィリップ・1 5
- (72)発明者 ジェラルド・デュジャルダン
フランス・F - 9 2 2 9 0・シャトゥネ・マラブリ・アレ・ポール・エリュアール・1 5
- (72)発明者 アンナ・アンリーク
フランス・F - 7 5 0 1 3・パリ・ブルヴァール・アラゴ・7 1
- (72)発明者 アンドリュウ・メヌ
フランス・F - 9 2 1 6 0・アントニー・リュ・デ・ジール・2 1・レジダンス・ジェシカ
- (72)発明者 パトリック・スキアシアン
フランス・F - 7 8 4 7 0・サン・レミ・レ・シュヴルーズ・リュ・アレクサンドル・デュマ・1
8

審査官 菊地 則義

- (56)参考文献 特開平07-172997(JP,A)
S. Kono, T. Goto, M. Shimomura and T. Abukawa, Formation of single domain Si(001)4x3-
In surface by surface electromigration, Surface Science, 1999年, 438, p83-p90
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C30B 1/00-35/00