

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/28	3 0 1		H 0 1 L 21/28	3 0 1 R
21/203			21/203	S
21/768			21/90	C

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

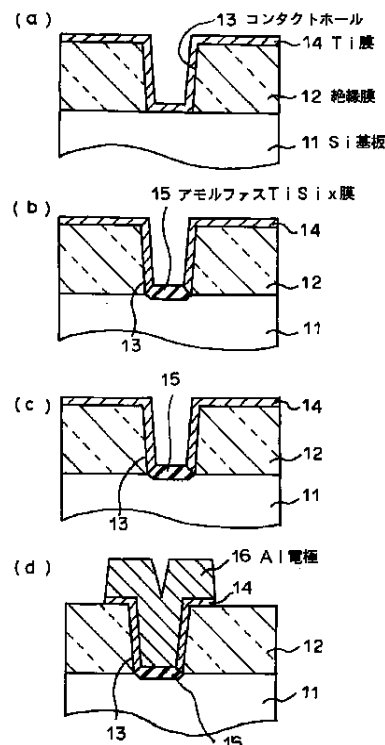
(21) 出願番号	特願平8-106539	(71) 出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)4月26日	(72) 発明者	三浦 喜直 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 鈴木 章夫

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 シリコン (Si) 基板とコンタクト金属との間にバリア膜としてアモルファス膜を用いることが提案されているが、このアモルファス膜はスパッタ法により形成せざるを得ないため、コンタクトホール部のみに形成することが難しい。

【解決手段】 Si基板11の表面に酸化Si等の絶縁膜12を形成し、この絶縁膜に局部的にコンタクトホール13を開設した後、このコンタクトホールを含む全面にTi薄膜14を10nm以下の厚さで一様に堆積し、さらに基板を450~550℃に加熱してコンタクトホール内のSi露出部にのみアモルファスTiSix膜15を形成し、これを薄いバリア膜とする。その上にAl膜16を形成してパッドとする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン基板とコンタクト金属との間にバリア膜を有する半導体装置の製造方法において、前記バリア膜は、シリコン基板上に高融点金属薄膜を一樣に堆積した後、基板温度を450～550℃に保ちながら、反応性のある窒素含有気体にさらし、前記高融点金属とシリコンと窒素とからなるアモルファス状または微結晶状の薄いバリア層として形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 シリコン基板の表面に酸化シリコン等の絶縁膜を形成し、この絶縁膜に局部的にコンタクトホールを開設した後、このコンタクトホールを含む全面に高融点金属薄膜を一樣に堆積し、さらに基板を450～550℃に加熱してコンタクトホール内のシリコン露出部にのみ前記高融点金属とシリコンとからなるアモルファス層を形成し、絶縁膜上の未反応金属を化学エッチングにより除去した後、反応性のある窒素含有気体にさらして前記高融点金属とシリコンと窒素とからなるアモルファス状または微結晶状の薄いバリア層を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項3】 高融点金属薄膜は、Ti、Zr、Hfを厚さ10nm以下に形成する請求項1または2の半導体装置の製造方法。

【請求項4】 反応性のある窒素含有気体にさらす工程は、ラジカル窒素ビーム照射、あるいはヒドラジンまたはアンモニア等の反応性の高い窒素化合物ガス照射である請求項1ないし3のいずれかの半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の製造方法において、窒化金属バリア層を用いたコンタクト構造の形成方法の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年のデバイスの集積化に伴い、素子間をつなぐ配線技術の重要性がますます増大している。特に配線のコンタクトでは、信頼性を維持しながら抵抗を低減することが緊急の課題である。従来のコンタクト構造では、主たる構成金属としてAlやW等が用いられることが多いが、これらの金属と基板のSiが近接して接合された場合、熱処理によって界面相互拡散やシリサイド化反応が生じ、界面に高抵抗層が形成されたり、反応層が浅い接合を突き破ってリーク電流が発生したりする。これを防ぐためには、反応抑制力が高く、低抵抗なバリア層が必要で、TiやW等の高融点金属やそれらの化合物からなるバリア層が用いられてきた。

【0003】特に、Si上の高融点金属を熱窒化することによって、界面近傍の薄いシリサイド化層を伴った窒化金属膜をバリアとして用いる技術は種々提案されている。例えば、特開平2-235372号公報、特開平4

-112529号公報。図4はその一例を示す断面図であり、Si基板41上に絶縁膜としてSiO<sub>2</sub>膜42が形成され、この絶縁膜42に開設されたコンタクトホール43内にTiやW等の高融点金属の窒化金属からなるバリア膜44を形成し、その上に主たる金属であるAlやW等の金属45を形成している。

【0004】しかしながら、これらの構成のバリア膜は一般に多結晶構造であり、高速拡散路となる粒界があるため、バリア性は十分ではない。このため十分なバリア性を得るためには結晶粒径より十分厚い膜厚が必要となり、コンタクト抵抗が上昇することになる。また、この粒界を酸化により埋めてバリア性を高めると(1985年9月、アプライド・フィジックス・レターズ、第47巻、471頁; Applied Physics Letters, vol. 47, p471, (1985)、特開平5-267211号公報)、酸素等の不純物を導入することによって材料自身の比抵抗が上昇し、やはりコンタクト抵抗が上昇してしまう。また、多結晶バリア膜の場合には、バリア膜の形成に伴うSi基板表面でのダメージを防止するためにバリア膜を直接Si基板上に形成できず、良好な電気特性が得られなくなる。

【0005】こうした観点から結晶粒を小さくすることが望ましく、窒素雰囲気中でスパッタすることによって得られる、アモルファス膜や微結晶膜をバリア膜として用いる技術も提案されている(1989年、アプライド・サーフェス・サイエンス、第41、42巻、207頁; Applied Surface Science, vol. 41/42, p207(1989)。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このアモルファス膜や微結晶粒膜をスパッタ法により形成する場合には、コンタクト開口部へ選択的にバリア膜を形成するためのセルフアラインプロセスが実現できず、特にコンタクトホール内にバリア膜を形成することができず、微細かつ高集積度の半導体装置への適用が難しいという問題がある。

【0007】本発明の目的は、セルフアラインプロセスによってコンタクトホール内へのアモルファス膜の選択的堆積を可能とし、低いコンタクト抵抗、高いバリア性を持つコンタクト構造を実現し、高速な動作特性と簡素な構造を持つ半導体装置の製造を可能とした製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の製造方法は、シリコン基板とコンタクト金属との間に形成されるバリア膜を、シリコン基板上に高融点金属薄膜を一樣に堆積した後、基板温度を450～550℃に保ちながら、反応性のある窒素含有気体にさらして高融点金属とシリコンと窒素とからなるアモルファス状または微結晶状の薄いバリア層として形成することを特徴とする。例えば、本発明の好ましい形態としては、シリコン基板の表面に酸

化シリコン等の絶縁膜を形成し、この絶縁膜に局部的にコンタクトホールを開設した後、このコンタクトホールを含む全面に高融点金属薄膜を一樣に堆積し、さらに基板を450～550℃に加熱してコンタクトホール内のシリコン露出部にのみ前記高融点金属とシリコンとからなるアモルファス層を形成し、絶縁膜上の未反応金属を化学エッチングにより除去した後、反応性のある窒素含有気体にさらして前記高融点金属とシリコンと窒素とからなるアモルファス状または微結晶状の薄いバリア層を形成する。

【0009】ここで、高融点金属薄膜は、Ti, Zr, Hfを厚さ10nm以下に形成することが好ましい。また、反応性のある窒素含有気体にさらす工程は、ラジカル窒素ビーム照射、あるいはヒドラジンまたはアンモニア等の反応性の高い窒素化合物ガス照射が採用される。

【0010】

【発明の実施の形態】次に、本発明の第1の実施形態を図1を参照して説明する。先ず、図1(a)のように、(100)面のSi基板11の表面にSiO<sub>2</sub>からなる絶縁膜12を形成し、かつこの絶縁膜12を選択エッチングして所要箇所にコンタクトホール13を開く。そして、高真空中において電子ビームガンを用いて、厚さ4nmの多結晶Ti膜14を堆積する。

【0011】次いで、図1(b)のように、堆積した多結晶Ti膜14に対して500℃、5分の加熱を行い、Si基板11に接している領域の多結晶Ti膜14をTiアモルファス膜15に改質する。これは、RHEED(反射高速電子回折)パターンがハローとなり、XPS(X線光電子分光)のSiピーク強度が大幅に増大することから、表面層がTiSi<sub>x</sub>のアモルファス層になっていることを確認できる。加熱温度が600℃以上では急速にシリサイドの結晶化が始まり、アモルファス膜が得られず、400℃以下では金属とシリコンの相互拡散に時間がかかるため、450～550℃の範囲が望ましいことがわかった。

【0012】次いで、図1(c)のように、Si基板温度を保ったままラジカル窒素源を用いて、およそ1×10<sup>-5</sup>Torrのフラックスのラジカル窒素ビームを5分間基板表面に供給する。この結果、前記Tiアモルファス膜15はXPSの表面分析から、表面はTi, Si, Nをほぼ等量ずつ含む様な膜に改質され、バリア膜として構成される。断面TEM(透過電子顕微鏡)により観測されるこのバリア膜15は、極めて急峻な界面を有する厚さ5nmの均一な膜で、径が1nm以下の非常に微細な粒からなるアモルファス状の構造である。また、RHEEDパターンは基板温度を800℃まで上げてハローのままであることから、この膜のアモルファス構造が極めて安定であり、アモルファスTiSi<sub>x</sub>が650℃付近で多結晶構造へ容易に相転移するのは著しく対照を示す。

【0013】しかる上で、図1(d)のように、Tiアモルファス膜15上に、Al膜16を50nm堆積し、このAl膜16を前記多結晶Ti膜14と共に所要のパターンにエッチング形成してコンタクト配線を形成する。この配線構造では、窒素雰囲気中での熱処理(550℃、60分)を行っても、バリア膜15は若干の膜厚の減少はあるものの平坦さを保ち、界面相互拡散バリア膜の厚さ以下のレベルに抑制されている。

【0014】このように、Tiがシリコンと反応する際に、結晶化温度より低い温度では、準安定なアモルファスシリサイド状態となる。この段階で窒化を行えば、アモルファス状態が安定化し、緻密で均一なバリア膜が形成できる。この膜はバリア性が高いため、従来に比べ大幅に膜厚を薄くすることができ、コンタクト抵抗を低減できる。また、スパッタ等によるダメージ層が界面に残らないため、良好な接合が実現できる。

【0015】本発明の第2の実施形態を図2を参照して説明する。先ず、図2(a)のように、(100)面のn-Si基板21の表面に厚さ300nmのSiO<sub>2</sub>からなる絶縁膜22が形成され、その一部に直径10μmのコンタクトホール23が開設される。そして、全面にスパッタ法により厚さ10nmの多結晶Ti膜24を堆積し、500℃、5分の加熱により、コンタクトホール23内のTi膜24のみをアモルファスTiSi<sub>x</sub>25へ改質する。

【0016】次いで、図2(b)のように、一旦、高真空槽から取り出して塩酸を主成分とするエッチング液に1分間浸して、未反応Ti膜24を取り除く。再び高真空中に導入してラジカル窒素ビーム照射を行う。この試料表面をAES(オージェ電子分光)で線分析すると、コンタクトホール23の底面にはTi, Si, N, Oの各元素が、前記絶縁膜22の表面にはSi, N, Oのみが観測されることから、図2(c)のように、コンタクトホール23の底面にのみ電導性のアモルファスTiSiN膜26が形成され、絶縁膜22の表面にはSiN膜27が形成されていることが確認できる。しかる上で、図2(d)のように、厚さ200nmのAl膜28を形成し、リソグラフィプロセスでコンタクトホール内にAlパッドを形成する。

【0017】このようにして作製したショットキー接合のダイオード特性を、I-V法によって評価すると、障壁高さを0.55eVとする理想に近いカーブが得られる。このことは、スパッタプロセスで導入された基板表面のダメージ層が、シリサイド化によって食われ、欠陥の少ない界面が得られることを示している。障壁高さは、Siのバンドギャップ(1.1eV)の半分で、オーミックコンタクトとした場合、n, p-両タイプの基板に対して十分低いコンタクト抵抗が得られることが期待され、C-MOS(相補性-MOS)素子の形成にも有効であると考えられる。

【0018】この実施形態のTi膜24の堆積とその後の熱処理では、アモルファスTiSi<sub>x</sub> 25がSi基板の露出部のみ形成され、絶縁膜22の被覆部では、Tiとの界面反応が遅いため未反応Ti膜24が残留する。塩酸を主成分とするエッチング液では、未反応の金属Tiの溶解速度がアモルファスTiSi<sub>x</sub>のそれよりも非常に速いため、未反応Ti膜24のみを化学的に除去した後に、前記窒化プロセスを行うことによって、Si基板21の露出部のみを選択的にアモルファスTiSiNのバリア膜26を形成することが可能となり、コンタクトホール内にはのみバリア膜が形成可能となる。

【0019】

【実施例】図3は本発明方法により製造されるコンタクト構造の評価を行った実施例を示す図である。ここでは、ケルビン法テストパターンを形成してコンタクト抵抗の測定をおこなっている。まず、図3(a)のように、(100)面のp-Si基板(抵抗率10~20Ωcm, 4インチφ)31を用い、その表面に厚さ0.5μmのフィールド酸化膜32を形成し、通常のフォトリソグラフィ技術でコンタクト領域のフィールド酸化膜32を除去し、コンタクトホール33を開設する。そして、図示は省略するが前記コンタクトホール33内に防護用熱酸化膜20nmを成長した後、Si基板31に対してAsイオンの打ち込みを行った。打ち込み条件は、ドーズ量 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、エネルギーは80KeVである。窒素雰囲気中で900℃、30分間の活性化アニールを行った後、基板をバッファードフッ酸(pH~4)中でコンタクトホール33内の前記防護用熱酸化膜を除去する。

【0020】次いで、図3(b)のように、直ちにSi基板31を真空層に導入して、スパッタ法によって厚さ10nmのTi薄膜をSi基板31の全体に堆積した。スパッタを行った真空層を $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 以下のAr雰囲気として、500℃、5分間に基板を加熱した後、引き続いてラジカル窒素ビームを、フラックス強度 $1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ で照射する。この段階で、コンタクトホール33のSi基板31の表面部にはアモルファスTiSiN膜34が、フィールド酸化膜32の表面部にはTiN膜35がそれぞれ形成される。

【0021】しかる後、図3(c)のように、Si基板温度を150℃以下に下げ、同じ真空槽内で厚さ0.6μmのAl膜36を堆積する。次に、この基板に対し、反応ガスとしてCl<sub>2</sub>を用いたリソグラフィプロセスで、Al膜36と下地のTiN膜35をエッチングし、所望の形にコンタクトパッドを形成する。

【0022】このように製造されたコンタクト構造の電気特性の評価は、コンタクトサイズ $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ のものに対して、I-V法を用いて行った。100個のコンタクトの平均比抵抗値は、 $1 \times 10^{-7} \Omega \text{ cm}^2$ 以下であり十分低い値が得られた。また、同じ試料に対し、水素雰

囲気中で500℃、60分間の熱処理を行った後、同様のコンタクト抵抗測定を行ったところ、平均比抵抗値はほとんど上昇せず、リーク電流も観測されず、100%に近い良品率であった。

【0023】なお、本発明においては、バリア膜を構成する金属として、前記したTi以外にも、シリサイドの結晶化に先立ってアモルファス構造をとる、Zr, Hf等の他の高融点金属でもよい。また、主たるコンタクト金属はAl以外にもCu, Ag, W, Mo等の金属やそれらの合金、または微量な他の元素を含む場合でも同様の効果が得られる。また、窒化のプロセスはラジカル窒素ビーム照射以外にも、ヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)またはアンモニア(NH<sub>3</sub>)等反応性の高い窒素化合物ガスを照射しても同様の効果が得られる。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように本発明の製造方法においては、次の効果を得ることができる。第1の効果は、本発明のコンタクト構造を用いることにより、半導体素子動作の高速化が図られることである。その理由は、粒径が1nm以下のアモルファス状薄膜が得られるため、バリア性を確保するための膜厚が薄くてすみ、しかも酸素や炭素等の抵抗を上昇させる不純物が混入しにくく、低いコンタクト抵抗が得られるからである。第2の効果は、装置構成を簡素化できることである。その理由は、スパッタ等の基板に加えられたダメージが界面に残らず、基板との界面接合の電気的特性が優れているために、開口部のSi露出部に直接、本プロセスによるバリア膜を形成でき、下地シリサイド層形成等のプロセスが不要になるためである。第3の効果は、素子の高集積化ができることである。その理由は、シリサイド化反応をプロセス中に用いているため、コンタクト開口部への選択的堆積によりセルフアラインプロセスが可能なためである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態を工程順に示す断面図である。

【図2】本発明の第2の実施形態を工程順に示す断面図である。

【図3】本発明の実施例を工程順に示す断面図である。

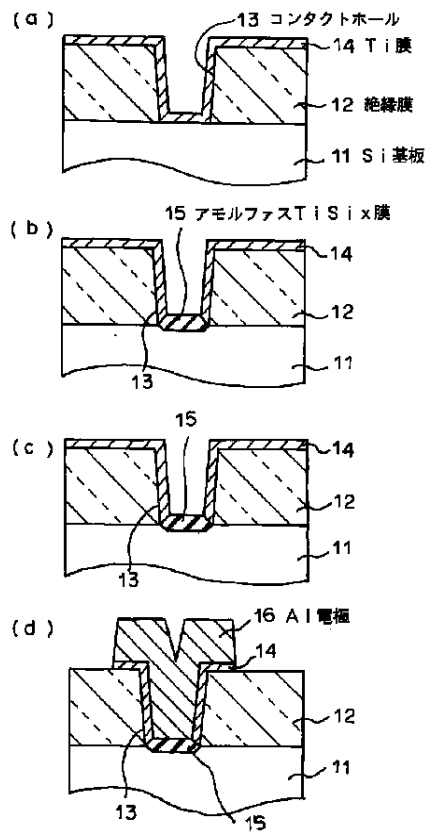
【図4】従来のコンタクト構造を説明する断面図である。

【符号の説明】

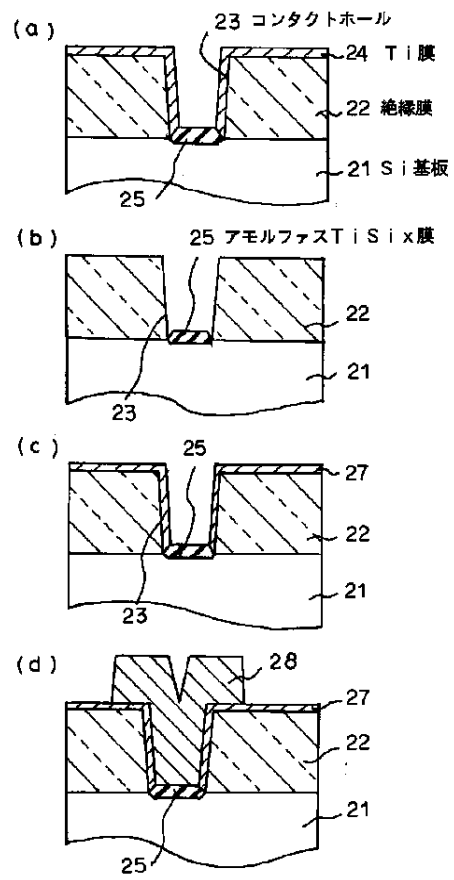
- 11, 21, 31 Si基板
- 12, 22, 32 絶縁膜
- 13, 23, 33 コンタクトホール
- 14, 24 Ti膜
- 15, 25 アモルファスTiSi<sub>x</sub>膜
- 16, 28, 36 Al膜
- 26, 34 アモルファスTiSiN膜
- 27 SiN膜

35 TiN膜

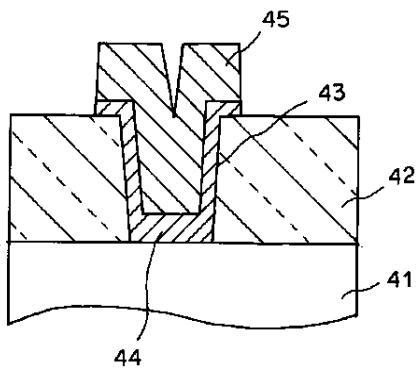
【図1】



【図2】



【図4】



- 41 Si基板
- 42 絶縁膜
- 43 コンタクトホール
- 44 バリア膜
- 45 Al電極

# Explore Litigation Insights

Docket Alarm provides insights to develop a more informed litigation strategy and the peace of mind of knowing you're on top of things.

## Real-Time Litigation Alerts



Keep your litigation team up-to-date with **real-time alerts** and advanced team management tools built for the enterprise, all while greatly reducing PACER spend.

Our comprehensive service means we can handle Federal, State, and Administrative courts across the country.

## Advanced Docket Research



With over 230 million records, Docket Alarm's cloud-native docket research platform finds what other services can't. Coverage includes Federal, State, plus PTAB, TTAB, ITC and NLRB decisions, all in one place.

Identify arguments that have been successful in the past with full text, pinpoint searching. Link to case law cited within any court document via Fastcase.

## Analytics At Your Fingertips



Learn what happened the last time a particular judge, opposing counsel or company faced cases similar to yours.

Advanced out-of-the-box PTAB and TTAB analytics are always at your fingertips.

## API

Docket Alarm offers a powerful API (application programming interface) to developers that want to integrate case filings into their apps.

## LAW FIRMS

Build custom dashboards for your attorneys and clients with live data direct from the court.

Automate many repetitive legal tasks like conflict checks, document management, and marketing.

## FINANCIAL INSTITUTIONS

Litigation and bankruptcy checks for companies and debtors.

## E-DISCOVERY AND LEGAL VENDORS

Sync your system to PACER to automate legal marketing.