

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-139092

(43)公開日 平成8年(1996)5月31日

(51)Int.Cl. ⁶ H 01 L 21/3205 21/28	識別記号 3 0 1 R C	庁内整理番号 F I	技術表示箇所 R M
H 01 L 21/ 88			
審査請求 未請求 請求項の数11 FD (全 31 頁)			

(21)出願番号 特願平7-42612	(71)出願人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22)出願日 平成7年(1995)2月8日	(72)発明者 飯島 匡 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
(31)優先権主張番号 特願平6-22490	(72)発明者 須黒 恭一 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
(32)優先日 平6(1994)2月21日	(72)発明者 小野 寿子 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
(33)優先権主張国 日本 (JP)	(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦
(31)優先権主張番号 特願平6-222017	
(32)優先日 平6(1994)9月16日	
(33)優先権主張国 日本 (JP)	

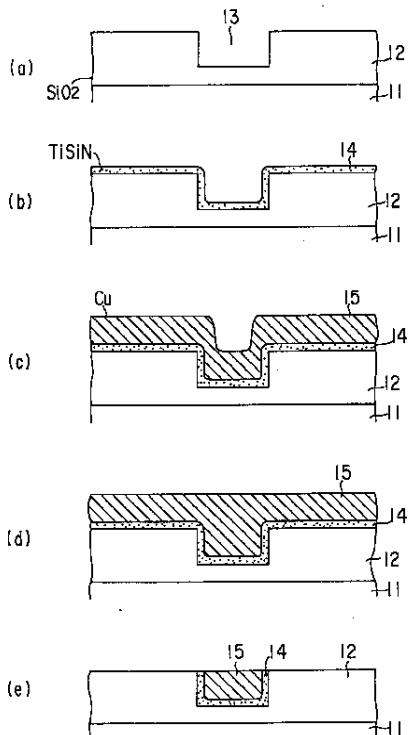
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 バリアメタル層のバリア性を向上させることができ、素子特性の向上や配線の信頼性向上等をはかり得る半導体装置を提供すること。

【構成】 半導体基板11上に形成されたSiO₂膜12の溝にCuの埋込み配線15が形成された半導体装置において、Cu配線15の底面及び側面に、TiとSiとNの3元化合物からなるバリアメタル層14を形成し、且つこのバリアメタル層14におけるSiの組成比をTiの組成比よりも大きくしたことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】電極又は配線層の少なくとも底面に高融点金属とシリコンと窒素からなる3元化合物のバリアメタル層を設け、且つこのバリアメタル層におけるシリコンの組成比を高融点金属の組成比よりも大きくしてなることを特徴とする半導体装置。

【請求項2】前記バリアメタル層を構成する高融点金属として、チタンを用いたことを特徴とする請求項1記載の半導体装置。

【請求項3】電極又は配線層の少なくとも底面に、バリアメタル層と、該バリアメタル層を構成する金属の酸化物層とを設けたことを特徴とする半導体装置。

【請求項4】前記バリアメタル層は窒化チタンであり、前記酸化物層は酸化チタンであることを特徴とする請求項3記載の半導体装置。

【請求項5】電極又は配線層の少なくとも底面に高融点金属と半導体と窒素からなるバリアメタル層を設け、且つこのバリアメタル層を構成する高融点金属がTi, Zr, Hf, W, Moの内から選ばれた一つであることを特徴とする半導体装置。

【請求項6】多結晶シリコン層上に、高融点金属と窒素又は高融点金属とシリコンと窒素からなるバリアメタル層を形成し、このバリアメタル層上に高融点金属珪化物層を形成した3層構造からなる電極又は配線を有することを特徴とする半導体装置。

【請求項7】基板上に多結晶シリコン層を堆積する工程と、前記多結晶シリコン層上に高融点金属と窒素又は高融点金属とシリコンと窒素からなるバリアメタル層を形成する工程と、前記バリアメタル層上に高融点金属珪化物層を堆積する工程と、前記多結晶シリコン層、バリアメタル層及び高融点金属珪化物層からなる3層構造を電極又は配線のパターンに加工する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項8】多結晶シリコン層上に窒素を添加した高融点金属珪化物層を形成する工程と、熱処理を行うことにより前記高融点金属珪化物層と前記多結晶シリコン層との界面に前記高融点金属珪化物層よりも窒素の濃度が高い層を形成する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項9】電極又は配線層の少なくとも底面に高融点金属とシリコンと窒素からなる3元化合物のバリアメタル層を設け、且つこのバリアメタル層におけるシリコンの組成比が高融点金属の組成比に対して0.7以上となることを特徴とする半導体装置。

【請求項10】電極又は配線層の少なくとも底面にアモルファス状の合金層を形成してなり、この合金層の内部に該合金膜厚よりも径の小さい微結晶を含んだ構造を持つことを特徴とする半導体装置。

【請求項11】電極又は配線層の少なくとも底面にTi-Si-Nのアモルファス状の合金層を形成してなり、

この合金層の内部に該合金膜厚よりも径の小さいTiNの微結晶を含んだ構造を持つことを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置に係わり、特に電極や配線におけるバリアメタル層の改良をはかった半導体装置に関する。また本発明は、多結晶シリコン上に高融点金属珪化物を積層したポリサイド構造の電極や配線を有する半導体装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、配線層と別の配線層若しくは素子を電気的にコンタクトする部分には、バリアメタルと呼ばれる層を挟んでコンタクトする方法が採られてきている。これは、配線同士若しくは素子と配線との間の反応、拡散を防ぎ、良好で信頼性の高いコンタクトを得ることを目的としている。また、このバリアメタル層は、コンタクト部分に限らず、絶縁膜の上に配線や電極を形成する際にも用いられている。

【0003】現在、バリアメタルの材料として、TiNやTiW等が用いられている。これらの材料はスパッタリング法等で成膜され、作成された膜は多結晶体であり、かつ下地膜と垂直に結晶粒界が存在する柱状晶である。従って、拡散を防止したい方向に拡散を生じやすい結晶粒界が存在し、バリア性を確保するためには不向きな構造となっている。

【0004】また、素子の高性能化のために配線層の低抵抗化が望まれている。そのために今後のバリアメタル層は、一層の薄膜化により低抵抗化を実現しなければならない。薄膜化したバリアメタル層のバリア性は、厚膜のものよりも劣化する。従って、現在用いられているバリアメタル層の形成方法では、バリア性が不十分になると予想される。さらに、完全なバリア性を得るために単結晶体の薄膜を用いる必要がある。しかしながら、全く欠陥のない単結晶体の薄膜を作成することは、非常に難しく現在の技術では実現不可能である。

【0005】また、従来のゲート電極には多結晶シリコンが用いられているが、その電気的抵抗が高いために素子の寄生抵抗を増大させ、素子特性の劣化を招いていた。そのため、抵抗の低い材料として、金属又はシリサイドを用いようと試みている。しかしながら、金属膜をゲート絶縁膜上に成膜する場合、通常のスパッタリング等の成膜では多結晶体となるために、結晶面が単一ではなく、それぞれの結晶面により仕事関数に差が生じる。このため、ゲート絶縁膜下の半導体に及ぼす仕事関係差が一定でなくなり、しきい値電圧が安定せず素子として使用できない。

【0006】例えば、W膜をゲート電極として用いる場合、Wの面方位(110), (100), (111)に対して仕事関数は5.25eV, 4.63eV, 4.4

7 eVと変化する。従って、ゲート絶縁膜と接触するW膜の底面は同一の面方位であることが、トランジスタのしきい値制御の点で重要である。

【0007】また最近では、ゲート構造として多結晶シリコンの上に、より抵抗が低く比較的耐熱性に優れたMoSi_x, WSi_x等の高融点金属珪化物を積層したポリサイド構造が一般的に用いられるようになった。これらの高融点金属珪化物は多結晶シリコンを用いたプロセスに良く対応し、ポリサイド構造を導入しても多くの変更を要しないという点でも非常に優れている。

【0008】例えば、多結晶シリコンをゲート電極の形状に加工した後に酸化し、ゲート端の酸化膜厚を厚くすることで、ゲート耐圧や長期の信頼性が向上することは良く知られている。このような工程で多結晶シリコンと同時に高融点金属珪化物が酸化されてもその組成が化学量論的組成よりもSiが過剰ならば表面には金属酸化物は形成されずSiO₂が形成される。

【0009】しかし、そのためには前述の通り高融点金属珪化物の組成を化学量論的な組成よりもSi過剰に保つ必要がある。酸化によりSiが消費され、組成がより金属成分過剰になる。この組成変化は、ポリサイドの配線幅が細くなるに伴い大きくなる。初期組成がWSi_{2.50}とWSi_{2.65}であるWSi_x膜300 nmを用いて、表面に85 nmのSiO₂を形成した時のWSi_x膜の平均組成を線幅に対してプロットしたのが図33である。

【0010】配線幅が0.8 μm以下になると組成が化学量論的な正規組成WSi₂に近づき、さらにWが過剰になる。この理由は、線幅が細くなるほど単位体積当たりの表面（上面と側面）の面積割合が増加するため、酸化に消費されるSiの割合が大きくなるためである。即ち酸化量が多くなると、正規組成を保持しようとしてポリサイド構造においては下層の多結晶シリコンからSiを供給するために、多結晶シリコン中に高融点金属珪化物の食い込みが生じ図34(a)に示すようにゲート耐圧の劣化が起こる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来の半導体装置においては、電極や配線に用いるバリアメタル層のバリア性が十分とは言えず、これが素子特性の劣化や配線の信頼性低下等を招く要因となっていた。また、ゲート絶縁膜上の金属電極の仕事関係の制御ができないために、金属膜をゲート電極として使用するのが難しいという問題があった。

【0012】また、ポリサイド構造においては、高融点金属珪化物の量に対し酸化量が多くなると、下層多結晶シリコンからSiが供給されゲート耐圧劣化が起こる。この現象は、線幅が細くなるほど側面でのSi消費の占める割合が大きくなるため顕著に現れる。さらに、この耐圧劣化はゲート電極の全面で均一に起こるものではなく、局所的な高融点金属珪化物の食い込みに起因するも

のである。つまり、高融点金属珪化物の濃度の不均一や粒界での速いシリコンの拡散を反映して起こると考えられる。

【0013】本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、バリアメタル層のバリア性を向上させることができ、素子特性の向上や配線の信頼性向上等をはかり得る半導体装置を提供することにある。

【0014】また、本発明の他の目的は、バリアメタル層のバリア性を向上させることができ、且つゲート絶縁膜上に金属膜を形成して素子特性の向上や配線の信頼性向上等をはかり得る半導体装置を提供することにある。

【0015】また、本発明の更に他の目的は、ポリサイド構造の電極又は配線において表面を酸化した場合でも、高融点金属と多結晶シリコンとの間の反応を防ぐことができ、局所的な高融点金属珪化物の食い込みをなくして信頼性の向上をはかり得る半導体装置及びその製造方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本発明は、次のような構成を採用している。

【0017】即ち、本発明（請求項1）は、電極又は配線層の少なくとも底面にバリアメタル層を形成した半導体装置において、バリアメタル層を高融点金属とシリコンと窒素からなる3元化合物で形成し、且つこのバリアメタル層におけるシリコンの組成比を高融点金属の組成比よりも大きくしたことを特徴とする。

【0018】ここで、本発明の望ましい実施態様としては、次のものがあげられる。

(1) 絶縁膜の表面に設けられた溝に電極又は配線層が埋込み形成され、電極又は配線層の底面及び側面にバリアメタル層が形成されていること。

(2) バリアメタル層を構成する高融点金属は、Ti, Zr, Hf, Mo, Wの内から選ばれた金属の一つであること。

(3) バリアメタル層は、結晶粒界を持たない合金であること。

(4) 電極又は配線層は、Al, Cu, Ag, W又はこれらの合金であること。

【0019】また、本発明（請求項3）は、電極又は配線層の少なくとも底面にバリアメタル層を形成した半導体装置において、電極又は配線層とバリアメタル層の間に、該バリアメタル層を構成する金属の酸化物層を設けたことを特徴とする。

【0020】ここで、本発明の望ましい実施態様としては、次のものがあげられる。

(1) バリアメタル層はTiNであり、金属酸化物層はTiO₂であること。

(2) 金属酸化物層としてのTiO₂の膜厚は、2 nm以下であること。

- (3) 配線層の拡散バリア層としてTiNを用い、Ti対Nの組成比が0.95:1.05から1.05:0.95の範囲にあること。
- (4) 配線層の拡散バリア層としてTiNを用い、TiNを酸素プラズマ処理或いはオゾン処理を行うことにより、450°C以下の低温で表面層を酸化すること。
- (5) 配線層の拡散バリア層を形成する前に、表面を平滑化すること。
- (6) 平滑化層の平均粗さを1nm以下にすること。

【0021】また、本発明（請求項5）は、電極又は配線層の少なくとも底面にバリアメタル層を形成した半導体装置において、バリアメタル層を高融点金属と半導体と窒素からなる3元化合物で形成し、且つこのバリアメタル層を構成する高融点金属がTi, Zr, Hf, W, Moの内から選ばれる金属の内の一つであることを特徴とする。

【0022】ここで、本発明の望ましい実施態様としては、請求項1の実施態様として述べたもの以外に、次のものがあげられる。

- (1) 電極の場合はその底面及び側面に、配線層の場合はその底面、側面及び上面にバリアメタル層を形成すること。
- (2) バリアメタル層を構成する半導体は、IV族のSi, Ge, C等、化合物半導体であるIII-V族半導体のGaAs, InP, InSb, BN, GaP等、II-VI族半導体のZnSe, ZnS, CdS, CdTe等、3元化合物半導体であるII-IV-V族、I-III-VI族、II-V-VII族半導体等の内から選ばれた一つであること。
- (3) バリア層における半導体の組成比を、高融点金属の組成比の0.7以上としたこと。

【0023】また、本発明（請求項6）は、ポリサイド構造の電極又は配線を有する半導体装置において、多結晶シリコン層上に、高融点金属と窒素又は高融点金属とシリコンと窒素からなるバリアメタル層を形成し、その上に高融点金属珪化物層を形成したことを特徴とする。

【0024】ここで、本発明の望ましい実施態様としては、次のものがあげられる。

- (1) バリアメタル層を構成する高融点金属は、Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Coの内の少なくとも一つを主成分とすること。
- (2) 高融点金属珪化物層に含まれる金属は、Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Coの内の少なくとも一つを主成分とすること。

【0025】また、本発明（請求項8）は、ポリサイド構造の電極又は配線を有する半導体装置の製造方法において、多結晶シリコン層上に窒素を添加した高融点金属珪化物層を形成する工程と、熱処理を行うことにより高融点金属珪化物層と多結晶シリコン層との界面に高融点金属珪化物層よりも窒素の濃度が高い層を形成する工程とを含むことを特徴とする。

【0026】また、本発明（請求項10）は、電極又は配線層の少なくとも底面にアモルファス状の合金層を形成してなる半導体装置において、合金層の内部に該合金膜厚よりも径の小さい微結晶を含んだ構造を持つことを特徴とする。

【0027】ここで、本発明の望ましい実施態様としては、次のものがあげられる。

- (1) アモルファス状の合金層を構成する元素が、高融点金属のTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, W, 又はMoを含むものであること。
- (2) アモルファス状の合金層を構成する元素が、IV族のSi, Ge, C、化合物半導体であるIII-V族半導体のGaAs, InP, InSb, BN, GaP、II-VI族半導体のZnSe, ZnS, CdS, CdTe、又は3元の化合物半導体であるII-IV-VI族、II-IV-V族、III-IV-VI族、I-III-VI族、II-V-VII族半導体のうちから選ばれる半導体のうちの一つを含むこと。
- (3) 微結晶を構成する元素が高融点金属の窒化物であること。
- (4) 微結晶が2nm以下であること。
- (5) アモルファス状の合金層はTi-Si-Nであり、微結晶はTiNであること。
- (6) 合金層はW-Si-Nで、微結晶はW又はW_xN_yであること。

【0028】

【作用】本発明によれば、高融点金属とSiとNの3元化合物でバリアメタル層を形成し、金属組成の望ましくは70%以上に、特に金属に対してSiリッチとしている。このバリアメタル層は高温まで非晶質となる。このため、TiNを用いた場合のような結晶粒界を通っての拡散がなく、バリア性の向上をはかることができる。さらに、膜ストレスを小さくすることができ、素子特性の向上に有効である。

【0029】また、高融点金属としてTiを用いた場合、Tiが酸化膜（自然酸化膜）を還元しやすいので、バリアメタル層の密着性が良好となり、コンタクトを取りやすい。さらに、TiはNとの結合力が大であることから、バリアメタル層の組成が安定化する。また、高融点金属としてTi, Zr, Hfを用いた場合、Ti, Zr, HfはTa等と比べNとの標準生成エネルギーがマイナス側に大きいことから、膜構造が加熱に対して安定であり、バリア性の向上をはかることができる。さらに、下地絶縁膜との密着性に優れ、下地や上地電極との接触抵抗が低いことが本発明の実施により判明した。

【0030】また本発明によれば、バリアメタル層の表面に金属酸化物層を形成しているので、この酸化物層が結晶粒界を介しての拡散を抑制することになる。さらに、酸化物層の膜厚を2nm以下に設定すれば、上下層の配線間接触抵抗も十分低くすることができ、コンタクト抵抗の増大を招くこともない。

【0031】このように本発明によれば、バリアメタル層のバリア性を向上させることができ、不純物の拡散を抑え、配線の信頼性を向上させることが可能となる。

【0032】また、本発明によれば、ポリサイド構造において、高融点金属珪化物／多結晶シリコンの反応防止層として金属-Si-窒素又は金属-Si-窒素-酸素からなる3元又は4元系の層を形成することで熱工程を経ても安定でゲート耐圧の劣化を引き起こすことがない。

【0033】また本発明によれば、図35(a)(b)に示すように、アモルファス状の構造の内部にその膜厚以下の微結晶を含んだ構造を持つ合金を用いることにより、TiNを用いたような粒界拡散による拡散がなく、バリア性の向上をはかることができる。さらに、ゲート絶縁膜上に上記構造の合金を形成することにより、仕事関数を单一に制御することができ、素子の信頼性、性能を向上させることができる。

【0034】

【実施例】以下、本発明の詳細を図示の実施例によって説明する。

(実施例1) 図1は、本発明の第1の実施例に係わる半導体装置を説明するためのもので、埋込み配線形成工程を示す断面図である。

【0035】まず、図1(a)に示すように、半導体基板11上にCVD法等により絶縁膜としてSiO₂膜12を堆積し、このSiO₂膜12の表面にRIE法等により溝13を形成する。ここでは、絶縁膜としてSiO₂を用いたが、この代わりにポリイミド等を用いてもよい。また、溝13の表面は、CDE、研磨等の方法により平滑化を行うことが望ましい。この場合、平滑度としては、平均粗さが1nm以下であることが望ましい。

【0036】次いで、図1(b)に示すように、拡散バリア膜及び密着層として、TiとSiとNの3元化合物であるTiSiN膜(バリアメタル層)14を25nm形成する。形成方法は、DCマグнетロンスパッタ装置を用い、Tiシリサイドのターゲットを使用、アルゴンとN₂の流量を10と30sccmから30と100sccmの範囲で、圧力0.3Paで、パワー1kW程度で化成ス

パッタすることにより形成する。スパッタされた膜は、XRD分析により非晶質であることが確認された。

【0037】TiSiN膜14の形成方法及びその条件は上記に限るものではなく、仕様に応じて適宜変更可能である。例えば、ターゲットにTiとSiとNをモザイク状に配列させたものを用いてスパッタリングする方法等がある。

【0038】ここで、TiSiN膜14におけるTiとSiの組成比は膜のストレスに大きく影響する。TiとSiの組成比X(Si/Ti)を種々変えてTiSiN膜を形成し、各々の場合の圧縮応力を測定したところ、図2に示す結果が得られた。この図から、SiとTiの組成比Xを1以上とすると圧縮応力が急激に低下していることが分かる。なお、圧縮応力が高いと素子特性を劣化させる(素子特性：素子スピード、電気的信頼性等)、また膜が剥がれて積層できない等の問題がある。そこで、SiとTiの組成比Xは1より大きいことが望ましい。

【0039】なお、TiとSiとNの組成比は、Tiの比率が高い方が抵抗が低くなる傾向があるが、薄膜化されればある程度抵抗が高くても配線抵抗には影響を及ぼさないので、上記のようにSiリッチとしても何等問題ない。また、密着性を向上させるためにTi等の薄膜を予め形成することを行ってもよい。

【0040】先にも説明したように、TiとSiとNの3元化合物は非晶質であるため、膜ストレスが低く(例えば1.7×10⁹dyn/cm²)、素子に悪影響を及ぼす可能性が低い。また、非晶質との言葉通り(例えばガラスの様に)結晶粒界がない。このため、従来用いられているようなTiN、TiWのような多結晶構造の薄膜で問題であった結晶粒界拡散による不純物の拡散が防止でき、理想的なバリア性を得ることができる。

【0041】なお、参考のために、TiSiNの組成比を変えて形成した薄膜に関する特性を下記の(表1)に示しておく。

【0042】

【表1】

組成	配向性(X強度比) I(111)/I(200)	ストレス 10 ⁹ dyn/cm ²	結晶性	ρ mΩcm
TiSi _{2.2} N _{3.7}	56.57	7.58	非晶質 で安定	1.5
TiSi _{3.5} N _{4.6}	41.22	4.72		1.1
TiSi _{3.2} N _{4.2}	183.1	1.37		1.4
TiN(比較例)	8.88	14.8	多結晶	0.07

次いで、図1(c)に示すように、主配線層となるCu膜15を400nmスパッタリング法により堆積する。このとき、Cu膜15とTiSiN膜14は、大気に晒

すことなしに連続で堆積してもよい。続いて、図1(d)に示すように、スパッタリング中或いはスパッタリング後に200~700°C程度のアニールを行うこと

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.