

(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 21/3205			H 0 1 L 21/88	R
21/28	3 0 1		21/28	3 0 1 T
			21/88	M

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-238972

(22) 出願日 平成7年(1995)8月25日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(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

(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

(72) 発明者 下岡 義明

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

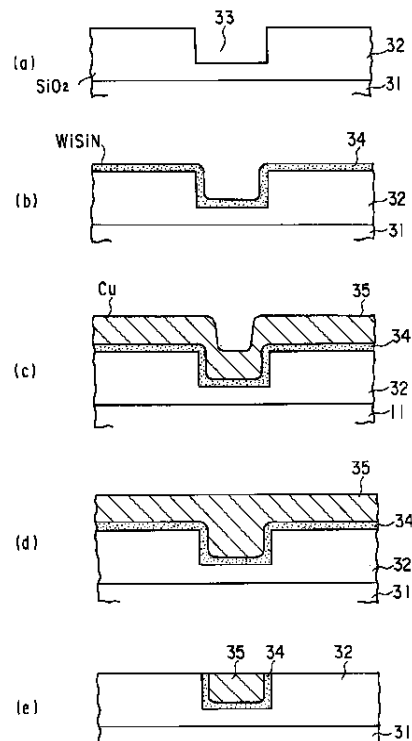
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 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る。

【解決手段】 半導体基板上にバリアメタルを介して配線を形成した半導体装置において、半導体基板31の表面に溝33が形成され、この溝33の底面及び側面に、内部にW微結晶を含むW-S i - Nのアモルファス状態合金層34が形成され、溝33内に合金層34を介して配線としてのC u膜35が埋込み形成されている。



## 【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W-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2】半導体基板上の電極又は配線層を形成すべき部分に、内部に微結晶を含んだW-Si-Nのアモルファス状の合金層を形成する工程と、前記合金層の上に電極又は配線層となる導電膜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。

## 【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、配線層同士若しくは素子と配線層と間の反応、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は、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、多結晶シリコンは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

す仕事関数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】また、従来のバリアメタルの製造方法では、アスペクト比の高いコンタクトや溝等への成膜では、ステップカバレッジが悪く底部や側面での膜厚が薄膜化し、バリアメタルの性能が劣化するという問題があった。

【0007】

【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数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ことが難しいという問題があった。

【0008】また、アスペクト比の高いコンタクトや溝等へバリアメタルを形成する場合、スパッタリング等の成膜法ではステップカバレッジが悪いため、底部や側面での膜厚が薄膜化しバリアメタルの性能が劣化するという問題があった。

【0009】本発明は、上記事情を考慮して成されたもので、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及びその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

（概要）上記課題を解決するために本発明は、次のような構成を採用している。

【0011】即ち本発明は、半導体基板上にバリア層を介して電極又は配線を形成した半導体装置において、電極又は配線層の少なくとも底面にW-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微結晶を含んだ構造を持つことを特徴とする。

【0012】また本発明は、上記構成の半導体装置の製造方法において、半導体基板上の電極又は配線層を形成すべき部分に、内部に微結晶を含んだW-Si-Nのアモルファス状の合金層を形成する工程と、前記合金層の上に電極又は配線層となる導電膜を形成する工程とを含むことを特徴とする。

【0013】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) 微結晶を構成する元素は、Wであること。
- (2) 微結晶を構成する元素は、Wの窒化物であること。
- (3) 微結晶の径は、2nm以下であること。
- (4) W-Si-Nのアモルファス状合金層を、CVD（化学的気相成長）法により形成すること。
- (5) CVD法におけるソースガスに、Wの原料ガスとしてWのハロゲン化合物、例えばWF<sub>6</sub>、Siの原料とし

でシラン系化合物、例えば $\text{SiH}_4$  或いは $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  等の無機シラン化合物やテトラメチルシランやテトラエトキシシラン等の有機シラン化合物のガス、窒化剤として $\text{N}_2$  或いは $\text{NH}_3$  を少なくとも使用すること。

(6) CVD法を反応律速条件下で行うこと。

(7) W-Si-Nのアモルファス状合金層をCVD法で形成し、これをスパッタリングターゲットとして用いること。

(8) アモルファス状合金層の組成比が $\text{WSi}_x\text{N}_y$  で、 $y$ は0より大で $(1+x)$ と同様かそれより小さいこと。

(作用)本発明によれば、図1(a)に断面図を、図1(b)に平面図を示すように、アモルファス状の構造の内部にその膜厚以下のWの微結晶を含んだ構造を持つW-Si-Nのアモルファス状合金層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層を形成することにより、仕事関数を単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。

【0014】また、本発明によれば、W-Si-N合金層の成膜にCVD法を用いることにより、アスペクト比の高いコンタクトや溝部へのバリアメタルのステップカバレッジが向上し、バリア性の向上をはかることができる。

【0015】また、上記CVD法においてはW-Si-N合金層の成長が供給律速ではなく反応律速条件下で行われることが望ましいが、これは次のような理由による。CVD法における膜の成長速度と成長温度との関係は、図8に示すように、ある特定の温度までは膜の成長温度と成長速度が比例関係にあり、その特定の温度を越えると成長速度は一定となる。図8で一定の勾配を有する領域、即ち膜の成長速度と成長温度が比例する領域に相当する反応条件を、反応律速条件と称する。反応律速条件下では、原料の分解速度が遅いために原料は、基板表面に到達した後も熱分解反応を生じる前に十分な距離を拡散する。従って、原料が到達しがたい部分にも均一に膜が堆積する結果、膜厚は均一となり、段差を有する基板上でのステップカバレッジも良好となる。

【0016】また、本発明によれば、CVD法によるW-Si-N合金層の成膜を利用してW-Si-Nの合金ターゲットを製造することができ、これを用いてスパッタリング法でW-Si-N合金層を成膜することも可能である。

【0017】ここで、従来のW-Si-N合金ターゲットの製造方法では、Wと $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶を均一に分散させて焼結させることは、Wと $\text{Si}_3\text{N}_4$ の融点の違いにより非常に難しく実現不可能であった。また、 $\text{WN}_x$ とSiの混合を行おうとした場合においても、 $\text{WN}_x$ がSiの融点付近では自ら分解し、WとNに分離してしまう

という問題があった。しかし、本発明のようにCVD法を用いることにより、W-Si-N合金ターゲットを簡易に製造することが可能となるのである。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について、図面を参照して説明する。

(第1の実施形態)図4は、本発明の第1の実施形態に係わる半導体装置を説明するためのもので、埋め込み配線形成工程を示す断面図である。

【0019】まず、図4(a)に示すように、半導体基板31上にCVD法等により絶縁膜として $\text{SiO}_2$ 膜32を堆積し、この $\text{SiO}_2$ 膜32の表面にRIE等により溝33を形成する。ここでは、絶縁膜として $\text{SiO}_2$ 膜を用いたが、この代わりに例えばポリイミドや、フッ素添加の $\text{SiO}_2$ 等を用いてもよい。また、溝33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。

【0020】次いで、図4(b)に示すように、拡散バリア膜及び密着層として、WとSiとNの三元化合物であるW-Si-N膜(合金層)34を20nm形成する。ここでは、合金層34における高融点金属としてWを用いているが、その他の高融点金属(Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo等)を用いても何等問題は無い。

【0021】W-Si-N膜34の形成方法としては、DCマグネトロンスパッタ装置を用い、Wシリサイド(例えば、 $\text{WSi}_{0.6}$ )のターゲットを使用し、アルゴンとNの流量をそれぞれ30と10sccmで、圧力0.3Paで、パワー0.5kW程度で化成スパッタすることにより行った。スパッタされた膜は、TEM(透過電子線顕微鏡)と電子線回折像により分析した。その結果を、図2及び図3に示す。

【0022】図2に示すTEM写真からは、W-Si-N膜34がアモルファス状の結晶粒界の無い膜構造であることが分る。図3に示す電子線回折像写真からは、ブロードなWの回折リングが見られ、結晶状態の不完全なWの微結晶が存在していることが分る。また、その半値幅から、約13オングストローム程度のWの微結晶が存在する構造を持つことが分る。

【0023】このような構造を持つことにより、結晶粒界が膜中を横断するようには存在しないためにバリア性が良好に保たれ、Wの微結晶が存在することにより低抵抗化が図られるため、バリア性、電気的抵抗に非常に優れた、バリアメタルが形成される。この膜の膜質は、下記の(表1)の通りであった。

【0024】(表1)

組成比： $\text{WSi}_{0.6}\text{N}_{1.0}$

結晶性：非晶質の中に微結晶が存在している。

【0025】膜応力：0.5GPa(引っ張り)

比抵抗：0.45 mΩcm

密着性：良好

バリア性：良好

耐酸性：弗酸に難溶で、 $H_2O_2$  には酸化される。

【0026】ここでは、Wの微結晶が確認されたが、その他の高融点金属を用いた場合も同様に、その高融点金属の微結晶が存在する構造を持つ。但し、合金層34における高融点金属としてWを用いた場合はWの微結晶であったが、その他の高融点金属(M)の場合には、窒化物( $M_xN$ 等)又は珪化物( $M_xSi$ 等)の微結晶が同時に存在していることも考えられる。Wの場合も、その窒化物又は珪化物の微結晶が同時に存在している可能性がある。従って、その内の少なくとも1つの微結晶が存在していれば問題は無い。

【0027】このW微結晶は、高温のアニール(750℃)によっても結晶成長することはないために、膜中を横断するような結晶粒界は存在せず安定な微結晶を形成し、バリア性が劣化することはない。但し、1000℃、30分のアニールを行うと結晶化が進行しバリア性が劣化するため、1000℃、30分以下の条件で使用する必要がある。実際の半導体装置の配線形成工程では、このような高温のプロセスは使用しないので、特に問題は無い。

【0028】本実施形態では、W-Si-N膜34の成膜にDCマグネトロンスパッタリング法を使用した。その他の方法、条件でもこの構造が得られれば良く、例えばスパッタリング法関連では、コリメータを用いたスパッタリング法、 $WSi_xN_y$  ターゲットを使用する方法がある。

【0029】また、ここで更に密着性を向上させるために、Ti等の高融点金属からなる薄膜を予め形成すること等を行っても何等構わない。さらに、一般にアモルファス状の物質は、ストレスが低く、WとSiとNの三元化合物も主構造はアモルファス状であるために、結晶性の膜と比較して膜ストレスが低く(例えば $5 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ )、素子に悪影響を及ぼす可能性が低い。

【0030】次いで、図4(c)に示すように、主配線層となるCu膜35を400nmスパッタリング法等により堆積する。このとき、Cu膜35とW-Si-N膜34とは、大気に曝すこと無しに連続で堆積することにより、密着性が飛躍的に向上する。この密着性向上は、次の工程のCuのアニール時に効果が現れる。即ち、Cuとの密着性が良いと、Cuの表面張力によるはじけや凝集が少なく、溝や孔への埋め込みを良好に行うことができる。

【0031】次いで、図4(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℃程度のアニールを行うことにより、Cu膜35はリフローし平坦に埋め込まれる。又は、レーザ照射による短時間のメルトを行って埋め込むことも可能である。その

条件としては、エネルギー密度 $1.8 \text{ J/cm}^2$ 、照射時間20ns、基板温度300℃、Ar400Paの圧力、XeCl(308nm)レーザを用いればよい。

【0032】次いで、図4(e)に示すように、溝以外の部分のエッチングを行い、Cu膜35からなる埋め込み配線層を形成する。エッチングは、RIE、イオンミリング、CMP、研磨等により行う。これにより、信頼性の高い埋め込み配線が形成される。

【0033】このような配線において、Cu膜35に対するW-Si-N膜34のバリア性を調べたところ、ジャンクションリークの測定では、コンタクト面積 $300 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ 、拡散層深さ $0.2 \mu\text{m}$ で、600℃、30分間のフォーミングガス中でのアニール後まで逆バイアスでのリーク電流は増大せず、良好なバリア性を示した。また、Si基板中へのCuの拡散を原子吸光法により調べたところ、600℃、30分間のフォーミングガス中でのアニール後でも、Cu濃度は検出限界( $2 \times 10^{10} / \text{cm}^3$ )以下であり、良好なバリア性を示していることが判っている。

【0034】また、W-Si-N膜34の膜厚は、5nmでも上記のバリア性を示す。従ってこの膜は、バリアメタルとして非常に優れた膜であり、薄膜でも十分なバリア性を持ち、さらに連続でスパッタリングしても良好なバリア性を示すことから、工程の簡略化に対しても有効である。

【0035】本実施形態では溝配線を用いたが、これに限らずバリアメタルとして前記図1に示すようなアモルファス状の構造の内部にその膜厚以下の微結晶が存在する構造で有れば良く、溝構造でなく平面にCuとその合金膜を積層した後にパターニングを行う方法を用いても構わない。さらに、構成する元素として半導体Siを用いたがその他の半導体でも良く、4族或いは化合物半導体である3-5族、2-6族、2-4-6族、2-4-5族、3-4-6族、1-3-6族、2-5-7族半導体を用いても構わない。また、配線としては、Cuを用いたが、Al、Ag、Au、W、或いはその合金等他の物質との組み合わせでもかまわない。

【0036】また、W-Si-N膜形成のためのスパッタリングにおけるArとNの流量比を変化させた場合の組成比を、以下の通りであった。即ち、Ar/N<sub>2</sub>流量比が30/10のとき組成比は $WSi_{0.6}N_{1.0}$ 、流量比が25/15のとき組成比は $WSi_{0.6}N_{1.4}$ 、流量比が20/20のとき組成比は $WSi_{0.6}N_{1.7}$ であった。

【0037】また、そのときの比抵抗を、図5に示す。比抵抗 $\rho$  (mΩcm)は、窒素分圧比 $\{N_2 / (Ar + N_2)\}$ が大きくなるに伴い大きくなっている。

【0038】このようにスパッタリングの条件により比抵抗等の値が変化するため、所望の膜質のW-Si-N膜は、条件を変えることによって得ることができる。ま

た、W-Si-N膜は、弗酸に溶けないためにCMPの後処理等に有利である。このように、本実施形態のW-Si-N膜だけでなく、組成比等を変化させたW-Si-N膜を用いても、所望の性質が得られるのであれば何等問題は無い。また、Mo-Si-N系に関しても全く同様な性質が得られる。

【実施形態2】図6は、本発明の第2の実施形態に係わる半導体装置を説明するもので、配線形成工程を示す断面図である。

【0039】まず、図6(a)に示すように、Si基板51上にゲート絶縁膜としてONO膜(SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>構造)52を60nm形成する。続いて、図6(b)に示すように、非晶質の内部にその膜厚よりも小さいWの微結晶が存在する金属であるWとSiとNの三元化合物であるW-Si-N膜(合金層)53を形成する。

【0040】ここで、上記の合金層53は非晶質である。非晶質の膜は、一般的に表面の凹凸が少なく、界面準位の発生が少なく、また多結晶体と異なり結晶方位による仕事関数の違いがない。このため、しきい値電圧が安定し、安定した素子特性が得られる。さらに、内部にW微結晶が存在するために、この膜の低抵抗化が図られゲート電極の低抵抗化による高速化が得られる。

【0041】次いで、図6(c)に示すように、ゲート電極としてW膜54を300nm形成する。このとき、W-Si-N膜53はW膜54に対して良好なバリア性を示すために、Wによるゲート絶縁膜の劣化を防止することができる。続いて、図6(d)に示すように、ホトリソグラフィとRIE法を用いて加工する。これによりゲート電極が形成される。

【0042】本実施形態では、バリア層として、WとSiとNの合金を用いたが、前記図1に示すようなアモルファス状の内部にその膜厚よりも小さい微結晶が存在する構造であれば良く、構成物質は特に限定されない。また、ゲート電極としてWを用いたが、Al, Ag, Au, Cu, W、或いはその合金等、他の物質との組み合わせでも構わない。また、その合金自体をゲート電極として用いても構わない。

【0043】以上の方法は、バリアメタルを用いた配線を形成する方法の一例であり、その他の方法を用いて上記のような構造の配線を形成することは、何等構わない。また、バリアメタルとしてWとSiとNの化合物を用いたが、前記方法に限らずバリアメタルとして前記図1に示すようなアモルファス状の構造の中にその膜厚以下の微結晶が存在する構造で有れば良い。また、配線としてはCuを用いたが、Cu, Al, Ag, Au, W、或いはその合金等、他の物質との組み合わせを用いても構わない。

【0044】これらの実施形態では、配線、電極を例にとり説明したが、他の配線や素子とのコンタクト部に適

用することもできる。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施することができる。

【実施形態3】次に、本発明の第3の実施形態について説明する。本実施形態は、W-Si-N膜をCVD法を用いて成膜するものである。

【0045】CVD法は、核発生により薄膜を成長させる方法のため、横方向と縦方向の成膜レートがほぼ同じという性質(反応律速条件)を持つ。このため、ステップカバレッジが良く、アスペクト比の高いコンタクト部や溝部であっても、良好な形状が得られる。従って、今後の微細化、高集積化によりアスペクト比が増大しても、良好なバリア性が将来にわたって保証される。以下、W-Si-N膜をCVD法で成膜する具体的方法について説明する。

【0046】W原料としてWのハロゲン化合物、例えばWF<sub>6</sub>ガス、窒化剤としてNH<sub>3</sub>ガス、Si原料としてSiH<sub>4</sub>ガスを用いて、成長温度360°C、圧力0.2 Torrでの化学的気相成長法により、W-Si-N膜を形成した。組成比の調節はそれぞれのガスの流量比によって行った。

【0047】図7は、この実施形態において薄膜の形成に用いられるCVD装置の概略を示す図である。この場合、反応方法としては、圧力と温度の関係をを用いたが、更に効率良く反応させるために、プラズマによるアシスト(例えば、PE(プラズマエンハンス)CVD法、ECR(エレクトロンサイクロトロンレゾナンス)CVD)を用いて反応温度を更に低温化する方法を用いても何等問題は無い。

【0048】この装置は大別して、化学気相成長を行う反応容器68と、この反応容器68への原料ガス、窒化剤の供給・排出を行う給排管系とからなる。ガス供給系はWF<sub>6</sub>ボンベ61、NH<sub>3</sub>ボンベ62、SiH<sub>4</sub>ボンベ63からなり、各々の原料ガスボンベ61~63は、それぞれ専用のマスフローコントローラ(質量流量制御器)64、65、66を介して原料ガス供給管75に接続されている。

【0049】反応容器68には、圧力調整バルブ74を介して真空ポンプ73に接続する排管76が接続されている。反応容器68内には、熱電対71を備えた抵抗加熱ヒータ70が設けられている。このヒータ70は、熱電対71の検出温度に応じて通電電流を制御する温度コントローラ72により所定温度に加熱される。そして、薄膜を形成しようとする基板69は、この抵抗加熱ヒータ70上に載せられて加熱されるものとなっている。また、反応容器68には圧力検知器67が備えられている。

【0050】薄膜の形成は、図7に示した上記の化学気相成長装置を用い、以下の工程に従って行った。膜成長の予備段階として、まずSi基板69を抵抗加熱ヒータ70の上に載せる。抵抗加熱ヒータ70により、Si基

# 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.