

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 L 21/28	3 0 1	H 0 1 L 21/28	3 0 1 T 3 0 1 R
21/3205		21/88	R
21/768		21/90	C

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-219564

(22)出願日 平成9年(1997)8月14日

(71)出願人 000000295

沖電気工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号

(72)発明者 田井 香織

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号沖電気工業株式会社内

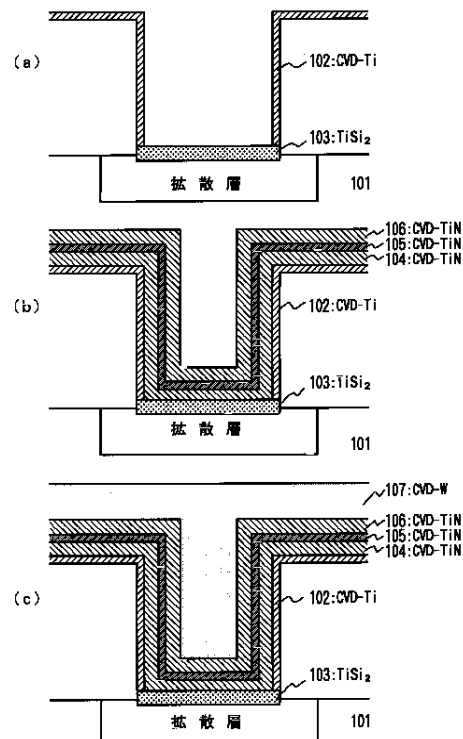
(74)代理人 弁理士 小岩井 雅行 (外2名)

(54)【発明の名称】 半導体素子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 高温熱処理が行われても、コンタクト抵抗の増大や拡散層の破壊が生じてしまうことがない密着層を有する半導体素子を、短時間、低コストで製造できる製造方法を提供する。

【解決手段】 密着層を構成する窒化チタン層を、第1ないし第3の窒化チタン層104~106の積層構造とし、第2の窒化チタン層105の形成時に用いる第2成膜条件を、第1、第3の窒化チタン層104、106の形成時に用いる第1成膜条件とは異なるものとすることによって、第2の窒化チタン層105のグレインが、第1(および第3)の窒化チタン層104のグレインよりも小さくなるようにする。この製造方法によれば、成膜条件を一時的に変更するだけで、グレインが不連続に成長した窒化チタン層が形成されるので、上記のような特性を有する半導体素子を、短時間、低コストで製造できることになる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 コンタクトホールが開口された半導体素子基板に、拡散層と接した部分がシリサイド化したチタン層を形成するチタン層形成工程と、

このチタン層形成工程により形成されたチタン層上に、第1成膜条件を用いた化学気相成長法により第1の窒化チタン層を形成する第1窒化チタン層形成工程と、

この第1窒化チタン層形成工程により形成された第1の窒化チタン層上に、前記第1成膜条件とは異なる第1成膜条件を用いた化学気相成長法により前記第1の窒化チタン層よりも小さなグレインを有する第2の窒化チタン層を形成する第2窒化チタン層形成工程と、

この第2窒化チタン層形成工程により形成された第2の窒化チタン層上に、前記第1成膜条件を用いた化学気相成長法により第3の窒化チタン層を形成する第3窒化チタン層形成工程と、

この第3窒化チタン層形成工程により形成された第3の窒化チタン層上に、配線用の金属層を形成する配線金属層形成工程とを含むことを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項2】 前記第1ないし第3窒化チタン膜形成工程が、共に、 $TiCl_4$ 、 $NH_3$ 、 $N_2$ ガスをを用いた化学気相成長法により、窒化チタン膜を形成する工程であり、前記第2成膜条件が、 $TiCl_4$ ガス流量を除く条件は前記第1成膜条件の条件と同じであり、 $TiCl_4$ ガス流量が前記第1成膜条件の流量よりも小さい条件であることを特徴とする請求項1記載の半導体素子の製造方法。

【請求項3】 コンタクトホールが開口された半導体素子基板に、拡散層と接した部分がシリサイド化したチタン層を形成するチタン層形成工程と、

このチタン層形成工程により形成されたチタン層上に、第1成膜条件を用いた化学気相成長法により第1の窒化チタン層を形成する第1窒化チタン層形成工程と、

この第1窒化チタン層形成工程により形成された第1の窒化チタン層をプラズマ処理することによって、第1の窒化チタン膜の表層を改質する改質工程と、

この改質工程により表層が改質された第1の窒化チタン層上に、前記第1成膜条件を用いた化学気相成長法により第2の窒化チタン層を形成する第2窒化チタン層形成工程と、

この第2窒化チタン層形成工程により形成された第2の窒化チタン層上に、配線用の金属層を形成する配線金属層形成工程とを含むことを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項4】 前記第1窒化チタン層形成工程と前記改質工程と前記第2窒化チタン層形成工程が、同一のチャンパー内で連続的に行われることを特徴とする請求項3または請求項4記載の半導体素子の製造方法。

【請求項5】 前記改質工程が、アルゴンプラズマで第

1の窒化チタン層の表層を改質する工程であることを特徴とする請求項3または請求項4記載の半導体素子の製造方法。

【請求項6】 前記改質工程が、窒素を含むガスのプラズマで第1の窒化チタン層の表層を改質する工程であることを特徴とする請求項3または請求項4記載の半導体素子の製造方法。

【請求項7】 前記改質工程が、酸素を含むガスのプラズマで第1の窒化チタン層の表層を改質する工程であることを特徴とする請求項3または請求項4記載の半導体素子の製造方法。

【請求項8】 第2窒化チタン層形成工程と前記配線金属層形成工程との間に、酸素を含むガスのプラズマで第2の窒化チタン層の表層を改質する第2酸化工程を含むことを特徴とする請求項7記載の半導体素子の製造方法。

【請求項9】 前記配線金属層形成工程が、タングステンからなる金属層を化学気相成長法で形成する工程であることを特徴とする請求項1ないし請求項8のいずれかに記載の半導体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子の製造方法に関し、特に、配線（例えば、ビットライン）の形成にCVD (Chemical Vapor Deposition)法を用いる半導体素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、ビットラインの形成には、ポリシリコンが広く用いられているが、ビットラインを、タングステン(W)を用いて形成すると、コンタクト抵抗並びに配線抵抗が低減されるので、高速に動作する半導体素子を製造することが出来る。また、Wを用いれば、N型にドーパされた領域とP型にドーパされた領域とをつなぐことも可能となるので、Wを用いたビットライン形成が注目されている。

【0003】Wによってビットラインを形成する場合、コンタクトホール内にWを充填する必要があるため、CVD法が用いられている。ただし、Wは、酸化膜との密着性が悪いため、Wによってビットラインを形成する場合、まず、密着層が形成され、その後、Wが堆積される。

【0004】密着層の形成法としては、Ti(チタン)膜、TiN(窒化チタン)膜をスパッタ法により形成し、その後、 $N_2$ 、 $NH_3$ 雰囲気中でランプ加熱するといった方法が知られている。また、近年微細化が進み、コンタクトホールのアスペクト比は増大する傾向にあるため、CVD法を用いて、アスペクト比の大きなコンタクトホールの内面に、カバレッジ良く、Ti膜、TiN膜からなる密着層を形成する技術も開発されている。

【0005】さて、半導体素子を製造する際には、配線

の形成後、キャパシタ等の形成のために、800℃程度の温度での熱処理が必要となる場合がある。そのような高温熱処理が行われると、密着層中を配線金属がSi側に、あるいは、Siが配線金属側に拡散してしまうため、コンタクト抵抗が増大してしまうといった現象や、拡散層が破壊されてしまうといった現象が生じていた。

【0006】このような現象の発生を防止するための技術として、第2541657号特許公報には、以下のような技術が開示されている。この技術では、Ti層が形成された構造上に、まず、反応性スパッタにより約50nm厚のTiN層が堆積される。次いで、そのTiN層表面の酸化により界面層が形成され、その界面層上に反応性スパッタにより約50nm厚のTiN層が堆積される。そして、このような手順で形成された、粒界が界面層で不連続となった密着層上に、配線金属(A1)が堆積されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記特許公報記載の技術によって形成される密着層は、連続した粒界を持たないものとなるので、粒界に沿った拡散が生じにくいものとなる。すなわち、上記のような手順で形成された密着層を有する半導体素子は、高温で処理しても、コンタクト抵抗の増大や拡散層の破壊が生じにくいものとなる。

【0008】しかしながら、上記特許公報記載の技術では、TiN層を形成した試料を、少量の酸素が侵入し得るように構成された反応管中で窒素ガスを流しながら熱処理することによって、界面層の形成が行われていた。このため、密着層を形成するのに必要とされる時間が長いという問題があった。

【0009】そこで、本発明の課題は、高温熱処理が行われても、コンタクト抵抗の増大や拡散層の破壊が生じることがない半導体素子を、短時間、低コストで製造できる製造方法であって、微細なコンタクトホールを有する半導体素子が製造できる製造方法提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の半導体素子の製造方法では、(イ)コンタクトホールが開口された半導体素子基板に、拡散層と接した部分がシリサイド化したチタン層を形成するチタン層形成工程と、(ロ)このチタン層形成工程により形成されたチタン層上に、第1成膜条件を用いた化学気相成長法により第1の窒化チタン層を形成する第1窒化チタン層形成工程と、

(ハ)この第1窒化チタン層形成工程により形成された第1の窒化チタン層上に、第1成膜条件とは異なる第2成膜条件を用いた化学気相成長法により第1の窒化チタン層よりも小さなグレインを有する第2の窒化チタン層を形成する第2窒化チタン層形成工程と、(ニ)この第2窒化チタン層形成工程により形成された第2の窒化チタン層上に、第1成膜条件を用いた化学気相成長法によ

り第3の窒化チタン層を形成する第3窒化チタン層形成工程と、(ホ)この第3窒化チタン層形成工程により形成された第3の窒化チタン層上に、配線用の金属層を形成する配線金属層形成工程とが用いられる。

【0011】すなわち、第1の半導体素子の製造方法では、密着層を構成する窒化チタン層を、第1ないし第3の窒化チタン層の積層構造とし、第2の窒化チタン層の形成時に用いる第2成膜条件を、第1、第3の窒化チタン層の形成時に用いる第1成膜条件とは異なるものとすることによって、第2の窒化チタン層のグレインが、第1(および第3)の窒化チタン層のグレインよりも小さくなるようにする。この製造方法によれば、成膜条件を一時的に変更するだけで、グレインが不連続に成長した窒化チタン層を形成できるので、高温熱処理が行われても、コンタクト抵抗の増大や拡散層の破壊が生じることがない密着層を有する半導体素子を、短時間、低コストで製造できることになる。

【0012】なお、第1ないし第3窒化チタン膜形成工程を、共に、TiCl<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>ガスを用いた化学気相成長法により窒化チタン膜を形成する工程とした場合、例えば、TiCl<sub>4</sub>ガス流量を除く条件は第1成膜条件の条件と同じであり、TiCl<sub>4</sub>ガス流量が第1成膜条件の流量よりも小さい第2成膜条件を用いれば、第2の窒化チタン層のグレインが、第1(および第3)の窒化チタン層のグレインよりも小さくなるようにすることが出来る。

【0013】本発明の第2の半導体素子の製造方法では、(イ)コンタクトホールが開口された半導体素子基板に、拡散層と接した部分がシリサイド化したチタン層を形成するチタン層形成工程と、(ロ)このチタン層形成工程により形成されたチタン層上に、第1成膜条件を用いた化学気相成長法により第1の窒化チタン層を形成する第1窒化チタン層形成工程と、(ハ)この第1窒化チタン層形成工程により形成された第1の窒化チタン層をプラズマ処理することによって、第1の窒化チタン膜の表層を改質する改質工程と、(ニ)この改質工程により表層が改質された第1の窒化チタン層上に、第1成膜条件を用いた化学気相成長法により第2の窒化チタン層を形成する第2窒化チタン層形成工程と、(ホ)この第2窒化チタン層形成工程により形成された第2の窒化チタン層上に、配線用の金属層を形成する配線金属層形成工程とが用いられる。

【0014】すなわち、第2の半導体素子の製造方法では、密着層を構成する窒化チタン層を形成する際に、まず、第1の窒化チタン層を形成し、次いで、その第1の窒化チタン層の表層をプラズマを利用した処理により改質する。そして、表層が改質された第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成することによって、密着層を完成させる。この製造方法によれば、改質工程の実行に必要とされる時間が僅かなものであるため、短時間

でグレインが不連続に成長した窒化チタン層を形成できることになる。従って、本製造方法によれば、高温熱処理が行われても、コンタクト抵抗の増大や拡散層の破壊が生じてしまうことがない密着層を有する半導体素子を、短時間、低コストで製造できることになる。

【0015】また、第1窒化チタン層形成工程と改質工程と第2窒化チタン層形成工程が、同一のチャンバー内で連続的に行われるようにしておけば、上記のような特性を備えた密着層を有する半導体素子を、より、短時間、低コストで製造できることになる。

【0016】なお、第2の半導体素子の製造方法では、改質工程としては、アルゴンプラズマで第1の窒化チタン層の表層を改質する工程や、窒素を含むガスのプラズマで第1の窒化チタン層の表層を改質する工程、酸素を含むガスのプラズマで第1の窒化チタン層の表層を改質する工程を採用することが出来る。酸素を含むガスのプラズマを利用する改質工程を採用した場合には、第1の窒化チタン層と第2の窒化チタン層との間に酸素を含む層が存在することになる。従って、当該酸素によって配線金属の拡散が抑制されることにもなるので、高温熱処理に因るコンタクト抵抗の増大や拡散層の破壊がより生じにくい密着層を有する半導体素子を製造できることにもなる。

【0017】また、配線金属層形成工程は、どのような材料からなる金属層を、どのような方法で形成する工程であっても良いが、実用上の観点から言えば、タングステンからなる金属層を化学気相成長法で形成する工程としておくことが望ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面を参照して具体的に説明する。

<第1実施形態>第1実施形態では、図1(a)に示したように、拡散層と導通をとるためのコンタクトホールを開口した基板101上に、まず、CVD法によりTi層102を成膜する。このTi層102の成膜により、コンタクトホール底部(Ti層と拡散層の境界部分)では、Ti層102の構成要素であるTiと、拡散層の構成要素であるSiとが反応し、図示してあるように、TiSi<sub>2</sub>層103が形成される。

【0019】次いで、図1(b)に示したように、Ti層102並びにTiSi<sub>2</sub>層103上に、3層のTiN層を形成する。具体的には、まず、TiCl<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>ガスを用いたCVD法により、以下に記す第1成膜条件で、5~30nm厚のTiN層104を成膜する。

【0020】第1成膜条件

成膜温度：630℃、成膜圧力：20torr

TiCl<sub>4</sub>流量：40sccm、NH<sub>3</sub>流量：60sccm、N<sub>2</sub>流量：3000sccm

次いで、やはり、TiCl<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>ガスを用いたCVD法により、2~5nm厚のTiN層105を成膜

する。ただし、この時には、TiN層104成膜時に用いた条件とは異なる第2成膜条件を用いる。

【0021】第2成膜条件

成膜温度：630℃、成膜圧力：20torr

TiCl<sub>4</sub>流量：4sccm、NH<sub>3</sub>流量：60sccm、N<sub>2</sub>流量：3000sccm

すなわち、TiN層105は、TiCl<sub>4</sub>ガス流量を除く条件は第1成膜条件のそれと同じであり、TiCl<sub>4</sub>ガス流量が第1成膜条件の流量よりも小さい第2成膜条件で形成される。

【0022】そして、TiN層104成膜時と同じ条件で(すなわち、第1成膜条件で)、5~30nm厚のCVD-TiN層106を成膜する。このような手順で、TiN層104~106を形成した後、図1(c)に示したように、CVD法によりW層107を成膜する。そして、ホトリソ、エッチングを行うことによって、W配線を形成する。

【0023】以上のような手順で半導体素子(配線)の形成を行うと、TiN層105がTiN層104、106に比して微細なグレインを有することになる。その結果として、TiN層106のグレインが、TiN層104のグレインと不連続となる。すなわち、TiN層104~106からなる部分は、WあるいはSiが内部を拡散しにくい構造を有することになる。従って、本手順によって形成された密着層を有する半導体素子は、この後、キャパシタ等の形成のために高温熱処理が行われても、コンタクト抵抗の増大や、拡散層の破壊が生じてしまうことがないものとなる。

【0024】なお、第1実施形態では、TiN層105成膜時のTiCl<sub>4</sub>ガス流量を、TiN層104、106成膜時の流量と異なるものとすることによって、TiN層104、106よりも、微細なグレインを有するTiN層105が形成されるようにしてあるが、例えば、成膜圧力や、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>ガス流量などの他の条件を違えることによって、そのようなTiN層105が形成されるようにしても良い。また、TiN層104、106の成膜条件をも、上記した第1成膜条件とは異なるものとしても良いことは当然である。ただし、第1実施形態のようにすれば、TiN層104~106形成時に変更される条件は、TiCl<sub>4</sub>ガス流量のみとなるので、製造工程を複雑なものとすることなく、半導体素子を形成できることになる。

【0025】また、第1実施形態では、TiN層を3層形成しているが、さらに、第2成膜条件による成膜工程、第1成膜条件による成膜工程を加えて、形成するTiN層の数を増やしても良い。また、配線金属としてW以外の材料を用いても良いことも当然である。

【0026】<第2実施形態>第2実施形態では、不連続なグレインを有する密着層を形成するためにアルゴンプラズマを利用する。

【0027】具体的には、まず、図2(a)に示したように、拡散層との導通をとるためのコンタクトホールが開口された基板201上に、Ti層202(並びにTiSi<sub>2</sub>層203)と、TiN層204とを形成する。なお、Ti層202、TiN層204の形成手順(成膜方法、条件、膜厚)は、第1実施形態においてTi層102、TiN層104の形成に用いた手順と同じものである。よって、コンタクトホール底部には、TiSi<sub>2</sub>層203が形成されている。

【0028】次いで、図2(b)に模式的に示したように、TiN層204を形成したチャンバー内でアルゴンプラズマをたて、TiN層204の表面にアルゴンイオン(Ar<sup>+</sup>)を照射することによって、TiN層204の表層に薄い(数nm厚の)アモルファスTiN層205を形成する。なお、本実施形態では、この処理時、成膜温度を630℃、成膜圧力を1torr、Ar流量を3000sccmとしたが、この処理の条件は、TiN層204をアモルファス化できるものであればどのようなものであっても良い。

【0029】そして、TiN層204成膜時と同じ条件で(すなわち、第1実施形態で説明した第1成膜条件で)、5~30nm厚のTiN層206を成膜した後、CVD法によりW層207を成膜することによって、図2(c)に示した構造を得る。この後、ホトリソ、エッチングを行うことによって、W配線を形成する。

【0030】以上のような手順で半導体素子(配線)の形成を行うと、TiN層206がアモルファス状態のTiN層205上に成長することになるので、TiN層206のグレインが、TiN層204のグレインと不連続となる。すなわち、TiN層204、アモルファスTiN層205、TiN層206からなる部分は、WあるいはSiが内部を拡散しにくい構造を有することになる。このため、本手順によって形成された密着層を有する半導体素子は、この後、キャパシタ等の形成のために高温熱処理が行われても、コンタクト抵抗の増大や、拡散層の破壊が生じてしまうことがないものとなる。そして、本手順を用いれば、そのような密着層を同一チャンバー内の連続した処理で形成できるので、高温熱処理が行われても、コンタクト抵抗の増大や拡散層の破壊が生じてしまうことがない密着層を有する半導体素子を、短時間、低コストで製造できることになる。

【0031】<第3実施形態>第3実施形態では、不連続なグレインを有する密着層を形成するためにNH<sub>3</sub>プラズマを利用する。

【0032】具体的には、まず、図3(a)に示したように、拡散層との導通をとるためのコンタクトホールが開口された基板301上に、Ti層302(並びにTiSi<sub>2</sub>層303)と、TiN層304とを形成する。なお、Ti層302、TiN層304の形成手順(成膜方法、条件、膜厚)は、第1実施形態においてTi層10

2、TiN層104の形成に用いた手順と同じものである。

【0033】次いで、図3(b)に模式的に示したように、TiN層304を形成したチャンバー内でNH<sub>3</sub>プラズマをたてることによって、TiN層304の表層を、よりNを多く含むTiN層である窒化TiN層305に改質する。なお、本実施形態では、この処理時、成膜温度を630℃、成膜圧力を5torr、NH<sub>3</sub>流量を500sccmとしたが、この処理の条件は、TiN層304表層の微細構造を変化させることができるものであればどのようなものであっても良い。

【0034】そして、TiN層304成膜時と同じ条件で(すなわち、第1実施形態で説明した第1成膜条件で)、5~30nm厚のTiN層306を成膜した後、CVD法によりW層307を成膜し、図3(c)に示した構造を得る。そして、ホトリソ、エッチングを行うことによって、W配線を形成する。

【0035】以上のような手順で半導体素子(配線)の形成を行うと、TiN層306がTiN層304とは異なる表面状態を有する窒化TiN層305上に成長することになるので、TiN層306のグレインが、TiN層304のグレインと不連続となる。すなわち、TiN層304、窒化TiN層305、TiN層306からなる部分は、WあるいはSiが内部を拡散しにくい構造を有することになる。このため、本手順によって形成された密着層を有する半導体素子は、この後、キャパシタ等の形成のために高温熱処理が行われても、コンタクト抵抗の増大や、拡散層の破壊が生じてしまうことがないものとなる。そして、本手順を用いれば、そのような密着層を同一チャンバー内の連続した処理で形成できるので、高温熱処理が行われても、コンタクト抵抗の増大や拡散層の破壊が生じてしまうことがない密着層を有する半導体素子を、短時間、低コストで製造できることになる。

【0036】<第4実施形態>第4実施形態では、不連続なグレインを有する密着層を形成するためにO<sub>2</sub>プラズマを利用する。

【0037】具体的には、まず、図4(a)に示したように、拡散層との導通をとるためのコンタクトホールが開口された基板401上に、Ti層402(並びにTiSi<sub>2</sub>層403)と、TiN層404とを、それぞれ、第1実施形態においてTi層102、TiN層104の形成に用いた手順と同じ手順で形成する。

【0038】次いで、図4(b)に模式的に示したように、TiN層404を形成したチャンバー内でO<sub>2</sub>プラズマをたてることによって、TiN層404の表層を酸化し、チタンと酸素と窒素からなる薄い(数nm厚の)Ti-O-N層405を形成する。なお、本実施形態では、この処理時、成膜温度を630℃、成膜圧力を5torr、O<sub>2</sub>流量を500sccmとしたが、この処理の条件

# 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.