

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :H01L 21/285, C23C 16/30, 16/34, 16/56,
H01L 21/3205

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 98/24117**(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

4. Juni 1998 (04.06.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06497

(22) Internationales Anmeldedatum: 20. November 1997
(20.11.97)(30) Prioritätsdaten:
196 49 684.5 29. November 1996 (29.11.96) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUN-
HOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER
ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leon-
rodstrasse 54, D-80636 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRÖSCHLE, Barbara
[DE/DE]; Silcherweg 4, D-89160 Dornstadt (DE). LEUTE-
NECKER, Roland [DE/DE]; Dorfstrasse 19, D-85259
Wiedenzhausen (DE). RAMM, Peter [DE/DE]; Ilmsiedlung
11 b, D-85276 Pfaffenhofen (DE).(74) Anwalt: SCHOPPE, Fritz; Postfach 71 08 67, D-81458
München (DE).(81) Bestimmungsstaaten: CN, ID, JP, KR, SG, US, europäisches
Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE).

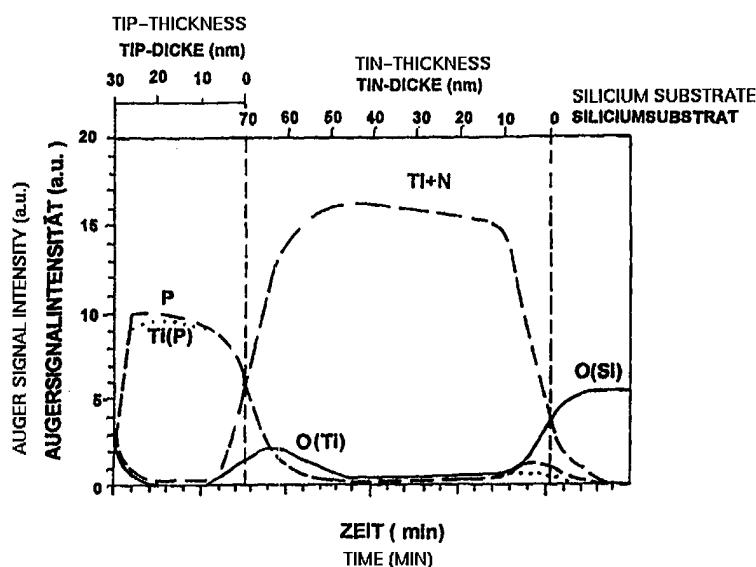
Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A TITANIUM MONOPHOSPHIDE LAYER AND ITS USE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ERZEUGEN EINER TITANMONOPHOSPHIDSCHICHT UND IHRE VERWENDUNG



(57) Abstract

The invention relates to a method for producing a titanium phosphide layer, wherein initially a carrier is placed in a reactor. Subsequently, a TiN layer is deposited on the carrier by adding TiCl_4 and NH_3 in the reactor. The TiN layer is tempered by adding PH_3 in the reactor immediately after the TiN layer has deposited in order to form the titanium monophosphide layer on the TiN layer.

(57) Zusammenfassung

Bei einem Verfahren zum Erzeugen einer Titanmonophosphidschicht wird zunächst ein Träger in einen Reaktor eingebracht. Nachfolgend wird eine TiN-Schicht durch Zuführung von TiCl_4 und NH_3 in den Reaktor auf dem Träger abgeschieden. Die TiN-Schicht wird unter Zuführung von PH_3 in den Reaktor unmittelbar nach dem Abscheiden der TiN-Schicht getempert, um die Titanmonophosphidschicht auf der TiN-Schicht zu bilden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zum Erzeugen einer Titanmonophosphidschicht und ihre Verwendung

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Erzeugen einer Titanmonophosphid-Schicht auf einer Titannitrid-Schicht. Die vorliegende Erfindung bezieht sich insbesondere auf ein derartiges Verfahren, das während der Erzeugung einer Mehrlagenmetallisierung auf einem Halbleitermaterial verwendet werden kann.

Es ist bekannt, Titanmonophosphid, TiP , bei Temperaturen im Bereich von 1000°C in Anwesenheit von Katalysatoren wie Au , Pt oder Pd abzuscheiden. Der niedrigste beschriebene Temperaturwert zur Erzeugung von Titanphosphiden beträgt dabei 750°C .

Eine derartige Bildung von TiP ist beispielsweise bei S. Motojima, T. Wakamatsu, Y. Takahashi und K. Sugiyama, J. Electrochem. Soc., 123 (1976), 290, beschrieben. In der genannten Schrift ist die Whiskerbildung von Titanphosphiden beschrieben. Dabei erfolgte die Bildung von Titanmonophosphid aus TiCl_4 und PCl_3 bei Temperaturen von 850°C bis 1150°C auf Katalysatoren wie Pt , Pd und Au . Die Abscheidung dünner Schichten aus TiP ist in dieser Schrift nicht offenbart.

Es ist auf dem Gebiet der Halbleitertechnologie allgemein bekannt, Diffusionsbarrieren zwischen Silizium und einer Aluminium-Metallisierung durch reaktives Sputtern von Titanitrid (TiN) zu erzeugen. Typische Schichtdicken des Titanitrids liegen bei 50 nm. Der Nachteil des Sputterns ist die schlechte Kantenbedeckung, besonders in schmalen und tief geätzten Strukturen. CVD-Verfahren (CVD = chemical vapour deposition = chemische Dampfabcheidung) liefern eine bessere Kantenbedeckung.

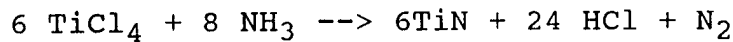
- 2 -

Alternativ zu einer Abscheidung der oben genannten Art sind Verfahren zur Bildung von Titannitrid bekannt, die auf der Zersetzung von metallorganischen Prekursoren, die bereits Ti-N-Komplexe enthalten, basieren. Ferner ist das Abscheiden von Titannitrid unter Verwendung von Titan-tetrachlorid (TiCl_4) und Ammoniak (NH_3) bekannt. Bei der Zersetzung von metallorganischen Prekursoren ist die hohe Kohlenstoffkonzentration, die mit eingebaut wird, problematisch. Bei der Abscheidung einer Titannitrid-Schicht unter Verwendung von TiCl_4 und NH_3 ist der Einbau von Chlor problematisch, der den spezifischen Widerstand der Barriere erhöht und zu einer Korrosion von Aluminium führen kann. Ferner sind bei der Mehrlagenmetallisierung auf einem Halbleiter nur Temperaturen bis 450°C zulässig. Die $\text{TiCl}_4/\text{NH}_3$ -Reaktion liefert aber erst ab Temperaturen von $> 550^\circ\text{C}$ Schichten mit einer kritischen Cl-Konzentration unter 2 at%.

Um die bei dem $\text{TiCl}_4/\text{NH}_3$ -Prozeß bei 450°C erzeugte, zu hohe Chlorkonzentration in der Titannitrid-Schicht abzusenken, ist es bekannt, die eingebauten Verunreinigungen an Cl-Atomen und nicht vollständig reagierte Fragmente der Prekursoren (" TiN_xCl_y ") anschließend durch eine ("in-situ")-Temperung zu reduzieren. Der spezifische Widerstand der Titannitrid-Schichten korreliert mit der Chlorkonzentration, wobei der Restchlorgehalt ein Maß für die Vollständigkeit der Reaktion ist. Als Tempergas zur Extraktion von Chlor ist das Reaktivgas NH_3 bekannt. Durch die Temperung der Titannitrid-Schicht unter Verwendung von NH_3 bei 450°C und einer Dauer von 120 Sekunden kann der Cl-Gehalt auf < 2 at% gesenkt werden. Der spezifische Widerstand dieser getemperten Schichten liegt auf einem Wert von $< 300 \mu\Omega\text{cm}$. Er ist damit erheblich niedriger als bei Schichten, die mit herkömmlicher CVD und entsprechender Temperatur abgeschieden wurden.

Als Mechanismus zur Extraktion von Chlor bei der oben genannten Reaktivgastemperung verschiebt NH_3 das Reaktionsgleichgewicht der Gesamtreaktion

- 3 -



unter hohem NH_3 -Angebot in Richtung der Endprodukte TiN + HCl .

Ausgehend von dem genannten Stand der Technik besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein Verfahren zum Erzeugen einer Titanmonophosphid-Schicht auf einer Titannitrid-Schicht zu schaffen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Diffusionsbarriereschicht mit verbesserten Eigenschaften zwischen einem Halbleitermaterial, einem Dielektrikum oder einem Ferroelektrikum und einer aufgetragenen Metallisierung zu schaffen.

Diese Aufgabe wird durch Diffusionsbarriereschichten gemäß den Ansprüchen 9, 10 und 11 gelöst.

Die vorliegende Erfindung basiert auf der Erkenntnis, daß auf einer Titannitrid-Schicht (TiN -Schicht) eine Titanmonophosphid-Schicht (TiP -Schicht) gebildet werden kann, wenn eine durch einen konventionellen Prozeß mit Titan-tetrachlorid und Ammoniak abgeschiedene TiN -Schicht unmittelbar nach der Abscheidung in dem gleichen Reaktor einer Temperung unter Zuführung von Phosphin (PH_3) unterzogen wird. Phosphin wirkt als Spender für Wasserstoff und somit Getter für Cl aktiver als NH_3 (PH_3 : $\Delta G_f = 13,6 \text{ kJ/mol}$; NH_3 : $\Delta G_f = -16,4 \text{ kJ/mol}$). Gleichzeitig kann Phosphin als Getter für Sauerstoff dienen.

Die vorliegende Erfindung schafft ein Verfahren zum Erzeugen einer Titanmonophosphid-Schicht, bei dem zunächst ein Träger in einen Reaktor eingebracht wird. Nachfolgend wird auf dem

- 4 -

Träger durch die Zuführung von TiCl_4 und NH_3 in den Reaktor eine TiN-Schicht abgeschieden. Die TiN-Schicht wird unmittelbar nach dem Abscheiden der TiN-Schicht in dem Reaktor einer Temperung unter Zuführung von PH_3 unterworfen, um auf der TiN-Schicht eine TiP-Schicht zu bilden.

Folglich basiert die vorliegende Erfindung darauf, daß durch die Temperung von Schichten aus Titanitrid in Phosphin vorzugsweise bei 450°C Deckschichten aus reinem Titanmonophosphid deponiert werden können. Die Phase TiP sowie der Schichtaufbau als Doppelschicht können eindeutig beispielsweise mittels Röntgendiffraktometern oder mittels der Auger-Elektronenspektroskopie identifiziert werden. Vorzugsweise werden die TiN-Schichten mittels eines RTCVD-Prozesses (RTCVD = Rapid Thermal Chemical Vapour Deposition) unter Verwendung von Titanetetrachlorid und Ammoniak auf Silizium-Wafern abgeschieden. Die Temperung der Scheiben in PH_3 erfolgt dann unmittelbar anschließend in dem gleichen Reaktor.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhaft in der Halbleitertechnologie angewendet werden, um eine Diffusionsbarriereschicht zwischen einem Halbleitermaterial, beispielsweise Silizium, und einer Metallisierung, beispielsweise Aluminium, zu bilden. Die Diffusionsbarriere besteht dann aus einer Doppelschicht, die aus TiN und TiP besteht.

Die vorliegende Erfindung schafft demnach gemäß einem weiteren Aspekt eine Diffusionsbarriereschicht zwischen einem Halbleitermaterial und einer auf dasselbe aufgebrachte Metallisierung, wobei die Diffusionsbarriereschicht aus einer Doppelschicht besteht, die eine TiN-Schicht und eine TiP-Schicht aufweist. Eine solche Diffusionsbarriereschicht weist gegenüber einer herkömmlichen Diffusionsbarriereschicht, die aus TiN besteht, zahlreiche Vorteile auf.

Die erzeugte TiP-Auflageschicht weist einen verglichen mit TiN sehr geringen spezifischen Widerstand auf. Sie dichtet ferner die gesamte TiN-Schicht gegen die Aufnahme von Sauer-

- 5 -

stoff ab. Die Rauhigkeit von TiP ist geringer als die von TiN. Ferner sind die Zugspannungen in der TiP-Auflageschicht gering im Vergleich zu getemperten TiN-Schichten.

Weiterbildungen der vorliegenden Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen dargelegt.

Bevorzugte Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung werden nachfolgend bezugnehmend auf die beiliegenden Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung des Aufbaus eines Reaktors; und

Fig. 2 eine Darstellung von mittels einer Auger-Elektronenspektroskopie aufgenommenen Tiefenprofilen an einer TiP/TiN-Doppelschicht.

Bezugnehmend auf Fig. 1 wird nachfolgend ein Reaktor, der zum Durchführen des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet ist, erläutert. Ein solcher Reaktor wird auch als RTP-Anlage (RTP = Rapid Thermal Processing) bezeichnet.

Der Reaktor besteht aus einem im wesentlichen geschlossenen Innenraum 10, der eine Mehrzahl von Eingängen aufweist. Der Reaktor 10 weist ferner eine Haltestruktur, in Fig. 1 nicht dargestellt, zum Aufnehmen eines zu bearbeitenden Halbleiters, beispielsweise eines Siliziumsubstrats 12, auf. Der Reaktor weist ferner einen Lampenheizer und ein Quarzfenster auf, wobei das Siliziumsubstrat 12 mittels des Lampenheizers durch das Quarzfenster auf Prozeßtemperatur beheizt werden kann. Die Solltemperatur wird dabei in einigen 10 Sekunden erreicht. Der Heizer kann beispielsweise aus Halogen-Stablampen bestehen, die von einem Reflektor umgeben sind. Derartige Halogen-Stablampen können eine maximale Heizleistung von 72 kW aufweisen. Das Reaktorgefäß 14 besteht bei bekannten Reaktoren aus Edelstahl.

- 6 -

In dem Reaktorgefäß 14 sind zwei getrennte Gaszuführungssysteme angeordnet. Ein erstes Gaszuführungssystem 16, das eine in der Technik allgemein als Gasdusche bekannte Vorrichtung sein kann, dient dazu, ein Gas von oben zu dem Siliziumsubstrat 12 strömen zu lassen. Die Gasdusche 16 dient ferner dazu, um über eine Druckstufe Reaktionen in einer Zuleitung zu verhindern. Ein weiteres Gaszuführungssystem 18 wird als Ringkanal bezeichnet und kann beispielsweise zwölf schräg nach unten direkt auf das Siliziumsubstrat 12 gerichtete Düsen aufweisen.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst das Siliziumsubstrat 12 durch eine Einbringöffnung, nicht dargestellt, in den Innenraum 10 des Reaktorgefäßes 14 eingebracht. Die Kammerwände und das oben beschriebene Quarzfenster werden auf knapp 60°C beheizt, um eine Kondensation von TiCl_4 zu verhindern. Das TiCl_4 wird verdünnt in einem N_2 -Trärgas über die Gasdusche 16 eingebracht, wobei TiCl_4 über eine Zuleitung 20 und N_2 über eine Zuleitung 22 der Gasdusche zugeführt wird. Das NH_3 wird ebenfalls verdünnt in N_2 über die Ringleitung 18 und die Düsen derselben in das Reaktorgefäß eingebracht. Die beiden Substanzen TiCl_4 und NH_3 werden erst kurz über dem Siliziumsubstrat 12 gemischt, da diese bereits bei Raumtemperatur reagieren.

Durch die oben beschriebenen Schritte wird auf dem Siliziumsubstrat 12 in bekannter Weise eine TiN-Schicht abgeschieden. Ist das Abscheiden der TiN-Schicht abgeschlossen, wird unmittelbar nachfolgend über die Ringleitung 18 PH_3 verdünnt in Argon in das Reaktorgefäß zugeführt. Dadurch bildet sich auf der TiN-Schicht eine TiP-Schicht. Mit diesem Schritt ist das erfindungsgemäße Verfahren abgeschlossen.

Bevorzugte Prozeßparameter zur Abscheidung von TiP/TiN-Doppelschichten gemäß der vorliegenden Erfindung werden im Folgenden erläutert. Der Träger, d.h. bei dem bevorzugten Ausführungsbeispiel das Siliziumsubstrat 12, wird vorzugsweise auf eine Temperatur von 450°C erwärmt. Dies ist die maximale

- 7 -

Temperatur, die bei einer Mehrlagenmetallisierung auf Halbleitern zulässig ist. Der Basisdruck in dem Reaktorgefäß wird auf einen Wert zwischen $0,5 \times 10^{-3}$ bis 5×10^{-3} Pascal, und vorzugsweise auf einen Wert von 2×10^{-3} Pascal eingestellt.

Zur TiN-Abscheidung wurden bei dem verwendeten Reaktor, bei dem es sich um einen Reaktor des Typs "Jetlight 200" der Firma Jipelec handelte, folgende Flüsse verwendet: 5 sccm TiCl_4 mit 400 sccm N_2 als Verdünnung. (sccm = Standardkubikzentimeter pro Minute bei Raumtemperatur und Normaldruck); 50 sccm NH_3 mit 350 sccm N_2 als Verdünnung.

Vorzugsweise wird zur Abscheidung der TiN-Schicht ein Verhältnis von TiCl_4 zu N_2 zwischen 1:60 und 1:100 verwendet. Ein spezifisches bevorzugtes Verhältnis ist 1:80. Das Verhältnis von NH_3 zu N_2 wird vorzugsweise zwischen 1:5 und 1:9 eingestellt, wobei ein spezifisches bevorzugtes Verhältnis 1:7 beträgt.

Das Abscheiden der TiN-Schicht wurde somit in dem oben beschriebenen bekannten Reaktor mit einem Gesamtfluß von 805 sccm bei einem Druck von 400 Pa und einer Abscheidezeit von 180 Sekunden durchgeführt.

Die Temperung der TiN-Schicht erfolgte nachfolgend unter Zuführung eines Flusses von 130 sccm PH_3 mit 750 sccm Argon als Verdünnung. Dieses Gemisch wird vorgemischt durch die Ringleitung 18 zugeführt. Es wurde folglich ein Gesamtfluß von 880 sccm bei einem Druck von 250 Pa und einer Temperzeit von 600 Sekunden verwendet.

Ein bevorzugter Bereich für das Verhältnis von PH_3 und Argon bei der Temperung liegt zwischen 1:3 und 1:8. Bei dem oben beschriebenen Verfahren wurde ein Verhältnis von 1:5,77 verwendet.

Da die Temperung der TiN-Schicht unter Verwendung von PH_3

- 8 -

unmittelbar nach dem Abscheiden der TiN-Schicht in dem gleichen Reaktor durchgeführt wird, sind in dem Reaktor noch un-reagierte und nicht vollständig dissoziierte Reste des Prekursors TiCl_4 vorhanden. Von dem klassischen $\text{TiCl}_4/\text{NH}_3$ -Prozeß her ist bekannt, daß sich bei diesem Prozeß stets Addukte des Typs $\text{TiCl}_4 \cdot x\text{NH}_3$ ($x = 2, 4, 6, 8$) bilden, die an den Reaktorwänden adsorbieren. Bei der Niedertemperaturabscheidung bei oder unter 450°C sind auch auf der Scheibenoberfläche noch nicht vollständig umgesetzte Reste des Prekursors in Form von TiN_xCl_y vorhanden, die nachreagieren können. Diese Oberfläche kann, solange sie nicht oxidiert ist, eine katalytische Wirkung aufweisen, um die Bildung von TiP zu unterstützen und/oder einzuleiten. Zur Umsetzung dieser un-reagierten oder unvollständig umgewandelten Ausgangssubstanzen zu TiP ist eine hohe Konzentration von PH_3 im Verhältnis zum Angebot der TiCl_4 -Komponente vorteilhaft. Der maximal erreichbare Fluß an PH_3 beträgt 130 sccm. Bei diesem Fluß ist das Wachstum von TiP über der Scheibe noch nicht homogen, sondern hängt von der Anströmung von PH_3 aus den Düsen des Ringkanals ab. Die Reaktion ist folglich noch transportkontrolliert. Im Gegensatz dazu ergibt sich beim bekannten Tempern unter der Zuführung von NH_3 , bei der ein höherer Gesamtfluß von 600 sccm möglich ist, ein homogenes Nachwachsen während der Temperung.

Fig. 2 zeigt die Tiefenprofile der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen TiP/TiN-Doppelschicht, aufgenommen mittels einer Auger-Elektronenspektroskopie. Aus der Kombination von integralen Flächenbelegungen der Elemente Ti, P und N (RBS; RBS = Rutherford Back Scattering) und der Auger-Elektronenspektroskopie-Tiefenprofile ergibt sich, daß während des Temperns auf TiN eine zusätzliche Schicht mit der Stöchiometrie $\text{Ti:P} = 1:1$ aufgewachsen wird. Auf der in Fig. 2 dargestellten Zeitskala zeigen die größeren Einteilungen jeweils 5 Minuten an, während die kleineren Einteilungen jeweils 1 Minute anzeigen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verläuft die Zeitachse von rechts nach links, d.h. zunächst wird die TiN-Schicht aufgebracht, während nachfol-

- 9 -

gend die TiP-Schicht aufgebracht wird. Bei einer Temperzeit von 600 Sekunden und den Verfahrensparametern, die oben erläutert wurden, beträgt die resultierende Dicke der TiP-Schicht etwa 30 nm. Die erzeugte TiP-Phase ist im Gegensatz zu TiN polykristallin (<100>-Textur). Die Bildungsenthalpie von TiP weist mit $\Delta G_f = -265$ kJ/mol eine vergleichbare Größe auf wie die von TiN (-310 kJ/mol).

Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugte TiP/TiN-Doppelschicht weist als Diffusionsbarriere zwischen einem Halbleiter und einer Metallisierung hervorragende Eigenschaften auf.

Der spezifische Widerstand des abgeschiedenen TiP liegt bei 20 $\mu\Omega\text{cm}$. Ein Vergleich mit den TiN-Schichten, deren spezifischer Widerstand bei 200 bis 300 $\mu\Omega\text{cm}$ liegt, und Aluminium, 2,7 $\mu\Omega\text{cm}$, verdeutlicht, daß es sich bei dem erzeugten TiP um einen guten elektrischen Leiter handelt. Ferner ist die TiP-Schicht selbst Cl-frei, während die darunterliegende TiN-Schicht nach der Temperung wie bei der NH_3 -Temperung Cl-Werte < 2 at% aufweist. Durch das Tempern unter Zuführung von PH_3 wird Cl rasch aus der vordeponierten TiN-Schicht entfernt.

Die erzeugte TiP-Schicht weist ein dünnes Deckoxid auf, ist aber im Gegensatz zur TiN-Schicht selbst O-frei. Die TiP-Schicht stellt eine Versiegelung dar, da dieselbe während der Temperung und während der Lagerung an Luft keinen Sauerstoff aufnimmt. Die Begründung dafür ist, daß die Körner der TiN-Schicht kolumnar sind, wobei ihre Breite nur 5 bis 10% ihrer Länge beträgt. Dagegen sind die Körner der TiP-Schicht polyedrisch, wobei ihr Durchmesser sowohl in der Schichtebene als auch senkrecht dazu in der Größenordnung der Schichtdicke liegt. TiN ist aufgrund der kolumnaren Struktur porös, während zwischen den TiP-Körnern keine Kanäle vorliegen.

Die TiP-Schicht gleicht die Rauigkeit des kolumnaren TiN teilweise aus und macht sie langwelliger. Dadurch liefert

- 10 -

die TiP-Schicht eine Oberfläche mit einer gegenüber einer TiN-Schicht verringerten Rauigkeit. Eine gemäß dem Stand der Technik getemperte TiN-Schicht weist Zugspannungen von 2 bis 3 GPa auf, während die TiP-Schicht gemäß der vorliegenden Erfindung maximal eine Zugspannung von 1 GPa aufweist. Dadurch kann die TiP-Schicht eine bessere mechanische Anpassung von Barriere und beispielsweise Al-Metallisierung liefern. Ferner ist TiP thermisch sehr stabil gegen den Verlust von Phosphor, weshalb verhindert ist, daß Phosphor in den verwendeten Halbleiter, bei dem bevorzugten Ausführungsbeispiel Silizium, diffundiert und dotierend wirkt.

Die erfindungsgemäße Titanmonophosphidschicht kann ferner vorteilhaft bei Ferroelektrika-Bauelementen verwendet werden. Diesbezüglich besteht eine weitere wichtige Anwendung von TiP bei der Herstellung von DRAMs (DRAM = dynamic random access memory = dynamischer Direktzugriffsspeicher) mit Dielektrika oder Ferroelektrika mit hoher elektrischer Dielektrizitätskonstante (sogenannten High-Epsilon-Dielektrika bzw. -Ferroelektrika) zu sehen.

Der Aufbau einer derartigen Struktur besteht aus einer Poly-Silizium-Kontaktschicht mit einer Diffusionsbarriere zu einer Speicherelektrode, die beispielsweise aus RuO_2 besteht. Diese Diffusionsbarriere muß sowohl gegen eine Metaldiffusion als auch gegen eine Sauerstoffdiffusion wirken. Diese Wirkung ist mit einer einfachen TiN-Schicht nicht zu erreichen, weshalb in der Technik bisher beispielsweise ein Schichtsystem TiN-Ru verwendet wird. Gemäß der vorliegenden Erfindung kann als diese Diffusionsbarriere eine TiN-TiP-Schicht vorteilhaft eingesetzt werden.

Weiterhin wird der Kontakt zwischen dem dielektrischen Material, beispielsweise BST (BST = Barium-Strontium-Titanat), und der Metallisierung benötigt. Auch hier kann das erfindungsgemäße Schichtsystem TiN-TiP vorteilhaft Anwendung finden.

- 11 -

Die vorliegende Erfindung schafft somit ein Verfahren zur Herstellung von TiP/TiN-Doppelschichten, wobei die Bildung der TiP-Schicht innerhalb des bei der Mehrlagenmetallisierung von Halbleitern erlaubten Temperaturbereichs erfolgt. Die erzeugte Doppelschicht eignet sich hervorragend als Diffusionsbarriere zwischen einem Halbleiter, beispielsweise Silizium, und einer Metallisierung, beispielsweise Aluminium, sowie als Diffusionsbarriere zwischen Dielektrika oder Ferroelektrika und einer Kontaktschicht.

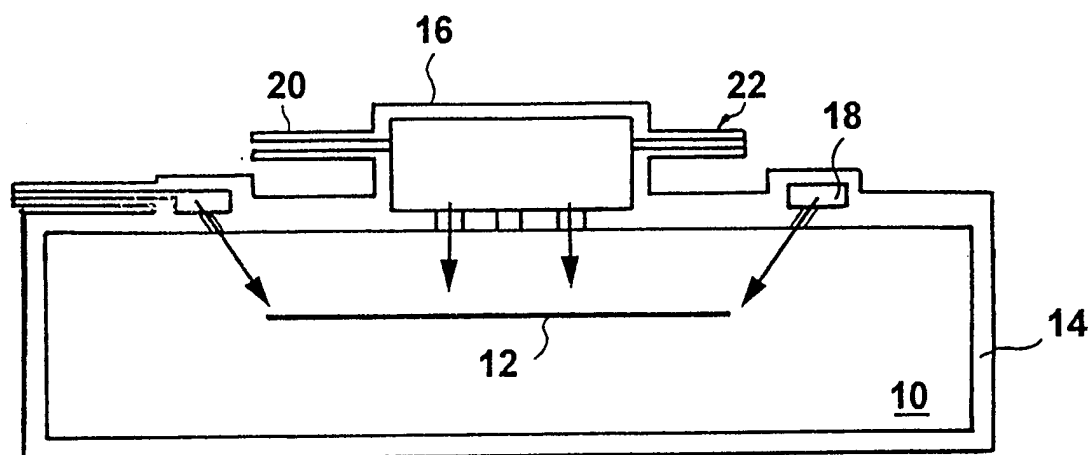
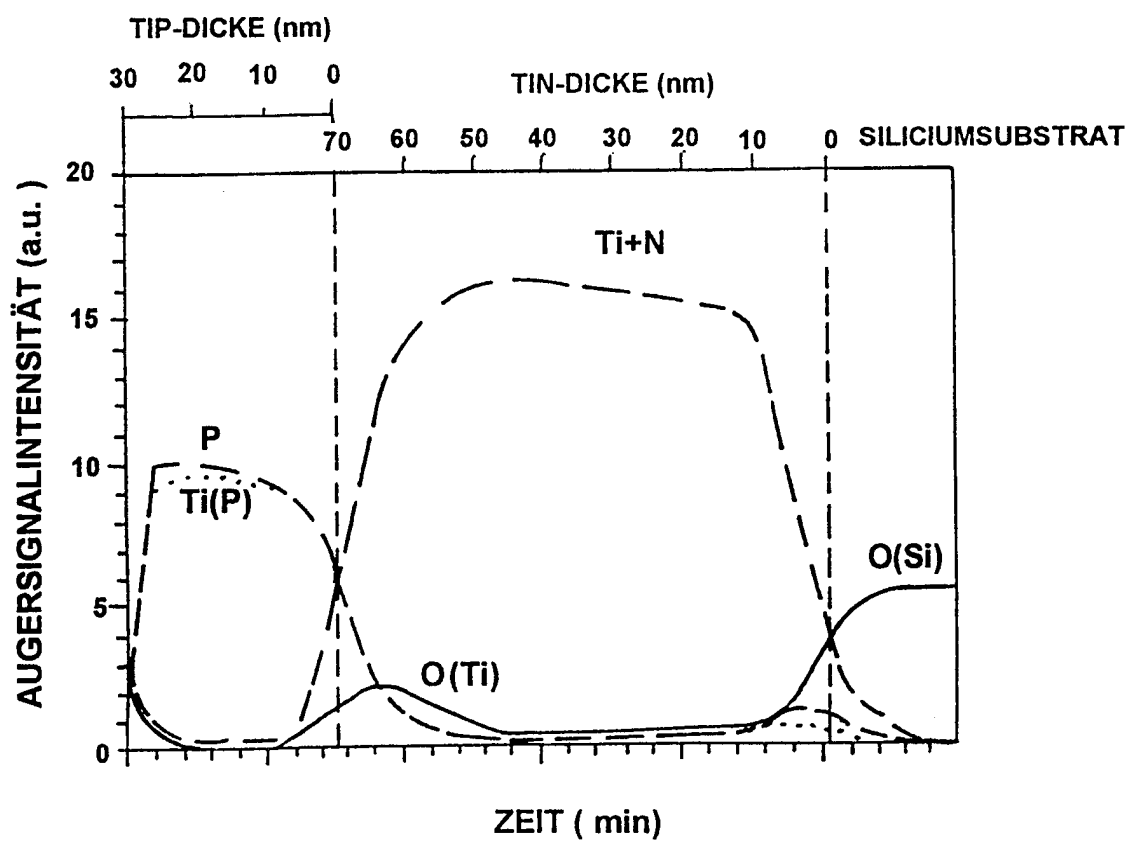
Patentansprüche

1. Verfahren zum Erzeugen einer Titanmonophosphid-Schicht (TiP-Schicht) mit folgenden Schritten:
 - a) Einbringen eines Trägers (12) in einen Reaktor (14);
 - b) Abscheiden einer TiN-Schicht auf dem Träger (12) durch Zuführung von TiCl_4 und NH_3 in den Reaktor (14); und
 - c) Tempern der TiN-Schicht unter Zuführung von PH_3 in den Reaktor (14) unmittelbar nach dem Abscheiden der TiN-Schicht zum Bilden der Titanmonophosphid-Schicht auf der TiN-Schicht.
- 2, Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem der Träger eine Siliziumscheibe ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem die Schritte b) und c) bei einer Temperatur von maximal 450°C erfolgen.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die Schritte b) und c) bei einem Basisdruck zwischen $0,5 \times 10^{-3}$ und 5×10^{-3} Pa, und vorzugsweise bei 2×10^{-3} Pa, erfolgen.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem im Schritt b) das TiCl_4 verdünnt in N_2 über eine Gasdusche (16) des Reaktors (14) und das NH_3 verdünnt in N_2 über eine Ringleitung (18) des Reaktors (14) eingebracht wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, bei dem das Verhältnis von

TiCl_4 zu N_2 bei der Zuführung über die Gasdusche (16) zwischen 1:60 und 1:100, und vorzugsweise 1:80 beträgt, und bei dem das Verhältnis von NH_3 zu N_2 bei der Zuführung über die Ringleitung zwischen 1:5 und 1:9, und vorzugsweise 1:7, beträgt.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem PH_3 im Schritt c) verdünnt in Argon über eine Ringleitung (18) des Reaktors (14) zugeführt wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, bei dem das Verhältnis PH_3 zu Argon zwischen 1:3 und 1:8, und vorzugsweise 1:5,77, beträgt.
9. Diffusionsbarriereschicht zwischen einem Halbleitermaterial und einer auf dasselbe aufgetragenen Metallisierung, bestehend aus einer Doppelschicht, die eine TiN-Schicht und eine TiP-Schicht aufweist.
10. Diffusionsbarriereschicht zwischen einem Dielektrikum und einer auf dasselbe aufgetragenen Metallisierung, bestehend aus einer Doppelschicht, die eine TiN-Schicht und eine TiP-Schicht aufweist.
11. Diffusionsbarriereschicht zwischen einem Ferroelektrikum und einer auf dasselbe aufgetragenen Metallisierung, bestehend aus einer Doppelschicht, die eine TiN-Schicht und eine TiP-Schicht aufweist.
12. Diffusionsbarriereschicht nach einem der Ansprüche 9 bis 11, bei der die TiP-Schicht durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 auf der TiN-Schicht gebildet ist.
13. Verwendung einer Diffusionsbarriereschicht nach Anspruch 10 oder 11 in einem DRAM-Bauelement.

1/1

*FIG. 1**FIG. 2*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/06497

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 H01L21/285 C23C16/30 C23C16/34 C23C16/56 H01L21/3205

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01L C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
------------	--	-----------------------

P,X	LEUTENECKER R ET AL: "Titanium monophosphide (TiP) layers as potential diffusion barriers" SECOND EUROPEAN WORKSHOP ON MATERIALS FOR ADVANCED METALLIZATION. MAM'97, VILLARD DE LANS, FRANCE, 16-19 MARCH 1997, vol. 37-38, ISSN 0167-9317, MICROELECTRONIC ENGINEERING, NOV. 1997, ELSEVIER, NETHERLANDS, pages 397-402, XP002060930 see the whole articles ---	1-13
-----	---	------

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 April 1998

Date of mailing of the international search report

21/04/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Königstein, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I. International Application No
PCT/EP 97/06497

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LEWKEBANDARA T S ET AL: "PRECURSOR FOR THE LOW-TEMPERATURE DEPOSITION OF TITANIUM PHOSPHIDE FILMS" CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 7, no. 6, 1 June 1995, page 1053/1054 XP000513073 see the whole articles ---	
A	DATABASE INSPEC INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB Inspec No. 4074008, LA VIA F ET AL: "Rapid thermal processing reliability of titanium silicide implanted with arsenic, boron and phosphorus" XP002060933 see abstract & 1991 EUROPEAN WORKSHOP ON REFRACTORY METALS AND SILICIDES, SALTSJOBADEN, SWEDEN, 24-27 MARCH 1991, vol. 53, ISSN 0169-4332, APPLIED SURFACE SCIENCE, 1991, NETHERLANDS, pages 377-382, ---	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 101, no. 4, 23 July 1984 Columbus, Ohio, US; abstract no. 32381, XP002060931 see abstract & Y. SASAKI, M. HIROHASHI: "Composition of phosphide films formed by titanium - phosphorus reaction and the diffusing species" DENKI KAGAKU OYOBI KOGYO BUTSURI KAGAKU, vol. 52, no. 3, 1984, pages 203-204, ---	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 16, 21 October 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 164194, XP002060932 see abstract & E. KOLAWA, P. POKELA, L. E. HALPERIN, Q. YU, M. A. NICOLET: "Amorphous ternary thin- film alloys as diffusion barriers in silicon metallizations" NEW TECHNOL. ELECTRON. PACKAG., PROC. ASM INT. ELECTRON MATER. PROCESS. CONGR. , no. 3, 1990, OHIO, pages 243-247, -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06497

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 H01L21/285 C23C16/30 C23C16/34 C23C16/56 H01L21/3205

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01L C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

P, X	LEUTENECKER R ET AL: "Titanium monophosphide (TiP) layers as potential diffusion barriers" SECOND EUROPEAN WORKSHOP ON MATERIALS FOR ADVANCED METALLIZATION. MAM'97, VILLARD DE LANS, FRANCE, 16-19 MARCH 1997, Bd. 37-38, ISSN 0167-9317, MICROELECTRONIC ENGINEERING, NOV. 1997, ELSEVIER, NETHERLANDS, Seiten 397-402, XP002060930 siehe den ganzen Artikel --- -/--	1-13
------	--	------

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. April 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/04/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Königstein, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	LEWKEBANDARA T S ET AL: "PRECURSOR FOR THE LOW-TEMPERATURE DEPOSITION OF TITANIUM PHOSPHIDE FILMS" CHEMISTRY OF MATERIALS, Bd. 7, Nr. 6, 1.Juni 1995, Seite 1053/1054 XP000513073 siehe den ganzen Artikel ---	
A	DATABASE INSPEC INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB Inspec No. 4074008, LA VIA F ET AL: "Rapid thermal processing reliability of titanium silicide implanted with arsenic, boron and phosphorus" XP002060933 siehe Zusammenfassung & 1991 EUROPEAN WORKSHOP ON REFRACTORY METALS AND SILICIDES, SALTSJOBADEN, SWEDEN, 24-27 MARCH 1991, Bd. 53, ISSN 0169-4332, APPLIED SURFACE SCIENCE, 1991, NETHERLANDS, Seiten 377-382, ---	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 101, no. 4, 23.Juli 1984 Columbus, Ohio, US; abstract no. 32381, XP002060931 siehe Zusammenfassung & Y. SASAKI, M. HIROHASHI: "Composition of phosphide films formed by titanium - phosphorus reaction and the diffusing species" DENKI KAGAKU OYOBI KOGYO BUTSURI KAGAKU, Bd. 52, Nr. 3, 1984, Seiten 203-204, ---	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 16, 21.Oktober 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 164194, XP002060932 siehe Zusammenfassung & E. KOLAWA, P. POKELA, L. E. HALPERIN, Q. YU, M. A. NICOLET: "Amorphous ternary thin- film alloys as diffusion barriers in silicon metallizations" NEW TECHNOL. ELECTRON. PACKAG., PROC. ASM INT. ELECTRON MATER. PROCESS. CONGR. , Nr. 3, 1990, OHIO, Seiten 243-247, -----	