

①



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 689 640 A5

⑤① Int. Cl.⁶: C 23 C 016/34
C 23 C 016/50

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer: 02135/97

②② Anmeldungsdatum: 27.11.1995

③⑩ Priorität: 10.03.1995 US 08/401,859

②④ Patent erteilt: 30.07.1999

④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 30.07.1999

⑦③ Inhaber:
Materials Research Corporation, Route 303,
Orangeburg/NY (US)
Tokyo Electron Limited,
TBS Broadcast Center, 5-3-6 Akasaka,
Minato-ku, Tokyo 107 (JP)

⑦② Erfinder:
FOSTER, Robert F., 5002-3 East Siesta Drive,
Phoenix, AZ 85044 (US)
HILLMAN, Joseph T., 8025 East McLellan Boulevard,
Scottsdale, AZ 85250 (US)
Rikhit Arora, 633 W. Natal Circle,
Mesa, Arizona 85210 (US)

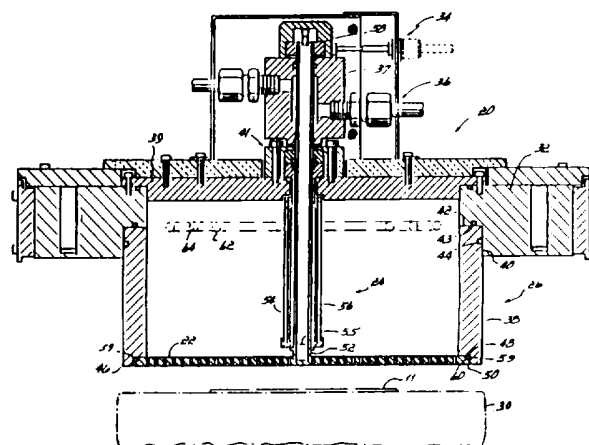
⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co. Patentanwälte, Am Vorderberg 11,
8044 Zürich (CH)

⑧⑥ Internationale Anmeldung:
PCT/US 95/15427 (En)

⑧⑦ Internationale Veröffentlichung:
WO 96/28586 (En) 19.9.1996

⑤④ Plasmagestütztes CVD-Verfahren für Titannitrid unter Einsatz von Ammoniak.

⑤⑦ Ein Verfahren der Erzeugung eines Titannitridfilms auf einem Halbleitersubstrat (11) umfasst das Ausbilden eines Plasmas eines reaktiven Gasgemisches. Das reaktive Gasgemisch umfasst Titanchlorid, Ammoniak und Stickstoff. Das Verhältnis von Stickstoff zu Ammoniak wird bei ungefähr 10:1 zu ungefähr 10 000:1 eingestellt und der Partialdruck des Titanchlorids wird so eingestellt, dass die Bildung von Titannitrid gewährleistet ist. Das Plasma wird mit dem Substrat (11) in Verbindung gebracht, welches auf eine Temperatur zwischen 400 und 500 Grad Celsius aufgeheizt wird. Dieses schafft einen hochreinen Titannitridfilm mit hervorragender Abbildungstreue bei Temperaturen, bei denen zuvor auf einen integrierten Schaltkreis abgelagerte Aluminiumelemente nicht beschädigt werden.



BeschreibungStand der Technik

5 Titannitrid wird in einer Vielzahl von Anwendungen für die Herstellung von integrierten Schaltkreisen eingesetzt. Es ist als Haftschrift für Wolframfilme eingesetzt worden, als lokale Verbindungsschicht und als Diffusionsbarriere.

10 Als Haftschrift bietet Titannitrid Vorteile bei Anwendungen, in denen Wolfram zum Kontaktieren von Löchern und zur Auffüllung von Durchlässen eingesetzt wird. Das Verfahren startet normalerweise durch das Aufbringen einer dünnen Schicht von Material, die zur Verbesserung der Haftung zwischen dem Wolfram und dem darunter liegenden Dielektrikum wirkt. Da Wolfram nur schlecht auf dielektrischen Materialien anhaftet, muss ein Material eingesetzt werden, welches gut an dem Dielektrikum anhaftet und dann ebenfalls gut an dem Wolfram anhaftet. Titannitrid ist solch ein Material und liefert einige vorteilhafte Eigenschaften wie einen sehr geringen spezifischen Widerstand und eine Beständigkeit gegenüber Chemikalien, die eingesetzt werden, um Wolfram zu ätzen, und es weist eine gute Haftung sowohl für Dielektrika als auch für Wolframfilme auf.

15 Titannitrid kann auch als Grenzschrift eingesetzt werden, weil es als undurchlässige Barriere für Silizium dient. Es weist auch eine höhere Aktivierungsenergie als andere Materialien auf. Zum Beispiel kann für die Aktivierungsenergie zur Kupferdiffusion in Titannitrid 3,4 Elektronenvolt angegeben werden, während die Aktivierungsenergie von Kupfer in die meisten Metalle im Bereich zwischen 1 und 2 Elektronenvolt liegt.

20 Typischer Weise wird Titannitrid durch Verdampfung von Titan in einer Stickstoffatmosphäre gebildet durch relatives Sputtern von Titan in einer Stickstoff/Argon-Mischung, durch das Sputtern von Titannitrid aus einem Target in einer Argonumgebung, durch das Ablagern von Titan und dessen Umwandlung in Titannitrid in einem nachfolgenden Nitrierungsschritt oder durch thermische chemische Dampfablagerung (CVD) durch Einsatz von Titan-Tetrachlorid und Ammoniak oder metall-organischen Vorstoffen.

25 Es bestehen eine Reihe von Einschränkungen für diese Verfahrensweisen. Im Falle von gesputterten Filmen besteht ein Problem der Abbildungstreue bei Durchgängen mit grossem Seitenverhältnis. Im Falle der thermischen CVD-Filmbildung ist die Abbildungstreue bei grossen Seitenverhältnissen in der Geometrie exzellent. Die hohen Ablagerungstemperaturen, die eingesetzt werden, machen aber die chemische Dampfablagerung (CVD) von Titannitrid beim Einsatz in Mehrniveaumetallisierungssystemen unpraktisch. Temperaturen von grösser als 400°C führen zu ungewolltem thermischem Stress für Aluminiumschichten, die in einer Hügelbildung resultieren und damit die intermetallischen dielektrischen Schichten beschädigen.

30 Die deutsche Offenlegungsschrift DE-A 4 012 901 beschreibt ein CVD-System für Titannitrid, welches ein geheiztes Substrat aufweist und eine Mischung von Titan-Tetrachlorid, Ammoniak und Stickstoffgas einsetzt.

Zusammenfassung der Erfindung

40 Demgemäss ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Tieftemperaturprozess vorzuschlagen, der ein plasmagestütztes CVD-Verfahren anwendet, welches in einem Film resultiert, der eine ausreichend geringe Ablagerungstemperatur aufweist, so dass er Aluminium nicht beschädigt und dennoch gute Abbildungstreue in Übereinstimmung mit der thermischen CVD-Ablagerung aufweist. Diese Ziele werden erreicht durch das plasmagestützte CVD-Verfahren von Titannitrid mit dem Einsatz eines Plasmas, welches aus reaktiven Gasen gebildet ist und Titan-Tetrachlorid, Stickstoff und Ammoniak enthält. Durch das Herstellen des Plasmas an der Oberfläche des zu beschichtenden Substrates wird ein sehr gleichförmiger Film mit niedrigem spezifischem Widerstand und geringen Raten von Unreinheiten wie Chlor bei relativ geringen Temperaturen (weniger als 500°C) erreicht.

50 Weiterhin werden die Eigenschaften des gebildeten Titannitridfilms durch die Steuerung des Partialdruckes der Reaktionsteilnehmer wesentlich verbessert. Die Ziele und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden im Lichte der folgenden ausführlichen Beschreibung der Zeichnung klarer werden, wobei die Figur zeigt:

Kurze Beschreibung der Zeichnung

55 Die Figur zeigt eine Querschnittsansicht eines Reaktors zum Einsatz in dem Verfahren gemäss der vorliegenden Erfindung.

Weg zur Ausführung der Erfindung

60 Gemäss der vorliegenden Erfindung wird eine Titannitridschicht durch eine plasmagestützte CVD-Ablagerung von Titannitrid durch die Reaktion von Titan-Tetrachlorid, Ammoniak und einem verdünnenden Gas gebildet. Ein Gerät, welches geeignet ist, um das Verfahren der vorliegenden Erfindung durchzuführen, ist in den beiden anhängigen internationalen Patentanmeldungen beschrieben, die die

Titel haben «Method and Apparatus for Producing Thin Films by Low Temperature Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Using a Rotating Susceptor Reactor» und die Veröffentlichungsnummern W095/33 866 und W095/33 867 mit einem Prioritätsdatum vom 3. Juni 1994 aufweisen und deren Beschreibung unter Bezugnahme in die vorliegende aufgenommen wird.

Die Figur zeigt einen Querschnitt durch eine Vorrichtung 20, die zur Durchführung des plasmagestützten CVD-Verfahrens geeignet ist. Die Vorrichtung 20 umfasst eine Radiofrequenzelektrode/Brausekopfstrahlungsantenne 22, die mit einer RF-Speiseleitung 24 verbunden wird. Das Plasma und die Reaktionsgase werden durch eine Zylinderanordnung 26 auf ein auf einer Substratplatte 30 vorgesehenes Substrat 11 gepumpt. Die Vorrichtung 20 umfasst ein Gehäuse, welches eine Gehäuseabdeckung 32 aufweist und umfasst eine RF-Speiseleitung 34, eine Wärmeleitung 36 mit Kühlabdeckung 37 und zugehörigen Fluidzuführungsleitungen und eine Gasverteilerabdeckung 39 mit einer Dichtungsanordnung 41. Ein Zylinder 38 aus isolierendem Material wie Quarz umgibt die RF-Leistungszuführung 24.

Der Zylinder 38 ist vorzugsweise aus einem hochqualitativen Quarz wie Quarz T08-E von Heraeus Amersil gestaltet. Der Quarzzylinder 38 wird von einer Brausekopfelektrode 22 abgeschlossen, die aus einem leitfähigen Metall wie Nickel-200 hergestellt ist. Eine ringförmige Bohrung 40 ist innerhalb der Gehäuseabdeckung 32 ausgebildet, um ein oberes Ende 42 des Zylinders 38 aufzunehmen. Die O-Ringe 43 und 44 an der Schnittstelle zwischen der Stufenbohrung 40 und dem Zylinder 38 bilden eine Dichtung an der Schnittstelle. An dem unteren Ende 46 des Zylinders 38 ist eine ringförmige Ausnehmung 48 in dem Zylinder 38 vorgesehen und empfängt eine Umkreiskante 50 der Brausekopfelektrode 22. Die Ausnehmung 48 des Zylinders 38 ruht auf der Umkreiskante 50 der Brausekopfelektrode 22. Die Elektrode 22 umfasst eine Basis 52, die mit der RF-Zuleitung 54, z.B. durch eine Schweissung bei 55 verbunden ist, um eine einstückige RF-Leitung 56 zu bilden. Die RF-Leitung 56 ist reibungsweise gehalten und wird an ihrer Spitze durch einen Kragen 58 gestützt. Die RF-Leitung trägt wiederum die Elektrode 22 oberhalb des Substrathalters 30. Die Elektrode 22 trägt den Zylinder 38 innerhalb der Zylindereinrichtung 26 durch einen Anschlag gegen den Zylinder 38 an der Ausnehmung 48 und einer Stufe in der Bohrung 40. Die Schnittstelle zwischen der Elektrodenrandkante 50 und der Zylindernut 48 wird von einem zusammengedrückten O-Ring 59 abgedichtet, der zwischen einer Kante 48 und einer ähnlichen korrespondierenden ringförmigen Nut 60 innerhalb der umkreisförmigen Kante 50 der Elektrode 22 zusammengedrückt ist. Eine Vielzahl von Gashalos oder Ringen 62, 64 führen die Reaktionsgase in den Zylinder 38 ein.

Im allgemeinen ist das Substrat 11 ungefähr 6,35 Millimeter bis 76,2 Millimeter (0,25 bis 3 Zoll) von der Elektrode 22 entfernt. Die Distanz muss so bemessen sein, dass aktive Ionen das Substrat treffen.

Im allgemeinen werden die Reaktionsgase durch Ringe 62 und 64 eingeleitet. Diese Gase passieren den Zylinder 38 und es wird ein Plasma erzeugt, wenn die Gase durch die Brausekopfelektrode 22 hindurchtreten. Das Plasma wird das Substrat 11 treffen.

Diese Vorrichtung wird dazu eingesetzt, Titanitrid über eine Vielzahl von verschiedenen Materialien und Substraten abzulagern. Diese Substrate umfassen z.B. Silika, Glas und thermische Oxide. Weiterhin kann das Substrat verschiedene Elemente von integrierten Schaltkreisen umfassen, die zuvor auf der Oberfläche abgelagert oder in das Substrat eingeeätzt worden sind, sowie Durchlässe, Kanäle, leitfähige Schichten, Widerstände und andere Elemente.

Bei der Ablagerung des Titanitridfilms wird an der Brausekopfelektrode 22 ein Plasma von reaktiven Gasen unter Einsatz der Vorrichtung 20 erzeugt. Die reaktiven Gase umfassen Titan-Tetrachlorid, Ammoniak und ein Verdünnungsgas. Auch wenn Verdünnungsgase wie Wasserstoff, Helium und Argon eingesetzt werden können, wird Stickstoff bevorzugt. Diese werden zusammen kombiniert und in den Zylinder 38 eingeleitet.

Der Zylinder 38 wird bei einem Druck von ungefähr 0,5 bis 20 Torr gehalten, wobei 5 Torr bevorzugt werden. Das Substrat wird bei einer Temperatur von ungefähr 400 bis 500°C gehalten, wobei ungefähr 450°C bevorzugt werden. Das Substrat wird im allgemeinen geheizt, wobei Wärme von der Unterstützungsplatte 30 zugeleitet wird. Die Stützplatte selbst rotiert vorzugsweise mit ungefähr 100 Umdrehungen pro Minute oder mehr, um in einfacher Weise eine noch gleichförmigere Verteilung zu gewährleisten. Das Substrat braucht jedoch überhaupt nicht gedreht zu werden.

Die Konzentration der Gase wird durch die Flussrate gesteuert. Im allgemeinen wird Titan-Tetrachlorid mit einer Flussrate von 1 bis 40 sccm eingeleitet, wobei 10 sccm bevorzugt werden. Der Partialdruck von TiCl_4 muss ausreichend klein sein, um TiN zu bilden. Falls der TiCl_4 -Partialdruck zu hoch wird, wird ein schwarzes Pulver ausgebildet, welches nicht TiN ist. Wenn der Gesamtdruck 665 Pascal (5 Torr) beträgt, sollte der Partialdruck von TiCl_4 kleiner als 2,66 Pascal (0,02) Torr sein, vorzugsweise 1,33 Pascal bis 0,133 Pascal (0,01 Torr bis 0,001 Torr). Bei geringeren Drücken (z.B. 0,0133 Pascal (0,0001 Torr)) sinkt die Reaktionsrate in wesentlicher Weise und der Überdeckungsgrad kann inakzeptabel sein. Wenn der Gesamtdruck 665 Pascal (5 Torr) übersteigt, kann der Partialdruck von TiCl_4 entsprechend erhöht werden. Damit das TiN einsatzfähig ist, sollte der Film auf dem Substrat anhaften und kontinuierlich ausgebildet sein. Filme dieser Art sind von goldener Farbe. Das sich bildende schwarze Pulver ist nicht anhaftend (es kann einfach abgewischt werden). Daraus ergibt sich, dass die oberen Grenzen für die Partialdrücke von TiCl_4 diejenigen Partialdrücke sind, bei denen sich das schwarze Pulver auf dem Substrat zu bilden beginnt. Dies kann natürlich gemäss dem Gesamtdruck veränderlich sein. Im allgemeinen beträgt das molare Verhältnis von Ammoniak zu TiCl_4 zwischen 2:1 (Ammoniak zu

TiCl₄) bis zu 100:1. Bei diesem grösseren Verhältnis wird die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering sein. Vorzugsweise wird das Verhältnis ungefähr 10:1 betragen.

Im allgemeinen wird das Verhältnis vom Verdünner zu Ammoniak im Bereich zwischen 10:1 bis zu 10 000:1 liegen. Dieses Verhältnis bewirkt jedoch keine grosse Änderung der Ablagerungsrate.

Um die vorliegende Erfindung vorzustellen, ist Titannitrid unter den folgenden Bedingungen abgelagert worden:

Trägertemperatur	467°C
Wafertemperatur	450°C
Reaktionsdruck	665 Pascal (5 Torr)
TiCl ₄ Flussrate	10 sccm
Ammoniak-Flussrate	100 sccm
Stickstoff-Flussrate	5000 sccm.

Bei dem Verfahren wurde die RF-Plasmaquelle angestellt, nachdem der 665 Pascal-(5 Torr)-Reaktor-druck mit der Stickstoff/Ammoniak-Einleitung hergestellt worden ist. Die Titan-Tetrachlorid-Einleitung wurde 30 Sekunden nach der Plasmaentzündung begonnen. Die RF-Leistung, die bei diesen Läufen eingesetzt wurde, lag bei 500 Watt. Die Filmeigenschaften bei diesem Verfahren waren:

Ablagerungsrate	120–150 Å pro Minute
spezif. Widerstand Titannitrid	103–148 micro ohm cm
Stickstoff zu Titan Verhältnis	1,07
Chlor-Gehalt	0,6 Atomprozent.

Die RBS-Technik zur Durchführung der Elementaranalyse zeigte keinen Sauerstoff in der Tiefe des Films. Die Bedeckungsfläche lag bei ungefähr 80%.

Zusätzliche Filme wurden unter den in der beigefügten Tabelle genannten folgenden Bedingungen hergestellt.

Somit und entsprechend der Tabelle gestattet das Verfahren der vorliegenden Erfindung die Herstellung eines hochqualitativen Titannitridfilms. Dieser Film hat die gewünschten Charakteristika eines CVD-Films, d.h. exzellente Abbildungstreue und zur selben Zeit ist er bei einer sehr geringen Temperatur aufgebracht worden. Weiterhin weist der Film einen relativ geringen spezifischen Widerstand auf und der Unreinheitsgrad ist sehr gering, insbesondere was den Chloranteil und den Sauerstoffanteil betrifft. Daher liefert die vorliegende Erfindung die Lösung des Problems der Lieferung eines hochqualitativen Titannitridfilms bei relativ geringen Temperaturen, der es ermöglicht, Titannitrid auf einem Substrat abzulagern, welches Aluminium aufweist, ohne den Aluminiumfilm zu beschädigen.

Diese vorstehende Beschreibung der vorliegenden Erfindung entlang des bevorzugten Verfahrens zur Durchführung der vorliegenden Erfindung ist jedoch im Rahmen der anliegenden Ansprüche zu sehen.

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
Ablagerungsbedingungen:												
TiCl ₄ Flussrate	Lauf	1	2	3	4	5	6	7	8			
NH ₃ Flussrate	sccm	10	10	10	10	10	10	10	10			
N ₂ Flussrate	sccm	100	100	100	100	200	300	100	100			
RF-Leistung	sccm	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000			
Druck	watts	500	500	500	500	500	500	500	500			
Ablagerungszeit	Pa (Torr)	665(5)	665(5)	665(5)	665(5)	665(5)	665(5)	665(5)	665(5)			
Umdrehungsrate	Sekunden	120	120	120	120	120	120	300	300			
Träger-Temperatur	min ⁻¹	100	100	100	100	100	100	100	100			
Wafer-Temperatur	°C	467	467	467	467	467	467	467	467			
Glühbedingungen:	°C	450	450	450	450	450	450	450	450			
NH ₃ Flussrate	sccm	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000			
RF-Leistung	watts	750	750	750	750	750	750	750	750			
Druck	Torr	665(5)	665(5)	665(5)	665(5)	665(5)	665(5)	665(5)	665(5)			
Glühzeit	Sekunden	120	120	120	120	120	120	120	120			
Umdrehungsrate	min ⁻¹	100	100	100	100	100	100	100	100			
Filmeigenschaften:												
Dicke	Å	245	347	305	293	283	277	521	467			
Ablagerungsrate	Å/minute	122.5	173.5	152.5	146.5	141.5	138.5	104.2	93.4			
spezifischer Widerstand	μΩcm	106	148	131	125	182	169	103				
Rs Unif	%	8.87	20.91	20.29	19.56	27.77	23.08	5.96				
Substrat	5" Wf Dia.	10 k THOX	10 k THOX	10 k THOX	10 k THOX	10 k THOX	10 k THOX	10 k THOX	10 k THOX	Patterned		

Patentansprüche

1. Verfahren zur Ablagerung von Titannitrid auf einem Substrat (11) durch ein CVD-Verfahren mit einer Reaktionsgasmischung aus Titan-tetrachlorid und Ammoniak, wobei das Verfahren gekennzeichnet ist durch die Schritte: des Erzeugens eines Plasmas aus der Reaktionsgasmischung an einer Brausen-
 5 kopfelektrode (22), die von dem Substrat in einem Abstand von 6,35 Millimeter bis 76,2 Millimeter (0,25 bis 3 Zoll) angeordnet ist, und des Kontaktierens des Substrats mit dem Plasma in einer Weise, dass Titannitrid auf dem Substrat abgelagert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ein Verdünnungsgas mit den Reaktionsgasen kombiniert
 10 wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem Titan-tetrachlorid mit einem geeigneten Partialdruck vorliegt, um TiN zu bilden, und der Partialdruck grösser als 0,133 Pascal (0,001 Torr) ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem das Plasma in einer Atmosphäre hergestellt wird, welche einen Druck zwischen 66,5 Pascal und 2660 Pascal (0,5 und 20 Torr) aufweist.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem das Substrat auf eine Temperatur zwischen 400°C bis 500°C aufgeheizt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem das Verdünnungsgas Stickstoff ist und ein Verhältnis von Stickstoff zu Ammoniak hergestellt wird, welches zwischen 10:1 und 10 000:1 auf molarer Basis eingestellt wird.
- 20 7. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem der Partialdruck von Titan-tetrachlorid zwischen 0,133 Pascal und 1,33 Pascal (0,001 Torr und 0,01 Torr) liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsgasmischung Stickstoff enthält, das Verhältnis von Ammoniak zu Titan-tetrachlorid zwischen 2:1 und 100:1 liegt, und folgende Verfahrensschritte durchgeführt werden: Aufheizen des Substrats auf eine Temperatur von 400°C bis
 25 500°C und Kontaktieren des Substrats mit dem Plasma bei einem Druck zwischen 66,5 Pascal und 2660 Pascal (0,5 Torr und 20 Torr).

30

35

40

45

50

55

60

65

