



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 37 909 T2 2008.02.14

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 928 021 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 37 909.8

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/JP98/01892

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 917 666.4

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 1998/049724

(86) PCT-Anmeldetag: 23.04.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 05.11.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 07.07.1999

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 13.06.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 14.02.2008

(51) Int Cl.⁸: H01L 21/336 (2006.01)

H01L 29/78 (2006.01)

H01L 21/28 (2006.01)

H01L 21/285 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

10867197 25.04.1997 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

Sharp K.K., Osaka, JP

(72) Erfinder:

KATAOKA, Kotaro, Tenri-shi, Nara 632-0004, JP;

IWATA, Hiroshi, Ikomagun, Nara 636-0813, JP;

NAKANO, Masayuki, Nara-shi, Nara 630-8325, JP

(74) Vertreter:

Müller - Hoffmann & Partner Patentanwälte, 81667
München

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNGSVERFAHREN FÜR EIN HALBLEITERBAUELEMENT

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Halbleiterbauelements. Insbesondere bezieht sie sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Halbleiterbauelements, worin auf einer Oberfläche einer Siliciumschicht und in einer Sub- bzw. Unteroberfläche hiervon existierende Verunreinigungen vor der Bildung einer Elektrode auf der Siliciumschicht effektiv entfernt werden, wobei die Elektrode mit einem geringen Widerstand, hoher Wärmebeständigkeit und gleichmäßiger Dicke gebildet werden kann.

Diesbezüglicher Stand der Technik

[0002] Eine Gateelektrode eines Feldeffekttransistors vom N-Typ wird herkömmlicherweise durch das nachfolgend beschriebene Verfahren unter Verwendung einer Salicid-Technik gebildet.

[0003] Zuerst wird, wie in [Fig. 7\(a\)](#) gezeigt, ein Polysiliciumfilm auf einem Siliciumsubstrat **301** abgeschieden, auf dem eine p-Wannenregion („well“) **302**, ein Feldoxidfilm **303** und ein Gateoxidfilm **304** gebildet wurden, und der Polysiliciumfilm wird durch ein reaktives Ionenätz-(RIE)-Verfahren mit einem Ätzgas, enthaltend ein Halogen, unter Verwendung einer Ätzmaske **306** gestaltet, um eine Gateelektrode **305** zu bilden.

[0004] Dann werden, wie in [Fig. 7\(b\)](#) gezeigt, Verunreinigungsionen implantiert, um in einer geringen Konzentration im resultierenden Siliciumsubstrat **301** mit Einschaltung eines Schutzfilms **307** aus Siliciumoxid gegen Ionenimplantation enthalten zu sein, um eine LDD-Region (geringfügig dotierte Drain [Lightly Doped Drain]) **308** zu bilden.

[0005] Daraufhin wird, wie in [Fig. 7\(c\)](#) gezeigt, ein Siliciumoxidfilm **309** auf der gesamten Oberfläche des resultierenden Siliciumsubstrats **301** abgeschieden, und, wie in [Fig. 7\(d\)](#) gezeigt, wird der Siliciumfilm **309** durch das RIE-Verfahren rückgeätzt, um einen Seitenwand-Spacer **310** zu bilden.

[0006] Als nächstes wird, wie in [Fig. 7\(e\)](#) gezeigt, wieder eine Ionenimplantation über einen Schutzfilm **312** gegen Ionenimplantation durchgeführt, gefolgt von thermischer Behandlung, um eine Source/Drain-Region **313** zu bilden.

[0007] Dann wird, wie in [Fig. 7\(f\)](#) gezeigt, der Schutzfilm **312** gegen Ionenimplantation entfernt und dann ein Titanfilm **314** abgeschieden, gefolgt von thermischer Behandlung durch ein RTA(schnelles thermisches Härteln [Rapid Thermal Annealing])-Verfahren unter Stickstoffatmosphäre, um den Titanfilm **314** mit Silicium **301** und **305** umzusetzen, um einen Titansilicidfilm **315** zu bilden.

[0008] Hiernach werden, wie in [Fig. 7\(g\)](#) gezeigt, ein nicht umgesetzter Titanfilm und ein Titannitridfilm, gebildet auf der Oberfläche, selektiv unter Verwendung einer gemischten Lösung aus Schwefelsäure und wässrigem Wasserstoffperoxid entfernt, um Titansilicid-Elektroden auf der Source/Drain-Region **308** und der Gateelektrode **305** in Selbstausrichtung zu bilden.

[0009] In einem derartigen herkömmlichen Verfahren zum Bilden einer Elektrode, wie oben beschrieben, gibt es dahingehend Probleme, dass ein spontaner Oxidfilm auf dem Siliciumsubstrat nach dem Ätzen, der Ionenimplantation, der thermischen Behandlung oder dergleichen gebildet werden kann, und dass die Schichten durch Ätzen beschädigt werden können.

[0010] Weiterhin wird, im Verfahren, das in [Fig. 7\(d\)](#) gezeigt wird, der Oxidfilm **309** um etwa 10 bis 30% seiner Dicke überätzt, da beispielsweise die Gleichmäßigkeit der Dicke, die Ätzrate und dergleichen des Oxidfilms **309** variieren können. Daher gibt es ebenfalls ein Problem, dass die Oberfläche des Siliciumsubstrats direkt einem halogenhaltigen Ätzgas ausgesetzt wird, wie beispielsweise CHF_3 , CF_4 oder dergleichen, und hierdurch die Oberfläche des Siliciumsubstrats mit Halogenatomen im Ätzgas kontaminiert wird.

[0011] Unter diesen Umständen schlägt die ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung Nr. JP-A-8-115890 ein Verfahren zum Entfernen des spontanen Oxidfilms durch Abscheiden einer Metallschicht, Unterziehen einer thermischen Behandlung, um eine Silicidschicht zu bilden, und Entfernen der Silicidschicht vor. Weiterhin schlagen die ungeprüften japanischen Patentveröffentlichungen JP-A-62-94937 und JP-A-8-250463 Verfahren zum Entfernen der durch Ätzen geschädigten Schicht vor, indem ein Oxidfilm unter Verwendung eines Sputterverfahrens oder Opferoxidation gebildet wird und Entfernung des Oxidfilms.

[0012] Weiterhin wird gegen die Kontamination der Oberfläche des Substrats eine Veraschungsbehandlung oder eine Waschbehandlung der Oberfläche des Substrats mit einer Säure oder alkalischen Lösung, wie einer gemischten Lösung aus Schwefelsäure und wässrigem Wasserstoffperoxid, einer gemischten Lösung aus Salzsäure und wässrigem Wasserstoffperoxid, einer gemischten Lösung aus Ammoniak und wässrigem Wasserstoffperoxid oder dergleichen, verwendet.

[0013] Da jedoch in diesem Verfahren die Oberflächenschicht auf dem Siliciumsubstrat entfernt oder gesputtert wird, sind derartige Probleme nach wie vor ungelöst, dass die Zerstörung der Oberfläche des Substrats nicht vollständig unterbunden werden kann, und die Verunreinigungen nicht ausreichend entfernt werden können.

[0014] Wenn daher die Elektrode, die durch das oben beschriebene Verfahren gebildet wird, zur Herstellung eines Halbleiterbauelements verwendet wird, gibt es ein Problem dahingehend, dass Charakteristika des resultierenden Halbleiterbauelements nicht befriedigend sind.

Offenbarung der Erfindung

[0015] Die vorliegende Erfindung liefert ein Verfahren zur Herstellung eines Halbleiterbauelements gemäß Anspruch 1.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0016] **Fig. 1** ist eine schematische Querschnittsansicht, die einen Hauptteil der Schritte zum Entfernen von Halogenatomen, die auf einer Oberfläche einer Siliciumschicht sowie einer Unter- bzw. Suboberfläche hiervon vorliegen, gemäß dem Verfahren zur Herstellung eines Halbleiterbauelements der vorliegenden Erfindung veranschaulicht;

[0017] **Fig. 2** ist eine Darstellung, die die Beziehung zwischen Flächenwiderstand und der Temperatur einer zweiten thermischen Behandlung eines hochschmelzenden Metallsilicidfilms veranschaulicht, der gemäß des Verfahrens zur Herstellung eines Halbleiterbauelements der vorliegenden Erfindung gebildet wird;

[0018] **Fig. 3** ist eine Darstellung, die die Beziehung zwischen Flächenwiderstand und Breite einer Gateelektrode aus einem hochschmelzenden Metallsilicidfilm veranschaulicht, d.h. der Gate-Länge eines Transistors, die gemäß des Verfahrens zur Herstellung eines Halbleiterbauelements der vorliegenden Erfindung gebildet ist;

[0019] **Fig. 4** ist ein schematischer Querschnitt eines Hauptteils, der Schritte in einem Beispiel gemäß dem Verfahren zur Herstellung eines Halbleiterbauelements des Standes der Technik veranschaulicht;

[0020] **Fig. 5** ist eine schematische Schnittansicht eines Hauptteils, der den Zustand einer Oberfläche einer Siliciumschicht im Falle, wo ein Titanfilm bei einer Temperatur des Substrats von 500°C oder höher gebildet ist, gemäß dem Verfahren zur Herstellung eines Halbleiterbauelements des Standes der Technik veranschaulicht;

[0021] **Fig. 6** ist eine schematische Querschnittsansicht eines Hauptteils, der Schritte in einem weiteren Beispiel gemäß dem Verfahren zur Herstellung eines Halbleiterbauelements der vorliegenden Erfindung veranschaulicht;

[0022] **Fig. 7** ist eine schematische Querschnittsansicht eines Hauptteils, der Schritte in einem herkömmlichen Verfahren zur Herstellung eines Halbleiterbauelements veranschaulicht;

[0023] **Fig. 8** ist eine Darstellung, die die Beziehung zwischen Übergangsleckstrom und der Dosis an Fluor, das eine Verunreinigung darstellt, veranschaulicht.

Beschreibung der bevorzugten Beispiele

[0024] Das Verfahren zur Herstellung eines Halbleiterbauelements der vorliegenden Erfindung umfasst: Entfernen von Halogenatomen, die auf der Oberfläche einer Siliciumschicht und der Unter- bzw. Suboberfläche hiervon vorliegen, so dass die Konzentration der Halogenatome 100 ppm oder weniger wird, und Bilden einer Elektrode auf der resultierenden Siliciumschicht.

[0025] Das heißt, die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben verschiedene Studien über die Probleme des oben diskutierten herkömmlichen Verfahrens zum Bilden der Elektrode durchgeführt, um die nachfolgenden neuen Fakten sicherzustellen:

- ① In [Fig. 7\(a\)](#) des oben diskutierten herkömmlichen Verfahrens zum Bilden der Elektrode, wenn eine Polysiliciumschicht 305 (Gateelektrode) durch das RIE-Verfahren gestaltet wird, treten Halogenatome im Ätzgas durch die Energie von Ionen, Radikalen oder dergleichen während dem Ätzen in das Siliciumsubstrat ein, um das Innere des Substrats zu kontaminieren.
- ② Weiterhin stoßen in dem Schritt, der in [Fig. 7\(b\)](#) gezeigt ist, Verunreinigungen, die an der Oberfläche des Schutzfilms 307 gegen Ionenimplantation anhaften, in das Siliciumsubstrat bei der Ionenimplantation vor, und das Innere des Substrats wird kontaminiert. Insbesondere im Fall, wo, wenn in dem Schritt, der in [Fig. 7\(e\)](#) gezeigt ist, die Ionenimplantationsdosis viel größer ist als diejenige für die LDD-Implantation, die in [Fig. 7\(b\)](#) gezeigt ist, insbesondere im Falle der Implantation, um eine Source/Drain-Region zu bilden (mit einer Dosis von etwa 1×10^{15} bis $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), zeigt die Menge an Verunreinigungen, die in das Siliciumsubstrat vorstoßen, eine Zunahme von einer Größenordnung.
- ③ Weiterhin erzeugt in [Fig. 7\(d\)](#) das Überätzen bei der Bildung des Seitenwand-Spacers eine Schicht 311 auf der Oberfläche des Siliciumsubstrats, die durch Ätzen beschädigt wird, und verursacht ebenfalls die Migration von Kontaminationen in das Siliciumsubstrat 301. Die Migration der Verunreinigungen in das Substrat wird nicht nur durch ein Gas zum Überätzen verursacht, sondern auch durch das Vorstoßen bei der Ionenimplantation.
- ④ Wenn darüberhinaus eine Silicidschicht auf dem Siliciumsubstrat in einem derartigen Zustand gebildet wird, dass die Verunreinigungen, wie Fluor und dergleichen, in der Suboberfläche bzw. Unteroberfläche des Siliciumsubstrats vorliegen, insbesondere in einem derartigen Zustand, wie demjenigen der durch Ätzen zerstörten Schicht 311, werden Verlässlichkeit und Charakteristika des Silicidfilms, wie später beschrieben wird, beeinträchtigt. Als Grund hierfür wird angesehen, dass, wenn die Silicifizierung in dem Zustand durchgeführt wird, dass Halogenatome, wie Fluor und dergleichen, oder Halogenverbindungen in der Unteroberfläche bzw. Suboberfläche des Siliciumsubstrats vorliegen, das resultierende Substrat in einen derartigen Zustand fällt, dass das hochschmelzende Metall, Silicium, eine Verunreinigung, die einen Donor oder einen Akzeptor darstellen kann, und die Verunreinigungen, wie Halogenatome, darin co-existieren, und eine Anzahl verschiedener Reaktionen dieser Substanzen zu einer Beeinträchtigung im Zustand der Grenzfläche zwischen dem Silicid und dem Siliciumsubstrat führen.
- ⑤ Weiterhin, wenn beispielsweise ein Titansilicidfilm auf dem Siliciumsubstrat gebildet wird, in dem die Verunreinigungen, wie Fluor und dergleichen, vorliegen, nimmt der Widerstand des Silicidfilms in großem Maße zu. Insbesondere, in einer Zwischenverbindungsschicht (Gateelektrode) mit einer Dicke von $0,5 \mu\text{m}$ oder weniger, nimmt der Widerstand merklich zu. Der Grund ist, dass, da Verbindungen, wie Ti-F, relativ stabil gebildet werden (beispielsweise beträgt die Standard-Bildungsenthalpie von TiF_4 394,2 kcal/Mol (1,65 mJ/Mol)), wobei die Reaktion von Titan mit Silicium inhibiert wird, und ein gleichmäßiger Silicidfilm nicht gebildet wird, und auch, dass eine Verbindung von Titan und Verunreinigungen ohne weiteres an einer Korngrenze im Titansilicidfilm abgesondert werden. Da weiterhin die freie Energie zwischen den Flächen zwischen TiSi_2 und Verbindungen, wie Ti-F, größer ist als diejenige zwischen TiSi_2 und TiSi_2 , ist es stabiler, dass TiSi_2 und Verbindungen, wie Ti-F, separiert werden. Daher werden TiSi_2 und Verbindungen, wie Ti-F, ohne weiteres separiert, wenn von außen Energie aufgebracht wird, und der Silicidfilm wird zusammenhängend.
- ⑥ Weiterhin, wenn beispielsweise der Titansilicidfilm auf dem Siliciumsubstrat gebildet wird, in dem die Verunreinigungen, wie Fluor und dergleichen, vorliegen, wird der Übergangsleckstrom zwischen der Source/Drain-Region und einer Wannenregion erhöht. Der Grund hierfür ist, dass in Gegenwart der Verunreinigungen die Salicid-Bildungsreaktion nicht gleichmäßig stattfindet, und daher der Salicidfilm ein gleichmäßiger Film wird. Das heißt, es tritt das Phänomen auf, dass der Salicidfilm nur in einer bestimmten Region außerordentlich dick und in einer anderen Region außerordentlich dünn wird. Das heißt, weil in der Region, wo der Titansilicidfilm dünn ist, die oben beschriebene Kohäsion ohne weiteres stattfindet und der elektrische Widerstand zunimmt, während in der Region, wo der Titansilicidfilm dick ist, der Abstand von einem Übergang der Source/Drain-Region und der Wannenregion zum Titansilicidfilm kürzer wird.

[0026] Dies wird aus der Beziehung zwischen Übergangsleckstromwert und den Verunreinigungen (Fluor), die auf dem Siliciumsubstrat vorliegen, das in [Fig. 8](#) gezeigt ist, klar. Gemäß [Fig. 8](#) erhöht sich der Übergangsleckstrom, wenn die implantierte Dosis an Fluor zunimmt, d.h. das Vorliegen von Fluor beeinträchtigt das Übergangsleck, wenn Fluor in einem n+/p-Übergang implantiert wurde, dann wurde ein Titansilicidfilm gebildet, und Übergangsleckstrom wurde gemessen.

[0027] Daher haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung es unter Berücksichtigung dieser Tatsachen für notwendig befunden, die Verunreinigungen, die nicht nur auf der Oberfläche des Siliciumsubstrats, sondern auch in der unteren Oberfläche bzw. Suboberfläche des Siliciumsubstrats vorliegen, effektiv zu entfernen, als

ein Verfahren zum Lösen der oben beschriebenen herkömmlichen Probleme, und haben die Erfindung erreicht.

(1) Entfernen von Verunreinigungen aus der Siliciumschicht

[0028] Im Verfahren zur Herstellung eines Halbleiterbauelements der vorliegenden Erfindung, bedeuten Siliciumschichten Schichten, die hauptsächlich aus Silicium aufgebaut sind, enthaltend sowohl ein Siliciumsubstrat an sich, und Siliciumfilme, gebildet als Elektroden oder Drähte für Verbindungen auf dem Halbleitersubstrat. Diese Siliciumschichten enthalten ebenfalls irgendwelche Schichten, aufgebaut aus Einkristall-Silicium, Polykristall-Silicium oder amorphem Silicium.

[0029] Weiterhin können diese Siliciumschichten nicht verwendete, nicht verarbeitete oder nicht behandelte Schichten vor Bilden eines Halbleiterbauelements oder dergleichen sein und können ebenfalls irgendwelche Siliciumsubstrate oder Siliciumfilme bei einem Verfahren zur Herstellung eines Halbleiterbauelements sein. Das heißt, diese Siliciumschichten können ein Siliciumsubstrat oder Siliciumschichten sein, auf, in oder unter dem/denen ein Feldoxidfilm, ein Gate-Isolationsfilm, eine Gateelektrode, ein Seitenwand-Spacer, ein Zwischenschicht-Isolationsfilm, ein Kontaktloch, ein Draht zur Verbindung, ein gewünschter Stromkreis, wie ein Transistor oder ein Kondensator und/oder dergleichen gebildet werden.

[0030] Beispielsweise können derartige Siliciumschichten eine Siliciumschicht umfassen, deren Oberfläche und Sub- bzw. Unteroberfläche mit dem Ätzgas oder dergleichen, das im RIE-Verfahren zum Gestalten einer Gateelektrode oder zum Bilden eines Seitenwand-Spacers verwendet wurde, kontaminiert sein (beispielsweise CHF_3 , CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} , CCl_2F_2 , CCl_4 , Cl_2 , HBr , CBrF_3 , SF_6 , NF_3 , CClF_3 oder dergleichen), eine Siliciumschicht, kontaminiert durch Ätzen zum Bilden eines Kontaktlochs, das die Oberfläche der Siliciumschicht durch einen Zwischenschicht-Isolationsfilm, gebildet auf der Siliciumschicht, erreicht, eine Siliciumschicht, kontaminiert mit dem Ätzgas zum Entfernen eines Isolationsfilms, eines leitfähigen Films oder dergleichen, gebildet auf der Oberfläche der Siliciumschicht, durch Ätzen, eine Siliciumschicht, tiefer im Inneren, kontaminiert durch Ionenimplantation, zum Bilden einer LDD-Region, einer Source/Drain-Region oder dergleichen auf der oben erwähnten kontaminierten Siliciumschicht, sowie eine Siliciumschicht, tiefer kontaminiert in ihrem Inneren durch Mischen oder durch Ionen-Implantieren zum Bilden einer amorphen Schicht.

[0031] Die Oberfläche einer Siliciumschicht und die Unter- bzw. Suboberfläche hiervon bedeuten die Oberfläche einer Siliciumschicht und die Sub- bzw. Unteroberfläche hiervon in einer Region, wo eine Elektrode in einem späteren Schritt gebildet werden soll. Die Sub- bzw. Unteroberfläche bedeutet eine innere Region der Siliciumschicht in der Nähe der Oberfläche, in die ein Dotiermittel und dessen begleitende Verunreinigungen herkömmlicherweise durch Ätzen, Ionenimplantation, thermische Behandlung oder dergleichen eingeführt werden, durchgeführt im Verfahren zur Herstellung eines Halbleiterbauelements.

[0032] Halogenatome bedeuten hauptsächlich Atome, die als Verunreinigungen in den Schritten des Reinigens, Ätzens und Bildens eines Films während des Verfahrens zur Herstellung eines Halbleiterbauelements migriert werden, und enthalten beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder dergleichen.

(2) Bildung und Entfernung eines Titanfilms

[0033] In der vorliegenden Erfindung wird als exemplarisches Verfahren der Reduktion der Konzentration der Halogenatome auf der Oberfläche der Siliciumschicht oder dergleichen auf 100 ppm oder weniger zunächst ein Titanfilm auf der Siliciumschicht bei einer Temperatur der Siliciumschicht von nicht höher als 500°C gebildet und dann wird der Titanfilm entfernt.

[0034] Das Verfahren zum Bilden des Titanfilms ist nicht besonders beschränkt, solange die Temperatur der Siliciumschicht bei oder unter 500°C gehalten werden kann. Beispielsweise kann ein Sputterverfahren, ein chemisches Dampfabscheidungs-(CVD-)Verfahren, ein Plattierungsverfahren, ein Vakuumabscheidungsverfahren, ein EB-Verfahren oder ein MEB-Verfahren und dergleichen verwendet werden. Insbesondere ist das Sputterverfahren bevorzugt, weil die Verunreinigungen effektiv in den Titanfilm durch Verwendung von Energie bei der Bildung des Titanfilms einbezogen werden.

[0035] Die Dicke des Titanfilms ist nicht besonders beschränkt, solange die Dicke derart ist, dass die Verunreinigungen aus der Oberfläche einer Siliciumschicht und der Sub- bzw. Unteroberfläche hiervon entfernt werden können. Beispielsweise kann die Dicke etwa 20 bis 100 nm betragen.

[0036] Wenn zusätzlich die Temperatur der Siliciumschicht höher als 500°C liegt, wenn der Titanfilm gebildet wird, werden das Silicium in der Siliciumschicht und das Titan im Titanfilm silicidiert und daher wird ein Titansilicidfilm auf der Oberfläche und sogar innerhalb der Siliciumschicht gebildet. Dies ist nicht bevorzugt, weil in einem späteren Schritt des Entfernens des Titanfilms die Silicidschicht ebenfalls zusammen entfernt wird, und ein Niveauunterschied auf der Oberfläche der Siliciumschicht auftritt.

[0037] Das Verfahren des Entfernens des Titanfilms ist nicht besonders beschränkt, solange die Verunreinigungen, wie Halogenatome oder dergleichen, nicht zurückgelassen werden oder in die Oberfläche einer Siliciumschicht und in die Unter- bzw. Suboberfläche hiervon migrieren, nachdem der Titanfilm entfernt wurde. Beispiele derartiger Verfahren umfassen chemisches Ätzen oder dergleichen durch Tauchen oder dergleichen unter Verwendung einer Säure oder Alkalilösung, wie einer gemischten Lösung von Schwefelsäure und wässrigem Wasserstoffperoxid, einer gemischten Lösung von Salzsäure und wässrigem Wasserstoffperoxid und einer gemischten Lösung von Ammoniak und wässrigem Wasserstoffperoxid oder dergleichen. Weiterhin ist die Behandlung mit einer Lösung, enthaltend Fluorwasserstoffsäure, nach dem Entfernen des Titanfilms durch chemisches Ätzen oder dergleichen bevorzugt. Diese Behandlung mit der Lösung, enthaltend Fluorwasserstoffsäure, kann vollständig Verbindungen eliminieren, die durch Umsetzung von Titan und Silicium aufgrund der Substrattemperatur und Energie von außen, wie Sputterenergie oder dergleichen, erzeugt wurden.

[0038] Durch ein derartiges Verfahren können Verunreinigungen effektiv entfernt werden, die ansonsten in einer Inhibierung der Silicid-Bildungsreaktion, einem Anstieg des Widerstands und einem Abfall der Wärmebeständigkeit (Vereinfachung der Kohäsion), insbesondere im Falle, wo eine Elektrode unter Verwendung der Silicid-Bildungsreaktion in einem späteren Schritt gebildet wird, resultieren.

(3) Mischen des Titanfilms mit Verunreinigungen

[0039] In der vorliegenden Erfindung können zur Reduzierung der Konzentration von Halogenatomen, die auf der Oberfläche der Siliciumschicht oder dergleichen mit 100 ppm oder weniger vorliegen, eine Ionenimplantation, nachdem der Titanfilm gebildet wurde und bevor der Titanfilm entfernt wird, durchgeführt werden.

[0040] Diese Ionenimplantation kann durch die Einbeziehung der Verunreinigungen, die auf der Oberfläche einer Siliciumschicht und in der Unter- bzw. Suboberfläche hiervon vorliegen, in den Titanfilm durch die Energie der Ionenimplantation erleichtert werden.

[0041] Beispiele von für diese Implantation verwendeten Ionen umfassen Ionen von Si, N, As, P, Sb, B, Ga, In und dergleichen. Die Beschleunigungsspannung bei der Ionenimplantation beträgt etwa 20 bis 50 keV, und eine Dosis beträgt etwa 1×10^{15} bis $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

(4) Bildung von Elektroden auf der gereinigten Siliciumschicht

[0042] Daraufhin werden in der vorliegenden Erfindung Elektroden auf der Siliciumschicht gebildet, deren Oberfläche und Unter- bzw. Suboberfläche gereinigt wurden.

[0043] Die Elektroden bedeuten hier jene, die als Elektroden und Zwischenverbindungsdrähte verwendet werden, enthaltend jene, gebildet als Teile von Zwischenverbindungsdrähten, wie ein Kontaktplock, ein Sperrmetall und dergleichen. Materialien für die Elektroden sind nicht besonders beschränkt, solange sie leitfähige Materialien darstellen. Derartige Materialien umfassen eine Vielzahl von Substanzen, beispielsweise Metalle, wie Al, Cu, Au, Pt, Ni und Ag, hochschmelzende Metalle, wie Ti, Ta, W und Mo, Polysilicium, Silicide von hochschmelzenden Metallen und Polysilicium und Polycide von Polysilicium und den Siliciden. Von diesen Materialien kann das Silicid bevorzugt sein, wenn als Quell-, Drain- oder Gateelektrode verwendet, weil es in Selbstausrichtung gebildet werden kann und einen geringen Widerstand aufweist, und Al, Cu und W können bevorzugt sein, wenn als Zwischenverbindungsdrähte verwendet. Diese leitfähigen Materialien können in einem Einzelschichtfilm oder einem Laminatfilm gebildet werden. Die Dicke der Elektrode zu diesem Zeitpunkt ist nicht besonders beschränkt, und beispielsweise kann die Elektrode etwa 150 bis 400 nm dick sein, wenn als Gateelektrode verwendet.

[0044] Die oben beschriebene Elektrode kann durch ein bekanntes Verfahren, wie das Sputterverfahren, CVD-Verfahren, Plattierungsverfahren oder dergleichen, gebildet werden.

[0045] Speziell zum Bilden eines Silicids eines hochschmelzenden Metalls kann eine zweistufige thermische Behandlung verwendet werden, wo ein hochschmelzender Metallfilm auf eine Dicke von etwa 10 bis 50 nm auf

der Siliciumschicht abgeschieden wird, und die erste und zweite thermische Behandlung hiernach durchgeführt werden.

[0046] Als Verfahren zur thermischen Behandlung kann ein Ofenhärten und RTA (Rapid Thermal Annealing [schnelles thermisches Härteln]) verwendet werden. Unter diesen ist das RTA-Verfahren im Hinblick auf die Kontrolle der Diffusion von Verunreinigungen oder dergleichen bevorzugt.

[0047] Im Falle, wo die zweistufige thermische Behandlung bevorzugt ist, kann die erste thermische Behandlung im Temperaturbereich von 400 bis 700°C für etwa 10 bis 30 Sekunden durchgeführt werden. Die zweite thermische Behandlung kann im Temperaturbereich von 800 bis 1000°C, bevorzugt bei etwa 850°C, für etwa 10 bis 30 Sekunden durchgeführt werden. Durch eine derartige zweistufige thermische Behandlung im Falle einer Titansilicidschicht kann eine Titansilicidschicht einer C49-Phase durch die erste thermische Behandlung gebildet werden, und die Titansilicidschicht der C49-Phase kann in eine Titansilicidschicht einer C54-Phase umgewandelt werden, welche stöchiometrisch stabil ist und niedrigen Widerstand aufweist. Zusätzlich kann ein Verfahren der Ionenimplantation, ein Verfahren der Mustererzeugung oder dergleichen optional nach der ersten thermischen Behandlung und vor der zweiten thermischen Behandlung durchgeführt werden.

[0048] Nachfolgend werden Beispiele des Verfahrens zur Herstellung eines Halbleiterbauelements der vorliegenden Erfindung anhand der Figuren beschrieben.

Beispiel 1

[0049] Dieses Beispiel zeigt ein Verfahren zur Reinigung eines Siliciumsubstrats, dessen Oberfläche mit den Verunreinigungen kontaminiert ist, wobei das Verfahren ein Teil des Verfahrens zur Herstellung eines Halbleiterbauelements ist.

[0050] Zuerst wurde ein Siliciumoxidfilm auf einem Siliciumsubstrat gebildet, und der Siliciumoxidfilm in einer derartigen Art und Weise zurückgeätzt, dass das Überätzen mit etwa 20% der Dicke hiervon durch das RIE-Verfahren unter Verwendung eines gemischten Gases aus CHF₃, CF₄ und Ar als Ätzgas durchgeführt wurde, um den Siliciumoxidfilm zu entfernen.

[0051] Hiernach werden organische Substanzen auf der Oberfläche, wie Kohlenstoff, durch eine Versuchungsbehandlung entfernt, und die Oberfläche des Siliciumsubstrats wurde durch Eintauchen in eine gemischte Lösung aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid (etwa 5:1 bis etwa 10:1 bei 150°C) für etwa 20 bis 30 Minuten unter Zugabe von wässrigem Wasserstoffperoxid alle 5 Minuten gewaschen. Wie in [Fig. 1\(a\)](#) gezeigt, hafteten Verunreinigungen **102** an und migrierten in die Oberfläche des resultierenden Siliciumsubstrats **101** und die Unter- bzw. Suboberfläche hiervon.

[0052] Als nächstes, wie in [Fig. 1\(b\)](#) gezeigt, wurde ein Titanfilm **103** mit einer Dicke von etwa 30 nm auf dem Siliciumsubstrat **101** durch das Sputterverfahren gebildet. Die Substrattemperatur während der Bildung des Titanfilms **103** betrug 200°C.

[0053] Zu diesem Zeitpunkt reagierten Siliciumatome und die Verunreinigungen **102** auf der Oberfläche des Siliciumsubstrats **101** und in der Unter- bzw. Suboberfläche hiervon mit dem Titanfilm **103** durch die Sputterenergie und wurden in den Titanfilm einbezogen.

[0054] Das heißt, durch Umsetzen der Siliciumatome auf der Oberfläche mit dem Titanfilm **103** können die beständigen Verunreinigungen **102**, die auf der Oberfläche des Siliciumsubstrats **101** vorliegen, und die Verunreinigungen **102**, die auf der Suboberfläche bzw. Unteroberfläche des Siliciumsubstrats vorliegen, die durch herkömmliches Waschen mit einer Säure oder Alkalilösung nicht entfernt werden können, in den Titanfilm **103** einbezogen werden, der einen Titansilicidfilm **104**, gebildet durch diese Reaktion, einschließt.

[0055] Wenn das Substrat eine relativ niedrige Temperatur von 500°C oder weniger aufweist, wird die Reaktion der Siliciumatome auf der Oberfläche des Siliciumsubstrats **101** mit dem Titanfilm **103** minimiert, so dass die Oberfläche des Siliciumsubstrats **101** nicht aufgeraut wird.

[0056] Daraufhin, wie in [Fig. 1\(c\)](#) gezeigt, wurde der Titanfilm **103**, in den die Verunreinigungen einbezogen wurden, durch chemisches Ätzen durch Eintauchen in eine gemischte Lösung von Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid (etwa 5:1 bis etwa 10:1 bei 150°C) und eine gemischte Lösung von wässrigem Ammoniak und Wasserstoffperoxid (NH₄OH:H₂O₂:H₂O = etwa 1:1:8) entfernt. Dann wurde der Titansilicidfilm **104**, der auf der

Oberfläche des Siliciumsubstrats **101** zurückblieb, der ein Produkt durch Umsetzen des Titanfilms **103** mit den Siliciumatomen war, durch chemisches Ätzen entfernt, indem in eine 0,5%ige wässrige Fluorwasserstoffsäurelösung bei Raumtemperatur für etwa 30 bis 45 Sekunden eingetaucht wird.

[0057] Atome auf der Oberfläche des Siliciumsubstrats **101** werden in jedem der oben beschriebenen Schritte durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) identifiziert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

		(Atom-%)
	F	Ti
gleich nach der RIE-Behandlung	5,0	nicht nachgewiesen
nach der RIE-Behandlung und Waschen mit $H_2SO_4 + H_2O_2$	0,35	nicht nachgewiesen
nach der RIE-Behandlung, Waschen mit $H_2SO_4 + H_2O_2$ und Bildung und Entfernung des Titanfilms (bei einer Substrattemperatur von 200°C)	0,05	nicht nachgewiesen
nach der RIE-Behandlung, Waschen mit $H_2SO_4 + H_2O_2$ und Bildung und Entfernung des Titanfilms (bei einer Substrattemperatur von 440°C)	nicht nachgewiesen (100 ppm oder weniger)	nicht nachgewiesen

1 Atom-% = 10.000 ppm

[0058] Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, wurde ein große Menge an Fluoratomen, die Verunreinigungen waren, die aus dem Ätzgas stammten, unmittelbar vor der RIE-Behandlung festgestellt. Diese Tabelle zeigt ebenfalls, dass Fluoratome nicht vollständig durch herkömmliches Waschen mit einer gemischten Lösung Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid nach der RIE-Behandlung entfernt wurden, obwohl die Fluoratome in einem gewissen Maße abnahmen.

[0059] Andererseits, nachdem der Titanfilm bei einer Substrattemperatur von 200°C gesputtert und dann entfernt wurde, wie oben beschrieben, wurden die Fluoratome mehr reduziert. In dem Fall, wo die Substrattemperatur relativ höher eingestellt wurde, 440°C zum Sputtern des Titanfilms, wurde festgestellt, dass nach Entfernung des Titanfilms die Fluoratome vollständig entfernt waren, und dass die Fluoratome unter die Nachweisgrenze reduziert wurden.

[0060] Durch das oben erwähnte Beispiel wurde das Siliciumsubstrat **101**, dessen Oberfläche **105** sauber und kaum beschädigt war, erhalten.

[0061] Mit anderen Worten, da gemäß dem oben erwähnten Beispiel die Verunreinigungen **102** hauptsächlich auf der Oberfläche und in der Unteroberfläche bzw. Suboberfläche mit dem Titanfilm **103** reagiert werden, und dann der Titanfilm **103** entfernt wird, können die Verunreinigungen **102** mit dem Titanfilm **103** entfernt werden, so dass die Oberfläche des Siliciumsubstrats **101** und die Unteroberfläche bzw. Suboberfläche hiervon gereinigt werden können. Da zusätzlich die thermische Behandlung, um den Titanfilm **103** mit Siliciumatomen umzusetzen, nicht durchgeführt wird, wird insbesondere die Oberfläche des Siliciumsubstrats **101** während des Verfahrens nicht beschädigt.

Beispiel 2

[0062] Dieses Beispiel zeigt die Wärmebeständigkeitscharakteristika eines Titansilicidfilms im Falle, wo der Titansilicidfilm als eine Elektrode auf einer Siliciumschicht gebildet wird, nachdem die Oberfläche der Siliciumschicht und die Unteroberfläche bzw. Suboberfläche hiervon gereinigt wurden.

[0063] Zuerst wurden eine p-Wannenregion, ein Feldoxidfilm, ein Gateoxidfilm und dergleichen auf dem Siliciumsubstrat gebildet, Polysilicium wurde abgeschieden, um eine Dicke von etwa 150 bis 200 nm auf dem re-

sultierenden Siliciumsubstrat aufzuweisen, dann wurde eine Gateelektrode unter Verwendung eines Mischgases aus HBr, Cl₂ und O₂ als Ätzgas gebildet, und dann eine LDD-Region durch Ionenimplantation unter Verwendung eines Schutzfilms gegen Ionenimplantation gebildet (ein Film aus Siliciumoxid mit einer Dicke von etwa 10 bis 40 nm). Diese Implantation von Verunreinigungsionen wurde beispielsweise mit einer Beschleunigungsspannung von 20 keV in einer Dosis von etwa 1×10^{13} bis 3×10^{14} cm⁻² zum Bilden eines Kanaltransistors vom N-Typ durchgeführt.

[0064] Daraufhin wurde ein Siliciumoxidfilm auf der gesamten Oberfläche des resultierenden Siliciumsubstrats gebildet, und der Siliciumoxidfilm wurde zurückgeätzt, um etwa 20% durch das RIE-Verfahren unter Verwendung eines Mischungsgases aus CHF₃, CF₄ und Ar zu überätzen, um einen Seitenwand-Spacer auf einer Seitenwand der Gateelektrode zu bilden.

[0065] Daraufhin wurde wieder Ionenimplantation durchgeführt, um eine Source/Drain-Region unter Verwendung eines Schutzfilms gegen Ionenimplantation aus einem Siliciumoxidfilm zu bilden. In dieser Ionenimplantation wurden Arsenionen mit einer Beschleunigungsspannung von etwa 30 bis 60 keV in einer Dosis von etwa 1×10^{15} bis 5×10^{15} cm⁻², beispielsweise zum Bilden eines Kanaltransistors vom N-Typ, implantiert.

[0066] Dann wurde die Oberfläche des resultierenden Siliciumsubstrats gewaschen, indem in eine gemischte Lösung aus Schwefelsäure und wässrigem Wasserstoffperoxid bei 150°C eingetaucht wurde. Diese Schritte können gemäß eines bekannten Verfahrens, beispielsweise dem in [Fig. 7\(a\)](#) bis [Fig. 7\(e\)](#) veranschaulichten Verfahren, durchgeführt werden.

[0067] Als nächstes wurde ein Titanfilm auf dem resultierenden Siliciumsubstrat mit einer Dicke von 30 nm bei einer Substrattemperatur von 200 oder 440°C in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 abgeschieden und dann der Titanfilm durch chemisches Ätzen entfernt, indem in eine gemischte Lösung aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid (etwa 5:1 bis etwa 10:1, bei 150°C) für etwa 10 Minuten eingetaucht wurde. Daraufhin wurde der Titansilicidfilm, der auf der Oberfläche des Siliciumsubstrats zurückgelassen wurde, durch chemisches Ätzen entfernt, indem in eine 0,5%ige wässrige Fluorwasserstoffsäurelösung für etwa 30 bis 45 Sekunden eingetaucht wurde.

[0068] Dann wurde ein Titanfilm mit einer Dicke von etwa 30 nm auf dem resultierenden Siliciumsubstrat abgeschieden und Siliciumionen mit einer Beschleunigungsspannung von etwa 40 keV in einer Dosis von 5×10^{15} cm⁻², beispielsweise zur Erleichterung der homogenen Reaktion von Silicium mit Titan, implantiert.

[0069] Daraufhin wurde die erste thermische Behandlung bei etwa 625°C für etwa 10 Sekunden durchgeführt, der nicht-umgesetzte Titanfilm wurde entfernt, indem unter Verwendung einer gemischten Lösung aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid (etwa 5:1 bis etwa 10:1, bei 150°C) und einer gemischten Lösung aus wässrigem Ammoniak und Wasserstoffperoxid (NH₄OH:H₂O₂:H₂O = 1:1:8) nassgeätzt wurde, und dann die zweite thermische Behandlung für etwa 10 Sekunden bei verschiedenen Temperaturen zwischen etwa 800 und 900°C durchgeführt wurde.

[0070] Der Flächenwiderstand des erhaltenen Titansilicids ist in [Fig. 2\(a\)](#) bis [Fig. 2\(e\)](#) gezeigt.

[0071] In [Fig. 2\(a\)](#) bis [Fig. 2\(e\)](#) gibt die Probe (2) den Fall an, wo der zur Reinigung verwendete Titanfilm bei einer Substrattemperatur von 200°C gebildet wurde, und Probe (3) gibt den Fall an, wo das Titansilicid bei einer Substrattemperatur von 440°C gebildet wurde. Zum Vergleich gibt Probe (1) den Fall an, wo das Siliciumsubstrat einer Reinigung mit der Mischungslösung aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid unterzogen wurde, aber der Titanfilm wurde nicht gebildet und entfernt, und Probe (4) gibt den Fall an, wo der Titansilicidfilm auf einem sauberen Siliciumsubstrat gebildet wurde, das keinem RIE-Ätzen unterzogen wurde.

[0072] Wie aus [Fig. 2\(a\)](#) bis [Fig. 2\(e\)](#) deutlich wird, hatten die Proben (2) und (3) einen fast so niedrigen Flächenwiderstand wie die Probe (4), obwohl die Temperatur der zweiten RTA-Behandlung hoch lag. Dies resultierte aus der Tatsache, dass die Oberfläche des Substrats durch die Schritte des Bildens und Entfernen des Titanfilms gereinigt wurde.

[0073] Weiterhin wurde sichergestellt, dass höhere Temperatur zum Bilden des Titanfilms effektiver ist, aber dass die Substrattemperatur bevorzugt im Bereich von 200 bis 500°C liegt.

Beispiel 3

[0074] Dieses Beispiel zeigt Variation im Flächenwiderstand im Hinblick auf die Gatelänge im Falle, wo der Titansilicidfilm als eine Gateelektrode auf einer Siliciumschicht gebildet wurde, deren Oberfläche und Unteroberfläche bzw. Suboberfläche gereinigt wurden.

[0075] Die Gateelektroden dieses Beispiels wurden in derselben Art und Weise wie in Beispiel 2 gebildet, außer dass der Titanfilm bei einer Substrattemperatur von 440°C gebildet wurde und die zweite thermische Behandlung bei 850°C durchgeführt wurde. Die Gateelektroden wurden gebildet, um eine Gatelänge im Bereich von 0,1 bis 0,7 µm aufzuweisen.

[0076] Der Flächenwiderstand jeder Gateelektrode wird dargestellt durch (•) in [Fig. 3](#). Zum Vergleich wurden Gateelektroden in derselben Art und Weise wie in diesem Beispiel gebildet, außer dass die Bildung und Entfernung des Titanfilms nicht durchgeführt wurde, und der Flächenwiderstand jeder Gateelektrode wurde ebenfalls gemessen. Die Ergebnisse werden dargestellt durch (▲).

[0077] Im Falle, wo die Bildung und Entfernung des Titanfilms wie in diesem Beispiel durchgeführt wurde, wurde der Flächenwiderstand der gebildeten Gateelektroden hiernach kaum erhöht, selbst wenn die Gatelänge bis auf 0,1 µm reduziert wurde.

[0078] Andererseits, im Falle, wo die Gateelektroden in derselben Art und Weise wie in einem herkömmlichen Verfahren gebildet wurden, worin die Bildung und Entfernung des Titanfilms nicht durchgeführt wurde, wurde der Flächenwiderstand drastisch erhöht, insbesondere in einem feinen Draht-Gate, mit einer Breite von 0,5 µm oder kleiner.

Beispiel 4

[0079] Dieses Beispiel zeigt ein Beispiel, worin das Verfahren von Beispiel 1 auf eine Salicid-Technik (selbstausgerichtete Source-, Drain-, Gate-Silicid-Bildungstechnik) angewendet wird.

[0080] Zuerst, wie in [Fig. 4\(a\)](#) gezeigt, wurde gemäß einem bekannten Verfahren, beispielsweise einem Verfahren gemäß [Fig. 7\(a\)](#) bis [Fig. 7\(e\)](#), ein Gateoxidfilm **204** auf einem Siliciumsubstrat **201**, mit einem Bauelementisolationsfilm **203** und einer Wannenregion **202** darauf, gebildet, Polysilicium wurde auf dem resultierenden Siliciumsubstrat **201** abgeschieden, eine Gateelektrode **205** unter Verwendung eines gemischten Gases aus HBr, Cl₂ und O₂ als Ätzgas gebildet, und Ionenimplantation wurde unter Verwendung eines Schutzfilms gegen Ionenimplantation (nicht gezeigt) durchgeführt, um eine LDD-Region **207** zu bilden.

[0081] Daraufhin wurde ein Siliciumoxidfilm mit einer Dicke von etwa 100 bis 200 nm auf dem resultierenden Siliciumsubstrat **201** gebildet, und der Siliciumoxidfilm wurde durch das RIE-Verfahren unter Verwendung eines gemischten Gases aus CHF₃, CF₄ und Ar als Ätzgas zurückgeätzt, um etwa 20% überätzt zu werden, wodurch ein Seitenwand-Spacer **206** auf einer Seitenwand der Gateelektrode gebildet wird.

[0082] Dann wurde wieder eine Ionenimplantation unter Verwendung eines Schutzfilms gegen Ionenimplantation aus Siliciumoxid (nicht gezeigt) durchgeführt, um eine Source/Drain-Region **208** zu bilden. Dann wurde der Schutzfilm gegen Ionenimplantation entfernt.

[0083] Als nächstes wurde ein Titanfilm **209** mit einer Dicke von 30 nm auf dem Siliciumsubstrat **201** durch das Sputterverfahren bei einer Substrattemperatur von 440°C gebildet.

[0084] Zu diesem Zeitpunkt, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden die Verunreinigungen auf der Oberfläche des Siliciumsubstrats **201** mit dem abgeschiedenen Titanfilm **209** umgesetzt und wurden in den Titanfilm **209** einbezogen, oder die Verunreinigungen wurden in den Titansilicidfilm **210**, der durch Energie beim Sputtern gebildet wurde, einbezogen.

[0085] Daraufhin, wie in [Fig. 4\(b\)](#) gezeigt, wurde der Titanfilm **209**, enthaltend die Verunreinigungen, durch chemisches Ätzen unter Verwendung einer gemischten Lösung aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid (etwa 5:1 bis 10:1, bei 150°C) entfernt, dann der Titansilicidfilm **210**, der auf der Oberfläche des Siliciumsubstrats **201** verblieb, und Produkte aus der Umsetzung von Titan mit den Verunreinigungen enthält, durch chemisches Ätzen entfernt, indem in eine 0,5%ige Lösung aus Fluorwasserstoffsäure eingetaucht wurde.

[0086] Somit wurden saubere Oberflächen **211a** und **211b** auf der Gateelektrode **205** und der Source/Drain-Region **208** erhalten.

[0087] Bei der Entfernung des Titansilicidfilms **210** wurde die Ätzzeit auf innerhalb von 90 Sekunden eingestellt, um den Seitenwand-Spacer **206**, der zuvor gebildet wurde, zu schützen. Da auf der Oberfläche abgeschiedenes Titan ebenfalls dazu in der Lage ist, durch dieses chemische Ätzen vollständig entfernt zu werden, wird die Kontamination der Oberfläche des Siliciumsubstrats **201** und der Gateelektrode **205** mit Titan entfernt. Zusätzlich gab es keine Möglichkeit, dass die Bauelemente, die in späteren Schritten verwendet werden sollten, durch verbliebenes Titan kontaminiert werden würden.

[0088] Dann, wie in [Fig. 4\(c\)](#) gezeigt, wurde ein Titanfilm **212** von etwa 30 nm Dicke auf dem resultierenden Siliciumsubstrat **201** abgeschieden, und Siliciumionen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 40 keV in einer Dosis $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ implantiert, um die Grenzflächen von Titan und Silicium im Hinblick auf die Unterstützung einer homogenen Umsetzung von Silicium und Titan zu vermischen.

[0089] Als nächstes wurde eine Titansilicidschicht **213** aus C49-Phase durch Umsetzen von Titan mit Silicium durch die erste thermische Behandlung bei etwa 625°C für etwa 10 Sekunden gebildet. Zu diesem Zeitpunkt trat in einer Region, wo Silicium und der Titanfilm miteinander in Kontakt gebracht wurden, die Silicid-Bildungsreaktion auf, und der Titansilicidfilm wurde gebildet. Andererseits wurde in einer Region, wo der Siliciumoxidfilm und der Titanfilm miteinander in Kontakt gebracht wurden, die Silicid-Bildungsreaktion inhibiert, und der Titansilicidfilm wurde nicht gebildet. Demgemäß wurde daraufhin nicht-umgesetzter Titanfilm **212** durch Nasätszen unter Verwendung einer gemischten Lösung aus Schwefelsäure und wässrigem Wasserstoffperoxid entfernt. Dann wurde die zweite thermische Behandlung bei etwa 875°C für etwa 10 Sekunden durchgeführt, um die Titansilicidschicht **213** aus C49-Phase in die Titansilicidschicht aus C54-Phase mit einem geringeren Widerstand umzuwandeln.

[0090] Durch ein derartiges Verfahren wurde der Titansilicidfilm **213** auf der Source/Drain-Region **208** und auf der Gateelektrode **205** in einer Selbstausrichtung gebildet.

[0091] In diesem Beispiel wurden die Verunreinigungen auf der Oberfläche des Siliciumsubstrats **201** und der Gateelektrode **205** durch Einstellen der Temperatur des Substrats auf 500°C oder weniger entfernt, wenn der Titanfilm **209** gebildet wurde.

[0092] Im Falle, wo die Substrattemperatur auf 500°C oder höher, beispielsweise 700°C, eingestellt wurde, wenn der Titanfilm gebildet wird, reagiert Titan mit dem Siliciumsubstrat **201** und der Gateelektrode **205** über die Grenzflächen, und ein kristallines Silicid wird erzeugt.

[0093] Daher wird das kristalline Silicid bei der Entfernung des Titanfilms **209** und des Titansilicidfilms **213**, die Verunreinigungen enthalten, gleichzeitig weggeätzt, und ein Niveauunterschied **400** erscheint auf den Oberflächen des Siliciumsubstrats **201** und der Gateelektrode **205**, wie in [Fig. 5\(a\)](#) gezeigt. Darüberhinaus findet die Silicidierungsreaktion nicht homogen statt, da Titan mit Silicium in einem Reaktionssystem, enthaltend die Verunreinigungen, reagiert, wie oben beschrieben. Dies verursacht eine merkliche Niveaudifferenz **400** auf den Oberflächen des Siliciumsubstrats **201** und der Gateelektrode **205**, und flache Oberflächen können nicht erhalten werden.

[0094] Wenn darüber hinaus der Titansilicidfilm **213** auf dem Siliciumsubstrat **201** gebildet wird, und die Gateelektrode **205**, die die Niveaudifferenz **400** aufweist, die hierauf gebildet wird, wird kein gleichmäßiger Titansilicidfilm **213** erhalten, wie in [Fig. 5\(b\)](#) gezeigt, und die Wärmebeständigkeit nimmt ab, was in einem höheren Widerstand des Titansilicidfilms **213** resultiert. Da zusätzlich die Grenzfläche zwischen dem schließlich erhaltenen Titansilicidfilm **213** und dem Siliciumsubstrat **201** sich in einer tieferen Position befindet, kommt der Übergang der Source/Drain-Region **208** mit der Wannenregion **202** näher zum Titansilicidfilm **213**, was zu einer Erhöhung des Übergangsleckstroms führt. Zu dessen Verhinderung kann kein schmaler Übergang auf der Oberfläche des Siliciumsubstrats **201** gebildet werden. Daher wird eine Miniaturisierung des MOSFET schwierig.

[0095] Andererseits wird sichergestellt, dass wenn die Substrattemperatur 500°C oder weniger beträgt, die Verunreinigungen ausreichend mit dem Titanfilm **209** reagieren und in den Titanfilm **209** einbezogen werden, und dass die Oberflächen des Siliciumsubstrats **201** und der Gateelektrode **205** gereinigt wurden.

[0096] In diesem Beispiel kann die Bildung und Entfernung des Titanfilms nach der Bildung des Seiten-

wand-Spacers und vor der Bildung der Source/Drain-Region durchgeführt werden, obwohl die Bildung und die Entfernung des Titanfilms nach der Bildung der Source/Drain-Region durchgeführt wurde.

Beispiel 5

[0097] Dieses Beispiel zeigt ein Beispiel der noch besseren Entfernung der Verunreinigungen durch Ionenimplantation.

[0098] In derselben Art und Weise wie in Beispiel 4 wurden hauptsächlich eine Gateelektrode und ein Seitenwand-Spacer gebildet, und ein Titanfilm wurde durch ein Sputterverfahren mit einer Dicke von 30 nm auf einem Siliciumsubstrat gebildet. Hiernach wurden Siliciumionen in das Siliciumsubstrat und die Gateelektrode bei einer Beschleunigungsspannung von etwa 20 bis 50 keV in einer Dosis von etwa 1×10^{15} bis $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ durch den resultierenden Titanfilm implantiert.

[0099] Durch diese Ionenimplantation konnte das Mischen des Titanfilms und der Verunreinigungen unterstützt werden.

[0100] Hiernach wurde die Entfernung des Titanfilms, die Bildung des Titansilicids und dergleichen in derselben Art und Weise wie in Beispiel 4 durchgeführt, um ein Halbleiterbauelement fertig zu stellen.

[0101] Wie oben beschrieben, können die Verunreinigungen, die in der Unteroberfläche bzw. Suboberfläche des Siliciumsubstrats vorliegen, effektiv in den Titanfilm durch Ionenimplantationsenergie einbezogen werden, da die Ionenimplantation nach der Bildung des Titanfilms und vor der Entfernung des Titanfilms den Titanfilm und die Verunreinigungen mischen kann. Daher wird die Entfernung der Verunreinigungen verlässlich durch Entfernen des Titanfilms und des Titansilicidfilms durchgeführt.

Beispiel 6

[0102] Dieses Beispiel zeigt ein Beispiel, worin das Verfahren von Beispiel 1 auf ein Verfahren zum Bilden eines Kontakts angewendet wird.

[0103] Zunächst wurden, ähnlich zu Beispiel 4, ein Gateoxidfilm **304**, eine Gateelektrode **305** und eine Seitenwand **310** auf einem Siliciumsubstrat **301** mit einem Bauelementisolationsfilm **303** und einer Wannenregion **302** gebildet, dann eine Source/Drain-Region **313** mit einer LDD-Region **308** in der Unteroberfläche bzw. Suboberfläche des Siliciumsubstrats **301**.

[0104] Dann wurde, wie in [Fig. 6\(a\)](#) gezeigt, ein Zwischenschichtisolationsfilm **501** mit einer Dicke von etwa 400 nm auf dem resultierenden Siliciumsubstrat **301** gebildet, und ein Kontaktloch **502** in den Zwischenschichtisolationsfilm **501** auf der Source/Drain-Region **313** durch das RIE-Verfahren unter Verwendung einer Photoresistmaske mit einer gewünschten Konfiguration (nicht gezeigt) und C₄F₈ oder dergleichen als Ätzgas geöffnet.

[0105] Zu diesem Zeitpunkt wurde die Oberfläche **503** des Siliciumsubstrats **301** am Boden des Kontaktlochs durch Halogenatome, enthalten im Ätzgas, kontaminiert.

[0106] Als nächstes wurde, wie in [Fig. 6\(b\)](#) gezeigt, ein Titanfilm **504** mit einer Dicke von etwa 30 nm auf der gesamten Oberfläche des Siliciumsubstrats **301**, enthaltend das Kontaktloch **502**, durch das Sputterverfahren bei 440°C abgeschieden.

[0107] Zu diesem Zeitpunkt, wie in Beispiel 1 gezeigt, reagierten die Verunreinigungen auf der Oberfläche **503** des Siliciumsubstrats **301** am Boden des Kontaktlochs **502** mit dem abgeschiedenen Titanfilm **504** und wurden in den Titanfilm **504** einbezogen, und ein Titansilicidfilm **505** wurde durch die Energie beim Sputtern gebildet.

[0108] Daraufhin wurde der Titanfilm **504** und der Titansilicidfilm **505**, enthaltend die Verunreinigungen, in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 entfernt.

[0109] Somit wurde, wie in [Fig. 6\(c\)](#) gezeigt, eine saubere Oberfläche **506** des Siliciumsubstrats **301** erhalten.

[0110] Hiernach wurde, wie in [Fig. 6\(d\)](#) gezeigt, ein Titanfilm (nicht gezeigt) mit einer Dicke von etwa 50 bis

100 nm im Kontaktloch durch ein bekanntes Verfahren abgeschieden, gefolgt von thermischer Behandlung unter Stickstoffatmosphäre, um Silicium und Titan mit einander am Boden des Kontaktlochs **502** reagieren zu lassen, und gleichzeitig Titanitrid auf der Oberfläche des Titanfilms zu bilden, um ein Sperrmetall (nicht gezeigt) zu erzeugen. Daraufhin wurde ein Metall zur Zwischenverbindung in das Kontaktloch **502** eingebettet und gestaltet, um eine Metallverbindung **507** zu bilden.

[0111] Somit kann gemäß diesem Beispiel, auch im Falle, wo der Silicidfilm nicht auf den Oberfläche der Gateelektrode und der Source/Drain-Region gebildet wird, der Boden des Kontaktlochs, der durch das Ätzgas zum Öffnen des Kontaktlochs kontaminiert wird, gereinigt werden.

[0112] Demgemäß kann der Widerstand des Kontakts, als Folge der Reinigung der Metall-Silicium-Grenzfläche am Boden des Kontaktlochs, reduziert werden. Die ohmsche Eigenschaften des Kontaktlochs werden durch geringfügige Verunreinigungen beeinträchtigt, da der Öffnungsbereich des Kontakts und eines Kontaktbereichs der Source/Drain-Region mit der Metallverbindung kleiner wird. Jedoch ist das Verfahren dieses Beispiels effektiver, da insbesondere der Öffnungsbereich des Kontakts kleiner wird.

[0113] Wie oben beschrieben, wird die Konzentration von Halogenatomen, die erfindungsgemäß auf der Oberfläche der Siliciumschicht und in der Unteroberfläche bzw. Suboberfläche hiervon vorliegen, auf 100 ppm oder weniger reduziert. Somit kann, im Falle, wo eine Elektrode auf der resultierenden Siliciumschicht gebildet wird, der Wärmewiderstand der erhaltenen Elektrode verbessert werden, und der Widerstand der Elektrode kann reduziert werden.

[0114] Wenn insbesondere das Verfahren zur Reduktion der Konzentration der Halogenatome, die auf der Oberfläche des Siliciumsubstrats und in der Unteroberfläche bzw. Suboberfläche hiervon auf 100 ppm oder weniger das Bilden eines Titanfilms bei einer Temperatur der Siliciumschicht von 500°C oder weniger, und Entfernen des Titanfilms umfasst, können die Verunreinigungen, die an der Oberfläche der Siliciumschicht und der Unter- bzw. Suboberfläche hiervon anhaften, in den Titanfilm unter Verwendung der Bereitschaft des Titans, mit anderen Substanzen zu reagieren (hohe Reduktionsfähigkeit), einbezogen werden. Durch Entfernung des Titanfilms werden die Verunreinigungen, die ansonsten in späteren Schritten Probleme verursachen würden, verlässlich entfernt, und die Oberfläche der Siliciumschicht und die Sub- bzw. Unteroberfläche hiervon kann gereinigt werden.

[0115] Demgemäß kann, im Falle, wo eine Elektrode oder dergleichen auf der Siliciumschicht gebildet wird, ein Kontakt mit einer größeren ohmschen Eigenschaft an der Grenzfläche zwischen der Elektrode und der Siliciumschicht gebildet werden.

[0116] Daneben wird der Titanfilm unter Bedingungen einer mäßigen Temperatur der Siliciumschicht von 500°C oder weniger gebildet, die Zerstörung der Oberfläche der Siliciumschicht kann bis zum Äußersten verhindert werden, wenn der Titanfilm entfernt wird. Folglich, wenn eine Elektrode auf der Siliciumschicht in einem späteren Schritt gebildet wird, ist es nicht nur möglich, eine Beeinträchtigung eines ohmschen Kontakts zu verhindern, was aus der Schädigung der Oberfläche der Siliciumschicht resultieren würde, sondern auch die Gleichmäßigkeit des Films der Elektrode und den Widerstand und die Wärmebeständigkeit der Elektrode zu verbessern, und weiterhin dem Leckstrom vorzubeugen.

[0117] Darüber hinaus können für solch ein Verfahren Schritte, die herkömmlicherweise in einem üblichen Verfahren zur Herstellung von MOS-Halbleiterbauelementen verwendet werden, verwendet werden wie sie sind. Daher kann dieses Verfahren ohne Bedarf nach Entwicklung einer neuen Herstellungstechnik oder Ausstattung verwirklicht werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Halbleiterbauelements, umfassend die Entfernung von in der Oberfläche einer Siliciumschicht (**205, 305**) oder eines Siliciumsubstrats (**101, 201, 301**) und in einer Unteroberfläche hiervon vorliegenden Halogenatomen;

worin der Schritt des Entfernens der Halogenatome umfasst:

Bilden eines Titanfilms (**103, 209, 504**) direkt auf der Siliciumschicht oder dem Siliciumsubstrat bei einer Temperatur der Siliciumschicht oder des Siliciumsubstrats von 500°C oder weniger;

Entfernen des Titanfilms ohne Durchführung einer thermischen Behandlung, um den Titanfilm mit Siliciumatomen in der Siliciumschicht oder dem Siliciumsubstrat umzusetzen; und

Bilden einer Elektrode (**213, 507**) auf der resultierenden Siliciumschicht oder dem Siliciumsubstrat.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Halogenatome so entfernt werden, dass die Konzentration hiervon 100 ppm oder weniger wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, umfassend vor dem Bilden des Titanfilms die Schritte: Bilden eines Gate-Oxidfilms (**204**) und einer Gate-Elektrode (**205**) auf einem Siliciumsubstrat; Abscheiden eines isolierenden Films auf dem Siliciumsubstrat, umfassend die Gate-Elektrode; und Bilden eines Seitenwandspacers (**206**) auf einer Seitenwand der Gate-Elektrode durch Rückätzen des isolierenden Films unter Verwendung von Halogen-enthaltendem Ätzgas; worin der Titanfilm (**209**) auf dem resultierenden Siliciumsubstrat gebildet wird; und worin das Verfahren, nach dem Entfernen des Titanfilms, den weiteren Schritt umfasst: Abscheiden eines hoch schmelzenden Metalls (**212**) auf dem resultierenden Siliciumsubstrat (**201**), gefolgt von thermischer Behandlung, um in einer Region, wo das Siliciumsubstrat das hoch schmelzende Metall direkt kontaktiert, einen Film (**213**) aus hoch schmelzendem Metall und Silicid zu bilden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, worin die Gate-Elektrode aus Silicium hergestellt ist, wodurch der Film aus hoch schmelzendem Metall und Silicid ebenfalls gebildet wird, wo die Gate-Elektrode das hoch schmelzende Metall direkt kontaktiert.

5. Verfahren nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, worin der Titanfilm durch ein Sputterverfahren gebildet wird.

6. Verfahren nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, worin der Titanfilm durch chemisches Ätzen entfernt wird.

7. Verfahren nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, worin Ionenimplatieren zwischen dem Schritt des Bildens des Titanfilms und dem Schritt des Entfernens des Titanfilms ausgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, worin das Ionenimplatieren das Implantieren von Ionen umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Si-, N-, As-, P-, Sb-, B-, Ga- und In-Ionen bei einer Beschleunigungsspannung von 20 bis 50 keV mit einer Dosis von 1×10^{15} bis $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Es folgen 12 Blatt Zeichnungen

Fig. 1(a)

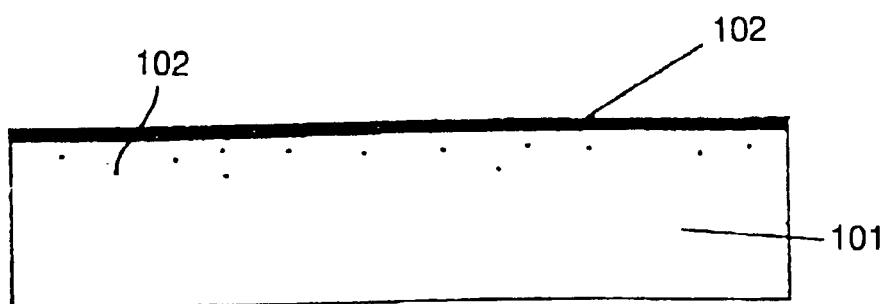


Fig. 1(b)

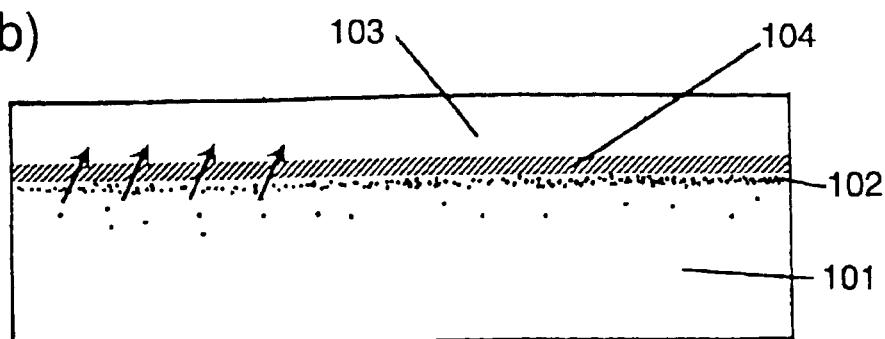


Fig. 1(c)

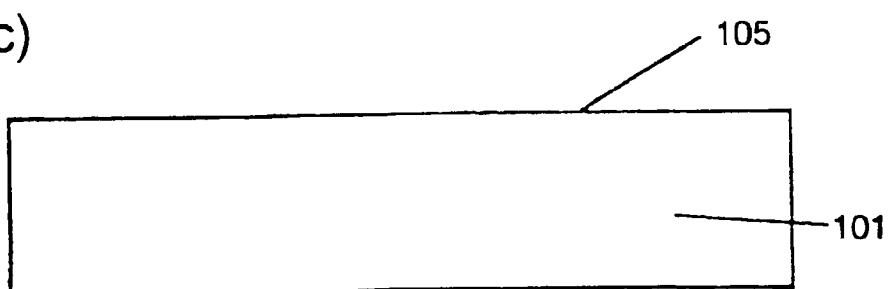


Fig. 2(a)

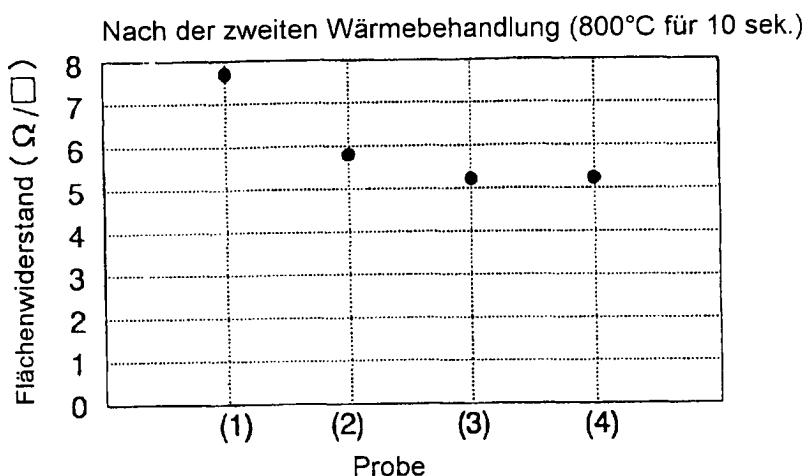


Fig. 2(b)

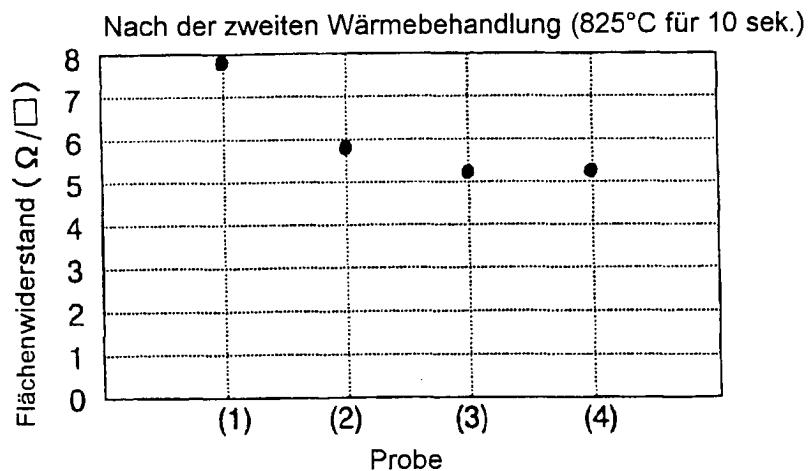


Fig. 2(c)

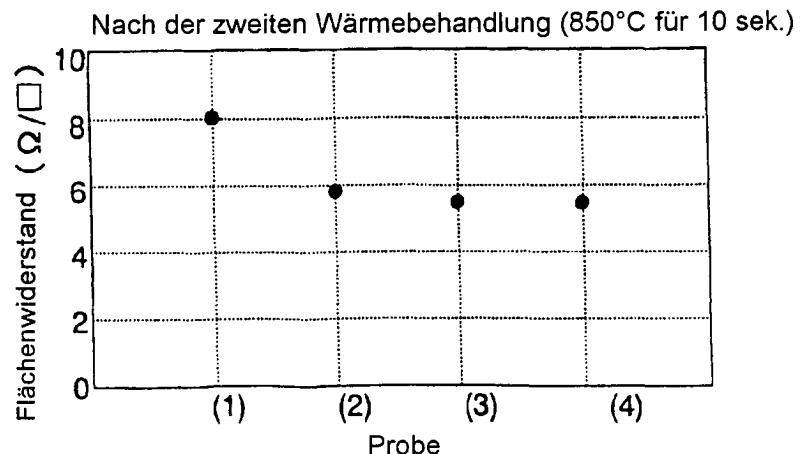


Fig. 2(d)

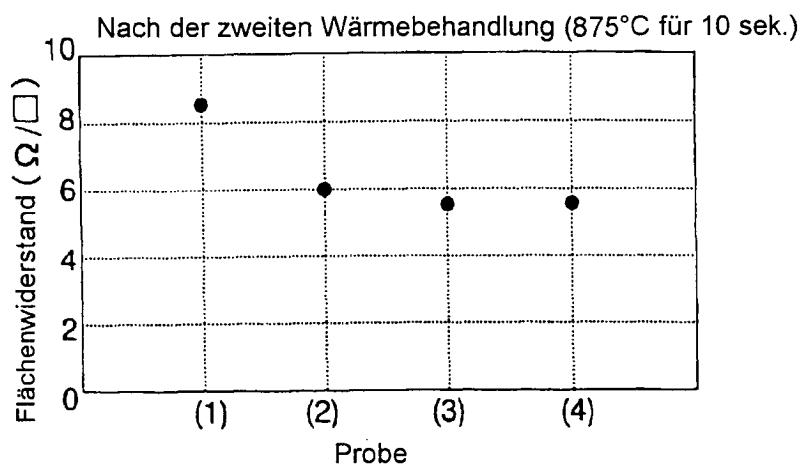


Fig. 2(e)

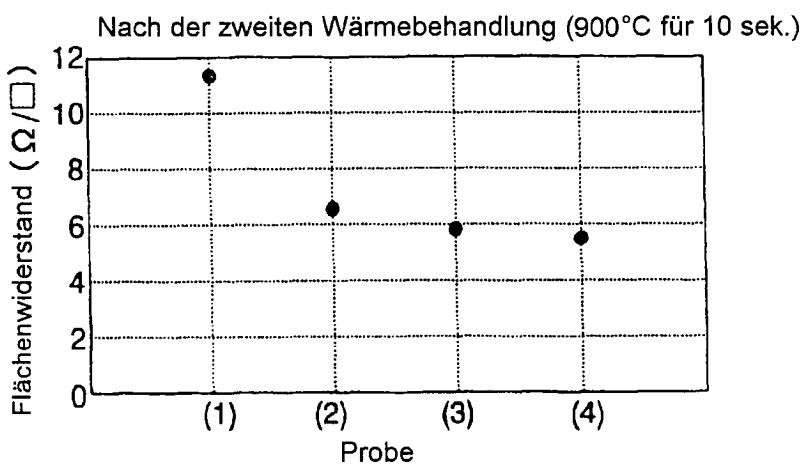


Fig. 3

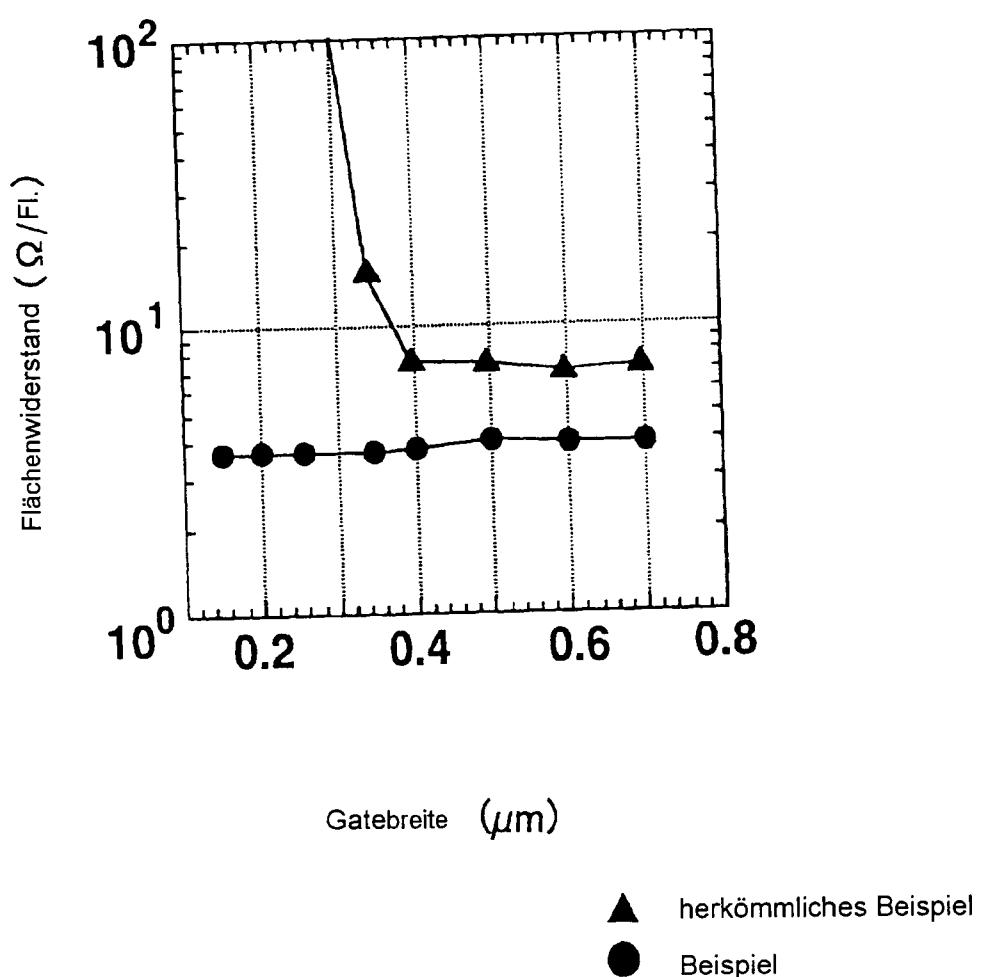


Fig. 4(a)

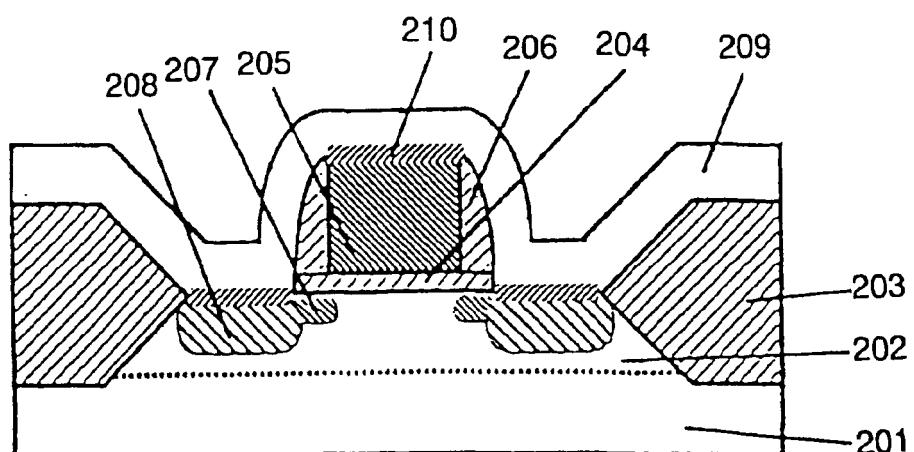


Fig. 4(b)

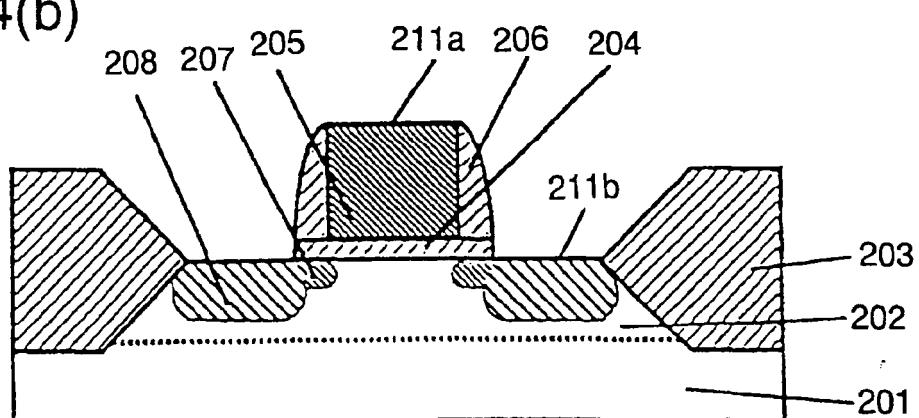


Fig. 4(c)

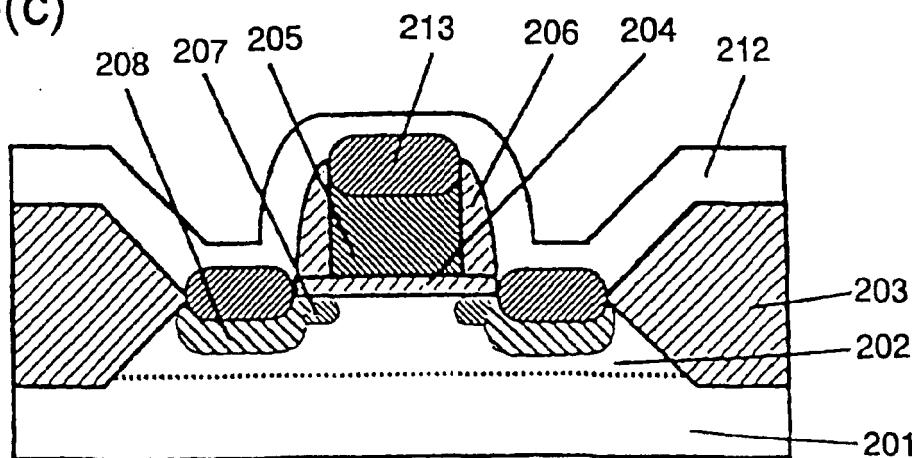


Fig. 5(a)

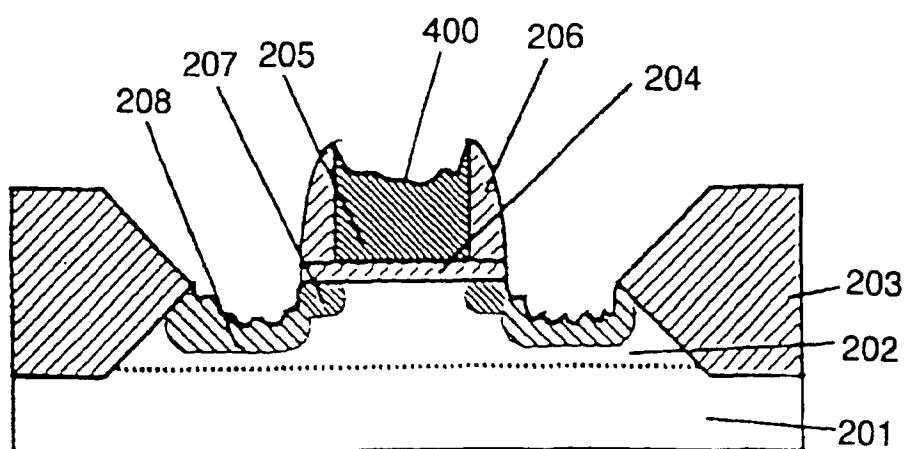


Fig. 5(b)

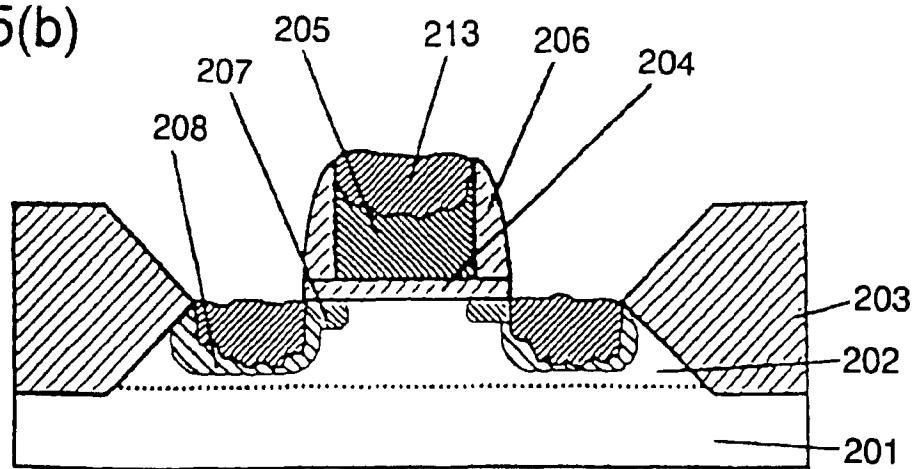


Fig. 6(a)

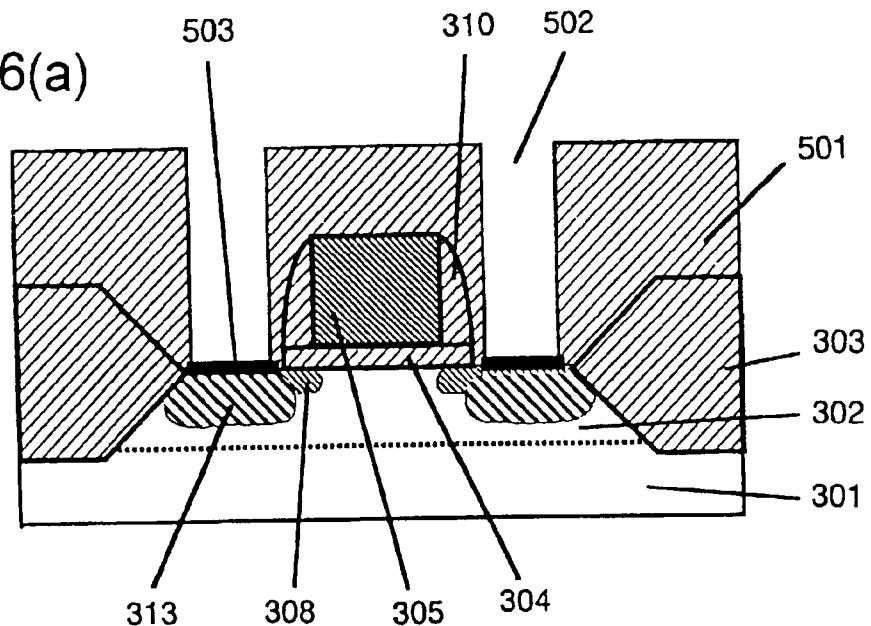


Fig. 6(b)

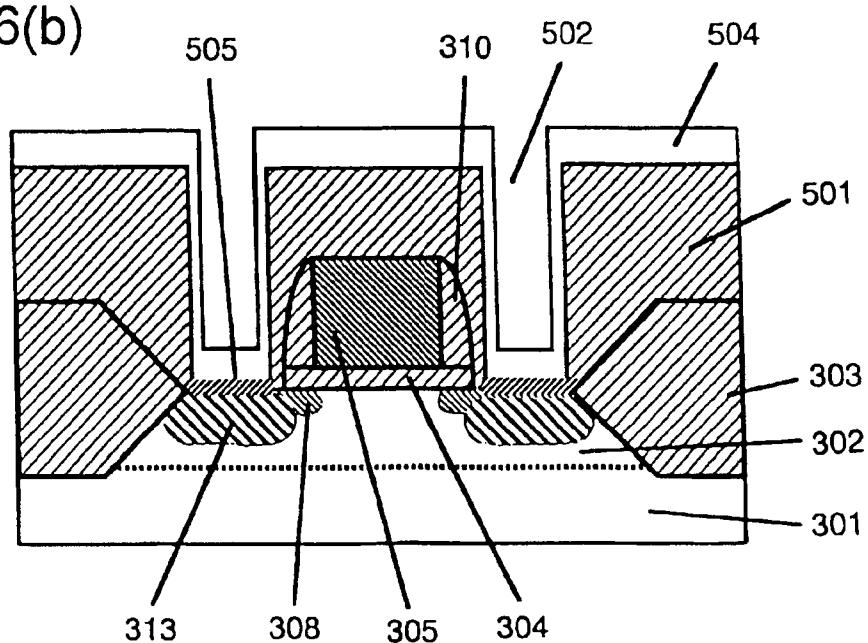


Fig. 6(c)

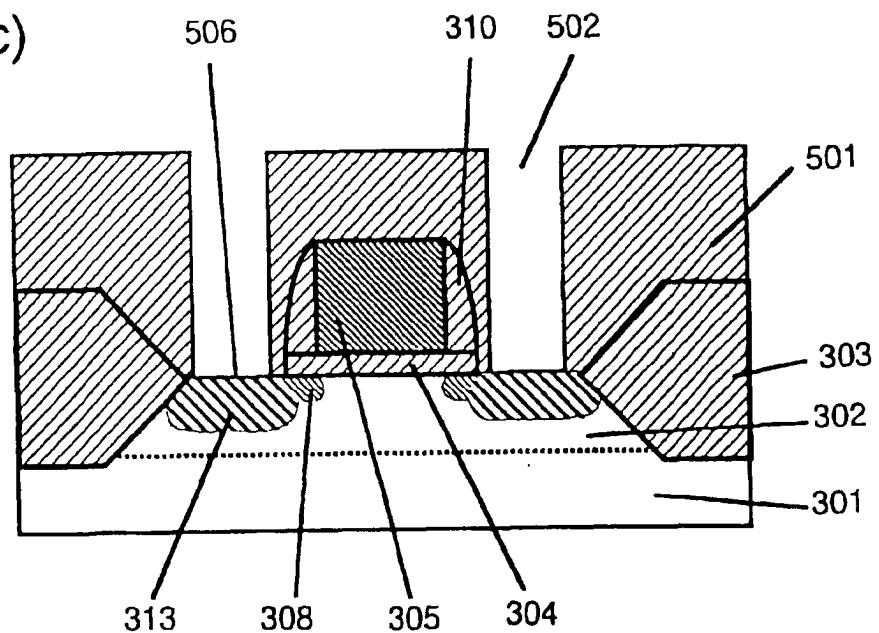


Fig. 6(d)

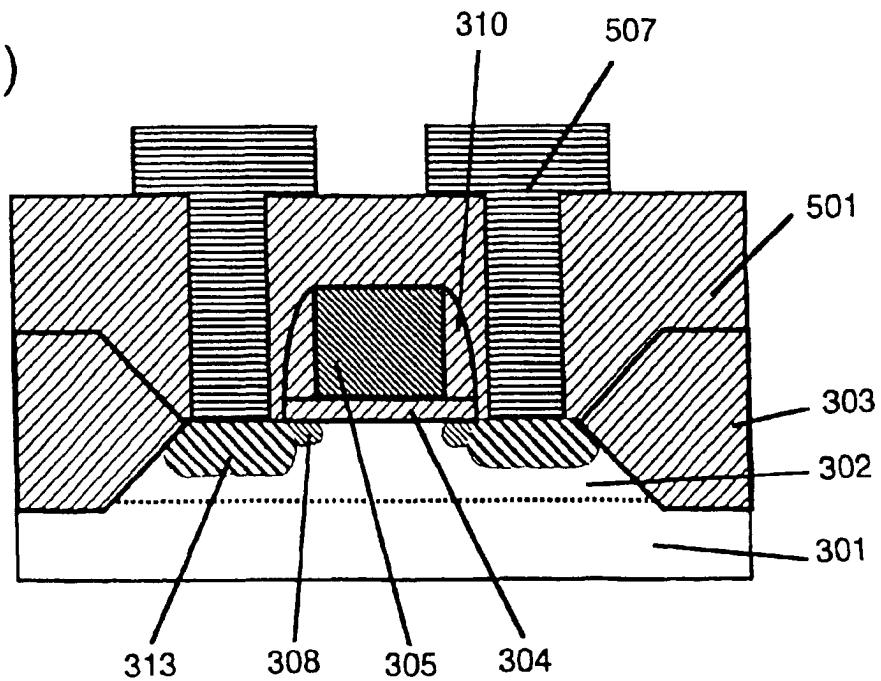


Fig. 7(a)

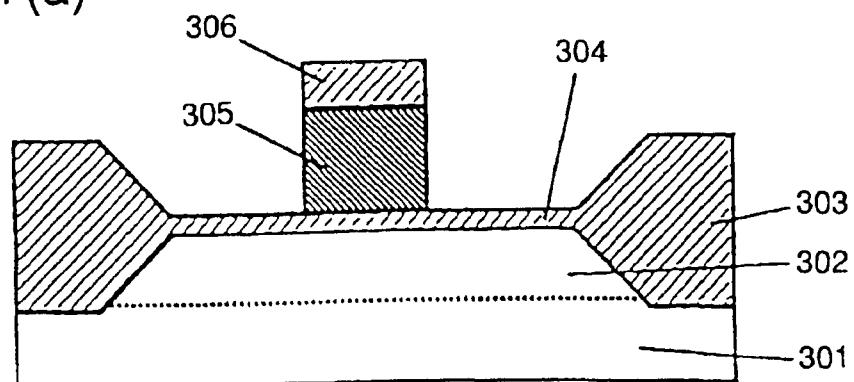


Fig. 7(b)

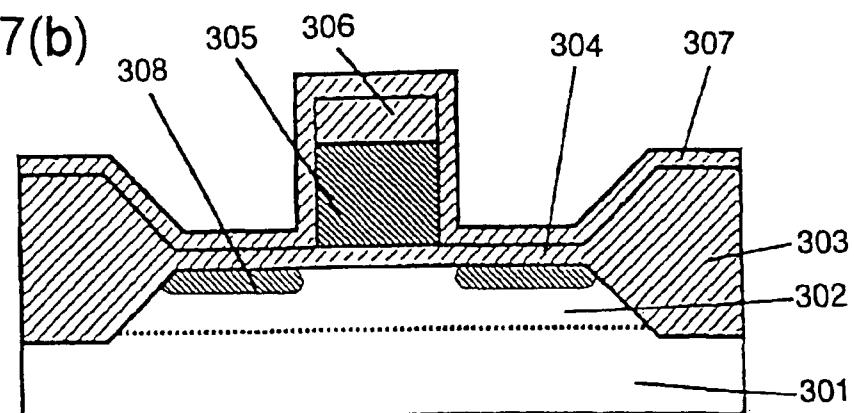


Fig. 7(c)

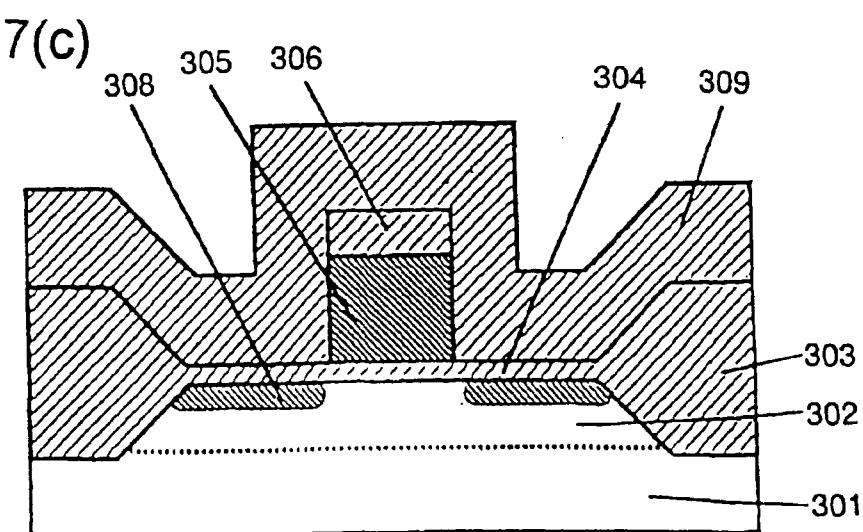


Fig. 7(d)

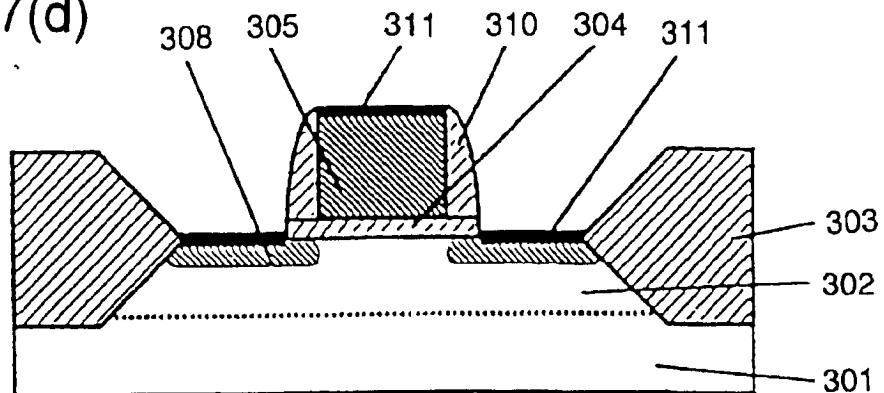


Fig. 7(e)

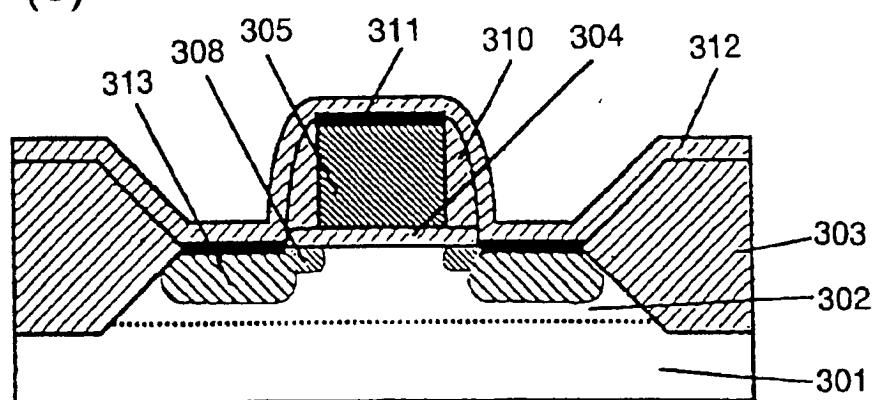


Fig. 7(f)

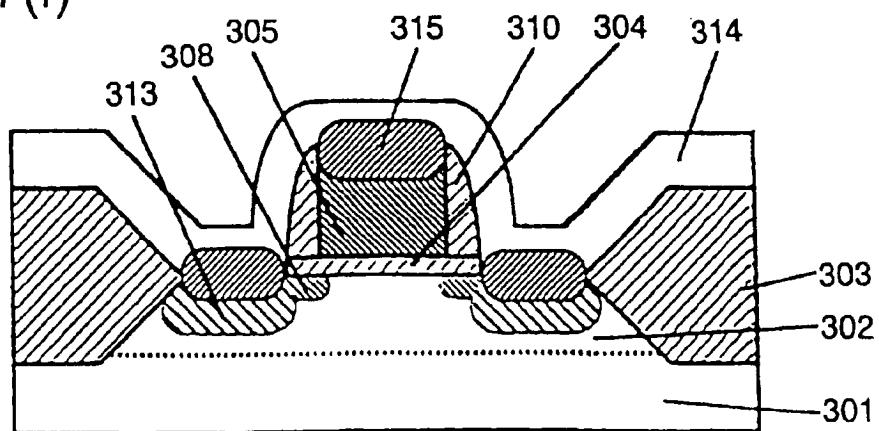


Fig. 7(g)

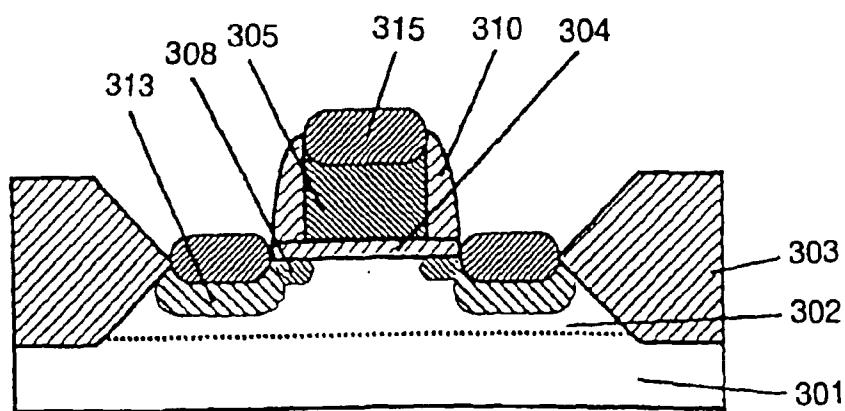


FIG.8

