

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年10月22日(22.10.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/128372 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 29/786 (2006.01) H01L 21/336 (2006.01)
H01L 21/285 (2006.01) H01L 23/52 (2006.01)
H01L 21/3205 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/057176

(22) 国際出願日: 2009年4月8日(08.04.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2008-106119 2008年4月15日(15.04.2008) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社アルバック(ULVAC, INC.) [JP/JP]; 〒2538543 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500 Kana-gawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 高澤 悟(TAKASAWA, Satoru) [JP/JP]; 〒2891226 千葉県山武市横田523 株式会社アルバック千葉超材料研究所内 Chiba (JP). 石橋 暁(ISHIBASHI, Satoru) [JP/JP]; 〒2891226 千葉県山武市横田523 株式会社アルバック千葉超材料研究所内

Chiba (JP). 中村 久三(NAKAMURA, Kyuzo) [JP/JP]; 〒2538543 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500 株式会社アルバック内 Kanagawa (JP). 増田 忠(MASUDA, Tadashi) [JP/JP]; 〒2860225 千葉県富里市美沢10-1 アルバックマテリアル株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 石島 茂男, 外(ISHIJIMA, Shigeo et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目2-18 虎ノ門興業ビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

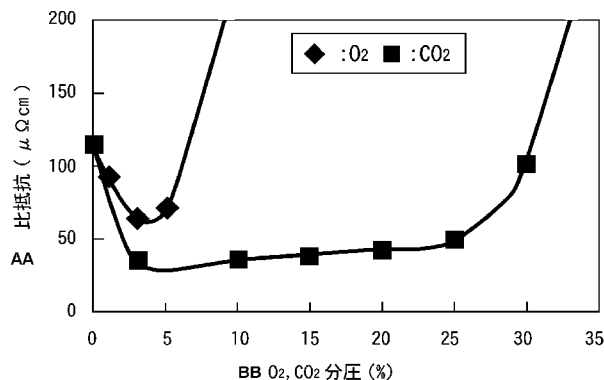
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: THIN FILM TRANSISTOR AND METHOD FOR MANUFACTURING THIN FILM TRANSISTOR

(54) 発明の名称: 薄膜トランジスタ、薄膜トランジスタの製造方法

[図4]



AA SPECIFIC RESISTANCE (μΩcm)
BB PARTIAL PRESSURE OF O₂ AND CO₂ (%)

(57) Abstract: Provided is a metal wiring film which does not peel even when exposed to hydrogen plasma. A metal wiring film (20a) is composed of an adhesive layer (51) wherein an additive metal is added to copper, and a low-resistance metal layer (52) which is arranged on the adhesive layer (51) and composed of pure copper. The adhesive layer (51) contains a copper alloy which contains the additive metal composed of at least one kind of element selected from among Ti, Zr and Cr, and oxygen, and the adhesive layer is permitted to configure a source electrode and a drain electrode which adhere to a silicon layer. Copper is not deposited on an interface between the adhesive layer (51) and the silicon layer even when the adhesive layer is exposed to hydrogen plasma, and peeling is not generated between the adhesive layer (51) and the silicon layer. When the quantity of the additive metal is increased, the adhesive layer (51) cannot be etched by an etching solution to be used for etching the low-resistance metal layer (52). Therefore, the maximum adding quantity which permits etching to be performed is specified as the upper limit quantity.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2009/128372 A1



(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, 添付公開書類:

GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

水素プラズマに曝されても剥離しない金属配線膜を提供する。銅に添加金属が添加された密着層 5 1 と、密着層 5 1 上に配置され、純銅から成る金属低抵抗層 5 2 とで金属配線膜 2 0 a を構成させる。密着層 5 1 には、Ti、Zr、又はCrの少なくとも一種からなる添加金属と、酸素とを含有する銅合金を含有させ、シリコン層と密着するソース電極とドレイン電極を構成させると、水素プラズマに曝されても、密着層 5 1 とシリコン層の界面に銅が析出せず、密着層 5 1 とシリコン層の間で剥離しない。添加金属が多くなると、金属低抵抗層 5 2 をエッチングするエッチング液で密着層 5 1 がエッチングできなくなるので、エッチングできる最大の添加量が上限となる。

明 細 書

発明の名称： 薄膜トランジスタ、薄膜トランジスタの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は銅合金から成る電極膜を有するトランジスタと、そのトランジスタの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、TFT (Thin film transistor) 等の電子回路の内部には、TFTのソース領域やドレイン領域に、金属の配線膜が接続されている。

近年では、TFTや配線膜が益々微細化されており、そのため、低抵抗の配線膜を得るために、銅を主成分とする配線膜が用いられている。

[0003] しかしながら、銅を主成分とする配線膜は実験ではシリコンとの密着性が高くても、銅配線膜を用いてTFTを製造すると、剥離が発生する場合があります、その原因の究明と対策が求められている。

特許文献1：特開2001-73131号公報

特許文献2：特開平11-54458号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の発明者等は、銅配線膜とシリコン層との密着性が悪化する原因は、TFTの製造工程に於いて、シリコン層のダメージを回復するための、シリコン層を水素プラズマに曝すTFTの特性の改善処理にあることを突き止めた。

[0005] 純銅はシリコンとの密着性が悪いため、ソース電極膜やドレイン電極膜を形成するための金属配線膜は、マグネシウムと酸素が添加され、シリコンと密着性が高い銅合金から成る密着層と、純銅で構成され、密着層よりも低抵抗の金属低抵抗層の二層構造にされている。

[0006] このような金属配線膜が水素プラズマに曝されると、密着層中の銅化合物

が還元され、シリコンと密着層の界面に純Cuが析出し、それが密着性を悪化させていると考えられる。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の発明者等は、銅配線膜とシリコンの界面に純銅を析出させない添加物を調査研究した結果、Ti、Zr、及びCrの酸化物を見出し、本発明を創作するに至った。

即ち、本発明は、処理対象物上にゲート電極を形成する工程と、前記ゲート電極上にゲート絶縁層を形成する工程と、前記ゲート絶縁層上に半導体層を形成する工程と、前記半導体層上にオーミックコンタクト層を形成する工程と、前記オーミックコンタクト層上に金属配線膜を形成する工程と、前記オーミックコンタクト層と前記金属配線膜をパターニングして、第一、第二オーミックコンタクト層と、ソース電極とドレイン電極とを形成する工程とを有する逆スタガー型の薄膜トランジスタの製造方法であって、前記金属配線膜を形成する工程は、真空雰囲気中で、Ti、Zr、又はCrの少なくとも一種類を含む添加金属と銅とを含有する銅合金ターゲットを、スパッタリングガスと酸化性ガスを含むガスを導入してスパッタリングし、前記オーミックコンタクト層上に銅と前記添加金属と酸素と、を含有する密着層を形成する工程を含む薄膜トランジスタの製造方法である。

また、本発明は、前記添加金属を、前記銅合金ターゲットに5原子%以上30原子%以下の割合で含有させる薄膜トランジスタの製造方法である。

また、本発明は、前記金属配線膜を形成する工程は、前記密着層を形成した後、前記密着層よりも銅の含有率が高く、前記密着層よりも低抵抗の金属低抵抗層を前記密着層上に形成する工程を含む薄膜トランジスタの製造方法である。

また、本発明は、前記酸化性ガスにはCO₂ガスを用い、前記CO₂ガスは前記スパッタリングガス100体積部に対し、3体積部以上30体積部以下の範囲で含有させる薄膜トランジスタの製造方法である。

また、本発明は、前記酸化性ガスにはO₂ガスを用い、前記O₂ガスは前記ス

パタリングガス１００体積部に対し、３体積部以上１５体積部以下の範囲で含有させる薄膜トランジスタの製造方法である。

また、本発明は、処理対象物上に形成されたゲート電極と、前記ゲート電極上に形成されたゲート絶縁層と、前記ゲート絶縁層上に形成された半導体層と、前記半導体層上に形成され、分離されている第一、第二オーミックコンタクト層と、前記第一、第二オーミックコンタクト層上にそれぞれ形成されたソース電極とドレイン電極と、を有する逆スタガー型の薄膜トランジスタであって、前記ソース電極と前記ドレイン電極は、前記第一、第二オーミックコンタクト層との接触面に、Ｔｉ、Ｚｒ、又はＣｒの少なくとも一種からなる添加金属と、酸素とを含有する銅合金を含む密着層を有する、薄膜トランジスタである。

また、本発明は、前記第一、第二オーミックコンタクト層は、ｎ型半導体層である薄膜トランジスタである。

また、本発明は、前記密着層よりも銅の含有率が高く、前記密着層よりも低抵抗の金属低抵抗層が、前記密着層上に配置された薄膜トランジスタである。

また、本発明は、前記添加金属が、前記密着層の添加金属を含む金属原子に対し５原子％以上３０原子％以下の割合で含有された薄膜トランジスタである。

[0008] なお、本発明では、ポリシリコン、アモルファスシリコン等のシリコンを主成分とする半導体をシリコン層と呼んでいる。

発明の効果

[0009] 水素プラズマに曝されても電極膜が剥離しないので歩留まりが向上する。

図面の簡単な説明

[0010] [図１(a)]：本発明のトランジスタ製造方法を説明するための図

[図１(b)]：本発明のトランジスタ製造方法を説明するための図

[図１(c)]：本発明のトランジスタ製造方法を説明するための図

[図１(d)]：本発明のトランジスタ製造方法を説明するための図

[図1(e)] : 本発明のトランジスタ製造方法を説明するための図

[図1(g)] : 本発明のトランジスタ製造方法を説明するための図

[図1(h)] : 本発明のトランジスタ製造方法を説明するための図

[図1(i)] : 本発明のトランジスタ製造方法を説明するための図

[図2] 金属配線膜を説明するための図

[図3] 本発明のトランジスタを製造する成膜装置を説明するための図

[図4] O_2 ガスを用いた密着層と CO_2 ガスを用いた密着層の比抵抗を比較するためのグラフ

符号の説明

- [0011] 5 …… トランジスタ
- 10 …… 処理対象物
- 12 …… ゲート電極
- 14 …… ゲート絶縁層
- 16 …… シリコン層
- 18 …… n 型シリコン層
- 20a、20b …… 金属配線膜
- 27 …… ソース電極膜
- 28 …… ドレイン電極膜
- 31 …… ソース領域
- 32 …… ドレイン領域
- 51 …… 密着層
- 52 …… 金属低抵抗層
- 111 …… 銅合金ターゲット
- 112 …… 純銅ターゲット

発明を実施するための最良の形態

- [0012] 図1(a)の符号10は、本発明のトランジスタ製造方法が用いられる処理対象物を示している。

 処理対象物10を説明すると、該処理対象物10は、ガラス等から成る透

明基板 11 を有しており、透明基板 11 上には、ゲート電極 12 と画素電極 13 が離間して配置されている。

[0013] 透明基板 11 上には、ゲート電極 12 と画素電極 13 を覆って、ゲート絶縁層 14 と、シリコン層 16 と、n 型シリコン層 18 とが、透明基板 11 側からこの順序で配置されている。n 型シリコン層 18 は、不純物添加により、シリコン層 16 よりも抵抗値が低くされたシリコン層である。ここでは n 型シリコン層 18 とシリコン層 16 は、アモルファスシリコンで構成されているが、単結晶や多結晶であってもよい。ゲート絶縁層 14 は、窒化シリコン薄膜等の絶縁膜であり、酸窒化シリコン膜や他の絶縁膜でもよい。

[0014] 図 3 の符号 100 は、その処理対象物 10 の表面に金属配線膜を形成する成膜装置を示している。

成膜装置 100 は、搬出入室 102 と、第一の成膜室 103 a と、第二の成膜室 103 b とを有している。搬出入室 102 と第一の成膜室 103 a の間と、第一の成膜室 103 a と第二の成膜室 103 b の間は、ゲートバルブ 109 a、109 b を介してそれぞれ接続されている。

[0015] 搬出入室 102 と、第一、第二の成膜室 103 a、103 b には、真空排気系 113、114 a、114 b がそれぞれ接続されており、ゲートバルブ 109 a、109 b を閉じ、第一、第二の成膜室 103 a、103 b の内部を真空排気しておく。

[0016] 次いで、搬出入室 102 と大気の間を扉を開け、搬出入室 102 の内部に処理対象物 10 を搬入し、扉を閉じ、搬出入室 102 の内部を真空排気した後、ゲートバルブ 109 a を開け、処理対象物 10 を第一の成膜室 103 a の内部に移動させ、基板ホルダ 108 に保持させる。

[0017] 第一、第二の成膜室 103 a の内部の底壁側には、銅合金ターゲット 111 と、純銅ターゲット 112 がそれぞれ配置されており、処理対象物 10 は、n 型シリコン層 18 が各ターゲット 111、112 と対面できるように、基板ホルダ 108 に保持される。

[0018] 第一、第二の成膜室 103 a、103 b にはガス導入系 105 a、105

bがそれぞれ接続されており、第一の成膜室103aの内部を真空排気しながらガス導入系105aからスパッタリングガスと酸化性ガスを導入し、銅合金ターゲット111をスパッタリングすると、銅合金ターゲット111の構成材料から成るスパッタリング粒子がn型シリコン層18の表面に到達し、n型シリコン層18と接触した密着層が形成される。

[0019] 銅合金ターゲット111は、Ti(チタン)、Zr(ジルコニウム)、又はCr(クロム)のいずれか一種以上から成る添加金属と銅とを含有しており、銅と添加金属の原子数を100原子%としたとき、添加金属は5原子%以上30原子%以下の割合で含有されている。

[0020] 酸化性ガスは添加金属を酸化させ、添加金属の酸化物を生成するガスであり、銅合金ターゲット111がスパッタリングされると、成膜対象物10の表面には、銅を主成分とし、添加金属の酸化物が含有された密着層が形成される。

[0021] 次に、処理対象物10が保持された基板ホルダ108を第二の成膜室103bに移動させ、ガス導入系105bからスパッタリングガスを導入し、純銅ターゲット112をスパッタリングすると、処理対象物10の表面に、純銅ターゲット112の構成材料である銅原子から成るスパッタリング粒子が到達し、密着層の表面に純銅から成る金属低抵抗層が形成される。第二の成膜室103bでは、酸化性ガスは導入しない。

[0022] 図1(b)の符号20aは、密着層と低抵抗層とで構成される金属配線膜を示しており、図2の符号51、52は、それぞれ密着層と金属低抵抗層を示している。

金属配線膜20aのゲート電極12上に位置する部分の表面にレジスト膜を配置し、金属配線膜20aと、n型シリコン層18と、シリコン層16とから成る積層膜をエッチングし、積層膜のレジスト膜で覆われていない部分を除去する。

[0023] 図1(c)は、積層膜のエッチング後、レジスト膜を除去した状態であり、符号20bはレジスト膜で覆われて残った金属配線膜を示している。

次に、図 1 (d) に示すように、金属配線膜 20b 上にパターンニングしたレジスト膜 22 を配置し、レジスト膜 22 の開口 24 の底面に、金属配線膜 20b の表面が露出させた状態で、リン酸・硝酸・酢酸の混合液、硫酸・硝酸・酢酸の混合液、又は塩化第二鉄の溶液等のエッチング液に浸漬すると、金属配線膜 20b の露出部分がエッチングされ、金属配線膜 20b がパターンニングされる。

[0024] このパターンニングによって、金属配線膜 20b のゲート電極 12 上の部分に底面に n 型シリコン層 18 が露出する開口 24 が形成され、金属配線膜 20b は開口 24 によって分離され、図 1 (e) に示すように、ソース電極膜 27 とドレイン電極膜 28 が形成され、本発明のトランジスタ 5 が得られる。

[0025] 次にエッチング装置内に搬入して開口 24 底面に露出する n 型シリコン層 18 をエッチングガスのプラズマに曝してエッチングし、n 型シリコン層 18 に形成した開口 24 の底面にシリコン層 16 を露出させる。

n 型シリコン層 18 に形成された開口 24 はゲート電極 12 の上方に位置しており、開口 24 によって、n 型シリコン層 18 は、ソース領域 31 とドレイン領域 32 に分離される。

[0026] 開口 25 の底面には、シリコン層 16 の表面が露出しており、シリコン層 16 が n 型シリコン層 18 をエッチングする際のエッチングガスプラズマに曝されると、シリコン層 16 表面から水素原子が失われ、ダングリングボンドが形成されてしまう。

[0027] このダングリングボンドはリーク電流などの TFT の特性不良の原因となる。ダングリングボンドを水素で再修飾するために、図 1 (g) に示すように、ソース電極膜 27 とドレイン電極膜 28 とを露出させた状態で、水素を導入して水素プラズマを発生させ、開口 25 の底部に露出するシリコン層 16 を水素ガスプラズマに曝すと、シリコン層 16 表面のシリコン原子は水素と結合し、ダングリングボンドは消滅する。

[0028] 本発明の金属配線膜 20a (20b) では、ソース電極膜 27 やドレイン電極膜 28 が、銅を主成分とし、5 原子%以上 30 原子%以下の割合で添加金

属が含有された密着層 5 1 を有しており、密着層 5 1 がトランジスタのシリコンや二酸化シリコンと密着しており、ソース電極膜 2 7 とドレイン電極膜 2 8 が水素プラズマに曝されても、 n 型シリコン層 1 8 (ソース領域 3 1 やドレイン領域 3 2) との界面に銅は析出せず、ソース電極膜 2 7 やドレイン電極膜 2 8 等の金属配線膜 2 0 a (2 0 b) で構成されている電極膜は剥離しない。

[0029] 水素プラズマの処理を行なった後、図 1 (h) に示すように、パッシベーション膜 3 4 を形成し、パッシベーション膜 3 4 にコンタクトホール 3 7 を形成した後、同図 (i) に示すように、ソース電極膜 2 7 又はドレイン電極膜 2 8 と画素電極 1 3 等の間を接続する透明電極膜 3 6 を形成すると、液晶表示パネルが得られる。

[0030] なお、シリコン層 (ポリシリコン層、アモルファスシリコン層を含む) のエッチングに使用可能なガスは、 Cl_2 、 HBr 、 Cl_2 、 HCl 、 CBrF_3 、 SiCl_4 、 BCl_3 、 CHF_3 、 PCl_3 、 HI 、 I_2 等がある。これらのハロゲンガスは 1 種類を単独でエッチングガスに用いてもよいし、2 種類以上を混合してエッチングガスに用いてもよい。更に、エッチングガスに、 O_2 、 N_2 、 SF_6 、 N_2 、 Ar 、 NH_3 等ハロゲンガス以外の添加ガスを添加してもよい。

[0031] 窒化ケイ素 (SiN) や、酸化ケイ素 (SiO_2)、 GaAs 、 SnO_2 、 Cr 、 Ti 、 TiN 、 W 、 Al 等の他のエッチング対象物をエッチングする際にも、上記ハロゲンガスを用いることが可能である。

ポリシリコンのエッチングガスとしては、例えば Cl_2 、 $\text{Cl}_2 + \text{HBr}$ 、 $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ 、 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ 、 SF_6 、 $\text{Cl}_2 + \text{N}_2$ 、 $\text{Cl}_2 + \text{HCl}$ 、 $\text{HBr} + \text{Cl}_2 + \text{SF}_6$ 等がある。

[0032] Si のエッチングガスとしては、例えば SF_6 、 C_4F_8 、 CBrF_3 、 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ 、 Cl_2 、 $\text{SiCl}_4 + \text{Cl}_2$ 、 $\text{SF}_6 + \text{N}_2 + \text{Ar}$ 、 $\text{BCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{Ar}$ 、 CF_4 、 NF_3 、 SiF_4 、 BF_3 、 XeF_2 、 ClF_3 、 SiCl_4 、 PCl_3 、 BCl_3 、 HCl 、 HBr 、 Br_2 、 HI 、 I_2 等がある。

アモルファスシリコンのエッチングガスとしては、例えば $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ 、 Cl_2

+ S F₆等がある。

[0033] 100%の添加金属(金属Ti膜や金属Zr膜等)で密着層51を形成し、その表面に純銅の金属低抵抗層52を積層して金属配線膜とした場合、純銅から成る金属低抵抗層52や銅を主成分とする金属低抵抗層52は、リン酸・硝酸・酢酸の混合液や、硫酸・硝酸・酢酸の混合液や、塩化第二鉄の溶液をエッチャントに用いてエッチングすることができるが、100%の添加金属から成る密着層51や、添加金属を多量に含む密着層51では、純銅の金属低抵抗層52とエッチング速度が大きく異なり、金属低抵抗層52と密着層51の幅が大きく異なるものになってしまう(純Ti薄膜や純Zr薄膜は、純銅の金属低抵抗層52のエッチャントに不溶であり、フッ酸系の強酸のエッチング液に可溶ではあるが、そのようなエッチング液はガラスやSiを溶解させるため、TFEに用いることはできない。)。

[0034] そのため、100%添加金属の密着層51をシリコン層に対するバリア層として用い、その表面に銅薄膜を形成した場合、先ず、銅薄膜をリン酸・硝酸・酢酸混合液等のエッチング液を用いてパターニングし、バリア膜表面を露出させた後、エッチングガスを用いたドライエッチングプロセスを実行する必要がある。従って工程数が増加し、コストも高くなる。

[0035] 本発明では、密着層51には添加金属よりも銅が多く含有されるため、密着層51と金属低抵抗層52は同じエッチング液でウェットエッチングすることができる。また、密着層51と金属低抵抗層52は、レジスト膜を配置し直さず、同じレジスト膜を用いてエッチングすることができるから、低コストである。

実施例

[0036] スパッタリングガスにアルゴンガスを用い、酸化性ガスに酸素ガスを用いて銅合金ターゲット111をスパッタリングし、ガラス基板上に密着層51を50nm形成した後、アルゴンガスを用いて純銅ターゲット112をスパッタリングし、密着層51上に金属低抵抗層52を300nm形成し、二層構造の金属配線膜を得た。基板温度は100℃、スパッタリングガスはAr

ガス、スパッタリング圧力は0.4 Paであった。

- [0037] 形成した金属配線膜の表面を露出させ、水素プラズマに暴露した後、その表面に窒化シリコン膜を形成した。

水素ガスプラズマ処理は、水素ガス流量500 sccm、圧力200 Pa、基板温度250℃、パワー300 W、時間60秒である。

- [0038] シリコン窒化膜は、基板を配置したCVD装置内に、SiH₄:20 sccm、NH₃ガス300 sccm、N₂ガス500 sccmの割合で各ガスを導入し、圧力120 Pa、基板温度250℃、パワー300 Wで形成した。

- [0039] 水素プラズマに暴露する前の金属配線膜の密着性(as depo. 密着性)と、水素プラズマに暴露した後、その表面に窒化シリコン膜を形成した後の密着性(H₂プラズマ処理後密着性)を粘着テープを接着した後、剥離するテープテストによって測定し、ガラス基板表面が露出したものを「×」とし、それ以外を「○」として評価した。

- [0040] 添加金属の含有割合と酸化性ガスの導入割合を異ならせ、実験した。評価結果は「密着性」として下記表1～3に示す。

また、上記と同じ金属配線膜をシリコンウェハ表面に形成した後、真空雰囲気中でアニール処理をし、金属配線膜をエッチング除去した後、その表面をSEMで観察し、シリコン中への銅の拡散の有無を観察した。

- [0041] 上記各実験では、スパッタリングガスはアルゴンガス、酸化性ガスは酸素ガス、スパッタリング雰囲気中のスパッタリングガス分圧は0.4 Paである。

また、酸素ガスに替え、CO₂ガスを酸化性ガスに用いて添加金属を含有するターゲットをスパッタリングした。スパッタリングガスにはArガスを用い、添加金属にはTiを用い、密着性とバリア性を評価した。スパッタリングガス分圧は上記と同じである。

- [0042] 観察結果を下記表1～表3(酸化性ガスが酸素ガスの場合)と表4(酸化性ガスがCO₂の場合)中に「バリア性」として示す。拡散が観察されたものを「×」、観察されなかったものを「○」と記載した。

[0043] [表1]

銅合金	Ti 添加量 (at%)	O ₂ 添加量 (%)	密着性	バリア	H ₂ プラズマ処理後 密着性
				300°C	
Cu/Cu-Ti-0	3	-	×	×	×
		1	×	×	×
		3	○	○	×
		5	○	○	×
		7	○	○	×
		10	○	○	×
		15	○	○	×
	5	-	○	×	○
		1	○	○	○
		3	○	○	○
		5	○	○	×
		7	○	○	×
		10	○	○	×
		15	○	○	×
	10	-	○	×	○
		1	○	○	○
		3	○	○	○
		5	○	○	○
		7	○	○	×
		10	○	○	×
		15	○	○	×
	30	-	○	×	○
		1	○	○	○
		3	○	○	○
		5	○	○	○
		7	○	○	○
		10	○	○	○
		15	○	○	○

O₂ 添加量はスパッタリングガスの導入量を100としたときのO₂の導入量
Ti 添加量はTiを含む全体の金属原子数を100としたときのTiの原子数

[0044]

[表2]

銅合金	Zr 添加量 (at%)	O ₂ 添加量 (%)	密着性	バリア	H ₂ プラズマ処理後 密着性
				300℃	
Cu/Cu-Zr-O	3	-	×	×	×
		1	×	×	×
		3	○	○	×
		5	○	○	×
		7	○	○	×
		10	○	○	×
		15	○	○	×
	5	-	○	×	○
		1	○	○	○
		3	○	○	○
		5	○	○	×
		7	○	○	×
		10	○	○	×
		15	○	○	×
	10	-	○	×	○
		1	○	○	○
		3	○	○	○
		5	○	○	○
		7	○	○	×
		10	○	○	×
		15	○	○	×
	30	-	○	×	○
		1	○	○	○
		3	○	○	○
		5	○	○	○
		7	○	○	○
		10	○	○	○
		15	○	○	○

O₂ 添加量はスパッタリングガスの導入量を100としたときのO₂の導入量
 Zr 添加量はZrを含む全体の金属原子数を100としたときのZrの原子数

[0045]

[表3]

銅合金	Ta 添加量 (at%)	O ₂ 添加量 (%)	密着性	バリア	H ₂ プラズマ処理後 密着性
				300°C	
Cu/Cu-Cr-O	3	—	×	×	×
		1	×	×	×
		3	○	○	×
		5	○	○	×
		7	○	○	×
		10	○	○	×
		15	○	○	×
	5	—	○	×	○
		1	○	○	○
		3	○	○	○
		5	○	○	×
		7	○	○	×
		10	○	○	×
		15	○	○	×
	10	—	○	×	○
		1	○	○	○
		3	○	○	○
		5	○	○	○
		7	○	○	○
		10	○	○	×
		15	○	○	×
	30	—	○	×	○
		1	○	○	○
		3	○	○	○
		5	○	○	○
		7	○	○	○
		10	○	○	○
		15	○	○	○

O₂ 添加量はスパッタリングガスの導入量を100としたときのO₂の導入量
 Cr 添加量はCrを含む全体の金属原子数を100としたときのCrの原子数

[0046]

[表4]

Metal	CO ₂	密着性	バリア	H ₂ プラズマ処理後 密着性
	(%)	300℃	300℃	
Cu/Cu-Ti-CO ₂	-	○	×	○
	3	○	○	○
	5	○	○	○
	7	○	○	○
	10	○	○	○
	15	○	○	○
	20	○	○	○
	25	○	○	○
	30	○	○	×

[0047] 以上の結果により、添加金属は5原子%以上含有されていると、密着性(H₂ プラズマ処理前及び後の密着性)とバリア性が良好であることが分かる。

また、酸化性ガスはアルゴンガス100体積部の導入量に対し、3体積部以上15体積部以下の範囲で導入すればよいことがわかる。

[0048] 図4は、添加金属としてTiを10原子%含有する銅合金ターゲット111をArガスとO₂ガスでスパッタリングした場合に得られる密着層(表1の実験結果の密着層に対応)の比抵抗と、ArガスCO₂ガスでスパッタリングした場合に得られる密着層(表4の実験結果の密着層に対応)の比抵抗を示すグラフである。CO₂ガスの方がO₂ガスよりも広い範囲で比抵抗が小さくなっているが、これはCO₂ガスの方がO₂ガスよりも酸化力が低いためであると考えられる。

[0049] 酸素の場合、分圧3～5%の範囲で比抵抗の極小値が発生する。これに対し、二酸化炭素の場合、分圧3～25%の広い範囲で比抵抗が低い状態になる。このため、二酸化炭素の方が濃度調節が容易である。また、大型基板で酸化性ガスの濃度を一定にすることが困難な場合でも、二酸化炭素を利用して、上記の広い範囲に入るようにすれば低抵抗が得られるため好ましい。

また、二酸化炭素の方が、比抵抗の最低値が低くなる。

[0050] 薄いバリア膜を形成する場合、低抵抗が要求されない場合もあるが、バリ

ア膜を厚く形成する場合、もしくは電極全体を酸化性ガスを導入しながら合金層で形成する場合は低抵抗の電極が要求されるため、二酸化炭素を使用することがより好ましい。

[0051] 次に、得られた金属配線膜をエッチング液に浸漬し、金属低抵抗層 5 2 と密着層 5 1 の両方が同じエッチング液でエッチングできるかどうかを観察した。エッチング液には、燐硝酸 ($\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}$) = 16 : 1 : 2 : 1 を用い、エッチング液の液温は 40℃にした。

エッチングの観察結果を下記表 5 に示す。表 5 中、エッチング残渣が観察されないものを「○」、観察されたものを「×」とした。

[0052] [表5]

添加量 X(at%)	ウェットエッチング 可否		
	Cu-Xat%Ti	Cu-Xat%Zr	Cu-Xat%Cr
0	○	○	○
3	○	○	○
5	○	○	○
7	○	○	○
10	○	○	○
15	○	○	○
30	○	○	○
50	×	×	○
75	×	×	○
100	×	×	○

[0053] Ti、Zr については 30 原子%以下が望ましいことが分かる。Cr の場合は 50 原子%を超えても残渣が観察されないが、密着層 5 1 と金属低抵抗層 5 2 の幅が大きく異なってしまうので、Cr の場合も 30 原子%以下が望ましい。

[0054] なお、密着層 5 1 はシリコンやシリコン酸化物との密着性の他、金属低抵抗層 5 2 との密着性が高い方が望ましいので、本発明の密着層 5 1 は金属低抵抗層 5 2 の成分である銅を 50%以上含有する。

請求の範囲

- [請求項1] 処理対象物上にゲート電極を形成する工程と、
前記ゲート電極上にゲート絶縁層を形成する工程と、
前記ゲート絶縁層上に半導体層を形成する工程と、
前記半導体層上にオーミックコンタクト層を形成する工程と、
前記オーミックコンタクト層上に金属配線膜を形成する工程と、
前記オーミックコンタクト層と前記金属配線膜をパターンニングして、
第一、第二オーミックコンタクト層と、ソース電極とドレイン電極とを形成する工程とを有する逆スタガー型の薄膜トランジスタの製造方法であって、
前記金属配線膜を形成する工程は、真空雰囲気中で、Ti、Zr、又はCrの少なくとも一種類を含む添加金属と銅とを含有する銅合金ターゲットを、スパッタリングガスと酸化性ガスを含むガスを導入してスパッタリングし、前記オーミックコンタクト層上に銅と前記添加金属と酸素と、を含有する密着層を形成する工程を含む薄膜トランジスタの製造方法。
- [請求項2] 前記添加金属を、前記銅合金ターゲットに5原子%以上30原子%以下の割合で含有させる請求項1記載の薄膜トランジスタの製造方法。
- [請求項3] 前記金属配線膜を形成する工程は、前記密着層を形成した後、前記密着層よりも銅の含有率が高く、前記密着層よりも低抵抗の金属低抵抗層を前記密着層上に形成する工程を含む請求項1又は請求項2のいずれか1項記載の薄膜トランジスタの製造方法。
- [請求項4] 前記酸化性ガスにはCO₂ガスを用い、前記CO₂ガスは前記スパッタリングガス100体積部に対し、3体積部以上30体積部以下の範囲で含有させる請求項1乃至請求項3のいずれか1項記載の薄膜トランジスタの製造方法。
- [請求項5] 前記酸化性ガスにはO₂ガスを用い、前記O₂ガスは前記スパッタリ

ングガス 100 体積部に対し、3 体積部以上 15 体積部以下の範囲で含有させる請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項記載の薄膜トランジスタの製造方法。

[請求項6]

処理対象物上に形成されたゲート電極と、
前記ゲート電極上に形成されたゲート絶縁層と、
前記ゲート絶縁層上に形成された半導体層と、
前記半導体層上に形成され、分離されている第一、第二オーミックコンタクト層と、
前記第一、第二オーミックコンタクト層上にそれぞれ形成されたソース電極とドレイン電極と、を有する逆スタガー型の薄膜トランジスタであって、
前記ソース電極と前記ドレイン電極は、前記第一、第二オーミックコンタクト層との接触面に、Ti、Zr、又はCrの少なくとも一種からなる添加金属と、酸素とを含有する銅合金を含む密着層を有する、
薄膜トランジスタ。

[請求項7]

前記第一、第二オーミックコンタクト層は、n型半導体層である請求項 6 記載の薄膜トランジスタ。

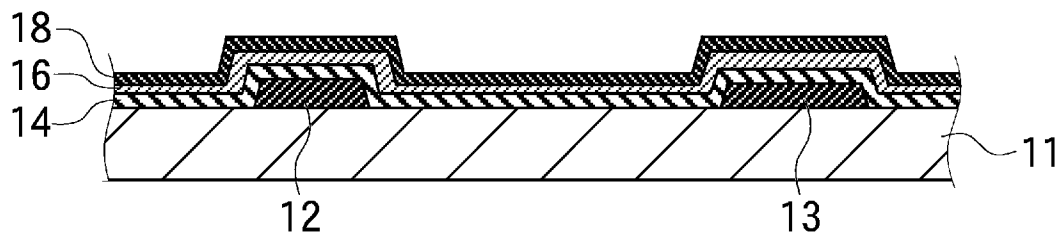
[請求項8]

前記密着層よりも銅の含有率が高く、前記密着層よりも低抵抗の金属低抵抗層が、前記密着層上に配置された請求項 6 又は請求項 7 のいずれか 1 項記載の薄膜トランジスタ。

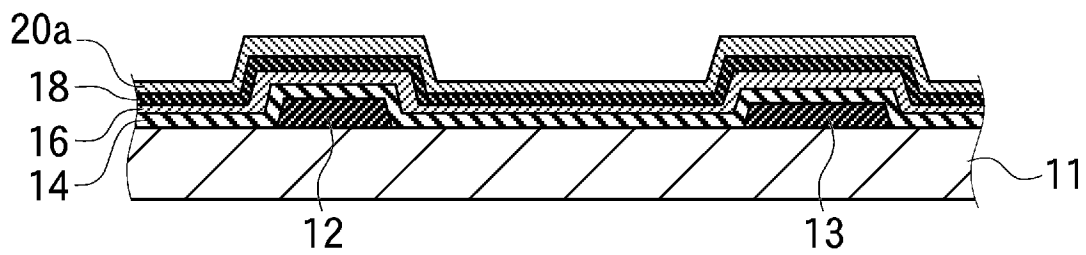
[請求項9]

前記添加金属は、前記密着層の添加金属を含む金属原子に対し 5 原子%以上 30 原子%以下の割合で含有された請求項 6 乃至請求項 8 のいずれか 1 項記載の薄膜トランジスタ。

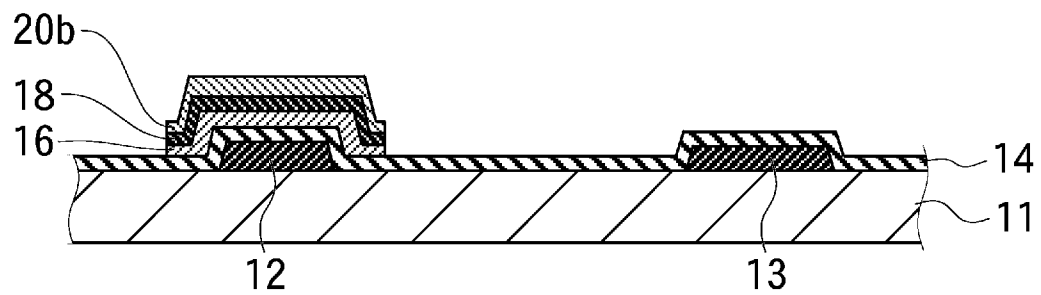
[図1(a)]

10

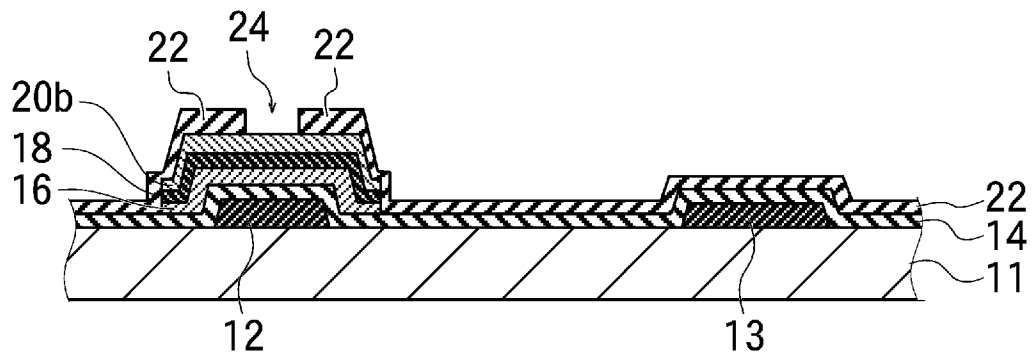
[図1(b)]



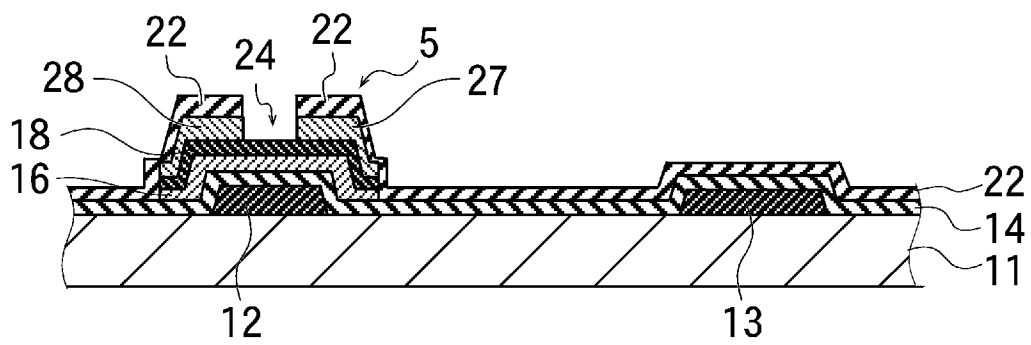
[図1(c)]



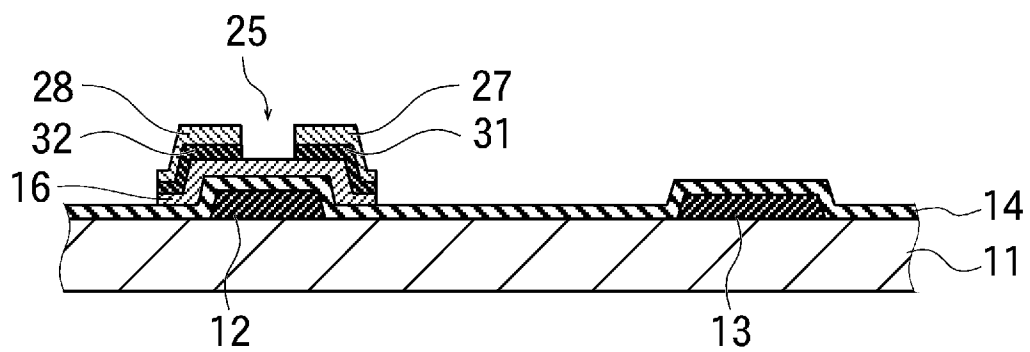
[図1(d)]



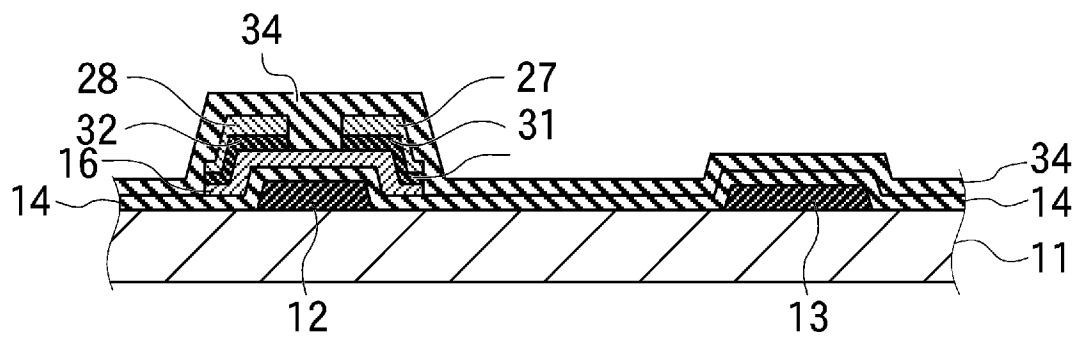
[図1(e)]



[図1(g)]

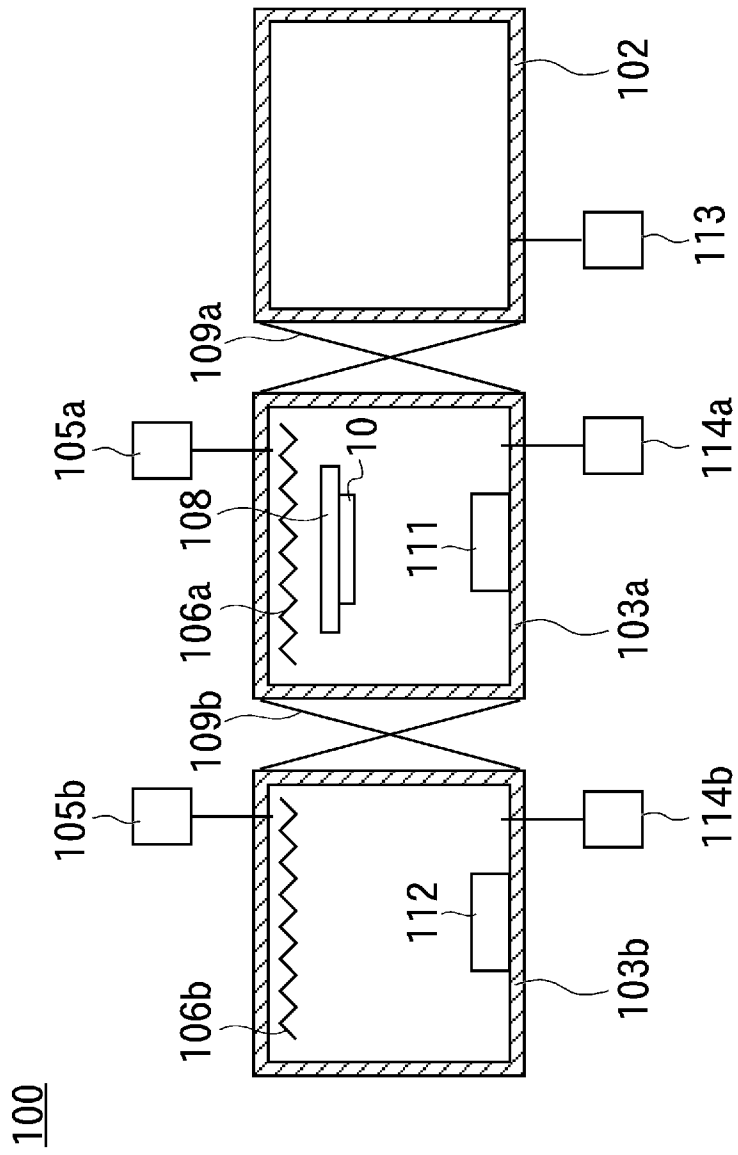


[図1(h)]

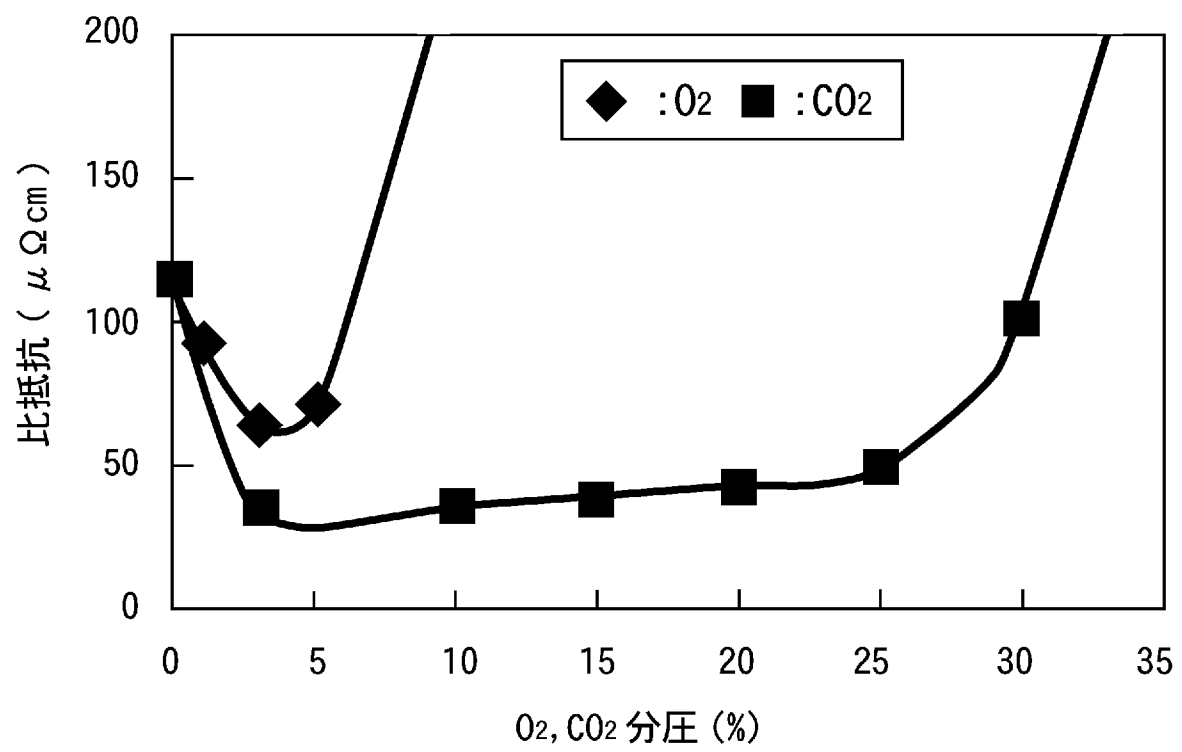


A cross-sectional view of a portion of the device 20a. It shows a substrate 18 with a first layer 51 and a second layer 52. The second layer 52 is a thin layer on top of the first layer 51. The first layer 51 is a thicker layer on top of the substrate 18. The substrate 18 is a thin layer at the bottom. The entire structure is labeled 20a.

[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/057176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L29/786(2006.01)i, H01L21/285(2006.01)i, H01L21/3205(2006.01)i,
H01L21/336(2006.01)i, H01L23/52(2006.01)i

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)

H01L29/786, H01L21/285, H01L21/3205, H01L21/336, H01L23/52

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, 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.
A	JP 04-302436 A (Casio Computer Co., Ltd.), 26 October, 1992 (26.10.92), Par. Nos. [0035] to [0052]; Fig. 2 (Family: none)	1-9
A	JP 04-192527 A (Toshiba Corp.), 10 July, 1992 (10.07.92), Page 2, upper right column, lines 7 to 13; page 2, lower right column, line 17 to page 3, upper left column, line 3 (Family: none)	1-9
A	JP 2006-041128 A (Kobe Steel, Ltd.), 09 February, 2006 (09.02.06), Par. Nos. [0007] to [0026] & US 2006/0019496 A1	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family 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 application or patent 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
25 May, 2009 (25.05.09)

Date of mailing of the international search report
09 June, 2009 (09.06.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L29/786(2006.01)i, H01L21/285(2006.01)i, H01L21/3205(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L23/52(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L29/786, H01L21/285, H01L21/3205, H01L21/336, H01L23/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 04-302436 A (カシオ計算機株式会社), 1992. 10. 26, 段落【0035】 — 【0052】, 図 2 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 04-192527 A (株式会社東芝), 1992. 07. 10, 第 2 頁右上欄第 7 行 ないし第 13 行, 第 2 頁右下欄第 17 行ないし第 3 頁左上欄第 3 行 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2006-041128 A (株式会社神戸製鋼所), 2006. 02. 09, 段落【0007】 — 【0026】 & US 2006/0019496 A1	1-9

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 5 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 6 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

棚田 一也

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 2

4 M

9 3 6 1