



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102365715 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 29

(21) 申请号 201080014285. 4

H01L 21/285 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 08. 20

(30) 优先权数据

2009-213290 2009. 09. 15 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 09. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/064071 2010. 08. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02011/033903 JA 2011. 03. 24

(71) 申请人 东京毅力科创株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 铃木干夫 西森崇 汤浅秀树

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 金世煜 苗堃

(51) Int. Cl.

H01L 21/28 (2006. 01)

C23C 16/42 (2006. 01)

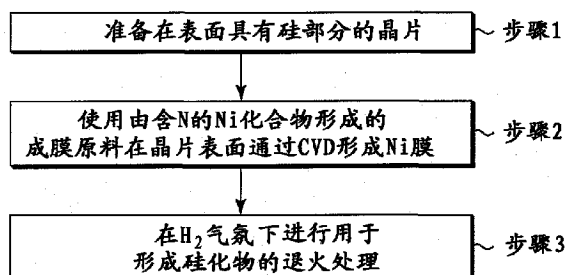
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 15 页

(54) 发明名称

金属硅化物膜的形成方法

(57) 摘要

一种金属硅化物膜的形成方法,具有:准备在表面具有硅部分的基板的工序(步骤1),通过使用含氮金属化合物作为成膜原料的CVD在硅部分的表面形成金属膜的工序(步骤2),及其后,对基板在氢气气氛下实施退火,通过金属膜与硅部分的反应而形成金属硅化物的工序(步骤3)。



1. 一种金属硅化物膜的形成方法,具有:
准备在表面具有硅部分的基板,
通过使用含氮金属化合物作为成膜原料的 CVD 而在所述基板的所述硅部分的表面形成由构成所述金属化合物的金属形成的金属膜,及
其后,对所述基板在氢气氛下实施退火,通过所述金属膜与所述硅部分的反应而形成金属硅化物。
2. 如权利要求 1 所述的金属硅化物膜的形成方法,其中,构成所述成膜原料的含氮金属化合物为金属脘化物。
3. 如权利要求 1 所述的金属硅化物膜的形成方法,其中,所述金属为镍。
4. 如权利要求 3 所述的金属硅化物膜的形成方法,其中,构成所述成膜原料的含氮镍化合物为镍脘化物。
5. 如权利要求 3 所述的金属硅化物膜的形成方法,其中,所述 Ni 膜的成膜是在基板温度为 $120 \sim 280^{\circ}\text{C}$ 的范围下进行的。
6. 如权利要求 3 所述的金属硅化物膜的形成方法,其中,所述氢气氛下的退火是在基板温度为 $450 \sim 550^{\circ}\text{C}$ 的范围进行的。
7. 如权利要求 3 所述的金属硅化物膜的形成方法,其中,不破坏真空地在原位进行所述 Ni 膜的成膜和所述氢气氛下的退火。
8. 如权利要求 1 所述的金属硅化物膜的形成方法,其中,所述基板的硅部分为硅基板或多晶硅膜。
9. 一种存储介质,存储有在计算机上运行的、用于控制硅化物膜形成装置的程序,其中,所述程序在执行时使计算机控制所述硅化物膜的形成装置以进行如下的金属硅化物膜的形成方法,所述金属硅化物膜的形成方法具有:准备在表面具有硅部分的基板;通过使用含氮金属化合物作为成膜原料的 CVD 在所述基板的所述硅部分的表面形成由构成所述金属化合物的金属形成的金属膜;及其后,对所述基板在氢气氛下实施退火,通过所述金属膜与所述硅部分的反应而形成金属硅化物。

金属硅化物膜的形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及通过化学蒸镀法 (CVD) 形成金属膜后进行退火而形成金属硅化物 (silicide) 膜的金属硅化物膜的形成方法。

背景技术

[0002] 近来,对半导体器件要求进一步的运行高速和低耗电,例如,为了实现 MOS 型半导体的源极和漏极接触部、栅电极的低电阻,通过自对准硅化物 (salicide) 工艺来进行硅化物的形成。作为这种硅化物,硅的消耗量少、可实现低电阻的镍硅化物 (NiSi) 备受注目。

[0003] 在 NiSi 膜的形成中,多用如下方法:在硅 (Si) 基板或多晶硅膜上通过溅射等的物理蒸镀法 (PVD) 形成镍 (Ni) 膜后,在非活性气体中退火,使之反应的方法 (例如特开平 9-153616 号公报)。

[0004] 然而,伴随着半导体器件的微细化,PVD 有台阶覆盖不良这样的缺点,已在研究通过台阶覆盖良好的 CVD 形成 Ni 膜的方法 (例如国际公开第 2007/116982 号)。

发明内容

[0005] 作为用 CVD 形成 Ni 膜时的成膜原料 (前体),存在镍脒化物这样的含氮 (N) 有机金属材料,但使用含 N 的前体形成 Ni 膜时,在 N 被吸收入到膜中而形成 Ni 膜时,还同时形成镍氮化物 (Ni_xN),即使其后进行退火也难以形成硅化物。因此,用 PVD 形成 Ni 膜后、用不含 N 的例如 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ 为原料的 CVD 形成 Ni 膜后,通过数十秒的退火就能制成硅化物,与此相对,使用含 N 的前体形成 Ni 膜时,存在需要数十分钟的退火这样的问题。

[0006] 在使用含 N 的化合物形成其他金属的硅化物时也同样存在这种问题。

[0007] 因此,本发明的目的在于提供一种金属硅化物膜的形成方法,其在使以含氮金属化合物为成膜原料而形成的金属膜退火、与底材的硅部分反应从而形成金属硅化物膜时,能够短时间内形成金属硅化物膜。

[0008] 根据本发明的一个观点,提供一种金属硅化物膜的形成方法,其具有:准备在表面具有硅部分的基板;通过使用含氮金属化合物作为成膜原料的 CVD 而在上述基板的上述硅部分的表面形成由构成上述金属化合物的金属形成的金属膜;及其后,对上述基板在氢气气氛下实施退火,通过上述金属膜与上述硅部分的反应而形成金属硅化物。

[0009] 另外,根据本发明的其他的观点,提供一种存储介质,其存储有在计算机上运行的、用于控制硅化物膜形成装置的程序,上述程序在执行时使计算机控制上述硅化物膜的形成装置以进行如下的金属硅化物膜的形成方法,所述金属硅化物膜的形成方法具有:准备在表面具有硅部分的基板;通过使用含氮金属化合物作为成膜原料的 CVD 而在上述基板的上述硅部分的表面,形成由构成上述金属化合物的金属形成的金属膜;及其后,对上述基板在氢气气氛下实施退火,通过上述金属膜与上述硅部分的反应形成金属硅化物。

附图说明

[0010] [图 1] 表示本发明一个实施方式的硅化物膜的形成方法的流程图。

[0011] [图 2] 表示用于实施本发明一个实施方式的硅化物膜的形成方法的硅化物膜形成装置的一例的示意图。

[0012] [图 3] 表示装载于图 2 的硅化物膜形成装置的成膜单元的截面图。

[0013] [图 4] 表示装载于图 2 的硅化物膜形成装置的退火装置的截面图。

[0014] [图 5] 表示使用 Ni (II) (tBu-AMD)₂ 作为成膜原料在 SiO₂ 晶片上形成的 Ni 膜的 X 射线衍射 (XRD) 的测定结果、膜厚以及电阻率的值的图。

[0015] [图 6A] 表示使用 Ni (II) (tBu-AMD)₂ 作为成膜原料在 SiO₂ 晶片上形成 Ni 膜后进行了 NH₃ 退火的情况下的退火后的膜的 X 射线衍射 (XRD) 结果以及膜的电阻率的值的图。

[0016] [图 6B] 表示使用 Ni (II) (tBu-AMD)₂ 作为成膜原料在 SiO₂ 晶片上形成 Ni 膜后进行了 H₂ 退火的情况下的退火后的膜的 X 射线衍射 (XRD) 结果以及膜的电阻率的值的图。

[0017] [图 7A] 表示使用 Ni (II) (tBu-AMD)₂ 作为成膜原料在 Si 晶片上形成 Ni 膜后进行了 NH₃ 退火的情况下的退火后的膜的 X 射线衍射 (XRD) 结果以及膜的电阻率的值的图。

[0018] [图 7B] 表示使用 Ni (II) (tBu-AMD)₂ 作为成膜原料在 Si 晶片上形成 Ni 膜后进行了 H₂ 退火的情况下的退火后的膜的 X 射线衍射 (XRD) 结果以及膜的电阻率的值的图。

[0019] [图 8A] 表示使用 Ni (II) (tBu-AMD)₂ 作为成膜原料在 Si 晶片上形成 Ni 膜后在 450℃ 下进行了 H₂ 退火、NH₃ 退火、Ar 退火的情况下的退火后的膜的 X 射线衍射 (XRD) 结果的图。

[0020] [图 8B] 表示使用 Ni (II) (tBu-AMD)₂ 作为成膜原料在 Si 晶片上形成 Ni 膜后在 500℃ 下进行了 H₂ 退火、NH₃ 退火、Ar 退火的情况下的退火后的膜的 X 射线衍射 (XRD) 结果的图。

[0021] [图 8C] 表示使用 Ni (II) (tBu-AMD)₂ 作为成膜原料在 Si 晶片上形成 Ni 膜后在 550℃ 下进行了 H₂ 退火、NH₃ 退火、Ar 退火的情况下的退火后的膜的 X 射线衍射 (XRD) 结果的图。

[0022] [图 9] 表示使用 Ni (II) (tBu-AMD)₂ 作为成膜原料在 Si 晶片上形成 Ni 膜后在 450℃、500℃、550℃ 下进行了 H₂ 退火、NH₃ 退火、Ar 退火的情况下的截面的 SEM 照片。

[0023] [图 10] 表示使用 Ni (II) (tBu-AMD)₂ 作为成膜原料在 Si 晶片上形成 Ni 膜后在 450℃、500℃、550℃ 下进行了 H₂ 退火、NH₃ 退火、Ar 退火的情况下的截面的 SEM 照片。

[0024] [图 11] 表示使用 Ni (II) (tBu-AMD)₂ 作为成膜原料在 Si 晶片上形成 Ni 膜后进行了 H₂ 退火、NH₃ 退火、Ar 退火的情况下的退火温度与电阻率值的关系的图。

[0025] [图 12] 汇总表示退火气体、退火温度、电阻值、从 SEM 照片求出的膜厚以及电阻率值的图。

[0026] [图 13A] 表示成膜原样 (as depo) 的 Ni 膜的 XPS 分析结果的图。

[0027] [图 13B] 表示在 450℃ 下的 H₂ 退火后的 Ni 膜的 XPS 分析结果的图。

[0028] [图 13C] 表示在 450℃ 下的 Ar 退火后的 Ni 膜的 XPS 分析结果的图。

[0029] [图 14A] 表示成膜原样的 Ni 膜的 XPS 分析结果的图。

[0030] [图 14B] 表示在 550℃ 下的 H₂ 退火后的 Ni 膜的 XPS 分析结果的图。

[0031] [图 14C] 表示在 550℃ 下的 Ar 退火后的 Ni 膜的 XPS 分析结果的图。

具体实施方式

[0032] 下面,参照附图对本发明的实施方式进行了说明。

[0033] 本实施方式中,对形成作为金属硅化物的镍硅化物的情况进行说明。图 1 是表示本发明一个实施方式的金属硅化物膜的形成方法的流程图。

[0034] 如图 1 所示,首先,准备在表面具有硅部分的半导体晶片(以下简称为晶片)(步骤 1)。当在源极和漏极上形成镍硅化物膜的情况下硅部分为硅基板,当形成作为栅电极的镍硅化物的情况下硅部分为多晶硅膜。

[0035] 其次,使用由含氮(N)的 Ni 化合物形成的成膜原料(前体)在晶片表面通过 CVD 形成 Ni 膜(步骤 2)。作为成膜原料使用的含 N 的 Ni 化合物,可以使用镍脒化物。作为镍脒化物可以举出 Ni(II)N、N'-二-叔丁基脒化物(Ni(II)(tBu-AMD)₂)、Ni(II)N、N'-二-异丙基脒化物(Ni(II)(iPr-AMD)₂)、Ni(II)N、N'-二-乙基脒化物(Ni(II)(Et-AMD)₂)、Ni(II)N、N'-二-甲基脒化物(Ni(II)(Me-AMD)₂)等。

[0036] 使用作为成膜原料的镍脒化物而通过 CVD 形成 Ni 膜时,与成膜原料一起供给作为还原气体的单独的 NH₃ 气或 NH₃ 气+H₂ 气,将晶片加热至优选为 120 ~ 280℃,在晶片表面发生反应,形成 Ni 膜。此时的 CVD 可以是热 CVD,也可以是等离子体 CVD。此时,由于使用作为成膜原料的含 N 的 Ni 化合物,所以在 Ni 膜中残留有来源于成膜原料的 N,生成镍氮化物(Ni_xN)。

[0037] 形成 Ni 膜后,对晶片在氢气(H₂ 气)氛下进行用于硅化的退火处理(步骤 3)。如此,在 H₂ 气氛下进行退火,从而利用进入到膜中的 H 迅速除去 Ni 膜中的 N、其他杂质,促进晶片的硅部分的 Si 与其上的 Ni 膜的 Ni 的反应。所以,能够迅速形成镍硅化物(NiSi)膜。该 H₂ 气氛下的退火处理的温度优选为 450 ~ 550℃的范围。

[0038] 其次,对用于实施上述实施方式的镍硅化物膜的形成方法的装置的一例进行说明。图 2 是表示用于实施本发明一个实施方式的金属硅化物膜的形成方法的装置的一例的示意图。该硅化物膜形成装置是可将 CVD-Ni 膜的成膜和氢气氛下的退火处理不破坏真空地在原位(in-situ)连续实施的多腔型。

[0039] 该硅化物膜形成装置具备保持真空的成膜单元 1 以及退火处理单元 2,这些单元 1、2 与保持真空的搬运室 5 介由闸阀 G 连接。另外,搬运室 5 与负荷闭锁室 6、7 介由闸阀 G 连接。在负荷闭锁室 6、7 的与搬运室 5 相反侧连接有大气气氛的搬入搬出室 8,在搬入搬出室 8 的与负荷闭锁室 6、7 的连接部分相反侧设有安装可容纳晶片 W 的搬运器 C 的 3 个搬运器安装口 9、10、11。

[0040] 搬运室 5 内设有对成膜单元 1、退火处理单元 2、负荷闭锁室 6、7 进行晶片 W 的搬入搬出的搬运装置 12。该搬运装置 12 被设置于搬运室 5 的大致中央处,在可旋转以及伸缩的旋转·伸缩部 13 的前端具有支撑半导体晶片 W 的 2 个支撑臂 14a、14b,这 2 个支撑臂 14a、14b 以彼此朝向相反方向的方式被安装在旋转·伸缩部 13 上。

[0041] 搬入搬出室 8 内设置有对搬运器 C 进行晶片 W 的搬入搬出以及对负荷闭锁室 6、7 进行晶片 W 的搬入搬出的搬运装置 16。该搬运装置 16 具有多关节臂构造,变得可沿着搬运器 C 的排列方向在导轨 18 上移动,在其前端的支撑臂 17 上载有晶片 W 进行该搬运。

[0042] 该硅化物膜形成装置具有控制各构成部的控制部 20。该控制部 20 具有具备微处理器(计算机)的工艺控制器 21、用户界面 22 和存储部 23。使工艺控制器 21 成为与镍硅

化物膜形成装置的各构成部电连接而进行控制的构成。用户界面 22 与工艺控制器 21 连接,由操作员为了管理硅化物膜形成装置各构成部而进行命令的输入操作等的键盘、将硅化物膜形成装置各构成部的工作状况直观表示的显示器等形成。存储部 23 也与工艺控制器 21 连接,该存储部 23 中存有用于使硅化物膜形成装置中执行的各种处理通过工艺控制器 21 的控制而实现的控制程序、用于根据处理条件使硅化物膜形成装置各构成部执行规定的处理的控制程序,即处理处方、各种数据库等。处理处方被存储于存储部 23 中的存储介质(未图示)。存储介质可以是硬盘等固定设置的装置,也可以是 CDRom、DVD、闪存等的移动性装置。另外,也可以使处方从其他的装置例如经由专用线路适宜传送。

[0043] 并且,根据需要,利用来自用户界面 22 的指示等从存储部 23 调出规定的处理处方而使工艺控制器 21 执行,从而在工艺控制器 21 的控制下在硅化物膜形成装置中进行所希望的处理。

[0044] 如图 3 的概要截面图所示,成膜单元 1 具有气密地构成的大致圆筒状的腔 31,在其中用于将被处理基板即晶片 W 水平支撑的基座(サセプタ)32 以被从后述的排气室的底部到达其中央下部的圆筒状的支撑部件 33 所支撑的状态被配置。该基座 32 由 AlN 等的陶瓷形成。此外,基座 32 中埋入有加热器 35,该加热器 35 与加热器电源 36 连接。另一方面,基座 32 的上面附近设有热电偶 37,热电偶 37 的信号会被传送给加热器控制器 38。然后,加热器控制器 38 会根据热电偶 37 的信号对加热器电源 36 发送指令,控制加热器 35 的加热,使晶片 W 控制在规定的温度。在基座 32 内部的加热器 35 的上方埋设有高频电力施加用的电极 57。高频电源 59 经由匹配器 58 与该电极 57 连接,可根据需要对电极 57 施加高频电力而生成等离子体,实施等离子体 CVD。应予说明,基座 32 上相对于基座 32 的表面可突没地设有 3 个晶片升降销(未图示),其在搬运晶片 W 时成为从基座 32 的表面突出的状态。

[0045] 在腔 31 的顶壁 31a 形成有圆形的孔 31b,从该孔向腔 31 内以突出的方式嵌入有喷头 40。喷头 40 用于将从后述的气体供给机构 60 供给的成膜用气体向腔 31 内喷出,在其上部具有导入作为成膜原料气体的含 N 的 Ni 化合物,例如 Ni(II)N、N' - 二 - 叔丁基脒化物(Ni(II)(tBu-AMD)₂)这样的镍脒化物的第 1 导入通路 41、和向腔 31 内导入作为还原气体的 NH₃ 气或 NH₃ 气 + H₂ 气的第 2 导入通路 42。

[0046] 在喷头 40 的内部,空间 43、44 被设成上下 2 段。上侧的空间 43 与第 1 导入通路 41 相连,第 1 气体喷出通路 45 从该空间 43 延伸到喷头 40 的底面。下侧的空间 44 与第 2 导入通路 42 相连,第 2 气体喷出通路 46 从该空间 44 延伸到喷头 40 的底面。即,喷头 40 会将作为成膜原料的 Ni 化合物气体和还原气体分别独立地从喷出通路 45 和 46 喷出。

[0047] 在腔 31 的底壁设有朝向下方突出的排气室 51。排气室 51 的侧面与排气管 52 连接,该排气管 52 与具有真空泵、压力控制阀等的排气装置 53 连接。然后,通过使该排气装置 53 工作而能使腔 31 内成为规定的减压状态。

[0048] 在腔 31 的侧壁设有用于与晶片搬运室 5 之间进行晶片 W 的搬入搬出的搬入搬出口 55、和开闭该搬入搬出口 55 的闸阀 G。并且,在腔 31 的壁部设有加热器 56,成膜处理时能够控制腔 31 的内壁的温度。

[0049] 气体供给机构 60 具有将含 N 的 Ni 化合物,例如镍脒化物 Ni(II)N、N' - 二 - 叔丁基脒化物(Ni(II)(tBu-AMD)₂)作为成膜原料进行贮存的成膜原料罐 61。在成膜原料罐 61 的周围设有加热器 61a,能将罐 61 内的成膜原料加热至适当的温度。

[0050] 成膜原料罐 61 中以浸渍到成膜原料中的方式插入有用于从上方供给发泡气体 Ar 气的发泡配管 62。发泡配管 62 与 Ar 气供给源 63 连接,此外,插装有作为流量控制器的质量流量控制器 64 以及其前后的阀 65。此外,在成膜原料罐 61 内从上方插入有原料气体送出配管 66,该原料气体送出配管 66 的另一端与喷头 40 的第 1 导入通路 41 连接。原料气体送出配管 66 上插装有阀 67。此外,原料气体送出配管 66 上设有用于防止成膜原料气体的凝缩的加热器 68。然后,作为发泡气体的 Ar 气被供给到成膜原料,从而在成膜原料罐 61 内成膜原料因发泡而气化,所生成的成膜原料气体介由原料气体送出配管 66 以及第 1 导入管 41 被供给到喷头 40 内。

[0051] 应予说明,发泡配管 62 和原料气体送出配管 66 之间通过旁路配管 78 进行连接,该配管 78 上插装有阀 79。发泡配管 62 以及原料气体送出配管 66 中的配管 78 连接部分的下游侧分别插装有阀 65a、67a。然后,关闭阀 65a、67a,打开阀 79,从而能将来自 Ar 气供给源 63 的氩气经过发泡配管 62、旁路配管 78、原料气体送出配管 66,作为吹扫气体等向腔 31 内供给。

[0052] 喷头 40 的第 2 导入通路 42 与供给还原气体的还原气体供给配管 70 连接,还原气体供给配管 70 上设有阀 71。该还原气体供给配管 70 分支成分支配管 70a、70b,分支配管 70a 与 NH_3 气供给源 72 连接,分支配管 70b 与 H_2 气供给源 73 连接。此外,分支配管 70a 上插装有作为流量控制器的质量流量控制器 74 以及其前后的阀 75,分支管 70b 上插装有作为流量控制器的质量流量控制器 76 以及其前后的阀 77。另外,根据需要对电极 57 施加高频电力而实施等离子体 CVD 时,虽未图示但优选在还原气体供给配管 70 上进一步增设分支配管,该分支配管上插设质量流量控制器以及其前后的阀,设置等离子体点火用的 Ar 气供给源。

[0053] 如图 4 的概要截面图所示,退火处理单元 2 具有气密地构成的大致圆筒状的腔 91,在其中的底部配置有用于将被处理基板即晶片 W 水平支撑的基座 92。该基座 92 由 AlN 等的陶瓷形成,在其内部埋入有加热器 95,该加热器 95 与加热器电源 96 连接。另一方面,在基座 92 的上面附近设有热电偶 97,热电偶 97 的信号向加热器控制器 98 传送。然后,加热器控制器 98 根据热电偶 97 的信号向加热器电源 96 发送指令,会控制加热器 95 的加热而使晶片 W 控制成规定的温度。应予说明,基座 92 上以相对于基座 92 的表面可突没地设有 3 个晶片升降销(未图示),在搬运晶片 W 时成为从基座 92 的表面突出的状态。

[0054] 在腔 91 的侧壁上部设有气体导入部 101,气体导入部 101 介由配管 102 与 H_2 气供给源 103 连接。配管 102 上插装有作为流量控制器的质量流量控制器 104 以及其前后的阀 105。此外,虽未图示,但为了进行用于后述的实验的各种退火(NH_3 退火、Ar 退火),可将配管 102 分支成多个,在各个分支通路上设有插设有质量流量控制器及在其前后的阀的 NH_3 气供给源、Ar 气供给源。

[0055] 腔 91 的底部与排气管 106 连接,该排气管 106 与具有真空泵、压力控制阀等的排气装置 107 连接。然后通过使该排气装置 107 工作而能使腔 91 内成为规定的减压状态。在腔 91 的侧壁设有用于与晶片搬运室 5 之间进行晶片 W 的搬入搬出的搬入搬出口 108、和开闭该搬入搬出口 108 的闸阀 G。

[0056] 如上构成的硅化物膜形成装置中,通过搬入搬出室 8 的搬运装置 16 从搬运器 C 取出表面具有硅部分的晶片 W,搬运到负荷闭锁室 6、7 中的任一个。接着,对晶片 W 被搬运到

的负荷闭锁室进行真空排气后,通过搬运室 5 的搬运装置 12 取出该晶片 W,首先搬运到成膜单元 1,在晶片 W 上以含 N 的 Ni 化合物作为成膜原料形成 CVD-Ni 膜。其后,将形成 Ni 膜的晶片 W 通过搬运装置 12 搬运到退火处理单元 2,在此进行氢气气氛下的退火处理。由此,在晶片 W 表面的硅部分上形成镍硅化物 (NiSi) 膜。然后,将形成了镍硅化物 (NiSi) 膜后的晶片 W 通过搬运装置 12 从退火处理单元 2 取出,搬运到负荷闭锁室 6、7 中的任一个,将其中变成大气氛后,通过搬运装置 16 取出该晶片 W,收纳到搬运器 C。

[0057] 在成膜单元 1 中进行成膜处理时,首先,打开闸阀 G,通过搬运装置 12 将在表面具有硅部分的晶片 W 介由搬入搬出口 55 搬入到腔 31 内,载置于基座 32 上。接着,在利用加热器 35 使基座 32 加热到 $120 \sim 280^{\circ}\text{C}$ 的状态下,通过排气装置 53 对腔 31 内进行排气而使腔 31 内的压力成为 $40 \sim 1330\text{Pa}$ ($0.3 \sim 10\text{Torr}$)。该状态下,对成膜原料罐 61 内贮存的作为成膜原料的含 N 的 Ni 化合物、例如镍脒化物 $\text{Ni}(\text{II})\text{N}$ 、 N' -二-叔丁基脒化物 ($\text{Ni}(\text{II})(\text{tBu-AMD})_2$),供给作为发泡气体的 Ar 气,使该作为成膜原料的 Ni 化合物通过发泡进行气化,介由原料气体送出配管 66、第 1 导入通路 41、喷头 40 向腔 31 内供给。此外,将作为还原气体的 NH_3 气从 NH_3 气供给源 72 介由支配管 70a、还原气体供给配管 70、第 2 导入通路 42、喷头 40 向腔 31 内供给。作为还原气体,也可以与 NH_3 气同时从 H_2 气供给源 73 介由支配管 70b 将 H_2 气向还原气体供给配管 70 供给。

[0058] 如此地, Ni 化合物气体和还原气体向腔 31 内供给,从而在通过基座 32 被加热的晶片 W 的表面 Ni 化合物气体与还原气体反应,通过热 CVD 在晶片 W 上形成 Ni 膜。此时,也可根据需要,从高频电源 59 对基座 32 内的电极 57 施加高频电力,通过等离子体 CVD 形成 Ni 膜。

[0059] 应予说明,此时的 Ar 气的流量优选为 $50 \sim 500\text{mL}/\text{min}(\text{sccm})$ 左右,还原气体 (NH_3 或 NH_3+H_2) 的流量优选为 $200 \sim 4700\text{mL}/\text{min}$ 左右。

[0060] 如此地形成 Ni 膜后,将 Ar 气的供给从原料罐侧切换到旁路配管 78 侧,对腔 31 内进行吹扫,其后,打开闸阀 G 将成膜后的晶片 W 通过搬运装置 12 介由搬入搬出口 55 搬出。

[0061] 在退火处理单元 2 中进行退火处理时,首先,打开闸阀,通过搬运装置 12,将形成 Ni 膜后的晶片 W 介由搬入搬出口 108 搬入腔 91 内,载置于基座 92 上。接着,通过排气装置 107 对腔 91 内进行排气而使腔 91 内的压力成为 $133 \sim 665\text{Pa}$ ($1 \sim 5\text{Torr}$) 后,从 H_2 气供给源 103 介由配管 102 以及气体导入部件 101 向腔 91 内导入 H_2 气,使腔 91 内成为 H_2 气氛。该状态下,通过加热器 95 将基座 92 加热到优选为 $450 \sim 550^{\circ}\text{C}$,对晶片 W 进行退火处理。通过该 H_2 气氛下的退火处理,晶片 W 表面的硅部分与 Ni 膜反应,形成镍硅化物 (NiSi) 膜。

[0062] 本实施方式中,由于作为成膜原料使用了镍脒化物这样的含 N 的 Ni 化合物,所以在成膜原样状态的 Ni 膜中残留 N,膜中形成镍氮化物 (Ni_xN)。此外, Ni 膜中还残留其他的 O 等的杂质。该状态下即使如同以往在非活性气体气氛下进行退火处理,使形成于膜中的镍氮化物的 Ni 与 N 的键切断进而从膜中除去 N,或除去其他的杂质均花费时间,妨碍 Ni 与 Si 间的相互扩散 (反应),镍硅化物 (NiSi) 的生成显著地发生延迟。

[0063] 与此相对,如本实施方式,在氢气气氛下进行退火处理时,进入到 Ni 膜中的氢成为原子状,而该原子状的氢具有使 Ni 膜中的 N、杂质迅速向膜外释放的功能。因此,即使在使用作为成膜原料的含 N 的 Ni 化合物形成在膜中残留有镍氮化物 (Ni_xN) 和其他的杂质的 Ni

膜的情况下,也能通过成膜后进行氢气氛下的退火处理而迅速除去 Ni 膜中的 N、杂质,促进晶片的硅部分的 Si 与其上的 Ni 膜的 Ni 的反应。由此,能够迅速地生成镍硅化物 (NiSi)。并且,如此形成 Ni 膜后,不破坏真空地在原位进行 H₂ 退火,所以能够进一步降低膜中的 O 等杂质。

[0064] 其次,对达成本发明的经过及表示本发明产生的效果的实验结果进行说明。

[0065] 准备了在 300mm 的硅基板上形成有 100nm 的 th-SiO₂ 膜 (热氧化膜) 的晶片 (SiO₂ 晶片)、以及将硅基板的表面用稀氟酸清洗的晶片 (Si 晶片)。然后,首先对 SiO₂ 晶片使用图 2 所示的成膜单元进行了 Ni 膜的成膜。Ni 膜的成膜中,作为成膜原料使用 Ni (II)N、N' - 二 - 叔丁基脒化物 (Ni (II) (tBu-AMD)₂),作为还原气体使用了 NH₃ 气。然后将作为成膜原料向腔 31 供给 Ni (II)N、N' - 二 - 叔丁基脒化物 (Ni (II) (tBu-AMD)₂) 在将其贮存于成膜原料罐 61 内,将成膜原料的温度通过加热器 61a 维持在 95℃,以 100mL/min (sccm 供给 Ar 气进行发泡这样的条件下进行固定,使来自 NH₃ 气供给源 72 的 NH₃ 气的流量、成膜温度以及成膜时间改变,形成 Ni 膜。即,设为如下的 3 个条件: NH₃ 气流量: 1100mL/min (sccm)、晶片温度: 200℃、成膜时间: 150sec 的条件; NH₃ 气流量: 1100mL/min (sccm)、晶片温度: 160℃、成膜时间: 180sec 的条件; NH₃ 气流量: 400mL/min (sccm)、晶片温度: 160℃、成膜时间: 300sec 的条件。腔 31 内的压力均为 665Pa (5Torr)。

[0066] 将使用 SiO₂ 晶片在各条件下成膜的 Ni 膜的 X 射线衍射 (XRD) 的测定结果、膜厚以及电阻率的值示于图 5。纵轴是将衍射线的强度以任意单位 (a. u) 表示,横轴是表示衍射线的角度,以不使各图重叠的方式在上下方向上错开地绘制。由图 5 的 XRD 图谱可知,除了 Ni 的峰以外还出现了 Ni₃N 的峰,确认到 Ni 膜中生成有镍氮化物,未能得到纯 Ni 膜。

[0067] 其次,对上述 SiO₂ 晶片以及 Si 晶片,在 NH₃ 气流量 400mL/min (sccm)、晶片温度 160℃、成膜时间 600sec,其他与上述相同的条件下,形成 Ni 膜后进行了退火处理。作为退火气体使用了 NH₃ 气 (NH₃ 退火) 和 H₂ 气 (H₂ 退火),退火温度设为 450℃、500℃、550℃这 3 种。应予说明,气体流量为 3000mL/min (sccm)、腔内压力为 400Pa (3Torr)、退火时间为 180sec。

[0068] 退火处理后,通过 X 射线衍射 (XRD) 进行了结晶的解析。此外,对退火处理后的膜的片电阻也进行了测定。为了进行比较,对成膜原样 (as depo) 的 X 射线衍射 (XRD) 以及片电阻也进行了测定。

[0069] 图 6A、图 6B 表示 SiO₂ 晶片的结果,图 6A 为 NH₃ 退火、图 6B 为 H₂ 退火。如这些图所示, SiO₂ 晶片上的 Ni 膜未因退火而形成硅化物,但所有气氛下因退火 Ni₃N 的峰均消失。并且,实施了退火处理后所有气氛、所有温度中,与 as depo 相比 Ni 的峰均增大,但 H₂ 退火时 Ni 峰变得更大。认为这表示 H₂ 退火的杂质的除去效果高。

[0070] 图 7A、图 7B 表示 Si 晶片的结果,图 7A 为 NH₃ 退火、图 7B 为 H₂ 退火。如这些图所示,确认到了 NH₃ 退火时未出现镍硅化物 (NiSi) 的峰,但 H₂ 气退火时出现了镍硅化物 (NiSi) 的峰。镍硅化物 (NiSi) 的峰的高度即使在退火温度变化为 450℃、500℃、550℃时也基本相等。并且,通过进行 H₂ 退火而片电阻显著下降。

[0071] 由以上可推测出,作为在退火处理时供给的气体, NH₃ 气和 H₂ 虽然同样为还原性气体,但 H₂ 气比 NH₃ 气的杂质除去效果高,其结果,相对于 NH₃ 退火时镍硅化物 (NiSi) 的生成发生延迟, H₂ 退火时将迅速形成低电阻的镍硅化物 (NiSi)。

[0072] 其次,对 Si 晶片,在作为原料气体以上述条件供给 Ni (II) (tBu-AMD)₂,作为还原气体以 400mL/min(sccm) 供给 NH₃ 气,腔内压力为 665Pa(5Torr)、晶片温度为 160℃的条件下,以膜厚 20nm 为目标形成 Ni 膜,其后,进行了退火处理。作为退火气体使用 Ar 气(Ar 退火)、NH₃ 气(NH₃ 退火)、H₂ 气(H₂ 退火),退火温度设为 450℃、500℃、550℃这 3 种。应予说明,气体流量为 3000mL/min(sccm)、腔内压力为 400Pa(3Torr)、退火时间为 180sec。

[0073] 退火处理后通过 X 射线衍射 (XRD) 进行了结晶解析。此外,拍摄截面和表面的扫描电子显微镜 (SEM) 照片,观察了它们的状态。进而,对退火处理后的膜的电阻率、片电阻也进行了测定。为了进行比较,还对成膜原样 (as depo) 进行利用 X 射线衍射 (XRD) 的结晶解析、利用 SEM 照片的截面以及表面状态的观察、以及电阻率、片电阻的测定。

[0074] 图 8A ~图 8C 表示各退火处理后的 X 射线衍射 (XRD) 的结果,图 8A 是退火温度为 450℃、图 8B 是退火温度为 500℃、图 8C 是退火温度为 550℃。如这些图所示,确认到了在所有温度下只有在 H₂ 退火时形成镍硅化物 (NiSi),在 Ar 退火、NH₃ 退火时不形成镍硅化物 (NiSi)。

[0075] 图 9 以及图 10 是表示各退火气体以及各退火温度中的截面的 SEM 照片以及表面的 SEM 照片的图。从图 9 的截面的 SEM 照片可看出,在所有的温度下只有 H₂ 退火时所形成的膜的厚度变厚。此外,在 550℃下的 Ar 退火时,观察到了认为是二硅化物的三角形的结晶。并且,从图 10 的表面的 SEM 照片可看出,H₂ 退火时所有的温度下表面状态均良好,但在 NH₃ 退火以及 Ar 退火时在表面发生 Ni 膜的凝聚,随着温度变高该倾向变得显著,550℃下观察到了多个不存在 Ni 膜的区域。

[0076] 图 11 是表示利用各气体的退火中的退火温度与膜的电阻率的关系的图。如该图所示,H₂ 退火时在所有的温度下均稳定地形成镍硅化物,所以与温度无关地稳定地呈低电阻率值,但在 NH₃ 退火、Ar 退火时虽然低于成膜原样,但因退火温度的上升而电阻率值急剧上升。推测这是起因于上述 Ni 膜的凝聚。

[0077] 图 12 综合表示了退火气体、退火温度、片电阻值、从 SEM 照片求出的膜厚以及电阻率值,可知 H₂ 退火时电阻值低,膜厚变厚。从这也证明了通过 H₂ 退火形成镍硅化物 (NiSi)。

[0078] 其次,对成膜原样、H₂ 退火 (450℃、550℃) 后、Ar 退火 (450℃、550℃) 后的膜的组成以及膜中杂质通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 进行了分析。应予说明,退火时的各气体流量为 3000mL/min(sccm),腔内压力为 400Pa(3Torr),退火时间为 180sec。其结果示于图 13A ~图 13C、图 14A ~图 14C。图 13A 是表示成膜原样的 Ni 膜的 XPS 分析结果的图,图 13B 是表示 450℃下的 H₂ 退火后的 Ni 膜的 XPS 分析结果的图、图 13C 是表示 450℃下的 Ar 退火后的 Ni 膜的 XPS 分析结果的图。此外,图 14A 是表示成膜原样的 Ni 膜的 XPS 分析结果的图,图 14B 是表示在 550℃下的 H₂ 退火后的 Ni 膜的 XPS 分析结果的图,图 14C 是表示在 550℃下的 Ar 退火后的 Ni 膜的 XPS 分析结果的图。

[0079] 首先,可看出在成膜原样的状态下 Ni 膜中存在 10%左右的 N,在 Ni 膜表面 O 多。与此相对,H₂ 退火后的膜中 450℃以及 550℃下均形成有镍硅化物 (NiSi) 膜,膜中的 N 为检测限以下 (基本不存在),Ni-Si 界面上不存在 O。450℃下 Ar 退火后的膜,仍保持为 Ni 膜,未形成镍硅化物 (NiSi) 膜。膜中的 N 为检测限以下,但 Ni-Si 界面上残留有 O。550℃下 Ar 退火后的膜,由于 Ni 的凝聚而暴露出基板的 Si,所以看起来好像 Ni 膜中混入了 Si,但未形成镍硅化物 (NiSi)。并且,如同 450℃的情况,膜中的 N 为检测限以下,但 Ni-Si 界

面上残留有 O。

[0080] 从此可推测出,Ar 退火时虽然能一定程度上将 Ni 膜中的 N 以及其他的杂质除去,但不充分,除去作为杂质的 N、O 需要时间,所以 Ni 膜延迟形成硅化物,在 180sec 的处理中未形成硅化物,而与此相对, H₂ 退火时,能将作为杂质的 N、O 迅速地除去,在短时间内形成硅化物。

[0081] 应予说明,本发明并不受上述实施方式的限定,可以进行各种各样的变形。例如,在上述实施方式中,作为构成成膜原料的含 N 的 Ni 化合物例示了 Ni(II)(tBu-AMD)₂,但并不局限于此,可以为其他的镍脒化物,也可以为镍脒化物以外的含 N 的 Ni 化合物、含 N 的 Ni 有机金属化合物。

[0082] 另外,本发明可以适用于使用在自对准硅化物工艺中使用的例如 Ti(钛)、Co(钴)等的其他金属的含氮化合物,例如脒化物来形成金属硅化物的情况。

[0083] 进而,使用在配线、阻挡层中使用的例如 Cu(铜)、Ru(钌)、Ta(钽)等的金属的含氮化合物,例如脒化物来形成金属膜时,作为减少膜中的氮的方法可适用本发明。

[0084] 此外,上述实施方式中,虽然例示了具有 Ni 膜成膜单元和退火处理单元的、不破坏真空地在原位就能连续实施的多腔型的硅化物形成装置的例子,但并不局限于此,也可以在同一个腔内在原位进行 Ni 膜的成膜和退火。此外,并不局限于原位,也可以分别单独设置 Ni 膜成膜装置和退火装置,在非原位(ex-situ)进行退火。

[0085] 此外,成膜装置以及退火装置的结构也不限于上述实施方式,作为成膜原料的含 N 金属化合物的供给方法也无需限定为上述实施方式的方法,而是可以应用各种各样的方法。

[0086] 此外,虽然说明了作为被处理基板使用半导体晶片的情况,但并不局限于此,也可以是平板显示器(FPD)基板等的其他的基板。

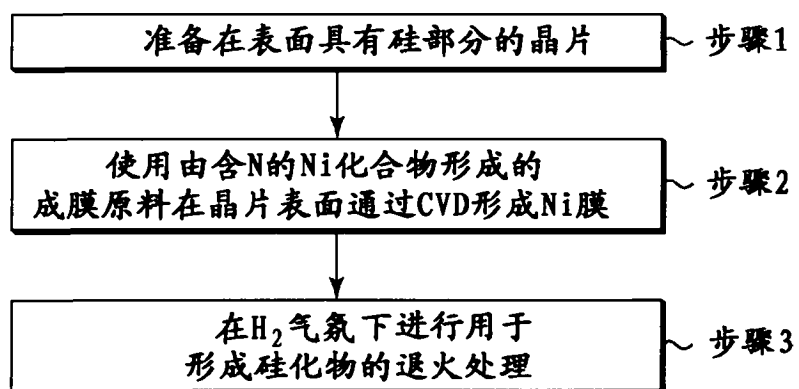


图 1

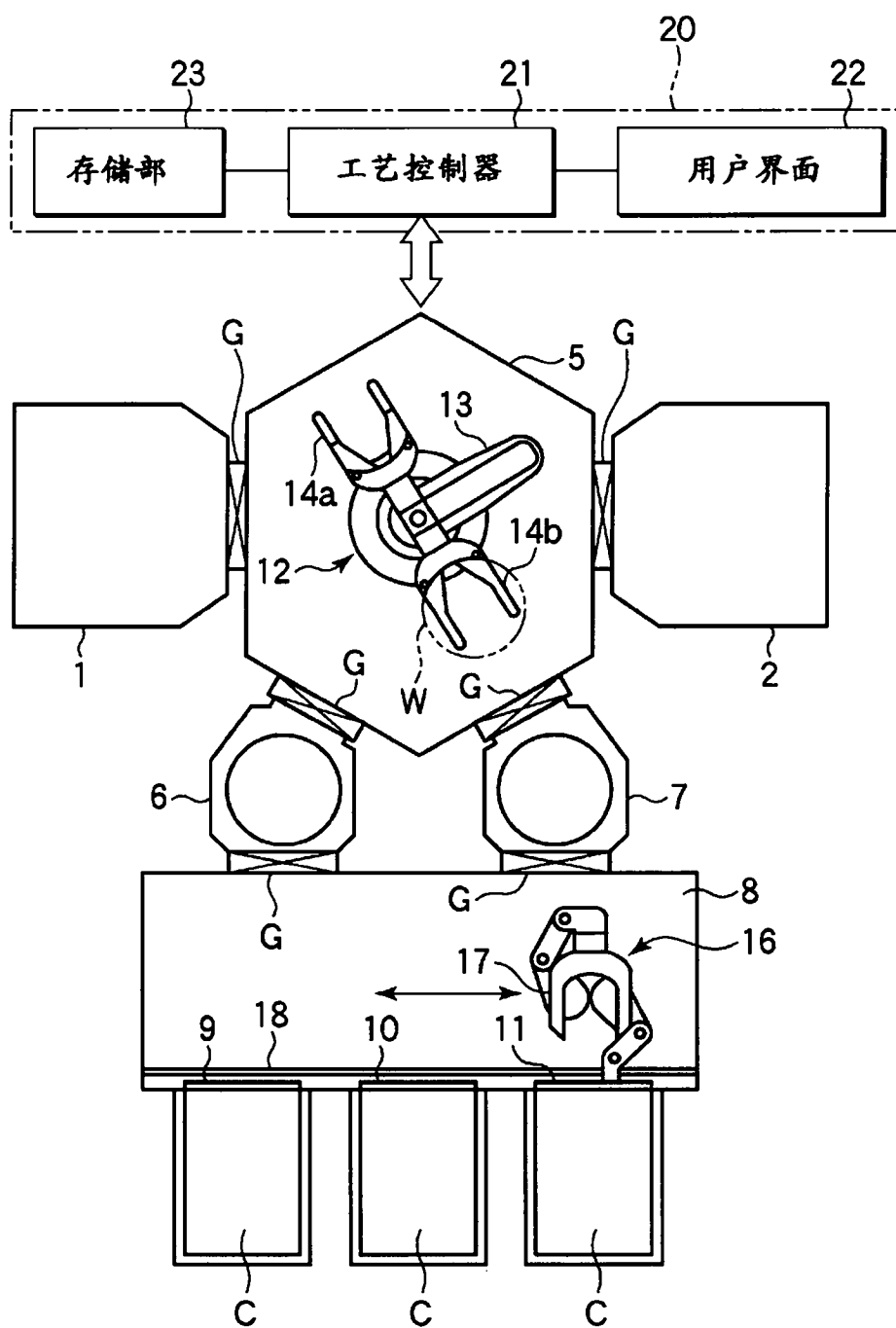


图 2

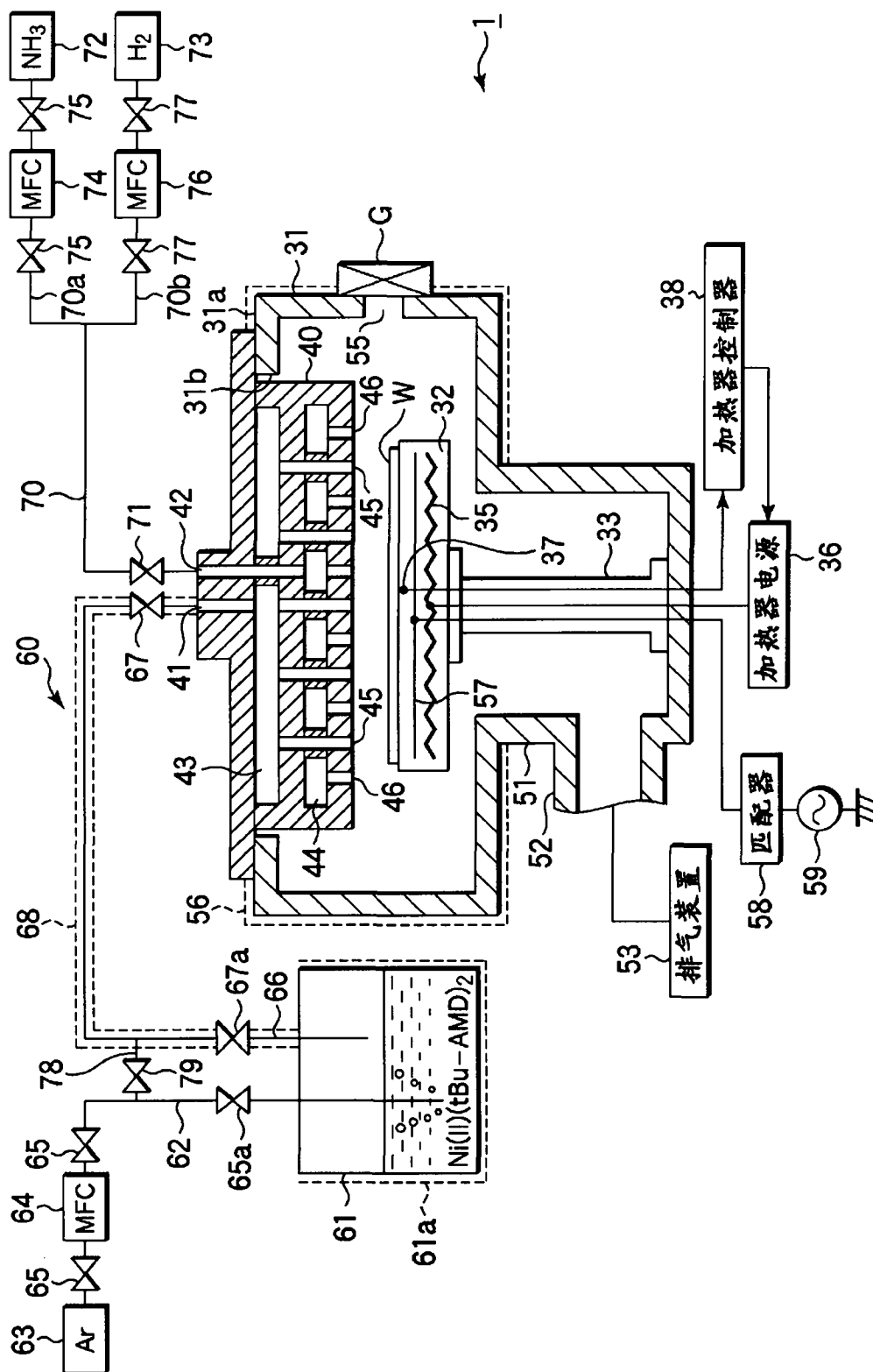


图 3

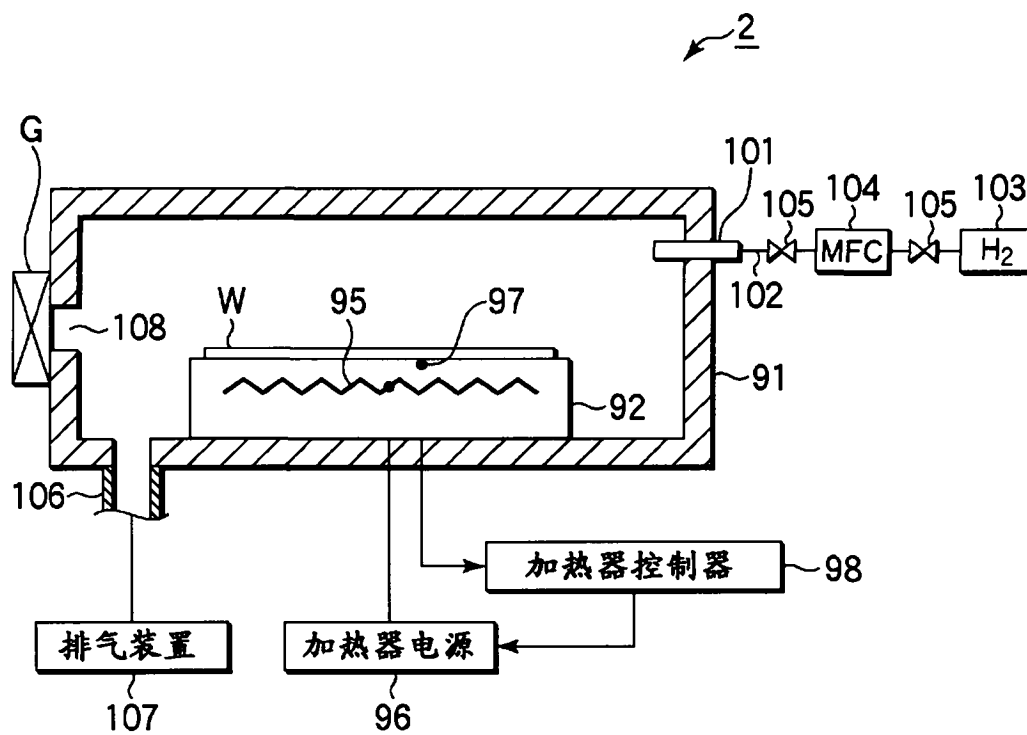


图 4

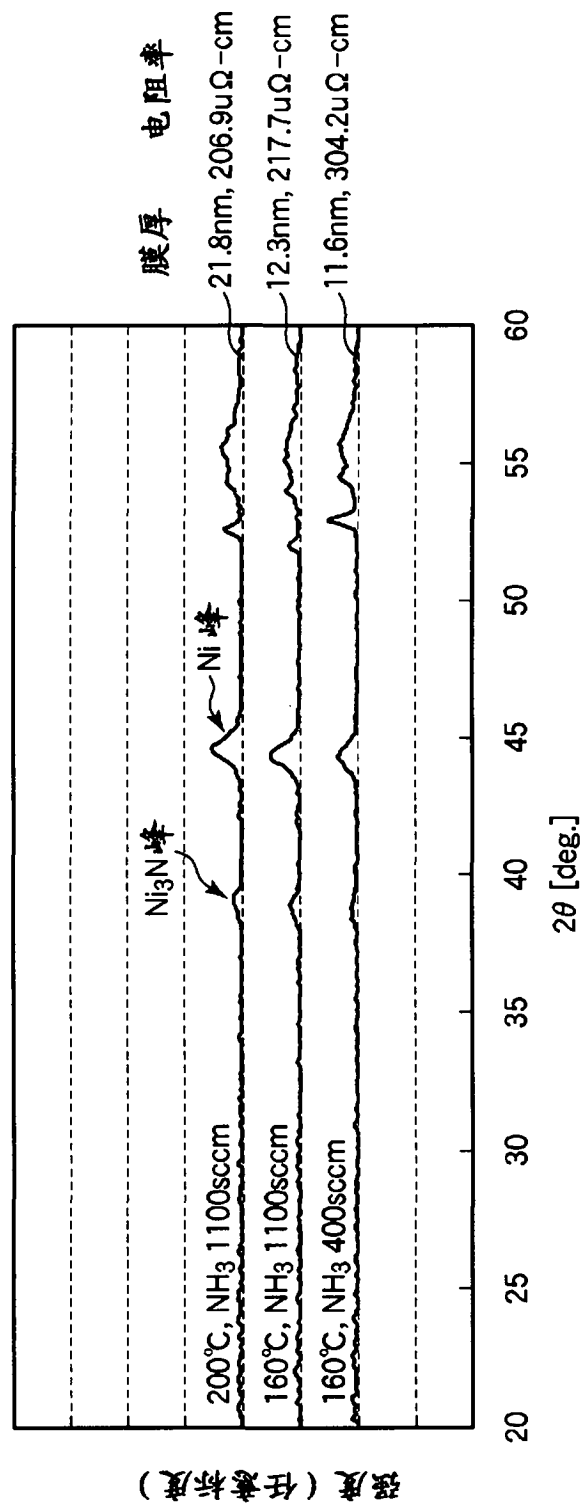


图 5

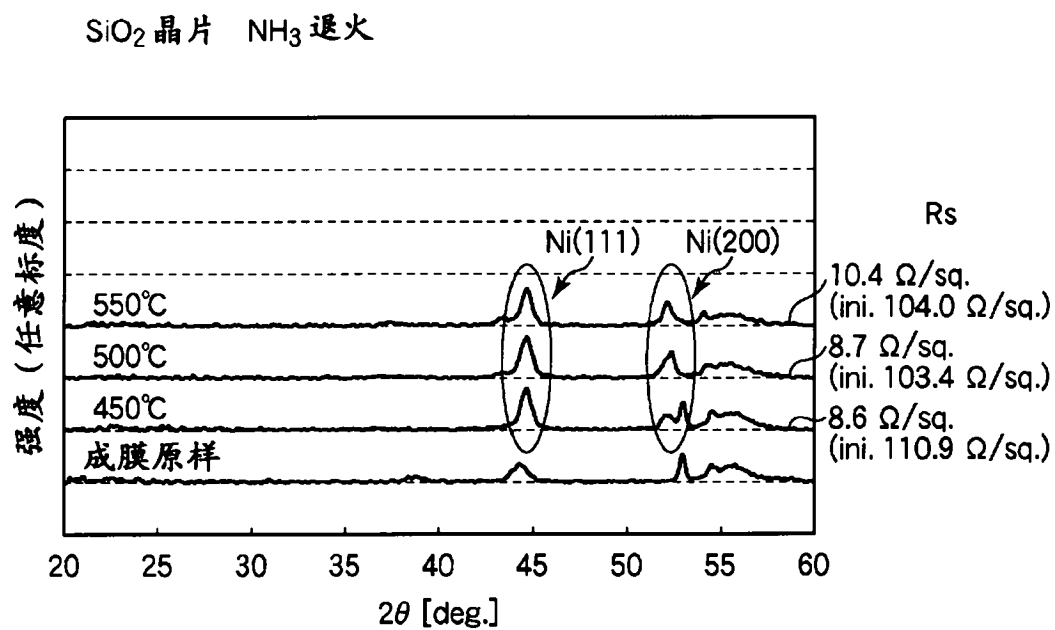


图 6A

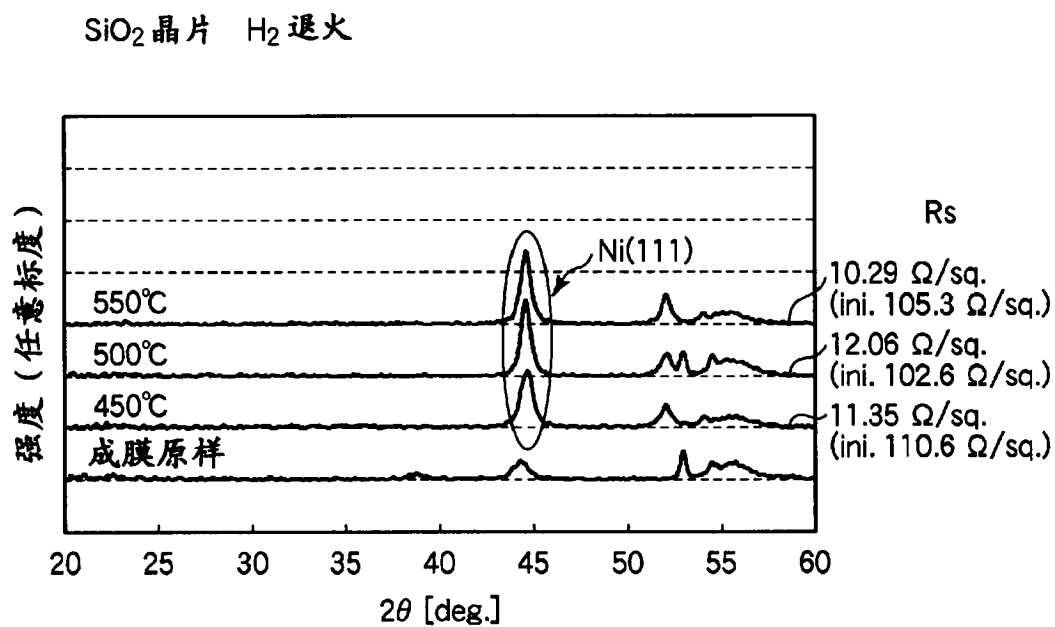


图 6B

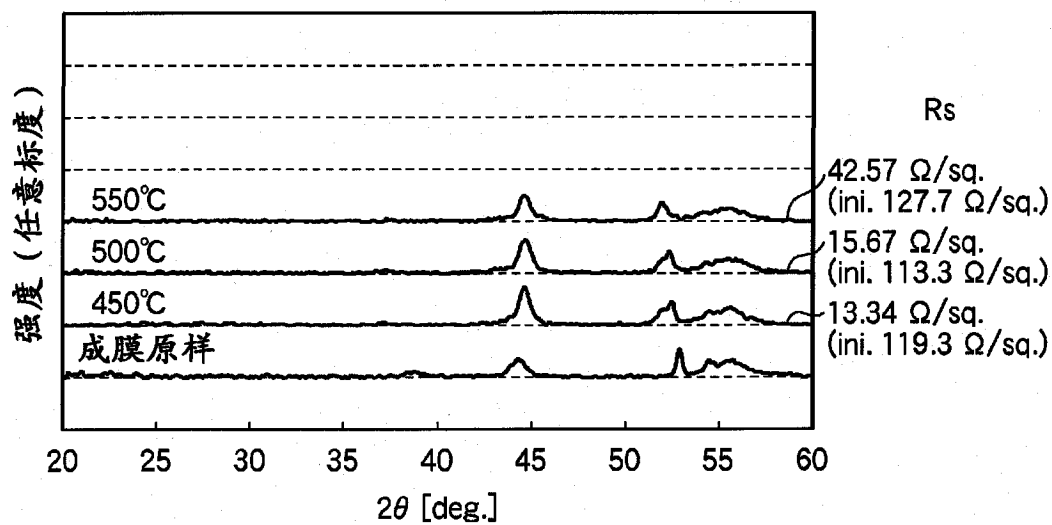
Si 晶片 NH_3 退火

图 7A

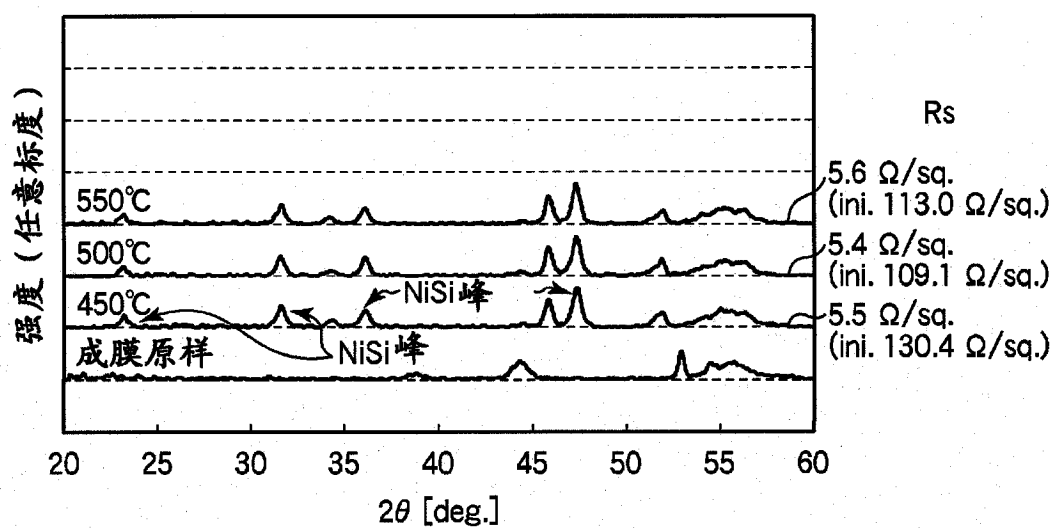
Si 晶片 H_2 退火

图 7B

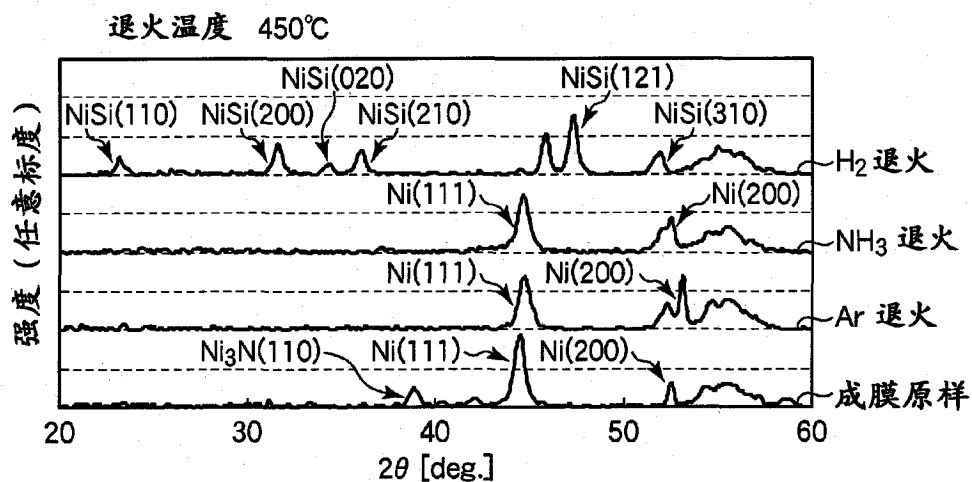


图 8A

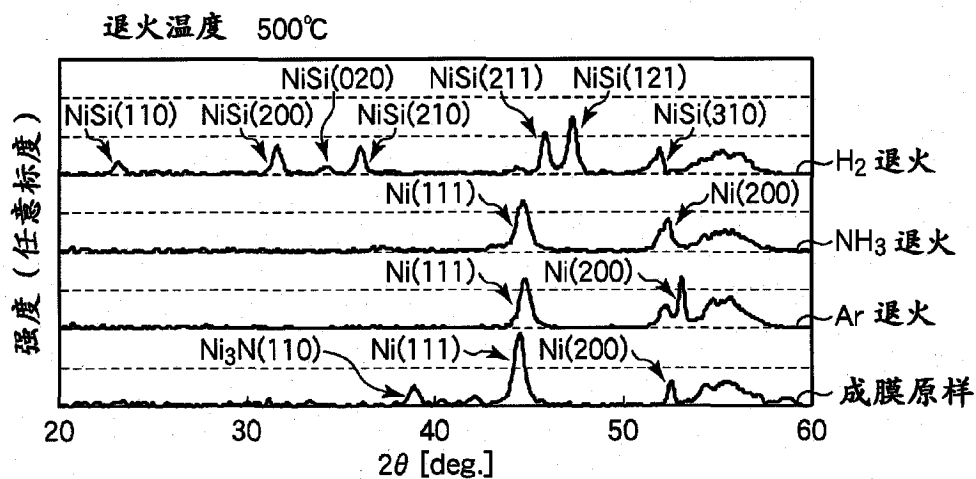


图 8B

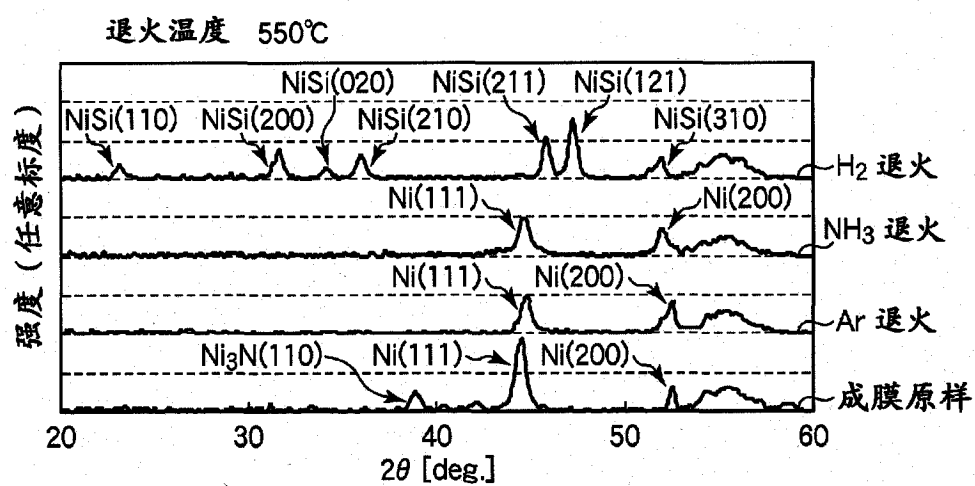


图 8C

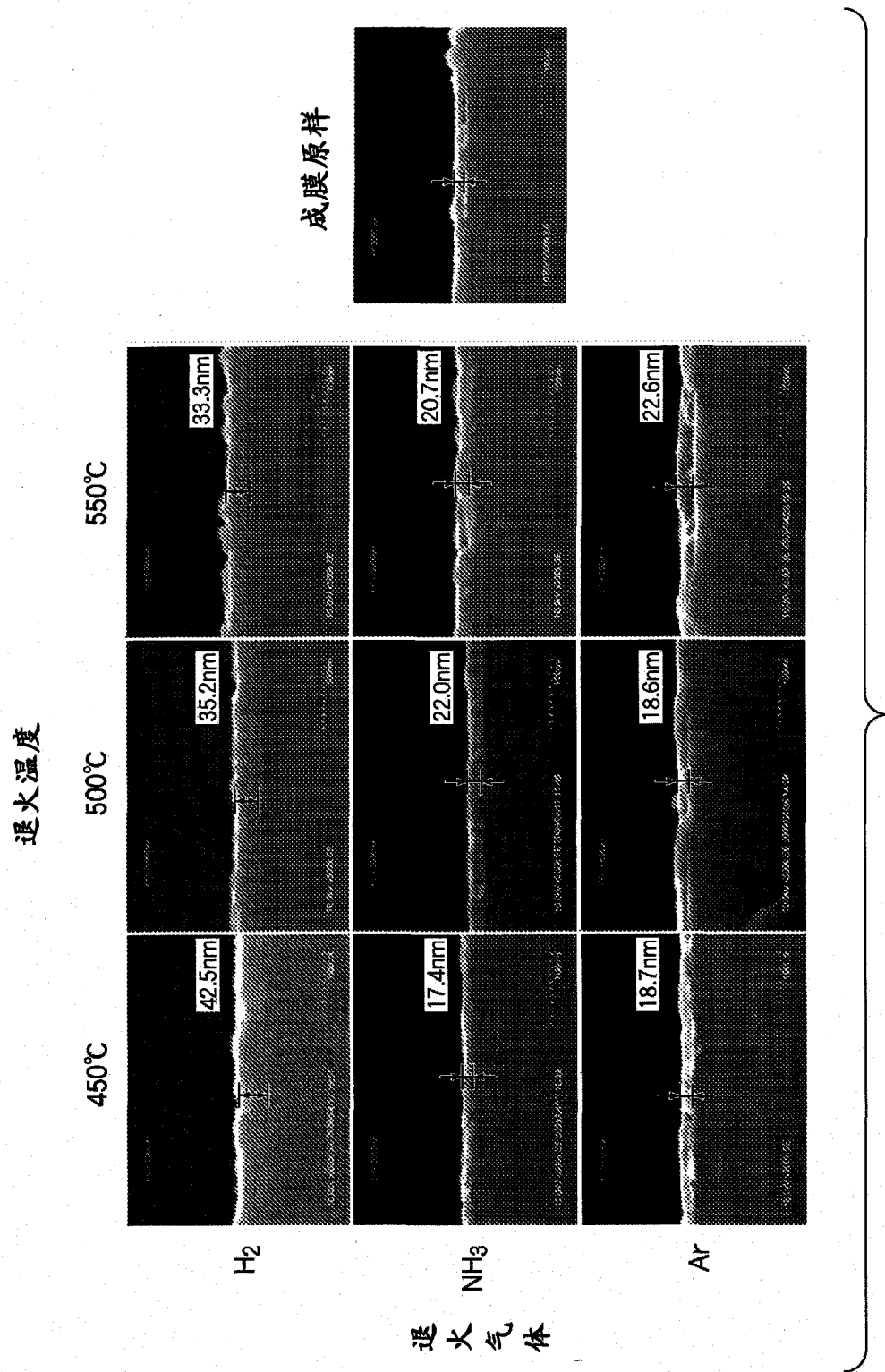


图 9

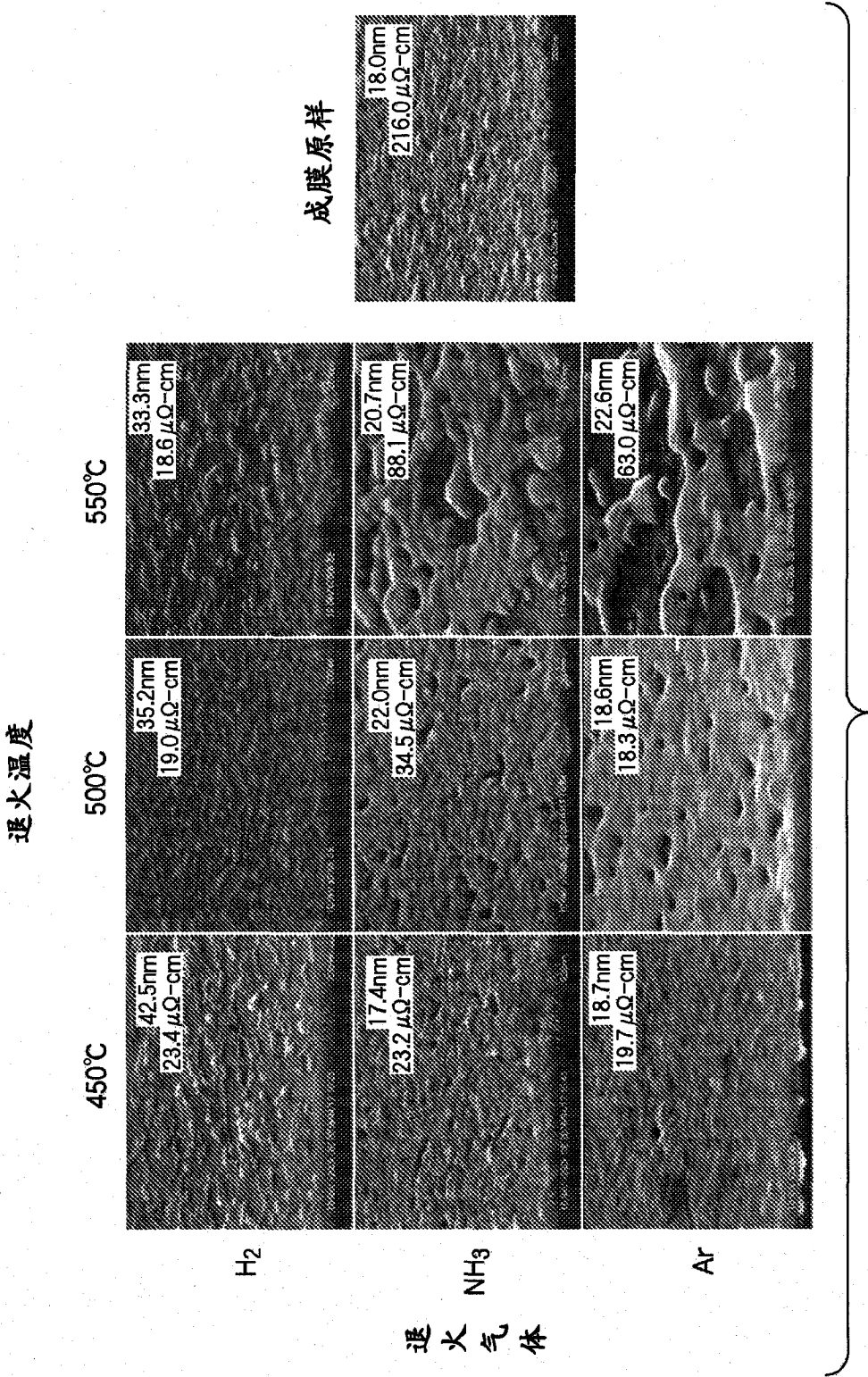


图 10

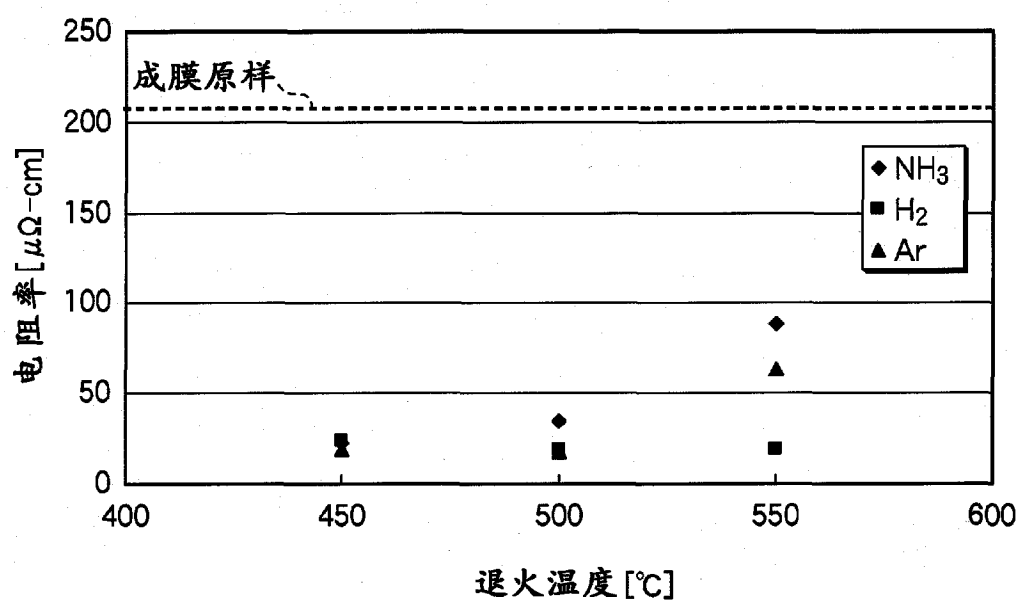


图 11

退火气体	退火温度 (°C)	片电阻 (Ω/sq.)	膜厚 (nm)	电阻率 (μΩ-cm)
成膜原样	-	120	18	216.0
NH ₃	450	13.34	17.4	23.2
	500	15.67	22	34.5
	550	42.57	20.7	88.1
H ₂	450	5.5	42.5	23.4
	500	5.41	35.2	19.0
	550	5.58	33.3	18.6
Ar	450	10.53	18.7	19.7
	500	9.844	18.6	18.3
	550	27.89	22.6	63.0

图 12

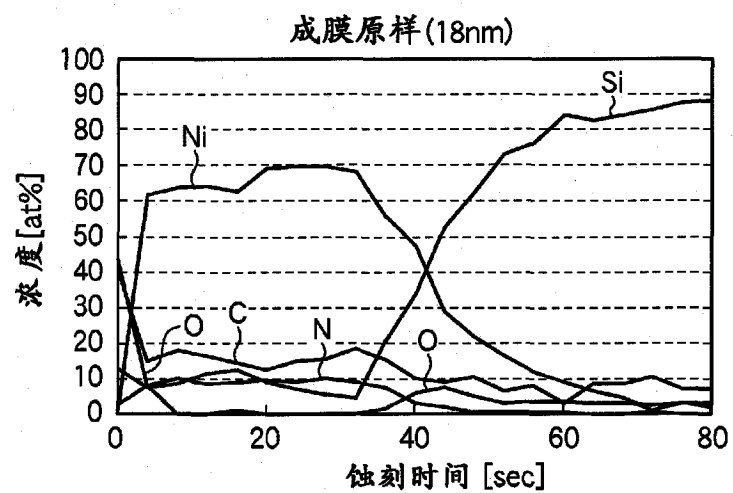


图 13A

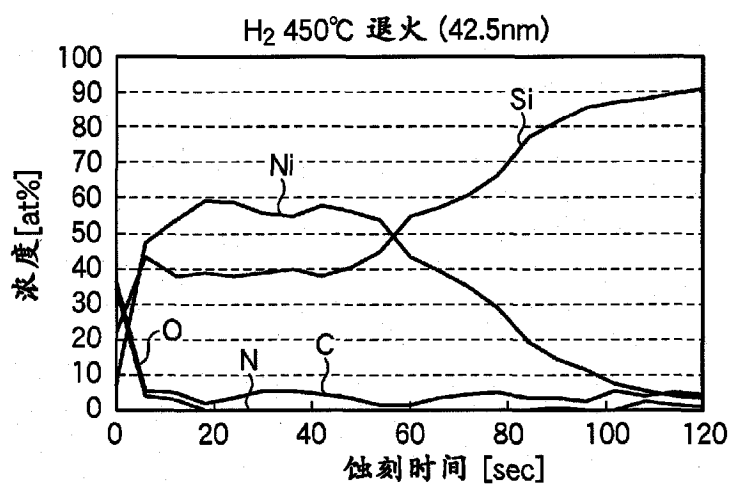


图 13B

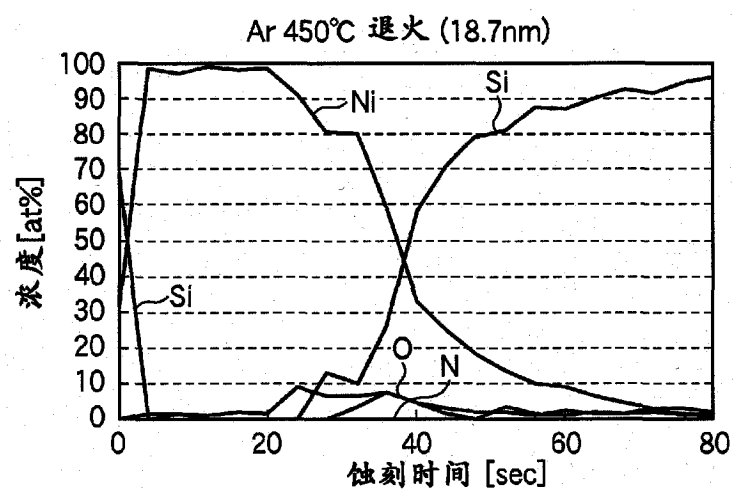


图 13C

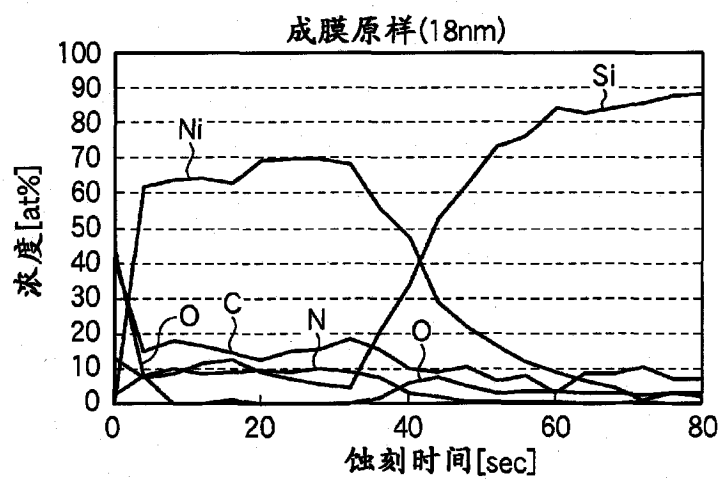


图 14A

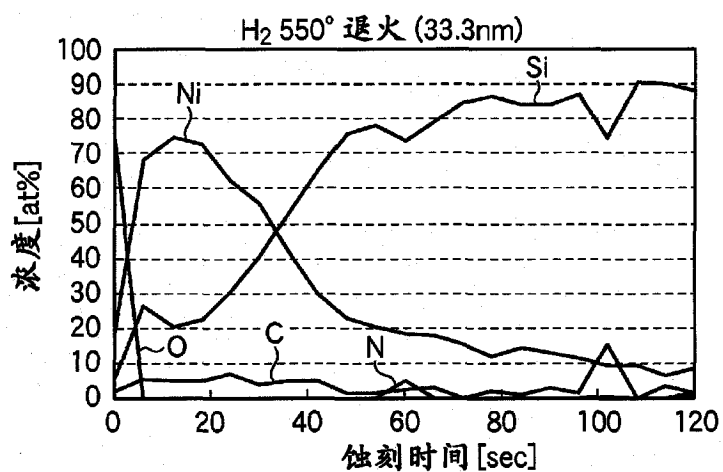


图 14B

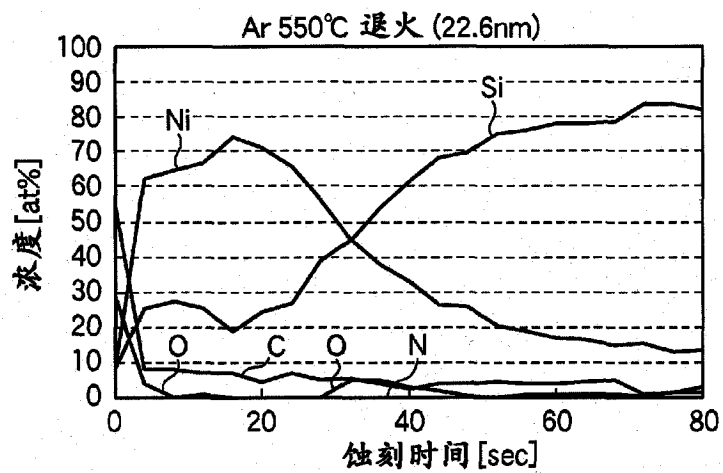


图 14C