



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer : **0 280 089 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
03.04.91 Patentblatt 91/14

(51) Int. Cl.⁶ : **H01L 21/285, C23C 14/00**

(21) Anmeldenummer : **88101643.0**

(22) Anmeldetag : **04.02.88**

(54) Verfahren zum Herstellen einer als Kontakt- und Barrierschicht wirkenden Titan/Titannitrid-Doppelschicht in höchstintegrierten Schaltungen.

(30) Priorität : **10.02.87 DE 3704055**

(73) Patentinhaber : **Siemens Aktiengesellschaft
Wittelsbacherplatz 2
W-8000 München 2 (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
31.08.88 Patentblatt 88/35

(72) Erfinder : **Kohlhase, Armin, Dr.
Unterhachinger Strasse 85d
W-8000 München 83 (DE)
Erfinder : Higel, Gerald, Dr.
Fasangartenstrasse 164
W-8000 München 82 (DE)**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
03.04.91 Patentblatt 91/14

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT CH DE FR GB IT LI NL

(56) Entgegenhaltungen :
**EP-A- 0 043 781
GB-A- 2 130 795
GB-A- 2 166 162
GB-A- 2 170 226**

EP 0 280 089 B1

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 eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von als Kontakt- und Barrierschicht wirkenden, aus Titan/Titannitrid bestehenden Doppelschichten, wie sie zwischen Metallisierungen auf Aluminiumbasis und Silizium- und/oder Silizid/Polysilizid-Oberflächen in höchstintegrierten Halbleiterschaltungen verwendet werden, durch Kathodenzerstäuben (Sputtern) aus einem Titantarget unter Zuschalten von Stickstoff in einer Einkammer-Anlage mit statischem Magnetron.

Als Folge der Löslichkeit von Silizium in Aluminium tritt bei der Herstellung von hochintegrierten Halbleiterschaltungen ohne geeignete Gegenmaßnahmen an den Kontakten zu dotierten Siliziumbereichen (Diffusionsgebiete im Substrat) oder Polysilizium das sogenannte "Spiking" auf, das heißt, Aluminium-"Nadeln" dringen ins Silizium ein, was zu Kurzschlüssen führen kann, insbesondere bei immer kleiner werdenden Strukturen und gleichzeitig flacher werdenden Diffusionsgebieten.

Zunächst konnte dieses Problem durch geringe Zugaben von Silizium zum verwendeten Aluminium behoben werden. Dieses Silizium kann sich jedoch an den Aluminium/Silizium-Kontaktflächen ausscheiden und dort wiederum zu Schwierigkeiten mit den Übergangswiderständen führen.

Eine Möglichkeit, die eigentliche Ursache, nämlich die Diffusion zwischen dem dotierten Siliziumsubstrat oder Polysilizium und der Aluminium-Metallisierung zu verlangsamen, ist die Schaffung einer (Diffusions-) Barrierschicht. Als Materialien kommen die Nitride, Karbide und Boride der Metalle der Untergruppen IVB, VB und VIB des Periodensystems infrage. Speziell der Einsatz von Titannitrid als Diffusionsbarriere ist eingehend in einem Aufsatz von Kanamori im "Thin Solid Films" 136 (1986) auf den Seiten 195 bis 214 untersucht worden. Es zeigt sich, daß die Barriereigenschaften dabei stark vom Herstellungsverfahren, von der verwendeten Anlage und von den eingestellten Prozeßparametern abhängen. Ein häufig angewandtes Verfahren ist Reaktivsputtern in einer stickstoffhaltigen Sputteratmosphäre. Hierbei ändern sich mit zunehmendem Stickstoffanteil im Sputtergas bei konstant gehaltener Sputterleistung und konstantem Gesamtsputterdruck einige Eigenschaften der erzeugten Titannitridschichten drastisch: einhergehend mit Veränderungen in der Morphologie der Schichten wechselt die Farbe von silber über silbergold, gold, goldbraun und braunviolettmetallisch nach braun-metallisch. Ab einer bestimmten Stickstoffkonzentration in der Sputteratmosphäre nimmt die Sputterrate sprunghaft auf ein Drittel ab, während die Leitfähigkeit der erzeugten Titannitridschichten um ca. einen Faktor 3 steigt. Der Punkt, an dem dies passiert, hängt ferner vom Gesamtsputterdruck und von der Sputterleistung ab

und ist gekennzeichnet durch die goldene Farbe sowie ein Verhältnis von Stickstoff (N) zu Titan (Ti) in der Schicht von 1 : 1. Außerdem zeichnet sich dieser Bereich der "goldenen Stöchiometrie" durch eine hohe Dichtigkeit gegen Diffusion durch die Titannitridschicht aus, was zunächst auf gute Barriereigenschaften schließen läßt. Aber auch die mechanischen Spannungen (Stress), die durch die Schicht entstehen, haben hier ein Maximum. Dies kann Mikrorisse mit anschließendem Durchbruch der Barriere zur Folge haben.

Als Lösung wird, wie aus einem Bericht von I. Iwabuchi et. al. aus dem Tagungsband des 1986 Symposium on VLSI-Technology in San Diego, Seiten 55/56, hervorgeht, das Auffüllen dieser Risse mit Sauerstoff vorgeschlagen. Dadurch wird aber der Gesamtprozeß durch einen zusätzlichen Nachbehandlungsschritt komplizierter. Obwohl die Barrierschichten in der Regel nur ca. 100 nm dick sind, erscheint außerdem das Arbeiten in dem Bereich mit instabilem spezifischen Widerstand aus Gründen der Prozeßsicherheit als unvorteilhaft.

Die Aufgabe, die der Erfindung zugrundeliegt, besteht in der Herstellung einer Kontakt- und Barrierschicht aus Titannitrid zwischen einer Aluminium-Metallisierung und Siliziumkristall oder Silizid- und Polysilizid-Oberflächen, die folgende Anforderungen erfüllt:

1. Es soll eine hohe Leitfähigkeit vorhanden sein.
2. Es sollen kleine Kontaktwiderstände mit geringen Toleranzen bei Kontaktlochdurchmessern im subµm-Bereich bei der Kontaktierung von dotiertem einkristallinem und polykristallinem Silizium und Schichten aus Metallsiliziden und Polysilizium erzielt werden.
3. Die Grenzflächen zwischen der vorzugsweise aus einer Aluminium/Silizium-Legierung bestehenden Metallisierung und den unter 2. genannten Siliziumbereichen müssen bei hohen Stromdichten und erhöhter Temperatur stabil sein.
4. Die Kontakt- und Barrierschicht darf keine negativen Einflüsse auf den Gesamtprozeß haben, zum Beispiel dürfen durch die Schicht keine mechanischen Spannungen (Stress) erzeugt werden.

Eine hohe Leitfähigkeit wird durch die Verwendung einer Aluminium (1% Silizium)-Metallisierung gewährleistet.

Geringe Kontaktwiderstände werden erhalten durch die Ausbildung einer Titansilizid-Kontakt-schicht, wenn vor der Titannitridschicht eine reine Titanschicht abgeschieden wird.

Die Stabilität bei erhöhter Temperatur und Strombelastung bei gleichzeitig minimalem Stress ist aber nur durch das erfindungsgemäße Verfahren zu erreichen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß sowohl die Titanschicht, als auch die Titannitrid-

schicht in mehreren Einzellagen abgeschieden wird, wobei zwischen den einzelnen Abscheidungsschritten eine Temperaturbehandlung durchgeführt wird und bei der Abscheidung der Titannitridschicht der Stickstoffanteil im Reaktionsgas höher eingestellt wird, als es der Stöchiometrie der Verbindung Titan : Stickstoff in der Titannitridschicht entspricht.

Dabei liegt es im Rahmen der Erfindung, daß die Schichtdicke der Einzellagen im Bereich von 3 bis 5 nm, vorzugsweise auf 4 nm eingestellt wird und die Temperaturbehandlung im Bereich von 250 bis 350°C, vorzugsweise bei 300°C durchgeführt wird.

In einer Weiterbildung des Erfindungsgedankens ist vorgesehen, für die Schichtherstellung eine DC (= direct current)-Einkammer-Sputteranlage zu verwenden, bei der die für die Beschichtung vorgesehenen Substrate auf einer, in der Horizontalen drehbaren Palette ortsfest angeordnet sind, die Palette während der Beschichtung in Umdrehungen versetzt wird und die Drehgeschwindigkeit so eingestellt wird, daß eine Umdrehung der Abscheidung einer Einzellage entspricht.

Durch den Aufbau des Titannitrids aus mehreren Einzellagen und abwechselndem Sputtern und Heizen, bedingt durch das Drehen der Palette, wobei die Substrate unter dem Target und unter den Heizquellen durchgefahren werden, gelingt es, nahezu streßfreie Schichten zu erzeugen (Scheibenverbiegung von Siliziumkristallwafern mit 100 mm Durchmesser ist kleiner gleich 1 µm), die sich durch gute thermische Stabilität (500°C, 30 Minuten) und Strom/Streßbelastung in 1,1 µm-Kontakten (größer 1200 Stunden), sowie geringe Kontaktwiderstände und Diodenleckströme auszeichnen. Die Prozeßparameter werden so gewählt, daß eine hohe Prozeßsicherheit (Stickstofffluß oberhalb der "goldenen Stöchiometrie") mit akzeptablem Durchsatz (Sputterleistung ca. 3 KW) gewährleistet ist.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Im folgenden wird anhand eines Ausführungsbeispiels und der Figuren 1 bis 3 die Erfindung noch näher erläutert. Dabei zeigen

die Figuren 1 und 2 im Schnittbild einen Schichtaufbau, wie er nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden ist, wobei die Figur 2 einen Ausschnitt aus Figur 1 darstellt und die Figur 3 in Draufsicht die für die Beschichtung vorgesehene Palette mit Sputtertarget und Heizer.

In allen Figuren gelten für gleiche Teile gleiche Bezugszeichen.

Figur 1 : Mit dem Bezugszeichen 1 ist das den n⁺- bzw. p⁺-dotierten flachen Bereich 2 enthaltende Siliziumsubstrat und mit 3 die das Kontaktloch enthaltende isolierende, zum Beispiel aus SiO₂ bestehende Schicht bezeichnet. Das Kontaktloch hat einen Querschnitt von 0,9 µm und eine Tiefe von 1 µm. Mit Hilfe

des erfindungsgemäßen Sputterverfahrens wird nun auf die kurz vorher durch kurzes Überätzen in Flußsäure (120 Sekunden) von Oberflächenoxid befreite Substratscheibe (1, 2, 3) ganzflächig im Argonplasma lagenweise (zum Beispiel fünf Lagen) eine Titanschicht 4 in einer Schichtdicke von 20 nm aufgebracht und darauf ohne Unterbrechung des Vakuums durch Zuschalten von Stickstoff eine zum Beispiel aus 25 Lagen bestehende Titannitridschicht 5 mit einer Schichtdicke von 100 nm abgeschieden.

Der Basisdruck in der Sputteranlage beträgt vor dem Sputtern 7×10^{-5} pa. Der Rezipient wird für den Abscheidevorgang durch Infrarotstrahler (siehe Figur 3) auf eine Temperatur von 300°C gebracht. Bei der Titannitridabscheidung (5) wird der Gasfluß von vorher 47 cm³/min (sccm) Argon auf 21 cm³/min (sccm) Argon und 32 cm³/min (sccm) Stickstoff eingestellt. Die Leistung des Titantargets (siehe Figur 3) beträgt 3,07 kw.

Auf die aus Titan/Titannitrid bestehende, in Einzellagen (siehe Figur 2) abgeschiedene Doppelschicht 4, 5 mit einer Gesamtschichtdicke von ca. 120 nm wird dann die aus zum Beispiel Aluminium/Silizium oder einer Aluminium/Silizium/Kupfer-Legierung bestehende Metallisierungsebene 6 in bekannter Weise aufgebracht.

Figur 2 zeigt einen Ausschnitt aus Figur 1 (strichpunktierter Bereich), aus dem die Abscheidung der einzelnen Sputterlagen (4 nm dick) deutlich werden soll. Dabei sind die einzelnen Titanlagen mit kleinen Buchstaben und die Titannitridlagen mit großen Buchstaben gekennzeichnet. Die Qualität der Titannitridabscheidung (5) kann nach dem Sputtervorgang visuell durch das Auftreten einer braun-violett-metallischen Oberfläche kontrolliert werden. Weitere Möglichkeiten der Kontrolle sind: Messung des Schichtwiderstandes (16,7 Ohm/square), der Schichtdicke und des Schichtgefüges der Titannitridschicht (5) durch REM-Aufnahmen.

Das Schichtgefüge sollte stängelig sein (111-Textur).

In Figur 3 ist mit dem Bezugszeichen 7 die drehbar (siehe Pfeil 8) ausgebildete Palette bezeichnet, auf der acht Scheibenpositionen (11 bis 18) vorhanden sind, die bei jeder Fahrt mit Siliziumkristallscheiben (1, 2, 3) zu bestücken sind. Der Targethalter mit dem Titantarget ist mit dem Bezugszeichen 9 und der als Heizer dienende Infrarotstrahler mit dem Bezugszeichen 10 bezeichnet.

Wie aus der Figur ersichtlich ist, befindet sich jeweils mindestens eines (11, 15) der acht Substrate (11 bis 18) unter dem Target 9 bzw. unter dem Heizstrahler 10.

Der Sputterprozeß wird beispielsweise so eingestellt, daß bei einer Gesamtschichtdicke von 120 nm bei der reinen Titanbeschichtung 5 Umdrehungen der Palette 7 und bei der Titannitridbeschichtung 25 Umdrehungen der Palette durchgeführt werden. Die

Dauer des Aufstäubens beträgt für jeweils acht Scheiben bei der Titanbeschichtung 30 sec und bei der Titanitridbeschichtung 500 sec.

Ansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von als Kontakt- und Barrierschicht wirkenden, aus Titan/Titanitrid bestehenden Doppelschichten (4, 5), wie sie zwischen Metallisierungen (6) auf Aluminiumbasis und Silizium-und/oder Silizid/Polysid-Oberflächen (2) in höchstintegrierten Halbleiterschaltungen verwendet werden, durch Kathodenzerstäuben (Sputtern) aus einem Titantarget (9) unter Zuschalten von Stickstoff in einer Einkammer-Anlage mit statischem Magnetron, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl die Titanschicht (4), als auch die Titanitridschicht (5) in mehreren Einzellagen (a bis e, A bis Z) abgeschieden wird wobei zwischen den einzelnen Abscheidungsschritten eine Temperaturbehandlung (10) durchgeführt wird und daß bei der Abscheidung der Titanitridschicht (5) der Stickstoffanteil im Reaktionsgas höher eingestellt wird, als es der Stöchiometrie der Verbindung Titan : Stickstoff in der Titanitridschicht entspricht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke der Einzellagen (a bis e, A bis Z), im Bereich von 3 bis 5 nm, vorzugsweise auf 4 nm, eingestellt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturbehandlung (10) im Bereich von 250 bis 350°C, vorzugsweise bei 300°C, durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine DC-Einkammer-Sputteranlage verwendet wird, bei der die für die Beschichtung vorgesehenen Substrate (11 bis 18) auf einer, in der Horizontalen drehbaren (8) Palette (7) ortsfest angeordnet sind, die Palette (7) während der Beschichtung in Umdrehungen (8) versetzt wird und die Drehgeschwindigkeit so eingestellt wird, daß eine Umdrehung der Abscheidung einer Einzellage entspricht.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Sputterleistung (9) in einem Bereich von 3 kW eingestellt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung so lange fortgesetzt wird, bis mindestens vier Lagen Titan, vorzugsweise fünf (a bis e) und mindestens zwanzig Lagen Titanitrid, vorzugsweise fünf und zwanzig (A bis Z) abgeschieden sind.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägergas Argon verwendet wird und der Anfangsdruck im Reaktionsraum auf mindestens 7×10^{-5} pa eingestellt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet, daß der Gasfluß (für Argon) bei der Abscheidung der Titanschicht (4) auf 45 bis 50 cm³/min (sccm) und bei der Abscheidung der Titanitridschicht (5) auf 20 bis 25 cm³/min (sccm) (für Argon) und auf 30 bis 35 sccm für (Stickstoff) eingestellt wird und der Sputterdruck im Reaktionsraum im Bereich von 0.7 pa liegt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar vor der Beschichtung eine Oberflächenreinigung der Substrate (11 bis 18) in einem fluorwasserstoffhaltigen Medium vorgenommen wird.

Claims

1. Process for the manufacture of double layers (4, 5) consisting of titanium/titanium nitride and acting as contact and barrier layer, such as are used between aluminium-based metallizations (6) and silicon and/or silicide/polysilicide surfaces (2) in very large scale integrated semiconductor circuits, by means of cathode sputtering from a titanium target (9), adding nitrogen in a single-chamber installation with static magnetron, characterized in that both the titanium layer (4) and the titanium nitride layer (5) are deposited in several single layers (a to e, A to Z), a temperature treatment (10) being carried out between the individual deposition steps, and in that during the deposition of the titanium layer (5) the nitrogen content in the reaction gas is adjusted to be higher than corresponds to the stoichiometry of the titanium : nitrogen compound in the titanium nitride layer.

2. Process according to Claim 1, characterized in that the layer thickness of the individual layers (a to e, A to Z) is adjusted within a range from 3 to 5 nm, preferably to 4 nm.

3. Process according to Claim 1 and 2, characterized in that the temperature treatment (10) is carried out within a range from 250 to 350°C, preferably at 300°C.

4. Process according to one of Claims 1 to 3, characterized in that a DC single-chamber sputtering installation is used in which the substrates (11 to 18) intended for the coating are arranged fixed in location on a pallet (7) which is rotatable in the horizontal plane (8), the pallet (7) is rotated (8) during the coating and the speed of rotation is adjusted in such a manner that one revolution corresponds to the deposition of a single layer.

5. Process according to Claim 4, characterized in that the sputtering power (9) is adjusted within a range of 3 kW.

6. Process according to one of Claims 1 to 5, characterized in that the coating is continued until at least four layers of titanium, preferably five (a to e) and at least twenty layers of titanium nitride, preferably twenty-five (A to Z) are deposited.

7. Process according to one of Claims 1 to 6, characterized in that argon is used as a carrier gas and the initial pressure in the reaction space is adjusted to at least 7×10^{-5} pa.

8. process according to one of Claims 1 to 7, characterized in that the gas flow (for argon) is adjusted to 45 to 50 cm³/min (sccm) in the deposition of the titanium layer (4) and to 20 to 25 cm³/min (sccm) (for argon) and to 30 to 35 sccm (for nitrogen) in the deposition of the titanium nitride layer (5) and the sputtering pressure is within a range of 0.7 pa in the reaction space.

9. Process according to one of Claims 1 to 8, characterized in that a surface cleaning of the substrates (11 to 18) in a medium containing hydrogen fluoride is carried out immediately before the coating.

Revendications

1. Procédé de fabrication de couches doubles (4, 5) en titane/nitride de titane servant de couches de contact et de couches d'arrêt, comme on en utilise entre des parties métallisées (6) à base d'aluminium et des surfaces (2) en silicium et/ou en siliciure/poly-siliciure, dans des circuits à semi-conducteurs à très haut degré d'intégration, par pulvérisation cathodique (sputter) à partir d'une cible de titane, avec admission d'azote dans une installation à chambre unique et à magnétron statique, caractérisé en ce qu'à la fois le revêtement de titane (4) et le revêtement de nitride de titane (5) sont déposés en plusieurs couches individuelles (a à e, A à Z), un traitement thermique (10) étant effectué entre les divers stades de dépôt, et en ce que le procédé consiste à régler, lors du dépôt du revêtement de nitride de titane, la proportion d'azote dans le gaz de réaction à une valeur plus élevée que celle qui correspond à la stoechiométrie du composé titane : azote dans le revêtement de nitride de titane.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à régler l'épaisseur des couches individuelles (a à e, A à Z) entre 3 et 5 nm et, de préférence, à 4 nm.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à effectuer le traitement thermique (10) entre 250 et 350°C et, de préférence, à 300°C.

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser une installation de pulvérisation cathodique à chambre unique et à courant continu, dans laquelle les substrats (11 à 18), prévus pour le dépôt, sont montés fixes sur une palette (7) horizontale et pouvant tourner (8), la palette (7) étant mise en rotation (8) pendant le dépôt et la vitesse de rotation étant réglée de manière qu'une rotation corresponde au dépôt d'une seule couche.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé

en ce qu'il consiste à régler la puissance de la pulvérisation cathodique (9) à 3 kW environ.

6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste à poursuivre le dépôt jusqu'à ce qu'au moins quatre et, de préférence, cinq couches de titane (a à e) et au moins vingt et, de préférence, vingt-cinq couches de nitride de titane (A à Z) aient été déposées.

7. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser de l'argon comme gaz porteur et à régler la pression initiale dans la chambre de réaction à au moins 7×10^{-5} Pa.

8. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il consiste à régler le débit de gaz (pour l'argon), lors du dépôt du revêtement de titane (4), entre 45 et 50 cm³/minute et, lors du dépôt du revêtement de nitride de titane (5), entre 20 et 25 cm³/minute (pour l'argon), et entre 30 et 35 cm³/minute (pour l'azote), et à régler la pression de pulvérisation cathodique dans la chambre de réaction aux environs de 0,7 Pa.

9. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il consiste à effectuer un nettoyage de la surface des substrats (11 à 18) dans un milieu fluorhydrique, immédiatement avant le dépôt.

FIG 1

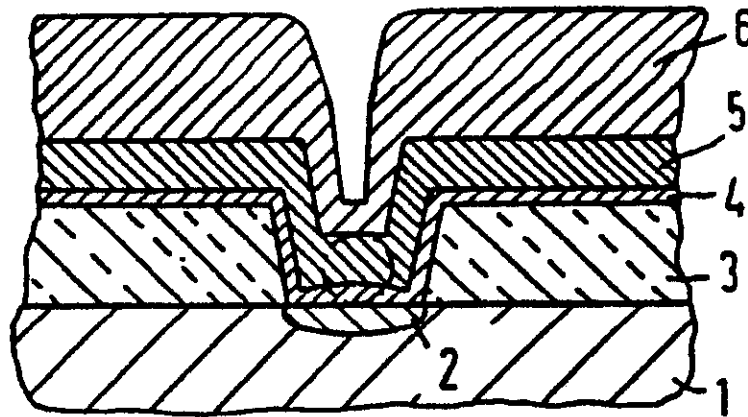


FIG 2

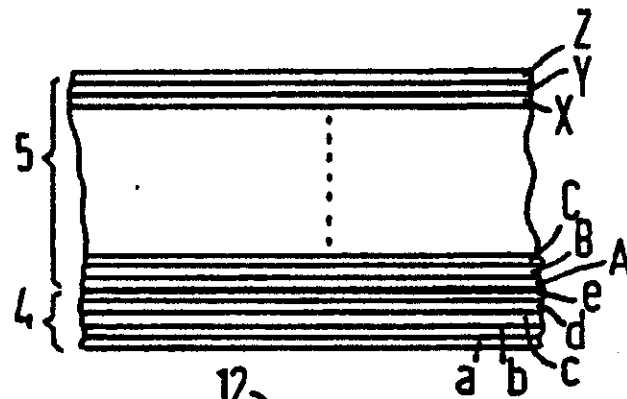
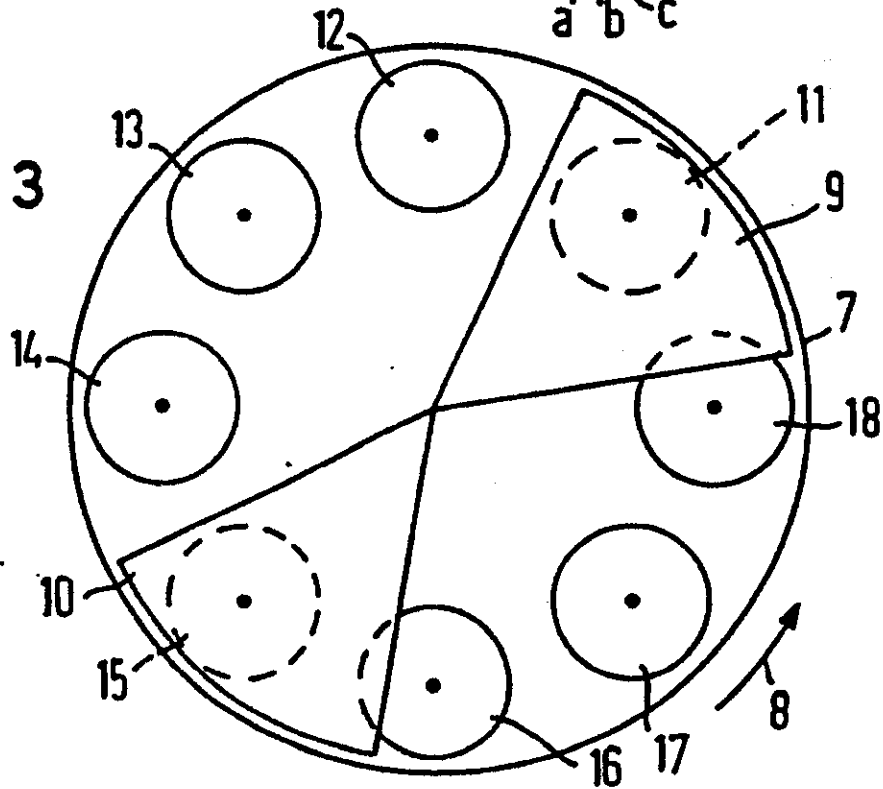


FIG 3

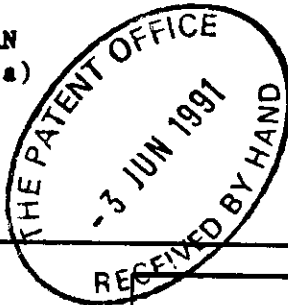


THE PATENT OFFICE

PATENTS ACT 1977

PATENTS FORM NO. 54/77

-6JUN 91 H00406279 PAT 54 77 UC 28.00

FILING OF TRANSLATION OF EUROPEAN
PATENT (UK) UNDER SECTION 77(6)(a)

Please write or type in **BLOCK LETTERS** using dark ink. For details of current fees Please contact the Patent Office

Enter the name and address of the proprietor(s) of the European Patent (UK). If you do not have enough space please continue on a separate sheet.

Enter the date on which the mention of the grant of the European Patent (UK) was published in the European Patent Bulletin, or, if it has not yet been published, the date on which it will be published.

A UK Address for Service **MUST** be provided to which all communications from the Patent Office will be sent

Please sign here ►

Attention is drawn to rules 90 and 106 of the Patents Rules 1982

This form must be filed in duplicate and must be accompanied by a translation into English in duplicate of:

- 1) the whole description
- 2) those claims appropriate to the UK (in the language of the proceedings),
- 3) all drawings, whether or not these contain any textual matter but excluding the front page which contains bibliographic information. The translation must be verified to the satisfaction of the comptroller as corresponding to the original text.

1. European Patent Number

0 280 089

2. Name Siemens Aktiengesellschaft

Address WITTELSBACHERPLATZ 2
W-8000 MÜNCHEN 2
FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

3. European Patent Bulletin Date:

03. 04. 91.
Day Month Year

4. Name of Agent (if any)

Agent's Patent Office
ADP number (if known)

5. Address for Service

SIEMENS PLC
ATT. MR I. P. HOWARD, GR 87 P1066E
SIEMENS HOUSE, WINDMILL ROAD
SUNBURY-ON-THAMES
MIDDLESEX Postcode TW16 7HS

6. Signature:

Ria Jabe

Date: 03. 06. 91.
Day Month Year

pp. RWS TRANSLATIONS LTD

Reminder

Have you attached

One duplicate copy of this form



Two copies of the Translation



Any continuation sheets (if appropriate)



002

GREAT BRITAIN)
ENGLAND)
LONDON)

IN THE MATTER OF an Application
for a Hong Kong Registration
Patent

I, Derek Ernest LIGHT, B.A., B.D.Ü.,
do hereby certify:

THAT I am a Technical Translator to Randall Woolcott Services
plc of Europa House, Marsham Way, Gerrards Cross,
Buckinghamshire, England and known as such to the undersigned
Notary Public;

THAT I have a competent knowledge of the German and English
languages;

AND THAT the attached document is a true and correct translation
of the cover page of the European Patent in the name of
Siemens Aktiengesellschaft
granted under No. 0,280,089.

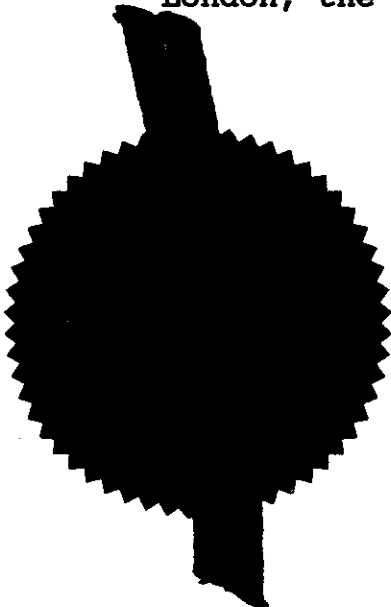
Signed by DEREK ERNEST LIGHT)
This 14th day of May)
1992)

D. Light
DEREK ERNEST LIGHT

I hereby certify the authenticity of the above signature of
DEREK ERNEST LIGHT whose identity I attest.

London, the 14th day of May 1992

Michael Smith
NOTARY PUBLIC OF LONDON ENGLAND



19

European Patent Office
European Patent Office
European Patent Office

11 Publication No.: 0 280 089 B1

12

EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

45

Date of publication of the
patent specification:
03.04.91 Patent Journal 91/14

51

Int. Cl.⁵: H01L 21/285, C23C 14/00

21

Application No.: 88101643.0

22

Filing date: 04.02.88

54

Process for the manufacture of a titanium/titanium nitride double layer for
use as a contact and barrier layer in very large scale integrated circuits.

30

Priority:
10.02.87 DE 3704055

73

Patent proprietor:
Siemens Aktiengesellschaft
Wittelsbacherplatz 2
W-8000 Munich 2 (DE)

43

Date of publication of the
application:
31.08.88 Patent Journal 88/35

45

Publication of the notice
of the patent grant:
03.04.91 Patent Journal 91/14

72

Inventor: Dr. Armin Kohlhasse
Unterhachinger Strasse 85d
W-8000 Munich 83 (DE)
Inventor: Dr. Gerald Higelin
Fasangartenstrasse 164
W-8000 Munich 82 (DE)

84

Designated contracting States:
AT CH DE FR GB IT LI NL

56

Cited documents:
EP-A- 0 043 781
GB-A- 2 130 795
GB-A- 2 166 162
GB-A- 2 170 226

EP 0 280 089 B1

Note: Within nine months from the publication of the notice of the grant of the European patent in the European Patent Journal, any person may lodge opposition to the granted European patent at the European Patent Office. The opposition shall be filed in writing and the grounds thereof shall be stated. It shall be deemed to have been filed only when the opposition fee has been paid. (Art. 99 (1) of the European Patent Convention).

Jouve, 18, rue Saint-Denis, 75001 PARIS

PATENTS ACT 1977

and

PATENTS (AMENDMENT) RULES 1987

I, Derek Ernest LIGHT, B.A., B.D.Ü.,
translator to Randall Woolcott Services plc of Europa House,
Marsham Way, Gerrards Cross, Buckinghamshire, England, hereby
declare that I am conversant with the German and English
languages and that to the best of my knowledge and belief the
accompanying document is a true translation of the text on which
the European Patent Office intends to grant or has granted
European Patent No. 0,280,089
in the name of Siemens Aktiengesellschaft

Signed this 22nd day of May 1991.


D. E. LIGHT

The invention relates to a process for the manufacture of double layers consisting of titanium/titanium nitride and acting as contact and barrier layer, such as are used between aluminium-based metallizations and silicon and/or silicide/polycide surfaces in very large scale integrated semiconductor circuits, by means of cathode sputtering from a titanium target, adding nitrogen in a single-chamber installation with static magnetron.

As a consequence of the solubility of silicon in aluminium, so-called "spiking" occurs at the contacts to doped silicon areas (diffusion regions in the substrate) or polysilicon in the manufacture of large-scale integrated semiconductor circuits if no suitable counter-measures are taken, that is to say aluminium "spikes" penetrate into the silicon, which can lead to short circuits, particularly as the structures become smaller and smaller and the diffusion regions become flatter at the same time.

Initially, it was possible to eliminate this problem by small additions of silicon to the aluminium used. However, this silicon can precipitate at the aluminium/silicon contact faces and can there again lead to difficulties with the contact resistances.

One possibility of slowing down the actual cause, namely the diffusion between the doped silicon substrate or polysilicon and the aluminium metallization is the creation of a (diffusion) barrier layer. The nitrides, carbides and borides of the metals of subgroups IVB, VB and VIB of the periodic system can be considered as materials.

Especially the use of titanium nitride as diffusion barrier has been thoroughly investigated in a report by Kanamori in "Thin Solid Films" 136 (1986) on pages 195 to 214. It is found that the barrier characteristics in this arrangement greatly depend on the manufacturing process, on the plant used and on the process parameters set. A frequently used process is reactive sputtering in a nitrogen-containing sputtering

atmosphere. During this process, some characteristics of the titanium nitride layers produced drastically change with increasing nitrogen content in the sputtering gas, the sputtering power being kept constant and the total sputtering pressure being constant: accompanying changes in the morphology of the layers, the colour changes from silver via silver-gold, gold, gold-brown and metallic brown violet towards metallic brown. After a particular nitrogen concentration in the sputtering atmosphere, the sputtering rate abruptly decreases to one third whilst the conductivity of the titanium nitride layers produced increases by a factor of approximately 3. The point at which this happens also depends on the total sputtering pressure and on the sputtering power and is characterized by the golden colour and a ratio of nitrogen (N) to titanium (Ti) of 1 : 1 in the layer. In addition, this range of "golden stoichiometry" is characterized by great tightness against diffusion by the titanium nitride layer which initially allows good barrier characteristics to be inferred. However, the mechanical stresses produced by the layer also have a maximum at this point. This can result in microcracks with subsequent breakdown of the barrier.

As can be seen from a report by I. Iwabuchi et al. in the volume covering the meeting of the 1986 Symposium on VLSI Technology in San Diego, pages 55/56, the filling up of these cracks with oxygen is proposed as a solution. As a result, however, the overall process becomes more complicated due to an additional post-treatment step. Although the barrier layers only have a thickness of approximately 100 nm, as a rule, working in the range having an unstable specific resistance also appears to be disadvantageous for reasons of process reliability.

The object forming the basis for the invention consists of the manufacture of a contact and barrier layer of titanium nitride between an aluminium metallization and silicon crystal or silicide and polycide surfaces, which meets the following requirements.

1. There should be a high conductivity.
2. In the contacting of doped monocrystalline and polycrystalline silicon and layers of metal silicides and polysilicon, low contact resistances should be achieved, with small tolerances in contact hole diameters in the sub- μm range.
3. The boundary faces between the metallization, preferably consisting of an aluminium/silicon alloy, and the silicon areas mentioned at 2. must be stable with high current densities and increased temperature.
4. The contact and barrier layer must not have any negative influences on the overall process, for example, the layer must not produce any mechanical stresses.

A high conductivity is ensured by using an aluminium (1 % silicon) metallization.

Low contact resistances are obtained by forming a titanium silicide contact layer when a pure titanium layer is precipitated before the titanium nitride layer.

However, the stability at increased temperature and current loading with, at the same time, minimum stress, can only be achieved by the process according to the invention, which is characterized in that both the titanium layer and the titanium nitride layer are deposited in several single layers, a temperature treatment being carried out between the individual deposition steps, and in that during the deposition of the titanium nitride layer the nitrogen content in the reaction gas is adjusted to be higher than corresponds to the stoichiometry of the titanium : nitrogen compound in the titanium nitride layer.

In this context, it is within the scope of the invention that the layer thickness of the individual layers is adjusted within a range from 3 to 5 nm, preferably to 4 nm, and the temperature treatment is carried out within a range from 250 to 350°C, preferably at 300°C.

In a further development of the concept of the

invention, it is provided to use for the manufacture of the layer a DC (= direct current) single-chamber sputtering installation in which the substrates intended for the coating are arranged fixed in location on a pallet which is rotatable in the horizontal plane, and the pallet is rotated during the coating and the speed of rotation is adjusted in such a manner that one revolution corresponds to the deposition of a single layer.

Due to the fact that the titanium nitride is built up of several single layers and by alternating sputtering and heating due to the rotation of the pallet, during which process the substrates are moved further underneath the target and underneath the heating sources, it is possible to produce layers which are almost stress-free (wafer bending of silicon crystal wafers with a diameter of 100 mm is less than or equal to $1\text{ }\mu\text{m}$), which are distinguished by good thermal stability (500°C , 30 minutes) and current/stress loading in $1.1\text{ }\mu\text{m}$ contacts (greater than 1200 hours) and low contact resistances and diode leakage currents. The process parameters are selected in such a manner that high process reliability (nitrogen flow above the "golden stoichiometry") with acceptable throughput (sputtering power approximately 3 kW) is ensured.

Further developments of the invention can be found in the subclaims.

In the text which follows, the invention will be explained in greater detail with reference to an illustrative embodiment and Figures 1 to 3, in which:

Figures 1 and 2 show in a sectional diagram a layer structure which has been manufactured in accordance with the process according to the invention, Figure 2 representing a section from Figure 1, and

Figure 3 shows a top view of the pallet provided for the coating, with sputtering target and heater.

In all the figures, the same reference symbols apply to identical parts.

Figure 1: the silicon substrate containing the n^{+} - and p^{+} -doped flat area 2 is designated by the

reference number 1 and the insulating layer, consisting, for example, of SiO_2 , containing the contact hole is designated by 3. The contact hole has a cross-section of $0.9 \mu\text{m}$ and a depth of $1 \mu\text{m}$. Using the sputtering process according to the invention, a titanium layer 4 having a layer thickness of 20 nm is now applied over the entire area layer by layer (for example five layers) in argon plasma to the substrate wafer (1, 2, 3) from which surface oxide has been removed shortly before by brief overetching in hydrofluoric acid (120 seconds), and following this, a titanium nitride layer 5, consisting, for example, of 25 layers, having a layer thickness of 100 nm, is deposited by adding nitrogen without interrupting the vacuum.

The basic pressure in the sputtering installation is 7×10^{-5} pa before the sputtering. For the deposition process, the pressure container is brought to a temperature of 300°C by infrared radiators (see Figure 3). During the titanium nitride deposition (5), the gas flow is adjusted from previously $47 \text{ cm}^3/\text{min}$ (sccm) argon to $21 \text{ cm}^3/\text{min}$ (sccm) argon and $32 \text{ cm}^3/\text{min}$ (sccm) nitrogen. The titanium target power is 3.07 kW (see Figure 3).

The metallization plane 6, consisting of, for example, aluminium/silicon or an aluminium/silicon/copper alloy, is then applied in familiar manner to the double layer 4, 5 with a total layer thickness of approximately 120 nm, consisting of titanium/titanium nitride and deposited in single layers (see Figure 2).

figure 2 shows a section from Figure 1 (dot-dashed area) which is intended to explain the deposition of the individual sputtering layers (thickness of 4 nm). In this connection, the individual titanium layers are identified by small letters and the titanium nitride layers are identified by large letters. The quality of the titanium nitride deposition (5) can be visually checked after the sputtering process by means of the occurrence of a metallic brown/violet surface. Other possibilities of checking are: measurement of the layer resistance (16.7 Ohms/square), of the layer thickness and

of the layer structure of the titanium nitride layer (5) by means of REM photos. The layer structure should be rod-shaped (111 texture).

5 In Figure 3, the rotatable pallet (see arrow 8), on which eight wafer positions (11 to 18) exist which must be equipped with silicon crystal wafers (1, 2, 3) during each run, is designated by the reference number 7. The target holder with the titanium target is designated by the reference number 9 and the infrared radiator used
10 as heater is designated by the reference number 10.

As can be seen from the figure, in each case at least one (11, 15) of the eight substrates (11 to 18) is located underneath the target 9 or under the heat radiator 10, respectively.

15 The sputtering process is set, for example, in such a manner that 5 revolutions of the pallet 7 are carried out with the pure titanium coating and 25 revolutions of the pallet are carried out with the titanium nitride coating for a total layer thickness of
20 120 nm. For eight wafers in each case, the duration of the sputtering is 30 seconds with the titanium coating and 500 seconds with the titanium nitride coating.

Patent Claims

1. Process for the manufacture of double layers (4, 5) consisting of titanium/titanium nitride and acting as contact and barrier layer, such as are used between
5 aluminium-based metallizations (6) and silicon and/or silicide/polycide surfaces (2) in very large scale integrated semiconductor circuits, by means of cathode sputtering from a titanium target (9), adding nitrogen in a single-chamber installation with static magnetron,
10 characterized in that both the titanium layer (4) and the titanium nitride layer (5) are deposited in several single layers (a to e, A to Z), a temperature treatment (10) being carried out between the individual deposition steps, and in that during the deposition of the titanium
15 nitride layer (5) the nitrogen content in the reaction gas is adjusted to be higher than corresponds to the stoichiometry of the titanium : nitrogen compound in the titanium nitride layer.
2. Process according to Claim 1, characterized in
20 that the layer thickness of the individual layers (a to e, A to Z) is adjusted within a range from 3 to 5 nm, preferably to 4 nm.
3. Process according to Claim 1 and 2, characterized
25 in that the temperature treatment (10) is carried out within a range from 250 to 350°C, preferably at 300°C.
4. Process according to one of Claims 1 to 3,
30 characterized in that a DC single-chamber sputtering installation is used in which the substrates (11 to 18) intended for the coating are arranged fixed in location on a pallet (7) which is rotatable in the horizontal
plane (8), the pallet (7) is rotated (8) during the coating and the speed of rotation is adjusted in such a
manner that one revolution corresponds to the deposition
of a single layer.
- 35 5. Process according to Claim 4, characterized in that the sputtering power (9) is adjusted within a range of 3 kW.
6. Process according to one of Claims 1 to 5,
characterized in that the coating is continued until at

least four layers of titanium, preferably five (a to e) and at least twenty layers of titanium nitride, preferably twenty-five (A to Z) are deposited.

5 7. Process according to one of Claims 1 to 6, characterized in that argon is used as a carrier gas and the initial pressure in the reaction space is adjusted to at least 7×10^{-5} pa.

10 8. Process according to one of Claims 1 to 7, characterized in that the gas flow (for argon) is adjusted to 45 to 50 cm³/min (sccm) in the deposition of the titanium layer (4) and to 20 to 25 cm³/min (sccm) (for argon) and to 30 to 35 sccm (for nitrogen) in the deposition of the titanium nitride layer (5) and the sputtering pressure is within a range of 0.7 pa in the reaction space.

15 9. Process according to one of Claims 1 to 8, characterized in that a surface cleaning of the substrates (11 to 18) in a medium containing hydrogen fluoride is carried out immediately before the coating.

FIG 1

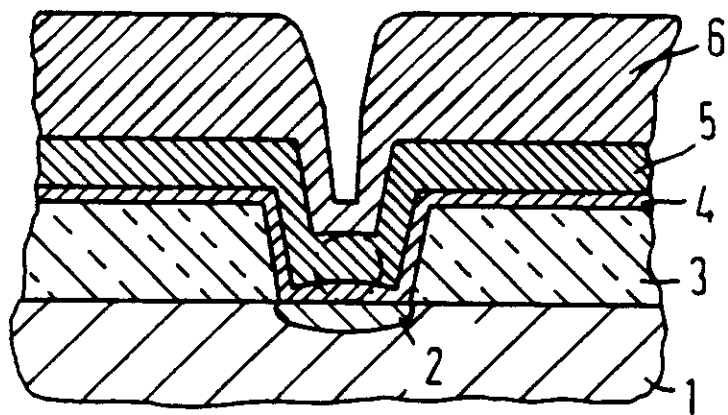


FIG 2

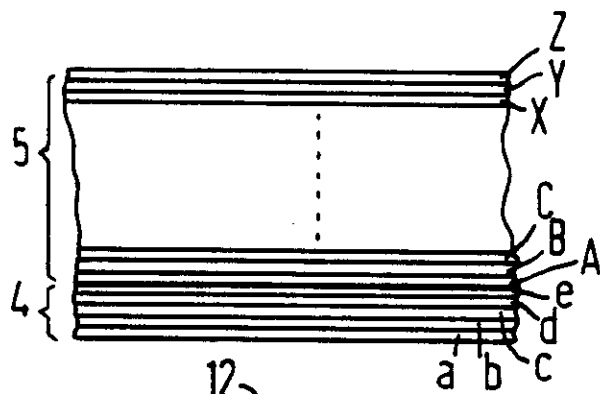
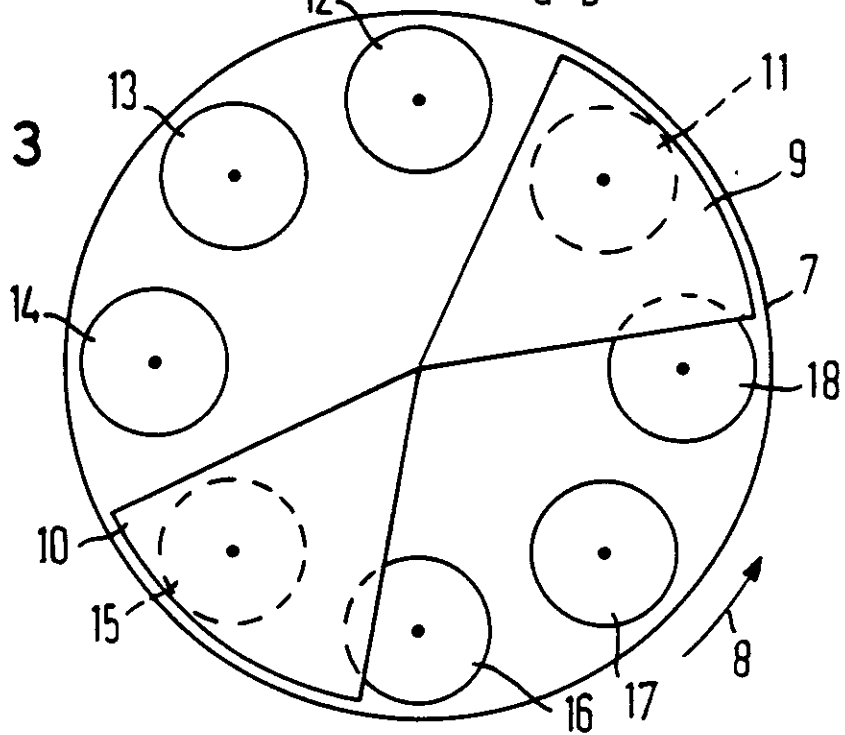


FIG 3



REGISTER ENTRY FOR EP0280089 ✓

European Application No EP88101643.0 filing date 04.02.1988 ✓

Application in German

Priority claimed:

10.02.1987 in Federal Republic of Germany - doc: 3704055

Designated States CH DE FR GB IT LI NL AT

Title PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF A TITANIUM/TITANIUM NITRIDE DOUBLE LAYER
FOR USE AS A CONTACT AND BARRIER LAYER IN VERY LARGE SCALE INTEGRATED
CIRCUITS

Applicant/Proprietor

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT, Incorporated in the Federal Republic of
Germany, Wittelsbacherplatz 2, W-8000, MÜNCHEN 2, Federal Republic of
Germany [ADP No. 06098214001]

Inventors

DR. ARMIN KOHLHASE, Unterhachinger Strasse 85d, D-8000 München 83, Federal
Republic of Germany [ADP No. 55915490001]

DR. GERALD HIGELIN, Fasangartenstrasse 164, D-8000 München 82, Federal
Republic of Germany [ADP No. 55915508001]

Classified to

H1K U1S
H01L C23C

Address for Service

SIEMENS LIMITED, Siemens House, Windmill Road, Sunbury-on-Thames,
Middlesex, TW16 7HS, United Kingdom [ADP No. 00001487001]

Publication No EP0280089 dated 31.08.1988 and granted by EPO 03.04.1991.

Publication in German

Examination requested 04.02.1988

Patent Granted with effect from 03.04.1991 (Section 25(1)) with title PROCESS
FOR THE MANUFACTURE OF A TITANIUM/TITANIUM NITRIDE DOUBLE LAYER FOR USE AS
A CONTACT AND BARRIER LAYER IN VERY LARGE SCALE INTEGRATED CIRCUITS..
Translation filed 03.06.1991

05.03.1991 FILE RAISED.

Entry Type 10.1 Staff ID. N01 Auth ID. AA

12.06.1991 SIEMENS LIMITED, Siemens House, Windmill Road, Sunbury-on-Thames,
Middlesex, TW16 7HS, United Kingdom [ADP No. 00001487001]
registered as address for service

Entry Type 8.11 Staff ID. JB1 Auth ID. AO

**** END OF REGISTER ENTRY ****

QA80-01
EP

OPTICS - PATENTS

09/04/92 08:15:19
PAGE: 1

RENEWAL DETAILS

PUBLICATION NUMBER

EP0280089 ✓

PROPRIETOR(S)

Siemens Aktiengesellschaft, Incorporated in the Federal Republic of
Germany, Wittelsbacherplatz 2, W-8000, MÜNCHEN 2, Federal Republic
of Germany

DATE FILED

04.02.1988 ✓

DATE GRANTED

03.04.1991

DATE NEXT RENEWAL DUE

04.02.1993 ✓

DATE NOT IN FORCE

DATE OF LAST RENEWAL

17.01.1992

YEAR OF LAST RENEWAL

05

STATUS

PATENT IN FORCE ✓