

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4065351号
(P4065351)

(45) 発行日 平成20年3月26日(2008.3.26)

(24) 登録日 平成20年1月11日(2008.1.11)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 21/285 (2006.01)	HO 1 L 21/285 C
HO 1 L 21/28 (2006.01)	HO 1 L 21/285 3 O 1
HO 1 L 21/3205 (2006.01)	HO 1 L 21/28 3 O 1 R
	HO 1 L 21/88 B

請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平9-301179	(73) 特許権者	590000879
(22) 出願日	平成9年10月31日(1997.10.31)		テキサス インスツルメンツ インコーポ
(65) 公開番号	特開平10-189491		レイテッド
(43) 公開日	平成10年7月21日(1998.7.21)		アメリカ合衆国テキサス州ダラス、ノース
審査請求日	平成16年10月29日(2004.10.29)		セントラルエクスプレスウェイ 135
(31) 優先権主張番号	028798		OO
(32) 優先日	平成8年10月31日(1996.10.31)	(74) 代理人	100066692
(33) 優先権主張国	米国(US)		弁理士 浅村 皓
(31) 優先権主張番号	784657	(74) 代理人	100072040
(32) 優先日	平成9年1月21日(1997.1.21)		弁理士 浅村 肇
(33) 優先権主張国	米国(US)	(74) 代理人	100090804
			弁理士 歌門 章二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 欠陥密度の低いT i - S i - N及びT i - B - Nベースの絶縁保護性障壁膜の製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 半導体基板を準備する工程と、(b) チタンと窒素を含む雰囲気中でCVDを使用してチタンを含む絶縁保護性層を付着させる工程と、(c) 上記絶縁保護性層を付着させた後で、上記絶縁保護性層を珪素又は硼素を含有する雰囲気中に、350℃から500℃の温度で露出させる工程とを含む薄膜形成法であって、前記工程(c)により上記絶縁保護性層上に珪素又は硼素濃度の高い表面を形成させる、上記薄膜形成法。

【請求項 2】

基板上に障壁層を形成して、コンタクト／バイアスを接合させる方法において、下部構造体を準備する工程と、上記基板上に誘電体層を形成する工程と、上記基板中に開口を形成して上記下部構造体の少なくとも1部を露出させる工程であって、上記開口は側壁を有する工程と、金属－有機前駆物質を用いて膜を形成する工程であって、上記膜を上記誘電体層上、上記開口側壁上、及び上記下部構造体の上記露出部に形成する工程と、純シラン雰囲気、希釈シラン雰囲気、ジシラン雰囲気、又はB₂H₆雰囲気中で、350℃から500℃の温度で加熱工程を行い、珪素又は硼素を上記膜中に取込む工程とを含む方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は集積回路構造体と製法に関する。

【0002】

【従来の技術】

窒化チタン (TiN) はコンタクト、バイアス (vias)、トレンチ及び相互接続積層での拡散障壁とし通常用いられている。また、窒化チタンは化学的蒸着 (CVD) タングステン用の接着層として、CVD タングステン、CVD アルミニウムの核生成層としての役目を果たすこともできる。良好な障壁層は、段部被覆法が良く、無空隙プラグ形成を達成し、コンタクト／バイアス／トレンチの底部で十分な障壁厚を達成すること、拡散障壁性が良く、タングステン蒸着中の金属拡散を防止し、下層の金属又は珪素のWF₆ 攻撃を防止すること。熱サイクル中隣接材料に不活性であり、低反応性であること、電気的性質が許容できること。例えばコンタクト／バイアスの抵抗が低いこと、接合漏れが低いことが必要である。更に、障壁層は出来るだけ薄くして相互接続積層の厚みを低下させることが必要である。

10

【0003】

反応性スパッター Ti x とチタンの急速熱窒化で形成する TiN は拡散障壁として伝統的に用いられてきた。最近では PVD TiN を CVD TiN に換えて 0.35 μm 以下のコンタクト、トレンチ及びバイアスに対する段部被覆性の要求を満たす傾向にある。CVD TiN は金属の信頼性の問題と、PVD TiN が関係する接合漏れの問題とを克服するもので、CVD TiN は接触抵抗と漏れを低く維持しながら、550℃での熱応力に耐えることが出来る。更に、CVD TiN は平行化 PVD TiN よりも潜在的にクリーンな方法である。

20

【0004】

TiC₄ と NH₃ の反応で付着させる CVD TiN はこれまで利用されてきたが、幾つかの問題がある。問題のうちの幾つかは付着温度が高いこと、TiN₁ のように塩素が取込まれること、気相中に NH₄Cl 粒子が生成することである。塩素汚染は低減できるが、このような方法では皆無とすることはできない。膜は 400℃よりも低い温度で付着させるときは、TiC₄ / NH₃ 法は利用できないが、金属-有機前駆物質を用いることができる。通常用いられる2種の金属-有機前駆物質はテトラキスメチルアミノチタン (TDMA T) とテトラキスジエチルアミノチタン (TDEA T) である。TDMA T の熱分解に基づく CVD TiN の付着では段部被覆性がよく、粒子の計数が少ない層が形成するが、抵抗率の高い不安定な膜となる。抵抗率は金属-有機前駆物質とアンモニアを反応させて改善できるが、TDMA T と NH₃ の反応では段部被覆性の劣る膜ができ、気相反応の関係する潜在的な問題、例えば粒子生成がある。

30

【0005】

アンモニアを用いずに TDMA T 又は TDEA T を用いて TiN を付着させる可能性が文献で論じられているが、以下のことは教示されていない。即ち、アンモニアを用いずに TDEA T 又は TDMA T から付着させた膜は性質が極めて劣ると言われている。例えばスン (Sun) とツァイ (Tsai) : 「金属有機源からの低圧化学蒸着窒化チタンの特色」〔(ESSDERC '94 会報、第291-4頁)。この文献は言及することにより本明細書に取り入れる〕参照のこと。

【0006】

Ti-Si-N 化合物は TiN よりも更に良好な拡散障壁を提供するので、最新のメタライゼーションの応用にとって魅力がある。現在、Ti-Si-N 膜の製造上2つの主要な方法が研究中であり、両方とも顕著な制限がある。(N₂ 雰囲気での Ti-Si ターゲットの反応性スパッターはカリフォルニア工科大学 (Cal Tech) での広範囲の研究で代表されるようにもっとも確立された方法であるが、スパッター法の方向性により、付着膜の段部被覆性は、高アスペクト比のコンタクト、バイアス及びトレンチには極めて劣る。

40

【0007】

シラン、アンモニア、TDEA T の混合物を用いる化学的蒸着法はサンディア国立研究所で研究中である、この方法は段部被覆性のより良い膜を提供できるが、TDEA T と NH₃ との気相反応では粒子が形成し、生成膜の欠陥密度は高い。

50

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は前述の2つの方法での問題を解決する欠陥密度の低い絶縁保護性のTi-Si-N膜の革新的製法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記の目的は本発明の方法ではまずチタンと窒素を含有する多孔性障壁層を付着し、次いで付着後の処理を行って多孔性層の少なくとも最上面中に珪素を導入して、珪素濃度の高い表面を提供することにより達成される。(別の態様では付着後の処理は珪素の代わりに又は珪素に加えて硼素を導入する)。多孔性障壁層はまた好ましくは炭素をかなりの割合で含み、必要あれば付着後の処理前に珪素をかなりの割合で含む。

10

【0010】

本発明の方法と構造体の長所としては、Ti-Si-N膜表面はSiに富むため(又はTi-B-N膜表面はBに富むため)、膜中への酸素吸収が極小になり形成膜が安定化する。また、表面がSiに富むこと又はBに富むことはAlのぬれとCuへの吸着向上に役立つため、最新のメタライゼーションの適用に有用である。スパッター法に較べて、本発明は段部被覆性が極めて良く、Si/Ti比の制御が容易な膜の付着法が提供される。TD E A T + N H₃ + S i H₄ 法に較べて、本発明はTi源とNH₃間の気相反応を皆無にする本発明の方法は欠陥密度の低い絶縁保護性の膜を提供できる。本発明の方法は表面組成を含む化学組成の制御に融通性がある。本発明の方法は市販のCVD反応器で実施でき、実施が容易である。

20

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明を添付図に基づき説明する、添付図は本発明の重要な代表的な実施態様を示すもので、言及することで本明細書に組み入れる。

【0012】

本発明の数多くの革新的な特徴を特に現在の好ましい態様に基づいて説明するが、ここに示すこれらの実施態様は革新的な特徴のもつ多くの有用な用途のうちの幾つかを示す実施例に過ぎないものである。一般に、本明細書の開示は請求項に記載の各種の発明のいずれの範囲を必ずしも限定するものではない。更に、幾つかの開示は本発明の幾つかの特徴についてのものであって、その他の特徴についてのものでない。

30

【0013】

図1は本発明の1実施態様の工程の流れを示す流れ図である。本発明を用いるデバイスの製造出発点は多くのデバイスの加工と同じである。事実、標準的加工が中間レベルの誘電体の形成、バイアス/コンタクト用のトレンチ又は孔の形成に至る全部の工程に適用される。更に、標準的加工はTiN系層の形成後でも、本発明の発明的焼鈍工程の後でも追加的に利用できる。本発明の方法は、金属-有機化学的蒸着(MOCVD)を行って窒化チタン膜を形成することが出発点である(工程104)。この膜は中間レベルの誘電体上、トレンチ又は孔の側壁上、トレンチ又は孔の底面、従来のTiNが用いられてきた他の箇所形成される。好ましくは、工程104はTDMA T、[(CH₃)₂N]₄Tiの熱分解により行う。TDMA Tは液体であり、好ましくは例えばHe又はN₂のような担体ガスを用いて反応器中に導入する。この分解は好ましくは温度が300°~500℃の範囲、圧力が0.1~50 torrの範囲で行う。分解時間は目的の膜厚で変わる。別の実施態様では、C₂H₅をCH₃の代りに用いて前駆物質を[(C₂H₅)₂N]₄Tiとすることができる。更に別の実施態様では前駆物質は好ましくは[(CH₃)(C₂H₅)N]₄Tiである。

40

【0014】

更に工程104では、前駆物質に露出させながらウェーハを加熱して前駆物質を熱分解させてウェーハ上に膜として付着させる。形成膜はTi-N-Cから構成され、多孔性材料であって、容易にO₂を吸収する。O₂の吸収によりこの膜は抵抗が高くなり、極めて不

50

安定になる。特に、この膜の抵抗率は膜を酸素含有空気に露出するにつれて大きく増加する（図2の曲線202参照のこと）。

【0015】

次いで、加熱工程を行う（工程106）。この工程は好ましくは純シラン雰囲気又は希釈シラン雰囲気、ジシラン雰囲気、 B_2H_6 雰囲気、又は膜中に珪素又は硼素を形成できる任意の他の雰囲気中で行う。好ましくは、この工程は約 $350^{\circ}\sim 500^{\circ}C$ の温度、 $0.1\sim 50\text{ torr}$ の圧力下で約 $15\sim 240$ 秒間行う。焼鈍工程106は付着工程104と同じ反応器内で行ってもよく、または同様の別の反応器で行ってもよい。若し、同一の反応器で行うときは、MOCVD工程104と焼鈍工程106の両方で用いる温度は好ましくはほぼ同一である。若し、両工程を別々の同様の反応器で行うときは、工程104で形成した膜は工程102の前に酸素にさらしてはならない。工程106が完了したあとの膜は下記の構成をとる：Si含有ガス使用時はTi-N-C-Si、B含有ガス使用時はTi-N-C-B。膜内へのSiの取込みは図3bの曲線302から判る。

10

【0016】

工程106を行った後、ウェーハを更に加工するか、又は酸素雰囲気にさらし（工程108）、次いで更に加工する。工程108を行うと、酸素は膜中に吸収されて膜は下記の構成をとる：Si含有ガス使用時はTi-N-C-Si-O、B含有ガス使用時はTi-N-C-B-O。しかし、ウェーハを酸素雰囲気に露出しないと、酸素の吸収は行われない。

【0017】

上記は特にチタンベース障壁膜の形成に関するが、他の遷移金属をチタンの代りに使用してもよい。本発明の障壁層の形成に特に、タングステン、タンタル又はモリブデンをチタンの代りに用いることができる。

20

【0018】

図2は2種の異なる膜のシート抵抗 R_s を示す。図2のX軸は膜の空気露出時間量（分）を表わし、Y軸は膜のシート抵抗（オーム/□）を表わす。工程106を行わない膜はシート抵抗が高い。これは図2の曲線202で示される。更に、曲線202から判るように、工程106を行わないときの膜のシート抵抗は膜を酸素に露出した後でかなり増加するが、工程106を行った後では、シート抵抗は（曲線202と較べて）大きさが小さく、空気中での安定性が極めて良い。これは曲線204で示される。

30

【0019】

更に、実験データとして20nm膜のシート抵抗の比較を表1に示す。これら3種の試験での変数はシラン処理時間、急速熱焼鈍（RTA）の有無、各種の実施温度である。

【0020】

【表1】

20 nm膜のシート抵抗			
シラン処理時間 (秒)	30	75	120
RTA 非処理時のシート 抵抗 (オーム/□)	1661	1361	1224
700℃、60秒	1510	1194	1072
800℃、60秒	1245	976	963

10

【0021】

20

図3a、図3bは炭素、酸素、窒素、チタン、珪素の種々の深さでの濃度を示すXPS深さ方向グラフである。各図のX軸はそれぞれの深さに対応する。スパッター時間の長さは深度距離を表わしている。これら両図のY軸は全合計基準原子濃度(A. C. %)を表わす。図3bの曲線302から工程106処理の膜は珪素を含有しているが、工程106非処理の膜は珪素を含有していないことが判る(図3aの曲線301では膜の最上面は0秒で、底部は約16分で表示されている)。珪素取込みは空気中からの酸素の取込み量の低下にとって重要であり、これにより抵抗率は低下し、安定性は増す。珪素又は硼素の取込みはこの後Cu又はAlのメタライゼーションを行うときに有利となる。

【0022】

図3bの曲線304は工程106と108処理後の膜中へ酸素吸収が限定されることを示す。

30

【0023】

図4は透過型電子回折(TEM)パターンである。図4は工程106(0及び108)処理膜は非晶質であることを示している。非晶質膜は障壁としての用途では好ましい(多結晶膜とは反対である)。これは多結晶構造では粒子境界中で金属拡散が速く進むからである。

【0024】

図5は本発明の方法の第2の実施態様の流れ図である。この方法は、シラン・ガスをMOCVD工程で添加する以外は図1の方法と同じである。これにより珪素は層内により多く取込まれ、Si/Ti比のより良い調整を容易にする。

40

【0025】

図8はTi-Si-N付着膜のシート抵抗と、付着後のシラン焼鈍時間の関係を示すグラフである。

抵抗は2日間空気中に露出した後測定した。シート抵抗はシラン中で約30秒焼鈍すると急激に低下することを明示している。

【0026】

図9はTi-Si-N付着膜のシート抵抗と、Ti-Si-N付着中のシラン流量の関係を示すグラフであり、測定は2日間空気漏出後に行った。これから判るように、シラン流量が増加すると膜のシート抵抗は増加し、従って珪素の取込みによる障壁層としての増加値は珪素による高抵抗値と均合わせる必要がある。

50

【0027】

図10は本発明の層の断面構造を示す電子顕微鏡写真であり、本方法は層の絶縁保護性が保持されていることを示している。

【0028】

別の代表的付着法の実施態様

本実施態様は第1工程でTDMATを窒素の存在下熱分解してTiN層を形成する。付着後直ちにこの層をシラン雰囲気に出して、シランとこの層を反応させて珪素をこの層内に取込ませて珪素に富む表面層を形成させる。珪素の存在により層劣化を招く酸素吸収を抑制する。

【0029】

また、前駆物質としてTDMATを使用すると炭素を層内に高い百分率で取込むことができ、意外にも層内の炭素は別に問題にはならないと考えられ、むしろ層内の応力を低下させ、回路寿命には影響を与えないと考えられる。

【0030】

【表2】

工程 1 :	
T i 源の流れ :	TDMAT : 7 0 s c c m
不活性源の流れ :	N ₂ : 1 0 0 s c c m
温度 (サセプター) :	4 6 0℃
全体 :	1. 2 T o r r
時間 :	1 4 秒
厚さ :	2 0 0 Å
工程 2 :	
S i 源の流れ :	S i H ₄ : 5 0 0 s c c m
温度 (サセプター)	4 6 0℃
全圧 :	1 5 T o r r
時間 :	6 0 秒

【 0 0 3 1 】

付着法の実施態様 2

本態様は第 1 工程で S i H₄、TDMAT、N₂ (稀釈剤を組合せて障壁層を形成する、深さが充分となったところで、TDMATとN₂の流れを停止させるが、S i H₄は測定時間中連続して流す。記載の本実施態様は現在の好ましい実施態様である。

【 0 0 3 2 】

【表 3】

10

20

30

40

工程 1 :	
Ti 源の流れ :	TDMA T : 1 0 0 sccm
Si 源の流れ :	Si H ₄ : 2 5 sccm
不活性源の流れ :	N ₂ : 1 0 0 sccm
温度 (サセプター) :	4 6 0℃
全圧 :	1. 5 T o r r
時間 :	6 0 秒
組成	非晶質 Si - N と Ti - N - C
工程 2 :	
Si 源の流れ :	Si H ₄ : 4 5 0 sccm
全圧 :	1 5 T o r r
時間 :	1 2 0 秒

【 0 0 3 3 】

付着法の実施態様 3

Si H₄ を他の Si 源化合物、例えば Si₂ H₆ に代替することができる。本実施態様は、第 1 工程で Si₂ H₆ と TDMA T を不活性 N₂ と一緒に流し、第 2 工程で TDMA T と N₂ の流れを停止させ、Si₂ H₆ を流して、層表面中に珪素を余分に取込ませる。

【 0 0 3 4 】

付着法の実施態様 4

TDMA T を TMEAT、即ち Ti (NCH₃ C₂ H₅)₄ に代替させる、本実施例は、第 1 工程でシラン、TMEAT、N₂ を一緒に流す。第 2 工程では純シランを流して表面層中に珪素を追加的に取込ませる。

【 0 0 3 5 】

付着法の実施態様 5

TDMA T を TDEAT、即ち、Ti (N (C₂ H₅)₂)₄ に代替させる。この場合、

T D E A T、シランを N_2 又はその他の不活性希釈剤と一緒に流してS i - N - T i 層を付着させ、次の工程でシランだけを用いて上表面中の珪素濃度を増加させる。

【0036】

付着法の実施態様6

本実施態様では、硼素源を用いて $T i_x B_y N$ 膜を形成する。従って、硼素源成分（例えば、 $B_2 H_6$ ）をS i 源成分の代りに多孔性T i N膜の付着際に用いる。本実施例はT D E A Tとジボランを N_2 又はその他の希釈剤と一緒に流してT i - B - N層を付着させ、次の工程でジボランのみを用いて上表面中の硼素濃度を増加させる。

【0037】

代表的メタライゼーションの実施態様

本明細書に記載の本方法はメタライゼーションの適用、特に銅（C u）のメタライゼーションで使用できる。例えば、図6に示す適用では、下部中間レベル誘電体515で包囲された導電層510（典型例としてアルミニウム合金）の下にあるトランジスター（図示せず）を含む半製品構造体を準備する。次いで、上部の中間レベル誘電体520（例えば、T E O S 付着S i O₂ 上のB P S G）を付着させ、従来法（例えば、化学-機械的研磨又はC M P）で平坦化する。次いで、（ダマセン（damascene）型式の方法で）中間レベルの誘電体520をパターン化とエッチング処理してメタライゼーションラインが所望されるスロット530を形成し、またバイアスが所望される（即ち、下部電導層への電氣的接触が所望される）より深い孔540を形成する。次いで、上記の方法のうちの1つを用いて拡散障壁層530を付着させる。導電性の高い金属550（例えば銅）を従来法で全体に付着させ、（例えばC M Pを用いて）全体をエッチングして中間レベルの誘電体520の平坦表面を金属550が存在しない箇所で露出させる。

【0038】

本実施態様では、本発明の障壁層は中間レベルの誘電体520の露出部上全部に形成される。即ち、金属550が中間レベルの誘電体520と直接接触する箇所は全然存在しない。これにより銅原子（又は寿命短縮剤、例えば金）が中間レベルの誘電体を介して半導体基板中に拡散する可能性が低減する。

【0039】

代表的メタライゼーションの実施態様2

図7に示す別のメタライゼーションの実施態様はソース／ドレン拡散562方向に配列してポリサイド（ポリシリコン／シリサイド）ゲート560を有するトランジスターの形成を含む、次に、第1の中間レベルの誘電体層564を形成する（必要あれば、このあと図示しないが対応する複数の追加中間レベルの誘電体層を有する複数の追加層を多重に付着、パターン化処理することもよく行われる）。本明細書に開示の本発明の方法を用いて障壁層570を付着させる前にコンタクト箇所566をパターン化、エッチング処理する。次いで、金属層580を付着させ、パターン化処理する。本代表的実施態様では、金属層580はアルミニウム合金であり、これは（この好ましい実施態様ではフォースフィルTM（Force FillTM）法で）高圧下、コンタクトホール中に強制注入する。

【0040】

開示される革新的実施態様は、（a）半導体材料の少なくとも1つの実質的にモノリシクな物体を含む基板を準備する工程と、（b）チタンと窒素含有雰囲気中でC V Dで絶縁保護性層を付着させる工程と、（c）上記絶縁保護性層を付着させたあとで、上記絶縁保護性層を珪素又は硼素含有雰囲気中に露出させる工程とを含む薄膜形成法であって、前記工程（c）により上記絶縁保護性層上に珪素又は硼素に富む表面を形成させる薄膜形成法を提供される。

【0041】

開示される他の革新的実施態様は、チタンと窒素とを含有する薄い障壁層の膜から成る集積回路であって、上記薄膜は珪素又は硼素の組成が段階的に変化し、その第1表面では珪素又は硼素濃度が他に較べて高い集積回路を提供される。

【0042】

改変と変更

当業者が認識するように、本明細書に記載の革新的概念は広範囲の用途にわたり改変と変更が可能であり、従って、本発明の主題の範囲は本明細書の特定の実施例の教示に限定されない。

【0043】

CVDとメタライゼーションの一般的背景は下記刊行物に記載されており、これら刊行物はその改変と実施に就いて当業者の知識を示す一助となる：メタライゼーションと金属－半導体の界面（バトラ編1989）；VLSIメタライゼーション：物理と技術（シエナイ編1991）；ムラルカ，「VLSIとULSI用のメタライゼーション理論と実際（1993）」；集積回路用マルチレベル・メタライゼーションハンドブック（ウィルソン等編1993）；ラオ，「マルチレベル・インターコネクト技術（1993）」；化学蒸着（エム・エル・ヒッチマン編1993）；プラズマ加工に関する電気化学会の半年次学会会報；（これら全ての刊行物は言及することにより本明細書に組み入れる）。

【0044】

以上の説明に関して更に以下の項を開示する。

（１）（a）半導体材料の少なくとも１つの実質的にモノリシックな物体を含む基板を準備する工程と、（b）チタンと窒素を含む雰囲気中でCVDで絶縁保護性層を付着させる工程と、（c）上記絶縁保護性層を付着させたあとで、上記絶縁保護性層を珪素又は硼素を含有する雰囲気中に露出させる工程とを含む薄膜形成法であって、前記工程（c）により上記絶縁保護性層上に珪素又は硼素に富む表面を形成させる薄膜形成法。

（２）工程（c）は、中間工程を介在させずに工程（b）の後直ちに行う、第１項記載の形成法。

（３）工程（b）は珪素又は硼素を含む雰囲気を用いる、第１項記載の形成法。

（４）工程（b）は SiH_4 を含む雰囲気を用いる、第３項記載の形成法。

（５）工程（b）はTDMA T、TMEA T、TDEA Tから成る群から選ばれたチタン源成分を含有する雰囲気を用いる、第１項記載の形成法。

（６）急速熱焼鈍を次工程として更に含む、第１項記載の形成法。

（７）チタンと窒素とを含有する薄い障壁層の膜から成る集積回路であって、上記薄膜は珪素又は硼素の組成が段階的に変化し、その第１の表面では珪素又は硼素濃度が他に較べて高い集積回路。

（８）薄膜は炭素を少なくとも１０％含有する、第７項記載の集積回路。

（９）薄膜は非晶質 SiN_x と TiN_x とから成る、第７項記載の集積回路。（１０）薄膜は TiN_x と硼素との非晶質の組合せである、第７項記載の集積回路。

（１１）珪素又は硼素に富むと上記薄膜中への酸素の吸収が低下する、第７項記載の集積回路。

（１２）基板上に障壁層を形成して、コンタクト／バイアスを接合させる方法において、下部構造体を準備する工程と、上記基板上に誘電体層を形成する工程と、上記基板中に開孔を形成して上記下部構造体の少なくとも１部を露出させる工程（上記開口は側壁を有する）と、金属－有機前駆物質を用いて膜を形成する工程（上記膜は上記誘電体層上、上記開口側壁上、及び上記下部構造体の上記露出部上に形成する）と、活性ガス雰囲気中で加熱工程を行い、珪素又は硼素を上記膜中に取込む工程とを含む方法。

（１３）金属－有機前駆物が $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4\text{Ti}$ 、 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_4\text{Ti}$ 、 $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}]_4\text{Ti}$ から成る群から選ばれた材料から成る、第１２項記載の方法。

（１４）活性ガスが上記金属－有機膜中に珪素又は硼素を取込ませる任意のガスから成る、第１２項記載の方法。

（１５）活性ガスがシラン、ジシラン、ジボラン又はこれらの任意の組合から成る群から選ばれる、第１２項に記載の方法。

（１６）下部構造体の基板である、第１２項記載の方法。

（１７）下部構造体は電導層である、第１２項記載の方法。

(18) Ti-Si-N又はTi-B-N用CVD法であって、単一供給ガス（好ましくはTDMA T）がチタンと窒素源の役割を果し、もう1つの供給ガスを珪素又は硼素源として用いる。これにより気相粒子核生成が回避され、一方、良好な絶縁保護性が得られる。所定の層厚が付着されたとき、チタン／窒素又はチタン／硼素源の流れを停止したのち、珪素又は硼素供給ガスのある期間連続して流す。これにより、欠陥密度の低く、Si又はBに富む、絶縁保護性のTi-N膜が形成される。第2の実施態様では、単一供給ガス、例えばTDMA Tを熱分解してTi-N層を形成させる。付着後の焼鈍を珪素又は硼素を供給するガス中で行い、これらの物質を層中に取込ませる。この層中への珪素又は硼素の取込みは膜中への酸素吸収を最小にし、従って形成膜を安定化させる。Si又はBに富む表面もAlのぬれとCuへの接着を向上させるのに役立ち、従って最新のメタライゼーションの適用に有用である。スパッター法に較べて、本発明は段部被覆性が極めて良好で、Si/Ti比の制御が容易な膜の付着法を提供する。TDEAT+NH₃+SiH₄法に較べて、本発明はTi源とNH₃との気相反応を皆無にする。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1実施態様を示す流れ図である。

【図2】先行技術の膜形成法を用いて形成した膜と本発明の1実施態様を用いて形成した膜の（空気露出時の関数としての）シート抵抗を示すグラフである。

【図3】a及びbはそれぞれ、X線光電子分光法（XPS）深さ方向断面解析から得たデータを示すグラフであり、aは先行技術の方法を用いて形成した膜内の炭素、酸素、窒素、チタン、珪素の原子濃度を示し、bは本発明の方法を用いて形成した膜内の炭素、酸素、窒素、チタン、珪素の原子濃度を示す。

20

【図4】本発明の方法を用いて形成した膜の透過形電子回折図である。

【図5】本発明の第2の実施態様を示す流れ図である。

【図6】本発明の革新的方法で付着させた障壁膜層上でのメタライゼーションの例を示す。

【図7】本発明の革新的方法で付着させた障壁膜層上でのメタライゼーションの例を示す。

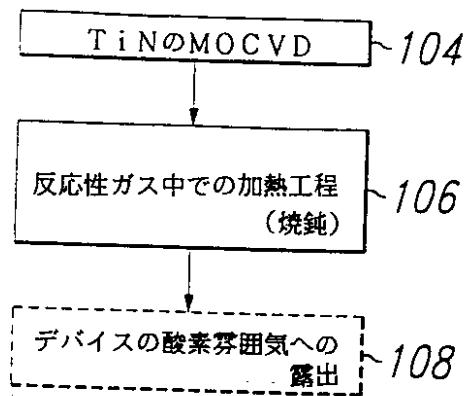
【図8】付着済みTi-Si-Nのシート抵抗と付着後のシラン焼鈍時間との関係を示すグラフである。

【図9】付着済みTi-Si-Nのシート抵抗と、Ti-Si-Nの付着中のシラン流量との関係を示すグラフである。

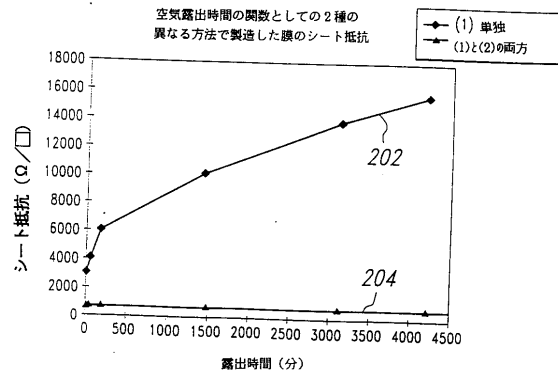
30

【図10】本発明の革新的な層の断面構造を示す顕微鏡写真（本発明の方法が層の絶縁保護性を保持していることを示す）である。

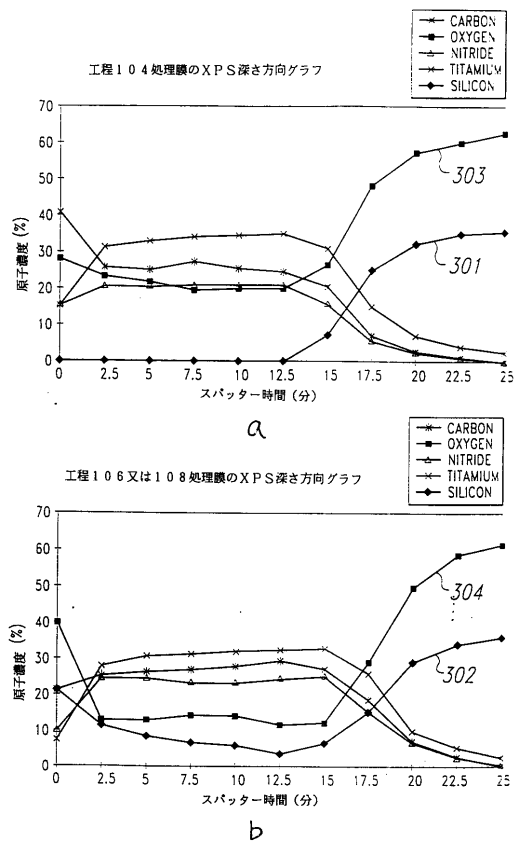
【図 1】



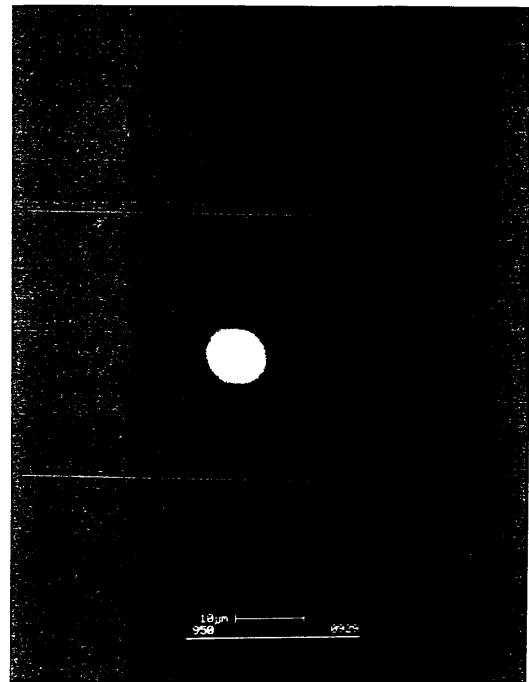
【図 2】



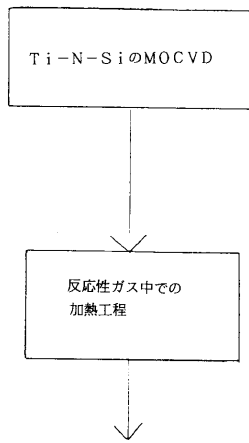
【図 3】



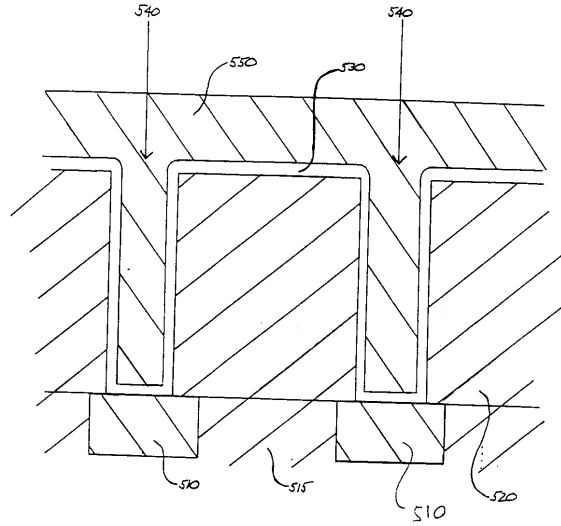
【図 4】



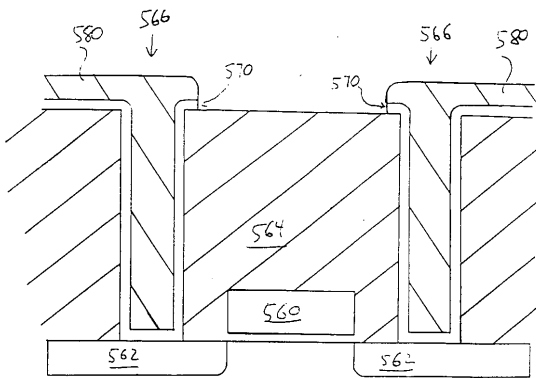
【図 5】



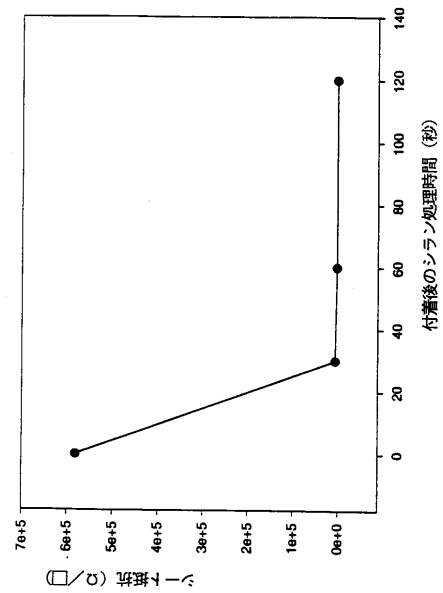
【図 6】



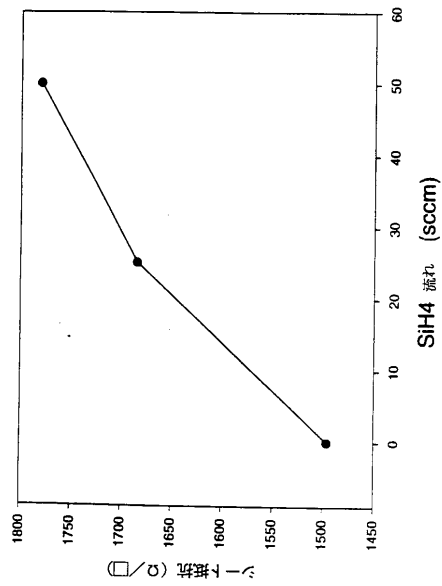
【図 7】



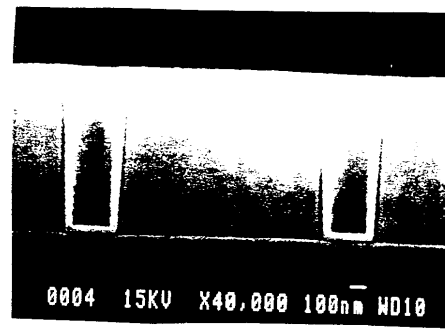
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 ジオン ー ピン ル

アメリカ合衆国テキサス州ダラス, フォレスト レーン 9744, ナンバー 1310

審査官 小野田 誠

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

H01L 21/285

H01L 21/28

H01L 21/3205