

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3737366号

(P3737366)

(45) 発行日 平成18年1月18日(2006.1.18)

(24) 登録日 平成17年11月4日(2005.11.4)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 23/52 (2006.01)	HO 1 L 21/88 R
HO 1 L 21/3205 (2006.01)	HO 1 L 21/285 C
HO 1 L 21/285 (2006.01)	

請求項の数 12 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2000-607255 (P2000-607255)	(73) 特許権者	000219967
(86) (22) 出願日	平成12年3月17日(2000.3.17)		東京エレクトロン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2000/001664		東京都港区赤坂五丁目3番6号
(87) 国際公開番号	W02000/057462	(74) 代理人	100075812
(87) 国際公開日	平成12年9月28日(2000.9.28)		弁理士 吉武 賢次
審査請求日	平成13年8月7日(2001.8.7)	(74) 代理人	100091982
(31) 優先権主張番号	特願平11-76224		弁理士 永井 浩之
(32) 優先日	平成11年3月19日(1999.3.19)	(74) 代理人	100096895
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 岡田 淳平
		(74) 代理人	100105795
			弁理士 名塚 聡
		(74) 代理人	100106655
			弁理士 森 秀行
		(74) 代理人	100117787
			弁理士 勝沼 宏仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に形成された絶縁膜と、
前記絶縁膜上に形成された銅からなる配線層と、
タングステン、炭素および窒素を含む膜からなり、前記配線層から絶縁膜へ銅が拡散するのを防止するために、前記絶縁膜と前記配線層との間に形成された結晶質の銅拡散防止膜と、を備えたことを特徴とする半導体装置。

【請求項2】

前記銅拡散防止膜は、X線回折において36度以上38度以下の第1の位置と、42度以上44度以下の第2の位置とにピークを有することを特徴とする、請求項1記載の半導体装置。

【請求項3】

前記銅拡散防止膜は、前記36度以上38度以下の第1の位置のピークの半値幅が3.2度以下であることを特徴とする、請求項2に記載の半導体装置。

【請求項4】

前記銅拡散防止膜は、前記42度以上44度以下の第2の位置のピークの半値幅が2.6度以下であることを特徴とする、請求項2に記載の半導体装置。

【請求項5】

タングステンと炭素と窒素と水素とを含むガスをプラズマ化し、このプラズマにより、タングステンと炭素と窒素とを含み、X線回折において、36度以上38度以下の第1の位

10

20

置と、42度以上44度以下の第2の位置とにピークを有する結晶質の銅拡散防止膜を形成する工程を含む半導体装置の製造方法であって、前記銅拡散防止膜を形成する際のプロセス温度を250以上とすることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項6】

前記プロセス温度を250～500とすることを特徴とする、請求項5に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項7】

タングステンと炭素と窒素と水素とを含むガスをプラズマ化し、このプラズマにより、タングステンと炭素と窒素とを含み、X線回折において36度以上38度以下の第1の位置と、42度以上44度以下の第2の位置とにピークを有する結晶質の銅拡散防止膜を形成する工程を含む半導体装置の製造方法であって、前記銅拡散防止膜を形成する際のプロセス圧力を10Pa以下とすることを特徴とする半導体装置の製造方法。

10

【請求項8】

前記プロセス圧力を5Pa以下とすることを特徴とする、請求項7に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項9】

タングステンと炭素と窒素と水素とを含む前記ガスは、炭化水素ガスを含むことを特徴とする、請求項5乃至8のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

20

【請求項10】

炭化水素ガスは多重結合を有することを特徴とする、請求項9に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項11】

タングステンと炭素と窒素と水素とを含むガスは、炭素とフッ素との化合物ガスを含むことを特徴とする、請求項5乃至8のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項12】

高周波と磁界の相互作用によりプラズマを発生させ、このプラズマを用いてガスをプラズマ化することを特徴とする請求項5乃至8のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、配線層を銅により形成した半導体装置において、配線層から絶縁膜への銅の拡散を防止する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体デバイスの高集積化を図るために、パターンの微細化、回路の多層化といった工夫が進められており、そのうちのひとつとして配線を多層化する技術がある。多層配線構造をとるためには、n番目の配線層とn+1番目の配線層との間を導電層で接続すると共に、導電層以外の領域は層間絶縁膜と呼ばれる薄膜が形成される。

40

【0003】

従来より配線層としてはアルミニウム(AI)層が用いられているが、近年AIより低抵抗であり、エレクトロマイグレーションに強い銅(Cu)を配線材料として用いることが検討されている、このCuは拡散係数がAIよりもはるかに大きく、シリコン及び酸化膜中に拡散しやすい。

【0004】

このためCuを配線に使用する場合には、デバイスへのCu拡散を防ぐために、絶縁膜とCu配線層との間に例えば200オングストローム程度の厚さのバリア膜を形成する必要がある。バリア膜の材料としては、TiN、Ta₂N₅、WN等を用いることが考えられているが

50

、近年の半導体デバイスの集積度の向上に伴ってピアホール等のアスペクト比が大きくなってきていることから、よりカバレッジの良い WC_xN_y を用いることが提案されている（例えば特開平10-209073号参照）。

【0005】

ここに開示された技術は、 WF_6 、 $W(N(CH_3)_2)_6$ もしくは $W(N(C_2H_5)_2)_6$ 等のWを含む原料ガスと CH_4 等の炭化水素ガスと、窒化プラズマ等の窒素供給源とを反応させて、アモルファス構造の WC_xN_y の薄膜を堆積させるというものである。

【0006】

しかしながら上述の方法で得られる WC_xN_y 膜は、アモルファス構造であるため、温度に応じてアモルファス構造から結晶化し、この膜の構造変化によってバリア性が劣化してしまうという問題がある。

10

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、バリア性の高い銅拡散防止膜を備えた半導体装置及びその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明は、基板上に形成された絶縁膜と、この絶縁膜上に形成された銅よりなる配線層と、タングステン、炭素および窒素を含む結晶質の膜からなり、配線層から絶縁膜へ銅が拡散することを防止するために、絶縁膜と配線層との間に形成された銅拡散防止膜と、を備えた半導体装置を提供する。

20

【0009】

銅拡散防止膜は、X線回折において36度以上38度以下の第1の位置と、42度以上44度以下の第2の位置とにピークを有する結晶質の膜であることが好ましい。銅拡散防止膜の結晶性が高いほどバリア性は高くなる。結晶性はピークの半値幅で表現することができる。銅拡散防止膜は、前記36度以上38度以下の第1の位置のピークの半値幅が3.2度以下であることが好ましく、前記42度以上44度以下の第2の位置のピークの半値幅が2.6度以下であることが好ましい。

【0010】

また、本発明は、タングステンと炭素と窒素と水素とを含むガスをプラズマ化し、このプラズマにより、タングステンと炭素と窒素とを含み、X線回折において、36度以上38度以下の第1の位置と、42度以上44度以下の第2の位置とにピークを有する結晶質の銅拡散防止膜を形成する工程を含む半導体装置の製造方法であって、銅拡散防止膜を形成する際のプロセス温度を250以上、好ましくは250～500とした半導体装置の製造方法を提供する。

30

【0011】

更に、本発明は、タングステンと炭素と窒素と水素とを含むガスをプラズマ化し、このプラズマにより、タングステンと炭素と窒素とを含み、X線回折において36度以上38度以下の第1の位置と、42度以上44度以下の第2の位置とにピークを有する結晶質の銅拡散防止膜を形成する工程を含む半導体装置の製造方法であって、銅拡散防止膜を形成する際のプロセス圧力を10Pa以下、好ましくは5Pa以下とした半導体装置の製造方法を提供する。

40

【0012】

ここで、前記のタングステンと炭素と窒素と水素とを含むガスは、炭化水素ガスを含んでいることが好ましい。なおこの場合、炭化水素ガスは多重結合を有したものであることが好ましい。また、前記のタングステンと炭素と窒素と水素とを含むガスが、炭素とフッ素との化合物ガスを含んでいることも好適である。

【0013】

本発明による方法を実施する際には、高周波と磁界の相互作用によりプラズマを発生させ、このプラズマを用いてガスをプラズマ化することが好適である。

50

【 0 0 1 4 】

【 発明の実施の形態 】

まず、本発明による半導体装置の具体的構造について図 1 を参照して説明する。この図は半導体装置の一部を示すものである。図中の符号 1 1 ~ 1 4 は、 SiO_2 膜からなり、例えば 5 0 0 0 オングストローム程度の厚さの層間絶縁膜である。符号 1 5 , 1 6 は例えば 5 0 0 0 オングストローム程度の厚さの Cu 層からなる配線層である。符号 1 7 , 1 8 は、Cu 層よりなり、Cu 配線層 1 5 , 1 6 の間を接続する接続層である。

【 0 0 1 5 】

また Cu 配線層 1 5 , 1 6 や Cu 接続層 1 7 , 1 8 と SiO_2 膜 1 1 ~ 1 4 との間、つまり Cu 配線層 1 5 , 1 6 や Cu 接続層 1 7 , 1 8 の側壁及び底壁には、W と C と N とを含む結晶質の膜である WCN 膜よりなり、例えば 2 0 0 オングストローム程度の厚さの銅拡散防止膜であるバリア膜 2 が形成されている。さらにこの例では上下に隣接する SiO_2 膜同士の間例えば 2 0 0 オングストローム程度の厚さの SiN 膜 1 9 が形成されている。

【 0 0 1 6 】

続いてこのような半導体装置の製造方法の一例について図 2 ~ 図 4 を参照して説明する。まず図 2 (a) に示すように、基板 3 の表面に SiO_2 膜 1 1 を形成する。この SiO_2 膜 1 1 は例えば後述する ECR (電子サイクロトロン共鳴) を利用した ECR プラズマ装置 (図 5 参照) において、例えばプラズマガスとして Ar ガス、成膜ガスとして SiH_4 ガスと O_2 ガスとを用い、当該成膜ガスをプラズマ化することにより形成される。

【 0 0 1 7 】

ここで ECR プラズマ処理が行われる ECR プラズマ装置について図 5 を用いて簡単に説明する。プラズマ室 4 A と成膜室 4 B とからなる真空容器 4 の内部には、高周波電源部 4 1 から導波管 4 2 及び透過窓 4 3 を介して例えば 2 . 4 5 G H z の高周波 (マイクロ波) M が供給される。プラズマ室 4 A の周囲と成膜室 4 B の下部側にそれぞれ設けられた主電磁コイル 4 4 a と補助電磁コイル 4 4 b とにより、プラズマ室 4 A から成膜室 4 B に向かい、ECR ポイント P 付近にて磁場の強さが 8 7 5 ガウスとなる磁場 B が形成される。こうして磁場 B とマイクロ波 M との相互作用により前記 ECR ポイント P にて電子サイクロトロン共鳴が生じる。

【 0 0 1 8 】

この装置で SiO_2 膜 1 1 を形成するときには、予め所定の真空雰囲気維持された、真空容器 4 内の成膜室 4 B に設けられた載置台 4 5 上に基板、例えば半導体ウエハ (以下「ウエハ」という) 1 0 を載置する。そして、プラズマ室 4 A にプラズマガス供給管 4 8 を介してプラズマガス、例えば Ar ガスを導入する。そして高周波電源部 4 1 から真空容器 4 内に例えば 2 . 4 5 G H z のマイクロ波 M を供給すると共に、主電磁コイル 4 4 a と補助電磁コイル 4 4 b とにより磁場 B を形成する。続いて成膜室 4 B に成膜ガス供給部 4 9 を介して成膜ガスを導入し、この後、載置台 4 5 に高周波電源部 4 6 よりバイアス電圧を印加する。こうして成膜ガスを電子サイクロトロン共鳴によりプラズマ化して成膜処理を行う。

【 0 0 1 9 】

続いて SiO_2 膜 1 1 に Cu 接続層 1 7 を形成するための処理を行う。この処理では、まず図 2 (b) に示すように、 SiO_2 膜 1 1 表面の Cu の接続線を形成しようとする部分に Cu を埋め込むためのピアホール 3 1 を形成する。このピアホール 3 1 は SiO_2 膜 1 1 の表面に所定のパターンを形成し、図示しないエッチング装置においてエッチング処理を行うことにより形成される。

【 0 0 2 0 】

この後図 2 (c) に示すように、ピアホール 3 1 が形成された SiO_2 膜 1 1 の表面全体に WCN 膜 2 を形成する。そのときには、プラズマガスとして例えば Ar (アルゴン) ガス、成膜ガスとしてタンゲステン (W) と窒素 (N) と水素 (H) と炭素 (C) とを含むガス、例えば WF_6 ガスと N_2 ガスと C_2H_4 ガスと H_2 ガスとを用いる。具体的なプロセス条件の一例は、マイクロ波電力 2 . 7 k W、主電磁コイル電流 8 3 A、補助電磁コイ

10

20

30

40

50

ル電流 0 A、導入ガスの流量が $WF_6 / N_2 / C_2H_4 / H_2 / Ar = 8.3 / 8.3 / 8.3 / 83.3 / 100$ (いずれも単位は sccm)、ウエハ温度 330、プロセス圧力 0.27 Pa である。このプロセス条件下にて前記成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマを用いて SiO_2 膜 11 の表面全体にピアホール 31 の内壁面も含めて WCN 膜 2 を形成する。

【0021】

本発明はバリア膜として WCN 膜、特に結晶質の WCN 膜を用いることに特徴がある。WCN 膜の組成は WC_xN_y で示されるものであるが、本明細書では便宜上 WCN 膜と記載している。なお、WCN 膜の組成は各成膜ガスの流量比を変えることにより所定の範囲に設定することができる。

10

【0022】

次いで図 2 (d) に示すように、WCN 膜 2 等の表面に Cu 層 32 を形成して、ピアホール 31 に Cu を埋め込む処理を行う。その後、図 2 (e) に示すように、図示しない CMP 装置において CMP 処理 (研磨処理) を行ない、 SiO_2 膜 11 の表面の不要な Cu 層 32 と WCN 膜 2、つまりピアホール 31 の内壁面以外の WCN 膜 2 を研磨して除去する。こうして SiO_2 膜 11 に形成されたピアホール 31 に WCN 膜 2 を介して Cu を埋め込み、Cu 接続層 17 を形成する。

【0023】

続いてこのように Cu 接続層 17 が形成された SiO_2 膜 11 の表面に Cu 配線層 15 を形成するための処理を行う。この処理ではまず図 3 (a) に示すように、 SiO_2 膜 11 の表面に SiN 膜 19 を形成する。この処理は前記 ECR プラズマ装置を用いて、プラズマガスとして Ar ガス、成膜ガスとして SiH_4 ガスと N_2 ガスとを用い、成膜ガスをプラズマ化することにより行われる。

20

【0024】

次に図 3 (b) に示すように、例えば図 2 (a) に示す工程と同様の手法にて、 SiN 膜 19 の表面に SiO_2 膜 12 を形成する。この際 SiO_2 膜 11 と SiO_2 膜 12 との間には SiN 膜 19 が介装されているので、Cu 接続層 17 から SiO_2 膜 12 への Cu の拡散が防止される。

【0025】

次いで図 3 (c) に示すように、例えば図 2 (b) に示す工程と同様の手法にて、 SiO_2 膜 12 表面の Cu の配線を形成しようとする部分に Cu を埋め込むためのトレンチ 33 を形成する。続いて図 4 (a) に示すように、例えば図 2 (c) に示す工程と同様の手法にて、トレンチ 33 が形成された SiO_2 膜 12 の表面全体に WCN 層 2 を形成する。

30

【0026】

この後図 4 (b) に示すように、WCN 膜 2 の表面に Cu 層 34 を形成して、トレンチ 33 に Cu を埋め込む処理を行った後、図 4 (c) に示すように、CMP 処理を行なって Cu 配線層 15 を形成する。

【0027】

このようにして製造された半導体装置では、WCN 膜 2 からなるバリア膜が形成されているので、後述の実験結果から明らかなように、Cu 配線層 15 や Cu 接続層 17 から層間絶縁膜である SiO_2 膜 11 等への Cu の拡散が防止される。このため絶縁膜への Cu の拡散が原因となる素子のダメージが抑えられ、半導体装置の信頼性が高められて、半導体装置の質が向上する。

40

【0028】

ここで、実際に WCN 膜を形成し、その膜の特性を X 線回折法により測定してみた。なお、WCN 膜は、図 5 に示す ECR プラズマ装置を用いて、マイクロ波電力 2.7 kW、主電磁コイル電流 83 A、補助電磁コイル電流 0 A、導入ガスの流量が $WF_6 / N_2 / C_2H_4 / H_2 / Ar = 8.3 / 8.3 / 4.2 / 83.3 / 100$ (いずれも単位は sccm)、ウエハ温度 330、プロセス圧力 0.26 Pa のプロセス条件で形成した。その結果、この WCN 膜は結晶質であることが確認された。つまり X 線回折法にて、Cu の X

50

線管球を使用してWCN膜を測定したところ、図6に示すように、 36.577 度と 42.363 度にピークを持つスペクトルが得られた。

【0029】

WCN膜の詳細な構造は不明ではあるが、 W_2N のピークはASTMデータにより 37.77 度と 43.89 度に現れることが知られている。 W_2N 構造にCが含まれることにより、構造が変化してピーク位置がシフトし、数度離れた位置にピークが現れると考えられるので、この2つのピークはWCNに起因するものと推察され、これにより当該WCN膜は結晶構造を有することが理解される。またピーク高さをhとした場合、その半分の高さ($h/2$)のときの幅をいう半値幅は、 36.577 度のピークにおいては 1.554 度、 42.363 度のピークにおいては 0.841 度であった、

10

【0030】

続いてWCN膜の結晶性と銅拡散防止性(バリア性)との関係を確認するために行った実験例について説明する。図5に示すECRプラズマ装置にて、マイクロ波電力 2.7 kW、主電磁コイル電流 83 A、補助電磁コイル電流 0 A、導入ガスの流量が $WF_6/N_2/C_2H_4/H_2/Ar = 8.3/8.3/0\sim33.3/83.3/100$ (いずれも単位はsccm)、ウエハ温度 330 、プロセス圧力 $2.5\sim2.8$ Paのプロセス条件でWCN膜を形成した。このとき、 C_2H_4 の流量を $0\sim33.3$ sccmの範囲で変化させ、各条件で形成したWCN膜についてX線回折を行うと共にCuに対するバリア性を測定した。

【0031】

なお、バリア性は、下記の方法で評価した。すなわち、まずシリコン基板上に 500 オングストロームの厚さのWCN膜を上記プロセス条件で成膜し、このWCN膜の上に 500 オングストロームの厚さのCuをスパッタ法にて成膜したサンプルを作成した。このサンプルを N_2 雰囲気中で 600 の温度で 30 分アニールしたのについてSIMS(二次イオン質量分析法)によりCu、WCNおよびSiの量の分析を行なった。また、同サンプルについてアニール後のCuの表面を顕微鏡で観察した。

20

【0032】

その結果を図7、図8及び図9に示す。図7は、WCN膜に起因する 36 度 ~ 38 度のピークすなわち「第1のピーク」および 42 度 ~ 44 度のピークすなわち「第2のピーク」のそれぞれの半値幅と C_2H_4 の流量との関係を示している。図8は C_2H_4 の流量とWCN膜の結晶性とバリア性との関係を示している。図9はSIMSの分析結果を示している。

30

【0033】

図8において、WCN膜の結晶性は、WCN膜に起因するX線回折における2つのピークの半値幅で示している。また、WCN膜のバリア性は、前述した顕微鏡観察により評価したものである。バリア性は、 \square 、 \circ 、 \times の三段階で評価した。 \square はバリア性が「優れている」、 \circ はバリア性が「許容範囲内である」、 \times はバリア性が「悪い」ことをそれぞれ示している。図10はCuがシリコン基板まで拡散することによりCu表面にピットPが生じる様子を模式的に示したものである。図10(a)のようにCu表面にピットPが大量に発生している場合はバリア性が「悪い」(\times)、図10(b)のようにピットPが少ない場合にはバリア性が「許容範囲内」(\circ)、図10(c)のようにピットPの発生が認められない場合はバリア性が「優れている」(\square)と評価した。

40

【0034】

図7に示すように、 C_2H_4 の流量の増加に伴い、第1のピーク及び第2のピーク共に半値幅が大きくなることが確認された。ここで半値幅が狭いほど結晶性が良いためということは既知であり、 C_2H_4 の添加量が少ないほど結晶性が良好になることがわかる。

【0035】

また図8より、第1のピークの半値幅が 3.1 以下の場合にはバリア性が許容範囲内であり、特に 2.3 以下の場合にはCuの拡散を防止できてバリア性が優れていることがわかる。また、第2のピークの半値幅が 2.5 以下の場合にはバリア性が許容範囲内であり、

50

特に1.8以下の場合にはCuの拡散を防止できてバリア性が優れていることがわかる。既述のように半値幅が狭いほど結晶性が良いことから、結晶性が良好なWCN膜はCuに対するバリア性も良好であることがわかる。

【0036】

さらに図9の分析結果では、横軸はサンプルの深さ方向の位置、縦軸は単位体積中におけるCu等のイオンの数をそれぞれ示している。図9から、「CuはWCN膜の表面もしくはその途中まで存在するもののある深さで止まっており、Si基板に相当する深さでは存在していない」ということがわかる。この結果からもCuはSi基板へは拡散しないことが認められ、WCN膜のバリア性が高いことがわかる。

【0037】

このように結晶質のWCN膜はバリア性が良好である。その理由は、結晶の配列により膜が緻密になっており、Cuが通り抜けにくいと考えられる。また結晶質であることから温度上昇に伴う膜の構造変化が起こらず、これによりバリア性の変化が起こらないからと考えられる。

【0038】

ところで、上述のプロセスでは、WCN膜の成膜ガスとして C_2H_4 を添加しているが、この C_2H_4 は二重結合を持つ炭化水素ガスである。ここで、このような二重結合や三重結合の炭化水素ガスを添加した場合のWCN膜の結晶性とバリア性への影響を確認する実験を行った。図5に示すECRプラズマ装置を用いて、マイクロ波電力2.0kW、主電磁コイル電流83A、補助電磁コイル電流0A、ウエハ温度330、プロセス圧力2.5~2.8Paのプロセス条件でWCN膜を形成した。この際プラズマガスとしてArガスをを用い、炭化水素以外の成膜ガスとして WF_6 ガスと N_2 ガスと H_2 ガスをを用い、炭化水素ガスとして一重結合を有する C_2H_6 ガス、二重結合を有する C_2H_4 ガスおよび三重結合を有する C_2H_2 ガスのいずれかをを用いてWCN膜を形成した。導入ガスの流量は $WF_6 / N_2 / \text{炭化水素ガス} / H_2 / Ar = 8.3 / 8.3 / 8.3 / 83.3 / 100$ （いずれも単位はsccm）とした。こうして得られた各々のWCN膜についてX線回折を行うと共に、上述の方法にてCuに対するバリア性を確認した。

【0039】

その結果を図11に示す。第1および第2のピークとも半値幅は C_2H_2 ガス< C_2H_4 ガス< C_2H_6 ガスの順で大きくなることがわかった。すなわち二重結合や三重結合を持つ炭化水素ガスをを用いる方が一重結合持つ炭化水素ガスに比べて結晶性が良くなること、そしてこれに対応してCuに対するバリア性も向上することがわかる。

【0040】

図8および図11に示す実験結果を併せて考察すると、Cuに対するバリア性に関しては、第1のピークの半値幅が3.2以下の場合にはバリア性が許容範囲内であり、特に2.3以下の場合にはバリア性が優れていること、第2のピークの半値幅が2.6以下の場合にはバリア性が許容範囲内であり、特に1.8以下の場合にはバリア性が優れていることがわかった。

【0041】

上述の手法にて形成されたWCN膜は、バリア性のみならずカバレッジも良好である。ここでカバレッジとは、図12に示ように、凹部の肩部の膜厚をA、凹部の側壁の膜厚をB、凹部の底壁中央部の膜厚をCとしたときに、 B/A および C/A で示される指標であり、この値が大きい程カバレッジが良好ということになる。

【0042】

ここで、従来からバリア膜として考えられていたWN膜とWCN膜とについて、アスペクト比が5.2（深さが2.2 μm 、幅が0.425 μm ）の凹部に対しての成膜カバレッジについて比較する実験を行った。

【0043】

この際、WCN膜の成膜は、図5に示すECRプラズマ装置を用いて行い、プロセス条件は、マイクロ波電力2.7kW、主電磁コイル電流83A、補助電磁コイル電流0A、導

10

20

30

40

50

入ガスの流量が $WF_6 / N_2 / C_2H_4 / H_2 / Ar = 8.3 / 8.3 / 8.3 / 83.3 / 100$ (いずれも単位は $sccm$)、ウエハ温度 330 、プロセス圧力 $0.27 Pa$ とした。また WN 膜の成膜は、同じ ECR プラズマ装置を用い、プロセス条件は、マイクロ波電力 $2.7 kW$ 、主電磁コイル電流 $83 A$ 、補助電磁コイル電流 $0 A$ 、導入ガスの流量が $WF_6 / N_2 / H_2 / Ar = 8.3 / 8.3 / 83.3 / 100$ (いずれも単位は $sccm$)、ウエハ温度 330 、プロセス圧力 $0.27 Pa$ とした。

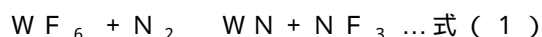
【0044】

その結果、A部の膜厚は WCN 膜は 2500 オングストロームであり、 WN 膜は 1250 オングストロームであった。また各部位のカバレッジを図13に示す。図中Dは凹部の底壁の側壁近傍の膜厚である。これにより凹部の全ての部位において WCN 膜の方が WN 膜よりカバレッジが良好であることが認められた。

10

【0045】

このようにカバレッジが良好である理由は次のように考えられる、 WF_6 と N_2 との反応について考察すると、



となり WCN 膜は式(3)の反応により形成され、 WN 膜は式(1)および式(2)の反応により形成される。

【0046】

ここで反応の熱エネルギーの大きさは、式(1) > 式(2) > 式(3)であり、最も式(3)の反応が低い熱エネルギーであって熱反応が起こり易い。ところで上述のプロセスでは WCN 膜や WN 膜をプラズマ CVD により成膜しているが、プラズマは凹部の側壁部(B部)には当たらないので、当該側壁部は熱反応で成膜される。従って、前記側壁部の成膜は、最も熱反応が起こりやすい式(3)の反応が有利であり、このため WCN 膜の方がカバレッジが良好になると推察される。また凹部の肩部(A部)や底部(C部、D部)にはプラズマが当たり、このプラズマにより成膜されるが、前記側壁部のカバレッジ(B/A)を大きくすると、前記底部のカバレッジ(C/A, D/A)も大きくなるので、既述のように前記側壁部のカバレッジが問題となる。

20

【0047】

このように凹部の側壁部のカバレッジが良好になると、当該側壁部の WCN 膜の膜厚が大きくなるので、 Cu 配線層と当該 Cu 配線層が形成されている SiO_2 膜との間で、 Cu 配線層の横方向への拡散が抑えられるという効果が得られる。

30

【0048】

さらに上述の手法にて形成される WCN 膜は絶縁膜に対する密着性が良好である。ここで WCN 膜及び WN 膜の SiO_2 膜及び SiN 膜に対する密着性について比較する実験を行った。ここで密着性の評価対象となる相手を SiO_2 膜と SiN 膜としたのは、図1に示す半導体装置において WCN 膜と接触するのはこれらの膜だからである。

【0049】

カバレッジの比較試験の際と同様のプロセス条件で WCN 膜と WN 膜とを形成し、スタッドプル法により密着力を測定した。その結果、図14に示す結果が得られ、 SiO_2 膜及び SiN 膜に対しては WCN 膜の方が密着性が大きいことが認められた。このように WCN 膜の密着性が良好である理由は、 WCN 膜の C と SiO_2 や SiN 膜の Si との結合性が良く、 WCN 膜と SiO_2 膜等との間に $C-Si$ 結合が生成され、この結合により両者の間の剥離が抑えられるためと考えられる。このように SiO_2 膜や SiN 膜等の WCN 膜が接触している絶縁膜との密着性が良好になると、両者の間の膜剥がれが抑えられるという効果が得られる。

40

【0050】

続いて WCN 膜の C 及び N の組成比と密着性との関係を確認するために次のような実験を行った。ここでは、プラズマガスとして Ar ガス、成膜ガスとして WF_6 ガスと C_2H_4

50

ガスと N_2 ガスと H_2 ガスとを用いた。図5に示すECRプラズマ装置を用いて、プロセス条件、マイクロ波電力2.7kW、主電磁コイル電流83A、補助電磁コイル電流0A、ウェハ温度330、プロセス圧力0.27PaにてWCN膜を形成した。この際、 WF_6 ガスの流量は8.3sccm(一定)、 H_2 ガスの流量は83.3sccm(一定)とし、 C_2H_4 ガスの流量を0sccm~41.7sccm、 N_2 ガスの流量を0sccm~16.7sccmの範囲で変化させた。これにより、C/W比が0~1.23、N/W比が0~0.79の組成の異なるWCN膜を形成した。そして各条件にて作成したWCN膜の SiO_2 膜及びSiN膜に対する密着性を、スタッドプル法により測定した。

【0051】

その結果を図15及び図16に示す。図16中縦軸はC/W比、横軸はN/W比をそれぞれ示しており、()は SiO_2 膜及びSiN膜に対する密着性が各々3kpsi以上であることを、(x)は3kpsi以下であることを示している。

10

【0052】

この結果より、WCN膜と SiO_2 膜及びSiN膜との間の密着性はC及びNの組成比に依存し、 SiO_2 膜及びSiN膜に対して3kpsi以上の密着性を得るためには、 $0.12 < C/W < 1.23$ の範囲、 $0 < N/W < 0.49$ の範囲に設定することが望ましいことがわかった。

【0053】

また上述の手法で形成されたWCN膜は、WN膜に対して低抵抗である。このことを確認する試験を行った。カバレッジを評価した際と同一のプロセス条件で、1000オングストロームの厚さのWCN膜とWN膜を形成した。そしてこれらWCN膜とWN膜のそれぞれ面内の49ポイントについて比抵抗を測定した。その平均値は、WCN膜が145 μ cm、WN膜は237 μ cmであった。

20

【0054】

なお、本発明のWCN膜は、成膜ガスのうちのCを含むガスとして、炭化水素ガスの代わりにCとFとの化合物ガス(以下「CF系ガス」という)例えば CF_4 ガスを用いてもよく、この場合にはカバレッジをさらに向上させることができる。

【0055】

ここで炭化水素ガスを用いてWCN膜を形成する場合と、CF系ガスを用いてWCN膜を形成する場合とについて、アスペクト比が5.2の凹部に対しての成膜カバレッジを比較する実験を行った。

30

【0056】

CF系ガスを用いてWCN膜を形成する際には、図5に示すECRプラズマ装置を用い、プロセス条件は、マイクロ波電力2.7kW、主電磁コイル電流83A、補助電磁コイル電流0A、導入ガスの流量が $WF_6/N_2/CF_4/H_2/Ar = 8.3/8.3/0 \sim 16.7/83.3/100$ (いずれも単位はsccm)、ウェハ温度330、プロセス圧力2.5~2.7Paとした。この際 CF_4 ガスの流量を0sccm~16.7sccmの範囲で変化させた。一方、炭化水素ガスを用いた場合のプロセス条件は、先に述べたカバレッジ評価試験の場合と同一とした。

【0057】

その結果を図17に夫々示す。これによりCF系ガスを用いてWCN膜を形成することにより、凹部の全ての部位においてカバレッジが向上することが認められた。この理由は、 C_2H_4 よりも CF_4 の方が気相中でのWCN形成反応が少なく、表面反応が多くなっているためと考えられる。

40

【0058】

またCF系ガスを用いて上記プロセス条件で形成したWCN膜についてX線回折を行ったところ、前述した第1及び第2のピークが存在することが確認できた。このことから、CF系ガスを用いた場合であっても結晶質のWCN膜を形成できることが確認できた。さらにこのWCN膜について、Cuのバリア性と、 SiO_2 膜及びSiN膜に対する密着性を評価した。その結果、炭化水素ガスを用いた場合と同様のバリア性と密着性を有することが

50

認められた。

【0059】

本発明による半導体装置では、層間絶縁膜として SiO_2 膜の他に、 SiOF 膜や CF 膜等を用いるようにしてもよい。前記 CF 膜は低比誘電率の膜として着目されているが、密着性が低いという問題があるので、この CF 膜と WCN 膜との密着性について次のように評価した。

【0060】

SiN 膜の表面に7000オングストロームの CF 膜を形成し、この CF 膜の表面に1000オングストロームの WCN 膜を形成したサンプルを作成した。 WCN 膜の表面にテープを貼って当該テープを剥がし、テープを剥がすときに CF 膜と WCN 膜との間で剥離が起こるかどうかを目視で確認した。比較のために、 WCN 膜の代わりに WN 膜を形成したサンプルにても同様の評価を行った。

10

【0061】

この結果 CF 膜と WCN 膜との間では剥離が認められなかったが、 CF 膜と WN 膜との間で剥離が認められ、 WCN 膜は WN 膜よりも CF 膜に対する密着力が大きいことがわかった。この際 WCN 膜と WN 膜のプロセス条件は、上述のカバレッジの評価の場合と同様とした。また CF 系ガスを用いて形成した WCN 膜及び WC 膜について同様の評価を行ったところ、これらの膜と CF 膜との間では剥離が認められなかった。

【0062】

このように WCN 膜と CF 膜との密着性は良好であるが、 CF 膜等の層間絶縁膜との表面に数十オングストロームの WCN 膜や WC 膜を形成し、この表面に WN 膜を形成するようにしても良好な密着性が得られる。

20

【0063】

さらにまた本発明では、 WCN 膜の成膜ガスである、 W を含むガスとしては、 WF_6 ガス以外に WCl_6 ガス、 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$ ガス、 $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_6\text{W}_2$ ガス、 $\text{W}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6$ ガス、 $\text{W}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_6$ ガス、 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$ ガス等を用いることができる。また炭化水素ガスとしては、 C_2H_4 ガス、 C_2H_2 ガス、 C_2H_6 ガス以外に、 CH_4 ガスや C_6H_6 ガス、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$ ガス等を用いることができる。さらに N と H とを含むガスとして NH_3 ガスを用いることができる。また CF 系ガスとしては、 CF_4 ガス以外に、 C_2F_6 ガス、 C_4F_8 ガス、 C_5F_8 ガス、 C_6F_6 ガス、 C_6F_{10} ガス、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_3$ (パーフロロトルエン)ガス等を用いることができ、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ ガス、 CHF_3 ガス、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ ガス、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2$ (1,4-ビストリフロロメチルベンゼン)ガス等の CHF 系ガスを用いてもよい。

30

【0064】

また本発明の成膜プロセスでは、成膜初期に W と C と N と H とを含む成膜ガスを用いて成膜を行い、その後 W と N と H とを含む成膜ガスを用いて成膜を行うようにしてもよい。この場合には絶縁膜の表面には WCN 膜が形成され、 WCN 膜の上面に WN 膜が形成されることになるが、絶縁膜の表面には WCN 膜が形成されているのでカバレッジや絶縁膜との密着性が良好であり、また Cu に対するバリア性も良好なものとなる。

【0065】

さらに本発明では、プラズマ源として ECR を用いて WCN 膜を形成したが、プラズマ源としては、例えば ICP (Inductive Coupled Plasma) 等と呼ばれている、ドーム状の容器に巻かれたコイルから電界及び磁界を処理ガスに与える方法等によりプラズマを生成する装置を用いてもよい。さらにヘリコン波プラズマ等と呼ばれている例えば13.56MHzのヘリコン波と磁気コイルにより印加された磁場との相互作用によりプラズマを生成する装置や、マグネトロンプラズマ等と呼ばれている2枚の平行なカソードにほぼ平行をなすように磁界を印加することによってプラズマを生成する装置を用いてもよい。

40

【0066】

さらに、平行平板形と呼ばれている互いに対向する電極間に高周波電力を印加してプラズマを生成する装置を用いてもよい。ここで図18に示すような平行平板形プラズマ処理装

50

置を用いてWCN膜を形成する試験を行った。まず、使用した平行平板形プラズマ処理装置について簡単に説明する。平行平板形プラズマ処理装置の真空容器51内の下部にはヒータ、静電チャック、および下部電極（図示せず）を有する載置台52が設けられている。載置台52の下部電極には、下部RF電源53によりRF電力が供給される。真空容器51内の上部には、上部RF電源55によりRF電力が供給される上部電極（図示せず）を有するシャワーヘッド54が設けられている。真空容器51内は図示しない真空ポンプにより減圧することができるようになっている。また、図示しないガス供給源からシャワーヘッド54を介して真空容器51内に各種ガスを導入することができる。

【0067】

WCN膜を成膜する際のプロセス条件は、上部電極に60MHzで1.5kW、RF電力を与え、（下部電極にはRF電力は与えなかった）、導入ガスの流量がWF₆/N₂/C₂H₄/H₂/Ar=8.3/8.3/4.2/83.3/100（いずれも単位はsccm）、ウエハ温度360、プロセス圧力0.7Paとした。その結果、ECRプラズマ装置を用いた場合と、ほぼ等しい特性を持つWCN膜が得られることが確認できた。

【0068】

最後に、WCN膜の結晶性に与えるプロセス温度（ウエハ温度）およびプロセス圧力の影響について試験を行った。その結果について説明する。WCN膜の成膜は、図5に示すECRプラズマ装置を用いて行い、プロセス条件のうち、ウエハ温度を209~476の範囲で、プロセス圧力を0.33~20Paの範囲で、マイクロ波電力を1~4kWの範囲で変化させた。他のプロセス条件は、主電磁コイル電流79A、補助電磁コイル電流0A、導入ガスの流量がWF₆/N₂/C₂H₄/H₂/Ar=4.7/2.3/4.7/93/100（いずれも単位はsccm）で一定とした。その結果得られたデータに基づいて、プロセス圧力およびプロセス温度と比抵抗との関係を示したのが図19のグラフである。

【0069】

また、図5に示すECRプラズマ装置を用いて、プロセス条件のうち、ウエハ温度を209~476の範囲で、プロセス圧力を0.33~20Paの範囲で変化させ、他のプロセス条件は、マイクロ波電力を2.7kW、主電磁コイル電流79A、補助電磁コイル電流0A、導入ガスの流量がWF₆/N₂/C₂H₄/H₂/Ar=4.7/2.3/4.7/93/100（いずれも単位はsccm）で一定として、WCN膜の成膜を行った。その結果得られたデータに基づいて、比抵抗と第1および第2のピークとの関係を示したのが図20の表である。

【0070】

まず、図20を参照すると、比抵抗が小さくなるほど、第1および第2のピークの半値幅が小さくなってゆくこと、すなわち膜の結晶性が高くなってゆくことがわかる。ここで、図20を図8と比較参照する。図8には、第1および第2のピークの半値幅がそれぞれ3.10および2.50の場合にバリア性が許容範囲であることが示されている。一方、図20には第1および第2のピークの半値幅がそれぞれ3.05および2.39の場合の比抵抗が347μcmであることが示されている。このことから、比抵抗が少なくとも347μcm以下の場合には、バリア性は許容範囲内にあることがわかる。また、値3.10と値3.05との差、値2.50と値2.39の差を考慮すると、比抵抗は少なくとも350μcm以下であれば、許容できるバリア性を持ったWCN膜を得ることができると結論付けられる。また、図8には、第1および第2のピークの半値幅がそれぞれ2.30および1.80の場合にバリア性が優れていることが示されている。一方、図20には第1および第2のピークの半値幅がそれぞれ2.31および1.65の場合の比抵抗が275μcmであることが示されている。このことから、比抵抗が少なくとも275μcm以下の場合には、バリア性は優れていることがわかる。

【0071】

以上の前提のもとで図19のグラフを検討する。図19のグラフにおいて、縦軸は比抵抗であり、横軸はプロセス圧力およびプロセス温度である。図19からわかるように、比抵

10

20

30

40

50

抗を $350 \mu\text{cm}$ 以下とするには、すなわち許容範囲のバリア性を有する WCN 膜を得るためにはプロセス圧力を 10 Pa 以下とすればよいことがわかる。また、プロセス圧力が 5.8 Pa のときに比抵抗が $274.7 \mu\text{cm}$ となることから、優れたバリア性を有する WCN 膜を得るためにはプロセス圧力を 5 Pa 以下とすればよいことがわかる。なお 図 19 のグラフのみを見ると、WCN 膜の結晶性を高めるためにはプロセス圧力は低いほどよいと思われるが、実際にはプロセス圧力が低すぎるとプラズマの生成に問題が生じてくるため、プロセス圧力は 0.05 Pa 以上であることが好ましい。

【0072】

同様に 図 19 からわかるように、比抵抗を $350 \mu\text{cm}$ 以下とするには、すなわち許容範囲のバリア性を有する WCN 膜を得るためにはプロセス温度を 250 以上とすればよいことがわかる。なお、優れたバリア性を有する WCN 膜を得るためにはプロセス温度を 300 以上とすることが好ましい。なお、図 19 からはプロセス温度が高いほど優れたバリア性を有する WCN 膜が得られることがわかるが、プロセス温度の上限は 500 以下とすることが好ましい。その理由は、WCN 膜より前に形成される他の層、例えば下層の Cu 配線層、最下層のトランジスタの P 等のドーブした拡散層の特性を変化させるからである。

【0073】

【発明の効果】

本発明によれば、バリア性の高い銅拡散防止膜を備えた半導体装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の半導体装置の一例の構造の一部を示す断面図である。

【図 2】本発明の半導体装置の製造方法の一例を示す工程図である。

【図 3】本発明の半導体装置の製造方法の一例を示す工程図である。

【図 4】本発明の半導体装置の製造方法の一例を示す工程図である。

【図 5】WCN 膜の成膜処理を行うための ECR プラズマ装置を示す断面図である。

【図 6】WCN 膜の X 線回折の測定結果を示すグラフである。

【図 7】 C_2H_4 流量と半値幅との関係を示すグラフである。

【図 8】 C_2H_4 流量と半値幅と Cu に対するバリア性との関係を示す表である。

【図 9】半導体装置の SIMS 分析の結果を示すグラフである。

【図 10】Cu に対するバリア性の評価方法を説明するための模式図である。

【図 11】炭化水素ガスと半値幅と Cu に対すバリア性との関係を示す表である。

【図 12】カバレッジを説明するための断面図である。

【図 13】WCN 膜と WN 膜のカバレッジを比較するための表である。

【図 14】WCN 膜と WN 膜の密着性を比較するための表である。

【図 15】WCN 膜の C と N の組成比と密着性との関係を示す表である。

【図 16】WCN 膜の C と N の組成比と密着性との関係を示すグラフである。

【図 17】 CF_4 流量とカバレッジとめ関係を示す表である。

【図 18】WCN 膜の成膜処理を行うための平行平板形プラズマ装置の構成を概略的に示す図である。

【図 19】プロセス温度およびプロセス圧力と得られる WCN 膜の比抵抗との関係を説明するグラフである。

【図 20】結晶性と比抵抗との関係を示す表である。

【符号の説明】

2 銅拡散防止膜

3 基板

11, 12, 13, 14 層間絶縁膜

15, 16 配線層

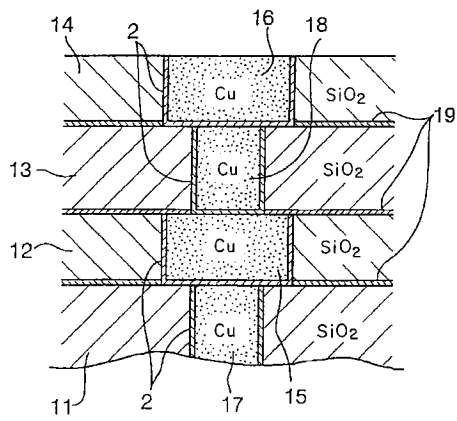
10

20

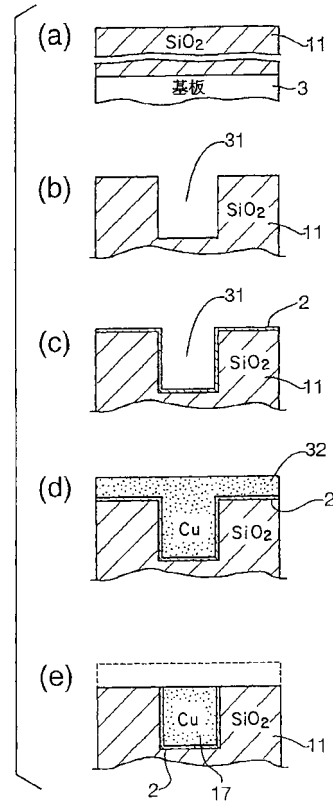
30

40

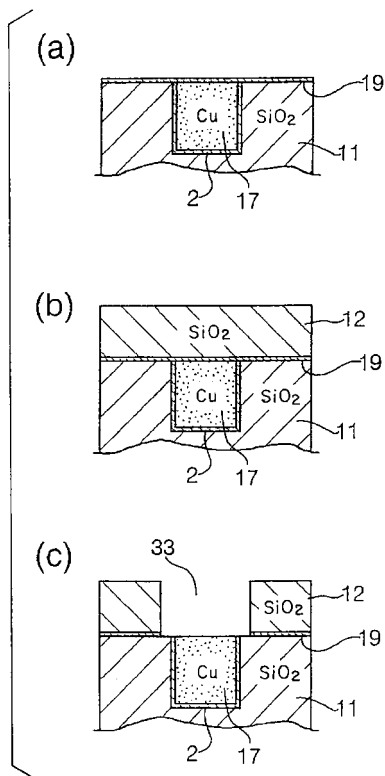
【 図 1 】



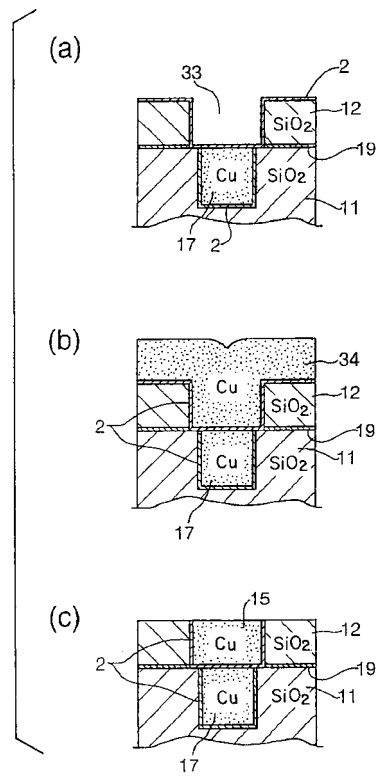
【 図 2 】



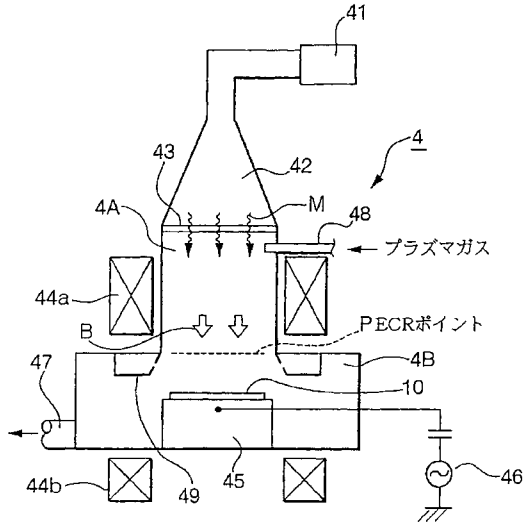
【 図 3 】



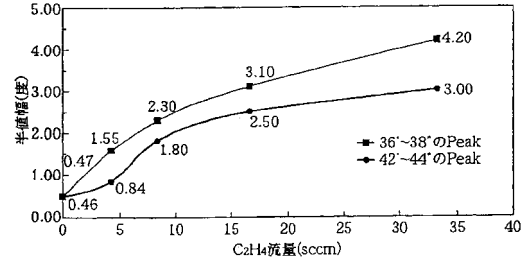
【 図 4 】



【 図 5 】



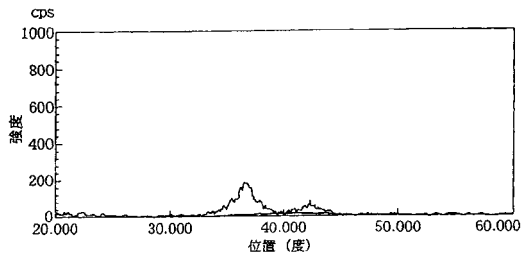
【 図 7 】



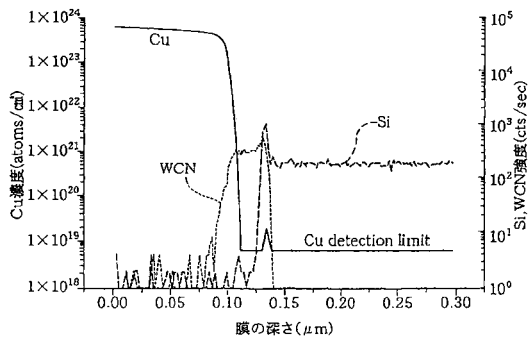
【 図 8 】

C2H4流量 (SCCM)	半値幅		Cuに対するバリア性
	第1のピーク	第2のピーク	
0	0.46	0.47	○
4.2	1.55	0.84	○
8.3	2.30	1.80	○
16.7	3.10	2.50	△
33.3	4.20	3.00	×

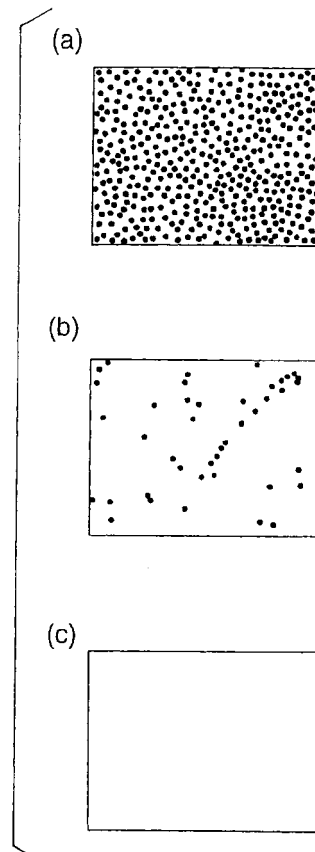
【 図 6 】



【 図 9 】



【 図 10 】



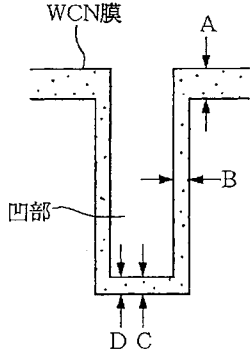
【 図 1 1 】

ガス種	半値幅		Cuに対する バリア性
	第1のピーク	第2のピーク	
C ₂ H ₄	2.3	1.8	○
C ₂ H ₆	3.2	2.6	△
C ₂ H ₂	1.9	1.6	○

【 図 1 4 】

	密着力(kpsi)	
	SiO ₂	SiN
WCN	4.5	4.2
WN	2.3	1.8

【 図 1 2 】



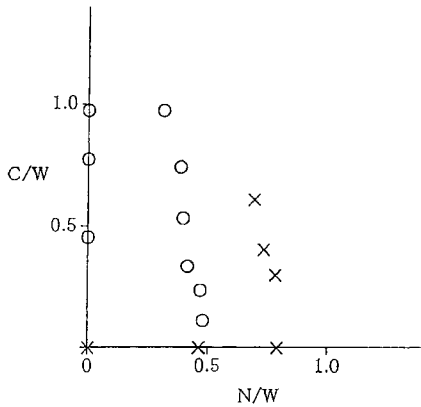
【 図 1 5 】

N/W比	C/W比	密着性(kpsi)
		SiO ₂
0	0	<1/<1
0	0.48	5.0/4.7
0	0.79	6.2/5.1
0	0.98	5.4/3.7
0	1.23	5.4/4.2
0.48	0	2.3/1.8
0.49	0.12	4.0/3.7
0.47	0.24	4.5/4.2
0.42	0.34	6.2/5.2
0.4	0.54	4.2/3.9
0.39	0.75	5.1/4.2
0.32	0.98	6.1/3.4
0.79	0	2.1/1.2
0.78	0.3	2.8/1.8
0.74	0.41	2.1/2.4
0.7	0.62	2.6/2.0

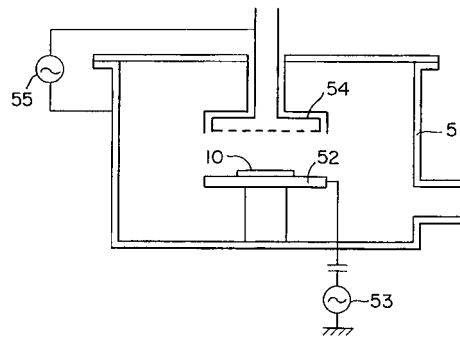
【 図 1 3 】

	カバレッジ(%)		
	B/A	C/A	D/A
WCN	20	32	28
WN	16	24	20

【 図 1 6 】



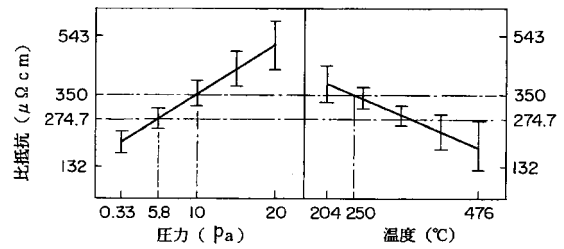
【 図 1 8 】



【 図 1 7 】

CF ₄	A部	B部	C部	D部
0sccm	100%	16%	24%	20%
4.2sccm	100%	23%	36%	30%
8.3sccm	100%	27%	40%	34%
16.7sccm	100%	32%	45%	38%
C ₂ H ₄				
8.3sccm	100%	20%	32%	28%

【 図 1 9 】



【 図 2 0 】

比抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$)	半 値 幅	
	第1のピーク	第2のピーク
189	1.62	0.91
275	2.31	1.65
347	3.05	2.39
420	4.02	2.98
491	4.78	3.52

フロントページの続き

(72)発明者 吹上紀明

東京都多摩市桜ヶ丘1-56-1 桜ヶ丘寮A-103

審査官 綿引 隆

(56)参考文献 特開平06-140400(JP,A)

特開平10-209073(JP,A)

特開昭63-301548(JP,A)

特開昭64-059938(JP,A)

特許第3003607(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/3205

H01L 21/3213

H01L 21/768

H01L 21/285