





# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

成膜方法及成膜裝置

## 【技術領域】

本發明係關於一種將既定氣體導入至處理容器內以成膜出既定膜的成膜方法及成膜裝置。

## 【先前技術】

在對為基板之半導體晶圓(以下稱為「晶圓」)成膜出既定膜時，便會有使用原子層沉積法(Atomic Layer Deposition; ALD)的情況。ALD中係交互複數次供給吸附於晶圓表面之原料氣體與會和該原料氣體反應之反應氣體，而使反應生成物之原子層沉積於晶圓表面來加以成膜。又，為了防止在處理容器內原料氣體與反應氣體會於晶圓表面以外的區域產生氣相反應而產生粒子，便會將原料氣體與反應氣體互相分隔出間隔來加以供給，在進行原料氣體之供給的時間帶與進行反應氣體之供給的時間帶之間會藉由供給非活性氣體來進行處理容器內之沖淨，而將處理容器內置換為非活性氣體氛圍。進行此般ALD的成膜裝置係被記載於例如專利文獻1、2。

亦即，專利文獻1係記載了在連接相對於處理氣體(原料氣體與反應氣體)而為載體氣體及沖淨氣體的 $N_2$ (氮)氣體之供給源與處理容器的氣體流道上具備有連接上游端及下游端的分歧流道，而進行ALD的成膜裝置。又，專利文獻2係記載了具備有：連接原料氣體之供給源與處理容器的原料氣體流道；從該原料氣體流道分歧的第1 $N_2$ 氣體流道；以及與原料氣體流道及第1 $N_2$ 氣體流道獨立而將為沖淨氣體之 $N_2$ 氣體供給至處理容器的第2 $N_2$ 氣體流道，來進行ALD的成膜裝置。

在ALD中，會需要如上述般，藉由非活性氣體來沖淨處理容器內，又，在供給原料氣體或反應氣體的期間，由於非活性氣體會作為載體氣體來被

加以供給，故在ALD處理期間，便會以既定流量來將非活性氣體連續地供給至處理容器內。

另一方面，在藉由此般ALD來成膜出既定膜時，會有需要以具有既定機能之氣體來進行處理的情況。作為此般技術，專利文獻3係記載有一種在成膜出TiN膜時，於夾置著沖淨而交互地供給TiCl<sub>4</sub>氣體與NH<sub>3</sub>氣體後，再供給使膜中之氯氣脫離的機能之H<sub>2</sub>氣體的技術。

#### 【先前技術文獻】

#### 【專利文獻】

專利文獻1：日本特開2016-23324號公報

專利文獻2：日本特開2014-198872號公報

專利文獻3：日本特開2011-6782號公報

另外，因為配線之微細化進展，進行ALD的晶圓表面便會有形成長寬比較大之凹部的傾向，即便在形成有此般凹部的情況，仍會要求要能以確保良好的階段覆蓋(披覆性)之方式來進行ALD。因此，便考量使原料氣體之流量增加，來提高處理容器內之原料氣體的分壓。

然而，在此般使原料氣體之流量增加的情況，為了防止上述粒子之產生而延長進行沖淨之時間時，便會使成膜處理所需要的時間變長而讓生產性(產率)下降。

又，在藉由ALD來成膜出既定膜時，在如專利文獻3般於ALD工序後以具有既定機能之氣體來進行處理之情況，為了得到充分的效果，便會使該工序的時間變長，而會讓生產性(產率)下降。

從而，本發明之課題在於提供一種在將原料氣體與反應氣體交互供給至處理容器內之基板而藉由ALD來進行成膜時，可確保高生產性，且得到高披覆性之膜，並且進行具有既定機能之添加氣體的供給之技術。

#### 【發明內容】

為了解決上述課題，本發明第1觀點便提供一種成膜方法，係使用成膜裝置來成膜出既定膜之成膜方法，其中該成膜裝置係具有：處理容器，係

收納有被處理基板；氣體供給機構，係供給用以在被處理基板成膜出該既定膜之原料氣體及反應氣體、將該等搬送至該處理容器之載體氣體以及沖淨該處理容器內之沖淨氣體；以及排氣機構，係將該處理容器內排氣，以將該處理容器內保持在真空氛圍；該氣體供給機構係具有：原料氣體流道，係用以將該原料氣體供給至該處理容器內；反應氣體流道，係用以將該反應氣體供給至該處理容器內；第1載體氣體流道以及第2載體氣體流道，係分別連接於該原料氣體流道以及該反應氣體流道，而用以供給該原料氣體與該反應氣體的載體氣體；沖淨氣體流道，係與該第1載體氣體流道以及該第2載體氣體流道另外設置，而與該第1載體氣體與該第2載體氣體各別地流量控制來將沖淨該處理容器內之沖淨氣體供給至該處理容器內；添加氣體流道，係供給對該既定膜具有既定機能的添加氣體；以及開閉閥，係分別獨立開閉該原料氣體流道、該反應氣體流道、該第1及第2載體氣體流道、該沖淨氣體流道以及該添加氣體流道；該成膜方法在將被處理基板配置於該處理容器內之狀態下，係包含：第1工序，係透過該第1載體氣體流道以及該第2載體氣體流道來將載體氣體持續供給至該處理容器內；第2工序，係透過該原料氣體流道來將該原料氣體供給至該處理容器內，而使該原料氣體吸附於該被處理基板之表面；第3工序，係停止該原料氣體之供給，而透過該沖淨氣體流道來將沖淨氣體供給至該處理容器內，以沖淨原料氣體；第4工序，係透過該反應氣體流道來將該反應氣體供給至該處理容器內，以使該原料氣體與該反應氣體反應；以及第5工序，係停止該反應氣體之供給，而透過該沖淨氣體流道來將沖淨氣體供給至該處理容器內，以沖淨反應氣體；實施該第2工序到該第5工序既定循環；以沖淨該原料氣體的該第3工序以及沖淨該反應氣體的該第5工序之任一者或是兩者，透過該添加氣體流道供給具有該既定機能之添加氣體來作為該沖淨氣體之至少一部份。

本發明第2觀點便提供一種成膜裝置，係具有：處理容器，係收納有被處理基板；氣體供給機構，係供給用以在被處理基板成膜出既定膜之原料氣體及反應氣體、將該等搬送至該處理容器之載體氣體以及沖淨該處理容器內之沖淨氣體；排氣機構，係將該處理容器內排氣，以將該處理容器內保持在真空氛圍；以及控制部，係控制該氣體供給機構與該排氣機構；該

氣體供給機構係具有：原料氣體流道，係用以將該原料氣體供給至該處理容器內；反應氣體流道，係用以將該反應氣體供給至該處理容器內；第1載體氣體流道以及第2載體氣體流道，係分別連接於該原料氣體流道以及該反應氣體流道，而用以供給該原料氣體與該反應氣體的載體氣體；沖淨氣體流道，係與該第1載體氣體流道以及該第2載體氣體流道另外設置，而與該第1載體氣體與該第2載體氣體各別地流量控制來將沖淨該處理容器內之沖淨氣體供給至該處理容器內；添加氣體流道，係供給對該既定膜具有既定機能的添加氣體；以及開閉閥，係分別獨立開閉該原料氣體流道、該反應氣體流道、該第1及第2載體氣體流道、該沖淨氣體流道以及該添加氣體流道；該控制部係會以下述方式來進行控制，在將被處理基板配置於該處理容器內之狀態下，包含：第1工序，係透過該第1載體氣體流道以及該第2載體氣體流道來將載體氣體持續供給至該處理容器內；第2工序，係透過該原料氣體流道來將該原料氣體供給至該處理容器內，而使該原料氣體吸附於該被處理基板之表面；第3工序，係停止該原料氣體之供給，而透過該沖淨氣體流道來將沖淨氣體供給至該處理容器內，以沖淨原料氣體；第4工序，係透過該反應氣體流道來將該反應氣體供給至該處理容器內，以使該原料氣體與該反應氣體反應；以及第5工序，係停止該反應氣體之供給，而透過該沖淨氣體流道來將沖淨氣體供給至該處理容器內，以沖淨反應氣體；實施該第2工序到該第5工序既定循環；以沖淨該原料氣體的該第3工序以及沖淨該反應氣體的該第5工序之任一者或是兩者，透過該添加氣體流道供給具有該既定機能之添加氣體來作為該沖淨氣體之至少一部份。

根據本發明，由於會在將原料氣體與反應氣體交互供給至處理容器內之基板來進行成膜時，以與經常供給之載體氣體另外的流道，來各別地流量控制而供給沖淨氣體，且在沖淨時供給具有既定機能的添加氣體，故可確保高生產性，且得到高披覆性之膜，並可進行具有既定機能的添加氣體之供給。

#### 【圖式簡單說明】

圖1係顯示用以實施本發明實施形態相關之成膜方法的裝置一範例之剖面圖。

圖2係顯示實施本發明第1實施形態相關之成膜方法時的氣體供給機制一範例的圖式。

圖3係概略性地顯示實施本發明第1實施形態相關之成膜方法時所供給的氣體量之變化的時序圖。

圖4係顯示實施以往成膜方法時之氣體供給機制一範例的圖式。

圖5係顯示在第1實施形態的實驗中，在步驟S4之NH<sub>3</sub>氣體流通後之沖淨時改變H<sub>2</sub>氣體流量，而反覆230次循環之步驟S1~S4來成膜出TiN膜時之比阻抗與膜厚之圖式。

圖6係顯示第1實施形態的各種機制實驗中的配方時間、產率(晶圓/h)、比阻抗率( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )、產率下降片數的圖式。

圖7係顯示實施本發明第2實施形態相關之成膜方法時的氣體供給機制一範例的圖式。

圖8係概略性地顯示實施本發明第2實施形態相關之成膜方法時所供給的氣體量之變化的時序圖。

圖9係用以說明Rough ratio的圖式。

圖10係顯示在確認第2實施形態中之H<sub>2</sub>氣體供給效果的基礎實驗中，於改變H<sub>2</sub>氣體流量的情況下，XRF膜厚與Rough ratio的關係之圖式。

圖11係顯示在確認第2實施形態中之H<sub>2</sub>氣體供給效果的基礎實驗中，H<sub>2</sub>氣體流量與Rough ratio極小膜厚的關係之圖式。

圖12係顯示在確認第2實施形態中之H<sub>2</sub>氣體供給效果的基礎實驗中，各H<sub>2</sub>流量中之膜厚與比阻抗的關係之圖式。

圖13係用以說明第2實施形態之效果的圖式。

圖14係顯示在TiCl<sub>4</sub>氣體的TiN膜之蝕刻試驗中，以溫度700°C來改變TiCl<sub>4</sub>流量時的各流量中之晶圓徑向位置與TiN膜之蝕刻量的關係之圖式。

圖15係顯示在TiCl<sub>4</sub>氣體的TiN膜之蝕刻試驗中，以TiCl<sub>4</sub>氣體流量270sccm並將溫度改變為400°C、500°C、600°C時的各溫度中之晶圓徑向位置與TiN膜之蝕刻量的關係之圖式。

圖16係顯示在TiCl<sub>4</sub>氣體的TiN膜之蝕刻試驗中，以TiCl<sub>4</sub>氣體流量270sccm並將溫度改變為625°C、650°C、675°C、700°C時的各溫度中之晶圓徑向位置與TiN膜之蝕刻量的關係之圖式。

圖17係顯示在TiCl<sub>4</sub>氣體的TiN膜之蝕刻試驗中，以溫度700°C、TiCl<sub>4</sub>氣體流量270sccm，並將蝕刻循環改變為100循環、200循環、300循環時的各循環中之晶圓徑向位置與TiN膜之蝕刻量的關係之圖式。

圖18係顯示在TiCl<sub>4</sub>氣體的TiN膜之蝕刻試驗中，以溫度700°C、TiCl<sub>4</sub>氣體流量270sccm，而在蝕刻試驗時未添加H<sub>2</sub>氣體的情況，以及有添加的情況下的徑向位置與TiN膜之蝕刻量的關係之圖式。

## 【實施方式】

以下，便參照添附圖式就本發明實施形態來具體說明。

在此，便就成膜原料氣體(前驅體氣體)係使用TiCl<sub>4</sub>，反應氣體係使用NH<sub>3</sub>氣體，改質氣體係使用H<sub>2</sub>氣體，並藉由ALD來形成TiN膜之範例來加以說明。

### <成膜裝置>

圖1係顯示用以實施本發明實施形態相關之成膜方法的裝置一範例之剖面圖。成膜裝置1係具備有：收納有為被處理基板之晶圓W而成為扁平圓形狀的處理容器11。晶圓W係於表面形成有用以形成配線之凹部。

成膜裝置1係具有：將為原料氣體(前驅體氣體)的TiCl<sub>4</sub>(四氯化鈦)氣體、為反應氣體之NH<sub>3</sub>(氨)氣與作為載體氣體及沖淨氣體來使用的N<sub>2</sub>氣體以及為改質氣體的H<sub>2</sub>氣體供給至處理容器11內的氣體供給機構2。

處理容器11側壁係形成有晶圓W的搬出入口12，此搬出入口12會藉由閘閥13來加以開閉。又，處理容器11內係設置有用以將晶圓W以水平狀態來載置之載置台21。載置台21內係埋設有將晶圓W加熱至既定溫度的加熱器22。又，載置台21周圍係以圍繞載置台21之方式來設置有筒狀覆蓋構件23。

載置台21會被支柱24所支撐。支柱24會從載置台21底面中央貫穿形成



於處理容器11底壁的孔部，而朝處理容器11下方延伸，其下端會連接於升降機構25。升降機構25會在圖中以實線所示的處理容器11內上方側中的處理位置與圖中以二點鏈線所示之處理容器11內下方側中的收授位置之間來讓載置台21進行升降。

支柱24中之處理容器11下方位置係安裝有凸緣部26，在處理容器11底面與凸緣部26之間係設置有與外部氣體來區隔出處理容器11內之氛圍，而伴隨著載置台之升降動作來進行伸縮的波紋管27。

處理容器11之底面附近係以從升降板20a朝上方突出的方式來設置有3根(僅2根圖示)的晶圓升降銷20。晶圓升降銷20可藉由處理容器11下方所設置之升降機構28而透過升降板20a來加以升降。晶圓升降銷20會被插通至位在收授位置的載置台21所設置的貫穿孔29而可相對於載置台21上面來出沒。藉由如此般讓晶圓升降銷20進行升降，便可在晶圓搬送機構(未圖示)與載置台21之間進行晶圓的收授。

處理容器11之頂面會藉由頂板15來加以形成。頂面會以隨著從中央部朝向周緣部而下降之方式來加以形成，在載置台21位於處理位置時，便會形成藉由載置台21表面、覆蓋構件23表面以及該處理容器11之頂面所圍繞的扁平圓錐狀處理空間10。頂板15中央部係形成有於厚度方向來貫穿該頂板15的2根氣體供給路徑31、32，該等氣體供給路徑31、32下方係例如水平地設置有用以讓從氣體供給路徑31、32所噴出之氣體分散於處理空間10內的分散板33。

處理容器11上部係設置有以圍繞處理空間10側面的方式來成為圓環狀之排氣導管17。排氣導管17係沿著內周面來形成有狹縫17a。又，排氣導管17下部與覆蓋構件23之間係形成有環狀構件16。環狀構件16之內周部會與覆蓋構件23靠近，環狀構件16之外周部則會密合於排氣導管17下部。覆蓋構件23與處理容器11之頂板15之間係形成有間隙18。排氣導管17外壁係連接有排氣管34一端，排氣管34另端則會透過用以調整排氣量並調整處理空間10之真空壓的壓力控制閥35來連接於真空泵37。藉由讓真空泵37作動，來將處理空間10內之氣體經由間隙18及狹縫17a到達排氣導管17內之排氣空間，而藉由排氣管34來加以排出。

氣體供給機構2係在上述氣體供給路徑31、32上分別具有一端會被連接的TiCl<sub>4</sub>氣體管線41及NH<sub>3</sub>氣體管線61。TiCl<sub>4</sub>氣體管線41係供給有為原料氣體之TiCl<sub>4</sub>氣體，NH<sub>3</sub>氣體管線61係供給有為反應氣體之NH<sub>3</sub>氣體。

TiCl<sub>4</sub>氣體管線41係從下側依序介設有閥V1、氣體儲存槽42、流量調整部43，其另端係連接有供給為處理氣體之TiCl<sub>4</sub>氣體的TiCl<sub>4</sub>氣體供給源44。TiCl<sub>4</sub>氣體供給源44係在以液體狀態來儲存TiCl<sub>4</sub>時，會加溫(加熱)該槽而使槽內之TiCl<sub>4</sub>氣化，並從TiCl<sub>4</sub>氣體供給源44來將此般所氣化後的TiCl<sub>4</sub>朝TiCl<sub>4</sub>氣體管線41供給。

TiCl<sub>4</sub>氣體管線41之閥V1下游側係連接有第1沖淨氣體管線45一端。第1沖淨氣體管線45係從下側依序介設有閥V2、氣體儲存槽46、流量調整部47，第1沖淨氣體管線45的另端係連接有供給沖淨用之N<sub>2</sub>氣體的第1沖淨氣體供給源48。

進一步地，第1沖淨氣體管線45之閥V2下游側係連接有供給作為TiCl<sub>4</sub>氣體的載體氣體之N<sub>2</sub>氣體的第1載體氣體管線51的一端。第1載體氣體管線51係從下側依序介設有閥V3、流量調整部52，第1載體氣體管線51之另端係連接有作為TiCl<sub>4</sub>氣體的載體氣體之N<sub>2</sub>氣體的供給源之第1載體氣體供給源53。此第1載體氣體管線51之閥V3下游側係形成有孔洞54。由於第1載體氣體管線51之閥V3下游側之直徑會較第1載體氣體管線51之閥V3上游側及氣體管線41、45之直徑要小，故可藉由氣體儲存槽42、46，以較大流量來將氣體供給至氣體管線41、45，但被供給至該等氣體管線41、45的氣體會藉由孔洞54來抑制逆流至氣體管線51。

來自第1載體氣體供給源53的載體氣體係在晶圓W的處理中，連續被供給至處理容器11內，而在進行沖淨時具有作為沖淨氣體的機能。另外，此載體氣體亦具有作為用以防止TiCl<sub>4</sub>氣體會逆流至第1載體氣體管線51之逆流防止用氣體的機能。

NH<sub>3</sub>氣體管線61會構成為在上游側分歧為2管線後，使分歧管線匯流。匯流後之NH<sub>3</sub>氣體管線61係從下側依序介設有氣體儲存槽62、流量調整部63，匯流後之NH<sub>3</sub>氣體管線61的端部係連接有NH<sub>3</sub>氣體供給源64，而從NH<sub>3</sub>氣體供給源64來將NH<sub>3</sub>氣體供給至處理容器11內。2個分歧管線係分別設置

有閥V4、V5。藉由如此般在氣體儲存槽62下游側中形成分歧流道，便會加大導流，而可將大流量的NH<sub>3</sub>氣體供給至處理容器11。

NH<sub>3</sub>氣體管線61中之分歧部分的閥V5下游側係連接有第2沖淨氣體管線65一端。第2沖淨氣體管線65係從下側依序介設有閥V6、氣體儲存槽66、流量調整部67，第2沖淨氣體管線65另端係連接有供給沖淨用N<sub>2</sub>氣體的第2沖淨氣體供給源68。

進一步地，第2沖淨氣體管線65的閥V6下游側係連接有供給作為NH<sub>3</sub>氣體的載體氣體之N<sub>2</sub>氣體的第2載體氣體管線71一端。第2載體氣體管線71係從下側依序介設有閥V7、流量調整部72，第2載體氣體管線71之另端係連接有作為NH<sub>3</sub>氣體的載體氣體之N<sub>2</sub>氣體的供給源之第2載體氣體供給源73。此第2載體氣體管線71之閥V7下游側係形成有孔洞74。由於第2載體氣體管線71之閥V7下游側之直徑會較第2載體氣體管線71之閥V7上游側及氣體管線61、65之直徑要小，故可藉由氣體儲存槽62、66，以較大流量來將氣體供給至氣體管線61、65，但被供給至該等氣體管線61、65的氣體會藉由孔洞74來抑制逆流至氣體管線71。

來自第2載體氣體供給源73的載體氣體係在晶圓W的處理中，連續被供給至處理容器11內，而在進行沖淨時具有作為沖淨氣體的機能。另外，此載體氣體亦具有作為用以防止NH<sub>3</sub>氣體會逆流至第2載體氣體管線71之逆流防止用氣體的機能。

TiCl<sub>4</sub>氣體管線41中之較第1沖淨氣體管線45的連接部要靠下游側係連接有用以供給作為具有既定機能的添加氣體之H<sub>2</sub>氣體的H<sub>2</sub>氣體管線81一端。H<sub>2</sub>氣體管線81係從下側依序介設有閥V8、氣體儲存槽82、流量控制部83，H<sub>2</sub>氣體管線81另端係連接有供給H<sub>2</sub>氣體的H<sub>2</sub>氣體供給源84。

H<sub>2</sub>氣體管線81之閥V8下游側係連接有供給作為H<sub>2</sub>氣體之載體氣體的N<sub>2</sub>氣體之第3載體氣體管線91一端。第3載體氣體管線91係從下側依序介設有閥V9、流量調整部92，第3載體氣體管線91之另端係連接有作為H<sub>2</sub>氣體的載體氣體之N<sub>2</sub>氣體的供給源之第3載體氣體供給源93。此第3載體氣體管線91之閥V9下游側係形成有逆流防止用孔洞94。另外，此載體氣體亦具有作為用以防止H<sub>2</sub>氣體會逆流至第3載體氣體管線91之逆流防止用氣體的機能。

另外，H<sub>2</sub>氣體管線及H<sub>2</sub>氣體供給源可與載體氣體管線及載體氣體供給源一同地連接於NH<sub>3</sub>氣體管線61側，亦可連接於TiCl<sub>4</sub>氣體管線41側及NH<sub>3</sub>氣體管線61側兩者。

流量調整部43、47、52、63、67、72、83、92係由質流控制器所構成，以調整、控制流通於其所對應之氣體管線的氣體流量。另外，各流量調整部會對應於調整流量之氣體的溫度來使用適當者。關於TiCl<sub>4</sub>氣體用之流量調整部43會使用以可調整被加熱而成為高溫之TiCl<sub>4</sub>氣體的流量之方式來設計者。

氣體儲存槽42、46、62、66、82係在將從對應之氣體管線所連接的氣體供給源來供給之氣體供給至處理容器11內前暫時儲存者，在藉由儲存氣體來將其中升壓至既定壓力後，便從各氣體儲存槽來將各氣體供給至處理容器11。藉此，便可穩定地將大流量的氣體供給至處理容器。各氣體從該等氣體儲存槽42、46、62、66、82來朝處理容器11之供給、切斷係可藉由對應之閥的開閉來加以進行。

如此般，氣體供給機構2中，第1載體氣體管線51係具備有作為載體氣體之供給控制機器的閥V3及流量調整部52，在第1沖淨氣體管線45上係與該等閥V3及流量調整部52另外地設置有作為沖淨氣體的供給控制機器的閥V2及流量調整部47。第2載體氣體管線71係具備有作為載體氣體之供給控制機器的閥V7及流量調整部72，在第2沖淨氣體管線65上係與該等閥V7及流量調整部72另外地設置有作為沖淨氣體的供給控制機器的閥V6及流量調整部67。

又，由於沖淨氣體係構成為從第1沖淨氣體管線45及第2沖淨氣體管線65分別經由TiCl<sub>4</sub>氣體管線41及NH<sub>3</sub>氣體管線61來被供給至處理容器11，故不只殘留在處理容器11內的TiCl<sub>4</sub>氣體及NH<sub>3</sub>氣體，亦可沖淨在TiCl<sub>4</sub>氣體管線41及NH<sub>3</sub>氣體管線61中殘留在閥V1下游側的TiCl<sub>4</sub>氣體及NH<sub>3</sub>氣體，以及殘留在閥V4及V5下游側的TiCl<sub>4</sub>氣體及NH<sub>3</sub>氣體。

成膜裝置1係具備有控制部100。控制部100係以電腦所構成，並具有：具備有CPU之主控制部；輸入裝置(鍵盤、滑鼠等)；輸出裝置(印表機等)；顯示裝置(顯示器等)；以及記憶裝置(記憶媒體)。主控制部會控制例如閥

V1~V9的開閉、利用流量調整部43,47,52,63,67,72,83,92的氣體流量調整、利用壓力控制閥35的處理容器11內之壓力調整以及利用加熱器22之晶圓W的溫度調整等的各構成部動作。該等動作之控制係藉由內建於記憶裝置的記憶媒體(硬碟、光碟、半導體記憶體等)所記憶的控制程式之處理配方來被加以實行。

#### <成膜方法的第1實施形態>

接著，便就如上述般所構成的成膜裝置1之成膜方法的第1實施形態來加以說明。以下處理動作會基於控制部100之記憶媒體所記憶的處理配方來加以實行。

本實施形態相關的成膜方法係在形成有具微細凹部的絕緣膜之晶圓W表面以較高溫來成膜出比阻抗較低的TiN膜者。TiN膜會被要求要有比阻抗較低者，以往，在藉由ALD並以700°C左右的高溫來成膜出的TiN膜中，在膜厚為10nm會得到 $130 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 的數值，但會漸漸地被要求要有更低的比阻抗。本實施形態中，係成膜出能得到更低之比阻抗的TiN膜。

首先，關閉閥V1~V9，在讓載置台21下降至收授位置的狀態下，開啟閥13而藉由搬送裝置(未圖示)來從真空搬送室(未圖示)透過搬出入口12而將晶圓W搬入至處理容器11內，並載置於升降銷20上，再讓搬送裝置退離而關閉閥13。然後，藉由讓載置台21上升至處理位置，來將晶圓W載置於載置台21上。載置台21會藉由加熱器22來被加熱至400~750°C的範圍之溫度。然後，開啟閥V3、V7、V9，而從第1~第3載體氣體供給源53、73、93透過第1~第3載體氣體管線51、71、91來將載體N<sub>2</sub>氣體供給至處理容器11內，並保持在既定減壓狀態，而將晶圓W之溫度控制在400~750°C的範圍，例如700°C(實際上，載置台21之溫度會較晶圓W之溫度要高10°C左右)。此時，閥V1、V2、V4、V5、V6、V8會持續關閉。另一方面，會從TiCl<sub>4</sub>氣體供給源44及NH<sub>3</sub>氣體供給源64來將TiCl<sub>4</sub>氣體及NH<sub>3</sub>氣體分別供給至TiCl<sub>4</sub>氣體管線41及NH<sub>3</sub>氣體管線61，而藉由關閉閥V1、V4、V5，來將TiCl<sub>4</sub>氣體儲存在儲存槽42及62，使氣體儲存槽42及62內升壓。

在此狀態下，開始ALD的TiN膜之成膜。圖2係顯示ALD的TiN膜之成膜時的氣體供給機制一範例的圖式。圖3係概略性地顯示ALD的TiN膜之成膜

時所供給的氣體量之變化的時序圖。

如圖2、圖3所示，在ALD的TiN膜之成膜中，首先會維持開啟閥V3、V7、V9的狀態，而在從第1~第3載體氣體供給源53、73、93透過第1~第3載體氣體管線51、71、91來持續供給載體N<sub>2</sub>氣體的狀態下，開啟閥V1，並將儲存於氣體儲存槽42的TiCl<sub>4</sub>氣體供給至處理容器11(處理空間10)，而吸附於晶圓W表面(步驟S1)。

此時，透過第1~第3載體氣體管線51、71、91而供給的為載體氣體之N<sub>2</sub>氣體的流量較佳地係分別為200~10000sccm，而總計為600~30000sccm，可例如分別為333sccm而總計為1000sccm。又，處理容器11內(處理空間10)之壓力較佳地係1~9Torr(113.3~1199.7Pa)，例如為5Torr(666.5Pa)。

TiCl<sub>4</sub>氣體的流量較佳地係50~300sccm，可例如為150sccm。步驟S1的時間較佳地係在0.03~30sec的範圍，可例如為0.1sec。

會與步驟S1一併進行，而從第1沖淨氣體供給源48及第2沖淨氣體供給源68來將沖淨氣體供給至第1沖淨氣體管線45及第2沖淨氣體管線65，藉由關閉閥V2及V6，來將沖淨氣體儲存於氣體儲存槽46及66，而使氣體儲存槽46及66內升壓。

接著，維持開啟閥V3、V7、V9的狀態，而在從第1~第3載體氣體供給源53、73、93透過第1~第3載體氣體管線51、71、91以相同流量來持續供給載體N<sub>2</sub>氣體的狀態下，關閉閥V1來停止TiCl<sub>4</sub>氣體，而開啟閥V2、V6來將儲存於氣體儲存槽46及66的沖淨氣體供給至處理容器11內(處理空間10)，並藉由真空泵37透過排氣管34來排氣，以沖淨處理容器11內(處理空間10)(步驟S2)。

如此般，藉由以與載體氣體另外的管線且從壓力上升後狀態之氣體儲存槽46及66來供給，便可以較大流量，例如較載體氣體的流量要大的流量來將作為沖淨氣體之N<sub>2</sub>氣體供給至處理容器11內(處理空間10)，而可在短時間內沖淨處理容器11內之TiCl<sub>4</sub>氣體。

此時，透過第1及第2沖淨氣體管線45及65來供給之沖淨氣體的流量較佳地係分別為200~10000sccm，而總計為400~20000sccm，可例如分別為9000sccm，總計為18000sccm。步驟S2之時間較佳地係在0.03~30sec的範圍，

可例如為0.2sec。

會與步驟S2一併進行，而從TiCl<sub>4</sub>氣體供給源44來將TiCl<sub>4</sub>氣體供給至TiCl<sub>4</sub>氣體管線45，藉由關閉閥V1，來將TiCl<sub>4</sub>氣體儲存於氣體儲存槽42，而使氣體儲存槽42內升壓。

接著，維持開啟閥V3、V7、V9的狀態，而在從第1~第3載體氣體供給源53、73、93透過第1~第3載體氣體管線51、71、91以相同流量來持續供給載體N<sub>2</sub>氣體的狀態下，關閉閥V2及V6來停止沖淨氣體，開啟閥V4及V5來將儲存於氣體儲存槽62的NH<sub>3</sub>氣體供給至處理容器11內(處理空間10)，而與晶圓W表面的TiCl<sub>4</sub>氣體反應(步驟S3)。藉此來形成TiN分子層。

此時，NH<sub>3</sub>氣體的流量較佳地係200~10000sccm，可例如為3800sccm。

步驟S3之時間較佳地係在0.03~30sec的範圍，可例如為0.25sec。

會與步驟S3一併進行，而從第1沖淨氣體供給源48及第2沖淨氣體供給源68來將沖淨氣體供給至第1沖淨氣體管線45及第2沖淨氣體管線65，從H<sub>2</sub>氣體供給源84來將H<sub>2</sub>氣體供給至H<sub>2</sub>氣體管線81，藉由關閉閥V2、V6及V8，來將沖淨氣體儲存於氣體儲存槽46及66，將H<sub>2</sub>氣體儲存於氣體儲存槽82，而使氣體儲存槽46、66以及82內升壓。

接著，維持開啟閥V3、V7、V9的狀態，而在從第1~第3載體氣體供給源53、73、93透過第1~第3載體氣體管線51、71、91以相同流量來持續供給載體N<sub>2</sub>氣體的狀態下，而關閉閥V4及V5來停止NH<sub>3</sub>氣體，開啟閥V2、V6及V8來將儲存於氣體儲存槽46及66的沖淨氣體及儲存於氣體儲存槽82的H<sub>2</sub>氣體供給至處理容器11內(處理空間10)，並藉由真空泵37透過排氣管34來排氣，以沖淨處理容器11內(處理空間10)(步驟S4)。

與步驟S2相同，藉由以與載體氣體另外的管線且從壓力上升後狀態之氣體儲存槽46及66來供給，便可以較大流量，例如較載體氣體的流量要大的流量來將作為沖淨氣體之N<sub>2</sub>氣體供給至處理容器11內(處理空間10)，而可在短時間沖淨處理容器11內之NH<sub>3</sub>氣體。又，藉由在此沖淨時供給H<sub>2</sub>氣體，便會藉由H<sub>2</sub>氣體來改質TiN的分子層。又，由於會在沖淨時進行H<sub>2</sub>氣體之處理，故不會使產率下降而可進行改質處理。又，可以任意流量來供給H<sub>2</sub>氣體之流量，而可藉由供給大流量的H<sub>2</sub>氣體來在短時間的沖淨工序中進行H<sub>2</sub>

的改質。

此時，透過第1及第2沖淨氣體管線45及65來供給之沖淨氣體的流量較佳地係分別為200~10000sccm，而總計為400~20000sccm，可例如分別為9000sccm而總計為18000sccm。又，透過H<sub>2</sub>氣體管線81來供給之H<sub>2</sub>氣體的流量較佳地係200~10000sccm，可例如為7000sccm。步驟S4之時間較佳地係在0.03~30sec的範圍，可例如為0.3sec。

會與步驟S4一併進行，而從NH<sub>3</sub>氣體供給源64來將NH<sub>3</sub>氣體供給至NH<sub>3</sub>氣體管線61，藉由關閉閥V4及V5，來將NH<sub>3</sub>氣體儲存於氣體儲存槽62，而使氣體儲存槽62內升壓。

藉由進行1循環以上的既定循環之上述般步驟S1~S4，便可得到既定膜厚的被改質後TiN膜。亦即，由於本實施形態中，係以形成有TiN的分子層後的沖淨工序(步驟S4)，於H<sub>2</sub>氣體氛圍下進行退火，故會使TiN結晶粒變大，而藉由進行上述步驟S1~S4既定循環，便可使TiN膜之結晶粒加大。因此，便可得到比阻抗率較低之TiN膜。

如此一來，在成膜出既定膜厚的TiN膜後，便藉由沖淨氣體來沖淨處理容器11內，而使載置台21下降至收授位置，接著開啟閥13，藉由搬送裝置(未圖示)透過搬出入口12來將處理後之晶圓W搬出至真空搬送室(未圖示)。

雖以往會如圖4所示，連續性地供給TiCl<sub>4</sub>氣體及NH<sub>3</sub>氣體的載體氣體，而將載體氣體作為沖淨氣體來加以使用，但卻必須供給對處理容器之沖淨所必要量的載體氣體，而使載體氣體的供給量變多。另一方面，在確保良好的階段覆蓋(披覆性)的情況，會要求增加為原料氣體之TiCl<sub>4</sub>氣體的供給量，而提高處理容器內之原料氣體的分壓，但由於作為沖淨氣體所供給之載體氣體的流量會較多，故在欲提高TiCl<sub>4</sub>氣體的分壓時，便需要增加極多的TiCl<sub>4</sub>氣體的供給量，而使沖淨時間變長，讓產率，亦即生產性下降。又，在增多TiCl<sub>4</sub>氣體之供給量的情況，由於TiCl<sub>4</sub>氣體朝處理容器或配管的附著量會變多，故會使維護頻率變高。進一步地，由於如專利文獻3所示，會與ALD程序另外地進行H<sub>2</sub>氣體之處理，故此部分會使生產性(產率)進一步地下降。



相對於此，由於本實施形態中，係與用以供給TiCl<sub>4</sub>氣體及NH<sub>3</sub>氣體的載體氣體之第1及第2載體氣體管線51及71另外地設置第1及第2沖淨氣體管線45及65，第1及第2沖淨氣體管線45及65係與第1及第2載體氣體管線51及71的閥V3、V7及流量調整部52、72另外地設置有閥V2、V6及流量調整部47、67，故可僅在沖淨時增加沖淨氣體的流量，而無須增加載體氣體之流量。因此，便可不用大幅地增加為原料氣體之TiCl<sub>4</sub>氣體的流量而提高披覆性(階段覆蓋)，並可不讓生產性下降而得到90%以上之良好披覆性(階段覆蓋)。又，由於會在NH<sub>3</sub>氣體供給後再進行用以降低比阻抗的H<sub>2</sub>氣體之處理，故不會對ALD造成影響，且幾乎不會產生H<sub>2</sub>氣體處理所導致之生產性(產率)下降。又，由於可在沖淨時減少載體氣體而供給沖淨氣體及H<sub>2</sub>氣體，故可藉由供給大流量的H<sub>2</sub>氣體來在短時間的沖淨工序中進行H<sub>2</sub>的改質。

進一步地，藉由從壓力上升的狀態之氣體儲存槽46及66來供給沖淨氣體，便會在處理容器11內(處理空間10)以較大的流量，例如較載體氣體之流量要大的流量來供給沖淨氣體，而可在短時間沖淨處理容器11內之TiCl<sub>4</sub>氣體或是NH<sub>3</sub>氣體。因此，便可進一步地提高產率。

另外，在本實施形態中，可進行複數循環之步驟S1~S4，來將最後循環的步驟S4之時間長時間化。此時之時間較佳地係60sec以下。藉此，雖產率多少會下降，但可更加地提高H<sub>2</sub>氣體處理的效果，而可使比阻抗更加地下降。

又，在進行複數次之步驟S1~S4時，可週期性地將步驟S4的時間長時間化。在此情況，雖產率會進一步地下降，但可進一步地提高H<sub>2</sub>氣體處理地效果，而可進一步地使比阻抗下降。

進一步地，雖在步驟S4中，會使用沖淨氣體與H<sub>2</sub>氣體兩者，但由於H<sub>2</sub>氣體亦具有沖淨氣體的機能，故沖淨氣體與H<sub>2</sub>氣體的比例可為任意，亦可全部為H<sub>2</sub>氣體。

再進一步地，本實施形態中，可在TiCl<sub>4</sub>氣體供給後之為沖淨工序的步驟S2中供給H<sub>2</sub>氣體。

接著，便就本實施形態的實施結果來加以說明。

圖5係顯示在步驟S4之NH<sub>3</sub>氣體流通後之沖淨時改變H<sub>2</sub>氣體流量，而反

覆230次循環之步驟S1~S4來成膜出TiN膜時之比阻抗與膜厚之圖式。如該圖所示，得知H<sub>2</sub>氣體流量為2000sccm以上，比阻抗便會下降。

接著，便求取出各種機制的實驗中的配方時間、產率、比阻抗。在此，是各流量500sccm地連續供給為TiCl<sub>4</sub>氣體及NH<sub>3</sub>氣體的載體氣體之N<sub>2</sub>氣體，而使步驟S1之TiCl<sub>4</sub>氣體的流量為150sccm，使步驟S2及S4的為沖淨氣體之N<sub>2</sub>氣體的流量分別為9000sccm，使步驟S3之NH<sub>3</sub>氣體的流量為3800sccm，使步驟S4之H<sub>2</sub>氣體流量為7000sccm，使步驟S1、S2、S3、S4的標準時間分別為0.1sec、0.2sec、0.25sec、0.3sec。然後，便就下述情況來加以進行：不添加H<sub>2</sub>氣體而反覆230次循環的步驟S1~S4的情況(機制1)、於步驟S4添加H<sub>2</sub>氣體而反覆230次循環的步驟S1~S4的情況(機制2)、於步驟S4添加H<sub>2</sub>氣體而反覆229次循環的步驟S1~S4，僅在最後循環使步驟S4的時間為15sec的情況(機制3)、於步驟S4添加H<sub>2</sub>氣體而反覆229次循環的步驟S1~S4，僅在最後循環使步驟S4的時間為60sec的情況(機制4)以及於步驟S4添加H<sub>2</sub>氣體而反覆46次循環的步驟S1~S4，使第47次循環的步驟S4的時間為15sec，反覆5次此47次循環的情況(機制5)。將結果表示於圖6。

圖6中，係顯示各機制中之配方時間、產率(晶圓/h)、比阻抗率( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )、產率下降片數。如該圖所示，確認到於步驟S4添加H<sub>2</sub>氣體的機制2中，係相對於未添加H<sub>2</sub>氣體的機制1，而不會讓產率下降，且會使比阻抗從131  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 下降至117  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。又，關於加長最後循環之步驟S4的時間之機制3、4，確認到雖會對應於其時間而使產率微微下降，但卻會使比阻抗進一步地下降為109  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、104  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。又，關於週期性地加長步驟S4的時間之機制5，雖亦會使比阻抗下降為105  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，但卻會觀察到產率的下降。然而，機制3~5中雖產率會下降，但還在容許範圍。又，關於階段覆蓋係都得到90%以上的良好數值。

#### <成膜方法的第2實施形態>

接著，便就成膜方法的第2實施形態來加以說明。

本實施形態相關之成膜方法係藉由操作規則等所適用的低溫成膜程序，來對微細圖案以不僅高披覆性，還可以高連續性來成膜出2nm以下，進一步地成膜出1nm以下的極薄TiN膜。

首先，與第1實施形態相同，關閉閥V1~V9，在讓載置台21下降至收授位置的狀態下，開啟閥13而藉由搬送裝置(未圖示)來從真空搬送室(未圖示)透過搬出入口12而將晶圓W搬入至處理容器11內，並載置於升降銷20上，再讓搬送裝置退離而關閉閥13。然後，藉由讓載置台21上升至處理位置，來將晶圓W載置於載置台21上。本實施形態中，載置台21會藉由加熱器22來被加熱至400~500°C的範圍之溫度。然後，開啟閥V3、V7、V9，而從第1~第3載體氣體供給源53、73、93透過第1~第3載體氣體管線51、71、91來將載體N<sub>2</sub>氣體供給至處理容器11內，並保持在既定減壓狀態，將晶圓W之溫度控制在400~500°C的範圍，例如450°C。然後，與第1實施形態同樣，進行氣體儲存槽42及62內之升壓。

在此狀態下，便如圖7之氣體供給機制以及圖8之時序圖所示，藉由ALD來成膜出TiN膜。

本實施形態中，係對應於第1實施形態的步驟S1~S4來進行步驟S11~S14。步驟S11~S14中，步驟S11、S13、S13基本上係會與第1實施形態之步驟S1、S3、S4同樣地進行，但步驟S12之TiCl<sub>4</sub>氣體的沖淨步驟係除了沖淨氣體之外還供給H<sub>2</sub>氣體。亦即，本實施形態中，係在為TiCl<sub>4</sub>氣體之沖淨工序的步驟S12及為NH<sub>3</sub>氣體之沖淨工序的步驟S14兩者進行H<sub>2</sub>氣體的供給。

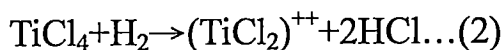
步驟S12及S14的H<sub>2</sub>氣體流量較佳地係200~30000sccm，可例如為7000sccm。

TiCl<sub>4</sub>氣體、NH<sub>3</sub>氣體、載體氣體、沖淨氣體的流量係與第1實施形態相同，步驟S11~S14的時間亦與第1實施形態的步驟S1~S4相同。

可藉由進行1循環以上的既定循環之上述般的步驟S11~S14，來得到既定膜厚被改質後的TiN膜。

操作規則所使用的TiN膜係被要求要藉由低溫成膜，並以不僅高披覆性，還可以高連續性來成膜出2nm以下，進一步地為1nm以下的極薄TiN膜。然而，在使用TiCl<sub>4</sub>氣體作為成膜原料來成膜出TiN膜之情況，由於TiCl<sub>4</sub>彼此會產生電性反彈，故TiCl<sub>4</sub>便不會吸附在基底中本來應吸附之處，而難以提高膜之連續性。相對於此，藉由添加H<sub>2</sub>氣體，而藉由以下述(1)、(2)式之反

應來還原TiCl<sub>4</sub>，便會成為1價離子的(TiCl<sub>3</sub>)<sup>+</sup>或為2價離子的(TiCl<sub>2</sub>)<sup>++</sup>。



由於此(TiCl<sub>3</sub>)<sup>+</sup>及(TiCl<sub>2</sub>)<sup>++</sup>係藉由離子化來活化，故相較於TiCl<sub>4</sub>，相對於基底之吸附力會較高，而可得到連續性高的TiN膜。

本實施形態中，係與用以供給TiCl<sub>4</sub>氣體及NH<sub>3</sub>氣體的載體氣體之第1及第2載體氣體管線51及71另外地設置第1及第2沖淨氣體管線45及65，由於第1及第2沖淨氣體管線45及65係與第1及第2載體氣體管線51及71的閥V3、V7以及流量調整部52、72另外地設置有閥V2、V6以及流量調整部47、67，故可僅在沖淨時增加沖淨氣體之流量，而無須增加載體氣體之流量。因此，便可不用大幅地增加為原料氣體之TiCl<sub>4</sub>氣體的流量，而提高披覆性(階段覆蓋)，並可不使生產性下降，而得到90%以上之良好披覆性(階段覆蓋)。又，由於會在TiCl<sub>4</sub>氣體供給後及NH<sub>3</sub>氣體供給後的沖淨時進行用以提高膜之連續性的H<sub>2</sub>氣體之處理，故不會對ALD造成影響，且幾乎不會產生H<sub>2</sub>氣體處理所導致的生產性(產率)下降。又，由於可在沖淨時減少載體氣體而供給沖淨氣體及H<sub>2</sub>氣體，故可藉由供給大流量的H<sub>2</sub>氣體來在短時間的沖淨工序進行H<sub>2</sub>之改質。

當然，本實施形態中，沖淨氣體亦會藉由從壓力上升後狀態的氣體儲存槽46及66來供給，便可在處理容器11內(處理空間10)以較大的流量，例如較載體氣體之流量要大的流量來供給沖淨氣體，而在短時間內沖淨處理容器11內之TiCl<sub>4</sub>氣體或NH<sub>3</sub>氣體。因此，便可進一步地提高產率。

另外，上述範例中，雖會在TiCl<sub>4</sub>氣體供給後的沖淨工序及NH<sub>3</sub>氣體供給後之沖淨工序兩者中供給H<sub>2</sub>氣體，但在本實施形態中，亦可僅在TiCl<sub>4</sub>氣體供給後之沖淨工序供給H<sub>2</sub>氣體。

接著，便就本實施形態之實驗結果來加以說明。

首先，進行確認H<sub>2</sub>氣體供給之效果的基礎實驗。在此，係在使成膜溫度為460°C，並使用連續供給的載體氣體之N<sub>2</sub>氣體來作為沖淨氣體，且藉由TiCl<sub>4</sub>氣體與NH<sub>3</sub>氣體的ALD來進行TiN膜之成膜時，連續供給H<sub>2</sub>而確認了H<sub>2</sub>氣體的效果。另外，在此係使TiCl<sub>4</sub>氣體供給時間為0.05sec，使TiCl<sub>4</sub>氣體的

沖淨時間為0.2sec，使NH<sub>3</sub>氣體供給時間為0.3sec，使NH<sub>3</sub>氣體的沖淨時間為0.3sec。

膜的連續性會使用Rough Ratio來加以掌握。Rough Ratio係藉由分光橢圓偏振來測量圖9所示之密度不同的Bulk層及Roughness層之2層的膜厚，而顯示密度較小的Roughness層相對於整體膜厚(Roughness層+bulk層)之膜厚的比例。

於圖10及圖11顯示改變H<sub>2</sub>氣體流量而求取出Rough Ratio極小膜厚的結果。圖10係使橫軸為XRF膜厚，使縱軸為Rough ratio，而顯示該等關係之圖式。Rough ratio會在從0而於核生成開始的時間點增加，而成為極大值，並在從此開始慢慢下降的部分使膜的連續性增加。Rough ratio為極小值的膜厚之Rough ratio極小膜厚為表示連續性程度的1個指標。圖11係顯示H<sub>2</sub>氣體流量與Rough ratio極小膜厚的關係之圖式，縱軸係以未供給H<sub>2</sub>氣體的情況為基準，而作為Rough ratio極小膜厚的變化量來加以表示。如該等圖式所示，確認到依照H<sub>2</sub>氣體流量增加，Rough ratio極小膜厚則會減少，而改善膜之連續性。

圖12係顯示各H<sub>2</sub>流量中之膜厚與比阻抗的關係之圖式，而確認到藉由增加H<sub>2</sub>氣體的供給量，來使比阻抗下降。

接著，便就下述情況，來求取出Rough ratio極小膜厚：使成膜溫度為460℃，並使用連續供給為載體氣體的N<sub>2</sub>氣體來作為沖淨氣體，且不添加H<sub>2</sub>氣體而藉由TiCl<sub>4</sub>氣體與NH<sub>3</sub>氣體的ALD來成膜出TiN膜的情況(樣品1)、除了連續供給為載體氣體的N<sub>2</sub>氣體之外，還在沖淨時供給為沖淨氣體之N<sub>2</sub>，且不添加H<sub>2</sub>氣體而藉由TiCl<sub>4</sub>氣體與NH<sub>3</sub>氣體的ALD來成膜出TiN膜的情況(樣品2)、除了連續供給為載體氣體的N<sub>2</sub>氣體之外，還在沖淨時供給為沖淨氣體之N<sub>2</sub>，且在沖淨時添加H<sub>2</sub>氣體而藉由TiCl<sub>4</sub>氣體與NH<sub>3</sub>氣體的ALD來成膜出TiN膜的情況(樣品3)。另外，在此，係使TiCl<sub>4</sub>氣體供給時間為0.05sec，使TiCl<sub>4</sub>氣體的沖淨時間為0.2sec，使NH<sub>3</sub>氣體供給時間為0.3sec，使NH<sub>3</sub>氣體的沖淨時間為0.3sec。

樣品1中，係使TiCl<sub>4</sub>氣體流量為50sccm，使NH<sub>3</sub>氣體流量為2700sccm，使為載體氣體之N<sub>2</sub>氣體的流量分別為3000sccm。樣品2中，係使TiCl<sub>4</sub>氣體流

量為140sccm，使NH<sub>3</sub>氣體流量為7000sccm，使為載體氣體之N<sub>2</sub>氣體的流量分別為3000sccm，使為沖淨氣體之N<sub>2</sub>氣體的流量分別為9000sccm。樣品3中，除了使H<sub>2</sub>氣體的流量為10000sccm以外都與樣品2相同。

於圖13顯示其結果。相對於使用載體氣體來作為沖淨氣體，而未添加H<sub>2</sub>氣體的樣品1以及與載體氣體另外地使用沖淨氣體，而未添加H<sub>2</sub>氣體的樣品2係Rough ratio極小膜厚會分別為2.13nm、1.88nm，在沖淨時添加H<sub>2</sub>氣體的樣品3係Rough ratio極小膜厚會進一步地減少為1.8nm。藉此，確認到在本實施形態中膜的連續性會被改善。

### <第3實施形態>

接著，便就成膜方法的第3實施形態來加以說明。

本實施形態相關之成膜方法係藉由H<sub>2</sub>氣體的添加，來抑制TiCl<sub>4</sub>氣體所導致之TiN的自體蝕刻，以達成膜厚均勻性。

以得到比阻抗較低之TiN膜為目的，便會有被要求要以例如700°C左右的高溫來成膜出TiN膜的情況，在此般高溫中，為了得到高階段覆蓋，便需要使為Ti原料的TiCl<sub>4</sub>氣體之流量為50~270sccm，例如為270sccm的較大流量。

然而，在以大流量來供給TiCl<sub>4</sub>氣體時，便會觀察到TiN膜之膜厚在中央部較薄，而使膜厚面內均勻性惡化的現象。探討此原因的結果，了解到是因為TiCl<sub>4</sub>氣體為蝕刻性較高的氣體，而藉由以上述般之大流量來供給TiCl<sub>4</sub>氣體，便會因TiCl<sub>4</sub>氣體而使所成膜出之TiN膜進行自體蝕刻，且其蝕刻效果在晶圓W中央部較大之故。

實際使用圖1之裝置，而以溫度：700°C，壓力：5Torr(666Pa)，TiCl<sub>4</sub>氣體流量：50sccm，NH<sub>3</sub>氣體流量：3500sccm的條件來成膜出TiN膜後，在700°C下來將TiCl<sub>4</sub>氣體的流量改變為50sccm、80sccm、180sccm、270sccm，而反覆300次循環之TiCl<sub>4</sub>氣體供給0.05sec，沖淨(N<sub>2</sub>氣體流量：各管線為7000sccm)0.8sec的循環，來蝕刻TiN膜。於圖14顯示其結果。圖14係顯示各TiCl<sub>4</sub>流量中之晶圓徑向位置與TiN膜的蝕刻量之關係的圖式。如該圖所示，確認到隨著TiCl<sub>4</sub>氣體流量增大，蝕刻量亦會增加，且中心部會被蝕刻較多。由此看來，在將TiCl<sub>4</sub>氣體流量大流量化時的膜厚面內均勻性之惡化應該是

TiCl<sub>4</sub>氣體的蝕刻影響。

接著，在以相同條件來成膜出TiN膜後，將蝕刻時之TiCl<sub>4</sub>氣體的流量固定為270sccm，而將溫度改變為400°C、500°C、600°C、700°C，進行300次循環的相同蝕刻循環來確認蝕刻量。圖15係顯示此時之晶圓徑向位置與TiN膜的蝕刻量之關係的圖式。由此圖看來，確認到僅在700°C時蝕刻會變得明顯，而到600°C為止並不會產生蝕刻，倒不如說是有增膜的情況。

接著，除了改變一部分裝置構成之外，都以相同條件來成膜出TiN膜後，將蝕刻時之TiCl<sub>4</sub>氣體的流量固定為270sccm，而將溫度改變為625°C、650°C、675°C、700°C，進行300次循環的相同蝕刻循環來確認蝕刻量。圖16係顯示此時之晶圓徑向位置與TiN膜的蝕刻量之關係的圖式。由此圖看來，得知TiCl<sub>4</sub>氣體所導致之蝕刻影響會從625°C開始產生，而隨著溫度上升來增大。

接著，使用與圖16情況相同的裝置，而以相同條件來成膜出TiN膜後，使溫度：700°C，使TiCl<sub>4</sub>氣體流量：270sccm，而確認在將上述蝕刻循環改變為100次循環、200次循環、300次循環時的蝕刻量。圖17係顯示此時之晶圓徑向位置與TiN膜的蝕刻量之關係的圖式。由此圖看來，得知TiCl<sub>4</sub>氣體的蝕刻影響在循環次數較少的情況會較小，而隨著循環次數增加而變大。

本實施形態中，係藉由H<sub>2</sub>氣體添加來抑制隨著此般TiCl<sub>4</sub>氣體流量增大的蝕刻作用。

就確認此般情事的實驗結果來加以說明。

在此，係使用與圖16之情況相同的裝置，就下述情況來確認蝕刻量：以相同條件來成膜出TiN膜後，反覆300次循環之溫度：700°C，TiCl<sub>4</sub>氣體流量：270sccm，TiCl<sub>4</sub>氣體供給為0.05sec，沖淨(N<sub>2</sub>氣體流量：各管線為7000sccm)為0.8sec的循環，來蝕刻TiN膜的情況(在TiN膜成膜時未添加H<sub>2</sub>)，以及在將沖淨時，除了於N<sub>2</sub>氣體(流量：各管線為7000sccm)進一步地添加H<sub>2</sub>氣體(流量：7000sccm)以外，都以相同條件來成膜出之TiN膜反覆300次循環之溫度：700°C，TiCl<sub>4</sub>氣體流量：270sccm，TiCl<sub>4</sub>氣體供給為0.05sec，沖淨(N<sub>2</sub>氣體流量：各管線為7000sccm)為0.85sec的循環，來蝕刻TiN膜的情況(在TiN膜成膜時有添加H<sub>2</sub>)。圖18係顯示此時之晶圓徑向位置與TiN膜的蝕刻

量之關係的圖式。由此圖看來，確認到藉由在TiN成膜時添加H<sub>2</sub>氣體，便可抑制TiN膜之蝕刻。

根據上述實驗結果，本實施形態中，較佳地係以溫度：625°C以上，TiCl<sub>4</sub>氣體流量：50~270sccm的條件來在與第1實施形態或第2實施形態相同的機制添加H<sub>2</sub>氣體，以成膜出TiN膜。

具體而言，首先，與第1及第2實施形態同樣，關閉閥V1~V9，在讓載置台21下降至收授位置的狀態下，開啟閥13而藉由搬送裝置(未圖示)來從真空搬送室(未圖示)透過搬出入口12而將晶圓W搬入至處理容器11內，並載置於升降銷20上，再讓搬送裝置退離而關閉閥13。然後，藉由讓載置台21上升至處理位置，來將晶圓W載置於載置台21上。本實施形態中，載置台21會藉由加熱器22來被加熱至625~740°C的範圍之溫度。然後，開啟閥V3、V7、V9，而從第1~第3載體氣體供給源53、73、93透過第1~第3載體氣體管線51、71、91來將載體N<sub>2</sub>氣體供給至處理容器11內，並保持在既定減壓狀態，將晶圓W之溫度控制在625~740°C的範圍，例如700°C。然後，與第1及第2實施形態同樣，進行氣體儲存槽42及62內之升壓。

在此狀態下，例如第1實施形態中之圖2的氣體供給機制及圖3之時序圖，或是第2實施形態中之圖7的氣體供給機制及圖8之時序圖所示，藉由ALD來成膜出TiN膜。亦即，本實施形態中，會反覆TiCl<sub>4</sub>氣體的供給、TiCl<sub>4</sub>氣體的沖淨、NH<sub>3</sub>氣體的供給、NH<sub>3</sub>氣體的沖淨來成膜出既定膜厚的TiN膜，在此時，可僅在NH<sub>3</sub>氣體供給後之沖淨步驟進行H<sub>2</sub>氣體的供給，亦可在TiCl<sub>4</sub>氣體供給後及NH<sub>3</sub>氣體供給後的兩者沖淨步驟供給H<sub>2</sub>氣體。

此時之H<sub>2</sub>氣體流量較佳地係200~30000sccm，可例如為7000sccm。

TiCl<sub>4</sub>氣體、NH<sub>3</sub>氣體、載體氣體、沖淨氣體的流量係與第1實施形態及第2實施形態相同，該等工序之時間亦與第1實施形態及第2實施形態之步驟S1~S4及步驟S11~S14相同。

由於本實施形態中，會藉由上述般之工序，即便在成膜溫度較高，且TiCl<sub>4</sub>氣體流量為大流量的情況，仍會在沖淨時供給H<sub>2</sub>氣體來抑制TiCl<sub>4</sub>氣體的蝕刻作用，故可確保高生產性，且得到高披覆性之膜，並可使TiN膜之膜厚成為均勻。



<其他適用>

以上，雖已就本發明之實施形態來加以說明，但本發明並不限於上述實施形態，而可在本發明之技術思想的範圍內進行各種改變。

例如，上述實施形態中，雖已就使用TiCl<sub>4</sub>氣體作為原料氣體，使用NH<sub>3</sub>氣體作為反應氣體來成膜出TiN膜的情況加以說明，但Ti原料氣體及反應氣體並不限於此。

又，上述實施形態中，雖已就藉由Ti原料氣體及作為反應氣體的氮化氣體來成膜出TiN膜的情況加以說明，但所成膜出之膜只要為藉由原料氣體與反應氣體來形成膜者的話便不特別限制，而可適用於例如WN膜、W膜、TiON膜、SiN膜等的各種膜之成膜。

進一步地，本實施形態中，雖已就使用N<sub>2</sub>氣體來作為載體氣體及沖淨氣體來使用的非活性氣體的範例來加以表示，但不限於N<sub>2</sub>氣體，亦可使用Ar氣體或He氣體般之稀有氣體等的其他非活性氣體。

再進一步地，上述實施形態中，雖已顯示使用H<sub>2</sub>氣體來作為具有相對於TiN膜而使比阻抗下降之機能、改善膜的連續性之機能的添加氣體之範例，但不限於此，只要為能對膜帶來既定機能的添加氣體的話即可，而不限於H<sub>2</sub>氣體，還可使用O<sub>2</sub>氣體、NH<sub>3</sub>氣體、BCl<sub>3</sub>氣體、SiH<sub>4</sub>氣體、SiHCl<sub>2</sub>氣體等的各種氣體。

## 【符號說明】

- 1...成膜裝置
- 2...氣體供給機構
- 10...處理空間
- 11...處理容器
- 17...排氣導管
- 21...載置台
- 34...排氣管
- 37...真空泵

- 41...TiCl<sub>4</sub>氣體管線
- 42、46、62、66、82...氣體儲存槽
- 44...TiCl<sub>4</sub>氣體供給源
- 45、65...沖淨氣體管線
- 48、68...沖淨氣體供給源
- 51、71、91...載體氣體管線
- 53、73...載體氣體供給源
- 61...NH<sub>3</sub>氣體供給管線
- 64...NH<sub>3</sub>氣體供給源
- 81...H<sub>2</sub>氣體管線
- 84...H<sub>2</sub>氣體供給源
- 100...控制部
- V1~V9...閥
- W...半導體晶圓

201907046

## 發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

## 【發明名稱】(中文/英文)

成膜方法及成膜裝置

## 【中文】

提供一種可確保高生產性，且得到高披覆性之膜，並可進行具有既定機能的添加氣體之供給的技術。

實施既定循環的下述步驟：將被處理基板配置於處理容器內，而透過第1載體氣體流道及第2載體氣體流道來將載體氣體持續供給至處理容器內，並透過原料氣體流道來將原料氣體供給至處理容器內之步驟；透過與載體氣體另外設置之沖淨氣體流道來將沖淨氣體供給至處理容器內，以沖淨原料氣體之步驟；透過反應氣體流道來將反應氣體供給至處理容器內之步驟；以及透過沖淨氣體流道來將沖淨氣體供給至處理容器內，以沖淨反應氣體之步驟；藉由沖淨原料氣體之步驟以及沖淨反應氣體之步驟的至少一者來供給具有既定機能的添加氣體，以作為沖淨氣體的至少一部分。

## 【英文】

無

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：圖2。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

## 申請專利範圍

1. 一種成膜方法，係使用成膜裝置來成膜出既定膜之成膜方法，其中該成膜裝置係具有：

處理容器，係收納有被處理基板；

氣體供給機構，係供給用以在被處理基板成膜出該既定膜之原料氣體及反應氣體、將該等搬送至該處理容器之載體氣體以及沖淨該處理容器內之沖淨氣體；以及

排氣機構，係將該處理容器內排氣，以將該處理容器內保持在真空氛圍；

該氣體供給機構係具有：

原料氣體流道，係用以將該原料氣體供給至該處理容器內；

反應氣體流道，係用以將該反應氣體供給至該處理容器內；

第1載體氣體流道以及第2載體氣體流道，係分別連接於該原料氣體流道以及該反應氣體流道，而用以供給該原料氣體與該反應氣體的載體氣體；

沖淨氣體流道，係與該第1載體氣體流道以及該第2載體氣體流道另外設置，而與該第1載體氣體與該第2載體氣體各別地流量控制來將沖淨該處理容器內之沖淨氣體供給至該處理容器內；

添加氣體流道，係供給對該既定膜具有既定機能的添加氣體；以及

開閉閥，係分別獨立開閉該原料氣體流道、該反應氣體流道、該第1及第2載體氣體流道、該沖淨氣體流道以及該添加氣體流道；

該成膜方法在將被處理基板配置於該處理容器內之狀態下，係包含：

第1工序，係透過該第1載體氣體流道以及該第2載體氣體流道來將載體氣體持續供給至該處理容器內；

第2工序，係透過該原料氣體流道來將該原料氣體供給至該處理容器內，而使該原料氣體吸附於該被處理基板之表面；

第3工序，係停止該原料氣體之供給，而透過該沖淨氣體流道來將沖淨氣體供給至該處理容器內，以沖淨原料氣體；

第4工序，係透過該反應氣體流道來將該反應氣體供給至該處理容器內，以使該原料氣體與該反應氣體反應；以及

第5工序，係停止該反應氣體之供給，而透過該沖淨氣體流道來將沖淨氣體供給至該處理容器內，以沖淨反應氣體；

實施該第2工序到該第5工序既定循環；

以沖淨該原料氣體的第3工序以及沖淨該反應氣體的第5工序之任一者或是兩者，透過該添加氣體流道供給具有該既定機能之添加氣體來作為該沖淨氣體之至少一部份。

2. 如申請專利範圍第1項之成膜方法，其係在該沖淨氣體流道具有儲存該沖淨氣體之氣體儲存部，在將該沖淨氣體儲存於該氣體儲存部而使該氣體儲存部內升壓後，便開啟該沖淨氣體流道所設置之該閥，以將該沖淨氣體供給至該處理容器。

3. 如申請專利範圍第1或2項之成膜方法，其中該沖淨氣體流道係具有連接於該原料氣體流道之第1沖淨氣體流道以及連接於該反應氣體流道之第2沖淨氣體流道，在沖淨該原料氣體之第3工序以及沖淨該反應氣體之第5工序時，便會透過該第1沖淨氣體流道與該第2沖淨氣體流道來供給該沖淨氣體。

4. 如申請專利範圍第1或2項之成膜方法，其中該原料氣體係 $TiCl_4$ 氣體，該反應氣體係 $NH_3$ 氣體，該既定膜係TiN膜。

5. 如申請專利範圍第4項之成膜方法，其中該添加氣體係 $H_2$ 氣體。

6. 如申請專利範圍第5項之成膜方法，其中成膜時之溫度為 $400\sim 750$  °C，會在沖淨該反應氣體的第5工序時供給作為該添加氣體之 $H_2$ 氣體，該 $H_2$ 氣體係具有使該TiN膜之比阻抗下降的機能。

7. 如申請專利範圍第6項之成膜方法，其係使該第2工序至該第5工序反覆複數循環，來將最後循環的該第5工序之時間長時間化。

8. 如申請專利範圍第6項之成膜方法，其係使該第2工序至該第5工序反覆複數循環，來週期性地將該第5工序長時間化。

9. 如申請專利範圍第5項之成膜方法，其中成膜時之溫度為 $400\sim 500$  °C，會在沖淨該原料氣體之第3工序以及沖淨該反應氣體的第5工序時供給作為該添加氣體之 $H_2$ 氣體，該 $H_2$ 氣體係具有改善該TiN膜之連續性的機能。

10. 如申請專利範圍第5項之成膜方法，其中作為該添加氣體之 $H_2$ 氣體

會僅在沖淨該反應氣體的第5工序時，或在沖淨該原料氣體之第3工序以及沖淨該反應氣體的第5工序兩者時加以供給，該H<sub>2</sub>氣體係具有抑制TiCl<sub>4</sub>之蝕刻作用的機能。

11. 如申請專利範圍第10項之成膜方法，其中成膜時之溫度會在625~740°C的範圍。

12. 如申請專利範圍第10項之成膜方法，其中TiCl<sub>4</sub>氣體的流量會在50~270sccm的範圍。

13. 一種成膜裝置，係具有：

處理容器，係收納有被處理基板；

氣體供給機構，係供給用以在被處理基板成膜出既定膜之原料氣體及反應氣體、將該等搬送至該處理容器之載體氣體以及沖淨該處理容器內之沖淨氣體；

排氣機構，係將該處理容器內排氣，以將該處理容器內保持在真空氛圍；以及

控制部，係控制該氣體供給機構與該排氣機構；

該氣體供給機構係具有：

原料氣體流道，係用以將該原料氣體供給至該處理容器內；

反應氣體流道，係用以將該反應氣體供給至該處理容器內；

第1載體氣體流道以及第2載體氣體流道，係分別連接於該原料氣體流道以及該反應氣體流道，而用以供給該原料氣體與該反應氣體的載體氣體；

沖淨氣體流道，係與該第1載體氣體流道以及該第2載體氣體流道另外設置，而與該第1載體氣體與該第2載體氣體各別地流量控制來將沖淨該處理容器內之沖淨氣體供給至該處理容器內；

添加氣體流道，係供給對該既定膜具有既定機能的添加氣體；以及

開閉閥，係分別獨立開閉該原料氣體流道、該反應氣體流道、該第1及第2載體氣體流道、該沖淨氣體流道以及該添加氣體流道；

該控制部係會以下述方式來進行控制，

在將被處理基板配置於該處理容器內之狀態下，包含：

第1工序，係透過該第1載體氣體流道以及該第2載體氣體流道來將載體

氣體持續供給至該處理容器內；

第2工序，係透過該原料氣體流道來將該原料氣體供給至該處理容器內，而使該原料氣體吸附於該被處理基板之表面；

第3工序，係停止該原料氣體之供給，而透過該沖淨氣體流道來將沖淨氣體供給至該處理容器內，以沖淨原料氣體；

第4工序，係透過該反應氣體流道來將該反應氣體供給至該處理容器內，以使該原料氣體與該反應氣體反應；以及

第5工序，係停止該反應氣體之供給，而透過該沖淨氣體流道來將沖淨氣體供給至該處理容器內，以沖淨反應氣體；實施該第2工序到該第5工序既定循環；

以沖淨該原料氣體的第3工序以及沖淨該反應氣體的第5工序之任一者或是兩者，透過該添加氣體流道供給具有該既定機能之添加氣體來作為該沖淨氣體之至少一部份。



圖式

圖 1

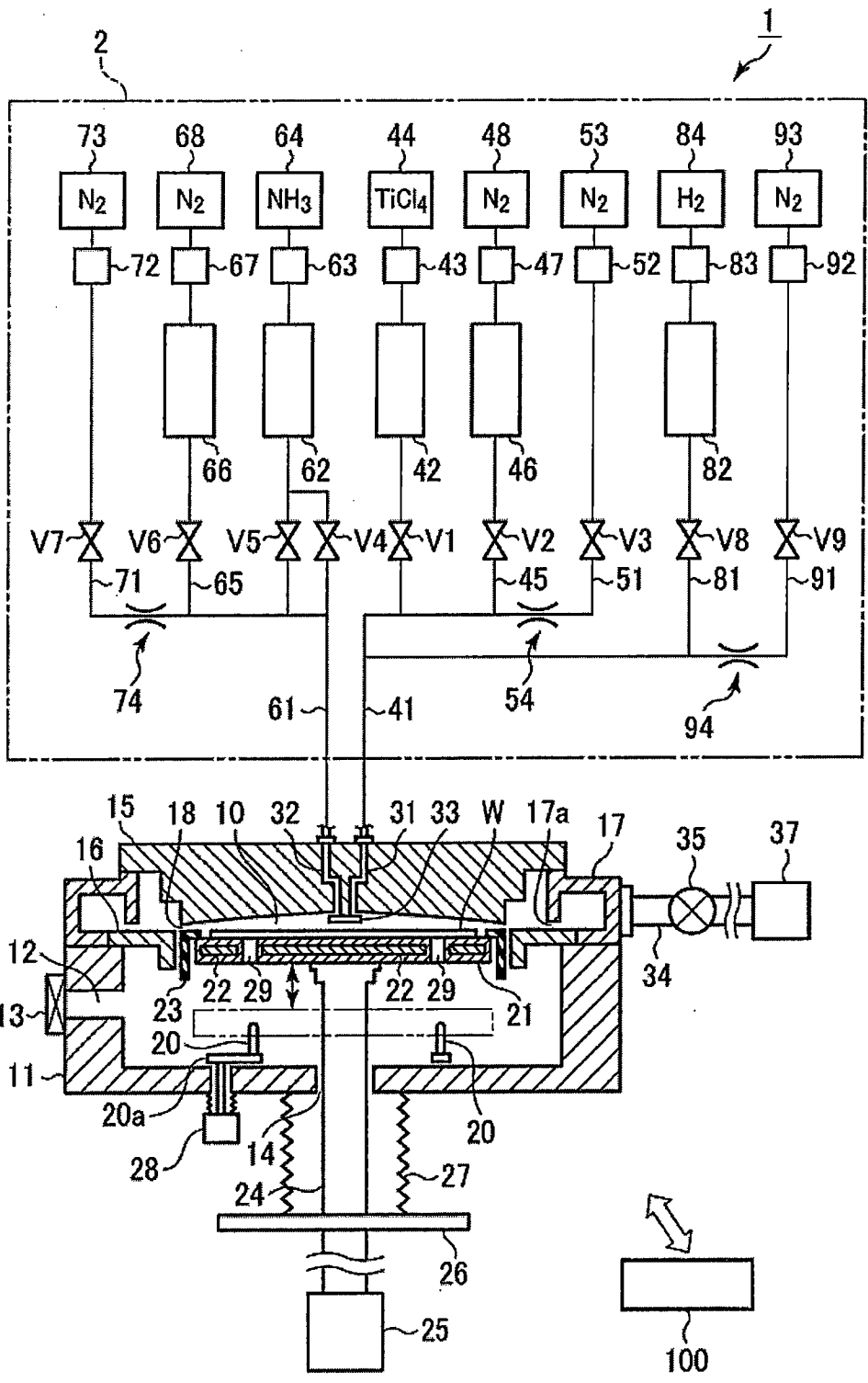


圖 2

	步驟 S1 (TiCl <sub>4</sub> )	步驟 S2 沖淨	步驟 S3 (NH <sub>3</sub> )	步驟 S4 沖淨
TiCl <sub>4</sub> 氣體 (TiCl <sub>4</sub> 氣體管線 41) 閥 V1	↑			
載體 N <sub>2</sub> 氣體 (第 1 載體氣體管線 51) 閥 V3				↑
沖淨 N <sub>2</sub> 氣體 (第 1 沖淨氣體管線 45) 閥 V2		↑		↑
NH <sub>3</sub> 氣體 (NH <sub>3</sub> 氣體管線 61) 閥 V4、V5			↑	
載體 N <sub>2</sub> 氣體 (第 2 載體氣體管線 71) 閥 V7				↑
沖淨 N <sub>2</sub> 氣體 (第 2 沖淨氣體管線 65) 閥 V6		↑		↑
H <sub>2</sub> 氣體 (H <sub>2</sub> 氣體管線 81) 閥 V8				↑
載體 N <sub>2</sub> 氣體 (第 3 載體氣體管線 91) 閥 V9				↑

既定循環

圖 3

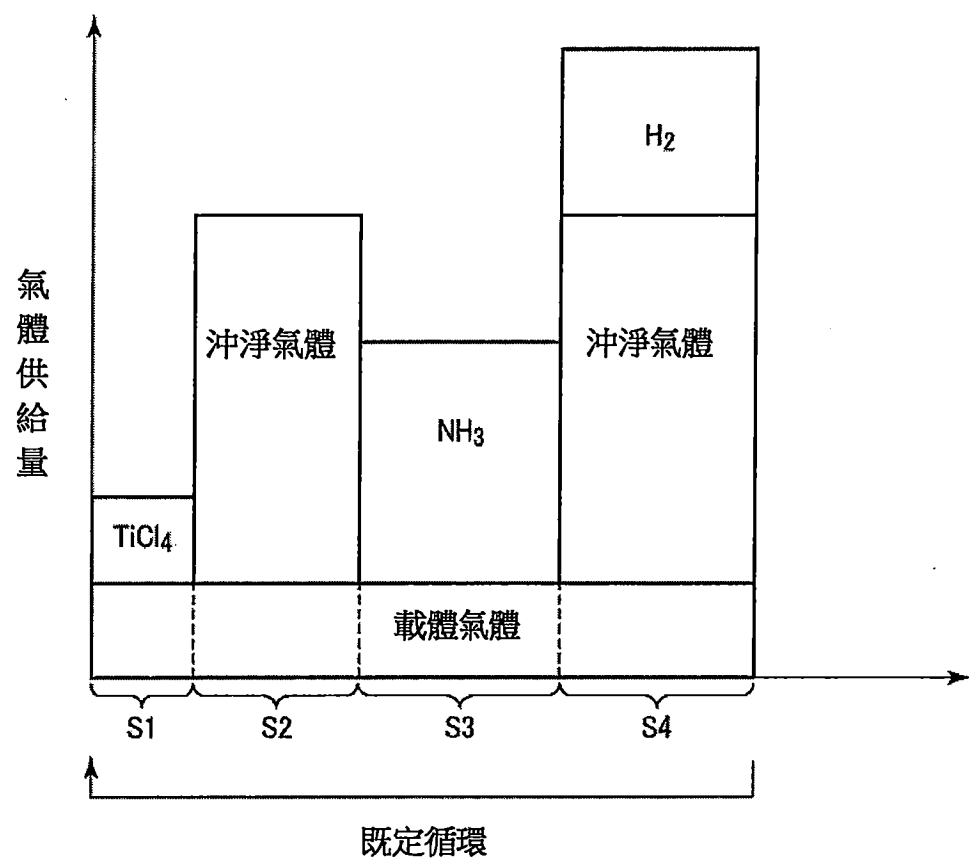


圖 4

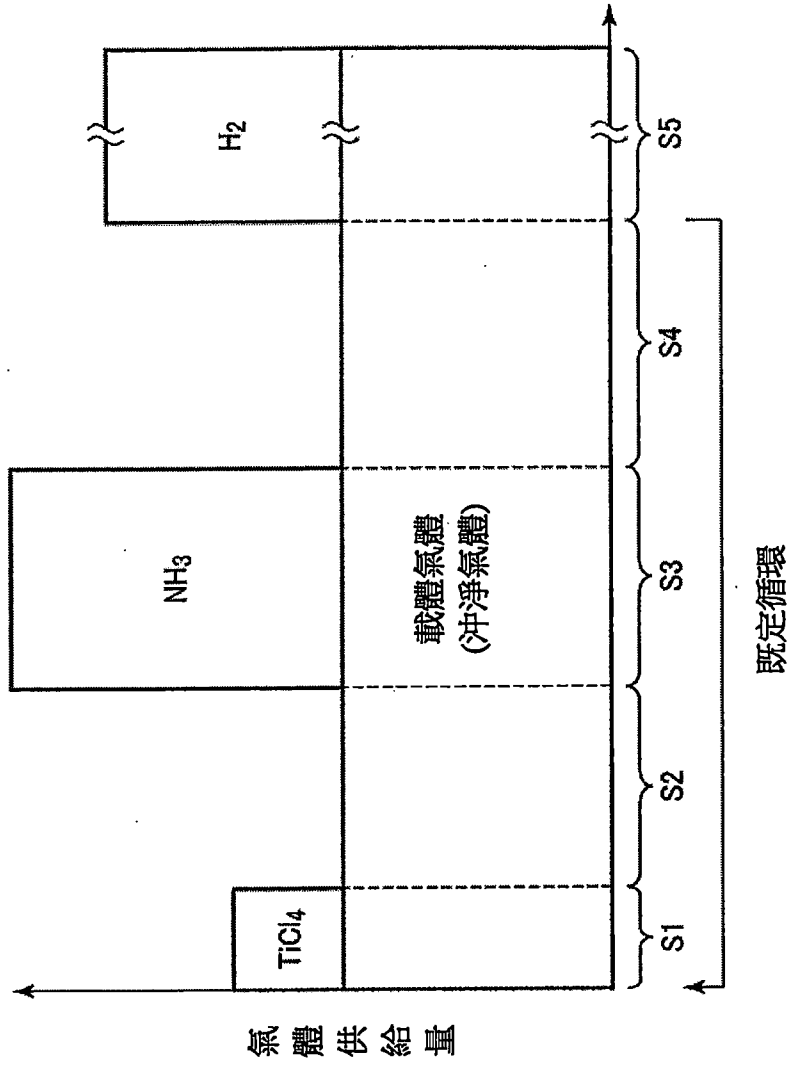
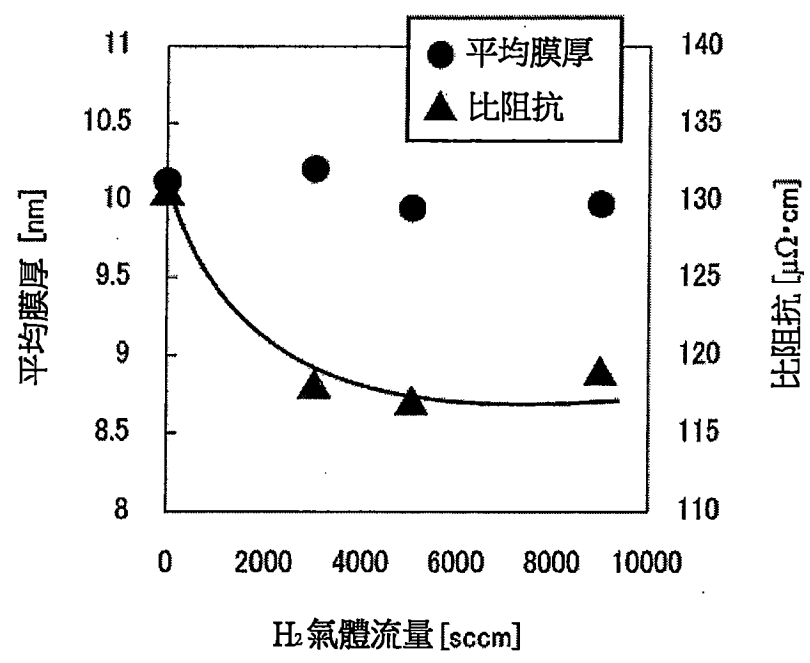


圖 5



機制	配方時間 (膜厚 10nm)	產率 (晶圓/h)	比阻抗 ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	產率 下降片數
機制 1 以往 ALD(未添加 $\text{H}_2$ )x230 次循環	291	11.7	131	0
機制 2 ( $\text{NH}_3$ 沖淨/ $\text{H}_2$ 流通) x230 次循環	291	11.7	117	0
機制 3 ( $\text{NH}_3$ 沖淨/ $\text{H}_2$ 流通) x230 次循環 最後 15sec	306	11.2	109	-0.5
機制 4 ( $\text{NH}_3$ 沖淨/ $\text{H}_2$ 流通) x230 次循環 最後 60sec	351	9.8	104	-1.9
機制 5 ( $\text{NH}_3$ 沖淨/ $\text{H}_2$ 流通) x47 次循環 最後 15sec x5 次	370	9.3	105	-2.3

圖 7

步驟 S11 (TiCl <sub>4</sub> )	步驟 S12 沖淨	步驟 S13 (NH <sub>3</sub> )	步驟 S14 沖淨
TiCl <sub>4</sub> 氣體 (TiCl <sub>4</sub> 氣體管線 41) 閥 V1			
載體 N <sub>2</sub> 氣體 (第 1 載體氣體管線 51) 閥 V3			
沖淨 N <sub>2</sub> 氣體 (第 1 沖淨氣體管線 45) 閥 V2			
NH <sub>3</sub> 氣體 (NH <sub>3</sub> 氣體管線 61) 閥 V4、V5			
載體 N <sub>2</sub> 氣體 (第 2 載體氣體管線 71) 閥 V7			
沖淨 N <sub>2</sub> 氣體 (第 2 沖淨氣體管線 65) 閥 V6			
H <sub>2</sub> 氣體 (H <sub>2</sub> 氣體管線 81) 閥 V8			
載體 N <sub>2</sub> 氣體 (第 3 載體氣體管線 91) 閥 V9			

既定循環

圖 8

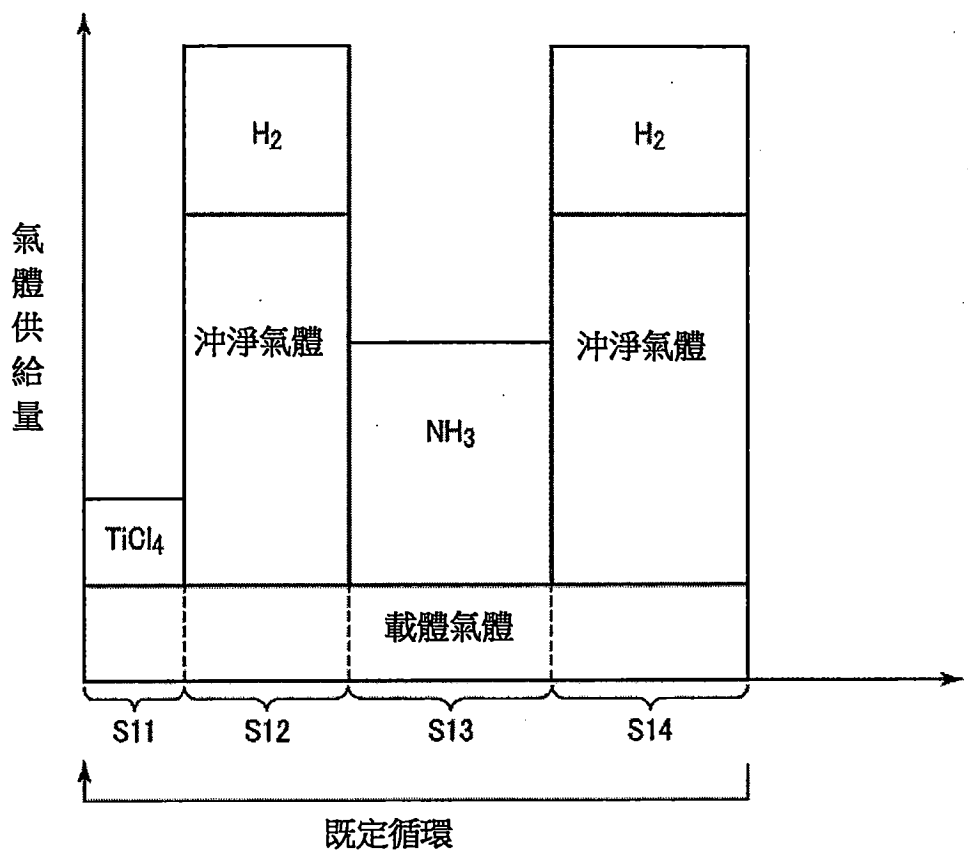
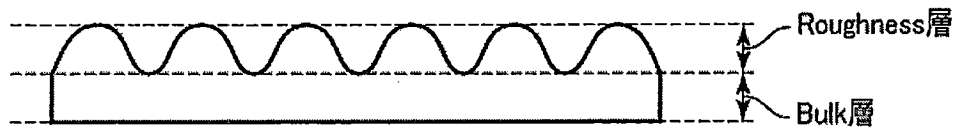




圖 9



$$\text{Rough Ratio} = \frac{\text{Roughness 層的膜厚}}{\text{Roughness 層的膜厚} + \text{Bulk 層的膜厚}}$$

圖 10

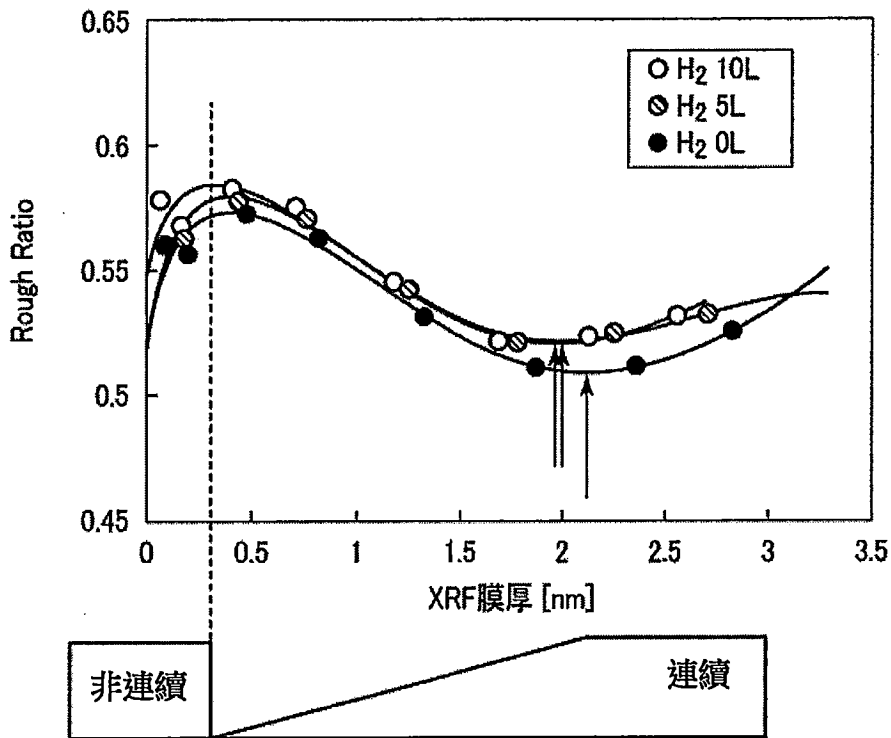


圖 11

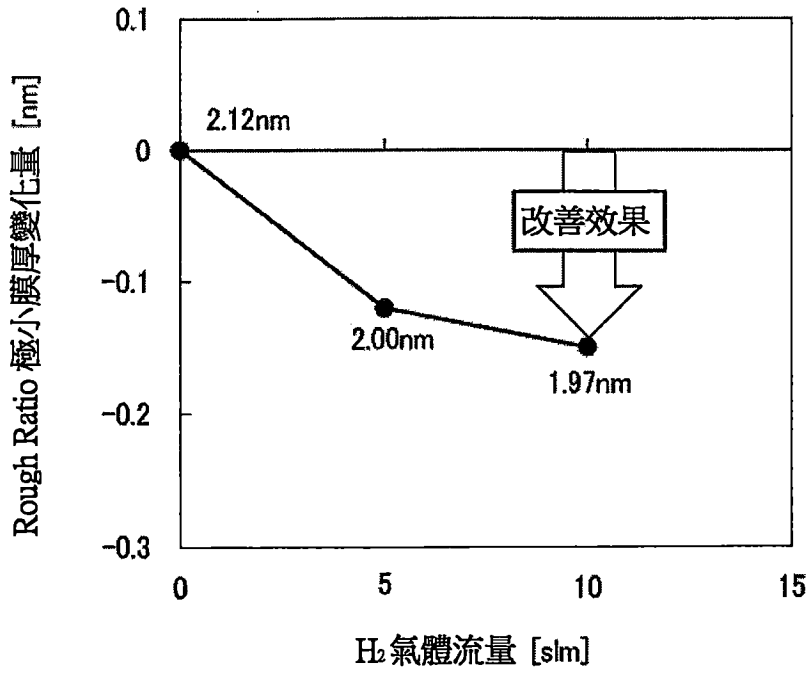


圖 12

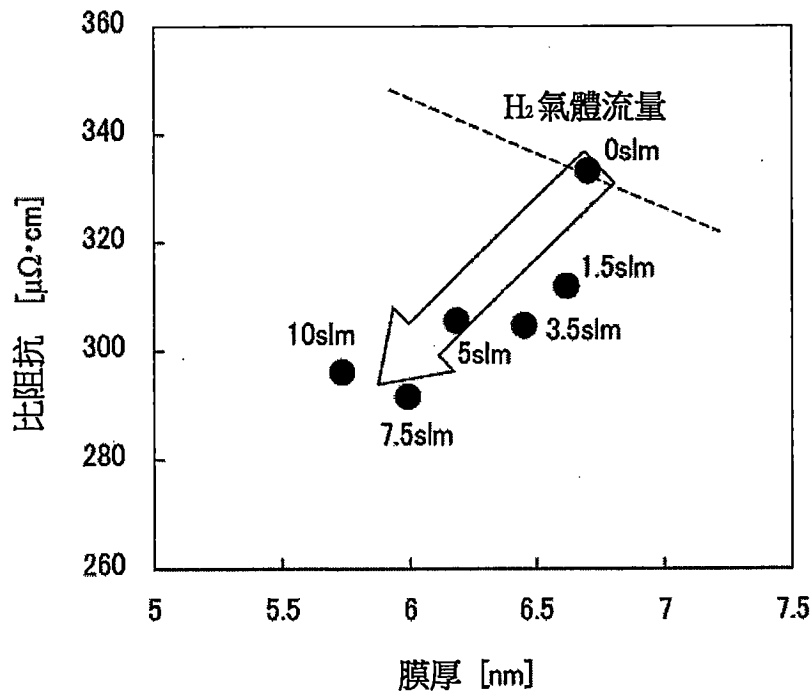


圖 13

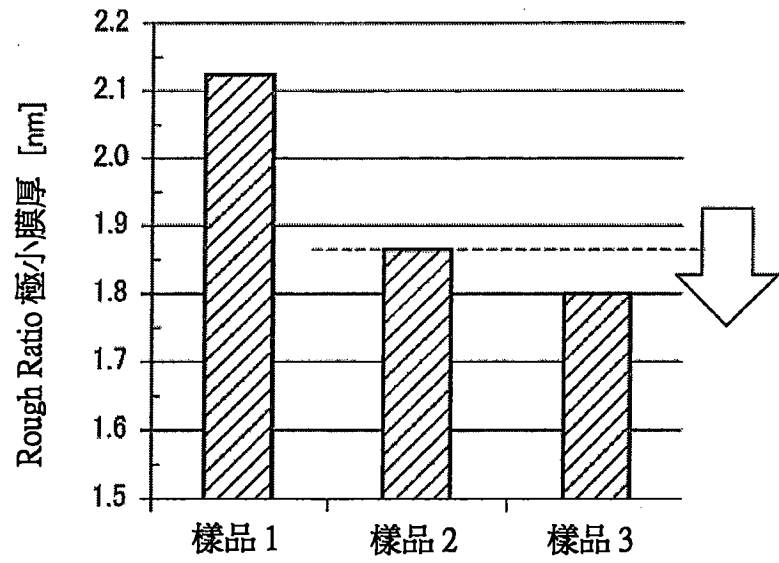


圖 14

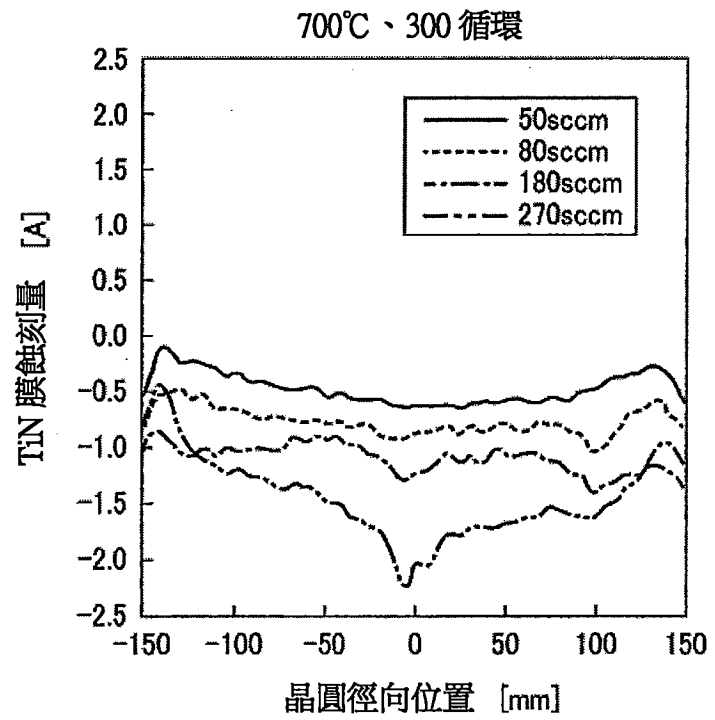


圖 15

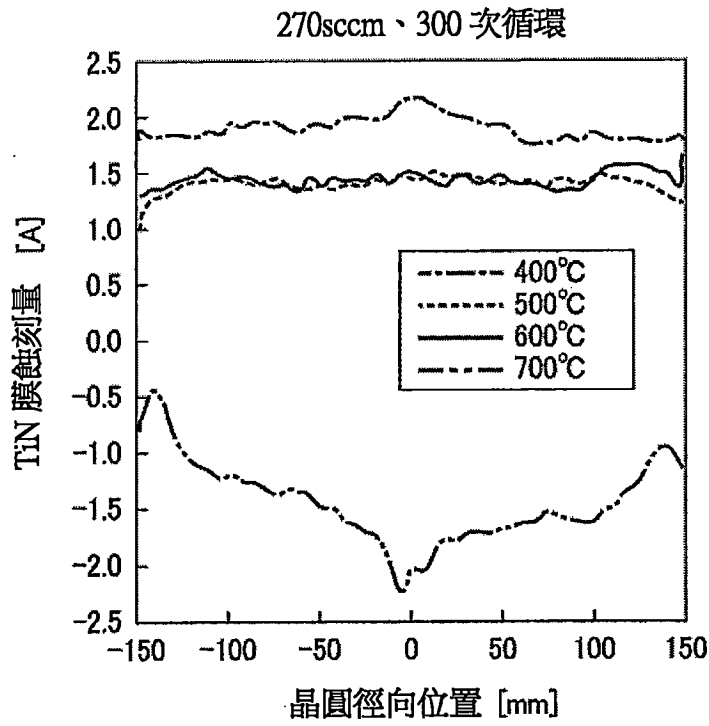


圖 16

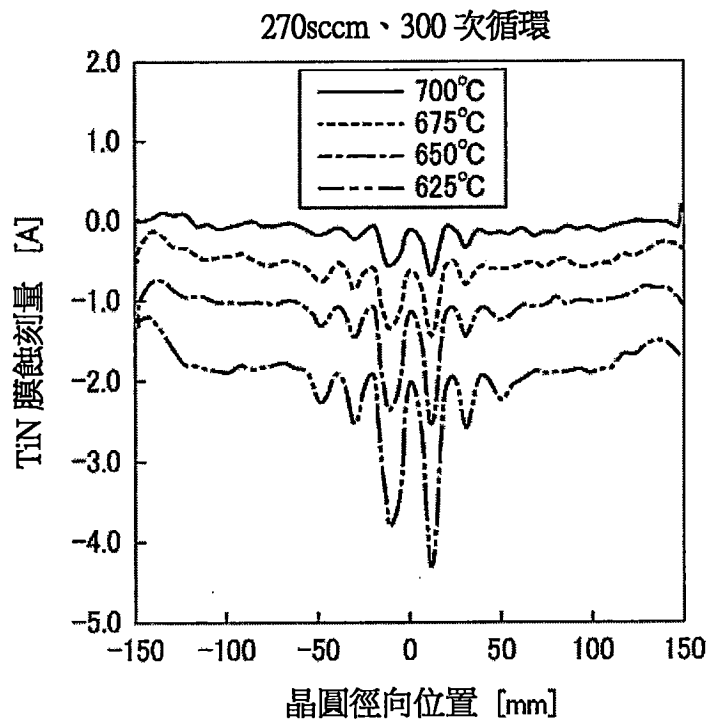


圖 17

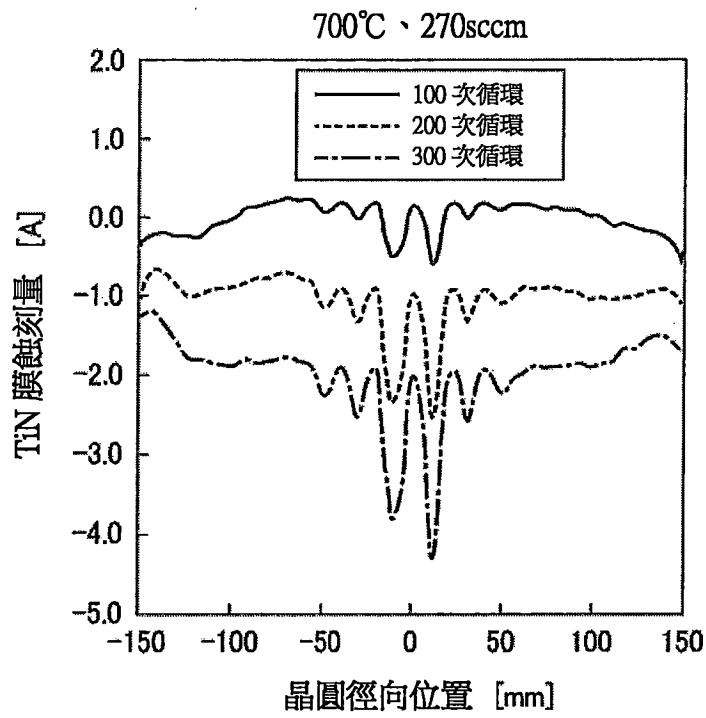


圖 18

