

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4727667号
(P4727667)

(45) 発行日 平成23年7月20日(2011.7.20)

(24) 登録日 平成23年4月22日(2011.4.22)

| | | | |
|-----------------------|------------------|---------|--------|
| (51) Int.Cl. | | F I | |
| C 2 3 C 16/56 | (2006.01) | C 2 3 C | 16/56 |
| C 2 3 C 16/36 | (2006.01) | C 2 3 C | 16/36 |
| H O 1 L 21/285 | (2006.01) | H O 1 L | 21/285 |
| C 2 3 C 16/34 | (2006.01) | C 2 3 C | 16/34 |

請求項の数 11 (全 14 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2007-530971 (P2007-530971) | (73) 特許権者 | 000001122 |
| (86) (22) 出願日 | 平成18年8月10日 (2006.8.10) | | 株式会社日立国際電気 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/JP2006/315846 | | 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 |
| (87) 国際公開番号 | W02007/020874 | (74) 代理人 | 100090136 |
| (87) 国際公開日 | 平成19年2月22日 (2007.2.22) | | 弁理士 油井 透 |
| 審査請求日 | 平成19年11月9日 (2007.11.9) | (74) 代理人 | 100091362 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2005-236002 (P2005-236002) | | 弁理士 阿仁屋 節雄 |
| (32) 優先日 | 平成17年8月16日 (2005.8.16) | (74) 代理人 | 100105256 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | | 弁理士 清野 仁 |
| | | (72) 発明者 | 浅井 優幸 |
| | | | 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株 |
| | | | 株式会社日立国際電気内 |
| | | (72) 発明者 | 経田 昌幸 |
| | | | 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株 |
| | | | 株式会社日立国際電気内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法および半導体デバイスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

T i、N、C、Hを主成分として構成されるアモルファス薄膜を形成する工程と、
該薄膜の表面を酸化する工程と、
プラズマ処理により前記薄膜中の不純物であるCおよびHを除去し、および前記薄膜を緻密化する工程と、
前記薄膜表面のT i O 薄膜を除去する工程と、
を連続して実施することにより被処理基板上にT i N膜を堆積する薄膜形成方法。

【請求項2】

前記アモルファス薄膜を形成する工程では、T iを含む第1のガスと改質ガスを含む第2のガスとが被処理基板に対し交互に所定回数繰り返して供給される請求項1に記載の薄膜形成方法。

【請求項3】

前記第2のガスはS iを含むガスである請求項2に記載の薄膜形成方法。

【請求項4】

前記S iを含むガスはS i H₄である請求項3に記載の薄膜形成方法。

【請求項5】

前記アモルファス薄膜を形成する工程で形成された薄膜の平均電気抵抗率は0.01~1000 cmである請求項1に記載の薄膜形成方法。

【請求項6】

前記被処理基板上に堆積されるTiN膜はアモルファスTiN膜である請求項1に記載の薄膜形成方法。

【請求項7】

前記酸化工程では、前記薄膜の表面を大気雰囲気下において自然酸化する請求項1に記載の薄膜形成方法。

【請求項8】

前記薄膜中の不純物であるCおよびHを除去し、および前記薄膜を緻密化する工程では、前記プラズマにて励起されたHを含むガスが前記酸化された表面に供給される請求項1に記載の薄膜形成方法。

【請求項9】

前記緻密化する工程の後に、前記薄膜の表面を窒化させる工程を更に設けた請求項8に記載の薄膜形成方法。

【請求項10】

前記TiO薄膜を除去する工程では、前記TiO薄膜が酸系の水溶液により除去される請求項1に記載の薄膜形成方法。

【請求項11】

Ti、N、C、Hを主成分として構成されるアモルファス薄膜を形成する工程と、
該薄膜の表面を酸化する工程と、
プラズマ処理により前記薄膜中の不純物であるCおよびHを除去し、および前記薄膜を緻密化する工程と、
前記薄膜表面のTiO薄膜を除去する工程と、
を連続して実施することにより被処理基板上にTiN膜を堆積する工程を備える半導体デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、薄膜形成方法および半導体デバイスの製造方法に関し、特に、半導体デバイス製造工程に用いるTiN薄膜形成方法および半導体デバイスの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイス製造工程の1つにCVD (Chemical Vapor Deposition) 法やALD (Atomic Layer Deposition) 法を用いて基板上に所定の成膜を行う成膜工程がある。CVD法とは、ガス状原料の気相・表面での反応を利用して、原料分子に含まれる元素を構成要素とする薄膜を被処理基板上へ堆積する方法である。CVD法のなかで、有機原料を利用するものはMOCVD (Metal Organic CVD) 法と呼ばれる。また、CVD法のなかで薄膜堆積が原子層レベルで制御されるものはALD法と呼ばれ、このALD法は従来のCVD法に対して基板温度が低いことが大きな特徴である。

【0003】

従来、半導体デバイス製造工程においてMOCVD法によるTiN薄膜の形成が行われている。一部のMOCVD法によって形成されたTiN膜 (CVD-TiN膜) は、配線として利用される金属 (Al、Cr、Cu) の拡散を防ぐ機能があるため、バリアメタルと呼ばれる場合もある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来のMOCVD法によるCVD-TiN膜は、以下に示すような問題がある。

【0005】

10

20

30

40

50

第1の問題は、剥離（マイクロクラック）である。剥離問題は、TiN堆積時の基板温度が高いほど発生しやすい。これは、被処理基板とTiN膜の応力が大幅に異なるためであり、TiN堆積時の基板温度の低減が必要である。

【0006】

第2の問題は、結晶粒界である。高い基板温度で形成されるTiN膜は、多結晶化しやすい傾向がある。低温でTiNを形成する場合でもプラズマでエネルギーをアシストして形成する場合は同様に多結晶化しやすくなる。多結晶化したTiN膜をpoly-TiNと呼び、アモルファス状態のTiN膜はa-TiNと記載する。poly-TiN中の結晶粒界は、バリア性を低下させたり、電氣的抵抗値のパラッキ原因となったりしやすい。将来にわたって微細化が進み、デザインルールが65nm以下となることを考慮すれば、多結晶化させないための何らかの工夫が必要となっている。

10

【0007】

第3の問題は、TiN膜の抵抗率の経時変化である。TiN膜は低温で形成されるものほど、大気開放による経時変化量が大きい。低温で形成したTiN膜は膜密度が小さくなるため、大気開放による酸化の進行を防ぐことが困難である。

【0008】

第4の問題は、カバレッジ特性である。TiN膜は低温で形成されるものほど膜密度が小さくなり、その電気特性が悪くなる傾向があるが、逆に、低温化に従ってカバレッジ特性は向上する。しかし、電氣的抵抗率の上昇を招くため、両者を両立できるプロセス技術が求められている。

20

【0009】

本発明の主な目的は、剥離しにくく、結晶粒界がなくあるいは結晶粒界が少なく、経時変化が少なく、カバレッジに優れるTiN膜を形成する薄膜形成方法および半導体デバイスの製造方法を提供することにある。

また、本発明の主な目的は、バリア性の高いTiN膜を形成する薄膜形成方法および半導体デバイスの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明によれば、

Ti、N、C、Hを主成分として構成されるアモルファス薄膜を形成する工程と、

30

該薄膜の表面を酸化する工程と、

プラズマ処理により前記薄膜中の不純物であるCおよびHを除去し、および前記薄膜を緻密化する工程と、

前記薄膜表面のTiO薄膜を除去する工程と、を連続して実施することにより被処理基板上にTiN膜を堆積する薄膜形成方法が提供される。

【0011】

また、本発明によれば、

Ti、N、C、Hを主成分として構成されるアモルファス薄膜を形成する工程と、

該薄膜の表面を酸化する工程と、

プラズマ処理により前記薄膜中の不純物であるCおよびHを除去し、および前記薄膜を緻密化する工程と、

40

前記薄膜表面のTiO薄膜を除去する工程と、を連続して実施することにより被処理基板上にTiN膜を堆積する工程を備える半導体デバイスの製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、剥離しにくく、結晶粒界がなくあるいは結晶粒界が少なく、経時変化が少なく、カバレッジに優れるTiN膜を形成する薄膜形成方法が提供される。

また、本発明によれば、バリア性の高い半導体デバイスの製造方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

50

次に、本発明の好ましい実施例を説明する。

【0014】

図1は、本発明の好ましい実施例にかかる縦型の基板処理炉を説明するための概略構成図であり、処理炉部分を縦断面で示し、図2は、本発明の好ましい実施例にかかる縦型の基板処理炉を説明するための概略構成図であり、処理炉部分を横断面で示す。

【0015】

加熱手段であるヒータ207の内側に、被処理基板であるウエハ200を処理する反応容器として石英製の反応管203が設けられ、この反応管203の下端開口は蓋体であるシールキャップ219により気密部材であるリング220を介して気密に閉塞されている。少なくとも、ヒータ207、反応管203、及びシールキャップ219により処理炉202を形成している。また、反応管203、シールキャップ219および反応管203内に形成された後述するバッファ室237により処理室201を形成している。シールキャップ219には石英キャップ218を介して基板保持手段であるポート217が立設され、石英キャップ218はポート217を保持する保持体となっている。そして、ポート217は処理炉202に挿入される。ポート217にはバッチ処理される複数のウエハ200が水平姿勢で垂直方向（管軸方向）に多段に積載される。ヒータ207は処理炉202に挿入されたウエハ200を所定の温度に加熱する。

10

【0016】

そして、処理炉202へは複数種類、ここでは3種類のガスを供給する供給管としての3本のガス供給管331、333、335が設けられている。ガス供給管331からは NH_3 が供給され、ガス供給管333からは SiH_4 が供給され、ガス供給管335からはTDMAT (Tetrakis (Dimethylamino) Titanium) やTDEAT (Tetrakis (Diethylamino) Titanium) が供給される。

20

【0017】

ガス供給管331には、バルブ352を介してガス供給管332が接続されている。バルブ352によりガス供給管331とガス供給管332との間で切り替えが行われる。ガス供給管333には、バルブ354を介してガス供給管334が接続されている。バルブ354によりガス供給管333とガス供給管334との間で切り替えが行われる。ガス供給管335には、バルブ355を介してガス供給管336が接続されている。バルブ355によりガス供給管335とガス供給管336との間で切り替えが行われる。ガス供給管332、334、336からは N_2 が供給される。

30

【0018】

バルブ352の上流側のガス供給管331にはマスフローコントローラ341が設けられ、バルブ352の上流側のガス供給管332にはマスフローコントローラ342が設けられている。バルブ354の上流側のガス供給管333にはマスフローコントローラ343が設けられ、バルブ354の上流側のガス供給管334にはマスフローコントローラ344が設けられている。バルブ355の上流側のガス供給管335にはマスフローコントローラ345が設けられ、バルブ355の上流側のガス供給管336にはマスフローコントローラ346が設けられている。マスフローコントローラ341～346により流量制御が行われる。

40

【0019】

ガス供給管331とガス供給管333とはバルブ353を介してガス供給管337に接続されている。バルブ353によりガス供給管331とガス供給管333との間で切り替えが行われる。

ガス供給管335にはバルブ355の下流側にバルブ356が設けられている。

【0020】

ガス供給管337からは、反応管203内に形成された後述するバッファ室237を介して処理室201にガスが供給される。ガス供給管335からは、反応管203内に形成された後述するノズル362を介して処理室201にガスが供給される。

50

【 0 0 2 1 】

処理室 2 0 1 は、ガスを排気する排気管であるガス排気管 2 3 1 によりバルブ 3 5 1 を介して排気手段である真空ポンプ 2 4 6 に接続され、真空排気されるようになっている。

尚、このバルブ 3 5 1 は、弁を開閉して処理室 2 0 1 の真空排気・真空排気停止ができ、更に弁開度を調節して圧力調整可能になっている開閉弁である。

【 0 0 2 2 】

処理室 2 0 1 を構成している反応管 2 0 3 の内壁とウエハ 2 0 0 との間における円弧状の空間には、反応管 2 0 3 の下部より上部の内壁にウエハ 2 0 0 の積載方向に沿って、ガス分散空間であるバッファ室 2 3 7 が設けられている。バッファ室 2 3 7 のウエハ 2 0 0 と隣接する内側の壁の端部近傍にはガスを供給する供給孔であるガス供給孔 3 7 1 が設けられている。このガス供給孔 3 7 1 は反応管 2 0 3 の中心へ向けて開口している。このガス供給孔 3 7 1 は、ウエハ 2 0 0 の積載方向に沿って下部から上部に所定の長さにわたってそれぞれ同一の開口面積を有し、更に同じ開口ピッチで設けられている。

10

【 0 0 2 3 】

そしてバッファ室 2 3 7 のガス供給孔 3 7 1 が設けられた端部と反対側の端部近傍には、ノズル 3 6 1 が、やはり反応管 2 0 3 の下部より上部にわたりウエハ 2 0 0 の積載方向に沿って配設されている。ノズル 3 6 1 の下部にはガス供給管 3 3 5 が接続されている。

また、ノズル 3 6 1 にはガスを供給する供給孔であるガス供給孔 3 7 2 が複数設けられている。複数のガス供給孔 3 7 2 は、ガス供給孔 3 7 1 の場合と同じ所定の長さにわたってウエハ 2 0 0 の積載方向に沿って配設されている。そして、複数のガス供給孔 3 7 2 と複数のガス供給孔 3 7 1 とをそれぞれ 1 対 1 で対応させて配置している。

20

【 0 0 2 4 】

また、ガス供給孔 3 7 2 の開口面積は、バッファ室 2 3 7 と処理室 3 0 1 との差圧が小さい場合には、上流側から下流側まで同一の開口面積で同一の開口ピッチとすると良いが、差圧が大きい場合には上流側から下流側に向かって開口面積を大きくするか、開口ピッチを小さくすると良い。

【 0 0 2 5 】

ガス供給孔 3 7 2 の開口面積や開口ピッチを上流側から下流にかけて調節することで、まず、各ガス供給孔 3 7 2 よりガスの流速の差はあるが、流量はほぼ同量であるガスを噴出させる。そしてこの各ガス供給孔 3 7 2 から噴出するガスをバッファ室 2 3 7 に噴出させて一旦導入し、ガスの流速差の均一化を行うことができる。

30

【 0 0 2 6 】

すなわち、バッファ室 2 3 7 において、各ガス供給孔 3 7 2 より噴出したガスはバッファ室 2 3 7 で各ガスの粒子速度が緩和された後、ガス供給孔 3 7 1 より処理室 2 0 1 に噴出する。この間に、各ガス供給孔 3 7 2 より噴出したガスは、各ガス供給孔 3 7 1 より噴出する際には、均一な流量と流速とを有するガスとすることができる。

【 0 0 2 7 】

さらに、バッファ室 2 3 7 に、細長い構造を有する棒状電極 2 6 9 及び棒状電極 2 7 0 が上部より下部にわたって電極を保護する保護管である電極保護管 2 7 5 に保護されて配設され、棒状電極 2 7 0 は整合器 2 7 2 を介して高周波電源 2 7 3 に接続され、棒状電極 2 6 9 は基準電位であるアース 3 8 0 に接続されている。この結果、棒状電極 2 6 9 及び棒状電極 2 7 0 間のプラズマ生成領域 2 2 4 にプラズマが生成される。

40

【 0 0 2 8 】

この電極保護管 2 7 5 は、棒状電極 2 6 9 及び棒状電極 2 7 0 のそれぞれをバッファ室 2 3 7 の雰囲気と隔離した状態でバッファ室 2 3 7 に挿入できる構造となっている。ここで、電極保護管 2 7 5 の内部は外気（大気）と同一雰囲気であると、電極保護管 2 7 5 にそれぞれ挿入された棒状電極 2 6 9 及び棒状電極 2 7 0 はヒータ 2 0 7 の加熱で酸化されてしまう。そこで、電極保護管 2 7 5 の内部は窒素などの不活性ガスを充填あるいはパージし、酸素濃度を充分低く抑えて棒状電極 2 6 9 又は棒状電極 2 7 0 の酸化を防止するための不活性ガスパージ機構が設けられる。

50

【 0 0 2 9 】

さらに、ガス供給孔 3 7 1 の位置より、反応管 2 0 3 の内周を 1 0 0 ° 程度回った内壁に、ノズル 3 6 2 が設けられている。このノズル 3 6 2 は、A L D 法による成膜においてウエハ 2 0 0 へ、複数種類のガスを 1 種類ずつ交互に供給する際に、バッファ室 2 3 7 とガス供給種を分担する供給部である。

【 0 0 3 0 】

このノズル 3 6 2 もバッファ室 2 3 7 と同様にウエハと隣接する位置に同一ピッチでガスを供給する供給孔であるガス供給孔 3 7 3 を有し、下部ではガス供給管 3 3 5 が接続されている。

【 0 0 3 1 】

ガス供給孔 3 7 3 の開口面積はバッファ室 2 3 7 と処理室 2 0 1 の差圧が小さい場合には、上流側から下流側まで同一の開口面積で同一の開口ピッチとすると良いが、差圧が大きい場合には上流側から下流側に向かって開口面積を大きくするか開口ピッチを小さくすると良い。

【 0 0 3 2 】

反応管 2 0 3 内の中央部には複数枚のウエハ 2 0 0 を多段に同一間隔で鉛直方向に載置するポート 2 1 7 が設けられており、このポート 2 1 7 は図中省略のポートエレベータ機構により反応管 2 0 3 に入出力できるようになっている。また処理の均一性を向上するためにポート 2 1 7 を回転するための回転手段であるポート回転機構 2 6 7 が設けてあり、ポート回転機構 2 6 7 を回転することにより、石英キャップ 2 1 8 に保持されたポート 2 1 7 を回転している。

【 0 0 3 3 】

制御手段であるコントローラ 3 2 1 は、マスフローコントローラ 3 4 1 ~ 3 4 6、バルブ 3 5 1 ~ 3 5 6、ヒータ 2 0 7、真空ポンプ 2 4 6、ポート回転機構 2 6 7、図中省略のポートエレベータ機構、高周波電源 2 7 3、整合器 2 7 2 に接続されており、マスフローコントローラ 3 4 1 ~ 3 4 6 の流量調整、バルブ 3 5 2 ~ 3 5 5 の切替動作、バルブ 3 5 6 の開閉動作、バルブ 3 5 1 の開閉及び圧力調整動作、ヒータ 2 0 7 の温度調節、真空ポンプ 2 4 6 の起動・停止、ポート回転機構 2 6 7 の回転速度調節、図中省略のポートエレベータ機構の昇降動作制御、高周波電源 2 7 3 の電力供給制御、整合器 2 7 2 によるインピーダンス制御が行われる。

【 0 0 3 4 】

次に、本発明の好ましい実施例により T i N 膜を成膜する方法について説明する。

本発明の好ましい態様は、次のような知見に基づいてなされたものである。膜密度の大きなアモルファス T i N 膜を得るには膜を緻密化する必要がある。プラズマ処理により緻密化する際、アモルファス T i N 膜が結晶化するおそれがある。アモルファス T i N 膜の多結晶化を抑えるには、T i N 膜の表面を酸化して化学的に安定な T i O 系の酸化膜を形成すればよい。アモルファス T i N 膜を容易に酸化させるようにするには、T i N 膜に C、H などの不純物を混入すればよい。不要な C、H は、T i N 膜を緻密化する際、改質により除去すればよい。薄膜表面の不要な T i O 膜を除去すれば、意図する膜密度の大きな T i N 膜が得られる。

【 0 0 3 5 】

本発明の好ましい実施例による T i N 膜を成膜する方法は、以下の 4 つの工程で構成され、被処理基板であるシリコンウエハ 2 0 0 は工程順に処理される。

第 1 の工程：アモルファス T i N _x C _y H _z (以下、単に T i N C H と称す) 薄膜を形成する工程

第 2 の工程：アモルファス T i N C H 薄膜を大気に曝して表面を自然酸化させる工程

第 3 の工程：プラズマ処理により膜中不純物 (C、H) を除去し、および緻密化する工程

第 4 の工程：該薄膜表面の T i O 薄膜を除去する工程

【 0 0 3 6 】

10

20

30

40

50

上記4つの工程により、基板表面に緻密で、剥離しにくく、経時変化が少なく、カバレッジ特性が優れたアモルファスTiN薄膜を形成することができる。以下に、各工程において、どのようにしてTiN薄膜が形成されるかを説明する。

【0037】

第1の工程：アモルファスTiNCH薄膜の形成

この工程においては、例えば上述した 図1、図2に示される装置を用いる。成膜原料はTDMA T (Tetrakis (Dimethylamino) Titanium: Ti (N(CH₃)₂)₄) やTDEAT (Tetrakis (Diethylamino) Titanium: Ti (N(C₂H₅)₂)₄)、改質ガスはNH₃、SiH₄、H₂、N₂、Arなどである。本工程における、基板処理フローの一例を図3に示す。

10

【0038】

図1、図2に示す装置において、被処理基板をポート217に積載したのち、ポート217を反応管203の中に挿入し、基板表面処理と加熱処理を開始する(ステップA1)。このステップA1の処理は、以下の処理で構成される。被処理基板の表面状態に応じて適切に実施すると良い。

【0039】

(1) 減圧処理

真空ポンプ246により反応管203内の圧力を下げることで、基板表面に付着した不純物を離脱させる。

【0040】

(2) 不活性ガスサイクルパージ処理

ノズル361を経由して減圧処理されている反応管203内に不活性ガスを定期的に導入して、基板表面に付着する不純物を、不活性ガス中に溶け込ませて除去する処理である。この処理は、基板を過熱しながら実施すると良い。

20

【0041】

(3) プラズマ表面処理(プラズマ表面酸化処理、プラズマ表面還元処理)

この処理は、減圧された反応管203に対してノズル361より表面処理ガスを導入しながら、高周波電源273により、棒状電極269と棒状電極270の間に放電を発生させてプラズマをバッファ室237内に発生させる処理である。この処理により、プラズマ処理された表面処理ガスがバッファ室237に設けられたガス供給孔371を経由して、基板表面上に照射される。本処理は、前記の(1)、(2)の処理を実施後、さらに基板表面に付着する不純物を除去するための処理であり、ポート回転機構267によりウエハ200を回転させながら実施すると良い。なお、プラズマ表面酸化処理時の表面処理ガスは主にO₂であり、酸化剤としての作用を有する改質ガスである。これに対して、プラズマ表面還元処理時の表面処理ガスは主にH₂であり、還元剤としての作用を有する改質ガスのことである。

30

【0042】

基本的にはプラズマ表面酸化処理およびプラズマ表面還元処理の両方を行うが、その場合にはプラズマ表面還元処理をまず行い、その後プラズマ表面酸化処理を行う。

【0043】

ただし、どちらか一方でよい場合もあり、例えば、還元が終わっている場合は酸化だけでよく、基板表面を酸化したくないときには、還元のみを行う。

40

【0044】

加熱処理は、ポート217を反応管203に挿入することによって開始される。ヒータ207により反応管203の温度が一定に制御されており、ウエハ200は加熱されて、所定温度に維持することができる。その維持温度は、後述のように成膜原料に合わせた成膜温度が望ましい。

【0045】

次に、ALD法によるステップB1~B4の処理を実施して、基板上にアモルファスTiNCH薄膜を形成する。

50

【0046】

成膜原料がTDMA T : T i (N (C H ₃) ₂) ₄である場合は、成膜温度(基板温度)は100~200が好ましく、この温度帯において基板上に形成されている回路パターン上にカバレッジ良く薄膜を形成できるためである。使用する成膜原料によって、この温度帯は相違していることは言うまでもない。

【0047】

ステップB1の成膜原料照射処理は、被処理基板表面に成膜原料を付着させる処理である。ステップB2の不活性ガスパージ処理は、付着した成膜原料の均一化を図る処理である。ステップB3の改質ガス照射処理は、付着した成膜原料と改質ガスを反応させて、原子層レベルのアモルファスT i N C H薄膜を堆積する処理である。ステップB4の不活性ガスパージ処理は、ステップB3において発生した反応副生成物を反応室から除去するための処理である。

ステップB3の改質ガス照射処理で使用する改質ガスは、ノンプラズマであって、H₂あるいは、H₂を含む改質ガスが良く、またNH₃、N₂、Arでも良い。

【0048】

ステップB1~B4までの処理の繰り返しで形成されるアモルファスT i N C H薄膜は、T i、N、C、Hを含むアモルファス状態になっており、水分を含む大気中にて容易に表面酸化が進行する。

【0049】

ステップB1~B4までの処理は、アモルファスT i N C H薄膜の膜厚が所定膜厚になるまで繰り返される。アモルファスT i N C H薄膜の膜厚は、後述の不純物除去を想定して5~20nm程度が好ましい。その電氣的抵抗率は、平均値で0.01~1000cm程度が望ましく、この時点で0.01cm以下のT i Nとなった場合は多結晶化しており、後工程となる第2から第4の工程の改質効果は得られがなくなるため不適切である。また、ステップB2~B3の処理において、弱いプラズマを用いて改質ガスを励起しても良いが、多結晶化することを防ぐのは難しい。そのプラズマ処理は、前記のプラズマ表面処理と同様である。

アモルファスT i N C H薄膜の膜厚が処理膜厚になったら、第1の工程の終了処理が行われる。終了処理は、降温処理と搬出処理とからなる。降温処理は、反応管203の温度を所定温度まで降温する処理である。搬出処理は、アモルファス薄膜を形成した被処理基板をポート217とともに処理炉202から搬出する処理である。

【0050】

第2の工程の「アモルファスT i N C H薄膜を大気に曝して表面を自然酸化させる工程」は、この酸化処理を均一に施すための処理である。すなわち、第2の工程では、被処理基板は水分濃度が制御された大気雰囲気中におかれ、基板温度を50程度の一定温度に保って、所定時間の大気酸化処理が施される。図4に第2の工程における酸化の様子を示す。アモルファスT i N C H薄膜の表面にアモルファスT i N C H O薄膜が形成される。

【0051】

図4に示されるような状態の薄膜に対して、つづいて第3の工程を実施する。第3の工程は、基板表面のプラズマ処理により、膜中不純物(C、H)を除去する処理と、アモルファス薄膜を緻密化する処理とで構成され、両者は以下に示すプラズマ処理により同時に進行させることができる。

【0052】

第3の工程のプラズマ処理は、図5にその概略を示すプラズマ処理装置400を使用して行う。プラズマ処理装置400は、互いに対向する平行平板型の電極403と404を備え、電極404は接地され、電極403は整合器402を介して高周波電源401に接続されている。基板であるシリコンウエハ200は電極404上に載置される。高周波電源401により電極間403、404間に高周波電力を印加し、電極間403、404間にプラズマ405を、プラズマ405がウエハ200上に接するように発生させる。

【0053】

10

20

30

40

50

プラズマで励起させる改質ガスは、 H_2 あるいは、 H_2 を含む改質ガスが良い。また、 H_2 あるいは、 H_2 を含む改質ガスにArなどの不活性ガスを添加するとさらに良く。このような H_2 プラズマ処理につづいて、 NH_3 プラズマ処理に表面を窒化させても良い。

【0054】

つづいて、最後の工程である第4の工程の薄膜表面のTiO薄膜を除去する工程を実施する。この工程は、第3の工程後に基板表面に形成されたアモルファスTiO膜を除去する工程である。この処理は、通常の酸系の洗浄処理である。基板温度を一定に保ちながら、HF等の水溶液に基板を所定時間さらすことにより、表面のアモルファスTiO膜を、容易に除去することができる。図6に示すように、基板上には、緻密なアモルファスTiN膜が残る。

【0055】

なお、図7に示すように、第1の工程におけるステップB3処理時に改質ガス中にSi原子を含むガス、例えば SiH_4 を混入させることにより、後処理の第2～第4の工程において、Siを微量含む結晶化しにくいアモルファスTiN膜が得られやすくなる。この場合は、ステップB3処理中にプラズマを使用することはできないが、TiN膜を結晶化させないと言う意味では有効となる。

【0056】

なお、本実施例における第1の工程におけるアモルファスTiNCH薄膜形成時は、アモルファスTiNCHがポート217や反応管203内壁にも形成されるが、膜自体が密度の低いアモルファス薄膜であるため、 NF_3 ガスによるセルフクリーニングにより、容易に除去できた。従って、本実施例を利用することにより、成膜装置のクリーニングサイクルを延長し、メンテナンス性を向上できる。緻密なTiN膜をクリーニングする場合などの装置自体の耐腐食性向上などの措置(対策)も不要となり、装置コストを低減し、経済性を向上させることが可能である。

【0057】

以上説明したように、本発明の好ましい実施例によれば、カバレッジに優れ、剥離しにくく、バリア性の高いアモルファスTiN膜を形成することができ、また、大気中酸化による経時変化量が極めて少ない緻密なアモルファスTiN膜を形成できる。

【0058】

以下本発明の好ましい態様を付記する。

【0059】

第1の態様は、まず、Ti、N、C、Hを主成分として構成されるアモルファス薄膜を形成する工程と、該薄膜の表面を酸化する工程とを実施する薄膜形成方法を含んでいる。Ti、N、C、Hを主成分として構成されるアモルファス薄膜を形成するので、アモルファス薄膜の酸化が容易になる。

つぎに、プラズマ処理により前記薄膜中の不純物であるCおよびHを除去し、および前記薄膜を緻密化する工程と、前記薄膜表面のTiO薄膜を除去する工程とを実施する薄膜形成方法を含んでいる。アモルファス薄膜の表面が酸化されてTiO系の酸化膜で保護されているので、プラズマ処理による緻密化の際、アモルファス薄膜の多結晶化を抑えることができる。また、プラズマ処理により不純物であるCおよびHが除去される。また、不要なTiO薄膜が除去されるので、緻密化されたTiN薄膜が得られる。

そして、上記薄膜形成工程、酸化工程、不純物除去・緻密化工程、およびTiO薄膜除去工程を連続して実施することにより被処理基板上にTiN膜を堆積する薄膜形成方法を含んでいる。上記工程を連続して実施するので、薄膜を低温形成することで剥離しにくくカバレッジに優れ、またアモルファス薄膜の酸化で結晶粒界がなくあるいは結晶粒界が少なく、さらに薄膜の緻密化で経時変化の少ないTiN膜を形成することができる。

【0060】

第2の態様は、第1の態様において、前記アモルファス薄膜を形成する工程では、Tiを含む第1のガスと改質ガスを含む第2のガスとが被処理基板に対し交互に所定回数繰り返して供給される薄膜形成方法である。

10

20

30

40

50

第1のガスと第2のガスとが被処理基板に交互に繰り返して供給されることにより、アモルファス薄膜をより低温で形成することができるので、より剥離しにくくカバレッジに優れるTiN膜を形成することができる。

【0061】

第3の態様は、第2の態様において、前記第2のガスはSiを含むガスである薄膜形成方法である。

Siを含む結晶化しにくいアモルファス薄膜が得られやすくなるので、より結晶粒界がなくあるいは結晶粒界が少ないTiN膜を形成することができる。

【0062】

第4の態様は、第3の態様において、前記Siを含むガスはSiH₄である薄膜形成方法である。

SiH₄を含む結晶化しにくいアモルファス薄膜が得られやすくなるので、より結晶粒界がなくあるいは結晶粒界が少ないTiN膜を形成することができる。

【0063】

第5の態様は、第1の態様において、前記アモルファス薄膜を形成する工程で形成された薄膜の平均電気抵抗率は0.01~1000 cmである薄膜形成方法である。

薄膜の平均電気抵抗率は0.01~1000 cmであると、結晶化しにくいアモルファス薄膜が得られやすくなるので、より結晶粒界がなくあるいは結晶粒界が少ないTiN膜を形成することができる。

【0064】

第6の態様は、第1の態様において、前記被処理基板上に堆積されるTiN膜はアモルファスTiN膜である薄膜形成方法である。

被処理基板上に堆積されるTiN膜はアモルファスTiN膜であると、より結晶粒界がなくあるいは結晶粒界が少ないTiN膜を形成することができる。

【0065】

第7の態様は、第1の態様において、前記酸化工程では、前記薄膜の表面を大気雰囲気下において自然酸化する薄膜形成方法である。

アモルファス薄膜はTi、N、C、Hを主成分として構成されているので、大気雰囲気下において薄膜の表面を容易に自然酸化できるので、より結晶粒界がなくあるいは結晶粒界が少ないTiN膜を形成することができる。

【0066】

第8の態様は、第1の態様において、前記薄膜中の不純物であるCおよびHを除去し、および前記薄膜を緻密化する工程では、前記プラズマにて励起されたHを含むガスが前記酸化された表面に供給される薄膜形成方法である。

プラズマにて励起されたHを含むガスが酸化された表面に供給されるので、より経時変化の少ないTiN膜を形成することができる。

【0067】

第9の態様は、第8の態様において、前記緻密化する工程の後に、前記薄膜の表面を窒化させる工程を更に設けた薄膜形成方法である。

薄膜の表面を窒化させる工程を更に設けたので、より経時変化の少ないTiN膜を形成することができる。

【0068】

第10の態様は、第1の態様において、前記TiO薄膜を除去する工程では、前記TiO薄膜が酸系の水溶液により除去される薄膜形成方法である。

TiO薄膜がアモルファスTiO薄膜であると、TiO薄膜を酸系の水溶液により容易に除去できる。

【0069】

第11の態様は、Ti、N、C、Hを主成分として構成されるアモルファス薄膜を形成する工程と、該薄膜の表面を酸化する工程と、プラズマ処理により前記薄膜中の不純物であるCおよびHを除去し、および前記薄膜を緻密化する工程と、前記薄膜表面のTiO薄

10

20

30

40

50

膜を除去する工程と、を連続して実施することにより被処理基板上にTiN膜を堆積する工程を備える半導体デバイスの製造方法である。

薄膜を低温形成することで剥離しにくくカバレッジに優れ、またアモルファス薄膜の酸化で結晶粒界がなくあるいは結晶粒界が少なく、さらに薄膜の緻密化で経時変化の少ないTiN膜を形成することができ、したがってバリア性を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】本発明の好ましい実施例に係る基板処理装置の縦型の基板処理炉を説明するための概略縦断面図である。

【図2】本発明の好ましい実施例に係る基板処理装置の縦型の基板処理炉を説明するための概略横断面図である。

【図3】本発明の好ましい実施例の第1の工程であるアモルファスTiNCH薄膜の形成工程を説明するためのフローチャートである。

【図4】本発明の好ましい実施例の第2の工程によるアモルファスTiNCH薄膜の酸化の様子を説明するための概略縦断面図である。

【図5】本発明の好ましい実施例の第3の工程で使用されるプラズマ処理装置を説明するための概略縦断面図である。

【図6】本発明の好ましい実施例の第4の工程によってTiO膜が除去される様子を説明するための概略縦断面図である。

【図7】本発明の好ましい実施例の第1の工程であるアモルファスTiNCH薄膜の形成工程の他の例を説明するためのフローチャートである。

【符号の説明】

【0071】

200 ... ウエハ

201 ... 処理室

202 ... 処理炉

203 ... 反応管

207 ... ヒータ

217 ... ボート

218 ... 石英キャップ

219 ... シールキャップ

220 ... Oリング

224 ... プラズマ生成領域

231 ... ガス排気管

237 ... バッファ室

246 ... 真空ポンプ

267 ... ボート回転機構

269 ... 棒状電極

270 ... 棒状電極

272 ... 整合器

273 ... 高周波電源

275 ... 電極保護管

321 ... コントローラ

331 ~ 337 ... ガス供給管

361、362 ... ノズル

341 ~ 346 ... マスフローコントローラ

351 ~ 356 ... パルプ

371 ~ 373 ... ガス供給孔

380 ... アース

400 ... プラズマ処理装置

10

20

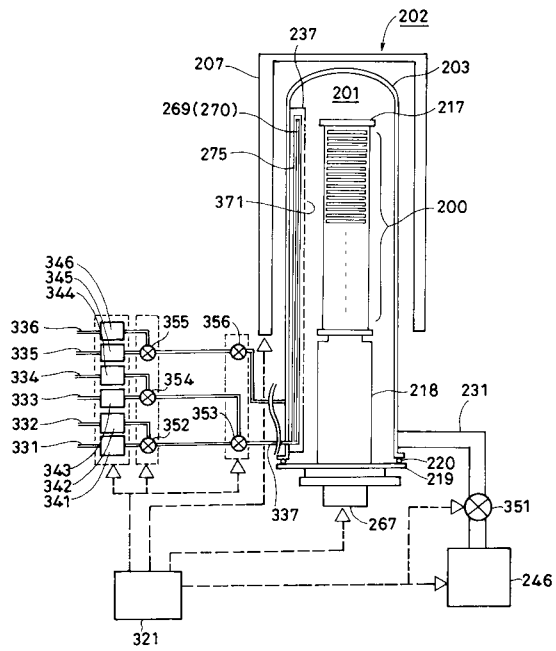
30

40

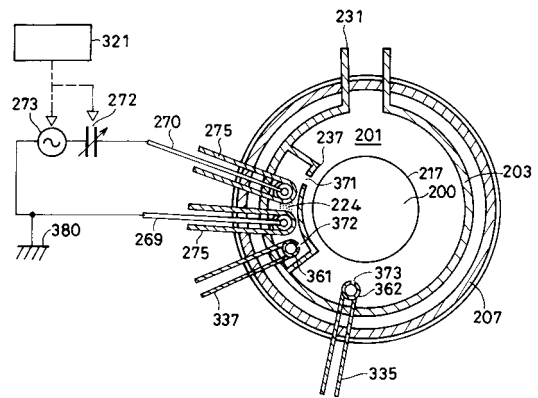
50

- 4 0 1 ... 高周波電源
- 4 0 2 ... 整合器
- 4 0 3 ... 電極
- 4 0 4 ... 電極
- 4 0 5 ... プラズマ

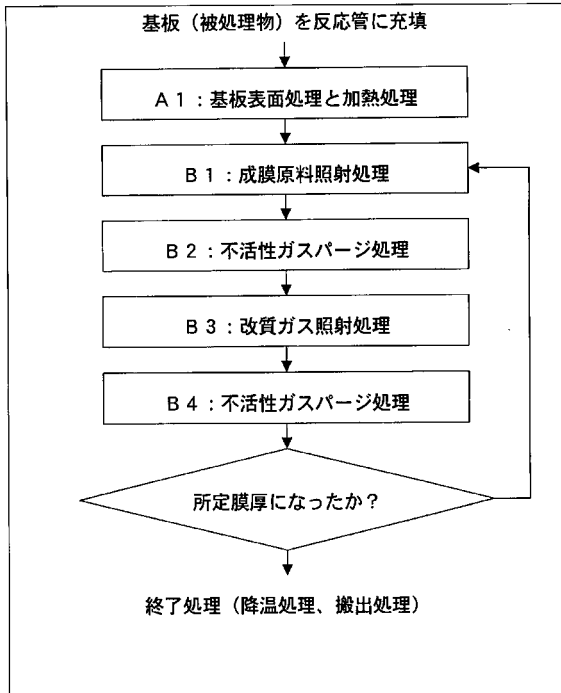
【 図 1 】



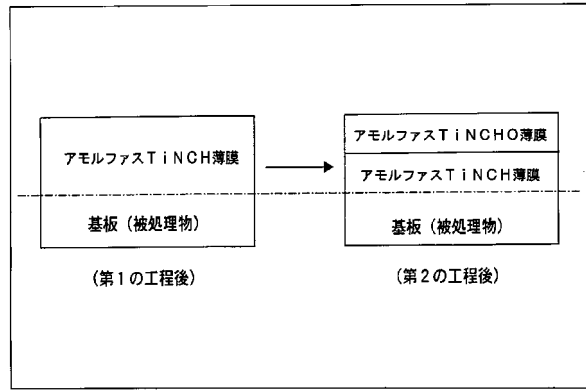
【 図 2 】



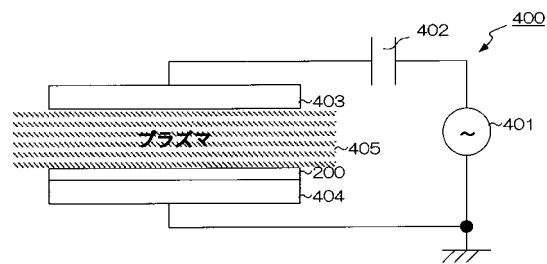
【図3】



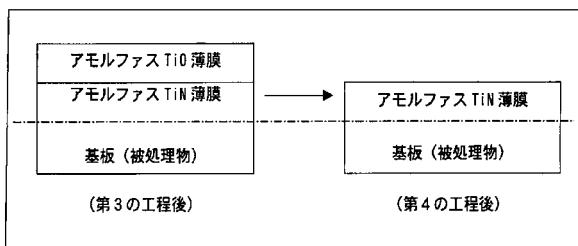
【図4】



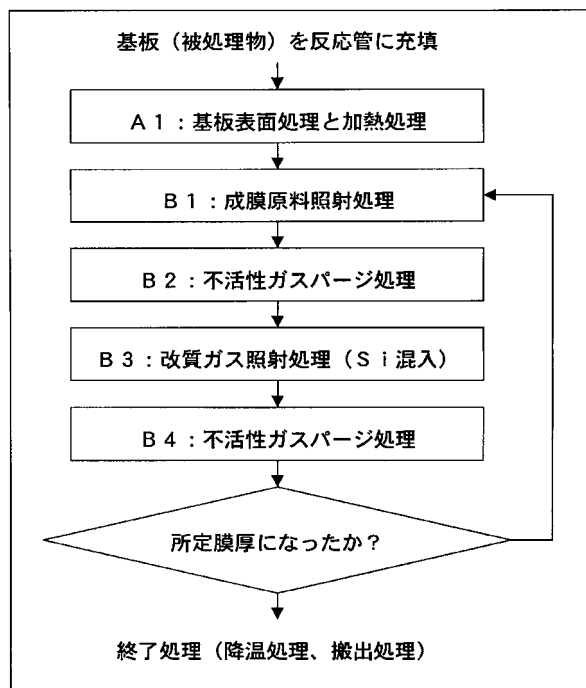
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 伸也
富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内

審査官 未松 佳記

(56)参考文献 特開平05-109656(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 16/00-16/56

H01L 21/285