

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-199673

(P2013-199673A)

(43) 公開日 平成25年10月3日(2013.10.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C23C 16/44 (2006.01)	C23C 16/44 J	4K030
C23C 16/18 (2006.01)	C23C 16/18	4M104
C23C 16/40 (2006.01)	C23C 16/40	5F083
HO1L 21/28 (2006.01)	HO1L 21/28 3O1R	
HO1L 21/285 (2006.01)	HO1L 21/285 C	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-67910 (P2012-67910)
 (22) 出願日 平成24年3月23日 (2012. 3. 23)

(71) 出願人 000219967
 東京エレクトロン株式会社
 東京都港区赤坂五丁目3番1号
 (74) 代理人 100099944
 弁理士 高山 宏志
 (72) 発明者 芦澤 宏明
 東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i
 zタワー 東京エレクトロン株式会社内
 (72) 発明者 原 隼也
 東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i
 zタワー 東京エレクトロン株式会社内
 (72) 発明者 岩井 隆晃
 東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i
 zタワー 東京エレクトロン株式会社内

最終頁に続く

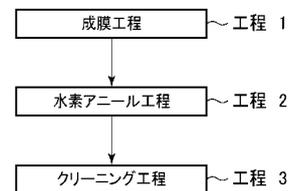
(54) 【発明の名称】 酸化ルテニウム膜の成膜方法および酸化ルテニウム膜成膜用処理容器のクリーニング方法

(57) 【要約】

【課題】 処理容器内のクリーニングを低コストでかつ短時間で行うことができる酸化ルテニウム膜の成膜方法および酸化ルテニウム膜成膜用処理容器のクリーニング方法を提供すること。

【解決手段】 処理容器内に基板を収容し、ルテニウム化合物を気相状態で基板上に供給し、かつ酸素ガスを基板上に供給して、ルテニウム化合物のガスと酸素ガスとの反応により基板上に酸化ルテニウム膜を成膜する工程と、処理容器内から基板を搬出し、処理容器内に水素ガスを導入して前記処理容器内を水素アニールする工程と、水素アニール後の処理容器内にクリーニングガスとして、 CF_3 ガス、 F_2 ガス、およびHFガスの1種以上を導入して、処理容器内をクリーニングする工程とを有する。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

処理容器内に基板を収容し、ルテニウム化合物を気相状態で基板上に供給し、かつ酸素ガスを基板上に供給して、前記ルテニウム化合物のガスと酸素ガスとの反応により基板上に酸化ルテニウム膜を成膜する工程と、

前記処理容器内から基板を搬出し、前記処理容器内に水素ガスを導入して前記処理容器内を水素アニールする工程と、

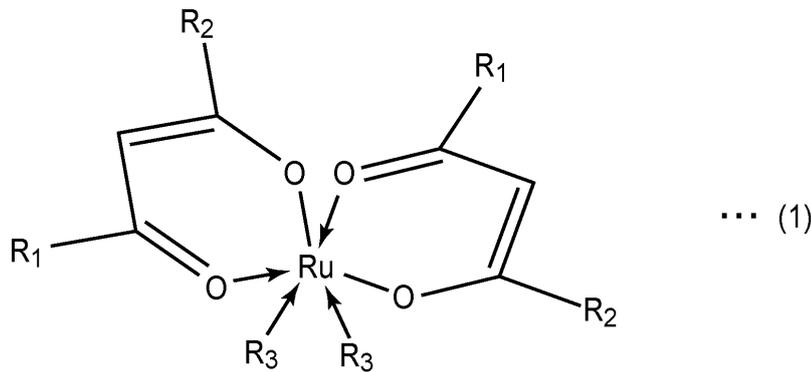
前記水素アニール後の前記処理容器内にクリーニングガスとして、 ClF_3 ガス、 F_2 ガス、および HF ガスの 1 種以上を導入して、前記処理容器内をクリーニングする工程とを有することを特徴とする酸化ルテニウム膜の成膜方法。

10

【請求項 2】

前記ルテニウム化合物は、 Ru に 2 個の β -ジケトン、および、2 個の、オルフェン、アミン、ニトリル、およびカルボニルから選ばれる基が配位した以下の (1) 式の構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の酸化ルテニウム膜の成膜方法。

【化 1】



20

ただし、 R_1 、 R_2 は、トータルカーボン数が 2 ~ 5 のアルキル基であり、 R_3 はオルフェン基、アミン基、ニトリル基、およびカルボニル基から選ばれる基である。

30

【請求項 3】

前記水素アニールする工程は、前記処理容器内の温度を $120 \sim 300$ にして行われることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の酸化ルテニウム膜の成膜方法。

【請求項 4】

前記クリーニングする工程は、前記処理容器内の温度を $180 \sim 300$ にして行われることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の酸化ルテニウム膜の成膜方法。

【請求項 5】

前記水素アニールにより、前記処理容器内に生成された主に酸化ルテニウムからなる反応生成物が還元されて、主に金属ルテニウムからなる還元生成物になることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の酸化ルテニウム膜の成膜方法。

40

【請求項 6】

処理容器内に基板を収容し、ルテニウム化合物を気相状態で基板上に供給し、かつ酸素ガスを基板上に供給して、前記ルテニウム化合物のガスと酸素ガスとの反応により基板上に酸化ルテニウム膜を成膜する成膜処理を行った後、前記処理容器のクリーニングを行う酸化ルテニウム膜成膜用処理容器のクリーニング方法であって、

前記成膜処理後、前記処理容器内に基板が存在しない状態で、前記処理容器内に水素ガスを導入して前記処理容器内を水素アニールし、

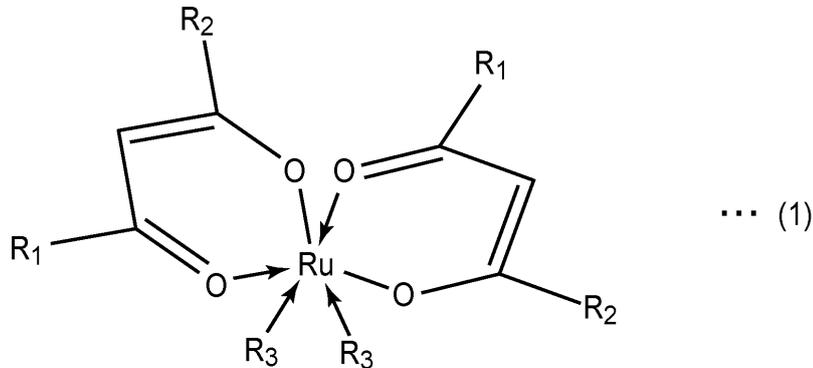
50

その後前記処理容器内にクリーニングガスとして、 ClF_3 ガス、 F_2 ガス、および H_2 ガスの 1 種以上を導入して、前記処理容器内をクリーニングすることを特徴とする酸化ルテニウム膜成膜用処理容器のクリーニング方法。

【請求項 7】

前記ルテニウム化合物は、 Ru に 2 個の β -ジケトン、および、2 個の、オルフェン、アミン、ニトリル、およびカルボニルから選ばれる基が配位した以下の (1) 式の構造を有することを特徴とする請求項 6 に記載の酸化ルテニウム膜成膜用処理容器のクリーニング方法。

【化 2】



ただし、 R_1 、 R_2 は、トータルカーボン数が 2 ~ 5 のアルキル基であり、 R_3 はオルフェン基、アミン基、ニトリル基、およびカルボニル基から選ばれる基である。

【請求項 8】

前記水素アニールは、前記処理容器内の温度を 120 ~ 300 にして行われることを特徴とする請求項 6 または請求項 7 に記載の酸化ルテニウム膜成膜用処理容器のクリーニング方法。

【請求項 9】

前記クリーニングは、前記処理容器内の温度を 180 ~ 300 にして行われることを特徴とする請求項 6 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の酸化ルテニウム膜成膜用処理容器のクリーニング方法。

【請求項 10】

前記水素アニールにより、前記処理容器内に生成された主に酸化ルテニウムからなる反応生成物が還元されて、主に金属ルテニウムからなる還元生成物になることを特徴とする請求項 6 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の酸化ルテニウム膜成膜用処理容器のクリーニング方法。

【請求項 11】

コンピュータ上で動作し、成膜装置を制御するためのプログラムが記憶された記憶媒体であって、前記プログラムは、実行時に、請求項 1 から請求項 5 のいずれかの酸化ルテニウム膜の成膜方法が行われるように、コンピュータに前記成膜装置を制御させることを特徴とする記憶媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学蒸着法 (CVD 法) により酸化ルテニウム膜を成膜する酸化ルテニウム膜の成膜方法および酸化ルテニウム膜成膜用処理容器のクリーニング方法に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

近時、D R A Mのキャパシタの材料として種々の高誘電率材料（H i g h - k材料）が用いられており、このようなH i g h - k材料膜を用いたキャパシタの電極材料として酸化ルテニウム膜（R u O x膜）が注目されている。

【 0 0 0 3 】

キャパシタの電極は高アスペクト比の凹部に成膜可能なことが要求され、良好なステップカバレッジが求められる。このため、本質的にステップカバレッジが良好なC V D法によるR u O x膜の成膜が検討されている（例えば特許文献1）。また、C V D法の一つである、プリカーサと還元ガスとを交互的に供給するA L D（A t o m i c L a y e r D e p o s i t i o n）法によるR u O x膜の成膜も検討されている。

10

【 0 0 0 4 】

ところで、C V D法（A L D法を含む）によりR u O x膜を成膜する場合には、処理容器であるチャンバーの内壁に反応生成物（主にR u O x）が付着するため、所定のタイミングでチャンバー内をクリーニングする必要がある。R u O x膜を成膜した後のチャンバーをクリーニングする技術としては、オゾンを用いるものが知られている（例えば特許文献2）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開平 6 - 2 8 3 4 3 8 号公報

20

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 1 - 2 8 4 3 1 7 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、オゾンを用いたクリーニングでは成膜装置毎にオゾナイザーが必要となりコストが高くなってしまふ。また、一般的なC V Dチャンバーに用いられているC l F₃ガスやF₂ガスをクリーニングガスとして用いることができれば低コストでクリーニングが可能であるが、C l F₃ガスやF₂ガスではエッチングレートが低く、クリーニングに時間がかかってしまふという問題点がある。

【 0 0 0 7 】

30

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、処理容器内のクリーニングを低コストでかつ短時間で行うことができる酸化ルテニウム膜の成膜方法および酸化ルテニウム膜成膜用処理容器のクリーニング方法を提供することを課題とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

上記課題を解決するため、本発明は、処理容器内に基板を収容し、ルテニウム化合物を気相状態で基板上に供給し、かつ酸素ガスを基板上に供給して、前記ルテニウム化合物のガスと酸素ガスとの反応により基板上に酸化ルテニウム膜を成膜する工程と、前記処理容器内から基板を搬出し、前記処理容器内に水素ガスを導入して前記処理容器内を水素アニールする工程と、前記水素アニール後の前記処理容器内にクリーニングガスとして、C l F₃ガス、F₂ガス、およびH Fガスの1種以上を導入して、前記処理容器内をクリーニングする工程とを有することを特徴とする酸化ルテニウム膜の成膜方法を提供す。

40

【 0 0 0 9 】

また、本発明は、処理容器内に基板を収容し、ルテニウム化合物を気相状態で基板上に供給し、かつ酸素ガスを基板上に供給して、前記ルテニウム化合物のガスと酸素ガスとの反応により基板上に酸化ルテニウム膜を成膜する成膜処理を行った後、前記処理容器のクリーニングを行う酸化ルテニウム膜成膜用処理容器のクリーニング方法であって、前記成膜処理後、前記処理容器内に基板が存在しない状態で、前記処理容器内に水素ガスを導入して前記処理容器内を水素アニールし、その後前記処理容器内にクリーニングガスとして、C l F₃ガス、F₂ガス、およびH Fガスの1種以上を導入して、前記処理容器内をク

50

リーニングすることを特徴とする酸化ルテニウム膜成膜用処理容器のクリーニング方法を提供する。

【0010】

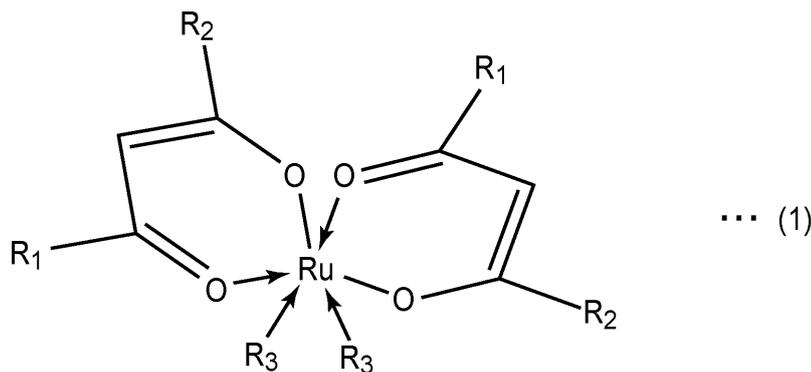
さらに本発明は、コンピュータ上で動作し、成膜装置を制御するためのプログラムが記憶された記憶媒体であって、前記プログラムは、実行時に、上記酸化ルテニウム膜の成膜方法が行われるように、コンピュータに前記成膜装置を制御させることを特徴とする記憶媒体を提供する。

【0011】

本発明において、前記ルテニウム化合物として、Ruに2個の β -ジケトン、および、2個の、オルフェン、アミン、ニトリル、およびカルボニルから選ばれる基が配位した以下の(1)式の構造を有するものを好適に用いることができる。

10

【化1】



20

ただし、 R_1 、 R_2 は、トータルカーボン数が2~5のアルキル基であり、 R_3 はオルフェン基、アミン基、ニトリル基、およびカルボニル基から選ばれる基である。

【0012】

30

また、本発明において、前記水素アニールする工程は、前記処理容器内の温度を120~300にして行われることが好ましく、前記クリーニングする工程は、前記処理容器内の温度を180~300にして行われることが好ましい。

【0013】

さらに、本発明において、前記水素アニールにより、前記処理容器内に生成された主に酸化ルテニウムからなる反応生成物が還元されて、主に金属ルテニウムからなる還元生成物になるものとすることができる。

【0014】

なお、本明細書において、ガスの流量の単位はmL/minを用いているが、ガスは温度および気圧により体積が大きく変化するため、本発明では標準状態に換算した値を用いている。なお、標準状態に換算した流量は通常sccm (Standard Cubic Centimeter per Minutes)で表記されるためsccmを併記している。ここにおける標準状態は、温度0 (273.15 K)、気圧1 atm (101325 Pa)の状態 (STP)である。

40

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、CVD法により酸化ルテニウム膜を成膜後、水素アニールすることにより、主に酸化ルテニウムからなる反応生成物を主に金属ルテニウム膜に還元するので、 ClF_3 ガス、 F_2 ガス、およびHFガスの1種以上のクリーニングガスによるエッチングレートを高めることができ、短時間で処理容器内のクリーニングを行うことができる。

50

また、クリーニングガスとして用いる ClF_3 ガス等は、加熱した処理容器内に導入するだけで処理容器内をクリーニングすることができるので、オゾナイザー等の付加的設備が不要であり低コストである。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の一実施形態に係る酸化ルテニウム膜の成膜方法を実施するための成膜装置の一例を示す模式図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る酸化ルテニウム膜の成膜方法を示すフローチャートである。

【図3】ALD法で成膜する際の成膜シーケンスを示すタイミングチャートである。

【図4】200、250、300において、 RuO_2 膜と Ru 膜とを ClF_3 でエッチングしたときのエッチングレートを示す図である。

【図5】評価用基板上に RuO_2 膜を形成したまま(as depo.)、および成膜後に温度を120、150、200と変化させて水素アニールを行った際の評価用基板の表面状態を示す図である。

【図6】評価用基板上に RuO_2 膜を形成した後に水素アニールを120で行った場合および226で行った場合におけるX線回折パターンを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、添付図面を参照して、本発明の実施の形態について説明する。

図1は、本発明の一実施形態に係る酸化ルテニウム膜の成膜方法を実施するための成膜装置の一例を示す模式図である。

【0018】

この成膜装置100は、気密に構成された略円筒状のチャンバー1を有しており、その中には被処理基板である半導体ウエハW(以下、ウエハとする)を水平に支持するためのサセプタ2が、後述する排気室の底部からその中央下部に達する円筒状の支持部材3により支持された状態で配置されている。このサセプタ2は AlN 等のセラミックスからなっている。また、サセプタ2にはヒーター5が埋め込まれており、このヒーター5にはヒーター電源6が接続されている。一方、サセプタ2の上面近傍には熱電対7が設けられており、熱電対7の信号はヒーターコントローラ8に伝送されるようになっている。そして、ヒーターコントローラ8は熱電対7の信号に応じてヒーター電源6に指令を送信し、ヒーター5の加熱を制御してウエハWを所定の温度に制御するようになっている。なお、サセプタ2には3本のウエハ昇降ピン(図示せず)がサセプタ2の表面に対して突没可能に設けられており、ウエハWを搬送する際に、サセプタ2の表面から突出した状態にされる。

【0019】

チャンバー1の天壁1aには、円形の孔1bが形成されており、そこからチャンバー1内へ突出するようにシャワーヘッド10が嵌め込まれている。シャワーヘッド10は、後述するガス供給機構30から供給された成膜用のガスをチャンバー1内に吐出するためのものであり、その上部には、成膜原料ガスおよびクリーニングガスが導入される第1の導入路11と、チャンバー1内に還元ガスとしての酸素ガス(O_2 ガス)および希釈ガス(Ar ガスを例示)および水素ガス(H_2 ガス)を導入する第2の導入路12とを有している。

【0020】

シャワーヘッド10の内部には上下2段に空間13、14が設けられている。上側の空間13には第1の導入路11が繋がっており、この空間13から第1のガス吐出路15がシャワーヘッド10の底面まで延びている。下側の空間14には第2の導入路12が繋がっており、この空間14から第2のガス吐出路16がシャワーヘッド10の底面まで延びている。すなわち、シャワーヘッド10は、成膜原料ガスと酸素ガスとがそれぞれ独立してガス吐出路15および16から吐出するようになっている。

【0021】

10

20

30

40

50

チャンパー 1 の底壁には、下方に向けて突出する排気室 2 1 が設けられている。排気室 2 1 の側面には排気管 2 2 が接続されており、この排気管 2 2 には真空ポンプや圧力制御バルブ等を有する排気装置 2 3 が接続されている。そしてこの排気装置 2 3 を作動させる、圧力制御バルブ（図示せず）の開度を制御することによりチャンパー 1 内を所定の減圧状態とすることが可能となっている。

【 0 0 2 2 】

チャンパー 1 の側壁には、ウエハ W の搬入出を行うための搬入出口 2 4 と、この搬入出口 2 4 を開閉するゲートバルブ 2 5 とが設けられている。また、チャンパー 1 の壁部には、ヒーター 2 6 が設けられており、成膜処理の際にチャンパー 1 の内壁の温度を制御可能となっている。

10

【 0 0 2 3 】

ガス供給機構 3 0 は、シャワーヘッド 1 0 の第 1 の導入路 1 1 に接続された原料ガス送出配管 3 6 と、第 2 の導入路 1 2 に接続されたガス供給配管 4 0 とを有しており、また、原料ガス送出配管 3 6 を介して原料ガスを供給するための成膜原料（プリカーサ）としてルテニウム化合物を貯留する成膜原料タンク 3 1 および、原料ガス送出配管 3 6 を介してクリーニングガスとしてフッ素を含むガスである ClF_3 ガスを供給する ClF_3 ガス供給源 5 3 を有しており、さらにガス供給配管 4 0 を介して還元ガスである O_2 ガスを供給するための O_2 ガス供給源 4 2、ガス供給配管 4 0 を介して希釈ガスである Ar ガスを供給する Ar ガス供給源 4 3、およびガス供給配管 4 0 を介して H_2 ガスを供給する H_2 ガス供給源 4 4 を有している。

20

【 0 0 2 4 】

成膜原料タンク 3 1 の周囲にはヒーター 3 1 a が設けられており、成膜原料タンク 3 1 内の成膜原料を適宜の温度に加熱することができるようになっている。

【 0 0 2 5 】

成膜原料タンク 3 1 には、上方からバブリングガスである Ar ガスを供給するためのバブリング配管 3 2 が成膜原料に浸漬されるようにして挿入されている。バブリング配管 3 2 には Ar ガス供給源 3 3 が接続されており、また、流量制御器としてのマスフローコントローラ 3 4 およびその前後のバルブ 3 5 が介装されている。また、成膜原料タンク 3 1 内には原料ガス送出配管 3 6 が上方から挿入されている。原料ガス送出配管 3 6 にはバルブ 3 7 が介装されている。また、原料ガス送出配管 3 6 には成膜原料ガスの凝縮防止のためのヒーター 3 8 が設けられている。そして、バブリングガスである Ar ガスが成膜原料タンク 3 1 内の成膜原料に供給されることにより成膜原料タンク 3 1 内で成膜原料がバブリングにより気化され、生成された成膜原料ガスが、原料ガス送出配管 3 6 および第 1 の導入路 1 1 を介してシャワーヘッド 1 0 内に供給される。

30

【 0 0 2 6 】

バブリング配管 3 2 と原料ガス送出配管 3 6 との間は、バイパス配管 5 1 により接続されており、この配管 5 1 にはバルブ 5 2 が介装されている。バブリング配管 3 2 および原料ガス送出配管 3 6 における配管 5 1 接続部分の下流側にはそれぞれバルブ 3 5 a、3 7 a が介装されている。そして、バルブ 3 5 a、3 7 a を閉じてバルブ 5 2 を開くことにより、Ar ガス供給源 3 3 からの Ar ガスを、バブリング配管 3 2、バイパス配管 5 1、原料ガス送出配管 3 6 を経て、パージガス等としてチャンパー 1 内に供給することが可能となっている。

40

【 0 0 2 7 】

なお、バブリングガスやパージガスとしては、Ar ガスの代わりに N_2 ガス等の他の不活性ガスを用いることができる。

【 0 0 2 8 】

第 2 の導入路 1 2 に接続されたガス供給配管 4 0 にはバルブ 4 1 が設けられている。このガス供給配管 4 0 は分岐配管 4 0 a、4 0 b、4 0 c に分岐しており、分岐配管 4 0 a には上記 O_2 ガス供給源 4 2 が接続され、分岐配管 4 0 b には上記 Ar ガス供給源 4 3 が接続され、分岐配管 4 0 c には上記 H_2 ガス供給源 4 4 が接続されている。また、分岐配

50

管 4 0 a には流量制御器としてのマスフローコントローラ 4 5 およびその前後のバルブ 4 6 が介装されており、分岐配管 4 0 b には流量制御器としてのマスフローコントローラ 4 7 およびその前後のバルブ 4 8 が介装されており、分岐配管 4 0 c には流量制御器としてのマスフローコントローラ 4 9 およびその前後のバルブ 5 0 が介装されている。なお、希釈ガスやパージガスとしては、Ar ガスの代わりに N₂ ガス等の他の不活性ガスを用いることができる。

【 0 0 2 9 】

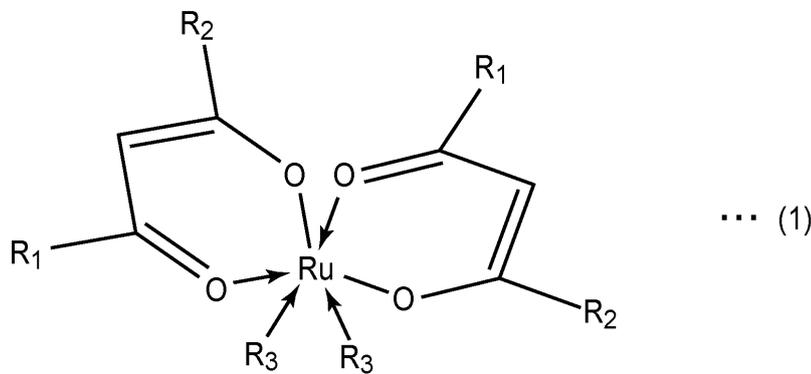
上記 C l F₃ ガス供給源 5 3 には、原料ガス送出配管 3 6 に至るクリーニングガス供給配管 5 4 が接続され、クリーニングガス供給配管 5 4 には流量制御器としてのマスフローコントローラ 5 5 およびその前後のバルブ 5 6 が介装されている。なお、クリーニングガスとしては F₂ ガスや H F ガス等の他のフッ素含有ガスを用いることができる。

10

【 0 0 3 0 】

成膜原料として用いるルテニウム化合物は特に限定されず、従来用いられているものを用いることができるが、Ru に 2 個の - ジケトン、および、2 個の、オルフェン、アミン、ニトリル、およびカルボニルから選ばれる基が配位した以下の (1) 式の構造を有するルテニウム化合物が好適である。

【 化 2 】



20

30

ただし、R₁、R₂ は、トータルカーボン数が 2 ~ 5 のアルキル基であり、R₃ はオルフェン、アミン、ニトリル、およびカルボニルから選ばれる基である。

【 0 0 3 1 】

その他に、Ru (C P)₂、Ru (C₅ H₅)₂、Ru (E t C p)₂、Ru (C₅ H₄ - C₂ H₅)₂ 等を用いることもできる。

【 0 0 3 2 】

この成膜装置は、各構成部、具体的にはバルブ、電源、ヒーター、ポンプ等を制御する制御部 6 0 を有している。この制御部 6 0 は、マイクロプロセッサ (コンピュータ) を備えたプロセスコントローラ 6 1 と、ユーザーインターフェース 6 2 と、記憶部 6 3 とを有している。プロセスコントローラ 6 1 には成膜装置 1 0 0 の各構成部が電氣的に接続されて制御される構成となっている。ユーザーインターフェース 6 2 は、プロセスコントローラ 6 1 に接続されており、オペレータが成膜装置の各構成部を管理するためにコマンドの入力操作などを行うキーボードや、成膜装置の各構成部の稼働状況を可視化して表示するディスプレイ等からなっている。記憶部 6 3 もプロセスコントローラ 6 1 に接続されており、この記憶部 6 3 には、成膜装置 1 0 0 で実行される各種処理をプロセスコントローラ 6 1 の制御にて実現するための制御プログラムや、処理条件に応じて成膜装置 1 0 0 の各構成部に所定の処理を実行させるための制御プログラムすなわち処理レシピや、各種データベース等が格納されている。処理レシピは記憶部 6 3 の中の記憶媒体 6 3 a に記憶され

40

50

ている。記憶媒体 63a は、ハードディスク等の固定的に設けられているものであってもよいし、CDROM、DVD、フラッシュメモリ等の可搬性のものであってもよい。また、他の装置から、例えば専用回線を介してレシピを適宜伝送させるようにしてもよい。

【0033】

そして、必要に応じて、ユーザーインターフェース 62 からの指示等にて所定の処理レシピを記憶部 63 から呼び出してプロセスコントローラ 61 に実行させることで、プロセスコントローラ 61 の制御下で、成膜装置 100 での所望の処理が行われる。

【0034】

次に、以上のような成膜装置 100 により実施される本発明の一実施形態に係る酸化ルテニウム膜の成膜方法について説明する。

【0035】

図 2 は、本実施形態に係る酸化ルテニウム膜の成膜方法を示すフローチャートである。本実施形態では、図 2 に示すように、成膜工程（工程 1）、水素アニール工程（工程 2）、クリーニング工程（工程 3）が行われる。

【0036】

まず、工程 1 の成膜工程について説明する。

ゲートバルブ 25 を開け、搬送装置（図示せず）によりウエハ W を、搬入出口 24 を介してチャンバー 1 内に搬入し、サセプタ 2 上に載置する。

【0037】

次いで、チャンバー 1 内を排気装置 23 により排気してチャンバー 1 内を所定の圧力にし、サセプタ 2 を成膜温度、好ましくは 200 ~ 350 の範囲の所定温度に加熱する。そして、ヒーター 31a により、例えば 80 ~ 200 に加熱されている成膜原料タンク 31 にバブリング配管 32 からキャリアガスとして Ar ガスを所定の流量で供給し、成膜原料としてのルテニウム化合物をバブリングにより気化させ、原料ガス送出配管 36、第 1 の導入路 11、シャワーヘッド 10 を介してチャンバー 1 内へ供給する。また、還元ガスとしての O₂ ガスを O₂ ガス供給源 42 から分岐配管 40a、ガス供給配管 40、第 2 の導入路 12、シャワーヘッド 10 を介してチャンバー 1 内に供給する。

【0038】

ルテニウム化合物ガスと還元ガスとしての O₂ ガスがチャンバー 1 内に供給されることによって、サセプタ 2 により加熱されたウエハ W の表面でこれらが反応して熱 CVD によりウエハ W に酸化ルテニウム膜（RuO_x 膜）が成膜される。

【0039】

上述したように、ルテニウム化合物は特に限定されず、従来用いられているものを用いることができるが、Ru に 2 個の -ジケトン、および、2 個の、オルフェン、アミン、ニトリル、およびカルボニルから選ばれる基が配位した上記（1）式の構造を有するルテニウム化合物が好ましい。このルテニウム化合物は、常温で液体であり、蒸気圧が比較的低いいため、気相供給が容易である。

【0040】

上記（1）式の構造を有するルテニウム化合物と O₂ ガスを用いて酸化ルテニウム（RuO_x）膜を成膜する際には、チャンバー 1 内の O₂ 分圧または O₂ ガス / Ru 化合物ガス分圧比を調整すればよく、チャンバー 1 内の O₂ 分圧が 5 Torr（665 Pa）以上または O₂ ガス / Ru 化合物ガス分圧比が 20 以上であることが好ましい。

【0041】

上記（1）式の構造を有するルテニウム化合物は、Ru に配位しているオルフェン、アミン、ニトリル、カルボニルなどの基（配位子）が基板への吸着の妨げとなり難く、しかも比較的脱離しやすいため、Ru がウエハ W に吸着しやすい。このため、このルテニウム化合物を成膜原料として用い、還元ガスとして O₂ ガスを用いて RuO_x 膜を成膜することにより、インキュベーション時間が短くかつ高成膜レートで成膜可能であり、また 50 以上の高いアスペクト比の凹部への成膜が可能な良好なステップカバレッジを達成することができる。さらに、O₂ ガスにより残余の -ジケトン（ジケトナート配位子）も分解

10

20

30

40

50

しやすく、ウエハW上に速やかにRuO_x膜を形成することができるので、高い成膜速度を得ることができる。

【0042】

上記(1)式の構造を有するルテニウム化合物を成膜原料として用い、還元ガスとしてO₂ガスを用いてRuO_x膜を成膜するときのチャンパー1内の圧力は5~100 Torr (665~13330 Pa)が好ましく、キャリアガス流量は100~500 mL/min (sccm) (ルテニウム化合物0.5~14.6 mL/min (sccm)相当)が好ましく、還元ガスであるO₂ガス流量は25~500 mL/min (sccm)が好ましい。

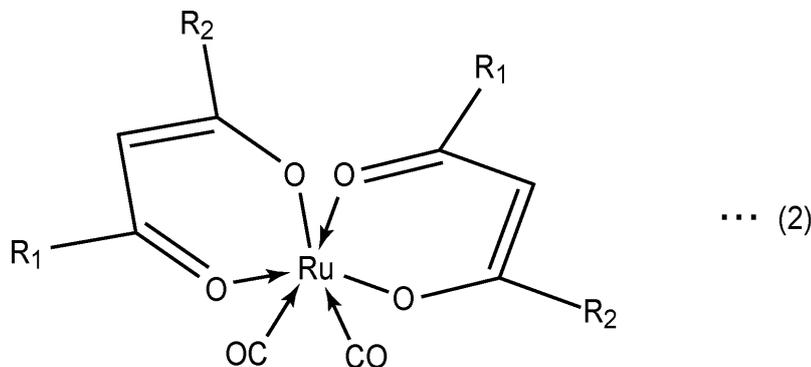
【0043】

上記ルテニウム化合物において、 β -ジケトンとしては、2,4-ヘキサジオン、5-メチル-2,4-ヘキサジオン、2,4-ヘプタンジオン、5-メチル-2,4-ヘプタンジオン、6-メチル-2,4-ヘプタンジオン、および2,4-オクタンジオンのいずれかを用いることができる。

【0044】

また、上記(1)式の構造のルテニウム化合物において、R₃がカルボニルである以下の(2)式の構造を有するものが好ましい。分子量の小さいカルボニルはほとんどウエハWへの吸着の障害にならず、しかもR₃の基の中では特に脱離しやすいため、ウエハWへの吸着性が極めて高い。このため、インキュベーション時間の短縮する効果およびステップカバレッジを高める効果を一層有効に発揮することができる。

【化3】



【0045】

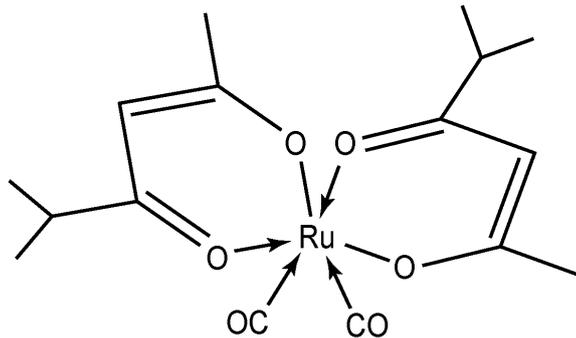
このようなRu化合物としては、例えば組成式がC₁₆H₂₂O₆Ruである以下の(3)式の構造を有する化合物を好適な例として挙げるることができる。

10

20

30

【化 4】



… (3)

10

【 0 0 4 6 】

RuO_x 膜の成膜に際しては、上述のようにルテニウム化合物ガスとO₂ ガスとを同時に供給する他、図 3 に示すように、ルテニウム化合物ガスと還元ガスであるO₂ ガスとを、パージを挟んで交互に供給するALD的手法を用いることもできる。パージにはArガス供給源43からのArガスを用いることができる。また、Arガス供給源33からバブリング配管32、パイパス配管51および原料ガス送出配管36を介してArガスを供給することもできるし、これら両方を用いることもできる。このALD的手法により、低い成膜温度でより不純物の少ないRuO_x 膜を得ることができる。

20

【 0 0 4 7 】

以上のようにしてRuO_x 膜を成膜した後、Ru化合物ガスおよびO₂ ガスの供給を停止するとともに、排気装置23の真空ポンプを引き切り状態とし、Arガス供給源43および33からチャンパー1内にArガスを供給してチャンパー1内をパージする。そして、パージ工程が終了後、ゲートバルブ25を開け、図示しない搬送装置により、搬入出口24を介してウエハWを搬出する。これにより、1枚のウエハWの成膜処理が終了する。

30

【 0 0 4 8 】

このような工程1の成膜工程を所定枚のウエハに対して行った後、工程3のクリーニング工程に先立って工程2の水素アニール工程を行う。

水素アニール工程においては、チャンパー1内にウエハが存在しない状態で、ヒーター5によりチャンパー1内を所定温度に加熱しつつ、チャンパー1内を所定の圧力にし、H₂ ガス供給源44からチャンパー1内にH₂ ガスを導入し、チャンパー1内の水素アニールを行う。

【 0 0 4 9 】

この際の温度は120～300 であることが好ましい。水素アニールの温度が120より低いとRuO_x が十分に還元されない。水素アニールの温度は、連続して行われるクリーニングと同じ温度で行うことが好ましい。これによりクリーニングの際に温度を変更することが不要となるので効率を良くすることができる。また、チャンパー1内の圧力は50～90 Torr (6665～11997 Pa) が好ましく、H₂ ガス流量は1000～5000 mL/min (sccm) が好ましい。

40

【 0 0 5 0 】

成膜によりチャンパー1の内壁やシャワーヘッド10等には主に酸化ルテニウム(RuO_x) からなる反応生成物が付着しており、これをクリーニングにより除去するのであるが、本実施形態では、クリーニングガスとして一般的にCVDチャンパーのクリーニングガスとして用いられているClF₃ ガスに代表されるフッ素含有ガスを用いることを前提としている。しかし、反応生成物の主成分であるRuO_x はClF₃ ガスとの反応性が小

50

さいため、エッチングレートが小さく、クリーニングに長時間を要しスループットが低下してしまふ。これに対してRuは ClF_3 ガスとの反応性が大きく、エッチングレートが大きいことが判明した。図4は、200、250、300において、 RuO_2 膜とRu膜とを ClF_3 でエッチングしたときのエッチングレートを示す図であるが、この図に示すように、Ru膜のエッチングレートは RuO_2 膜のエッチングレートの3倍程度である。

【0051】

そこで、本実施形態では、クリーニング工程に先立って、水素アニールにより反応生成物の主成分である酸化ルテニウム(RuO_x)を金属ルテニウム(Ru)に還元し、 ClF_3 ガス等によるクリーニングを短時間で行えるようにする。

10

【0052】

水素アニールにより典型的な酸化ルテニウムである RuO_2 をRuに還元できることは、本発明者らの実験で確認された。

【0053】

以下、その実験結果について説明する。

図5は、評価用基板上に RuO_2 膜を形成したまま(as de po.)、および成膜後に温度を120、150、200と変化させて水素アニールを行った際の評価用基板の表面状態(モフォロジー)を示す図である。また、図6は、評価用基板上に RuO_2 膜を形成した後に水素アニールを120で行った場合および226で行った場合におけるX線回折パターンを示す図である。

20

【0054】

図5に示すように、水素アニールにより、評価用基板の表面状態が粉状となることが確認された。また、図6のX線回折パターンに示すように、水素アニール温度が120では若干 RuO_2 が残っているもののほぼRuに還元されており、226では完全にRuに還元されていることが確認された。

【0055】

水素アニールにより表面が粉状になったのは、 RuO_2 の格子定数がRuの約2倍であり、 RuO_2 からRuに還元される際に体積が約半分になるため、その際の収縮によるものと考えられる。このように粉状のRuが生成されることによりRu膜よりもさらにエッチングされやすくなり、クリーニングの際にさらに大きなエッチングレートが得られることが期待される。

30

【0056】

このように、工程2では、 ClF_3 ガスによるクリーニングに先立って水素アニールを行うことにより、主に RuO_x からなる反応生成物を還元し、主にRuからなる還元生成物に変化させることにより、クリーニング工程を短時間で行えるようにするのである。

【0057】

工程3のクリーニング工程は、工程2の水素アニール工程に引き続き行われる。

クリーニング工程においては、工程2に引き続きチャンバー1内にウエハが存在しない状態で、ヒーター5によりチャンバー1内を所定温度に加熱しつつ、チャンバー1内を所定の圧力にした状態で、 ClF_3 ガス供給源53からチャンバー1内にクリーニングガスである ClF_3 ガスを導入し、チャンバー1内のクリーニングを行う。これにより、水素アニールにより主に RuO_x からなる反応生成物が還元されて生成された、主にRuからなる還元生成物が、 ClF_3 ガスによりエッチングされて除去される。

40

【0058】

この際の温度は180~300であることが好ましい。クリーニングの温度が180より低いと主にRuからなる還元生成物を十分にエッチングできず、300を超えるとクリーニングガスにより処理容器内の部材の腐食が問題となる。また、チャンバー1内の圧力は5~50 Torr(666.5~6665 Pa)が好ましく、 ClF_3 ガス流量は100~500 mL/min(sccm)が好ましい。

【0059】

50

上述したように、還元生成物であるRuは本質的にRuO_xよりもClF₃によるエッチングレートが高く、しかも還元により還元生成物であるRuが粉化するため、クリーニング時間を極めて短くすることができる。また、ClF₃によるクリーニングはチャンバー1を加熱しながらClF₃ガスを流すだけであるので、オゾンを用いる場合のように装置コストが高くなることはない。

【0060】

なお、クリーニングガスとしてはClF₃ガスのみならず、ClF₃ガスの代わりにF₂ガスやHFガスを用いることができ、ClF₃ガス、F₂ガス、HFガスの1種以上とすることができる。F₂ガスやHFガスはClF₃ガスと類似した反応性を有することが知られており、F₂ガスやHFガスの場合にも、ClF₃ガスと同様、RuO_xに対するエッチングレートは低い、Ruに対するエッチングレートは高い。

10

【0061】

なお、本発明は、上記実施の形態に限定されることなく種々変形可能である。例えば、上記実施の形態においては、成膜の際に、主に上記(1)式のルテニウム化合物とO₂ガスとを用いてRuO₂膜を成膜する例を示したが、これに限るものではなく、CVD法(ALD法を含む)でRuO₂膜を成膜する全ての場合に適用可能である。また、本実施形態の装置構成および処理条件は例示に過ぎず、これらに限定されるものではない。さらに、被処理基板は半導体ウエハに限定されず、LCD(液晶ディスプレイ)用基板に代表されるFPD(フラットパネルディスプレイ)基板や、セラミック基板等の他の基板であってもよい。

20

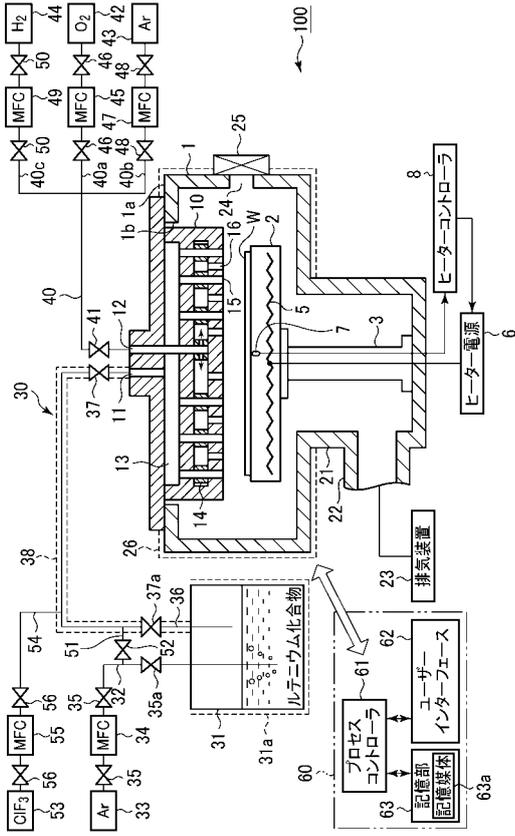
【符号の説明】

【0062】

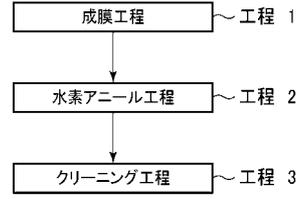
- 1 ; チャンバー
- 2 ; サセプタ
- 5 ; ヒーター
- 10 ; シャワーヘッド
- 30 ; ガス供給機構
- 31 ; 成膜原料タンク
- 42 ; O₂ガス供給源
- 44 ; H₂ガス供給源
- 53 ; ClF₃ガス供給源
- 60 ; 制御部
- 61 ; プロセスコントローラ
- 63 ; 記憶部
- 100 ; 成膜装置
- W ; 半導体ウエハ

30

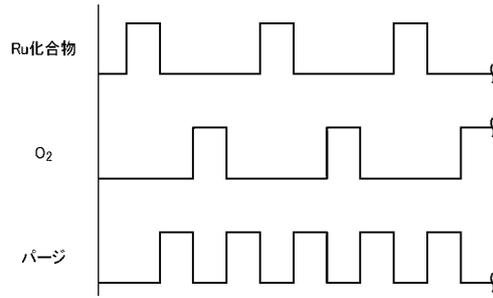
【図1】



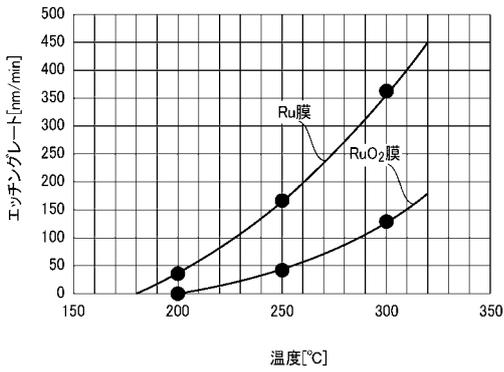
【図2】



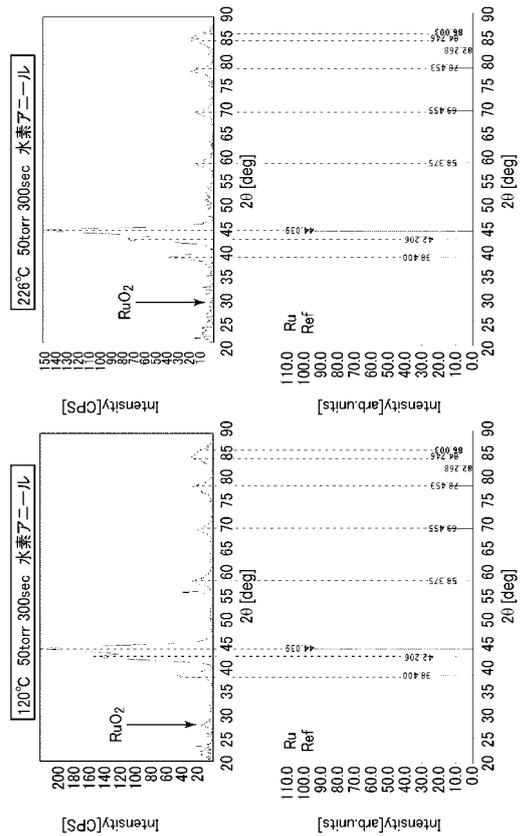
【図3】



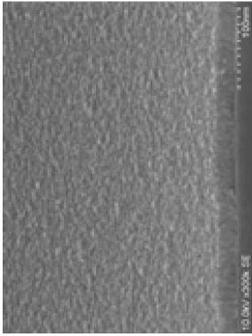
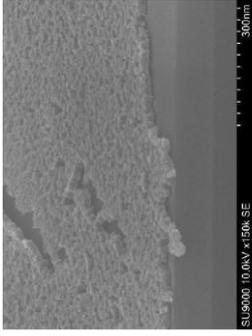
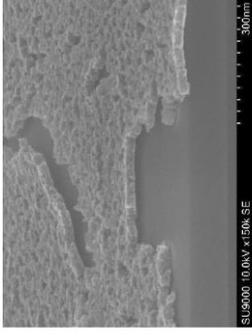
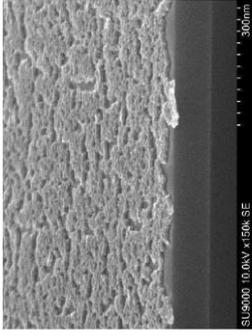
【図4】



【図6】



【 図 5 】

アニール温度	as depo.	120°C	150°C	200°C
圧力	-	50torr	50torr	50torr
アニール時間	-	300sec	300sec	300sec
H ₂ ガス流量	-	2000mL/min(sccm)	2000mL/min(sccm)	2000mL/min(sccm)
ウエハ モフォロジー				

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 L 21/8242 (2006.01) H 0 1 L 27/10 6 6 1
H 0 1 L 27/108 (2006.01)

Fターム(参考) 4K030 AA11 AA14 AA16 BA01 BA42 CA04 CA12 DA06 FA10 JA10
LA15
4M104 BB36 DD43 DD44 DD45 GG16
5F083 AD11 GA25 GA27 JA43 PR21