

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02010/067856

発行日 平成24年5月24日 (2012.5.24)

(43) 国際公開日 平成22年6月17日 (2010.6.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C23C 16/448 (2006.01)	C 2 3 C 16/448	4 K 0 3 0
C23C 16/14 (2006.01)	C 2 3 C 16/14	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 44 頁)

出願番号 特願2010-542130 (P2010-542130)	(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
(21) 国際出願番号 PCT/JP2009/070724	
(22) 国際出願日 平成21年12月11日 (2009.12.11)	
(31) 優先権主張番号 特願2008-317035 (P2008-317035)	(74) 代理人 100099944 弁理士 高山 宏志
(32) 優先日 平成20年12月12日 (2008.12.12)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 成嶋 健索 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロンA T株式会社内
	Fターム(参考) 4K030 AA02 AA16 AA17 BA18 CA04 CA12 EA01 FA10

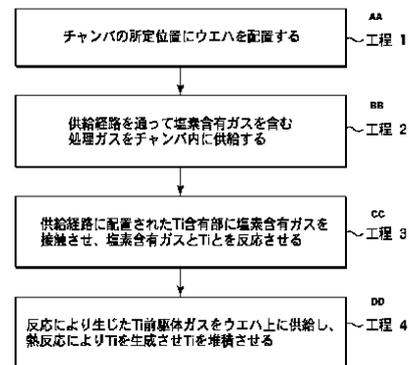
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜方法および成膜装置

(57) 【要約】

成膜方法は、チャンバ内に被処理基板を配置する工程と、供給経路を通して塩素含有ガスを含む処理ガスをチャンバ内へ供給する工程と、処理ガスの供給経路にTi含有部を配置し、処理ガスをチャンバに供給する際に、処理ガス中の塩素含有ガスをTi含有部に接触させて塩素含有ガスとTi含有部のTiとを反応させる工程と、チャンバ内の被処理基板を加熱しつつ、塩素含有ガスとTiとの反応により生じたTi前駆体ガスを被処理基板上に供給し、熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積する工程とを有する。

【図1】



AA STEP 1: WAFER IS ARRANGED IN PREDETERMINED POSITION IN CHAMBER
 BB STEP 2: PROCESS GAS THAT CONTAINS CHLORINE-CONTAINING GAS IS SUPPLIED INTO CHAMBER THROUGH SUPPLY CHANNEL.
 CC STEP 3: CHLORINE-CONTAINING GAS IS BROUGHT INTO CONTACT WITH TI-CONTAINING PART THAT IS PROVIDED ON SUPPLY CHANNEL, SO THAT CHLORINE-CONTAINING GAS IS REACTED WITH TI
 DD STEP 4: TI PRECURSOR GAS PRODUCED BY REACTION IS SUPPLIED ONTO WAFER, SO THAT TI IS PRODUCED AND DEPOSITED BY THERMAL REACTION

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

チャンバ内に被処理基板を配置する工程と、
供給経路を通して塩素含有ガスを含む処理ガスを被処理基板が配置された前記チャンバ内へ供給する工程と、
前記処理ガスの供給経路にTiを含有するTi含有部を配置し、前記処理ガスを前記チャンバに供給する際に、前記処理ガス中の塩素含有ガスを前記Ti含有部に接触させて前記塩素含有ガスと前記Ti含有部のTiとを反応させる工程と、
前記チャンバ内の被処理基板を加熱しつつ、前記塩素含有ガスと前記Ti含有部のTiとの反応により生じたTi前駆体ガスを被処理基板上に供給し、熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積する工程と
を有する成膜方法。

10

【請求項 2】

前記供給経路は、ガス供給源から処理ガスを供給するガス配管と、ガス配管により供給されてきた処理ガスを前記チャンバに導入するガス導入機構を含み、前記Ti含有部は、前記ガス配管または前記ガス導入機構に配置されている、請求項1に記載の成膜方法。

【請求項 3】

前記Ti含有部は、前記ガス導入機構の外表面または内面に設けられたTi膜を有する、請求項2に記載の成膜方法。

【請求項 4】

前記Ti含有部は、前記ガス導入機構またはガス供給配管に設けられたTi含有部材を有する、請求項2に記載の成膜方法。

20

【請求項 5】

前記Ti含有部材は、粒状のTi部材が空間に充填された状態、またはメッシュ状のTi部材が配置された状態、または、通気可能なTi部材が配置された状態のTi部材配置部を有する、請求項4に記載の成膜方法。

【請求項 6】

前記塩素含有ガスと前記Ti含有部のTiとを反応させる工程は、200～800で行われる、請求項1に記載の成膜方法。

【請求項 7】

前記熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積する工程は、200～800に被処理基板を加熱しながら行われる、請求項1に記載の成膜方法。

30

【請求項 8】

前記塩素含有ガスはTiCl₄ガスであり、前記Ti前駆体ガスはTiCl₃ガスまたはTiCl₂ガスである、請求項1に記載の成膜方法。

【請求項 9】

前記塩素含有ガスと前記Ti含有部のTiとを反応させる温度を425～500とすることにより、前記Ti前駆体ガスとしてTiCl₃ガスを生成させる、請求項8に記載の成膜方法。

【請求項 10】

前記塩素含有ガスと前記Ti含有部のTiとを反応させる温度を500超とすることにより、前記Ti前駆体ガスとしてTiCl₂ガスを生成させる、請求項8に記載の成膜方法。

40

【請求項 11】

熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積する工程は、被処理基板の温度を500超とし、被処理基板の表面にTiCl₂を吸着させ、TiCl₂からClを離脱させる反応を生じさせる、請求項8に記載の成膜方法。

【請求項 12】

前記熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積した後、前記チャンバ内で処理ガスのプラズマを生成しつつ、さらにTiを堆積する、請求項1に記載の成膜方法。

50

【請求項 13】

前記熱反応によるTiの堆積と、前記プラズマによるTiの堆積とを繰り返し行う、請求項11に記載の成膜方法。

【請求項 14】

前記塩素含有ガスを含む処理ガスは、さらにH₂ガスを含む、請求項1に記載の成膜方法。

【請求項 15】

前記塩素含有ガスを含む処理ガスは、さらに不活性ガスを含む、請求項1に記載の成膜方法。

【請求項 16】

前記Tiを堆積する工程により、被処理基板の表面にTi膜が形成される、請求項1に記載の成膜方法。

10

【請求項 17】

被処理基板の表面にSi含有部を有し、前記Tiを堆積する工程により、被処理基板の表面にTiSi_x膜が形成される、請求項1に記載の成膜方法。

【請求項 18】

チャンバ内に被処理基板を配置しない状態で、処理ガスを前記チャンバに導入するためのガス導入機構にTiCl₄ガスを含むガスを供給して、前記ガス導入機構にTi膜を形成する工程と、

20

前記チャンバ内に被処理基板を搬入する工程と、

塩素含有ガスを含む処理ガスを前記ガス導入機構を介して前記チャンバ内に導入する工程と、

前記処理ガスを前記チャンバ内に導入する際に、前記処理ガス中の塩素含有ガスを前記Ti膜に接触させて前記塩素含有ガスと前記Ti膜のTiとを反応させる工程と、

前記チャンバ内の被処理基板を加熱しつつ、前記塩素含有ガスと前記Ti膜のTiとの反応により生じたTi前駆体ガスを被処理基板上に供給し、熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積する工程と

を有する成膜方法。

【請求項 19】

前記ガス導入機構にTi膜を形成する工程は、プラズマを生成しつつ行われる、請求項18に記載の成膜方法。

30

【請求項 20】

前記ガス導入機構にTi膜を形成する工程は、前記チャンバ内にプラズマを生成しつつ前記ガス導入機構の外側にTi膜を形成する、請求項19に記載の成膜方法。

【請求項 21】

前記ガス導入機構にTi膜を形成する工程は、前記ガス導入機構の内部にプラズマを生成しつつ前記ガス導入機構の内面にTi膜を形成する、請求項19に記載の成膜方法。

【請求項 22】

前記塩素含有ガスと前記Ti膜とを反応させる工程は、200～800で行われる、請求項18に記載の成膜方法。

40

【請求項 23】

前記熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積する工程は、200～800に被処理基板を加熱しながら行われる、請求項18に記載の成膜方法。

【請求項 24】

前記塩素含有ガスはTiCl₄ガスであり、前記Ti前駆体ガスはTiCl₃ガスまたはTiCl₂ガスである、請求項18に記載の成膜方法。

【請求項 25】

前記塩素含有ガスと前記Ti含有部のTiとを反応させる温度を425～500とすることにより、前記Ti前駆体ガスとしてTiCl₃ガスを生成させる、請求項24に記載の成膜方法。

50

【請求項 26】

前記塩素含有ガスと前記Ti含有部のTiとを反応させる温度を500 超とすることにより、前記Ti前駆体ガスとしてTiCl₂ガスを生成させる、請求項24に記載の成膜方法。

【請求項 27】

熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積する工程は、被処理基板の温度を500 超とし、被処理基板の表面にTiCl₂を吸着させ、TiCl₂からClを離脱させる反応を生じさせる、請求項24に記載の成膜方法。

【請求項 28】

前記熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積した後、前記チャンバ内で処理ガスのプラズマを生成しつつ、さらにTiを堆積する、請求項18に記載の成膜方法。

10

【請求項 29】

前記熱反応によるTiの堆積と、前記プラズマによるTiの堆積とを繰り返し行う、請求項28に記載の成膜方法。

【請求項 30】

前記塩素含有ガスを含む処理ガスは、さらにH₂ガスを含む、請求項18に記載の成膜方法。

【請求項 31】

前記塩素含有ガスを含む処理ガスは、さらに不活性ガスを含む、請求項18に記載の成膜方法。

20

【請求項 32】

前記Tiを堆積する工程により、被処理基板の表面にTi膜が形成される、請求項18に記載の成膜方法。

【請求項 33】

被処理基板の表面にSi含有部を有し、前記Tiを堆積する工程により、被処理基板の表面にTiSi_x膜が形成される、請求項18に記載の成膜方法。

【請求項 34】

被処理基板を収容するチャンバと、
前記チャンバ内で被処理基板を載置する載置台と、
前記載置台上の被処理基板を加熱する第1のヒーターと、
ガス供給源からガス配管を介して前記チャンバ内に処理ガスを導入するガス導入機構と

30

、
前記処理ガスの供給経路に設けられたTiを含有するTi含有部と、
前記Ti含有部を加熱可能な第2のヒーターと、
前記チャンバ内を排気する排気手段と、
前記チャンバ内での処理を制御する制御部と

を具備する成膜装置であって、

前記制御部は、

前記チャンバ内に被処理基板を搬入させるとともに、前記載置台上に載置させ、

塩素含有ガスを含む処理ガスを前記ガス配管およびガス導入機構を介して前記チャンバ内に導入させ、

40

前記処理ガスを前記チャンバ内に導入させる際に、前記処理ガス中の塩素含有ガスを前記Ti含有部に接触させて前記第2のヒーターにより加熱することにより前記塩素含有ガスと前記Ti含有部のTiとを反応させ、

前記第1のヒーターにより前記載置台上の被処理基板を加熱させつつ、前記塩素含有ガスと前記Ti含有部のTiとの反応により生じたTi前駆体ガスを被処理基板上に供給し、熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積させる、成膜装置。

【請求項 35】

被処理基板を収容するチャンバと、

前記チャンバ内で被処理基板を載置する載置台と、

50

前記載置台上の被処理基板を加熱する第 1 のヒーターと、
ガス供給源からガス配管を介して前記チャンバ内に処理ガスを導入するガス導入機構と

前記ガス導入機構を加熱する第 2 のヒーターと、
前記処理ガスのプラズマを生成するプラズマ生成機構と、
前記チャンバ内を排気する排気手段と、
前記チャンバ内での処理を制御する制御部と

を具備する成膜装置であって、

前記制御部は、

前記チャンバ内に被処理基板を配置しない状態で、前記ガス導入機構に $TiCl_4$ ガスを
含むガスを供給して、前記ガス導入機構に Ti 膜を形成させ、

10

前記チャンバ内に被処理基板を搬入させるとともに、前記載置台上に載置させ、

塩素含有ガスを含む処理ガスを前記ガス配管およびガス導入機構を介して前記チャンバ
内に導入させ、

前記処理ガスを前記チャンバ内に導入させる際に、前記処理ガス中の塩素含有ガスを前
記 Ti 膜に接触させて前記第 2 のヒーターにより加熱することにより前記塩素含有ガスと
前記 Ti 膜の Ti とを反応させ、

前記第 1 のヒーターにより前記載置台上の被処理基板を加熱させつつ、前記塩素含有ガ
スと前記 Ti 膜の Ti との反応により生じた Ti 前駆体ガスを被処理基板上に供給し、熱
反応により被処理基板の表面に Ti を堆積させる、成膜装置。

20

【請求項 36】

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、

チャンバ内に被処理基板を配置する工程と、

供給経路を通して塩素含有ガスを含む処理ガスを被処理基板が配置された前記チャンバ
内へ供給する工程と、

前記処理ガスの供給経路に Ti を含有する Ti 含有部を配置し、前記処理ガスを前記チ
ャンバに供給する際に、前記処理ガス中の塩素含有ガスを前記 Ti 含有部に接触させて前
記塩素含有ガスと前記 Ti 含有部の Ti とを反応させる工程と、

30

前記チャンバ内の被処理基板を加熱しつつ、前記塩素含有ガスと前記 Ti 含有部の Ti
との反応により生じた Ti 前駆体ガスを被処理基板上に供給し、熱反応により被処理基板
の表面に Ti を堆積する工程と

を有する Ti 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
、記憶媒体。

【請求項 37】

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、

チャンバ内に被処理基板を配置しない状態で、処理ガスを前記チャンバに導入するた
めのガス導入機構に $TiCl_4$ ガスを含有ガスを供給して、前記ガス導入機構に Ti 膜を形
成する工程と、

40

前記チャンバ内に被処理基板を搬入する工程と、

塩素含有ガスを含む処理ガスを前記ガス導入機構を介して前記チャンバ内に導入する工
程と、

前記処理ガスを前記チャンバ内に導入する際に、前記処理ガス中の塩素含有ガスを前記
 Ti 膜に接触させて前記塩素含有ガスと前記 Ti 膜の Ti とを反応させる工程と、

前記チャンバ内の被処理基板を加熱しつつ、前記塩素含有ガスと前記 Ti 膜の Ti との
反応により生じた Ti 前駆体ガスを被処理基板上に供給し、熱反応により被処理基板の表
面に Ti を堆積する工程と

50

を有する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、記憶媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、チャンバ内に配置された被処理基板の表面にCVDによりチタン(Ti)膜またはチタンシリサイド(TiSi_x)膜を成膜する成膜方法および成膜装置、ならびにこのような成膜方法を実施するためのプログラムが記憶された記憶媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスの製造においては、最近の高密度化および高集積化の要請に対応して、回路構成を多層配線構造にする傾向にあり、このため、下層のSi基板と上層の配線層との接続部であるコンタクトホール、トレンチの電氣的接続のための埋め込み技術が重要になっている。

【0003】

このようなコンタクトホールやトレンチやビアホールの埋め込みに用いられるW膜等の金属配線(プラグ)と下層のSi基板とのオーミックコンタクトをとるために、これらの埋め込みに先立ってコンタクトホールやビアホールの内側にTi膜を成膜し、場合によってはTiと下地のSiとの反応によりTiSi膜を成膜し、その後バリア膜としてTiN膜を成膜することが行われている。

【0004】

このようなTi膜は、従来から物理的蒸着(PVD)を用いて成膜されていたが、デバイスの微細化および高集積化の要求にもなつてステップカバレッジ(段差被覆性)がより良好な化学的蒸着(CVD)が多用されるようになってきている。

【0005】

Ti膜のCVD成膜に関しては、成膜ガスとしてTiCl₄ガス、H₂ガス、Arガスを用い、これらをシャワーヘッドを介してチャンバへ導入し、半導体ウエハをステージヒーターにより加熱しながら、平行平板電極に高周波電力を印加し、上記ガスをプラズマ化してTiCl₄ガスとH₂ガスを反応させるプラズマCVDによりTi膜を成膜する技術が提案されている(例えば特開2004-197219号公報)。

【0006】

ところで、近時、半導体デバイスはますます微細化されているが、従来のCVDによるTi膜成膜においては、プラズマを用いる関係上、半導体ウエハに対する素子破壊等のプラズマダメージが少なからず存在し、半導体デバイスの微細化にもなつて、このようなプラズマダメージが無視し得ないものとなってきている。

【発明の概要】

【0007】

本発明は、CVDによりTi膜またはTiSi_x膜を成膜する際に、被処理基板に対するプラズマダメージを生じさせずに成膜することができる成膜方法および成膜装置を提供しようとするものである。

本発明はまた、そのような方法を実行するためのプログラムを記憶した記憶媒体を提供しようとするものである。

【0008】

本発明の第1の観点によれば、チャンバ内に被処理基板を配置する工程と、供給経路を通して塩素含有ガスを含む処理ガスを被処理基板が配置された前記チャンバ内へ供給する工程と、前記処理ガスの供給経路にTiを含有するTi含有部を配置し、前記処理ガスを前記チャンバに供給する際に、前記処理ガス中の塩素含有ガスを前記Ti含有部に接触させて前記塩素含有ガスと前記Ti含有部のTiとを反応させる工程と、前記チャンバ内の被処理基板を加熱しつつ、前記塩素含有ガスとTiとの反応により生じたTi前駆体ガスを被処理基板上に供給し、熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積する工程とを有す

10

20

30

40

50

る成膜方法が提供される。

【0009】

本発明の第2の観点によれば、チャンバ内に被処理基板を配置しない状態で、処理ガスを前記チャンバに導入するためのガス導入機構に $TiCl_4$ ガスを含むガスを供給して、前記ガス導入機構に Ti 膜を形成する工程と、前記チャンバ内に被処理基板を搬入する工程と、塩素含有ガスを含む処理ガスを前記ガス導入機構を介して前記チャンバ内に導入する工程と、前記処理ガスを前記チャンバ内に導入する際に、前記処理ガス中の塩素含有ガスを前記 Ti 膜に接触させて前記塩素含有ガスと前記 Ti 膜の Ti とを反応させる工程と、前記チャンバ内の被処理基板を加熱しつつ、前記塩素含有ガスと前記 Ti 膜の Ti との反応により生じた Ti 前駆体ガスを被処理基板上に供給し、熱反応により被処理基板の表面に Ti を堆積する工程とを有する成膜方法が提供される。

10

【0010】

本発明の第3の観点によれば、被処理基板を収容するチャンバと、前記チャンバ内で被処理基板を載置する載置台と、前記載置台上の被処理基板を加熱する第1のヒーターと、ガス供給源からガス配管を介して前記チャンバ内に処理ガスを導入するガス導入機構と、前記処理ガスの供給経路に設けられた Ti を含有する Ti 含有部と、前記 Ti 含有部を加熱可能な第2のヒーターと、前記チャンバ内を排気する排気手段と、前記チャンバ内での処理を制御する制御部とを具備する成膜装置であって、前記制御部は、前記チャンバ内に被処理基板を搬入させるとともに、前記載置台上に載置させ、塩素含有ガスを含む処理ガスを前記ガス配管およびガス導入機構を介して前記チャンバ内に導入させ、前記処理ガスを前記チャンバ内に導入させる際に、前記処理ガス中の塩素含有ガスを前記 Ti 含有部に接触させて前記第2のヒーターにより加熱することにより前記塩素含有ガスと前記 Ti 含有部の Ti とを反応させ、前記第1のヒーターにより前記載置台上の被処理基板を加熱させつつ、前記塩素含有ガスと前記 Ti 含有部の Ti との反応により生じた Ti 前駆体ガスを被処理基板上に供給し、熱反応により被処理基板の表面に Ti を堆積させる、成膜装置が提供される。

20

【0011】

本発明の第4の観点によれば、被処理基板を収容するチャンバと、前記チャンバ内で被処理基板を載置する載置台と、前記載置台上の被処理基板を加熱する第1のヒーターと、ガス供給源からガス配管を介して前記チャンバ内に処理ガスを導入するガス導入機構と、前記ガス導入機構を加熱する第2のヒーターと、前記処理ガスのプラズマを生成するプラズマ生成機構と、前記チャンバ内を排気する排気手段と、前記チャンバ内での処理を制御する制御部とを具備する成膜装置であって、前記制御部は、前記チャンバ内に被処理基板を配置しない状態で、前記ガス導入機構に $TiCl_4$ ガスを含むガスを供給して、前記ガス導入機構に Ti 膜を形成させ、前記チャンバ内に被処理基板を搬入させるとともに、前記載置台上に載置させ、塩素含有ガスを含む処理ガスを前記ガス配管およびガス導入機構を介して前記チャンバ内に導入させ、前記処理ガスを前記チャンバ内に導入させる際に、前記処理ガス中の塩素含有ガスを前記 Ti 膜に接触させて前記第2のヒーターにより加熱することにより前記塩素含有ガスと前記 Ti 膜の Ti とを反応させ、前記第1のヒーターにより前記載置台上の被処理基板を加熱させつつ、前記塩素含有ガスと前記 Ti 膜の Ti との反応により生じた Ti 前駆体ガスを被処理基板上に供給し、熱反応により被処理基板の表面に Ti を堆積させる、成膜装置が提供される。

30

40

【0012】

本発明の第5の観点によれば、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、チャンバ内に被処理基板を配置する工程と、供給経路を通して塩素含有ガスを含む処理ガスを被処理基板が配置された前記チャンバ内へ供給する工程と、前記処理ガスの供給経路に Ti を含有する Ti 含有部を配置し、前記処理ガスを前記チャンバに供給する際に、前記処理ガス中の塩素含有ガスを前記 Ti 含有部に接触させて前記塩素含有ガスと前記 Ti 含有部の Ti とを反応させる工程と、前記チャンバ内の被処理基板を加熱しつつ、前記塩素含有ガスと前

50

記Ti含有部のTiとの反応により生じたTi前駆体ガスを被処理基板上に供給し、熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積する工程とを有するTi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、記憶媒体が提供される。

【0013】

本発明の第6の観点によれば、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、チャンバ内に被処理基板を配置しない状態で、処理ガスを前記チャンバに導入するためのガス導入機構にTiCl₄ガスを含むガスを供給して、前記ガス導入機構にTi膜を形成する工程と、前記チャンバ内に被処理基板を搬入する工程と、塩素含有ガスを含む処理ガスを前記ガス導入機構を介して前記チャンバ内に導入する工程と、前記処理ガスを前記チャンバ内に導入する際に、前記処理ガス中の塩素含有ガスを前記Ti膜に接触させて前記塩素含有ガスと前記Ti膜のTiとを反応させる工程と、前記チャンバ内の被処理基板を加熱しつつ、前記塩素含有ガスと前記Ti膜のTiとの反応により生じたTi前駆体ガスを被処理基板上に供給し、熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積する工程とを有する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、記憶媒体が提供される。

10

【0014】

本発明者らは、上記課題を解決すべく検討を重ねた結果、チャンバ内へのガス供給経路にTi含有部を存在させておき、そのガス供給経路にTiCl₄ガスのような塩素含有ガスを含む処理ガスを通流させると、Tiが塩素含有ガスと反応し、TiCl₃ガスやTiCl₂ガスのようなTi前駆体ガスを生成すること、およびそのTi前駆体ガスはプラズマによらず熱反応によりTiを生成することを見出した。上記構成の本発明は、本発明者らのこのような知見に基づいて完成されたものである。

20

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明に係るTi膜の成膜方法を示すフローチャート。

【図2A】本発明に係るTi膜の成膜方法の原理を説明するための概念図。

【図2B】本発明に係るTi膜の成膜方法の原理を説明するための概念図。

【図2C】本発明に係るTi膜の成膜方法の原理を説明するための概念図。

【図3】Ti塩化物の蒸気圧曲線を示す図である。

【図4】TiCl₃生成反応にともなうTiのエッチングレートの温度依存性を示す図である。

30

【図5】ウエハのSi部分の上にTiを堆積した際のTiSi₂膜の膜厚の温度依存性を示す図である。

【図6】本発明に係るTi膜の成膜方法の実施に用いるウエハの構造例を示す断面図である。

【図7】図3のウエハのコンタクトホールにコンタクト層を形成した状態を模式的に示す断面図である。

【図8】本発明に係るTi膜の成膜方法を用いてコンタクトホールにTi膜を成膜する際の状況を模式的に示す図である。

【図9】従来のプラズマを用いたTi膜成膜を行った際のコンタクトホールにおける膜の形成状態を模式的に示す断面図である。

40

【図10】本発明に係るTi膜の成膜方法を用いてTi膜成膜を行った際のコンタクトホールにおける膜の形成状態を模式的に示す断面図である。

【図11】本発明の具体的な実施形態に用いる成膜装置の概略構成を示す断面図である。

【図12】図11の成膜装置において実施されるTi膜の成膜方法の具体的な実施形態を説明するためのフローチャートである。

【図13】シャワーヘッドにTi膜を形成した状態を示す断面図である。

【図14】シャワーヘッドに形成されたTi膜にTiCl₄ガスを接触した状態を模式的に示す断面図である。

【図15】図11の成膜装置において実施されるTi膜の成膜方法の具体的な実施形態を

50

説明するためのフローチャートである。

【図16】図11の成膜装置において実施されるTi膜の成膜方法の具体的な実施形態を説明するためのフローチャートである。

【図17】図11の成膜装置において実施されるTi膜の成膜方法の具体的な実施形態を説明するためのフローチャートである。

【図18】図11の成膜装置において実施されるTi膜の成膜方法の具体的な実施形態を説明するためのフローチャートである。

【図19】図11の成膜装置において実施されるTi膜の成膜方法の具体的な実施形態を説明するためのフローチャートである。

【図20】図11の成膜装置において実施されるTi膜の成膜方法の具体的な実施形態を説明するためのフローチャートである。

【図21A】他のプラズマ生成機構を用いて、シャワーヘッドの内面にTi膜を形成する手法を示す断面図である。

【図21B】他のプラズマ生成機構を用いて、シャワーヘッドの内面にTi膜を形成する手法を示す断面図である。

【図22】パッシェンの法則を示す図である。

【図23】高周波電源により、ガス拡散空間内へのプラズマ生成と、チャンバ内へのプラズマ生成と選択的に行えるようにした成膜装置の要部を示す断面図である。

【図24】さらに他のプラズマ生成機構を用いて、シャワーヘッドの内面にTi膜を形成する手法を示す断面図である。

【図25】シャワーヘッドにTi膜を形成する代わりに、シャワーヘッドのガス拡散空間へのガス導入部分にTi含有部材を配置した例を示す断面図である。

【図26】図25のTi含有部材を示す斜視図である。

【図27】図25のTi含有部材を設けた場合のガス供給配管の好ましい例を示す図である。

【図28】シャワーヘッドにTi膜を形成する代わりに、ガス配管にTi含有部材を配置した例を示す断面図である。

【図29】図28のTi含有部材を示す一部断面で示す斜視図である。

【図30】図28のTi含有部材を設けた場合のガス供給配管の好ましい例を示す図である。

【図31】本発明を検証した実験において成膜された膜のX線回折プロファイルを示す図である。

【図32】本発明を検証した実験においてコンタクトホールに成膜された膜の断面の透過型顕微鏡(TEM)写真である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、添付図面を参照して本発明の実施形態について具体的に説明する。

【0017】

以下の説明において、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)で標記されるため sccm を併記している。ここにおける標準状態は、温度 0 (273.15K)、気圧 1atm (101325Pa)の状態である。

【0018】

図1は本発明に係る成膜方法を示すフローチャート、図2A~2Cは本発明に係る成膜方法の原理を説明するための概念図である。

まず、図2Aに示すように、チャンバ1内の所定位置に被処理基板としての半導体ウエハ(以下、単にウエハと記す)Wを配置する(工程1)。

【0019】

10

20

30

40

50

次いで、図 2 B に示すように、チャンバ 1 内を排気して真空に保持しつつ、供給経路 3 を通って塩素含有ガス、例えば $TiCl_4$ を含む処理ガスをチャンバ 1 内に供給する（工程 2）。

【0020】

供給経路 3 には、Ti を含有する Ti 含有部 2 が設けられており、供給経路 3 を通流する塩素含有ガス（ $TiCl_4$ ガス）を、Ti 含有部 2 に接触させ、Ti 含有部 2 の Ti と反応させる（工程 3）。つまり、塩素含有ガスにより Ti 含有部 2 の Ti をエッチングする。

【0021】

塩素含有ガスとしては、 $TiCl_4$ ガスの他、 Cl_2 ガス、 HCl ガスを用いることができる。ただし、従来から Ti 成膜原料として用いている $TiCl_4$ を用いることが好ましい。

10

【0022】

次いで、図 2 C に示すように、工程 3 の塩素含有ガスと Ti 含有部 2 の Ti との反応により生じた Ti 前駆体（プリカーサー）ガスを所定温度に加熱されたウエハ W 上に供給し、熱反応により Ti を生成させ、ウエハ W 上に Ti を堆積させる（工程 4）。

【0023】

堆積された Ti はそのまま Ti 膜となるか、または下地が Si（Si 基板またはポリシリコン）であって所定の条件下では Si との反応により $TiSi$ 膜となる。

【0024】

塩素含有ガスと Ti との反応は 200 ~ 800 の範囲で生じさせることができる。反応を有効に生じさせる観点から、この際の温度は 250 以上がより好ましく、また、反応スピードの観点から、600 以下であることが好ましい。

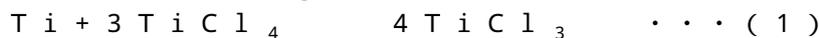
20

【0025】

塩素含有ガスと Ti との反応により生ずる Ti 前駆体ガスとしては、 $TiCl_3$ ガスおよび $TiCl_2$ ガスを挙げることができる。

【0026】

塩素含有ガスとして $TiCl_4$ ガスを用いた場合には、以下の（1）式により Ti 前駆体ガスとして $TiCl_3$ ガスを生成させることができる。



30

【0027】

また、以下の（2）式により Ti 前駆体ガスとして $TiCl_2$ ガスを生成させることもできる。



【0028】

図 3 は、Ti 塩化物の蒸気圧曲線を示す図である。この図に示すようになり、Cl の配位数が少なくなるほど蒸気圧が低く、したがって $TiCl_2$ よりも $TiCl_3$ のほうが蒸気圧が高く、 $TiCl_3$ の蒸気圧は、従来の CVD - Ti 膜成膜時の $TiCl_4$ 分圧と同程度である。また、融点は $TiCl_2$ が 1035 であるのに対して $TiCl_3$ では 425 であり、 $TiCl_3$ のほうが融点が低い。したがって、 $TiCl_3$ は $TiCl_2$ に比較してガス化しやすく、ウエハ W に対して気相供給しやすいという利点があるので、 $TiCl_3$ のほうが好ましい。

40

【0029】

前記（1）式の $TiCl_3$ 生成反応は、425 ~ 500 の範囲で生じさせることが好ましい。500 を超えると以下の（3）に示すように、 $TiCl_3$ が $TiCl_2$ と $TiCl_4$ に熱分解してしまい、425 未満では $TiCl_3$ の融点より低くなり $TiCl_3$ ガスが生じにくくなるからである。



$TiCl_3$ 生成反応の温度依存性は、図 4 のようになる。図 4 は、横軸に絶対温度 T の逆数 $\times 1000$ の値をとり、縦軸に反応の速度（エッチングレート） R_E の対数をとって

50

、各温度でのエッチングレートをアレニウスプロットしたものである。この図に示すように、500 から400 付近までは直線となり一定の活性化エネルギー $E_a (= + 0.76 \text{ eV})$ を示すが、温度が400 付近より低下するとエッチングレートが低下していることがわかる。

【0030】

反応温度は、例えばTi含有部2を加熱し、所望の反応温度に温度制御することにより確保することができる。

【0031】

反応温度が500 を超えた場合には、上記(2)式に従って、Ti前駆体としてTiCl₂を生成することができる。上記(2)式は、上記(1)式と(3)式の複合反応である。具体的には、TiCl₄とTiとの反応で生じたTiCl₃が熱分解によりTiCl₂となる反応である。

10

【0032】

Ti前駆体をウエハW上に供給し、熱反応によりTiを生成させる際には、ウエハWの温度は200~800 の範囲とすることができ、好ましくは350~700 である。

【0033】

また、Ti前駆体をウエハW上に供給し、熱反応によりTiを生成させる反応を生じさせる際には、ウエハW上にTiCl₂を吸着させることが好ましい。TiCl₃はSiに吸着し難く、しかもClが脱離し難いため、TiCl₃をそのままウエハWに吸着させて熱分解によりTiを生成させるのは困難であるが、TiCl₂は量子化学計算上、TiCl₃よりもSiに吸着しやすく、またClの配位数も少ないため、Clの脱離がより容易となるからである。また、TiCl₂はTiCl₃よりもSiと反応しやすくTiSi_xを生成しやすいという利点もある。このような観点から、Tiを生成させる際のウエハWの温度は、TiCl₃が分解してTiCl₂となる500 超であることが好ましい。すなわち、500 を超えると、ウエハW上にTiCl₃ガスを供給した場合でも、TiCl₃の分解が生じてTiCl₂が吸着するようになる。もちろんTiCl₂ガスが供給された場合には、そのままTiCl₂ガスが吸着する。より好ましくは、500 超~650 である。

20

【0034】

図5は、ウエハのSi部分の上にTiを堆積した際のTiSi₂膜の膜厚の温度依存性を示す図である。この図に示すように、ウエハ温度が500 近傍以下でTiSi₂膜の膜厚が急激に低下することがわかる。逆に、600 を超えると膜厚が上昇している。

30

【0035】

従来、Ti膜成膜の際には、成膜原料としてTiCl₄を用いていたが、TiCl₄の結合エネルギーは17.32 eVと高くこれを分解してTiを生成するためにはプラズマが必要であった。これに対して、TiCl₃やTiCl₂の結合エネルギーの絶対値はTiCl₄の結合エネルギーの絶対値よりも小さく、TiCl₂で9.42 eVであるため、TiCl₄をプリカーサーとする際に必要であったプラズマを用いることなく、熱反応によりTiを生成することができる。このため、ウエハWに対してプラズマダメージを生じさせることなく、Ti膜またはTiSi_x膜を成膜することができる。

40

【0036】

チャンバ1内に供給する処理ガスは、塩素含有ガス単独であってもよいし、さらに反応促進のためのガスやキャリアガス等の他のガスを加えたものであってもよい。例えば、塩素含有ガスとしてTiCl₄を用いた場合には、反応促進ガスとしてH₂ガスを加えてもよいし、また、キャリアガスとして不活性ガス、例えばArガスを加えてもよいし、さらに、TiCl₄ガスにH₂ガスおよびキャリアガスの両方を加えてもよい。H₂ガスを加えることにより、ウエハWに吸着させたTiCl₂のClをより低エネルギーで脱離することができ、Ti膜の成膜を促進する。また、H₂ガスを加えることにより、TiCl₂H_xが生成し、これによって結合エネルギーの絶対値をTiCl₂に比べより小さくすることができ、低エネルギーでTi膜の成膜を促進する。

50

【0037】

Ti含有部2は、TiCl₄ガス等の塩素含有ガスが接触することによりTiCl₃ガスやTiCl₂ガス等のTi前駆体ガスが生じる限り、供給経路3のどのような位置に配置されていてもよい。例えば、塩素含有ガスを供給する配管や、塩素含有ガスをチャンバ1内に導入するガス導入機構、例えばシャワーヘッドに配置することもできる。そして、Ti含有部2の形態も、膜状であってもバルク状であっても構わない。また、Ti含有部分2は典型的にはTi単体で構成されるが、TiCl₃ガスやTiCl₂ガス等のTi前駆体ガスが生じる限り、他の物質との混合体や化合物で構成されていてもよい。

【0038】

ウエハWとしては、例えば、図6に示すように、Si基板10上に層間絶縁膜11が形成され、層間絶縁膜11にSi基板10の不純物拡散領域10aに達するコンタクトホール12が形成された構造を有するものを用いることができる。このような構造のウエハWにTi膜13を成膜することにより、図7に示すように、コンタクトホール12の底部にTiと下地のSiとが反応してTiSi_x、例えばTiSi₂からなるコンタクト層14が形成される。

10

【0039】

この成膜においては、塩素含有ガスとしてTiCl₄を用いた場合に、図8に示すように、Ti前駆体としてのTiCl₃がウエハW近傍で熱分解して生成したTiCl₂と、未反応のTiCl₄がウエハW上に到達することとなるため、層間絶縁膜11の上面では、TiCl₂が熱分解してTiが形成されてもそのTiがTiCl₄によりエッチングされる。このため、従来のプラズマを用いる成膜方法に比べて薄いTi膜が成膜される。しかしながら、コンタクトホール12の内部では、TiCl₄は徐々に消費されていくため、コンタクトホール12の底部に向かうにつれてTiCl₄が少なくなり、TiCl₂が多くなって、コンタクトホール12の底部では従来のプラズマを用いた成膜と同等の厚さのTiSi₂膜が形成される。コンタクトホール12の側壁では、TiCl₄によるTiのエッチングは生じるが、TiCl₄の数が少ないため、エッチングの程度は層間絶縁膜11の上面よりも小さく、上面よりも厚いTi膜が成膜される。従来のプラズマを用いたTi膜の成膜においては、コンタクトホールの側壁には成膜されにくいことから、コンタクトホール12の側壁では、従来よりも厚いTi膜が成膜される。すなわち、従来のTi膜成膜よりも良好なステップカバレッジでTi膜を成膜することができる。

20

30

【0040】

なお、形成する膜がTiSi_x膜ではなくTi膜の場合には、成膜後、従来のTi膜成膜プロセスと同様、Ti膜の酸化防止や膜剥がれ防止等の観点から、成膜されたTi膜に対して窒化処理を行ってもよい。

【0041】

従来のプラズマを用いたTi膜成膜においては、コンタクトホールの側壁のTi膜が薄くなる傾向にあり、条件によっては、図9に示すように、コンタクトホール側壁にTi膜が成膜されないことがある。このような場合には、層間絶縁膜11の上面のTi膜13とコンタクトホール12の底部のTiSi_x膜からなるコンタクト層14とが絶縁されるため、コンタクトホール12内には電子が入り込まず、プラズマ中のイオンの電荷がコンタクトホール12の底部にたまり、電子シェーディング効果(プラズマダメージ)により素子が破壊されるおそれがある。

40

【0042】

これに対して、TiとTiCl₄等の塩素含有との反応で生成したTi前駆体の熱反応によるTi膜の成膜では、図10に示すように、コンタクトホール12の側壁にTi膜13が形成されるため、層間絶縁膜11の上面のTi膜13とコンタクトホール12の底部のTiSi_x膜からなるコンタクト層14とは導通されている。このため、その後プラズマを生成しても、コンタクトホール12の底部に電子が流れ、その部分のイオンの電荷は消滅し、プラズマダメージは生じ難い。

【0043】

50

このようなことから、途中までTi前駆体の熱反応によるTi膜の一部の成膜を行った後、プラズマを用いて成膜を行うことが可能となる。これにより、プラズマダメージを生じさせずに成膜を促進することができる。熱によるTi膜の成膜と、プラズマによる成膜とを繰り返してもよい。

【0044】

次に、本発明の具体的な実施形態について説明する。

以下の実施形態においては、従来用いられていたTi膜の成膜装置を用いて本発明を実施する例について説明する。

【0045】

図11は、本発明の具体的な実施形態に用いる成膜装置の概略構成を示す断面図である。この成膜装置100は、略円筒状のチャンバ21を有している。チャンバ21の内部には、被処理基板であるSiウエハWを水平に支持するための載置台(ステージ)であるA1Nで構成されたサセプタ22がその中央下部に設けられた円筒状の支持部材23により支持された状態で配置されている。サセプタ22の外縁部にはウエハWをガイドするためのガイドリング24が設けられている。また、サセプタ22にはモリブデン等の高融点金属で構成されたヒーター25が埋め込まれており、このヒーター25はヒーター電源26から給電されることにより被処理基板であるウエハWを所定の温度に加熱する。サセプタ22の表面近傍には平行平板電極の下部電極として機能する電極28が埋設されており、この電極28は接地されている。

10

【0046】

チャンバ21の天壁21aには、絶縁部材29を介して平行平板電極の上部電極としても機能するプリミックタイプのシャワーヘッド30がガス配管を介してガスを導入するガス導入機構として設けられている。シャワーヘッド30は、ベース部材31とシャワープレート32とを有しており、シャワープレート32の外周部は、貼り付き防止用の円環状をなす中間部材33を介してベース部材31に図示しないネジにより固定されている。シャワープレート32はフランジ状をなし、その内部に凹部が形成されており、ベース部材31とシャワープレート32との間にガス拡散空間34が形成されている。ベース部材31はその外周にフランジ部31aが形成されており、このフランジ部31aが絶縁部材29に支持されている。シャワープレート32には複数のガス吐出孔35が形成されており、ベース部材31の中央付近には一つのガス導入孔36が形成されている。

20

30

【0047】

そして、上記ガス導入孔36は、ガス供給機構40のガス配管に接続されている。

【0048】

ガス供給機構40は、クリーニングガスである ClF_3 ガスを供給する ClF_3 ガス供給源41、Ti化合物ガスである $TiCl_4$ ガスを供給する $TiCl_4$ ガス供給源42、Arガスを供給するArガス供給源43、還元ガスである H_2 ガスを供給する H_2 ガス供給源44、窒化ガスである NH_3 ガスを供給する NH_3 ガス供給源45、 N_2 ガスを供給する N_2 ガス供給源46を有している。そして、 ClF_3 ガス供給源41には ClF_3 ガス供給ライン47および50bが、 $TiCl_4$ ガス供給源42には $TiCl_4$ ガス供給ライン48が、Arガス供給源43にはArガス供給ライン49が、 H_2 ガス供給源44には H_2 ガス供給ライン50が、 NH_3 ガス供給源45には NH_3 ガス供給ライン50a、 N_2 ガス供給源46には N_2 ガス供給ライン50cが、それぞれ接続されている。そして、各ガスラインにはマスフローコントローラ52およびマスフローコントローラ52を挟んで2つのバルブ51が設けられている。

40

【0049】

$TiCl_4$ ガス供給源42から延びる $TiCl_4$ ガス供給ライン48には ClF_3 ガス供給源41から延びる ClF_3 ガス供給ライン47およびArガス供給源43から延びるArガス供給ライン49が接続されている。また、 H_2 ガス供給源44から延びる H_2 ガス供給ライン50には、 NH_3 ガス供給源45から延びる NH_3 ガス供給ライン50a、 N_2 ガス供給源46から延びる N_2 ガス供給ライン50cおよび ClF_3 ガス供給源41

50

から延びる ClF_3 ガス供給ライン50bが接続されている。 TiCl_4 ガス供給ライン48および H_2 ガス供給ライン50はガス混合部67に接続され、そこで混合された混合ガスがガス配管68を介して上記ガス導入孔36に接続されている。そして、混合ガスは、ガス導入孔36を経てガス拡散空間34に至り、シャワープレート32のガス吐出孔35を通過してチャンバ21内のウエハWに向けて吐出される。なお、 TiCl_4 ガス供給ライン48および H_2 ガス供給ライン50のガス混合部67の上流側には、それぞれバルブ75および76が設けられている。

【0050】

シャワーヘッド30には、整合器53を介して高周波電源54が接続されており、この高周波電源54からシャワーヘッド30に高周波電力が供給されるようになっている。高周波電源54から高周波電力を供給することにより、シャワーヘッド30を介してチャンバ21内に供給されたガスをプラズマ化して成膜処理を行う。

10

【0051】

また、シャワーヘッド30のベース部材31には、シャワーヘッド30を加熱するためのヒーター65が設けられている。このヒーター65にはヒーター電源66が接続されており、ヒーター電源66からヒーター65に給電することによりシャワーヘッド30が所望の温度に加熱される。ベース部材31の上部に形成された凹部にはヒーター65による加熱効率を上げるために断熱部材69が設けられている。

【0052】

チャンバ21の底壁21bの中央部には円形の穴55が形成されており、底壁21bにはこの穴55を覆うように下方に向けて突出する排気室56が設けられている。排気室56の側面には排気管57が接続されており、この排気管57には排気装置58が接続されている。そしてこの排気装置58を作動させることによりチャンバ21内を所定の真空度まで減圧することが可能となっている。

20

【0053】

サセプタ22には、ウエハWを支持して昇降させるための3本(2本のみ図示)のウエハ支持ピン59がサセプタ22の表面に対して突没可能に設けられ、これらウエハ支持ピン59は支持板60に支持されている。そして、ウエハ支持ピン59は、エアシリンダ等の駆動機構61により支持板60を介して昇降される。

【0054】

チャンバ21の側壁には、チャンバ21と隣接して設けられた図示しないウエハ搬送室との間でウエハWの搬入出を行うための搬入出口62と、この搬入出口62を開閉するゲートバルブ63とが設けられている。

30

【0055】

チャンバ21の壁部、排気室56の壁部、排気管57、およびゲートバルブ63には、それぞれヒーター81、82、83および84が埋設されている。これらヒーターにはヒーター電源85が接続され、ヒーター電源85からこれらヒーターに給電することにより、チャンバ21の壁部、排気室56の壁部、排気管57、およびゲートバルブ63が所定の温度に加熱されるようになっている。

【0056】

成膜装置100の構成部であるヒーター電源26および66、バルブ51、マスフローコントローラ52、整合器53、高周波電源54、駆動機構61等は、マイクロプロセッサ(コンピュータ)を備えた制御部70に接続されて制御される構成となっている。また、制御部70には、オペレータが成膜装置100を管理するためにコマンドの入力操作等を行うキーボードやタッチパネル、成膜装置100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るユーザーインターフェース71が接続されている。さらに、制御部70には、成膜装置100で実行される各種処理を制御部70の制御にて実現するためのプログラムや、処理条件に応じて成膜装置100の各構成部に処理を実行させるためのプログラムすなわち処理レシピが格納された記憶部72が接続されている。処理レシピは記憶部72中の記憶媒体72aに記憶されている。記憶媒体はハードディスク等の固定的なも

40

50

のもであってもよいし、CDROM、DVD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。そして、必要に応じて、ユーザーインターフェース71からの指示等にて任意の処理レシピを記憶部72から呼び出して制御部70に実行させることで、制御部70の制御下で、成膜装置100での所望の処理が行われる。

【0057】

次に、以上のような成膜装置100における本実施形態に係るTi膜の成膜方法について図12のフローチャートを参照しながら説明する。

【0058】

まず、ウエハWを搬入するに先立って、チャンバ21内にウエハWが存在しない状態で、シャワーヘッド30に対するTi膜成膜処理を行う(工程11)。このシャワーヘッド30へのTi膜成膜処理は、ウエハWへのTi膜成膜の際に用いられるTi含有部を形成するための処理であり、従来のプラズマを用いたTi膜成膜と同様の条件で行われる。

10

【0059】

すなわち、チャンバ21内を真空に保持した状態で、シャワーヘッド30を介してTiCl₄ガス、H₂ガス、およびキャリアガスとしてのArガスを導入しつつ、高周波電源54からシャワーヘッド30に高周波電力を印加することにより、これらガスをプラズマ化し、図13に示すように、シャワーヘッド30の表面(外面)にTi膜101を成膜する。このときのシャワーヘッド30の温度は、200~620の範囲、好ましくは400~620の範囲、例えば480とする。この際に、シャワーヘッド30に成膜されるTi膜の膜厚はシャワーヘッド30の温度によって大きく変化するから、Ti膜の膜厚が大きく変化しないように30の範囲内、例えば450~480の範囲内になるように制御することが好ましい。なお、ここでのシャワーヘッド温度は、シャワーヘッド30の表面の温度であり、この温度はヒーター65の設定温度を調整することにより制御される。

20

【0060】

工程11における他の条件の好ましい範囲は、以下の通りである。

i) 高周波電源54からの高周波電力

周波数：300kHz~27MHz

パワー：100~1500W

30

ii) TiCl₄ガス流量

300mmウエハ：1~100mL/min(sccm)、好ましくは4~50mL/min(sccm)

単位面積あたり：1.415×10⁻⁵~1.415×10⁻³mL/min/mm²(sccm/mm²)、好ましくは5.66×10⁻⁵~7.075×10⁻⁴mL/min/mm²(sccm/mm²)

iii) Arガス流量

300mmウエハ：100~2000mL/min(sccm)、好ましくは500~1800mL/min(sccm)

単位面積あたり：1.415×10⁻³~2.831×10⁻²mL/min/mm²(sccm/mm²)、好ましくは7.077×10⁻³~2.547×10⁻²mL/min/mm²(sccm/mm²)

40

iv) H₂ガス流量

300mmウエハ：250~5000mL/min(sccm)、好ましくは2000~5000mL/min(sccm)

単位面積あたり：3.539×10⁻³~7.077×10⁻²mL/min/mm²(sccm/mm²)、好ましくは2.831×10⁻²~7.077×10⁻²mL/min/mm²(sccm/mm²)

v) チャンバ内圧力：400~1333Pa(3~10Torr)、好ましくは400~1067Pa(3~8Torr)

50

【0061】

なお、成膜時間は成膜しようとする膜厚に応じて適宜設定すればよい。例えば、成膜時間15~90sec程度で、4~20nm程度の膜厚が得られる。

【0062】

次いで、高周波電源54をオフにしてプラズマを停止するとともに、ガスの供給を停止して、チャンバ21内をパージした後、ゲートバルブ63を開いて図示しない搬送機構によりウエハWをチャンバ21内に搬入し、サセプタ22上に載置する(工程12)。ウエハWとしては、例えば、上述した図3に示すように、Si基板10上に層間絶縁膜11が形成され、層間絶縁膜11にSi基板10の不純物拡散領域10aに達するコンタクトホール12が形成された構造を有するものを用いる。

10

【0063】

次に、プラズマを用いずに熱によりウエハW表面にTiを堆積する(工程13)。

【0064】

この工程13では、まず、チャンバ21内を所定の圧力にした状態で、チャンバ21内にシャワーヘッド30を介して塩素含有ガスとしてのTiCl₄ガス、反応促進ガスとしてのH₂ガス、キャリアガスとしてのArガスを導入する(工程13-1)。

【0065】

これらガスは、シャワープレート32に設けられたガス吐出孔35からチャンバ21内に吐出されるが、シャワーヘッド30の表面(外面)にはTi含有部としてのTi膜101が形成されており、これらガスをガス吐出孔35から吐出する際に、図14に示すように、塩素含有ガスとしてのTiCl₄ガスをTi膜101に接触させ、TiCl₄ガスとTiとを反応させる(工程13-2)。すなわち、Ti含有部であるTi膜101がTiCl₄ガスの供給経路に形成されているため、TiCl₄ガスをチャンバ21内に供給する際にTiCl₄ガスがTi膜101に接触して、TiCl₄ガスとTi膜101とが反応する。

20

【0066】

この反応は、200~800の範囲で生じさせることができ、400~600の範囲が好ましい。したがって、シャワーヘッド30の温度をこの範囲の温度に加熱制御することが好ましい。

【0067】

この反応によりTi前駆体ガスが生じる。本実施形態のように、塩素含有ガスとしてTiCl₄ガスを用いる場合には、Ti前駆体ガスとして、前述のように、(1)または(2)の反応により、TiCl₃ガスまたはTiCl₂ガスが生成する。上述したように、TiCl₃はTiCl₂に比較してガス化しやすく、ウエハWに対して気相供給しやすいという利点があるので、TiCl₃のほうが好ましく、そのためには、ヒーター65により、上記(1)式のTiCl₃生成反応にとって好ましい温度である425~500の範囲にシャワーヘッド30を加熱することが好ましい。Ti前駆体としてTiCl₂を生成する場合には、シャワーヘッド30を500超に加熱すればよい。

30

【0068】

この際のTiCl₄との反応によるTi膜101のエッチングレートはシャワーヘッド30の温度によって大きく変化するから、エッチングレートが大きく変化しないようにシャワーヘッド30の温度を30の範囲内、例えば450~480の範囲内になるように制御することが好ましい。なお、ここでのシャワーヘッド温度もシャワーヘッド30の表面の温度である。

40

【0069】

シャワーヘッド30の温度は、工程11のTi膜101を成膜の際と、工程13-2のTiCl₄ガスとTiとを反応させる際とで、同じ温度とすることが好ましく、工程13-2の際の好ましい温度範囲である425~500の範囲の同じ温度でシャワーヘッド30を制御することが好ましい。

【0070】

50

TiCl₄ガスとTi膜101との反応により生成されたTi前駆体ガスを所定温度に加熱されたウエハW上に供給し、熱反応によりTiを生成させ、ウエハW上にTiを堆積させる(工程13-3)。このとき、サセプタ22内のヒーター25によりウエハWを所定温度に加熱しておくことにより、ウエハW上に到達したTi前駆体から熱反応によりClが脱離し、プラズマを用いることなくTiが生成され、ウエハW上にTi膜が形成される(工程13-3)。堆積されたTiはそのままTi膜となるか、または下地がSi(Si基板またはポリシリコン)であって所定の条件下ではSiとの反応によりTiSi膜となる。

【0071】

この際のウエハWの温度は、上述したように、200~800の範囲とすることができ、好ましくは350~700である。

10

【0072】

上述したように、熱反応によりTiを生成する際には、TiCl₃よりもSiに吸着しやすく、Clが脱離しやすく、Siとの反応性も良好なTiCl₂をウエハW上に吸着させて行うことが好ましい。このような観点からは、ウエハWの温度をTiCl₂が生成しやすい500超にすることが好ましい。500を超えると、ウエハW上にTiCl₃ガスを供給した場合でも、TiCl₃の分解が生じてTiCl₂が吸着するようになる。より好ましくは、500超~650である。なお、通常、ウエハ温度は直接測定できないため、サセプタ温度を測定し、その値からウエハ温度を把握する。サセプタ温度とウエハ温度との関係はチャンバ内の圧力によっても異なるが、ウエハ温度はサセプタ温度よりも5~50程度低い。

20

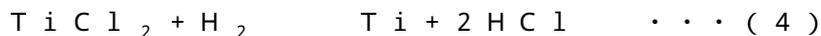
【0073】

以上より、工程13では、シャワーヘッド30の温度を425~500に設定して、Ti前駆体ガスをTiCl₃ガスを主体とするものとし、ウエハWの温度を500超として、ウエハWに供給されたTiCl₃ガスをTiCl₂ガスに分解してウエハW上に吸着させ、熱反応によりTiCl₂からClを脱離させてウエハW上にTiを生成することが好ましい。

【0074】

このようにしてTiを生成させる際に、Ti前駆体ガスとともにH₂ガスが供給されることが好ましい。これにより、ウエハWに吸着したTiCl₂ガスのClを、以下の(4)式に示す反応によりHClとして離脱させることができるので、低エネルギーでTiを生成させることができ、Tiの堆積が促進される。

30



【0075】

工程13における他の条件の好ましい範囲は、以下の通りである。

i) TiCl₄ガス流量

300mmウエハ：1~100mL/min(sccm)、好ましくは4~50mL/min(sccm)

単位面積あたり：1.415×10⁻⁵~1.415×10⁻³mL/min/mm²(sccm/mm²)、好ましくは5.66×10⁻⁵~7.075×10⁻⁴mL/min/mm²(sccm/mm²)

40

iii) Arガス流量

300mmウエハ：100~2000mL/min(sccm)、好ましくは500~1800mL/min(sccm)

単位面積あたり：1.415×10⁻³~2.831×10⁻²mL/min/mm²(sccm/mm²)、好ましくは7.077×10⁻³~2.547×10⁻²mL/min/mm²(sccm/mm²)

iv) H₂ガス流量

300mmウエハ：250~5000mL/min(sccm)、好ましくは2000~5000mL/min(sccm)

50

単位面積あたり： $3.539 \times 10^{-3} \sim 7.077 \times 10^{-2} \text{ mL/min/mm}^2$ (sccm/mm^2)、好ましくは $2.831 \times 10^{-2} \sim 7.077 \times 10^{-2} \text{ mL/min/mm}^2$ (sccm/mm^2)

v) チャンバ内圧力： $1.33 \sim 1333 \text{ Pa}$ ($0.1 \sim 10 \text{ Torr}$)、好ましくは $400 \sim 1067 \text{ Pa}$ ($3 \sim 8 \text{ Torr}$)

【0076】

なお、成膜時間は成膜しようとする膜厚に応じて適宜設定すればよい。例えば、Ti膜の膜厚は、 $1 \sim 10 \text{ nm}$ 程度であり、その際の成膜時間は $1 \sim 90 \text{ sec}$ 程度である。

【0077】

このようにしてウエハW表面にTi膜または TiSi_x 膜を成膜した後、ガスの供給を停止して、チャンバ21内をパージした後、ゲートバルブ63を開いて図示しない搬送機構によりウエハWをチャンバ21から搬出する(工程14)。

10

【0078】

次に、チャンバ21内にウエハWが存在しない状態で、チャンバ21内の窒化処理を行う(工程15)。この窒化処理は、シャワーヘッド30表面およびサセプタ22表面に成膜されたTi膜が剥がれてパーティクルになることを防止するために行われる。

【0079】

この窒化処理では、チャンバ21内(チャンバ壁やシャワーヘッド表面等)を適宜の温度に加熱しつつ、窒化ガスとして NH_3 ガスを H_2 ガスおよびArガスとともに流し、高周波電源54からシャワーヘッド30に高周波電力を印加して処理ガスをプラズマ化し、プラズマ化した処理ガスによりチャンバ21の内壁やシャワーヘッド30表面、サセプタ22表面に成膜されたTi膜の表面を窒化する。

20

【0080】

窒化処理の好ましい条件は、以下の通りである。

i) 高周波電源54からの高周波電力

周波数： $300 \text{ kHz} \sim 27 \text{ MHz}$

パワー： $100 \sim 1500 \text{ W}$

ii) NH_3 ガス流量

300 mm ウエハ： $100 \sim 2000 \text{ mL/min}$ (sccm)

単位面積あたり： $1.415 \times 10^{-3} \sim 2.831 \times 10^{-2} \text{ mL/min/mm}^2$ (sccm/mm^2)

30

iii) Arガス流量

300 mm ウエハ： $100 \sim 2000 \text{ mL/min}$ (sccm)

単位面積あたり： $1.415 \times 10^{-3} \sim 2.831 \times 10^{-2} \text{ mL/min/mm}^2$ (sccm/mm^2)

iv) H_2 ガス流量

300 mm ウエハ： $250 \sim 5000 \text{ mL/min}$ (sccm)

単位面積あたり： $3.539 \times 10^{-3} \sim 7.077 \times 10^{-2} \text{ mL/min/mm}^2$ (sccm/mm^2)

v) チャンバ内圧力： $400 \sim 1333 \text{ Pa}$ ($3 \sim 10 \text{ Torr}$)

40

vi) シャワーヘッド温度： $250 \sim 600$

vii) サセプタ温度： $350 \sim 700$

【0081】

窒化処理はプラズマを用いずに行うこともできる。その際の好ましい条件は以下の通りである。

i) NH_3 ガス流量

300 mm ウエハ： $100 \sim 2000 \text{ mL/min}$ (sccm)

単位面積あたり： $1.415 \times 10^{-3} \sim 2.831 \times 10^{-2} \text{ mL/min/mm}^2$ (sccm/mm^2)

ii) Arガス流量

50

300mmウエハ：100～2000mL/min (sccm)

単位面積あたり： $1.415 \times 10^{-3} \sim 2.831 \times 10^{-2}$ mL/min/mm² (sccm/mm²)

iii) H₂ ガス流量

300mmウエハ：250～5000mL/min (sccm)

単位面積あたり： $3.539 \times 10^{-3} \sim 7.077 \times 10^{-2}$ mL/min/mm² (sccm/mm²)

iv) チャンバ内圧力：1.33～1333Pa (0.1～10Torr)

vi) シャワーヘッド温度：250～600

vii) サセプタ温度：350～700

10

【0082】

以上により1枚のウエハに対するTi膜成膜のための一連の工程が終了する。そして、複数のウエハWに対してこれら工程11～15を繰り返す。所定枚数のウエハWに対してTi膜成膜を行った後、チャンバ21にウエハWが存在しない状態で、チャンバ21内にクリーニングガスであるClF₃ガスを導入してチャンバ21内のクリーニングを行う。クリーニング後、チャンバ21内を例えばTiN膜でプリコートし、上記ウエハ処理工程を繰り返す。

【0083】

本実施形態によれば、サセプタ22上のウエハWに対し、シャワーヘッド30の表面に形成されたTi膜101に塩素含有ガスとしてのTiCl₄を接触させてこれらを反応させ、これにより生成したTi前駆体としてTiCl₃ガスやTiCl₂ガスを用いるので、TiCl₄をプリカーサーとする場合と比較して低エネルギーでClを脱離させてTiを生成することができる。したがって、プラズマを用いることなく熱反応のみでTiを堆積することができ、ウエハWに対してプラズマダメージを生じさせることなくTi膜またはTiSi_x膜を成膜することができる。

20

【0084】

また、シャワーヘッド30の表面に既存のTi膜の成膜方法と同様の方法でTi膜を成膜し、シャワーヘッド30表面のTi膜と従来から成膜ガスとして用いているTiCl₄とを反応させることによりTi前駆体を生成してウエハW上にTiを堆積するので、既存の装置および従来と同様のガスを用いてプラズマレスのTi膜成膜またはTiSi_x膜成膜を実現することができる。

30

【0085】

形成する膜がTiSi_x膜ではなくTi膜の場合には、上記工程13のTi堆積処理の後、上述したように、得られたTi膜の酸化防止および膜剥がれ防止等の観点から、成膜された膜に対して窒化処理を行ってもよい。このときの成膜フローは図15のフローチャートに示すようになる。すなわち、上述のようにして工程11～13を行った後、Ti膜またはTiSi_x膜の窒化処理(工程16)を行い、工程14のウエハWの搬出を行う。このように成膜の後に窒化処理を施した場合には、上記工程15のチャンバ21内の窒化処理は不要である。このときの工程16の窒化処理は、上記工程15のシャワーヘッド30等の窒化処理と同様の条件で行うことができる。

40

【0086】

また、上述したように、本実施形態の成膜方法の場合には、コンタクトホールに対して良好なステップカバレッジでTi膜を堆積することができ、コンタクトホールの側壁にも十分にTi膜が形成されるので、上記工程13により所定時間ウエハW表面にTi膜の成膜を行った後であれば、プラズマを生成してもシェーディング効果によるプラズマダメージが生じない。このため、図16のフローチャートに示すように、工程13により側壁にコンタクトホール底部への導通を確保できる程度の厚さにTiを堆積した後、高周波電源54から高周波電力をシャワーヘッド30に印加してチャンバ21内に生成したプラズマによりTiを堆積する工程(工程17)を行うようにすることができる。これにより、成膜反応を促進させて、成膜時間を短縮させることができる。このときの高周波電力のパワ

50

ーは100～1500Wであることが好ましい。

【0087】

また、図17のフローチャートに示すように、このような工程17の後に工程16の窒化処理を行ってもよい。

【0088】

さらに、図18のフローチャートに示すように、工程17のプラズマによるTiの堆積の後、工程13と同様の条件で、プラズマを用いず熱によりTiを堆積することもできる(工程18)。これは、工程17のようにプラズマによりTiを堆積する際にシャワーヘッド30の表面にTi膜が付着するため、プラズマレスでのTi堆積が可能になるからである。工程17と工程18は、複数回繰り返してもよい。

【0089】

図19、図20のフローチャートでは、図18の工程18の後に工程16のTi膜の窒化処理を行う例を示している。図19のように工程17、工程18および工程16は、複数回繰り返してもよい。また、図20のように工程17および工程18のみを複数回繰り返してもよい。もちろん、これらの繰り返しは行わなくてもよい。

【0090】

上記工程11においては、シャワーヘッド30の外側の表面にTi膜を形成したが、この場合には、シャワーヘッド30とサセプタ22中の電極28との間に高周波電界を形成してチャンバ21内にプラズマを生成する関係上、サセプタ22上にもTi膜が成膜されるという不都合がある。これを回避するためには、例えば、図21Aに示すように、ベースプレート31とシャワープレート32との間に絶縁部材110を配置し、高周波電源54からベース部材31に高周波電力を印加した際に、ベースプレート31とシャワープレート32との間に高周波電界が形成されるようにし、ガス拡散空間34にプラズマが生成されるようにすることが好ましい。これにより、図21Bに示すように、シャワーヘッド30の内面にTi膜102を形成することができ、サセプタ22へTi膜が成膜されることを回避することができる。また、このようにシャワーヘッド30の内面に形成されたTi膜102は、TiCl₄ガスの供給経路に存在しているため、TiCl₄ガスがTi膜102に接触して反応する。これによりTi前駆体ガスが生成し、プラズマを用いずにウエハW表面にTi膜を成膜することができる。

【0091】

この場合に、シャワーヘッド30のガス拡散空間34内にプラズマを形成するためには、ベースプレート31とシャワープレート32との間で放電が生じることが必要であるが、パッシェンの法則から、平行な電極間で火花放電の生じる電圧Vはガス圧p(Torr)と電極の間隔d(m)の積の関数($V = f(pd)$)であり、その関係は図22の通りであり、ガス圧が5Torrとすると2mm以上で放電する。実際のプロセスの圧力を勘案すると、有効に放電させるためにはベースプレート31とシャワープレート32との間の距離D1が10～30mmであることが好ましい。

【0092】

一方、絶縁部材110の表面にTi膜が形成されてベースプレート31とシャワープレート32との間が導通すると、ガス拡散空間34に放電が生じなくなるため、絶縁部材110のガス拡散空間34に臨む面に凹部110aを形成して、ベースプレート31とシャワープレート32との導通を回避することが好ましい。このとき、凹部110aの距離D2は、パッシェンの法則より、その中に放電が回り込まない値にすることが好ましく、1～3mmが好ましい。

【0093】

また、このようにしてガス拡散空間34にプラズマを生成してシャワーヘッド30の内面にTi膜102を形成することに加え、図16～20に示すフローのように、ウエハWへのTi膜堆積の際にチャンバ21内にプラズマを生成することを可能にするためには、図23に示すような構成の成膜装置を用いることが好ましい。図23の成膜装置は、高周波電源54により、ガス拡散空間34内へのプラズマ生成と、チャンバ21内へのプラズ

10

20

30

40

50

マ生成と選択的に行えるように、ベースプレート31とシャワープレート32との間に絶縁部材110を配置した上で、高周波電源54をベースプレート31およびシャワープレート32のいずれにも接続可能とし、シャワープレート32への接続をスイッチ112で接離可能としている。具体的には、ガス拡散空間34のみにプラズマを生成する場合には、スイッチ112により高周波電源54のベースプレート31への接続を遮断し、チャンバ21内にもプラズマを生成する場合には、スイッチ112により高周波電源54がベースプレート31にも接続するようにする。

【0094】

ベースプレート31とシャワープレート32との間に高周波電界を形成してプラズマを生成する代わりに、図24に示すように、ガス配管68にリモートプラズマ源105を接続して、リモートプラズマ源105からのプラズマによりTi膜を成膜してもよい。この場合には、シャワーヘッド30の内面の他、シャワーヘッド30より供給側のガス配管68にもTi膜が成膜される。

10

【0095】

また、以上の実施形態のように、工程11を行ってシャワーヘッド30にTi膜を成膜する代わりに、予めTiCl₄ガスの供給経路、例えばシャワーヘッド30や配管にTi含有部材を配置してもよい。

【0096】

例えば、図25の例では、シャワーヘッド30のベースプレート31のガス拡散空間34へTiCl₄ガスを導入する部分にガス導入孔36に連続するようにTi含有部材103が嵌め込まれている。この例では、TiCl₄ガスは、ガス配管68、ガス導入孔36およびTi含有部材103を介してシャワーヘッド30のガス拡散空間34に導入されるが、NH₃ガス、H₂ガス等は、別の配管133およびガス導入孔140を介してガス拡散空間34に導入される。

20

【0097】

Ti含有部材103は、図26の斜視図に示すように、円盤部121と、円盤部121の下部に設けられた多数のガス通流孔122aを有するフランジ部122とを有しており、フランジ部122に設けられたねじ穴122bにねじを挿入して、ベースプレート31の下面にねじ止めされるようになっている。円盤部121は、Niのような耐熱性および耐食性の高い金属からなる円筒状をなすベース123と、その内側空間に配されたTi部材配置部124とを有している。Ti部材配置部124は、TiCl₄ガスが通流可能な状態でTi部材が配置されて構成されている。すなわち、Ti部材配置部124は、粒状のTi部材が空間に充填されてなっているか、メッシュ状のTi部材が配置されているか、またはハニカム状等の通気可能な状態のTi部材が配置されている。このため、ガス配管68からガス導入孔36を経由してTi含有部材103に供給されたTiCl₄ガスは、ヒーター65により所定の温度に加熱されているTi部材配置部124中を通流し、その間にTi部材に接触して、Tiと反応する。そして、この反応により生じたTi前駆体ガスがガス通流孔122aを通過してガス拡散空間34に至り、ガス吐出孔35を経てチャンバ21内に導入される。

30

【0098】

図27は、Ti含有部材103を設けた場合のガス供給配管の好ましい例を示す図である。TiCl₄ガスをシャワーヘッド30に供給するガス配管68のシャワーヘッド30の近傍には、TiCl₄ガス逆流防止のための逆流防止配管131が接続されており、ガス配管68の逆流防止配管131接続部の上流側には、キャリアガス配管132が接続されている。ガス配管68における、キャリアガス配管132接続部の上流側およびキャリアガス配管132接続部と逆流防止配管131接続部の間には、それぞれ開閉バルブ135aおよび135bが設けられている。逆流防止配管131には逆流防止ガスとして例えばArガスが通流されるようになっている。逆流防止配管131には開閉バルブ136が設けられている。また、キャリアガス配管132にはキャリアガスとして例えばArガスが供給されるようになっており、このキャリアガス配管132に供給されたキャリアガ

40

50

スをガス配管 6 8 に供給可能となっている。キャリアガス配管 1 3 2 の途中からは、シャワーヘッド 3 0 のベース部材 3 1 に至るガス配管 1 3 3 が分岐して延びており、ベース部材 3 1 のガス配管 1 3 3 接続部にはガス導入孔 1 4 0 が形成されている。キャリアガス配管 1 3 2 には、ガス配管 1 3 3 接続部の前後に開閉バルブ 1 3 7 a および 1 3 7 b が設けられている。また、ガス配管 1 3 3 にはガス配管 1 3 4 が接続されており、ガス配管 1 3 4 には NH_3 ガス、 H_2 ガス、 Ar ガス、 N_2 ガスが供給され、これらガスはガス配管 1 3 4 を経てガス配管 1 3 3 に至り、さらにガス導入孔 1 4 0 を介してシャワーヘッド 3 0 のガス拡散空間 3 4 に導入されるようになっている。ガス配管 1 3 3 のガス配管 1 3 4 接続部の上流側には開閉バルブ 1 3 8 が設けられている。また、ガス配管 1 3 4 には開閉バルブ 1 3 9 が設けられている。ガス配管 6 8 に供給された TiCl_4 ガスは、キャリアガス配管 1 3 2、ガス配管 1 3 3、およびガス導入孔 1 4 0 を介して Ti 含有部材 1 0 3 をバイパスしてシャワーヘッド 3 0 のガス拡散空間 3 4 に導入することが可能となっている。

10

20

30

40

50

【0099】

TiCl_4 ガスをガス導入孔 3 6 を経て Ti 含有部材 1 0 3 に流す場合には、開閉バルブ 1 3 5 a、1 3 5 b、1 3 6、1 3 7 a、1 3 7 b を開き、キャリアガスを供給しつつ TiCl_4 ガスをガス配管 6 8 に流す。このとき、 NH_3 ガス、 H_2 ガス、 Ar ガス、 N_2 ガスの少なくとも一つが、開閉バルブ 1 3 8 が閉じられ、1 3 9 が開かれた状態で、ガス配管 1 3 4、1 3 3 およびガス導入孔 1 4 0 を介してガス拡散空間 3 4 に導入される。また、 TiCl_4 ガスをガス配管 1 3 3 およびガス導入孔 1 4 0 を経て他のガスとともにガス拡散空間 3 4 に導入する場合には、開閉バルブ 1 3 5 b、1 3 7 b を閉じ、開閉バルブ 1 3 5 a、1 3 6、1 3 7 a、1 3 8、1 3 9 を開いた状態とする。

【0100】

また、 TiCl_4 ガスの供給経路として配管に Ti 含有部材を配置する例としては、図 2 8 に示すように、ガス配管 6 8 の途中に Ti 含有部材 1 0 4 が配置されているものを挙げるができる。この例では、 TiCl_4 ガスは、ガス配管 6 8 の途中の Ti 含有部材 1 0 4 を通過した後、さらにガス配管 6 8 およびガス導入孔 3 6 を介してシャワーヘッド 3 0 のガス拡散空間 3 4 に導入されるが、 NH_3 ガス、 H_2 ガス等は、別の配管 1 5 3 およびガス導入孔 1 6 0 を介してガス拡散空間 3 4 に導入される。

【0101】

Ti 含有部材 1 0 4 は、図 2 9 の斜視図に示すように、 Ni のような耐熱性および耐食性の高い金属からなる略円筒状をなすベース部材 1 4 1 と、ベース部材 1 4 1 の外周側に埋め込まれたカートリッジヒーター 1 4 2 と、ベース部材 1 4 1 の内側空間に配された Ti 部材配置部 1 4 3 とを有している。 Ti 部材配置部 1 4 3 は、 TiCl_4 ガスが通流可能な状態で Ti 部材が配置されて構成されている。すなわち、 Ti 部材配置部 1 4 3 は、粒状の Ti 部材が空間に充填されてなっているか、メッシュ状の Ti 部材が配置されているか、またはハニカム状等の通気可能な状態の Ti 部材が配置されている。このため、ガス配管 6 8 から Ti 含有部材 1 0 4 に供給された TiCl_4 ガスは、カートリッジヒーター 1 4 2 により所定の温度に加熱されている Ti 部材配置部 1 4 3 中を通流し、その間に Ti 部材に接触して、 Ti と反応する。そして、この反応により生じた Ti 前駆体ガスがガス配管 6 8 およびガス導入孔 3 6 を経てガス拡散空間 3 4 に至り、ガス吐出孔 3 5 を経てチャンバ 2 1 内に導入される。

【0102】

図 3 0 は、 Ti 含有部材 1 0 4 を設けた場合のガス供給配管の好ましい例を示す図である。 TiCl_4 ガスをシャワーヘッド 3 0 に供給するガス配管 6 8 における Ti 含有部材 1 0 4 の下流側には、 TiCl_4 ガス逆流防止のための逆流防止配管 1 5 1 が接続されており、ガス配管 6 8 における Ti 含有部材 1 0 4 の上流側には、キャリアガス配管 1 5 2 が接続され、キャリアガス配管 1 5 2 接続部の下流側にガス配管 1 5 3 が接続されている。ガス配管 6 8 における、キャリアガス配管 1 5 2 接続部の上流側およびガス配管 1 5 3 接続部と Ti 含有部材 1 0 4 との間には、それぞれ開閉バルブ 1 5 5 a および 1 5 5 b が

設けられている。逆流防止配管 151 には逆流防止ガスとして例えば Ar ガスが通流されるようになっている。逆流防止配管 151 には開閉バルブ 156 が設けられている。キャリアガス配管 152 にはキャリアガスとして例えば Ar ガスが供給されるようになっており、このキャリアガス配管 152 に供給されたキャリアガスをガス配管 68 に供給可能となっている。キャリアガス配管 152 には開閉バルブ 157 が設けられている。ガス配管 153 はベース部材 31 に至り、ベース部材 31 のガス配管 153 接続部にはガス導入孔 160 が形成されている。また、ガス配管 153 にはガス配管 154 が接続されており、ガス配管 154 には NH₃ ガス、H₂ ガス、Ar ガス、N₂ ガスが供給され、これらガスはガス配管 154 を経てガス配管 153 に至り、さらにガス導入孔 160 を介してシャワーヘッド 30 のガス拡散空間 34 に導入されるようになっている。ガス配管 153 のガス配管 154 接続部の上流側には開閉バルブ 159 が設けられている。また、ガス配管 154 には開閉バルブ 158 が設けられている。ガス配管 68 に供給された TiCl₄ ガスは、ガス配管 153 およびガス導入孔 160 を介して Ti 含有部材 104 をバイパスしてシャワーヘッド 30 のガス拡散空間 34 に導入することが可能となっている。

【0103】

TiCl₄ ガスを Ti 含有部材 104 を経てシャワーヘッド 30 のガス拡散空間 34 に導入する場合には、開閉バルブ 155a、155b、156、157 を開き、キャリアガスを供給しつつ TiCl₄ ガスをガス配管 68 に流す。このとき、NH₃ ガス、H₂ ガス、Ar ガス、N₂ ガスの少なくとも一つは、開閉バルブ 158 が開かれ、開閉バルブ 159 が閉じられた状態で、ガス配管 154、153 およびガス導入孔 160 を介してガス拡散空間 34 に導入される。また、TiCl₄ ガスをガス配管 153 およびガス導入孔 160 を経て他のガスとともにガス拡散空間 34 に導入する場合には、開閉バルブ 155b を閉じ、開閉バルブ 156、158、159 を開いた状態とする。

【0104】

なお、図 25 および図 28 の例では、NH₃ ガスが Ti 含有部材 103、104 に供給されることがないので、Ti 含有部材 103、104 の表面が窒化されて TiCl₃ ガスまたは TiCl₂ ガスの生成反応が生じ難くなるといった不都合が生じない。ポストミックスのシャワーヘッドを用いてもこのような不都合を防止することができる。

【0105】

次に、本発明を検証した実験結果について説明する。

ここでは、図 11 の装置を用い、サセプタ温度を 640 とし、ヒーター 65 の温度を 370 に設定してシャワーヘッド 30 の表面温度を 480 とし、まず、チャンバ内にウエハを搬入せずに、TiCl₄ ガス流量：12 mL/min (sccm)、H₂ ガス流量：4000 mL/min (sccm)、Ar ガス流量：1600 mL/min (sccm) としこれらガスを流すとともに、高周波電源からシャワーヘッドに 800 W の高周波電力を印加して、90 sec で約 25 nm の Ti 膜をシャワーヘッドの表面（外面）に成膜した。

【0106】

その後、サセプタ温度およびシャワーヘッド温度を同じ温度に保ったまま、チャンバ内にシリコンウエハを搬入し、チャンバ内の圧力を 667 Pa (5 Torr) に保持し、プラズマを生成せずに TiCl₄ ガス、H₂ ガス、Ar ガスをシャワーヘッドへの Ti 膜成膜の際と同じ流量で流して、シリコンウエハ表面に Ti 膜を成膜した。その膜の膜厚を蛍光 X 線分析 (XRF) により測定したところ 10 nm であった。

【0107】

次に、成膜された膜の結晶相を同定するために、膜を X 線回折に供した。その結果を図 31 に示す。その結果、従来のプラズマを用いた成膜と同様、TiSi₂ の C49 相が形成されていることが確認された。また、その膜の抵抗値 R_s は 51 /sq、ばらつきは 1 で 8% であり、抵抗率は 102 · cm であった。この結果は、従来のプラズマを用いた膜と同等であった。

【0108】

10

20

30

40

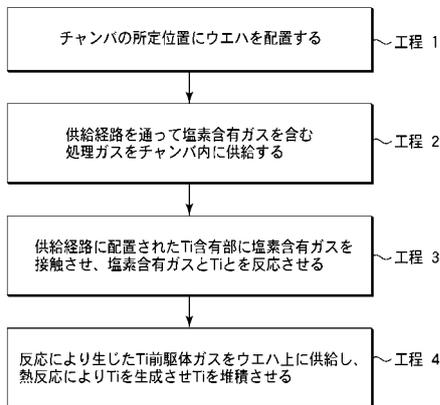
50

次に、図 6 に示す構造のウエハを用いて同様の条件でTi膜を成膜した。なお、コンタクトホール形状はホール径60nm、ホール深さは550nmであった。図32は、その際のコンタクトホールの成膜状態を示す断面の透過型顕微鏡(TEM)写真である。この写真に示すように、層間絶縁膜上(Top)の膜厚が2nmであるのに対し、コンタクトホール中間(Middle)の膜厚は5nm(ステップカバレッジ:250%)、コンタクトホール底部(Bottom)の膜厚は22nm(ステップカバレッジ:1100%)となり、極めて良好なステップカバレッジが得られた。

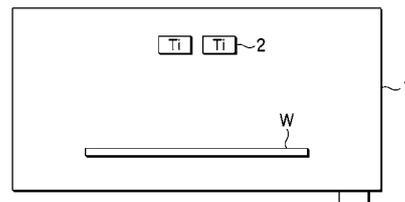
【0109】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されることなく種々変形可能である。例えば上記実施形態では、シリコンウエハ(シリコン基板)上にTi膜を成膜する場合について示したが、ウエハ上に形成したポリシリコン上に成膜する等、これに限るものではない。さらに、被処理基板としては、半導体ウエハに限らず例えば液晶表示装置(LCD)用基板、ガラス基板、セラミックス基板等の他の基板であってもよい。

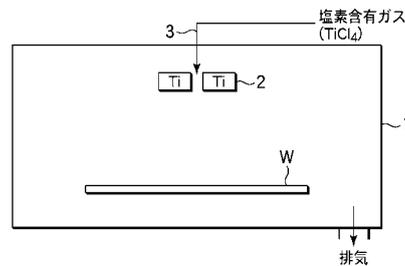
【図1】



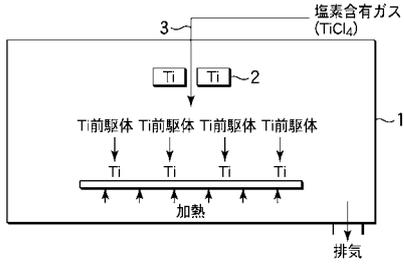
【図2A】



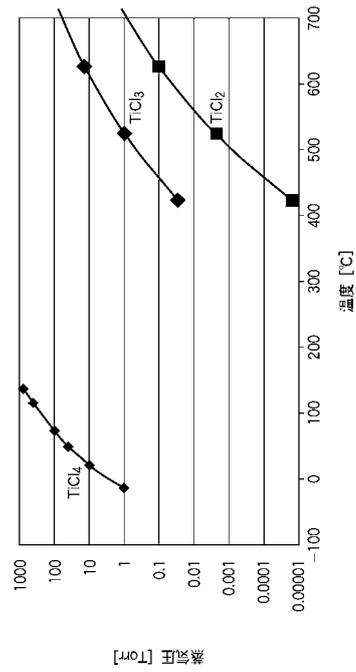
【図2B】



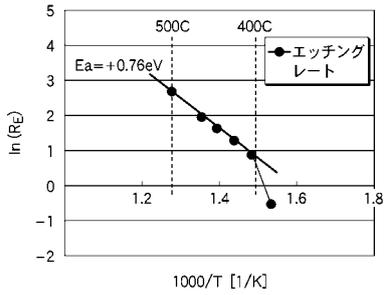
【 図 2 C 】



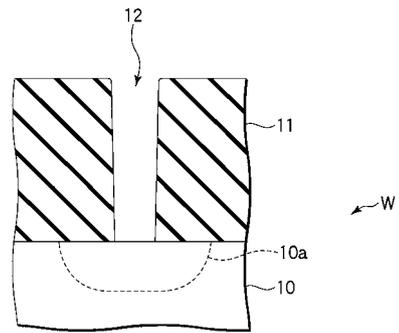
【 図 3 】



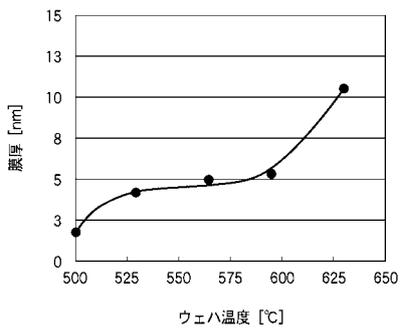
【 図 4 】



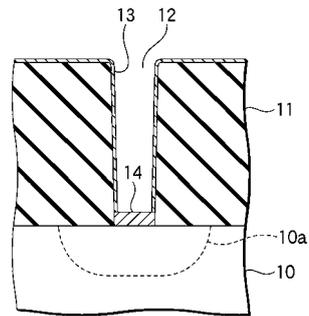
【 図 6 】



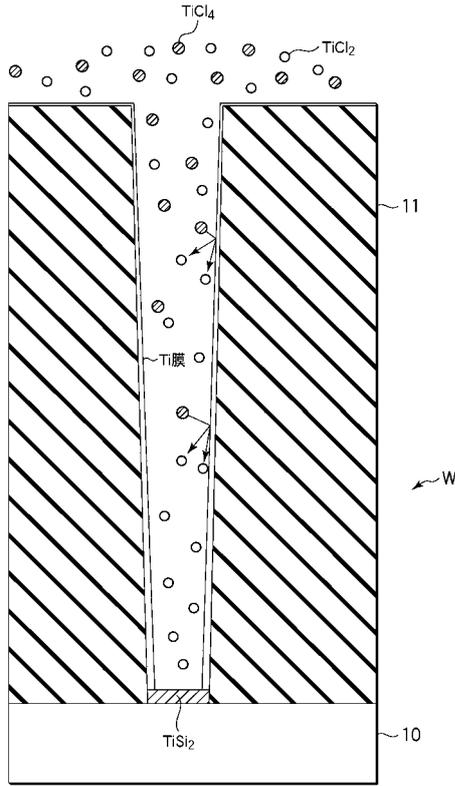
【 図 5 】



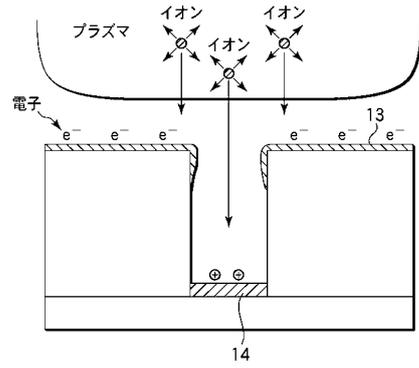
【 図 7 】



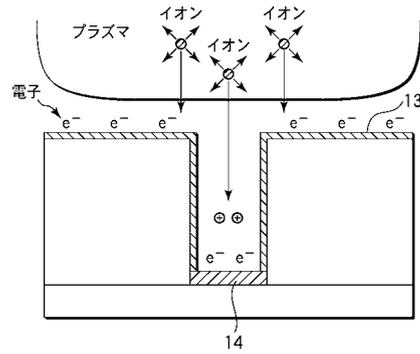
【 図 8 】



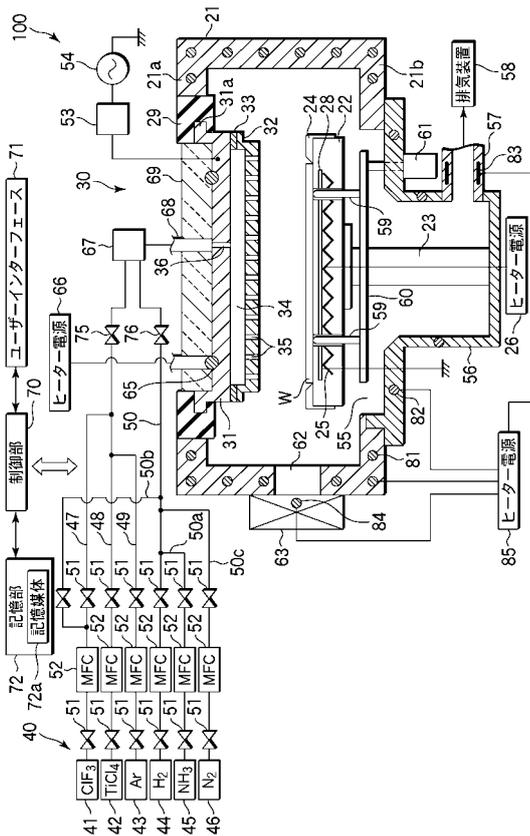
【 図 9 】



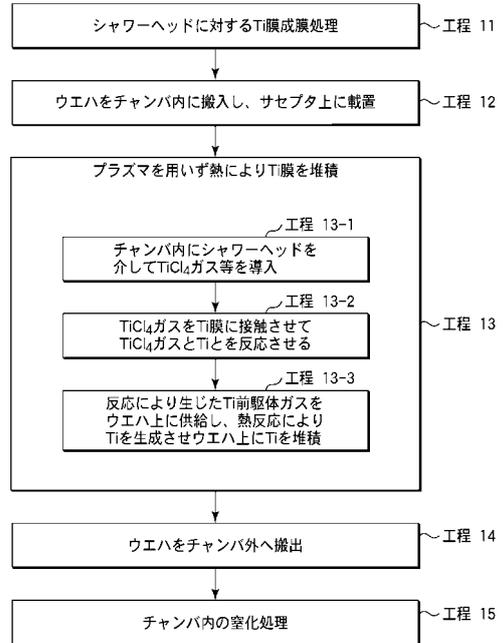
【 図 10 】



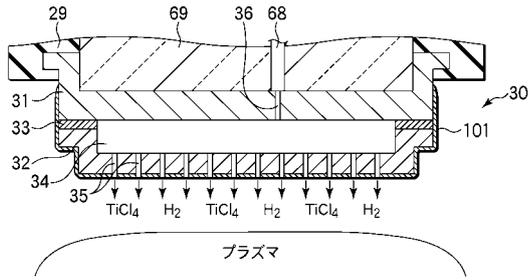
【 図 11 】



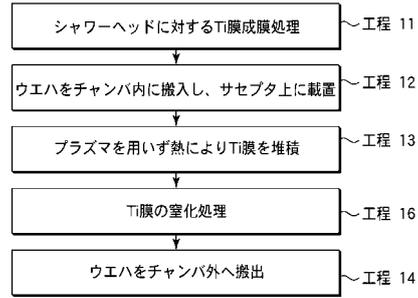
【 図 12 】



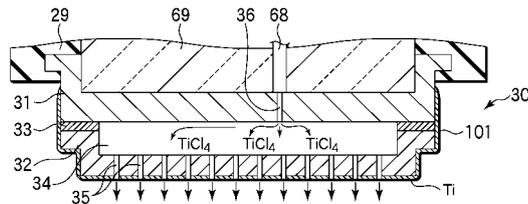
【図13】



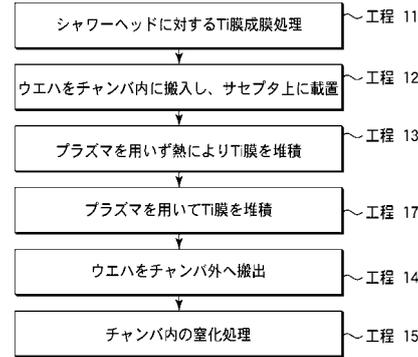
【図15】



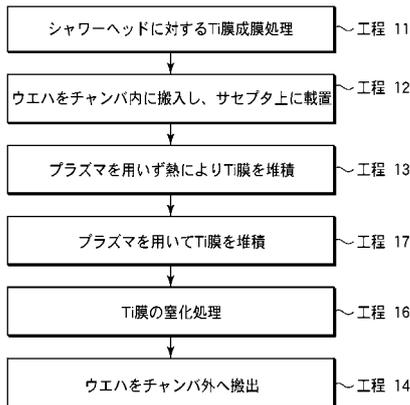
【図14】



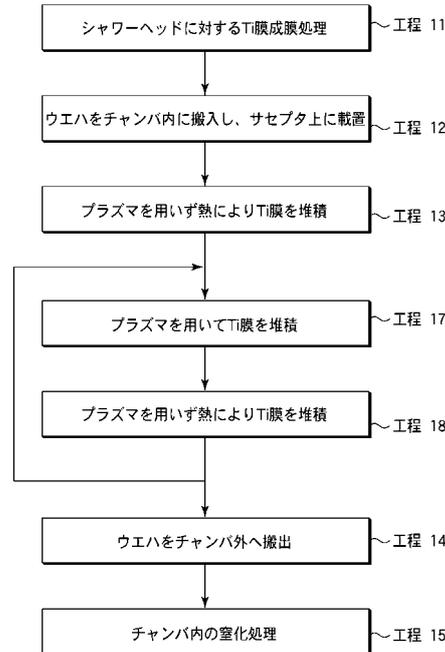
【図16】



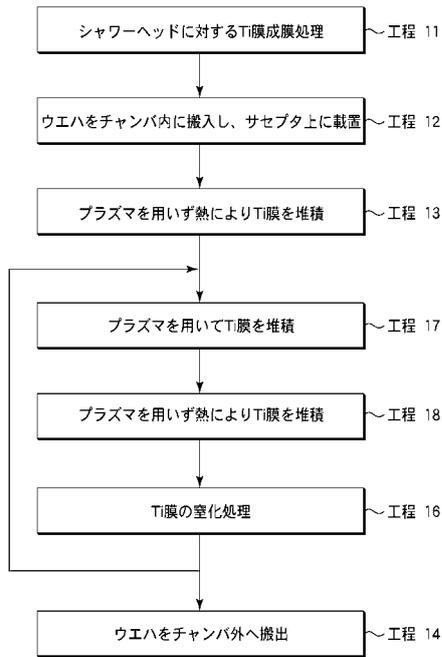
【図17】



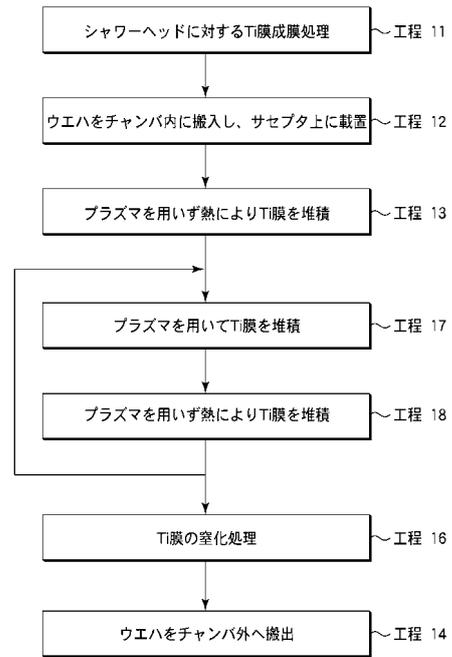
【図18】



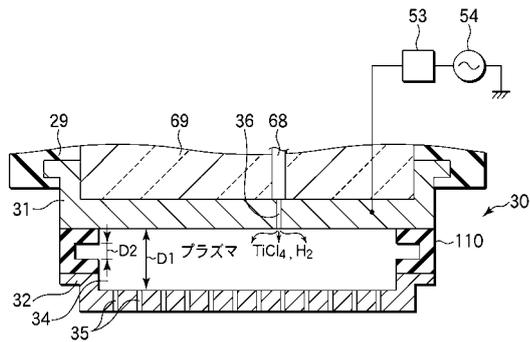
【 図 1 9 】



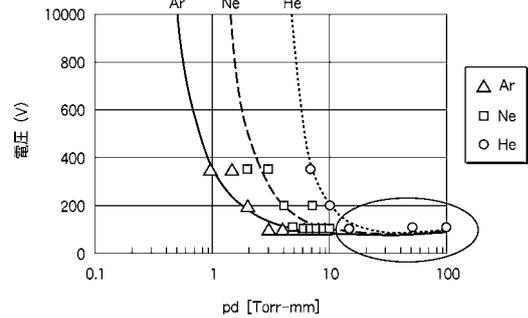
【 図 2 0 】



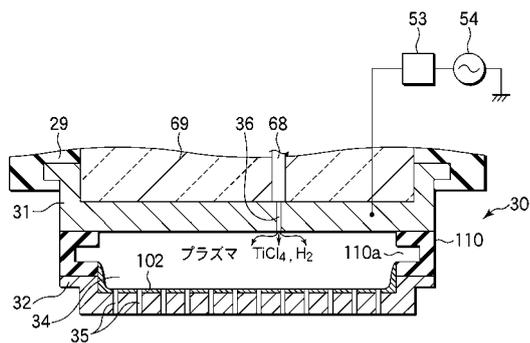
【 図 2 1 A 】



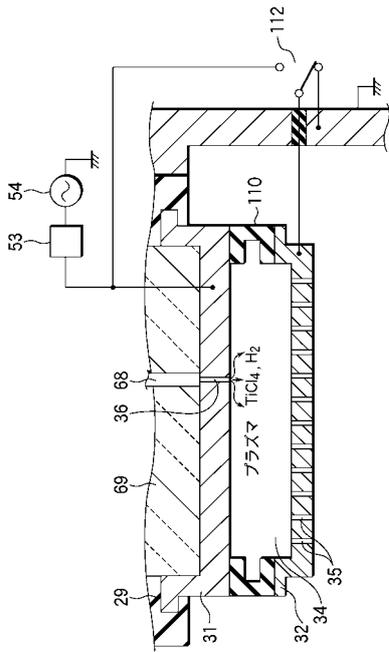
【 図 2 2 】



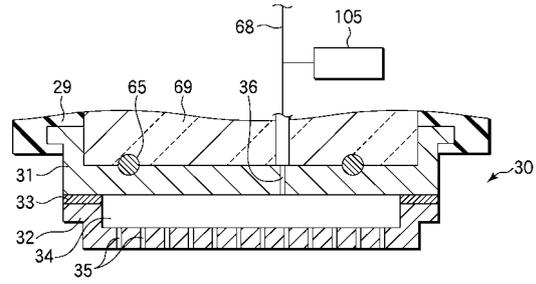
【 図 2 1 B 】



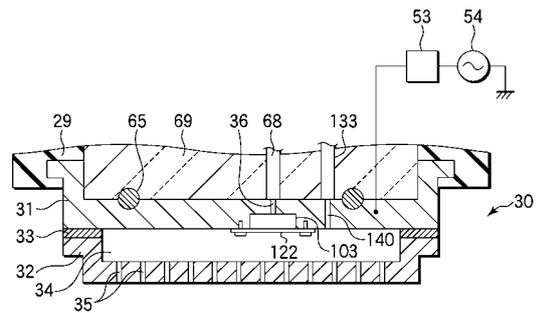
【 図 2 3 】



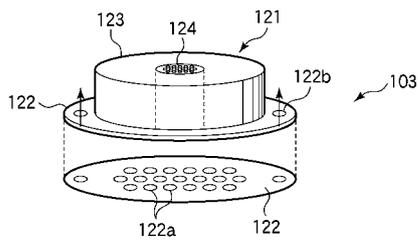
【 図 2 4 】



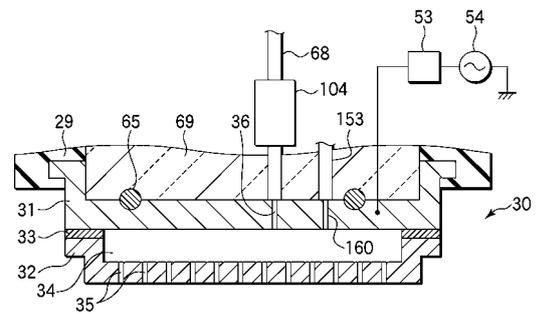
【 図 2 5 】



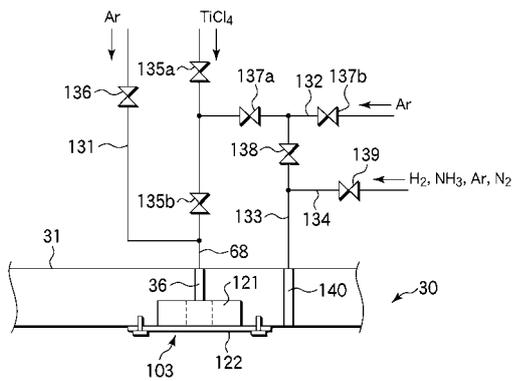
【 図 2 6 】



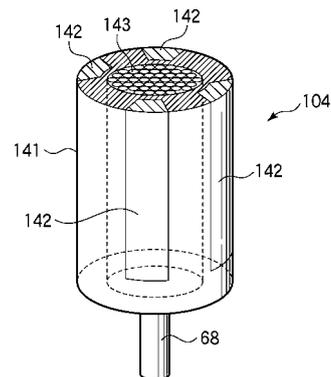
【 図 2 8 】



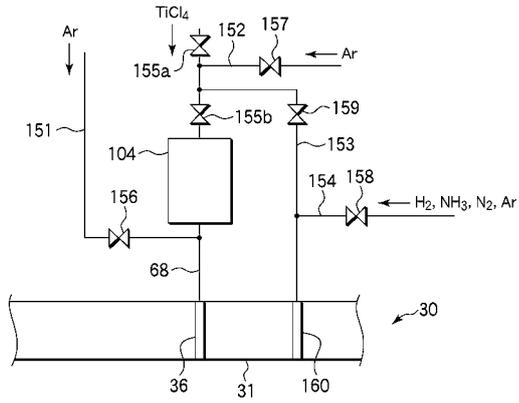
【 図 2 7 】



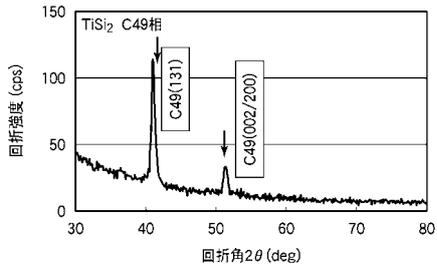
【 図 2 9 】



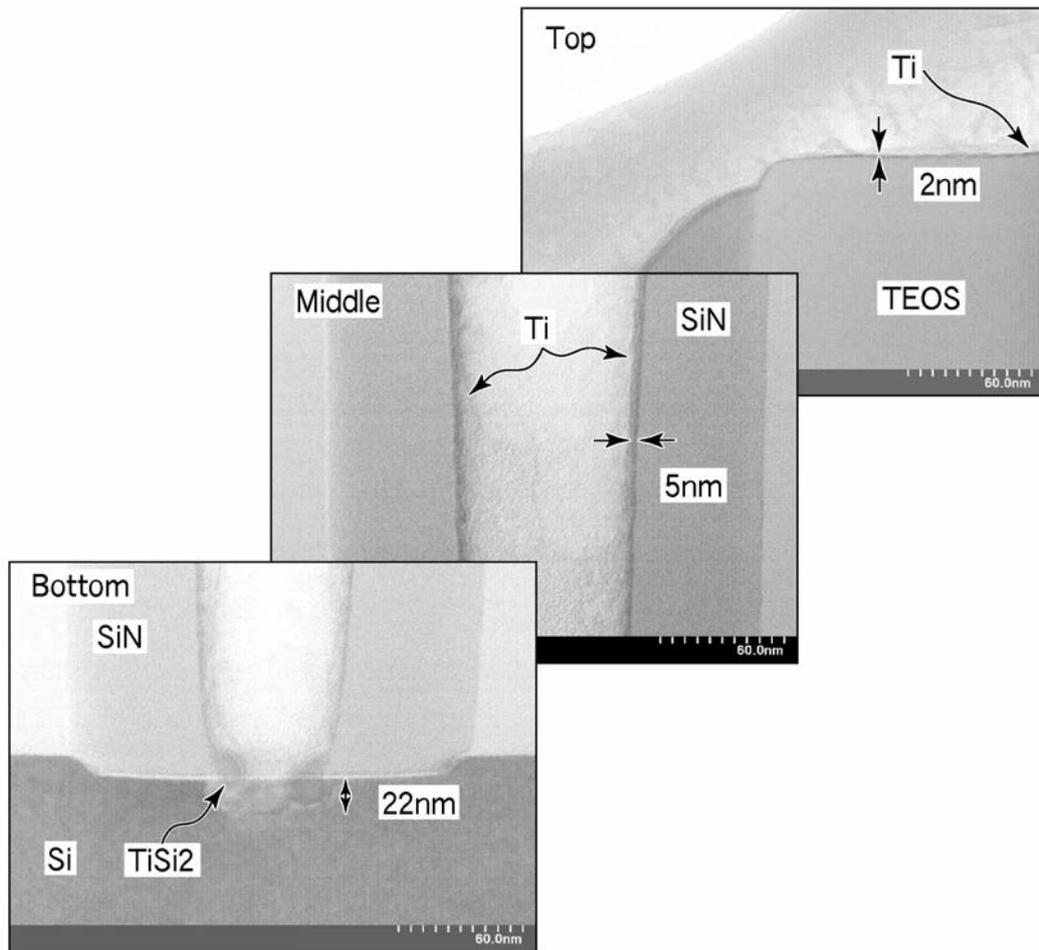
【 図 3 0 】



【 図 3 1 】



【図 3 2】



【手続補正書】

【提出日】平成23年6月3日(2011.6.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

チャンバ内に被処理基板を配置する工程と、

供給経路を通して塩素含有ガスを含む処理ガスを被処理基板が配置された前記チャンバ内へ供給する工程と、

前記処理ガスの供給経路にTiを含有するTi含有部を配置し、前記処理ガスを前記チャンバに供給する際に、前記処理ガス中の塩素含有ガスを前記Ti含有部に接触させて前記塩素含有ガスと前記Ti含有部のTiとを反応させる工程と、

前記チャンバ内の被処理基板を加熱しつつ、前記塩素含有ガスと前記Ti含有部のTiとの反応により生じたTi前駆体ガスを被処理基板上に供給し、熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積する工程とを有し、

前記供給経路は、ガス供給源から処理ガスを供給するガス配管と、ガス配管により供給されてきた処理ガスを前記チャンバに導入するガス導入機構を含み、前記Ti含有部は、

前記ガス配管または前記ガス導入機構に配置されている成膜方法。

【請求項 2】

前記 Ti 含有部は、前記ガス導入機構の外表面または内面に設けられた Ti 膜を有する、請求項 1 に記載の成膜方法。

【請求項 3】

前記 Ti 含有部は、前記ガス導入機構またはガス供給配管に設けられた Ti 含有部材を有する、請求項 1 または請求項 2 に記載の成膜方法。

【請求項 4】

前記 Ti 含有部材は、粒状の Ti 部材が空間に充填された状態、またはメッシュ状の Ti 部材が配置された状態、または、通気可能な Ti 部材が配置された状態の Ti 部材配置部を有する、請求項 3 に記載の成膜方法。

【請求項 5】

前記塩素含有ガスと前記 Ti 含有部の Ti とを反応させる工程は、200～800 で行われる、請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【請求項 6】

前記熱反応により被処理基板の表面に Ti を堆積する工程は、200～800 に被処理基板を加熱しながら行われる、請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【請求項 7】

前記塩素含有ガスは $TiCl_4$ ガスであり、前記 Ti 前駆体ガスは $TiCl_3$ ガスまたは $TiCl_2$ ガスである、請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【請求項 8】

前記塩素含有ガスと前記 Ti 含有部の Ti とを反応させる温度を 425～500 とすることにより、前記 Ti 前駆体ガスとして $TiCl_3$ ガスを生成させる、請求項 7 に記載の成膜方法。

【請求項 9】

前記塩素含有ガスと前記 Ti 含有部の Ti とを反応させる温度を 500 超とすることにより、前記 Ti 前駆体ガスとして $TiCl_2$ ガスを生成させる、請求項 7 に記載の成膜方法。

【請求項 10】

熱反応により被処理基板の表面に Ti を堆積する工程は、被処理基板の温度を 500 超とし、被処理基板の表面に $TiCl_2$ を吸着させ、 $TiCl_2$ から Cl を離脱させる反応を生じさせる、請求項 7 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【請求項 11】

前記熱反応により被処理基板の表面に Ti を堆積した後、前記チャンバ内で処理ガスのプラズマを生成しつつ、さらに Ti を堆積する、請求項 1 から請求項 10 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【請求項 12】

前記熱反応による Ti の堆積と、前記プラズマによる Ti の堆積とを繰り返し行う、請求項 11 に記載の成膜方法。

【請求項 13】

前記塩素含有ガスを含む処理ガスは、さらに H_2 ガスを含む、請求項 1 から請求項 12 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【請求項 14】

前記塩素含有ガスを含む処理ガスは、さらに不活性ガスを含む、請求項 1 から請求項 13 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【請求項 15】

前記 Ti を堆積する工程により、被処理基板の表面に Ti 膜が形成される、請求項 1 から請求項 14 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【請求項 16】

被処理基板の表面にSi含有部を有し、前記Tiを堆積する工程により、被処理基板の表面にTiSi_x膜が形成される、請求項1から請求項15のいずれか1項に記載の成膜方法。

【請求項17】

チャンバ内に被処理基板を配置しない状態で、処理ガスを前記チャンバに導入するためのガス導入機構にTiCl₄ガスを含むガスを供給して、前記ガス導入機構にTi膜を形成する工程と、

前記チャンバ内に被処理基板を搬入する工程と、

塩素含有ガスを含む処理ガスを前記ガス導入機構を介して前記チャンバ内に導入する工程と、

前記処理ガスを前記チャンバ内に導入する際に、前記処理ガス中の塩素含有ガスを前記Ti膜に接触させて前記塩素含有ガスと前記Ti膜のTiとを反応させる工程と、

前記チャンバ内の被処理基板を加熱しつつ、前記塩素含有ガスと前記Ti膜のTiとの反応により生じたTi前駆体ガスを被処理基板上に供給し、熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積する工程と

を有する成膜方法。

【請求項18】

前記ガス導入機構にTi膜を形成する工程は、プラズマを生成しつつ行われる、請求項17に記載の成膜方法。

【請求項19】

前記ガス導入機構にTi膜を形成する工程は、前記チャンバ内にプラズマを生成しつつ前記ガス導入機構の外面にTi膜を形成する、請求項18に記載の成膜方法。

【請求項20】

前記ガス導入機構にTi膜を形成する工程は、前記ガス導入機構の内部にプラズマを生成しつつ前記ガス導入機構の内面にTi膜を形成する、請求項18に記載の成膜方法。

【請求項21】

前記塩素含有ガスと前記Ti膜とを反応させる工程は、200～800で行われる、請求項17から請求項20のいずれか1項に記載の成膜方法。

【請求項22】

前記熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積する工程は、200～800に被処理基板を加熱しながら行われる、請求項17から請求項21のいずれか1項に記載の成膜方法。

【請求項23】

前記塩素含有ガスはTiCl₄ガスであり、前記Ti前駆体ガスはTiCl₃ガスまたはTiCl₂ガスである、請求項17から請求項22のいずれか1項に記載の成膜方法。

【請求項24】

前記塩素含有ガスと前記Ti含有部のTiとを反応させる温度を425～500とすることにより、前記Ti前駆体ガスとしてTiCl₃ガスを生成させる、請求項23に記載の成膜方法。

【請求項25】

前記塩素含有ガスと前記Ti含有部のTiとを反応させる温度を500超とすることにより、前記Ti前駆体ガスとしてTiCl₂ガスを生成させる、請求項23に記載の成膜方法。

【請求項26】

熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積する工程は、被処理基板の温度を500超とし、被処理基板の表面にTiCl₂を吸着させ、TiCl₂からClを離脱させる反応を生じさせる、請求項23から請求項25のいずれか1項に記載の成膜方法。

【請求項27】

前記熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積した後、前記チャンバ内で処理ガスのプラズマを生成しつつ、さらにTiを堆積する、請求項17から請求項26のいずれか1

項に記載の成膜方法。

【請求項 28】

前記熱反応によるTiの堆積と、前記プラズマによるTiの堆積とを繰り返し行う、請求項27に記載の成膜方法。

【請求項 29】

前記塩素含有ガスを含む処理ガスは、さらにH₂ガスを含む、請求項17から請求項28のいずれか1項に記載の成膜方法。

【請求項 30】

前記塩素含有ガスを含む処理ガスは、さらに不活性ガスを含む、請求項17から請求項29のいずれか1項に記載の成膜方法。

【請求項 31】

前記Tiを堆積する工程により、被処理基板の表面にTi膜が形成される、請求項17から請求項30のいずれか1項に記載の成膜方法。

【請求項 32】

被処理基板の表面にSi含有部を有し、前記Tiを堆積する工程により、被処理基板の表面にTiSi_x膜が形成される、請求項17から請求項31のいずれか1項に記載の成膜方法。

【請求項 33】

被処理基板を収容するチャンバと、
前記チャンバ内で被処理基板を載置する載置台と、
前記載置台上の被処理基板を加熱する第1のヒーターと、
ガス供給源からガス配管を介して前記チャンバ内に処理ガスを導入するガス導入機構と、
前記処理ガスの供給経路に設けられたTiを含有するTi含有部と、
前記Ti含有部を加熱可能な第2のヒーターと、
前記チャンバ内を排気する排気手段と、
前記チャンバ内での処理を制御する制御部と
を具備する成膜装置であって、
前記制御部は、
前記チャンバ内に被処理基板を搬入させるとともに、前記載置台上に載置させ、
塩素含有ガスを含む処理ガスを前記ガス配管およびガス導入機構を介して前記チャンバ内に導入させ、
前記処理ガスを前記チャンバ内に導入させる際に、前記処理ガス中の塩素含有ガスを前記Ti含有部に接触させて前記第2のヒーターにより加熱することにより前記塩素含有ガスと前記Ti含有部のTiとを反応させ、
前記第1のヒーターにより前記載置台上の被処理基板を加熱させつつ、前記塩素含有ガスと前記Ti含有部のTiとの反応により生じたTi前駆体ガスを被処理基板上に供給し、熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積させる、成膜装置。

【請求項 34】

被処理基板を収容するチャンバと、
前記チャンバ内で被処理基板を載置する載置台と、
前記載置台上の被処理基板を加熱する第1のヒーターと、
ガス供給源からガス配管を介して前記チャンバ内に処理ガスを導入するガス導入機構と、
前記ガス導入機構を加熱する第2のヒーターと、
前記処理ガスのプラズマを生成するプラズマ生成機構と、
前記チャンバ内を排気する排気手段と、
前記チャンバ内での処理を制御する制御部と
を具備する成膜装置であって、
前記制御部は、

前記チャンバ内に被処理基板を配置しない状態で、前記ガス導入機構にTiCl₄ガスを含むガスを供給して、前記ガス導入機構にTi膜を形成させ、

前記チャンバ内に被処理基板を搬入させるとともに、前記載置台上に載置させ、

塩素含有ガスを含む処理ガスを前記ガス配管およびガス導入機構を介して前記チャンバ内に導入させ、

前記処理ガスを前記チャンバ内に導入させる際に、前記処理ガス中の塩素含有ガスを前記Ti膜に接触させて前記第2のヒーターにより加熱することにより前記塩素含有ガスと前記Ti膜のTiとを反応させ、

前記第1のヒーターにより前記載置台上の被処理基板を加熱させつつ、前記塩素含有ガスと前記Ti膜のTiとの反応により生じたTi前駆体ガスを被処理基板上に供給し、熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積させる、成膜装置。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

本発明は、チャンバ内に配置された被処理基板の表面にCVDによりチタン(Ti)膜またはチタンシリサイド(TiSi_x)膜を成膜する成膜方法および成膜装置に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

本発明は、CVDによりTi膜またはTiSi_x膜を成膜する際に、被処理基板に対するプラズマダメージを生じさせずに成膜することができる成膜方法および成膜装置を提供しようとするものである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

本発明の第1の観点によれば、チャンバ内に被処理基板を配置する工程と、供給経路を通って塩素含有ガスを含む処理ガスを被処理基板が配置された前記チャンバ内へ供給する工程と、前記処理ガスの供給経路にTiを含有するTi含有部を配置し、前記処理ガスを前記チャンバに供給する際に、前記処理ガス中の塩素含有ガスを前記Ti含有部に接触させて前記塩素含有ガスと前記Ti含有部のTiとを反応させる工程と、前記チャンバ内の被処理基板を加熱しつつ、前記塩素含有ガスとTiとの反応により生じたTi前駆体ガスを被処理基板上に供給し、熱反応により被処理基板の表面にTiを堆積する工程とを有し、前記供給経路は、ガス供給源から処理ガスを供給するガス配管と、ガス配管により供給されてきた処理ガスを前記チャンバに導入するガス導入機構を含み、前記Ti含有部は、前記ガス配管または前記ガス導入機構に配置されている成膜方法が提供される。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0013
【補正方法】削除
【補正の内容】

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2009/070724
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C23C16/08(2006.01)i, H01L21/285(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C16/08, H01L21/285 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 60-116776 A (Fujitsu Ltd.), 24 June 1985 (24.06.1985), claim 1; page 2, upper left column, line 6 to lower left column, line 1; fig. 1 (Family: none)	1-7, 16, 34 8-11, 14, 15, 36
X Y	JP 04-501886 A (SRI International), 02 April 1992 (02.04.1992), claims 1 to 4; page 5, upper left column, lines 2 to 18; upper right column, lines 2 to 6; lower left column, lines 1 to 4; page 7, upper left column, line 5 to upper right column, line 9; table 1; fig. 6 & US 5149514 A & EP 417253 A	1-7, 16, 34 8-11, 14, 15, 36
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 01 March, 2010 (01.03.10)		Date of mailing of the international search report 09 March, 2010 (09.03.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.
Facsimile No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070724

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	C.Y.LEE, The Preparation of Titanium-Based Thin Film by CVD Using Titanium Chlorides as Precursors, Chemical vapor deposition, 1999, Vol.5 No.2, p.69-73	1-5, 7, 8, 10, 11, 16, 17, 34
Y		14, 15, 36
Y	JP 2007-254868 A (JFE Steel Corp.), 04 October 2007 (04.10.2007), claims 1, 3; paragraphs [0007], [0017] (Family: none)	8-11, 14, 15
Y	JP 2008-274343 A (Tokyo Electron Ltd.), 13 November 2008 (13.11.2008), claim 14; paragraph [0019] (Family: none)	36
A	JP 2002-512307 A (Tokyo Electron Ltd.), 23 April 2002 (23.04.2002), entire text & US 6626186 B1 & EP 1071834 A	1-37
A	JP 2004-285469 A (Tokyo Electron Ltd.), 14 October 2004 (14.10.2004), entire text & US 2005/0257747 A1	1-37
A	JP 2007-270309 A (Tokyo Electron Ltd.), 18 October 2007 (18.10.2007), entire text & US 2007/0227668 A1	1-37

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070724

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

As a result of the search carried out on assumption such that the inventions in claims 1-3 are deemed to be "firstly described inventions (main inventions)", it was revealed that the technical features of the main inventions are not novel, since the technical features are disclosed as prior arts in JP 60-116776 A (Fujitsu Ltd.), 24 June 1985 (24.06.1985), claim 1, page 2, upper left column, line 6 - lower left column, line 1, fig. 1.

(continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070724

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Therefore, since there is no common matter, considered to be a special technical feature in the meaning of the second sentence of PCT Rule 13.2, between the main inventions and the inventions in other claims, any technical relationship in the meaning of PCT Rule 13 cannot be found among those different inventions.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2009/070724									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C16/08(2006.01)i, H01L21/285(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C16/08, H01L21/285											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2010年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2010年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2010年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2010年	日本国実用新案登録公報	1996-2010年	日本国登録実用新案公報	1994-2010年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2010年										
日本国実用新案登録公報	1996-2010年										
日本国登録実用新案公報	1994-2010年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X Y	JP 60-116776 A (富士通株式会社) 1985.06.24, 特許請求の範囲第1項、第2頁左上欄第6行-左下欄第1行、第1図 (ファミリーなし)	1-7, 16, 34 8-11, 14, 15, 36									
X Y	JP 04-501886 A (エス・アール・アイ・インターナショナル) 1992.04.02, 特許請求の範囲第1-4項、第5頁左上欄第2行-第18 行、右上欄第2行-第6行、左下欄第1行-第4行、第7頁左上欄第5 行-右上欄第9行、第1表、第6図 & US 5149514 A & EP 417253 A	1-7, 16, 34 8-11, 14, 15, 36									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 01.03.2010		国際調査報告の発送日 09.03.2010									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 中村 善子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 4141								

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2009/070724

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	C. Y. LEE, The Preparation of Titanium-Based Thin Film by CVD Using Titanium Chlorides as Precursors, Chemical vapor deposition, 1999, Vol.5 No.2, p.69-73	1-5, 7, 8, 10, 11, 16, 17, 34 14, 15, 36
Y	JP 2007-254868 A (JFE スチール株式会社) 2007.10.04, 請求項 1, 3, 【0007】、【0017】 (ファミリーなし)	8-11, 14, 15
Y	JP 2008-274343 A (東京エレクトロン株式会社) 2008.11.13, 請求項 14、【0019】 (ファミリーなし)	36
A	JP 2002-512307 A (東京エレクトロン株式会社) 2002.04.23, 全文 & US 6626186 B1 & EP 1071834 A	1-37
A	JP 2004-285469 A (東京エレクトロン株式会社) 2004.10.14, 全文 & US 2005/0257747 A1	1-37
A	JP 2007-270309 A (東京エレクトロン株式会社) 2007.10.18, 全文 & US 2007/0227668 A1	1-37

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2009/070724

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1-3に係る発明を「最初に記載されている発明(「主発明」)として調査を行った結果、主発明の技術的特徴は、先行技術として、JP 60-116776 A (富士通株式会社) 1985.06.24, 特許請求の範囲第1項、第2頁左上欄第6行-左下欄第1行、第1図に開示されているから新規でないことが明らかとなった。

それ故、これら主発明と他の請求項に係る発明に、PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。