

(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2009-228113

(P2009-228113A)

(43) 公開日 平成21年10月8日(2009.10.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C23C 16/18 (2006.01)	C 2 3 C 16/18	4 K 0 3 0
H01L 21/285 (2006.01)	H O 1 L 21/285 C	4 M 1 0 4

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2008-78451 (P2008-78451)
 (22) 出願日 平成20年3月25日 (2008. 3. 25)

(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 100070150
 弁理士 伊東 忠彦
 (72) 発明者 鈴木 幹夫
 東京都港区赤坂五丁目3番1号 東京エレクトロン株式会社内
 (72) 発明者 迫田 智幸
 東京都港区赤坂五丁目3番1号 東京エレクトロン株式会社内
 Fターム(参考) 4K030 AA11 AA13 BA01 CA04 CA12
 FA01 HA01 JA09 JA10 JA11
 LA15
 4M104 BB04 DD43 DD45 DD86

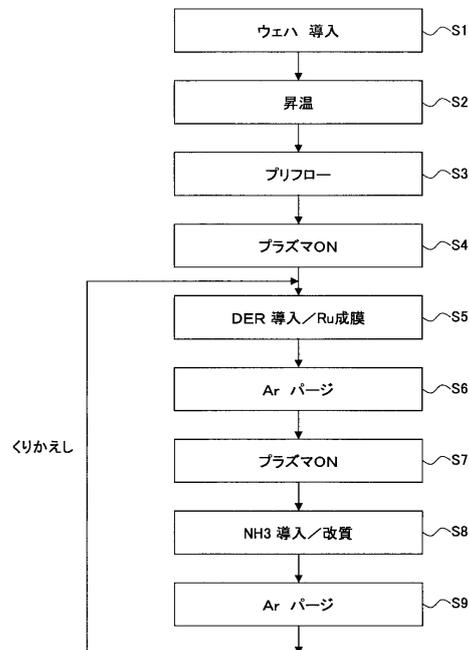
(54) 【発明の名称】 ルテニウム膜の成膜方法

(57) 【要約】

【課題】MOCVD法によるRu膜の成膜の際のインキュベーション時間を短縮し、膜質を向上させる。

【解決手段】Ru膜の成膜方法は、(A)前記被処理基板表面にRuの有機金属錯体を不活性キャリアガスとともに供給し、プラズマを励起して前記Ruの有機金属錯体を分解させることにより、前記被処理基板表面にRu膜を堆積する工程と、(B)前記被処理基板表面から前記Ruの有機金属錯体をパージする工程と、(C)前記Ru膜を、窒素あるいは水素を含む雰囲気により改質する工程と、(D)前記被処理基板表面から、前記窒素あるいは水素を含む雰囲気をパージする工程と、を含む。

【選択図】図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 被処理基板表面にルテニウムの有機金属錯体を不活性キャリアガスとともに供給し、プラズマにより前記有機金属錯体を分解させることにより、前記被処理基板表面にルテニウム膜を堆積する工程と、

(B) 前記被処理基板表面から前記有機金属錯体をパージする工程と、

(C) 前記ルテニウム膜を、窒素あるいは水素を含むガスにより改質する工程と、

(D) 前記被処理基板表面から、前記窒素あるいは水素を含むガスをパージする工程と

を含むことを特徴とするルテニウム膜の成膜方法。

10

【請求項 2】

前記ルテニウムの有機金属錯体は、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、(2,4-ジメチルペンタジエニル)(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、トリス(ジイソブチルメタン)ルテニウム、ビス(イソヘキサセプタン-2,4-ジオネート)ノルボルナジエニルルテニウム、ビス(2,4-ジメチルペンタジエニル)ルテニウム、のいずれかよりなることを特徴とする請求項 1 記載のルテニウム膜の成膜方法。

【請求項 3】

前記工程(A)~(D)は、200~450の基板温度で実行されることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のルテニウム膜の成膜方法。

【請求項 4】

前記工程(A)および(C)は、0.3~8 Torrの範囲の圧力下で実行されることを特徴とする請求項 1~3のうち、いずれか一項記載のルテニウム膜の成膜方法。

20

【請求項 5】

前記ルテニウム膜を堆積する工程は、1秒以上で7秒以下の時間継続されることを特徴とする請求項 1~4のうち、いずれか一項記載のルテニウム膜の成膜方法。

【請求項 6】

前記改質工程は、前記窒素あるいは水素を含むガスをプラズマにより励起して実行されることを特徴とする請求項 1~5のうち、いずれか一項記載のルテニウム膜の成膜方法。

【請求項 7】

前記改質工程は、アンモニアガスをプラズマにより励起して実行されることを特徴とする請求項 1~6のうち、いずれか一項記載のルテニウム膜の成膜方法。

30

【請求項 8】

実行されるとき汎用コンピュータに成膜装置を制御させるソフトウェアを記録したコンピュータ可読記録媒体であって、

前記ソフトウェアは前記成膜装置に、請求項 1~7のうち、いずれか一項記載の成膜方法を実行させることを特徴とするコンピュータ可読記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は一般に成膜方法に係り、特にルテニウム膜の成膜方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

金属膜の成膜技術は半導体装置の製造において重要である。特にルテニウム(Ru)膜は、キャパシタを集積化した半導体装置において、キャパシタの電極として重要である。

【特許文献 1】特開 2007-173824 号公報

【非特許文献 1】J. Electrochem. Soc. 154, D95-D101 (2007)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

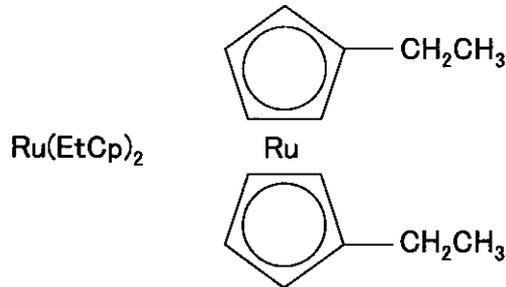
トレンチキャパシタなどの微細なキャパシタを集積化した半導体装置の製造においては

50

、優れたステップカバレッジが要求される。このため、Ru膜を電極として使う場合、従来は、

【0004】

【化1】

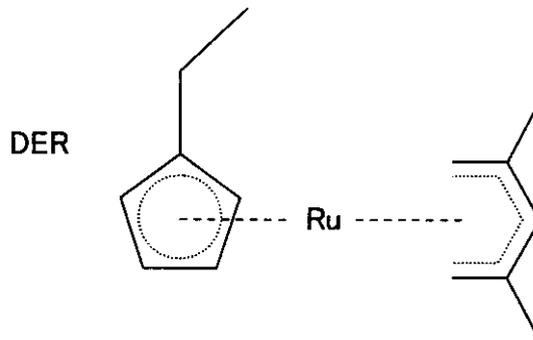


10

で表される構造式を有するビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム($Ru(EtCp)_2$)や、

【0005】

【化2】



20

30

で表される構造式を有する(2,4-ジメチルペンタジエニル)(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム($Ru(EtCp)(C_7H_{11})$:DER)などの、Ruの有機金属錯体を原料としたCVD法やALD法により成膜を行うことが提案されている。

【0006】

その際、従来は、これらの有機金属錯体原料に酸素ガスを添加し、Ru原子とこれを配位する有機基との間の結合を酸素により切断し、基板上へのRu原子の堆積を低温で生じさせていた。

40

【0007】

図1は、 $Ru(EtCp)_2$ を原料として使ったRu膜の成膜反応を概念的に示す図である。

【0008】

図1を参照するに、 $Ru(EtCp)_2$ に酸素原子が作用するとRuと配位子との結合が酸素原子により切断され、Ru原子が被処理基板上に堆積する一方、脱離したエチルシクロペンタジエニル基は系外へと排出される。

【0009】

しかし、 $Ru(EtCp)_2$ やDERは熱安定性の高い原料であり、Ru膜の成膜を、酸素ガスを添加して行った場合には、成膜初期にインキュベーション時間が発生し、被処

50

理基板表面への高い密度での核生成が困難になる問題が生じる。また、いったん核が生成すると、成膜が少数の核から急速に進行するため、このような過程で得られる膜は、膜質や表面粗さが劣り、また密着性が劣るといった問題があった。特にこのような膜質の劣るRu膜を微細なキャパシタの下部電極膜として使う場合は、その上に、 HfO_2 や ZrO_2 などの金属酸化物よりなる高誘電率膜をキャパシタ絶縁膜として成膜することが多いが、その際に使われる酸化雰囲気は膜質の劣る下部電極膜を通過してその下のコンタクトプラグ層にまで到達する恐れがあり、素子特性を劣化させてしまう懸念があった。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明によるルテニウム膜の成膜方法は、(A)被処理基板表面にルテニウムの有機金属錯体を不活性キャリアガスとともに供給し、プラズマにより前記有機金属錯体を分解させることにより、前記被処理基板表面にルテニウム膜を堆積する工程と、(B)前記被処理基板表面から前記有機金属錯体をパージする工程と、(C)前記ルテニウム膜を、窒素あるいは水素を含むガスにより改質する工程と、(D)前記被処理基板表面から、前記窒素あるいは水素を含むガスをパージする工程と、を含むことを特徴とする。

10

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、有機金属錯体を原料としてRu膜の成膜の際に酸素を添加せず、前記有機金属錯体原料をプラズマにより分解させることにより、成膜開始から直ちに被処理基板表面に一樣な核生成が生じ、インキュベーション時間が減少し、得られるRu膜の平坦性および膜質が向上する。また本発明によれば、このようにして形成されたRu膜をさらに窒素あるいは水素を含むガスにより改質することにより、膜中に残留している不純物が除去され、高純度のRu膜が得られる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

[第1の実施形態]

図2は、本発明の第1の実施形態において使われるRu膜の成膜装置10の概略的構成を示す。

【0013】

図2を参照するに、成膜装置10はMOCVD装置であり、被処理基板Wを保持する基板保持台11Aを収容し排気ポート11BにおいてAPCバルブおよび真空ポンプを含む排気系12により排気される処理容器11を備えている。前記処理容器の上部には、前記基板保持台11A上の被処理基板Wに対向してシャワーヘッド13が設けられている。

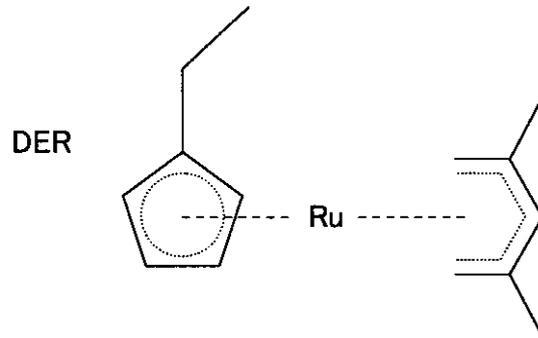
30

【0014】

前記シャワーヘッド13は互いに分離した拡散室13aおよび13bを有するポストミックス型のシャワーヘッドであり、拡散室13aにはバルブV1および原料ガスライン14bを介して原料容器14が接続されており、前記原料容器14には、Ruの有機金属錯体原料として、

【0015】

【化 3】



10

で表される構造式を有するDERが、例えば100の温度で保持されている。

【0016】

前記原料容器14中の有機金属錯体原料は、質量流量制御装置(MFC)14Aを備えたライン14aからのArキャリアガスによりパブリングされ、形成された有機金属錯体原料ガスが、前記原料ガスライン14bおよび前記バルブV1を通過して前記シャワーヘッド13中の拡散室13aに供給される。さらに原料ガスライン14b中の有機金属錯体原料ガスには、ライン14cより、MFC14Cを介してArガスなどの不活性ガスが、希釈ガスとして添加される。このようにシャワーヘッド13の拡散室13aに供給された有機金属錯体原料ガスは、キャリアガスおよび添加された希釈ガスとともに、前記シャワーヘッド13下面に被処理基板Wと対面して形成され、前記拡散室13aに連通したシャワー開口部13Aより、前記処理容器11内部に画成されたプロセス空間11Sへと放出される。

20

【0017】

また前記原料ガス供給ライン14bのうち、前記バルブV1の上流側で前記MFC14Cの下流側のノードNにおいてプリフローライン14Pが、バルブV3を介して接続されている。前記プリフローライン14Pは前記排気系12に直結されており、このため、前記バルブV1を閉じバルブV3を開いた場合、前記原料ガス供給ライン14b中の有機金属錯体原料は、前記キャリアガスおよび添加された希釈ガスとともに、前記排気系12へと棄てられる。

30

【0018】

さらに図2の成膜装置10では、前記シャワーヘッド13の拡散室13bにライン14dよりMFC14DおよびバルブV2を介してアンモニア(NH₃)ガスが供給され、前記NH₃ガスは前記拡散室13bに連通して前記シャワーヘッド13の下面に形成された開口部13Bより、前記処理空間11Sへと放出される。さらに前記バルブV2を介して供給されるNH₃ガスには、ライン14eおよびMFC14Eを介して希釈Arガスが添加される。

40

【0019】

前記基板保持台11Aにはヒータ11Hが埋設されており、前記被処理基板Wの基板温度を制御しており、さらに例えば周波数が13.56MHzの高周波源15が前記基板保持台11Aに接続されている。そこで前記高周波源15を駆動することにより、前記処理空間11Sには、前記被処理基板Wに近接してプラズマが形成される。

【0020】

さらに図2の成膜装置10では、前記バルブV1~V3の動作および高周波源15を制御するコントローラ16が設けられている。前記コントローラ16はプログラムをロードされた汎用コンピュータであり、他にも排気系12, MFC14C, 14D, LMFC14B, 原料容器14の温度などを制御する。

50

【 0 0 2 1 】

図 3 は、前記図 2 の成膜装置 1 0 を使って実行される、本発明第 1 の実施形態による成膜工程を示すフローチャートである。

【 0 0 2 2 】

図 3 を参照するに、ステップ 1 において図示しないゲートバルブを通して、基板搬送装置のアーム（図示せず）に保持された 3 0 0 mm 径のシリコンウェハが前記被処理基板 W として前記処理容器 1 1 中に導入され、被処理基板 1 1 A 上に載置される。この工程は、例えば約 1 0 秒間の時間を要する。

【 0 0 2 3 】

次にステップ 2 において前記ライン 1 4 c より Ar 希釈ガスを 2 0 0 0 s c c m の流量で約 3 0 秒間にわたり前記処理容器 1 3 に供給し、その間に、前記排気系 1 2 および図示していない APC バルブを含む排気系を制御することにより前記プロセス空間 1 1 S の圧力を 1 T o r r に維持しつつ、被処理基板 W の温度を、例えば 3 0 0 に昇温させる。

10

【 0 0 2 4 】

次にステップ 3 において、前記希釈ガスを、引き続き 2 0 0 0 s c c m の流量で供給しつつ、バルブ V 1 を閉じてバルブ V 3 を開き、この状態で前記原料容器 1 4 にキャリアガスを 3 0 0 s c c m の流量で供給することにより、前記原料容器 1 4 中の DER を前記プリフローライン 1 4 P へとプリフローさせる。前記ステップ 3 のプリフロー工程を例えば 2 0 秒間実行することにより、前記原料容器 1 4 からの有機金属錯体原料の供給が安定化する。

20

【 0 0 2 5 】

次にステップ 4 において、前記ステップ 3 のプリフローを継続しながら、前記高周波源 1 5 を 3 0 0 W のパワーで駆動し、前記プロセス空間 1 1 S 中、前記被処理基板 W の表面近傍にプラズマを形成する。

【 0 0 2 6 】

次にステップ 5 において前記ライン 1 4 c 中の希釈ガスの流量を前記 MFC 1 4 C により 1 7 0 0 s c c m に設定し、さらに前記バルブ V 1 を開き同時にバルブ V 3 を閉じることにより、前記原料容器 1 4 からの有機金属錯体原料を、前記キャリアガスおよび希釈ガスとともに、前記処理容器 1 1 に、シャワーヘッド 1 3 の拡散室 1 3 a およびシャワー開口部 1 3 A を介して供給し、前記被処理基板 W 上において Ru 膜の成膜を、1 T o r r のプロセス圧下で約 3 秒間実行する。後で図 4 で説明するように、このようにしてプロセス空間 1 1 S に導入された金属錯体原料は前記プラズマのエネルギーにより直ちに分解し、インキュベーション時間を生じることなく Ru の核生成および成膜が開始される。

30

【 0 0 2 7 】

次にステップ 6 において前記高周波源 1 5 が消勢され、前記バルブ V 1 が閉じられバルブ V 3 が開かれることにより、前記原料容器 1 4 からの有機金属錯体原料が、キャリアガスおよびライン 1 4 c 中の希釈ガスとともに、前記プリフローライン 1 4 P へと棄てられる。さらにステップ 6 では前記ライン 1 4 e より Ar 希釈ガスがバルブ V 2 を介して流量 6 0 0 0 s c c m の流量で導入され、さらに前記排気系の APC バルブを全開することにより、前記処理容器 1 1 が前記 Ar 希釈ガスによりパージされる。

40

【 0 0 2 8 】

次にステップ 7 において前記高周波源 1 5 が 3 0 0 W のパワーで再び駆動され、前記被処理基板 W の表面近傍に再びプラズマが形成される。

【 0 0 2 9 】

さらにステップ 8 において前記処理容器 1 1 に前記ライン 1 4 d より NH₃ ガスが、1 0 0 0 s c c m の流量で、前記ライン 1 4 e からの流量が 1 0 0 0 s c c m の Ar 希釈ガスとともに、前記バルブ V 2、シャワーヘッド 1 3 の拡散室 1 3 b およびシャワー開口部 1 3 B を経て導入され、前記シャワー開口部 1 3 B より前記プロセス空間 1 1 S に放出される。前記ステップ 7 を例えば 6 0 秒間継続することにより、前記被処理基板 W の表面に堆積した Ru 膜が改質される。

50

【0030】

次にステップ9において前記NH₃ガスの供給が遮断され、前記排気系12のAPCバルブが全開され、前記ライン14eからのAr希釈ガスの流量が6000sccmに増大され、前記処理容器11がパージされる。

【0031】

さらに前記ステップ5～9を200回程度繰り返すことにより、前記被処理基板W上に厚さが約20nmのRu金属膜を成膜することができる。

【0032】

図4A～4Dは、前記図3のプロチャートに対応した成膜プロセスを示す図である。

【0033】

図4Aを参照するに、前記図3のステップ1において前記被処理基板Wとして表面に酸化膜2を形成されたシリコンウェハ1が前記処理容器11中に導入され、前記図3のステップ5に対応する図4Bの工程において、前記酸化膜2上にRu膜3の堆積が、例えば1サイクルあたり1.3nmの膜厚で生じる。

【0034】

このようにして堆積したRu膜3は、まだ有機基などの不純物を含んでいる可能性があり、そこで図3のステップ8に対応する図4Cの改質工程を行うことにより、不純物が除去され、前記膜3が高純度Ru膜4に変化する。

【0035】

さらに図4Bおよび4Cの工程を繰り返すことにより、図4Dに示すように所望の厚さのRu膜4を形成することが可能となる。

【0036】

図5は、前記ステップ6およびステップ8において被処理基板W表面に生じる有機金属錯体原料の分解反応として考えられるモデルの一つを概念的に示す図である。

【0037】

図5を参照するに、ステップ6においてDERにプラズマが作用すると、例えば2,4-ジメチルペンタジエニル基とRu原子の結合が切れ、2,4-ジメチルペンタジエニル基が脱離して被処理基板W上に前記Ru膜3の堆積が生じる。ただし、このようにして堆積したRu膜3では、図5に示すようにRu原子とエチルシクロペンタジエニル基との結合が切れていない場合があり、そこで図3,4のプロセスでは、NH₃ガスをプラズマ励起して形成されるNHラジカルNH*を堆積したRu膜23に作用させ、エチルシクロペンタジエニル基を脱離させてRu膜3を改質し、高純度Ru膜4を得ている。

【0038】

本実施形態によれば、ステップ5においてプラズマを形成しているため前記DERの分解は直ちに生じ、インキュベーション時間は実質的に発生しない。またこれにより、被処理基板Wの表面には直ちに高密度で核生成が生じる。このため、このようにして形成されたRu膜3を改質したRu膜4では膜密度が高く、また表面粗さが小さく、電気抵抗が低い好ましい特徴を有する。

【0039】

前記図3および図4A～4DのプロセスはALD法のプロセスに類似しているが、本発明のプロセスではステップ5あるいは図4Bの工程においてALD法におけるような化学吸着の飽和、ないしセルフリミット効果が生じず、Ru膜3の成膜は時間とともに進行してしまうため、ステップ5の処理時間を、1～7秒程度に制御する必要がある。先の説明の例では、この時間を3秒としている。

【0040】

図6は、このようにして形成されるRu膜4の膜厚と成膜サイクル数の関係を、前記図1の成膜装置10において、図NH₃ガスプラズマのかわりに、図7に示すように、酸素ガスをプラズマ励起することなく使った比較対照例と比較して示す図である。

【0041】

先に図7の比較対照例のプロセスを説明する。

10

20

30

40

50

【0042】

図7を参照するに、ステップ11は図3のステップ1に対応し、300mm径のシリコンウェハが前記処理容器11に導入され、基板保持台11A上に載置される。さらにステップ12において、前記ステップ2と同様にして被処理基板Wを昇温する。ただしこの比較対照例ではプラズマプロセスを使わないため、被処理基板Wの基板温度はより高い348に設定している。

【0043】

次にステップ13において、先のステップ3と同様なプリフローを行い、ステップ14において、前記原料容器14よりDERを流量が100sccmのキャリアガスとともに、前記プロセス空間11Sに5秒間導入し、前記DERよりRu膜3を前記被処理基板Wの表面に堆積させる。

10

【0044】

さらに続くステップ15においてArガスにより前記プロセス空間11Sを5秒間パージする。

【0045】

さらにステップ16において前記プロセス空間11Sに酸素ガスを200sccmの流量で導入し、前記Ru膜3を高純度Ru膜4に改質する。

【0046】

さらにステップ17において前記プロセス空間11Sをパージする。

【0047】

図7の比較対照例では、前記ステップ14～17を40回繰り返し13nmの膜厚のRu膜を得ている。

20

【0048】

図6を参照するに、図7の比較対照例のプロセスでは成膜開始から実質的な膜厚が開始されるまでに数回の成膜サイクルが必要で、インキュベーション時間が発生していることがわかる。

【0049】

これに対し本発明第1の実施形態のプロセスによれば、成膜の初回からRu膜4の堆積が生じており、インキュベーション時間が発生していないことがわかる。これに伴い、上記本発明の第1の実施形態のプロセスでは、被処理基板Wの表面に、成膜の開始時点で高い密度で核が生成し、これら密に分布した核からの成長により、緻密なRu膜4が、一様な膜質で、かつ優れた平坦性をもって形成される。

30

【0050】

図8A、8Bは、それぞれこのようにして本発明の第1の実施形態により得られたRu膜24の断面の透過電子顕微鏡(TEM)像および表面の原子間力顕微鏡(AFM)像を、図9A、9Bは、それぞれ図7の比較対照例により得られたRu膜4の断面のTEM像および表面のAFM像を示す。

【0051】

図8A、8Bを図9A、9Bと比較するに、本発明によれば、比較対照例に対して欠陥の少ないRu膜が得られているのがわかる。

40

[第2の実施形態]

図10は、本発明の第2の実施形態による成膜装置20の概略的構成を示す。

【0052】

図10を参照するに、成膜装置20は前記成膜装置10と同様なMOCVD装置であるが、被処理基板Wを保持する基板保持台21Aを収容し排気ポート21BにおいてAPCバルブおよび真空ポンプを含む排気系22により排気される処理容器21を備え、前記処理容器の上部には、前記基板保持台21A上の被処理基板Wに対向してシャワーヘッド23が設けられている。

【0053】

50

前記シャワーヘッド23は互いに分離した拡散室23aおよび23bを有するポストミックス型のシャワーヘッドであり、拡散室23aにはバルブV1を介して気化器24Vが接続されており、前記気化器24Vには、Ruの有機金属錯体原料を有機溶媒中に溶解して保持した原料容器24から前記有機金属錯体原料が、液体質量流量計(LMFC)24Bを介して供給され、気化した有機金属錯体原料ガスが、前記気化器24Vに供給されるArガスなどの不活性キャリアガスとともに、前記バルブV1および原料ガスライン24bを通過して前記シャワーヘッド23の拡散室23aに供給される。また、前記原料容器24は、ライン24aからのHeガスにより加圧され、前記有機金属錯体原料が前記気化器24Vへと圧送される。さらに、前記気化器24Vから前記シャワーヘッド23へと供給される有機金属錯体原料ガスにはライン24cより、質量流量制御装置(MFC)24Cを介してArガスなどの不活性ガスが、希釈ガスとして添加される。このようにシャワーヘッド23の拡散室23aに供給された原料ガスは、キャリアガスおよび添加された希釈ガスとともに、前記シャワーヘッド23下面に被処理基板Wと対面して形成され、前記拡散室23aに連通した開口部23Aより、前記処理容器21内部に画成されたプロセス空間21Sへと放出される。

【0054】

また前記原料ガス供給ライン24bのうち、前記バルブV1の上流側で前記気化器24VおよびMFC24Cの下流側のノードNにおいてプリフローライン24Pが、バルブV3を介して接続されている。前記プリフローライン24Pは前記排気系22に直結されており、このため、前記バルブV1を閉じバルブV3を開いた場合、前記原料ガス供給ライン24b中の有機金属錯体原料は、前記キャリアガスおよび添加された希釈ガスとともに、前記ポンプへと棄てられる。

【0055】

さらに図10の成膜装置20では、前記シャワーヘッド23の拡散室23bにライン24dよりMFC24DおよびバルブV2を介してNH₃ガスが供給され、前記NH₃ガスは前記拡散室23bに連通して前記シャワーヘッド23の下面に形成された開口部23Bより、前記処理空間21Sへと放出される。また前記シャワーヘッド23の拡散室23bには、ライン24eより別のAr希釈ガスが、MFC24Eを介して供給される。

【0056】

前記基板保持台21Aにはヒータ21Hが埋設されており、前記被処理基板Wの基板温度を制御しており、さらに例えば周波数が13.56MHzの高周波源25が前記基板保持台21Aに接続されている。そこで前記高周波源25を駆動することにより、前記処理空間21Sには、前記被処理基板Wに近接してプラズマが形成される。

【0057】

さらに図10の成膜装置20では、前記バルブV1～V3の動作および高周波源25を制御するコントローラ26が設けられている。前記コントローラ26はプログラムをロードされた汎用コンピュータであり、他にも排気系22, MFC24C, 24D, LMFC24B, 原料容器24の温度などを制御する。

【0058】

図11は、図10の成膜装置20を使って行われるRu膜の成膜工程を示すフローチャートである。本実施形態では、前記原料容器24に、脱水精製したオクタン溶媒中に0.2モル%のDERを溶解した液体原料を140の温度で保持している。

【0059】

図11を参照するに、ステップ21において図示しないゲートバルブを通過して、基板搬送装置のアーム(図示せず)に保持された300mm径のシリコンウェハが前記被処理基板Wとして前記処理容器21中に導入され、被処理基板21A上に載置される。この工程は、例えば約10秒間の時間を要する。

【0060】

次にステップ22において前記ライン24cよりAr希釈ガスを2000sccmの流量で約30秒間にわたり前記処理容器23に供給し、その間に図示していないAPCバル

ブを含む排気系 2 2 を制御することにより前記プロセス空間 2 1 S の圧力を 1 T o r r に維持しつつ、被処理基板 W の温度を、例えば 3 0 0 に昇温させる。

【 0 0 6 1 】

次にステップ 2 3 において、前記希釈ガスを引き続き 2 0 0 0 s c c m の流量で供給しつつ、バルブ V 1 を閉じてバルブ V 3 を開き、この状態で前記気化器 2 4 V にキャリアガスを 4 0 0 s c c m の流量で、また原料容器 2 4 a 中の D E R を 5 0 s c c m の流量で供給することにより、前記原料容器 2 4 中の D E R を前記プリフローライン 2 4 P へとプリフローさせる。前記ステップ 2 3 のプリフロー工程を例えば 2 0 秒間実行することにより、前記原料容器 2 4 からの有機金属錯体原料の供給が安定化する。

【 0 0 6 2 】

次にステップ 2 4 において、前記ステップ 2 3 のプリフローを継続しながら、前記高周波源 2 5 を 3 0 0 W のパワーで駆動し、前記プロセス空間 2 1 S 中、前記被処理基板 W の表面近傍にプラズマを形成する。

【 0 0 6 3 】

次にステップ 2 5 において前記ライン 2 4 c 中の希釈ガスの流量を前記 M F C 2 4 C により 1 6 0 0 s c c m に設定し、前記気化器 2 4 V への A r キャリアガスの流量を 4 0 0 s c c m に設定し、さらに前記バルブ V 1 を開き同時にバルブ V 3 を閉じることにより、前記原料容器 2 4 からの有機金属錯体原料を、前記キャリアガスおよび希釈ガスとともに、前記処理容器 2 1 に、シャワーヘッド 2 3 の拡散室 2 3 a およびシャワー開口部 2 3 A を介して供給する。この状態で前記被処理基板 W 上において R u 膜の成膜を、約 1 . 5 秒間実行する。後で図 4 において説明するように、このようにしてプロセス空間 2 1 S に導入された金属錯体原料は前記プラズマのエネルギーにより直ちに分解し、インキュベーション時間を生じることなく R u の成膜が開始される。

【 0 0 6 4 】

次にステップ 2 6 において前記高周波源 2 5 が消勢され、前記バルブ V 1 が閉じられバルブ V 3 が開かれることにより、前記原料容器 2 4 からの有機金属錯体原料が、キャリアガスおよびライン 2 4 c 中の希釈ガスとともに、前記プリフローライン 2 4 P へと棄てられる。さらにステップ 2 6 では前記ライン 2 4 e より A r 希釈ガスがバルブ V 2 を介して流量 6 0 0 0 s c c m の流量で導入され、さらに前記排気系の A P C バルブを全開することにより、前記処理容器 2 1 が前記 A r 希釈ガスによりパージされる。

【 0 0 6 5 】

次にステップ 2 7 において前記高周波源 2 5 が 3 0 0 W のパワーで再び駆動され、前記被処理基板 W の表面近傍に再びプラズマが形成される。

【 0 0 6 6 】

さらにステップ 2 8 において前記処理容器 2 1 に前記ライン 2 4 d より N H ₃ ガスが、1 0 0 0 s c c m の流量で、前記ライン 2 4 e からの流量が 1 0 0 0 s c c m の A r 希釈ガスとともに、前記バルブ V 2 、シャワーヘッド 2 3 の拡散室 2 3 b およびシャワー開口部 2 3 B を経て導入され、前記シャワー開口部 2 3 B より前記プロセス空間 2 1 S に放出される。前記ステップ 2 7 を例えば 3 0 秒間継続することにより、前記被処理基板 W の表面に堆積した R u 膜が改質される。

【 0 0 6 7 】

次にステップ 2 9 において前記 N H ₃ ガスの供給が遮断され、前記排気系 2 2 の A P C バルブが全開され、前記ライン 2 4 e からの A r 希釈ガスの流量が 6 0 0 0 s c c m に増大され、前記処理容器 2 1 がパージされる。

【 0 0 6 8 】

さらに前記ステップ 2 5 ~ 2 9 を 2 0 0 回程度繰り返すことにより、前記被処理基板 W 上に厚さが約 2 7 n m の R u 金属膜を成膜することができる。

【 0 0 6 9 】

本実施形態によっても、先に第 1 の実施形態で説明した優れた膜質と平坦性、すなわち表面粗さの小さい緻密な高純度 R u 膜を得ることが可能となる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 0 】

なお前記第 1 および第 2 の実施形態のいずれにおいても、得られる Ru 膜は、膜厚が 10 ~ 20 nm の範囲において 20 μ m 程度の非常に低い比抵抗を有していた。

【 0 0 7 1 】

以上の実施形態において、前記基板温度は 300 に限定されるものではなく、200 ~ 400 の範囲で選ぶことができる。前記基板温度が 200 を切ると、プラズマを使っても成膜速度が低下して成膜が不均一になり、あるいは改質効率が低下して膜質が劣化してしまう。

【 0 0 7 2 】

また成膜圧力も 1 Torr に限定されるものではなく、0.3 Torr から 8 Torr の範囲において選ぶことが可能である。成膜圧力が 0.3 Torr を切ると、プラズマを使っても成膜速度が低下して成膜が不均一になり膜質が劣化してしまう。

10

【 0 0 7 3 】

さらに前記ステップ 5 あるいは 25 , ステップ 8 あるいは 28 のプラズマプロセスにおいて使われるパワーは 300 W に限定されるものではなく、100 ~ 850 W の範囲で選ぶことが可能である。プラズマパワーが 100 W を切ると、成膜速度が低下して成膜が不均一になり、あるいは改質効率が低下して膜質が劣化してしまう。

【 0 0 7 4 】

またステップ 5 あるいは 25 において Ru 膜の成膜時間は 3 秒あるいは 1.5 秒に限定されるものではなく、1 秒から 7 秒の範囲で選ぶことができる。しかし前記成膜時間が 1 秒未満では 1 サイクルで十分な Ru 膜の成膜が生じないため、成膜効率が低下し、一方 7 秒を超えてしまうと成膜される Ru 膜の膜厚が過大となり膜質が劣化し、また例えば凹凸構造上に成膜する場合にステップカバレッジが低下したり、その後の改質工程での改質が不完全になったりする恐れがある。

20

【 0 0 7 5 】

さらにステップ 8 あるいは 28 における NH₃ プラズマによる改質処理時間は、30 秒あるいは 60 秒に限定されるものではなく、3 ~ 90 秒の範囲で選ぶことが可能である。前記改質処理時間が 3 秒より短いと改質が不完全になる恐れがあり、一方 90 秒を超えると成膜処理全体のスループットが低下する。

【 0 0 7 6 】

さらにステップ 6 あるいは 26 , 9 あるいは 29 のパージ時間も 1 ~ 30 秒の範囲で選ぶことができる。パージ時間が 1 秒より短くなるとプロセス空間 11 S あるいは 21 S に先のプロセスで使われたガスあるいは反応生成物が残り、それらが取り込まれることで膜質が不良になる恐れがある。一方 30 秒を超えると、成膜処理全体のスループットが低下してしまう。

30

【 0 0 7 7 】

さらに先の実施形態では、ステップ 8 あるいは 28 の改質処理を、アンモニア NH₃ をプラズマ励起して生じる NH ラジカル NH* を使って行ったが、前記改質領域は水素あるいは窒素を含むガスをプラズマ励起することで行うことも可能である。例えば前記改質処理を、水素ガスをプラズマ励起して形成された水素ラジカル H* や窒素ガスをプラズマ励起して形成された窒素ラジカル N* を使って行うことも可能である。

40

【 0 0 7 8 】

先の実施形態では、前記処理容器 14 A あるいは 24 A に保持される Ru の有機金属錯体原料として、化学式 1 で示した構造式を有する DER を使ったが、同程度の蒸気圧を有する Ru (Et Cp)₂ を使っても、同様な結果が得られることが確認されている。因みに DER の蒸気圧は 75 において 1 Torr であるのに対し、Ru (Et Cp)₂ の 94 での蒸気圧は 1.5 Torr である。また同様な理由から、本発明において Ru の有機金属錯体原料としては、トリス (ジイソブチルメタン) ルテニウム (Ru (D I B M)₃)、あるいはビス (イソヘキセプタン - 2 , 4 - ジオネート) ノルノルナジエンルテニウム (Ru (n b d) (i H D)₂) などを使うことも可能である。

50

【 0 0 7 9 】

先のいずれの実施形態においても、ステップ 8 あるいは 2 8 の改質工程はプラズマ処理により実行されているが、これらの工程ではプラズマ処理を行わずに改質を行うことも可能である。

【 0 0 8 0 】

以上、本発明を好ましい実施形態について説明したが、本発明はかかる特定の実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した要旨内において様々な変形・変更が可能である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 8 1 】

10

【 図 1 】 従来の R u の有機金属錯体を使った成膜反応モデルを示す図である。

【 図 2 】 本発明の第 1 の実施形態で使われる成膜装置の構成を示す図である。

【 図 3 】 第 1 の実施形態による成膜プロセスを示すフローチャートである。

【 図 4 A 】 図 3 のフローチャートに対応する成膜工程を示す図（その 1 ）である。

【 図 4 B 】 図 3 のフローチャートに対応する成膜工程を示す図（その 2 ）である。

【 図 4 C 】 図 3 のフローチャートに対応する成膜工程を示す図（その 3 ）である。

【 図 4 D 】 図 3 のフローチャートに対応する成膜工程を示す図（その 4 ）である。

【 図 5 】 第 1 の実施形態による成膜反応の可能なモデルの一つを示す図である。

【 図 6 】 第 1 の実施形態による成膜プロセスと比較対照例とを比較して示す図である。

【 図 7 】 比較対照例によるプロセスを示すフローチャートである。

20

【 図 8 A 】 第 1 の実施形態による R u 膜の T E M 像を示す図である。

【 図 8 B 】 第 1 の実施形態による R u 膜の A F M 像を示す図である。

【 図 9 A 】 比較対照例による R u 膜の T E M 像を示す図である。

【 図 9 B 】 比較対照例による R u 膜の A F M 像を示す図である。

【 図 1 0 】 第 2 の実施形態で使われる成膜装置の構成を示す図である。

【 図 1 1 】 第 2 の実施形態による成膜プロセスを示すフローチャートである。

【 符号の説明 】

【 0 0 8 2 】

1 シリコンウェハ

2 酸化膜

3 R u 膜

4 改質 R u 膜

1 0 , 2 0 M O C V D 装置

1 1 , 2 1 処理容器

1 1 A , 2 1 A 基板保持台

1 1 B , 2 1 B 排気ポート

1 1 S , 2 1 S プロセス空間

1 3 , 2 3 シャワーヘッド

1 3 A , 1 3 B シャワー開口部

1 3 a , 1 3 b , 2 3 a , 2 3 b 拡散室

1 4 , 2 4 原料容器

1 4 A , 1 4 C , 1 4 D , 1 4 E , 2 4 C , 2 4 D , 2 4 E M F C

1 4 a , 1 4 b , 1 4 c , 1 4 d , 1 4 e , 2 4 a , 2 4 b , 2 4 c , 2 4 d , 2 4 e

ガスライン

1 5 , 2 5 高周波源

1 6 , 2 6 コントローラ

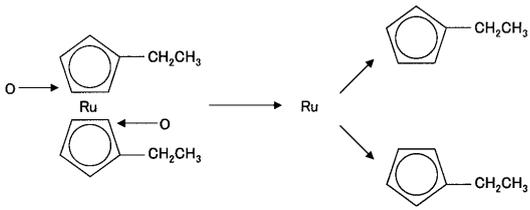
2 4 C L M F C

2 4 V 気化器

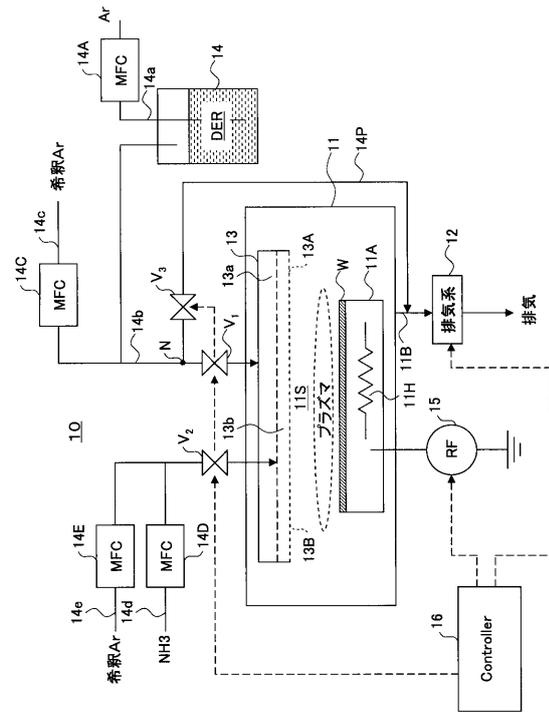
30

40

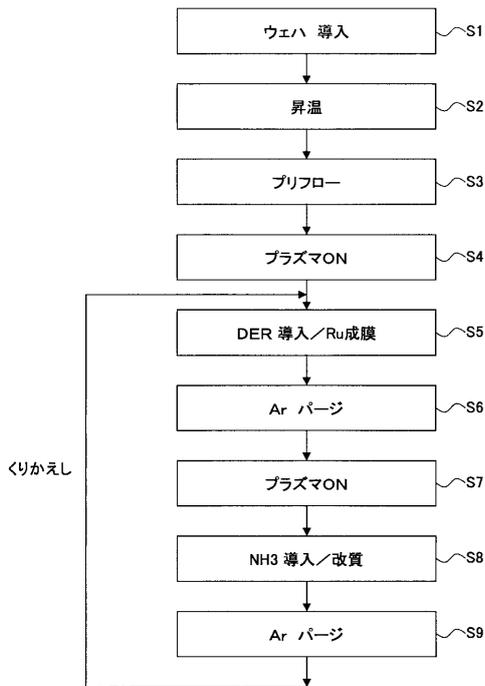
【 図 1 】



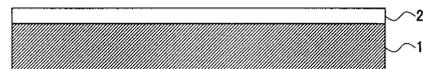
【 図 2 】



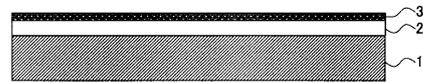
【 図 3 】



【 図 4 A 】



【 図 4 B 】



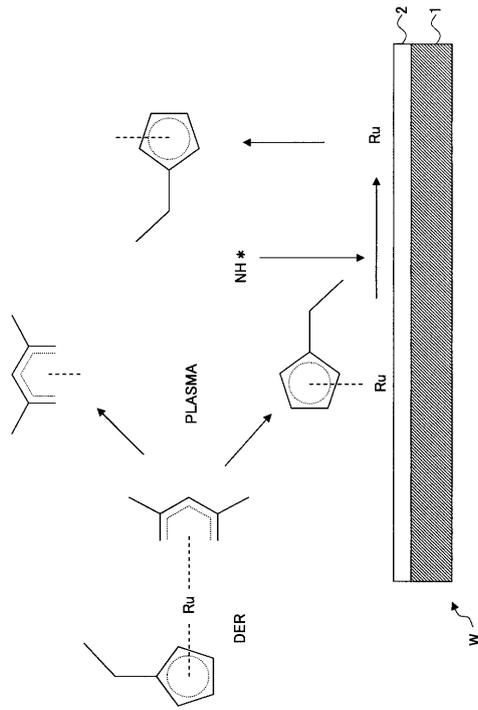
【 図 4 C 】



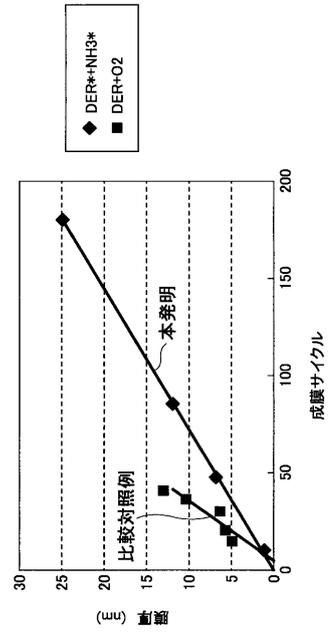
【 図 4 D 】



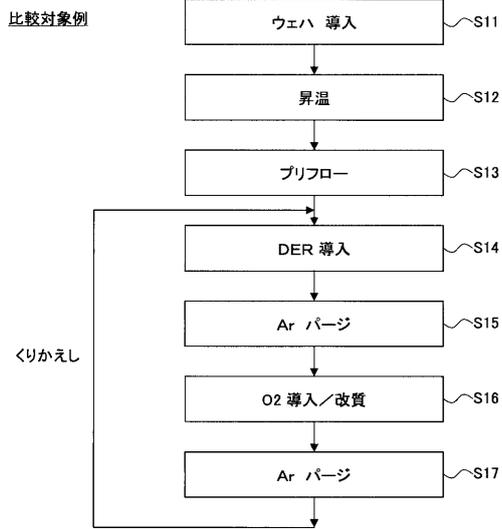
【 図 5 】



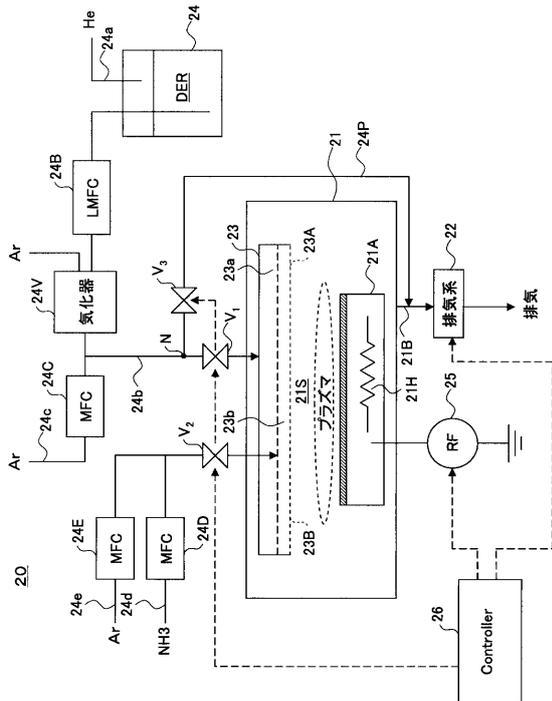
【 図 6 】



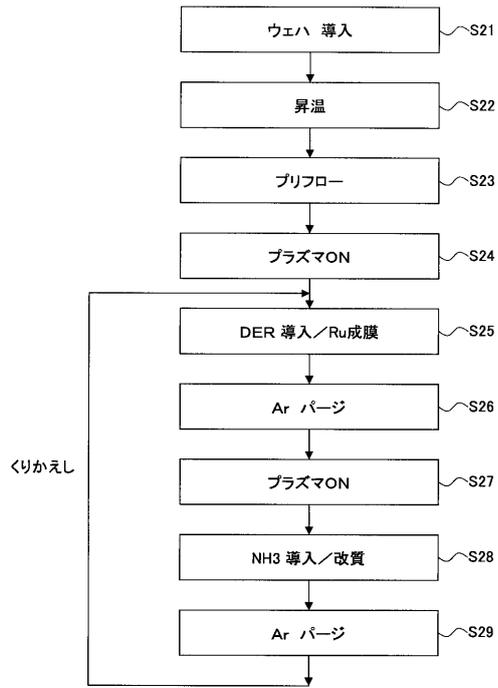
【 図 7 】



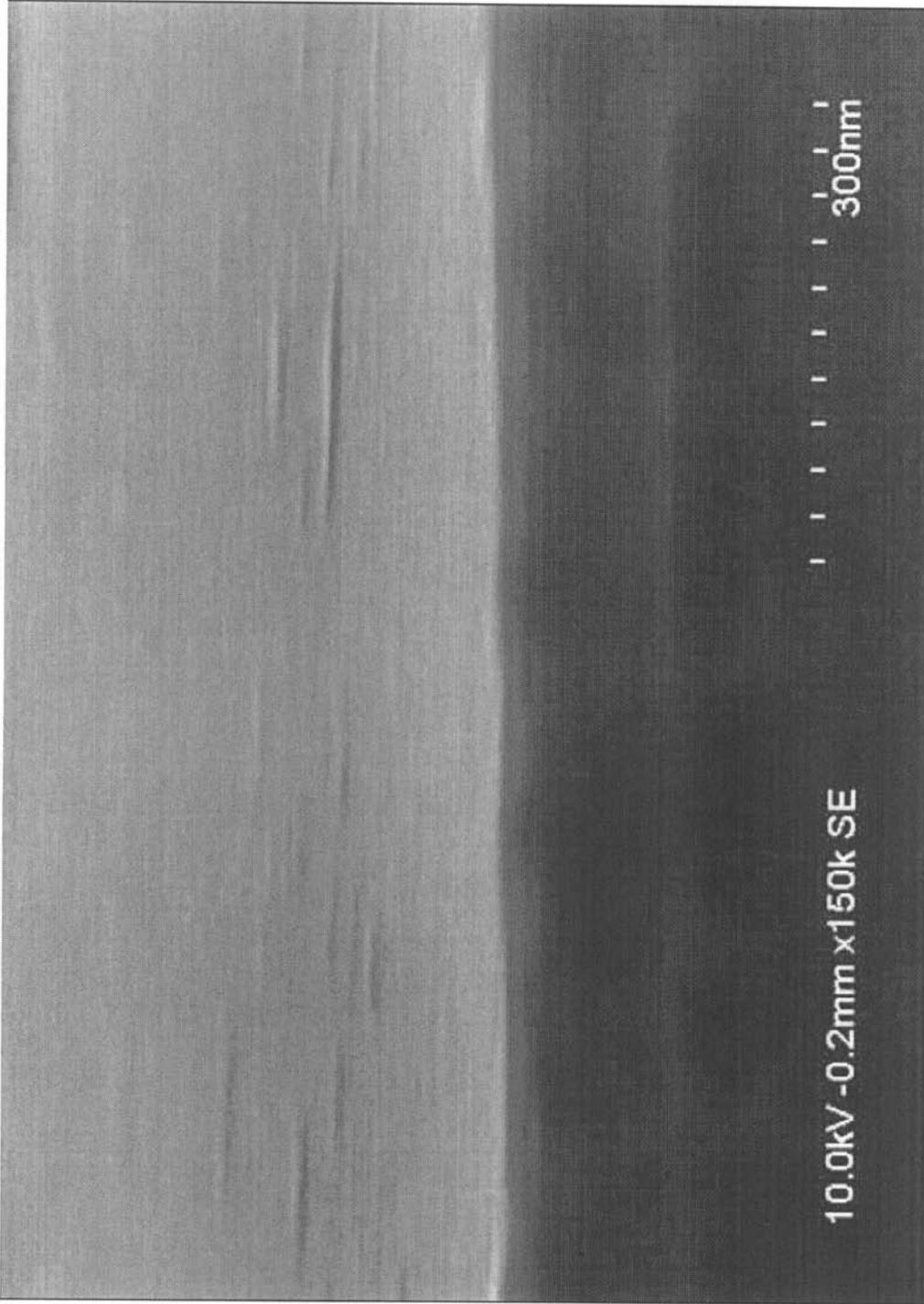
【 図 10 】



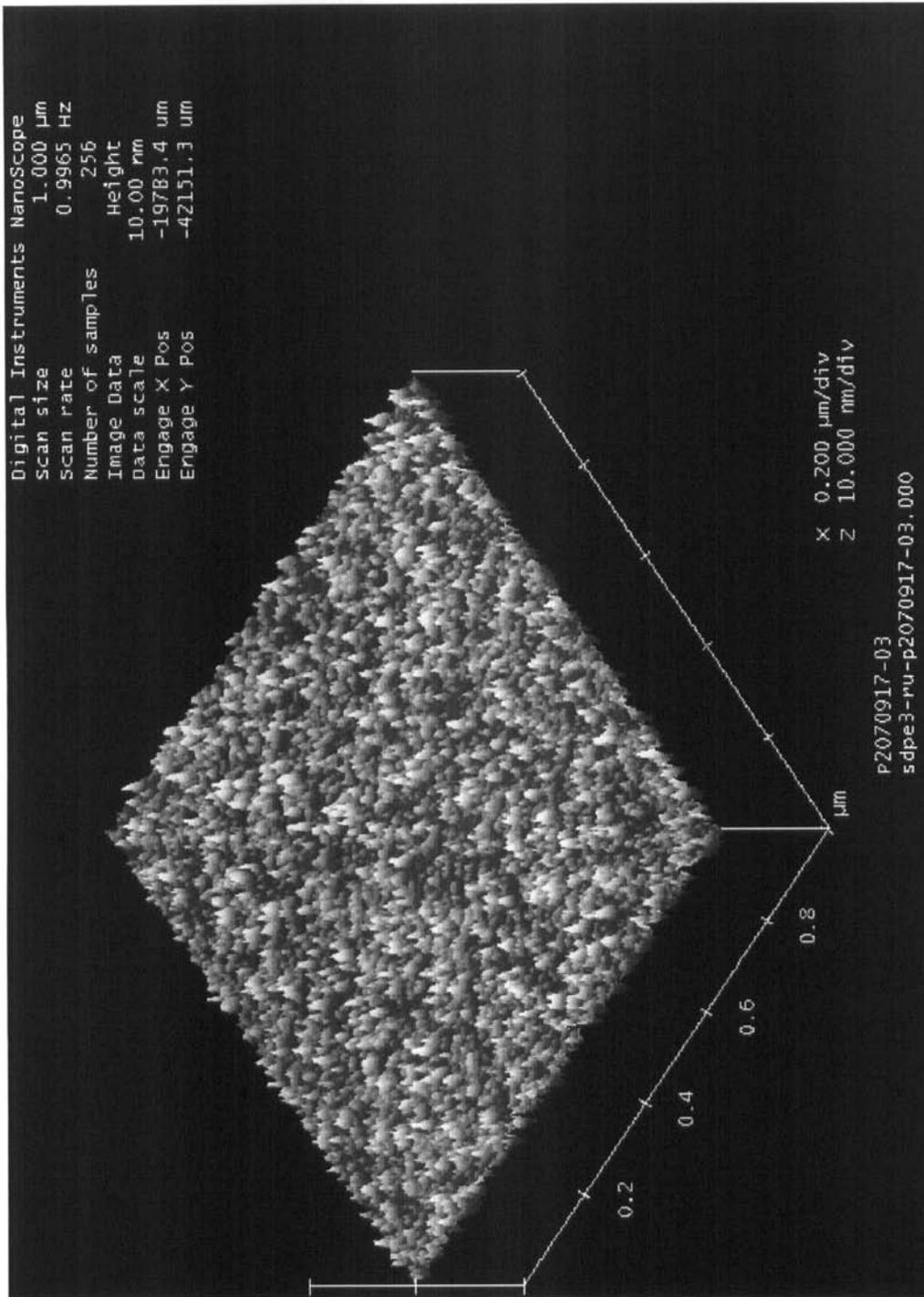
【 図 1 1 】



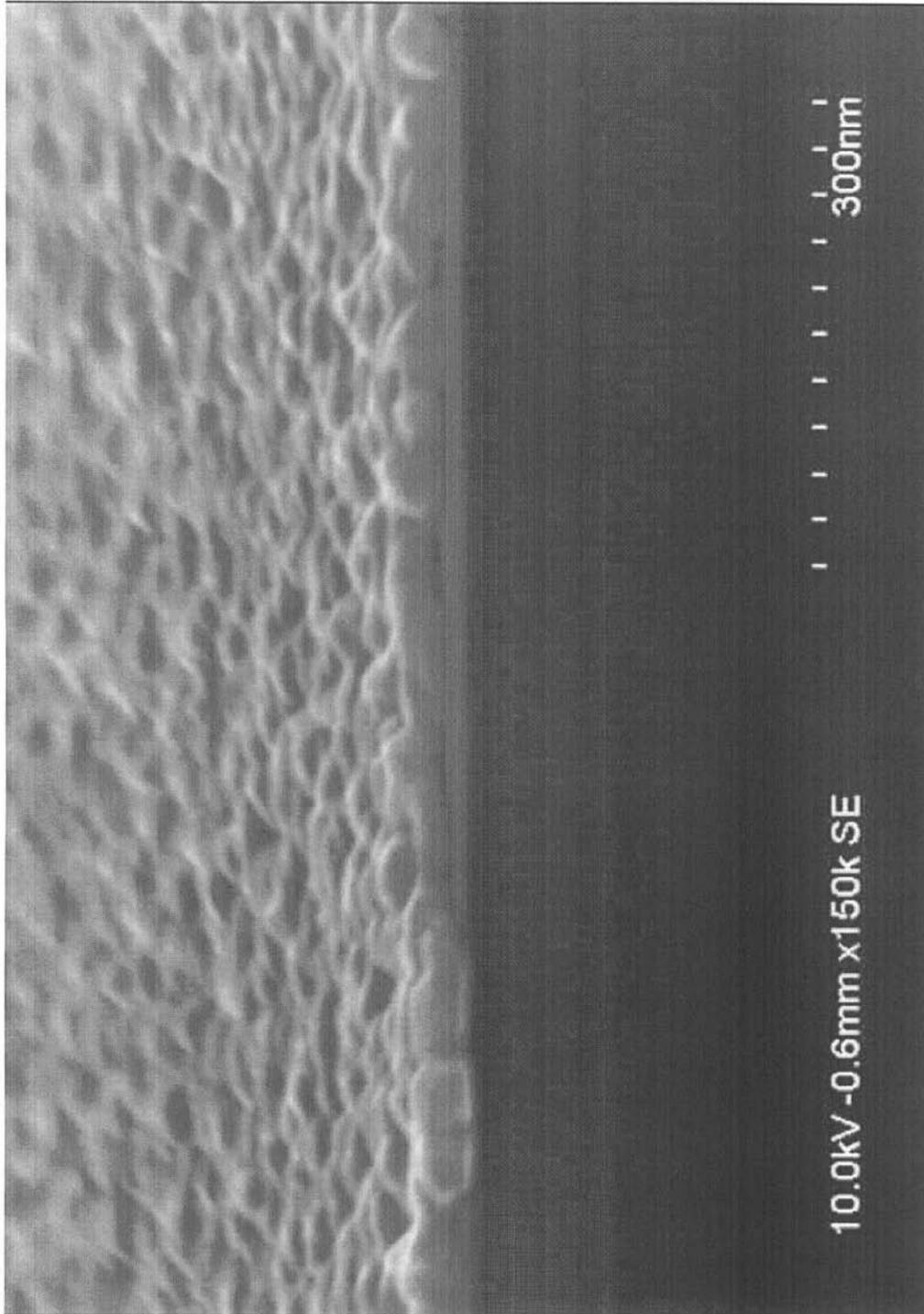
【 図 8 A 】



【 8 B 】



【 図 9 A 】



【 図 9 B 】

