

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6755164号
(P6755164)

(45) 発行日 令和2年9月16日(2020.9.16)

(24) 登録日 令和2年8月27日(2020.8.27)

(51) Int.Cl.	F I	
C 2 3 C 16/30 (2006.01)	C 2 3 C 16/30	
C 2 3 C 16/34 (2006.01)	C 2 3 C 16/34	
H O 1 L 21/336 (2006.01)	H O 1 L 29/78	3 7 1
H O 1 L 29/788 (2006.01)	H O 1 L 21/28	3 O 1 R
H O 1 L 29/792 (2006.01)	H O 1 L 21/285	C
請求項の数 12 (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-221346 (P2016-221346)	(73) 特許権者	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
(22) 出願日	平成28年11月14日(2016.11.14)	(74) 代理人	100099944 弁理士 高山 宏志
(65) 公開番号	特開2018-80349 (P2018-80349A)	(72) 発明者	石坂 忠大 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
(43) 公開日	平成30年5月24日(2018.5.24)	(72) 発明者	小泉 正樹 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
審査請求日	令和1年7月26日(2019.7.26)	(72) 発明者	佐野 正樹 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】 T i N系膜およびその形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に、酸素含有量が50at%以上のT i O N膜と、T i N膜とが交互に積層された積層膜からなることを特徴とするT i N系膜。

【請求項 2】

前記T i N系膜の全体の膜厚が3nm以下であることを特徴とする請求項1に記載のT i N系膜。

【請求項 3】

前記基板上に最初に前記T i O N膜が形成されていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のT i N系膜。

【請求項 4】

基板上に、酸素含有量が50at%以上のT i O N膜と、T i N膜とを交互に成膜することを特徴とするT i N系膜の形成方法。

【請求項 5】

前記基板上に最初に前記T i O N膜を成膜することを特徴とする請求項4に記載のT i N系膜の形成方法。

【請求項 6】

前記T i O N膜および前記T i N膜は、A L D法により成膜されることを特徴とする請求項4または請求項5に記載のT i N系膜の形成方法。

【請求項 7】

前記TiON膜は、処理容器内に基板を配置した状態で、前記処理容器内を減圧状態に保持し、所定の処理温度で、前記処理容器内にTi含有ガスを供給するステップと、前記処理容器内に窒化ガスを供給するステップとを交互にX回繰り返して単位TiN膜を成膜した後、前記処理容器内に酸化剤を供給して前記単位TiN膜を酸化する一連の処理を1サイクルとし、このサイクルを所望の膜厚になるように複数サイクル繰り返すことにより成膜することを特徴とする請求項4から請求項6のいずれか1項に記載のTiN系膜の形成方法。

【請求項8】

前記酸化剤として、O₂ガス、O₃ガス、H₂O、NO₂からなる群から選択される酸素含有ガス、または、前記酸素含有ガスをプラズマ化したものを用いることを特徴とする請求項7に記載のTiN系膜の形成方法。

10

【請求項9】

前記TiN膜は、処理容器内に基板を配置した状態で、前記処理容器内を減圧状態に保持し、所定の処理温度で、前記処理容器内にTi含有ガスを供給するステップと、前記処理容器内に窒化ガスを供給するステップとを交互に繰り返すことにより成膜す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TiN系膜の形成方法。

【請求項10】

前記Ti含有ガスがTiCl₄ガスであり、前記窒化ガスがNH₃ガスであることを特徴とする請求項7から請求項9のいずれか1項に記載のTiN系膜の形成方法。

【請求項11】

20

前記TiON膜と前記TiN膜とを、同一の処理容器内で連続して成膜することを特徴とする請求項6から請求項10のいずれか1項に記載のTiN系膜の形成方法。

【請求項12】

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、上記請求項4から請求項11のいずれかの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】

30

本発明は、TiN系膜およびその形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

メモリデバイスでは、セル間を接続するワードラインやビットラインにおいて、タングステン配線が用いられている。タングステン配線を形成するためには、原料ガスとしてWF₆ガスが用いられるが、WF₆ガスを用いると成膜中に副生成物として反応性が高いF系のガスが発生するため、タングステン膜の成膜に先立ってこれをバリアするバリア膜としてTiN膜が形成される（例えば特許文献1）。

【0003】

近時、デバイス性能の向上を目的に半導体デバイスの微細化が進んでおり、VNANDのような3D構造を有するものも出現し、これにともなって、ワードラインやビットラインの細線化が求められている。このため、配線内のタングステンの断面積をできるだけ大きくして配線を低抵抗化するため、バリア膜の薄膜化も要求されている。しかし、TiN膜からなるバリア膜を薄膜化すると、粒界を介してF系のガスが侵入し、バリア性が劣化する懸念があり、薄膜化しても良好なバリア性を維持できるバリア膜が望まれている。

40

【0004】

一方、TiN膜は、ロジックデバイスのゲートメタルとしても用いられているが（例えば特許文献2）、やはり半導体デバイスの微細化にともなってゲートメタルも薄膜化されている。このため、TiN膜の結晶粒の大きさのばらつきによる閾値電圧のばらつきが問題となる。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2003-193233号公報

【特許文献2】特開2014-154790号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

このように、タングステン配線のバリア膜やゲートメタルとしてTiN膜が用いられているが、デバイスの微細化にともなって薄膜化されることにより所望の特性を得ることが困難となる。

10

【0007】

したがって、本発明は、薄膜化によってもバリア膜として高いバリア性を保持することができ、あるいはゲートメタルとして閾値電圧のばらつきを抑制することができる、TiN系膜およびその形成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】

【0008】

上記課題を解決するため、本発明の第1の観点は、基板上に、酸素含有量が50at%以上のTiON膜と、TiN膜とが交互に積層された積層膜からなることを特徴とするTiN系膜を提供する。

20

【0009】

前記TiN系膜の全体の膜厚が3nm以下であることが好ましい。また、前記基板上に最初に前記TiON膜が形成されていることが好ましい。

【0010】

本発明の第2の観点は、基板上に、酸素含有量が50at%以上のTiON膜と、TiN膜とを交互に成膜することを特徴とするTiN系膜の形成方法を提供する。

【0011】

上記TiN系膜の形成方法において、前記基板上に最初に前記TiON膜を成膜することが好ましい。

【0012】

30

前記TiON膜および前記TiN膜は、ALD法により成膜されることが好ましい。この場合において、前記TiON膜は、処理容器内に基板を配置した状態で、前記処理容器内を減圧状態に保持し、所定の処理温度で、前記処理容器内にTi含有ガスを供給するステップと、前記処理容器内に窒化ガスを供給するステップとを交互にX回繰り返して単位TiN膜を成膜した後、前記処理容器内に酸化剤を供給して前記単位TiN膜を酸化する一連の処理を1サイクルとし、このサイクルを所望の膜厚になるように複数サイクル繰り返すことにより成膜することができる。前記酸化剤として、O₂ガス、O₃ガス、H₂O、NO₂からなる群から選択される酸素含有ガス、または、前記酸素含有ガスをプラズマ化したものを用いることができる。前記TiN膜は、処理容器内に基板を配置した状態で、前記処理容器内を減圧状態に保持し、所定の処理温度で、前記処理容器内にTi含有ガスを供給するステップと、前記処理容器内に窒化ガスを供給するステップとを交互に繰り返すことにより成膜することができる。前記Ti含有ガスとしてTiCl₄ガス、前記窒化ガスがNH₃ガスを好適に用いることができる。

40

【0013】

前記TiON膜および前記TiN膜とを、同一の処理容器内で連続して成膜することが好ましい。

【0014】

本発明の第3の観点は、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、上記第2の観点の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

50

を提供する。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、基板上に、酸素含有量が50at%以上のTiON膜と、TiN膜とを交互に積層するので、これらの結晶構造の相違および格子定数の相違により、結晶サイズの小さいTiN系膜を形成することができる。このため、バリア膜として用いた場合に、結晶粒界の数が従来のTiN膜よりも増加して、薄膜化しても高いバリア性を示す。また結晶サイズが小さくなることにより、ゲートメタルに用いた場合に、結晶粒径の分布をより均等にすることができ、閾値電圧のばらつきを抑制することができる。

【0016】

なお、特開平5-121356号公報には、TiNx層を成膜後に基板を酸化性雰囲気中へ搬送し、酸化処理を行うことにより、その表面にTiOxNy層を形成してバリア性を高めることが記載されているが、酸素含有量が50at%以上のTiON膜と、TiN膜とを交互に積層することにより、結晶サイズの小さいTiN系膜を形成する点については全く記載されておらず、本発明を示唆するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の一実施形態に係るTiN系膜を示す断面図である。

【図2】TiN系膜に含まれるTiON膜の成膜手法のシーケンスの一例を示すタイミングチャートである。

【図3】図2のTiON膜の成膜手法のシーケンスの一例を示すフローチャートである。

【図4】図2、図3のシーケンスでTiON膜を成膜した際における成膜状態を示す模式図である。

【図5】TiN系膜に含まれるTiON膜の成膜手法のシーケンスの他の一例を示すタイミングチャートである。

【図6】図5のTiON膜の成膜手法のシーケンスの一例を示すフローチャートである。

【図7】TiN系膜に含まれるTiN膜の成膜手法のシーケンスの一例を示すタイミングチャートである。

【図8】本発明の一実施形態に係るTiN系膜のTiON膜とTiN膜を成膜可能な成膜装置の一例を示す断面図である。

【図9】O含有量が50at%以上のTiON膜(サンプルA)、O含有量が50at%未満のTiON膜(サンプルB)、TiN膜(サンプルC)について、X線回折(アウトオブプレーン測定およびインプレーン測定)を行った結果を示す図である。

【図10】TiON膜およびTiN膜それぞれの単膜、およびTiON膜とTiN膜の積層膜について結晶サイズ(結晶粒径)を測定した結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

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。

【0019】

< TiN系膜の構造 >

最初に、本発明の一実施形態に係るTiN系膜の構造について説明する。

図1は、本発明の一実施形態に係るTiN系膜を示す断面図である。図1に示すように、本実施形態のTiN系膜201は、所定の構造を有する基板200の上に、酸素(O)の含有量が50at%以上のTiON膜202と、TiN膜203とを複数回積層した積層膜として構成される。図1はこれらを3回積層した例を示す。

【0020】

基板200としては、形成しようとするデバイスに応じて適宜の構造を有したものが用いられる。例えば、TiN系膜201をタングステン配線のバリア膜として用いる場合には、基板200として、シリコンのような半導体からなる基体上に、SiO₂膜やSiN膜が形成されたものを用いる。また、例えば、TiN系膜201をロジックデバイスのゲ

10

20

30

40

50

ートメタルとして用いる場合には、基板200として、シリコンのような半導体からなる基体上に、 HfO_2 膜のような高誘電率膜（high-k膜）が形成されたものを用いる。

【0021】

TiN系膜201を構成するTiON膜202およびTiN膜203は、原子層堆積法（Atomic Layer Deposition; ALD）を基本とした成膜手法により成膜されることが好ましい。成膜手法の詳細は後述する。

【0022】

このようにOの含有量が50at%以上のTiON膜202およびTiN膜203を交互に積層することにより、これらの結晶構造の相違および格子定数の相違により、結晶サイズの小さい膜を形成することが可能となる。

10

【0023】

すなわち、表1に示すように、TiONは、Oの含有量が50at%未満の場合、結晶構造（結晶系）がTiNと同様の立方晶系（cubic）であって格子定数a, b, cが全て同じ長さであるのに対し、Oの含有量が50at%以上となると、直方晶系（orthorhombic）となり、格子定数a, b, cの長さが異なったものとなる。また、TiONの格子定数自体もTiNとは大きく異なったものとなる。このように、結晶構造および格子定数が互いに異なる層を隣接させることにより、お互いの結晶化を抑制して非晶質化に向かわせることができ、TiN系膜201全体の結晶サイズを小さくすることができるのである。

20

【0024】

【表1】

	結晶系	酸素濃度 (at%)	格子定数		
			a	b	c
$\text{Ti}_{2.85}\text{O}_4\text{N}$	直方晶系 (Orthorhombic)	51.0	3.804	9.6486	9.8688
$\text{TiN}_{0.6}\text{O}_{0.4}$	立方晶系 (Cubic)	20.0	6.835	6.835	6.835
TiN	立方晶系 (Cubic)	0.0	4.2417	4.2417	4.2417

30

【0025】

このように、結晶サイズが小さいTiN系膜が得られるので、バリア膜として用いた場合に、結晶粒界の数が従来のTiN膜よりも増加して、薄膜化しても高いバリア性を示す。また結晶サイズが小さくなることにより、ゲートメタルに用いた場合に、結晶粒径の分布をより均等にすることができ、閾値電圧のばらつきを抑制することができる。TiN系膜はできるだけ薄いことが好ましく、全体の膜厚が3nm以下であることが好ましい。

40

【0026】

TiON膜202およびTiN膜203の膜厚は、いずれも2nm以下の薄い膜であることが好ましい。より好ましくは、0.2~1nmである。また、これらの積層数は特に限定されず、成膜しようとするTiN系膜201のトータルの膜厚に応じて適宜設定されるが、3層以上であることが好ましい。また、基板200上に最初に形成されるのはTiON膜202であることが好ましい。これは、TiN膜203を最初に形成すると、その後のTiON膜202の形成の際にTiN膜の結晶構造を引きずりやすくなるからである。

50

【0027】

< TiN系膜の形成方法 >

次に、TiN系膜の形成方法について説明する。

TiON膜202およびTiN膜203をいずれもALDを基本とした成膜手法により成膜し、これらを交互に繰り返すことによりTiN系膜201を形成することが好ましい。このとき、TiON膜202およびTiN膜203の成膜を同じ成膜装置のチャンパー内で連続して行うことが好ましい。

【0028】

[TiON膜の成膜工程]

TiON膜202は、チャンパー内に基板200を収容した状態で、Ti含有ガスの供給と窒化ガスの供給とをパージを挟んで交互に複数回(X回)繰り返した後、酸化剤を供給し、その後チャンパー内をパージするサイクルを1サイクルとし、このサイクルを複数サイクル(Yサイクル)繰り返す手法により成膜することが好ましい。

10

【0029】

このような成膜手法を採用することによって、Xの回数を調整することにより、膜中の酸素の含有量を調整することができ、O含有量が50at%以上のTiON膜を成膜することができる。O含有量は、Xの回数の調整に加えて、酸化剤の供給量、または酸化剤の供給時間、またはこれらの両方を調整することによっても調整することができる。

【0030】

以下、具体的に説明する。

20

この成膜の際に用いるTi含有ガスとしては、四塩化チタン(TiCl₄)ガスを好適に用いることができる。TiCl₄ガス以外に、テトラ(イソプロポキシ)チタン(TTIP)、四臭化チタン(TiBr₄)、四ヨウ化チタン(TiI₄)、テトラキスエチルメチルアミノチタン(TEMAT)、テトラキスジメチルアミノチタン(TDMAT)、テトラキスジエチルアミノチタン(TDEAT)等を用いることもできる。また、窒化ガスとしては、NH₃ガスを好適に用いることができる。NH₃以外に、モノメチルヒドラジン(MMH)を用いることもできる。酸化剤としては、O₂ガス、O₃ガス、H₂O、NO₂等の酸素含有ガスを用いることができる。酸素含有ガスをプラズマ化して酸化剤としてもよい。パージガスとしては、N₂ガスやArガス等の希ガスをを用いることができる。

30

【0031】

このときの具体的なシーケンスの一例について図2のタイミングチャートおよび図3のフローチャートを参照して説明する。

【0032】

最初に、Ti含有ガスであるTiCl₄ガスをチャンパーに供給して下地にTiCl₄ガスを吸着させ(ステップS1)、次いで、TiCl₄ガスの供給を停止し、パージガスであるN₂ガスによりチャンパー内をパージし(ステップS2)、次いで、窒化ガス、例えばNH₃ガスをチャンパーに供給し、吸着したTiCl₄と反応させてTiNを形成し(ステップS3)、次いで、NH₃ガスを停止し、N₂ガスによりチャンパー内をパージし(ステップS4)、これらステップS1~S4をX回繰り返す。その後、酸化剤であるO₂ガスをチャンパーに供給して酸化処理を行い(ステップS5)、次いでチャンパー内をパージする(ステップS6)。このサイクルを1サイクルとし、これをYサイクル繰り返すことにより、所望の厚さのTiON膜を形成する。

40

【0033】

このときの成膜状態を図4に示す。この図に示すように、ステップS1~S4をX回繰り返すことにより所定膜厚の単位TiN膜301を成膜し、その後ステップS5の酸化処理とステップS6のパージを行うことにより単位TiN膜301を酸化させる。これを1サイクルとしてYサイクル行うことにより所定膜厚のTiON膜が形成される。このとき、ステップS1~S4の繰り返し回数であるXによりTiON膜の酸素量を調整することができる。すなわち、Xを減らすと酸化の頻度が増えるので膜中の酸素取り込み量が増え

50

、逆にXを増やすと膜中の酸素取り込み量は減る。例えば、 O_2 ガス供給量を1400 sccm、供給時間を15 secにした場合に、Xが1のときの膜中のO含有量を約62 at%、Xが6のときの膜中のO含有量を約55 at%、Xが9のときの膜中のO含有量を約50 at%とすることができる。なお、膜中のO含有量は、上述したようにXの回数の調整に加えて、酸化剤の供給量、または酸化剤の供給時間、またはこれらの両方を調整することによっても調整することができる。

【0034】

また、ステップS1～S4を所定回繰り返し、その後、ステップS5、S6を行うサイクルのサイクル数Yにより、膜厚を調整することができる。

【0035】

図5、6に示すように、ステップS5の酸化処理とステップS6のパーズとを複数回(N回)繰り返してもよい。これにより、酸化剤の供給性が高まり酸化効率を高めることができる。

【0036】

TiON膜成膜の際に、TiNの酸化を調整するために成膜の途中でXを変更する等の調整を行ってもよく、また、上記ステップS1～S6の基本ステップに加え、酸化や窒化を強化する等のために付加的なステップを加えてもよい。

【0037】

なお、Ti原料ガスとして $TiCl_4$ ガス、窒化ガスとして NH_3 ガス、キャリアガス・パーズガスとして N_2 ガス、酸化剤として O_2 ガスを用いた場合の成膜条件の好ましい範囲は以下の通りである。

処理温度(サセプタ温度)：300～500

チャンパー内圧力：13.33～1333 Pa (0.1～10 Torr)

$TiCl_4$ ガス流量：10～300 mL/min (sccm)

NH_3 ガス流量：1000～10000 mL/min (sccm)

N_2 ガス流量：1000～30000 mL/min (sccm)

ステップ1の1回の時間：0.01～3 sec

ステップ3の1回の時間：0.01～3 sec

ステップ2, 4の1回の時間：0.01～3 sec

O_2 ガス流量：10～3000 mL/min (sccm)

トータルの O_2 ガス供給時間：0.1～60 sec

(複数回の場合は1回あたり0.05～30 sec、より好ましくは0.05～5 sec)

【0038】

[TiN膜の成膜工程]

TiN膜203は、チャンパー内に基板200を収容した状態で、Ti含有ガスの供給と窒化ガスの供給とをパーズを挟んで交互に複数回繰り返す手法により成膜することが好ましい。このとき、Ti含有ガス、窒化ガス、パーズガスとしては、TiON膜成膜の際と同様のものを用いることができる。

【0039】

このときの具体的なシーケンスの一例について図7のタイミングチャートを参照して説明する。

【0040】

図7に示すように、TiN膜は、下地に $TiCl_4$ ガスを吸着させる工程(ステップS11)、 $TiCl_4$ ガスの供給を停止し、パーズガスである N_2 ガスによりチャンパー内をパーズする工程(ステップS12)、窒化ガス、例えば NH_3 ガスをチャンパーに供給し、吸着した $TiCl_4$ と反応させてTiNを形成する工程(ステップS13)、 NH_3 ガスを停止し、 N_2 ガスによりチャンパー内をパーズする工程(ステップS14)を複数回繰り返すことにより成膜することができる。このとき、ステップ11～14の繰り返し数により、膜厚を調整することができる。

10

20

30

40

50

【0041】

なお、ステップS11～S14は、上記TiON膜の成膜工程におけるステップS1～S4と同様の条件で行うことができる。

【0042】

<成膜装置>

次に、TiN系膜のTiON膜とTiN膜を成膜可能な成膜装置の一例について説明する。

図8は、そのような成膜装置の一例を示す断面図である。

【0043】

この成膜装置100は、被処理基板として上述した基板200と同様の構造を有する半
10 導体ウエハ（以下、単にウエハと記す）に、TiON膜とTiN膜を交互に成膜するもの
であり、略円筒状のチャンバー1を有している。チャンバー1の内部には、ウエハWを水
平に支持するためのステージとして、AlNで構成されたサセプタ2がその中央下部に設
けられた円筒状の支持部材3により支持された状態で配置されている。サセプタ2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4が設けられている。また、サセプタ2
にはモリブデン等の高融点金属で構成されたヒーター5が埋め込まれており、このヒーター
5はヒーター電源6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。

【0044】

チャンバー1の天壁1aには、シャワーヘッド10が設けられている。シャワーヘッド
20 10は、ベース部材11とシャワープレート12とを有しており、シャワープレート12
の外周部は、貼り付き防止用の円環状をなす中間部材13を介してベース部材11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12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11とシャワープレート12との間にガス拡散空間
14が形成される。ベース部材11はその外周にフランジ部11aが形成されており、こ
のフランジ部11aがチャンバー1の天壁1aに取り付けられている。シャワープレート
12には複数のガス吐出孔15が形成されており、ベース部材11には2つのガス導入孔
16および17が形成されている。

【0045】

ガス供給機構20は、Ti含有ガスとしてのTiCl₄ガスを供給するTiCl₄ガス
30 供給源21と、窒化ガスとしてのNH₃ガスを供給するNH₃ガス供給源23とを有して
いる。TiCl₄ガス供給源21にはTiCl₄ガス供給ライン22が接続されており、
このTiCl₄ガス供給ライン22は第1のガス導入孔16に接続されている。NH₃ガス
供給源23にはNH₃ガス供給ライン24が接続されており、このNH₃ガス供給ライ
ン24は第2のガス導入孔17に接続されている。

【0046】

TiCl₄ガス供給ライン22にはN₂ガス供給ライン26が接続されており、このN
40 2ガス供給ライン26にはN₂ガス供給源25からN₂ガスがキャリアガスまたはパー
ジガスとして供給されるようになっている。

【0047】

NH₃ガス供給ライン24には酸化剤供給ライン28が接続されており、この酸化剤供
40 給ライン28には酸化剤供給源27から、酸化剤として上述したような酸素含有ガスが供
給されるようになっている。酸素含有ガスをプラズマ化して酸化剤として用いてもよい。
このとき、酸化剤供給源27から予め酸素含有ガスをプラズマ化したものを酸化剤として
供給してもよいし、酸素含有ガスをシャワーヘッド10内でプラズマ化してもよい。また
、NH₃ガス供給ライン24にはN₂ガス供給ライン30が接続されており、このN₂ガス
供給ライン30にはN₂ガス供給源29からN₂ガスがキャリアガスまたはパージガス
として供給されるようになっている。

【0048】

TiCl₄ガス供給ライン22、NH₃ガス供給ライン24、酸化剤供給ライン28、
50

N_2 ガス供給ライン 26、30には、マスフローコントローラ 33およびマスフローコントローラ 33を挟む2つのバルブ 34が設けられている。

【0049】

したがって、 $TiCl_4$ ガス供給源 21からの $TiCl_4$ ガスおよび N_2 ガス供給源 25からの N_2 ガスは、 $TiCl_4$ ガス供給ライン 22を介してシャワーヘッド 10の第1のガス導入孔 16からシャワーヘッド 10内のガス拡散空間 14に至り、また NH_3 ガス供給源 23からの NH_3 ガス、酸化剤供給源 27からの酸化剤および N_2 ガス供給源 29からの N_2 ガスは、 NH_3 ガス供給ライン 24を介してシャワーヘッド 10の第2のガス導入孔 17からシャワーヘッド 10内のガス拡散空間 14に至り、これらのガスはシャワープレート 12のガス吐出孔 15からチャンバー 1内へ吐出されるようになっている。

10

なお、シャワーヘッド 10は、 $TiCl_4$ ガスと NH_3 ガスとが独立してチャンバー 1内に供給されるポストミックスタイプであってもよい。

【0050】

シャワーヘッド 10のベース部材 11には、シャワーヘッド 10を加熱するためのヒーター 45が設けられている。このヒーター 45にはヒーター電源 46が接続されており、ヒーター電源 46からヒーター 45に給電することによりシャワーヘッド 10が所望の温度に加熱される。ベース部材 11の上部に形成された凹部にはヒーター 45による加熱効率を上げるために断熱部材 47が設けられている。

【0051】

チャンバー 1の底壁 1bの中央部には円形の穴 35が形成されており、底壁 1bにはこの穴 35を覆うように下方に向けて突出する排気室 36が設けられている。排気室 36の側面には排気管 37が接続されており、この排気管 37には排気装置 38が接続されている。そしてこの排気装置 38を作動させることによりチャンバー 1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

【0052】

サセプタ 2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 39がサセプタ 2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 39は支持板 40に支持されている。そして、ウエハ支持ピン 39は、エアシリンダ等の駆動機構 41により支持板 40を介して昇降される。

【0053】

チャンバー 1の側壁には、チャンバー 1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 42と、この搬入出口 42を開閉するゲートバルブ 43とが設けられている。

30

【0054】

成膜装置 100は、制御部 50を有している。制御部 50は、成膜装置 100の各構成部、例えばヒーター電源 6および46、バルブ 34、マスフローコントローラ 33、駆動機構 41等を制御するCPU(コンピュータ)を有する主制御部と、入力装置(キーボード、マウス等)、出力装置(プリンタ等)、表示装置(ディスプレイ等)、記憶装置(記憶媒体)を有している。記憶装置には、成膜装置 100で実行される各種処理のパラメータが記憶されており、また、成膜装置 100で実行される処理を制御す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媒体がセットされるようになっている。制御部 50の主制御部は、例えば、記憶装置に内蔵された記憶媒体、または記憶装置にセットされた記憶媒体に記憶された処理レシピに基づいて、成膜装置 100に、所定の動作を実行させる。

40

【0055】

このように構成される成膜装置 100においては、ゲートバルブ 43を開にして、真空搬送室から搬送機構(いずれも図示せず)により搬入出口 42を介してウエハWをチャンバー 1内へ搬入し、サセプタ 2に載置する。サセプタ 2はヒーター 5により所定温度に加熱されており、ウエハWがサセプタ 2に載置された状態でチャンバー 1内に N_2 ガスを供給することによりウエハWを加熱し、ウエハWの温度がほぼ安定した時点で、 $TiON$ 膜

50

の成膜を開始する。

【0056】

TiON膜の成膜においては、最初に、TiCl₄ガス供給源21からTiCl₄ガスをチャンパー1に供給してTiCl₄ガスをウエハW表面に吸着させ、次いで、TiCl₄ガスの供給を停止し、N₂ガスによりチャンパー1内をパージし、次いで、NH₃ガス供給源23からNH₃ガスをチャンパー1に供給し、吸着したTiCl₄と反応させてTiNを形成し、次いで、NH₃ガスを停止し、N₂ガスによりチャンパー1内をパージし、これらのステップをX回繰り返す。その後、酸化剤供給源27から酸化剤（例えばO₂ガス）をチャンパー1に供給して酸化処理を行い、次いでチャンパー1内をパージする。このサイクルを1サイクルとし、これをYサイクル繰り返すことにより、所定の膜厚のTiON膜を形成する。

10

【0057】

このとき、上述したように、O含有量が50at%以上となるようにXの回数を制御する。Xの回数とともに酸化剤の流量を制御してもよい。

【0058】

以上のようにしてTiON膜を成膜した後、引き続きTiN膜の成膜を行う。

TiN膜の成膜においては、最初に、TiCl₄ガス供給源21からTiCl₄ガスをチャンパー1に供給してTiCl₄ガスをウエハW表面に吸着させ、次いで、TiCl₄ガスの供給を停止し、N₂ガスによりチャンパー1内をパージし、次いで、NH₃ガス供給源23からNH₃ガスをチャンパー1に供給し、吸着したTiCl₄と反応させてTiNを形成し、次いで、NH₃ガスを停止し、N₂ガスによりチャンパー1内をパージし、これらのステップを所定回数繰り返す。これにより、所定の膜厚のTiN膜を形成する。

20

【0059】

以上のようなTiON膜の成膜とTiN膜の成膜とを所定回数繰り返してこれらの積層膜であるTiN系膜を形成する。

【0060】

成膜処理終了後、チャンパー1内をパージし、ゲートバルブ43を開けて、搬送機構（図示せず）により、搬入出口42を介してウエハWを搬出する。

【0061】

<実験例>

30

[実験例1]

ここでは、上述したようなALDを基本とした手法により膜厚約10nmに成膜した、O含有量が50at%以上のTiON膜（サンプルA）、O含有量が50at%未満のTiON膜（サンプルB）、TiN膜（サンプルC）について、X線回折により結晶構造を把握した。

【0062】

X線回折は、アウトオブプレーン（Out-of-Plane）測定およびインプレーン（In-Plane）測定の両方で行った。アウトオブプレーン測定は試料表面に対して平行な格子面を測定する手法であるのに対し、インプレーン測定は試料表面に対して垂直な格子面を測定する手法である。

40

【0063】

なお、サンプルAは、上記Xを6とし、O₂ガス供給量を1400sccm、供給時間を15secとして、O含有量を55at%にしたものであり、サンプルBは、O₂ガス供給量を300sccm、供給時間を0.2secとして、O含有量を46at%にしたものである。

【0064】

結果を図9に示す。図9の（a）はアウトオブプレーン測定の結果、（b）はインプレーン測定の結果である。これらに示すように、サンプルBおよびサンプルCは、アウトオブプレーン測定およびインプレーン測定のいずれも同じ回折ピークが得られ、結晶構造が立方晶系であるのに対し、サンプルAは、アウトオブプレーン測定およびインプレーン測

50

定で異なる回折ピークが得られ、結晶構造が直方晶系であることが確認された。

【0065】

[実験例 2]

ここでは、TiON膜およびTiN膜それぞれの単膜、およびTiON膜とTiN膜の積層膜について結晶サイズ（結晶粒径）を測定した。結晶サイズは、X線回折における回折ピークの半値幅から求めた。

【0066】

なお、TiON膜の単膜は、上記Xを6とし、O₂ガス供給量を1400sccm、供給時間を15secとして、O含有量を55at%にしたものである。また、単膜はいずれも膜厚を約10nmとした。また、積層膜については、TiON膜とTiN膜を3回積層した以下の積層膜1~4とした。積層膜1は、TiON膜のXを6とし、O₂ガス供給量を1400sccm、供給時間を15secとしたものである。積層膜2~4は、いずれもTiON膜のXを1、O₂ガス供給時間を0.2secとし、O₂ガス供給量をそれぞれ50sccm、100sccm、300sccmとしたものである。なお、積層膜1~4におけるTiON膜のO含有量は、いずれも55at%であった。

【0067】

結果を図10に示す。図10に示すように、TiN膜およびTiON膜の単膜では、結晶サイズ（結晶粒径）がそれぞれ8.2nmおよび8.0nmであったのに対し、TiN膜とTiON膜を積層した積層膜1~4では、結晶サイズがそれぞれ6.2nm、5.6nm、5.8nm、4.6nmとなり、結晶サイズが小さくなることが確認された。また、TiN膜とTiON膜の積層膜について、TiON膜の酸素量が増加することにより、結晶サイズが小さくなる傾向が見られた。

【0068】

以上から、O含有量が50at%以上のTiON膜とTiN膜とを積層することにより、結晶サイズが小さいTiN系膜が得られることが確認された。

【0069】

< 他の適用 >

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されることなく、本発明の技術思想の範囲内で種々変形可能である。

【0070】

例えば、上記実施形態では、TiON膜およびTiN膜をALDにより成膜した例を示したが、これに限らず、他の薄膜形成手法により成膜してもよい。

【0071】

また、ALD法で成膜する場合でも、上記実施形態で用いた図8の成膜装置は、あくまで例示であって、図8の装置に限るものではない。

【0072】

また、上記実施形態では基板として半導体ウエハのような半導体の基体を用いた場合を例示したが、これに限定されるものではなく、例えばフラットパネルディスプレイ用のガラス基板や、セラミック基板等の他の基板であってもよいことは言うまでもない。

【符号の説明】

【0073】

1 ; チャンバー

2 ; サセブタ

5 ; ヒーター

10 ; シャワーヘッド

20 ; ガス供給機構

21 ; TiCl₄ ガス供給源

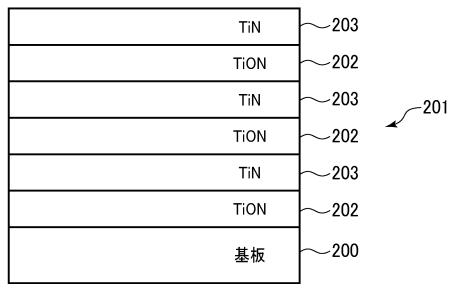
23 ; NH₃ ガス供給源

25 , 29 ; N₂ ガス供給源

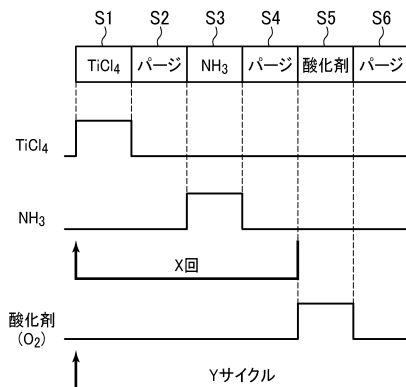
27 ; 酸化剤供給源

- 50 ; 制御部
- 100 ; 成膜装置
- 200 ; 基板
- 201 ; TiN系膜
- 202 ; TiON膜
- 203 ; TiN膜
- W ; 半導体ウエハ

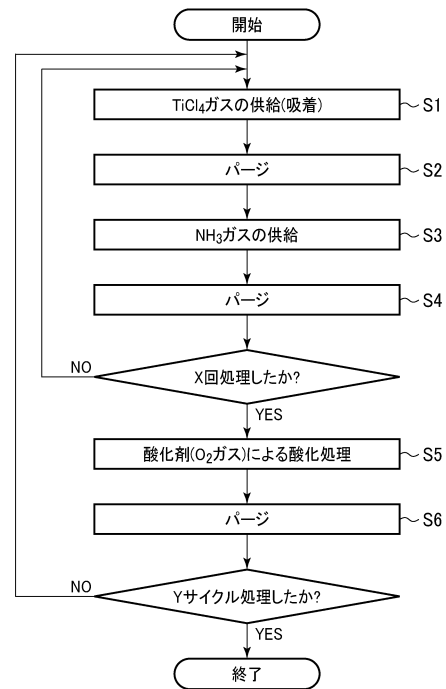
【 図 1 】



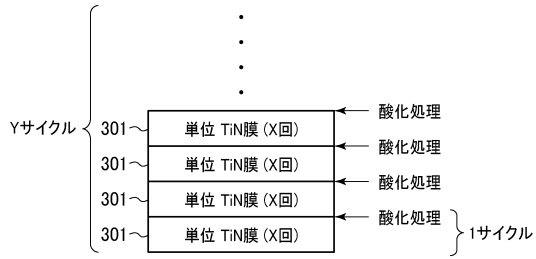
【 図 2 】



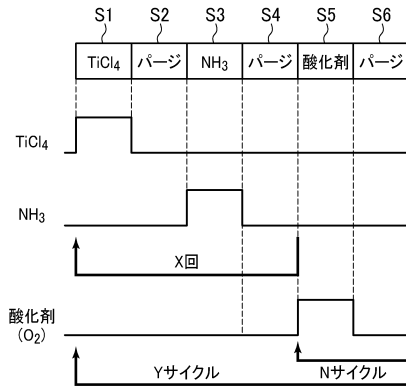
【 図 3 】



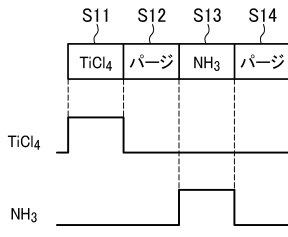
【図4】



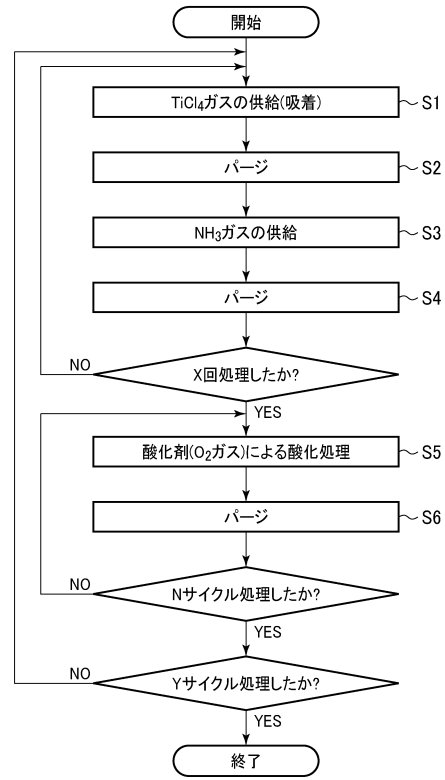
【図5】



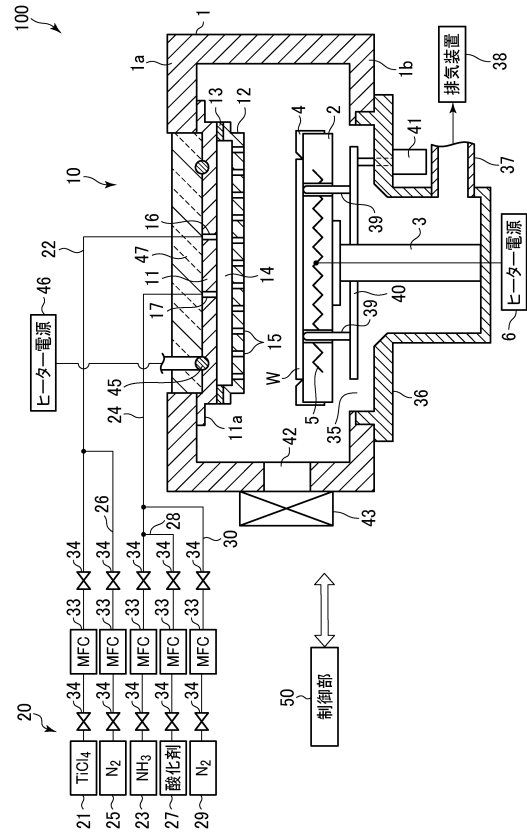
【図7】



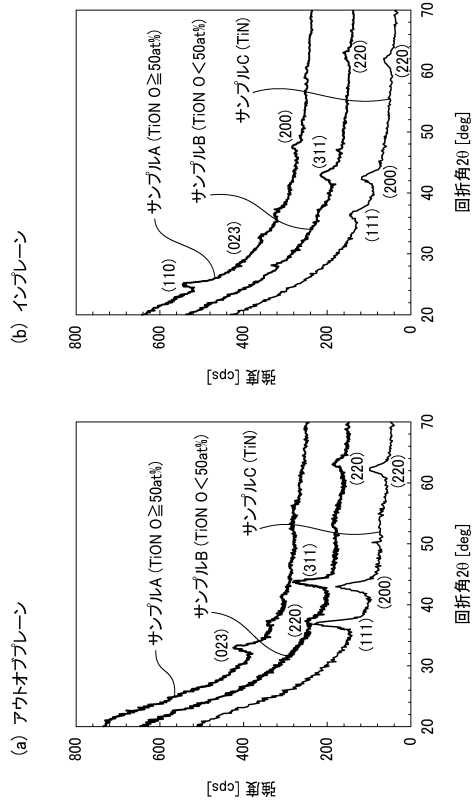
【図6】



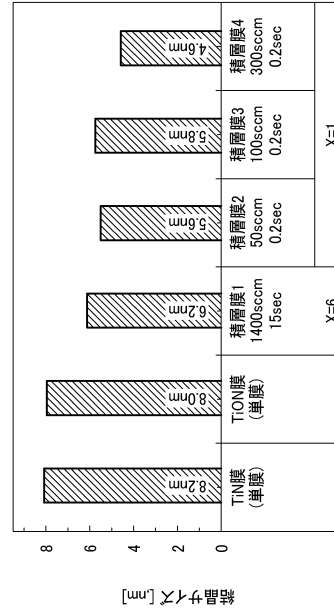
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/28 (2006.01) H 0 1 L 29/58 G
H 0 1 L 21/285 (2006.01) H 0 1 L 21/88 R
H 0 1 L 29/423 (2006.01)
H 0 1 L 29/49 (2006.01)
H 0 1 L 21/3205 (2006.01)
H 0 1 L 21/768 (2006.01)
H 0 1 L 23/532 (2006.01)

(72)発明者 洪 錫亭
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

審査官 高 橋 真由

(56)参考文献 特開2001-156024(JP,A)
特開平11-074458(JP,A)
特開平06-244185(JP,A)
特開平11-067686(JP,A)
特開2012-184499(JP,A)
特開平02-067763(JP,A)
特開平05-343537(JP,A)
米国特許出願公開第2015/0225852(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 2 3 C 1 6 / 0 0 - 1 6 / 5 6
H 0 1 L 2 1 / 2 8 - 2 9 / 6 4