



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202507045 A

(43) 公開日：中華民國 114 (2025) 年 02 月 16 日

(21) 申請案號：113121238

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 07 日

(51) Int. Cl. : C23C16/08 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

H01L21/285 (2006.01)

H01L21/768 (2006.01)

H01L23/532 (2006.01)

(30) 優先權：2023/06/09 日本

2023-095385

(71) 申請人：日商中央硝子股份有限公司 (日本) CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
日本

(72) 發明人：土手佑真 DOTE, YUMA (JP)；菊池亜紀応 KIKUCHI, AKIOU (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 30 頁

(54) 名稱

具有金屬鉬膜之基板及該基板之製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種抑制對基底之損傷並且具有金屬鉬膜之基板之製造方法。

本發明係關於一種具有金屬鉬膜之基板之製造方法，其包括向基板供給含有氣態 MoOF_4 之氣體、及含有氣態還原劑之氣體，於上述基板上成膜金屬鉬膜之成膜工序。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

具有金屬鉬膜之基板及該基板之製造方法

【中文】

本發明提供一種抑制對基底之損傷並且具有金屬鉬膜之基板之製造方法。

本發明係關於一種具有金屬鉬膜之基板之製造方法，其包括向基板供給含有氣態 MoOF_4 之氣體、及含有氣態還原劑之氣體，於上述基板上成膜金屬鉬膜之成膜工序。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

具有金屬鉬膜之基板及該基板之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種具有金屬鉬膜之基板及該基板之製造方法。

【先前技術】

【0002】 於半導體器件製造工序中，一直使用鎢膜作為形成於作為被處理體之半導體晶圓(以下，亦簡記為晶圓)等基板上之配線。

【0003】 對於作為配線而形成之鎢膜，出於防止來自周圍之矽系化合物之矽原子擴散而形成矽化物這一理由，通常沿著鎢膜設有TiN等障壁金屬層。自厚度方向俯視晶圓時，配線包含鎢膜、及沿著鎢膜設置於鎢膜兩側之障壁金屬層。即，於沿著與配線延伸之方向垂直之方向且沿著基板之主表面觀察之情形時，配線係依序積層障壁金屬層、鎢膜、障壁金屬層這3層而構成。

【0004】 於半導體積體電路或尤其是下一代3D-NAND記憶體中，隨著記憶體密度之增大，需要將配線寬度微細化。隨著配線寬度之微細化，若配線中障壁金屬層所占之比率增大，作為導電層之鎢膜之比率減小，則有配線之電阻增加，器件之性能及可靠性降低之虞。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

專利文獻1：國際公開第2022/108762號

專利文獻2：國際公開第2018/013778號

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】 於將鎢膜作為配線使用之情形時，需要障壁金屬層，因此為了應對配線寬度之微細化，重要的是使用不需要障壁金屬層之金屬膜。作為不需要障壁金屬層之金屬膜，本發明人等自各種金屬膜中著眼於金屬鉬膜。

【0007】 作為金屬鉬膜之成膜方法，於專利文獻1中揭示有將含有鉬前驅物及還原劑之氣體供給至基板，於基板上成膜金屬鉬膜之成膜工序。然而，關於鉬前驅物，僅揭示了各種化合物，談不上進行了詳細之研究。

【0008】 本發明人等進行了銳意研究，結果判明，於使用僅由鉬及鹵素構成之化合物等鹵化鉬作為鉬前驅物之情形時，根據要成膜之基板之最表面(以下，亦記載為基底)之材質或成膜條件，會對基底產生損傷。

【0009】 本發明之目的在於解決本發明人等新發現之上述問題，提供一種抑制對基底之損傷，並且具有金屬鉬膜之基板之製造方法。

[解決問題之技術手段]

【0010】 本發明人等進行了銳意研究，結果新判明，藉由使用僅由鉬、鹵素及氧構成之化合物等氧鹵化鉬，可抑制對基底之損傷。然而，根據氧鹵化鉬之種類，金屬鉬膜中之雜質(氧原子)含量較高，使電阻率較高，因此判明無法成為良好之配線材料。針對氧鹵化鉬進行了各種研究，結果發現，於 MoO_2Cl_2 或 $\text{Mo}_4\text{O}_{11}\text{I}$ 中，O之比率相對於Mo而言較大，因此金屬鉬膜中所殘存之氧原子之含量增大，而於 MoOX_4 (X為鹵素)中，O之

比率相對於Mo而言較小，因此可降低金屬鉬膜中所殘存之氧原子之含量。進而進行了各種研究，結果發現，於如專利文獻2所述般使用MoOCl₄之情形時，金屬鉬膜中所殘存之氯原子之含量增大，而於使用MoOF₄之情形時，可降低金屬鉬膜中所殘存之氟原子之含量，從而完成了本發明。即，本發明(1)係關於一種具有金屬鉬膜之基板之製造方法，其包括向基板供給含有氣態MoOF₄之氣體、及含有氣態還原劑之氣體，於上述基板上成膜金屬鉬膜之成膜工序。

【0011】 本發明(2)係關於一種如本發明(1)所記載之基板之製造方法，其中於上述成膜工序中，上述基板之溫度為25°C～800°C。

【0012】 本發明(3)係關於一種如本發明(1)或(2)所記載之基板之製造方法，其中金屬鉬膜中之氧原子之含量未達 1.0×10^{20} atoms/cm³。

【0013】 本發明(4)係關於一種如本發明(1)至(3)中任一項所記載之基板之製造方法，其中上述還原劑係選自由氫、單甲基矽烷、二甲基矽烷及三甲基矽烷所組成之群中之至少1種。

【0014】 本發明(5)係關於一種如本發明(1)至(4)中任一項所記載之基板之製造方法，其中於上述成膜工序中，上述基板之最表面係選自由Si、SiO₂、SiN、AlO_x、HfO_x、ZrO_x、TiN、TaN、Ti、Co、Ru、Ta及W所組成之群中之至少1種。

【0015】 本發明(6)係關於一種如本發明(1)至(5)中任一項所記載之基板之製造方法，其中上述氣體之壓力為0.1 Pa～10 kPa。

【0016】 本發明(7)係關於一種如本發明(1)至(6)中任一項所記載之基板之製造方法，其包括對固態MoOF₄進行加熱及/或減壓以製備上述氣態MoOF₄之MoOF₄氣體製備工序。

【0017】本發明(8)係關於一種如本發明(1)至(7)中任一項所記載之基板之製造方法，其於上述成膜工序中，同時供給含有氣態 MoOF_4 之氣體、及含有氣態還原劑之氣體。

【0018】本發明(9)係關於一種如本發明(1)至(7)中任一項所記載之基板之製造方法，其於上述成膜工序中，交替地供給含有氣態 MoOF_4 之氣體、及含有氣態還原劑之氣體。

【0019】本發明(10)係關於一種具有金屬鉬膜之基板，其中
膜中之氧原子之含量未達 1.0×10^{20} atoms/cm³，
膜中之氟原子之含量未達 1.0×10^{17} atoms/cm³，且
膜中之氯原子之含量未達 1.0×10^{17} atoms/cm³。

【0020】本發明(11)係關於一種如本發明(10)所記載之具有金屬鉬膜之基板，其中
膜中之碳原子之含量未達 1.0×10^{17} atoms/cm³。

【0021】本發明(12)係關於一種如本發明(10)或(11)所記載之具有金屬鉬膜之基板，其中以5萬倍觀察金屬鉬膜與基板之最表面之界面時之十點平均粗糙度為20 nm以下。

【0022】本發明(13)係關於一種如本發明(10)所記載之具有金屬鉬膜之基板，其中

膜中之氧原子之含量未達 1.0×10^{15} atoms/cm³，
膜中之氟原子之含量未達 1.0×10^{15} atoms/cm³，且
膜中之氯原子之含量未達 1.0×10^{15} atoms/cm³。

【0023】本發明(14)係關於一種如本發明(13)所記載之具有金屬鉬膜之基板，其中

膜中之碳原子之含量未達 1.0×10^{15} atoms/cm³。

【0024】本發明(15)係關於一種如本發明(13)或(14)所記載之具有金屬鉬膜之基板，其中以5萬倍觀察金屬鉬膜與基板之最表面之界面時之十點平均粗糙度為2 nm以下。

[發明之效果]

【0025】本發明之基板之製造方法係具有金屬鉬膜之基板之製造方法，其包括向基板供給含有氣態MoOF₄之氣體、及含有氣態還原劑之氣體，於上述基板上成膜金屬鉬膜之成膜工序。由於使用MoOF₄作為鉬前驅物，因此可製造一種抑制對基底之損傷，並且具有雜質(氧原子、氟原子)含量較低之金屬鉬膜之基板。

【0026】本發明之基板係具有膜中之氧原子之含量未達 1.0×10^{20} atoms/cm³、膜中之氟原子之含量未達 1.0×10^{17} atoms/cm³、且膜中之氯原子之含量未達 1.0×10^{17} atoms/cm³之金屬鉬膜之基板，因此係具有電阻率較低之金屬鉬膜之基板。

【圖式簡單說明】

【0027】

圖1係表示能夠於本發明之基板之製造方法中使用之成膜裝置之一例的模式圖。

【實施方式】

【0028】以下，對本發明詳細地進行說明，但以下所記載之構成要件之說明係本發明之實施方式之一例，並不限定於該等具體之內容。可於其主旨之範圍內進行各種變化而實施。

【0029】於本說明書中，數值範圍之說明中之「X~Y」之表述除

非有特別說明，否則表示X以上Y以下。例如，「1~5質量%」意指「1質量%以上5質量%以下」。

【0030】 <具有金屬鉬膜之基板>

本發明之基板係具有膜中之氧原子之含量未達 1.0×10^{20} atoms/cm³之金屬鉬膜之基板，因此係具有電阻率較低之金屬鉬膜之基板。本發明之基板較佳為具有膜中之氧原子之含量未達 1.0×10^{20} atoms/cm³、膜中之氟原子之含量未達 1.0×10^{17} atoms/cm³、且膜中之氯原子之含量未達 1.0×10^{17} atoms/cm³之金屬鉬膜之基板，進而較佳為具有膜中之氧原子之含量未達 1.0×10^{15} atoms/cm³、膜中之氟原子之含量未達 1.0×10^{15} atoms/cm³、且膜中之氯原子之含量未達 1.0×10^{15} atoms/cm³之金屬鉬膜之基板。藉此，能夠製成具有電阻率更低之金屬鉬膜之基板。

【0031】 於本說明書中，金屬鉬膜意指鉬之金屬膜。

【0032】 金屬鉬膜中之氧原子之含量未達 1.0×10^{20} atoms/cm³，較佳為未達 1.0×10^{17} atoms/cm³，更佳為未達 1.0×10^{15} atoms/cm³，尤佳為未達 1.0×10^{14} atoms/cm³，下限無特別限定，例如為 1.0×10^{10} atoms/cm³以上。藉此，有成為更低電阻率(更高導電率)之金屬鉬膜之傾向。

於本說明書中，金屬鉬膜中之各原子之含量係藉由二次離子質譜法(SIMS)來測定。於本說明書中，atoms/cm³意指空間中存在之某原子(例如，氧原子)數量之密度。

【0033】 為了成膜出金屬鉬膜中之氧原子之含量處於上述範圍內之金屬鉬膜，例如使用MoOF₄作為鉬前驅物來成膜金屬鉬膜即可。

【0034】 金屬鉬膜中之氟原子之含量較佳為未達 1.0×10^{17} atoms/cm³，更佳為未達 1.0×10^{15} atoms/cm³，尤佳為未達 1.0×10^{14}

atoms/cm³，下限無特別限定，例如為 1.0×10^{10} atoms/cm³。藉此，有成為更低電阻率之金屬鉬膜之傾向。

【0035】金屬鉬膜中之氯原子之含量較佳為未達 1.0×10^{17} atoms/cm³，更佳為未達 1.0×10^{15} atoms/cm³，尤佳為未達 1.0×10^{14} atoms/cm³，下限無特別限定，例如為 1.0×10^{10} atoms/cm³。藉此，有成為更低電阻率之金屬鉬膜之傾向。

【0036】金屬鉬膜中之碳原子之含量較佳為未達 1.0×10^{17} atoms/cm³，更佳為未達 1.0×10^{15} atoms/cm³，尤佳為未達 1.0×10^{14} atoms/cm³，下限無特別限定，例如為 1.0×10^{10} atoms/cm³。藉此，有成為更低電阻率之金屬鉬膜之傾向。

【0037】為了成膜出金屬鉬膜中之碳原子之含量處於上述範圍內之金屬鉬膜，例如使用MoOF₄作為鉬前驅物來成膜金屬鉬膜即可。另一方面，若使用具有鉬及羰基之化合物等羰化鉬作為鉬前驅物來成膜金屬鉬膜，則膜中之碳原子之含量增大，有成為更高電阻率之金屬鉬膜之傾向。

【0038】金屬鉬膜於25°C下之導電率較佳為 1.0×10^4 S/cm以上，更佳為 1.0×10^5 S/cm以上，上限無特別限定，例如為 5.0×10^6 S/cm以下。藉此，有成為更低電阻率之金屬鉬膜之傾向。

於本說明書中，金屬鉬膜之導電率係藉由四端子法來測定。再者，由於所測定之導電率中亦包含基板表面(例如，TiN)之量，故而需減去基板表面之量來算出金屬鉬膜之導電率。

【0039】為了成膜出金屬鉬膜之導電率處於上述範圍內之金屬鉬膜，例如使用MoOF₄作為鉬前驅物來成膜金屬鉬膜即可。

【0040】雖然金屬鉬膜之厚度(成膜量)因所使用之半導體器件構造

而不同，但例如較佳為 $0.1\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ，更佳為 $1\text{ nm}\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 。藉此，有獲得更良好導電性之傾向。

於本說明書中，金屬鉬膜之厚度意指形成於基板上之金屬鉬膜之厚度(自基板表面起之法線方向之長度)，並且意指於複數個部位測定時之平均值。於本說明書中，金屬鉬膜之厚度(成膜量)係根據掃描式電子顯微鏡(SEM)之剖面圖像來計測。

【0041】 於作為半導體器件之配線使用之情形時，雖然金屬鉬膜之寬度因所使用之半導體器件構造而不同，但例如較佳為 $0.5\text{ nm}\sim 100\text{ nm}$ ，更佳為 $0.8\text{ nm}\sim 50\text{ nm}$ ，進而較佳為 $1\text{ nm}\sim 10\text{ nm}$ 。由於金屬膜之電阻率依存於寬度(配線寬度)，故而尤其是於如數 $\text{nm}\sim$ 數十 nm 之較窄之配線寬度下，有因膜中殘留雜質所致之電阻增大，導致電阻率增大之虞，因此於金屬鉬膜之寬度處於上述數值範圍內之情形時，有更適宜地獲得本發明之效果之傾向。

於本說明書中，金屬鉬膜之寬度意指形成於基板上之金屬鉬膜之寬度(於與膜之延伸方向正交之剖面中，與厚度方向垂直之方向之長度)，並且意指於複數個部位測定時之平均值。於本說明書中，金屬鉬膜之寬度係根據掃描式電子顯微鏡(SEM)之表面圖像來計測。

【0042】 於本說明書中，基板具有金屬鉬膜意指於基板上形成有金屬鉬膜，亦可在形成於基板上之圖案上形成有金屬鉬膜。又，於基板與金屬鉬膜之間可存在基底層等其他層。金屬鉬膜適宜用作形成於基板上之配線。

【0043】 作為基板(供金屬鉬膜形成之基板)，並無特別限定，例如，通常使用矽晶圓，但並不限定於此。除矽晶圓以外，例如亦可例舉

SiO₂、SiN、AlO_x、HfO_x、ZrO_x、TiN、TaN、Ti、Co、Ru、Ta、W等之半導體器件用基板等。又，基板可進行矽烷偶合處理、矽氮烷處理、有機薄膜之成膜、SAM(Self Assembled Monolayer，自組裝單層)處理等表面處理。進而，基板可具有金屬或金屬氧化物膜，具體而言，可為於構造中具有金屬或金屬氧化物膜之半導體器件之基板、或於半導體器件之圖案化工序中供金屬或金屬氧化物形成之基板等。其中，就於半導體器件之製造中廣泛使用這一理由而言，基板之最表面(形成金屬鉬膜之面，即基底)較佳為選自由Si、SiO₂、SiN、AlO_x、HfO_x、ZrO_x、TiN、TaN、Ti、Co、Ru、Ta及W所組成之群中之至少1種，更佳為選自由Si、SiO₂、TiN、TaN、Ti、Co、Ru及Ta所組成之群中之至少1種，於使用鹵化鉬之情形時，進而較佳為選自由容易對基底產生損傷之Si、TiN、TaN、Ti及Ta所組成之群中之至少1種。該等材質可單獨使用，亦可併用2種以上。

再者，於本說明書中，AlO_x這一記載意指鋁之氧化物，其他同樣之記載亦為同樣之含義。

【0044】 以5萬倍觀察金屬鉬膜與基板之最表面之界面時之十點平均粗糙度較佳為20 nm以下，更佳為10 nm以下，進而較佳為5 nm以下，尤佳為2 nm以下。於本發明中，藉由使用MoOF₄，可抑制對基底之損傷，因此可維持基板之最表面平滑之狀態。

十點平均粗糙度可藉由實施例中記載之方法來測定。

【0045】 矽(silicon)可為多晶矽，亦可為單晶矽。

【0046】 基板之形狀、大小無特別限定。

【0047】 <具有金屬鉬膜之基板之製造方法>

本發明之基板之製造方法係具有金屬鉬膜之基板之製造方法，其包

括向基板供給含有氣態 MoOF_4 之氣體、及含有氣態還原劑之氣體，於上述基板上成膜金屬鉬膜之成膜工序。由於使用 MoOF_4 作為鉬前驅物，故而可製造一種抑制對基底之損傷，並且具有雜質(氧原子、氟原子、氯原子)含量較低之金屬鉬膜之基板。如此，於本發明之基板之製造方法中，其特徵在於使用特定之鉬前驅物，因此所使用之成膜裝置或成膜方法無特別限定。

【0048】 如上所述，針對氧鹵化鉬進行了各種研究，結果發現，於 MoO_2Cl_2 或 $\text{Mo}_4\text{O}_{11}\text{I}$ 中，O之比率相對於Mo而言較大，因此金屬鉬膜中所殘存之氧原子之含量增大，而於 MoOF_4 中，O之比率相對於Mo而言較小，因此可降低金屬鉬膜中所殘存之氧原子之含量。針對該方面進行了各種分析，結果推測，若使用O之比率相對於Mo而言較大之鉬前驅物，則會因與還原劑之反應而生成 MoO_2 作為成膜中間物，由於該 MoO_2 之穩定性較高，故而金屬鉬膜中所殘存之氧原子之含量增大，而於使用 MoOF_4 之情形時，由於不生成 MoO_2 作為成膜中間物，故而可降低金屬鉬膜中所殘存之氧原子之含量。

【0049】 又，如上所述，於使用 MoOCl_4 之情形時，金屬鉬膜中所殘存之氯原子之含量增大，而於使用 MoOF_4 之情形時，可降低金屬鉬膜中所殘存之氟原子或氯原子之含量，推測其原因在於，與氯相比，氟之原子半徑較小。

【0050】 又，於本發明中，可抑制對基底之損傷，推測其原因在於，與鹵化鉬相比，氧鹵化鉬之氧化力較低，因此對基底素材之反應性較低。

【0051】 於本說明書中，氣體意指氣態，其概念包含常溫常壓下為

氣態之材料、經氣化之固體、經氣化之液體。

於本說明書中，鋁前驅物意指可與還原劑反應而成膜金屬鋁膜之化合物。

【0052】 <<成膜裝置>>

繼而，使用圖式對能夠於本發明之基板之製造方法中使用之成膜裝置之一例進行說明。

圖1係表示能夠於本發明之基板之製造方法中使用之成膜裝置之一例的模式圖。

【0053】 如圖1所示，成膜裝置100具有氣密地構成之處理容器110，於其中配置有用於水平支持作為被處理基板之被處理體(晶圓)112、113、114之載置部111。該載置部111例如包含Ni等不易腐蝕之材料。又，於載置部111及處理容器110之頂壁上連結有加熱機構160，於該加熱機構160上連接有加熱器電源(未圖示)。另一方面，於載置部111之上表面附近設有溫度計(未圖示)，溫度計之信號被傳送至加熱器控制器(未圖示)。而且，加熱器控制器根據溫度計之信號向加熱器電源(未圖示)發送指令，控制加熱機構160之加熱，以將被處理體(晶圓)112、113、114控制為規定溫度。又，載置部111可藉由升降機構(未圖示)進行升降。再者，溫度計可以測定處理容器110之內壁溫度之方式安裝，加熱器控制亦可將處理容器110之壁面控制為規定溫度。

【0054】 鋁前驅物供給部130具有收容作為成膜原料之鋁前驅物之成膜原料槽(未圖示)。於成膜原料槽之周圍設有加熱器(未圖示)，可將成膜原料槽內之成膜原料加熱至適宜之溫度(例如50°C ~ 150°C)，以視需要使鋁前驅物氣化。

【0055】 鉬前驅物供給部130經由閥131、流量調整機構132、配管121、133將鉬前驅物氣體供給至處理容器110內。鉬前驅物氣體可藉由惰性氣體而稀釋。

【0056】 還原劑供給部140具有收容作為成膜原料之還原劑之還原劑槽(未圖示)。於還原劑槽之周圍設有加熱器(未圖示)，可將還原劑槽內之還原劑加熱至適宜之溫度(例如70°C ~ 150°C)，並視需要使還原劑氣化。

【0057】 還原劑供給部140經由閥141、流量調整機構142、配管121、143將還原劑氣體供給至處理容器110內。還原劑氣體可藉由惰性氣體而稀釋。

【0058】 惰性氣體供給部150經由閥151、流量調整機構152、配管121、153將惰性氣體供給至處理容器110內。

【0059】 惰性氣體供給部150還經由閥161、流量調整機構162、配管163將惰性氣體供給至還原劑供給部140內。同樣地，惰性氣體供給部150還經由閥171、流量調整機構172、配管173將惰性氣體供給至鉬前驅物供給部130內。

【0060】 於處理容器110之一側壁上連接有配管121，經由配管121將鉬前驅物氣體、還原劑氣體、惰性氣體供給至處理容器110內。於配管121上設有壓力計122。基於由壓力計122所測定之壓力等，利用流量調整機構132、142、152來控制閥131、141、151，藉此控制鉬前驅物氣體、還原劑氣體、惰性氣體向處理容器110內之供給量。

【0061】 於處理容器110之另一側壁上連接有配管124。配管124經由閥125與真空泵126連接，自與真空泵126連接之配管127進行排氣。藉

由使真空泵126作動而能夠使處理容器110內成為規定之減壓狀態。於配管124上設有壓力計123。基於由壓力計123所測定之壓力等來控制閥125，藉此控制處理容器110內之壓力。

【0062】 成膜裝置100具有對各構成部，具體而言對閥、電源、加熱器、泵等進行控制之控制部(未圖示)。該控制部具有具備微處理器(電腦)之製程控制器、使用者介面、及記憶部(均未圖示)。製程控制器係一種將成膜裝置100之各構成部電性連接進行控制之構成。使用者介面與製程控制器連接，包含為了管理成膜裝置100之各構成部而由操作員進行指令之輸入操作等之鍵盤、及可視化顯示成膜裝置之各構成部之運轉狀況之顯示器等。記憶部亦與製程控制器連接，於該記憶部中儲存有用於藉由製程控制器之控制來實現由成膜裝置100所執行之各種處理之控制程式、或用於根據處理條件使成膜裝置100之各構成部執行規定處理之控制程式即處理方案、或各種資料庫等。處理方案記憶於記憶部中之記憶媒體(未圖示)內。記憶媒體可為硬碟等固定設置者，亦可為CDROM(compact disc read only memory，唯讀光碟)、DVD(Digital Versatile Disc，數位多功能光碟)、快閃記憶體等可攜性者。又，亦可自其他裝置例如經由電氣通訊線路來適當地傳送方案。

【0063】 然後，視需要，根據來自使用者介面之指示等自記憶部叫出規定之處理方案並使製程控制器執行，藉此於製程控制器之控制下由成膜裝置100進行所需之處理。

【0064】 <<成膜工序>>

本發明之具有金屬鉬膜之基板之製造方法包括向基板供給含有鉬前驅物之氣體、及含有還原劑之氣體，於上述基板上成膜金屬鉬膜之成膜工

序。更具體而言，包括向基板供給含有氣態 MoOF_4 之氣體、及含有氣態還原劑之氣體，於上述基板上成膜金屬鉬膜之成膜工序。

【0065】作為基板，如上所述。成膜工序例如使用成膜裝置100來進行即可。

將被處理體(晶圓)112、113、114搬入至處理容器110內，並載置於藉由加熱機構160加熱至規定溫度之處理容器110內之載置部111上，減壓至規定之真空度後，以如下方式藉由CVD(chemical vapor deposition，化學氣相沉積)法或ALD(Atomic Layer Deposition，原子層沉積)法來進行金屬鉬膜之成膜(氣相成膜)即可。

【0066】(藉由化學蒸鍍(CVD)法進行之成膜)

藉由閥之開閉，首先自惰性氣體供給部150將作為沖洗氣體之惰性氣體供給至處理容器110內使壓力上升，並使載置部111上之被處理體(晶圓)112、113、114之溫度穩定。

【0067】於處理容器110內達到規定壓力後，保持自惰性氣體供給部150將惰性氣體供給至處理容器110內之狀態，進而自鉬前驅物供給部130將鉬前驅物氣體供給至處理容器110內，自還原劑供給部140將還原劑氣體供給至處理容器110內。藉此，於被處理體(晶圓)112、113、114之表面沉積由鉬前驅物氣體與還原劑氣體反應所得之產物，從而成膜出金屬鉬膜。

【0068】持續成膜至金屬鉬膜之膜厚達到規定之值後，關閉閥131、141，停止鉬前驅物氣體及還原劑氣體之供給，僅將作為沖洗氣體之惰性氣體供給至處理容器110內，進行處理容器110內之沖洗。至此，藉由CVD法進行之成膜結束。此時之金屬鉬膜之膜厚可藉由成膜時間來

控制。

【0069】 (交替地供給鉬前驅物氣體與還原劑氣體之藉由原子層沉積(ALD)法進行之成膜)

首先，與CVD法之情形同樣地，藉由閥之開閉，首先自惰性氣體供給部150將作為沖洗氣體之惰性氣體供給至處理容器110內使壓力上升，並使載置部111上之被處理體(晶圓)112、113、114之溫度穩定。

【0070】 於處理容器110內達到規定壓力後，保持自惰性氣體供給部150將惰性氣體供給至處理容器110內之狀態，進而自鉬前驅物供給部130將鉬前驅物氣體以短時間供給至處理容器110內，使鉬前驅物吸附於被處理體(晶圓)112、113、114表面上(鉬前驅物氣體供給步驟)，繼而，關閉閥131，停止鉬前驅物氣體之供給，並且藉由自惰性氣體供給部150供給至處理容器110內之惰性氣體來沖洗處理容器110內剩餘之鉬前驅物氣體(沖洗步驟)。

【0071】 繼而，保持自惰性氣體供給部150將惰性氣體供給至處理容器110內之狀態，自還原劑供給部140將還原劑氣體以短時間供給至處理容器110內，使其與吸附於被處理體(晶圓)112、113、114上之鉬前驅物反應(還原劑氣體供給步驟)，繼而，關閉閥141，停止還原劑氣體之供給，並且藉由自惰性氣體供給部150供給至處理容器110內之惰性氣體沖洗處理容器110內剩餘之惰性氣體(沖洗步驟)。

【0072】 藉由以上之鉬前驅物氣體供給步驟、沖洗步驟、還原劑氣體供給步驟、沖洗步驟之1個循環，形成較薄之鉬單位膜。然後，藉由重複該等步驟複數個循環而成膜出所需膜厚之金屬鉬膜。此時之金屬鉬膜之膜厚可藉由上述循環之重複數來控制。

【0073】 於本發明中，使用氣體 MoOF_4 作為鉬前驅物。

於本發明中，作為鉬前驅物，除 MoOF_4 以外，亦可使用 MoOCl_4 、 MoOBr_4 、 MoOI_4 、鹵化鉬、氧鹵化鉬、羰化鉬等其他鉬前驅物，於鉬前驅物100質量%中 MoOF_4 之含量較佳為80質量%以上，更佳為90質量%以上，進而較佳為95質量%以上，尤佳為100質量%。

【0074】 由於 MoOF_4 通常於 25°C 、常壓下為固態，故而較佳為包括對固態 MoOF_4 進行加熱及/或減壓以製備上述氣態 MoOF_4 之 MoOF_4 氣體製備工序。更具體而言，本發明之基板之製造方法較佳為包括： MoOF_4 氣體製備工序，其對固態 MoOF_4 進行加熱及/或減壓以製備氣態 MoOF_4 ；以及成膜工序，其向基板供給含有藉由 MoOF_4 氣體製備工序所獲得之氣態 MoOF_4 之氣體、及含有氣態還原劑之氣體，於上述基板上成膜金屬鉬膜。

【0075】 為了使固態 MoOF_4 成為氣態，例如，將溫度設為較佳為 $50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、更佳為 $90^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 即可。

【0076】 作為還原劑，例如可例舉：氫、單甲基矽烷、二甲基矽烷、三甲基矽烷、單氟矽烷、二氟矽烷、三氟矽烷、矽烷、硼烷、鎳烷、氮、磷、乙矽烷等。該等可單獨使用，亦可併用2種以上。其中，較佳為選自由氫、單甲基矽烷、二甲基矽烷、三甲基矽烷、單氟矽烷、二氟矽烷、三氟矽烷、乙矽烷及矽烷所組成之群中之至少1種，更佳為選自由氫、單甲基矽烷、二甲基矽烷、三甲基矽烷、單氟矽烷、二氟矽烷及三氟矽烷所組成之群中之至少1種，尤佳為選自由氫、單甲基矽烷、二甲基矽烷及三甲基矽烷所組成之群中之至少1種，最佳為氫。

【0077】 關於有時作為還原劑使用之乙矽烷(Si_2H_6)，其活性較高而難以控制成膜反應，有因金屬鉬膜中混入矽原子而導致電阻率變差之顧

慮。另一方面，藉由使用單甲基矽烷、二甲基矽烷、三甲基矽烷、單氟矽烷、二氟矽烷、三氟矽烷等活性較低之氫矽烷系還原劑或氫作為還原劑，能夠成膜出降低了金屬鉬膜中之矽原子之含量之金屬鉬膜。

【0078】 含有鉬前驅物之氣體、含有還原劑之氣體進而亦可含有惰性氣體。再者，於本說明書中，關於供給含有氣態 MoOF_4 之氣體、及含有氣態還原劑之氣體，其概念亦包含如前述之ALD法般分別分開供給 MoOF_4 氣體、還原劑氣體之情形。

【0079】 作為惰性氣體，並無特別限定，只要是不參與鉬前驅物與還原劑之反應之氣體即可，例如可例舉氮氣、氫氣、氬氣等氣體。該等可單獨使用，亦可併用2種以上。其中，較佳為氮氣。

【0080】 氣體之壓力(與基板接觸之氣體之壓力、處理容器內之氣體之壓力)較佳為 $0.1 \text{ Pa} \sim 10 \text{ kPa}$ ，更佳為 $0.1 \text{ Pa} \sim 5 \text{ kPa}$ 。

【0081】 於成膜工序中，基板之溫度較佳為 $25^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ ，更佳為 $300^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ ，進而較佳為 $350 \sim 550^\circ\text{C}$ ，尤佳為 $350^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ ，最佳為 $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 。藉此，有更適宜地獲得本發明之效果之傾向。

又，由於溫度高更易進行成膜反應，故而為了於基板上優先進行成膜反應，較佳為將基板之溫度設定得比處理容器壁之溫度高。

【0082】 於成膜工序中，供給至基板之惰性氣體之量無特別限定。其原因在於，惰性氣體例如會持續供給至處理容器內之狀態穩定。另一方面， MoOF_4 (MoOF_4 氣體)、還原劑(還原劑氣體)之供給至基板之量無特別限定，只要兩者能夠於基板上進行反應即可，於同時供給鉬前驅物氣體與還原劑氣體之情形時， MoOF_4 (MoOF_4 氣體)、還原劑(還原劑氣體)之體積比(MoOF_4 (MoOF_4 氣體)之供給量(體積份)：還原劑(還原劑氣體)之供給量

(體積份))較佳為1：10~1：10000，進而較佳為1：100~1：1000。

【0083】於成膜工序中，於供給至基板之氣體之總量100體積%中， MoOF_4 (MoOF_4 氣體)、還原劑(還原劑氣體)、惰性氣體之合計含有比率較佳為60體積%以上，更佳為80體積%以上，進而較佳為90體積%以上，尤佳為95體積%以上，亦可為100體積%。

【0084】鉬前驅物氣體(MoOF_4 氣體)、還原劑氣體可為各自含有100體積%之氣體，亦可為經惰性氣體等稀釋之氣體。氣體中之鉬前驅物(MoOF_4 氣體)、還原劑之濃度無特別限定，但濃度高更能迅速地形成金屬鉬膜。

【0085】進行成膜工序之時間可視金屬鉬膜之成膜量而適當設定。

【0086】於本發明之基板之製造方法中，於不阻礙本發明之效果之範圍內，可視需要進行除成膜工序、 MoOF_4 氣體製備工序以外之其他工序。

實施例

【0087】以下示出更具體地揭示了本發明之實施方式之實施例。再者，本發明並非僅限定於該等實施例。

【0088】首先，對各評估方法進行說明。

【0089】[基底材料之分析]

根據掃描式電子顯微鏡(SEM)之剖面圖像計測成膜前後之基底材料之膜厚，基於變化量($\Delta d = \text{成膜後之膜厚} - \text{成膜前之膜厚}$)，評估對基底材料之損傷。於變化量超過1 nm之情形時，判斷為有損傷。

【0090】又，利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察成膜後之基板之剖面，以5萬倍觀察基底材料與金屬鉬膜之界面，算出界面之十點平均粗糙

度。再者，十點平均粗糙度係於約 $1.9\ \mu\text{m}$ 之基準長度內，求出自距界面之平均線最高之山頂至第5高之山頂之標高之絕對值之平均值、與自最低之谷底至第5低之谷底之標高之絕對值之平均值的和。

【0091】 [金屬鉬膜之分析]

金屬鉬膜之厚度(成膜量)係根據掃描式電子顯微鏡(SEM)之剖面圖像來計測。

金屬鉬膜中之各原子之含量係藉由二次離子質譜法(SIMS)來測定。

金屬鉬膜之導電率係於 25°C 下藉由四端子法來測定。再者，由於所測定之導電率中亦包含基板表面之TiN之量，因此需減去TiN之量來算出金屬鉬膜之導電率。

【0092】 (金屬鉬膜之成膜)

使用圖1所示之成膜裝置，實施於晶圓基板上之金屬鉬膜之成膜。具體步驟如下。

將晶圓基板載置於處理容器內，於與成膜試驗時同樣之流速($50\sim 100\ \text{mL/分鐘}$)之 N_2 氣體流通下升溫，將基板溫度調整至表1~3所示之成膜溫度。

繼而，於鉬前驅物供給部130中，為了使固態 MoOF_4 成為氣態，將溫度設為 105°C 。

於基板溫度穩定後，使 N_2 氣體亦流通至鉬前驅物供給部130，同時將 MoOF_4 氣體、還原劑氣體供給至處理容器，使 MoOF_4 氣體/還原劑氣體/ N_2 氣體於表1~3所記載之成膜時間之期間內流通至處理容器內，並於以下條件下進行成膜。

處理容器內之氣體之壓力：表1~3所示之成膜壓力

MoOF₄之供給量(體積份)/還原劑之供給量(體積份)：1/250

繼而，於MoOF₄氣體/還原劑氣體/N₂氣體向處理容器內之流通結束後，使處理容器內於N₂氣體流通下降溫至室溫。

作為處理容器，使用Ni製之熱壁型成膜腔室。作為晶圓基板，使用基板之最表面(形成金屬鉬膜之面)之基底材料為Si、SiO₂、TiN、TaN、Ti、Co、Ru或Ta之基板。

再者，於比較例1、2中，將MoOF₄氣體變更為MoO₂Cl₂氣體，並且按照表2所記載之條件實施。同樣地，於比較例3中，將MoOF₄氣體變更為MoOCl₄氣體，並且按照表2所記載之條件實施。同樣地，於比較例4中，將MoOF₄氣體變更為MoF₆氣體，並且按照表2所記載之條件實施。同樣地，於比較例5中，將MoOF₄氣體變更為Mo(CO)₆氣體，並且按照表2所記載之條件實施。又，於實施例11中，按照表3所記載之條件實施。

【0093】 [表1]

	成膜材料			成膜條件			成膜結果						
	Mo前驅物	還原劑	成膜基底	成膜時間[min]	成膜溫度[°C]	成膜壓力[kPa]	基底材料		成膜量[nm]	雜質含量[atoms/cm ³]			
							變化量(Δd)[nm]	平均粗糙度[nm]		C	O	F	Cl
實施例1	MoOF ₄	H ₂	Si	10	450	5	<1	<2	50	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵
實施例2	MoOF ₄	H ₂	SiO ₂	10	450	5	<1	<2	50	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵
實施例3	MoOF ₄	H ₂	TiN	10	450	5	<1	<2	50	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵
實施例4	MoOF ₄	H ₂	TaN	10	450	5	<1	<2	50	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵
實施例5	MoOF ₄	H ₂	Ti	10	450	5	<1	<2	50	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵
實施例6	MoOF ₄	H ₂	Co	10	450	5	<1	<2	50	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵
實施例7	MoOF ₄	H ₂	Ru	10	450	5	<1	<2	50	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵
實施例8	MoOF ₄	H ₂	Ta	10	450	5	<1	<2	50	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵

【0094】 [表2]

	成膜材料			成膜條件			成膜結果						
	Mo前驅物	還原劑	成膜基底	成膜時間 [min]	成膜溫度 [°C]	成膜壓力 [kPa]	基底材料	成膜量 [nm]	雜質含量[atoms/cm ³]				導電率 [S/cm]
							變化量 (Δd)[nm]		C	O	F	Cl	
實施例 3	MoOF ₄	H ₂	TiN	10	450	5	<1	50	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	1.7×10 ⁶
實施例 9	MoOF ₄	H ₂	TiN	10	400	5	<1	30	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	8.2×10 ⁵
實施例 10	MoOF ₄	H ₂	TiN	10	500	5	<1	80	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	1.2×10 ⁶
比較例 1	MoO ₂ Cl ₂	H ₂	TiN	10	400	5	<1	30	<1.0×10 ¹⁵	2.9×10 ²²	<1.0×10 ¹⁵	3.2×10 ¹⁷	6.5×10 ²
比較例 2	MoO ₂ Cl ₂	H ₂	TiN	10	450	5	<1	50	<1.0×10 ¹⁵	2.6×10 ²²	<1.0×10 ¹⁵	3.8×10 ¹⁷	3.4×10 ²
比較例 3	MoOCl ₄	H ₂	TiN	10	450	5	<1	50	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	6.4×10 ¹⁷	9.6×10 ³
比較例 4	MoF ₆	H ₂	TiN	10	450	5	<1	340	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	7.0×10 ¹⁸	<1.0×10 ¹⁵	1.2×10 ⁶
比較例 5	Mo(CO) ₆	H ₂	TiN	10	300	2	<1	120	1.0×10 ²²	1.4×10 ²²	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	5.3×10 ³

【0095】 [表3]

	成膜材料				成膜條件			成膜結果					
	Mo前驅物	還原劑	Mo前驅物供給量/還原劑之供給量	成膜基底	成膜時間 [min]	成膜溫度 [°C]	成膜壓力 [kPa]	基底材料變化量 (Δd) [nm]	成膜量 [nm]	雜質含量 [atoms/cm ³]			
										C	O	F	Cl
實施例 3	MoOF ₄	H ₂	1/250	TiN	10	450	5	<1	50	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵
實施例 11	MoOF ₄	H ₂	1/19	TiN	5	450	2.2	<1	120	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵	<1.0×10 ¹⁵

【0096】 根據表1、3，顯而易見的是，使用 MoOF_4 之成膜對於試驗中所用之所有基底材料，均會抑制對基底之損傷，並且能夠成膜出金屬鉬膜。又，成膜後之基底材料之十點平均粗糙度(以5萬倍觀察金屬鉬膜與基板之最表面之界面時之十點平均粗糙度)為2 nm以下。又，自金屬鉬膜中未檢測出氧原子、氟原子、氯原子，可知成膜出了高純度之膜。

【0097】 根據表2，顯而易見的是，可知與使用 MoOF_4 之情形不同，於使用 MoO_2Cl_2 之情形時，金屬鉬膜中之氧原子之含量非常多。又，於使用 MoOCl_4 之情形時，自金屬鉬膜中檢測出氯原子。

【0098】 綜上可知，於包括向基板供給含有氣態 MoOF_4 之氣體、及含有氣態還原劑之氣體，於上述基板上成膜金屬鉬膜之成膜工序的實施例之具有金屬鉬膜之基板之製造方法中，由於使用 MoOF_4 作為鉬前驅物，故而可製造一種抑制對基底之損傷，並且具有雜質(氧原子、氟原子、氯原子)含量較低之金屬鉬膜之基板。

【符號說明】

【0099】

100:成膜裝置

110:處理容器

111:載置部

112, 113, 114:被處理體(晶圓)

121, 124, 127, 133, 143, 153, 163, 173:配管

122, 123:壓力計

125, 131, 141, 151, 161, 171:閥

126:真空泵

130:鉬前驅物供給部

132, 142, 152, 162, 172:流量調整機構

140:還原劑供給部

150:惰性氣體供給部

160:加熱機構

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種具有金屬鉬膜之基板之製造方法，其包括向基板供給含有氣態 MoOF_4 之氣體、及含有氣態還原劑之氣體，於上述基板上成膜金屬鉬膜之成膜工序。

【請求項2】

如請求項1之基板之製造方法，其中於上述成膜工序中，上述基板之溫度為 $25^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 。

【請求項3】

如請求項1或2之基板之製造方法，其中金屬鉬膜中之氧原子之含量未達 $1.0 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 。

【請求項4】

如請求項1或2之基板之製造方法，其中上述還原劑係選自由氫、單甲基矽烷、二甲基矽烷及三甲基矽烷所組成之群中之至少1種。

【請求項5】

如請求項1或2之基板之製造方法，其中於上述成膜工序中，上述基板之最表面係選自由 Si 、 SiO_2 、 SiN 、 AlO_x 、 HfO_x 、 ZrO_x 、 TiN 、 TaN 、 Ti 、 Co 、 Ru 、 Ta 及 W 所組成之群中之至少1種。

【請求項6】

如請求項1或2之基板之製造方法，其中上述氣體之壓力為 $0.1 \text{ Pa} \sim 10 \text{ kPa}$ 。

【請求項7】

如請求項1或2之基板之製造方法，其包括對固態 MoOF_4 進行加熱及/

或減壓以製備上述氣態 MoOF_4 之 MoOF_4 氣體製備工序。

【請求項8】

如請求項1或2之基板之製造方法，其於上述成膜工序中，同時供給含有氣態 MoOF_4 之氣體、及含有氣態還原劑之氣體。

【請求項9】

如請求項1或2之基板之製造方法，其於上述成膜工序中，交替地供給含有氣態 MoOF_4 之氣體、及含有氣態還原劑之氣體。

【請求項10】

一種具有金屬鉬膜之基板，其中
膜中之氧原子之含量未達 1.0×10^{20} atoms/cm³，
膜中之氟原子之含量未達 1.0×10^{17} atoms/cm³，且
膜中之氯原子之含量未達 1.0×10^{17} atoms/cm³。

【請求項11】

如請求項10之具有金屬鉬膜之基板，其中
膜中之碳原子之含量未達 1.0×10^{17} atoms/cm³。

【請求項12】

如請求項10之具有金屬鉬膜之基板，其中以5萬倍觀察金屬鉬膜與基板之最表面之界面時之十點平均粗糙度為20 nm以下。

【請求項13】

如請求項10之具有金屬鉬膜之基板，其中
膜中之氧原子之含量未達 1.0×10^{15} atoms/cm³，
膜中之氟原子之含量未達 1.0×10^{15} atoms/cm³，且
膜中之氯原子之含量未達 1.0×10^{15} atoms/cm³。

【請求項14】

如請求項13之具有金屬鉬膜之基板，其中
膜中之碳原子之含量未達 1.0×10^{15} atoms/cm³。

【請求項15】

如請求項14之具有金屬鉬膜之基板，其中以5萬倍觀察金屬鉬膜與基板之最表面之界面時之十點平均粗糙度為2 nm以下。

