



SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

の最短距離を結ぶ直線が基板となす角度を θ とした場合に、触媒源が、 $\omega \geq \theta$ を満たす位置に配置されている。このような成膜装置を使用することにより触媒源で発生したラジカルの失活を防いで、原料ガスとラジカルとの反応を効率よく行って所望の膜を形成することができる。

明 細 書

成膜装置及び成膜方法

技術分野

[0001] 本発明は、成膜装置及び成膜方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体デバイス製造分野における成膜技術として、ALD(Atomic Layer Deposition)法が注目されている。

[0003] 通常、ALD法では、原料ガスを真空チャンバー内へ導入した後、原料ガスの前駆体を基板表面に原子層単位で吸着させ(吸着工程)、その状態で反応ガスを導入し、基板表面で前駆体と反応ガスとを反応させて(反応工程)、所望の膜を形成する。この前駆体の吸着工程と、吸着した前駆体と反応ガスとの反応工程とを多数回繰り返す、所望の厚さの膜を形成する。

[0004] ALD法では、上記反応ガスとして、通常の実ガス、プラズマ分解で生成したラジカルやイオンなどが用いられている。しかし、これらを反応ガスとして用いても、所望の特性を有する膜を形成できるほどには、反応ガスと基板上の前駆体との間で十分な反応が生じない。そのため、不純物を多く含んだ膜や、比抵抗の高い膜ができ、また、下地層との密着性も悪いという問題が生じる。

[0005] 上記ALD法と同じく原料ガスと反応ガスとの間の化学反応を利用する成膜方法として、触媒CVD法がある。このCVD法は、反応ガスを触媒体に接触させてラジカルを発生させ、基板上でこのラジカルと原料ガスとを反応させて成膜するというものである(例えば、特許文献1参照)。この方法によれば、大量のラジカルを発生させることができるので、ラジカルと原料ガスとの間で十分な反応が生じる。その結果、不純物が少ない所望の特性の膜を形成できる。また、ラジカルをプラズマによって発生させる場合と異なって、基板上の膜を傷つけるおそれもない。

[0006] そこで、ALD法においても、触媒作用によって生成されたラジカルを反応ガスとして用いることが提案されている。

[0007] しかし、ALD法では、通常、同一の真空チャンバー内でラジカルの発生と原料ガス

の導入とが行われているために、触媒作用によってラジカルを発生させると、ラジカルの発生に用いられる触媒源に原料ガスが付着し、その結果、触媒源と原料ガスとが反応して原料ガス中の金属が触媒源上に成膜するおそれがある。この場合、触媒源に原料ガスが付着しないように、触媒源を原料ガスの導入口から離して設置すると、ラジカルの輸送効率が低下して、すなわちラジカルが輸送中に失活して、所望の特性の膜を形成できない。

[0008] 触媒源に原料ガスが付着しないように構成された成膜装置として、例えば、図1、図2に示すような成膜装置が知られている。これらの成膜装置は、反応ガス供給手段1が接続され、内部に触媒源2が設置された触媒室3と、基板載置台4が設置された成膜室5とからなる。これらの装置は、触媒室3と成膜室5とがラジカル輸送路を介して接続されているから、触媒源2が成膜室5から離れて設置されており、その結果、原料ガスが触媒源に付着しにくくなっている。このラジカル輸送路として、図1の成膜装置では、L字型のラジカル輸送路6が設けられ、図2の成膜装置では、I字型のラジカル輸送路7が設けられている。

[0009] 図1、図2に示した装置を用いてラジカルの輸送効率を以下のようにして調べた。

[0010] 成膜室5内部の基板載置台4上に基板Sを載置し、触媒源2を1750℃まで昇温した。ここで、基板Sとして、熱酸化物膜が形成され、さらにその上に銅酸化物膜が形成された8インチウエハを用いた。

[0011] その後、触媒室3に反応ガス供給手段1から、反応ガスとして H_2 ガスを100sccmで1分間導入し、この H_2 ガスが触媒源2に接触して発生したHラジカルによって、銅酸化物膜が還元されたかどうかを評価し、ラジカルの輸送効率を調べた。

[0012] この評価は、ラジカル照射前後の膜の絶対反射率を測定して行った。これは、銅酸化物膜にラジカルを照射すると、銅酸化物膜は還元されて、銅膜に変換されることに着目し、ラジカル照射後の膜の絶対反射率を測定して、還元の効率、すなわち、どの程度ラジカルが基板Sまで輸送されたかという輸送効率を調べたものである。結果を図3に示した。なお、銅酸化物膜の絶対反射率は9%であり、銅膜の絶対反射率は54%である。

[0013] 図1の成膜装置を用いた場合、ラジカル照射後の膜の絶対反射率は10%であった

(図3の点A参照)。これは、銅酸化物膜の反射率である9%とほぼ同程度であり、発生したラジカルが基板S上の銅酸化物膜まで到達していないことを示す。触媒室3で生成されたラジカルのほとんど全てが、基板Sまで輸送される間に、L字型輸送路6の壁面等に衝突したりして失活してしまったためと思われる。

[0014] 図2の成膜装置を用いた場合、ラジカル照射後の膜の絶対反射率は38%であって(図3の点B参照)、基板Sの中央部のみが還元されていた。これは、発生したラジカルが、基板S上の酸化物膜の中央部には到達したが、基板のその他の部分には到達していないことを示す。触媒室3で生成されたラジカルのほとんどが、I字型輸送路7や触媒室等の壁面に衝突したりして失活してしまったためと思われる。

[0015] このように、従来は、ラジカルが輸送中に失活して、原料ガスと反応するのに十分な量のラジカルが基板上に到達せず、所望の膜を形成できなかった。

特許文献1:特開2000-243712(特許請求の範囲等)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明の課題は、上記従来技術の問題点を解決することにより、触媒源で生成されたラジカルが輸送中に失活することを防止して、原料ガスの前駆体とラジカルとの反応を効率よく行って所望の特性の膜を形成することができる成膜装置及び成膜方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明の成膜装置は、原料ガス供給手段及び基板載置台を備えた成膜室と、反応ガス供給手段及び基板に対向するように設けられた触媒源を備えた触媒室とを有する真空チャンバーからなり、この成膜室と触媒室とが開口部を介して接続されている成膜装置において、基板載置台に載置される基板の周縁部と開口部の周縁部との最短距離を結ぶ直線が基板となす角度を ω とし、基板の周縁部と触媒源の縁部から一定の距離中心に向かった位置との最短距離を結ぶ直線が基板となす角度を δ とした場合に、触媒源が、 $\omega \geq \delta$ を満たす位置に配置されていることを特徴とする。

[0018] 一定の距離とは、触媒源の長さの0~35%をいう。基板の周縁部と触媒源の縁部との最短距離を結ぶ直線より内側が、触媒源で発生したラジカルの主要な輸送路にな

る。そのため、上記の角度条件 $\omega \geq \delta$ をみたす場合には、ラジカルの主要な輸送路のほとんどが真空チャンバーの内壁等によって阻まれることがなく、反応に必要な最低量のラジカルが基板に到達できる。

[0019] 本発明の成膜装置の好ましい態様は、上記触媒源の縁部からの一定の距離が0である場合である。すなわち、原料ガス供給手段及び基板載置台を備えた成膜室と、反応ガス供給手段及び基板に対向するように設けられた触媒源を備えた触媒室とを有する真空チャンバーからなり、この成膜室と触媒室とが開口部を介して接続されている成膜装置において、基板載置台に載置される基板の周縁部と開口部の周縁部との最短距離を結ぶ直線が基板となす角度を ω とし、基板の周縁部と触媒源の縁部との最短距離を結ぶ直線が基板となす角度を θ とした場合に、触媒源が、 $\omega \geq \theta$ 、好ましくは $\omega > \theta$ を満たす位置に配置されている場合である。

[0020] $\omega \geq \theta$ を満たす位置に触媒源が設置されていれば、触媒源で発生したラジカルは、真空チャンバーの内壁等で失活することなく、基板まで輸送され、基板に吸着している前駆体の全てと反応して所望の特性の膜を形成することができる。

[0021] このように、 $\omega \geq \delta$ 又は $\omega \geq \theta$ という角度条件を満たせば、反応に必要な量のラジカルが基板まで失活することなく到達し、所望の特性を有する膜を形成できるので、従来技術のように必ずしも触媒源を基板より大きくする必要はない。

[0022] また、前記成膜室内に、中央に開口を有する原料ガス供給用のシャワーノズルを設置して、基板の周縁部とシャワーノズルの開口の縁部との最短距離を結ぶ直線が基板となす角度を ϕ とし、基板の周縁部と触媒源の縁部との最短距離を結ぶ直線が基板となす角度を θ とした場合に、シャワーノズルが、 $\phi \geq \theta$ を満たす位置に配置されることが好ましい。この角度関係を満たす場合には、発生したラジカルがシャワーノズルに衝突して失活することなく基板まで輸送されるからである。

[0023] 前記触媒源と基板との距離が、基板径の0.5－1.5倍の範囲になるように構成されることが好ましい。0.5倍未満であれば、原料ガスが触媒源と反応してしまい、1.5倍を超えれば、ラジカル効果が薄れて所望の膜を形成できないからである。

[0024] 前記触媒源が、螺旋状の高融点金属ワイヤーから構成されることが好ましい。螺旋状のワイヤーを用いると、直線状のワイヤーを用いる場合よりも反応ガスと接触する面

積が増えるために、ラジカルが効率よく大量に発生し、所望の特性の膜を形成できるからである。さらに、前記高融点ワイヤーが、熱でたわまないようにすることが好ましい。たわむと、高融点ワイヤー同士が接触しまたは高融点ワイヤーと本装置の他の部品とが接触し、電氣的にショートしてしまうという問題が生じるからである。たわまないためには、例えば、高融点ワイヤーを湾曲しないように適度の引張り力で保持して配置し、触媒源を構成する。高融点ワイヤーを湾曲して設置すると、熱でたわみやすいからである。

[0025] 前記開口部には、穴の開いた隔壁を設けてもよく、この場合、前記隔壁の穴の総断面積が、隔壁の横断面積の50%以上であることが好ましい。ラジカルの失活を防ぐためである。また、この開口部には触媒源に原料ガスが付着することを防止すべく、開口部にアイソレーションバルブやシャッターを設けることが好ましい。

[0026] 前記成膜室の底部に真空排気手段を設けてもよい。底部に設けることで、発生したラジカルが基板方向へ誘導されやすく、効率よくラジカルを基板まで輸送することができるからである。

[0027] 本発明の成膜装置は、触媒室内の温度を一定に保つべく、前記触媒室の内部又は外部に冷却手段を備えることが好ましい。

[0028] また、本発明の成膜方法は、上記成膜装置を用いて成膜することを特徴とする。

発明の効果

[0029] 本発明の成膜装置によれば、触媒源で生成されたラジカルが輸送中に失活することを防止して、ラジカルと原料ガスとの反応を効率よく行って所望の特性を有する膜を形成することができるという効果を有する。

発明を実施するための最良の形態

[0030] はじめに本発明の成膜装置の概略構成図を図4に示す。

[0031] 本発明の成膜装置は、真空排気手段41を有する真空チャンバー42からなる。

[0032] この真空チャンバー42は、原料ガス供給手段43を有する成膜室44と、反応ガス供給手段45を有する触媒室46とからなる。

[0033] 前記成膜室44内には、その底部に基板Sを載置するための基板載置台441が設けられている。

- [0034] そして、成膜室44は、その側壁に原料ガス導入口442を有する。この原料ガス導入口442から、原料ガス供給手段43によって供給された原料ガスを配管431を通じて成膜室44に導入する。
- [0035] この原料ガスの導入は、単管ノズルで行ってもよいが、基板S上に均一に原料ガスの前駆体を吸着することができるように、図4に示すようなシャワーノズル443を触媒室46と成膜室44との間の開口部47より下方に設けても良い。この場合のシャワーノズル443は、真空チャンバー42内部のラジカルの輸送路を妨げることをないように、中央に開口444を有する。
- [0036] 成膜室44と触媒室46とは、開口部47を介して接続されている。図4においては、開口部47の直径と触媒室46の内径とが同一であるが、開口部47の直径を触媒室46の内径より小さくしてもよい。例えば、図6に示すように、開口部47の周縁部に成膜室44と触媒室46とを隔てる仕切り部材51を設けて、開口部47の直径を調節すればよい。なお、この仕切り部材は真空チャンバーと一体となってもよい。
- [0037] 前記触媒室46は、発生したラジカルの失活を防止すべく、その内壁を石英やアルミナなどで被覆することが好ましく、その上壁には反応ガス導入口461が設けられている。反応ガス導入口461と反応ガス供給手段45とは、配管451で接続されており、反応ガス供給手段45から供給された反応ガスは、配管451を通じて触媒室46内に導入される。
- [0038] また、触媒室46内には、成膜室44に載置される基板Sと対向する位置に触媒源48が設けられている。なお、この触媒源48は、反応ガスの導入経路に対し垂直に設置され、反応ガスが垂直に触媒源に接触されるように構成されていることが好ましい。
- [0039] 触媒源48について、図5を参照して説明する。なお、図5において、図4と同じ構成要素には同じ参照符号を付けてある。
- [0040] 基板載置台441に載置される基板Sの周縁部と開口部47の周縁部との最短距離を結ぶ直線が基板となす角度を ω とし、基板の周縁部と触媒源48の縁部から一定の距離 x だけ中心に向かった位置との最短距離を結ぶ直線が基板となす角度を δ とした場合に、触媒源が、 $\omega \geq \delta$ を満たす位置に配置されている。この場合、 ω 、 δ はそれぞれ、各直線が基板の内径方向となす角度をいう。

- [0041] 触媒源48の好ましい設置態様について、図6を参照して説明する。なお、図6において、図4と同じ構成要素には同じ参照符号を付けてある。この態様は、図5における一定の距離 x を0とした場合であり、基板Sの周縁部と開口部47の周縁部との最短距離を結ぶ直線が基板Sとなす角度を ω とし、基板の周縁部と触媒源48の縁部との最短距離を結ぶ直線が基板となす角度を θ とした場合に、触媒源が、 $\omega \geq \theta$ 、好ましくは $\omega > \theta$ を満たす位置に配置されるものである。 $\omega > \theta$ を満たす位置に触媒源を設置することが好ましいのは、 $\omega = \theta$ の場合には、触媒室46の内壁Aなどにラジカルが衝突して失活する可能性があるからである。この場合、 θ は直線が基板の内径方向となす角度をいう。
- [0042] この角度関係 $\omega \geq \theta$ は、基板S上の全ての位置から触媒源が見えるように、基板の周縁部の全ての点において成立していることが好ましい。例えば、開口部47の径が触媒室46の内径と等しいときは、触媒室46の内壁Aの周縁部a(すなわち、開口部47の周縁部)と基板Sの周縁部との最短距離を結ぶ直線L1が基板となす角度を ω とする。また、開口部47の直径が触媒室46の内径より小さい場合、言い換えると、開口部の周縁部に設けられた仕切り部材51により成膜室44と触媒室とが分離されている場合には、この仕切り部材の周縁部a'(すなわち、開口部の周縁部)と基板Sの周縁部との最短距離を結ぶ直線L2が基板となす角度 ω' を角度 ω とする。
- [0043] いずれの場合においても、上記した $\omega \geq \delta$ 又は $\omega \geq \theta$ という角度関係が成立していなければならない。真空チャンバー42がどのような形状を持っていたとしても、また、開口部47がどのような形状であっても、これらを満たしていなければ、発生したラジカルが真空チャンバーの内壁等によって失活してしまうからである。
- [0044] 成膜室44内部にシャワーノズル443を設置した場合について、図7を参照して説明する。なお、図7において、図4と同じ構成要素には同じ参照符号を付けてある。基板Sの周縁部とシャワーノズル443の中央に設けられた開口444の周縁部bとの最短距離を結ぶ直線が基板となす角度を ϕ とし、基板の周縁部と触媒源48の縁部との最短距離を結ぶ直線が基板となす角度を θ とした場合に、シャワーノズルが $\phi \geq \theta$ を満たす位置に配置されなければならない。この角度関係を満たさなければ、触媒源で発生したラジカルが、シャワーノズル443に衝突し失活してしまうからである。上記角

度条件は、好ましくは $\phi > \theta$ である。 $\phi = \theta$ の場合、ラジカルが、開口443の側壁Bに衝突し、失活してしまう可能性があるからである。

- [0045] この触媒源48は、高融点金属ワイヤーを一つ以上組み合わせて構成される。高融点金属としては、例えば、タングステン、モリブデン、ジルコニウム、タンタル、レニウム、オスミウム、イリジウムがあげられる。この高融点金属ワイヤーは、直線ワイヤーでもよいが、図8に示すような螺旋状に巻かれたものが好ましい。
- [0046] この組み合わせの形状は、特に制限はない。たとえば、高融点金属ワイヤー81を複数本用いて多角形状に並べてもよく、さらに、その内部に高融点金属ワイヤーを適宜の本数組み合わせて、触媒源48の表面積を増大させてもよい。また、高融点金属ワイヤー81をメッシュ状に組み合わせたものでもよい。図8では、高融点金属ワイヤー81を8本もちいて八角形状に並べ、その内部に高融点金属ワイヤーを4本組み合わせ、さらにその内部に高融点金属ワイヤーを4本組み合わせて四角形を形成している。なお、これらの高融点ワイヤー81は、熱でたわまないように設置することが好ましい。
- [0047] この触媒源48は、電源(図示せず)に接続されており、電源を動作させ、触媒源に直流電流または交流電流を流すと、触媒源が高温に発熱するように構成されている。また、この触媒源48の温度を一定に保つべく、電流電圧をモニターし、フィードバックする制御機構(図示せず)が触媒源に設けられている。この触媒源48からの放熱により触媒室46は温度上昇することから、触媒室内の温度を一定に保つべく、冷却手段(図示せず)が触媒室の外部または内部に設けられていることが好ましい。
- [0048] 触媒源48と基板Sとの距離は、基板径の0.5～1.5倍以内の範囲になるように構成されることが好ましい。この距離を、絶対的な距離で設定せず、基板径を基準とした相対的な距離で設定したのは、ラジカルの流れ方が、基板径の大きさに対して常に一定になるようにするためである。
- [0049] 上記条件を満たして触媒源48を設置した場合には、ラジカルが輸送中に失活せずに反応に十分な量が基板Sまで達して、所望の特性の膜を形成することができる。
- [0050] また、触媒室46は、原料ガスが触媒室内に拡散し、触媒源48に付着するのを防止するためにパージガス供給手段(図示せず)を備えていることが好ましい。

- [0051] 触媒室46と成膜室44との間の開口部47に、シャワーノズルのような穴のあいた隔壁を設けてもよい。この隔壁は、ラジカルの失活を効果的に防止すべく、石英やアルミナで覆われていなければならない。この隔壁の穴の総断面積は、隔壁の横断面積の半分以上でなければならない。半分未満であると、ラジカルの大部分が隔壁にぶつかって失活してしまい、反応に必要な量のラジカルが基板に到達せず、所望の特性の膜を形成できないからである。
- [0052] さらに、この開口部47には、原料ガスが触媒室46に拡散しないようにシャッターやアイソレーションバルブを設けてもよい。アイソレーションバルブとしては、ゲートバルブを用いることが好ましい。
- [0053] 真空排気手段41は、図4では成膜室44の側壁に設けたが、成膜室44の底部に設けてもよい。
- [0054] 以下、本発明の成膜装置を用いた成膜方法について図4を参照して説明する。
- [0055] 本成膜装置を用いて、以下のように成膜前の前処理を行うこともできる。
- [0056] はじめに、基板載置台441上に基板Sを載置し、触媒源48に通電して発熱させる。この触媒源48への投入電力は、例えば、直流電圧13.0V、14.0Aに設定されており、これによって触媒源の温度は、約1700℃に昇温する。この温度を保った状態で、反応ガス供給手段45から触媒室48内部に反応ガスを200sccmで1分間供給する。同時に成膜室44の真空排気手段41により排気を行い、真空チャンバー42内の圧力を1～60Paの範囲にする。
- [0057] ここで、反応ガスとしては、 H_2 ガス、 SiH_4 ガス、 NH_2NH_2 ガス、 NH_3 ガス、 H_2O ガス等のようなH原子含有ガスを用いることができ、これらを単独で用いても、複数で用いてもよい。
- [0058] 反応ガスが触媒源48に接触してラジカルが生成され、このラジカルが、基板Sの表面に残留している金属酸化物を還元し、清浄な金属面を露出させる。たとえば、反応ガスが H_2 ガスである場合には、Hラジカルが生成され、反応性ガスが NH_3 ガスである場合には、 NH や NH_2 等のラジカルが生成される。
- [0059] ラジカルは、非常に反応性に富んでいて還元性が高く、基板温度が200℃以下でも基板表面の金属酸化物や、フッ化物、または炭化物などを容易に還元し、清浄な

表面を露出させることができる。これにより、原料ガスの前駆体の核発生頻度や、得られた膜と下地層との密着性を改善することができる。

[0060] 上記前処理により、基板Sの洗浄だけでなく、真空チャンバー42内部の洗浄をすることもできる。

[0061] 続いて、上記前処理を行った基板Sに本装置を用いて成膜する方法について説明する。

[0062] 前処理用に使用していた反応ガスの供給を止めた後、基板載置台441の温度を上げて、基板の温度を200℃～300℃の範囲に昇温させる。基板の温度が安定した後、パージガスを触媒室46に導入する。ここで、パージガスとしては、Ar、Xe等の希ガスや、N₂等の不活性ガスを用いることができる。

[0063] その後、パージガスを導入しながら、原料ガスを0.5g/minで成膜室44内に導入し、原料ガスの前駆体を基板Sに吸着させる。ここで、原料ガスの原料は、有機系金属化合物であれば特に制限はなく、所望の膜の種類・性質に応じて選択でき、たとえば、Ta[NC(CH₃)₂CH₂]₅[N(CH₂)₂]₃ (TIMATA)、ペンタジメチルアミノタンタル(PDMAT)、tert-アミルイミドトリス(ジメチルアミド)タンタル(TAIMATA)、ペンタジエチルアミノタンタル(PEMAT)、tert-ブチルイミドトリス(ジメチルアミド)タンタル(TBTDDET)、tert-ブチルイミドトリス(エチルメチルアミド)タンタル(TBTEMT)、TaX₅ (X:フッ素、塩素、臭素及びヨウ素から選ばれたハロゲン原子)を使用することができる。

[0064] 10秒間原料ガスを導入したところで、原料ガスを停止する。パージガスはそのまま導入し続けて、残留している原料ガスを排気する。原料ガスを完全に排出した後、パージガスの導入を停止する。

[0065] 次に、反応ガスを反応ガス導入口461から200sccmで10秒間導入する。反応ガスとしては、上記したH原子含有ガスを用いることができ、これらはいずれか単独で用いても、2種以上を同時に用いてもよい。

[0066] 導入した反応ガスが触媒源48に接触し、ラジカルを生成する。この生成したラジカルが、基板表面に吸着した前駆体と反応して、膜を形成する。例えば、TIMATAを原料とした場合にはTa_xN_x膜が形成される。

[0067] 上記工程を多数回繰り返して、所望の厚さの膜を得ることができる。

[0068] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1

[0069] 図9に示した成膜装置を用いて、開口部47の大きさを変化させた場合のラジカルの輸送効率について調べた。本成膜装置は、開口部47に仕切り部材51を設けてある。この仕切り部材51の大きさを変化させて開口部47の大きさを変えることにより、基板Sの周縁部と開口部47の周縁部との最短距離を結ぶ直線が触媒源48と交わった点と、触媒源の縁部との距離 y を変化させることが可能である。触媒源48を構成する高融点ワイヤー81はタングステンからなり、その長さ z は100mmである。なお、図9において、図4と同じ構成要素には同じ参照符号を付けてある。

[0070] 上記の構成を有する装置の仕切り部材51の大きさを変化させることにより触媒源からの距離 y を0、35、40、45mmに変えて、それぞれの場合において以下のようにラジカルを生成して還元処理を行った。

[0071] まず、基板Sとして、熱酸化物膜が形成され、さらにその上に銅酸化物膜が形成された8インチウエハを基板載置台441に載置し、次いで触媒源48に通電して発熱させた。この触媒源48への投入電力を直流電圧13.0V、14.0Aに設定し、これによって、触媒源48の温度を1700～1800℃になるようにした。この温度を保った状態で、反応ガス供給手段から触媒室46内部に反応ガスとして H_2 ガスを200sccmで1分間供給した。同時に成膜室44の真空排気手段により排気して真空チャンバー42内の圧力を10Paにした。供給された H_2 ガスは触媒源48と接触しHラジカルを生成した。このラジカルによって基板S上の銅酸化物膜が還元されたか否かを、基板S上の各点で相対反射率を測定して評価した。結果を図10に示した。

[0072] 図10において、横軸は、ラジカル照射後の基板S上の膜の測定箇所と基板Sの中心との距離を示している。縦軸は、銅膜の反射率を100%とした場合のラジカル照射後の膜の相対反射率を示す。

[0073] 図10によれば、距離 y が0mmの場合には、還元された銅酸化物膜の相対反射率は、基板上の全ての点において100%であり、銅膜の反射率と同じだった。距離 y が

35mmの場合、すなわち、触媒源の端部からの距離 y が触媒源の長さの35%である場合には、基板の中央部から45mm以下の位置であれば、相対反射率は100%であり、銅膜の反射率と同じだったが、基板の中央部から45mmを超えた位置では、相対反射率は100%未満であった。また、距離 y が40、45mmの場合には、基板上の全ての点において相対反射率は100%未満であり、基板の中心から距離が離れるに従って相対反射率が急激に減少した。

- [0074] このことから、触媒源の端部からの距離 y が触媒源の長さの35%以内であれば成膜に必要な量のラジカルが失活せずに基板に到達できることがわかった。

実施例 2

- [0075] 図4に示した成膜装置であってシャワーノズル443を有していないものを用いて、ラジカルの輸送効率を調べた。本成膜装置は、開口部47の径が触媒室46の内径と一致するものである。基板Sとして、熱酸化物膜が形成され、さらにその上に銅酸化物膜が形成された8インチウェハーを用いた。この基板Sを基板載置台441に設置した。基板Sの周縁部と開口部47の周縁部との最短距離を結ぶ直線が基板となす角度 ω は、約80度であった。

- [0076] 触媒源48は、ワイヤー直径0.5mm、長さ350mmのタングステンからなる高融点金属ワイヤー81を、図8のように正八角形になるよう8本配置し、その中に正四角形を形成するようにワイヤー直径0.5mm、長さ300mmの高融点金属ワイヤー81を4本、さらにその中に正四角形を形成するように直径0.5mm、長さ300mmの高融点金属ワイヤー81を4本配置したものを用いた。この触媒源48を基板Sに対向し、かつ基板から400mmのところ設置した。基板Sの周縁部と触媒源48の縁部との最短距離を結ぶ直線が基板となす角度 θ は、80度であった。したがって、当該装置は $\omega \geq \theta$ の角度関係を満たした。

- [0077] 上記の構成を有する装置の触媒源48に通電して発熱させた。この触媒源48への投入電力は直流電圧13.0V、14.0Aに設定し、これによって触媒源48の温度は、1700~1800℃になるようにした。この温度を保った状態で、反応ガス供給手段45から触媒室46内部に反応ガスとして H_2 ガスを200sccmで1分間供給した。同時に成膜室44の真空排気手段41により排気して真空チャンバー42内の圧力を10Paに

した。

[0078] H_2 ガスは触媒源48に接触してHラジカルを生成した。このラジカルは、ラジカル輸送路を通して基板Sの表面に達して銅酸化物膜を還元した。結果を図3に示す。

[0079] 図3によれば、ラジカル処理後の膜の絶対反射率が、熱酸化物膜を有する基板S上に形成された銅膜の絶対反射率である54%に一致した(図3の点C参照)。これは、発生したラジカルにより、基板上の銅酸化物膜がすべて還元されて銅膜が得られたことを示していた。このことから、本発明の成膜装置を用いれば、ラジカルが、輸送中に失活することなく効率よく基板S上に照射されたことがわかった。

実施例 3

[0080] 図4で示した成膜装置を用いて、 TaN_x 膜の形成を行い、その膜質特性を評価した。なお、実施例1と同一の8インチウエハーを基板Sとして使用した。

[0081] 最初に、基板Sを成膜室44に搬送し、基板載置台441上に載置した。基板載置台441の温度は250°Cに設定した。基板温度を安定させたところで、触媒室46にパージガスとして N_2 ガスを200sccm導入した。

[0082] パージガス導入から5秒後、原料ガスとしてTIMATAをシャワーノズル443を介して0.5g/min導入した。

[0083] 原料ガスの前駆体を基板S上に吸着させた後、原料ガスの導入を停止した。

[0084] 触媒室44から導入されていたパージガスの導入を、原料ガス導入停止から数秒後に停止した。

[0085] ついで、触媒室46に反応ガスとして H_2 ガスを200sccm導入し、触媒源48に接触させてHラジカルを生成させ、基板S上に吸着していた前駆体と反応させて膜を形成した。導入から10秒後、 H_2 ガスの導入を停止した。

[0086] 上記工程を200回繰り返して得た膜厚18nmの TaN_x 膜の比抵抗を測定して図11に示した。また、比較例として、図1、図2のような $\omega \geq \theta$ を満たさない構造を有する各成膜装置を用いた以外は全て同一条件で形成した場合の TaN_x 膜の比抵抗を測定して、同じく図11に示した。

[0087] 図1、図2のような構造を有する成膜装置で成膜した TaN_x 膜の比抵抗は、 $10^6(\mu\Omega \cdot cm)$ 程度であり(図11の点A、B参照)、これは、触媒源48で生成されたラジカル

が輸送路で失活したため、基板まで到達できなかった結果、絶縁物に近い膜になっていたものと考えられる。

- [0088] 一方、本発明の成膜装置を用いて成膜したTaN_x膜の比抵抗は800($\mu \Omega \cdot \text{cm}$)程度であり(図11の点C参照)、図1、図2の装置で形成された膜に比べてきわめて比抵抗が低かった。これは、本装置の場合、生成されたラジカルを効果的に基板上まで輸送させ、基板上に吸着した前駆体とラジカルが十分に反応した結果、比抵抗のきわめて低い膜が形成されたものと考えられる。

産業上の利用可能性

- [0089] 本発明の成膜装置及び成膜方法によれば、触媒作用によって得られたラジカルを失活せずに効率よく基板まで輸送することができるので、所望の膜を形成できる。そのため、本発明は、半導体デバイス分野の薄膜形成プロセスに適用可能である。

図面の簡単な説明

- [0090] [図1]L字型のラジカル輸送路を設けた成膜装置を模式的に示す構成図。
[図2]I字型のラジカル輸送路を設けた成膜装置を模式的に示す構成図。
[図3]ラジカル照射後の膜の絶対反射率を示すグラフ。
[図4]本発明の成膜装置の実施態様を模式的に示す構成図。
[図5]本発明の成膜装置に用いられる触媒源の設置位置を説明するための模式的構成図。
[図6]本発明の成膜装置に用いられる触媒源の好ましい設置位置を説明するための模式的構成図。
[図7]本発明の成膜装置に用いられるシャワーノズルの設置位置を説明するための模式的構成図。
[図8]本発明の成膜装置に用いられる触媒源の形状を模式的に示す構成図。
[図9]本発明の成膜装置の別の実施態様を模式的に示す構成図。
[図10]図9の成膜装置を用いて発生したラジカル照射後の膜の相対反射率を示すグラフ。
[図11]図1、2、4の各装置を用いて得られたTaN_x膜の比抵抗 ρ ($\mu \Omega \cdot \text{cm}$)を示すグラフ。

符号の説明

[0091]	41	真空排気手段	42	真空チャンバー
	43	原料ガス供給手段	44	成膜室
	45	反応ガス供給手段	46	触媒室
	47	開口部	48	触媒源
	S	基板		

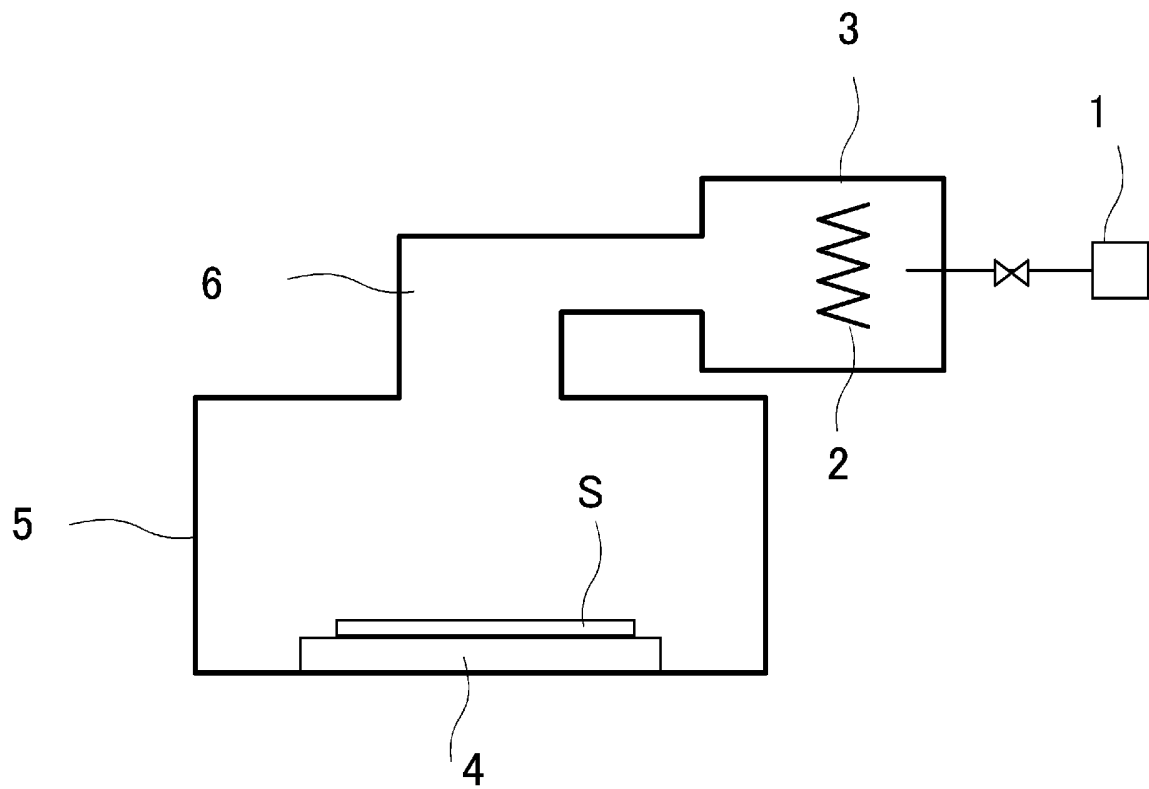
請求の範囲

- [1] 原料ガス供給手段及び基板載置台を備えた成膜室と、反応ガス供給手段及び基板に対向するように設けられた触媒源を備えた触媒室とを有する真空チャンバーからなり、この成膜室と触媒室とが開口部を介して接続されている成膜装置において、基板載置台に載置される基板の周縁部と開口部の周縁部との最短距離を結ぶ直線が基板となす角度を ω とし、基板の周縁部と触媒源の縁部から一定の距離中心に向かった位置との最短距離を結ぶ直線が基板となす角度を δ とした場合に、触媒源が、 $\omega \geq \delta$ を満たす位置に配置されていることを特徴とする成膜装置。
- [2] 前記一定の距離が、触媒源の長さの0～35%であることを特徴とする請求項1記載の発明。
- [3] 原料ガス供給手段及び基板載置台を備えた成膜室と、反応ガス供給手段及び基板に対向するように設けられた触媒源を備えた触媒室とを有する真空チャンバーからなり、この成膜室と触媒室とが開口部を介して接続されている成膜装置において、基板載置台に載置される基板の周縁部と開口部の周縁部との最短距離を結ぶ直線が基板となす角度を ω とし、基板の周縁部と触媒源の縁部との最短距離を結ぶ直線が基板となす角度を θ とした場合に、触媒源が、 $\omega \geq \theta$ を満たす位置に配置されていることを特徴とする成膜装置。
- [4] 前記触媒源と基板との距離が、基板径の0.5～1.5倍の範囲になるように構成されていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の成膜装置。
- [5] 前記触媒源が、螺旋状の高融点金属ワイヤーから構成されることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の成膜装置。
- [6] 前記高融点ワイヤーが、熱によってたわまないように設置されることを特徴とする請求項5記載の成膜装置。
- [7] 前記開口部に、穴の開いた隔壁を設けることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の成膜装置。
- [8] 前記隔壁の穴の総断面積が、隔壁の横断面積の50%以上であることを特徴とする請求項7記載の成膜装置。
- [9] 前記成膜室内に、中央に開口を有する原料ガス供給用のシャワーノズルを設置し、

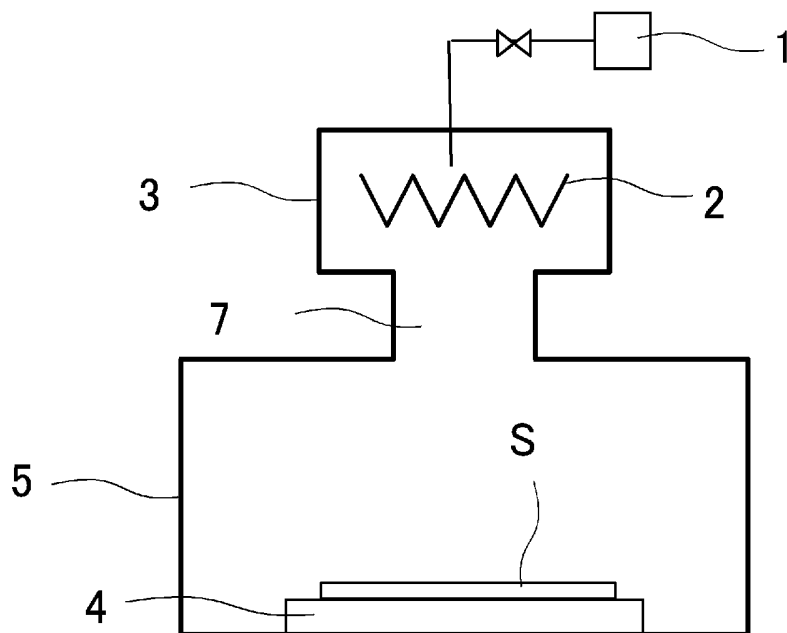
基板の周縁部とシャワーノズルの開口の縁部との最短距離を結ぶ直線が基板となす角度を ϕ とし、基板の周縁部と触媒源の縁部との最短距離を結ぶ直線が基板となす角度を θ とした場合に、シャワーノズルが、 $\phi \geq \theta$ を満たす位置に配置されることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の成膜装置。

- [10] 前記成膜室の底部に真空排気手段を設けたことを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の成膜装置。
- [11] 前記触媒室の内部又は外部に冷却手段を備えたことを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の成膜装置。
- [12] 前記開口部にアイソレーションバルブを設けたことを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の成膜装置。
- [13] 前記アイソレーションバルブが、ゲートバルブであることを特徴とする請求項12記載の成膜装置。
- [14] 前記開口部にシャッターを設けたことを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の成膜装置。
- [15] 請求項1～14のいずれかに記載の成膜装置を用いて成膜する方法。

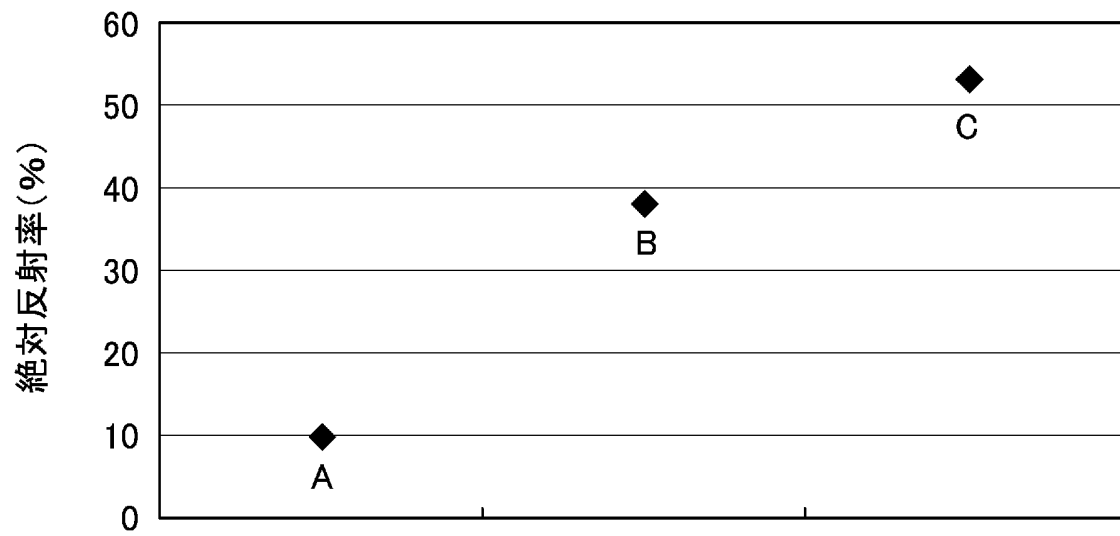
[図1]



[図2]



[図3]

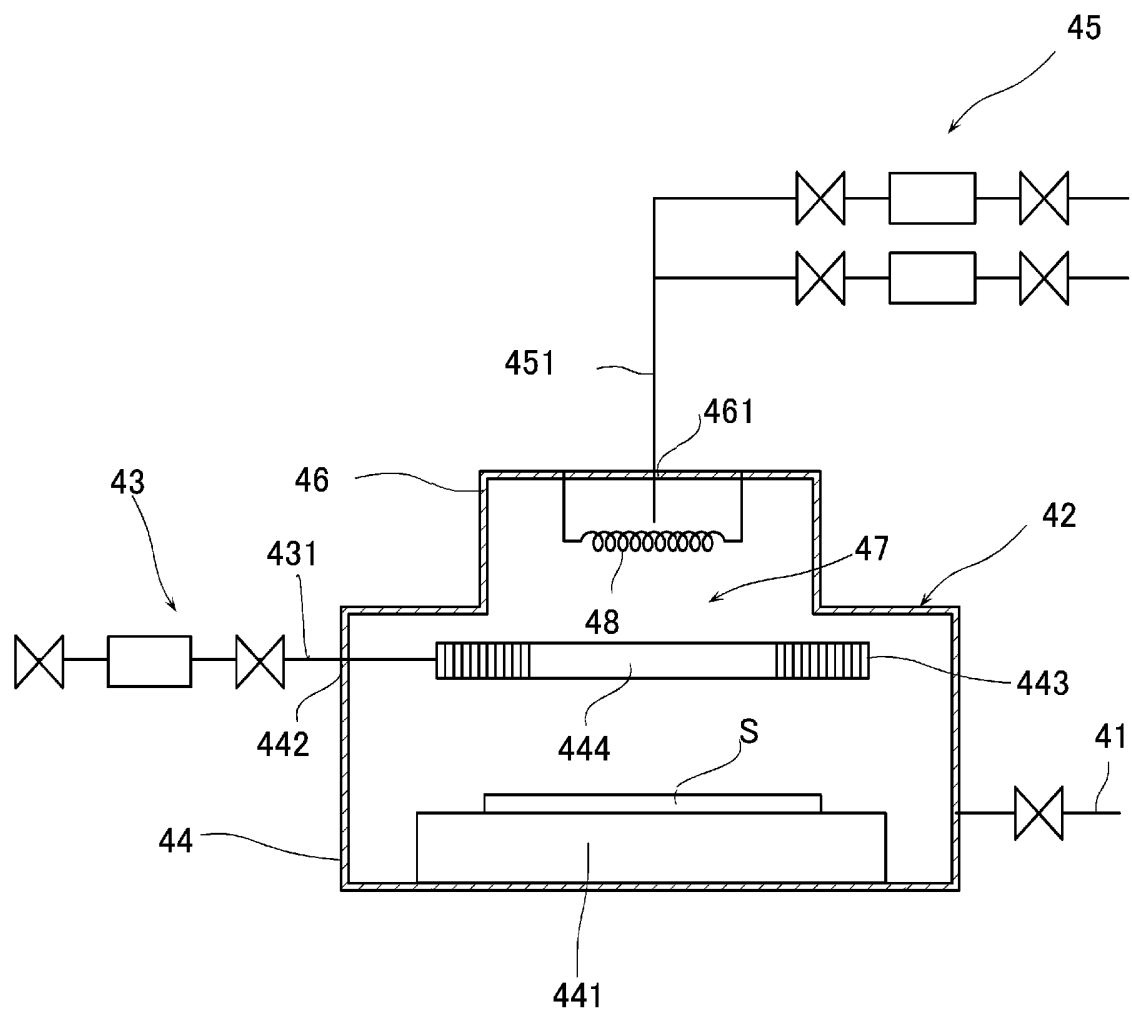


A : 図1の成膜装置を用いた場合の膜の絶対反射率(%)

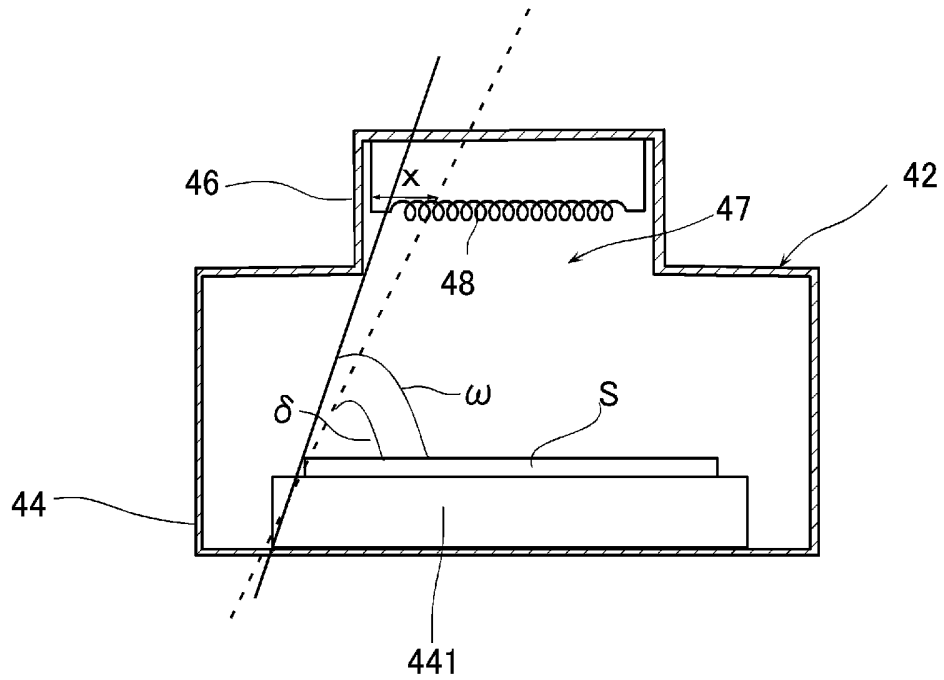
B : 図2の成膜装置を用いた場合の膜の絶対反射率(%)

C : 図4の成膜装置を用いた場合の膜の絶対反射率(%)

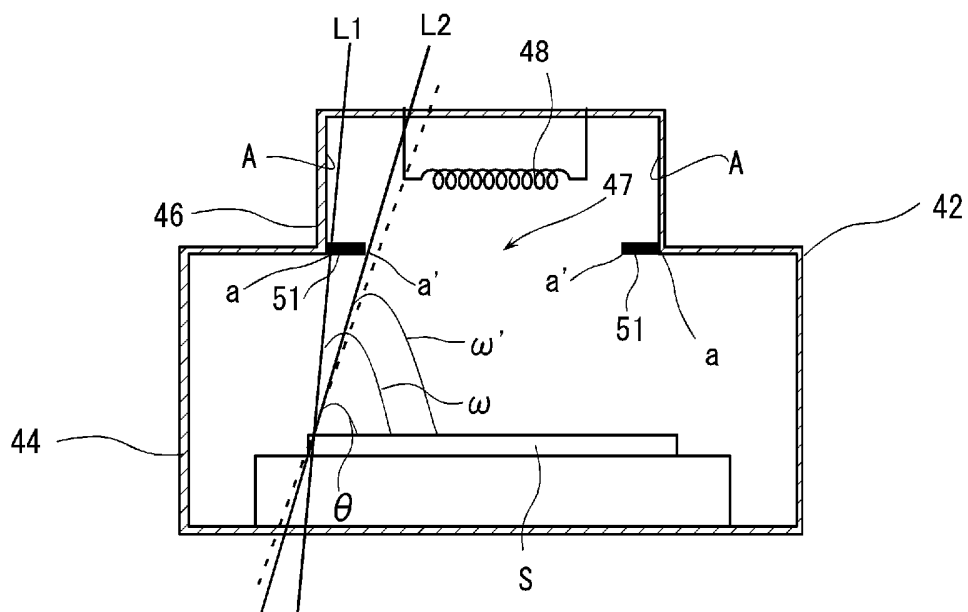
[図4]



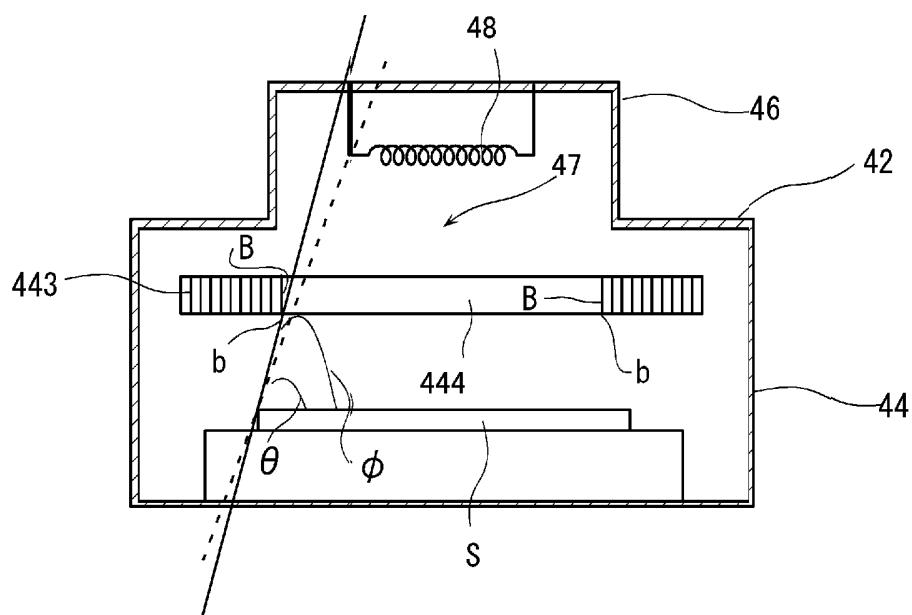
[図5]



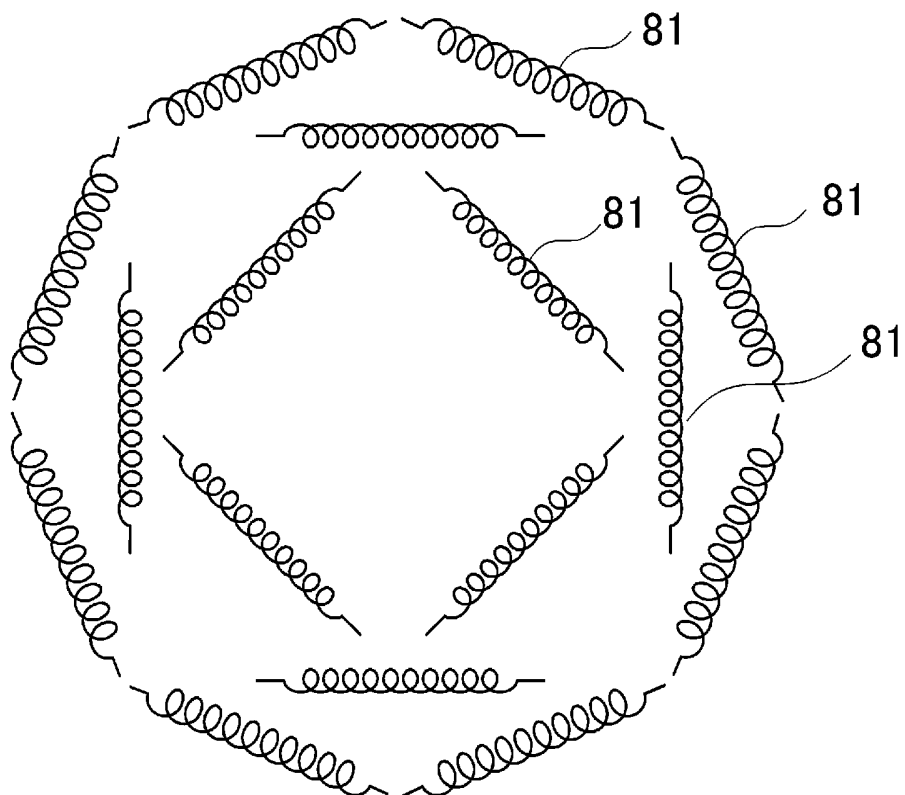
[図6]



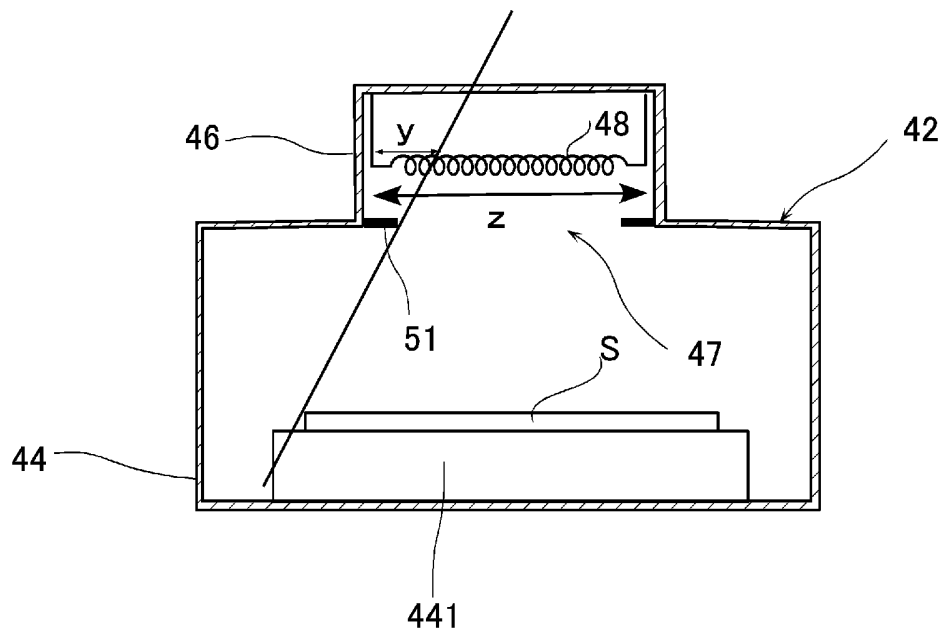
[図7]



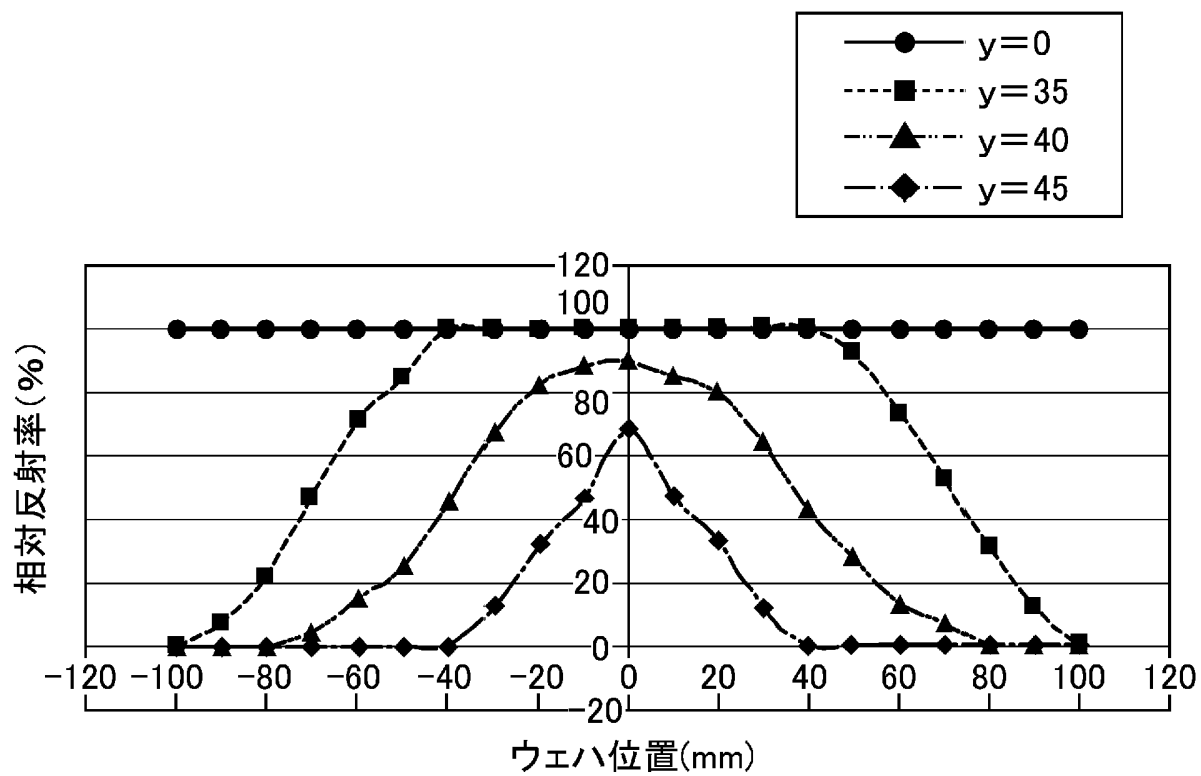
[図8]



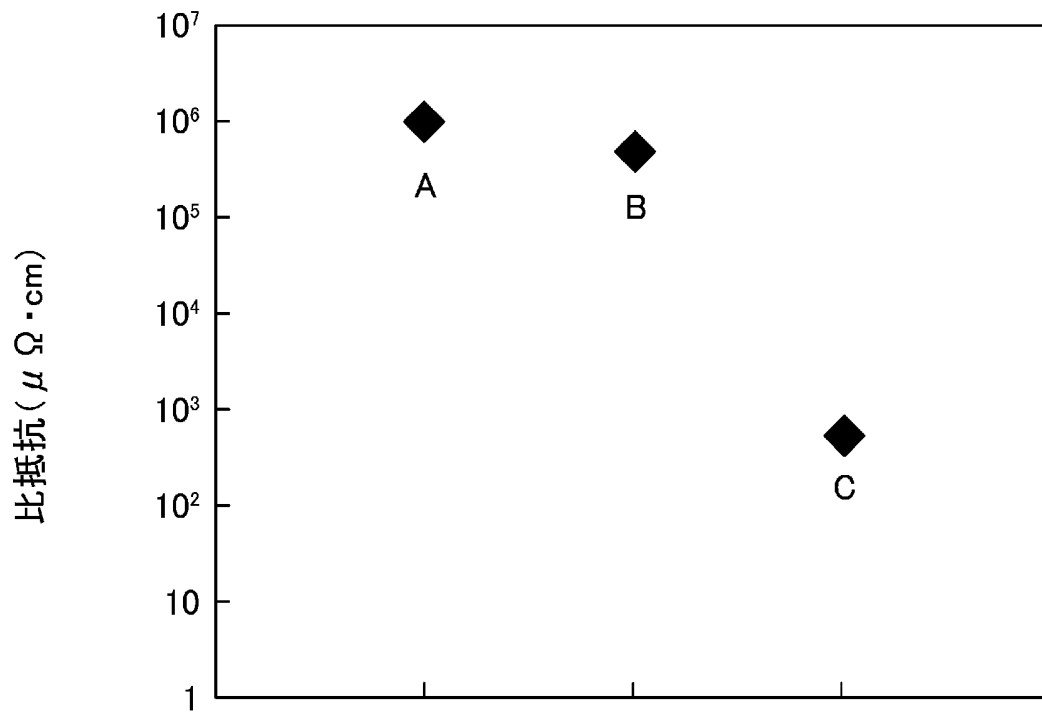
[図9]



[図10]



[図11]



A : 図1の成膜装置を用いて得られたTaN_x膜の比抵抗 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)

B : 図2の成膜装置を用いて得られたTaN_x膜の比抵抗 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)

C : 図4の成膜装置を用いて得られたTaN_x膜の比抵抗 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/452 (2006.01) , **C23C16/44** (2006.01)

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)

C23C16/452 (2006.01) , **C23C16/44** (2006.01)

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, JSTPlus (JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-114257 A (Toshiba Corp.), 21 April, 2000 (21.04.00), Par. Nos. [0039] to [0041]; Fig. 4 (Family: none)	1-8, 10-15
Y	JP 2002-105647 A (Hitachi Kokusai Electric Inc.), 10 April, 2002 (10.04.02), Par. No. [0002]; Fig. 5 (Family: none)	1-8, 10-15
Y	JP 2002-69643 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 08 March, 2002 (08.03.02), Par. No. [0009]; Fig. 1 (Family: none)	7, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
07 April, 2006 (07.04.06)

Date of mailing of the international search report
18 April, 2006 (18.04.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304872

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-358077 A (Sharp Corp.), 26 December, 2001 (26.12.01), Par. Nos. [0018] to [0019] (Family: none)	11
Y	JP 4-263072 A (Mitsubishi Electric Corp.), 18 September, 1992 (18.09.92), Par. No. [0007]; Fig. 1 (Family: none)	12, 13
Y	JP 2004-107766 A (President of Japan Advanced Institute of Science and Technology, Hokuriku), 08 April, 2004 (08.04.04), Par. No. [0025]; Fig. 1 (Family: none)	14
A	JP 2000-243712 A (Sony Corp.), 08 September, 2000 (08.09.00), Full text (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C16/452 (2006. 01), C23C16/44 (2006. 01)

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. C23C16/452 (2006. 01), C23C16/44 (2006. 01)

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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)

WPI, JSTPlus(JDream2)

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 請求の範囲の番号
Y	J P 2000-114257 A (株式会社東芝) 2000. 04. 21, 段落【0039】-【0041】, 図4 (ファミリーなし)	1-8, 10-15
Y	J P 2002-105647 A (株式会社日立国際電気) 2002. 04. 10, 段落【0002】, 図5 (ファミリーなし)	1-8, 10-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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日の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
07. 04. 2006国際調査報告の発送日
18. 04. 2006

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
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)
田中 則充
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G 9730

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 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 2 - 6 9 6 4 3 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2 0 0 2 . 0 3 . 0 8 , 段落【0 0 0 9】 , 図 1 (ファミリーなし)	7 , 8
Y	J P 2 0 0 1 - 3 5 8 0 7 7 A (シャープ株式会社) 2 0 0 1 . 1 2 . 2 6 , 段落【0 0 1 8】 - 【0 0 1 9】 (ファミリーなし)	1 1
Y	J P 4 - 2 6 3 0 7 2 A (三菱電機株式会社) 1 9 9 2 . 0 9 . 1 8 , 段落【0 0 0 7】 , 図 1 (ファミリーなし)	1 2 , 1 3
Y	J P 2 0 0 4 - 1 0 7 7 6 6 A (北陸先端科学技術大学院大学 長) 2 0 0 4 . 0 4 . 0 8 , 段落【0 0 2 5】 , 図 1 (ファミリーなし)	1 4
A	J P 2 0 0 0 - 2 4 3 7 1 2 A (ソニー株式会社) 2 0 0 0 . 0 9 . 0 8 , 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 5