



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I425572 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：099116792

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 26 日

(51)Int. Cl. : *H01L21/3205(2006.01)**C23C16/06 (2006.01)*

(30)優先權：2009/05/28 日本

2009-128944

2010/05/19 日本

2010-115334

(71)申請人：日立國際電氣股份有限公司 (日本) HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC. (JP)
日本

(72)發明人：境正憲 SAKAI, MASANORI (JP)；齋藤達之 SAITO, TATSUYUKI (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

(56)參考文獻：

US 6080444

US 2006/0183301A1

US 2006/0234502A1

US 2008/0124463A1

US 2008/0254602A1

審查人員：李景松

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：6 共 0 頁

(54)名稱

半導體裝置之製造方法及基板處理裝置

A METHOD OF MANUFACTURING A SEMICONDUCTOR DEVICE AND SUBSTRATE
PROCESSING APPARATUS

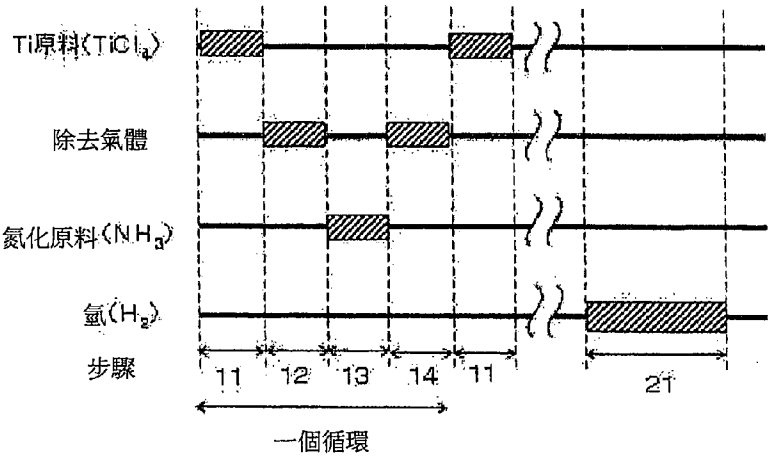
(57)摘要

提供一種半導體裝置之製造方法，其易於控制金屬化合物膜的組成，並形成因應於用途之高品質的膜，進而藉由形成和基底的鍵結，而形成接觸電阻低之高性能的膜。一種半導體裝置之製造方法，其具有：第 1 製程，係向晶圓供給 TiCl_4 、和與此 TiCl_4 反應的 NH_3 ，並以使仍未產生取代反應之鍵結支鏈以既定的濃度殘留於 TiCl_4 之一部分的方式控制處理條件，而將 TiN 中間膜形成於晶圓；及第 2 製程，係向該晶圓供給 H_2 ，並取代 TiN 中間膜所包含的鍵結支鏈；藉由依序進行該第 1 製程和該第 2 製程，而形成 TiN 膜。

To provide a method of manufacturing a semiconductor device that is easy to control a composition of a metal compound film and forms a film with high quality depending on its use, and the film with high performance is formed to have a low contact resistance by bonding with a substrate. A method of manufacturing a semiconductor device comprises: a first process of supplying a TiCl_4 and NH_3 reacting with the TiCl_4 to a wafer and controlling the processing condition such that bonding chains where substitution reaction did not take place remain in a part of TiCl_4 with a predetermined concentration to forming TiN intermediate film on the wafer; and a second process of supplying H_2 to the wafer to substituting the bonding chains included in the TiN intermediate film, and then, a TiN film is formed by performing the first process and the second process sequentially.

第 4 圖

11,12,13,14,21 . . .
步驟



發明專利說明書

PD1106521(5)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99116792

※申請日：99.5.26

※IPC 分類：H01L 21/3205, 2006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

C27C 16/06, 2006.01

半導體裝置之製造方法及基板處理裝置

A METHOD OF MANUFACTURING A SEMICONDUCTOR DEVICE AND
SUBSTRATE PROCESSING APPARATUS

二、中文發明摘要：

[課題]提供一種半導體裝置之製造方法，其易於控制金屬化合物膜的組成，並形成因應於用途之高品質的膜，進而藉由形成和基底的鍵結，而形成接觸電阻低之高性能的膜。

[解決手段]一種半導體裝置之製造方法，其具有：第 1 製程，係向晶圓供給 TiCl_4 、和與此 TiCl_4 反應的 NH_3 ，並以使仍未產生取代反應之鍵結支鏈以既定的濃度殘留於 TiCl_4 之一部分的方式控制處理條件，而將 TiN 中間膜形成於晶圓；及第 2 製程，係向該晶圓供給 H_2 ，並取代 TiN 中間膜所包含的鍵結支鏈；藉由依序進行該第 1 製程和該第 2 製程，而形成 TiN 膜。

三、英文發明摘要：

[Subject] To provide a method of manufacturing a semiconductor device that is easy to control a composition of a metal compound film and forms a film with high quality depending on its use, and the film with high performance is formed to have a low contact resistance by bonding with a substrate.

[Solution] A method of manufacturing a semiconductor device comprises: a first process of supplying a TiCl_4 and NH_3 reacting with the TiCl_4 to a wafer and controlling the processing condition such that bonding chains where substitution reaction did not take place remain in a part of TiCl_4 with a predetermined concentration to forming TiN intermediate film on the wafer; and a second process of supplying H_2 to the wafer to substituting the bonding chains included in the TiN intermediate film, and then, a TiN film is formed by performing the first process and the second process sequentially.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(4)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

11, 12, 13, 14, 21 步驟

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於半導體裝置之製造方法及基板處理裝置，尤其係有關於具備有將金屬膜形成於基板(晶圓)上之製程之半導體裝置之製造方法及將金屬膜形成於基板上之基板處理裝置。

【先前技術】

作為將既定膜形成於基板上的手法之一，有 CVD(Chemical Vapor Deposition)法。CVD 法係利用氣相中或在基板表面之 2 種以上之原料的反應，將以原料分子所包含之元素為構成要素的膜成膜於基板上的方法。又，作為 CVD 法中之一，有 ALD(Atomic Layer Deposition)法。ALD 法係在某成膜條件(溫度、時間等)下，逐次將成為成膜所使用之 2 種以上的原料之其中一種原料交互向基板上供給，使按照原子層單位吸附，並利用表面反應進行以原子層程度所控制之成膜的手法。ALD 法和以往的 CVD 法相比，可在更低的基板溫度(處理溫度)處理。可根據成膜循環次數控制成膜的膜厚，又，雖然一般具有在成膜循環之初期未形成膜之所謂的潛伏時間(incubation time)，但是在經過固定循環後，在成膜循環次數和成膜量之間具有比例關係(線性)。

又，作為在基板上所形成之金屬膜，例如如專利文獻 1 所示，可舉出 TiN(氮化鈦)膜。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]WO2007/020874 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

可是，雖然 TiN 膜的連續膜能以 CVD 法及 ALD 法進行成膜，但是可能在成膜後的膜中將原料的構成要素作為雜質取入。例如，在含鈦(Ti)原料使用 TiCl_4 (四氯化鈦)的情況，氯(Cl)殘留於膜中，可能引起膜電阻增大等之副作用。雖然此副作用可藉由 ALD 法之應用或成膜溫度的高溫化而減輕，但是難控制氯等殘留物。

因此，本發明之主要的目的在於提供一種半導體裝置之製造方法及基板處理裝置，解決該問題，易於控制金屬化合物膜的組成，並形成因應於用途之高品質的膜，進而藉由形成和基底的鍵結，而形成接觸電阻低之高性能的膜。

[解決課題之手段]

為了解決該課題，若依據本發明之一形態，提供一種半導體裝置之製造方法，其具有：第 1 製程，係向基板供給含 Cl 金屬化合物、和與該含 Cl 金屬化合物反應的反應性氣體，並以使仍未產生取代反應之鍵結支鏈以既定的濃度殘留於該含 Cl 金屬化合物之一部分的方式控制處理條件，而將金屬中間膜形成於該基板；及第 2 製程，係向該基板供給 H_2 ，並取代該金屬中間膜所包含的鍵結支鏈；藉由依序進行該第 1 製程和該第 2 製程，而形成金屬膜。

若依據本發明之其他的形態，提供一種基板處理裝置，其具有：收容基板的處理室；將該基板加熱的加熱系統；第 1 氣體供給系統，係向該處理室供給金屬化合物；第 2 氣體供給系統，係向該處理室供給和該金屬化合物反應之反應性氣體；第 3 氣體供給系統，係向該處理室供給 H_2 ；排氣系統，係排出該處理室內的環境氣體；及控制部，係控制該加熱系統、該第 1 氣體供給系統、該第 2 氣體供給系統、該第 3 氣體供給系統、及排氣系統；該控制部係以如下的方式控制，一面將該基板加熱，一面將該基板曝露於該金屬化合物及該反應性氣體，在形成使仍未產生取代反應之鍵結支鏈以既定的濃度殘留於該金屬化合物之一部分的金屬中間膜後，將該基板曝露於 H_2 ，並取代該金屬中間膜所包含的該鍵結支鏈，藉此形成金屬膜。

[發明之效果]

若依據本發明，可易於控制金屬化合物膜的組成，並形成因應於用途之高品質的膜，進而藉由形成和基底的鍵結，而形成接觸電阻低之高性能的膜。

【實施方式】

[用於實施發明之形態]

以下，一面參照圖式一面說明本發明之較佳實施例。

本實施例之基板處理裝置是作為在半導體裝置(IC(Integrated Circuits))的製造所使用之半導體製造裝置的一例所構成者。在以下的說明，作為基板處理裝置的一

例，說明使用對基板進行成膜處理之立式裝置的情況。可是，本發明不是以立式裝置的使用為前提，例如亦可使用逐片裝置。

<裝置整體構成>

如第 1 圖所示，在基板處理裝置 101，使用收容了成為基板之一例之晶圓 200 的晶片盒 110，而晶圓 200 由矽等材料所構成。基板處理裝置 101 具備有筐體 111，晶片盒工作台 114 設置於筐體 111 的內部。晶片盒 110 被製程內搬運裝置(省略圖示)搬入至晶片盒工作台 114 上，或從晶片盒工作台 114 上被搬出。

晶片盒工作台 114 利用製程內搬運裝置將晶片盒 110 內的晶圓 200 保持垂直姿勢而且被載置成晶片盒 110 的晶圓出入口朝向上方向。晶片盒工作台 114 構成爲能以如下之方式動作：將晶片盒 110 朝向筐體 111 的後方朝右方向在縱向旋轉 90° ，而晶片盒 110 內的晶圓 200 成為水平姿勢，晶片盒 110 的晶圓出入口可朝向筐體 111 的後方。

晶片盒棚架 105 設置於筐體 111 內之前後方向的大致中央部，晶片盒棚架 105 構成爲以複數段、複數列保管複數個晶片盒 110。將收容成為晶圓移載機構 125 之搬運對象之晶片盒 110 的移載棚架 123 設置於晶片盒棚架 105。

預備晶片盒棚架 107 設置於晶片盒工作台 114 的上方，並構成爲預備地保管晶片盒 110。

晶片盒搬運裝置 118 設置於晶片盒工作台 114 和晶片

盒棚架 105 之間。晶片盒搬運裝置 118 由可在仍保持晶片盒 110 之狀態下昇降的晶片盒昇降梯 118a、和作為搬運機構的晶片盒搬運機構 118b 所構成。晶片盒搬運裝置 118 構成為利用晶片盒昇降梯 118a 和晶片盒搬運機構 118b 的連續動作，在晶片盒工作台 114、晶片盒棚架 105 及預備晶片盒棚架 107 之間搬運晶片盒 110。

晶圓移載機構 125 設置於晶片盒棚架 105 的後方。晶圓移載機構 125 由可使晶圓 200 在水平方向旋轉或進行直線運動的晶圓移載裝置 125a、和用以使晶圓移載裝置 125a 昇降的晶圓移載裝置昇降梯 125b 所構成。用以拾取晶圓 200 之鑷子 125c 設置於晶圓移載裝置 125a。晶圓移載機構 125 構成為利用晶圓移載裝置 125a 和晶圓移載裝置昇降梯 125b 的連續動作，將鑷子 125c 作為晶圓 200 的載置部，將晶圓 200 裝填 (charging) 至晶舟 217，或從晶舟 217 卸載 (discharging)。

對晶圓 200 進行熱處理的處理爐 202 設置於筐體 111 的後部上方，並構成為處理爐 202 的下端部由爐口開閉器 (shutter) 147 予以開閉。

使晶舟 217 對處理爐 202 昇降的晶舟昇降梯 115 設置於處理爐 202 的下方。臂 128 和晶舟昇降梯 115 的昇降台連結，密封蓋 219 水平地安裝於臂 128。密封蓋 219 構成為垂直地支持晶舟 217，同時可封閉處理爐 202 的下端部。

晶舟 217 具備有複數個保持構件，並構成為在使複數

片(例如約 50~150 片)之晶圓 200 的中心對齊並在垂直方向整列之狀態，各片保持水平。

供給潔淨化之環境氣體之潔淨空氣(clean air)的潔淨單元 134a 設置於晶片盒棚架 105 的上方。潔淨單元 134a 由供氣風扇及防塵過濾器所構成，並構成爲使潔淨空氣向筐體 111 的內部流通。

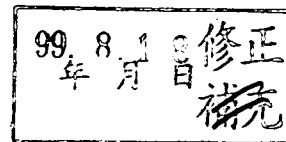
供給潔淨空氣的潔淨單元 134b 設置於筐體 111 的左側端部。潔淨單元 134b 亦由供氣風扇及防塵過濾器所構成，並構成爲使潔淨空氣在晶圓移載裝置 125a 或晶舟 217 等的附近流通。該潔淨空氣在晶圓移載裝置 125a 或晶舟 217 等的附近流通後，被排至筐體 111 的外部。

<處理裝置的動作>

接著，說明基板處理裝置 101 的主要動作。

利用製程內搬運裝置(省略圖示)將晶片盒 110 搬入晶片盒工作台 114 上時，晶片盒 110 被放置成晶圓 200 在晶片盒工作台 114 之上保持垂直姿勢，而晶片盒 110 的晶圓出入口朝向上方向。然後，晶片盒 110，係藉由晶片盒工作台 114，以使晶片盒 110 內的晶圓 200 成爲水平姿勢，晶片盒 110 的晶圓出入口朝向筐體 111 的後方之方式向筐體 111 的後方朝右方向在縱向旋轉 90°。

然後，晶片盒 110 被晶片盒搬運裝置 118 自動地搬運並交給晶片盒棚架 105 或預備晶片盒棚架 107 之指定的棚架位置，暫時被保管後，由晶片盒搬運裝置 118 從晶片盒



棚架 105 或預備晶片盒棚架 107 移載至移載棚架 123，或直接搬運至移載棚架 123。

晶片盒 110 被移載至移載棚架 123 時，晶圓 200 被晶圓移載裝置 125a 的鑷子 125c 從晶片盒 110 經由晶圓出入口拾取，並裝填於(charging)晶舟 217。將晶圓 200 交給晶舟 217 的晶圓移載裝置 125a 回到晶片盒 110，再將後續的晶圓 200 裝填於晶舟 217。

所預先指定之片數的晶圓 200 被裝填於晶舟 217 時，關閉處理爐 202 之下端部的爐口開閉器 147 打開，而處理爐 202 的下端部被開放。然後，保持晶圓 200 群的晶舟 217 利用晶舟昇降梯 115 的上昇動作被搬入(loading)處理爐 202 內，處理爐 202 的下部被密封蓋 219 封閉。

被搬入後，在處理爐 202 對晶圓 200 實施任意的處理。在該處理後，按照和上述相反的操作順序，晶圓 200 及晶片盒 110 被搬出至筐體 111 的外部。

<處理爐之構成>

其次，使用第 2 圖及第 3 圖說明被應用於上述之基板處理裝置的處理爐 202。

如第 2 圖及第 3 圖所示，用以將晶圓 200 加熱之加熱裝置(加熱系統、加熱手段)的加熱器 207 設置於處理爐 202。加熱器 207 具備有上方被封閉之圓筒形的隔熱構件和複數條加熱線，並具有對隔熱構件設置加熱線的單元構成。用以對晶圓 200 進行處理之石英製的反應管 203 設置

於加熱器 207 的內側。

作為可氣密地封閉反應管 203 之下端開口之爐口蓋體的密封蓋 219 設置於反應管 203 的下方。密封蓋 219 從垂直方向下側和反應管 203 的下端抵接。密封蓋 219 例如由不銹鋼等金屬所構成，並形成為圓盤狀。作為和反應管 203 的下端抵接之密封構件的 O 型環 220 設置於密封蓋 219 的上面。使晶舟旋轉的旋轉機構 267 設置於密封蓋 219 之和處理室 201 相反之側。旋轉機構 267 的轉軸 255 貫穿密封蓋，和後述的晶舟 217 連接，並構成為藉由使晶舟 217 旋轉而使晶圓 200 旋轉。密封蓋 219 構成為利用設置於反應管 203 的外部之作為昇降機構的晶舟昇降梯 115 而在垂直方向上昇降，藉此，可對處理室 201 內搬出、搬入晶舟 217。

支持晶舟 217 的晶舟支持台 218 設置於密封蓋 219。如第 1 圖所示，晶舟 217 具有被固定於晶舟支持台 218 的底板 210 和被配置於其上方的頂板 211，並具有將複數支支柱 212 架設於底板 210 和頂板 211 之間的構成。在晶舟 217 保持複數片晶圓 200。複數片晶圓 200 在一面彼此隔開固定間隔一面保持水平姿勢之狀態下由晶舟 217 的支柱 212 所支持。

在以上的處理爐 202，被成批處理之複數片晶圓 200 在被多段地疊層於晶舟 217 之狀態，在晶舟 217 一面被晶舟支持台 218 支持一面被插入處理室 201，加熱器 207 將被插入處理室 201 的晶圓 200 加熱至既定的溫度。

如第 2 圖及第 3 圖所示，在處理室 201，連接用以供給原料氣體之 2 支氣體供給管 310、320(第 1 氣體供給管 310、第 2 氣體供給管 320)。

在氣體供給管 310，從上游側依序設置：流量控制裝置(流量控制手段)的質量流量控制器 312、氣化單元(氣化手段)的氣化器 700 及開閉閥的閥 314。在氣體供給管 310 的前端部，連結噴嘴 410(第 1 噴嘴 410)。噴嘴 410 在構成處理室 201 之反應管 203 的內壁和晶圓 200 之間的圓弧形空間，朝向沿著反應管 203 之內壁的上下方向(晶圓 200 的裝載方向)延伸存在。供給原料氣體之多個氣體供給孔 410a 設置於噴嘴 410 的側面。氣體供給孔 410a 從下部到上部各自具有相同或大小漸次變化的開口面積，更以相同之開口間距設置。

進而，在氣體供給管 310，將和後述之排氣管 231 連接的通氣管路(vent line)610 及閥 614 設置於氣化器 700 和閥 314 之間，在不對處理室 201 供給原料氣體的情況，經由閥 614 向通氣管路 610 供給原料氣體。主要由氣體供給管 310、質量流量控制器 312、氣化器 700、閥 314、噴嘴 410、通氣管路 610 及閥 614 構成第 1 氣體供給系統(第 1 氣體供給手段)。

又，在氣體供給管 310，連接用以供給載送氣體的載送氣體供給管 510。質量流量控制器 512 及閥 514 設置於載送氣體供給管 510。主要由載送氣體供給管 510、質量流量控

制器 512 及閥 514 構成第 1 載送氣體供給系統(惰性氣體供給系統、惰性氣體供給手段)。

在氣體供給管 320，從上游側依序設置：流量控制裝置(流量控制手段)的質量流量控制器 322 及閥 324。在氣體供給管 320 的前端部，連結噴嘴 420(第 2 噴嘴 420)。噴嘴 420 亦和噴嘴 410 一樣，在構成處理室 201 之反應管 203 的內壁和晶圓 200 之間的圓弧形空間，沿著反應管 203 之內壁朝向上下方向(晶圓 200 的積載方向)延伸存在。供給原料氣體之多個氣體供給孔 420a 設置於噴嘴 420 的側面。氣體供給孔 420a 亦和氣體供給孔 410a 一樣，從下部到上部各自具有相同或大小漸次變化的開口面積，更以相同之開口間距設置。主要由氣體供給管 320、質量流量控制器 322、閥 324 及噴嘴 420 構成第 2 氣體供給系統(第 2 氣體供給手段)。

又，在氣體供給管 320，連結用以供給載送氣體的載送氣體供給管 520。質量流量控制器 522 及閥 524 設置於載送氣體供給管 520。主要由載送氣體供給管 520、質量流量控制器 522 及閥 524 構成第 2 載送氣體供給系統(惰性氣體供給系統、惰性氣體供給手段)。

進而，在氣體供給管 320，連結氣體供給管 330。質量流量控制器 332 及閥 334 設置於氣體供給管 330。主要由氣體供給管 330、質量流量控制器 332、閥 334 及噴嘴 420 構成第 3 氣體供給系統(第 3 氣體供給手段)。

例如在從氣體供給管 310 所供給之原料為液體的情況：從氣體供給管 310 經由質量流量控制器 312、氣化器 700 及閥 314，和載送氣體供給管 510 匯合，進而經由噴嘴 410 向處理室 201 內供給反應性氣體。例如在從氣體供給管 310 所供給之原料為氣體的情況，將質量流量控制器 312 更換成氣體用的質量流量控制器，不需要氣化器 700。又，從氣體供給管 320 經由質量流量控制器 322 及閥 324，和載送氣體供給管 520 匯合，進而經由噴嘴 420 向處理室 201 內供給反應性氣體。

作為該構成的一例，向氣體供給管 310 引入作為原料氣體的一例之氯系之含 Ti 原料(含 Cl 金屬化合物)的四氯化鈦(TiCl_4)等。在氣體供給管 320，引入作為改質原料之一例之氮化原料的氨(NH_3)、氮(N_2)、一氧化二氮(N_2O)、單甲基聯胺(CH_6N_2)。向氣體供給管 330 引入作為含氫氣體之一例的氫(H_2)氣。又，從載送氣體供給管 510 及 520，例如分別經由質量流量控制器 512 及 522、閥 514 及 524、載送氣體供給管 510 及 520、噴嘴 410、420 向處理室 201 內供給氮(N_2)氣。

此外，在例如從各氣體供給管分別使如上述所示的氣體流動的情況，利用第 1 氣體供給系統構成原料氣體供給系統，即含 Cl 金屬化合物供給系統。又，利用第 2 氣體供給系統構成改質氣體(反應性氣體、含 N 氣體)供給系統。進而，利用第 3 氣體供給系統構成含 H 氣體(氫氣)供給系

統。

排出處理室 201 內之環境氣體的排氣管 231 設置於反應管 203。在排氣管 231，經由作為檢測出處理室 201 內之壓力之壓力檢測器(壓力檢測部)的壓力感測器 245 及作為壓力調整器(壓力調整部)的 APC(Auto Pressure Controller)閥 243 而連接作為真空排氣裝置的真空泵 246，並構成為可進行真空排氣，使處理室 201 內之壓力成為既定的壓力(真空度)。此外，APC 閥 243 是開閉閥，其將閥開閉，而可進行處理室 201 內之真空排氣、停止真空排氣，進而調節閥開度而成為可調整壓力。主要由排氣管 231、APC 閥 243、真空泵 246 及壓力感測器 245 構成排氣系統。

作為溫度檢測器的溫度感測器 263 設置於反應管 203 內，並構成為根據由溫度感測器 263 所檢測之溫度資訊，調整對加熱器 207 的通電程度，藉此處理室 201 內的溫度成為所要之溫度分布。溫度感測器 263 和噴嘴 410 及 420 一樣地構成為 L 字形，並沿著反應管 203 的內壁設置。

晶舟 217 設置於反應管 203 內的中央部。晶舟 217 可利用晶舟昇降梯 115 對反應管 203 昇降(出入)。在支持晶舟 217 之晶舟支持台 218 的下端部，設置為为了提高處理的均勻性而使晶舟 217 旋轉的晶舟旋轉機構 267。藉由使晶舟旋轉機構 267 驅動，而可使由晶舟支持台 218 所支持的晶舟 217 旋轉。

以上之質量流量控制器 312、322、332、512、522、332

閥 314、324、514、524、334、614、加熱器 207、溫度感測器 263、壓力感測器 245、APC 閥 243、真空泵 246、晶舟旋轉機構 267 及晶舟昇降梯 115 等之各構件，係和控制器 280 連接。控制器 280 是控制基板處理裝置 101 之整體動作之控制部(控制手段)的一例，分別控制質量流量控制器 312、322、512、522、332 的流量調整、閥 314、324、514、524、334、614 的開閉動作、APC 閥 243 的開閉及根據壓力感測器 245 的壓力調整動作、根據溫度感測器 263 之加熱器 207 的溫度調整、真空泵 246 的起動、停止、晶舟旋轉機構 267 的轉速調節、晶舟昇降梯 115 的昇降動作等。

<半導體裝置之製造方法>

其次，說明使用上述之基板處理裝置的處理爐 202，作為半導體裝置(device)之製造製程的一製程，在製造大規模積體電路(Large Scale Integration; LSI)時等，將絕緣膜成膜於基板上之方法例。此外，在以下的說明，由控制器 280 控制構成基板處理裝置之各部的動作。

[第 1 實施形態]

在本實施形態，說明使用 ALD 法，形成作為金屬化合物膜之 TiN 膜的方法。作為含 Cl 金屬化合物，使用含 Ti 原料的 TiCl_4 ，作為取代 TiCl_4 的氮化氣體(和 TiCl_4 反應的反應性氣體)使用 NH_3 ，在使仍未產生取代反應之鍵結支鏈殘留於一部分的狀態下將 TiN 中間膜形成於基板上後，使氫和此鍵結支鏈反應，藉此，將 TiN 膜(亦有包含有具有 Ti

—N—H 基之 TiNH 膜的情況)形成於基板上的例子。此外，在本例，利用第 1 氣體供給系統構成含 C1 金屬化合物供給系統(含第 1 元素氣體供給系統)，並利用第 2 氣體供給系統構成含氮氣體供給系統(含第 2 元素氣體供給系統)。

ALD 法是 CVD 法的一種，在某成膜條件(溫度、時間等)下，逐次將成膜所使用之至少 2 種氣體之其中一種交互向基板上供給，按照一原子單位使吸附於基板上，並利用表面反應進行成膜的手法。此時，膜厚的控制係以供給原料氣體的循環次數進行(例如若成膜速度為 1Å/循環，在形成 20Å 之膜的情況，進行 20 次循環)。

第 4 圖表示本實施形態之 TiN 膜的成膜順序(sequence)。在成膜處理，控制器 280 如以下所示控制基板處理裝置 101。即，控制加熱器 207，將處理室 201 內保持於 300℃~550℃ 之範圍的溫度，例如 450℃。

在處理室 201 內的溫度高於 550℃ 的情況，被供給至此處理室 201 內的原料進行熱分解，而難確保面內均勻性。在處理室 201 內的溫度低於 300℃ 的情況，殘留於所形成之膜中的雜質增加。

然後，將複數片晶圓 200 裝填於晶舟 217，利用晶舟昇降梯 115 將晶舟 217 搬入處理室 201。然後，利用晶舟旋轉機構 267 使晶舟 217 旋轉，而使晶圓 200 旋轉。然後，使真空泵 246 動作，同時打開 APC 閥 243，將處理室 201 內抽真空，在晶圓 200 的溫度達到 450℃ 且溫度等穩定後，

在將處理室 201 內的溫度保持於 450℃ 之狀態如後述所示執行 5 個步驟。

(步驟 11)

在步驟 11，使 TiCl_4 流動。 TiCl_4 在常溫下是液體，要向處理室 201 供給，有加熱使其氣化後供給的方法，使用氯化器 700 將被稱為載送氣體的 He (氦)、 Ne (氖)、 Ar (氬)、 N_2 (氮)等之惰性氣體通過 TiCl_4 容器中而氣化的量和該載送氣體一起向處理室 201 供給的方法等，舉例說明後者的事例。

使 TiCl_4 流向氣體供給管 310，並使載送氣體(N_2)流向載送氣體供給管 510。同時打開氣體供給管 310 的閥 314、載送氣體供給管 510 的閥 512 及排氣管 231 的 APC 閥 243。載送氣體從載送氣體供給管 510 流動，並利用質量流量控制器 512 調整其流量。 TiCl_4 從氣體供給管 310 流動，並利用質量流量控制器 312 調整其流量，利用氯化器 700 予以氣化，混和受流量調整的載送氣體，一面從噴嘴 410 的氣體供給孔 410a 向處理室 201 內被供給一面從排氣管 231 被排氣。此時，適當地調整 APC 閥 243，將處理室 201 內之壓力保持於 20~50Pa 之範圍，例如 30Pa。

以質量流量控制器 312 所控制之 TiCl_4 的供給量是 1.0~2.0g/min。在 TiCl_4 的供給量大於 2.0g/min 的情況，成為供給量超過成膜之消耗量的過度供給。在 TiCl_4 的供給量小於 1.0g/min 的情況，和此供給量位於該範圍時相比，面

內的均勻性變差。

將晶圓 200 曝露於 TiCl_4 的時間是 3~10 秒。在將晶圓 200 曝露於 TiCl_4 的時間超過 10 秒的情況，生產力降低，量產變得困難。在將晶圓 200 曝露於 TiCl_4 的時間少於 3 秒的情況，和此曝露時間位於該範圍時相比，面內的均勻性變差。

此時，將加熱器 207 的溫度設定成 $300^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 之範圍，例如 450°C 。

此時，向處理室 201 內流動的氣體僅 TiCl_4 和 N_2 、 Ar 等惰性氣體，而 NH_3 不存在。因此， TiCl_4 不會產生氣相反應，和晶圓 200 的表面或基底膜進行表面反應(化學吸附)，而形成原料(TiCl_4)的吸附層或 Ti 層(以下稱為含 Ti 層)。 TiCl_4 的吸附層係指除了原料分子之連續的吸附層以外，還包含有不連續的吸附層。 Ti 層係指除了由 Ti 所構成之連續的層以外，還包含有它們重疊而成的 Ti 薄膜。此外，亦有將由 Ti 所構成之連續的層稱為 Ti 薄膜的情況。

同時，打開閥 524 而使惰性氣體從和氣體供給管 320 之中途連接的載送氣體供給管 520 流動時，可防止 TiCl_4 繞入 NH_3 側。

(步驟 12)

關閉氣體供給管 310 的閥 314，而停止向處理室供給 TiCl_4 ，並打開閥 614，使 TiCl_4 向通氣管路 610 流動。藉此，可總是向處理室穩定地供給 TiCl_4 。此時，排氣管 231 的 APC

閥 243 依然打開著，利用真空泵 246 排氣至使處理室 201 內成為 20Pa 以下，而從處理室 201 內排除殘留 TiCl_4 。此時，向處理室 201 內供給 N_2 等惰性氣體時，排除殘留 TiCl_4 之效果變成更高。

(步驟 13)

在步驟 13，使 NH_3 流動。使 NH_3 向氣體供給管 320 流動，並使載送氣體 (N_2) 向載送氣體供給管 520 流動。同時打開氣體供給管 320 的閥 324、載送氣體供給管 520 的閥 522 及排氣管 231 的 APC 閥 243。載送氣體係從載送氣體供給管 520 流動，並利用質量流量控制器 522 調整流量。 NH_3 係從氣體供給管 320 流動，並利用質量流量控制器 322 調整流量，混合經流量調整的載送氣體，一面從噴嘴 420 的氣體供給孔 420a 向處理室 201 內被供給，一面從排氣管 231 被排出。在使 NH_3 流動時，適當地調整 APC 閥 243，而將處理室 201 內之壓力保持於 50~1000Pa 之範圍，例如 60Pa。

以質量流量控制器 324 所控制之 NH_3 的供給流量是 1~10slm。在 NH_3 的供給量大於 10slm 的情況，成為供給量超過成膜之消耗量的過度供給。在 NH_3 的供給量小於 1slm 的情況，和此供給量位於該範圍時相比，面內的均勻性變差。

將晶圓 200 曝露於 NH_3 的時間是 10~30 秒。在將晶圓 200 曝露於 NH_3 的時間超過 30 秒的情況，生產力降低，量產變得困難。在將晶圓 200 曝露於 NH_3 的時間少於 10 秒的

情況，和此曝露時間位於該範圍時相比，面內的均勻性變差。

將此時之加熱器 207 的溫度設定成 300°C ~ 550°C 之範圍的既定溫度，例如和步驟 11 相同的 450°C 。

同時，打開閥 514 而使惰性氣體從和氣體供給管 310 之中途連接的載送氣體供給管 510 流動時，可防止 NH_3 繞入 TiCl_4 側。

藉由供給 NH_3 ，在晶圓 200 上所化學吸附的含 Ti 層和 NH_3 進行表面反應(化學吸附)，而將 TiN 中間膜成膜於晶圓 200 上。此時，仍未產生取代反應之 Ti 和 Cl 的殘留支鏈殘留於所成膜的 TiN 膜。

(步驟 14)

在步驟 14，關閉氣體供給管 320 的閥 324，而停止供給 NH_3 。又，排氣管 231 的 APC 閥 243 依然打開著，利用真空泵 246 將處理室 201 排氣至 20Pa 以下，而從處理室 201 排除殘留 NH_3 。又，在此時，從 NH_3 供給管路的氣體供給管 320 及 TiCl_4 供給管路的氣體供給管 310 分別向處理室 201 供給 N_2 等惰性氣體並沖洗(purge)時，排除殘留 NH_3 之效果變成更高。

將該步驟 11~14 設為一個循環，藉由進行至少一次以上，使用 ALD 法將既定膜厚的 TiN 中間膜成膜於晶圓 200 上。在此情況，留意在各循環中，如上述所示，以在步驟 11 由含 Ti 原料氣體所構成之環境氣體和在步驟 13 由氮化

氣體所構成之環境氣體之各個環境氣體，在處理室 201 內不混合的方式進行成膜。又，利用 ALD 法之 TiN 中間膜的膜厚係可控制循環次數，而調整成約 0.02~5nm。利用這種 ALD 法所形成之 TiN 膜成為表面平滑且緻密的連續膜。

在形成利用 ALD 法之 TiN 中間膜後，較佳為控制加熱器 207，將處理室 201 內保持於 600℃~700℃ 之範圍之溫度的既定溫度。因為溫度愈高愈易反應，所以適合保持於例如 700℃。晶圓 200 的溫度達到 700℃ 且溫度等穩定後，在將處理室 201 內的溫度保持於 700℃ 之狀態如後述所示執行下一步驟。

(步驟 21)

在步驟 21，使 H₂ 流動。同時打開氣體供給管 330 的閥 334 及排氣管 231 的 APC 閥 243。H₂ 係從氣體供給管 330 流動，並利用質量流量控制器 332 調整流量。H₂ 係一面從噴嘴 420 的氣體供給孔 420a 向處理室 201 內被供給一面從排氣管 231 被排氣。使 H₂ 流動時，適當地調整 APC 閥 243，將處理室 201 內之壓力保持於 50~1000Pa 之範圍，例如 60Pa。以質量流量控制器 324 所控制之 H₂ 的供給流量是 1~20slm。將晶圓 200 曝露於 H₂ 的時間是 10~1800 秒。此時加熱器 207 的溫度設定成 600℃~700℃ 之範圍的既定溫度，例如 700℃。

依此方式，藉由以 H₂ 進行熱處理(H₂退火)，TiN 中間膜所包含之未反應的 Cl 成為 HCl，並從膜中脫離，而形成

TiN 膜。

說明 Cl 從 TiN 中間膜脫離之機構(所預測的機制)。

第 5 圖係以示意地表示利用 H_2 退火而 Cl 從 TiN 中間膜脫離之機構圖。

在步驟 11~14 的處理後，在晶圓 200 上所形成之 TiN 中間膜位於包含有由原料之 $TiCl_4$ 所引起的 Cl 之狀態(第 5 圖(a))。將此 TiN 中間膜進行 H_2 退火(步驟 21)時，此 TiN 中間膜所包含的 Cl 和 H_2 反應，而成為 HCl，並從 TiN 中間膜脫離(第 5 圖(b))。依此方式，從 TiN 中間膜除去 Cl，而形成 TiN 膜。

此外，在步驟 21 之處理後所形成之 TiN 膜，有不僅具有僅 Ti-N-Ti 鍵結之 TiN 膜成分，而且亦包含因含有 H 而具有 Ti-N-H 基之 TiNH 膜成分的情況。

包含 TiNH 膜成分的理由係如以下所示。若 $TiCl_4$ 碰撞 Ti-N-H 基的 H 而產生反應，成為 HCl，因為 H 脫落，所以成為 Ti-N-Ti 鍵結，而形成 TiN 膜。可是，若未發生此反應，則 Ti-N-H 基殘留，而成為 TiNH 膜。此外，認為因為溫度愈高愈促進反應，所以成為 TiN 膜的機率增加。藉由進行該步驟 21，而可從 TiN 膜除去 Cl。

又，藉由進行 H_2 退火，和不進行 H_2 退火的情況相比，可使所形成之膜的電阻(接觸電阻)降低，又，可提高擴散防止(barrier)性。

此外，亦可在進行步驟 11~14 而達到既定膜厚後，進

行步驟 21，亦可每次進行步驟 11~14 一個循環後進行步驟 21，而將金屬膜形成至既定膜厚。又，在每次進行步驟 11~14 一個循環後進行步驟 21，而將金屬膜形成至既定膜厚的情況（即金屬中間膜之膜厚薄的情況），在立式裝置不變更步驟 21 的溫度，而以和步驟 11~14 相同的溫度進行處理是較佳的。

又，雖然在上述，敘述了作為步驟 11~14 之加熱器 207 的溫度，設定成使晶圓 200 的溫度成為 450℃ 的例子，但是晶圓 200 的溫度只要是 300~550℃ 間之既定的溫度即可，藉由改變晶圓 200 的溫度，而可改變殘留之 Cl 的濃度。在想降低殘留之 Cl 的濃度的情況，將晶圓 200 的溫度設為更高溫，而在想提高殘留之 Cl 的濃度的情況，將晶圓 200 的溫度設為更低溫。

第 6 圖係表示晶圓 200 之溫度（處理溫度）與殘留之 Cl 的濃度（%）、及電阻係數（ $\mu \Omega \text{ cm}$ ）各自之關係的測量結果。此外，在第 6 圖的說明，「晶圓 200 之溫度」表示在步驟 11~14 之處理時晶圓 200 的溫度。又，殘留之 Cl 的濃度係表示在 H_2 退火（步驟 21）後，殘留於在晶圓 200 上所形成之 TiN 膜中的殘留之 Cl 的濃度。電阻係數係相對於晶圓 200/TiN 膜之界面的電阻（接觸電阻）。

殘留之 Cl 的濃度係在將晶圓 200 的溫度設定成 350℃ 時成為 1%，將晶圓 200 的溫度設定成 380℃ 時成為 0.5%，將晶圓 200 的溫度設定成 450℃ 時成為 0.2%。

電阻係數係在晶圓 200 的溫度為 $300\sim 550^{\circ}\text{C}$ 之範圍，溫度愈高溫變成愈低。

如第 6 圖所示，電阻係數係在將晶圓 200 的溫度設定成 350°C 時成為 $460\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$ ，在將晶圓 200 的溫度設定成 380°C 時成為 $240\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$ ，在將晶圓 200 的溫度設定成 450°C 時成為 $150\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$ 。

又，藉由改變 NH_3 的供給量亦可改變殘留之 Cl 的濃度。例如，在提高殘留之 Cl 之濃度的情況，使 NH_3 的氣體供給量更減少。

又，藉由改變 NH_3 的供給時間亦可改變殘留之 Cl 的濃度。例如，在提高殘留之 Cl 之濃度的情況，使 NH_3 的供給時間變成更短。

[第 2 實施形態]

在本實施形態，說明使用 CVD 法，作為金屬化合物膜形成 TiN 膜的方法。作為含 Cl 金屬化合物，使用含鈦(Ti)原料的 TiCl_4 ，作為取代 TiCl_4 的氮化氣體(和 TiCl_4 反應的反應性氣體)使用 NH_3 ，在使仍未產生取代反應之鍵結支鏈殘留於一部分的狀態下將 TiN 中間膜形成於基板上後，使氫和此鍵結支鏈反應，藉此，將 TiN 膜(亦有包含有具有 Ti-N-H 基之 TiNH 膜的情況)形成於基板上的例子。此外，和第 1 實施形態的相異點在於，相對於第 1 實施形態係以 ALD 法形成 TiN 中間膜，而本實施形態係以 CVD 法形成 TiN 中間膜。僅說明相異處。在本實施形態適合使用的基板處

理裝置等係和在第 1 實施形態者相同。

利用 CVD 法之 TiN 膜的堆積係控制器 280 控制閥、質量流量控制器及真空泵等，爲了氣相反應(CVD 反應)的發生，而以能同時存在之時序(timing)的方式向處理室 201 內供給 TiCl_4 和 NH_3 。以下，說明具體的成膜順序。

在本製程，使 TiCl_4 和 NH_3 同時流動。使 TiCl_4 向氣體供給管 310 流動，並使載送氣體(N_2)向載送氣體供給管 510 流動。同時打開氣體供給管 310 的閥 314、載送氣體供給管 510 的閥 512 及排氣管 231 的 APC 閥 243。載送氣體從載送氣體供給管 510 流動，並利用質量流量控制器 512 調整流量。 TiCl_4 從氣體供給管 310 流動，並利用質量流量控制器 312 調其流量，利用氯化器 700 被氯化，混合經流量調整的載送氣體，從噴嘴 410 的氣體供給孔 410a 向處理室 201 內被供給。

又，使 NH_3 向氣體供給管 320 流動，並使載送氣體(N_2)向載送氣體供給管 520 流動。同時打開氣體供給管 320 的閥 324、載送氣體供給管 520 的閥 522 及排氣管 231 的 APC 閥 243。載送氣體係從載送氣體供給管 520 流動，並利用質量流量控制器 522 調整流量。 NH_3 係從氣體供給管 320 流動，並利用質量流量控制器 322 調整流量，混合經流量調整的載送氣體，從噴嘴 420 的氣體供給孔 420a 向處理室 201 內被供給。

然後，向處理室 201 內所供給的 TiCl_4 和 NH_3 從排氣管

231 被排出。此時，適當地調整 APC 閥 243，而將處理室 201 內之壓力保持於 10~30Pa 之範圍，例如 20Pa。

以質量流量控制器 312 所控制之 TiCl_4 的供給流量是 0.1~1.0g/min。在 TiCl_4 的供給量大於 1.0g/min 的情況，發生過度的氣相反應，和此供給量位於該範圍時相比，面內的均勻性變差，或粒子的產生量增加。在 TiCl_4 的供給量小於 0.1g/min 的情況，和此供給量位於該範圍時相比，面內的均勻性變差。

以質量流量控制器 322 所控制之 NH_3 的供給量是 0.1~0.5slm。在 NH_3 的供給量大於 0.5slm 的情況，發生過度的氣相反應，和此供給量位於該範圍時相比，面內的均勻性變差，或粒子的產生量增加。在 NH_3 的供給量小於 0.1slm 的情況，和此供給量位於該範圍時相比，面內的均勻性變差。

將晶圓 200 曝露於 TiCl_4 和 NH_3 的時間是至達到所要之膜厚。

將此時之加熱器 207 的溫度設定成晶圓 200 的溫度為 300℃~550℃ 之範圍，例如 450℃。在晶圓 200 的溫度高於 550℃ 的情況，被供給至晶圓 200 的原料進行熱分解，而難確保面內均勻性。另一方面，在晶圓 200(處理室 201 內)的溫度低於 300℃ 的情況，殘留於形成在此晶圓 200 之膜中的雜質增加。

此時，向處理室 201 內流動的氣體是 TiCl_4 和 NH_3 、及

N_2 、Ar 等惰性氣體， TiCl_4 和 NH_3 產生氣相反應(熱 CVD 反應)，既定膜厚的 TiN 中間膜堆積 (deposition) 於晶圓 200 的表面或基底膜上。此時，仍未產生取代反應之 Ti 和 Cl 的殘留支鏈殘留於所成膜的 TiN 膜。

經過所預定之處理時間時，關閉氣體供給管 310 的閥 314 及氣體供給管 320 的閥 324，而停止供給 TiCl_4 和 NH_3 。此時，排氣管 231 的 APC 閥 243 依然打開著，利用真空泵 246 將處理室 201 內排氣至成為 20Pa 以下，並從處理室 201 內排除殘留 TiCl_4 和 NH_3 。又，此時氣體供給管 510 的閥 514 及氣體供給管 520 的閥 524 係預先打開，向處理室 201 內供給惰性氣體時，排除 TiCl_4 和 NH_3 之效果變成更高。

利用 CVD 法之 TiN 膜的膜厚係根據供給時間調整。供給時間愈長可使膜厚變成更厚，供給時間愈短可使膜厚變成更薄。

在形成利用 CVD 法之 TiN 中間膜後，將處理室 201 內昇溫，並向處理室 201 內供給 H_2 。處理條件等係和第 1 實施形態一樣。

藉此，TiN 中間膜所包含之未反應的 Cl 成為 HCl ，並從膜中脫離，而形成 TiN 膜。此時，在所形成之 TiN 膜，有不僅具有僅 $\text{Ti}-\text{N}-\text{Ti}$ 鍵結之 TiN 膜成分，而且亦包含因含有 H 而具有 $\text{Ti}-\text{N}-\text{H}$ 基之 TiNH 膜成分的情況。

又，藉由改變晶圓 200 的溫度，可改變殘留之 Cl 的濃度。在想使殘留之 Cl 的濃度減少的情況，將晶圓 200 的溫

度設為更高溫，而在想使殘留之 Cl 的濃度增加的情況，將晶圓 200 的溫度設為更低溫。

又，藉由改變 NH_3 的供給量，亦可改變殘留之 Cl 的濃度。例如，可在降低殘留之 Cl 之濃度的情況，使 NH_3 的氣體供給量更增加，而在提高殘留之 Cl 之濃度的情況，使 NH_3 的氣體供給量減少。

又，藉由改變 NH_3 的供給時間亦可改變殘留之 Cl 的濃度。例如，在降低殘留之 Cl 之濃度的情況，使 NH_3 的供給時間變成更長，而在提高殘留之 Cl 之濃度的情況，使 NH_3 的供給時間變成更短。

此外，因為利用 CVD 法所形成之 TiN 膜等比以 ALD 法所形成之 TiN 膜更高速成長，所以可縮短得到所要之膜厚所需的時間。

此外，在第 2 實施形態，雖然說明使用 CVD 法同時連續向處理室 201 供給 TiCl_4 和 NH_3 ，藉此形成 TiN 中間膜的方法，但是亦可斷續地 (pulse) 進行第 2 實施形態之 TiN 中間膜的形成和藉 NH_3 之高溫處理。藉此，可改善利用 CVD 法所形成之膜層的膜質，例如可降低電阻係數。

又，在和基底基板的界面 (接合部)，在使仍未產生取代反應之鍵結支鏈殘留於一部分的狀態下進行成膜後，使 H_2 對該鍵結支鏈進行反應時，同時形成和基底膜之構成元素的鍵結支鏈。在基底之構成元素，和氫反應的對象物可舉出： Si 、 SiGe 、Al 合金、Cu 及 Cu 合金等。例如，在基

底之構成元素包含有 Si 的情況，認為在界面經由 Cl 的 Ti - Cl - Si 鍵結，電阻係數高。使用 H_2 除去該 Cl 時，處理後的金屬化合物膜成為 $Ti_xSi_yN_z$ 膜。

又，在該實施形態，雖然記載 H_2 和 NH_3 的供給管匯合，並從 NH_3 的噴嘴供給，但是未限定如此，亦可將 H_2 的噴嘴獨立地設立於處理室內。亦可作成從既有的噴嘴供給 H_2 ，亦可作成從 H_2 專用的噴嘴供給 H_2 。

又，在該實施形態，雖然在同一處理室或基板處理裝置進行在使仍未產生取代反應之鍵結支鏈殘留於一部分的狀態下進行成膜的製程、和以 H_2 除去殘留之 Cl 的製程，但是亦可在相異之處理室或基板處理裝置進行。

又，在本發明供給 H_2 時，亦可使用電漿、電子束及絲極 (filament electrode) 等使 H_2 活性化，向處理室 201 供給。藉此，可將供給 H_2 時之晶圓 200 的溫度低溫化。又，亦可應用於要求降低和基底之接觸電阻之和 Si 的接觸等之用途。

在該實施形態，雖然說明形成 TiN 膜的例子，但是未限定如此，亦可應用於使用氯化鈦 ($HfCl_4$) 或氯化鋁 ($AlCl_3$) 等之含 Cl 原料的含 Hf 膜或含 Al 膜的成膜。

此外，本發明不是以使用立式裝置為前提，例如亦可為臥式裝置。又，不是以使用同時處理複數片被處理基板之成批式裝置為前提，即使是逐片裝置，亦可應用。又，在立式裝置的情況，亦可採用具有和被處理基板大致相同

之直徑的內部管存在於該反應管內部，並將氣體從側方朝位於該內部管之內側的被處理基板之間引入及排出。

[本發明之較佳形態]

以下，附註本發明之較佳形態。

(附註 1)

若依據本發明之一形態，提供一種半導體裝置之製造方法，其特徵為：具有第 1 製程，係向基板供給含 Cl 金屬化合物、和與該含 Cl 金屬化合物反應的反應性氣體，並以使仍未產生取代反應之鍵結支鏈以既定的濃度殘留於含 Cl 金屬化合物之一部分的方式控制處理條件，而將金屬中間膜形成於基板；及第 2 製程，係向該基板供給 H_2 ，並取代金屬中間膜所包含的鍵結支鏈；藉由依序進行第 1 製程和第 2 製程，而形成金屬膜。

(附註 2)

較佳地，該處理條件係基板的加熱溫度、反應性氣體的供給量及反應性氣體之供給時間的任一個。

(附註 3)

較佳地，含 Cl 金屬化合物係 $TiCl_4$ ，反應性氣體係 NH_3 ，該金屬膜係 TiN 膜。

(附註 4)

較佳地，TiN 膜係包含有 Ti-N-H 基。

(附註 5)

較佳地，金屬中間膜係向基板交互地供給含 Cl 金屬化

合物和反應性氣體而形成。

(附註 6)

較佳地，金屬中間膜係向基板同時供給含 Cl 金屬化合物和反應性氣體而形成。

(附註 7)

較佳地，基板的基底膜係 Si、SiGe、Al 合金、Cu 及 Cu 合金的任一種。

(附註 8)

較佳地，基板的基底膜是 Si， $Ti_xSi_yN_z$ 膜形成於基板和金屬膜的界面。

(附註 9)

較佳地，第 1 製程和第 2 製程係改變基板的溫度而進行。

(附註 10)

較佳地，第 1 製程和第 2 製程係在相同的處理室內進行。

(附註 11)

較佳地，第 1 製程和第 2 製程係在相異的處理室內進行。

(附註 12)

較佳地， H_2 係使用電漿、電子束及絲極之任一種，使活性化而使用。

(附註 13)

若依據本發明之其他的形態，提供一種基板處理裝置，其特徵為：

具有

收容基板的處理室；

將基板加熱的加熱手段；

第 1 氣體供給手段，係向基板供給含 C1 金屬化合物；

第 2 氣體供給手段，係向基板供給和含 C1 金屬化合物反應之反應性氣體；

第 3 氣體供給手段，係向基板供給 H_2 ；

排氣手段，係排出處理室內的環境氣體；及

控制部，係控制加熱手段、第 1 氣體供給手段、第 2 氣體供給手段、第 3 氣體供給手段及排氣手段；

控制部係控制加熱手段、第 1 氣體供給手段、第 2 氣體供給手段、第 3 氣體供給手段及排氣手段，

以一面將基板加熱，一面向基板供給含 C1 金屬化合物及反應性氣體，並使仍未產生取代反應之鍵結支鏈以既定的濃度殘留於含 C1 金屬化合物之一部分的方式控制處理條件，在將金屬中間膜形成於基板後，

向基板供給 H_2 ，並取代金屬中間膜所包含的鍵結支鏈，藉此形成金屬膜。

(附註 14)

較佳地，處理條件係指基板的加熱溫度、反應性氣體的供給量及反應性氣體之供給時間的任一個。

(附註 15)

若依據本發明之一形態，提供以該半導體裝置之製造方法所形成的半導體裝置。

(附註 16)

若依據本發明之一形態，提供以該基板處理裝置所形成的半導體裝置。

(附註 17)

若依據本發明之其他的形態，提供一種成膜方法及成膜裝置，該成膜方法係藉由使無機金屬化合物或有機金屬化合物的任一個和對金屬化合物具有反應性的第 1 氣體反應，而將純金屬或金屬化合物膜形成於被處理基板上，該成膜方法的特徵為：在使仍未產生取代反應之鍵結支鏈殘留於一部分的狀態下進行成膜後，使第 2 氣體對鍵結支鏈反應，藉此控制金屬膜化合物的組成。

(附註 18)

較佳地，該成膜係以 ALD 法或 CVD 法進行。

(附註 19)

較佳地，金屬化合物係 TiCl_4 ，該第 1 氣體係 NH_3 ，第 2 氣體係 H_2 。

(附註 20)

較佳地，處理後的金屬化合物膜係 Ti_xNy 、 Ti_xNyH_z 。

(附註 21)

若依據本發明之其他的形態，提供一種成膜方法及成

膜裝置，該成膜方法係藉由使無機金屬化合物或有機金屬化合物的任一個和對金屬化合物具有反應性的第 1 氣體反應，而將純金屬或金屬化合物膜形成於被處理基板上，該成膜方法的特徵為：在使仍未產生取代反應之鍵結支鏈殘留於一部分的狀態下進行成膜後，使第 2 氣體對鍵結支鏈反應時，同時形成和基底模之構成元素的鍵結支鏈。

(附註 22)

較佳地，該成膜係以 ALD 法或 CVD 法進行。

(附註 23)

較佳地，金屬化合物係 TiCl_4 ，第 1 氣體係 NH_3 ，第 2 氣體係 H_2 ，基底中使反應的對象物係 Si、SiGe、Al 合金、Cu 及 Cu 合金的任一種。

(附註 24)

較佳地，處理後的金屬化合物膜是 Ti_xNySi_z 。

(附註 25)

較佳地，在相異的溫度區域實施第 1 反應和第 2 反應。

(附註 26)

較佳地，在相異的處理室或處理裝置實施第 1 反應和第 2 反應。

(附註 27)

若依據本發明之其他的形態，提供一種 CVD 成膜裝置及 ALD 成膜裝置，其特徵為：獨自控制至少 2 種還原性材料，並可同時或在不同的時序根據流量任意地引入反應室

內。

(附註 28)

較佳地，可同時處理複數片基板。

(附註 29)

較佳地，在第 2 反應中，使用電漿、電子束及絲極之任一種，將氣體活性化。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係表示在本發明的一實施形態適合使用之基板處理裝置之概略構成的立體圖。

第 2 圖係在本發明的一實施形態適合使用之處理爐的一例和其所附屬之構件的概略構成圖，尤其係以縱向剖面表示處理爐部分的圖。

第 3 圖係在本發明的一實施形態適合使用之第 2 圖所示之處理爐的 A-A 線剖面圖。

第 4 圖係表示本發明之第 1 實施形態之 TiN 膜的成膜順序圖。

第 5 圖係示意地表示利用 H₂ 退火而 Cl 從 TiN 中間膜脫離之機構的圖。

第 6 圖係表示晶圓之處理溫度與殘留之 Cl 的濃度(%)、電阻係數($\mu \Omega \text{ cm}$)各自之關係的測量結果。

【主要元件符號說明】

101 基板處理裝置

200 晶圓

201	處理室
202	處理爐
203	反應管
207	加熱器
217	晶舟
218	晶舟支持台
231	排氣管
243	APC 閥
246	真空泵
267	晶舟旋轉機構
280	控制器
310、320、330	氣體供給管
312、322、332	質量流量控制器
314、324、334	閥
410、420	噴嘴
410a、420a	氣體供給孔

第 099116792 號「半導體裝置之製造方法及基板處理裝置」專利案

七、申請專利範圍：

1. 一種半導體裝置之製造方法，其具有：

第 1 製程，係向基板供給含 Cl 金屬化合物、和與該含 Cl 金屬化合物反應的反應性氣體，並以使仍未產生取代反應之鍵結支鏈以既定的濃度殘留於該含 Cl 金屬化合物之一部分的方式控制處理條件，而將金屬中間膜形成於該基板；及

第 2 製程，係向該基板供給 H_2 ，並取代該金屬中間膜所包含的鍵結支鏈；

藉由依序進行該第 1 製程和該第 2 製程，而形成金屬膜。

2. 如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置之製造方法，其中該處理條件係該基板的加熱溫度、該反應性氣體的供給量及該反應性氣體之供給時間的任一個。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之半導體裝置之製造方法，其中該含 Cl 金屬化合物係 $TiCl_4$ ，該反應性氣體係 NH_3 ，該金屬膜係 TiN 。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之半導體裝置之製造方法，其中該第 1 製程係向基板交互地供給該含 Cl 金屬化合物和該反應性氣體，而形成該金屬中間膜。

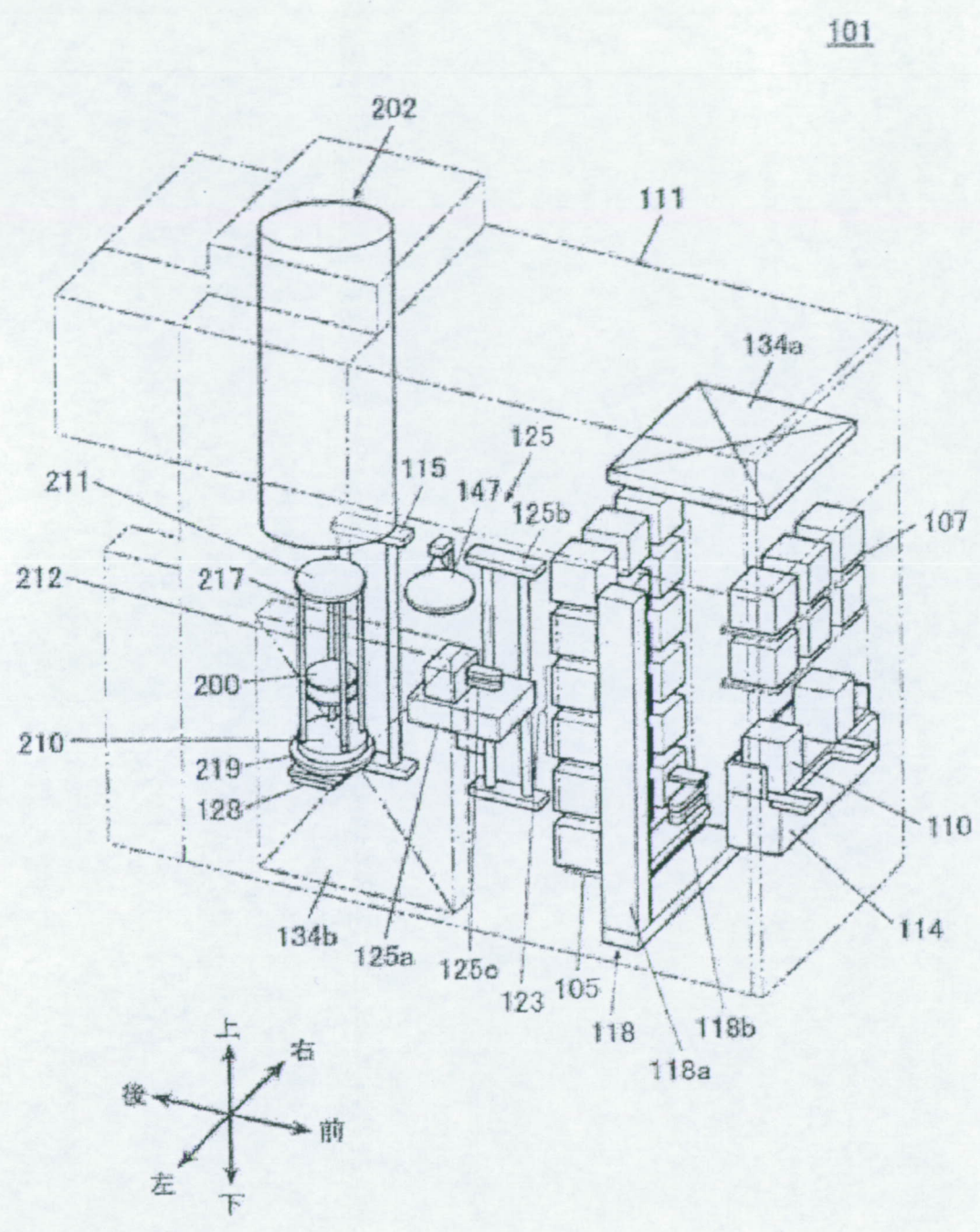
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之半導體裝置之製造方法，

- 其中該第 1 製程係向該基板同時供給該含 Cl 金屬化合物和該反應性氣體，而形成該金屬中間膜。
- 6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之半導體裝置之製造方法，其中該第 1 製程和該第 2 製程係基板的加熱溫度相異。
- 7.如申請專利範圍第 1 或 2 項之半導體裝置之製造方法，其中該第 1 製程和該第 2 製程係在同一處理室內進行。
- 8.如申請專利範圍第 1 或 2 項之半導體裝置之製造方法，其中該第 1 製程和該第 2 製程係在相異的處理室內進行。
- 9.如申請專利範圍第 1 或 2 項之半導體裝置之製造方法，其中該 H_2 係藉由使用電漿、電子束及絲極 (filament electrode) 之任一種而活性化，而被使用。
- 10.一種基板處理裝置，其具有：
- 收容基板的處理室；
 - 將該基板加熱的加熱系統；
 - 第 1 氣體供給系統，係向該處理室供給金屬化合物；
 - 第 2 氣體供給系統，係向該處理室供給和該金屬化合物反應之反應性氣體；
 - 第 3 氣體供給系統，係向該處理室供給 H_2 ；
 - 排氣系統，係排出該處理室內的環境氣體；及
 - 控制部，係控制該加熱系統、該第 1 氣體供給系統、該第 2 氣體供給系統、該第 3 氣體供給系統、及該排氣系統；
- 該控制部係以如下的方式控制，一面將該基板加熱，

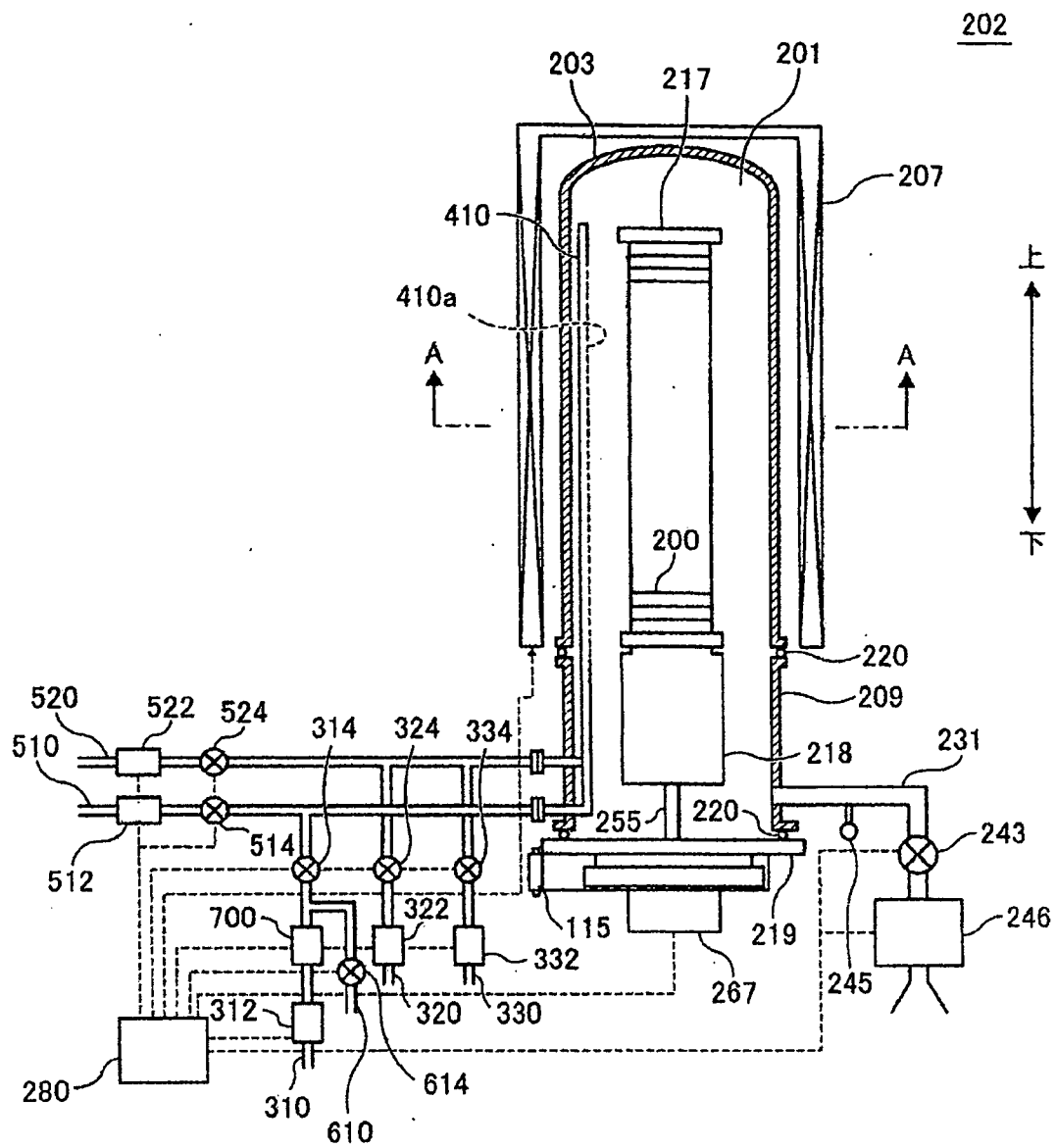
一面將該基板曝露於該金屬化合物及該反應性氣體，在形成金屬中間膜後，將該基板曝露於 H_2 ，並取代該金屬中間膜所包含的該鍵結支鏈，藉此形成金屬膜，其中該金屬中間膜係使仍未產生取代反應之鍵結支鏈以既定的濃度殘留於該金屬化合物之一部分而成者。

八、圖式：

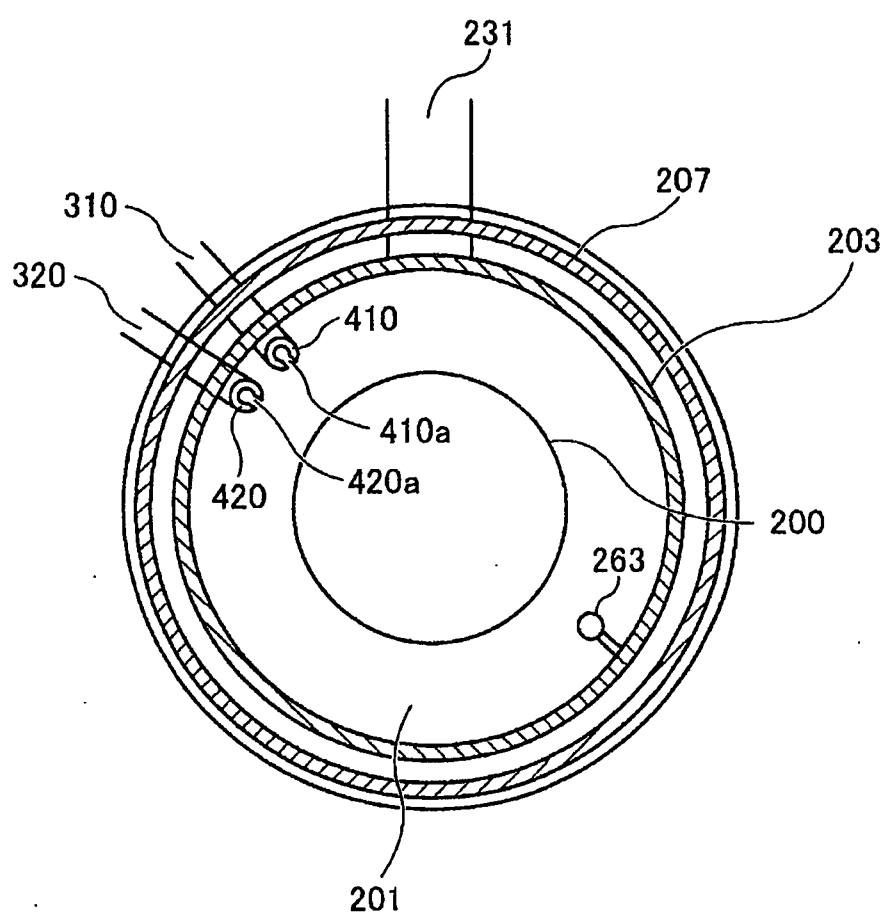
第 1 圖



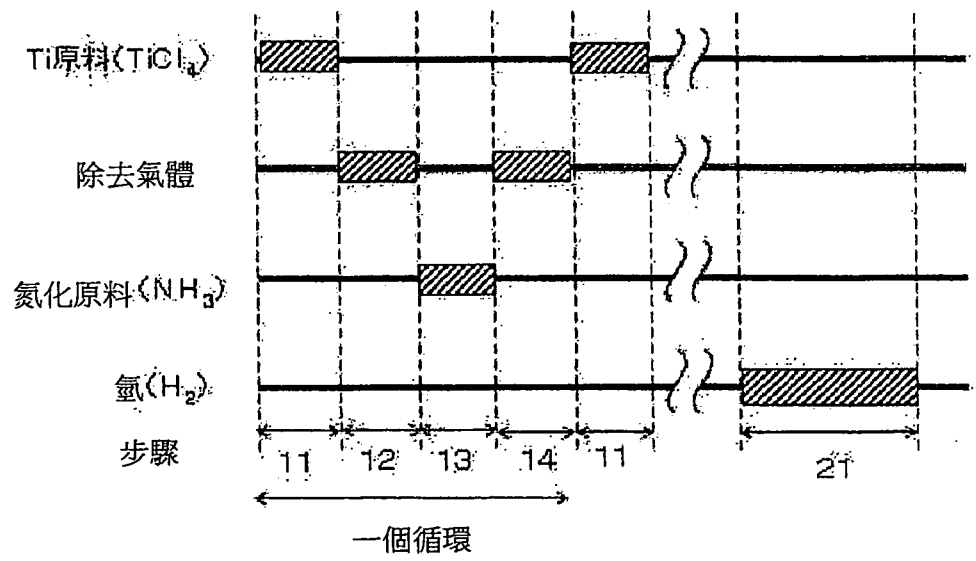
第 2 圖



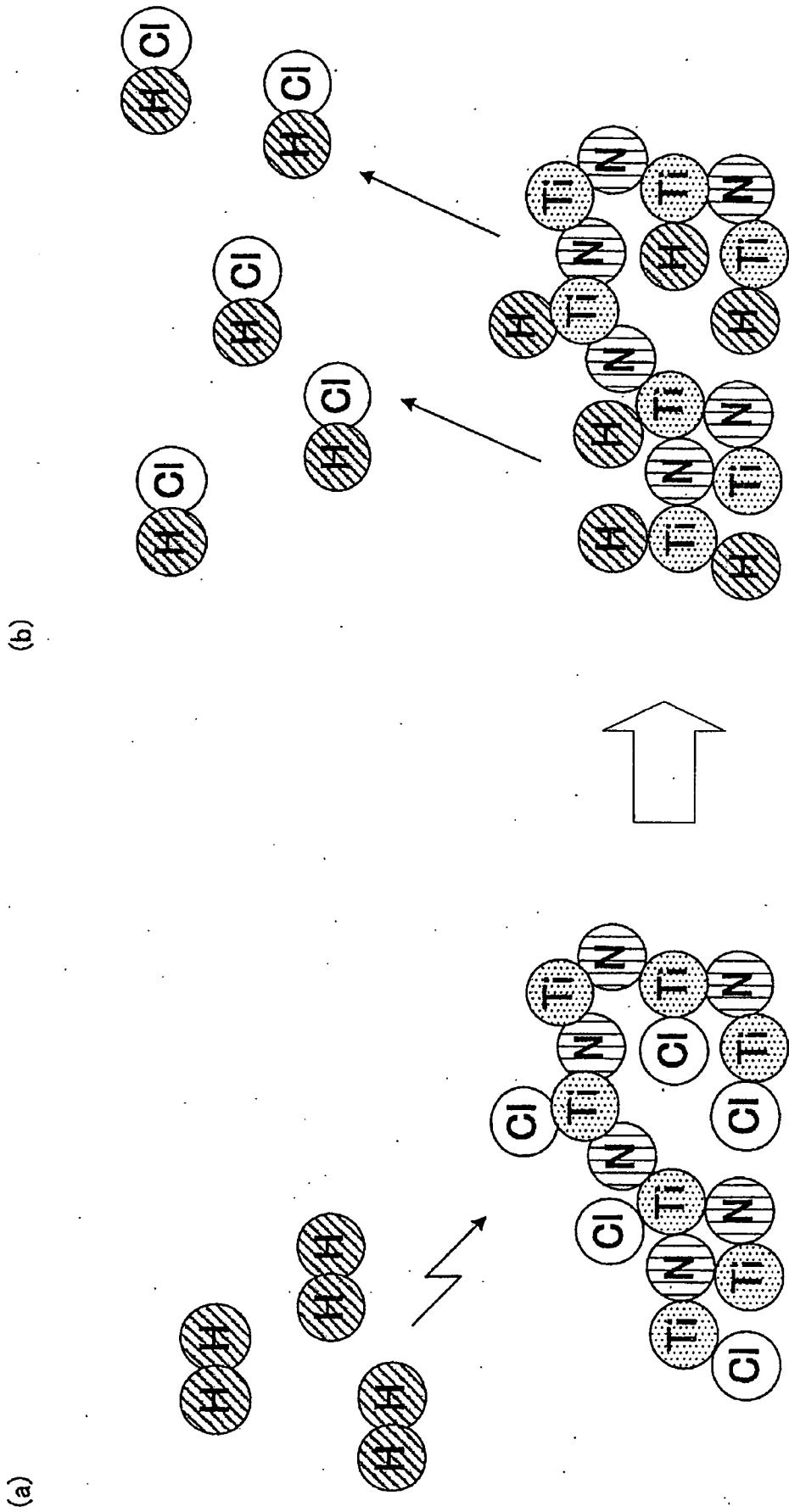
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖

