



(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 I612566 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：104106190

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl. : *H01L21/285 (2006.01)*

C23C16/34 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

(30)優先權：2014/03/26 日本

2014-064064

(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：原田和宏 HARADA, KAZUHIRO (JP)；小川有人 OGAWA, ARITO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

TW 201027622A1

審查人員：董柏昌

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：14 共 54 頁

(54)名稱

半導體裝置之製造方法及記憶媒體

(57)摘要

本發明提供一種可調整金屬膜之工作函數之技術。

該技術係對處理室內之基板交替地供給包含第 1 金屬元素之第 1 原料、及包含與第 1 金屬元素不同之第 2 金屬元素及乙基配位基之第 2 原料，而於基板上形成第 2 金屬元素與氮元素之結合為具有結晶性之複合金屬氮化膜。

指定代表圖：

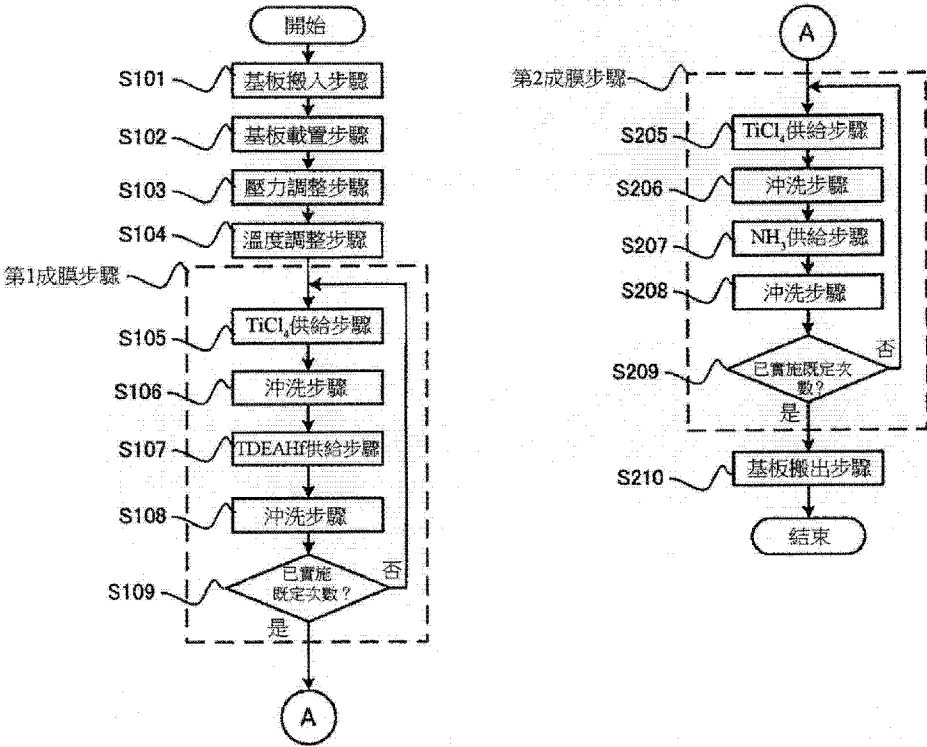


圖6

圖。

圖 3 係圖 1 所示之基板處理裝置之控制器之概略構成圖。

圖 4 係表示使用圖 1 所示之基板處理裝置而形成之電晶體之閘極之構成例之說明圖。

圖 5 係表示圖 4 所示之電晶體之閘極之製造步驟例之處理流程圖。

圖 6 係表示圖 5 所示之處理流程中之複合金屬氮化膜之成膜步驟與金屬氮化膜之成膜步驟之例之處理流程圖。

圖 7 係表示圖 6 所示之成膜步驟中之氣體供給之時間點之圖。

圖 8 係表示使用 TDEAHf 形成 TiHfN 膜時之處理溫度與結晶性之關係之圖。

圖 9 係表示藉由圖 5 所示之處理流程而形成之閘極之工作函數與處理溫度之關係之圖。

圖 10 係表示使用 TDMAHf 使 TiHfN 膜成膜時之處理溫度與結晶性之關係之圖。

圖 11 係表示使用 TEMAfh 使 TiHfN 膜成膜時之處理溫度與結晶性之關係之圖。

圖 12 係表示使用 TDEAHf、TDMAHf 及 TEMAfh 形成 TiHfN 膜時之組成比之圖。

圖 13 係表示圖 6 所示之成膜步驟中之 $TiCl_4$ 之供給時間與成膜速率之關係之圖。

圖 14 係表示圖 6 所示之成膜步驟中之 TDEAHf 之供給時間與成膜速率之關係之圖。

【實施方式】

【0012】**(第 1 實施形態)**

以下，參照圖式對本發明之第 1 實施形態進行說明。

【0013】 首先，對本實施形態中使用之基板處理裝置進行說明。具體而言，該基板處理裝置為半導體裝置之製造裝置，於半導體裝置之製造步驟之一個步驟中使用。

【0014】 下述說明中，作為基板處理裝置之一例，對使用每次對 1 片基板進行成膜處理等之單片式之基板處理裝置之情形進行說明。

【0015】**(1)基板處理裝置之構成**

首先，圖 1 係本實施形態中較佳地使用之基板處理裝置之概略構成圖。

【0016】**<處理室>**

如圖 1 所示，本實施形態之基板處理裝置具備處理容器 102。處理容器 102 例如構成為俯視呈圓形之扁平之密閉容器。又，處理容器 102 例如包含鋁(Al)或不鏽鋼(SUS)等金屬材料、或者石英(SiO_2)等。於處理容器 102 內形成有處理室 101。於處理室 101 中，對作為基板之矽晶圓等晶圓 100 進行處理。

【0017】**<支撐台>**

於處理容器 102 內設置有支撐晶圓 100 之支撐台 103。支撐台 103 例如包含石英(SiO_2)、碳、陶瓷、碳化矽(SiC)、氧化鋁(Al_2O_3)、

或氮化鋁(AlN)。於支撐台 103 之上表面設置有例如包含石英(SiO_2)、碳、陶瓷、碳化矽(SiC)、氧化鋁(Al_2O_3)、或氮化鋁(AlN)之作為支撐板之基座 117，於該基座 117 上載置晶圓 100。於支撐台 103 內藏有對晶圓 100 進行加熱之作為加熱手段(加熱源)之加熱器 106。又，支撐台 103 之下端部(支柱)貫通處理容器 102 之底部。

【0018】

<升降機構>

於處理容器 102 之外部設置有與支撐台 103 之下端部連接之升降機構 107b。藉由使該升降機構 107b 作動，而使支撐台 103 升降，從而使被支撐於基座 117 上之晶圓 100 升降。支撐台 103(基座 117)於晶圓 100 之搬送時下降至下述之晶圓搬送口 150 之高度，於晶圓 100 之處理時上升至晶圓處理位置(圖示之位置)。再者，支撐台 103 之下端部之周圍由波紋管 103a 覆蓋，而使處理容器 102 內保持為氣密。

【0019】

<頂起銷>

又，於處理容器 102 之底面(地面)設置有複數根、例如 3 根頂起銷 108b。又，於支撐台 103(亦包括基座 117)，在對應於頂起銷 108b 之位置分別設置有使該頂起銷 108b 貫通之貫通孔 108a。並且，於使支撐台 103 下降至晶圓搬送位置時，頂起銷 108b 之上端經由貫通孔 108a 自基座 117 之上表面突出，頂起銷 108b 自下方支撐晶圓 100。又，於使支撐台 103 上升至晶圓處理位置時，頂起銷 108b 自基座 117 之上表面埋入，基座 117 自下方支撐晶圓 100。再者，頂起銷 108b 由於與晶圓 100 直接接觸，因此較理想為例如由

石英或氧化鋁等材質形成。

【0020】

<晶圓搬送口>

於處理容器 102 之內壁側面設置有用以於處理容器 102 之內外搬送晶圓 100 之晶圓搬送口 150。於晶圓搬送口 150 設置有閘閥 151，藉由打開該閘閥 151，而使處理容器 102 內與搬送室(預備室)171 內連通。搬送室 171 形成於搬送容器(密閉容器)172 內，於搬送室 171 內設置有搬送晶圓 100 之搬送機器人 173。於搬送機器人 173 具備於搬送晶圓 100 時支撐晶圓 100 之搬送臂 173a。於使支撐台 103 下降至晶圓搬送位置之狀態下打開閘閥 151，藉此可利用搬送機器人 173 於處理室 101 內與搬送室 171 內之間搬送晶圓 100。被搬送至處理室 101 內之晶圓 100 如上所述般被暫時載置於頂起銷 108b 上。再者，於搬送容器 172 中之與設置有晶圓搬送口 150 之側相反之相反側設置有未圖示之裝載室，而可藉由搬送機器人 173 於裝載室內與搬送室 171 內之間搬送晶圓 100。再者，裝載室係作為暫時收納未處理或者處理完畢之晶圓 100 之預備室而發揮功能。

【0021】

<排氣系統>

於處理容器 102 之內壁側面且晶圓搬送口 150 之相反側設置有排出處理容器 102 內之環境氣體之排氣口 160。於排氣口 160 經由排氣腔室 160a 連接有排氣管 161，於排氣管 161 依序串聯地連接有將處理室 101 內控制為既定之壓力之作為壓力控制裝置之自動壓力控制器(APC，Auto Pressure Controller)等壓力調整器 162、原料回

收截留器 163、及真空泵 164。排氣系統(排氣線)主要由排氣口 160、排氣管 161、壓力調整器 162 構成。再者，原料回收截留器 163、真空泵 164 設置於設置有基板處理裝置之半導體製造工場側，但亦可設置於基板處理裝置。

【0022】

<氣體導入口>

於處理容器 102 之上部(下述簇射頭 140 之上表面(頂壁))設置有對處理容器 102 內供給各種氣體之氣體導入口 110。於氣體導入口 110 連接有氣體供給系統(下述)。

【0023】

<簇射頭>

於處理容器 102 中，在氣體導入口 110 與處理室 101 之間設置有作為氣體分散機構之簇射頭 140。簇射頭 140 具備使自氣體導入口 110 導入之氣體分散之分散板 140a、及使通過分散板 140a 之氣體更加均勻地分散而供給至支撐台 103 上之晶圓 100 之表面之簇射板 140b。於分散板 140a 及簇射板 140b 設置有複數個通氣孔。分散板 140a 以與簇射頭 140 之上表面及簇射板 140b 對向之方式配置，簇射板 140b 以與支撐台 103 上之晶圓 100 對向之方式配置。再者，於簇射頭 140 之上表面與分散板 140a 之間、及分散板 140a 與簇射板 140b 之間分別設置有空間，該空間分別作為使自氣體導入口 110 供給之氣體擴散之第 1 緩衝空間 140c、及使通過分散板 140a 之氣體擴散之第 2 緩衝空間 140d 而發揮功能。

【0024】

<排氣管>

於處理室 101 之內壁側面設置有段差部 101a。該段差部 101a 保持導流板 104。導流板 104 構成於內周部設置有收納晶圓 100 之孔之環狀之板材。於導流板 104 之外周部設置有以既定間隔沿圓周方向排列之複數個排出口 104a。

【0025】於處理容器 102 中，在支撐台 103 之外周部卡止有下板(lower plate)105。下板 105 具備環狀之凹部 105b、及一體地設置於凹部 105b 之內周側上部之凸緣部 105a。凹部 105b 以堵塞支撐台 103 之外周部與處理室 101 之內壁側面之間隙之方式設置。於凹部 105b 之底部中之靠排氣口 160 附近之一部分設置有使氣體自凹部 105b 內向排氣口 160 側排出(流通)之板排氣口 105c。凸緣部 105a 係作為卡止於支撐台 103 之上部外周緣上之卡止部而發揮功能。藉由凸緣部 105a 卡止於支撐台 103 之上部外周緣上，而使下板 105 伴隨支撐台 103 之升降而與支撐台 103 一併升降。

【0026】若支撐台 103 上升至晶圓處理位置，則導流板 104 堵塞下板 105 之凹部 105b 之上部開口面，形成以凹部 105b 之內部作為氣體流路區域之排氣管 159。再者，考慮到對堆積於排氣管 159 之內壁之反應產物進行蝕刻之情形(進行自淨之情形)，導流板 104 及下板 105 較佳為包含可保持高溫之材料、例如耐高溫高負載用石英。

【0027】此處，對晶圓處理時之處理室 101 內之氣體之流動進行說明。首先，自氣體導入口 110 供給至簇射頭 140 之氣體經由第 1 緩衝空間 140c 自分散板 140a 之孔進入第 2 緩衝空間 140d，進而通過簇射板 140b 之孔而被供給至處理室 101 內，從而被均勻地供給至晶圓 100 上。繼而，被供給至晶圓 100 上之氣體朝晶圓 100 之

徑向外側呈放射狀地流動。並且，與晶圓 100 接觸後之剩餘氣體於位於晶圓 100 外周部之排氣管 159 上、即導流板 104 上，朝晶圓 100 之徑向外側呈放射狀地流動，自設置於導流板 104 之排出口 104a 被排出至排氣管 159 內之氣體流路區域內(凹部 105b 內)。其後，氣體於排氣管 159 內流動，經由板排氣口 105c 被排出至排氣口 160。藉由使氣體如此流動，而抑制氣體向處理室下部、即支撐台 103 之背面或處理室 101 之底面側流入。

【0028】

< 氣體供給系統 >

繼而，一面參照圖 2，一面對連接於上述氣體導入口 110 之氣體供給系統之構成進行說明。圖 2 係本發明之實施形態之基板處理裝置之氣體供給系統之構成圖。

【0029】

(惰性氣體供給系統)

於氣體供給管 232a，自上游側起依序分別設置有作為流量控制器之 MFC(質量流量控制器)235a 及閥 233a，例如，作為惰性氣體之氮(N_2)氣體通過氣體供給管 232a 被供給至氣體導入口 110。第 1 惰性氣體供給系統主要由氣體供給管 232a、MFC 235a、閥 233a 構成。

【0030】於氣體供給管 232g，自上游側起依序分別設置有 MFC 235g 及閥 233g，例如，作為惰性氣體之 N_2 氣體通過氣體供給管 232g 而被供給至氣體導入口 110。第 2 惰性氣體供給系統主要由氣體供給管 232g、MFC 235g、閥 233g 構成。

【0031】惰性氣體供給系統由第 1 惰性氣體供給系統與第 2 惰

性氣體供給系統中之任一者或兩者構成。再者，亦可根據對晶圓 100 之處理而區分使用 2 個惰性氣體供給系統。

【0032】

(原料供給系統)

於氣體供給管 232d 設置有氯化器 270d。於較該氯化器 270d 更上游，自上游側起依序設置有原料槽 291d、作為液體流量控制器之 LMFC(液體質量流量控制器)295d、閥 293d。向氯化器 270d 內之液體原料之供給量(即，於氯化器 270d 內被氯化而被供給至處理室 101 內之氯化氣體之供給流量)由 LMFC 295d 控制。第 1 原料供給系統主要由氣體供給管 232d、LMFC 295d、閥 293d 構成。又，亦可將液體原料槽 291d 包含於第 1 原料供給系統中。再者，如下所述，第 1 原料供給系統亦作為第 3 原料供給系統而發揮功能。

【0033】 於氣體供給管 232e 設置有氯化器 270e。較該氯化器 270e 更上游，自上游側起依序設置有原料槽 291e、LMFC 295e、閥 293e。向氯化器 270e 內之液體原料之供給量(即，於氯化器 270e 內被氯化而被供給至處理室 101 內之氯化氣體之供給流量)由 LMFC 295e 控制。第 2 原料供給系統主要由氣體供給管 232e、LMFC 295e、閥 293e 構成。又，亦可將液體原料槽 291e 包含於第 2 原料供給系統中。

【0034】 作為載體氣體之惰性氣體自氣體供給管 271d 被供給至氯化器 270d。於氣體供給管 271d 設置有 MFC 273d 及閥 272d。藉由利用載體氣體將藉由氯化器 270d 生成之氯化氣體稀釋，可調整載置於基座 117 之晶圓 100 面內之膜厚均勻性等晶圓 100 中之晶圓 100 之處理之均勻性。第 1 載體氣體供給系統主要由氣體供給管

271d、MFC 273d、閥 272d 構成。作為惰性氣體，例如使用氮氣(N_2)。再者，惰性氣體亦可為氬氣(Ar)、氦氣(He)、氖氣(Ne)、氙氣(Xe)等稀有氣體。

【0035】作為載體氣體之惰性氣體(N_2 氣體)自氣體供給管 271e 被供給至氣化器 270e。於氣體供給管 271e 設置有 MFC 273e 及閥 272e。藉由利用載體氣體將藉由氣化器 270e 生成之氯化氣體稀釋，可調整載置於基座 117 之晶圓 100 面內之膜厚均勻性等晶圓 100 中之晶圓 100 之處理之均勻性。第 2 載體氣體供給系統主要由氣體供給管 271e、MFC 273e、閥 272e 構成。

【0036】包含金屬元素(第 1 金屬元素)及鹵素元素之第 1 原料自氣體供給管 232d 經由 LMFC 295d、氣化器 270d、氣體過濾器 281d 等被供給至處理室 101 內。於本實施形態中，選擇過渡金屬元素之鈦(Ti)作為金屬元素，選擇氯(Cl)作為鹵素元素。此處，作為包含 Ti 及 Cl 之原料，使用四氯化鈦($TiCl_4$)。 $TiCl_4$ 於常溫常壓下為液體。液體之 $TiCl_4$ 貯存於原料供給槽 291d 內。

再者，此處，作為金屬元素，例示了過渡金屬元素之 Ti，但不限定於此，亦可自包含過渡金屬之鎢(W)、鉭(Ta)、鋯(Zr)、鈪(Hf)、鈱(Ru)、鈷(Co)、鎳(Ni)之群組中選擇。作為包含該等過渡金屬元素與鹵素元素之原料，例如可使用氟化鎢(WF_6)、氯化鉭($TaCl_5$)、氯化鋯($ZrCl_4$)、氯化鈪($HfCl_4$)、氯化鎢(WCl_6)等。又，亦可使用過渡金屬以外之金屬元素。

再者，如下所述，第 1 原料亦被作為第 3 原料使用。

【0037】包含金屬元素(第 2 金屬元素)及乙基配位基之原料自氣體供給管 232e 經由 MFC 295e、氣化器 270e、氣體過濾器 281e

等被供給至處理室 101 內。第 2 金屬元素選擇與第 1 金屬元素不同之元素。於本實施形態中，作為第 2 金屬元素，選擇過渡金屬元素之鈱(Hf)。此處，作為包含 Hf 與乙基配位基之原料，使用 TDEAHf(四(二乙胺基)鈱， $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$)。TDEAHf 於常溫常壓下為液體。液體之 TDEAHf 貯存於原料供給槽 291e 內。

【0038】又，作為第 2 金屬元素，例示了過渡金屬元素之 Hf，但不限定於此，亦可自包含過渡金屬之鎢(W)、鉭(Ta)、鋯(Zr)、鈱(Hf)、鈦(Ru)、鈷(Co)、鎳(Ni)之群組中選擇。又，亦可使用過渡金屬以外之金屬元素。但是，選擇與第 1 金屬元素不同之金屬元素作為具有乙基配位基之原料。作為具有金屬元素與乙基配位基之原料，例如可使用四(二乙胺基)鋯($\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$)、三(二乙胺基)(第三丁基亞胺基)鉭(TBTDET)等。

【0039】於氣體供給管 232b，自上游方向依序分別設置有 MFC 235b 及閥 233b。反應氣體供給系統主要由氣體供給管 232b、MFC 235b、閥 233b 構成。包含氮之第 4 原料自氣體供給管 232b 經由 MFC 235b 及閥 233b 被供給至處理室 101 內。此處，作為包含氮之原料，使用氮(NH_3)。再者，不限定於 NH_3 ，亦可使用 N_2 、一氧化氮(NO)、一氧化二氮(N_2O)等。

【0040】

(控制部)

如圖 1 所示，基板處理裝置具備作為控制部之控制器 300。圖 3 中，表示本實施形態之控制部與各構成之連接例。控制部(控制手段)之控制器 300 構成為具備中央處理器(CPU，Central Processing Unit)380a、隨機存取記憶體(RAM，Random Access Memory)380b、

記憶裝置 380c、I/O 埠口 380d 之電腦。RAM 380b、記憶裝置 380c、I/O 埠口 380d 構成可經由內部匯流排 380e 與 CPU 380a 交換資料。於控制器 300 例如連接有構成觸控面板等之輸入裝置 382 或顯示裝置(顯示器)372 作為人機介面。

【0041】記憶裝置 380c 例如包括快閃記憶體、硬式磁碟機(HDD, Hard Disk Drive)等。於記憶裝置 380c 內可讀出地儲存有控制基板處理裝置之動作之控制程式、或記載有下述基板處理之程序或條件等之製程配方(process recipe)等。再者，製程配方係以可使控制器 300 執行下述基板處理步驟中之各程序而獲得既定之結果之方式組合而成者，作為程式而發揮功能。以下，亦總稱該製程配方或控制程式等，而簡稱為程式。再者，於本說明書中，於使用程式這一詞語之情形時，存在僅包括製程配方一者之情形、僅包括控制程式一者之情形、或包括其兩者之情形。又，RAM 380b 構成暫時保持藉由 CPU 380a 讀出之程式或資料等之記憶體區域(工作區)。

【0042】I/O 埠口 380d 與加熱器 106、升降機構 107b、閘閥 151、搬送機器人 173、壓力調整器 162、真空泵 164、原料回收截留器 163、MFC 235a、235b、235g、273d、273e、閥 233a、233d、233e、233g、293d、293e、272d、272e、氣化器 270d、270e、LMFC 295d、295e、液體原料槽 291d、291e 等連接。

【0043】CPU 380a 自記憶裝置 380c 讀出控制程式並執行，並且根據自輸入裝置 382 之操作指令之輸入等而自記憶裝置 380c 讀出製程配方。並且，CPU 380a 以按照所讀出之控制程式及製程配方之內容之方式，控制利用 MFC 235a、235b、235g、273d、273e 進行之各種氣體之流量調整動作、利用 LMFC 295d、295e 進行之

液體原料之流量控制、閥 233a、233d、233e、233g、293d、293e、272d、272e 之開閉動作、壓力調整器 162 之壓力調整動作、加熱器 106 之溫度調整動作、真空泵 164 之啟動及停止、及利用升降機構 107b 進行之支撐台 103 之升降動作等。

【0044】再者，控制器 300 不限定於構成為專用之電腦之情形，亦可構成為通用之電腦。可藉由如下等方式而構成本實施形態之控制器 300：例如，準備儲存有上述程式之外部記憶裝置(例如，磁帶、軟碟或硬碟等磁碟、光碟(CD，Compact Disc)或數位多功能光碟(DVD，Digital Versatile Disc)等光碟、磁光碟(MO，Magnetic Optical)等磁光碟、USB 記憶體(USB Flash Drive)或記憶卡等半導體記憶體)383，使用外部記憶裝置 383 將程式安裝於通用之電腦等。再者，用以對電腦供給程式之手段不限定於經由外部記憶裝置 383 供給之情形。例如，亦可使用網際網路或專用線路等通信手段，而不經由外部記憶裝置 383 地供給程式。再者，記憶裝置 380c 或外部記憶裝置 383 構成為電腦可讀取之記錄媒體。以下，亦總稱該等，而簡稱為記錄媒體。再者，於本說明書中，於使用記錄媒體這一詞語之情形時，存在僅包括記憶裝置 380c 一者之情形、僅包括外部記憶裝置 383 一者之情形、或包括其兩者之情形。

【0045】

<半導體裝置之構成>

繼而，對使用上述基板處理裝置而形成之電晶體(半導體裝置)之閘極之構成例進行說明。此處，列舉 NMOS 類型之電晶體為例。

【0046】圖 4 係表示使用上述基板處理裝置而形成之電晶體之閘極構成例之圖，具體而言，係表示 NMOS 類型之電晶體之閘極

之構成例之圖。如圖所示，閘極係設為將形成於矽基板(Si sub.)上之包含氧化矽(SiO_2)之矽系絕緣膜、形成於該 SiO_2 上之包含氧化鈦(HfO_2)之高介電係數膜(High-k 膜)、及形成於該 HfO_2 上之包含複合金屬氮化膜(TiHfN)之閘極電極積層而成之堆疊構造。又，於 TiHfN 上形成有包含金屬氮化膜(TiN)之 cap 膜。又，於矽基板之背面形成有鋁(Al)膜。

【0047】

<半導體裝置之閘極製造步驟>

● 繼而，對圖 4 所示之電晶體之閘極之製造步驟例進行說明。圖 5 係表示圖 4 所示之電晶體之閘極製造步驟例之處理流程圖。

【0048】 首先，例如以 1% 氫氟酸(HF ，hydrofluoric acid)水溶液對矽基板進行處理，將矽基板之犧牲氧化膜去除(「 HF treatment」步驟)。繼而，藉由熱氧化而於矽基板之表面成膜氧化矽(SiO_2)(「 SiO_2 formation」步驟)。 SiO_2 形成為處於矽基板與其後形成之 HfO_2 之界面之界面層。

● 【0049】 繼而，於 SiO_2 上成膜氧化鈦(HfO_2)作為高介電係數膜(「High-k formation」步驟)。由 SiO_2 與 HfO_2 構成閘極絕緣膜。繼而，於 HfO_2 上成膜複合金屬氮化膜作為閘極電極(「N-side WFM deposition」步驟)。於本實施形態中，成膜氮化鈦鈦膜(TiHfN)作為複合金屬氮化膜。如圖所示，於該步驟中，將上述第 1 原料(TiCl_4)及第 2 原料(TDEAHf)交替地供給 X 個循環。

【0050】 繼而，於 TiHfN 上，於原位置成膜氮化鈦(TiN)作為 cap 層(「in-situ cap TiN deposition」步驟)，進而，例如藉由物理氣相沉積(PVD，Physical Vapor Deposition)成膜氮化鈦(TiN)(「 TiN

deposition」步驟)。繼而，於該 TiN 上將抗蝕劑作為遮罩，進行利用光微影技術之圖案化(「Gate patterning」步驟)，並且進行利用乾式蝕刻技術之圖案蝕刻(「Gate etching」步驟)。其後，將該抗蝕劑去除(「Resist remove」步驟)。繼而，進行氫氣退火等之 FGA(Forming gas annealing)處理(「FGA」步驟)。其後，於矽基板之背面形成鋁層(「Back side Al deposition」步驟)。

【0051】

< TiHfN 膜及 TiN 膜之成膜步驟 >

繼而，對構成上述閘極電極之複合金屬氮化膜(TiHfN)之成膜步驟、及構成 cap 膜之金屬氮化膜(TiN 膜)之成膜步驟進行說明。各成膜步驟係於上述基板處理裝置之處理室 101 中執行。

【0052】圖 6 係表示圖 5 所示之處理流程中之複合金屬氮化膜(TiHfN)之成膜步驟與金屬氮化膜(TiN 膜)之成膜步驟之例之處理流程圖。圖 7 係表示圖 6 所示之成膜步驟中之氣體供給之時間點之圖。再者，以下說明中，構成基板處理裝置之各部分之動作係藉由控制器 300 控制。

【0053】再者，於本說明書中，於使用「晶圓」這一詞語之情形時，存在意指「晶圓本身」之情形、或意指「晶圓與形成於其表面之既定之層或膜等之積層體(集合體)」之情形(即，將形成於表面之既定之層或膜等包含在內而稱為晶圓之情形)。又，於本說明書中，於使用「晶圓之表面」這一詞語之情形時，存在意指「晶圓本身之表面(露出面)」之情形、或意指「形成於晶圓上之既定之層或膜等之表面、即作為積層體之晶圓之最表面」之情形。

【0054】因此，於本說明書中，於記載為「對晶圓供給既定之

氣體」之情形時，存在意指「對晶圓本身之表面(露出面)直接供給既定之氣體」之情形、或意指「對形成於晶圓上之層或膜等、即對作為積層體之晶圓之最表面供給既定之氣體」之情形。又，於本說明書中，於記載為「於晶圓上形成既定之層(或膜)」之情形時，存在意指「於晶圓本身之表面(露出面)上直接形成既定之層(或膜)」之情形、或意指「於形成於晶圓上之層或膜等上、即於作為積層體之晶圓之最表面上形成既定之層(或膜)」之情形。

【0055】再者，於本說明書中，於使用「基板」這一詞語之情形時，亦與使用「晶圓」這一詞語之情形相同，於此情形時，只要於上述說明中將「晶圓」置換為「基板」即可。

【0056】

(基板搬入步驟 S101)

首先，打開設置於晶圓搬送口 150 之閘閥 151，藉由搬送機器人 173 將晶圓 100 自搬送室 171 搬送至處理容器 102 內。於晶圓 100 形成有上述高介電係數膜(HfO_2)。再者，作為高介電係數膜，除 HfO_2 以外，亦可使用氧化鋁(AlO)、氧化鋯(ZrO)、氧化釷(LaO)、氧化釷(YO)、氧化鉭(TaO)、氧化鈾(CeO)、氧化鈦(TiO)、鈦酸鋁(STO)、鈦酸鋇(BTO)中之任一者或組合該等中之 2 種以上而成之膜。又，亦可為於該等膜中包含氧化矽(SiO)或氮化矽(SiN)之膜。

【0057】

(基板載置步驟 S102)

被搬送至處理容器 102 內之晶圓 100 被載置於頂起銷 108b。繼而，藉由使支撐台 103 上升至晶圓處理位置，而使晶圓 100 載置於基座 117。

【0058】

(壓力調整步驟 S103)

若使晶圓 100 載置於基座 117，則關閉閘閥 151，以處理室 101 內成為所需之壓力(真空度)之方式藉由真空泵 164 進行真空排氣。此時，處理室 101 內之壓力係藉由壓力感測器(未圖示)進行測定，而藉由 APC 閥 162 進行反饋控制。

【0059】

(溫度調整步驟 S104)

又，載置於基座 117 之晶圓 100 藉由內藏於支撐台 103 之加熱器 106 被加熱至既定之溫度。此時，以晶圓 100 成為既定之溫度分佈之方式，基於溫度感測器(未圖示)檢測出之溫度資訊來反饋控制對加熱器 106 之通電量。

【0060】再者，上述壓力調整及溫度調整於下述第 1 成膜步驟及第 2 成膜步驟結束之前之期間始終執行。

【0061】繼而，進行第 1 成膜步驟，藉由對晶圓 100 交替地供給 TiCl_4 與 TDEAHf ，而使作為複合金屬氮化膜之 TiHfN 膜成膜。第 1 成膜步驟中，依序執行以下 4 個步驟。

【0062】

<第 1 成膜步驟(TiHfN 成膜步驟)>

(步驟 S105)

於步驟 S105 中，對處理室 101 供給 TiCl_4 (第 1 原料)。具體而言，打開氣體供給管 232d 之閥 293d，對氣化器 270d 供給 TiCl_4 。此時，供給至氣化器 270d 之 TiCl_4 藉由質量流量控制器 295d 進行流量調整。同時，打開氣體供給管 271d 之閥 272d，對氣化器 270d

供給 N_2 氣體。供給至氣化器 270d 之 N_2 氣體藉由質量流量控制器 273d 進行流量調整。藉由氣化器 270d 被氣化之 $TiCl_4$ 氣體與被供給至氣化器 270d 之作為載體氣體之 N_2 氣體一併經由氣體過濾器 281d 及氣體導入口 110 而被供給至處理室 101。再者，於該步驟中，亦可打開閥 233a，使 N_2 氣體自氣體供給管 232a(第 1 惰性氣體供給系統)流入。又，亦可打開閥 233g，使 N_2 氣體自氣體供給管 232g(第 2 惰性氣體供給系統)流入。

【0063】又，於該步驟中，精確地調整 APC 閥 162 而將處理室 101 內之壓力設為例如 20~1330 Pa 之範圍內之壓力。藉由質量流量控制器 295d 控制之 $TiCl_4$ 氣體之供給流量例如設為 10 ccm~100 ccm 之範圍內之流量。又，與 $TiCl_4$ 氣體同時供給之 N_2 氣體之流量例如設為 0 ccm~200 ccm 之範圍內之流量。將晶圓 100 暴露於 $TiCl_4$ 氣體之時間、即氣體供給時間(照射時間)設為例如 0.01 秒~300 秒間之範圍內之時間。此時，加熱器 106 之溫度係以晶圓 100 之溫度(處理溫度)成為例如 300~350℃、更佳為 330~350℃ 之範圍內之方式進行設定。藉由 $TiCl_4$ 氣體之供給，於晶圓 100 上形成例如未滿 1 原子層~數原子層程度之厚度之含 Ti 層。

【0064】

(步驟 S106)

於步驟 S106 中，關閉閥 233d，停止向處理室 101 內之 $TiCl_4$ 氣體之供給。此時，使 APC 閥 162 處於打開狀態，藉由真空泵 164 對處理室 101 內進行真空排氣，將殘留於處理室 101 內之未反應或作用於含 Ti 層形成後之 $TiCl_4$ 氣體自處理室 101 內排除。再者，此時，打開閥 233a 或閥 233g(或者使其等處於打開狀態)，對處理室

101 內供給 N_2 氣體。 N_2 氣體作為沖洗氣體發揮作用，可進一步提高將殘留於處理室 101 內之未反應或作用於含 Ti 層形成後之 $TiCl_4$ 氣體自處理室 101 內排除之效果。沖洗係藉由以例如 200 ccm 之流量供給例如 1 秒～60 秒 N_2 氣體而進行。

【0065】又，此時，亦可不完全地排除殘留於處理室 101 內之氣體，且亦可不完全地沖洗處理室 101 內。若殘留於處理室 101 內之氣體為微量，則不會於其後進行之步驟 S107 中產生不良影響。此時，供給至處理室 101 內之 N_2 氣體之流量亦無需設為大流量，例如，可藉由供給與處理室 101 之容積相同程度之量，而進行不會於步驟 S107 中產生不良影響之程度之沖洗。如此，藉由不完全地沖洗處理室 101 內，可縮短沖洗時間，提高產能。又，亦可將 N_2 氣體之消耗抑制為所需最小限度。

【0066】

(步驟 S107)

於步驟 S107 中，對處理室 101 供給 TDEAHf(第 2 原料)。具體而言，打開氣體供給管 232e 之閥 293e，對氯化器 270e 供給 TDEAHf。此時，供給至氯化器 270e 之 TDEAHf 藉由質量流量控制器 295e 進行流量調整。同時，打開氣體供給管 271e 之閥 272e，對氯化器 270e 供給 N_2 氣體。供給至氯化器 270e 之 N_2 氣體藉由質量流量控制器 273e 進行流量調整。藉由氯化器 270e 被氯化之 TDEAHf 氣體與被供給至氯化器 270e 之作為載體氣體之 N_2 氣體一併經由氣體過濾器 281e 及氣體導入口 110 被供給至處理室 101。再者，於該步驟中，亦可與上述 S105 同樣地，打開閥 233a，使 N_2 氣體自氣體供給管 232a 流入。又，亦可打開閥 233g，使 N_2 氣體自氣體供給管

232g 流入。

【0067】此時，精確地調整 APC 閥 162 而將處理室 101 內之壓力設為例如 20～1330 Pa 之範圍內之壓力。藉由質量流量控制器 295e 控制之 TDEAHf 氣體之供給流量例如設為 10 ccm～100 ccm 之範圍內之流量。又，與 TDEAHf 氣體同時供給之 N₂ 氣體之流量例如設為 0 ccm～200 ccm 之範圍內之流量。將晶圓 100 暴露於 TDEAHf 氣體之時間、即氣體供給時間(照射時間)設為例如 0.01 秒～300 秒間之範圍內之時間。此時，加熱器 106 之溫度係設定為晶圓 100 之溫度成為例如 300℃～400℃、較佳為 330～400℃、更佳為 330～350℃ 之範圍內之溫度般之溫度。再者，若晶圓 100 之溫度超過 400℃ 以上，則會由於 TDEAHf 氣體之熱分解而使成膜速率上升，控制性降低，因此晶圓 100 之上限溫度較佳為上述範圍。

被供給至處理室 101 之 TDEAHf 氣體與藉由步驟 S105 而形成於晶圓 100 上之含 Ti 層之至少一部分發生反應。藉此，形成包含 Ti、Hf 及 N 之 TiHfN 層。具體而言，含 Ti 層之 Cl(鹵素元素)與 TDEAHf 氣體中所含之作為胺之配位基之乙基發生反應而被去除，並且 TDEAHf 氣體中所含之 Hf 及 N 結合於已去除 Cl 之 Ti，藉此形成 TiHfN 層。

【0068】

(步驟 S108)

於步驟 S108 中，關閉閥 233e，停止向處理室 101 內之 TDEAHf 氣體之供給。此時，使 APC 閥 162 處於打開狀態，藉由真空泵 164 對處理室 101 內進行真空排氣，將殘留於處理室 101 內之未反應或作用於含 HfN 層形成後之 TDEAHf 氣體自處理室 101 內排除。再

者，此時，打開閥 233a 或閥 233g(或者使該等處於打開狀態)，維持對處理室 101 內之 N_2 氣體之供給。 N_2 氣體作為沖洗氣體發揮作用，藉此可進一步提高將殘留於處理室 101 內之未反應或作用於含 HfN 層形成後之 TDEAHf 氣體自處理室 101 內排除之效果。沖洗係藉由以例如 200 ccm 之流量供給例如 1 秒～60 秒 N_2 氣體而進行。

【0069】又，此時亦與上述 S106 同樣地，亦可不完全地排除殘留於處理室 101 內之氣體，且亦可不完全地沖洗處理室 101 內。

【0070】

(步驟 S109)

將上述步驟 S105～S108 作為 1 個循環，進行至少 1 次以上該循環(步驟 S109)。藉此，形成包含鈦、鉛及氮之複合金屬氮化膜、即 TiHfN 膜。再者，上述循環較佳為重複進行複數次。藉此，於晶圓 100 之高介電係數膜上形成既定膜厚之 TiHfN 膜。又，上文中，雖設為較 TDEAHf 氣體先供給 $TiCl_4$ 氣體，但亦可設為較 $TiCl_4$ 氣體先供給 TDEAHf 氣體。

【0071】形成 TiHfN 膜之後，打開惰性氣體供給管 232a 之閥 233a 或惰性氣體供給管 232g 之閥 233g(或者使該等處於打開狀態)，使 N_2 氣體流向處理室 101 內。 N_2 氣體作為沖洗氣體發揮作用，藉此，對處理室 101 內進行沖洗，使殘留於處理室 101 內之氣體自處理室 101 內去除。其後，進行第 2 成膜步驟，其於 TiHfN 膜上形成 TiN 膜作為 cap 膜。第 2 成膜步驟係繼第 1 成膜步驟後於處理室 101 中執行。

【0072】

<第 2 成膜步驟(TiN 成膜步驟)>

(步驟 S205)

於步驟 S205 中，對處理室 101 供給 TiCl_4 (第 3 原料)。閥之開閉等具體之處理程序由於與上述 S105 相同，故而省略說明。

【0073】此時，精確地調整 APC 閥 162 而將處理室 101 內之壓力設為例如 20～1330 Pa 之範圍內之壓力。藉由液體質量流量控制器 295d 控制之 TiCl_4 氣體之供給流量例如設為 10 ccm～100 ccm 之範圍內之流量。又，與 TiCl_4 氣體同時供給之 N_2 氣體等惰性氣體之流量例如設為 0 ccm～200 ccm 之範圍內之流量。將晶圓 100 暴露於 TiCl_4 之時間、即氣體供給時間(照射時間)設為例如 0.01 秒～300 秒間之範圍內之時間。此時，加熱器 106 之溫度係設定為晶圓 100 之溫度成為例如 100～400℃、較佳為 200～400℃、更佳為 240～350℃ 之範圍內之溫度般之溫度。藉由 TiCl_4 氣體之供給，而於藉由第 1 成膜步驟形成之 TiHfN 膜上形成例如未滿 1 原子層～數原子層程度之厚度之含 Ti 層。

【0074】

(步驟 S206)

繼而，於步驟 S206 中進行 TiCl_4 氣體之沖洗步驟。閥之開閉等具體之處理程序由於與上述 S106 相同，故而省略說明。再者，該沖洗步驟亦藉由以例如 200 ccm 之流量供給例如 1 秒～60 秒 N_2 氣體而進行。

【0075】

(步驟 S207)

於步驟 S207 中，對處理室 101 供給 NH_3 (第 4 原料)。具體而言，打開氣體供給管 232b 之閥 233b，使 NH_3 氣體流向氣體供給管

232b。於氣體供給管 232b 中流動之 NH_3 氣體藉由質量流量控制器 235b 進行流量調整。經流量調整之 NH_3 氣體經由氣體導入口 110 被供給至處理室 101。再者，於該步驟中，亦可打開閥 233a，使 N_2 氣體自氣體供給管 232a 流入。又，亦可打開閥 233g，使 N_2 氣體自氣體供給管 232g 流入。

【0076】此時，精確地調整 APC 閥 162 而將處理室 101 內之壓力設為例如 20~1330 Pa 之範圍內之壓力。藉由質量流量控制器 235b 控制之 NH_3 氣體之供給流量例如設為 10 ccm~200 ccm、較佳為 100 ccm~200 ccm 之範圍內之流量。將晶圓 100 暴露於 NH_3 之時間、即氣體供給時間(照射時間)例如設為 0.01 秒~300 秒間之範圍內之時間。此時，加熱器 106 之溫度係設定為晶圓 100 之溫度成為例如 100~400℃、較佳為 200~400℃、更佳為 240~350℃ 之範圍內之溫度般之溫度。被供給至處理室 101 之 NH_3 氣體與藉由步驟 S205 而形成於晶圓 100 上之含 Ti 層之至少一部分發生反應。藉此，含 Ti 層被氮化，而形成氮化鈦層(TiN 層)。

【0077】

(步驟 S208)

於步驟 S208 中，關閉閥 233b，停止向處理室 101 內之 NH_3 氣體之供給。此時，使 APC 閥 162 處於打開狀態，藉由真空泵 164 對處理室 101 內進行真空排氣，將殘留於處理室 101 內之未反應或作用於含氮層形成後之 NH_3 氣體自處理室 101 內排除。再者，此時打開閥 233a 或閥 233g(或者使該等處於打開狀態)，維持向處理室 101 內之 N_2 氣體之供給。 N_2 氣體作為沖洗氣體發揮作用，藉此可進一步提高將殘留於處理室 101 內之未反應或作用於含氮層形成後

之 NH_3 氣體自處理室 101 內排除之效果。沖洗係藉由以例如 200 ccm 之流量供給例如 1 秒～60 秒 N_2 氣體而進行。

【0078】又，此時，與其他沖洗步驟同樣地，亦可不完全地排除殘留於處理室 101 內之氣體，且亦可不完全地沖洗處理室 101 內。

【0079】

(步驟 S209)

將上述步驟 S205～S208 作為 1 個循環，進行至少 1 次以上該循環(步驟 S209)，藉此可使包含鈦及氮之金屬氮化膜、即 TiN 膜成膜。再者，上述循環較佳為反覆進行複數次。藉此，於形成於晶圓 100 之 TiHfN 膜上形成既定膜厚(例如 4 nm)之 TiN 膜。又，於上文中，雖設為較 NH_3 氣體先供給 TiCl_4 氣體，但亦可設為較 TiCl_4 氣體先供給 NH_3 氣體。

【0080】形成 TiN 膜之後，打開惰性氣體供給管 232a 之閥 233a 或惰性氣體供給管 232g 之閥 233g(或者使該等處於打開狀態)，使 N_2 氣體流向處理室 101 內。 N_2 氣體作為沖洗氣體發揮作用，藉此利用惰性氣體對處理室 101 內進行沖洗，將殘留於處理室 101 內之氣體自處理室 101 內去除。其後，處理室 101 內之環境氣體被置換為惰性氣體，處理室 101 內之壓力被調整為搬送室 171 之壓力。

【0081】

(步驟 S210)

其後，使支撐台 103 下降，打開閘閥 151，並且藉由搬送機器人 173 將處理完畢之晶圓 100 搬出至處理容器 102 之外部。

【0082】圖 8 係表示使用 TDEAHf 形成 TiHfN 膜時之處理溫度與結晶性之關係之圖，表示將處理溫度設為 300°C 、 330°C 、 350°C

℃時之 TiHfN 膜之 X 射線繞射(XRD, X-ray diffraction)分析結果。如圖所示，於處理溫度(成膜溫度)為 300℃時，來自 HfN 之結晶波峰開始出現，於處理溫度為 330℃以上時，進而該結晶波峰進一步增強。如此，確認到：藉由在處理溫度 300℃～350℃下，使用 TDEAHf 形成 TiHfN 膜，可獲得具有 HfN 之結晶性之膜。此處，所謂「具有 HfN 之結晶性之膜」，意指具有規則地排列之結晶構造之 Hf-N 結合之膜，即，意指 Hf 與 N 之結合具有結晶性之膜。

【0083】圖 9 係表示藉由上述閘極製造步驟而形成之閘極之工作函數與處理溫度之關係之圖。於該圖中，「Ethyl ligand」所表示之特性係使用 TDEAHf 形成 TiHfN 膜之情形時之工作函數與處理溫度之關係。如圖所示，於在成膜時使用包含乙基配位基之 TDEAHf 之情形時，若超過開始確認來自 HfN 之結晶性(結晶構造)之 300℃，則工作函數大幅降低，而在確認到尖銳之結晶波峰之 330℃以上，則獲得極低之工作函數。其原因在於具有結晶性之 HfN(氮化鈦)之工作函數低於 TiN 之工作函數，而表示可藉由控制 HfN 之結晶性而將工作函數調變為廣範圍之值。再者，具體而言，圖示之工作函數為有效工作函數(Effective Work Function)，為包括使用 HfO₂ 作為高介電係數膜時之 HfO₂/SiO₂ 界面之偶極在內之值。又，獲得圖示之工作函數時之每 1 個循環之 TiCl₄ 之供給時間為 2[秒]，TDEAHf 之供給時間為 10[秒]。

【0084】TiN 膜之工作函數(執行工作函數)於使用 HfO₂ 作為高介電係數膜之情形時為 4.8[eV]～4.9[eV]左右。相對於此，本實施形態之 TiHfN 膜於確認到 HfN 之結晶性之處理溫度帶中獲得充分地低於 TiN 膜之工作函數。即便於該處理溫度帶中之 300℃～330

°C 之溫度帶，工作函數大幅變化，而適於在低於 TiN 膜之工作函數之數值之範圍內將工作函數調變為任意之值。又，330°C ~ 350°C 之溫度帶適於相對於 TiN 膜大幅調變工作函數而獲得極低之工作函數。

【0085】又，於 NMOS 類型之電晶體中，通常要求低於 4.5[eV] 之工作函數。如圖所示，本實施形態之 TiHfN 膜於確認到 HfN 之結晶性之處理溫度帶、尤其是 330°C ~ 350°C 之溫度帶中，獲得充分地滿足上述要求之工作函數。再者，於使用 HfO₂ 以外之膜作為高介電係數膜之情形時，本實施形態之 TiHfN 膜之工作函數亦顯示充分地低於 TiN 膜之工作函數之值，作為 NMOS 類型之電晶體之金屬閘極電極較佳。

【0086】此處，對使用不含乙基配位基之原料而形成之 TiHfN 膜之結晶性與工作函數進行說明。

【0087】圖 10 係表示使用具有甲基配位基之 TDMAHf(四(二甲胺基)鉛、Hf[N(CH₃)₂]₄)使 TiHfN 膜成膜時之處理溫度與結晶性之關係之圖。再者，氣體流量或壓力等處理條件與使用 TDEAHf 獲得圖 8 所示之特性時之條件相同。如圖 10 所示，於使用具有甲基配位基之 TDMAHf 形成 TiHfN 膜之情形時，未出現來自 HfN 之明確之結晶波峰。

【0088】圖 11 係表示使用具有乙基甲基配位基之 TEMA Hf(四乙基甲基胺基鉛、Hf[N(C₂H₅)CH₃]₄)使 TiHfN 膜成膜時之處理溫度與結晶性之關係之圖。再者，氣體流量或壓力等處理條件與使用 TDEAHf 獲得圖 8 所示之特性時之條件相同。如圖 11 所示，於使用具有乙基甲基配位基之 TEMA Hf 形成 TiHfN 膜之情形時，未出

現來自 HfN 之明確之結晶波峰。

【0089】根據配位基而於 HfN 之結晶性之出現產生差異之原因可認為如下。乙基配位基(C_2H_5)與甲基配位基(CH_3)或乙基甲基配位基($(C_2H_5)CH_3$)相比，與 N 之結合能較小。因此，認為：於 TDEAHf 中，於上述 $300^\circ C \sim 350^\circ C$ 左右之溫度區域中，乙基配位基之脫離受到促進，從而顯現來自 HfN 之結晶性。又，關於若使處理溫度上升則結晶波峰之尖銳度增加之原因，除了認為是乙基配位基之脫離受到進一步促進以外，亦認為成膜時被賦予之能量變大而促進 Hf-N 結合之結晶成長為另一原因。

【0090】使用 TDMAHf 或 TEMAHf 形成 TiHfN 膜之情形時之工作函數與處理溫度之關係如圖 9 所示。於該圖中，「Methyl ligand」所表示之特性係使用 TDMAHf 之情形時之特性，「Ethyl Methyl ligand」所表示之特性係使用 TEMAHf 之情形時之特性。雖然於使用 TDMAHf 或 TEMAHf 之情形時，亦於 $300^\circ C \sim 330^\circ C$ 之範圍內確認到工作函數之相對較大之調變，但與使用 TDEAHf 之情形相比，工作函數之值較高，調變範圍亦較小。又，無論為哪種情形，均係即便使處理溫度上升至 $330^\circ C$ 以上，亦未見到如 TDEAHf 般之工作函數之降低。由以上可知，於使工作函數向降低方向大幅地調變之方面，較佳為使用 TDEAHf。

【0091】圖 12 係表示使用上述各含有 Hf 之原料形成 TiHfN 膜時之組成比之圖。於該圖中，「Ethyl」所表示之組成比係使用 TDEAHf 形成 TiHfN 膜之情形時之組成比，「Ethyl Methyl」所表示之組成比係使用 TEMAHf 使 TiHfN 膜成膜時之組成比，「Methyl」所表示之組成比係使用 TDMAHf 使 TiHfN 膜成膜時之組成比。再

者，圖示之組成比均為晶圓 100 之處理溫度為 330℃ 時之例，氣體流量或壓力等處理條件與獲得圖 8、圖 10 及圖 11 所示之特性時之處理條件相同。如圖 12 所示，於降低工作函數之方向上發揮作用之 Hf 或 C 之含量係使用 TDEAHf 之情形時最低。然而，如圖 12 所示，可知，工作函數於使用 TDEAHf 之情形時最低，HfN 之結晶性大幅地有助於工作函數之降低。再者，認為：於該圖中使用 TDMAHf 或 TEMA Hf 時之 Hf 含有比例較高之原因在於該等之熱分解溫度較低。

● 【0092】 繼而，對形成上述 TiHfN 膜之處理(第 1 成膜步驟)中之各處理氣體之反應形態進行說明。圖 13 係表示上述第 1 成膜步驟中之 TiCl₄ 之供給時間與成膜速率之關係之曲線圖。圖 14 係表示上述第 1 成膜步驟中之 TDEAHf 之供給時間與成膜速率之關係之曲線圖。

● 【0093】 如圖 13 所示，於在上述晶圓 100 之處理溫度範圍內(圖示之例中為 330℃)供給 TiCl₄ 氣體時，即便延長 TiCl₄ 氣體之供給時間，成膜速率亦不會達到頂點。即，於上述晶圓 100 之溫度範圍內確認到 TiCl₄ 氣體之反應之飽和特性。相對於此，如圖 14 所示，TDEAHf 氣體於上述晶圓 100 之處理溫度範圍內，隨著延長供給時間而成膜速率亦增大。即，於上述晶圓 100 之溫度範圍內未確認到 TDEAHf 氣體之反應之飽和特性。由此可知，於形成上述 TiHfN 膜之處理中，TiCl₄ 顯示化學吸附反應之行為，相對於此，TDEAHf 顯示化學氣相沉積反應之行為。因此，亦可藉由調整 TDEAHf 氣體之供給時間，而調整 TiHfN 膜中之 HfN 含量(膜厚)，從而更有效地調變工作函數。

【0094】如此，根據本實施形態，一面加熱晶圓 100，一面對晶圓 100 交替地供給包含第 1 金屬元素之第 1 原料、及包含與第 1 金屬元素不同之第 2 金屬元素及乙基配位基之第 2 原料，而於晶圓 100 形成第 2 金屬元素與氮元素之結合具有結晶性之複合金屬氮化膜，藉此可形成工作函數之調變幅度較大之金屬膜。

又，於在既有之生產線上採用新型之材料時，會產生整合之問題(加工、熱穩定性、擴散穩定性)，但由於本實施形態之成膜步驟係以既有之作為金屬氮化膜之 TiN 膜之成膜步驟為基礎，故而亦可避免整合之問題。

又，由於在 TiHfN 膜上於原位置形成 TiN 膜作為 cap 膜，故而可提高 TiHfN 膜之耐氧化性，亦可防止因氧化而導致之工作函數上升。

【0095】再者，本發明亦可藉由例如改造半導體裝置之製造工場中存在之既有之基板處理裝置之氣體供給系統，變更製程配方而實現。於變更製程配方之情形時，亦可將本發明之製程配方經由電通信線路或記錄有該製程配方之記錄媒體安裝於既有之基板處理裝置，又或操作既有之基板處理裝置之輸入輸出裝置，將其製程配方本身變更為本發明之製程配方。

【0096】又，上文例示了將工作函數向較 TiN 膜之工作函數降低之方向調變之例，但亦可使用具有乙基配位基之其他原料，使工作函數相對於 TiN 膜向上升方向調變。總而言之，亦可利用乙基配位基容易脫離這一點，對膜中之其他元素間之結合賦予結晶性，藉由其結晶構造具有之特性使工作函數上升。

【0097】以上，以本發明之各種典型之實施形態對成膜技術進

行了說明，但本發明不限定於該等實施形態。例如，於本實施形態中，作為基板處理裝置之例記載了單片裝置，但亦可同樣地應用於每次處理複數片基板之立式處理裝置等。

【0098】

(本發明之較佳之態樣)

以下，對本發明之較佳之態樣進行附記。

【0099】

[附記 1]

一種基板處理裝置，其包括：

處理室，其收納基板；

第 1 原料供給系統，其對上述處理室供給包含第 1 金屬元素之第 1 原料；

第 2 原料供給系統，其對上述處理室供給包含與上述第 1 金屬元素不同之第 2 金屬元素及乙基配位基之第 2 原料；及

控制部，其構成為：控制上述第 1 原料供給系統及上述第 2 原料供給系統，使該等執行對上述處理室交替地供給上述第 1 原料及上述第 2 原料而於上述基板形成複合金屬氮化膜之處理；且

形成於上述基板之複合金屬氮化膜中，上述第 2 金屬元素與氮元素之結合具有結晶性。

【0100】

[附記 2]

如附記 1 之基板處理裝置，其中，上述第 1 金屬元素為過渡金屬元素。

【0101】

[附記 3]

如附記 1 或 2 之基板處理裝置，其中，上述第 2 金屬元素為過渡金屬元素。

【0102】

[附記 4]

如附記 1 至 3 中任一項之基板處理裝置，其中，上述第 1 金屬元素為 Ti，上述第 2 金屬元素為 Hf。

【0103】

[附記 5]

如附記 1 至 4 中任一項之基板處理裝置，其中，上述第 1 原料為包含 Ti 作為上述第 1 金屬元素之 TiCl_4 ，上述第 2 原料為包含 Hf 作為上述第 2 金屬元素之 TDEAHf。

【0104】

[附記 6]

如附記 1 至 5 中任一項之基板處理裝置，其中，上述控制部以形成上述複合金屬氮化膜之處理之處理溫度成為 $330^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 之方式控制上述加熱部。

【0105】

[附記 7]

如附記 1 至 6 中任一項之基板處理裝置，其中，於形成上述複合金屬氮化膜之處理中，上述第 1 原料顯示化學吸附反應，上述第 2 原料顯示化學氣相沉積反應。

【0106】

[附記 8]

一種半導體裝置之製造方法，其包括如下步驟：

對處理室內之基板交替地供給包含第 1 金屬元素之第 1 原料、及包含與上述第 1 金屬元素不同之第 2 金屬元素及乙基配位基之第 2 原料，而於上述基板形成上述第 2 金屬元素與氮元素之結合具有結晶性之複合金屬氮化膜。

【0107】

[附記 9]

如附記 8 之半導體裝置之製造方法，其中，上述第 1 原料為包含 Ti 作為上述第 1 金屬元素之 TiCl_4 ，上述第 2 原料為包含 Hf 作為上述第 2 金屬元素之 TDEAHf。

【0108】

[附記 10]

如附記 8 或 9 之半導體裝置之製造方法，其中，於形成上述複合金屬氮化膜之步驟中，處理溫度為 $330^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 。

【0109】

[附記 11]

如附記 8 至 10 中任一項之半導體裝置之製造方法，其中，於形成上述複合金屬氮化膜之步驟中，上述第 1 原料顯示化學吸附反應，上述第 2 原料顯示化學氣相沉積反應。

【0110】

[附記 12]

一種程式，其使電腦執行如下程序：

對處理室內之基板交替地供給包含第 1 金屬元素之第 1 原料、及包含與上述第 1 金屬元素不同之第 2 金屬元素及乙基配位基之第

2 原料，而於上述基板形成上述第 2 金屬元素與氮元素之結合具有結晶性之複合金屬氮化膜。

【0111】

[附記 13]

一種電腦可讀取之記錄媒體，其記錄有使電腦執行如下程序之程式：

對處理室內之基板交替地供給包含第 1 金屬元素之第 1 原料、及包含與上述第 1 金屬元素不同之第 2 金屬元素及乙基配位基之第 2 原料，而於上述基板形成上述第 2 金屬元素與氮元素之結合具有結晶性之複合金屬氮化膜。

【符號說明】

【0112】

100	晶圓
101	處理室
101a	段差部
102	處理容器
103	支撐台
103a	波紋管
104	導流板
104a	排出口
105	下板
105a	凸緣部
105b	凹部
105c	板排氣口

106	加熱器(加熱單元)
107b	升降機構
108a	貫通孔
108b	頂起銷
110	氣體導入口
117	基座
140	簇射頭
140a	分散板
140b	簇射板
140c	第 1 緩衝空間
140d	第 2 緩衝空間
150	晶圓搬送口
151	閘閥
159	排氣管
160	排氣口
160a	排氣腔室
161	排氣管
162	壓力調整器(APC 閥)
163	原料回收截留器
164	真空泵
171	搬送室
172	搬送容器
173	搬送機器人
173a	搬送臂

232a、232g	(惰性)氣體供給管	
232b、232d、232e、271d、271e	氣體供給管	
233a、233b、233d、233e、233g、272d、272e、293d、293e	閥	
235a、235b、235g、273d、273e	質量流量控制器(MFC)	
270d、270e	氣化器	
281d、281e	氣體過濾器	
291d、291e	液體原料槽(原料供給槽)	
295d、295e	液體質量流量控制器(LMFC)	
300	控制器(控制部)	
372	顯示裝置(顯示器)	
380a	CPU	
380b	RAM	
380c	記錄媒體(記憶裝置)	
380d	I/O 埠口	
380e	內部匯流排	
382	輸入裝置	
383	外部記憶裝置	

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

半導體裝置之製造方法及記憶媒體

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種半導體裝置之製造方法，基板處理裝置及記憶媒體。

【先前技術】

【0002】於金屬氧化物半導體場效應電晶體(MOSFET，Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor)等電晶體之閘極電極或動態隨機存取記憶體(DRAM，Dynamic Random Access Memory)之電容器電極中，使用各種金屬膜。

【0003】作為電晶體之構造，已知於矽上形成高介電係數膜，進而於該高介電係數膜上形成閘極電極之閘極堆疊構造。作為閘極電極，廣泛採用金屬氮化膜(例如氮化鈦(TiN))(例如參照專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻 1]日本專利特開 2011-6783 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0005】根據所追求之裝置(device)性能，所要求之工作函數之值不同。例如，於 N 型金氧半導體(NMOS，N-channel Metal Oxide

Semiconductor)類型之電晶體中，為了省電，要求工作函數為低於TiN之值之金屬膜。如此，所要求之工作函數根據所追求之裝置性能而不同，而期待可調整金屬膜之工作函數。

【0006】本發明之主要目的在於提供一種可調整金屬膜之工作函數之技術。

(解決問題之技術手段)

【0007】根據本發明之一態樣，提供一種技術，其包括：

(a)對被收納於處理室之基板，供給包含第1金屬元素之第1金屬原料，並進行排氣之步驟；

(b)對上述基板，供給包含與第1金屬元素不同之第2金屬元素及乙基配位基之第2金屬原料，並進行排氣之步驟；及

(c)對上述基板，供給包含氮之反應氣體，並進行排氣之步驟；
且

藉由進行複數次(a)~(c)，而在上述基板上形成包含上述第1金屬元素、上述第2金屬元素及氮之金屬氮化膜。

【0008】

【0009】

(對照先前技術之功效)

【0010】根據本發明，可調整金屬膜之工作函數。

【圖式簡單說明】

【0011】

圖1係本發明之第1實施形態中較佳地使用之基板處理裝置之概略構成圖。

圖2係圖1所示之基板處理裝置之氣體供給系統之概略構成

發明摘要

公告本

替換頁

※ 申請案號：104106190

※ 申請日：104/02/26

※IPC 分類：H01L 21/285

【發明名稱】(中文/英文)

C23C 16/34

半導體裝置之製造方法及記憶媒體

C23C 16/445

【中文】

(2006.01)

本發明提供一種可調整金屬膜之工作函數之技術。

該技術係對處理室內之基板交替地供給包含第1金屬元素之第1原料、及包含與第1金屬元素不同之第2金屬元素及乙基配位基之第2原料，而於基板上形成第2金屬元素與氮元素之結合為具有結晶性之複合金屬氮化膜。

【英文】

申請專利範圍

1. 一種半導體裝置之製造方法，其包括：

(a)一邊將基板加熱至 $300^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ ，一邊對上述基板供給包含第 1 金屬元素及鹵素元素之第 1 金屬原料，並進行排氣，藉由化學吸附反應而於上述基板上形成包含第 1 金屬元素與鹵素元素之含第 1 金屬元素層之步驟；及

(b)一邊將上述基板加熱至 $300^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ ，一邊對上述基板供給包含與上述第 1 金屬元素不同之屬於金屬元素之第 2 金屬元素、乙基配位基及氮元素之第 2 金屬原料，並進行排氣，藉由化學氣相沉積反應與上述含第 1 金屬元素層反應而於上述基板上形成包含上述第 1 金屬元素、上述第 2 金屬元素及上述氮元素之複合金屬氮化層之步驟；且具有如下步驟：

藉由進行複數次(a)(b)，而在上述基板上形成包含上述第 1 金屬元素、上述第 2 金屬元素及氮且上述第 2 金屬元素與氮元素之結合為具有結晶性之複合金屬氮化膜。

2. 如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置之製造方法，其中，上述第 1 元素及上述第 2 元素係分別選自包含作為過渡金屬之鈦、鎢、鉭、鋳、鉛、鈦、鈷、鎳的群組。

3. 如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置之製造方法，其中，藉由控制上述基板之溫度，而使上述複合金屬氮化膜之工作函數值較包含上述第 1 金屬元素及上述氮元素之金屬氮化膜之工作函數值降低。

4. 如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置之製造方法，其中，於上述基板上形成上述複合金屬氮化膜之後，藉由複數次依序地進行以

下之步驟，而於上述複合金屬氮化膜之上，直接形成包含上述第 1 金屬元素及氮之金屬氮化膜，該等步驟係為：

(d)對形成有上述複合金屬氮化膜之基板，供給上述第 1 金屬原料，並進行排氣之步驟；及

(e)對上述基板供給含氮氣體，並進行排氣之步驟。

5. 一種電腦可讀取之記憶媒體，其記錄有藉由電腦使基板處理裝置執行如下程序之程式，其具有：

(a)一邊將基板加熱至 $300^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ ，一邊對上述基板供給包含第 1 金屬元素及鹵素元素之第 1 金屬原料，並進行排氣，藉由化學吸附反應而於上述基板上形成包含第 1 金屬元素與鹵素元素之含第 1 金屬元素層之程序；及

(b)一邊將上述基板加熱至 $300^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ ，一邊對上述基板供給包含與第 1 金屬元素不同之屬於金屬元素之第 2 金屬元素、乙基配位基及氮元素之第 2 金屬原料，並進行排氣，藉由化學氣相沉積反應與上述含第 1 金屬元素層反應而於上述基板上形成包含上述第 1 金屬元素、上述第 2 金屬元素及上述氮元素之複合金屬氮化層之程序；且具有如下步驟：

藉由進行複數次(a)(b)，而在上述基板上形成包含上述第 1 金屬元素、上述第 2 金屬元素及氮且上述第 2 金屬元素與氮元素之結合為具有結晶性之複合金屬氮化膜之程序。

10年5月4日修正頁(1)

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 6 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無