

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5075325号
(P5075325)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年8月31日(2012.8.31)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 21/285 (2006.01)	HO 1 L 21/285 C
C 2 3 C 16/34 (2006.01)	C 2 3 C 16/34
C 2 3 C 16/455 (2006.01)	C 2 3 C 16/455
HO 1 L 21/28 (2006.01)	HO 1 L 21/28 3 O 1 R

請求項の数 24 外国語出願 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2005-155495 (P2005-155495)	(73) 特許権者	501380070
(22) 出願日	平成17年5月27日 (2005. 5. 27)		エーエスエム インターナショナル エヌ
(65) 公開番号	特開2006-93653 (P2006-93653A)		. ヴェー.
(43) 公開日	平成18年4月6日 (2006. 4. 6)		ASM INTERNATIONAL N
審査請求日	平成18年12月20日 (2006. 12. 20)		. V.
(31) 優先権主張番号	60/612, 332		オランダ国 1 3 2 2 エービー アルメ
(32) 優先日	平成16年9月22日 (2004. 9. 22)		ール ヴェルステルケルシュトラート 8
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100127328
(31) 優先権主張番号	11/096, 861		弁理士 八木澤 史彦
(32) 優先日	平成17年3月31日 (2005. 3. 31)	(72) 発明者	アルベルト ハスペル
(33) 優先権主張国	米国 (US)		オランダ国 7 9 4 1 イーヴィー メッ
前置審査			ペル プリンセス ベートリックス プラ
			ンストエン 9

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バッチリアクター内でのTiN膜の堆積

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

縦型炉であり、25又はそれより多い半導体基板を収容することができる反応チャンバ内に複数の前記半導体基板を供給することと、

複数の化学気相堆積サイクルを前記半導体基板に施すことにより前記半導体基板上に500よりも低い堆積温度で窒化チタン膜を堆積することと、を含み、

各化学気相堆積サイクルは、

前記反応チャンバ内にチタン前駆体をフローすることと、

前記反応チャンバ内に前記チタン前駆体をフローしている間に前記反応チャンバ内に窒素前駆体をフローすることと、

前記チタン前駆体のフローを停止することと、

その後、前記反応チャンバ内に前記チタン前駆体をフローしている間における前記窒素前駆体のフローレートよりも高いフローレートで前記反応チャンバ内に前記窒素前駆体をフローすることと

を包含し、

複数の前記化学気相堆積サイクルを行うことにより形成された前記窒化チタン膜は、前記複数の基板の各基板間で5 μ O h m · c mよりも小さい値だけ異なる抵抗率を有する、窒化チタン膜を形成する方法。

【請求項 2】

前記窒素前駆体をフローすることは、25又はそれより多い前記半導体基板の高さに実

質的に沿って垂直に配置された複数のポイントから、前記窒素前駆体を導入することを包含する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

垂直に配置された複数の前記ポイントは、ガスインジェクターのホールである、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記チタン前駆体をフローすることは、前記反応チャンバーの一端に近接する開口部のみを有するインレットから前記チタン前駆体を導入することを包含する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記縦型炉は、50 又はそれより多い前記半導体基板を収容することができる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記縦型炉は、100 又はそれより多い前記半導体基板を収容することができる、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記チタン前駆体及び前記窒素前駆体は非ラジカル種である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記チタン前駆体をフローすること及び前記窒素前駆体をフローすることは、複数の前記半導体基板の各々に、複数の前記半導体基板の間で約 3 nm より小さい値だけ異なる厚さを有する窒化チタン層を形成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記チタン前駆体をフローすることは、各半導体基板の上に窒化チタンの 1 を超える単層を堆積することを包含する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記窒素前駆体をフローすることは、前記チタン前駆体のパルス間及びパルス中に、前記反応チャンバー内に前記窒素前駆体を連続的にフローすることを包含する、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記チタン前駆体は四塩化チタンである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記チタン前駆体をフローすることは、四塩化チタンを含むバブラーを通じて不活性ガスをフローすることを包含する、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記チタン前駆体をフローすることは、リキッドベーパライザー中で四塩化チタンを気化させることを包含する、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

前記窒素前駆体はアンモニアである、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

前記チタン前駆体をフローすること及び前記窒素前駆体をフローすることは、前記反応チャンバーの一方の垂直端に近接するインレットを通じて前記チタン前駆体及び前記窒素前駆体を導入すること、並びに、前記反応チャンバーの反対側の垂直端から外に前記チタン前駆体及び前記窒素前駆体を排出することを包含する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記半導体基板は 200 mm のウェハーである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

前記半導体基板は 300 mm のウェハーである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

25 又はそれより多い半導体基板を収容するように形成されている反応チャンバーと、前記反応チャンバーへのガスインレットと、

10

20

30

40

50

500 よりも低い堆積温度で複数の化学気相堆積サイクルを行うようにプログラムされたガスデリバリーシステムとを包含するバッチリアクターであって、

各化学気相堆積サイクルは、

前記反応チャンバー内にチタン前駆体をフローし、

前記反応チャンバー内に前記チタン前駆体をフローしている間に前記反応チャンバー内に窒素前駆体をフローし、

前記チタン前駆体のフローを停止し、

その後、前記反応チャンバー内に前記チタン前駆体をフローしている間における前記窒素前駆体のフローレートよりも高いフローレートで前記反応チャンバー内に前記窒素前駆体をフローし、

複数の前記化学気相堆積サイクルを行うことにより形成された前記窒化チタン膜は、前記複数の基板の各基板間で $5 \mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ よりも小さい値だけ異なる抵抗率を有する、バッチリアクター。

【請求項 19】

前記ガスデリバリーシステムは、前記反応チャンバー内へアンモニアの一定のフローを送達するよう構成されている、請求項 18 に記載のバッチリアクター。

【請求項 20】

前記ガスデリバリーシステムは、時間的に分離されたパルスで前記反応チャンバー内へアンモニアフローを送達するよう構成されている、請求項 18 に記載のバッチリアクター。

【請求項 21】

前記ガスデリバリーシステムは、垂直に間隔をあけて配置された複数のガスインレットを備えるガスインジェクターを通じて前記反応チャンバー内へアンモニアを送達するよう構成されている、請求項 18 に記載のバッチリアクター。

【請求項 22】

前記ガスデリバリーシステムはバブラーを備える、請求項 18 に記載のバッチリアクター。

【請求項 23】

前記ガスデリバリーシステムはガスベーパーライザーを備える、請求項 18 に記載のバッチリアクター。

【請求項 24】

前記反応チャンバーは 100 又はそれより多い前記半導体基板を収容するよう構成されている、請求項 18 に記載のバッチリアクター。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、概して、半導体の作製に関し、より詳細には、窒化チタン膜を形成することに関する。

【背景技術】

【0002】

関連技術の記載

低い抵抗率、優れた熱安定性及び優れた拡散バリア特性を含む様々な理由のため、集積回路の作製において、窒化チタン (TiN) について数多くの適用がなされている。例示的な適用としては、コンタクト層又はバリア層として、並びに、電気デバイス (例えば、トランジスタ) における電極としての使用が挙げられる。

【0003】

しかしながら、TiNの特性は、プロセッシング及び堆積のパラメーターに密接に依存している。それゆえ、特定の適用に対する堆積されたTiNの適合性 (suitability) 及び適性 (desirability) は、所望の特性 (例えば、高い均一性及

10

20

30

40

50

び低い抵抗率)を有するTiNを形成することができる堆積プロセスの Availability に依存し得る。結果として、新しいTiN堆積プロセスの開発への研究は続いている。

【0004】

例えば、ホットウォール炉内でのTiN膜の低圧化学蒸着法(LPCVD)は、N. Ramanujaraによって非特許文献1において最近記載された。しかしながら、Ramanujaraは、産業標準化された200mmおよび300mmのウェハーよりもむしろ100mmのウェハーを研究していたため、Ramanujaraの研究の適用範囲は限られている。堆積条件に対するTiN膜の Sensitivity を考えると、産業サイズのウェハー(例えば、200mm又は300mmのウェハー)について、優れた均一性及び低い抵抗率を有するTiN膜を堆積し得るプロセスの必要性が依然として存在している。

10

【0005】

許容されるTiN膜を形成し得ることに加え、TiN堆積プロセスの堆積温度が比較的 low、それゆえ他のプロセス及び構造を用いる堆積プロセスを統合するための Flexibility が高められることが望ましい。例えば、400~500 の範囲に堆積温度を低下させるにより、多層のアルミニウム又は銅のメタライゼーションとともに該膜を使用することが可能になる。

【0006】

しかしながら、堆積温度における低下は、TiN膜中へのかなりの量の塩素の混入をもたらす、また、抵抗率の実質的な増大(これは、望ましくない)をもたらす。非特許文献2を参照のこと。膜の抵抗性及び塩素含有量を低減させるため、Hillmanは、単一ウェハー堆積プロセスに続く堆積後アニールを開示している。しかしながら、望ましくないことに、このようなプロセスは、更なるプロセス工程を必要とし、また、単一ウェハープロセスングを用いることによるスループットを制限する。

20

【非特許文献1】Materials Letters, Vol. 57 (2002), pp. 261 - 269

【非特許文献2】J. T. Hillman, Microelectronic Engineering, Vol. 19 (1992), pp 375 - 378

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

したがって、優れた均一性及び低い抵抗率を有するTiN膜を堆積するための、経済的で比較的高いスループットのプロセスについての必要性が存在する。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

発明の要旨

本発明の1つの局面に従って、窒化チタン膜を形成するための方法が提供される。この方法は、25又はそれより多い基板を収容し得る縦型炉の反応チャンバー内に複数の半導体基板を供給することを包含する。チタン前駆体は、時間的に分離されたパルスでチャンバー内にフローされ、そして、窒素前駆体は、チャンバー内にフローされる。

【0009】

本発明の別の局面に従って、窒化チタン膜を堆積する方法が提供される。この方法は、基板を窒素前駆体及びチタン前駆体に暴露することによって、反応チャンバー内の基板上に窒化チタンを化学蒸着することを包含する。窒素前駆体及びチタン前駆体のうち一方は、時間的に間隔をあけたパルスでチャンバー内へフローされるが、窒素前駆体及びチタン前駆体のうち他方は、時間的に間隔をあけたパルス中及びパルス間にチャンバー内へ連続的にフローされる。

40

【0010】

本発明の別の局面に従って、バッチリアクターが提供される。リアクターは、25又はそれより多い半導体基板を収容するよう構成された反応チャンバーを備える。反応チャンバーは、ガスインレットを有する。リアクターはまた、時間的に分離されたパルスでイン

50

レットを通り反応チャンパー内へ塩化チタンを送達するようプログラムされたガスデリバリーシステムを備える。

【0011】

本発明の別の局面に従って、バッチリアクターが提供される。リアクターは、垂直に間隔をあけて配置された複数の半導体基板を収容するよう構成された垂直に延びる反応チャンパーを備える。チャンパーは、頂端部及び底端部を有する。リアクターは、また、チャンパー内に収容されたパージガスインジェクターを備える。パージガスインジェクターは、リアクターの底端部付近から上方へ延び、また、反応チャンパーの頂端部付近の反応チャンパーへの開口部を有する。パージガスインジェクターは、パージガスのためのフィード (f e e d) へ接続され、そして、パージガスインジェクターを通して開口部からフローされる実質的に全てのパージガスを排出するよう構成されている。少なくとも1つのリアクタントガスインジェクターが、反応チャンパー内に収容される。リアクタントガスインジェクターは、チャンパーの高さを実質的に超えて延びており、プロセスガスデリバリーシステムへ接続されている。プロセスガスデリバリーシステムは、2種のプロセスガスを反応チャンパーへ送達する (1 種のプロセスガスは、少なくとも1つのインジェクターを通る) よう構成されている。リアクターはまた、反応チャンパーの底端部付近にガス排出部を備える。

10

【0012】

本発明は、好ましい実施形態の詳細な説明及び添付の図面からよりよく理解されるであろう (これらは、本発明を説明することを意図したものであり、本発明を限定することを意図したものではない) 。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

好ましい実施形態の詳細な説明

リアクターの反応チャンパー内へ1種又はそれより多い前駆体を定期的に導入すること又はパルスする (p u l s i n g) によって、均一で低い抵抗率のTiN膜が、バッチリアクター内に堆積され得ることが見出された。好ましくは、TiN膜は、安定なチタン及び窒素前駆体 (即ち、ラジカル又はプラズマでない前駆体) を用いて形成される。より好ましくは、四塩化チタン (T i C l ₄) 及びアンモニア (N H ₃) が、それぞれチタン及び窒素前駆体として使用される。両前駆体 (例えば、T i C l ₄ 及び N H ₃) が反応チャンパー内へ交互にパルスされるか、或いは、一方の前駆体だけがパルスされて、他方の前駆体は連続的に反応チャンパー内へフローされる。幾つかの好ましい実施形態において、チタン前駆体 (例えば、T i C l ₄) が反応チャンパー内へパルスされて、窒素前駆体 (例えば、N H ₃) は該チャンパー内へ連続的にフローされる。

30

【0014】

堆積は、有利に、約600より低い、更に好ましくは約500より低い、例えば、約450~500の温度において行われ得る。従って、堆積は、多層のアルミニウム又は銅のメタライゼーションのような別のプロセスと両立させることができる。それに加え、この堆積は、産業基準の200mm及び300mmウェハー上へ膜を堆積するために有利に使用され得る。

40

【0015】

好ましくは、堆積は、時間的に分離されたパルスで1種又はそれより多い前駆体を送達するよう構成又はプログラムされたバッチリアクター内で行われる。バッチリアクターは、好ましくは、基板の大きい方の面を水平に向けて、互いに垂直に分離された基板を収容する垂直に延びた反応チャンパーを有する。好ましくは、反応チャンパーは、25又はそれより多い、より好ましくは50又はそれより多い基板を収容する。図示される縦型炉 (以下に議論される) は、100~125の基板を支えるのに適している。

【0016】

本発明の幾つかの好ましい実施形態において、垂直に間隔をあけて配置された基板 (例えば、半導体ウェハー) のスタック (s t a c k) は、バッチ反応チャンパー内に収容さ

50

れ、そして、チタン及び窒素前駆体（例えば、 $TiCl_4$ 及び NH_3 ）の時間的に分離されたパルスは、 TiN の原子層堆積において、交互に及び連続的に反応チャンバーへ供給される。 TiN の堆積速度は、 NH_3 のガス分圧における変化に特に影響されやすいことが見出された。結果として、 NH_3 は、好ましくは、 NH_3 の均一な分布を可能にするよう、垂直に分散されたホールを有するガスインジェクターを用いてチャンバー内へフローされる。好ましくは、各リアクタントは、他のリアクタントの導入の前に、例えば、不活性ガスでバージすることによって又は反応チャンバーを排気すること（*evacuating*）によって取除かれる。各パルスの持続時間は、約60秒又はそれより少なく、更に好ましくは約30秒又はそれより少なく、最も好ましくは約15秒又はそれより少ない。

【0017】

他の好ましい実施形態において、窒素前駆体（例えば、 NH_3 ）が反応チャンバーへ連続的に供給され、チタン前駆体（例えば、 $TiCl_4$ ）のみがパルス方式で供給される。有利に、このような堆積スキームは、 $TiCl_4$ 及び NH_3 の両方を交互にパルスするスキームに比べて、膜の品質を損なうことなくリアクタントパルス当りの堆積速度を高めることを可能にする。一方の前駆体を連続的にフローすることによって、典型的に、 $TiCl_4$ パルス当たり1より多くの TiN 単層が堆積される。それに加え、チタン前駆体パルスが比較的短い場合、堆積されたチタン含有膜は、チタン前駆体パルスの間、窒素前駆体フローによって効果的に窒化される。このように、高品質、低抵抗率、且つ均一な TiN 膜は、好ましくは約600より低い、更に好ましくは約500より低い（例えば、約450）比較的低い堆積温度で得られ得る。好ましくは、パルスの持続時間は、約60秒又はそれより少なく、より好ましくは約30秒又はそれより少なく、最も好ましくは約15秒又はそれより少ない。

【0018】

有利に、高品質の窒化チタン膜が、好ましい実施形態に従って形成され得る。例えば、堆積された窒化チタン膜の厚さは、基板のバッチにおける基板間で約3nmより小さい値だけ異なり得、抵抗率は約 $5\mu Ohm \cdot cm$ より小さい値だけ異なり得る。さらに、約 $220\mu Ohm \cdot cm$ 又はそれより小さい低抵抗率を有する膜が形成され得る。

【0019】

図面が参照され、全体を通じて、同じ数が同じ部分を示している。

【0020】

図1を参照すると、図示されるリアクター10は、互いに垂直に分離された基板40を収容し、効率的な加熱及び装填のシーケンス（*heating and loading sequences*）への利点を有する縦型炉リアクターである。適当な縦型炉の例は、オランダ国ビルトホーベンのASM international, N.V.より市販されているA400TM及びA412TM縦型炉である。しかしながら、縦型バッチ炉の内容について好ましい実施形態が示されているが、本書に開示される原理及び利点は、他のタイプのリアクター（その幾つかは、さらに以下に説明される）へも適用されることが理解されるであろう。

【0021】

引き続き図1を参照すると、チューブ12は、縦型炉又はリアクター10の内部における反応チャンバー20を画定する。チューブ12の下端は、下部支持体表面14との接触によりチャンバー20を機械的に密閉するフランジ90で終わる。プロセスガスは、チャンバー20の頂部にあるガスインレット22を通じて反応チャンバー20へ供給され、チャンバー20の底部にあるガスアウトレット24を通じてチャンバー20から排気される。反応チャンバー20は、垂直に間隔をあけて配置された基板又はウェハー40のスタックを支えるウェハーポート30を収容する。ウェハーポート30は、好ましくはペDESTAL42上に支持されるが、同様に、ドアプレート44上に支持されることも好ましい。

【0022】

プロセスチューブフランジ90は、その上でのプロセスガスの凝縮を避けるため、高温で維持され得る。その高温はプロセスごとに異なってもよく、好ましくはプロセスガスの

10

20

30

40

50

特性に基づき選択されることが理解されるであろう。フランジ90の温度の調節は、それに電気ヒーター及びウェハー冷却システムを備え付けることにより達成され得る。ウェハー冷却は、主に、ホットウェハー40のバッチを装填していない間、フランジ90の過熱を避けるのに望ましい。

【0023】

リアクタント又は前駆体を反応チャンバー20へ供給するため、様々なシステムが使用される(図1)。例えば、前駆体がガスである場合、ガスソースからチャンバー20へ直接的にフローされ得る。ガスのフローのタイミング及び速度は、当該分野において知られているような、例えば、マスフローコントローラーによって制御され得る。

【0024】

前駆体(例えば、 $TiCl_4$)が液体として貯蔵される場合、バブラーが使用され、前駆体がガス形態でチャンバー20へ供給され得る。このような前駆体のフローのタイミング及び速度は、バブラー中の液体を通るキャリアガスのフローを制御することによって、及び、液体の温度を制御することによって調節され得る。キャリアガスによって運ばれる液体前駆体の量が温度上昇に伴って増大することが、理解されるであろう。

【0025】

液体前駆体(例えば、 $TiCl_4$)のフローを調節するための別の例示的なシステムが、図2において概略的に示される。液体前駆体は、コンテナ50内で貯蔵される。液体フローコントロールが使用され、エバポレーター又はベーパーライザー60中への液体のフローを調節することによって、リアクター10へフローする液体前駆体の量が調節され得る。気化された後、十分に分離された前駆体のパルスが生成され、バルブ80を備えるバルブシステム70を用いて反応チャンバー20内へフローされ得る(図2の上部に示される)。好ましくは、バルブシステム70のバルブ80は高温で操作され、また、デッドボリュームが無いか又は最小限であり、異なるリアクタントのフローの間の良好な分離が得られる。このようなバルブシステムは、その全開示が本書において参考として援用される2004年6月9日に出願された米国特許出願第10/864,260号に更に詳細に記載される。

【0026】

図3~6を参照すると、リアクタントとして $TiCl_4$ 及び NH_3 を用い、前述された様々な堆積スキームの堆積結果が調べられている。堆積は、図1において概略的に示される、オランダ国ビルトホーベンのASM international, N.V.からのA400TM及びA412TM縦型炉内で行われた。200mmの直径を有するウェハー40は、炉10内のウェハーポート30上に支持された。

【0027】

ウェハーポート30上でのウェハー間隔は、前駆体のパルススキームに依存して変えられた。 $TiCl_4$ 及び NH_3 が反応チャンバー20内へ交互にパルスされた実験については、200mm直径ウェハーの垂直間隔は、約4.76mmであり、ウェハーの合計数は、125であった。ウェハーポート30の頂部及び底部におけるウェハー40が概して更なるプロセッシングに使用されないことは、理解されるであろう。むしろ、それらは、反応チャンバー20の両極端における次善の堆積結果であるゆえに、テストのために使用されてもよく及び/又はさらに加工されなくてもよい。このように、合計125のウェハーのうち、代表的に100ウェハーが、集積回路の完成のためにさらにプロセッシングされる「プロダクトウェハー」である。

【0028】

一方の前駆体がパルスされるとともに他方の前駆体の連続的なフローが維持される実験について、200mmウェハー40の間隔は、両方の前駆体が交互にパルスされる実験における間隔の2倍大きかった。それゆえ、間隔は約9.54mmであった。これは、63ウェハーの合計装填サイズ及び50ウェハープロダクトの装填サイズをもたらした。

【0029】

幾つかの実験において、バブラーが使用され、 $TiCl_4$ 蒸気が反応チャンバー20へ

10

20

30

40

50

送達された。TiCl₄ 蒸気の反応チャンバー 20 へのフローは、インレット 22 (図 1) へ接続された TiCl₄ コンテナ (示されない) の温度を制御することによって制御された。250 sccm N₂ キャリアガスのフローは、TiCl₄ コンテナを通じてバブリングされた。ほとんどの実験において、TiCl₄ コンテナは、約 28 °C に制御された。他の実験において、エボレーター 60 を通じて液体 TiCl₄ のフローを制御するため及び TiCl₄ をパルスするため、図 2 に概略的に示されるシステムが使用された。

【0030】

前述されるように、プロセッシングの間、プロセスチューブフランジ 90 (図 1) は、好ましくは 120 °C を超える、好ましくは約 180 ~ 200 °C の高温で維持され、フランジ 90 上の物質の凝縮が避けられ得る。

【0031】

両方の前駆体が交互にパルスされる原子層堆積実験において、パルスのシーケンス及びタイミングは、以下の通りである：

- ・ TiCl₄ パルス 15 sec .
- ・ N₂ パージ 17 sec . / 5 s l m
- ・ NH₃ パルス 30 sec . / 1 s l m
- ・ N₂ パージ 17 sec . / 5 s l m

サイクル時間は 79 秒であり、合計レシピ時間は 18 時間 30 分であった。

【0032】

堆積が起こらないオーバーヘッドがレシピ時間の 1 時間を占め、堆積時間は 17 時間 30 分であった。交互の前駆体フローが行われることにより、合計 795 サイクルの堆積が行われた。堆積は、450 °C 及び 600 °C の基板温度で行われた。450 °C の堆積温度にて、サイクルごとに約 0.029 nm の TiN が堆積され、結果的に約 23 nm の堆積膜厚が得られた。とりわけ、サイクルごとの堆積厚は、1 nm / サイクル (0.1 nm / サイクル) より小さい値であり、これは、原子層堆積 (ALD) プロセスを代表する。

【0033】

厚さの結果が図 3 において示され、抵抗率の結果が図 4 において示される。有利に、より低い 450 °C 堆積温度において、ウェハーを横切る平均膜厚は、ウェハーのバッチの異なるウェハー間で約 3 nm より小さい値だけ異なり、ウェハーごとに非常に均一であることが見出された。この温度において、膜の平均抵抗性は、また、有利に、バッチにおける異なるウェハー間で約 5 μOhm · cm より小さい値だけ異なり、均一であることが見出された。

【0034】

他の実験において、NH₃ の連続的フローが反応チャンバーへ供給され且つ TiCl₄ がパルスされるパルス CVD プロセス運転が行われた。図 5 は、チューブ圧、フロー速度、及び各前駆体についてパルスタイミングを示す。堆積温度は 450 °C であり、TiCl₄ バブラー温度は 28 °C であり、TiCl₄ パルス間の時間は 4 分であった。パルスの数は、合計 TiCl₄ 暴露時間が 15 分になるよう選択された。従って、60 秒の TiCl₄ パルス時間については、パルスの合計数は 15 であり、30 秒のパルス時間については、パルスの合計数は 30 であり、15 秒のパルス時間については、パルスの合計数は 60 であった。NH₃ フローは、プロセッシングの間、約 0.2 s l m で一定であった。

【0035】

図 5 の堆積スキームについて、図 6 は、膜厚及び抵抗率に及ぼすパルス時間の影響を示している。合計 TiCl₄ 暴露時間が変化しない場合、より長いパルス時間は、堆積される膜の厚さを増大するか、あるいは堆積される膜の厚さに影響を与えないことが予測されるが、予期せぬことに、約 30 秒より長いパルス時間が実際に約 23.5 nm ~ 約 23 nm の平均膜厚における減少をもたらすことが見出された。さらに予期せぬことに、堆積膜の平均抵抗性は、強くパルス時間に依存している。特に、膜抵抗性は、約 15 秒の TiCl₄ パルス時間に対する約 220 μOhm · cm から、約 60 秒の TiCl₄ パルス時間に対する約 520 μOhm · cm まで増大した。このように、より短いパルス時間は、有

10

20

30

40

50

利に、低減された抵抗率（例えば、約 $220 \mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ 又はそれより小さい値）を有する TiN 膜の堆積を可能にする。

【0036】

それに加えて、サイクル時間は、所望される TiN 膜抵抗率を与えるよう、選択され得る。例えば、約 $520 \mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ ~ 約 $220 \mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ までの抵抗率は、TiCl₄ パルス時間を約 15 秒 ~ 約 60 秒の間で適当に調整することにより達成され得、或いは、プロセスガスの各サイクルの時間が約 1 分 ~ 約 10 分の間で調整され得る。図 5 の例示的プロセスにおいて、サイクル時間は、約 5 分間（60 秒の TiCl₄ パルス時間 + TiCl₄ パルス間の 4 分間）であった。

【0037】

上述したように、プロセスガスは、様々な方法によりチャンバー 20 へ導入され得る。例えば、図 1 に示されるリアクターにおいて、全てのガスは、頂部インレット 22 を介して、頂部でリアクター 10 の内部 20 へ導入され、そして、排気部 24 を介して、リアクター 10 の底部で排気される。

【0038】

他の実施形態において、リアクターへのプロセスガスの導入のためのマルチプルホールインジェクターを用いることによって、チューブの長さに渡って、プロセスガスのより均一な分布が達成され得る。適当なマルチプルホールインジェクターは、本書においてそれらの全開示が援用される 2004 年 6 月 8 日に発行された米国特許第 6,746,240 号、及び、米国特許出願公報 2003/0111013 A1 において開示される。より
間隔の狭い (less spacious)、また、円筒状のマルチプルホールインジェクターが使用され得る。このようなインジェクターは、例えば、約 25 mm 直径及び約 1 mm 直径のホールを有し得る。幾つかの好ましい実施形態において、マルチプルホールインジェクターは、好ましくは、反応チャンバー 20 の下端及び上方へ向かうポイントにおいて、フランジ 90 の上又は下に設置される。

【0039】

しかしながら、チャンバー 20 の高さに至る部分までしか延びないインジェクターを用いると、反応チャンバー 20 の頂部が効果的にパージされないかも知れないので、マルチプルホールインジェクターは、好ましくは、パージガスを導入するためには使用されない。

【0040】

好ましくは、パージガスは、排出端と反対側のチャンバー端でチャンバー 20 へ導入され、それにより、パージガスは、入ってから排出されるまで、反応チャンバー 20 の全領域中を流れる。

【0041】

別の例示的リアクター構成が図 7 において示される。このデザインにおいて、プロセスチューブ 100 は、頂部で閉じられている。このデザインの利点は、プロセスチューブ 100 が構造上よりシンプルであり、頂部インレット 22（図 1）の気密性 (gas-tightness) 及び熱の隔離 (thermal isolation) を伴う最終的な問題が防止され得ることである。この構成における全てのガスは、ガスインジェクター 110（2つが示される）を通じて導入される。好ましくは、分離されたインジェクター 100 は、各々のガスについて使用される。TiCl₄ 及び NH₃ を用いる TiN 堆積の場合、1つのインジェクター 110 は、各々のプロセスガスについて使用される。これらのインジェクター 110 は、好ましくは、前述されたように、チューブ 100 の高さにわたり分布するホールを有するマルチプルホールガスインジェクターである。

【0042】

更なるインジェクター 110 は、パージガス（好ましくは窒素ガスのような不活性ガス）のために使用され得る。パージガスのためのインジェクター 110 は、好ましくは、頂部に開口端を有し且つその側壁にガス放出ホールを有さないチューブであり、その結果全てのパージガスが反応チャンバー 120 の頂部で放出される。図 8 は、垂直に延びる 3つ

10

20

30

40

50

のインジェクター 110 a、110 b 及び 110 c を有するリアクター 10 を図示する。インジェクター 110 a、110 b 及び 110 c は、それぞれ、1 又はそれ以上のガスフィールドへ接続するためのインレット 140 a、140 b 及び 140 c を有する。インジェクター 110 b は、頂端部 112 で開き、パージガスを、リアクター 10 を通して下方にフローさせ、リアクター 10 の底部にある排出部 24 から排出する。他の実施形態において、排出部 24 は、反応チャンバー 120 の頂部に存在し得、そしてパージガスは、反応チャンバー 120 の底部で放出され得る。なお、別の実施形態において、外部のプロセスチューブ及び内部のライナーを備える反応チャンバー構成が使用され得る。ガスは、チャンバーの頂部へ向かって、ライナーの内部で上方向にフローし、また、ライナーの外表面とプロセスチューブの内表面との間のスペース内で排出部へ向かって下方向にフローする。マルチプルホールインジェクターは、ライナー内に設置され、そしてパージガスインジェクターは必要でなくてもよい。このような反応チャンバー構成の例は、その全開示が本書において援用される米国特許出願公報第 2003/0111013 A1 において開示される。

10

【0043】

有利に、このようなマルチプルホールガスインジェクターを用いると、反応チャンバーへのガス分布の均一性が高められ、それにより堆積産物の均一性が高められる。

【0044】

例えば、 $TiCl_4$ 及び NH_3 を反応チャンバー中へ連続的にフローすることにより TiN 膜が連続的な CVD によって形成された実験において、 TiN 膜の堆積速度は、 $TiCl_4$ の分圧によって大きくは変動しないことが見出された。一方、堆積速度は、 NH_3 の分圧にほぼ比例するようであった。均一な膜を堆積することについて、これらの実験は、反応チャンバー内における NH_3 の導入及び分布の方法 (NH_3 がチャンバー内へパルスされるか否か、例えば、 NH_3 が ALD 又はパルス CVD 法 (pulsed CVD process) において使用されるか否か) が、 $TiCl_4$ よりも重要であることが示唆された。結果として、 NH_3 は、好ましくは、チャンバー内へのガスの分布の均一性を最大にする方法において、反応チャンバー内へ放出される。 NH_3 は、好ましくは、垂直に分布される方法において、例えば、前述したような垂直に互いに距離を隔てて配置された複数のホールを有するマルチプルホールインジェクターを通じて、縦型炉反応チャンバー内へ放出される。インジェクターは、好ましくは、チャンバーの高さを実質的に超えて延び、その結果インジェクターのホールが基板によって占有される垂直の高さに及ぶ。 $TiCl_4$ は、また、マルチプルホールインジェクターを用いて放出され得るか、或いは、これは、反応チャンバー (図 1) のフィードエンド (feed end) で放出され得る。

20

30

実施例

図 7 及び 8 のリアクターハードウェア配置並びに図 2 に従う $TiCl_4$ 液体フローコントロール及びエバポレーションユニットを用いて、 TiN 膜のパルス CVD のための例示的プロセスを以下に示す。0.35 g/min $TiCl_4$ のエバポレーターへの液体フローが適用された。エバポレーターの上流で、200 sccm N_2 のフローが液体に加えられ、そしてエバポレーターの下流で 100 sccm N_2 の更なるフローがエバポレーションされた $TiCl_4$ へ加えられた。 $TiCl_4$ パルス時間は 1 分であった。 $TiCl_4 / N_2$ 混合物は、1 mm 又はそれより小さい値の直径を有する垂直に間隔をあけて配置された 30 のホールを有するマルチプルホールインジェクターを通じて、反応チャンバーへ放出された。 $TiCl_4$ パルスの間、187 sccm NH_3 及び 200 sccm N_2 の混合物が、同様のデザインを有する第 2 マルチプルホールインジェクターを通じて反応チャンバーへ放出された。 $TiCl_4$ パルスの後、もとの NH_3 インジェクターを通じて、 NH_3 及び N_2 フローを残したまま、1 slm N_2 のパージを 30 秒間 $TiCl_4$ インジェクターへ適用した。次いで、 NH_3 フラッシュ工程において、2 分間 NH_3 フローを 1 slm へ増大した。 NH_3 フラッシュ工程の後、 NH_3 フローを 187 sccm に再び減少させ、そしてもう一度、 $TiCl_4$ を 30 秒間 1 slm でパージした。この後、 TiC

40

50

$TiCl_4$ パルスを用いてサイクルを再び開始した。全工程の間、 $100\text{ sccm } N_2$ パージフローが反応チャンバーの頂端部に近接するパージガスインジェクター開口部を通して放出された。 $TiCl_4$ パルスの間の反応チャンバー内部の圧力は、約 500 mTorr であり、反応チャンバー温度は約 500 であった。16サイクルを通じて、厚さ 21 nm 及び $185\ \mu\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する膜が堆積された。

【0045】

図1、2、7及び8のハードウェア構成は、パルスCVD及びALDの内容において記載されているが、低圧化学蒸着法(LPCVD)における使用にも同様に適していることは、理解されるであろう。さらに、このようなハードウェア構成はまた、前駆体としてトリメチルアルミニウム(TMA)及び H_2O を用いる Al_2O_3 堆積、並びに、前駆体として塩化ハフニウム及び水を用いる酸化ハフニウム(HfO_2)の堆積のように、他の堆積化学種についても利用され得る。

10

【0046】

さらに、図示されたリアクターは、垂直に分離された方法で基板を支えているように示されているが、本書に記載される方法は、任意のバッチリアクター(例えば、水平方向に分離された方法において基板を支えるリアクター)に対しても適用され得る。

【0047】

両方のリアクタントがパルスされる場合、両方のリアクタントのパルス時間が同じであるか、又は各々が異なるパルス時間を有し得ることが理解されるであろう。さらに、一方のリアクタントがパルスされている場合でも、両方のリアクタントがパルスされている場合でも、パルスの時間は堆積を通じて同じままであるか、或いは、堆積の過程を通じて変化し得る。

20

【0048】

従って、本発明の範囲を逸脱することなく、前述の方法及び構造に種々の他の省略、追加及び改変が行われ得ることが当業者によって理解されるであろう。全てのこのような改変及び変更は、添付の特許請求の範囲によって定義されるような本発明の範囲内にあることが意図される。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】図1は、本発明の好ましい実施形態で使用される例示的な炉を示す。

30

【図2】図2は、本発明の好ましい実施形態で使用される例示的な液体デリバリーシステムを示す。

【図3】図3は、本発明の1つの好ましい実施形態に従って、2つの異なる温度で加工される半導体基板のバッチについて、異なる垂直基板位置における膜厚の結果を示すグラフである。

【図4】図4は、図3の半導体基板について、異なる垂直基板位置における膜の抵抗率の結果を示すグラフである。

【図5】図5は、本発明の別の実施形態に従って、リアクタントのフローのタイミングを示すグラフである。

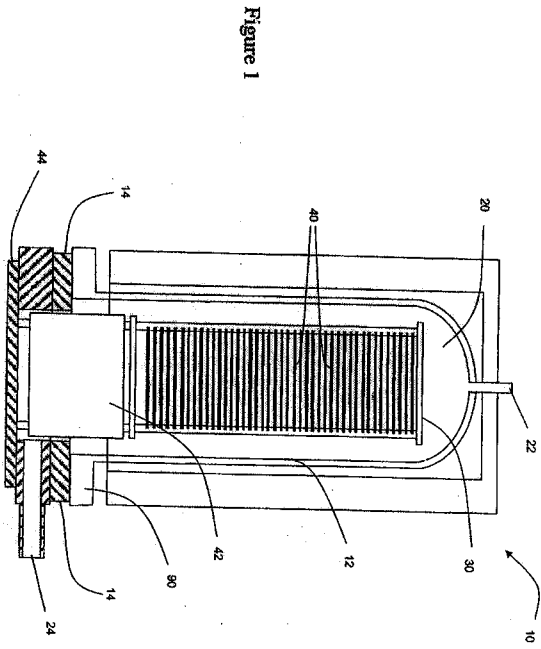
【図6】図6は、反応チャンバーへの各 $TiCl_4$ パルスについて、 $TiCl_4$ のフローの時間の関数として、膜厚及び抵抗率を示すグラフである。

40

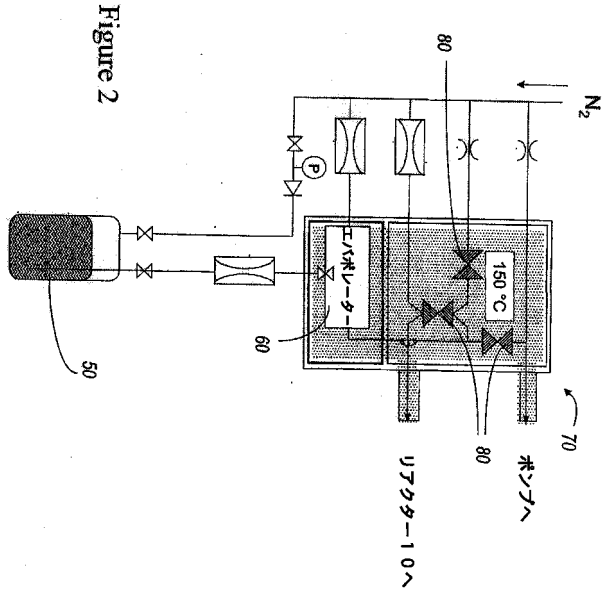
【図7】図7は、本発明の好ましい実施形態で使用される別の例示的な炉を示す。

【図8】図8は、本発明の好ましい実施形態で使用される更なる例示的な炉を示す。

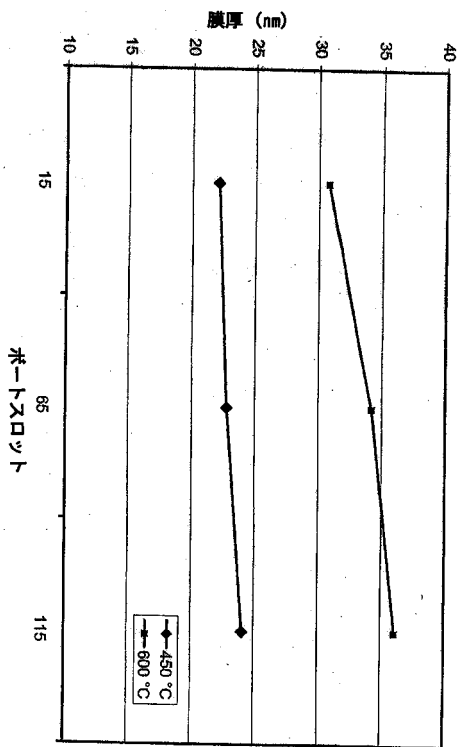
【図 1】



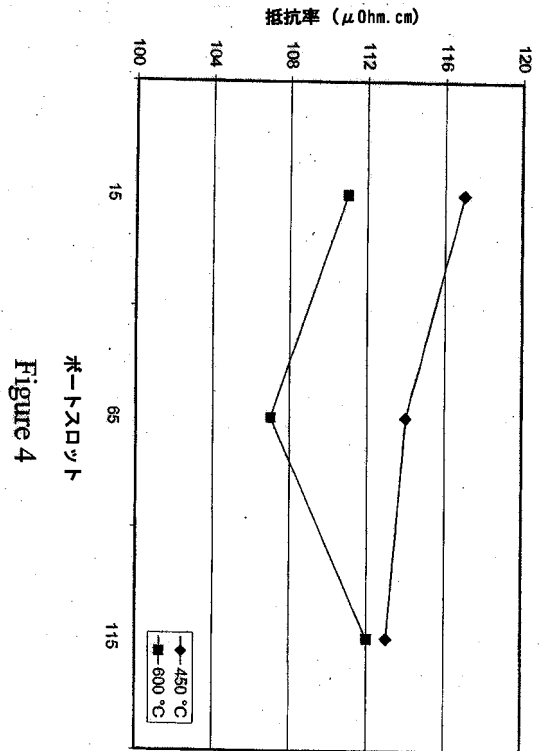
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図5】

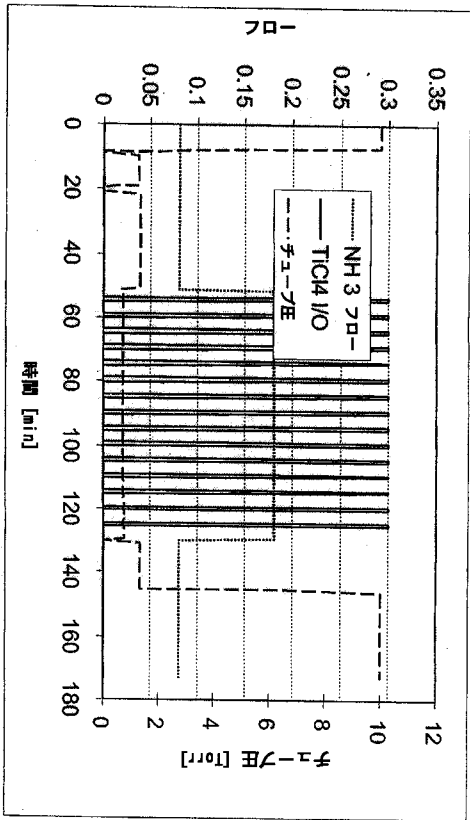


Figure 5

【図7】

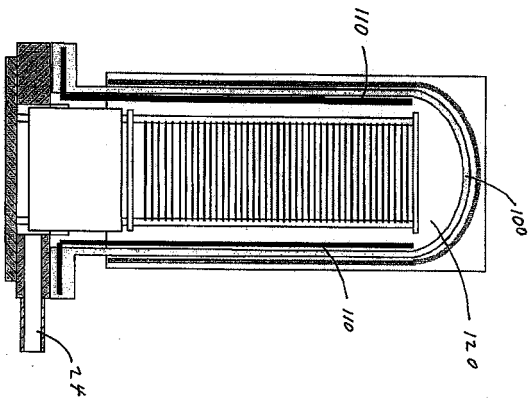


Figure 7

【図6】

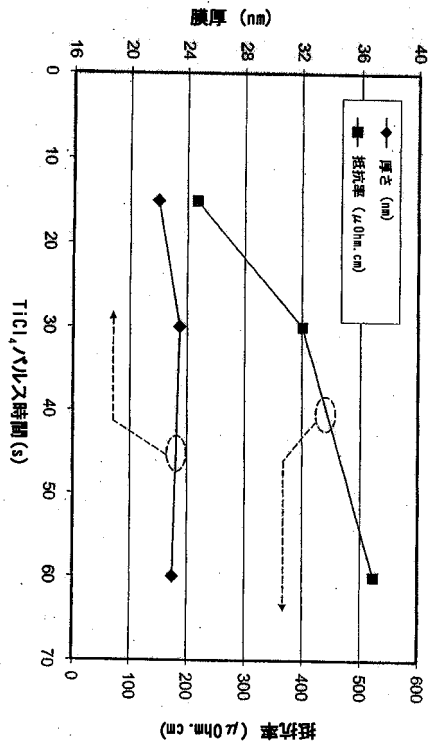


Figure 6

【図8】

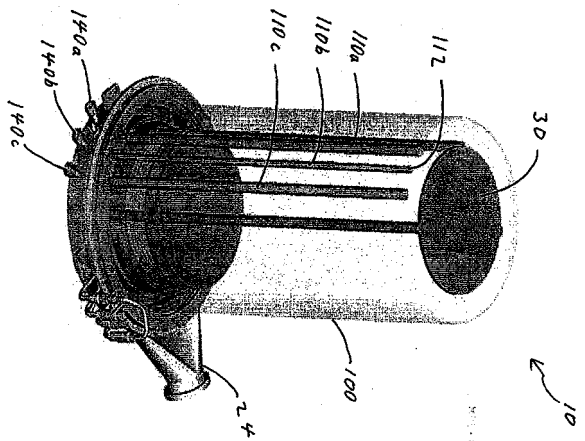


Figure 8

フロントページの続き

- (72)発明者 ゲルト - ジャン スネイダース
オランダ国 3818 ゼットイー アメルスフォールト プリンス ベルンハードラーン 7
- (72)発明者 リーベ バンデザンデ
ベルギー国 3050 オウド - ヘベルリー ワベルセバーン 139エー
- (72)発明者 マリナス ジェイ . デ ブランク
ベルギー国 3001 ヘベルリー ヴァン オスタエイエンラーン 39
- (72)発明者 ラドコ グラード バンクラス
オランダ国 7522 ゼットイー エンスヘデ ウィットブルークスウェグ 385 - 401

審査官 酒井 朋広

- (56)参考文献 特開2001 - 308032 (JP, A)
特開2003 - 077864 (JP, A)
特開2002 - 367992 (JP, A)
米国特許出願公開第2003 / 0176047 (US, A1)
特開2003 - 297818 (JP, A)
特開2004 - 096060 (JP, A)
国際公開第2004 / 008491 (WO, A1)
特表2005 - 533378 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21 / 285
C23C 16 / 34
C23C 16 / 455
H01L 21 / 28