

(43) 国際公開日
2006年8月17日 (17.08.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/085447 A1(51) 国際特許分類:
C23C 16/44 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/301459

(22) 国際出願日: 2006年1月30日 (30.01.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-035299 2005年2月10日 (10.02.2005) JP(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED)
[JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 吉井 直樹

(YOSHII, Naoki) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP). 小島 康彦 (KOJIMA, Yasuhiko) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP). 佐藤 浩 (SATO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP).

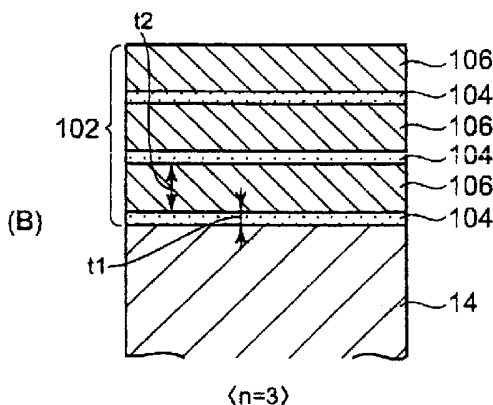
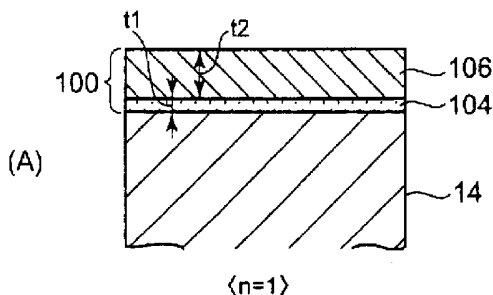
(74) 代理人: 吉武 賢次, 外(YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,

[続葉有]

(54) Title: THIN FILM LAMINATE STRUCTURE, METHOD FOR FORMATION THEREOF, FILM FORMATION APPARATUS, AND STORAGE MEDIUM

(54) 発明の名称: 薄膜の積層構造、その形成方法、成膜装置及び記憶媒体



(57) Abstract: This invention provides a method for thin film laminate structure formation that has high adhesion to a substrate and thus can suppress film separation, can satisfactorily enhance a step coverage even in the case of enhanced fineness, and can realize satisfactory diffusion of alloying species elements. In this method, a plurality of thin films are deposited on a surface of an object within an evacuable treatment vessel (4) to form a thin film laminate structure. In this case, an alloying species film formation step of forming a first metal alloy species film (104) using a starting material gas containing a first metal as an alloying species and a reducing gas and a base material film formation step of forming a second metal base material film (106), in a larger thickness than the thickness of the alloying species film, using a starting material gas containing a second metal as a base material different from the first metal, and a reducing gas, are alternately carried out once or more.

(57) 要約: 下地との密着性が高く膜剥がれの発生を抑制でき、しかも、微細化が進んでもステップカバレージを十分に高くすることができ、更には合金種の元素を十分に拡散させることができる薄膜の積層構造の形成方法を提供する。真空引き可能になされた処理容器4内で被処理体の表面に複数の薄膜を堆積して薄膜の積層構造を形成する方法において、合金種としての第1の金属を含む原料ガスと還元ガスとを用いて第1の金属よりなる合金種膜104を形成する合金種膜形成工程と、前記第1の金属とは異なる母材としての第2の金属を含む原料ガスと還元ガスとを用いて第2の金属よりなる母材膜106を前記合金種膜よりも厚く形成する母材膜形成工程とを、それぞれ1回以上交互に行うようにする。



RU, 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。

明 細 書

薄膜の積層構造、その形成方法、成膜装置及び記憶媒体

技術分野

- [0001] 本発明は、半導体ウエハ等の被処理体の表面に形成される薄膜の積層構造、その形成方法、この方法を実施する成膜装置及びこの成膜装置を制御するプログラムを記憶する記憶媒体に関する。

背景技術

- [0002] 一般に、ICやLSI等の半導体集積回路を製造するには、半導体ウエハ等の被処理体に対して成膜処理、エッチング処理、酸化拡散処理、アニール処理、改質処理等を繰り返し行うようになっている。そして、最近にあっては、高集積化、高微細化及び動作速度の更なる高速化等が求められていることから、配線層等に関してもより薄膜化及び線幅の微細化が推進されている。このような状況下で、従来のアルミニウムによる配線に代えて、より電気抵抗が少ない銅による配線が提案されている(例えば特許文献1)。この銅膜により配線等を形成するには、一般的には、スパッタ装置を用いてウエハ表面等に銅膜を形成し、そして、この銅膜の不要な部分を削り取るなどして所望の配線パターンを形成するようになっている。

ところで、銅配線は従来のアルミニウム配線とは異なって、他の材料、例えばシリコン等との境界部分において非常にエレクトロマイグレーションやストレスマイグレーションを引き起こし易く、このために下地との密着性が低下して膜剥がれが発生し易くなっている。特に微細化が進むに従って、この密着性の低下が無視し得ない状況になっている。

- [0003] そこで、上記マイグレーションを低減させるために、銅膜中に合金種として他の金属、例えばTiやAl等を僅かに、例えば1%程度添加することにより形成される銅合金で配線パターンを作ることも提案されている。この場合には、Ti等の合金種が所望する濃度、例えば数%程度で予め添加された銅合金製のターゲットを作り、このターゲットを用いて例えばプラズマスパッタ処理により、銅合金よりなる薄膜をウエハ表面に形成するようになっている。

[0004] 特許文献1:特開2000-77365号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、上述のように銅合金膜はスパッタ処理により形成されるが、このスパッタ処理による成膜では、特に線幅等がより微細化した今日の設計ルールに対しては、ステップカバレジが要求を満たすことが困難になり、ウエハ表面の凹部等を十分に埋め込むことができない、といった問題があった。

また堆積される銅合金膜においては、所望の部位例えば下地層との境界部分に、他の部分よりも合金種の濃度を上げた状態で成膜を行いたい場合があっても、銅合金膜中の合金種の濃度は予め製造されている金属ターゲット中の合金種の濃度により規定され、しかも、スパッタ成膜中において合金種の濃度を変更することができないので、銅合金膜中における合金種の濃度を、特定の部位だけ例えば高くする、というような濃度制御を行うことができなかった。このため、マイグレーションを十分に抑制することができないことから、密着性が十分に得られず、膜剥がれの発生を阻止できない場合もあった。

[0006] そこで、スパッタ処理ではなく、CVD (Chemical Vapor Deposition) によって上記銅合金膜を形成することも考えられるが、この場合には、一度に一種の金属膜しか成膜することができず、単にCVD法を採用しただけでは合金種の金属原子を膜中全体に均一に混入、或いは分散させることができない、といった問題があった。

本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、下地との密着性が高く膜剥がれの発生を抑制でき、しかも、微細化が進んでもステップカバレジを十分に高くすることができ、更には合金種の元素を十分に拡散させることができる薄膜の積層構造、その形成方法、成膜装置及び記憶媒体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本願発明の第1の特徴は、真空引き可能になされた処理容器内で被処理体の表面に複数の薄膜を堆積して薄膜の積層構造を形成する方法において、合金種としての第1の金属を含む原料ガスと還元ガスとを用いて第1の金属よりなる合金種膜を形

成する合金種膜形成工程と、前記第1の金属とは異なる母材としての第2の金属を含む原料ガスと還元ガスとを用いて第2の金属よりなる母材膜を前記合金種膜よりも厚く形成する母材膜形成工程とを、それぞれ1回以上交互に行うようにしたことを特徴とする薄膜の積層構造の形成方法である。

[0008] このように、合金種である第1の金属よりなる合金種膜を形成する合金種膜形成工程と、第2の金属よりなる母材膜を形成する母材膜形成工程とをそれぞれ1回以上交互に行うようにして合金層を形成するようにしたので、下地との密着性が高く膜剥がれの発生を抑制でき、しかも、微細化が進んでもステップカバレッジを十分に高くすることができ、更には合金種の元素を十分に拡散させることができる。

[0009] この場合、好ましくは、前記合金種膜形成工程では、前記第1の金属を含む原料ガスと還元ガスとを交互に異なるタイミングで間欠的に前記処理容器内へ供給して成膜を行う間欠成膜法と、第1の金属を含む原料ガスと還元ガスとを同時に前記処理容器内へ供給して連続して成膜を行う連続成膜法との内のいずれか一方の成膜法を行う。

また、好ましくは、前記母材膜形成工程では、前記第2の金属を含む原料ガスと還元ガスとを交互に異なるタイミングで間欠的に前記処理容器内へ供給して成膜を行う間欠成膜法と、第2の金属を含む原料ガスと還元ガスとを同時に前記処理容器内へ供給して連続して成膜を行う連続成膜法との内のいずれか一方の成膜法を行う。

また、好ましくは、前記合金種膜形成工程と前記母材膜形成工程とをそれぞれ1回以上交互に行った後に、前記被処理体を所定の温度に加熱するアニール工程を行う。

[0010] また、好ましくは、前記合金種膜形成工程と前記母材膜形成工程とを同一の処理容器内で行う。

また、好ましくは、前記合金種膜形成工程と前記母材膜形成工程とを交互に異なる処理容器内で行う。

また、前記合金種膜の1層の厚さは、1～200 Åの範囲内であり、前記母材膜の1層の厚さは5～500 Åの範囲内である。

また、好ましくは、前記第1の金属は、Ti、Sn、W、Ta、Mg、In、Al、Ag、Co、Nb

、B、V、Mnよりなる群から選択される1つの金属である。

[0011] また、好ましくは、前記第2の金属は、Cu、Ag、Au、Wよりなる群から選択される1つの金属である。

また、好ましくは、前記還元ガスは、 H_2 、 NH_3 、 N_2 、 N_2H_4 [ヒドラジン]、 $NH(CH_3)_2$ [エチルアミン]、 N_2H_3CH [メチルジアゼン]、 $N_2H_3CH_3$ [メチルヒドラジン]よりなる群より選択される1以上のガスである。

[0012] 本願発明の第2の特徴は、被処理体の表面に形成された薄膜の積層構造において、合金種としての第1の金属を含む原料ガスと還元ガスとを用いて形成された第1の金属より成る合金種膜と、前記第1の金属とは異なる母材としての第2の金属を含む原料ガスと還元ガスとを用いて前記合金種膜よりも厚く形成された第2の金属よりなる母材膜とを、それぞれ1層以上交互に積層するように構成したことを特徴とする薄膜の積層構造である。

この場合、好ましくは、前記合金種膜の1層の厚さは、1～200 Åの範囲内であり、前記母材膜の1層の厚さは5～500 Åの範囲内である。

[0013] 本願発明の第3の特徴は、被処理体の表面に薄膜を堆積させる成膜装置において、真空引き可能になされた処理容器と、前記被処理体を載置する載置台と、前記被処理体を加熱する加熱手段と、前記処理容器内にガスを導入するガス導入手段と、前記ガス導入手段へ合金種としての第1の金属を含む原料ガスを供給する第1の原料ガス供給手段と、前記ガス導入手段へ母材としての第2の金属を含む原料ガスを供給する第2の原料ガス供給手段と、前記ガス導入手段へ還元ガスを供給する還元ガス供給手段と、装置全体を動作させて、前記第1の金属より成る合金種膜と前記第2の金属よりなる母材膜とをそれぞれ1層以上交互に形成するように制御する制御手段と、を備えたことを特徴とする成膜装置である。

[0014] この場合、好ましくは、前記処理容器内へプラズマを立てるためのプラズマ形成手段が設けられる。

[0015] 本願発明の第4の特徴は、真空引き可能になされた処理容器内で被処理体の表面に複数の薄膜を堆積して薄膜の積層構造を形成するに際して、合金種としての第1の金属を含む原料ガスと還元ガスとを用いて第1の金属よりなる合金種膜を形成す

る合金種膜形成工程と、前記第1の金属とは異なる母材としての第2の金属を含む原料ガスと還元ガスとを用いて第2の金属よりなる母材膜を前記合金種膜よりも厚く形成する母材膜形成工程とを、それぞれ1回以上交互に行うように成膜装置を制御するプログラムを記憶する記憶媒体である。

発明の効果

- [0016] 本発明に係る薄膜の積層構造、その形成方法、成膜装置及び記憶媒体によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。

合金種である第1の金属よりなる合金種膜を形成する合金種膜形成工程と、第2の金属よりなる母材膜を形成する母材膜形成工程とをそれぞれ1回以上交互に行うようにして合金層を形成するようにしたので、下地との密着性が高く膜剥がれの発生を抑制でき、しかも、微細化が進んでもステップカバレージを十分に高くすることができ、更には合金種の元素を十分に拡散させることができる。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]本発明に係る成膜装置の一例を示す概略構成図である。
[図2]本発明方法の流れを示す工程図である。
[図3]薄膜の積層構造の一例を示す断面図である。
[図4]各ガスの供給のタイミングを示すタイミングチャートである。
[図5]ウエハ表面のTiとCuの濃度プロファイルを示す図である。
[図6]プラズマCVD成膜によって薄膜の積層構造を製造する時の各ガスの供給のタイミングを示すタイミングチャートである。

発明を実施するための最良の形態

- [0018] 以下に、本発明に係る薄膜の積層構造、その形成方法、成膜装置及び記憶媒体の一実施例について添付図面を参照して説明する。

図1は本発明に係る成膜装置の一例を示す概略構成図である。

まず本発明の成膜装置について説明すると、この成膜装置2は、例えばアルミニウム等により筒体状に成形された処理容器4を有している。この処理容器4は、接地されると共に、その底部に排気口6が形成されている。この排気口6には、途中に圧力制御弁8及び真空ポンプ10が介設された真空排気系12が接続されており、上記処

理容器4内を真空引きして任意の圧力に設定できるようになっている。

[0019] また上記処理容器4の側壁には、この内部へ被処理体である半導体ウエハ14を搬出入する時に開閉されるゲートバルブ16が設けられている。またこの処理容器4内には、その底部より起立させて下部電極と兼用される載置台18が設けられており、この載置台18の上面には、例えば薄い静電チャック20が設けられる。そして、静電チャック20上にウエハ14を静電力により吸着保持すると共に、この静電チャック20に高周波に対する導電性を持たせてこれを下部電極としている。また、この載置台18の内部には、上記ウエハWを所定の温度に加熱するための例えば加熱ヒータよりなる加熱手段22が設けられている。尚、加熱手段22として加熱ヒータに代えて加熱ランプを用いるようにしてもよい。

[0020] また、この処理容器4の天井部には、この容器内へ所定の必要とするガスを導入するためのガス導入手段として、例えばシャワーヘッド24が絶縁部材26を介して設けられている。そして、このシャワーヘッド24の下面には、多数のガス噴射口24Aが設けられると共に、上部にはガス導入口24Bが設けられており、上記ガス噴射口24Aから必要なガスを容器内へ噴射できるようになっている。尚、上記ガス導入口24Bは、便宜上、代表して1つしか記載していないが、実際には、供給するガス種に対応して複数別個に設けられ、供給される各種ガスがシャワーヘッド24内で互いに混合してもよい場合には、シャワーヘッド24内で混合され、混合してはいけない場合には、シャワーヘッド24内は分離された状態で流れて、ガス噴射24Aから噴射された後に混合されることになる。

[0021] そして、このシャワーヘッド24にはプラズマ形成手段30が接続されており、この下方に対向配置される載置台18の下部電極に対する上部電極として兼用される。具体的には、このプラズマ形成手段30は、給電線36にマッチング回路32及び高周波電源34を順次介設してなり、この給電線36を上記シャワーヘッド24に接続して、高周波により処理容器4内にプラズマを立て得るようになっている。ここで高周波電源34としては、例えば13.56MHzの高周波を用いることができるが、この周波数は特に限定されない。

[0022] そして、上記シャワーヘッド24には、合金種としての第1の金属を含む原料ガスを

供給する第1の原料ガス供給手段40と、母材としての第2の金属を含む原料ガスを供給する第2の原料ガス供給手段42と、還元ガスを供給する還元ガス供給手段44とが、それぞれ接続されている。ここでは上記両原料ガスは常温常圧で液体、或いは固体である原料を気化させることによってそれぞれの原料ガスを形成しているが、原料ガスの発生方法は特に限定されず、ガスポンペより直接、原料ガスを流すようにしてもよい。

[0023] まず、第1の原料ガス供給手段40は、合金種となる第1の金属を含む液体原料46を貯留する原料タンク48を有している。ここでは第1の金属としてTi(チタン)を用い、この液体原料46として TiCl_4 (四塩化チタン)を用いている。そして、この原料タンク48と上記シャワーヘッド24のガス導入口24Bとの間に原料流路49を設け、この原料流路49にその上流側から下流に向けて液体流量制御器50及び気化器52を順次介設しており、流量制御しつつ上記液体原料46を供給するようになっている。この場合、上記原料タンク48には、必要に応じて加圧された不活性ガス、例えばArガスを供給する圧送ガス路56が接続されており、この加圧されたArガスにより原料タンク48内の液体原料46を圧送するようになっている。また上記原料流路49の途中には、必要に応じて原料の流れを停止するための複数の開閉弁54が介設されている。

[0024] そして、上記気化器52には、途中にマスフローコントローラのような流量制御器58及び開閉弁60を介設したキャリアガス路62が接続されており、キャリアガスとして不活性ガス、例えばArガスを気化器52へ必要に応じて供給するようになっている。従って、気化器52で気化された原料ガスはキャリアガスと共に原料流路49を流れてシャワーヘッド24へ供給されることになる。尚、上記気化器52よりも下流側の原料流路49には、原料ガスの再液化防止のためのテープヒータを巻回するのが好ましい。

[0025] また、第2の原料ガス供給手段42は、母材となる第2の金属を含む固体原料64を貯留する原料タンク66を有している。ここでは第2の金属としてCu(銅)を用い、この固体原料64として Cu(hfac)_2 を用いている。また固体原料64を昇華するために原料タンク66はヒータ等により加熱されている。そして、この原料タンク66と上記シャワーヘッド24のガス導入口24Bとの間に原料流路68を設け、この原料流路68に流量制御器70を介設しており、流量制御しつつ上記固体原料64を供給するようになって

いる。この場合、上記原料流路68には、キャリアガスとして不活性ガス、例えばArガスを供給するガス路74が接続されており、このArガスにより昇華した原料タンク66内の固体原料64をシャワーヘッド24へ供給するようになっている。また上記原料流路68の途中には、必要に応じて原料の流れを停止するための複数の開閉弁76が介設されている。尚、上記原料タンク66よりも下流側の原料流路68には、原料ガスの液化防止のためのテープヒータを巻回するのが好ましい。

[0026] また上記還元ガス供給手段44は、上記シャワーヘッド24のガス導入口24Bに接続された還元ガス路84を有しており、この還元ガス路84にマスフローコントローラのような流量制御器86及び開閉弁88を介設して還元ガスとして、例えば H_2 ガスを流量制御しつつ供給できるようになっている。そして、この還元ガス路84は途中で分岐されており、この分岐路に流量制御器90及び開閉弁92を介設して不活性ガス、例えばArガスを必要に応じて供給できるようになっている。尚、必要ならば、他に不活性ガス、例えば N_2 ガスを供給する手段も設けられるが、ここではその記載を省略する。

[0027] そして、この成膜装置全体の動作、すなわち処理容器4内の圧力制御、温度制御、各種ガスの流量及び供給・供給停止の制御等を行うために、例えばコンピュータ等よりなる制御手段94が設けられており、この制御手段94は上記制御を行うためのプログラムを記憶する、例えばフロッピディスクやフラッシュメモリのような記憶媒体96を有している。

[0028] 次に、以上のように構成された成膜装置2を用いて行われる成膜方法について図2～図5も参照して説明する。

図2は本発明方法の流れを示す工程図、図3は薄膜の積層構造の一例を示す断面図であり、図4は各ガスの供給のタイミングを示すタイミングチャート、図5はウエハ表面のTiとCuの濃度プロファイルを示す図である。

まず、本発明方法では、合金種としての第1の金属を含む原料ガスと還元ガスとを用いて第1の金属よりなる合金種膜を形成する合金種膜形成工程と、上記第1の金属とは異なる母材としての第2の金属を含む原料ガスと還元ガスとを用いて第2の金属よりなる母材膜を上記合金種膜よりも厚く形成する母材膜形成工程とを、それぞれ前記順序で1回以上交互に行うようにしている。

- [0029] 具体的には、図2に示すように上記合金種膜形成工程を行うことにより第1の金属、ここではTiよりなる合金種膜を形成し(S1)、次に、上記母材膜形成工程を行うことにより、上記合金種膜上に母材膜を形成するようにしている(S2)。そして、上記各工程を、上記した順序で必要な回数、例えばn回(n:1以上の任意の正数を設定)繰り返して行う(S3)。ここでは上記2つの工程が同一の処理容器(成膜装置)4内で行われる。
- [0030] この結果、図3に示すように、半導体ウエハ14上に積層構造の薄膜、すなわち合金層100、102がそれぞれ形成されることになる。すなわち、図3において、ウエハ14上に、Ti膜よりなる合金種膜104及びCu膜よりなる母材膜106が、この順序で1回、或いはそれ以上の回数だけ繰り返し成膜される。図3(A)の場合は、"n=1"の場合であり、各膜104、106はそれぞれ1層ずつ形成されている。図3(B)の場合は"n=3"の場合であり、各膜104、106はそれぞれ交互に3層ずつ形成されている。そして、母材膜106の一層の厚さ t_2 は、合金種膜の一層の厚さ t_1 よりも厚くなるように設定されており、Cu膜が合金の母材となるようにしている。ここで上記各膜が堆積される前の半導体ウエハ14の表面(下地)は、種々の状態が考えられ、シリコンの場合もあるし、何らかのバリヤ層等が形成されている場合もあり、いずれにしても下地の状態は問わない。
- [0031] ここで、各膜104、106は積層構造になっているが、実際の成膜時には、このウエハ14はある程度の温度、例えば100～400℃程度に加熱されており、このような温度下において、合金種膜104と母材膜106を形成する各金属の原子が相互に熱拡散することになる。従って、この2種類の金属膜の積層構造が、上記したように各金属の原子の熱拡散によって膜相互間に亘って移動して融合し、上述したように全体としてCuを母材とする合金層100、102となる。この結果、このCuを母材とする合金中のTi濃度は、当然のこととして合金種膜104の部分が一番高くて母材膜106の厚さ中心方向へ行くに従って、次第に低くなるプロファイル(分布)を描くことになる。
- [0032] このようなTi濃度の分布は、成膜時の温度にも依存するが、合金種膜104と母材膜106の各膜の厚さ t_1 、 t_2 に大きく依存する。そして、この合金層100、102の下地に対する密着性を十分に高めることができるような合金種濃度(Ti濃度)まで十分に熱

拡散ができるように合金種膜104と母材膜106の各膜厚 t_1 、 t_2 はできるだけ薄い方がよく、例えば合金種膜104の厚さを1～200 Åの範囲内、より好ましくは1～50 Åの範囲内、母材膜106の膜厚 t_2 を5～500 Åの範囲内にそれぞれ設定するのが好ましい。このように合金種膜104と母材膜106が薄い場合には、図2に示す場合とは異なり、まず母材膜106を形成し、次に上記母材膜106上に合金種膜104を形成するように積層の順序を逆にするようにしてもよい。

[0033] ここで上記各膜の成膜方法について説明する。

図1において、第1の金属であるTiの原料ガスを供給する時は、第1の原料ガス供給手段40の原料タンク48内から液体原料である TiCl_4 を流量制御しつつ圧送し、これを気化器52にて気化させることにより TiCl_4 の原料ガスを形成し、この原料ガスをキャリアガスと共に原料流路49を介してシャワーヘッド24へ供給し、そして、この原料ガスをキャリアガスと共にシャワーヘッド24から処理容器4内へ導入する。

また、第2の金属であるCuの原料ガスを供給する時は、第2の原料ガス供給手段42の原料タンク66内から固体原料である Cu(hfac)_2 を気化して原料ガスを発生させてこの原料ガスをキャリアガスと共に流量制御しつつ原料流路68内を圧送してシャワーヘッド24へ供給し、そして、この原料ガスをキャリアガスと共にシャワーヘッド24から処理容器4内へ導入する。

[0034] また還元ガスである H_2 ガスは還元ガス供給手段44において、 H_2 ガスを流量制御しつつ還元ガス路84に流して、これをシャワーヘッド24から処理容器4内へ供給する。そして、成膜処理中においては真空排気系12が連続的に駆動して処理容器4内が真空引きされて所定の圧力に維持され、また、載置台18上のウエハ14は、加熱手段22により所定の温度に加熱維持される。更に、プラズマ形成手段30により、上部電極であるシャワーヘッド24と下部電極である載置台18との間には、高周波電力が印加されて、必要に応じて処理容器4内にプラズマを発生して導入されたガスを活性化するようにになっている。

[0035] 図4(A)は合金種膜形成工程において、合金種膜としてTi膜を形成する際の各ガスの供給タイミングを示しており、ここでは原子レベルの厚さで1層毎にTi膜を成膜する、いわゆるALD(Atomic Layer Deposition)法を行っている。すなわち原料ガ

スである TiCl_4 ガスと還元ガスである H_2 ガスとを交互に異なるタイミングで間欠的に供給して成膜を行う間欠成膜法を行っている。この場合、原料ガスの供給時期と還元ガスの供給時期との間に、処理容器4内の残留ガスを排除するためにパージを行っている。このパージの時には、全てのガスの供給を停止して真空引きだけを継続して行うようにしてもよいし、真空引きを継続して行いつつ原料ガスと還元ガスとの供給を停止して、不活性ガスの供給は行うようにしてもよい。

[0036] またここでは還元ガスである H_2 ガスを供給する時のみにプラズマを立てて(ONにする)、 H_2 ガスを活性化しており、ウェハ温度が低くても反応を促進できるようになっている。この結果、原料ガスが供給された時にウェハ表面に付着していた原料ガスが、 H_2 ガスの導入により還元されて前述したような原子レベルの厚さのTi膜が堆積することになる。図示例では2サイクルの成膜処理を行っており、必要な膜厚を得るまでこのサイクルを繰り返すことになり、一般的には1～10サイクル程度行う。この場合、1サイクルで形成される膜厚は1～10 Å程度である。また例えば TiCl_4 ガスの1回の供給期間T1、 H_2 ガスの1回の供給期間T2及び1回のパージ期間T3は、それぞれ0.5～5sec程度、0.5～10sec程度及び0.5～10sec程度である。またこの時のプロセス条件に関しては、プロセス温度が100～400℃程度、プロセス圧力が13.3～1330Pa(0.1～10Torr)程度である。

[0037] 図4(B)は母材膜形成工程において、母材膜としてCu膜を形成する際の各ガスの供給タイミングを示しており、ここでは原子レベルの厚さで1層毎にCu膜を成膜する、いわゆるALD(Atomic Layer Deposition)法を行っている。すなわち原料ガスである Cu(hfac)_2 ガスと還元ガスである H_2 ガスとを交互に異なるタイミングで間欠的に供給して成膜を行う間欠成膜法を行っている。この場合、原料ガスの供給時期と還元ガスの供給時期との間に、処理容器4内の残留ガスを排除するためにパージを行っている。このパージの時には、全てのガスの供給を停止して真空引きだけを継続して行うようにしてもよいし、真空引きを継続して行いつつ原料ガスと還元ガスとの供給を停止して、不活性ガスの供給は行うようにしてもよい。

[0038] またここでは還元ガスである H_2 ガスを供給する時のみにプラズマを立てて(ONにする)、 H_2 ガスを活性化しており、ウェハ温度が低くても反応を促進できるようになっ

ている。この結果、原料ガスが供給された時にウエハ表面に付着していた原料ガスが、 H_2 ガスの導入により還元されて前述したような原子レベルの厚さのCu膜が堆積することになる。図示例では多数サイクルの成膜処理を行っており、必要な膜厚を得るまでこのサイクルを繰り返し行うことになり、一般的には数10～数100サイクル程度行う。この場合、1サイクルで形成される膜厚は1～2 Å程度である。また例えばCu(hfac) $_2$ ガスの1回の供給期間X1、 H_2 ガスの1回の供給期間X2及び1回のパージ期間X3は、それぞれ0.5～5sec程度、0.5～10sec程度及び0.5～10sec程度である。またこの時のプロセス条件に関しては、プロセス温度が100～400℃程度、プロセス圧力が13.3～1330Pa(0.1～10Torr)程度である。

[0039] そして、上述のような合金種膜形成工程と母材膜形成工程が、それぞれ1回、或いはそれぞれ3回交互に繰り返されると図3に示したような積層構造がそれぞれできあがる。そして、この成膜を行っている時に、ウエハ自体も100～400℃程度に加熱されているので、前述したように金属原子の熱拡散が生じ、全体で合金化されて最終的に合金層100、102(図3参照)が製造されることになる。ここで上記合金種膜104と母材膜106の各積層数は、1或いは3層に限定されず、必要な数だけ積層すればよいのは前述した通りである。

また合金種膜104及び母材膜106をそれぞれ図3(B)に示すように複数層形成する場合、同じ膜種でもその厚さを変えるようにしてもよい。例えば図3(B)中において、第1層目の母材膜106を30 Åの厚さで成膜し、第2層目の母材膜106をその3倍の90 Åの厚さで成膜するようにしてもよい。

[0040] ここで実際に前述したように成膜を行って、その評価を行ったので、その評価結果について説明する。

ここでは、シリコンウエハの表面に直接的に前述したような成膜を行った時のウエハと合金層との元素濃度をXPSを用いて測定した。図5はその時のシリコンウエハの厚さ方向における各元素の濃度分布を示すグラフである。図5では横軸はスパッタ時間を示しており、スパッタによりウエハ表面が厚さ方向に少しずつ削られるのでその時の各元素の濃度が示されている。すなわちスパッタ時間が膜厚方向の寸法に対応している。ここではSiとCuとTiの各濃度を示しており、図から明らかなように、シリコンウエ

ハとの境界部分はTi濃度がかかなり高くなっており、そして、膜厚が浅くなる方向へ十分にTiが熱拡散してある程度のTi濃度になっているのが確認することができた。

- [0041] この場合、上記したような薄膜の積層構造を製造した後、このウエハ全体を所定の温度に加熱するアニール工程を行うようにしてもよい。これによれば、Ti元素の拡散をより確実に行うことができる。

このように、合金層とウエハ表面との境界部分においてTi濃度を局部的に高くすることができるので、下地であるウエハ表面との密着性を高めることができる。また、積層構造全体、すなわち合金層100、102の全体に亘ってTi元素を十分に熱拡散させて分布させることができる。

- [0042] また、本発明方法は、従来方法のようなスパッタ成膜を用いなくて、いわゆるALD成膜で行うようにしたので、ステップカバレッジを十分に高くすることができる。

また上記実施例では、いわゆる原料ガスと還元ガスとを交互に間欠的に供給して成膜を行う、いわゆるALD成膜を用いた場合を例にとって説明したが、これに限定されず、CVD成膜によって成膜を行ってもよい。この場合、プラズマを用いたプラズマCVD成膜でもよく、またプラズマを用いない熱CVD成膜で行ってもよい。このCVD成膜では、原料ガスと還元ガスとを同時に処理容器内へ供給して連続して成膜を行う連続成膜法となる。

- [0043] 図6はプラズマCVD成膜によって薄膜の積層構造を製造する時の各ガスの供給のタイミングを示すタイミングチャートである。図6(A)は合金種膜形成工程のタイミングチャートを示し、図6(B)は母材膜形成工程のタイミングチャートを示す。図6から明らかなように、原料ガスと還元ガスとを同時に供給し、更にこれに同期させてプラズマを立てており、プラズマCVDによりTi膜とCu膜とをそれぞれ形成するようになっている。尚、Cu膜の方が厚くなるので、図6(B)の成膜時間は図6(A)のTi膜の場合と比較して長くなっており、例えば合金種膜形成工程は10～20sec程度行い、母材膜形成工程は200～2000sec程度行う。この場合には、CVD成膜を用いているので、成膜レートが高くなって、その分、スループットを向上できるのみならず、埋め込み特性も向上してステップカバレッジを一層向上させることができる。

- [0044] また上記したALD成膜とCVD成膜とを組み合わせることで薄膜の積層構造を形成する

ようにしてもよい。例えば合金種膜形成工程はALD成膜を行い、母材膜形成工程はCVD成膜で行ったりするようにしてもよい。

また上記合金種膜形成工程と母材膜形成工程とを同一の処理容器、すなわち同一の成膜装置内で行うようにしたが、これに限定されず、いわゆる複数の成膜装置を例えばクラスタツールのように結合して、複数の成膜装置間でウエハを大気に晒すことなく搬送できるようにし、そして、合金種膜形成工程と母材膜形成工程とをそれぞれ互いに異なる専用の成膜装置で行うようにしてもよい。

[0045] 上記実施例では、Ti金属を含む原料として TiCl_4 を用いたが、これに限定されず、 TiF_4 (四フッ化チタン)、 TiBr_4 (四臭化チタン)、 TiI_4 (四ヨウ化チタン)、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3)_4]$ (TEMAT) (テトラキスエチルメチルアミノチタニウム)、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ (TDMAT) (テトラキスジメチルアミノチタニウム)、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ (TDEAT) (テトラキスジェチルアミノチタニウム)等を用いることができる。

[0046] また本実施例では、合金種である第1の金属としてTiを用いた場合を例にとって説明したが、これに限定されず、例えばTi、Sn、W、Ta、Mg、In、Al、Ag、Co、Nb、B、V、Mnよりなる群から選択される1つの金属を用いることができる。

また本実施例では、母材である第2の金属としてCuを用いた場合を例にとって説明したが、これに限定されず、例えばCu、Ag、Au、Wよりなる群から選択される1つの金属を用いることができる。

更に本実施例では還元ガスとして H_2 ガスを用いた場合を例にとって説明したが、これに限定されず、使用する原料ガスに応じて例えば H_2 、 NH_3 、 N_2 、 N_2H_4 [ヒドラジン]、 $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ [エチルアミン]、 $\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}$ [メチルジアゼン]、 $\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3$ [メチルヒドラジン]よりなる群より選択される1以上のガスを用いることができる。

また更に、ここでは被処理体として半導体ウエハを例にとって説明したが、これに限定されず、ガラス基板、LCD基板等を用いることができる。

請求の範囲

- [1] 真空引き可能になされた処理容器内で被処理体の表面に複数の薄膜を堆積して薄膜の積層構造を形成する方法において、
- 合金種としての第1の金属を含む原料ガスと還元ガスとを用いて第1の金属よりなる合金種膜を形成する合金種膜形成工程と、前記第1の金属とは異なる母材としての第2の金属を含む原料ガスと還元ガスとを用いて第2の金属よりなる母材膜を前記合金種膜よりも厚く形成する母材膜形成工程とを、それぞれ1回以上交互に行うようにした
- ことを特徴とする薄膜の積層構造の形成方法。
- [2] 前記合金種膜形成工程では、
- 前記第1の金属を含む原料ガスと還元ガスとを交互に異なるタイミングで間欠的に前記処理容器内へ供給して成膜を行う間欠成膜法と、第1の金属を含む原料ガスと還元ガスとを同時に前記処理容器内へ供給して連続して成膜を行う連続成膜法との内のいずれか一方の成膜法を行う
- ことを特徴とする請求項1記載の薄膜の積層構造の形成方法。
- [3] 前記母材膜形成工程では、
- 前記第2の金属を含む原料ガスと還元ガスとを交互に異なるタイミングで間欠的に前記処理容器内へ供給して成膜を行う間欠成膜法と、第2の金属を含む原料ガスと還元ガスとを同時に前記処理容器内へ供給して連続して成膜を行う連続成膜法との内のいずれか一方の成膜法を行う
- ことを特徴とする請求項1記載の薄膜の積層構造の形成方法。
- [4] 前記合金種膜形成工程と前記母材膜形成工程とをそれぞれ1回以上交互に行った後に、前記被処理体を所定の温度に加熱するアニール工程を行うようにした
- ことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の薄膜の積層構造の形成方法。
- [5] 前記合金種膜形成工程と前記母材膜形成工程とを同一の処理容器内で行う
- ことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の薄膜の積層構造の形成方法。
- [6] 前記合金種膜形成工程と前記母材膜形成工程とを交互に異なる処理容器内で行うこ

とを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の薄膜の積層構造の形成方法。

- [7] 前記合金種膜の1層の厚さは、1～200 Åの範囲内であり、前記母材膜の1層の厚さは5～500 Åの範囲内である

ことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の薄膜の積層構造の形成方法。

- [8] 前記第1の金属は、Ti、Sn、W、Ta、Mg、In、Al、Ag、Co、Nb、B、V、Mnよりなる群から選択される1つの金属である

ことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の薄膜の積層構造の形成方法。

- [9] 前記第2の金属は、Cu、Ag、Au、Wよりなる群から選択される1つの金属である

ことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の薄膜の積層構造の形成方法。

- [10] 前記還元ガスは、 H_2 、 NH_3 、 N_2 、 N_2H_4 [ヒドラジン]、 $NH(CH_3)_2$ [エチルアミン]、 $N_2H_5CH_3$ [メチルジアゼン]、 $N_2H_3CH_3$ [メチルヒドラジン]よりなる群より選択される1以上のガスである

ことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の薄膜の積層構造の形成方法。

- [11] 被処理体の表面に形成された薄膜の積層構造において、

合金種としての第1の金属を含む原料ガスと還元ガスとを用いて形成された第1の金属より成る合金種膜と、前記第1の金属とは異なる母材としての第2の金属を含む原料ガスと還元ガスとを用いて前記合金種膜よりも厚く形成された第2の金属よりなる母材膜とを、それぞれ1層以上交互に積層するように構成した

ことを特徴とする薄膜の積層構造。

- [12] 前記合金種膜の1層の厚さは、1～200 Åの範囲内であり、前記母材膜の1層の厚さは5～500 Åの範囲内である

ことを特徴とする請求項11記載の薄膜の積層構造。

- [13] 被処理体の表面に薄膜を堆積させる成膜装置において、

真空引き可能になされた処理容器と、

前記被処理体を載置する載置台と、

前記被処理体を加熱する加熱手段と、

前記処理容器内にガスを導入するガス導入手段と、

前記ガス導入手段へ合金種としての第1の金属を含む原料ガスを供給する第1の

原料ガス供給手段と、

前記ガス導入手段へ母材としての第2の金属を含む原料ガスを供給する第2の原料ガス供給手段と、

前記ガス導入手段へ還元ガスを供給する還元ガス供給手段と、

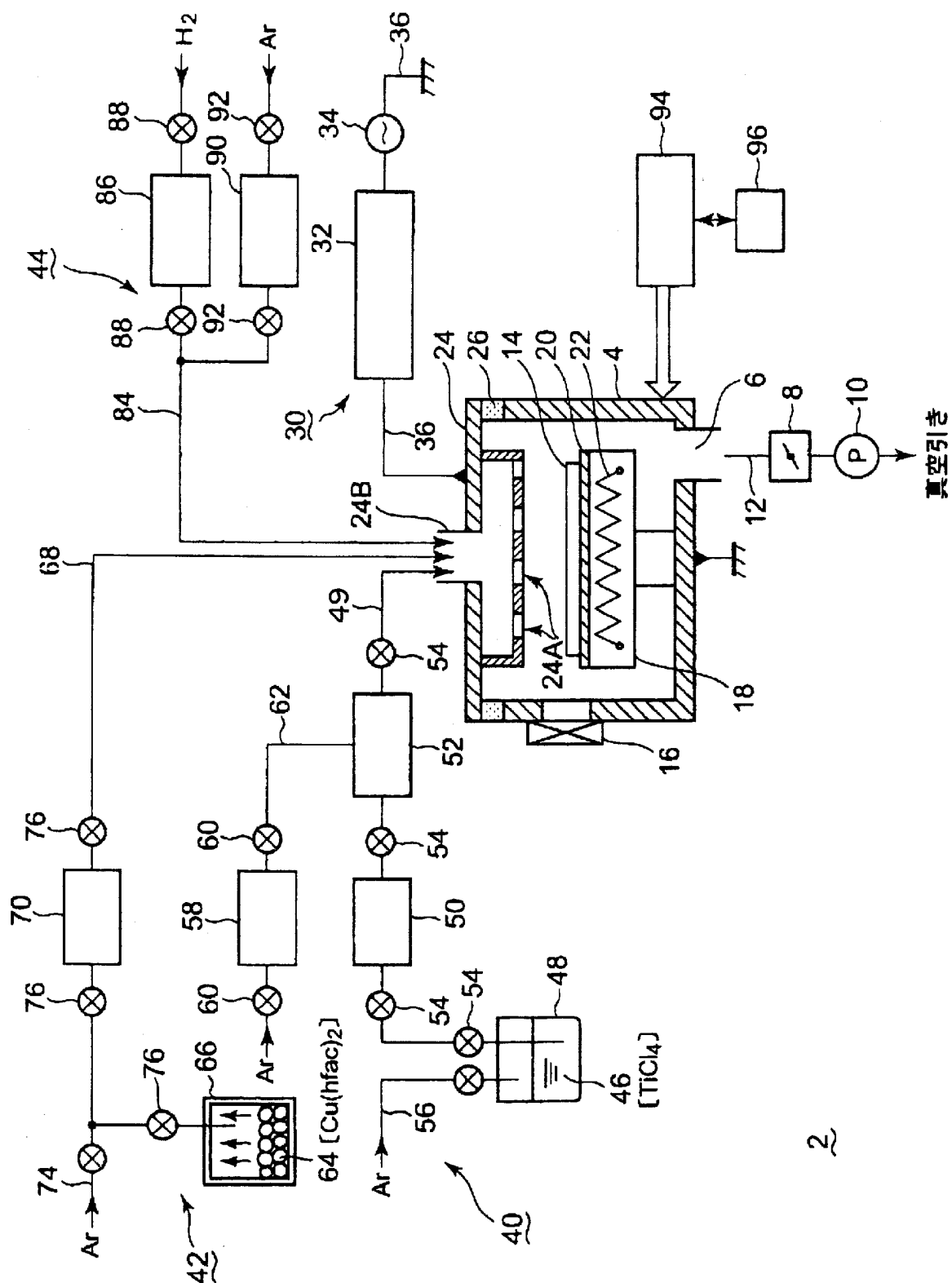
装置全体を動作させて、前記第1の金属より成る合金種膜と前記第2の金属よりなる母材膜とをそれぞれ1層以上交互に形成するように制御する制御手段と、を備えたことを特徴とする成膜装置。

[14] 前記処理容器内へプラズマを立てるためのプラズマ形成手段が設けられることを特徴とする請求項13記載の成膜装置。

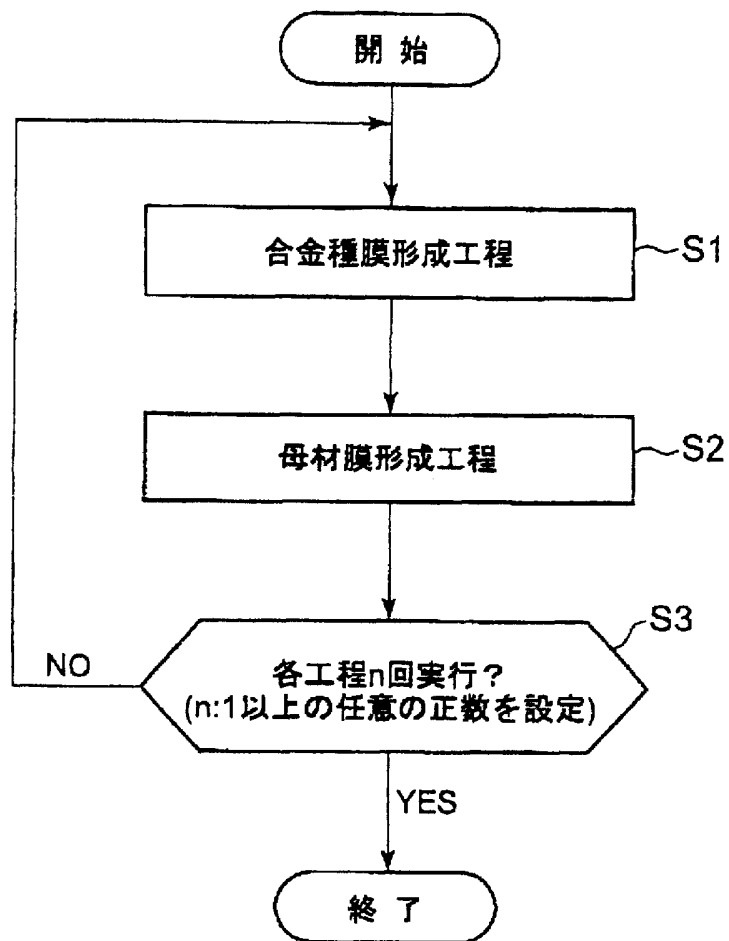
[15] 真空引き可能になされた処理容器内で被処理体の表面に複数の薄膜を堆積して薄膜の積層構造を形成するに際して、

合金種としての第1の金属を含む原料ガスと還元ガスとを用いて第1の金属よりなる合金種膜を形成する合金種膜形成工程と、前記第1の金属とは異なる母材としての第2の金属を含む原料ガスと還元ガスとを用いて第2の金属よりなる母材膜を前記合金種膜よりも厚く形成する母材膜形成工程とを、それぞれ1回以上交互に行うように成膜装置を制御するプログラムを記憶する記憶媒体。

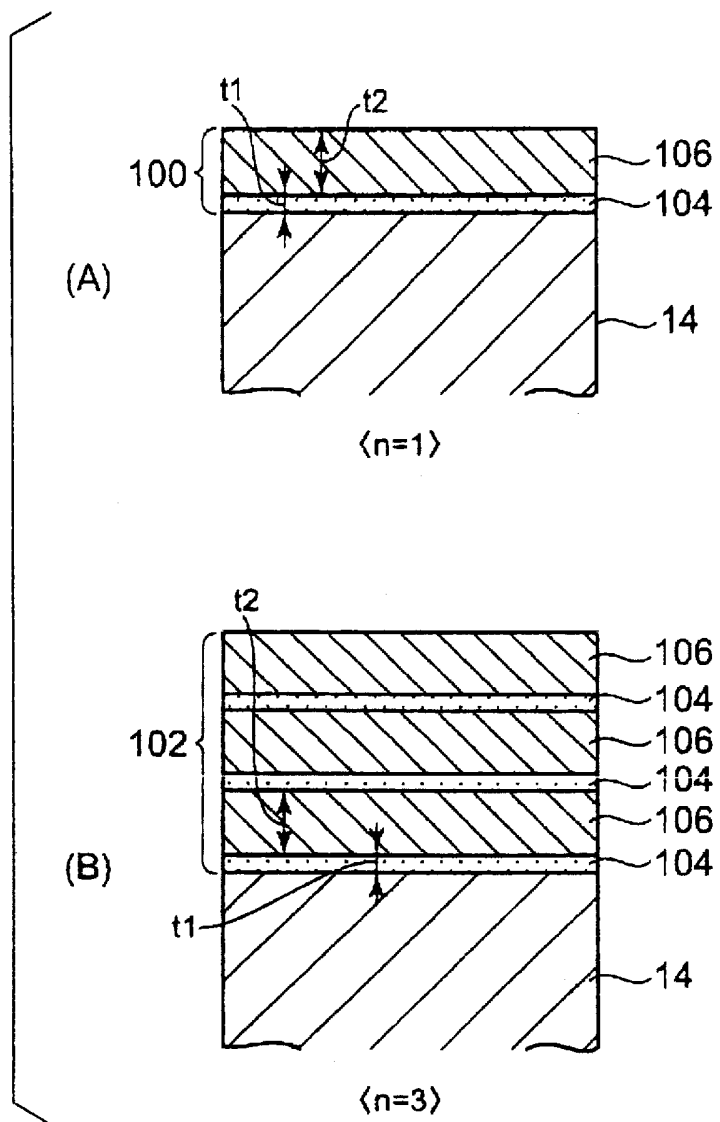
[図1]



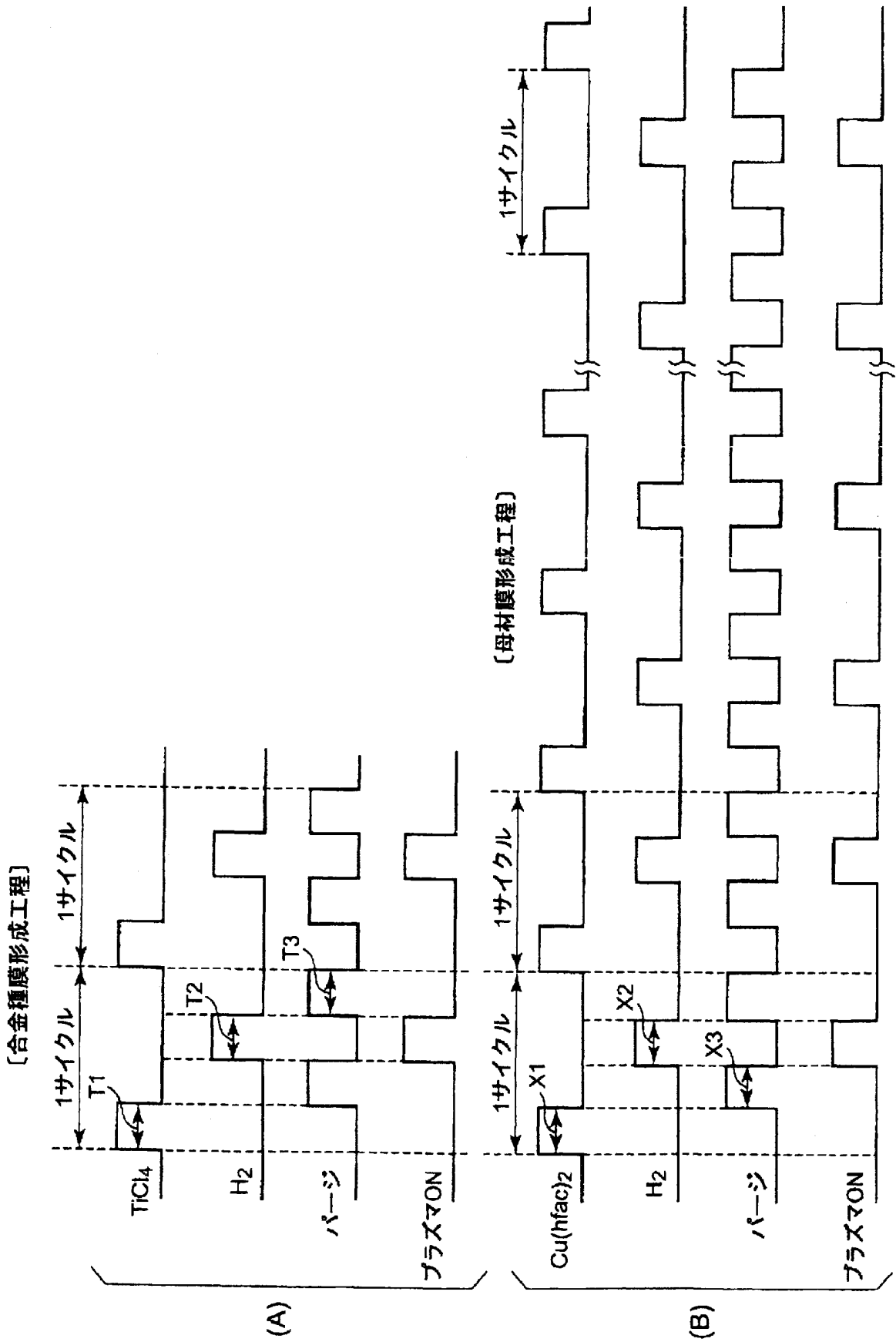
[図2]



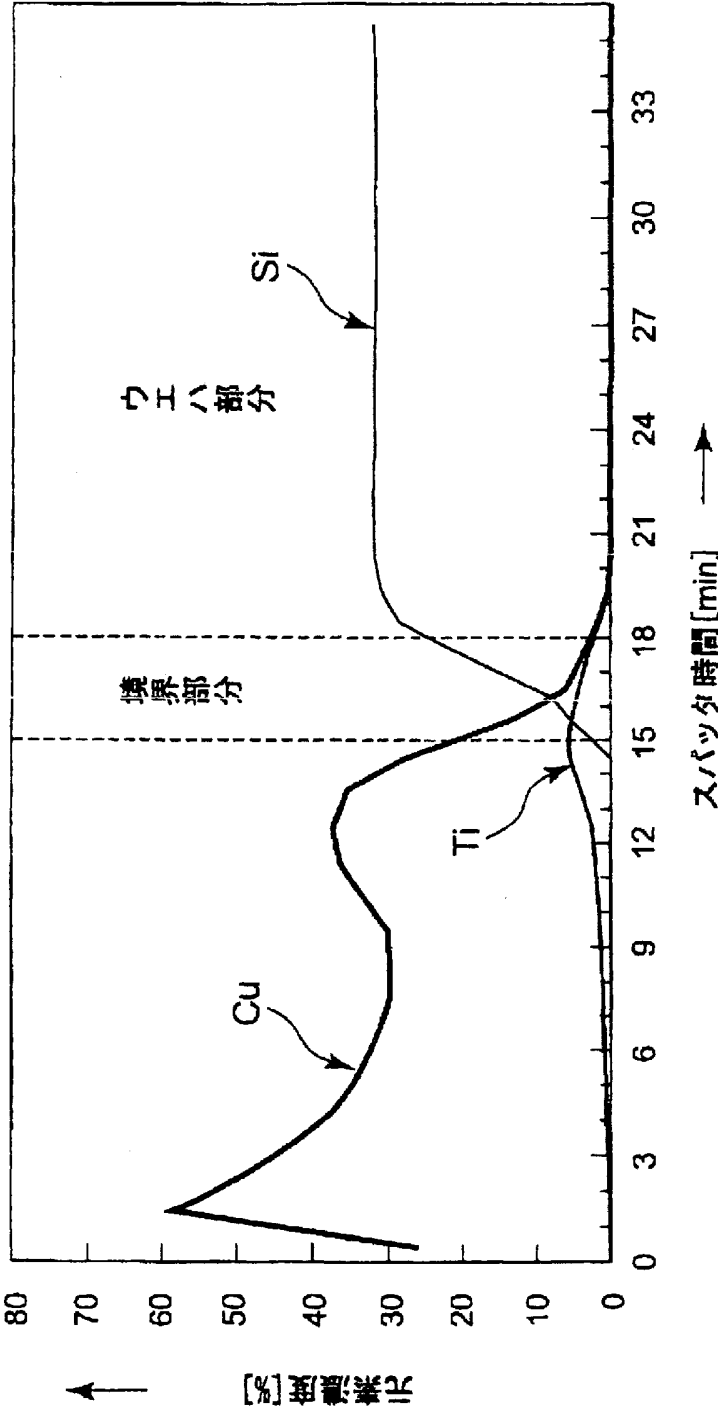
[図3]



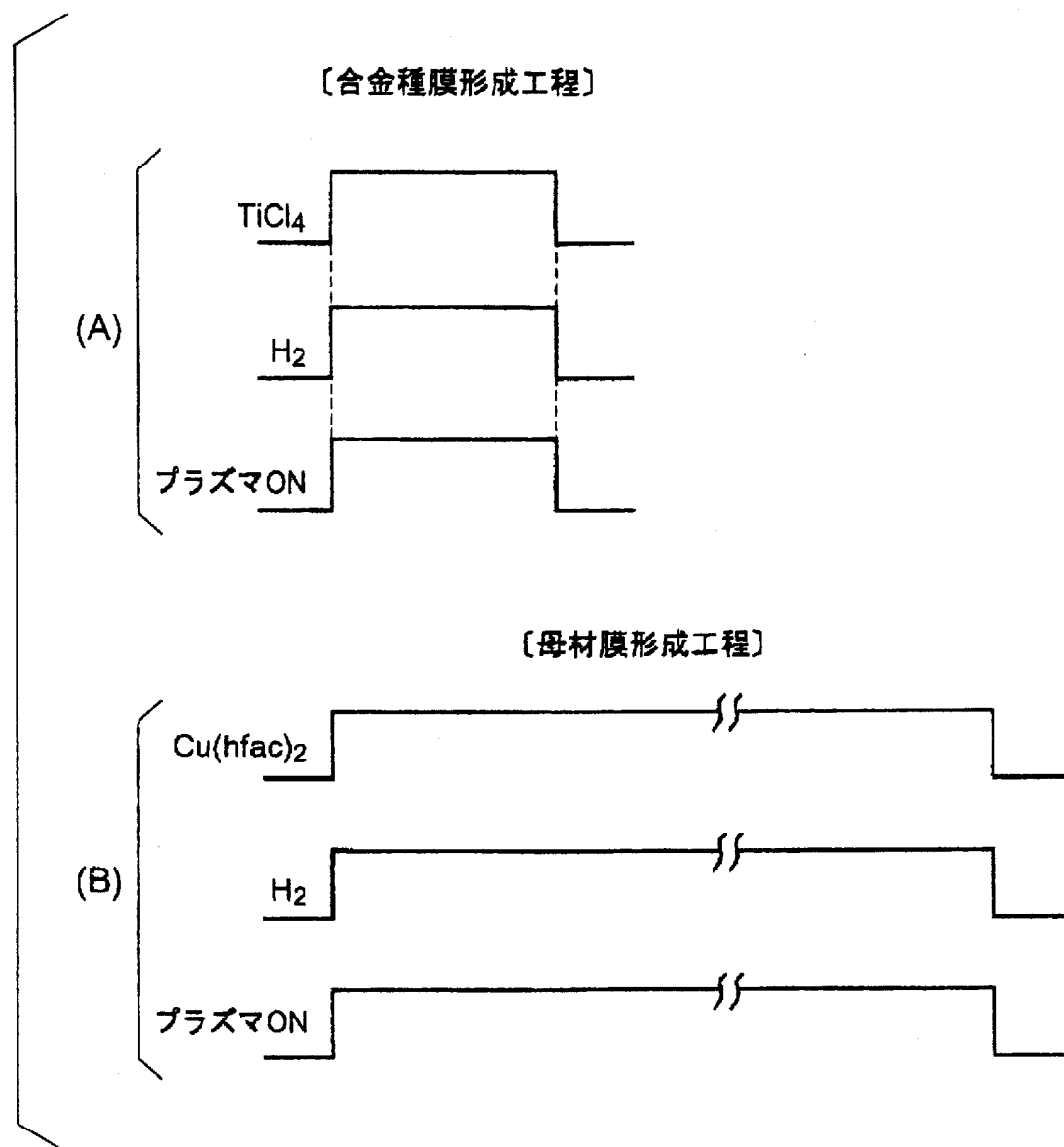
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

C23C16/44 (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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2002/037558 A1 (Fujitsu Ltd.), 10 May, 2002 (10.05.02), Claims; page 4, line 34 to page 5, line 14; page 6, lines 1 to 8 & US 2004/0000716 A1 & EP 1331664 A1	1-15
A	JP 2004-277780 A (Furuya Metal Co., Ltd.), 07 October, 2004 (07.10.04), Claims (Family: none)	1-15
A	US 2003/0079686 A1 (Applied Materials, Inc.), 01 May, 2003 (01.05.03), All references & EP 1444380 A & WO 2003/035927 A2	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 March, 2006 (13.03.06)

Date of mailing of the international search report
20 March, 2006 (20.03.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. 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. C23C16/44 (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)

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
X	WO 2002/037558 A1(富士通株式会社) 2002.05.10 特許請求の範囲、第4頁34行~第5頁14行、第6頁1~8行 & US 2004/0000716 A1 & EP 1331664 A1	1-15
A	JP 2004-277780 A(株式会社フルヤ金属) 2004.10.07 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
A	US 2003/0079686 A1(Applied Materials, Incorporated) 2003.05.01 全文献 & EP 1444380 A & WO 2003/035927 A2	1-15

☐ 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、国際出願日以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

の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

13.03.2006

国際調査報告の発送日

20.03.2006

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)

真々田 忠博

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

8216