

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7668093号
(P7668093)

(45)発行日 令和7年4月24日(2025.4.24)

(24)登録日 令和7年4月16日(2025.4.16)

(51)国際特許分類 F I
C 2 3 C 16/44 (2006.01) C 2 3 C 16/44 A
H 0 1 L 21/285 (2006.01) H 0 1 L 21/285 C

請求項の数 24 (全17頁)

(21)出願番号	特願2020-135695(P2020-135695)	(73)特許権者	000219967 東京エレクトロン株式会社 東京都港区赤坂五丁目3番1号
(22)出願日	令和2年8月11日(2020.8.11)	(74)代理人	100099944 弁理士 高山 宏志
(65)公開番号	特開2021-110030(P2021-110030 A)	(72)発明者	洪 錫亨 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京 エレクトロン テクノロジーソリューシ ヨンス株式会社内
(43)公開日	令和3年8月2日(2021.8.2)	(72)発明者	高橋 毅 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京 エレクトロン テクノロジーソリューシ ヨンス株式会社内
審査請求日	令和5年3月2日(2023.3.2)	(72)発明者	門田 太一 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京 最終頁に続く
(31)優先権主張番号	特願2020-4161(P2020-4161)		
(32)優先日	令和2年1月15日(2020.1.15)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 成膜方法、成膜装置、および半導体装置の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

処理容器内に基板を設ける工程と、
前記処理容器内の前記基板に対して金属系膜を成膜する工程と、
その後、前記処理容器内に前記基板が設けられた状態で前記処理容器内に Si 含有ガスを供給し、前記 Si 含有ガスを前記金属系膜に吸着させて、前記金属系膜の表面に、Si を含有するとともに、前記金属系膜が成膜された前記基板を前記処理容器から搬出する際における前記金属膜の酸化を抑制する表面層を形成する工程と、
を含む(ただし、前記金属系膜が Ti 膜および TiN 膜で、かつ前記表面層が TiSiN 膜である場合を除く)、成膜方法。

【請求項2】

前記表面層を形成する工程において、基板温度は 400 ~ 600 の範囲である、請求項1に記載の成膜方法。

【請求項3】

前記 Si 含有ガスは、シラン系化合物、クロロシラン系化合物、有機シラン系化合物の少なくとも1種である、請求項1または請求項2に記載の成膜方法。

【請求項4】

前記 Si 含有ガスは、ジクロロシラン、シラン、ジシランの少なくとも1種である、請求項3に記載の成膜方法。

【請求項5】

前記表面層を形成する工程は、前記 Si 含有ガスを複数回供給する、請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項 6】

前記表面層を形成する工程は、前記 Si 含有ガスと、前記 Si 含有ガスと反応する反応ガスと、を供給する、請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項 7】

前記表面層を形成する工程は、前記 Si 含有ガスと前記反応ガスとを交互に複数回供給する、請求項 6 に記載の成膜方法。

【請求項 8】

前記金属系膜を成膜する工程は、ALD法、CVD法、PVD法のいずれかで行われる、請求項 1 から請求項 7 のいずれか一項に記載の成膜方法。

10

【請求項 9】

前記金属系膜は、Ti膜、TiN膜、Ta膜、Ta₂N₅膜、W膜、Al膜、Mo膜、Ru膜、Co膜、Ni膜のいずれかである、請求項 1 から請求項 8 のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項 10】

前記金属系膜はTiN膜であり、前記金属系膜を成膜する工程はALD法で行われる、請求項 1 に記載の成膜方法。

【請求項 11】

前記表面層はTiSiNを含む、請求項 10 に記載の成膜方法。

20

【請求項 12】

前記 Si 含有ガスは、ジクロロシランである、請求項 10 または請求項 11 に記載の成膜方法。

【請求項 13】

前記表面層を形成する工程は、前記 Si 含有ガスを複数回供給する、請求項 10 から請求項 12 のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項 14】

前記 TiN 膜の成膜は、Ti 含有ガスと NH₃ ガスを用いて行われ、前記 Si 含有ガスを供給する工程は、前記 Si 含有ガスと NH₃ ガスとを供給する、請求項 10 から請求項 13 のいずれか一項に記載の成膜方法。

30

【請求項 15】

前記表面層を形成する工程は、前記 Si 含有ガスと前記 NH₃ ガスとを交互に複数回供給する、請求項 14 に記載の成膜方法。

【請求項 16】

前記基板は、半導体基体上にパターン化された SiO₂ 膜が形成されたものである、請求項 10 から請求項 15 のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項 17】

基板が収容される処理容器と、
前記処理容器内に、金属系膜を成膜するためのガス、および Si 含有ガスを供給するガス供給機構と、

40

前記処理容器内を排気する排気機構と、

前記基板を加熱する加熱機構と、

制御部と、

を有し、

前記制御部は、

前記処理容器内に基板を設ける工程と、

前記処理容器内の前記基板に対して前記金属系膜を成膜する工程と、

その後、前記処理容器内に前記基板が設けられた状態で前記処理容器内に Si 含有ガスを供給し、前記 Si 含有ガスを前記金属系膜に吸着させて、前記金属系膜の表面に、Si を含有するとともに、前記金属系膜が成膜された前記基板を前記処理容器から搬出する際

50

における前記金属系膜の酸化を抑制する表面層を形成する工程と、
が実行されるように、前記ガス供給機構と、前記排気機構と、前記加熱機構とを制御する
(ただし、前記金属系膜がTi膜およびTiN膜で、かつ前記表面層がTiSiN膜である
場合を除く)、成膜装置。

【請求項18】

第1の成膜装置の処理容器内に基板を設ける工程と、
 前記処理容器内の前記基板に対して金属系膜を成膜する工程と、
 その後、前記処理容器内に前記基板が設けられた状態で前記処理容器内にSi含有ガスを供給する工程と、
 前記処理容器から前記基板を搬出し、第2の成膜装置により前記基板上にSi含有膜を成膜する工程と、
 を有し、

10

前記Si含有ガスを供給する工程は、前記金属系膜の酸化が抑制されるように、供給された前記Si含有ガスを前記金属系膜の表面に吸着させて前記金属系膜の表面にSiを含有する表面層を形成する、半導体装置の製造方法。

【請求項19】

前記Si含有ガスを供給する工程は、前記Si含有ガスを複数回供給する、請求項18に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項20】

前記Si含有ガスを供給する工程は、前記Si含有ガスと、前記Si含有ガスと反応する反応ガスを供給する、請求項18に記載の半導体装置の製造方法。

20

【請求項21】

前記Si含有ガスを供給する工程は、前記Si含有ガスと前記反応ガスを交互に複数回供給する、請求項20に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項22】

前記Si含有膜は、前記表面層の表面に形成される、請求項18から請求項21のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項23】

前記金属系膜はTiN膜であり、前記Si含有膜はSiGe膜である、請求項18から請求項21のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

30

【請求項24】

前記基板は、半導体基体上にパターン化されたSiO₂膜が形成されたものである、請求項23に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、成膜方法、成膜装置、および半導体装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスの製造工程においては、例えば、DRAMの下部電極等の電極やバリア膜等の種々の用途でTiN膜のような金属系膜が用いられる。TiN膜のような金属系膜の成膜には一般的な薄膜形成技術が用いられ、特許文献1には、原子層堆積法(Atomic Layer Deposition; ALD法)によりTiN膜を成膜することが記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2015-78418号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 4 】

本開示は、金属系膜を成膜する際に膜表面の酸化を抑制することができる成膜方法、成膜装置、および半導体装置の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本開示の一態様に係る成膜方法は、処理容器内に基板を設ける工程と、前記処理容器内の前記基板に対して金属系膜を成膜する工程と、その後、前記処理容器内に前記基板が設けられた状態で前記処理容器内に Si 含有ガスを供給し、前記 Si 含有ガスを前記金属系膜に吸着させて、前記金属系膜の表面に、Si を含有するとともに、前記金属系膜が成膜された前記基板を前記処理容器から搬出する際における前記金属系膜の酸化を抑制する表面層を形成する工程と、
を含む（ただし、前記金属系膜が Ti 膜および TiN 膜で、かつ前記表面層が TiSiN 膜である場合を除く）。

10

【発明の効果】

【 0 0 0 6 】

本開示によれば、金属系膜を成膜する際に膜表面の酸化を抑制することができる成膜方法、成膜装置、および半導体製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 7 】

【図 1】一実施形態に係る成膜方法を示すフローチャートである。

20

【図 2】一実施形態に係る成膜方法を示す工程断面図である。

【図 3】一実施形態の成膜方法を TiN 膜の成膜に適用する場合の成膜装置の一例を示す断面図である。

【図 4】図 3 の装置により成膜処理が行われる半導体ウエハの構造例を示す断面図である。

【図 5】図 4 の半導体ウエハに対して TiN 膜を成膜した状態を示す断面図である。

【図 6】TiN 膜成膜後、チャンバー内に Si 含有ガスである DCS ガスを供給する工程を行って、TiN 膜の表面に表面層が形成された状態を示す断面図である。

【図 7】TiN 膜の成膜工程と Si 含有ガス供給工程の具体的なガス供給シーケンスを示すタイミングチャートであり、Si 含有ガスとして SiH₄ ガスを 1 回（1 サイクル）供給した場合である。

30

【図 8】TiN 膜の成膜工程と Si 含有ガス供給工程の具体的なガス供給シーケンスを示すタイミングチャートであり、Si 含有ガスとして SiH₄ ガスを複数回（複数サイクル）供給した場合である。

【図 9】TiN 膜の成膜工程と Si 含有ガス供給工程の具体的なガス供給シーケンスであり、SiH₄ ガスと NH₃ ガスを交互に複数回供給した場合である。

【図 10】DCS ガス流量と TiN 膜の比抵抗との関係を示す図である。

【図 11】DCS ガス供給時間と TiN 膜の比抵抗との関係を示す図である。

【図 12】Si 含有ガス供給工程として SiH₄ ガスの供給を 1 サイクル行った場合と、SiH₄ ガスの供給をパージを挟んで 5 サイクル行った場合と、TiN 膜成膜後に SiH₄ ガスの供給を行わない場合について、TiN 膜のシート抵抗およびその均一性を測定した結果を示す図である。

40

【図 13】Si 含有ガス供給工程として SiH₄ ガスの供給および NH₃ ガスの供給を 1 サイクル行った場合と、SiH₄ ガスの供給および NH₃ ガスの供給を 5 サイクル行った場合と、TiN 膜成膜後に SiH₄ ガスの供給を行わない場合について、TiN 膜のシート抵抗およびその均一性を測定した結果を示す図である。

【図 14】TiN 膜の表面に表面層が形成された後、SiGe 膜を成膜した状態を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 8 】

以下、添付図面を参照して実施形態について説明する。

50

【 0 0 0 9 】

< 成膜方法の一実施形態 >

まず、成膜方法の一実施形態について説明する。

図 1 は一実施形態に係る成膜方法を示すフローチャート、図 2 はその工程断面図である。図 1、図 2 に示すように、本実施形態に係る成膜方法は、成膜装置の処理容器内に基板 2 0 1 を設ける工程（ステップ 1、図 2 の（ a ））と、処理容器内の基板 2 0 1 に対して金属系膜 2 0 2 を成膜する工程（ステップ 2、図 2 の（ b ））と、その後、処理容器内に基板 2 0 1 が設けられた状態で処理容器内に S i 含有ガスを供給する工程（ステップ 3、図 2 の（ c ））とを含む。

【 0 0 1 0 】

ステップ 1 では、金属系膜を成膜するための基板 2 0 1 を、成膜装置の処理容器内に配置して成膜に備える。基板 2 0 1 は特に限定されないが、シリコン等の半導体基体を有する半導体基板（半導体ウエハ）が例示される。この場合の基板 2 0 1 は、半導体基体そのものであってもよいし、半導体基体上に所望の機能を有する 1 または 2 以上の膜が形成されたものであってもよい。

【 0 0 1 1 】

ステップ 2 において、基板 2 0 1 上に成膜する金属系膜 2 0 2 としては、酸化により特性が劣化する可能性がある金属膜および金属化合物膜を挙げることができる。具体例としては、T i 膜、T i N 膜、T a 膜、T a N 膜、W 膜、A l 膜、M o 膜、R u 膜、C o 膜、N i 膜を挙げることができる。

【 0 0 1 2 】

金属系膜 2 0 2 の成膜手法は特に限定されず、A L D 法、C V D 法、P V D 法のような薄膜形成技術が例示される。良好なステップカバレッジを得る観点からは、A L D 法が好ましい。

【 0 0 1 3 】

ステップ 3 は、金属系膜 2 0 2 を成膜後、処理容器内に S i 含有ガスを供給する成膜後処理である。S i 含有ガスを供給することにより金属系膜の表面に S i 含有ガスが吸着され、S i を含有する表面層 2 0 3 が形成される。

【 0 0 1 4 】

S i 含有ガスとともに他のガス、例えば S i 含有ガスと反応する反応ガスであるアンモニア（N H₃）や、不活性ガスを供給してもよい。S i 含有ガスは特に限定されないが、シラン系化合物、クロロシラン系化合物、有機シラン系化合物を挙げることができる。シラン系化合物としては、シラン（モノシラン）、ジシランを挙げることができる。クロロシラン系化合物としては、ジクロロシラン、モノクロロシラン、トリクロロシラン、シリコンテトラクロライド、ヘキサクロロジシランを挙げることができる。有機シラン系化合物としては、ブチルアミノシラン、ピスターシャリブチルアミノシラン、ジメチルアミノシランのようなアミノシラン系化合物を挙げることができる。これらの中では、半導体製造プロセスに一般的に用いられるジクロロシラン、シラン、ジシランの少なくとも 1 種を好適に用いることができる。

【 0 0 1 5 】

S i 含有ガスのみまたは S i 含有ガスと不活性ガスを供給する場合は、S i 含有ガスが熱分解して表面層 2 0 3 として S i 層が形成され得る。表面層 2 0 3 が S i と下地が反応した反応層を有するものであってもよい。また、S i 含有ガスの他に反応ガスを供給する場合は、S i 含有ガスと反応ガスの反応により表面層 2 0 3 として S i 化合物層が形成され得る。例えば、反応ガスとして N H₃ ガスのような窒素含有ガスを用いた場合は、表面層 2 0 3 として S i N 層が形成され得る。

【 0 0 1 6 】

ステップ 3 の S i 含有ガスを供給する工程の温度や圧力の条件は、用いる S i 含有ガスにより多少異なるが、温度は 4 0 0 ~ 7 0 0 の範囲であることが好ましく、圧力は 2 6 6 . 6 ~ 1 3 3 3 2 . 2 P a （ 2 ~ 1 0 0 T o r r ）の範囲であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

S i 含有ガスの供給は、1回であっても複数回繰り返してもよい。S i 含有ガスの供給を1回で行う場合は、供給時間で吸着量を制御することができ、この場合には、S i 含有ガスの供給時間は、0 . 0 5 ~ 2 0 s e c であることが好ましい。また、S i 含有ガスの供給を複数回繰り返すことにより、S i 含有ガスの吸着量を回数で制御することができ、表面層 2 0 3 の層厚の制御性を高めることができる。この場合は、1回のS i 含有ガスの供給時間は、0 . 0 5 ~ 4 s e c、S i 含有ガスの供給回数（サイクル数）は、1 ~ 5 回の範囲が好ましい。また、S i 含有ガス供給の間に不活性ガスによるパージを行うことが好ましい。

【 0 0 1 8 】

また、S i 含有ガスの他に反応ガスを供給する場合は、S i 含有ガスを供給した後に反応ガスを供給してもよいし、S i 含有ガスと反応ガスを交互に複数回供給してもよい。交互に複数回供給することにより表面層 2 0 3 としてS i 化合物層を良好な層厚制御性で形成することができる。S i 含有ガスと反応ガスを同時に供給してもよい。反応ガスとして例えばN H ₃ ガスを用いることにより表面層 2 0 3 としてS i N 層を形成することができる。

【 0 0 1 9 】

S i 含有ガスを供給して表面層 2 0 3 を形成する場合、S i 含有ガスの吸着量は特に限定されず、1分子層以上で酸化抑制効果は得られる。S i 含有ガスの吸着量が多くなりすぎると特性に対する影響が懸念されるため、吸着量は膜厚に換算して15 nm以下であることが好ましく、表面層 2 0 3 の厚さとしては、0 . 5 ~ 1 nmの範囲が好ましい。S i 含有ガスと反応ガスを供給して表面層 2 0 3 としてS i N 層のようなS i 化合物層を形成する場合にも同様に、表面層 2 0 3 の厚さとしては、0 . 5 ~ 1 nmの範囲が好ましい。

【 0 0 2 0 】

このように金属系膜を成膜後にS i 含有ガスを供給する工程を実施する理由について、以下に説明する。

【 0 0 2 1 】

金属系膜を成膜した後の基板は、処理容器から搬出されて次の工程に供される。次の工程までの間に基板が大気中に搬出されると、成膜された金属系膜は大気中の酸素や水分に曝されるため、表面からバルク方向に酸化されてしまい、特性が劣化する。例えば、膜の抵抗が上昇する。特に、膜厚が薄い場合、表面からの酸化の影響が大きくなるため、特性の劣化が顕著に現れる。

【 0 0 2 2 】

そこで、処理容器内で基板 2 0 1 上に金属系膜 2 0 2 を成膜した後、処理容器内にS i 含有ガスを供給することで、金属系膜 2 0 2 の表面にS i 含有ガスを吸着させ、S i を含有する表面層 2 0 3 を形成する。これにより、金属系膜 2 0 2 の表面が露出していない状態で基板が搬出されるため、金属系膜 2 0 2 の酸化が抑制される。

【 0 0 2 3 】

次の工程が真空システムの他の処理容器内で実施される場合もあるが、その場合でも真空搬送系において酸素や水分による金属系膜の酸化が多少生じるため、S i 含有ガスを供給する工程による酸化抑制効果は有効である。

【 0 0 2 4 】

表面層 2 0 3 は、金属系膜 2 0 2 表面に吸着されたS i 含有ガスが加熱されて形成されるため、吸着したS i 含有ガスと金属系膜表面との反応による反応層を有するものであってもよい。

【 0 0 2 5 】

上述したように、金属系膜の酸化の影響は膜厚が薄いほど大きく、抵抗の増大等、特性の劣化が顕著に現れるため、金属系膜の膜厚が5 nm以下の場合に、S i 含有ガスによる酸化抑制の効果がより大きくなる。

【 0 0 2 6 】

10

20

30

40

50

Si含有ガスを供給する工程の後、基板は処理容器から搬出され、別の成膜装置により次の成膜工程が実施される。このとき、基板上の金属系膜の表面にはSiを含有した表面層が形成されているため、次の成膜工程がSi含有膜を成膜する工程であれば親和性が高くなる。このとき、Si含有膜を成膜する表面にSiが存在するため、Si含有膜を成膜する際のインキュベーションタイムが短縮されるといった良好な影響をもたらす。

【0027】

< TiN膜の成膜への適用 >

次に、具体的な適用例としてTiN膜の成膜について説明する。

金属系膜としてのTiN膜は、バリア膜や電極として用いられ、電気抵抗が低いことが求められる。TiN膜の成膜には、高いステップカバレッジで良好な膜質の膜を得ることができるALD法が用いられることが多い。TiN膜を成膜した後は、次工程の成膜処理、例えばSiGe膜の成膜が行われるが、その場合、両者の成膜が異なる装置で行われるため、TiN膜を成膜した後、大気中に搬出される。このとき、大気中の水分や酸素によりTiN膜が酸化し抵抗が上昇してしまい良好なデバイス特性が得難いという問題が生じる。このため、Si含有ガスを供給する工程を実施し、TiN膜の表面に表面層を形成して基板が処理容器から搬出された後のTiN膜の酸化を抑制する。

以下、具体的に説明する。

【0028】

[TiN膜の成膜装置]

図3は、一実施形態の成膜方法をTiN膜の成膜に適用する場合の成膜装置の一例を示す断面図である。

【0029】

成膜装置100は、処理容器であるチャンパー1と、サセプタ(基板載置台)2と、シャワーヘッド3と、排気部4と、ガス供給機構5と、制御部6とを有する。

【0030】

チャンパー1は、アルミニウム等の金属により構成され、略円筒状を有している。チャンパー1の側壁部には真空搬送室(図示せず)に対して搬送機構(図示せず)により基板である半導体ウエハ(以下、単にウエハ)Wを搬入出するための搬入出口26が形成され、搬入出口26はゲートバルブ27で開閉可能となっている。チャンパー1の本体の上には、断面が矩形状をなす円環状の排気ダクト28が設けられている。排気ダクト28には、内周面に沿ってスリット28aが形成されている。また、排気ダクト28の外壁には排気口28bが形成されている。排気ダクト28の上面にはチャンパー1の上部開口を塞ぐように天壁29が設けられている。天壁29と排気ダクト28の間はシールリング30で気密にシールされている。

【0031】

サセプタ2は、チャンパー1内で基板であるウエハWを載置するためのものであり、ウエハWに対応した大きさの円板状をなし、水平に設けられている。サセプタ2は、支持部材33に支持されている。サセプタ2の内部には、ウエハWを加熱するためのヒーター31が埋め込まれている。ヒーター31はヒーター電源(図示せず)から給電されて発熱するようになっている。そして、ヒーター31の出力を制御することにより、ウエハWを所定の温度に制御するようになっている。サセプタ2には、ウエハ載置面の外周領域、および側面を覆うようにセラミックス製のカバー部材32が設けられている。

【0032】

サセプタ2を支持する支持部材33は、サセプタ2の底面中央からチャンパー1の底壁に形成された孔部を貫通してチャンパー1の下方に延び、その下端が昇降機構34に接続されており、昇降機構34によりサセプタ2が支持部材33を介して、図3に示す処理位置と、その下方の一点鎖線で示すウエハの搬送が可能な搬送位置との間で昇降可能となっている。また、支持部材33のチャンパー1の下方位置には、鏝部35が取り付けられており、チャンパー1の底面と鏝部35の間には、チャンパー1内の雰囲気を外気と区画し、サセプタ2の昇降動作にともなって伸縮するベローズ36が設けられている。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

チャンパー 1 の底面近傍には、昇降板 3 7 a から上方に突出するように 3 本 (2 本のみ図示) のウエハ支持ピン 3 7 が設けられている。ウエハ支持ピン 3 7 は、チャンパー 1 の下方に設けられた昇降機構 3 8 により昇降板 3 7 a を介して昇降可能になっており、搬送位置にあるサセプタ 2 に設けられた貫通孔 2 2 に挿通されてサセプタ 2 の上面に対して突没可能となっている。これにより、ウエハ搬送機構 (図示せず) とサセプタ 2 との間でウエハ W の受け渡しが行われる。

【 0 0 3 4 】

シャワーヘッド 3 は、チャンパー 1 内に処理ガスをシャワー状に供給するためのもので、チャンパー 1 の上部にサセプタ 2 に対向するように設けられており、サセプタ 2 とほぼ同じ直径を有している。シャワーヘッド 3 は、チャンパー 1 の天壁 2 9 に固定された本体部 3 9 と、本体部 3 9 の下に接続されたシャワープレート 4 0 とを有している。本体部 3 9 とシャワープレート 4 0 との間にはガス拡散空間 4 1 が形成されている。

10

【 0 0 3 5 】

ガス拡散空間 4 1 内には、複数個のガス分散部材 4 2 が設けられている。ガス分散部材 4 2 の周囲には複数のガス吐出孔が形成されている。ガス分散部材 4 2 は、本体部 3 9 に設けられた複数のガス供給路 4 3 のそれぞれの一端に接続されている。ガス供給路 4 3 の他端は、本体部 3 9 の上面中央部に形成された拡散部 4 4 に接続されている。また、本体部 3 9 の中央部には、その上面から拡散部 4 4 へ貫通する 3 つのガス導入孔 4 5 a、4 5 b、4 5 c が設けられている。

20

【 0 0 3 6 】

シャワープレート 4 0 の周縁部には下方に突出する環状突起部 4 0 b が形成され、シャワープレート 4 0 の環状突起部 4 0 b の内側の平坦面にはガス吐出孔 4 0 a が形成されている。サセプタ 2 が処理位置に存在した状態では、シャワープレート 4 0 とサセプタ 2 との間に処理空間 S が形成され、環状突起部 4 0 b とサセプタ 2 のカバー部材 3 2 の上面が近接して環状隙間 4 8 が形成される。

【 0 0 3 7 】

排気部 4 は、排気ダクト 2 8 の排気口 2 8 b に接続された排気配管 4 6 と、排気配管 4 6 に接続された、真空ポンプや圧力制御バルブ等を有する排気機構 4 7 とを備えている。処理に際しては、チャンパー 1 内のガスはスリット 2 8 a を介して排気ダクト 2 8 に至り、排気ダクト 2 8 から排気部 4 の排気機構 4 7 により排気配管 4 6 を通って排気される。

30

【 0 0 3 8 】

処理ガス供給機構 5 は、T i C l₄ ガス供給源 5 1 と、N H₃ ガス供給源 5 2 と、ジクロロシラン (D C S) ガス供給源 5 3 と、第 1 N₂ ガス供給源 5 4 と、第 2 N₂ ガス供給源 5 5 と、第 3 N₂ ガス供給源 5 6 とを有している。T i C l₄ ガス供給源 5 1 は、T i 原料ガスである T i C l₄ ガスを供給する。N H₃ ガス供給源 5 2 は、窒化ガス (還元ガス) である N H₃ ガスを供給する。D C S ガス供給源 5 3 は、S i 含有ガスである D C S ガスを供給する。第 1 ~ 第 3 N₂ ガス供給源 5 4、5 5、5 6 はキャリアガスおよびパージガスとしての N₂ ガスを供給する。なお、キャリアガスおよびパージガスとしては、N₂ ガスに限らず、A r ガス等の他の不活性ガスを用いることができる。

40

【 0 0 3 9 】

T i C l₄ ガス供給源 5 1 には、T i C l₄ ガス供給配管 6 1 の一端が接続されている。N H₃ ガス供給源 5 2 には、N H₃ ガス供給配管 6 2 の一端が接続されている。D C S ガス供給源 5 3 には、D C S 供給配管 6 3 の一端が接続されている。第 1 N₂ ガス供給源 5 4、第 2 N₂ ガス供給源 5 5、および第 3 N₂ ガス供給源 5 6 には、それぞれ、第 1 N₂ ガス供給配管 6 4、第 2 N₂ ガス供給配管 6 5、および第 3 N₂ ガス供給配管 6 6 の一端が接続されている。T i C l₄ ガス供給配管 6 1 の他端はガス導入孔 4 5 a に接続されており、N H₃ ガス供給配管 6 2 の他端はガス導入孔 4 5 b に接続されており、D C S ガス供給配管 6 3 の他端はガス導入孔 4 5 c に接続されている。第 1 N₂ ガス供給配管 6 4 の他端は T i C l₄ ガス供給配管 6 1 に接続されており、第 2 N₂ ガス供給配管 6 5 の他端

50

はNH₃ガス供給配管62に接続されており、第3N₂ガス供給配管66の他端はDCSガス供給配管63に接続されている。NH₃ガス供給配管62の途中で分岐配管62aが分岐しており、分岐配管62aの他端はNH₃ガス供給配管62に合流している。このように分岐配管62aを設けることにより、大流量のNH₃ガスを供給することが可能となる。TiCl₄ガス供給配管61、NH₃ガス供給配管62、分岐配管62a、DCSガス供給配管63には、N₂ガス供給配管の合流部分の上流側に、それぞれ開閉バルブ71、72、72a、73が設けられている。また、第1N₂ガス供給配管64、第2N₂ガス供給配管65、および第3N₂ガス配管66には、それぞれ、開閉バルブ74、75、76が設けられている。また、TiCl₄ガス供給配管61、NH₃ガス供給配管62、DCSガス供給配管63、第1N₂ガス供給配管64、第2N₂ガス供給配管65、および第3N₂ガス配管66の開閉バルブの上流側に、それぞれ流量制御器81~86が設けられている。流量制御器としては、例えばマスフローコントローラを用いることができる。

10

【0040】

そして、TiN膜成膜の際には、第1N₂ガス供給配管64、第2N₂ガス供給配管65、および第3N₂ガス供給配管66の開閉バルブ74、75、76を常時開にしてN₂ガスを常時供給し、開閉バルブ73を閉じた状態で、開閉バルブ71、72、72aを高速で操作することによりALD成膜が行えるようになっている。また、成膜後にSi含有ガスであるDCSガスを供給する場合は、バルブ71、72、72aを閉じ、開閉バルブ73を開にする。

【0041】

なお、第1N₂ガス供給配管64、第2N₂ガス供給配管65、および第3N₂ガス供給配管66からそれぞれ分岐してパージのときのみN₂ガスの流量を増加する配管を設けてパージ工程の際にN₂ガス流量を増加させてもよい。また、パージガスとしては、N₂ガスに限らず、Arガス等、他の不活性ガスであってもよい。

20

【0042】

Ti原料ガスとしては、TiCl₄以外に、テトラ(イソプロポキシ)チタン(TTIP)、四臭化チタン(TiBr₄)、四ヨウ化チタン(TiI₄)、テトラキスエチルメチルアミノチタン(TEMAT)、テトラキスジメチルアミノチタン(TDMAT)、テトラキスジエチルアミノチタン(TDEAT)等を用いることもできる。また、窒化ガス(還元ガス)としては、NH₃ガスの他、モノメチルヒドラジン(MMH)のようなヒドラジン系ガス等を用いることができる。また、シリコン含有ガスとしてはDCSガスの他、上述したような種々のものを用いることができる。

30

【0043】

制御部6はコンピュータで構成されており、CPUを備えた主制御部と、入力装置(キーボード、マウス等)、出力装置(プリンタ等)、表示装置(ディスプレイ等)、記憶装置(記憶媒体)を有している。主制御部は、例えば、開閉バルブ71~76の開閉、流量制御器81~86によるガスの流量の調整、圧力制御バルブによるチャンバ1内の圧力の調整、ヒーター31によるウエハWの温度の調整などの各構成部の動作を制御する。これらの動作の制御は、記憶装置に内蔵された記憶媒体(ハードディスク、光ディスク、半導体メモリ等)に記憶された制御プログラムである処理レシピにより実行される。

40

【0044】

[図3の成膜装置によるTiN膜の成膜方法]

次に、以上のように構成された成膜装置100におけるTiN膜の成膜方法について説明する。

まず、ゲートバルブ27を開放して真空搬送室から搬送装置によりウエハWをチャンバ1内に搬入し、サセプタ2上に載置する。ウエハWとしては、例えば、図4に示すように、Si基体301上に、パターン化されたSiO₂膜302を有するものが用いられる。

【0045】

搬送装置を退避させた後、ゲートバルブ27を閉じ、サセプタ2を処理位置まで上昇させる。次いで、第1N₂ガス供給源54、第2N₂ガス供給源55、第3N₂ガス供給源5

50

6 から、処理空間 S 内に N_2 ガスを連続的に供給し、チャンバー 1 内を所定の減圧状態に保持するとともに、ヒーター 31 によりサセプタ 2 の温度を所定温度に制御する。

【0046】

そして、 N_2 ガスを連続的に供給した状態を維持したまま、開閉バルブ 71, 72, 72a を操作し、原料ガスである $TiCl_4$ ガスと、窒化ガス（還元ガス）である NH_3 ガスをシーケンシャルに供給して ALD 法により、ウエハ W 上に金属系膜である TiN 膜を成膜する。例えば、図 5 に示すように、ウエハ W のパターン化された SiO_2 膜 302 上に、 TiN 膜 303 が形成される。

【0047】

このときの条件は、サセプタ 2 の温度を $200 \sim 600$ 、チャンバー 1 内の圧力を $266.6 \sim 13332.2 Pa$ ($2 \sim 100 Torr$) とすることが好ましい。

10

【0048】

成膜後、開閉バルブ 71, 72, 72a を閉じて $TiCl_4$ ガスおよび NH_3 ガスの供給を停止し、チャンバー 1 内を N_2 ガスによりパージする。

【0049】

その後、成膜後のウエハ W をサセプタ 2 上に載置したままの状態、開閉バルブ 73 を開にして処理容器であるチャンバー 1 内に Si 含有ガスである DCS ガスを供給する。このとき、少なくとも第 3 N_2 ガス供給源 56 からキャリアガスとしての N_2 ガスを供給する。

【0050】

20

このように成膜後処理である Si 含有ガス供給工程を実施することにより、ウエハ W 上に形成された TiN 膜の表面に Si 含有ガスである DCS ガスが吸着され、図 6 に示すように、ウエハ W に成膜された TiN 膜 303 の表面に表面層 304 として Si 含有層が形成される。表面層 304 を構成する Si 含有層としては Si 含有ガスが加熱されて形成された Si 層であってもよいし、 Si 中に Si と TiN とが反応して形成された $TiSiN$ を含むものであってもよい。

【0051】

DCS ガスを供給する際の条件は、サセプタ 2 の温度を $400 \sim 600$ 、チャンバー 1 内の圧力を $266.6 \sim 13332.2 Pa$ ($2 \sim 100 Torr$) とすることが好ましい。他の Si 含有ガスにおいても、これに近い条件を用いることができる。また、サセプタ温度は、スループットを低下させない観点から、 TiN 膜を成膜する際と同じ温度であることが好ましい。

30

【0052】

このように、ウエハ W 上に成膜された TiN 膜 303 の表面に Si 含有ガスが吸着されて表面層 304 が形成することにより、ウエハ W は TiN 膜 303 の表面が露出していない状態で搬出される。このため、ウエハ W が大気中に曝されても TiN 膜 303 の酸化が抑制され、 TiN 膜 303 の抵抗の上昇を防ぐことができる。特に、 TiN 膜 303 の膜厚が $5 nm$ 以下と薄くなると、酸化の影響が大きくなるため、このような Si 含有ガスである DCS ガスの供給による酸化抑制効果がより高くなる。

【0053】

40

Si 含有ガスの供給は、1 回であっても複数回繰り返してもよい。 Si 含有ガスの供給を 1 回で行う場合は、供給時間で吸着量を制御することができ、この場合には、 Si 含有ガス、例えば DCS ガスや SiH_4 ガス等の供給時間は、 $1 \sim 20 sec$ であることが好ましい。また、 Si 含有ガス、 DCS ガスや SiH_4 ガス等の供給を複数回繰り返すことにより、 DCS ガスや SiH_4 ガス等の吸着量を回数で制御することができ、表面層 304 の層厚の制御性を高めることができる。このため、 TiN 膜の抵抗をより低くすることができる。この場合は、 DCS ガスや SiH_4 ガス等の 1 回の供給時間は、 $0.05 \sim 4 sec$ 、 DCS ガスや SiH_4 ガス等の供給回数（サイクル数）は、 $1 \sim 5$ 回の範囲が好ましい。他の Si 含有ガスを用いた場合も同様である。また、 Si 含有ガスの供給を複数回繰り返す場合には、 Si 含有ガス供給の間に、 N_2 ガスによりチャンバー 1 内をパー

50

ジすることが好ましい。

【0054】

この場合のTiN膜の成膜工程とSi含有ガス供給工程の具体的なガス供給シーケンスは、例えば、図7および図8に示すようになる。ここでは、Si含有ガスとしてDCSガスまたはSiH₄ガスを用いる場合を示している。図7は、Si含有ガスであるDCSガスまたはSiH₄ガスを1回(1サイクル)供給した場合のタイミングチャート、図8はDCSガスまたはSiH₄ガスを複数回(複数サイクル)供給した場合のタイミングチャートである。

【0055】

成膜後処理であるSi含有ガス供給工程の際には、NH₃ガスを供給してもよい。この場合には、Si含有ガスであるDCSガスまたはSiH₄ガスを供給した後にNH₃ガスを供給してもよいし、DCSガスまたはSiH₄ガスとNH₃ガスとを交互に複数回供給してもよい。DCSガスまたはSiH₄ガスとNH₃ガスとを供給することにより表面層304としてSiN層を形成することができる。これらを交互に複数回供給することにより、膜厚の均一性をより高めることができる。この場合のTiN膜の成膜工程とSi含有ガス供給工程の具体的なガス供給シーケンスは、例えば図9に示すタイミングチャートのようになる。図9は、成膜工程終了後、TiCl₄ガスを停止し、パージを行った後、NH₃ガスとDCSガスまたはSiH₄ガスとを交互に複数回供給する例を示す。

10

【0056】

Si含有ガス供給工程の後、開閉バルブ73を閉じてSi含有ガスであるDCSガスの供給を停止し、チャンパー1内をN₂ガスによりパージする。次いで、ゲートバルブ27を開き、搬入出口26を介してウエハWを搬出する。

20

【0057】

実際に、ALD法により膜厚3~5nmのTiN膜を成膜した後、Si含有ガス供給工程を実施しない場合と、種々の条件でSi含有ガス供給工程としてDCSガスの供給を実施した場合について、大気中に放置後の比抵抗の変化について調査した。図10はDCSガス流量とTiN膜の比抵抗との関係を示す図であり、図11はDCSガス供給時間とTiN膜の比抵抗との関係を示す図である。なお、DCSガス供給工程の温度は450~500、圧力は266.6~1199.9Pa(2~9Torr)の範囲とし、図7はDCSガス供給時間が0.05secの場合であり、図8はDCSガス流量が30sccmの場合である。これらの図に示すように、Si含有ガス供給工程を実施することにより、大気中に放置後の比抵抗($\mu \cdot \text{cm}$)が低下しており、DCSガス供給工程によるTiN膜の表面の酸化を抑制する効果が確認された。また、DCSガス流量が多くなるほど、DCSガス供給時間が長くなるほど、比抵抗が低下し、流量を100sccmとすることにより比抵抗が26.8%低減し、時間を10secとすることで比抵抗が37.8%低減することが確認された。

30

【0058】

次に、Si含有ガス供給工程としてSiH₄ガスの供給を1回(1サイクル)行った場合と、SiH₄ガスの供給をパージを挟んで5回(5サイクル)行った場合について、大気中に放置後のTiN膜のシート抵抗($\Omega / \text{sq.}$)を測定した。比較のため、TiN膜成膜後にSiH₄ガスの供給を行わない場合についてもシート抵抗を測定した。ここでは、SiH₄ガスの1回あたりの供給時間および流量を、それぞれ0.05sec、50sccmとし、Si含有ガス供給工程の温度は450~700、圧力は266.6~1199.9Pa(2~9Torr)の範囲とした。その際のシート抵抗およびその均一性(uniformity)を図12に示す。

40

【0059】

図12に示すように、Si含有ガス供給工程を行わない場合は、シート抵抗の平均値が44.4 $\Omega / \text{sq.}$ 、均一性が3.9%であったのに対し、SiH₄ガスの供給回数(サイクル)が1回(1サイクル)ではシート抵抗の平均値が39.1 $\Omega / \text{sq.}$ 、均一性が1.2%、SiH₄ガスの供給回数(サイクル)が5回(5サイクル)ではシート抵抗の

50

平均値が $38.9 / \text{sq}$ 、均一性が 1.0% となった。すなわち、 SiH_4 ガスの供給を行うことにより比抵抗およびその均一性が向上し、さらに SiH_4 ガスを複数回供給することにより、比抵抗およびその均一性がさらに向上した。

【0060】

次に、 Si 含有ガス供給工程として SiH_4 ガスと NH_3 ガスを1回ずつ供給した場合（1サイクル）と、 SiH_4 ガスと NH_3 ガスとをパージを挟んで交互に5回（5サイクル）供給した場合について、大気中に放置後の TiN 膜のシート抵抗（ $/ \text{sq}$ ）を測定した。ここでは、 SiH_4 ガスの1回あたりの供給時間および流量を、それぞれ 0.05 sec 、 50 sccm とし、 NH_3 ガスの1回あたりの供給時間および流量を、それぞれ 0.05 sec 、 600 sccm とした。また、 Si 含有ガス供給工程の温度は $450 \sim 700$ 、圧力は $266.6 \sim 1199.9 \text{ Pa}$ （ $2 \sim 9 \text{ Torr}$ ）の範囲とした。その際のシート抵抗およびその均一性（*uniformity*）を図13に示す。図13では図12の Si 含有ガス供給工程を行わない場合の結果も併せて示している。

10

【0061】

図13に示すように、 Si 含有ガス供給工程を行わない場合のシート抵抗の平均値 $44.4 / \text{sq}$ 、均一性 3.9% に対し、 SiH_4 ガスおよび NH_3 ガスの供給回数が1回ではシート抵抗の平均値が $39.7 / \text{sq}$ 、均一性が 1.2% 、 SiH_4 ガスおよび NH_3 ガスの供給回数が5回ではシート抵抗の平均値が $39.1 / \text{sq}$ 、均一性が 1.2% となった。すなわち、 SiH_4 ガスおよび NH_3 ガスの供給を行うことによりシート抵抗およびその均一性が向上し、さらに SiH_4 ガスおよび NH_3 ガスを複数回供給することにより、シート抵抗がさらに向上した。

20

【0062】

Si 含有ガスを供給して TiN 膜303の表面層304を形成した後は、ウエハWは大気中に取り出され、その後、図14に示すように、別の成膜装置で次工程の成膜処理、例えば SiGe 膜305の成膜が行われる。そして、必要な後処理が行われた後、所望の半導体デバイス（半導体装置）が得られる。このとき、 TiN 膜303の表面には、 Si 含有ガスの供給により、 Si を含有する表面層304が形成されているので、 TiN 膜303の酸化が抑制され、比抵抗が低く維持される。このため、良好なデバイス特性が得られる。

【0063】

次工程で成膜する膜が Si 含有層である SiGe 膜305であるから、酸化抑制のために形成された Si を含有する表面層304に対して親和性の高いものとなる。また、このように次工程の SiGe 膜の成膜が、 Si を含有する表面層304上で行われるため、一般的な CVD 法で SiGe 膜を成膜する際に、インキュベーションタイムが短縮される等の効果を得ることができる。

30

【0064】

<他の適用>

以上、実施形態について説明したが、今回開示された実施形態は、全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。上記の実施形態は、添付の特許請求の範囲およびその主旨を逸脱することなく、様々な形態で省略、置換、変更されてもよい。

40

【0065】

例えば、上記実施形態では、金属系膜として ALD 法により TiN 膜の成膜を行う場合を中心に説明したが、上述したように、酸化により特性が劣化する可能性がある金属膜および金属化合物膜であれば適用可能であるし、成膜手法も ALD 法に限らない。

【0066】

また、図3の成膜装置としては、 TiN 膜の ALD 成膜用のものを例示したが、図3の成膜装置は他の金属系膜の成膜にも適用可能である。また、図3に示した成膜装置は例示にすぎず、成膜処理と処理容器（チャンバー）内への Si 含有ガスの供給を行うことができれば、 CVD 成膜装置、 PVD 成膜装置等、どのような成膜装置であってもよい。また、図3の成膜装置は枚葉式であるが、縦型装置のように、複数の基板に対して一度に成膜

50

するバッチ式の成膜装置であってもよい。さらに、ステージ上に複数の基板を配置して成膜処理を行うセミバッチ式の成膜装置であってもよい。

【0067】

また、上記実施形態では、基板として半導体ウエハを例にとって説明したが、半導体ウエハに限定されず、FPD（フラットパネルディスプレイ）に用いるガラス基板や、セラミック基板等の他の基板であってもよい。

【符号の説明】

【0068】

- 1 ; チャンバー
- 2 ; サセブタ 10
- 3 ; シャワーヘッド
- 4 ; 排気部
- 5 ; ガス供給機構
- 6 ; 制御部
- 51 ; $TiCl_4$ ガス供給源
- 52 ; NH_3 ガス供給源
- 53 ; DCS ガス供給源
- 54 , 55 , 56 ; N_2 ガス供給源
- 100 ; 成膜装置
- 201 ; 基板 20
- 202 ; 金属系膜
- 203 ; 表面層
- 301 ; Si 基体
- 302 ; SiO_2 膜
- 303 ; TiN 膜
- 304 ; 表面層
- W ; 半導体ウエハ（基板）

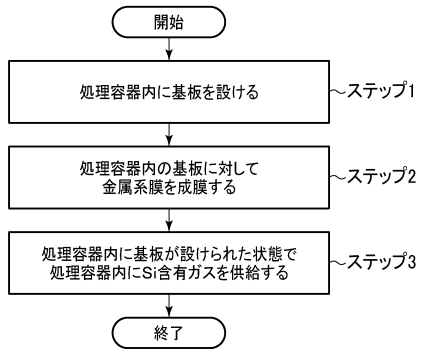
30

40

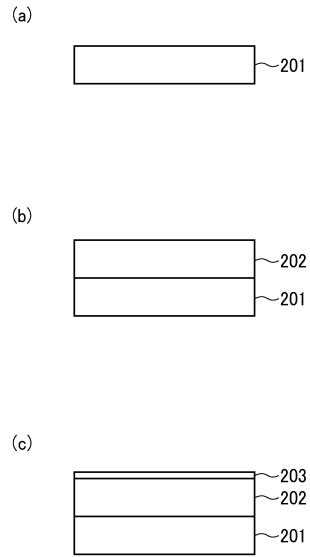
50

【 図面 】

【 図 1 】



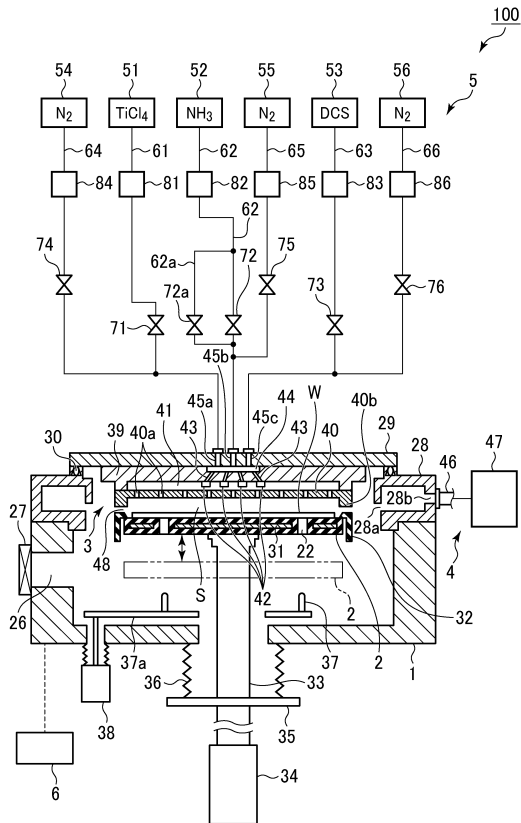
【 図 2 】



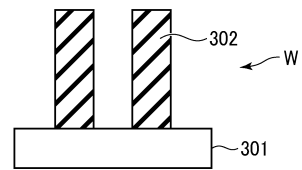
10

20

【 図 3 】



【 図 4 】

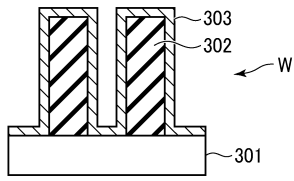


30

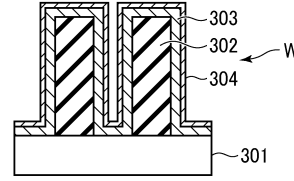
40

50

【 図 5 】

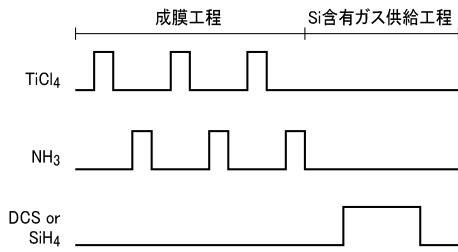


【 図 6 】

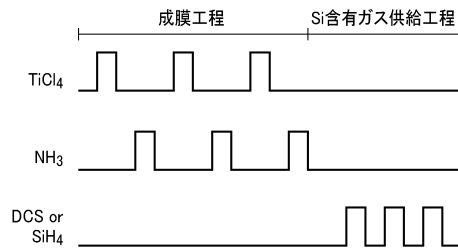


10

【 図 7 】

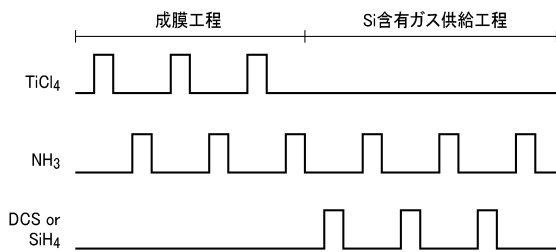


【 図 8 】

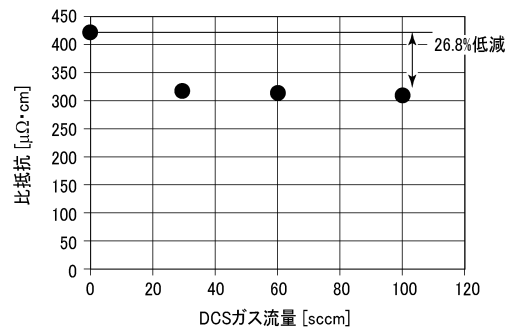


20

【 図 9 】



【 図 10 】

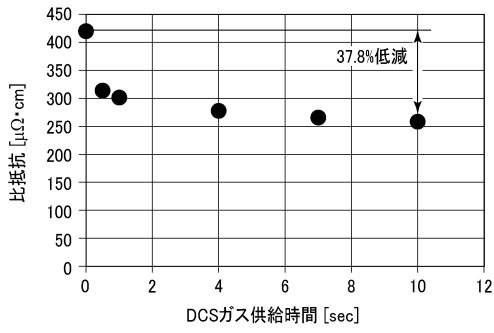


30

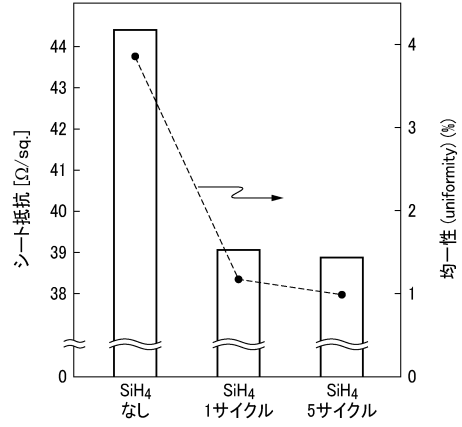
40

50

【図 1 1】

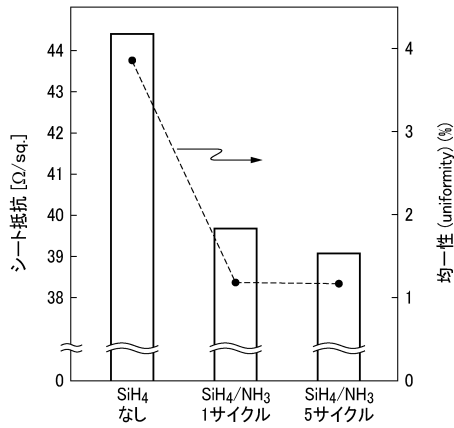


【図 1 2】

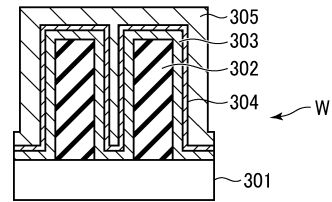


10

【図 1 3】



【図 1 4】



20

30

40

50

フロントページの続き

エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内

審査官 今井 淳一

- (56)参考文献 特開平10 - 144629 (JP, A)
米国特許出願公開第2018 / 0347040 (US, A1)
特開2014 - 183195 (JP, A)
特開2017 - 183551 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C23C 16 / 44
H01L 21 / 285