

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 6 月 29 日 (29.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/067995 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 16/44 (2006.01) H01L 21/285 (2006.01)
H01L 21/3205 (2006.01)

[JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0
東京エレクトロン A T 株式会社内 Yamanashi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/022800

(74) 代理人: 伊東 忠彦 (ITO, Tadahiko); 〒1506032 東京
都渋谷区恵比寿 4 丁目 2 0 番 3 号 恵比寿ガーデン
プレイスタワー 3 2 階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2005 年 12 月 12 日 (12.12.2005)

(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 2004-367789
2004 年 12 月 20 日 (20.12.2004) 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,
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.

(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).

(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),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石坂 忠大
(ISHIZAKA, Tadahiro) [JP/US]; 12203 ニューヨーク
州アルバニー フラー・ロード 2 5 5 番 ナノファブ
3 0 0 サウス テル テクノロジー センター アメリ
カ エルエルシー内 New York (US). 五味 淳 (GOMI,
Atsushi) [JP/US]; 12203 ニューヨーク州アルバニー
フラー・ロード 2 5 5 番 ナノファブ 3 0 0 サウス
テル テクノロジー センター アメリカ エルエルシー
内 New York (US). 若林 哲 (WAKABAYASHI, Satoshi)

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。

(54) Title: FILM-FORMING METHOD AND RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 成膜方法および記憶媒体

(57) Abstract: Disclosed is a film-forming method using such a film-forming apparatus which comprises a process chamber in which a stage for holding a substrate to be processed is arranged, and a shower head portion for supplying a process gas for film formation into the process chamber to which portion a high-frequency power is applied for exciting a plasma within the process chamber. This film-forming method is characterized by comprising a film-forming step wherein a thin film containing a metal is formed over the substrate to be processed, and a step for forming a protective film wherein a protective film containing another metal is formed over the shower head portion before the film-forming step.

(57) 要約: 被処理基板を保持する保持台を内部に備えた処理容器と、前記処理容器内に成膜のための処理ガスを供給し、当該処理容器内にプラズマを励起するための高周波電力が印加されるシャワーヘッド部と、を有する成膜装置による成膜方法であって、前記被処理基板上に金属を含む薄膜を形成する成膜工程と、前記成膜工程の前に前記シャワーヘッド部に別の金属を含む保護膜を形成する保護膜形成工程と、を有することを特徴とする成膜方法。

WO 2006/067995 A1

明 細 書

成膜方法および記憶媒体

技術分野

[0001] 本発明は、被処理基板に薄膜を形成する成膜方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体装置の高性能化に伴い、半導体デバイスの高集積化が進んで微細化の要求が著しくなっており、配線ルールは0.10 μm 以下の領域へ開発が進んでいる。このような高性能の半導体装置のデバイスを形成するために用いられる薄膜に対しては、例えば膜中不純物が少なく、配向性がよいなど高品質な膜質が要求され、さらには微細パターンへ形成する際のカバレッジが良好であることが好ましい。

[0003] これらの要望を満たす成膜方法として、成膜時に複数種の処理ガスを1種類ずつ交互に供給することで、処理ガスの反応表面への吸着を経由して原子層・分子層に近いレベルで成膜を行ない、これらの工程を繰り返して所定の厚さの薄膜を得る方法が提案されている。このような成膜方法をAtomic Layer Deposition法(ALD法)と呼ぶことがある。

[0004] このようなALD法による成膜を実施する場合の概略は、例えば、以下のようにすればよい。まず、第1のガスを供給する第1のガス供給路と、第2のガスを供給する第2のガス供給路を有する、内部に被処理基板を保持する処理容器を用意する。そこで、第1のガスと第2のガスを交互に前記処理容器に供給すればよい。具体的には、まず、第1のガスを処理容器内の基板上に供給し、その吸着層を基板上に形成する。その後、第2のガスを処理容器内の基板上に供給し反応させ、必要に応じてこの処理を所定の回数繰り返せばよい。この方法によれば、第1のガスが基板に吸着した後、第2のガスと反応するため、成膜温度の低温化を図ることができる。また、不純物が少なく高品質な膜質が得られると同時に、微細パターンに成膜するにあたっては、従来のCVD法で問題となっていたような、処理ガスがホール上部で反応消費されてボイドが形成されることがなく、良好なカバレッジ特性を得ることができる。

[0005] このような成膜方法で形成することが可能な膜として、第1のガスに金属を含む膜、

第2のガスに当該第1のガスの還元ガスを用いて、当該金属を含む膜を形成することが可能であり、例えば、Ta、Ta₅N、Ta(C)N、Ti、TiN、Ti(C)N、W、WNおよびW(C)Nなどからなる膜を形成することが可能である。

[0006] 例えば、Ta膜を形成する場合を例にとってみると、前記第1の処理ガスにはTaを含む化合物、例えばTaCl₅、前記第2の処理ガスにはH₂を用い、当該H₂をプラズマ励起してTaCl₅を還元することにより、Ta膜を形成することが可能である。

[0007] このような成膜方法で形成される膜は、膜質が良好でカバレッジの特性に優れるため、例えば、半導体デバイスでCu配線を形成する場合の絶縁膜とCuの間に形成される、Cu拡散防止膜に用いられる場合がある。

特許文献1:USP 5916365号公報

特許文献2:USP 5306666号公報

特許文献3:USP 6416822号公報

特許文献4:WO00/79756号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、例えば処理ガスをプラズマ励起して用いる場合には、当該プラズマによって生成されたイオンやラジカルなどで、処理容器内部、例えば高周波電力が印加される電極がスパッタリングされて処理容器内に飛散し、パーティクルや、形成される薄膜の汚染源となる場合があった。その具体的な例を以下に示す。

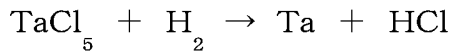
[0009] 例えば、図1(A)～(D)は、被処理基板上にTa膜を形成する成膜方法を、手順を追って示した一例である。

[0010] まず、図1(A)に示す工程では、基板保持台E1に保持された被処理基板Su上に、当該被処理基板上に設置されたシャワーヘッド部E2より、例えばTaCl₅からなる第1の処理ガスG1を供給し、当該被処理基板Su上に吸着させる。この場合、前記シャワーヘッド部E2は、処理ガスを被処理基板上に供給することが可能であり、かつ高周波電源Rより高周波電力が印加される構造を有している。

[0011] 次に、図1(B)に示す工程で、前記シャワーヘッド部E2より、例えばH₂からなる第2の処理ガスG2を供給し、さらに当該シャワーヘッド部E2に高周波電力を印加するこ

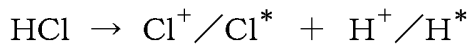
とで、前記基板保持台E1と前記シャワーヘッド部E2の間のギャップGaに、プラズマを励起する。このため、当該ギャップGaに供給された H_2 が解離されて、例えば H^+ / H^* （水素イオンと水素ラジカル）が形成される。

[0012] 次に、図1(C)に示す工程では、



で示される反応が生じて、被処理基板上にはTa膜が形成される。

[0013] しかし、一方で、図1(D)に示すように、



で示す反応が生じ、すなわち形成されたHClがプラズマにより励起され、ハロゲン元素が活性化されることで、例えば Cl^+ / Cl^* （ClイオンとClラジカル）が生成され、これらによって前記シャワーヘッド部E2がエッチングされてしまう問題があった。また、生成されるClイオンとClラジカルのうち、特にClイオンによるスパッタリングの影響が大きい。これは、前記シャワーヘッド部E2には高周波電力が印加されており、いわゆるセルフバイアス電位(Vdc)が発生することにより、イオン衝撃が大きくなってスパッタリング速度が大きくなってしまうためである。このため、前記被処理基板Suに、スパッタリングにより飛散する前記シャワーヘッドを構成する材料が混入し、形成されるTa膜の汚染源となってしまう場合があった。

[0014] そこで、本発明では上記の問題を解決した成膜方法を提供することを課題としている。

[0015] 本発明の具体的な課題は、処理ガスをプラズマ励起して用い、被処理基板に成膜を行う場合に、成膜の汚染源の飛散を抑制し、清浄で安定な成膜を可能とすることである。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明の第1の観点では、上記の課題を、被処理基板を保持する保持台を内部に備えた処理容器と、高周波電力が印加可能に構成された、前記処理容器内に成膜ガスまたは当該成膜ガスを還元する還元ガスを供給するガス供給部と、を備えた成膜装置による成膜方法であって、前記処理容器内に金属元素とハロゲン元素を含む前記成膜ガスを供給する第1の工程と、前記処理容器内に前記還元ガスを供給する

第2の工程と、前記ガス供給部に高周波電力を印加して前記処理容器内にプラズマを励起し、前記被処理基板上に成膜を行う第3の工程と、を有し、前記第3の工程で活性化される前記ハロゲン元素のエッチングから、前記ガス供給部を保護する保護膜を形成する保護膜形成工程をさらに設けたことを特徴とする成膜方法により、解決する。

- [0017] また、本発明の第2の観点では、上記の課題を、被処理基板を保持する保持台を内部に備えた処理容器と、高周波電力が印加可能に構成された、前記処理容器内に成膜ガスまたは当該成膜ガスを還元する還元ガスを供給するガス供給部と、を備えた成膜装置による成膜方法をコンピュータに動作させるプログラムを記憶した記録媒体であって、前記プログラムは、前記処理容器内に金属元素とハロゲン元素を含む前記成膜ガスを供給する第1の工程と、前記処理容器内に前記還元ガスを供給する第2の工程と、前記ガス供給部に高周波電力を印加して前記処理容器内にプラズマを励起し、前記被処理基板上に成膜を行う第3の工程と、を有し、前記第3の工程で活性化される前記ハロゲン元素のエッチングから、前記ガス供給部を保護する保護膜を形成する保護膜形成工程をさらに設けたことを特徴とする記録媒体により、解決する。

発明の効果

- [0018] 本発明によれば、処理ガスをプラズマ励起して用い、被処理基板に成膜を行う場合に、成膜の汚染源の飛散が抑制され、清浄で安定な成膜が可能となる。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1](A)～(D)は、従来の成膜方法を模式的に示した図である。
[図2]実施例1による成膜方法を実施する成膜装置の一例を模式的に示した図である。
[図3]図2の成膜装置に用いるシャワーヘッド部の断面を模式的に示した図である。
[図4]実施例1による成膜方法を示すフローチャート(その1)である。
[図5]実施例1による成膜方法を示すフローチャート(その2)である。
[図6]実施例1による成膜方法を示すフローチャート(その3)である。
[図7]成膜温度と形成される薄膜の成膜速度の関係を示す図である。

[図8]実施例3による成膜方法を実施する成膜装置の一例を模式的に示した図である。

[図9]成膜温度と形成される保護膜の成膜速度の関係を示す図である。

[図10]成膜温度と形成される保護膜の光学屈折率の関係を示す図である。

[図11]被処理基板上にTiを形成した場合の、成膜速度と比抵抗値である。

符号の説明

- [0020]
- 11 処理容器
 - 12 基板保持台
 - 12a 基板保持台支持
 - 13 シャワーヘッド部
 - 13A シャワーヘッド本体
 - 13B シャワープレート
 - 13c, 13d, 13E ガス孔
 - 14, 16, 100a, 100b インシュレータ
 - 15 排気口
 - 17 高周波電力
 - 17a 電源ライン
 - 100, 101, 102, 200, 201, 202, 203, 205, 206, 207, 209 ガスライン
 - 101A, 102A, 201A, 205A, 209A 質量流量コントローラ
 - 101a, 101b, 102a, 102b, 201a, 201b, 203a, 203b, 202a, 203c, 205a, 205b, 206a, 207a, 207b, 207c, 209a, 209b バルブ

発明を実施するための最良の形態

- [0021] 次に、本発明の実施の形態に関して図面に基づき、以下に報告する。

実施例 1

- [0022] 図2は、実施例1による成膜方法を実施する成膜装置を、模式的に示した図である。

- [0023] 本図に示す成膜装置の概略は、内部に被処理基板Wを収納する処理容器11を有し、当該処理容器11内に形成される処理空間11Aに、ガスライン200およびガスライ

ン100を介して、それぞれ第1の処理ガスおよび第2の処理ガスが供給される構造になっている。

- [0024] そこで、前記処理空間11Aには、ガスライン200とガスライン100より、処理ガスを1種類ずつ交互に供給することで、処理ガスの反応表面への吸着を經由して原子層・分子層に近いレベルで成膜を行ない、これらの工程を繰り返し、いわゆるALD法により、被処理基板W上に所定の厚さの薄膜を形成することが可能となっている。このようなALD法で形成された膜は、成膜温度が低温でありながら、不純物が少なく高品質な膜質が得られると同時に、微細パターンに成膜するにあたっては、良好なカバレッジ特性を得ることができる。
- [0025] また、本実施例による成膜方法では、金属を含む第1の処理ガスを還元する第2の処理ガスをプラズマ励起して用いており、このために、第1の処理ガスを還元する反応が促進され、形成される膜質が良好となる効果を奏する。
- [0026] しかし、従来は、プラズマ励起を行う場合に、処理容器内で形成されるイオンやラジカルなどによって処理容器内部、例えばプラズマ励起のための高周波が印加される電極などがエッチングされてしまう問題が生じていた。特に、形成される膜質が良好であり、不純物が極めて少ないことが特長であるALD法による成膜方法の場合、これらの汚染が特に問題になる場合があった。
- [0027] そこで、本実施例では、処理容器内部や電極にエッチングに対する保護膜を形成することで、清浄で安定した成膜を実現している。この具体的な方法やその詳細については後述する。
- [0028] 次に、当該成膜装置の詳細についてみると、本図に示す成膜装置は、例えばアルミニウム、表面をアルマイト処理されたアルミニウムもしくはステンレススチールなどからなる処理容器11を有し、前記処理容器11の内部には基板保持台支持部12aに支持された、略円板状の、例えばハステロイからなる基板保持台12が設置され、前記基板保持台12の中心には被処理基板である半導体被処理基板Wが載置される。前記基板保持台12には図示しないヒータが内蔵されて前記被処理基板を所望の温度に加熱することが可能な構造となっている。
- [0029] 前記基板処理容器11内の処理空間11Aは、排気口15に接続される、図示しない

排気手段により真空排気され、前記処理空間11Aを減圧状態とすることが可能である。また、前記被処理基板Wは、前記処理容器11に設置された図示しないゲートバルブより前記処理容器11内に搬入もしくは搬出される。

[0030] また、前記処理容器11内には、前記基板保持台12に対向するように、例えばニッケルやアルミニウムなどからなる略円筒状の、ガス供給部である、例えばシャワーヘッド構造を有するシャワーヘッド部13が設置されており、前記シャワーヘッド部13の側壁面および当該シャワーヘッド部13と前記処理容器11の間には、例えば石英やSiN、AlNなどのセラミックなどからなるインシュレータ16が設けられている。

[0031] また、前記シャワーヘッド部13上の、前記処理容器11の上の壁面には開口部が設けられて、絶縁体からなるインシュレータ14が挿通されている。前記インシュレータ14には、高周波電源17に接続された導入線17aが挿通され、前記導入線17aは前記シャワーヘッド部13に接続されて、前記導入線17aによって前記シャワーヘッド部13には高周波電源が印加される構造となっている。

[0032] また、前記処理空間11Aに、第1の処理ガスを供給する前記ガスライン200と、前記処理空間11Aに、第2の処理ガスを供給するガスライン100は、前記シャワーヘッド部13に接続され、前記第1の処理ガスと第2の処理ガスは、当該シャワーヘッド部13を介して前記処理空間11Aに供給される構造になっている。また、前記ガスライン200およびガスライン100にはそれぞれ、インシュレータ200aおよび100aが挿入されており、ガスラインが高周波電力から隔絶される構造になっている。

[0033] 図3は、前記シャワーヘッド部13の詳細を模式的に示した断面図である。ただし図中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。前記シャワーヘッド部13は、内部に第1の処理ガスのガス流路200Gと、第2の処理ガスのガス流路100Gが形成されたシャワーヘッド本体13Aと、当該シャワーヘッド本体13Aに係合する、複数のガス孔13cおよび13dからなるガス孔13Eが形成されたシャワープレート13Bを有している。

[0034] 前記ガスライン200に接続された前記ガス流路200Gは、さらに前記シャワープレート13Bのガス孔13cに接続されている。すなわち、前記第1の処理ガスは、前記ガスライン200から前記ガス流路200G、さらに前記ガス孔13cへかけて構成されてい

る第1のガス供給経路を介して前記処理空間11Aに供給される。一方、前記ガスライン100に接続された前記ガス流路100Gは、さらに前記シャワープレート13Bのガス孔13dに接続されている。すなわち、前記第2の処理ガスは、前記ガスライン100から前記ガス流路100G、さらに前記ガス孔13dへかけて構成されている第2のガス供給経路を介して前記処理空間11Aに供給される。

[0035] このように、前記シャワーヘッド部13は、第1の処理ガスと第2の処理ガスの流路が独立に形成されており、当該第1の処理ガスと第2の処理ガスはおもに前記処理空間11Aで混合される、いわゆるポストミックス型のシャワーヘッド構造となっている。

[0036] また、当該シャワーヘッド部13には、例えば加熱ヒータからなる加熱手段13aが設置されており、当該シャワーヘッド部13を加熱することが可能となっている。例えばTa膜などの金属膜または金属を含む膜などが成膜される場合には、成膜速度は成膜される対象物の温度に依存し、当該温度が高いほどその成膜速度が低くなる傾向にある。そのため、当該加熱手段13aによってシャワーヘッド部を加熱することにより、シャワーヘッド部13に形成される膜の膜厚を薄くして、膜の剥離やパーティクルの発生を防止し、またクリーニングなどのメンテナンスのサイクルを長くする効果を奏する。

[0037] また、前記ガスライン200には、図2に示すように、当該ガスライン200に第1の処理ガスを供給する、バルブ202aを付されたガスライン202と、当該ガスライン200に別の第1の処理ガスを供給する、バルブ206aを付されたガスライン206が接続されている。すなわち、前記ガスライン200には、前記ガスライン202と前記ガスライン206からそれぞれ供給される、2種類の第1の処理ガスを、バルブの開閉によって切り替えて使用できる構造になっている。

[0038] さらに、前記ガスライン200には、当該ガスライン200にパージガスを供給するガスライン201が接続されている。

[0039] 一方、前記ガスライン100には、当該ガスライン100に第2の処理ガスを供給するガスライン101と、当該ガスライン100にパージガスを供給するガスライン102が接続されている。

[0040] まず、前記ガスライン202についてみると、前記ガスライン202には、質量流量コントローラ203Aと、バルブ203a、バルブ203b、バルブ203cが付されたライン203が

接続され、当該ライン203は、例えば、 TaCl_5 などの、原料204Aが保持された原料容器204に接続されている。当該原料204Aは、被処理基板上に形成される金属を含む薄膜の原料となる。また、前記ガスライン202には、質量流量コントローラ205Aと、バルブ205a、205bが付された、例えばArなどのキャリアガスを導入するガスライン205が接続されている。前記ガスライン200からは、前記ガスライン205から供給されるArなどのキャリアガスと共に前記第1の処理ガスが前記シャワーヘッド部13を介して前記処理空間11Aに供給される構造になっている。

[0041] また、前記ガスライン206には、質量流量コントローラ207Aと、バルブ207a、バルブ207b、バルブ207cが付されたライン207が接続され、当該ライン207は、例えば、 TiCl_4 などの、原料208Aが保持された原料容器208に接続されている。当該原料208Aは、前記シャワーヘッド部13を保護する保護膜を形成する原料となる。また、前記ガスライン206には、質量流量コントローラ209Aと、バルブ209a、209bが付された、例えばArなどのキャリアガスを導入するガスライン209が接続されている。前記ガスライン200からは、前記ガスライン209から供給されるArなどのキャリアガスと共に前記第1の処理ガスとは異なる別の第1の処理ガスが前記シャワーヘッド部13を介して前記処理空間11Aに供給される構造になっている。

[0042] このように、前記ガスライン200からは、被処理基板上に薄膜を形成するための原料となる第1の処理ガスと、前記シャワーヘッド部13を保護する保護膜を形成するための原料となる、当該第1の処理ガスと異なる別の第1の処理ガスを処理容器内に供給することが可能となっている。

[0043] また、前記ガスライン200にパージガスを供給するための前記ガスライン201には、パージガスである、例えば、Arガスの供給源が接続され、質量流量コントローラ201Aと、バルブ201a、201bが付され、供給されるパージガスの流量が制御される構造になっている。

[0044] 一方、前記ガスライン100に接続された、前記ガスライン101には、第2の処理ガスである、例えば H_2 ガスの供給源が接続され、質量流量コントローラ101Aと、バルブ101a、101bが付されて、前記ガスライン100に供給される第2の処理ガスの流量が制御される構造になっている。

- [0045] また、前記ガスライン100にパージガスを供給するための前記ガスライン102には、パージガスである、例えば、Arガスの供給源が接続され、質量流量コントローラ102Aと、バルブ102a、102bが付され、供給されるパージガスの流量が制御される構造になっている。
- [0046] また、上記のバルブや質量流量コントローラ、高周波電源など、成膜装置の成膜方法に係る動作は、コンピュータ(CPU)10Aを内蔵した、制御装置10により、制御される構造になっている。また、当該制御装置10には、例えばハードディスクなどよりなる記憶媒体10Bが内蔵されており、例えば以下に示すような本実施例による成膜方法の動作は、当該記憶媒体10Bに記録されたプログラムによって、前記コンピュータ10Aにより、実行される構造になっている。また、このようなプログラムを、装置レシピと呼ぶ場合がある。
- [0047] 前記成膜装置を用いて、例えば、前記保持台12上に載置された、前記被処理基板W上に、金属膜や金属を含む膜を形成する場合、当該成膜装置は、概ね以下のように制御される。
- [0048] まず、前記ガスライン200およびシャワーヘッド部13を介して前記処理空間11Aに金属を含む第1の処理ガスを供給する。当該第1の処理ガスが、前記被処理基板上に吸着した後、当該処理空間11Aに残留する当該第1の処理ガスを、前記排気口15より排気する。この場合、パージガスを用いて処理空間11Aをパージしてもよい。
- [0049] 次に、前記ガスライン100およびシャワーヘッド部13を介して前記処理空間11Aに、前記第1の処理ガスを還元する第2の処理ガスを供給し、さらに前記シャワーヘッド部13に、前記高周波電源17から高周波電力を印加して前記処理空間11Aに、前記第2の処理ガスのプラズマを励起する。このため、当該第2の処理ガスの解離が進行し、解離することにより生成されるラジカルやイオンにより、前記第1の処理ガスの還元が促進される。
- [0050] 次に、当該処理空間11Aに残留する当該第2の処理ガスを、前記排気口15より排気する。この場合、パージガスを用いて処理空間11Aをパージしてもよい。
- [0051] このような処理を繰り返すことにより、すなわち、処理空間に第1の処理ガスを供給して排出し、さらに第2の処理ガスを供給して排出することを、所定の回数繰り返すこ

とで、前記被処理基板W上に、所望の厚さの薄膜が形成される。

- [0052] このようにして、いわゆるALD法により形成された膜は、膜中の不純物が少なく、膜質が良好である特長を有している。
- [0053] しかし、従来は、前記処理空間11Aにプラズマ励起を行った場合に形成されるイオンやラジカルによって、前記処理空間11Aに面する対象物が、例えばエッチングされるなどのダメージを受け、パーティクルや薄膜の汚染源となる物質が飛散してしまう場合があった。
- [0054] この場合、前記処理空間11Aに面するエッチングの対象となりうる部分のうち、特に前記シャワーヘッド部13は高周波電圧が印加されて負に帯電しているため、イオン衝撃が大きく、スパッタエッチングされる割合が大きくなってしまう問題があった。そこで、本実施例では、前記シャワーヘッド部13を含む、前記処理空間11Aに面するエッチングの対象となりうる部分に、保護膜を形成する工程を設け、当該保護膜を形成することによって、前記シャワーヘッド部13などの処理空間11Aに面する対象物がエッチングされることを防止し、パーティクルや汚染物質の飛散を防止することを可能としている。
- [0055] 前記シャワーヘッド部13は、例えばAlやNiなどの金属材料から構成されるため、スパッタエッチングによりAlやNiが飛散した場合、被処理基板上に形成される薄膜の汚染物質となってしまう問題があった。そこで、本実施例では、前記シャワーヘッド部13を覆うように、例えば、特にスパッタエッチングされる前記シャワープレート13Bの、前記処理空間11Aに露出した表面を覆うように、保護膜を形成している。
- [0056] 例えば、前記シャワーヘッド部13などをエッチングまたはスパッタエッチングする活性種としては、例えば第1の処理ガスに用いる、金属のハロゲン化合物に含まれるハロゲンのラジカルやイオンがある。例えば、被処理基板上にTa膜を成膜する場合には、第1の処理ガスに TaCl_5 などのハロゲン化合物を用いるが、 TaCl_5 を用いた場合、図1(A)～(D)に示したように、ハロゲン元素が活性化されて生成されるハロゲンラジカルやハロゲンイオン、例えばClラジカルやClイオンが生成されてシャワーヘッド部13がエッチングされてしまい、特にClイオンのアタックによってシャワーヘッド部13がスパッタエッチングされてしまう問題が顕著であった。

- [0057] そこで、本実施例では、前記シャワーヘッド部13を保護膜で覆う保護膜を形成するが、当該保護膜が、前記シャワーヘッドを構成する材料より、前記処理容器内に生成されるイオンによるスパッタリング耐性が大きいことが好ましい。この場合、効率よく前記シャワーヘッド部13のスパッタエッチングを抑制することが可能となる。
- [0058] また、当該保護膜は、被処理基板上に形成される薄膜より、前記処理容器内に生成されるイオンによるスパッタリング耐性が大きいことが好ましい。この場合、前記被処理基板上に薄膜を形成する場合に、前記シャワーヘッド部13に堆積する薄膜よりも、前記保護膜のスパッタリング耐性が大きいこと、効率よく前記シャワーヘッド部13のスパッタエッチングを抑制することが可能となる。
- [0059] 例えば、被処理基板上にTa膜を形成する場合には、第1の処理ガスに TaCl_5 、第2の処理ガスには H_2 を用いて、さらに第2の処理ガスはプラズマ励起して用いる。この場合、例えばスパッタリング耐性に優れる、前記シャワーヘッド部13を保護する保護膜としては、Tiを含む膜、またはTi膜を用いると、例えばシャワーヘッド部13を構成するAlまたはNiよりもスパッタリング耐性が高く、また、成膜処理のときにシャワーヘッド部に形成されるTaよりもスパッタリング耐性が高く、好ましい。
- [0060] また、前記シャワーヘッド部13にアタックするイオンは、Clイオンなどのハロゲンイオンに限定されるものではなく、例えば、キャリアガスとして第2の処理ガスと共に処理容器内に供給されるガス、例えばArガスより生成されるArイオンなども含まれる場合があり、これらのArイオン等に対しても、保護膜のスパッタリング耐性が高いことが好ましい。
- [0061] 例えば、Arによるスパッタリングに対して、スパッタリング現象が起きるセルフバイアス電位(Vdc)のしきい値の値は、Niが7V、Alが13V、Taが13Vであるのに対して、Tiの場合は20Vと高い値を示している。〔「スパッタリング現象」、金原繁著、1984、参照〕。
- [0062] このように、Tiは、Arのスパッタリングに対し、AlやNi、Taと比べて高い耐性を示している。また、Clのスパッタに対してもTiの耐性は同様に高いと考えられ、スパッタリングの保護膜としてはTi膜またはTiを含む膜が好ましいことがわかる。
- [0063] 次に、図2に示した成膜装置を用いて、本実施例の成膜方法を実施する場合の具

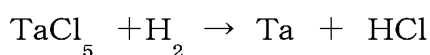
体的な一例を、図4に示すフローチャートに基づき、説明する。

- [0064] 図4は、本実施例による成膜方法を示すフローチャートである。ただし図中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。
- [0065] まず、ステップ10(図中S10と表記する、以下同様)において、被処理基板が処理容器に搬入される前に、処理容器11内の処理空間11Aに面する部分、例えばシャワーヘッド部13に、当該シャワーヘッド部13をスパッタエッチングから保護するための、例えばTi膜からなる保護膜を形成する。この場合、ステップ10で示される保護膜形成工程の詳細の一例に関しては、図6で後述する。
- [0066] 次に、ステップ20において、被処理基板Wが前記成膜装置に搬入され、前記基板保持台12に載置される。
- [0067] 次に、ステップ30においては、前記保持台12に内蔵したヒータによって前記被処理基板が昇温される。
- [0068] 次にステップ40において、前記バルブ203a、203b、203cが開放され、前記原料容器204から、気化した TaCl_5 が、前記ガスライン205から供給されるArと共に、前記ガスライン200を介して、前記処理空間11Aに供給される。
- [0069] 本ステップにおいて、前記第1の処理ガスである TaCl_5 が被処理基板上に供給されることで、被処理基板上に前記第1の処理ガスが吸着される。
- [0070] また、本ステップにおいては、バルブ102aおよびバルブ102bを開放して前記質量流量コントローラ102Aで流量を制御して、逆流防止ガスとしてArを、前記ガスライン100より前記処理空間11Aに供給し、第1の処理ガスが前記シャワーヘッド部13から、前記ガスライン100の側に逆流することを防止してもよい。
- [0071] 次に、ステップ50で、前記バルブ203a、203b、203cを閉じて前記処理空間11Aへの前記第1の処理ガスの供給を停止し、前記被処理基板上に吸着していない、未吸着で前記処理空間11Aに残留していた第1の処理ガスを、前記排気口15より前記処理容器11の外へと排出する。この場合、前記バルブ201a、201b、および前記バルブ102a、102bを開放して、それぞれ前記ガスライン200およびガスライン100からパージガスとしてArを導入して、前記処理空間11Aをパージしてもよい。この場合、速やかに残留した第1の処理ガスが処理空間より排出される。所定の時間のパ

ージが終了後、前記バルブ201a、201b、および前記バルブ102a、102bを閉じる。

- [0072] 次に、ステップ60において、前記バルブ101aおよび101bを開放し、前記質量流量コントローラ101Aで流量を制御することで、第2の処理ガスである H_2 ガスを前記ガスライン100より前記処理空間11Aに導入し、さらに、前記高周波電源17より前記シャワーヘッド部13に高周波電力(RF)を印加して、前記処理空間11Aにてプラズマ励起を行う。この場合、前記処理空間の H_2 が解離されて、 H^+ / H^* (水素イオンと水素ラジカル)となり、前記被処理基板W上に吸着している前記第1の処理ガス($TaCl_3$)と反応する。この場合、プラズマを励起する前に、第2の処理ガスの流量安定のため、また処理空間の圧力上昇のために、第2の処理ガスを所定の時間供給するようにしてもよい。

- [0073] 本ステップでは、



で示される反応が生じて、被処理基板上にはTa膜が形成される。

- [0074] しかし、一方で、



で示す反応が生じ、すなわち形成されたHClがプラズマにより励起され、例えば Cl^+ / Cl^* (塩素イオンと塩素ラジカル)が生成される。従来は、これらのラジカルやイオンによって前記シャワーヘッド部13がエッチングされてしまう問題があったが、本実施例ではシャワーヘッド部がTi膜からなる保護膜で覆われているため、エッチングを抑制することが可能となっている。また、この場合、抑制さえるエッチングは化学的なエッチングと物理的なエッチング(スパッタエッチング)の双方を含む。

- [0075] また、本ステップにおいては、バルブ201aおよびバルブ201bを開放して前記質量流量コントローラ201Aで流量を制御して、逆流防止ガスとしてArを、前記ガスライン200より前記処理空間11Aに供給し、第2の処理ガスが前記シャワーヘッド部13から、前記ガスライン200の側に逆流することを防止してもよい。また、第2の処理ガスを供給する場合に、前記ガスライン102から、キャリアガスとしてArを供給してもよい。このような、逆流防止ガスやキャリアガスとして処理容器内に供給されるガス、例えばArなどがプラズマ励起されることで生成される活性種(Arイオン等)によってもシャワー

ヘッド部13はエッチングされる場合があり、保護膜はこのようなエッチングからもシャワーヘッドを保護することが可能である。

[0076] 次に、ステップ70で、前記バルブ101a、101bを閉じて前記処理空間11Aへの前記第2の処理ガスの供給を停止し、前記被処理基板上の前記第1の処理ガスと反応していない前記処理空間11Aに残留していた第2の処理ガスを、前記排気口15より前記処理容器11の外へと排出する。この場合、前記バルブ201a、201b、および前記バルブ102a、102bを開放して、それぞれ前記ガスライン200およびガスライン100からパージガスとしてArを導入して、前記処理空間11Aをパージしてもよい。この場合、速やかに残留した第2の処理ガスが処理空間より排出される。所定の時間のパージが終了後、前記バルブ201a、201b、および前記バルブ102a、102bを閉じる。

[0077] 次に、ステップ80においては、被処理基板上に必要な膜厚の薄膜を形成するために、必要に応じて成膜工程を再びステップ40に戻し、所望の膜厚となるまでステップ40～70からなる、いわゆるALD法による成膜工程である工程AL1を繰り返した後に、次のステップ90に移行する。

[0078] 次に、ステップ90では前記被処理基板Wを前記基板保持台12より離間し、前記処理容器11から搬出する。

[0079] このようにして、本実施例による成膜処理によって、被処理基板上に金属膜や金属を含む膜、例えばTa膜が形成される。この場合、第1の処理ガスとしては、 TaCl_5 に限定されるものではなく、他のハロゲン化合物ガス、例えば、 TaF_5 、 TaBr_5 、 TaI_5 、などを用いることが可能であり、 TaCl_5 を用いた場合と同様の効果を奏する。

[0080] なお、本実施例で形成されるTa膜は、膜中の成分に、Taを少なくとも含む膜を示しており、その結合状態が限定されるものではなく、さらに、添加物を含むようにしてもよい。また、TaN膜、Ta(C)N膜なども形成できる。

[0081] また、本実施例によって形成される金属膜や金属を含む膜は、不純物が少なく高品質な膜質であり、微細パターンに成膜するにあたっては、良好なカバレッジ特性を得ることができるため、微細化された配線パターンを有する高性能半導体装置の、Cu配線の拡散防止膜(バリア膜または密着膜)に用いると好適である。

[0082] また、本実施例による成膜方法によって成膜が可能である膜は、Taを含有する膜に限定されず、例えば、Ti、Wなどの金属を含む膜を形成することが可能である。

[0083] また、図4には、例えば被処理基板を1枚処理する場合の成膜方法の一例を示したが、複数の被処理基板に、連続的に成膜を行う場合には、所定の枚数の成膜後に処理容器を定期的にクリーニングして、処理容器内部に堆積した薄膜を除去することが好ましい。このため、クリーニング工程を含む成膜方法の一例を、次に、図5に示す。

[0084] 図5は、複数の被処理基板上に連続的に成膜を行う場合の、クリーニング工程を含む成膜方法の一例を示すフローチャートである。ただし図中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

[0085] 本図に示す成膜方法の場合、ステップ90の後に、ステップ100に進み、ステップ1100では、処理枚数が所定の枚数に達したかどうかを判断し、所定の枚数に達しない場合には処理をステップ20に戻し、ステップ20からステップ90までのサイクルSを繰り返す。ここで、所定の枚数の処理が終了し、処理容器内のクリーニングが必要になると、ステップ100から処理がステップ110に進行し、処理容器内のクリーニングを行う。処理容器内のクリーニングは、例えばフッ素系のガスを導入してプラズマ励起をする、または活性なガスを供給してガスクリーニングを行う、または処理容器を開放してクリーニングを行うなど、様々な方法で、処理容器内に堆積した金属を含む膜、例えばTa膜などを除去することが可能である。本ステップで処理容器内のクリーニングが終了すると、処理をステップ10に戻して、再びシャワーヘッド部13を含む処理容器内に保護膜を形成する。これは、ステップ110のクリーニング工程において、保護膜も除去されるためである。

[0086] このようにして、図5に示したフローチャートに基づき、複数の被処理基板に連続的に成膜を行う処理が実施される。本実施例による成膜方法によれば、例えばシャワーヘッド部などの処理容器内に面する部材のエッチング量が抑制されるため、パーティクルや汚染物質の飛散が抑制されて、安定で清浄な成膜が可能となるとともに、シャワーヘッド部などの部材がエッチングされる量が抑制されるために、シャワーヘッド部などの部材のメンテナンスサイクルを長くすることが可能となり、成膜装置の稼働率が

向上する効果を奏する。

[0087] 次に、図4、図5において、ステップ10で示した、保護膜形成工程について、その成膜方法の詳細の一例を図6に示す

図6は、本実施例による保護膜形成工程の一例の詳細を示したフローチャートである。ただし図中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

[0088] まず、ステップ11で保護膜の成膜が開始されると、ステップ12からステップ15においては、図4、5に示した工程AL1、すなわち前記ステップ40からステップ70と同様に、前記シャワープレート13Bの前記処理空間11Aに面した側など、前記シャワーヘッド部13の表面を含む処理容器11内に保護膜を形成する。

[0089] 具体的には、まず、ステップ12において、前記バルブ207a、207b、207cが開放され、前記原料容器208から、気化した TiCl_4 が、前記ガスライン209から供給されるArと共に、前記ガスライン200を介して、前記処理空間11Aに供給される。

[0090] 本ステップにおいて、前記第1の処理ガスである TaCl_5 とは異なる、別の第1の処理ガスである TiCl_4 が被処理基板上に供給されることで、例えば前記シャワーヘッド部13に、当該別の第1の処理ガスが吸着される。

[0091] また、本ステップにおいては、バルブ102aおよびバルブ102bを開放して前記質量流量コントローラ102Aで流量を制御して、逆流防止ガスとしてArを、前記ガスライン100より前記処理空間11Aに供給し、当該別の第1の処理ガスが前記シャワーヘッド部13から、前記ガスライン100の側に逆流することを防止してもよい。

[0092] 次に、ステップ13で、前記バルブ207a、207b、207cを閉じて前記処理空間11Aへの前記別の第1の処理ガスの供給を停止し、前記被処理基板上に吸着していない、未吸着で前記処理空間11Aに残留していた処理ガスを、前記排気口15より前記処理容器11の外へと排出する。この場合、前記バルブ201a、201b、および前記バルブ102a、102bを開放して、それぞれ前記ガスライン200およびガスライン100からパージガスとしてArを導入して、前記処理空間11Aをパージしてもよい。この場合、速やかに残留した第1の処理ガスが処理空間より排出される。所定の時間のパージが終了後、前記バルブ201a、201b、および前記バルブ102a、102bを閉じる。

[0093] 次に、ステップ14において、前記バルブ101aおよび101bを開放し、前記質量流

量コントローラ101Aで流量を制御することで、第2の処理ガスである H_2 ガスを前記ガスライン100より前記処理空間11Aに導入し、さらに、前記高周波電源17より前記シャワーヘッド部13に高周波電力(RF)を印加して、前記処理空間11Aにてプラズマ励起を行う。この場合、前記処理空間の H_2 が解離されて、 H^+ / H^* (水素イオンと水素ラジカル)となり、前記シャワーヘッド部13などに吸着している前記第1の処理ガス($TaCl_3$)と反応し、例えば、前記シャワープレート13Bの表面など、前記シャワーヘッド部13を含む処理容器内に、Ti膜からなる保護膜が形成される。

[0094] また、本ステップにおいては、バルブ201aおよびバルブ201bを開放して前記質量流量コントローラ201Aで流量を制御して、逆流防止ガスとしてArを、前記ガスライン200より前記処理空間11Aに供給し、第2の処理ガスが前記シャワーヘッド部13から、前記ガスライン200の側に逆流することを防止してもよい。また、第2の処理ガスを供給する場合に、前記ガスライン102から、キャリアガスとしてArを供給してもよい。

[0095] 次に、ステップ15で、前記バルブ101a、101bを閉じて前記処理空間11Aへの前記第2の処理ガスの供給を停止し、未反応の前記処理空間11Aに残留していた第2の処理ガスを、前記排気口15より前記処理容器11の外へと排出する。この場合、前記バルブ201a、201b、および前記バルブ102a、102bを開放して、それぞれ前記ガスライン200およびガスライン100からパージガスとしてArを導入して、前記処理空間11Aをパージしてもよい。この場合、速やかに残留した第2の処理ガスが処理空間より排出される。所定の時間のパージが終了後、前記バルブ201a、201b、および前記バルブ102a、102bを閉じる。

[0096] 次に、ステップ16では、必要に応じて成膜工程を再びステップ12に戻し、保護膜が所望の膜厚となるまでステップ12～15からなる、いわゆるALD法による成膜工程である工程AL2を繰り返した後に、次のステップ17に移行し、保護膜形成工程を終了する。ステップ17の後には、例えば図4、図5に示した前記ステップ20に移行する。

[0097] このようにして、図6に示した処理によって、シャワーヘッド部などに金属膜や金属を含む膜からなる保護膜、例えばTi膜が形成される。この場合、第1の処理ガスとしては、 $TiCl_5$ に限定されるものではなく、他の処理ガスを用いることも可能であり、 $TiCl_4$ を用いた場合と同様の効果を奏する。

- [0098] なお、本実施例で形成されるTi膜は、膜中の成分に、Tiを少なくとも含む膜を示しており、その結合状態が限定されるものではなく、さらに、添加物を含むようにしてもよい。
- [0099] また、図6に示す、いわゆるALD法によって形成される保護膜は、不純物が少なく高品質な膜質であり、また、化学的なエッチングや物理的なエッチング（スパッタエッチング）に対する耐性が高い特長を有している。
- [0100] また、本実施例に示した保護膜の成膜方法によれば、被処理基板上に形成する薄膜と成膜方法が同様であり、ガス供給設備や、制御系や制御に係るソフトウェアなどの設備を今日共有することが可能であり、成膜に係るコストを抑制することが可能である。
- [0101] また、必要に応じて、保護膜の特性や組成、また含有する金属などは、任意に変更して用いることが可能である。例えばプラズマ励起の場合の高周波電力が大きい場合、すなわちセルフバイアス電位が大きい場合には、必要に応じてさらにスパッタリング耐性が高い膜などを形成することが可能であり、このように、被処理基板に成膜される成膜処理に対応した保護膜を形成して用いることが可能であることは明らかである。

実施例 2

- [0102] また、図2に示した成膜装置の処理の効率を向上させるために、前記シャワーヘッド部13を加熱する方法があり、当該シャワーヘッド部13に堆積する薄膜の厚さ、例えばTa膜の厚さを抑制する方法がある。
- [0103] 図7は、成膜温度と堆積されるTa膜の成膜速度の関係を示した図であるが、成膜温度を増大させるに従い、成膜速度が低くなっている。そのため、成膜温度が高い場合は堆積されるTa膜の膜厚が薄くなることがわかる。
- [0104] このような、温度と成膜速度の関係を利用し、例えば、図3に示した加熱手段13aによってシャワーヘッド部を加熱することにより、シャワーヘッド部に堆積するTa膜などの膜厚を薄くすることが可能となる。
- [0105] 例えば、図5に示した前記工程AL1において、前記シャワーヘッド部13を加熱することにより、シャワーヘッド部に堆積するTa膜の厚さを抑制することができる。そのた

め、例えば図5のステップ100に示した所定枚数、すなわちクリーニングが必要となるまでに可能な処理枚数を増大させることが可能となり、成膜装置の処理の効率を良好とすることが可能となる。

[0106] またこの場合、保護膜を形成する回数も同様に抑制されるため、保護膜を形成する成膜方法と組み合わせて用いる場合には、特に成膜処理の効率が良好となる効果を奏する。

[0107] 以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明は上記の特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した要旨内において様々な変形・変更が可能である。

実施例 3

[0108] また、本発明において、例えばハロゲンなどのエッチングを防止する、例えばシャワーヘッド部に形成される保護膜は、上記に示したようにTiを含む膜に限定されるものではなく、他の膜を用いることも可能である。

[0109] この場合、例えば、SiとCを含む膜を前記保護膜として用いると好適である。この場合、SiとCを含む膜とは、例えばSiとCを主成分とする膜を意味し、例えば H_2 などの、他の元素を含有していてもよい。また、酸素を含むように形成することも可能であるが、酸素を含む膜は、エッチング耐性が小さくなるため、できるだけ酸素の含有率は小さくなるようにすることが好ましい。以下文中では、SiとCを含む膜を、SiC膜と表記する。

[0110] 当該SiC膜は、スパッタリング耐性に優れており、前記保護膜として用いた場合には、ArイオンやClイオンなどのスパッタリング耐性に優れた効果を奏する。また、さらに、SiC膜は、成膜中に形成されるClラジカルによる化学的なエッチングによる耐性に優れているという特徴を有しており、Clラジカルによるエッチング耐性に関しては、上記のTiを含む膜より更に耐性に優れている。このため、成膜工程において、イオンが形成される場合のイオンによるスパッタリングと、成膜工程において形成される、ハロゲンラジカルの化学的なエッチングの双方に優れている特徴を有している。このため、シャワーヘッド部を、成膜工程におけるエッチングより保護する効果に優れており、汚染物質が飛散することを防止する効果が大きい。

- [0111] 例えば、特にイオンによりスパッタリングによりシャワーヘッド部がエッチングされることが懸念される場合には、保護膜としてTiを含む膜を用いることが可能であり、さらにハロゲンラジカルなどの化学的なエッチングの影響が大きい場合には、SiとCを含む膜を用いることが好適である。
- [0112] 例えば、SiC膜は、以下に示す装置によって形成することができる。
- [0113] 図9は、本実施例による成膜装置を模式的に示した断面図である。ただし図中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。この場合、装置の概要は図2に示した成膜装置と同様であるが、本実施例による成膜装置の場合、以下の点で異なっている。本実施例による成膜装置の場合、前記ガスライン202は、前記バルブ202aを介して、ガスライン220と接続されている。当該ガスライン220には、バルブ220a、220bと、質量流量コントローラ220Aを介して、圧力制御弁221aを有する、原料ガス保持部221が接続されている。当該原料ガス保持部221内には、保護膜を成膜するための、保護膜成膜ガス221Aが保持されている。また、SiC膜を形成するための原料は、常温で気体の場合に限定されず、常温で液体の原料や固体の原料を必要に応じて用いることができる。本実施例の場合、前記保護膜成膜ガス221Aとして、有機シランガス、例えばトリメチルシランガスを用いる場合を例にとって説明する。
- [0114] 本実施例による成膜方法の場合、図4～図5に示した、ステップ10の保護膜形成工程において、前記ガスライン220から前記ガスライン202、さらに前記シャワーヘッド部13を介して前記処理容器11内に、前記保護膜成膜ガス221Aを供給し、プラズマを励起して、保護膜の成膜を行う。
- [0115] 具体的には、例えば、保護膜形成工程が開始されると、まず、前記バルブ202a、220a、220bを開放し、前記質量流量コントローラ220Aで、前記保護膜成膜ガス221Aの流量を制御しながら、前記処理容器11内に保護膜成膜ガスを供給する。そこで、前記高周波電源17より、前記シャワーヘッド部13に高周波電力を印加することにより、プラズマを励起して当該シャワーヘッド部13に、SiC膜よりなる保護膜を形成することができる。また、この場合、前記ガスライン102よりArの代わりにHeなどのガスを供給するようにしてもよい。

- [0116] また、前記保護膜を、前記シャワーヘッド部13を覆うように形成する場合、前記シャワーヘッド部13の温度を制御することにより、形成される保護膜(SiC膜)の膜質を適宜制御することが可能である。
- [0117] 図9は、成膜温度を変更した場合に、SiC膜が形成される成膜速度の変化を示したものである。この場合、保護膜(SiC膜)は、シャワーヘッド部13上に形成されたものを直接測定することは困難であるため、被処理基板上に形成されたものを測定している。しかし、このような温度に対する成膜の特性の変化は、前記シャワーヘッド部13上に形成された保護膜の場合も同様と考えられる。この場合、トリメチルシランの流量は、150sccm、Heの流量が800sccm、高周波電力は、800W、処理容器内の圧力が7.8Torrである。
- [0118] 図9を参照するに、成膜温度(この場合被処理基板の温度)が上昇すると、成膜速度が減少する傾向にあることがわかる。この場合、成膜速度を高くすることで、形成される保護膜(SiC膜)の密度が高くなり、いわゆる緻密な膜となっていることが考えられる。
- [0119] また、図10には、成膜温度を変更した場合の、SiC膜の光学屈折率の変化を示す。この場合、図9に示した場合と同様に、保護膜は、被処理基板上に形成されたものを測定している。
- [0120] 図10を参照するに、成膜温度が上昇すると、光学屈折率が大きくなっており、成膜温度が上昇するに従い、保護膜の密度が増大していると考えられる結果を示している。
- [0121] また、このように成膜温度を上昇させることで保護膜の密度を増大させると、当該保護膜が緻密になって、例えばハロゲンイオンやハロゲンラジカルなどに対するエッチング耐性が良好となると考えられる。このため、例えば図3に示したように、シャワーヘッド部13には、当該シャワーヘッド部13を加熱する加熱手段13aが形成されていることが好ましい。当該加熱手段13aによって当該シャワーヘッド部13を加熱することにより、当該シャワーヘッド部13に形成される保護膜を緻密でエッチング耐性に優れたものとすることができる。
- [0122] また、一方で前記シャワーヘッド部13の温度は、被処理基板上に成膜を行う成膜

工程において、成膜に係る条件より好ましい温度範囲が決まるため、これらの条件を考慮して適切な温度となるように制御されることが好ましい。

[0123] また、本実施例による成膜方法は、上記の工程、すなわち保護膜形成工程以外は、実施例1～実施例2に示した場合と同様にして行う事が可能である。また、本実施例による成膜方法では、被処理基板上に、例えばTaを含む膜や、Tiを含む膜を形成することが可能である。

[0124] 例えば、被処理基板上にTiを形成する場合には、図4に示した前記成膜工程AL1において、 TaCl_5 に換えて、 TiCl_4 を用いればよい。

[0125] また、被処理基板上にTi膜またはTa膜を形成する方法については、いわゆるALD法に限定されず、他の様々な方法、例えばPE-CVD法などを用いて形成することも可能である。この場合、Ti膜やTa膜を成膜するための、例えば TaCl_5 や TiCl_4 などの成膜ガスと、 H_2 や NH_3 などの還元ガスを、例えば同時に処理容器内に供給し、または供給のタイミングを変更して処理容器内に供給し、プラズマを励起することで、TaやTiを含む膜を成膜することができる。また、さらにこれらのガス以外を用いて、またはこれらのガスに加えて様々なガスを用いて、TaやTiを含む膜を成膜することができる。

[0126] 例えば、被処理基板上にTiを含む膜を形成する場合には、成膜するためのガスに、 TiCl_4 、Ar、 H_2 、 NH_3 などを用いて形成することができる。この場合、必要に応じて成膜工程を複数のステップよりなるように構成し、複数のステップにおいて、それぞれのガスの供給される期間や流量、また印加される高周波電力を変更して、当該複数のステップを繰り返すことにより、被処理基板上にTiを含む膜を形成することも可能である。

[0127] 例えば、図11には、成膜するためのガスに、 TiCl_4 、Ar、 H_2 、 NH_3 を用いて被処理基板上にTiを形成した場合に、被処理基板温度を変更した場合の、成膜速度と比抵抗値を示したものである。

[0128] この場合、成膜のステップは第1ステップと第2ステップよりなり、第1ステップでは、処理容器内に、 TiCl_4 、Ar、 H_2 を、それぞれ、2.5sccm、750sccm、1500sccm供給し、高周波電力を、350W印加している。第2ステップでは、処理容器内に、 NH_3 、

Ar、H₂を、それぞれ、200sccm、750sccm、1500sccm供給し、高周波電力を500W印加している。またこの場合、必要な膜厚に応じてステップ1とステップ2を繰り返して成膜を行う。

- [0129] このように、本実施例による成膜方法では、被処理基板上にTaを含む膜やTiを含む膜などを成膜することが可能である。また、この場合に、シャワーヘッド部にSiとCを含む保護膜が形成されていることにより、シャワーヘッド部からの汚染物質の飛散が抑制され、不純物が抑制された純度の高い膜を形成することが可能である。
- [0130] また、例えば前記保護膜として、Tiを含む膜とSiC膜を積層した構造とすることも可能である。例えば、保護膜として、Ti/SiC、SiC/Taなどの積層構造、または、Ti/SiC/Ti、SiC/Ti/SiCなどの積層構造を用いることが可能であり、さらにこれらの構造を組み合わせて用いることも可能である。この場合、シャワーヘッド部などのエッチング防止効果が大きくなり、不純物の飛散防止効果が良好となる。
- [0131] 以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明は上記の特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した要旨内において様々な変形・変更が可能である。

産業上の利用可能性

- [0132] 本発明によれば、処理ガスをプラズマ励起して用い、被処理基板に成膜を行う場合に、成膜の汚染源の飛散が抑制され、清浄で安定な成膜が可能となる。
- [0133] 本国際出願は、2004年12月20日に出願した日本国特許出願2004-367789号に基づく優先権を主張するものであり、2004-367789号の全内容を本国際出願に援用する。

請求の範囲

- [1] 被処理基板を保持する保持台を内部に備えた処理容器と、
高周波電力が印加可能に構成された、前記処理容器内に成膜ガスまたは当該成膜ガスを還元する還元ガスを供給するガス供給部と、を備えた成膜装置による成膜方法であって、
前記処理容器内に金属元素とハロゲン元素を含む前記成膜ガスを供給する第1の工程と、
前記処理容器内に前記還元ガスを供給する第2の工程と、
前記ガス供給部に高周波電力を印加して前記処理容器内にプラズマを励起し、前記被処理基板上に成膜を行う第3の工程と、を有し、
前記第3の工程で活性化される前記ハロゲン元素のエッチングから、前記ガス供給部を保護する保護膜を形成する保護膜形成工程をさらに設けたことを特徴とする成膜方法。
- [2] 前記第1の工程は前記成膜ガスを前記処理容器内より排出する工程を含み、
前記第2の工程は前記還元ガスを前記処理容器内より排出する工程を含むことを特徴とする請求項1記載の成膜方法。
- [3] 前記第3の工程は、前記還元ガスをプラズマ励起する工程であることを特徴とする請求項1記載の成膜方法。
- [4] 前記第1の工程乃至第3の工程を繰り返し実施することで前記成膜を行うことを特徴とする請求項2記載の成膜方法。
- [5] 前記保護膜はTiを含むことを特徴とする請求項1記載の成膜方法。
- [6] 前記金属元素はTaであることを特徴とする請求項5記載の成膜方法。
- [7] 前記保護膜形成工程は、
前記ガス供給部より前記処理容器内に、保護膜成膜ガスを供給して排出する第4の工程と、
前記ガス供給部より前記処理容器内に、当該保護膜成膜ガスを還元する還元ガスを供給し、前記還元ガスを前記ガス供給部に印加される高周波電力によりプラズマ励起し、当該還元ガスを排出する第5の工程と、を有し、

当該第4の工程と第5の工程を交互に繰り返すことを特徴とする請求項1記載の成膜方法。

[8] 前記保護膜は、SiとCを含む膜であることを特徴とする請求項1記載の成膜方法。

[9] 前記保護膜を形成する工程は、

前記ガス供給部より前記処理容器内に、Si元素とC元素を含む保護膜成膜ガスを供給する第6の工程と、

前記保護膜成膜ガスを、前記ガス供給部に印加される高周波電力によりプラズマ励起する第7の工程と、を有することを特徴とする請求項8記載の成膜方法。

[10] 前記金属元素は、TiまたはTaであることを特徴とする請求項8記載の成膜方法。

[11] 前記成膜ガスは、 TaCl_5 、 TaF_5 、 TaBr_5 および TaI_5 のいずれかを含むことを特徴とする請求項8記載の成膜方法。

[12] 前記保護膜成膜ガスは、有機シランガスよりなることを特徴とする請求項9記載の成膜方法。

[13] 前記ガス供給部は、加熱手段により、加熱されることを特徴とする請求項1記載の成膜方法。

[14] 前記保護膜形成工程の前に、前記処理容器内の堆積物を除去するクリーニング工程を有することを特徴とする請求項1記載の成膜方法。

[15] 前記保護膜形成工程では、前記保持台に前記被処理基板が載置されないことを特徴とする請求項1記載の成膜方法。

[16] 被処理基板を保持する保持台を内部に備えた処理容器と、

高周波電力が印加可能に構成された、前記処理容器内に成膜ガスまたは当該成膜ガスを還元する還元ガスを供給するガス供給部と、を備えた成膜装置による成膜方法をコンピュータに動作させるプログラムを記憶した記録媒体であって、

前記プログラムは、

前記処理容器内に金属元素とハロゲン元素を含む前記成膜ガスを供給する第1の工程と、

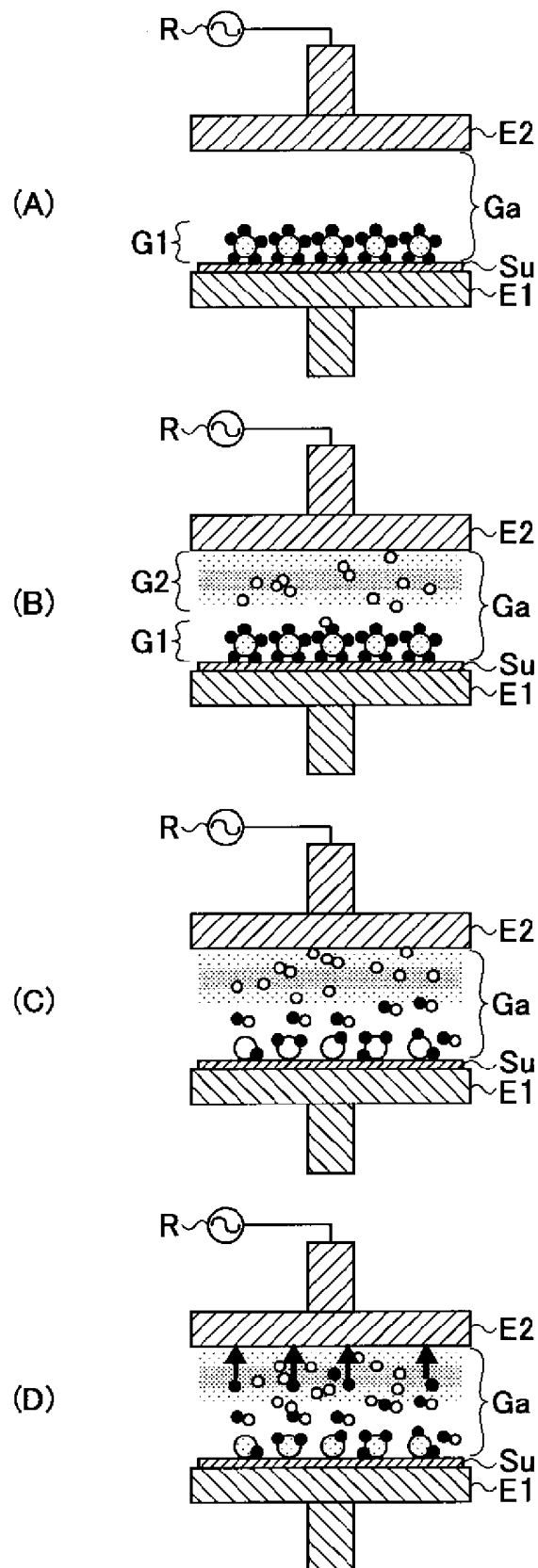
前記処理容器内に前記還元ガスを供給する第2の工程と、

前記ガス供給部に高周波電力を印加して前記処理容器内にプラズマを励起し、前

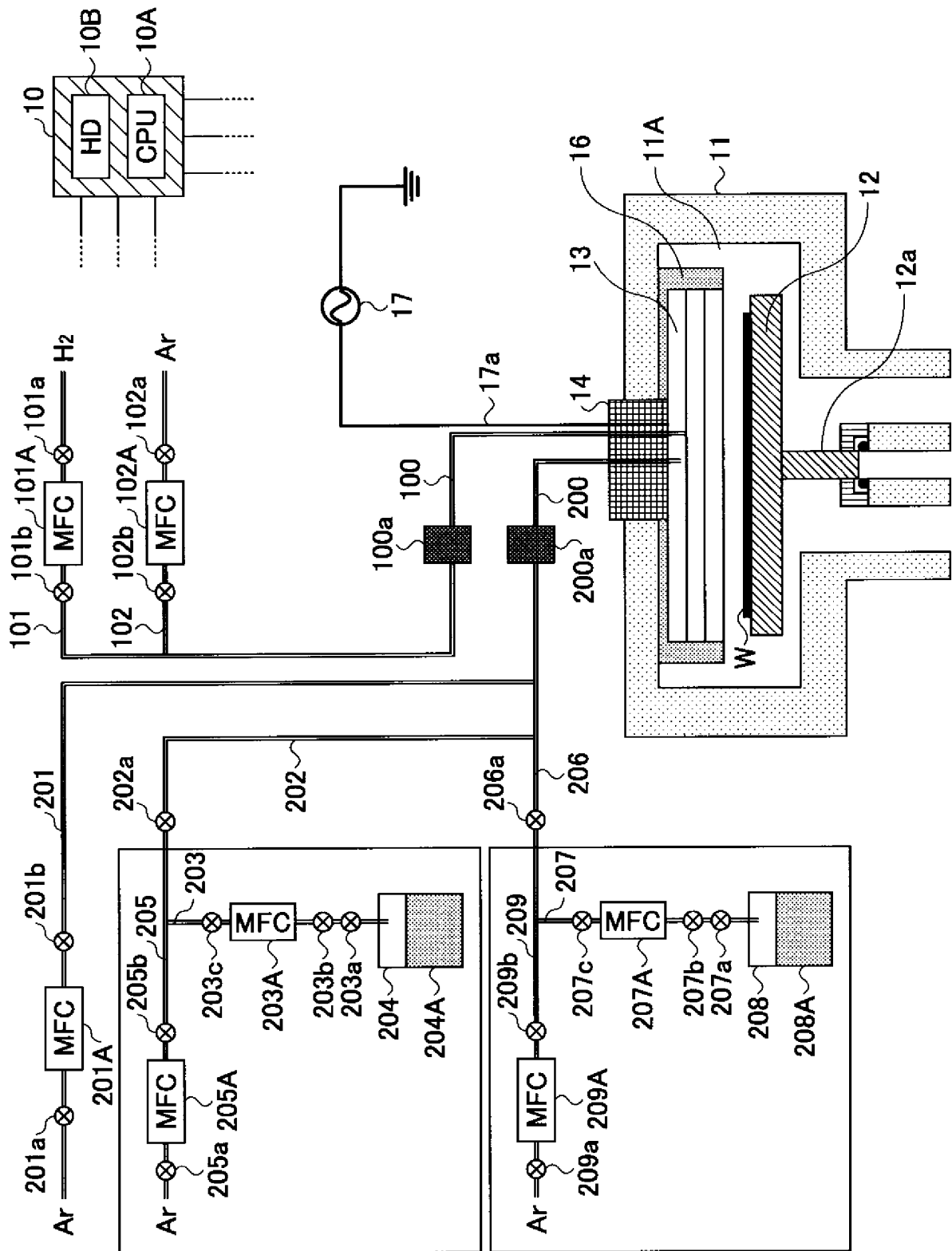
記被処理基板上に成膜を行う第3の工程と、を有し、

前記第3の工程で活性化される前記ハロゲン元素のエッチングから、前記ガス供給部を保護する保護膜を形成する保護膜形成工程をさらに設けたことを特徴とする記録媒体。

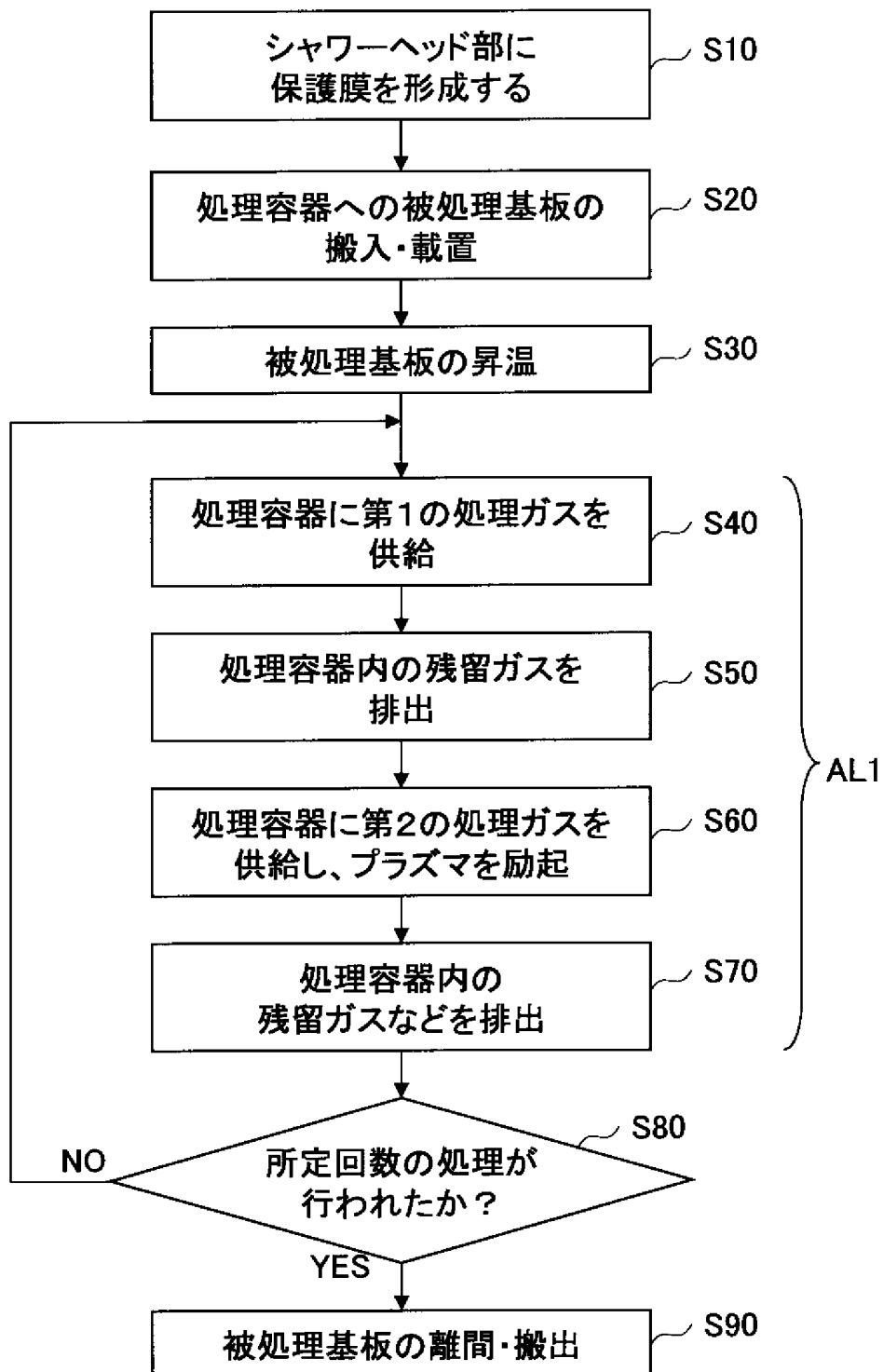
[図1]



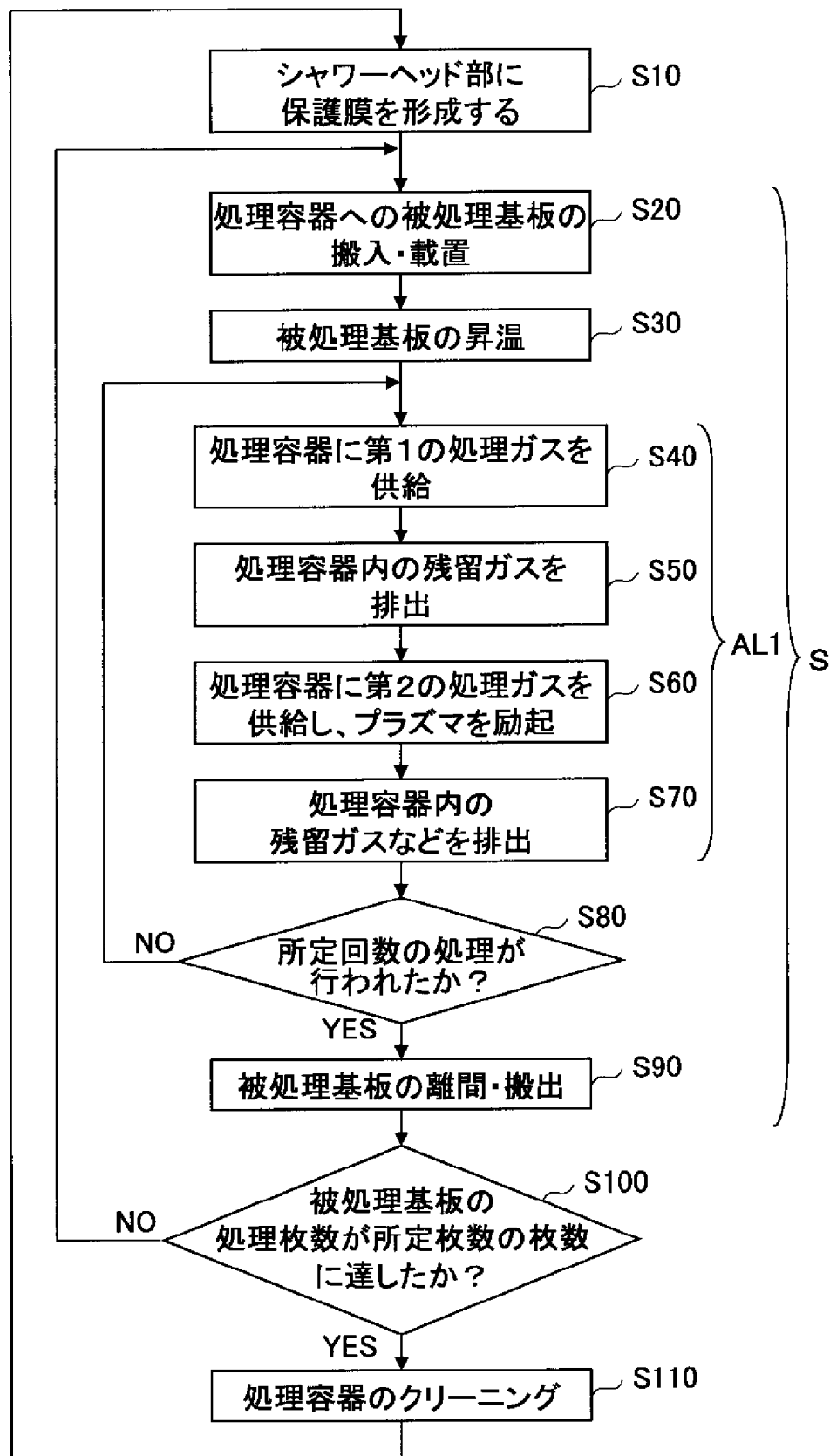
[図2]



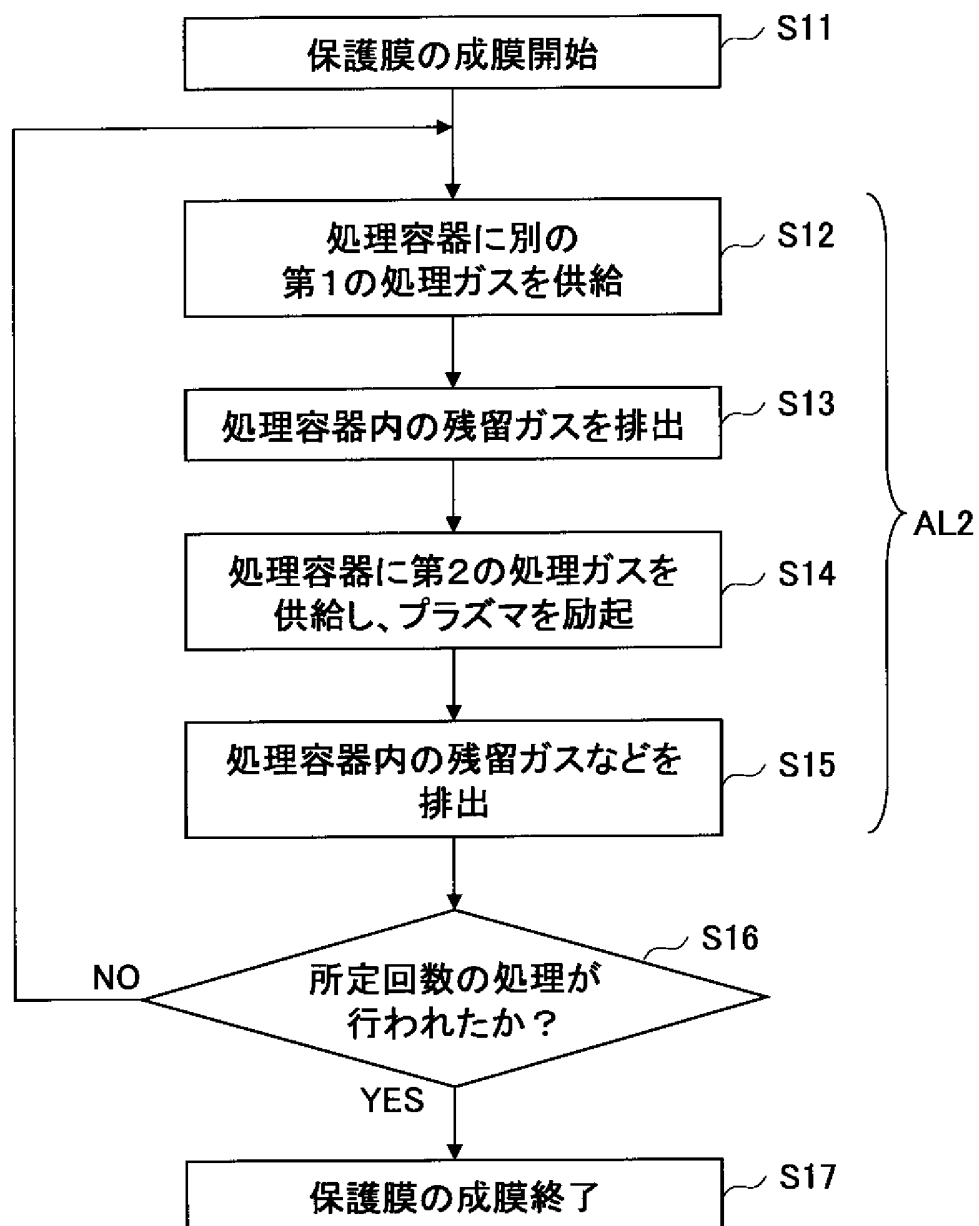
[図4]



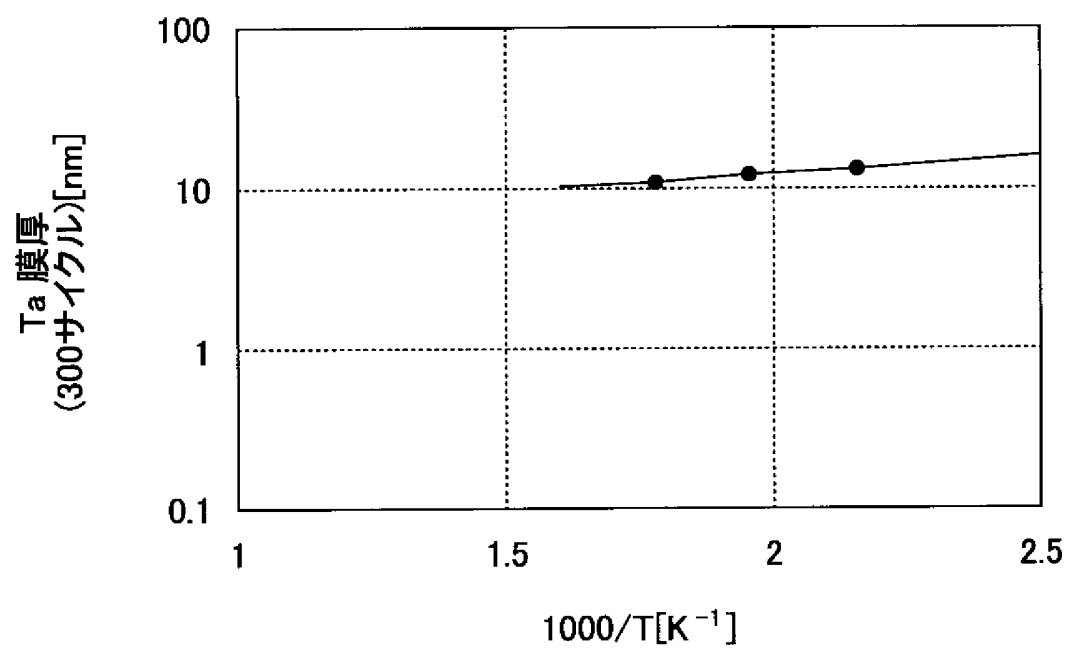
[図5]



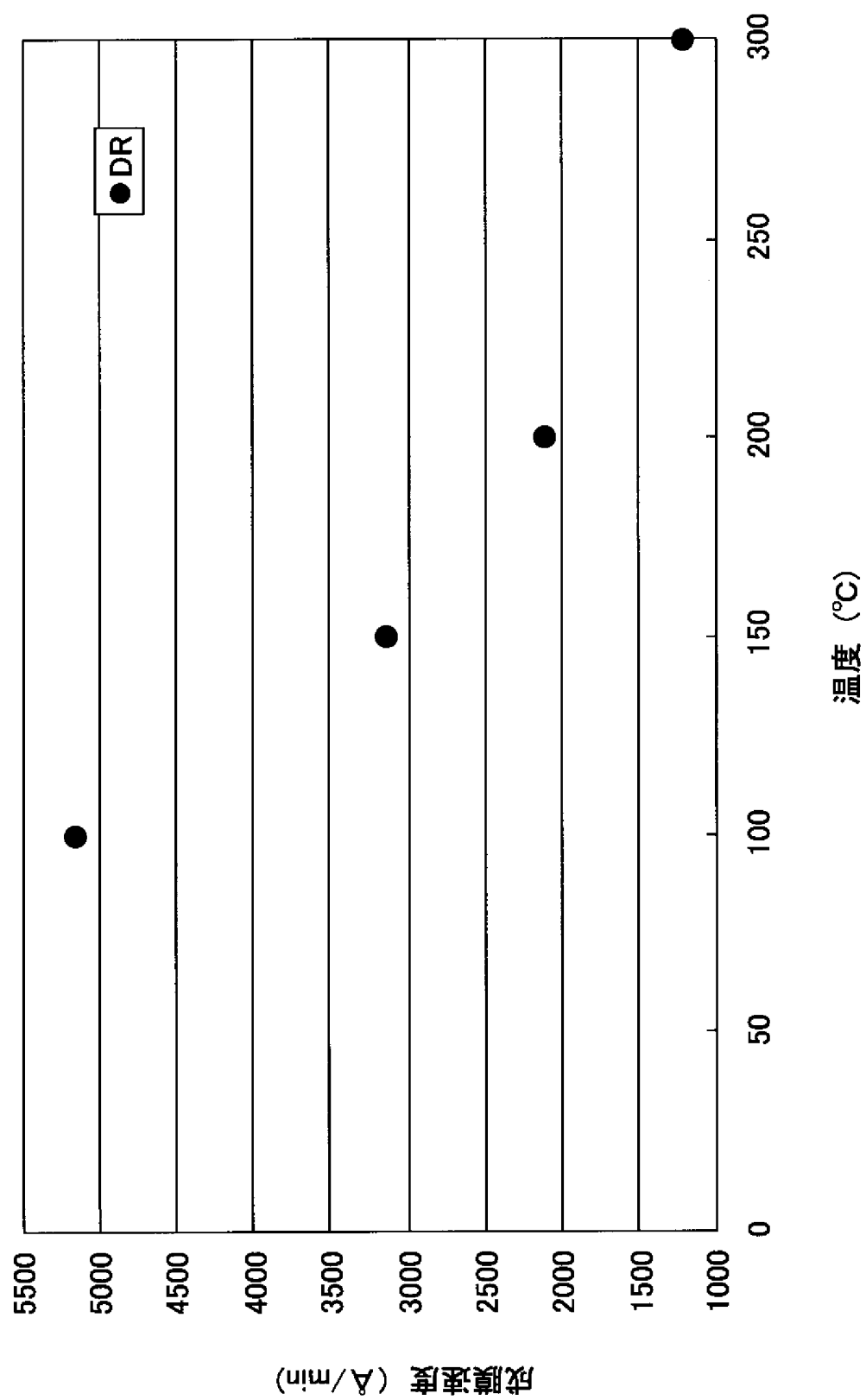
[図6]



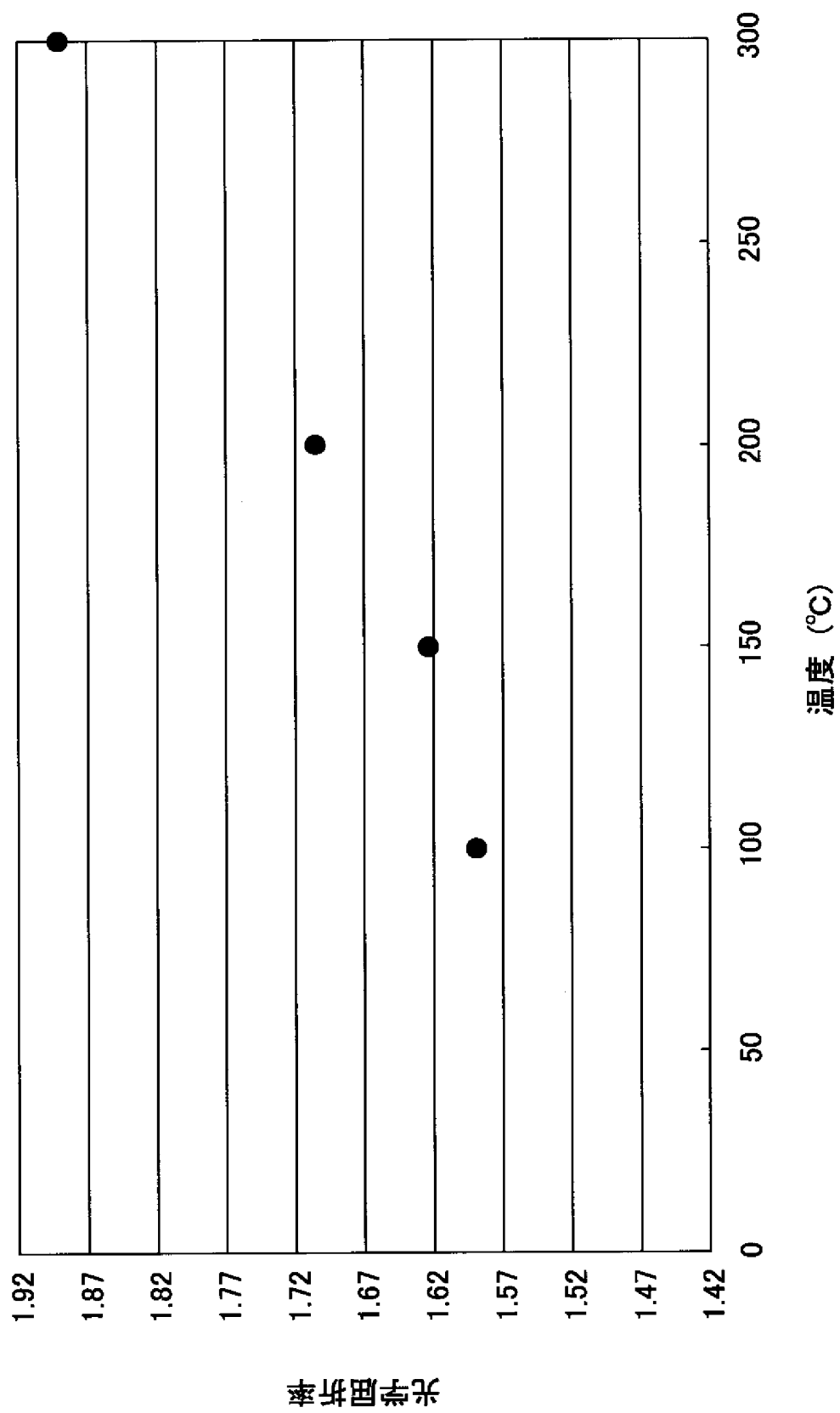
[図7]



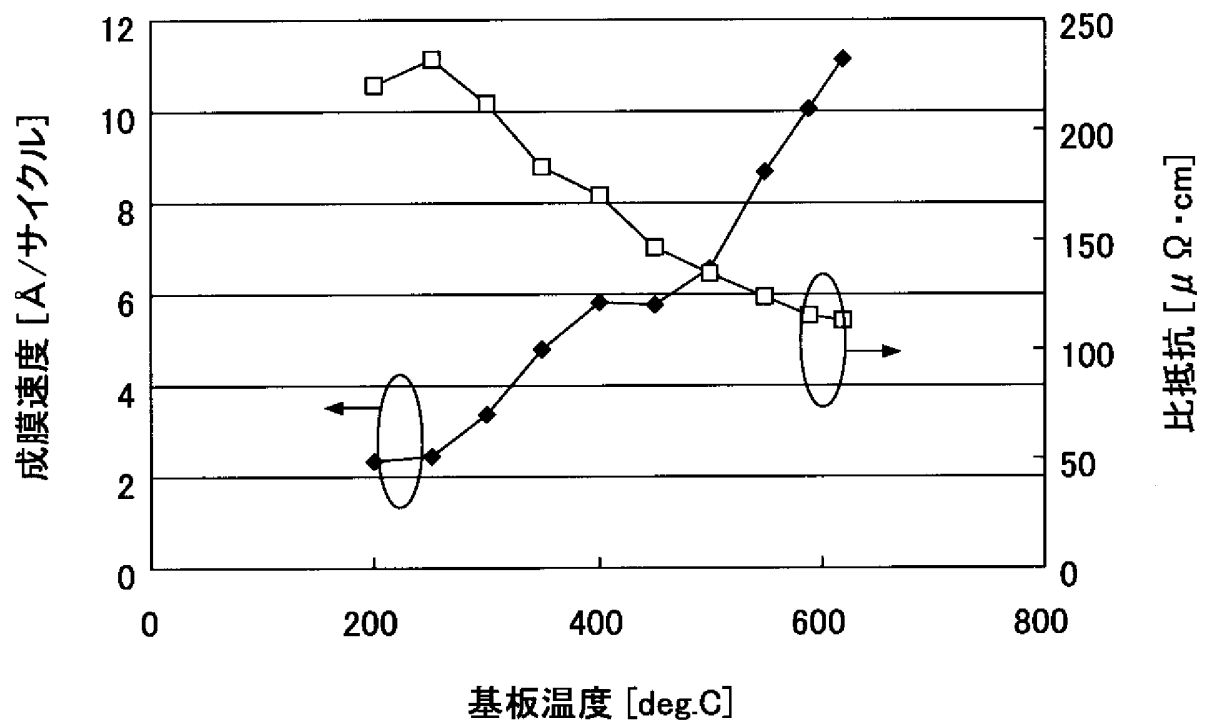
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/44 (2006.01), **H01L21/3205** (2006.01), **H01L21/285** (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), **H01L21/3205** (2006.01), **H01L21/285** (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.
Y	JP 2002-53963 A (IPS Ltd.), 19 February, 2002 (19.02.02), Claims; Par. Nos. [0085] to [0094] & EP 1174527 A1 & US 2002/0007790 A1 & KR 444149 B	1-16
Y	JP 10-144667 A (Tokyo Electron Ltd.), 29 May, 1998 (29.05.98), Claims; Par. Nos. [0022] to [0027] & US 6443165 B1 & EP 933806 A1 & WO 1998/021749 A1	1-16
Y	JP 8-97157 A (Sony Corp.), 12 April, 1996 (12.04.96), Claims (Family: none)	1-16

☒ 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
21 February, 2006 (21.02.06)

Date of mailing of the international search report
07 March, 2006 (07.03.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022800

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-160342 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 13 June, 2000 (13.06.00), Claims & US 2002/0048635 A1 & US 2003/0003230 A1	1-16

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), H01L21/3205 (2006.01), H01L21/285 (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), H01L21/3205 (2006.01), H01L21/285 (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			
国際調査で使用了電子データベース (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	
Y	JP 2002-53963 A(アイピーエス リミテッド) 2002.02.19 特許請求の範囲、0085-0094 段落 & EP 1174527 A1 & US 2002/0007790 A1 & KR 444149 B	1-16	
Y	JP 10-144667 A(東京エレクトロン株式会社) 1998.05.29 特許請求の範囲、0022-0027 段落 & US 6443165 B1 & EP 933806 A1 & WO 1998/021749 A1	1-16	
Y	JP 8-97157 A(ソニー株式会社) 1996.04.12	1-16	
☒ 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 21.02.2006		国際調査報告の発送日 07.03.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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

C (続き) . 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
A	特許請求の範囲 (ファミリーなし) JP 2000-160342 A(三星電子株式会社) 2000.06.13 特許請求の範囲、 & US 2002/0048635 A1 & US 2003/0003230 A1	1-16