

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4931169号
(P4931169)

(45) 発行日 平成24年5月16日(2012.5.16)

(24) 登録日 平成24年2月24日(2012.2.24)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 3 C 16/455 (2006.01)

C 2 3 C 16/455

C 2 3 C 16/34 (2006.01)

C 2 3 C 16/34

H O 1 L 21/28 (2006.01)

H O 1 L 21/28 3 O 1 R

H O 1 L 21/285 (2006.01)

H O 1 L 21/285 C

H O 1 L 23/52 (2006.01)

H O 1 L 21/88 R

請求項の数 13 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-59081 (P2005-59081)
 (22) 出願日 平成17年3月3日(2005.3.3)
 (65) 公開番号 特開2006-241520 (P2006-241520A)
 (43) 公開日 平成18年9月14日(2006.9.14)
 審査請求日 平成20年2月28日(2008.2.28)

(73) 特許権者 000231464
 株式会社アルバック
 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地
 (74) 代理人 100101236
 弁理士 栗原 浩之
 (74) 代理人 100128532
 弁理士 村中 克年
 (72) 発明者 五戸 成史
 静岡県裾野市須山1220-1 株式会社
 アルバック 半導体技術研究所内
 (72) 発明者 豊田 聡
 静岡県裾野市須山1220-1 株式会社
 アルバック 半導体技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タンタル窒化物膜の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

真空チャンバ内に、タンタル元素(Ta)の周りに $N = (R, R')$ (R及びR'は、炭素原子数1～6個のアルキル基を示し、それぞれが同じ基であっても異なった基であってもよい)が配位した配位化合物からなる原料ガス及び酸素原子含有ガスを導入して、基板上で $TaO_xN_y(R, R')_z$ 化合物からなる一原子層又は数原子層の表面吸着膜を形成し、次いでH原子含有ガスから生成されたラジカルを導入して前記生成化合物中のTaに結合した酸素を還元し、かつ、Nに結合したR(R')基を切断除去し、タンタルリッチのタンタル窒化物膜を形成することを特徴とするタンタル窒化物膜の形成方法。

【請求項2】

前記原料ガス及び酸素原子含有ガスを導入する際に、真空チャンバ内に、まず原料ガスを導入して基板上に吸着させた後に、酸素原子含有ガスを導入し、吸着された原料ガスと反応させて $TaO_xN_y(R, R')_z$ 化合物からなる一原子層又は数原子層の表面吸着膜を形成することを特徴とする請求項1記載のタンタル窒化物膜の形成方法。

【請求項3】

前記原料ガス及び酸素原子含有ガスを導入する際に、真空チャンバ内に、両者を同時に導入して基板上で反応させ、 $TaO_xN_y(R, R')_z$ 化合物からなる一原子層又は数原子層の表面吸着膜を形成することを特徴とする請求項1記載のタンタル窒化物膜の形成方法。

【請求項4】

前記原料ガスが、ペンタジメチルアミノタンタル、tert-アミルイミドトリス(ジメチルア

10

20

ミド)タンタル、ペンタジエチルアミノタンタル、tert-ブチルイミドトリス(ジメチルアミド)タンタル、tert-ブチルイミドトリス(エチルメチルアミド)タンタル、 $Ta(N(CH_3)_2)_3(NCH_3CH_2)_2$ から選ばれた少なくとも一種の配位化合物のガスであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のタンタル窒化物膜の形成方法。

【請求項 5】

前記酸素原子含有ガスが、 O 、 O_2 、 O_3 、 NO 、 N_2O 、 CO 、 CO_2 から選ばれた少なくとも一種のガスであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のタンタル窒化物膜の形成方法。

【請求項 6】

前記 H 原子含有ガスが、 H_2 、 NH_3 、 SiH_4 から選ばれた少なくとも一種のガスであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のタンタル窒化物膜の形成方法。

10

【請求項 7】

前記タンタル窒化物膜において、タンタルと窒素との組成比が、 $Ta/N = 2.0$ を満足する膜であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のタンタル窒化物膜の形成方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の形成方法によりタンタル窒化物膜を形成した後、得られたタンタル窒化物膜中に、タンタルを主構成成分とするターゲットを用いるスパッタリングにより、タンタル粒子を入射させることを特徴とするタンタル窒化物膜の形成方法。

【請求項 9】

20

請求項 2 記載の吸着工程と反応工程とを交互に複数回繰り返した後、得られたタンタル窒化物膜中に、タンタルを主構成成分とするターゲットを用いるスパッタリングにより、タンタル粒子を入射させることを特徴とする請求項 8 記載のタンタル窒化物膜の形成方法。

【請求項 10】

請求項 2 記載の吸着工程及び反応工程と、得られたタンタル窒化物膜中に、タンタルを主構成成分とするターゲットを用いるスパッタリングにより、タンタル粒子を入射させる工程とを、交互に複数回繰り返すことを特徴とする請求項 8 記載のタンタル窒化物膜の形成方法。

【請求項 11】

請求項 2 記載の吸着工程と反応工程とを実施している間に、タンタルを主構成成分とするターゲットを用いるスパッタリングにより、タンタル粒子を入射させる工程を実施することを特徴とする請求項 8 ~ 10 のいずれかに記載のタンタル窒化物膜の形成方法。

30

【請求項 12】

前記スパッタリングが、前記ターゲットに印加する DC パワーと RF パワーとを調整して、DC パワーが低く、かつ、RF パワーが高くなるようにして行われることを特徴とする請求項 8 ~ 11 のいずれかに記載のタンタル窒化物膜の形成方法。

【請求項 13】

前記形成されたタンタル窒化物膜において、タンタルと窒素との組成比が、 $Ta/N = 2.0$ を満足する膜であることを特徴とする請求項 8 ~ 12 のいずれかに記載のタンタル窒化物膜の形成方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、タンタル窒化物膜の形成方法に関し、特に、ALD法(Atomic Layer Deposition: 原子層蒸着法)に従って配線膜用のバリア膜として有用なタンタル窒化物膜を形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体分野の薄膜製造技術において微細加工の要求が加速しており、それに伴い様々な問題が生じている。

50

【0003】

半導体デバイスにおける薄膜配線加工を例にあげれば、配線材料としては、抵抗率が小さい等の理由から銅の使用が主流化している。しかし、銅は、エッチングが困難であり、下地層の絶縁膜中に拡散しやすいという性質があるため、デバイスの信頼性が低下するという問題が生じている。

【0004】

この問題を解決するために、従来、多層配線構造における多層間接続孔の内壁表面にCVD法等で金属薄膜(すなわち、導電性のバリア膜)を形成し、その上に銅薄膜を形成して配線層とすることにより、銅薄膜と下地層のシリコン酸化膜等の絶縁膜とが直接接触しないようにして、銅の拡散を防いでいた。

10

【0005】

この場合、上記多層配線化やパターンの微細化に伴い、アスペクト比の高い微細なコンタクトホールやトレンチ等を、薄いバリア膜で、ステップカバレッジ良く埋め込むことが要求されている。

【0006】

そこで、例えば、真空槽内に搬入された基板を所定温度まで昇温させた後、含窒素ガスと含高融点金属化合物ガスとのうち、一方のガスを導入して基板上に吸着させた後、その一方のガスを真空排気し、次いで他方のガスを導入して基板上で反応せしめた後、その他方のガスを真空排気する工程を繰り返すことによって、基板上に原子層単位程度で金属窒化物薄膜を積層させるALD法を用いて所望の膜厚のバリア膜を形成していた(例えば、特許文献1参照)。

20

【0007】

また、ALD法を用いて、Ta、TiN、TaN等の材料層を堆積させてバリア膜を形成することも知られている(例えば、特許文献2参照)。

【0008】

上記ALD法は、前駆体間の化学反応を利用するという点でCVD法と類似している。しかし、通常のCVD法では、ガス状態の前駆体が互いに接触して反応が起きる現象を利用するのに対し、ALD法では、二つの前駆体間の表面反応を利用するという点で異なる。すなわち、ALD法によれば、一種類の前駆体(例えば、原料ガス)が基板表面に吸着されている状態で別の前駆体(例えば、反応ガス)を供給することにより、二つの前駆体が基板表面で互いに接触して反応し、所望の金属膜を形成する。この場合、基板表面に最初に吸着された前駆体と次いで供給される前駆体と間の反応が基板表面で非常に速い速度で起きる。前駆体としては、固体、液体、気体状態のいずれでも使用することができ、原料気体は、N₂、Ar等のようなキャリアガスにのせて供給される。このALD法は、上記したように原料ガスの吸着工程と、吸着した原料ガスと反応ガスとの反応工程とを交互に繰り返し、原子層単位で薄膜を形成する方法であり、吸着・反応が常に表面運動領域で行われるため、非常に優れたステップカバレッジ性を有し、また、原料ガスと反応ガスとを別個に供給して反応させるので膜密度を高くできる等の理由から、近年注目されている。

30

【0009】

上記ALD法に従って薄膜形成を行う従来の原子層蒸着装置(ALD装置)は、真空排気手段が設けられた成膜装置からなり、装置内に、加熱手段を有する基板ステージを設けると共に、基板ステージに対向してガス導入手段を成膜装置の天井部に配置している。このALD装置として、例えば、所定の原料ガスと反応ガスとをガス導入手段を介して時間差をつけて装置内に導入し、原料ガスの吸着工程と、プラズマでアシストしつつ反応ガスと反応させる反応工程とを繰り返し行い、所定の膜厚の薄膜を得るように構成されている装置が知られている(例えば、特許文献3参照)。

40

【特許文献1】特開平11-54459号公報(請求項1等)

【特許文献2】特開2004-6856号公報(特許請求の範囲等)

【特許文献3】特開2003-318174号公報(特許請求の範囲等)。

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記従来技術の場合、原料ガスとしてタンタル含有の有機金属化合物ガスを使用する場合、得られるタンタル窒化物膜中のC、Nの含有量は高く、また、Ta/N組成比は低い。そのため、Cu配線膜との密着性を確保しながらバリア膜として有用な低抵抗のタンタル窒化物(TaN)膜を形成することは困難であるという問題がある。この問題を解決するためには、原料ガス中のアルキル基等の有機基を切断除去してC含有量を減らし、かつ、TaとNとの結合を切断してTa/N組成比を高くすることの可能な成膜プロセスを開発することが必要になる。

【0011】

10

そこで、本発明の課題は、上記従来技術の問題点を解決することにより、C、N含有量が低く、Ta/N組成比が高く、また、配線膜(Cu配線膜)との密着性が確保されたバリア膜として有用な低抵抗タンタル窒化物膜を形成する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明のタンタル窒化物膜の形成方法は、真空チャンバ内に、タンタル元素(Ta)の周りに $N = (R, R')$ (R及びR'は、炭素原子数1～6個のアルキル基を示し、それぞれが同じ基であっても異なった基であってもよい)が配位した配位化合物からなる原料ガス及び酸素原子含有ガスを導入して、基板上で $TaO_x N_y (R, R')_z$ 化合物からなる一原子層又は数原子層の表面吸着膜を形成し、次いでH原子含有ガスから生成されたラジカルを導入して前記生成化合物中のTaに結合した酸素を還元し、かつ、Nに結合したR(R')基を切断除去し、タンタルリッチのタンタル窒化物膜を形成することを特徴とする。上記配位化合物中の炭素原子数が6を超えると、炭素が膜中に多く残存するという問題がある。

20

【0013】

前記タンタル窒化物膜の形成方法において、原料ガス及び酸素原子含有ガスを導入する際に、真空チャンバ内に、まず原料ガスを導入して基板上に吸着させた後に、酸素原子含有ガスを導入し、吸着された原料ガスと反応させて $TaO_x N_y (R, R')_z$ 化合物からなる一原子層又は数原子層の表面吸着膜を形成させても、或いは両方のガスを同時に導入して基板上で反応させ、 $TaO_x N_y (R, R')_z$ 化合物からなる一原子層又は数原子層の表面吸着膜を形成させてもよい。この場合、吸着工程と反応工程とを交互に複数回繰り返すことにより、所望の膜厚を有する薄膜を形成することができる。

30

【0014】

前記構成によれば、得られた膜中のC、N含有量が減少し、Ta/N組成比が増大し、また、Cu膜との密着性が確保されたCu配線のバリア膜として有用な低抵抗タンタル窒化物膜を形成することができる。

【0015】

前記原料ガスは、ペンタジメチルアミノタンタル(PDMAT)、tert-アミルイミドトリス(ジメチルアミド)タンタル(TAIMATA)、ペンタジエチルアミノタンタル(PEMAT)、tert-ブチルイミドトリス(ジメチルアミド)タンタル(TBTDET)、tert-ブチルイミドトリス(エチルメチルアミド)タンタル(TBTMET)、Ta(N(CH₃)₂)₃(NCH₃CH₂)₂(DEMAT)から選ばれた少なくとも一種の配位化合物のガスであることが望ましい。

40

【0016】

前記酸素原子含有ガスは、O、O₂、O₃、NO、N₂O、CO、CO₂から選ばれた少なくとも一種のガスであることが望ましい。このような酸素原子含有ガスを用いれば、上記 $TaO_x N_y (R, R')_z$ を生成することができる。

【0017】

前記H原子含有ガスは、H₂、NH₃、SiH₄から選ばれた少なくとも一種のガスであることが望ましい。

【0018】

50

前記タンタル窒化物膜の形成方法によれば、膜中のタンタルと窒素との組成比が $Ta/N = 2.0$ を満足するタンタルリッチの低抵抗の薄膜が得られる。

【0019】

本発明のタンタル窒化物膜の形成方法はまた、上記形成方法によりタンタル窒化物膜を形成した後、得られたタンタル窒化物膜中に、タンタルを主構成成分とするターゲットを用いるスパッタリングにより、タンタル粒子を入射させることを特徴とする。これにより、さらにタンタルリッチな、 $Ta/N = 2.0$ を十分に満足するタンタル窒化物膜が形成され得る。

【0020】

上記吸着工程と反応工程とを交互に複数回繰り返した後、得られたタンタル窒化物膜中に、タンタルを主構成成分とするターゲットを用いるスパッタリングにより、タンタル粒子を入射させてもよく、また、上記吸着工程及び反応工程と、得られたタンタル窒化物膜中に、タンタルを主構成成分とするターゲットを用いるスパッタリングにより、タンタル粒子を入射させる工程とを、交互に複数回繰り返してもよい。スパッタリング工程を繰り返すことにより、得られるバリア膜の付着力が向上し、炭素等の不純物の除去が可能になる。さらに上記吸着工程と反応工程とを実施している間に、タンタルを主構成成分とするターゲットを用いるスパッタリングにより、タンタル粒子を入射させてもよい。

【0021】

前記スパッタリングは、前記ターゲットに印加するDCパワーとRFパワーとを調整して、DCパワーが低く、かつ、RFパワーが高くなるようにして行われることが望ましい

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、低いC、N含有量、かつ、高い Ta/N 組成比を有し、配線膜(例えば、Cu配線膜)との密着性が確保されたバリア膜として有用な低抵抗のタンタル窒化物膜を形成することができるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明によれば、低いC、N含有量、高い Ta/N 組成比を有する低抵抗のタンタル窒化物膜は、真空チャンバ内における上記タンタル含有配位化合物からなる原料ガスと酸素原子含有ガスとの反応によって基板上に $TaO_xN_y(R,R')_z$ 化合物を生成させ、この生成物と、H原子含有化合物から生成された H_2 ガス又は HN_3 ガス由来の由来のHラジカル、 NH_3 ガス由来の NH_x ラジカル等のラジカルとを反応させて得られる。

【0024】

原料ガス、酸素原子含有ガス、H原子含有ガスは、上記したものをそのまま導入しても、 N_2 ガスやArガス等の不活性ガスと共に導入してもよい。これらの反応体の量に関しては、酸素原子含有ガスは、原料ガスに対して微量、例えば、原料ガス5sccmに対して1sccm程度以下(O_2 換算)の流量で用い、また、H原子含有化合物ガスは、原料ガスに対して酸素原子含有ガスに比べて多量、例えば、原料ガス5sccmに対して100~1000sccm(H_2 換算)の流量で用いることが望ましい。

【0025】

上記二つの反応の温度は、反応が生じる温度であればよく、例えば、原料ガスと酸素原子含有ガスとの反応では、一般に300以下、好ましくは150~300、また、この反応の生成物とラジカルとの反応では、一般に300以下、好ましくは150~300である。この場合、20以下の温度で原料ガスの吸着を行うと、その吸着量が増加し、その結果としてタンタル窒化物の成膜レートを上げることが可能である。また、真空チャンバ内の圧力は最初の酸化反応の場合1~10Pa、次の成膜反応の場合1~100Paであることが望ましい。

【0026】

配位化合物は、上記したように、タンタル元素(Ta)の周りに $N=(R,R')(R$ 及び R'

は、炭素原子数 1 ~ 6 個のアルキル基を示し、それぞれが同じ基であっても異なった基であってもよい)が配位したものである。このアルキル基は、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル基であり、直鎖でも分岐したものでよい。この配位化合物は、通常、T a の周りに 4 つから 5 つの N - (R, R') が配位した化合物である。

【0027】

上記本発明の方法は、真空チャンバ内において、例えば、原料ガスを基板上に吸着させた後、酸素原子含有ガスを導入して酸化反応を行って $TaO_xN_y(R, R')_z$ 化合物を生成し、次いで水素原子含有化合物から生成されたラジカルを導入してタンタル窒化物膜を形成し、その後このプロセスを所望の回数繰り返してもよいし、この吸着及び酸化反応を所望の回数繰り返した後、ラジカルを導入してタンタル窒化物膜を形成し、その後このプロセスを所望の回数繰り返してもよいし、或いは原料ガスと酸素原子含有ガスとを同時に導入して基板上で反応を行った後、ラジカルを導入してタンタル窒化物膜を形成し、その後このプロセスを所望の回数繰り返してもよい。

10

【0028】

本発明のタンタル窒化物の形成方法は、いわゆる ALD 法を実施できる成膜装置であれば特に制約なく実施できる。例えば、図 1 に示すような、真空チャンバ内の基板上に薄膜を形成させる成膜装置であって、薄膜の構成元素であるタンタルを含む原料ガスを導入する原料ガス導入系と、酸素原子含有ガスを導入する酸素原子含有ガス導入系と、反応ガスを導入する反応ガス導入系とを備えたものであればよい。また、その変形である図 4 に示すような成膜装置であっても使用できる。上記反応ガス導入系には、反応ガスのラジカルを生成するためのラジカル生成装置が備えられていることが好ましく、ラジカル生成方法は、いわゆるプラズマ方式でも触媒方式でもよい。

20

【0029】

ところで、本発明のタンタル窒化物形成方法では、このバリア膜が形成される前に、基板表面に吸着しているガス等の不純物を除去する公知の脱ガス処理を行うことが必要であり、また、この基板上にバリア膜を形成した後に、最終的に例えば Cu からなる配線膜が形成される。そのため、この成膜装置を、真空排気可能な搬送室を介して、少なくとも脱ガス室及び配線膜形成室に接続して、基板が搬送用ロボットによって搬送室から成膜装置と脱ガス室と配線膜形成室との間を搬送できるように構成された複合型配線膜形成装置とすれば、前処理から配線膜形成までの一連の工程をこの装置で実施できる。

30

【0030】

以下、上記成膜装置として、図 1 及び 4 に示す装置を使用して本発明方法を実施する場合の一実施の形態について、図 2 及び 5 に示すフロー図に沿って説明する。

【0031】

図 1 において、成膜装置 1 の真空チャンバ 11 の下方には、基板 12 を載置する基板ホルダー 13 が設けられている。基板ホルダー 13 は、基板 12 を載置するステージ 131 と、このステージ上に載置される基板 12 の加熱用ヒーター 132 とから構成されている。

【0032】

真空チャンバ 11 には、このチャンバの側壁に開口された導入口(図示せず)に原料ガス導入系 14、また、別の導入口に酸素原子含有ガス導入系 15 が接続されている。図 1 では、ガス導入系 14 及び 15 を、模式的に同じ側面に縦に並べて接続するように示したが、横に並べてもよいし、所望の目的を達成することができれば、その接続位置に制限はない。この原料ガスは、基板 12 上に形成されるバリア膜の原料となる金属の構成元素(Ta)を化学構造中に含む有機金属化合物のガスである。この原料ガス導入系 14 は、原料ガスが充填されたガスボンベ 141 と、ガスバルブ 142 と、このバルブを介して原料ガス導入口に接続するガス導入管 143 とから構成され、図示していないが、マスフローコントローラで流量を制御できるようになっている。また、酸素原子含有ガス導入系 15 も、同様に、ガスボンベ 151、ガスバルブ 152、ガス導入管 153、マスフローコントローラ(図示せず)とから構成されている。

40

50

【 0 0 3 3 】

原料ガス導入系 1 4 については、上記したように原料ガス充填ガスポンペを用いることもできるが、その他に、上記有機金属化合物を加熱保温された容器内に収容し、バブリングガスとしての A r 等の不活性ガスをマスフローコントローラー等を介して容器内に供給して原料を昇華させ、バブリングガスと共に原料ガスを成膜装置内へ導入するようにしてもよいし、気化器等を介して気化された原料ガスを成膜装置内へ導入してもよい。

【 0 0 3 4 】

また、真空チャンバ 1 1 には、原料ガスや酸素原子含有ガスを導入する導入口が開口された位置とは別の位置に開口された導入口(図示せず)に反応ガス導入系 1 6 が接続されている。この反応ガスは、原料ガスと酸素原子含有ガスとの反応生成物と反応し、タンタルを化学構造中に含む金属薄膜(T a N)を析出させるガス、例えば水素ガス、アンモニアガス等である。この反応ガス導入系 1 6 は、原料ガス導入系 1 4 及び酸素原子含有ガス導入系 1 5 の場合と同様に、所望の目的を達成することができれば、その接続位置に制限はなく、例えば、ガス導入系 1 4 及び 1 5 と同じ側面に接続してもよい。

10

【 0 0 3 5 】

この反応ガス導入系 1 6 は、反応ガスが充填されたガスポンペ 1 6 1 と、ガスバルブ 1 6 2 と、このバルブを介して反応ガス導入口に接続するガス導入管 1 6 3 と、ガスバルブ 1 6 2 と反応ガス導入口との間に介在させたラジカル生成装置 1 6 4 とから構成され、図示していないが、マスフローコントローラも接続されている。ガスバルブ 1 6 2 を開放し、ガスポンペ 1 6 1 からガス導入管 1 6 3 を通ってラジカル生成装置 1 6 4 内に反応ガスを供給し、このラジカル生成装置 1 6 4 内でラジカルを生成せしめる。このラジカルが真空チャンバ 1 1 の内部に導入される。

20

【 0 0 3 6 】

ところで、原料ガスの導入口と酸素原子含有ガスの導入口と反応ガスの導入口との位置関係は、原料ガスと酸素原子含有ガスとを基板 1 2 の表面で反応させると共に、得られた生成物と反応ガスとを反応せしめて所望のバリア膜を形成させるため、いずれのガスの導入口も基板ホルダー 1 3 の近傍に開口することが望ましい。従って、図 1 に示す通り、例えば、原料ガス、酸素原子含有ガス及び反応ガスの導入口を真空チャンバ 1 1 の側面であって基板 1 2 の表面の水平方向よりやや上方に開口すればよい。また、ガス導入系 1 4、1 5、1 6 は、それぞれのガスをウエハの上部部分から導入するように接続してもよい。

30

【 0 0 3 7 】

さらに、真空チャンバ 1 1 には、上記各ガスの導入口とは別に真空排気系 1 7 を接続するための排気口(図示せず)が開口されている。上記原料ガス、酸素原子含有ガス及び反応ガスを真空排気系 1 7 から排気する際に、これらのガスが真空チャンバ天板方向に流れて壁面を汚染するのをできるだけ少なくするため、また、排気をできるだけ完全にするため、上記排気口を基板ホルダー 1 3 近傍に開口することが好ましい。従って、図 1 に示す通り、排気口を真空チャンバ 1 1 の底面に開口すればよい。

【 0 0 3 8 】

図 1 に示す成膜装置 1 を用いてタンタル窒化物膜を形成するプロセスの一実施の形態を説明するためのフロー図である図 2 に沿って以下説明する。

40

【 0 0 3 9 】

基板 1 2 の表面の脱ガス等の前処理工程を終了した後、真空排気系 1 7 によって公知の圧力下に真空排気された成膜装置 1 内にこの基板 1 2 を搬入する(S 1)。この基板には、場合によっては、公知の下地密着層が絶縁層上に設けられていてもよい。例えば、通常の A r 等のスパッタリングガスを用い、ターゲットに電圧を印加してプラズマを発生させ、ターゲットをスパッタリングして基板の表面に金属薄膜として基板側密着層を形成させた基板であってもよい。

【 0 0 4 0 】

所定の圧力、好ましくは 1.0×10^{-5} Pa 以下に真空排気されている成膜装置 1 内に上記基板 1 2 を搬入した(S 1)後、この基板をヒーター 1 3 2 で所定の温度、例えば 300

50

以下に加熱する(S 2)。次いで、Ar、N₂等の不活性ガスからなるパージガスを導入した(S 3 - 1)後、基板の表面近傍に、原料ガス導入系 1 4 からタンタル含有有機金属化合物からなる原料ガス(MOガス)を導入し、基板の表面にこの原料ガスを吸着させる(S 3 - 2)。その後、原料ガス導入系 1 4 のガスバルブ 1 4 2 を閉めて原料ガスの導入を停止し、真空排気系 1 7 によって原料ガスを排出する(S 3 - 3)。

【0041】

次いで、パージガスを止めて、パージガスの真空排気を行う(S 3 - 4)。

【0042】

パージガスの排気終了後、酸素原子含有ガス導入系 1 5 から微量の、好ましくは1 s c c m程度以下の酸素原子含有ガス(例えば、O₂)を成膜装置 1 内へ導入し(S 3 - 5)、基板上に吸着された原料ガスと反応させ、TaO_xN_y(R, R')_z化合物を生成せしめる(S 3 - 6)。この場合、1 s c c mを超えると、最終的に得られるバリア膜の抵抗値が所望の値とならない。また、この酸素原子含有ガスの下限は、特に制限はなく、上記化合物を生成できる量であればよい。上記化合物の生成後、酸素原子含有ガス導入系 1 5 のガスバルブ 1 5 2 を閉めて酸素原子含有ガスの導入を停止するとともに、パージガスを導入し(S 3 - 7)、残留酸素原子含有ガスをパージした後、パージガスの真空排気を行う(S 3 - 8)。

【0043】

上記真空排気を継続しつつ、成膜装置 1 内に反応ガス導入系 1 6 からラジカル生成装置 1 6 4 を介して反応ガスのラジカルを導入し(S 3 - 9)、反応ガスのラジカルと基板 1 2 の表面に吸着された上記生成物とを所定時間反応させ、この生成物を分解せしめる(S 3 - 10)。次いで、反応ガス導入系 1 6 のガスバルブ 1 6 2 を閉めて反応ガスの導入を停止し、真空排気系 1 7 によって反応ガスを排出する(S 3 - 11)。

【0044】

上記S 3 - 1からS 3 - 11までの工程を経て上記基板側密着層の上に原子層程度のごく薄い金属薄膜、すなわちバリア膜が形成される(S 4)。

【0045】

このバリア膜が所望の膜厚になるまで上記S 3 - 1からS 3 - 11までの工程を繰り返す(S 5)、所望の抵抗値を有するバリア膜としてタンタル窒化物膜を形成する。

【0046】

所望の膜厚を有するタンタル窒化物膜が形成された基板に対して、場合によっては、例えば、公知のスパッタ法に従って、Ar等のスパッタリングガスを用い、ターゲットに電圧を印加してプラズマを発生させ、ターゲットをスパッタリングして上記タンタル窒化物膜の表面に金属薄膜、すなわち配線膜側密着層(バリア膜側下地層)を形成させてもよい(S 6)。

【0047】

以上の工程を経て基板 1 2 上に積層膜が形成され、次いで、上記配線膜側密着層の上に、配線膜を形成する。図 2 のフロー図に基づくガスフローシーケンスを図 3 に示す。

【0048】

図 4 は、本発明のタンタル窒化物膜形成方法を実施するための別の成膜装置であり、図 1 の装置にさらにスパッタリングターゲットを設置してスパッタリングも同時に行えるようにした成膜装置である。図 1 と同じ構成要素には同じ符号を付け、その説明は省略する。

【0049】

真空チャンバ 1 1 の上方で、基板ホルダー 1 3 に対向する位置にターゲット 1 8 が設置されている。ターゲット 1 8 には、その表面をスパッタリングし、ターゲット構成物質の粒子を放出させるプラズマを発生させるための電圧印加装置 1 9 が接続されている。なお、ターゲット 1 8 は、上記原料ガスに含まれる金属の構成元素(Ta)を主成分とするもので構成されている。この電圧印加装置 1 9 は、直流電圧発生装置 1 9 1 と、ターゲット 1 8 に接続された電極 1 9 2 とから構成されている。この電圧印加装置は、直流電圧発生装

10

20

30

40

50

置 1 9 1 の代わりに、直流に交流を重畳させたものを有していてもよい。また、基板ホルダーに高周波発生装置が接続されていて、バイアスが印加できるような形でもよい。

【 0 0 5 0 】

真空チャンバ 1 1 には、上記原料ガス、酸素原子含有ガス及び反応ガスを導入する導入口が開口された位置とは別の位置に開口された導入口(図示せず)にスパッタリングガス導入系 2 0 が接続されている。このスパッタリングガスは、公知の不活性ガス、例えばアルゴンガス、キセノンガス等であればよい。このスパッタリングガス導入系 2 0 は、スパッタリングガスが充填されたガスボンベ 2 0 1 と、ガスバルブ 2 0 2 と、このバルブを介してスパッタリングガスの導入口に接続するガス導入管 2 0 3 と、図示されていないがマスフローコントローラとから構成されている。

10

【 0 0 5 1 】

ところで、原料ガスの導入口、酸素原子含有ガスの導入口及び反応ガスの導入口の位置に関しては、上記したように、基板 1 2 の表面で所定の反応を行って、所望のバリア膜を形成させるため、いずれのガスの導入口も基板ホルダー 1 3 の近傍に開口することが望ましい。一方、上記スパッタリングガスの導入口は、スパッタリングガスがターゲット 1 8 の表面をスパッタリングするプラズマの生成に利用されるものであるため、その導入口は、ターゲット 1 8 の近傍に開口することが望ましい。

【 0 0 5 2 】

上記原料ガス、酸素原子含有ガス及び反応ガスの導入によってターゲット 1 8 が汚染されることを防止するためには、原料ガス、酸素原子含有ガス及び反応ガスの導入口は、ターゲット 1 8 から離れた位置に開口することが望ましい。また、スパッタリングガスによって上記原料ガス、酸素原子含有ガス及び反応ガスがターゲット 1 8 側に拡散するのを阻止するためには、スパッタリングガスの導入口は、基板ホルダー 1 3 から離れた位置に開口するのが望ましい。従って、図 4 に示す通り、原料ガス、酸素原子含有ガス及び反応ガスの導入口を真空チャンバ 1 1 の側面であって基板 1 2 の表面の水平方向よりやや上方に開口し、スパッタリングガスの導入口を真空チャンバ 1 1 の側面であってターゲット 1 8 の表面の水平方向よりやや下方に開口すればよい。

20

【 0 0 5 3 】

また、上記原料ガス、酸素原子含有ガス及び反応ガスを真空排気系 1 7 から排気する際に、それらのガスがターゲット 1 8 方向に流れてターゲットを汚染しないように、上記排気口を基板ホルダー 1 3 近傍であってターゲット 1 8 から離れた位置に開口することが望ましい。従って、図 4 に示す通り、上記したように、排気口を真空チャンバ 1 1 の底面に開口すればよい。

30

【 0 0 5 4 】

上記の通り、図 4 の成膜装置は、同一の真空チャンバ 1 1 内で、スパッタリングによる成膜と、加熱された基板上での原料ガス、酸素原子含有ガス、反応ガスによる成膜とが可能になる。

【 0 0 5 5 】

図 5 は、図 4 に示す成膜装置を用いて積層膜を形成する際のプロセスの一実施の形態を説明するためのフロー図である。図 2 のフロー図と異なる点を主体に以下説明する。

40

【 0 0 5 6 】

公知の方法に従って基板 1 2 の表面の脱ガス等の前処理工程が終了した後、真空排気系 1 7 によって所定の圧力に真空排気された成膜装置 1 に基板 1 2 を搬入する(S 1)。

【 0 0 5 7 】

基板 1 2 を搬入した後、場合によっては、例えば、公知のスパッタ法に従って、スパッタリングガス導入系 2 0 から Ar 等のスパッタリングガスを導入して(S 2)、電圧印加装置 1 9 からターゲット 1 8 に電圧を印加してプラズマを発生させ(S 3)、ターゲット 1 8 をスパッタリングして基板 1 2 の表面に金属薄膜、すなわち基板側密着層(基板側下地層)を形成させてもよい(S 4)。

【 0 0 5 8 】

50

工程 S 4 の終了後、基板 1 2 をヒーター 1 3 2 で所定の温度に加熱し (S 5)、次いで、図 5 に示す S 6 - 1 から S 6 - 1 1 までの工程を、図 2 の工程 S 3 - 1 から S 3 - 1 1 までの工程と同様に実施して、上記基板側密着層の上に原子層程度のごく薄い金属薄膜、すなわちバリア膜であるタンタル窒化物膜を形成する (S 7)。このバリア膜が所望の膜厚になるまで上記 S 6 - 1 から S 6 - 1 1 までの工程を繰り返す (S 8)。図 5 のフロー図に基づくガスフローシーケンスは図 3 の場合と同様である。

【 0 0 5 9 】

なお、図 5 のフロー図には示さなかったが、上記バリア膜の形成に際し、バリア膜の付着力の強化や不純物の除去を行なう場合は、上記 S 6 - 1 から S 6 - 1 1 までの工程とスパッタリングガス導入系 2 0 によるスパッタリングガスの導入とを所望の膜厚になるまで交互に複数回繰り返すようにしてもよい。

【 0 0 6 0 】

次いで、上記 S 6 - 1 から S 6 - 1 1 までの工程が終了した後、又はこれらの工程を行っている間に、Ar 等の不活性ガスを導入して放電させ、原料ガスの構成成分であるタンタルを主構成成分とするターゲット 1 8 をスパッタリングし、基板 1 2 上に形成された薄膜中にスパッタリング粒子であるタンタル粒子を入射させるようにする。このように、スパッタリングによって、ターゲット 1 8 から基板 1 2 にタンタルを入射させることができるので、バリア膜中のタンタルの含有率をさらに増加せしめることができ、所望の低抵抗のタンタルリッチのタンタル窒化物膜を得ることができる。なお、原料ガスが有機タンタル化合物であるので、上記スパッタリングによって構成元素(タンタル)が基板 1 2 の表面に入射することにより、分解が促進されて C や N 等の不純物がバリア膜からはじき出されて、不純物の少ない低抵抗のバリア膜を得ることができる。

【 0 0 6 1 】

このスパッタリングは、タンタル粒子をタンタル窒化物膜中に打ち込んで、C や N をスパッタ除去し、この膜の改質を行うために行われるのであって、タンタル膜を積層するのではないので、タンタル膜が形成されない条件、すなわちタンタル粒子によるエッチングができる条件で行うことが必要である。そのため、例えば、DC パワーと RF パワーとを調整して、DC パワーが低く、かつ、RF パワーが高くなるようにする必要がある。例えば、DC パワーを 5 kW 以下に設定し、RF パワーを高く、例えば 400 ~ 800 W とすることで、タンタル膜が形成されない条件が達成できる。RF パワーは DC パワーに依存するので、DC パワーと RF パワーを適宜調整することにより、膜の改質程度を調整できる。また、スパッタリング温度は、通常のスputタリング温度でよく、例えばタンタル窒化物膜の形成温度と同一温度でよい。

【 0 0 6 2 】

上記したようにして所望の膜厚を有するバリア膜が形成された基板に対して、場合によっては、例えば、公知のスputタ法に従って、スパッタリングガス導入系 2 0 から Ar 等のスパッタリングガスを導入し (S 9)、電圧印加装置 1 9 からターゲット 1 8 に電圧を印加してプラズマを発生させ (S 10)、ターゲット 1 8 をスパッタリングして上記バリア膜の表面に金属薄膜、すなわち配線膜側密着層 (バリア膜側下地層) を形成させてもよい (S 11)。

【 0 0 6 3 】

以上の工程を経て基板 1 2 上に積層膜が形成され、次いで、上記配線膜側密着層の上に、配線膜を形成する。

【 0 0 6 4 】

なお、前述の通り、ターゲット汚染を防止するために、上記工程において、原料ガス、酸素原子含有ガス及び反応ガスの導入は、ターゲット 1 8 から離れた位置で行い、さらにスパッタリングガスによって上記原料ガス、酸素原子含有ガス及び反応ガスがターゲット 1 8 側に拡散するのを阻止するために、スパッタリングガスの導入は、基板ホルダー 1 3 から離れた位置で行うのが望ましい。

【 0 0 6 5 】

また、上記原料ガス、酸素原子含有ガス及び反応ガスを真空排気系 17 から排気する際に、これらのガスがターゲット 18 方向に流れてターゲットを汚染しないように、上記排気を基板ホルダー 13 近傍であってターゲット 18 から離れた位置で行うのが望ましい。

【0066】

図 6 は、図 1 及び 4 に示す成膜装置 1 を備えた複合型配線膜形成装置の構成図を模式的に示す。

【0067】

この複合型配線膜形成装置 100 は、前処理部 101 と成膜処理部 103 とこれらをつなぐ中継部 102 とから構成されている。いずれも、処理を行う前には、内部を真空雰囲気にしておく。

【0068】

まず、前処理部 101 では、搬入室 101a に配置された処理前基板を前処理部側搬出入口ポット 101b によって脱ガス室 101c に搬入する。この脱ガス室 101c で処理前基板を加熱し、表面の水分等を蒸発させて脱ガス処理を行う。次に、この脱ガス処理された基板を搬出入口ポット 101b によって還元処理室 101d に搬入する。この還元処理室 101d 内では、上記基板を加熱して水素ガス等の還元性ガスによって下層配線のメタル酸化物を除去するアニール処理を行う。

【0069】

アニール処理の終了後、搬出入口ポット 101b によって還元処理室 101d から上記基板を取り出し、中継部 102 に搬入する。搬入された基板は、中継部 102 で成膜処理部 103 の成膜処理部側搬出入口ポット 103a に受け渡される。

【0070】

受け渡された上記基板は、搬出入口ポット 103a によって成膜室 103b に搬入される。この成膜室 103b は、上記成膜装置 1 に相当する。成膜室 103b でバリア膜及び密着層が形成された積層膜は、搬出入口ポット 103a によって成膜室 103b から搬出され、配線膜室 103c に搬入される。ここで、上記バリア膜(バリア膜上に密着層が形成されている場合は、密着層)の上に配線膜が形成される。配線膜が形成された後、この基板を搬出入口ポット 103a によって配線膜室 103c から搬出室 103d に移動し、搬出する。

【0071】

以上の通り、上記バリア膜形成の前後の工程、すなわち、脱ガス工程と配線膜形成工程とを一連で行う上記複合型配線膜形成装置 100 の構成をとれば、作業効率が向上する。

【0072】

なお、上記複合型配線膜形成装置 100 の構成は、前処理部 101 に脱ガス室 101c と還元処理室 101d とを各々 1 室ずつ設け、成膜処理部 103 に成膜室 103b と配線膜室 103c とを各々 1 室ずつ設けたが、この構成に限定されるものではない。

【0073】

従って、例えば、前処理部 101 及び成膜処理部 103 の形状を多角形状にし、各々の面に上記脱ガス室 101c 及び還元処理室 101、並びに成膜室 103b 及び配線膜室 103c を複数個設ければ、さらに処理能力は向上する。

【実施例 1】

【0074】

本実施例では、図 1 に示す成膜装置 1 を用い、原料ガスとしてペンタジメチルアミノタンタル(MO)ガス、酸素原子含有ガスとして O_2 ガス及び反応ガスとして H_2 ガスを用い、図 2 に示すプロセスフロー図に従ってタンタル窒化物膜を形成した。

【0075】

公知の方法に従って、 SiO_2 絶縁膜を有する基板 12 の表面の脱ガス前処理工程を実施した後、真空排気系 17 によって $10^{-5} Pa$ 以下に真空排気された成膜装置 1 内に基板 12 を搬入した(S1)。この基板としては、特に制限はないが、例えば、通常のスパッタ法に従って、Ar スパッタリングガスを用い、Ta を主構成成分として有するターゲッ

10

20

30

40

50

トに電圧を印加してプラズマを発生させ、ターゲットをスパッタリングして表面に基板側密着層を形成させた基板を用いてもよい。

【0076】

成膜装置1内に基板12を搬入した後、この基板をヒーター132で250°に加熱した(S2)。次いで、Arパージガスを導入した後、基板の表面近傍に、原料ガス導入系14から上記原料ガスを5sccm、5秒間供給した(S3-1、S3-2)。基板12の表面に原料ガスを吸着させた後、原料ガス導入系14のガスバルブ142を閉めて原料ガスの導入を停止し、真空排気系17によって成膜装置1内を2秒間排気し、原料ガスを排出した(S3-3)。

【0077】

次いで、Arパージガスを止め、パージガスの真空排気を行った(S3-4)。

【0078】

この真空排気を継続しつつ、成膜装置1内に、酸素原子含有ガス導入系15から上記酸素原子含有ガスを1sccm、5秒間導入し(S3-5)、基板上に吸着された原料ガス(MOガス)と反応させて $TaO_xN_yR_z$ 化合物を生成せしめた(S3-6)。次いで、酸素原子含有ガスの導入を停止すると共に、Arパージガスを導入し(S3-7)、残留酸素原子含有ガスをパージした後、パージガスの真空排気を行った(S3-8)。

【0079】

上記真空排気を継続しつつ、反応ガス導入系16から H_2 ガスをラジカル生成装置164に流し、生成したラジカル(Hラジカル)を成膜装置1内へ導入し(S3-9)、このラジカルと、基板12の表面上の上記原料ガスと酸素原子含有ガスとの生成物とを所定時間反応させ、生成物を分解せしめた(S3-10)。

【0080】

上記反応終了後、反応ガス導入系16のガスバルブ162を閉めて反応ガスの導入を停止し、真空排気系17によって成膜装置1内を2秒間排気し、反応ガスを排出した(S3-11)。

【0081】

上記S3-1からS3-11までの工程を経て、上記基板側密着層の上に原子層程度のごく薄い金属薄膜、すなわちタンタルリッチのタンタル窒化物であるバリア膜が形成された(S4)。

【0082】

このバリア膜が所望の膜厚になるまで上記S3-1からS3-11までの工程を所定の回数繰り返した(S5)。かくして得られたバリア膜の組成は、 $Ta/N = 2.0$ であり、C含有量は1%以下であり、N含有量は33%であった。

【0083】

なお、比較のために、上記原料ガス(MOガス)と反応ガス(Hラジカル)とを用いた場合、及び上記原料ガスと酸素原子含有ガス(O_2)とを用いた場合について、上記方法に準じて成膜した。

【0084】

上記方法で得られたそれぞれの薄膜について、比抵抗($\mu \cdot cm$)を算出し、図7にプロットした。この比抵抗は、4探針プローブ法でシート抵抗(R_s)を測定し、SEMで膜厚(T)を測定して、式： $= R_s \cdot T$ に基づいて算出したものである。

【0085】

図7から明らかなように、原料ガス(MOガス)を酸素原子含有ガス(O_2 ガス)で変換(酸化)した後に反応ガス(Hラジカル)を流して成膜した場合には、MOガスとHラジカルとを用いて成膜した場合($8,000 \mu \cdot cm$)及びMOガスと O_2 ガスとを用いて成膜した場合($1,000,000 \mu \cdot cm$)よりも低い比抵抗($800 \mu \cdot cm$)が得られた。

【0086】

これは、MOガスとHラジカルとの成膜では反応で十分にR(アルキル基)、すなわちC

10

20

30

40

50

が除去できず、比抵抗が下がらないこと、また、MOガスと酸素原子含有ガスとの成膜では、Taが完全に酸化してしまい絶縁膜状になっていることを示すものと考えられる。

【0087】

一方、MOガスと酸素原子含有ガスとHラジカルとを用いた成膜では、まず酸素により原料ガスのTaとOとの結合が一部切断され、次いで高抵抗の酸化Ta系化合物におけるTaと酸素との結合がHラジカルで切断されて、酸素が除去されると共に、残っているR(アルキル基)が除去されることにより、C、Nの含有割合が減って形成された膜組成がTaリッチとなり、膜の比抵抗が下がったことを示しているものと考えられる。

【0088】

上記したようにして所望の膜厚を有するバリア膜が得られた基板に対し、場合によっては、例えば、公知の方法に従って、Arスパッタリングガスを用い、ターゲットに電圧を印加してプラズマを発生させ、ターゲットをスパッタリングして上記バリア膜の表面に金属薄膜、すなわち下地層としての配線膜側密着層を形成させてもよい(S6)。

【0089】

以上の工程を経て積層膜が形成された基板12上に、上記バリア膜側密着層を形成させた場合は、その上に、公知のプロセス条件に従ってCu配線膜を形成した。各膜同士の接着性は優れていることが確認された。

(比較例1)

【0090】

酸素原子含有ガス(O₂ガス)の導入量を1.5sccmとしたことを除いて、実施例1の成膜プロセスを繰り返した。得られた膜の比抵抗は、10⁻⁴μ・cmとなり、所望の比抵抗値が得られなかった。

【実施例2】

【0091】

本実施例では、図4に示す成膜装置1を用い、原料ガスとしてペンタジメチルアミノタantal(MO)のガス、酸素原子含有ガスとしてO₂ガス及び反応ガスとしてH₂ガスを用い、図5に示すプロセスフロー図に従ってタンタル窒化物膜を形成した。

【0092】

実施例1と同様にして、表面の脱ガス前処理工程を行った基板12を、真空排気系17によって10⁻⁵Pa以下に真空排気された成膜装置1内に搬入した(S1)。

【0093】

基板12を搬入した後、場合によっては、例えば、スパッタリングガス導入系20からスパッタリングガスとしてArを導入し(S2)、電圧印加装置19からTa含有ターゲット18に電圧を印加してプラズマを発生させ(S3)、ターゲット18をスパッタリングして基板12の表面に金属薄膜、すなわち基板側密着層を形成させてもよい(S4)。

【0094】

工程S4の終了後、基板12をヒーター132で250℃に加熱し(S5)、Arパージガスを流した後、基板の表面近傍に、原料ガス導入系14から上記原料ガスを、5sccm、5秒間供給した。

【0095】

図5に示す工程S6-1からS6-11までを、実施例1の工程S3-1からS3-11までと同様に実施して、上記基板側密着層の上に原子層程度のごく薄い金属薄膜を析出せしめ、Taリッチのタンタル窒化物膜であるバリア膜を形成した(S7)。

【0096】

このバリア膜が所望の膜厚になるまで上記S6-1からS6-11までの工程を所定の回数繰り返した(S8)。かくして得られたタンタル窒化物において、Ta/N組成比、C及びNの含有量、並びに得られた薄膜の比抵抗は、実施例1の場合と同じであった。

【0097】

なお、上記バリア膜の形成に際し、バリア膜の付着力の強化や不純物の除去を行なう場合は、上記S6-1からS6-11までの工程とスパッタリングガス導入系20によるス

10

20

30

40

50

スパッタリングガスの導入とを所望の膜厚になるまで交互に複数回繰り返すようにしてもよい。

【0098】

次いで、上記S6-1からS6-11までの工程が終了した後、又はこれらの工程を行っている間に、Arを導入して放電させ、タンタルを主構成成分とするターゲット18をスパッタリングし、基板12上に形成された薄膜中にスパッタリング粒子であるタンタル粒子を入射させるようにした。このスパッタリング条件は、DCパワー：5kW、RFパワー：600Wとした。また、スパッタリング温度は、250で行った。

【0099】

上記タンタル粒子を打ち込むスパッタリングにより、バリア膜中のタンタルの含有率をさらに増加せしめることができ、所望の低抵抗のタンタルリッチのタンタル窒化物膜を得ることができた。なお、タンタルが基板12の表面に入射することにより、分解が促進されてOやCやN等の不純物がバリア膜からはじき出されて、不純物の少ない低抵抗のバリア膜を得ることができた。かくして得られた薄膜は、 $Ta/N = 3.0$ 、C含有量：0.1%以下、N含有量：25%、及び得られた薄膜の比抵抗： $280 \mu \cdot cm$ であった。

【0100】

上記のようにして所望の膜厚の改質タンタル窒化物膜を形成した後、場合によっては、例えば、公知の方法に従って、スパッタリングガス導入系20からArスパッタリングガスを導入し(S9)、電圧印加装置19からターゲット18に電圧を印加してプラズマを発生させ(S10)、ターゲット18をスパッタリングして上記バリア膜の表面に金属薄膜、すなわち下地層としての配線膜側密着層を形成させてもよい(S11)。

【0101】

以上の工程を経て積層膜が形成された基板12上に、上記配線膜側密着層を形成させた場合は、その上に、公知のプロセス条件に従ってCu配線膜を形成した。各膜同士の接着性は優れていることが確認された。

【0102】

なお、前述の通り、ターゲット汚染を防止するために、上記工程において、原料ガス、酸素原子含有ガス、反応ガスの導入は、ターゲット18から離れた位置で行い、さらにスパッタリングガスによってこれらのガスがターゲット18側に拡散するのを阻止するために、スパッタリングガスの導入は、基板ホルダー13から離れた位置で行うのが望ましい。

【0103】

また、上記原料ガス、酸素原子含有ガス、反応ガスを真空排気系17から排気する際に、これらのガスがターゲット18方向に流れてターゲットを汚染しないように、上記排気を基板ホルダー13近傍であってターゲットから離れた位置で行うのが望ましい。

【実施例3】

【0104】

原料ガスとして、ペンタジメチルアミノタンタルの代わりにtert-アミルイミドトリス(ジメチルアミノ)タンタルを用いたこと以外は、実施例1に準じて成膜プロセスを実施したところ、Taリッチの低抵抗のタンタル窒化物膜が得られた。得られた膜において、 $Ta/N = 1.8$ 、C含有量：1%、N含有量：35.7%、及び得られた薄膜の比抵抗は $1000 \mu \cdot cm$ であった。

【実施例4】

【0105】

酸素原子含有ガスとして、 O_2 ガスの代わりにO、 O_3 、NO、 N_2O 、CO、又はCO₂を用いたこと、また、Hラジカルを生成する反応ガスとして、NH₃を用いたこと以外は、実施例1に準じて成膜プロセスを実施したところ、実施例1と同様な結果が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0106】

10

20

30

40

50

本発明によれば、C、N含有量が低く、Ta/N組成比が高く、Cu膜との密着性が確保されるバリア膜として有用な低抵抗のタンタル窒化物膜を形成することができる。そのため、本発明は、半導体デバイス分野の薄膜形成プロセスに適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0107】

【図1】本発明の成膜方法を実施するための成膜装置の一例を模式的に示す構成図。

【図2】図1の装置を用いて薄膜を形成するプロセスを説明するためのフロー図。

【図3】図2のフロー図に基づくガスフローシーケンス図。

【図4】本発明の成膜方法を実施するための成膜装置の別の例を模式的に示す構成図。

【図5】図4の装置を用いて薄膜を形成するプロセスを説明するためのフロー図。

【図6】本発明の成膜方法を実施するための成膜装置を組み込んだ複合型配線膜形成装置の模式的構成図。

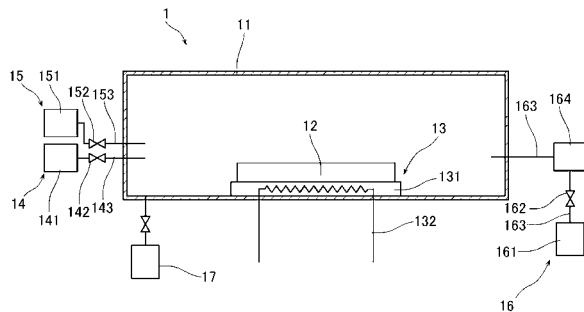
【図7】実施例1で得られた各薄膜の比抵抗 ($\mu \cdot \text{cm}$)をそれぞれ示すグラフ。

【符号の説明】

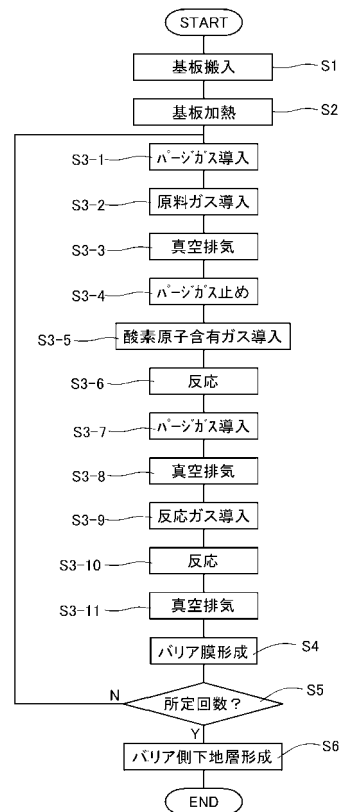
【0108】

1	成膜装置	11	真空チャンバ
12	基板	13	基板ホルダー
14	原料ガス導入系	15	酸素原子含有ガス導入系
16	反応ガス導入系	17	真空排気系
18	ターゲット	19	電圧印加装置
20	スパッタリングガス導入系	121	基板側密着層
122	バリア膜	123	配線膜側密着層

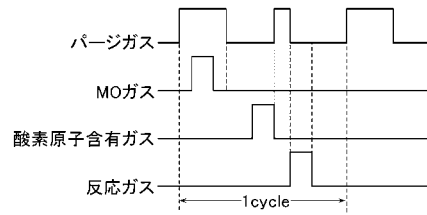
【図1】



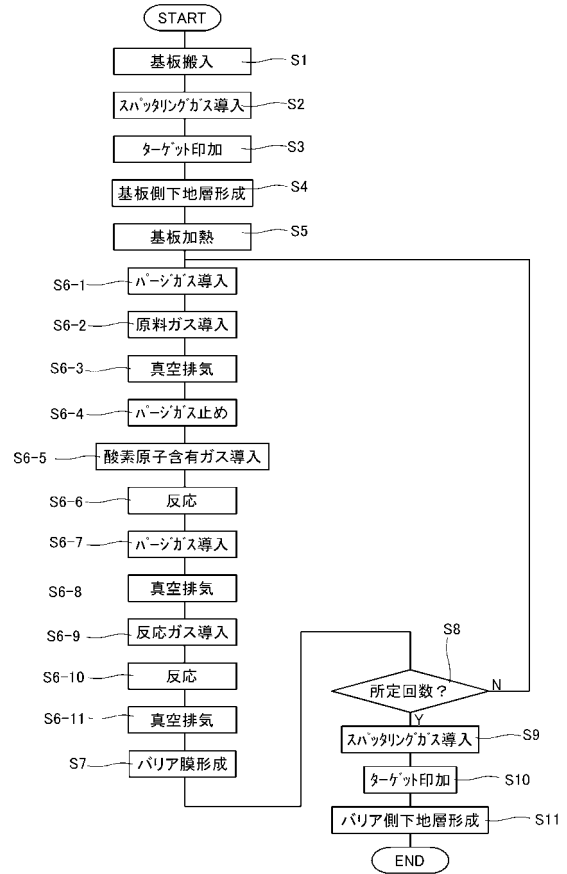
【図2】



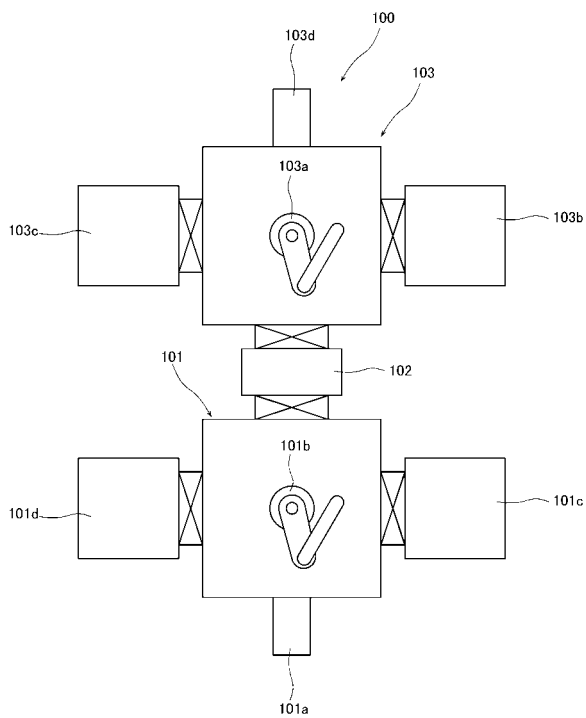
【図 3】



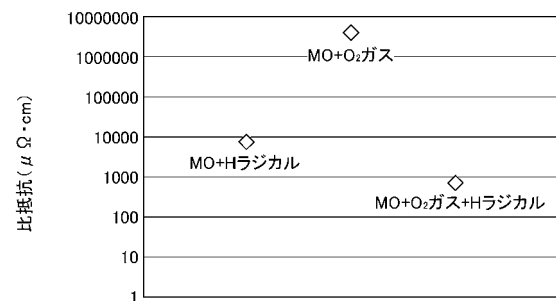
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H 0 1 L 21/3205 (2006.01)

(72)発明者 牛川 治憲

静岡県裾野市須山 1 2 2 0 - 1 4 株式会社アルバック 富士裾野工場内

(72)発明者 近藤 智保

静岡県裾野市須山 1 2 2 0 - 1 4 株式会社アルバック 富士裾野工場内

(72)発明者 中村 久三

神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 株式会社アルバック内

審査官 若土 雅之

(56)参考文献 特開平 1 0 - 1 3 5 1 5 5 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 3 4 2 7 3 2 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 2 0 3 5 6 9 (J P , A)

K.-N. Cho et al. , Remote plasma-assisted metal organic chemical vapor deposition of tantalum nitride thin films with different radicals , Jpn. J. Appl. Phys. , 日本 , Publication Board, Japanese Journal of Applied Physics , 1 9 9 8 年 1 2 月 , Vol. 37 , pp. 6502-6505

S. G. Park et al. , Stability of plasma posttreated TiN films prepared by alternating cyclic pulses of tetrakis-dimethylamido-titanium and ammonia , Jpn. J. Appl. Phys. , 日本 , The Japan Society of Applied Physics , 2 0 0 4 年 1 月 1 3 日 , Vol. 43 , No. 1 , pp. 303-304

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 3 C 1 6 / 0 0 - 1 6 / 5 6

C 2 3 C 1 4 / 0 0 - 1 4 / 5 8

H 0 1 L 2 1 / 2 0 5

H 0 1 L 2 1 / 2 8

H 0 1 L 2 1 / 2 8 5

H 0 1 L 2 1 / 3 1 - 2 1 / 3 2

H 0 1 L 2 1 / 3 2 0 5

H 0 1 L 2 1 / 3 6 5

H 0 1 L 2 3 / 5 2

H 0 1 L 2 1 / 4 7 - 2 1 / 4 7 5

H 0 1 L 2 1 / 4 6 9

H 0 1 L 2 1 / 8 6

J S T P l u s (J D r e a m I I)

J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I)