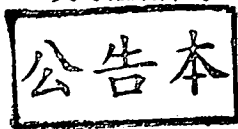


(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

760828



發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95106845

※申請日期：95 年 03 月 01 日

※IPC 分類：H01L 21/88, 21/325, 21/48

一、發明名稱：

C3C16/14, 14/44 (2006.01)

(中) 鉬氮化物膜之形成方法

(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 愛發科股份有限公司

(英) ULVAC, INC.

代表人：(中) 1. 中村久三

(英) 1. NAKAMURA, KYUZO

地 址：(中) 日本國神奈川縣茅崎市萩園二五〇〇

(英) 2500, Hagisono, Chigasaki-shi, Kanagawa-ken, 253-8543,
Japan

國籍：(中英) 日本

JAPAN

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓 名：(中) 五戶成史

(英) GONOHE, NARISHI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 豐田聰

(英) TOYODA, SATORU

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 牛川治憲

(英) USHIKAWA, HARUNORI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 近藤智保

(英) KONDO, TOMOYASU

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

5. 姓 名：(中) 中村久三
(英) NAKAMURA, KYUZO

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2005/03/03 ; 2005-059082 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：鉭氮化物膜之形成方法

〔課題〕提供 C、N 含有量低，Ta/N 組成比高，做為確保和 Cu 膜密著性的障壁膜是有用的低阻抗之鉭氮化物膜之形成方法。

〔解決手段〕在真空腔室內，導入在 Ta 元素的周圍配位了 $N = (R, R')$ (R 及 R' 係表示碳原子數 1~6 個的烷基，其各自可為相同的基也可為互異的基) 而成之配位化合物所成之原料氣體而令其被吸附在基板上後，導入 NH_3 氣體，然後導入反應氣體之活性化的 H 自由基以將鍵結在 N 上的 R (R') 基切斷去除，形成富含 Ta 之鉭氮化物膜。又，將鉭粒子藉由濺鍍法打入至所得的膜中，使其更富含 Ta。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(2)圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於鉬氮化物膜之形成方法，尤其是有關於，依照 ALD 法（Atomic Layer Deposition：原子層蒸著法）來形成對於做為配線膜用之障壁膜為有用的鉬氮化物膜的形成方法。

【先前技術】

近年來，半導體領域的薄膜製造技術中對於微細加工的要求日益加速，其也伴隨著各種問題的發生。

以半導體裝置中的薄膜配線加工為例，做為配線材料，基於阻抗率小等理由，銅的使用已為主流化。可是，由於銅具有難以蝕刻、且容易往基底層之絕緣膜中擴散之性質，因此會產生裝置信賴性降低這類問題。

為了解決此問題，先前是藉由，在多層配線構造中的多層間連接孔的內壁表面，以 CVD 法等形成金屬薄膜（亦即導電性的障壁膜），然後在其上形成銅薄膜而做為配線層，以使得銅薄膜和基底層的矽氧化膜等絕緣膜不會直接接觸，防止銅的擴散。

此時，伴隨上記多層配線化或圖案微細化，長寬比高的微細接觸孔或配線溝等，是被要求以薄的障壁膜，階梯覆蓋性（step coverage）良好地嵌埋。

於是，例如，令搬入至真空槽內之基板升溫至所定溫度後，導入含氮氣體和含高熔點金屬化合物氣體中的一

(2)

方之氣體而令其被吸附在基板上後，將其中一方之氣體予以真空排氣，然後將另一方之氣體導入令其在基板上反應後，將該另一方氣體予以真空排氣，藉由反覆進行上述工程，以在基板上以原子層單位程度來層積金屬氮化物薄膜的 ALD 法，使用該法就可形成所望膜厚的障壁膜（例如，參照專利文獻 1）。

又，使用 ALD 法等，令 Ta、TiN、Ta₂N 等之材料層堆積以形成障壁膜，也已是公知（例如參照專利文獻 2）。

上記 ALD 法，在利用前驅物間之化學反應這點上，和 CVD 法類似。可是，相對於通常的 CVD 法中是利用氣體狀態之前驅物彼此接觸而引發反應的現象，在 ALD 法中則是利用兩前驅物間的表面反應，這點是不同的。亦即，若藉由 ALD 法，則是在一種類的前驅物（例如原料氣體）是被基板表面吸附的狀態下，供給別種前驅物（例如反應氣體），藉此而使二前驅物在基板表面彼此接觸而反應，形成所望的金屬膜。此時，最初被吸附在基板表面之前驅物和後來供給之前驅物之間的反應，會在基板表面以非常快的速度發生。做為前驅物，係可使用固體、液體、氣體狀態之任一種，原料氣體則乘載於 N₂、Ar 等這類載氣（carrier gas）中而供給。該 ALD 法係如上述般地將原料氣體的吸附工程，和已吸附之原料氣體與反應氣體的反應工程加以交互反覆進行，而以原子層單位形成薄膜之方法；由於吸附、反應係都是在表面運動領域進行，因此具有非常優量的階梯覆蓋性，又，因為是個別供給原料

(3)

氣體和反應氣體而促其發生反應因此可提高膜密度等，基於這些理由，近年來正受到矚目。

依照上記 ALD 法而進行薄膜形成之先前的原子層蒸著裝置（ALD 裝置），係由設有真空排氣手段之成膜裝置所成，在裝置內，除了設置了具有加熱手段之基板載置台，同時還對向於基板載置台而將氣體導入手段配置在成膜裝置的頂棚部。做為該 ALD 裝置，例如公知係構成爲：將所定之原料氣體和反應氣體透過氣體導入手段而賦予時間差而導入至裝置內，反覆進行原料氣體之吸附工程、和一邊以電漿輔助一邊促使其和反應氣體發生反應之反應工程，以獲得所定膜厚之薄膜之裝置（例如，參照專利文獻 3）。

〔專利文獻 1〕日本特開平 11-54459 號公報（申請項 1 等）

〔專利文獻 2〕日本特開 2004-6856 號公報（申請專利範圍等）

〔專利文獻 3〕日本特開 2003-318174 號公報（申請專利範圍等）。

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

上記先前技術的情況中，當作爲原料氣體是使用含鉬之有機金屬化合物氣體時，所得之鉬氮化物膜中的 C、N 之含量較高，又，Ta/N 組成比係較低。因此，要一邊確

(4)

保和 Cu 配線膜之密著性，同時又要形成做為障壁膜為有用之低阻抗的鉭氮化物 (Ta₂N₃) 膜是有困難，具有如此問題。為了解決此問題，必須要開發能夠將原料氣體中之烷基等有機基切斷去除而減少 C 含有量，且，能夠切斷 Ta 和 N 之鍵結而提高 Ta/N 組成比的成膜製程。

於是，本發明之課題係為解決上記先前技術之問題點，提供一種 C、N 含有量低，Ta/N 組成比高，又，做為確保和配線膜（例如，Cu 配線膜）之密著性的障壁膜是有用的低阻抗鉭氮化物膜的形成方法。

[用以解決課題之手段]

本發明之鉭氮化物膜之形成方法，其特徵係在真空腔室內，導入在鉭元素 (Ta) 的周圍配位了 $N = (R, R')$ (R 及 R' 係表示碳原子數 1~6 個的烷基，其各自可為相同的基也可為互異的基) 而成之配位化合物所成之原料氣體、NH₃ 氣體或 NH_x 自由基、及從含 H 原子氣體所生成出來之 H 自由基而令其在基板上反應，將配位化合物中的 N 上所鍵結之 R(R') 基切斷去除，同時，切斷 Ta-N 鍵結，形成富含鉭之鉭氮化物膜。

上記配位化合物中的碳原子數若超過 6，則會有膜中殘存過多碳的問題。

前記鉭氮化物膜之形成方法中，亦可為，在真空腔室內導入原料氣體及 NH₃ 氣體或 NH_x 自由基，在基板上將原料化合物還原而形成由還原化合物所成之一原子層或數原

(5)

子層的表面吸附膜，將配位化合物中的 N 上所鍵結之 R(R')基作部份切斷去除，然後導入由含 H 原子氣體所生成之 H 自由基以切斷前記還原化合物之 Ta-N 鍵結，且，將剩下的鍵結在 N 上之 R(R')基切斷去除，形成富含鉬之鉬氮化物膜。此時，亦可為，在真空腔室內先導入原料氣體令其被吸附在基板上後再導入 NH₃ 氣體或 NH_x 自由基，令其和已被吸附之原料氣體發生反應；或著同時導入原料氣體和 NH₃ 氣體或 NH_x 自由基而令其在基板上反應，以在基板上將原料化合物還原而形成由還原化合物所成之一原子層或數原子層的表面吸附膜。又，前記鉬氮化物膜之形成方法中，亦可為在真空腔室內先導入原料氣體而令被吸附在基板上，然後導入由含 H 原子氣體所生成之 H 自由基而和已被吸附之原料氣體發生反應；或者先導入由含 H 原子氣體所生成之 H 自由基而令被吸附在基板上，然後導入原料氣體而和已被吸附之 H 自由基發生反應，其後導入 NH₃ 氣體或 NH_x 自由基；或可為，在真空腔室內先導入原料氣體而令被吸附在基板上後，再同時導入 NH₃ 氣體或 NH_x 自由基和由含 H 原子氣體所生成之 H 自由基，令其和已被吸附之原料氣體發生反應。

若依據前記構成，則所得之膜中的 C、N 含有量會減少，Ta/N 組成比會增大，又，可形成做為確保和 Cu 膜之密著性的 Cu 配線障壁膜是有用的富含鉬之低阻抗鉬氮化物膜。

前記原料氣體是從五二甲胺鉬 (PDMAT)、三級戊醯

(6)

亞胺三(二甲醯胺)鉭(TAIMATA)、五二乙胺鉭(PEMAT)、三級丙醯亞胺三(二甲醯胺)鉭(TBTDET)、三級丙醯亞胺三(甲乙醯胺)鉭(TBTEMT)、 $\text{Ta}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3(\text{NCH}_3\text{CH}_2)_2(\text{DEMAT})$ 、 TaX_5 (X: 從氯、溴及碘中選出之鹵素原子)中所選出之至少一種配位化合物之氣體，較為理想。

前記 NH_x 自由基係為 NH 、 NH_2 、 NH_3 ，較為理想。

前記含 H 原子氣體是從 H_2 、 NH_3 、 SiH_4 中選出至少一種之氣體，較為理想。

若依據前記鉭氮化物膜之形成方法，則可獲得膜中的鉭和氮的組成比是滿足 $\text{Ta}/\text{N} \geq 2.0$ 之低阻抗薄膜。

本發明之鉭氮化物膜之形成方法，其又一特徵為，藉由上記形成方法形成了鉭氮化物膜後，對所得到之鉭氮化物膜中，藉由使用以鉭為主構成成份之靶材的濺鍍，射入鉭粒子。

可為將上記鉭氮化物之形成方法反覆進行複數次後，對所得到之鉭氮化物膜中，藉由使用以鉭為主構成成份之靶材的濺鍍，射入鉭粒子；又，亦可為，將上記方法，和，對所得到之鉭氮化物膜中，藉由使用以鉭為主構成成份之靶材的濺鍍，射入鉭粒子之工程，交互反覆進行複數次。藉由反覆進行濺鍍工程，可提升所得之障壁膜的附著力，且可去除碳等雜質。甚至，亦可在實施上記形成方法之期間，在任意之工程（例如吸附工程、反應工程）中，實施藉由使用以鉭為主構成成份之靶材的濺鍍，射入鉭粒

(7)

子之工程。

前記濺鍍是調整 DC 功率和 RF 功率，使得 DC 功率為低且 RF 功率為高而進行，較為理想。

〔發明效果〕

若依據本發明，則可達到具有低 C、N 含有量、且高本發明 Ta/N 組成比，做為確保了和配線膜（例如 Cu 配線膜）之密著性的障壁膜是有用的低阻抗之鉭氮化物膜的效果。

【實施方式】

若依據本發明，則具有低 C、N 含有量、高 Ta/N 組成比之低阻抗的鉭氮化物膜，係在真空腔室內的由上記含鉭配位化合物所成之原料氣體和 NH₃ 氣體的反應而在基板上生成具有 Ta-N-NH_x 之鍵結的還原化合物，令該生成物和從含 H 原子化合物所生成之 H 自由基發生反應，而獲得之。

原料氣體、NH₃ 氣體等、含 H 原子氣體，係可直接導入上記腔室，也可和 N₂ 氣或 Ar 氣等惰性氣體一同導入。關於這些反應體的量，NH₃ 氣體，係使用對原料氣體而言，例如，對原料氣體 5sccm 而為 100～1000sccm 程度之流量，又，含 H 原子化合物氣體係使用例如，對原料氣體 5sccm 而為 100～1000sccm（H₂ 換算）之流量，較為理想。

(8)

上記二反應的溫度，係只要能發生反應的溫度即可，例如，原料氣體和 NH_3 氣體的還原反應時，一般係為 300°C 以下，理想為 $150\sim 300^\circ\text{C}$ ；又，該反應生成物和 H 自由基的反應時，一般係為 300°C 以下，理想為 $150\sim 300^\circ\text{C}$ 。此時，若在 20°C 以下的溫度進行原料氣體之吸附，則其吸附量會增加，其結果為，鉬氮化物的成膜速率可被提升。又，真空腔室內的暫時壓力當為最初之還原反應時為 $1\sim 100\text{Pa}$ ，其後的成膜反應時為 $1\sim 100\text{Pa}$ ，較為理想。

配位化合物，係如上述，是在鉬元素 (Ta) 的周圍，配位了 $\text{N} = (\text{R}, \text{R}')$ (R 及 R' 係表示碳原子數 $1\sim 6$ 個的烷基，其各自可為相同的基也可為互異的基) 而成者。該烷基係可為例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基，無論直鏈或分岔者皆可。該配位化合物，通常，係在 Ta 的周圍，配位了 4 至 5 個 $\text{N} - (\text{R}, \text{R}')$ 而成之化合物。

上記本發明之方法，係於真空腔室內，例如，係可為令原料氣體被吸附在基板上後，導入 NH_3 氣體而進行還原反應而生成具有 $\text{Ta}-\text{N}-\text{NH}_x$ 鍵結的還原化合物，然後導入由含氫原子化合物所生成之 H 自由基以形成鉬氮化物膜，其後將該製程反覆進行所望次數；亦可為將該吸附及還原反應反覆進行所望次數後，導入 H 自由基而形成鉬氮化物膜，其後將該製程反覆進行所望次數；或者亦可為同時導入原料氣體和 NH_3 氣體或 NH_x 自由基而在基板上進行還原反應後，導入 H 自由基而形成鉬氮化物膜，其後將該製程反覆進行所望次數；又或者亦可為令原料化合物被吸附

(9)

後，再同時導入 NH_3 氣體或 NH_x 自由基和 H 自由基，重複該製程而形成鉬氮化物膜。

本發明之鉬氮化物之形成方法，係只要是能實施所謂 ALD 法的成膜裝置，都可毫無特別限制地加以實施。例如，只要是如圖 1 所示的用來使真空腔室內之基板上形成薄膜的成膜裝置，且具備了將含有薄膜構成元素之鉬的原料氣體予以導入之原料氣體導入系、導入 NH_3 氣體或 NH_x 自由基的導入系、導入反應氣體的反應氣體導入系之成膜裝置即可。又，即使是其變形之圖 3 所示的成膜裝置，也可使用。上記 NH_x 自由基導入系及反應氣體導入系中，理想係具備用來生成自由基的自由基生成裝置；自由基生成方法則可為所謂的電漿方式也可為觸媒方式。

順便一提，在本發明之鉬氮化物形成方法中，在該障壁膜形成前，需要進行將基板表面所吸附之氣體等雜質予以去除之公知的脫氣處理，又，在該基板上形成了障壁膜後，最終會形成例如由 Cu 所成之配線膜。因此，若將該成膜裝置，構成爲透過可真空排氣之搬送室而至少連接著脫氣室及配線膜形成室，基板是可藉由搬送用機器人從搬送室往成膜裝置和脫氣室和配線膜形成室之間搬送的複合型配線膜形成裝置，則從前處理至配線膜形成止的一連串工程，都可用該裝置來實施。

以下，做爲上記成膜裝置，使用圖 1 及 4 所示之裝置來實施本發明方法時的一實施形態，依照圖 2 及 5 所示的流程圖來說明。

(10)

圖 1 中，成膜裝置 1 的真空腔室 11 的下方，設有載置基板 12 的基板保持器 13。基板保持器 13，係由：載置基板 12 的平台 131、用來加熱被載置於該平台上之基板 12 的加熱器 132 所構成。

真空腔室 11 中，係在開口於其腔室側壁之導入口（未圖示）連接有原料氣體導入系 14，又，在其他導入口連接有 NH_3 氣體或 NH_x 自由基導入系 15。圖 1 中雖然將氣體導入系 14 及 15，以模式性地同樣從側面縱向並排連接的方式來圖示，但亦可橫向並排，只要是能達成所望目的即可，其連接位置並無限制。該原料氣體，係在化學構造中含有要形成在基板 12 上之障壁膜之原料金屬的構成元素（Ta）的有機金屬化合物之氣體。該原料氣體導入系 14，係由充填有原料氣體之氣瓶 141、氣閥 142、隔著該氣閥而連接至原料氣體導入口的氣體導入管 143 所構成；雖未圖示，但是能夠以質流控制器來控制流量。又， NH_3 氣體或 NH_x 自由基導入系 15 也同樣地，是由氣瓶 151、氣閥 152、氣體導入管 153、質流控制器（未圖示）、自由基生成裝置（未圖示）所構成。

關於原料氣體導入系 14，雖然可如上記般地使用充填原料氣體之氣瓶，但除此以外，亦可為將上記有機金屬化合物收容在被加熱保溫的容器內，將做為緩衝氣體的 Ar 等惰性氣體，透過質流控制器而供給至容器內以使原料昇華，將原料氣體連同緩衝氣體一併導入至成膜裝置內；也可為，將透過氣化器等而被氣化之原料氣體導入至成膜裝

(11)

置內。

又，真空腔室 11 上，在有別於導入原料氣體或 NH_3 氣體或 NH_x 自由基之導入口所被開口之位置的其他位置處所開口而成的導入口（未圖示），連接著反應氣體導入系 16。該反應氣體，係用來和原料氣體與 NH_3 氣體或 NH_x 自由基之反應生成物發生反應，以促使化學構造中含鈮之金屬薄膜（TaN）析出之氣體，例如氫氣、氮氣等。該反應氣體導入系 16，係和原料氣體導入系 14 及 NH_3 氣體或 NH_x 自由基導入系 15 的情況相同，只要能達成所望目的即可，其連接位置沒有限制，例如，亦可和氣體導入系 14 及 15 位於相同側面而連接。

該反應氣體導入系 16，係由：充填有反應氣體之氣瓶 161、氣閥 162、隔著該氣閥而連接至反應氣體導入口的氣體導入管 163、介於氣閥 162 和反應氣體導入口之間而存在的自由基生成裝置 164 所構成；雖然未圖示，但亦連接有質流控制器。將氣閥 162 開放，反應氣體便從氣瓶 161 通過氣體導入管 163 而供給至自由基生成裝置 164 內，在該自由基生成裝置 164 內生成自由基。該自由基係被導入至真空腔室 11 的內部。

順便一提，原料氣體之導入口和 NH_3 氣體或 NH_x 自由基之導入口和反應氣體之導入口的位置關係，係除了要能使原料氣體和 NH_3 氣體或 NH_x 自由基在基板 12 的表面發生反應，同時還要能使所得之生成物和反應氣體發生反應而形成所望之障壁膜，因此任一氣體的導入口皆是開口在

(12)

基板保持器 13 的附近，較為理想。因此，如圖 1 所示，例如，只要將原料氣體、 NH_3 氣體或 NH_x 自由基及反應氣體之導入口，開口在真空腔室 11 的側面且為基板 12 之表面水平方向略為上方處即可。又，氣體導入系 14、15、16，係亦可連接成使得個別氣體從晶圓的上部部份導入。

甚至，真空腔室 11 上，還可開口著有別於上記各氣體導入口之用來連接真空排氣系 17 的排氣口（未圖示）。在將上記原料氣體、 NH_3 氣體或 NH_x 自由基及反應氣體，從真空排氣系 17 進行排氣之際，為了儘可能地避免這些氣體流向真空腔室的頂棚方向而污染壁面，又，為了儘可能地使排氣完全，理想是將上記排氣口，開口在基板保持器 13 附近。因此，如圖 1 所示，只要將排氣口開口在真空腔室 11 的底面即可。

以下將以用來說明使用圖 1 所示之成膜裝置 1 來形成鉬氮化物膜之製程的一實施形態之流程圖的圖 2，進行說明。

在基板 12 表面之脫氣等前處理工程結束後，將該基板 12 搬入至藉由真空排氣系 17 真空排氣成公知之壓力下的成膜裝置 1 內（S1）。該基板上隨著情況不同，亦可將公知的基底密著層設在絕緣層上。例如，亦可使用通常的 Ar 等濺鍍氣體，向靶材施加電壓而產生電漿，濺射靶材而在基板的表面形成基板側密著層作為金屬薄膜而成之基板。

被真空排氣成所定的壓力，理想為 10^{-5}Pa 以下之成膜

(13)

裝置 1 內搬入上記基板 12 後，將該基板以加熱器 132 加熱至所定的溫度，例如 300°C 以下 (S2)。其次，將 Ar 氣體、 N_2 氣體等惰性氣體所成之沖洗氣體導入 (S3-1) 後，在基板的表面附近，從原料氣體導入系 14 導入含鉬有機金屬化合物所成之原料氣體，令該原料氣體被基板的表面吸附 (S3-2)。其後，關閉原料氣體導入系 14 的氣閥 142 而停止原料氣體的導入，藉由真空排氣系 17 將原料氣體排出 (S3-3)。

其次，停止沖洗氣體，進行沖洗氣體的真空排氣 (S3-4)。

原料氣體排氣結束後，從 NH_3 氣體或 NH_x 自由基導入系 15，向成膜裝置 1 內導入例如 $100 \sim 1000\text{sccm}$ 程度之 NH_3 氣體或 NH_x 自由基 (例如 NH_3 氣體) (S3-5)，令其和基板上吸附之原料氣體發生反應，而生成具有 Ta-N- NH_x 鍵結的化合物 (S3-6)。此時，若超過 1000sccm ，則最終所得之障壁膜的阻抗值無法成為所望之值。又，若未滿 100sccm 則膜中的碳會殘存，無法降低阻抗值。上記還原化合物生成後，關閉 NH_3 氣體或 NH_x 自由基導入系 15 之氣閥 152 而停止氣體或自由基之導入，藉由真空排氣系 17 而將氣體排出 (S3-7)。

一面繼續上記真空排氣，一面向成膜裝置 1 內從反應氣體導入系 16 隔著自由基生成裝置 164 而導入反應氣體之自由基 (S3-8)，令反應氣體之 H 自由基和基板 12 表面所吸附之上記生成物進行所定時間的反應，以使該生成

(14)

物分解 (S3-9)。然後，關閉反應氣體導入系 16 的氣閥 162 而停止反應氣體的導入，藉由真空排氣系 17 將反應氣體排出 (S3-10)。

經過上記 S3-1 至 S3-10 的工程，在上記基板側密著層之上，形成原子層程度之極薄的金屬薄膜，亦即障壁膜 (S4)。

反覆進行上記 S3-1 至 S3-10 之工程所定次數直到該障壁膜變成所望膜厚為止 (S5)，形成鉬氮化物膜以作為具有所望阻抗值之障壁膜。

對於已形成好具有所望膜厚之鉬氮化物膜的基板，隨著情況不同，例如，亦可依照公知的濺鍍法，使用 Ar 等濺鍍氣體，對靶材施加電壓而產生電漿，濺射靶材而在上記鉬氮化物膜之表面上，形成金屬薄膜、亦即配線膜側密著層 (障壁膜側基底層) (S6)。

經過以上工程而在基板 12 形成層積膜，然後，在上記配線膜側密著層之上，形成配線膜。基於圖 2 的流程圖的氣體流動序列，示於圖 3。

圖 4 係為用來實施本發明之鉬氮化物膜形成方法的別種成膜裝置，圖 1 的裝置中還設置了濺鍍靶而為也可同時進行濺鍍的成膜裝置。和圖 1 相同之構成要素係標示相同符號，省略其說明。

在真空腔室 11 的上方，對向於基板保持器 13 的位置處設置了靶材 18。靶材 18 上係連接著，將其表面予以濺射，使其放出靶材構成物質之粒子的電漿產生用之電壓施

(15)

加裝置 19。此外，靶材 18，係構成爲以上記原料氣體中所含之金屬之構成元素（Ta）爲主成份。該電壓施加裝置 19，係由直流電壓發生裝置 191，和連接靶材 18 之電極 192 所構成。該電壓施加裝置，係亦可在直流上重疊交流。又，亦可在基板保持器上連接高頻發生裝置，而成爲可施加偏壓的形態。

真空腔室 11 上，在有別於導入上記原料氣體、 NH_3 氣體或 NH_x 自由基及反應氣體之導入口所被開口之位置的其他位置處所開口而成的導入口（未圖示），連接著濺鍍氣體導入系 20。該濺鍍氣體，係只要爲公知的惰性氣體，例如氬氣、氦氣等即可。該濺鍍氣體導入系 20，係由充填有濺鍍氣體之氣瓶 201、氣閥 202、隔著該氣閥而連接至濺鍍氣體導入口的氣體導入管 203、和未圖示之質流控制器所構成。

順便一提，關於原料氣體之導入口、 NH_3 氣體或 NH_x 自由基導入口及反應氣體之導入口的位置，係如上記，爲了在基板 12 的表面進行所定之反應而形成所望之障壁膜，因此任一氣體的導入口皆是開口在基板保持器 13 的附近，較爲理想。另一方面，上記濺鍍氣體之導入口，係爲了被利用在生成使濺鍍氣體濺射靶材 18 之表面的電漿，因此該導入口，係開口在靶材 18 的附近，較爲理想。

爲了防止因上記原料氣體、 NH_3 氣體或 NH_x 自由基及反應氣體之導入而導致靶材 18 被污染，原料氣體、 NH_3

(16)

氣體或 NH_x 自由基及反應氣體之導入口，係開口在遠離靶材 18 之位置，較為理想。又，為了阻止因為濺鍍氣體導致上記原料氣體、 NH_3 氣體或 NH_x 自由基及反應氣體往靶材 18 側擴散，濺鍍氣體的導入口，係開口在遠離基板保持器 13 之位置，較為理想。因此，如圖 4 所示，只要將原料氣體、 NH_3 氣體或 NH_x 自由基及反應氣體之導入口，開口在真空腔室 11 的側面且為基板 12 之表面水平方向略為上方處；將濺鍍氣體之導入口，開口在真空腔室 11 之側面且為靶材 18 之表面水平方向略為下方處即可。

又，在將上記原料氣體、 NH_3 氣體或 NH_x 自由基及反應氣體，從真空排氣系 17 進行排氣之際，為了使這些氣體不會往靶材 18 方向流動而污染靶材，理想係將上記排氣口開口在基板保持器 13 附近且遠離靶材 18 之位置。因此，如圖 4 所示，如上記，只要將排氣口開口在真空腔室 11 的底面即可。

如上記，圖 4 的成膜裝置，係可在同一真空腔室 11 內，進行濺鍍所致之成膜，和在已加熱之基板上的原料氣體、 NH_3 氣體或 NH_x 自由基、反應氣體所致之成膜。

圖 5 係用來說明使用圖 4 所示之成膜裝置來形成層積膜之際的製程的一實施形態之流程圖。以和圖 2 之流程圖的不同點為主體來作以下說明。

依照公知的方法而在基板 12 表面之脫氣等前處理工程結束後，將基板 12 搬入至藉由真空排氣系 17 真空排氣成所定壓力的成膜裝置 1 內 (S1)。

(17)

基板 12 搬入後，隨著情況不同，例如，亦可依照公知的濺鍍法，從濺鍍氣體導入系 20 導入 Ar 等濺鍍氣體 (S2)，從電壓施加裝置 19 向靶材 18 施加電壓而產生電漿 (S3)，濺射靶材 18 而在基板 12 的表面形成金屬薄膜、亦即基板側密著層 (基板側基底層) (S4)。

工程 S4 結束後，將基板 12 以加熱器 132 加熱至所定溫度 (S5)，然後將圖 5 所示之 S6-1 至 S6-10 的工程，和圖 2 之工程 S3-1 至 S3-10 之工程同樣地實施，而在上記基板側密著層之上形成原子層程度之極薄金屬薄膜、亦即身為障壁膜的鉭氮化物膜 (S7)。重複進行上記 S6-1 至 S6-10 之工程直到該障壁膜變成所望膜厚為止 (S8)。基於圖 5 的流程圖的氣體流動序列，係和圖 3 的情形相同。

此外，圖 5 的流程圖中雖未圖示，但上記障壁膜形成之際，要進行障壁膜之附著力強化或雜質去除的時候，亦可將上記 S6-1 至 S6-10 之工程和濺鍍氣體導入系 20 所致之濺鍍氣體的導入，交互反覆進行複數次直到變成所望之膜厚為止。

然後，在上記 S6-1 至 S6-10 的工程結束後，或在這些工程進行之期間，導入 Ar 等惰性氣體並進行放電，將以原料氣體之構成成份的鉭為主構成成份之靶材 18 加以濺射，以向形成在基板 12 上之薄膜中入射濺鍍粒子的鉭粒子。如此，藉由濺鍍，就可從靶材 18 向基板 12 入射鉭，因此，可更為增加障壁膜中的鉭含有率，可獲得所望

(18)

之低阻抗的富含鉍之鉍氮化物膜。此外，由於原料氣體係為有機鉍化合物，因此藉由上記濺鍍以使構成元素（鉍）入射至基板 12 的表面，可促進分解而使 C 或 N 等雜質從障壁膜排出，而可獲得雜質少的低阻抗之障壁膜。

由於該濺鍍係藉由將鉍粒子打入鉍氮化物膜中以濺射除去 C 或 N，來進行該膜的改質，而並非層積鉍膜，因此，必須要要不會形成鉍膜之條件、亦即可以鉍粒子進行蝕刻之條件下進行。因此，例如需要調整 DC 功率和 RF 功率，使得 DC 功率為低且 RF 功率為高。例如，DC 功率設定在 5kW 以下，並將 RF 功率設高，例如 400~800W，藉此就可達成不會形成鉍膜之條件。由於 RF 功率係依存於 DC 功率，因此藉由適宜調整 DC 功率和 RF 功率，就能調整膜的改質程度。又，濺鍍溫度，係通常的濺鍍溫度即可，例如可為和鉍氮化物膜之形成溫度相同的溫度。

對於已形成好具有所望膜厚之障壁膜的基板，隨著情況不同，例如，亦可依照公知的濺鍍法，從濺鍍氣體導入系 20 導入 Ar 等濺鍍氣體（S9），從電壓施加裝置 19 向靶材 18 施加電壓而產生電漿（S10），濺射靶材 18 而在上記障壁膜之表面上形成金屬薄膜、亦即配線膜側密著層（障壁膜側基底層）（S11）。

經過以上工程而在基板 12 形成層積膜，然後，在上記配線膜側密著層之上，形成配線膜。

此外，如前述，為了防止靶材污染，上記工程中，原料氣體、 NH_3 氣體或 NH_x 自由基及反應氣體之導入，係在

(19)

遠離靶材 18 之位置進行；而且爲了阻止因爲濺鍍氣體導致上記原料氣體、 NH_3 氣體或 NH_x 自由基及反應氣體往靶材 18 側擴散，濺鍍氣體的導入，係在遠離基板保持器 13 之位置進行，較爲理想。

又，在將上記原料氣體、 NH_3 氣體或 NH_x 自由基及反應氣體，從真空排氣系 17 進行排氣之際，爲了使這些氣體不會往靶材 18 方向流動而污染靶材，理想係將上記排氣在基板保持器 13 附近且遠離靶材 18 之位置處進行。

圖 6 係模式性地圖示具備圖 1 及 4 所示之成膜裝置 1 的複合型配線膜形成裝置的構成圖。

該複合型配線膜形成裝置 100，係由前處理部 101 和成膜處理部 103 和將之連接的中繼部 102 所構成。無論何者，在進行處理前，都會先將內部變成真空環境。

首先，前處理部 101 中，將配置在搬入室 101a 中之處理前基板，藉由前處理部側搬出入機器人 101b 而搬入至脫氣室 101c。在該脫氣室 101c 中加熱處理前基板，使表面的水分等蒸發而進行脫氣處理。其次，將該脫氣處理完之基板藉由搬出入機器人 101b，搬入至還原處理室 101d。該還原處理室 101d 內，加熱上記基板而進行藉由氫氣等還原性氣體將下層配線的鉭氧化物去除之退火處理。

退火處理結束後，藉由搬出入機器人 101b 而從還原處理室 101d 取出上記基板，搬入至中繼部 102。被搬入之基板，係以中繼部 103，交付給成膜處理部 103 之成膜處

(20)

理部側搬出入機器人 103a。

被交付之上記基板，係被搬出入機器人 103a 搬入至成膜室 103b。該成膜室 103b，係相當於上記成膜裝置 1。在成膜室 103b 形成了障壁膜及密著層的層積膜，係藉由搬出入機器人 103a 從成膜室 103b 中搬出，而搬入至配線膜室 103c。此處，上記障壁膜（障壁膜上形成有密著層的時候則為密著層）之上，會形成配線膜。配線膜形成後，該基板藉由搬出入機器人 103a 而從配線膜室 103c 移動至搬出室 103d，而搬出。

如此上，若將上記障壁膜形成前後的工程、亦即脫氣工程和配線膜形成工程以一連串方式進行而構成上記複合型配線膜形成裝置 100，則可提升作業效率。

此外，上記複合型配線膜形成裝置 100 的構成，雖然是在前處理部 101 中設置脫氣室 101c 和還原處理室 101d 各 1 間，在成膜處理部 103 中設置成膜室 103b 和配線膜室 103c 各 1 間，但並非被限定於此構成。

因此，例如，將前處理部 101 及成膜處理部 103 的形狀設計成多角形狀，且各個面上設置複數個上記脫氣室 101c 及還原處理室 101、以及成膜室 103b 及配線膜室 103c，則可更為提升處理能力。

[實施例 1]

本實施例中，係使用圖 1 所示的成膜裝置 1，使用五二甲胺鉬（MO）氣體作為原料氣體，使用 NH_3 氣體作為

(21)

NH_3 氣體或 NH_x 自由基，及使用從反應氣體生成之 H 自由基，依照圖 2 所示的製程流程圖來形成鉬氮化物膜。

依照公知的方法，在具有 SiO_2 絕緣膜之基板 12 表面之脫氣前處理工程實施後，將基板 12 搬入至藉由真空排氣系 17 真空排氣成 10^{-5}Pa 以下的成膜裝置 1 內 (S1)。作為該基板並沒有特別限制，例如，亦可使用依照通常的濺鍍法，使用 Ar 濺鍍氣體，向具有 Ta 為主構成成份之靶材施加電壓而產生電漿，濺射靶材而在表面形成有基板側密著層之基板。

將基板 12 搬入至成膜裝置 1 內後，將該基板以加熱器 132 加熱至 250°C (S2)。然後，導入 Ar 沖洗氣體後，在基板的表面附近，從原料氣體導入系 14 導入上記原料氣體 5sccm、供給 5 秒鐘 (S3-1、S3-2)。令原料氣體吸附在基板 12 表面後，關閉原料氣體導入系 14 的氣閥 142 而停止原料氣體的導入，藉由真空排氣系 17，將成膜裝置 1 內排氣 2 秒鐘，排出原料氣體 (S3-3)。

其次，停止 Ar 沖洗氣體，進行沖洗氣體的真空排氣 (S3-4)。

持續該真空排氣，同時在成膜裝置 1 內，從 NH_3 氣體或 NH_x 自由基導入系 15 將 NH_3 導入 200sccm、5 秒鐘 (S3-5)，令其和基板上吸附之原料氣體 (MO 氣體) 發生反應而生成具有 Ta-N- NH_x 鍵結還元化合物 (S3-6)。其次，停止 NH_3 氣體或 NH_x 自由基導入，進行真空排氣 (S3-7)。

(22)

持續上記真空排氣，同時將 H_2 氣體從反應氣體導入系 16 流向自由基生成裝置 164，並將所生成之 H 自由基導入至成膜裝置 1 內 (S3-8)，令該自由基，和基板 12 表面上的上記還原生成物進行所定時間的反應，促使生成物分解 (S3-10)。

上記反應結束後，關閉反應氣體導入系 16 的氣閥 162 而停止反應氣體的導入，藉由真空排氣系 17，將成膜裝置 1 內排氣 5 秒鐘，以排出反應氣體 (S3-10)。

經過上記 S3-1 至 S3-10 的工程，在上記基板側密著層之上，形成原子層程度之極薄的金屬薄膜，亦即富含鉬之鉬氮化物的障壁膜 (S4)。

重複進行上記 S3-1 至 S3-10 之工程所定次數直到該障壁膜變成所望膜厚為止 (S5)。如此所得之障壁膜的組成，係 $Ta/N = 2.1$ ，C 含有量為 1% 以下，N 含有量為 33%。

此外，為了進行比較，針對使用了上記原料氣體 (MO 氣體) 和 NH_3 氣體的情況、使用了 MO 氣體和 NH_x 自由基的情況、及使用了 MO 氣體和 H 自由基的情況，依照上記方法進行成膜。

針對上記方法所得到的各個薄膜，算出相對阻抗 ρ ($\mu\Omega \cdot cm$)，圖示於圖 7 中。該相對阻抗係以 4 探針法來測定薄片阻抗 (R_s)，以 SEM 測定膜厚 (T)，基於式： $\rho = R_s \cdot T$ 而算出。

從圖 7 可知，將原料氣體 (MO 氣體) 以 NH_3 氣體進

(23)

行轉換（還原）後流過反應氣體（H 自由基）而進行成膜時，可獲得低於使用 MO 氣體和 NH₃ 氣體進行成膜時（數萬 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ）、使用 MO 氣體和 NH_x 自由基進行成膜時（2 萬數千 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ）及使用 MO 氣體和 H 自由基進行成膜時（8,000 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ）的相對阻抗（430 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ）。

其原因可想成是，MO 氣體與 NH₃ 氣體或 NH_x 自由基或 H 自由基的反應並無法充分去除 R 基（烷基），亦即無法充分去除 C，而呈現出無法降低相對阻抗。

另一方面，使用了 MO 氣體和 NH₃ 氣體和 H 自由基的成膜時，藉由使用 NH₃ 氣體或 NH_x 自由基和 H 自由基，可充分去除 R 基（烷基），可減低 C、N 的含有比率，所形成之膜組成可為富含 Ta，呈現出膜的相對阻抗降低。

對於如上記所得之具有所望膜厚之障壁膜的基板，隨著情況不同，例如，亦可依照公知的方法，使用 Ar 等濺鍍氣體，對靶材施加電壓而產生電漿，濺射靶材而在上記障壁膜之表面上，形成金屬薄膜、亦即作為基底層之配線膜側密著層（S6）。

在令經由以上工程而形成有層積膜之基板 12 上，形成有上記障壁膜側密著層的情況下，可於其上，依照公知的製程條件，形成 Cu 配線膜。可確認到各膜彼此的接著性係為優良。

[實施例 2]

本實施例中，係使用圖 4 所示的成膜裝置 1，使用五

(24)

二甲胺鉬 (MO) 之氣體作為原料氣體，使用 NH_3 氣體及產生 H 自由基之氣體作為反應氣體，依照圖 5 所示的製程流程圖來形成鉬氮化物膜。

和實施例 1 同樣地，將進行過表面之脫氣前處理工程的基板 12，搬入至藉由真空排氣系 17 真空排氣成 10^{-5}Pa 以下的成膜裝置 1 內 (S1)。

基板 12 搬入後，隨著情況不同，例如，亦可從濺鍍氣體導入系 20 導入 Ar 作為濺鍍氣體 (S2)，從電壓施加裝置 19 向含 Ta 靶材 18 施加電壓而產生電漿 (S3)，濺射靶材 18 而在基板 12 的表面形成金屬薄膜、亦即基板側密著層 (S4)。

工程 S4 結束後，將基板 12 以加熱器 132 加熱至 250°C (S5)，流過 Ar 沖洗氣體後，在基板的表面附近，從原料氣體導入系 14 供給上記原料氣體 5sccm、5 秒鐘。

將圖 5 所示的工程 S6-1 至 S6-10，和實施例 1 之工程 S3-1 至 S3-10 同樣地實施，使得上記基板側密著層之上析出原子層程度之極薄金屬薄膜，形成富含 Ta 之鉬氮化物膜的障壁膜 (S7)。

重複進行上記 S6-1 至 S6-10 之工程所定次數直到該障壁膜變成所望膜厚為止 (S8)。如此所得到之鉬氮化物中，Ta/N 組成比、C 及 N 之含有量、以及所得之薄膜的相對阻抗，係和實施例 1 相同。

此外，上記障壁膜形成之際，要進行障壁膜之附著力強化或雜質去除的時候，亦可將上記 S6-1 至 S6-10 之工

(25)

程和濺鍍氣體導入系 20 所致之濺鍍氣體的導入，交互反覆進行複數次直到變成所望之膜厚為止。

然後，在上記 S6-1 至 S6-10 的工程結束後，或在這些工程進行之期間，導入 Ar 並進行放電，將以原料氣體之構成成份的鉭為主構成成份之靶材 18 加以濺射，以向形成在基板 12 上之薄膜中入射濺鍍粒子的鉭粒子。該濺鍍條件係為，DC 功率：5kW，RF 功率：600W。又，濺鍍溫度，係在 250℃ 下進行。

藉由佈植上記鉭粒子的濺鍍，可更為增加障壁膜中的鉭含有率，可獲得所望之低阻抗的富含鉭之鉭氮化物膜。此外，藉由使鉭入射至基板 12 的表面，可促進分解而使 C 或 N 等雜質從障壁膜排出，而可獲得雜質少的低阻抗之障壁膜。如此所獲得之薄膜係為，Ta/N = 3.5，C 含有量：0.1% 以下，N 含有量：22%，以及所得到之薄膜的相對阻抗： $90\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

如上記般地形成所望膜厚之改質鉭氮化物膜後，隨著情況不同，例如，亦可依照公知的方法，從濺鍍氣體導入系 20 導入 Ar 濺鍍氣體 (S9)，從電壓施加裝置 19 向靶材 18 施加電壓而產生電漿 (S10)，濺射靶材 18 而在上記障壁膜之表面上形成金屬薄膜、亦即作為基底層的配線膜側密著層 (S11)。

在令經由以上工程而形成有層積膜之基板 12 上，形成有上記配線膜側密著層的情況下，可於其上，依照公知的製程條件，形成 Cu 配線膜。可確認到各膜彼此的接著

(26)

性係為優良。

此外，如前述，為了防止靶材污染，上記工程中，原料氣體、 NH_3 氣體或 NH_x 自由基、反應氣體之導入，係在遠離靶材 18 之位置進行；而且為了阻止因為濺鍍氣體導致這些氣體往靶材 18 側擴散，濺鍍氣體的導入，係在遠離基板保持器 13 之位置進行，較為理想。

又，在將上記原料氣體、 NH_3 氣體或 NH_x 自由基、反應氣體，從真空排氣系 17 進行排氣之際，為了使這些氣體不會往靶材 18 方向流動而污染靶材，理想係將上記排氣在基板保持器 13 附近且遠離靶材 18 之位置處進行。

〔實施例 3〕

除了作為原料氣體，不用五二甲胺鉬而改用三級戊醯亞胺三（二甲醯胺）鉬以外，依照實施例 1 而實施成膜製程，獲得富含 Ta 的低阻抗之鉬氮化物膜。所獲得之膜中， $\text{Ta}/\text{N} = 1.95$ ，C 含有量：1.0%，N 含有量：34%，相對阻抗係為 $400 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 。

〔產業上利用之可能性〕

若依據本發明，則可形成 C、N 含有量低，Ta/N 組成比高，做為確保和 Cu 膜密著性的障壁膜是有用的低阻抗之鉬氮化物膜。因此，本發明係可適用於半導體裝置領域的薄膜形成製程中。

(27)

【圖式簡單說明】

〔圖 1〕用來實施本發明之成膜方法的成膜裝置之一例的模式性構成圖。

〔圖 2〕用來說明使用圖 1 之裝置來形成薄膜之製程的流程圖。

〔圖 3〕基於圖 2 的流程圖的氣體流動序列圖。

〔圖 4〕用來實施本發明之成膜方法的成膜裝置之其他例的模式性構成圖。

〔圖 5〕用來說明使用圖 4 之裝置來形成薄膜之製程的流程圖。

〔圖 6〕內建有用來實施本發明之成膜方法的成膜裝置的複合型配線膜形成裝置的模式性構成圖。

〔圖 7〕實施例 1 所得之各薄膜的相對阻抗 ρ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$) 分別加以圖示的圖。

【主要元件符號說明】

1：成膜裝置

11：真空腔室

12：基板

13：基板保持器

14：原料氣體導入系

15： NH_3 氣體或 NH_x 自由基導入系

16：反應氣體導入系

17：真空排氣系

(28)

18 : 靶 材

19 : 電 壓 施 加 裝 置

20 : 濺 鍍 氣 體 導 入 系

121 : 基 板 側 密 著 層

122 : 障 壁 膜

123 : 配 線 膜 側 密 著 層

十、申請專利範圍

1. 一種鉭氮化物膜之形成方法，其特徵為，具有：

導入工程，係在真空腔室內，導入在鉭元素（Ta）的周圍配位了 $N = (R, R')$ （R 及 R' 係表示碳原子數 1~6 個的烷基，其各自可為相同的基也可為互異的基）而成之配位化合物所成之原料氣體及 NH_3 氣體或 NH_x 自由基；

吸附工程，係令前記原料氣體及 NH_3 氣體或 NH_x 自由基被基板所吸附，在前記基板上將原料化合物還原而形成由還原化合物所成之一原子層或數原子層的表面吸附膜，將配位化合物中的 N 上所鍵結之 R（R'）基作部份切斷去除；及

反應工程，係使用由含 H 原子氣體所生成之 H 自由基來和含有前記還原化合物的前記表面吸附膜反應以切斷前記還原化合物之 Ta-N 鍵結並且將剩下的鍵結在 N 上之 R（R'）基切斷去除；

令前記吸附工程和反應工程，交互反覆進行複數次，以形成富含鉭之鉭氮化物膜。

2. 如申請專利範圍第 1 項所記載之鉭氮化物膜之形成方法，其中，在前記真空腔室內先導入前記原料氣體令其被吸附在基板上後再導入前記 NH_3 氣體或 NH_x 自由基，令其和已被吸附之原料氣體發生反應，以在基板上將原料化合物還原而形成由還原化合物所成之一原子層或數原子層的表面吸附膜。

3. 如申請專利範圍第 1 項所記載之鉭氮化物膜之形成

方法，其中，在前記真空腔室內先導入前記原料氣體而令被吸附在基板上後，再同時導入前記 NH_3 氣體或 NH_x 自由基和由含 H 原子氣體所生成之 H 自由基，令其和已被吸附之原料氣體發生反應。

4.如申請專利範圍第 1 項所記載之鉭氮化物膜之形成方法，其中，前記原料氣體是從五二甲胺鉭、三級戊醯亞胺三（二甲醯胺）鉭、五二乙胺鉭、三級丙醯亞胺三（二甲醯胺）鉭、三級丙醯亞胺三（甲乙醯胺）鉭、 $\text{Ta}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)_2$ 中所選出之至少一種配位化合物之氣體。

5.如申請專利範圍第 1 項所記載之鉭氮化物膜之形成方法，其中，前記 NH_x 自由基係為 NH 、 NH_2 、 NH_3 自由基。

6.如申請專利範圍第 1 項所記載之鉭氮化物膜之形成方法，其中，前記含 H 原子氣體是從 H_2 、 NH_3 、 SiH_4 中選出至少一種之氣體。

7.如申請專利範圍第 1 項所記載之鉭氮化物膜之形成方法，其中，前記鉭氮化物膜中，鉭和氮的組成比係為滿足 $\text{Ta}/\text{N} \geq 2.0$ 。

8.一種鉭氮化物膜之形成方法，其特徵為，以申請專利範圍第 1 項所記載之形成方法來形成鉭氮化物膜後，對所得之鉭氮化物膜中，藉由使用以鉭為主構成成份之靶材的濺鍍，射入鉭粒子。

9.一種鉭氮化物膜之形成方法，其特徵為，將申請專

利範圍第 8 項所記載之形成方法，和，對所得到之鉭氮化物膜中藉由使用以鉭為主構成成份之靶材的濺鍍射入鉭粒子之工程，交互反覆進行複數次。

10.一種鉭氮化物膜之形成方法，其特徵為，在實施申請專利範圍第 8 項所記載之形成方法的期間，實施藉由使用以鉭為主構成成份之靶材的濺鍍，射入鉭粒子之工程。

11.如申請專利範圍第 8 項所記載之鉭氮化物膜之形成方法，其中，前記濺鍍是調整 DC 功率和 RF 功率，使得 DC 功率為低且 RF 功率為高而進行。

12.如申請專利範圍第 8 項所記載之鉭氮化物膜之形成方法，其中，前記所形成之鉭氮化物膜中，鉭和氮的組成比係為滿足 $Ta/N \geq 2.0$ 。

13.一種鉭氮化物膜之形成方法，其特徵為，含有以下工程：

在真空腔室內，導入在鉭元素（Ta）的周圍配位了 $N = (R, R')$ （R 及 R' 係表示碳原子數 1～6 個的烷基，其各自可為相同的基也可為互異的基）而成之配位化合物所成之原料氣體；

令前記原料氣體被基板所吸附；

導入由含 H 原子氣體所生成之 H 自由基至前記真空腔室；

令 H 自由基和已被吸附之原料氣體發生反應；

其後，導入 NH_3 氣體或 NH_x 自由基至前記真空腔室；

導入由前記含 H 原子氣體所生成之 H 自由基至前記真空腔室；

令前記 H 自由基被基板所吸附；

導入前記原料氣體至前記真空腔室；

令前記原料氣體和已被吸附之前記 H 自由基發生反應；

其後，導入前記 NH_3 氣體或 NH_x 自由基至前記真空腔室。

圖 1

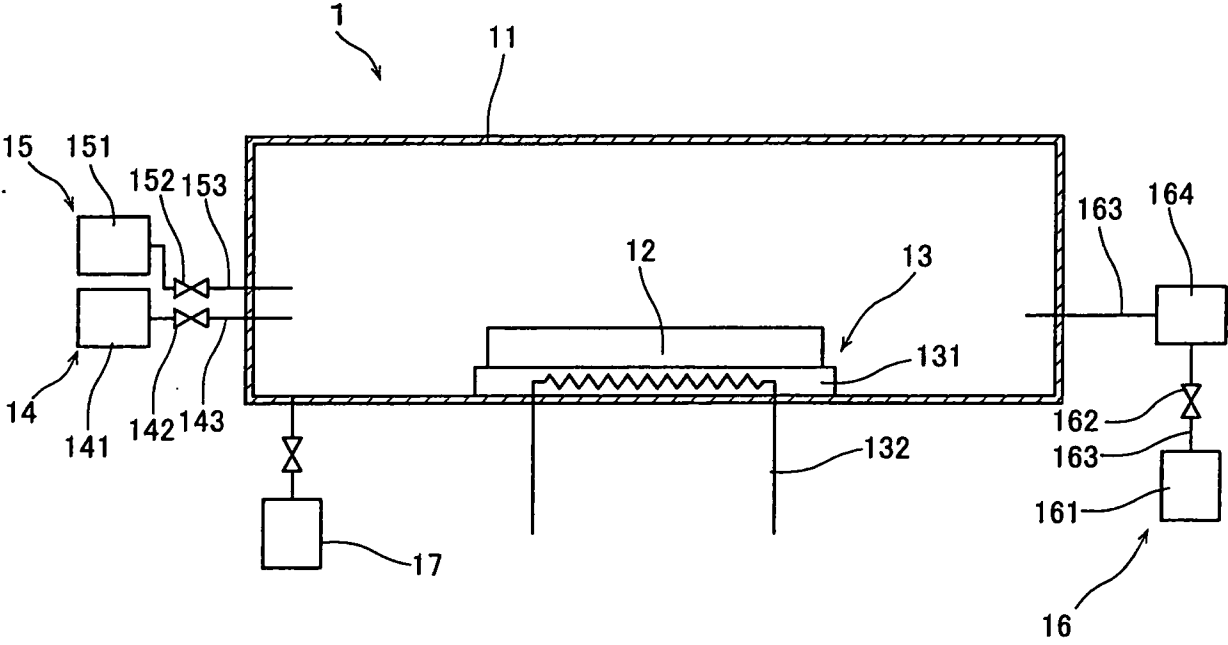


圖 2

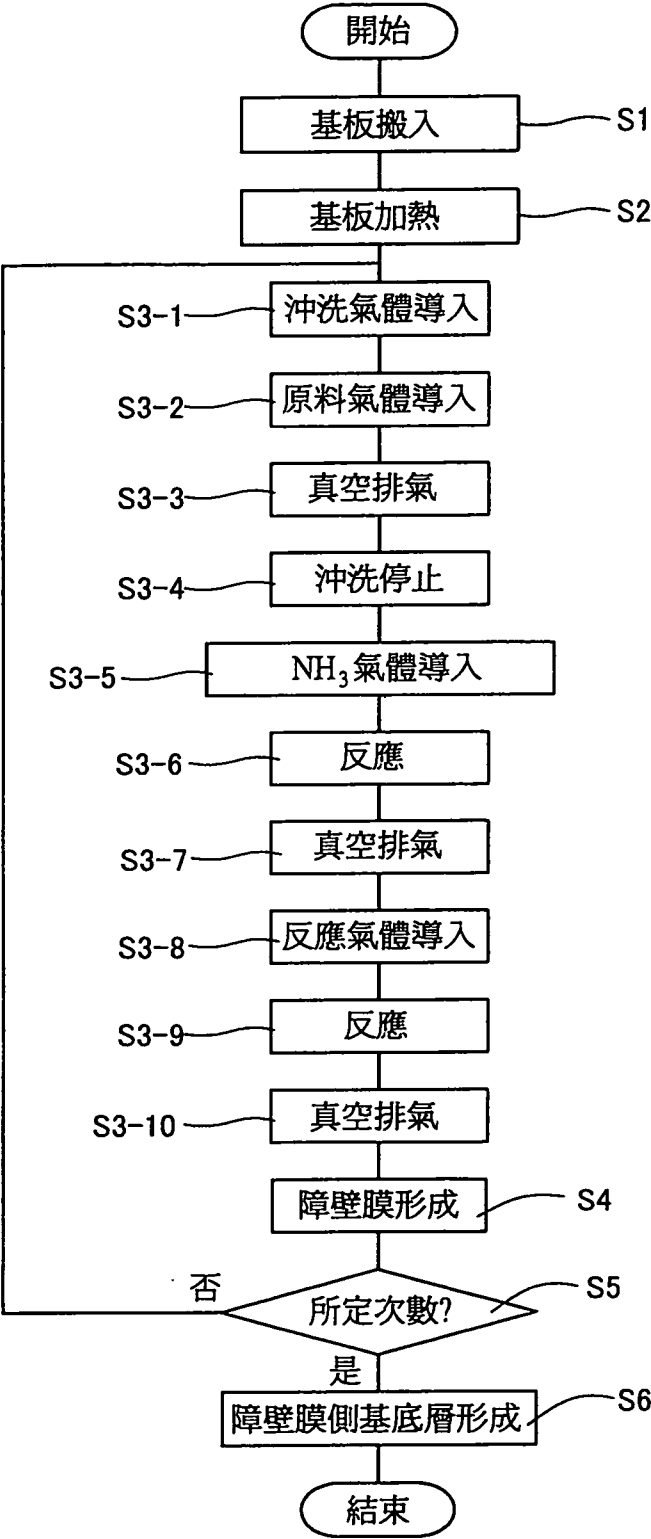


圖3

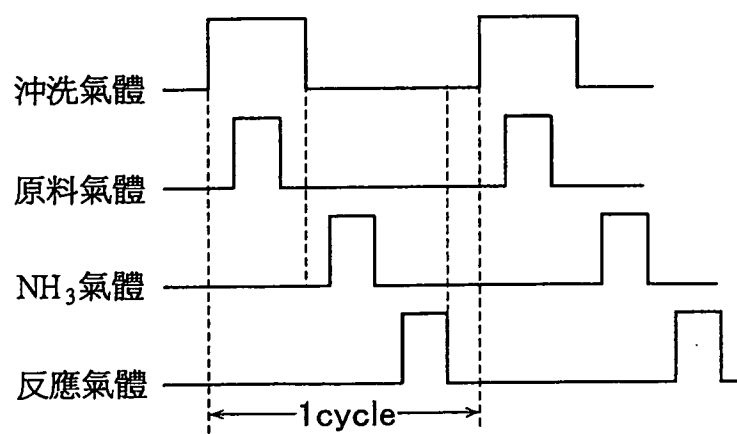


圖 4

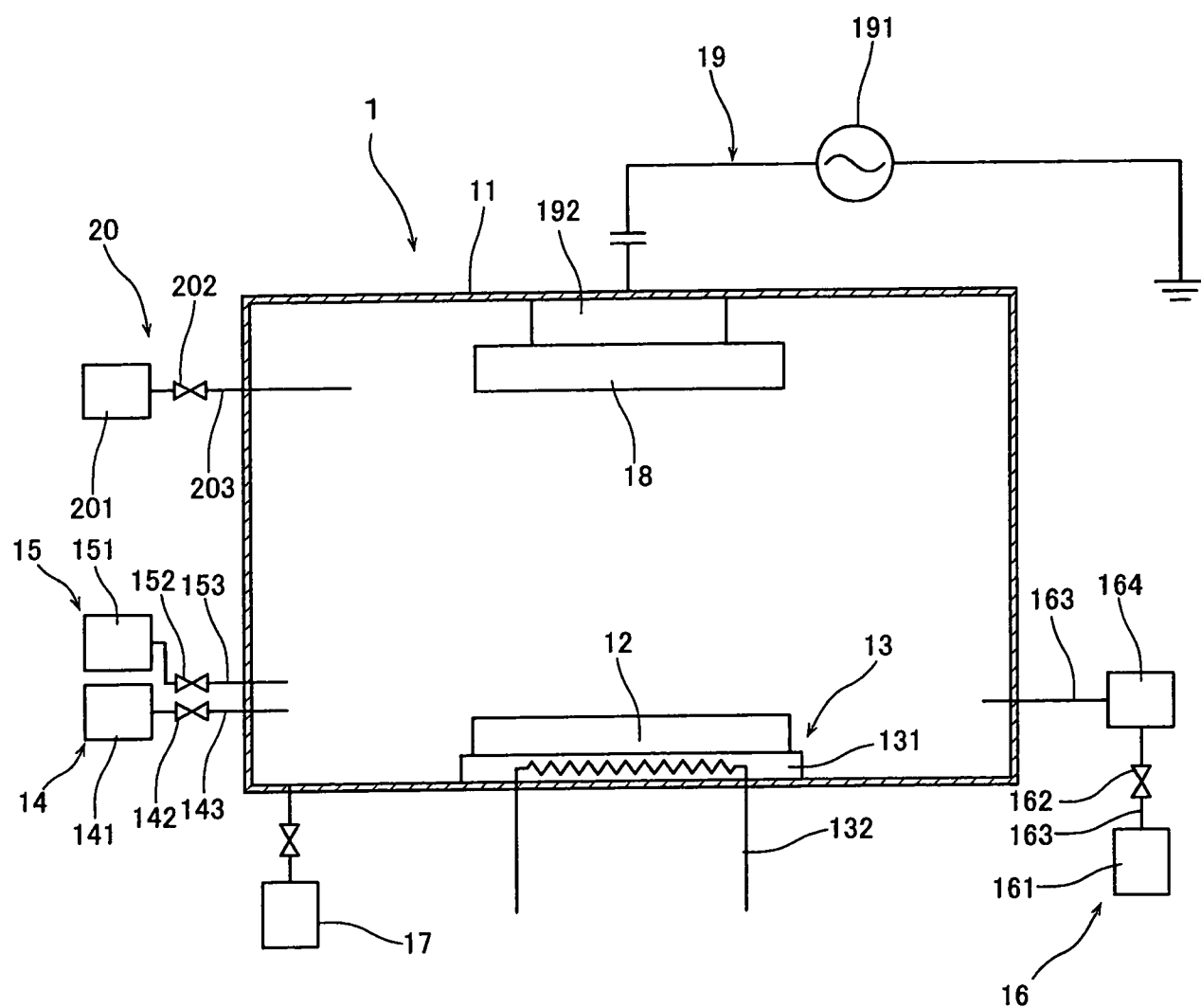


圖 5

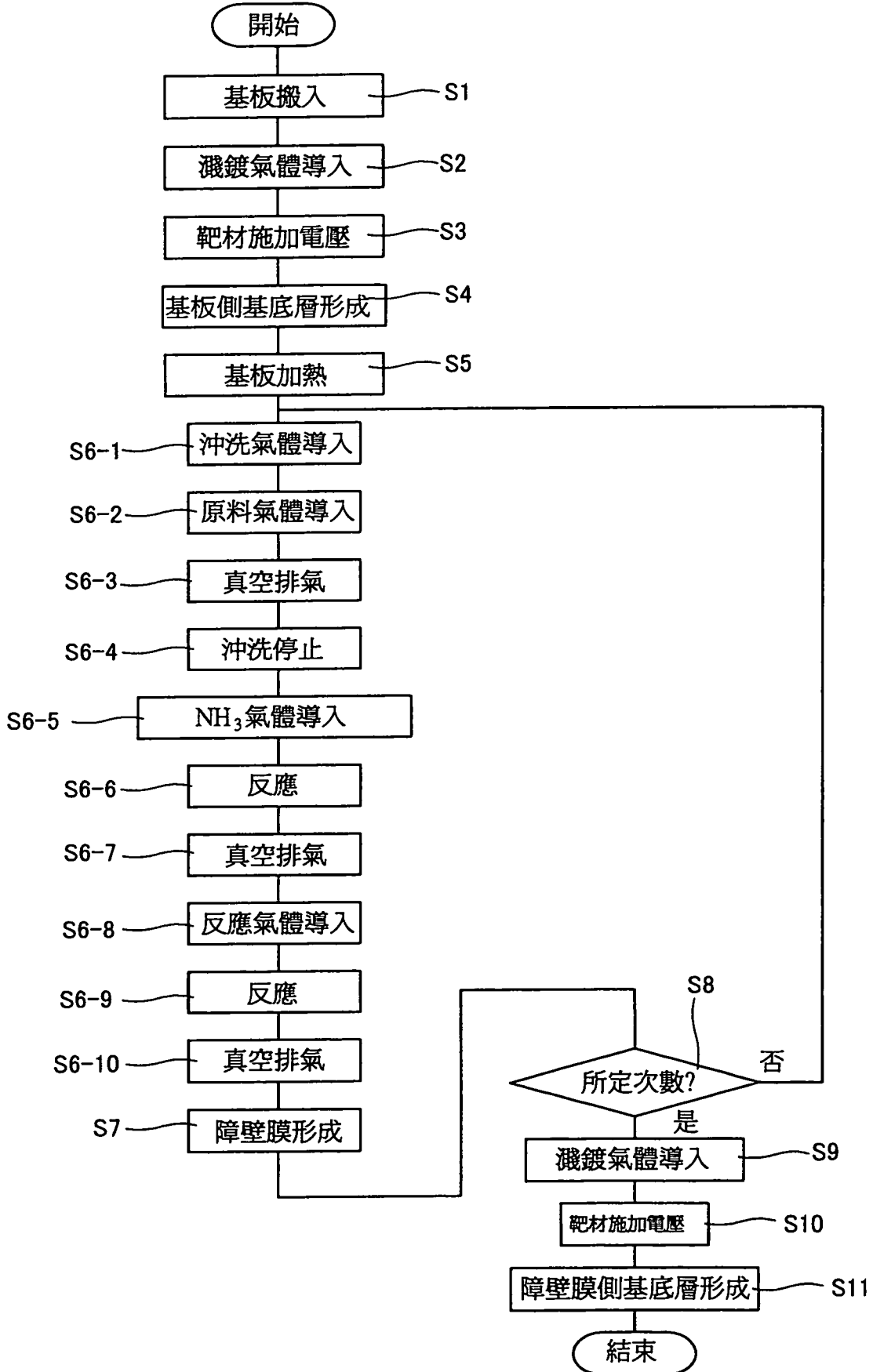


圖 6

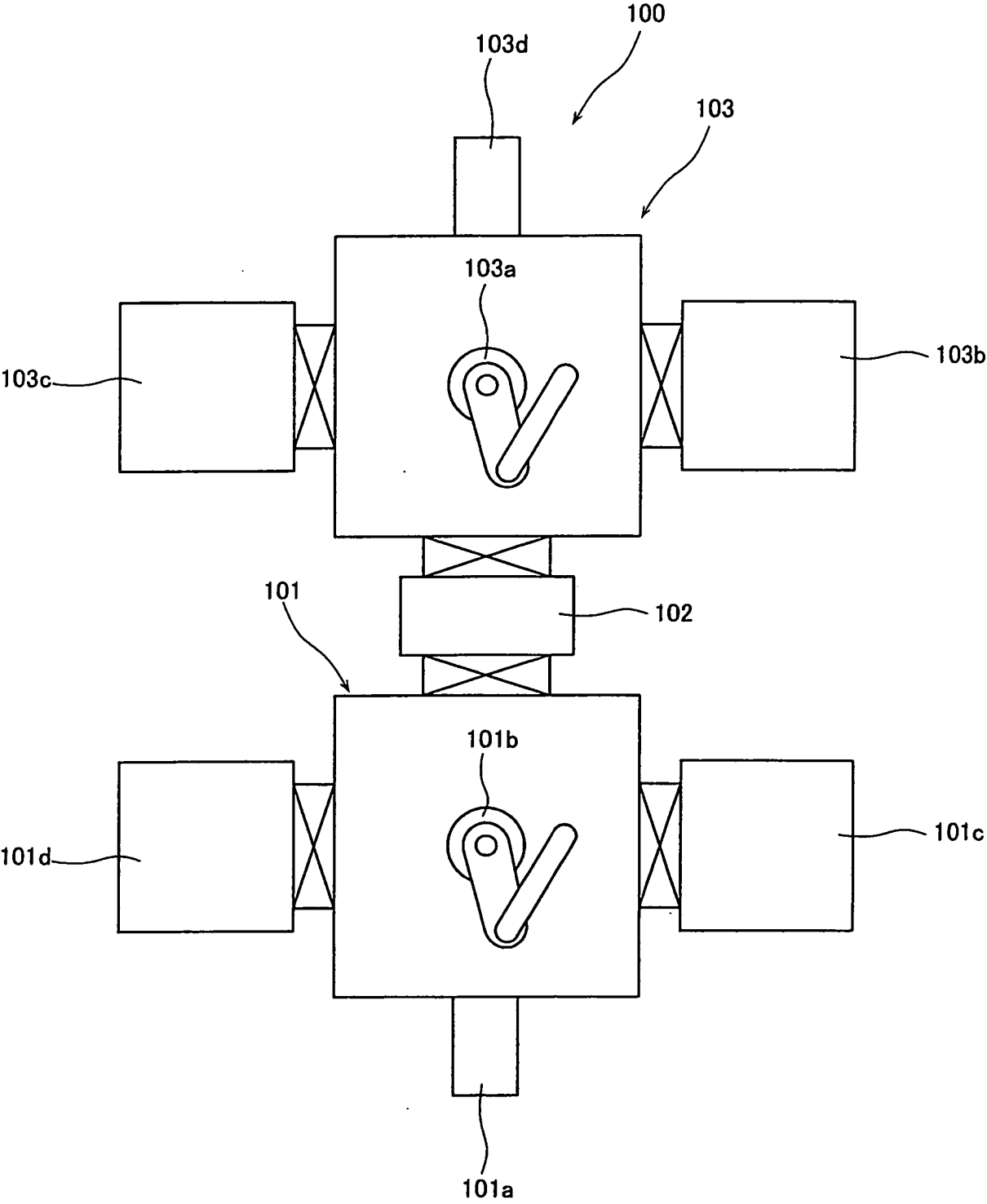


圖 7

