



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102433546 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 07

(21) 申请号 201110303097. X

(22) 申请日 2011. 09. 29

(30) 优先权数据

2010-219947 2010. 09. 29 JP

(73) 专利权人 东京毅力科创株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 布重裕 山崎英亮

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 张会华

(51) Int. Cl.

C23C 16/452(2006. 01)

C23C 16/455(2006. 01)

C23C 16/52(2006. 01)

C23C 16/34(2006. 01)

H01L 21/28(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1898410 A, 2007. 01. 17, 权利要求 1, 说明书第 2 页, 说明书第 9 页第 6 段, 第 10 页第 4 段, 说明书附图 2.

JP 629236 A, 1994. 02. 04, 全文.

CN 101490307 A, 2009. 07. 22, 全文.

审查员 漆海清

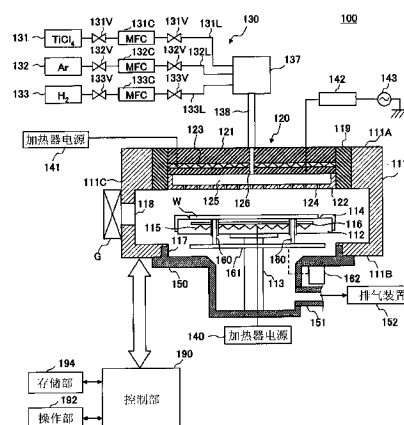
权利要求书1页 说明书11页 附图16页

(54) 发明名称

成膜方法和成膜装置

(57) 摘要

本发明提供一种成膜方法和成膜装置。其通过在反应速率控制区域引起成膜反应,即使是径深比大的接触孔也能够更薄地形成覆盖率良好的钛膜,降低接触孔的电阻。该成膜装置包括:基座(112),用于载置基板(W);簇射头(120),用于将处理气体供给到处理室(111)内;高频电源(143),用于以规定的功率将用于生成等离子体的高频电供给于簇射头;排气装置(152),用于对处理室内进行排气而使处理室内减压到规定的压力;控制部(190),其通过对还原气体的流量、处理室内的压力、高频电的功率中的任意一种条件进行改变,对上述反应速率控制区域进行控制,使得欲应用于钛膜的成膜处理中的成膜气体的流量进入成膜处理的反应速率控制区域。



1. 一种成膜方法,其是通过将包括含有钛的成膜气体与还原气体在内的处理气体供给到处理室内而生成等离子体、从而在形成有接触孔的被处理基板上形成钛膜的方法,其特征在于,

通过对上述还原气体的流量、上述处理室内的压力、为了生成上述等离子体而施加于电极的高频电的功率中的任意一种条件进行改变,对反应速率控制区域进行控制,使得欲应用于上述钛膜的成膜处理中的上述成膜气体的流量进入上述成膜处理的上述反应速率控制区域,

以通过增加上述还原气体流量、上述处理室内压力和上述高频电的功率之一而使成为上述成膜处理的反应速率控制区域的边界的上述含有钛的成膜气体的流量增大的方式进行控制。

2. 根据权利要求1所述的成膜方法,其特征在于,

将上述成膜气体的流量设定在上述成膜气体的流量与上述还原气体的流量的流量比为 $13\text{sccm}/100\text{sccm} \sim 55\text{sccm}/100\text{sccm}$ 的范围。

3. 根据权利要求2所述的成膜方法,其特征在于,

将上述成膜气体的流量设定在上述成膜气体的流量与上述还原气体流量的流量比为 $13\text{sccm}/100\text{sccm} \sim 45.6\text{sccm}/100\text{sccm}$ 的范围。

4. 根据权利要求2所述的成膜方法,其特征在于,

将上述成膜气体的流量设定在上述成膜气体的流量与上述还原气体的流量的流量比为 $45.6\text{sccm}/100\text{sccm} \sim 55\text{sccm}/100\text{sccm}$ 的范围。

5. 根据权利要求1~4中的任意一项所述的成膜方法,其特征在于,

该成膜方法通过在由成膜处理的处理条件决定的上述成膜处理的反应速率控制区域使上述成膜气体与还原气体反应,在上述被处理基板上形成钛膜,上述成膜处理的处理条件包括:上述成膜气体的流量、上述还原气体的流量、上述处理室内的压力、为了生成上述等离子体而施加于电极的高频电的功率。

成膜方法和成膜装置

技术领域

[0001] 本发明涉及在半导体晶圆、FPD(平板显示器:Flat Panel Display)基板、液晶基板、太阳能电池用基板等被处理基板上形成规定的膜的成膜方法和成膜装置。

背景技术

[0002] 在 CMOS 晶体管等半导体器件中,具有布线层与基板、布线层与布线层等的连接结构。具体而言,例如,如图 17 所示,接触孔 20 形成在 Si 基板(Si 晶圆)的 p/n 杂质扩散层(扩散层)10 与第 1 布线之间,导通孔 30 形成在第 1 布线与第 2 布线之间。钨、铜等金属被嵌入在这样的接触孔 20 以及导通孔 30 中,将 Si 基板、布线层电连接。近年来,在该金属的嵌入之前,将 Ti/TiN 层叠膜等阻挡层形成于接触孔 20 以及导通孔 30,从而形成阻挡层 22、32。

[0003] 以往,物理蒸镀(PVD)法被用于这样的 Ti 膜、TiN 膜的形成。然而,在推进半导体器件的微细化以及高集成化的现在,接触孔、导通孔的纵横比(口径与深度的比)变得极大。因此,在阻挡层的形成中多采用阶梯覆盖率较好的化学蒸镀(CVD)法。

[0004] 另外,为了降低扩散层 10 与接触孔 20 内的金属之间的接触电阻,例如,优选使 TiSix 膜(硅化钛膜)等合金层 12 介于阻挡层 22 与扩散层 10 之间,对阻挡层 22 与扩散层 10 之间的边界处的功函数进行调节,由此,使基于该功函数差的肖特基势垒降低。

[0005] 例如,能够将等离子体 CVD 法用于这样的 TiSix 膜的形成。在该方法中,使用 TiCl_4 作为原料气体,并且使用 H_2 气体等作为还原气体,以 650℃ 左右的温度形成 Ti 膜,同时使 Ti 膜的一部分与 Si 基板反应并以自对准的方式形成合金层 12(例如,参照专利文献 1)。

[0006] 专利文献 1:日本特开 2000-049142 号公报

[0007] 另外,以往,形成上述那样的 Ti 膜时,为了通过如专利文献 1 那样提高成膜率进而提高成膜效率,减小成膜气体的相对于还原气体的流量比(在专利文献 1 中流量比为 0.01 左右),因此,在 Ti 膜的成膜反应中,供给 TiCl_4 气体时,在随着 TiCl_4 气体的供给而进行反应的供给控制反应速率区域(日文:供給律速領域)引起成膜反应。

[0008] 即、在供给控制反应速率区域,越高成膜气体的流量比,成膜率也越大。而通常在反应速率控制区域,成膜反应的速度取决于温度,供给的成膜气体不会全部反应,从而成膜效率明显下降。

[0009] 然而,在以往那样的供给控制反应速率区域的成膜反应中,因为在基板表面附近引起成膜反应,成膜气体在基板表面附近被消耗,所以接触孔的孔径越小、径深比越大,越难以到达底部。特别是近年来,存在这样的问题:因为接触孔、导通孔的径深比(口径与深度的比)越来越大,所以径深比大的接触孔的底部的膜厚比基板表面的膜厚薄,覆盖率恶化。

发明内容

[0010] 因此,本发明是鉴于这样的问题而做成的,其目的在于提供一种成膜方法,该成膜

方法通过在反应速率控制区域引起成膜反应,即使是径深比大的接触孔,也能够更薄地形成覆盖率良好的钛膜,能够降低接触孔底部的电阻。

[0011] 为了解决上述问题,本发明的第1技术方案提供一种成膜方法,其是通过将包括含有钛的成膜气体与还原气体在内的处理气体供给到处理室内而生成等离子体、在被处理基板上形成钛膜的方法,其特征在于,通过对上述还原气体的流量、上述处理室内的压力、为了生成上述等离子体而施加于电极的高频电的功率中的任意一个条件进行改变,对反应速率控制区域进行控制,使得欲应用于上述钛膜的成膜处理中的上述成膜气体的流量进入上述成膜处理的上述反应速率控制区域。

[0012] 在这种情况下,也能以通过增加上述还原气体流量而使成为上述成膜处理的反应速率控制区域的边界的上述含有钛的成膜气体的流量增大的方式进行控制。另外,也能以通过增加上述处理室内压力而使成为上述成膜处理的反应速率控制区域的边界的上述含有钛的成膜气体的流量增大的方式进行控制。并且,也能以通过增加上述高频电的功率而使成为上述成膜处理的反应速率控制区域的边界的上述含有钛的成膜气体的流量增大的方式进行控制。

[0013] 另外,优选将上述成膜气体的流量设定在上述成膜气体的流量与上述还原气体流量的流量比为13sccm/100sccm~55sccm/100sccm的范围。另外,也可以将上述成膜气体的流量设定在上述成膜气体的流量与上述还原气体的流量的流量比为13sccm/100sccm~45.6sccm/100sccm的范围,还可以将上述成膜气体的流量设定在上述成膜气体的流量与还原气体的流量的流量比为45.6sccm/100sccm~55sccm/100sccm的范围。

[0014] 为了解决上述问题,本发明的第2技术方案提供一种成膜方法,其是通过将包括含有钛的成膜气体与还原气体在内的处理气体供给到处理室内而生成等离子体、在被处理基板上形成钛膜的方法,其特征在于,通过在成膜处理的反应速率控制区域使上述成膜气体与还原气体反应,在上述被处理基板上形成钛膜,该成膜处理的反应速率控制区域由以下成膜处理的处理条件决定,该成膜处理的处理条件包括上述成膜气体的流量、上述还原气体的流量、上述处理室内的压力、为了生成上述等离子体而施加于电极的高频电的功率。

[0015] 为了解决上述问题,本发明的第3技术方案提供一种成膜装置,其是通过将包括含有钛的成膜气体与还原气体在内的处理气体供给到处理室内而生成等离子体、在形成有接触孔的被处理基板上形成钛膜的成膜装置,其特征在于,其包括:基座,其用于载置上述被处理基板;簇射头,其用于将上述处理气体供给到处理室内;高频电源,其用于以规定的功率将高频电供给于上述簇射头,该高频电用于在上述簇射头与上述基座之间生成等离子体;排气装置,其用于对上述处理室内进行排气而将上述处理室内减压到规定的压力;控制部,其通过对上述还原气体的流量、上述处理室内的压力、上述高频电的功率中的任意一个条件进行改变,对反应速率控制区域进行控制,使得欲应用于上述钛膜的成膜处理中的上述成膜气体的流量进入上述成膜处理的上述反应速率控制区域。

[0016] 采用本发明,因为能够在反应速率控制区域引起成膜反应,所以即使是径深比大的接触孔,也能够更薄地形成覆盖率良好的钛膜,能够降低接触孔的电阻。

附图说明

[0017] 图1是表示本发明的实施方式的成膜装置的结构剖视图。

- [0018] 图 2A 是用于说明同一实施方式的成膜处理的工序图。
- [0019] 图 2B 是用于说明同一实施方式的成膜处理的工序图。
- [0020] 图 3 是用于说明在供给控制反应速率模式下将 Ti 膜形成于径深比大的接触孔的情况的覆盖率的示意图。
- [0021] 图 4 是用于说明在反应速率控制模式下将 Ti 膜形成于径深比大的接触孔的情况的覆盖率的示意图。
- [0022] 图 5 是将在 Si 膜上形成 Ti 膜时的 TiCl_4 气体的流量与成膜率之间的关系曲线化的图。
- [0023] 图 6 是将在 SiO_2 膜上形成 Ti 膜时的 TiCl_4 气体的流量与成膜率之间的关系曲线化的图。
- [0024] 图 7 是表示评价反应速率控制区域的 H_2 气体流量依存性的实验结果的图。
- [0025] 图 8 是表示 TiCl_4 气体的图 7 所示的 H_2 气体的流量与反应速率控制区域的边界的流量之间的关系图。
- [0026] 图 9 是表示评价反应速率控制区域的处理室内压力依存性的实验结果的图。
- [0027] 图 10 是表示图 9 所示的处理室内压力与 TiCl_4 气体的反应速率控制区域的边界的流量之间的关系图。
- [0028] 图 11 是表示评价反应速率控制区域的 RF 功率依存性的实验结果的图。
- [0029] 图 12 是图 11 所示的 RF 功率与 TiCl_4 气体的反应速率控制区域的边界的流量之间的关系图。
- [0030] 图 13 是将 TiCl_4 气体的流量与形成的 Ti 膜的比电阻之间的关系曲线化的图。
- [0031] 图 14 是将图 6 所示的 H_2 气体流量为 30sccm、RF 功率为 500W 时的成膜率的曲线与图 13 所示的比电阻的曲线重叠地表示的图。
- [0032] 图 15 是表示实际上将 Ti 膜形成于接触孔时的实验结果的图。
- [0033] 图 16 是图 15 所示的各部分（上部、侧部、下部）的局部放大图。
- [0034] 图 17 是表示半导体器件的布线结构的示意图。

具体实施方式

[0035] 下面，参照附图详细说明本发明的优选的实施方式。另外，在本说明书和附图中，对于实质上具有相同的功能结构的构成要素通过标注相同的附图标记而省略重复说明。

[0036] （成膜装置）

[0037] 参照附图说明能够实施本发明的实施方式的成膜方法的成膜装置的构成例。图 1 是表示本实施方式的成膜装置的概略结构的图。此处的成膜装置 100 举出构成为等离子体 CVD 装置的情况为例，该等离子体 CVD 装置利用等离子体 CVD (PECVD : plasma-enhanced chemical vapor deposition) 在作为被处理基板的 Si 基板 W 上形成 Ti 膜。

[0038] 如图 1 所示，成膜装置 100 具有处理室（腔室）111，该处理室 111 由气密地呈大致圆筒状的处理容器构成。用于水平地支承 Si 基板 W 的基座 112 以被设于该基座 112 中央下部的圆筒状的支承构件 113 支承的状态配置在处理室 111 内。该基座 112 由 AlN 等陶瓷构成，在该基座 112 的外缘部设有用于对 Si 基板 W 进行引导的导向环 114。

[0039] 另外，在基座 112 中嵌入有加热器 115，该加热器 115 利用从加热器电源 140 的供

电而将 Si 基板 W 加热成规定的温度。即、加热器 115 和加热器电源 140 构成温度调整部件。在基座 112 中,下部电极 116 埋设在加热器 115 之上,下部电极 116 例如被接地。

[0040] 簇射头 120 隔着绝缘构件 119 设于处理室 111 的顶壁 111A。该簇射头 120 大体上包括上方的底座构件 121、安装在该底座构件 121 的下方的簇射板 122。在底座构件 121 中埋设有用于对簇射头 120 进行加热的加热器 123。该加热器 123 与加热器电源 141 连接。控制部利用加热器电源 141 控制加热器 123 进而将簇射头 120 加热控制成规定温度。

[0041] 用于将气体喷出到处理室 111 内的多个喷出孔 124 形成于簇射板 122。各喷出孔 124 与形成在底座构件 121 和簇射板 122 之间的气体扩散空间 125 连通。在底座构件 121 的中央部设有用于将处理气体供给到气体扩散空间 125 中的气体导入部 126。气体导入部 126 与下述的气体供给部件 130 的混合气体供给管线 138 连接。

[0042] 气体供给部件 130 包括用于供给作为 Ti 化合物气体的 TiCl_4 气体的 TiCl_4 气体供给源 131、用于供给 Ar 气体的 Ar 气体供给源 132、用于供给作为还原气体的 H_2 气体的 H_2 气体供给源 133。

[0043] 另外, TiCl_4 气体供给源 131 与 TiCl_4 气体供给管线 131L 连接,Ar 气体供给源 132 与 Ar 气体供给管线 132L 连接, H_2 气体供给源 133 与 H_2 气体供给管线 133L 连接。在各气体管线 131L ~ 133L 上分别设有质量流量控制器 (MFC) 131C ~ 133C、隔着该质量流量控制器 131C ~ 133C 的两个阀 131V ~ 133V。

[0044] 气体混合部 137 具有将上述的工艺气体混合而供给于簇射头 120 的功能,其气体流入侧经由各气体管线 131L ~ 133L 与工艺气体供给源 131 ~ 133 连接,其气体流出侧经由混合气体供给管线 138 与簇射头 120 连接。

[0045] 进行工艺时,从 TiCl_4 气体、Ar 气体、 H_2 气体中选择的一种气体或者多种气体的混合气体经由簇射头 120 的气体导入部 126 和气体扩散空间 125 从多个喷出孔 124 被导入到处理室 111 内。

[0046] 这样,本实施方式的簇射头 120 构成为将工艺气体预先混合而供给到处理室 111 内的所谓的预混合型,但也可以构成为将各工艺气体 (process gas(es)) 独立地供给到处理室 111 内的后混合型。

[0047] 簇射头 120 经由匹配器 142 与高频电 (RF) 电源 143 连接,成膜时从该高频电源 143 将例如 450kHz 的高频电 (RF) 供给于簇射头 120,由此,在簇射头 120 和下部电极 116 之间产生高频电场,被供给到处理室 111 内的工艺气体被等离子体化,形成 Ti 膜。

[0048] 在处理室 111 的底壁 111B 的中央部形成有圆形的孔 117,排气室 150 设于底壁 111B,该排气室 150 以覆盖该孔 117 的方式朝向下方突出。排气室 150 的侧面与排气管 151 连接,该排气管 151 与排气装置 152 连接。于是,能够利用该排气装置 152 将处理室 111 内减压到规定的真空压力。

[0049] 用于支承 Si 基板 W 而使 Si 基板 W 升降的多个 (例如,3 个) 支承销 (lift pin) 160,以相对于基座 112 的表面能够突出或没入的方式设于基座 112,上述支承销 160 固定于支承板 161。另外,支承销 160 被借助支承板 161 由气缸等驱动机构 162 升降。用于进行 Si 基板 W 的输入输出的输入输出口 118、用于开闭该输入输出口 118 的闸阀 G 设于处理室 111 的侧壁 111C。

[0050] 上述支承销 160 在将 Si 基板 W 输入到处理室 111 或者从处理室 111 输出时进行

升降。具体而言,将 Si 基板 W 输入到处理室 111 内时,使支承销 160 上升。然后,利用未图示的输送臂将 Si 基板 W 从输入输出口 118 输入而载置于支承销 160。接着,使支承销 160 下降而将 Si 基板 W 载置在基座 112 上。另外,将 Si 基板 W 从处理室 111 输出时,使支承销 160 上升而抬起 Si 基板 W。然后,利用未图示的输送臂接收 Si 基板 W,从输入输出口 118 输出基板 W。

[0051] 成膜装置 100 与控制部(整体控制装置)190 连接,利用该控制部 190 控制成膜装置 100 的各部分。另外,控制部 190 与操作部 192 连接,该操作部 192 由用于操作者为了管理成膜装置 100 而进行指令的输入操作等的键盘、可视化地显示成膜装置 100 的运转状况的显示器等构成。

[0052] 另外,控制部 190 与存储部 194 连接,该存储部 194 存储有用于在控制部 190 的控制下将在成膜装置 100 中执行的各种处理(对 Si 基板 W 进行的成膜处理等)实现的程序、为了执行程序所需要的处理条件(制程程序)等。

[0053] 例如,多种处理条件(制程程序)所使用的数据存储在存储部 194。其中,处理条件是将用于对成膜装置 100 的各部分进行控制的控制参数、设定参数等多种参数值汇总的处理条件。各处理条件包括例如成膜气体、还原气体等的流量比、处理室 111 内的压力、高频电的功率等参数值。

[0054] 另外,上述的程序、处理条件既可以存储在硬盘、半导体存储器中,或者也能以收容在 CD-ROM、DVD 等可移动的计算机可读的存储介质中的状态放置在存储部 194 的规定位置。

[0055] 控制部 190 根据来自操作部 192 的指示等将所希望的程序、处理条件从存储部 194 读取出来而控制各部分,由此,执行在成膜装置 100 中的所希望的处理。另外,能够通过来自操作部 192 的操作编辑处理条件。

[0056] (成膜处理)

[0057] 接着,说明利用这样的本实施方式的成膜装置 100 执行的成膜处理。图 2A、图 2B 是用于说明本实施方式的成膜处理的工序图。成膜装置 100 对例如具有图 2A 所示那样的膜结构的 Si 基板 200 进行处理。Si 基板 200 是在 Si 基材 202 上形成 SiO_2 膜等层间绝缘膜 204、利用蚀刻形成接触孔 205、在接触孔 205 的底部使 Si 表面 203 暴露出的基板。

[0058] 在此,举出在图 2A 所示那样的层间绝缘膜 204 上和接触孔 205 内形成 Ti 膜、并且在接触孔 205 的底部的 Si 表面 203 上形成 TiSi_x 膜(硅化 Ti 膜)的情况为例。本实施方式的成膜装置 100 将图 2A 所示那样的 Si 基板 200 输入而执行 Ti 膜的成膜处理。

[0059] 首先, Si 基板 200 被输入到处理室 111 内而被载置在基座 112 上时,闸阀 G 被关闭,基座 112 和簇射头 120 被加热器 115、123 加热成规定的温度。然后,利用排气装置 152 将处理室 111 内减压到规定的真空压力。

[0060] 如图 2A 所示,以该状态供给 TiCl_4 气体等含有 Ti 的成膜气体、 H_2 气体等还原气体,利用高频电源 143 以规定的功率将规定的高频电供给于簇射头 120 而生成等离子体。由此,使成膜气体与还原气体反应,在 Si 基板 200 上形成 Ti 膜。这样,如图 2B 所示,在 Si 表面 203 和层间绝缘膜 204 的表面形成 Ti 膜 206,另一方面,在 Si 表面 203 的表面、即接触孔 205 的底部,沉积的 Ti 与基底的 Si 表面 203 的 Si 发生硅化反应(硅化物化),从而自对准地形成 TiSi_x 膜 207。

[0061] 另外,在这样生成等离子体而生成 Ti 膜的情况下,过多地导入还原气体(在此为 H_2 气体)时, $TiCl_4$ 气体的流量与还原气体的流量的流量比会下降。因此,Ti 膜的成膜反应主要是供给 $TiCl_4$ 气体时、随着供给 $TiCl_4$ 气体而进行反应的所谓的供给控制反应速率模式 (transfer limited mode) 下的反应。

[0062] 在供给控制反应速率模式下的成膜反应中,因为在基板表面附近引起成膜反应而 $TiCl_4$ 气体在基板表面附近被消耗,所以接触孔 205 的孔径越小、径深比越大,越难以到达底部。因此,如图 3 所示,存在这样的问题:接触孔 205 的孔径较小、径深比大时,接触孔 205 的底部的膜厚比基板表面的膜厚薄,覆盖率恶化。

[0063] 因此,本发明人尝试通过使 H_2 气体减少并且使 $TiCl_4$ 气体的流量增大,使 $TiCl_4$ 气体的流量与 H_2 气体的流量的流量比增大时,如图 4 所示, Ti 膜的在接触孔 205 的底部的膜厚与在基板表面的膜厚大致相同,改善了覆盖率。

[0064] 可以认为其原因在于,通过使 $TiCl_4$ 气体的流量比增大, Ti 膜的成膜反应中,主要是相比于 $TiCl_4$ 气体的供给在成膜反应促进的所谓的反应速率控制模式 (reaction limited mode) 下的反应。

[0065] 在这种情况下,如果知道 $TiCl_4$ 气体的从供给控制反应速率模式切换到反应速率控制模式的边界的流量比,则能够通过使 $TiCl_4$ 气体的流量为该边界的流量以上而始终在覆盖率良好的反应速率控制模式下引起成膜反应。因此,进行了求得从供给控制反应速率模式切换到反应速率控制模式的边界的 $TiCl_4$ 气体的流量比的实验。

[0066] 首先,说明进行的在表面整体地形成有 Si 膜的裸基板的 Si 膜上形成 Ti 膜的实验的结果。使用 Si 膜的裸基板的原因在于,为了对在接触孔 205 的底部的 Si 表面 203 上的成膜反应进行评价。在该实验中,作为处理气体,将作为还原气体的 H_2 气体的流量固定为 100sccm,使 $TiCl_4$ 气体的流量在 12sccm ~ 80sccm 之间变化而进行 Ti 膜的成膜处理,从而求得了成膜率。

[0067] 图 5 表示该实验的结果。图 5 是取成膜率为纵轴、取 $TiCl_4$ 气体的流量为横轴而将在 Si 膜上形成 Ti 膜时的 $TiCl_4$ 气体的流量与成膜率之间的关系曲线化的图。另外,该实验的其他的处理条件为使下部电极 116 的温度为 $550^{\circ}C$ 、使簇射头 120 的温度为 $420^{\circ}C$ 、使处理室 111 内的压力为 666Pa,除了 $TiCl_4$ 气体和 H_2 气体之外供给 2000sccm 的 Ar 气体,以 800W 的功率将 450kHz 的高频电 (RF) 供给于簇射头 120 而生成等离子体,进行了 30 秒钟的成膜处理。

[0068] 由图 5 所示的实验结果可知,从供给控制反应速率模式切换到反应速率控制模式的边界的 $TiCl_4$ 气体的流量为 25.3sccm。即、 $TiCl_4$ 气体的流量为边界流量 25.3sccm 以下的区域是以供给控制反应速率模式进行反应的反应区域即供给控制反应速率区域。另外, $TiCl_4$ 气体的流量为边界流量 25.3sccm 以上的区域是以反应速率控制模式进行反应的反应区域即反应速率控制区域。以 $TiCl_4$ 气体与 H_2 气体的流量比 ($TiCl_4$ 气体的流量/ H_2 气体的流量) 表示该反应速率控制区域的边界流量时,为 25.3sccm/100sccm。

[0069] 在供给控制反应速率区域,越增大 $TiCl_4$ 气体的流量, Ti 膜的成膜率越增大,在边界流量为 25.3sccm 时的成膜率为最大。另一方面,在反应速率控制区域,越增大 $TiCl_4$ 气体的流量, Ti 膜的成膜率越减小。进一步增大 $TiCl_4$ 气体的流量时,减小趋缓。由此可知, $TiCl_4$ 气体的流量过多时,有饱和倾向。

[0070] 接着,说明进行的在表面整体地形成有 SiO_2 膜的裸基板的 SiO_2 膜上形成 Ti 膜的实验的结果。使用 SiO_2 膜的裸基板的原因在于,为了对在构成基板表面和接触孔 205 的开口部表面、内壁部表面的层间绝缘膜 204 上的成膜反应进行评价。在此,以与使用 Si 膜的裸基板时相同的处理条件形成了 Ti 膜。

[0071] 图 6 表示该实验的结果。图 6 是取成膜率为纵轴、取 TiCl_4 气体的流量为横轴而将在 SiO_2 膜上形成 Ti 膜时的 TiCl_4 气体的流量与成膜率之间的关系曲线化的图。另外,在图 6 的曲线中,将图 5 所示的曲线重叠地表示。

[0072] 图 6 中的虚线曲线是表示根据 Si 膜上的 Ti 膜的成膜结果预测到的 SiO_2 膜上的 Ti 膜的成膜结果的曲线。在通常的利用等离子体 CVD 进行的 Ti 膜的成膜中,公知由于成膜温度的不同而在 Si 膜上的成膜率与 SiO_2 膜上的成膜率之间存在一定的变化。基板温度为高温时,在 Si 膜上,Ti 膜成膜时由 H_2 气体引起 Ti 的还原反应,同时,还由基板的 Si 引起 Ti 的还原反应,因此, Si 膜上的成膜率大于 SiO_2 膜上的成膜率。

[0073] 另外,在 Si 膜上,由基板的 Si 引起 Ti 的还原反应,同时,该 Si 与 Ti 的硅化反应也一起进行,上述的反应速度由基板温度决定,因此,只要基板温度为恒定,则成膜速度比也为恒定。因此,能够根据 Si 膜上的成膜率的曲线预测 SiO_2 膜上的成膜率的曲线。在本实验中,以 SiO_2 膜上的成膜率的预测值为 Si 膜上的成膜率的实测值的 2/3 倍进行计算,并作为 SiO_2 膜上的成膜率的预测曲线(虚线曲线)表示在图 6 中。

[0074] 由图 6 所示的实验结果可知,在 SiO_2 膜上也与在 Si 膜上同样,从供给控制反应速率模式切换到反应速率控制模式的边界的 TiCl_4 气体的流量为 25.3sccm。即、 TiCl_4 气体的流量为边界流量 25.3sccm 以下的区域是以供给控制反应速率模式进行反应的反应区域即供给控制反应速率区域。另外, TiCl_4 气体的流量为边界流量 25.3sccm 以上的区域是以反应速率控制模式进行反应的反应区域即反应速率控制区域。

[0075] 另外,在 SiO_2 膜上也与在 Si 膜上同样,在供给控制反应速率区域,越增大 TiCl_4 气体的流量, Ti 膜的成膜率越增大,在边界流量 25.3sccm 时的成膜率为最大。另一方面,在反应速率控制区域,越增大 TiCl_4 气体的流量, Ti 膜的成膜率越减小。进一步增大 TiCl_4 气体的流量时,减小趋缓。由此可知,在 SiO_2 膜上 TiCl_4 气体的流量过多时,也有饱和倾向。

[0076] 而且,在 TiCl_4 气体的流量为 12sccm ~ 40sccm 的区域, SiO_2 膜上的成膜率的实测曲线与预测曲线几乎一致,而在 TiCl_4 气体的流量超过 40sccm 区域、即处于饱和倾向的区域,实测曲线一方低于预测曲线。

[0077] 可以认为其原因在于,随着 TiCl_4 气体的流量的增加,与 Ti 膜的成膜反应同时引起 Ti 膜的蚀刻反应。根据图 6 的实验,在 TiCl_4 气体的流量为边界流量 45.6sccm 以上的区域,会同时引起蚀刻反应和成膜反应。以 TiCl_4 气体与 H_2 气体的流量比(TiCl_4 气体的流量/ H_2 气体的流量)表示存在该蚀刻反应的边界流量时,为 45.6sccm/100sccm。

[0078] 下面,一边比较在 SiO_2 膜上的反应与在 Si 膜上的反应一边更详细地详细说明这样的成膜反应和蚀刻反应。可以认为,在 SiO_2 膜上的 Ti 膜成膜中,在气相中在等离子体的辅助作用下被分解了的 TiCl_4 气体在基板表面在热能的作用下与作为还原气体的 H_2 气体、H 自由基反应而形成 Ti 膜。然而,形成的 Ti 膜在 TiCl_4 气体分解而产生的 Cl 气体、Cl 自由基的作用下引起 $\text{Cl} + \text{Ti} \rightarrow \text{TiCl}_x$ 的反应,因此,引起成膜反应的同时也引起蚀刻反应。

[0079] 相对于此,在 Si 膜上的 Ti 膜成膜中,被分解的 TiCl_x 气体在基板表面由于 H_2 气

体、H 自由基的还原气体、热能的作用而与 Si 反应,形成 Ti 硅化物 (TiSi_x)。由于 Ti 原子和 Si 原子牢固地结合,因此,由该硅化反应形成的 Ti 硅化物不能与 TiCl_4 气体分解所产生的 Cl 气体、Cl 自由基反应,不会引起蚀刻反应。

[0080] 这样,可以认为,在图 6 所示的 TiCl_4 气体的流量为边界流量 45.6sccm 以上的区域,随着 TiCl_4 气体的流量的增加, TiCl_4 气体分解所产生的 Cl 气体、Cl 自由基在气相中的浓度变高,作为积极地引起蚀刻反应结果, SiO_2 膜上的成膜率的实测曲线低于预测曲线。

[0081] 另外,如上述那样增大 TiCl_4 气体的流量时,在 SiO_2 膜上同时引起成膜反应和蚀刻反应,而在 Si 膜上不引起蚀刻反应,因此可知,即使增大 TiCl_4 气体的流量,在 Si 膜上也不会受到由蚀刻引起的损伤。

[0082] 由上述可知,通过使 TiCl_4 气体的流量进入图 6 所示的反应速率控制区域,即使是孔径较小、径深比大的接触孔 205,也能够大幅改善 Ti 膜的覆盖率。

[0083] 即、在反应速率控制区域,因为基板温度为反应的速度控制过程,所以即使在基板表面附近 TiCl_4 气体被消耗而在接触孔 205 内的 TiCl_4 气体的流量减少,成膜率也不会变化。因此,能够在接触孔 205 内形成比在供给控制反应速率区域的情况良好的覆盖率的 Ti 膜,并且,能够在接触孔 205 的底部的 Si 表面 203 上形成厚于在供给控制反应速率区域的情况形成的 Ti 膜。

[0084] 并且,通过使 TiCl_4 气体的流量进入在图 6 所示的反应速率控制区域之中的存在蚀刻反应的区域,能够在接触孔 205 的底部的 Si 表面 203 上形成更厚的 Ti 膜。即、在存在蚀刻反应的区域,在构成基板表面的 SiO_2 膜等层间绝缘膜 204 上同时引起成膜反应和蚀刻反应,而在接触孔 205 的底部的 Si 表面 203 上不引起蚀刻反应。因此,能够使形成于接触孔 205 的底部的 Si 表面 203 的 Ti 膜相对地厚于形成于基板表面的 Ti 膜。

[0085] 另外,能够通过改变 TiCl_4 气体的流量之外的处理条件,调整上述的 Ti 膜成膜反应的供给控制反应速率区域与反应速率控制区域的边界的 TiCl_4 气体的流量。由此,能够利用 TiCl_4 气体的流量之外的处理条件控制 Ti 膜成膜反应的反应速率控制区域。

[0086] 具体而言,因为能够利用 H_2 气体等还原气体的流量、处理室 111 内的压力、高频电源 143 的 RF 功率来控制反应速率控制区域,所以下面说明该实验结果。另外,也如在图 6 中说明那样,在 Si 膜上形成 Ti 膜的情况下和在 SiO_2 膜上形成 Ti 膜的情况下,供给控制反应速率区域与反应速率控制区域的边界相同,因此,在下面的实验中,使用 SiO_2 膜的裸基板在 SiO_2 膜上形成了 Ti 膜。

[0087] (反应速率控制区域的对 H_2 气体流量依存性)

[0088] 首先,说明进行的评价反应速率控制区域的对 H_2 气体流量依存性的实验的结果。在该实验中,使 H_2 气体的流量在 30sccm ~ 100sccm 间变化,以各 H_2 气体的流量与图 6 的情况同样在裸基板的 SiO_2 膜上进行 Ti 膜的成膜处理而求得了成膜率。另外,其他的处理条件与图 5 所示的实验时的处理条件相同。

[0089] 图 7、图 8 表示该实验结果。图 7 是如下述的图:取成膜率为纵轴、取 TiCl_4 气体的流量为横轴,将使 H_2 气体的流量为 30sccm、40sccm、50sccm、100sccm 时的成膜率的曲线分别重叠地表示。图 8 是如下述的图:取 TiCl_4 气体的反应速率控制区域的边界的流量为纵轴、取 H_2 气体的流量为横轴,将上述两者的关系汇总。图 8 的 TiCl_4 气体的反应速率控制区域的边界的流量是 TiCl_4 气体的在图 7 中成膜率为峰值时的流量。

[0090] 由图 7、图 8 的实验结果可知,随着 H_2 气体的流量的增加, $TiCl_4$ 气体的反应速率控制区域的边界的流量也存在比较大地增加的倾向。由此,能够以通过增加 H_2 气体的流量而增加 $TiCl_4$ 气体的反应速率控制区域的边界的流量的方式进行控制。

[0091] (反应速率控制区域的对处理室内压力依存性)

[0092] 接着,说明进行的评价反应速率控制区域的对处理室内压力依存性的实验的结果。在该实验中,RF 功率为 1000W 时,使处理室 111 内的压力变化成 400Pa、500Pa、666Pa,在各压力下使 $TiCl_4$ 气体的流量在 12sccm ~ 80sccm 间变化,与图 6 的情况同样在裸基板的 SiO_2 膜上进行 Ti 膜的成膜处理而求得了成膜率。另外,RF 功率为 800W 时,使处理室 111 内的压力变化成 500Pa、666Pa,进行与上述同样的成膜处理而求得了成膜率。另外,其他的处理条件与图 5 所示的实验时的处理条件相同。

[0093] 图 9、图 10 表示该实验结果。图 9 是如下述的图:取成膜率为纵轴、取 $TiCl_4$ 气体的流量为横轴,将在各成膜处理中的成膜率的曲线重叠地表示。图 10 是如下述的图:取 $TiCl_4$ 气体的反应速率控制区域的边界的流量为纵轴、取处理室内压力为横轴,将上述两者的关系汇总。图 10 的 $TiCl_4$ 气体的反应速率控制区域的边界的流量是 $TiCl_4$ 气体的在图 9 中成膜率为峰值时的流量。

[0094] 由图 9、图 10 的实验结果可知,随着处理室内压力的增加, $TiCl_4$ 气体的反应速率控制区域的边界的流量也存在增加的倾向,即使只是稍微增。由此,也能够以通过增加处理室内压力而增加 $TiCl_4$ 气体的反应速率控制区域的边界的流量的方式进行控制。

[0095] (反应速率控制区域的对 RF 功率依存性)

[0096] 接着,说明进行的评价反应速率控制区域的对 RF 功率依存性的实验的结果。在该实验中,将 H_2 气体的流量固定为 100sccm,使高频电源 143 的 RF 功率变化成 500W、800W、1000W、1200W,与图 6 的情况同样在裸基板的 SiO_2 膜上进行 Ti 膜的成膜处理而求得了成膜率。另外,将 H_2 气体固定为 30sccm,使 RF 功率变化成 500W、800W,与上述的情况同样在裸基板的 SiO_2 膜上进行 Ti 膜的成膜处理而求得了成膜率。另外,其他的处理条件与图 5 所示的实验时的处理条件相同。

[0097] 图 11、图 12 表示该实验结果。图 11 是如下述的图:取成膜率为纵轴、取 $TiCl_4$ 气体的流量为横轴,将在各成膜处理中的成膜率的曲线重叠地表示。图 12 是如下述的图:取 $TiCl_4$ 气体的反应速率控制区域的边界的流量为纵轴、取 RF 功率为横轴,汇总上述两者的关系。图 12 的 $TiCl_4$ 气体的反应速率控制区域的边界的流量是 $TiCl_4$ 气体的在图 11 中成膜率为峰值时的流量。

[0098] 由图 11、图 12 的实验结果可知,不仅在 H_2 气体的流量较大时(100sccm),还在 H_2 气体的流量较小时(30sccm),随着 RF 功率的增加, $TiCl_4$ 气体的反应速率控制区域的边界的流量也存在比较大地增加的倾向。由此,也能够以通过增加 RF 功率而增加 $TiCl_4$ 气体的反应速率控制区域的边界的流量的方式进行控制。

[0099] 这样,能够利用 $TiCl_4$ 气体的流量之外的处理条件、例如, H_2 气体的流量、处理室内压力、RF 功率来控制 Ti 膜成膜反应的反应速率控制区域。并且,也能够利用上述的处理条件控制图 6 所示的存在蚀刻反应的区域。

[0100] 因此,在本实施方式的 Ti 膜的成膜处理中,能够通过改变 $TiCl_4$ 气体的流量之外的处理条件来控制反应速率控制区域、存在蚀刻反应的区域,使得欲应用于该成膜处理中

的 TiCl_4 气体的流量进入反应速率控制区域、存在蚀刻反应的区域。由此,因为能够始终在反应速率控制区域进行成膜处理,所以即使形成有径深比大的接触孔,也能够始终形成覆盖率良好的 Ti 膜。

[0101] 另外,也可以认为,为了在反应速率控制区域、存在蚀刻反应的区域进行成膜处理,只要单方面增加 TiCl_4 气体的流量即可。然而,了解到存在这样的问题: TiCl_4 气体的流量过多时,形成的 Ti 膜的比电阻会上升。因此,需要在比电阻不会上升的范围内使 TiCl_4 气体的流量增加。

[0102] 在此,图 13 表示进行的关于 TiCl_4 气体的流量与形成的 Ti 膜的比电阻之间的关系的实验的结果。在该实验中,使处理室内压力为 500Pa、使 RF 功率为 1000W、使除此之外的处理条件与图 5 的情况的处理条件相同,在裸基板的 Si 膜上进行 Ti 膜的成膜处理,由此,测量了形成的 Ti 膜的比电阻。

[0103] 图 13 是如下述的图:取比电阻为纵轴、取 TiCl_4 气体的流量为横轴,将 TiCl_4 气体的流量与形成的 Ti 膜的比电阻之间的关系曲线化。根据图 13,在 TiCl_4 气体的流量超过 55sccm 时,比电阻开始上升。

[0104] 根据上面的实验结果,参照附图说明在 Ti 膜成膜处理中最适当的 TiCl_4 气体的流量的实用范围。图 14 是如下述的图:将在上述的实验中的 TiCl_4 气体的反应速率控制区域的边界的流量为最小的 13sccm 的成膜率的曲线(图 11)、比电阻的曲线(图 13)重叠地表示。

[0105] 根据图 14,通过在以流量比(TiCl_4 气体的流量/ H_2 气体的流量)表示时,将 TiCl_4 气体的流量的实用范围确定为 13sccm/100sccm ~ 55sccm/100sccm 的范围,能够形成覆盖率良好的 Ti 膜。另外,想要使接触孔 205 的底部的 Ti 膜较厚时,优选将 TiCl_4 气体的流量的实用范围确定在作为存在蚀刻反应的区域 45.6sccm/100sccm ~ 55sccm/100sccm 的范围,不想进行蚀刻反应时,优选将 TiCl_4 气体的流量的实用范围确定在 13sccm/100sccm ~ 45.6sccm/100sccm 的范围。

[0106] 接着,图 15、图 16 表示实际上将 Ti 膜形成于接触孔时的实验结果。图 15 是如下述的图:在图 6 所示的情况下使 TiCl_4 气体的流量为 12sccm 而在供给控制反应速度区域进行成膜时、使 TiCl_4 气体的流量为 40sccm 而在反应速率控制区域且具有蚀刻的区域进行成膜时,表示接触孔整体。图 16 是图 15 所示的接触孔的上部(Top)、侧部(Side)、底部(Bottom)的放大图。下述表 1 是将图 15、图 16 所示的各部分的膜厚和覆盖率汇总的图。

[0107] 表 1

[0108]

	膜厚 (nm)		覆盖率 (%)	
	供给控制 反应速率 区域	反应速率 控制区域	供给控制 反应速率 区域	反应速率 控制区域
基板表面	12.4	5.1	-	-
孔底部	8.5	10.5	68.7	207.3
孔侧壁上部	3.9	3.4	31.8	67.7
孔侧壁侧部	1.8	2.7	14.4	52.5
孔侧壁下部	0.8	2.4	6.6	47.9

[0109] 由表 1 可知,在图 6 所示的反应速率控制区域时(在此,还是具有存在蚀刻的区域),与在供给控制反应速率区域时相比,接触孔的底部的 Ti 膜的厚度从 69% 大幅改善到 207.3%。

[0110] 另外,在供给控制反应速率区域时,向接触孔的侧壁的成膜的膜厚也从上部到下部地减小。而在反应速率控制区域时,从上部到下部地膜厚几乎为恒定,与在供给控制反应速率区域时相比覆盖率被改善。由此可知,能够在接触孔内从上部到下部地以几乎同等的成膜率进行成膜。

[0111] 并且,与在供给控制反应速率区域时相比,在反应速率控制区域时基板表面的膜厚也从 12.4nm 减薄到 5.1nm。由此可知,进行了在基板表面的蚀刻反应。能够减薄该基板表面的 Ti 膜的厚度,由此,也能够大幅改善向接触孔侧壁的覆盖率。

[0112] 由此,能够覆盖率良好地形成该 Ti 膜成膜处理之后执行处理而生成的阻挡膜(例如,TiN 膜)、接触插头(contact plug)用膜(例如,钨膜)。并且,因为在接触孔侧壁也形成足够厚的 Ti 膜,所以也能够不形成阻挡膜就在 Ti 膜上直接形成接触插头用膜,进而能够提高生产率,还能够降低制造成本。

[0113] 上面,参照附图说明了本发明的优选的实施方式,但本发明当然不限于上述例子。如果是本领域技术人员,显然能够在权利要求书所述的保护范围内想到各种变更例或者修改例,上述各种变更例或者修改例当然也被认为属于本发明的保护范围。

[0114] 本发明能够应用于将规定的膜形成在半导体晶圆、FPD 基板、液晶基板、太阳能电池用基板等被处理基板上的成膜方法和成膜装置。

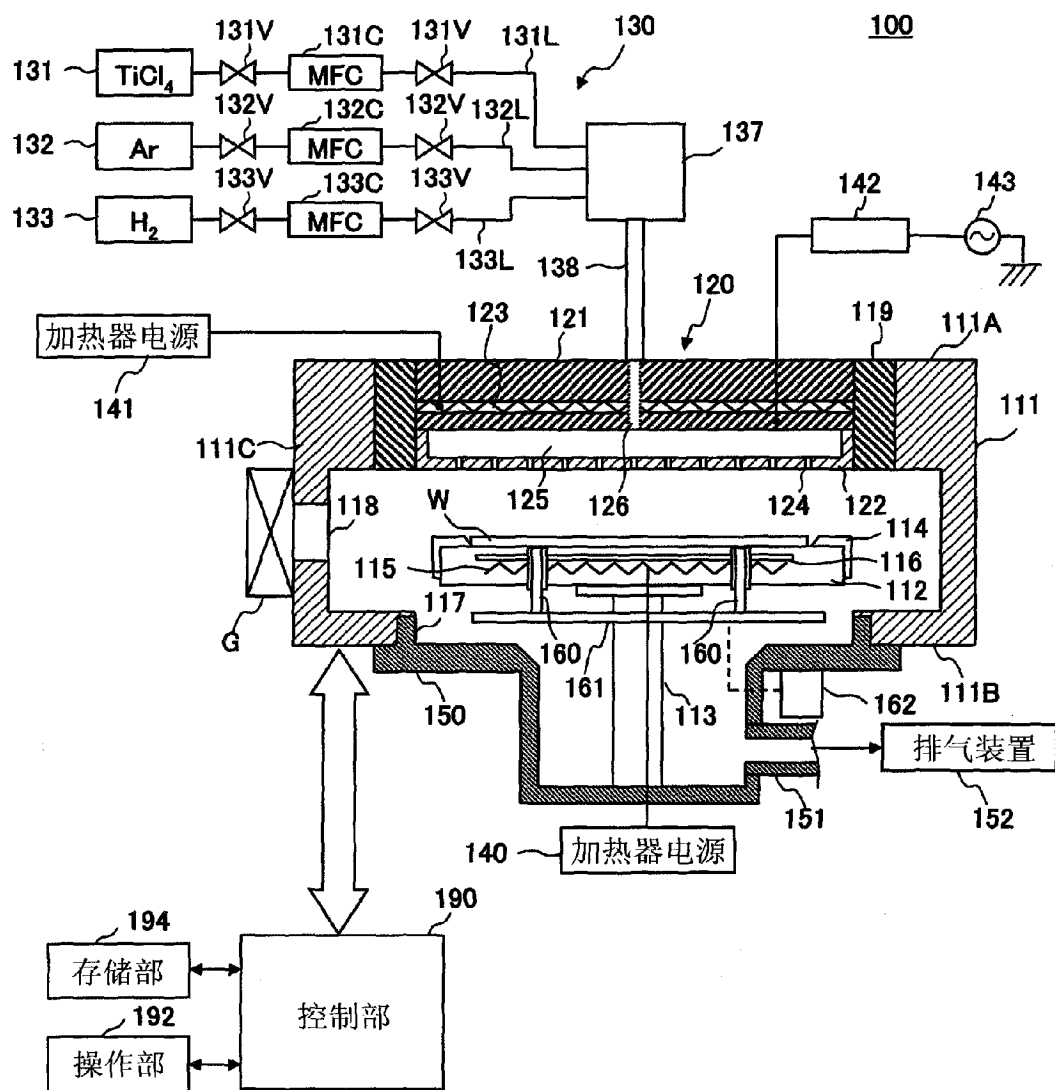


图 1

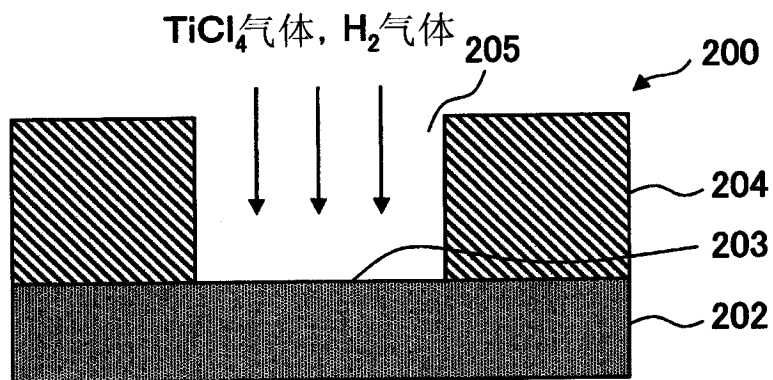


图 2A

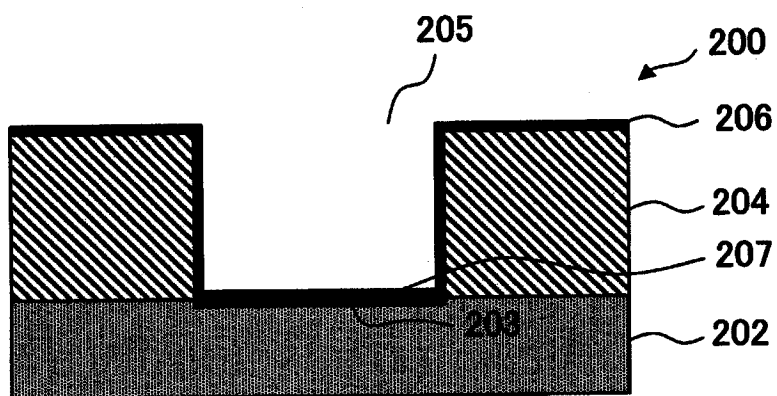


图 2B

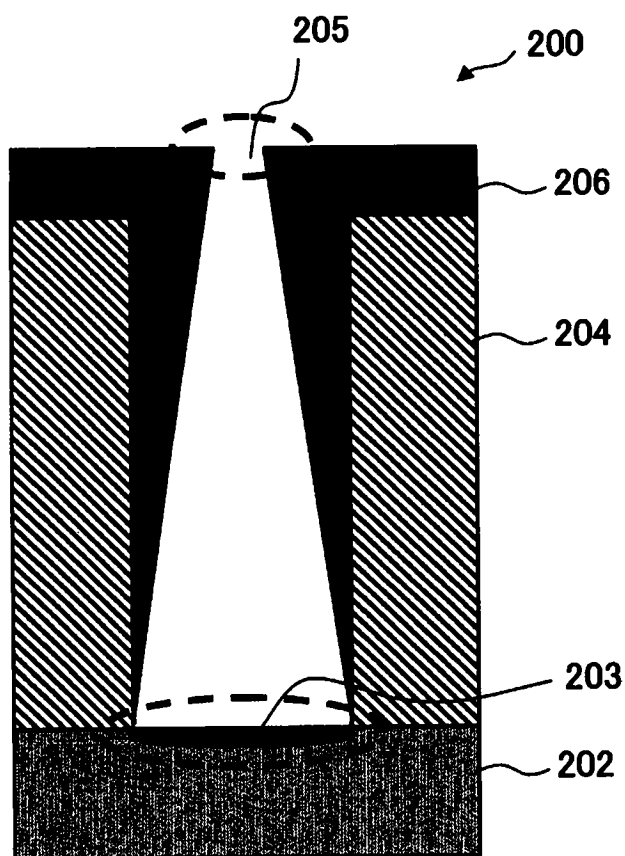


图 3

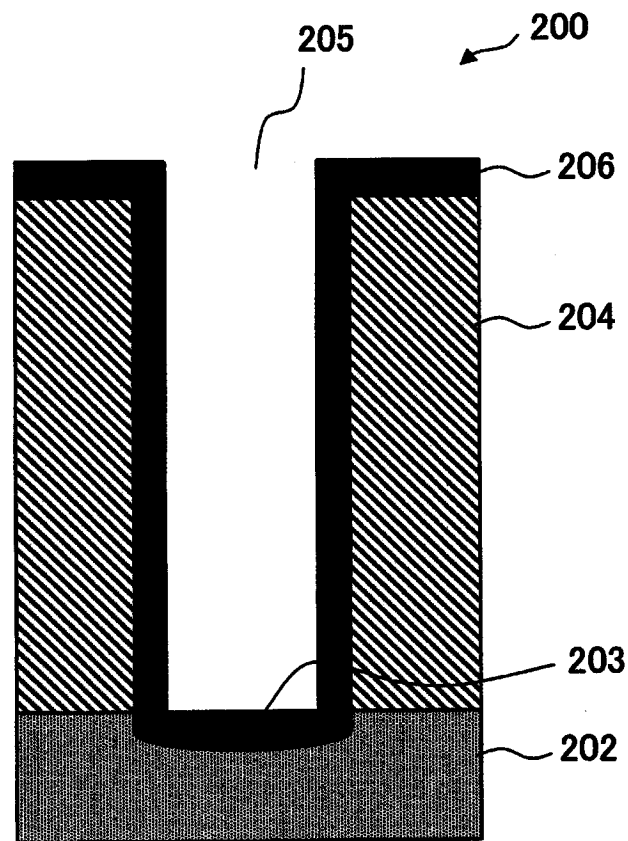


图 4

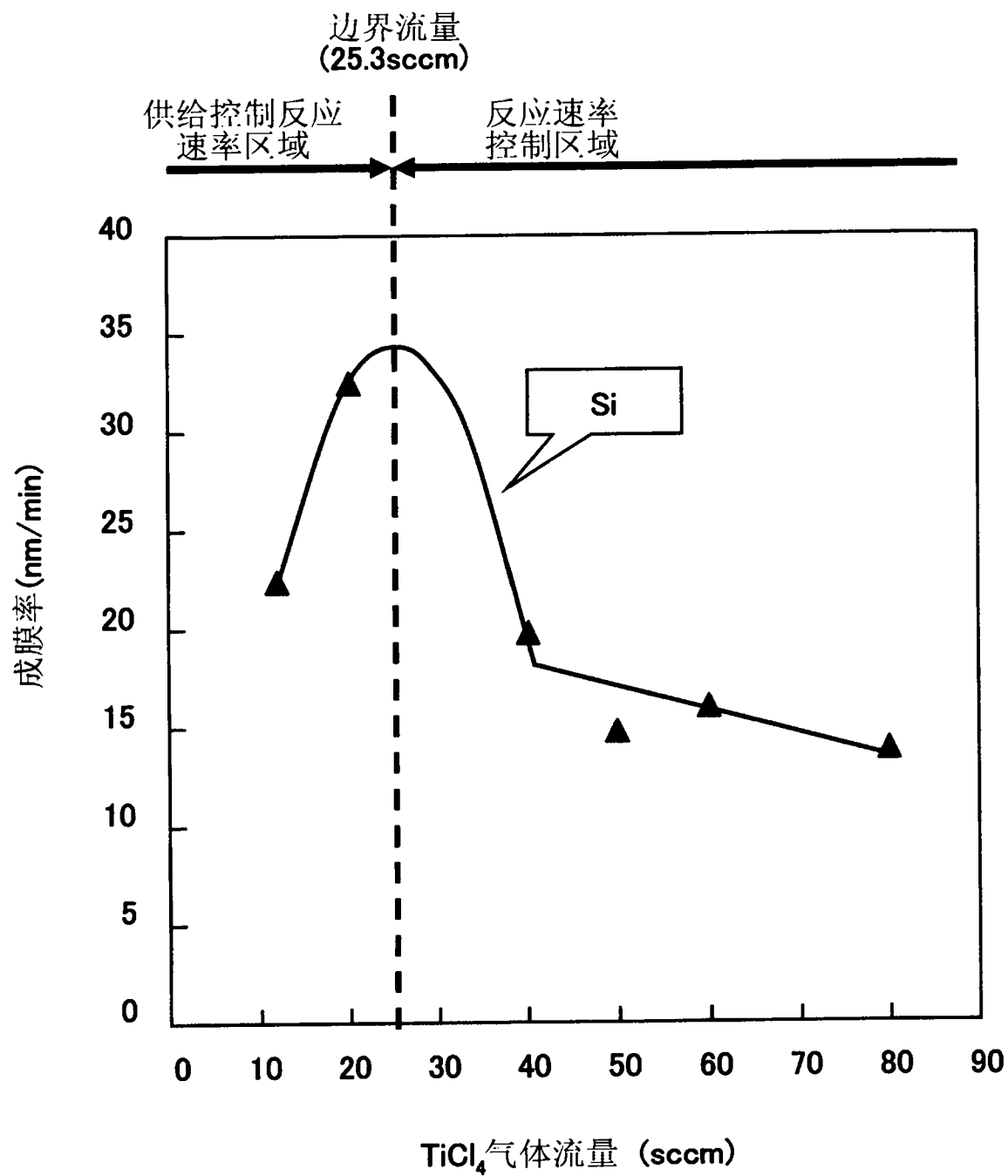


图 5

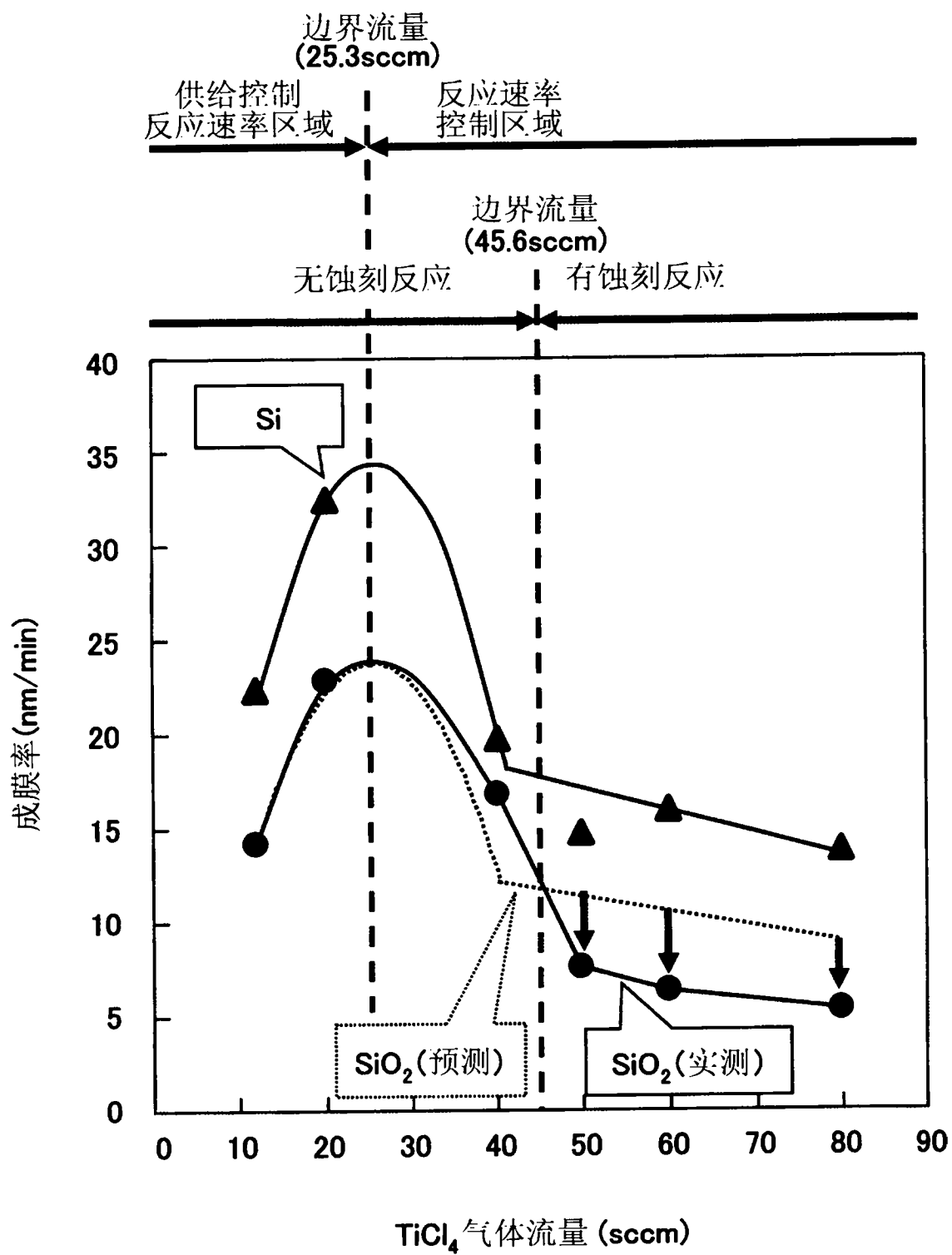


图 6

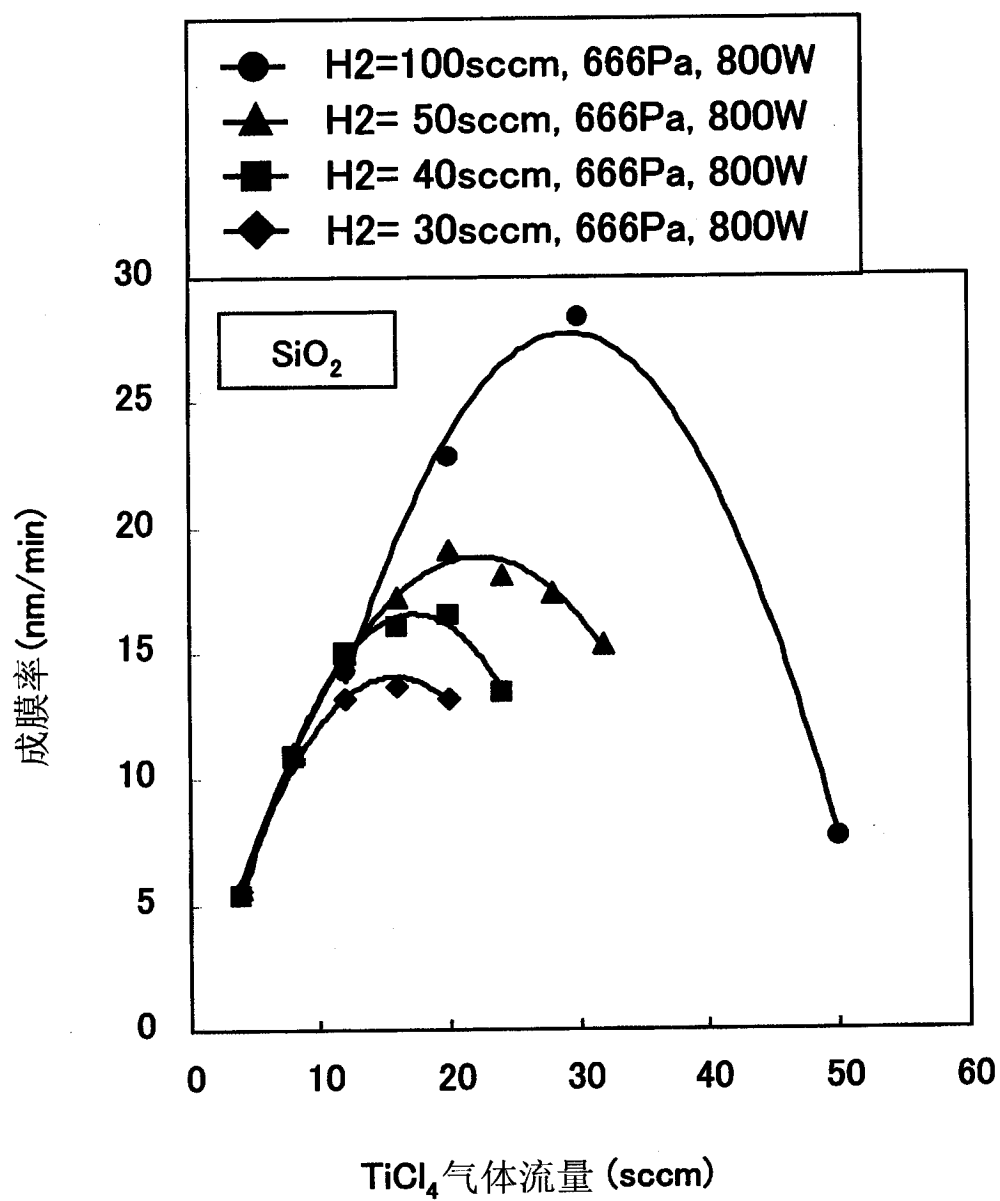


图 7

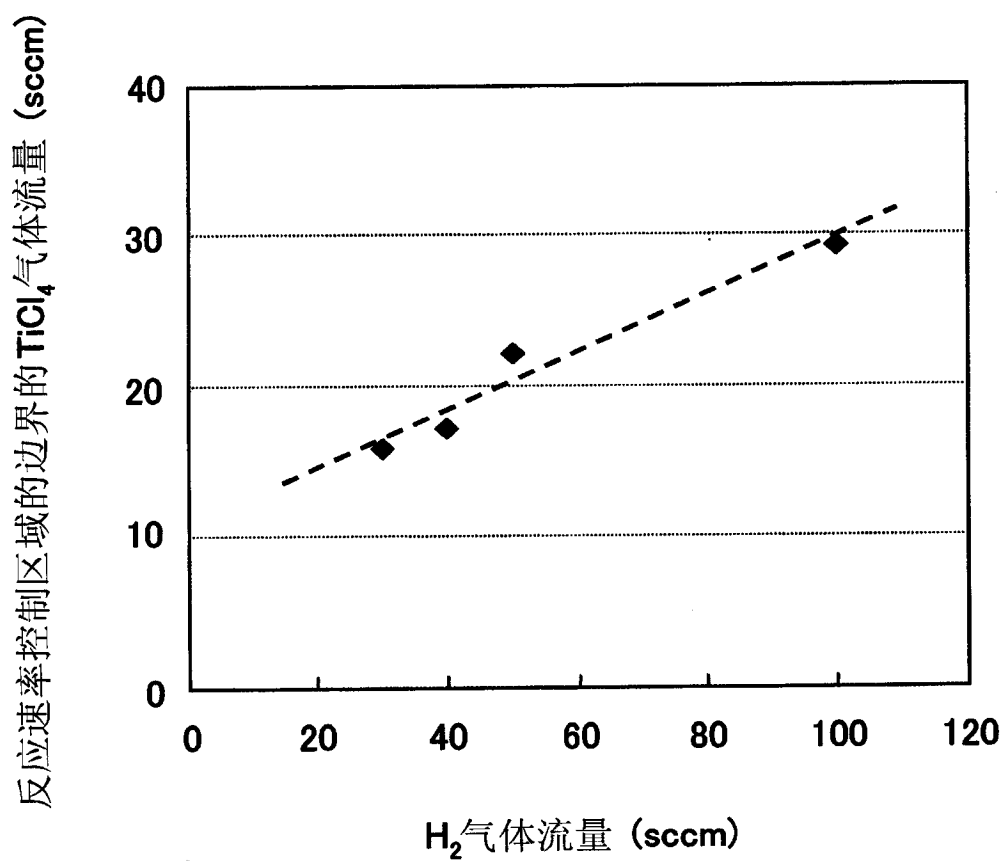


图 8

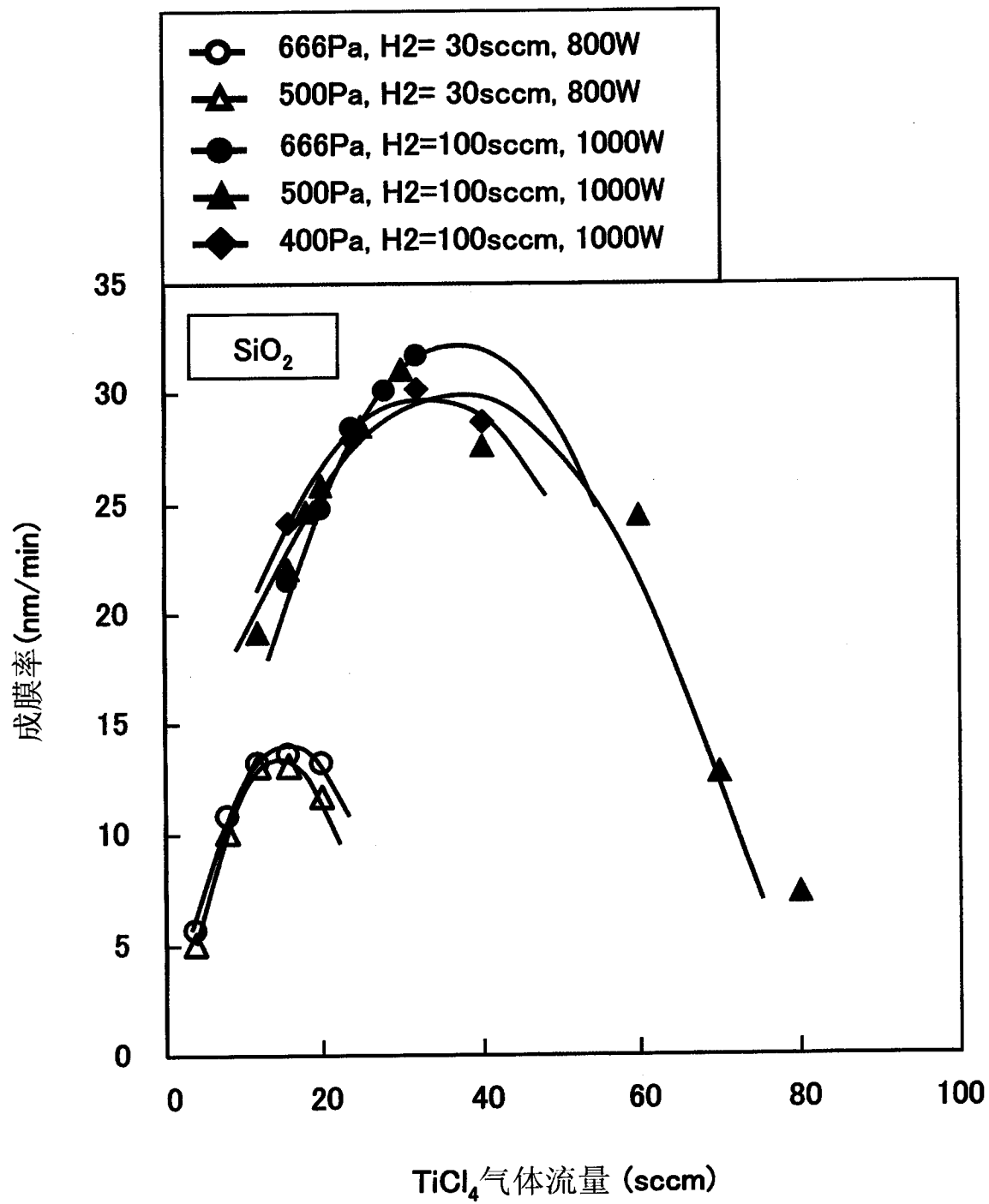


图 9

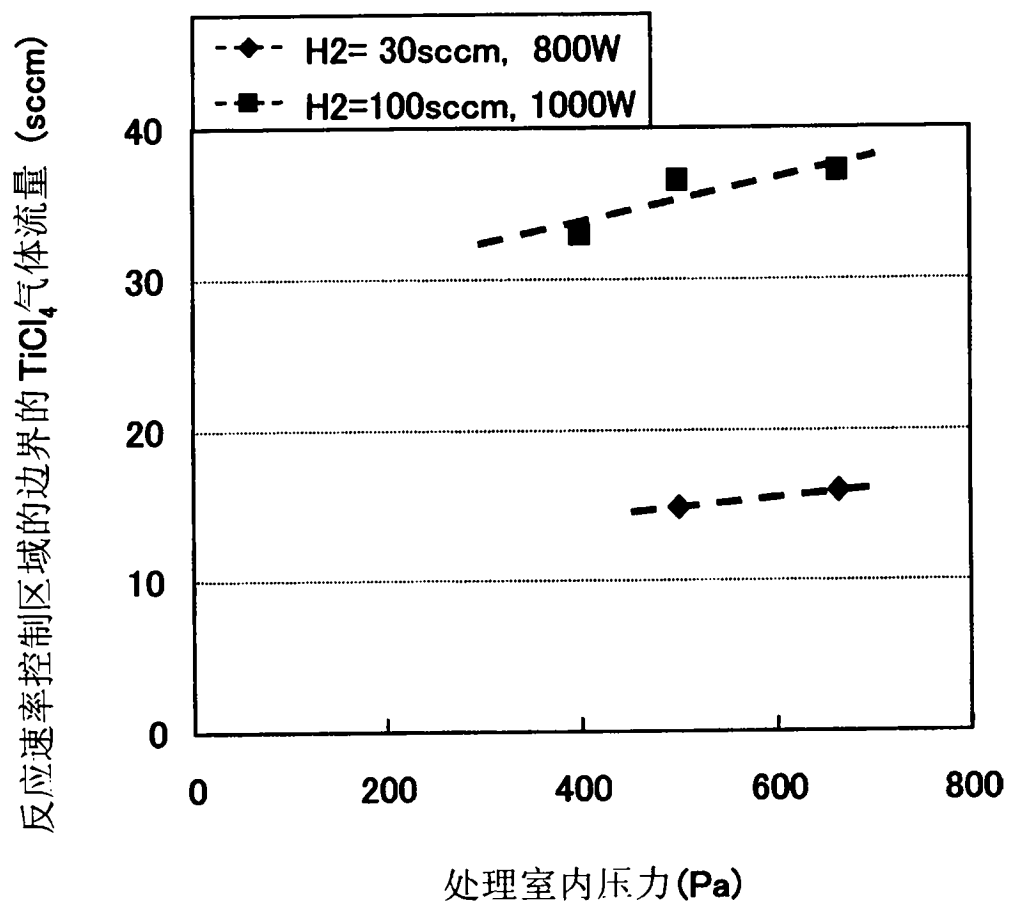


图 10

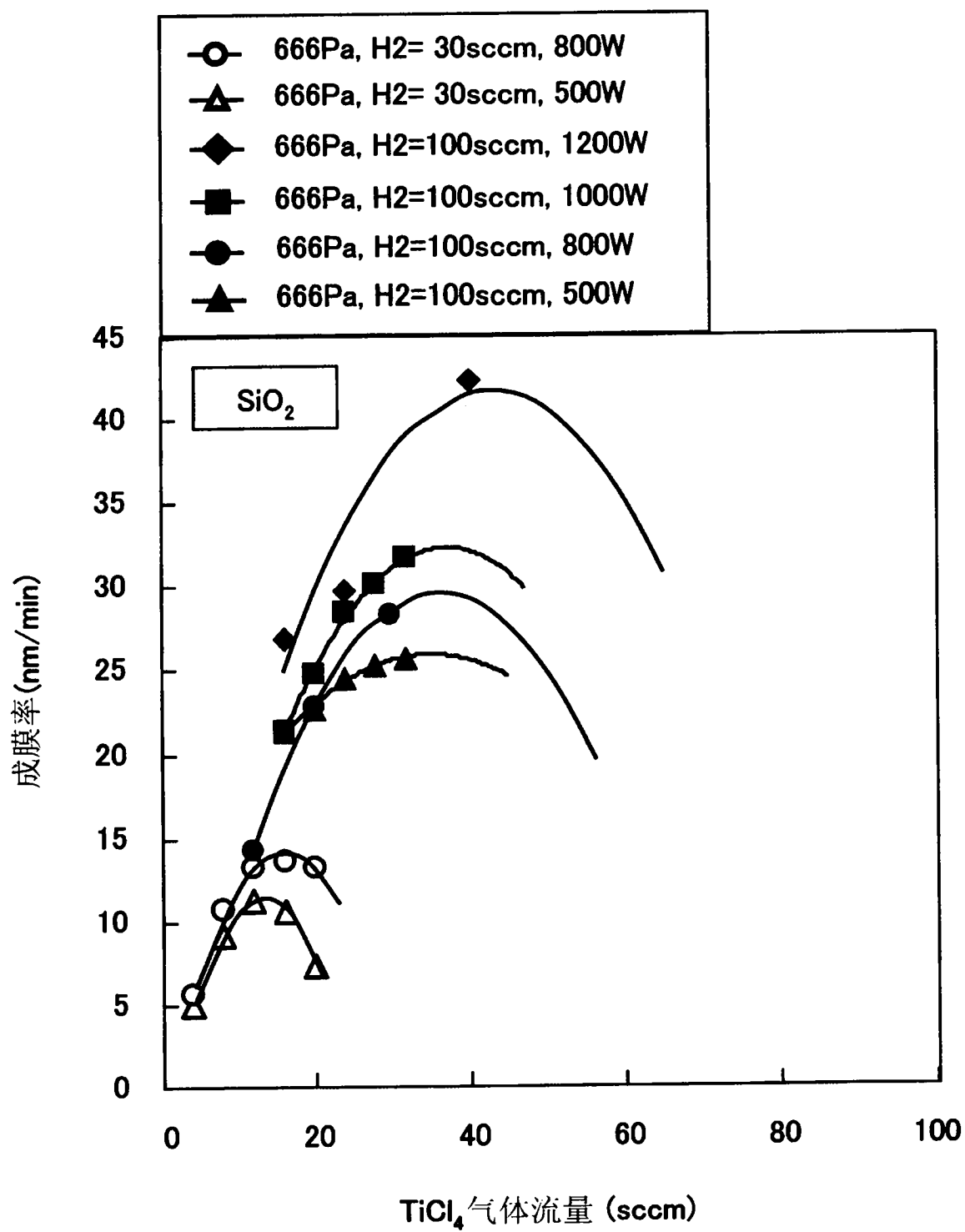


图 11

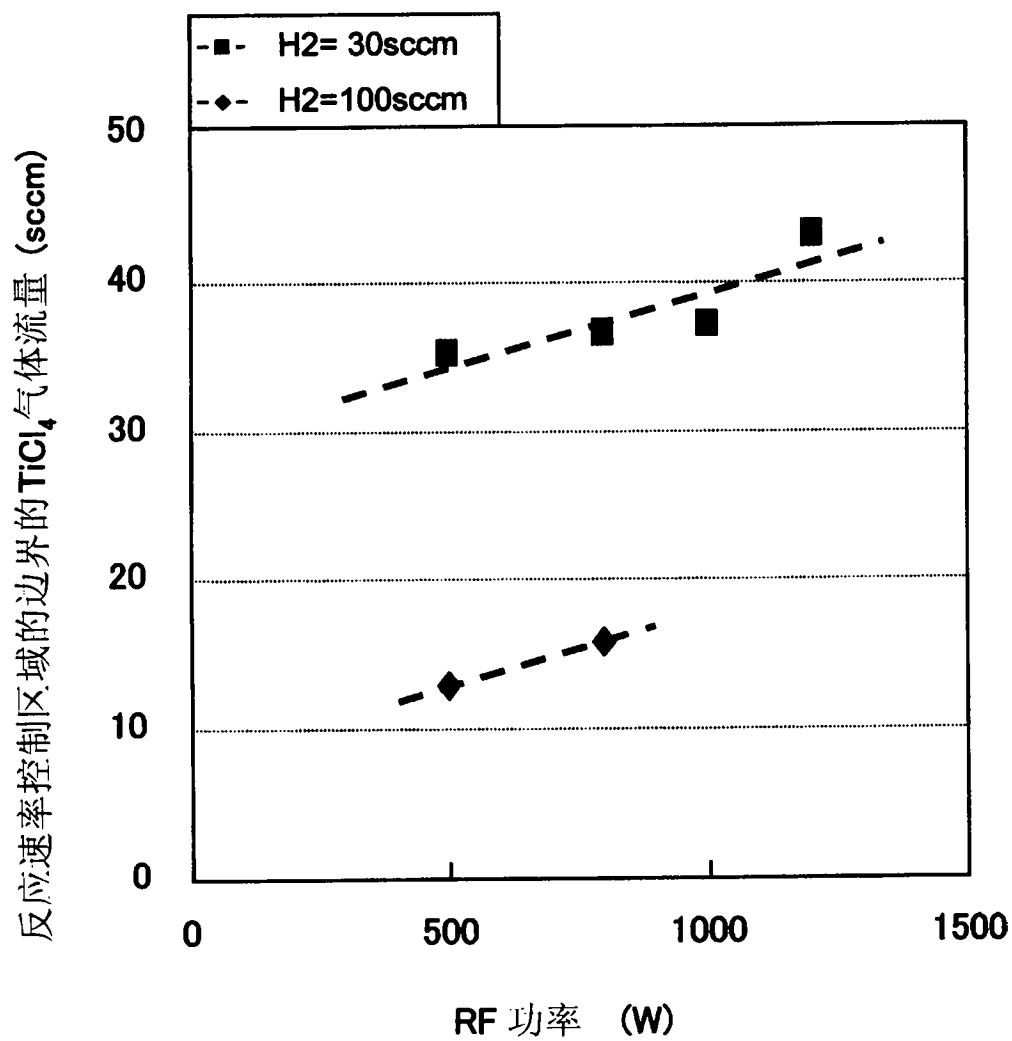


图 12

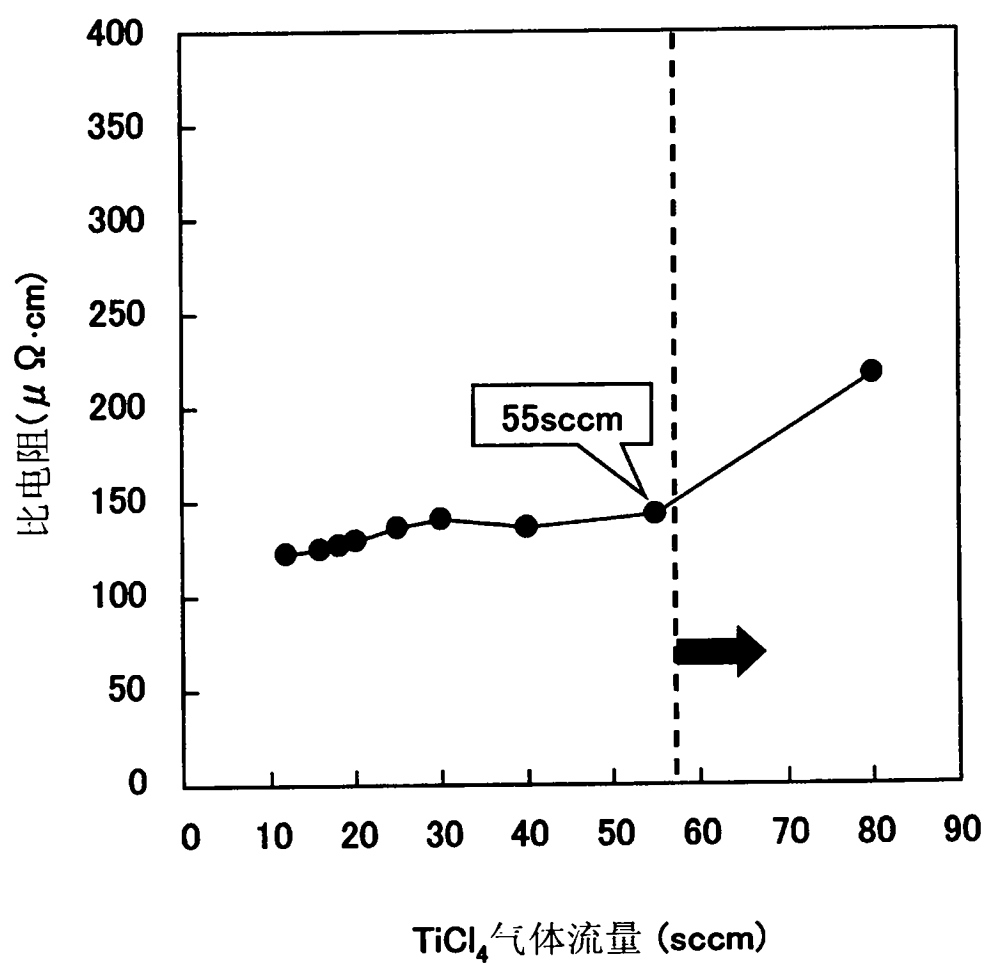


图 13

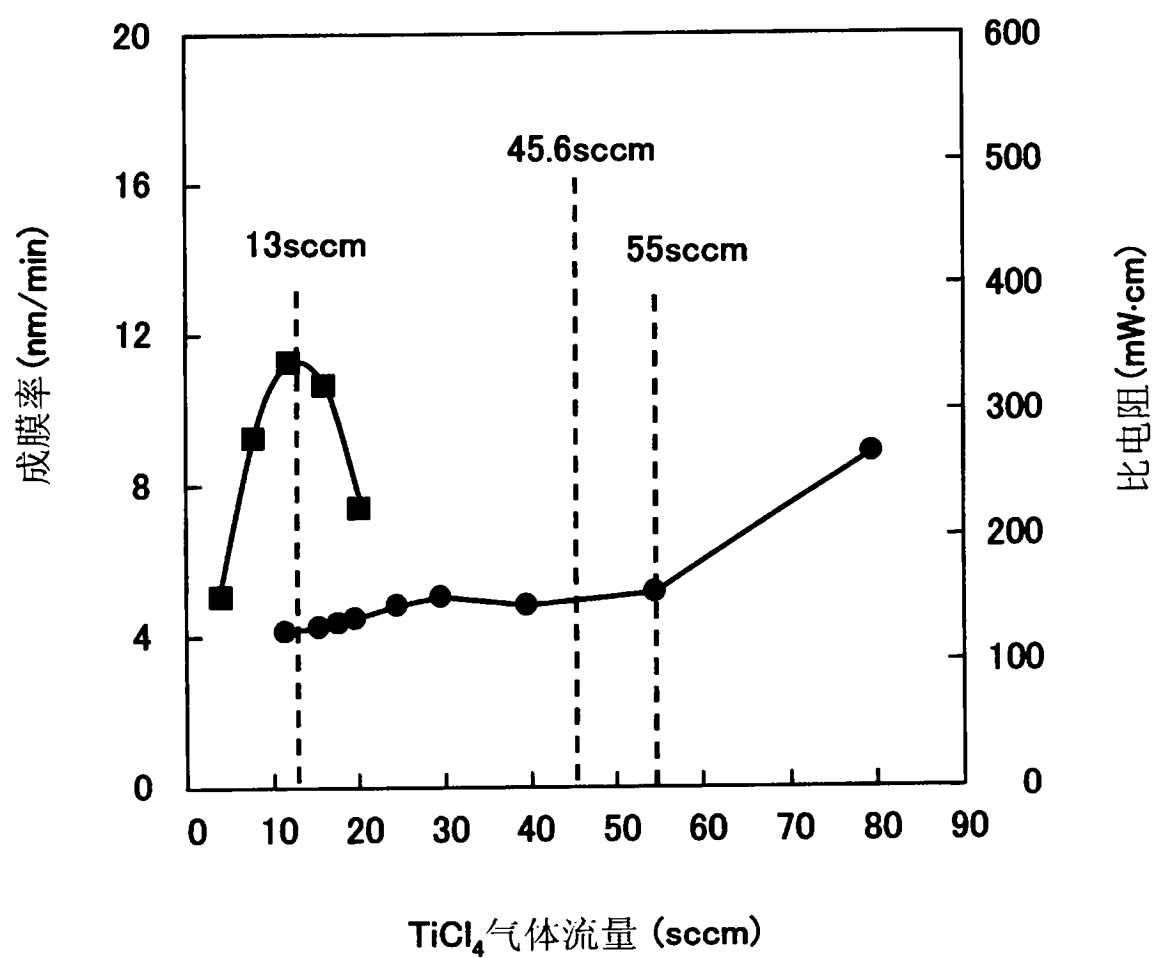


图 14

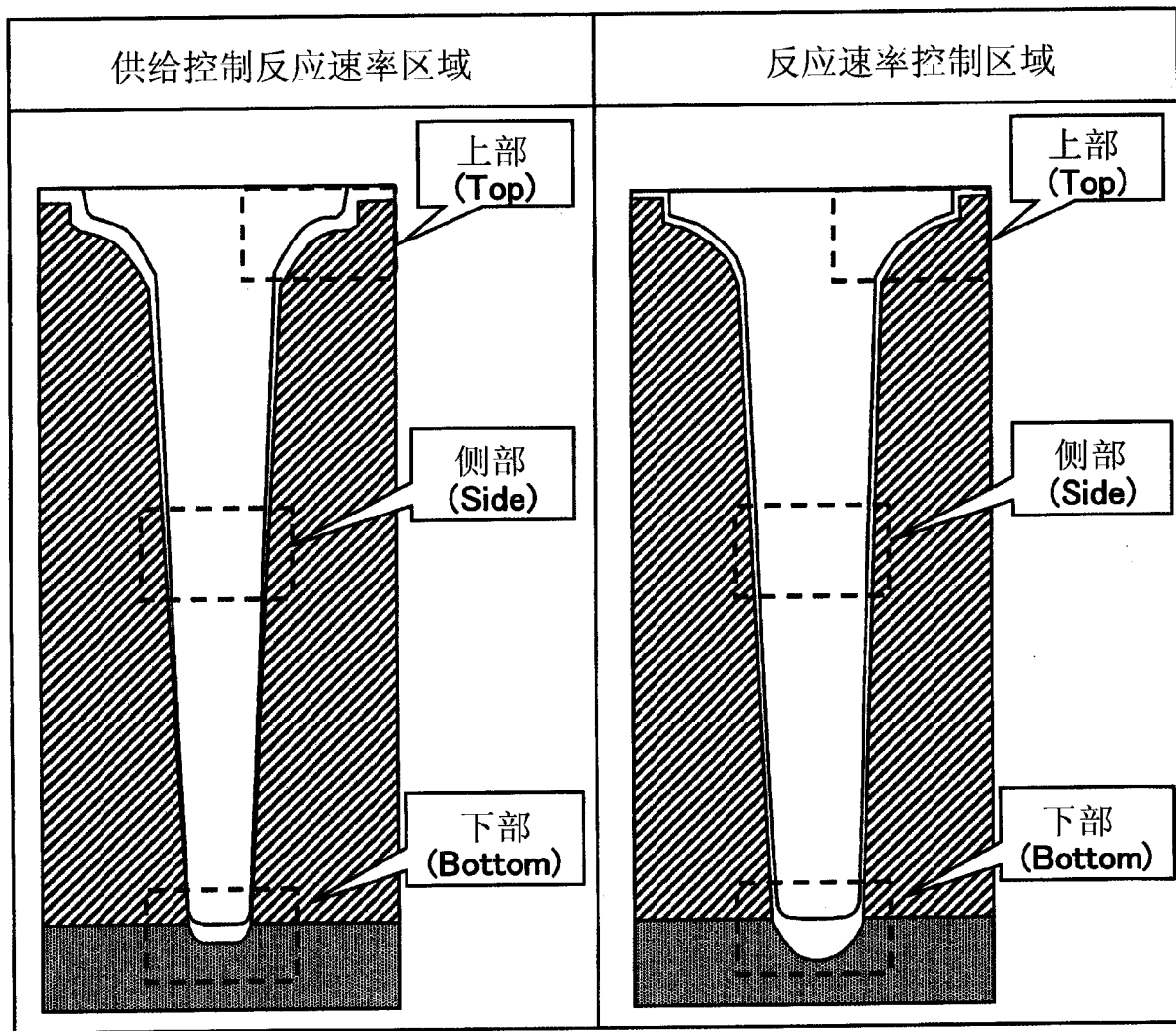


图 15

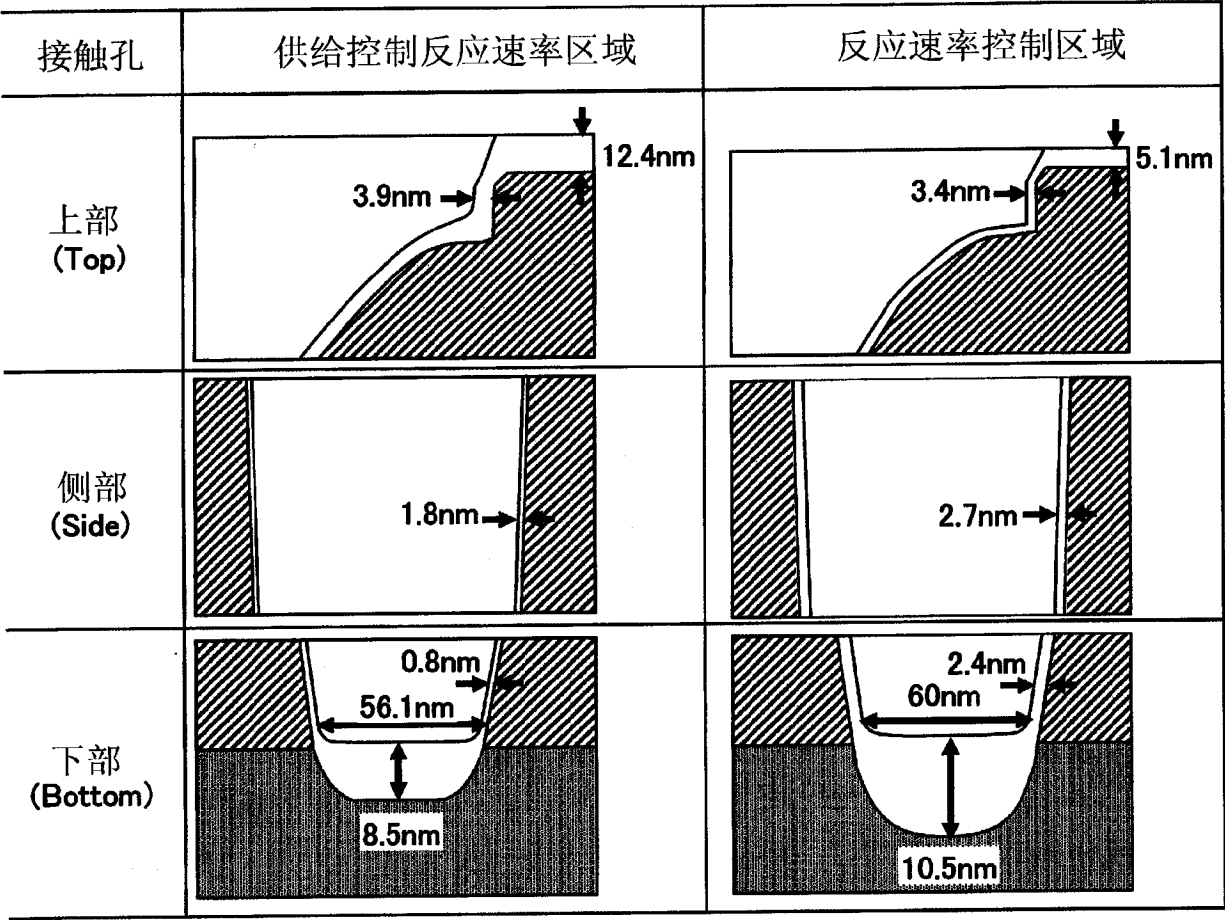


图 16

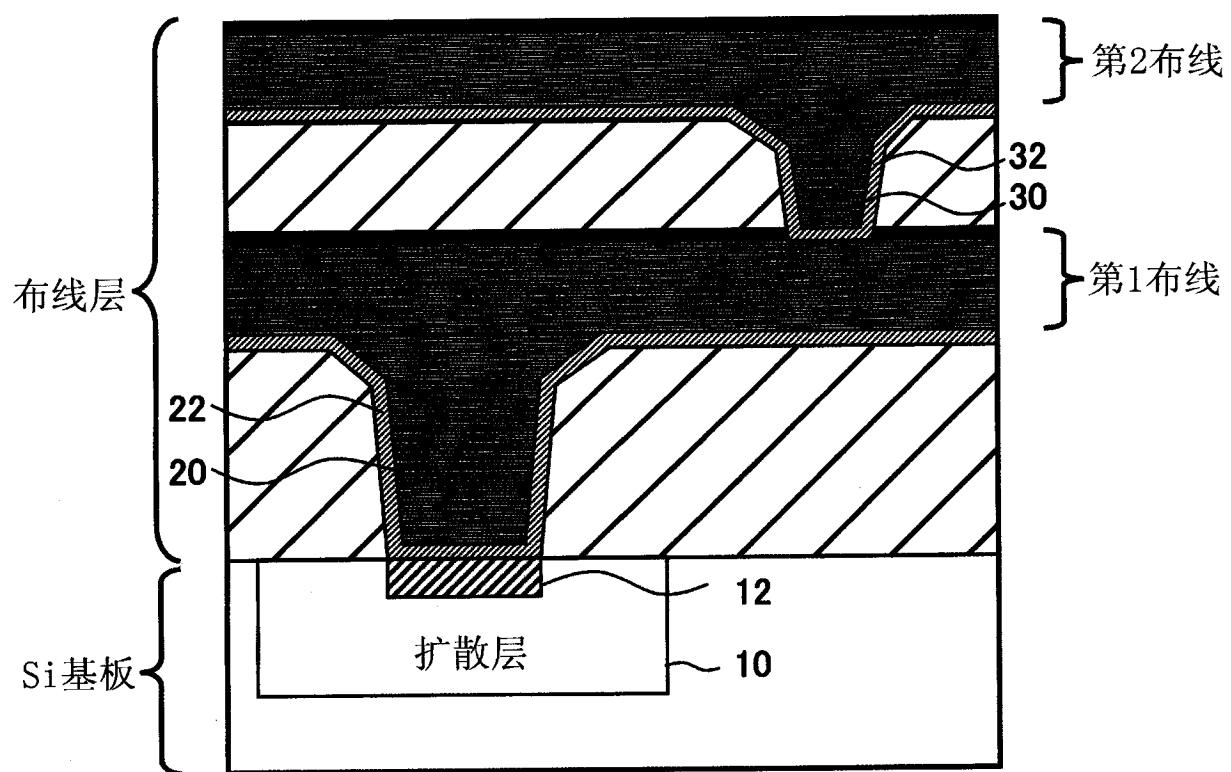


图 17