

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6538604号  
(P6538604)

(45) 発行日 令和1年7月3日 (2019. 7. 3)

(24) 登録日 令和1年6月14日 (2019. 6. 14)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 L 21/8238 (2006. 01)

HO 1 L 27/092 (2006. 01)

HO 1 L 21/28 (2006. 01)

HO 5 H 1/46 (2006. 01)

HO 1 L 21/336 (2006. 01)

HO 1 L 27/092 D

HO 1 L 21/28 3 O 1 R

HO 1 L 21/28 B

HO 5 H 1/46 L

HO 1 L 29/78 3 O 1 G

請求項の数 8 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-68137 (P2016-68137)	(73) 特許権者	318009126
(22) 出願日	平成28年3月30日 (2016. 3. 30)		株式会社 K O K U S A I E L E C T R I C
(65) 公開番号	特開2017-183487 (P2017-183487A)		東京都千代田区神田鍛冶町 3 丁目 4 番地
(43) 公開日	平成29年10月5日 (2017. 10. 5)	(72) 発明者	小川 有人
審査請求日	平成30年3月22日 (2018. 3. 22)		富山県富山市八尾町保内二丁目 1 番地 株式会社日立国際電気内
		審査官	市川 武宜

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法および基板処理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

( a ) 基板の表面に形成された窒素を含む金属膜の第 1 の領域に第 1 のマスクを形成する工程と、  
( b ) 第 1 の処理ガスのプラズマを用いて、露出している前記金属膜の領域の仕事関数を変化させる工程と、  
( c ) 前記第1のマスクを除去する工程と、  
( d ) 前記金属膜の第 2 の領域に第 2 のマスクを形成する工程と、  
( e ) 第 2 の処理ガスのプラズマを用いて、露出している前記金属膜の領域の仕事関数を変化させる工程と、  
を前記 ( a ) ~ ( e ) が当該順に順次実行する工程を有し、  
前記 ( b ) 及び ( e ) の少なくともいずれかにおいては、酸素含有ガスのプラズマにより生成された酸素を含む反応種を前記金属膜の露出面に対して供給して、露出している前記金属膜の領域を酸化する工程と、水素含有ガスのプラズマにより生成された水素を含む反応種を酸化された前記金属膜の露出面に対して供給して、酸化された前記金属膜の領域を還元する工程と、を当該順に非同時に行うことにより、露出した前記金属膜の領域から窒素を除去して仕事関数を低下させる、  
半導体装置の製造方法。

【請求項 2】

前記 ( b ) では、露出している前記金属膜の領域に前記第 1 の処理ガスに含まれる第 1 の

元素を注入することにより、露出している前記金属膜の領域の仕事関数を変化させる、請求項 1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】

前記 (e) では、露出している前記金属膜の領域に前記第 2 の処理ガスに含まれる第 2 の元素を注入することにより、露出している前記金属膜の領域の仕事関数を変化させる、請求項 1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】

前記第 1 の領域の前記金属膜は P 型 MOS のゲート電極を構成し、前記第 2 の領域の前記金属膜は N 型 MOS のゲート電極を構成する、請求項 1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

(f) 前記第 2 のマスクを除去する工程と、(g) 前記金属膜の第 3 の領域に第 3 のマスクを形成する工程と、(h) 第 3 の処理ガスのプラズマを用いて、露出している前記金属膜の領域の仕事関数を変化させる工程と、を更に有し、前記 (f) ~ (h) は当該順に順次実行される、請求項 1 ~ 4のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】

前記第 1 の領域と前記第 2 の領域は互いに異なる領域である、請求項 1 ~ 5のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】

前記第 2 の領域は、前記第 1 の領域と少なくとも一部が異なる領域である、請求項 1 ~ 5のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】

基板を収容する処理室と、

前記基板を前記処理室外と前記処理室内の間で搬入及び搬出するよう構成された基板搬入 / 搬出機構と、

前記処理室内に第 1 の処理ガスを供給する第 1 のガス供給系と、

前記処理室内に第 2 の処理ガスを供給する第 2 のガス供給系と、

前記処理室内のガスをプラズマ励起させるように構成されたプラズマ生成部と、

前記処理室内を排気するように構成された排気部と、

(a) 前記基板搬入 / 搬出機構を制御して、表面に窒素を含む金属膜が形成されるとともに前記金属膜の表面の第 1 の領域に第 1 のマスクが形成された基板を処理室に搬入させる工程と、

(b) 前記第 1 のガス供給系と前記プラズマ生成部を制御して、前記処理室内に導入された前記第 1 の処理ガスをプラズマ励起して、前記処理室内空間に露出した前記金属膜の領域の仕事関数を変化させる工程と、

(c) 前記基板搬入 / 搬出機構を制御して、前記処理室から前記基板を搬出させる工程と、

(d) 前記基板搬入 / 搬出機構を制御して、前記基板を搬出させる工程で搬出された前記基板であって、前記第 1 のマスクが除去されるとともに、前記金属膜の表面の第 2 の領域に第 2 のマスクが形成された基板を前記処理室に搬入させる工程と、

(e) 前記第 2 のガス供給系と前記プラズマ生成部を制御して、前記処理室内に導入された前記第 2 の処理ガスをプラズマ励起させて、前記処理室内空間に露出した前記金属膜の領域の仕事関数を変化させる工程と、を前記 (a) ~ (e) の順に順次実行するよう構成された制御部と、

を有し、

前記制御部は、前記 (b) 及び (e) の少なくともいずれかの工程において、酸素含有ガスのプラズマにより生成された酸素を含む反応種を前記金属膜の露出面に対して供給して、露出している前記金属膜の領域を酸化する工程と、水素含有ガスのプラズマにより生成された水素を含む反応種を酸化された前記金属膜の露出面に対して供給して、酸化された前記金属膜の領域を還元する工程と、を当該順に非同時に実行することにより、露出した前記金属膜の領域から窒素を除去して仕事関数を低下させるよう構成されている基板処

10

20

30

40

50

理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置の製造方法および基板処理装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の半導体デバイスでは、微細化が進み、薄膜化が求められている。例えば、半導体デバイスに用いられる膜としては、導電性の薄膜や絶縁性の薄膜等が挙げられる（特許文献1参照）。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2011-6783号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

MOSFET（Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor）の高集積化及び高性能化に伴い、様々な種類の金属膜が用いられている。MOSFETのゲート電極では、低消費電力の観点から、基板となる材料の伝導帯や価電子帯のエネルギー順位に近い仕事関数が要求されており、例えば、Si基板ではP型MOSでは5.0 eV付近、N型MOSでは4.1 eV付近の仕事関数を有する金属膜が、Ge基板ではP型MOSでは4.6 eV付近、N型MOSでは4.1 eV付近の仕事関数を有する金属膜が求められている。また、DRAMメモリのキャパシタ電極ではより高い仕事関数を有し、かつ、低抵抗な金属膜が求められている。

20

【0005】

本発明の目的は、任意の金属膜に所望の元素を添加し、若しくは除去することで所望の仕事関数を有する金属膜を形成する技術を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

30

【0006】

本発明の一態様によれば、

基板の表面に金属膜を形成する工程と、

前記金属膜の第1の領域に第1のマスクを形成する工程と、

第1の元素を含むガスのプラズマを用いて、露出している前記金属膜の仕事関数を変化させる第1のプラズマ処理工程と、

前記第1のマスクを除去する工程と、

前記金属膜の第2の領域に第2のマスクを形成する工程と、

第2の元素を含むガスのプラズマを用いて、露出している前記金属膜の仕事関数を変化させる第2のプラズマ処理工程と、

40

を行う技術が提供される。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、任意の金属膜に所望の元素を添加し、若しくは除去することで所望の仕事関数を有する金属膜を形成する技術を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の一実施形態で好適に用いられるプラズマ処理装置の処理炉を示す概略構成図である。

【図2】図1の処理炉におけるプラズマ生成原理を説明する説明図である。

50

【図3】本発明の一実施形態で好適に用いられるプラズマ処理装置のコントローラの構成を示すブロック図である。

【図4】本発明の一実施形態における電極形成フロー図である。

【図5】本発明の一実施形態におけるプロセス概念説明図である。

【図6】図5の続きの図である。

【図7】本発明の実施例におけるプロセス詳細説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

近年のLSI製造工程におけるトランジスタの構造は、シリコン(Si)の上に誘電率が4を超える高誘電率膜を形成し、この高誘電率膜の上にさらに導電性の薄膜を形成して、トランジスタの閾値電圧を制御する、ゲートスタック構造となっている。この構造では、トランジスタの消費電力を制御する為に、様々な導電性の薄膜がゲート電極として使用されている。

10

【0010】

ゲート電極を構成する材料としては、金属膜、例えば、TiN膜、WN膜等の金属窒化膜やW膜等の金属単体膜が挙げられる。なお、本明細書において「金属膜」とは、金属元素を含む導電性の物質で構成される膜を意味しており、これには、金属元素単体で構成される膜、すなわち、金属元素を主成分とする膜が含まれる。また、「金属膜」には、金属元素単体で構成される膜の他、導電性の金属窒化膜、導電性の金属酸化膜、導電性の金属酸窒化膜、導電性の金属複合膜、導電性の金属合金膜、導電性の金属シリサイド膜、導電性の金属炭化膜等が含まれる。なお、TiN膜やWN膜は電性の金属窒化膜であり、W膜は導電性の金属元素単体である。

20

【0011】

トランジスタの閾値電圧(スレッショールド電圧、 $V_{th}$ )は、ゲート電極の仕事関数で決定される。ゲート電極を構成する導電性の薄膜は、その薄膜固有の仕事関数(Work Function: WF)を有しており、この仕事関数をチューニング(調整、変調、制御)することによって、閾値電圧を制御することができる。

【0012】

上述の通り、トランジスタでは、P型トランジスタとN型トランジスタとで必要とされるゲート電極の仕事関数の値が異なる。また、トランジスタの待機電力を抑えるために、ミッドギャップ付近の仕事関数をもつ導電性の薄膜も必要とされている。さらに、用途に応じてはその他の値が要求される場合もある。このような場合に、同じ元素組成を有する1つの膜で仕事関数を調整できることが望ましい。

30

【0013】

例えばハフニウム酸化膜( $HfO_2$ 膜)上の仕事関数が4.9eV以上であって、仕事関数の値が変調可能な導電性の薄膜(strong p-metal)が必要とされている。

【0014】

閾値電圧はゲート電極の仕事関数を調整する以外に、チャネルへのリン(P)やホウ素(B)を添加することでも制御できるが、FinFETに代表されるような立体構造を有するトランジスタにおいては、チャネルに不純物を添加することが困難である。従って、閾値電圧を制御するため、色々な仕事関数を持つ複数のゲート電極を開発する必要がある。

40

【0015】

TiN膜の仕事関数は上述の通り、 $HfO_2$ 膜上では4.9eVと高い仕事関数を有するが、仕事関数を低くしたい場合には低い仕事関数を有するアルミニウム(Al)や炭素(C)をプラズマ処理にて添加することで仕事関数を低くすることができる。

【0016】

また、TiN中の窒素(N)は仕事関数を高くするため、TiNから窒素を引き抜くことでも仕事関数を下げることができる。例えば、酸素(O)を含むプラズマを用いてTi

50

N膜を酸化させることで膜中の窒素を酸素に置き換えた後、水素を含むプラズマを用いた還元処理することで酸化されたTiN膜を還元する。これによりTiN膜をTiリッチな膜に改質でき、仕事関数を低くすることができる。

【0017】

W膜の仕事関数はHfO<sub>2</sub>膜上では4.6eVとなるが、仕事関数を高くしたい場合には高い仕事関数を有する窒素(N)や酸素(O)をプラズマ処理にて添加することで仕事関数を上げることができる。

【0018】

本発明の実施形態においては、これらのプラズマ処理を不要部分にマスクを施して行うことで、仕事関数の調整が必要な導電性の薄膜の部分に対してのみ、所望の元素の添加又は引き抜きを行う。例えば、導電性の薄膜で形成された複数のゲート電極を回路内に形成する場合、上述の手法を用いれば、所望の元素を所望の薄膜に、所望の濃度だけ添加することができるので、任意の異なる仕事関数を持つゲート電極を形成することができる。より具体的には、例えばTiN膜やW膜などに所定の元素を所望の濃度だけ添加することで、所望な仕事関数を有するゲート電極を形成できる。

【0019】

<本発明の実施形態>

(1)基板処理システムの構成

以下、本発明の実施形態について説明する。本実施形態では、半導体装置(デバイス)の製造工程の一工程である基板処理工程を行うため、以下に示す一連の基板処理装置により構成される基板処理システムが提供される。すなわち、当該基板処理システムは主に、(a)基板としてのウエハ200上に薄膜を成膜するのに使用される成膜処理装置、(b)ウエハ200上に形成された薄膜の形状を加工するエッチング装置、(c)薄膜が形成されたウエハ200上にマスクを形成する一連の装置(レジスト塗布装置、バッキング処理装置、露光装置、現像装置)、(d)マスクが形成されたウエハ200に対してプラズマ処理を行うために使用されるプラズマ処理装置600(図1~3を参照)、(e)ウエハ200上のマスクを除去するアッシング装置、により構成される。

【0020】

上述の成膜処理装置は、プラズマ処理が施される導電性の薄膜をウエハ200に形成する工程を実行するために用いられるものであり、当該工程を実行することができるあらゆる装置を適宜選択して用いることができる。例えば、枚葉装置、バッチ式の縦型装置、多枚葉装置等、各種の成膜処理装置を用いることができる。

【0021】

次に、図1を参照して、上述のプラズマ処理装置600について詳細に説明する。プラズマ処理装置600は、ウエハ200をプラズマ処理する処理炉602を備えている。そして、処理炉602は、処理室601を構成する処理容器603と、サセプタ617と、ゲートバルブ644と、シャワーヘッド636と、ガス排気口635と、共振コイル212と、コントローラ121と、を備えている。

【0022】

処理室601を構成する処理容器603は、第1の容器であるドーム型の上側容器610と、第2の容器である碗型の下部容器611と、を備えている。そして、上側容器610が下部容器611の上に被せられることにより、処理室601が形成される。上側容器610は例えば酸化アルミニウム又は石英等の非金属材料で形成されており、下部容器611は例えばアルミニウム(Al)で形成されている。

【0023】

処理室601内の底側中央には、ウエハ200を支持するサセプタ617が配置されている。サセプタ617は、例えば、窒化アルミニウム(AlN)、セラミックス、石英等の非金属材料で形成されている。

【0024】

サセプタ617の内部には、加熱機構としてのヒータ617bが一体的に埋め込まれて

10

20

30

40

50

おり、ウエハ 200 を加熱できるようになっている。ヒータ電源 674 からヒータ 617b に電力が供給されることにより、ウエハ 200 表面を例えば 200 ~ 750 程度にまで加熱できるようになっている。

【0025】

主に、サセプタ 617 およびヒータ 617b により、基板支持部が構成されている。

【0026】

サセプタ 617 には、サセプタ 617 を昇降させるサセプタ昇降機構 668 が設けられている。サセプタ 617 には、貫通孔 617a が設けられている。上述の下側容器 611 底面には、ウエハ 200 を突き上げるウエハ突き上げピン 666 が少なくとも 3 箇所設けられている。そして、貫通孔 617a およびウエハ突き上げピン 666 は、サセプタ昇降機構 668 によりサセプタ 617 が下降させられた時にウエハ突き上げピン 666 がサセプタ 617 とは非接触な状態で貫通孔 617a を突き抜けるように、互いに配置されている。

10

【0027】

下側容器 611 の側壁には、搬入/搬出機構としてのゲートバルブ（仕切弁）644 が設けられている。ゲートバルブ 644 が開いている時には、処理室 601 外に設けられた搬送機構を用いて処理室 601 内へウエハ 200 を搬入し、または処理室 601 外へとウエハ 200 を搬出することができる。ゲートバルブ 644 を閉めることにより、処理室 601 内を気密に閉塞することができる。なお、ゲートバルブ 644 と搬送機構を合わせて搬入/搬出機構として構成し、これらをコントローラ 121 で制御してウエハ 200 の搬入/搬出動作を行わせることができる。また、搬入に用いられるゲートバルブと、搬出に用いられるゲートバルブは、それぞれ別々に設けてもよい。

20

【0028】

処理室 601 の上部には、処理室 601 内へガスを供給するシャワーヘッド 636 が設けられている。シャワーヘッド 636 は、キャップ上の蓋体 633 と、ガス導入口 634 と、パuffa 室 637 と、開口 638 と、遮蔽プレート 640 と、ガス吹出口 639 と、を備えている。

【0029】

ガス導入口 634 には、パuffa 室 637 内へガスを供給するガス供給管 632 の下流端が接続されている。パuffa 室 637 は、ガス導入口 634 より導入されるガスを分散する分散空間として機能する。

30

【0030】

ガス供給管 632 の上流側には、第 1 の反応ガス（例えば酸素（O）含有ガスとしての O<sub>2</sub> ガス）を供給するガス供給管 632a の下流端と、第 2 の反応ガス（例えば水素（H）含有ガスとしての H<sub>2</sub> ガス）を供給するガス供給管 632b の下流端と、第 3 の反応ガス（例えば窒素（N）含有ガスとしての N<sub>2</sub> ガス）を供給するガス供給管 632c の下流端とが合流するように接続されている。なお、第 1 の反応ガスと第 2 の反応ガスが混合した混合ガスを第 4 の反応ガスと称する場合がある。

【0031】

ガス供給管 632a には、第 1 の反応ガスの供給源 650a、流量制御装置としての MFC 651a、開閉弁であるバルブ 652a が上流から順に接続されている。ガス供給管 632b には、第 2 の反応ガスの供給源 650b、MFC 651b、バルブ 652b が上流から順に接続されている。ガス供給管 632c には、第 3 の反応ガスの供給源 650c、MFC 651c、バルブ 652c が上流から順に接続されている。

40

【0032】

バルブ 652a、652b、652c の開閉と、MFC 651a、651b、651c により流量制御しながら、パuffa 室 637 を介して処理室 601 内に第 1 の反応ガス、第 2 の反応ガス、および第 3 の反応ガスを自在に供給できる。

【0033】

下側容器 611 の側壁下方には、処理室 601 内のガスを排気するガス排気口 635 が

50

設けられている。ガス排気口 6 3 5 には、ガスを排気するガス排気管 6 3 1 の上流端が接続されている。ガス排気管 6 3 1 には、圧力調整器である A P C 6 4 2、開閉弁であるバルブ 6 4 3 b、排気装置である真空ポンプ 6 4 6 が、上流から順に設けられている。真空ポンプ 6 4 6 を作動させ、バルブ 6 4 3 b を開けることにより、処理室 6 0 1 内を排気することができる。また、A P C 6 4 2 の開度を調整することにより、処理室 6 0 1 内の圧力値を調整できる。

#### 【 0 0 3 4 】

処理室 6 0 1 の外周部、すなわち上側容器 6 1 0 の側壁の外側には、処理室 6 0 1 を囲うように、第 1 の電極としての、螺旋状の共振コイル 2 1 2 が設けられている。共振コイル 2 1 2 には、R F センサ 6 7 2、高周波電源 6 7 3 と周波数整合器 6 7 5 が接続される。共振コイル 2 1 2 は、処理室 6 0 1 内に供給されるガスを励起させてプラズマを発生させる放電機構（プラズマ発生機構、プラズマ生成機構、活性化機構）として機能する。

10

#### 【 0 0 3 5 】

高周波電源 6 7 3 は、共振コイル 2 1 2 に高周波電力を供給するものである。R F センサ 6 7 2 は高周波電源 6 7 3 の出力側に設けられている。R F センサ 6 7 2 は、供給される高周波の進行波や反射波の情報をモニタするものである。周波数整合器 6 7 5 は、R F センサ 6 7 2 でモニタされた反射波の情報に基づいて、反射波が最小となるよう、高周波電源 6 7 3 を制御するものである。

#### 【 0 0 3 6 】

共振コイル 2 1 2 の両端は電氣的に接地されるが、共振コイル 2 1 2 の少なくとも一端は、装置の最初の設置の際又は処理条件の変更の際に当該共振コイルの電氣的長さを微調整するため、可動タップ 2 1 3 を介して接地される。図 4 中の符号 2 1 4 は他方の固定グランドを示す。さらに、装置の最初の設置の際又は処理条件の変更の際に共振コイル 2 1 2 のインピーダンスを微調整するため、共振コイル 2 1 2 の接地された両端の間には、可動タップ 2 1 5 によって給電部が構成される。

20

#### 【 0 0 3 7 】

遮蔽板 6 2 3 は、共振コイル 2 1 2 の外側への電磁波の漏れを遮蔽するとともに、共振回路を構成するのに必要な容量成分を共振コイル 2 1 2 との間に形成するために設けられる。

#### 【 0 0 3 8 】

このように、誘導結合プラズマ（I C P : I n d u c t i v e l y C o u p l e d P l a s m a）を生成することが可能なプラズマ生成部が構成される。ここで、本実施形態に係る装置のプラズマ生成原理および生成されるプラズマの性質について図 2 を用いて説明する。

30

#### 【 0 0 3 9 】

共振コイル 2 1 2 は、所定の波長の定在波を形成するため、全波長モードで共振する様に巻径、巻回ピッチ、巻数が設定される。すなわち、共振コイル 2 1 2 の電氣的長さは、高周波電源 6 7 3 から与えられる電力の所定周波数における 1 波長の整数倍に設定される。

#### 【 0 0 4 0 】

具体的には、共振コイル 2 1 2 は、例えば、8 0 0 k H z から 5 0 M H z、0 . 5 K W から 5 K W の高周波電力によって 0 . 0 1 ガウスから 1 0 ガウス程度の磁場を発生し得る様に、5 0 m m<sup>2</sup> から 3 0 0 m m<sup>2</sup> の有効断面積であって且つ 2 0 0 m m から 5 0 0 m m のコイル直径とされ、プラズマ生成空間 6 0 1 a を形成する部屋の外周側に 2 から 6 0 回程度巻回される。

40

#### 【 0 0 4 1 】

共振コイル 2 1 2 の一端または両端には、位相及び逆位相電流が共振コイル 2 1 2 の電氣的中点に関して対称に流れる様に、コイル及びシールドから成る波形調整回路が挿入される。

#### 【 0 0 4 2 】

50

高周波電源 6 7 3 は、発振周波数および出力を規定するための高周波発振回路およびブリアンプを含む電源制御手段（コントロール回路）と、所定の出力に増幅するための増幅器（出力回路）とを備えている。

#### 【 0 0 4 3 】

高周波電源 6 7 3 の波長と共振コイル 2 1 2 の電氣的長さが同じ場合、共振コイル 2 1 2 の共振条件は、共振コイル 2 1 2 の容量成分や誘導成分によって作り出されるリアクタンス成分が相殺され、純抵抗になることである。しかし、上記プラズマ発生回路においては、プラズマを発生させた場合、共振コイル 2 1 2 の電圧部とプラズマとの間の容量結合、プラズマ生成空間 6 0 1 a とプラズマの間の誘導結合の変動や、プラズマの励起状態により、実際の共振周波数が僅かながら変動する。

10

#### 【 0 0 4 4 】

そこで、本実施形態においては、プラズマ発生時の共振コイル 2 1 2 における共振のずれを電源側で補償するため、周波数整合器 6 7 5 は、プラズマが発生した際の共振コイル 2 1 2 からの反射波電力を検出して出力を補完する機能を有する。斯かる構成により、本発明の共振装置では、共振コイル 2 1 2 において一層正確に定在波を形成でき、容量結合の極めて少ないプラズマを発生させ得る。

#### 【 0 0 4 5 】

図 3 に示すように、制御部（制御手段）であるコントローラ 1 2 1 は、CPU（Central Processing Unit）1 2 1 a、RAM（Random Access Memory）1 2 1 b、記憶装置 1 2 1 c、I/Oポート 1 2 1 d を備えたコンピュータとして構成されている。RAM 1 2 1 b、記憶装置 1 2 1 c、I/Oポート 1 2 1 d は、内部バス 1 2 1 e を介して、CPU 1 2 1 a とデータ交換可能なように構成されている。コントローラ 1 2 1 には、タッチパネル等として構成された入出力装置 1 2 2 が接続されている。

20

#### 【 0 0 4 6 】

記憶装置 1 2 1 c は、フラッシュメモリ、HDD（Hard Disk Drive）等で構成されている。記憶装置 1 2 1 c 内には、基板処理装置の動作を制御する制御プログラムや、後述する基板処理の手順や条件等が記載されたプロセスレシピ等が、読み出し可能に格納されている。プロセスレシピは、後述する基板処理工程における各手順をコントローラ 1 2 1 に実行させ、所定の結果を得ることができるよう組み合わされたものであり、プログラムとして機能する。以下、このプロセスレシピや制御プログラム等を総称して、単にプログラムともいう。また、プロセスレシピを、単に、レシピともいう。本明細書においてプログラムという言葉を用いた場合は、レシピ単体のみを含む場合、制御プログラム単体のみを含む場合、または、それらの両方を含む場合がある。また、RAM 1 2 1 b は、CPU 1 2 1 a によって読み出されたプログラムやデータ等が一時的に保持されるメモリ領域として構成されている。

30

#### 【 0 0 4 7 】

I/Oポート 1 2 1 d は、上述のMFC 6 5 1 a ~ 6 5 1 c、バルブ 6 1 4 , 6 4 3 b , 6 5 2 a ~ 6 5 2 c、APCバルブ 6 4 2、真空ポンプ 6 4 6、サセプタ昇降機構 6 6 8、ゲートバルブ 6 4 4、RFセンサ 6 7 2、周波数整合器 6 7 5、高周波電源 6 7 3 およびヒータ電源 6 7 4 等に接続されている。

40

#### 【 0 0 4 8 】

CPU 1 2 1 a は、記憶装置 1 2 1 c から制御プログラムを読み出して実行すると共に、入出力装置 1 2 2 からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置 1 2 1 c からレシピを読み出すように構成されている。CPU 1 2 1 a は、読み出したレシピに従って、MFC 6 5 1 a ~ 6 5 1 c による各種ガスの流量調整動作、バルブ 6 1 4 , 6 4 3 b , 6 5 2 a ~ 6 5 2 c の開閉動作、APCバルブ 6 4 2 の開閉動作、ヒータ電源 6 7 4 によるヒータ 6 1 7 b の温度調整動作、真空ポンプ 6 4 6 の起動および停止、サセプタ昇降機構 6 6 8 によるサセプタ 6 1 7 の昇降動作、ゲートバルブ 6 4 4 の開閉動作、RFセンサ 6 7 2 および周波数整合器 6 7 5 によるインピーダンスの整合動作、高周波電源 6 7 3 によって共

50



振コイル 2 1 2 へ供給する高周波電力の供給量調整動作等を制御するように構成されている。

【 0 0 4 9 】

コントローラ 1 2 1 は、外部記憶装置 1 2 3 に格納された上述のプログラムをコンピュータにインストールすることにより構成することができる。記憶装置 1 2 1 c や外部記憶装置 1 2 3 は、コンピュータ読み取り可能な記録媒体として構成されている。以下、これらを総称して、単に記録媒体ともいう。本明細書において、記録媒体という言葉を用いた場合は、記憶装置 1 2 1 c 単体のみを含む場合、外部記憶装置 1 2 3 単体のみを含む場合、または、それらの両方を含む場合がある。なお、コンピュータへのプログラムの提供は、外部記憶装置 1 2 3 を用いず、インターネットや専用回線等の通信手段を用いて行ってもよい。

10

【 0 0 5 0 】

( 2 ) 基板処理工程

次に、上述の基板処理システムを用いて、半導体装置の製造工程の一工程として、ウエハ 2 0 0 上に、導電性の薄膜により構成されたゲート電極を形成し、その後、プラズマ処理によりゲート電極を構成する導電性の薄膜の仕事関数を調整して、所望の仕事関数を有するゲート電極を得る例 ( 第 1 の実施形態 ) について説明する。

【 0 0 5 1 】

本実施形態において、所望の仕事関数を有するゲート電極を形成する一連の工程を、図 4 , 5 , 6 を参照して説明する。図 8 はゲート電極の形成及び仕事関数調整を行うための工程のフロー例を、図 5 , 6 は各工程におけるデバイスの断面図を示している。

20

本実施形態の工程では、図 5 ( a ) における断面図で示されているように、ウエハ 2 0 0 上に、ゲート絶縁膜である  $\text{SiO}_2$  膜及び  $\text{HfO}_2$  膜と、ゲート電極を構成する導電性の薄膜である  $\text{TiN}$  膜とが、この順番に積層されたスタック構造を有するトランジスタが形成される。

【 0 0 5 2 】

( ゲート絶縁膜の形成 : S 1 0 0 、 S 1 0 1 )

始めに、基板であるウエハ 2 0 0 上に、ゲート絶縁膜である  $\text{SiO}_2$  膜 2 2 及び  $\text{HfO}_2$  膜 2 4 を形成する。

【 0 0 5 3 】

30

(  $\text{TiN}$  膜の形成 : S 1 0 2 )

続いて、ゲート電極を構成する導電性の薄膜として、後述のプラズマ処理により仕事関数の値が制御される金属膜を  $\text{HfO}_2$  膜上に形成する。本実施形態では金属膜として  $\text{TiN}$  膜 2 6 を形成する。

【 0 0 5 4 】

上述のゲート絶縁膜 (  $\text{SiO}_2$  膜 2 2 、  $\text{HfO}_2$  膜 2 4 ) 及び導電性の薄膜 (  $\text{TiN}$  膜 2 6 ) の形成には、上述の成膜処理装置において、例えば CVD ( Chemical Vapor Deposition ) 法、ALD ( Atomic Layer Deposition ) 法、PVD ( Physical Vapor Deposition ) 法、塗布法等の成膜手法を適宜用いることができる。

40

【 0 0 5 5 】

( ゲート電極形状への加工 : S 1 0 3 )

$\text{TiN}$  膜 2 6 を形成後、所望のゲート電極形状になるように  $\text{SiO}_2$  膜 2 2 、  $\text{HfO}_2$  膜 2 4 及び  $\text{TiN}$  膜 2 6 を加工する。( 図 5 ( b ) を参照。 ) 本実施形態では、上述のエッチング装置を用いて、エッチング処理により溝 ( トレンチ ) を形成することにより、複数のゲート電極をウエハ 2 0 0 上に形成する。なお、以下でいうゲート電極とは、本工程によって個別に分離された  $\text{TiN}$  膜 2 6 又はそれらに対して仕事関数の変調処理が施された膜のことである。

【 0 0 5 6 】

( 第 1 のマスクの形成 : S 1 0 4 )

50

続いて、図5(c)の断面図で示されているように、複数のゲート電極の内、所望のゲート電極(第1の電極26-1)に対してマスク(第1のマスク28)を形成する。本工程においてマスクが形成されないゲート電極(第2の電極26-2)に対して、後述の第1のプラズマ処理が行われ、仕事関数の変調が施される。マスクの形成には、マスクを形成するあらゆる手法を適宜選択して用いることができる。本実施形態においては、マスクに用いるフォトリソグとして、例えば環化ゴム系の樹脂やフェノール系の樹脂を用いることができるが、後述のプラズマ処理におけるゲート電極への処理に対してマスク効果が得られる材料であれば、あらゆる材料の中から適宜選択することができる。

#### 【0057】

例えば以下の手順でマスクを形成する。

(a) レジスト塗布装置を用いて、フォトリソグをウエハ200の面上に塗布する。

(b) 熱処理装置を用いて、ウエハ200に塗布されたフォトリソグに対してベーキング処理(プレバーク処理)を施す。

(c) 露光装置を用いて、ベーキング処理されたフォトリソグに対する露光処理を行う。具体的には、例えばポジ型のフォトリソグを用いる場合、紫外線等を第1のマスク28を形成する領域以外の領域に照射(露光)して、フォトリソグのパターンを転写する。

(d) 現像装置を用いて、露光処理が施されたフォトリソグに対して現像処理を行う。具体的には、現像液によって第1のマスク28を形成する領域以外の領域のフォトリソグを除去し、第1のマスク28を形成する。必要により更に、第1のマスク28に対するポストバーク処理や、紫外線照射による硬化処理等を行う。

#### 【0058】

(第1のプラズマ処理: S105)

続いて、図5(d)の断面図で示されているように、第1のマスク28が形成されたウエハ200に対してプラズマ処理を行う。本工程は上述のプラズマ処理装置600を用いて実行することができる。

本工程では、プラズマ励起された処理ガスをウエハ200に供給することにより、第1のマスク28が形成されていない第2の電極26-2に対して、所定の元素をドーピングしたり、第2の電極26-2から所定の元素を引き抜いたり(脱離させたり)することにより、第2の電極26-2の仕事関数を調整する。すなわち、第2の電極26-2に第1のプラズマ処理を施すことにより、仕事関数が調整された第2の電極26-2'が得られる。

#### 【0059】

第2の電極26-2を構成するTiN膜の仕事関数を低くする場合には、例えば、プラズマ処理によりTiN膜から高い仕事関数を有する元素であるN原子を引き抜く。具体的には、まず、プラズマ励起されたO<sub>2</sub>ガスをTiN膜に供給して、膜中のN原子をO原子に置換する。その後さらに、プラズマ励起されたH<sub>2</sub>ガスを当該TiN膜に供給して、TiN膜中に含まれるO原子を除去(還元)することにより、TiN膜中のN原子を引き抜くことができる。

#### 【0060】

また、プラズマ処理によりTiN膜中に、低い仕事関数を有する元素、例えばC、Al、Si等の少なくとも何れかの原子を添加することにより、TiN膜の仕事関数を低くすることができる。例えば、プラズマ励起されたC含有ガス(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、CH<sub>4</sub>ガス、等)をTiN膜に供給することにより、膜中にC原子を添加することができる。また、プラズマ励起されたSi含有ガス(SiH<sub>4</sub>、モノクロロシラン、HとSiを1つ以上含むシラン系ガス、等)をTiN膜に供給することにより、膜中にSi原子を添加することができる。

#### 【0061】

一方、第2の電極26-2を構成するTiN膜の仕事関数を高くする場合には、プラズマ処理によりTiN膜中に、高い仕事関数を有する元素、例えばN、O等の少なくとも何れかの原子を添加する。例えば、プラズマ励起されたN含有ガス(N<sub>2</sub>ガス、NH<sub>3</sub>ガス等

10

20

30

40

50

）をTiN膜に供給することにより、膜中にN原子を添加することができる。また、プラズマ励起されたO<sub>2</sub>ガスをTiN膜に供給することにより、膜中にO原子を添加することができる。

【0062】

（第1のマスクの除去：S106）

第1のプラズマ処理工程（S105）の後、第1のマスク28を除去する。（図6（e）を参照。）本工程は、例えばアッシング装置を用いて行うことができる。

第2の電極26-2についてのみ仕事関数を調整する場合には、本工程で一連の工程を終了する。一方、第1の電極26-1に対しても仕事関数の調整をする場合や、第2の電極26-2'の中の特定のゲート電極に対して更に仕事関数の調整を行う場合には、後続の工程を引き続き実行する。

10

【0063】

（第2のマスクの形成：S107）

図6（f）の断面図で示されているように、仕事関数が調整された第2の電極26-2'に対して第2のマスク32を形成する。

【0064】

（第2のプラズマ処理：S108）

続いて、図6（g）の断面図で示されているように、第2のマスク32が形成されたウエハ200に対してプラズマ処理を行う。本工程では、第1のプラズマ処理（S105）と同様に、プラズマ励起された処理ガスをウエハ200に供給することにより、第2のマスク32が形成されていない第1の電極26-1に対して、所定の元素をドーピングしたり、第1の電極26-1から所定の元素を引き抜いたりすることにより、第1の電極26-1の仕事関数を調整する。すなわち、第1の電極26-1に第1のプラズマ処理を施すことにより、仕事関数が調整された第1の電極26-1'が得られる。

20

【0065】

なお、第2のマスクの形成工程（S107）においては、全ての第2の電極26-2'に対してではなく、その一部のみに対してマスクを形成してもよい。また、第1の電極26-1の一部に対してもマスクを形成してもよい。すなわち、第1のマスク28によりマスクされた領域と少なくとも一部が異なる領域をマスクするように第2のマスク32を形成することもできる。この場合、第2の電極26-2'に対して、第2のプラズマ処理（S108）を更に重複して施したり、第1の電極26-1に対して、いずれのプラズマ処理も施さないようにすることができる。

30

【0066】

（第2のマスクの除去：S109）

第2のプラズマ処理工程（S108）の後、第2のマスク32を除去する。（図6（h）を参照。）以上の一連の工程（S100～S109）により、ウエハ200上に仕事関数が調整された第1の電極26-1'と第2の電極26-2'を形成することができる。

なお、仕事関数が調整された第1の電極26-1'と第2の電極26-2'のうち、特定のゲート電極に対して更に仕事関数の調整を行う場合には、所望のゲート電極以外のゲート電極に対するマスクの形成工程、所望のゲート電極に対するプラズマ処理工程及びマスクの除去工程、という一連の工程を更に1又は複数回実行してもよい。

40

【0067】

尚、本実施形態ではゲート絶縁膜としてHfO<sub>2</sub>膜を用いる例について説明したが、本発明はこれに限定されない。例えば、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、BaSrTiO<sub>3</sub>、PZT、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの高誘電率絶縁膜やそれらにSi、B等の半金属元素やAl等の金属元素を添加（ドーピング）した膜を用いる場合や、それぞれを積層して形成された膜を用いる場合にも本発明を適用することができる。また、本実施形態では仕事関数が調整された導電性の薄膜（金属膜）をゲート絶縁膜上に直接形成した場合について述べたが、本発明はこれに限らず、仕事関数が調整された導電性の薄膜とゲート絶縁膜間にバリア層が形成された場合にも適用できる。

50

## 【0068】

また、本実施形態は例えば、MOSFETやDRAMに用いられるゲート電極に対して適用することができるだけでなく、例えばフラッシュメモリのコントロールゲートとして用いられるW膜の仕事関数を調整する場合など、導電性の薄膜の仕事関数の調整が必要となる工程において適用可能である。

## 【0069】

<本発明の好適な実施例1>

次に、本発明が好適に適用されるデバイスの製造プロセスの例（実施例1）について、図7を参照して説明する。また、プラズマ処理装置600を用いてプラズマ処理を行う工程について特に詳述する。

10

## 【0070】

図7(a)～(f)は、ウエハ200上に形成されたFinFET構造を有するN型MOS300nとP型MOS300pの形成工程を示す概略断面図である。これらの構造は同一のウエハ200の面上に形成されている。

## 【0071】

まず、図7(a)に示されるように、N型MOS300nを構成する構造と、P型MOS300pを構成する構造が、それぞれ同様の構造により形成される。すなわちN型MOS構造300nは、チャネル部を形成するSi層301n、ソース電極302n、ドレイン電極303n、絶縁層としてのSiO<sub>2</sub>膜304n、ゲート絶縁膜としてのSiN膜305n及びHfO<sub>2</sub>膜306n、ゲート電極としてのTiN膜307nが、図7(a)の通り積層されて形成される。同様にP型MOS構造300pは、Si層301p、ソース電極302p、ドレイン電極303p、絶縁層としてのSiO<sub>2</sub>膜304p、ゲート絶縁膜としてのSiN膜305p及びHfO<sub>2</sub>膜306p、ゲート電極としてのTiN膜307pが、図7(a)の通り積層されて形成される。FinFET構造においては、チャネル部を形成するSi層301n、301pがフィン形状に形成されている。

20

## 【0072】

ここで、上述の通り、FinFETに代表されるような立体構造を有するトランジスタにおいては、一般に、チャネル部に不純物を添加することにより閾値電圧を調整することは難しい。本発明によらない他の方法として、例えば、N型MOSとP型MOSに用いるゲート電極を、それぞれ仕事関数の異なる金属膜で形成することが行われる。すなわち、まずN型とP型の両方のゲート絶縁膜の上にP型MOS用ゲート電極を形成した後、N型のゲート絶縁膜上のP型MOS用ゲート電極をエッチングにより除去する。その後、N型のゲート絶縁膜及びP型MOS用ゲート電極の両方の上にN型MOS用ゲート電極を形成することにより、N型のゲート絶縁膜上にN型MOS用ゲート電極を形成し、P型のゲート絶縁膜上に、P型MOS用ゲート電極とN型MOS用ゲート電極が積層されたゲート電極を形成する。この積層されたゲート電極がP型MOS用ゲート電極として用いられる。しかしこの場合、P型MOS用ゲート電極が積層膜により形成されるため膜厚が大きくならざるを得ず、デバイスのデザインが制限されてしまうという課題がある。

30

## 【0073】

これに対して本発明によれば、1種類のゲート電極膜（本実施例1ではTiN膜）をN型とP型の両方に形成し、マスク形成とプラズマ処理を組み合わせることでN型とP型のゲート電極に合わせた仕事関数に調整する。そのため、膜厚を大きくすることなく、デバイスのデザインの自由度を確保することができる。

40

## 【0074】

（第1のマスクの形成：S104'）

図7(a)に示された構造を形成した後、TiN膜307n又はTiN膜307pのいずれか一方に対してマスクを形成する（S104'）。これは、上述の第1の実施形態の説明における第1のマスク形成工程（S104）に対応する工程である。本実施例1では、図7(b)に示されるように、先にTiN膜307pに対して第1のマスク308pを形成する。ただし、他の実施例として、先にTiN膜307nにマスクを形成するように

50

してもよい。

#### 【0075】

(第1のプラズマ処理：S105′)

次に、図7(c)に示されるように、マスクが形成されないTiN膜307nに対して、N型MOSに用いるゲート電極として必要な仕事関数を有する膜となるように、プラズマ処理により仕事関数の調整を施す(S105′)。これは、上述の第1の実施形態の説明における第1のプラズマ処理工程(S105)に対応する工程である。

本実施例1では、TiN膜307nに対してプラズマ励起した酸素( $O_2$ )ガスを供給することにより、膜中に含まれるNとOを置換し(すなわち酸化し)、その後、プラズマ励起した水素( $H_2$ )ガスを供給することにより、膜中に含まれるO原子を除去(還元)する。本処理により、仕事関数が低くなるように調整されたTiN膜307n′を得ることができる。

10

#### 【0076】

(第1のマスクの除去、第2のマスクの形成：S106′、S107′)

第1のプラズマ処理(S105′)の後、第1のマスク308pを除去し(S106′)、今度はTiN膜307n′に対して第2のマスク308nを形成する(S107′)。(図7(d)を参照。)これは、上述の第1の実施形態の説明における第1のマスク除去工程(S106)及び第2のマスク形成工程(S107)に対応する工程である。

#### 【0077】

(第2のプラズマ処理：S108′)

20

次に、図7(d)に示されるように、マスクが形成されないTiN膜307pに対して、P型MOSに用いるゲート電極として必要な仕事関数を有するように、プラズマ処理により仕事関数の調整を施す(S108′)。これは、上述の第1の実施形態の説明における第2のプラズマ処理工程(S108)に対応する工程である。

本実施例1では、TiN膜307pに対してプラズマ励起した窒素ガス( $N_2$ ガス)を供給し、膜中にN原子を添加する。本処理により、仕事関数が高くなるように調整されたTiN膜307p′を得ることができる。

#### 【0078】

(第2のマスクの除去：S109′)

第2のプラズマ処理(S108′)の後、第2のマスク308nを除去する(S109′)。

30

#### 【0079】

以上の一連の工程(S104′～S109′)を行うことにより、一枚のウエハ200上に異なる仕事関数を有するTiN膜307n′及びTiN膜307p′を形成することができる。その後、TiN膜307n′及びTiN膜307p′により形成されたトレンチにタングステン等の金属電極膜を形成することにより、N型MOS構造300n及びP型MOS構造300pが形成される。(図7(f)を参照。)

#### 【0080】

なお、本実施例1では、 $O_2$ ガスによるプラズマ処理と $H_2$ ガスによるプラズマ処理によりTiN膜の仕事関数を下げるように調整し、 $N_2$ ガスによるプラズマ処理によりTiN膜の仕事関数を上げるように調整したが、これに限らず、上述した仕事関数を調整するプラズマ処理のいずれか又はその組合せを用いて仕事関数を調整することができる。

40

#### 【0081】

<第1のプラズマ処理の例>

以下、上述の第1のプラズマ処理(S105′)を、プラズマ処理装置600を用いて行う工程の例について詳述する。以下の説明において、プラズマ処理装置600を構成する各部の動作はコントローラ121により制御される。

#### 【0082】

(ウエハチャージ)

最初に、プラズマ処理装置600の処理室601内に、図7(b)のようにN型MOS

50

300n、P型MOS300p、及び第1のマスク308pが形成されたウエハ200を搬入する。具体的には、ゲートバルブ644を開き、処理室601外に設けられた搬送機構を用いて、突き上げピン666上にウエハ200を載置する。ウエハ200の搬送位置までサセプタ617を下降させることにより、突き上げピン666は、サセプタ617表面よりも所定の高さ分だけ突出した状態となっている。処理室601内にウエハ200を搬入したら、ゲートバルブ644を閉じて処理室601内を密閉するとともに、サセプタ617を所定の位置まで上昇させて、ウエハ200をサセプタ617の上面に配置する。

【0083】

(圧力・温度調整及びO<sub>2</sub>ガス供給)

続いて、ヒータ617bに電力を供給し、ウエハ200を加熱する。ウエハ200の温度は、例えば室温～700の範囲であって、好ましくは室温～500の範囲、更に好ましくは室温～400の範囲内の所定の温度とする。その後、第1の反応ガス供給源650aから、O<sub>2</sub>ガスを処理室601内に導入(供給)する。このとき、O<sub>2</sub>ガスの流量を所定の流量とするように、MFC651aの開度を調整する。処理室601内へ供給するO<sub>2</sub>ガスの流量は、例えば0.01～10slmの範囲内の所定の流量であって、好ましくは0.05～5slmであり、更に好ましくは0.1～1slmとする。流量が10slmより多いと処理室内圧力が高くなりプラズマが放電しない可能性がある。

【0084】

処理室601内の雰囲気は真空ポンプ646およびAPC642を用いて排気され、処理室601内の圧力が、例えば1Pa～260Paの範囲内の所定の圧力であって、好ましくは5～200Paであり、より好ましくは10～150Paとなるように調整する。圧力が260Paより高いと、プラズマが放電しない可能性がある。また圧力が1Paより少ないと、プラズマ化するための元素が少なくなり、かつ、ラジカルなものよりもイオン化したものが多くなり、プラズマダメージが高くなる可能性がある。

【0085】

(O<sub>2</sub>プラズマ処理)

処理室601内へO<sub>2</sub>ガスを導入した後、共振コイル212に対して高周波電源673から高周波電力を印加することにより、プラズマ生成空間601a内に誘導磁界が形成され、かかる誘導磁界で、プラズマ生成空間の共振コイル212の電気的中点に相当する高位置にドーナツ状の誘導プラズマが励起される。プラズマ励起されたO<sub>2</sub>ガスは解離し、酸素活性種、酸素イオン、等の反応種が生成される。ウエハ200上で露出したTiN膜307nにこれらの活性化されたO<sub>2</sub>ガスが供給されることにより、TiN膜307nが酸化され、膜中のN原子がO原子に置換される。

【0086】

共振コイル212に印加する電力(RFパワー)は、例えば10～3000Wの範囲内の所定の電力であって、好ましくは10～2000Wであり、より好ましくは10～1000Wとする。プラズマダメージを低く抑えるため、電力は大きくとも3000W以下であることが望ましい。電力が10Wより低いとプラズマ処理の効果が得られない可能性がある。O<sub>2</sub>ガスによるプラズマ処理(O<sub>2</sub>プラズマ処理)は、例えば1～120秒の範囲内の所定の時間であって、好ましくは2～60秒であり、より好ましくは5～30秒行う。O<sub>2</sub>プラズマ処理が終了したら、共振コイル212への電力供給を停止する。

【0087】

なお、O<sub>2</sub>プラズマ処理において、O<sub>2</sub>ガスとともにH<sub>2</sub>ガスが添加された混合ガスを用いても良い。この場合、O<sub>2</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスの流量比は例えば、O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=95:5程度、若しくはこれよりもH<sub>2</sub>ガスの比率を小さくするのが望ましい。

【0088】

(O<sub>2</sub>ガス供給停止)

O<sub>2</sub>プラズマ処理の後、バルブ652aを閉めて処理室601内へのO<sub>2</sub>ガスの供給を停止する。

【0089】

10

20

30

40

50

(H<sub>2</sub> ガス供給)

続いて、第2の反応ガス供給源650bから、H<sub>2</sub>ガスを処理室601内に導入する。このとき、H<sub>2</sub>ガスの流量を所定の流量とするように、MFC651bの開度を調整する。処理室601内へ供給するH<sub>2</sub>ガスの流量は、例えば0.01~10slmの範囲内の所定の流量であって、好ましくは0.05~5slmであり、更に好ましくは0.1~1slmとする。処理室601内の圧力は、例えば1~260Paの範囲内の所定の圧力であって、好ましくは5~200Paであり、より好ましくは10~150Paとなるように調整する。

【0090】

(H<sub>2</sub> プラズマ処理)

処理室601内へH<sub>2</sub>ガスを導入した後、共振コイル212に対して高周波電源673から高周波電力を印加することにより、上述のO<sub>2</sub>プラズマ処理と同様に、処理室601内のH<sub>2</sub>ガスがプラズマ励起される。プラズマ励起されたH<sub>2</sub>ガスは解離し、水素活性種、水素イオン、等の反応種が生成される。ウエハ200上で露出し、上述のO<sub>2</sub>プラズマ処理によりO原子が添加されたTiN膜307nに対して、これらの活性化されたH<sub>2</sub>ガスが供給されることにより、TiN膜307nの膜中の含まれるO原子が除去(脱離)される。すなわち、上述のO<sub>2</sub>プラズマ処理とH<sub>2</sub>ガスによるプラズマ処理(H<sub>2</sub>プラズマ処理)が行われることにより、TiN膜307nの膜中のN原子の濃度が低下し、仕事関数が低下する。これにより仕事関数が低下するよう調整されたTiN膜307n'を得ることができる。

【0091】

H<sub>2</sub>プラズマ処理は、例えば1~120秒の範囲内の所定の時間であって、好ましくは2~60秒であり、より好ましくは5~30秒行う。O<sub>2</sub>プラズマ処理が終了したら、共振コイル212への電力供給を停止する。本実施例1では、共振コイル212に印加する電力は、上述のO<sub>2</sub>プラズマ処理と同様であるが、条件を異ならせてもよい。

【0092】

(残留ガス除去)

H<sub>2</sub>プラズマ処理の終了後、バルブ652bを閉めて処理室601内へのH<sub>2</sub>ガスの供給を停止する。処理室201内の残留ガスは真空ポンプ646により排気される。

【0093】

(加熱停止、パージおよび大気圧復帰)

その後、バルブ652cを開けることにより、バッファ室637を介して処理室601内にN<sub>2</sub>ガスが供給され、排気管631から排気されることで、処理室601内がN<sub>2</sub>ガスでパージされる。その後、処理室601内の雰囲気ガスがN<sub>2</sub>ガスに置換され、処理室601内の圧力が常圧に復帰される。

【0094】

(ウエハ搬出)

その後、サセプタ617をウエハ200の搬送位置まで下降させ、サセプタ617の表面から突出させたウエハ突き上げピン666上に支持されたウエハ200を、ゲートバルブ644を介して処理室601の外へ搬出する。

【0095】

<第2のプラズマ処理の例>

以下、上述の第2のプラズマ処理(S108')をプラズマ処理装置600を用いて行う工程の例について詳述する。なお、特に下記する工程以外の工程は、第1のプラズマ処理の例と同様であるため省略する。

【0096】

(圧力・温度調整及びN<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>ガス供給)

ウエハチャージ工程の後、第1のプラズマ処理の例と同様に、ヒータ617bに電力を供給し、ウエハ200を所定の温度に加熱する。その後、その後、バルブ652c, 652bを開け、N<sub>2</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスとの混合ガスを処理室601内に導入する。処理室60

10

20

30

40

50

1 内へ供給する  $N_2$  ガスの流量は、例えば  $0.04 \sim 5 \text{ slm}$  の範囲内の所定の流量であって、好ましくは  $0.02 \sim 1 \text{ slm}$  であり、より好ましくは  $0.2 \text{ slm}$  とする。処理室 601 内へ供給する  $H_2$  ガスの流量は、例えば  $0.02 \sim 1 \text{ slm}$  の範囲内の所定の流量であって、好ましくは  $0.02 \sim 0.5 \text{ slm}$  であり、より好ましくは  $0.2 \text{ slm}$  とする。また、 $N_2$  ガスと  $H_2$  ガスの比率は、例えば、 $N_2$  ガス： $H_2$  ガス =  $1 : 10 \sim 10 : 1$  の範囲内の所定の比率であって、好ましくは  $1 : 5 \sim 5 : 1$  であり、例えば  $1 : 1$  とする。

#### 【0097】

処理室 601 内の圧力が、例えば  $1 \sim 250 \text{ Pa}$  の範囲内の所定の圧力であって、好ましくは  $5 \sim 10 \text{ Pa}$  であり、より好ましくは  $5 \text{ Pa}$  となるように調整する。なお、圧力が  $50 \text{ Pa}$  以上の範囲では N 原子の添加による改質効果が殆ど期待できない。

10

#### 【0098】

( $N_2 + H_2$  プラズマ処理)

処理室 601 内へ混合ガスを導入した後、共振コイル 212 に対して高周波電力を印加することにより、混合ガスをプラズマ励起する。プラズマ励起された  $N_2$  ガス及び  $H_2$  ガスは解離し、水素活性種、水素イオン、窒素活性種、窒素イオン等の反応種が生成される。ウエハ 200 上で露出した TiN 膜 307p にこれらの活性化された混合ガスが供給されることにより、TiN 膜 307p の膜中には N 原子が添加される（窒化される）。すなわち、 $N_2$  ガスと  $H_2$  ガスの混合ガスによるプラズマ処理（ $N_2 + H_2$  プラズマ処理）が行われることにより、TiN 膜 307p の膜中の N 原子の濃度を上げて仕事関数を増加させる。これにより仕事関数が低下するよう調整された TiN 膜 307p' を得ることができる。

20

#### 【0099】

第 1 のプラズマ処理の例及び第 2 のプラズマ処理の例では、1 つのプラズマ処理装置 600 を用いて異なる複数のプラズマ処理をそれぞれ実行する例を示したが、異なるプラズマ処理毎に別のプラズマ処理装置を用いて実行してもよい。

#### 【0100】

上述の実施形態では、仕事関数を調整する対象となる薄膜として TiN 膜を形成する例について説明したが、これに限定されず、Ti、Ta、W、Co、Y、Ru、Al、Hf、Zr、Mo、Si 等の単一元素からなる膜、これらの元素を含む窒化膜、酸化膜、炭化膜、ホウ化膜のいずれかの膜、もしくはこれらの複合膜にも適用可能である。従って、TiN 膜に限らず、仕事関数を調整する対象となる薄膜から仕事関数が高い元素をプラズマ処理により除去することにより薄膜の仕事関数を低下させ、逆にプラズマ処理により添加することにより薄膜の仕事関数を増大させることができる。また、仕事関数を調整する対象となる薄膜から仕事関数が低い元素をプラズマ処理により除去することにより薄膜の仕事関数を増大させ、逆にプラズマ処理により添加することにより薄膜の仕事関数を低下させることができる。

30

#### 【0101】

上述の元素を含む膜を形成する場合、無機系原料ガスとして、 $TiCl_4$  の他にも、例えば  $TiF_4$ 、 $TaCl_5$ 、 $TaF_5$ 、 $WCl_6$ 、 $WF_6$ 、 $CoCl_2$ 、 $CoF_2$ 、 $YCl_3$ 、 $YF_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $RuF_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlF_3$ 、 $HfCl_4$ 、 $HfF_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $ZrF_4$ 、 $MoCl_5$ 、 $MoF_5$ 、 $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 $SiH_2Cl_2$ 、 $SiH_3Cl$ 、 $Si_2Cl_6$  等を用いることが可能である。

40

#### 【0102】

プラズマ処理時に使用する酸素含有ガスとして、 $O_2$  ガス、 $O_3$  ガス、水蒸気 ( $H_2O$ )、 $H_2O_2$  ガス、 $N_2O$  ガス等を用いることが可能である。

#### 【0103】

プラズマ処理時に使用する窒素含有ガスとして、 $N_2$  ガス、 $N_2O$  ガスや、 $N_2H_2$  ガス、 $N_2H_4$  ガス、 $N_3H_8$  ガス等の N-H 結合を含むガスを用いることができる。

#### 【0104】

50



不活性ガスとしては、 $N_2$  ガスの他にも、 $Ar$ 、 $He$ 、 $Ne$ 、 $Xe$  等の希ガスを用いてもよい。

【0105】

また、放電機構としては、誘導結合プラズマ（ICP）の他にも、容量結合プラズマ（CCP）、マグネトロン放電プラズマ、表面波プラズマ（SWP）、マイクロ波プラズマ等を用いることも可能である。

【0106】

上述の実施形態や各変形例や各応用例等は、適宜組み合わせて用いることができる。また、このときの処理条件は、例えば上述の実施形態と同様の処理条件とすることができる。

10

【符号の説明】

【0107】

600・・・基板処理装置

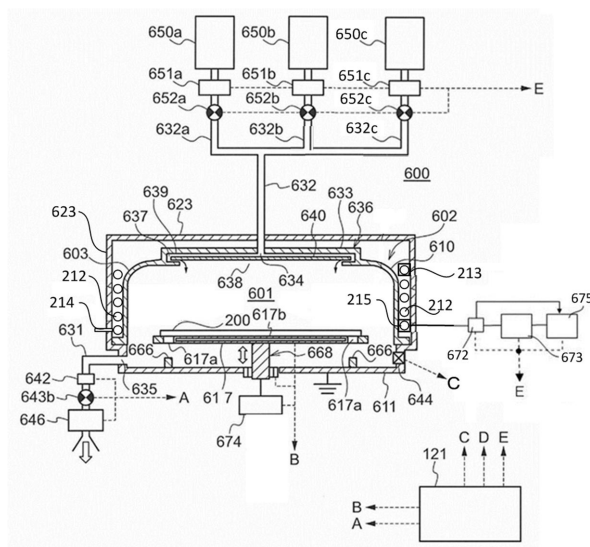
200・・・ウエハ

601・・・処理室

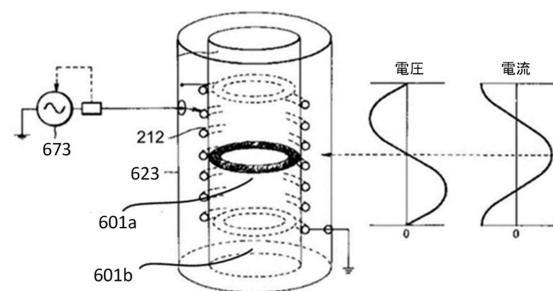
602・・・処理炉

20

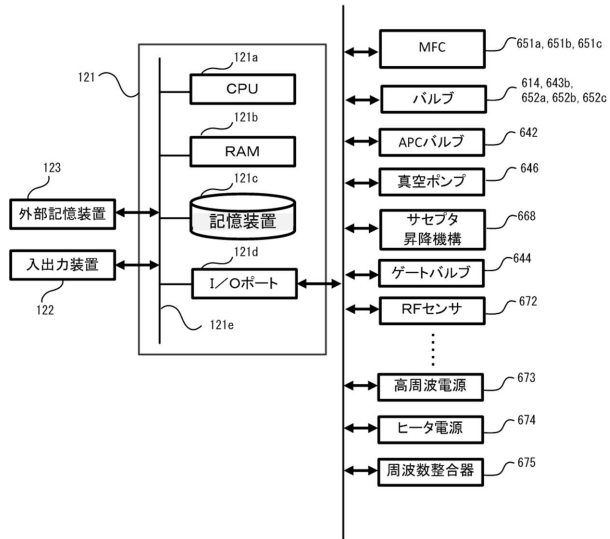
【図1】



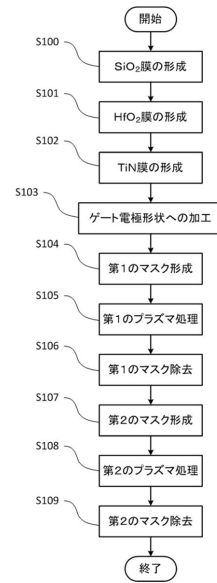
【図2】



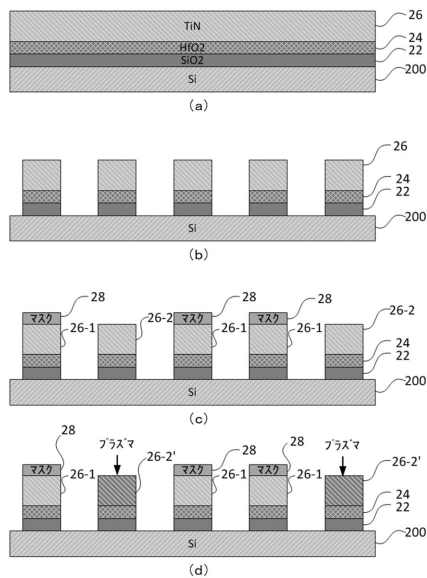
【図 3】



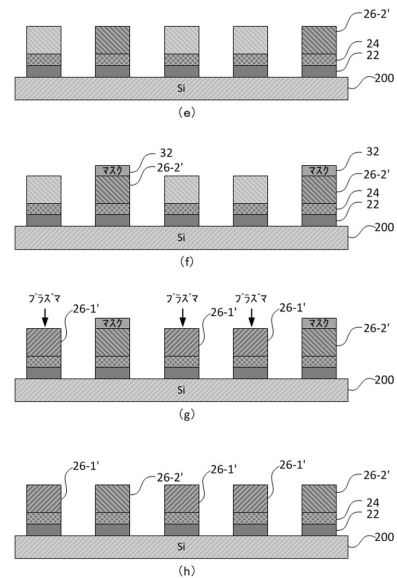
【図 4】



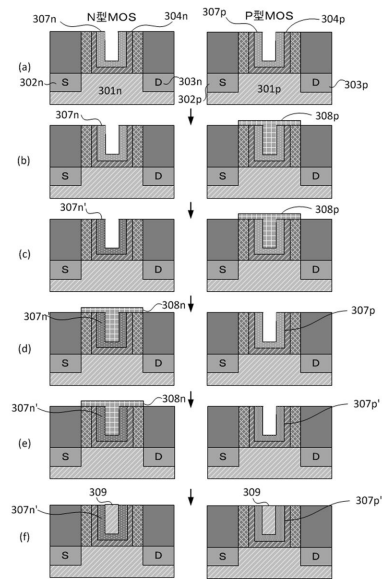
【図 5】



【図 6】



【図 7】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 L 29/78 (2006.01) H 0 1 L 29/58 G  
H 0 1 L 29/423 (2006.01)  
H 0 1 L 29/49 (2006.01)

(56)参考文献 特表 2 0 1 5 - 5 0 6 0 9 7 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 1 / 0 7 4 6 0 4 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 0 - 0 3 1 2 9 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 2 5 2 3 7 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 L 2 1 / 8 2 3 8  
H 0 1 L 2 1 / 2 8  
H 0 1 L 2 1 / 3 3 6  
H 0 1 L 2 7 / 0 9 2  
H 0 1 L 2 9 / 4 2 3  
H 0 1 L 2 9 / 4 9  
H 0 1 L 2 9 / 7 8  
H 0 5 H 1 / 4 6