



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101091004 B

(45) 授权公告日 2010.08.25

(21) 申请号 200680001474.1

(22) 申请日 2006.03.03

(30) 优先权数据

059085/2005 2005.03.03 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.06.15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/304072 2006.03.03

(87) PCT申请的公布数据

W02006/093262 JA 2006.09.08

(73) 专利权人 株式会社爱发科

地址 日本神奈川

(72) 发明人 五户成史 丰田聪 牛川治宪

近藤智保 中村久三

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王健

(51) Int. Cl.

C23C 16/34 (2006.01)

H01L 21/3205 (2006.01)

H01L 21/285 (2006.01)

H01L 23/52 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开平 10-135155 A, 1998.05.22, 全文.

CN 1351677 A, 2002.05.29, 全文.

CN 1354807 A, 2002.06.19, 全文.

JP 特开 2003-342732 A, 2003.12.03, 全文.

审查员 佟林松

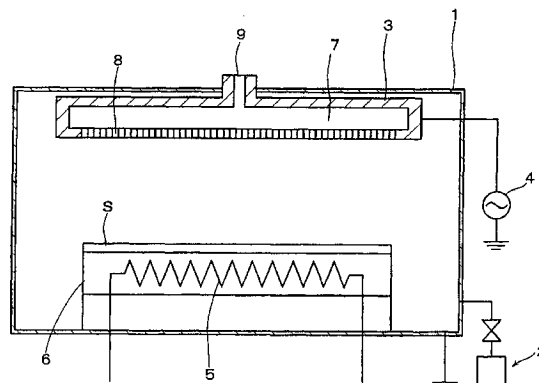
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

(54) 发明名称

钽氮化物膜的形成方法

(57) 摘要

本发明按照 CVD 法在成膜室内同时导入含有在 Ta 元素的周围配位了 N = (R, R') (R 及 R' 表示碳原子数 1-6 的烷基, 各自可以是相同的基团, 也可以是不同的基团) 的配合物的原料气体、以及 NH₃ 气体, 在基板上使其反应, 生成具有 Ta-NN₃ 的还原化合物, 然后导入含 H 原子的气体, 形成富含钽的钽氮化物膜。由此, 可提供作为 C、N 含量低、并且 Ta/N 组成比高, 并且确保和 Cu 膜的密合性的阻挡膜有用的低电阻钽氮化物膜。另外, 对得到的膜中通过溅射打入钽粒子, 使其进一步富含钽。



CN 101091004 B

1. 钽氮化物膜的形成方法,其特征在于,按照 CVD 法,在成膜室内,同时导入作为在钽原子的周围配位了 $N = (R, R')$ 的配合物的原料气体以及 NH_3 气体,在基板上使原料化合物还原,形成还原化合物膜,将与 N 键合的 R 基、 R' 基一部分切断除去,然后导入含 H 原子的气体,与上述还原化合物膜反应,切断还原化合物中的 Ta-N 键,且切断除去残留着的与 N 键合的 R 基、 R' 基,形成富含钽的钽氮化物膜,上述 R 及 R' 表示碳原子数 1-6 的烷基,各自可以是相同的基团,也可以是不同的基团,前述原料气体是从五(二甲基氨基)钽、叔-戊基亚氨基三(二甲基酰胺)钽、五(二乙基氨基)钽、叔-丁基亚氨基三(二甲基酰胺)钽、叔-丁基亚氨基三(乙基甲基酰胺)钽中选出的至少一种的气体。

2. 权利要求 1 记载的钽氮化物膜的形成方法,其特征在于,上述含有 H 原子的气体在成膜室内通过热或者等离子体变换成自由基,使该自由基与还原化合物膜反应,形成富含钽的钽氮化物膜。

3. 权利要求 1 或者 2 记载的钽氮化物膜的形成方法,其特征在于,前述含有 H 原子的气体是选自 H_2 、 NH_3 、 SiH_4 的至少一种气体。

4. 钽氮化物膜的形成方法,其特征在于,对用权利要求 1 或者 2 记载的形成方法获得的钽氮化物膜,通过使用以钽作为主构成成分的靶的溅射,使钽粒子入射。

5. 权利要求 4 记载的钽氮化物膜的形成方法,其特征在于,前述溅射是通过调整 DC 功率和 RF 功率,使 DC 功率大于 0kW 且为 5kW 以下,并且使 RF 功率为 400-800W 来进行的。

6. 钽氮化物膜的形成方法,其特征在于,按照 CVD 法,在成膜室内,同时导入 TaX_5 的原料气体以及 NH_3 气体,在基板上使其反应,形成钽氮化物膜,然后对获得的钽氮化物膜通过使用以钽作为主构成成分的靶的溅射,使钽粒子入射,上述 TaX_5 中, X 表示卤原子。

7. 权利要求 6 记载的钽氮化物膜的形成方法,前述溅射是通过调整 DC 功率和 RF 功率,使 DC 功率在 5kW 以下,并且使 RF 功率为 400-800W 来进行的。

钽氮化物膜的形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钽氮化物膜的形成方法,特别是涉及根据 CVD 法形成作为配线膜用的阻挡膜有用的钽氮化物膜的方法。

背景技术

[0002] 近年来,对半导体领域的薄膜制造技术中的微细加工的要求加快,伴随其发生了各种各样的问题。

[0003] 如以半导体器件中的薄膜配线加工为例,作为配线材料,由于电阻率小等理由,主流是使用铜。但是,由于铜具有刻蚀困难、在基底层的绝缘膜中容易扩散的性质,产生器件的可靠性低的问题。

[0004] 为了解决该问题,以前,通过在多层配线构造中的多层间连接孔的内壁表面上用 CVD 法等形成金属薄膜(即,导电性的阻挡膜),在其上形成铜薄膜作为配线层,使得铜薄膜和基底层的硅氧化膜等绝缘膜不直接接触,防止了铜的扩散(例如,参照专利文献 1)。

[0005] 在该场合,伴随上述多层配线化和图案的微细化,要求用薄的阻挡膜将深宽比高的微细接触孔和沟槽等阶梯覆盖(step coverage)良好地埋设。

[0006] 专利文献 1: 特开 2002-26124 号公报(权利要求书等)

发明内容

[0007] 在上述现有技术的场合,存在下述问题:利用 CVD 法形成在确保与 Cu 配线膜的密合性的同时,作为阻挡膜有用的低电阻的钽氮化物(TaN)膜是困难的。为了解决该问题,有必要开发将原料气体中的烷基等有机基切断除去,减少 C 含量,而且,切断 Ta 和 N 的键,提高 Ta/N 组成比的可能的成膜工艺。

[0008] 因此,本发明的课题在于解决上述现有技术的问题,提供利用 CVD 法形成 C、N 含量低、Ta/N 组成比高、并且作为确保和配线膜(例如,Cu 配线膜)的密合性的阻挡膜有用的低电阻钽氮化物膜的方法。

[0009] 本发明的钽氮化物膜的形成方法,其特征在于,按照 CVD 法,在成膜室内同时导入含有在钽元素(Ta)的周围配位了 $N = (R, R')$ (R 及 R' 表示碳原子数 1-6 的烷基,各自可以是相同的基团,也可以是不同的基团)的配合物的原料气体以及 NH_3 气体,在基板上使原料化合物还原,形成还原化合物膜,将与 N 键合的 $R(R')$ 基一部分切断除去,然后,导入含有 H 原子的气体,与前述还原化合物膜,切断还原化合物膜中的 Ta-N-NH_x 的 Ta-N 键,且将残留着的与 N 键合的 $R(R')$ 基切断除去,形成富含钽的钽氮化物膜。如果上述配合物中的碳原子数超过 6,存在膜中碳残存多的问题。

[0010] 本发明的钽氮化物膜的形成方法,其特征在于,上述含有 H 原子的气体在成膜室内通过热或者等离子体变成自由基,使该自由基与还原化合物膜反应,形成富含钽的钽氮化物膜。

[0011] 如根据上述构成,可以形成在所得到的膜中 C、N 含量减少,Ta/N 组成比增大,并且

作为确保和配线膜（例如，Cu 配线膜）的密合性的阻挡膜有用的低电阻钽氮化物膜。

[0012] 前述原料气体优选选自五（二甲基氨基）钽（PDMAT）、叔-戊基亚氨基三（二甲基酰胺）钽（TAIMATA）、五（二乙基氨基）钽（PEMAT）、叔-丁基亚氨基三（二甲基酰胺）钽（TBTDET）、叔-丁基亚氨基三（乙基甲基酰胺）钽（TBTEMT）、 $Ta(N(CH_3)_2)_3(NCH_2CH_3)_2$ （DEMAT）、 TaX_5 （X：选自氯、溴、碘中的卤原子）的至少一种的配合物的气体。

[0013] 上述含 H 原子的气体，优选为选自 H_2 、 NH_3 、 SiH_4 的至少一种气体。

[0014] 根据上述钽氮化物膜的形成方法，可得到膜中的钽和氮的组成比满足 $Ta/N \geq 2.0$ 的富含钽的低电阻的薄膜。

[0015] 本发明的钽氮化物膜的形成方法，其特征还在于，对用上述形成方法获得的钽氮化物膜，通过使用以钽作为主构成成分的靶的溅射，使钽粒子入射。这样，还可以形成富含钽的、充分满足 $Ta/N \geq 2.0$ 的钽氮化物膜。

[0016] 上述溅射优选调整 DC 功率和 RF 功率，使 DC 功率变低，并且使 RF 功率变高来进行。

[0017] 根据本发明，采用 CVD 法，可实现能形成具有 C、N 含量低、并且 Ta/N 组成比高，作为确保和配线膜（例如，Cu 配线膜）的密合性的阻挡膜有用的低电阻的富含钽的钽氮化物膜的效果。

[0018] 另外根据本发明，对根据上述 CVD 法得到的钽氮化物膜，利用溅射法等 PVD 法打入钽，可实现能形成进一步富含钽的钽氮化物膜的效果。

[0019] 进一步，根据本发明，可实现在上述阻挡膜上兼有好的密合性和平滑性能形成配线膜的效果。

[0020] 附图的简单说明

[0021] [图 1] 模式上表示用于实施本发明的成膜方法的成膜装置的一例的构成图。

[0022] [图 2] 组装了用于实施本发明的成膜方法的成膜装置的复合型配线膜形成装置的模式构成图。

[0023] 符号的说明

[0024]	1 真空室	2 真空排气系
[0025]	3 电极	4 高频电源
[0026]	5 加热手段	6 基板载置用台
[0027]	7 气体室	8 孔
[0028]	9 气体导入系	S 基板

具体实施方式

[0029] 根据本发明，具有 C、N 含量低、 Ta/N 组成比高的低电阻的钽氮化物膜以下述方法形成，即，按照热 CVD 法或者等离子体 CVD 法等的 CVD 法，在载置于作为成膜室的真空室内的基板上，通过使含有上述含钽配合物的原料气体和 NH_3 气体的反应，在基板上形成具有 Ta-N-NH_x 键的还原化合物膜，然后将该还原化合物与，使导入到真空室内的含 H 原子的气体通过热或者等离子体活化而生成的 H_2 气体或 NH_3 气体由来的 H 自由基、 NH_3 气体由来的 NH_x 自由基等的自由基反应形成。

[0030] 作为原料气体、 NH_3 气体以及含氢原子气体可以按照上述气体那样直接导入，也可

以和 N_2 气体或 Ar 气体等惰性气体一起导入。关于这些反应体的量, NH_3 气体相对于原料气体, 例如, 相对于原料气体 5sccm, 以 100-1000sccm 左右的流量使用, 另外, 含氢原子化合物气体相对于原料气体 5sccm, 以 100 ~ 1000sccm (H_2 换算) 的流量使用。

[0031] 上述两个反应的温度, 只要是反应发生的温度即可, 例如, 原料气体和 NH_3 气体的还原反应, 一般在 300°C 以下, 优选为 150 ~ 300°C, 另外, 该还原反应的生成物和自由基的反应, 一般在 300°C 以下, 优选为 150 ~ 300°C。真空室内的压力优选在最初的还原反应的场合为 1 ~ 100Pa, 在接下来的成膜反应的场合为 1 ~ 100Pa。

[0032] 如上所述, 配合物是在钽元素 (Ta) 的周围配位 $N = (R, R')$ (R 及 R' 表示碳原子数 1-6 的烷基, 各自可以是相同的基团, 也可以是不同的基团) 的化合物。该烷基是例如, 甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基, 可以是直链的, 也可以是支链的。该配合物通常为在 Ta 的周围配位 4 个至 5 个 $N-(R, R')$ 的化合物。

[0033] 上述本发明的方法, 根据 CVD 法, 在作为成膜室的真空室内, 例如可以导入原料气体和 NH_3 气体进行还原反应, 形成具有 Ta-N- NH_x 键的还原化合物膜, 然后导入含 H 原子化合物气体, 使通过热或者等离子体生成的自由基与上述还原化合物反应, 形成钽氮化物膜, 另外也可以在其后将该工艺重复所希望的数次, 或者也可以在将上述还原反应重复所希望的次数后, 进行和自由基的反应。

[0034] 本发明的钽氮化物的形成方法, 只要是可以实施所谓 CVD 法的成膜装置, 就可以没有特别限制地进行实施。例如, 对使用如图 1 所示的等离子体 CVD 成膜装置实施本发明方法的场合的一实施方式, 以下进行说明。

[0035] 图 1 所示的等离子体 CVD 装置包含作为成膜室的真空室 1, 该真空室的侧壁上连接真空排气系 2, 在真空室的上方部以与真空室绝缘的状态配置电极 3。在该电极 3 上连接的高频电源 4 的构成为配置在真空室 1 的外部, 在电极上施加高频电力, 可以使真空室内发生等离子体。在真空室 1 内, 在其下方部配设内藏加热器等的加热手段 5 的基板载置用台 6, 使其其基板载置面与电极面相互平行、对向。

[0036] 在电极 3 的内部设置气体室 7, 在与电极的基板载置用台 6 对向的面上开口有作为喷淋喷嘴起作用的多个孔 8, 形成可以从该孔把气体导入真空室内, 向基板表面供给的构成, 该电极发挥喷淋盘 (シャワープレート) 的作用。

[0037] 气体室 7 与气体导入系 9 的一端连接, 该气体导入系的另一端连接着分别填充了原料气体和 NH_3 气体和含 H 原子的气体等的多个气瓶 (没有图示)。该场合, 气体室 7 上也可以连接多个气体导入系 9, 它们分别连接在另外的气瓶上。图中没有图示, 但是可以用质流控制器控制各气体流量。

[0038] 原料气体可以采用原料气体填充气瓶进行导入, 除此之外, 也可以将上述含钽的有机金属化合物收纳到加热保温了的容器内, 通过质流控制器等把作为鼓泡气体的 Ar 等惰性气体供给到容器内, 使原料升华, 将该鼓泡气体和原料气体一起导入真空室内, 也可以通过气化器等把气化了原料气体导入到真空室内。

[0039] 使用图 1 所示的等离子体 CVD 成膜装置, 实施本发明的钽氮化物形成方法的工艺的一实施方式如下所述。

[0040] 首先, 通过真空排气系 2, 将真空室 1 内真空排气, 直到规定的压力 (例如 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa), 在基板载置用台 6 上载置基板 S 后, 对加热手段 5 进行通电, 将基板加热到规定的

温度（例如 150 ~ 300℃）。然后，从气体导入系 9 向气体室 7 导入原料气体和 NH₃ 气体，从孔 8 向基板 S 表面供给。作为该基板 S，没有特别的限制，例如可以是公知的把基底密合层设置在绝缘层上的基板，也可以是对其表面进行了脱气等的前处理的基板。

[0041] 真空室 1 内的压力稳定为规定的压力后，从高频电源 4 输出频率 27.12MHz、功率密度 0.2W/cm² 的高频交流电压。来自该高频电源的交流电压如果施加在电极 3 上，则在发挥阴极功能构成的电极 3、和发挥阳极功能构成的载置在基板保持装置 6 上的基板 S 表面之间，产生原料气体和 NH₃ 气体或者 NH_x 自由基（例如 NH₃ 气体）的等离子体。在该等离子体中生成原料气体以及和 NH₃ 气体的自由基，在基板 S 表面上引起还原反应，形成具有 Ta-N-NH₃ 键的还原化合物膜。在形成具有规定膜厚的还原化合物膜后，停止高频电源 4 的运作，停止导入原料气体和 NH₃ 气体。

[0042] 接着，通过气体导入系 9 将含 H 原子的气体导入真空室 1 内进行活化。即，如上述那样操作，使在室内产生等离子体，将在该等离子体中产生的自由基入射到如上述那样形成的还原化合物膜的表面，使其反应，切断除去该还原化合物膜中的 Ta-N 键，且切断除去残留着的与 N 键合的 R(R') 基，形成富含钽的钽氮化物膜。一旦形成具有规定厚度的钽氮化物膜，就停止高频电源 4 的运作，停止含有 H 原子的气体的导入，将基板 S 搬出真空室 1 外。

[0043] 对于如上述那样操作形成的钽氮化物膜，利用 AES 分析时，C 为 5% 以下、N 为 33 ~ 35%、Ta/N = 1.9 ~ 2.0，电阻率为 600 μΩ · cm 以下。

[0044] 如上述那样，在等离子体 CVD 法中，由于 NH₃ 气体和含 H 原子的气体等的反应气体在等离子体中被活化，所以即使在比较低的温度下也可以形成薄膜。另外，利用热 CVD 法，在公知的工艺条件下也能与上述同样地操作形成富含钽的钽氮化物膜。

[0045] 对如上述那样操作形成了具有期望膜厚的钽氮化物膜的基板，例如根据公知的溅射成膜法，使用 Ar 等的溅射气体，对靶施加电压，使其产生等离子体，溅射靶，在上述钽氮化物膜的表面也可以形成金属薄膜、即，配线膜侧密合层（阻挡膜侧基底层）。

[0046] 经过以上的工序，在基板 S 上形成层叠膜，然后在上述配线膜侧密合层上，通过公知的方法形成配线膜（例如 Cu 配线膜）。

[0047] 但是，在本发明的钽氮化物形成方法中，在形成该阻挡膜前，需要进行除去吸附在基板 S 表面的气体等杂质的公知的脱气处理，另外在该基板上形成阻挡膜后，最终形成例如包含 Cu 的配线膜。因此，通过可以真空排气的搬送室将该成膜装置至少与脱气室和配线膜形成室连接，通过搬送用机器人，将基板可以从搬送室在成膜装置和脱气体室和配线膜形成室间进行搬送，如果形成这样构成的复合型配线膜形成装置，可以用该装置实施从前处理到形成配线膜的一系列工序。

[0048] 对于如上述那样操作形成的钽氮化物膜，也可以通过溅射法等 PVD 法打入钽粒子，形成进一步富含钽的钽氮化物膜。例如，可以使用在真空室的上方，在与基板保持装置对着的位置设置靶的公知的溅射装置进行实施。

[0049] 在这样的溅射装置的场合，在靶上连接有用于产生等离子体的电压施加装置，该等离子体溅射靶表面、使靶构成物质的粒子放出。这里所用的靶，其构成是以含在上述原料气体中的金属的构成元素 (Ta) 作为主成分，此外电压施加装置由高频发生装置和连接在靶上的电极构成。溅射气体只要是公知的惰性气体、例如氩气、氙气等就可以。

[0050] 将形成了如上述那样获得的为钽氮化物膜的阻挡膜的基板 S 载置在溅射室内后, 将 Ar 等惰性气体导入溅射室内, 使其放电, 对以原料气体构成成分的钽作为主构成成分的靶进行溅射, 使作为溅射粒子的钽粒子入射到形成在基板上的薄膜中。这样, 通过溅射, 由于可以使钽从靶入射到基板表面的薄膜中, 所以, 可以进一步增加阻挡膜中的钽的含率, 可以得到所期望的低电阻的富含钽的钽氮化物膜。另外, 由于原料气体是有机钽化合物, 所以通过利用上述溅射, 构成元素 (钽) 入射到基板的表面, 促进了分解, 使 C 和 N 等的杂质从阻挡膜排挤出, 可以得到杂质少的低电阻的阻挡膜。

[0051] 该溅射是为了将钽粒子打入钽氮化物膜中, 溅射除去 C 和 N, 对该膜进行改质而进行的, 由于不层叠钽膜, 需要在不形成钽膜的条件、即可以利用钽粒子进行刻蚀的条件下进行。因此, 例如需要调整 DC 功率和 RF 功率, 使 DC 功率变低, 且 RF 功率变高。例如, 通过将 DC 功率设定在 5kW 以下, 提高 RF 功率, 例如为 400 ~ 800W, 可以达到不形成钽膜的条件。由于 RF 功率依赖于 DC 功率, 所以通过适当调整 DC 功率和 RF 功率, 可以调整膜的改质程度。另外, 溅射温度可以是通常的溅射温度, 例如与钽氮化物膜的形成温度相同的温度。

[0052] 对于如上述那样做形成了具有期望的膜厚的阻挡膜的基板 S, 例如根据公知的溅射成膜法, 导入 Ar 等的溅射气体、从电压施加装置对靶施加电压使等离子体产生、溅射靶在上述阻挡膜的表面也可以形成金属薄膜、即配线膜侧密合层 (阻挡膜侧基层)。

[0053] 经过以上的工序在基板 S 上形成层叠膜, 然后, 在上述配线膜侧密合层上用公知的方法形成配线膜。

[0054] 图 2 模式上表示具备图 1 所示的成膜装置的复合型配线膜形成装置的构成图。

[0055] 该复合型配线膜形成装置 100 由前处理部 101、成膜处理部 103 和连接它们的中转部 102 构成。各个部在进行处理前, 预先使其内部为真空氛围。

[0056] 首先, 在前处理部 101 中, 将搬入室 101a 中配置的处理前基板利用前处理部侧搬出搬入机器人 101b 搬入脱气室 101c。在该脱气室 101c 中加热处理前基板, 使表面的水分等蒸发进行脱气处理。然后, 将该脱气处理过的基板利用搬出搬入机器人 101b 搬入还原处理室 101d 中。在该还原处理室 101d 内, 进行下述的退火处理, 即, 加热上述基板, 利用氢气体等还原性气体除去底层配线的金属氧化物。

[0057] 退火处理结束后, 利用搬出搬入机器人 101b 从还原处理室 101d 取出上述基板, 搬入中转部 102。被搬入的基板在中转部 102 交接到成膜处理部 103 的成膜处理部侧搬出搬入机器人 103a 中。

[0058] 被交接的上述基板利用搬出搬入机器人 103a 搬入成膜室 103b 中。该成膜室 103b 相当于上述成膜装置 1。在成膜室 103b 中形成了阻挡膜以及密合层的层叠膜, 利用搬出搬入机器人 103a 从成膜室 103b 搬出, 搬入到配线膜室 103c 中。这里, 在上述阻挡膜 (在阻挡膜上形成密合层的场合, 是密合层) 的上面形成配线膜。形成配线膜之后, 将该基板利用搬出搬入机器人 103a 从配线膜室 103c 移动到搬出室 103d 而搬出。

[0059] 如上述, 采用一连串地进行上述阻挡膜形成前后的工序、即、脱气工序和配线膜形成工序的上述复合型配线膜形成装置 100 的构成, 可提高作业效率。

[0060] 另外, 上述复合型配线膜形成装置 100 的构成, 在前处理部 101 设置脱气室 101c 和还原处理室 101d 各一室, 在成膜处理部 103 中设置成膜室 103b 和配线膜室 103c 各一室, 但是并不限于该构成。

[0061] 据此,例如,使前处理部 101 以及成膜处理部 103 的形状为多角形状,在各个面上设置多个上述脱气室 101c 以及还原处理室 101d、以及成膜室 103b 以及配线膜室 103c,可进一步提高处理能力。

[0062] 实施例 1

[0063] 在本实施例中,使用图 1 所示的成膜装置 1,作为原料气体使用五(二甲基氨基)钼(MO)气体、作为 NH_3 气体和含有 H 原子的气体,使用 NH_3 气体,形成钼氮化物膜。

[0064] 根据公知的方法,在实施具有 SiO_2 绝缘膜的基板 S 的表面的脱气前处理工序后,把基板 S 搬入利用真空排气系 2 真空排气到 10^{-5}Pa 以下的真空室 1 内。作为该基板,没有特别限制,例如也可以使用下述的基板,即,根据通常的溅射成膜法,使用 Ar 溅射气体,对具有以 Ta 为主构成成分的靶施加电压使等离子体产生,溅射靶,在表面形成基板侧密合层的基板。

[0065] 在真空室 1 内搬入基板 S 后,将基板 S 载置在基板载置用台 6 上之后,用加热器 5 将该基板加热到 250°C ,从气体导入系 9 向气体室 7,以 5sccm 导入上述原料气体,以 100sccm 导入上述 NH_3 气体,从孔 8 向基板 S 表面供给。

[0066] 真空室 1 内的压力在规定的压力稳定后,从高频电源 4 输出频率 27.12MHz,功率密度 $0.2\text{W}/\text{cm}^2$ 的高频交流电压,在电极 3 和基板 S 表面之间产生原料气体和 NH_3 气体的等离子体。通过在该等离子体中生成原料气体和 NH_3 气体的自由基,在基板 S 表面上的氧化反应,形成具有 Ta-N- NH_3 键的还原化合物膜。形成具有规定厚度的还原化合物膜后,停止高频电源 4 的运作,停止导入原料气体和含有氮、氢原子的气体。

[0067] 然后,通过气体导入系 9 将上述含有 H 原子的气体导入到真空室 1 内,如上述那样操作,使室内产生等离子体,将该等离子体中产生的自由基入射到如上述那样形成的还原化合物膜的表面,使发生反应。通过该反应,切断该还原化合物膜中的 Ta-N 键,且切断除去残留着的与 N 键合的 $\text{R}(\text{R}')$ 基。其结果,形成富含钼的钼氮化物膜。形成具有规定厚度的钼氮化物膜后,停止高频电源 4 的运作,停止含有 H 原子的气体的导入,将基板 S 搬出真空室 1 外。

[0068] 这样获得的阻挡膜的组成是 $\text{Ta}/\text{N} = 1.9$, C 含量为 5% 以下, N 含量为 35%。

[0069] 另外,为了比较,对于使用上述原料气体(MO 气体)和 NH_3 气体的场合,以及使用上述原料气体和反应气体(H 自由基)的场合,根据上述方法成膜。

[0070] 对用上述方法得到的各自的薄膜,算出电阻率 ρ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)。该电阻率是用 4 探针探针法测定薄膜电阻 (R_s),用 SEM 测定膜厚 (T),基于式: $\rho = R_s \cdot T$ 算出的。

[0071] 用 NH_3 气体还原原料气体(MO 气体)后,流通含有 H 原子的气体(H 自由基)进行成膜的场合,与使用 MO 气体和 H 自由基的成膜的场合 ($2000\mu\Omega \cdot \text{cm}$)、以及使用 MO 气体和 NH_3 成膜的场合 ($5000\mu\Omega \cdot \text{cm}$) 相比较,获得了低的比电阻 ($600\mu\Omega \cdot \text{cm}$)。

[0072] 这认为是通过 MO 气体和 H 自由基的成膜中,通过反应不能充分除去 R(烷基)、即 C,显示出比电阻不降低。此外,还显示出在使用 MO 气体和 NH_3 气体的成膜中难于形成富含钼的膜。

[0073] 另一方面,认为是在使用 MO 气体和 NH_3 气体和含 H 原子的气体的成膜中,如上述那样,首先通过 NH_3 使原料气体的 Ta-N 键一部分被切断,然后通过供给 H 自由基,切断高抵抗的还原化合物中的 Ta-N 键,除去残留着的 R, R' 基(烷基),C、N 的含有比例降低,其结

果,显示出所形成的膜组成富含钽,膜的比电阻降低。

[0074] 对于如上述那样操作获得的具有期望的膜厚的阻挡膜的基板,例如,根据公知的溅射成膜方法,使用 Ar 溅射气体,对靶施加电压使等离子体产生,溅射靶,也可以在上述阻挡膜的表面形成金属薄膜、即,作为基底层的配线膜侧密合层。

[0075] 在经过以上的工序形成层叠膜的基板 S 上,即在上述阻挡膜侧密合层上,根据公知的工艺条件形成 Cu 配线膜。确认各膜之间的粘合性优异。

[0076] 实施例 2

[0077] 本实施例中,对实施例 1 获得的钽氮化物膜,使用公知的溅射装置,通过溅射打入钽粒子,形成进一步富含钽的钽氮化物膜。

[0078] 在溅射装置内导入 Ar 溅射气体,从电压施加装置对靶施加电压使其放电,使等离子体产生,溅射以钽作为主构成成分的靶,在基板 S 上形成的薄膜中入射作为溅射粒子的钽粒子。该溅射条件是 DC 功率 :5kW、RF 功率 :600W。此外,溅射温度为 $-30 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

[0079] 通过打入上述钽粒子的溅射,可以进一步增加阻挡膜中的钽的含率,可以得到所期望的低电阻的富含钽的钽氮化物膜。另外,通过将钽入射到基板 S 的表面薄膜中,促进了薄膜的分解,使 C 和 N 等的杂质从膜中排出,可以得到杂质少的低电阻的阻挡膜。这样得到的薄膜, Ta/N = 3.5、C 和 N 的含量 :C = 0.1% 以下、N = 22%、以及得到的薄膜的电阻率 : $90 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0080] 如上述那样,形成具有期望的膜厚的改质钽氮化物膜后,例如,导入 Ar 溅射气体,根据公知的溅射成膜工艺条件,从电压施加装置向靶施加电压,使等离子体产生,溅射靶,也可以在上述阻挡膜的表面形成金属薄膜、即,作为基底层的配线膜侧密合层。

[0081] 在经过以上的工序形成了层叠膜的基板 S 上,即,在上述配线膜侧密合层上根据公知的工艺条件,形成 Cu 配线膜。确认各膜之间的粘合性优异。

[0082] 实施例 3

[0083] 作为原料气体,替代五(二甲基氨基)钽,使用叔-戊基亚氨基三(二甲基氨基)钽,除此以外,根据实施例 1 实施成膜工艺时,得到富含钽的低电阻的钽氮化物膜。对于得到的膜, Ta/N = 1.8、C 含量 :5%、N 含量 :35.7%、以及获得的薄膜电阻率为 $700 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0084] 实施例 4

[0085] 作为生成 H 自由基的反应气体,使用 H_2 气,除此之外,根据实施例 1 实施成膜工艺时,得到与实施例 1 同样的结果。

[0086] 产业上的可利用性

[0087] 根据本发明,利用 CVD 法,可以形成 C、N 含量低、Ta/N 组成比高、作为确保与 Cu 膜的密合性的阻挡膜有用的低电阻的钽氮化物膜。因此,本发明可以适用于半导体器件领域的薄膜形成工艺中。

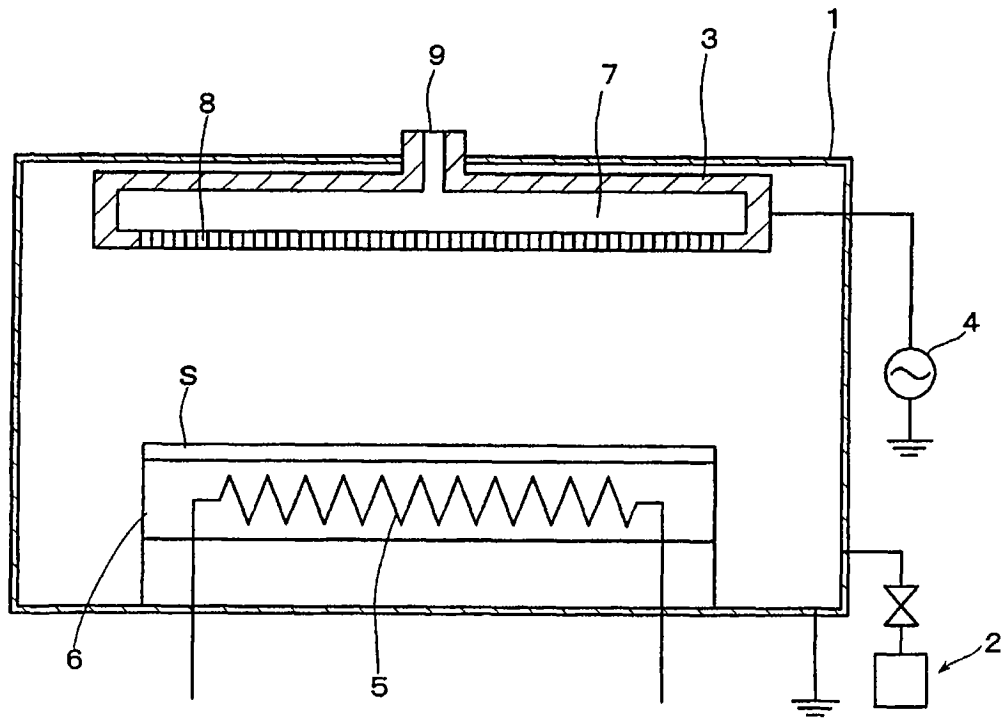


图 1

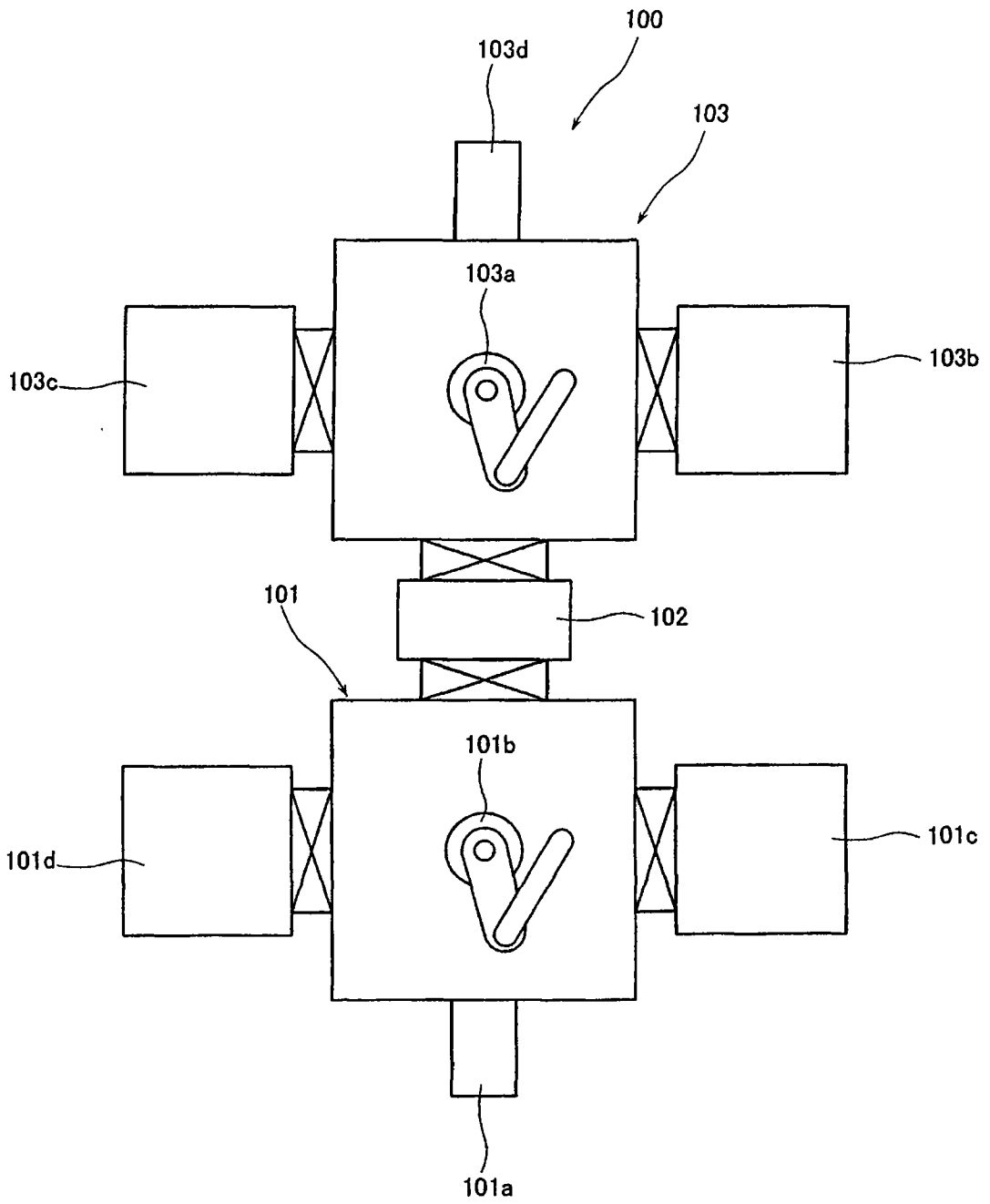


图 2