

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5787488号
(P5787488)

(45) 発行日 平成27年9月30日(2015.9.30)

(24) 登録日 平成27年8月7日(2015.8.7)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 3 C 16/34 (2006.01)

C 2 3 C 16/34

C 2 3 C 16/56 (2006.01)

C 2 3 C 16/56

H O 1 L 21/318 (2006.01)

H O 1 L 21/318

B

H O 1 L 21/285 (2006.01)

H O 1 L 21/285

C

請求項の数 7 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2010-115334 (P2010-115334)
 (22) 出願日 平成22年5月19日 (2010.5.19)
 (65) 公開番号 特開2011-6782 (P2011-6782A)
 (43) 公開日 平成23年1月13日 (2011.1.13)
 審査請求日 平成25年5月16日 (2013.5.16)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-128944 (P2009-128944)
 (32) 優先日 平成21年5月28日 (2009.5.28)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

前置審査

(73) 特許権者 000001122
 株式会社日立国際電気
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 (74) 代理人 110000039
 特許業務法人アイ・ピー・ウィン
 (72) 発明者 境 正憲
 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
 (72) 発明者 齋藤 達之
 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 安齋 美佐子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法及び基板処理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C 1 含有金属化合物と、前記 C 1 含有金属化合物と反応する反応性ガスを交互に基板に供給し、前記基板の加熱温度、前記反応性ガスの供給量または前記反応性ガスの供給時間の少なくともいずれか 1 つを制御することにより、前記 C 1 含有金属化合物の一部に、前記反応性ガスとの置換反応を起こさせないまま前記基板上における結合枝の割合を所定の値となるように制御した金属中間膜を形成する第 1 の工程と、

H₂を前記基板に供給し、前記金属中間膜に含まれる前記結合枝を置換する第 2 の工程と、

を有し、

前記第 2 の工程では、前記第 1 の工程での前記基板の加熱温度よりも高い温度で前記基板を加熱し、前記第 1 の工程の後に前記第 2 の工程を順に行うことにより、金属化合物膜を形成する半導体装置の製造方法。

【請求項 2】

前記 C 1 含有金属化合物は、TiCl₄であり、前記反応性ガスは、NH₃であり、前記金属化合物膜は、TiNである請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】

前記第 1 の工程の前記基板の加熱温度は 300 ~ 550 であり、前記第 2 の工程の前記基板の加熱温度は 600 ~ 700 である請求項 1 又は 2 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】

前記 H_2 は、プラズマ、電子ビーム、及びフィラメント電極のいずれかを用いて活性化させて用いられる請求項 1 乃至 3 いずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

前記第 1 の工程と前記第 1 の工程の後の前記第 2 の工程とを順に行う工程を、所定の膜厚になるまで繰返す請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】

前記第 1 の工程は、前記 C 1 含有金属化合物と前記反応性ガスが前記基板上に同時に存在するタイミングを有するように前記 C 1 含有金属化合物と前記反応性ガスを順に供給する請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

10

【請求項 7】

基板を収容する処理室と、
前記基板を加熱する加熱系と、
前記処理室に C 1 含有金属化合物を供給する第 1 のガス供給系と、
前記処理室に前記 C 1 含有金属化合物と反応する反応性ガスを供給する第 2 のガス供給系と、

前記処理室に H_2 を供給する第 3 のガス供給系と、
前記処理室内の雰囲気を排気する排気系と、
前記加熱系、前記第 1 のガス供給系、前記第 2 のガス供給系、前記第 3 のガス供給系、及び前記排気系を制御する制御部と、

20

を有し、

前記制御部は、前記基板を加熱しつつ、前記基板を前記 C 1 含有金属化合物と前記反応性ガスに交互に晒し、前記基板の加熱温度、前記反応性ガスの供給量または前記反応性ガスの供給時間の少なくともいずれか 1 つを制御することにより、前記金属化合物の一部に前記反応性ガスとの置換反応を起こさせないままの前記基板上の結合枝の割合を所定の値となるように制御した金属中間膜を形成した後、前記金属中間膜を形成する時の前記基板の加熱温度よりも高い温度で前記基板を加熱し、前記基板を H_2 に晒し、前記金属中間膜に含まれる前記結合枝を置換することにより、金属化合物膜を形成するように制御する基板処理装置。

【発明の詳細な説明】

30

【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し、特に、基板（ウエハ）上に金属膜を形成する工程を備える半導体装置の製造方法および基板上に金属膜を形成する基板処理装置に関する。

【背景技術】

【0002】

基板上に所定の膜を形成する手法の 1 つとして、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法がある。CVD 法とは、気相中もしくは基板表面における 2 種以上の原料の反応を利用して、原料分子に含まれる元素を構成要素とする膜を基板上に成膜する方法である。また、CVD 法の中の 1 つとして、ALD (Atomic Layer Deposition) 法がある。ALD 法とは、ある成膜条件（温度、時間等）の下で、成膜に用いる 2 種以上の原料となる原料を 1 種類ずつ交互に基板上に供給し、原子層単位で吸着させ、表面反応を利用して原子層レベルで制御される成膜を行う手法である。ALD 法は従来の CVD 法と比較して、より低い基板温度（処理温度）にて処理が可能である。成膜サイクル回数によって成膜される膜厚の制御が可能である。また、成膜サイクルの初期に膜が成膜されないいわゆるインキュベーションタイムを一般的に有するものの、一定サイクルを経過した後は、成膜サイクル回数と成膜量の間に比例関係（リニアリティ）を有する。

40

また、基板上に形成される金属膜としては、例えば、特許文献 1 のように TiN（窒化

50

チタン)膜が挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】WO2007/020874号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、TiN膜の連続膜は、CVD法及びALD法で成膜することが可能であるが、成膜後の膜中に原料の構成要素が不純物として取り込まれてしまうことがある。例えば、チタン(Ti)含有原料としてTiCl₄(四塩化チタン)を用いた場合、塩素(Cl)が膜中に残留し、膜抵抗の増大などの副作用を引き起こしてしまうことがある。この副作用は、ALD法の適用や成膜温度の高温化などによって軽減することが可能だが、塩素等残留物の制御は困難であった。

10

【0005】

従って、本発明の主な目的は、上記問題を解決し、金属化合物膜の組成を容易に制御し、用途に応じた高品位の膜を形成し、さらに下地との結合の形成によりコンタクト抵抗の低い高性能な膜を形成する半導体装置の製造方法及び基板処理装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

20

【0006】

上記課題を解決するため本発明の一態様によれば、Cl含有金属化合物と、前記Cl含有金属化合物と反応する反応性ガスを基板に供給し、前記Cl含有金属化合物の一部に、置換反応を起こさせないままの結合枝を所定の濃度で残すよう処理条件を制御して前記基板に金属中間膜を形成する第1の工程と、H₂を前記基板に供給し、前記金属中間膜に含まれる結合枝を置換する第2の工程と、を有し、前記第1の工程と前記第2の工程を順に行うことにより、金属膜を形成する半導体装置の製造方法が提供される。

【0007】

本発明の他の態様によれば、基板を収容する処理室と、前記基板を加熱する加熱系と、前記処理室に金属化合物を供給する第1のガス供給系と、前記処理室に前記金属化合物と反応する反応性ガスを供給する第2のガス供給系と、前記処理室にH₂を供給する第3のガス供給系と、前記処理室内の雰囲気を排気する排気系と、前記加熱系、前記第1のガス供給系、前記第2のガス供給系、前記第3のガス供給系、及び前記排気系を制御する制御部と、を有し、前記制御部は、前記基板を加熱しつつ、前記基板を前記金属化合物及び前記反応性ガスに晒し、前記金属化合物の一部に置換反応が起こさせないままの結合枝を所定の濃度で残した金属中間膜を形成した後、前記基板をH₂に晒し、前記金属中間膜に含まれる前記結合枝を置換することにより、金属膜を形成するように制御する基板処理装置が提供される。

30

【発明の効果】

【0008】

40

本発明によれば、金属化合物膜の組成を容易に制御し、用途に応じた高品位の膜を形成し、さらに下地との結合の形成によりコンタクト抵抗の低い高性能な膜を形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の一実施形態にて好適に用いられる基板処理装置の概略的な構成を示す斜透視図である。

【図2】本発明の一実施形態にて好適に用いられる処理炉の一例とそれに付随する部材の概略構成図であって、特に処理炉部分を縦断面で示す図である。

【図3】本発明の一実施形態にて好適に用いられる図2に示す処理炉のA-A線断面図で

50

ある。

【図４】本発明の第１の実施形態に係るＴｉＮ膜の成膜シーケンスを示す図である。

【図５】 H_2 アニールによりＣｌがＴｉＮ中間膜から離脱する機構を模式的に示す図である。

【図６】ウエハの処理温度と、残留Ｃｌ濃度（％）及び抵抗率（ μ ｃｍ）それぞれの関係を示す測定結果である。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

以下、図面を参照しながら本発明の好ましい実施例について説明する。

本実施例に係る基板処理装置は、半導体装置（ＩＣ（Ｉｎｔｅｇｒａｔｅｄ Ｃｉｒｃｕ
ｉｔｓ））の製造に使用される半導体製造装置の一例として構成されているものである。

下記の説明では、基板処理装置の一例として、基板に対し成膜処理等をおこなう縦型の装置を使用した場合について述べる。しかし、本発明は、縦型装置の使用を前提としたものでなく、例えば、枚葉装置を使用しても良い。

【００１１】

<装置全体構成>

図１に示す通り、基板処理装置１０１では、基板の一例となるウエハ２００を収納したカセット１１０が使用されており、ウエハ２００はシリコン等の材料から構成されている。基板処理装置１０１は筐体１１１を備えており、筐体１１１の内部にはカセットステージ１１４が設置されている。カセット１１０はカセットステージ１１４上に工程内搬送装置（図示略）によって搬入されたり、カセットステージ１１４上から搬出されたりされる。

【００１２】

カセットステージ１１４は、工程内搬送装置によって、カセット１１０内のウエハ２００が垂直姿勢を保持しかつカセット１１０のウエハ出し入れ口が上方向を向くように載置される。カセットステージ１１４は、カセット１１０を筐体１１１の後方に右回り縦方向９０°回転し、カセット１１０内のウエハ２００が水平姿勢となり、カセット１１０のウエハ出し入れ口が筐体１１１の後方を向くように動作可能となるよう構成されている。

【００１３】

筐体１１１内の前後方向の略中央部にはカセット棚１０５が設置されており、カセット棚１０５は複数段複数列にて複数個のカセット１１０を保管するように構成されている。カセット棚１０５にはウエハ移載機構１２５の搬送対象となるカセット１１０が収納される移載棚１２３が設けられている。

【００１４】

カセットステージ１１４の上方には予備カセット棚１０７が設けられ、予備的にカセット１１０を保管するように構成されている。

【００１５】

カセットステージ１１４とカセット棚１０５との間には、カセット搬送装置１１８が設置されている。カセット搬送装置１１８は、カセット１１０を保持したまま昇降可能なカセットエレベータ１１８ａと、搬送機構としてのカセット搬送機構１１８ｂとで構成されている。カセット搬送装置１１８はカセットエレベータ１１８ａとカセット搬送機構１１８ｂとの連続動作により、カセットステージ１１４とカセット棚１０５と予備カセット棚１０７との間で、カセット１１０を搬送するように構成されている。

【００１６】

カセット棚１０５の後方には、ウエハ移載機構１２５が設置されている。ウエハ移載機構１２５は、ウエハ２００を水平方向に回転ないし直動可能なウエハ移載装置１２５ａと、ウエハ移載装置１２５ａを昇降させるためのウエハ移載装置エレベータ１２５ｂとで構成されている。ウエハ移載装置１２５ａにはウエハ２００をピックアップするためのツイーザ１２５ｃが設けられている。ウエハ移載装置１２５はウエハ移載装置１２５ａとウエハ移載装置エレベータ１２５ｂとの連続動作により、ツイーザ１２５ｃをウエハ２００の

載置部として、ウエハ 200 をポート 217 に対して装填（チャージング）したり、ポート 217 から脱装（ディスチャージング）したりするように構成されている。

【0017】

筐体 111 の後部上方には、ウエハ 200 を熱処理する処理炉 202 が設けられており、処理炉 202 の下端部が炉口シャッタ 147 により開閉されるように構成されている。

【0018】

処理炉 202 の下方には処理炉 202 に対しポート 217 を昇降させるポートエレベータ 115 が設けられている。ポートエレベータ 115 の昇降台にはアーム 128 が連結されており、アーム 128 にはシールキャップ 219 が水平に据え付けられている。シールキャップ 219 はポート 217 を垂直に支持するとともに、処理炉 202 の下端部を閉塞可能なように構成されている。

10

【0019】

ポート 217 は複数の保持部材を備えており、複数枚（例えば 50 ～ 150 枚程度）のウエハ 200 をその中心を揃えて垂直方向に整列させた状態で、それぞれ水平に保持するように構成されている。

【0020】

カセット棚 105 の上方には、清浄化した雰囲気であるクリーンエアを供給するクリーンユニット 134a が設置されている。クリーンユニット 134a は供給ファン及び防塵フィルタで構成されており、クリーンエアを筐体 111 の内部に流通させるように構成されている。

20

【0021】

筐体 111 の左側端部には、クリーンエアを供給するクリーンユニット 134b が設置されている。クリーンユニット 134b も供給ファン及び防塵フィルタで構成されており、クリーンエアをウエハ移載装置 125a やポート 217 等の近傍を流通させるように構成されている。当該クリーンエアは、ウエハ移載装置 125a やポート 217 等の近傍を流通した後に、筐体 111 の外部に排気されるようになっている。

【0022】

< 処理装置の動作 >

続いて、基板処理装置 101 の主な動作について説明する。

【0023】

30

工程内搬送装置（図示略）によってカセット 110 がカセットステージ 114 上に搬入されると、カセット 110 は、ウエハ 200 がカセットステージ 114 の上で垂直姿勢を保持し、カセット 110 のウエハ出し入れ口が上方向を向くように載置される。その後、カセット 110 は、カセットステージ 114 によって、カセット 110 内のウエハ 200 が水平姿勢となり、カセット 110 のウエハ出し入れ口が筐体 111 の後方を向くように、筐体 111 の後方に右周り縦方向 90° 回転させられる。

【0024】

その後、カセット 110 は、カセット棚 105 ないし予備カセット棚 107 の指定された棚位置へカセット搬送装置 118 によって自動的に搬送され受け渡され、一時的に保管された後、カセット棚 105 ないし予備カセット棚 107 からカセット搬送装置 118 によって移載棚 123 に移載されるか、もしくは直接移載棚 123 に搬送される。

40

【0025】

カセット 110 が移載棚 123 に移載されると、ウエハ 200 はカセット 110 からウエハ移載装置 125a のツイーザ 125c によってウエハ出し入れ口を通じてピックアップされ、ポート 217 に装填（チャージング）される。ポート 217 にウエハ 200 を受け渡したウエハ移載装置 125a はカセット 110 に戻り、後続のウエハ 200 をポート 217 に装填する。

【0026】

予め指定された枚数のウエハ 200 がポート 217 に装填されると、処理炉 202 の下端部を閉じていた炉口シャッタ 147 が開き、処理炉 202 の下端部が開放される。その

50

後、ウエハ 2 0 0 群を保持したポート 2 1 7 がポートエレベータ 1 1 5 の上昇動作により処理炉 2 0 2 内に搬入（ローディング）され、処理炉 2 0 2 の下部がシールキャップ 2 1 9 により閉塞される。

【 0 0 2 7 】

ローディング後は、処理炉 2 0 2 にてウエハ 2 0 0 に対し任意の処理が実施される。その処理後は、上述の逆の手順で、ウエハ 2 0 0 およびカセット 1 1 0 が筐体 1 1 1 の外部に搬出される。

【 0 0 2 8 】

< 処理炉の構成 >

次に図 2 及び図 3 を用いて前述した基板処理装置に適用される処理炉 2 0 2 について説明する。

10

【 0 0 2 9 】

図 2 及び図 3 に示す通り、処理炉 2 0 2 にはウエハ 2 0 0 を加熱するための加熱装置（加熱系、加熱手段）であるヒータ 2 0 7 が設けられている。ヒータ 2 0 7 は上方が閉塞された円筒形状の断熱部材と複数本のヒータ素線とを備えており、断熱部材に対しヒータ素線が設けられたユニット構成を有している。ヒータ 2 0 7 の内側には、ウエハ 2 0 0 を処理するための石英製の反応管 2 0 3 が設けられている。

【 0 0 3 0 】

反応管 2 0 3 の下方には、反応管 2 0 3 の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシールキャップ 2 1 9 が設けられている。シールキャップ 2 1 9 は反応管 2 0 3 の下端に垂直方向下側から当接されるようになっている。シールキャップ 2 1 9 は例えばステンレス等の金属からなり、円盤状に形成されている。シールキャップ 2 1 9 の上面には反応管 2 0 3 の下端と当接するシール部材としての O リング 2 2 0 が設けられている。シールキャップ 2 1 9 の処理室 2 0 1 と反対側にはポートを回転させる回転機構 2 6 7 が設けられている。回転機構 2 6 7 の回転軸 2 5 5 はシールキャップを貫通して、後述するポート 2 1 7 に接続されており、ポート 2 1 7 を回転させることでウエハ 2 0 0 を回転させるように構成されている。シールキャップ 2 1 9 は反応管 2 0 3 の外部に設けられた昇降機構としてのポートエレベータ 1 1 5 によって垂直方向に昇降されるように構成されており、これによりポート 2 1 7 を処理室 2 0 1 内に対し搬入搬出することが可能となっている。

20

【 0 0 3 1 】

シールキャップ 2 1 9 にはポート 2 1 7 を支持するポート支持台 2 1 8 が設けられている。図 1 に示す通り、ポート 2 1 7 はポート支持台 2 1 8 に固定された底板 2 1 0 とその上方に配置された天板 2 1 1 とを有しており、底板 2 1 0 と天板 2 1 1 との間に複数本の支柱 2 1 2 が架設された構成を有している。ポート 2 1 7 には複数枚のウエハ 2 0 0 が保持されている。複数枚のウエハ 2 0 0 は、互いに一定の間隔をあけながら水平姿勢を保持した状態でポート 2 1 7 の支柱 2 1 2 に支持されている。

30

【 0 0 3 2 】

以上の処理炉 2 0 2 では、バッチ処理される複数枚のウエハ 2 0 0 がポート 2 1 7 に対し多段に積層された状態において、ポート 2 1 7 がポート支持体 2 1 8 で支持されながら処理室 2 0 1 に挿入され、ヒータ 2 0 7 が処理室 2 0 1 に挿入されたウエハ 2 0 0 を所定の温度に加熱するようになっている。

40

【 0 0 3 3 】

図 2 及び図 3 に示す通り、処理室 2 0 1 には、原料ガスを供給するための 2 本のガス供給管 3 1 0、3 2 0（第 1 のガス供給管 3 1 0、第 2 のガス供給管 3 2 0）が接続されている。

【 0 0 3 4 】

ガス供給管 3 1 0 には上流側から順に流量制御装置（流量制御手段）であるマスフローコントローラ 3 1 2、気化ユニット（気化手段）である気化器 7 0 0 及び開閉弁であるバルブ 3 1 4 が設けられている。ガス供給管 3 1 0 の先端部にはノズル 4 1 0（第 1 のノズル 4 1 0）が連結されている。ノズル 4 1 0 は、処理室 2 0 1 を構成している反応管 2 0

50

3の内壁とウエハ200との間における円弧状の空間で、反応管203の内壁に沿った上下方向（ウエハ200の積載方向）に延在している。ノズル410の側面には原料ガスを供給する多数のガス供給孔410aが設けられている。ガス供給孔410aは、下部から上部にわたってそれぞれ同一または、大きさに傾斜をつけた開口面積を有し、更に同じ開口ピッチで設けられている。

【0035】

さらに、ガス供給管310には気化器700とバルブ314との間に、後述の排気管231に接続されたベントライン610及びバルブ614が設けられており、原料ガスを処理室201に供給しない場合は、バルブ614を介して原料ガスをベントライン610へ供給する。主に、ガス供給管310、マスフローコントローラ312、気化器700、バルブ314、ノズル410、ベントライン610、バルブ614により第1のガス供給系（第1のガス供給手段）が構成される。

10

【0036】

また、ガス供給管310にはキャリアガスを供給するためのキャリアガス供給管510が接続されている。キャリアガス供給管510にはマスフローコントローラ512及びバルブ514が設けられている。主に、キャリアガス供給管510、マスフローコントローラ512、バルブ514により第1のキャリアガス供給系（不活性ガス供給系、不活性ガス供給手段）が構成される。

【0037】

ガス供給管320には上流側から順に流量制御装置（流量制御手段）であるマスフローコントローラ322及びバルブ324が設けられている。ガス供給管320の先端部にはノズル420（第2のノズル420）が連結されている。ノズル420も、ノズル410と同様に、処理室201を構成している反応管203の内壁とウエハ200との間における円弧状の空間で、反応管203の内壁に沿って上下方向（ウエハ200の積載方向）に延在している。ノズル420の側面には、原料ガスを供給する多数のガス供給孔420aが設けられている。ガス供給孔420aも、ガス供給孔410aと同様に、下部から上部にわたってそれぞれ同一または、大きさに傾斜をつけた開口面積を有し、更に同じ開口ピッチで設けられている。主に、ガス供給管320、マスフローコントローラ322、バルブ324、ノズル420により第2のガス供給系（第2のガス供給手段）が構成される。

20

【0038】

また、ガス供給管320にはキャリアガスを供給するためのキャリアガス供給管520が連結されている。キャリアガス供給管520にはマスフローコントローラ522及びバルブ524が設けられている。主に、キャリアガス供給管520、マスフローコントローラ522、バルブ524により第2のキャリアガス供給系（不活性ガス供給系、不活性ガス供給手段）が構成される。

30

【0039】

さらに、ガス供給管320には、ガス供給管330が連結されている。ガス供給管330にはマスフローコントローラ332及びバルブ334が設けられている。主に、ガス供給管330、マスフローコントローラ332、バルブ334、ノズル420により第3のガス供給系（第3のガス供給手段）が構成される。

40

【0040】

例えばガス供給管310から供給される原料が液体の場合、ガス供給管310からは、マスフローコントローラ312、気化器700、及びバルブ314を介し、キャリアガス供給管510と合流し、更にノズル410を介して処理室201内に反応ガスが供給される。例えばガス供給管310から供給される原料が気体の場合には、マスフローコントローラ312を気体用のマスフローコントローラに交換し、気化器700は不要となる。また、ガス供給管320からはマスフローコントローラ322、バルブ324を介し、キャリアガス供給管520と合流し、更にノズル420を介して処理室201に反応ガスが供給される。

【0041】

50

上記構成に係る一例として、ガス供給管 310 には原料ガスの一例として塩素系の Ti 含有原料 (Cl 含有金属化合物) である四塩化チタン ($TiCl_4$) 等が導入される。ガス供給管 320 には、改質原料の一例として窒化原料であるアンモニア (NH_3)、窒素 (N_2)、亜酸化窒素 (N_2O)、モノメチルヒドラジン (CH_6N_2) 等が導入される。ガス供給管 330 には、水素含有ガスの一例として水素 (H_2) ガスが導入される。また、キャリアガス供給管 510 及び 520 からは、例えば窒素 (N_2) ガスが、それぞれマスフローコントローラ 512 および 522、バルブ 514 および 524、ガス供給管 510 および 520、ノズル 410、420 を介して処理室 201 内に供給される。

【0042】

なお、例えば各ガス供給管から上述のようなガスをそれぞれ流す場合、第 1 のガス供給系により原料ガス供給系、すなわち Cl 含有金属化合物供給系が構成される。また、第 2 のガス供給系により改質ガス (反応性ガス、N 含有ガス) 供給系が構成される。さらに、第 3 のガス供給系により H 含有ガス (水素ガス) 供給系が構成される。

【0043】

反応管 203 には、処理室 201 内の雰囲気気を排気する排気管 231 が設けられている。排気管 231 には処理室 201 内の圧力を検出する圧力検出器 (圧力検出部) としての圧力センサ 245 及び圧力調整器 (圧力調整部) としての APC (Auto Pressure Controller) バルブ 243 を介して真空排気装置としての真空ポンプ 246 が接続されており、処理室 201 内の圧力が所定の圧力 (真空度) となるよう真空排気し得るように構成されている。なお、APC バルブ 243 は弁を開閉して処理室 201 内の真空排気・真空排気停止ができ、更に弁開度を調節して圧力調整可能となっている開閉弁である。主に、排気管 231、APC バルブ 243、真空ポンプ 246、圧力センサ 245 により排気系が構成される。

【0044】

反応管 203 内には温度検出器としての温度センサ 263 が設置されており、温度センサ 263 により検出された温度情報に基づきヒータ 207 への通電具合を調整することで、処理室 201 内の温度が所望の温度分布となるように構成されている。温度センサ 263 は、ノズル 410 および 420 と同様に L 字型に構成されており、反応管 203 の内壁に沿って設けられている。

【0045】

反応管 203 内の中央部にはポート 217 が設けられている。ポート 217 は、ポートエレベータ 115 により反応管 203 に対し昇降 (出入り) することができるようになっている。ポート 217 を支持するポート支持台 218 の下端部には、処理の均一性を向上するためにポート 217 を回転させるポート回転機構 267 が設けられている。ポート回転機構 267 を駆動させることにより、ポート支持台 218 に支持されたポート 217 を回転させることができるようになっている。

【0046】

以上のマスフローコントローラ 312、322、332、512、522、332、バルブ 314、324、514、524、334、614、ヒータ 207、温度センサ 263、圧力センサ 245、APC バルブ 243、真空ポンプ 246、ポート回転機構 267、ポートエレベータ 115 等の各部材はコントローラ 280 に接続されている。コントローラ 280 は、基板処理装置 101 の全体の動作を制御する制御部 (制御手段) の一例であって、マスフローコントローラ 312、322、512、522、332 の流量調整、バルブ 314、324、514、524、334、614 の開閉動作、APC バルブ 243 の開閉及び圧力センサ 245 に基づく圧力調整動作、温度センサ 263 に基づくヒータ 207 の温度調整、真空ポンプ 246 の起動・停止、ポート回転機構 267 の回転速度調節、ポートエレベータ 115 の昇降動作等をそれぞれ制御するようになっている。

【0047】

< 半導体装置の製造方法 >

次に、上述の基板処理装置の処理炉 202 を用いて、半導体装置 (デバイス) の製造工

10

20

30

40

50

程の一工程として、大規模集積回路 (Large Scale Integration ; LSI) を製造する際などに、基板上に絶縁膜を成膜する方法の例について説明する。尚、以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ 280 により制御される。

【0048】

[第1の実施形態]

本実施形態では、ALD法を用いて、金属化合物膜としてTiN膜を形成する方法について説明する。Cl含有金属化合物としてTi含有原料であるTiCl₄を用い、TiCl₄を置換する窒化ガス (TiCl₄と反応する反応性ガス) としてNH₃を用いて一部に置換反応を起こさせないままの結合枝を残したままTiN中間膜を基板上に形成した後、水素をこの結合枝に反応させることにより、TiN膜 (Ti-N-H基を有するTiNH膜を含む場合もある) を基板上に形成する例について説明する。なお、この例では、第1のガス供給系によりCl含有金属化合物供給系 (第1の元素含有ガス供給系) が構成され、第2のガス供給系により窒素含有ガス供給系 (第2の元素含有ガス供給系) が構成される。

10

【0049】

ALD法とは、CVD法の一つであり、ある成膜条件 (温度、時間等) の下で、成膜に用いる少なくとも2種類のガスを1種類ずつ交互に基板上に供給し、1原子単位で基板上に吸着させ、表面反応を利用して成膜を行う手法である。このとき、膜厚の制御は、原料ガスを供給するサイクル数で行う (例えば、成膜速度が1 / サイクルとすると、20の膜を形成する場合、20サイクル行う)。

20

【0050】

図4に、本実施形態に係るTiN膜の成膜シーケンスを示す。成膜プロセスでは、コントローラ280が、基板処理装置101を下記の通りに制御する。すなわち、ヒータ207を制御して処理室201内を300 ~ 550 の範囲の温度であって、例えば450に保持する。

処理室201内の温度が550 よりも高い場合、この処理室201内に供給される原料が熱分解し、面内均一性の確保が困難となる。処理室201内の温度が300 よりも低い場合、成形される膜中に残留する不純物が増加する。

【0051】

その後、複数枚のウエハ200をポート217に装填し、ポートエレベータ115によってポート217を処理室201に搬入する。その後、ポート217をポート駆動機構267により回転させ、ウエハ200を回転させる。その後、真空ポンプ246を作動させるとともにAPCバルブ243を開いて処理室201内を真空引きし、ウエハ200の温度が450 に達して温度等が安定したら、処理室201内の温度を450 に保持した状態で5つのステップを後述の通り実行する。

30

【0052】

(ステップ11)

ステップ11では、TiCl₄を流す。TiCl₄は常温で液体であり、処理室201に供給するには、加熱して気化させてから供給する方法、気化器700を使用してキャリアガスと呼ばれるHe (ヘリウム)、Ne (ネオン)、Ar (アルゴン)、N₂ (窒素) などの不活性ガスをTiCl₄容器の中に通し、気化している分をそのキャリアガスと共に処理室201へと供給する方法などがあるが、例として後者のケースで説明する。

40

【0053】

ガス供給管310にTiCl₄を、キャリアガス供給管510にキャリアガス (N₂) を流す。ガス供給管310のバルブ314、キャリアガス供給管510のバルブ512、および排気管231のAPCバルブ243を共に開ける。キャリアガスは、キャリアガス供給管510から流れ、マスフローコントローラ512により流量調整される。TiCl₄は、ガス供給管310から流れ、マスフローコントローラ312により流量調整され、気化器700により気化され、流量調整されたキャリアガスを混合し、ノズル410のガ

50

ス供給孔 4 1 0 a から処理室 2 0 1 内に供給されつつ排気管 2 3 1 から排気される。この時、A P C バルブ 2 4 3 を適正に調整して処理室 2 0 1 内の圧力を 2 0 ~ 5 0 P a の範囲であって、例えば 3 0 P a に維持する。

【 0 0 5 4 】

マスフローコントローラ 3 1 2 で制御する $TiCl_4$ の供給量は 1 . 0 ~ 2 . 0 g / m i n である。 $TiCl_4$ の供給量が 2 . 0 g / m i n よりも多い場合、成膜に消費される供給量以上の過剰な供給となる。 $TiCl_4$ の供給量が 1 . 0 g / m i n よりも少ない場合、この供給量が上記範囲にあるときと比較して、面内均一性が悪化する。

$TiCl_4$ にウエハ 2 0 0 を晒す時間は 3 ~ 1 0 秒間である。ウエハ 2 0 0 を $TiCl_4$ に晒す時間が 1 0 秒よりも長い場合、生産性が低下し、量産が困難となる。ウエハ 2 0 0 を $TiCl_4$ に晒す時間が 3 秒よりも短い場合、この晒す時間が上記範囲にあるときと比較して、面内均一性が悪化する。

このときヒータ 2 0 7 の温度は、ウエハ 2 0 0 の温度が 3 0 0 ~ 5 5 0 の範囲であって、例えば 4 5 0 になるよう設定してある。

【 0 0 5 5 】

このとき、処理室 2 0 1 内に流しているガスは、 $TiCl_4$ と N_2 、 Ar 等の不活性ガスのみであり、 NH_3 は存在しない。したがって、 $TiCl_4$ は気相反応を起こすことはなく、ウエハ 2 0 0 の表面や下地膜と表面反応（化学吸着）して、原料（ $TiCl_4$ ）の吸着層または Ti 層（以下、 Ti 含有層）を形成する。 $TiCl_4$ の吸着層とは、原料分子の連続的な吸着層の他、不連続な吸着層をも含む。 Ti 層とは、 Ti により構成される連続的な層の他、これらが重なってできる Ti 薄膜をも含む。尚、 Ti により構成される連続的な層を Ti 薄膜という場合もある。

【 0 0 5 6 】

同時に、ガス供給管 3 2 0 の途中につながっているキャリアガス供給管 5 2 0 から、バルブ 5 2 4 を開けて不活性ガスを流すと、 NH_3 側に $TiCl_4$ が回り込むことを防ぐことができる。

【 0 0 5 7 】

（ステップ 1 2）

ガス供給管 3 1 0 のバルブ 3 1 4 を閉めて処理室への $TiCl_4$ の供給を停止し、バルブ 6 1 4 を開けてベントライン 6 1 0 へ $TiCl_4$ を流す。これにより $TiCl_4$ を常に安定して処理室へ供給することができる。このときガス排気管 2 3 1 の A P C バルブ 2 4 3 は開いたままとし、真空ポンプ 2 4 6 により処理室 2 0 1 内を 2 0 P a 以下となるまで排気し、残留 $TiCl_4$ を処理室 2 0 1 内から排除する。このとき N_2 等の不活性ガスを処理室 2 0 1 内へ供給すると、更に残留 $TiCl_4$ を排除する効果が高まる。

【 0 0 5 8 】

（ステップ 1 3）

ステップ 1 3 では、 NH_3 を流す。ガス供給管 3 2 0 に NH_3 を、キャリアガス供給管 5 2 0 にキャリアガス（ N_2 ）を流す。ガス供給管 3 2 0 のバルブ 3 2 4、キャリアガス供給管 5 2 0 のバルブ 5 2 2、および排気管 2 3 1 の A P C バルブ 2 4 3 を共に開ける。キャリアガスは、キャリアガス供給管 5 2 0 から流れ、マスフローコントローラ 5 2 2 により流量調整される。 NH_3 は、ガス供給管 3 2 0 から流れ、マスフローコントローラ 3 2 2 により流量調整され、流量調整されたキャリアガスを混合し、ノズル 4 2 0 のガス供給孔 4 2 0 a から処理室 2 0 1 内に供給されつつ排気管 2 3 1 から排気される。 NH_3 を流すときは、A P C バルブ 2 4 3 を適正に調節して処理室 2 0 1 内圧力を 5 0 ~ 1 0 0 0 P a の範囲であって、例えば 6 0 P a に維持する。

【 0 0 5 9 】

マスフローコントローラ 3 2 4 で制御する NH_3 の供給流量は 1 ~ 1 0 s l m である。 NH_3 の供給量が 1 0 s l m よりも多い場合、成膜に消費される供給量以上の過剰な供給となる。 NH_3 の供給量が 1 s l m よりも少ない場合、この供給量が上記範囲にあるときと比較して、面内均一性が悪化する。

NH_3 にウエハ 200 を晒す時間は 10 ~ 30 秒間である。ウエハ 200 を NH_3 に晒す時間が 30 秒よりも長い場合、生産性が低下し、量産が困難となる。ウエハ 200 を NH_3 に晒す時間が 10 秒よりも短い場合、この晒す時間が上記範囲にあるときと比較して、面内均一性が悪化する。

このときのヒータ 207 の温度は、300 ~ 550 の範囲の所定の温度であって、例えばステップ 11 と同じ 450 になるよう設定してある。

【0060】

同時に、ガス供給管 310 の途中につながっているキャリアガス供給管 510 から、開閉バルブ 514 を開けて不活性ガスを流すと、 TiCl_4 側に NH_3 が回り込むことを防ぐことができる。

【0061】

NH_3 の供給により、ウエハ 200 上に化学吸着した Ti 含有層と NH_3 が表面反応（化学吸着）して、ウエハ 200 上に TiN 中間膜が成膜される。このとき、成膜された TiN 膜には置換反応を起こさないままの Ti と Cl の残留枝が残っている。

【0062】

（ステップ 14）

ステップ 14 では、ガス供給管 320 のバルブ 324 を閉めて、 NH_3 の供給を止める。また、ガス排気管 231 の APC バルブ 243 は開いたままにし、真空ポンプ 246 により、処理室 201 を 20 Pa 以下に排気し、残留 NH_3 を処理室 201 から排除する。また、この時には、 N_2 等の不活性ガスを、 NH_3 供給ラインであるガス供給管 320 および TiCl_4 供給ラインであるガス供給管 310 からそれぞれ処理室 201 に供給してパージすると、残留 NH_3 を排除する効果が更に高まる。

【0063】

上記ステップ 11 ~ 14 を 1 サイクルとし、少なくとも 1 回以上行なうことによりウエハ 200 上に ALD 法を用いて所定膜厚の TiN 中間膜を成膜する。この場合、各サイクル中で、上記の通りに、ステップ 11 における Ti 含有原料ガスにより構成される雰囲気と、ステップ 13 における窒化ガスにより構成される雰囲気の夫々の雰囲気が処理室 201 内で混合しないように成膜することに留意する。また、ALD 法による TiN 中間膜の膜厚は、サイクル数を制御して、0.02 ~ 5 nm 程度に調整すると良い。このような ALD 法により形成される TiN 膜は表面がスムーズで且つ緻密な連続膜となる。

【0064】

ALD 法による TiN 中間膜を形成した後、好ましくはヒータ 207 を制御して処理室 201 内を 600 ~ 700 の範囲の温度の所定の温度に保持する。温度は高温ほど反応しやすいので好適であり、例えば 700 に保持する。ウエハ 200 の温度が 700 に達して温度等が安定したら、処理室 201 内の温度を 700 に保持した状態で次のステップを後述の通り実行する。

【0065】

（ステップ 21）

ステップ 21 では、 H_2 を流す。ガス供給管 330 のバルブ 334 および排気管 231 の APC バルブ 243 を共に開ける。 H_2 は、ガス供給管 330 から流れ、マスフローコントローラ 332 により流量調整される。 H_2 は、ノズル 420 のガス供給孔 420a から処理室 201 内に供給されつつ排気管 231 から排気される。 H_2 を流すときは、APC バルブ 243 を適正に調節して処理室 201 内圧力を 50 ~ 1000 Pa の範囲であって、例えば 60 Pa に維持する。マスフローコントローラ 324 で制御する H_2 の供給流量は 1 ~ 20 s l m である。 H_2 にウエハ 200 を晒す時間 10 ~ 1800 秒間である。このときのヒータ 207 の温度は、600 ~ 700 の範囲の所定の温度であって、例えば 700 になるよう設定してある。

【0066】

このように、 H_2 で熱処理（ H_2 アニール）することにより、 TiN 中間膜に含まれる未反応の Cl が HCl となり、膜中から離脱して、 TiN 膜が形成される。

10

20

30

40

50

【0067】

Clが、TiN中間膜から離脱する機構（予測されるメカニズム）について説明する。

図5は、H₂アニールによりClがTiN中間膜から離脱する機構を模式的に示す図である。

ステップ11～14の処理後、ウエハ200上に形成されたTiN中間膜は、原料のTiCl₄に起因するClを含んだ状態にある（図5（a））。このTiN中間膜をH₂アニール（ステップ21）すると、このTiN中間膜に含まれるClとH₂とが反応し、HClとなって、TiN中間膜から離脱する（図5（b））。このようにして、TiN中間膜からClが除去され、TiN膜が形成される。

【0068】

なお、ステップ21の処理後に形成されたTiN膜には、Ti-N Ti結合のみを有するTiN膜成分だけではなく、Hが含まれTi-N-H基を有するTiNH膜成分も含まれる場合がある。

TiNH膜成分が含まれる理由は、以下の通りである。Ti-N-H基のHにTiCl₄が衝突して反応すればHClとなってHが抜けるためTi-N-Ti結合となってTiN膜が形成される。しかし、この反応が起きなければTi-N-H基が残り、TiNH膜となる。尚、温度が高いほどより反応が促進されるためTiN膜となる確率が増えると考えられる。上記のステップ21を行なうことにより、TiN膜からClを除去することが可能となる。

また、H₂アニールを行うことにより、H₂アニールを行わない場合と比較して、形成される膜の抵抗（コンタクト抵抗）を低くすることができ、また、拡散防止（バリア）性を向上することができる。

【0069】

尚、ステップ11～14を行なって所定膜厚に達した後にステップ21を行なっても良いし、ステップ11～14を1サイクル行う毎にステップ21を行なって所定膜厚まで金属膜を形成しても良い。また、ステップ11～14を1サイクル行う毎にステップ21を行なって所定膜厚まで金属膜を形成する場合（つまり金属中間膜の膜厚が薄い場合）は、縦型装置においてはステップ21の温度を変更せずステップ11～14と同じ温度で処理することが好ましい。

【0070】

また、上記ではステップ11～14のヒータ207の温度としてウエハ200の温度が450になるよう設定する例について述べたが、ウエハ200の温度は300～550の間の所定の温度であればよく、ウエハ200の温度を変えることによって、残留するClの濃度を変えることが出来る。残留するClの濃度を低くする場合は、ウエハ200の温度をより高温にし、残留するClの濃度を高くする場合は、ウエハ200の温度をより低温にする。

【0071】

図6は、ウエハ200の温度（処理温度）と、残留Cl濃度（％）及び抵抗率（μcm）それぞれの関係を示す測定結果である。なお、図6の説明において「ウエハ200の温度」とは、ステップ11～14の処理時におけるウエハ200の温度を示す。また、残留Cl濃度は、H₂アニール（ステップ21）後、ウエハ200上に形成されたTiN膜中に残留するClの濃度を示す。抵抗率は、ウエハ200/TiN膜の界面の抵抗（コンタクト抵抗）に対するものである。

【0072】

残留Cl濃度は、ウエハ200の温度を350に設定すると1％、ウエハ200の温度を380に設定すると0.5％、ウエハ200の温度を450に設定すると0.2％となった。

【0073】

抵抗率は、ウエハ200の温度が300～550の範囲において、温度を高温とするほど、低くなる。

10

20

30

40

50

図6に示すように、抵抗率は、ウエハ200の温度を350に設定すると460 μ c m、ウエハ200の温度を380に設定すると240 μ c m、ウエハ200の温度を450に設定すると150 μ c mとなった。

【0074】

また、 NH_3 の供給量を変えることによっても残留するClの濃度を変えることは可能である。例えば、残留するClの濃度を高くする場合は NH_3 のガス供給量をより減少させる。

【0075】

また、 NH_3 の供給時間を変えることによっても残留するClの濃度を変えることは可能である。例えば、残留するClの濃度を高くする場合は NH_3 の供給時間をより短くする。

【0076】

[第2の実施形態]

本実施形態では、CVD法を用いて、金属化合物膜としてTiN膜を形成する方法について説明する。Cl含有金属化合物としてチタン(Ti)含有原料である TiCl_4 を用い、 TiCl_4 を置換する窒化ガス(TiCl_4 と反応する反応性ガス)として NH_3 を用いて一部に置換反応を起こさせないままの結合枝を残したままTiN中間膜を基板上に形成した後、水素をこの結合枝に反応させることにより、TiN膜(Ti-N-H基を有するTiNH膜を含む場合もある)を基板上に形成する例について説明する。尚、第1の実施形態と異なる点は第1の実施形態はALD法にてTiN中間膜を形成するのに対し、本実施形態はCVD法にてTiN中間膜を形成する点である。異なる箇所のみ説明する。本実施形態で好適に用いる基板処理装置等は、第1の実施形態におけるものと同じである。

【0077】

CVD法によるTiN膜の堆積は、コントローラ280が、バルブ、マスフローコントローラ、真空ポンプ等を制御して、気相反応(CVD反応)が起こるように、同時に存在するタイミングが出来るように TiCl_4 と NH_3 を処理室201内に供給する。以下に、具体的な成膜シーケンスを説明する。

【0078】

本工程では、 TiCl_4 と NH_3 を同時に流す。ガス供給管310に TiCl_4 を、キャリアガス供給管510にキャリアガス(N_2)を流す。ガス供給管310のバルブ314、キャリアガス供給管510のバルブ512、および排気管231のAPCバルブ243を共に開ける。キャリアガスは、キャリアガス供給管510から流れ、マスフローコントローラ512により流量調整される。 TiCl_4 は、ガス供給管310から流れ、マスフローコントローラ312により流量調整され、気化器700により気化され、流量調整されたキャリアガスを混合し、ノズル410のガス供給孔410aから処理室201内に供給される。

【0079】

また、ガス供給管320に NH_3 を、キャリアガス供給管520にキャリアガス(N_2)を流す。ガス供給管320のバルブ324、キャリアガス供給管520のバルブ522、および排気管231のAPCバルブ243を共に開ける。キャリアガスは、キャリアガス供給管520から流れ、マスフローコントローラ522により流量調整される。 NH_3 は、ガス供給管320から流れ、マスフローコントローラ322により流量調整され、流量調整されたキャリアガスを混合し、ノズル420のガス供給孔420aから処理室201内に供給される。

【0080】

そして、処理室201内に供給された TiCl_4 と NH_3 は、排気管231から排気される。この時、APCバルブ243を適正に調整して処理室201内の圧力を10~30 Paの範囲であって、例えば20 Paに維持する。

【0081】

10

20

30

40

50

マスフローコントローラ 312 で制御する $TiCl_4$ の供給量は $0.1 \sim 1.0 \text{ g/min}$ である。 $TiCl_4$ の供給量が 1.0 g/min よりも多い場合、過剰な気相反応が生じ、この供給量が上記範囲にあるときと比較して、面内均一性が悪化したり、パーティクルの発生量が増加したりする。 $TiCl_4$ の供給量が 0.1 g/min よりも少ない場合、この供給量が上記範囲にあるときと比較して、面内均一性が悪化する。

マスフローコントローラ 322 で制御する NH_3 の供給量は $0.1 \sim 0.5 \text{ s l m}$ である。 NH_3 の供給量が 0.5 s l m よりも多い場合、過剰な気相反応が生じ、この供給量が上記範囲にあるときと比較して、面内均一性が悪化したり、パーティクルの発生量が増加したりする。 NH_3 の供給量が 0.1 s l m よりも少ない場合、この供給量が上記範囲にあるときと比較して、面内均一性が悪化する。

10

$TiCl_4$ 及び NH_3 にウエハ 200 を晒す時間は所望の膜厚に達するまでである。

【0082】

このときヒータ 207 温度は、ウエハ 200 の温度が $300 \sim 550$ の範囲であって、例えば 450 になるよう設定してある。ウエハ 200 の温度が 550 よりも高い場合、ウエハ 200 に供給される原料が熱分解し、面内均一性の確保が困難となる。一方、ウエハ 200 (処理室 201 内) の温度が 300 よりも低い場合、このウエハ 200 に成形される膜中に残留する不純物が増加する。

【0083】

このとき、処理室 201 内に流しているガスは、 $TiCl_4$ と NH_3 及び N_2 、 Ar 等の不活性ガスであり、 $TiCl_4$ と NH_3 が気相反応 (熱 CVD 反応) を起こして、ウエハ 200 の表面や下地膜上に所定膜厚の TiN 中間膜が堆積 (デポジション) される。このとき、成膜された TiN 膜には置換反応を起こさないままの Ti と Cl の残留枝が残っている。

20

【0084】

予め設定された処理時間が経過すると、ガス供給管 310 のバルブ 314 及びガス供給管 320 のバルブ 324 を閉め、 $TiCl_4$ 及び NH_3 の供給を停止する。このときガス排気管 231 の APC バルブ 243 は開いたままとし、真空ポンプ 246 により処理室 201 内を 20 Pa 以下となるまで排気し、残留 $TiCl_4$ 及び NH_3 を処理室 201 内から排除する。またこのとき、ガス供給管 510 のバルブ 514 及びガス供給管 520 のバルブ 524 は開けておき、不活性ガスを処理室 201 内へ供給すると、更に残留 $TiCl_4$ 及び NH_3 を排除する効果が高まる。

30

【0085】

CVD 法による TiN 膜の膜厚は、供給時間によって調整する。供給時間が長ければ長いほど膜厚をより厚くすることができ、供給時間が短ければ短いほど膜厚をより薄くすることが出来る。

【0086】

CVD 法による TiN 中間膜を形成した後、処理室 201 内を昇温し、 H_2 を処理室 201 内へ供給する。処理条件等は、第 1 の実施形態と同じである。

【0087】

これにより、 TiN 中間膜に含まれる未反応の Cl が HCl となり、膜中から離脱して、 TiN 膜が形成される。このとき、形成された TiN 膜には $Ti-N$ Ti 結合のみを有する TiN 膜成分だけではなく、 H が含まれ $Ti-N-H$ 基を有する $TiNH$ 膜成分も含まれる場合がある。

40

【0088】

また、ウエハ 200 の温度を変えることによって、残留する Cl の濃度を変えることが出来る。残留する Cl の濃度を減少させたい場合は、残留する Cl の濃度を減少させたい場合は、ウエハ 200 の温度をより高温にし、残留する Cl の濃度を増加させたい場合は、ウエハ 200 の温度をより低温にすると良い。

【0089】

また、 NH_3 の供給量を変えることによっても残留する Cl の濃度を変えることは可能

50

である。例えば、残留するClの濃度を低くする場合は NH_3 のガス供給量をより増加させ、残留するClの濃度を高くする場合は NH_3 のガス供給量を減少させると良い。

【0090】

また、 NH_3 の供給時間を変えることによっても残留するClの濃度を変えることは可能である。例えば、残留するClの濃度を低くする場合は NH_3 の供給時間をより長くし、残留するClの濃度を高くする場合は NH_3 の供給時間をより短くする。

【0091】

尚、CVD法により形成したTiN膜等は、ALD法で形成されるTiN膜と比較して高速で成長するため、所望の膜厚を得るために必要な時間を短縮することが出来る。

【0092】

尚、第2の実施形態では、CVD法を用いて TiCl_4 及び NH_3 を同時に連続的に処理室201へ供給することによりTiN中間膜を形成する方法について説明したが、第2の実施形態に係るTiN中間膜の形成と NH_3 による高温処理を断続的（パルス）に行なっても良い。これにより、CVD法により形成された膜層の膜質が改善され、例えば抵抗率を低減することが可能となる。

【0093】

また、下地基板との界面（接合部）では、一部に置換反応を起こさせないままの結合枝を残したまま成膜を行なった後、前記結合枝に対して H_2 を反応させると、同時に下地膜の構成元素との結合枝を形成する。下地の構成元素において水素と反応する対象物は、Si、SiGe、Al合金、Cu、Cu合金等が挙げられる。例えば、下地の構成元素にSiが含まれる場合、界面でClが介在するTi-Cl-Si結合では、抵抗率が高いと考えられる。そのClを、 H_2 を用いて除去すると、処理後の金属化合物膜は、 $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ 膜となる。

【0094】

また、上記の実施形態では、 H_2 は NH_3 の供給管に合流し、 NH_3 のノズルから供給すると記載しているが、これに限らず、独立して処理室内に H_2 のノズルを立設しても良い。 H_2 は既存のノズルから供給するようにしてもよいし、 H_2 専用のノズルから供給するようにしてもよい。

【0095】

また、上記の実施形態では、一部に置換反応を起こさせないままの結合枝を残したまま成膜を行なう工程と、 H_2 で残留するClを除去する工程を同一の処理室または基板処理装置で行なっているが、異なる処理室または基板処理装置で行なっても良い。

【0096】

また、本発明において H_2 を供給する際は、 H_2 を、プラズマ、電子ビーム、フィラメント電極等を用いて活性化させ、処理室201に供給しても良い。これにより、 H_2 を供給する際のウエハ200の温度を低温化することが可能となる。また、下地との接触抵抗の低減が要求されるSiとのコンタクトなどの用途への適用も可能となる。

【0097】

上記実施形態では、TiN膜を形成する例について説明したが、これに限らず、塩化ハフニウム（ HfCl_4 ）や塩化アルミニウム（ AlCl_3 ）等のCl含有原料を用いるHf含有膜やAl含有膜の成膜についても適用することができる。

【0098】

尚、本発明は縦型装置の使用を前提としたものでなく、例えば、横型装置であっても良い。また、複数の被処理基板を同時に処理するバッチ式装置の使用を前提としたものではなく、枚葉装置であっても適用可能である。また、縦型装置の場合には、その反応管内部に被処理基板とほぼ同じ直径を有する内部管が存在しており、その内部管の内側に位置する被処理基板の間に側方からガスを導入及び排気する構成としても良い。

【0099】

〔本発明の好ましい態様〕

以下に、本発明の好ましい態様について付記する。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 0 】

(付 記 1)

本発明の一態様によれば、

C l 含有金属化合物と、C l 含有金属化合物を反応する反応性ガスを基板に供給し、C l 含有金属化合物の一部に置換反応を起こさせないままの結合枝を所定の濃度で残すよう処理条件を制御して基板に金属中間膜を形成する第 1 の工程と、

H₂ を基板に供給し、金属中間膜に含まれる結合枝を置換する第 2 の工程を有し、第 1 の工程と第 2 の工程を順に行なうことにより、金属膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

(付 記 2)

好ましくは、処理条件は、基板の加熱温度、反応性ガスの供給量、反応性ガスの供給時間のいずれかである。

(付 記 3)

好ましくは、C l 含有金属化合物は T i C l₄ であり、反応性ガスは N H₃ であり、金属膜は T i N 膜である。

(付 記 4)

好ましくは、T i N 膜は、T i - N - H 基を含む。

(付 記 5)

好ましくは、金属中間膜は、C l 含有金属化合物と反応性ガスを交互に基板に供給して形成する。

(付 記 6)

好ましくは、金属中間膜は、C l 含有金属化合物と反応性ガスを同時に基板に供給して形成する。

(付 記 7)

好ましくは、基板の下地膜が S i、S i G e、A l 合金、C u、C u 合金のいずれかである。

(付 記 8)

好ましくは、基板の下地膜が S i であり、基板と金属膜との界面に T i x S i y N z 膜が形成される。

(付 記 9)

好ましくは、第 1 の工程と第 2 の工程は、基板の温度を変えて行なう。

(付 記 1 0)

好ましくは、第 1 の工程と第 2 の工程は、同じ処理室内で行なう。

(付 記 1 1)

好ましくは、第 1 の工程と第 2 の工程は、異なる処理室内で行なう。

(付 記 1 2)

好ましくは、H₂ は、プラズマ、電子ビーム及びフィラメント電極のいずれかを用いて活性化させて用いる。

(付 記 1 3)

本発明の他の態様によれば、

基板を収容する処理室と、

基板を加熱する加熱手段と、

基板に C l 含有金属化合物を供給する第 1 のガス供給手段と、

基板に C l 含有金属化合物と反応する反応性ガスを供給する第 2 のガス供給手段と、

基板に H₂ を供給する第 3 のガス供給手段と、

処理室内の雰囲気を排気する排気手段と、

加熱手段、第 1 のガス供給手段、第 2 のガス供給手段、第 3 のガス供給手段及び排気手段を制御する制御部と、を有し、

制御部は、加熱手段、第 1 のガス供給手段、第 2 のガス供給手段、第 3 のガス供給手段及び排気手段を制御して、

10

20

30

40

50

基板を加熱しつつ、C l 含有金属化合物及び反応性ガスを基板に供給し、C l 含有金属化合物の一部に置換反応を起こさないままの結合枝を所定の濃度で残すよう処理条件を制御して基板に金属中間膜を形成した後、

H₂を基板に供給し、金属中間膜に含まれる結合枝を置換することにより、金属膜を形成することを特徴とする基板処理装置が提供される。

(付記 1 4)

好ましくは、処理条件とは、基板の加熱温度、反応性ガスの供給量、反応性ガスの供給時間のいずれかである。

(付記 1 5)

本発明の一態様によれば、上記の半導体装置の製造方法で形成された半導体装置が提供される。

10

(付記 1 6)

本発明の一態様によれば、上記の基板処理装置で形成された半導体装置が提供される。

(付記 1 7)

本発明の他の態様によれば、無機金属化合物または有機金属化合物のいずれかと、金属化合物に対して反応性を有する第 1 のガスを反応させることにより、被処理基板上に純金属もしくは金属化合物膜を形成する成膜方法であって、一部に置換反応を起こさないままの結合枝を残したまま成膜を行った後、結合枝に対して第 2 のガスを反応させることにより、金属膜化合物の組成を制御することを特徴とする成膜方法、及び成膜装置が提供される。

20

(付記 1 8)

好ましくは、上記の成膜は A L D 法または C V D 法にて行なう。

(付記 1 9)

好ましくは、金属化合物が T i C l₄、第 1 のガスが N H₃、第 2 のガスが H₂である。

(付記 2 0)

好ましくは、処理後の金属化合物膜が T i_x N_y、T i_x N_y H_z である。

(付記 2 1)

本発明の他の態様によれば、

無機金属化合物または有機金属化合物のいずれかと、金属化合物に対して反応性を有する第 1 のガスを反応させることにより、被処理基板上に純金属もしくは金属化合物膜を形成する成膜方法であって、一部に置換反応を起こさないままの結合枝を残したまま成膜を行った後、結合枝に対して第 2 のガスを反応させると同時に下地膜の構成元素との結合枝を形成することを特徴とする成膜方法、及び成膜装置が提供される。

30

(付記 2 2)

好ましくは、上記の成膜は A L D 法または C V D 法にて行なう。

(付記 2 3)

好ましくは、金属化合物が T i C l₄、第 1 のガスが N H₃、第 2 のガスが H₂、下地のうち反応させる対象物が S i、S i G e、A l 合金、C u、C u 合金のいずれかである。

40

(付記 2 4)

好ましくは、処理後の金属化合物膜が T i_x N_y S i_z である。

(付記 2 5)

好ましくは、第 1 の反応と第 2 の反応を異なる温度領域で実施する。

(付記 2 6)

好ましくは、第 1 の反応と第 2 の反応を異なる処理室または処理装置で実施する

(付記 2 7)

本発明の他の態様によれば、少なくとも 2 種類の還元性材料を独自に制御し、同時あるいは別々のタイミングと流量で任意に反応室内に導入することができることを特徴とする C V D 成膜装置および A L D 成膜装置が提供される。

50

(付記 2 8)

好ましくは、同時に複数枚の基板を処理できる。

(付記 2 9)

好ましくは、第 2 の反応において、プラズマ、電子ビーム、フィラメント電極のいずれかを用いてガスを活性化する。

【符号の説明】

【 0 1 0 1 】

1 0 1 基板処理装置

2 0 0 ウエハ

2 0 1 処理室

10

2 0 2 処理炉

2 0 3 反応管

2 0 7 ヒータ

2 1 7 ボート

2 1 8 ボート支持台

2 3 1 排気管

2 4 3 A P C バルブ

2 4 6 真空ポンプ

2 6 7 ボート回転機構

2 8 0 コントローラ

20

3 1 0 , 3 2 0 、 3 3 0 ガス供給管

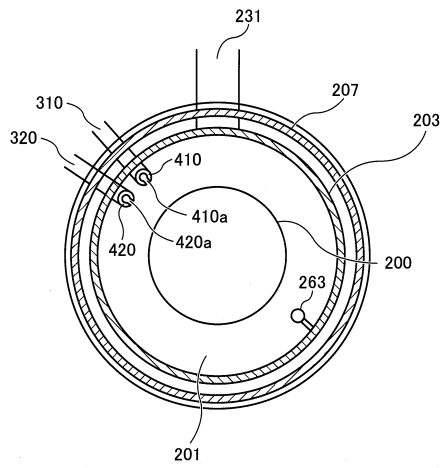
3 1 2 , 3 2 2 , 3 3 2 マスフローコントローラ

3 1 4 , 3 2 4 , 3 3 4 バルブ

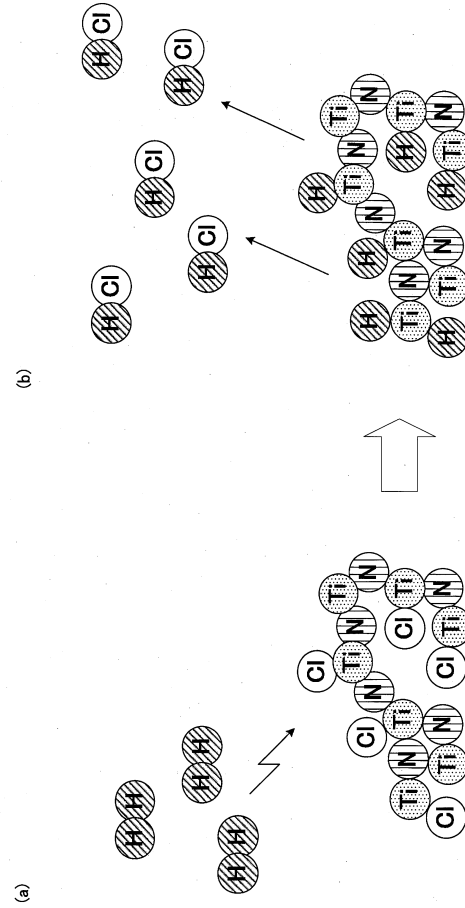
4 1 0 , 4 2 0 ノズル

4 1 0 a , 4 2 0 a ガス供給孔

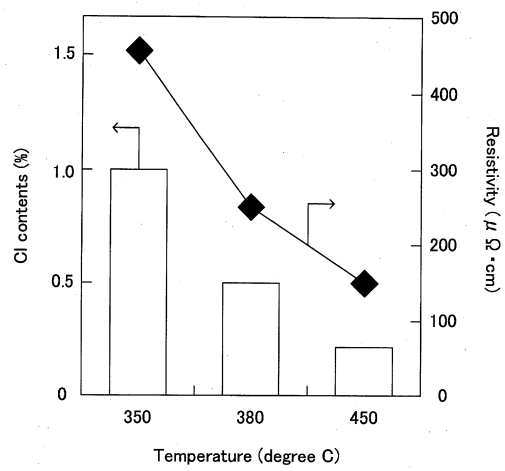
【図 3】



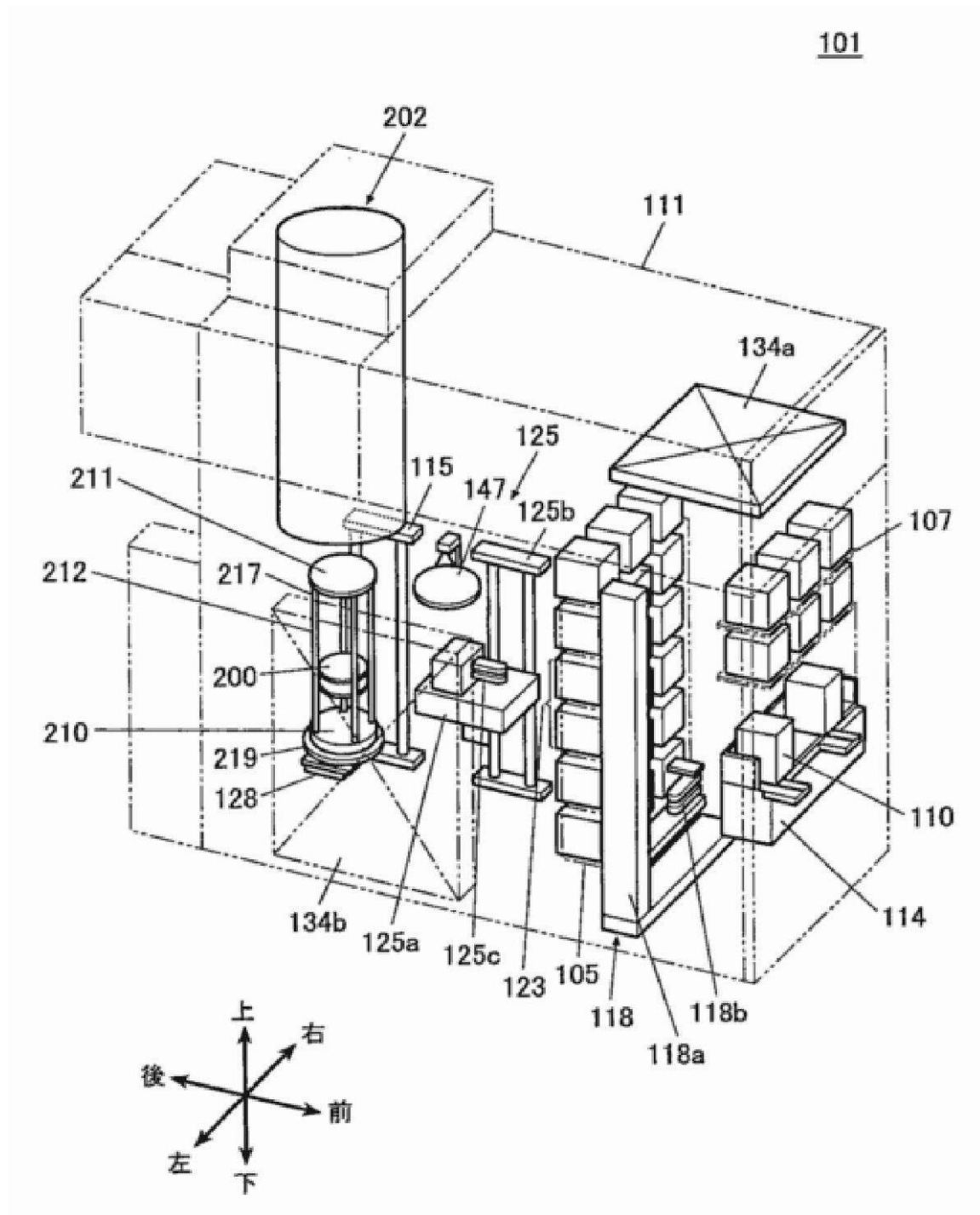
【図 5】



【図 6】



【図1】



202

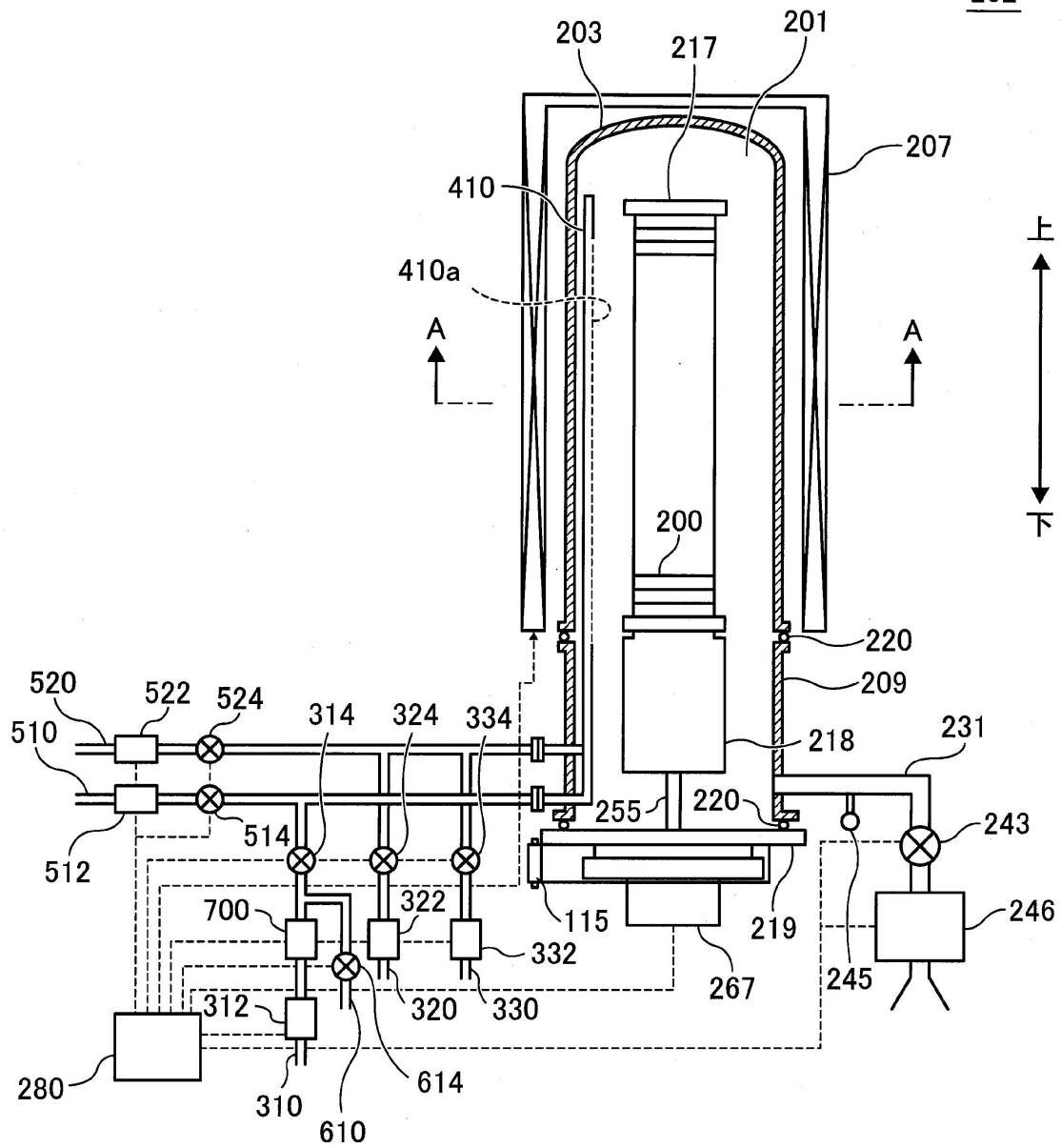
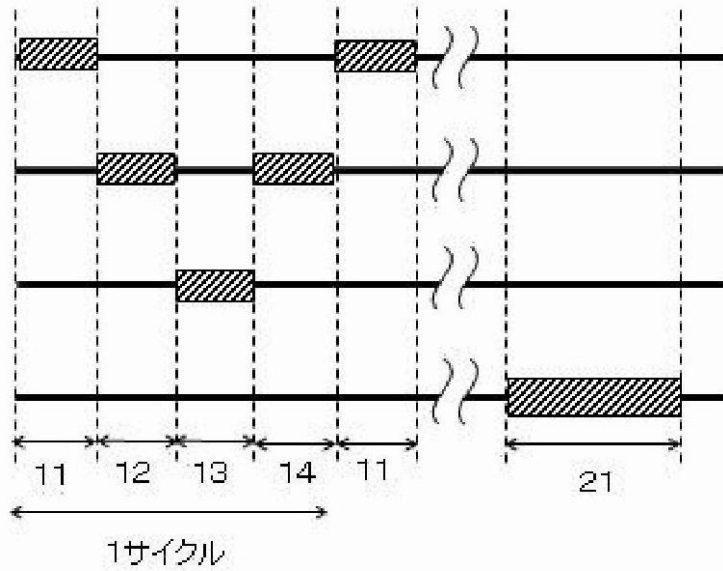


Figure 1 is a schematic diagram of the gas supply sequence for the CVD process. It consists of four horizontal timelines representing the supply of different materials over time. The materials are: Ti原料 (TiCl₄), ガス除去 (Gas removal), 窒化原料 (NH₃), and 水素 (H₂). The sequence is divided into steps 11, 12, 13, 14, and 11, followed by a 21-minute period. The total duration is 1 cycle.

ステップ	11	12	13	14	11	21
Ti原料 (TiCl ₄)	供給	供給	供給	供給	供給	供給
ガス除去	供給	供給	供給	供給	供給	供給
窒化原料 (NH ₃)	供給	供給	供給	供給	供給	供給
水素 (H ₂)	供給	供給	供給	供給	供給	供給



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 0 8 - 2 7 9 5 5 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

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

H 0 1 L 2 1 / 2 8 5

H 0 1 L 2 1 / 3 1 8

J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)