

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4931173号
(P4931173)

(45) 発行日 平成24年5月16日(2012.5.16)

(24) 登録日 平成24年2月24日(2012.2.24)

(51) Int. Cl. F I
C 2 3 C 16/34 (2006.01) C 2 3 C 16/34
H O 1 L 21/28 (2006.01) H O 1 L 21/28 3 O 1 R
H O 1 L 21/285 (2006.01) H O 1 L 21/285 C

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2005-59085 (P2005-59085)	(73) 特許権者	000231464
(22) 出願日	平成17年3月3日(2005.3.3)		株式会社アルバック
(65) 公開番号	特開2006-241524 (P2006-241524A)		神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地
(43) 公開日	平成18年9月14日(2006.9.14)	(74) 代理人	100101236
審査請求日	平成20年2月28日(2008.2.28)		弁理士 栗原 浩之
		(74) 代理人	100128532
			弁理士 村中 克年
		(72) 発明者	五戸 成史
			静岡県裾野市須山1220-1 株式会社
			アルバック 半導体技術研究所内
		(72) 発明者	豊田 聡
			静岡県裾野市須山1220-1 株式会社
			アルバック 半導体技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タンタル窒化物膜の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

CVD法に従って、成膜室に、タンタル元素(Ta)の周りに $N = (R, R')$ (R及びR'は、炭素原子数1~6個のアルキル基を示し、それぞれが同じ基であっても異なった基であってもよい)が配位した配位化合物からなる原料ガス及び NH_3 ガスを同時に導入し、基板上で原料化合物を還元せしめ、還元化合物膜を形成してNに結合しているR(R')基を一部切断除去し、次いでH原子含有ガスを導入して前記還元化合物膜と反応させて、還元化合物中のTa-N結合を切断し、かつ、残っているNに結合しているR(R')基を切断除去し、タンタルリッチのタンタル窒化物膜を形成することを特徴とするタンタル窒化物膜の形成方法。

【請求項2】

前記原料ガスが、ペンタジメチルアミノタンタル、tert-アミルイミドトリス(ジメチルアミド)タンタル、ペンタジエチルアミノタンタル、tert-ブチルイミドトリス(ジメチルアミド)タンタル、tert-ブチルイミドトリス(エチルメチルアミド)タンタル、 $Ta(N(CH_3)_2)_3(NCH_2CH_3)_2$ から選ばれた少なくとも一種の配位化合物のガスであることを特徴とする請求項1記載のタンタル窒化物膜の形成方法。

【請求項3】

前記H原子含有ガスが、 H_2 、 NH_3 、 SiH_4 から選ばれた少なくとも一種のガスであることを特徴とする請求項1又は2に記載のタンタル窒化物膜の形成方法。

【請求項4】

前記タンタル窒化物膜において、タンタルと窒素との組成比が、 $Ta/N = 2.0$ を満足する膜であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のタンタル窒化物膜の形成方法。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の形成方法により得られたタンタル窒化物膜に対して、タンタルを主構成成分とするターゲットを用いるスパッタリングにより、タンタル粒子を入射させることを特徴とするタンタル窒化物膜の形成方法。

【請求項6】

前記スパッタリングが、前記ターゲットに印加するDCパワーとRFパワーとを調整して、DCパワーが低く、かつ、RFパワーが高くなるようにして行われることを特徴とする請求項5記載のタンタル窒化物膜の形成方法。

10

【請求項7】

前記タンタル粒子を入射させたタンタル窒化物膜において、タンタルと窒素との組成比が、 $Ta/N = 2.0$ を満足する膜であることを特徴とする請求項5又は6に記載のタンタル窒化物膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、タンタル窒化物膜の形成方法に関し、特に、CVD法に従って配線膜用のバリア膜として有用なタンタル窒化物膜を形成する方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、半導体分野の薄膜製造技術において微細加工の要求が加速しており、それに伴い様々な問題が生じている。

【0003】

半導体デバイスにおける薄膜配線加工を例にあげれば、配線材料としては、抵抗率が小さい等の理由から銅の使用が主流化している。しかし、銅は、エッチングが困難であり、下地層の絶縁膜中に拡散しやすいという性質があるため、デバイスの信頼性が低下するという問題が生じている。

【0004】

30

この問題を解決するために、従来、多層配線構造における多層間接続孔の内壁表面にCVD法等で金属薄膜(すなわち、導電性のバリア膜)を形成し、その上に銅薄膜を形成して配線層とすることにより、銅薄膜と下地層のシリコン酸化膜等の絶縁膜とが直接接触しないようにして、銅の拡散を防いでいた(例えば、特許文献1参照)。

【0005】

この場合、上記多層配線化やパターンの微細化に伴い、アスペクト比の高い微細なコンタクトホールやトレンチ等を、薄いバリア膜で、ステップカバレッジ良く埋め込むことが要求されている。

【特許文献1】特開2002-26124号公報(特許請求の範囲等)

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記従来技術の場合、Cu配線膜との密着性を確保しながらバリア膜として有用な低抵抗のタンタル窒化物(TaN)膜をCVD法により形成することは困難であるという問題がある。この問題を解決するためには、原料ガス中のアルキル基等の有機基を切断除去してC含有量を減らし、かつ、TaとNとの結合を切断して Ta/N 組成比を高くすることの可能な成膜プロセスを開発することが必要になる。

【0007】

そこで、本発明の課題は、上記従来技術の問題点を解決することにより、CVD法に従って、C、N含有量が低く、 Ta/N 組成比が高く、また、配線膜(例えば、Cu配線膜)

50

との密着性が確保されたバリア膜として有用な低抵抗タンタル窒化物膜を形成する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明のタンタル窒化物膜の形成方法は、CVD法に従って、成膜室に、タンタル元素(Ta)の周りに $N = (R, R')$ (R及びR'は、炭素原子数1～6個のアルキル基を示し、それぞれが同じ基であっても異なった基であってもよい)が配位した配位化合物からなる原料ガス及び NH_3 ガスを同時に導入し、基板上で原料化合物を還元せしめ、還元化合物膜を形成してNに結合しているR(R')基を一部切断除去し、次いでH原子含有ガスを導入して前記還元化合物膜と反応させて、還元化合物中のTa-N結合を切断し、かつ、残っているNに結合しているR(R')基を切断除去し、タンタルリッチのタンタル窒化物膜を形成することを特徴とする。上記配位化合物中の炭素原子数が6を超えると、炭素が膜中に多く残存するという問題がある。

10

【0010】

前記構成によれば、得られた膜中のC、N含有量が減少し、Ta/N組成比が増大し、また、配線膜(例えば、Cu配線膜)との密着性が確保されたバリア膜として有用な低抵抗タンタル窒化物膜を形成することができる。

【0011】

前記原料ガスは、ペンタジメチルアミノタンタル(PDMAT)、tert-アミルイミドトリス(ジメチルアミド)タンタル(TAIMATA)、ペンタジエチルアミノタンタル(PEMAT)、tert-ブチルイミドトリス(ジメチルアミド)タンタル(TBTDET)、tert-ブチルイミドトリス(エチルメチルアミド)タンタル(TBTEMT)、 $Ta(N(CH_3)_2)_3(NCH_3CH_2)_2(DEMAT)$ から選ばれた少なくとも一種の配位化合物のガスであることが望ましい。

20

【0012】

前記H原子含有ガスは、 H_2 、 NH_3 、 SiH_4 から選ばれた少なくとも一種のガスであることが望ましい。

【0013】

前記タンタル窒化物膜の形成方法によれば、膜中のタンタルと窒素との組成比が $Ta/N = 2.0$ を満足するタンタルリッチの低抵抗の薄膜が得られる。

30

【0014】

本発明のタンタル窒化物膜の形成方法はまた、上記形成方法により得られたタンタル窒化物膜に対して、タンタルを主構成成分とするターゲットを用いるスパッタリングにより、タンタル粒子を入射させることを特徴とする。これにより、さらにタンタルリッチな、 $Ta/N = 2.0$ を十分に満足するタンタル窒化物膜が形成され得る。

【0015】

前記スパッタリングは、前記ターゲットに印加するDCパワーとRFパワーとを調整して、DCパワーが低く、かつ、RFパワーが高くなるようにして行われることが望ましい。

【発明の効果】

40

【0016】

本発明によれば、CVD法に従って、低いC、N含有量、かつ、高いTa/N組成比を有し、配線膜(例えば、Cu配線膜)との密着性が確保されたバリア膜として有用な低抵抗のタンタルリッチのタンタル窒化物膜を形成することができるという効果を奏する。

【0017】

また、本発明によれば、上記CVD法により得られたタンタル窒化物膜に対して、スパッタ法等のPVD法によりタンタルを打ち込むことにより、さらにタンタルリッチのタンタル窒化物膜を形成することができるという効果を奏する。

【0018】

さらに、本発明によれば、上記バリア膜上に、優れた密着性と平滑性とを併せ持って、

50

配線膜を形成できという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明によれば、低いC、N含有量、高いTa/N組成比を有する低抵抗のタンタル窒化物膜は、熱CVD法やプラズマCVD法等のCVD法に従って、成膜室である真空チャンバ内に載置された基板上で、上記タンタル含有配位化合物からなる原料ガスとNH₃ガスとを反応させることにより、基板上にTa-N-NH_xの結合を有する還元化合物膜を形成させ、次いでこの還元化合物と、真空チャンバ内へ導入されたH原子含有ガスを熱やプラズマにより活性化して生成されたH₂ガス又はHN₃ガス由来のHラジカル、NH₃ガス由来のNH_xラジカル等のラジカルとを反応させて形成される。

10

【0020】

原料ガス、NH₃ガス、H原子含有ガスとしては、上記したものをそのまま導入しても、N₂ガスやArガス等の不活性ガスと共に導入してもよい。これらの反応体の量に関しては、NH₃ガスは、原料ガスに対して、例えば、原料ガス5sccmに対して100~1000sccm程度の流量で用い、また、H原子含有化合物ガスは、例えば、原料ガス5sccmに対して100~1000sccm(H₂換算)の流量で用いることが望ましい。

【0021】

上記二つの反応の温度は、反応が生じる温度であればよく、例えば、原料ガスとNH₃ガスとの還元反応では、一般に300以下、好ましくは150~300、また、この還元反応の生成物とラジカルとの反応では、一般に300以下、好ましくは150~300である。また、真空チャンバ内の圧力は最初の還元反応の場合1~100Pa、次の成膜反応の場合1~100Paであることが望ましい。

20

【0022】

配位化合物は、上記したように、タンタル元素(Ta)の周りにN=(R,R')(R及びR'は、炭素原子数1~6個のアルキル基を示し、それぞれが同じ基であっても異なった基であってもよい)が配位したものである。このアルキル基は、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル基であり、直鎖でも分岐したものでもよい。この配位化合物は、通常、Taの周りに4つから5つのN-(R,R')が配位した化合物である。

【0023】

上記本発明の方法は、CVD法に従って、成膜室である真空チャンバ内に、例えば、原料ガスとNH₃ガスとを導入して還元反応を行ってTa-N-NH_x結合を有する還元化合物膜を形成し、次いで水素原子含有化合物ガスを導入して、熱又はプラズマにより生成されたラジカルと上記還元化合物とを反応せしめて、タンタル窒化物膜を形成してもよいし、また、その後このプロセスを所望の回数繰り返してもよいし、或いはまた、上記還元反応を所望の回数繰り返した後、ラジカルとの反応を行ってもよい。

30

【0024】

本発明のタンタル窒化物の形成方法は、いわゆるCVD法を実施できる成膜装置であれば特に制約なく実施できる。例えば、図1に示すプラズマCVD成膜装置を使用して本発明方法を実施する場合の一実施の形態について、以下説明する。

40

【0025】

図1に示すプラズマCVD装置は、成膜室である真空チャンバ1からなり、この真空チャンバの壁壁には真空排気系2を接続するための開口が設けられ、真空チャンバの上方部には真空チャンバと絶縁した状態で電極3が配置されている。この電極3に接続された高周波電源4が真空チャンバ1の外部に配置されており、電極に高周波電力を印加し、真空チャンバ内にプラズマを発生させることができるように構成されている。真空チャンバ1内には、その下方部にヒータ等の加熱手段5を内蔵する基板載置用ステージ6が、その基板載置面を電極面と互いに平行して対向するように配設されている。

【0026】

電極3の内部には、ガス室7が設けられ、電極の基板載置用ステージ6に対向する面に

50

はシャワーノズルとして機能する複数の孔 8 が開口され、この孔からガスを真空チャンバ内へ導入し、基板表面へ供給できるように構成されており、この電極はシャワープレートとして機能する。

【 0 0 2 7 】

ガス室 7 には、ガス導入系 9 の一端が接続され、このガス導入系の他端には原料ガスや NH_3 ガスや H 原子含有ガス等がそれぞれ充填された複数のガスボンベ(図示せず)が接続されている。この場合、ガス室 7 にガス導入系 9 が複数接続され、それぞれが、別個のガスボンベに接続されていてもよい。図示していないが、マスフローコントローラで各ガス流量を制御できるようになっている。

【 0 0 2 8 】

原料ガスは、原料ガス充填ガスボンベを用いて導入することもできるが、その他に、上記タンタル含有有機金属化合物を加熱保温された容器内に収容し、バブリングガスとしての Ar 等の不活性ガスをマスフローコントローラ等を介して容器内に供給して原料を昇華させ、このバブリングガスと共に原料ガスを真空チャンバ内へ導入するようにしてもよいし、気化器等を介して気化された原料ガスを真空チャンバ内へ導入してもよい。

【 0 0 2 9 】

図 1 に示すプラズマ CVD 成膜装置を用い、本発明のタンタル窒化物形成方法を実施するプロセスの一実施の形態は、以下の通りである。

【 0 0 3 0 】

まず、真空排気系 2 により、真空チャンバ 1 内を所定の圧力(例えば、 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ Pa}$)まで真空排気し、基板載置用ステージ 6 上に基板 S を載置した後、加熱手段 5 に通電して基板を所定の温度(例えば、 $150 \sim 300$)に加熱する。次いで、ガス導入系 9 からガス室 7 へ原料ガスと NH_3 ガスとを導入し、孔 8 から基板 S 表面に向かって供給する。この基板 S としては、特に制限はないが、例えば、公知の下地密着層が絶縁層上に設けられたものであって、その表面が脱ガス等の前処理をしてあるものであってもよい。

【 0 0 3 1 】

真空チャンバ 1 内の圧力が所定の圧力で安定した後、高周波電源 4 から、周波数 27.12 MHz 、電力密度 0.2 W/cm^2 の高周波交流電圧を出力させる。この高周波電源からの交流電圧が電極 3 に印加されると、カソードとして機能するように構成されている電極 3 とアノードとして機能するように構成されている基板ホルダー 6 上に載置された基板 S 表面との間に原料ガスと NH_3 ガス又は NH_x ラジカル(例えば、 NH_3 ガス)とのプラズマが発生する。このプラズマ中で原料ガス及び NH_3 ガスのラジカルが生成され、基板 S 表面上で還元反応が起こり、 Ta-N-NH_3 結合を有する還元化合物膜が形成される。所定の膜厚を有する還元化合物膜が形成されたら、高周波電源 4 の動作を停止し、原料ガスと NH_3 ガスとの導入を停止する。

【 0 0 3 2 】

次いで、真空チャンバ 1 内へガス導入系 9 を介して H 原子含有ガスを導入して活性化する。すなわち、上記したようにして、チャンバ内にプラズマを発生せしめ、このプラズマ中で発生したラジカルを、上記したようにして形成した還元化合物膜の表面に入射して反応せしめ、この還元化合物膜中の Ta-N 結合を切断除去し、かつ、残っている N に結合した残りの R (R') 基を切断除去し、タンタルリッチのタンタル窒化物膜を形成する。所定の膜厚を有するタンタル窒化物膜が形成されたら、高周波電源 4 の動作を停止し、H 原子含有ガスの導入を停止し、基板 S を真空チャンバ 1 外へ搬出する。

【 0 0 3 3 】

上記したようにして形成されたタンタル窒化物膜について、AES によって分析したところ、C 5% 以下、N 33 ~ 35%、 $\text{Ta/N} = 1.9 \sim 2.0$ であり、比抵抗は $600 \mu \cdot \text{cm}$ 以下であった。

【 0 0 3 4 】

上記したように、プラズマ CVD 法では、 NH_3 ガスや H 原子含有ガス等の反応ガスが

10

20

30

40

50

プラズマ中で活性化されるので、比較的低温でも薄膜を形成することができる。また、熱CVD法によっても、公知のプロセス条件で上記と同じタンタルリッチのタンタル窒化物膜を形成することができる。

【0035】

上記したようにして所望の膜厚を有するタンタル窒化物膜が形成された基板に対して、例えば、公知のスputting成膜法に従って、Ar等のスputtingリングガスを用い、ターゲットに電圧を印加してプラズマを発生させ、ターゲットをスputtingリングして上記タンタル窒化物膜の表面に金属薄膜、すなわち配線膜側密着層(バリア膜側下地層)を形成させてもよい。

【0036】

以上の工程を経て基板S上に積層膜が形成され、次いで、上記配線膜側密着層の上に、公知の方法により配線膜(例えば、Cu配線膜)を形成する。

【0037】

ところで、本発明のタンタル窒化物形成方法では、このバリア膜が形成される前に、基板S表面に吸着しているガス等の不純物を除去する公知の脱ガス処理を行うことが必要であり、また、この基板上にバリア膜を形成した後に、最終的に例えばCuからなる配線膜が形成される。そのため、この成膜装置を、真空排気可能な搬送室を介して、少なくとも脱ガス室及び配線膜形成室に接続して、基板が搬送用ロボットによって搬送室から成膜装置と脱ガス室と配線膜形成室との間を搬送できるように構成された複合型配線膜形成装置とすれば、前処理から配線膜形成までの一連の工程をこの装置で実施できる。

【0038】

上記したようにして形成されたタンタル窒化物膜に対して、スputtingリング法等のPVD法によりタンタル粒子を打ち込んで、さらにタンタルリッチのタンタル窒化物膜を形成することもできる。例えば、真空チャンバの上方で、基板ホルダーに対向する位置にターゲットが設置されている公知のスputtingリング装置を用いて実施できる。

【0039】

このようなスputtingリング装置の場合、ターゲットには、その表面をスputtingリングし、ターゲット構成物質の粒子を放出させるプラズマを発生させるための電圧印加装置が接続されている。ここで用いるターゲットは、上記原料ガスに含まれる金属の構成元素(Ta)を主成分とするもので構成されており、また、電圧印加装置は、高周波発生装置と、ターゲットに接続された電極とから構成されている。スputtingリングガスは、公知の不活性ガス、例えばアルゴンガス、キセノンガス等であればよい。

【0040】

上記のようにして得られたタンタル窒化物膜であるバリア膜の形成された基板Sをスputting室内に載置した後に、スputting室内へAr等の不活性ガスを導入して放電させ、原料ガスの構成成分であるタンタルを主構成成分とするターゲットをスputtingリングし、基板上に形成された薄膜中にスputtingリング粒子であるタンタル粒子を入射させるようする。このように、スputtingリングによって、ターゲットから基板表面の薄膜中にタンタルを入射させることができるので、バリア膜中のタンタルの含有率をさらに増加せしめることができ、所望の低抵抗のタンタルリッチのタンタル窒化物膜を得ることができる。なお、原料ガスが有機タンタル化合物であるので、上記スputtingリングによって構成元素(タンタル)が基板の表面に入射することにより、分解が促進されてCやN等の不純物がバリア膜からはじき出されて、不純物の少ない低抵抗のバリア膜を得ることができる。

【0041】

このスputtingリングは、タンタル粒子をタンタル窒化物膜中に打ち込んで、CやNをスputting除去し、この膜の改質を行うために行われるのであって、タンタル膜を積層するのではないので、タンタル膜が形成されない条件、すなわちタンタル粒子によるエッチングができる条件で行うことが必要である。そのため、例えば、DCパワーとRFパワーとを調整して、DCパワーが低く、かつ、RFパワーが高くなるようにする必要がある。例えば、DCパワーを5kW以下に設定し、RFパワーを高く、例えば400~800Wとす

10

20

30

40

50

ることで、タンタル膜が形成されない条件が達成できる。RFパワーはDCパワーに依存するので、DCパワーとRFパワーを適宜調整することにより、膜の改質程度を調整できる。また、スパッタリング温度は、通常のスパッタリング温度でよく、例えばタンタル窒化物膜の形成温度と同一温度でよい。

【0042】

上記したようにして所望の膜厚を有するバリア膜が形成された基板Sに対して、例えば、公知のスパッタ成膜法に従って、Ar等のスパッタリングガスを導入し、電圧印加装置からターゲットに電圧を印加してプラズマを発生させ、ターゲットをスパッタリングして上記バリア膜の表面に金属薄膜、すなわち配線膜側密着層(バリア膜側下地層)を形成させてもよい。

10

【0043】

以上の工程を経て基板S上に積層膜が形成され、次いで、上記配線膜側密着層の上に、公知の方法で配線膜を形成する。

【0044】

図2は、図1に示す成膜装置を備えた複合型配線膜形成装置の構成図を模式的に示す。

【0045】

この複合型配線膜形成装置100は、前処理部101と成膜処理部103とこれらをつなぐ中継部102とから構成されている。いずれも、処理を行う前には、内部を真空雰囲気にしておく。

【0046】

まず、前処理部101では、搬入室101aに配置された処理前基板を前処理部側搬出入口ポット101bによって脱ガス室101cに搬入する。この脱ガス室101cで処理前基板を加熱し、表面の水分等を蒸発させて脱ガス処理を行う。次に、この脱ガス処理された基板を搬出入口ポット101bによって還元処理室101dに搬入する。この還元処理室101d内では、上記基板を加熱して水素ガス等の還元性ガスによって下層配線のメタル酸化物を除去するアニール処理を行う。

20

【0047】

アニール処理の終了後、搬出入口ポット101bによって還元処理室101dから上記基板を取り出し、中継部102に搬入する。搬入された基板は、中継部102で成膜処理部103の成膜処理部側搬出入口ポット103aに受け渡される。

30

【0048】

受け渡された上記基板は、搬出入口ポット103aによって成膜室103bに搬入される。この成膜室103bは、上記成膜装置1に相当する。成膜室103bでバリア膜及び密着層が形成された積層膜は、搬出入口ポット103aによって成膜室103bから搬出され、配線膜室103cに搬入される。ここで、上記バリア膜(バリア膜上に密着層が形成されている場合は、密着層)の上に配線膜が形成される。配線膜が形成された後、この基板を搬出入口ポット103aによって配線膜室103cから搬出室103dに移動し、搬出する。

【0049】

以上の通り、上記バリア膜形成の前後の工程、すなわち、脱ガス工程と配線膜形成工程とを一連で行う上記複合型配線膜形成装置100の構成をとれば、作業効率が向上する。

40

【0050】

なお、上記複合型配線膜形成装置100の構成は、前処理部101に脱ガス室101cと還元処理室101dとを各々1室ずつ設け、成膜処理部103に成膜室103bと配線膜室103cとを各々1室ずつ設けたが、この構成に限定されるものではない。

【0051】

従って、例えば、前処理部101及び成膜処理部103の形状を多角形状にし、各々の面に上記脱ガス室101c及び還元処理室101、並びに成膜室103b及び配線膜室103cを複数個設ければ、さらに処理能力は向上する。

【実施例1】

50

【 0 0 5 2 】

本実施例では、図 1 に示す成膜装置を用い、原料ガスとしてペンタジメチルアミノタンタル(MO)ガス、NH₃ガス及びH原子含有ガスとしてNH₃ガスを用いてタンタル窒化物膜を形成した。

【 0 0 5 3 】

公知の方法に従って、SiO₂絶縁膜を有する基板Sの表面の脱ガス前処理工程を実施した後、真空排気系2によって10⁻⁵Pa以下に真空排気された真空チャンバ1内に基板Sを搬入した。この基板としては、特に制限はないが、例えば、通常のスパッタ成膜法に従って、Arスパッタリングガスを用い、Taを主構成成分として有するターゲットに電圧を印加してプラズマを発生させ、ターゲットをスパッタリングして表面に基板側密着層を形成させた基板を用いてもよい。

10

【 0 0 5 4 】

真空チャンバ1内に基板Sを搬入し、基板載置用ステージ6上に基板Sを載置した後、この基板をヒーター5で250℃に加熱し、ガス導入系9からガス室7へ上記原料ガスを5sccm、上記NH₃ガスを100sccm導入し、孔8から基板S表面に向かって供給した。

【 0 0 5 5 】

真空チャンバ1内の圧力が所定の圧力で安定した後、高周波電源4から、周波数27.12MHz、電力密度0.2W/cm²の高周波交流電圧を出力させると、電極3と基板S表面との間に原料ガスとNH₃ガスとのプラズマが発生した。このプラズマ中で原料ガス及びNH₃ガスのラジカルを生成せしめて、基板S表面上での酸化反応によって、Ta-N-NH₃結合を有する還元化合物膜を形成した。所定の膜厚を有する還元化合物膜を形成した後、高周波電源4の動作を停止し、原料ガスと窒素、水素原子含有ガスとの導入を停止した。

20

【 0 0 5 6 】

次いで、真空チャンバ1内へガス導入系9を介して上記H原子含有ガスを導入し、上記したようにして、チャンバ内にプラズマを発生せしめ、このプラズマ中で発生したラジカルを、上記したようにして形成した還元化合物膜の表面に入射して反応せしめた。この反応により、この還元化合物膜中のTa-N結合が切断除去され、かつ、残っているNに結合したR(R')基が切断除去された。その結果、タンタルリッチのタンタル窒化物膜が形成された。所定の膜厚を有するタンタル窒化物膜を形成した後、高周波電源4の動作を停止し、H原子含有ガスの導入を停止し、基板Sを真空チャンバ1外へ搬出した。

30

【 0 0 5 7 】

かくして得られたバリア膜の組成は、Ta/N=1.9であり、C含有量は5%以下であり、N含有量は35%であった。

【 0 0 5 8 】

なお、比較のために、上記原料ガス(MOガス)とNH₃ガスとを用いた場合、及び上記原料ガスと反応ガス(Hラジカル)とを用いた場合について、上記方法に準じて成膜した。

【 0 0 5 9 】

上記方法で得られたそれぞれの薄膜について、比抵抗(μ・cm)を算出した。この比抵抗は、4探針プローブ法でシート抵抗(R_s)を測定し、SEMで膜厚(T)を測定して、式： $\rho = R_s \cdot T$ に基づいて算出したものである。

40

【 0 0 6 0 】

原料ガス(MOガス)をNH₃ガスで還元した後にH原子含有ガス(Hラジカル)を流して成膜した場合には、MOガスとHラジカルとを用いて成膜した場合(2000μ・cm)及びMOガスとNH₃ガスとを用いて成膜した場合(5000μ・cm)よりも低い比抵抗(600μ・cm)が得られた。

【 0 0 6 1 】

これは、MOガスとHラジカルとの成膜では反応で十分にR(アルキル基)、すなわちCが除去できず、比抵抗が下がらないこと、また、MOガスとNH₃ガスとの成膜では、T

50

aリッチの膜が出来にくいことを示すものと考えられる。

【0062】

一方、MOガスとNH₃ガスとH原子含有ガスとを用いた成膜では、上記したように、まずNH₃により原料ガスのTa-Nの結合が一部切断され、次いでHラジカルの供給により高抵抗の還元化合物におけるTa-N結合が切断されて、残っているR,R'基(アルキル基)が除去されることにより、C、Nの含有割合が減少し、その結果、形成された膜組成がタンタルリッチとなり、膜の比抵抗が下がったことを示しているものと考えられる。

【0063】

上記したようにして所望の膜厚を有するバリア膜が得られた基板に対し、例えば、公知の方法に従って、Arスパッタリングガスを用い、ターゲットに電圧を印加してプラズマを発生させ、ターゲットをスパッタリングして上記バリア膜の表面に金属薄膜、すなわち下地層としての配線膜側密着層を形成させてもよい。

10

【0064】

以上の工程を経て積層膜が形成された基板S上に、すなわち上記バリア膜側密着層の上に、公知のプロセス条件に従ってCu配線膜を形成した。各膜同士の接着性は優れていることが確認された。

【実施例2】

【0065】

本実施例では、実施例1で得られたタンタル窒化物膜に対して、公知のスパッタ装置を用いて、スパッタリングによりタンタル粒子を打ち込んで、さらにタンタルリッチのタンタル窒化物膜を形成した。

20

【0066】

スパッタ装置内にArスパッタリングガスを導入し、電圧印加装置からターゲットに電圧を印加して放電させて、プラズマを発生させ、タンタルを主構成成分とするターゲットをスパッタリングし、基板S上に形成された薄膜中にスパッタリング粒子であるタンタル粒子を入射させるようにした。このスパッタリング条件は、DCパワー：5kW、RFパワー：600Wとした。また、スパッタリング温度は、-30～150で行った。

【0067】

上記タンタル粒子を打ち込むスパッタリングにより、バリア膜中のタンタルの含有率をさらに増加せしめることができ、所望の低抵抗のタンタルリッチのタンタル窒化物膜を得ることができた。なお、タンタルが基板Sの表面薄膜中に入射することにより、薄膜の分解が促進されてCやN等の不純物が膜からはじき出されて、不純物の少ない低抵抗のバリア膜を得ることができた。かくして得られた薄膜は、Ta/N=3.5、C及びNの含有量：C=0.1%以下、N=22%、並びに得られた薄膜の比抵抗：90μ・cmであった。

30

【0068】

上記のようにして所望の膜厚の改質タンタル窒化物膜が形成された後、例えば、Arスパッタリングガスを導入し、公知のスパッタ成膜プロセス条件に従って電圧印加装置からターゲットに電圧を印加してプラズマを発生させ、ターゲットをスパッタリングして上記バリア膜の表面に金属薄膜、すなわち下地層としての配線膜側密着層を形成させてもよい。

40

【0069】

以上の工程を経て積層膜が形成された基板S上に、すなわち上記配線膜側密着層の上に、公知のプロセス条件に従ってCu配線膜を形成した。各膜同士の接着性は優れていることが確認された。

【実施例3】

【0070】

原料ガスとして、ペンタジメチルアミノタンタルの代わりにtert-アミルイミドトリス(ジメチルアミノ)タンタルを用いたこと以外は、実施例1に準じて成膜プロセスを実施し

50

たところ、タンタルリッチの低抵抗のタンタル窒化物膜が得られた。得られた膜において、 $Ta/N = 1.8$ 、C含有量5%、N含有量35.7%、並びに得られた薄膜の比抵抗は $700 \mu \cdot cm$ であった。

【実施例4】

【0071】

Hラジカルを生成する反応ガスとして、 H_2 ガスを用いたこと以外は、実施例1に準じて成膜プロセスを実施したところ、実施例1と同様な結果が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0072】

本発明によれば、CVD法に従って、C、N含有量が低く、 Ta/N 組成比が高く、Cu膜との密着性が確保されるバリア膜として有用な低抵抗のタンタル窒化物膜を形成することができる。そのため、本発明は、半導体デバイス分野の薄膜形成プロセスに適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図1】本発明の成膜方法を実施するための成膜装置の一例を模式的に示す構成図。

【図2】本発明の成膜方法を実施するための成膜装置を組み込んだ複合型配線膜形成装置の模式的構成図。

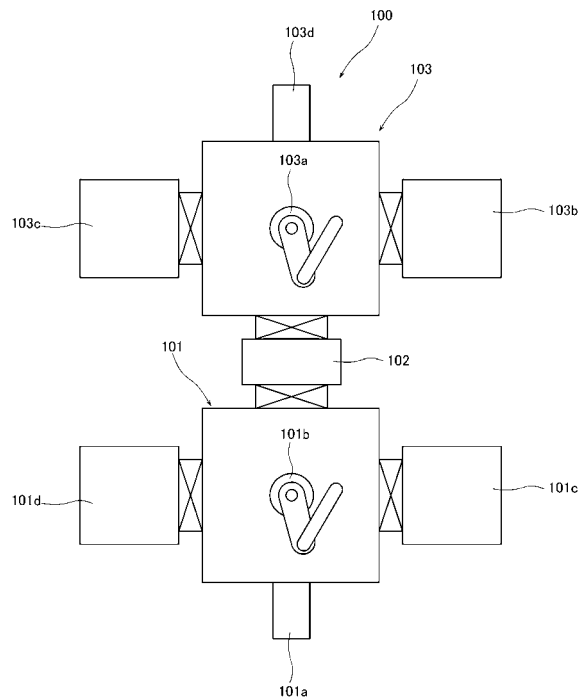
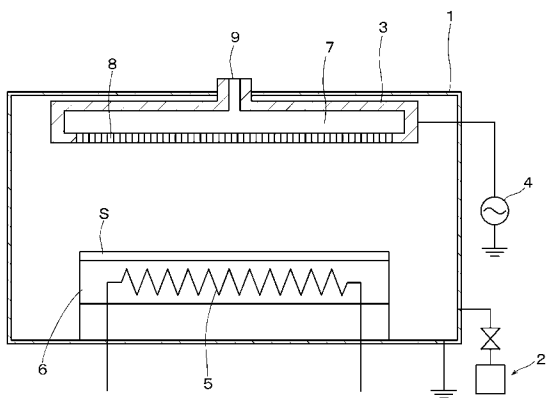
【符号の説明】

【0074】

- | | |
|----------|-------------|
| 1 真空チャンバ | 2 真空排気系 |
| 3 電極 | 4 高周波電源 |
| 5 加熱手段 | 6 基板載置用ステージ |
| 7 ガス室 | 8 孔 |
| 9 ガス導入系 | S 基板 |

【図1】

【図2】



10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 牛川 治憲
静岡県裾野市須山1220-14 株式会社アルバック 富士裾野工場内
- (72)発明者 近藤 智保
静岡県裾野市須山1220-14 株式会社アルバック 富士裾野工場内
- (72)発明者 中村 久三
神奈川県茅ヶ崎市萩園2500 株式会社アルバック内

審査官 若土 雅之

- (56)参考文献 特開平10-135155(JP,A)
特開2003-342732(JP,A)
特開2005-203569(JP,A)
K.-N. Cho et al. , Remote plasma-assisted metal organic chemical vapor deposition of tantalum nitride thin films with different radicals, Jpn. J. Appl. Phys. , 日本, Publication Board, Japanese Journal of Applied Physics , 1998年12月, Vol. 37, pp. 6502-6505
S. G. Park et al. , Stability of plasma posttreated TiN films prepared by alternating cyclic pulses of tetrakis-dimethylamido-titanium and ammonia, Jpn. J. Appl. Phys. , 日本, The Japan Society of Applied Physics , 2004年1月13日, Vol. 43, No. 1, pp. 303-304

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 16/00 - 16/56
C23C 14/00 - 14/58
H01L 21/205
H01L 21/28
H01L 21/285
H01L 21/31 - 21/32
H01L 21/3205
H01L 21/365
H01L 23/52
H01L 21/47 - 21/475
H01L 21/469
H01L 21/86
JSTPlus(JDreamII)
JST7580(JDreamII)