世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類5		(11) 国際公開番号	WO 95/02076
C23C 16/50, 16/04, H01L 21/205, 21/285	A1	(43) 国際公開日	1995年1月19日(19.01.95)

(21) 国際出願番号 PCT/JP94/01089
(22) 国際出願日 1994年7月5日(05. 07. 94)

(30) 優先権データ
特願平5/165644 1993年7月5日(05. 07. 93) JP

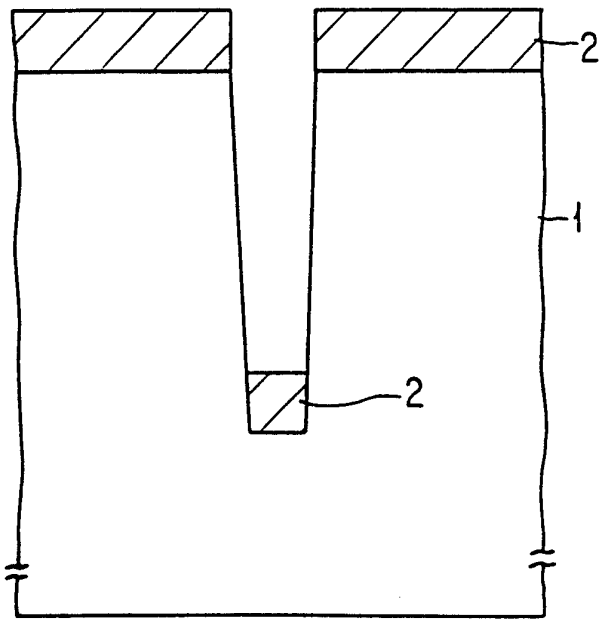
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)
株式会社 東芝(KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA)〔JP/JP〕
〒210 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 Kanagawa, (JP)
東京エレクトロン株式会社
(TOKYO ELECTRON LIMITED)〔JP/JP〕
〒107 東京都港区赤坂5丁目3番6号 Tokyo, (JP)
東京エレクトロン山梨株式会社
(TOKYO ELECTRON YAMANASHI LIMITED)〔JP/JP〕
〒407 山梨県韮崎市藤井町北下条2381番地の1 Yamanashi, (JP)
(72) 発明者;および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)
伊藤 仁(ITO, Hitoshi)〔JP/JP〕
〒221 神奈川県横浜市神奈川区栗田谷52-43 ヴェルゾーネ A104
Kanagawa, (JP)
須黒恭一(SUGURO, Kyoichi)〔JP/JP〕
〒240 神奈川県横浜市保土ケ谷区権太坂3-16-9
Kanagawa, (JP)
早坂伸夫(HAYASAKA, Nobuo)〔JP/JP〕
〒239 神奈川県横須賀市馬堀海岸2丁目20-7
Kanagawa, (JP)
岡野晴雄(OKANO, Haruo)〔JP/JP〕
〒145 東京都大田区田園調布2-41-9 Tokyo, (JP)
槍森慎司(HIMORI, Shinji)〔JP/JP〕
〒400-01 山梨県中巨摩郡敷島町中下条398 Yamanashi, (JP)
永関一也(NAGASEKI, Kazuya)〔JP/JP〕
〒400-01 山梨県中巨摩郡敷島町長塚699-1 シテイ長田C-202号
Yamanashi, (JP)
望月修二(MOCHIZUKI, Syuji)〔JP/JP〕
〒400 山梨県甲府市千塚3-1-22 Yamanashi, (JP)
(74) 代理人
弁理士 鈴江武彦, 外(SUZUYE, Takehiko et al.)
〒100 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号
鈴榮内外國特許事務所内 Tokyo, (JP)

(81) 指定国
KR, US.

添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : METHOD FOR FORMING THIN FILM

(54) 発明の名称 薄膜形成方法



(57) Abstract

A method comprising the steps of evacuating to 10^{-4} Torr or under the interior of a film formation chamber containing a semiconductor substrate (1) having a groove on the surface; introducing the gases of $TiCl_4$, hydrogen, nitrogen, and NF_3 into the film formation chamber; and selectively forming a TiN thin film (2) on the substrate except the side walls of the groove by use of a plasma of these gases.

(57) 要約

本発明の薄膜形成方法は、表面に溝が形成された半導体基板（１）が収容された成膜室内を10^{-4}Ｔｏｒｒ台以下に排気した後、成膜室内に$TiCl_4$，水素，窒素およびNF_3のガスを成膜室内に導入し、次いでこれらのガスをプラズマ化して溝の側壁部以外にＴｉＮ薄膜（２）を選択的に形成する工程とを有することを特徴とする。

情報としての用途のみ
PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴー
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CZ チェッコ共和国
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GE グルジア
GN ギニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリー
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
KZ カザフスタン
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LT リトアニア
LR リベリア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドバ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア共和国
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TT トリニダード・トバゴ
UA ウクライナ
US 米国
UZ ウズベキスタン共和国
VN ヴィエトナム

明　細　書

薄　膜　形　成　方　法

技術分野

本発明は、薄膜形成方法に係り、特にプラズマを利用した薄膜形成方法に関する。

背景従来

近年、コンピューターや通信機器の重要部分には、多数のトランジスタや抵抗等を電気回路を達成するようにむすびつけ、１チップ上に集積化して形成した大規模集積回路（ＬＳＩ）が多用されている。このため、機器全体の性能は、ＬＳＩ単体の性能と大きく結び付いている。

ＬＳＩ単体の性能向上は、集積度を高めること、つまり、素子の微細化により実現できる。素子の微細化が進むと、アスペクト比が大きい溝などに薄膜を形成する成膜技術が必要となってくる。

このような成膜技術として、低圧プラズマ源を用いたプラズマＣＶＤ法が注目されている。これは気体の平均自由行程が長くなり、直進性の良い反応種が得られるからである。低圧プラズマ源としては、ＥＢＥＰ（Electron Beam Excited Plasma），ＥＣＲ（Electron Cyclotron Resonance）プラズマ，ＨＥＬＩＣＯＮプラズマなどが知られている。

このような低圧プラズマ源を用いたプラズマＣＶＤ法によ

れば、被処理基体に電圧を印加してプラズマ中から堆積種イオンを被処理基体に積極的に引き込むことにより、ＦＩＧ．５に示すように、被処理基体８１の表面に形成された垂直形状の溝内に方向性の高い薄膜８２を形成できる。

しかし、ＦＩＧ．６に示すように、溝の形状がテーパ状の場合には、溝の側壁部にも薄膜８２が形成され、方向性の高い成膜が困難になるという問題があった。

上述の如く、従来の低圧プラズマ源を用いたプラズマＣＶＤ法では、溝が高アスペクト比でテーパ形状の場合、溝の側壁部にも薄膜が形成され、方向性の高い成膜が困難であるという問題があった。

本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、被処理基体の表面に形成された溝が、高アスペクト比でテーパ形状であっても、溝内に方向性の高い薄膜を形成できる薄膜形成方法を提供することにある。

発明の開示

本発明は、表面に溝が形成された被処理基体上に薄膜を形成する薄膜形成方法であって、前記被処理基体が収容された成膜室内に金属物質を含む原料ガスおよびハロゲン系のガスを導入する工程と、このハロゲン系のガスと前記原料ガスとの混合ガスをプラズマ化し、前記被処理基体上に前記薄膜を異方的に形成する工程とを備えたことを特徴とする。ここで、上記金属物質は、単体の金属の他、有機金属や金属ハロゲン化物等の金属を含む物質も意味している。

また、本発明は、表面に溝が形成された被処理基体上に薄膜を形成する薄膜形成方法であって、前記被処理基体が収容された成膜室内に金属物質を含む原料ガスを導入する工程と、この原料ガスをプラズマ化し、前記被処理基体上に前記薄膜を形成する工程と、前記成膜室内の前記被処理基体にプラズマにより励起せしめたハロゲン系のガスを晒し、このハロゲン系のガスにより前記薄膜の全面をエッチングし、前記被処理基体上に前記薄膜を異方的に残置する工程とを備えたことを特徴とする。 本発明の薄膜形成方法では、原料ガスのプラズマにより生じた膜材料となる金属物質の正イオンが、溝の側壁部より溝の底部に優先的に輸送されるので、被処理基体の溝の側壁部に形成される薄膜は、溝の底部のそれに比べて十分薄いものとなる。

一方、成膜室内には、原料ガスと同時、または成膜後に、ハロゲン系のガスが導入されるため、被処理基体上に形成された薄膜は中性のハロゲンや、ラジカル化したハロゲン等によりエッチングされる。

ここで、被処理基体の溝の側壁部に形成された薄膜は、上述したように、溝の底部のそれより十分薄いので、先にエッチング除去される。

したがって、被処理基体の溝の側壁部以外の部分に薄膜が選択的に形成されることになる。

図面の簡単な説明

ＦＩＧ．１は、本発明の第１の実施例に係るＴｉＮ薄膜の

形成方法により得られたＴｉＮ薄膜の形状を示す断面図であり、ＦＩＧ．２Ａ～ＦＩＧ．２Ｃは、成膜形状の基板バイアス依存性を示す図であり、ＦＩＧ．３Ａ～ＦＩＧ．３Ｄは、本発明の第３の実施例に係るリフトオフを利用したＴｉＮ薄膜の形成方法を示す工程断面図であり、ＦＩＧ．４Ａ～ＦＩＧ．４Ｄは、本発明の第４の実施例に係る埋め込み配線の形成方法を示す工程断面図であり、ＦＩＧ．５は、従来の薄膜形成方法を説明するための図であり、ＦＩＧ．６は、従来の薄膜形成方法の問題点を説明するための図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説述するために、添付の図面に従ってこれを説明する。

先ず、基板表面に高アスペクト比でテーパ状の溝が形成された半導体基板を成膜室内に設けられた試料台に載置する。上記溝は深さが３～４μｍ，幅が０．５～１．０μｍ程度のものである。成膜室はアースに接地されており、また、試料台には所定のバイアス電圧が印加される。

次に成膜室内を10^{-6}Ｔｏｒｒ台以下に排気した後、$TiCl_4$と水素と窒素とNF_3の混合ガスを導入する。各ガスの流量は、例えば、$TiCl_4$は０．１～１．０ＳＣＣＭ程度、水素は３０～５０ＳＣＣＭ程度、窒素は１０～５０ＳＣＣＭ程度、NF_3は０．１～５ＳＣＣＭ程度とする。このとき、排気速度等を調整し、成膜室内を０．１～０．５ｍＴｏｒｒ程度の圧力に維持する。

そして、試料台に－７０～－１００Ｖ程度のバイアス電圧を印加して、成膜室内の混合ガスをプラズマ化するとともに、半導体基板１を加熱する。加熱温度は２００℃以上８００℃以下が好ましい。この結果、ＦＩＧ．１に示すように、半導体基板１の溝の側壁部を除いた部分に、ＴｉＮ薄膜２が選択的に形成される。なお、成膜は常温で行なっても良い。

このような方法によりＴｉＮ薄膜２を選択的に形成できるのは次のように考えられる。

本実施例によれば、成膜の際に半導体基板１の溝の側壁部以外の部分に、プラズマ中の膜材料としてのＴｉ等の正イオンが優先的に輸送される。

このとき、混合ガスは０．１～０．５ｍＴｏｒｒ（10^{-4} Ｔｏｒｒ台以下）の低圧力下でプラズマ化されているため、ガス同志が衝突する頻度は十分小さくなる。

このため、正イオンはほとんどガスの散乱を受けず、正イオンの運動は基本的には試料台に印加したバイアス電圧によって形成された電界に沿ったものとなる。この結果、半導体基板の溝の側壁部に形成されるＴｉＮ薄膜は他の部分に比べて十分薄いものとなる。

一方、混合ガス中には$TiCl_4$，NF_3のハロゲン系のガスも含まれているので、混合ガスのプラズマ化により、ラジカル化したＣｌ，Ｆや中性のＣｌ，Ｆが発生するため、これらエッチング種により半導体基板に形成されるＴｉＮ薄膜は略一様にエッチングされる。

ここで、半導体基板の溝の側壁部に形成されたＴｉＮ薄膜

は、上述したように、他の部分のものに比べて十分薄いので、溝の側壁部のＴｉＮ薄膜は他の部分のものより先にエッチング除去される。

したがって、ＦＩＧ．１に示したように、半導体基板１の溝の側壁部以外の部分にＴｉＮ薄膜２が選択的に形成されることになる。

ＦＩＧ．２Ａ～ＦＩＧ．２Ｃは、本実施例で述べた$TiCl_4$，水素，窒素およびNF_3を導入し成長を行なう例において、成膜形状の基板バイアス依存性を示す図である。ＦＩＧ．２Ａに示されるように、－２０Ｖ程度のバイアス電圧の場合には、イオンが十分な直進性を持つことができず、本発明の効果が得られない。更に、ＦＩＧ．２Ｃに示されるように、－１５０Ｖ程度のバイアス電圧の場合には、イオンが得た運動量により既に堆積した金属膜の一部がスパッタリングされ、側壁に再付着するので、異方性形状を示さないことが分かる。一方、ＦＩＧ．２Ｂに示されるように、バイアス電圧が－８０Ｖ程度の場合には、異方性形状を示すことが分かる。本実施例においては、種々のバイアス電圧で試みた実験結果により、先に述べたように、バイアス電圧を－７０～－１００Ｖとしたとき本発明の効果が十分得られることが判明した。

以上述べたように、本実施例では、膜材料およびエッチング種となるガスを成膜室に同時に導入してプラズマを生成することによって、半導体基板の溝の側壁部以外の部分に選択的にＴｉＮ薄膜を形成できる。

なお、上記混合ガスの代わりに、流量１０～５０ＳＣＣＭのキャリアガスとしてのＴｉ［Ｎ（C_2H_5）$_2$］$_4$または Ｔｉ［Ｎ（CH_3）$_2$］$_4$と、流量１０～１００ＳＣＣＭの水素と、流量０．１～５ＳＣＣＭのNF_3との混合ガスを用いても、同様に溝の側壁部以外の部分に選択的にＴｉＮ薄膜を形成できる。成膜温度、バイアス電圧等の条件は上述した実施例の場合と同じである。

また、ＴｉＮ薄膜の代わりに、Ｗ薄膜を選択的に形成する場合には、例えば、上記混合ガスの代わりに、流量５～１０ＳＣＣＭのキャリアガスとしてのWF_6、流量１０～３０ＳＣＣＭの水素および流量０．１～５ＳＣＣＭのNF_3を用いれば良い。この場合、上記実施例と同程度のバイアス電圧で試料を６００℃以上に加熱することが好ましい。

また、ＴｉＮ薄膜の代わりに、$TiSi_2$薄膜を選択的に形成する場合には、例えば、上記ガスの代わりに、流量０．５～１．０ＳＣＣＭの$TiCl_4$と、流量１．０～１０ＳＣＣＭの$SiCl_4$と、流量１０～１００ＳＣＣＭの水素と、流量０．１～５ＳＣＣＭのNF_3との混合ガスを用いれば良い。

$TiSi_2$薄膜を形成するための他の混合ガスとしては、例えば、流量０．５～１．０ＳＣＣＭの$TiCl_4$と、流量１．０～１００ＳＣＣＭのSiH_4と、流量０．１～５ＳＣＣＭのNF_3との混合ガスが挙げられる。また、$TiSi_2$薄膜を形成する場合、上記二つの場合とも、前述したＴｉＮ薄膜の成膜と同程度のバイアス電圧，温度に設定

すると良い。

次に本発明の第２の実施例に係るＴｉＮ薄膜の形成方法について説明する。

まず、基板表面に溝が形成された半導体基板を成膜室内に設けれた試料台に載置する。ここで、先の実施例と同様に試料台に所定のバイアス電圧を印加する。

次に成膜室内に$TiCl_4$を０．１～１．０ＳＣＣＭ程度，水素を３０～５０ＳＣＣＭ程度および窒素を流量１０～５０ＳＣＣＭ程度導入する。このとき、排気速度等を調整することにより、成膜室内を０．１～０．５ｍＴｏｒｒ程度の圧力に維持する。

次に試料台に－７０～－１００Ｖ程度のバイアス電圧を印加することにより、上記ガスをプラズマ化して第１の実施例と同様に半導体基板にＴｉＮ薄膜を形成する。このとき、先の実施例と同様の理由により、半導体基板の溝の側壁部に形成されるＴｉＮ薄膜の膜厚は、他の部分に形成されるＴｉＮ薄膜のそれより薄いものとなる。

次に成膜室内に流量１０～５０ＳＣＣＭのCF_4をハロゲン系のガスとして導入すると共に、排気速度を調整して成膜室内の圧力を１～５ｍＴｏｒｒに維持して、CF_4をプラズマ化してＴｉＮ薄膜のエッチングを行なう。このとき、半導体基板の溝の側壁部に形成されたＴｉＮ薄膜は相対的に薄いので先にエッチング除去されてしまう。

このような形成方法であれば、溝が高アスペクト比でテーパ形状のものであっても、先の実施例と同様に、半導体基板

の溝の側壁部以外の部分にＴｉＮ薄膜を選択的に形成できる。

更に、本実施例では、ＴｉＮ薄膜を形成した後にＴｉＮ薄膜のエッチングを行なっているので、ＴｉＮ薄膜の成膜とエッチングとを同時に行なう先の実施例に比べて、半導体基板に与えるダメージが小さくなるという利点がある。

更にまた、エッチング用のハロゲン系ガスを励起する方法は、上記した反応性イオンエッチングに限らない。例えば、成長室内の半導体基板設置部から隔離された該室内の励起部において又は成膜室外のプラズマ励起手段において、上記ハロゲン系ガスを励起せしめ、このガスをダウンフロー方式で半導体基板等の被処理基体に供給しても良い。

なお、ＴｉＮ薄膜を形成した後、例えば、ダウンフローエッチング装置や反応性イオンエッチングのエッチング室に移して、ＴｉＮ薄膜のエッチングを行なっても良い。

次に本発明の第３の実施例に係るリフトオフを利用したＴｉＮ薄膜の形成方法について説明する。

まず、ＦＩＧ．３Ａに示すように、シリコン基板１１上に厚さ１００～５００ｎｍ程度のＡｌ薄膜１２を形成する。

次にＡｌ薄膜１２上に溝形成用のフォトレジストパターン（不図示）を形成し、このフォトレジストパターンをマスクとしてシリコン基板１１，Ａｌ薄膜１２をエッチングして、ＦＩＧ．３Ｂに示すように、シリコン基板１１の表面に高アスペクト比の溝を形成する。

次に第１または第２の実施例で説明した方法を用いて、ＦＩＧ．３Ｃに示すように、溝の側壁部以外の部分にＴｉＮ

薄膜１３を選択的に形成する。

最後に、シリコン基板１１を硫酸溶液中に浸すと、Ａｌは溶解するがＴｉＮはほとんど溶解しないため、ＦＩＧ．３Ｄに示すように、溝の底部以外に形成されたＴｉＮ薄膜１３が除去され、溝の底部にＴｉＮ薄膜１３を選択的に残置できる。

かくして本実施例によれば、垂直形状でなくテーパ形状の高アスペクト比の溝が形成されても、リフトオフの利用により、溝の底部にＴｉＮ薄膜１３を選択的に形成できる。すなわち、本実施例の場合、フォトレジストパターンをマスクとしてＴｉＮ薄膜１３をエッチング加工せずに溝の底部にＴｉＮ薄膜１３を選択的に形成できる。

次に本発明の第４の実施例に係る埋め込み配線の形成方法について説明する。

まず、第１または第２の実施例と同様な方法を用いて、ＦＩＧ．４Ａに示すように、表面に高アスペクト比でテーパ状の溝が形成されたシリコン基板２１上に選択的に厚さ５０ｎｍ程度のＴｉＮ薄膜２２，Ｃｕ薄膜２３を順次形成する。

ここで、Ｃｕ薄膜２３の成膜には、例えば、$Cu(DPM)_2$，H_2等のガスを用い、ＴｉＮ薄膜の成膜と同程度のバイアス電圧，温度に設定する。

次にＦＩＧ．４Ｂに示すように、Ｃｕ薄膜２３が完全に被覆されるように全面にフォトレジスト２４を塗布する。なお、後述するように、フォトレジスト２４の代わりにSiO_2を用いても良い。

次にＦＩＧ．４Ｃに示すように、溝の外側のＴｉＮ薄膜

２２，Ｃｕ薄膜２３が露出し、溝の底部のＣｕ薄膜２３が露出しない程度に、フォトレジスト２４を反応性イオンエッチングにより全面エッチングする。

次にＦＩＧ．４Ｄに示すように、シリコン基板２１をH_2SO_4中に浸して、フォトレジスト２４でマスクされていない溝の底部以外のＣｕ薄膜２３を選択的に除去した後、H_2O_2溶液を用いてＴｉＮ薄膜２２を選択的に除去する。

最後に、溝内のフォトレジスト２４を除去して、ＴｉＮ薄膜２２とＣｕ薄膜２３との積層構造を有する埋め込み配線が完成する。

以上述べた方法によれば、フォトリソグラフィによるＴｉＮ薄膜２２，Ｃｕ薄膜２３のパターニングを行なわなくても、高アスペクト比でテーパ状の溝内に良好な形状の埋め込み配線を形成できる。

なお、本実施例では、フォトレジスト２４を用いたが、その代わりにSiO_2膜を用いても良い。この場合、SiO_2膜は、例えば、ＴＥＯＳ，O_3を用いて形成する。また、Ｃｕ薄膜の材料として$Cu(HFA)_2$，H_2を用いる。

また、本発明は上述した実施例に限定されるものではない。例えば、上記実施例では、エッチング用のハロゲン系ガスとしてNF_3，CF_4を用いたが、他のハロゲン系ガスとして、例えば、F_2，Cl_2を用いても良い。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施できる。

産業上の利用可能性

以上詳述したように本発明によれば、溝が高アスペクト比でテーパ形状であっても、溝の側壁部に薄膜が残留することなく、溝の底部に薄膜を形成できる。

請求の範囲

1．表面に溝が形成された被処理基体上に薄膜を形成する薄膜形成方法であって、

前記被処理基体が収容された成膜室内に金属物質を含む原料ガスおよびハロゲン系のガスを導入する工程と、

このハロゲン系のガスと前記原料ガスとの混合ガスをプラズマ化し、前記被処理基体上に前記薄膜を異方的に形成する工程と

を備えたことを特徴とする薄膜形成方法。

2．前記混合ガスを10^{-4}Ｔｏｒｒ台以下の圧力でプラズマ化することを特徴とする請求の範囲第１項記載の薄膜形成方法。

3．前記被処理基体に－７０～－１００Ｖの電圧を印加して薄膜を形成することを特徴とする請求の範囲第１項記載の薄膜形成方法。

4．前記混合ガスをプラズマ化して得られるプラズマは、ＥＢＥＰ（Electron Beam Excited Plasma）、ＥＣＲ（Electron Cyclotron Resonance）プラズマまたはＨＥＬＩＣＯＮプラズマであることを特徴とする請求の範囲第１項記載の薄膜形成方法。

5．前記ハロゲン系のガスは、NF_3ガス、CF_4ガス、F_2ガスおよびCl_2ガスからなる群より選ばれる少なくとも１つであることを特徴とする請求の範囲第１項記載の薄膜形成方法。

6．前記薄膜は、ＴｉＮ薄膜であることを特徴とする請求の範囲第１項記載の薄膜形成方法。

7．前記混合ガスは、$TiCl_4$ ガスと水素ガスと窒素ガスとNF_3 ガスとを含むガスであることを特徴とする請求の範囲第６項記載の薄膜形成方法。

8．前記薄膜は、Ｃｕ薄膜であることを特徴とする請求の範囲第１項記載の薄膜形成方法。

9．前記Ｃｕの原料ガスは、$Cu(DPM)_2$ ガスとH_2 ガスとを含むことを特徴とする請求の範囲第８項記載の薄膜形成方法。

１０．表面に溝が形成された被処理基体上に薄膜を形成する薄膜形成方法であって、

前記被処理基体が収容された成膜室内に金属物質を含む原料ガスおよびハロゲン系のガスを導入する工程と、

このハロゲン系のガスと前記原料ガスとの混合ガスをプラズマ化し、前記被処理基体の前記溝以外の表面および前記溝の底面に選択的に前記薄膜を形成する工程と

を備えたことを特徴とする薄膜形成方法。

１１．表面に溝が形成された被処理基体上に薄膜を形成する薄膜形成方法であって、

前記被処理基体が収容された成膜室内に金属物質を含む原料ガスを導入する工程と、

この原料ガスをプラズマ化し、前記被処理基体上に前記薄膜を形成する工程と、

前記成膜室内の前記被処理基体にプラズマにより励起せし

めたハロゲン系のガスを晒し、このハロゲン系のガスにより前記薄膜の全面をエッチングし、前記被処理基体上に前記薄膜を異方的に残置する工程と

を備えたことを特徴とする薄膜形成方法。

12．前記原料ガスを10^{-4}Torr台以下の圧力でプラズマ化することを特徴とする請求の範囲第11項記載の薄膜形成方法。

13．前記被処理基体に－70～－100Vの電圧を印加して前記薄膜を形成することを特徴とする請求の範囲第11項記載の薄膜形成方法。

14．前記ガスをプラズマ化して得られるプラズマは、EBEP（Electron Beam Excited Plasma）、ECR（Electron Cyclotron Resonance）プラズマまたはHELICONプラズマであることを特徴とする請求の範囲第11項記載の薄膜形成方法。

15．前記成膜室の外で前記ハロゲン系のガスをプラズマにより励起せしめ、このハロゲン系のガスをダウンフロー方式で前記被処理基体に供給することを特徴とする請求の範囲第11項記載の薄膜形成方法。

16．前記ハロゲン系のガスは、NF_3ガス、CF_4ガス、F_2ガスおよびCl_2ガスからなる群より選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする請求の範囲第11項記載の薄膜形成方法。

17．前記薄膜は、TiN薄膜であることを特徴とする請求の範囲第11項記載の薄膜形成方法。

18．前記原料ガスは、$TiCl_4$ガスと水素ガスと窒素ガスとを含み、前記ハロゲン系のガスは、CF_4ガスを含むことを特徴とする請求の範囲第17項記載の薄膜形成方法。

19．前記薄膜は、Cu薄膜であることを特徴とする請求の範囲第11項記載の薄膜形成方法。

20．前記Cuの原料ガスは、Cu（DPM）$_2$ガスとH_2ガスとを含むことを特徴とする請求の範囲第19項記載の薄膜形成方法。

21．表面に溝が形成された被処理基体上に薄膜を形成する薄膜形成方法であって、

前記被処理基体が収容された成膜室内に金属物質を含む原料ガスを導入する工程と、

この原料ガスをプラズマ化し、前記被処理基体上に前記薄膜を形成する工程と、

前記成膜室内の前記被処理基体にプラズマにより励起せしめたハロゲン系のガスを晒し、このハロゲン系のガスにより前記薄膜の全面をエッチングし、前記被処理基体の前記溝以外の表面及び前記溝の底面に選択的に前記薄膜を残置する工程と

を備えたことを特徴とする薄膜形成方法。

22．前記被処理基体の前記溝以外の領域の前記薄膜を選択的に除去する工程をさらに備えたことを特徴とする請求の範囲第1項または第11項記載の薄膜形成方法。

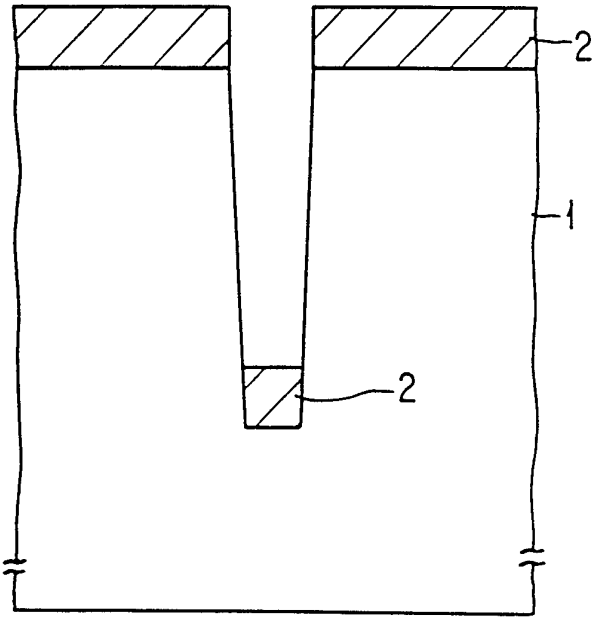


FIG. 1

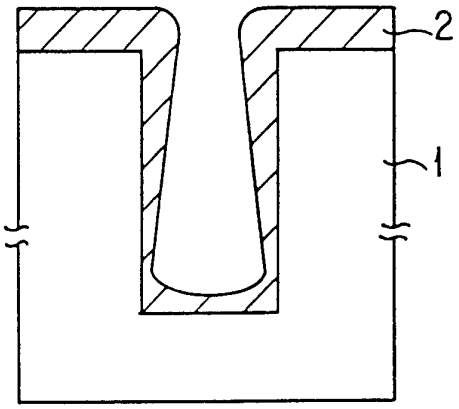


FIG. 2A

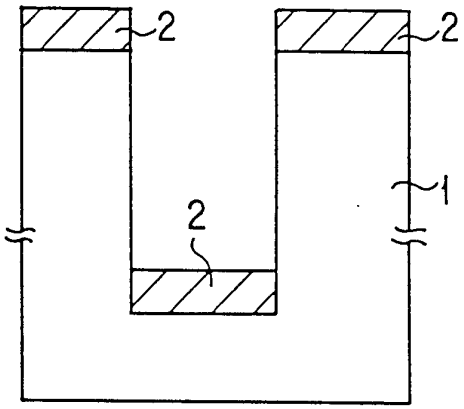


FIG. 2B

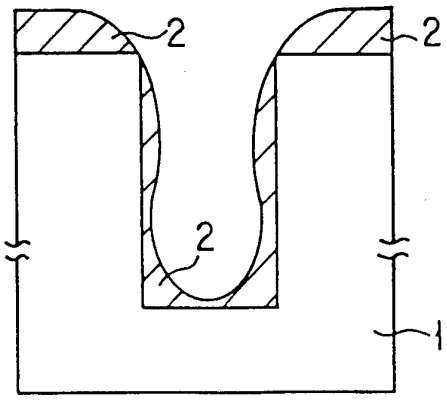


FIG. 2C

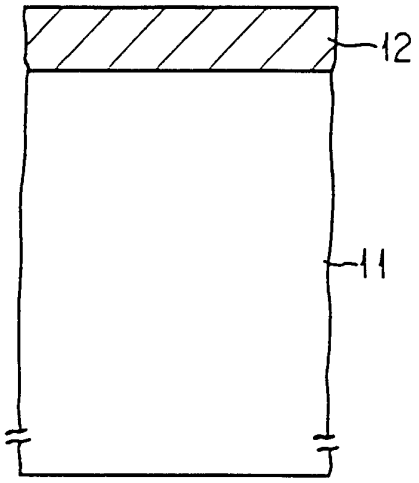


FIG. 3A

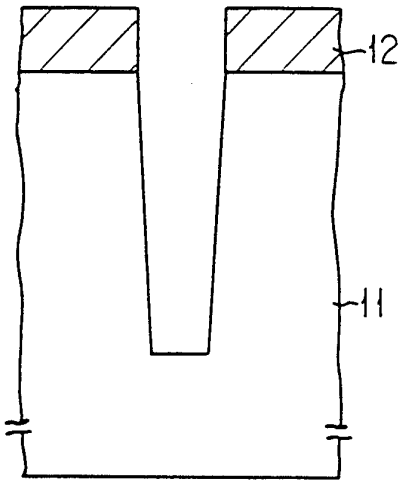


FIG. 3B

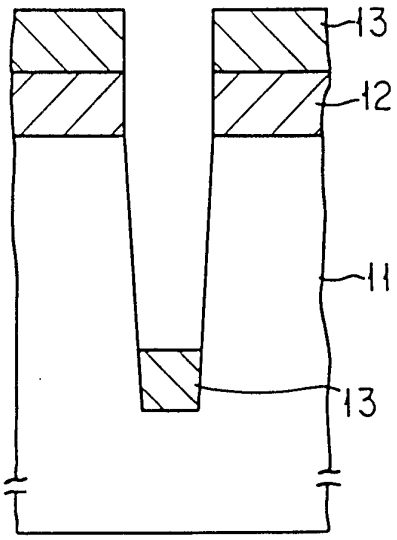


FIG. 3C

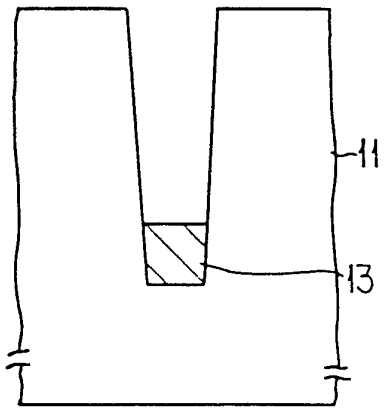


FIG. 3D

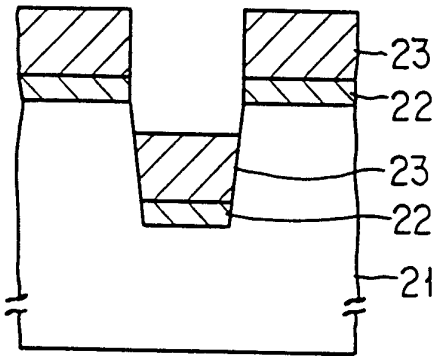


FIG. 4A

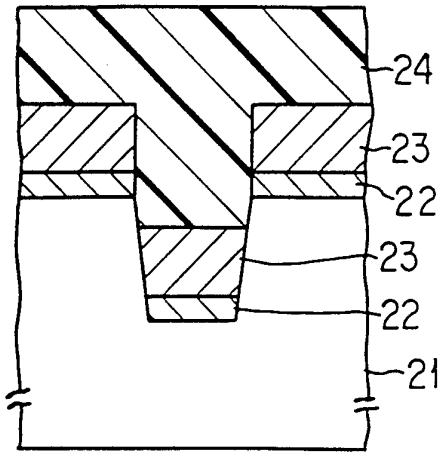


FIG. 4B

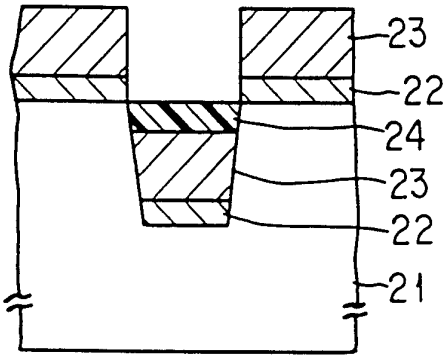


FIG. 4C

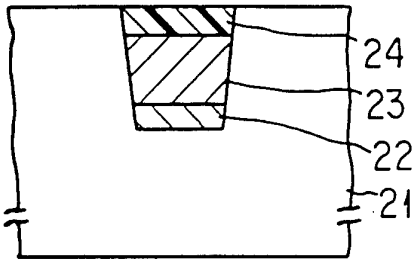


FIG. 4D

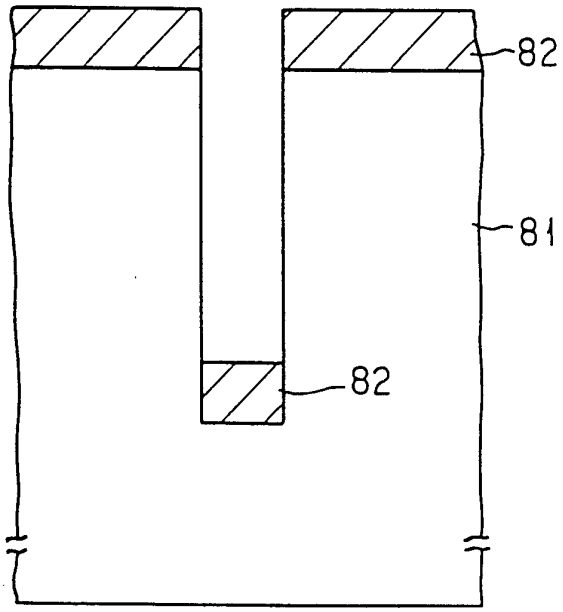


FIG. 5

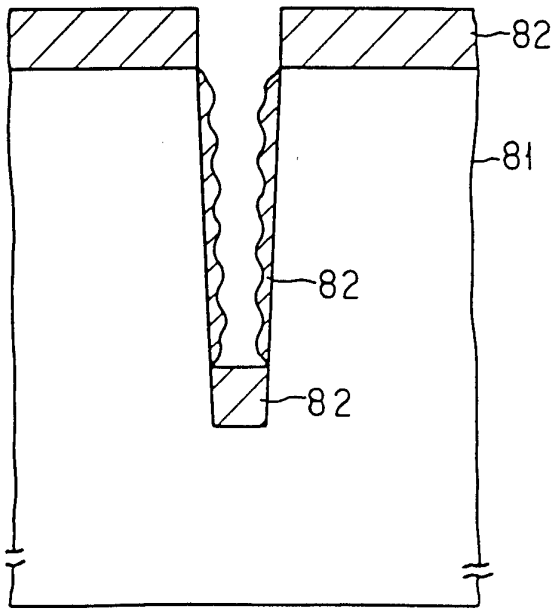


FIG. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/01089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^5 C23C16/50, C23C16/04, H01L21/205, H01L21/285

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl^5 C23C16/50, C23C16/56, C23C16/04, C23C16/06, C23F4/00, H01L21/205, H01L21/285, H01L21/302

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1931 - 1994
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, A, 5-94970 (Toshiba Corp.), April 16, 1993 (16. 04. 93), Line 35, column 5 to line 10, column 6, page 4, line 33, column 4, page 3 to line 17, column 5, page 4, (Family: none)	1-4 5-6, 10-15, 21-22
Y	JP, A, 2-218125 (Microelectronics Center of North Carolina), August 30, 1990 (30. 08. 90), Line 14, upper left column to line 14, upper right column, page 3, (Family: none)	5
A	JP, B2, 61-34507 (Toshiba Corp.), August 8, 1986 (08. 08. 86), Line 14, column 2, page 1 to line 3, column 3, page 2, (Family: none)	16

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
September 19, 1994 (19. 09. 94)	October 11, 1994 (11. 10. 94)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/01089

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A		6 7, 17-18
A	JP, A, 3-110842 (Canon Inc.), May 10, 1991 (10. 05. 91), Line 2, lower right column, page 2 to line 11, upper left column, page 3, (Family: none)	8-9, 19-20
Y	JP, A, 1-319679 (Nippon Shinku Gijutsu K.K.), December 25, 1989 (25. 12. 89), Line 17, lower left column to line 14, lower right column, page 4, (Family: none)	11, 21
Y	JP, B2, 63-48951 (Toshiba Corp.), October 3, 1988 (03. 10. 88), Lines 21 to 37, column 4, page 2, page 3, Fig. 1, (Family: none)	15
Y	JP, A, 2-278534 (Victor Co., of Japan Ltd.), November 14, 1990 (14. 11. 90), Line 13, upper left column to line 15, upper right column, page 4, page 5, Fig. 2, (Family: none)	22

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 94/01089

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[5] C23C16/50, C23C16/04, H01L21/205, H01L21/285

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[5] C23C16/50, C23C16/56, C23C16/04, C23C16/06, C23F4/00, H01L21/205, H01L21/285, H01L21/302

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1931－1994年
日本国公開実用新案公報 1971－1994年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X Y	JP, A, 5－94970（株式会社 東芝），16. 4月. 1993（16. 04. 93），第4頁第5欄第35行－第4頁第6欄第10行，第3頁第4欄第33行－第4頁第5欄第17行（ファミリーなし） JP, A, 2－218125（マイクロエレクトロニクスセンターオブ ノースカロライナ），	1－4 5－6, 10－15, 21－22

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
19. 09. 94

国際調査報告の発送日
11.10.94

名称及びあて先
日本国特許庁（ISA/JP）
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）
山田 靖 印
4K 8116

電話番号 03－3581－1101 内線 3435

様式PCT/ISA/210（第2ページ）（1992年7月）

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y A	30．8月．1990（30．08．90）， 第3頁左上欄第14行－右上欄第14行（ファミリーなし）	5 16
Y A	JP，B2，61－34507（株式会社　東芝）， 8．8月．1986（08．08．86）， 第1頁第2欄第14行－第2頁第3欄第3行 （ファミリーなし）	6 7，17－18
A	JP，A，3－110842（キヤノン株式会社）， 10．5月．1991（10．05．91）， 第2頁右下欄第2行－第3頁左上欄第11行 （ファミリーなし）	8－9，19－20
Y	JP，A，1－319679（日本真空技術株式会社）， 25．12月．1989（25．12．89）， 第4頁左下欄第17行－右下欄第14行（ファミリーなし）	11，21
Y	JP，B2，63－48951（株式会社　東芝）， 3．10月．1988（03．10．88）， 第2頁第4欄第21行－第37行，第3頁第1図 （ファミリーなし）	15
Y	JP，A，2－278534（日本ビクター株式会社）， 14．11月．1990（14．11．90）， 第4頁左上欄第13行－右上欄第15行，第5頁第2図 （ファミリーなし）	22