

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-211090

(P2008-211090A)

(43) 公開日 平成20年9月11日(2008.9.11)

| (51) Int.Cl.                         | F I              | テーマコード (参考) |
|--------------------------------------|------------------|-------------|
| H O 1 L 21/285 (2006.01)             | H O 1 L 21/285 C | 4 K O 3 O   |
| H O 1 L 21/31 (2006.01)              | H O 1 L 21/31 B  | 4 M 1 O 4   |
| H O 1 L 21/318 (2006.01)             | H O 1 L 21/318 B | 5 F O 3 3   |
| H O 1 L 21/3205 (2006.01)            | H O 1 L 21/88 B  | 5 F O 4 5   |
| H O 1 L 23/52 (2006.01)              | H O 1 L 21/88 R  | 5 F O 5 8   |
| 審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 25 頁) 最終頁に続く |                  |             |

(21) 出願番号 特願2007-48065 (P2007-48065)  
 (22) 出願日 平成19年2月27日 (2007.2.27)

(71) 出願人 000231464  
 株式会社アルバック  
 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地  
 (74) 代理人 100068755  
 弁理士 恩田 博宣  
 (74) 代理人 100105957  
 弁理士 恩田 誠  
 (72) 発明者 島中 正信  
 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 津曲 加奈子  
 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

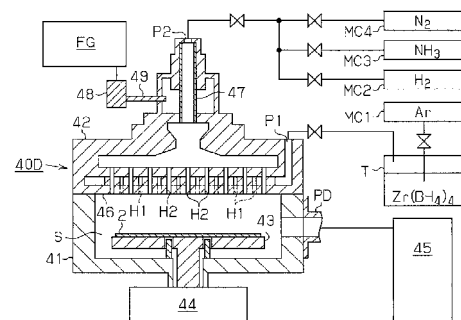
(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法及び半導体装置の製造装置

## (57) 【要約】

【課題】メタルキャップ層の信頼性と生産性を向上させた半導体装置の製造方法及び半導体装置の製造装置を提供する。

【解決手段】第2層間絶縁膜と第1配線、あるいは、第2配線層とハードマスクをシリコン基板2の表面に形成し、そのシリコン基板2を反応室Sに搬送させ、その反応室Sに、マイクロ波によって励起されたN<sub>2</sub>ガスを導入する。そして、供給タンクTに収容されるZr(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>をArガスによってバブリングし、Zr(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>を含むArガスをZr(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>ガスとして反応室Sに導入する。

【選択図】 図3



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

素子領域を有する半導体基板に絶縁層を積層する絶縁層工程と、  
前記絶縁層に凹部を形成する凹部工程と、  
前記凹部に金属層を埋め込む金属層工程と、  
前記絶縁層の表面と前記金属層の表面とを略同一面に平坦化する平坦化工程と、  
前記半導体基板を有した反応室に、 $Zr(BH_4)_4$ と励起された窒素ガスとを供給し、  
平坦化した前記絶縁層の表面及び前記金属層の表面に、少なくともジルコニウム元素と窒素元素とを含むメタルキャップ層を成膜するメタルキャップ層工程と、  
を備えたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

10

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法であって、  
前記メタルキャップ層工程は、  
前記反応室の外側で前記窒素ガスにマイクロ波を照射し、励起された前記窒素ガスを前記反応室に導入すること、  
を特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の半導体装置の製造方法であって、  
前記メタルキャップ層工程は、  
前記  $Zr(BH_4)_4$  と励起された前記窒素ガスとを用いた CVD 法により前記メタル  
キャップ層を成膜すること、  
を特徴とする半導体装置の製造方法。

20

## 【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載の半導体装置の製造方法であって、  
前記メタルキャップ層工程は、  
前記  $Zr(BH_4)_4$  と励起された前記窒素ガスとを用いた原子層蒸着法により前記メタルキャップ層を成膜すること、  
を特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれか 1 つに記載の半導体装置の製造方法であって、  
前記メタルキャップ層工程は、  
前記半導体基板を  $260^\circ\text{C}$  未満に加熱して前記メタルキャップ層を成膜すること、  
を特徴とする半導体装置の製造方法。

30

## 【請求項 6】

チャンバ本体と、  
前記チャンバ本体の反応室に設けられ半導体基板を載置するステージと、  
前記反応室に  $Zr(BH_4)_4$  を供給する第一供給手段と、  
前記反応室に励起された窒素ガスを供給する第二供給手段と、  
前記第一供給手段及び前記第二供給手段を駆動制御する制御手段と、  
を備え、  
前記制御手段は、  
前記第一供給手段と前記第二供給手段を駆動制御して、前記  $Zr(BH_4)_4$  と励起された前記窒素ガスとを前記反応室に供給し、前記半導体基板の表面に少なくともジルコニウム元素と窒素元素を含むメタルキャップ層を成膜すること、  
を備えたことを特徴とする半導体装置の製造装置。

40

## 【請求項 7】

請求項 6 に記載の半導体装置の製造装置であって、  
前記制御手段は、  
前記第一供給手段と第二供給手段を駆動制御して、前記  $Zr(BH_4)_4$  と励起した前記窒素ガスとを共に前記反応室に供給し、前記半導体基板の表面に少なくともジルコニウム

50

ム元素と窒素元素を含むメタルキャップ層を成膜すること、  
を備えたことを特徴とする半導体装置の製造装置。

【請求項 8】

請求項 6 に記載の半導体装置の製造装置であって、  
前記制御手段は、

前記第一供給手段と前記第二供給手段を駆動制御して、前記  $Zr(BH_4)_4$  と励起した前記窒素ガスとを交互に前記反応室に供給し、前記半導体基板の表面に  $Zr(BH_4)_4$  を吸着させた後、励起した前記窒素ガスによって、吸着させた前記  $Zr(BH_4)_4$  を少なくともジルコニウム元素と窒素元素を含むメタルキャップ層に改質させること、  
を特徴とする半導体装置の製造装置。

10

【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及び半導体装置の製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置では、微細化や多層化の進展に伴い、電流密度の増加によるエレクトロマイグレーション (EM: Electro migration) が深刻化する。高い EM 耐性を有する銅 (Cu) の多層配線技術は、半導体装置を高集積化させる上で不可欠である。

【0003】

20

Cu 配線の製造工程には、配線形状に応じたトレンチを予め絶縁層に形成し、該トレンチに Cu を充填して配線を形成する、いわゆるダマシン (Damascene) 法が利用される。さらに、Cu 配線の製造工程には、配線用のトレンチにビアホール (Via-Hole) を予め形成し、トレンチとビアホールの双方に Cu を充填して配線とビアコンタクトを同時に形成する、いわゆるデュアルダマシン (Dual-Damascene) 法が利用される。

【0004】

ダマシンプロセス後の Cu 配線には、Cu 配線と Cu 配線上の絶縁層 (例えば、底誘電率膜: Low-k 膜) との間に SiC や SiN などのキャップ層が積層される。キャップ層は、Cu 配線表面の酸化防止膜、Cu の拡散防止膜、ビアホールのエッチストップ膜として機能する。一方、これら SiC や SiN などの絶縁膜からなるキャップ層は、Cu 配線との間の密着性が弱いために、Cu 配線の信頼性を低下させる。また、ビアホール形成時のエッチング工程を複雑にして、半導体装置の生産性を損なう。

30

【0005】

そこで、Cu 多層配線技術では、上記の問題を解消させるため、従来から、Cu 配線上のキャップ層に金属材料を適用する提案がなされている。金属材料からなるキャップ層 (以下単に、メタルキャップ層という。) は、Cu 配線との間の密着性が高いこと、比抵抗値が低いこと、バリア性が高いこと (Low-k 膜からの水分や Cu 配線からの Cu 原子に対するバリア性が高いこと)、Cu 配線上にのみ形成される選択性を有すること、が要求される。

【0006】

40

特許文献 1 は、無電解メッキ法を利用し、Cu 配線表面に選択的にコバルトタングステンリン (CoWP) を析出させ、さらに、CoWP 層の表面をサリサイド化してメタルキャップ層を形成させる。これにより、メタルキャップ層としての密着性、導電性、バリア性、成膜選択性を満たすことができ、かつ、メタルキャップ層の耐酸化性を向上させることができる。

【0007】

一方、特許文献 2 は、メタルキャップ層の材料として、窒化ジルコニウムや窒化ジルコニウム化合物などを用い、Cu 配線を含む基板の表面全体にメタルキャップ層を形成させ、Cu 配線上にのみ選択的に導電性を与える。これによれば、上記の成膜選択性を要することなく、メタルキャップ層としての機能を達成させることができる。

50

【特許文献1】特開2002-43315号公報

【特許文献2】特開2003-17496号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献1は、成膜選択性を得るために無電解メッキ法を利用する。無電解メッキ法では、CoWP層の形状や膜厚が、薬液の濃度や酸化還元雰囲気などの影響を大きく受ける。この結果、CoWPの析出状況が、Cu配線の粗密、表面積、形状などに応じて大きく変動し、隣接するCoWP層の短絡やCu配線の被覆不良を招いていた。

【0009】

また、無電解メッキ法は、成膜選択性を実現させるために、ダマシンプロセス後のCu配線の表面やLow-k膜の表面など、薬液に浸漬させる表面を極めて清浄な状態にさせる必要がある。そのため、清浄化に伴う表面処理工程の増加を招き、半導体装置の生産性を損なうものであった。

【0010】

一方、特許文献2は、テトラキスジエチルアミノジルコニウム(TDEAZ)を用いた窒化ジルコニウム(ZrN)に関する製造方法のみを開示し、窒化ジルコニウム化合物に関する製造方法については、その原料や条件などに関し、何ら開示していない。しかも、本願発明者らによる実験によれば、TDEMAを用いたZrNの成膜方法では、パウダー状のZrNや副生成物などを同時に多量に生成し、半導体装置を製造する上で十分なパーティクルレベルを得難いものであった。また、パウダー状のZrNや副生成物が原料ガスの供給系や排気系に堆積し、製造装置の安定稼動を不可能にさせるものであった。

【0011】

本願発明は、上記問題を解決するためになされたものであって、メタルキャップ層の信頼性と生産性を向上させた半導体装置及び半導体装置の製造方法に関するものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、メタルバリア材料の1つとしてZrNを検討する中で、ホウ素(B)を含有した $ZrB_xN_y$ 膜が、ZrN膜と同じく、金属配線に対し良好な密着性と高いバリア性を有し、かつ、その導電性に対し高い下地依存性を有することを見出した。

【0013】

すなわち、本発明者は、 $ZrB_xN_y$ 膜が、メタルキャップ層として良好な密着性、高い導電性、高いバリア性を有し、かつ、金属膜上(例えば、Cu配線上)で高い導電性を有し、絶縁膜上(例えば、Low-k膜上やハードマスク上)で高い絶縁性を有することを見出した。そして、この $ZrB_xN_y$ 膜の原料ガスとして、 $Zr(BH_4)_4$ と、励起された窒素ガス( $N_2$ ガス)とを用いることにより、パーティクルの生成を回避でき、安定した反応系を構築できることを見出した。

【0014】

上記目的を達成するため、請求項1に記載の発明では、素子領域を有する半導体基板に絶縁層を積層する絶縁層工程と、前記絶縁層に凹部を形成する凹部工程と、前記凹部に金属層を埋め込む金属層工程と、前記絶縁層の表面と前記金属層の表面とを略同一面に平坦化する平坦化工程と、前記半導体基板を有した反応室に、 $Zr(BH_4)_4$ と励起された窒素ガスとを供給し、平坦化した前記絶縁層の表面及び前記金属層の表面に、少なくともジルコニウム元素と窒素元素とを含むメタルキャップ層を成膜するメタルキャップ層工程と、を備えたことを要旨とする。

【0015】

この構成によれば、 $ZrB_xN_y$ (xは0を含む)からなるメタルキャップ層を、 $Zr(BH_4)_4$ と、励起された窒素ガス( $N_2$ ガス)とによる反応系で生成させることができる。したがって、メタルキャップ層が、金属層の粗密、表面積、形状などに関わらず、金属層に応じた領域にのみ導電性を発現し、隣接する金属層間の短絡を回避させる。また

10

20

30

40

50

、メタルキャップ層が、その成膜選択性を必要としない分だけ、複雑な洗浄工程を省くことができる。そして、メタルキャップ層に対し、パーティクルの生成を回避させた反応系を構築させることができる。この結果、メタルキャップ層の信頼性と生産性を向上させることができる。

#### 【0016】

請求項2に記載の発明では、前記メタルキャップ層工程が、前記反応室の外側で前記窒素ガスにマイクロ波を照射し、励起された前記窒素ガスを前記反応室に導入することを要旨とする。

#### 【0017】

この構成によれば、反応室において窒素ガスを励起させる場合に比べ、励起された窒素ガスを、反応に要する量だけ供給させることができる。したがって、 $Zr(BH_4)_4$ と励起された窒素ガスとによる反応系を、より安定させることができる。しかも、窒素ガスの励起に際し、半導体基板の損傷を回避させることができる。

#### 【0018】

請求項3に記載の発明では、前記メタルキャップ層工程が、前記 $Zr(BH_4)_4$ と励起された前記窒素ガスとを用いたCVD法により前記メタルキャップ層を成膜することを要旨とする。

#### 【0019】

請求項4に記載の発明では、請求項1又は2に記載の半導体装置の製造方法であって、前記メタルキャップ層工程は、前記 $Zr(BH_4)_4$ と励起された前記窒素ガスとを用いた原子層蒸着法により前記メタルキャップ層を成膜することを要旨とする。

#### 【0020】

この構成によれば、 $ZrB_xN_y$ （ $x$ は0を含む）からなるメタルキャップ層が、単原子層ずつ積み重ねられるため、メタルキャップ層が、下地の情報（すなわち、下地が導電膜であるか否か）を確実に引き継ぐことができる。この結果、メタルキャップ層の導電性に対し、より確実に下地依存性を与えることができる。

#### 【0021】

請求項5に記載の発明では、請求項1～4のいずれか1つに記載の半導体装置の製造方法であって、前記メタルキャップ層工程が、前記半導体基板を $260^\circ\text{C}$ 未満、好ましくは $210^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ に加熱して前記メタルキャップ層を成膜することを要旨とする。

#### 【0022】

この構成によれば、メタルキャップ層の導電性に対し、より確実に下地依存性を与えることができ、より熱的に安定したメタルキャップ層を提供することができる。

上記目的を達成するため、請求項6に記載の発明では、チャンバ本体と、前記チャンバ本体の反応室に設けられ半導体基板を載置するステージと、前記反応室に $Zr(BH_4)_4$ を供給する第一供給手段と、前記反応室に励起された窒素ガスを供給する第二供給手段と、前記第一供給手段及び前記第二供給手段を駆動制御する制御手段と、を備え、前記制御手段は、前記第一供給手段と前記第二供給手段を駆動制御して、前記 $Zr(BH_4)_4$ と励起された前記窒素ガスとを前記反応室に供給し、前記半導体基板の表面に少なくともジルコニウム元素と窒素元素を含むメタルキャップ層を成膜することを要旨とする。

#### 【0023】

この構成によれば、 $ZrB_xN_y$ （ $x$ は0を含む）からなるメタルキャップ層を、 $Zr(BH_4)_4$ と、励起された窒素ガス（ $N_2$ ガス）とによる反応系で生成させることができる。したがって、メタルキャップ層が、金属層の粗密、表面積、形状などに関わらず、金属層に応じた領域にのみ導電性を発現し、隣接する金属層間の短絡を回避させる。また、メタルキャップ層が、その成膜選択性を必要としない分だけ、複雑な洗浄工程を省くことができる。そして、メタルキャップ層に対し、パーティクルの生成を回避させた反応系を構築させることができる。この結果、メタルキャップ層の信頼性と生産性を向上させることができる。

#### 【0024】

10

20

30

40

50

請求項 7 に記載の発明では、請求項 6 に記載の半導体装置の製造装置であって、前記制御手段が、前記第一供給手段と第二供給手段を駆動制御して、前記  $Zr(BH_4)_4$  と励起した前記窒素ガスとを共に前記反応室に供給し、前記半導体基板の表面に少なくともジルコニウム元素と窒素元素を含むメタルキャップ層を成膜することを要旨とする。

#### 【0025】

請求項 8 に記載の発明では、請求項 6 に記載の半導体装置の製造装置であって、前記制御手段は、前記第一供給手段と前記第二供給手段を駆動制御して、前記  $Zr(BH_4)_4$  と励起した前記窒素ガスとを交互に前記反応室に供給し、前記半導体基板の表面に  $Zr(BH_4)_4$  を吸着させた後、励起した前記窒素ガスによって、吸着させた前記  $Zr(BH_4)_4$  を少なくともジルコニウム元素と窒素元素を含むメタルキャップ層に改質させることを要旨とする。

10

#### 【0026】

この構成によれば、 $ZrB_xN_y$  ( $x$  は 0 を含む) からなるメタルキャップ層が、単原子層ずつ積み重ねられるため、メタルキャップ層が、下地の情報 (すなわち、下地が導電膜であるか否か) を確実に引き継ぐことができる。この結果、メタルキャップ層の導電性に対し、より確実に下地依存性を与えることができる。また、 $Zr(BH_4)_4$  の吸着反応と改質反応とを交互に行う分だけ、 $ZrB_xN_y$  膜の膜厚や電気的特性の均一性を向上させることができる。

#### 【発明の効果】

#### 【0027】

上記したように、本発明によれば、メタルキャップ層の信頼性と生産性を向上させた半導体装置及び半導体装置の製造方法を提供することができる。

20

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0028】

##### (第一実施形態)

以下、本発明を具体化した第一実施形態を図面に従って説明する。まず、本発明を利用して製造した半導体装置について説明する。半導体装置は、例えば、各種 RAM や各種 ROM を含むメモリ、MPU や汎用ロジックを含むロジックなどである。図 1 は、半導体装置を説明する要部断面図である。

#### 【0029】

30

##### (半導体装置 1)

図 1 において、半導体装置 1 は、半導体基板を構成するシリコン基板 2 を備えている。シリコン基板 2 は、その表面 (すなわち、図 1 に示す上面) に素子分離領域 2a と、同素子分離領域 2a に囲まれた素子領域 2b を有している。素子分離領域 2a には、例えば、STI (Shallow Trench Isolation) 構造を呈するシリコン酸化膜などの絶縁膜が埋め込まれている。素子領域 2b には、MOS トランジスタ 3 が形成されている。MOS トランジスタ 3 は、例えば、素子領域 2b に形成されたゲート絶縁膜 4 と、ゲート絶縁膜 4 の両側に形成されたソース・ドレイン領域 5 と、ゲート絶縁膜 4 に積層されたゲート電極 6 と、ゲート電極 6 の外側面を覆うサイドウォール 7 と、によって構成される。

#### 【0030】

40

シリコン基板 2 の表面には、MOS トランジスタ 3 を覆う第 1 層間絶縁膜 8 が積層されている。第 1 層間絶縁膜 8 は、例えば、リンを添加したシリコン酸化膜 (PSG) やリン及びボロンを添加したシリコン酸化膜 (BPSG) などにより構成することができる。第 1 層間絶縁膜 8 には、ソース・ドレイン領域 5 までを貫通する凹部 (以下単に、コンタクトホール 9 という。) が形成されている。コンタクトホール 9 の内側には、それぞれコンタクトプラグ 10 が形成されている。コンタクトプラグ 10 は、コンタクト層 / バリア層 / プラグ層 (例えば、チタンシリサイド / 窒化チタン / タングステン) からなる積層構造により構成することができる。

#### 【0031】

第 1 層間絶縁膜 8 の表面には、第 2 層間絶縁膜 11 が積層されている。第 2 層間絶縁膜

50

11には、例えば、シリコン酸化膜やリンを添加したシリコン酸化膜などを利用することができる。第2層間絶縁膜11には、コンタクトホール9（あるいは、コンタクトプラグ10）にまで貫通する凹部（以下単に、第1トレンチ12という。）が形成されている。第1トレンチ12の内側には、第1配線13が形成されている。第1配線13は、第1バリア層14／第1配線層15（例えば、窒化タンタルや窒化チタン／銅）からなる積層構造により構成することができる。

#### 【0032】

第2層間絶縁膜11の表面には、第2層間絶縁膜11と第1配線13（すなわち、第1バリア層14及び第1配線層15）とに共通する第1メタルキャップ層16が積層されている。第1メタルキャップ層16は、高い耐酸化性を有した窒化ジルコニウム（ $ZrN$ ）もしくは窒化ホウ化ジルコニウム（ $ZrB_xN_y$ ）を主成分とする層であり、下地の導電性に応じた導電性を発現する。第1メタルキャップ層16は、例えば、第1配線13の表面に対応する領域（図1において濃いドットで示す領域）に数～十数 $[\mu\Omega\cdot cm]$ の比抵抗値を有する。また、第1メタルキャップ層16は、第2層間絶縁膜11の表面に対応する領域（図1において薄いドットで示す領域）に無限大の比抵抗値を有する。

10

#### 【0033】

ここで、第1配線13の表面に対応する第1メタルキャップ層16の領域を、第1導電領域16aという。また、第2層間絶縁膜11の表面に対応する第1メタルキャップ層16の領域を、第1絶縁領域16bという。

#### 【0034】

第1メタルキャップ層16は、水分に対し高いバリア性を有する。第1メタルキャップ層16は、第1導電領域16aと第1バリア層14とにより第1配線層15を囲い第1配線層15の酸化を阻止する。第1メタルキャップ層16は、第2層間絶縁膜11の表面を覆い、第2層間絶縁膜11の吸湿を阻止する。第1メタルキャップ層16は、第1配線13に対する高い密着性と高いバリア性とにより、第1配線13の金属拡散や第1配線13のマイグレーションを防止する。

20

#### 【0035】

第1メタルキャップ層16は、第1導電領域16aで高い導電性を有し、かつ、第1絶縁領域16bで高い絶縁性を有する。このため、第1メタルキャップ層16は、第1配線13の粗密、表面積、形状などに関わらず、第1配線13に対応する第1導電領域16aのみで導電性を発現し、かつ、第2層間絶縁膜11に対応する第1絶縁領域16bで絶縁性を発現する。

30

#### 【0036】

これにより、第1メタルキャップ層16は、隣接する第1配線13間の短絡を確実に回避させる。また、第1メタルキャップ層16は、シリコン基板2の表面全体（すなわち、第2層間絶縁膜11の表面及び第1配線13の表面）に形成されるため、第1配線13ごとの膜厚差を抑制させることができ、膜厚のバラツキに起因した第1配線13の被覆不良を回避させる。

#### 【0037】

第1メタルキャップ層16の表面には、第3層間絶縁膜21とトレンチエッチストップパ22とが積層されている。第3層間絶縁膜21は、有機シリカガラスや多孔質のシリカガラスなどの低誘電率膜（以下単に、Low-k膜という。）により構成することができる。トレンチエッチストップパ22は、第3層間絶縁膜21に対しエッチングの選択比がとれる膜であり、例えば、シリコン窒化膜やシリコン炭化膜などにより構成することができる。これら第3層間絶縁膜21とトレンチエッチストップパ22とには、第1メタルキャップ層16の第1導電領域16aにまで貫通する共通の凹部（以下単に、ビアホール23という。）が形成されている。

40

#### 【0038】

トレンチエッチストップパ22の表面には、第4層間絶縁膜31とハードマスク32とが積層されている。第4層間絶縁膜31は、第3層間絶縁膜21と同じく、例えば、各種の

50

Low-k 膜などにより構成することができる。ハードマスク 32 は、第 4 層間絶縁膜 31 との間でエッチングの選択比がとれる膜であり、例えば、シリコン窒化膜やシリコン炭化膜などにより構成することができる。これら第 4 層間絶縁膜 31 とハードマスク 32 には、ビアホール 23 に連結する共通の凹部（以下単に、第 2 トレンチ 33 という。）が貫通形成されている。

#### 【0039】

ビアホール 23 と第 2 トレンチ 33 の内側には、第 2 配線 34 が形成されている。第 2 配線 34 は、ビアホール 23 に対応するビアコンタクト 34a と、第 2 トレンチ 33 に対応する第 2 配線部 34b を有する。第 2 配線 34 は、第 2 バリア層 35 / 第 2 配線層 36（例えば、窒化タンタルや窒化チタン／銅）からなる積層構造により構成することができる。

10

#### 【0040】

第 2 配線 34 は、第 1 メタルキャップ層 16 の第 1 導電領域 16a を介して第 1 配線 13 と接続する。第 1 メタルキャップ層 16 は、その高い耐酸化性により第 1 導電領域 16a の酸化を防ぎ、第 1 配線 13 と第 2 配線 34 との間の電氣的接続を可能にする。

#### 【0041】

ハードマスク 32 の表面には、ハードマスク 32 と第 2 配線 34（すなわち、第 2 バリア層 35 及び第 2 配線層 36）とに共通する第 2 メタルキャップ層 37 が積層されている。第 2 メタルキャップ層 37 は、第 1 メタルキャップ層 16 と同じく、 $ZrB_xN_y$ （ $x$  は 0 を含む）を主成分とする層であり、下地の導電性に応じた導電性を有する。第 2 メタルキャップ層 37 は、例えば、第 2 配線 34 の表面に対応する領域（図 1 において濃いドットで示す領域）に数〜十数  $[\mu\Omega \cdot cm]$  の比抵抗値を有する。また、第 2 メタルキャップ層 37 は、ハードマスク 32 の表面に対応する領域（図 1 において薄いドットで示す領域）に無限大の比抵抗値を有する。

20

#### 【0042】

ここで、第 2 配線 34 の表面に対応する第 2 メタルキャップ層 37 の領域を、第 2 導電領域 37a という。また、ハードマスク 32 の表面に対応する第 2 メタルキャップ層 37 の領域を、第 2 絶縁領域 37b という。

#### 【0043】

第 2 メタルキャップ層 37 は、水分に対し高いバリア性を有する。第 2 メタルキャップ層 37 は、第 2 導電領域 37a と第 2 バリア層 35 とにより第 2 配線層 36 を囲い第 2 配線層 36 の酸化を阻止する。第 2 メタルキャップ層 37 は、ハードマスク 32 の表面を覆い、第 4 層間絶縁膜 31 の吸湿を阻止して low-k 膜の誘電率を安定させる。第 2 メタルキャップ層 37 は、第 2 配線 34 に対する高い密着性と高いバリア性とにより、第 2 配線 34 からの金属拡散や第 2 配線 34 のマイグレーションを防止する。

30

#### 【0044】

第 2 メタルキャップ層 37 は、第 2 導電領域 37a で高い導電性を有し、かつ、第 2 絶縁領域 37b で高い絶縁性を有する。このため、第 2 メタルキャップ層 37 は、第 2 配線 34 の粗密、表面積、形状などに関わらず、第 2 配線 34 に対応する第 2 導電領域 37a のみで導電性を発現し、かつ、ハードマスク 32 に対応する第 2 絶縁領域 37b で絶縁性を発現する。

40

#### 【0045】

これにより、第 2 メタルキャップ層 37 は、隣接する第 2 配線 34 間の短絡を確実に回避させる。また、第 2 メタルキャップ層 37 は、シリコン基板 2 の表面全体（すなわち、ハードマスク 32 の表面及び第 2 配線 34 の表面）に形成されるため、第 2 配線 34 ごとの膜厚差を抑制させることができ、膜厚のバラツキに起因した第 2 配線 34 の被覆不良を回避させる。

#### 【0046】

（半導体装置の製造装置）

次に、上記半導体装置の製造装置としての成膜装置 40 について説明する。

50

図2において、成膜装置40は、ロードロックチャンバ40Lと、同ロードロックチャンバ40Lに連結されたコアチャンバ40Cと、同コアチャンバ40Cに連結された4つの成膜チャンバ40Dと、を有している。ロードロックチャンバ40Lと、コアチャンバ40Cと、各成膜チャンバ40Dは、それぞれ解除可能に連通して共通する真空系を形成可能にする。

#### 【0047】

ロードロックチャンバ40Lは、複数のシリコン基板2を減圧空間に収容し、シリコン基板2の成膜処理を開始するとき、複数のシリコン基板2をそれぞれ成膜装置40の内部に搬入する。ロードロックチャンバ40Lは、シリコン基板2の成膜処理を終了するとき、成膜処理後のシリコン基板2を収容して大気開放し成膜装置40の外部に搬出する。

10

#### 【0048】

コアチャンバ40Cは、シリコン基板2の成膜処理を開始するとき、成膜処理前のシリコン基板2をロードロックチャンバ40Lから搬入し各成膜チャンバ40Dに搬送する。コアチャンバ40Cは、シリコン基板2の成膜処理を終了するとき、成膜処理後のシリコン基板2を各成膜チャンバ40Dから搬入しロードロックチャンバ40Lに搬送する。

#### 【0049】

各成膜チャンバ40Dは、それぞれCVD法あるいは原子層蒸着法（ALD：Atomic Layer Deposition）を用いて $ZrB_xN_y$ 膜を成膜するチャンバである。各成膜チャンバ40Dは、それぞれシリコン基板2の成膜処理を実行するとき、シリコン基板2をコアチャンバ40Cから搬入し、シリコン基板2の表面に $ZrB_xN_y$ 膜、すなわち上記第1及び第2メタルキャップ層16、37を成膜する。

20

#### 【0050】

図3において、成膜チャンバ40Dは、その上部を開口したチャンバ本体41と、同チャンバ本体41の上部に配設されて上部開口を開閉可能にするチャンバリッド42と、を有する。成膜チャンバ40Dは、これらチャンバ本体41とチャンバリッド42とに囲まれた内部空間（以下単に、反応室Sという。）を有する。

#### 【0051】

チャンバ本体41には、シリコン基板2を載置する基板ステージ43が配設されている。基板ステージ43は、抵抗加熱ヒータを搭載したステージである。基板ステージ43は、シリコン基板2を載置するとき、シリコン基板2を所定の温度（例えば、200〔℃〕～240〔℃〕）に昇温させる。基板ステージ43の下側には、昇降機構44が連結されている。昇降機構44は、基板ステージ43を上下方向に昇降しシリコン基板2の搬入や搬出を可能にする。

30

#### 【0052】

チャンバ本体41の一側には、排気ポートPDを介し排気ポンプ45が接続されている。排気ポンプ45は、ターボ分子ポンプやドライポンプなどの各種のポンプにより構成され、反応室Sの圧力を所定の圧力（例えば、1〔Pa〕～1000〔Pa〕）にまで減圧する。

#### 【0053】

チャンバリッド42の下側には、反応室Sにガスを導入するためのシャワーヘッド46が配設されている。シャワーヘッド46は、複数の第一ガス供給孔H1と、第一ガス供給孔H1から独立する複数の第二ガス供給孔H2と、を備えている。シャワーヘッド46は、各第一ガス供給孔H1から反応室Sに向けて $Zr(BH_4)_4$ ガスを導入する。また、シャワーヘッド46は、各第二ガス供給孔H2から反応室Sに窒素ガスを導入する。

40

#### 【0054】

チャンバリッド42の上部一側には、第一ガスポートP1が設けられている。第一ガスポートP1は、チャンバリッド42の内部を通してシャワーヘッド46の各第一ガス供給孔H1と連通している。第一ガスポートP1は、チャンバリッド42の外部において供給配管及び供給バルブを介し供給タンクTに連結されている。供給タンクTは、0℃の保温下で $Zr(BH_4)_4$ を収容するタンクであって、マスフローコントローラMC1に連結

50

されている。

【0055】

マスフローコントローラMC1は、キャリアガス（例えば、アルゴン（Ar））の供給系に連結され、供給タンクTの内部に所定の流量のArを供給する。マスフローコントローラMC1は、例えば、10 [sccm] ~ 500 [sccm] の流量範囲でArの供給量を制御する。マスフローコントローラMC1がキャリアガスを供給するとき、供給タンクTは、収容するZr (BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>をバブリングさせて、Zr (BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>を含むキャリアガス（以下単に、Zr (BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>ガスという。）を第一ガスポートP1に供給する。Zr (BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>ガスは、第一ガスポートP1を通して各第一ガス供給孔H1から反応室Sに導入される。

10

【0056】

チャンバリッド42の上端部には、第二ガスポートP2が設けられている。第二ガスポートP2は、チャンバリッド42の内部を通してシャワーヘッド46の各第二ガス供給孔H2と連通している。第二ガスポートP2は、チャンバリッド42の外部において供給配管及び供給バルブを介しマスフローコントローラMC2、マスフローコントローラMC3、及びマスフローコントローラMC4と連結している。

【0057】

各マスフローコントローラMC2、MC3、MC4は、それぞれ水素（H<sub>2</sub>）ガス、アンモニア（NH<sub>3</sub>）ガス、窒素（N<sub>2</sub>）ガスの供給系に連結され、第二ガスポートP2に所定の流量のH<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>を供給する。マスフローコントローラMC2、MC3、MC4は、例えば、それぞれ10 [sccm] ~ 500 [sccm] の流量範囲でH<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>の供給量を制御する。各マスフローコントローラMC2、MC3、MC4がそれぞれH<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>を供給するとき、H<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>は、それぞれ第二ガスポートP2を通して各第二ガス供給孔H2から反応室Sに導入され、基板ステージ43に載置されたシリコン基板2の表面に到達する。

20

【0058】

チャンバリッド42の上部であって、第二ガスポートP2と第二ガス供給孔H2との間の流路には、照射管47が設けられている。照射管47は、石英管あるいはアルミナ管からなる耐熱性の円筒管であって、第二ガスポートP2に供給されたガスを各第二ガス供給孔H2に向けて導出する。

30

【0059】

照射管47の外側であって、照射管47の長手方向の途中には、マイクロ波電源FGに駆動されるマイクロ波源48と、マイクロ波源48に連結されて照射管47に向かって延びる導波管49と、が配設されている。

【0060】

マイクロ波源48は、例えば2.45 GHzのマイクロ波を発生するマイクロ波発振器（すなわち、マグネトロン）であって、マイクロ波電源FGの駆動電力を受けて所定の出力範囲（例えば、0.1 ~ 3.0 [kW]）のマイクロ波を間欠的に出力させる。導波管49は、マイクロ波源48が発振するマイクロ波を導波管49の内部に伝播させて照射管47の内部に導入する。導波管49は、マイクロ波源48がマイクロ波を発振するとき、照射管47を通過するガスにマイクロ波を照射して励起させ、活性化させる（すなわち、プラズマ化させる）。

40

【0061】

第二ガスポートP2から照射管47に導入されるガスは、各第二ガス供給孔H2から反応室Sに導入され、マイクロ波源48がマイクロ波を発振するときに、励起した状態で導入される。反応室Sに滞在するZr (BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>は、励起されたN<sub>2</sub>ガスと反応してシリコン基板2の表面にZrB<sub>x</sub>N<sub>y</sub>膜を形成する。

【0062】

次に、上記成膜装置40の電気的構成について説明する。

図4において、制御部51は、成膜装置40に各種の処理動作、例えばシリコン基板2

50

の搬送処理動作やシリコン基板 2 の成膜処理動作などを実行させるものである。制御部 51 は、各種の演算処理を実行する CPU と、各種のデータや各種の制御プログラムを格納する記憶部 51 A と、各種の処理工程ごとにプロセス時間を計時するタイマ 51 B と、を有する。制御部 51 は、例えば、記憶部 51 A が格納する成膜処理プログラムを読み出し、タイマ 51 B が計時するプロセス時間と、読み出した成膜処理プログラムと、に従って成膜処理動作を実行させる。

#### 【0063】

制御部 51 には、入出力部 52 が接続されている。入出力部 52 は、起動スイッチや停止スイッチなどの各種操作スイッチと、液晶ディスプレイなどの各種表示装置とを有する。入出力部 52 は、各処理動作に利用するデータを制御部 51 に入力し、成膜装置 40 の処理状況に関するデータを出力する。入出力部 52 は、例えば、成膜時の各種のパラメータ（プロセス時間、ガス流量、マイクロ波電源 FG の出力値など）に関するデータ（以下単に、成膜条件データ I d という。）を制御部 51 に入力する。制御部 51 は、入出力部 52 から入力される成膜条件データ I d を受信し、成膜条件データ I d に対応する各種の駆動制御信号を生成し、成膜条件データ I d に対応する成膜条件の下で成膜処理動作を実行させる。

#### 【0064】

制御部 51 には、排気系を駆動制御するための排気系駆動回路 53 が接続されている。制御部 51 は、排気系駆動回路 53 に対応する駆動制御信号を排気系駆動回路 53 に出力する。排気系駆動回路 53 は、制御部 51 からの駆動制御信号に応答して、チャンバ内（例えば、反応室 S）を所定の圧力に減圧させるための排気系（例えば、排気ポンプ 45）を駆動させる。

#### 【0065】

制御部 51 には、搬送系駆動回路 54 が接続されている。制御部 51 は、搬送系駆動回路 54 に対応する駆動制御信号を搬送系駆動回路 54 に出力する。搬送系駆動回路 54 は、制御部 51 からの駆動制御信号に応答して、シリコン基板 2 を搬送させるための搬送系（例えば、昇降機構 44）を駆動させる。また、搬送系駆動回路 54 は、制御部 51 からの駆動制御信号に応答して、シリコン基板 2 を昇温させるための基板ステージ 43 のヒータを駆動させる。

#### 【0066】

制御部 51 には、マスフローコントローラ駆動回路 55 が接続されている。制御部 51 は、マスフローコントローラ駆動回路 55 に対応する駆動制御信号をマスフローコントローラ駆動回路 55 に出力する。マスフローコントローラ駆動回路 55 は、制御部 51 からの駆動制御信号に応答して、各ガスを供給させるための各マスフローコントローラ MC1 ~ MC4 をそれぞれ駆動させる。

#### 【0067】

制御部 51 には、マイクロ波電源駆動回路 56 が接続されている。制御部 51 は、マイクロ波電源駆動回路 56 に対応する駆動制御信号をマイクロ波電源駆動回路 56 に出力する。マイクロ波電源駆動回路 56 は、制御部 51 からの駆動制御信号に応答して、マイクロ波を発振させるためのマイクロ波電源 FG を駆動させる。

#### 【0068】

（半導体装置の製造方法）

次に、上記成膜装置 40 を用いた半導体装置 1 の製造方法について説明する。

まず、図 1 に示すように、シリコン基板 2 の表面に、素子分離領域 2 a と、素子領域 2 b と、を区画形成する。例えば、公知の STI プロセスを用いて、素子分離領域 2 a にシリコン酸化膜を埋め込む。また、公知の MOS プロセスを用いて、ゲート絶縁膜 4、ソース・ドレイン領域 5、ゲート電極 6、サイドウォール 7などを形成し、素子領域 2 b に MOS トランジスタ 3 を形成する。

#### 【0069】

MOS トランジスタ 3 を形成すると、シリコン基板 2 の表面に第 1 層間絶縁膜 8 を積層

10

20

30

40

50

し、コンタクトプラグ10を形成する。例えば、CVD技術を用いて、シリコン基板2の表面にMOSトランジスタ3を覆うシリコン酸化膜を積層して第1層間絶縁膜8を形成し、フォトリソグラフィ技術とエッチング技術を用いて、第1層間絶縁膜8にコンタクトホール9を形成する。次いで、スパッタリング技術又はCVD技術を用いて、コンタクトホール9にチタンシリサイド／窒化チタン／タングステンを埋め込み、CMP（Chemical Mechanical Polishing）技術あるいはエッチバック技術を用いて平坦化し、コンタクトプラグ10を形成する。

#### 【0070】

コンタクトプラグ10を形成すると、第1層間絶縁膜8の表面に第2層間絶縁膜11を積層し、第2層間絶縁膜11に第1トレンチ12を形成する。すなわち、絶縁層工程を実行し、続いて凹部工程を実行する。例えば、絶縁層工程は、CVD技術を用いて、第1層間絶縁膜8の表面にシリコン酸化膜を積層して第2層間絶縁膜11を形成し、凹部工程は、フォトリソグラフィ技術とエッチング技術を用いて、第1トレンチ12を形成する。

#### 【0071】

第1トレンチ12を形成すると、第1トレンチ12内を含む第2層間絶縁膜11の表面に第1配線13を積層し、第2層間絶縁膜11の表面と第1配線13の表面を平坦化させる。すなわち、金属層工程を実行し、続いて平坦化工程を実行する。例えば、金属層工程は、スパッタリング技術を用いて、第1トレンチ12の内側面を含むシリコン基板2の全体に窒化チタンを積層して第1バリア層14を形成する。次いで、無電解メッキ技術あるいはCVD技術を用いて、第1バリア層14の表面に銅のメッキシード層を形成し、電解メッキ技術を用いて、第1トレンチ12の内側を含むシリコン基板2の全体に銅を析出させて第1配線層15を形成する。平坦化工程は、CMP技術を用いて、第1バリア層14及び第1配線層15を研磨し、第1バリア層14及び第1配線層15の表面を第2層間絶縁膜11の表面と略面一にして第1配線13を形成する。

#### 【0072】

第1配線13を形成すると、第2層間絶縁膜11と第1配線13を表面に有したシリコン基板2を成膜装置40のロードロックチャンバ40Lにセットし、メタルキャップ層工程を実行する。

#### 【0073】

すなわち、成膜装置40の制御部51は、入出力部52から成膜条件データIdを受信し、排気系駆動回路53を介して排気ポンプ45を駆動し、シリコン基板2を収容するための反応室Sを予め所定の到達圧力（例えば、1[Pa]）にまで減圧させる。制御部51は、反応室Sを減圧させると、搬送系駆動回路54を介して搬送系を駆動しロードロックチャンバ40Lのシリコン基板2を成膜チャンバ40Dまで搬送させる。

#### 【0074】

制御部51は、搬送系駆動回路54を介して昇降機構44を駆動し基板ステージ43にシリコン基板2を載置させ、タイマ51Bを用いたプロセス時間の計時動作を開始し、同シリコン基板2を所定の温度（例えば、240[℃]）にまで昇温させる。この際、図5に示すように、制御部51は、マスフローコントローラ駆動回路55を介してマスフローコントローラMC2を駆動させ、反応室Sに所定の流量のH<sub>2</sub>ガスを供給させる。また、制御部51は、排気系駆動回路53を介して排気系を駆動させ、反応室Sの圧力を所定の圧力値に維持させる。これによって、シリコン基板2の昇温を促進させることができ、また、シリコン基板2の温度が250[℃]以上であれば、銅膜（第1配線13）の表面を還元させる。また、マイクロ波で励起した水素（H<sub>2</sub>）を用いる場合、シリコン基板2の温度が130[℃]以上であれば、銅膜表面の還元効果を得ることができる。

#### 【0075】

制御部51は、タイマ51Bが計時するプロセス時間が所定の時間になると、排気系駆動回路53、マスフローコントローラ駆動回路55及びマイクロ波電源駆動回路56を介して、成膜条件データIdに応じた各処理工程を実行させる。

#### 【0076】

すなわち、制御部 51 は、マスフローコントローラ駆動回路 55 を介してマスフローコントローラ MC 2 に  $H_2$  ガスの供給を停止させる。次いで、制御部 51 は、排気系駆動回路 53 を介して排気系を駆動させ、成膜条件下における反応室 S の圧力が所定の圧力値になるように、予め排気系の排気能力を設定させる。

#### 【0077】

制御部 51 は、排気系をセットさせると、マスフローコントローラ駆動回路 55 を介してマスフローコントローラ MC 4 を駆動させ、反応室 S に所定の流量の  $N_2$  ガスを供給させる。また、制御部 51 は、マイクロ波電源駆動回路 56 を介してマイクロ波電源 FG を駆動させ、反応室 S に励起された  $N_2$  ガスを供給させる。

#### 【0078】

制御部 51 は、励起された  $N_2$  ガスの供給を開始させると、マスフローコントローラ駆動回路 55 を介してマスフローコントローラ MC 1 を駆動させ、反応室 S に所定の流量の  $Zr(BH_4)_4$  ガスを供給させる。これによって、制御部 51 は、 $Zr(BH_4)_4$  と励起された  $N_2$  ガスとの気相反応を開始させ、シリコン基板 2 の表面全体に  $ZrB_xN_y$  膜を主成分とする第 1 メタルキャップ層 16 を堆積させる。

#### 【0079】

堆積される  $ZrB_xN_y$  膜は、第 1 配線 13 の粗密、表面積、形状などに関わらず、第 1 配線 13 上の領域にのみ導電性を発現し、隣接する配線間の短絡を回避させる。また、 $ZrB_xN_y$  膜は、高い耐酸化性と高いバリア性を有するため、製造過程における  $ZrB_xN_y$  膜自身の酸化、第 1 配線 13 の酸化、第 2 層間絶縁膜 11 の吸湿などを阻止する。また、 $ZrB_xN_y$  膜は、第 1 配線 13 との間に高い密着性を有するため、第 1 メタルキャップ層 16 の膜剥がれといった機械的損傷を回避させる。しかも、この  $ZrB_xN_y$  膜は、上記成膜チャンバ 40D によりシリコン基板 2 の全体に成膜される。そのため、第 1 配線 13 ごとにメタルキャップ層を形成させる場合に比べ、この  $ZrB_xN_y$  膜は、第 1 配線 13 間の膜厚差を抑制し、膜厚のバラツキに起因した第 1 配線 13 の被覆不良を回避させる。

#### 【0080】

そして、 $ZrB_xN_y$  膜の原料ガスとして、 $Zr(BH_4)_4$  と、励起された窒素ガス ( $N_2$  ガス) とを用いることにより安定した反応系を与えることができ、反応室 S の内部、供給配管、排気配管など、反応系の各所にわたりパーティクルの生成を抑制させることができる。しかも、 $N_2$  ガス雰囲気下における  $Zr(BH_4)_4$  の熱分解反応に比べ、励起させた  $N_2$  ガスを用いる分だけ、より多くの窒素元素を  $ZrB_xN_y$  膜の膜中に含有させることができる。また、水素元素を含まない窒素系ガス ( $N_2$  ガス) を用いる分だけ、励起された  $N_2$  ガスの寿命を長くさせ、 $Zr-N$  結合の生成を促進させることができる。この結果、 $ZrB_xN_y$  膜の抵抗率の下地選択性を、より確実に発現させることができる。

#### 【0081】

制御部 51 は、タイマ 51B が計時するプロセス時間が所定の時間になると、マスフローコントローラ駆動回路 55 を介してマスフローコントローラ MC 1 に  $Zr(BH_4)_4$  ガスの供給を停止させる。次いで、制御部 51 は、マイクロ波電源駆動回路 56 及びマスフローコントローラ駆動回路 55 を介し、マイクロ波の発振を停止させ、 $N_2$  ガスの供給を停止させる。そして、制御部 51 は、搬送系駆動回路 54 を介して搬送系を駆動し、第 1 メタルキャップ層 16 を有したシリコン基板 2 をロードロックチャンバ 40L まで搬送し、成膜装置 40 から搬出させる。

#### 【0082】

第 1 メタルキャップ層 16 を形成すると、第 1 メタルキャップ層 16 の表面に第 3 層間絶縁膜 21、トレンチエッチストップパ 22、第 4 層間絶縁膜 31、ハードマスク 32 を順に積層する。すなわち、絶縁層工程を実行する。

#### 【0083】

例えば、絶縁層工程は、CVD 技術又はスピンコート技術を用いて、第 1 メタルキャップ層 16 の表面に有機シリカガラスを積層して第 3 層間絶縁膜 21 を形成し、CVD 技術

10

20

30

40

50

を用いて、第3層間絶縁膜21の表面にシリコン炭化膜を積層してトレンチエッチストップパ22を形成する。また、CVD技術あるいはスピンコート技術を用いて、トレンチエッチストップパ22の表面に有機シリカガラスを積層して第4層間絶縁膜31を形成し、CVD技術を用いて、第4層間絶縁膜31の表面にシリコン炭化膜を積層してハードマスク32を形成する。

#### 【0084】

ハードマスク32を形成すると、第3層間絶縁膜21、トレンチエッチストップパ22、第4層間絶縁膜31、及びハードマスク32に、ビアホール23及び第2トレンチ33を形成する。すなわち、凹部工程を実行する。例えば、凹部工程は、ビアホール23を先行して形成するビアファースト法を利用し、ビアホール23及び第2トレンチ33を形成する。

10

#### 【0085】

ビアホール23と第2トレンチ33を形成すると、ビアホール23内及び第2トレンチ33内を含む第4層間絶縁膜31の表面に第2配線34を積層し、第4層間絶縁膜31の表面と第2配線34の表面を平坦化させる。すなわち、金属層工程を実行し、続いて平坦化工程を実行する。例えば、金属層工程は、スパッタリング技術を用いて、ビアホール23と第2トレンチ33の内側面を含むシリコン基板2の全体に窒化チタンを積層して第2バリア層35を形成する。次いで、無電解メッキ技術あるいはCVD技術を用いて、第2バリア層35の表面に銅のメッキシード層を形成し、電解メッキ技術を用いて、ビアホール23及び第2トレンチ33の内側を含むシリコン基板2の全体に銅を析出させて第2配線層36を形成する。平坦化工程は、CMP技術を用いて、第2バリア層35及び第2配線層36を研磨し、第2バリア層35及び第2配線層36の表面をハードマスク32の表面と略面一にして第2配線34を形成する。

20

#### 【0086】

第2配線34を形成すると、シリコン基板2を上記成膜装置40に搬送し、ハードマスク32及び第2配線34の表面に第2メタルキャップ層37を形成する。すなわち、上記第1メタルキャップ層16と同じく、シリコン基板2の表面全体（ハードマスク32の表面と第2配線34の表面）に、共通する $ZrB_xN_y$ 膜を積層し第2メタルキャップ層37を形成する（メタルキャップ層工程を実行する）。

#### 【0087】

30

第2メタルキャップ層37は、第1メタルキャップ層16と同じく、高い耐酸化性と高いバリア性を有するため、製造過程における $ZrB_xN_y$ 膜自身の酸化、第2配線34の酸化、第4層間絶縁膜31の吸湿などを阻止する。また、 $ZrB_xN_y$ 膜は、第2配線34との間に高い密着性を有するため、第2メタルキャップ層37の膜剥がれといった機械的損傷を回避させる。しかも、この $ZrB_xN_y$ 膜は、上記成膜チャンバ40Dによりシリコン基板2の全体に成膜される。そのため、第2配線34ごとにメタルキャップ層を形成させる場合に比べ、この $ZrB_xN_y$ 膜は、第2配線34間の膜厚差を抑制し、膜厚のバラツキに起因した第2配線34の被覆不良を回避させる。

#### 【0088】

40

そして、第2メタルキャップ層37の原料ガスとして、 $Zr(BH_4)_4$ と、励起された窒素ガス（ $N_2$ ガス）とを用いることにより安定した反応系を与えることができ、反応室Sの内部、供給配管、排気配管など、反応系の各所にわたりパーティクルの生成を抑制させることができる。しかも、 $N_2$ ガス雰囲気下における $Zr(BH_4)_4$ の熱分解反応に比べ、励起させた $N_2$ ガスを用いる分だけ、より多くの窒素元素を $ZrB_xN_y$ 膜の膜中に含有させることができる。また、水素元素を含まない窒素系ガス（ $N_2$ ガス）を用いる分だけ、励起された $N_2$ ガスの寿命を長くさせ、 $Zr-N$ 結合の生成を促進させることができる。この結果、 $ZrB_xN_y$ 膜の抵抗率の下地選択性を、より確実に発現させることができる。

#### 【0089】

（実施例）

50

次に、実施例を挙げて本発明の効果を説明する。表 1～表 4 は、それぞれ上記成膜装置 40 を用いて形成した各種の条件における  $ZrB_xN_y$  膜の導電性を示す。また、図 6～図 9 は、それぞれ表 1～表 4 における実施例及び比較例の元素濃度を示す。なお、実施例の膜厚データは、それぞれシリコン基板の中心付近を碧開し、走査電子顕微鏡 (SEM) を利用して計測した値である。

#### 【0090】

表 1 においては、銅膜を表面に有したシリコン基板を用い、 $Zr(BH_4)_4$  ガスが 100 [sccm]、 $N_2$  ガスが 100 [sccm]、成膜時間が 2 [min]、成膜温度が 240 [°C]、成膜時圧力が 700 [Pa]、マイクロ波出力が 500 [W] となる条件の下で成膜を実行し、実施例 1 の  $ZrB_xN_y$  膜を得た。また、シリコン酸化膜を表面に有したシリコン基板を用い、実施例 1 と同じ条件の下で成膜を実行し、実施例 2 の  $ZrB_xN_y$  膜を得た。この際、 $ZrB_xN_y$  膜の膜中と膜上のパーティクル数を計測し、パーティクルの増加分が数個レベルであることを確認した。また、反応室 S の内壁、供給配管の内部、排気配管の内部を目視確認し、パウダー状の副生成物が生成されていないことを確認した。

10

#### 【0091】

また、表 1 においては、実施例 2 の  $N_2$  ガスを  $NH_3$  ガスに変更し、その他の条件を同じくして比較例 1 の  $ZrB_xN_y$  膜を得た。また、実施例 2 の  $N_2$  ガスを  $N_2$  ガスと  $H_2$  ガスの混合ガスに変更し、その他の条件を同じくして比較例 2 の  $ZrB_xN_y$  膜を得た。この際、 $ZrB_xN_y$  膜の膜中と膜上のパーティクル数を計測し、パーティクルの増加分が数個レベルであることを確認した。また、反応室 S の内壁、供給配管の内部、排気配管の内部を目視確認し、パウダー状の副生成物が生成されていないことを確認した。

20

#### 【0092】

そして、実施例 1、実施例 2、比較例 1、比較例 2 の  $ZrB_xN_y$  膜に対し、それぞれ膜厚とシート抵抗値を計測した。また、実施例 2、比較例 1、比較例 2 の  $ZrB_xN_y$  膜に対し、オージェ電子分光分析法 (AES: Auger Electron Spectroscopy) を用いて膜中の元素濃度を計測した。膜厚とシート抵抗値の結果を表 1 に示し、実施例 2、比較例 1、比較例 2 の元素濃度の測定結果を、それぞれ図 6、図 7、図 8 に示す。なお、図 6～図 9 において、横軸は、サンプル ( $ZrB_xN_y$  膜/シリコン酸化膜) のスパッタ時間、すなわち  $ZrB_xN_y$  膜の膜厚を示し、縦軸は、対象元素の濃度、すなわちホウ素 (B)、炭素 (C)、窒素 (N)、酸素 (O)、シリコン (Si)、ジルコニウム (Zr) の元素濃度を示す。

30

#### 【0093】

【表 1】

|                                              | 実施例 1 | 実施例 2            | 比較例 1              | 比較例 2              |
|----------------------------------------------|-------|------------------|--------------------|--------------------|
| Zr(BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ガス流量[sccm] | 100   | 100              | 100                | 100                |
| N <sub>2</sub> ガス流量[sccm]                    | 100   | 100              | 0                  | 50                 |
| NH <sub>3</sub> ガス流量[sccm]                   | 0     | 0                | 100                | 0                  |
| H <sub>2</sub> ガス流量[sccm]                    | 0     | 0                | 0                  | 50                 |
| 成膜時間[min]                                    | 2     | 2                | 2                  | 2                  |
| 成膜温度[°C]                                     | 240   | 240              | 240                | 240                |
| 成膜圧力[Pa]                                     | 700   | 700              | 700                | 700                |
| マイクロ波出力[W]                                   | 500   | 500              | 500                | 500                |
| 下地膜                                          | Cu    | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub>   | SiO <sub>2</sub>   |
| 膜厚[nm]                                       | 29    | 15               | 50                 | 33                 |
| シート抵抗値[Ω/□]                                  | 6.05  | ∞                | $2.28 \times 10^2$ | $1.85 \times 10^2$ |
| 比抵抗値[μΩcm]                                   | 18    | ∞                | 1140               | 611                |

表 1 において、“∞”は、対応する ZrB<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 膜のシート抵抗値が計測した 49 点の全てにおいて検出限界を超えた値 ( $5 \times 10^6$  [Ω/□] 以上)であることを示す。

## 【0094】

表 1 において、実施例 1 の ZrB<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 膜は、そのシート抵抗値が約 6 [Ω/□] を示し、銅膜（導電膜）に積層された状態で、高い導電性を示すことが分かる。実施例 2 の ZrB<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 膜は、そのシート抵抗値が“∞”を示し、シリコン酸化膜（絶縁膜）に積層された状態で、高い絶縁性を示すことが分かる。すなわち、実施例 1 及び実施例 2 の成膜条件によって得られる ZrB<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 膜は、その抵抗率に対して大きな下地選択性を有することが分かる。

## 【0095】

一方、比較例 1 と比較例 2 は、シリコン酸化膜上に成膜されているにも関わらず、それぞれ実施例 2 よりも低いシート抵抗値を示し、シリコン酸化膜（絶縁膜）に積層された状態で完全な絶縁性を発現していないことが分かる。

## 【0096】

図 6 において、実施例 2 は、その ZrB<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 膜にホウ素元素（B）の濃度よりも高い濃度の窒素元素（N）を含み、そのバルク中に 40%を超える窒素元素を含んでいることが分かる。一方、図 7 と図 8 において、比較例 1 と比較例 2 は、それぞれホウ素元素（B）の濃度よりも明らかに低い濃度の窒素元素（N）を含み、その濃度が 20%にも満たないことが分かる。

## 【0097】

これらの結果、比較例 1 の NH<sub>3</sub> ガスや比較例 2 の H<sub>2</sub> ガス、すなわち、プロセスガス中の水素元素は、ZrB<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 膜に取り込まれる窒素元素の濃度を低下させ、ZrB<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 膜に対し、その絶縁性の発現を阻害させる要因となる。そのため、水素元素を含まない窒素添加ガス、すなわち、励起された N<sub>2</sub> ガスと Zr(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> の気相反応系は、ZrB<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 膜の抵抗率の下地選択性を、より確実なものにさせることができる。また、Zr(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> と励起された窒素ガス（N<sub>2</sub> ガス）の気相反応系は、そのパーティクルの増加要因が認められないため、ZrB<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 膜の反応系として十分に安定した系を提供させることができる。

## 【0098】

表 2 においては、実施例 2 の成膜時間を延長し、その他の条件を同じくして比較例 3 と比較例 4 の  $ZrB_xN_y$  膜を得た。また、表 3 においては、実施例 2 の成膜温度を変更し、その他の条件を同じくして比較例 5 と比較例 6 と比較例 7 の  $ZrB_xN_y$  膜を得た。また、表 4 においては、実施例 2 の成膜圧力、マイクロ波出力を変更し、その他の条件を同じくして比較例 8 と比較例 9 と比較例 10 の  $ZrB_xN_y$  膜を得た。この際、各  $ZrB_xN_y$  膜の膜中と膜上のパーティクル数を計測し、パーティクルの増加分が数個レベルであることを確認した。また、反応室 S の内壁、供給配管の内部、排気配管の内部を目視確認し、パウダー状の副生成物が生成されていないことを確認した。

# 【0099】

そして、比較例 3～10 の  $ZrB_xN_y$  膜に対し、それぞれ膜厚とシート抵抗値を計測し、また、比較例 7 の  $ZrB_xN_y$  膜に対し、AES を用いて膜中の元素濃度を計測した。比較例 3～10 の膜厚とシート抵抗値の結果をそれぞれ表 2～表 4 に示し、比較例 7 の元素濃度の測定結果を図 9 に示す。

# 【0100】

## 【表 2】

|                                              | 実施例 2            | 比較例 3            | 比較例 4            |
|----------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Zr(BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ガス流量[sccm] | 100              | 100              | 100              |
| N <sub>2</sub> ガス流量[sccm]                    | 100              | 100              | 100              |
| NH <sub>3</sub> ガス流量[sccm]                   | 0                | 0                | 0                |
| H <sub>2</sub> ガス流量[sccm]                    | 0                | 0                | 0                |
| 成膜時間[min]                                    | 2                | 4                | 8                |
| 成膜温度[°C]                                     | 240              | 240              | 240              |
| 成膜圧力[Pa]                                     | 700              | 700              | 700              |
| マイクロ波出力[W]                                   | 500              | 500              | 500              |
| 下地膜                                          | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> |
| 膜厚[nm]                                       | 15               | 30               | 45               |
| シート抵抗値[Ω/□]                                  | ∞                | ∞                | ∞                |
| 比抵抗値[μΩcm]                                   | ∞                | ∞                | ∞                |

# 【0101】

【表 3】

|                                              | 実施例 2            | 比較例 5            | 比較例 6            | 比較例 7              |
|----------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|
| Zr(BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ガス流量[sccm] | 100              | 100              | 100              | 100                |
| N <sub>2</sub> ガス流量[sccm]                    | 100              | 100              | 100              | 100                |
| NH <sub>3</sub> ガス流量[sccm]                   | 0                | 0                | 0                | 0                  |
| H <sub>2</sub> ガス流量[sccm]                    | 0                | 0                | 0                | 0                  |
| 成膜時間[min]                                    | 2                | 2                | 2                | 2                  |
| 成膜温度[°C]                                     | 240              | 230              | 210              | 260                |
| 成膜圧力[Pa]                                     | 700              | 700              | 700              | 700                |
| マイクロ波出力[W]                                   | 500              | 500              | 500              | 500                |
| 下地膜                                          | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub>   |
| 膜厚[nm]                                       | 15               | 23               | 9                | 58                 |
| シート抵抗値[Ω/□]                                  | ∞                | ∞                | ∞                | $4.21 \times 10^2$ |
| 比抵抗値[μΩcm]                                   | ∞                | ∞                | ∞                | 2442               |

【0102】

【表 4】

|                                              | 実施例 2            | 比較例 8            | 比較例 9            | 比較例 10             |
|----------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|
| Zr(BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ガス流量[sccm] | 100              | 100              | 100              | 100                |
| N <sub>2</sub> ガス流量[sccm]                    | 100              | 100              | 100              | 100                |
| NH <sub>3</sub> ガス流量[sccm]                   | 0                | 0                | 0                | 0                  |
| H <sub>2</sub> ガス流量[sccm]                    | 0                | 0                | 0                | 0                  |
| 成膜時間[min]                                    | 8                | 8                | 8                | 2                  |
| 成膜温度[°C]                                     | 240              | 240              | 240              | 240                |
| 成膜圧力[Pa]                                     | 700              | 30               | 700              | 700                |
| マイクロ波出力[W]                                   | 500              | 500              | 700              | 0                  |
| 下地膜                                          | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub>   |
| 膜厚[nm]                                       | 45               | 7                | 27               | 49                 |
| シート抵抗値[Ω/□]                                  | ∞                | ∞                | ∞                | $1.69 \times 10^2$ |
| 比抵抗値[μΩcm]                                   | ∞                | ∞                | ∞                | 828                |

表 2 において、比較例 3 と比較例 4 は、実施例 2 と同じく、ZrB<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 膜のシート抵抗値が“∞”を示し、シリコン酸化膜（絶縁膜）に積層された状態で、高い絶縁性を示すことが分かる。したがって、Zr(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> と励起された窒素ガス（N<sub>2</sub> ガス）の反応系は、その成膜時間に大きく依存することなく、ZrB<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 膜の抵抗率の下地選択性を発現させることができ、その成膜条件の範囲を拡張させることができる。

【0103】

表 3 において、比較例 5 と比較例 6 は、実施例 2 と同じく、ZrB<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 膜のシート抵

抗値が“ $\infty$ ”を示し、シリコン酸化膜（絶縁膜）に積層された状態で、高い絶縁性を示すことが分かる。一方、比較例 7 は、シリコン酸化膜上に成膜されているにも関わらず、実施例 2 よりも低いシート抵抗値を示し、シリコン酸化膜（絶縁膜）に積層された状態で完全な絶縁性を発現していないことが分かる。

#### 【0104】

また、図 9 において、比較例 7 は、それぞれホウ素元素（B）の濃度よりも低い濃度の窒素元素（N）を含み、その濃度が 30% に満たないことが分かる。すなわち、過剰に昇温させた条件下の成膜は、 $ZrB_xN_y$  膜が取り込む窒素元素の濃度を低下させ、 $ZrB_xN_y$  膜の絶縁性の発現を阻害させる要因となる。

#### 【0105】

したがって、 $ZrB_xN_y$  膜が十分な量の窒素元素を取り込む温度であって、かつ、 $ZrB_xN_y$  膜に含まれる各種の結合が熱エネルギーによって安定化される温度、すなわち、260℃未満の温度範囲、好ましくは 180℃～250℃の温度条件は、 $ZrB_xN_y$  膜の抵抗率の下地選択性を、より確実なものとし、かつ、 $ZrB_xN_y$  膜の熱的安定性を確保させることができる。

#### 【0106】

表 4 において、比較例 8 は、実施例 2 と同じく、 $ZrB_xN_y$  膜のシート抵抗値が“ $\infty$ ”を示し、シリコン酸化膜（絶縁膜）に積層された状態で、高い絶縁性を示すことが分かる。すなわち、実施例 1 及び実施例 2 の成膜条件によって得られる  $ZrB_xN_y$  膜は、その成膜圧力が低くなる場合であっても、抵抗率の下地選択性を発現させる。

#### 【0107】

したがって、 $Zr(BH_4)_4$  と励起された窒素ガス（ $N_2$  ガス）の反応系は、下地選択性を有した  $ZrB_xN_y$  膜を形成する上で、広い圧力範囲を確保させることができ、その成膜条件の範囲を拡張させることができる。

#### 【0108】

表 4 において、比較例 9 は、実施例 2 と同じく、 $ZrB_xN_y$  膜のシート抵抗値が“ $\infty$ ”を示し、シリコン酸化膜（絶縁膜）に積層された状態で、高い絶縁性を示すことが分かる。一方、比較例 10 は、シリコン酸化膜上に成膜されているにも関わらず、実施例 2 よりも低いシート抵抗値を示し、シリコン酸化膜（絶縁膜）に積層された状態で完全な絶縁性を発現していないことが分かる。

#### 【0109】

したがって、励起された窒素ガス（ $N_2$  ガス）を用いることにより、 $ZrB_xN_y$  膜に取り込まれる窒素元素の濃度を増加させ、 $ZrB_xN_y$  膜に対し、その絶縁性の発現を誘起させることができる。

#### 【0110】

上記実施形態によれば、以下の効果を奏する。

(1) 上記実施形態では、第 2 層間絶縁膜 11 と第 1 配線 13、あるいは、第 2 配線層 36 とハードマスク 32 をシリコン基板 2 の表面に形成し、そのシリコン基板 2 を反応室 S に搬送させ、その反応室 S に、マイクロ波によって励起された  $N_2$  ガスを導入する。そして、供給タンク T に収容される  $Zr(BH_4)_4$  を Ar ガスによってバブリングし、 $Zr(BH_4)_4$  を含む Ar ガスを  $Zr(BH_4)_4$  ガスとして反応室 S に導入する。

#### 【0111】

したがって、 $ZrB_xN_y$ （x は 0 を含む）からなる第 1 及び第 2 メタルキャップ層 16、37 を、 $Zr(BH_4)_4$  と、励起された窒素ガス（ $N_2$  ガス）とによる反応系によって生成させることができる。この結果、第 1 及び第 2 メタルキャップ層 16、37 が、下地の金属層の粗密、表面積、形状などに関わらず、金属層に応じた領域にのみ導電性を発現し、隣接する金属層間の短絡を回避させる。また、第 1 及び第 2 メタルキャップ層 16、37 が、その成膜選択性を必要としない分だけ、複雑な洗浄工程を省くことができる。そして、第 1 及び第 2 メタルキャップ層 16、37 に対し、パーティクルの生成を回避させた反応系を構築させることができる。よって、第 1 及び第 2 メタルキャップ層 16、

10

20

30

40

50

37の信頼性と生産性を向上させることができる。

【0112】

(2) 上記実施形態では、反応室Sの外側で $N_2$ ガスにマイクロ波を照射し、励起された $N_2$ ガスを反応室Sの内部に導入する。したがって、反応室Sにおいて $N_2$ ガスを励起させる場合に比べ、励起された $N_2$ ガスを、反応に要する量だけ供給させることができる。この結果、 $Zr(BH_4)_4$ と励起された $N_2$ ガスとによる反応系を、より安定させることができる。しかも、 $N_2$ ガスの励起に際し、シリコン基板2の損傷を回避させることができる。

【0113】

(3) 上記実施形態では、 $ZrB_xN_y$ を成膜するときに、シリコン基板2を $210^\circ C \sim 240^\circ C$ に加熱する。したがって、第1及び第2メタルキャップ層16, 37の導電性に対し、より確実に下地依存性を発現させることができ、かつ、熱的に安定した $ZrB_xN_y$ 膜を形成させることができる。

【0114】

(第二実施形態)

以下、本発明を具体化した第二実施形態を図10～図12に従って説明する。第二実施形態は、第一実施形態における $ZrB_xN_y$ 膜の成膜条件をCVD法からALD法に変更したものである。そのため、以下では、 $ZrB_xN_y$ 膜の成膜条件について説明する。

【0115】

成膜装置40の制御部51は、第一実施形態と同じく、入出力部52から成膜条件データIdを受信する。制御部51は、排気系駆動回路53を介して排気ポンプ45を駆動し反応室Sを所定の到達圧力(例えば、 $1[Pa]$ )まで減圧させる。制御部51は、反応室Sを減圧させると、搬送系駆動回路54を介して搬送系を駆動しロードロックチャンバ40Lのシリコン基板2を成膜チャンバ40Dまで搬送させる。

【0116】

制御部51は、シリコン基板2を所定の温度に昇温させると、排気系駆動回路53、マスフローコントローラ駆動回路55及びマイクロ波電源駆動回路56を介して、成膜条件データIdに応じた各処理工程を実行させる。

【0117】

すなわち、図10において、制御部51は、成膜プロセスを開始させると、マスフローコントローラ駆動回路55を介してマスフローコントローラMC1を駆動し、反応室Sに所定の流量の $Zr(BH_4)_4$ ガスを導入させ、吸着工程を開始させる。例えば、制御部51は、マスフローコントローラMC1に $100[sccm]$ のArを供給させ、 $Zr(BH_4)_4$ を含むArガス、すなわち $Zr(BH_4)_4$ ガスを反応室S導入させる。

【0118】

ここで、反応室Sに $Zr(BH_4)_4$ ガスを導入している期間を、吸着期間Taという。吸着期間Taは、予め試験等に基づいて設定され、 $Zr(BH_4)_4$ (吸着分子MA)がシリコン基板2の表面の全体にわたり一分子層を形成させる期間(例えば、1秒～5秒)に設定されている。

【0119】

図11において、反応室Sに導入される $Zr(BH_4)_4$ (吸着分子MA)は、シリコン基板2の表面との間の強い相互作用により同表面に吸着する。すなわち、 $Zr(BH_4)_4$ は、シリコン基板2の表面に対し物理的又は化学的に吸着する吸着分子MAとして機能し、同表面の全体にわたり単分子層を形成する。

【0120】

図10において、制御部51は、吸着分子MAを導入させてプロセス時間が吸着期間Taだけ経過すると、マスフローコントローラ駆動回路55を介してマスフローコントローラMC1に $Zr(BH_4)_4$ ガスの供給を停止させ、吸着工程を終了させる。

【0121】

制御部51は、吸着工程を終了させると、マスフローコントローラ駆動回路55を介し

10

20

30

40

50

てマスフローコントローラMC 4を駆動させ、反応室Sに所定の流量の $N_2$ ガスを供給させる。また、制御部51は、マイクロ波電源駆動回路56を介してマイクロ波電源FGを駆動し、反応室Sに励起された $N_2$ ガスを供給させ、改質工程を開始させる。

#### 【0122】

ここで、マイクロ波源48にマイクロ波を発振させている期間を、改質期間 $T_r$ という。改質期間 $T_r$ は、予め試験等に基づいて設定され、吸着分子MAの単分子層が窒化されて $ZrB_xN_y$ の単分子膜を生成する期間（例えば、1秒～10秒）に設定されている。

#### 【0123】

図12において、励起された $N_2$ ガス（改質ガスR）は、 $Zr(BH_4)_4$ （吸着分子MA）分解反応を促進させ、シリコン基板2の表面に吸着した全ての吸着分子MAを利用して分解生成物と副生成物BP（例えば、ホウ化水素）とを生成し、分解生成物の窒化反応を促進させて窒化物MPを生成する。すなわち、励起された $N_2$ ガス（改質ガスR）は、シリコン基板2の表面全体にわたり $ZrB_xN_y$ の単分子膜を生成する。

#### 【0124】

図10において、制御部51は、マイクロ波を発振させてプロセス時間が改質期間 $T_r$ だけ経過すると、マスフローコントローラ駆動回路55を介してマスフローコントローラMC 4に $N_2$ ガスの供給を停止させる。制御部51は、マイクロ波電源駆動回路56を介してマイクロ波の発振を停止させる。すなわち、改質工程を終了させる。

#### 【0125】

制御部51は、改質工程を終了させると、再び、マスフローコントローラ駆動回路55を介してマスフローコントローラMC 1を駆動し、所定の流量の吸着分子MAを反応室Sに導入させる。すなわち、再び、吸着工程を開始させる。以後同様に、制御部51は、上記吸着工程と上記改質工程とを交互に繰り返し、窒化物MPからなる単分子層MLを順に積層させる。

#### 【0126】

これによって、成膜装置40は、 $ZrB_xN_y$ を主成分としたメタルキャップ層16, 37を単原子層ずつ積み重ねて形成させることができる。そのため、メタルキャップ層16, 37が、下地の情報（すなわち、下地が導電膜であるか否か）を確実に引き継ぐことができる。

#### 【0127】

上記実施形態によれば、以下の効果を奏する。

(1) 上記実施形態では、反応室Sに吸着期間 $T_a$ の間だけ $Zr(BH_4)_4$ ガスを導入し、第2層間絶縁膜11の表面と第1配線13の表面、あるいはハードマスク32の表面と第2配線34の表面に、それぞれ $Zr(BH_4)_4$ を吸着させ、吸着分子MAからなる単分子層を形成する。そして、吸着期間 $T_a$ の経過後、改質期間 $T_r$ の間だけ、反応室Sに励起された $N_2$ ガスを導入し、吸着分子MAを利用して $ZrB_xN_y$ の単分子膜を生成する。

#### 【0128】

したがって、 $ZrB_xN_y$ を主成分とするメタルキャップ層16, 37を、単原子層ずつ積み重ねることができ、各メタルキャップ層16, 37が、それぞれ対応する下地の情報、すなわち、下地が導電膜であるか否かを確実に引き継ぐことができる。この結果、各メタルキャップ層16, 37が、それぞれ第1配線13及び第2配線34に応じた領域にのみ導電性を有し、隣接する第1配線13間及び隣接する第2配線34間の短絡を、より確実に回避させる。

#### 【0129】

尚、上記実施形態は、以下の態様で実施してもよい。

・上記第二実施形態では、改質工程の期間だけ、励起された $N_2$ ガスを導入させる構成にした。これに限らず、例えば、図13に示すように、改質工程と吸着工程の双方で、励起された $N_2$ ガスを導入させる構成にしてもよい。すなわち、吸着分子MAを導入するときに、励起された $N_2$ ガスを導入する構成にしてもよい。この構成によれば、 $Zr(BH$

10

20

30

40

50

$\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$  ガスと励起された  $\text{N}_2$  ガスの気相反応と  $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$  の吸着反応とを同時に行うことができる。この結果、吸着分子  $\text{MA}$  の未反応分に相等する  $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ 、あるいは、気相反応の未反応分に想到する  $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$  を、より確実に  $\text{ZrB}_x\text{N}_y$  とすることができ、より均一な  $\text{Zr}-\text{N}$  結合を形成させることができる。

#### 【0130】

・上記実施形態では、金属層を第1配線13及び第2配線34に具体化した。これに限らず、例えば、金属層を容量素子の電極や誘導素子に具体化してもよい。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0131】

【図1】本発明の半導体装置を示す要部断面図。

10

【図2】成膜装置を示す平面図。

【図3】成膜チャンバを示す概略断面図。

【図4】成膜装置の電気的構成を示すブロック回路図。

【図5】第一実施形態の製造工程を示すタイムチャート。

【図6】実施例2の元素分析結果を示す図。

【図7】比較例1の元素分析結果を示す図。

【図8】比較例2の元素分析結果を示す図。

【図9】比較例7の元素分析結果を示す図。

【図10】第二実施形態の製造工程を示すタイムチャート。

【図11】第二実施形態の吸着工程を説明する工程図。

20

【図12】第二実施形態の改質工程を説明する工程図。

【図13】変更例における半導体装置の製造工程を示すタイムチャート。

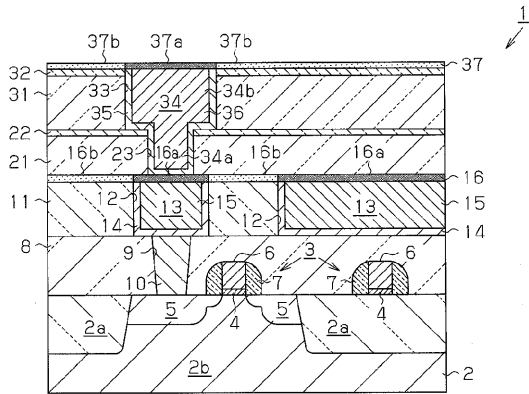
#### 【符号の説明】

#### 【0132】

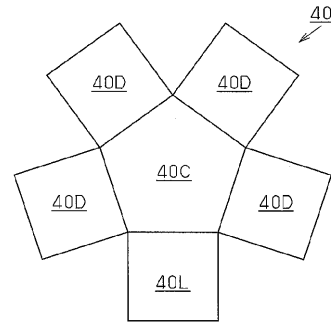
MC1…第一供給手段を構成するマスフローコントローラ、MC4…第二供給手段を構成するマスフローコントローラ、S…反応室、T…第一供給手段を構成する供給タンク、1…半導体装置、2…半導体基板としてのシリコン基板、2b…素子領域、11…絶縁層を構成する第2層間絶縁膜、12…凹部を構成する第1トレンチ、13…金属層を構成する第1配線、15…第1配線層、16…第1メタルキャップ層、21…絶縁層を構成する第3層間絶縁膜、23…凹部を構成するビアホール、33…凹部を構成する第2トレンチ、31…絶縁層を構成する第4層間絶縁膜、34…金属層を構成する第2配線、36…第2配線層、37…第2メタルキャップ層、40…半導体装置の製造装置としての成膜装置、41…チャンバ本体、51…制御手段を構成する制御部。

30

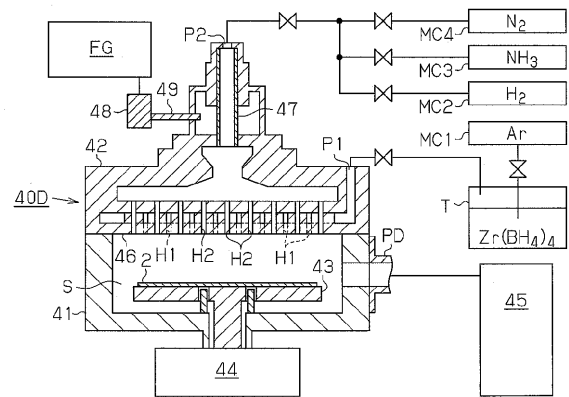
【図 1】



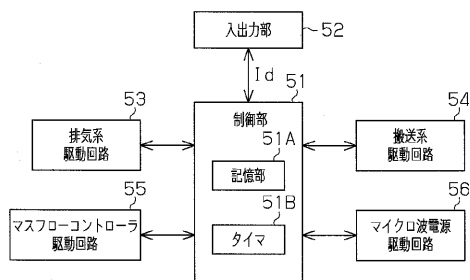
【図 2】



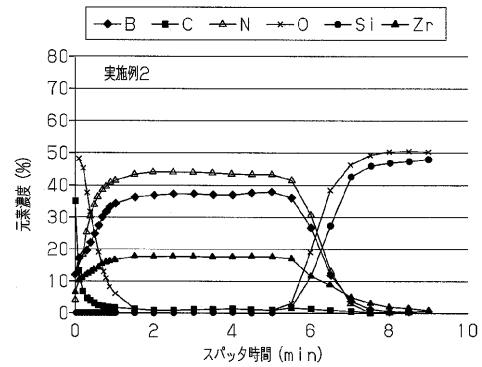
【 図 3 】



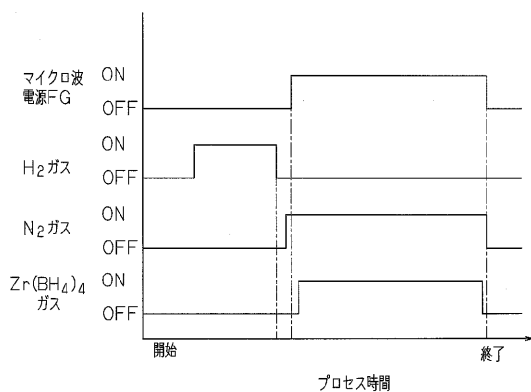
【図 4】



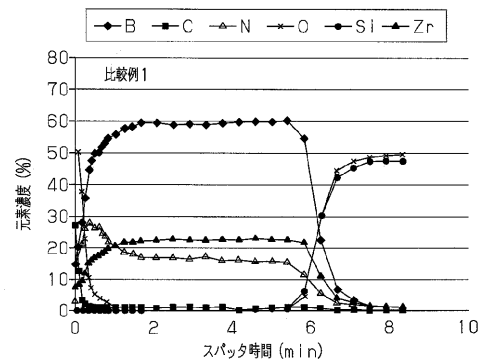
【図 6】



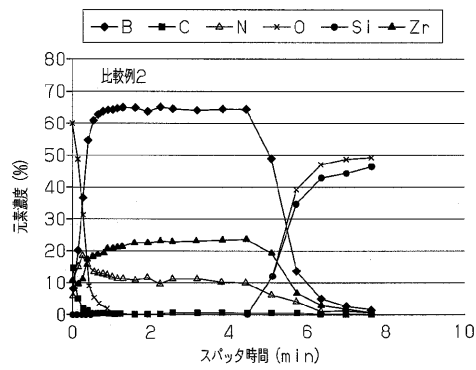
【図 5】



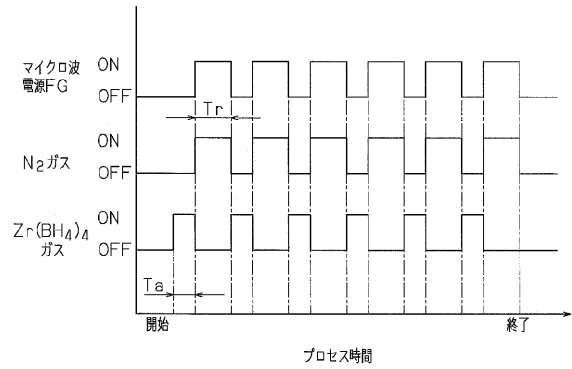
【图 7】



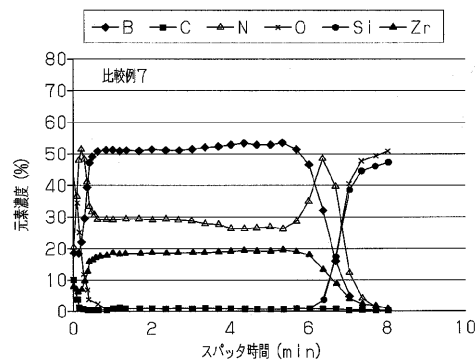
【図 8】



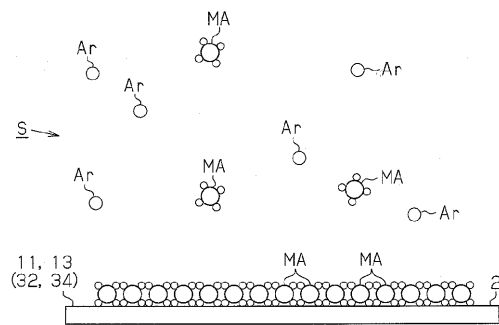
【図 10】



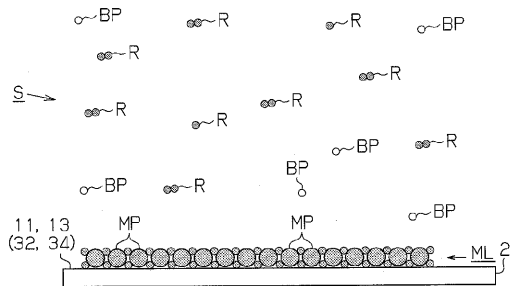
【図 9】



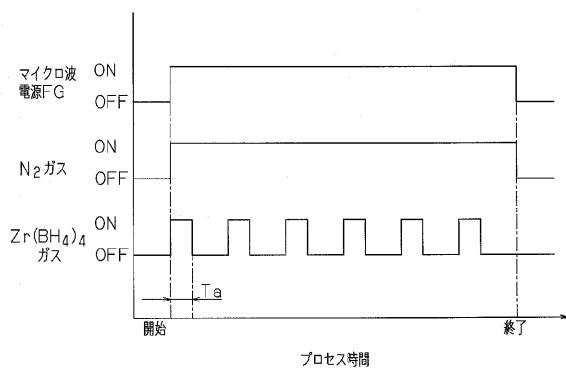
【図 11】



【図 12】



【図 13】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)  
C 2 3 C 16/34 (2006.01) C 2 3 C 16/34

(72)発明者 石川 道夫

静岡県裾野市須山 1 2 2 0 - 1 株式会社アルバック半導体技術研究所内

Fターム(参考) 4K030 AA01 AA18 BA22 BA26 BA38 CA04 CA12 EA03 FA01 JA10  
LA15  
4M104 AA01 BB25 BB29 DD44 DD45 FF13 HH05 HH09  
5F033 HH11 HH17 HH21 HH32 HH33 JJ01 JJ11 JJ19 JJ21 JJ27  
JJ32 JJ33 KK01 KK11 KK17 KK21 KK32 KK33 MM02 PP06  
PP12 PP15 PP27 PP28 PP33 QQ09 QQ25 QQ31 QQ37 QQ48  
RR01 RR04 RR06 RR14 RR15 RR23 RR29 SS11 TT08 VV06  
WW03 XX14 XX28  
5F045 AA09 AA15 AC07 AC12 AC15 AC16 AD06 AF03 BB08 BB16  
BB17 CB10 DP03 DQ10 DQ17 EE17  
5F058 BA10 BA20 BC09 BF02 BF08 BJ02 BJ05