# 明　細　書

## 発明の名称 ： 金属を埋め込む方法及び基板処理装置

## 技術分野

[0001]　本開示は、金属を埋め込む方法及び基板処理装置に関する。

## 背景技術

[0002]　半導体装置において回路を構成する配線は、凹部が設けられた半導体ウエハ（以下、ウエハと記載する）に対し、例えば化学気相堆積（ＣＶＤ）法や原子層堆積（ＡＬＤ）法によって金属膜を成膜して形成される。一方、半導体装置のさらなる高集積度化の進展に伴い、配線においても、細線化や配線同士の狭間隔化が進むことで形成難易度が上がっている。また細線化した配線は、高抵抗化するため、比抵抗が低い金属材料の採用が検討されている。

[0003]　例えば特許文献１においては、半導体記憶装置のメモリアレイについて記載されている。メモリセルアレイは、制御電極である金属層、中間層、絶縁層を複数積層した積層体で構成されている。金属層は、制御電極として低い抵抗をもつモリブデン層であることが記載されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１６－２０１４０７号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005]　本開示は、半導体ウエハに金属含有膜を成膜して凹部内に形成される金属配線の形状不良を抑え、かつ配線の比抵抗を低減する技術を提供する。

## 課題を解決するための手段

[0006]　本開示の方法は、基板に形成された凹部に金属を埋め込む方法であって、

前記凹部が形成された基板に窒化金属膜を形成し、前記凹部に窒化金属を埋め込む工程と、

次いで、前記窒化金属膜の上面側に、前記窒化金属に含まれる金属の金属

膜を形成し、前記窒化金属膜側から前記金属膜側に窒素原子を拡散させることにより、前記凹部に、窒素含有量が低減された前記金属が埋め込まれた状態とする工程と、

を含んでいる。

## 発明の効果

[0007] 本開示によれば、半導体ウエハに金属含有膜を成膜して凹部内に形成される金属配線の形状不良を抑え、かつ配線の比抵抗を低減することができる。

## 図面の簡単な説明

[0008] [図1A]処理対象となるウエハの表層を示すＳＥＭ画像である。

[図1B]比較形態の方法で金属膜が成膜されたウエハの表層を示すＳＥＭ画像である。

[図2A]実施形態の処理に係るウエハの第１の縦断側面図である。

[図2B]実施形態の処理に係るウエハの第２の縦断側面図である。

[図2C]実施形態の処理に係るウエハの第３の縦断側面図である。

[図2D]実施形態の処理に係るウエハの第４の縦断側面図である。

[図2E]実施形態の処理に係るウエハの第５の縦断側面図である。

[図2F]実施形態の処理に係るウエハの第６の縦断側面図である。

[図3]実施形態に係る基板処理装置の平面図である。

[図4]前記基板処理装置の処理モジュールを示す縦断側面図である。

[図5A]実験１の試験結果を示す第１のグラフである。

[図5B]実験１の試験結果を示す第２のグラフである。

[図5C]実験１の試験結果を示す第３のグラフである。

[図5D]実験１の試験結果を示す第４のグラフである。

[図6]実験１の試験結果を示す第６のグラフである。

[図7A]実験２の試験結果を示す第１のＳＥＭ画像である。

[図7B]実験２の試験結果を示す第２のＳＥＭ画像である。

[図7C]実験２の試験結果を示す第３のＳＥＭ画像である。

[図8A]参考例の試験結果を示す第１のＳＥＭ画像である。

[図8B]参考例の試験結果を示す第２のＳＥＭ画像である。

## 発明を実施するための形態

[0009] 本開示に係る基板であるウエハＷの凹部に金属を埋め込む方法（以下、金属埋め込み方法という）について、以下の実施形態では、Ｓｉ（シリコン）基板からなるウエハＷに対してＤＲＡＭの埋め込みワード線（buried word line structures、ｂＷＬ）を構成する配線金属を形成する処理例に基づいて説明する。先ず、処理対象となるウエハＷの構成について、図１Ａを用いて説明する。図１Ａは、処理対象となるウエハＷの表層部の断面を示すＳＥＭ画像である。

[0010] 詳細形状については図２Ａ等で説明するが、当該ウエハＷの表層部は、例えばウエハＷの表面のＳｉ層１０と、Ｓｉ層１０上に形成されたＳｉＯｘ膜（シリコン酸化膜）１０ａとによって構成され、ＳｉＯｘ膜１０ａは、層間絶縁層として形成されている。当該表層部の断面模式図である図２Ａに示すように、Ｓｉ層１０の表面には、エッチング処理で形成された複数の凹凸形状が配列して設けられ、これらの凹凸の表面がＳｉＯｘ膜１０ａで覆われている。ＳｉＯｘ膜１０ａの厚みは、側壁１４の上端部において例えば６０ｎｍ程度など比較的厚く、それ以外の部分は１～３ｎｍ程度と比較的薄くなっている。このようにＳｉ層１０及びＳｉＯｘ膜１０ａで構成されたウエハＷの表層部は、凹部１１及び凹部１１を構成する両側の側壁１４を含んでいる。

[0011] これら凹部１１は、それぞれ紙面に直交する方向に伸びると共に上面に向けて開口した縦長形状のトレンチである。図１Ａに示すように、複数の凹部１１は例えば２０～５０ｎｍ程度の間隔で配列され、それぞれ比較的深く幅狭な溝となっている。また当該凹部は、１０～２０ｎｍ程度の開口幅、１００～２５０ｎｍ程度の深さに形成されている。凹部１１の幅は、下端において最も狭く、上方に向かうにつれて広がり、開口において最も広くなっている。凹部１１を構成する両側の側壁１４の幅は、下端において最も広く、上方に向かうにつれて狭くなり、その先端において最も狭くなっている。

[0012] このように側壁１４は、基端から上端までの寸法が長く、幅が薄いため、撓みやすい形状である。本実施形態においては、このような側壁１４で構成された凹部１１内に、金属含有膜（金属膜）１２を成膜して比抵抗が比較的小さい配線金属（金属）１３を形成する。本例においては、例えば後述の実施例に記載するように従来用いられていたＴｉＮ（窒化チタン）と同等以上の比抵抗を有する金属配線を形成することを目的としている。この観点で、ＴｉＮよりも小さな比抵抗を実現可能な配線材料としてＭｏ（モリブデン）に着目した。

[0013] ここで、本開示の金属埋め込み方法の説明を行う前に、本開示の金属埋め込み方法と対比される比較形態の方法について、図１Ｂを用いて説明する。図１Ｂは、比較形態の方法で金属膜１２Ｍが成膜されたウエハＷの表層を示すＳＥＭ画像である。なお、当該金属膜１２Ｍは、平坦なウエハＷに成膜した場合に膜厚が１０ｎｍとなる条件で成膜したものである。以下、凹部１１が形成されたウエハＷに成膜する場合においても、単に膜厚１０ｎｍの膜ということがある。

[0014] 金属膜１２Ｍは、Ｍｏ（モリブデン）で構成されている。比較形態における金属埋め込み方法では、図１Ａに示す上記構造を含むウエハＷに対して、等方性成膜を行うＡＬＤ法を用いて凹部１１内全体を埋め切るように金属膜１２Ｍを成膜する。この際、凹部１１の側壁１４に成膜される金属膜１２Ｍは、当該側壁１４面に沿って厚みが増していく。このため、対向する側壁１４面に形成された金属膜１２Ｍは、厚みが増すに従って近接していく。

[0015] ここで凹部１１内にて対向する金属膜１２Ｍが例えば１０ｎｍ程度の厚みになり、その間隙が狭くなると、図１Ｂに示すように凹部１１を構成する２つの側壁１４が相互に引きつけられるように凹部１１の中心に向かって曲がり、凹部１１の開口幅が狭くなることが確認された。この現象は、側壁１４に沿って成長する金属膜１２Ｍ同士がファンデルワールス力により引きつけられることに起因するものと考えられる。その一方、上記のように、側壁１４が凹部１１の中心に向かって曲がり、開口幅が狭くなると、当該凹部１１

の隣の凹部１１においては、側壁１４が外側に向けて撓み、開口幅が拡張することになる。このような現象は、凹部１１により形成されるトレンチの延在方向に沿って発生することから、ラインベンディングとも呼ばれている。

[0016] 図１Ｂに示す例では、開口幅が狭くなった凹部１１ものと、開口幅が広がった凹部１１とが概ね交互に配置された状態となる。このように変形した凹部１１において、凹部１１内全体を埋め切るまで金属膜１２Ｍを成膜すると、凹部１１内の配線金属についても配線幅が狭いものと広いものが形成され、形状不良となってしまう。以上のように、凹部１１からなるトレンチに金属のＭｏを埋め込む本比較形態の金属埋め込み方法によれば、ＴｉＮに比べて配線金属の比抵抗を低減できるが、形状不良になってしまうおそれがあることが分かった。

[0017] 以下、他に検討した複数の比較形態について簡単に述べる。比較形態における金属膜１２Ｍによる形状不良を抑えるため、後述の実施例（図７Ａ）のように例えば金属膜と比べてファンデルワールス力が弱い窒化金属膜を成膜する手法が考えられる。窒化金属膜は、構成要素としてＭｏとＮ（窒素）を含み、他の元素を含まず、具体的には$Mo_2N$（窒化モリブデン）で構成されている。

[0018] 窒化金属膜は、金属膜と比較してファンデルワールス力が弱いため、凹部１１の内側面に成膜されても、対向する側壁１４を曲げる力が小さく、配線金属の幅のばらつきを抑えることができる。しかしながら窒化金属膜は、金属膜よりも比抵抗が高く、具体的には金属膜の１００倍程度であるため、本実施形態のような極めて幅が狭い配線金属にすると、高抵抗になってしまう。

[0019] そこで、比抵抗が高い状態を解消する目的で、窒化金属膜を成膜した後、複数回のアニール処理を行い、窒化金属膜から窒素を放出させることを検討した。しかしながら後述の参考例（図８Ａ、図８Ｂ）で示すように、アニール処理を行った後の窒化金属膜は、大きく収縮して構造破壊した。以上のように、複数回のアニール処理を窒化金属膜に行っても、本開示の課題を解決

するに至らなかった。

[0020] また他の手段として、窒化金属膜を成膜した後に金属膜を成膜することも検討した。幅方向に薄く、深さ方向に長い側壁１４の表面に窒化金属膜を設けることで、側壁１４が補強されて曲がり難くなるのではないかと考えた。そして、窒化金属膜上に金属膜を成膜することにより、配線金属自体の比抵抗を抑制することを企図した。しかしながら、凹部１１内で対向する金属膜はファンデルワールス力が比較的高いため、依然として側壁１４が引きつけ合うように曲げられてしまい、窒化金属膜及び金属膜による配線金属の形状不良は抑制できなかった。

[0021] 以上のように、様々な比較形態を検討したうえで、配線金属１３の形状不良及び比抵抗の低減について解決することができる本実施形態の処理を見出した。以下、図２Ａ～図２Ｆを用いて、本実施形態における配線手法について説明する。図２Ａ～図２Ｆは、凹部１１とそれを構成する２つの側壁１４を示す拡大断面図である。図２Ｄに示すように、本実施形態で成膜する金属含有膜１２は、下側金属膜１２ａ、窒化金属膜１２ｂ、上側金属膜１２ｃである。以後、下側金属膜１２ａ、上側金属膜１２ｃを金属膜１２ａ、１２ｃということがあり、下側金属膜１２ａ、窒化金属膜１２ｂ、上側金属膜１２ｃを単に膜１２ａ、１２ｂ、１２ｃということがある。

[0022] 本実施形態における処理は、図１Ａに示すウエハＷに対して、下側金属膜１２ａ（図２Ａ）、窒化金属膜１２ｂ（図２Ｂ、図２Ｃ）、上側金属膜１２ｃ（図２Ｄ）をこの順番で成膜した後、アニール処理（図２Ｅ）を行うことで、配線金属１３を形成する（図２Ｆ）。

[0023] 下側金属膜１２ａは、比較形態の金属膜１２Ｍと同様、Ｍｏで構成され、構成要素としてＮ（窒素）や他の金属を含んでいない。そして図２Ａに示すように下側金属膜１２ａは、処理前のウエハＷの表面に、比較形態と同様に例えばＡＬＤ法によって成膜される。この際、既述の比較形態のように側壁１４の曲がりが発生しない程度、つまり比較的薄い膜厚に成膜される。具体的に下側金属膜１２ａの膜厚は、例えば２～３ｎｍ程度が好ましく、厚く形

成する場合には７．５ｎｍ程度でもよい。側壁１４に撓みが発生しない程度の下側金属膜１２ａの膜厚は、予備試験などによって予め把握することができる。

[0024] 図２Ａに示すように、この膜厚条件で成膜された下側金属膜１２ａは、ＳｉＯｘ膜１０ａの表面、具体的には、凹部１１の内面と、凹部１１以外のＳｉＯｘ膜１０ａの表面に、概ね均一の膜厚で成膜される。薄く形成された下側金属膜１２ａは、対向する膜１２ａ間に働くファンデルワールス力が小さく、側壁１４が撓むことが抑制される。一方、凹部１１の側面や底面を構成するＳｉＯｘ膜１０ａに接するように比抵抗が比較的低い下側金属膜１２ａを設けることで、配線金属１３（図２Ｆ）におけるＳｉＯｘ膜１０ａとの界面領域の抵抗値を下げることができる。

[0025] 下側金属膜１２ａの成膜は、図１Ａに示すウエハWの温度を例えば５８０℃に加熱した状態で、ウエハWに原料ガスであるモリブデン含有ガスと、還元ガスとを、パージガスの供給を介して交互に供給して行う。モリブデン含有ガスは、例えば$MoO_2Cl_2$（二塩化二酸化モリブデン）ガスであり、還元ガスは、例えば$H_2$ガスであり、パージガスは、例えばＡｒ（アルゴン）ガス等の不活性ガスである。これらモリブデン含有ガス、還元ガス及びパージガスは、構成要素として窒素を含まない。

[0026] 次いで図２Ｂに示すように、下側金属膜１２ａの表面に窒化金属膜１２ｂを例えばＡＬＤ法によって成膜する。窒化金属膜１２ｂは、構成要素としてＭｏ及びＮを含み、他の元素を含んでおらず、具体的には$Mo_2N$（窒化モリブデン）で構成されている。窒化金属膜１２ｂを構成する$Mo_2N$は、Ｍｏよりも比抵抗が高くファンデルワールス力が弱い。従って、凹部１１の内側面に窒化金属膜１２ｂを成膜しても、凹部１１を介して対向する側壁１４が相互に引きつけ合うように曲がることを抑制できる。

[0027] 下側金属膜１２ａ上の窒化金属膜１２ｂの厚みが増すに従って次第に凹部１１内に窒化金属が埋め込まれていき、やがて凹部１１の全体を埋め切る（図２Ｃ）。凹部１１内を埋め切った窒化金属膜１２ｂの縦断面形状は、下方

に向けて幅が狭くなるくさび状になっている。

[0028] 窒化金属膜１２ｂで凹部１１内全体を埋め切るとは、窒化金属膜１２ｂで凹部１１の内部空間を概ね満たすことであるが、窒化金属膜１２ｂ成膜後の凹部１１の内部空間の上部側が僅かに残る状態でもよい。窒化金属膜１２ｂで凹部１１内全体を埋め切ると、窒化金属膜１２ｂの成膜を終了する。

[0029] 窒化金属膜１２ｂの成膜は、例えばＡＬＤ法により、図１Ａに示すウエハＷの温度を例えば４００℃に加熱した状態で、ウエハＷに原料ガスであるモリブデン含有ガス及び窒素含有ガスをパージガスの供給を介して交互に供給して行う。モリブデン含有ガスは、例えば$MoO_2Cl_2$ガスであり、窒素含有ガスは、例えば$NH_3$（アンモニア）ガスである。なお、窒素含有ガスは、$N_2$（窒素）ガスでもよい。パージガスは、例えばＡｒ（アルゴン）ガス等の不活性ガスである。モリブデン含有ガス及びパージガスは、構成要素として窒素を含んでもよく、窒素を含むパージガスを供給する場合、既述の窒素含有ガスの供給は行わなくてもよい場合がある。

[0030] 次いで図２Ｄに示すように、窒化金属膜１２ｂの表面に上側金属膜１２ｃを概ね均一な厚みになるようにＡＬＤ法で成膜する。この際には、上側金属膜１２ｃは異方性のある他の成膜法で成膜してもよい。上側金属膜１２ｃは、下側金属膜１２ａと同様に、構成要素としてＭｏを含み、窒素や他の金属を含まない。上側金属膜１２ｃは、窒化金属膜１２ｂの表面上に設けられるため、下側金属膜１２ａのように厚みを制限する必要が無い。下側金属膜１２ａは、後述する窒化金属膜１２ｂから窒素原子を放出させる処理を実施するのに十分な厚さとなるように形成することが好ましい。具体的に上側金属膜１２ｃの厚さは、例えば１０～３０ｎｍ程度であることが好ましい。但し、窒化金属膜１２ｂからの窒素原子の放出が可能であれば、下側金属膜１２ａの厚さと同程度でもよい。

[0031] 上側、下側金属膜１２ａ、１２ｃの間に設けられた窒化金属膜１２ｂは、その下面、上面が窒化金属膜１２ｂよりも窒素濃度が低い上側、下側金属膜１２ａ、１２ｂと接している。このため、金属膜１２ａ、１２ｃと窒化金属

膜１２ｂとの各界面領域を介して、窒化金属膜１２ｂ内の窒素が金属膜１２ａ、１２ｃに拡散する（図２Ｅの実線矢印）。そして、例えば清浄な減圧雰囲気や大気雰囲気等の雰囲気に接する上側金属膜１２ｃにおいては、拡散された窒素濃度がある程度高まると、その表面から例えば窒素が放出される。このような現象を金属含有膜１２の全域で充分に進行させるため、上側金属膜１２ｃが成膜されたウエハＷに対してアニール処理を行う。

[0032] アニール処理では、例えば減圧雰囲気下に配置したウエハＷを例えば５８０度に加熱すると共に、還元ガスを供給する。還元ガスは、例えば$H_2$（水素）ガスであり、金属含有膜１２の酸化を抑えることができる。このようなアニール処理は、アスペクト比が比較的大きい凹部１１内に設けられた窒化金属膜１２ｂの深部を含む全域から窒素を拡散させ、金属含有膜１２の深部を含む全域で窒素濃度を均衡化させることができる。またアニール処理は、上側金属膜１２ｃの表面からの窒素の放出を促進する。当該窒素の放出では、上側金属膜１２ｃの表面から窒素原子が直接、放出される場合の他、例えば還元ガスや、原料であるモリブデン含有ガスに由来して膜内に含まれる酸素と、窒素との反応物（窒素化合物）も放出される。

[0033] このような放出によって比較的窒素濃度が低い上側金属膜１２ｃでは、窒素濃度が比較的高い窒化金属膜１２ｂ側から窒素が継続的に拡散する。この結果、窒化金属膜１２ｂ内の窒素濃度が低下していく。窒化金属膜１２ｂに接する下側金属膜１２ａにおいても、窒化金属膜１２ｂからの拡散によって窒素濃度が一時的に上昇するが、その後、窒素濃度が低下する窒化金属膜１２ｂ側に向けて窒素の拡散方向が変化し、再び窒素濃度が低下すると考えられる。

[0034] 以上のように上側金属膜１２ｃが形成されたウエハＷにアニール処理を行うことで、窒素含有量を低減して比抵抗の低い配線金属１３を形成できる。配線金属１３は、本例においては下側金属膜１２ａ、窒化金属膜１２ｂで構成されているが、凹部１１の上部側領域に、上側金属膜１２ｃを埋め込むことにより、例えばその上部中央側が上側金属膜１２ｃで構成されてもよい。

また、不要な上側金属膜１２ｃは、エッチング処理などにより除去してもよい。以上のような本実施形態の方法によれば、ファンデルワールス力が比較的小さい窒化金属膜１２ｂで凹部１１を埋めた後に、窒化金属膜１２ｂ上に上側金属膜１２ｃを成膜して窒素を拡散して除去する。これにより、配線金属１３の比抵抗を低減し、かつ幅の揃った良好な形状の配線金属１３を形成できる。

[0035] 上記一連の処理を実施することができる基板処理装置１について、図３の平面図を参照して説明する。基板処理装置１は、例えばマルチチャンバーシステムの真空処理装置として構成されている。そして基板処理装置１は、例えば常圧雰囲気とされる常圧搬送室２２を備えている。常圧搬送室２２の手前には、例えばウエハＷを収容した搬送容器Ｃとの間でウエハＷの受け渡しを行うためのロードポート２１が設置されている。常圧搬送室２２の正面壁には、搬送容器Ｃとの間でウエハＷの搬入出を行う際に開かれる開閉ドア２７が設けられている。また常圧搬送室２２内には、ウエハＷを搬送するための搬送アーム２５が設けられている。さらに常圧搬送室２２のロードポート２１側から常圧搬送室２２を見て、常圧搬送室２２の左側壁には、ウエハＷの向きや偏心の調整を行うアライメント室２６が設けられている。

[0036] 常圧搬送室２２におけるロードポート２１の反対側の壁面には、左右に並んだ２つのロードロック室２３が接続されている。ロードロック室２３は、ウエハＷを収容した状態で内部の雰囲気を常圧雰囲気と真空雰囲気との間で切り替える機能を備える。常圧搬送室２２から見て、これらロードロック室２３の奥手側には、真空搬送室２４が配置されている。各ロードロック室２３に対しては、ゲートバルブ２９を介して常圧搬送室２２及び真空搬送室２４が接続されている。

[0037] 真空搬送室２４には、不図示の排気機構が接続され、その内部空間が真空雰囲気になっており、当該内部空間に搬送アーム２８が設けられている。真空搬送室２４の側壁には、処理モジュール１０１～１０４が、この順番で時計回りに並んで接続される。処理モジュール１０１は、下側金属膜１２ａを

成膜するように構成され、処理モジュール１０２は、窒化金属膜１２ｂを成膜するように構成され、処理モジュール１０３は、上側金属膜１２ｃを成膜するように構成されている。処理モジュール１０２は、窒化金属膜成膜モジュールに相当し、処理モジュール１０３は、金属膜成膜モジュールに相当する。処理モジュール１０１～１０４や各ロードロック室２３間におけるウエハＷの受け渡しは、搬送アーム２８によって行われる。

[0038] 各処理モジュール１０１～１０４は、内部が真空雰囲気となるように排気される処理容器５１と、処理容器５１内に設けられてウエハＷを載置するように設けられた基板載置台５５（図４）と、をそれぞれ備え、各処理は処理容器５１内で行われる。

[0039] 基板処理装置１はコンピュータである制御部２０を備えており、この制御部２０は、プログラムを備えている。プログラムには、既述したウエハＷの処理及びウエハＷの搬送工程を実施するための命令（ステップ）が組み込まれている。このプログラムは、記憶媒体、例えばコンパクトディスク、ハードディスク、ＤＶＤ、不揮発性メモリ等に格納され、記憶媒体から読み出されて制御部２０にインストールされる。

[0040] 制御部２０は当該プログラムにより基板処理装置１の各部に制御信号を出力し、各部の動作を制御する。具体的には処理モジュール１０１～１０４の動作、各ゲートバルブ２９の開閉、搬送アーム２５の動作、搬送アーム２８の動作、排気機構の動作、ロードロック室２３内の圧力の切替えなどの動作が制御される。

[0041] 基板処理装置１におけるウエハＷの搬送経路については、ウエハＷは先ず、搬送容器Ｃ→ロードポート２１→常圧搬送室２２→ロードロック室２３→真空搬送室２４→処理モジュール１０１の順で搬送される。そして、処理モジュール１０１で下側金属膜１２ａが形成されたウエハＷは、処理モジュール１０１→真空搬送室２４→処理モジュール１０２の順で搬送される。処理モジュール１０２で窒化金属膜１２ｂが形成されたウエハＷは、処理モジュール１０２→真空搬送室２４→処理モジュール１０３の順で搬送される。

[0042] そして、処理モジュール１０３で上側金属膜１２ｃが形成されたウエハＷは、処理モジュール１０３→真空搬送室２４→処理モジュール１０４の順で搬送される。処理モジュール１０４でアニール処理が行われたウエハＷは、処理モジュール１０４→真空搬送室２４→ロードロック室２３→常圧搬送室２２の順で搬送されて、搬送容器Ｃに戻される。

[0043] 続いて処理モジュール１０１～１０４を代表して、処理モジュール１０１の構成例について図４の縦断側面図を用いて説明する。処理モジュール１０１の処理容器５１は、例えばアルミニウムで形成され、当該処理容器５１の側壁には、ウエハＷの搬送口が形成され、搬送口を開閉するゲートバルブＧ１が設けられる。処理容器５１の側壁の上部には、例えば断面が矩形形状をなす円環状の排気ダクト５２が配置される。この排気ダクト５２には、内周面に沿ってスリット５２ａが設けられ、排気ダクト５２の外壁には、排気口５２ｂが形成される。排気ダクト５２の上面には、絶縁部材５３を介して処理容器５１の上部開口を塞ぐように天壁５４が設けられ、排気ダクト５２と絶縁部材５３との間はシールリングにて気密に封止される。

[0044] 処理容器５１の内部には、ウエハＷを水平に支持するための基板載置台５５が設けられ、この基板載置台５５は、窒化アルミニウム（ＡｌＮ）等のセラミックス材料や、アルミニウムやニッケル合金等の金属材料で円板状に形成される。この例では、基板載置台５５には、ウエハＷを加熱するためのヒータ５６Ａが埋設され、ヒータ５６Ａは、例えばウエハＷを既述の成膜温度まで加熱する。基板載置台５５の上面の外周領域及び側面は、アルミナ等のセラミックスにより形成されたカバー部材により覆われている。

[0045] 基板載置台５５は、支持部材を介して、処理容器５１の下方に設けられた昇降機構５７に接続され、図４に実線で示す処理位置と、その下方の一点鎖線で示すウエハＷの受け渡し位置との間で昇降自在に構成される。図４中、符号５２ｃは、処理位置に上昇した基板載置台５５と共に処理容器５１の内部を上下に区画するための区画部材を指す。処理容器５１内の基板載置台５５の下方側には、３本（２本のみ図示）の支持ピン５８が、処理容器５１の

下方に設けられた昇降機構により昇降自在に設けられる。支持ピン５８は、受け渡し位置にある基板載置台５５の貫通孔に挿通されて基板載置台５５の上面に対して突没可能に構成され、図３に示す真空搬送室２４の搬送アーム２８と基板載置台５５との間でのウエハWの受け渡しに用いられる。図中符号５９は、処理容器５１内の雰囲気を外気と区画し、夫々基板載置台５５、支持ピン５８の昇降動作に伴って伸縮するベローズを指す。

[0046] 処理容器５１には基板載置台５５と対向するように、処理容器５１内に各種ガスをシャワー状に供給するためのシャワーヘッド６１が設けられる。シャワーヘッド６１は、処理容器５１の天壁５４に固定された本体部と、本体部の下に接続されたシャワープレート６２と、を備え、その内部はガス拡散空間６３を成している。シャワープレート６２の周縁部には下方に突出する環状突起部が形成され、環状突起部の内側の平坦面には、ガス吐出孔６４が形成される。天壁５４及びシャワーヘッド６１の本体部には、ガス供給機構６Ａが接続されている。

[0047] ガス供給機構６Ａは、原料ガスを処理容器５１に供給するように構成される原料ガス供給部７１Ａと、還元ガスを供給するように構成される還元ガス供給部７２Ａと、を備えている。さらにガス供給機構６Ａは、パージガスを供給するように構成される２つのパージガス供給部７３Ａを備えている。原料ガス供給部７１Ａは、原料ガスの供給源７４Ａ及び供給路７５Ａを含むものであり、供給路７５Ａには、上流側から流量調整部Ｍ１Ａ、貯留タンクＴ１Ａ及びバルブＶ１Ａが設けられている。

[0048] 還元ガス供給部７２Ａは、還元ガスの供給源７６Ａと供給路７７Ａとを含み、供給路７７Ａには、それぞれ上流側から流量調整部Ｍ２Ａ、貯留タンクＴ２Ａ及びバルブＶ２Ａが設けられている。各パージガス供給部７３Ａは、それぞれパージガスの供給源７８Ａ及び供給路７９Ａを含み、各供給路７９Ａには、流路調整部Ｍ３Ａ及びバルブＶ３Ａが設けられている。一方のパージガス供給部７３Ａの供給路７９Ａは、原料ガスをパージするために原料ガスの供給路７５Ａに接続され、他方のパージガス供給部７３Ａの供給路７９

Ａは、還元ガスをパージするために還元ガスの供給路７７Ａに接続されている。以上のように、原料ガス供給部７１Ａ、還元ガス供給部７２Ａ、パージガス供給部７３Ａは、それぞれ原料ガス、還元ガス、パージガスを単独で処理容器５１内に供給するように構成されている。

[0049] 処理容器５１は排気口５２ｂを介して真空排気路６６に接続され、この真空排気路６６の下流側には、処理容器５１内の気体の真空排気を実行するように構成される、例えば真空ポンプよりなる真空排気部６７が設けられる。真空排気路６６には、処理容器５１と真空排気部６７との間に、圧力調節弁として例えばＡＰＣバルブ（不図示）が介設される。

[0050] 他の処理モジュール１０２～１０４は、既述した処理モジュール１０１と概ね同様の構成を有するが、処理モジュール１０１との相違点について簡単に説明する。窒化金属膜１２ｂを成膜する処理モジュール１０２は、図４の還元ガス供給部７２Ａに換えて窒素含有ガス供給部となり、供給源７６Ａは窒素含有ガスの供給源になる。アニール処理を行う処理モジュール１０４は、原料ガス供給部７１Ａが設けられなくてもよい。

[0051] 以上に説明した構成を備える基板処理装置１を用い、当該装置１を示す図３、図４と膜変化を示す図２Ａ～図２Ｆとを用いて、一連の処理をウエハＷに実行する動作について説明する。先ず図３に示すロードロック室２３から、搬送アーム２８が処理対象のウエハＷを受け取ると、手前左側に位置する処理モジュール１０１にウエハＷを搬送する。しかる後、図４に示す処理モジュール１０１のゲートバルブＧ１を開き、搬送アーム２８によってウエハＷを搬入口から処理容器５１内に進入させる。そして支持ピン５８を用いて搬送アーム２８から基板載置台５５にウエハＷを受け渡し、搬送アーム２８を処理容器５１から退出させてゲートバルブＧ１を閉じる。

[0052] 既述のように処理モジュール１０１で、下側金属膜１２ａを成膜する。下側金属膜１２ａを予め設定された所定の膜厚で成膜するためのレシピに基づいて、処理容器５１内の圧力及びウエハＷの温度を調節し、原料ガス、還元ガス及びパージガスを所定の順番で繰り返し処理容器５１に供給する。これ

により、側壁１４の曲がりを抑えた状態で所定の膜厚で下側金属膜１２ａを成膜する（図２Ａ）（下地膜を形成する工程）。

[0053] そして、下側金属膜１２ａの成膜が終了したウエハＷを、搬入時と逆の手順で処理モジュール１０１から搬出し、処理モジュール１０２に向けてウエハＷを搬送する。しかる後、処理モジュール１０１への搬入時と同様の手順で処理モジュール１０２に搬入し、窒化金属膜１２ｂの成膜を行う。凹部１１を埋め切るように成膜するためのレシピに基づいて、処理容器５１内の圧力及びウエハＷの温度を調節し、原料ガス、窒素含有ガス及びパージガスを所定の順番で繰り返し処理容器５１に供給する。これにより、側壁１４の曲がりを抑制した状態で凹部１１内全体を埋め切る程度に窒化金属膜１２ｂを成膜する（図２Ｂ、図２Ｃ）（凹部１１に窒化金属を埋め込む工程）。

[0054] 次いで窒化金属膜１２ｂの成膜が終了したウエハＷを、処理モジュール１０１と同様の手順で処理モジュール１０２から搬出し、処理モジュール１０３に搬入して上側金属膜１２ｃの成膜を行う。予め設定された所定の膜厚で成膜するためのレシピに基づき処理容器５１内の圧力及びウエハＷの温度を調節し、原料ガス、還元ガス及びパージガスを所定の順番で繰り返し処理容器５１に供給する。これにより所定の膜厚の上側金属膜１２ｃが形成される。

[0055] しかる後、上側金属膜１２ｃの成膜が終了したウエハＷを、同様に処理モジュール１０３から搬出し、処理モジュール１０４に搬入してアニール処理を行う。窒素を充分に除去した配線金属１３を形成するためのレシピに基づき処理容器５１内の圧力及びウエハＷの温度を調節し、還元ガス及びパージガスの例えば同時供給を例えば３～８時間など予め設定された時間行う（水素ガスを供給する工程）。これにより、窒素の拡散及び放出について全域で充分に行うことができ、金属含有膜１２の全域から窒素をより確実に除去する（図２Ｅ）。そして、比抵抗が低減された配線金属１３が形成されると（図２Ｆ）、アニール処理が終了する（窒素原子を拡散させ、凹部１１に、窒素含有量が低減された金属が埋め込まれた状態とする工程）。

[0056] アニール処理によって配線金属１３が形成されたウエハＷは、ロードロック室２３に搬入され、しかる後、ロードポート２１を介して搬送容器Ｃに戻される。以上に説明したように、本開示における基板処理装置１及び金属埋め込み方法によれば、比抵抗が低減され、かつ良好な形状の配線金属１３を形成できる。

[0057] なお、数時間程度の処理時間を要するアニール処理については、枚葉式の処理モジュール１０４にて実施する場合に限定されない。例えば、処理モジュール（金属膜成膜モジュール）１０３における上側金属膜１２ｃの形成を行った後、ウエハＷを搬送容器Ｃに戻し、基板処理装置１における処理を終える。しかる後、例えばバッチ式のアニール装置において、多数枚のウエハＷに対し、一括してアニール処理を行ってもよい。

[0058] さらに基板処理装置１は、枚葉式の各処理モジュール１０１～１０３を備えていることに限定されない。例えば、成膜処理及びアニール処理を連続して実施するバッチ式の熱処理モジュールによって基板処理装置１を構成してもよい。この場合、成膜が行われる前の多数枚のウエハＷをバッチ式の熱処理モジュールに搬入した後、熱処理モジュールに供給するガスを順次切り替えて、下側金属膜１２ａの成膜→窒化金属膜１２ｂの成膜→上側金属膜１２ｃの成膜をこの順番で実施する。しかる後、熱処理モジュールに供給するガスを還元ガス（$H_2$ガス）に切り替えてアニール処理を実施する。

[0059]（変形例）

上述の実施形態で示したように、下側金属膜１２ａ、窒化金属膜１２ｂの成膜を異なる処理モジュール１０１、１０２で行う場合は、各成膜処理のレシピに基づいて圧力や温度を都度調整する必要が無く、成膜を効率化できるため、好ましい。しかしながら、これに限定されず、処理モジュール１０１または処理モジュール１０２のいずれか一方で下側金属膜１２ａ及び窒化金属膜１２ｂを成膜してもよく、この場合は、基板処理装置１のフットプリントを削減できる。そして例えば共通の処理モジュール１０１で膜１２ａ、１２ｂを成膜する場合には、ガス供給機構６Ａに既述の窒素含有ガス供給部を

設ければよい。さらに処理モジュール１０１において金属膜１２ｃも成膜することにより、処理モジュール１０１のみですべての膜１２ａ～１２ｃを形成してもよく、更にはアニール処理も行ってもよい。

[0060] 本開示の実施形態における下側金属膜１２ａ～１２ｃの成膜は、等方性の成膜が行われることが好ましいが、本例で示したように凹部１１の側面形状が表面に対して直交しておらず、上方に向かうにつれて幅が広がる傾斜面であれば、異方性のあるＣＶＤ法などの成膜方法によっても成膜できる。

[0061] 本実施形態において行ったアニール処理は、既述したような処理レシピに限定されず、金属含有膜１２の組成や形状や厚みに合わせて、処理レシピが適宜変更される。また当該アニール処理は、本開示の方法においては必須ではなく、他の手段を用いてもよい。他の手段の例としては、還元ガスを供給しない減圧雰囲気におけるウエハWの加熱処理でもよい。その他の例としては、還元ガスを供給しない大気雰囲気におけるウエハWの加熱処理でもよい。このように金属含有膜１２において窒素の拡散及び除去を行うためには、加熱処理が効果的であり、ウエハWの温度が５８０℃よりも高く８５０℃以下でもよいことを実験等により把握している。しかしながら、当該温度範囲に限定されるものではなく、当該温度範囲からある程度外れても実現可能である蓋然性が高く、５５０℃～９００℃程度まで可能であると思われる。

[0062] 本開示の実施形態における凹部１１については、トレンチであることが必須の要件ではない。本開示の金属埋め込み方法は、例えばビアに配線金属を設ける場合であっても有用である。特に、極細で長いビアであって、当該ビアを構成する側壁が薄い場合、本開示の方法によって比抵抗が低減された配線金属を良好な形状で形成できる。

[0063] 本開示の実施形態における金属含有膜１２は、金属としてＭｏを含有する場合を例示したが、これに限らず、比抵抗が比較的低い他の金属、例えばＡｌ（アルミニウム）、Ｃｕ（銅）、Ｗ（タングステン）、Ｔｉ（チタン）、Ａｇ（銀）などの金属またはこれらの合金によって構成されていてもよい。この場合、下側金属膜１２ａ、上側金属膜１２ｃは、構成要素として窒素を

含んでいない。

[0064] 本開示の実施形態における下側金属膜１２ａは、配線金属１３の低抵抗化のために形成されているが、これは必須の条件では無く、下側金属膜１２ａが形成されなくてもよい。窒化金属膜１２ｂは、凹部１１内を埋め切るように成膜されているが、必須の条件ではなく、凹部１１内の上部空間を埋め切らずに、当該上部空間に上側金属膜１２ｃが設けられてもよい。この場合、成膜中の上側金属膜１２ｃのファンデルワールス力によって側壁１４が曲がらない程度に、充分な膜厚の窒化金属膜１２ｂを形成すればよい。

[0065] また、上側金属膜１２ｃは、窒化金属膜１２ｂの窒素を効率的に拡散させるため、窒化金属膜１２ｂの表面全域を覆うように形成されるが、これは窒化金属膜１２ｂの表面全域をできる限り広く覆うことが好ましいに過ぎず、窒化金属膜１２ｂの表面の一部のみを覆うものを除外するものでは無い。上側金属膜１２ｃは、凹部１１内に配置された窒化金属膜１２ｂの窒素を上方に向けて拡散、放出させるため、例えば凹部１１の開口領域のみを覆うように成膜されてもよい。

[0066] なお、今回開示された実施形態は、全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。上記の実施形態は、添付の特許請求の範囲及びその趣旨を逸脱することなく、様々な形態で省略、置換、変更または組み合わせが行われてもよい。

## 実施例

[0067]（実験１）

窒化金属膜上に金属膜を設けたウエハにおいて、窒化金属膜の窒素の除去作用を確認した。具体的に、ベアウエハの表面に設けられた窒化金属膜上に金属膜を異なる膜厚で形成して、窒素除去作用の差異を確認した。

Ａ．実験の条件

パターニングされていない平坦なベアウエハを４枚用意する。当該ウエハは、$SiO_2$膜である表層上に、実施形態と同様、$Mo_2N$で構成された窒化Ｍｏ膜と、その上に厚さが異なりＭｏで構成されたＭｏ膜と、がそれぞれ成

膜されたものである。窒化Ｍｏ膜の厚さは１５ｎｍであり、Ｍｏ膜の厚さは、０ｎｍ（Ｍｏ膜を形成しない）、５ｎｍ、１０ｎｍ、２０ｎｍである。これらのウエハにはアニール処理ではなく、窒素の拡散、除去が充分に行われる程度に減圧雰囲気下で加熱処理を同条件で行った。当該加熱処理後の各ウエハの表面領域について、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）で組成分析を行い、シート抵抗を測定した。

[0068] Ｂ．実験結果

（１）組成分析結果

図５Ａ～図５Ｄは、Ｍｏ膜を形成した各ウエハの表面領域の組成分析結果を示し、具体的には、各ウエハの上面に対する深さにおける原子組成百分率（Atomic Percentage、At%）を示し、当該原子組成百分率においてはＳｉ（ケイ素）原子を除外したものである。図５Ａは、Ｍｏ膜を形成していないウエハの組成分析結果を示す。窒化Ｍｏ膜と$SiO_2$膜との界面に相当する位置には境界線を示してある。当該界面よりも浅い領域が窒化Ｍｏ膜、深い領域が$SiO_2$膜に相当する。

[0069] 当該界面から充分に離れた窒化Ｍｏ膜において、Ｍｏ原子、Ｎ原子の割合は約５０％、４０％より僅かに高い値であり、Ｏ（酸素）原子の割合は５％前後であり、これらの割合は深さに対し概ね一定であった。尚、当該領域のＯ原子は、既述の原料ガス由来であると推測された。

[0070] 既述の界面を含む比較的浅い領域と深い領域とを含む領域範囲は、窒化Ｍｏ膜と$SiO_2$膜との界面領域である。当該界面領域においては、$SiO_2$膜に向かうにつれてＯ原子以外が急激に減少し、Ｏ原子が増加した。そして界面から充分に離れた$SiO_2$膜においては、Ｍｏ原子が１０％以下、Ｎ原子が概ねゼロ％、Ｏ原子が約６５％にそれぞれ収束した。

[0071] 図５Ｂは、５ｎｍのＭｏ膜を形成したウエハの組成分析結果を示す。同図より、$SiO_2$膜との界面から充分に離れた窒化Ｍｏ膜及びＭｏ膜において、Ｍｏ原子、Ｎ原子、Ｏ原子の割合は深さに対して概ね一定であった。このことから、Ｎ原子は、窒化Ｍｏ膜及びＭｏ膜において充分に拡散していると判

断できた。そして各原子の濃度の詳細は、Ｏ原子の割合が図５Ａと比較して１、２％微増し、Ｍｏ原子の割合が約６５％に上昇し、Ｎ原子の割合が約３０％弱に低下した。

[0072] 本試験結果のＮ原子の割合について考察するため、窒化Ｍｏ膜の膜厚の１／３の膜厚を有するＭｏ膜に窒化Ｍｏ膜内のＮ原子が充分に拡散し、これらの膜でＮ原子の割合が均一化した場合の概ねの割合を、参考値として簡易的に算出した。具体的には、図５Ａより、膜厚１に相当する窒化Ｍｏ膜での割合が例えば４２％であったＮ原子が、膜厚が１＋１／３に相当する窒化Ｍｏ膜及びＭｏ膜において拡散して均一化した割合を参考値として算出する。拡散の前後でＮ原子数は変化しないとすると、４／３×（参考値）＝１×４２という関係が成り立つ。この関係から均一化したＮ原子の割合参考値は３１．５％になった。これに対して、図５Ｂによれば、Ｎ原子の割合は既述のように３０％弱と低くなったため、本試験結果においてはＭｏ膜からＮ原子が放出されてＮ原子数が減少したことが推測された。

[0073] 図５Ｃは、図５Ｂでの膜厚の２倍である１０ｎｍのＭｏ膜を形成したウエハの組成分析結果を示す。同図においては、$SiO_2$膜との界面領域以外の窒化Ｍｏ膜やＭｏ膜において各原子の深さに対する濃度勾配が確認された。Ｍｏ膜に相当する深さにおいては、特に表面部においてＭｏ原子の割合が９５％を超える程度に高くなり、Ｍｏ膜から深くなるにつれて減少している。Ｎ原子の割合は、Ｍｏ膜において５％弱程度となり、Ｍｏ膜と窒化Ｍｏ膜との界面領域から深くなるに従って上昇し、窒化Ｍｏ膜の中間深さで１５％程度に達した。

[0074] 図５Ｂと同様に、窒化Ｍｏ膜の膜厚の２／３の膜厚を有するＭｏ膜にＭｏ膜内のＮ原子が充分に拡散し、これらの膜で均一化したＮ原子の割合参考値を算出する。膜厚１の窒化Ｍｏ膜での割合が４２％であるＮ原子が、膜厚１＋２／３の窒化Ｍｏ膜及びＭｏ膜において拡散して均一化したとすると、５／３×（参考値）＝１×４２という関係が成り立つ。これにより均一化したＮ原子の割合参考値は２５．２％であるのに対し、本組成分析結果でのＮ原

子の割合は、既述のとおりいずれの深さにおいても当該参考値を大幅に下回った。よって本組成分析結果によると、Ｍｏ膜の膜厚を倍にすることで、Ｍｏ膜からのＮ原子の放出量が増加したと考えられた。尚、Ｏ原子の割合は、Ｍｏ膜において特に表面部でゼロ％となり、表面部から深くなるに従って上昇した。これは、Ｍｏ膜における窒素の放出と共に酸素も放出されたと考えられた。

[0075] 図５Ｄは、図５Ｂでの４倍である２０ｎｍのＭｏ膜を形成したウエハの組成分析結果を示す。同図によると、窒化Ｍｏ膜の中間深さより浅い領域において、Ｍｏ原子の割合が１００％、Ｎ原子の割合、Ｏ原子の割合がゼロ％となった。上記と同様に、膜厚１の窒化Ｍｏ膜での割合が４２％であるＮ原子が、膜厚１＋４／３の窒化Ｍｏ膜及びＭｏ膜において拡散して均一化したとすると、７／３×（参考値）＝１×４２という関係が成り立つ。これによるＮ原子の均一化した割合の参考値は１８％となるところ、本組成分析結果のＮ原子の割合はいずれの深さにおいてもゼロ％であった。このように、Ｍｏ膜を４倍にし、窒化Ｍｏ膜よりも厚くすることで、Ｍｏ膜からのＮ原子の放出量が更に増加し、概ね全てのＮ原子を除去して窒化Ｍｏ膜を実質的にＭｏ膜にすることができた。

[0076] （２）シート抵抗測定結果

図６は、上記膜厚違いのＭｏ膜を形成した各ウエハのシート抵抗を示すグラフである。同図においては比較対象の参考として、ウエハ表面に形成されたＳｉ$O_2$膜上に膜厚を変化させたＭｏ膜、窒化Ｍｏ膜をそれぞれ設けたベアウエハのシート抵抗と、抵抗率が例えば５０μΩｃｍ、厚さが２０ｎｍのＴｉＮ（窒化チタン）のシート抵抗とを併記している。

[0077] 同図より、厚さ５ｎｍのＭｏ膜と厚さ１５ｎｍの窒化Ｍｏ膜とのシート抵抗は、窒化Ｍｏ膜のシート抵抗とＭｏ膜のシート抵抗との中間値程度であり、同Ｍｏ膜と窒化Ｍｏ膜との比抵抗は、窒化Ｍｏ膜の比抵抗とＭｏ膜の比抵抗との中間値程度であった。厚さ１０ｎｍのＭｏ膜と厚さ１５ｎｍの窒化Ｍｏ膜とのシート抵抗は、ＴｉＮ膜のシート抵抗に近く、同Ｍｏ膜と窒化Ｍｏ

膜との比抵抗は、ＴｉＮ膜の比抵抗と同程度であることが分かった。厚さ２０ｎｍのＭｏ膜と厚さ１５ｎｍの窒化Ｍｏ膜とのシート抵抗は、Ｍｏ膜のシート抵抗程度に低下し、同Ｍｏ膜と窒化Ｍｏ膜との比抵抗は、Ｍｏ膜の比抵抗程度に低下したことが分かった。このシート抵抗の測定結果からも、Ｍｏ膜が窒化Ｍｏ膜の窒素を除去して比抵抗を低下させることが確認された。そして、Ｍｏ膜の厚みを増加させることで、窒素を効果的に除去し、Ｍｏ膜と同程度のシート抵抗や比抵抗にできることが確認された。

[0078]（実験２）

$SiO_2$膜の表面に複数の凹部が形成されたウエハにおいて、未成膜、Ｍｏ膜、窒化Ｍｏ膜、Ｍｏ膜と窒化膜との混合膜、アニール処理を行った当該混合膜のそれぞれについて、比抵抗や形状変化について確認した。

Ａ．実験の条件

実施形態と同様の複数の凹部が形成された５枚のウエハを用意し、そのうち１枚は未成膜とし、２枚についてはそれぞれＭｏ膜、窒化Ｍｏ膜を厚さ２０ｎｍで成膜するレシピでそれぞれ形成した。そして残り２枚については、混合膜を成膜した。当該混合膜の成膜は、厚さ７．５ｎｍのＭｏ膜、厚さ１５ｎｍの窒化Ｍｏ膜、厚さ１５ｎｍのＭｏ膜を成膜するレシピをこの順番で成膜した。そのうち１枚に実施形態で例示したアニール処理（５８０℃、３時間）を行った。

以上の各ウエハの成膜部分を走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope、ＳＥＭ）で撮像して形状変化を確認し、比抵抗を測定した。尚、比抵抗については、凹部が形成されていない平坦なウエハ上に同様の成膜レシピで成膜したものを用いて測定した。

[0079] Ｂ．実験結果

（１）形状変化

図７Ａ～図７Ｃは、窒化Ｍｏ膜、アニール処理無し混合膜、アニール処理有り混合膜についてのＳＥＭ画像を示し、未成膜、Ｍｏ膜についてのＳＥＭ画像は図示を省略している。撮像したＳＥＭ画像から凹部の幅を測定し、側

壁の曲げの程度を示す曲げ変位量を算出した。凹部の幅については、側壁の曲げによって狭い幅と広い幅とが交互に並ぶ。このため、曲げ変位量は、各凹部の幅をそれぞれ測定し、広い幅の平均値と狭い幅の平均値との差を算出したものである。

[0080] 曲げ変位量は、未成膜で７．５ｎｍ、Ｍｏ膜で３１．１ｎｍ、窒化Ｍｏ膜で４．３２ｎｍ、アニール処理無し混合膜で１１．２ｎｍ、アニール処理有り混合膜で１０．０ｎｍであった。これにより、２つの混合膜の曲げ変位量は、Ｍｏ膜の曲げ変位量と比べて大幅に低減され、未成膜の曲げ変位量に近づけることができた。そしてアニール処理有り混合膜は、アニール処理無し混合膜よりも曲げ変位量がやや小さいことから、アニール処理で良好な形状が得られたと考えられた。

[0081] 図７Ｂ、図７Ｃにグレースケール画像で示すように、アニール処理無し混合膜では各膜がグレーの諧調の濃淡によって確認できる。アニール処理有り混合膜では諧調の濃淡が無く、一様な膜になっている。このことからアニール処理によって混合膜内で窒素が充分に拡散され、窒素含有量が均一化された混合膜となっていることが確認できた。一方図７Ｂによれば、上記のようなレシピによる成膜によって、諧調が淡いＭｏ膜が側壁を覆って薄く形成され、そのＭｏ膜を覆うように諧調の濃い窒化Ｍｏ膜が形成され、凹部内全体を埋め切っていた。そして窒化Ｍｏ膜の表面を一様に覆う淡いＭｏ膜が、側壁先端上の窒化Ｍｏ膜よりも厚く成膜されているが、これは、窒素が拡散されて窒化Ｍｏ膜におけるＭｏ膜との界面領域がＭｏ膜化したためと考えられた。

[0082] （２）比抵抗

平坦な表面の別ウエハに同様なレシピでそれぞれ成膜した各ウエハの抵抗値を測定し、当該抵抗値と成膜前のウエハの抵抗値とによって比抵抗を算出した。膜厚が２０．５ｎｍであったＭｏ膜の比抵抗は１４μΩｃｍ、膜厚が１４ｎｍであった窒化Ｍｏ膜の比抵抗は１２９４μΩｃｍであった。膜厚が２４．１ｎｍであったアニール処理無し混合膜の比抵抗は１５μΩｃｍ、膜

厚が２８．８ｎｍであったアニール処理有り混合膜の比抵抗は１４μΩｃｍとなり、アニール処理の有無にかかわらず、Ｍｏ膜と同程度の比抵抗となった。そしてアニール処理有り混合膜の比抵抗は、アニール処理無し混合膜の比抵抗よりも下がった。

[0083]（参考例）

Ｍｏ膜を設けずに、アニール処理で窒化Ｍｏ膜の窒素を放出して除去できるか実験して確認した。当該実験においては、比較形態と同様の凹部が複数形成されたウエハに対して厚さ１５ｎｍの窒化Ｍｏ膜を成膜するためのレシピで形成した後、上記実験２と同様なアニール処理を行い、各部位をＳＥＭで確認した。

[0084] 図８Ａは、当該ウエハの表面のＳＥＭ画像であり、図８Ｂは、当該ウエハの側面のＳＥＭ画像である。アニール処理が行われた窒化Ｍｏ膜の平面には、所々に断裂したような空隙が確認された。これは、アニール処理によって当該窒化Ｍｏ膜と側壁との間の膜密度の差が大きくなり、側壁に対して窒化Ｍｏ膜が収縮して剥離し、断裂したと考えられる。そして当該窒化Ｍｏ膜の側面においては、収縮した窒化Ｍｏ膜との間で側壁に応力が発生し、構造崩壊したことが確認された。

[0085] アニール処理が行われた窒化Ｍｏ膜の抵抗値についても確認した。具体的には、平坦なウエハの平面に、同様な成膜レシピ及びアニール処理を行ったアニール処理有り窒化Ｍｏ膜についてシート抵抗を測定した。これによると、アニール処理有り窒化Ｍｏ膜は、窒化Ｍｏ膜とＭｏ膜との中間程度のシート抵抗や比抵抗となった。

[0086] 以上のとおり、Ｍｏ膜に覆われていない窒化Ｍｏ膜にアニール処理を行っても、形状不良の抑制及び比抵抗の低減の両方を充足できなかった。これに対し、本例のごとくＭｏ膜で覆った窒化Ｍｏ膜を形成すれば、これらを充足でき、アニール処理によって当該効果をより向上できることが確認された。そしてアニール処理有り混合膜で構造崩壊が確認されなかったのは、窒化Ｍｏ膜よりも膜密度が高いＭｏ膜内のＭｏ原子が当該窒化Ｍｏ膜内に入り込み

、収縮を抑制するためと推測された。以上のように本例の金属埋め込み方法によれば、形状不良を抑制し、かつ比抵抗を低減できる配線金属を形成できると考えられる。

## 符号の説明

[0087] W ウエハ

１２ｂ 窒化金属膜

１２ｃ 上側金属膜

１１ 凹部

１３ 配線金属

# 請求の範囲

[請求項1] 基板に形成された凹部に金属を埋め込む方法であって、

前記凹部が形成された基板に窒化金属膜を形成し、前記凹部に窒化金属を埋め込む工程と、

次いで、前記窒化金属膜の上面側に、前記窒化金属に含まれる金属の金属膜を形成し、前記窒化金属膜側から前記金属膜側に窒素原子を拡散させることにより、前記凹部に、窒素含有量が低減された前記金属が埋め込まれた状態とする工程と、を含む方法。

[請求項2] 窒素含有量が低減された前記金属が埋め込まれた状態とする工程は、減圧雰囲気下で５５０～９００℃の範囲内の温度で加熱する工程を含む、請求項１に記載の方法。

[請求項3] 前記加熱する工程は、水素ガスを供給する工程を含む、請求項２に記載の方法。

[請求項4] 前記凹部に窒化金属を埋め込む工程を実施する前に、前記凹部内に前記金属の下地膜を形成する工程を含む、請求項１に記載の方法。

[請求項5] 前記凹部に窒化金属を埋め込む工程では、前記凹部内全体に前記窒化金属が埋め込まれるように前記窒化金属膜を形成する、請求項１に記載の方法。

[請求項6] 前記窒化金属膜及び前記金属膜を構成する前記金属は、モリブデンである、請求項１に記載の方法。

[請求項7] 前記凹部は、前記基板の表面に沿った一の方向に沿って複数配列して形成されると共に、それぞれ前記基板の表面において前記一の方向に交差する方向に沿って伸びるように設けられる、請求項１に記載の方法。

[請求項8] 窒素含有量が低減された金属の比抵抗は、１０～５０μΩｃｍの範囲内の値である、請求項１に記載の方法。

[請求項9] 基板に形成された凹部に金属を埋め込むための基板処理装置であって、

前記凹部が形成された基板に窒化金属膜を形成し、前記凹部に窒化金属を埋め込むための窒化金属膜成膜モジュールと、

前記窒化金属膜の上面側に、前記窒化金属に含まれる金属の金属膜を形成し、前記窒化金属膜側から前記金属膜側に窒素原子を拡散させることにより、前記凹部に、窒素含有量が低減された前記金属が埋め込まれた状態とするための金属膜成膜モジュールと、

を備える、基板処理装置。