

(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2004-225152
(P2004-225152A)

(43) 公開日 平成16年8月12日(2004.8.12)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 18/02	C 2 3 C 18/02	4 K O 2 2
C 2 3 C 18/04	C 2 3 C 18/04	
H O 1 L 21/304	H O 1 L 21/304 6 4 7 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2003-17949 (P2003-17949)	(71) 出願人	000219967 東京エレクトロン株式会社 東京都港区赤坂五丁目3番6号
(22) 出願日	平成15年1月27日 (2003.1.27)	(71) 出願人	503037963 近藤 英一 山梨県中巨摩郡敷島町中下条472番地51
		(74) 代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦
		(72) 発明者	ブザン バンソン 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレクトロン株式会社内
		(72) 発明者	久保 謙一 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレクトロン株式会社内 最終頁に続く

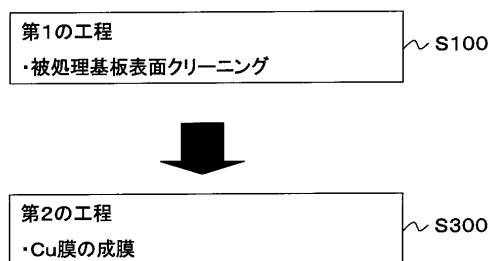
(54) 【発明の名称】 基板処理方法および半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 超臨界状態の媒体を用いた被処理基板のクリーニングにより、微細パターンへのCu膜の埋め込みを可能にする。

【解決手段】 超臨界状態の媒体を含む第1の処理媒体を被処理基板上に供給して被処理基板表面の金属を含む膜をクリーニングする第1の工程と、前記被処理基板上に前記超臨界状態の媒体を含む第2の処理媒体を供給してCu膜を成膜する第2の工程を含むことを特徴とする基板処理方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

超臨界状態の媒体を含む第 1 の処理媒体を被処理基板上に供給して被処理基板表面の金属を含む膜をクリーニングする第 1 の工程と、
前記被処理基板上に前記超臨界状態の媒体を含む第 2 の処理媒体を供給して Cu 膜を成膜する第 2 の工程を含むことを特徴とする基板処理方法。

【請求項 2】

前記金属を含む膜は、Cu 拡散防止膜であることを特徴とする請求項 1 記載の基板処理方法。

【請求項 3】

前記金属は Ti, Ta, W であることを特徴とする請求項 2 記載の基板処理方法。

【請求項 4】

前記第 1 の処理媒体は、前記第 1 の超臨界状態の媒体にエッチング剤を添加したものであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のうち、いずれか 1 項記載の基板処理方法。

【請求項 5】

前記エッチング剤はキレート剤、ハロゲン化合物および酸のいずれかであることを特徴とする請求項 4 記載の基板処理方法。

【請求項 6】

前記キレート剤は、H (ヘキサフルオロアセチルアセトネート) であることを特徴とする請求項 5 記載の基板処理方法。

【請求項 7】

前記ハロゲン化合物は、ClF₃ であることを特徴とする請求項 4 記載の基板処理方法。

【請求項 8】

前記酸は、HCl であることを特徴とする請求項 5 記載の基板処理方法。

【請求項 9】

前記第 1 の工程は、前記第 1 の処理媒体による前記クリーニングを行った後で、前記超臨界状態の媒体によって前記被処理基板表面の前記第 1 の処理媒体および副生成物を除去する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のうち、いずれか 1 項記載の基板処理方法。

【請求項 10】

前記第 2 の処理媒体は、前記超臨界状態の媒体に銅を含む前駆体化合物を添加したものであることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のうち、いずれか 1 項記載の基板処理方法。

【請求項 11】

前記銅を含む前駆体化合物は、Cu⁺² (ヘキサフルオロアセチルアセトネート)₂、Cu⁺² (アセチルアセトネート)₂、および Cu⁺² (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン)₂ のいずれかであることを特徴とする請求項 10 記載の基板処理方法。

【請求項 12】

前記銅を含む前駆体化合物は、Cu⁺¹ (ヘキサフルオロアセチルアセトネート) とシリロレフィンリガンドを含み、前記シリロレフィンリガンドは、トリメチルビニルシラン (tmvs)、アリルオキシトリメチルシリル (aotms)、ジメチルアセチレン (2 - ブチン)、2 - メチル - 1 - ヘキシ - 3 - イン (MHY)、3 - ヘキシ - 2, 5 - ジメトキシ (HDM)、1, 5 - シクロオクタジエン (1, 5 - COD)、およびビニルトリメトキシレン (VTMOS) からなる群から選択されることを特徴とする請求項 10 記載の基板処理方法。

【請求項 13】

前記第 2 の工程は、前記 Cu 膜を形成した後で、前記第 2 の超臨界状態の媒体によって前記被処理基板表面の第 2 の処理媒体および副生成物を除去する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 12 のうち、いずれか 1 項記載の基板処理方法。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

前記超臨界状態の媒体は、超臨界状態であるCO₂であることを特徴とする請求項1～13のうち、いずれか1項記載の基板処理方法。

【請求項15】

被処理基板を処理する処理容器において、前記第1の工程および前記第2の工程が行われることを特徴とする請求項1～14のうち、いずれか1項記載の基板処理方法。

【請求項16】

前記第1の工程が前記被処理基板を処理する処理容器で行われ、前記第2の工程が別の処理容器で行われることを特徴とする請求項1～15のうち、いずれか1項記載の基板処理方法。

【請求項17】

請求項1～16のうち、いずれか1項記載の基板処理方法を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は基板処理方法および半導体装置の製造方法に係り、更には金属膜の成膜方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体装置の高性能化に伴い、半導体デバイスの高集積化が進んで微細化の要求が著しくなっており、配線ルールは0.13μmから0.10μm以下の領域へと開発が進んでいる。また、配線材料は従来のAlから、配線遅延の影響の少ない、抵抗値の低いCuに置き換えられてきている。

20

【0003】

そのため、Cu成膜技術と微細配線技術の組み合わせが、近年の微細化した多層配線技術の重要なキーテクノロジーとなっている。

【0004】

前記したCuの成膜方法に関しては、スパッタ法、CVD法、メッキ法などが一般に知られているが、いずれも微細配線を考えた場合にはカバレッジに限界があり、0.1μm以下の高アスペクト比の微細パターンに効率よくCuを成膜することは非常に困難である。

30

【0005】

そこで、微細パターンにCuを効率よく成膜する方法として超臨界状態の媒体を用いたCuの成膜方法が提案されている（例えば、非特許文献1参照。）。前記非特許文献1によると、超臨界状態のCO₂を用いてCu成膜のためのCuを含む前駆体化合物（プリカーサ）を溶解し、Cuの成膜を行っている。超臨界状態とは、物質の温度・圧力が当該物質固有の値（臨界点）以上となったときに、当該物質が気体と液体の特徴を併せ持つ状態になることをいう。

【0006】

例えば、前記したCO₂の超臨界状態の媒体においては、Cuを含む前駆体化合物であるCu成膜プリカーサの溶解度が高い一方で粘性が低く、拡散性が高いために前記したようなアスペクト比が高い微細なパターンにCu成膜が可能となる。前記非特許文献1では、微細パターンへのCuの埋め込みが紹介されている。

40

【0007】

【非特許文献1】

「Deposition of Conformal Copper and Nickel Films from Supercritical Carbon Dioxide」

SCIENCE vol 294 2001 10月5日

www.sciencemag.org

【0008】

50

【発明が解決しようとする課題】

しかし、前記したようなCu成膜によって実際に半導体デバイスを作成する際には、例えばCu配線間の絶縁膜中へのCuの拡散を防止するためにCuと、当該Cu配線が形成される絶縁膜の間に当該Cuの拡散防止膜を形成する必要がある。また、前記拡散防止膜は当該Cu膜と当該絶縁膜の密着性を向上させるための密着層としての役割も果たしている。

【0009】

前記したようなCuの拡散防止膜は、金属膜、金属窒化膜または金属膜と金属窒化膜の積層膜などが用いられることが知られており、例えばTi, Ta, W, TiN, TaN, WNなどが用いられる。

10

【0010】

前記したようなCu拡散防止膜の形成には従来スパッタ法が用いられてき、近年ではカバレッジのよいCVD法も多く用いられるようになってきている。

【0011】

しかし、前記拡散防止膜を形成後、Cu膜を成膜する際に、Cu拡散防止膜表面が例えば当該Cu拡散防止膜の酸化膜によって覆われ、清浄な表面でなくなっている場合、以下の問題が生じる。例えば、前記拡散防止膜と前記Cu膜の密着性が悪くなる、もしくは前記拡散防止膜が形成された微細パターンに前記Cu膜を成膜する際に、ポイドと呼ばれる空洞部分が発生して、前記Cu膜の埋め込み不良が生じていしまう問題があった。また、このような酸化膜の除去を、ドライエッチング法やスパッタリング法により除去しようとすると、減圧処理が必要となり、加圧処理である超臨界状態の媒体を用いたCu膜の埋め込みとは形式の異なる装置を用意する必要がある。さらに、形式の異なる装置間で基板の搬入と搬出を行う必要があり、生産性に問題があった。

20

【0012】

そこで、本発明では上記の問題を解決した、新規で有用な基板処理方法を提供することを統括的目的としている。

【0013】

本発明のより具体的な課題は、Cu拡散防止膜が成膜された微細パターンへのCu膜の形成の場合において、超臨界状態の媒体を用いたクリーニング方法で被処理基板上の当該Cu拡散防止膜表面をクリーニングし、さらに超臨界状態の媒体を用いたCuの成膜を行うことで微細パターンに密着性良く、ポイドフリーでCu膜の成膜をおこなうことである。

30

【0014】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、上記の課題を解決するために、

請求項1に記載したように、

超臨界状態の媒体を含む第1の処理媒体を被処理基板上に供給して被処理基板表面の金属を含む膜をクリーニングする第1の工程と、

前記被処理基板上に前記超臨界状態の媒体を含む第2の処理媒体を供給してCu膜を成膜する第2の工程を含むことを特徴とする基板処理方法により、また、

請求項2に記載したように、

前記金属を含む膜は、Cu拡散防止膜であることを特徴とする請求項1記載の基板処理方法により、また、

請求項3に記載したように、

前記金属はTi, Ta, Wであることを特徴とする請求項2記載の半導体装置の製造方法により、また、

請求項4に記載したように、

前記第1の処理媒体は、前記第1の超臨界状態の媒体にエッチング剤を添加したものであることを特徴とする請求項1～3のうち、いずれか1項記載の基板処理方法により、また、

請求項5に記載したように、

40

50

前記エッチング剤はキレート剤、ハロゲン化合物および酸のいずれかであることを特徴とする請求項 4 記載の半導体装置の製造方法により、また、

請求項 6 に記載したように、

前記キレート剤は、H（ヘキサフルオロアセチルアセトネート）であることを特徴とする請求項 5 記載の基板処理方法により、また、

請求項 7 に記載したように、

前記ハロゲン化合物は、 ClF_3 であることを特徴とする請求項 4 記載の基板処理方法により、また、

請求項 8 に記載したように、

前記酸は、 HCl であることを特徴とする請求項 5 記載の基板処理方法により、また、 10

請求項 9 に記載したように、

前記第 1 の工程は、前記第 1 の処理媒体による前記クリーニングを行った後で、前記超臨界状態の媒体によって前記被処理基板表面の前記第 1 の処理媒体および副生成物を除去する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のうち、いずれか 1 項記載の基板処理方法により、また、

請求項 10 に記載したように、

前記第 2 の処理媒体は、前記超臨界状態の媒体に銅を含む前駆体化合物を添加したものであることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のうち、いずれか 1 項記載の基板処理方法により、また、

請求項 11 に記載したように、 20

前記銅を含む前駆体化合物は、 Cu^{+2} （ヘキサフルオロアセチルアセトネート）₂、 Cu^{+2} （アセチルアセトネート）₂、および Cu^{+2} （2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン）₂ のいずれかであることを特徴とする請求項 10 記載の基板処理方法により、また、

請求項 12 に記載したように、

前記銅を含む前駆体化合物は、 Cu^{+1} （ヘキサフルオロアセチルアセトネート）とシリロレフィンリガンドを含み、前記シリロレフィンリガンドは、トリメチルビニルシラン（tmvs）、アシルオキシトリメチルシリル（aotms）、ジメチルアセチレン（2 - プテン）、2 - メチル - 1 - ヘキシン - 3 - イン（MHY）、3 - ヘキシン - 2, 5 - ジメトキシ（HDM）、1, 5 - シクロオクタジエン（1, 5 - COD）、およびビニルトリメトキシレン（VTMOS）からなる群から選択されることを特徴とする請求項 10 記載の基板処理方法により、また、 30

請求項 13 に記載したように、

前記第 2 の工程は、前記 Cu 膜を形成した後で、前記第 2 の超臨界状態の媒体によって前記被処理基板表面の第 2 の処理媒体および副生成物を除去する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 12 のうち、いずれか 1 項記載の半導体装置の製造方法により、また、

請求項 14 に記載したように、

前記超臨界状態の媒体は、超臨界状態である CO_2 であることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のうち、いずれか 1 項記載の基板処理方法により、また、 40

請求項 15 に記載したように、

被処理基板を処理する処理容器において、前記第 1 の工程および前記第 2 の工程が行われることを特徴とする請求項 1 ~ 14 のうち、いずれか 1 項記載の基板処理方法により、また、

請求項 16 に記載したように、

前記第 1 の工程が前記被処理基板を処理する処理容器で行われ、前記第 2 の工程が別の処理容器で行われることを特徴とする請求項 1 ~ 15 のうち、いずれか 1 項記載の基板処理方法により、また、

請求項 17 に記載したように、

請求項 1 ~ 16 のうち、いずれか 1 項記載の基板処理方法を含むことを特徴とする半導体 50

装置の製造方法により、解決する。

[作用]

本発明によれば、Cu拡散防止膜が成膜された微細パターンへのCu膜の形成の場合において、超臨界状態の媒体を用いたクリーニング方法で被処理基板の表面の当該Cu拡散防止膜をクリーニングし、さらに超臨界状態の媒体を用いたCuの成膜を行うことで、当該微細パターンに密着性良く、ポイドフリーでカバレッジ良くCu膜の成膜をおこなうことが可能となる。

【0015】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態を図面に基づき、以下に説明する。

10

[第1実施例]

図1は、本発明による基板処理方法を示すプロセスフローである。本プロセスでは前記したような超臨界状態のCO₂を用いることにより、以下の処理を行う。

【0016】

図1を参照するに、前記基板処理方法は、大別して、第1の工程である被処理基板表面のクリーニング(図中S100で示す)および第2の工程であるCu膜の成膜(図中S300で示す)からなる。

【0017】

まず、前記第1の工程においては、超臨界状態のCO₂に、エッチング剤を溶解した処理媒体を用いることにより、被処理基板上のCu拡散防止膜上に形成された酸化膜を除去する。当該酸化膜を除去することで、前記Cu拡散防止膜と、次の第2の工程で形成されるCuの密着性が向上し、さらに当該酸化膜の影響によるCu膜中のポイドの形成を防止して、良好な成膜を行うことができる。

20

[第2実施例]

図2は、本発明による基板処理方法を実施可能な基板処理装置500の構成を示す。

【0018】

図2を参照するに、前記基板処理装置500は、大別すると、基板ヒータ501aを内蔵した基板保持台501Aを有する処理容器501と、基板処理を行うための超臨界状態の媒体を含む処理媒体を前記処理容器に供給する混合器502と、前記処理容器501を排気する排気ライン503を含む排気系からなる。

30

【0019】

前記載置台501Aには、被処理基板である半導体ウェハWが載置され、前記混合器502より超臨界状態の媒体を含む処理媒体が前記処理容器501に供給され、基板処理がなされる。基板処理後の当該処理媒体は、バルブ504を開放することで前記排気ライン503より排出されて、前記処理容器501は、略大気圧状態となる。前記処理容器501内を大気圧以下に排気する場合は前記バルブ506およびバルブ538を開放することで真空ポンプ507により、真空排気ライン508より真空排気することが可能である。

【0020】

前記処理容器501には、前記処理媒体を形成して当該処理媒体を前記処理容器501に供給する前記混合器502が、バルブ509を付した供給ライン510を介して接続されている。前記混合器502においては超臨界状態の媒体と所定の添加物を混合することによって処理媒体を形成して前記処理容器501に供給する。

40

【0021】

前記混合器502には、液体CO₂供給源512が接続された加圧ライン511が接続されている。前記加圧ライン511において、バルブ514およびバルブ516が開放されて、前記液体CO₂供給源512よりCO₂が前記混合器502に供給される。その際、前記加圧ライン511に設置された加圧ポンプ517によって、前記混合器502に供給されるCO₂が加圧されて超臨界状態にまでされる。前記加圧ポンプ517aは、運転中の温度上昇を抑えてCO₂が液体の状態に加圧可能なように、チラーで冷やされる。

【0022】

50

また、前記混合器 502、前記処理容器 501、供給ライン 510、および前記加圧ライン 511の一部などにはヒータが設置されて加熱され、CO₂が臨界点を越えて超臨界状態となるようにしている。なお、前記基板処理装置 500においてヒータが設置されて加熱され、超臨界状態を生成するエリアを本図中エリア 501Bにて示す。

【0023】

さらに、前記混合器 502には、液体原料供給ライン 518、固体原料供給ライン 519、ガス供給ライン 520が接続されており、それぞれ液体原料、固体原料、およびガスを超臨界状態の媒体に溶解または混合して処理媒体を作成して前記処理容器 501に供給する構造となっている。

【0024】

まず、前記液体原料供給ライン 518について説明する。前記液体原料供給ライン 518は、液体原料 523を保持する液体原料容器 521に接続されている。前記液体原料容器 521は、図示しない不活性ガス供給源に接続するガスライン 522から供給される不活性ガスによって加圧され、バルブ 523を開放することで前記液体原料供給ライン 518より当該液体原料 523が前記混合器 502に供給される。その際、前記液体ガス供給ライン 518に設置された質量流量コントローラ 524によって、供給される前記液体原料 523が、所定の流量に調整される。供給された当該液体原料 523は、前記混合器 502において超臨界状態の媒体と混合されて前記処理容器 501へと供給される。

【0025】

次に、前記固体原料供給ライン 519について説明する。前記固体原料供給ライン 519は、超臨界状態の媒体であるCO₂に溶解した固体原料 526を当該超臨界状態の媒体と共に前記混合器 502に以下の方法で供給する。予めバルブ 528aおよび前記バルブ 514を開放し、前記加圧ライン 511を介して前記液体CO₂供給源 512よりCO₂が固体原料容器 525に供給される。その際、前記加圧ライン 511に設置された加圧ポンプ 517によって、前記固体原料容器 525に供給されるCO₂が加圧されて超臨界状態にまでされる。この超臨界状態の媒体であるCO₂に前記固体原料 526を十分溶解させた処理媒体を作成しておく。その後、バルブ 527を開放して、予め超臨界状態の媒体に満たされた前記混合器 502に当該処理媒体を供給する。前記混合器 502に供給された当該処理媒体は、前記バルブ 509を開放することで前記供給ライン 510より前記処理容器 501に供給される。

【0026】

さらに、前記ガス供給ライン 520に関して説明する。前記ガス供給ライン 520は、バルブ 530を付するH₂供給ライン 529と、バルブ 532を付するエッチング剤供給ライン 531が接続されており、それぞれH₂とエッチング剤を前記混合器 502に供給することが可能となっている。供給されたH₂やエッチング剤は、前記混合器において超臨界状態の媒体と混合されて前記処理容器 501へと供給される。

【0027】

このように、前記基板処理装置 500は、超臨界状態の媒体に、固体原料、液体原料、またはガスなどを混合または溶解させた処理媒体を用いることで基板処理を行うことが可能である。

【0028】

さらに、前記加圧ライン 511は、バルブ 540を付した予備加圧ライン 535を介して前記処理容器 501に接続されており、当該予備加圧ライン 535を介して、前記混合器 502を通さずに前記処理容器 501の圧力を上昇させることが可能な構造となっている。

【0029】

また、危険防止のために、前記混合器 502と前記加圧ライン 511にはそれぞれ圧力開放弁 536、および圧力開放弁 537が設置されており、圧力の異常上昇を防止している。前記処理容器 501は排気ライン 503を通じて、背圧弁 504で所定の圧力に調整されるので圧力の異常上昇を防止できる。

10

20

30

40

50

【0030】

次に、前記基板処理装置500を用いて、本発明による基板処理方法を行う際のプロセスの流れに関して以下に説明する。

[第3実施例]

前記したように、本発明による基板処理方法は、大別して前記第1の工程および第2の工程からなる。次に、それぞれの第1の工程および第2の工程についての詳細な流れを、図面に基づき、説明する。ただし、先に説明した部分には同一の参照符号を使用して、説明を省略する。

【0031】

はじめに、第3実施例として、前記第1の工程の内容のプロセスフローを図3に示す。

10

【0032】

図3を参照するに、前記第1の工程はステップ101（図中S101と示す。以下同様）～107よりなる。

【0033】

まず、前記基板保持台501Aに載置されたウェハWの処理にあたり、ステップ101において前記バルブ506、534および538を開放して前記真空ポンプ507によって、前記処理容器501および前記混合器502の真空排気を行う。当該真空排気終了後、前記バルブ506、534および538を閉じる。または、前記バルブ534を開放せず前記バルブ509を開放して前記混合器502は処理容器501を通じて真空排気を行うことが可能である。

20

【0034】

次に、ステップ102において、前記バルブ514および前記バルブ540aを開放して前記処理容器501にCO₂を供給する。その際前記加圧ポンプ517aを用いて加圧を行い、さらに前記処理容器501および前記混合器502を含む前記エリア501Bはヒータによって加熱されているために前記処理容器501内のCO₂は、当該CO₂の臨界点を超える条件にされる。また、前記加圧ポンプ517aはチラーによって冷却されているため、CO₂がガス状になることを防ぎ、CO₂を液体状態で加圧できる。なお、当該CO₂の臨界点は、温度31.03、圧力7.38MPaであり、前記処理容器501は当該臨界点以上の温度、圧力に制御されて、前記前記処理容器501は超臨界状態のCO₂で満たされた状態となる。その後、前記バルブ514および前記バルブ540aは閉じる。このように予め前記処理容器501内を超臨界状態のCO₂で満たしておくことで、この後で超臨界状態のCO₂を含む処理媒体が前記処理容器501に導入された場合に当該処理媒体が超臨界状態を維持でき、超臨界状態の高濃度に溶解した処理媒体が保持できる。また、当該処理容器501が所定の圧力となった状態で、前記基板ヒータ501aによって前記ウェハWが加熱されて100～400の温度にされる。

30

【0035】

次にステップ103において、前記バルブ532を開放することで、前記エッチング剤供給ライン531から、エッチング剤が減圧状態の前記混合器502に供給され、前記混合器502内は当該エッチング剤で満たされ、所定の時間経過後前記バルブ532が閉じられる。

40

【0036】

次にステップ104において、前記バルブ516が開放されて予めチラーで冷却された前記加圧ポンプ517によって前記CO₂が前記混合器502に導入され超臨界状態まで加圧されることにより前記エッチング剤は十分に拡散・混合して処理媒体を形成する。所定の超臨界圧力で前記バルブ516が閉じられる。

【0037】

次にステップ105において前記バルブ509が開放されて、超臨界状態のCO₂を含む当該処理媒体が、前記混合器502より前記処理容器501に導入される。また、必要に応じて圧力調整のために前記バルブ516aの開閉がなされ、前記混合器502内の処理媒体が前記処理容器501に輸送される。

50

【0038】

次に、ステップ106においては当該処理媒体によって、基板処理がなされる。また、ステップ102の前記処理容器の超臨界状態への予備加圧はステップ104とステップ105の間で行ってもよい。超臨界状態のCO₂およびエッチング剤によって、被処理基板表面の、金属膜または金属窒化膜、例えばTa膜またはTa₂N膜表面に形成された当該TaまたはTa₂Nの酸化膜を除去する反応が生じる。前記エッチング剤としては、キレート剤、ハロゲン化合物、酸、アミンなどが使用可能である。

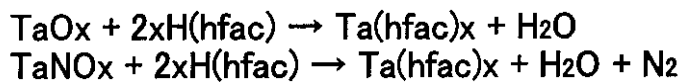
【0039】

具体的には、たとえばキレート剤としてはH（ヘキサフルオロアセチルアセトネート）が使用可能であり、以下の反応が生じてTaもしくはTa₂N膜表面の酸化膜を除去する。

10

【0040】

【化1】

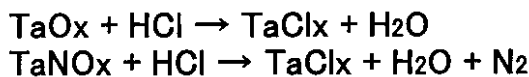


20

また、酸としてはHClが使用可能であり、

【0041】

【化2】



30

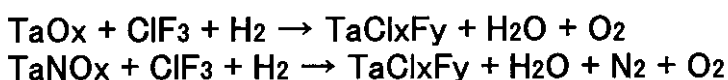
で表される反応により、同様に酸化膜を除去する。

【0042】

また、ハロゲンとしてはClF₃を用いることが可能であり、その場合図3のステップ103において、前記バルブ530を開放して前記混合器にさらにH₂を導入して処理媒体にH₂を添加することによって以下の

【0043】

【化3】



40

で示す反応によっても同様の効果を得ることができる。

【0044】

このようにTaもしくはTa₂N膜表面の酸化膜を除去することで、この後の第2の工程において形成されるCu膜と、当該TaもしくはTa₂N膜との密着性を向上させることがで

50

き、さらに当該酸化膜の影響によるCu膜形成時のボイドの発生を防止して、微細パターンへのCu膜の良好な成膜を行うことが可能となる。

【0045】

他にもエッチング剤としては、アセチルアセトン、1,1,1-トリフルオロ-ペンタン-2,4-ジオン、2,6-ジメチルペンタン-3,5-ジオン、2,2,7-トリメチロクタン-2,4-ジオン、2,2,6,6-テトラメチルヘプタン-3,5-ジオン、EDTA(エチレンジアミン四酢酸)、NTA(ニトリロ三酢酸)、酢酸、蟻酸、シュウ酸、マレイン酸、グリコール酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、アミノ酸、トリエタノールアミンなどが使用可能である。

【0046】

次にステップ107において、前記バルブ504および538を開放して前記処理容器501および前記混合器502内の処理媒体を排出して、前記第1の工程を終了する。

【0047】

また、本実施例においては、TaもしくはTa_N表面に形成された酸化膜の除去の例を示したが、本実施例と同じ方法で、Ti、Ti_N、W、W_Nの表面に形成された酸化膜などをエッチングする方法にも適用することが可能であり、実施例中に記述したTa、Ta_Nの場合と同様の効果を得ることができる。

【0048】

なお、前記ステップ107の後に、さらに図4で示すようにリンス工程を付加してもよい。

[第4実施例]

図4は、図3で示した前記第3実施例の変形例である。ただし図中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

【0049】

図4を参照するに、ステップ101~ステップ107までは図3で示した第3実施例の場合と同一である。

【0050】

ステップ108において、前記バルブ504を閉じて、前記バルブ516を開放して前記混合器および前記処理容器501内を超臨界状態のCO₂で満たす。その後前記バルブ516を閉じる。

【0051】

その後、ステップ110において再び前記バルブ504を開放することで前記処理容器501および前記混合器502から前記超臨界状態のCO₂を排出する。このステップ108からステップ110の工程を設けることで、前記処理容器501内壁や、前記ウェハWに付着していた未反応の処理媒体や副生成物を前記処理容器501の外へと排出することが可能となる。また、必要に応じてステップ109によって前記ステップ108より前記ステップ107に工程を戻して、このステップ107からステップ108のリンス工程を複数回繰り返すことにより、さらに前記したような残留物や反応副生成物を取り除くことができる。

[第5実施例]

次に、第5実施例として、前記第2の工程のプロセスフローの内容を図5に示す。前記第2の工程は、前記第1の工程による被処理基板のクリーニングの後で、Cu膜を形成する工程である。当該Cu膜を形成するには、Cu成膜プリカーサとして固体原料を用いる場合と液体原料を用いる場合があるが、まず、図5には固体原料を用いる場合のプロセスフローを示す。

【0052】

図5を参照するに、まずステップ301および302は、前記ステップ101および102と同一である。但しウェハWは、前記基板ヒータ501aによって150~400に保持される。

【0053】

次にステップ303において、前記バルブ530を開放してH₂を前記H₂供給ライン529より前記混合器502に所定量導入した後、前記バルブ530を閉じる。前記混合器502は、当該H₂で満たされる。

【0054】

次にステップ304において、前記固体原料容器525に保持されたCu成膜プリカーサである前記固体原料526を前記混合器502に導入する。まず、本ステップ304に移行するにあたって予め前記バルブ514および528を開放し、また前記加圧ポンプ517を用いて前記固体原料容器525をCO₂で加圧状態とする。また前記処理容器525は前記エリア501Bの範囲であり、ヒータで加熱されているため、前記固体原料容器525内では超臨界状態のCO₂が生成される。さらに当該超臨界状態のCO₂はプリカーサの溶解度が高いため、当該超臨界状態のCO₂に、前記Cu成膜プリカーサである例えばCu⁺2（ヘキサフルオロアセチルアセトネート）₂である固体原料526が十分に溶解して処理媒体が形成される。そこで本ステップ304において前記バルブ527を開放して当該処理媒体を前記混合器502に供給する。その際、前記固体原料容器525の圧力を維持するために、必要に応じて前記バルブ528を開閉する。所定の時間前記バルブ527を開放した後、前記バルブ527を閉じる。

10

【0055】

次にステップ305において、前記バルブ509が開放されて、前記混合器502から超臨界状態のCO₂を含む当該処理媒体が、前記混合器502より前記処理容器501に導入される。また、必要に応じて圧力調整のために前記バルブ516の開閉がなされ、CO₂の超臨界状態が維持される。

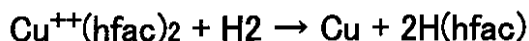
20

【0056】

次のステップ306において、被処理基板である前記ウェハW上に、以下

【0057】

【化4】



30

で示す反応が生じてCu膜の成膜が行われる。但し、式中、hfacはヘキサフルオロアセチルアセトネートを示す。所定時間経過後、次のステップ307に移行する。なお、本ステップにおいて、前記ウェハWは、前記基板ヒータ501aによっておよそ150～400に維持される。

【0058】

前記したように超臨界状態のCO₂は、非常に流動性が高く、拡散性に富むため、例えば0.1μm以下の微細なパターンの底部や側壁にも、効率よく当該Cu膜を成膜することができ、さらに当該Cu膜が形成される前記TaまたはTa₂N膜表面は前記第1の工程において酸化膜が除去されて清浄な表面となっているため、当該Cu膜との密着性がよく、さらにポイドの形成が無く良好なカバレッジ特性を得ることができる。

40

【0059】

次のステップ307は、前記ステップ107と同じである。

【0060】

また、Cu成膜プリカーサは、本実施例ではCu⁺2（ヘキサフルオロアセチルアセトネート）₂を用いたが、他にCu⁺2（アセチルアセトネート）₂、およびCu⁺2（2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン）₂などを用いても同様の結果を得ることが可能である。

【0061】

50

また、前記Cu成膜プリカーサが、超臨界状態のCO₂に高い溶解性を示す例を、図6(a)、(b)に示す。(図6(a) R. E. Sievers and J. E. Sadowski, Science 201(1978)217、図6(b) A. F. Lagalante, B. N. Hansen, T. J. Bruno, Inorg. Chem, 34(1995))

図6(a)は、Cu成膜プリカーサである、Cu⁺²(ヘキサフルオロアセチルアセトネート)₂の飽和蒸気圧曲線である。例えば、40 °Cの際の飽和蒸気圧はおよそ0.01 Torrであることがわかる。

【0062】

一方、図6(b)は、313.15 K(40 °C)において、超臨界状態のCO₂中のCu⁺²(ヘキサフルオロアセチルアセトネート)₂の分圧を示したものである。例えば、超臨界領域である15 MPa時において、当該分圧はおよそ1000 Pa以上であり、前記した通常の飽和状態の場合に比較して非常に高密度のCu⁺²(ヘキサフルオロアセチルアセトネート)₂が超臨界状態のCO₂中に存在する、すなわち、高い溶解性を示していることがわかる。

【0063】

このように、高い溶解性を持ちながら、流動性と拡散性が良好である超臨界状態の媒体をもちいることで、成膜レートを維持しながら、微細パターンのカバレッジが良好な成膜を行うことが可能となっている。

[第6実施例]

また、前記第5実施例は以下図7に示す、第6実施例のように変更が可能である。ただし図中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

【0064】

図7を参照するに、図7ではステップ308~310が付加されているが、これは前記ステップ108~110と同一のリンス工程であり、同様に、前記処理容器501内部や前記ウェハW上の残留物や副生成物を取り除く効果がある。

[第7実施例]

次に、前記第2の工程のプロセスフローの例として、Cu成膜プリカーサに液体原料を用いた場合の例を示す。

【0065】

図8は、Cu成膜プリカーサに液体原料を用いた場合の前記第2の工程のプロセスフローを示す図である。ただし図中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

【0066】

図8を参照するに、ステップ311およびステップ312は、前記ステップ301およびステップ302と同一である。但し、ウェハWは前記基板ヒータ501aによって100 °C~350 °Cに維持される。

【0067】

次にステップ313において、前記ガスライン522から供給される例えばArなどの不活性ガスによって押し出された、Cu成膜プリカーサの例えばCu⁺¹(ヘキサフルオロアセチルアセトネート)(トリメチルビニルシラン)である前記液体原料523が、前記液体原料供給ライン518から減圧状態の前記混合器502に供給され、所定の時間経過後前記バルブ532が閉じられる。

【0068】

次にステップ314において、前記バルブ516が開放されて超臨界状態のCO₂が前記混合器502に導入され、当該超臨界状態のCO₂と前記液体原料523が十分に拡散・混合して処理媒体を形成する。所定の時間経過後前記バルブ516が閉じられる。

【0069】

次にステップ315において前記バルブ509が開放されて、超臨界状態のCO₂を含む当該処理媒体が、前記混合器502より前記処理容器501に導入される。また、必要に

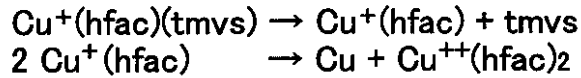
応じて圧力調整のために前記バルブ516の開閉がなされ、CO₂の超臨界状態が維持される。

【0070】

ステップ316において、被処理基板である前記ウェハW上に、以下

【0071】

【化5】



10

で示す反応が生じてCu膜の成膜が行われる。但し式中、hfacはヘキサフルオロアセチルアセトネートを示し、tmvsはトリメチルビニルシランを示している。所定時間経過後、次のステップ317に移行する。なお、本ステップにおいて、前記ウェハWは、前記基板ヒータ501aによっておよそ100 ~ 350 に維持される。

【0072】

前記したように超臨界状態のCO₂は、非常に流動性が高く、拡散性に富むため、例えば0.1 μm以下の微細なパターンの底部や側壁にも、効率よく当該Cu膜を成膜することができ、良好なカバレッジ特性を得ることができる。

20

【0073】

次のステップ317は、前記ステップ307と同じである。

【0074】

また、Cu成膜プリカーサは、本実施例ではCu⁺¹（ヘキサフルオロアセチルアセトネート）（トリメチルビニルシラン）を用いたが、他にCu⁺¹（ヘキサフルオロアセチルアセトネート）とシリロレフィンリガンドを含み、前記シリロレフィンリガンドは、アリルオキシトリメチルシリル(aotms)、ジメチルアセチレン(2-ブチン)、2-メチル-1-ヘキシン-3-イン(MHY)、3-ヘキシン-2,5-ジメトキシ(HDM) 30、1,5-シクロオクタジエン(1,5-COD)、およびビニルトリメトキシレン(VTMOs)からなる群から選択されるプリカーサを用いても同様の結果を得ることが可能である。

30

【0075】

さらに、本実施例にて用いる処理媒体に、以下のような添加物を加えて成膜されるCu膜の膜質を改善しても良い。

【0076】

例えば、前記処理媒体にH₂Oを添加することで、第3~4実施例で前記したCu拡散防止膜上にCu膜を成長させる際のインキュベーションタイムを短縮して実質的な成膜速度を向上させることができる。

40

【0077】

また、例えば(CH₃)Iや(C₂H₅)Iを添加することで、微細パターンにCu膜を形成する際、例えば0.1 μm以下のピアホールでもボイドが発生することなく高品質のCu膜が成膜できる。(Kew-Chan Shim, Hyun-Bae Lee, Oh-Kyum Kwon, Hyung-Sang Park, Wonyong Koh and Sang-Won Kang, "Bottom-up Filling of Submicrometer Features in Catalyst-Enhanced Chemical Vapor Deposition", J. Electrochem. Soc. 149(2) (2002) G109-G113) [第8実施例]

50

また、前記第7実施例は以下図9に示す、第8実施例のように変更が可能である。ただし図中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

【0078】

図9を参照するに、図9ではステップ318～320のリンス工程が付加されているが、これは前記ステップ108～110と同一であり、同様に、前記処理容器501内部や前記ウェハW上の残留物や副生成物を取り除く効果がある。

[第9実施例]

また、ここまで前記第1の工程および第2の工程に関して説明したが、前記第1の工程および第2の工程はいずれも基板処理装置500において行われる。

【0079】

しかし、以下に示すように、例えば前記第1の工程と前記第2の工程をそれぞれ別の基板処理装置または処理容器で行うようにすることが可能である。例えば、前記第1の工程を行う基板処理装置500A、前記第2の工程を行う基板処理装置500Bの例を以下に示す。

【0080】

図10には、前記基板処理装置500Aを示す。ただし図中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

【0081】

図10を参照するに、基板処理装置500Aでは、前記基板処理装置500と比較した場合に、前記第2の工程におけるCuの成膜工程が行われなため、前記固体原料供給ライン519および前記固体原料容器525が省略されている。前記基板処理装置500Aにおいては、第3および第4実施例で前記した前記第1の工程のみが行われ、次の第2の工程を行うために基板処理装置500BにウェハWが輸送される。

【0082】

図11には、前記第2の工程が行われる前記基板処理装置500Bを示す。ただし図中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

【0083】

図11を参照するに、基板処理装置500Bでは、前記基板処理装置500と比較した場合に、前記第1の工程を行わないため、前記エッチング剤供給ライン531が省略されている。前記基板処理装置500Bでは、前記基板処理装置500Aにおいて前記第1の工程が施されたウェハWに対して、第5～8実施例で前記した前記第2の工程が行われる。

【0084】

このように、前記第1の工程と第2の工程を別の基板処理装置で行うことが可能であり、前記第1の工程と第2の工程を基板処理装置500において実行した場合と同様の結果を得ることができる。

【0085】

また、被処理基板を輸送する際は酸素を含む大気に曝さないことが重要であり、減圧下もしくは不活性ガス中を搬送する必要がある。

[第10実施例]

次に、本発明の基板処理方法を用いた半導体装置の製造工程について、以下図12(a)～(c)、図13(d)～(g)において手順を追って説明する。

【0086】

まず、図12(a)を参照するに、シリコンからなる半導体基板上に形成されたMOSトランジスタなどの素子(図示せず)を覆うように絶縁膜、例えばシリコン酸化膜601が形成されている。当該素子に電氣的に接続されている、例えばWからなる配線層(図示せず)と、これに接続された、例えばCuからなる配線層602が形成されている。

【0087】

また、前記シリコン酸化膜601上には、Cu層602を覆うように、第1の絶縁層603が形成されている。前記絶縁層603には、溝部604aおよびホール部604bが形成されている。前記溝部604aおよびホール部604bには、配線層であるCu層60

10

20

30

40

50

4が形成され、これが前述のCu層602と電氣的に接続された構成となっている。ここで前記第1の絶縁層603と前記Cu層604の接触面および前記Cu層602と前記Cu層604の接触面にはバリア層604cが形成されている。前記バリア層604cは、前記Cu層604から前記第1の絶縁層603へCuが拡散するのを防止すると共に、前記Cu層604と前記第1絶縁層603の密着性を向上させる密着層の機能をはたしている。また、前記バリア層604cは、金属と、当該金属窒化膜の構成、例えばTaとTa₂N₃からなる。さらに、前記Cu層604および前記第1の絶縁層603の上を覆うように第2の絶縁層606が形成されている。本実施例では、前記第2の絶縁層606に、本発明による基板処理方法を適用して、Cu層およびバリア層を形成する。

【0088】

10

次に、図12(b)を参照するに、前記第2の絶縁層には、溝部607aおよびホール部607bがドライエッチング法によって形成される。

【0089】

次に、図12(c)において、前記第2の絶縁膜606上および前記Cu層604の露出面に、バリア層607cの成膜を行う。前記バリア層607cは、例えばこの場合Ta膜とTa₂N₃膜からなり、Ta膜を成膜した後Ta₂N₃膜を成膜して、Ta/Ta₂N₃からなるバリア層607cを形成する。

【0090】

次に図13(d)において、例えば基板処理装置500において、本発明による基板処理方法の前記第1の工程を適用する。前記したように、超臨界状態のCO₂とエッチング剤を用いることにより、処理基板表面をクリーニングして、図12(c)において成膜されたTa/Ta₂N₃表面の酸化膜を除去して、前記バリア層607cと、次の工程にて形成されるCu層との密着性を向上させると共に、ボイドの発生を防止する。

20

【0091】

次に図13(e)において、本発明による第2の工程を適用し、前記バリア層607cの上にCu層607を形成する。ここで、前記したように、超臨界状態のCO₂を用いているため、Cu成膜プリカーサが溶解した超臨界状態のCO₂が良好な拡散性を有するため、微細な前記ホール部607bおよび溝部607a部の底部や側壁部にも良好なカバレッジで前記Cu層607を形成することができる。

【0092】

30

次に、図15(f)において、例えばCMP法により、前記Cu層607上部および前記バリア膜607cが研削されて、前記第2の絶縁層606のCu配線が完成する。また、この工程の後に、さらに前記第2の絶縁層の上部に第2+n(nは自然数)の絶縁層を形成し、それぞれの絶縁層に本発明による基板処理方法を適用してCu配線を形成することが可能である。また、前記第1の絶縁層に形成された前記バリア膜604cのクリーニングおよびCu層604の形成にも本発明を適用することが可能である。

【0093】

以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明は上記の特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した要旨内において様々な変形・変更が可能である。

40

【0094】

【発明の効果】

本発明によれば、Cu拡散防止膜が成膜された微細パターンへのCu膜の形成の場合において、超臨界状態の媒体を用いたクリーニング方法で被処理基板の表面の当該Cu拡散防止膜をクリーニングし、さらに超臨界状態の媒体を用いたCuの成膜を行うことで、当該微細パターンに密着性良く、ボイドフリーでカバレッジ良くCu膜の成膜をおこなうことが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による基板処理方法のプロセスフローを示す図(その1)である。

【図2】本発明による基板処理をおこなう基板処理装置の構成を示す図(その1)である

50

。

【図 3】本発明による基板処理方法のプロセスフローを示す図（その 2）である。
 【図 4】本発明による基板処理方法のプロセスフローを示す図（その 3）である。
 【図 5】本発明による基板処理方法のプロセスフローを示す図（その 4）である。
 【図 6】Cu を含むプリカーサの溶解度を示す図である。
 【図 7】本発明による基板処理方法のプロセスフローを示す図（その 5）である。
 【図 8】本発明による基板処理方法のプロセスフローを示す図（その 6）である。
 【図 9】本発明による基板処理方法のプロセスフローを示す図（その 7）である。
 【図 10】本発明による基板処理をおこなう基板処理装置の構成を示す図（その 2）である。

10

【図 11】本発明による基板処理をおこなう基板処理装置の構成を示す図（その 3）である。

【図 12】本発明による基板処理方法を用いた半導体装置の製造方法を示す図（その 1）である。

【図 13】本発明による基板処理方法を用いた半導体装置の製造方法を示す図（その 2）である。

【符号の説明】

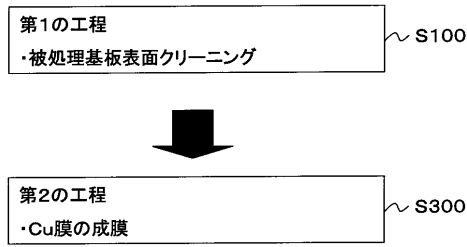
500 基板処理装置
 501 処理容器
 502 混合器
 503 排気ライン
 504, 506, 509, 514, 516, 523, 527, 528, 530, 532,
 534, 538, 540 パルプ
 508, 533 真空排気ライン
 510 供給ライン
 511 加圧ライン
 512 液体CO₂供給源
 517 加圧ポンプ
 518 液体原料供給ライン
 519 固体原料供給ライン
 520 ガス供給ライン
 521 液体原料容器
 522 ガス供給ライン
 523 液体原料
 524 質量流量コントローラ
 525 固体原料容器
 526 固体原料
 529 H₂供給ライン
 531 エッチング剤供給ライン
 535 予備加圧ライン
 536, 537 圧力開放弁

20

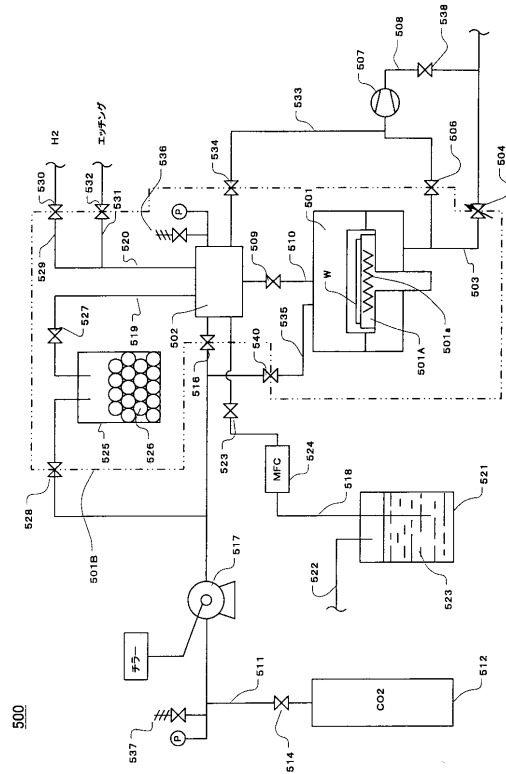
30

40

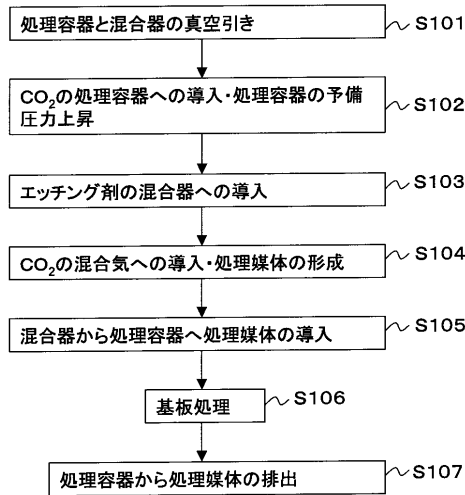
【 図 1 】



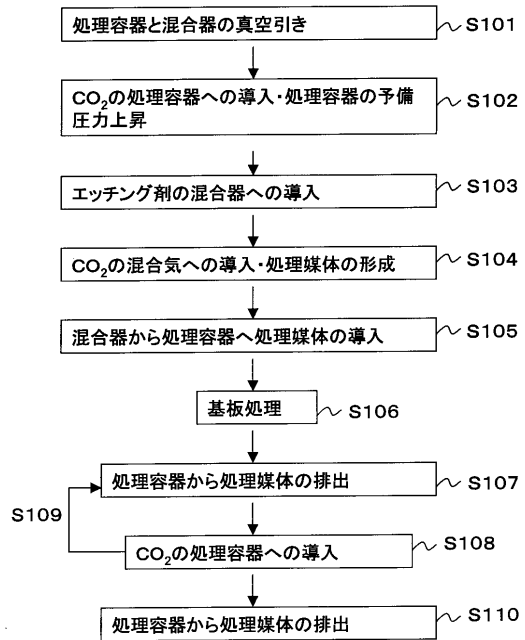
【 図 2 】



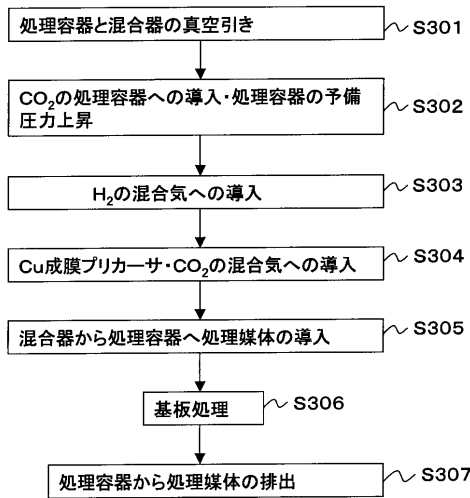
【 図 3 】



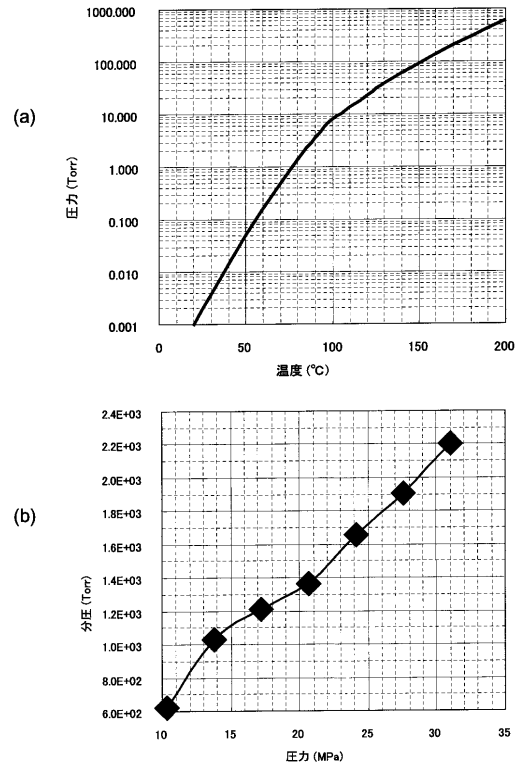
【 図 4 】



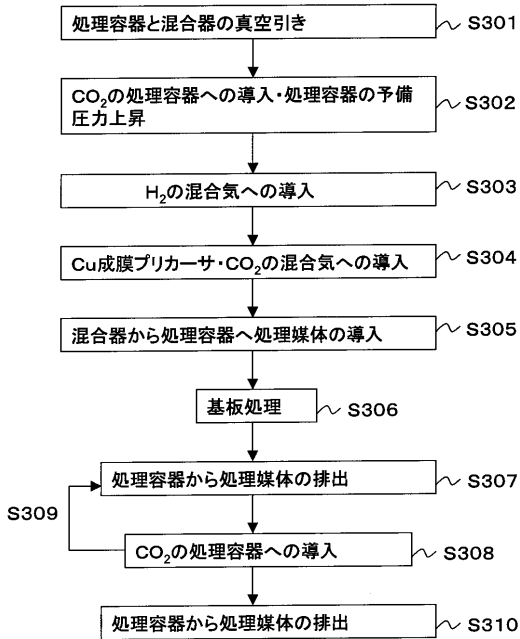
【 図 5 】



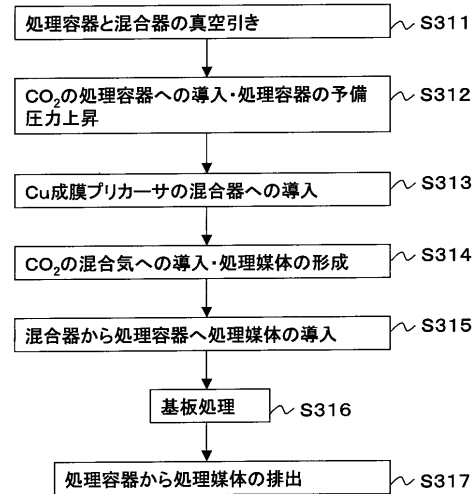
【 図 6 】



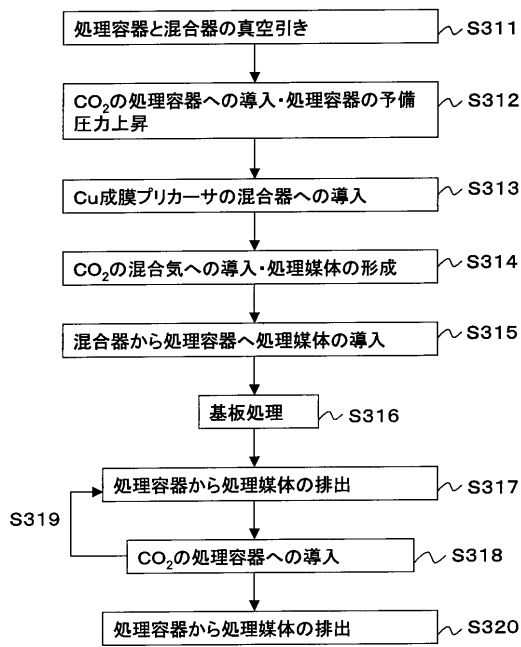
【 図 7 】



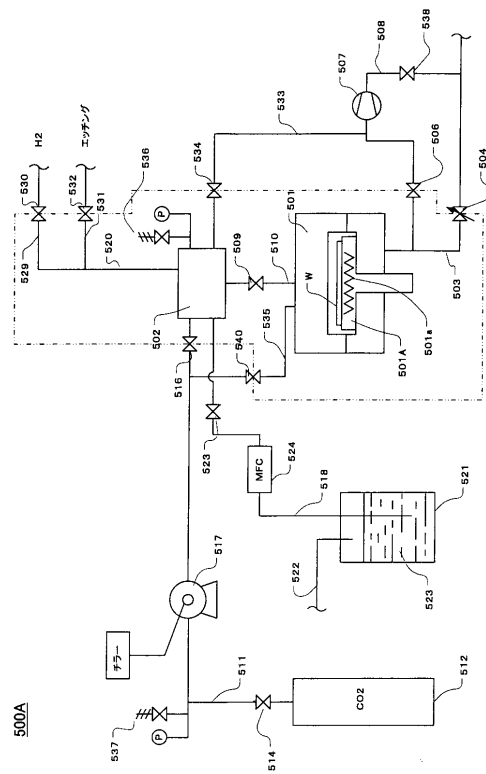
【 図 8 】



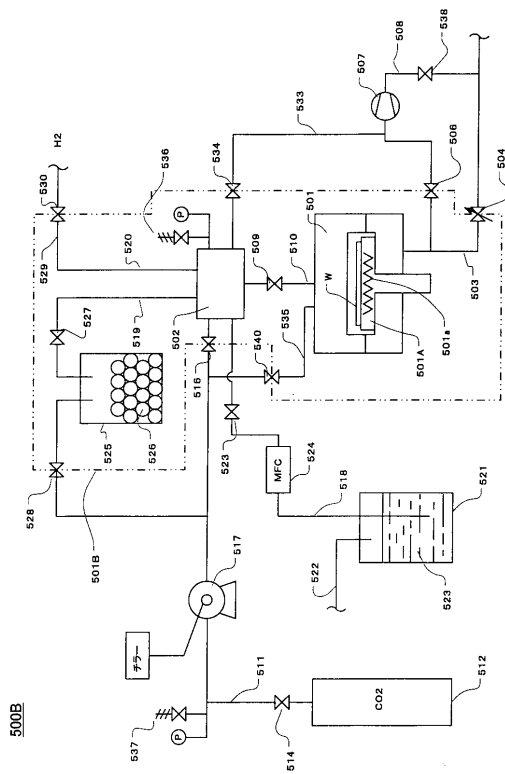
【 図 9 】



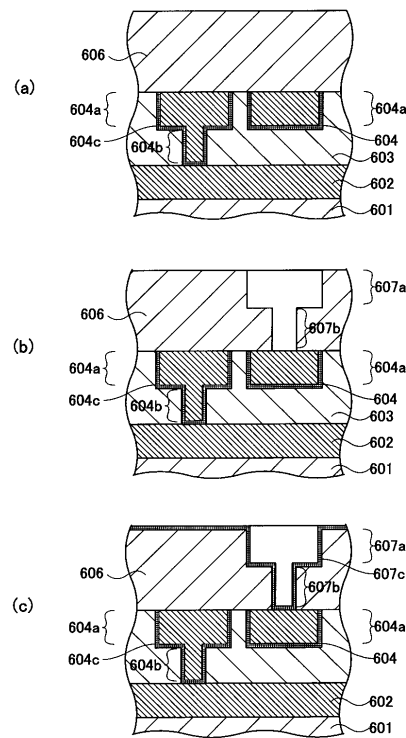
【 図 10 】



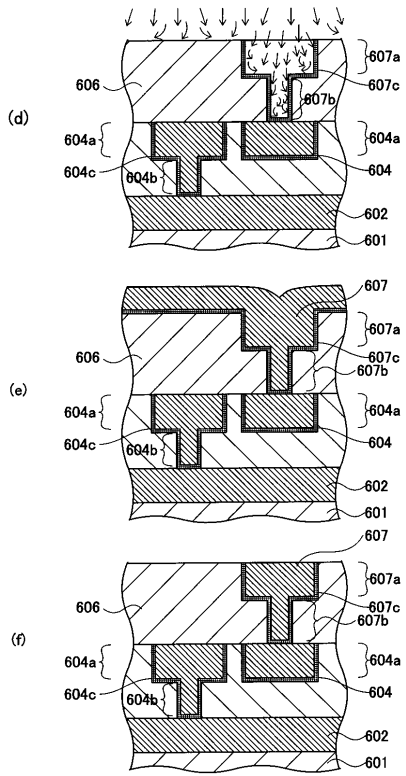
【 図 11 】



【 図 12 】



【 図 13 】



フロントページの続き

(72)発明者 暮石 芳憲

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 太田 与洋

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 近藤 英一

山梨県中巨摩郡敷島町中下条472番地51

Fターム(参考) 4K022 AA02 AA05 BA08 BA22 BA24 BA37 CA03 CA04 CA15 CA23

DA06