



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102356453 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 15

(21) 申请号 201080012807. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 02. 04

H01L 21/304 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 21/768 (2006. 01)

2009-067919 2009. 03. 19 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 09. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/051597 2010. 02. 04

(87) PCT申请的公布数据

W02010/106843 JA 2010. 09. 23

(71) 申请人 东京毅力科创株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 三好秀典

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 龙淳

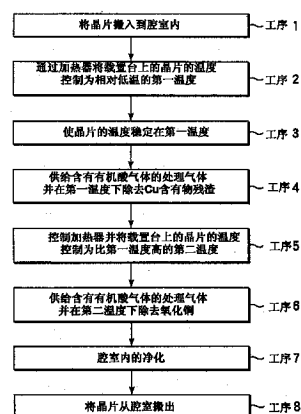
权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 10 页

(54) 发明名称

基板处理方法和基板处理装置

(57) 摘要

在使用有机酸含有气体除去在基板上的 Cu 配线结构中的 Cu 表面的氧化铜膜和层间绝缘膜附着的 Cu 含有物残渣时,进行一边加热基板以使基板温度变为相对低温的第一温度,一边向基板供给含有有机酸气体的处理气体,以进行 Cu 含有物残渣的蚀刻除去的工序;和一边加热基板以使基板温度变为比上述第一温度更高温的第二温度,一边向基板供给含有有机酸气体的处理气体,通过以还原为主体的反应来除去上述 Cu 表面的氧化铜膜的工序。



1. 一种基板处理方法,其使用有机酸含有气体除去在基板上的 Cu 配线结构中的 Cu 表面的氧化铜膜和层间绝缘膜附着的 Cu 含有物残渣,所述基板处理方法的特征在于,包括:

一边加热基板以使基板温度变为相对低温的第一温度,一边向基板供给含有有机酸气体的处理气体,来进行 Cu 含有物残渣的蚀刻除去工序;和

一边加热基板以使基板温度变为比所述第一温度更高温的第二温度,一边向基板供给含有有机酸气体的处理气体,通过以还原为主体的反应来除去所述 Cu 表面的氧化铜膜的工序。

2. 如权利要求 1 所述的基板处理方法,其特征在于:

所述层间绝缘膜是 Low-k 膜。

3. 如权利要求 1 所述的基板处理方法,其特征在于:

所述有机酸是羧酸。

4. 如权利要求 3 所述的基板处理方法,其特征在于:

所述羧酸是甲酸。

5. 如权利要求 3 所述的基板处理方法,其特征在于:

所述第一温度是 100 ~ 200℃,所述第二温度是 200 ~ 300。

6. 如权利要求 1 所述的基板处理方法,其特征在于:

使用基板处理装置,该基板处理装置具有收纳基板的腔室、在所述腔室内载置基板的载置台、加热所述载置台上的基板的加热机构、向所述腔室内供给含有有机酸气体的处理气体的处理气体供给机构和对所述腔室内进行排气的排气机构,

在所述载置台载置基板,通过所述加热机构将基板加热到所述第一温度并进行所述 Cu 含有物残渣的蚀刻除去,接着,通过所述加热机构使基板的温度上升到所述第二温度后,进行所述 Cu 表面的氧化铜膜的除去。

7. 如权利要求 1 所述的基板处理方法,其特征在于:

使用基板处理装置,该基板处理装置具有收纳基板的腔室、在所述腔室内载置基板的载置台、加热所述载置台上的基板的加热机构、向所述载置台上的基板供给被加热的能量媒介气体的能量媒介气体供给机构、向所述腔室内供给含有有机酸气体的处理气体的处理气体供给机构和对所述腔室内进行排气的排气机构,

在所述载置台载置基板,通过所述加热机构将基板加热到所述第一温度并进行所述 Cu 含有物残渣的蚀刻除去,接着,从所述能量媒介气体供给机构向所述载置台上的基板供给被加热的能量媒介气体,使基板的温度上升到所述第二温度后,进行所述 Cu 表面的氧化铜膜的除去。

8. 如权利要求 1 所述的基板处理方法,其特征在于:

使用基板处理装置,该基板处理装置包括具有保持在能够将所载置的基板加热到所述第一温度的温度的载置台,且能够向所述载置台上的基板供给所述处理气体的第一处理部;和具有保持在能够将所载置的基板加热到所述第二温度的温度的载置台,且能够向所述载置台上的基板供给所述处理气体的第二处理部,

在所述第一处理部的载置台载置基板,将基板加热到所述第一温度并进行所述 Cu 含有物残渣的蚀刻除去,接着,在所述第二处理部的载置台载置基板,将基板加热到所述第二温度并进行所述 Cu 表面的氧化铜膜的除去。

9. 如权利要求 1 所述的基板处理方法,其特征在于:

使用基板处理装置,该基板处理装置具有对基板进行处理的处理容器、在所述处理容器内保持多个基板的基板保持部、将所述处理容器内的多个基板加热的加热机构、向所述处理容器内供给含有有机酸气体的处理气体的处理气体供给机构和对所述腔室内进行排气的排气机构,

在所述处理容器内收纳被所述保持机构保持的基板,通过所述加热机构将多个基板加热到所述第一温度进行所述 Cu 含有物残渣的蚀刻除去,接着,通过加热机构使多个基板的温度上升到所述第二温度后,进行所述 Cu 表面的氧化铜膜的除去。

10. 一种基板处理装置,其使用有机酸含有气体除去在基板上的 Cu 配线结构中的 Cu 表面的氧化铜膜和层间绝缘膜附着的 Cu 含有物残渣,所述基板处理装置的特征在于,具备:

收纳基板的腔室;

在所述腔室内载置基板的载置台;

加热所述载置台上的基板的加热机构;

向所述腔室内供给含有有机酸气体的处理气体的处理气体供给机构;

对所述腔室内进行排气的排气机构;和

控制机构,其进行如下控制:在所述载置台载置有基板的状态下,一边通过所述加热机构将基板加热到相对低温的第一温度,一边向基板供给含有有机酸气体的处理气体,来进行所述 Cu 含有物残渣的蚀刻除去,接着,通过所述加热机构使基板的温度上升到比所述第一温度更高温的第二温度后,向基板供给含有有机酸气体的处理气体,通过以还原为主体的反应将所述 Cu 表面的氧化铜膜除去。

11. 一种基板处理装置,其使用有机酸含有气体除去在基板上的 Cu 配线结构中的 Cu 表面的氧化铜膜和层间绝缘膜附着的 Cu 含有物残渣,所述基板处理装置的特征在于,具备:

收纳基板的腔室;

在所述腔室内载置基板的载置台;

加热所述载置台上的基板的加热机构;

向所述载置台上的基板供给被加热的能量媒介气体的能量媒介气体供给机构;

向所述腔室内供给含有有机酸气体的处理气体的处理气体供给机构;

对所述腔室内进行排气的排气机构;和

控制机构,其进行如下控制:在所述载置台载置有基板的状态下,一边通过所述加热机构将基板加热到相对低温的第一温度,一边向基板供给含有有机酸气体的处理气体,来进行所述 Cu 含有物残渣的蚀刻除去,接着,向所述载置台上的基板供给被加热的能量媒介气体,使基板的温度上升到比所述第一温度更高温的第二温度后,向基板供给含有有机酸气体的处理气体,通过以还原为主体的反应将所述 Cu 表面的氧化铜膜除去。

12. 一种基板处理装置,其使用有机酸含有气体除去在基板上的 Cu 配线结构中的 Cu 表面的氧化铜膜和层间绝缘膜附着的 Cu 含有物残渣,所述基板处理装置的特征在于,具备:

第一处理部,其具有保持在能够将被载置的基板加热到所述第一温度的温度的载置台,且能够向所述载置台上的基板供给所述处理气体;

第二处理部,其具有保持在能够将被载置的基板加热到所述第二温度的温度的载置台,且能够向所述载置台上的基板供给处理气体;

搬运机构,其在所述第一处理部和第二处理部之间搬运基板;和

控制机构,其进行如下控制:在所述第一处理部的载置台载置基板,一边将基板加热到所述第一温度,一边向基板供给含有有机酸气体的处理气体,来进行所述Cu含有物残渣的蚀刻除去,接着,通过所述搬运机构将基板搬运到所述第二处理部的载置台,一边将基板加热到所述第二温度,一边向基板供给含有有机酸气体的处理气体,通过以还原为主体的反应将所述Cu表面的氧化铜膜除去。

13. 一种基板处理装置,其使用有机酸含有气体除去在基板上的Cu配线结构中的Cu表面的氧化铜膜和层间绝缘膜附着的Cu含有物残渣,所述基板处理装置的特征在于,具备:

对基板进行处理的处理容器;

在所述处理容器内保持多个基板的基板保持部;

将所述处理容器内的多个基板加热的加热机构;

向所述处理容器内供给含有有机酸气体的处理气体的处理气体供给机构;和

控制机构,其进行如下控制:在将保持有多个基板的状态的所述基板保持部收纳到所述处理容器内的状态下,一边通过所述加热机构将多个基板加热到相对低温的第一温度,一边向多个基板供给含有有机酸气体的处理气体,来进行Cu含有物残渣的蚀刻除去,接着,通过所述加热机构使多个基板的温度上升到比所述第一温度更高温的第二温度后,向多个基板供给含有有机酸气体的处理气体,通过以还原为主体的反应将所述Cu表面的氧化铜膜除去。

14. 一种存储介质,其在计算机上动作,存储用于控制基板处理装置的程序,所述存储介质的特征在于:

所述程序在执行时,用计算机对所述基板处理装置进行控制,以进行使用有机酸含有气体除去在基板上的Cu配线结构中的Cu表面的氧化铜膜和层间绝缘膜附着的Cu含有物残渣的基板处理方法,

所述基板处理方法含有:

一边加热基板以使基板温度变为相对低温的第一温度,一边向基板供给含有有机酸气体的处理气体,来进行Cu含有物残渣的蚀刻除去的工序;和

一边加热基板以使基板温度变为比所述第一温度更高温的第二温度,一边向基板供给含有有机酸气体的处理气体,通过以还原为主体的反应来除去所述Cu表面的氧化铜膜的工序。

基板处理方法和基板处理装置

技术领域

[0001] 本发明涉及在形成 Cu 配线时,将在 Cu 膜表面的氧化物和层间绝缘膜附着的 Cu 含有物残渣除去的基板处理方法和基板处理装置。

背景技术

[0002] 最近,与半导体设备的高速化、配线图案的微细化、高集成化的要求对应地,要求降低配线间的电容,提高配线的导电性,以及提高电迁移耐性,作为与之对应的技术,以下技术受到瞩目:在配线材料中使用导电性比铝 (Al) 和钨 (W) 更高且电迁移耐性优秀的铜 (Cu),作为层间绝缘膜使用介电常数比 SiO_2 低的绝缘膜 (低介电常数膜, Low-k 膜) 的 Cu 多层配线技术。

[0003] 由于产生铜容易被氧化,在其表面容易形成电阻高的氧化铜而产生难以取得接触点等的问题,有必要除去形成在 Cu 表面的氧化膜。

[0004] 另外,在使用金属镶嵌 (Damascene) 法形成 Cu 配线结构的情况下,在层间绝缘膜的蚀刻时,露出在配线用沟和电镀孔的底部的下层的 Cu 配线的一部分被蚀刻,在配线用沟和电镀孔的侧壁 Cu 含有物作为残渣附着。由于在这样的残渣附着的状态下实施下一个工序时,会导致 Cu 向层间绝缘膜的内部扩散而使半导体设备的成品率降低,所以有必要除去这样的 Cu 含有物残渣。

[0005] 作为除去 Cu 表面的氧化膜的方法,虽然能够采用使用等离子体的干法净化 (dry cleaning),但是在使用等离子体的情况下有可能对基底的 Cu 给予损害,所以作为不使用等离子体对基板表面进行干法净化的方法,检讨有有机酸干法净化 (例如,日本特开 2003-218198 号公报)。

[0006] 另外,作为除去附着于层间绝缘膜的 Cu 含有物残渣的方法,虽然能够采用湿法洗净,但是,在使用 Low-k 膜作为层间绝缘膜的情况下,通过湿法洗净使 Low-k 膜吸湿而导致介电常数上升,所以还是检讨有使用有机酸干法净化来除去这种 Cu 含有物残渣的方法 (例如:Enhancing Yield and Reliability by Applying Dry Organic Acid Vapor Cleaning to Copper Contact Via-Bottom for 32-nm Nodes and Beyond(International Interconnect Technology Conference,2008. p93-p95))。

[0007] 但是,目前尚未得到同时高效地进行 Cu 表面的氧化铜的净化 and Cu 含有物残渣的蚀刻除去的技术。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种能够高效且确实地进行 Cu 表面的氧化铜的除去和附着于层间绝缘膜的 Cu 含有物残渣的除去的基板处理方法和基板处理装置。

[0009] 本发明的其它的目的在于提供一种存储用于实行这样的基板处理方法的程序的存储介质。

[0010] 本发明者,在重复要达成上述目的的检讨的过程中,在对氧化铜进行使用有机酸

含有气体的干法净化的情况下,发现:在低温下容易发生蚀刻,在高温下容易发生还原。基于这样的发现进一步检讨的结果,想到以下的点。即,在 Cu 配线结构中附着于层间绝缘膜的 Cu 含有物残渣可以认为以氧化铜为主成分,这样的 Cu 含有物残渣有蚀刻除去有必要,所以在蚀刻容易产生的低温中进行使用有机酸含有气体的干法净化来除去。另一方面,在 Cu 表面的氧化铜膜的使用有机酸含有气体的干法净化中,对氧化铜膜的除去可以是蚀刻除去和还原除去的任一种,但是由于相对于低温下的反应速度慢、费时间,高温下的反应速度快,所以能够通过发生更加高速的反应的高温下发生以还原为主体的反应,由此短时间且确实地除去 Cu 表面的氧化铜膜。

[0011] 本发明是基于这样的发现而完成的。

[0012] 根据本发明的第一观点,提供一种基板处理方法,其使用有机酸含有气体除去在基板上的 Cu 配线结构中的 Cu 表面的氧化铜膜和层间绝缘膜附着的 Cu 含有物残渣,所述基板处理方法的特征在于,包括:一边加热基板以使基板温度变为相对低温的第一温度,一边向基板供给含有有机酸气体的处理气体,来进行 Cu 含有物残渣的蚀刻除去的工序;和一边加热基板以使基板温度变为比上述第一温度更高温的第二温度,一边向基板供给含有有机酸气体的处理气体,通过以还原为主体的反应来除去上述 Cu 表面的氧化铜膜的工序。

[0013] 本发明,适用于上述层间绝缘膜是 Low-k 膜的情况。另外,上述有机酸优选是羧酸,其中优选甲酸。在这种情况下,优选上述第一温度是 100 ~ 200℃,上述第二温度是 200 ~ 300℃。

[0014] 根据本发明的第二观点,提供一种基板处理装置,其使用有机酸含有气体除去在基板上的 Cu 配线结构中的 Cu 表面的氧化铜膜和层间绝缘膜附着的 Cu 含有物残渣,所述基板处理装置的特征在于,具备:收纳基板的腔室;在上述腔室内载置基板的载置台;加热上述载置台上的基板的加热机构;向上述腔室内供给含有有机酸气体的处理气体的处理气体供给机构;对上述腔室内进行排气的排气机构;和控制机构,其进行如下控制:在上述载置台载置有基板的状态下,一边通过上述加热机构将基板加热到相对低温的第一温度,一边向基板供给含有有机酸气体的处理气体,来进行上述 Cu 含有物残渣的蚀刻除去,接着,通过上述加热机构使基板的温度上升到比上述第一温度更高温的第二温度后,向基板供给含有有机酸气体的处理气体,通过以还原为主体的反应将上述 Cu 表面的氧化铜膜除去。

[0015] 根据本发明的第三观点,提供一种基板处理装置,其使用有机酸含有气体除去在基板上的 Cu 配线结构中的 Cu 表面的氧化铜膜和层间绝缘膜附着的 Cu 含有物残渣,所述基板处理装置的特征在于,具备:收纳基板的腔室;在上述腔室内载置基板的载置台;加热上述载置台上的基板的加热机构;向上述载置台上的基板供给被加热的能量媒介气体的能量媒介气体供给机构;向上述腔室内供给含有有机酸气体的处理气体的处理气体供给机构;对上述腔室内进行排气的排气机构;和控制机构,其进行如下控制:在上述载置台载置有基板的状态下,一边通过上述加热机构将基板加热到相对低温的第一温度,一边向基板供给含有有机酸气体的处理气体,来进行上述 Cu 含有物残渣的蚀刻除去,接着,向上述载置台上的基板供给被加热的能量媒介气体,使基板的温度上升到比上述第一温度更高温的第二温度后,向基板供给含有有机酸气体的处理气体,通过以还原为主体的反应将上述 Cu 表面的氧化铜膜除去。

[0016] 根据本发明的第四观点,提供一种基板处理装置,其使用有机酸含有气体除去在

基板上的 Cu 配线结构中的 Cu 表面的氧化铜膜和层间绝缘膜附着的 Cu 含有物残渣,所述基板处理装置的特征在于,具备:第一处理部,其具有保持在能够将被载置的基板加热到上述第一温度的温度的载置台,且能够向上述载置台上的基板供给上述处理气体;第二处理部,其具有保持在能够将被载置的基板加热到上述第二温度的温度的载置台,且能够向上述载置台上的基板供给处理气体;搬运机构,其在上述第一处理部和第二处理部之间搬运基板;和控制机构,其进行如下控制:在上述第一处理部的载置台载置基板,一边将基板加热到上述第一温度,一边向基板供给含有有机酸气体的处理气体,来进行上述 Cu 含有物残渣的蚀刻除去,接着,通过上述搬运机构将基板搬运到上述第二处理部的载置台,一边将基板加热到上述第二温度,一边向基板供给含有有机酸气体的处理气体,通过以还原为主体的反应将上述 Cu 表面的氧化铜膜除去。

[0017] 根据本发明的第五观点,提供一种基板处理装置,其使用有机酸含有气体除去在基板上的 Cu 配线结构中的 Cu 表面的氧化铜膜和层间绝缘膜附着的 Cu 含有物残渣,所述基板处理装置的特征在于,具备:对基板进行处理的处理容器;在上述处理容器内保持多个基板的基板保持部;将上述处理容器内的多个基板加热的加热机构;向上述处理容器内供给含有有机酸气体的处理气体的处理气体供给机构;和控制机构,其进行如下控制:在将保持有多个基板的状态的上述基板保持部收纳到上述处理容器内的状态下,一边通过上述加热机构将多个基板加热到相对低温的第一温度,一边向多个基板供给含有有机酸气体的处理气体,来进行 Cu 含有物残渣的蚀刻除去,接着,通过上述加热机构使多个基板的温度上升到比上述第一温度更高温的第二温度后,向多个基板供给含有有机酸气体的处理气体,通过以还原为主体的反应将上述 Cu 表面的氧化铜膜除去。

[0018] 根据本发明的第六观点,提供一种存储介质,其在计算机上动作,存储用于控制基板处理装置的程序,所述存储介质的特征在于:上述程序在执行时,用计算机对上述基板处理装置进行控制,以进行使用有机酸含有气体除去在基板上的 Cu 配线结构中的 Cu 表面的氧化铜膜和层间绝缘膜附着的 Cu 含有物残渣的基板处理方法,所述基板处理方法含有:一边加热基板以使基板温度变为相对低温的第一温度,一边向基板供给含有有机酸气体的处理气体,来进行 Cu 含有物残渣的蚀刻除去的工序;和一边加热基板以使基板温度变为比上述第一温度更高温的第二温度,一边向基板供给含有有机酸气体的处理气体,通过以还原为主体的反应来除去上述 Cu 表面的氧化铜膜的工序。

附图说明

[0019] 图 1 是示意性地表示实施本发明的第一实施方式的基板处理方法的基板处理装置的结构的一个例子的截面图。

[0020] 图 2 是表示应用本发明的 Cu 配线结构的一个例子的截面图。

[0021] 图 3 是表示本发明的第一实施方式的方法的流程图。

[0022] 图 4 是表示用甲酸处理 Cu_2O 的情况的温度与 Cu 原子的减少量的关系的图。

[0023] 图 5 是示意性地表示实施本发明的第二实施方式的基板处理方法的基板处理装置的结构的一个例子的截面图。

[0024] 图 6 是表示本发明的第二实施方式的成膜方法的流程图。

[0025] 图 7 是示意性地表示实施本发明的第三实施方式的基板处理方法的基板处理装

置的结构的一个例子的截面图。

[0026] 图 8 是表示本发明的第三实施方式的成膜方法的流程图。

[0027] 图 9 是示意性地表示实施本发明的第四实施方式的基板处理方法的基板处理装置的结构的一个例子的截面图。

[0028] 图 10 是表示本发明的第四实施方式的成膜方法的流程图。

具体实施方式

[0029] 以下,参照附图对本发明的实施方式进行说明。

[0030] < 第一实施方式 >

[0031] (用于实施第一实施方式的基板处理方法的基板处理装置的结构)

[0032] 图 1 是示意性地表示用于实施本发明的第一实施方式的基板处理方法的基板处理装置的结构的一个例子的截面图。在此,对使用半导体晶片(以下,简单记作晶片)作为基板的情况进行说明(以下的实施方式也同样)。

[0033] 该处理装置 100,具有气密地构成的大致圆筒状的腔室(chamber)1。在腔室 1 的底壁,设置有用在腔室 1 内水平地支承作为半导体基板的晶片 W 的载置台 3。

[0034] 在载置台 3 埋入有加热器(heater)4,该加热器 4 与加热器电源 5 连接。另一方面,在载置台 3 的上表面附近设置有热电偶 6,并使热电偶 6 的信号传送到加热器控制器 7。而且,加热器控制器 7 与热电偶 6 的信号相应地向加热器电源 5 发送指令,对加热器 4 的加热进行控制以将晶片 W 控制为规定的温度。另外,在载置台 3,为了支承并升降晶片 W,例如,相对载置台 3 的表面突没可能地设置有 3 根晶片支承销(未图示)。

[0035] 在腔室 1 的顶壁 1a 设置有喷头 10。在该喷头 10 的上表面,设置有向喷头 10 内导入气体的气体导入口 12,在该气体导入口 12,连接有用供给净化气体(cleaning gas)和吹扫气体(purge gas)的配管 21。

[0036] 在喷头 10 的内部形成有扩散室 14,在喷头 10 的下表面形成有用向载置台 3 排出处理气体和吹扫气体的多个排出孔 11。而且,从气体导入口 12 向喷头 10 内导入的气体,在扩散室 14 扩散,并从排出孔 11 相对于在腔室 1 内载置于载置台 3 的晶片 W 垂直地排出。

[0037] 在与上述气体导入口 12 连接的配管 21 的另一端,连接有供给处理气体的处理气体供给源 22。在配管 21 设置有质量流量控制器(mass flow controller)23 和其前后的阀门(valve)24。另外,在配管 21 连接有惰性气体配管 25,在该惰性气体配管 25 的另一端连接有惰性气体供给源 26。在惰性气体配管 25 设置有质量流量控制器 27 和其前后的阀门 28。

[0038] 作为从处理气体供给源 22 供给的处理气体,使用含有有机酸气体的处理气体。构成处理气体的有机酸能够适于使用羧酸。作为羧酸,能够列举甲酸(HCOOH)、乙酸(CH₃COOH)、丙酸(CH₃CH₂COOH)、丁酸(CH₃(CH₂)₂COOH)、戊酸(CH₃(CH₂)₃COOH)等,其中优选甲酸(HCOOH)。另外,从惰性气体供给源 26 供给的惰性气体,被用作吹扫气体、稀释气体、运载气体(carrier gas)等来使用,能够列举例如 Ar 气、He 气、N₂ 气等。

[0039] 在腔室 1 的底壁 1b 形成有排气口 31,在该排气口 31 连接有排气管 32。而且,在该排气管 32 设置有含有高速真空泵的排气装置 33。在排气管 32 设置有电导可变阀门 34,以能够调节来自腔室 1 的排气量。能够通过运作该排气装置 33 使腔室 1 内的气体排出,并

经由排气管 32 使腔室 1 内高速地降压到规定的真空度。

[0040] 在腔室 1 的侧壁, 设置有助于在与基板处理装置 100 所邻接的搬运室 (未图示) 之间进行晶片 W 的搬入搬出的搬入搬出口 15, 和开关该搬入搬出口的的门阀 (gate valve) 16。

[0041] 基板处理装置 100 具有控制部 40, 控制部 40 具有工序控制器 (process controller) 41、用户界面 (user interface) 42 和存储部 43。在工序控制器 41 连接有基板处理装置 100 的各构成部, 例如阀门、质量流量控制器、加热器控制器 (heater controller) 7、排气装置 33 等, 它们由工序控制器 41 控制。

[0042] 用户界面 42 与工序控制器 41 连接, 包括操作员为了管理处理装置而进行指令的输入操作的键盘, 和对处理装置的运作状态进行可视化显示的表示器等。

[0043] 存储部 43 与工序控制器 41 连接, 储存有助于通过工序控制器 41 的控制来实现在基板处理装置 100 实行的各种处理的控制程序, 和用于根据处理条件在基板处理装置 100 的各构成部实行处理的程序即处理操作法 (recipe)。处理操作法被存储于存储部 43 之中的存储介质。存储介质可以是像硬盘一样固定的存储介质, 也可以是 CDROM、DVD、闪存等的可移动性的存储介质。另外, 也可以从其它的装置, 经由例如专用回路适宜地传送操作法。

[0044] 而且, 根据需要, 可以根据来自用户界面 42 的指示等将任意的处理操作法从存储部 43 调出并在工序控制器 41 实行, 由此在工序控制器 41 的控制下, 进行在基板处理装置 100 的净化处理。

[0045] (第一实施方式的基板处理方法)

[0046] 接着, 对使用这样的基板处理装置 100 除去晶片 W 上的 Cu 配线结构的 Cu 表面的氧化铜膜和附着于层间绝缘膜的 Cu 含有物残渣来净化的本实施方式的基板处理方法进行说明。

[0047] 在此, 例如, 如图 2 所示, 在作为下层的层间绝缘膜的 Low-k 膜 201 之上隔着封顶膜 206 形成作为上层的层间绝缘膜的 Low-k 膜 202, 并在下层的 Low-k 膜 201 形成 Cu 配线层 203 的晶片 W, 与之相对地, 在与 Low-k 膜 202 的 Cu 配线层 203 对应的位置进行等离子体蚀刻并形成沟道 (trench) 204 和孔 (hole) 205, 在对保护膜进行灰化除去时, 通过利用含有有机酸气体的处理气体的干法净化将附着于沟道 204 和孔 205 的侧壁等的 Cu 含有物残渣 209 和形成于 Cu 配线层 203 的表面的氧化铜膜 210 除去。

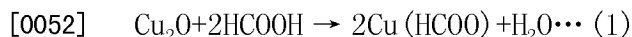
[0048] 如图 3 的流程图所示, 首先, 使门阀 16 打开从搬入搬出口 15, 将具有上述 Cu 配线结构的晶片 W 搬入到腔室 1 内, 载置到载置台 3 上 (工序 1)。接着, 关闭门阀 16, 基于热电偶 6 的温度检测信号, 通过加热器控制器 7 来控制加热器 4, 并将晶片 W 的温度控制为, 以 Cu 含有物残渣 209 为主成分的氧化铜的蚀刻反应为主导的相对低温的第一温度 (工序 2)。

[0049] 然后, 通过排气装置 33 的真空泵一边对腔室 1 内进行排气, 一边打开阀门 28, 从惰性气体供给源 26 导入例如 Ar 气体, 并使晶片 W 的温度稳定在第一温度 (工序 3)。

[0050] 接着, 打开阀门 24, 从处理气体供给源 22 一边通过质量流量控制器 23 来进行流量控制一边经由喷头 10 向腔室 1 内供给含有有机酸气体的处理气体, 主要对 Cu 含有物残渣 209 进行蚀刻除去 (工序 4)。该工序, 进行到 Cu 含有物残渣 209 几乎完全地被蚀刻除去为止, 此时氧化铜 210 的一部分也被蚀刻除去。

[0051] 作为构成处理气体的有机酸, 如上所述, 能够合适地使用甲酸 (HCOOH)、乙酸 (CH₃COOH)、丙酸 (CH₃CH₂COOH)、丁酸 (CH₃(CH₂)₂COOH)、戊酸 (CH₃(CH₂)₃COOH) 等羧酸, 其中优

选甲酸 (HCOOH)。另外,此时的第一温度,例如在使用的有机酸为羧酸,例如甲酸 (HCOOH) 的情况下,优选在 100 ~ 200℃的范围。使用甲酸作为有机酸的情况的蚀刻反应,能够用以下的 (1) 式表示。

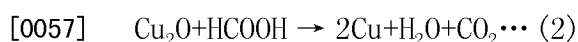


[0053] 在此,由于 Cu (HCOO) 具有挥发性,所以能够蚀刻除去 Cu 含有残渣物 209。

[0054] 另外,也可以不进行工序 3 的稳定化工序,而在将晶片 W 载置到载置台 3 后,立即供给处理气体。另外,在工序 4 中,惰性气体既可以保持流动的状态也可以停止。

[0055] 通过工序 4 的处理将 Cu 含有物残渣 209 几乎完全除去后,停止处理气体的供给,一边供给惰性气体,一边基于热电偶 6 所检测出的温度检测信号通过发热控制器 7 控制加热器 4,并将晶片 W 的温度控制成以氧化铜的还原成为主导的比第一温度更高的第二温度 (工序 5)。

[0056] 然后,在温度稳定后,再一次从处理气体供给源 22 一边通过质量流量控制器 23 来进行流量控制一边经由喷头 10 向腔室 1 内供给含有有机酸气体的处理气体,通过使 Cu 配线层 203 表面的氧化铜膜 210 的还原反应为主体反应来除去氧化铜膜 210 (工序 6)。此时的第二温度,例如在使用的有机酸为羧酸,例如甲酸 (HCOOH) 的情况下,优选为 200 ~ 300℃的范围。使用甲酸作为有机酸的情况的还原反应,能够用以下的 (2) 式表示。



[0058] 另外,既可以在温度稳定前供给处理气体,也可以在工序 4 后的温度变更时一边使处理气体流动一边进行。但是,由于在温度比第二温度更低时使处理气体流动,所以氧化铜膜通过蚀刻除去的比率变高。

[0059] 通过以该氧化铜膜 210 的还原为主体反应而进行的除去处理,持续到氧化铜膜 210 完全被除去为止。然后,在该氧化铜膜 210 的除去处理完成后,停止处理气体的供给,从惰性气体供给源 26 将惰性气体作为净化气体,一边通过质量流量控制器 27 来进行流量控制一边经由喷头 10 向腔室 1 内供给,来对腔室 1 内进行净化 (工序 7)。之后,打开门阀 16 从搬入搬出口 15 搬出晶片 W (工序 8)。

[0060] 在以上的工序中,通过 Cu 含有物残渣 209 的除去和氧化铜膜 210 的除去来使温度变化,基于以下理由。

[0061] 准备在 Si 基板上形成 300nm 厚的 Cu₂O 膜的样本,一边向其供给甲酸 (HCOOH) 气体一边使样本的温度上升,图 4 表示通过用荧光 X 线测定的 Cu-K α 线检测强度求出的样本温度与 Cu 原子的减少量之间的关系的结果。如该图所示,可知:在低温下 Cu 原子的减少量增加,在 200℃附近 Cu 原子的减少量变为最大,由此变为高温后 Cu 原子的减少量降低。根据该图可知:以 200℃为界在比此低的温度下 Cu₂O 的蚀刻成为主导,在 200℃以上的高温时 Cu₂O 的还原成为主导。

[0062] 由此,需要进行蚀刻除去的 Cu 含有物残渣 209,由于在蚀刻反应为主导的相对低温的第一温度例如 100 ~ 200℃下,通过有机酸含有气体进行干法净化处理,所以能够用比较短时间除去。另一方面,在使用氧化铜膜 210 的有机含有气体的干法净化中,氧化铜膜的除去可以是蚀刻除去和还原除去的任一个,一般来说,由于在低温下反应速度慢在高温下反应速度快,所以通过在发生反应速度更高的反应的第二温度例如 200 ~ 300℃下使以还原为主体的反应发生,能够用更短时间确实地除去氧化铜膜 210。因此,在本实施方式中,当

使用有机酸含有气体的干法净化除去 Cu 含有物残渣 209 和氧化铜膜 210 时,在作为相对低温的第一温度下蚀刻除去 Cu 含有残渣,在比第一温度高的第二温度下通过以还原为主体的反应来除去 Cu 的表面的氧化铜,由此能够短时间且确实地除去它们。

[0063] 另外,本实施方式的基板处理装置 100 通过组装到,具有为了在沟道 204 和孔 205 形成 Cu 配线而进行的安装具有形成 Ta 膜、Ti 膜和 Ru 膜等阻挡 (barrier) 膜的单元和之后的形成 Cu 种子 (seed) 膜的单元的组合工具 (cluster tool) 型的多腔室系统 (Multi Chamber System),能够 in-situ(原位法,不移动地)进行 Cu 含有物残渣 209 和氧化铜膜 210 的除去、阻挡膜的形成、Cu 种子膜的形成。并且,也可以在该系统中装载进行 Low-k 膜的蚀刻和保护膜的灰化的单元,使之可以 in-situ 进行从 Low-k 膜的蚀刻到形成 Cu 种子膜为止的一系列的工序。

[0064] < 第二实施方式 >

[0065] (用于实施第二实施方式的成膜方法的成膜装置的结构)

[0066] 图 5 是示意性地表示为了实施本发明的第二实施方式的基板处理方法而使用的基板处理装置的结构的一个例子的截面图。

[0067] 该处理装置 200,具有气密结构的大致圆筒状的腔室 51。在腔室 51 的底壁 51a 的中央部形成有圆形的开口部 52,在该开口部 52 设置有助于在腔室 51 内水平地支承作为半导体基板的晶片 W 的载置台 53。在载置台 53 和底壁 51a 之间设置有隔热部 58,该隔热部 58 与腔室 1 的底壁 1a 气密地接合。

[0068] 在载置台 53 中,埋入有加热器 54,该加热器 54 与加热器电源 55 连接。另一方面,在载置台 53 的上表面附近设置有热电偶 56,并且将热电偶 56 的信号传送到加热器控制器 57。而且,加热器控制器 57 根据热电偶 56 的信号向加热器电源 55 发送指令,来控制加热器 54 的加热将晶片 W 控制为规定的温度。另外,在载置台 53,为了支承并升降晶片 W,对载置台 53 的表面突没可能地设置有例如 3 根晶片支承销(未图示)。

[0069] 在腔室 1 的顶壁 51c 设置有喷头 60。在该喷头 60 的上表面设置有向喷头 60 内导入气体的气体导入口 62,在该气体导入口 62 连接有用于供给能量媒介气体的配管 63。

[0070] 在喷头 60 的内部形成有扩散室 64,在喷头 60 的下表面形成有助于向载置台 53 排出能量媒介气体的多个排出孔 61。而且,从气体导入口 62 向喷头 60 内导入的气体,在扩散室 64 扩散,并从排出孔 61 相对于在腔室 51 内载置在载置台 53 上的晶片 W 垂直地排出。

[0071] 在喷头 60 的各派出孔 61 的周围,设置有作为用于在喷头 60 内加热能量媒介气体的加热机构的加热器 65。在该加热器 65 的周围,设置有通过热传导率低材料,例如耐热性合成树脂、石英、陶瓷等形成的隔热层 66,来进行隔热。而且,通过加热器 65 的内侧的能量媒介气体,被瞬时且高效地加热。

[0072] 在与上述气体导入口 62 连接的配管 63 的另一端,连接有助于供给能量媒介气体的能量媒介气体供给源 73。在配管 63 设置有质量流量控制器 71 和其前后的阀门 72。作为能量媒介气体,能够适合地使用 He、Ar、Kr、Xe、N₂ 等惰性气体。另外,还能够使用有机酸气体。

[0073] 在腔室 51 的侧壁 51b 的一方,设置有气体导入口 67,在气体导入口 67 连接有配管 68。配管 68 分岔为配管 68a 和配管 68b,在配管 68a 的端部连接有助于进行净化处理的处理气体供给源 76。在配管 68a 设置有质量流量控制器 74a 和其前后的阀门 75a。在配管

68b 的端部连接有用于供给惰性气体的惰性气体供给源 77。在配管 68b 设置有质量流量控制器 74b 和其前后的阀门 75b。

[0074] 作为从处理气体供给源 76 供给的处理气体,与第一实施方式相同,使用含有有机酸气体的处理气体,作为有机酸能够适合地使用羧酸。作为羧酸,能够列举甲酸(HCOOH)、乙酸(CH_3COOH)、丙酸($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)、丁酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$)、戊酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$)等,其中优选甲酸(HCOOH)。

[0075] 另一方面,从惰性气体供给源 77 供给的惰性气体,作为用于将残留在气相中的处理气体、通过反应生成的气相中的副生成物和富含热能量的能量媒介气体净化的净化气体、稀释气体、运载气体等来使用,能够列举例如 Ar 气、He 气、 N_2 气等。

[0076] 在腔室 51 的底壁 51b 的与气体导入口 67 的相反的一侧,形成有排气口 81,在该排气口 81 连接有排气管 82。而且,在该排气管 82 设置有含有高速真空泵的排气装置 83。在排气管 82 设置有电导可变阀门 84,使之能够调节来自腔室 51 的排气量。由此,能够通过该排气装置 83 动作将腔室 51 内的气体排出,并经由排气管 82 使腔室 51 内高速地降压到规定的真空度。

[0077] 在腔室 51 的侧壁之中的没有形成气体导入口 67 和排气口 81 的侧壁,设置有用于在与基板处理装置 200 所邻接的搬运室(未图示)之间进行晶片 W 的搬入搬出的搬入搬出口,和开关该搬入搬出口的门阀(都省略图示)。

[0078] 基板处理装置 200 具有控制部 90,控制部 90 具有工序控制器 91、用户界面 92 和存储部 93。这些工序控制器 91、用户界面 92 和存储部 93,与第一实施方式的工序控制器 41、用户界面 42 和存储部 43 结构相同。

[0079] (第二实施方式的基板处理方法)

[0080] 接着,对使用这样的基板处理装置 200 将在晶片 W 上的 Cu 配线结构的 Cu 表面的氧化铜膜和层间绝缘膜附着的 Cu 含有物残渣除去并净化的本实施方式的基板处理方法,进行说明。

[0081] 在此,与第一实施方式相同,通过使用含有有机酸气体的处理气体的干法净化来除去在图 2 的结构中的 Cu 含有物 209 和氧化铜膜 210。

[0082] 图 6 是表示本发明的第二实施方式的成膜方法的流程图。首先,打开门阀(未图示)从搬入搬出口(未图示)向腔室 51 内搬入具有上述图 2 的 Cu 配线结构的晶片 W,载置到载置台 53 上(工序 11)。接着,关闭门阀,基于热电偶 56 的温度检测信号,通过加热器控制器 57 控制加热器 54 并将晶片 W 的温度控制为,以 Cu 含有物残渣 209 为主成分的氧化铜的蚀刻反应为主导的相对低温的第一温度(工序 12)。

[0083] 然后,通过排气装置 83 的真空泵一边对腔室 51 内进行排气,一边打开阀门 75b,从惰性气体供给源 77 导入例如 Ar 气体,并使晶片 W 的温度稳定在第一温度(工序 13)。

[0084] 接着,打开阀门 75a,从处理气体供给源 76 一边通过质量流量控制器 74a 来进行流量控制一边经由气体导入口 67 向腔室 51 内供给含有有机酸气体的处理气体,主要对 Cu 含有物残渣 209 进行蚀刻除去(工序 14)。此时的处理气体的流向,是如图 5 中白色箭头所示的水平方向。该工序进行到 Cu 含有物残渣 209 几乎完全地被蚀刻除去为止,但在此时氧化铜 210 的一部分也被蚀刻除去。作为构成处理气体的有机酸,如上所述,能够合适地使用羧酸,其中优选甲酸(HCOOH)。此时的第一温度,例如在使用的有机酸为羧酸,例如甲酸

(HCOOH) 的情况下,与第一实施方式的工序 4 相同,优选在 100 ~ 200℃ 的范围,遵循上述 (1) 式发生还原反应。

[0085] 另外,也可以不进行工序 13 的稳定化工序,而在将晶片 W 载置到载置台 3 后,立即供给处理气体。另外,在工序 14 中,惰性气体既可以保持流动的状态也可以停止。

[0086] 接着,关闭阀门 75a 停止处理气体的供应后,打开阀门 72,从能量媒介气体供给源 73 一边通过质量流量控制器 71 来进行流量控制一边经由配管 63 和气体导入管 62 向喷头 60 的扩散室 64 内导入能量媒介气体,在此,使被加热器 65 加热的高温的能量媒介气体排出到腔室 51 内以供给到晶片 W,并通过该热能使晶片 W 的温度上升,控制成氧化铜的还原为主导的比第一温度高的第二温度(工序 15)。在这种情况下,因为能量媒介气体如图 5 中黑色箭头所示垂直于晶片 W 地排出,所以能够通过能量媒介气体急剧地使晶片 W 升温。因此,能够用比第一实施方式更加极其短的时间,使晶片 W 的温度从第一温度上升到第二温度。

[0087] 在使用有机酸以外的气体例如惰性气体作为能量媒介气体的情况下,在晶片 W 的温度稳定在第二温度的时刻,关闭阀门 72 停止能量媒介气体的供给,打开阀门 75a 再次从处理气体供给源 76 一边通过质量流量控制器 74a 来进行流量控制一边经由导入管 67 向腔室 51 内供给含有有机酸气体的处理气体,通过以 Cu 配线层 203 表面的氧化铜膜 210 的还原反应为主体反应来主要地除去氧化铜膜 210(工序 16)。此时的第二温度,例如,在使用的有机酸为羧酸,例如甲酸(HCOOH)的情况下,与第一实施方式的工序 6 相同,优选在 200 ~ 300℃ 的范围,遵循上述 (2) 式发生还原反应。

[0088] 另外,在供给有机酸气体作为能量媒介气体的情况下,在上述工序 15 中,变为向晶片 W 供给第二温度的有机酸气体,进行氧化铜膜 210 的除去反应。

[0089] 通过以该氧化铜膜 210 的还原为主体的反应进行的除去处理,持续到氧化铜膜 210 被完全地除去为止。而且,在该氧化铜膜 210 的除去处理完成后,关闭阀门 75a 停止处理气体的供给,打开阀门 75b 从惰性气体供给源 77 将惰性气体作为净化气体一边通过质量流量控制器 74b 来进行流量控制一边经由导入管 67 向腔室 51 内供给,来将腔室 51 内(工序 17)净化。之后,打开未图示的门阀从搬入搬出口将晶片 W 搬出(工序 18)。

[0090] 在本实施方式中也与第一实施方式相同,在通过使用有机酸含有气体的干法净化来除去 Cu 含有物残渣 209 和氧化铜膜 210 时,由于在相对低温的第一温度下蚀刻除去 Cu 含有残渣,在比第一温度高的第二温度下使用以还原为主体的反应除去 Cu 表面的氧化铜,所以能够短时间且确实地除去它们。

[0091] 在第一实施方式中,需要花费用于使晶片的温度从第一温度向第二温度上升的升温时间,另外,在连续处理多枚晶片的情况下,需要花费用于使载置台的温度从第二温度下降到第一温度的降温时间。与之相对地,在本实施方式中,由于将高温的能量媒介气体吹到晶片 W,所以能够以极短的时间使晶片 W 温度从第一温度升温到第二温度,处理的吞吐量高。

[0092] 另外,关于本实施方式的基板处理装置 200,也与第一实施方式的基板处理装置 100 相同,通过组装到,具有为了在沟道 204 和孔 205 形成 Cu 配线而进行的安装具有形成 Ta 膜、Ti 膜和 Ru 膜等阻挡膜的单元和之后的形成 Cu 种子膜的单元的组合工具型的多腔室系统,能够 in-situ 进行 Cu 含有物残渣 209 和氧化铜膜 210 的除去、阻挡膜的形成、Cu 种子膜的形成。并且,也可以在该系统中装载进行 Low-k 膜的蚀刻和保护膜的灰化的单元,使

之可以 in-situ 进行从 Low-k 膜的蚀刻到形成 Cu 种子膜为止的一系列的工序。

[0093] < 第三实施方式 >

[0094] (用于实施第三实施方式的成膜方法的成膜装置的结构)

[0095] 图 7 是示意性地表示实施本发明的第三实施方式的基板处理方法的基板处理装置的一个例子的截面图。

[0096] 该处理装置 300, 作为分为除去 Cu 含有物残渣的单元和除去氧化膜的单元, 并与形成阻挡膜的单元和 Cu 种子膜形成单元一起设置这些单元的组合工具型的复合容器系统而构成。

[0097] 即, 基板处理装置 300 主要具有: 除去 Cu 含有物残渣的 Cu 含有物残渣除去单元 101; 除去氧化铜膜的氧化铜膜除去单元 102; 在沟道和 / 或孔的内壁形成阻挡膜的阻挡膜形成单元 103; 和在阻挡膜之上形成 Cu 种子膜的 Cu 种子膜形成单元 104, 这些单元 101 ~ 104 保持在真空中, 同样经由门阀 G 与保持在真空中的搬运室 105 连接。另外, 在搬运室 105 经由门阀 G 连接有装载锁室 (load lock, 真空锁) 106、107。在装载锁室 106、107 的与搬运室 5 相反的一侧设置有大气气氛的搬入搬出室 108, 在搬入搬出室 108 的与装载锁室 106、107 的连接部分相反的一侧设置有 3 个将能够收纳晶片 W 的载体 (carrier, 载物架, 托盘) C 安装的载体安装口 109、110、111。

[0098] 在搬运室 105 内, 设置有对 Cu 含有物残渣除去单元 101、氧化铜膜除去单元 102、阻挡膜形成单元 103、Cu 种子膜形成单元 104、装载锁室 106、107 进行晶片 W 的搬入搬出的搬运装置 112。该搬运装置 112, 设置在搬运室 105 的大致中央, 在能够旋转和伸缩的旋转伸缩部 113 的前端具有支承半导体晶片 W 的 2 个支承臂 114a、114b, 这 2 个支承臂 114a、114b 以互相朝向相反方向的方式安装于旋转伸缩部 113。

[0099] 在搬入搬出室 108 内, 设置有对载体 C 进行晶片 W 的搬入搬出和对装载锁室 106、107 进行晶片 W 的搬入搬出的搬运装置 116。该搬运装置 116, 具有多关节臂结构, 能够沿着载体 C 的排列方向在轨道 118 上行走, 在其前端的支承臂 117 上载置晶片 W 并进行对其的搬运。

[0100] 该基板处理装置 300, 具有控制各构成部的控制部 120, 由此对单元 101 ~ 104 的各构成部、搬运装置 112、116、搬运室 105 的排气系统 (未图示)、门阀 G 的关闭等进行控制。该控制部 120, 与图 1 的控制部 40 结构相同。

[0101] Cu 含有物残渣除去单元 101 和氧化铜膜除去单元 102, 都具有与图 1 的基板处理装置相同的结构。而且, 在 Cu 含有物残渣单元 101 中, 将载置台的温度设定成使晶片加热到上述第一温度例如 100 ~ 200°C, 在氧化铜膜除去单元 102 中, 将载置台的温度设定成使晶片加热到上述第一温度例如 200 ~ 300°C。

[0102] (第三实施方式的基板处理方法)

[0103] 接着, 对使用如上结构的基板处理装置 300, 除去在晶片 W 上的 Cu 配线结构的 Cu 表面的氧化铜膜和层间绝缘膜附着的 Cu 含有物残渣并进行净化的本实施方式的基板处理方法, 进行说明。

[0104] 在此, 与第一实施方式相同, 通过使用含有有机酸气体的处理气体的干法净化来除去在图 2 的结构中的 Cu 含有物 209 和氧化铜膜 210。

[0105] 图 8 是表示本发明的第三实施方式的基板处理方法的流程图。首先, 从载体 C 通

过搬入搬出室 108 的搬运装置 116 将晶片 W 搬入装载锁室 106、107 的任一个（工序 21）。而且，对该装载锁室进行真空排气后，通过搬运室 105 的搬运装置 112，取出该晶片 W，并将晶片搬入到 Cu 含有物残渣除去单元 101，载置于其中的载置台（工序 22）。该载置台进行温度控制，以使载置的晶片 W 变为相对低的第一温度。

[0106] 在 Cu 含有物残渣除去单元 101 中，向腔室内导入惰性气体并使晶片 W 的温度稳定在第一温度（工序 23），之后，向腔室内供给含有有机酸气体的处理气体，在第一温度下主要蚀刻除去 Cu 含有物残渣 209（工序 24）。作为构成处理气体的有机酸，如上所述，能够适合地使用羧酸，其中优选甲酸（HCOOH）。此时的第一温度，例如，在使用的有机酸为羧酸，例如甲酸（HCOOH）的情况下，与第一实施方式的工序 4 相同，优选在 100～200℃的范围，遵循上述（1）式发生还原反应。该工序进行至 Cu 含有物残渣 209 几乎完全被蚀刻除去为止，但此时氧化铜膜 210 的一部分也被蚀刻除去。

[0107] 另外，也可以不进行工序 23 的稳定化工序，在载置台载置晶片 W 后，立即供给处理气体。另外，在工序 24 中，惰性气体既可以保持流动的状态也可以停止。

[0108] 在工序 24 的 Cu 含有物残渣的蚀刻除去结束后，通过搬运装置 112 将晶片 W 从 Cu 含有物残渣除去单元 101 搬出，搬入到氧化铜膜除去单元 102，载置于其中的载置台（工序 25）。该载置台进行温度控制，以使所载置的晶片 W 变为比第一温度更高温的第二温度。

[0109] 在氧化铜膜除去单元 102 中，向腔室内导入惰性气体使晶片 W 的温度稳定在第二温度（工序 26），之后，向腔室内供给含有有机酸的处理气体，在第二温度下主要通过还原来除去氧化铜膜 210（工序 27）。此时的第二温度，例如在所使用的有机酸为羧酸，例如甲酸（HCOOH）的情况下，与第一实施方式的工序 6 相同，优选在 200～300℃的范围。遵循上述（2）式发生还原反应。

[0110] 另外，也可以不进行工序 26 的稳定化工序，在载置台载置晶片 W 后，立即供给处理气体。另外，在工序 27 中，惰性气体既可以保持流动的状态也可以停止。

[0111] 该利用以氧化铜膜 210 的还原为主体的反应的除去处理，持续到氧化铜膜 210 完全被除去为止。而且，在该氧化铜膜 210 的除去处理结束的时刻，本实施方式的净化处理结束，在基板处理装置 300 中，之后，进行使用阻挡膜形成单元 103 的阻挡膜的成膜（工序 28），和使用 Cu 壁障膜形成单元 104 的 Cu 壁障膜的成膜（工序 29）后，经由装载锁室 106、107 的任一个搬出（工序 30）。

[0112] 本实施方式也与第一实施方式相同，在通过使用有机酸含有气体的干法净化来除去 Cu 含有物残渣 209 和氧化铜膜 210 时，由于在相对低温的第一温度下蚀刻除去 Cu 含有残渣，在比第一温度高的第二温度下使用以还原为主体的反应除去 Cu 表面的氧化铜，所以能够短时间且确实地除去它们。

[0113] 如上所述，在第一实施方式中，花费用于使晶片的温度从第一温度向第二温度上升的升温时间，另外，在连续处理多枚晶片的情况下，还花费用于使载置台的温度从第二温度下降到第一温度的降温时间。与之相对地，因为在本实施方式中使用具有预先分别设定了第一温度和第二温度的载置台的 2 个单元，来除去 Cu 含有物残渣 209 和氧化铜膜 210，所以不需要温度变更的时间，能够相应地提高处理的吞吐量。

[0114] 另外，在本实施方式的组合工具型的基板处理装置 300 中，进一步装载进行 Low-k 膜的蚀刻和保护膜的灰化的单元，使之可以 in-situ 进行从 Low-k 膜的蚀刻到形成 Cu 种子

膜为止的一系列的工序。

[0115] < 第四实施方式 >

[0116] (用于实施第四实施方式的成膜方法的成膜装置的结构)

[0117] 图 9 是示意性地表示实施本发明的第四实施方式的基板处理方法的基板处理装置的一个例子的截面图。

[0118] 该处理装置 400, 是同时加热多枚晶片 W 的所谓成批处理 (batch) 式装置, 具有收纳晶片 W 并进行处理的大致筒状的处理容器 131。在处理容器 131 内部设置有双层管结构的石英制的加工处理管 132, 在加工处理管 132 的下端, 连接有筒状的金属制的歧管 136。在该歧管 (manifold) 136 连接有各种配管。

[0119] 在加工处理管 132 的内部, 将用于保持多枚晶片 W 并将其保持在处理容器 131 内的晶片舟皿 133 搬入。晶片舟皿 133 经由保温筒 138 被舟皿升降机 (boat elevator) 134 支承, 通过使晶片舟皿 133 升降, 进行舟皿 133 的搬入搬出。在舟皿升降机 134 安装有盖体 137, 在舟皿升降机 134 上升将晶片舟皿 133 搬入到加工处理管 132 时, 盖体 137 以密闭状态封闭歧管 136 的下部开口, 使加工处理管 132 内成为密闭空间。

[0120] 在处理容器 131 内, 以围绕加工处理管 132 的方式, 设置有助于加热晶片 W 的加热器 135。在该加热器 135 连接有加热器电源 141。另一方面, 在装载于晶片舟皿 133 的晶片 W 的附近, 设置有热电偶 142, 将热电偶 142 的信号传送到加热器控制器 143。而且, 加热器控制器 143 与热电偶 142 的信号对应地向加热器电源 141 发送指令, 控制加热器 135 的加热并将晶片 W 控制为规定的温度。

[0121] 在歧管 136 连接有用于向加工处理管 132 内供给含有有机酸气体的处理气体的处理气体配管 151。处理气体配管 151, 在歧管 136 的内部水平地延伸, 前端向上方弯曲使得能够向加工处理管 132 的上方供给处理气体。在处理气体配管 151 的另一端连接有供给处理气体的处理气体供给源 152。在处理气体配管 151 设置有质量流量控制器 153 和其前后的阀门 154。作为构成处理气体的有机酸, 能够适合地使用羧酸。作为羧酸能够列举甲酸 (HCOOH)、乙酸 (CH_3COOH)、丙酸 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)、丁酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$)、戊酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$) 等, 其中优选甲酸 (HCOOH)。

[0122] 在歧管 136 还连接有用于向加工处理管 132 内供给惰性气体的惰性气体配管 161。惰性气体配管 161, 在歧管 136 的内部水平地延伸, 前端向上方弯曲使得能够向加工处理管 132 的上方供给处理气体。在惰性气体配管 161 的另一端连接有供给惰性气体的惰性气体供给源 162。在惰性气体配管 161 设置有质量流量控制器 163 和其前后的阀门 164。惰性气体被用作净化气体、稀释气体、运载气体等, 能够列举例如 Ar 气、He 气、 N_2 气等。

[0123] 在歧管 136 连接有配管 171, 使得从加工处理管 132 的内管和外套管之间排气。在排气管 171 设置有含有高速真空泵的排气装置 172。在排气管 171 设置有电导可变阀门 173, 以能够调节来自加工处理管 132 的排气量。通过使该排气装置 172 动作, 能够将加工处理管 132 内的气体排出, 并经由排气管 171 使加工处理管 132 内高速地降压到规定的真空度。

[0124] 该基板处理装置 400, 具有控制各构成部的控制部 180。该控制部 180, 与图 1 的控制部 40 结构相同。

[0125] (第四实施方式的基板处理方法)

[0126] 接着, 对使用这样的基板处理装置 400, 除去在晶片 W 上的 Cu 配线结构的 Cu 表

面的氧化铜膜和层间绝缘膜附着的 Cu 含有物残渣并进行净化的本实施方式的基板处理方法,进行说明。

[0127] 在此,与第一实施方式相同,通过使用含有有机酸气体的处理气体的干法净化来除去在图 2 的结构中的 Cu 含有物 209 和氧化铜膜 210。

[0128] 图 10 是表示本发明的第四实施方式的成膜方法的流程图。首先,通过舟皿升降机 134 将装载有多枚例如 100 枚晶片 W 的晶片舟皿 133 搬入到加工处理管 132 内(工序 31)。接着,基于热电偶 142 的温度检测信号,通过加热器控制器 143 控制加热器 135 并将晶片 W 的温度控制为,以 Cu 含有物残渣 209 为主成分的氧化铜的蚀刻反应为主导的相对低温的第一温度(工序 32)。

[0129] 然后,通过排气装置 172 的真空泵一边对加工处理管 132 内进行排气,一边打开阀门 164,从惰性气体供给源 162 经由惰性气体配管 161 导入例如 Ar 气体到加工处理管 132 内,并使晶片 W 的温度稳定在第一温度(工序 33)。

[0130] 接着,打开阀门 154,从处理气体供给源 152 一边通过质量流量控制器 153 进行流量控制一边经由气体配管 151 向加工处理管 132 内供给含有有机酸气体的处理气体,主要对 Cu 含有物残渣 209 进行蚀刻除去(工序 34)。该工序进行到 Cu 含有物残渣 209 几乎完全地被蚀刻除去为止,但此时氧化铜 210 的一部分也被蚀刻除去。作为构成处理气体的有机酸,如上所述,能够合适地使用羧酸,其中优选甲酸(HCOOH)。此时的第一温度,例如在使用的有机酸为羧酸,例如甲酸(HCOOH)的情况下,与第一实施方式的工序 4 相同,优选在 100 ~ 200℃的范围,遵循上述(1)式发生还原反应。

[0131] 另外,也可以不进行工序 33 的稳定化工序,而在向加工处理管 132 搬入晶片 W 后,立即供给处理气体。另外,在工序 34 中,惰性气体既可以保持流动的状态也可以停止。

[0132] 在通过工序 34 的处理几乎完全除去 Cu 含有物残渣 209 后,停止处理气体的供给,一边供给惰性气体,一边基于热电偶 142 的温度检测信号通过加热器控制器 143 来控制加热器 135,将晶片 W 的温度控制为,以氧化铜的还原成为主导的比第一温度高的第二温度(工序 35)。

[0133] 然后,在温度稳定后,再次从处理气体供给源 152 一边通过质量流量控制器 153 进行流量控制一边经由处理气体配管 151 向加工处理管 132 内供给含有有机酸气体的处理气体,通过以 Cu 配线层 203 表面的氧化铜膜 210 的还原反应为主体的反应来主要地除去氧化铜膜 210(工序 36)。此时的第二温度,例如在使用的有机酸为羧酸,例如甲酸(HCOOH)的情况下,优选在 200 ~ 300℃的范围,遵循上述(2)式发生还原反应。

[0134] 该利用以氧化铜膜 210 的还原为主体的反应的除去处理,持续到氧化铜膜 210 完全地被除去为止。而且,在该氧化铜膜 210 的除去处理完成后,关闭阀门 154 停止处理气体的供给,打开阀门 164 从惰性气体供给源 162 一边通过质量流量控制器 164 进行流量控制一边经由惰性气体配管 161 向加工处理管 132 内供给作为净化气体的惰性气体,对加工处理管 132 内进行净化(工序 37)。之后,在加工处理管 132 内回到常压后,使舟皿升降机 134 下降,将晶片舟皿 133 搬出(工序 38)。

[0135] 本实施方式也与第一实施方式相同,在通过使用有机酸含有气体的干法净化来除去 Cu 含有物残渣 209 和氧化铜膜 210 时,由于在相对低温的第一温度下蚀刻除去 Cu 含有残渣,在比第一温度高的第二温度下使用以还原为主体的反应除去 Cu 表面的氧化铜,所以

能够短时间且确实地除去它们。

[0136] 如上所述,在第一实施方式中,花费用于使晶片的温度从第一温度向第二温度上升的升温时间,另外,在连续处理多枚晶片的情况下,还花费用于使载置台的温度从第二温度下降到第一温度的降温时间。在如第一实施方式的片状处理中,该温度变更时间影响处理的吞吐量,导致吞吐量变低,但在本实施方式中,由于可以采用同时地处理达到例如 100 枚多枚晶片的成批处理,所以就算花费从第一温度到第二温度的温度变动的时间,每一张的附加时间变得很少,处理吞吐量几乎不会降低。

[0137] < 本发明的其它的使用 >

[0138] 另外,本发明并不限于上述实施方式,能够是各种变形。例如,在上述实施方式中,作为构成处理气体的有机酸气体,表示了以单体形式使用以甲酸 (HCOOH) 为代表的羧酸的例子。但是,并不限于供给有机酸气体单体的情况,也可以将有机酸气体与氢气 (H_2) 等其它气体的方式混合供给。而且,作为实施本发明的基板处理方法的装置,并不限于上述实施方式中所示的装置,能够采用各种装置。更进一步,被处理基板的结构也不限于图 2 所示的结构,被处理基板也不限于半导体的晶片。

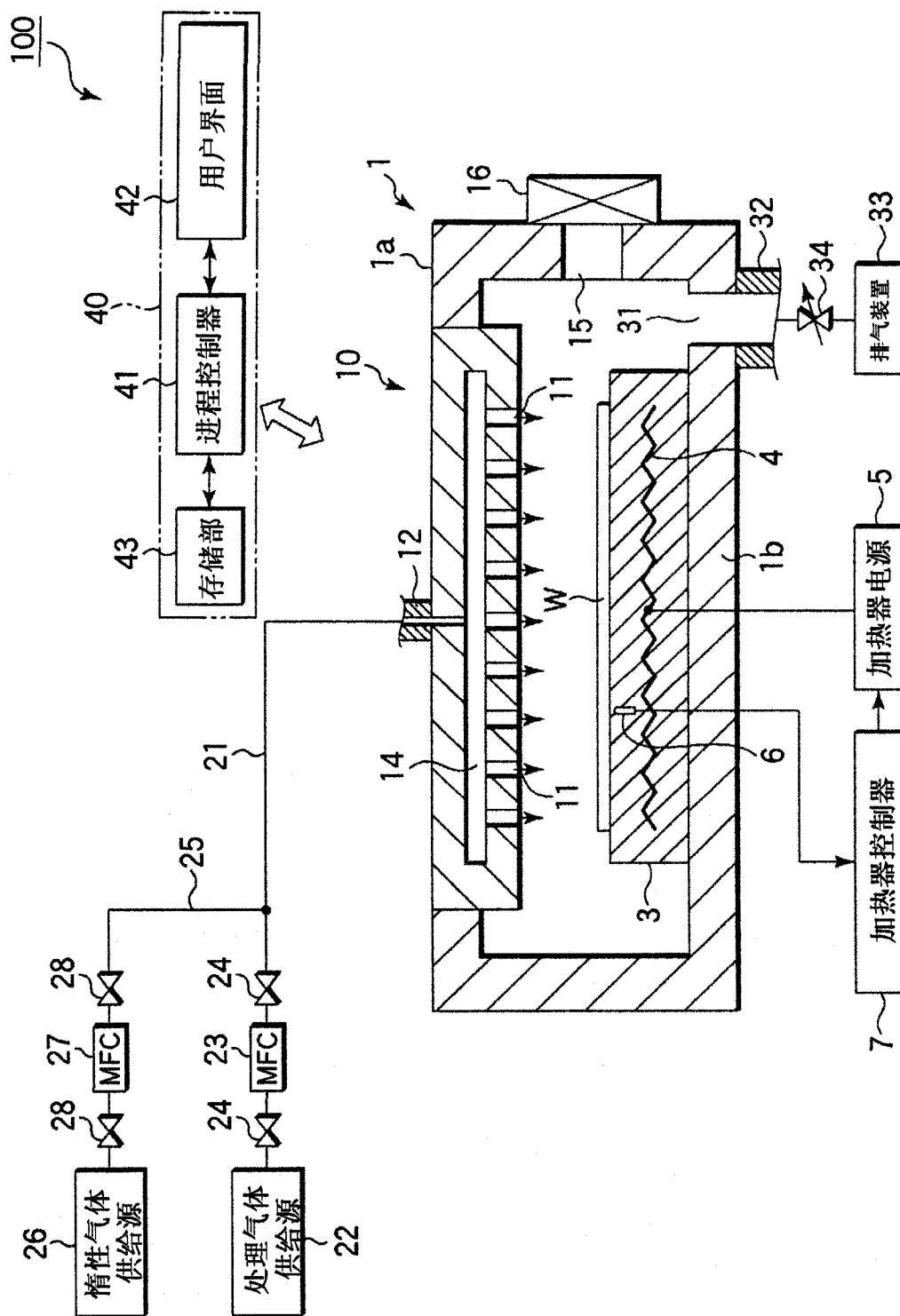


图 1

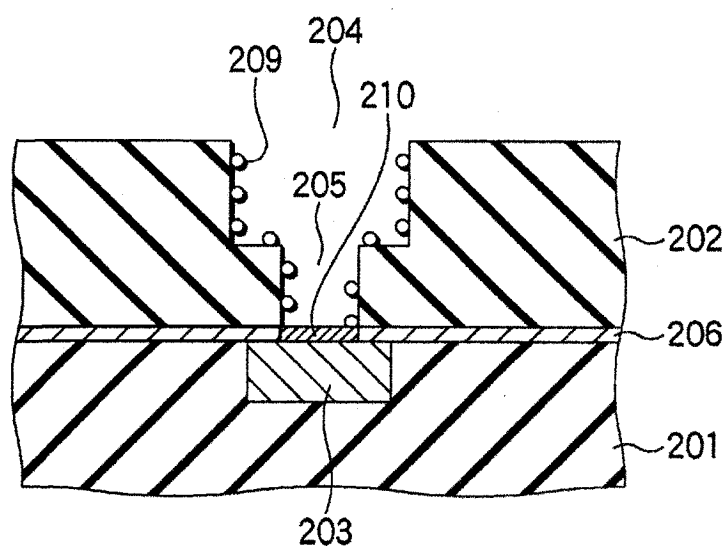


图 2

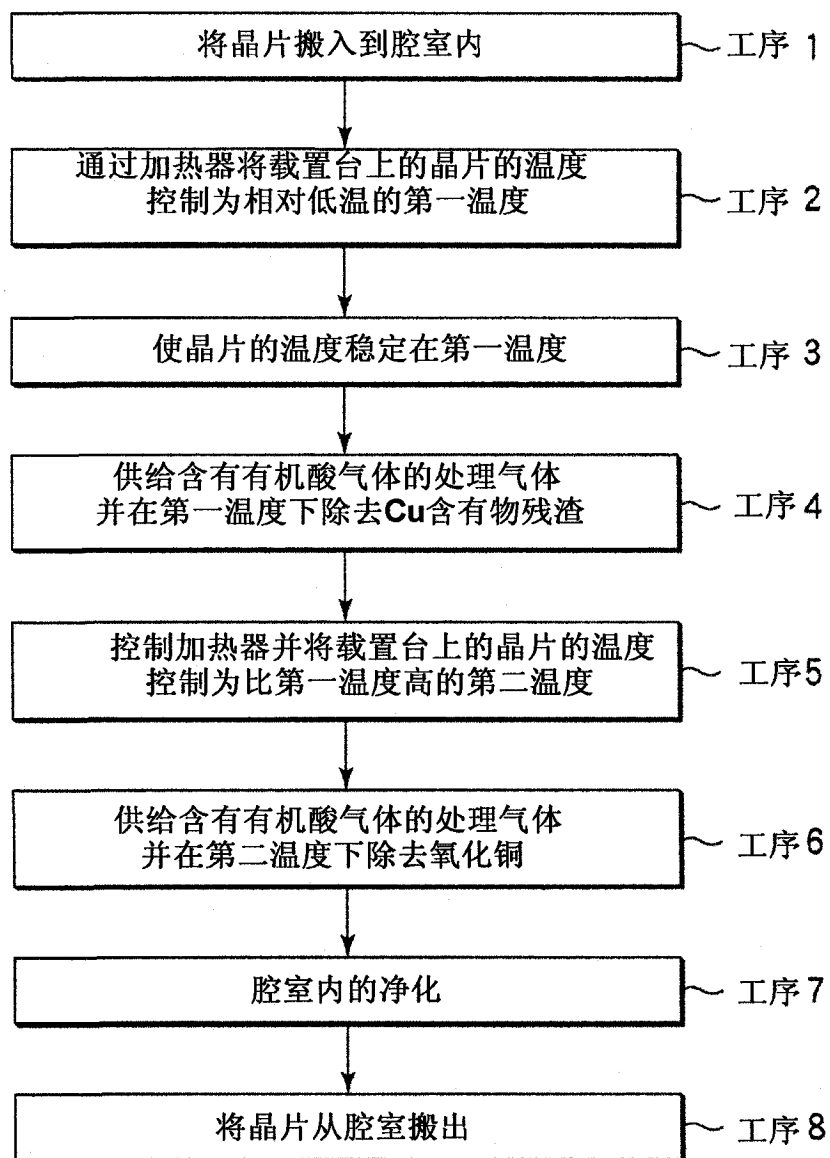


图 3

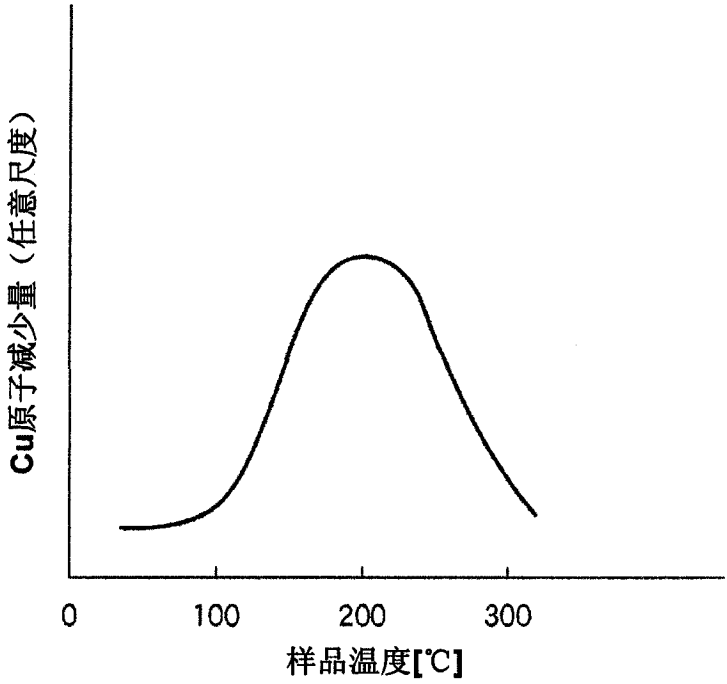


图 4

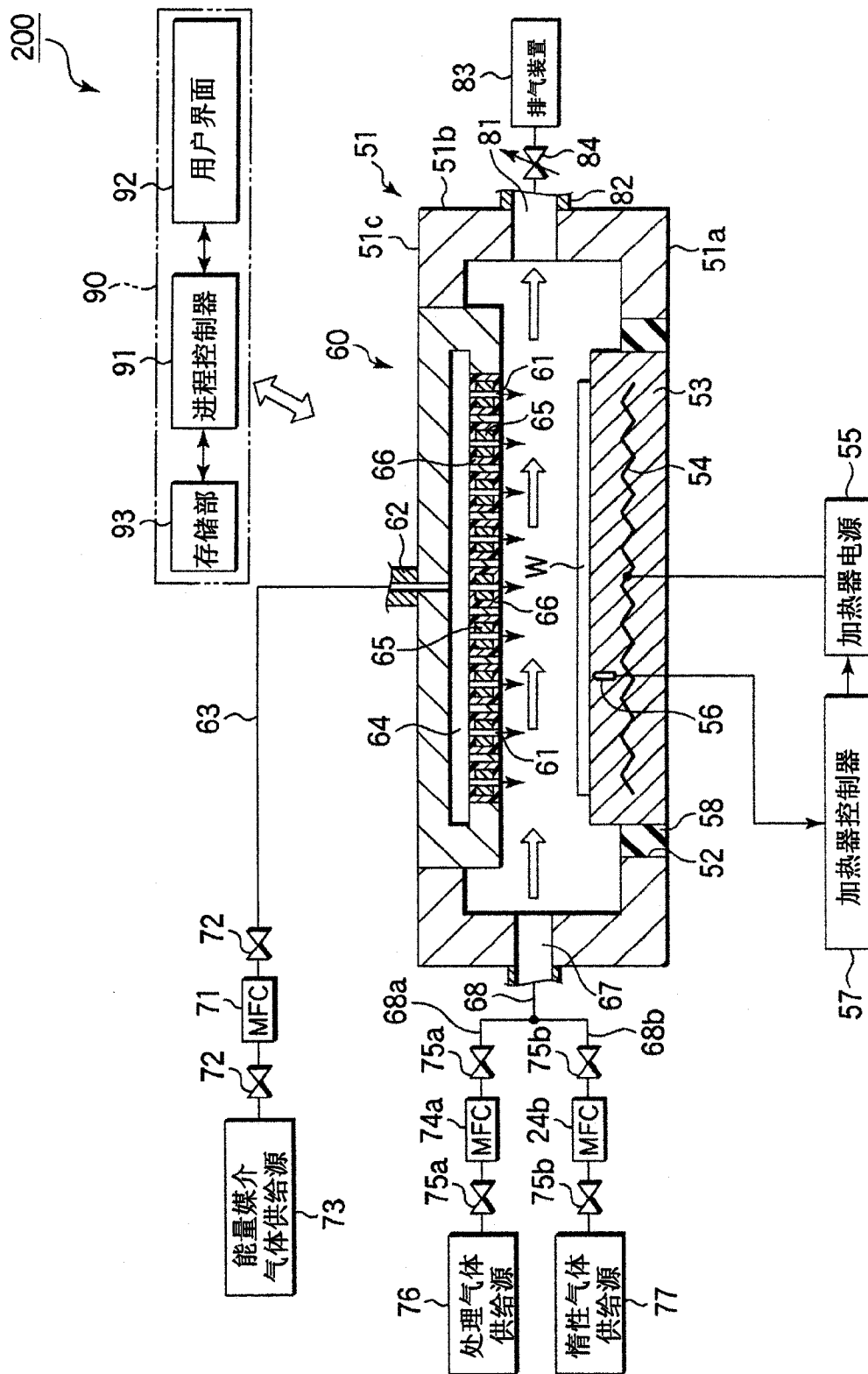


图 5

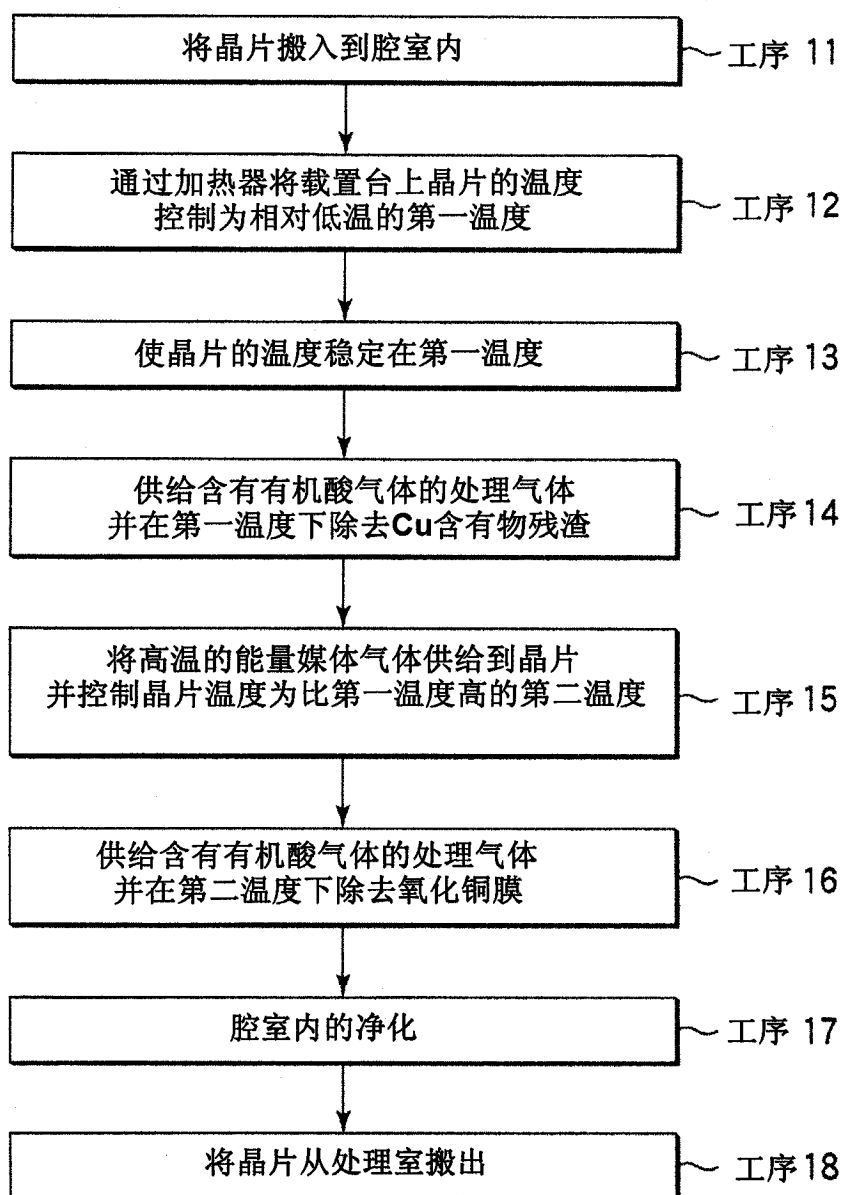


图 6

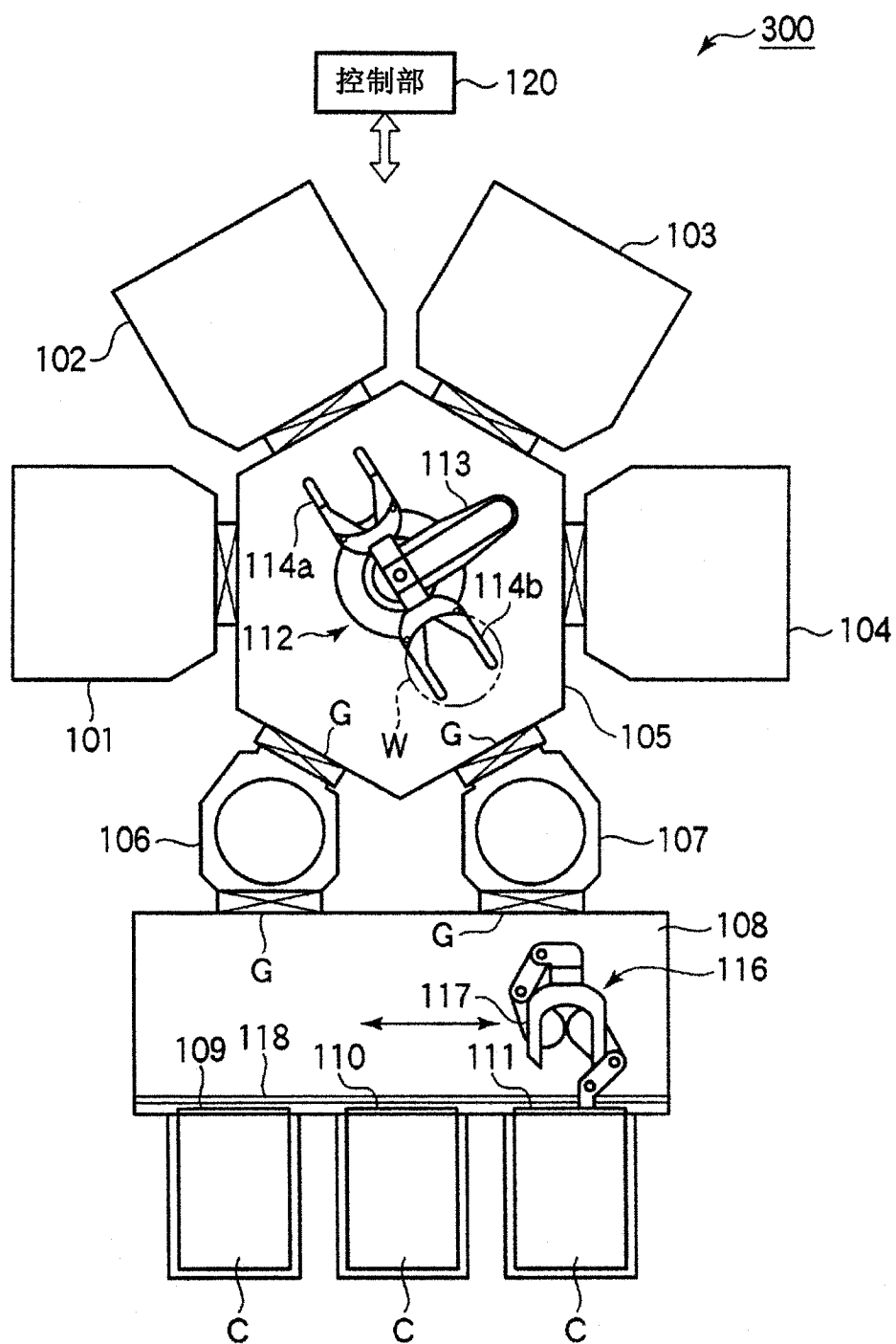


图 7

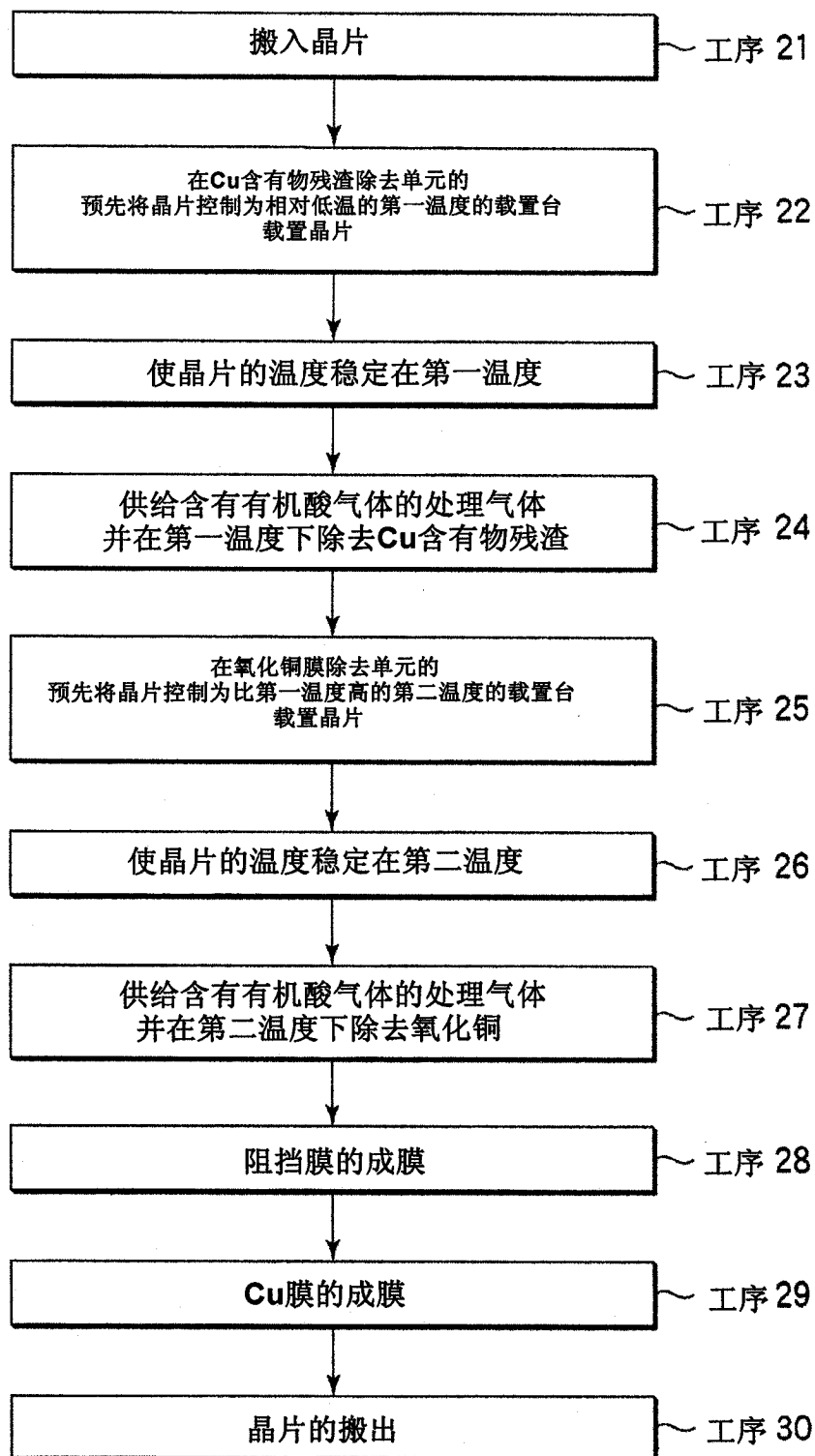


图 8

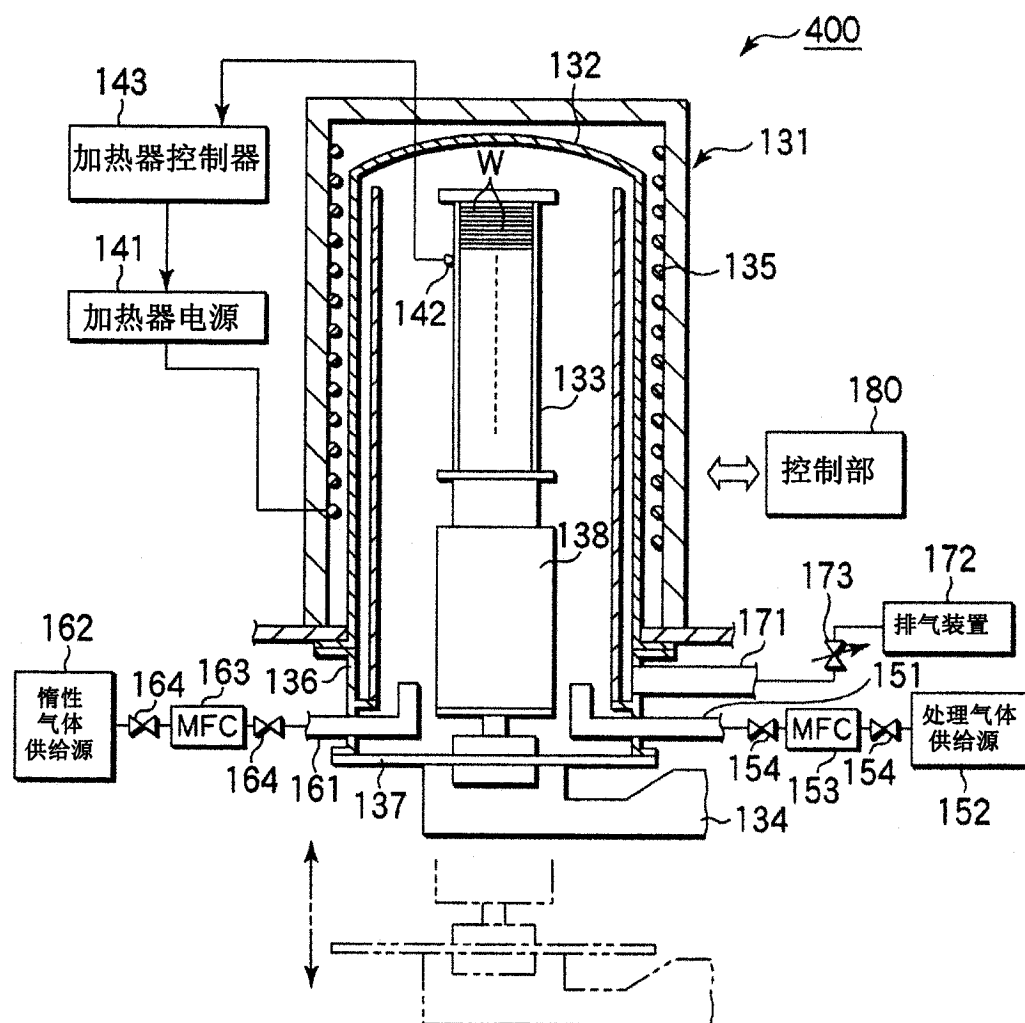


图 9

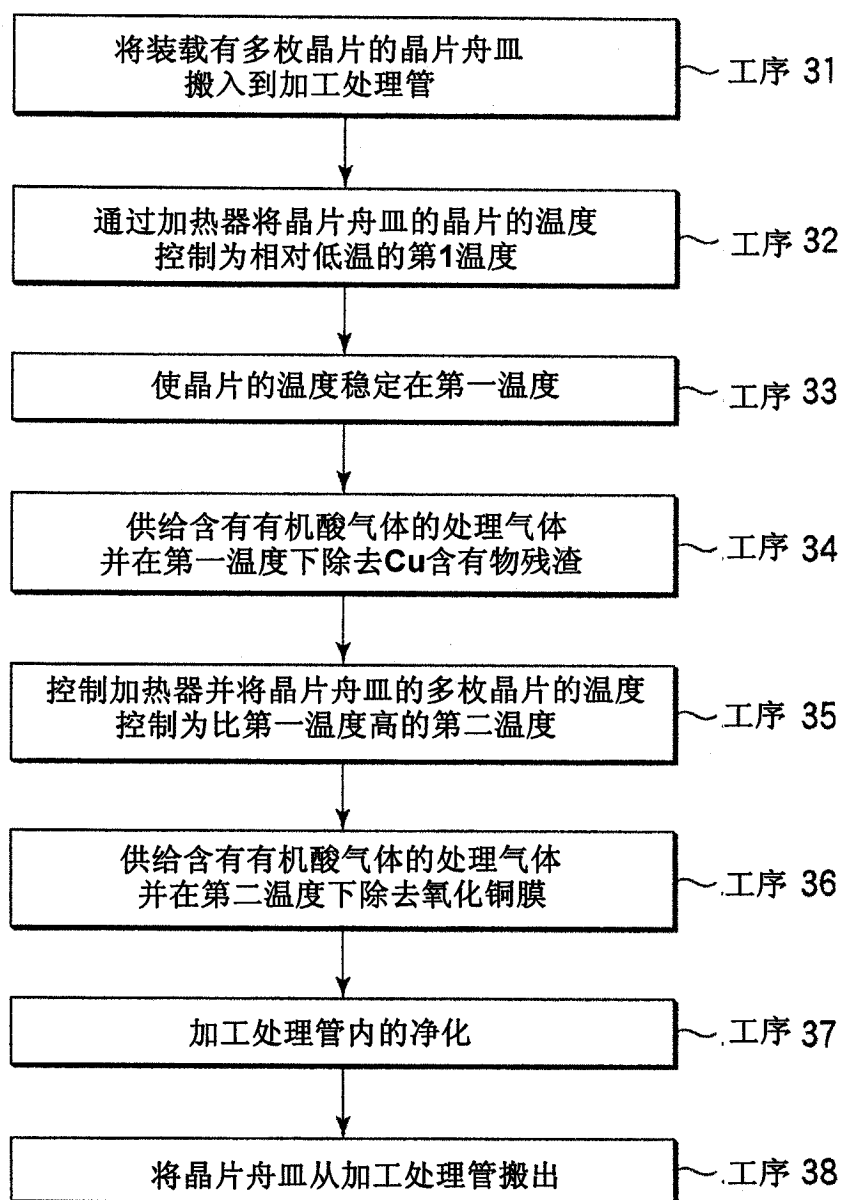


图 10