

公告本

317000

申請日期	85 年 3 月 4 日
案 號	66100529 (851026382 割)
類 別	1 化 (C 21 205)

A4
C4

317000

Int. Cl. 各欄由本局填註)

發明型專利說明書

一、發明 名稱	中 文	化學氣相成長裝置(=)
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(1) 梶田明広 (2) 金子尚史
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (1) 日本國神奈川県横浜市旭區鶴ヶ峰二一九一六 一三〇六
	住、居所	(2) 日本國神奈川県藤沢市辻堂元町二の八の二一
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 東芝股份有限公司 株式会社東芝
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國神奈川県川崎市幸區堀川町七二番地
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 佐藤文夫

裝

訂

線

317000

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

日本 1995 年 2 月 13 日 P07-046586
日本 1996 年 2 月 9 日 P08-024073

☒無主張優先權
☒無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

[發明背景]

[發明領域]

本發明係關於：具有由微細的配線及電極所構成的金屬薄膜層的半導體裝置的製造方法中之化學氣相成長裝置。

[相關技術]

對以 D R A M，微處理器代表的半導體裝置而言，一般使用 A l 或 A l 合金以做為用以做為微細金屬配線的材料。但是，對於使半導體裝置的動作更高速化，最好是使用具有比 A l 具有低電阻的金屬材料以做為配線用金屬。這是因為由微細配線間的雜散電容所引起的電信號的 R C 遲延在高速動作時會形成障害，而降低配線電阻可以有效的減低 R C 遲延。因此，近年來，已開始嘗試使用比 A l ($2.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) 低的 C u ($1.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) 以做為微細配線用材料。

C u 因為比 A l 具有較高的自我擴散活性化能，且對由應力遷移 (stress migration) 及電遷移 (electric-migration) 的構成配線的金屬原子的擴散舉動所支配的現象具有較高的耐性，所以藉由使用 C u 也能夠改善配線的可靠性。

但是，具有這些優異特性而受到期待的 C u 配線因為有以下的諸問題，所以還未被利用在工業上。一般而言，使用於半導體裝置的微細金屬配線係由：以微影蝕刻 (1-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

ithography) 技術的光阻(photo-resist)的圖案形成(patherning)及以此為光罩的配線金屬薄膜的活性離子刻蝕等，而形成。但是，在Cu薄膜的場合，會有以此活性離子刻蝕等的乾性蝕刻技術的微細配線加工很困難的問題。

而最近，已有人在嘗試：在配線形成區域的絕緣膜預先形成溝，並在形成了此配線用溝的基體上一樣的堆積銅等的金屬薄膜，並以機械研磨或化學機械研磨法除去堆積在溝內部以外的金屬薄膜，最後形成埋入配線的方法。

為了形成埋入配線，需要在溝內均勻的埋入Cu薄膜。在進行這種堆積的場合，若使用堆積原子入射向基體的方向具有異方性的濺射(sputtering)法等物理蒸著法(PVD)法，則容易在溝內形成空洞。再者，因為用以做為多層配線層間電性連接的啤酒孔(beer hole)等的接續孔因為比其一般的配線用溝的縱寬比(aspect ratio)較高，所以在此種接續孔內以PVD法進行均勻的堆積會更加困難。因此，以具有優異段差披覆性的化學氣相堆積法(CVD)被認為比較適於使用在Cu薄膜的堆積。

但是，以CVD法形成Cu薄膜會有下列問題。即是，因為Cu會快速的在矽氧化膜及矽中擴散，所以在Cu原子擴散到主動區域的場合會對電晶體的電特性產生惡影響。因此，為了阻此Cu從配線層擴散而置設擴散防止用薄膜(障壁層)以做為Cu配線的下地，或是用障壁層來包圍住銅薄膜。障壁層雖然可以使用高融點金屬的氮化物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(3)

，如 T i N，但是此障壁層與銅薄膜間的密著性很弱。因此，在前述的研磨過程及銅薄膜堆積後的熱處理過程中，C u 薄膜會剝薄而產生問題。

再者，膜剝落的原因是因為形成於被堆積下地表面的下地薄膜的自然氧化膜使其與 C u 薄膜的密著性減弱。下地表面的自然氧化膜係熱安定的高融點金屬的氧化物，爲了使其於上層的銅反應而改善其密著性，必需要進行不適用在半導體裝置的製造過程的高溫熱處理。

爲了改善其密著性，可以對基體以高能量照射 A r ⁺ 等的鈍氣離子，並使用的濺射現象來蝕刻上述自然氧化膜，接著再堆積 C u 薄膜。此法係記載於 Applied Physics Letter, Vol. 59, P.2332-2334(1991)的 S. K. Reynolds 等人的論文。此處，將 T a 下地表面以 A r 離子濺射，並在抑制下地表面的再氧化的狀況下，接著以化學氣相成長 C u，而可以得到良好的密著性。

但是，在被堆積基體的表面形狀係爲上述埋入配線形成用的溝圖案，或是接觸孔 (contact hole) 及啤酒孔形成用的穴圖案的場合，因爲入射離子有方向性，所以在凹部容易產生蝕刻差異而很難均勻的除去氧化膜。再者，會產生：除了 C V D 裝置之外，必需將基板清洗用的裝置或下地堆積用的成膜裝置連接到 C V D 裝置的真空槽，而使裝置大型化及工程複數化的問題。

改善密著性的另一個方法是在上述障壁層及 C u 薄膜之間設置用以提高密著性的薄膜層 (密著層)。譬如說，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

在障壁層上堆積 Ti，接著再堆積 Cu。在此方法中，雖然若是選擇適當的密著材料便可得到高密著性，但是，同時也有以的問題。即是，如前所述的，在密著層的表面不可以有自然氧化膜。而且，隨著配線的微細化，電阻較高的密著層及障壁層的斷面積，相對於配線斷面積全體，所佔的比率會變大，而使配線的電阻上昇。從此點而言，加上新的密著層也有其問題。

如以上所述的，在使用以往技術而形成微細 Cu 配線用薄膜的場合，特別是在以 CVD 法形成 Cu 薄膜的場合，會有被堆下地與 Cu 薄膜的密著性差的問題。再者，在以 CVD 法形成 Cu 配線用薄膜的場合，在構成原料氣體的有機金屬化合物的 Cu 以外的元素，如在含有六氟乙醯丙酮基的有機銅化合物中，會有雜質 C，O，F 混入 Cu 薄膜中。此混入量雖然是依存於 CVD 時的成膜的諸條件，特別是成膜溫度，但是，即使是將這些成膜條件最佳化，在 Cu 薄膜中也還是會有數仟 ppm 的前述雜質會混入。而這些雜質的存在會產生使 Cu 薄膜的電阻上昇的問題。

由 CVD 所形成的 Cu 薄膜中會含有雜質是因為構成 CVD 原料氣體的有機化合物的側鎖中的元素，如 C 及 O 會在化學氣相成長的中途混入 Cu 薄膜中。因此，為了使 CVD - Cu 薄膜高純度化，已有人嘗試了改良做為 CVD 原料氣體的有機銅化合物的分子構造。具體而言，選擇側鎖及 CVD 反應生成物的蒸氣壓高的有機銅化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

以使有機化合物的側鎖中元素不會進入Cu薄膜中，及，爲了抑制由於化學氣相成長中的側鎖分子自體的熱分解所產生的雜質的混入而改良有機銅化合物以使成膜溫度能夠降低。

其結果爲：以CVD原料而言，對1價的銅化合物六氟乙醯丙酮銅，已有各種附加了烯烴配位基成炔烴配位基的有機銅化合物被報告出來，而也可以實現了具有良好的段差披覆性等的優異的Cu成膜特性。記載這些有機銅化合物的代表例的(Hfabc)Cu(tmv s)(六氟乙醯丙酮·三甲基乙烯基矽烷銅)的論文如記載於Journal de Physique IV, Colloque C2, pp271-278(1991)的J. A. T. Norman等人所著的論文。

在此論文中，以歐傑(Auger)電子分光法(AES)來分析Cu膜中的雜質元素，在C.F.O.等的雜質分析中，其檢出僅限僅約爲1%，而如後述的在本發明者的實驗在使用比AES法靈敏度更高的2次離子質量分析法(SIMS法)來分析雜質的場合，可知在Cu膜中混入了數千ppm的C.F.O.雜質。

再者，Cu膜的電阻約爲 $2.0\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 而比Cu結晶(bulk)比較高了10%以上。因此，使用以往的CVD技術很難形成具有更高純度且低電阻的Cu膜。

另一方面，做爲配線金屬的Cu雖然是如前述的形成於障壁層上，但是在障壁層表面一般會覆蓋著自然氧化膜在使用前Cu錯體的熱CVD法中，在被堆積下地爲絕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

緣體の場合，很難使在下地表面的Cu錯體分解。因此，在Cu堆積初期過程中，與在沒有自然氧化膜的金屬上的Cu的核發生(unclearation)比較，在具有如上所述的自然氧化膜的下地上較不易產生核發生。其結果會使在Cu堆積初期過程中的Cu核密度與用PVD法等其它的Cu堆積段比較會比較低，因此爲了使堆積的Cu成爲連續膜，所需要的Cu堆積量會相對的增加。

即是，與PVD法比較，CVD法較不容易得到薄的連續膜。再者，因爲同樣的理由，與PVD法相較，由CVD法所堆積的Cu薄膜的表面形狀會差很多。由於具有這些問題，所以即使CVD法具有段差披覆性良好的優點也很難被使用爲Cu堆積的微細配線形成手段。

爲了解決上述問題點，而得到平滑性好的Cu薄膜，以往已有人提出了以下的方法。即是，被堆積下地膜是使用沒有氧化膜的金屬膜，此方法的參考文獻爲前述S. K. Reynold的論文。此爲在堆積做爲障壁層的Ta膜之後，在Cu堆積之前以Ar離子對Ta表面濺射而物理的除去表面氧化層，在抑制Ta表面再氧化的狀況下接著以CVD法堆積Cu；因爲可使在CVD時的下地表面的核發昇密度變大，所以在Cu膜厚250nm即可得到平滑性良好的Cu薄膜。

再者，不使用濺射蝕刻(sputter etching)的其它方法的參考文獻如(VMIC conference, P254(1990))所記載的N. Awaya等人的論文。此爲在障壁層上以濺射法堆

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

積薄的 Cu，並藉由以 CVD 法在 Cu 堆積前使下地 Cu 膜曝露在氫氣還元環境中使下地 Cu 膜表面的 Cu 氧化物還元，而使在 CVD 時的下地 Cu 表面的 Cu 核發生密度上昇，而得剝平滑性良好的 Cu 薄膜。

但是，以上述的手段，爲了得到由 CVD 法所形成的 Cu 薄膜的平滑性，除了 CVD 過程之外，也需要用以做下地前處理及下地堆積的濺射過程，而會使過程複雜化。再者，在下地的形狀爲埋入配線形成用的微細溝或是用以電性的連接多層配線層間的微細孔（啤酒孔）的場合，以利用濺射現象的上述手段會有：在縱寬比高的溝或穴的側壁及底面的濺射除去，下地堆積的均勻性會變差的問題。其結果爲：在平坦的下地即使可以以 CVD 法形成平滑的 Cu 薄膜，在高縱寬比的溝，穴內所堆積的 Cu 薄膜的平滑性也可能會變差，而在溝及穴內殘留空隙。

另一方面，關於對 Cu-CVD 的原料氣體添加水（ H_2O ）或氧氣（ O_2 ）的效果的參考文獻有以下的論文。即是，在 JOME S. S. H. Cho 等人的論文中所記載的對做爲 CVD 原料氣體的（H f a c）Cu（t m v s）添加 H_2O ，而能夠以良好的段差披覆性埋入縱寬比約 3 的啤酒孔（MRS BULLETIN, vol. xviii, pp.31-38(1994)）。此爲 H_2O 的添加可增加在 Cu 堆積過程中的核發生密度的效果，但是如果不是使 H_2O 分壓很小而在還元性區域內進行 CVD 則因爲會產生 Cu 氧化物，所以會有電阻會增加爲在不添加 H_2O 所做成的 Cu 膜的 4 倍以上的間

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(8)

題。

再者，在 Z. Hammadi 等人的論文中記載：在做爲 C V D 原料氣體的 $Cu(acac)_2$ 中添加 O_2 (J. Appl, Phys., vol.73, pp5213-5215(1993))，並在 C V D 中一直供應 O_2 ，而且若是不應供 O_2 則在 p 添加矽基板上便不會產生 Cu 薄膜堆積。但是，所得到的 Cu 膜具有與金屬的電傳導性相同的溫度依存性，且在室溫下其電阻率爲以物理蒸著所製成的 Cu 薄膜電阻率的 2 倍，而無法得到比 Al 配線具有更低電阻的 Cu 配線的優點。

如此，在具有配線及電極等的金屬薄膜層的半導體裝置的製造方法中，由 C V D 法所形成的銅薄膜雖然具有比以 P V D 法形成者具有優異的段差披覆性，而被認爲可以被用在微細銅配線的形成，但是卻有被堆積下地與銅薄膜間的密著性的問題。爲了改善此點，以往所使用的方法會導致製造裝置的大型化及複雜化，及在實際上使配線電阻上昇的新問題。

再者，在做爲被堆積下地的障壁層表面存在著自然氧化膜的場合，會有所堆積的銅膜的表面平滑性變差的問題。爲了改善此銅薄膜的表面平滑性，在以往所使用的方法中，要加上除去上述自然氧化膜，並在障壁層上再層積不具有自然氧化膜的過程，而會產生使配線形成過程複雜化的問題。

而且，在與原料一起同時的供應 H_2O 或 O_2 的以往的方法中，因爲 Cu 薄膜的電阻率增加而會有無法得到做

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

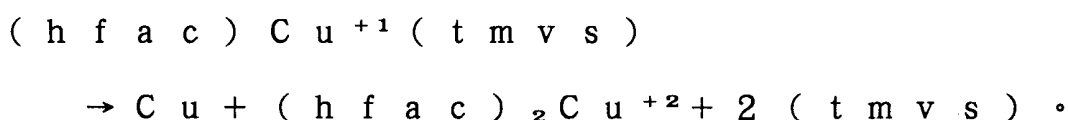
訂

五、發明說明(9)

為低電阻配線薄膜的Cu的優點的問題。

以上，雖然是說明了以CVD法形成Cu薄膜的製程(process)上的問題點，但是用以實施這種CVD法的CVD裝置也有種種的問題。即是，以做為CVD原料氣體而言，以上述(hfac)Cu⁺¹(tmvs)為代表的1價的銅化合物有以下的優點。以為，其具有做為CVD原料氣體所需要的蒸氣壓，而且在200℃以下的低溫即可以進行Cu的堆積，及能夠得到比較上，表面平滑性好的Cu膜。

由J. A. T. Norman等人的Journal de Physique C2(1991)pp271-278所記載的論文可知：(hfac)Cu⁺¹(tmvs)在基板表面藉由以下的反應而析出Cu原子。



此處(hfac)₂Cu²⁺為2價的銅化合物，在室溫下為綠色的固體。

因為(hfac)Cu⁺¹(tmvs)的分解反應在160℃的低溫也可以進行，所以如上所述的，具有能夠在基板表面進行低溫堆積的優點，但是，相反的，在基板的周邊被加熱的部份也容易產生Cu堆積。譬如說，因為在設置了用以對晶圓(wafer)加熱的加熱器(heater)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

的周邊部等也會被加熱到約與晶圓相同的溫度，所以也會有 C u 堆積。若是重覆的對晶圓上進行 C u 堆積，則堆積在晶圓表面以外的 C u 會累積，使其膜厚變大而最後會產生膜剝落。而剝落了的 C u 膜會變成塵埃 (dust) 而染了晶圓表面。

特別是，因為覆蓋住用以保持晶圓成用以防止晶圓背面的銅堆積的晶圓外周部部的保持環 (ring) 係與晶圓直接相接，所以在 C V D 中最容易產生 C u 堆積。而且在大部份的場合，因為此保持環係由石英玻璃離等的絕緣膜所形成，所以所堆積的 C V D - C u 膜更容易剝落。再者，堆積在絕緣膜基板上的 C V D - C u 膜的密著性差且易於剝落係眾所周知的事實。因此，需要在此膜剝落之前停止 C V D 裝置的動作，並將付著於其內部的不要的 C u 膜洗淨，除去。這會使 C V D 裝置的工作率顯著的下昇而結果會損害到其工業上的生產性。

再者，另一個問題是上述原料氣體反應的反應生成物 (h f a c)₂ C u²⁺ 的再附著。如記載於 Appl. Phys. Lett. 59 pp2332-2334 (1991) 的 Scott K. Reynolds 等人的論文所示的，因為 (h f a c)₂ C u²⁺ 在 80 °C 具有約 1 T o r r 的蒸氣壓，再者，它比

(h f a c) C u⁺¹ (t m v s) 更熱穩定，而在如前所述的低溫 C V D 中很難分解，所以很難在晶圓表面及周邊部表面再附著或凝結。

但是，在存在著冷卻至室溫或以下的表面，譬如說，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

用以在 C V D 反應室與用以對原料氣體排氣的真空泵間存在配管的場合，它會在此表面凝結並析出固體的

$(\text{h f a c})_2\text{Cu}^{2+}$ 微結晶。而 $(\text{h f a c})_2\text{Cu}^{2+}$ 微結晶的存在會成為污染晶圓表面，傷害真空泵的精密加工部份的原因。因此需要定期的除去此析出的

$(\text{h f a c})_2\text{Cu}^{2+}$ 。此會使 C V D 裝置的工作率顯著的下降，並損害到其工業生產性。

關於 $(\text{h f a c})_2\text{Cu}^{2+}$ 的除去，在 J. Electrochem. Soc. 140 (1993) pp1434-1439 的 A. Jain 等人的論文中記載了：在 C V D 反應室與真空泵之間設置由液態氮所冷卻的凝氣閥 (trap)，並設法使

$(\text{h f a c})_2\text{Cu}^{2+}$ 等的反應生成物吸著在凝氣閥表面，的方法。使用此方法，雖然可以防止固體的

$(\text{h f a c})_2\text{Cu}^{2+}$ 侵入到泵，但是需要定期的交換凝氣閥或洗淨凝氣閥內部，由上述的理由而依然存在著工業生產性會損害的問題。

如此，在具有配線及電極等的金屬薄膜層的半導體裝置的製造方法中，雖然由 C V D 法所形成的 Cu 薄膜具有比以 C V D 法形成者具有較好的段差披覆性而希望將其用在微細銅配線的形成，但是，在 C V D 反應室內被加熱的部位會堆積不想要的 Cu 薄膜，且其會剝落而成為塵埃的原因。在用以改善此問題的以往使用的方法中，需要定期的情況 C V D 裝置內部而會產生使工業生產性降低的新問題。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

再者，做為 C V D 原料氣體而具有優異特性的 1 價的銅化合物會產生反應生成物，而其會在真空泵內凝集而成為真空泵故障的原因。在用以改善此問題的以往使用的方法中，在 C V D 反應室及真空泵間設置冷卻凝氣閥，但是因為需要除去凝集的反應生成物，所以需要定期的交換凝氣閥或做凝氣閥內部的清洗，而會產生所工業生產性下降的新問題。

再者，在將具有如上所述的優異成膜特性的 C V D 技術利用到半導體裝置的製造等工業上的場合，為了得到成膜過程的安定性，必需使原料氣體的供應安定化。在使用液體原料的 C V D 中，因為係將原料氣體供應到 C V D 反應室，所以以往使用以下的方法。即是，藉由對裝滿原料液體的容器加熱，使原料氣體的蒸發壓上昇而蒸發，並且以 A r 等鈍氣使原料氣體起泡湧出 (bubbling) 而促進原料氣體的蒸發，而將原料氣體與鈍氣一起供應到 C V D 反應室的起泡湧出法。

再者，以其它的方法而言，也有藉由：能夠控制並送出所定量的液體流量的微泵 (micro pump) 或液體質量流 (mass flow)，及，用以將此送出的液體加熱氣化的氣化器，的組合而將原料氣體供應到 C V D 反應室的液體輸送法。將液體輸送法適用於 C u 的 C V D 的例如 MRS BULLETIN/JUNE 1993 pp.22-29 (1993) 所記載的 A. E. Kalo-yeros 等人的論文。

但是，在起泡湧出法中，因為以昇高蒸氣壓為目的而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

加熱會使起泡湧出容器內的原料的化合物容易熱分解及重合，因此，有時候會有蒸氣壓產生變化及 C V D 原料變成不想要的化合物的情形。再者，蒸氣壓低的化合物也會有很難供應大量的原料氣體的問題。

另一方面，與起泡湧出法比較，液體輸送法雖然具有能夠輸送，供應大量的原料氣體，及，因為能夠以室溫保持原料直到將其供應至氣化器而能夠防止原料在貯存槽中變質等優點，但是因為用以將液體送入被加熱了的氣化器而設置的開閉閥或此類的開閉機構也會被加熱，所以在這些開閉機構部份，原料會變質，其結果會使傳導性 (conductance) 小的開閉機構會塞住而失去開閉功能。

[發明摘要]

本發明的目的係在於，在不導致製造裝置的大型化及複雜化，而且不導致實質配線電阻上昇的情況下，提供：使用 C V D 法而能夠與下地間密著性良好的堆積具有非常高純度的銅薄膜的半導體裝置的製造方法。

再者，本發明的其它目的係在於提供：藉由防止在裝置內部的加熱的部份不想要的堆積的 C u 膜的膜剝落，而防止因晶圓的塵埃引起的污染，而且藉由降低裝置內的清洗頻率而能夠提高裝置的工作率的化學氣相成長裝置。

而且，本發明的其它目的係在於提供：使原料液不會在貯存槽內變質，並使原料液不會在設置在氣化器的入口的開閉機構分解而產生阻塞，而能夠使大量的原料具良好

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

的控制性並安定的供應到 C V D 反應室的化學氣相成長裝置。

在本發明中提供了具有：在基體上形成擴散防止用薄膜的過程，在此擴散防止用薄膜上供應由含有銅原子的有機金屬化合物所構成的原料氣體及氧化性氣體而進行化學氣相成長，並形成含有微量的氧而以銅為主成份的薄膜的第 1 氣相成長過程，停止氧化膜的供應，而供應原料氣體以進行化學氣相成長並形成以銅為主成份的配線用薄膜的第 2 氣相成長過程，以及，以比前述第 1 及第 2 氣相成長的溫度更高的溫度，而對前述配線用薄膜做熱處理的過程，的半導體裝置的製造方法。

再者，在本發明中提供了具有：將在表面形成了薄膜的基體保持在其中的化學氣相反應室，連接到前述化學氣相反應室並將液狀有機金屬化合物氣化的氣化室，以及，從原料貯存室供應前述液狀有機金屬化合物到前述氣化室的原料供應手段；且在前述氣化室中具有：使前述液狀有機金屬化合物沿著其面而持續的流動並氣化的氣化面的氣化手段，的化學氣相成長裝置。

而且，在本發明中提供了具有：將在表面形成了薄膜的基體保持在其中的化學氣相反應室，連接到前述化學氣相反應室並將液狀有機金屬化合物氧化的氧化室，以及，從原料貯存室供應前述有機金屬化合物供應到前述氣相室的原料供應手段；而前述原料供應手段係具有：能夠旋轉的圓筒狀轉輪筒 (revolver)，及，在此圓筒狀轉輪筒內

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

置置為與圓筒狀轉輪筒的中心軸平行且偏離圓筒狀轉輪筒的中心軸，且具有入口及出口，而其入口係開口向著前述圓筒狀轉輪筒的一方的端面而出口係開口向著前述圓筒狀轉輪筒的另一方的端面的圓筒 (cylinder)，及，使前述圓筒狀轉輪筒的手段，及，出口在前述圓筒狀轉輪筒的一方的端面的第 1 位置並從原料貯藏室供應有機金屬化合物的原料液供應手段，及，出口在前述圓筒狀轉輪筒的一方的端面的第 2 位置並供應高壓氣體的手段，及，入口係位於與前述圓筒狀轉輪筒的另一方的端面的前述第 2 位置相對應的位置的原料液噴出噴嘴 (nozzle)，及，由前述旋轉手段使圓筒旋轉，並在前述圓筒的入口到達前述第 1 位置時使前述原料液供應手段動作而供應前述液狀有機金屬化合物到前述圓筒內，並在前述圓筒的入口到達前述第 2 位置時使前述高壓氣體供應手段動作而供應高壓氣體到前述圓筒內，並通過前述原料液噴出噴嘴而噴出原料液的手段；的化學氣相成長裝置。

而且，在本發明中提供了具有：將在表面形成了薄膜的基體保持在其中的化學氣相反應室，連接到前述化學氣相反應室並將液狀有機金屬化合物氧化的氧化室，以及，從原料貯藏室供應前述液狀有機金屬化合物到前述氧化室的原料供應手段；而且，將前述化學氣相反應室內的曝露於來自前述氧化室的原料氣體中的部份中的 1 部份以銅或銅氧化物披覆，的化學氣相成長裝置。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(16)

〔圖面之簡單說明〕

第1A~1C圖係顯示本發明的第1實施例的半導體裝置的製造過程的截面圖。

第2A及2B圖係顯示實施例及比較例中的各試料的Cu膜的深度方向的雜質濃度的SIMS分析結果的圖。

第3A~3D圖係顯示本發明的第2實施例的半導體裝置的製造過程的斜視圖。

第4圖係顯示本發明的第4實施例的Cu薄膜中的雜質濃度的圖。

第5圖係在做為被堆積下地而含有各種濃度的氧的Cu薄膜 f_1 上，僅使用原料氣體而以CVD法堆積Cu層 f_2 的場合，顯示Cu層 f_2 中的雜質濃度對Cu層 f_1 的氧濃度的依存性的圖。

第6圖係概略的顯示本發明的化學氣相成長裝置的圖。

第7A及7B圖係顯示圖6的裝置的變形例的圖。

第8A~8C圖係顯示使用於本發明的化學氣相成長裝置的CVD原料供應裝置的截面圖。

第9圖係顯示設置了複數的圓筒的轉輪筒的圖。

第10圖係顯示供應圖8A~8C所示的CVD原料供應裝置的CVD裝置的圖。

第11圖係顯示使用於本發明的化學氣相成長裝置的CVD原料供應裝置的其它例的截面圖。

第12圖係在使用圖10所示的CVD裝置來進行

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

C u 的成膜的場合，顯示其時間表 (time table) 的圖。

第 1 3 圖係顯示所堆積的 C u 的膜厚與原料氣體噴射次數的關係的圖。

第 1 4 圖係顯示本發明的其它實施例的 C V D 裝置的圖。

第 1 5 圖係顯示將多數的圓錐面重合的反應面的圖。

第 1 6 圖係顯示設置於多孔體的反應面的圖。

第 1 7 A ~ 1 7 C 圖係概略的顯示本發明的其它實施例的化學氣相成長裝置的晶圓保持環的圖。

第 1 8 圖係顯示分別的堆積於 3 種類的晶圓保持環上的 C u 膜厚及反射率的關係的圖。

第 1 9 圖係顯示將 C u - C V D 反應生成物除去裝置設在其它場所的 V D 裝置的圖。

[實施例之詳細說明]

本發明的方法的特徵係：在以化學氣相成長法在基板上形成以銅為主成份的薄膜時，首先導入由含有銅的有機金屬化合物所構成的原料氣體及氧化性氣體，其次停止氧化性氣體的導入並繼續導入原料氣體，而形成以銅為主成份的薄膜。再者其特徵也是：對以如此形成的薄膜以比化學氣相成長的溫度更高的溫度進行熱處理。

此處，本發明的最佳實施態樣如下者：

(1) 使用 N b , T a , W 等的高融點金屬，以 T i N , W M 等為代表的高融點金屬的氮化物，以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (18)

T a S i ₂ 為代表的高融點金屬的矽化物，若是以含有這些高融點金屬及 S i 及 N 的 3 元合金薄膜來做為擴散防止用薄膜。

(2) 使用氧氣做為氧化性氣體。

(3) 將成長銅薄膜時的基體溫度設定在 2 0 0 °C 以下。

(4) 使用具有含有經由氧原子而與銅原子結合的 L-ewis 基的分子構造的有機金屬化合物來做為原料氣體的有機銅化合物。具體而言，係使用 β - 二丙酮配位基化合物，如 (H f a c) C u (t m v s) [C F ₃ C O) ₂ C H] C u (C ₅ H ₁ S i ₂) ；六氟乙醯丙酮 · 三甲基乙烯基矽烷銅來做為有機銅化合物。

(5) 從堆積開始僅在所內時間內供應如 O ₂ 的氧化性氣體到 C V D 反應室，在停止此氧化性氣體的供應後，進行 (不添加氧化性氣體) 只有原料氣體的熱 C V D 直到 C u 膜厚成為所望值為止。

(6) 在 C u 堆積後，在真空中或在還原環境下，譬如說，在 H ₂ 氣體中進行在 C V D 成膜溫度以上，最好是 3 0 0 °C 以上，更好是 3 0 0 °C ~ 5 0 0 °C 的熱處理。

(7) 使用本發明的 C u 堆積方法將 C u 埋入形成於絕緣膜的溝狀的凹部，並藉由將溝內部以外的 C u 以化學的機械研磨或機械研磨而除去而形成埋入 C u 配線或電極。或是，使用本發明的 C u 堆積方法將 C u 埋入形成於絕緣膜的穴狀的凹部，並藉由將穴內部以外的 C u 以化學的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

機械研磨或機械研磨而除去而形成啤酒栓 (beer plug) 或接觸栓 (contact plug) 。

(8) 控制供應到 C V D 反應室的氧化性氣體而使氧化性氣體與銅原料氣體的分壓比小於 2 ，或是使氧化性氣體的供應量與銅原料氣體的供應量的比小於 2 ，最好是在 0 . 1 ~ 2 。

(9) 藉由同時供應上述氧化性氣體及銅原料氣體的 C V D 法，在下地基體上堆積含有微量氧的銅薄膜，其次藉由僅供應銅原料氣體的 C V D 法而堆積不含氧的銅薄膜，而形成含有微量氧的銅薄膜及不含氧的銅薄膜的層積構造。而且，最好係使前述含氧銅薄膜層的氧氣濃度係，相對於銅原子，在 1 原子 % 以下。

(1 0) 使含有微量氧的銅薄膜的膜厚非常薄，僅約為可知其為連續膜，如在 1 0 0 ~ 5 0 0 埃 (Angnstrom) 。

(1 1) 氧化性氣體係， O_2 ，臭氧， H_2O 。

在本發明中，藉由以 C V D 法堆積 C u 的初期同時供應 C V D 原料氣體與 O_2 氣體，及在 C u 堆積後進行比堆積溫度更高的溫度的減壓熱處理，而能夠改善做為下地的擴散防止用薄膜及 C u 薄膜的密著性，而能以研磨法對埋入 C u 配線做加工。再者，藉由成膜初期的 O_2 添加，便能夠抑制由原料氣體構成元素所產生的雜質混入 C u 薄膜中，而能夠形成高純度且低電阻的 C u 配線。

此處，更具體的說明本發明的作用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(20)

本發明係在以熱 C V D 法在以具有自然氧化膜的擴散防止用薄膜做為被堆積下地的基體上形成 C u 膜的方法中，提出了改善下地層與 C u 薄膜層的密著性並形成高純度且低電阻的 C u 薄膜以做為微細配線，電極用薄膜的方法。

具體而言為以下的方法。首先，在 S i O₂ 等的絕緣膜上堆積擴散防止用薄膜。以擴散防止用薄膜可以使用：眾所周知，一般到 600℃ 左右的高溫為止具有防止 C u 擴散效果的高融點金屬，如 N b，T a，W 等的薄膜，或是高融點金屬的氮化物，如以 T i N，W N 等為代表的薄膜，高融點金屬的矽化物薄膜，如以 T a S i₂ 為代表的薄膜，若是含有這些高融點金屬與 S i 及 N 的 3 元合金薄膜。

在堆積擴散防止用薄膜後，為了堆積 C u 薄膜而將基板移送到熱 C V D 反應室。在此移送中，一般而言，因為基體會曝露在無塵室空氣中，所以擴散防止用薄膜的表面會氧化，而形成極薄的由高融點金屬氧化物所構成的自然氧化膜。如此，將準備的被堆積體移送到熱 C V D 反應室，並加熱到所定溫度。為了要堆積表面平滑性良好的 C u 薄膜，基體溫度最好在 200℃ 以下。

C u 堆積 (C V D) 是藉由供應有機銅化合物到裝入了被堆積體且抽真空了的 C V D 反應室而開始，而本發明的特徵之 1 係在此時 C V D 反應室同時供應有機銅化合物氣體及做為氧化性氣體的，譬如說，O₂ 氣體。O₂ 氣體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(21)

的供應量則是由流量調整器(mass flow controller)而保持一定。

做為原料氣體的有機銅化合物係使用：具有含有經由氧原子而與銅原子結合的Lewis基的分子構造的有機金屬化合物，如 β -二丙酮配位基化合物(1)化合物((1)代表化合物中的銅為1值)。此種類的有機銅化合物在50℃左右的低溫即可得較高的蒸氣壓，而且已知在上述溫度便會發生Cu的堆積。再者，因為其具有Lewis基經由O而與銅原子結合的構造，所以由上述的O₂氣體的導入便能夠如後述的實施例所示的可得到高度的Cu膜的堆積。以上述化合物而言，具體而言可使用：(Hf a c) Cu (t m v s) [(C F₃ C O)₂ C H] Cu (C₅ H₁₂ S i)；以六氟乙醯丙酮·三甲基乙烯基矽烷銅為代表的 β -二丙酮配位基銅(1)，烯烴化合物及(Hf a c) Cu (t m s a) [(C F₃ C O)₂ C H] Cu (C₅ H₁₂ S i)；以六氟乙醯丙酮·三甲基乙烯基矽烷銅為代表的 β -二丙酮配位基銅(1)·炔烴化合物。有機銅化合物係藉由在比自己的分解溫度為低的溫度加熱而氣化，並在氣體狀態被供應到CVD反應室。此時，也可以使用用以做為原料氣體的起泡湧出及輸送的載送氣體。

再者，O₂氣體係由與原料氣體不同的配管而供應到CVD反應室。此為，在原料氣體及O₂氣體的供應系統共用的場合，譬如說，在以O₂氣體而進行有機銅化物的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (22)

起泡湧出等的場合，會因液體或固體的有機銅化合物層與 O_2 反應而產生使有機銅化合物的蒸氣壓下降的不好的現象。

Cu 堆積時間雖然是由原料氣體的供應時間所決定，但是，在此 Cu 堆積時間中希望有一部份係同時供應 O_2 氣體的時間。即是，僅在從堆積開始的所定時間內供應 O_2 到 CVD 反應室，在 O_2 供應停止後，進行（不添加 O_2 ）僅有原料氣體的熱 CVD 直到 Cu 膜厚到達所望的值為止。即是，僅在 Cu 成膜初期同時供應 O_2 。 O_2 的同時供應雖然如後所述的，具有改善下地與 Cu 的密著性的效果及降低雜質混入 Cu 膜的效果，但是 Cu 堆積速度反而會比僅供應原料氣體的場合的 Cu 堆積速度減少。因此，如上所述的僅在 Cu 成膜初期添加 O_2 的理由係在於不使成膜時間變長即可改善 Cu 薄膜的密著性及純度。

在 CVD 初期中所供應的 O_2 最好是以所定量相對於原料氣體供應量。即是，在原料氣體的分壓為 P_s ， O_2 的分壓為供應量為 P_o 的場合，最好將原料氣體供應量及 O_2 供應量設定為 $(P_o / P_s) < 2$ 。或是，在原料氣體供應量為 J_s ， O_2 供應量為 J_o 的場合，將供應量設定為 $(J_o / J_s) < 2$ 。此供應量控制的理由是：在上述供應條件下，與以往的 CVD 方法所堆積的 Cu 膜中的雜質濃度比較，可以堆積出雜質濃度為 $1 / 100$ 以下的高純度 Cu 膜。

本發明的方法的 Cu - CVD 中， O_2 添加可大幅降

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (23)

低雜質混入的機制 (mechanism) 雖然還未明瞭，但是本發明者做了以下的推測。即是，混入 Cu 膜中的雜質元素在使用 (H f a c) C u (t m v s) 做為原料氣體的場合為 C . F . O，而包含於 (t m v s) 基中的 S i 則在 Cu 膜中沒有被檢測出。因此，不純物源應該是 (H f a c) 基或是中間生成物的 (H f a c) C u。

在 C V D 的 Cu 成膜初期過程中，原料氣體雖然會在 T i N 等的擴散防止用薄膜的表面分解，但是，在此過程中吸著於表面的 (H f a c) 基或 (H f a c) C u 基會再解離成分子量比 C F₃ 等更小的分解生成物，而這些分解生成物會進入成長中的 Cu 膜中，而產生雜質的混入。再者，如此的，即使在含有雜質的 Cu 膜上繼續以 C V D 法堆積 Cu 膜，也同樣的雜質會繼續混入，而會使所得到的 Cu 膜的純度下降。

另一方面，在本發明的在 Cu 成膜初期同時供應 O₂ 的方法中，因為能夠抑制上述不純物源的分解生成物的產生，或是因為即使產生上述分解生成物也能夠馬上使其從表面脫離，所以與以往的 C V D 法比較，能夠使其雜質混入量變成非常少。再者，藉由對高純度 Cu 膜僅繼續的供應原料氣體的 C V D 方法所堆積的 Cu 膜，其雜質混入量會變成非常少。

本發明的另 1 特徵是在以 C V D 法做 Cu 堆積後，在 Cu 堆積溫度以上進行熱處理。為改善其密著性，熱處理溫度最好是在 300℃ 以上。再者，為了防止熱處理中的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(24)

Cu 氧化，熱處理最好最好是在真空或是低壓 H_2 中進行。

其次，說明本發明的 Cu 微細埋入配線的形成方法。使用本發明的 Cu 堆積方法來將 Cu 埋入形成於絕緣膜的溝狀的凹部。在此溝內面在堆積 Cu 之前予先堆積擴散防止用薄膜。Cu 堆積則進行溝完全被填平為止。Cu 的堆積方法係與前述同樣的，在 Cu 堆積初期係將 O_2 氣體與做為原料氣體的有機銅化合物一起供應到 CVD 反應室。

此時，同時供應的 O_2 氣體最好是相對於原料氣體供應量的所定量。即是，在原料氣體的分壓為 P_s ， O_2 的分壓為 P_o 的場合，最好設定原料氣體供應量及 O_2 供應量而使 $(P_o / P_s) < 2$ 。或是，在原料氣體供應量為 J_s ， O_2 供應量為 J_o 的場合，最好是設定供應量使 $(J_o / J_s) < 2$ 。其結果為能夠得到雜質含有量極少的 Cu 膜。

在以本發明的 CVD 法在溝中埋入 Cu 後，為了改善所堆的 Cu 膜與下地的擴散防止層的密著性，再以比 Cu 堆積溫度高的溫度進行熱處理。熱處理為了防止 Cu 的氧化，最好是在真空或低壓 H_2 中進行。

其次，藉由以化學的機械研磨或機械研磨來除去溝內部以外的 Cu，便可形成埋入 Cu 配線或電極。藉由 O_2 添加 CVD 及熱處理，可以得到在上述研磨過程中約使 Cu 膜不會產生剝落的 Cu 膜及下地擴散防止用薄膜的密著性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (25)

再者，在沒有對以 O_2 同時供應的 C V D 堆積 C u 膜進行熱處理的場合，或是在對成膜初期未添加 O_2 的熱 C V D 堆積 C u 膜進行熱處理的場合，均會在研磨過程時產生 C u 膜的剝落。即是，在本發明中進行了 C u 成膜初期的 O_2 同時供應及 C u 成膜後的熱處理，而為了改善其密著性，兩者均是必要的。

再者，本發明並不限於埋入配線，電極形成，也能夠使用於：用以電性的連接半導體裝置的能動層及配線層的 C u 接觸栓的形成，或是用以電性的連接具有多層配線構造的半導體裝置的配線層間的 C u 啤酒栓的形成。而且，本發明也不僅限於以研磨法做配線加工，而在使用乾性蝕刻 (dry etching) 做配線的場合，本發明也可做為形成具有優異密著性的 C u 薄膜的形成方法。

再者，在 C u 的 C V D 開始時同時供應 O_2 ，且在 C u 薄膜堆積後做熱處理便可以改善密著性的理由雖然不明確，但是可以推測如下。即是，藉由 O_2 的同時供應而在下地及 C u 膜的界面形成含有微量氧的 C u 氧化膜，而此 C u 氧化膜與擴散防止用薄膜上的自然氧化膜的密著性良好。而且，藉由在 C u 堆積後的熱處理，使上述含氧 C u 膜與下地的自然氧化膜間進行相互擴散，而更可以改善其密著性。但是，在熱處理後即使以 S E M 來觀察界面，目前也無法確認已形成了擴散層。但是，藉由本發明者等人的實驗已確認藉由 O_2 供應及熱處理可大幅改善其密著性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (26)

以上雖然是以熱 C V D 為例來說明本發明的 C u 堆積方法，但是本發明也可以適用於電漿 (plasma) C V D ，光 C V D 等其它 C V D 法。

以下說明本發明的各種實施例。

[實施例 1]

圖 1 A ~ 1 C 係顯示本發明的第 1 實施例的半導體裝置的製造方法的截面圖。在本實施例中顯示在 T i N 上堆積具有良好密著性的 C u 薄膜的方法。

如圖 1 A 所示，使用在矽晶圓 1 1 上形成 1 0 0 n m 的做為絕緣膜的矽氧化膜 1 2 以做為被堆積基板。並在此基板上以濺射法形成 9 0 n m 的 T i N 薄膜 1 3 以做為 C u 的擴散防止層。而為了將含有上述 T i N 的基板移送至用以進行 C u 堆積的成膜裝置裝，需將此基板暫時的曝露於大氣中。因此，在基板最表面層的 T i N 薄膜 1 3 的表面會形成由 T i 氧化物所構成的自然氧化膜 1 4。

其次，將此基板裝著到熱 C V D 裝置的反應室，並在抽真空到 1×10^{-4} P a 之係以熱 C V D 法做 C u 薄膜堆積。C u 的原料氣體係使用六氟乙醯丙酮・三甲基乙烯基矽烷銅 (h f a c) C u (t m s a) 。其分子式為 $([C F _ { 3 } C O) _ { 2 } C H] C u (C _ { 5 } H _ { 1 2 } S i)$ 。並藉由將其加熱氣化，而供應 C u 原料氣體到加熱到 2 0 0 ° C 的基板上，而且藉由同時的由與原料氣體不同系統的配管線來供應 $O _ { 2 }$ 氣體，來進行減壓熱 C V D 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(27)

此成膜中的原料氣體分壓約為 0.3 Torr 而氣體分壓約在 0.08 Torr 。原料氣體的供應並不使用載送氣體。再者，藉由調整設置於反應室與真空排氣泵間的傳導率可變閥的開口率便可以設定 CVD 中的反應室壓力。

具體而言，在 30 秒間同時供應原料氣體與 O_2 原料氣體，並如圖 1 B 所示的在形成 Cu 膜 15 後，停止 O_2 氣體的供應，並僅供應原料氣體繼續進行 90 秒間的熱 CVD，而如圖 1 C 所示的形成 Cu 膜 16。由成膜初期的 30 秒間（原料氣體及 O_2 同時供應）所堆積的 Cu 膜 15 的膜厚約為 30 nm ，而與由其後僅供應原料氣體的 CVD 的合計 2 分鐘的堆積，共約堆積 250 nm 的 Cu 膜。

使用熱壁 (hot wall) 型的石英爐對如上所述而成膜的 Cu 膜進行 10 分鐘的減壓熱處理。熱處理溫度為 450°C ，環境氣體為 H_2 ，壓力設為 0.1 Torr 。在熱處理後，在 H_2 中將基板冷卻至室溫，而得到實施例的試料。

爲了試驗此具有 $\text{Cu} / \text{TiN} / \text{SiO}_2 / \text{Si}$ 晶圓的層積構造的試料的 Cu 膜及 TiN 間的密著性，使用膠帶 (scotch mending tape · R810 住友 3M 社製) 來進行剝落實驗。其結並沒有發生 Cu 膜的剝落。

另一方面，使用與比較例相同的被堆積基板，使用同一實驗裝置來準備在 CVD 時不進行 O_2 同時供應的以往

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (28)

的 C V D 法所堆積的 C u 膜。並在對此膜進行與上述實施例相同的 H₂ 中減壓處理後，進行膠帶剝落實驗，結果 C u 膜在其與下地 T i N 之間剝落成箔狀。再者，在對以不進行 O₂ 同時供應的以往的熱 C V D 法所堆積的 C u 膜不做熱處理的場合，其膠帶剝落實驗的結果也同樣的產生 C u 膜的剝落。而且，在以與前述的本實施例同樣的順序所成膜的 C u 膜不做減壓熱處理的場合，在膠帶剝落實驗也會產生 C u 膜剝落。

由以上的實驗，可以確認：藉由使用本發明的 C u 膜形成方法便可以改善以 C V D 法堆積的 C u 膜與下地 T i N 的密著性。

其次，以 2 次離子質量分析法 (S I M S) 來分析以本發明的方法形成在 T i N 下地上的 C u 膜的膜中雜質。應注意的雜質元素為：構成 C V D 原料氣體的 (h f a c)₂ C u (t m v s) 的元素中的 C , O , F , S i 。以 C V D 所堆積的 C u 膜中的雜質濃度的定量化係由：以對由濺射法所堆積的高純度 C u 膜 (C , O , F , S i 的濃度在檢出界限以下) 注入所定量的離子來做為標準試料，並比較檢出的離子強度而得。

圖 2 A 顯示本實施例試料的 C u 膜深度方向的雜質濃度的 S I M S 分析結果。從圖 2 A 可知，在本實施例所制成的 C u 膜中：S i 濃度在 $1 \times 10^{18} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ 以下 (檢出界限以下) ， F 濃度為 $2 \times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ ， C 濃度為 $3 \times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ ， O 濃度為 $4 \times$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (29)

$1.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 。若將其表示為對 Cu 原子密度的比率，則 F : 2 p p m , C : 4 p p m , O : 5 p p m 。再者，在圖 2 A 中，在相當於 Ti N , Si O₂ , Si 中的部份雖然 C , O , F 的濃度看起來像是上昇，但是這是因為所放出的離子強度係依母材而變化，縱軸的濃度值僅對 Cu 中可以適用。

另一方面，使用同樣的被堆積基板及擴散防止層以做為比較例，並以 (h f a c) Cu (t m v s) 做原料氣體進行 2 分鐘的熱 C V D ，而堆積 Cu 膜。堆積溫度及原料氣體分壓係與實施例相同。此時，並未進行實施例所示的 O₂ 的同時供應。以 S I M S 來對如此所作成的比較例試料進行 Cu 膜中的雜質的定量分析。其結果如圖 2 B 所示。

由圖 2 B 可知，Cu 膜中的雜質濃度為：F 為 $1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ (1 2 0 0 p p m) ，C 為 $7 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ (8 3 0 0 p p m) ，O 為 $2 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ (2 4 0 0 p p m) ，Si 為 $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下 (S I M S 檢出界限以下) ，在 Cu 中含有數千 p p m 的雜質 F , C , O 。

由以上結果可知，在本發明的藉由在 C V D 成膜初期的 O₂ 同時供應的成膜方法能夠使來自原料氣體的 Cu 膜中的 F , C , O 雜質濃度，與以往的熱 C V D 法所形成的 Cu 膜比較，變成約 1 / 1 0 0 ，而對 Cu 膜的高純度化有很大的效果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (30)

(實施例 2)

圖 3 A ~ 3 D 係顯示本發明的第 2 實施例的半導體裝置的製造方法的斜示圖。在此實施例中，顯示：在絕緣膜層形成埋入配線用溝並在此溝表面形成 T i N 障壁層的基板上，形成密著性良好的 C u 埋入配線的方法的一例。

如圖 3 A 所示的，使用：在矽晶圓 3 1 上形成 4 0 0 n m 的絕緣膜矽氧化膜 3 2，並由微影蝕刻 (lithography) 過程而對矽氧化膜 3 2 上的光阻 (圖未示) 加工形成配線圖案，並以此光阻為光罩 (mask) 並以活性離子刻蝕來在矽氧化膜 3 2 上形成深 4 0 0 n m，寬 0 . 3 μ m 的埋入配線用溝者以做為被堆積基板。

其次，以濺射法堆積 3 0 n m 的 T i N 薄膜 3 3。而為了將含有上述 T i N 的基板移送到用以進行 C u 堆積的成膜裝置，需將此基板暫時曝露於大氣中。因此，在基板最表面層的 T i N 薄膜 3 3 的表面會形成由 T i 氧化物所構成的自然氧化膜 3 4。

其次，將此基板裝著到熱 C V D 裝置的反應室，並在與第 1 實施例相同的條件下，以熱 C V D 法對基板表面全部堆積 C u 薄膜。具體而言，在 C V D 開始的 3 0 秒間，同時供應原料氣體及 O₂，並如圖 3 B 所示的在形成 C u 膜 3 5 後，停止 O₂ 氣體的供應，並僅供應原料氣體繼續進行 9 0 秒間的熱 C V D，而如圖 3 C 所示的形成 C u 膜 3 6。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (31)

由成膜初期的 30 秒間 (原料氣體及 O_2 同時供應) 所堆積的 Cu 膜 35 的膜厚約為 30 nm , 而與由其後僅供應原料氣體的 CVD 的合計 2 分鐘的堆積 , 共約堆積 250 nm 的 Cu 膜。

其次, 將具有上述層積構造的基板在減壓氫氣中做 10 分鐘的熱處理。熱處理溫度為 450 °C , 環境氣體為 H_2 , 壓力調整為 0.1 Torr。

使用化學的機械研磨 (CMP) 來做如此而得的本發明的試料做埋入配線的加工。配線加工後的概略圖如圖 3D 所示。在 CMP 中使用由甘氨酸 (glycine) 及雙氧水及二氧化矽微粒子及純水所構成的混合液 (slurry) 。在 CMP 中確認了 Cu 膜不會剝落, 確認了 Cu 膜與下地 TiN 層間的密著性良好。另一方面, 在 Cu 成膜初期未同時供應 O_2 的比較例中, 在 CMP 中 Cu 膜會剝落而無法形成埋入 Cu 配線。

再者, 以 4 端點探針 (four-point-probe) 法來測量本實施例的 Cu 埋入配線的電阻率則可得為 $1.7 \pm 0.1 \mu\Omega \cdot cm$ 。電阻率的誤差係從掃描式電子顯微鏡像導出 Cu 配線截面積的結果所產生的測定誤差。大塊 (bulk) 的 Cu 的電阻率在 20 °C 為 $1.7 \mu\Omega \cdot cm$, 而以本發明所形成的 Cu 埋入配線因為 Cu 膜中的雜質濃度非常的低, 所以可以得到幾乎與大塊的銅的電阻率相同的電阻率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (32)

(實施例 3)

在本實施例中，顯示在含有高融點金屬的各種的擴散防止層上以本發明的熱 C V D 法來形成 C u 膜的場合，使 C u 膜與擴散防止層之間的密著性改善的例。

使用在矽晶圓上形成 1 0 0 n m 的做為絕緣膜的矽氧化膜者來做為被堆積基板。在此基板上以濺射法形成 9 0 n m 的如後述的表 1 所示的下地薄膜以做為 C u 的擴散防止層。即是，使用 N b，T a，W，M o，T a N，W N，T a S i₂，T i，S i_{0.7}N_{1.6} 薄膜做為擴散防止層。而為了將含有上述擴散防止層的基板移送到 C u 堆積用成膜裝置，需將此基板暫時曝露於大氣中。因此，在基板最表面層的擴散防止層表面會形成由該層的構成成份的高融點金屬的氧化物所構成的自然氧化膜。

其次，將此基板裝著到熱 C V D 裝置的反應室，並在與第 1 實施例相同的條件下，以熱 C V D 法對基板表面全部堆積 C u 薄膜。具體而言，在 C V D 開始的 3 0 秒間，同時供應原料氣體及 O₂ 原料氣體之後，停止 O₂ 氣體的供應，並僅供應原料氣體繼續進行 9 0 秒間的熱 C V D 由成膜初期的 3 0 秒間（原料氣體及 O₂ 同時供應）所堆積的 C u 膜的膜厚約為 3 0 n m，而與由其後僅供應原料氣體的 C V D 的合計 2 分鐘的堆積，共約堆積 2 5 0 n m 的 C u 膜。

使用熱壁型的石英爐對如以上的成膜的 C u 膜進行 1 0 分鐘的減壓熱處理。熱處理溫度為 4 5 0 ℃，環境溫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(33)

度為 H_2 ，壓力則設為 0.1 Torr 。在熱處理後，在 H_2 中將基板冷卻至室溫而得到實施例試料。

爲了試驗此具有 Cu / 擴散防止層 / SiO_2 (Si 晶圓的層積構造) 的試料的 Cu 膜及擴散防止層間的密著性，使用膠帶 (scotch mending tape · R 8 1 0 住友 3 M 社製) 來進行剝落實驗。其結果並沒有發生 Cu 膜的剝落。

另一方面，使用與比較例相同的被堆積基板，使用同一實驗裝置來準備在 $CV D$ 時不進行 O_2 同時供應的以往的 $CV D$ 法所堆積的 Cu 膜。並在對此膜進行與上述實施例相同的 H_2 中減壓處理後，進行膠帶剝落實驗，結果 Cu 膜在其與下地的擴散防止層之間剝落成箔狀。再者，在對以不進行 O_2 同時供應的以往的熱 $CV D$ 處理法所堆積的 Cu 膜不做熱處理的場合，其膠帶剝落實驗的結果也同樣的產生 Cu 膜的剝落。而且，在以與前述的本實施同樣的順序所成膜的 Cu 膜不做減壓熱處理的場合，在膠帶剝落實驗也會產生 Cu 膜剝落。將以上的實施例及比較例整理爲下述的表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (34)

密 著 性 (膠 帶 剝 落 實 驗 結 果)								
	Nb	Ta	W	Mo	TaN	WN	TaSi ₂	TiSiN
實 施 例	○	○	○	○	○	○	○	○
比 較 例 A	×	×	×	×	×	×	×	×
比 較 例 B	×	×	×	×	×	×	×	×
比 較 例 C	×	×	×	×	×	×	×	×

表 1

五、發明說明 (35)

再者，在上述的表中，比較例 A ~ C 係顯示於以下的場合。

比較例 A：僅供應原料氣體的 Cu - CVD 後，H₂ 中熱處理

比較例 B：僅供應原料氣體的 Cu - CVD 後，無熱處理

比較例 C：同時供應原料氣體及 O₂ 的 Cu - CVD；無熱處理

再者，○，× 表示：

○：膠帶剝落實驗沒有 Cu 膜剝落

×：膠帶剝落實驗 Cu 膜剝落成箔狀。

從上述表 1 可以確認：藉由使用本發明的 Cu 膜形成方法使可以改善以熱 CVD 法堆積的 Cu 膜及含有高融點金屬的擴散防止層間的密著性。再者，列舉於本實施例的擴散防止層係為本發明所適用的被堆積下地的一例，對可做為 Cu 的擴散防止層的高融點金屬薄膜，由高融點金屬所構成的合金薄膜，高融點金屬的氮化物薄膜，高融點金屬的矽化物，或由高融點金屬及氮及矽所構成的 3 元化合物而言，在這此下地薄膜上形成密著性良好的 Cu 膜的方法均可使用於本發明。再者，在本發明中雖然是以在擴散防止層表面存在自然氧化膜的例做說明，但是本發明也能夠使用於不存在自然氧化膜的擴散防止膜。即是，因為藉由以本發明的 CVD 法處理時的 O₂ 同時供應，擴散防止層表面會立刻氧化，而變成與自然氧化膜存在的場合相同

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (36)

的狀態。

(實施例 4)

圖 4 係顯示本發明的第 4 實施例的 C u 薄膜中的雜質濃度的圖。在本實施例中係使用 (H f a c) C u (t m v s) 做為原料氣體，在同時供應此原料氣體與 O₂ 而進行熱 C V D 的場合，第 4 圖顯示了所堆積的 C u 膜中的雜質濃度對氧氣及原料氣體的分壓比的依存性，而最適當的 O₂ 供應量是使雜質濃度變成以往例的 1 / 1 0 0 以下。

圖 4 所示的 C u 膜係由以下的方法而得。將矽晶圓熱氧化並在其表面形成 1 0 0 n m 的 S i O₂。其次以濺射法堆積 T i N 膜以做為 C u 的擴散防止層。並以此為基板以熱 C V D 法堆積的 4 0 0 n m 的 C u 薄膜。C V D 的條件係，使用 (H f a c) C u (t m v s) 做為原料氣體並將 C u 堆積中的基板溫度設為 2 0 0 °C。O₂ 氣體係經由與 (H f a c) C u (t m v s) 供應配管不同系統的配管而供應到 C V D 反應室。再者，因為已知 O₂ 氣體的同時供應可降低雜質濃度，所以使 O₂ 氣體的同時供應從 C V D 法成膜開始到終了為止。分壓此比依存性係將原料氣體的流是定在 1 3 s c e m 而在 0 ~ 5 0 s c e m 間改變 O₂ 氣體流量，即改變分壓比而作成試料。

圖 4 的橫軸係在原料氣體的分壓為 P_o，O₂ 的分壓為 P。時的分壓比 P_o / P，縱軸則為以 2 次離子質量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (37)

分析法 (S I M S) 所得的 C u 膜中的雜質濃度。所作成的試料中要注意的雜質為構成 C V D 原料氣體的 (H f a c) C u (t m v s) 的元素。

圖 4 的橫軸係在原料氣體的分壓為 P_a ， O_2 的分壓為 P_o 時的分壓比 P_o / P_a ，縱軸則為以 2 次離子質量分析法 (S I M S) 所得的 C u 膜中的雜質濃度。雖然要注意的雜質為構成 C V D 原料氣體的 (H f a c) C u (t m v s) 的元素 C，O，F，S i，但是因為 S i 係在 S I M S 的檢出界限以下 ($1 < p p m$)，所以排除在圖 4 之外。雜質濃度的定量化係用對以濺射法所堆積的高純度 C u 膜注入所定量的 C，F，O，S i 離子來做為標試料，並藉由比較檢出離子的強度而得。再者，橫軸左端係顯示未同時供應 O_2 所堆積的以往法的 C V D - C u 膜中的雜質濃度。

由圖 4 可知，在 $P_o / P_a \leq 2$ 的條件下的 C，F 濃度比以往例低 10 倍以下。再者，雖然供應了 O_2 ，但是在 $P_o / P_a \leq 2$ 的條件下的 O 濃度比以往低，顯示藉由選擇適當的條件， O_2 同時供應便可以抑制因原料氣體過剩分解所產生的雜質混入。特別是，在 P_o / P_a 幾乎等於 1 的場合，C，F 濃度會變為以往的 C V D - C u 膜的約 $1 / 100$ ，顯示其對高純度化具有很大的效果。

在本實施例中，雖然是使用了曝露在大氣中的 T i N 做為擴散防止層，但是也可以使 T i N 及 C u 不曝露在大氣中而連續的形成。在此場合，本發明的 C V D - C u 膜

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (38)

的高存度化效果不會改變。其理由為：在以往的熱 C V D 法中，無論在 T i N 下地表面是否存在著自然氧化膜，雜質均會混入 C u 膜，但是在本發明的 C V D 法中，藉由導入 O₂ 到 T i N 表面，而使其立刻氧化，所以結果會以與自然氧化膜存在的場合同樣的機制而達成 C u 膜的高純度化。

(實施例 5)

在本實施例中，顯示：在 C u 薄膜的 C V D 堆積初期同時供應 O₂ 而形成含氧的 C u 層，而其會影響在此含氧 C u 層上僅使用原料氣體所堆積的 C V D - C u 薄膜中的雜質濃度，並顯示適用於 C V D - C u 薄膜的高純度化的上述含氧 C u 層的形成方法及含氧 C u 層中的氧濃度。

圖 5 係顯示：在含有各種濃度的氧的被堆積下地 C u 膜 f₁ 上，僅使用原料氣體而以 C V D 法堆積 C u 層 f₂ 的場合，C u 層 f₂ 中的雜質濃度對 C u 層 f₁ 中的氧濃度的依存性。再者，圖 5 中的橫軸的左端及橫軸的右端係分別顯示：在比較例的高純度下地（氧含量濃度 < 1 p p m），及，在以往例的 T i N 下地上，分別僅使用原料氣體而以 C V D 原料堆積 C u 層 f₂ 的場合。

圖 5 所示的實施例試料係用以下的方法製成。將矽晶圓熱氧化而在其表面形成 1 0 0 n m 的 S i O₂。其次，以濺射法堆積 T i N 膜以做為 C u 的擴散防止層。而且，藉由同時供應 (H f a c) C u (t m v s) 及 O₂ 而以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(39)

熱 C V D 法在基板溫度 200℃ 堆積含氧的 C u 層 f₁。

此含氧 C u 層中的氧濃度會隨供應量的改變而改變。使含氧 C u 層 f₁ 的膜厚為 100nm。在如此準備的基板上繼續以用 (H f a c) C u (t m v s) 為原料氣體的 C V D 法在基板溫度 200℃ 堆積 300nm 的 C u 薄膜 f₂。並以 S I M S 分析 C u 薄膜 f₁ 及 f₂ 中的雜質濃度。

從圖 5 可知：藉由適當的控制下地 C u 膜 f₁ 中的氧濃度便能夠以僅使用原料氣體 (H f a c) C u (t m v s) 的 C V D 法而堆積高純度的 C u 膜。特別是在含氧 C u 層 f₁ 的氧濃度在約 200ppm 以下的場合，可使在其上堆積的 C u 層 f₂ 中的雜質 C, F 的濃度在 10ppm 以下，與以往法比較可使雜質濃度為 1/100 以下，而對 C V D - C u 膜的高純度化非常的有效。

再者，以使用高純度的濺射 C u 膜做下地的場合來做為比較例，而雖然在此場合其上層 C V D - C u 層 f₂ 中的雜質濃度十分小，但是在以濺射法堆積高純度的 C u 膜做為下地的場合會有下列的問題。即是，在需要 C u 配線的半導體裝置中，已逐漸朝向多層配構造的微細化及高縱寬比，而以濺射法為代表的物理蒸著法很難堆積出 C u 薄膜可對予測的高縱寬比段差做良好的段差披覆而做為下地。

另一方面，若使用以 C V D 法堆積本發明的含氧 C u

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (40)

層的方法，則因為可以利用 C V D 特徵的良好段差披覆性，所以即使是對具有高縱寬比段差的被堆積薄膜，也能夠堆積高純度的 C u 薄膜。

本發明的含氧 C u 層的膜厚最好是盡可能的薄。此是由於下述的 2 點理由。第 1 點是因為最好是使從含氧 C u 層擴散向上層的 C u 層的氧氣擴散量的絕對量盡可能的減小。第 2 點是因為在以原料氣體及 O₂ 同時供應而堆積含氧 C u 層的場合，在堆積高純度的氧含有量的 C V D 條件下的堆積速度較慢，因此在生產性上希望使氧含有量的膜厚盡可能的變薄。

再者，在以上的第 1，第 6 實施例中，雖然是從 C u 薄膜的堆積時開始僅在一定時間內同時供應氧氣，但是在堆積速度不是問題的場合，並不一定需要停止氧氣的供應。而且，也可以使用炭酸氣體等其它的氧化性氣體來代替氧氣。

再者，在做為堆積下地的擴散防止膜表面不存在自然氧化膜的場合，在以往例中不會有 C u 及下地間的密著性的問題，而對於如實施例 1 的本發明的 C u 膜中的雜質濃度的組成而言，在下地表面不存在自然氧化膜的場合也具有同樣的效果。

以上說明了形成高純度且與下地間具有良好密著性的銅薄膜的方法，其次，說明用以形成銅薄膜的化學氣相成長裝置。

首先，說明能夠對基板表面安定的供應大流量的做為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(41)

用在化學氣相成長裝置的原料氣體的有機金屬錯體等氣體的裝置。

對堆積具有優異平滑性的金屬薄膜而言，有機金屬原料的分壓控制很重要；在本實施例的化學氣相成長裝置中，其特徵為藉由控制供應到氣化室的液體狀態原料的供應量而進行分壓控制。因此，此氣化室具有使液體原料不會滯留而立刻氣化的機構。即是，其構造特徵為：具有以單一或複數的液體原料的供應口為頂點的圓錐狀的氣化面，而且，為了不使流出自供應口的原料液體滯留，從供應口向著圓錐面下方在氣化面上刻出複數的溝。

藉由如此的氣化室構造，便可以使導入到氣化室的液體狀態原料不會滯留而立刻蒸發。再者，氣化面最好是由如氧化物（矽氧化物）及氮化物（矽氮化物）的絕緣物所形成。這是因為：如果氣化面為金屬等的導體，則原料會因金屬表面的觸媒效果而變得易於分解，而在本來不會熱分解的蒸發溫度左右的低溫也會進行分解，而會使蒸氣壓低的分解生成物留在氣化室內。

貯藏有機金屬的貯藏室的特徵係可以冷卻到比室溫低的低溫，而且可藉由導入Ar等鈍氣而成為加壓狀態。貯藏室的冷卻是，如在氣化室的構造中所述的，為了抑制因原料的有機金屬的熱分解產生的劣化。本裝置的構成的特徵之1為：在保持冷卻的貯藏室內保管易於熱分解的原料，並僅送出供化學氣相成長所需量的原料到氣化室。由此便可以抑制貯藏時的分解，因原料的變質，劣化引起的蒸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(42)

氣壓的變動及膜質的變動。再者，貯藏室內可由鈍氣而變為加壓狀態，以鈍氣押住有機金屬的液面而可將有機金屬經過供應系統而壓送到氣化室。

在貯藏室與氣化室之間，以由細管及壓電閥 (piezo valve) 所構成的供應裝置而連接。而壓電閥的開閉係與氣化室的壓力計連動。即是，化學氣相成長中的氣化室的壓力可由設置於氣化室的壓力計，如非穩定波型磁控管 (Barratron) 壓力計而檢知，並開閉壓電閥使反應室的壓力一定並將氣化室內的原料氣體分壓控制在一定值以上。再者，在原料供應量到達堆積反定的金屬薄膜的供應量時關閉壓電閥便可以停止化學氣相成長。

爲了使在氣化室蒸發的有機金屬錯體均勻的供應到被堆積基板的表面上，而在氣化室與反應室之間設置氣體整流板。而氣體整流板在構造上具有向著被堆積基板的多數的氣體噴出孔，並將反應室及氣化室隔開。氣體整流板具有被堆積基板的表面積以上的表面積，而且設在整流板上的氣體噴出孔的設置區域的面積係大於被堆積體的表面積。藉由此整流板，在氣化室蒸發的有機金屬錯體氣體會通過噴出孔而均勻的供應到被堆積體上。

再者，在整流板及氣化室之間設置從反應室將氣化室封閉的機構，並由此而能夠開始，停止對反應室的原料氣體的供應。

以下，說明上述的化學氣相成長裝置的概略。

圖 6 係概略的顯示此化學氣相成長裝置的圖。在圖 6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (43)

中，參照數字 4 1 係顯示以化學氣相成長裝置的反應室。

反應室 4 1 內部經由傳導閥 (conductance valve) 4 1 d 而如 4 5 c 所示的由真空泵而抽真空。反應室 4 1 中備有使做為被堆積基板的矽晶圓 4 1 b 保持表面向下的石英玻璃製的承接器 (susceptor) 4 1 c。承接器並使矽晶圓靠在加熱塊 (heat block) 4 1 a 而使其加熱，而能夠將其表面溫度設定在所定溫度。由此，做為原料氣體的有機金屬錯體會在基板表面熱分解，而堆積所定的金屬膜。

參照數字 4 3 顯示用以將以液體狀態供應的原料的有機金屬錯體蒸發的氣化室。氣化室全體可由加熱器而加熱。氣化室 4 3 的截面為圓形，而液體原料的供應口 4 3 d 位在其中心。以此供應口為頂點配置著如 4 3 a 所示的圓錐型的氣化面。氣化面 4 3 a 係由石英玻璃所製成，並刻有溝 4 3 b 以使液體狀態的原料易於流向圓錐面下方。有機錯體在流向此加熱 3 的氣化面下方的途中蒸發並如 4 5 b 所示的供應的反應室 4 1。

再者，氣化室 4 3 能夠經由閥 4 3 c 而與反應室 4 1 獨立的抽真空，並能夠排出氣化室 4 3 中的水等的殘留氣體。在氣化室 4 3 上部則設有隔離反應室 4 1 與氣化室 4 3 的閥 4 3 c。

參照數字 4 2 係顯示用以將在氣化室蒸發的有機金屬錯體氣體均勻的供應到晶圓表面的氣體整流板，在整流板 4 2 並設有複數的小孔。此整流板 4 2 可以是從原料氣體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(44)

的流動的上流到下流間以複數的設置，但這其中最靠近反應室41的整流板比做為被堆積基板的晶圓的直徑還要大。再者，對整流板42，可經由閥42a而能夠導入鈍性氣體的氣體42b，由此便能夠調整氣體的供應。

原料的液體有機金屬錯體45a係保持於貯藏室44。貯藏室44則由冷卻槽44e而一直保持在低溫(10℃)。貯藏室44內則由44d所示的鈍氣(Ar)而在加壓狀態。即是，貯藏室44內的有機金屬錯體45a的液面係由經過閥44c而導入的鈍氣44d所押住，並藉由打開閥44a便可將有機金屬錯體壓送到氣化室43。

貯藏室44及氣化室43之間係由微細管44b所連接，並在導入氣化室之前設置壓電閥44a。壓電閥44a係依設置在反應室41的非穩定波型磁控管(Baratron)壓力計41e的輸出而開閉。即是，開閉閥44a而使反應室41會在所定的壓力。再者，為了要以良好的控制性來供應少量的液體原料，最好使微細管44b的直徑盡量小，在本實施例中使用內徑0.5mm的玻璃管。

圖9A及9B係氣化室的其它例。參照數字53d為液體原料供應口，而53a為氣化面，53b為溝。如此，也可以具有複數個的供應機構。由此而能夠瞬時的蒸發更大量的有機金屬錯體，而且因為蒸發的基點也變大，所以能夠均勻的供應大量的原料氣體到更大口徑的晶圓表面上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(45)

使用，如在室溫為液體的 β -二丙酮配位基銅化合物來做為有機銅錯體。特別是，最好是使用蒸氣壓高並在基體表面以比較低的溫度即分解的六氟乙醯丙酮·三甲基烯基矽烷銅 $(CF_3CO)_2CH]Cu(C_5H_{12}Si)$ ，六氟乙醯丙酮·三甲基矽烷基乙炔銅 $(CF_3CO)_2CH]Cu(C_5H_{10}Si)$ ，六氟乙醯丙酮·雙三甲基矽烷基乙炔銅 $(CF_3CO)_2CH]Cu(C_4H_9Si)_2$ 中的至少之一，或是這些有機銅錯體的混合物。

雖然這些有機銅錯體的蒸氣壓比較高，但是隨著做為被堆積基板的矽晶圓的口徑變大，反應室體積也變的很大，所以以以往的有機銅錯體氣體的供應方法很難確保所定的有機銅錯體氣體的供應量。

在本發明中，為了解決此問題點，使用：在具有前述特徵的氣化裝置中不使以液體狀態供應的有機銅錯體滯留而立刻使其氣化的方法，而能夠送大流量的有機銅錯體到反應室。

再者，因為在氣化室沒有有機錯體的滯留，所以送到反應室的有機錯體供應量與液與原料的供應量一致。因此，藉由事先掌握住1次成膜所使用的原料量並在到達此供應量時即停止成膜，便能夠得到安定的膜厚再現性。

而且，在使用本裝置的前述薄膜形成方法中，因為基本上不需要載送氣體，所以供應的原料氣體不會因載送氣體而使其濃度下降，而使原料氣體的利用效率提高，在生

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(46)

產成本上也是有利的。

再者，在反應室及對反應室排氣的真空泵之間設置傳導閥，藉由使其開口率依反應室壓力而自動控制，而能夠將反應室壓力保持一定，在此場合，使用本發明的原料氣體供應量的大流量化也有助於製作具有優異平滑性的銅薄膜。

(實施例6)

在本實施例中，使用圖6所示的上述化學氣相成長裝置，來說明在以TiN為被堆積下地表面的晶圓(TiN 60nm/SiO₂ 100nm/Si晶圓)上形成銅薄膜的例子。

TiN係用以防止Cu原子擴散到SiO₂或Si中的障壁金屬(barrier metal)。再者，堆積溫度，即是被堆積基板表面溫度係設定在160℃。在對反應室及氣化室抽真空到 5×10^{-2} Torr為止後，打開圖6的閥42a而流入Ar 100sccm，並調整傳導閥41d的開口率而使此時的反應室壓力為 2.5×10^{-1} Torr。其後，關閉閥42a而停止Ar氣體的供應，並再度對反應室41抽真空。對氣化室加熱到60℃。使用六氟乙醯丙酮·三甲基烯基矽烷

(CF₃CO)₂CH]Cu(C₅H₁₂Si)做為化學氣相成長的原料。

其次，由壓電閥44a使反應室壓力的自動控制機構

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(47)

成為待機狀態，並使其保持壓力設定值為 2.5×10^{-1} Torr。然後，使自動控制裝置成為動作狀態並打開壓電閥 44a，並供應上述原料錯體到氣化室 43 以使反應室 41 的壓力保持在 2.5×10^{-1} Torr。再者，反應室 41 及氣化室 43 間的閘閥 (gate valve) 43c 可以是與有機銅錯體的供應同時打開，也可以是事先打開。在通過壓電閥 44a 的液體原料量為 0.8 g 時關閉壓電閥 44a，並藉由停止供應原料氣體而停止銅薄膜的成膜。其間所需要的時間約為 5 分鐘。

所得的銅薄膜為鐘面膜，使用 180 nm 的光來測量做為顯示其表面平滑性的指標之一的光反射率而得到 95% (將以濺射法在室溫成膜的膜厚為 400 nm 的銅薄膜設為 100%)。此結果顯示與以濺射法所得到的平滑性非常好的銅膜比較，以上述化學氣相成長法所成膜的銅薄膜的表面平滑性並不遜色。

再者，本實施例的銅薄膜的電阻由 4 端點探針法而得其電阻率為 $2.0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，比以往的鋁薄膜的 $2.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 為低，為很好的低電阻微細配電用薄膜。再者，以歐傑電子分光法分析銅薄膜中的雜質，而得其 C, O, F, Si 等包含於原料的有機金屬錯體中的元素均在檢出界限 (約 2%) 以下，表示本實施例所得的銅薄膜的純度很高。

(實施例 7)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(48)

此實施例係，使用圖6所示的化學氣相成長裝置，而形成具有優異段差披覆性及平滑性的銅薄膜的方法，被堆積基板係使用：在矽晶圓上的矽氧化膜上使用微影蝕刻技術形成溝狀的圖案，其後在溝狀圖案表面全體形成做為障壁金屬的TiN者。即是，被堆積基板的層積構造為：

TiN 30nm / SiO₂ 400nm / Si 晶圓，而在SiO₂層存在深400nm，寬度330nm的溝狀圖案。

堆積溫度，即是被堆積基板的表面溫度係設為160℃。在對反應室及氣化室抽真空到 5×10^{-2} Torr為止後，打開圖6的閥42a而流入Ar 100sccm，並調整傳導閥41d的開口率而使此時的反應室壓力為 2.5×10^{-1} Torr。其後，關閉閥42a而停止Ar氣體的供應，並再度對反應室41抽真空。對氣化室加熱到60℃。使用六氟乙醯丙酮·三甲基乙基矽烷($\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CH}]\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{Si})$)做為化學氣相成長的原料。

其次，由壓電閥44a使反應室壓力的自動控制機構成為待機狀態，並使其保持壓力設定值為 2.5×10^{-1} Torr。然後，使自動控制裝置成為動作狀態並打開壓電閥44a，並供應上述原料錯體到氣化室43以使反應室41的壓力保持在 2.5×10^{-1} Torr。再者，反應室41及氣化室間的閘閥43c可以是與有機銅錯體的供應同時打開，也可以是事先打開。首先，為了確認段差

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(49)

披覆性為良好，而在Cu完全埋入填滿溝之前的階段即停止供應有機金屬錯體而使堆積結束。即是，在通壓電閥44a的液體原料量為0.16g時關閉壓電閥44a，並藉由停止供應原料氣體而停止銅薄膜的成膜。期間所需要的時間約1分鐘。

雖然銅薄膜的膜厚為非常薄的80nm，但為連續膜，而確認其平滑性優異。從溝內部的膜厚與溝外部（平台（terrace）部份）的膜厚幾乎相等，且銅也均勻的堆積在角落部而可確認其段差披覆性也非常良好。

其次，敘述以Cu完全埋入填滿溝圖案的場合的例。銅薄膜的形成順序與前述者相同，而原料供應量為0.8g。從原料供應開始到供應停止的所需時間約5分鐘。在Cu成膜後，即使不做以熱處理所做的流動（flow）等的處理，也能夠達成在溝內沒有空隙（void）的平滑的埋入。

（實施例8）

在本實施例中，使用圖6所示的化學氣相成長裝置，來進行原料氣體壓力對銅薄膜的堆積形狀的影響的實驗。在基板溫度160℃，原料的有機銅錯體的反應室41中的分壓從 $5 \times 10^{-2} \text{ Torr}^{-1}$ 到 $5 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ 的範圍內進行銅薄膜的化學氣相成長。分壓的調整係：在從閥43e使100sccm的Ar氣體流入反應室，並調整傳導閥41d的開口率以使此時的反應室41的壓力成

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (50)

為 $2.5 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ 之後，藉由自動控制供應到氣化室 43 的原料液體量而使反應室 41 的原料氣體壓力成為所定的值，而進行。再者，1 次成膜所使用的有機錯體的總量並不取決於原料氣力壓力條件，而是一定值。

即是，使總供應量一定，並藉由改變供應速度而改變反應室壓力。使用以 TiN 為下地表面的晶圓 (TiN 60nm (SiO₂ 100nm (Si 晶圓)) 來做為被堆積基板。並使用六氟乙醯丙酮·三甲基烯基矽烷銅 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CH}]\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{Si})$ 來做為原料的有機錯體。

以反射率 (%) 來顯示由上述實驗條件所得的銅薄膜的平滑性。其中銅薄膜的膜厚均約為 400nm。使用波長為 780nm 的光來進行反射率測定。反射率為 90% 以上代表銅薄膜表面的凹凸為 50nm 以內，可判斷為良好。

反射率的測定結果如以下所示。即是，在原料氣體分壓為 $5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 時，反射率為 74.1%，在 $1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ 時為 91.8%，在 $5 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ 時為 94.7%。

由以上的結果可知為了形成平滑性良好的銅薄膜，最好是將反應室內的原料氣體分壓維持在 $1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ 以上。

再者，若是使用在室溫為液體的有機銅錯體，如六氟乙醯丙酮·三甲基矽烷基乙炔銅 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CH}]\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{Si})$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(51)

$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Si})$ ，六氟乙醯丙酮·雙三甲基矽烷基乙炔銅 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CH}\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_9\text{Si})_2$ 來取代上述的有機銅錯體也可以得到同樣的結果。

其次，說明能夠安定並以良好控制性的供應大量原料氣體到 CVD 反應室的化學氣相成長裝置的其它例子。

圖 8 A ~ 8 C 顯示使用於本發明的化學氣相成長裝置的 CVD 原料供應裝置。在圖 8 A ~ 8 C 中，圓筒 (cylinder) 61 係偏離中心軸 63 的形成於可旋轉的轉輪筒 (revolver) 62 中。圓筒 61 的數目可以是單數也可以是複數。各圓筒 61 當轉到轉輪筒 62 的所定旋轉角時，如圖 8 A 所示的，圓筒 61 的一端會連接到液體原料的供應口 64。

在圖 8 A 所示的狀態下，一直被加壓的液體的 CVD 原料會通過配管而供應到液體原料的供應口 64，並藉由使圓筒 61 連接到供應口 64 而將所定量的液體原料經過圓筒 61 的端部 65 而充填到圓筒 61 內。在此充填階段，圓筒的另一端 (供應口的相反側端) 66 係由覆蓋轉輪筒 62 的筒壁 77 所遮斷，而使原料不會漏出到圓筒 61 外。

其次，使轉輪筒旋轉所定角度，經過圖 8 C 所示的狀態而成為圖 8 C 所示的狀態，並使充填了液體原料的圓筒 61 的端部 65 與高壓氣體供應口 67 重合。此時，同時的在圓筒 61 的另一端 66 在與原料噴射口 68 重合的位

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (52)

置設置原料噴射口 6 8。一直被加壓的鈍氣會通過配管而供應到高壓氣體供應口 6 7，並在圓筒 6 1 與高壓氣體供應口 6 7 重合的瞬間，鈍氣會將無空隙的充填於圓筒 6 1 內的液體原料押出向原料噴射口 6 8。由此，一定量的 C V D 原料會被噴射供應到 C V D 反應室側。

藉由交互的重覆此向圓筒 6 1 的原料充填階段及原料噴射階段便能夠將所定量的 C V D 原料供應到 C V D 反應室。

在圖 8 A ~ 8 C 所示的 C V D 原料供應裝置中，雖然僅在轉輪筒 6 2 設置 1 個圓筒 6 1，但是如圖 9 所示的，也可以在轉輪筒 6 2 設置複數個 (6 1 a ~ 6 1 d) 圓筒 6 1。在此場合，藉由在轉輪筒 6 2 的同心圓上以等分配角度配置各圓筒 6 1 a ~ 6 1 d，便可以依序的進行原料充填及噴射。

圓筒 6 1 的容積係依其目的而設定在 1 次 C V D 成膜所需要的液體原料的容積。譬如說，若是以一直堆積相同膜厚的薄膜為目的而使用的 C V D 裝置的話，則可以將圓筒的容積設定為幾乎與用以堆積此膜厚所必要的液體原料相同的容積，再者，若是要以同一裝置堆積數種類的膜厚的薄膜的話，則可以將圓筒容積設為較小，而藉由複次的原料噴射，供應以得到所希望的膜厚。

圖 1 0 係顯示具有如上述的 C V D 原料供應裝置的 C V D 裝置。在圖 1 0 所示的 C V D 裝置中，原料噴射口 6 8 連接到具有容積比圓筒 6 1 的容積大很多的氣化室

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (53)

8 1。氣化器 8 1 係能夠加熱，在此處將所噴射的液狀或霧狀的 C V D 原料加熱並立刻蒸發。原料噴射口 6 8 與轉輪筒 6 2 相接的部份最好是保持在室溫。這是為了防止原料在傳導性小的原料溫射口 6 8 產生不要的熱分解而使噴射口 6 8 塞住。因此，需要使原料噴射口 6 8 的圓筒側與氣化器側熱絕。再者，也具有使轉輪筒側積極的冷卻的效果。

在氣化室 8 1 變成氣體的原料氣體會通過氣體擴散板 9 1 而被導入到設置於 C V D 反應室 9 2 內且被加熱的基板 9 4 的表面。此時，也可以經由與原料氣體供應系統不同的系統而將鈍氣等的載送氣體 8 2 導入到氣化室 8 1。

其次，以由 C V D 來堆積 C u 的例子來說明使用本發明的化學氣相成長裝置的薄膜堆積方法。使用在室溫為液體六氟乙醯丙酮配位基銅烯烴及六氟乙醯丙酮銅炔烴等的有機銅化合物來做為 C V D 原料。

有機銅化合物係由鈍氣的壓送而從貯藏槽輸送到原料液供應口。原料液體因為一直被此壓送用鈍氣所押住，所以送到原料供應口的液體的可機銅化合物一直是在加壓的狀態。藉由將原料供應裝置的轉輪筒旋轉到所定位置，便可將液體的可機銅化合物從供應口壓送到圓筒內。

其次，使轉輪筒旋轉，而使充填了有機銅化合物的圓筒連接到噴射口及高壓氣體供應口。圓筒內的可機銅化合物會被高壓氣體送噴射口押出而送到氣化室。藉由將氣化室加熱到有機銅化合物的熱分解開始溫度以下，便能夠使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(54)

被噴射的有機銅化合物立刻被蒸發。譬如說，在使用 (H f a c) C u (t m v s) 做為有機銅化合物的場合，氣化室的溫度最好是在 90 °C 以下。

在氣化室所蒸發的原料氣體會經由氣體擴散板而到達配置在 C V D 反應室的基板的表面。此時，為了防止原料氣體的再凝結，從氣體擴散板及氣化室到 C V D 反應室的原料氣體路徑最好是加熱到與前述氣化室的溫度相同或稍高的溫度。再者，為了抑制原料氣體滯留在從氣化室到 C V D 反應室的路徑途中，所以也可以將鈍性的載送氣體導入氣化室。基板則為了堆積 C u 而加熱到必要的溫度。譬如說，在以前 (H f a c) C u (t m v s) 為原料氣體的熱 C V D 的場合，最好將基板溫度設定在 200 °C 以下。

在使用本發明的 C V D 裝置而進行所望的膜厚的 C u 膜成膜的場合，可以以以下的順序來進行。即是，在經由側管線 83 (by pass line) 而對氣化室做充份的抽真空後，打開在氣化室及 C V D 反應室之間的閘閥 95。其後或是幾乎同時的，使用以圓筒的前述原料氣體的供應方法而進行原料氣體的噴射。並藉由旋轉圓筒而連續的進行複數次的原料氣體噴射直到達到所望的膜厚為止。

在進行即定次數的原料氣體噴射之後，在 C V D 反應室的壓力變為比原料噴射時的壓力低很多時，關閉閘閥 95。其次，經由側管線 83 而對氣化室抽真空。此時，也可以一邊使鈍氣流入氣化室一邊抽真空。以上即完成 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(55)

次的成膜過程。

再者，在本發明的 C V D 裝置中，雖然係以 C V D 的 C u 膜成膜為例而做說明，但是本發明的 C V D 裝置也能夠使用於，使用液體的 C V D 原料之外的 C V D。譬如說，本發明的 C V D 裝置及使用此裝置的成膜方法也可以適用於：使用以三異丁基鋁為代表的液體的有機鋁化合物做為原料的 A l 薄膜的 C V D 成膜，及，使用以四二甲基釷胺鈦為代表的有機鈦 (Titan) 化合物為原料氣體的 T i 薄膜及 T i N 薄膜的 C V D 成膜，或是，使用以五乙氧基鈦為代表的有機鉭 (tantal) 化合物為原料氣體的 T a ₂O₅ 薄膜等的介電質薄膜的 C V D 成膜，或是，使用以四乙氧基矽烷為代表的有機矽化合物做為原料氣體的 S i O₂ 薄膜等的絕緣薄膜的 C V D 成膜等。

再者，本 C V D 裝置並不僅使用有機金屬化合物來做為 C V D 原料，而也能夠適用於在常溫附近為液體的無機金屬。譬如說，在室溫為液體的 T i C l₄ 等的鹵素 (h-alogen) 化金屬。

另外，本發明的 C V D 裝置雖然是以熱 C V D 為例而做說明，但是本發明的 C V D 原料液供應裝置及使用此裝置的 C V D 原料液供應法並不僅限於熱 C V D，而也能夠適用於電漿 C V D 及光 C V D 法。

在以上所說明的本發明的化學氣相成長裝置中，藉由使內藏具有所定量的容積的圓筒的轉輪筒旋轉，而使一定

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(56)

量的液體 C V D 原料充填到圓筒並進行液體 C V D 原料的噴射，並由此而能夠將大流量且一定量的 C V D 原料氣體瞬時的供應到 C V D 反應室。再者，在本發明的化學氣相成長裝置中，因為轉輪筒具有 C V D 原料的計量及輸送雙方的功能，所以不需要在以往的液體輸送法等為代表的連續的原料液供應方法中會造成問題的加熱了的傳導率低的開閉機構，因此，不會有因 C V D 原料的分解及變質所造成的這些部份的阻塞等的不便，而能夠安定的供應原料。

以下，說明以上所說明的化學氣相成長裝置的實施例。

(實施例 9)

本實施例顯示將本發明的 C V D 裝置適用於 C u 薄膜形成的例子。圖 1 1 係本發明的 C V D 裝置的原料供應裝置內的圓筒及轉輪筒部份的概略圖。圓筒 6 1 係藉由打開內徑為 4 m m，深度為 1 0 m m (圓筒容積 0 . 1 3 c c) 的圓柱狀的孔洞而形成。圓筒 6 1 的中心軸係位於偏離轉輪筒 6 2 的中心軸 6 3 的位置。在圓柱狀的轉輪筒 6 2 並設置以其中心軸 6 3 為旋轉中心且以具有充份的轉矩 (torque) 的步進馬達 (step moter) 而旋轉的機構。

轉輪筒 6 2 係位置於由圖 1 1 所示的筒壁 7 1，7 2 所形成且可密閉的容器內。在筒壁 7 1 及 7 2 上的在轉輪筒 7 2 旋轉時，在圓筒 6 1 的開放的兩端 5 及 6 合致的位

五、發明說明(57)

置，如圖 1 1 所示的，設置液體原料液供應口 6 4，高壓氣體供應口 6 7，原料噴射口 6 8。液體原料液供應口 6 4 及高壓氣體供應口 6 7 係位於相對圓筒中心軸 6 3 的對稱位置，而高壓氣體供應口 6 7 及原料噴射口 6 8 係隔著轉輪筒 6 2 而位於對向的位置。

液狀原料液供應口 6 4，高壓氣體供應口 6 7，原料噴射口 6 8 的內徑均設為與圓筒 6 1 的內徑相同的 4 mm。再者，以特氟綸 (teflon) 製環 (ring) 7 5 來封住以使液體的 C V D 原料不會在轉輪筒 6 2 旋轉中漏到圓筒 6 1 外。原料噴射口側的筒壁 7 1 為了熱絕緣而在中央為挾入石英板的 3 層構造。再者，原料噴射口 6 8 係做成向著外側逐漸變細的錐狀 (taph) 以使被噴射的原料不易附著。

將此供應裝置連接到 C V D 反應室 9 2。圖 1 0 為此種 C V D 裝置的概略圖。藉由以 A r 氣體對源體的 C u - C V D 原料 (H f a c) (C u) (t m v s) 加壓到 1 k g G / c m² 而將其從保存在室溫的貯藏槽 8 4 供應到前述液狀原料液供應口 6 4。再者，使加壓到 2 k g G / c m² 的 A r 氣體經由質量流控制器 (mass flow controller) (圖未示) 而供應到高壓氣體供應口 6 7。並對氣化室的內面做特氟綸塗膜 (teflon coating) 以使 C V D 處原料不會在表面分解。

在氣化室 8 1 及 C V D 反應室 9 2 之間設置具有多數開口的石英製的氣體擴散板 9 1。並在氣體擴散板 9 1 及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(58)

C V D 反應室 9 2 之間設置閘閥 9 5。使用閘閥 9 5 的理由是因為為了使在氣化室 8 1 產生的原料氣體不滯留的送入反應室 9 2，其路徑的傳導率最好是盡量的變大。

除了上述原料氣體的供應路徑之外，氣化室 8 1 也接到用以導入載送氧體的配管 8 2 及用以對氣化室 8 1 內排氣的側管排氣用配管 8 3。在 C V D 反應室 9 2 內並設置可由加熱器 9 3 而加熱的基板 9 4。基板 9 4 與氣體擴散板 9 1 的面是對向的位置關係。為了抽真空，C V D 反應室 9 2 也經由配管（圖未示）而連接到乾式泵（dry pump）（圖未示）。

使用如以上構成的 C V D 裝置來堆積 C u 而檢証本發明的效果。堆積 C u 用的基板是預先如下所述的準備好。即是，使 6 吋的矽晶圓氧化，並在其表面形成膜厚為 1 0 0 n m 的 S i O₂ 膜。其次，藉由濺射法而堆積 3 0 n m 的眾所周知的 T i N 薄膜以做為對 C u 的擴散防止層。並將此基板 9 4 設置在 C V D 反應室 9 2 內，在對 C V D 反應室 9 2 抽真空後，將基板 9 4 加熱到 2 0 0 °C。

其次，在經由閥 2 6 而對氣化室 8 1 內充份抽真空後，關閉閥 2 6 並打開閘閥 9 5。此時，氣化室 8 1 由加熱器均勻的加熱到 6 0 °C。再者，氣體擴散板 9 1 則由內藏的加熱器加熱到 6 5 °C。然後，經由配管 8 2，氣體擴散板 9 1，9 5 而導入 1 0 s c c m 的 A r 氣體。

在反應室 9 2 內的壓力成為定常狀態（0 . 1 5

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (59)

T o r r) 後，使轉輪筒 6 2 旋轉，並使圓筒 6 1 端及原料液供應口 6 4 的位置一致，而充填 (H f a c) C u (t m v s) 到圓筒 6 1 內。其次，使圓筒 6 1 旋轉 1 8 0 度，而使圓筒端與高壓氣體供應口 6 7 及原料噴射口 6 8 的位置一致，並藉由來到前述高壓氣體供應口 6 7 的 A r 氣體 (質量流設定為 2 0 s c c m) ，而將 (H f a c) C u (t m v s) 噴霧到氣化室側。此時，C V D 反應室 9 2 內的壓力瞬間上昇到約 3 T o r r 並立刻減少到 1 T o r r 以下。

在保持這種噴射狀態 1 0 秒鐘後，使轉輪筒 6 2 再旋轉 1 8 0 度，再度將圓筒 6 1 設定到液體原料的充填位置。然後，再充填 (H f a c) C u (t m v s) 到圓筒 6 1 ，再使轉輪筒 6 2 旋轉 1 8 0 度，進行與前述相同的原料噴射，而重覆 8 次如此的原料充填及噴霧的循環。

在第 8 次的噴霧結束後，使轉輪筒 6 2 的旋轉位置停在噴射位置，並在對 C V D 反應抽真空到反應室的壓力到達 0 . 3 T o r r 之後，關閉閘閥 9 5 而結束 C u 的成膜。在與關閉閘閥同時，一面使載送氣體經由側管線 8 3 而流入氣化室 8 1 ，一面抽真空直到下一次在基板 9 4 上做 C u 成膜的準備完成為止。以上係 1 次的成膜過程，其時表 (t i m e t a b l e) 如圖 1 2 所示。

以觸針式段差計測定以上述方法所成膜的 C u 膜的膜厚而為約 4 0 0 n m 。共 8 次的原料噴射共需要約 2 分鐘，而與使用以往的原料液供應法的 C V D 法的 C u 成膜速

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(60)

度大約相等。

其次，爲了要確認可由噴射次數來控制成膜的Cu膜厚，所以調查了所堆積的Cu膜的膜厚與原料氣體噴射次數的關係。圖13顯示其結果。從圖13可知噴射次數與Cu膜厚成正比，表示可由噴射次數及圓筒容積來控制所堆積的Cu膜厚。再者，藉由重覆的以同一條件做Cu堆積來調查所堆積的Cu膜厚的再現性，結果在±10%以內，與很難確保膜厚再現性的起泡湧出法，及，在氣化器部份容易產生堵塞的不便氣體供應法等以往的CVD原料液供應法比較，顯示本發明的CVD裝置及薄膜形成方法具有優異的堆積膜厚再現性及原料液供應安定性。

再者，在本發明的實施例中，雖然是以僅使用Ar載送氣體，以及，噴射用Ar氣體及(Hf a c)Cu(t m v s)來做說明，但是也可以再供應第3氣體到CVD反應室。再者，以Cu的原料氣體而言，也可以使用其它的有機銅化合物，如六氟乙醯丙酮配位基·雙三甲基矽烷基乙炔銅及六氟乙烯丙酮配位基·三甲基矽烷基丙炔銅等，只要在室溫下爲液體的有機銅化合物均可以用來取代使用於本實施例的(Hf a c)Cu(t m v s)。而且，即是在室溫爲固體的有機化合物，只要能夠溶於適當的溶媒中而液化即可以適用於本發明。

(實施例10)

在本實施例中顯示將本發明的CVD裝置適用於形成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(61)

A 1 薄膜的例子。使用在實施例 9 所說明的 C V D 裝置，並使用做為 A 1 的 C V D 原料的三異丁基鋁 (T I B A) 來取代 C u 原料。但是氣化室不用做特氟綸塗膜。被堆積基板係：將 6 吋的矽晶圓熱氧化，並在其表面形成 1 0 0 n m 的 S i O ₂ 膜，其後以濺射法堆積 3 0 n m 的，眾所周知的 T i N 薄膜以做為擴散防止層。

將此基板設置在 C V D 反應室並在抽真空後加熱到 3 8 0 °C。再者，將氣化度的溫度設為 9 0 °C，氣體擴散板的溫度設在 1 5 0 °C。並以與實施例 9 相同的順序充填 T I B A 到圓筒，並由高壓 A r 氣體而將其供應到 C V D 反應室。重覆 4 次的 T I B A 的充填及噴射的循環來堆積 A 1 薄膜。測定 A 1 薄膜的膜厚而得到約 4 5 0 n m。從 T I B A 的第 1 次噴射開始到第 4 次噴射為止共需要 1 分鐘的時間，與使用以往的原料液供應法的 C V D 法的 A 1 成膜速度大約相同。

再者，改變噴射次數來調查其與所堆積的 A 1 膜厚的關係，而知膜厚係與噴射次數成正比的增加，顯示可由噴射次數及圓筒的容積來控制所堆積的 A 1 膜厚。而且，重覆在同一條件堆積 A 1 來調查堆積膜厚的再現性，而知膜厚的變動在 ± 1 0 % 以內，顯示本發明的 C V D 裝置及薄膜形成方法具有優異的堆積膜厚再現性及原料液供應安定性。

再者，在本實施例中雖然是以僅使用 A r 氣體，以及，A r 及 T I B A 來做說明，但是也可以再供應第 3 氣體

五、發明說明(62)

，如 H_2 氣體，到 C V D 反應室。再者，以 A 1 的原料氣體而言，也可以使用其它的有機銅化合物，如二甲基乙基胺矽烷 (D M E A A) 等的液體狀態的粘性不太高，又能夠被壓送到圓筒的有機鋁化合物來取代使用於本實施例的 T I B A。

其次，說明：藉由防止堆積在 C V D 裝置內部的加熱了的部份的 C u 膜的膜剝落而能夠防止晶圓的塵埃引起的污染，而且藉由降低 C V D 裝置內的清洗頻率而能夠提高 C V D 裝置的工作率的，化學氣相成長裝置。

本 C V D 裝置，廣義而言，備有：包含加熱被堆積基板的晶圓的裝置及用以保持晶圓的裝置的，C V D 反應室，而且備有：用以供應 C V D 氣體原料到 C V D 反應室的氣體供應系統及用以排掉 C V D 反應室內的原料氣體等的真空排氣系統。而且，本裝置的特徵係：將在反應室內的意圖或未意圖加熱的部份之中，曝露在原料氣體或原料氣體的反應生成物的部份的表面以銅或銅氧化物來覆蓋。

本發明的由銅或銅氧化物所覆蓋的反應室內的表面部份，具體而言係指用以加熱晶圓的加熱裝置及存在於晶圓周邊部的裝置的部份。譬如說，係指爲了保持如圖 1 4 所示的 C V D 裝置內部的晶圓或爲了防止原料氣體繞到晶圓背面而設置的保持環 1 1 2 的表面及側面，加熱氣保持台 1 1 3 的表面及側面等。特別是，因爲保持環係密著於在 C V D 中加熱的晶圓，所以係晶圓之外 C u 最容易做化學氣相沈長之處，因此，因爲保持環上由 C V D 所堆積的

五、發明說明(63)

Cu膜最容易發生膜剝落，所以預先以銅薄膜露蓋住保持環可有效的防止剝落的發生。

這些銅薄膜的堆積最好是使用以濺射法為代表的物理蒸著法(PVD法)。這是因為以PVD法所堆積的Cu膜會比以CVD法所堆積者在與被覆蓋的下地間具有較好的密著性。再者，也可以在被覆蓋的下地與Cu膜之間再層積密著層。而密著層最好是以TiN為代表的高融點金屬的氮化物或是以Nb及Ta為代表的與Cu在相關上為2相分離系統的高融點金屬。但是，在此場合，並不一定是常用於Cu配線構造的障壁金屬，也可以使用用以提高以Al及Ti為代表的下地及Cu的密著性所插入的金屬以做為密著層。

在本發明中，將上述裝置表面預先以銅覆蓋的理由有下列2點：

(1) 在加熱了的裝置表面未意圖而堆積的CVD-Cu膜與下地間的密著性差，並隨著膜厚的增加而易於剝落。為了防止這種剝落，可藉由預先覆蓋上與下地間具有較佳密著性的Cu膜，而使CVD-Cu膜堆積在此披覆Cu膜上，與CVD-Cu膜直接堆積在裝置的場合相較，可改善其於下地間的密著性而不易產生剝落。

(2) 藉由預先披覆上表面平滑性高的Cu膜，則堆積於其上的CVD-Cu膜的表面平滑性會比CVD-Cu膜直接堆積在裝置表面的場合要好。

CVD-Cu膜的表面平滑性一般會隨著Cu堆積的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(64)

進行(膜厚)而慢慢的改善，而在某個膜厚的平滑性最好，而若膜厚再增加則會慢慢變差。在初期，平滑性會隨著膜厚的增加而改善的原因是因為，在Cu-CVD中會有在基板上產生Cu的核發生，而核會重覆的結合而成長為島狀，而最後Cu膜會成長到整個基板的成長過程。

成為連續膜的Cu膜雖然在一段期間內會保持某種程度的表面平滑性而繼續成長，但是若膜厚再增加，則在Cu連續膜上會產生2次核，而會使粒狀粗大化並使表面平滑性開始惡化。從此2次核開始成長的Cu粒很容易剝落，而會產生會變成塵埃並污染晶圓表面的問題。因此，即使膜厚變厚也希望表面平滑性不會變差。

成長在預先以Cu披覆的裝置表面的CVD-Cu膜則因為係堆積在很平滑的同一材料上，而能夠忽略在前述堆積初期的島狀的成長，所以即使堆積進行而Cu膜的膜厚增加也能夠維持下地的被覆Cu膜的表面平滑性，而使2次核的產生減少，因此，與直接在裝置表面堆積CVD-Cu膜的場合相較，可減少塵埃的產生。再者，也可以使用含有微量氧的銅或氧化銅來取代純銅以做為上述被覆材料。再者，含有微量氧的銅或氧化銅也包括在披覆純銅後，意圖的或非意圖的使其表面氧化者。

在本發明中，控制被覆在晶圓保持環112上的Cu膜的結晶性，最好是堆積在其上的CVD-Cu膜的平滑性再得到改善。具體而言，藉由以單晶材料來製作晶圓環，並利用磊晶(epitaxial)成長而在其上堆積單晶銅，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (65)

作能夠製作以單晶銅披覆的晶圓環。在使用單晶 Cu 做為被堆積下地的場合，堆積在其上的 CVD - Cu 膜的平滑性會比在使用多晶 Cu 做為被堆積下地的場合要好的理由，有以下幾點。

CVD 堆積速度一般與 Cu 結晶面方向有關。即是，在被覆 Cu 膜為多晶的場合，因為每一個具有不同面方向的單晶其在薄膜厚度方向的成長不同，所以隨著膜厚的增大會產生凹凸，而使表面平滑性變差，而最後會產生前述的 2 次核發生及粒狀的 Cu 成長。在被覆 Cu 膜為單晶的場合，可預期成長在其上的 CVD - Cu 膜為單晶成長，因此，厚度方向的成長速度不會有局部的分佈，而能夠將表面平滑性的下降抑制到最小。

再者，為了使被覆 Cu 膜成膜為單晶，最好是用氧化鋁的單結晶（藍寶石）來製作晶圓保持環。在將藍寶石切成晶圓保持環的形狀的場合，藉由指定披覆表面的面方向便可以利用磊晶成長來製作 Cu 單晶。譬如說，藉由以藍寶石（024）面作為被覆面，便能夠以加熱濺射法做 Cu（100）單晶的成膜。

再者，只要是與 Cu 具有磊晶方位關係且在裝置構成上不會有問題的材料均可以被使用做為晶圓保持環的材料。再者，也可以使用如鍍膜等與被覆材料的密著性良好的其它的成膜方法來做為 Cu 被覆方法。再者，也可以不用被覆而以大塊（bulk）的銅及氧化銅來形成曝露於上述原料氣體或原料氣體的反應生成物的裝置部位。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(66)

其次，說明本發明的其它的形態。本發明的 C V D 裝置係用以除去由 C V D 原料氣體反應而產生的固體的反應生成物，廣義而言，具有含有用以保持作為被堆基板的晶圓的裝置的 C V D 反應室，再者，也具備用以供應原料氣體到 C V D 反應室的氣體供應系統及用以排除 C V D 反應室內的原料氣體等的真空排氣系統。而且，本 C V D 裝置的特徵係：在構成上述真空排氣系統的真空泵及化學氣相成長室之間的至少一處具有可加熱的原料氣體反應面，而前述反應面係由銅或銅氧化物所披覆。

在本發明的 C V D 裝置中，被銅或銅氧化物所披覆的可加熱的原料氣體反應面，具體而言，如圖 1 4 的裝置 1 2 1 所示。原料氣體反應面係配置於連接反應室與真空泵的配管中，並由內藏的加熱器所加熱。藉由使 C u - C V D 反應生成物的 2 價銅化合物，如 $(h f a c)_2 C u$ 在此由銅或銅氧化物所形成的反應面的表面分解成 C u 及其它的構成分子，便能夠防止固體的反應生成物流入位於排氣下流部的真空泵等，而可防止泵等的故障。

以銅或銅氧化物來構成反應面表面的理由如下。因為銅或銅氧化物表面對 $(h f a c)_2 C u$ 的分解具有觸媒的作用，所以比其它的材料表面更容易使 C u 從 $(h f a c)_2 C u$ 析出。其結果為因為凝結為固體的 $(h f a c)_2 C u$ 的大部份會消失，所以流到上述反應面的下流的反應生成物幾乎均為氣體的 $(h f a c)$ 及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (67)

(h f a c) 的分解生成物。

因為銅氧化物比銅具有更好的觸媒能力，所以最好用銅氧化物形成反應面。再者，使用銅或銅氧化物的另一理由為：因為在僅有銅會堆積在反應面，所以即使是長時間使用其反應面也一直會是銅或銅氧化物。為了使表面維持在銅氧化物的狀態，可藉由在反應面被加熱的狀態下，每次晶圓處理便流入微量的氧氣便可實現。

為了提高 (h f a c)₂Cu 的除去效率，可使反應面的表面積在排去傳導率允許的範圍內盡可能的變大。因此，反應面的形狀可為如圖 1 5 所示的由多數的圓錐面重合者或是如圖 1 6 所示的多孔體。

上述反應面的動作溫度最好在 200 ~ 350 °C。設定在此溫度範圍是因為要使：銅析出到上述反應面上的速度快而除去能力高，而且也不會有因 (h f a c) 的分解的雜質混入銅中。為了要盡可能的提高除去能力，最好是使其在上述溫度範圍中的高溫下動作。

再者，本發明的反應生成物除去裝置也可以適用在上述場所以外的場合。譬如說，將其設置在用以吹氣清除 (purge) 曝露於原料氣體貯藏槽 (tank) 及原料氣體供應系統內的高濃度的原料的區域的配管及真空泵之間，而可使用為除去固體的反應生成物並防止真空泵的故障。

以上，雖然記述了主要為銅的化學氣相成長裝置，但是對利用同樣的化學反應來堆積薄膜的其它的金屬的化學氣相成長裝置而言，可以藉由使用進行 C V D 的金屬或金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (68)

屬氧化物來做本發明所記述的被覆材料及反應面材料便能夠適用本裝置。譬如說，利用含有 (h f a c) 基及 A u 原子的原料氣體的化學氣相成長裝置等。特別是在進行高價的貴金屬的 C V D 的場合，藉由使用本發明也可以使純染的貴金屬易於回收。

以下，說明反應室的表面係由銅或銅氧化物所披覆的化學氣相成長裝置的具體的實施例。

(實施例 1 1)

圖 1 4 係概略的顯示本發明的實施例的化學氣相成長裝置的圖。在此實施例中，顯示使在 C u - C V D 反應室的加熱部份所未意圖而堆積的 C u 膜的密著性變好而防止膜剝落的方法。

本發明的基本的構成包括：用以以化學氣相成長法在晶圓上堆積 C u 的 C V D 反應室 1 1 1，將原料氣體送入反應室的氣體供應系統，以及，用以排掉反應室內的原料氣體等的真空排氣系統。C V D 反應室係由：用以加熱晶圓 1 1 0 的加熱器 1 1 5，用以支撐加熱器及晶圓的支撐台 1 1 3，用以使晶圓與加熱器密著並防止 C V D 原料氣體繞到晶圓背面的保持環 1 1 4，用以使原料氣體均勻的供應到基板表面的氣體擴散板 1 1 6 所構成的冷壁 (cold wall) 型的熱 C V D。

氣體供應系統係由：液體狀的 C u - C V D 原料的貯藏槽 1 4 1，用以由起泡出而將貯藏槽內的 C V D 原料氣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (69)

化的鈍性氣體 1 4 7 的配管，用以將氣化了的原料氣體 1 4 2 輸送到反應室的配管 1 1 8 所構成。再者，排氣例則備有可對 & 排氣到高真空為止的主泵 1 3 1 及其輔助泵 1 3 2。以上為一般的熱 C V D 裝置的構成要件。本發明的特徵的 C u 被覆 1 1 4 係在保持環 1 1 2 的上面及側面，及，加熱器支撐台 1 1 3 的外周部進行。C u 被覆係由濺射法所進行。保持環為石英製，加熱器支撐台為不銹鋼製。

使用以上所述的化學氣相成長裝置而由 C V D 來進行 C u 膜的堆積實驗。C V D 原料 1 3 6 係使用銅的 1 價化合物 (h f a c) C u (t m v s) ; [(C F ₃ C O ₂) C H] C u (C ₅ H ₁₂ S i)。被堆積基板係使用，在 S i 晶圓上形成 1 0 0 n m 的熱氧化膜，再在其上以濺射法層積 3 0 n m 的 T i 薄膜及 6 0 n m 的 T i N 薄膜者。將此晶圓放在加熱器上並使 T i N 表面對著氣體擴散板 1 1 6，而且從上部以保持環押晶圓外周部使其固定在加熱器上。

其次，將 C V D 反應室抽空到 10^{-4} P a 為止，其後，加熱加熱器並將晶圓表面溫度調整到 1 8 0 °C。在晶圓溫度一定之後，藉由將貯藏槽加熱到約 7 0 °C 而使 C V D 原料的蒸氣壓上昇，而且藉由以 A r 氣體進行起泡湧出而將原料氣體與 A r 的混合氣體導入 C V D 反應室。供應原料氣體 2 分鐘。原料氣體供應的開始及停止係由閥 4 0 的開閉而進行。此時，晶圓保持環的表面溫度上昇到約

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(70)

160℃，在此1回的CVD實驗中會有約150nm的Cu膜會堆積在預先以Cu披覆的表面。

CVD後的此保持環表面會保持與CVD前同樣的鏡面，再者從Cu膜的保持環表面不會產生剝落。再者，在加熱器支撐台的側面會依位置的不同而堆積若干量的Cu。Cu堆積量最多的是靠近圖中晶圓保持環的部份，而會堆積約與堆積在晶圓保持環上的Cu膜同膜厚的Cu。此部份的Cu膜也不會剝落。

其次，以本發明的CVD裝置進行對多數片晶圓的CVD Cu成膜，並進行用以確認在CVD裝置內的未意圖而堆積Cu膜不會剝落的實驗。對60片的6吋晶圓在堆積溫度180℃以CVD成膜分別堆積400nm的Cu膜。其後，觀察CVD裝置內部而確認了在晶圓保持環及加熱器支撐台側面堆積了多量的Cu膜。測定堆積在晶圓保持環的Cu膜厚得到約10μm。雖然堆積在此晶圓保持環上的Cu膜有一點白濁，但是並沒有產生剝落。再者，在膠帶剝落實驗(使用mending scotch R810)中也沒有產生Cu膜剝落，顯示所堆積的Cu膜及晶圓環間的密著性良好。

另一方面，在如以往的沒有預先在晶圓保持環預先堆積Cu膜的場合，進行與上述實施例同樣的實驗以做為比較例。晶圓保持環為石英製。這是因為一般而言，石英等的絕緣物上有堆積選擇性，與晶圓相較，可預期較不易發生Cu堆積所做的材料選擇。與上述實施例相同的將晶圓

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(71)

加熱到 180℃ 並在晶圓上堆積 400nm 的 Cu 後，觀察 CVD 裝置內部。在晶圓保持環上約堆積 100nm 的 Cu 膜。在此狀態下雖然 Cu 膜沒有產生膜剝落，但是卻無法確保上述材料的選擇性。

此處，與上述實施例同樣的，對 60 片 6 吋晶圓在堆積溫度 180℃ 分別以 CVD 成膜堆積 400nm 的銅膜。其後，觀察 CVD 裝置內部而確認了在晶圓保持環及加熱器支撐台側面堆積了多量的 Cu 膜。與大塊的銅膜相較，堆積在晶圓保持環的 Cu 膜為稍帶紅色的白濁膜，且其一部份會產生膜剝落。

再者，在加熱器支撐台側面也有一部份的膜剝落，且確認剝離了的 Cu 膜掉落到反應室底面。此 Cu 膜剝離會變成塵埃而污染在 CVD 裝置處理的晶圓表面的可能性非常高，而形成問題。而且，在本比較例中，以與上述實施例相同的膠帶剝落實驗來測試堆積在晶圓保持環上的 Cu 膜的密著性，而確認了箔狀的 Cu 膜很容易就剝落，密著性很差。

由以上結果可知，藉由使用本發明的 CVD 裝置，則即使在 CVD 反應室內的加熱了的部份未意圖的堆積了厚的 Cu 膜，這些 Cu 膜也不會產生膜剝落，因此能夠使用以清洗 CVD 反應室內的定期維護的頻率下降，而能夠改善 CVD 裝置的工作率。

(實施例 12)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (72)

圖 1 7 A ~ 1 7 C 係概略的顯示本發明的其它實施例的化學氣相成長裝置中的晶圓保持環。在此實施例中顯示可藉由使未意圖的堆積在晶圓保持環上的 C u 膜的密著性變好，可以防止膜剝落，而且可以改善堆積在晶圓保持環上的 C u 膜的表面平滑性，而能夠減少因 C u 膜平滑性的劣化而產生的塵埃的例子。

圖 1 7 A 係在氧化鋁單結晶製的晶圓保持環 1 5 2 的表面被覆約 4 0 0 n m 的單結晶銅膜 1 5 1。單結晶 C u 膜被覆可由以下的方法形成。氧化鋁單結晶的面方向是使保持環面為六方晶的 $A l_2 O_3$ (0 2 4) 面。藉由一面對此氧化鋁單結晶加熱到約 4 0 0 °C 一面以濺射法堆積 C u 膜而能夠形成約 4 0 0 n m 的 (1 0 0) 單結晶 C u 膜。圖 1 7 B 係在石英製晶圓保持環 1 5 1 的表面及側面以濺射法堆積約 4 0 0 n m 的 C u 膜 1 5 2。在此場合，C u 膜主要是由 C u (1 1 1) 及 C u (1 0 0) 結晶粒所構成的多結晶膜。圖 1 7 C 係顯示以往例的石英製的晶圓保持環。

將這 3 種類的晶圓保持環設置在 C V D 反應室中，並在多數片的晶圓上以 C u 堆積 C u 之後，觀察堆積在保持環的 C u 膜的密著性。以 C V D 堆積 C u 的條件係與實施例 1 0 相同，在晶圓溫度 1 8 0 °C 進行熱 C V D，並在每一片處理晶圓上堆積 4 0 0 n m 的 C u 膜。原料氣體係使用 (h f a c) C u (t m v s)。在處理 6 0 片的 6 吋晶圓後，在如圖 1 7 A 所示的披覆了單晶 C u 膜的晶圓保

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (73)

持環上堆積約 $10\ \mu\text{m}$ 的 Cu 膜。並對此 CVD 時所堆積的 Cu 厚膜對晶圓保持環的密著性做膠帶剝落實驗 (使用 mending tape scotch R810)，而確認不會產生膜剝落，可獲得良好的密著性。

再者，在同樣的處理 60 片晶圓後，在如圖 17 B 所示的披覆了多晶 Cu 膜的晶圓保持環上堆積約 $10\ \mu\text{m}$ 的 Cu 膜。並對此 CVD 時所堆積的 Cu 厚膜對晶圓保持環的密著性做膠帶剝落實驗 (使用 mending tape scotch R810)，而與圖 17 A 的保持環同樣的，可確認不會產生膜剝落，可獲得良好的密著性。

另一方面，使用顯示以往例的圖 17 C 的晶圓保持環，同樣的處理 60 片晶圓，雖然在保持環上堆積了約 $10\ \mu\text{m}$ 的 Cu 膜，但是卻觀察到一部份的 Cu 產生膜剝落。對此 Cu 厚膜對保持環的密著性做膠帶剝落實驗 (使用 mending tape R810) 而發現會產生箔狀的膜剝落。由以上可知，在處理多數片的晶圓時，爲了防止堆積在晶圓保持環上的 Cu 薄膜的膜剝落，若是使用本發明的以多晶 Cu 膜做披覆，或是使用單晶銅膜均會有效果。

其次，將這 3 種類的晶圓保持環設置在 CVD 反應室中，並在多數的晶圓上以 CVD 堆積 Cu 之後，觀察堆積在保持環的 Cu 膜的表面平滑性。以 CVD 堆積 Cu 的堆積條件係與實施例 10 相同，在晶圓溫度 180°C 進熱 CVD，並在每一片處理晶圓上堆積 $400\ \text{nm}$ 的 Cu 膜。原料氣體係使用 (h f a c) Cu (t m v s)。在共

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(74)

計處理 60 片的晶圓的途中，取下晶圓保持環，而對堆積在晶圓保持環上的 Cu 膜的表面平滑性進行光反射率的測定，在反射率的測定中使用的光波長為 720 nm。

圖 18 係分別對上述 3 種類的晶圓保持環顯示堆積於其上的 Cu 膜的膜厚與反射率的關係。圖 18 中所示的反射率係將以濺射法在 Si 晶圓上堆積 60 nm 的 TiN，並在此 TiN 上以濺射法在室溫堆積 400 nm 的 Cu 膜所得的鏡面 Cu 膜的反射率設為 100%。

圖 18 顯示：對披覆了單晶 Cu 膜的晶圓保持環而言，隨著膜厚的增加其反射率的下降最小，與其它 2 種類的晶圓保持環相較，即使堆積了厚的 Cu 膜也能夠維持 Cu 膜表面的平滑性。再者，對披覆了多晶 Cu 膜的晶圓保持環而言，雖然比不上上述披覆了單晶 Cu 膜的晶圓保持環，但是與以往的未堆積 Cu 膜的保持環上所堆積的 Cu 膜相較，在膜變厚時其反射率高，可以說具有可維持平滑性的效果。

如以上所述的，藉由使用預先在晶圓保持環上披覆 Cu 膜的方法，則即使是在 CVD 時堆積在晶圓保持環上的 Cu 膜變厚的場合，因為可以維持 Cu 膜的平滑性，所以能夠抑制因為由表面平滑性劣化所引起的 Cu 微粒子的脫落而產生的塵埃。特別是，藉由使預先披覆在晶圓保持環上的 Cu 膜為單晶，便能夠將上述平滑性維持在更高的狀態。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (75)

(實施例 1 2)

在此實施例中顯示：在使用 1 價的銅化合物來做為 C u - C V D 的原料氣體的場合，可以有效的除去由 C V D 反應所產生的 2 價的銅化合物的方法的一例。

如圖 1 4 所示的，本實施例 1 2 的上述 2 價銅化合物的除去裝置 1 2 1 係設置在 C V D 反應室 1 1 1 及用以對 C V D 反應室內抽真空的主泵 1 3 1 之間。除去裝置 1 2 1 內部如圖 1 5 所示的，係由做成爲多數個的圓錐型的銅製的反應面 1 2 2 所構成。反應面可由設置在除去裝置外側的加熱器所加熱。使用具有此除去裝置的熱 C V D 裝置來進行 C u - C V D 的堆積。C V D 原料氣體係使用銅的 1 價化合物 (h f a c) C u (t m v s) 。被堆積基板係使用：在 S i 晶圓上形成 1 0 0 n m 的熱氧化膜，再在其上以濺射法層積 3 0 n m 的 T i 薄膜及 6 0 n m 的 T i N 薄膜者。

在將晶圓設置到 C V D 反應室內後，打開閥 1 4 2 a ， 1 4 2 b ， 1 4 1 b 而由主真空泵（滑輪分子泵） 1 3 1 ，輔助泵（乾式泵） 1 3 2 並經由排氣路徑 1 1 7 . 1 2 4 而對 C V D 反應室內抽真空到 10^{-4} 左右為止。其次，將晶圓溫度設為 180°C ，關閉閥 1 4 2 a 及 1 4 2 b ，打開傳導率可變閥 1 4 1 a ，而使排氣路徑經過除去裝置 1 2 1 。再者，以加熱器 1 2 3 將除去裝置內的反應面 1 2 2 的溫度加熱到 250°C 。然後，打開閥 1 4 6 而將 3 0 s c c m 的 O_2 氣體導入除去裝置內。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (76)

其後，打開閥 1 4 0，將 C V D 原料氣體導入 C V D 反應室內而進行 C V D。在晶圓上約堆積 $2 \mu m$ 的 C u 膜後，藉由關閉閥 1 4 0 而停止 C V D 原料氣體的導入，並經過除去裝置而對反應室內抽真空到 $10^{-2} Pa$ 為止，其後，關閉閥 1 4 1 a，再度打開閥 1 4 2 a 及 1 4 2 b，繼續對 C V D 反應室內抽真空直到 $10^{-4} Pa$ 左右為止。同時使加熱器 1 2 3 冷卻到室溫。即是，在原料氣體供應中及原料氣體供應停止後的一段期間內，從反應室內排出的原料氣體及其反應生成物會全部在除去裝置 1 2 1 內與 O_2 混合的狀態，而一邊接觸到加熱了的銅製的反應面，一邊流入真空泵。

在停止 C V D 裝置後，將排氣系統解體，並藉由觀察 C V D 反應室 1 1 1，配管 1 1 7，1 2 4，除去裝置 1 2 1 的內部，以及，主泵 1 3 1 的吸氣口側內部來調查本發明的除去裝置的效果。其結果顯示因 1 價的

(h f a c) C u (t m v s) 的 C V D 反應所產生的 2 價的 C u 化合物 (h f a c) ₂ C u 的存在的特徵的綠色固體結晶在每一個地方均不存在，而且確認了在 C V D 時有 C u 膜堆積在除去裝置內的反應面 1 2 2。由此可知，藉由使用本裝置，在使用 1 價的銅化物做為 C V D 原料氣體の場合，反應生成物的 2 價的銅化合物不會在排氣系統內析出而成為固體的微結晶，而能夠防止這些固體的微結晶附著在渦輪分子泵的動翼等而成為故障的原因。

再者，在本實施例中，雖然是以銅形成反應面，但是

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (77)

因為反應面要在氧氣中加熱，所以實質上其表面會氧化。再者，在反應面上，雖然會堆積由 2 價的銅化合物所分解所產生的銅，但是其也會在氧氣中被加熱而立刻氧化。即是，在本發明中，至少在除去裝置的動作中，其特徵為反應面為銅氧化物或含氧的銅。此處，也可以一開始就以氧化銅來形成反應面。

再者，本實施例的除去裝置內的反應面的形狀並不限於圖 1 5 所示者。只要其表面積為了解除去多量的固體反應生成物而充份的大，且能夠獲得用以做反應室的壓力設定的必要的排氣速度，則本發明中的反應室可以是任何的形狀。譬如說，如圖 1 6 所示的，也可以是在銅或銅氧化物的圓柱上貫穿多數的孔者。

另一方面，以本實施的比較例而言，在進行 C u - C V D 期間，在使對圖 1 所示的 C V D 反應室的排氣不經由除去裝置 2 1，而經由配管 1 2 4 直接由真空泵抽真空的場合，在與上述薄膜同樣的在晶圓上堆積約 $2 \mu m$ 的 C u 膜之後，觀察 C V D 反應室，排氣系統配管，主泵內部，而確認了會有直徑 0 . 3 m m 左右的綠色的粉附著在配管內面及泵內面。

從其顏色可知此固體析出物係 2 價的銅化合物 (h f a c) ₂ C u ，若持續 C V D 堆積，則析出物會繼續蓄積在上述部位，最後可能會成為泵故障的原因。再者，雖然也可以採用對上述配管部及渦輪分子泵加熱而減少 2 價的銅化物的析出的方法，但是結果析出物會蓄積在這些

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (78)

部份的更下流處而無法解決問題。

(實施例 1 3)

在此實施例中，顯示將在實施例 1 2 所說明的 C u - C V D 反應生成物的除去裝置適用在 C V D 裝置的另外的場所的一例。

雖然用以將 C u - C V D 原料氣體從貯藏槽送入到 C V D 反應室的原料氣體供應系統一般爲了防止原料氣體的凝固而加熱到 $50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，但是因爲如此會促進了使 1 價銅化合物的原料氣體的一部份變化成 2 價銅化物的反應，所以會造成使用固體的 2 價銅化合物易於蓄積在原料氣體供應系統配管內的問題。此 2 價銅化合物會混入用以對原料供應系統排氣的真空泵而成爲故障的原因，或是會流入 C V D 室並附著在晶圓上而成爲塵埃的來源。

爲了防止這種情形，如圖 1 9 所示的，在用以對 C V D 原料氣體供應系統排氣的配管 1 2 5 的途中設置除去裝置 1 2 1。除去裝置的動作方法爲：關閉閥 1 4 3 並在以 C V D 堆積 C u 結束後，關閉貯藏槽 1 3 6 的入口及出口閥，並停止原料氣體流入供應系統配管。對除去裝置 1 2 1 內的反應面 1 2 2 加熱到約 250°C 並打開閥 1 4 6 而供應 1 0 s c c m 的 O_2 到除去裝置。

其次，打開閥 1 4 3，1 4 4 a 及 1 4 4 b，並經由除去裝置而對原料供應系統的配管排氣。此時，最好一邊以充份流量的 A r 等的純氣 1 4 7 對原料氣體供應系統配

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(79)

管做吹氣清除 (purge) 一邊排氣，以使流到除去裝置的 O_2 氣體不會逆流到原料氣體供應系統側。在進行上述排氣約 5 分鐘後，觀察原料氣體配管 118 內，其排氣配管 125，及，泵 131 內部，卻沒有發現顯示 2 價銅化合物析出的綠色粉。

由以上可知，本發明的 Cu-CVD 反應生成物的除去裝置，並不僅對 CVD 反應室的排氣系統，也能夠有效的除去產生在曝露於原料氣體供應系統等的 CVD 原料氣體的 CVD 裝置部份的 2 價的銅化合物固體。

本發明的化學氣相成長裝置能夠抑制在反應室內的晶圓表面以外未意圖的堆積的 Cu 膜的剝落，而能夠減少爲了盡可能的降低塵埃的發生而對 CVD 裝置內部的定期清洗的頻率，結果可以提高化學氣相成長裝置的工作率，而能夠比以前提高其工業的生產性。

再者，本發明的化學氣相成長裝置，因爲在由 CVD 原料氣體的反應所產生的固體反應生成物流入真空泵之前便能夠將其有效的除去，所以能夠防止泵的故障，結果能夠提高化學氣相成長裝置的工作率，而能夠比以前提高其工業的生產性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：

化學氣相成長裝置(二)

本發明的半導體裝置之製造方法具有：

在基體上形成擴散防止用薄膜的過程，及，

在此擴散防止用薄膜上，供應由含有銅原子的有機金屬化合物所構成的原料氣體及氧化性氣體而進行化學氣相成長，並形成含有微量的氧及含有以銅為主成份的，第1氣相成長過程，及，

停止氧化性氣體的供應，並供應前述原料氣體而進行化學氣相成長裝置，而形成含有以銅為主成份的配線用薄膜的，第2氣相成長過程，及，

以比前述第1及第2氣相成長的溫度更高的溫度，而對前述配線用薄膜做熱處理的過程。

英文發明摘要(發明之名稱：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

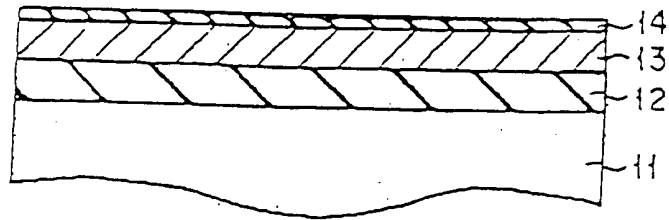
裝

訂

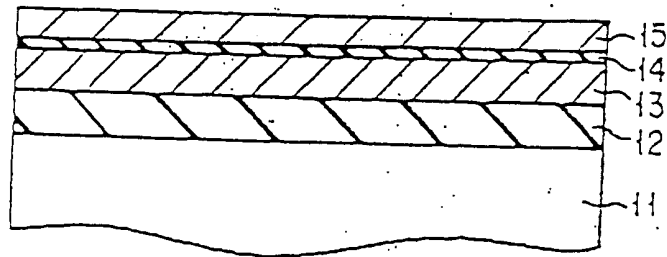
線

86100529

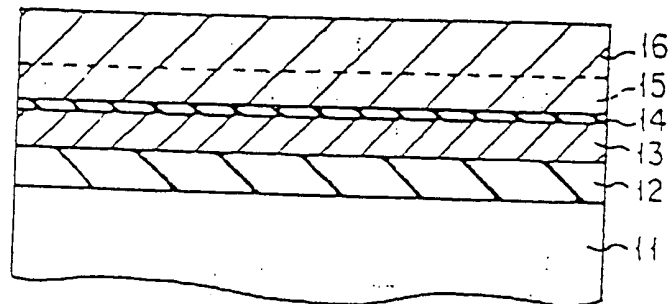
724988



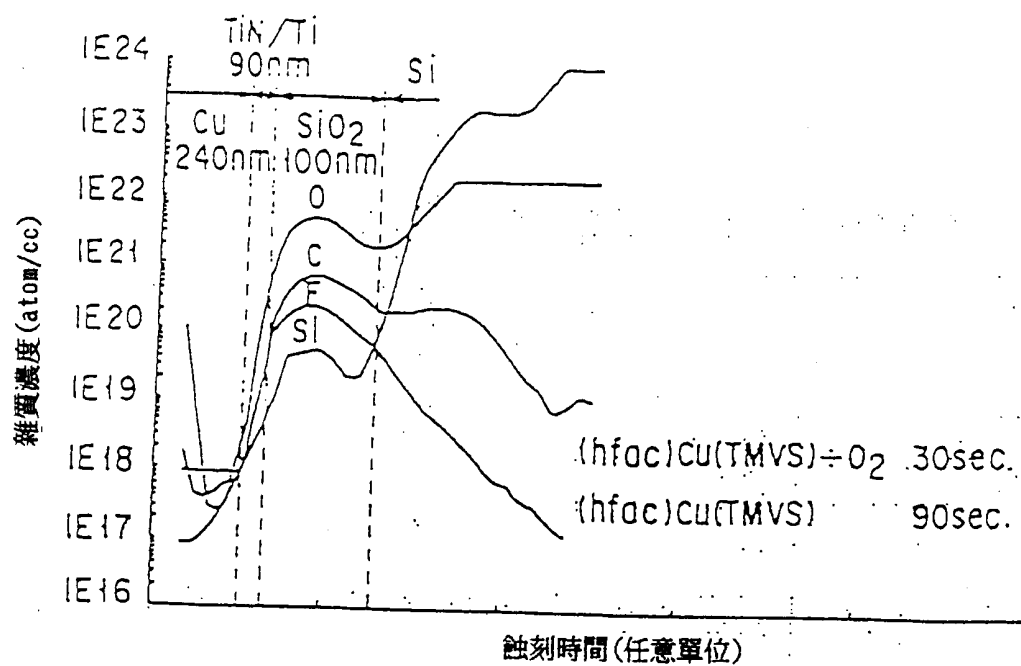
第 1 圖A



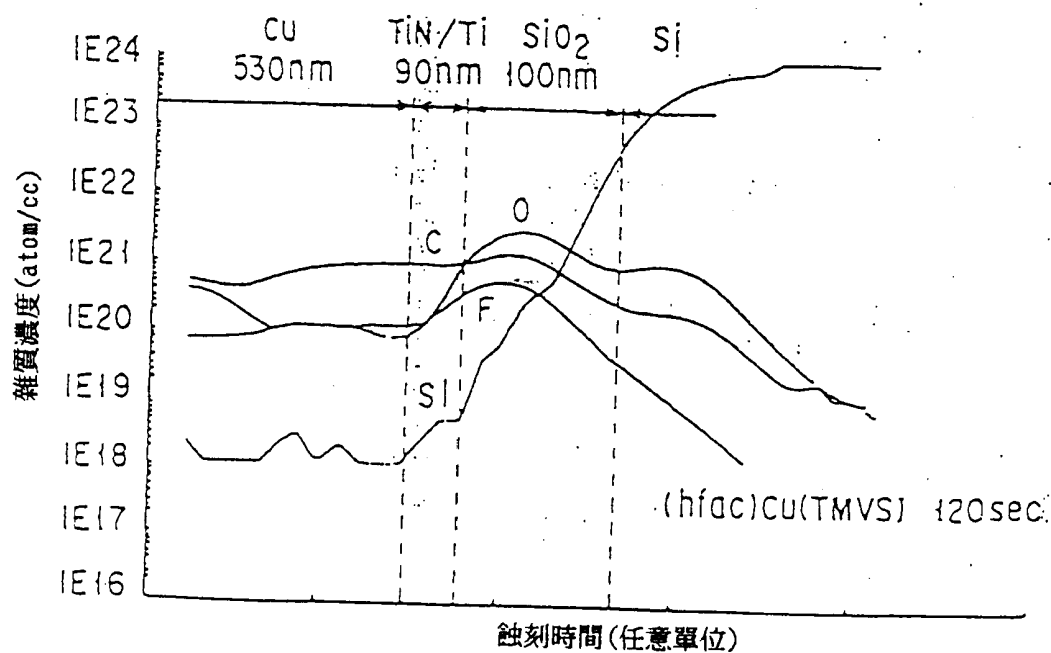
第 1 圖B



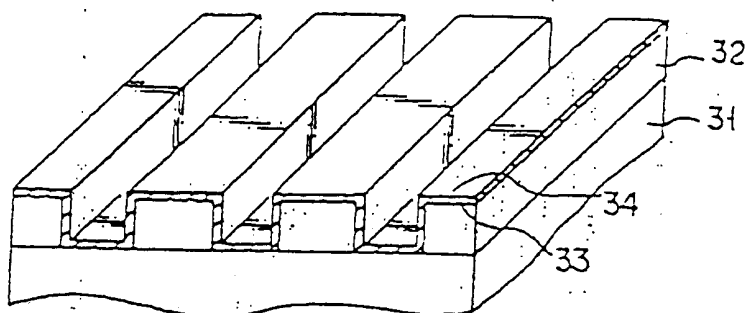
第 1 圖C



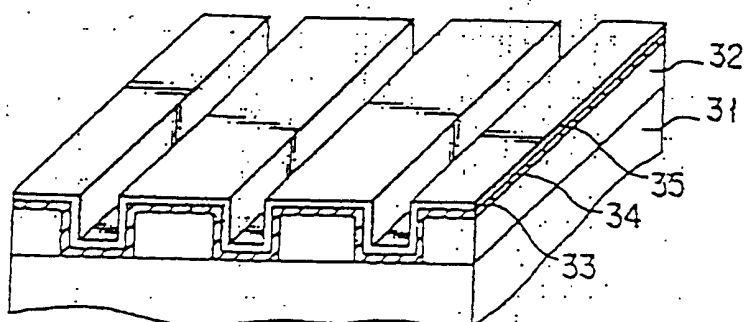
第 2 圖 A



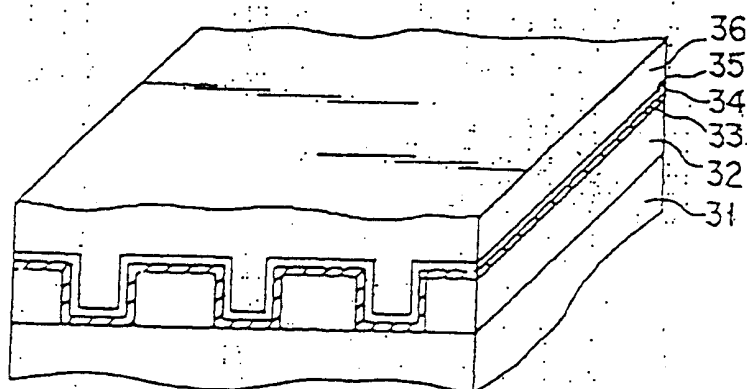
第 2 圖 B



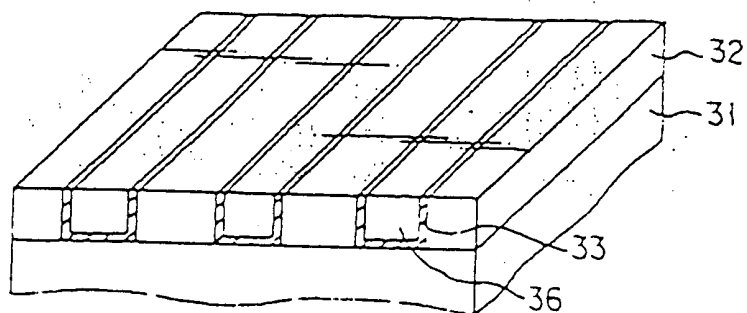
第 3 圖 A



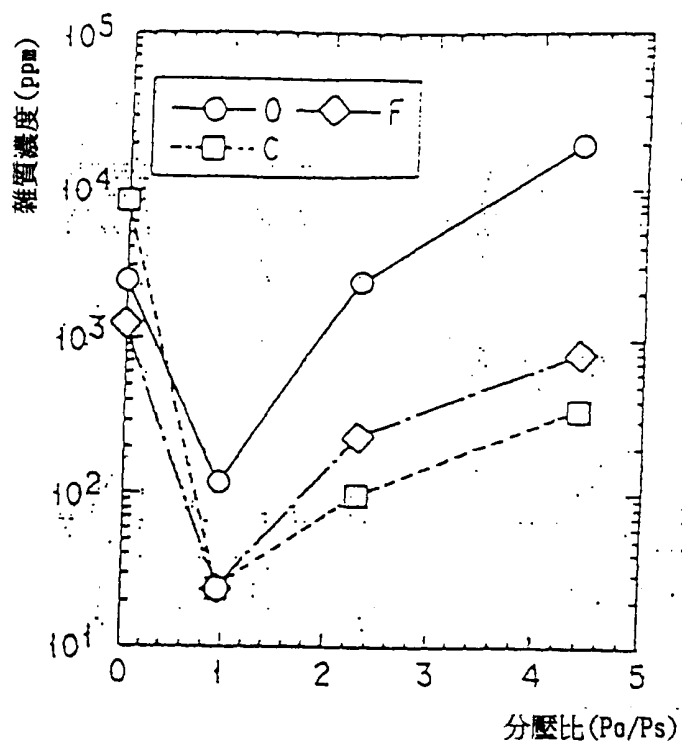
第 3 圖 B



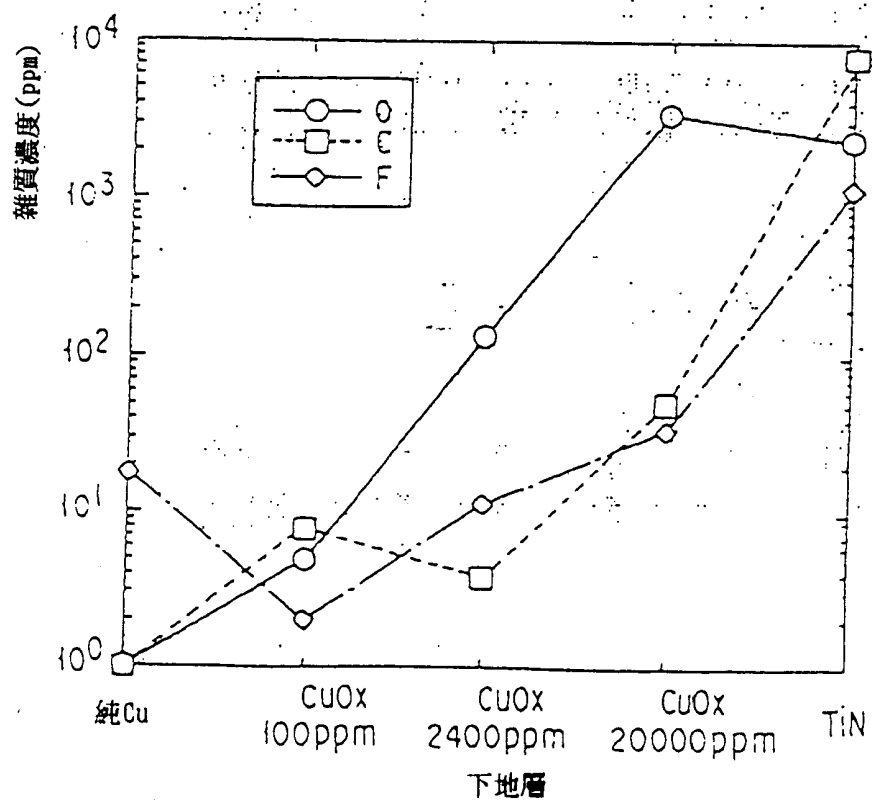
第 3 圖 C



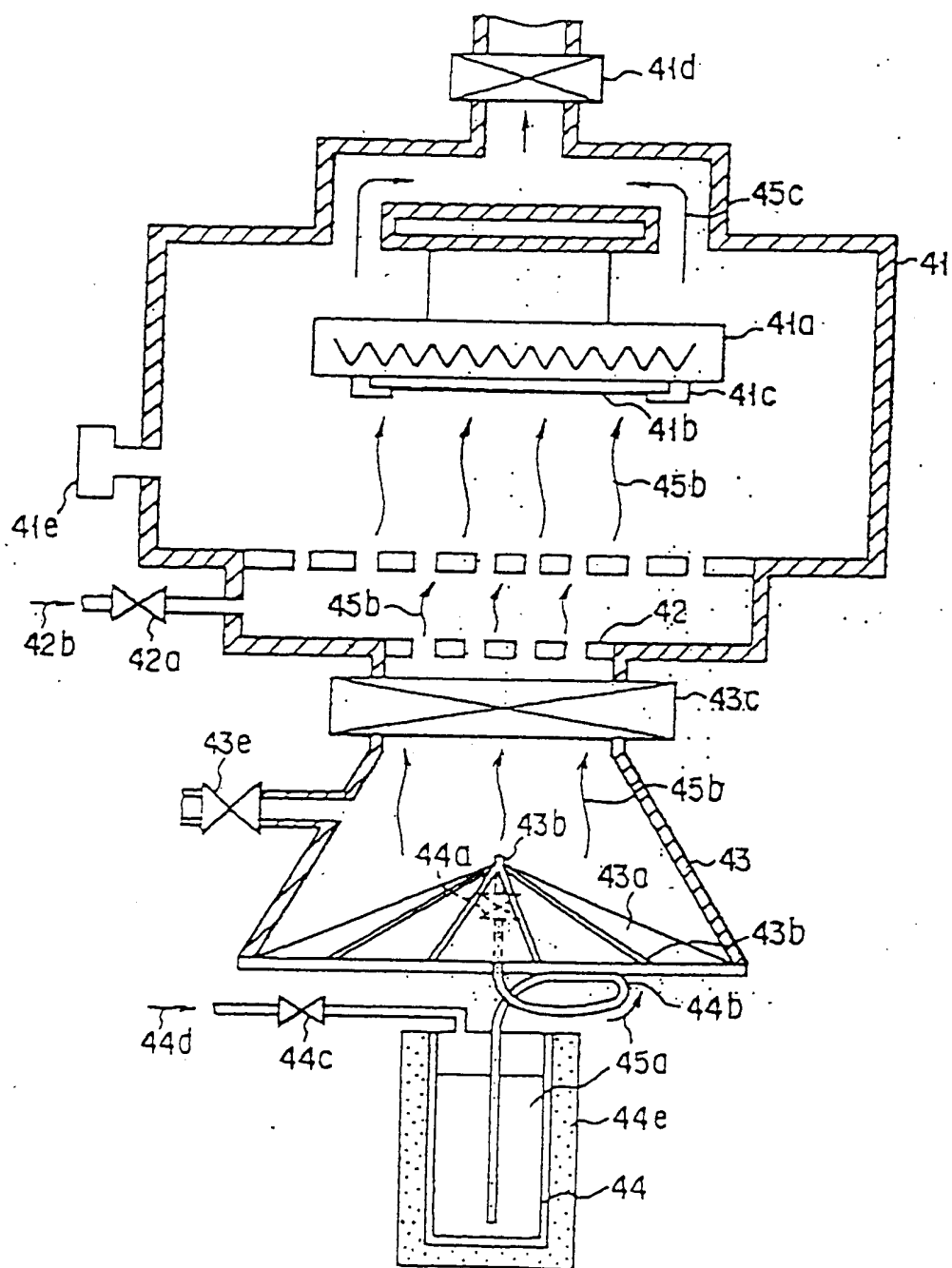
第 3 圖 D



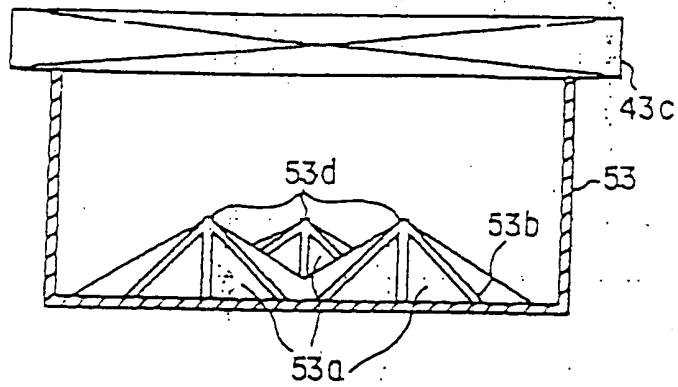
第 4 圖



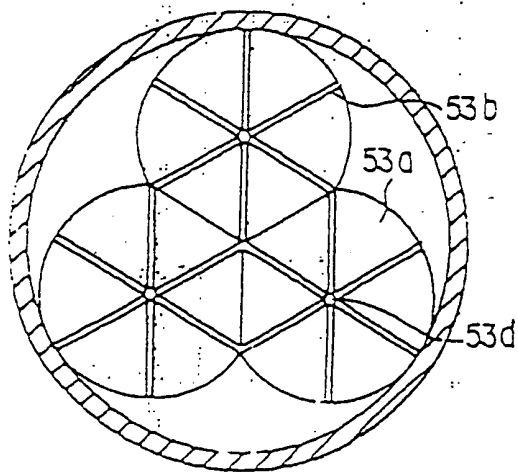
第 5 圖



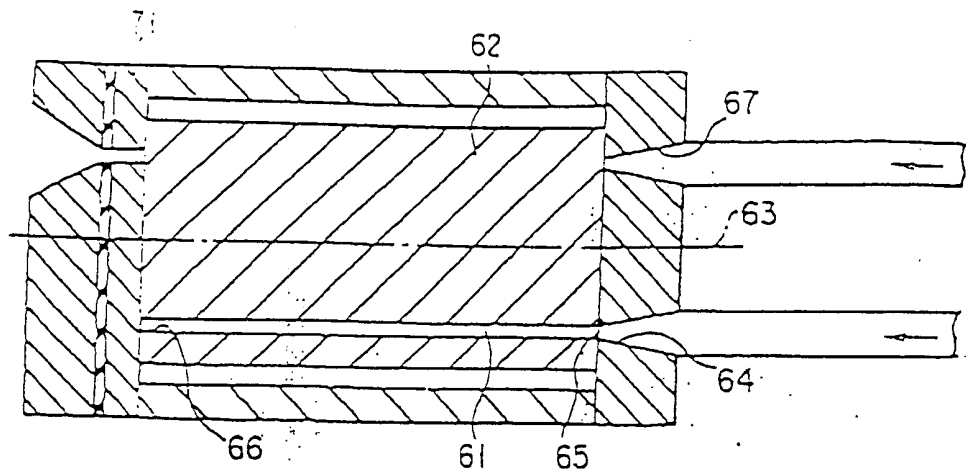
第 6 圖



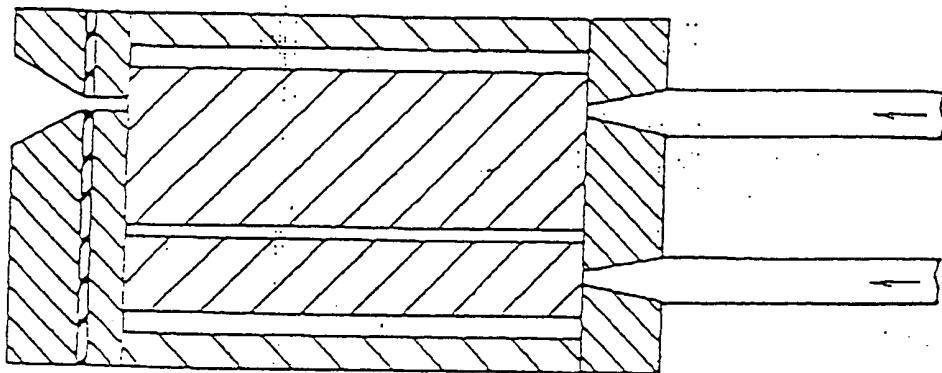
第 7 圖 A



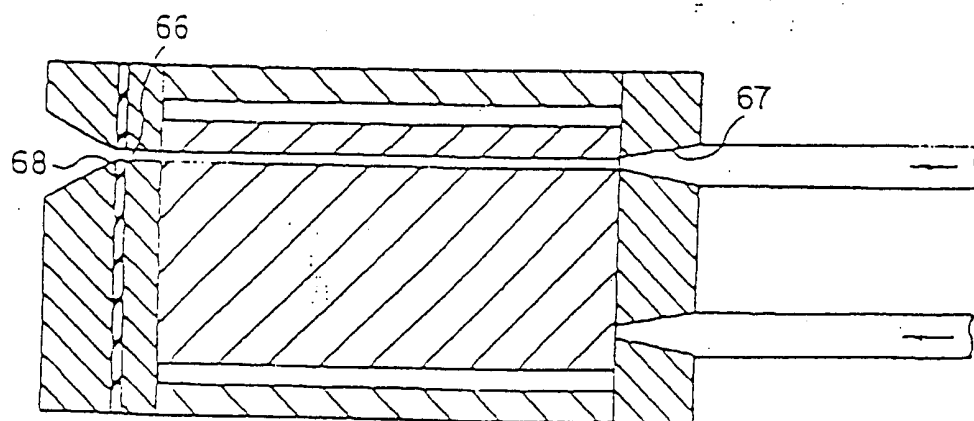
第 7 圖 B



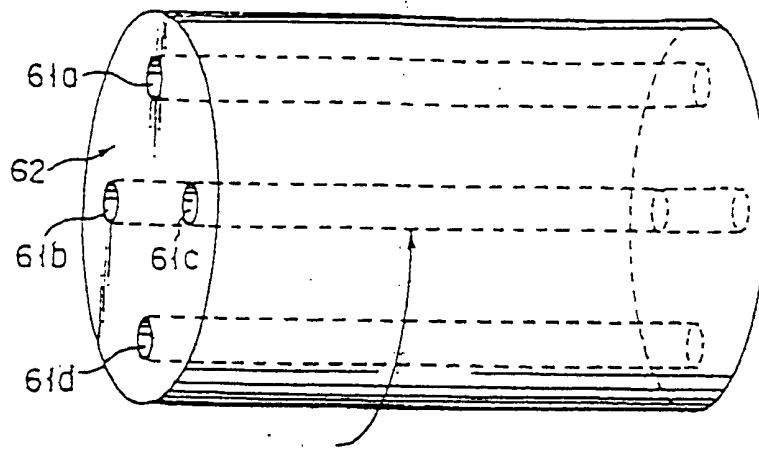
第 8 圖 A



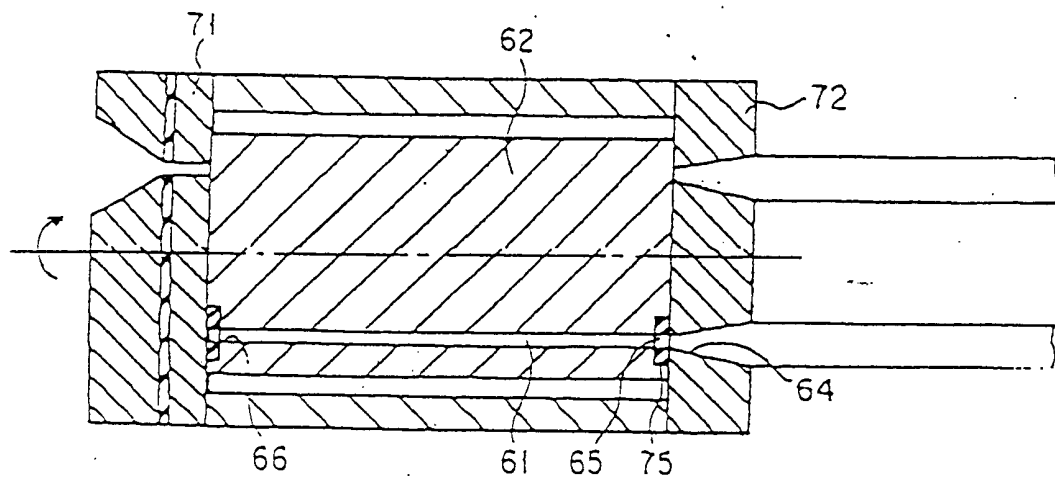
第 8 圖 B



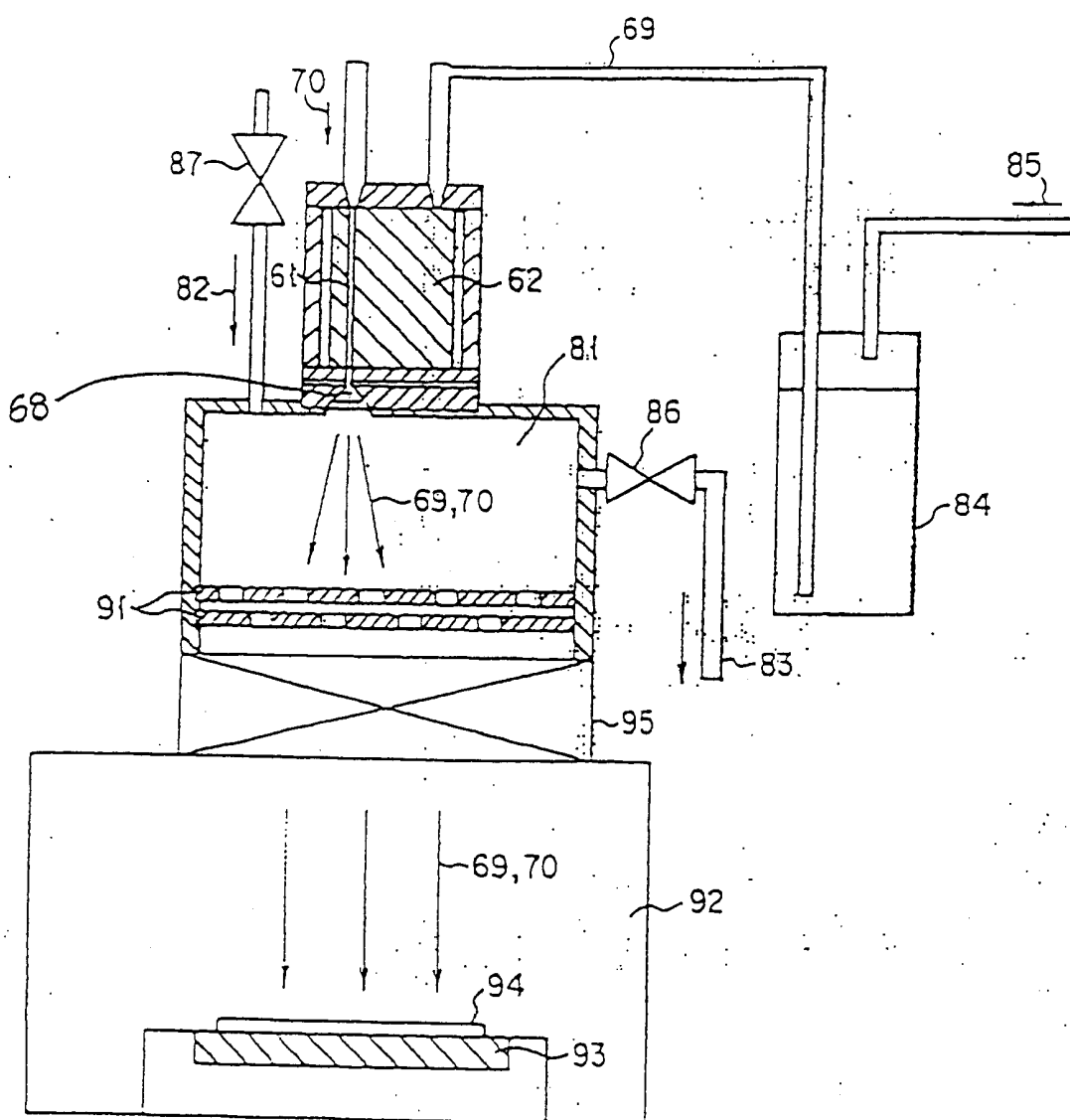
第 8 圖 C



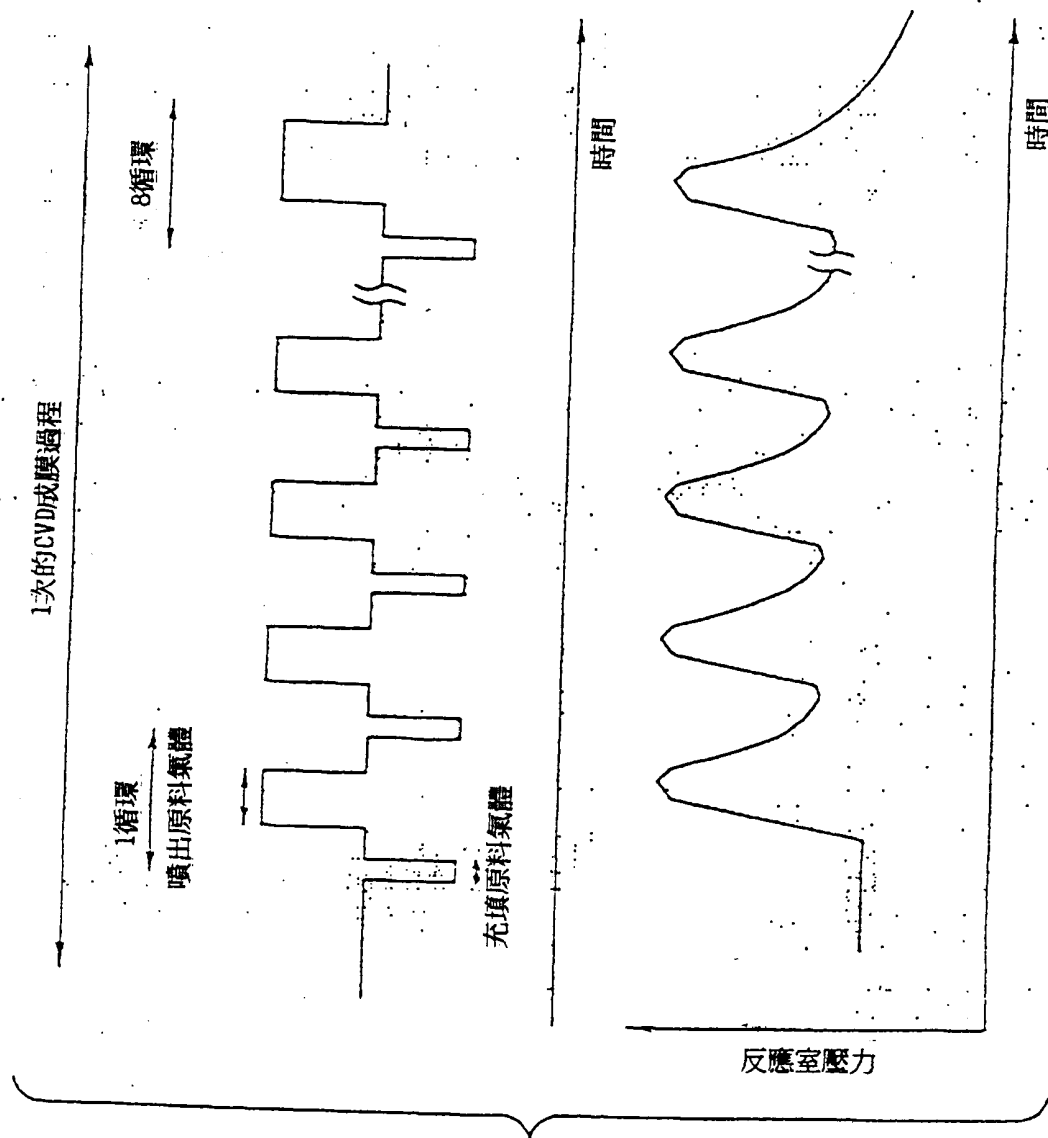
第 9 圖



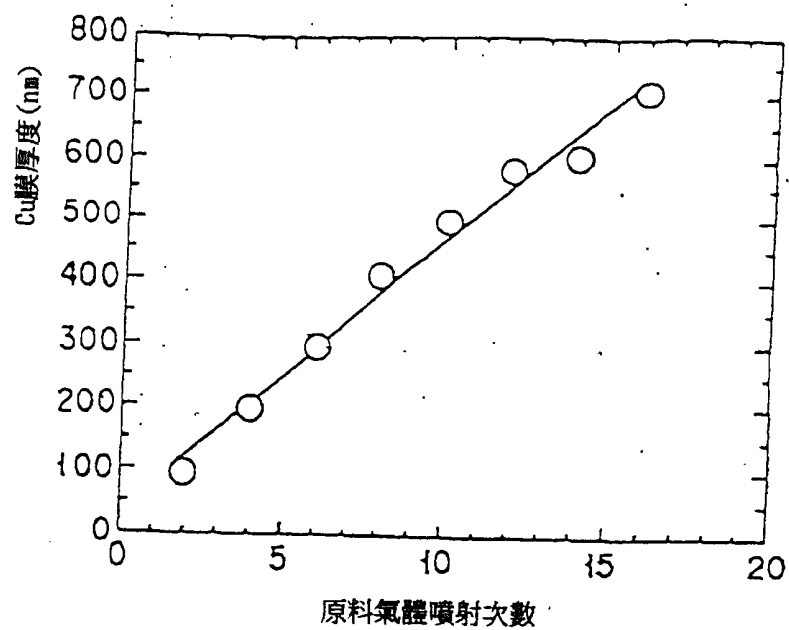
第11圖



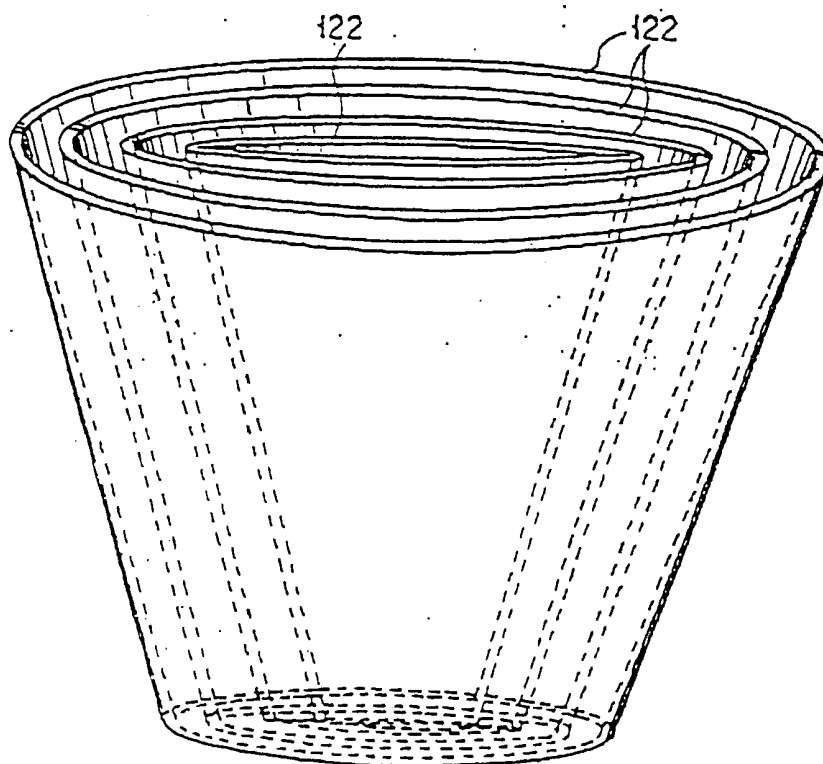
第10圖



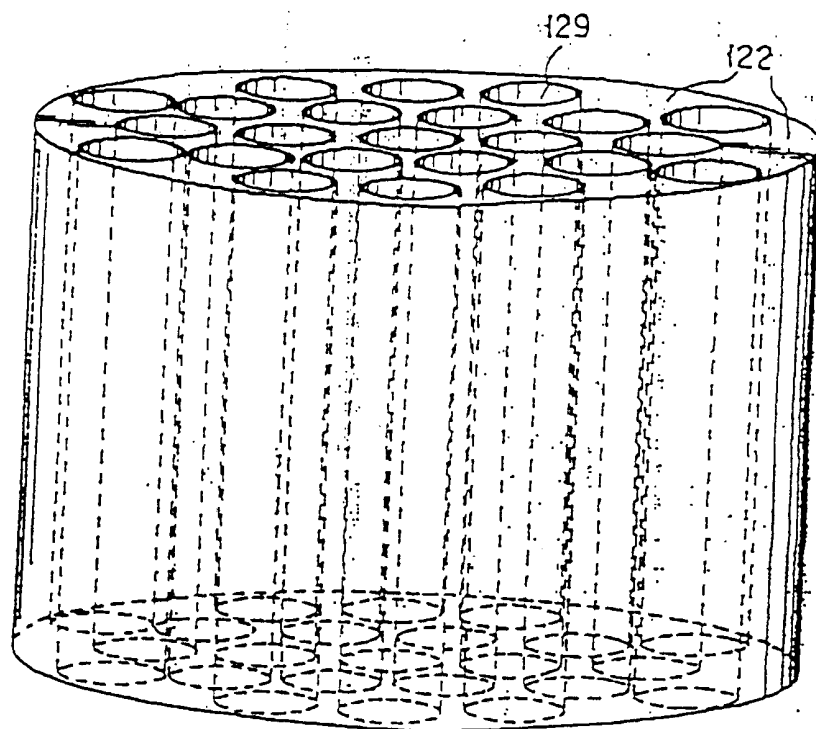
第12圖



第13圖



第15圖



第16圖

$\text{Cu}\langle 100 \rangle // \text{Al}_2\text{O}_3\langle 024 \rangle$



第17圖A



第17圖B



第17圖C

86年5月30日

修正
補充

第 86100529 號專利申請案
中文申請專利範圍修正本

A8
B8
C8
D8

民國 86 年 5 月 修正

六、申請專利範圍

1. 一種化學氣相成長裝置，係具有：

將在其表面形成薄膜的基體保持在其中的化學氣相反應室，及，

連接到前述化學氣相反應室，並將液狀有機金屬化合物氣化的氣化室，及，

將前述液狀有機金屬化合物從原料貯藏室供應到前述氣化室的原料液供應手段；

而前述原料液供應手段具有：可旋轉的圓筒狀轉輪筒，及，在此圓筒狀轉輪筒與圓筒狀轉輪筒的中心軸平行且配置為偏離圓筒狀轉輪筒的中心軸，並具有入口及出口，入口係開口在前述圓筒狀轉輪筒的一方的端面，出口係開口在前述圓筒狀轉輪筒的另一方的端面的圓筒，及，使前述圓筒狀轉輪筒旋轉的手段，及，其出口在前述圓筒狀轉輪筒的一方的端面的第 1 位置，並從原料貯藏室供應出液狀有機金屬化合物的原料液供應手段，及，其出口在前述圓筒狀轉輪筒的第 2 位置，並供應高壓氣體的手段，及，其入口在對應前述圓筒狀轉輪筒的另一方的端面的前述第 2 位置的位置的原料液噴出噴嘴，及，藉由前述旋轉手段使圓筒旋轉，而在前述圓筒的入口轉到前述第 1 位置時使前述原料液供應手段動作而供應前述液狀有機金屬化合物到前述圓筒內，在前述圓筒的入口轉到前述第 2 位置時使前述高壓氣體供應手段動作而供應高壓氣體到前述圓筒內，並通過原料液噴出噴嘴而噴出原料液的手段。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化學氣相成長裝置，其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

中前述圓筒係以複數個的配置在前述圓筒狀轉輪筒內。

3 . 如申請專利範圍第 1 項之化學氣相成長裝置，其中前述的圓筒的容積係比形成 1 次薄膜所需要的原料液的容積要小。

4 . 如申請專利範圍第 1 項之化學氣相成長裝置，其中前述的轉輪筒係冷卻了的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

破