

(21)申請案號：112122152

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 14 日

(51)Int. Cl. : C23C18/18 (2006.01)

C23C18/31 (2006.01)

H01L21/3205(2006.01)

(30)優先權：2022/06/28 日本

2022-103960

(71)申請人：日商東京威力科創股份有限公司 (日本) TOKYO ELECTRON LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：藤井悠貴 FUJII, YUUKI (JP)；藤田啓一 FUJITA, KEIICHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：4 共 36 頁

(54)名稱

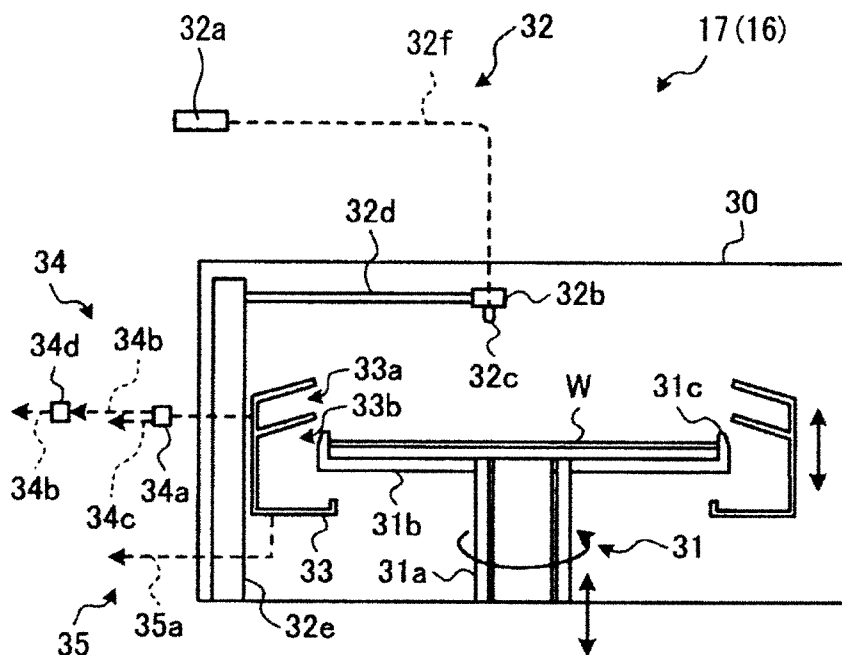
基板液處理方法及基板液處理裝置

(57)摘要

[課題]本揭示係提供有利於在基板上使鍍敷金屬以良好狀態析出的技術。

[解決手段]基板液處理方法包含：準備具備配線及被設置在配線上之絕緣膜之基板的工程，在該工程中，絕緣膜具有貫通至配線而使配線露出的凹部；使用不含還原劑並且包含第 1 金屬離子的前洗淨液，而洗淨包含區劃凹部之區劃面之絕緣膜之表面之前洗淨處理的工程；及使用包含第 1 金屬離子的無電解鍍敷液，在前洗淨後之基板之凹部使鍍敷金屬析出的無電解鍍敷處理之工程。

指定代表圖：



【圖 2】

符號簡單說明：

16:處理單元

17:無電解鍍敷處理單元

30:框體

31:基板旋轉保持機構

31a:旋轉軸

31b:旋轉台

31c:晶圓夾具

32:處理液供給機構

32a:處理液供給部

32b:吐出頭

32c:吐出噴嘴

32d:臂部

32e:支持軸

32f:處理液供給路

33:杯體

33a:排出口

33b:排出口

34:液排出機構

34a:流路切換器

34b:回收流路

34c:廢棄流路

34d:冷卻緩衝器

35:液排出機構

35a:流路切換器

W:晶圓

【發明摘要】

【中文發明名稱】

基板液處理方法及基板液處理裝置

【中文】

[課題]本揭示係提供有利於在基板上使鍍敷金屬以良好狀態析出的技術。

[解決手段]基板液處理方法包含：準備具備配線及被設置在配線上之絕緣膜之基板的工程，在該工程中，絕緣膜具有貫通至配線而使配線露出的凹部；使用不含還原劑並且包含第1金屬離子的前洗淨液，而洗淨包含區劃凹部之區劃面之絕緣膜之表面之前洗淨處理的工程；及使用包含第1金屬離子的無電解鍍敷液，在前洗淨後之基板之凹部使鍍敷金屬析出的無電解鍍敷處理之工程。

【指定代表圖】圖2

【代表圖之符號簡單說明】

16:處理單元

17:無電解鍍敷處理單元

30:框體

31:基板旋轉保持機構

31a:旋轉軸

31b:旋轉台

31c:晶圓夾具

32:處理液供給機構

32a:處理液供給部

32b:吐出頭

32c:吐出噴嘴

32d:臂部

32e:支持軸

32f:處理液供給路

33:杯體

33a:排出口

33b:排出口

34:液排出機構

34a:流路切換器

34b:回收流路

34c:廢棄流路

34d:冷卻緩衝器

35:液排出機構

35a:流路切换器

W:晶圓

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

基板液處理方法及基板液處理裝置

【技術領域】

【0001】本揭示係關於基板液處理方法及基板液處理裝置。

【先前技術】

【0002】為了在半導體晶圓(也簡稱為「晶圓」)形成微細配線，可以利用無電解鍍敷。在專利文獻1揭示利用無電解鍍敷，以金屬配線掩埋在晶圓中之導孔(凹部)的裝置。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]國際公開第2019/163531號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】本揭示係提供有利於在基板上使鍍敷金屬以良好狀態析出的技術。

[用以解決課題之手段]

【0005】 本揭示之一態樣係關於一種基板液處理方法，包含：準備具備配線及被設置在配線上之絕緣膜之基板的工程，在該工程中，絕緣膜具有貫通至配線而使配線露出的凹部；使用不含還原劑並且包含第1金屬離子的洗淨液，而洗淨包含區劃凹部之區劃面之絕緣膜之表面之洗淨的工程；及使用包含第1金屬離子的無電解鍍敷液，在洗淨後之基板之凹部使鍍敷金屬析出的工程。

[發明之效果]

【0006】 若藉由本揭示時，有利於在基板上使鍍敷金屬以良好狀態析出。

【圖式簡單說明】

【0007】

[圖1]為表示多層配線形成系統之概略構成例的圖。

[圖2]為表示無電解鍍敷處理單元之構成例的圖。

[圖3]為表示晶圓(尤其，一個凹部的附近的部位)之放大剖面之一例的圖。

[圖4A]為用以說明第1變形例所涉及之基板液處理方法之一例的圖，表示晶圓(尤其，一個凹部之附近的部位)之放大剖面。

[圖4B]為用以說明第1變形例所涉及之基板液處理方法之一例的圖，表示晶圓(尤其，一個凹部之附近的部位)之放大剖面。

[圖 4C]為用以說明第 1 變形例所涉及之基板液處理方法之一例的圖，表示晶圓(尤其，一個凹部之附近的部位)之放大剖面。

[圖 4D]為用以說明第 1 變形例所涉及之基板液處理方法之一例的圖，表示晶圓(尤其，一個凹部之附近的部位)之放大剖面。

[圖 4E]為用以說明第 1 變形例所涉及之基板液處理方法之一例的圖，表示晶圓(尤其，一個凹部之附近的部位)之放大剖面。

【實施方式】

【0008】參照附件圖面說明本揭示之具體的實施型態。以下的實施型態只不過係將本揭示之技術思想具現化的基板液處理方法及基板液處理裝置的例，不限定本揭示的技術思想。簡略表示被顯示於各圖面的各要素。在各圖面中之各要素之尺寸或形狀及要素間尺寸比不一定要與現實的裝置之對應要素一致，再者，在圖面間也不一定要一致。

【0009】圖 1 為表示多層配線形成系統 1 之概略構成例的圖。在圖 1 中，X 軸、Y 軸及 Z 軸彼此正交，X 軸及 Y 軸在水平延伸，Z 軸之正方向為垂直向上的方向。

【0010】圖 1 所示的多層配線形成系統(基板液處理系統)1 具備搬入搬出站 2、處理站 3 及控制裝置 4。

【0011】搬入搬出站 2 包含載體載置部 11 及第 1 搬運部

12。在載體載置部 11，複數載置載體 C，各載體 C 係以水平狀態支持 1 或複數晶圓 W。第 1 搬運部 12 係與載體載置部 11 相鄰而被設置，包含第 1 基板搬運裝置 13 及收授部 14。

【0012】第 1 基板搬運裝置 13 係在各載體 C 和收授部 14 之間搬運晶圓 W。本例之第 1 基板搬運裝置 13 係能夠邊保持晶圓 W，邊使該晶圓 W 在水平方向及垂直方向移動，或以垂直軸線為中心使該晶圓 W 旋轉(繞轉)。收授部 14 係暫時性地支持從第 1 基板搬運裝置 13 接取到的晶圓 W，或暫時性地支持被收授至第 1 基板搬運裝置 13 之預定的晶圓 W。從收授部 14 被收授至第 1 基板搬運裝置 13 的晶圓 W 從第 1 基板搬運裝置 13 被返回至對應的載體 C。

【0013】處理站 3 相對於搬入搬出站 2(尤其係第 1 搬運部 12)係在 X 方向被相鄰設置，包含第 2 搬運部 15 及複數處理單元 16。

【0014】第 2 搬運部 15 具備能夠在搬運路徑移動的第 2 基板搬運裝置 20。第 2 基板搬運裝置 20 係能夠使晶圓 W 朝水平方向及垂直方向移動，或以垂直軸為中心使晶圓 W 旋轉(繞轉)。第 2 搬運部 15 係將從收授部 14 接取到的晶圓 W 搬運至期望的處理單元 16，或在處理單元 16 間搬運晶圓 W，或將晶圓 W 從處理單元 16 搬運至收授部 14。

【0015】處理站 3 所含的複數處理單元 16 係在第 2 基板搬運裝置 20 之搬運路徑(在圖 1 所示的例中於 X 方向延伸的搬運路徑)之兩側排列。該些處理單元 16 之配置型態及數量不限定於圖 1 所示的例，任意的數量的處理單元 16 能夠

以任意的型態配置。

【0016】雖然在各處理單元16被進行的處理基本上不被限定，但是至少一個以上的處理單元16作為無電解鍍敷處理單元(基板液處理裝置)17被設置。無電解鍍敷處理單元17係如後述般對晶圓W進行無電解鍍敷處理。再者，即使至少一個以上的處理單元16作為在後述第1變形例(圖4A～圖4E)中被使用的逆濺鍍單元18被設置亦可。

【0017】作為一例，即使處理站3所含的複數處理單元16包含複數無電解鍍敷處理單元17、複數CMP處理單元、複數熱處理單元及複數洗淨處理單元亦可。CMP(Chemical Mechanical Polishing：化學機械研磨)處理單元係對晶圓W進行CMP處理。熱處理單元係對晶圓W進行既定的熱處理。洗淨處理單元包含對晶圓W進行洗淨處理，例如旋轉洗淨方式的洗淨裝置。

【0018】控制裝置4為例如電腦，具備控制部21和記憶部22。控制部21包含具有CPU(Central Processing Unit)、ROM(Read Only Memory)、RAM(Random Access Memory)、輸入輸出埠等的微電腦或各種電路。微電腦之CPU係藉由讀出被記憶於ROM的程式予以實行，進行第1搬運部12、第2搬運部15及各處理單元16(無電解鍍敷處理單元17)之控制。

【0019】被記憶於控制裝置4之記憶部22的程式，係被記錄於藉由電腦能夠讀取的記憶媒體者，即使為從其記憶媒體被安裝於記憶部22者亦可。作為藉由電腦可讀取之

記憶媒體，例如有硬碟(HD)、軟碟(FD)、光碟(CD)、磁光碟(MO)、及記憶卡等。記憶部22能夠藉由例如RAM、快閃記憶體(Flash Memory)等之半導體記憶體元件、硬碟及光碟等之記憶裝置而實現。

【0020】

[無電解鍍敷處理單元]

圖2為表示無電解鍍敷處理單元17之構成例的圖。在圖2透視性地表示框體30之內側的構成。

【0021】圖2所示的無電解鍍敷處理單元17係被構成一片一片地處理晶圓W的逐片式的處理單元16，具備框體30，和至少一部分被配置在框體30之內側的基板旋轉保持機構31、處理液供給機構32及杯體33。

【0022】框體30具有無圖式的開關式的搬出搬入部。藉由第2基板搬運裝置20(參照圖1)而被搬運的晶圓W，係通過開啟狀態的搬出搬入部而被搬入至框體30之內側，再者通過開啟狀態的搬出搬入部而從框體30之內側被搬出。另一方面，在框體30之內側，晶圓W接受各種處理(包含無電解鍍敷處理)之期間及在框體30之內側不進行任何處理之期間，搬出搬入部被放置於關閉狀態，限制外氣朝框體30之內側的流入。

【0023】基板旋轉保持機構31係被設置成保持晶圓W，能與該晶圓W一起旋轉。基板旋轉保持機構31具有中空圓筒形狀之旋轉軸31a、旋轉台31b、晶圓夾具31c及第1旋轉驅動部(省略圖示)。旋轉軸31a係藉由在控制裝置4(參

照圖 1)之控制下被驅動的 第 2 升降機構(省略圖示)，在框體 30 之內側中之上下方向長度被改變。旋轉台 31b 係被安裝在旋轉軸 31a 之上端部。晶圓夾具 31c 係被設置在旋轉台 31b 之上面外周部，支持晶圓 W。藉由旋轉軸 31a 之上下方向長度改變，旋轉台 31b 及晶圓夾具 31c 之高度位置(上下方向位置)一體性地改變。第 1 旋轉驅動部係將來自馬達等的驅動源之旋轉驅動力傳至旋轉軸 31a，使旋轉軸 31a、旋轉台 31b 及晶圓夾具 31c 一體性地旋轉。

【 0024 】 基板旋轉保持機構 31 係在控制裝置 4(參照圖 1)之控制下被驅動，藉由從第 1 旋轉驅動部被傳達的旋轉動力，旋轉軸 31a、旋轉台 31b 及晶圓夾具 31c 旋轉，進而晶圓夾具 31c 支持的晶圓 W 旋轉。

【 0025 】 處理液供給機構 32 係在控制裝置 4(參照圖 1)之控制下被驅動，對藉由基板旋轉保持機構 31 被保持的晶圓 W 之表面供給處理液(例如無電解鍍敷液)。本例的處理液供給機構 32 具有處理液供給部 32a、吐出頭 32b、吐出噴嘴 32c、臂部 32d、支持軸 32e 及處理液供給路 32f。

【 0026 】 處理液供給部 32a 係經由處理液供給路 32f 而對吐出頭 32b 供給處理液。被供給至吐出頭 32b 之處理液係從被安裝於吐出頭 32b 之吐出頭 32c 被吐出，而被賦予在例如晶圓 W 之處理面(上面)。吐出頭 32b 及吐出噴嘴 32c 係被安裝於臂部 32d 之前端部，與臂部 32d 一體性地移動。臂部 32d 係以能夠上下移動之方式，藉由支持軸 32e 被支持，被設置成能在框體 30 之內側朝上下方向移動。再者，臂部

32d係被設置成與支持軸32e一體性地旋轉(繞轉)，而能朝水平方向移動。支持軸32e係藉由無圖示的第2旋轉驅動部，使在於上下方向延伸的中心軸線之附近旋轉。

【0027】具有上述構成的處理液供給機構32係可以朝向晶圓W之處理面(上面)之任意處，使處理液從被定位在期望的高度位置的吐出噴嘴32c吐出。

【0028】杯體33具有被配置在於上下方向不同的位置的兩個排出口33a、33b，接受從晶圓W飛散的處理液。杯體33係被設置成能藉由在控制裝置4(參照圖1)之控制下被驅動的第2升降機構(省略圖示)在上下方向移動，兩個排出口33a、33b之高度位置可變動。兩個排出口33a、33b分別被連接於液排出機構34、35。

【0029】液排出機構34、35係將被收集在兩個排出口33a、33b之處理液排出至框體30之外部。

【0030】液排出機構34具有經由流路切換器34a而被連接於排出口33a之回收流路34b及廢棄流路34c。流路切換器34a係在回收流路34b和廢棄流路34c之間切換來自一方的排出口33a的處理液能夠流入的流路。回收流路34b係用以再利用從一方之排出口33a被回收的處理液的流路，設置用以冷卻處理液的冷卻緩衝器34d。廢棄流路34c係用以廢棄從一方之排出口33a被回收的處理液的流路。

【0031】液排出機構35具有被連接於另一方之排出口33b之廢棄流路35a。廢棄流路35a係用以廢棄從另一方之排出口33b被回收的處理液的流路。

【0032】處理液供給部32a係被設置為能夠將無電解鍍敷液及其他處理液(例如，洗淨液或沖洗液)當作處理液供給至吐出頭32b及吐出噴嘴32c。依此，處理液供給機構32係於對晶圓W賦予無電解鍍敷液之前後，能夠對晶圓W施予使用洗淨液的洗淨處理、使用沖洗液的沖洗處理或其他液處理。

【0033】另外，在圖2，簡略性表示處理液供給機構32，逐個地表示處理液供給部32a、處理液供給路32f、吐出頭32b及吐出噴嘴32c。但是，處理液供給部32a、處理液供給部32f、吐出頭32b及吐出噴嘴32c之數量或構成不被限定。

【0034】例如，即使設置複數處理液供給部32a、處理液供給路32f、吐出頭32b及/或吐出噴嘴32c亦可。在此情況，例如關於從處理液供給機構32被供給至晶圓W之複數種類的處理液之各者，即使設置專用的處理液供給部32a、處理液供給路32f、吐出頭32b及/或吐出噴嘴32c亦可。或是，即使僅關於特定的一種類以上的處理液，設置專用的處理液供給部32a、處理液供給路32f、吐出頭32b及/或吐出噴嘴32c亦可。在此情況，關於其他種類的處理液，共用處理液供給部32a、處理液供給路32f、吐出頭32b及/或吐出噴嘴32c。

【0035】

[無電解鍍敷處理]

本案發明者精心研究之結果，新發現在無電解鍍敷液

之賦予之前被進行的晶圓W之洗淨中，藉由使用不含還原劑且包含第1金屬離子之洗淨液，在之後的無電解鍍敷處理中被析出的鍍敷金屬之品質變得良好。在此所稱的「第1金屬離子」係在無電解鍍敷液中也包含的金屬離子，例如源自Co(鈷)、W(鎢)或Ru(鈷)的金屬離子。

【0036】一般而言，無電解鍍敷反應(尤其係鍍敷金屬之析出生長)受到晶圓W上之配線圖案佈局(尤其，配線圖案密度)之影響。即是，有欲藉由無電解鍍敷使鍍敷金屬析出之複數凹部(例如，導孔或溝槽)之密度越高，越容易以良好品質析出鍍敷金屬，複數凹部之密度越低，越難以析出鍍敷金屬之傾向。

【0037】因此，在以某特定之條件下進行無電解鍍敷之情況，即使可以在被設置成高密度的複數凹部，適當地析出鍍敷金屬，在被設置成低密度的複數凹部，亦不適當地析出鍍敷金屬。因此，在單一的晶圓W上藉由無電解鍍敷製作各種圖案密度的配線之情況，有雖然適當地形成圖案密度高之處的配線，但是，圖案密度低之處的配線不被適當地形成的情形。

【0038】本案發明者實際上係對晶圓W進行用以形成「圖案密度高的配線」及「圖案密度低之配線」的無電解鍍敷處理。具體而言，準備在底部具備Cu(銅)配線露出的複數凹部(導孔)的晶圓W，進行用以在該凹部使Co鍍敷析出的無電解鍍敷處理。

【0039】其結果，雖然在圖案密度高之處的凹部，確

認到從作為基底的Cu配線表面生長(析出)Co鍍敷，但是在圖案密度低之處的凹部，不生長(析出)Co鍍敷。

【0040】本案發明者經過反覆試驗之結果，找到因應配線圖案密度之無電解電敷反應之如此不同的原因之一，相較於晶圓W之圖案密度高之處，蝕刻殘渣等的有機成分殘渣更容易堆積於圖案密度低之處。

【0041】即是，本案發明者找出起因於較無電解鍍敷處理更早被進行的對晶圓W的處理(例如，蝕刻處理)，有相較於在晶圓W中之圖案密度高之處，殘渣更容易堆積於圖案密度低之處的傾向。因晶圓W上之殘渣係阻礙鍍敷金屬之生長的主要原因，故認為表示相較於晶圓W中之圖案密度高之處，鍍敷金屬之生長在圖案密度低之處更被鈍化或被阻礙的傾向。

【0042】本案發明者確認到在用以除去晶圓W上之氧化物之預清洗(Pre-clean)處理或通常的鹼洗淨處理中，難除去堆積於晶圓W上之如此的蝕刻殘渣(例如有機成分殘渣)。

【0043】而且，本案發明者係經過更多反覆試驗的結果，找到藉由使用包含與無電解鍍敷所含的金屬離子相同的金屬離子之洗淨液而洗淨晶圓W，可以有效地除去如此的蝕刻殘渣。

【0044】本案發明者確認到使用如此的包含金屬離子之洗淨液而洗淨晶圓W之後進行無電解鍍敷，在該晶圓W中之圖案密度高之處及低之處的雙方，可以於凹部(導孔)

適當地形成配線。

【0045】具體而言，具有在底部露出Cu配線之複數凹部的晶圓W之處理面，使用以Co及W為主體之洗淨液被洗淨之後，進行用以在該凹部使CoWB鍍敷析出之無電解鍍敷處理。其結果，確認出不取決於配線之圖案密度(即是，在晶圓W中之圖案密度高之處及低之處的雙方)，從基底的Cu配線表面適當地生長(析出)CoWB鍍敷。

【0046】如此一來，確認出藉由使用以Co及W為主體的洗淨液，沖洗晶圓W上之蝕刻殘渣(CF(氟碳)等)，可以從晶圓W適當地除去。

【0047】另外，本案發明者也進行於使用不含Co及W之其他的洗淨液而洗淨晶圓W之處理面之後，進行用以在該處理面之凹部析出CoWB鍍敷的無電解鍍敷處理之其他驗證。在該其他驗證中使用的洗淨液具有與在上述驗證中使用的「以Co及W為主體的洗淨液」相同的pH及TMAH(氫氧化四甲基銨)濃度。

【0048】在使用晶圓W之洗淨不含Co及W之洗淨液的該其他驗證中，無法適當地除去晶圓W上之蝕刻殘渣，在晶圓W中之圖案密度低之處的凹部，不生長(析出)CoWB鍍敷。從該其他之檢測的結果，可知雖然在無電解鍍敷處理前的晶圓W之洗淨中，使用電解鍍敷液含有之金屬離子成分)(具體而言為Co及W)之洗淨液，但是對於實現良好的無電解鍍敷具有效果。

【0049】本案發明者係為了確定上述見解，進行以下

的驗證。

【0050】即是，本案發明者確認出接收蝕刻處理的晶圓W之處理面之狀態，和在接受到蝕刻處理之晶圓W的處理面中之鍍敷金屬之生長的狀態。具體而言，進行被設置在Cu製之空白晶圓之處理面的SiCN膜(絕緣膜)之蝕刻處理(SiCN蝕刻處理)，之後，進行用以在該處理面析出CoWB鍍敷金屬的無電解鍍敷處理。再者，在相同條件下，在Cu製之空白晶圓之處理面，不進行SiCN蝕刻處理，而進行無電解鍍敷處理。

【0051】在此，藉由「接受到SiCN蝕刻處理的Cu空白晶圓」，在被形成於晶圓W之絕緣膜之各凹部之底面露出的Cu配線之露出面，且接受到蝕刻處理之Cu配線之露出面擬似性地被再現。另一方面，藉由「不受到SiCN蝕刻處理的Cu空白晶圓」，完全不受到蝕刻處理之影響的Cu配線之露出面擬似性地被再現。

【0052】其結果，雖然從SEM(掃描電子顯微鏡)畫像，在接受到SiCN蝕刻處理的晶圓處理面(Cu表面)確認到異常層，但是在不接受SiCN蝕刻處理之晶圓處理面(Cu表面)不確認到如此的異常層。

【0053】該異常層係由於起因於蝕刻之殘渣所引起，在SEM畫像中，以構成不規則的面形狀(面狀態)的部分被確認到。另一方面，不接受SiCN蝕刻處理的晶圓處理面(即是，不具有異常層的Cu表面)，在SEM畫像中以構成平坦面形狀被確認到。

【0054】再者，從SEM畫像確認到被堆積於接受到SiCN處理之晶圓處理面的CoWB鍍敷金屬之層厚，為被堆積於不接受SiCN蝕刻處理之晶圓處理面的CoWB鍍敷金屬之層厚的60%程度。

【0055】從該些結果可知藉由蝕刻處理(更具體而言，藉由蝕刻處理，也在晶圓處理面造成的異常層)阻礙在無電解鍍敷的鍍敷金屬之生長。

【0056】再者，本案發明者係對晶圓W之處理面，依序進行SiCN蝕刻處理、DIW洗淨處理、IPA洗淨處理、DIW洗淨處理、預清洗處理、DIW洗淨處理及IPA洗淨處理。

【0057】在此，DIW洗淨處理係對晶圓處理面供給DIW(Deionized Water)而沖洗晶圓處理面的處理。IPA洗淨處理係對晶圓處理面供給IPA(異丙醇)而沖洗晶圓處理面的處理。預清洗處理係對晶圓處理面供給用以除去氧化物之預清洗液而沖洗晶圓處理面的處理。DIW洗淨處理、IPA洗淨處理及預清洗處理之各者進行大概一分鐘程度。

【0058】其結果，雖然從SEM畫像，在晶圓處理面之配線圖案密度高之處，未確認異常層，但是在晶圓處理面之配線圖案密度低之處確認到異常層。

【0059】從該些結果，可知要除去在晶圓處理面造成異常層的蝕刻殘渣，在通常的洗淨處理(即是，DIW洗淨處理、IPA洗淨處理及預清洗處理)中較困難。

【0060】再者，本案發明者係對晶圓W之處理面，依

序進行 SiCN 蝕刻處理、DIW 洗淨處理、IPA 洗淨處理、DIW 洗淨處理、預清洗處理、前洗淨處理、DIW 洗淨處理及 IPA 洗淨處理。另外，如後述般，在該些洗淨處理後，進行用以使 CoWB 金屬析出的無電解鍍敷處理。

【0061】在此，前洗淨處理係對晶圓處理面供給前洗淨液而沖洗晶圓處理面的處理。

【0062】本案發明者係準備含有成分不同的 4 種類的前洗淨液(第 1~第 4 前洗淨液)，分開使用該些前洗淨液而進行驗證。

【0063】第 1 前洗淨液含有硫酸鈷七水合物、鎢酸、檸檬酸一水合物和 TMAH，不含有還原劑。第 2 前洗淨液含有硫酸鈷七水合物、檸檬酸一水合物和 TMAH，不含有鎢酸及還原劑。第 3 前洗淨液含有檸檬酸一水合物和 TMAH，不含有硫酸鈷七水合物、鎢酸和還原劑。第 4 前洗淨液含有 TMAH，不含有硫酸鈷七水合物、鎢酸、檸檬酸一水合物和還原劑。

【0064】DIW 洗淨處理、IPA 洗淨處理及預清洗處理之各者進行大概一分鐘程度。另一方面，前洗淨處理進行 10 分鐘程度。

【0065】其結果，從 SEM 畫像，在接受到第 1 前洗淨液所致的前洗淨處理之晶圓處理面，未確認到異常層。

【0066】另一方面，在接受到第 2 前洗淨液所致的前洗淨處理之晶圓處理面，及接受到第 3 前洗淨液所致的前洗淨處理的晶圓處理面，確認到些少的異常層。尤其，在

接受到第3前洗淨液所致的前洗淨處理的晶圓處理面中的異常層之程度，比起在接受到第2前洗淨液所致的前洗淨處理的晶圓處理面中之異常層的程度稍微大一些。

【0067】再者，在接受到第4前洗淨液所致的前洗淨處理的晶圓處理面，確認到相當多的異常層。

【0068】從該些結果，可知藉由使用包含與無電解鍍敷液所含的金屬離子(具體而言，Co離子及/或W離子)相同的金屬離子的洗淨液而洗淨晶圓W，依此可以除去蝕刻殘渣有效地抑制異常層的發生。

【0069】而且，本案發明者係如上述般對晶圓W之處理面，進行SiCN蝕刻處理、DIW洗淨處理、IPA洗淨處理、DIW洗淨處理、預清洗處理、前洗淨處理、DIW洗淨處理及IPA洗淨處理之後，進行無電解鍍敷處理。

【0070】本案發明者係分開使用含有成分不同的前洗淨液(上述第1~第4前洗淨液)而進行驗證。尤其，關於含有硫酸鈷七水合物、檸檬酸一水合物和TMAH的第2前洗淨液，分開使用硫酸鈷七水合物之濃度不同的複數第2前清洗液進行驗證。

【0071】但是，使用的所有前洗淨液(第1~第4前洗淨液)具有略相同的pH(鹼性)。再者，使用的所有的的前洗淨液含有略相同的濃度的TMAH。再者，使用的所有的第1~第3前洗淨液含有略相同的濃度的檸檬酸。

【0072】圖3為表示晶圓W(尤其，一個凹部43的附近的部位)之放大剖面之一例的圖。

【0073】本案發明者具體性係以下述流程，進行包含前洗淨處理及無電解鍍敷處理的基板液處理方法。

【0074】首先，準備配線(包含Cu的配線)41及被設置在該配線41上之絕緣膜(SiCN膜)42的晶圓W(基板)，藉由無電解鍍敷處理單元17(參照圖2)之基板旋轉保持機構(基板支持部)31支持該晶圓W。絕緣膜42具有複數凹部43。各凹部43係貫通至配線41，在底部使配線41露出。

【0075】之後，從無電解鍍敷處理單元17(參照圖2)之處理液供給機構(基板洗淨部)32對晶圓W供給上述前洗淨液，進行使用該前洗淨液之晶圓W之處理面的洗淨(前洗淨處理)。接受該前洗淨處理的晶圓W之處理面，包含絕緣膜42之表面50(尤其，區劃各凹部43之區劃面51)。該前洗淨處理係使用被加熱的前洗淨液而被進行，具體而言，使用被加熱至55°C以上(例如，80°C程度)的前洗淨液而被進行。

【0076】之後，從無電解鍍敷處理單元17(參照圖2)之處理液供給機構(無電解鍍敷處理部)32，對上述前洗淨處理後的晶圓W供給無電解鍍敷液，進行在各凹部43使鍍敷金屬析出的無電解鍍敷處理。

【0077】實際上被使用的無電解鍍敷液係為了析出CoWB鍍敷金屬，包含硫酸鈷七水合物、鎢酸、檸檬酸一水合物、TMAH、及DMAB(二甲胺硼烷；還原劑)。該無電解鍍敷處理係使用被加熱的該無電解鍍敷液而被進行，具體而言，使用被加熱至40°C以上(例如，65°C程度)的無

電解鍍敷液而被進行。

【0078】本案發明者係測量堆積於接受到上述前洗淨處理及無電解鍍敷處理之晶圓處理面上的鍍敷金屬(CoWB)之膜厚。

【0079】其結果，在接受到使用不含源自Co及W之金屬離子的第3前洗淨液及第4前洗淨液之前洗淨處理的晶圓處理面，於圖案密度高之處及低之處的雙方，鍍敷金屬之膜厚非常小，幾乎不堆積鍍敷金屬。

【0080】另一方面，在接受到使用包含源自Co及/或W之金屬離子的第1前洗淨液及第2前處理液之前洗淨處理的晶圓處理面，堆積較接受到使用第3前洗淨液及第4前洗淨液之前洗淨處理的晶圓處理面更大的膜厚之鍍敷金屬。尤其，在接受到使用包含源自Co及W之金屬離子之第1前洗淨液之前洗淨處理之晶圓處理面，於圖案密度高之處及低之處的雙方，堆積略相同程度且足夠的膜厚的鍍敷金屬。

【0081】在接受到使用第2前洗淨液之前洗淨處理的晶圓處理面，第2前洗淨液中之硫酸鈷之濃度低之情況(具體而言，低於第1前洗淨液之硫酸鈷之濃度之情況)，鍍敷金屬之膜厚較小。另一方面，在第2前洗淨液中之硫酸鈷之濃度高之情況(具體而言，第1前洗淨液之硫酸鈷之濃度以上之情況)，在接受到使用第2前洗淨液之前洗淨處理的晶圓處理面中，堆積足夠的膜厚之鍍敷金屬。但是，在第2前洗淨液中之硫酸鈷之濃度高之情況，堆積於晶圓處理

面上之鍍敷金屬之膜厚係圖案密度高之處比低之處略大。

【0082】本案發明者係在使用上述第1前洗淨液及第2前洗淨液之前洗淨處理中，改變使晶圓處理面浸漬於上述洗淨液之時間(前洗淨時間)而進行驗證。其結果，關於接受到使用第1前洗淨液及第2前洗淨液之前洗淨處理的所有晶圓處理面，前洗淨時間越長，堆積於晶圓處理面之鍍敷金屬之膜厚變大。

【0083】從該些結果，可知藉由使用包含與無電解鍍敷液共通的金屬離子(具體而言為Co及W)且不含還原劑的前洗淨液而進行前洗淨處理，提升之後的無電解鍍敷處理之品質。尤其，可知藉由將前洗淨時間設定為足夠長，充分地除去在晶圓處理面的有機成分殘渣(CF殘渣等)，大幅度地提升之後的無電解鍍敷處理之品質。

【0084】如上述說明般，藉由使用不含還原劑且包含無電解鍍敷液中也含有的金屬離子(例如，源自Co及/或W的離子)之前處理液而進行前洗淨處理，可以從晶圓處理面有效果地除去蝕刻殘渣。其結果，在之後進行的無電解鍍敷處理中，能夠品質佳且有效率地在晶圓處理面上堆積鍍敷金屬(CoWB鍍敷金屬)。

【0085】尤其，以藉由無電解鍍敷處理堆積在晶圓處理面上的鍍敷金屬，包含藉由前處理液所含的金屬離子(第1金屬離子)被還原而獲得的金屬為佳。在此情況，能期待無電解鍍敷反應之促進，提升在晶圓處理面上之鍍敷金屬之堆積速度及膜厚增大速度。

【0086】另外，上述前洗淨液及無電解鍍敷液僅不過為一例，前洗淨液及無電解鍍敷液的組成不被限定，前洗淨液及無電解鍍敷液共通含有的金屬離子(第1金屬離子)也不被限定。因此，藉由無電解鍍敷處理在晶圓處理面被析出的鍍敷金屬也不被限定，即使鍍敷金屬包含例如鈷、鎳和鈦中之至少任一者亦可。

【0087】再者，即使鍍敷金屬及配線41包含共通的金屬成分亦可。即使在例如晶圓W之凹部43之底部露出的銅製之配線41上，賦予含有源自銅之離子的無電解鍍敷液，而堆積銅鍍敷亦可。再者，如後述般，即使在晶圓W之凹部43之底部露出的鈦製之配線41上，賦予含有源自鈦之離子的無電解鍍敷液，而堆積鈦鍍敷亦可。

【0088】再者，即使配線41包含表示較藉由前洗淨液及無電解鍍敷液共通含有的金屬離子(第1金屬離子)被還原而獲得的金屬，更大的離子化傾向的金屬亦可。在此情況，在前洗淨處理中，在凹部43露出的配線41之部分容易溶出至前洗淨液，期待配線41之露出表面變化成更新的狀態。

【0089】雖然前洗淨處理及無電解鍍敷處理在上述例中於相同的處理單元16(即是，無電解鍍敷處理單元17)中被進行，但是即使在彼此不同的處理單元16被進行亦可。再者，即使前洗淨處理及無電解鍍敷處理係在相同的基板液處理系統(多層配線形成系統1)中被進行亦可，即使在彼此不同的基板液處理系統中被進行亦可。

【0090】從品質佳地進行無電解鍍敷處理之觀點來看，在前洗淨處理和無電解鍍敷處理之間，以縮短經過時間為佳，以縮短晶圓W之移動距離為佳，以抑制晶圓W朝可能包含塵等之異物的外氣露出之情形為佳。因此，以前洗淨處理及無電解鍍敷處理在相同的處理單元16中被進行為佳，尤其以維持該處理單元16之開關式搬出搬入部被關閉之狀態來進行為佳。

【0091】再者，比起前洗淨處理及無電解鍍敷處理在不同的基板液處理系統被進行，在相同的基板液處理系統被進行比較可以期待藉由無電解鍍敷堆積於晶圓W上的鍍敷金屬之高品質化。

【0092】在此所稱的基板液處理系統係指具備例如圖1所示的搬入搬出站2及處理站3的系統全部。即使晶圓W在某基板液處理系統中，從搬入搬出站2被送至處理站3之後，不返回至搬入搬出站2，在處理站3之一個以上的處理單元16，進行前洗淨處理及無電解鍍敷處理亦可。在此情況，即使晶圓W被進行前洗淨處理及無電解鍍敷處理之後，返回至搬入搬出站2亦可。

【0093】

(第1變形例)

即使上述實施型態之基板液處理方法，包含在進行前洗淨處理之前，進行在晶圓W之凹部43露出之配線41的除去之工程亦可。在晶圓W之凹部43露出之配線41的除去能利用任意的的方法，即使藉由例如逆濺鍍處理而被進行亦

可。

【0094】圖4A～圖4E為用以說明第1變形例所涉及之基板液處理方法之一例的圖，表示晶圓W(尤其，一個凹部43之附近的部位)之放大剖面。

【0095】首先，具備配線41及被設置在該配線41上之絕緣膜42的晶圓W，被配置在逆濺鍍單元18(處理單元16(參照圖1)內(參照圖4A))。絕緣膜42具有複數凹部43，各凹部43貫通至配線41，在凹部43之底部43露出配線41。

【0096】之後，晶圓W係在逆濺鍍單元18中接受逆濺鍍處理。即是，逆濺鍍單元18係將晶圓W當作靶材使用，藉由對該晶圓W施加高電壓而使輝光放電產生，使充滿在晶圓W之周圍的逆濺鍍氣體G離子化，使衝突至在凹部43露出的配線41(參照圖4B)。

【0097】其結果，如圖4C所示般，在凹部43露出的配線41之露出面附近部藉由逆濺鍍氣體G而被彈飛，在凹部43之底部露出配線41之更新的表面(新的表面)露出。另一方面，配線41之中藉由逆濺鍍氣體G被彈飛的部分(即是，逆濺鍍金屬45)附著於絕緣膜42之表面50(包含區劃凹部43之區劃面51)。

【0098】另外，逆濺鍍單元18具備的具體性裝置不被限定。逆濺鍍單元18，作為一例，能夠使用運用具備電壓施加裝置及逆濺鍍氣體供給裝置的已知濺鍍裝置之裝置，進行上述逆濺鍍處理。逆濺鍍氣體G之具體性組成不被限定，雖然能夠將例如氬當作逆濺鍍氣體G使用，但是即使

使用其他任意的氣體(例如，氫以外的稀有氣體元素或氮)亦可。

【0099】之後，晶圓W被配置在無電解鍍敷處理單元17(處理單元16(參照圖1))內。

【0100】而且，晶圓W係在無電解鍍敷處理單元17接受上述前洗淨處理，而除去附著於絕緣膜42之表面50的逆濺鍍金屬45(圖4D)。即是，藉由使用不含還原劑且包含無電解鍍敷液中也含有的金屬離子(例如，源自Co及/或W之離子(第1金屬離子))的前處理液之前洗淨處理，從晶圓W除去逆濺鍍金屬45。

【0101】另外，即使配線41包含表示較藉由前洗淨液及無電解鍍敷液之雙方含有的金屬離子(第1金屬離子)被還原而獲得的金屬，更大的離子化傾向的金屬亦可。在此情況，藉由前洗淨處理，在凹部43之底部的配線41之露出面溶出於前洗淨液，在凹部43之底部，能使配線41之更新的表面露出。

【0102】之後，晶圓W在無電解鍍敷處理單元17中接受上述無電解鍍敷處理，而在各凹部43堆積鍍敷金屬47。即使鍍敷金屬47具有與配線41相同的組成(例如，鈦)亦可，即使具有與配線41不同的組成亦可。

【0103】若藉由本變形例時，於進行前洗淨處理之前，進行在晶圓W之凹部43露出的配線41之除去，可以在凹部43之底部，使配線41之新的表面露出。依此，可以提升之後的無電解鍍敷處理之反應性。

【0104】尤其，在前洗淨處理中，藉由使用不含還原劑且包含無電解鍍敷液中也含有的金屬離子(第1金屬離子)之前處理液，可以有效果地除去附著於絕緣膜42之表面50的逆濺鍍金屬45。因此，在之後進行的無電解鍍敷處理中，可以一面抑制鍍敷金屬從逆濺鍍金屬45附著的絕緣膜42之表面50(例如區劃面51)生長，一面使鍍敷金屬從凹部43之底部生長。

【0105】其結果，可以在各凹部43中，使鍍敷金屬由下而上之方式析出，防止孔隙之發生等的不良，而在各凹部43形成高品質的配線(鍍敷金屬47)。

【0106】本案發明者係進行在本變形例中所帶來的上述效果之驗證。

【0107】即是，準備接受到上述逆濺鍍處理(參照圖4A～圖4C)的複數晶圓W。而且，對該些晶圓W之中之幾個，進行上述前洗淨處理(圖4D)之後，進行無電解鍍敷處理(參照圖4E)。另一方面，對其他晶圓W，不進行上述前洗淨處理(圖4D)，而進行無電解鍍敷處理(參照圖4E)。

【0108】其結果，從SEM畫像，確認出在前洗淨處理後進行無電解鍍敷處理後的晶圓W之各凹部43，均勻地被填充鍍敷金屬47。

【0109】另一方面，確認出在不接受前洗淨處理而進行無電解鍍敷處理的晶圓W之各凹部43，鍍敷金屬47以不均勻的狀態被填充，在各凹部43之周圍的絕緣膜42之表面50不規則地堆積鍍敷金屬47。

【0110】從該些結果，可知雖然在逆濺鍍處理後，進行上述前洗淨處理，但是有利於藉由之後的無電解鍍敷處理，在晶圓W之各凹部43，均勻性且選擇性地析出鍍敷金屬47。

【0111】

[其他之變形例]

應注意在本說明書揭示的實施型態及變形例所有點只不過係例示，不做限定性地解釋。上述實施型態及變形例在不脫離附件的申請專利範圍及其主旨的情況下，可以以各種型態進行省略、替換或變更。例如，即使上述實施型態及變形例部分性或全體性地組合亦可，再者，即使上述以外的實施型態與上述實施型態或變形例部分性或全體性地組合亦可。

【0112】再者，將上述技術性思想予以具體化的技術性範疇不被限定。例如，即使上述裝置應用於其他裝置亦可。再者，即使藉由用以使電腦實行上述方法所含的1個或複數程序(步驟)的電腦程式，將上述技術性思想予以具體化亦可。再者，即使藉由記錄有如此的電腦程式的電腦可讀取的非暫時性(non-transitory)的記錄媒體，將上述技術性思想予以具體化亦可。

【符號說明】

【0113】

17:無電解鍍敷處理單元

31:基板旋轉保持機構

32:處理液供給機構

41:配線

42:絕緣膜

43:凹部

47:鍍敷金屬

50:絕緣膜之表面

51:區劃面

W:晶圓

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種基板液處理方法，包含：

準備具備配線及被設置在上述配線上之絕緣膜之基板的工程，在該工程中，上述絕緣膜具有貫通至上述配線而使上述配線露出的凹部；

使用不含還原劑並且包含第1金屬離子的前洗淨液，而洗淨包含區劃上述凹部之區劃面之上上述絕緣膜之表面之前洗淨處理的工程；及

使用包含上述第1金屬離子的無電解鍍敷液，在上述前洗淨處理後之上上述基板之上上述凹部使鍍敷金屬析出的無電解鍍敷處理之工程。

【請求項2】如請求項1之基板液處理方法，其中使用被加熱的上述前洗淨液而進行上述前洗淨處理。

【請求項3】如請求項1或2之基板液處理方法，其中使用55℃以上的上述前洗淨液而進行上述前洗淨處理。

【請求項4】如請求項1或2之基板液處理方法，其中上述鍍敷金屬包含藉由上述第1金屬離子被還原而獲得的金屬。

【請求項5】如請求項1或2之基板液處理方法，其中上述鍍敷金屬包含鈷、鎳及鈦中之至少任一種。

【請求項6】如請求項1或2之基板液處理方法，其中上述鍍敷金屬及上述配線包含共通的金屬成分。

【請求項7】如請求項1或2之基板液處理方法，其中

上述配線包含銅。

【請求項8】如請求項1或2之基板液處理方法，其中包含於進行上述前洗淨處理之前，進行除去在上述凹部露出之上述配線的工程。

【請求項9】如請求項8之基板液處理方法，其中除去在上述凹部露出之上述配線係藉由逆濺鍍處理而進行。

【請求項10】如請求項1或2之基板液處理方法，其中上述配線包含表示較藉由上述第1金屬離子被還原而獲得的金屬，更大的離子化傾向的金屬。

【請求項11】如請求項1或2之基板液處理方法，其中上述基板液處理系統具備搬入搬出站及處理站，

上述基板係

從上述搬入搬出站被送至上述處理站之後，不返回至上述搬入搬出站，在上述處理站，進行上述前洗淨處理及上述無電解鍍敷處理，

在進行上述前洗淨處理及上述無電解鍍敷處理之後，返回至上述搬入搬出站。

【請求項12】如請求項1或2之基板液處理方法，其中上述前洗淨處理及上述無電解鍍敷處理係在相同的處理單元被進行。

【請求項13】一種基板液處理裝置，包含：

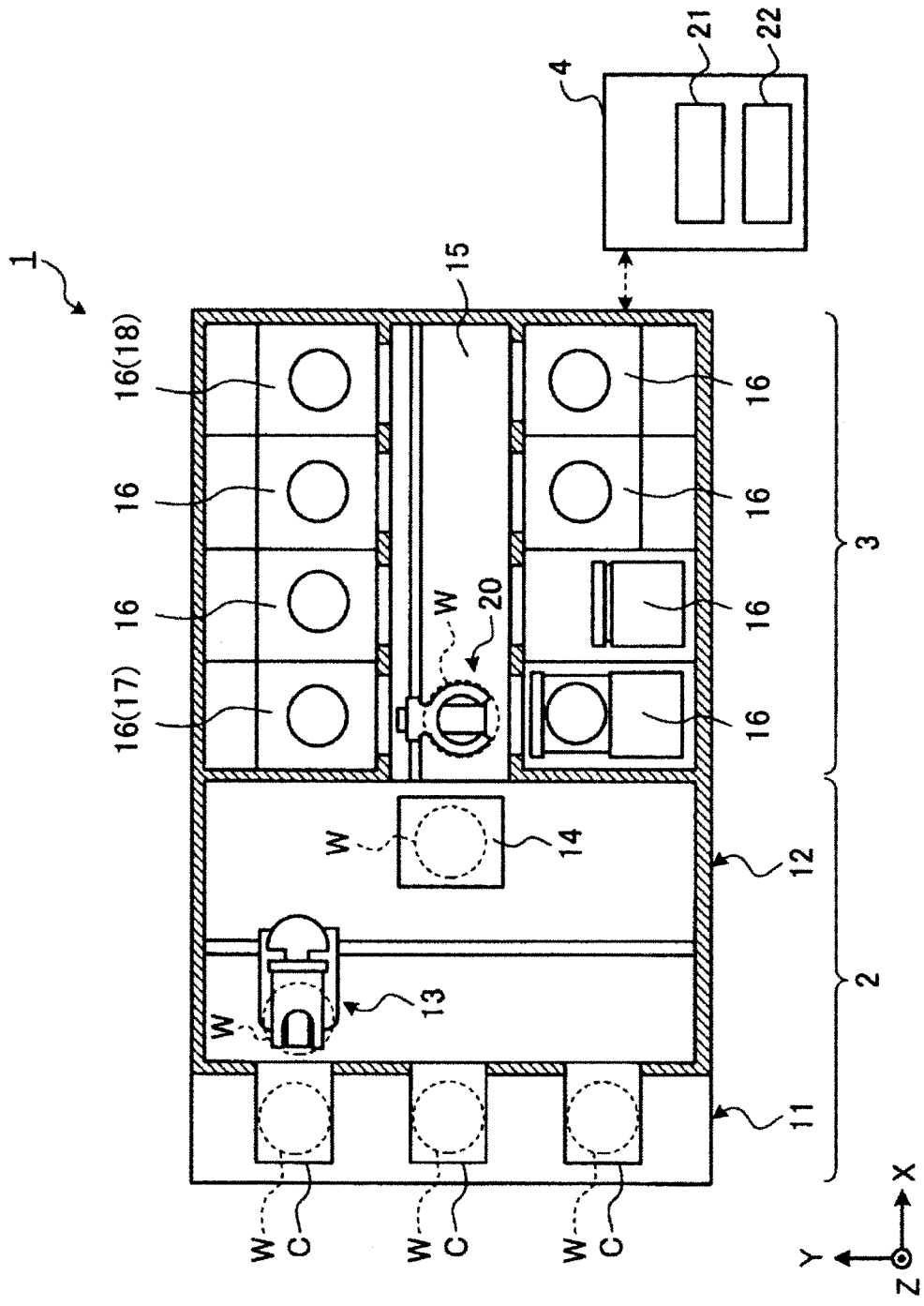
基板支持部，其係支持具備配線及被設置在上述配線上之絕緣膜之基板的基板支持部，其中，上述絕緣膜具有

貫通至上述配線而使上述配線露出的凹部；

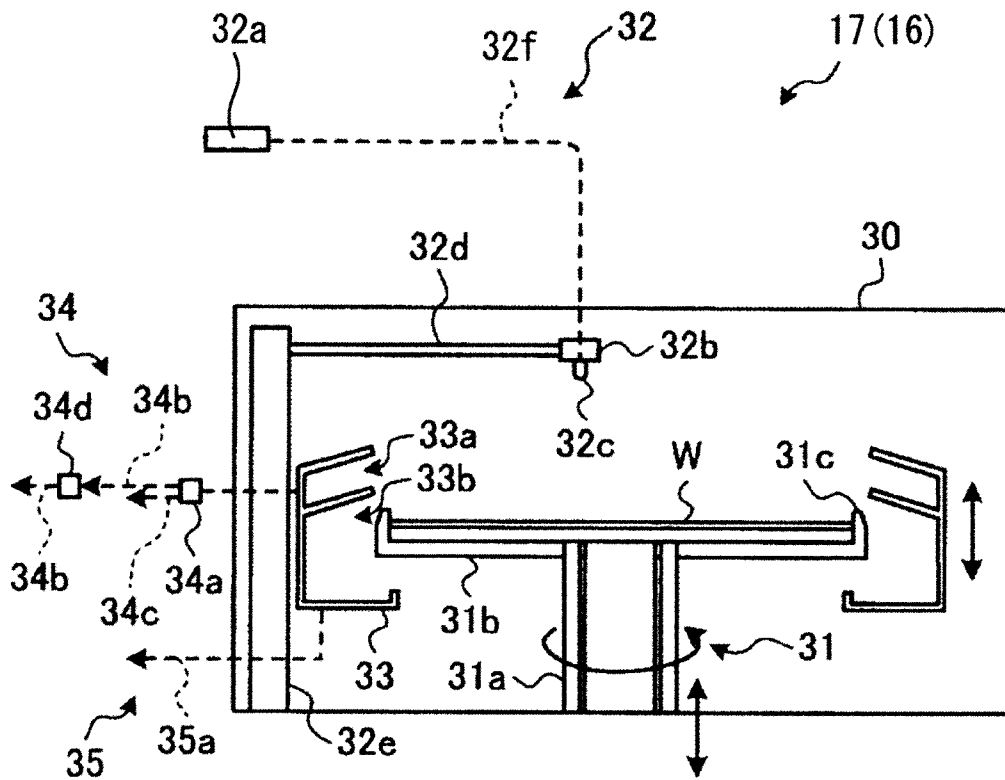
基板洗淨部，其係進行對上述基板供給不含還原劑並且包含第1金屬離子的前洗淨液，而洗淨包含區劃上述凹部之區劃面之上述絕緣膜之表面之前洗淨處理；及

無電解鍍敷處理部，其係對上述基板供給包含上述第1金屬離子的無電解鍍敷液，在上述前洗淨處理後之上述基板之上述凹部使鍍敷金屬析出。

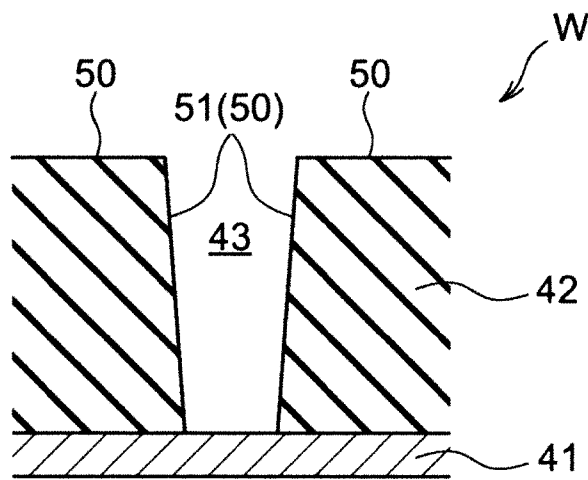
【發明圖式】



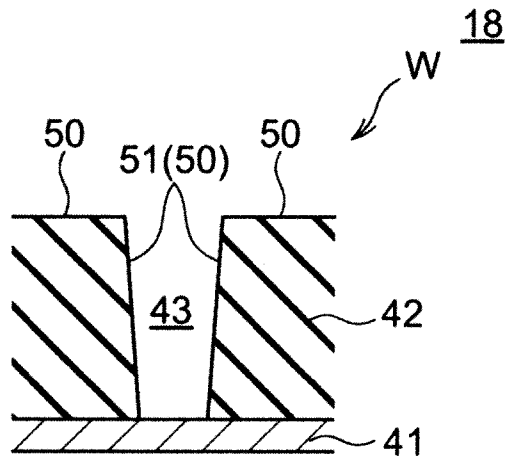
【圖1】



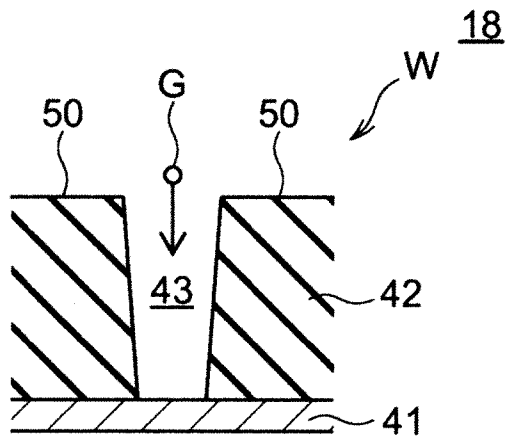
【圖 2】



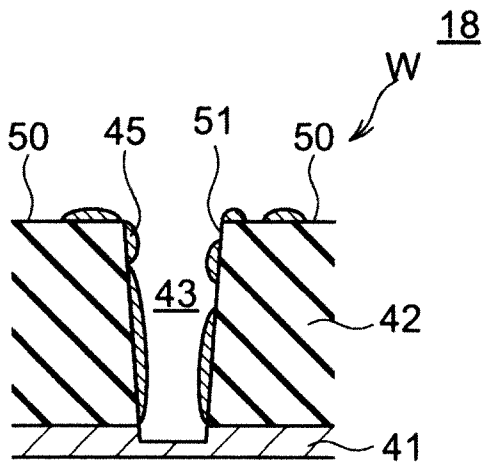
【圖 3】



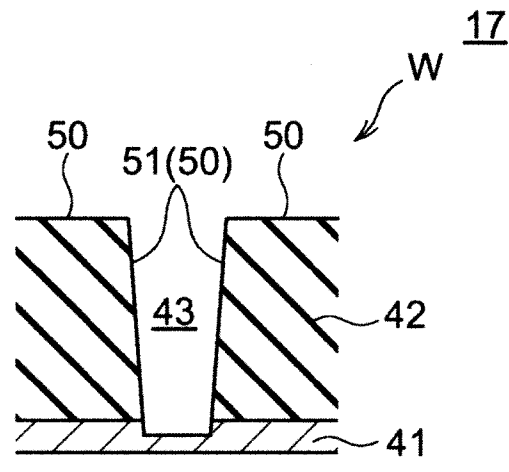
【圖 4A】



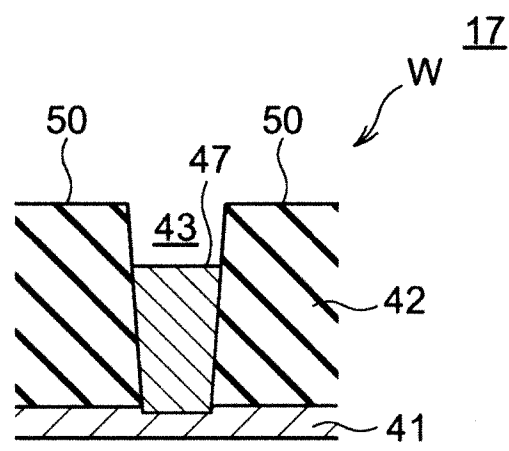
【圖 4B】



【圖 4C】



【圖 4D】



【圖 4E】