



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0009962
(43) 공개일자 2009년01월23일

- (51) Int. Cl.⁹
C23C 16/18 (2006.01) **H01L 21/285** (2006.01)
H01L 21/3205 (2006.01) **H01L 23/52** (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2008-7029964
 (22) 출원일자 2008년12월08일
 심사청구일자 2008년12월08일
 번역문제출일자 2008년12월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/061637
 국제출원일자 2007년06월08일
 (87) 국제공개번호 WO 2007/142329
 국제공개일자 2007년12월13일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2006-159942 2006년06월08일 일본(JP)
 JP-P-2007-148856 2007년06월05일 일본(JP)

- (71) 출원인
도쿄엘렉트론가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 미나토쿠 아카사카 5초메 3반 1고
고쿠리츠 다이가쿠 호진 도호쿠 다이가쿠
 일본 미야기켄 센다이시 아오바쿠 가타히라 2초메 1반 1고
- (72) 발명자
마츠모토 겐지
 일본 야마나시켄 니라사키시 호사카초 미즈자와 650 도쿄 엘렉트론 가부시키키가이샤 내
고이케 주니치
 일본 미야기켄 센다이시 아오바쿠 2초메 가타히라 1-1 도호쿠 대학 내
네이시 고지
 일본 미야기켄 센다이시 아오바쿠 2초메 가타히라 1-1 도호쿠 대학 내
- (74) 대리인
김창세

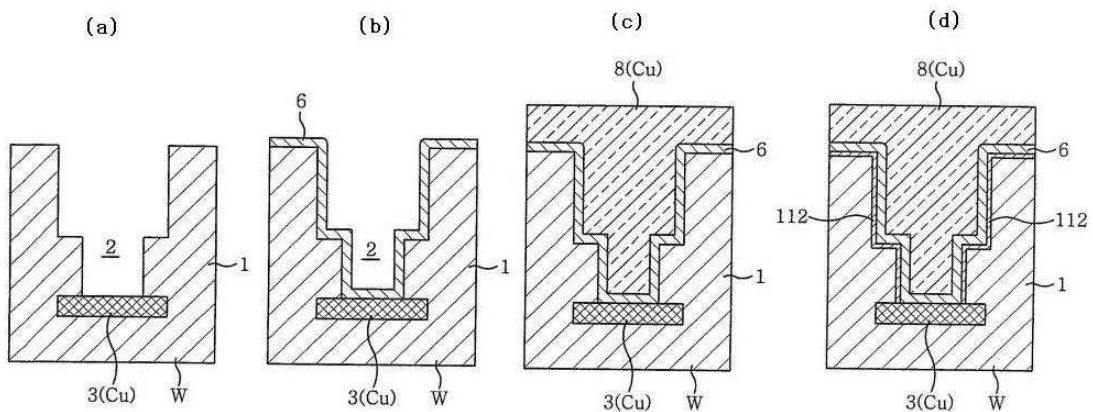
전체 청구항 수 : 총 37 항

(54) 성막 장치, 성막 방법, 컴퓨터 프로그램 및 기억 매체

(57) 요약

성막 방법에 있어서, 우선, 진공배기 가능하게 이루어진 처리용기내에 피처리체가 반송된다. 처리용기내에 적어도, 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스와, 환원 가스가 공급되고, 피처리체가 가열된다. 다음에, 피처리체의 표면 오목부에 열처리에 의해 박막이 형성된다. 이와 같이 하는 것에 의해, 피처리체의 표면 오목부를 동막에 의해 매립할 수 있다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

진공배기 가능하게 이루어진 처리용기내에 피처리체를 반송하는 공정과,

처리용기내에 적어도 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스와, 환원 가스를 공급하는 동시에 피처리체를 가열하여, 피처리체의 표면에 열처리에 의해 박막을 형성하는 공정을 구비한 것을 특징으로 하는

성막 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

처리용기내에, 동을 포함하는 동 함유 원료 가스와, 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스와, 환원 가스를 공급하는 동시에 피처리체를 가열하여, 피처리체의 표면에 열처리에 의해 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는

성막 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 열처리는 CVD(Chemical Vapor Deposition)법인 것을 특징으로 하는

성막 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 열처리는 상기 원료 가스와 상기 환원 가스를 교대로 반복 공급해서 성막을 실행하는 ALD(Atomic Layer Deposition)법인 것을 특징으로 하는

성막 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 열처리는 상기 2개의 원료 가스를 간헐 기간을 사이에 두고 교대로 반복해서 공급하는 동시에, 상기 간헐 기간시에 상기 환원 가스를 공급하도록 한 것을 특징으로 하는

성막 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 박막이 형성된 피처리체상에 CVD법에 의해 동막을 퇴적해서 상기 피처리체의 오목부의 매립 처리를 실행하도록 한 것을 특징으로 하는

성막 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 매립 처리는 상기 박막을 형성한 처리용기내에서 실행하는 것을 특징으로 하는

성막 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 매립 처리를 실행한 후, 상기 피처리체에 대해 어닐 처리가 실시되는 것을 특징으로 하는
성막 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 어닐 처리는 상기 박막을 형성한 처리용기내에서 실행하는 것을 특징으로 하는
성막 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 박막이 형성된 피처리체상에, 도금법에 의해 동막을 퇴적해서 상기 피처리체의 오목부의 매립 처리를 실행
하도록 한 것을 특징으로 하는

성막 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 피처리체의 오목부의 매립 처리를 실행한 후, 상기 피처리체에 대해 어닐 처리가 실시되는 것을 특징으로
하는

성막 방법.

청구항 12

제 2 항에 있어서,

상기 박막중의 동과 전이 금속의 조성비를 상기 박막의 막두께 방향에서 변화시키기 위해 상기 동 함유 원료 가
스 및/또는 상기 전이 금속 함유 원료 가스의 공급량을 상기 열처리 도중에 변화시키도록 한 것을 특징으로
하는

성막 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 박막중의 상기 전이 금속의 조성비가 상기 박막내의 하층측은 크고, 상층측으로 감에 따라 작아지도록 상
기 각 원료 가스의 공급량이 제어되는 것을 특징으로 하는

성막 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 박막중에 포함되는 상기 전이 금속의 양은 상기 전이 금속의 순 금속의 막두께로 환산해서 0.7~2.6nm의
범위내인 것을 특징으로 하는

성막 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 처리체의 표면은 상기 박막의 하지막으로 되어 있고, 이 하지막은 SiO₂막과 SiOC막과 SiCOH막과 SiCN막과 포러스 실리카막과 포러스 메틸실세스퀴옥세인막과 폴리 아틸렌막과 SiLK(등록상표)막과 플로로카본막으로 이루어지는 군에서 선택되는 1개 이상의 막으로 이루어지는 것을 특징으로 하는

성막 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 전이 금속 함유 원료 가스의 전이 금속 함유 원료는 유기 금속 재료, 혹은 금속 착체 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는

성막 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 유기 금속 재료는 M(R-Cp)_x(x는 자연수)이고, 여기서 M은 전이 금속을 나타내고, R은 알킬기를 나타내며 H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉로 이루어지는 군에서 선택되는 1개이고, Cp는 시클로펜타디에닐기(C₅H₄)인 것을 특징으로 하는

성막 방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 유기 금속 재료는 M(R-Cp)_x(CO)_y(x, y는 자연수)이고, 여기서 M은 전이 금속을 나타내고, R은 알킬기를 나타내며 H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉로 이루어지는 군에서 선택되는 1개이고, Cp는 시클로펜타디에닐기(C₅H₄), CO는 카르보닐기인 것을 특징으로 하는

성막 방법.

청구항 19

제 16 항에 있어서,

상기 유기 금속 재료는 전이 금속과 C와 H로 이루어지는 것을 특징으로 하는

성막 방법.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 전이 금속은 Mn, Nb, Zr, Cr, V, Y, Pd, Ni, Pt, Rh, Tc, Al, Mg, Sn, Ge, Ti, Re로 이루어지는 군에서 선택되는 1개 이상의 금속인 것을 특징으로 하는

성막 방법.

청구항 21

제 16 항에 있어서,

상기 전이 금속은 망간(Mn)으로 이루어지고, 해당 망간을 포함하는 유기 금속 재료는 Cp₂Mn[=Mn(C₅H₅)₂], (MeCp)₂Mn[=Mn(CH₃C₅H₄)₂], (EtCp)₂Mn[=Mn(C₂H₅C₅H₄)₂], (i-PrCp)₂Mn[=Mn(C₃H₇C₅H₄)₂], MeCpMn(CO)₃[=Mn(CH₃C₅H₄)Mn(CO)₃], (t-BuCp)₂Mn[=Mn(C₄H₉C₅H₄)₂], CH₃Mn(CO)₅, Mn(DPM)₃[=Mn(C₁₁H₁₉O₂)₃], Mn(DMPD)(EtCp)[=Mn(C₇H₁₁C₂H₅C₅H₄)], Mn(acac)₂[=Mn(C₅H₇O₂)₂], Mn(DPM)₂[=Mn(C₁₁H₁₉O₂)₂], Mn(acac)₃[=Mn(C₅H₇O₂)₃],

$Mn(hfac)_2[=Mn(C_5HF_6O_2)_3]$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1개 이상의 재료인 것을 특징으로 하는
성막 방법.

청구항 22

제 1 항에 있어서,
상기 열처리에서는 플라즈마가 병용되는 것을 특징으로 하는
성막 방법.

청구항 23

제 1 항에 있어서,
상기 원료 가스와 환원 가스는 상기 처리용기내에서 최초로 혼합되는 것을 특징으로 하는
성막 방법.

청구항 24

제 1 항에 있어서,
상기 환원 가스는 H_2 가스인 것을 특징으로 하는
성막 방법.

청구항 25

피처리체의 표면에, 열처리에 의해서 전이 금속을 포함하는 박막을 형성하는 성막 장치에 있어서, 진공배기 가능하게 이루어진 처리용기와,
상기 처리용기내에 마련되어 상기 피처리체를 탑재하기 위한 탑재대 구조와,
상기 피처리체를 가열하는 가열 수단과,
상기 처리용기내에 가스를 도입하는 가스 도입 수단과,
상기 가스 도입 수단에 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급 수단과,
상기 가스 도입 수단에 환원 가스를 공급하는 환원 가스 공급 수단을 구비한 것을 특징으로 하는
성막 장치.

청구항 26

제 25 항에 있어서,
상기 원료 가스의 종류는 복수 존재하고, 상기 원료 가스 공급 수단은 원료 가스마다 마련된 다른 원료 가스의 분기로를 갖고, 해당 원료 가스의 분기로는 도중에 합류되어 있는 것을 특징으로 하는
성막 장치.

청구항 27

제 25 항에 있어서,
상기 원료 가스의 종류는 복수 존재하고, 상기 원료 가스 공급 수단은 원료 가스마다 마련된 다른 원료 가스의 분기로를 갖고, 해당 원료 가스의 분기로는 도중에 합류되는 일 없이 상기 가스 도입 수단에 각각 공통으로 접속되어 있는 것을 특징으로 하는
성막 장치.

청구항 28

제 26 항 또는 제 27 항에 있어서,

상기 원료 가스의 분기로에는 해당 원료 가스 유로에 흐르는 상기 원료 가스의 액화를 방지하기 위해 가열하기 위한 유로 가열 수단이 마련되어 있는 것을 특징으로 하는

성막 장치.

청구항 29

제 25 항에 있어서,

상기 원료 가스는 적어도 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스를 포함하는 것을 특징으로 하는

성막 장치.

청구항 30

제 29 항에 있어서,

상기 원료 가스는 동을 포함하는 동 함유 원료와, 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스를 포함하는 것을 특징으로 하는

성막 장치.

청구항 31

제 25 항에 있어서,

상기 환원 가스는 H₂ 가스인 것을 특징으로 하는

성막 장치.

청구항 32

성막 장치에 이용되고, 컴퓨터에 성막 방법을 실행시키기 위한 컴퓨터 프로그램에 있어서,

성막 방법은 진공배기 가능하게 이루어진 처리용기내에 피처리체를 반송하는 공정과,

처리용기내에 적어도 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스와, 환원 가스를 공급하는 동시에 피처리체를 가열하여, 피처리체의 표면에 열처리에 의해 박막을 형성하는 공정을 구비한 것을 특징으로 하는

컴퓨터 프로그램.

청구항 33

진공배기 가능하게 이루어진 처리용기와,

상기 처리용기내에 마련되어 피처리체를 탑재하기 위한 탑재대 구조와,

상기 피처리체를 가열하는 가열 수단과,

상기 처리용기내에 가스를 도입하는 가스 도입 수단과,

상기 가스 도입 수단에 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급 수단과,

상기 가스 도입 수단에 환원 가스를 공급하는 환원 가스 공급 수단과,

장치 전체를 제어하는 제어 수단을 갖는 성막 장치를 이용하여 상기 피처리체의 표면에 열처리에 의해서 전이 금속을 포함하는 박막을 형성하는 성막 방법을 컴퓨터에 실행시키기 위한 컴퓨터 프로그램에 있어서,

성막 방법은 진공배기 가능하게 이루어진 처리용기내에 피처리체를 반송하는 공정과,

처리용기내에 적어도 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스와, 환원 가스를 공급하는 동시에 피처리체를 가열하여, 피처리체의 표면에 열처리에 의해 박막을 형성하는 공정을 구비한 것을 특징으로 하는

컴퓨터 프로그램.

청구항 34

제 33 항에 있어서,

상기 원료 가스는 동을 포함하는 동 함유 원료 가스와 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스를 포함하는 것을 특징으로 하는

컴퓨터 프로그램.

청구항 35

성막 장치에 이용되고, 컴퓨터에 성막 방법을 실행시키기 위한 컴퓨터 프로그램을 저장한 기억 매체에 있어서, 성막 방법은 진공배기 가능하게 이루어진 처리용기내에 피처리체를 반송하는 공정과,

처리용기내에 적어도 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스와, 환원 가스를 공급하는 동시에 피처리체를 가열하여, 피처리체의 표면에 열처리에 의해 박막을 형성하는 공정을 구비한 것을 특징으로 하는 컴퓨터 프로그램을 저장하는 컴퓨터 판독 가능한

기억 매체.

청구항 36

진공배기 가능하게 이루어진 처리용기와,

상기 처리용기내에 마련되어 피처리체를 탑재하기 위한 탑재대 구조와,

상기 피처리체를 가열하는 가열 수단과,

상기 처리용기내에 가스를 도입하는 가스 도입 수단과,

상기 가스 도입 수단에 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급 수단과,

상기 가스 도입 수단에 환원 가스를 공급하는 환원 가스 공급 수단과,

장치 전체를 제어하는 제어 수단을 갖는 성막 장치를 이용하여 상기 피처리체의 표면에 열처리에 의해서 전이 금속을 포함하는 박막을 형성하는 성막 방법을 컴퓨터에 실행시키기 위한 컴퓨터 프로그램을 저장한 기억 매체에 있어서,

성막 방법은 진공 배기 가능하게 이루어진 처리용기내에 피처리체를 반송하는 공정과,

처리용기내에 적어도 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스와, 환원 가스를 공급하는 동시에 피처리체를 가열하여, 피처리체의 표면에 열처리에 의해 박막을 형성하는 공정을 구비한 것을 특징으로 하는 컴퓨터 프로그램을 저장하는 컴퓨터 판독 가능한

기억 매체.

청구항 37

제 36 항에 있어서,

상기 원료 가스는 동을 포함하는 동 함유 원료 가스와 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스를 포함하는 것을 특징으로 하는 컴퓨터 프로그램을 저장한 컴퓨터 판독 가능한

기억 매체.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 반도체 웨이퍼 등의 피처리체의 표면에, 예를 들면 시드막(seed film)으로서 동 망간(CuMn) 합금막이나 망간(Mn)막을 형성하기 위한 성막 장치 및 성막 방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 일반적으로, 반도체 디바이스를 제조하기 위해서는 반도체 웨이퍼에 성막 처리나 패턴 에칭 처리 등의 각종 처리를 반복 실행해서 원하는 디바이스를 제조하지만, 반도체 디바이스가 가일층의 고집적화 및 고미세화의 요청으로부터, 선폭이나 홀 직경이 점점 미세화되고 있다. 그리고, 배선 재료나, 트렌치, 홀 등의 오목부내에의 매립 재료로서는 각종 치수의 미세화에 의해, 더욱 전기 저항을 작게 할 필요로부터 전기 저항이 매우 작고 또한 저렴한 동을 이용하는 경향에 있다(특허문헌 1). 그리고, 이 배선 재료나 매립 재료로서 동을 이용하는 경우에는 그 하층으로의 동의 확산 배리어성 등을 고려하여, 일반적으로는 탄탈 금속(Ta)이나 탄탈 질화막(TaN) 등이 배리어층으로서 이용된다.
- <3> 그리고, 상기 오목부 내를 매립하기 위해서는 우선, 플라즈마 스퍼터 장치내에서, 이 오목부내의 벽면 전체를 포함하는 웨이퍼 표면 전체면에 동막으로 이루어지는 얇은 시드막을 형성하고, 다음에 웨이퍼 표면 전체에 동도금 처리를 실시하는 것에 의해, 오목부내를 완전히 매립하도록 되어 있다. 그 후, 웨이퍼 표면의 여분의 동 박막을 CMP(Chemical Mechanical Polishing) 처리 등에 의해 연마 처리하여 제거하도록 되어 있다.
- <4> 이 점에 대해서는 도 7을 참조해서 설명한다. 도 7은 반도체 웨이퍼의 오목부의 일반적인 매립 공정을 나타내는 도면이다. 이 반도체 웨이퍼 W에 형성된, 예를 들면 층간 절연막 등의 절연층(1)의 표면에는 비어 홀이나 스루홀이나 홈(트렌치나 Dual Damascene 구조) 등에 대응하는 오목부(2)가 형성되어 있고, 이 오목부(2)의 바닥부에는 예를 들면 동으로 이루어지는 하층의 배선층(3)이 노출 상태에서 형성되어 있다. 상기 오목부(2)는 설계 룰의 미세화에 수반해서 그 폭, 혹은 내경은 예를 들면 120nm정도로 매우 작게 되어 있으며, 에스펙트비는 예를 들면 2~4정도로 되어 있다. 또, 확산 방지막 및 에칭 스톱막 등에 대해서는 도시를 생략하고 형상을 단순화해서 기재하고 있다.
- <5> 이 반도체 웨이퍼 W의 표면에는 상기 오목부(2)내의 내면도 포함시켜 대략 균일하게 예를 들면 TaN막 및 Ta막의 적층 구조로 이루어지는 배리어층(4)이 플라즈마 스퍼터 장치에 있어서 미리 형성되어 있다(도 7(a) 참조). 그리고, 플라즈마 스퍼터 장치에 있어서 상기 오목부(2)내의 표면을 포함하는 웨이퍼 표면 전체에 걸쳐 금속막으로서 얇은 동막으로 이루어지는 시드막(6)을 형성한다(도 7(b) 참조). 이 시드막(6)을 플라즈마 스퍼터 장치내에서 형성할 때, 반도체 웨이퍼측에 고주파의 바이어스 전력을 인가하여, 동의 금속 이온의 인입을 효율 좋게 실행하도록 되어 있다. 또한, 상기 웨이퍼 표면에 동도금 처리를 실시하는 것에 의해 상기 오목부(2)내를 예를 들면 동막으로 이루어지는 금속막(8)으로 매립하도록 되어 있다(도 7(c) 참조). 그 후는 상기 웨이퍼 표면의 여분인 금속막(8), 시드막(6) 및 배리어층(4)을 상기한 CMP 처리 등을 이용하여 연마 처리하여 제거하게 된다.
- <6> 그런데, 최근에 있어서는 상기 배리어층의 가일층의 신뢰성의 향상을 목표로 해서 각종 개발이 이루어지고 있고, 그 중에서도 상기 Ta막이나 TaN막 대신에 Mn막이나 CuMn 합금막을 이용한 자기형성 배리어층이 주목받고 있다(특허문헌 2). 이 Mn막이나 CuMn 합금막은 스퍼터링에 의해 성막되고, 또한 이 Mn막이나 CuMn 합금막 자체가 시드막으로 되므로, 이 위쪽에 Cu 도금층을 직접 형성할 수 있다. 또한, 성막후에 어닐을 실시함으로써 자기정합적으로 하층의 절연막인 SiO₂층과 반응하고, 이 SiO₂층과 Mn막이나 CuMn 합금막과의 경계 부분에 MnSixOy(x, y: 임의의 정수)막이라고 하는 배리어막이 형성되기 때문에 제조 공정수도 삭감할 수 있다는 이점을 갖는다.
- <7> 더 나아가서는 이 Mn막이나 CuMn 합금막중의 Mn은 예를 들면 Cu막을 CVD법에 의해 성막했을 때에 Cu막중에 받아들여진 할로겐 원소와 우선적으로 결합해서 이 할로겐 원소를 Cu막중으로부터 트랩하여, Cu막 배선의 막질을 개량해서 배선의 신뢰성을 향상시킬 수 있다고 하는 이점도 갖는다.
- <8> 특허문헌1 : 일본국 특허공개공보 제2004-107747호
- <9> 특허문헌2: 일본국 특허공개공보 제2005-277390호
- <10> 그런데, 현상의 실용 레벨에서는 상기 CuMn 합금은 스퍼터링법으로밖에 형성할 수 없지만, 장래적으로 예상되는 극미세 패턴, 예를 들면 선폭이나 구멍직경이 32nm 이하의 트렌치나 홀에 대해서는 스퍼터링법으로는 충분히 대응할 수 없어, 스텝 커버리지(단차 피복성)가 뒤떨어지게 되어, 오목부의 매립이 불충분하게 될 우려가 높다.
- <11> 또 상술한 바와 같이, 시드막(6)의 형성 공정, 도금 처리 공정 및 어닐 공정에서는 각각 각 공정에 대응한 다른 장치, 예를 들면 스퍼터 장치, 전해 도금 처리 및 어닐 장치를 이용하지 않으면 안 되어, 장치 비용(설비 비용)의 증대가 부득이하게 된다고 하는 문제가 있었다.
- <12> 더 나아가서는 상기 시드막(6)의 형성 공정과 매립 공정은 in-situ로 실행할 수 없기 때문에, 즉 시드막(6)의 형성 후에, 반도체 웨이퍼를 매립 장치에 반송할 때에, 반도체 웨이퍼는 청정공기로 이루어지는 대기중에 반송

되므로, 반응성이 높은 CuMn 합금막이 산화되어 버리고, 그 결과, 동이 매립 성막을 저해하거나, 혹은 시드막중의 Mn 성분이 산화되어 형성되는 Mn 산화물이 콘택트 저항을 높여 버린다고 하는 문제가 있었다.

<13> 또한, 스퍼터에 의한 성막에서는 오목부의 바닥부에는 그 측벽보다도 두껍게 시드막이 형성되므로, 어닐 처리에 의해서 오목부의 측벽에 충분히 얇은 MnSixOy막이 생성되도, 바닥부의 부분에서는 동에 비해 저항값이 높은 망간이나 그 산화물이 대량으로 잔존해 버려, 콘택트 저항이 한층 높게 되어 버린다는 문제가 있었다.

발명의 상세한 설명

<14> 본 발명은 이상과 같은 문제점에 주목하고, 이것을 유효하게 해결하기 위해 창안된 것이다. 본 발명의 목적은 예를 들면 CuMn 합금막이나 Mn막 등을 CVD 등의 열처리에 의해서 형성하는 것에 의해, 미세한 오목부에서도 높은 스텝 커버리지로 매립할 수 있고, 또한 동일한 처리 장치에서 연속적인 처리를 실행하도록 하여 장치 비용을 대폭 저감화할 수 있는 성막 방법, 성막 장치, 컴퓨터 프로그램 및 기억 매체를 제공하는 것에 있다.

<15> 본 발명은 진공배기 가능하게 이루어진 처리용기내에 피처리체를 반응하는 공정과, 처리용기내에 적어도 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스와, 환원 가스를 공급하는 동시에 피처리체를 가열하여, 피처리체의 표면에 열처리에 의해 박막을 형성하는 공정을 구비한 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.

<16> 이와 같이, 진공배기 가능하게 이루어진 처리용기내에서, 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스와 환원 가스에 의해 피처리체의 표면에, 열처리에 의해 박막을 형성하도록 했으므로, 미세한 오목부에서도 높은 스텝 커버리지로 매립할 수 있고, 또한 동일한 처리 장치에서 연속적인 처리를 실행하도록 하여 장치 비용을 대폭 저감화할 수 있다.

<17> 본 발명은 처리용기내에, 동을 포함하는 동 함유 원료 가스와, 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스와, 환원 가스를 공급하는 동시에 피처리체를 가열하여, 피처리체의 표면에 열처리에 의해 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.

<18> 이와 같이, 진공배기 가능하게 이루어진 처리용기내에서, 동을 포함하는 동 함유 원료 가스와 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스와 환원 가스에 의해 피처리체의 표면에, 열처리에 의해 박막을 형성하도록 했으므로, 미세한 오목부에서도 높은 스텝 커버리지로 매립할 수 있고, 또한 동일한 처리 장치에서 연속적인 처리를 실행하도록 하여 장치 비용을 대폭 저감화할 수 있다.

<19> 본 발명은 상기 열처리는 CVD(Chemical Vapor Deposition)법인 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.

<20> 본 발명은 상기 열처리는 상기 원료 가스와 상기 환원 가스를 교대로 반복 공급해서 성막을 실행하는 ALD(Atomic Layer Deposition)법인 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.

<21> 본 발명은 상기 열처리는 상기 2개의 원료 가스를 간헐 기간을 사이에 두고 교대로 반복해서 공급하는 동시에, 상기 간헐 기간시에 상기 환원 가스를 공급하도록 한 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.

<22> 본 발명은 상기 박막이 형성된 피처리체상에 CVD법에 의해 동막을 퇴적해서 상기 피처리체의 오목부의 매립 처리를 실행하도록 한 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.

<23> 본 발명은 상기 매립 처리는 상기 박막을 형성한 처리용기내에서 실행하는 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.

<24> 이것에 의하면, 동일한 장치내에서, 즉 in-situ로 연속 처리를 실행할 수 있으므로, 불필요한 금속 산화막이 형성되는 것을 억제할 수 있고, 그 결과, 매립성을 개선할 수 있는 동시에, 콘택트 저항이 커지는 것을 방지할 수 있다.

<25> 본 발명은 상기 매립 처리를 실행한 후, 상기 피처리체에 대해 어닐 처리가 실시되는 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.

<26> 본 발명은 상기 어닐 처리는 상기 박막을 형성한 처리용기내에서 실행하는 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.

<27> 본 발명은 상기 박막이 형성된 피처리체상에, 도금법에 의해 동막을 퇴적해서 상기 피처리체의 오목부의 매립 처리를 실행하도록 한 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.

<28> 본 발명은 상기 피처리체의 오목부의 매립 처리를 실행한 후, 상기 피처리체에 대해 어닐 처리가 실시되는 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.

<29> 본 발명은 상기 박막중의 동과 전이 금속의 조성비를 상기 박막의 막두께 방향에서 변화시키기 위해 상기 동 함

유 원료 가스 및/또는 상기 전이 금속 함유 원료 가스의 공급량을 상기 열처리의 도중에 변화시키도록 한 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.

- <30> 본 발명은 상기 박막층의 상기 전이 금속의 조성비가 상기 박막내의 하층층은 크고, 상층층으로 감에 따라 작아 지도록 상기 각 원료 가스의 공급량이 제어되는 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.
- <31> 본 발명은 상기 박막층에 포함되는 상기 전이 금속의 양은 상기 전이 금속의 순 금속의 막두께로 환산해서 0.7 ~ 2.6nm의 범위내인 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.
- <32> 본 발명은 상기 처리체의 표면은 상기 박막의 하지막으로 되어 있고, 이 하지막은 SiO₂막과 SiOC막과 SiCOH막과 SiCN막과 포러스 실리카막과 포러스 메틸실세스퀴옥세인(porous methylsilsesquioxane)막과 폴리 아릴렌막과 SiLK(등록상표)막과 플로로카본막으로 이루어지는 군에서 선택되는 1개 이상의 막으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.
- <33> 본 발명은 상기 전이 금속 함유 원료 가스의 전이 금속 함유 원료는 유기 금속 재료, 혹은 금속 착체 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.
- <34> 본 발명은 상기 유기 금속 재료는 M(R-Cp)_x(x는 자연수)이고, 여기서 M은 전이 금속을 나타내고, R은 알킬기를 나타내며 H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉로 이루어지는 군에서 선택되는 1개이고, Cp는 시클로펜타디에닐기(C₅H₄)인 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.
- <35> 본 발명은 상기 유기 금속 재료는 M(R-Cp)_x(CO)_y(x, y는 자연수)이고, 여기서 M은 전이 금속을 나타내고, R은 알킬기를 나타내며 H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉로 이루어지는 군에서 선택되는 1개이고, Cp는 시클로펜타디에닐기(C₅H₄), CO는 카르보닐기인 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.
- <36> 본 발명은 상기 유기 금속 재료는 전이 금속과 C와 H로 이루어지는 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.
- <37> 본 발명은 상기 전이 금속은 Mn, Nb, Zr, Cr, V, Y, Pd, Ni, Pt, Rh, Tc, Al, Mg, Sn, Ge, Ti, Re로 이루어지는 군에서 선택되는 1개 이상의 금속인 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.
- <38> 본 발명은 상기 전이 금속은 망간(Mn)으로 이루어지고, 해당 망간을 포함하는 유기 금속 재료는 Cp₂Mn[=Mn(C₅H₅)₂], (MeCp)₂Mn[=Mn(CH₃C₅H₄)₂], (EtCp)₂Mn[=Mn(C₂H₅C₅H₄)₂], (i-PrCp)₂Mn[=Mn(C₃H₇C₅H₄)₂], MeCpMn(CO)₃[=Mn(CH₃C₅H₄)Mn(CO)₃], (t-BuCp)₂Mn[=Mn(C₄H₉C₅H₄)₂], CH₃Mn(CO)₅, Mn(DPM)₃[=Mn(C₁₁H₁₉O₂)₃], Mn(DMPD)(EtCp)[=Mn(C₇H₁₁C₂H₅C₅H₄)], Mn(acac)₂[=Mn(C₅H₇O₂)₂], Mn(DPM)₂[=Mn(C₁₁H₁₉O₂)₂], Mn(acac)₃[=Mn(C₅H₇O₂)₃], Mn(hfac)₂[=Mn(C₅HF₆O₂)₃]으로 이루어지는 군에서 선택되는 1개 이상의 재료인 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.
- <39> 본 발명은 상기 열처리에서는 플라즈마가 병용되는 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.
- <40> 본 발명은 상기 원료 가스와 환원 가스는 상기 처리용기내에서 최초로 혼합되는 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.
- <41> 본 발명은 상기 환원 가스는 H₂ 가스인 것을 특징으로 하는 성막 방법이다.
- <42> 본 발명은 피처리체의 표면에, 열처리에 의해서 전이 금속을 포함하는 박막을 형성하는 성막 장치에 있어서, 진공배기 가능하게 이루어진 처리용기와, 상기 처리용기내에 마련되어 상기 피처리체를 탑재하기 위한 탑재대 구조와, 상기 피처리체를 가열하는 가열 수단과, 상기 처리용기내에 가스를 도입하는 가스 도입 수단과, 상기 가스 도입 수단에 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급 수단과, 상기 가스 도입 수단에 환원 가스를 공급하는 환원 가스 공급 수단을 구비한 것을 특징으로 하는 성막 장치이다.
- <43> 본 발명은 상기 원료 가스의 종류는 복수 존재하고, 상기 원료 가스 공급 수단은 원료 가스마다 마련된 다른 원료 가스의 분기로를 갖고, 해당 원료 가스의 분기로는 도중에 합류되어 있는 것을 특징으로 하는 성막 장치이다.
- <44> 본 발명은 상기 원료 가스의 종류는 복수 존재하고, 상기 원료 가스 공급 수단은 원료 가스마다 마련된 다른 원료 가스의 분기로를 갖고, 해당 원료 가스의 분기로는 도중에 합류되는 일 없이 상기 가스 도입 수단에 각각 공통으로 접속되어 있는 것을 특징으로 하는 성막 장치이다.

- <45> 본 발명은 상기 원료 가스의 분기로에는 해당 원료 가스 유로에 흐르는 상기 원료 가스의 액화를 방지하기 위해 가열하기 위한 유로 가열 수단이 마련되어 있는 것을 특징으로 하는 성막 장치이다.
- <46> 본 발명은 상기 원료 가스는 적어도 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스를 포함하는 것을 특징으로 하는 성막 장치이다.
- <47> 본 발명은 상기 원료 가스는 동을 포함하는 동 함유 원료와, 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스를 포함하는 것을 특징으로 하는 성막 장치이다.
- <48> 본 발명은 상기 환원 가스는 H₂ 가스인 것을 특징으로 하는 성막 장치이다.
- <49> 본 발명은 성막 장치에 이용되고, 컴퓨터에 성막 방법을 실행시키기 위한 컴퓨터 프로그램에 있어서, 성막 방법은 진공배기 가능하게 이루어진 처리용기내에 피처리체를 반송하는 공정과, 처리용기내에 적어도 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스와, 환원 가스를 공급하는 동시에 피처리체를 가열하여, 피처리체의 표면에 열처리에 의해 박막을 형성하는 공정을 구비한 것을 특징으로 하는 컴퓨터 프로그램이다.
- <50> 본 발명은 진공배기 가능하게 이루어진 처리용기와, 상기 처리용기내에 마련되어 피처리체를 탑재하기 위한 탑재대 구조와, 상기 피처리체를 가열하는 가열 수단과, 상기 처리용기내에 가스를 도입하는 가스 도입 수단과, 상기 가스 도입 수단에 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급 수단과, 상기 가스 도입 수단에 환원 가스를 공급하는 환원 가스 공급 수단과, 장치 전체를 제어하는 제어 수단을 갖는 성막 장치를 이용하여 상기 피처리체의 표면에 열처리에 의해서 전이 금속을 포함하는 박막을 형성하는 성막 방법을 컴퓨터에 실행시키기 위한 컴퓨터 프로그램에 있어서, 성막 방법은 진공배기 가능하게 이루어진 처리용기내에 피처리체를 반송하는 공정과, 처리용기내에 적어도 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스와, 환원 가스를 공급하는 동시에 피처리체를 가열하여, 피처리체의 표면에 열처리에 의해 박막을 형성하는 공정을 구비한 것을 특징으로 하는 컴퓨터 프로그램이다.
- <51> 본 발명은 상기 원료 가스는 동을 포함하는 동 함유 원료 가스와 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스를 포함하는 것을 특징으로 하는 컴퓨터 프로그램이다.
- <52> 본 발명은 성막 장치에 이용되고, 컴퓨터에 성막 방법을 실행시키기 위한 컴퓨터 프로그램을 저장한 기억 매체에 있어서, 성막 방법은 진공배기 가능하게 이루어진 처리용기내에 피처리체를 반송하는 공정과, 처리용기내에 적어도 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스와, 환원 가스를 공급하는 동시에 피처리체를 가열하여, 피처리체의 표면에 열처리에 의해 박막을 형성하는 공정을 구비한 것을 특징으로 하는 컴퓨터 프로그램을 저장한 컴퓨터 판독 가능한 기억 매체이다.
- <53> 본 발명은 진공배기 가능하게 이루어진 처리용기와, 상기 처리용기내에 마련되어 피처리체를 탑재하기 위한 탑재대 구조와, 상기 피처리체를 가열하는 가열 수단과, 상기 처리용기내에 가스를 도입하는 가스 도입 수단과, 상기 가스 도입 수단에 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급 수단과, 상기 가스 도입 수단에 환원 가스를 공급하는 환원 가스 공급 수단과, 장치 전체를 제어하는 제어 수단을 갖는 성막 장치를 이용하여 상기 피처리체의 표면에 열처리에 의해서 전이 금속을 포함하는 박막을 형성하는 성막 방법을 컴퓨터에 실행시키기 위한 컴퓨터 프로그램을 저장한 기억 매체에 있어서, 성막 방법은 진공배기 가능하게 이루어진 처리용기내에 피처리체를 반송하는 공정과, 처리용기내에 적어도 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스와, 환원 가스를 공급하는 동시에 피처리체를 가열하여, 피처리체의 표면에 열처리에 의해 박막을 형성하는 공정을 구비한 것을 특징으로 하는 컴퓨터 프로그램을 저장한 컴퓨터 판독 가능한 기억 매체이다.
- <54> 본 발명은 상기 원료 가스는 동을 포함하는 동 함유 원료 가스와 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스를 포함하는 것을 특징으로 하는 컴퓨터 프로그램을 저장한 컴퓨터 판독 가능한 기억 매체이다.
- <55> 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 관한 성막 방법 및 성막 장치에 따르면, 다음과 같이 우수한 작용 효과를 발휘할 수 있다.
- <56> 진공배기 가능하게 이루어진 처리용기내에서, 동을 포함하는 동 함유 원료 가스와 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스와 환원 가스와를 공급하는 것에 의해 피처리체의 표면에, 열처리에 의해 박막을 형성한다. 이 때문에, 미세한 오목부에서도 높은 스텝 커버리지로 매립할 수 있고, 또한 동일한 처리 장치에서 연속적인 처리를 실행하도록 하여 장치 비용을 대폭 저감화할 수 있다.
- <57> 또한, 진공배기 가능하게 이루어진 처리용기내에서, 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료 가스와 환원 가

스에 의해 피처리체의 표면에, 열처리에 의해 박막을 형성하도록 했으므로, 미세한 오목부에서도 높은 스텝 커버리지로 매립할 수 있고, 또한 동일한 처리 장치에서 연속적인 처리를 실행하도록 하여 장치 비용을 대폭 저감화할 수 있다.

- <58> 또한, 본 발명에 의하면, 동일한 장치내에서, 즉 in-situ로 연속 처리를 실행할 수 있으므로, 불필요한 금속 산화막이 형성되는 것을 억제할 수 있고, 그 결과, 매립성을 개선할 수 있는 동시에, 콘택트 저항이 커지는 것을 방지할 수 있고, 더 나아가서는 반도체 장치의 신뢰성 향상, 양품률의 개선을 도모할 수 있다.
- <59> 본 발명에 의하면, 박막중의 동과 전이 금속의 조성비를 박막의 막두께 방향에서 변화시키도록 각 원료 가스의 공급량을 열처리의 도중에 변화시키도록 했으므로, 하지막과의 밀착성을 향상시킬 수 있다.
- <60> 또한, 본 발명에 의하면, 박막중에 포함되는 전이 금속의 양을 최적화하고 있으므로, 과잉한 양의 전이 금속에 의한 동 배선의 막질 특성의 열화를 방지할 수 있다.

실시예

- <68> 이하에, 본 발명에 관한 성막 방법과 성막 장치의 1실시예를 첨부 도면에 의거하여 상술한다.
- <69> 도 1은 본 발명에 관한 성막 장치의 일예를 나타내는 구성도이다. 도시하는 바와 같이, 본 발명에 관한 성막 장치(12)는 예를 들면 단면의 내부가 대략 원형형상으로 이루어진 알루미늄제의 처리용기(14)를 갖고 있다. 이 처리용기(14)의 측벽에는 이것을 가열하기 위한 히터봉 등의 도시하지 않은 용기 가열 수단이 마련되어 있다. 이 처리용기(14)내의 천장부에는 필요한 처리 가스, 예를 들면 성막 가스 등을 도입하기 위해 가스 도입 수단인 샤워 헤드부(16)가 마련되어 있다. 샤워 헤드부(16)는 그 하면에 가스 분사면(18)을 갖고 있고, 가스 분사면(18)에 마련한 다수의 가스 분사 구멍(20A, 20B)으로부터 처리공간 S를 향해 처리 가스가 분사된다.
- <70> 이 샤워 헤드부(16)내에는 가스 분사 구멍(20A, 20B)에 연통하는 중공형상의 2개로 구획된 가스 확산실(22A, 22B)이 형성되어 있고, 가스 확산실(22A, 22B)에 도입된 처리 가스는 평면 방향으로 확산된 후, 각 가스 확산실(22A, 22B)에 연통된 각 가스 분사 구멍(20A, 20B)으로부터 내뿜어진다. 이 경우, 가스 분사 구멍(20A, 20B)은 매트릭스형상으로 배치되어 있고, 각 가스의 분사 구멍(20A, 20B)으로부터 분사된 각 가스는 처리공간 S에서 혼합된다.
- <71> 이러한 가스 공급 형태를 포스트 믹스로 칭한다. 이 샤워 헤드부(16)의 전체는 예를 들면 니켈이나 하스테로이(등록상표) 등의 니켈 합금, 알루미늄, 혹은 알루미늄 합금에 의해 형성되어 있다. 또한, 후술하는 ALD법으로 성막을 실행하는 경우에는 샤워 헤드부(16)는 1개의 가스 확산실을 갖고 있어도 좋다. 그리고, 이 샤워 헤드부(16)와 처리용기(14)의 상단 개구부의 접합부에는 예를 들면 O링 등으로 이루어지는 시일(seal) 부재(24)가 개재되어 있어, 처리용기(14)내의 기밀성을 유지하도록 되어 있다.
- <72> 또한, 처리용기(14)의 측벽에는 이 처리용기(14)내에 대해 피처리체로서의 반도체 웨이퍼 W를 반입 반출하기 위한 반출입구(26)가 마련되고, 이 반출입구(26)에는 기밀하게 개폐 가능하도록 이루어진 게이트 밸브(28)가 마련되어 있다.
- <73> 그리고, 이 처리용기(14)의 바닥부(30)에 배기 공간(32)이 형성되어 있다. 구체적으로는 이 용기 바닥부(30)의 중앙부에는 큰 개구(34)가 형성되어 있고, 이 개구(34)에, 그 아래쪽으로 연장하는 바닥을 갖는 원통체 형상의 원통 구획벽(36)을 연결해서 그 내부에 상기 배기 공간(32)을 형성하고 있다. 그리고, 이 배기 공간(32)을 구획하는 원통 구획벽(36)의 바닥부(38)에는 이것으로부터 기립된 탑재대 구조(40)가 마련되어 있다. 이 탑재대 구조(40)는 상기 바닥부(38)로부터 기립된 원통체 형상의 지주(42)와, 이 지주(42)의 상단부에 고정되어 상면에 피처리체인 반도체 웨이퍼 W를 탑재하는 탑재대(44)를 포함한다.
- <74> 또한, 상기 탑재대(44)는 예를 들면 세라믹제나 석영 유리로 이루어져 있다. 이 탑재대(44)내에는 가열 수단으로서 통전에 의해 열을 발생하는 예를 들면 카본 와이어 히터 등으로 이루어지는 저항 가열 히터(46)가 수용되어, 이 탑재대(44)의 상면에 탑재된 반도체 웨이퍼 W를 가열할 수 있도록 되어 있다.
- <75> 상기 탑재대(44)에는 이 상하 방향에 관통해서 복수, 예를 들면 3개의 핀 삽입통과 구멍(48)이 형성되어 있고(도 1에 있어서는 2개만 나타냄), 상기 각 핀 삽입통과 구멍(48)에 상하 이동 가능하게 걸리게 끼운 상태로 삽입 통과시킨 밀어 올림 핀(50)을 배치하고 있다. 이 밀어 올림 핀(50)의 하단에는 원형 링 형상으로 형성된 예를 들면 알루미늄과 같은 세라믹제의 밀어 올림 링(52)이 배치되어 있고, 이 밀어 올림 링(52)에, 상기 각 밀어 올림 핀(50)의 하단이 고정되지 않는 상태에서 지지시키고 있다. 이 밀어 올림 링(52)으로부터 연장하는 아

암부(54)는 용기 바닥부(30)를 관통해서 마련되는 출몰 로드(56)에 연결되어 있고, 이 출몰 로드(56)는 액추에이터(58)에 의해 승강 가능하게 되어 있다. 이것에 의해, 상기 각 밀어 올림 핀(50)을 웨이퍼 W의 수수시에 각 핀 삽입통과 구멍(48)의 상단으로부터 위쪽으로 출몰시킨다. 또, 액추에이터(58)의 출몰 로드(56)의 용기 바닥부의 관통부에는 신축 가능한 벨로우즈(60)가 개재되어 마련되어 있고, 상기 출몰 로드(56)가 처리용기(14)내의 기밀성을 유지하면서 승강할 수 있다.

- <76> 상기 배기 공간(32)의 입구측의 개구(34)는 탑재대(44)의 직경보다 작게 설정되어 있고, 상기 탑재대(44)의 플레가장자리부의 외측을 유하(流下)하는 처리 가스가 탑재대(44)의 아래쪽에 돌아 들어가 개구(34)에 유입하도록 되어 있다. 상기 원통 구획벽(36)의 하부 측벽에는 이 배기 공간(32)을 향하게 하여 배기구(62)가 형성되어 있고, 이 배기구(62)에는 진공배기계(64)가 접속된다. 이 진공배기계(64)는 상기 배기구(62)에 접속된 배기 통로(66)를 갖고, 이 배기 통로(66)에는 압력 조정 밸브(68)나 진공 펌프(70) 등이 순차 개재되어 마련되어, 상기 처리용기(14)내 및 배기 공간(32)의 분위기를 압력 제어하면서 진공배기해서 배기할 수 있다.
- <77> 상기 샤워 헤드부(16)에는 이것에 소정의 가스를 공급하기 위해, 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급 수단(72)과, 환원 가스를 공급하기 위한 환원 가스 공급 수단(74)이 접속되어 있다. 구체적으로는 상기 원료 가스 공급 수단(72)은 상기 2개의 가스 확산실 중의 한쪽의 가스 확산실(22A)의 가스 입구(76)에 접속된 원료 가스 유로(78)를 갖고 있다. 이 원료 가스 유로(78)는 여기서 2개로 분기되어, 한쪽의 분기로(80)는 도중에 개폐 밸브(82) 및 매스플로 컨트롤러와 같은 유량 제어기(84)를 순차 개재하여 마련해서 제 1 원료를 수용하는 제 1 원료원(86)에 접속되어 있다.
- <78> 이 제 1 원료로서는 전이 금속을 포함하는 전이 금속 함유 원료가 이용되고, 예를 들면 유량 제어된 Ar 가스 등의 불활성 가스로 버블링하는 것에 의해, 상기 원료를 가스화해서 전이 금속 함유 원료 가스를 불활성 가스에 수반시켜 공급할 수 있다. 여기서, 상기 원료의 증기압이 낮은 경우에는 원료의 증기압을 올리기 위해 상기 제 1 원료원(86)은 히터(86a)로 가열된다. 상기 전이 금속 함유 원료로서는 예를 들면 망간을 포함하는 (MeCp)₂Mn (전구체(precursor))을 이용할 수 있다.
- <79> 또, 원료 가스의 공급은 버블링 방식 뿐만 아니라, 액체 원료 기화 방식이나 용액 원료 기화 방식을 이용해도 좋다. 여기서, 액체 원료 기화 방식은 실온에서 액체인 원료를 기화기에서 기화시키는 방식을 가리키고, 용액 원료 기화 방식은 실온에서 고체 또는 액체인 원료를 용매에 녹여 액체로 하고, 그 용액을 기화기에서 기화시키는 방식을 가리킨다. 이러한 방식은 Mn 원료 가스의 공급 뿐만 아니라, Cu 원료 가스의 공급에도 적용할 수 있다.
- <80> 또한, 다른쪽의 분기로(88)는 도중에 개폐 밸브(90) 및 매스플로 컨트롤러와 같은 유량 제어기(92)를 순차 개재하여 마련해서 제 2 원료를 수용하는 제 2 원료원(94)에 접속되어 있다. 이 제 2 원료로서는 동을 포함하는 동 함유 원료가 이용되고, 예를 들면 유량 제어된 Ar 가스 등의 불활성 가스로 버블링하는 것에 의해, 상기 원료를 가스화해서 동 함유 원료 가스를 불활성 가스에 수반시켜 공급할 수 있다. 여기서, 상기 원료의 증기압이 낮은 경우에는 원료의 증기압을 올리기 위해 상기 제 2 원료원(94)은 히터(94a)로 가열된다. 상기 동 함유 원료로서는 예를 들면 Cu를 포함하는 Cu(hfac)TMVS, Cu(hfac)₂, Cu(dibm)₂ 등(전구체)을 이용할 수 있다.
- <81> 또한, 버블링용의 상기 불활성 가스로서 Ar 가스 대신에, He, Ne 등도 이용할 수 있다.
- <82> 그리고, 상기 각 분기로(80, 88), 이들에 개재하여 마련되는 개폐 밸브(82, 90), 유량 제어기(84, 92) 및 원료 가스 유로(78)에는 원료 가스가 재액화되는 것을 방지하기 위해 테이프 히터(96)가 감겨 마련되어 있고, 이들을 가열하도록 되어 있다. 또한, 사용하는 원료에 따라 원료 가스 공급 수단을 복수 설치해도 좋은 것은 물론이다.
- <83> 또, 상기 환원 가스 공급 수단(74)은 다른쪽의 가스 확산실(22B)의 가스 입구(98)에 접속된 환원 가스 유로(100)를 갖고 있다. 이 환원 가스 유로(100)는 도중에 개폐 밸브(102) 및 매스플로 컨트롤러와 같은 유량 제어기(104)를 순차 개재하여 마련해서 환원 가스를 수용하는 환원 가스원(106)에 접속되어 있다. 상기 환원 가스로서는 여기서 H₂ 가스를 이용하고 있지만, 그 밖에도 H₂O나 기화시킨 유기용제 등을 이용할 수 있다.
- <84> 여기서, 원료 가스는 샤워 헤드부(16)의 위쪽에 위치하는 가스 확산실(22A)에 접속되고, 환원 가스는 아래쪽에 위치하는 가스 확산실(22B)에 접속되어 있다. 이것은 샤워 헤드부(16)는 탑재대(44)와 대향하고 근접해 있기 때문에, 가스 분사면(18)의 온도가 상승하는 경향이 있고, 이 때문에 원료 가스를 아래쪽의 가스 확산실(22B)에 도입하면, 가스가 분해될 우려가 있기 때문이다.
- <85> 또한 도시되지 않지만, 퍼지용의 불활성 가스 공급 수단이 상기 샤워 헤드부(16)에 접속되어 있고, 필요에 따라

서 퍼지 가스를 공급하도록 되어 있다. 이 퍼지용 가스로서는 N₂ 가스, Ar 가스, He 가스, Ne 가스 등의 불활성 가스를 이용할 수 있다.

- <86> 그리고, 이러한 장치 전체의 동작을 제어하기 위해, 예를 들면 마이크로 컴퓨터 등으로 이루어지는 제어 수단(108)을 갖고 있고, 상기 각 가스의 공급의 개시와 정지의 제어, 공급량의 제어, 처리용기(14)내의 압력 제어, 웨이퍼 W의 온도 제어 등을 실행하도록 되어 있다. 그리고, 상기 제어 수단(108)은 상기한 제어를 실행하기 위한 컴퓨터 프로그램을 기억하기 위한 기억 매체(110)를 갖고 있다. 상기 기억 매체(110)로서는 예를 들면 플래시 디스크, 플래시 메모리, 하드 디스크, CD(Compact Disc) 등을 이용할 수 있다.
- <87> 다음에, 이상과 같이 구성된 성막 장치의 동작에 대해 설명한다.
- <88> 우선, 미처리의 반도체 웨이퍼 W는 도시하지 않은 반송 아암에 유지되어 열림 상태로 된 게이트 밸브(28), 반출 입구(26)를 거쳐서 처리용기(14)내에 반입된다. 이 웨이퍼 W는 상승된 밀어 올림 핀(50)에 수수된 후에, 이 밀어 올림 핀(50)을 강하시키는 것에 의해, 탑재대(44)의 상면에 탑재된다.
- <89> 다음에, 원료 가스 공급 수단(72)이나 환원 가스 공급 수단(74)을 동작시켜, 샤워 헤드부(16)에 처리 가스로서 성막 가스 등의 소정의 각 가스를 각각 유량 제어하면서 공급하여, 이 가스를 가스 분사 구멍(20A, 20B)으로부터 내뿜어 분사하고, 처리공간 S에 도입한다. 이 각 가스의 공급 형태에 대해서는 후술하는 바와 같이 다양하게 존재한다. 그리고 진공 배기계(64)에 마련한 진공 펌프(70)의 구동을 계속하는 것에 의해, 처리용기(14)내나 배기 공간(32)내의 분위기를 진공배기하고, 그리고, 압력 조정 밸브(68)의 밸브 열림도를 조정하여 처리 공간 S의 분위기를 소정의 프로세스 압력으로 유지한다. 이 때, 웨이퍼 W의 온도는 탑재대(44)내에 마련한 저항 가열 히터(46)에 의해 가열되어 소정의 프로세스 온도로 유지되어 있다. 이것에 의해, 반도체 웨이퍼 W의 표면에 원하는 박막이 열CVD법 등의 열처리에 의해 형성되게 된다.
- <90> 상기 Cu 함유 원료 가스나 Mn 함유 원료 가스를 흘리는 경우, 유로가열 수단(96)에 의해 원료 가스 유로(78) 및 양 분기로(80, 88)를 가열하여 이것에 흐르는 원료 가스가 액화하는 것을 방지하며, 이 때의 가열 온도는 사용하는 원료 가스에 따라 다르며, 원료 가스로서 Cu(hfac)TMVS 및 (MeCp)₂Mn을 이용한 경우에는 양 가스가 액화하지 않고, 또한 열분해하지 않는 온도, 예를 들면 55~90℃ 정도로 가열된다. 또한, 샤워 헤드부(16) 및 처리용기(14) 자체는 60~80℃ 정도로 가열되어 있다.
- <91> 다음에, 도 2 내지 도 4(c)를 참조해서 본 발명 방법에 의한 성막 방법을 구체적으로 설명한다.
- <92> 도 2는 반도체 웨이퍼의 오목부를 중심으로 한 각 공정에 있어서의 박막의 퇴적 상황을 나타내는 도면, 도 3은 본 발명의 성막 방법의 각 공정을 나타내는 흐름도이며, 도 3(a)는 제 1 실시예를 나타내고, 도 3(b)는 제 2 실시예를 나타낸다. 도 4(a)~4(c)는 시드막을 형성할 때의 ALD법에 의한 각 가스의 공급 상태를 설명하는 타이밍도이다.
- <93> 본 발명의 목적의 하나는 각 성막 처리 및 어닐 처리를 1개의 성막 장치내(in-situ)에서 연속적으로 실행하는 것이다. 예를 들면 상기 성막 장치(12)내에 웨이퍼 W가 반입될 때에는 도 2의 (a)에 나타내는 바와 같이, 웨이퍼 W에 형성된 예를 들면 층간 절연막 등의 절연층(1)의 표면에는 트랜치나 홀과 같은 오목부(2)가 형성되어 있고, 이 오목부(2)의 바닥부에 동 등으로 이루어지는 하층의 배선층(3)이 노출되어 있다. 하지막으로 되는 상기 절연층(1)은 실리콘을 포함하는 산화물, 예를 들면 SiO₂로 이루어진다.
- <94> 또한, 본 발명 방법에서는 이러한 상태의 반도체 웨이퍼 W의 표면에, 우선, 도 2의 (b)에 나타내는 바와 같이 시드막 형성 공정에서 시드막(6)을 형성한다. 이 경우, 상기 시드막(6)은 CuMn 합금막(도 3(a)의 S1)이어도 좋고, Mn막(도 3(b)의 S1-1)이어도 좋다. 또한, 이 시드막(6)의 형성은 CVD법에 의해서도 좋고, ALD에 의해서도 좋다. 여기서, ALD법은 다른 성막용 가스를 교대로 공급해서 원자 레벨 혹은 분자 레벨의 박막을 1층씩 반복해서 형성하는 성막 방법을 말한다.
- <95> 다음에, 도 2의 (c)에 나타내는 바와 같이, 매립 공정에서 금속막으로서 Cu막(8)을 형성하여 상기 오목부(2)내를 매립한다(도 3(a)의 S2 및 도 3(b)의 S2). 이 매립 공정은 CVD법이어도 좋고, ALD법이어도 좋으며, 더 나아가서는 종래 방법과 마찬가지로 PVD법(스퍼터나 증착)이나 도금법을 이용해도 좋다. 또한, 필요한 경우에는 배리어막의 형성을 확실하게 하기 위해, 웨이퍼 W를 고온에 노출시켜 어닐 처리를 실행하여, 도 2(D)에 나타내는 바와 같이 시드막(6)과, 이 하지층인 SiO₂막으로 이루어지는 절연층(1)과의 경계 부분에서 자기 정합적으로 반응시켜 MnSixOy(x, y: 임의의 정수)막으로 이루어지는 배리어층(112)을 확실하게 형성한다(도 3(a)의 S3 및 도 3(b)의 S3). 또한, 이 어닐 처리는 고온 처리를 수반하는 이전공정에서 이미 배리어층(112)이 형성되어 있는 경

우에는 실행하지 않아도 좋지만, 배리어막(112)을 충분히 형성하기 위해서는 이 어닐 처리를 실행하는 것이 바람직하다.

<96> 여기서 각 공정에 대해 상세하게 설명한다.

<97> 우선, 시드막(6)로서 CuMn 합금막(도 3(a)의 S1)을 형성하는 경우에는 3종류의 성막 방법이 있다. 그 첫번째의 성막 방법은 Cu 함유 원료 가스와 Mn 함유 원료 가스와 환원 가스인 H₂ 가스를 모두 동시에 흘리고, CVD법에 의해 CuMn 합금막을 형성하는 방법이다.

<98> 두번째의 성막 방법은 도 4(a)에 나타내는 바와 같이 ALD법을 채용하고, Cu 함유 원료 가스와 Mn 함유 원료 가스를 동기시켜 공급하고, 또한 이들 양 가스와 H₂ 가스를 교대로 간헐적으로 반복해서 흘린다. 상기 양 가스와 H₂ 가스의 사이의 간헐 기간 T1은 퍼지 기간이며, 처리용기(14)내의 잔류 가스를 진공배기만으로 배제하도록 해도 좋고, N₂ 가스 등의 불활성 가스를 도입하면서 진공배기하여 배제하도록 해도 좋다. 이 퍼지의 방법은 다음에 설명하는 방법에서도 마찬가지로 적용된다.

<99> 이 ALD법에서는 예를 들면 임의의 Mn 함유 원료 가스의 공급부터 다음의 Mn 함유 원료 가스의 공급까지의 사이가 1사이클로 되고, 이것으로 한층의 매우 얇은 예를 들면 0.4~0.6nm 정도의 CuMn 합금막이 형성된다. 여기서 필요한 시드막(6)의 두께는 CuMn 막중의 Mn 순금속의 막두께로 환산해서 예를 들면 2nm정도이며, 상기 성막 처리를, 예를 들면 10~100 사이클 정도 실행하게 된다. 즉, ALD법에 의한 성막을 실행하면, 막두께의 제어성을 높게 할 수 있어 CVD법에 비해 더욱 얇은 막을 제어성 좋게 성막하는 것이 가능하다.

<100> 이 때의 프로세스 조건은(CVD 처리의 경우도 포함) 프로세스 온도가 70~450℃ 정도, 프로세스 압력이 1Pa~13kPa 정도이다. 또, Mn 함유 원료 가스의 유량은 0.1~10sccm 정도, Cu 함유 원료 가스의 유량은 1~100sccm 정도이며, 어쨌든, Mn에 대해 Cu가 10배 정도 많아지도록 해서, CuMn 합금막의 성분이 Cu 리치(rich)의 상태로 한다. 또 H₂ 가스의 유량은 5~500sccm 정도이다. 단, Cu는 SiO₂ 등의 절연막에 대한 밀착성이 약하기 때문에, 성막의 초기에 있어서는 Cu 함유 원료 가스에 관한 Mn 함유 원료 가스의 유량비율을 높여서 얻어지는 합금막의 성분이 Mn 리치로 되도록 해도 좋다.

<101> 또한, Mn 함유 원료 가스의 공급 기간 t1은 10~15sec 정도, Cu함유 원료 가스의 공급 기간 t2는 10sec정도, H₂ 가스의 공급 기간 t3은 10sec정도, 간헐 기간 T1은 20~120sec 정도이다. 여기서 상술한 바와 같이, Cu는 SiO₂ 등의 절연막에 대해 밀착성이 약하기 때문에, 성막의 초기에 있어서는 Cu 함유 원료 가스의 공급 기간 t2에 대한 Mn 함유 원료 가스의 공급 기간 t1을 약간 길게 하고, 예를 들면 15sec(도 4(a) 중에서 점선(121)로 나타냄)로 해 두어도 좋다. 즉, Mn 함유 원료 가스와 Cu 함유 원료 가스의 공급 비율을, 성막 시간의 추이에 따라, 혹은 퇴적 막두께에 따라 순차 변경하도록 프로세스 레시피를 짤 수 있다. 이것에 의해 CuMn 합금막중의 성분을 Mn 리치의 상태에서 Cu 리치의 상태로 점차 변화시키는 것도 가능하다. 이것에 의해, 절연층(1)과 시드막(6)의 사이, 및 시드막(6)과 Cu막(8)의 사이의 밀착성을 높게 할 수 있어, 성막중의 막 벗겨짐 등을 방지할 수 있다.

<102> 도 4(a)에서는 Mn 함유 원료 가스와 Cu 함유 원료 가스를 동기시켜 동시에 급배(給排)하도록 했지만, 세번째의 성막 방법은 도 4(b)에 나타내는 바와 같은 ALD법이며, 상기 양 가스를 서로 간헐 기간을 사이에 두고 교대로 반복해서 공급하는 동시에, 상기 간헐 기간시에, H₂ 가스를 공급한다. 이 경우에는 1사이클의 기간이 상기 도 4(a)에 나타내는 경우보다 2배로 길어진다. 그리고, 막두께가 0.2~0.3nm 정도의 매우 얇은 Mn막과 막두께가 0.2~0.3nm정도의 매우 얇은 Cu막이 교대로 적층된 합금 상태의 시드막(6)으로 된다. 이 때, 도 4(b)에 나타내는 바와 같이, 최초의 스텝에서는 시드막(6)과 절연층(1)의 사이의 밀착성 및 배리어성을 고려해서, Cu 함유 원료 가스의 공급에 앞서, Mn 함유 원료 가스가 공급되도록 스텝을 짜는 것이 바람직하다. 또한, 양 막은 모두 매우 얇으므로 Mn과 Cu가 서로 확산해서 합금 상태로 된다.

<103> 이러한 ALD법에 의한 성막은 CVD법에 의한 성막보다도, 미세한 오목부의 내벽에도 충분히 막이 부착되게 되므로, 스텝 커버리지를 더욱 향상시킬 수 있고, 특히, 오목부의 치수가 더욱 미세하게 될 수록, 이 ALD법은 유효하다.

<104> 다음에, 도 2의 (c) 및 도 3(a)의 S2에 나타내는 금속막(8)으로서 Cu막을 형성하는 경우에는 Cu 함유 원료 가스와 H₂ 가스를 동시에 흘리고, CVD법에 의해 Cu막으로 이루어지는 금속막(8)을 형성하도록 해도 좋고, Cu 함유 원료 가스와 H₂ 가스를, 도 4(a) 및 도 4(b)에 나타낸 것과 마찬가지로 교대로 반복해서 흘리도록 해도 좋다.

- <105> 혹은 H₂ 가스는 흘리지 않고, 단순한 열분해 반응에 의해 Cu막으로 이루어지는 금속막(8)을 형성해도 좋다.
- <106> 이 때의 프로세스 조건은(CVD 처리의 경우도 포함) 프로세스 온도가70~450℃ 정도, 프로세스 압력이 1Pa~13kPa 정도이다. 또, Cu 함유 원료 가스의 유량은 1~100sccm 정도, H₂ 가스의 유량은 5~500sccm 정도이다.
- <107> 또한, 상기 CVD법이나 ALD법 대신에, 종래 방법인 PVD법(스퍼터나 증착)이나 도금법을 이용하여, 상기 Cu막으로 이루어지는 금속막(8)을 형성하여 매립을 실행하도록 해도 좋다.
- <108> 특히, CVD법이나 ALD법의 경우에는 도금법보다 미세한 오목부의 내벽에 박막이 퇴적하기 쉬워지므로, 오목부가 더욱 미세화해도, 내부에 보이드 등을 발생시키는 일 없이 오목부의 매립을 실행할 수 있다.
- <109> 다음에, 도 2의 (d) 및 도 3(a)의 S3에 나타내는 어닐 처리를 실행하는 경우에는 상기 매립 처리가 완료된 웨이퍼 W를, 소정의 프로세스 온도, 예를 들면 100~450℃ 정도로 가열하고, 이것에 의해, 시드막(6)과 하지막으로 되는 SiO₂막으로 이루어지는 절연층(1)과의 경계 부분에, 자기 정합적으로 MnSixOy막으로 이루어지는 배리어층(112)을 확실하게 형성한다. 또, 어닐 처리시에는 처리용기내에 산소 공급 수단(76a)으로부터 산소를 공급하고, 산소 분압을 컨트롤 가능한 구성으로 해도 좋다.
- <110> 이 어닐 처리는 상기 배리어층(112)을 확실하게 형성하는 것을 목적으로 하고 있으며, 따라서, 전공정인 시드막 형성 공정이나 Cu막 형성 공정이 충분히 높은 온도, 예를 들면 150℃ 이상의 고온의 프로세스 온도에서 실행되고 있으면, 상기 배리어층(112)은 이미 충분한 두께로 형성된 상태로 되어 있으므로, 상기 어닐 처리를 불필요하게 할 수 있다. 또한, 도 3(a)의 S2에서 도금 처리를 실행한 경우에는 상기 어닐 처리를 실행하는 것은 물론이다.
- <111> 여기서, 상기 시드막 형성 공정, CVD법이나 ALD법에 의한 Cu막 형성 공정 및 어닐 처리는 모두 동일한 처리 장치(12)내에서 연속적으로 실행할 수 있다.
- <112> 이와 같이, 진공배기 가능하게 이루어진 처리용기(14)내에서, 동을 포함하는 Cu 함유 원료 가스와 전이 금속인 망간을 포함하는 Mn 함유 원료 가스와 환원 가스인 H₂ 가스에 의해 웨이퍼 W의 표면에, 열처리에 의해 박막을 형성하도록 했으므로, 미세한 오목부(2)라도 높은 스텝 커버리지로 매립할 수 있다. 또한, 동일한 처리 장치(12)에서 연속적인 처리를 실행하도록 하여 장치 비용을 대폭 저감화할 수 있다.
- <113> 또한, 동일한 장치(12)내에서, 즉 in-situ로 연속 처리를 실행할 수 있으므로, 불필요한 금속 산화막이 형성되는 것을 억제할 수 있고, 그 결과, 매립성을 개선할 수 있는 동시에, 콘택트 저항이 커지는 것을 방지할 수 있고, 더 나아가서는 반도체 장치의 신뢰성 향상, 양품률의 개선을 도모할 수 있다.
- <114> 또, 종래의 Ta막이나 TaN막 등으로 이루어지는 배리어층을 형성하는 공정이 불필요하게 되고, 그 만큼 스루풋을 향상시킬 수 있다.
- <115> 더 나아가서는 시드막(6)으로서 CuMn 합금막을 이용한 경우에는 매립 재료인 Cu가 일부에 포함되므로, 이 상층의 금속막(8)과의 밀착성을 높일 수 있다.
- <116> 여기서 전술한 CuMn막중의 Cu와 Mn의 성분의 비율, 즉 이들 원소의 조성비를 변화시키는 점에 대해 더욱 상세하게 설명한다.
- <117> 도 5는 성막 시간(열처리)의 추이에 수반하는 Mn 함유 원료 가스와 Cu 함유 원료 가스의 공급량의 변화의 일례를 나타내는 그래프이다. 또한, 그래프에서는 공급량의 변화의 경향을 나타낼 뿐이며, 공급량의 절대값을 나타내는 것은 아니다.
- <118> 여기서는 전술한 바와 같이, 상기 박막중의 동 Cu와 전이 금속인 예를 들면 Mn과의 조성비를 상기 박막의 막두께 방향으로 변화시키기 위해 상기 동 함유 원료 가스 및/또는 상기 전이 금속 함유 원료 가스의 공급량을 상기 열처리의 도중에 변화시키도록 하고 있다. 구체적으로는 박막인 CuMn막의 박막중의 상기 전이 금속의 조성비가, 상기 박막내의 하층측은 크고, 상층측으로 감에 따라 작아지도록 상기 각 원료 가스의 공급량이 제어된다. 즉, 도 5(a)에 나타내는 바와 같이, 성막 초기에서는 Mn 함유 원료 가스는 많은 유량으로 흘리고, 잠시 경과한 후에, 성막 시간의 경과에 따라 순차적으로, 예를 들면 직선적으로 유량을 감소시킨 후에, 마지막에 유량을 거의 제로로 하고 있다.
- <119> 이에 반해, Cu 함유 원료 가스는 성막초기에서는 잠시 동안은 거의 흘리지 않고, 순 Mn 금속막을 성막하고 있고, 그리고, Mn 함유 원료 가스의 감소에 대응시켜 Cu 함유 원료 가스의 유량을 성막 시간의 경과에 따라, 예

를 들면 직선적으로 증가시키고 있고, 마지막에 Mn 함유 원료 가스의 공급량을 제로로 유지한 채 Cu 함유 원료 가스의 유량을 최대로 해서 잠시 성막 하여, 순Cu 금속막을 형성하고 있다.

- <120> 이 경우의 박막은 성막의 초기에서는 순 Mn 금속막으로 되고, 그 후는 CuMn 합금이 되어 Mn 리치의 상태가 계속 되고, 도중부터 Cu 리치의 상태로 역전하며, 마지막에는 순 Cu 금속막으로 되어 있다.
- <121> 도 5(b)에 있어서는 성막의 개시부터 Mn 원료 가스는 일정한 공급량으로부터 점차 감소시키고, 반대로 Cu 함유 원료 가스는 공급량 제로에서 점차 증가시키고 있다. 이 경우, 박막의 두께 방향의 전체가 CuMn막으로 되어 있고, 도 5(a)에 나타내는 바와 같은 순 Mn 금속막이나 순 Cu 금속막을 형성하고 있지 않다. 또한, 도 5(a) 및 도 5(b)에 있어서는 직선형상의 증가 특성, 혹은 감소 특성으로 되어 있지만, 이 대신에 곡선형상의 증가 특성, 혹은 감소 특성으로 되도록 각 원료 가스의 공급량을 조정하도록 해도 좋다.
- <122> 상기 도 5(a) 및 도 5(b)의 경우에는 CuMn 합금막의 부분에서는 Cu와 Mn의 조성비는 막두께의 아래에서 위쪽 방향을 향해 Mn 리치의 상태에서 Cu 리치의 상태로 연속적으로 변화하게 된다. 도 5(c)에 나타내는 경우에는 Mn 함유 원료 가스를 스텝(계단형상)으로 감소시키고, 이에 대해 Cu 함유 원료 가스를 스텝 형상(계단형상)으로 증가시키고 있는 경우를 나타내고 있다. 이 경우에는 CuMn 합금막 중의 Cu와 Mn의 조성비는 스텝 형상으로 변화하게 된다. 또한, 이 스텝의 수는 특히 한정되지 않는 것은 물론이다.
- <123> 상기 도 5(a)~도 5(c)에 나타내는 경우에는 막중의 하층에서는 순 Mn 금속막, 혹은 Mn 리치의 CuMn 합금이 되고, 상층에서는 순 Cu 금속막 혹은 Cu 리치인 CuMn 합금으로 되어 있으므로, 전술한 바와 같이 하지막SiO₂와 Cu 막(8)과의 밀착성을 한층 향상시킬 수 있다.
- <124> 또, 상기 실시예에서는 시드막(6)으로서 CuMn 합금막을 형성한 경우를 예로 들어 설명했지만(도 3(a)의 S1), 전술한 바와 같이 시드막(6)으로서 Mn막(도 3(b)의 S1-1)을 형성하도록 해도 좋다. 이 Mn막을 형성하는 경우에는 Mn 함유 원료 가스와 환원 가스인 H₂ 가스를 동시에 흘려 CVD법에 의해 형성하는 방법과, 상기 Mn 함유 원료 가스와 H₂ 가스를 도 4(c)에 나타내는 바와 같이, 교대로 반복해서 흘려, ALD법에 의해 형성하는 방법 중의 어느 하나를 이용할 수 있다. 이 경우의 프로세스 조건, 예를 들면 프로세스 압력, 프로세스 온도, 각 가스의 유량 등은 도 4(a) 및 도 4(b)에서 설명한 경우와 마찬가지로 같다. 또, 도 3(b)중의 S2 및 S3은 도 3(a)중의 S2 및 S3 과 각각 동일 내용의 공정이며, 이 경우에도 전공정에서 배리어층(112)이 충분히 형성되어 있으면, 도 3(b)중의 S3의 어닐 처리를 생략할 수 있다. 더 나아가서는 Mn막상에 Cu막을 퇴적하는 경우에도, 이들 막을 in-situ로 처리함으로써, 이들 금속끼리의 밀착성을 높일 수 있다.
- <125> 또, 시드막(6)으로서 Mn막을 형성한 경우에는 상층의 Cu 배선층(8)은 오목부(2)의 바닥부에 있어서, Cu막보다 저항값이 큰 Mn막을 거쳐서 하층의 Cu 배선층(3)에 접속되게 된다. 그러나, 이 시드막은 종래의 스퍼터링에 의한 Mn막에 비해 매우 얇으므로, 어닐 처리 등에 의해 Mn원소의 대부분은 Cu 배선층(3) 및 Cu 배선층(8) 중에 확산하는 것에 의해, Mn의 층으로서 존재하지 않게 되므로, 이 부분의 콘택트 저항이 높아지는 일은 없다.
- <126> 또한, 상기 박막인 CuMn막중(순 Mn 금속막이나 순 Cu 금속막을 갖는 경우도 포함)이나 Mn막중에 있어서의 Mn 금속의 양은 최적값이 있고, 그 값은 Mn의 순 금속의 막두께의 환산으로 해서 0.7~2.6nm의 범위내이며, 상기 Mn 금속막의 환산값의 범위내에 오도록 상기 박막을 형성하는 것이 좋다. 즉, 어닐 공정에 있어서, 전술한 바와 같이 Mn은 화합해서 MnSixOy막이 되고, 또 잉여의 Mn은 어느 정도는 확산에 의해서 Cu막내를 확산해서 표면에 배출되지만, Mn양이 과잉으로 막중에 포함되면 다 배출하지 않았던 Mn 성분이 오목부를 매립한 Cu막중에 잔류하게 되고, 이 잔류하는 Mn 성분이 Cu 배선의 저항값의 상승을 초래하는 등의 배선의 신뢰성을 저하시켜 버린다.
- <127> 이 경우, 박막중의 Mn 함유량을 상술한 바와 같은 Mn의 순 금속의 막두께의 환산으로 해서 0.7~2.6nm의 범위내로 설정하는 것에 의해 필요 충분한 양의 Mn양을 Cu 배선과 절연층의 계면으로 되는 배리어층에 유지시킬 수 있다. 상기 Mn양이 두께 0.7nm보다 작은 경우에는 특성이 양호한 배리어층을 작성할 수 없게 되고, 또한, 2.6nm보다 큰 경우에는 상술한 바와 같이 과잉분의 Mn 성분이 Cu 배선층에 잔존하고, 이 막질 특성을 열화시켜버린다.
- <128> 또한, 도 1에 나타내는 장치예에서는 원료 가스 공급 수단(72)의 2개의 원료 가스의 유로는 도중에 합류되고 있었지만, 이것에 한정되지 않고, 이들을 개별적으로 분리하도록 해도 좋다. 도 6은 이와 같이 구성된 성막 장치의 원료 가스 공급 수단의 변형예를 나타내는 부분 구성도이다. 도 6에 나타내는 경우에는 샤워 헤드부(16)와 이것에 접속되는 원료 가스 공급 수단(72)이 나타나 있고, 도 1에 나타내는 구성 부분과 동일 구성 부분에 대해서는 동일 참조 부호가 붙여져 있다.
- <129> 여기서는, Mn을 포함하는 제 1 원료원(86) 및 Cu를 포함하는 제 2 원료원(94)으로부터는 각각 원료 가스 유로

(120, 122)가 연장되어 있다. 그리고, 이 각 원료 가스 유로(120, 122)는 도중에 합류되는 일 없이 그대로 각 선단이 샤워 헤드부(16)의 공통의 가스 입구(76)에 접속되어 있고, 원료 가스의 반송 도중에 양자가 서로 서로 섞이는 일 없이 샤워 헤드부(16)내 로 도입되도록 되어 있다.

<130> 이 경우에도, 상기 각 원료 가스 유로(120, 122)에는 예를 들면 테이프 히터로 이루어지는 유로 가열 수단(96a, 96b)이 감겨지도록 해서 마련되어 있고, 이것에 흐르는 각 원료 가스가 액화하지 않도록 가열하고 있다. 이 경우에는 흐르는 원료 가스에 대응한 최적의 온도로 상기 각 원료 가스 유로(120, 122)를 각각 가열하고, 유지할 수 있다. 구체적으로는 원료로서 (MeCp)₂Mn을 이용한 경우에는 원료 가스 유로(96a)는 예를 들면 70~90℃의 범위로 가열하고, 원료로서 Cu(hfac)TMVS를 이용한 경우에는 원료 가스 유로(96b)는 예를 들면 55~70℃의 범위로 설정한다. 이 경우에는 먼저 설명한 경우와 마찬가지로의 작용 효과를 발휘할 수 있다.

<131> 또한, 상기 유기 금속 재료로서는 먼저 설명한 것에 한정되지 않고, 전이 금속과 C(탄소)와 H(수소)로 이루어지는 것이면 어떠한 것을 이용해도 좋다. 혹은 유기 금속 재료로서는 M(R-Cp)_x(x는 자연수)를 이용할 수 있고, 또는 M(R-Cp)_x(CO)_y(x, y는 자연수)를 이용할 수 있다. 단, M은 전이 금속을 나타내고, R은 알킬기를 나타내며 H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉로 이루어지는 군에서 선택되는 1개이며, Cp는 시클로펜타디에닐기(C₅H₅), CO는 카르보닐기이다.

<132> 또한, 상기 Mn 함유 원료를 이용한 유기 금속 재료로서는 Cp₂Mn[=Mn(C₅H₅)₂], (MeCp)₂Mn[=Mn(CH₃C₅H₄)₂], (EtCp)₂Mn[=Mn(C₂H₅C₅H₄)₂], (i-PrCp)₂Mn[=Mn(C₃H₇C₅H₄)₂], MeCpMn(CO)₃[=(CH₃C₅H₄)Mn(CO)₃], (t-BuCp)₂Mn[=Mn(C₄H₉C₅H₄)₂], CH₃Mn(CO)₅, Mn(DPM)₃[=Mn(C₁₁H₁₉O₂)₃], Mn(DMPD)(EtCp)[=Mn(C₇H₁₁C₂H₅C₅H₄)], Mn(acac)₂[=Mn(C₅H₇O₂)₂], Mn(DPM)₂[=Mn(C₁₁H₁₉O₂)₂], Mn(acac)₃[=Mn(C₅H₇O₂)₃], Mn(hfac)₂[=Mn(C₅HF₆O₂)₃]으로 이루어지는 군에서 선택되는 1개 이상의 재료를 이용할 수 있다. 또, 유기 금속 재료의 이외에도, 금속 착체 재료를 이용할 수 있다.

<133> 또한, 여기서는 마지막인 절연층(1)으로서 SiO₂를 이용한 경우를 예로 들어 설명했지만, 이것에 한정되지 않고, 층간 절연층으로서 이용되는 Low-k(저비유전율) 재료인 SiOC막, SiCOH막 등을 이용하도록 해도 좋고, 구체적으로는 상기 마지막은 SiO₂막(열산화막과 플라즈마 TEOS막을 포함)과 SiOC막과 SiCOH막과 SiCN막과 포러스 실리카막과 포러스 메틸실세스퀴옥세인막과 폴리 아릴렌막과 SiLK(등록상표)막과 플로로카본막으로 이루어지는 군에서 선택되는 1개의 혹은 이들 적층막을 이용할 수 있다.

<134> 또한, 여기서는 환원 가스로서 H₂ 가스를 이용했지만, 그 밖에 H₂O나 기화시킨 유기용제, 예를 들면 에탄올, 이소프로필 알코올, 아세톤, 헥산, 옥탄, 초산 부틸 등도 이용할 수 있다.

<135> 더 나아가서는 여기서는 전이 금속으로서 Mn을 이용한 경우를 예로 들어 설명했지만, 이것에 한정되지 않고, 다른 전이 금속, 예를 들면 Mn, Nb, Zr, Cr, V, Y, Pd, Ni, Pt, Rh, Tc, Al, Mg, Sn, Ge, L, Re로 이루어지는 군에서 선택되는 1개 이상의 금속을 이용할 수 있다.

<136> 또한, 여기서 설명한 성막 장치는 단지 일예를 나타낸 것에 불과하며, 예를 들면 가열 수단으로서 저항 가열 히터 대신에 할로겐 램프 등의 가열 램프를 이용하도록 해도 좋고, 처리 장치는 날장식 뿐만 아니라 배치(batch)식의 것이어도 좋다.

<137> 더 나아가서는 열처리에 의한 성막에 한정되지 않고, 예를 들면 샤워 헤드부(16)를 상부 전극으로 하고, 탑재대(44)를 하부 전극으로 해서 양 전극간에 고주파 전력을 필요에 따라 인가해서 플라즈마를 형성하도록 하고, 성막시에 플라즈마에 의한 어시스트를 가하도록 해도 좋다.

<138> 또한, 여기서는 피처리체로서 반도체 웨이퍼를 예로 들어 설명했지만, 이것에 한정되지 않고, 유리 기판, LCD 기판, 세라믹 기판 등에도 본 발명을 적용할 수 있다.

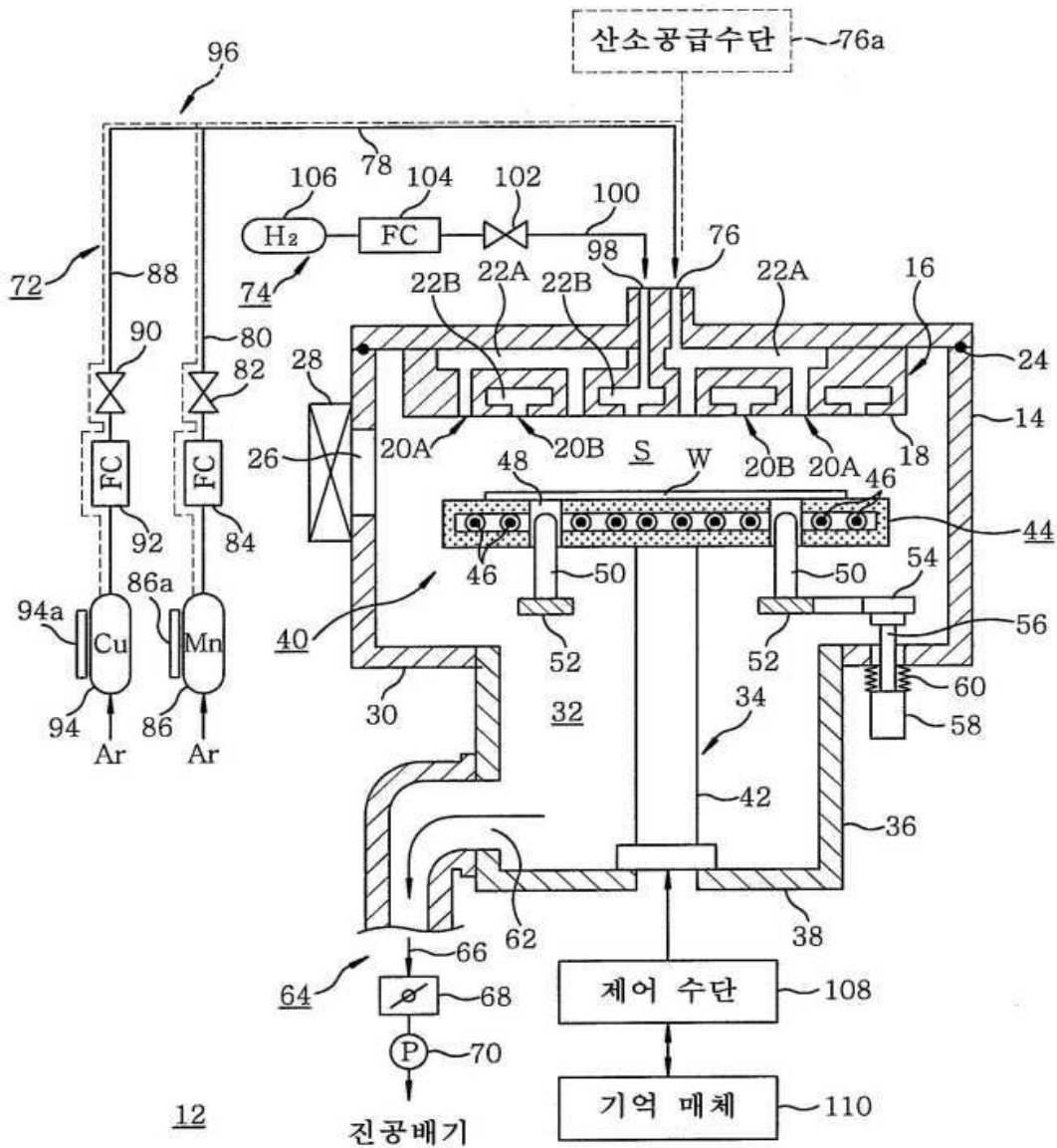
도면의 간단한 설명

- <61> 도 1은 본 발명에 관한 성막 장치의 일예를 나타내는 구성도.
- <62> 도 2의 (a)~(d)는 반도체 웨이퍼의 오목부를 중심으로 한 각 공정에 있어서의 박막의 퇴적 상황을 나타내는 도면.

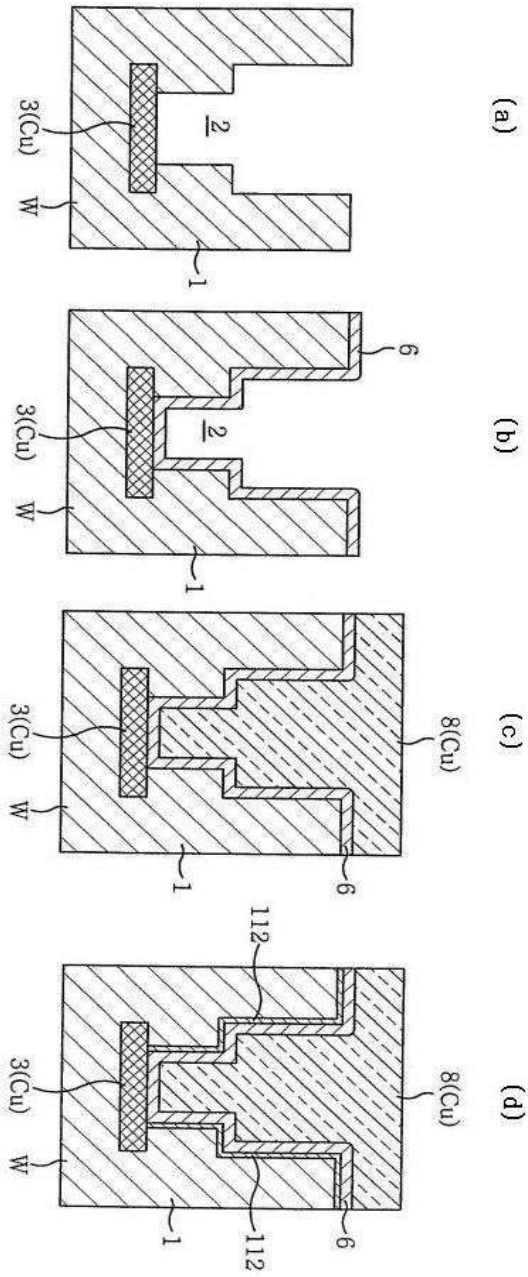
- <63> 도 3(a), 3(b)는 본 발명의 성막 방법의 각 공정을 나타내는 흐름도.
- <64> 도 4(a)~4(c)는 시드막을 형성할 때의 ALD법에 의한 각 가스의 공급 상태를 설명하는 타이밍도.
- <65> 도 5는 성막 시간 및 열처리의 퇴적에 수반하는 Mn 함유 원료 가스와 Cu 함유 원료 가스의 공급량의 변화의 일 예를 나타내는 그래프.
- <66> 도 6은 성막 장치의 원료 가스 공급 수단의 변형예를 나타내는 부분구성도.
- <67> 도 7(a)~(c)는 반도체 웨이퍼의 오목부의 일반 매립 공정을 나타내는 도면.

도면

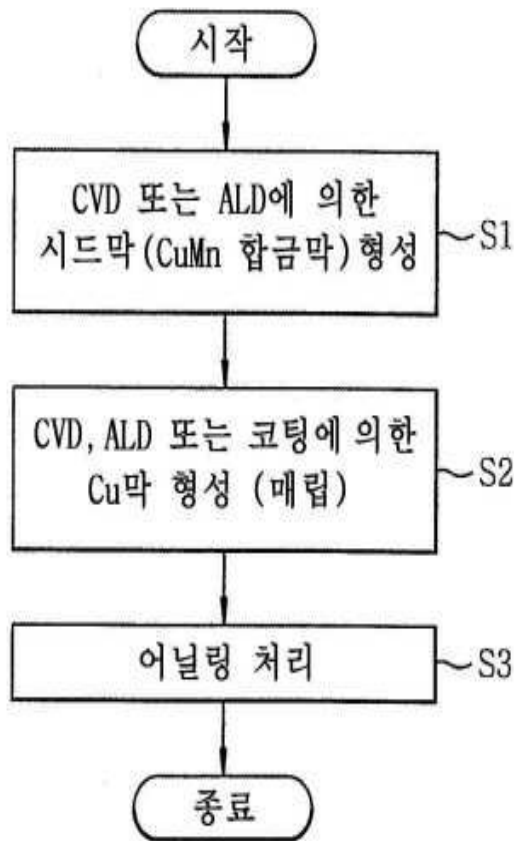
도면1



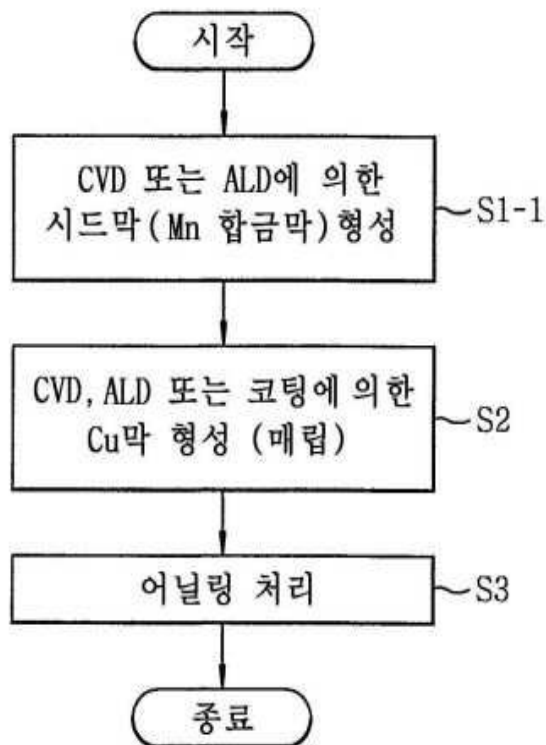
도면2



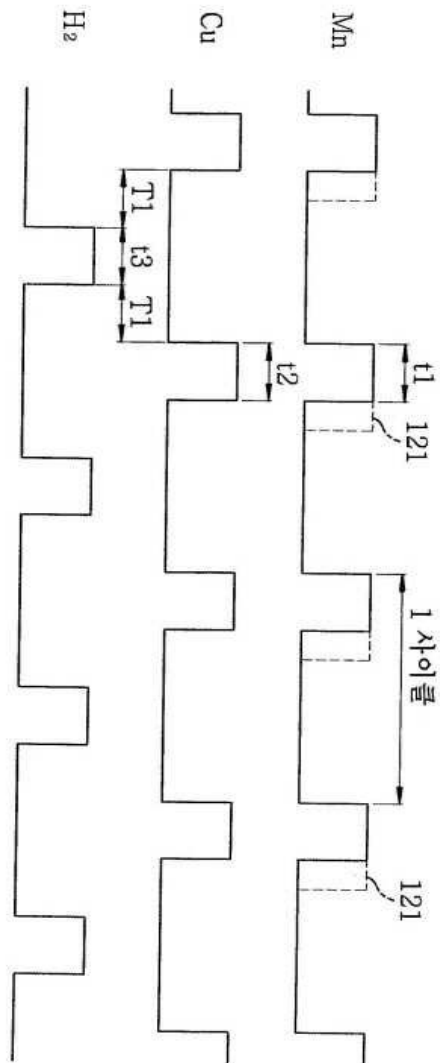
도면3a



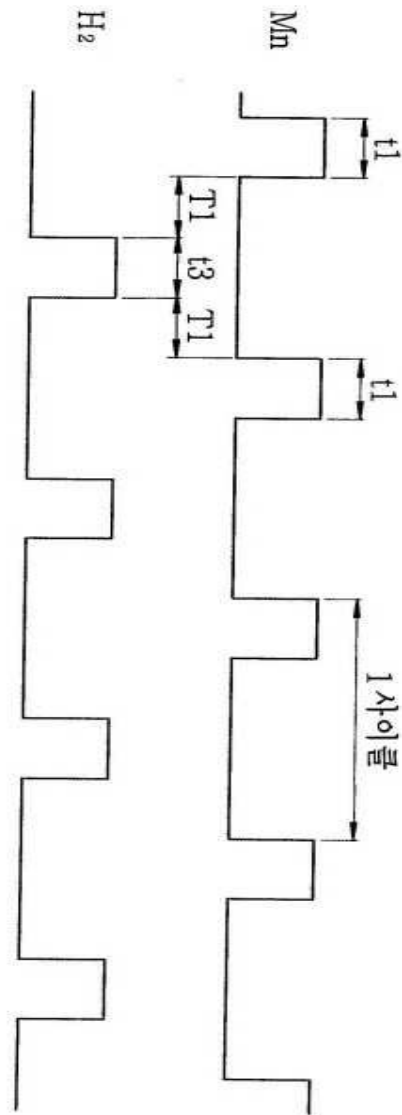
도면3b



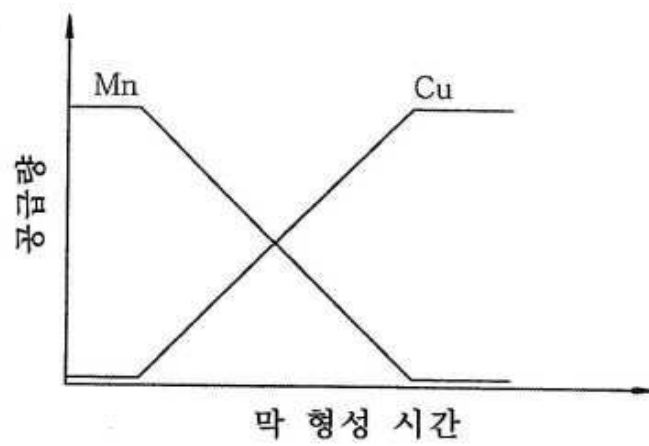
도면4a



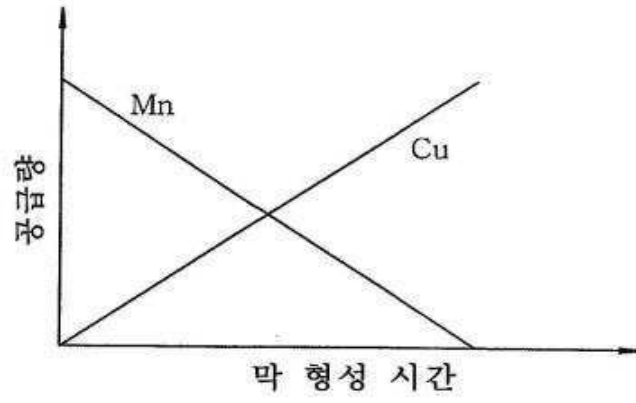
도면4c



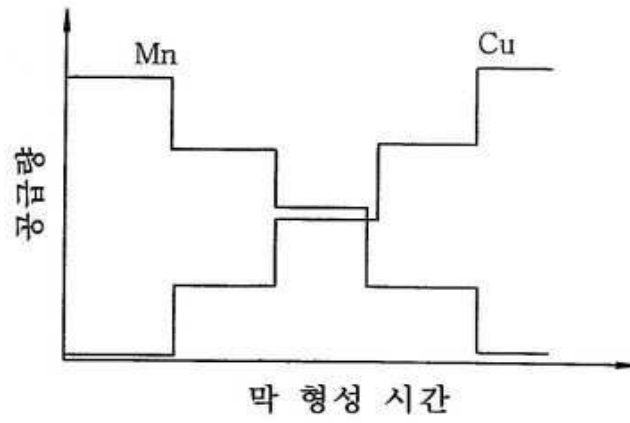
도면5a



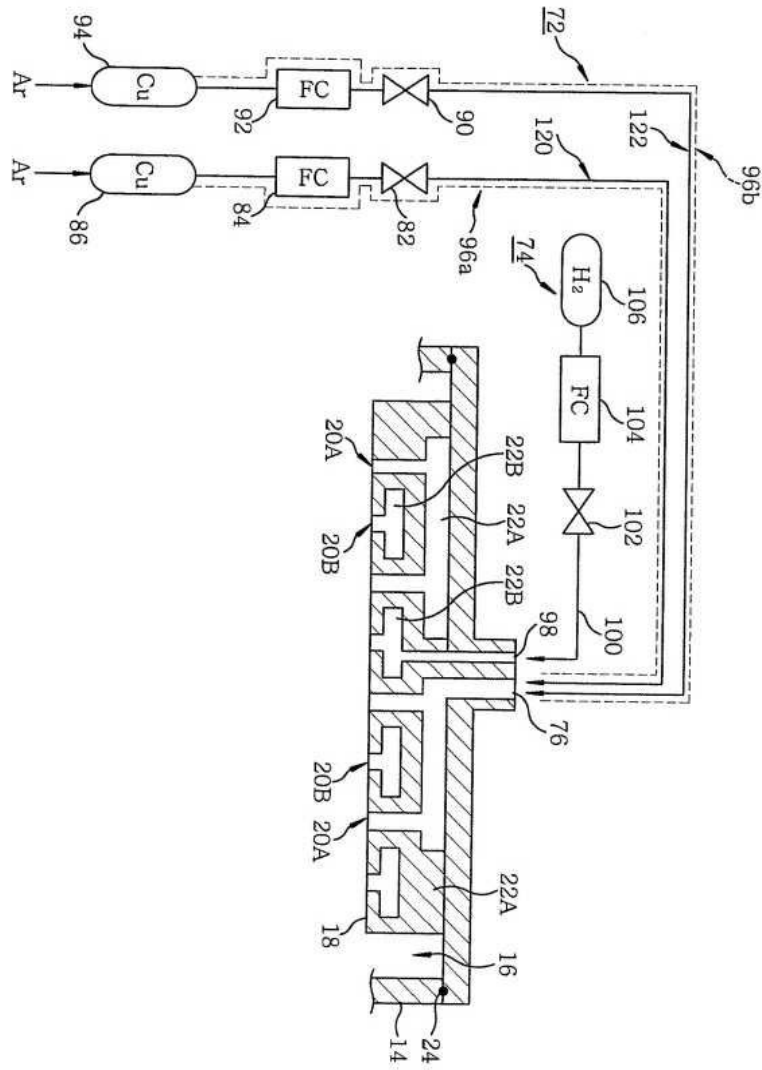
도면5b



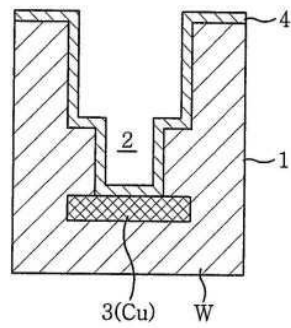
도면5c



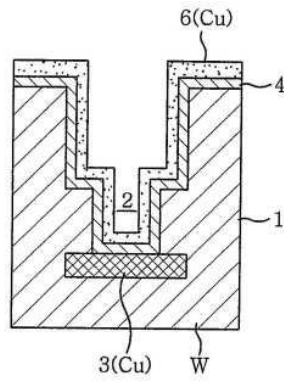
도면6



도면7a



도면7b



도면7c

