

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第3部門第4区分  
【発行日】平成17年10月20日(2005.10.20)

【公開番号】特開2004-225152(P2004-225152A)  
【公開日】平成16年8月12日(2004.8.12)  
【年通号数】公開・登録公報2004-031  
【出願番号】特願2003-17949(P2003-17949)  
【国際特許分類第7版】

C 2 3 C 18/02  
C 2 3 C 18/04  
H 0 1 L 21/304

【F I】

C 2 3 C 18/02  
C 2 3 C 18/04  
H 0 1 L 21/304 6 4 7 Z

【手続補正書】

【提出日】平成17年6月13日(2005.6.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

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

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

【請求項2】

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

【請求項3】

前記金属はTi、TaおよびWのいずれかであることを特徴とする請求項2記載の基板処理方法。

【請求項4】

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

【請求項5】

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

【請求項6】

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

【請求項7】

前記エッチング剤は、 $ClF_3$ であることを特徴とする請求項5記載の基板処理方法。

【請求項8】

前記エッチング剤は、HClであることを特徴とする請求項5記載の基板処理方法。

【請求項9】

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

【請求項10】

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

【請求項11】

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

【請求項12】

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

【請求項13】

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

【請求項14】

前記超臨界状態の媒体は、超臨界状態であるCO<sub>2</sub>であることを特徴とする請求項1～13のうち、いずれか1項記載の基板処理方法。

【請求項15】

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

【請求項16】

前記第1の工程が前記被処理基板を処理する処理容器で行われ、前記第2の工程が別の処理容器で行われることを特徴とする請求項1～14のうち、いずれか1項記載の基板処理方法。

【請求項17】

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

【請求項18】

被処理基板を保持する保持台と、  
前記保持台を内部に備えた処理容器と、  
前記処理容器に供給される処理媒体が形成される混合容器と、を有し、  
前記混合容器には、超臨界状態の媒体が供給される第1の供給ラインと、エッチング剤が供給される第2の供給ラインとが接続され、前記混合容器で前記超臨界状態の媒体と前記エッチング剤を含む前記処理媒体が形成されるよう構成されていることを特徴とする基板処理装置。

【請求項19】

前記混合容器には、銅を含む前駆体化合物が供給される第3の供給ラインが接続されていることを特徴とする請求項18記載の基板処理装置。

【請求項20】

前記第1の供給ラインには加圧ポンプが設置されていることを特徴とする請求項18ま

たは 19 記載の基板処理装置。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の課題を解決するために、

請求項 1 に記載したように、

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

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

請求項 2 に記載したように、

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

請求項 3 に記載したように、

前記金属は Ti, Ta および W のいずれかであることを特徴とする請求項 2 記載の基板処理方法により、また、

請求項 4 に記載したように、

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

請求項 5 に記載したように、

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

請求項 6 に記載したように、

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

請求項 7 に記載したように、

前記エッチング剤は、 $CF_3$  であることを特徴とする請求項 5 記載の基板処理方法により、また、

請求項 8 に記載したように、

前記エッチング剤は、HCl であることを特徴とする請求項 5 記載の基板処理方法により、また、

請求項 9 に記載したように、

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

請求項 10 に記載したように、

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

請求項 11 に記載したように、

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

請求項 12 に記載したように、

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

請求項13に記載したように、

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

請求項14に記載したように、

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

請求項15に記載したように、

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

請求項16に記載したように、

前記第1の工程が前記被処理基板を処理する処理容器で行われ、前記第2の工程が別の処理容器で行われることを特徴とする請求項1～14のうち、いずれか1項記載の基板処理方法により、また、

請求項17に記載したように、

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

請求項18に記載したように、

被処理基板を保持する保持台と、

前記保持台を内部に備えた処理容器と、

前記処理容器に供給される処理媒体が形成される混合容器と、を有し、

前記混合容器には、超臨界状態の媒体が供給される第1の供給ラインと、エッチング剤が供給される第2の供給ラインとが接続され、前記混合容器で前記超臨界状態の媒体と前記エッチング剤を含む前記処理媒体が形成されるよう構成されていることを特徴とする基板処理装置により、また、

請求項19に記載したように、

前記混合容器には、銅を含む前駆体化合物が供給される第3の供給ラインが接続されていることを特徴とする請求項18記載の基板処理装置により、また、

請求項20に記載したように、

前記第1の供給ラインには加圧ポンプが設置されていることを特徴とする請求項18または19記載の基板処理装置により、解決する。

[ 作用 ]

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