

(43) 国際公開日
2008 年 1 月 17 日 (17.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/007732 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/285 (2006.01) H01L 21/3205 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01) H01L 23/52 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/063891

(22) 国際出願日: 2007 年 7 月 12 日 (12.07.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2006-193879 2006 年 7 月 14 日 (14.07.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社アルバック (ULVAC, INC.) [JP/JP]; 〒2538543 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡村 吉宏 (OKAMURA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒4101231 静岡県裾野市須山 1 2 2 0-1 株式会社アルバック 半導体技術研究所内 Shizuoka (JP). 豊田 聡 (TOYODA, Satoru) [JP/JP];

〒4101231 静岡県裾野市須山 1 2 2 0-1 株式会社アルバック 半導体技術研究所内 Shizuoka (JP). 石川 道夫 (ISHIKAWA, Michio) [JP/JP]; 〒4101231 静岡県裾野市須山 1 2 2 0-1 株式会社アルバック 半導体技術研究所内 Shizuoka (JP).

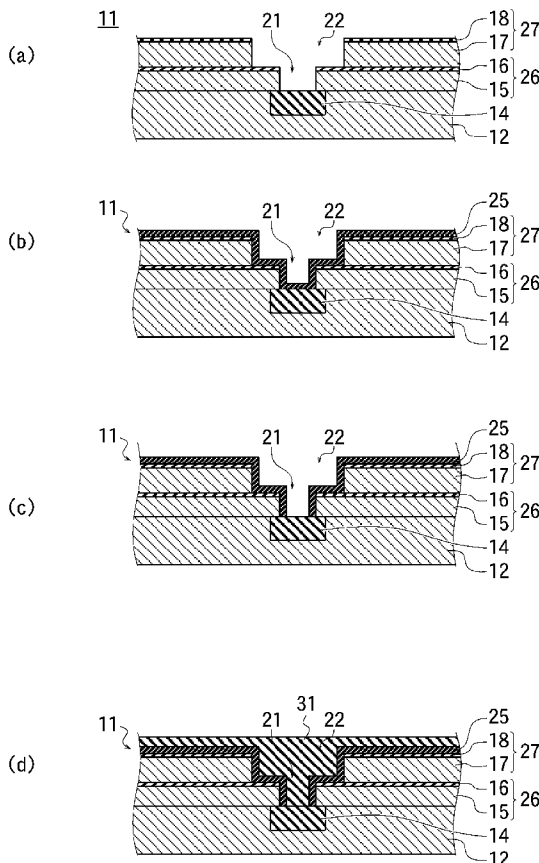
(74) 代理人: 石島 茂男, 外 (ISHIJIMA, Shigeo et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2-1 8 虎ノ門興業ビル 3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 半導体装置の製造方法



(57) Abstract: A barrier film of a semiconductor device is formed. Specifically, an intermediate layer (25) mainly composed of copper, while containing a predetermined amount of a diffusible metal and being added with a reaction gas is formed by sputtering an alloy target mainly composed of copper and added with the diffusible metal, while supplying a reaction gas containing oxygen or nitrogen. Since the diffusible metal content is accurately controlled, a barrier film can be surely formed by heating the intermediate layer (25). In addition, reactivity of the diffusible metal is increased by adding the reaction gas into the intermediate layer (25), and thus the barrier film can be formed at a temperature lower than the conventional heating temperatures.

(57) 要約: 半導体装置のバリア膜を形成する。本発明は、銅を主成分とし、拡散性金属が添加された合金ターゲットを酸素又は窒素を含有する反応ガスを供給しながらスパッタリングすることで、銅を主成分とし、拡散性金属を所定量含み、反応ガスが添加された中間層 25 を形成する。拡散性金属の含有量は正確に制御されるので、中間層 25 を加熱すると確実にバリア膜が形成される。また、中間層 25 に反応ガスが添加されることで、拡散性金属の反応性が高くなっており、従来よりも低い加熱温度でバリア膜を形成することができる。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は成膜方法に関し、特に半導体装置の製造の工程に用いられる成膜方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、半導体素子の配線材料としては銅が広く用いられている。銅はAl等の他の配線材料に比べて抵抗値が低いという利点を持つが、酸化ケイ素膜中やケイ素中での拡散が速いので、銅を配線材料として用いる場合には、配線と酸化ケイ素層との間に銅の拡散を防止するバリア膜を形成する必要がある。

[0003] 銅ターゲットとMnターゲットを同じ真空槽中でスパッタリングして、銅を主成分とし、Mnが添加された銅薄膜を基板表面に形成してから、該銅薄膜を加熱すると、薄膜と基板との界面に酸化マンガンの薄膜が析出され、その薄膜がバリア膜として機能することは公知である(例えば非特許文献1を参照)。

[0004] しかし、上記の方法では同じ真空槽で2種類のターゲットをスパッタリングするため、装置構成が特殊であり、従来の成膜装置を用いることができない。

また、銅薄膜中のMnの添加量を正確に制御するためには、各ターゲットの成膜速度を逐一制御する必要があるが、スパッタリング中にターゲットの表面状態は変化するため、成膜速度を一定に保つのは困難である。

[0005] Mnの添加量が正確に制御されないと、銅薄膜を加熱しても酸化マンガンが析出せず、また、Mn添加量が制御できたとしても、酸化マンガン析出させるためには基板を高温に加熱する必要があった。

非特許文献1:「Applied Physics Letters」、(米国)、2005年、87、041911

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は上記課題を解決するために成されたものであり、その目的はバリア膜を簡易な方法で確実に成膜可能な成膜方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するために本発明は、基板と、前記基板表面に配置され、孔が形成された第一の絶縁膜とを有する処理対象物の、前記孔の側壁に銅を主成分とする薄膜をスパッタリングにより形成する半導体装置の製造方法であって、遷移金属と、Alと、Mgとからなる拡散性金属群より選択される少なくとも1種類以上の拡散性金属が添加されたターゲットと、前記処理対象物とが配置された真空槽に、前記拡散性金属と反応して前記拡散性金属の酸化物又は窒化物を生成する反応ガスと、スパッタガスとを供給し、前記ターゲットに電圧を印加してスパッタリングし、銅を主成分とし、前記拡散性金属と前記反応ガスとを含有する中間層を生成する中間層形成工程を有する半導体装置の製造方法である。

本発明は半導体装置の製造方法であって、前記中間層形成工程の後に、前記中間層形成工程で印加した電圧よりも小さい電圧を前記ターゲットに印加し、前記処理対象物を保持する基板ホルダに高周波電圧を印加するエッチング工程を有する半導体装置の製造方法である。

本発明の半導体装置の製造方法であって、前記エッチング工程の後に、前記中間層を加熱して、前記孔の側壁の表面に、前記拡散性金属の窒化物又は酸化物を含有するバリア膜と、前記バリア膜表面に銅を主成分とする下地層とを形成する加熱工程を有する半導体装置の製造方法である。

本発明は半導体装置の製造方法であって、前記孔の底面には金属配線の表面が位置し、前記エッチング工程の後に、前記孔の底面と前記孔の側壁上に金属層を析出させる半導体装置の製造方法である。

本発明は半導体装置の製造方法であって、前記第一の絶縁膜上には、前記第一の絶縁膜が露出する溝を有する第二の絶縁膜が配置され、前記孔は前記溝の底面に配置され、前記中間層の形成工程は、前記溝の側壁と前記溝の底面にも前記中間層を形成する半導体装置の製造方法である。

本発明は半導体装置の製造方法であって、前記エッチング工程は、前記溝の底面に成長する前記中間層を残す半導体装置の製造方法である。

本発明で「主成分」とは、主成分とする材料を50原子%以上含有することである。

即ち、銅を主成分とする中間層とは、銅を50原子%以上含有する中間層であり、銅を主成分とするターゲットとは、銅を50原子%以上含有するターゲットである。

[0008] 尚、中間層形成工程で基板ホルダに印加する高周波電圧と、エッチング工程でターゲットに印加する電圧は、それぞれゼロボルトの場合を含む。

本願に使用するターゲットは銅を主成分とし、拡散性金属が添加された合金ターゲットであり、処理対象物表面に成長する中間層の組成は、合金ターゲットの組成と一致するので、中間層中の拡散性金属の添加量を正確に制御できる。

[0009] 合金ターゲットを用いず、銅ターゲット(拡散性金属を含有しない純銅ターゲット)と、拡散性金属ターゲットをスパッタリングした場合も中間層を形成することはできるが、上述したように拡散性金属の添加量を正確に制御することは困難である。

しかも、拡散性金属のターゲットは合金ターゲットに比べ機械的強度が弱いので、スパッタリング中にパーティクルも発生しやすい。また、ターゲットの交換時期は、銅ターゲットと拡散性ターゲットのいずれか一方の交換時期に合わせる必要があり、合金ターゲットを用いた場合に比べターゲットを頻繁に交換する必要がある。

発明の効果

[0010] 中間層に反応ガスが添加されることで、拡散性金属の反応性が高くなっており、従来よりも低い温度でバリア膜を形成することができる。中間層の拡散性金属の添加量を正確に制御可能なので、バリア膜を確実に形成することができる。バリア膜が確実に形成されるため下地層や金属配線の銅は拡散せず、半導体装置の信頼性が高くなる。本願により形成されたバリア膜は銅に対するバリア性だけでなく、下地層を処理対象物に強固に接着するので、金属配線が処理対象物から剥がれ難くなる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明に用いる成膜装置の一例を説明する断面図

[図2](a)～(d):半導体装置の製造工程の前半を説明する断面図

[図3](a)、(b):半導体装置の製造工程の後半を説明する断面図

[図4]加熱装置を説明する断面図

[図5]半導体装置の斜視図

[図6]酸素流量と、比抵抗値変化率及びシート抵抗値の面内分布との関係を示すグ

ラフ

符号の説明

[0012] 10……半導体装置 11……処理対象物 14……第一の金属配線 21……孔 22……溝 25……中間層 26……第一の絶縁膜 27……第二の絶縁膜 28……下地層 29……バリア膜 32……第二の金属配線

発明を実施するための最良の形態

[0013] 図2(a)の符号11は本発明に用いる処理対象物を示している。処理対象物11は基板12を有しており、基板12の表面には溝が形成され、該溝内に第一の金属配線14が配置されている。

基板12の第一の金属配線14が配置された表面には下部絶縁層15が配置され、下部絶縁層15の表面には第一の保護膜16が配置され、下部絶縁層15と第一の保護膜16とで第一の絶縁膜26が構成されている。

[0014] 第一の保護膜16の表面には上部絶縁層17が配置され、上部絶縁層17の表面には第二の保護膜18が配置され、上部絶縁層17と第二の保護膜18とで第二の絶縁膜27が構成されている。

第一、第二の絶縁膜26、27には第一の金属配線14の真上位置で、第一、第二の絶縁膜26、27を貫通する貫通孔が形成されており、第二の絶縁膜27はパターンニングされ、該貫通孔と交差する位置を通る溝22が形成されている。

[0015] 図2(a)の符号21は貫通孔の第一の絶縁膜26を貫通する部分である孔を示しており、上述したように溝22は貫通孔と交差するから、孔21の開口は溝22の底面に露出する。

第一の保護膜16は溝22を形成するときの上部絶縁層17のエッチングストッパーとして用いられており、従って、溝22底面の孔21以外の部分には第一の保護膜16が露出している。

[0016] 次に、この処理対象物11を用いて半導体装置を製造する本発明の製造方法について説明する。

図1の符号1は本発明に用いる成膜装置の一例を示している。

この成膜装置1は真空槽2と、真空槽2内部にそれぞれ配置された基板ホルダ7とタ

ーゲット5とを有している。

[0017] 真空槽2には真空排気系9とガス供給系4とが接続されており、真空槽2内部を真空排気し、真空排気しながらガス供給系4からスパッタガスと、化学構造中に窒素又は酸素を含む反応ガスを導入し(例えば反応ガスが酸素の場合、流量が0.1sccm以上5sccm以下)、真空槽2内部に大気圧よりも低い成膜雰囲気(例えば全圧が 10^{-4} Pa以上 10^{-1} Pa以下)を形成する。

[0018] 上述した処理対象物11を溝22が形成された面をターゲット5に向けた状態で基板ホルダ7に保持させておく。

真空槽2の外部にはスパッタ電源8とバイアス電源6がそれぞれ配置され、ターゲット5はスパッタ電源8に、基板ホルダ7はバイアス電源6にそれぞれ接続されている。

[0019] 真空槽2の外部に磁界形成手段3が配置されており、真空槽2を接地電位に置き、真空槽2内部の成膜雰囲気を維持しながら、ターゲット5に負電圧を印加するとターゲット5はマグネトロンスパッタされる。

ターゲット5は銅を主成分とし、マンガンが所定量(例えば2原子%を超える)添加された合金ターゲットであり、ターゲット5がマグネトロンスパッタされると、銅を主成分とし、マンガンが添加された合金材料からなるスパッタ粒子が放出される。

[0020] 放出されたスパッタ粒子と、反応ガスは処理対象物11の溝22が形成された面に入射し、その表面に上記合金材料に反応ガスが含有された薄膜が成長する。

このとき、基板ホルダ7には高周波電圧(0Vを含む)が印加されており、処理対象物11の溝22が形成された面には高周波電圧の大きさに応じた量のプラズマが入射し、表面に成長する薄膜がエッチングされる。

[0021] 負電圧と高周波電圧の大きさは、薄膜がエッチングされないと仮定した時の薄膜の膜厚成長速度(スパッタ速度)が、薄膜が成長せずにエッチングだけされると仮定した時の膜厚減少速度(エッチング速度)よりも大きくなるよう設定されており、溝22の側壁及び底面と、孔21の側壁及び底面と、第二の絶縁膜27表面には、図2(b)に示したように薄膜25が成長する(中間層形成工程)。

[0022] ターゲット5への負電圧の印加と、基板ホルダ7への高周波電圧の印加を所定時間続け、薄膜25が所定膜厚に成長したところで、スパッタガス及び反応ガスの導入と、

真空排気を続けながら、薄膜のエッチング速度が大きくなるようにターゲット5と基板ホルダ7に印加する電圧を調整する。例えば、ターゲット5に印加する電圧を、薄膜が所定膜厚に成長する前よりも小さくし、スパッタ粒子の放出量を減らしてスパッタ速度を低下させる。また、基板ホルダ7に印加する電圧を、薄膜が所定膜厚に成長する前よりも大きくし、プラズマ入射量を増やしてエッチング速度を増加させてもよい。

[0023] 孔21の底面にはプラズマが略垂直に入射するから、孔21の底面上の薄膜25はエッチングされるが、孔21の側壁及び溝22の側壁にはプラズマが垂直に入射しないので、薄膜25が残る。

[0024] このとき、基板ホルダ7に印加する高周波電圧と、ターゲット5に印加する負電圧と、スパッタガスの流量は、溝22の底面と、第二の絶縁膜27表面に薄膜25が残るように設定されており、高周波電圧の印加と、負電圧の印加を所定時間続け、孔21の底面から中間層25が除去されて第一の金属配線14が露出したところで高周波電圧と負電圧の印加をそれぞれ停止する(エッチング工程)。

[0025] 図2(c)はエッチング工程終了後の状態を示しており、孔21の底面には第一の金属配線14の表面が露出しているが、孔21の側壁と、溝22の底面及び側壁と、第二の絶縁膜27表面上には中間層25が残っている。

[0026] 孔21の側壁と、溝22の底面及び側壁と、第二の絶縁膜27表面上の中間層25は連続している。孔21の底面からは中間層25が除去されているが、孔21の側壁上の中間層25は、孔21の底面で第一の金属配線14の表面に接触しており、上述したように中間層25は銅を主成分とするから、孔21の側壁上の中間層25と、溝22の底面及び側壁上の中間層25と、第二の絶縁膜27表面上の中間層25と、各第一の金属配線14は電氣的に接続されている。

[0027] この状態の処理対象物11を電解メッキ液に浸漬し、中間層25に通電すると、第一の金属配線14表面の孔21の底面に位置する部分と、中間層25表面に金属層31が成長し、溝22内部と孔21内部が金属層で充填される。図2(d)は金属層31が形成された状態の処理対象物11を示している。

[0028] 図4の符号35は加熱装置を示しており、加熱装置35は加熱室36と、加熱室36に接続された真空排気系37とを有している。真空排気系37を起動して加熱室36の内

部に真空雰囲気を形成し、その真空雰囲気を維持したまま、金属層31が形成された処理対象物11を加熱室36に搬入する。

[0029] 加熱室36の内部にはヒータ38が配置されており、該ヒータ38に通電し、金属層31の酸化を防止するために、真空雰囲気を維持しながら処理対象物11を上記中間層形成工程とエッチング工程の時に昇温する温度よりも高い温度(例えば350℃で2時間)で加熱して、金属層31をアニール処理する。

[0030] マンガンは銅中での拡散速度が速く、アニール処理の時に中間層25が昇温すると、中間層25に含まれるマンガンが拡散して、孔21の側壁と、溝22の側壁及び底面と、第二の絶縁膜27の表面にそれぞれ到達する。

[0031] 孔21の側壁には下部絶縁層15と第一の保護膜16が位置し、溝22の側壁に上部絶縁層17と第二の保護膜18とが位置しており、ここでは第一、第二の保護膜16、18はSiNのような窒化物で構成され、下部絶縁層15と上部絶縁層17はSiO₂のような酸化物で構成されている。

[0032] マンガンは窒素と酸素に対する反応性が銅よりも高く、しかも、中間層25に上述した反応ガスが添加されることで反応性がより高くなっている。

[0033] マンガンは第一の保護膜16と中間層25の界面と、第二の保護膜18と中間層25の界面とで、第一、第二の保護膜16、18に含まれる窒化物と反応して窒化マンガンが析出し、下部絶縁層15と中間層25の界面と、上部絶縁層17と中間層25の界面とで、下部絶縁層15と上部絶縁層17に含有される酸化物と反応して酸化マンガンが析出される。

[0034] このとき、反応ガスが窒素を含む場合は、反応ガスの窒素とマンガンの反応物である窒化マンガンが各界面に析出し、反応ガスが酸素を含む場合は反応ガスの酸素とマンガンの反応物である酸化マンガンが各界面に析出する。

[0035] 従って、第一の保護膜16と中間層25の界面と、第二の保護膜18と中間層25の界面には、窒化マンガン、又は窒化マンガンと酸化マンガンの両方が析出してバリア膜29が形成され、下部絶縁層15と中間層25の界面と、上部絶縁層17と中間層25の界面には、酸化マンガン、又は酸化マンガンと窒化マンガンの両方が析出してバリア膜29が形成される(図3(a))。

- [0036] バリア膜29が形成される時には、中間層25の主成分である銅と、Mnと反応ガスの一部はバリア膜29表面上に残り、その残った中間層25が下地層28となる。
- [0037] 下地層28は中間層25と同様に銅を主成分としており、銅は酸化ケイ素やケイ素に拡散しやすいが、酸化マンガんと窒化マンガンは銅の拡散を遮蔽する性質を有しているため、銅はバリア膜29によって遮蔽され、下部絶縁層15にも上部絶縁層17にも侵入しない。
- [0038] 次に、処理対象物11の金属層31が形成された面を、例えばCMP (Chemical Mechanical Polishing)法によって研磨し、第二の絶縁膜27表面が露出するまで金属層31を研磨除去すると、溝22と溝22との間の金属層31が除去され、各溝22に充填された金属層31が互いに分離され、第二の金属配線32が形成される(図3(b))。
- [0039] 図3(b)、図5の符号10は第二の金属配線32が形成された半導体装置を示している。孔21の内部には金属層31が充填された状態が残っており、金属層31が充填された孔21で第一、第二の金属配線14、32を互いに接続するコンタクトホール33が構成されている。
- [0040] 上述したように、孔21の底面には中間層25が形成されないので、コンタクトホール33と第一の金属配線14の間にはバリア層は形成されておらず、第一、第二の金属配線14、32の間の電気抵抗は低い。
- 酸化マンガんと窒化マンガンのいずれか一方又は両方を含むバリア膜29は、 SiO_2 や SiN 等のケイ素化合物と、銅やアルミニウム等の金属材料の両方に対する接着性が高い。
- [0041] 銅を主成分とする下地層28と、 SiO_2 や SiN を含有する第一、第二の絶縁膜26、27の間にバリア膜29が位置することで、下地層28は溝22底面及び側壁と、孔21の内壁に強固に固定されている。下地層28は第二の金属配線32の密着性が高く、第二の金属配線32は下地層28とバリア膜29によって溝22内に固定されるので半導体装置10から脱剥し難い。
- [0042] 以上は、中間層形成工程の後にエッチング工程を行い、孔21の底面に金属配線14を露出させる場合について説明したが本発明はこれに限定されず、第一、第二の金属配線14、32間の抵抗が許容できる程度低くなるのであれば、孔21底面に中間

層25が残留してもよい。

[0043] 以上は、下地層を1層構造とする場合について説明したが本発明はこれに限定されるものではない。例えば、真空槽2の内部に上記合金ターゲット5とは別に、高純度の銅ターゲットを配置し、エッチング工程終了後に、高純度銅ターゲットをスパッタリングして、銅薄膜を積層し、下地層を2層以上積層してもよい。

[0044] この場合、エッチング工程で溝22の底面から中間層25が除去され、中間層25が分断されても、分断された中間層25は溝22底面に成長する銅薄膜によって電氣的に接続されるから、メッキ法により溝22を充填する金属層31を形成することができる。しかし、溝22の底面に、 SiO_2 の膜が露出していると、銅薄膜から銅が拡散するので、この場合は第一の絶縁膜26の表面に、銅の遮蔽性を有する膜(例えばSiN膜)が位置することが好ましい。

[0045] 第一の保護膜16の構成材料は上部絶縁層17よりもエッチング速度が遅く、上部絶縁層17をパターニングする時に、エッチングストップとして機能するものであればSiNに限定されない。

中間層25を加熱してバリア膜と下地層を形成する加熱工程は、金属層31を形成する前に行ってもよいが、金属層31を形成した後に行えば、中間層25の加熱と金属層31のアニール化が同時に行われ、製造時間が短縮されるだけでなく、処理対象物11に余計な熱ダメージを与えずにすむ。

[0046] また、合金ターゲットをスパッタリングする時に加熱される温度で拡散性金属の窒化物又は酸化物が処理対象物11と中間層25の界面で析出するのであれば、中間層25を加熱する工程を特に設ける必要がない。

[0047] 以上は拡散性金属としてMnが添加された合金ターゲット(ターゲット5)を用いる場合について説明したが、本発明はこれに限定されない。

拡散性金属は、銅中の拡散速度が速く、かつ、窒素又は酸素と反応するものであれば、Mn以外にもTiと、Taと、Moと、Wと、V等の種々の遷移金属や、Mgと、Al等の非遷移金属を、拡散性金属としてターゲット5に添加することができる。

これらの遷移金属は単独で合金ターゲット5に添加してもよいし、2種類以上を添加してもよい。

合金ターゲット5中の拡散性金属の添加量は特に限定されないが、その添加量は、例えば、1原子%以上40原子%以下である。

[0048] 反応ガスは、化学構造中に酸素又は窒素を含み、拡散性金属と反応して酸化物又は窒化物を生成するものであれば特に限定されず、例えば、 H_2O 、 O_3 、 CO 、 N_2 、 NH_3 を用いることができる。これらの反応ガスは一種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を用いてもよい。

[0049] スパッタガスは特に限定されず、Arガスと、Neガスと、Xeガスと、Krガスからなる群より選択される不活性ガスのうち、少なくとも1種類を用いることができる。

[0050] 下部絶縁層15と上部絶縁層17の構成材料は SiO_2 からなる場合に限定されず、 SiO_2 と、 SiN と、 SiOC と、 SiC とからなる群より選択されるいずれか1種類以上を含有するものを用いることができる。

[0051] 第一、第二の金属配線14、32の構成材料も特に限定されず、Cu、Al等種々の導電性材料を用いることができるが、下地層28は銅を主成分としているため、下地層28との密着性を考慮すると第二の金属配線32の構成材料は銅を主成分とするものが好ましく、第二の金属配線32の構成材料が銅を主成分とする場合には、電気的特性を考慮すると第一の金属配線14の構成材料は銅を主成分とするものが好ましい。

[0052] 以上は、第一の絶縁膜26の上に第二の絶縁膜27が配置され、孔21が第二の絶縁膜27の溝22底面に位置する処理対象物11について説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。

例えば、第二の絶縁膜27が形成されておらず、第一の絶縁膜26表面が露出する処理対象物11を用いて半導体装置を製造する場合も本発明には含まれる。

[0053] 中間層形成工程とエッチング工程時に真空槽2に導入する反応ガスの流量は特に限定されないが、例えば0.1sccm以上5sccm以下であり、その時の真空槽2内部の圧力は、例えば 10^{-4}Pa 以上 10^{-1}Pa 以下である。

[0054] 以上は中間層形成工程とエッチング工程とで、ターゲット5の印加電圧を2段階に減少させる場合について説明したが、本発明はこれに限定されず、ターゲット5の印加電圧は3回以上段階的に減少させてもよいし、段階的ではなく、連続して徐々に減少させてもよい。同様に、高周波電圧も3回以上段階的に増加させてもよいし、段階

的ではなく、連続して徐々に増加させてもよい。

実施例

[0055] <密着性試験>

成膜雰囲気中の反応ガス(O_2 、酸素)の分圧と、ターゲット5のMn添加量をそれぞれ変えて中間層形成工程とエッチング工程を行い中間層25を形成した後、上述した工程で半導体装置10を製造した。ここでは、アニール化の条件は、真空雰囲気の圧力が 6×10^{-6} Pa、加熱温度が350℃、加熱時間が1時間であった。

[0056] 得られた半導体装置10の第二の金属配線32が形成された側の表面に、格子状の傷を形成した。半導体素子10表面の傷が形成された部分に粘着テープを貼付した後剥離し、第二の金属配線32の剥離の有無を観察した。その結果を、酸素分圧と、ターゲット5のMn添加量と共に下記表1に記載する。

[0057] [表1]

表1：密着性試験

O_2 分圧	0Pa	10^{-3} Pa 未満	10^{-3} Pa以上 10^{-2} Pa 以下
Mn:2 原子%	×	×	○
Mn:7 原子%	×	×	×

[0058] 上記表1の「○」は第二の金属配線32の剥離が観察されない場合であり、「×」は第二の金属配線32の剥離が観察された場合を示している。

[0059] 上記表1から明らかなように、Mnの添加量が2原子%以下であり、酸素ガスの分圧が 10^{-3} Pa未満であると、密着性が悪かった。この実験結果から、Mnの添加量は2原子%を超え、かつ、酸素ガス分圧は 10^{-3} Pa以上であれば、第二の金属配線32の密着性が高くなることが確認された。

[0060] <抵抗値>

Mn添加量が7原子%のターゲットを用い、反応ガスである酸素ガスの流量をそれぞれ変えて中間層形成工程とエッチング工程を行い中間層25を形成した後、上述した

工程で半導体装置10を製造した。

各半導体装置10の第一、第二の金属配線14、32の比抵抗と抵抗値変化を測定し、その測定結果を図6のグラフに示す。

[0061] 図6から明らかなように酸素流量を増加させても、第一、第二の金属配線14、32の配線抵抗増加をもたらすような比抵抗の上昇は見られなかった。このことから、中間層形成工程とエッチング工程で酸素を導入しても、金属配線の電気的特性は劣化しないことがわかる。

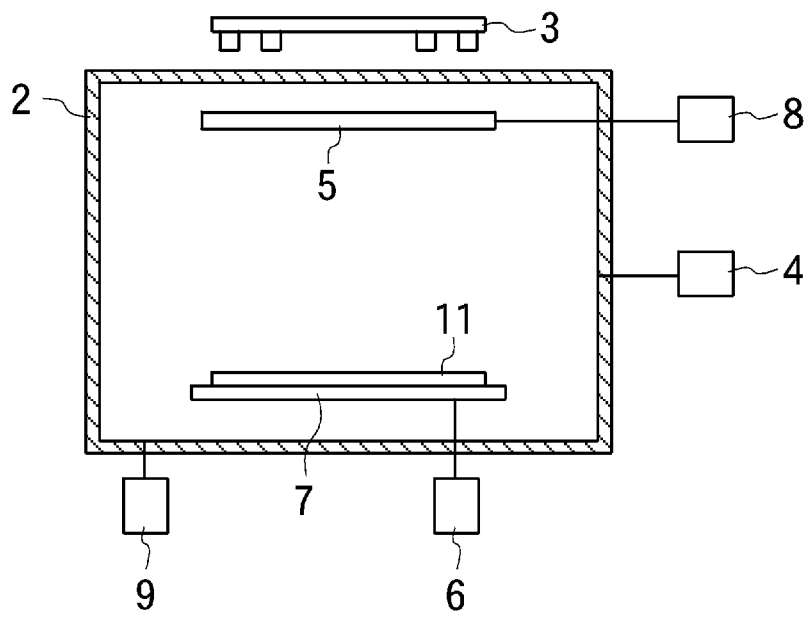
請求の範囲

- [1] 基板と、前記基板表面に配置され、孔が形成された第一の絶縁膜とを有する処理対象物の、
前記孔の側壁に銅を主成分とする薄膜をスパッタリングにより形成する半導体装置の製造方法であって、
遷移金属と、Alと、Mgとからなる拡散性金属群より選択される少なくとも1種類以上の拡散性金属が添加されたターゲットと、前記処理対象物とが配置された真空槽に、
前記拡散性金属と反応して前記拡散性金属の酸化物又は窒化物を生成する反応ガスと、スパッタガスとを供給し、前記ターゲットに電圧を印加してスパッタリングし、
銅を主成分とし、前記拡散性金属と前記反応ガスとを含有する中間層を生成する中間層形成工程を有する半導体装置の製造方法。
- [2] 前記中間層形成工程の後に、
前記中間層形成工程で印加した電圧よりも小さい電圧を前記ターゲットに印加し、
前記処理対象物を保持する基板ホルダに高周波電圧を印加するエッチング工程を有する請求項1記載の半導体装置の製造方法。
- [3] 前記エッチング工程の後に、
前記中間層を加熱して、前記孔の側壁の表面に、前記拡散性金属の窒化物又は酸化物を含有するバリア膜と、
前記バリア膜表面に銅を主成分とする下地層とを形成する加熱工程を有する請求項2記載の半導体装置の製造方法。
- [4] 前記孔の底面には金属配線の表面が位置し、
前記エッチング工程の後に、前記孔の底面と前記孔の側壁上に金属層を析出させる請求項3記載の半導体装置の製造方法。
- [5] 前記第一の絶縁膜上には、前記第一の絶縁膜が露出する溝を有する第二の絶縁膜が配置され、
前記孔は前記溝の底面に配置され、
前記中間層の形成工程は、前記溝の側壁と前記溝の底面にも前記中間層を形成する請求項1記載の半導体装置の製造方法。

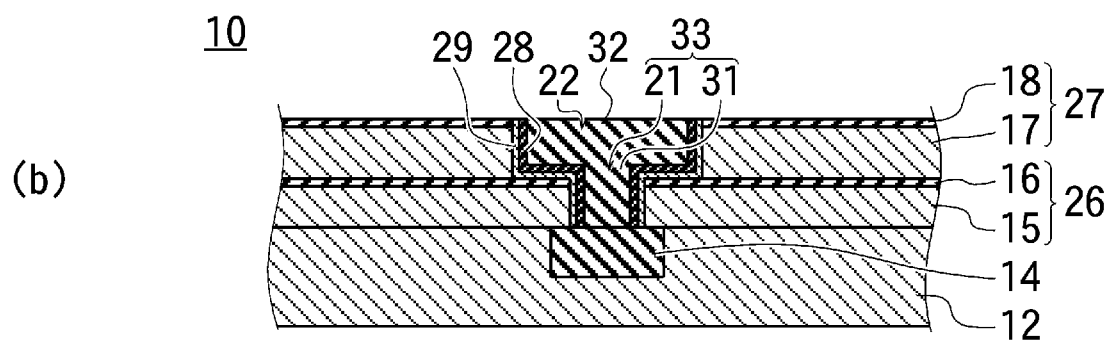
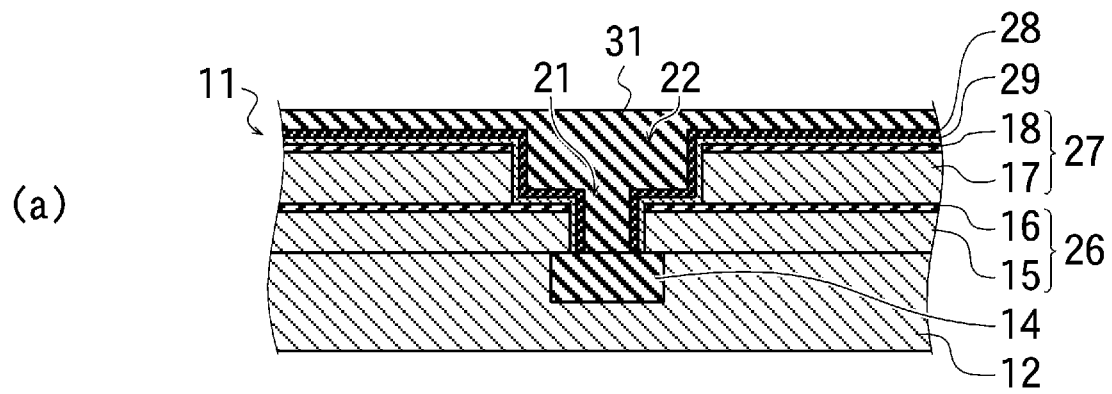
- [6] 前記エッチング工程は、前記溝の底面に成長する前記中間層を残す請求項5記載の半導体装置の製造方法。

[図1]

1

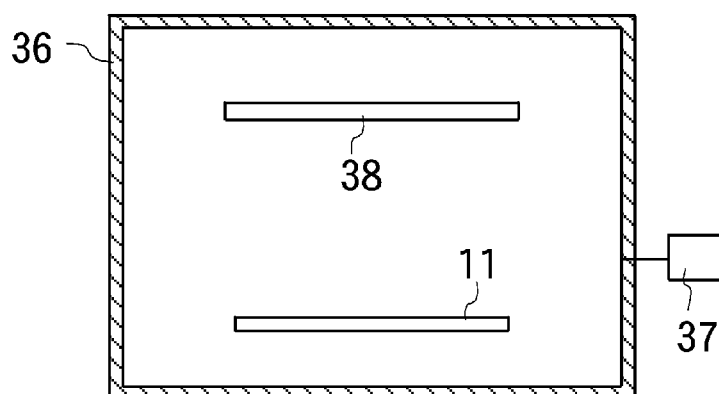


[図3]

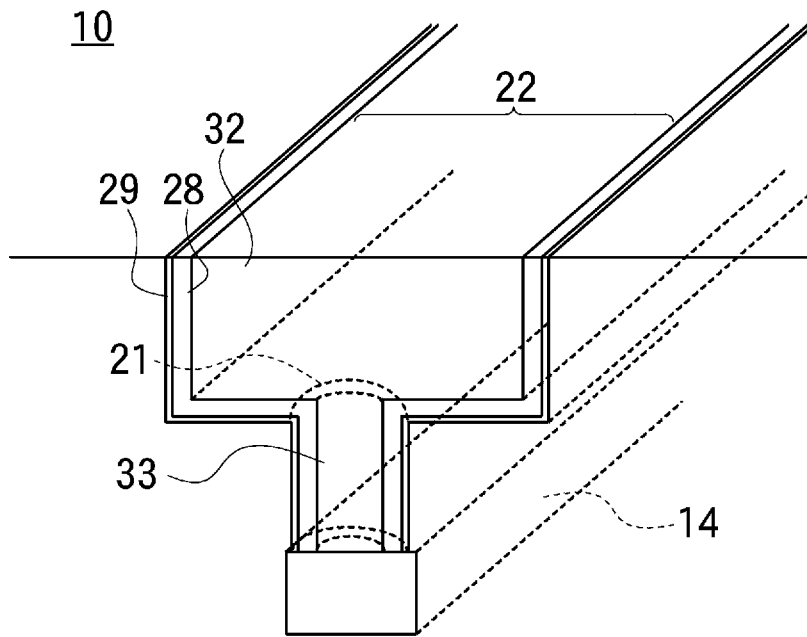


[図4]

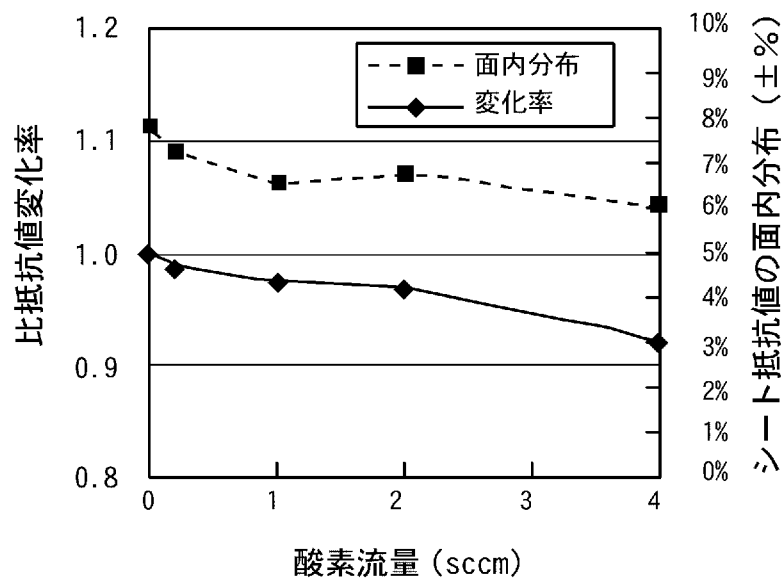
35



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/285(2006.01) i, C23C14/34(2006.01) i, H01L21/3205(2006.01) i,
H01L23/52(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/285, C23C14/34, H01L21/3205, H01L23/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-277390 A (Semiconductor Technology Academic Research Center), 06 October, 2005 (06.10.05), Full text; all drawings & US 2005/0218519 A1	1-6
A	JP 2003-178999 A (Semiconductor Technology Academic Research Center), 27 June, 2003 (27.06.03), Full text; all drawings & US 2003/0068887 A1	1-6
A	JP 2005-166757 A (Advanced LCD Technologies Development Center Co., Ltd.), 23 June, 2005 (23.06.05), Full text; all drawings (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 September, 2007 (06.09.07)

Date of mailing of the international search report
18 September, 2007 (18.09.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/285(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, H01L21/3205(2006.01)i, H01L23/52(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/285, C23C14/34, H01L21/3205, H01L23/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 5 - 2 7 7 3 9 0 A (株式会社半導体理工学研究センター), 2 0 0 5 . 1 0 . 0 6 , 全文, 全図 & U S 2 0 0 5 / 0 2 1 8 5 1 9 A 1	1 - 6
A	J P 2 0 0 3 - 1 7 8 9 9 9 A (株式会社半導体理工学研究センター), 2 0 0 3 . 0 6 . 2 7 , 全文, 全図 & U S 2 0 0 3 / 0 0 6 8 8 8 7 A 1	1 - 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 9 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 9 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野田 誠

4 L

8 4 2 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2005-166757 A (株式会社液晶先端技術開発センター), 2005.06.23, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6