

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4936928号
(P4936928)

(45) 発行日 平成24年5月23日 (2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日 (2012.3.2)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 3 C 16/16 (2006.01)	C 2 3 C 16/16
C 2 3 C 16/448 (2006.01)	C 2 3 C 16/448
C 2 3 C 16/455 (2006.01)	C 2 3 C 16/455
C 2 3 C 16/46 (2006.01)	C 2 3 C 16/46
H O 1 L 21/285 (2006.01)	H O 1 L 21/285 C

請求項の数 39 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2007-43910 (P2007-43910)	(73) 特許権者	000219967
(22) 出願日	平成19年2月23日 (2007.2.23)		東京エレクトロン株式会社
(65) 公開番号	特開2007-332453 (P2007-332453A)		東京都港区赤坂五丁目3番1号
(43) 公開日	平成19年12月27日 (2007.12.27)	(74) 代理人	100099944
審査請求日	平成22年1月28日 (2010.1.28)		弁理士 高山 宏志
(31) 優先権主張番号	特願2006-136657 (P2006-136657)	(72) 発明者	三好 秀典
(32) 優先日	平成18年5月16日 (2006.5.16)		東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		送センター 東京エレクトロン株式会社内
		(72) 発明者	軍司 勲男
			東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放
			送センター 東京エレクトロン株式会社内
		(72) 発明者	伊藤 仁
			東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放
			送センター 東京エレクトロン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜方法および成膜装置、ならびに記憶媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カルボン酸と酸素含有金属化合物とを反応させて前記金属化合物の金属のカルボン酸塩ガスを生成する工程と、

基板上に前記金属のカルボン酸塩ガスを供給する工程と、

前記基板にエネルギーを与え、前記基板上に供給された前記金属のカルボン酸塩を分解して金属膜を形成する工程と

を有することを特徴とする成膜方法。

【請求項2】

前記酸素含有金属化合物は粉末状であり、これにカルボン酸ガスまたは液体状のカルボン酸を供給することにより前記カルボン酸塩ガスを生成することを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。

【請求項3】

真空中に保持された処理容器内に前記基板を配置する工程をさらに有し、前記処理容器内で前記基板上に前記カルボン酸塩ガスを供給し、前記金属膜を形成することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の成膜方法。

【請求項4】

前記カルボン酸塩ガスは、前記処理容器外でカルボン酸と前記酸素含有金属化合物とを反応させて形成し、配管を介して前記処理容器内に導入することを特徴とする請求項3に記載の成膜方法。

10

20

【請求項 5】

前記配管として内面に前記酸素含有金属化合物をコーティングしたものをを用い、その配管にカルボン酸ガスを通流させることにより前記カルボン酸塩ガスを生成することを特徴とする請求項 4 に記載の成膜方法。

【請求項 6】

前記カルボン酸塩ガスは、前記処理容器内でカルボン酸と前記酸素含有金属化合物とを反応させて生成することを特徴とする請求項 3 に記載の成膜方法。

【請求項 7】

前記酸素含有金属化合物は酸化銅からなり、それを含む部材を前記処理容器内に配置し、その部材にカルボン酸ガスを供給することによりカルボン酸塩ガスを生成することを特徴とする請求項 6 に記載の成膜方法。

10

【請求項 8】

前記基板上に前記カルボン酸塩ガスを供給することにより前記基板上に前記カルボン酸塩を堆積させ、

前記カルボン酸塩が堆積された前記基板にエネルギーを与えることにより前記基板上の前記カルボン酸塩を分解することを特徴とする請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【請求項 9】

前記基板上に前記カルボン酸塩ガスを供給しながら、前記基板にエネルギーを与えることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

20

【請求項 10】

前記金属は銅または銀であることを特徴とする請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【請求項 11】

前記酸素含有金属化合物は、酸化第一銅 (Cu_2O)、酸化第二銅 (CuO)、水酸化第二銅 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$)、酸化第一銀 (Ag_2O)、酸化第二銀 (Ag_2O_2) からなる群から選択されたものであることを特徴とする請求項 10 に記載の成膜方法。

【請求項 12】

前記カルボン酸は、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、酪酸からなる群から選択されたものであることを特徴とする請求項 1 から請求項 11 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

30

【請求項 13】

前記カルボン酸は蟻酸であり、前記酸素含有金属化合物は酸素含有銅化合物であり、前記カルボン酸塩ガスは蟻酸銅ガスであり、前記金属膜は銅膜であることを特徴とする請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【請求項 14】

前記酸素含有銅化合物は、酸化第一銅 (Cu_2O)、酸化第二銅 (CuO)、および水酸化第二銅 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) からなる群から選択されたものであり、前記蟻酸銅は第一蟻酸銅であることを特徴とする請求項 13 に記載の成膜方法。

【請求項 15】

前記基板に与えられるエネルギーは、熱エネルギーであることを特徴とする請求項 1 から請求項 14 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

40

【請求項 16】

前記基板を支持する基板支持部材に設けられた抵抗発熱体により前記基板に熱エネルギーを与えることを特徴とする請求項 15 に記載の成膜方法。

【請求項 17】

前記基板から離れた位置に設けられた加熱ランプにより前記基板に熱エネルギーを与えることを特徴とする請求項 15 に記載の成膜方法。

【請求項 18】

真空中に保持され、基板が配置される処理容器と、

50

前記処理容器内で前記基板を支持する基板支持部材と、
カルボン酸と酸素含有金属化合物とを反応させて前記金属化合物の金属のカルボン酸塩ガスを生成するとともに、前記処理容器内の前記基板上に前記カルボン酸塩ガスを供給するガス生成および供給手段と、

前記基板支持部材上の前記基板にエネルギーを与えるエネルギー付与手段と、
前記処理容器内を排気する排気系と
を具備し、

前記ガス生成および供給手段により前記基板上に前記カルボン酸塩が供給され、前記エネルギー付与手段によるエネルギーによって前記カルボン酸塩が分解して前記基板上に金属膜が形成されることを特徴とする成膜装置。

10

【請求項 19】

前記ガス生成および供給手段は、前記カルボン酸と前記酸素含有金属化合物との反応により前記カルボン酸塩ガスを生成する反応部と、前記カルボン酸ガスを前記反応部に供給するカルボン酸ガス供給配管と、前記反応部から前記カルボン酸塩ガスを前記処理容器に導くカルボン酸塩導入部とを有することを特徴とする請求項 18 に記載の成膜装置。

【請求項 20】

前記反応部は、前記酸素含有金属化合物の粉末を貯留する反応容器を有することを特徴とする請求項 19 に記載の成膜装置。

【請求項 21】

前記反応部は、前記酸素含有金属化合物からなる部材を有することを特徴とする請求項 19 に記載の成膜装置。

20

【請求項 22】

前記反応部の前記酸素含有金属化合物からなる部材は、前記カルボン酸ガス供給配管の内面に設けられた前記酸素含有金属化合物からなる内面層であることを特徴とする請求項 21 に記載の成膜装置。

【請求項 23】

前記カルボン酸塩導入部は、前記カルボン酸塩ガスをシャワー状に導くシャワーヘッドを有することを特徴とする請求項 19 から請求項 22 のいずれか 1 項に記載の成膜装置。

【請求項 24】

前記ガス生成および供給手段は、前記処理容器内に配置された、前記酸素含有金属化合物からなる部材と、前記処理容器内に前記カルボン酸ガスを供給するガス供給系とを具備することを特徴とする請求項 18 に記載の成膜装置。

30

【請求項 25】

前記ガス供給系は、前記カルボン酸ガスを生成するカルボン酸ガス生成機構と、前記カルボン酸ガスを前記処理容器に供給するカルボン酸ガス供給配管と、前記カルボン酸ガスを前記処理容器内に導入するカルボン酸ガス導入部とを有することを特徴とする請求項 24 に記載の成膜装置。

【請求項 26】

前記酸素含有金属化合物からなる部材は前記カルボン酸ガス導入部に設けられていることを特徴とする請求項 25 に記載の成膜装置。

40

【請求項 27】

前記カルボン酸ガス導入部は、複数の吐出孔を有する吐出部材を有するシャワーヘッドを備え、前記酸素含有金属化合物からなる部材は、前記吐出部材の一部または全部を構成し、前記シャワーヘッドに導入された前記カルボン酸ガスが前記吐出孔を通過する際に前記酸素含有金属化合物と反応してカルボン酸塩ガスを吐出することを特徴とする請求項 26 に記載の成膜装置。

【請求項 28】

前記シャワーヘッドの吐出部材は、基材と基材表面に形成された前記酸素含有金属化合物からなるコーティング層とを有し、該コーティング層が前記酸素含有金属化合物からなる部材として機能することを特徴とする請求項 27 に記載の成膜装置。

50

【請求項 29】

前記ガス生成および供給手段により前記基板上に前記カルボン酸塩ガスが供給されて前記カルボン酸塩が堆積し、前記エネルギー付与手段によるエネルギーによって前記基板上に堆積した前記カルボン酸塩が分解することを特徴とする請求項 18 から請求項 28 のいずれか 1 項に記載の成膜装置。

【請求項 30】

前記ガス生成および供給手段により前記基板上に前記カルボン酸塩ガスが供給されながら、前記エネルギー付与手段により前記基板にエネルギーが付与されることを特徴とする請求項 18 から請求項 28 のいずれか 1 項に記載の成膜装置。

【請求項 31】

前記金属は銅または銀であることを特徴とする請求項 18 から請求項 30 のいずれか 1 項に記載の成膜装置。

【請求項 32】

前記酸素含有金属化合物は、酸化第一銅 (Cu_2O)、酸化第二銅 (CuO)、水酸化第二銅 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$)、酸化第一銀 (Ag_2O)、酸化第二銀 (Ag_2O_2) からなる群から選択されたものであることを特徴とする請求項 31 に記載の成膜装置。

【請求項 33】

前記カルボン酸は、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、酪酸からなる群から選択されたものであることを特徴とする請求項 18 から請求項 32 のいずれか 1 項に記載の成膜装置。

【請求項 34】

前記カルボン酸は蟻酸であり、前記酸素含有金属化合物は酸素含有銅化合物であり、前記カルボン酸塩ガスは蟻酸銅ガスであり、前記金属膜は銅膜であることを特徴とする請求項 18 から請求項 30 のいずれか 1 項に記載の成膜装置。

【請求項 35】

前記酸素含有銅化合物は、酸化第一銅 (Cu_2O)、酸化第二銅 (CuO)、および水酸化第二銅 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) からなる群から選択されたものであり、前記蟻酸銅は第一蟻酸銅であることを特徴とする請求項 34 に記載の成膜装置。

【請求項 36】

前記エネルギー付与手段は、前記基板に熱エネルギーを与えることを特徴とする請求項 18 から請求項 35 のいずれか 1 項に記載の成膜装置。

【請求項 37】

前記エネルギー付与手段は、前記基板支持部材に設けられた抵抗発熱体を有することを特徴とする請求項 36 に記載の成膜装置。

【請求項 38】

前記エネルギー付与手段は、前記基板支持部材から離隔して設けられた加熱ランプを有することを特徴とする請求項 36 に記載の成膜装置。

【請求項 39】

コンピュータ上で動作し、成膜装置を制御するためのプログラムが記憶されたコンピュータで読み取り可能な記憶媒体であって、前記プログラムは、実行時に、請求項 1 から請求項 17 のいずれかの成膜方法が実施されるようにコンピュータに前記成膜装置を制御させることを特徴とする記憶媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体の配線として用いられる銅膜等の金属膜を成膜する成膜方法および成膜装置、ならびに記憶媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

近時、半導体デバイスの高速化、配線パターンの微細化、高集積化の要求に対応して、

10

20

30

40

50

配線間の容量の低下ならびに配線の導電性向上およびエレクトロマイグレーション耐性の向上が求められており、それに対応した技術として、配線材料にアルミニウム（Al）やタングステン（W）よりも導電性が高くかつエレクトロマイグレーション耐性に優れている銅（Cu）を用い、層間絶縁膜として低誘電率膜（Low-k膜）を用いたCu多層配線技術が注目されている。

【0003】

Cu多層配線のCuの成膜方法としては、スパッタリングに代表される物理蒸着（PVD）法、めっき法、および有機金属原料を気化して利用する化学蒸着（MOCVD）法が知られている。しかし、PVD法ではステップカバレッジが悪く、微細パターンへの埋め込みが困難である。めっき法では、めっき液内に含まれる添加剤のため、Cu膜中に不純物が多く含まれる。MOCVD法では良好なステップカバレッジは得られやすいものの、Cu原子に配位する側鎖基からの炭素（C）、酸素（O）、フッ素（F）などの不純物がCu膜中に多く残留するため、膜質の向上が困難である。さらに、Cu原子に配位させる側鎖基が複雑であることから原料が非常に高価である。また、熱的に不安定かつ低蒸気圧であるため安定的な原料気体の供給が難しい。

10

【0004】

これに対し、特許文献1には、CuCl板をチャンバ内に配置し、Arガスプラズマを発生させてCuCl板をエッチングして、CuClの脱離種を生成し、この脱離種からArガスプラズマによりCuとClの解離種を生成し、基板の温度をCuCl板の温度よりも低くして直接還元により基板にCu膜を成膜する技術が開示されている。そして、この技術により、成膜速度が速く、安価な原料を用いることができ、膜中に不純物が残留しないCu膜を作製することができるとしている。

20

【0005】

しかしながら、特許文献1の技術では、Cu膜中のClを完全に除去することは困難であり、微量のClが残存するおそれがある。Clはその残留量がわずかであってもCu配線の腐食にともなう配線抵抗の上昇や信頼性の低下等の問題がある。また、成膜初期に基板表面がプラズマにさらされるため、基板が化学的もしくは物理的なダメージを受ける懸念がある。特に配線で使用されるLow-k膜は、これらプラズマによって誘電率の上昇や微細構造の破壊が起こりやすい（プラズマダメージ）。また、プラズマは反応器内部のCuCl板以外の部材もスパッタリングするため、部材の損傷、スパッタリングされた粒子に起因する膜中不純物、およびコンタミネーション汚染を引き起こす。よって、特許文献1の技術をCu多層配線に適用することは、上記の問題を克服するために、コストが高い機構や材料を必要としなければならないという不都合がある。

30

【0006】

一方、半導体製造プロセス以外で、湿式めっき法ではない方法で安い原料を用いてCu配線を製造する方法が特許文献2に開示されている。これは、安価な有機Cu化合物である第二蟻酸銅（ $\text{Cu}(\text{OCHO})_2$ ）もしくはその水和物を基板に塗布し、非酸化雰囲気中にて熱を与えることでCu薄膜を生成している。同様に、基板に塗布した二水和第二蟻酸銅を、光径を絞ったレーザー光により加熱することでCu配線を形成する報告が非特許文献1にある。これらはいずれも、第二蟻酸銅が熱分解反応によりCuになることを利用している。これらの手法は、安価に金属Cuを成膜させることができるが、超集積回路（ULSI）の配線のようにナノメートルレベルに加工された微細な形状の中に金属を埋め込むには適しておらず、その電気伝導率もCu本来の値よりも悪い値になってしまう。

40

【0007】

安価な水和第二蟻酸銅をMOCVDの原料として使用する試みが非特許文献2に報告されている。原料容器内に水和第二蟻酸銅の粉体を入れ、加熱したところにキャリアガスを導入する。加熱したことによって生じる気化成分を、配管を通してキャリアガスで別の反応器内の加熱された基板表面まで輸送する。輸送された気化成分は基板表面で熱分解し、Cu膜が成膜される。

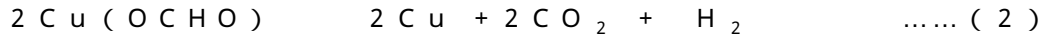
【0008】

50

非特許文献3によって、この原料容器内部で生じる気化した成分は、第一蟻酸銅であることが知られている。以下の(1)式に示す反応式により気化しにくい第二蟻酸銅から気化しやすい第一蟻酸銅($\text{Cu}(\text{OCHO})$)がガスとして生成し、これが基板まで輸送されている。



第一蟻酸銅は、非特許文献3に報告されているように、非常に熱分解しやすい物質であるため、低温で以下の(2)式に示す反応式により第一蟻酸銅から容易にCu薄膜が成膜される。



この方法によれば、配位子であるフォルメート基(OCHO)は CO_2 や H_2 に熱分解して排気されやすいためにCu膜中に取り込まれ難い。そのため不純物を含まない、高純度のCu膜が生成されやすい。しかし、一般に固体原料から気化させたものをキャリアガスで運ぶ方法は、減圧下での固体原料容器内部の熱伝導状態に大きく影響され、安定した供給が難しい。また、固体原料容器内部で原料の第二蟻酸銅が熱分解してしまい、そこでCuが成膜されてしまう。つまり、原料の劣化が起こりやすい。

【0009】

また、非特許文献3には、蟻酸化物として同様の反応を示す金属種として銅の他に銀を挙げており、同様な手法で配線層として銀膜を形成可能であるが、やはり銅の場合と同様の問題が生じる。

【特許文献1】特開2004-27352号公報

【特許文献2】特許番号2745677号

【非特許文献1】A. Gupta and R. Jagannathan, Applied Physics Letters, 51(26), p2254, (1987).

【非特許文献2】M.-J. Mouche et al, Thin Solid Films 262, p1, (1995).

【非特許文献3】A. Keller and F. Korosy, Nature, 162, p580, (1948).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、ステップカバレッジが良好で、原料を安定的に供給するとともに原料の劣化を生じさせずに実用的かつ安価に良質な金属膜を成膜することができる成膜方法および成膜装置を提供することを目的とする。

また、このような方法を実行させるプログラムが記憶された記憶媒体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するため、本発明の第1の観点では、カルボン酸と酸素含有金属化合物とを反応させて当該金属のカルボン酸塩ガスを生成する工程と、基板上に前記金属のカルボン酸塩ガスを供給する工程と、前記基板にエネルギーを与え、前記基板上に供給された前記金属のカルボン酸塩を分解して金属膜を形成する工程とを有することを特徴とする成膜方法を提供する。

【0012】

上記第1の観点において、前記酸素含有金属化合物は粉末状であり、これにカルボン酸ガスまたは液体状のカルボン酸を供給することによりカルボン酸塩ガスを得ることができる。

【0013】

また、第1の観点において、真空に保持された処理容器内に前記基板を配置する工程をさらに有し、前記処理容器内で前記基板上に前記カルボン酸塩ガスを供給し、前記金属膜を形成するようにしてもよい。

【0014】

この場合に、前記カルボン酸塩ガスは、前記処理容器外でカルボン酸と酸素含有金属化

合物とを反応させて形成し、配管を介して前記処理容器内に導入するようにすることができる。前記酸素含有金属化合物は粉末状であり、これにカルボン酸ガスまたは液体状のカルボン酸を供給することによりカルボン酸金属ガスを生成するようにすることができる。また、前記配管として内面に酸素含有金属化合物をコーティングしたものをを用い、その配管にカルボン酸ガスを通流させることによりカルボン酸塩ガスを生成させるようにすることができる。

【0015】

また、カルボン酸塩ガスは、前記処理容器内でカルボン酸と酸素含有金属化合物とを反応させて生成するようにすることができ、この場合に、前記酸素含有金属化合物は酸化銅からなり、それを含む部材を前記処理容器内に配置し、その部材にカルボン酸ガスを供給することによりカルボン酸塩ガスを生成するようにすることができる。

10

【0016】

上記第1の観点において、前記基板上に前記カルボン酸塩ガスを供給することにより前記基板上に前記カルボン酸塩を堆積させ、前記カルボン酸塩が堆積された前記基板にエネルギーを与えることにより前記基板上のカルボン酸塩を分解するようにしてもよいし、前記基板上に前記カルボン酸塩ガスを供給しながら、前記基板にエネルギーを与えるようにしてもよい。また、前記金属として銅または銀を好適に用いることができる。この場合に、前記酸素含有金属化合物は、酸化第一銅 (Cu_2O)、酸化第二銅 (CuO)、水酸化第二銅 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$)、酸化第一銀 (Ag_2O)、酸化第二銀 (Ag_2O_2) からなる群から選択されたものをを用いることができる。前記カルボン酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、酪酸からなる群から選択されたものをを用いることができる。

20

【0017】

上記第1の観点において、前記カルボン酸は蟻酸であり、前記酸素含有金属化合物は酸素含有銅化合物であり、前記カルボン酸塩ガスは蟻酸銅ガスであり、前記金属膜は銅膜である構成とすることができる。

【0022】

この場合に、前記酸素含有銅化合物は、酸化第一銅 (Cu_2O)、酸化第二銅 (CuO)、および水酸化第二銅 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) からなる群から選択されたものであり、前記蟻酸銅は第一蟻酸銅とすることができる。

【0023】

上記第1の観点において、基板に与えられるエネルギーとしては、熱エネルギーを用いることができる。この場合に、基板を支持する基板支持部材に設けられた抵抗発熱体により基板に熱エネルギーを与えてもよく、また、基板から離れた位置に設けられた加熱ランプにより基板に熱エネルギーを与えてもよい。

30

【0024】

本発明の第2の観点では、真空中に保持され、基板が配置される処理容器と、前記処理容器内で前記基板を支持する基板支持部材と、カルボン酸と酸素含有金属化合物とを反応させて前記金属化合物の金属のカルボン酸塩ガスを生成するとともに、前記処理容器内の前記基板上に前記カルボン酸塩ガスを供給するガス生成および供給手段と、前記基板支持部材上の前記基板にエネルギーを与えるエネルギー付与手段と、前記処理容器内を排気する排気系とを具備し、前記ガス生成および供給手段により前記基板上に前記カルボン酸塩が供給され、前記エネルギー付与手段によるエネルギーによって前記カルボン酸塩が分解して前記基板上に金属膜が形成されることを特徴とする成膜装置を提供する。

40

【0025】

上記第2の観点において、前記ガス生成および供給手段は、前記カルボン酸と前記酸素含有金属化合物との反応により前記カルボン酸塩ガスを生成する反応部と、前記カルボン酸ガスを前記反応部に供給するカルボン酸ガス供給配管と、前記反応部から前記カルボン酸塩ガスを前記処理容器に導くカルボン酸塩導入部とを有する構成とすることができる。この場合に、前記反応部は、前記酸素含有金属化合物の粉末を貯留する反応容器を有するものであってよく、また、前記酸素含有金属化合物からなる部材を有するものであっても

50

よい。そして、前記反応部の前記酸素含有金属化合物からなる部材は、前記カルボン酸ガス供給配管の内面に設けられた前記酸素含有金属化合物からなる内面層であってよい。さらに、前記カルボン酸塩導入部は、前記カルボン酸塩ガスをシャワー状に導くシャワーヘッドを有する構成とすることができる。

【0026】

上記第2の観点において、前記ガス生成および供給手段は、前記処理容器内に配置された、前記酸素含有金属化合物からなる部材と、前記処理容器内に前記カルボン酸ガスを供給するガス供給系とを具備するものとしてすることができる。

【0027】

この場合に、前記ガス供給系は、カルボン酸ガスを生成するカルボン酸ガス生成機構と、カルボン酸ガスを前記処理容器に供給するカルボン酸ガス供給配管と、カルボン酸ガスを前記処理容器内に導入するカルボン酸ガス導入部とを有するものであってよく、この場合に、前記酸素含有金属化合物からなる部材は前記カルボン酸ガス導入部に設けられていてよい。そして、前記カルボン酸ガス導入部は、複数の吐出孔を有する吐出部材を有するシャワーヘッドを備え、前記酸素含有金属化合物からなる部材は、前記吐出部材の一部または全部を構成し、前記シャワーヘッドに導入された前記カルボン酸ガスが前記吐出孔を通過する際に酸素含有金属化合物と反応してカルボン酸塩ガスを吐出するようにすることが好ましい。前記シャワーヘッドの吐出部材は、基材と基材表面に形成された酸素含有金属化合物からなるコーティング層とを有し、該コーティング層が前記酸素含有金属化合物からなる部材として機能するようにしてよい。

【0028】

上記第2の観点において、前記ガス生成および供給手段により前記基板上に前記カルボン酸塩ガスが供給されて前記カルボン酸塩が堆積し、前記エネルギー付与手段によるエネルギーによって前記基板上に堆積した前記カルボン酸塩が分解するようにしてもよいし、前記ガス生成および供給手段により前記基板上に前記カルボン酸塩ガスが供給されながら、前記エネルギー付与手段により前記基板にエネルギーが付与されるようにしてもよい。また、前記金属として銅または銀を好適に用いることができる。この場合に、前記酸素含有金属化合物は、酸化第一銅 (Cu_2O)、酸化第二銅 (CuO)、水酸化第二銅 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$)、酸化第一銀 (Ag_2O)、酸化第二銀 (Ag_2O_2) からなる群から選択されたものを用いることができる。前記カルボン酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、酪酸からなる群から選択されたものを用いることができる。

【0029】

上記第2の観点において、前記カルボン酸は蟻酸であり、前記酸素含有金属化合物は酸素含有銅化合物であり、前記カルボン酸塩ガスは蟻酸銅ガスであり、前記金属膜は銅膜である構成とすることができる。

【0033】

この場合に、前記酸素含有銅化合物は、酸化第一銅 (Cu_2O)、酸化第二銅 (CuO)、および水酸化第二銅 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) からなる群から選択されたものであり、前記蟻酸銅は第一蟻酸銅とすることができる。

【0034】

上記第2の観点において、前記エネルギー付与手段としては、前記基板に熱エネルギーを与えるものであることが好ましく、その場合に、前記エネルギー付与手段は、前記基板支持部材に設けられた抵抗発熱体を有するものであっても、前記基板支持部材から離隔して設けられた加熱ランプを有するものであってもよい。

【0036】

本発明の第3の観点では、コンピュータ上で動作し、成膜装置を制御するためのプログラムが記憶されたコンピュータで読み取り可能な記憶媒体であって、前記プログラムは、実行時に、上記第1の観点の成膜方法が実施されるようにコンピュータに前記成膜装置を制御させることを特徴とする記憶媒体を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 3 7 】

本発明によれば、低エネルギーで熱分解して金属膜が生成されるカルボン酸塩を基板上に供給し、このカルボン酸塩にエネルギーを与えることによりCu膜またはAg膜のような配線層として有効な金属膜を高ステップカバレッジで得ることができる。特に蟻酸銅、好ましくは第一蟻酸銅を基板上に供給し、この蟻酸銅にエネルギーを与えて銅膜を得ることにより、極めて低エネルギーで良好なステップカバレッジでCu膜を成膜することができる。この際に、カルボン酸塩、例えば蟻酸銅を基板上に供給して堆積させ、その後に基板上のカルボン酸塩にエネルギーを与えて金属膜を形成する手法を用いることにより、ステップカバレッジをさらに良好にすることができる。原料としてのカルボン酸塩中の金属原子への有機配位子、具体的には蟻酸銅、特に第一蟻酸銅中のCu原子への有機配位子は、熱分解して金属膜(Cu膜)に影響を与えないガスとして排気されるので膜中の不純物が非常に少なく極めて良質な膜を得ることができる。酸化第一銅等を原料とする場合には、既存のCu-CVDの原料有機化合物を使用する場合よりも極めて安価であり、原料コストが低くできるメリットがある。

10

【 0 0 3 8 】

さらに、カルボン酸と酸素含有金属化合物と(典型的には蟻酸と酸化銅または水酸化銅と)を反応させてカルボン酸塩ガス(蟻酸銅ガス)を生成するので、供給するカルボン酸の量を調節することによって、生成するカルボン酸塩(蟻酸銅)の量を調節することができる。このため、従来の粉状の第二蟻酸銅を加熱して第一蟻酸銅ガスを得る方法よりも、安定的に、かつ調節可能な方法で原料を供給することができ、原料の劣化も少ない。この場合に、原料として用いる酸素含有銅化合物、特に酸化第一銅は、粉体として用いざるを得ない第二蟻酸銅とは異なり、緻密な膜としても形成することができるので、壁材に設置したり、配管にコートする等、設置場所の自由度が高く、成膜する基板から原料までの輸送長さを短くする等の装置上の工夫が可能となり、基板に至るまでの輸送中に熱分解により銅が形成されたり、分解生成物が冷やされて固化が生じることを有効に防止することができる。

20

【 0 0 3 9 】

さらにまた、低エネルギーで熱分解してCuが生成される第一蟻酸銅を用いることにより、低温成膜が可能であり、かつ、蟻酸は蒸気圧が比較的高く、大量の蟻酸ガスを酸化銅表面に供給することが可能であるので、生成される蟻酸銅ガスの流量は、既存の有機銅化合物を使う方法よりも遥かに多くできる。そのため、低温かつ短時間で大量の蟻酸銅を基板に堆積することが可能となり、実用的な成膜を実現することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 4 0 】

以下、添付図面を参照して本発明の実施形態について説明する。

まず、本発明に係る成膜方法の概念を説明する。図1は、本発明に係る成膜方法の概念を説明するための模式図である。

【 0 0 4 1 】

最初に、図1の(a)に示すように、カルボン酸と、得ようとする金属膜の金属を含む酸素含有金属化合物とを反応させてカルボン酸塩ガスを生成する。このようにすることにより、供給するカルボン酸の量を調節することによって生成するカルボン酸塩の量を調節することができ、安定的に制御性良く原料を供給することができる。

40

【 0 0 4 2 】

ここで、カルボン酸としては、蒸気圧が高く気化して反応させるのに適しているものが好ましく、このようなものとして蟻酸(HCOOH)、酢酸(CH_3COOH)、プロピオン酸($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)、吉草酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$)、酪酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$)を挙げることができ、これら選択されたものを用いることが好ましい。中でも、最も蒸気圧が高い蟻酸が好ましい。また、蟻酸は、カルボキシル基以外の部分がHのみであり、副生成物として取り込まれる中途分解物が最小であると考えられ、このような点からも好ましい。

50

【0043】

このようなカルボン酸と酸素含有金属化合物を反応させることにより金属膜を形成することができるが、酸素含有金属化合物としては、典型的には金属酸化物を挙げることができる。また金属水酸化物も用いることができる。金属水酸化物は金属酸化物よりも熱的に不安定であるため、反応温度をより低下することができるメリットを有する場合がある。

【0044】

このような金属としては、銅(Cu)および銀(Ag)が好ましい。これらは、カルボン酸との間で、熱分解しやすいカルボン酸塩を形成することができ、抵抗が非常に低く、配線材料として適している。金属としてCu、Agを用いる場合には、酸素含有金属化合物としては、酸化第一銅(Cu_2O)、酸化第二銅(CuO)、水酸化第二銅($\text{Cu}(\text{OH})_2$)、酸化第一銀(Ag_2O)、酸化第二銀(Ag_2O_2)を挙げることができる。反応性の観点からは、二価の酸化物である酸化第二銅(CuO)や酸化第二銀(Ag_2O_2)よりも、一価の酸化物である酸化第一銅(Cu_2O)や酸化第一銀(Ag_2O)のほうが好ましい。水酸化第二銅($\text{Cu}(\text{OH})_2$)は熱的に不安定であるためカルボン酸塩を形成する温度を低下することができるが、保存安定性等が低いおそれがある。銀の場合には $\text{Ag}(\text{OH})$ が存在するが熱的に不安定過ぎて室温で分解してしまうため、適用が困難である。

【0045】

次に、図1の(b)に示すように、基板1上に上記のようにして生成したカルボン酸塩ガスを供給する。カルボン酸塩として熱分解しやすいものを選択することにより、エネルギーを与えることによって容易に金属に分解させることができ、特にカルボン酸として上述のような蒸気圧の高いものを選択することにより、熱分解しやすいものとすることができ、容易に金属膜を形成することができる。カルボン酸塩第一蟻酸銅は不安定な物質であり、銅に分解されやすいことが知られており、本発明ではその性質を利用して銅膜を形成する。また、カルボン酸塩の酸化を極力抑制して所望の成分を維持するためには、カルボン酸塩の供給を真空中で行うことが好ましい。

【0046】

次に、図1の(c)に示すように、カルボン酸塩を基板1に吸着させ、所定量堆積させて、金属膜の前駆体としてのカルボン酸塩膜2を成膜する。このとき、基板1の温度は-30~50 程度が好ましい。

【0047】

次に、図1(d)に示すように、カルボン酸塩膜2が形成された基板にエネルギーを与え、反応を進行させ、カルボン酸塩を分解して金属膜3を成膜する。

このときエネルギーとしては典型的には熱エネルギーを用いる。熱エネルギーは通常の成膜装置に用いられている抵抗発熱体や加熱ランプ等により与えることができるので適用が容易である。

【0048】

このような方法によれば、気相での熱分解なしに、原料ガスであるカルボン酸塩をガスの状態で基板表面に吸着させてから、エネルギーを与えて金属膜とするために、通常のCVDと同様にステップカバレッジを良好にすることができる。そのため、ULSI配線工程における微細パターンへの適用が可能である。また、MOCVDよりも安価な原料を使用することができるため低コストでの金属配線用の成膜が可能である。

【0049】

ステップカバレッジを考慮すると、図1に示したように、カルボン酸塩を基板表面に吸着させた後、エネルギーを与えて金属膜とすることが好ましいが、図2に示すようにすることもできる。図2の(a)では図1の(a)と同様、カルボン酸塩を生成し、その後、図2の(b)に示すように、基板1に熱エネルギー等のエネルギーを与えた状態として、生成した第一蟻酸銅ガスを基板1上に供給してもよい。この場合には、図2の(c)に示すように、カルボン酸塩ガスが基板1上に到達すると即座に分解し、金属膜3が成膜されることとなる。このような方法では、図1の方法よりも多少ステップカバレッジが劣る傾

10

20

30

40

50

向にあるが、図 1 に示したようなカルボン酸塩を基板表面に吸着させてからエネルギーを与えて金属膜を形成する場合よりも短時間で金属膜を形成することができるというメリットがある。

【 0 0 5 0 】

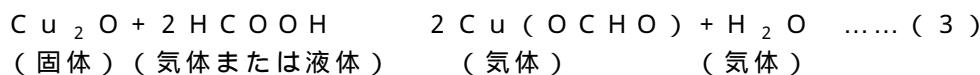
このようなカルボン酸塩と酸素含有金属化合物とを反応させて金属膜を形成する手法の最も好適な例としては、カルボン酸として蟻酸を用い、酸素含有金属化合物として酸化銅を用いて、これらの反応により Cu 膜を形成することを挙げることができる。

以下、このような Cu 膜の成膜方法について説明する。反応性が良好で必要な安定性を確保する観点からは、酸化銅として酸化第一銅を用いることが好ましいため、以下の説明では酸化第一銅を用いている。

10

【 0 0 5 1 】

最初に、図 3 の (a) に示すように、以下の (3) 式に示す反応式にしたがって、蟻酸と酸化第一銅とを反応させて第一蟻酸銅 (Cu (O C H O)) ガスを生成する。この場合に酸化第一銅は固体状であり、蟻酸は気体または液体状である。



【 0 0 5 2 】

酸化第一銅と蟻酸との反応は、粉末状の酸化第一銅に蟻酸ガスまたは液体状の蟻酸を供給してもよいし、酸化第一銅からなる部材に蟻酸ガスまたは液体状の蟻酸を供給してもよい。

20

【 0 0 5 3 】

このように蟻酸と酸化第一銅とを反応させて第一蟻酸銅ガスを生成するので、供給する蟻酸の量を調節することによって、生成する蟻酸銅の量を調節することができ、安定的に、かつ調節可能な方法で原料を供給することができる。また、従来技術で用いられているような第二蟻酸銅を熱分解する方法に比べて原料の劣化が生じ難い。

【 0 0 5 4 】

次に、図 3 の (b) に示すように、基板 1 上に上記のようにして生成した第一蟻酸銅ガスを供給する。第一蟻酸銅は不安定な物質であり、銅に分解されやすいことが知られており、本発明ではその性質を利用して銅膜を形成する。また、第一蟻酸銅は真空中ではガスとして存在するが、大気雰囲気下では容易に酸化されて酸化第一銅となってしまうため、この第一蟻酸銅の供給は真空中で行う。この際に、第一蟻酸銅はガス状に保持されるように 50 ~ 150 程度の温度にされる。本発明の第一蟻酸銅には、単量体のみならず多量体も含まれる。なお、第一蟻酸銅ガスを大量に生成し、生成した第一蟻酸銅の気相中での分解を抑制するために、蟻酸ガスの分圧条件はある程度高くする必要がある。ただし、圧力が高すぎると蟻酸の気化供給に不利となる。よって、第一蟻酸銅生成反応の際の蟻酸ガスの分圧は、133 ~ 6650 Pa (1 ~ 50 Torr) 程度が望ましい。

30

【 0 0 5 5 】

次に、図 3 の (c) に示すように、第一蟻酸銅を基板 1 に吸着させ、所定量堆積させて、銅膜の前駆体としての第一蟻酸銅膜 4 を成膜する。このとき、基板 1 の温度は - 30 ~ 50 程度が好ましい。

40

【 0 0 5 6 】

次に、図 3 の (d) に示すように、第一蟻酸銅膜 4 が形成された基板にエネルギーを与え、上記 (2) 式に示す反応式の反応を進行させ、第一蟻酸銅膜を分解して銅 (Cu) 膜 5 を成膜する。

このときエネルギーとしては典型的には熱エネルギーを用いる。熱エネルギーは通常の成膜装置に用いられている抵抗発熱体や加熱ランプ等により与えることができるので適用が容易である。上述したように第一蟻酸銅は不安定な物質であり、100 ~ 250 程度に加熱することにより、容易に銅に分解する。

【 0 0 5 7 】

このような方法によれば、気相での熱分解なしに、原料ガスである第一蟻酸銅をガスの

50

状態で基板表面に吸着させてから、エネルギーを与えてCu膜とするために、通常のCVDと同様にステップカバレッジを良好にすることができる。そのため、ULSI配線工程における微細パターンへの適用が可能である。また、MOCVDよりも安価な原料を使用することができるため低コストでのCu配線用の成膜が可能である。さらに、原料としてCu以外にはCとOとHだけであるので不純物の少ない良質の膜を得ることができ、上述の特開2004-27352号公報に開示された技術のように塩素によるCu配線の腐食の問題もない。さらにまた、プラズマを使用しないため、基板下地へのプラズマダメージも発生しない。さらにまた、第一蟻酸銅膜4は、100程度の低温で容易に分解されるため、従来のMOCVDよりも各段に低温での成膜が可能であり、このプロセスを半導体装置に適用した場合に下地膜への熱的な劣化を与えるおそれがほとんどない。特に、層間絶縁膜として用いられるLow-k膜は熱に弱いので、このように低温で成膜可能なことは極めて有利である。さらにまた、蟻酸は蒸気圧が比較的高く、大量の蟻酸ガスを酸化銅表面に供給することが可能であるので、生成される第一蟻酸銅ガスの流量は、既存の有機銅化合物を使う方法よりも遥かに多くできる。そのため、短時間で大量の第一蟻酸銅を基板に堆積することが可能となり、成膜速度を高くすることができる。

10

【0058】

図4は、上記図2に対応するものである。図4の(a)では図3の(a)と同様、第一蟻酸銅ガスを生成し、その後、図4の(b)に示すように、基板1に熱エネルギー等のエネルギーを与えた状態、例えば、基板1を100～250程度に加熱した状態として、生成した第一蟻酸銅ガスを基板1上に供給する。この場合には、図4の(c)に示すように、第一蟻酸銅ガスが基板1上に堆積する前に上記(2)式に示す反応式の反応によって分解し、銅膜5が成膜されることとなる。このような方法では、図3の方法よりも多少ステップカバレッジが劣る傾向にあるが、図3に示したようなカルボン酸塩を基板表面に吸着させてからエネルギーを与えて金属膜を形成する場合よりも短時間で金属膜を形成することができるというメリットがある。

20

【0059】

図3および4の例では、酸素含有銅化合物である酸化銅として酸化第一銅を用いた場合について示したが、酸化第二銅(CuO)を用いることもできる。酸化第二銅は反応性は酸化第一銅に劣るものの、酸化第二銅のほうが安定であることから、原料の加工形態としては、粉体以外に、ペレット、多結晶板等の多くの形市販されており、コストも低いというメリットがある。

30

【0060】

酸素含有銅化合物として酸化銅の他に、水酸化第二銅(Cu(OH)₂)を用いることもできる、水酸化銅は酸化銅よりも熱的に不安定であることから第一蟻酸銅の生成反応の温度を低下できる可能性もある。

【0061】

次に、本発明の具体的な実施形態について説明する。以下の実施形態においては、カルボン酸と酸素含有金属化合物からカルボン酸塩を形成する典型例として、蟻酸と酸化第一銅を用いて第一蟻酸銅を形成する例を挙げ、これを基板としての半導体ウエハに供給し、エネルギーを与えて金属膜として銅膜を形成する場合について説明する。

40

【0062】

[第1の実施形態]

図5は、第1の実施形態に係る成膜装置の概略構成を示す断面図である。

図5に示す成膜装置は、例えばアルミニウムなどにより円筒状あるいは箱状に成形されたチャンバ11を有しており、チャンバ11の内部には、被処理体である半導体ウエハ(以下、単にウエハと記す)Wを水平に支持するためのサセプタ12がその中央下部に設けられた円筒状の支持部材13により支持された状態で配置されている。サセプタ12にはヒーター14が埋め込まれており、このヒーター14はヒーター電源15から給電されることにより被処理基板であるウエハWを所定の温度に加熱する。なお、サセプタ12はセラミックス例えばAlNで構成することができる。

50

【 0 0 6 3 】

チャンバ 1 1 の天壁 1 1 a には、シャワーヘッド 2 0 が形成されている。シャワーヘッド 2 0 は、チャンバ 1 1 の天壁 1 1 a 内に形成された水平に延材する扁平形状のガス拡散空間 2 1 と、その下方に設けられた多数のガス吐出孔 2 3 を有するシャワープレート 2 2 とを有している。シャワーヘッド 2 0 の内面にはヒーター 2 0 a が設けられている。

【 0 0 6 4 】

チャンバ 1 1 の側壁下部には排気口 2 4 が形成されており、この排気口 2 4 には排気管 2 5 が接続されている。この排気管 2 5 には真空ポンプを有する排気装置 2 6 が接続されている。そしてこの排気装置 2 6 を作動させることにより排気管 2 5 を介してチャンバ 1 1 内が所定の真空度まで減圧されるようになっている。チャンバ 1 1 の側壁には、ウエハ W の搬入出を行うための搬入出口 2 7 と、この搬入出口 2 7 を開閉するゲートバルブ 2 8 とが設けられている。

10

【 0 0 6 5 】

一方、チャンバ 1 1 の外部には、蟻酸 (HCOOH) を貯留する蟻酸貯留容器 3 1 が配置されており、この蟻酸貯留容器 3 1 からは配管 3 2 が延びている。配管 3 2 にはバルブ 3 3 と流量制御のためのマスフローコントローラ (MFC) 3 4 が設けられている。チャンバ 1 1 の近傍には酸化第一銅粉末 3 6 を貯留した反応容器 3 5 が配置されており、上記配管 3 2 が反応容器 3 5 に挿入されている。反応容器 3 5 の周囲にはヒーター 3 5 a が設けられている。反応容器 3 5 の上部には配管 3 7 が接続されており、この配管 3 7 はチャンバ 1 1 の上方からシャワーヘッド 2 0 の内部のガス拡散空間 2 1 に臨む位置まで延びて

20

【 0 0 6 6 】

蟻酸貯留容器 3 1 内の蟻酸は、加熱またはバブリング等の適宜の手段によりガス状とされ、この蟻酸ガスが配管 3 2 を通って反応容器 3 5 に導入される。反応容器 3 5 内では、ヒーター 3 5 a により 5 0 ~ 1 5 0 に保持された状態で、酸化第一銅粉末 3 6 と蟻酸ガスが反応し、上述した (3) 式に示す反応式に従って第一蟻酸銅ガスが生成される。なお、液体状の蟻酸を気化器に供給し、そこでガス状にしてもよいし、蟻酸を液体状のまま反応室に供給して上記反応を生じさせることもできる。

【 0 0 6 7 】

配管 3 2 のバルブ 3 3 およびマスフローコントローラ (MFC) 3 4 の間には配管 3 2 を不活性ガスでパージするためのガスライン 1 6 a が接続されている。ガスライン 1 6 a には上流側からバルブ 1 7 a およびマスフローコントローラ (MFC) 1 8 a が設けられている。また、シャワーヘッド 2 0 のガス拡散空間 2 1 内には副生成物のパージおよび希釈ガスを供給するためのガスライン 1 6 b が接続されている。ガスライン 1 6 b には上流側からバルブ 1 7 b およびマスフローコントローラ (MFC) 1 8 b が設けられている。

30

【 0 0 6 8 】

成膜装置を構成する各構成部は、マイクロプロセッサ (コンピュータ) を備えたプロセスコントローラ 8 0 に接続されて制御されるようになっている。また、プロセスコントローラ 8 0 には、工程管理者等が成膜装置を管理するためにコマンドの入力操作等を行うキーボードや、成膜装置の稼働状況を可視化して表示するディスプレイ等からなるユーザーインターフェース 8 1 が接続されている。さらに、プロセスコントローラ 8 0 には、成膜装置で実行される各種処理をプロセスコントローラ 8 0 の制御にて実現するための制御プログラムや、処理条件に応じて成膜装置の各構成部に処理を実行させるためのプログラムすなわちレシピが格納された記憶部 8 2 が接続されている。レシピはハードディスクや半導体メモリーに記憶されていてもよいし、CDROM、DVD等の可搬性の記憶媒体に收容された状態で記憶部 8 2 の所定位置にセットするようになっていてもよい。さらに、他の装置から、例えば専用回線を介してレシピを適宜伝送させるようにしてもよい。そして、必要に応じて、ユーザーインターフェース 8 1 からの指示等にて任意のレシピを記憶部 8 2 から呼び出してプロセスコントローラ 8 0 に実行させることで、プロセスコントローラ 8 0 の制御下で、成膜装置での所望の処理が行われる。

40

50

【 0 0 6 9 】

次に、以上のように構成された成膜装置を用いて行われる成膜処理について説明する。

まず、ゲートバルブ 2 8 を開にして、ウエハ W を搬入出口 2 7 からチャンバ 1 1 内に搬入し、サセプタ 1 2 上に載置する。排気装置 2 6 により排気口 2 4 および排気管 2 5 を介してチャンバ 1 1 内を排気することによりチャンバ 1 1 内を所定の圧力にする。

【 0 0 7 0 】

この状態で、バルブ 3 3 を開いてマスフローコントローラ (M F C) 3 4 により所定流量に調整された蟻酸ガスを配管 3 2 を介して反応容器 3 5 に導く。反応容器 3 5 はヒーター 3 5 a により 5 0 ~ 1 5 0 程度に加熱されており、これにより反応容器 3 5 内の酸化第一銅粉末 3 6 と蟻酸ガスとが上述した (3) 式に示す反応式に従って反応して第一蟻酸銅ガスを生成する。この第一蟻酸銅ガスは配管 3 7 を経てシャワーヘッド 2 0 のガス拡散空間 2 1 に至り、シャワープレート 2 2 に形成された多数のガス吐出孔 2 3 からウエハ W に向けて吐出される。この際に、配管 3 7 の外周に設けられたヒーター 3 7 a およびシャワーヘッド 2 0 の内面に設けられたヒーター 2 0 a により、第一蟻酸銅ガスは 5 0 ~ 1 5 0 に保持されてガスの状態のままウエハ W に供給される。

【 0 0 7 1 】

第一蟻酸銅ガスは、常温 ~ 5 0 程度の温度に保持されたウエハ W に吸着し、前駆体である第一蟻酸銅膜を形成する。このときの第一蟻酸銅膜の膜厚は第一蟻酸銅ガスの供給時間とウエハ温度によって制御することができる。

【 0 0 7 2 】

このようにして前駆体である第一蟻酸銅の成膜を所定時間行って、所定の厚さになった時点で、第一蟻酸銅ガスの供給を停止し、引き続きヒーター 1 4 によりウエハ W を 1 0 0 ~ 2 5 0 に加熱、昇温し、その際の熱エネルギーにより上述した (2) 式に示す反応式に従って第一蟻酸銅を分解し、所定厚さの銅膜を形成する。

【 0 0 7 3 】

その後、ヒーター 1 4 の出力を停止し、ガスラインをパージガスライン 1 6 a , 1 6 b に切替え、N₂ や Ar などの不活性ガスによって副生成ガスや余分な蟻酸ガスをパージする。次いで、チャンバ 1 1 内の圧力を外部の圧力に合わせた後、ゲートバルブ 2 8 を開いてウエハ W を搬出する。

【 0 0 7 4 】

上記構成の装置によれば、ステップカバレッジが良好で良質の Cu 膜を安価に成膜することができる。また、蟻酸ガスを反応容器 3 5 に導入して第一蟻酸銅ガスを生成し、このようにして生成された第一蟻酸銅ガスをチャンバ内に導いてウエハ W に第一蟻酸銅を吸着させ、その後加熱するといった、極めて簡便な手法で銅膜を成膜することができる。

【 0 0 7 5 】

上記構成の装置においては、ウエハ W をサセプタ 1 2 上に載置してチャンバ 1 1 内を所定の圧力に調整した後、ヒーター 1 4 によってウエハ W を 1 0 0 ~ 2 5 0 に加熱しながら、反応容器 3 5 内で生成した第一蟻酸銅ガスをシャワーヘッド 2 0 によってウエハ W に向けて吐出してもよい。これにより、第一蟻酸銅をウエハ W 上に堆積させる前に上述した (2) 式に示す反応式に従って分解させ、ウエハ W 上に所定厚さの銅膜を形成することができる。このため、上記構成の装置によれば、銅膜の成膜時間の短縮化を図ることが可能となる。

【 0 0 7 6 】

[第 2 の実施形態]

次に、第 2 の実施形態について説明する。

図 6 は、第 2 の実施形態に係る成膜装置の概略構成を示す断面図である。

この成膜装置は、第一蟻酸銅を供給する機構が第 1 の実施形態に係る図 3 と異なっており、その他の構成は基本的に図 5 の装置と同じであるので、同じ部材については同じ符号を付して説明を省略する。

【 0 0 7 7 】

本実施形態では、蟻酸ガスを供給する上記配管 3 2 をマスフローコントローラ 3 4 まで設け、マスフローコントローラ 3 4 の後には酸化第一銅をその内面に有する配管 4 1 をシャワーヘッド 2 0 のガス拡散空間 2 1 に臨む部分まで設けて、配管 4 1 内で第一蟻酸銅ガスを形成するようになっている。具体的には、配管 4 1 は、例えばステンレス鋼からなる本体 4 2 と、本体 4 2 の内側に被覆された酸化第一銅膜 4 3 とを有している。酸化第一銅膜 4 3 は、例えば特開 2 0 0 3 - 2 8 2 8 9 7 号公報にあるように酸化第二銅をなるべく少なくするような条件下で反応性スパッタリングを行うことで容易に緻密な膜として生成することができる。酸化第一銅膜 4 3 を設ける代わりに酸化第一銅からなる管材を設けてもよい。配管 4 1 の外側にはヒーター 4 1 a が設けられている。したがって、蟻酸ガスが配管 4 1 を通流している間、配管 4 1 内ではヒーター 4 1 a により 5 0 ~ 1 5 0 に保持された状態で、蟻酸ガスと酸化第一銅膜 4 3 とが反応し、上述した (3) 式に示す反応式に従って第一蟻酸銅ガスが生成される。

10

【 0 0 7 8 】

このように構成された第 2 の実施形態の成膜装置においては、基本的に第 1 の実施形態と同様にチャンバ 1 1 内にウエハ W を搬入してサセプタ 1 2 上に載置し、チャンバ 1 1 内を所定の圧力に保持し、バルブ 3 3 を開いてマスフローコントローラ (M F C) 3 4 により所定流量に調整された蟻酸ガスを配管 3 2 に通流させる。そして、本実施形態では蟻酸ガスを配管 3 2 から配管 4 1 に導く。配管 4 1 はヒーター 4 1 a により 5 0 ~ 1 5 0 程度に加熱されており、このため蟻酸ガスが配管 4 1 を通流する過程で配管 4 1 の内側に被覆された酸化第一銅膜 4 3 と蟻酸ガスとが上述した (3) 式に示す反応式に従って反応して第一蟻酸銅ガスを生成する。この第一蟻酸銅ガスは配管 4 1 を経てシャワーヘッド 2 0 のガス拡散空間 2 1 に至り、シャワープレート 2 2 に形成された多数のガス吐出孔 2 3 からウエハ W に向けて吐出される。この際にも第 1 の実施形態と同様、第一蟻酸銅ガスは、ヒーター 2 0 a により 5 0 ~ 1 5 0 に保持されてガスの状態のままウエハ W に供給される。そして、第 1 の実施形態と全く同様に、この第一蟻酸銅ガスは、常温 ~ 5 0 程度の温度に保持されたウエハ W に吸着し、前駆体である固体状の第一蟻酸銅膜を形成する。さらに第 1 の実施形態と全く同様に、ヒーター 1 4 によりウエハ W を 1 0 0 ~ 2 5 0 に加熱、昇温し、その際の熱エネルギーにより上述した (2) 式に示す反応式に従って第一蟻酸銅を分解し、所定厚さの銅膜を形成する。

20

【 0 0 7 9 】

本実施形態の装置によれば、上述のような蟻酸ガスが配管 4 1 を通流する間に酸化第一銅膜 4 3 と蟻酸ガスとが反応して第一蟻酸銅ガスを生成し、このようにして生成された第一蟻酸銅ガスをチャンバ内に導いてウエハ W に第一蟻酸銅を吸着させ、その後加熱するといった、極めて簡便な手法で銅膜を成膜することができ、かつ上述のような効果を奏することができる。

30

【 0 0 8 0 】

本実施形態の装置においては、ウエハ W をサセプタ 1 2 上に載置してチャンバ 1 1 内を所定の圧力に調整した後、ヒーター 1 4 によってウエハ W を 1 0 0 ~ 2 5 0 に加熱しながら、配管 4 1 内で生成した第一蟻酸銅ガスをシャワーヘッド 2 0 によってウエハ W に向けて吐出してもよい。これにより、第一蟻酸銅をウエハ W 上に堆積させる前に上述した (2) 式に示す反応式に従って分解させ、ウエハ W 上に所定厚さの銅膜を形成することができる。このため、本実施形態の装置によっても、銅膜の成膜時間の短縮化を図ることが可能となる。

40

【 0 0 8 1 】

[第 3 の実施形態]

次に、第 3 の実施形態について説明する。

図 7 は、第 3 の実施形態に係る成膜装置の概略構成を示す断面図である。

この成膜装置は、サセプタ上のウエハを加熱する機構および排気経路が第 1 の実施形態に係る図 5 と異なっており、その他の構成は基本的に図 5 の装置と同じであるので、同じ部材については同じ符号を付して説明を省略する。

50

【 0 0 8 2 】

本実施形態では、サセプタ 1 2 の代わりにヒーターを有しないサセプタ 1 2 が設けられており、その下方にランプ加熱ユニット 5 0 が設けられている。ランプ加熱ユニット 5 0 は、紫外線ランプからなる複数のランプヒーター 5 1 が配列され、これらランプヒーター 5 1 の上に石英等の熱線透過材料よりなる透過窓 5 2 が設けられて構成されており、透過窓 5 2 の上に上記サセプタ 1 2 が載置されている。

【 0 0 8 3 】

また、チャンバ 1 1 の側壁のサセプタ 1 2 に対応する高さ位置に排気口 5 3 が開口しており、この排気口 5 3 からチャンバ 1 1 の側壁を水平に延び途中で下方に延びてチャンバ 1 1 の底面に開口する排気流路 5 4 が形成され、この排気流路 5 4 に排気管 5 5 が接続されている。排気管 5 5 には真空ポンプを有する排気装置 5 6 が接続されている。そしてこの排気装置 5 6 を作動させることにより排気経路 5 4 および排気管 5 5 を介してチャンバ 1 1 内が所定の真空度まで減圧されるようになっている。

【 0 0 8 4 】

この第 3 の実施形態も基本的に第 1 の実施形態と同様にウエハ W を搬入してサセプタ 1 2 上に載置し、チャンバ 1 1 内を所定の圧力に保持し、バルブ 3 3 を開いてマスフローコントローラ (M F C) 3 4 により所定流量に調整された蟻酸を配管 3 2 を介して反応容器 3 5 に導き、反応容器 3 5 内を、ヒーター 3 5 a により 5 0 ~ 1 5 0 に保持した状態でその中の酸化第一銅粉末 3 6 と蟻酸ガスとを反応させ、第一蟻酸銅ガスを生成させる。この第一蟻酸銅ガスは、第 1 の実施形態と同様、配管 3 7 を経てシャワーヘッド 2 0 に至り吐出孔 2 3 からウエハ W に向けて吐出される。配管 3 7 の外周に設けられたヒーター 3 7 a およびシャワーヘッド 2 0 の内面に設けられたヒーター 2 0 a により、第一蟻酸銅ガスは 5 0 ~ 1 5 0 に保持されてガスの状態のままウエハ W に供給される。ここで、ウエハ W は、シャワーヘッド 2 0 から吐出された第一蟻酸銅ガスはウエハ W に吸着し、前駆体である固体状の第一蟻酸銅膜を形成する。そして、所望の厚さの第一蟻酸銅膜が形成されたウエハを第 1 の実施形態と同様、1 0 0 ~ 2 5 0 に加熱、昇温し、その際の熱エネルギーにより上述した (2) 式に示す反応式に従って第一蟻酸銅を分解し、所定厚さの銅膜を形成する。

【 0 0 8 5 】

本実施形態ではランプ加熱ユニット 5 0 によりウエハ W の加熱を行うため、第一蟻酸銅膜を形成した後の昇温速度が速い。よって迅速に上記 (2) 式に示す反応式を進行させることができ、極めて簡便な手法であることに加えて高スループットで銅膜を形成することができる。

【 0 0 8 6 】

本実施形態の装置においては、ウエハ W をサセプタ 1 2 上に載置してチャンバ 1 1 内を所定の圧力に調整した後、ランプ加熱ユニット 5 0 によってウエハ W を 1 0 0 ~ 2 5 0 に加熱しながら、反応容器 3 5 内で生成した第一蟻酸銅ガスをシャワーヘッド 2 0 によってウエハ W に向けて吐出してもよい。これにより、第一蟻酸銅をウエハ W 上に堆積させる前に上述した (2) 式に示す反応式に従って分解させ、ウエハ W 上に所定厚さの銅膜を形成することができる。このため、本実施形態の装置によっても、銅膜の成膜時間の短縮化を図ることが可能となる。

【 0 0 8 7 】

なお、第 3 の実施形態においては、第一蟻酸銅の製造手法は、図 6 に示す第 2 の実施形態と同様ののものであってもよい。

【 0 0 8 8 】

〔 第 4 の実施形態 〕

次に、第 4 の実施形態について説明する。

図 8 は、第 4 の実施形態に係る成膜装置の概略構成を示す断面図である。

この成膜装置は、蟻酸と酸化第一銅とのを反応させる手法およびその機構が第 1 の実施形態に係る図 5 と異なっており、その他の構成は基本的に図 5 の装置と同じであるので、

10

20

30

40

50

同じ部材については同じ符号を付して説明を省略する。

【0089】

本実施形態では、第1の実施形態におけるシャワーヘッド20の代わりにシャワーヘッド20を設けている。このシャワーヘッド20は、ガス拡散空間21と、その下方に設けられ、チャンバ11と一体のベースプレート22aに着脱自在の酸化第一銅含有プレート22bが取り付けられた構造を有するシャワープレート22とを有している。酸化第一銅含有プレート22bはその一部または全部が酸化第一銅で形成されている。具体的には、酸化第一銅含有プレート22bは、ステンレス鋼等の他の材料のベースの表面に酸化第一銅がコーティングされたものであってもよいし、銅製のプレートを熱酸化してその一部または全部を酸化第一銅としたものであってもよい。酸化第一銅のコーティング膜は、上述したように、酸化第二銅をなるべく少なくするような条件下で反応性スパッタリングを行うことで容易に緻密な膜として生成することができる。シャワープレート22には、多数のガス吐出孔23が形成されているとともに、プレートヒーター57がベースプレート22aに埋設されている。

10

【0090】

なお、図9に示すように、酸化第一銅含有プレート22bはベースプレート22aの内側に設けるようにしてもよい。

【0091】

また、チャンバ11の外部に蟻酸貯留容器31が配置されており、この蟻酸貯留容器31から配管32が延びている点は図5の装置と同様であるが、配管32が直接シャワーヘッド20に挿入されている点が図5の装置と異なっている。すなわち、シャワーヘッド20のガス拡散空間21には蟻酸ガスが反応することなく直接導入される。そして、シャワープレート22がプレートヒーター57により50～150に保持された状態で、ガス拡散空間21に導入された蟻酸ガスがガス吐出孔23を通過する際に蟻酸ガスと酸化第一銅含有プレート22bの酸化第一銅とが反応し、上述した(3)式に示す反応式に従って第一蟻酸銅ガスとなってウエハWに向けて吐出される。

20

【0092】

なお、蟻酸貯留容器31内の蟻酸は、第1の実施形態と同様、加熱またはバブリング等の適宜の手段によりガス状とされるが、液体状の蟻酸を気化器に供給し、そこでガス状にするように構成してもよい。

30

【0093】

このように構成された第4の実施形態の成膜装置においては、基本的に第1の実施形態と同様にチャンバ11内にウエハWを搬入してサセプタ12上に載置し、チャンバ11内を所定の圧力に保持し、バルブ33を開いてマスフローコントローラ(MFC)34により所定流量に調整された蟻酸ガスを配管32に通流させる。そして、配管32を介して蟻酸ガスをシャワーヘッド20のガス拡散空間21に直接導入する。このとき、シャワープレート22がプレートヒーター57により50～150と第一蟻酸銅の生成に適した温度とされ、ガス拡散空間21に導入された蟻酸ガスがガス吐出孔23を通過する際に蟻酸ガスと酸化第一銅含有プレート22bの酸化第一銅とが反応し、上述した(3)式に示す反応式に従って第一蟻酸銅ガスとなってウエハWに向けて吐出される。そして、第1の実施形態と全く同様に、この第一蟻酸銅ガスは常温～50程度の温度に保持されたウエハWに吸着し、前駆体である固体状の第一蟻酸銅膜を形成する。さらに第1の実施形態と全く同様に、ヒーター14によりウエハWを100～250まで加熱、昇温し、その際の熱エネルギーにより上述した(2)式に示す反応式に従って第一蟻酸銅を分解し、所定厚さの銅膜を形成する。

40

【0094】

本実施形態の装置によれば、ステップカバレッジが良好であり良質のCu膜を安価に成膜することができるという基本的効果に加え、蟻酸ガスを直接シャワーヘッド20に導入してガス吐出孔23から吐出する際に、蟻酸と酸化第一銅含有プレート22bの酸化第一銅とが反応して第一蟻酸銅ガスを生成し、その後即座にウエハWに第一蟻酸銅を吸着

50

させ、その後加熱するといった、極めて簡便な手法で銅膜を成膜することができ、しかも第一蟻酸銅ガスが生成してからウエハW表面へ輸送される経路長が非常に短いために、熱的に不安定な第一蟻酸銅ガスを分解させることなくウエハW表面へ均一に供給することを可能とする。

【0095】

本実施形態の装置においては、ウエハWをサセプタ12上に載置してチャンバ11内を所定の圧力に調整した後、ヒーター14によってウエハWを100～250に加熱しながら、蟻酸ガスと酸化第一銅含有プレート22bの酸化第一銅とを反応させて生成した第一蟻酸銅ガスをウエハWに向けて吐出してもよい。これにより、第一蟻酸銅をウエハW上に堆積させる前に上述した(2)式に示す反応式に従って分解させ、ウエハW上に所定厚さの銅膜を形成することができる。このため、本実施形態の装置によっても、銅膜の成膜時間の短縮化を図ることが可能となる。

10

【0096】

なお、サセプタの加熱手段としてヒーター14を設ける代わりに、第3の実施形態に係る図7に示すように加熱ランプユニット50を備えた構成とすることもできる。

【0097】

[第5の実施形態]

次に、第5の実施形態について説明する。

図10は、第5の実施形態に係る成膜装置の概略構成を示す断面図である。

図10に示す成膜装置は、図5のチャンバ11と同様の材料で形成された扁平状のチャンバ61を有している。チャンバ61の底部にはウエハWを載置するサセプタ62が配置されている。サセプタ62はサセプタ12と同様の材料で構成され、温度制御用の冷媒流路19が設けられている。

20

【0098】

チャンバ61の天壁部分には、図7に示す第3の実施形態と同様、複数のランプヒーター51と透過窓52とからなるランプ加熱ユニット50を有しており、透過窓52を下にして下方へ熱線が照射されるように配置されている。

【0099】

チャンバ61の側壁にはガス導入口66が設けられており、このガス導入口66から第一蟻酸銅ガスが導入されるようになっている。また、第2の実施形態と同様、蟻酸貯留容器31から配管32をマスフローコントローラ34まで設け、マスフローコントローラ34からチャンバ61のガス導入口66までは、本体42と、本体42の内側に被覆された酸化第一銅膜43とを有する配管41を設けている。また、配管41の外側に設けられたヒーター41aにより配管41内を第一蟻酸銅ガスの生成に好適な50～150に加熱するようになっている。したがって、配管41内では50～150に保持された状態で、蟻酸ガスと酸化第一銅膜43とが反応し、上述した(3)式に示す反応式に従って第一蟻酸銅ガスが生成され、ガス導入口66からチャンバ61内へ導入される。

30

【0100】

チャンバ61の側壁のガス導入口66と反対側部分には、排気口63が形成されており、この排気口63には排気管64が接続されている。この排気管64には真空ポンプを有する排気装置65が接続されている。そしてこの排気装置65を作動させることにより排気管64を介してチャンバ61内が所定の真空度まで減圧されるようになっている。

40

【0101】

このように構成された成膜装置においては、まず、図示しないゲートバルブを開いてウエハWをチャンバ61内に搬入し、サセプタ62上に載置する。サセプタ62は予め冷媒流路19を流れる冷媒により-30～50程度の温度に保持される。そして、排気装置65により排気口63および排気管64を介してチャンバ61内を排気することによりチャンバ61内を所定の圧力にする。次いで、バルブ33を開いてマスフローコントローラ(MFC)34により所定流量に調整された蟻酸ガスを配管32に通流させる。そして、本実施形態では蟻酸ガスを配管32から配管41に導く。配管41はヒーター41aによ

50

り 50 ~ 150 程度に加熱されており、このため蟻酸ガスが配管 41 を通流する過程で配管 41 の内側に被覆された酸化第一銅膜 43 と蟻酸ガスとが上述した (3) 式に示す反応式に従って反応して第一蟻酸銅ガスを生成する。この第一蟻酸銅ガスは配管 41 からガス導入口 66 を経てチャンバ 61 に導入され、ウエハ W の表面に沿って流れて排気口 63 に至る。この過程で第一蟻酸銅は - 30 ~ 50 に保持されたウエハ W に吸着し、前駆体である固体状の第一蟻酸銅膜を形成する。その後、ランプ加熱ユニット 50 のランプヒーター 51 を照射することによりウエハ W を 100 ~ 250 に加熱、昇温し、その際の熱エネルギーにより上述した (2) 式に示す反応式に従って第一蟻酸銅を分解し、所定厚さの銅膜を形成する。

【 0 1 0 2 】

本実施形態の装置によれば、側壁からガスを導入して反対の側壁から排気するので、装置をコンパクト化できるとともに、ランプ光を直接第一蟻酸銅に当ててエネルギーを供給するので、ウエハやサセプタ裏面から加熱して、伝熱によりエネルギーを間接的に供給する方法と比べて著しく速く反応させることができる。また、エネルギーを上から直接与える方法では、ウエハ W の裏に加熱機構を設ける必要がないため、サセプタ 62 のように冷却機構を設けることが可能となる。第一蟻酸銅ガスのウエハ W 表面への吸着量は温度が低ければ低いほど多いので、この方式では前述した第 1 から第 4 の実施形態と比べて有利となる。

【 0 1 0 3 】

本実施形態の装置においては、ウエハ W をサセプタ 62 上に載置してチャンバ 61 内を所定の圧力に調整した後、ランプ加熱ユニット 50 によってウエハ W を 100 ~ 250 に加熱しながら、配管 41 内で生成した第一蟻酸銅ガスをガス導入口 66 からチャンバ 61 内のウエハ W 上に向けて導入してもよい。これにより、第一蟻酸銅をウエハ W 上に堆積させる前に上述した (2) 式に示す反応式に従って分解させ、ウエハ W 上に所定厚さの銅膜を形成することができる。このため、本実施形態の装置によっても、銅膜の成膜時間の短縮化を図ることが可能となる。

【 0 1 0 4 】

なお、第一蟻酸銅の形成方法は、第 1 の実施形態と同様、粉体の酸化第一銅を貯留した反応容器を用いてもよい。

【 0 1 0 5 】

[第 6 の実施形態]

次に、第 6 の実施形態について説明する。

図 11 は、第 6 の実施形態に係る成膜装置の概略構成を示す断面図である。

この成膜装置は、蟻酸貯留容器 31 から配管 32 を介して蟻酸を直接チャンバ 61 に供給しチャンバ 61 内で第一蟻酸銅を生成する他は、基本的に図 10 に示す第 5 の実施形態の装置と同じである。すなわち、配管 32 がチャンバのガス導入口 66 まで延び、チャンバ 61 内のガス導入口 66 の近傍に酸化第一銅含有部材 67 が配置されている。酸化第一銅含有部材 67 は、少なくともその表面が酸化第一銅で形成されている。具体的には、酸化第一銅含有部材 67 は、ステンレス鋼等の他の材料のベースの表面に酸化第一銅がコーティングされたものであってもよいし、銅製のプレートの少なくとも表面部分を熱酸化して酸化第一銅としたものであってもよい。酸化第一銅含有部材 67 の内部にヒーター 68 が埋設されており、これにより、酸化第一銅含有部材 67 を第一蟻酸銅の生成に適した 50 ~ 150 に保持可能となっている。

【 0 1 0 6 】

このように構成された成膜装置においては、第 5 の実施形態と同様にウエハ W をチャンバ 61 内に搬入してサセプタ 62 に載置し、所定の温度に保持するとともに、チャンバ 61 内を所定の圧力にする。次いで、バルブ 33 を開いてマスフローコントローラ (MFC) 34 により所定流量に調整された蟻酸ガスを配管 32 を介してチャンバ 61 内に導入する。チャンバ 61 内に導入された蟻酸ガスは、ガス導入口 66 の近傍に設けられた酸化第一銅含有部材 67 に沿って流れるが、酸化第一銅含有部材 67 はヒーター 68 により 50

10

20

30

40

50

～ 150 程度に加熱されており、このため蟻酸ガスが酸化第一銅含有部材 67 の酸化第一銅と上述した (3) 式に示す反応式に従って第一蟻酸銅ガスを生成する。そして、この第一蟻酸銅ガスはウエハ W の表面に沿って流れ、その過程で - 30 ～ 50 に保持されたウエハ W に吸着し、前駆体である固体状の第一蟻酸銅膜を形成する。その後、ランプ加熱ユニット 50 のランプヒーター 51 を照射することにより第 5 の実施形態と同様、ウエハ W を 100 ～ 250 に加熱、昇温し、その際の熱エネルギーにより上述した (2) 式に示す反応式に従って第一蟻酸銅を分解し、所定厚さの銅膜を形成する。

【 0107 】

本実施形態の装置によれば、第 5 の実施形態と同様の効果を奏する他、ウエハ W の直前で第一蟻酸銅ガスを生成するので化学的に不安定な第一蟻酸銅ガスの劣化を少なくすることができる。

10

【 0108 】

本実施形態の装置においては、ウエハ W をサセプタ 62 上に載置してチャンバ 61 内を所定の圧力に調整した後、ヒーター 68 によって酸化第一銅含有部材 67 を 50 ～ 150 程度に加熱し、かつ、ランプ加熱ユニット 50 によってウエハ W を 100 ～ 250 に加熱しながら、蟻酸ガスをガス導入口 66 からチャンバ 61 内に導入してもよい。これにより、蟻酸ガスと酸化第一銅含有部材 67 の酸化第一銅とが上述した (3) 式に示す反応式に従って反応して生成された第一蟻酸銅を、ウエハ W 上に堆積させる前に上述した (2) 式に示す反応式に従って分解させ、ウエハ W 上に所定厚さの銅膜を形成することができる。このため、本実施形態の装置によっても、銅膜の成膜時間の短縮化を図ることが可能となる。

20

【 0109 】

[第 7 の実施形態]

次に、第 7 の実施形態について説明する。

図 12 は、第 7 の実施形態に係る成膜装置の概略構成を示す断面図である。

図 12 に示す成膜装置は、第 1 の実施形態に係る図 5 の成膜装置において、サセプタ 12 にヒーターを設ける代わりにチャンバ 11 の上部にランプ加熱ユニット 50 を設け、シャワーヘッドを設ける代わりにチャンバ 11 の天壁にガス導入口 71 を設け、その内面にヒーター 71a を設けている。その他の構成は基本的に図 5 と同じであり、図 5 と同じものには同じ符号を付して説明を省略する。

30

【 0110 】

このように構成された第 7 の実施形態の成膜装置においては、基本的に第 1 の実施形態と同様にチャンバ 11 内にウエハ W を搬入してサセプタ 12 上に載置し、チャンバ 11 内を所定の圧力に保持し、バルブ 33 を開いてマスフローコントローラ (MFC) 34 により所定流量に調整された蟻酸ガスを配管 32 を介して反応容器 35 に導く。反応容器 35 はヒーター 35a により 50 ～ 150 程度に加熱されており、これにより反応容器 35 内の酸化第一銅粉末 36 と蟻酸ガスとが上述した (3) 式に示す反応式に従って反応して第一蟻酸銅ガスを生成する。この第一蟻酸銅ガスは配管 37 およびガス導入口 71 を経てチャンバ 11 内に導入される。この際に、配管 37 のヒーター 37a およびガス導入口 71 のヒーター 71a により、第一蟻酸銅ガスは 50 ～ 150 に保持されてガスの状態のままウエハ W に供給されるが、- 30 ～ 50 程度の温度に保持されたウエハ W に接触して吸着する。したがって、所定時間第一蟻酸銅ガスを供給することにより、所定厚さの固体状の第一蟻酸銅膜が形成される。

40

【 0111 】

その後、ランプ加熱ユニット 50 によりウエハ W を加熱し、その際の熱エネルギーにより (2) 式に示す反応式の反応に従って第一蟻酸銅を分解し、所定厚さの銅膜を形成する。

【 0112 】

このような構成によれば、シャワーヘッドを設けない分ガス供給の均一性が若干低下することが懸念されるものの、上方からのランプ加熱で第一蟻酸銅を分解するので、ランプ

50

加熱ユニットをサセプタ 1 2 の下方に設けた図 7 の装置よりも迅速にウエハ W を加熱することができ、スループットを一層向上させることができる。第 5 の実施形態と同じように、サセプタ 1 2 の中には加熱機構が設けられていないため、冷却機構を設けることが可能となる。第一蟻酸銅ガスのウエハ W 表面への吸着量は温度が低ければ低いほど多いので、この方式では前述した第 1 から第 4 の実施形態と比べて有利となる。

【 0 1 1 3 】

本実施形態の装置においては、ウエハ W をサセプタ 1 2 上に載置してチャンバ 1 1 内を所定の圧力に調整した後、ランプ加熱ユニット 5 0 によってウエハ W を 1 0 0 ~ 2 5 0 に加熱しながら、反応容器 3 5 内で生成された第一蟻酸銅ガスをガス導入口 7 1 からウエハ W に向けて供給してもよい。これにより、第一蟻酸銅をウエハ W 上に堆積させる前に上述した (2) 式に示す反応式に従って分解させ、ウエハ W 上に所定厚さの銅膜を形成することができる。このため、本実施形態の装置によっても、銅膜の成膜時間の短縮化を図ることが可能となる。

10

【 0 1 1 4 】

なお、この実施形態において、第一蟻酸銅を形成する形態は、図 6 の装置のように配管の内部に酸化第一銅膜を形成して蟻酸と反応させるようにしてもよいし、チャンバ 1 1 内に酸化第一銅含有部材を配置してチャンバ 1 1 内に導入された蟻酸と反応させるようにしてもよい。

【 0 1 1 5 】

[第 8 の実施形態]

20

第 1 ~ 第 7 の実施形態では、一つのチャンバ内で酸化第一銅の吸着工程と、加熱による銅膜の形成工程の両方を行う例を示したが、本実施形態ではスループットおよび処理の自由度等の観点から、これらの工程を異なるチャンバで実施するようにし、装置をクラスター化した例を示す。

【 0 1 1 6 】

図 1 3 はこのようなクラスター化したシステムの概略構造を示す平面図である。このシステムは、ウエハ W に第一蟻酸銅を吸着させる吸着処理ユニット 1 0 1 と、ウエハ W をアニールしてウエハ W に吸着された第一蟻酸銅に熱エネルギーを与えて分解し、銅膜を形成するアニールユニット 1 0 2 と、アニール後のウエハ W を冷却する冷却ユニット 1 0 3 を備えており、これらは 7 角形のウエハ搬送室 1 0 4 の 3 つの辺に対応して設けられている。また、ウエハ搬送室 1 0 4 の他の 2 つの辺にはそれぞれロードロック室 1 0 5、1 0 6 が設けられている。これらロードロック室 1 0 5、1 0 6 のウエハ搬送室 1 0 4 と反対側にはウエハ搬入室 1 0 8 が設けられており、ウエハ搬入室 1 0 8 のロードロック室 1 0 5、1 0 6 と反対側にはウエハ W を収容可能な 3 つのキャリア C を取り付けるポート 1 0 9、1 1 0、1 1 1 が設けられている。

30

【 0 1 1 7 】

吸着処理ユニット 1 0 1、アニールユニット 1 0 2、冷却ユニット 1 0 3、およびロードロック室 1 0 5、1 0 6 は、同図に示すように、ウエハ搬送室 1 0 4 の各辺にゲートバルブ G を介して接続され、これらに対応するゲートバルブ G を開放することによりウエハ搬送室 1 0 4 と連通され、対応するゲートバルブ G を閉じることによりウエハ搬送室 1 0 4 から遮断される。また、ロードロック室 1 0 5、1 0 6 のウエハ搬入室 1 0 8 に接続される部分にもゲートバルブ G が設けられており、ロードロック室 1 0 5、1 0 6 は、対応するゲートバルブ G を開放することによりウエハ搬入室 1 0 8 に連通され、対応するゲートバルブ G を閉じることによりウエハ搬入室 1 0 8 から遮断される。

40

【 0 1 1 8 】

ウエハ搬送室 1 0 4 内には、吸着処理ユニット 1 0 1、アニールユニット 1 0 2、冷却ユニット 1 0 3、およびロードロック室 1 0 5、1 0 6 に対して、ウエハ W の搬入出を行うウエハ搬送装置 1 1 2 が設けられている。このウエハ搬送装置 1 1 2 は、ウエハ搬送室 1 0 4 の略中央に配設されており、回転および伸縮可能な回転・伸縮部 1 1 3 の先端にウエハ W を保持する 2 つのブレード 1 1 4 a、1 1 4 b を有しており、これら 2 つのブレード

50

ド 1 1 4 a , 1 1 4 b は互いに反対方向を向くように回転・伸縮部 1 1 3 に取り付けられている。なお、このウエハ搬送室 1 0 4 内は所定の真空度に保持されるようになっている。

【 0 1 1 9 】

ウエハ搬入出室 1 0 8 のキャリア C 取り付け用の 3 つのポート 1 0 9 , 1 1 0、1 1 1 にはそれぞれ図示しないシャッタが設けられており、これらポートにウエハ W を収容したまたは空のキャリア C が直接取り付けられるようになっている。また、ウエハ搬入出室 1 0 8 の側面にはアライメントチャンバ 1 1 5 が設けられており、そこでウエハ W のアライメントが行われる。

【 0 1 2 0 】

ウエハ搬入出室 1 0 8 内には、キャリア C に対するウエハ W の搬入出およびロードロック室 1 0 5 , 1 0 6 に対するウエハ W の搬入出を行うウエハ搬送装置 1 1 6 が設けられている。このウエハ搬送装置 1 1 6 は、多関節アーム構造を有しており、キャリア C の配列方向に沿ってレール 1 1 8 上を走行可能となっており、その先端のハンド 1 1 7 上にウエハ W を載せてその搬送を行う。ウエハ搬送装置 1 1 2 , 1 1 6 の動作等、システム全体の制御は制御部 1 1 9 によって行われる。この制御部 1 1 9 は、上記プロセスコントローラ 8 0、ユーザーインターフェース 8 1、記憶部 8 2 の機能を有する。

【 0 1 2 1 】

上記吸着処理ユニット 1 0 1 は、基本的に第 1 ~ 第 7 の実施形態の装置から加熱手段を除いた構成を有するものを用いることができる。

【 0 1 2 2 】

また、アニールユニット 1 0 2 としては、ウエハ W を加熱することができるものであればよいが、図 1 4 に示すものを好適に用いることができる。このアニールユニット 1 0 2 は、図 1 0 に示した装置のチャンバ 6 1 と同様に扁平形状のチャンバ 1 2 1 を有し、チャンバ 1 2 1 の底部には第一蟻酸銅膜 2 0 0 が形成されたウエハ W を載置するサセプタ 1 2 2 が配置されている。

【 0 1 2 3 】

チャンバ 1 2 1 の天壁部分には、複数の紫外線ランプからなるランプヒーター 1 3 1 と透過窓 1 3 2 とからなるランプ加熱ユニット 1 3 0 を有しており、透過窓 1 3 2 を下にして下方へ熱線が照射されるように配置されている。

【 0 1 2 4 】

チャンバ 1 2 1 の側壁にはガス導入口 1 4 1 が設けられており、このガス導入口 1 4 1 にはガス導入配管 1 4 2 が接続されている。ガス導入配管 1 4 2 には、 N_2 ガス、Ar ガス、He ガス等の不活性ガスを供給するガス供給機構 1 4 3 が接続されている。

【 0 1 2 5 】

チャンバ 1 2 1 の側壁のガス導入口 1 4 1 と反対側部分には、排気口 1 4 4 が形成されており、この排気口 1 4 4 には排気管 1 4 5 が接続されている。この排気管 1 4 5 には真空ポンプを有する排気装置 1 4 6 が接続されている。そしてこの排気装置 1 4 6 を作動させることにより排気管 1 4 5 を介してチャンバ 1 2 1 内が所定の真空度まで減圧されるようになっている。

【 0 1 2 6 】

このような装置では、ランプ加熱による急速加熱および不活性ガスによる急速冷却が可能であり、極めて迅速なアニール処理を行うことができ、スループットを高めることができる。また、このユニットは、アニール専用モジュールであるため、処理の自由度が高く、例えば、Cu 成膜ウエハ温度よりも高温でアニール処理して膜中の炭素および酸素を低減することも容易である。

【 0 1 2 7 】

冷却ユニット 1 0 3 は、図示しないが、冷媒流路を備えた冷却ステージをチャンバ内に配した簡単な構成のものであり、アニール処理により高温になったウエハ W を冷却するためのものである。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 8 】

このように構成されるシステムにおいては、いずれかのキャリアCからウエハ搬送装置116によりウエハWを取り出してロードロック室105に搬入し、ウエハ搬送装置112によりロードロック室105から搬送室104に搬送する。そして、まず、ウエハWを吸着処理ユニット101に搬送して第一蟻酸銅の吸着処理を行う。吸着処理ユニット101において所定厚さの第一蟻酸銅膜が形成されたウエハWをウエハ搬送装置112により吸着処理ユニット101から取り出し、引き続きアニールユニット102に搬入する。アニールユニット102においては、酸化第一銅膜をランプ加熱することにより分解し、銅膜を形成する。その後、ウエハ搬送装置112により銅膜が形成されたウエハWをアニールユニット102から取り出し、引き続き冷却ユニット103に搬入する。冷却ユニット103ではウエハステージ上でウエハWを所定温度に冷却する。冷却ユニット103で冷却されたウエハWはウエハ搬送装置112によりロードロック室106に搬送され、ロードロック室106からウエハ搬送装置116により所定のキャリアCに搬入される。そして、このような一連の処理をキャリアCに収容されている枚数のウエハWについて連続的に行う。

10

【 0 1 2 9 】

このように各工程を異なる装置により行うようにして、これらをクラスター化することにより、各装置（ユニット）において処理を専用化することができ、一つの装置で全ての工程を行うよりもスループットを向上させることができる。

【 0 1 3 0 】

なお、本発明に係る銅膜の成膜処理を行うユニットと、スパッタリング等を行う他のユニットとを図13と同様にクラスター化してもよい。

20

【 0 1 3 1 】

次に、本発明に係る銅膜の成膜方法による効果を確認するための実験を行った。

図15は本発明に係る銅膜の成膜方法による効果を確認するための実験装置の概略図である。

【 0 1 3 2 】

実験装置は、図15に示すように、試料210を収容可能な容器201内に、試料210を載置して加熱するセラミックスヒーター202を設けて構成した。そして、容器201内に蟻酸ガスを供給するための配管203を容器201の側壁に接続し、容器201内にアルゴンガスを供給するための配管204を容器201の上壁に接続し、容器201内を排気するためのドライポンプ205を容器201の配管203が接続された側壁と対向する側壁に接続した。配管203、204にはそれぞれ、蟻酸ガスおよびアルゴンガスの流量を調整するマスフローコントローラ206、207を設けた。

30

【 0 1 3 3 】

試料210は、Siウエハ208上の一部に酸化第一銅（ Cu_2O ）膜209を成膜して構成した。酸化第一銅膜209の成膜は、Siウエハ208上の一部をマスクしてスパッタ法によって行った。図16にSiウエハ208上に成膜された酸化第一銅膜209のSEM断面写真を示し、図17に酸化第一銅膜209の-2法によるX-Ray Diffraction pattern（XRD）を示し、図18に酸化第一銅膜209の深さ方向の組成をX-Ray Photoelectron Spectroscopy（XPS）によって分析したデータを示す。

40

【 0 1 3 4 】

図16に示すように、酸化第一銅膜209の膜厚は約1500nmであった。また、図17に示すように、XRDのピーク値から酸化第一銅膜209が確かに酸化第一銅からなることを読み取ることができ、図18に示すように、XPSによって分析したデータから銅と酸素との組成比がほぼ2：1、すなわち、酸化第一銅膜209が確かに酸化第一銅からなることを読み取ることができた。このような試料210を、酸化第一銅膜209が成膜された側が配管203に近接するようにセラミックスヒーター202に載置した状態で実験を行った。

50

【 0 1 3 5 】

実験では、まず、ドライポンプ 2 0 5 によって容器 2 0 1 内の圧力を 3 0 0 P a に保ち、かつ、アルゴンガスを 2 0 0 s c c m の流量で容器 2 0 1 内に供給しつつ、セラミックヒーター 2 0 2 の温度を 2 0 0 に設定して試料 2 1 0 を 5 分間加熱した。その後、アルゴンガスの供給を停止し、容器 2 0 1 内の圧力を 3 0 0 P a、セラミックヒーター 2 0 2 の温度を 2 0 0 に保った状態で、蟻酸ガスを 2 0 0 s c c m の流量で容器 2 0 1 内に 1 8 0 分間供給した。これにより、蟻酸ガスと酸化第一銅膜 2 0 9 の酸化第一銅とを反応させて第一蟻酸銅を生成し、この第一蟻酸銅を熱分解させ、S i ウエハ 2 0 8 上の酸化第一銅膜 2 0 9 が成膜されていない部分に銅膜を成膜した。図 1 9 (a)、(b) にそれぞれ、S i ウエハ 2 0 8 上に成膜された銅膜の S E M 俯瞰写真、S E M 断面写真を示し、図 2 0 に S i ウエハ 2 0 8 上に成膜された銅膜の X R D を示す。

10

【 0 1 3 6 】

図 1 9 に示すように、S i ウエハ 2 0 8 上には、比較的大きな粒径を有する塊からなる、約 2 8 0 0 n m の膜厚の薄膜が形成されていること、ならびにその成膜速度は約 1 5 n m / m i n であることが確認され、図 2 0 に示すように、X R D の回折ピークは、銅のもののみが読み取れ、酸化銅のものは読み取ることができないことから、この薄膜が銅膜であることが確認された。すなわち、S i ウエハ 2 0 8 上に銅膜が成膜されていることを確認することができた。したがって、以上の実験結果から酸化第一銅と蟻酸とを原料として生成された第一蟻酸銅ガスが C V D によって銅膜を成膜するための原料ガスとして使用できることが分かった。

20

【 0 1 3 7 】

なお、本発明は上記実施形態に限定されることなくさらに種々の変形が可能である。例えば、第一蟻酸銅の生成手段および第一蟻酸銅膜の加熱手段等は一例に過ぎず、他のいかなる手段を用いてもよい。また、上記実施形態では、蟻酸と酸化銅等とを用いて第一蟻酸銅を生成し、これを基板に供給するとともにエネルギーを与えて分解し C u 膜を形成する場合を例に説明したが、カルボン酸と酸素含有金属化合物とを用いてカルボン酸塩を生成し、これを分解して金属膜を生成するものであればよく、C u 膜に限定されない。異なる金属の場合、カルボン酸塩の生成温度、圧力、カルボン酸塩の分解温度は C u の場合と異なることがある。さらに、上記実施形態では基板として半導体ウエハを用いた場合について示したが、フラットパネルディスプレイ (F P D) 用のガラス基板等、他の基板であっても適用可能である。さらにまた、本発明の範囲を逸脱しない限り、上記実施の形態の構成要素を適宜組み合わせたもの、あるいは上記実施の形態の構成要素を一部取り除いたものも本発明の範囲内である。

30

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 3 8 】

本発明に係る銅膜の成膜方法は、良好なステップカバレッジで良質な膜を安価に得られるため、半導体装置の C u 配線として好適である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 3 9 】

【 図 1 】 本発明に係る成膜方法を説明するための模式図。

40

【 図 2 】 本発明に係る成膜方法の他の例を説明するための模式図。

【 図 3 】 本発明の典型例である C u 膜の成膜方法を説明するための模式図。

【 図 4 】 本発明の典型例である C u 膜の成膜方法の他の例を説明するための模式図。

【 図 5 】 本発明の第 1 の実施形態に係る成膜装置の概略構成を示す断面図。

【 図 6 】 本発明の第 2 の実施形態に係る成膜装置の概略構成を示す断面図。

【 図 7 】 本発明の第 3 の実施形態に係る成膜装置の概略構成を示す断面図。

【 図 8 】 本発明の第 4 の実施形態に係る成膜装置の概略構成を示す断面図。

【 図 9 】 図 8 の成膜装置の変形例を示す断面図。

【 図 1 0 】 本発明の第 5 の実施形態に係る成膜装置の概略構成を示す断面図。

【 図 1 1 】 本発明の第 6 の実施形態に係る成膜装置の概略構成を示す断面図。

50

【図 1 2】本発明の第 7 の実施形態に係る成膜装置の概略構成を示す断面図。

【図 1 3】本発明の第 8 の実施形態に係るシステムの概略構成を示す平面図。

【図 1 4】図 1 2 のシステムに用いられるアニールユニットを示す断面図。

【図 1 5】本発明に係る銅膜の成膜方法による効果を確認するための実験装置の概略図。

【図 1 6】実験に用いられる S i ウエハ上に成膜された酸化第一銅膜の S E M 断面写真を示す図。

【図 1 7】酸化第一銅膜の - 2 法による X - R a y D i f f r a c t i o n p a t t e r n (X R D) を示す図。

【図 1 8】酸化第一銅膜の深さ方向の組成を X - R a y P h o t o e l e c t r o n S p e c t r o s c o p y (X P S) によって分析したデータを示す図。

10

【図 1 9】S i ウエハ上に成膜された銅膜の S E M 写真を示す図。

【図 2 0】S i ウエハ上に成膜された銅膜の X R D を示す図。

【符号の説明】

【 0 1 4 0 】

1 ; 基板

2 ; カルボン酸塩膜

3 ; 金属膜

4 ; 第一蟻酸銅膜

5 ; 銅膜

1 1 , 6 1 ; チャンバ

20

1 2 , 6 2 ; サセプタ

1 4 ; ヒーター

1 9 ; 冷媒流路

2 0 ; シャワーヘッド

2 0 a , 3 5 a , 3 7 a , 7 1 a ; ヒーター

2 2 , 2 2 ; シャワープレート

2 2 b ; 酸化第一銅含有プレート

3 1 ; 蟻酸貯留容器

3 2 , 3 7 , 4 1 ; 配管

3 5 ; 反応容器

30

3 6 ; 酸化第一銅粉末

4 3 ; 酸化第一銅膜

5 0 ; ランプ加熱ユニット

5 7 , 6 8 ; プレートヒーター

8 0 ; プロセスコントローラ

8 1 ; ユーザーインターフェース

8 2 ; 記憶部

1 0 1 ; 吸着処理ユニット

1 0 2 ; アニールユニット

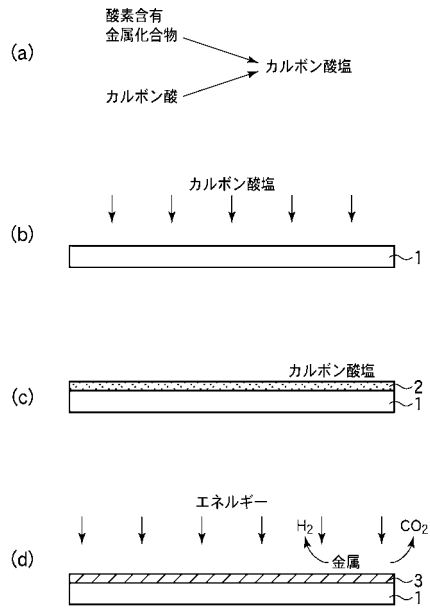
1 0 3 ; 冷却ユニット

40

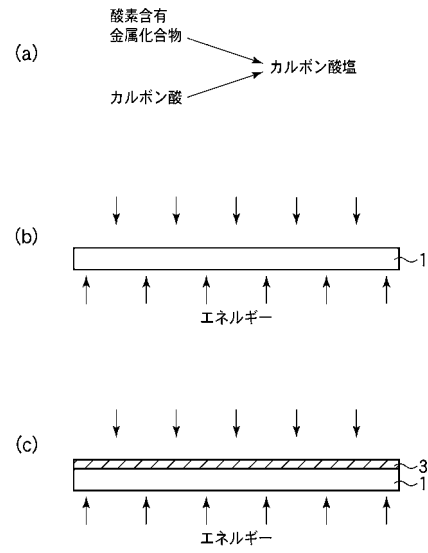
1 1 9 ; 制御部

W ; 半導体ウエハ (基板)

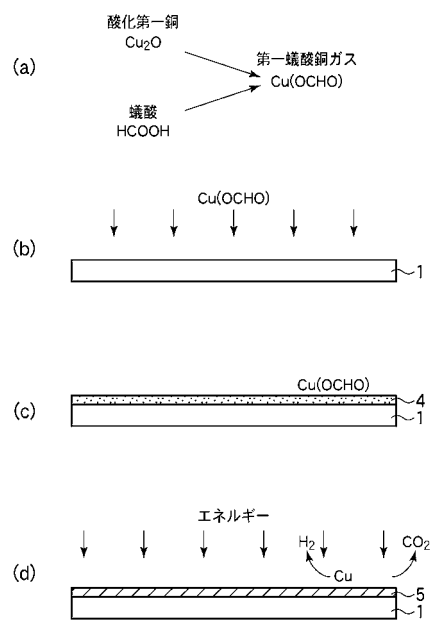
【図 1】



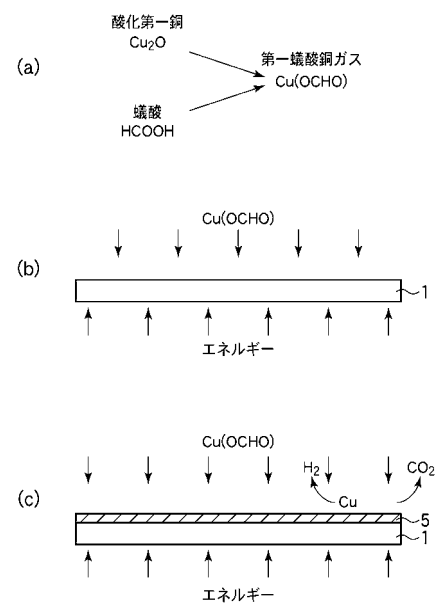
【図 2】



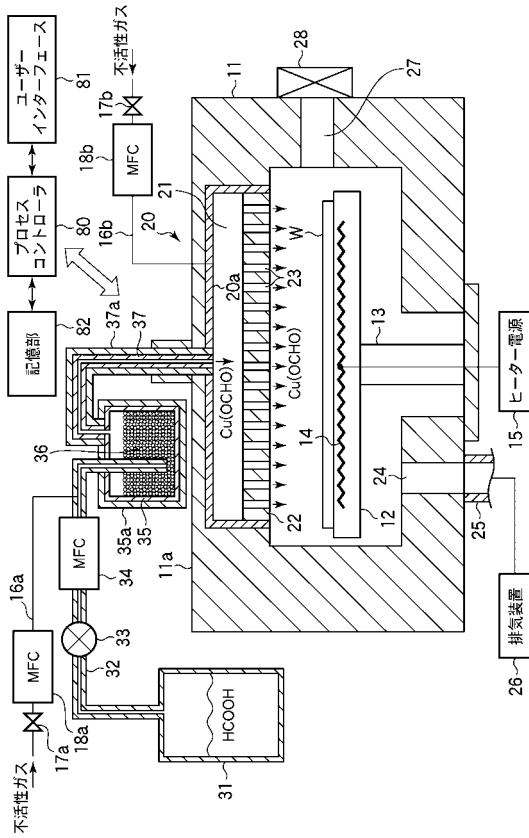
【図 3】



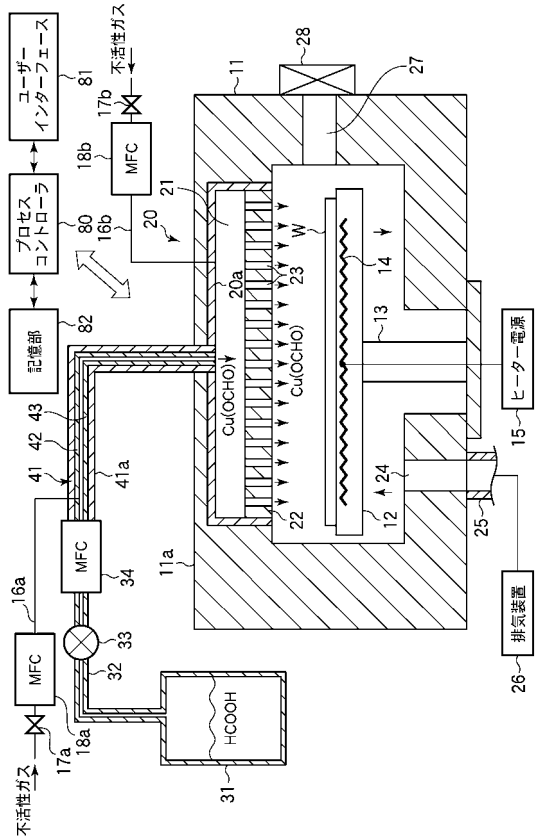
【図 4】



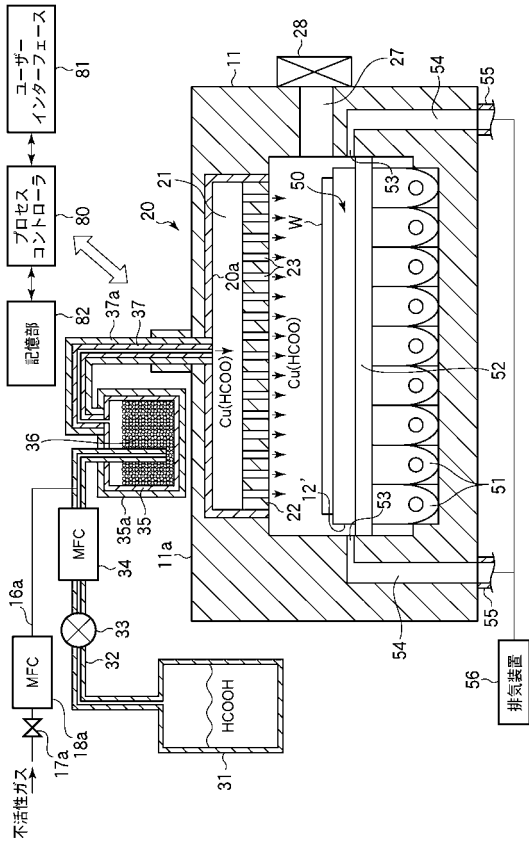
【 図 5 】



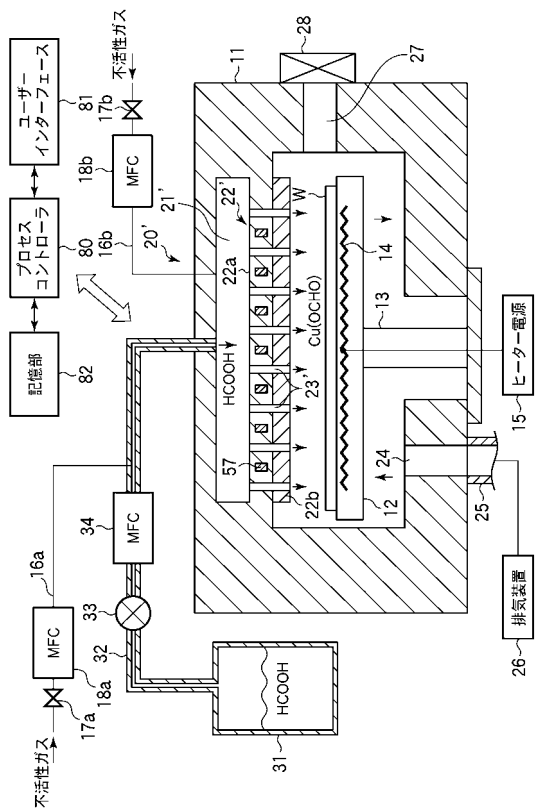
【 図 6 】



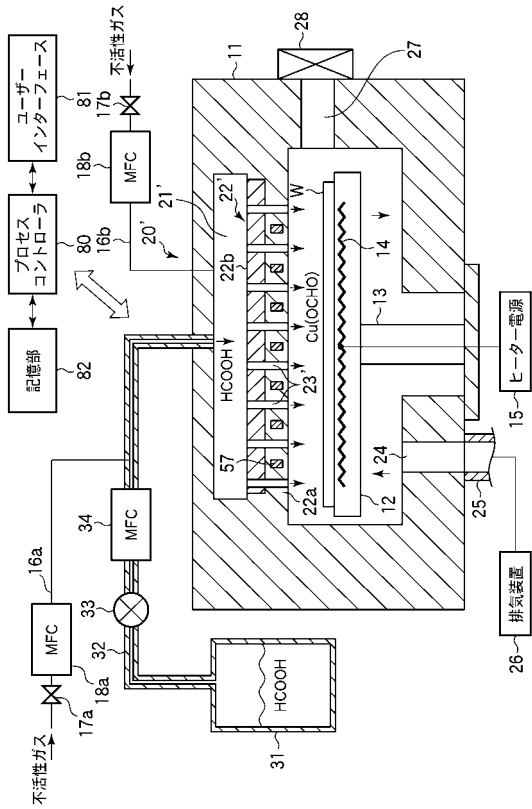
【圖 7】



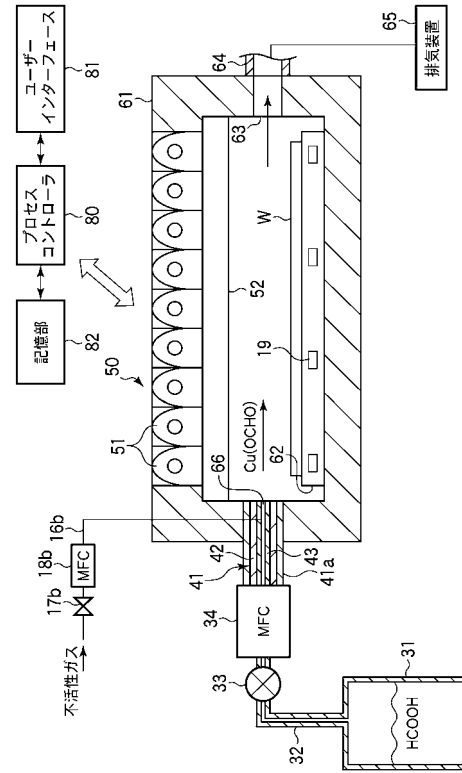
【 図 8 】



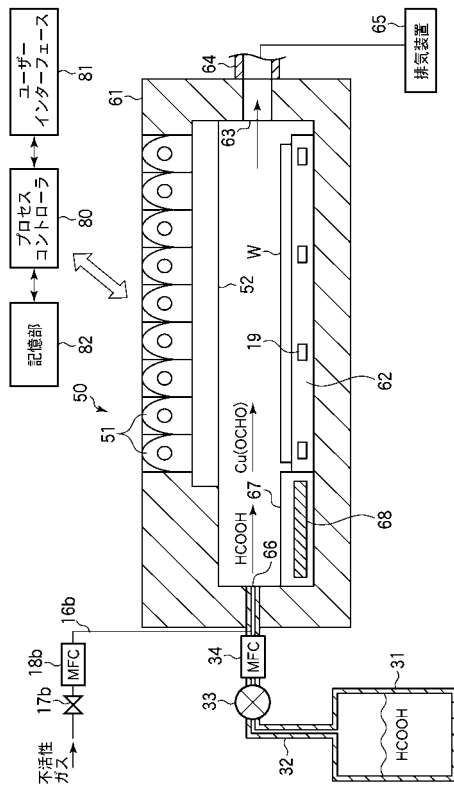
【 図 9 】



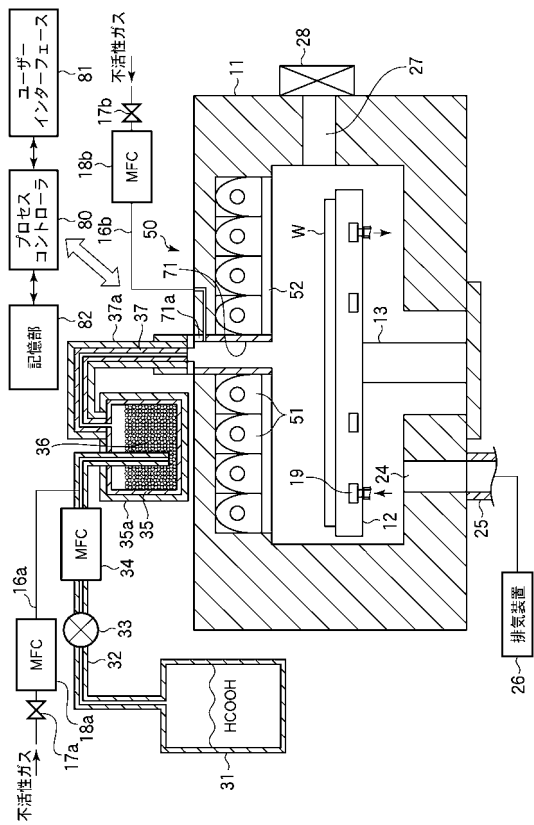
【 図 1 0 】



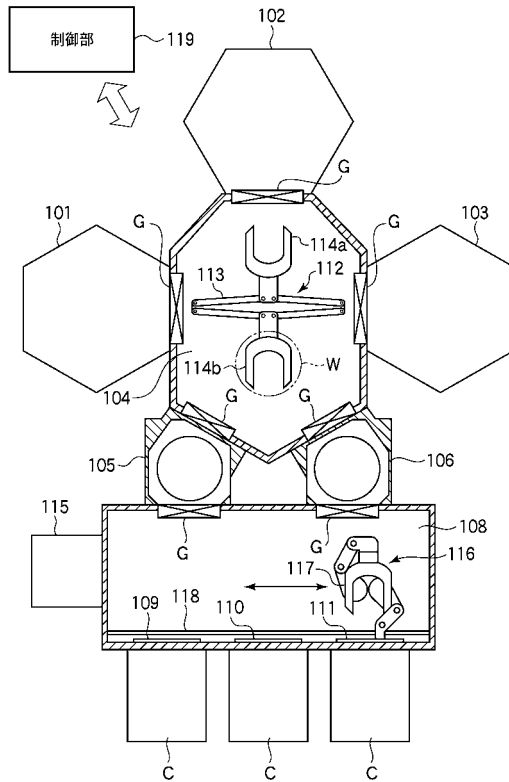
【 図 1 1 】



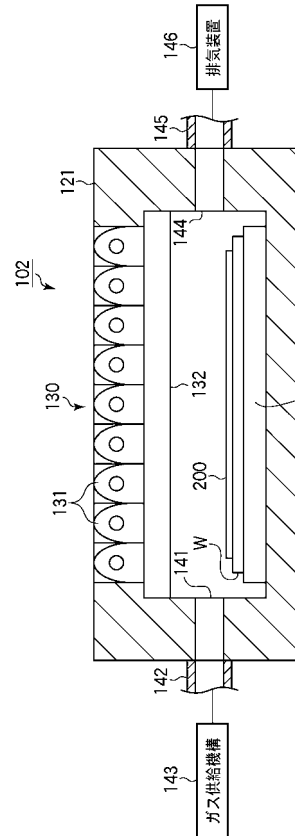
【 図 1 2 】



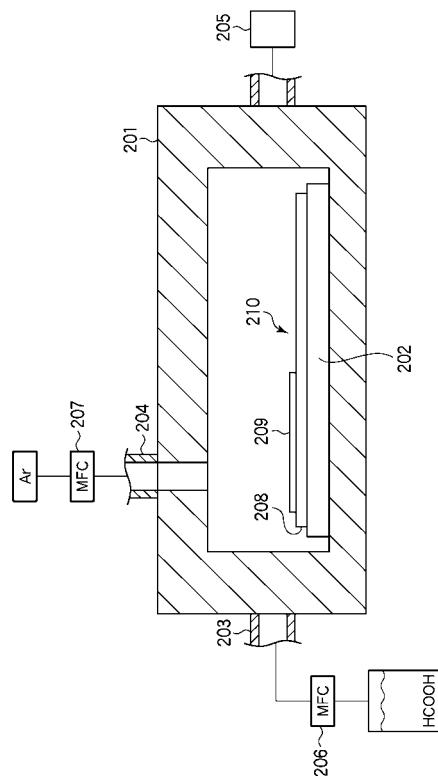
【図 13】



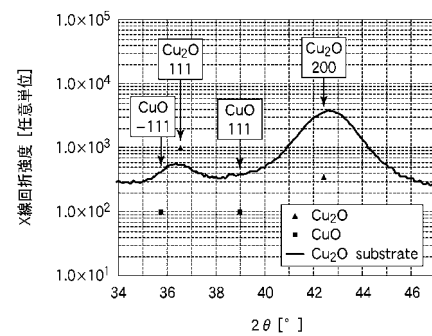
【図 14】



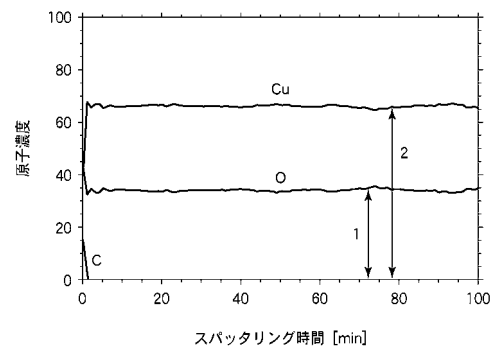
【図 15】



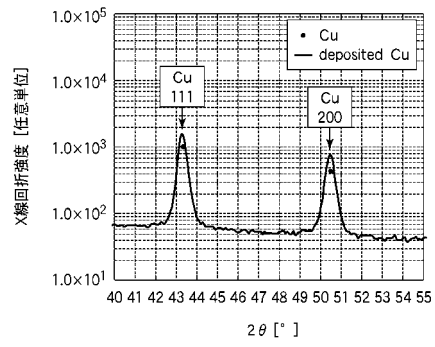
【図 17】



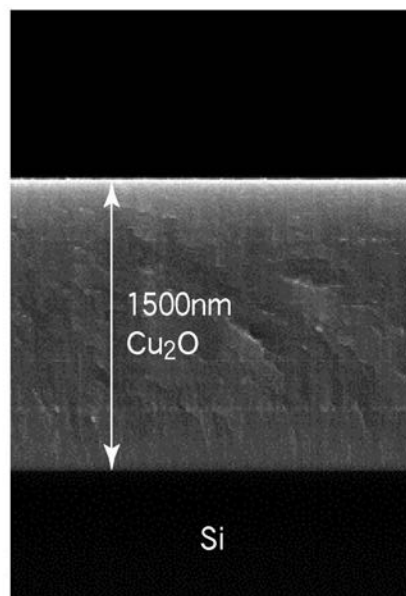
【図 18】



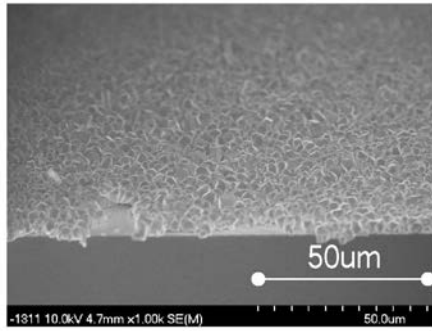
【図 20】



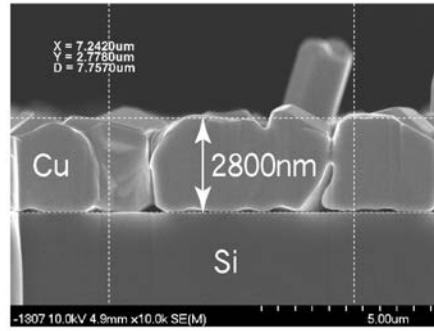
【図 16】



【図 19】



(a)



(b)

フロントページの続き

審査官 鮎沢 輝万

(56)参考文献 国際公開第2005/106936(WO, A1)
特開2007-332422(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 16/00 - 16/56
H01L 21/285