



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I467044 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：099107153

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 11 日

(51)Int. Cl. : C23C16/18 (2006.01)

C23C16/56 (2006.01)

H01L21/3205(2006.01)

(30)優先權：2009/03/12 日本

2009-059605

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

日本

(72)發明人：加藤多佳良 KATO, TAKARA (JP)；水澤寧 MIZUSAWA, YASUSHI (JP)；波多野
達夫 HATANO, TATSUO (JP)；五味淳 GOMI, ATSUSHI (JP)；安室千晃
YASUMURO, CHIAKI (JP)；橫山敦 YOKOYAMA, OSAMU (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2008-244017A

US 2007/0069383A1

審查人員：吳怡潔

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：18 共 52 頁

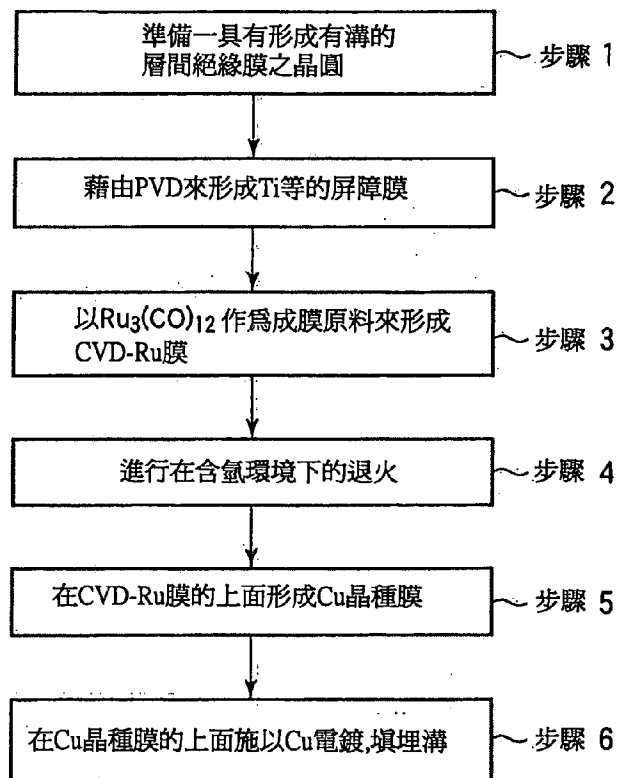
(54)名稱

CVD-Ru 膜的形成方法及半導體裝置的製造方法

(57)摘要

藉由：使用含有機金屬化合物的成膜原料，藉由 CVD 在基板上形成 Ru 膜之工程、及對於形成有前述 Ru 膜的基板，進行含氫環境下的退火之工程，來形成 CVD-Ru 膜。

圖 1



發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99107153

※申請日：99 年 03 月 11 日

※IPC 分類：

C23C16/18 (2006.01)

C23C16/56 (2006.01)

H01L21/3205 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

CVD-Ru 膜的形成方法及半導體裝置的製造方法

二、中文發明摘要：

藉由：使用含有機金屬化合物的成膜原料，藉由 CVD 在基板上形成 Ru 膜之工程、及對於形成有前述 Ru 膜的基板，進行含氫環境下的退火之工程，來形成 CVD-Ru 膜。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關作為 Cu 配線的底層使用的 CVD-Ru 膜的形成方法及半導體裝置的製造方法。

【先前技術】

最近，對應於半導體裝置的高速化、配線圖案的微細化、高集成化的要求，配線間的電容降低及配線的導電性提升及電子遷移(electromigration)耐性的提升會被要求，對於此的技術有配線材料使用導電性比鋁(Al)或鎢(W)更高且電子遷移耐性佳的銅(Cu)，使用低介電常數膜(Low-k膜)作為層間絕緣膜的 Cu 多層配線技術受到注目。

此時的 Cu 配線的形成方法，有在形成有溝或孔的 Low-k 膜，以濺射領域具代表性的物理蒸鍍法(PVD)來形成由 Ta、Ta_N、Ti 等所構成的屏障層，在其上同樣藉由 PVD 來形成 Cu 晶種層，更在其上實施 Cu 電鍍的技術為人所知(例如特開平 11-340226 號公報)。

然而，半導體裝置的設計標準(Design Rules)日益微細化，在今後的 32nm 節點以後，就上述專利文獻 1 中所揭示的技術而言，難以使用階梯覆蓋率本質上低的 PVD 來將 Cu 晶種層形成於溝或孔內，因此可預料也難以在孔內形成電鍍。

相對的，有在屏障層的上部，藉由化學蒸鍍法(CVD)來形成 Ru 膜(CVD-Ru 膜)，且在其上實施 Cu 電鍍的方法

被提案(日本特開 2007-194624 號公報)。CVD-Ru 膜是階梯覆蓋率(Step Coverage)良好，且與 Cu 膜的密合性良好，所以可在微細的溝或孔內成膜。

就形成 CVD-Ru 膜的技術而言，有使用鈦的戊二烯基化合物等作為成膜原料者(國際公開第 2007/102333 號小冊子)或使用羰基鈦($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$)者(日本特開 2007-27035 號公報)為人所知。特別是在使用羰基鈦來形成 CVD-Ru 膜時，成膜原料中的雜質成分基本上是僅 C 及 O，所以可取得高純度的膜。

然而，在形成 CVD-Ru 膜之後形成 Cu 晶種膜時，實際上，特別是往溝或孔的側壁之 Cu 的浸潤性會惡化，在以 Cu 電鍍來填埋溝或孔時，會有在 Cu 電鍍之中發生空隙(void)的情形。

【發明內容】

本發明的目的是在於提供一種 Cu 的浸潤性良好的 CVD-Ru 膜的形成方法及具有那樣的 CVD-Ru 膜的半導體裝置的製造方法。

本發明的其他目的是在於提供一種記憶有為了執行那樣的半導體裝置的製造方法的程式之記憶媒體。

本發明者們為了達成上述目的，首先檢討有關對這樣的 CVD-Ru 膜之 Cu 的浸潤性惡化的原因。其結果，使用含羰基鈦之類的有機金屬化合物的成膜原料來形成 CVD-Ru 膜時，因為在成膜原料中含較多的碳，所以在成膜後

原封不動的狀態下，碳會作為雜質殘留於膜中，膜表面是成為以 CO 作為終端的狀態，然後，若為了 Ru 的結晶化而進行非活性氣體環境下的退火，則在 Ru 膜表面及膜中碳會成為偏析的狀態，如此殘留於 Ru 膜表面的碳會使 Cu 的浸潤性惡化。於是，為了減少如此的殘留碳，幾經檢討的結果，發現在含氫環境下進行退火，或在非活性氣體環境下的退火後大氣暴露有效，以致完成本發明。

亦即，若根據本發明的第 1 觀點，則可提供一種 CVD-Ru 膜的形成方法，其係包含：

使用含有機金屬化合物的成膜原料，藉由 CVD 在基板上形成 Ru 膜之工程；及

對形成有前述 Ru 膜的基板，進行含氫環境下的退火之工程。

若根據本發明的第 2 觀點，則可提供一種 CVD-Ru 膜的形成方法，其係包含：

使用含有機金屬化合物的成膜原料，藉由 CVD 在基板上形成 Ru 膜之工程；

對形成有前述 Ru 膜的基板，進行非活性氣體環境下的退火之工程；及

前述非活性氣體環境下的退火之後，使前述 Ru 膜大氣暴露之工程。

若根據本發明的第 3 觀點，則可提供一種半導體裝置的製造方法，其係包含：

對具有溝及/或孔的基板，形成金屬屏障膜之工程；

在前述金屬屏障膜的上面，使用含有機金屬化合物的成膜原料，藉由 CVD 在基板上形成 Ru 膜之工程；

對形成有前述 Ru 膜的基板，進行含氫環境下的退火之工程；及

在前述退火後的 Ru 膜的上面形成用以在溝及/或孔內埋入 Cu 電鍍的 Cu 晶種膜之工程。

若根據本發明的第 4 觀點，則可提供一種半導體裝置的製造方法，其係包含：

對具有溝及/或孔的基板，形成金屬屏障膜之工程；

在前述金屬屏障膜的上面，使用含有機金屬化合物的成膜原料，藉由 CVD 在基板上形成 Ru 膜之工程；

對形成有前述 Ru 膜的基板，進行非活性氣體環境下的退火之工程；

前述非活性氣體環境下的退火之後，使前述 Ru 膜大氣暴露之工程；及

在前述退火後的 Ru 膜的上面形成用以在溝及/或孔內埋入 Cu 電鍍的 Cu 晶種膜之工程。

若根據本發明的第 5 觀點，則可提供一種記憶媒體，係於電腦上動作，記憶有用以控制處理裝置的程式之記憶媒體，其特徵為：

前述程式係於執行時，以能夠進行半導體裝置的製造方法的方式，使電腦控制前述處理裝置，

該半導體裝置的製造方法係包含：

對具有溝及/或孔的基板，形成金屬屏障膜之工程；

在前述金屬屏障膜的上面，使用含有機金屬化合物的成膜原料，藉由 CVD 在基板上形成 Ru 膜之工程；

對形成有前述 Ru 膜的基板，進行含氫環境下的退火之工程；及

在前述退火後的 Ru 膜的上面形成用以在溝及/或孔內埋入 Cu 電鍍的 Cu 晶種膜之工程。

若根據本發明的第 6 觀點，則可提供一種記憶媒體，係於電腦上動作，記憶有用以控制處理裝置的程式之記憶媒體，其特徵為：

前述程式係於執行時，以能夠進行半導體裝置的製造方法的方式，使電腦控制前述處理裝置，

該半導體裝置的製造方法係包含：

對具有溝及/或孔的基板，形成金屬屏障膜之工程；

在前述金屬屏障膜的上面，使用含有機金屬化合物的成膜原料，藉由 CVD 在基板上形成 Ru 膜之工程；

對形成有前述 Ru 膜的基板，進行非活性氣體環境下的退火之工程；

前述非活性氣體環境下的退火之後，使前述 Ru 膜大氣暴露之工程；

在前述退火後的 Ru 膜的上面形成用以在溝及/或孔內埋入 Cu 電鍍的 Cu 晶種膜之工程。

【實施方式】

以下，參照附圖來說明有關本發明的實施形態。

<第 1 實施形態>

首先，說明有關第 1 實施形態。圖 1 是表示本發明的第 1 實施形態的方法的流程圖，圖 2A~圖 2F 是該工程剖面圖。

在第 1 實施形態，首先準備一在 Si 基板 11 上具有 SiO_2 膜等的層間絕緣膜 12，於此形成有溝 13 的半導體晶圓(以下簡稱晶圓)(步驟 1，圖 2A)。其次，在含溝 13 的全面，例如藉由濺射等的 PVD 來形成 1~10nm，例如 4nm 程度的厚度之 Ti 等的屏障膜 14(步驟 2，圖 2B)。其次，在屏障膜 14 的上面，以有機金屬化合物的羰基鈦($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$)作為成膜原料來形成 1~5nm，例如 4nm 程度的厚度之 CVD-Ru 膜 15(步驟 3，圖 2C)。其次，對形成 CVD-Ru 膜的晶圓進行在含氫環境下的退火(步驟 4，圖 2D)。然後，在 CVD-Ru 膜 15 的上面，例如藉由 PVD 來形成 5~50nm，例如 20nm 程度的厚度之 Cu 晶種膜 16(步驟 5，圖 2E)。然後，在 Cu 晶種膜 16 的上面施以 Cu 電鍍 17，填埋溝 13(步驟 6，圖 2F)。

步驟 3 的 CVD-Ru 膜成膜工程是在減壓環境中一面加熱晶圓，一面在屏障膜 14 上供給羰基鈦($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$)，而藉由熱分解在屏障膜 14 的上面形成 CVD-Ru 膜 15。

在此成膜時，因為羰基鈦($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$)分解而多量的 CO 被排出，所以如圖 3 所示，在 CVD-Ru 膜 15 中，碳(C)、氧(O)會作為雜質殘留，膜表面是成為以 CO 作為終

端的狀態。在此狀態下，若像以往那樣在非活性氣體例如 Ar 氣體環境下進行退火，則膜中的 C，O 及表面的 CO 會脫離而 Ru 會結晶化，但如圖 4 所示，在膜表面及膜中 C 會偏析。一旦在 CVD-Ru 膜 15 的表面存在 C，則於形成 Cu 晶種膜 16 時，該部分之 Cu 的浸潤性會惡化。在其影響下如圖 5 所示發生 Cu 的凝集，造成膜會形成不連續，在 CVD-Ru 膜 15 的表面會發生未被 Cu 覆蓋的部分。若在此狀態下爲了 Cu 電鍍而晶圓呈大氣暴露，則未被 Cu 覆蓋的 CVD-Ru 膜 15 表面會被氧化而成爲 RuO_2 。

參照圖 6 來說明在如此的狀態下在形成有 Cu 晶種膜 16 的溝 13 內埋入 Cu 電鍍的情況。如圖 6 的 (a) 所示，CVD-Ru 膜 15 上的 Cu 晶種膜 16 的不連續性是在溝 13 的側壁顯著，且亦存在 CVD-Ru 膜 15 露出而成爲 RuO_2 的部分，因此電阻會變大，Cu 電鍍時的溝 13 內的電流密度會變低。一旦對於如此不連續狀態的 Cu 晶種膜 16 開始 Cu 電鍍，則如圖 6 的 (b) 所示，Cu 電鍍時的由下而上 (bottom up) 慢，Cu 核的發生密度低，微空洞也會產生。然後，若更使進行 Cu 電鍍，則如圖 6 的 (c) 所示，在溝 13 內 Cu 電鍍完全充填之前，溝 13 的開口會阻塞 (夾止 (pinch-off))，造成發生中央空洞 18。

相對的，本實施形態是在步驟 3 的 CVD-Ru 膜 15 的成膜後，在步驟 4 的含氫環境下進行退火，藉此如圖 7 所示，膜中的 C，O 及表面的 CO 會脫離而 Ru 會結晶化，且藉由氫的作用，C 會從 CVD-Ru 膜 15 脫離，不會發生

膜表面及膜中的 C 的偏析，CVD-Ru 膜 15 的表面是成為清淨的狀態。在此狀態下進行步驟 5 的 Cu 晶種膜 16 的形成時，由於 CVD-Ru 膜 15 的表面清淨，所以 Cu 容易浸潤，像圖 8 那樣，CVD-Ru 膜 15 的表面全體會成為被極薄的 Cu 晶種膜 16 所覆蓋的狀態。

參照圖 9 來說明在如此的狀態下在形成有 Cu 晶種膜 16 的溝 13 內埋入 Cu 電鍍的情況。如圖 9 的 (a) 所示，溝側壁之 CVD-Ru 膜 15 上的 Cu 晶種膜 16 是連續比較流暢，所以電阻小，Cu 電鍍時的溝 13 內的電流密度高，因此如圖 9 的 (b) 所示，Cu 電鍍之由下而上 (bottom up) 及 Cu 核生成順暢，如圖 9 的 (c) 所示，可不使產生空洞地填埋溝 13。

此步驟 4 之含氫環境的退火工程是在 $150 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 進行為理想。若超過 400°C ，則恐有對裝置造成不良影響之虞，若未滿 150°C ，則會有除去 C 的效果不夠之虞。並且，在此退火工程中，形成環境的氣體可僅氫氣體，或者混合氫氣體與非活性氣體等的其他氣體。此時，氫氣體的比率是 $3 \sim 100\%$ 程度為理想，且氫分壓是 $4 \sim 1333\text{Pa}$ 程度為理想。

若如此根據本實施形態，則因為在使用含有機金屬化合物的成膜原料來形成 CVD-Ru 膜之後，在含氫環境下進行退火，所以 Ru 膜表面的殘留碳會被低減，Cu 晶種膜的浸潤性良好。因此，Cu 電鍍時之由下而上 (bottom up) 及核生成會迅速地進行，可解除 Cu 電鍍中的空洞。

<第 2 實施形態>

其次，說明有關第 2 實施形態。圖 10 是表示本發明的第 2 實施形態的方法的流程圖，圖 11A～圖 11G 是該工程剖面圖。

在第 2 實施形態是準備和第 1 實施形態的步驟 1 同樣的晶圓(步驟 11，圖 11A)，與第 1 實施形態的步驟 2 同樣地形成屏障膜 14(步驟 12，圖 11B)，其次，與第 1 實施形態的步驟 3 同樣形成 CVD-Ru 膜 15(步驟 13，圖 11C)。然後，取代第 1 實施形態的步驟 4 的含氫環境下的退火，在非活性氣體，例如 Ar 氣體環境下進行退火(步驟 14，圖 11D)，然後，使晶圓大氣暴露(步驟 15，圖 11E)。然後，與第 1 實施形態的步驟 5 同樣，在 CVD-Ru 膜 15 的上面形成 Cu 晶種膜 16(步驟 16，圖 11F)，然後，在 Cu 晶種膜 16 的上面實施 Cu 電鍍 17，填埋溝 13(步驟 17，圖 11G)。

此實施形態是在步驟 13 的 CVD-Ru 膜 15 的成膜後，在步驟 14 中，和以往同樣，進行非活性氣體環境下的退火，因此如上述圖 4 所示，在膜表面及膜中 C 會偏析，但藉由之後的步驟 15 的大氣暴露，如圖 12 所示，偏析的 C 會藉由大氣中的氧而成爲 CO 來脫離，CVD-Ru 膜 15 的表面是成爲清淨的狀態。因此，在進行步驟 16 的 Cu 晶種膜 16 的形成時，與第 1 實施形態同樣，CVD-Ru 膜 15 的表面全體會成爲被極薄的 Cu 晶種膜 16 所覆蓋的狀態，在步

驟 17 的 Cu 電鍍時，Cu 電鍍之由下而上(bottom up)及 Cu 核生成會順暢，可不使產生空洞(void)來填埋溝 13。

此步驟 14 之非活性氣體環境的退火工程是在 150~400℃進行為理想。若超過 400℃，則恐有對裝置造成不良影響之虞，若未滿 150℃，則會除去 C 的效果不夠充分之虞。並且，在此退火工程中，腔室內壓力是 133~1333 Pa 程度為理想。而且，步驟 15 的大氣暴露可如字面那樣將矽基板暴露於大氣，或在減壓環境的腔室僅些微導入大氣。

若如此根據本實施形態，則因為在使用含有機金屬化合物的成膜原料來形成 CVD-Ru 膜之後，進行非活性氣體環境下的退火，然後大氣暴露，所以 Ru 膜表面的殘留碳會被低減，Cu 晶種膜的浸潤性良好。因此，Cu 電鍍時之由下而上(bottom up)及核生成會迅速地進行，可解除 Cu 電鍍中的空洞。

其次，說明有關利用本發明來實際製造半導體裝置的結果。在此是準備一在矽基板上形成有層間絕緣膜的 SiO₂ 膜，且形成有溝的晶圓，藉由 PVD 來形成厚度 4nm 的 Ti 膜作為屏障膜，且其上使用羰基鈦(Ru₃(CO)₁₂)來形成厚度 4nm 的 CVD-Ru 膜，然後在形成厚度 20nm 的 Cu 晶種膜時，針對(1)無退火形成 Cu 晶種膜時，(2)進行 Ar 氣體退火，形成 Cu 晶種膜時(以往)，(3)進行 H₂ 氣體退火，形成 Cu 晶種膜時(第 1 實施形態)，(4)進行 Ar 氣體退火，大氣暴露後形成 Cu 晶種膜時(第 2 實施形態)，(5)

[5]

進行 H_2 氣體退火，大氣暴露後形成 Cu 晶種膜時等 5 種來進行評價。

針對該等的情形，藉由二次離子質量分析計 (SIMS) 來分析膜厚方向的 C 濃度。將其結果顯示於圖 13。由此圖可知，(1) 的無退火是 CVD-Ru 膜中及 CVD-Ru 膜與 Cu 晶種膜界面的 C 濃度高，像 (2)~(5) 那樣進行退火，CVD-Ru 膜中的 C 濃度會低減。但，(2) 之以往進行的 Ar 氣體退火及 Cu 晶種膜成膜時，CVD-Ru 膜與 Cu 晶種膜的界面之 C 濃度高。相對的，上述第 1 實施形態之 (3) 的 H_2 氣體退火及 Cu 晶種膜成膜，可知上述第 2 實施形態之 (4) 的 Ar 氣體退火及大氣暴露時，CVD-Ru 膜與 Cu 晶種膜的界面之 C 濃度會變低。由此可確認，CVD-Ru 膜與 Cu 晶種膜的界面之 C 濃度會對 Cu 的浸潤性造成影響。另外，(5) 的 H_2 氣體退火及大氣暴露時，相較於 (3) 的 H_2 氣體退火及 Cu 晶種膜成膜，C 濃度會有若干變高的傾向。

其次，針對上述 (2) 的 Ar 氣體退火及 Cu 晶種膜成膜 (以往) 與 (3) 的 H_2 氣體退火及 Cu 晶種膜成膜 (第 1 實施形態) 來之後實施 Cu 電鍍。將此時的狀態顯示圖 14。如該圖所示，可確認在以往的 (2) 時，於溝內的 Cu 電鍍中存在大的中央空洞，相對的，在第 1 實施形態的 (3) 時，Cu 電鍍幾乎完全填埋溝。另外，在圖 14 中，所謂“中央”是表示矽基板的中心附近的溝內的狀態，所謂“邊端”是表示矽基板的周邊附近的溝內的狀態。

其次，說明有關利用於以上那樣的第 1 實施形態及第

2 實施形態的實施之裝置的一例。

在此是顯示有關連續第 1 實施形態的步驟 1~5、第 2 實施形態的步驟 11~16 在真空環境下進行的多腔室型式的處理裝置。圖 15 是表示這樣的多腔室型式的處理裝置的平面圖。

此處理裝置 20 是具備皆被保持於真空之 PVD-Ti 膜成膜單元 21、CVD-Ru 膜成膜單元 22、退火單元 23、及 Cu 晶種膜成膜單元 24，該等是在成六角形的搬送室 25 的各邊經由閘閥 G 來連接。並且，在搬送室 25 的其他邊是 2 個的承載室 (Load-Lock Chamber) 26、27 會經由閘閥 G 來連接。搬送室 25 是被保持於真空。在承載室 26、27 之與搬送室 25 相反的側是設有大氣環境的搬出室 28，在搬出室 28 之與承載室 26、27 的連接部分相反的側是設有 2 個的載體安裝埠 29、30，該等是用以安裝可收容晶圓 W 的載體 C。

在搬送室 25 內是設有對 PVD-Ti 膜成膜單元 21、CVD-Ru 膜成膜單元 22、退火單元 23、Cu 晶種膜成膜單元 24、承載室 26、27 進行晶圓 W 的搬出入之搬送裝置 32。此搬送裝置 32 是設於搬送室 25 的大致中央，在可旋轉及伸縮的旋轉·伸縮部 33 的前端具有支撐半導體晶圓 W 的 2 根支撐臂 34a，34b，該等 2 根的支撐臂 34a，34b 是以彼此朝相反方向的方式安裝於旋轉·伸縮部 33。

在搬出室 28 內是設有搬送裝置 36，其係用以進行對載體 C 之晶圓 W 的搬出入及對承載室 26，27 之晶圓 W

的搬出入。此搬送裝置 36 是具有多關節臂構造，可沿著載體 C 的配列方向來行走於軌道 38 上，使晶圓 W 載於其前端的 2 個支撐臂 37a、37b 上來進行其搬送。

此處理裝置 20 是具有控制各構成部的控制部 40，藉此可進行單元 21～24 的各構成部、搬送裝置 32、36、搬送室 25 的排氣系(未圖示)、閘閥 G 的開閉等的控制。此控制部 40 是具有：具備微處理器(電腦)的製程控制器 41、使用者介面 42、及記憶部 43。在製程控制器 41 是形成處理裝置 20 的各構成部會被電性連接而控制的構成。使用者介面 42 是被連接至製程控制器 41，由鍵盤及顯示器等所構成，該鍵盤是操作者為了管理處理裝置 20 的各構成部而進行指令的輸入操作等，該顯示器是使處理裝置 20 的各構成部的運轉狀況可視化而顯示者。記憶部 43 也會被連接至製程控制器 41，在此記憶部 43 中儲存有：為了以製程控制器 41 的控制來實現被執行於處理裝置 20 的各種處理之控制程式、或為了按照處理條件來使預定的處理執行於處理裝置 20 的各構成部之控制程式亦即處方、或各種資料庫等。處方是被記憶於記憶部 43 中的記憶媒體(未圖示)。記憶媒體可微硬碟等被設成固定性者，或者 CDROM、DVD、快閃記憶體等可搬性者。又，亦可從其他的裝置例如經由專用線路來使處方適當地傳送。

然後，因應所需，以來自使用者介面 42 的指示等，從記憶部 43 叫出預定的處方，使執行於製程控制器 41，藉此在製程控制器 41 的控制下，進行在處理裝置 20 的所

望處理。

在如此的處理裝置 20 中，藉由搬出入室 28 的搬送裝置 36 來將從載體 C 取出的晶圓 W 搬送至承載室 26，27 的其中之一，將該承載室真空排氣後，藉由搬送室 25 的搬送裝置 32 來取出該晶圓，首先搬送至 PVD-Ti 膜成膜單元 21，在晶圓 W 的層間絕緣膜，例如 SiO_2 膜上形成作為屏障膜的 Ti 膜。其次，將 Ti 膜成膜後的晶圓 W 搬送至 CVD-Ru 成膜單元 22，形成 CVD-Ru 膜。然後，將形成 Ru 膜的晶圓 W 搬送至退火單元 23，進行含氫環境下的退火處理、或非活性氣體環境下的退火及大氣暴露。然後，將退火處理後的晶圓 W 搬送至 Cu 晶種膜成膜單元 24，例如藉由 PVD 在 CVD-Ru 膜上形成 Cu 晶種膜。藉由搬送裝置 32 來將如此成膜至 Cu 晶種膜的晶圓 W 搬送至承載室 26，27 的其中之一，使該承載室成為大氣環境後，藉由搬送裝置 36 來使該晶圓回到載體 C。

如此被成膜至 Cu 晶種膜的晶圓是在收容於載體 C 的狀態下被搬送至 Cu 電鍍設備，供以 Cu 電鍍。

其次，說明有關進行本發明的要部的 CVD-Ru 膜的成膜之 CVD-Ru 膜成膜單元 22。

圖 16 是表示 CVD-Ru 膜成膜單元的剖面圖。此 CVD-Ru 膜成膜單元 22 是具有構成氣密的大致圓筒狀的腔室 51，其中用以水平支撐被處理基板的晶圓 W 之基座 52 是在藉由設於其中央下部的圓筒狀的支撐構件 53 來支撐的狀態下配置。在基座 52 中埋入有加熱器 55，在此加熱器

55 連接加熱器電源 56。然後，根據設於基座 52 的熱電耦 (未圖示) 的檢測信號，藉由加熱器控制器 (未圖示) 來控制加熱器電源 56，而使晶圓 W 能夠控制成預定的溫度。並且，在基座 52 中，用以支撐晶圓 W 而使昇降的 3 根晶圓昇降銷 (未圖示) 會被設成可對基座 52 的表面突沒。

在腔室 51 的頂壁，用以將 CVD 成膜用的處理氣體淋浴狀地導入腔室 51 內的淋浴頭 60 會被設成與基座 52 呈對向。淋浴頭 60 是用以將從後述的氣體供給機構 80 供給的成膜用的氣體吐出至腔室 51 內者，在其上部具有導入成膜用的氣體之氣體導入口 61。並且，在淋浴頭 60 的內部形成有氣體擴散空間 62，在其底面形成有多數的氣體吐出孔 63。

在腔室 51 的底壁設有朝下方突出的排氣室 71。在排氣室 71 的側面連接排氣配管 72，在此排氣配管 72 連接具有真空泵或壓力控制閥等的排氣裝置 73。然後可藉由令此排氣裝置 73 作動來使腔室 51 內成為預定的減壓狀態。

在腔室 51 的側壁設有：用以在和晶圓搬送室 25 之間進行晶圓 W 的搬出入之搬出入口 77、及開閉此搬出入口 77 的閘閥 G。

氣體供給機構 80 是具有成膜原料容器 81，其係收容作為固體狀的成膜原料 S 之羰基鈦 ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$)。在成膜原料容器 81 的周圍設有加熱器 82。在成膜原料容器 81 是由上方插入載氣配管 83，可從載氣源 84 經由載氣供給配

管 83 來將載氣例如 CO 氣體吹入成膜原料容器 81 內。並且，在成膜原料容器 81 插入氣體供給配管 85。此氣體供給配管 85 的另一端是被連接至淋浴頭 60 的氣體導入口 61。因此，可經由載氣供給配管 83 來對成膜原料容器 81 內供給載氣，藉此使在成膜原料容器 81 內昇華的羰基鈦 ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) 氣體搬送於載氣的狀態下經由氣體供給配管 85 及淋浴頭 60 來供給至腔室 51 內。

另外，在載氣供給配管 83 設有流量控制用的質量流控制器 86 及其前後的閥 87a，87b。並且，在氣體供給配管 85 設有用以掌握羰基鈦 ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) 的氣體量之流量計 88 及其前後的閥 89a，89b。

在氣體供給配管 85 的途中是連接有稀釋氣體供給配管 90，其係供給用以適當稀釋成膜原料氣體的氣體。在稀釋氣體供給配管 90 連接稀釋氣體源 91，其係供給由 Ar 氣體、 N_2 氣體等的非活性氣體所構成的稀釋氣體，從此稀釋氣體源 91 經由稀釋氣體供給配管 90 來供給稀釋氣體，藉此將原料氣體稀釋成適當的濃度。另外，來自稀釋氣體源 91 的稀釋氣體亦可具有作為淨化氣體供給配管 85、腔室 51 的殘留氣體之淨化氣體的功能。另外，稀釋氣體供給配管 90 是具有流量控制用的質量流控制器 92 及其前後的閥 93a，93b。並且在稀釋氣體供給配管 90 亦可另外連接其他的氣體，例如 CO 氣體或 H_2 氣體等。

在如此構成的 CVD-Ru 膜成膜單元 22 中，首先，開啓閘閥 G 來從搬出入口 77 將屏障膜成膜後的晶圓 W 搬入

腔室 51 內，載置於基座 52 上。其次，利用加熱器 55 經由基座 52 來將晶圓 W 加熱至 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ ，藉由排氣裝置 73 的真空泵來將腔室 51 內排氣，而使腔室 51 內的壓力真空排氣至 $2\sim 67\text{Pa}$ 。

其次，開啓閥 87a，87b 經由載氣供給配管 83 來對成膜原料容器 81 吹進載氣例如 CO 氣體，使在成膜原料容器 81 內藉由加熱器 82 的加熱而昇華產生的 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 氣體利用載氣來運載的狀態下經由氣體供給配管 85 及淋浴頭 60 來倒導入至腔室 51 內。此時，在晶圓 W 表面， $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 氣體熱分解而生成的 Ru 會堆積於晶圓 W 的 Ti 膜上，形成具有預定的膜厚之 CVD-Ru 膜。另外，此時的 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 氣體的流量是 $1\sim 5\text{mL/min(sccm)}$ 程度為理想。又，亦可以預定比例來導入稀釋氣體。

在形成有預定膜厚的 CVD-Ru 膜的時間點，關閉閥 87a，87b，停止 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 氣體的供給，從稀釋氣體供給源 91 導入稀釋氣體作為淨化氣體至腔室 52 內，淨化 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 氣體，然後開啓閘閥 G，從搬出入口 77 搬出晶圓 W。

其次，說明有關對於本發明而言最重要之進行 CVD-Ru 膜成膜後的退火之退火單元 23。

圖 17 是表示被搭載於圖 15 的處理裝置之進行上述第 1 實施形態的含氫環境下的退火的退火單元的剖面圖。此退火單元是具有構成氣密的大致圓筒狀的腔室 101，在其底部設有用以水平支撐被處理基板的晶圓 W 之基座 102。

在基座 102 中埋入加熱器 103，在此加熱器 103 連接加熱器電源 104。然後，根據設於基座 102 的熱電耦(未圖示)的檢測信號，藉由加熱器控制器(未圖示)來控制加熱器電源 104，而使晶圓 W 能夠控制成預定的溫度。並且，在基座 102 中，用以支撐晶圓 W 而使昇降的 3 根晶圓昇降銷(未圖示)會被設成可對基座 102 的表面突沒。

在腔室 101 的側壁上部設有氣體導入構件 105，經由此氣體導入構件 105 將來自氣體供給機構 110 的環境形成氣體供給至腔室 101 內。氣體供給機構 110 是具有： H_2 氣體供給源 112、及從 H_2 供給源 112 到氣體導入構件 105 的 H_2 氣體供給配管 111，可將 H_2 氣體導入腔室 101 內。在 H_2 氣體供給配管 111 設有流量控制用的質量流控制器 113 及其前後的閥 114a，114b。並且，在 H_2 氣體供給配管 111 連接有用以供給作為稀釋氣體的 Ar 氣體之 Ar 氣體供給配管 115，在 Ar 氣體供給配管 115 連接 Ar 氣體供給源 116。藉此可將 H_2 氣體以 Ar 氣體來稀釋而導入腔室 101 內。在 Ar 氣體供給配管 115 設有流量控制用的質量流控制器 117 及其前後的閥 118a，118b。另外，稀釋氣體並非限於 Ar 氣體，亦可使用其他的稀有氣體、或 N_2 氣體等其他非活性氣體。

在腔室 101 的底壁設有排氣口 120，在此排氣口 120 連接排氣配管 121。在此排氣配管 121 連接具有真空泵或壓力控制閥等的排氣裝置 122。然後，可藉由令此排氣裝置 122 作動來使腔室 101 內成為預定的減壓狀態。

在腔室 101 的側壁設有：用以在和晶圓搬送室 25 之間進行晶圓 W 的搬出入之搬出入口 123、及開閉此搬出入口 123 的閘閥 G。

在如此構成的退火單元中，首先，開啓閘閥 G 從搬出入口 123 將 CVD-Ru 膜成膜後的晶圓 W 搬入至腔室 101 內，載置於基座 102 上。其次，利用加熱器 103 經由基座 102 來將晶圓 W 加熱至例如 $150\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，藉由排氣裝置 122 的真空泵來將腔室 101 內排氣，而使腔室 101 內的壓力真空排氣至例如 $133\sim 1333\text{Pa}$ 。

其次，將氫氣體例如設為 $10\sim 1120\text{mL/min(sccm)}$ 的流量，將作為稀釋氣體的 Ar 氣體例如設為 $0\sim 755\text{mL/min(sccm)}$ 的流量來對腔室 101 內導入氣體，且將氫分壓設為 $4\sim 1333\text{Pa}$ 程度來進行含氫環境下的退火處理。

如此一來，藉由在含氫環境下進行退火，膜中的 C，O 及表面的 CO 會脫離而 Ru 會結晶化，且藉由氫的作用，C 會從 CVD-Ru 膜脫離，因此不會發生膜表面及膜中之 C 的偏析，CVD-Ru 膜的表面會成為清淨的狀態。藉此，在之後的 Cu 晶種膜的形成時，Cu 容易浸潤，CVD-Ru 膜的表面全體可成為被極薄的 Cu 晶種膜所覆蓋的狀態。

退火處理終了後，停止 H_2 氣體的供給，以 Ar 氣體來淨化腔室 101 內，然後，開啓閘閥 G，從搬出入口 123 搬出晶圓 W。

圖 18 是表示被搭載於圖 15 的處理裝置之進行上述第 2 實施形態的退火的退火單元的剖面圖。此退火單元基本構造是與圖 17 的退火單元同樣，對於和圖 17 相同者附上同樣符號，而省略說明。

此退火單元是具有只供給非活性氣體的 Ar 氣體之氣體供給機構 130。氣體供給機構 130 是具有：Ar 氣體供給源 132、及從 Ar 氣體供給源 132 到氣體導入部 105 的 Ar 氣體供給配管 131，使 Ar 氣體能夠導入腔室 101 內。在 Ar 氣體配管 131 設有流量控制用的質量流控制器 133 及其前後的閥 134a，134b。非活性氣體並非限於 Ar 氣體，亦可為 N₂ 氣體等其他的非活性氣體。

並且，在腔室 101 的頂壁設有大氣導入口 140，在此大氣導入口 140 連接大氣導入配管 141，可經由此大氣導入配管 141 來導入大氣至腔室 101 內。在大氣導入配管 141 設有閥 142。

在如此構成的退火單元中，首先，開啓閘閥 G 來從搬出入口 123 將 CVD-Ru 膜成膜後的晶圓 W 搬入至腔室 101 內，載置於基座 102 上。其次，利用加熱器 103 經由基座 102 來將晶圓 W 加熱至例如 150～400℃，藉由排氣裝置 122 的真空泵來將腔室 101 內排氣，使腔室 101 內的壓力真空排氣至例如 133～1333Pa。

其次，以例如 7～755mL/min(sccm)的流量來將 Ar 氣體導入腔室 101 內，將腔室 101 內的壓力設為 133～1333Pa 程度，進行非活性氣體環境下的退火處理。藉

此，膜中的 C，O 及表面的 CO 會脫離而 Ru 結晶化，但在膜表面及膜中 C 會偏析。

於是，Ar 氣體退火後，開啓閥 142，經由大氣導入配管 141 來導入大氣至腔室 101 內，使晶圓 W 大氣暴露。藉此，偏析的 C 會藉由大氣中的氧來成爲 CO 而脫離，CVD-Ru 膜的表面成爲清淨的狀態。因此，在之後的 Cu 晶種膜的形成時，Cu 容易浸潤，CVD-Ru 膜的表面全體可成爲被極薄的 Cu 晶種膜所覆蓋的狀態。

退火處理終了後，開啓閘閥 G，從搬出入口 123 搬出晶圓 W。

以上，說明有關本發明的實施形態，但本發明並非限於上述實施形態，亦可實施各種的變形。例如，在上述實施形態是顯示有關使用羰基鈦 ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) 作爲用以形成 CVD-Ru 膜的有機金屬化合物來進行的例子，但並非限於此，亦可使用鈦的戊二烯基化合物等其他的有機金屬化合物作爲成膜原料。

又，上述實施形態是顯示在形成有溝的晶圓形成 CVD-Ru 膜及 Cu 晶種膜的例子，但亦可爲具有孔的晶圓，或具有溝及孔的晶圓。

又，上述實施形態所使用的裝置的構成也只不過是舉例顯示，亦可使用其他各種構成的裝置。

【圖式簡單說明】

圖 1 是表示本發明的第 1 實施形態的方法的流程圖。

圖 2A 是表示本發明的第 1 實施形態的方法的工程的工程剖面圖。

圖 2B 是表示本發明的第 1 實施形態的方法的工程的工程剖面圖。

圖 2C 是表示本發明的第 1 實施形態的方法的工程的工程剖面圖。

圖 2D 是表示本發明的第 1 實施形態的方法的工程的工程剖面圖。

圖 2E 是表示本發明的第 1 實施形態的方法的工程的工程剖面圖。

圖 2F 是表示本發明的第 1 實施形態的方法的工程的工程剖面圖。

圖 3 是表示 CVD-Ru 膜的剛成膜之後的狀態的模式圖。

圖 4 是表示 CVD-Ru 膜的成膜後，在非活性氣體環境下進行退火的狀態的模式圖。

圖 5 是表示在非活性氣體環境下進行退火之後的 CVD-Ru 膜形成 Cu 晶種膜的狀態的模式圖。

圖 6 是表示在圖 5 的狀態下形成有 Cu 晶種膜的溝內埋入 Cu 電鍍的情況的模式圖。

圖 7 是表示在本發明的第 1 實施形態中，CVD-Ru 膜成膜後，進行氫環境下的退火的狀態的模式圖。

圖 8 是表示在本發明的第 1 實施形態的氫環境下的退火後，形成 Cu 晶種膜的狀態的模式圖。

圖 9 是表示在圖 8 的狀態下形成有 Cu 晶種膜的溝內埋入 Cu 電鍍的情況的模式圖。

圖 10 是表示本發明的第 2 實施形態的方法的流程圖。

圖 11A 是表示本發明的第 2 實施形態的方法的工程剖面圖。

圖 11B 是表示本發明的第 2 實施形態的方法的工程剖面圖。

圖 11C 是表示本發明的第 2 實施形態的方法的工程剖面圖。

圖 11D 是表示本發明的第 2 實施形態的方法的工程剖面圖。

圖 11E 是表示本發明的第 2 實施形態的方法的工程剖面圖。

圖 11F 是表示本發明的第 2 實施形態的方法的工程剖面圖。

圖 11G 是表示本發明的第 2 實施形態的方法的工程剖面圖。

圖 12 是表示在本發明的第 2 實施形態中，CVD-Ru 膜成膜後，進行非活性環境下的退火，且進行大氣暴露的狀態的模式圖。

圖 13 是表示在形成 CVD-Ru 膜後，藉由二次離子質量分析計(SIMS)來分析無退火及各種的條件下進行退火時的膜厚方向的 C 濃度的結果。

圖 14 是表示針對形成 CVD-Ru 膜後，進行非活性氣體退火及 Cu 晶種膜成膜的以往樣品與進行含氫環境退火及 Cu 晶種膜成膜的第 1 實施形態的樣品來比較實施 Cu 電鍍的狀態。

圖 15 是表示使用於本發明的第 1 實施形態及第 2 實施形態的實施之多腔室型式的處理裝置的平面圖。

圖 16 是表示搭載於圖 15 的處理裝置之 CVD-Ru 膜成膜單元的剖面圖。

圖 17 是表示被搭載於圖 15 的處理裝置之進行上述第 1 實施形態的含氫環境下的退火的退火單元的剖面圖。

圖 18 是表示被搭載於圖 15 的處理裝置之進行上述第 2 實施形態的退火的退火單元的剖面圖。

【主要元件符號說明】

11：Si 基板

12：層間絕緣膜

13：溝

14：屏障膜

15：CVD-Ru 膜

16：Cu 晶種膜

17：Cu 電鍍

18：中央空洞

20：處理裝置

21：PVD-Ti 膜成膜單元

22 : CVD-Ru 膜成膜單元

23 : 退火單元

24 : Cu 晶種膜成膜單元

25 : 搬送室

26、27 : 承載室

28 : 搬出入室

29、30 : 載體安裝埠

32 : 搬送裝置

33 : 旋轉・伸縮部

34a、34b : 支持臂

36 : 搬送裝置

37a、37b : 支持臂

38 : 軌道

40 : 控制部

41 : 製程控制器

42 : 使用者介面

43 : 記憶部

51 : 腔室

52 : 基座

53 : 支撐構件

55 : 加熱器

56 : 加熱器電源

60 : 淋浴頭

61 : 氣體導入口

- 62：氣體擴散空間
- 63：氣體吐出孔
- 71：排氣室
- 72：排氣配管
- 73：排氣裝置
- 77：搬出入口
- 80：氣體供給機構
- 81：成膜原料容器
- 82：加熱器
- 83：載氣供給配管
- 84：載氣源
- 85：氣體供給配管
- 86：質量流控制器
- 87a，87b：閥
- 88：流量計
- 89a，89b：閥
- 90：稀釋氣體供給配管
- 91：稀釋氣體源
- 92：質量流控制器
- 93a，93b：閥
- 101：腔室
- 102：基座
- 103：加熱器
- 104：加熱器電源

105 : 氣體導入構件
 110 : 氣體供給機構
 111 : H₂ 氣體供給配管
 112 : H₂ 氣體供給源
 113 : 質量流控制器
 114a , 114b : 閥
 115 : Ar 氣體供給配管
 116 : Ar 氣體供給源
 117 : 質量流控制器
 118a , 118b : 閥
 120 : 排氣口
 121 : 排氣配管
 122 : 排氣裝置
 123 : 搬出入口
 130 : 氣體供給機構
 131 : Ar 氣體供給配管
 132 : Ar 氣體供給源
 133 : 質量流控制器
 134a , 134b : 閥
 140 : 大氣導入口
 141 : 大氣導入配管
 142 : 閥
 G : 閘閥
 C : 載體

W : 晶 圓

七、申請專利範圍

1.一種半導體裝置的製造方法，其特徵係包含：

對具有溝及/或孔的基板，形成金屬屏障膜之工程；

在前述金屬屏障膜的上面，使用羰基鈦，藉由 CVD 在基板上形成 Ru 膜之工程；

對形成有前述 Ru 膜的基板，進行含氫環境下的退火之工程；及

在前述退火後的 Ru 膜的上面形成用以在溝及/或孔內埋入 Cu 電鍍的 Cu 晶種膜之工程。

2.如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置的製造方法，其中，前述含氫環境下的退火係於 150～400℃ 進行。

3.一種半導體裝置的製造方法，其特徵係包含：

對具有溝及/或孔的基板，形成金屬屏障膜之工程；

在前述金屬屏障膜的上面，使用羰基鈦，藉由 CVD 在基板上形成 Ru 膜之工程；

對形成有前述 Ru 膜的基板，進行非活性氣體環境下的退火之工程；

前述非活性氣體環境下的退火之後，使前述 Ru 膜大氣暴露之工程；及

在前述退火後的 Ru 膜的上面形成用以在溝及/或孔內埋入 Cu 電鍍的 Cu 晶種膜之工程。

4.如申請專利範圍第 3 項之半導體裝置的製造方法，其中，前述非活性氣體環境下的退火係於 150～400℃ 進行。

5.一種記憶媒體，係於電腦上動作，記憶有用以控制處理裝置的程式之記憶媒體，其特徵為：

前述程式係於執行時，以能夠進行半導體裝置的製造方法的方式，使電腦控制前述處理裝置，

該半導體裝置的製造方法係包含：

對具有溝及/或孔的基板，形成金屬屏障膜之工程；

在前述金屬屏障膜的上面，使用羰基鈦，藉由 CVD 在基板上形成 Ru 膜之工程；

對形成有前述 Ru 膜的基板，進行含氫環境下的退火之工程；及

在前述退火後的 Ru 膜的上面形成用以在溝及/或孔內埋入 Cu 電鍍的 Cu 晶種膜之工程。

6.一種記憶媒體，係於電腦上動作，記憶有用以控制處理裝置的程式之記憶媒體，其特徵為：

前述程式係於執行時，以能夠進行半導體裝置的製造方法的方式，使電腦控制前述處理裝置，

該半導體裝置的製造方法係包含：

對具有溝及/或孔的基板，形成金屬屏障膜之工程；

在前述金屬屏障膜的上面，使用羰基鈦，藉由 CVD 在基板上形成 Ru 膜之工程；

對形成有前述 Ru 膜的基板，進行非活性氣體環境下的退火之工程；

前述非活性氣體環境下的退火之後，使前述 Ru 膜大氣暴露之工程；

在前述退火後的 Ru 膜的上面形成用以在溝及 / 或孔內
埋入 Cu 電鍍的 Cu 晶種膜之工程。

圖 1

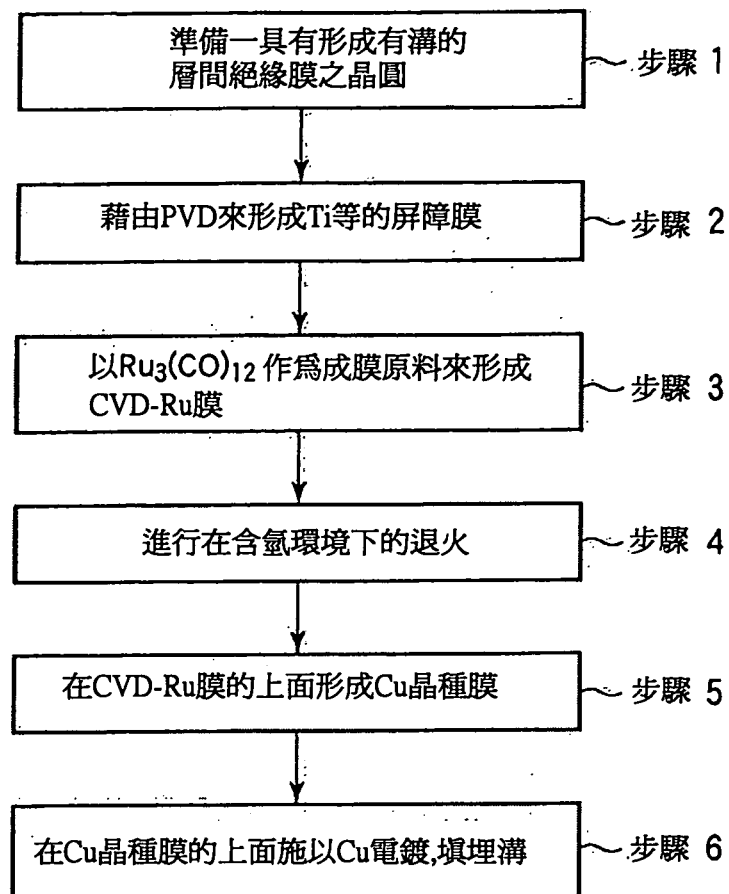


圖 2A

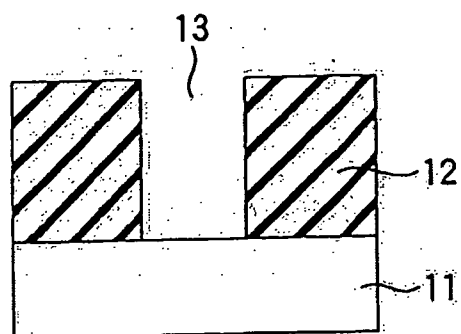


圖 2B

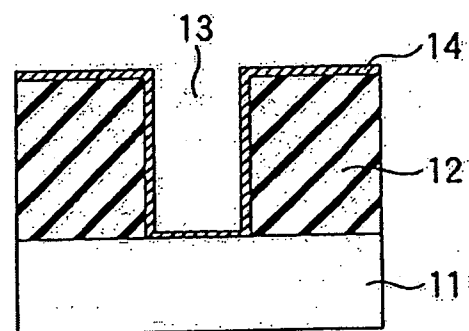


圖 2C

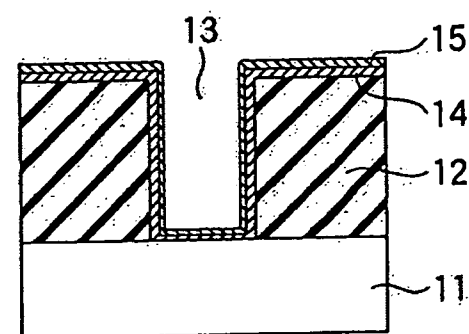


圖 2D

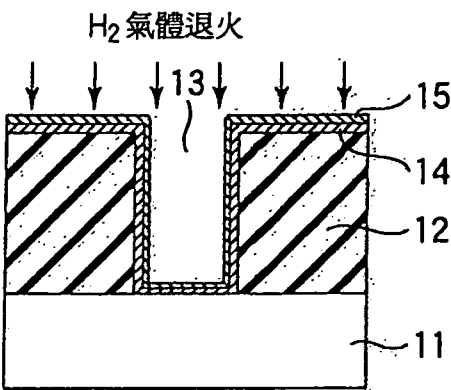


圖 2E

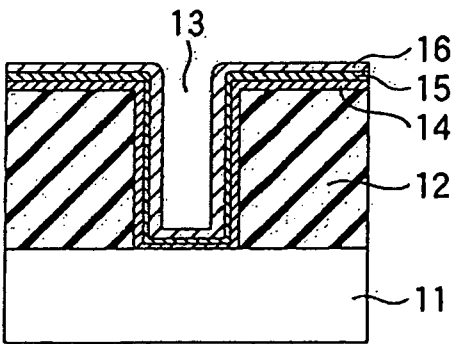


圖 2F

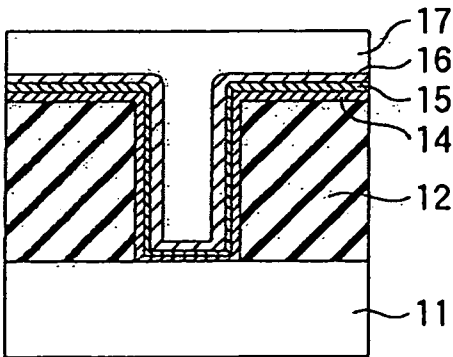


圖3

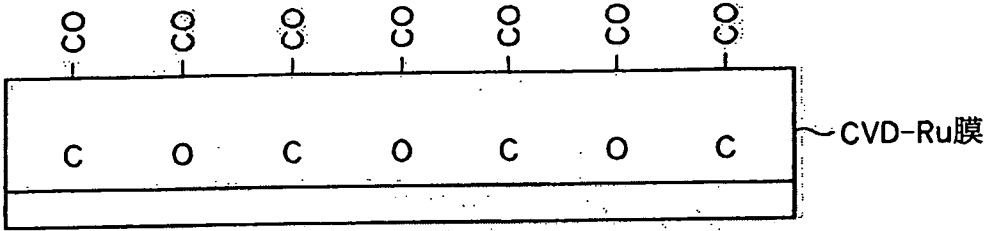


圖4

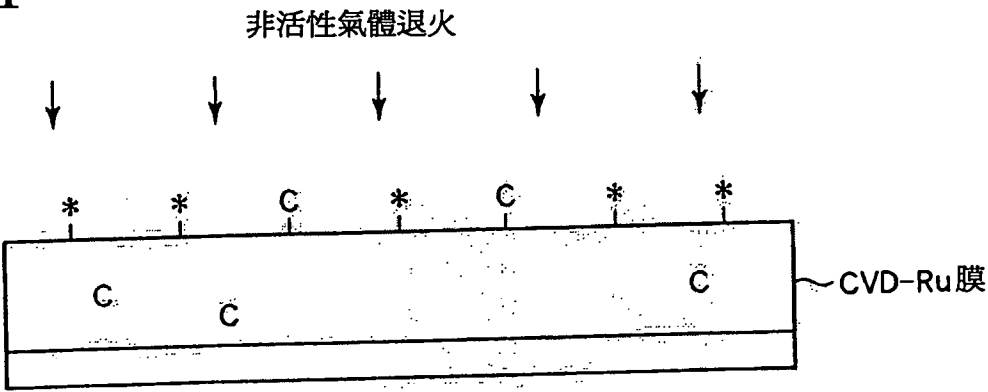


圖5

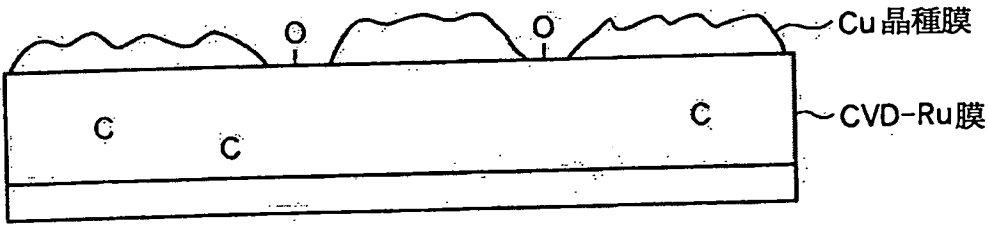


圖6

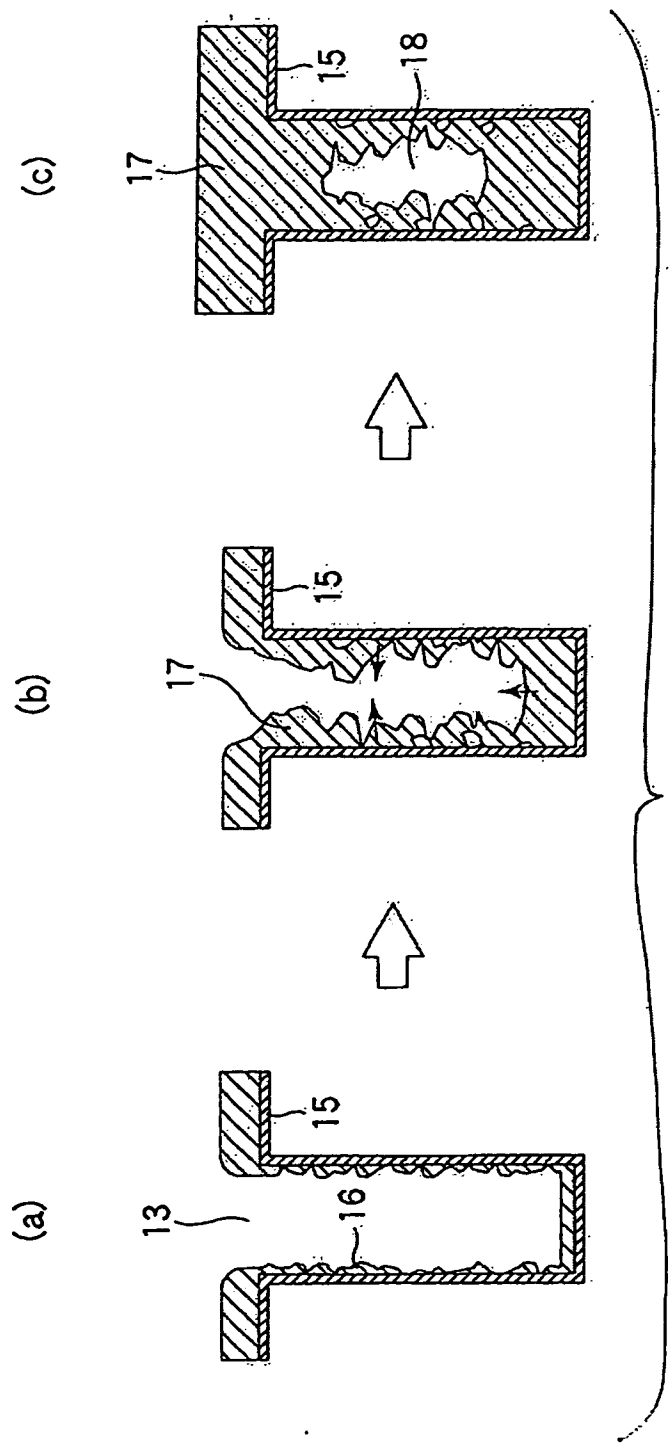


圖 7

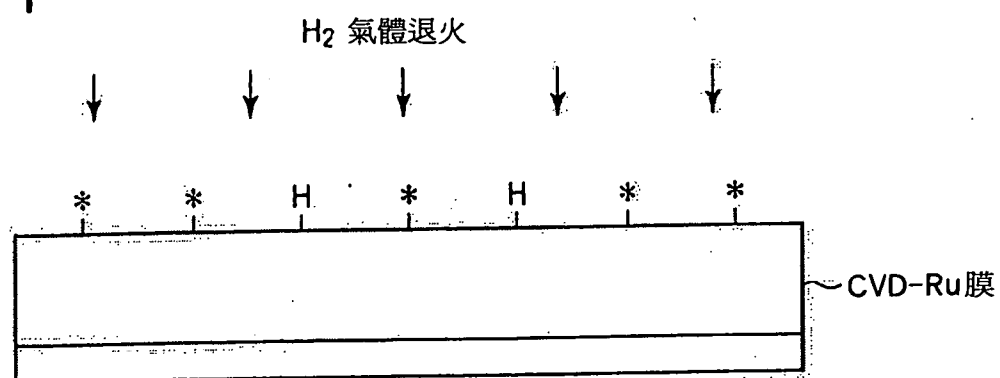


圖 8

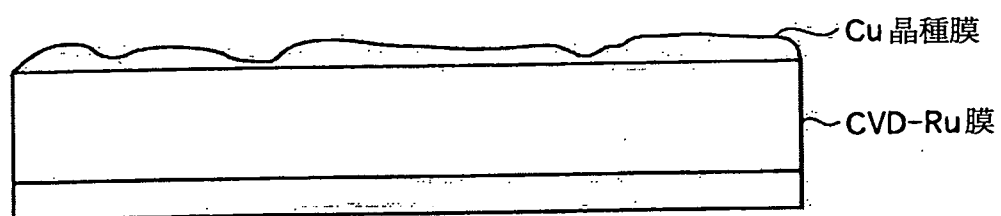


圖9

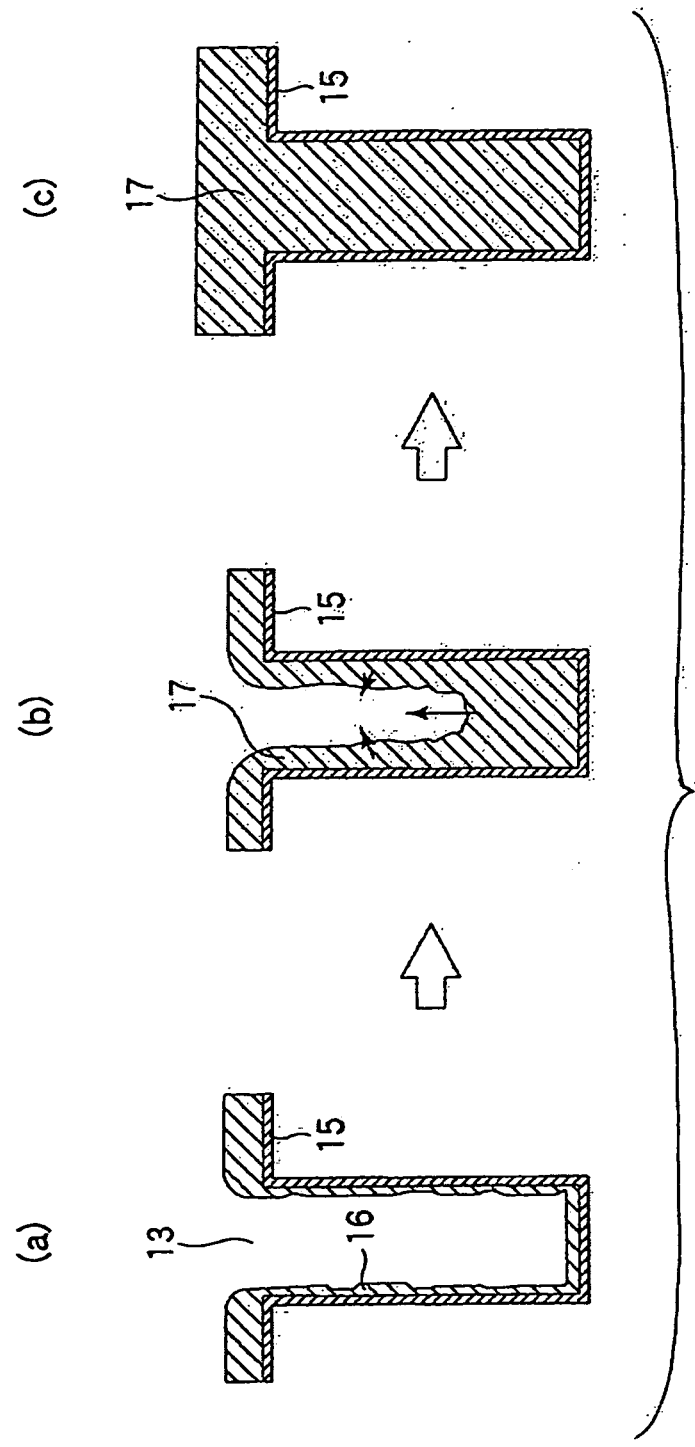


圖 10

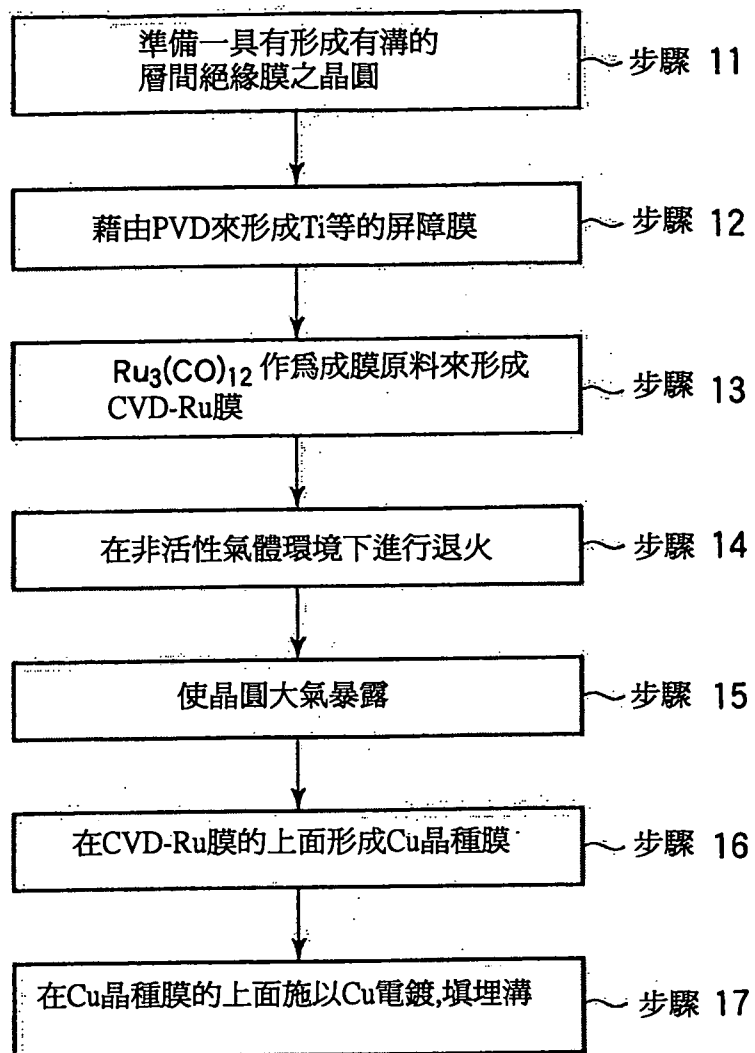


圖 11A

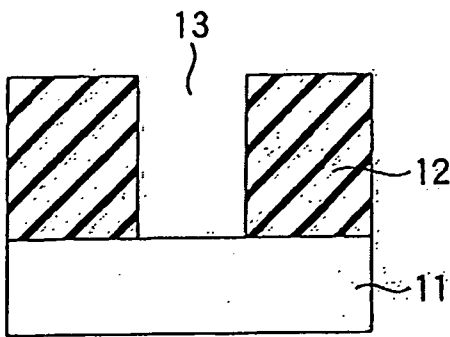


圖 11B

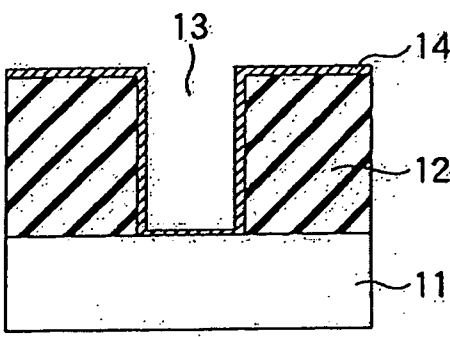


圖 11C

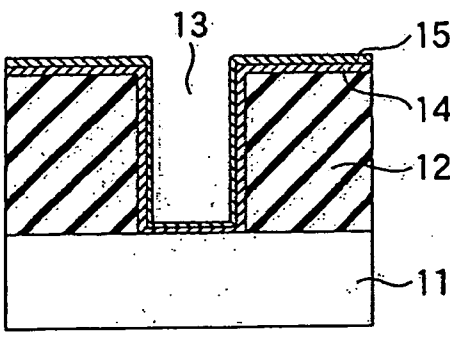


圖 11D

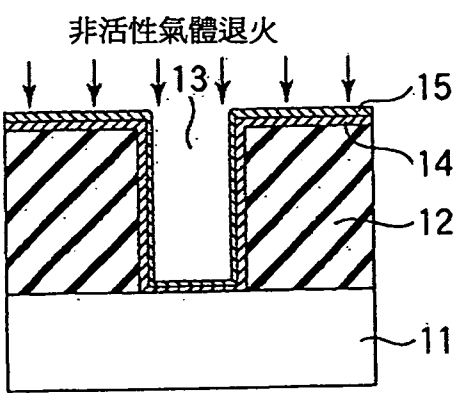


圖 11E

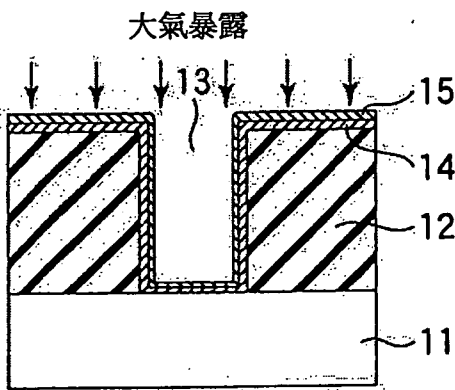


圖 11F

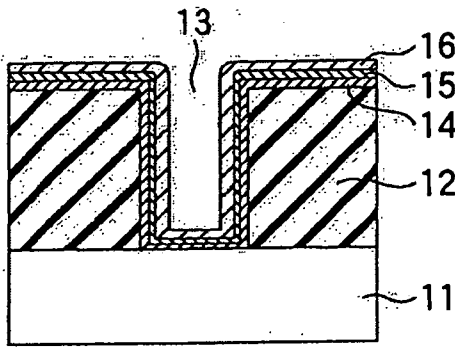


圖 11G

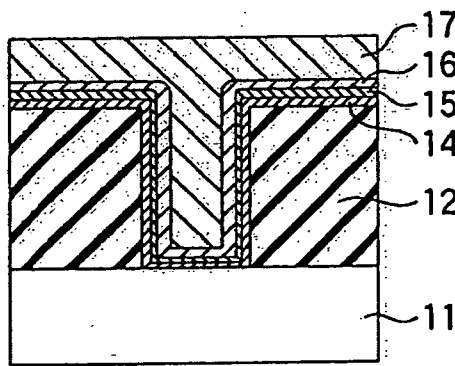


圖12

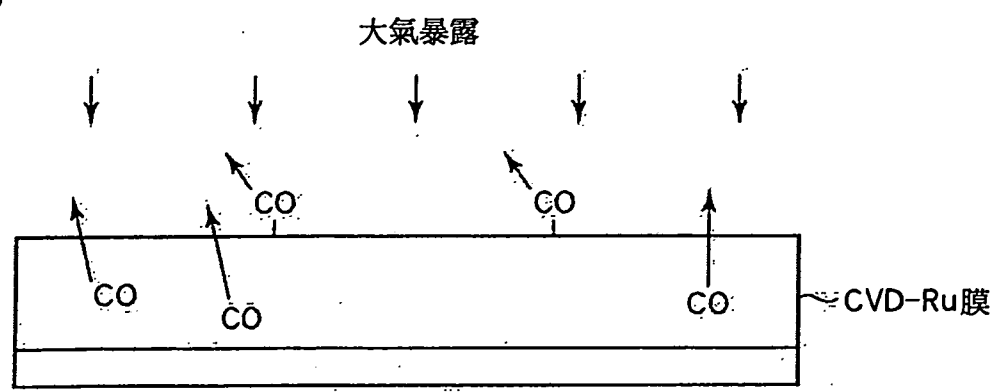


圖13

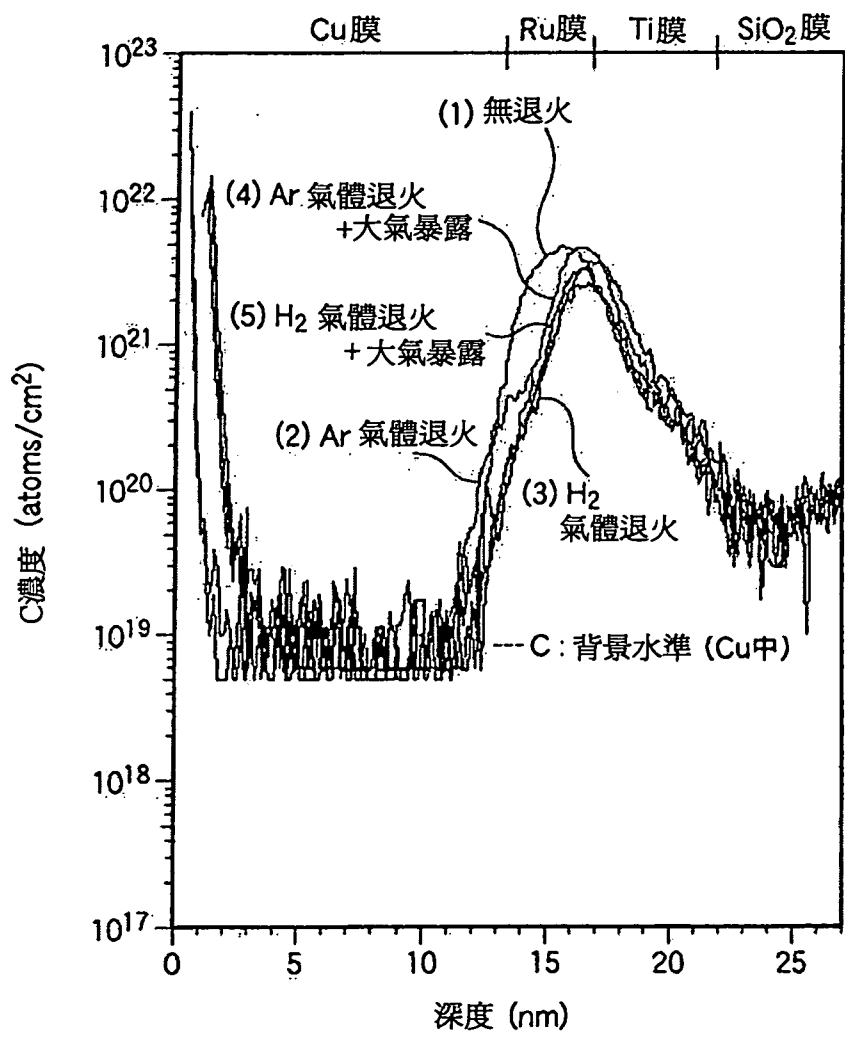


圖14

	中心	邊端
(2) 以往	Cu 電鍍 SiO₂ 空隙	Cu 電鍍 SiO₂
(3) 第1實施形態	Cu 電鍍 SiO₂	Cu 電鍍 SiO₂

圖 15

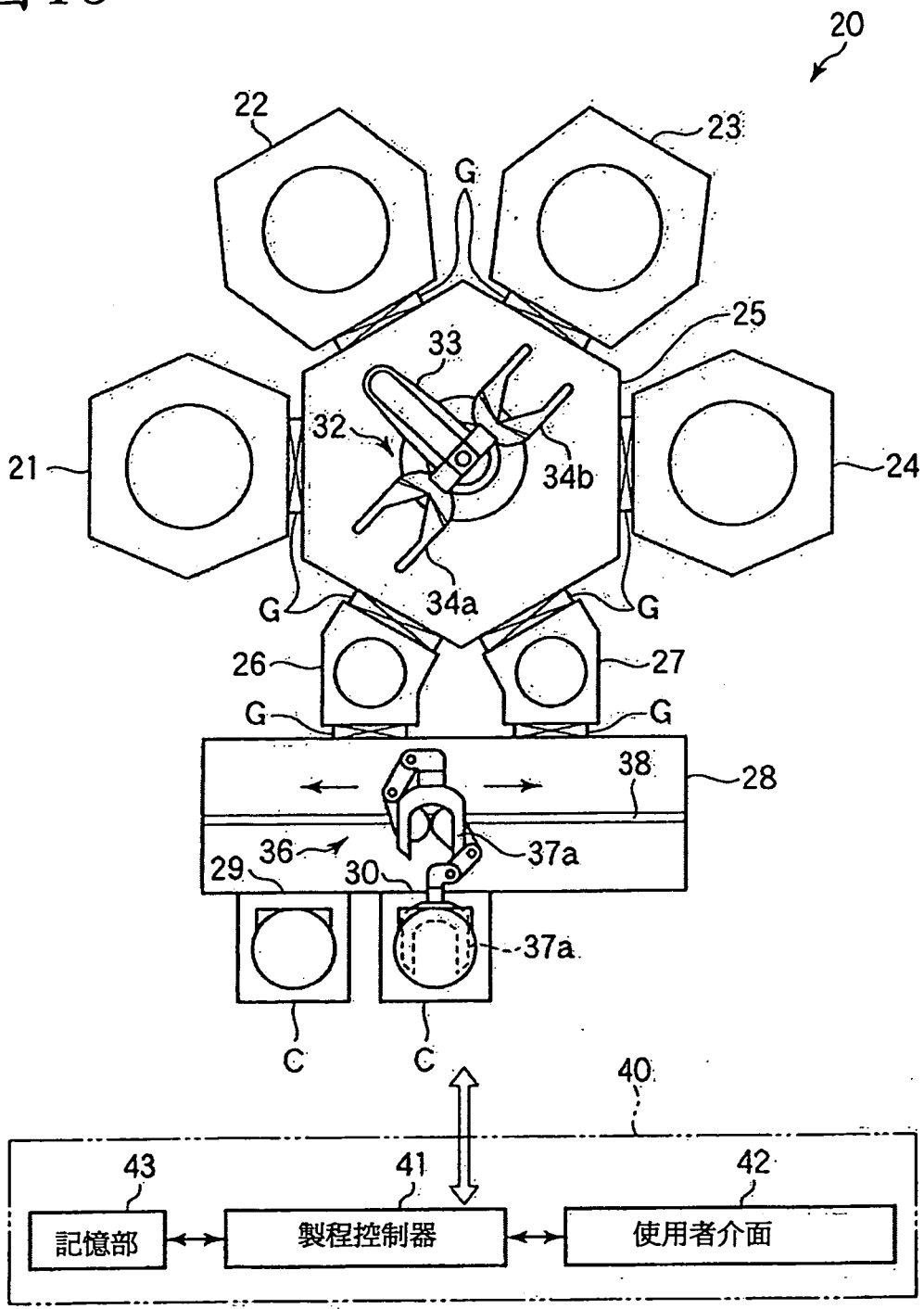


圖16

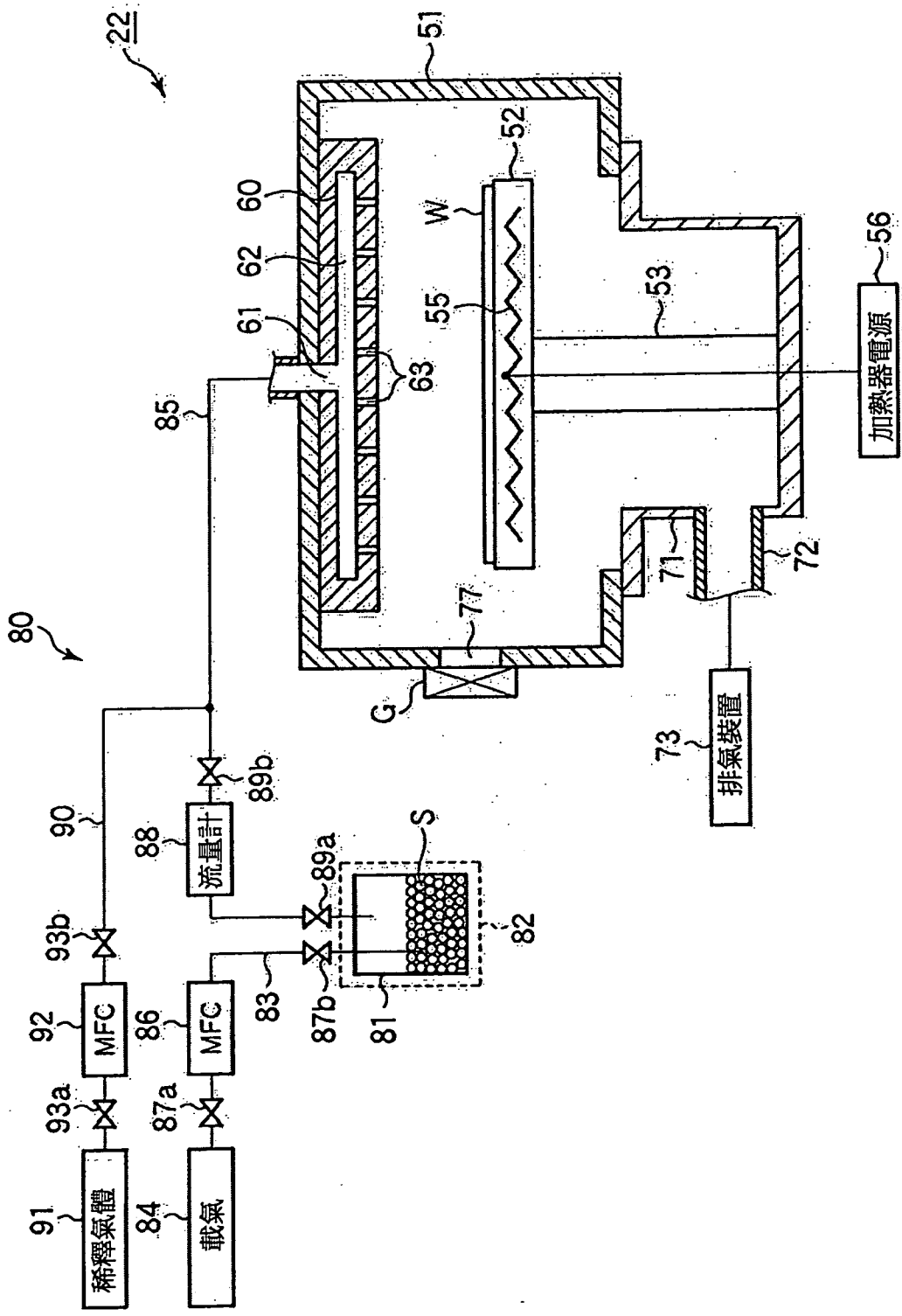


圖17

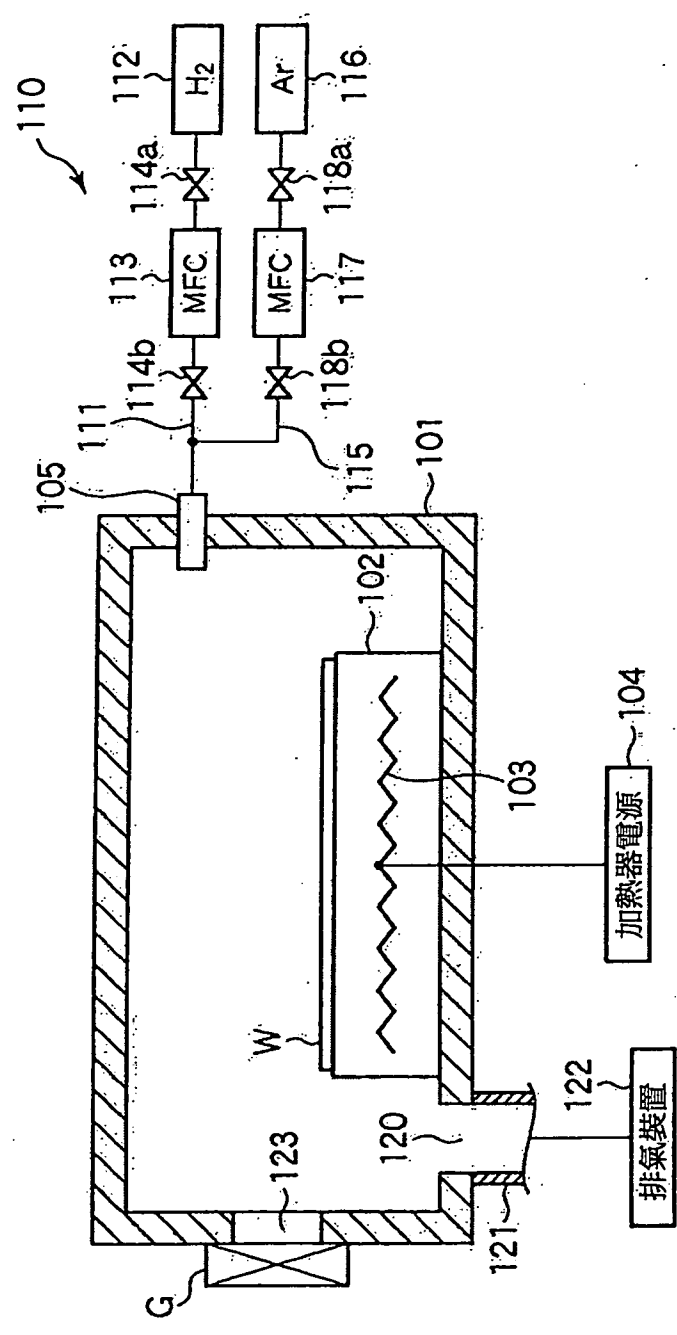


圖18

