



(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 I865674 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 12 月 11 日

(21) 申請案號：109143193

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 08 日

(51) Int. Cl. :

*C23C16/02 (2006.01)**C23C16/18 (2006.01)**C23C16/455 (2006.01)**C23C16/56 (2006.01)**C23C16/50 (2006.01)**H01J37/32 (2006.01)**H01L21/285 (2006.01)**H01L21/768 (2006.01)*

(30) 優先權：2019/12/12 日本

2019-224367

(71) 申請人：日商 A D E K A 股份有限公司 (日本) ADEKA CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：西田章浩 NISHIDA, AKIHIRO (JP)；山下敦史 YAMASHITA, ATSUSHI (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW 201829834A

JP 2012-532993A

US 2016/0032455A1

審查人員：黃怡菱

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：2 共 31 頁

(54) 名稱

含銅層之製造方法

(57) 摘要

一種含銅層之製造方法，其係具有：步驟 1：使用還原劑將基板的表面(惟，表面為矽氧化合物之基板除外)還原之步驟；及步驟 2：使用含有銅化合物的薄膜形成用原料，在步驟 1 中經還原之表面上，藉由電漿原子層沉積法形成含銅層之步驟。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含銅層之製造方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR MANUFACTURING A COPPER-CONTAINING
LAYER

【中文】

一種含銅層之製造方法，其係具有：步驟1：使用還原劑將基板的表面(惟，表面為矽氧化合物之基板除外)還原之步驟；及步驟2：使用含有銅化合物的薄膜形成用原料，在步驟1中經還原之表面上，藉由電漿原子層沉積法形成含銅層之步驟。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含銅層之製造方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR MANUFACTURING A COPPER-CONTAINING
LAYER

【技術領域】

【0001】本發明係有關於一種低電阻率的含銅層之製造方法。

【先前技術】

【0002】以半導體而言，藉由縮小金屬配線電路之配線的寬度或配線間の間隔，可增加每單位面積的元件數，同時可縮短元件間的距離，而能夠降低驅動電壓。由此，經高積體化之半導體，可實現高速動作及低耗電動作。透過利用此半導體，電子設備可達小型化、輕量化並提升機能及性能，且可達低耗電化及低價格化。然而，若縮小配線的寬度，愈有可能隨著每單位長度的電阻及電流密度增加，發生電遷移而導致半導體故障。因此，業界愈常製造將不易受電遷移影響的銅使用於導電材料的半導體。

【0003】作為將銅用於導電材料的半導體，例如專利文獻1中提出在使用原子層沉積(ALD)法所形成的氮化鋁層

上，利用物理氣相沉積(PVD)法使鈹層形成，並進一步於鈹層上利用PVD法使銅形成者。非專利文獻1中揭示，對二氧化矽、鈦氮化物、鈹等的基板，使用銅錯合物，利用電漿ALD法所形成的銅之金屬膜其電阻率較低。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】[專利文獻1]日本特開2007-502551號公報

[非專利文獻]

【0005】[非專利文獻1]"Trends in Copper Precursor Development for CVD and ALD Applications", ECS Journal of Solid State Science and Technology, 4(1), N3188-N3197, (2015)

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】當基板為金屬時，如欲使用銅化合物，藉由ALD法形成厚度為20nm以下的銅薄膜時，會有在基板的金屬表面銅容易結合，生成銅的大型粒子，導致薄膜的構造不均一，而使薄膜的電阻率增大的課題。若使用銅錯合物，藉由電漿ALD法形成銅的薄膜時，可製造雜質較少且電阻率較低的薄膜。然而，隨著半導體的微細化，而要求進一步降低含銅層的電阻率。

[解決課題之手段]

【0007】本案發明人等重複多次研究的結果發現，經由特定步驟所製造的含銅層可解決上述課題，終至完成本發明。

【0008】亦即，本發明為一種含銅層之製造方法，其特徵為具有：步驟1：使用還原劑將基板的表面(惟，表面為矽氧化物之基板除外)還原之步驟；及步驟2：使用含有銅化合物的薄膜形成用原料，在步驟1中經還原之表面上，藉由電漿原子層沉積法形成含銅層之步驟。

【0009】於本發明之含銅層之製造方法中，含銅層的厚度較佳為20nm以下。

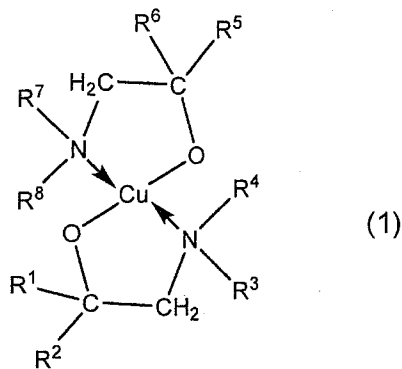
【0010】於本發明之含銅層之製造方法中，還原劑較佳為選自由氫、氨、肼、單矽烷、二矽烷、二硼烷、三甲基鋁、二乙基鋅及此等電漿所成群組的至少1種。

【0011】於本發明之含銅層之製造方法中，基板較佳為金屬基板或表面形成有金屬膜之基板。

【0012】於本發明之含銅層之製造方法中，銅化合物較佳為以下述通式(1)表示之銅化合物。

【0013】

[化1]



【0014】式中， R^1 、 R^2 、 R^5 及 R^6 各自獨立地表示氫原子、碳原子數1~4的烷基或鹵素原子， R^3 、 R^4 、 R^7 及 R^8 各自獨立地表示碳原子數1~4的烷基或鹵素原子。

【0015】於本發明之製造方法中，較佳以 20°C ~ 400°C 的範圍來進行步驟1。

[發明之效果]

【0016】根據本發明，可製造低電阻率的含銅層。

【圖式簡單說明】

【0017】

[圖1]為表示本發明之製造方法所使用之電漿ALD裝置的一例的示意圖。

[圖2]為表示本發明之製造方法所使用之電漿ALD裝置的另一例的示意圖。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0018】就本發明之含銅層之製造方法(下稱「本發明之製造方法」)加以說明。

本發明之製造方法，其特徵為具有：使用還原劑將基板還原之步驟1；及於步驟1後，使用含有銅化合物的薄膜形成用原料，利用電漿ALD法於基板上形成含銅層之步驟2。本發明之製造方法可使用能對反應性氣體進行電漿處理的周知之電漿ALD裝置。作為具體的電漿ALD裝置之實例，可舉出如圖1所示，可藉由將原料容器中的薄膜形成用原料加熱及/或減壓使其氣化而形成蒸氣，並將該蒸氣視需求與載流氣體共同供給至成膜室的裝置，或如圖2所示，可藉由將薄膜形成用原料以液體或溶液之狀態輸送至氣化室，並於氣化室加熱及/或減壓使其氣化而形成蒸氣，並將該蒸氣供給至成膜室的裝置。此外，非限定於如圖1及圖2所示具備成膜室之單片式裝置，亦可利用使用批式爐之可同時處理多片的裝置。

【0019】首先，就本發明之製造方法之步驟1加以說明。

於本發明之製造方法中，步驟1係視需求對基板加熱，使還原劑接觸基板的表面而對基板的表面進行還原處理之程序。步驟1較佳以電漿ALD裝置來進行，較佳以電漿ALD裝置連續進行步驟1及步驟2。

【0020】本發明之製造方法所使用之基板，只要是表面為矽氧化化合物的基板以外者即可，可舉出例如選自由

鋁、銀、金、鉛、鈇、錳、鎂、鐵、鈷、鎳、銅、鉻、鈮、鉬、鎢、鉑、鈦、銦及鋅所成群組之金屬，或者黃銅、青銅、鋼鐵、不鏽鋼、鋁合金、鎂合金、鈦合金等合金等。表面為矽氧化化合物的基板，由於無法獲得本發明之效果而經排除；而矽氧化化合物的表面形成有金屬膜之基板則可使用於本發明之製造方法。形成金屬膜之方法可舉出使用金屬化合物，藉由AVD法或CVD法於基板的表面形成金屬膜之方法。金屬化合物可舉出後述之「其他前驅物」。

【0021】 基板的形狀可舉出板狀、球狀、纖維狀、鱗片狀。基板表面可為平面或呈溝渠結構等的三維結構。

【0022】

(基板的還原處理)

於本發明之製造方法中，將基板的表面還原之步驟1，例如基板使用金屬基板或表面形成有金屬膜之基板時，係使還原劑(氣體)接觸基板的表面而將金屬還原。具體而言，只要將基板設置於電漿ALD裝置的成膜室內，並將還原劑(氣體)導入至成膜室而將基板的表面還原即可。此時，可將基板加熱，亦可將成膜室加熱而加熱。步驟1較佳以20°C~400°C的範圍內的溫度來進行。溫度若未達20°C，未有可對應該溫度的裝置；另一方面，溫度若超過400°C，則基板無法承受熱引起的損傷。

【0023】 還原劑可舉出例如氫、一氧化碳、硫化氫、二氧化硫、氨、胼、單矽烷、二矽烷、二硼烷、三甲基鋁

(TMA)、二乙基鋅(ZnEt_2)等，亦可使用對此等物質進行電漿處理者。於本發明之製造方法中，還原劑較佳使用選自由氫、氮、肼、單矽烷、二矽烷、二硼烷、三甲基鋁、二乙基鋅及此等之電漿所成群組的至少1種，而基於對基板的損傷或膜汙染的影響較少，且可降低成膜溫度之觀點，更佳使用氫氣電漿。作為將還原劑導入至成膜室之方法，例如只要將成膜室內減壓即可。

【0024】對還原劑進行電漿處理之方法可舉出例如對還原劑照射由線圈電極所放出之電漿的方法。此外，電漿可舉出由施加於線圈電極之高頻電壓產生靜電場，由此靜電場所生成的電容耦合電漿，及藉由流經線圈電極之高頻電流產生感應電場，由此感應電場所生成的感應耦合電漿；此等電漿可於遠離基板的狀態下使電漿產生，而得以抑制電漿所致之對基板的損傷。

【0025】對還原劑照射電漿時的電漿激發頻率較佳為13.56MHz，電漿輸出功率較佳為1W~600W，更佳為20W~200W。輸出功率若未達20W，無法獲得本發明之效果；另外，輸出功率若超過200W，則對基板造成的損傷較大。

【0026】

(排氣步驟)

基板的還原處理後，較佳由成膜室中排出還原劑(氣體)。此時，較理想的是還原劑(氣體)完全由成膜室中排出，但未必有完全排出之必要。排氣方法可舉出例如藉由氮氣、氬氣、氫氣等惰性氣體吹掃成膜室內之方法、將成

膜室內減壓而排氣之方法、此等組合而成之方法等。減壓時的減壓度較佳為 0.01Pa~300Pa 的範圍，更佳為 0.01Pa~100Pa 的範圍。

【0027】其次，就本發明之製造方法之步驟 2 加以說明。

步驟 2 係使用含有銅化合物的薄膜形成用原料，在步驟 1 中經還原之表面上，藉由電漿 ALD 法形成含銅層之程序。具體而言，步驟 2 係包含：將使含有銅化合物的薄膜形成用原料氣化而得之蒸氣及視需求使用之其他前驅物的蒸氣(下稱「原料氣體」)導入至成膜室之步驟(原料氣體導入步驟)；使原料氣體中的銅化合物沉積於基板的表面而形成前驅物層之步驟(前驅物層形成步驟)；排出未反應的原料氣體之步驟(排氣步驟)；及將反應性氣體之電漿導入至成膜室，使前驅物層與反應性氣體之電漿反應而於基板的表面形成含銅層之步驟(含銅層形成步驟)。以下詳述此等各步驟。

【0028】

(原料氣體導入步驟)

使薄膜形成用原料氣化而形成蒸氣(原料氣體)之步驟可於原料容器內進行，亦可將薄膜形成用原料導入至氣化室，於氣化室進行。

【0029】於原料氣體導入步驟中，作為將原料氣體導入至成膜室時之輸送供給方法的具體例，有如圖 1 所示，將在儲存容器(下稱「原料容器」)中薄膜形成用原料經加

熱及/或減壓使其氣化而得之原料氣體，視需求與氫氣、氮氣、氬氣等載流氣體共同導入至設有基板的成膜室內(下稱「沉積反應部」)內之氣體輸送法；及如圖2所示，藉由將薄膜形成用原料以液體或溶液之狀態輸送至氣化室，並於氣化室加熱及/或減壓使其氣化而得到原料氣體，並將該原料氣體導入至沉積反應部之液體輸送法。

採氣體輸送法時，可將銅化合物本身作為薄膜形成用原料。採液體輸送法時，可將銅化合物本身或銅化合物經溶解於有機溶劑的溶液作為薄膜形成用原料。薄膜形成用原料可進一步包含親核試劑等。

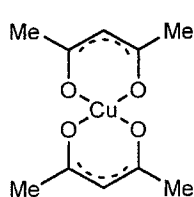
【0030】又，將原料氣體導入至沉積反應部之方法，有單來源(single source)法及混合來源(cocktail source)法，任一方法皆可使用。又，於任一方法中，薄膜形成用原料均較佳以 20°C ~ 200°C 使其氣化。又，於原料容器內或氣化室內使薄膜形成用原料氣化而形成蒸氣時之原料容器內的壓力及氣化室內的壓力較佳為 1Pa ~ $10,000\text{Pa}$ 的範圍內。

【0031】薄膜形成用原料所含之銅化合物，只要可形成銅的薄膜即可，銅化合物的結構不特別限定。惟，銅化合物的分子量若超過1,000，則熔點會過高而不易作為薄膜形成用原料來利用。銅化合物的分子量較佳為未達800，更佳為200~600。又，為確保使用薄膜形成用原料製造薄膜之裝置的配管內的輸送性，銅化合物的熔點較佳為 50°C 以下，更佳為在常溫下為液體。

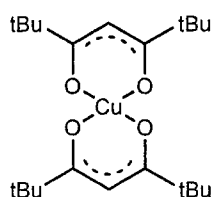
【0032】於本發明之製造方法中，可使用之銅化合物的具體例可舉出下述化合物1~化合物32，惟本發明不受此等化合物所限定。此外，下述化合物中，「Me」表示「甲基」，「Et」表示「乙基」，「iPr」表示「異丙基」，「nPr」表示「正丙基」，「tBu」表示第三丁基，「sBu」表示第二丁基，「nBu」表示「正丁基」，「SiMe₃」表示「三甲基矽烷基」。

【0033】

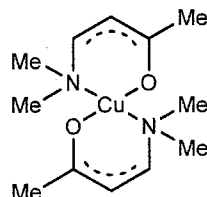
[化2]



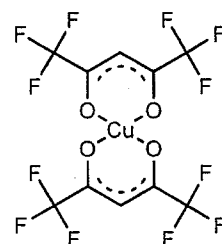
化合物1



化合物2



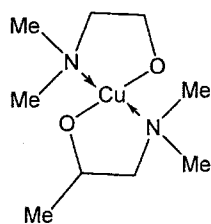
化合物3



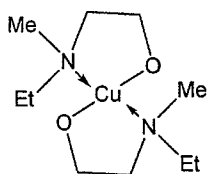
化合物4

【0034】

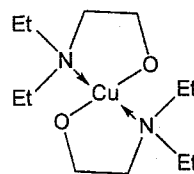
[化3]



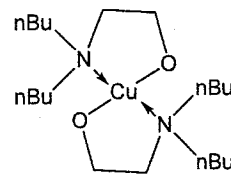
化合物5



化合物6



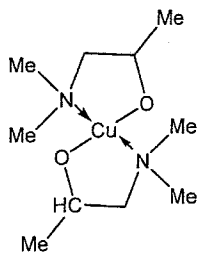
化合物7



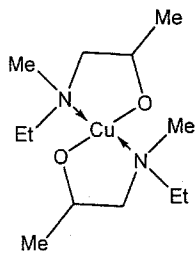
化合物8

【0035】

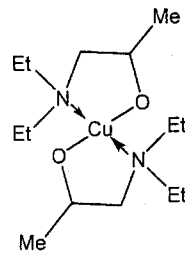
[化4]



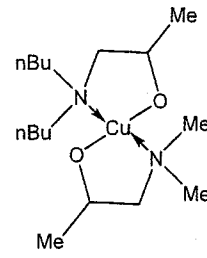
化合物9



化合物10



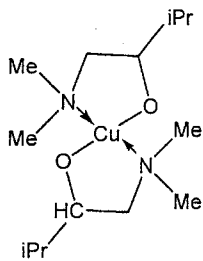
化合物11



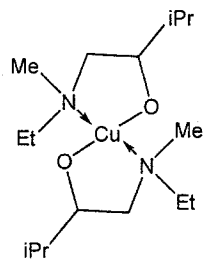
化合物12

【 0036 】

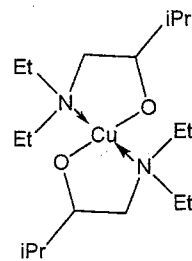
[化5]



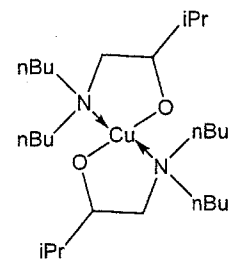
化合物13



化合物14



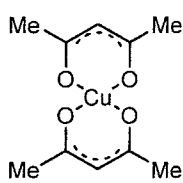
化合物15



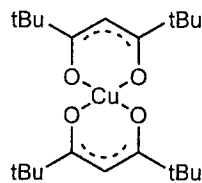
化合物16

【 0037 】

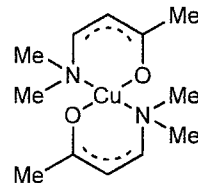
[化6]



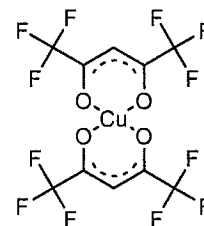
化合物17



化合物18



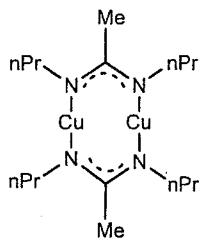
化合物19



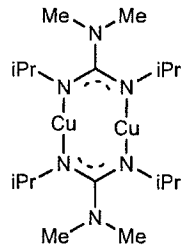
化合物20

【 0038 】

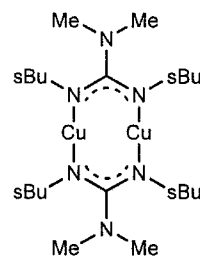
[化7]



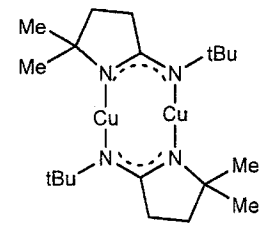
化合物21



化合物22



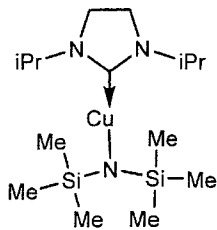
化合物23



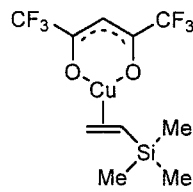
化合物24

【 0039 】

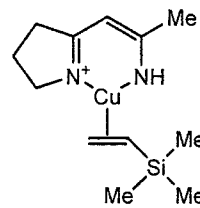
[化8]



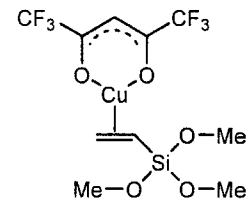
化合物25



化合物26



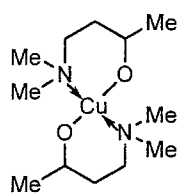
化合物27



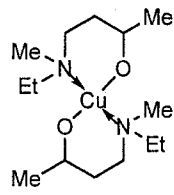
化合物28

【 0040 】

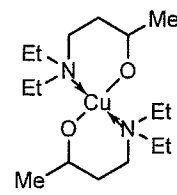
[化9]



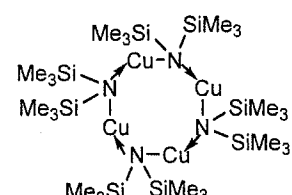
化合物29



化合物30



化合物31

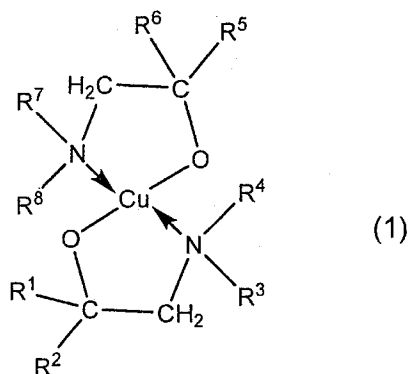


化合物32

【 0041 】 尤其是以下述通式(1)表示之銅化合物顯示高蒸氣壓，且熱穩定性優異，而能夠在本發明之製造方法中合宜地使用。

【 0042 】

[化10]



【0043】(式(1)中， R^1 、 R^2 、 R^5 及 R^6 各自獨立地表示氫原子、碳原子數1~4的烷基或鹵素原子， R^3 、 R^4 、 R^7 及 R^8 各自獨立地表示碳原子數1~4的烷基或鹵素原子)。

【0044】上述通式(1)中之 R^1 ~ R^8 表示之碳原子數1~4的烷基可為直鏈或具有支鏈者。碳原子數1~4的烷基的具體例可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、異丁基等。碳原子數超過4的烷基，熔點較高而無法作為薄膜形成用原料使用。烷基的碳原子數較佳為1~3。上述通式(1)表示之銅化合物當中，較佳為 R^1 及 R^5 為甲基且 R^2 及 R^6 為氫原子的銅化合物，更佳為 R^1 及 R^5 為甲基， R^2 及 R^6 為氫原子且 R^3 、 R^4 、 R^7 及 R^8 為選自由甲基、乙基及異丙基所成群組的銅化合物。

【0045】上述通式(1)中 R^1 ~ R^8 表示之鹵素原子可舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，較佳為氯原子。

【0046】上述通式(1)表示之銅化合物的具體例可舉出上述之化合物5~化合物16等，惟本發明之製造方法不受此等銅化合物所限定。

【0051】作為上述其他前驅物之有機配位基使用的醇化合物可舉出例如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、第二丁醇、異丁醇、第三丁醇、戊醇、異戊醇、第三戊醇等烷醇類；2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇、2-甲氧基-1-甲基乙醇、2-甲氧基-1,1-二甲基乙醇、2-乙氧基-1,1-二甲基乙醇、2-異丙氧基-1,1-二甲基乙醇、2-丁氧基-1,1-二甲基乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)-1,1-二甲基乙醇、2-丙氧基-1,1-二乙基乙醇、2-第二丁氧基-1,1-二乙基乙醇、3-甲氧基-1,1-二甲基丙醇等醚醇類；二甲基胺基乙醇、乙基甲基胺基乙醇、二乙基胺基乙醇、二甲基胺基-2-戊醇、乙基甲基胺基-2-戊醇、二甲基胺基-2-甲基-2-戊醇、乙基甲基胺基-2-甲基-2-戊醇、二乙基胺基-2-甲基-2-戊醇等二烷基胺基醇類等。

【0052】作為上述其他前驅物之有機配位基使用的二醇化合物可舉出例如1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2,4-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2,4-丁二醇、2,2-二乙基-1,3-丁二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,4-己二醇、2,4-二甲基-2,4-戊二醇等。

【0053】作為上述其他前驅物之有機配位基使用的 β -二酮化合物可舉出例如乙醯基丙酮、己烷-2,4-二酮、5-甲基己烷-2,4-二酮、庚烷-2,4-二酮、2-甲基庚烷-3,5-二酮、5-甲基庚烷-2,4-二酮、6-甲基庚烷-2,4-二酮、2,2-二甲基

庚烷-3,5-二酮、2,6-二甲基庚烷-3,5-二酮、2,2,6-三甲基庚烷-3,5-二酮、2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酮、辛烷-2,4-二酮、2,2,6-三甲基辛烷-3,5-二酮、2,6-二甲基辛烷-3,5-二酮、2,9-二甲基壬烷-4,6-二酮、2-甲基-6-乙基癸烷-3,5-二酮、2,2-二甲基-6-乙基癸烷-3,5-二酮等烷基取代之 β -二酮類；1,1,1-三氟戊烷-2,4-二酮、1,1,1-三氟-5,5-二甲基己烷-2,4-二酮、1,1,1,5,5,5-六氟戊烷-2,4-二酮、1,3-二全氟己基丙烷-1,3-二酮等氟取代之烷基 β -二酮類；1,1,5,5-四甲基-1-甲氧基己烷-2,4-二酮、2,2,6,6-四甲基-1-甲氧基庚烷-3,5-二酮、2,2,6,6-四甲基-1-(2-甲氧基乙氧基)庚烷-3,5-二酮等醚取代之 β -二酮類等。

【0054】作為上述其他前驅物之有機配位基使用的環戊二烯化合物可舉出例如環戊二烯、甲基環戊二烯、乙基環戊二烯、丙基環戊二烯、異丙基環戊二烯、丁基環戊二烯、第二丁基環戊二烯、異丁基環戊二烯、第三丁基環戊二烯、二甲基環戊二烯、四甲基環戊二烯等。

【0055】作為上述有機配位基使用的有機胺化合物可舉出甲胺、乙胺、丙胺、異丙胺、丁胺、第二丁胺、第三丁胺、異丁胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二異丙胺、乙基甲基胺、丙基甲基胺、異丙基甲基胺等。

【0056】上述其他前驅物係於該技術領域中為周知者，其製造方法亦為周知者。如舉製造方法之一例，例如有機配位基使用醇化合物時，可藉由使先前所述之金屬之無機鹽或其水合物與該醇化合物之鹼金屬烷氧化物反應來

製造前驅物。於此，金屬之無機鹽或其水合物可舉出例如金屬之鹵化物、硝酸鹽等；鹼金屬烷氧化物則可舉出例如烷氧化鈉、烷氧化鋰、烷氧化鉀等。

【0057】於如上述之多成分體系之ALD法中，可舉出將薄膜形成用原料以各成分獨立地氣化、供給之方法(下稱「單來源法」)，及將多成分原料預先以期望之組成混合的混合原料氣化、供給之方法(下稱「混合來源法」)。

【0058】若為單來源法時，上述其他前驅物較佳為熱及/或氧化分解行為與銅化合物類似的化合物。若為混合來源法時，上述其他前驅物較佳為除熱及/或氧化分解行為與銅化合物類似外，於混合時亦不會因化學反應等而引起變質者。

【0059】又，若為多成分體系之ALD法中的混合來源法時，可將銅化合物與其他前驅物的混合物或者將該混合物溶解於有機溶劑而成的混合溶液作為薄膜形成用原料。

【0060】上述有機溶劑可不特別受限制地使用周知一般的有機溶劑。該有機溶劑可舉出例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基乙酯等乙酸酯類；四氫呋喃、四氫吡喃、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、二丁醚、二噁烷等醚類；甲基丁基酮、甲基異丁基酮、乙基丁基酮、二丙基酮、二異丁基酮、甲基戊基酮、環己酮、甲基環己酮等酮類；己烷、環己烷、甲基環己烷、二甲基環己烷、乙基環己烷、庚烷、辛烷、甲苯、二甲苯等烴類；1-氰基丙烷、1-氰基丁烷、1-氰基己烷、氰基環己烷、氰

基苯、1,3-二氰基丙烷、1,4-二氰基丁烷、1,6-二氰基己烷、1,4-二氰基環己烷、1,4-二氰基苯等具有氰基之烴類；吡啶、二甲基吡啶等。此等有機溶劑，根據溶質的溶解性、使用溫度與沸點、閃點的關係等，可單獨使用或混合二種以上使用。

【0061】當本發明之製造方法中所使用之薄膜形成用原料為上述之混合溶液時，較佳調製成薄膜形成用原料之前驅物全體的量為0.01莫耳/升~2.0莫耳/升，更佳調製成0.05莫耳/升~1.0莫耳/升。

【0062】所稱前驅物全體的量，當薄膜形成用原料未含有銅化合物以外的金屬化合物及半金屬化合物時，為銅化合物的量；當薄膜形成用原料含有其他前驅物時，則表示銅化合物及其他前驅物的合計量。

【0063】本發明之製造方法中所使用之薄膜形成用原料，視需求，為了提升銅化合物及其他前驅物的穩定性，亦可含有親核試劑。該親核試劑可舉出例如甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚等乙二醇醚類；18-冠狀醚-6、二環己基-18-冠狀醚-6、24-冠狀醚-8、二環己基-24-冠狀醚-8、二苯并-24-冠狀醚-8等冠狀醚類；乙二胺、N,N'-四甲基乙二胺、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺、五伸乙基六胺、1,1,4,7,7-五甲基二伸乙基三胺、1,1,4,7,10,10-六甲基三伸乙基四胺、三乙氧基三伸乙基胺等聚胺類；四氮雜環十四烷(cyclam)、四氮雜環十二烷(cyclen)等環狀聚胺類；吡啶、吡咯啶、

哌啶、嗎啉、N-甲基吡咯啶、N-甲基哌啶、N-甲基嗎啉、四氫呋喃、四氫吡喃、1,4-二噁烷、噁唑、噻唑、氧雜硫雜環戊烷(oxathiolane)等雜環化合物類；乙醯基乙酸甲酯、乙醯基乙酸乙酯、乙醯基乙酸2-甲氧基乙酯等 β -酮酯類或乙醯基丙酮、2,4-己二酮、2,4-庚二酮、3,5-庚二酮、二三甲基乙醯甲烷等 β -二酮類。親核試劑的量，相對於前驅物全體的量1莫耳較佳為0.1莫耳~10莫耳的範圍，更佳為1莫耳~4莫耳的範圍。

【0064】於本發明之製造方法中，薄膜形成用原料中係以盡可能不含有構成其之成分以外的雜質金屬元素成分、雜質氯等的雜質鹵素成分及雜質有機成分為宜。雜質金屬元素成分，按每種元素較佳為100ppb以下，更佳為10ppb以下，以總量計較佳為1ppm以下，更佳為100ppb以下。尤其是作為LSI之閘極絕緣膜、閘極膜、障壁層使用時，需減少會影響所得薄膜之電特性的鹼金屬元素及鹼土金屬元素的含量。雜質鹵素成分較佳為100ppm以下，更佳為10ppm以下，再更佳為1ppm以下。雜質有機成分，以總量計較佳為500ppm以下，更佳為50ppm以下，再更佳為10ppm以下。又，由於水分會使粒子在薄膜形成用原料中或薄膜形成中產生，對於前驅物、有機溶劑及親核試劑，為了減少各者的水分，係以使用時預先盡可能地去除水分為宜。前驅物、有機溶劑及親核試劑各者的含水量較佳為10ppm以下，更佳為1ppm以下。

【0065】又，於本發明之製造方法中，薄膜形成用原

料中，為了減少或防止形成之薄膜的粒子汙染，係以盡可能不含有粒子為佳。具體而言，於採液相中之光散射式液中粒子檢測器的粒子測定中，大於 $0.3\mu\text{m}$ 之粒子的個數於液相1ml中較佳為100個以下，大於 $0.2\mu\text{m}$ 之粒子的個數於液相1ml中更佳為100個以下。

【0066】

(前驅物層形成步驟)

於前驅物層形成步驟中，係對設置於沉積反應部的基板導入原料氣體，使原料氣體中的銅化合物沉積於基板的表面，而於基板上形成前驅物層。此時，可將基板加熱或將沉積反應部加熱而加熱。形成前驅物層之條件不特別限定，例如反應溫度(基板溫度)、反應壓力、沉積速度等可配合薄膜形成用原料的種類來適宜決定。對於反應溫度，較佳為使薄膜形成用原料充分反應的溫度之 20°C 以上，更佳為 $20^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，係於對應反應性氣體之電漿的ALD窗口內使用。為了可獲得期望之膜厚，膜厚係以循環次數來控制。反應壓力較佳為 $1\text{Pa}\sim 10,000\text{Pa}$ ，更佳為 $10\text{Pa}\sim 1,000\text{Pa}$ 。

【0067】此外，當薄膜形成用原料包含銅化合物以外的其他前驅物時，其他前驅物亦與銅化合物同時沉積於基板的表面。

【0068】

(排氣步驟)

前驅物層形成步驟後，較佳由沉積反應部中排出未沉積於基板的表面之原料氣體。較理想的是原料氣體完全由

沉積反應部中排出，但未必有完全排出之必要。排氣方法可舉出例如藉由氦氣、氮氣、氬氣等惰性氣體吹掃沉積反應部內之方法、將沉積反應部內減壓而排氣之方法、此等組合而成之方法等。減壓時的減壓度較佳為0.01Pa~300Pa的範圍，更佳為0.01Pa~100Pa的範圍。

【0069】

(含銅層形成步驟)

於排氣步驟後，對沉積反應部導入反應性氣體之電漿，藉由反應性氣體之電漿之作用或反應性氣體之電漿之作用與熱之作用，使反應性氣體之電漿與前驅物層，亦即沉積於基板的表面之銅化合物反應而形成含銅層。可對反應性氣體預先進行電漿處理後再導入至沉積反應部，亦可於沉積反應部內對反應性氣體進行電漿處理。反應性氣體之電漿可藉由對反應性氣體照射電漿而生成。電漿處理之條件可與對步驟1中的還原劑所進行之電漿處理相同。

【0070】反應性氣體只要是其經電漿處理後可與前驅物層反應者即可，可舉出例如氫氣、氧氣、臭氧、二氧化氮、一氧化氮、水蒸氣、過氧化氫、甲酸、乙酸、乙酸酐等氧化性氣體、氫氣等還原性氣體、單烷基胺、二烷基胺、三烷基胺、仲烷二胺等有機胺化合物、胼、氨等氮化性氣體。反應性氣體可單獨使用，亦可混合二種以上使用。於本發明之製造方法中，反應性氣體之電漿若使用氫氣電漿則發明效果更顯著而較佳。

【0071】於前驅物層與反應性氣體之電漿的反應中，

利用熱使其作用時的溫度較佳為室溫~400°C的範圍，更佳為20°C~400°C的範圍。前驅物層與反應性氣體之電漿的反應若在低溫下進行則可抑制雜質殘留於所得之含銅層，因此較佳為20°C~200°C的範圍，更佳為20°C~150°C的範圍。進行步驟2時之沉積反應部的壓力較佳為1Pa~10,000Pa，更佳為10Pa~2,000Pa。

【0072】

(排氣步驟)

於含銅層形成步驟後，視需求將未反應的反應性氣體之電漿及副產物氣體由沉積反應部中排出。此時，較理想的是反應性氣體及副產物氣體完全由沉積反應部中排出，但未必有完全排出之必要。排氣方法及減壓時的減壓度係與上述之前驅物層形成步驟後的排氣步驟相同。

【0073】於本發明之製造方法之步驟2中，以「原料氣體導入步驟」、「前驅物層形成步驟」、「排氣步驟」、「含銅層形成步驟」及「排氣步驟」所成之一系列操作所進行的沉積為1循環，並重複此循環多次至可獲得所需膜厚的薄膜，由此可製造具有期望之膜厚的含銅層。

【0074】含銅層的沉積速度可根據薄膜形成用原料的供給條件(氣化溫度、氣化壓力)、薄膜形成用原料與反應氣體之電漿的反應溫度、反應壓力來控制。沉積速度愈大，所得含銅層的特性愈易惡化，愈小則生產性會發生問題，因此較佳為0.01nm/分~100nm/分，更佳為0.05nm/分~50nm/分。

【0075】又，形成含銅層後，為了獲得更良好的電特性，亦可於惰性環境下、氧化性環境下或還原性環境下進行退火處理；如需階差埋入時，則可設置回焊步驟。此時的溫度較佳為 $200^{\circ}\text{C} \sim 1,000^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $250^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 。

【0076】根據本發明之製造方法所得之含銅層的厚度較佳為 20nm 以下，若為 10nm 以下則本發明之效果更顯著而更佳。再者，根據本發明之製造方法所得之含銅層係以具有至少 1nm 的厚度為佳。

【0077】本發明係提供含有電阻率較小的銅之薄膜者，此種薄膜可透過適宜選擇其他前驅物、反應性氣體及製造條件而被覆於金屬、氧化物陶瓷、氮化物陶瓷、玻璃基板。使用本發明之製造方法所製造的薄膜由於電特性優異，而適用於DRAM元件等記憶體元件之電極材料、電阻膜、硬碟之記錄層所使用之反磁性膜及固態高分子系燃料電池之觸媒材料等的製造。

[實施例]

【0078】以下利用實施例等更詳細地說明本發明。然而，本發明不受以下實施例等所限制。

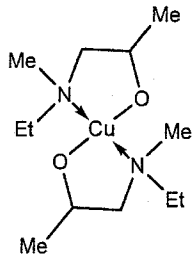
【0079】

(1)銅化合物

使用下述銅化合物作為前驅物來進行評定。

【0080】

[化11]



【0081】

(2)基板

將下述基板 A~C 用於本發明之製造方法來進行評定。

基板 A：利用 PVD 法於二氧化矽基板上形成鈦金屬膜 (厚度 20nm)

基板 B：利用 PVD 法於基板 A 上形成鈷金屬膜 (厚度 15nm) 者

基板 C：二氧化矽基板

【0082】對以本發明之製造方法所得之含銅層，依下述方法進行評定。

【0083】

[1]均方根 (RMS)

針對含銅層厚度方向的剖面，使用 FE-SEM 量測 RMS (nm)。RMS 係表示含銅層厚度的均一度之指標，RMS 愈小可謂含銅層的厚度愈均一。RMS 係由平均線至測定曲線之偏差的平方經平均而得之平方根，係以下述式 (2) 表示。

【0084】

[數 1]

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z^2(x) dx} \quad (2)$$

【0085】式(2)中，L為基準長度，Z表示平均線至測定曲線的高度。

【0086】

[2]電阻率

針對含銅層的電阻率($\mu\Omega\text{cm}$)，利用4端子法進行測定。

【0087】

[3]厚度

針對含銅層的厚度(nm)，進行採X射線反射率法之膜厚測定。

【0088】

(實施例1~8、比較例1~5)

首先，作為步驟1，係以成為表1所記載之溫度的方式將基板表面加熱後，使對氫氣以RF輸出功率：100W、照射時間：20秒之條件進行電漿處理而得之氫氣電漿接觸基板20秒而將基板的表面還原。基板係由基板A~C中選出而使用。其次，作為步驟2，係以表2所記載之條件1或2，藉由電漿ALD法於基板的表面形成含銅層。將所得含銅層的評定結果示於表1。此外，就比較例5，除未實施對基板之步驟1以外，係以與實施例1同樣的方式形成含銅層。

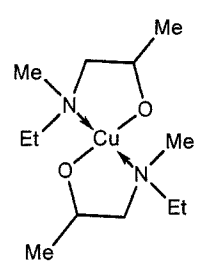
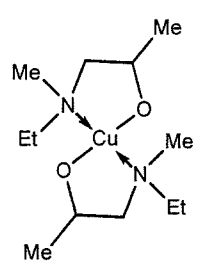
【 0089 】

[表1]

	基板	步驟1	步驟2	RMS (nm)	ρ ($\mu \Omega \text{ cm}$)	厚度 (nm)
實施例1	A	以40°C實施	條件1	2.33	19	10.9
實施例2	B	以40°C實施	條件1	1.41	17	7.2
實施例3	A	以300°C實施	條件1	1.41	7.7	7.2
實施例4	B	以300°C實施	條件1	1.64	10	6.0
實施例5	A	以300°C實施	條件2	5.80	11.6	15.9
實施例6	B	以300°C實施	條件2	3.31	9.5	12.7
實施例7	A	以300°C實施	條件2	5.23	9.8	13.7
實施例8	B	以300°C實施	條件2	3.98	9.0	11.1
比較例1	C	以40°C實施	條件1	過載	過載	16.4
比較例2	C	以300°C實施	條件1	過載	2.9×10^5	16.5
比較例3	C	以300°C實施	條件2	過載	37	37.8
比較例4	C	以300°C實施	條件2	過載	過載	34.3
比較例5	B	未實施	條件1	2.56	22	9.0

【 0090 】

[表2]

	條件1	條件2
前驅物		
反應性氣體之電漿	氫氣電漿	氫氣電漿
薄膜形成方法	電漿ALD法	電漿ALD法
基板溫度	40°C	40°C
沉積反應部的壓力	106.7Pa	106.7Pa
原料氣體的導入時間	20秒	20秒
原料氣體的排氣時間	15秒	15秒
反應性氣體之電漿的導入時間	20秒	20秒
反應性氣體之電漿的排氣時間	15秒	15秒
循環次數	300	600

【 0091 】 據比較例 1~4 之結果，使用表面為矽氧化合

物的基板(基板C)時，無法形成厚度均一的含銅層。又，據實施例2及比較例5之結果，以氫氣電漿使基板表面還原後藉由電漿ALD法形成含銅層時，與未將基板表面還原而藉由電漿ALD法形成含銅層的情形相比，可確認含銅層的RMS及電阻率下降。

【0092】 據以上所述，根據本發明之製造方法，可形成具有均一厚度且電阻率低的含銅層。

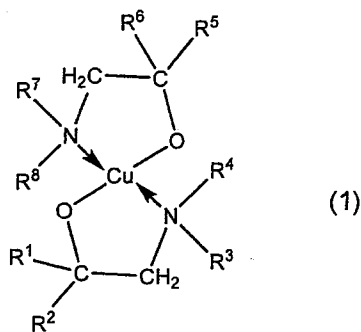
【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種含銅層之製造方法，其特徵為具有：

步驟1：使用還原劑將基板的表面還原之步驟；及

步驟2：使用含有銅化合物的薄膜形成用原料，在步驟1中經還原之表面上，藉由電漿原子層沉積法形成含銅層之步驟，

前述銅化合物為以下述通式(1)表示之銅化合物：



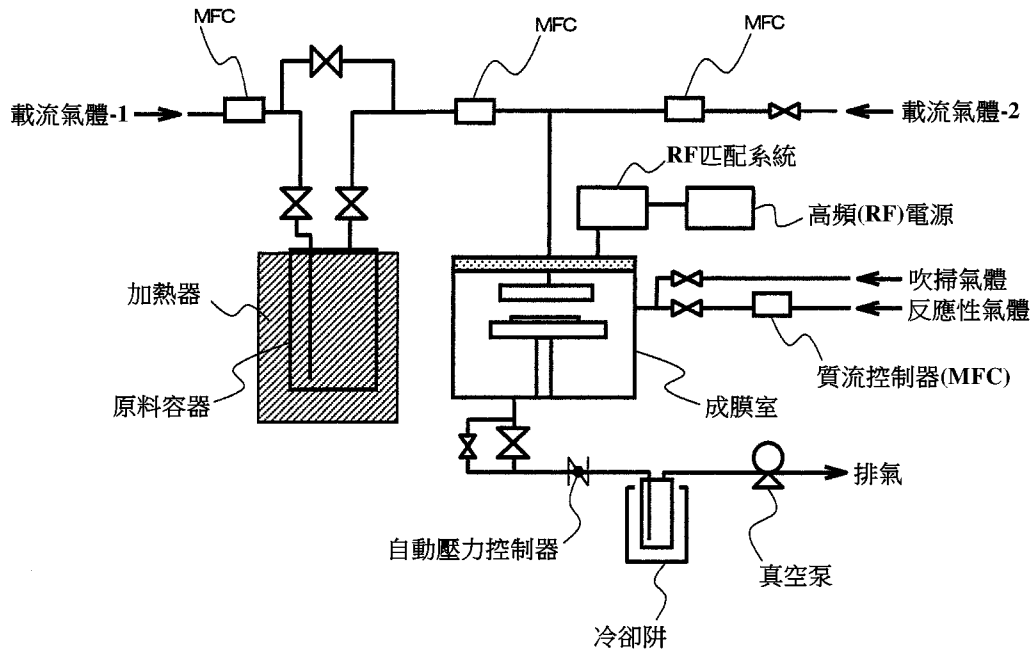
(式(1)中， R^1 、 R^2 、 R^5 及 R^6 各自獨立地表示氫原子、碳原子數1~4的烷基或鹵素原子， R^3 、 R^4 、 R^7 及 R^8 各自獨立地表示碳原子數1~4的烷基或鹵素原子)。

【請求項2】如請求項1之含銅層之製造方法，其中前述含銅層的厚度為20nm以下。

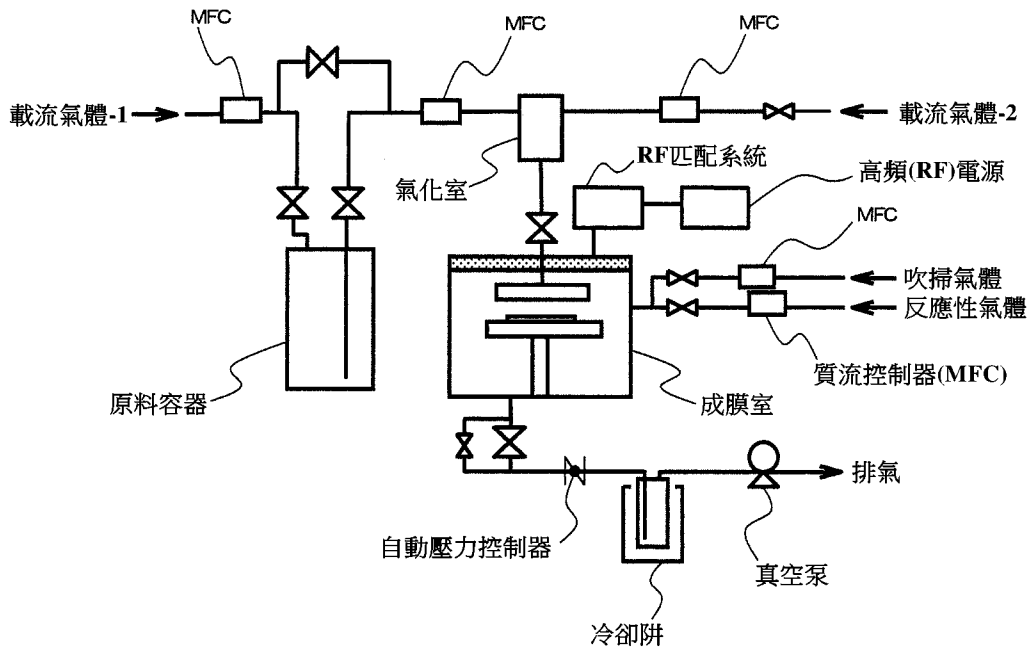
【請求項3】如請求項1或2之含銅層之製造方法，其中前述還原劑為選自由氫、氨、肼、單矽烷、二矽烷、二硼烷、三甲基鋁、二乙基鋅及此等電漿所成群組的至少1種。

【請求項4】如請求項1或2之含銅層之製造方法，其係以20°C~400°C的範圍來進行前述步驟1。

【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】