(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-174845
(P2012-174845A)
(43)公開日　平成24年9月10日(2012.9.10)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01L 21/768	(2006.01)	H01L 21/90	S	4K030
H01L 23/532	(2006.01)	H01L 21/285	C	4M104
H01L 21/285	(2006.01)	H01L 21/88	R	5F033
H01L 21/3205	(2006.01)	C23C 16/02		
C23C 16/02	(2006.01)	C23C 16/16		

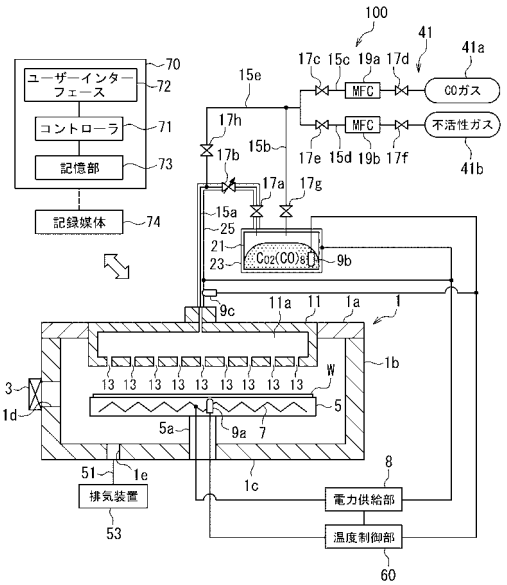
審査請求 未請求　請求項の数 10　ＯＬ　（全 15 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2011-34504(P2011-34504)
(22)出願日　平成23年2月21日(2011.2.21)

(71)出願人　000219967
東京エレクトロン株式会社
東京都港区赤坂五丁目３番１号
(74)代理人　100115118
弁理士　渡邊　和浩
(74)代理人　100107559
弁理士　星宮　勝美
(74)代理人　100166257
弁理士　城澤　達哉
(72)発明者　東雲　秀司
東京都港区赤坂五丁目３番１号　赤坂Ｂｉｚタワー　東京エレクトロン株式会社内
(72)発明者　小島　康彦
東京都港区赤坂五丁目３番１号　赤坂Ｂｉｚタワー　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】成膜方法及び半導体装置の製造方法

(57)【要約】
【課題】ポリイミド膜に対して高い密着性を有するコバルト膜を成膜する方法を提供する。
【解決手段】成膜装置１００の処理容器１内で、処理容器１内にＣＯガスを導入しながら、ポリイミド膜８１が形成されたウエハＷを１１０℃以上４００℃以下の温度で加熱し、ポリイミド膜８１を熱処理する。熱処理によって、ポリイミド膜８１中の分子が熱分解し、膜密度が減少するとともに、表面粗度が大きくなる。その後、処理容器１内に成膜原料である$Co_2(CO)_8$を導入してＣＶＤ法によりポリイミド膜８１上にコバルト膜８３を堆積させる。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
基板上に形成されたポリイミド膜を１１０℃以上４００℃以下の範囲内の温度で熱処理し、該ポリイミド膜を改質する工程と、
コバルト前駆体を原料として、改質された前記ポリイミド膜の上にＣＶＤ法によってコバルト膜を堆積させる工程と、
を備えた成膜方法。
【請求項２】
前記ポリイミド膜を改質する工程では、ポリイミド樹脂の構成分子を部分的に熱分解させる請求項１に記載の成膜方法。
【請求項３】
前記ポリイミド膜を改質する工程を還元性ガス雰囲気で行う請求項１又は２に記載の成膜方法。
【請求項４】
前記ポリイミド膜を改質する工程をＣＯガス雰囲気で行う請求項１又は２に記載の成膜方法。
【請求項５】
前記熱処理温度が、１２０℃以上３４０℃以下の範囲内である請求項１から４のいずれか１項に記載の成膜方法。
【請求項６】
前記ポリイミド膜を改質する工程と、前記コバルト膜を堆積させる工程とを、同一の処理容器内で行う請求項１から５のいずれか１項に記載の成膜方法。
【請求項７】
前記ポリイミド膜を改質する工程の後、前記コバルト膜を堆積させる工程の前に、前記処理容器内から前記ポリイミド膜の熱分解ガスを排出させる工程をさらに備えた請求項６に記載の成膜方法。
【請求項８】
前記コバルト膜をシード層として、電解めっき法によってＣｕ膜を形成する工程をさらに備えた請求項１から７のいずれか１項に記載の成膜方法。
【請求項９】
請求項１から７のいずれかに記載の成膜方法によって成膜された前記コバルト膜上に、Ｃｕ膜を形成する工程を備えた半導体装置の製造方法。
【請求項１０】
前記コバルト膜が、Ｃｕ膜を形成するためのシード層及び／又はＣｕの拡散を抑制するバリア層である請求項９に記載の半導体装置の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、成膜方法及び半導体装置の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ＬＳＩやＭＥＭＳにおいて、Ｃｕ配線形成工程におけるＣｕめっきのシード層や、Ｃｕの拡散を抑制するバリア層として、従来はＣｕが用いられていたが、凹部への埋め込み性の向上を図るため、抵抗が低く、Ｃｕとの密着性が高いコバルト膜の利用が検討されている。コバルト膜の堆積手法として、段差被覆性が良いＣＶＤ（Chemical Vapor Deposition）法を用いたコバルト膜の成膜技術の開発が進められている。例えば、非特許文献１では、成膜原料のコバルト前駆体として、コバルトカルボニル錯体の一種である$Co_2(CO)_8$を用い、これをチャンバー内に気相供給して基板上で熱分解させることによって、コバルト膜を堆積させる方法が報告されている。
【０００３】

ところで、近年、ＬＳＩにおける多層配線の層間絶縁膜として、簡素なプロセスで平坦な絶縁層を形成できるとの理由から、ポリイミド樹脂などの有機高分子膜を適用することが提案されている（例えば、特許文献１）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】特開平９－１４３６８１号公報

【非特許文献】

【０００５】

【非特許文献１】Journal of The Electrochemical Society,146(7)2720-2724(1999)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

上記非特許文献１のように、コバルト前駆体を用いてＣＶＤ法によって成膜されたコバルト膜は、下地膜がポリイミド膜である場合、十分な密着性が得られず、剥離を起こしやすいという課題があった。そのため、層間絶縁膜としてポリイミド膜を使用するプロセスにおいて、Ｃｕ配線形成のためのＣｕめっきのシード層として、上記ＣＶＤ法により形成したコバルト膜を適用すると、ポリイミド膜との間で剥離が生じ、めっきシード層としての機能が低下し、Ｃｕ配線の形成が不十分になってしまうことがある。また、層間絶縁膜としてポリイミド膜を使用するプロセスにおいて、Ｃｕ拡散バリア層として上記ＣＶＤ法により形成したコバルト膜を適用すると、ポリイミド樹脂膜との間で剥離が生じ、さらにはＣｕ配線の剥離を引き起こすおそれがある。

【０００７】

本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、ポリイミド膜に対して高い密着性を有するコバルト膜を成膜する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

上記課題を解決するため、本発明の成膜方法は、基板上に形成されたポリイミド膜を１１０℃以上４００℃以下の範囲内の温度で熱処理し、該ポリイミド膜を改質する工程と、

コバルト前駆体を原料として、改質された前記ポリイミド膜の上にＣＶＤ法によってコバルト膜を堆積させる工程と、を備えている。

【０００９】

本発明の成膜方法において、前記ポリイミド膜を改質する工程では、ポリイミド樹脂の構成分子を部分的に熱分解させることが好ましい。

【００１０】

本発明の成膜方法は、前記ポリイミド膜を改質する工程を還元性ガス雰囲気で行うことが好ましく、ＣＯガス雰囲気で行うことがより好ましい。

【００１１】

本発明の成膜方法は、前記熱処理温度が、１２０℃以上３４０℃以下の範囲内であることが好ましい。

【００１２】

本発明の成膜方法は、前記ポリイミド膜を改質する工程と、前記コバルト膜を堆積させる工程とを、同一の処理容器内で行うことが好ましい。

【００１３】

本発明の成膜方法は、前記ポリイミド膜を改質する工程の後、前記コバルト膜を堆積させる工程の前に、前記処理容器内から前記ポリイミド膜の熱分解ガスを排出させる工程をさらに備えていることが好ましい。

【００１４】

本発明の成膜方法は、前記コバルト膜をシード層として、電解めっき法によってＣｕ膜を形成する工程をさらに備えていることが好ましい。

【００１５】
本発明の半導体装置の製造方法は、上記いずれかに記載の成膜方法によって成膜された前記コバルト膜上に、Ｃｕ膜を形成する工程を備えている。この場合、前記コバルト膜が、Ｃｕ膜を形成するためのシード層及び／又はＣｕの拡散を抑制するバリア層であることが好ましい。
【発明の効果】
【００１６】
本発明の成膜方法によれば、基板上に形成されたポリイミド膜を熱処理し、ポリイミド膜を改質した後、該ポリイミド膜の上にＣＶＤ法によってコバルト膜を堆積させることにより、ポリイミド膜とコバルト膜との密着性が向上し、剥離を生じにくい。
【００１７】
また、本発明の成膜方法により成膜されたコバルト膜をめっきシード層／バリア層として利用することにより、ポリイミド膜とコバルト膜との密着性を向上させることができるので、コバルト膜をめっきシード層としてＣｕ配線を形成した後も、これら配線層の剥離が生じにくく、半導体装置の信頼性を確保できる。
【図面の簡単な説明】
【００１８】
【図１】本発明の成膜方法に利用可能な成膜装置の概略構成を示す断面図である。
【図２】本発明の一実施の形態に係る成膜方法の手順の一例を示すフローチャートである。
【図３Ａ】本発明の一実施の形態の成膜方法の工程説明に供するウエハ表面の要部断面図である。
【図３Ｂ】図３Ａに続く工程図であり、ポリイミド膜の熱処理に関する説明図である。
【図３Ｃ】図３Ｂに続く工程図であり、コバルト膜を成膜した状態を示す説明図である。
【図３Ｄ】コバルト膜上にＣｕ膜を成膜した状態を示す参考説明図である。
【図４】本発明の成膜方法をダマシンプロセスへ適用した工程説明に供するウエハ表面の断面図である。
【図５】図４に続く工程図であり、熱処理後の状態を示すウエハ表面の要部断面図である。
【図６】図５に続く工程図であり、コバルト膜を成膜した状態を示すウエハ表面の要部断面図である。
【図７】図６に続く工程図であり、Ｃｕ膜を埋め込んだ状態を示すウエハ表面の要部断面図である。
【発明を実施するための形態】
【００１９】
以下、本発明の実施の形態について、適宜図面を参照して詳細に説明する。
＜成膜装置の概要＞
まず、本発明の成膜方法の実施に適した成膜装置の構成について説明する。図１は、本発明の成膜方法に使用可能な成膜装置１００の概略構成例を示している。この成膜装置１００は、ＣＶＤ装置として構成されている。成膜装置１００は、主要な構成として、真空引き可能な処理容器１と、処理容器１内に設けられた、基板としての半導体ウエハ（以下、単に「ウエハ」という）Ｗを載置するステージ５と、このステージ５に載置されたウエハＷを所定の温度に加熱するヒーター７と、処理容器１内にガスを導入するシャワーヘッド１１と、コバルト前駆体を保持する原料容器２１と、原料容器２１内のコバルト前駆体を温度調節する温度調節装置２３と、コバルト前駆体を処理容器１内に導入するためのキャリアガスを供給するガス供給部４１と、処理容器１内を減圧排気する排気装置５３と、を備えている。この成膜装置１００は、ウエハＷ上にコバルト膜を堆積させる成膜処理を行うことができる。
【００２０】
＜処理容器＞

成膜装置１００は、気密に構成された略円筒状の処理容器１を有している。処理容器１は、例えばアルマイト処理（陽極酸化処理）されたアルミニウムなどの材質で形成されている。処理容器１は、天板１ａ、側壁１ｂ及び底壁１ｃを有している。

【００２１】

処理容器１の側壁１ｂには、この処理容器１内に対してウエハＷを搬入、搬出するための開口１ｄが設けられており、さらに、開口１ｄを開閉するためのゲートバルブ３が設けられている。なお、処理容器１を構成する各部材の接合部分には、該接合部分の気密性を確保するために、シール部材としてのＯリング（図示省略）が配備されている。

【００２２】

＜ステージ＞

処理容器１の中にはウエハＷを水平に支持する載置台であるステージ５が配備されている。ステージ５は、円筒状の支持部材５ａにより支持されている。図示は省略するが、ステージ５には、ウエハＷを支持して昇降させるための複数のリフトピンがステージ５の基板載置面に対して突没可能に設けられている。これらのリフトピンは任意の昇降機構により上下に変位し、上昇位置で搬送装置（図示省略）との間でウエハＷの受け渡しを行うように構成されている。

【００２３】

ステージ５には、ウエハＷを加熱する加熱手段としてのヒーター７が埋設されている。ヒーター７は、電力供給部８から給電されることによりウエハＷを所定の温度に加熱する抵抗加熱ヒーターである。また、ステージ５には、温度計測手段としての熱電対９ａが配備されており、ステージ５の温度をリアルタイムで計測できるようになっている。なお、ウエハＷの加熱温度や処理温度は、特に断りのない限り、ステージ５の計測温度を意味する。ウエハＷを加熱するための加熱手段としては、抵抗加熱ヒーターに限らず、例えばランプ加熱ヒーターでもよい。

【００２４】

＜シャワーヘッド＞

処理容器１の天板１ａには、成膜原料ガス、キャリアガス等のガスを処理容器内に導入するシャワーヘッド１１が設けられている。このシャワーヘッド１１は、内部にガス拡散空間１１ａが設けられている。シャワーヘッド１１の下面には、多数のガス吐出孔１３が形成されている。ガス拡散空間１１ａはガス吐出孔１３に連通している。シャワーヘッド１１の中央部には、ガス拡散空間１１ａに連通するガス供給配管１５ａが接続されている。

【００２５】

＜原料容器＞

原料容器２１は、コバルト前駆体として、固体原料であるジコバルトオクタカルボニル［$Co_2(CO)_8$］を保持している。原料容器２１は、例えばジャケット式熱交換器などの温度調節装置２３を有している。温度調節装置２３は、電力供給部８に接続されており、原料容器２１の内部に収容された$Co_2(CO)_8$を例えば常温（２０℃）～４５℃の範囲内の温度に保持することにより気化させる。また、原料容器２１内には、内部の温度をリアルタイムで計測するための熱電対９ｂが配備されている。なお、コバルト前駆体としては、$Co_2(CO)_8$以外に、例えばＣＶＤ法においてコバルト前駆体として使用可能なコバルト化合物であれば、特に制限なく使用することができる。

【００２６】

原料容器２１には、ガス供給配管１５ａと、ガス供給配管１５ｂとが接続されている。ガス供給配管１５ａは、上記のとおりシャワーヘッド１１のガス拡散空間１１ａに接続されている。ガス供給配管１５ａは、例えばジャケット式熱交換器などの温度調節装置２５を有している。また、ガス供給配管１５ａには、熱電対９ｃが配備されており、管内の温度をリアルタイムで計測できるようになっている。温度調節装置２５は、電力供給部８と電気的に接続されており、熱電対９ｃによる計測温度情報に基づき、ガス供給配管１５ａ内を通過する$Co_2(CO)_8$を気化温度以上かつ分解開始温度（約４５℃）未満の所定

の温度に調節しながらシャワーヘッド１１へ供給する。また、ガス供給配管１５ａには、バルブ１７ａ及び開度調節バルブ１７ｂが設けられている。

【００２７】

＜ガス供給源＞

ガス供給部４１は、一酸化炭素（ＣＯ）ガスを供給するＣＯガス供給源４１ａと、例えばＡｒ、窒素などの不活性ガスを供給する不活性ガス供給源４１ｂとを備えている。これらの一酸化炭素ガス及び不活性ガスは、原料容器２１内で気化させた固体原料の$Co_2(CO)_8$を処理容器１内に運び込むためのキャリアガスとして用いられる。ＣＯガスは、気化した$Co_2(CO)_8$の分解を抑制する作用を有しているため、キャリアガスの一部としてＣＯを用いることが好ましい。$Co_2(CO)_8$は分解されることによりＣＯを生成するが、原料容器２１内にＣＯを供給してＣＯ濃度を高めておくことによって、原料容器２１内での$Co_2(CO)_8$の分解を抑制することができる。キャリアガスの全部をＣＯガスにすることも可能であり、その場合は、不活性ガスは使用しなくてもよい。なお、図示は省略するが、ガス供給部４１は、ＣＯガス供給源４１ａ及び不活性ガス供給源４１ｂのほかに、処理容器１内をクリーニングするためのクリーニングガスの供給源や、処理容器１内をパージするためのパージガスの供給源等を有していてもよい。

【００２８】

ＣＯガス供給源４１ａには、ガス供給配管１５ｃが接続されている。ガス供給配管１５ｃには、流量調整のためのＭＦＣ（マスフローコントローラ）１９ａと、その前後に配備されたバルブ１７ｃ，１７ｄが設けられている。また、不活性ガス供給源４１ｂには、ガス供給配管１５ｄが接続されている。ガス供給配管１５ｄには、流量調整のためのＭＦＣ（マスフローコントローラ）１９ｂと、その前後に配備されたバルブ１７ｅ，１７ｆが設けられている。そして、ガス供給配管１５ｃ，１５ｄは、途中で合流してガス供給配管１５ｂとなり、原料容器２１に接続されている。ガス供給配管１５ｂには、バルブ１７ｇが設けられている。なお、ガス供給配管１５ｂからは、途中でガス供給配管１５ｅが分岐している。このガス供給配管１５ｅは、原料容器２１を介さず、ガス供給配管１５ｂから直接ガス供給配管１５ａに接続するバイパスラインである。ガス供給配管１５ｅは、不活性ガス供給源４１ｂの不活性ガスをパージガスとして処理容器１内に導入する場合などに用いる。ガス供給配管１５ｅには、バルブ１７ｈが設けられている。

【００２９】

成膜装置１００では、ＣＯガス供給源４１ａからのＣＯガス及び／又は不活性ガス供給源４１ｂからの不活性ガスを、ガス供給配管１５ｃ，１５ｄ，１５ｂを介して原料容器２１内に供給する。そして、ＣＯガス及び／又は不活性ガスをキャリアガスとして、温度調節装置２３によって温度調節されて原料容器２１内で気化した$Co_2(CO)_8$を、開度調節バルブ１７ｂにより流量制御しながら、ガス供給配管１５ａを介してシャワーヘッド１１のガス拡散空間１１ａへ供給する。ガス供給配管１５ａ内を通過する$Co_2(CO)_8$は、温度調節装置２５によって気化温度以上かつ分解開始温度未満の所定の温度に調節され、シャワーヘッド１１へ供給される。そして、ガス吐出孔１３から処理容器１内のステージ５上に配置されたウエハＷへ向けて、原料である$Co_2(CO)_8$を放出することができる。このように、成膜装置１００では、分解しやすい$Co_2(CO)_8$を厳密に温度制御しながら処理容器１内に導入する構成としている。

【００３０】

処理容器１の底壁１ｃには、排気口１ｅが形成されている。この排気口１ｅには排気管５１が接続されており、この排気管５１には、排気装置５３が接続されている。排気装置５３は、例えば図示しない圧力調整弁や真空ポンプなどを備えており、排気量を調節しながら処理容器１内の排気を行って処理容器１内を真空引きできるように構成されている。

【００３１】

＜制御系統＞

次に、成膜装置１００において、各種のプロセスを行う場合の制御系統について説明する。成膜装置１００は、上記電力供給部８の出力制御を行う温度制御部６０を備えている

。電力供給部８、熱電対９ａ，９ｂ，９ｃ、及び温度調節装置２３，２５は、それぞれ温度制御部６０と信号の授受が可能に接続されている。温度制御部６０は、熱電対９ａ，９ｂ，９ｃの計測温度情報を元に、フィードバック制御によって電力供給部８へ制御信号を送り、ヒーター７、温度調節装置２３，２５への出力を調節する。

【００３２】

また、成膜装置１００を構成する各エンドデバイス（例えばＭＦＣ１９ａ，１９ｂ、排気装置５３など）や温度制御部６０は、統括制御機能を担う制御部７０に接続されて制御される構成となっている。制御部７０は、ＣＰＵを備えたコンピュータであるコントローラ７１と、このコントローラ７１に接続されたユーザーインターフェース７２および記憶部７３を備えている。ユーザーインターフェース７２は、工程管理者が成膜装置１００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タッチパネル、成膜装置１００の稼働状況を可視化して表示するディスプレイ等を有している。記憶部７３には、成膜装置１００で実行される各種処理をコントローラ７１の制御にて実現するための制御プログラム（ソフトウェア）や処理条件データ等が記録されたレシピが保存されている。そして、必要に応じて、ユーザーインターフェース７２からの指示等にて任意の制御プログラムやレシピを記憶部７３から呼び出してコントローラ７１に実行させることで、コントローラ７１の制御下で、成膜装置１００の処理容器１内で所望の処理が行われる。

【００３３】

なお、前記制御プログラムや処理条件データ等のレシピは、コンピュータ読み取り可能な記録媒体７４に格納された状態のものを記憶部７３にインストールすることによって利用できる。コンピュータ読み取り可能な記録媒体７４としては、特に制限はないが、例えばＣＤ－ＲＯＭ、ハードディスク、フレキシブルディスク、フラッシュメモリ、ＤＶＤなどを使用できる。また、前記レシピは、他の装置から、例えば専用回線を介して随時伝送させてオンラインで利用したりすることも可能である。

【００３４】

以上のような構成の成膜装置１００では、制御部７０の制御に基づき、ＣＶＤ法によりコバルト膜の成膜処理が行われる。

【００３５】

＜成膜方法＞

次に、成膜装置１００を用いて行われる、本発明のコバルト膜の成膜方法のさらに具体的な内容について、好ましい実施の形態を挙げて説明する。ここでは、コバルト前駆体として$Co_2(CO)_8$を用いる場合を例に挙げる。なお、他の成膜原料を用いる場合も、以下に説明する手順・条件に準じて実施できる。

【００３６】

図２は、本発明の一実施の形態に係る成膜方法の手順の一例を示すフローチャートである。図３Ａ～図３Ｃは、本実施の形態の成膜方法の主要な工程を説明するためのウエハ表面の部分断面図である。図３Ｄは、さらにＣｕ膜を成膜した状態を説明するウエハ表面の部分断面図である。

【００３７】

この成膜方法は、例えば、成膜装置１００の処理容器１内に、ポリイミド膜８１が形成されたウエハＷを搬入し、ステージ５上に配置する工程（ＳＴＥＰ１）と、処理容器１内の圧力を調節する工程（ＳＴＥＰ２）と、処理容器１内にＣＯガスを導入しながら、ポリイミド膜８１を熱処理して改質する工程（ＳＴＥＰ３）と、ＣＯガスの供給を停止し、処理容器１内に残留するガスを排出させる工程（ＳＴＥＰ４）と、処理容器１内に成膜原料である$Co_2(CO)_8$を導入してＣＶＤ法によりポリイミド膜８１上にコバルト膜８３を堆積させる工程（ＳＴＥＰ５）と、成膜原料の供給を停止し、処理容器１内を真空引きする工程（ＳＴＥＰ６）と、処理容器１内からウエハＷを搬出する工程（ＳＴＥＰ７）と、を含むことができる。

【００３８】

（ＳＴＥＰ１）

ＳＴＥＰ１では、成膜装置１００の処理容器１内に、ポリイミド膜８１が形成されたウエハＷを搬入する。具体的には、まず、ゲートバルブ３を開放した状態で、開口１ｄからウエハＷを処理容器１内に搬入し、ステージ５の図示しないリフトピンに受け渡す。そして、リフトピンを下降させてウエハＷをステージ５に載置する。図３Ａでは、ウエハＷの任意の下地膜８０上に形成された最表面のポリイミド膜８１の部分断面を示している。図示は省略するが、ウエハＷ上には、他に絶縁膜、半導体膜、導体膜等が形成されていてもよい。また、ポリイミド膜８１には、開口部（配線溝となるトレンチやビアホールとなる貫通孔などを意味する）や凹凸パターンが形成されていてもよい。ポリイミド膜８１は、例えば多層配線構造の層間絶縁膜である。

【００３９】

（ＳＴＥＰ２）

ＳＴＥＰ２では、処理容器１内の圧力及びウエハＷの温度を調節する。具体的には、ゲートバルブ３を閉じ、排気装置５３を作動させて処理容器１内を所定圧力の真空にする。

【００４０】

（ＳＴＥＰ３）

ＳＴＥＰ３は、ポリイミド膜８１を熱処理して改質する工程である。本工程では、ステージ５に配備されたヒーター７に電力供給部８から給電し、ステージ５を介してウエハＷの全体を加熱することにより、ウエハＷに形成されたポリイミド膜８１を加熱する構成としている。ポリイミド膜８１を熱処理することによって、図３Ｂに示したように、ポリイミド膜８１中の分子が部分的に分解されてCO_2やO_2などの脱離ガスを生じる。なお、熱処理によって生じるガス中には、ポリイミド樹脂の分解により生じた脱離ガス以外に、ウエハＷの表面に吸着していた成分のガスも含まれる。ポリイミド樹脂中の構成元素の脱離は、ポリイミド膜８１の膜密度を減少させ、微視的にみてポーラス状の膜に改質させる。また、熱処理によってポリイミド膜８１の表面付近の分子が分解する結果、ポリイミド膜８１の表面が粗くなり、表面粗度が大きくなる。そのため、後の工程（ＳＴＥＰ５）でコバルト膜を堆積させた場合に、アンカー効果によりコバルト膜との密着力を向上させることができる。なお、図３Ｂでは、ポリイミド膜８１の表面が粗化された状態を模式的に破線で示している。

【００４１】

熱処理の温度は、ポリイミド膜８１を構成するポリイミド樹脂の種類、分子構造等に応じてポリイミド膜８１に適度なダメージを与えて改質できる温度に設定できるため、特に限定されるものではない。熱処理温度の一例を挙げると、１１０℃～４００℃の範囲内が好ましく、１２０℃～３４０℃の範囲内がより好ましく、１８０℃～２２０℃の範囲内が望ましい。熱処理温度が１１０℃未満では、ポリイミド膜８１中の構成分子の分解が進まず、十分な改質効果が得られない。一方、熱処理温度が４００℃を越えると、ポリイミド膜８１の劣化が進みすぎ、絶縁性能が低下して絶縁膜としての本来的機能が損なわれるおそれがある。熱処理の時間は、十分な改質が行えればよいため、特に限定する意味ではないが、例えば５～３０分間とすることが好ましい。

【００４２】

また、本実施の形態では、処理容器１内にＣＯ（一酸化炭素）ガスを導入し、処理容器１内をＣＯガス雰囲気にしてポリイミド膜８１の熱処理を行うことが好ましい。ＣＯガスは、バルブ１７ｃ，１７ｄ及び１７ｈを開放して、ＣＯガス供給源４１ａから、ガス供給配管１５ｃ，１５ｅ及び１５ａ及びシャワーヘッド１１を介して処理容器１内に導入できる。ＣＯガス雰囲気で熱処理を行うことによって、ポリイミド膜８１中の分子の開裂を促進することができる。すなわち、ＣＯガスは還元作用を有するため、ポリイミド膜８１を構成するポリイミド樹脂中において、例えば－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＳＯ－、－ＣＯＮＨ－等の結合に関与している酸素原子の脱離を促進することが可能になり、改質効率を向上させることができる。処理容器１内に導入するＣＯガスの流量は、処理容器１やウエハＷの大きさにより適宜変更できるので特に限定されるものではないが、例えば１００～１０００ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）の範囲内が好ましく、４００～６００ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃ

m）の範囲内がより好ましい。なお、ＣＯガスに代えて、還元性ガスとして、例えばH_2ガス等を用いることもできる。また、還元性ガスの導入は必須ではないが、上記のとおりポリイミド膜８１の改質効率を向上させることができるので、還元性ガス雰囲気で熱処理を行うことが好ましい。

【００４３】

本実施の形態では、成膜装置１００の処理容器１内で、ポリイミド膜８１の熱処理（ＳＴＥＰ３）と、ポリイミド膜８１上へのコバルト膜８３の成膜処理（ＳＴＥＰ５）とを行っている。同一チャンバー内で熱処理と成膜処理を行うことは、装置構成の簡素化と、スループットを向上させる観点から有利である。ただし、ＳＴＥＰ３の熱処理は、必ずしも成膜装置１００の処理容器１内で行う必要はなく、例えば専用の熱処理装置を使用して行ってもよい。その場合も、ＣＯガス等の還元性ガス雰囲気で実施することが好ましい。なお、ポリイミド膜８１の熱処理は、例えばランプヒーター等を用いてポリイミド膜８１に直接熱線を照射する方法によって行ってもよい。この場合は、ポリイミド膜８１の表面から改質が進むため、コバルト膜８３との密着性に関与する表層のみを集中して改質できる点で有利である。

【００４４】

（ＳＴＥＰ４）

次に、ＳＴＥＰ４では、ＣＯガスの供給を停止し、引き切り状態とするか、或いは処理容器１内にパージガスを導入してパージ処理をする。パージガスとしては、不活性ガス供給源４１ｂの不活性ガス（N_2ガス、Ａｒガスなど）を用いることができる。パージガスは、不活性ガス供給源４１ｂから、ガス供給配管１５ｄ，１５ｅ，ガス供給配管１５ａ及びシャワーヘッド１１を介して、処理容器１内に導入することができる。ＳＴＥＰ４では、バルブ１７ｃ及び１７ｄを閉じてＣＯガスの供給を停止し、バルブ１７ａ，１７ｈを閉じて排気装置５３により処理容器１内を引き切り状態とした後、必要によりバルブ１７ｅ，１７ｆ及び１７ｈを開放して処理容器１内にパージガスとしての不活性ガスを導入する。

【００４５】

（ＳＴＥＰ５）

ＳＴＥＰ５は、成膜工程であり、図３Ｃに示したように、ポリイミド膜８１の表面にＣＶＤ法によりコバルト膜８３を形成する。この工程では、原料容器２１を温度調節装置２３によって例えば室温～４５℃に温度制御し、成膜原料の$Co_2(CO)_8$を気化させる。また、バルブ１７ｈを閉じ、バルブ１７ａ，１７ｇを開放した状態で、さらにバルブ１７ｃ，１７ｄ及び／又はバルブ１７ｅ，１７ｆを開放する。そして、マスフローコントローラ１９ａ，１９ｂによって流量を制御しながら、キャリアガスとして、ＣＯガス供給源４１ａからのＣＯガス及び／又は不活性ガス供給源４１ｂからの不活性ガスをガス供給配管１５ｃ，１５ｄ及び１５ｂを介して、原料容器２１へ導入する。原料容器２１からは、気化した$Co_2(CO)_8$をキャリアガスによってガス供給配管１５ａを介して処理容器１へ向けて供給する。この際、原料容器２１、配管１５ａの温度を、温度調節装置２３，２５によって$Co_2(CO)_8$の気化温度以上かつ分解開始温度未満の温度に制御する。そして、$Co_2(CO)_8$とキャリアガスの混合ガスは、シャワーヘッド１１のガス吐出孔１３から処理容器１内の反応空間に供給される。このようにして、処理容器１内の反応空間で、$Co_2(CO)_8$が熱分解され、ＣＶＤ法によってウエハW表面のポリイミド膜８１の上に、コバルト膜８３を成膜することができる。

【００４６】

＜成膜条件＞

ここで、ＳＴＥＰ５で行われるＣＶＤ法によるコバルト膜８３の成膜処理における好ましい条件について詳細に説明する。

（成膜ガス）

本実施の形態の成膜方法では、成膜ガスとして、$Co_2(CO)_8$を用いる。$Co_2(CO)_8$の流量は、処理容器１やウエハWの大きさにより適宜変更できるので特に限定さ

れるものではないが、例えば直径３００ｍｍのウエハＷを処理する場合、コバルト膜８３の膜厚のウエハ面内均一性、段差被覆性を良好にするとともに、原料消費コストを削減する観点から、例えば１～１０００ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）の範囲内であることが好ましく、５０～５００ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）の範囲内であることがより好ましい。また、$Co_2(CO)_8$と混合状態で処理容器１内に導入されるキャリアガスの流量は、主原料容器２１内の加熱温度におけるＣｏ原料（$Co_2(CO)_8$）の蒸気圧から求められるＣｏ原料の流量を考慮して、ＣＯガス供給源４１ａからのＣＯガス及び／又は不活性ガス供給源４１ｂからの不活性ガスの総流量として、例えば３００～５０００ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）の範囲内が好ましく、５００～３０００ｍＬ／ｍｉｎの範囲内がより好ましい。

【００４７】

（処理圧力）

コバルト膜８３の成膜処理における処理圧力は、例えば１．３Ｐａ～１３３３Ｐａ（１０ｍＴｏｒｒ～１０Ｔｏｒｒ）の範囲内が好ましく、１３Ｐａ以上６６０Ｐａ以下の範囲内がより好ましい。処理圧力が１．３Ｐａより低いと充分な成膜レートが得られない場合があり、１３３３Ｐａを超えると成膜レートが大きくなりすぎて、コバルト膜８３の剥がれ等の不具合が発生する場合がある。

【００４８】

（処理温度）

コバルト膜８３の成膜処理における処理温度（ウエハＷの加熱温度）は、例えば８０℃以上３００℃以下の範囲内とすることが好ましく、１２０℃以上２５０℃以下の範囲内とすることがより好ましい。処理温度が８０℃未満では、$Co_2(CO)_8$からＣｏ及びＣＯへ分解が完全に進まない可能性があり、３００℃を超えるとＣｏが凝集して均一な成膜ができなくなる場合がある。

【００４９】

成膜装置１００では、上記範囲内のガス流量、処理圧力及び処理温度の条件を組み合わせることによって、所望の成膜レートでコバルト膜８３を成膜できる。上記成膜条件は、制御部７０の記憶部７３にレシピとして保存しておくことができる。そして、コントローラ７１がそのレシピを読み出して成膜装置１００の温度制御部６０や各エンドデバイスへ制御信号を送出することにより、成膜装置１００において、所望の条件で成膜処理を行うことができる。

【００５０】

（ＳＴＥＰ６）

所定の膜厚になるまで、ウエハＷ表面のポリイミド膜８１の上に、コバルト膜８３を堆積させた後、ＳＴＥＰ６では、原料供給を停止し、処理容器１内を真空引きする。すなわち、バルブ１７ａ，１７ｇ，１７ｃ，１７ｄ，１７ｅ，１７ｆを閉じ、ＣＯガス供給源４１ａからのＣＯガス、不活性ガス供給源４１ｂからの不活性ガスの供給を停止し、排気装置５３により処理容器１内を真空引きする。これにより、処理容器１内に残留した未反応の成膜原料の$Co_2(CO)_8$やＣＯを処理容器１の外へ排出する。

【００５１】

（ＳＴＥＰ７）

ＳＴＥＰ７では、ＳＴＥＰ１と逆の手順でコバルト膜８３が形成されたウエハＷを処理容器１から搬出する。

【００５２】

ＳＴＥＰ１～ＳＴＥＰ７の工程を経て形成されるコバルト膜８３は、例えばＣｕ配線やＣｕプラグを形成するためのシード層として有用である。例えば、図３Ｄに示したように、Ｃｕ膜８５を電気めっき法により成膜する場合に、導電性を有するコバルト膜８３はめっきシード層として機能する。また、Ｃｕ膜８５が成膜された後には、コバルト膜８３は、ポリイミド膜８１や他の絶縁膜へのＣｕの拡散を抑制するバリア層としても機能する。そして、本実施の形態の成膜方法によって得られたコバルト膜８３は、ポリイミド膜８１が改質されているため、コバルト膜８３との密着性に非常に優れている。

【００５３】
コバルト膜８３の膜厚は、めっきシード層としての機能を維持しながらＣｕ拡散バリア機能を発揮させる観点から、例えば２～１０ｎｍの範囲内とすることが好ましく、さらに配線パターンの微細化を図る観点から、５ｎｍ以下（例えば２～５ｎｍ）とすることがより好ましい。
【００５４】
また、本実施の形態の成膜方法では、ステップカバレッジも良好であり、図示は省略するが、ポリイミド膜８１に凹凸がある場合でも均一な膜厚でコバルト膜８３を成膜することができる。
【００５５】
なお、本実施の形態の成膜方法は、上記ＳＴＥＰ１～ＳＴＥＰ７の工程以外に、任意の工程を設けてもよい。
【００５６】
［実施例］
次に、本発明の効果を確認した実験データについて説明する。図１の成膜装置１００と同様の構成の成膜装置を用い、図２のＳＴＥＰ１～ＳＴＥＰ７の手順に従い、ポリイミド膜上にコバルト膜を成膜した。実験では、ＳＴＥＰ３の熱処理温度を１２０℃、１７５℃又は１９０℃に変えた以外は、下記に示す同一の条件で熱処理及びＣＶＤ法による成膜を実施した。なお、熱処理温度及び成膜温度は、いずれもステージの設定温度である。
【００５７】
（実験条件）
ポリイミド膜に対する熱処理の条件は、ＣＯガスの流量を５００ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）、処理時間を３０分とした。コバルト膜の成膜は、キャリアガスとしてＣＯガスを総流量５００ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）で原料容器内に供給し、コバルト前駆体である$Co_2(CO)_8$を流量０．０３ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）で処理容器内に導入し、処理圧力１３３３．３Ｐａ、成膜温度２００℃で実施した。コバルト膜の厚さは、１００ｎｍとした。
【００５８】
上記各温度でポリイミド膜を熱処理後、コバルト膜を成膜した積層体のサンプルについて、ポリイミド膜とコバルト膜との密着力をテープテストにより評価を行い、剥れなかったものを「○」とした。
【００５９】
【表１】

	熱処理温度 （ステージ設定温度）	評価
サンプル１	１２０℃	○
サンプル２	１７５℃	○
サンプル３	１９０℃	○

【００６０】
表１から、本発明方法に従い、ポリイミド膜に熱処理を行った後、コバルト膜を成膜することにより、ポリイミド膜とコバルト膜との密着性が向上することが確認された。
【００６１】
以上のように、本実施の形態の成膜方法によれば、ポリイミド膜８１を熱処理し、ポリイミド膜８１を改質した後、該ポリイミド膜８１の上にＣＶＤ法によってコバルト膜８３を堆積させることにより、ポリイミド膜８１とコバルト膜８３との密着性を向上させることができる。
【００６２】

また、本発明の成膜方法により成膜されたコバルト膜８３をめっきシード層／バリア層として利用することにより、ポリイミド膜８１とコバルト膜８３との密着性を向上させることができるので、コバルト膜８３上にＣｕ配線（Ｃｕ膜８５）を形成した後も、Ｃｕ配線の剥離が生じにくく、半導体装置の信頼性を確保できる。

【００６３】

［ダマシンプロセスへの適用例］

次に、図４～図７を参照しながら、上記実施の形態の成膜方法を、ダマシンプロセスに応用した適用例について説明する。図４は、コバルト膜８３を成膜する前の積層体を示すウエハＷの要部断面図である。下地配線層となる層間絶縁膜１０１の上には、層間絶縁膜１０３が形成されている。さらに、層間絶縁膜１０１にはＣｕが埋め込まれた下層配線１０５が形成されている。層間絶縁膜１０３は、ポリイミド樹脂からなるポリイミド膜である。

【００６４】

図４に示すように、層間絶縁膜１０３には、開口部１０３ａ，１０３ｂが所定のパターンで形成されている。開口部１０３ａはビアホールであり、開口部１０３ｂは配線溝である。開口部１０３ａは下層配線１０５の上面まで達している。

【００６５】

図５は、図４の積層体に対して熱処理を行い、ポリイミド樹脂からなる層間絶縁膜１０３を改質した状態を示している。改質により、層間絶縁膜１０３の膜密度が減少し、微視的にポーラス化するとともに、表面が粗化される。図５では、層間絶縁膜１０３の粗化された表面を破線で示している。

【００６６】

次に、図６は、図５の積層体に対して、成膜装置１００を用いて上記実施の形態の方法によりコバルト膜８３を形成した後の状態を示している。成膜工程では、上記の成膜条件によりＣＶＤ法を行うことにより、開口部１０３ａ，１０３ｂが高アスペクト比である場合でも、層間絶縁膜１０３に対する密着性に優れたコバルト膜８３を、均一な膜厚で、かつ良好なステップカバレッジで成膜できる。このコバルト膜８３は、導電性を有しており、次の工程でＣｕめっきを行う際のめっきシード層として機能する。

【００６７】

次に、図７に示すように、コバルト膜８３をめっきシード層として用い、電解めっき法によりＣｕを堆積させて開口部１０３ａ及び１０３ｂを埋めるＣｕ膜１０７を形成する。開口部１０３ａ内に埋め込まれたＣｕ膜１０７はＣｕプラグとなり、開口部１０３ｂ内に埋め込まれたＣｕ膜１０７はＣｕ配線となる。以降は、常法に従い、ＣＭＰ（化学機械研磨）法により平坦化を行って余分なＣｕ膜１０７を除去することにより、Ｃｕプラグ及びＣｕ配線が形成された多層配線構造体を作製することができる。

【００６８】

このようにして形成された多層配線構造体において、熱処理されたポリイミド樹脂の層間絶縁膜１０３上に堆積されたコバルト膜８３は、粗化されたポリイミド樹脂表面のアンカー効果によって、強固な密着性をもって形成されている。従って、Ｃｕ膜１０７を形成後も、コバルト膜８３及びＣｕ膜１０７の剥離を防止することが可能である。また、コバルト膜８３は、めっきシード層としての機能に加え、バリア機能を有するため、Ｃｕ膜１０７から層間絶縁膜１０１，１０３へのＣｕの拡散を抑制できる。また、コバルト膜８３は、低抵抗な膜であるため、開口部１０３ａ，１０３ｂ内に埋め込まれたＣｕ膜１０７と下層配線１０５との電気的なコンタクトを確保できる。従って、信頼性に優れた多層配線構造体を備えた電子部品を製造できる。

【００６９】

以上の説明では、成膜方法をデュアルダマシンプロセスへ適用した例を挙げたが、シングルダマシンプロセスにも同様に適用可能である。

【００７０】

以上、本発明の実施の形態を述べたが、本発明は上記実施の形態に制約されることはな

く、種々の変形が可能である。例えば、上記実施の形態では、被処理体である基板として半導体ウエハを例にとって説明したが、これに限定されず、例えば、ガラス基板、ＬＣＤ基板、セラミック基板等にも本発明を適用することができる。

【００７１】

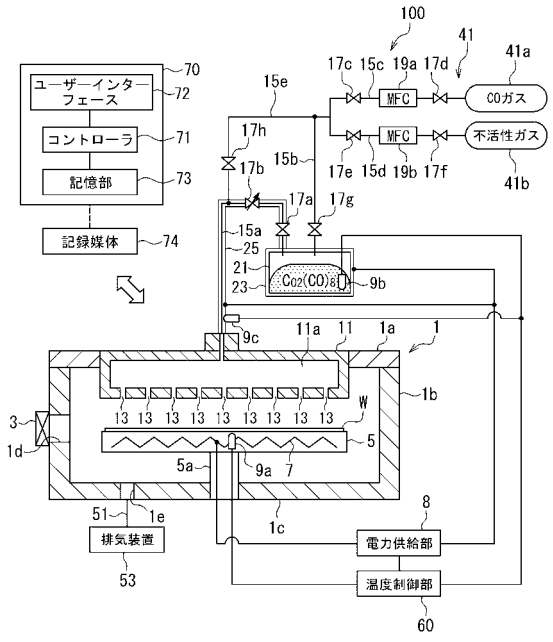
また、本発明の成膜方法は、例えば３次元実装パッケージにおけるＴＳＶ（シリコン貫通電極）内を被覆する絶縁膜としてポリイミド膜を使用し、シード層・バリア層としてコバルト膜を使用する場合にも適用できる。

【符号の説明】

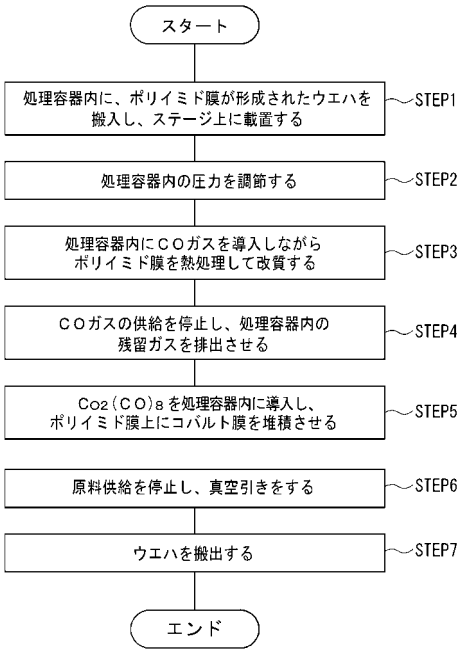
【００７２】

１…処理容器、１ａ…天板、１ｂ…側壁、１ｃ…底壁、３…ゲートバルブ、５…ステージ、７…ヒーター、８…電力供給部、９ａ，９ｂ，９ｃ…熱電対（ＴＣ）、１１…シャワーヘッド、１１ａ…ガス拡散空間、１３…ガス吐出孔、１５ａ，１５ｂ，１５ｃ，１５ｄ，１５ｅ，１５ｆ…ガス供給配管、１７ａ，１７ｂ，１７ｃ，１７ｄ，１７ｅ，１７ｆ，１７ｇ，１７ｈ，１７ｉ…バルブ、１９ａ，１９ｂ…マスフローコントローラ（ＭＦＣ）、２１…原料容器、２３，２５…温度調節装置、４１…ガス供給部、４１ａ…ＣＯガス供給源、４１ｂ…不活性ガス供給源、５３…排気装置、７０…制御部、１００…成膜装置、Ｗ…半導体ウエハ（基板）

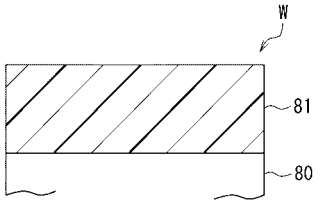
【図１】



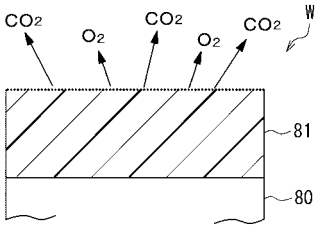
【図２】



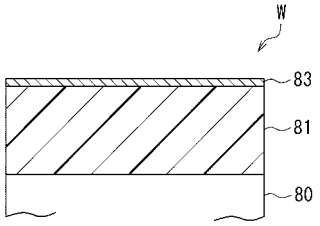
【図３Ａ】



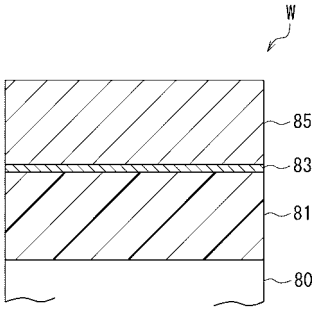
【図３Ｂ】



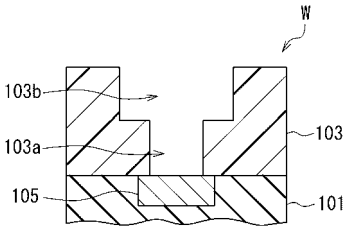
【図３Ｃ】



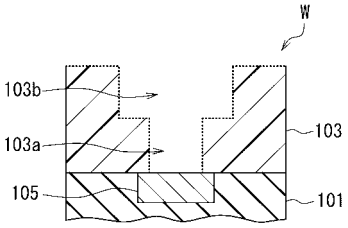
【図３Ｄ】



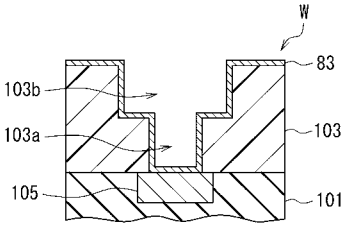
【図４】



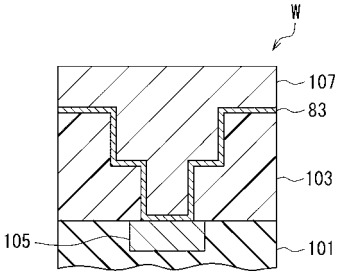
【図５】



【図６】



【図７】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
Ｃ２３Ｃ 16/16	*(2006.01)*	ＨＯ１Ｌ 21/28	Ａ	
ＨＯ１Ｌ 21/28	*(2006.01)*			

Ｆターム(参考) 4K030 AA12 AA16 BA05 CA07 DA02 FA10 JA10 LA15
4M104 BB04 DD21 DD43 DD52 EE02 EE18 HH09
5F033 HH11 HH15 JJ11 JJ15 MM02 MM12 MM13 NN06 NN07 PP02
PP06 PP11 PP27 QQ09 QQ37 QQ74 QQ85 QQ98 RR22 WW03
XX14