

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 11 月 10 日 (10.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/106936 A1

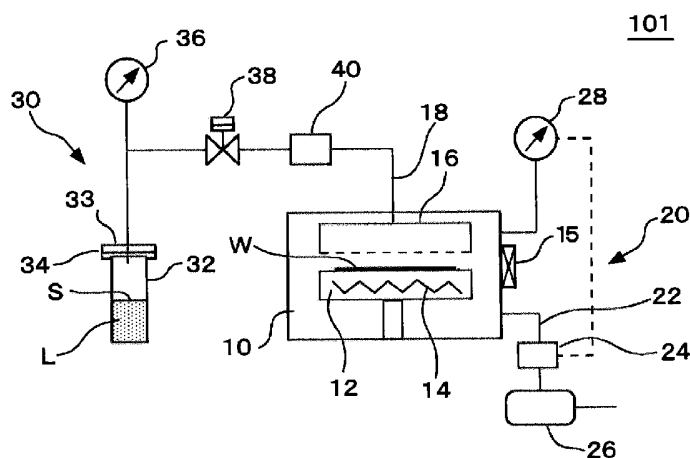
(51) 国際特許分類: H01L 21/302, 21/3205
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/008061
 (22) 国際出願日: 2005 年 4 月 27 日 (27.04.2005)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願2004-135655 2004 年 4 月 30 日 (30.04.2004) JP
 特願2004-139252 2004 年 5 月 7 日 (07.05.2004) JP
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社荏原製作所 (EBARA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1448510 東京都大田区羽田旭町 1 1 - 1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福永 由紀夫 (FUKUNAGA, Yukio) [JP/JP]; 〒1448510 東京都大田区羽田旭町 1 1 - 1 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP). 須▲崎▼明 (SUSAKI, Akira) [JP/JP]; 〒1448510 東京都大田区羽田旭町 1 1 - 1 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP). 國澤 淳次 (KUNISAWA, Junji) [JP/JP]; 〒1448510 東京都大田区羽田旭町 1 1 - 1 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP). 上山 浩幸 (UEYAMA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1448510 東京都大田区羽田旭町 1 1 - 1 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP). 嶋 昇平 (SHIMA, Shouhei) [JP/JP]; 〒1448510 東京都大田区羽田旭町 1 1 - 1 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP). 福永 明 (FUKUNAGA, Akira) [JP/JP]; 〒1448510 東京都大田区羽田旭町 1 1 - 1 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP).

/ 続葉有 /

(54) Title: APPARATUS FOR TREATING SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 基板の処理装置



(57) **Abstract:** An apparatus and a method capable of supplying gases including an evaporated reductive organic compound while strictly controlling the flow rate thereof and treating the surface of a metal on a substrate without deteriorating various films forming a semiconductor device by simple system configuration. The apparatus comprises an airtight treatment chamber (10) storing the substrate (W) therein, an exhaust control system (20) controlling pressure in the treatment chamber (10), and a treatment gas supply system (30) supplying a treatment gas including the reductive organic compound to the treatment chamber (10). The treatment gas supply system (30) further comprises an evaporation container (32) storing a liquid reductive organic compound material therein and having an evaporative liquid level (S), a treatment gas pipe (18) leading the treatment gas including the reductive organic compound evaporated in the evaporation container (32) to the treatment chamber (10), and a restriction element (40) disposed in the treatment gas pipe (18) and controlling the supplied amount of the treatment gas into the treatment chamber (10) by adjusting the opening thereof. The opening of the restriction element (40) is set so that a pressure variation in the evaporation container (32) can be maintained within a specified range.

(57) **要約:** 単純な装置構成で、気化した還元性有機化合物を含むガスをその流量を厳密に制御しつつ供給することができ、半導体素子を形成する各種の膜を劣化させることなく、基板上の金属の表面処理を行うことができる装置及び方法を提供する。 内部に基板Wを収容する気密な処理チャンバ10と、処理チャンバ10内の圧力を

/ 続葉有 /

WO 2005/106936 A1



Tokyo (JP). 立石 秀樹 (TATEISHI, Hideki) [JP/JP]; 〒1448510 東京都大田区羽田旭町 1 1 - 1 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP). 嶺 潤子 (MINE, Junko) [JP/JP]; 〒1448510 東京都大田区羽田旭町 1 1 - 1 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 宮川 貞二, 外 (MIYAGAWA, Teiji et al.); 〒1600005 東京都新宿区愛住町 1 9 番地 富士ビル 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,

SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告書

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

制御する排気制御系 20 と、処理チャンバ 10 に還元性有機化合物を含む処理ガスを供給する処理ガス供給系 30 とを備え、処理ガス供給系 30 が、内部に液状の還元性有機化合物原料を收容し、気化液面 S を有する気化容器 32 と、気化容器 32 で気化した前記還元性有機化合物を含む処理ガスを処理チャンバ 10 に導く処理ガス配管 18 と、処理ガス配管 18 に配置され、前記処理ガスの処理チャンバ 10 への供給量を、開度を調整することにより制御する絞り要素 40 とを有し、絞り要素 40 の開度が、気化容器 32 内の圧力変動を所定の範囲内に維持することができるように設定されて構成されている。

明 細 書

基板の処理装置

技術分野

- [0001] 本発明は、例えば、半導体デバイスの製造工程において半導体基板の表面を清浄化するための基板の表面処理方法及び装置に関する。また、例えば、半導体デバイスの製造工程において半導体基板上の金属の表面の酸化膜を除去するための基板処理装置に関する。

背景技術

- [0002] 半導体デバイスの製造工程において、半導体基板の表面には種々のプロセスが行われるが、集積度の向上に伴って洗浄工程あるいは酸化膜の除去等の表面処理工程の重要性がますます高くなっている。例えば、銅などの導電性金属による配線の層間の導通を行うために、配線面上に垂直方向に金属を付着形成する工程では、下層の金属面上に酸化皮膜が存在すると、これが金属同士の接続部に介在してしまい、従来の集積密度では問題とならなかった接続部における酸化皮膜の介在が、高密度の集積によって配線がさらに微細化すると導通の不具合という欠陥として顕在化してしまうからである。
- [0003] 従来の洗浄方法として主流であった薬液によるウエットプロセスは、洗浄作用が強い反面、微細構造を有するデバイス自体を損傷するほか、環境への負荷が大きい等の理由により、ドライプロセスに置き換われようとしている。ドライプロセスのうち、真空中でエネルギー粒子を表面に衝突させるスパッタ法は、やはり表面を破壊する、あるいは処理温度が高いことによる絶縁膜の損傷等の虞れがある。そこで、化学活性な有機酸あるいは還元性ガスを用いることが提案されている。
- [0004] 例えば、特開平11-233934号公報には、カルボン酸収容容器をバルブを介して接続し、処理チャンバへガスを供給するものが記載されている。しかしながら、この方法では、カルボン酸の蒸発量(供給量)がチャンバの圧力によって決まるため、半導体製造のような微細加工での厳密な供給量の制御が難しい。
- [0005] また、特開2003-218198号公報には、カルボン酸薬液をその貯蔵容器からマス

フローコントローラで計量しつつ気化器に供給して気化し、キャリアガスを混入してチャンバに導く方法が記載されている。この方法は、カルボン酸ガスの定量供給という観点では、半導体等の微細加工に適したものであるが、貯蔵容器と気化器各々を有するため、機構的に非常に複雑になる。

- [0006] また、例えば、特開平11-87353号公報には、銅配線を形成する工程と、還元性ガス中で250℃-450℃の範囲の温度に加熱することによって自然酸化膜を除去する方法が記載されている。しかしながら、基板上に形成された微細な素子は温度により影響を受けやすい。したがって、この先行技術の方法においても、処理温度が高いことによる素子の損傷や劣化等の虞れがある。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、前記事情に鑑みて為されたもので、単純な装置構成でありながら、カルボン酸のような還元性有機化合物を含む処理ガスをその流量を厳密に制御しつつ供給することができる装置及び方法を提供することを目的とする。また、単純な装置構成で、半導体素子を形成する各種の膜を劣化させることなく、基板上の金属の表面処理を行うことができる装置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

- [0008] 前記目的を達成するために、本発明に係る基板の処理装置は、例えば図1(図3、図7、図8)に示すように、内部に基板Wを収容する気密な処理チャンバ10と、処理チャンバ10内の圧力を制御する排気制御系20と、処理チャンバ10に還元性有機化合物を含む処理ガスを供給する処理ガス供給系30とを備え、処理ガス供給系30が、内部に液状の還元性有機化合物原料を収容し、気化液面Sを有する気化容器32と、気化容器32で気化した前記還元性有機化合物を含む処理ガスを処理チャンバ10に導く処理ガス配管18と、処理ガス配管18に配置され、前記処理ガスの処理チャンバ10への供給量を、開度を調整することにより制御する絞り要素40とを有し、絞り要素40の開度が、気化容器32内の圧力変動を所定の範囲内に維持することができるように設定されて構成されている。

- [0009] また、本発明は、内部に基板を収容する気密な処理チャンバと、前記処理チャンバ

内のガス圧力を制御する排気制御系と、前記処理チャンバに還元性有機化合物を含む処理ガスを供給する処理ガス供給系とを有する基板の表面処理装置において、前記処理ガス供給系は、内部に液状の還元性有機化合物原料を、前記処理チャンバへの処理ガス供給量に対して充分大きな気化液面を有するように収容する気化容器と、前記気化容器で気化した処理ガスを前記処理チャンバに導く処理ガス配管と、該処理ガス配管途中に配置された供給量制御用の絞り要素とから構成され、該絞り要素の開度は、前記処理チャンバ内の圧力変動があっても前記気化容器内の圧力変動を所定の範囲内に維持することができるように設定されている基板の表面処理装置としてもよい。

[0010] 本発明においては、液状の還元性有機化合物原料が、処理チャンバへの処理ガス供給量に対して充分大きな気化液面を提供する気化容器において気化され、絞り要素を介して処理チャンバに導かれる。絞り要素の開度を設定することにより、処理チャンバ内の圧力変動があっても気化容器内の圧力変動が所定の範囲内に維持される。また、処理ガス配管に絞り要素を配置することで、たとえキャリアガスを用いなくても適切な量の気化した還元性有機化合物原料を処理チャンバに導くことができる。また、気化液面は、処理チャンバへの処理ガス供給量を賄うのに充分な蒸発面積を持っており、このことを充分大きな気化液面と表現している。また、開度とは処理ガスの通過面積であり、絞り要素がオリフィスや細管の場合は開口を所定の径に決定することも開度を調整する概念に含む。

[0011] また、本発明に係る基板の処理装置は、例えば図1(図3、図7、図8)に示すように、基板の処理装置101(102、105、106)において、処理ガス供給系30は、気化容器32内の圧力を、気化容器32内の環境における前記還元性有機化合物の飽和蒸気圧の80～100%になるように制御するように構成されていてもよい。

[0012] このように構成すると、気化容器内の圧力が気化容器内の環境における還元性有機化合物の飽和蒸気圧の80～100%になるように制御され、気化容器内の圧力変動の抑制が容易になる。なお、数値範囲を示す「～」は以上以下を示す(表記の数値も含まれる)。以下も同様である。

[0013] また、本発明に係る基板の処理装置は、例えば図1(図3、図7、図8)に示すように

、基板の処理装置101(102、105、106)において、絞り要素40は、マスフローコントローラ、オリフィス、細管、絞り弁のうちの少なくとも一つであつてもよい。

- [0014] このように構成すると、マスフローコントローラを使用する場合は通過流量を設定できるので、精度の高い還元性有機化合物ガスの安定供給が可能である。オリフィス、細管、絞り弁等を使用する場合は予め容器の温度と処理チャンバの圧力に対してガス流量を校正しておくことで、非常に安価で単純な流量制御が可能である。
- [0015] また、本発明に係る基板の処理装置は、例えば図3に示すように、基板の処理装置102において、気化容器32を所定の気化温度に制御する加熱手段37が設けられていてもよい。ここで、気化温度とは、還元性有機化合物の所定の飽和圧力に対応する温度である。所定の飽和圧力は、典型的には基板の処理に必要な量の気体の還元性有機化合物を液体の還元性有機化合物から得ることができる圧力である。また、所定の圧力は、典型的には、処理チャンバ内の圧力と絞り要素の必要差圧とその他流路の圧力損失等を合計した圧力以上の圧力である。
- [0016] このように構成すると、気化容器の温度が処理ガス成分の気化温度になるように制御され、飽和蒸気圧を高くして供給ガス量を増やして使用することができる。
- [0017] また、本発明に係る基板の処理装置は、基板の処理装置101(102、105、106)において、前記気化温度は略室温であつてもよい。
- [0018] このような場合、気化温度が略室温のままに設定される。通常、半導体基板の表面処理工程は、室温が23～25℃程度に管理されたクリーンルーム内で実施されるため、気化温度は略一定に保たれる。このため、装置構成として極めてシンプルであり、装置コストを低減させることができる。なお、「略」はクリーンルーム内設定温度の変動幅が含まれることを意味している。
- [0019] また、本発明に係る基板の処理装置は、例えば図3(図7、図8)に示すように、基板の処理装置102(105、106)において、処理ガス配管18を、気化容器32の温度以上の温度に加熱する加熱手段41(19)が設けられていてもよい。
- [0020] このように構成すると、処理ガス配管が、気化容器の温度以上の温度に加熱され、この部分での処理ガスの凝結が防止され、ガスとしての安定供給がさらに確保される。

- [0021] また、本発明に係る基板の処理装置は、例えば図7及び図8に示すように、基板の処理装置105、106において、前記処理ガス配管中の前記絞り要素を含む二次側の部分を、前記気化温度以上の温度に加熱する加熱手段19が設けられていてもよい。
- [0022] このように構成すると、処理ガス配管中の絞り要素を含む二次側の部分が、気化容器の温度以上の温度に加熱され、この部分での処理ガスの凝結が防止され、安定供給が可能となる。
- [0023] また、本発明に係る基板の処理装置は、基板の処理装置101(102、105、106)において、前記還元性有機化合物は、カルボン酸であってもよい。
- [0024] このように構成すると、カルボン酸の持つ適度な反応性により、金属表面が処理される。カルボン酸の中でも特に蟻酸は例えば銅表面の酸化膜を還元する作用がある。
- [0025] また、本発明に係る基板の処理装置は、基板の処理装置101(102、105、106)において、前記還元性有機化合物は、メタノールまたはエタノールであってもよい。アルコール類はカルボン酸と比較して人体に対する毒性も弱く、また、構造材料に対する腐食性も著しく弱いため、扱いやすい。
- [0026] また、本発明に係る基板の処理装置は、基板の処理装置101(102、105、106)において、前記基板の表面処理に用いる還元性有機化合物は、ホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドであってもよい。
- [0027] また、本発明に係る基板の処理装置は、例えば図8に示すように、基板の処理装置106において、処理チャンバ10は、基板Wを気密状態で搬送する真空搬送系93に接続されていてもよい。
- [0028] 基板の出し入れに伴う大気開放を避け、基板の温度が高いままで大気に晒されないようにして、基板表面の再酸化を防止することができる。特に、銅の配線材料は、高温で酸化雰囲気中に晒されると、表面に容易に酸化膜を形成してしまうが、これを防止できる。
- [0029] また、本発明に係る基板の処理装置は、例えば図8に示すように、基板の処理装置106において、処理チャンバ10は、真空搬送系93を有する複合処理装置の構成要

素の少なくとも一つの処理チャンバであってもよい。この複合処理装置とは、真空搬送チャンバの周囲に複数のプロセスチャンバをクラスター化して配置し、被処理物を大気に晒さずに複数処理が連続して実施できるようにしたものである。例えば、スパッタ装置やCVD装置等の成膜工程の前処理として適用される際に、前記のように表面処理をして酸化膜を除去した後、次工程までの間の再酸化を防止することができる。

[0030] また、本発明に係る基板の処理装置は、例えば図4(図5)に示すように、基板の処理装置において、絞り要素80(80A)は、処理チャンバ60の一部に固定され、処理チャンバ60より加熱されるように構成してもよい。これにより、処理ガス配管中の絞り要素を含む部分が、処理チャンバを熱源として気化容器の温度以上の温度に加熱され、この部分での処理ガスの凝結が防止され、安定供給が可能となる。

[0031] また、本発明に係る基板の処理装置は、例えば図1(図3、図7、図8)に示すように、基板の処理装置101(102、105、106)において、気化容器32の気化面積と基板Wの処理面積の比が0.031以上であってもよい。このように設定することによって処理に必要な安定した定量ガス供給が可能となる。ここで、基板の処理面積とは、配線が施されている基板面(典型的には上表面)の面積であり、処理面積の比は気化面積を基板の処理面積で除した値である。

[0032] また、本発明に係る基板の処理装置は、例えば図8に示すように、基板の処理装置106において、処理チャンバ10内に設けられ、基板Wを載置し加熱する基板ステージ12と、基板ステージ12に対向する位置にあつて、前記処理ガスを基板Wに向けて供給する処理ガス供給口16と、基板Wの温度を第1の所定温度に加熱し基板Wに前記処理ガスを供給して、基板W上の金属表面の酸化物を前記気化した還元性有機化合物原料で除去し、前記処理ガスの供給を停止した後の第1の所定時間、基板Wを処理チャンバ10に保留しつつ、基板Wを前記第1の所定温度に維持するように制御する制御装置99とを備えていてもよい。

[0033] このように構成すると、基板上の金属表面の酸化物を気化した還元性有機化合物原料で除去した後、基板を処理チャンバに保留しつつ、基板を第1の所定温度に維持して、エッチングによって飛散した化合物を除去することが可能となる。

[0034] また、前記の目的を達成するために、本発明に係る基板の処理方法は、例えば図

1(図3、図7、図8)に示すように、液状の還元性有機化合物原料を気化させて該還元性有機化合物原料を含む処理ガスを生成する工程と、前記処理ガスの流量を、絞り要素40を通過させることによって調整する工程と、流量調整後の前記処理ガスを基板Wに供給する工程とを備え、絞り要素40を通過する前の前記還元性有機化合物原料の蒸気の圧力変動を所定の範囲内に維持するように基板Wに供給する前記処理ガスの流量を設定する。このように構成すると、基板に供給する処理ガスの流量が適切となる。

[0035] また、本発明に係る基板の処理方法は、気密な処理チャンバに収容した基板を還元性有機化合物を含む処理ガスで処理する基板の表面処理方法において、液状の還元性有機化合物原料を、前記処理チャンバへの処理ガス供給量に対して充分大きな気化液面を提供する気化容器に収容し、該気化容器で気化した処理ガスを供給量制御用の絞り要素を介して前記処理チャンバに導き、該絞り要素の開度を、前記処理チャンバ内の圧力変動に対して前記気化容器内の圧力変動を所定の範囲内に維持するように設定してもよい。

[0036] また、本発明に係る基板の処理方法は、上述の基板の処理方法において、基板Wの表面の金属部分に生成された酸化物を、基板Wに供給した前記処理ガスで前記酸化物の還元とエッチングとを行うことにより除去する工程を備えていてもよい。

[0037] また、前記の目的を達成するために、本発明に係る基板の処理装置は、例えば図1(図3、図7、図8)に示すように、基板Wを収容する気密な処理チャンバ10と、処理チャンバ10内に設けられ、基板Wを載置し加熱する基板ステージ12と、基板ステージ12に対向する位置にあつて、気化した還元性有機化合物原料を含む処理ガスを基板Wに向けて供給する処理ガス供給口16と、処理チャンバ10内が所定圧力になるように処理チャンバ10内のガスを排気する排気制御系20と、処理チャンバ10に前記処理ガスを流量制御しつつ導入する処理ガス導入手段30とを備え、基板Wの温度を140～250℃に制御して、基板W上の金属表面の酸化物を前記気化した還元性有機化合物原料で除去するように構成されている。これにより、半導体ウエハのような温度に敏感な被処理基板の劣化を防止しつつ処理を行わせることができる。なお、処理ガス供給口を例示すれば、処理ガスを基板に供給する孔が複数形成されて

いるシャワーヘッドや、孔が1個形成され又は孔が複数形成されているが社会通念上シャワーヘッドとはいえないようなノズルなどがある。処理ガス供給口における孔の形状や数は処理ガスの吐出量や流速と関連して、あくまで処理ガスが均一に分散されながら供給され、被処理基板の被処理部を覆うことができればよい。

[0038] また、本発明に係る基板の処理装置は、例えば図1(図3、図7、図8に)に示すように、基板の処理装置101(102、105、106)において、基板Wの温度を160～210℃に制御するように構成されていてもよい。より好ましくは175～200℃、さらに好ましくは180～195℃に制御するように構成されていてもよい。これにより、半導体ウエハのような温度に敏感な被処理基板の劣化を十分に防止しつつ処理を行わせることができる。

[0039] また、本発明に係る基板の処理装置は、前記基板の処理装置において、前記処理ガスの圧力が40Pa以上であってもよい。これにより、従来実用化されていなかった250℃以下の低温の条件下においても、十分実用化可能な処理速度を得ることができる。

[0040] また、本発明に係る基板の処理装置は、前記基板の処理装置において、前記処理ガスの圧力が400Pa以上であってもよい。これにより、従来実用化されていなかった200℃以下の低温の条件下においても、十分実用化可能な処理速度を得ることができる。

[0041] また、本発明に係る基板の処理装置は、前記基板の処理装置において、前記処理ガスの圧力が40Pa以上の範囲において、前記基板上の金属表面の酸化物を除去する時の前記基板の温度をT(℃)、単位厚さの前記酸化物を除去する処理時間をY(分/nm)とするとき、次式で表されるT、Yより大きいT、Yの範囲で前記酸化物を除去してもよい。

$$Y = (1.23 \times 10^5 \times \exp(-0.0452T) + 3634 \times \exp(-0.0358T)) / 40$$

これにより、酸化物の除去を低温条件下で実用的に十分な程度に行うのに最小限度の処理時間を設定して、高い処理効率を確保することができる。

[0042] また、本発明に係る基板の処理装置は、前記基板の処理装置において、前記処理ガスの圧力が400Pa以上の範囲において、前記基板上の金属表面の酸化物を除去

する時の前記基板の温度を $T(^{\circ}\text{C})$ 、単位厚さの前記酸化物を除去する処理時間を Y (分/nm)とすると、次式で表される T 、 Y より大きい T 、 Y の範囲で前記酸化物を除去してもよい。

$$Y = (202 \times \exp(-0.0212T) + 205 \times \exp(-0.0229T)) / 40$$

これにより、酸化物の除去をより低温条件下で実用的に十分な程度に行うのに最小限度の処理時間を設定して、高い処理効率を確保することができる。

[0043] なお、上述の基板上の金属表面の酸化物は、典型的には、金属表面が酸化することにより生じる酸化膜である。ここでいう酸化膜は、自然酸化膜と強制酸化膜とを含む概念である。ここで、自然酸化膜とは、意図的な加熱及び酸化雰囲気にさらすことなく、室温、保管雰囲気（例えば半導体製造においてはクリーンルーム内の雰囲気）に対象物を置いたときに、基板に形成された金属の表面に生成される酸化膜をいうこととし、典型的には、概ね1～2nmの厚みを有する。他方、強制酸化膜とは、意図的に加熱及び／又は酸化雰囲気にさらすことにより、基板に形成された金属の表面に生成される酸化膜をいうこととし、その厚みは自然酸化膜の厚さよりも厚い数nm以上、典型的には10nm以上であるが、加熱及び／又は酸化雰囲気の条件により厚みを調節することができる。

[0044] また、本発明に係る基板の処理装置は、前記基板の処理装置において、前記処理ガスの圧力が130Pa以上の範囲において、前記基板上の金属表面に生成された自然酸化膜を除去する時の前記基板の温度を $T(^{\circ}\text{C})$ 、単位厚さの前記自然酸化膜を除去する処理時間を Y (分/nm)とすると、次式で表される T 、 Y より大きい T 、 Y の範囲で前記自然酸化膜を除去してもよい。

$$Y = 0.76 \times 10^5 \times \exp(-0.0685T)$$

これにより、自然酸化膜の除去をより低温条件下で実用的に十分な程度に行うのに最小限度の処理時間を設定して、高い処理効率を確保することができる。

[0045] また、本発明に係る基板の処理装置は、前記基板の処理装置において、前記処理ガスの圧力が400Pa以上の範囲において、前記基板上の金属表面に生成された自然酸化膜を除去する時の前記基板の温度を $T(^{\circ}\text{C})$ 、単位厚さの前記自然酸化膜を除去する処理時間を Y (分/nm)とすると、次式で表される T 、 Y より大きい T 、 Y の

範囲で前記自然酸化膜を除去してもよい。

$$Y = 1.32 \times 10^5 \times \exp(-0.0739T)$$

これにより、自然酸化膜の除去をより低温条件下で実用的に十分な程度に行うのに最小限度の処理時間を設定して、高い処理効率を確保することができる。

- [0046] また、本発明に係る基板の処理装置は、前記基板の処理装置において、前記基板は半導体用ウエハであってもよい。これにより、半導体ウエハ上に形成された各種の素子やその構成要素である膜等の劣化を防止しつつ処理を行わせることができる。
- [0047] また、本発明に係る基板の処理装置は、前記基板の処理装置において、前記基板上の金属が銅であってもよい。これにより、銅膜上の酸化膜を除去し、例えば、ダマシン工程によりその上に金属を析出させて配線を形成する際の導通を確実に得ることができる。
- [0048] また、本発明に係る基板の処理装置は、前記基板の処理装置において、前記還元性有機化合物原料が蟻酸であってもよい。蟻酸は例えば銅表面の酸化膜を還元する作用がある。
- [0049] また、前記の目的を達成するために、本発明に係る基板の処理方法は、例えば図1(図3、図7、図8に)に示すように、処理チャンバ10に收容された基板Wを第1の所定温度に加熱して、気化した還元性有機化合物原料を基板Wに供給しながら基板W表面の金属部分に生成された酸化物を除去する工程と、前記気化した還元性有機化合物原料の供給を停止した後の第1の所定時間、基板Wを処理チャンバ10に保留しつつ、基板Wを前記第1の所定温度に維持する工程とを備える。このように構成すると、基板を第1の所定温度に維持して、エッチングによって飛散した化合物を除去することが可能となる。
- [0050] また、本発明に係る基板の処理方法は、前記基板の処理方法において、前記第1の所定時間が3秒以上となるように構成されていてもよい。このように構成すると、エッチングによって飛散した化合物を除去できると共に、基板を第1の所定温度に維持したという確認を行いやすい。
- [0051] また、本発明に係る基板の処理方法は、例えば図1(図3、図7、図8に)に示すように、処理チャンバ10に收容された基板Wを第1の所定温度に加熱して、気化した還

元性有機化合物原料を基板Wに供給しながら基板W表面の金属部分に生成された酸化物を除去する工程と、前記気化した還元性有機化合物原料の供給を停止した後、基板Wを処理チャンバ10に保留しつつ、第2の所定時間に渡って基板Wの温度を前記第1の所定温度から漸次低下させる工程とを備えていてもよい。このように構成すると、エッチングによって飛散した化合物を除去した後、冷却する際の基板への熱による衝撃を抑制することができる。

[0052] また、本発明に係る基板の処理方法は、前記基板の処理方法において、前記第2の所定時間が5秒以上10分以下となるように構成されていてもよい。このように構成すると、基板への熱による衝撃をより確実に抑制することができる。

[0053] また、本発明に係る基板の処理方法は、例えば図1(図3、図7、図8に)に示すように、処理チャンバ10に収容された基板Wを第1の所定温度に加熱して、気化した還元性有機化合物原料を基板Wに供給しながら基板W表面の金属部分に生成された酸化物を除去する工程と、前記気化した還元性有機化合物原料の供給を停止した後、基板Wを処理チャンバ10に保留しつつ、基板Wの温度を前記第1の所定温度よりも高い第2の所定温度に上昇させる工程とを備えていてもよい。このように構成すると、エッチングによって飛散した化合物を除去する際に、化合物の基板表面からの離脱を促進して化合物の除去が短時間で終了すると共に、基板表面から離脱する温度が高い化合物をも除去することが可能となる。

[0054] また、本発明に係る基板の処理方法は、例えば図1(図3、図7、図8に)に示すように、前記基板の処理方法において、前記気化した還元性有機化合物原料の供給を停止した後、処理チャンバ10内から前記気化した還元性有機化合物原料を排出して処理チャンバ10内の真空度を高める工程を備え、処理チャンバ10内の真空度を高める工程と前記気化した還元性有機化合物原料の供給を停止した後の基板Wの温度を制御する工程とが並行して行われるように構成されていてもよい。このように構成すると、加熱を継続しながら減圧にすることで気相での分子の衝突が減少し、全体として基板からの化合物の離脱が促進されて化合物の再付着が抑えられる。

[0055] また、本発明に係る基板の処理方法は、例えば図8に示すように、前記基板の処理方法において、基板Wの温度を、処理チャンバ10とは別の処理室93で行われる次

工程の温度である次工程温度にする工程と、前記次工程温度になった基板Wを別の処理室93に移動する工程とを備えていてもよい。このように構成すると、次工程への移行がスムーズになる。

[0056] また、本発明に係る基板の処理方法を用いる前記基板の処理装置を制御する制御プログラムを基板の処理装置に接続されたコンピュータにインストールして、該コンピュータが該基板の処理装置を制御してもよい。このように構成すると、エッチングによって飛散した化合物を除去するように基板の処理装置を動作させるシーケンスとなる。

[0057] また、本発明に係る基板の処理装置は、例えば図8に示すように、内部に基板Wを収容する気密な処理チャンバ10と、上記のような制御プログラムがインストールされたコンピュータを有する制御装置99とを備えていてもよい。このように構成するとエッチングによって飛散した化合物を除去することができる基板の処理装置となる。

[0058] 前記の目的を達成するために、本発明に係る基板の処理装置は、例えば図1(図3、図7、図8)に示すように、基板Wを収容する処理チャンバ10と、気化した還元性有機化合物を基板Wに供給する還元性有機化合物供給手段30を備え、前記気化した還元性有機化合物により基板W表面の金属部分に生成された酸化物を除去するように構成されていてもよい。このように構成すると、気化した還元性有機化合物により基板表面の金属部分に生成された酸化物を除去するので、ウェットプロセスやスパッタ法を用いることがなく、基板を損傷させずに酸化膜を除去することができる。

[0059] この出願は、日本国で2004年4月30日に出願された特願2004-135655号及び日本国で2004年5月7日に出願された特願2004-139252号に基づいており、その内容は本出願の内容として、その一部を形成する。

本発明は以下の詳細な説明によりさらに完全に理解できるであろう。本発明のさらなる応用範囲は、以下の詳細な説明により明らかとなろう。しかしながら、詳細な説明及び特定の実例は、本発明の望ましい実施の形態であり、説明の目的のためにのみ記載されているものである。この詳細な説明から、種々の変更、改変が、本発明の精神と範囲内で、当業者にとって明らかであるからである。出願人は、記載された実施の形態のいずれをも公衆に献上する意図はなく、改変、代替案のうち、特許請求の

範囲内に文言上含まれないかもしれないものも、均等論下での発明の一部とする。

本明細書あるいは請求の範囲の記載において、名詞及び同様な指示語の使用は、特に指示されない限り、または文脈によって明瞭に否定されない限り、単数及び複数の両方を含むものと解すべきである。本明細書中で提供されたいずれの例示または例示的な用語(例えば、「等」))の使用も、単に本発明を説明しやすくするという意図であるに過ぎず、特に請求の範囲に記載しない限り、本発明の範囲に制限を加えるものではない。

発明の効果

- [0060] 本発明によれば、処理ガス配管に配置された絞り要素を備える場合は、処理チャンバ内の若干の圧力変動があっても、絞り要素の一次側の還元性有機化合物のガス圧力を、少なくとも基板処理中は所定値以上の一定圧に保持するようにしたため、還元性化合物のガス化と定量供給とを安定して行なうことができる。この結果、さらに基板上のガスの均一で連続的な供給が可能となり、基板上での表面処理が均一になされることになる。
- [0061] また、本発明によれば、基板の温度を140～250℃に制御して、基板上の金属表面の酸化物を気化した還元性有機化合物原料で除去する場合は、半導体ウエハのような温度に敏感な被処理基板の劣化を防止しつつ処理を行わせることができる。すなわち、処理ガス圧力を所定の値に設定すれば、低温でも処理が可能であり、処理時間との関係で実用的な温度／圧力条件を選択することができる。
- [0062] また、本発明によれば、基板上の金属表面の酸化物を気化した還元性有機化合物原料で除去した後、基板を処理チャンバに保留しつつ、基板を第1の所定温度に維持した場合は、エッチングによって飛散した化合物を除去することが可能となる。

図面の簡単な説明

- [0063] [図1]この発明の第1の実施の形態の基板の処理装置の概略を示す図である。
- [図2]基板の処理装置の処理ガス供給口の変形例の概略を示す図である。
- [図3]この発明の第2の実施の形態の基板の処理装置の概略を示す図である。
- [図4]この発明の第3の実施の形態の基板の処理装置の概略を示す図である。
- [図5]この発明の第4の実施の形態の基板の処理装置の概略を示す図である。

[図6]この発明の第1の実施の形態の装置における蟻酸ガス流量と気化部圧力の関係を示すグラフである。

[図7]この発明の第5の実施の形態の基板の処理装置の概略を示す図である。

[図8]この発明の第6の実施の形態の基板の処理装置の概略を示す図である。

[図9]この発明の第7の実施例の結果を示すグラフである。

[図10]この発明の第8の実施例の結果を示すグラフである。

[図11]この発明の第9の実施例の結果を示すグラフである。

[図12]基板の処理装置の処理ガス供給口をシャワーヘッドとした場合の自然酸化膜の除去経過を示すグラフである。

[図13]基板の処理装置の処理ガス供給口を単孔ノズルとした場合の自然酸化膜の除去経過を示すグラフである。

[図14]酸化膜除去処理における銅原子の飛散量を示すグラフである。

[図15]本発明の第10の実施の形態に係る基板の処理方法を説明するタイムチャートである。

[図16]本発明の第11の実施の形態に係る基板の処理方法を説明するタイムチャートである。

[図17]本発明の第12の実施の形態に係る基板の処理方法を説明するタイムチャートである。

[図18]本発明の第13の実施の形態に係る基板の処理方法を説明するタイムチャートである。

[図19]本発明の第14の実施の形態に係る基板の処理方法を説明するタイムチャートである。

符号の説明

- [0064] 10 処理チャンバ
12 基板ステージ
16 処理ガス供給口
18 処理ガス配管
19、41 加熱手段

20 排気制御系
30 処理ガス供給系
32 気化容器
37 加熱手段
40 絞り要素
60 処理チャンバ
80(80A) 絞り要素
93 別の処理室(真空搬送系)
99 制御装置
101、102、105、106 基板の処理装置
S 気化液面
W 基板

発明を実施するための最良の形態

[0065] 以下、図面を参照してこの発明の実施の形態を説明する。なお、各図において、互いに同一又は相当する装置あるいは部材等には同一又は類似の符号を付し、重複した説明は省略する。

図1は、この発明の第1の実施の形態の基板の表面処理装置を示すものである。処理チャンバ10は、処理薬剤や処理反応により生成した物質に対する耐食性を有する素材、あるいは耐食性を有する表面処理を施した部材により内部に気密な筒状空間を形成するように構成され、中央下側に、処理される基板Wを載置する基板ステージ12が設けられている。基板ステージ12は、基板Wを所定の温度に加熱するためのヒータ14と必要に応じて温度センサ等を内蔵している。基板ステージ12の上方には、処理ガス供給口としてのシャワーヘッド(ガス拡散用多孔板)16が設けられており、これは上方から処理チャンバ10に挿入された処理ガス配管18に繋がっており、還元性有機化合物ガスを基板ステージ12上の基板Wの被処理面に向けて均一に分散させながら供給する。

[0066] 処理チャンバ10には内部を排気しかつ圧力を制御する排気制御系20が設けられている。これは排気配管22に設けられた圧力調整弁24及び真空排気ポンプ26と、

内部の圧力を測定するチャンバ真空計28とを有している。これにより、チャンバ真空計28によって処理チャンバ10内のガス圧力を検知し、その出力に基づいて圧力調整弁24を制御して、処理チャンバ10内を所定の圧力に維持する。処理チャンバ10には、基板Wの出し入れのための開閉可能なゲート弁15が設けられ、また、必要に応じて、周知のスロー排気ラインやパージ用ガス供給ラインが設けられている。

[0067] 処理チャンバ10に還元性有機化合物を含む処理ガスを供給する処理ガス供給系30が設けられている。これは、耐食性のあるステンレスや、熔融石英(ガラス)から円筒状に形成された気化容器32を有しており、その上部にはシール部34を介して開閉蓋33が取り付けられている。気化容器32内には、還元性有機化合物原料Lが収容され、その液面Sの表面積、すなわち気化容器32の断面積は、処理チャンバ10において要求される処理ガス供給量を、その変動幅を含めて充分賄うことができるような大きさに設定されている。

[0068] この開閉蓋33には、気化した還元性有機化合物ガスを処理チャンバ10に向けて排出する処理ガス配管18が挿入されており、その先端は液面より上方に開口している。処理ガス配管18は、ガス供給を開始または停止する開閉弁38と、絞り要素としてのマスフローコントローラ40とを介して処理チャンバ10のシャワーヘッド16に通じている。また気化容器32内のガス圧力を検知するために、処理ガス配管18に分岐してガス源真空計36が設けられている。

[0069] ここで図2を参照して、基板の処理装置の処理ガス供給口の変形例について説明する。図2に示す変形例では、シャワーヘッド16の代わりにノズル16Aが設けられている。ノズル16Aはその先端が処理チャンバ10の内部に位置しており、処理ガス配管18に接続されている。ノズル16Aは基板Wのほぼ中心の鉛直上方に配置されており、あるいは基板ステージ12のほぼ中心の鉛直上方に配置されており、ノズル16Aの先端と基板Wとは距離Hだけ離れている。なお、ノズル16Aの開口は、典型的には一つであるが、複数であってもよい。

[0070] 前記のように構成された基板の表面処理装置によって、半導体ウエハ(基板)W上にダマシン法によって形成された微細な銅配線の表面の酸化膜を除去する工程を説明する。例えば、ULSI製造における多層配線構造の層間絶縁膜に開口する基板

Wの深さ方向の配線接続孔(ビアホール)への銅の埋め込み前に、その孔底の表面処理をする場合である。

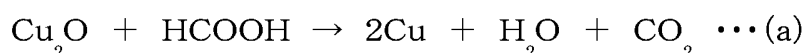
- [0071] まず、排気制御系20の真空排気ポンプ26等を動作させ、必要に応じて N_2 、Ar等のリークガスを流して処理チャンバ10内の空間を所定の圧力に調圧しておく。また、事前にヒータ14により基板ステージ12を所定温度に加熱しておく。そして、ゲート弁15を開いて、予め処理チャンバ10と略同圧に圧力調整した予備室(図示せず)より、ロボットアーム等で半導体ウェハWを入れ、基板ステージ12上に置いて所定の温度になるまで加熱する。この後、リークガスの導入を停止するとともに、開閉弁38を開いて処理ガスを処理チャンバ10に供給し、表面処理を開始する。
- [0072] チャンバ真空計28によってモニターされた値に基づいて圧力調整弁24の開度が制御され、処理チャンバ10内の圧力は所定の値に制御される。処理チャンバ10内の圧力は、処理の内容や処理ガスの種類によって異なるが、例えば処理ガスとして蟻酸を用いる場合は、40～1300Pa、好ましくは40～400Paである。気化容器32においては、開閉弁38が開くことによって、既に気化し、飽和蒸気圧に達しているガスがマスフローコントローラ40によって流量制御され、より減圧された処理チャンバ10に供給される。この結果、気化容器32の内部が減圧し、液面からの気化が促進される。
- [0073] 定常状態に到達すると、マスフローコントローラ40の前後の圧力差は、主に気化容器32からの気化量、処理チャンバ10の圧力、マスフローコントローラ40の開度等の条件によって決まる一定の値になる。この装置では、気化容器32は、処理チャンバ10において要求される量の還元性有機化合物原料Lを常温において気化させるのに十分な広さの液面Sを提供するような断面積を有しているので、通常の使用条件下では気化容器32の上部空間は処理ガスでほぼ飽和している。これにより、必要な処理ガスを、気化容器32内で静的に安定した状態で連続的に気化させることができるとともに、処理チャンバ10へのガス供給量の制御の精度を高く維持することができる。
- [0074] また、この実施の形態では、気化容器32内の還元性有機化合物の液体を気化するに当たり、キャリアガス等を混入させずに還元性有機化合物のみにすることで、他

のガスの干渉がなく、また濃度むらもない安定したガス供給が可能である。そして、気化容器32を略室温に保持すればよいと、装置構成が極めてシンプルであり、装置コストを低減させることができる。

[0075] この装置では、気化容器32の圧力は還元性有機化合物の温度に依存する飽和蒸気圧の80～100%の範囲で使用するのが好ましいことが分かった。典型的には、気化容器32の圧力は、略室温における還元性有機化合物の飽和蒸気圧の80～100%の範囲で使用する事が好ましい。この値は処理チャンバ10へのガス供給速度と気化容器32内のガス蒸発速度との関係で決まり、供給速度が相対的に大きければその値は小さくなるが、80%以上では均一で安定した表面処理が行なえた。一方、気化容器32の圧力が飽和蒸気圧の80%未満では処理中の蒸発と供給との平衡状態の維持が難しく、表面処理が不安定になることが分かった。そこで、ガス源真空計36の検出値及び温度測定値を基に気化容器32の圧力が飽和蒸気圧の80%より小さくなった時にアラームを発するようにしてもよい。

[0076] この装置では、気化容器32の気化面積(還元性有機化合物液面の面積)と基板の処理面積の比が0.031以上であると、処理に必要な安定した定量ガス供給が可能となる事が分かった。以下、説明する。

[0077] 例えばカルボン酸である蟻酸ガスによる酸化銅(Cu_2O)の還元反応が、



で表現できるとすると、理論的には Cu_2O と同数の蟻酸分子が還元反応で消費される。従って、理論値通りに供給ガスの100%が消費されると、例えば直径200mmのサイズのウェハ上の酸化膜の単位膜厚1nmを還元するのに必要な蟻酸のガス量は約0.3mlと計算される。 $(\text{Cu}_2\text{O}$ の密度を、0.64とした(化学大辞典より))

[0078] しかし実際には処理チャンバ内での基板表面へのガス供給効率や反応の効率等が存在するため、必要な供給ガス量は大きくなる。我々の実験によれば、全体的な反応効率は、基板温度300℃では50%程度、同様に150℃では0.3%程度であった。必要なガス供給量は処理温度が低い程指数的に増やす必要があることが分かった。更にこの必要なガス量を蟻酸の液体を気化して供給する場合、室温(23～25℃)のクリーンルーム環境下では気化容器32の気化面積とウェハの処理面積との比は、

0.031以上必要であることが分かった。

- [0079] 例えば直径200mmのウェハの還元処理の場合は、処理に必要な蟻酸ガスの蒸発供給量を確保するには、 9.8cm^2 以上の蒸発面積が必要である。これによって処理に必要な安定した定量ガス供給が可能となる。また、この時の気化液面の単位面積当たりの気化速度は、 $20.4\text{cm}^3/\text{min}/\text{cm}^2$ 以下であると推定される。
- [0080] なお、処理チャンバ10は、搬送室及びロードロック室を有して構成される真空搬送系に接続されて用いるのが好ましい。これにより、基板Wの出し入れに伴う大気開放を避け、表面処理した後の再酸化を防止することができる。
- [0081] 絞り要素としてオリフィス、細管、絞り弁等を使用することも可能である。予め気化容器32の温度と処理チャンバ10の圧力に対して、ガス流量を校正しておけば、非常に安価で単純な流量制御が可能である。
- [0082] 図3は、この発明の第2の実施の形態を示すもので、さらに供給量を増やすことができ、あるいは原料の特性から室温では気化量が不十分となる場合でも使用できる実施の形態である。すなわち、この実施の形態の気化容器32には、ヒータ37(加熱源)を有する恒温槽35が設けられ、気化容器32の温度を上げて、内部の飽和蒸気圧を高くして使用することができる。また、処理チャンバ10における処理圧力が高くなった場合に、還元性有機化合物の飽和蒸気圧をそれ以上に保つために温度を室温以上に上げるように調整することも可能である。
- [0083] また、この実施の形態の装置には、処理の準備のためのベント操作と、処理操作とを切り替える機能が設けられている。すなわち、処理チャンバ10での処理開始の直前は、還元性有機化合物ガスを処理ガス配管18や絞り要素40に予め流しておき、処理チャンバ10側の処理ライン弁48を閉とし、ベントライン弁50を開として、ベントライン51に排気しておく。処理開始時には処理ライン弁48が開、ベントライン弁50が閉になるよう切り換えて、還元性有機化合物ガスをシャワーヘッド16から処理チャンバ10内に導くようにしたものである。この場合、ガス供給開始の切り替え応答性がよくなり、基板Wの表面の処理の均一性が改善される。なお、本実施の形態においてもシャワーヘッド16に代えて図2に示すようなノズル16Aを用いてもよい。
- [0084] この実施の形態では、絞り要素であるマスフローコントローラ40のそれ自体を含む

二次側の部分を一次側の温度である気化容器32の温度以上に加熱するためのヒータ41が設けられている。これは、マスフローコントローラ40をガスが通過する際に断熱膨張して冷却し、場合によっては凝結するため、これを防止するためである。同様に、絞り要素40と処理チャンバ10との間の処理ガス配管18も気化容器32の温度以上に加熱するヒータ19(図7参照)を設けることが望ましい。

なお、本発明におけるベントライン51の設置と気化容器32の加熱のためのヒータ37及びマスフローコントローラ40の加熱のためのヒータ41とは、すべてを同時に具備しなければならないものではなく、必要に応じてこれらを組み合わせてもよい。

[0085] この発明の装置及び方法によれば、処理チャンバ10内の若干の圧力変動があっても、絞り要素の一次側の圧力を所定値以上に保持するようにしたため、還元性化合物のガス化と定量供給とが安定して行なえる。

[0086] また、還元性有機化合物のガス化機構に、不活性ガスを気化容器に定量供給し、このガスをキャリアとして気化を促進するいわゆるバブラーを使用していないこと、キャリアガスとの均一な混合を得るための機構も不要であるため、機構的にシンプルで、安価であり、ガス供給ユニットとしての高い信頼性を得ることができる。さらに、還元性有機化合物ガスのみでの供給による処理であるため、処理ガスとしての濃度が高くまた濃度が均一なガスが得られるため、均一で速やかな基板の表面処理ができる。

[0087] 図4は、この発明の第3の実施の形態であって、より具体化された装置の構成を示す。処理チャンバ60は、チャンバ本体62と、ヒンジ61によって回転自在に取り付けられ、チャンバ本体62を気密に覆う開閉蓋64とから構成されている。チャンバ本体62には、電流導入端子65を介して導入される電力により基板Wを加熱する基板ヒータを内蔵する基板ステージ66と、基板Wをチャンバ60に出し入れして搬送できるよう構成したゲート弁68と、基板ステージ66を昇降する昇降機構70と、基板Wの搬出入の際に基板ステージ66の下降に伴って基板Wを突き上げる突き上げピン67と、排気制御系72とが設けられている。排気制御系72は、基板ステージ66の下方に配置された排気配管90と、排気配管90に設けられた圧力調整弁(図3参照)と、処理チャンバ60内の圧力を測定する真空計91とを有している。

[0088] 開閉蓋64には多孔板74を有するシャワーヘッド76とガス通路78とが形成されてい

る。チャンバ本体62の外壁には、絞り要素80が固定されており、その二次側通路は前記シャワーヘッド76のガス通路78と開閉蓋64を閉めた時に気密に繋がるよう構成されている。絞り要素80の一次側には、閉止弁82と圧力計(真空計)84および還元性有機化合物の液体が入った気密な気化容器86がつながっている。この気化容器86は支持調整台85により支持されている。

[0089] この実施の形態では、絞り要素80はチャンバ本体62の側壁に固定されているため、基板ステージ66内の基板ヒータからの熱伝達により加熱され、室温より高い温度に加熱されるようになっている。この温度は絞り要素80の取り付け面積や必要に応じて挿入する断熱材を介して予め調整される。さらに絞り要素80とシャワーヘッドの間のガス通路も基板ヒータからの熱伝達等によって加熱されている。なお、絞り要素80は、輻射熱によって加熱されることもある。

[0090] 前記の構成によって、特に絞り要素80が処理チャンバ60により直接加熱されるので、絞り要素80での気化ガスの断熱膨張による温度低下を防止することができ、ガスの凝結も防止でき、安定したガスの定量供給が可能となる。前記実施の形態では、絞り要素80の二次側のガス通路78も加熱されているため、ガスの凝結が更に生じにくい。また、ガス通路78を開閉蓋64とチャンバ本体62とに気密に構成したため、チャンバのメンテナンスが容易であるという効果も有する。

[0091] なお、図5は、この発明の第4の実施の形態を示すもので、絞り要素80Aを開閉蓋64に固定し、開閉蓋64より受熱できる様に構成したものである。第3の実施の形態と同様の効果を奏することができることは言うまでもない。

[0092] 以下に、より具体的な態様で、本発明に係る基板の処理装置の一例について説明する。図1に示す実施の形態の装置を用い、還元性有機化合物としてカルボン酸の蟻酸を使用し、気化面積(液面高さにおける断面積)が 9.8cm^2 である気化容器32に、純度ほぼ100%の蟻酸液を収容して室温(23-25℃)に保持し、処理チャンバ10での処理圧力を40~1300Paとして処理ガスを供給した。マスフローコントローラ40として、日立金属株式会社の微差圧用マスフローコントローラSFC670シリーズ(商品名)を用いて流量制御を行った。図6に示すように、少なくとも25-200SCCM(0℃、1気圧における cm^3/min)の範囲で安定したガス供給が可能であった。この時

の飽和蒸気圧は約5. 3kPaである。

[0093] 次に図7を用いて本発明の第5の実施の形態の表面処理装置の構成を説明する。

この表面処理装置は、例えば半導体ウエハ等の基板Wの表面処理を行う気密な処理チャンバ10と、この処理チャンバ10に基板Wを出し入れするロードロック室11と、処理チャンバ10に処理ガスを供給する処理ガス供給系30と、処理チャンバ10やロードロック室11の内部を所定の真空中に維持する排気制御部20とを有している。

[0094] 処理チャンバ10の内部には、基板Wを載せて所定温度に加熱するヒータ14内蔵の基板ステージ12が設けられ、その上方には、処理ガスを多孔板を介して基板面の全体に均一に分散させつつ供給する処理ガス供給口としてのシャワーヘッド16が設けられている。ロードロック室11は、処理チャンバ10に隣接して配置され、上部の開閉蓋13を介して基板Wを外部と授受することができ、搬送アーム17によりゲート弁15を介して処理チャンバ10と基板Wを授受することができるようになっている。基板ステージ12の内部には昇降機構としてのエレベータ70が設けられ、ロードロック室11から搬送アーム17で運ばれてきた基板Wをエレベータ70先端のプッシュピンで持ち上げて支持し、搬送アーム17がロードロック室11に退避した後に基板Wを基板ステージ12上に降ろすようになっている。なお、ロードロック室11へ外部から基板Wを搬出入する出入口は、ロードロック室上部に限らず、基板Wの搬出入に差し障りの無い範囲で、ロードロック室の上、下、側面のいずれに設けてもよい。さらに、その内部の圧力を保つための出入口の構造も開閉蓋13に限られない。さらにまた、プッシュピンの駆動の仕方は手動に限られるものではない。なお、処理ガス供給口はシャワーヘッドに限らず、例えば図2に示すような1ないし複数の孔が形成されたノズル16Aを用いてもよい。ノズルを用いた場合もシャワーヘッドを用いた場合と同様に、基板Wの表面全体にムラなく処理ガスを供給することができる。

[0095] 排気制御部20は、排気配管22と、ロードロック室排気配管43と、これらが合流した排気配管23に設けられた真空排気ポンプ26と、排ガス中の未反応成分や副生成物を除去する除害装置29とを有している。排気配管22とロードロック室排気配管43には、それぞれ開閉弁25、45と圧力調整弁24、流量調整弁44が設けられ、処理チャンバ10とロードロック室11とを個別に流量を調整しつつ排気可能になっている。処理

チャンバ10とロードロック室(出口)にはチャンバ真空計28と真空計46とが設けられている。これにより、チャンバ真空計28の出力を基に圧力調整弁24を制御して処理チャンバ10内を所定の圧力に維持することができるようになっている。この実施の形態では、真空排気ポンプ26はドライポンプ、除害装置29は乾式排ガス処理装置である。なお、排気量の仕様によって、真空排気ポンプ26はドライポンプを直列に2台以上配置したり、ドライポンプ、ターボ分子ポンプを直列に繋いで構成しても良い。さらに、処理ガスの種類によって、除害装置29は乾式でなく、湿式、燃焼式、あるいはそれらの組み合わせを用いる構成でも良い。

[0096] 処理ガス供給系30は、還元性有機化合物である蟻酸ガスを供給するもので、処理ガス気化部31と、これを処理チャンバ10の処理ガス供給口16に連絡する処理ガス配管18とを有している。処理ガス気化部31は、蟻酸液Lを収容する気密な気化容器32と、これを取り囲む恒温槽35とから構成され、気化容器32の上部には開閉蓋33が気密に取り付けられ、これには処理ガス配管18の端部が開口している。処理ガス配管18には、ガス源真空計36とマスフローコントローラ40とが設けられ、マスフローコントローラ40を含む下流側部分を保温するヒータ19が設けられている。処理ガス配管18から分岐して、処理チャンバ10をバイパスして真空排気ポンプ26に連絡するベントライン51が設けられている。処理ガス配管18の分岐後の部分とベントライン51には処理ライン弁48、ベントライン弁50がそれぞれ設けられている。なお、恒温槽35は、気化容器32を恒温に保てる限り、図示された液浴槽に限られるものではない。

[0097] 処理ガス供給系30では、恒温槽35の温度を調節して気化容器32内の蟻酸液Lを所定温度に保ち、気化容器32の液体上部の空間の蟻酸飽和蒸気圧をガス源真空計36でモニターしつつ、マスフローコントローラ40の開度を調整することにより、所定量の蟻酸ガスを供給することができる。

処理チャンバ10、ロードロック室11にはそれぞれ窒素ガス導入配管52、55が接続され、処理チャンバ10はマスフローコントローラ54により、ロードロック室11は可変バルブ57により、それぞれ開閉弁53、56を介して所定流量の窒素ガスが各室に導入される。なお、可変バルブ57に替えてマスフローコントローラを用いても良い。

[0098] 次に図8を参照して、本発明の第6の実施の形態に係る基板の処理装置について

説明する。第6の実施の形態に係る基板の処理装置106は、図7に示す基板の処理装置105の構成に加え、処理チャンバ10とは別の処理室93と、制御装置99とを備えている。別の処理室93は、ゲート弁95を介して処理チャンバ10に接続されている。制御装置99は、マスフローコントローラ40、54や圧力調整弁24、流量調整弁44、可変バルブ57等と信号ケーブル(不図示)で接続されており、信号によりこれらの弁の開度を調整し、また、基板ステージ12のヒータ14や処理ガス配管18に設けられたヒータ19の出力等を制御することができるよう構成されている。

[0099] 以下、上記のように構成された表面処理装置において、例えば、基板Wの表面に形成された金属としての銅膜の表面に生成された酸化物としての酸化膜を除去する処理を行う工程を説明する。

まず、真空排気ポンプ26で予め処理チャンバ10を真空排気した後、窒素ガス導入配管52より、マスフローコントローラ54を経由して窒素ガスを処理チャンバ10に導入し、処理チャンバ10内を酸化膜除去プロセス圧力(例えば40Pa)に保つ。予めヒータ電源58をオンにして、基板ステージ12を所定温度に保っておく。

[0100] 次に、ロードロック室11を大気圧にした後、ロードロック室の蓋13を開け、搬送アーム17に基板Wを載せた後、蓋13を閉めてロードロック室11を真空排気する。そして、ゲート弁15を開き、基板Wを処理チャンバ10に搬送した後、エレベータ70を用いて基板Wを基板ステージ12上の所定の位置に置き、基板Wを所定温度(例えば200°C)に昇温させる。

同時に、処理ガス気化部31において恒温槽35中の水温を調節して蟻酸液Lの温度を所定値に保ち、液体上部空間の蟻酸蒸気圧を調節する。蒸気圧はガス源真空計36で測定する。マスフローコントローラ40とベントライン弁50を経由して、所定流量(例えば50SCCM)の蟻酸ガスを流す。

[0101] 次に、蟻酸蒸気圧が決められた温度における所定圧になったことを確認した後、開閉弁53を閉め、処理チャンバ10への窒素ガス導入を止め、ベントライン弁50を閉じて処理ライン弁48を開くことにより、処理ガス供給口16を経由して処理チャンバ10に蟻酸ガスを導入する。処理中の蟻酸圧力は、マスフローコントローラ40による流量制御と、チャンバ真空計28の測定結果を可変バルブ24へフィードバックしてバルブ開

度を制御することにより、所定圧力(例えば40Pa)に保つ。

[0102] この状態で、所定温度に加熱された基板Wの表面を所定圧力の蟻酸ガスに所定時間さらすことにより、基板Wの表面上の銅膜の表面の自然酸化膜を除去する。所定時間経過後、処理ライン弁48を閉めて蟻酸ガス導入を止め、エレベータ70を用いて基板Wを基板ステージ12から離す。搬送アーム17により基板Wをロードロック室11に搬送し、バルブ56を開き、可変バルブ57の開度を調整することで、ロードロック室11に窒素ガスを大気圧になるまで導入し、その後、バルブ56を閉じ、基板Wが冷えるまで待つ。基板Wが冷却した後、ロードロック室の開閉蓋13を開けて基板Wを取り出し、処理を終了する。なお、処理チャンバ10は、バルブ53を開いて窒素ガスを流し、処理室内の蟻酸を排出した後真空排気することで、さらなる処理工程を繰り返すことになる。

[0103] 上記の表面処理において、基板ステージ12によって加熱される基板Wの温度は、低いほど、基板Wに対する悪い影響が少ないと考えられるが、温度があまり低くでは、蟻酸による酸化膜除去の反応が進まない、あるいは実用上適当でないほど遅くなると考えられる。そこで、低温でかつ実用的な処理条件を明らかにするために、基板Wの処理実験を行った。なお、蟻酸の飽和蒸気圧は、液温が24℃の場合、5320Pa、液温が100.6℃の場合、101300Pa(大気圧)であるが、処理実験では蟻酸液Lの温度は27℃一定とした。

[0104] 直径200mmの基板W上に成膜した銅膜上の酸化膜を除去する処理を行った。基板W上に形成されている酸化膜厚さは20nmであった。処理条件は、第7の実施例として、蟻酸ガス圧力を40Pa、蟻酸ガス流量を25SCCMとし、第8の実施例として、蟻酸ガス圧力を400Pa、蟻酸ガス流量を200SCCMとし、基板W温度を130～300℃の間で変え、処理時間を適宜に設定して酸化膜の状態を観察した。それぞれの結果を図9(第7の実施例)及び図10(第8の実施例)に示す。

[0105] これらの図において、「全面除去」線Gaは、基板Wの全面の酸化膜が完全に除去されていた領域と、一部の酸化膜のみが除去されていた領域の境界線であり、「一部除去」線Gpは、酸化膜が除去されていた領域と全く除去されていない領域の境界線である。すなわち、ある基板W温度と処理ガス圧力の下で処理を行った場合に、「一

部除去」に相当する時間が経過すると金属上の酸化膜の一部が除去され始め、さらに「全面除去」に相当する時間が経過すると、金属上の酸化膜の除去が終わると解釈される。

[0106] ここで、実用的な処理時間を算出するために、全面除去線Gaと一部除去線Gpの中間値を結ぶ線を「実用除去」線とした。この「実用除去」線に相当する時間においては、かなりの割合の酸化膜が既に除去され、残存する酸化膜も十分に減厚しており、配線間の導通を阻害する虞は無いと判断されるからである。このように、実験的に求めた結果を基に処理時間を設定すれば、無駄な処理をせずに、必要な品質の処理を行うことができる。

勿論、「実用除去」線の設定は、最終的には後段階での評価を基に決定されるので、全面除去線と一部除去線の間、あるいはその範囲の外において適宜に設定することができる。例えば、「実用除去」線として全面除去線を採用すれば、全面を除去する最低必要時間が設定されるので、無駄な処理をしないで済む。

[0107] 酸化膜厚さが20nm、蟻酸ガス圧力を40Paとした図9の場合の「酸化膜除去限界」は次式で表される。なお、酸化膜除去限界は、ここでは上述の全面除去線と一部除去線の平均を表す線とする。ここで、酸化膜を除去するのに要した時間をY' (分)、基板Wの温度をT(°C)とする。

$$Y' = (1.23 \times 10^5 \times \exp(-0.0452T) + 3634 \times \exp(-0.0358T)) / 2 \quad \cdots (1)$$

(1)式より、単位厚さの酸化膜を除去する処理時間Y(分/nm)は次式で表される。

$$Y = Y' / 20 = (1.23 \times 10^5 \times \exp(-0.0452T) + 3634 \times \exp(-0.0358T)) / 40 \quad \cdots (2)$$

参考として、(1)式により計算される、Y'の値を表1に示す。

[表1]

温度 (°C)	除去限界時間 (min)
200	8.7
225	2.9
250	1.0
275	0.3

[0108] また、蟻酸ガス圧力を400Paとした図10の場合の「酸化膜除去限界」は次式で表される。

$$Y' = (202 \times \exp(-0.0212T) + 205 \times \exp(-0.0229T)) / 2 \quad \cdots (3)$$

(3)式より、単位厚さの酸化膜を除去する処理時間Y(分/nm)は次式で表される。

$$Y = Y' / 20 = (202 \times \exp(-0.0212T) + 205 \times \exp(-0.0229T)) / 40 \quad \cdots (4)$$

参考として、(3)式より計算される、Y'の値を表2に示す。

[表2]

温度 (°C)	除去限界時間 (min)
130	11.6
140	9.3
150	7.5
160	6.0
175	4.3
200	2.5

[0109] なお、酸化膜除去限界は、上述した全面除去線としてもよい。即ち、酸化膜厚が20 nmの時、処理ガス圧力が40Pa以上の範囲においては、図9中の全面除去線の式

$$Y' = 1.23 \times 10^5 \times \exp(-0.0452T)$$

処理ガス圧力が400Pa以上の範囲においては図10中の全面除去線の式

$$Y' = 202 \times \exp(-0.0212T)$$

を、それぞれ用いても良い。

また、酸化膜除去限界を上記とすると、単位厚さの酸化膜を除去する処理時間Y(分/nm)は次のように表される。

処理ガス圧力が40Pa以上の範囲においては

$$Y = (1.23 \times 10^5 \times \exp(-0.0452T)) / 20$$

処理ガス圧力が400Pa以上の範囲においては

$$Y = (202 \times \exp(-0.0212T)) / 20$$

[0110] この結果、蟻酸ガス圧力が高い場合には、より低温でも酸化膜を除去できることがわかった。なお、酸化膜厚がこれと異なる場合には、基本的に処理時間は、以下で述べる処理時間に対して、ほぼ膜厚に比例した時間となることも判明している。なお、処理ガス圧力の上限は、気化器内の還元性有機酸の液温における飽和蒸気圧以下とすべきことは言うまでもない。

[0111] 上記では、酸化膜の中でも、特に厚さ20nm前後の強制酸化膜に対する処理条件を述べた。現実の処理工程では、厚さ2nm前後の自然酸化膜を処理することが多い。そこで次に自然酸化膜に対して、同様に酸化膜除去条件を調べた結果を第9の実施例として、図11に基づいて説明する。

図11は基板W表面に形成された金属である銅上の自然酸化膜を処理したときの、処理温度と処理時間の関係を示す。横軸は処理温度、縦軸は自然酸化膜の除去が完了した処理時間を示す。図11に、処理圧力が130Paのときの全面除去線G130と、処理圧力が400Paのときの全面除去線G400を示す。全面除去線G130、G400を表す式を以下に示す。

処理ガス圧力が130Paのとき、処理時の基板温度 $T(^{\circ}\text{C})$ と、自然酸化膜を除去する処理時間 Y' (分)との関係は次式で表せる。

$$Y' = 1.52 \times 10^5 \times \exp(-0.0685T) \quad \cdots (5)$$

このときの自然酸化膜の厚さが2nmであると推定すると、単位膜厚の自然酸化膜を除去する時間 Y (分/nm)は次式で表される。

$$Y = Y' / 2 = 0.76 \times 10^5 \times \exp(-0.0685T) \quad \cdots (6)$$

処理ガス圧力が400Paのとき、処理時の基板温度 $T(^{\circ}\text{C})$ と、単位厚さの自然酸化膜を除去する処理時間 Y' (分)との関係は次式で表せる。

$$Y' = 2.64 \times 10^5 \times \exp(-0.0739T) \quad \cdots (7)$$

130Paのときと同様に、このときの自然酸化膜の厚さが2nmであると推定すると、単位膜厚の自然酸化膜を除去する時間 Y (分/nm)は次式で表される。

$$Y = Y' / 2 = 1.32 \times 10^5 \times \exp(-0.0739T) \quad \cdots (8)$$

これらの式で示される境界より高い温度、長い時間で、自然酸化膜を除去することができる。

以上のように、処理ガス圧力を所定の値に設定すれば、200℃前後という比較的低温でも処理が可能であることを発見し、処理時間との関係で実用的な温度／圧力条件を選択することができた。

[0112] 次に、処理ガス供給口の具体的な機構として、シャワーヘッド16に代わり、図2に示すような、1ないし複数の孔を有するノズル16Aを用いた場合の酸化膜除去結果を説明する。なお、この説明における構成の符号については適宜図7を参照することとする。初めに図12に、シャワーヘッド16を用いて自然酸化膜を除去したときの結果を示す。シャワーヘッド16は、直径0.5mmの孔を10mm間隔で約400ヶ配置したものである。図中の横軸は左端を基板Wの中心とする基板W上の位置、縦軸はエリプソメータでの測定値の一つである、s偏光とp偏光との位相差 Δ を示す。位相差 Δ は、自然酸化膜厚さの指標となる。位相差 Δ の単位は°（度）である。位相差 Δ は、概ね-110以下が酸化膜の無い状態を、-106前後が自然酸化膜の厚さ2～3nmを示す。図12で、「処理前」のプロットは本装置で処理する前の位相差 Δ で-106程度、「処理0.7min」は酸化膜を除去完了した状態、「処理0.2min」はその中間を示す。各状態とも基板Wの表面内ではほぼ均一に酸化膜厚が減少していることがわかる。

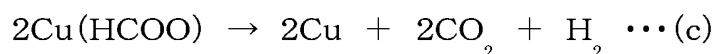
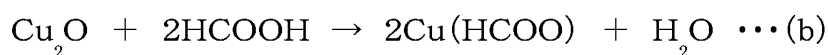
図13に、シャワーヘッド16に換えて、直径12mmの孔を1ヶ有する単孔ノズル16Aを基板Wの中心上方に設置して処理した結果を示す。ノズル16Aの下端から基板Wまでの距離Hは50mmである。なお、シャワーヘッド16をノズル16Aに換えた以外の条件（蟻酸の流量等）は、上述のシャワーヘッド16を用いた場合と同じである。図13では「処理前」から「処理0.4min」、「処理1min」へとほぼ均一に酸化膜厚が減少している。

以上より、処理ガス供給口の機構として、シャワーヘッド16とノズル16Aとは、酸化膜除去性能がほぼ同等と判断できる。なお、ノズル16Aの位置は上記した基板Wの中心上方が好ましいがこれに制限されず、また吹出し方向も基板W面に垂直であることが好ましいがこれに制限されない。即ち、基板Wの全面に処理ガスを供給することができる位置であれば良い。

[0113] このように、(1)式及び(3)式、あるいは(6)式及び(8)式で例示されるような、パラメータ算出式やルックアップテーブル（参照表）を制御用コンピュータ（典型的には制

御装置99に設けられている)に入力しておき、これを基に、希望する処理条件を入力すれば、コンピュータがその他の処理パラメータを算出して出力する、あるいはその出力を基に装置を自動的に運転するようにすることができる。

- [0114] 典型的には、これまで説明したように、基板ステージ12上で加熱した基板Wに気化した還元性有機化合物としての蟻酸ガスを供給して酸化膜を除去する。これにより、プラズマ等を用いる場合に比べて銅配線や半導体デバイスに与えるダメージが軽微になる。しかしながら、本発明者らは、銅配線表面の酸化膜である酸化銅の除去処理を、気化した還元性有機化合物を基板Wに供給することにより行なうと、結果的に銅またはその化合物が基板W上及びその周辺へ飛散するという現象を把握した。すなわち、このことは、酸化膜除去のメカニズムが、化学式(a)に示したような還元反応だけではなく、より複雑な反応が起きていることを示唆している。本発明者らは、後述する高精度な測定を行なった結果、酸化膜除去のメカニズムとして還元反応と同時にエッチングが起こっていることを見出した。エッチング反応による銅またはその化合物の飛散量はわずかであるが、微細化が進んでいる近年の半導体装置の銅配線構造等においては、無視することのできない量である。この酸化膜除去のメカニズムは、上述の化学式(a)で表される還元反応の他に、以下の化学式(b)で表されるエッチング反応と、以下の化学式(c)で表される還元反応とが同時に起こっていることになる。



- [0115] 還元反応のみならずエッチング反応が起こっていることを把握する契機となった、上述の高精度の測定は、以下のように行った。図14を参照して説明する。まず、基板Wへの蟻酸の供給による銅の飛散量を調べるため、図14(a)に示すように、酸化膜である酸化銅が生成された銅片SCを直径200mmのSiウエハである基板W上に付け、これを基板ステージ12に載せて酸化膜除去処理を行なった。このときの処理温度を200℃、処理圧力を400Pa、蟻酸による処理時間を10分とした。酸化膜除去処理後、蟻酸ガスを停止してすぐに基板Wの加熱を停止した。基板ステージ12から降ろした基板Wより銅片SCを取り除いてから、飛行時間型二次イオン質量分析装置

(TOF-SIMS)を用いて銅の飛散量の分布 P_t を測定した。銅片のあった位置からの距離 r と銅原子の信号強度 P_w との関係を図14(b)中のZ0に示す。銅原子は銅片SCが付いていた近傍で多く、距離が離れるに従い減少しており、酸化銅の銅片SCから周辺へ飛散している様子が見られた。つまり、酸化膜除去中は、酸化膜は蟻酸ガス分子と反応して一部は還元され、一部は蒸気圧を持った蟻酸銅 $\text{Cu}(\text{HCOO})$ の形になって飛散し、基板Wに再付着したものと推定される。そしてこの蒸気圧は温度が高いほど高く、付着した蟻酸銅の一部は蒸気となって排気される。

[0116] そこで、次に、基板W表面の金属部分に生成された酸化膜が蟻酸ガスと反応して飛散した銅の化合物を除去する基板の処理方法について説明する。

図15は本発明の第10の実施の形態に係る基板の処理方法を説明するタイムチャートである。まず、処理チャンバ10内の基板ステージ12に処理すべき基板Wを載せ、基板W上の金属に生成された酸化膜を除去するときの基板Wの温度になるまで基板Wを予備加熱する(ST1)。この酸化膜を除去するときの基板Wの温度が第1の所定温度である。第1の所定温度は、140～250℃、好ましくは160～210℃、より好ましくは175～200℃、さらに好ましくは180～195℃である。図中のTが基板温度の推移を示している。予備加熱を行っている際は、基板Wが酸化雰囲気さらされることを回避するため、窒素ガスが供給される。図中のN2が窒素ガス供給量の推移を示している。基板Wが第1の所定温度に加熱されると、基板Wに気化した還元性有機化合物を供給して基板W表面の金属部分に生成された酸化膜の除去を開始する(ST2)。図中のRが蟻酸ガス供給量の推移を示している。ここまでの工程(ST1、ST2)は、典型的には、上述した基板の処理方法が用いられる。

[0117] 酸化膜を除去している処理時間(ST2)が終了し、蟻酸ガスの供給を止めた後、処理チャンバ10内を排気する。他方、ヒータを作動させたままの基板ステージ12上に、第1の所定時間基板Wを保留し続け、基板Wの温度を第1の所定温度に維持する(ST3a)。第1の所定時間は、処理する酸化膜の厚さに応じて決定し、膜厚が厚い場合には処理時間を長くする必要があるが、3秒以上、好ましくは10秒または20秒以上、5分以下であるのがよい。第1の所定時間を短くしすぎると酸化膜除去処理後に基板Wを第1の所定温度に維持したか否かの判断が困難になり、他方長すぎると近

年の枚葉処理が一般的となった基板の処理装置の構成やスループットを考慮した場合に現実的ではないからである。次に、基板Wの温度について付言する。処理チャンバ10内を排気して真空に近づけると、微視的に見たときに基板Wと基板ステージ12との間に存在していた蟻酸分子が存在しなくなる。このため処理チャンバ10内の排気に伴い基板Wの温度が低下するが、これによって基板Wの温度が低下した範囲も第1の所定温度に維持する概念に含むこととする。このように、酸化膜除去後に基板Wの温度を第1の所定時間第1の所定温度に維持することにより、上述の化学式(c)に示す反応が起こり、また一部は蟻酸銅の蒸気となって排気されるため、基板W表面に滞留・吸着している銅の化合物を離脱して除去することができる。エッチング反応によって基板W表面に飛散した銅の化合物を、上記に示すような反応によって離脱した後、基板Wを基板ステージ12から降ろして冷却し、処理チャンバ10から取り出して処理を終了する。

[0118] 図14(b)に、エッチング反応によって飛散した銅の化合物が基板W上から除去されたか否かを実験的に確認した結果を示す。この実験は、上述のエッチング反応を確認した高精度の測定と同様の条件で行った。すなわち、酸化膜である酸化銅が生成された銅片をSiウエハ上に付けた基板を用いて、処理温度を200℃、処理圧力を400Pa、蟻酸による処理時間を10分とし、酸化膜除去処理後、基板を第1の所定時間第1の所定温度に維持した後、基板ステージ12から降ろしたSiウエハより銅片を取り除いてから、飛行時間型二次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)を用いて銅の飛散量の分布を測定した。銅片のあった位置からの距離と銅原子の信号強度との関係を図14(b)中のZ1に示す。図より、酸化膜除去処理直後にウエハを冷却した場合と比べ、銅原子の再付着量が1/8以下に低減することが確認された。これは、酸化膜除去処理後、基板Wの加熱を継続しながら減圧することで気相での分子の衝突が減少し、全体として銅の化合物の離脱が促進されて排気され、再付着が抑えられることによるものと考えられる。

[0119] 次に図16を参照して、本発明の第11の実施の形態に係る基板の処理方法を説明する。本実施の形態では、基板Wの予備加熱をする工程(ST1)から、酸化膜を除去する工程(ST2)までは第10の実施の形態と同様である。酸化膜を除去している処理

時間(ST2)が終了し、蟻酸ガスの供給を止めた後、処理チャンバ10内を排気する。他方、ヒータを作動させたままの基板ステージ12上に基板Wを保留して、第2の所定時間をかけて、基板Wの温度を第1の所定温度から漸次低下させていく(ST3b)。第2の所定時間は、処理する酸化膜の厚さに応じて決定し、膜厚が厚い場合には長くする必要があるが、5秒以上、好ましくは10秒または20秒以上、10分以下であるのがよい。このように、第2の所定時間をかけて基板Wの温度を第1の所定温度から漸次低下させていくことで、基板Wへの熱による衝撃を抑えることができる。なお、基板W表面に滞留・吸着している銅の化合物を離脱する際の反応は、第10の実施の形態と同様である。

[0120] 次に図17を参照して、本発明の第12の実施の形態に係る基板の処理方法を説明する。本実施の形態では、基板Wの予備加熱をする工程(ST1)から、酸化膜を除去する工程(ST2)までは第10の実施の形態及び第11の実施の形態と同様である。酸化膜を除去している処理時間(ST2)が終了し、蟻酸ガスの供給を止めた後、処理チャンバ10内を排気する。他方、ヒータを作動させたままの基板ステージ12上に基板Wを保留して、基板Wの温度を一旦第2の所定温度まで上げ、銅化合物の離脱除去を促進させる(ST3c)。昇温は基板ステージ12の温度を上げてよいし、別の加熱源(ランプなど)によって行ってもよい。酸化膜除去処理終了後に基板Wの温度を一旦第2の所定温度まで上げることで銅化合物の離脱除去を促進するため、短時間で基板W表面に滞留・吸着している銅の化合物の除去処理が終了できる上、酸化膜除去処理時の基板Wの温度では除去できない、離脱温度の高い成分の除去が可能になる。その後、基板Wを基板ステージ12から降ろして冷却し、処理チャンバ10から取り出して処理を終了する。

[0121] 次に図18を参照して、本発明の第13の実施の形態に係る基板の処理方法を説明する。本実施の形態では、基板Wの予備加熱をする工程(ST1)から、酸化膜を除去する工程(ST2)を経て、基板Wの温度を第1の所定温度に維持するか、第2の所定時間にわたって漸次低下させるか、あるいは第2の所定温度まで一旦上げるか等の温度制御をする工程(ST3x;xはaないしc)までは第10の実施の形態ないし第12の実施の形態と同様である。なお図18では、第10の実施の形態の温度制御を例示し

ている。そして、基板W表面に滞留・吸着している銅の化合物を離脱した後、次の工程が行われる温度に基板Wの温度を調整する(ST4)。基板Wの温度が次工程温度になったら、基板Wを次の工程が行われる別の処理室93に搬送する(ST5)。これにより、次工程での予備加熱を省略することができる。

[0122] 次に図19を参照して、本発明の第14の実施の形態に係る基板の処理方法を説明する。本実施の形態では、基板Wの予備加熱をする工程(ST1)から、酸化膜を除去する工程(ST2)までは第10の実施の形態ないし第13の実施の形態と同様である。酸化膜を除去している処理時間(ST2)が終了し、蟻酸ガスの供給を止めた後、基板Wを基板ステージ12から降ろして処理チャンバ10から別の処理室93に移動する(ST2a)。この移動に伴い基板Wの温度が低下する。酸化膜を除去した基板Wを別の処理室93に移してからそこで真空排気と加熱を行なう(ST3d)。別の処理室93は、次工程の処理室以外にも、ロードロック室11やクラスター装置の搬送室(不図示)、予備加熱室(不図示)などでもよい。別の処理室93での基板Wの加熱は、ステージからの加熱の他、ランプ加熱を行なってもよい。また、加熱機構は別の処理室93に組み込む以外に、搬送アームに組み込んでもよい。加熱温度は、銅化合物が離脱する温度以上であればよいので、第1の所定温度とは必ずしも一致しない。別の処理室93で銅化合物の離脱除去の処理を行なうことで、処理チャンバ10におけるスループットの低下を防止できる。

[0123] 以上のように、基板W上に形成された銅表面の酸化銅を、蟻酸ガスで除去した後、基板Wを処理チャンバ10に保留しつつ上述のような条件で加熱をすることにより、エッチングによって飛散した化合物を除去することが可能となる。このような処理は、典型的には既に説明した基板の処理装置101、102、105、106によって行うことができる。

請求の範囲

- [1] 内部に基板を収容する気密な処理チャンバと；
前記処理チャンバ内の圧力を制御する排気制御系と；
前記処理チャンバに還元性有機化合物を含む処理ガスを供給する処理ガス供給系とを備え；
前記処理ガス供給系が、内部に液状の還元性有機化合物原料を収容し、気化液面を有する気化容器と；
前記気化容器で気化した前記還元性有機化合物を含む処理ガスを前記処理チャンバに導く処理ガス配管と；
前記処理ガス配管に配置され、前記処理ガスの前記処理チャンバへの供給量を、開度を調整することにより制御する絞り要素とを有し；
前記絞り要素の開度が、前記気化容器内の圧力変動を所定の範囲内に維持することができるよう設定されて構成された；
基板の処理装置。
- [2] 前記処理ガス供給系は、前記気化容器内の圧力を、前記気化容器内の環境における前記還元性有機化合物の飽和蒸気圧の80～100%になるように制御するように構成された請求項1に記載の基板の処理装置。
- [3] 前記絞り要素は、マスフローコントローラ、オリフィス、細管、絞り弁のうちの少なくとも一つである請求項1または請求項2に記載の基板の処理装置。
- [4] 前記気化容器を、所定の気化温度に制御する加熱手段が設けられている請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の基板の処理装置。
- [5] 前記気化温度は略室温である請求項4に記載の基板の処理装置。
- [6] 前記処理ガス配管を、前記気化容器の温度以上の温度に加熱する加熱手段が設けられている請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の基板の処理装置。
- [7] 前記処理ガス配管中の前記絞り要素を含む二次側の部分を、前記気化容器の温度以上の温度に加熱する加熱手段が設けられている請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の基板の処理装置。
- [8] 前記還元性有機化合物は、カルボン酸である請求項1ないし請求項7のいずれか

に記載の基板の処理装置。

- [9] 前記還元性有機化合物は、メタノールまたはエタノールである請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の基板の処理装置。
- [10] 前記還元性有機化合物は、ホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドである請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の基板の処理装置。
- [11] 前記処理チャンバは、前記基板を気密状態で搬送する真空搬送系に接続されている請求項1ないし請求項10のいずれかに記載の基板の処理装置。
- [12] 前記処理チャンバは、前記真空搬送系を有する複合処理装置の構成要素の少なくとも一つである請求項11に記載の基板の処理装置。
- [13] 前記絞り要素は、前記処理チャンバの一部に固定され、前記処理チャンバより加熱されるように構成した請求項1ないし請求項12のいずれかに記載の基板の処理装置。
- [14] 前記気化容器の気化面積と前記基板の処理面積の比が0.031以上である請求項1ないし請求項13のいずれかに記載の基板の処理装置。
- [15] 前記処理チャンバ内に設けられ、前記基板を載置し加熱する基板ステージと；
前記基板ステージに対向する位置にあって、前記処理ガスを前記基板に向けて供給する処理ガス供給口と；
前記基板の温度を第1の所定温度に加熱し前記基板に前記処理ガスを供給して、前記基板上の金属表面の酸化物を前記気化した還元性有機化合物原料で除去し、前記処理ガスの供給を停止した後の第1の所定時間、前記基板を前記処理チャンバに保留しつつ、前記基板を前記第1の所定温度に維持するように制御する制御装置とを備える；
請求項1に記載の基板の処理装置。
- [16] 液状の還元性有機化合物原料を気化させて該還元性有機化合物原料を含む処理ガスを生成する工程と；
前記処理ガスの流量を、絞り要素を通過させることによって調整する工程と；
流量調整後の前記処理ガスを基板に供給する工程とを備え；
前記絞り要素を通過する前の前記還元性有機化合物原料の蒸気の圧力変動を所

定の範囲内に維持するように前記基板に供給する前記処理ガスの流量を設定する；
基板の処理方法。

- [17] 前記基板の表面の金属部分に生成された酸化物を、前記基板に供給した前記処理ガスで前記酸化物の還元とエッチングとを行うことにより除去する工程を備える；
請求項16に記載の基板の処理方法。

- [18] 基板を収容する気密な処理チャンバと；
前記処理チャンバ内に設けられ、前記基板を載置し加熱する基板ステージと；
前記基板ステージに対向する位置にあつて、気化した還元性有機化合物原料を含む処理ガスを前記基板に向けて供給する処理ガス供給口と；
前記処理チャンバ内が所定圧力になるように前記処理チャンバ内のガスを排気する排気制御手段と；
前記処理チャンバに前記処理ガスを流量制御しつつ導入する処理ガス導入手段とを備え；
前記基板の温度を140～250℃に制御して、前記基板上の金属表面の酸化物を前記気化した還元性有機化合物原料で除去するように構成された；
基板の処理装置。

- [19] 請求項18に記載の基板の処理装置において、前記基板の温度を160～210℃に制御するように構成された；
基板の処理装置。

- [20] 請求項18に記載の基板の処理装置において、前記処理ガスの圧力が40Pa以上である；
基板の処理装置。

- [21] 請求項19に記載の基板の処理装置において、前記処理ガスの圧力が400Pa以上である；
基板の処理装置。

- [22] 請求項18に記載の基板の処理装置において、前記処理ガスの圧力が40Pa以上の範囲において、前記基板上の金属表面の酸化物を除去する時の前記基板の温度をT(℃)、単位厚さの前記酸化物を除去する処理時間をY(分/nm)とすると、次

式で表される T 、 Y より大きい T 、 Y の範囲で前記酸化物を除去する；
基板の処理装置。

$$Y = (1.23 \times 10^5 \times \exp(-0.0452T) + 3634 \times \exp(-0.0358T)) / 40$$

- [23] 請求項18に記載の基板の処理装置において、前記処理ガスの圧力が400Pa以上の範囲において、前記基板上の金属表面の酸化物を除去する時の前記基板の温度を $T(^{\circ}\text{C})$ 、単位厚さの前記酸化物を除去する処理時間を Y (分/nm)とすると、次式で表される T 、 Y より大きい T 、 Y の範囲で前記酸化物を除去する；
基板の処理装置。

$$Y = (202 \times \exp(-0.0212T) + 205 \times \exp(-0.0229T)) / 40$$

- [24] 請求項18に記載の基板の処理装置において、前記処理ガスの圧力が130Pa以上の範囲において、前記基板上の金属表面に生成された自然酸化膜を除去する時の前記基板の温度を $T(^{\circ}\text{C})$ 、単位厚さの前記自然酸化膜を除去する処理時間を Y (分/nm)とすると、次式で表される T 、 Y より大きい T 、 Y の範囲で前記自然酸化膜を除去する；
基板の処理装置。

$$Y = 0.76 \times 10^5 \times \exp(-0.0685T)$$

- [25] 請求項18に記載の基板の処理装置において、前記処理ガスの圧力が400Pa以上の範囲において、前記基板上の金属表面に生成された自然酸化膜を除去する時の前記基板の温度を $T(^{\circ}\text{C})$ 、単位厚さの前記自然酸化膜を除去する処理時間を Y (分/nm)とすると、次式で表される T 、 Y より大きい T 、 Y の範囲で前記自然酸化膜を除去する；
基板の処理装置。

$$Y = 1.32 \times 10^5 \times \exp(-0.0739T)$$

- [26] 前記基板は半導体用ウエハである請求項18ないし請求項25に記載の基板の処理装置。
- [27] 前記基板上の金属が銅である請求項18ないし請求項26に記載の基板の処理装置。
- [28] 前記還元性有機化合物原料が蟻酸である請求項18ないし請求項27に記載の基

板の処理装置。

- [29] 処理チャンバに収容された基板を第1の所定温度に加熱して、気化した還元性有機化合物原料を前記基板に供給しながら前記基板表面の金属部分に生成された酸化物を除去する工程と；

前記気化した還元性有機化合物原料の供給を停止した後の第1の所定時間、前記基板を前記処理チャンバに保留しつつ、前記基板を前記第1の所定温度に維持する工程とを備える；

基板の処理方法。

- [30] 前記第1の所定時間が3秒以上となるように構成された；

請求項29に記載の基板の処理方法。

- [31] 処理チャンバに収容された基板を第1の所定温度に加熱して、気化した還元性有機化合物原料を前記基板に供給しながら前記基板表面の金属部分に生成された酸化物を除去する工程と；

前記気化した還元性有機化合物原料の供給を停止した後、前記基板を前記処理チャンバに保留しつつ、第2の所定時間に渡って前記基板の温度を前記第1の所定温度から漸次低下させる工程とを備える；

基板の処理方法。

- [32] 前記第2の所定時間が5秒以上10分以下となるように構成された；

請求項31に記載の基板の処理方法。

- [33] 処理チャンバに収容された基板を第1の所定温度に加熱して、気化した還元性有機化合物原料を前記基板に供給しながら前記基板表面の金属部分に生成された酸化物を除去する工程と；

前記気化した還元性有機化合物原料の供給を停止した後、前記基板を前記処理チャンバに保留しつつ、前記基板の温度を前記第1の所定温度よりも高い第2の所定温度に上昇させる工程とを備える；

基板の処理方法。

- [34] 前記気化した還元性有機化合物原料の供給を停止した後、前記処理チャンバ内から前記気化した還元性有機化合物原料を排出して前記処理チャンバ内の真空度

を高める工程を備え；

前記処理チャンバ内の真空度を高める工程と前記気化した還元性有機化合物原料の供給を停止した後の前記基板の温度を制御する工程とが並行して行われるように構成された；

請求項29ないし請求項33のいずれか1項に記載の基板の処理方法。

- [35] 前記基板の温度を、前記処理チャンバとは別の処理室で行われる次工程の温度である次工程温度にする工程と；

前記次工程温度になった前記基板を前記別の処理室に移動する工程とを備える；

請求項29ないし請求項34のいずれか1項に記載の基板の処理方法。

- [36] 基板の処理装置に接続されたコンピュータにインストールされ、該コンピュータが該基板の処理装置を制御する制御プログラムであって；

請求項29ないし請求項35のいずれか1項に記載の基板の処理方法を用いる前記基板の処理装置を制御する；

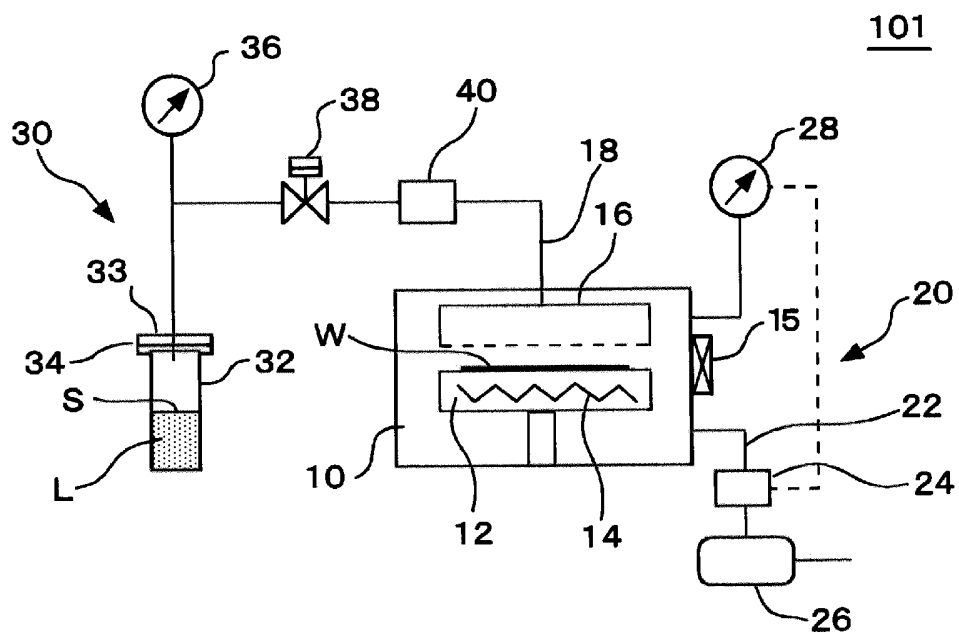
制御プログラム。

- [37] 内部に基板を収容する気密な処理チャンバと；

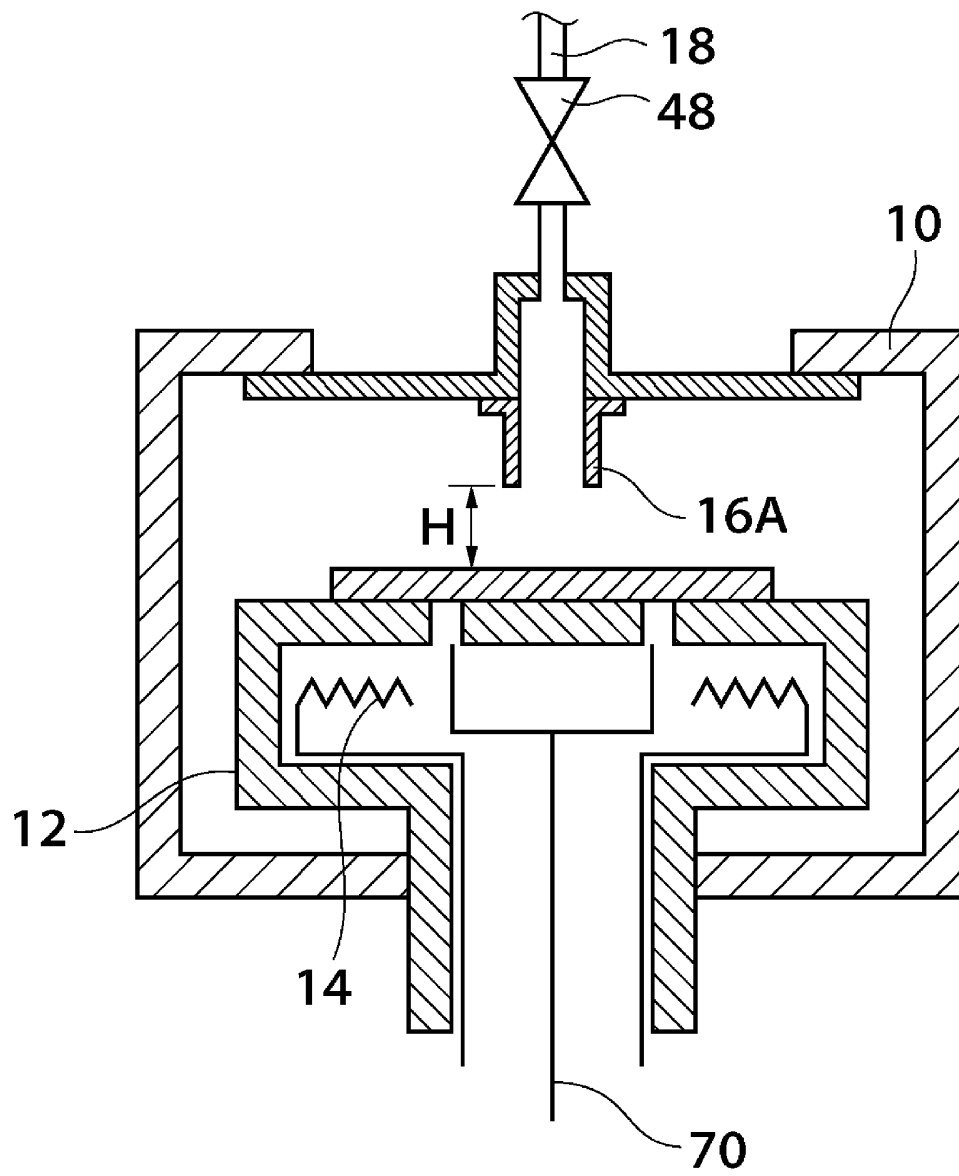
請求項36に記載の制御プログラムがインストールされたコンピュータを有する制御装置とを備える；

基板の処理装置。

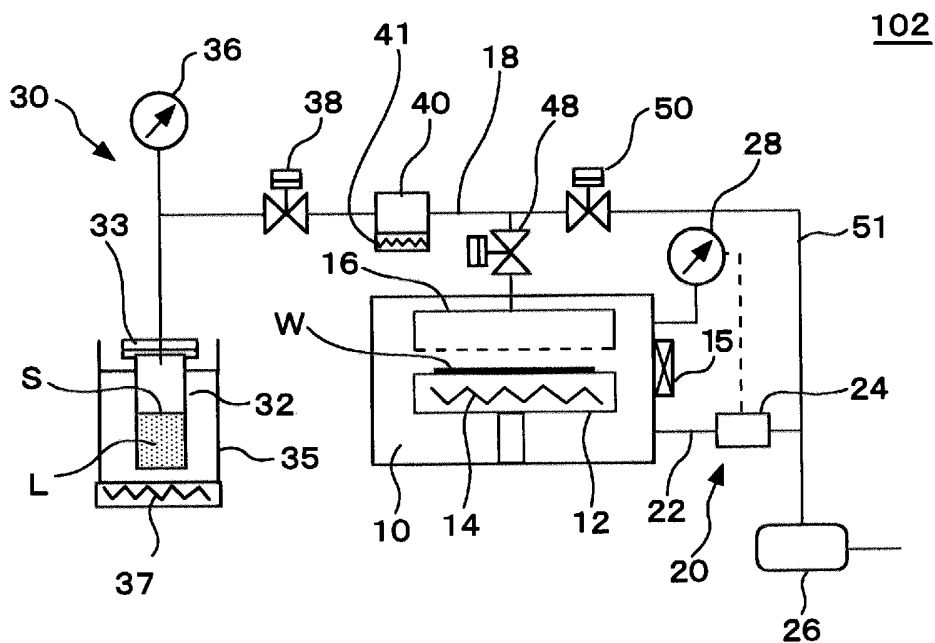
[図1]



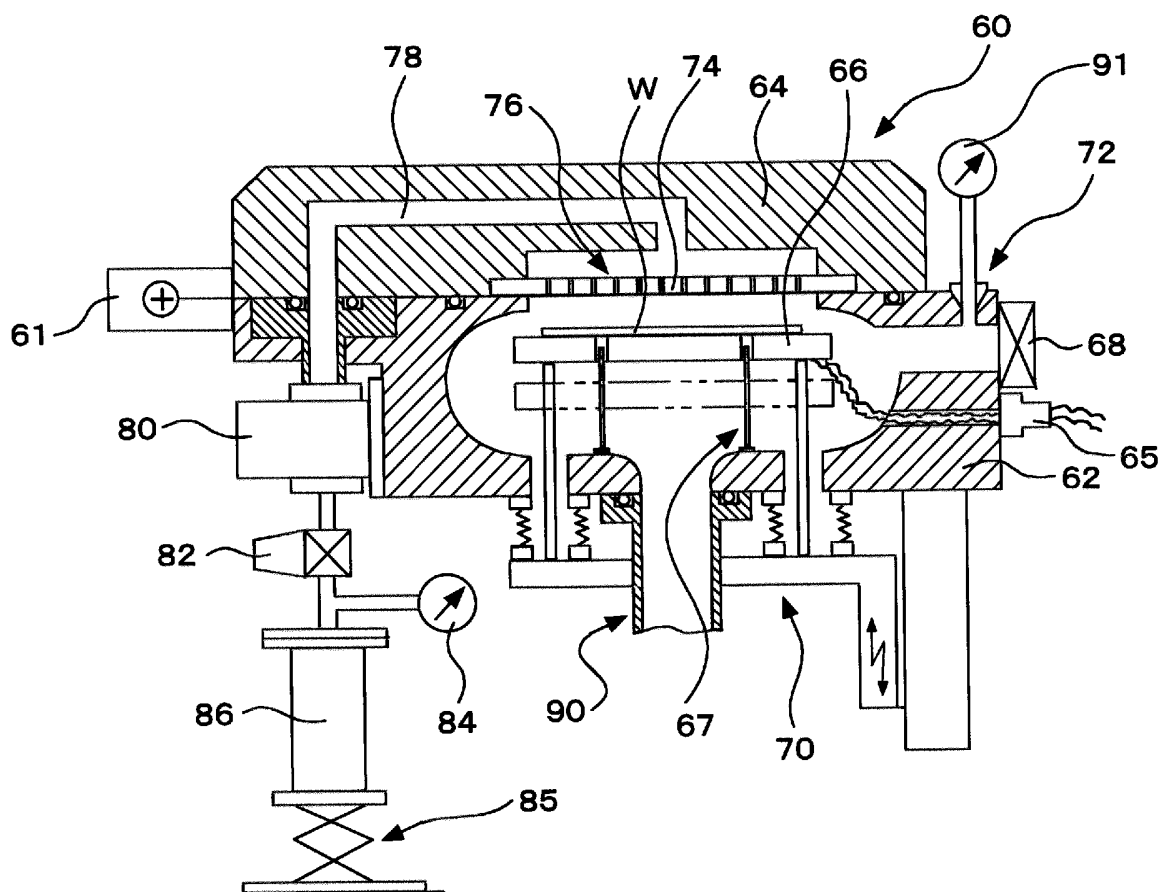
[図2]



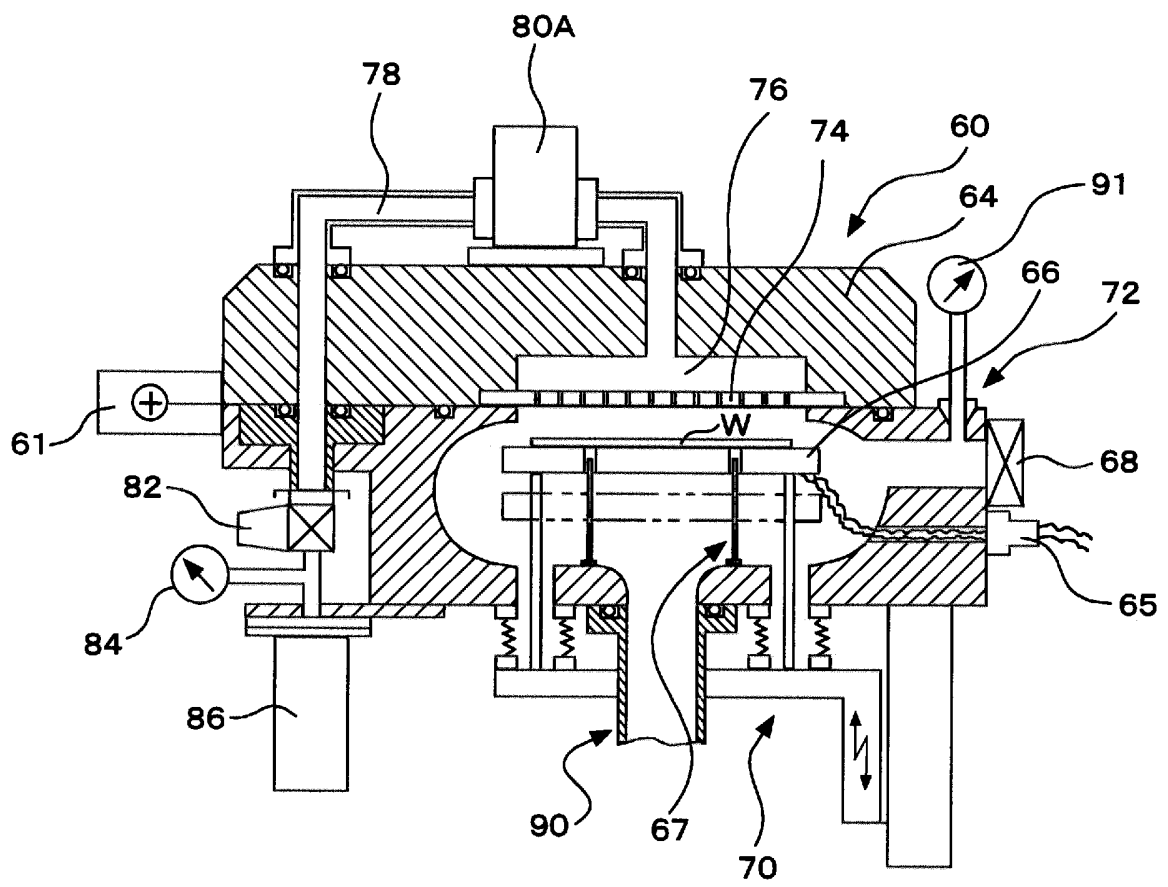
[図3]



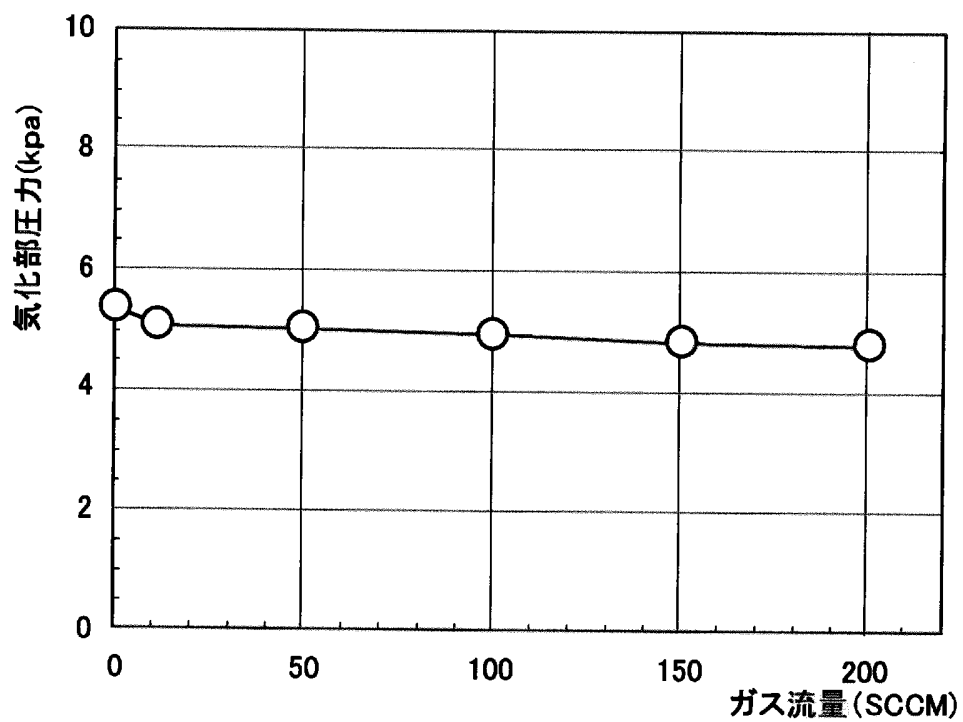
[図4]



[図5]

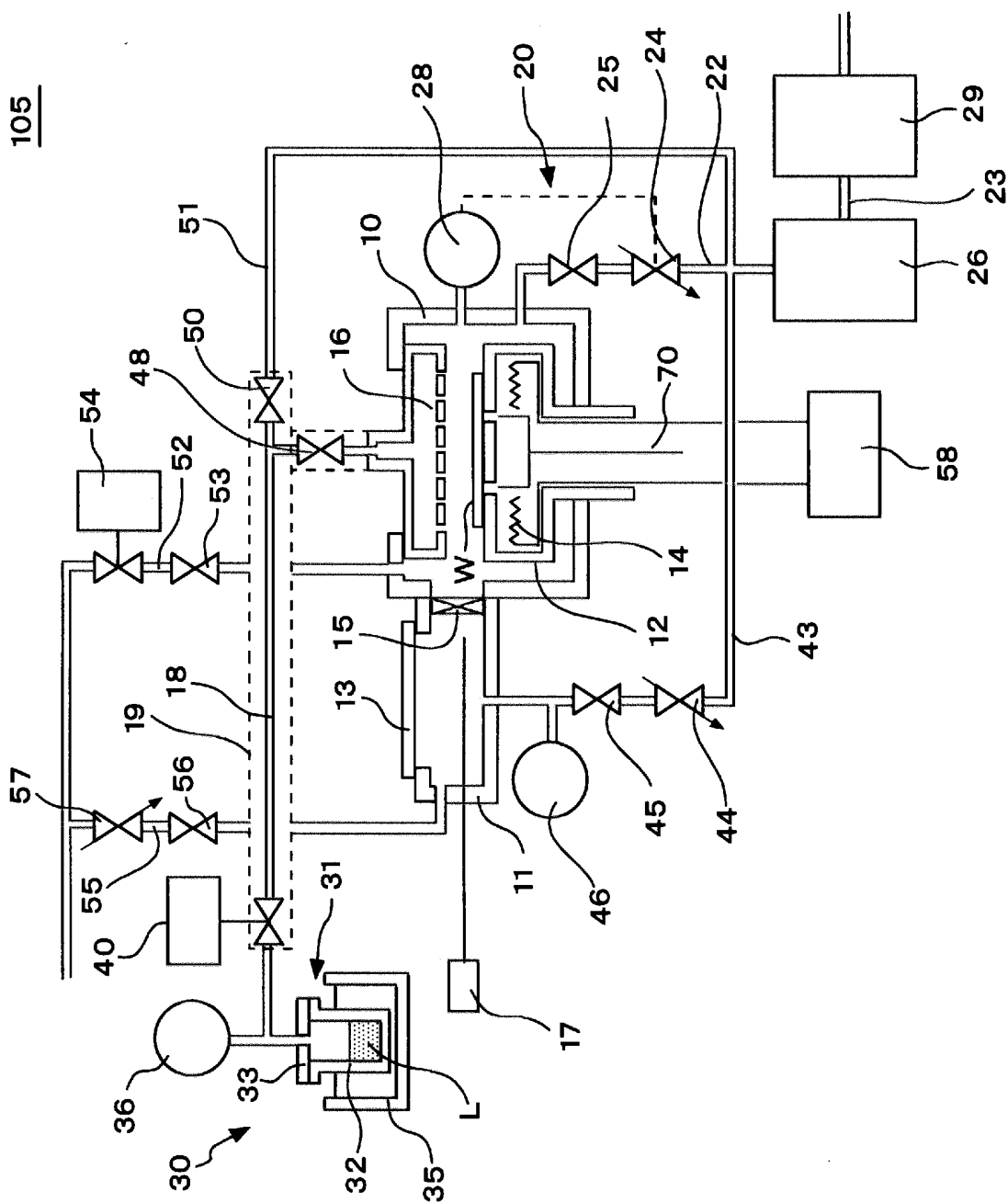


[図6]



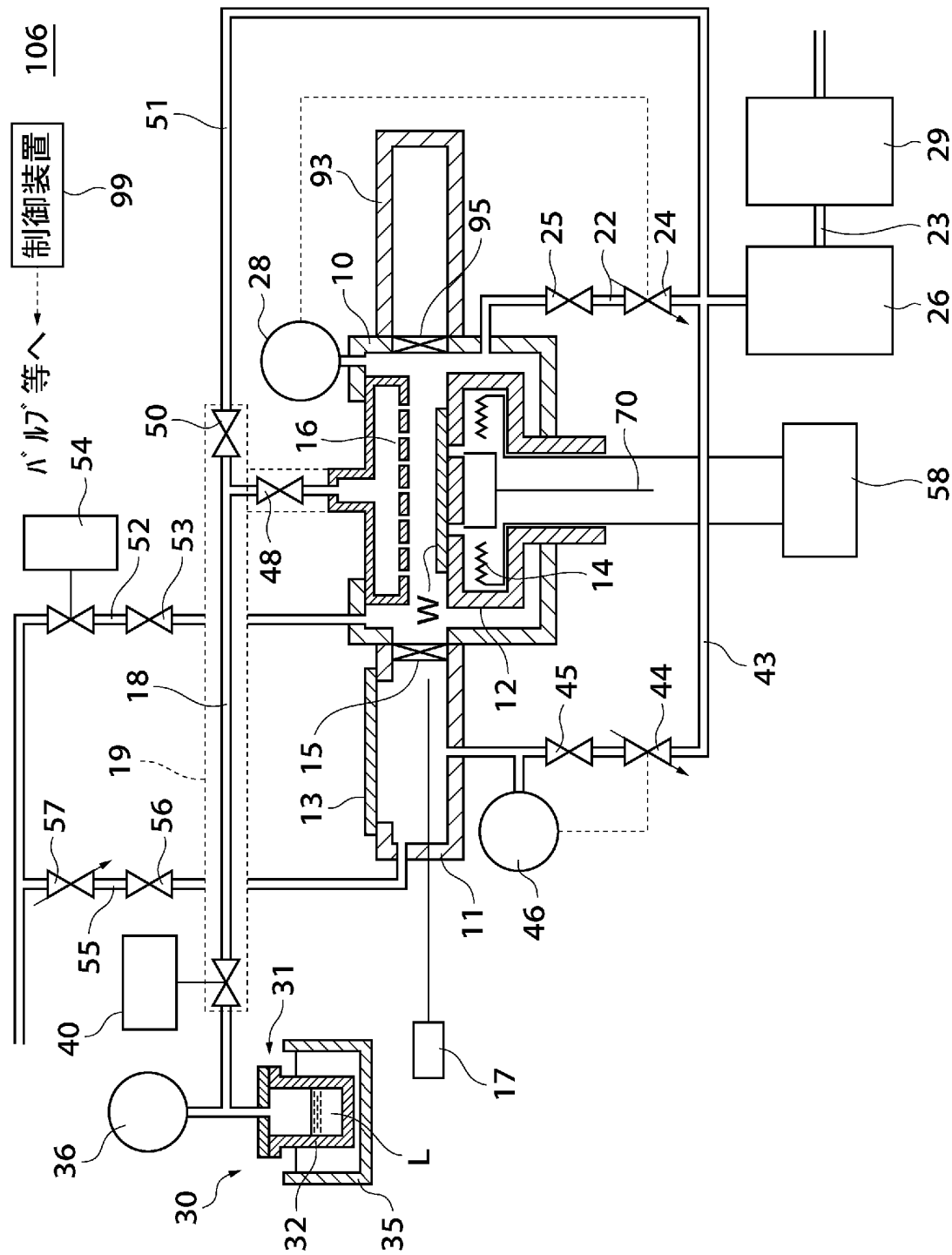
蟻酸ガス流量と気化部圧力

[図7]

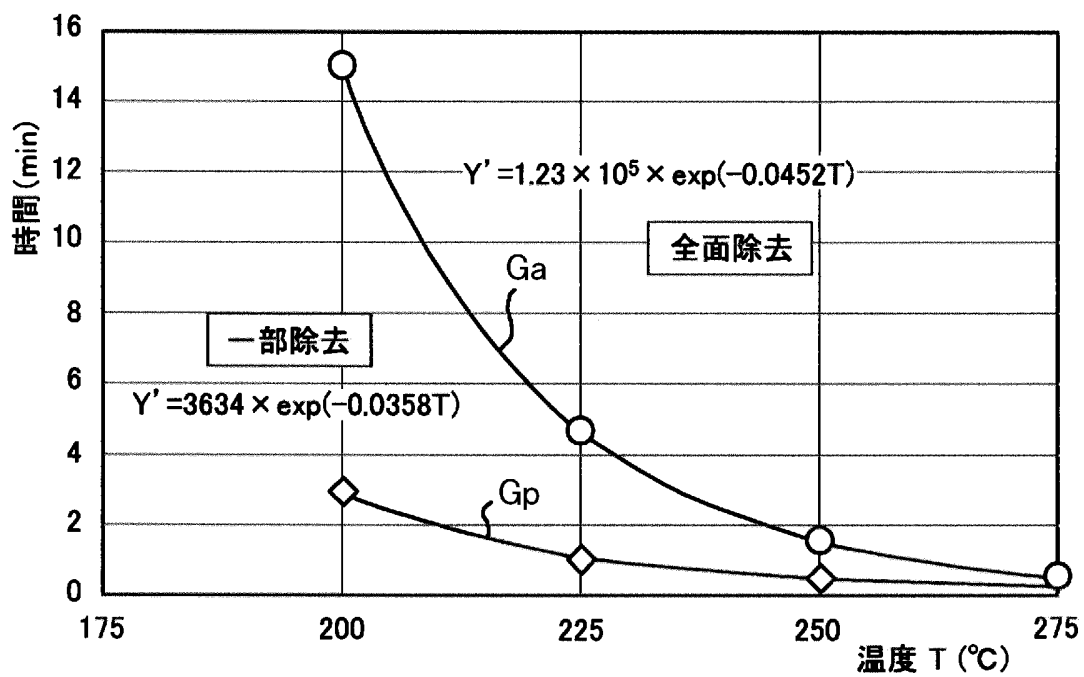


105

[図8]

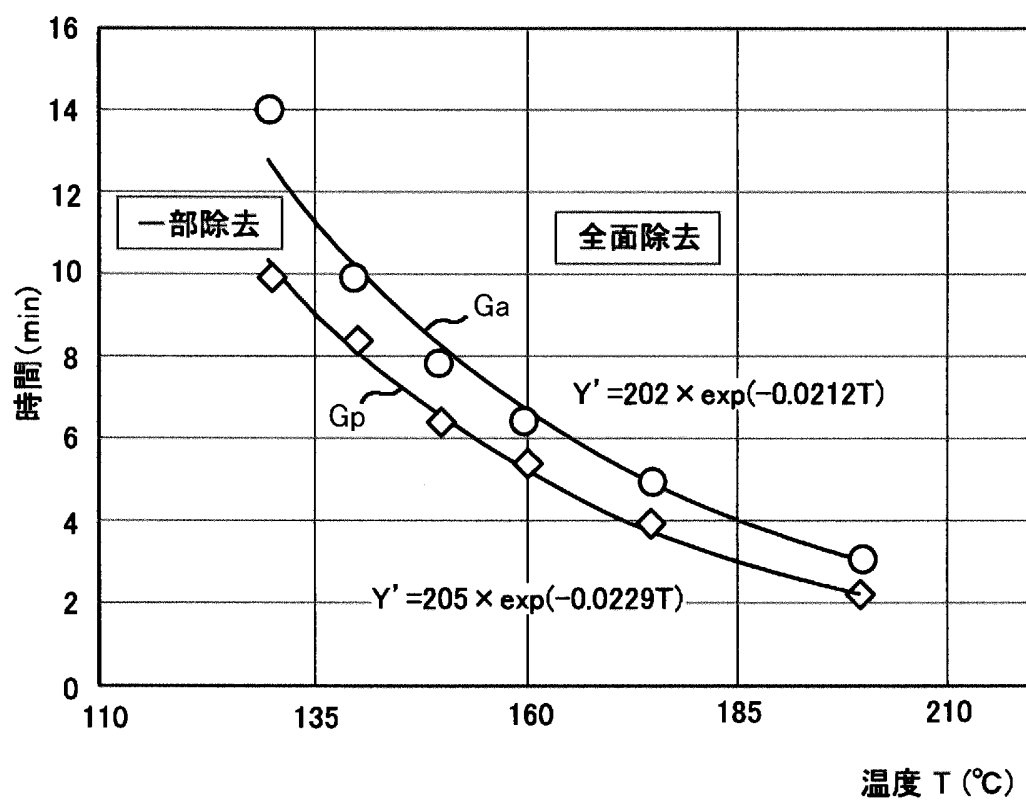


[図9]



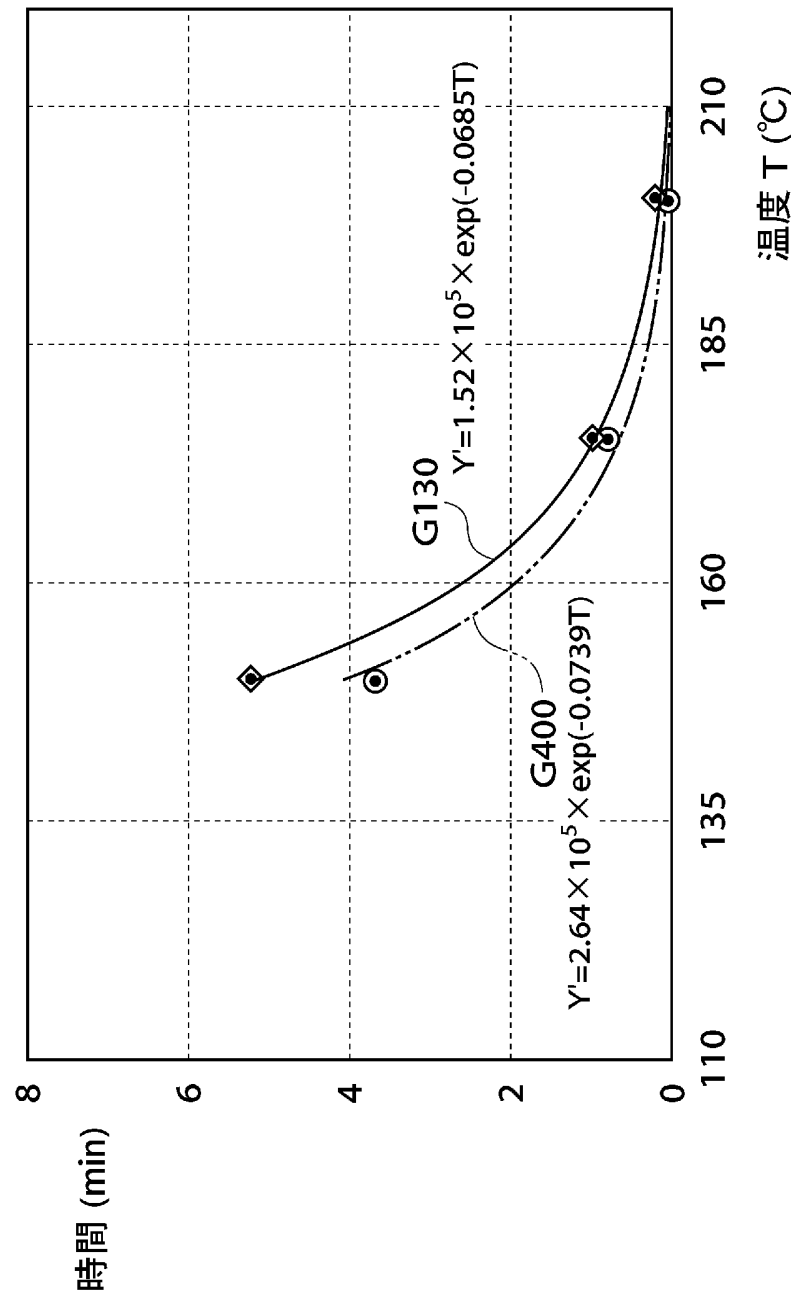
除去範囲(40Pa,25SCCM時, 高温側)

[図10]

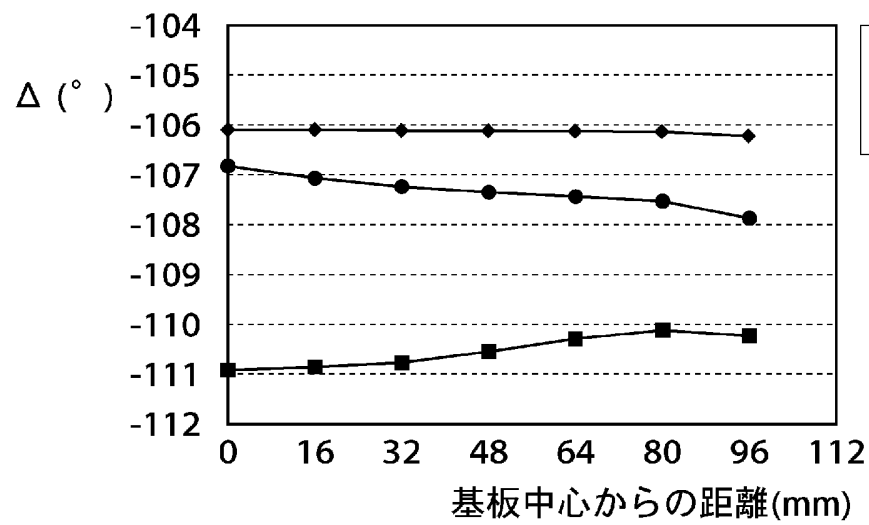


除去範囲(400Pa,200SCCM時, 低温側)

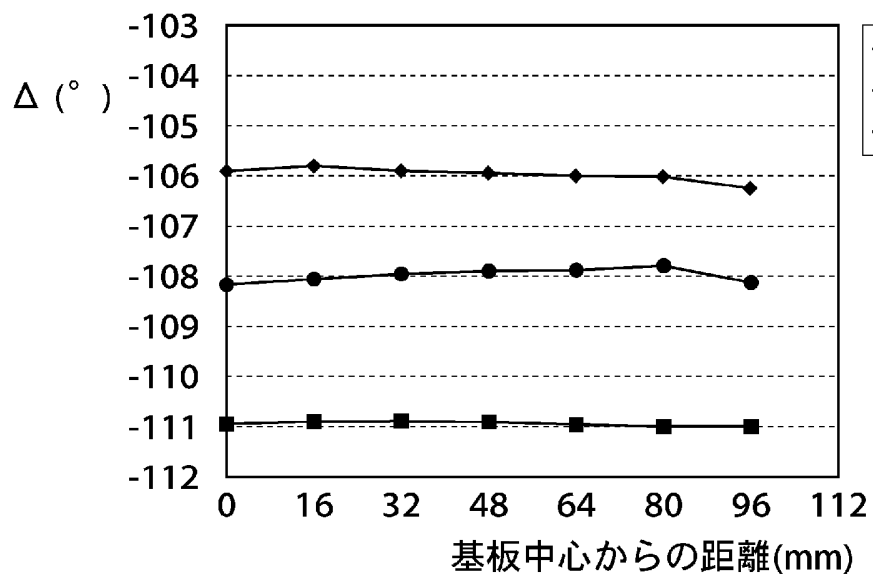
[図11]



[図12]

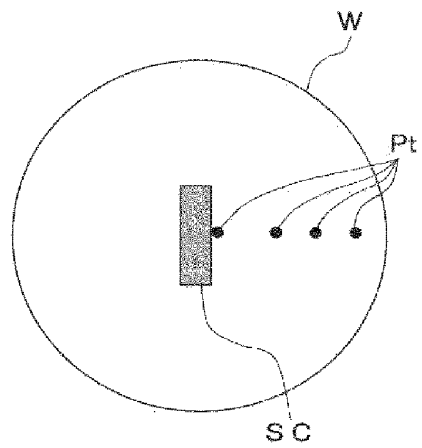


[図13]

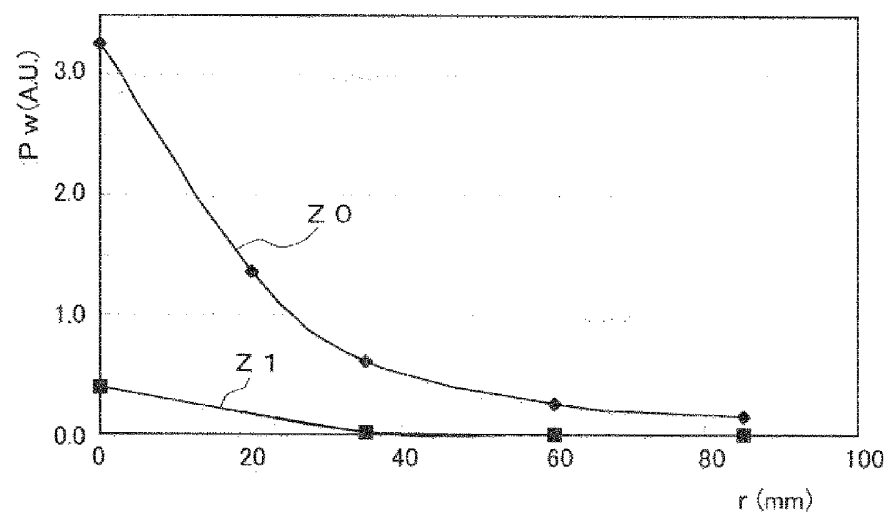


[図14]

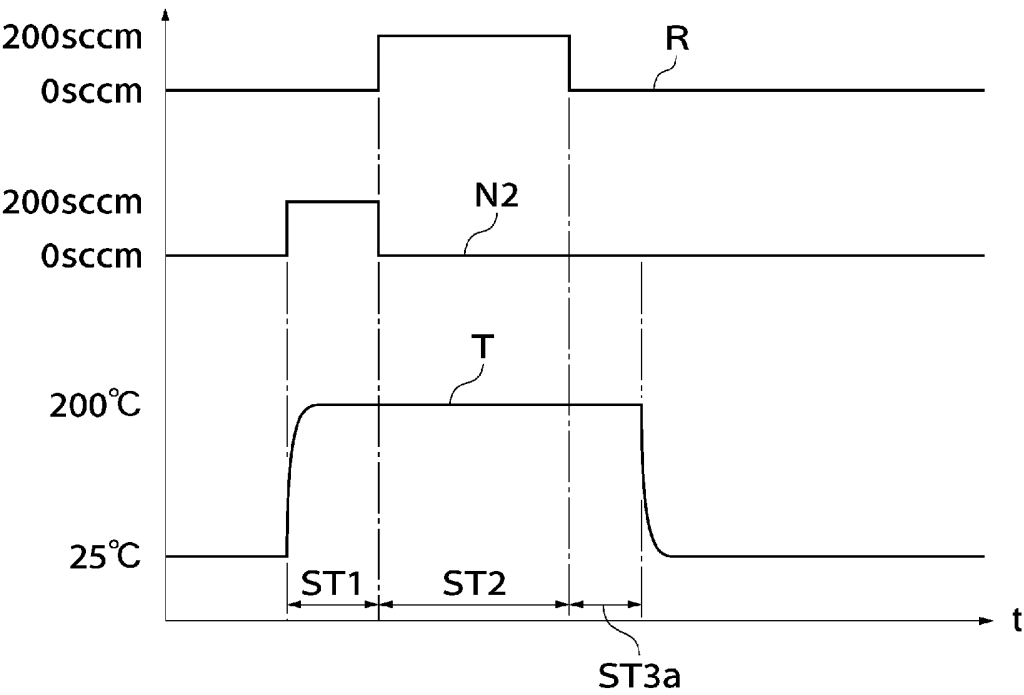
(a)



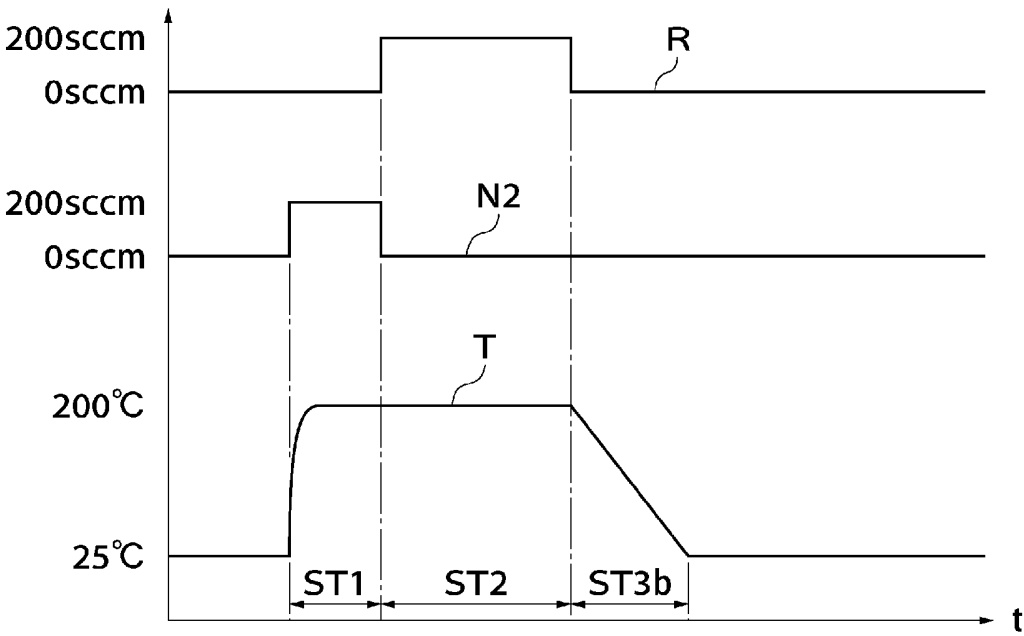
(b)



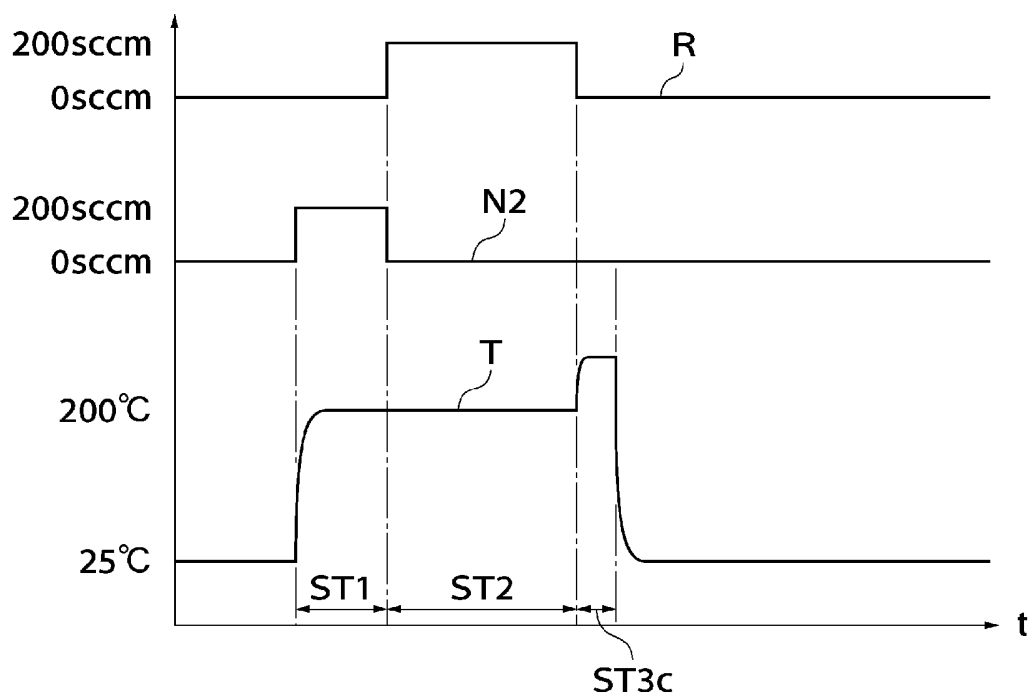
[図15]



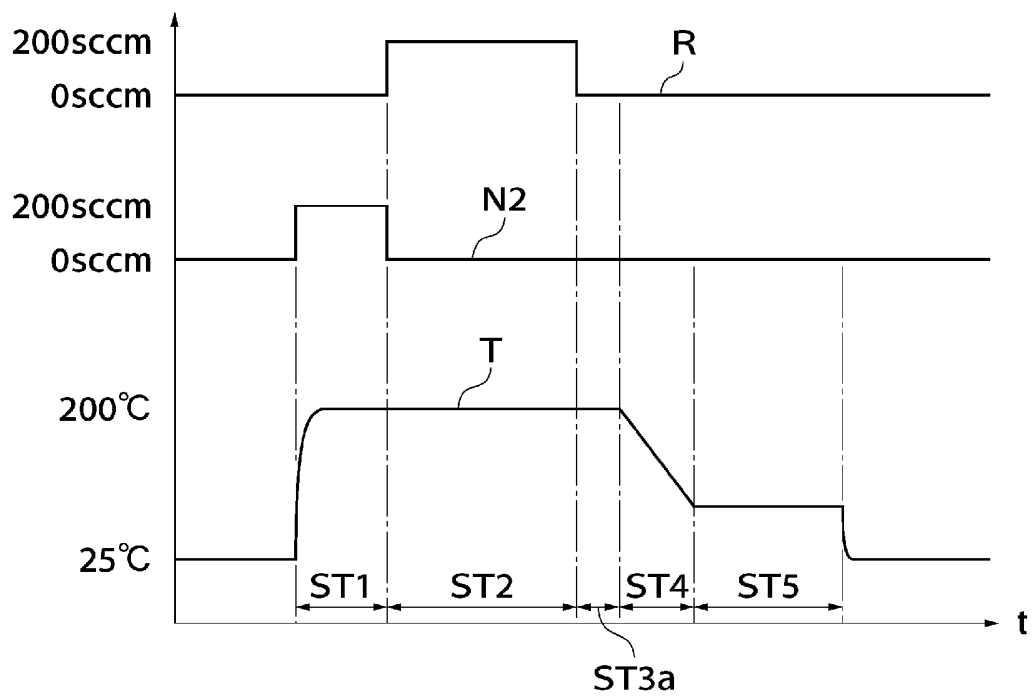
[図16]



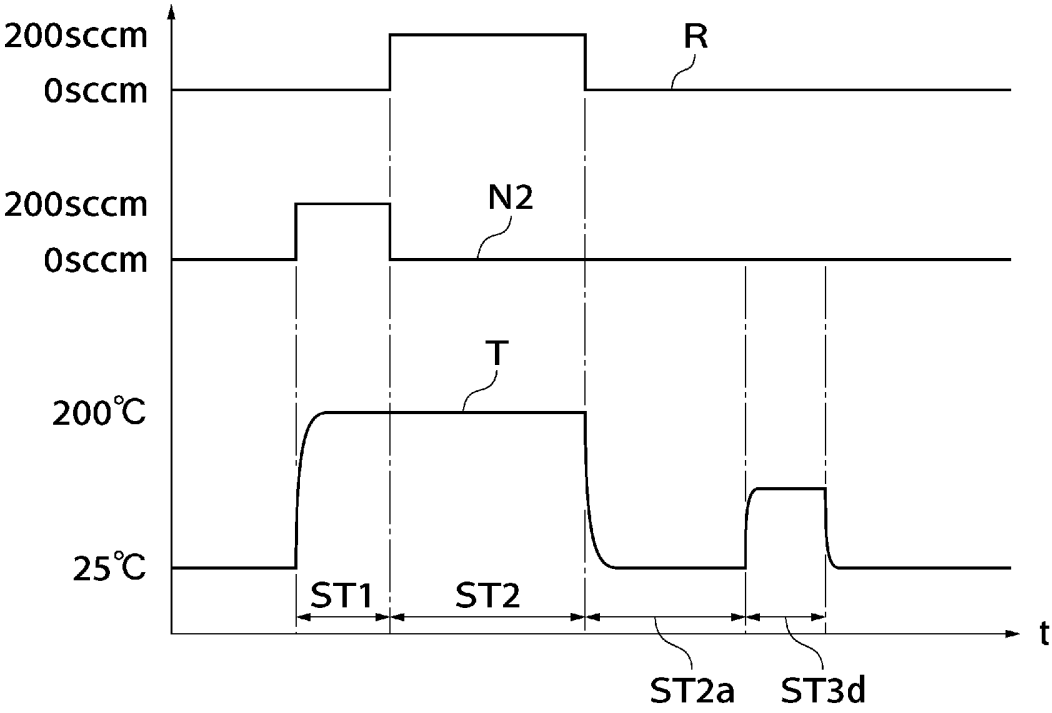
[図17]



[図18]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008061

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ H01L21/302, 21/3205 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ H01L21/302, 21/3205 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-039976 A (Tokyo Electron Ltd.), 05 February, 2004 (05.02.04), Par. Nos. [0004] to [0110]; Fig. 2 & WO 2004/006317 A1	1-5, 9, 14, 16
X Y	JP 2003-218198 A (Fujitsu Ltd.), 31 July, 2003 (31.07.03), Par. Nos. [0010] to [0098]; Fig. 1 & US 2003/0136423 A1	1-8, 11-37 10
Y	JP 06-084840 A (Fujitsu Ltd.), 25 March, 1994 (25.03.94), Par. No. [0020] (Family: none)	10
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 June, 2005 (20.06.05)		Date of mailing of the international search report 05 July, 2005 (05.07.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01L21/302, H01L21/3205

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01L21/302, H01L21/3205

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2004-039976 A (東京エレクトロン株式会社) 2004.02.05, 段落【0004】-【011.0】、第2図 & WO 2004/006317 A1	1-5, 9, 14, 16
X	JP 2003-218198 A (富士通株式会社) 2003.07.31, 段落【0010】-【0098】、第1図 & US 2003/0136423 A1	1-8, 11-37
Y		10

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

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

13.07.2005

国際調査報告の発送日

05.07.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

菅野 智子

4R

3339

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 06-084840 A (富士通株式会社) 1994.03.25, 段落【0020】 (ファミリーなし)	10