(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4338246号
(P4338246)
(45)発行日　平成21年10月7日(2009.10.7)　(24)登録日　平成21年7月10日(2009.7.10)

(51)Int.Cl.　　F I
C23C 16/18 (2006.01)　　C23C 16/18
H01L 21/285 (2006.01)　　H01L 21/285 C

請求項の数 2　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平11-13095
(22)出願日　平成11年1月21日(1999.1.21)
(65)公開番号　特開2000-219968(P2000-219968A)
(43)公開日　平成12年8月8日(2000.8.8)
審査請求日　平成18年1月12日(2006.1.12)
(31)優先権主張番号　特願平10-353911
(32)優先日　平成10年11月27日(1998.11.27)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000227294
キヤノンアネルバ株式会社
神奈川県川崎市麻生区栗木２－５－１
(74)代理人　100143395
弁理士　岩田　今日文
(74)代理人　100158218
弁理士　瀬戸　さより
(72)発明者　小林　明子
東京都府中市四谷５丁目８番１号　アネルバ株式会社内
(72)発明者　小出　知昭
東京都府中市四谷５丁目８番１号　アネルバ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】Ｃｕ－ＣＶＤプロセス用原料とＣｕ－ＣＶＤ装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）に対してｔｍｖｓとＨｈｆａｃ・２Ｈ$_2$Ｏを添加して作られる液体原料であって、気化されて反応室内に導入され、この反応室内で加熱状態で配置された基板の表面にＣＶＤ法によりＣｕ膜を形成するのに使用されるＣｕ－ＣＶＤプロセス用原料であり、
前記ｔｍｖｓの添加割合が５ｗｔ％であり、前記Ｈｈｆａｃ・２Ｈ$_2$Ｏの添加割合が０．０４ｗｔ％であることを特徴とするＣｕ－ＣＶＤプロセス用原料。
【請求項２】
Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）に対してｔｍｖｓとＨｈｆａｃ・２Ｈ$_2$Ｏを添加して作られた液体原料を収容する原料容器と、この原料容器から液体配管を介して前記液体原料が供給されかつこれを気化する気化器とを備え、気化された原料を反応室に導入しＣＶＤ法によって基板の表面にＣｕ膜を形成するＣｕ－ＣＶＤ装置において、
前記原料容器に収容される前記液体原料は請求項１に記載された原料であることを特徴とするＣｕ－ＣＶＤ装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、ＣＶＤ法を利用して基板上に良好な膜質の配線用Ｃｕ膜を形成するのに適したＣｕ－ＣＶＤプロセス用原料と、この原料を利用して構成されるＣｕ－ＣＶＤ装置に関す

る。

【０００２】

【従来の技術】

大規模集積回路（ＬＳＩ）や液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）等の製作では基板の表面に薄膜を作製する工程が存在する。この薄膜作製では、反応性ガスの化学反応を利用して成膜を行うＣＶＤ法を用いることが広く行われている。ＣＶＤ法によれば、反応室内に加熱状態で配置された基板の表面に対して原料ガス供給系から原料ガスを導入し化学反応を利用して当該表面に薄膜を作製する。

【０００３】

ＣＶＤ法を利用した金属材料の成膜では、近年、原料として常温常圧で液体である有機金属化合物あるいは有機金属錯体を使用する方法が採用される。配線用金属材料の分野では高マイグレーション耐性で低比抵抗を有する銅（Ｃｕ）が次世代の配線材料として有力視されている。Ｃｕ成膜のＣＶＤプロセスでは、原料としてトリメチルビニルシリルヘキサフルオロアセチルアセトナト酸塩銅（以下では「Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）」と記す）のごとき常温常圧で液体であるβ－ジケトンの有機金属錯体が使用される。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

上記Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）は液体原料であり、液体状態で流量制御され、気化状態で反応室に導入される。純粋なＣｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）は標準的な原料であり（エアプロダクツ・アンド・ケミカルズ社の「CupraSelect 」（登録商標）と呼ばれる商品）、成膜されたＣｕ膜は膜質は良好であるが、常温で徐々に変性し、熱安定性が極めて悪いという問題がある。そこで、従来、常温での安定化を高めるために添加剤が加えられた原料が使用されていた。この原料は、Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）カクテルと呼ばれている。このＣｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）カクテルで、現在、代表的なカクテル原料は、例えば純粋な液体原料のＣｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）に対して５ｗｔ％（重量パーセント）のｔｍｖｓ（トリメチルビニルシリル）が添加され、さらに触媒として０．４ｗｔ％（重量パーセント）のＨｈｆａｃ・２H_2 Ｏ（ヘキサフルオロアセチルアセトン・ダイハイドレイト）が添加されて作られる。以下、Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）に対し５ｗｔ％のｔｍｖｓが添加された液体原料を「５％カクテル原料」と呼ぶ。この５％カクテル原料を化学式で表現すると、Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）＋５ｗｔ％ｔｍｖｓ＋０．４ｗｔ％Ｈｈｆａｃ・２H_2 Ｏという式で示すことができる。この５％カクテル原料によれば、第１添加剤の５ｗｔ％ｔｍｖｓによって熱安定性が改善される。しかしながら、この添加剤だけでは核発生段階での膜成長が不良となる。そこで、第２添加剤である触媒としての０．４ｗｔ％Ｈｈｆａｃ・２H_2 Ｏを追加することにより核発生段階での膜成長を改善している。

【０００５】

しかしながら、従来の５％カクテル原料では、純粋なＣｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）に比較して、熱安定性は改善されたが、他面、核発生段階での膜成長の改善を図る目的で０．４ｗｔ％Ｈｈｆａｃ・２H_2 Ｏを加えたことが原因で、２００℃以下の成膜条件で、膜質について、抵抗が高くなり、不純物が増加し、膜中にマイクロボイド（０．１μｍ前後の空隙のことである）が生じるという問題が提起される。

【０００６】

なお、ここで本発明に関連すると思われる公知文献を２件列挙する。第１の文献は特許公報第２６４１７００号である。この文献に開示される発明は、集積回路における装置間の金属電気相互接続構成（配線）に関して良好な特性を有する銅膜を用いることを提案することにおいて、銅膜の作製方法として、Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）の蒸気を、その銅錯体の蒸気の少なくとも１体積％の割合の揮発性配位子または配位子水和物と一緒に使用することに特徴がある。これにより銅膜の成膜に関して均一性改善と蒸着速度の促進という効果を達成している。第２の文献は特許公報第２７０４７０５号である。この文献に開示される発明は、金属系膜の量産に適したＣＶＤ法で、実用化に有効な原料として、金属

有機化合物および溶媒からなる溶液を提案している。

【０００７】

本発明の目的は、上記問題を解決することにあり、Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）カクテルを原料としてＣＶＤ法によりＣｕ膜を形成するとき、熱安定性が良く、核発生が良好に誘起され、低温であっても低抵抗でマイクロボイドが発生しにくい良好な膜質のＣｕ膜作製に適したＣｕ－ＣＶＤプロセス用原料、およびこのＣＶＤプロセス用原料を使用してＣｕ膜を形成するＣｕ－ＣＶＤ装置を提供することにある。

【０００８】

【課題を解決するための手段および作用】

本発明は、上記目的を達成するために、次のように構成される。

【０００９】

本発明に係るＣｕ－ＣＶＤプロセス用原料は、Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）に対してｔｍｖｓとＨｈｆａｃ・２H_2Oを添加して作られる液体原料であり、液体のまま流量を制御して気化器に送られ、ここで気化されて反応室内に導入され、さらに反応室内で加熱状態で配置された基板の表面にＣＶＤ法によりＣｕ膜を形成するのに使用される。その特徴的構成は、Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）に加えられる添加剤に関して、ｔｍｖｓの添加割合が５ｗｔ％であり、かつ触媒であるＨｈｆａｃ・２H_2Oの添加割合が０．０４ｗｔ％であることである。

【００１０】

上記のＣｕ－ＣＶＤプロセス用原料では、従来の例えば５％カクテル原料に添加される触媒としてのＨｈｆａｃ・２H_2Oの添加割合を最適微量に調整することにより、上記の目的、特にＣｕ膜の膜質を良好なものとし、従来の５％カクテル原料等で生じた諸問題を解消することが可能となる。またＨｈｆａｃ・２H_2Oの添加割合が０．０１～０．１ｗｔ％の範囲の中に含まれることが望ましいという理由は次の通りである。範囲の下限に関しＨｈｆａｃ・２H_2Oの添加割合が０．０１ｗｔ％未満であると、核発生段階での膜成長が不良となる。０．０１ｗｔ％未満では、Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）にＨｈｆａｃ・２H_2Oを添加したことによる技術的に有利な効果が発揮されなくなる。他方、範囲の上限に関しＨｈｆａｃ・２H_2Oの添加割合が０．１ｗｔ％より多くなると、生成されたＣｕ膜の比抵抗が２．０μΩ・ｃｍより高くなる。このようなＣｕは、従来からＩＣ配線に用いられているＡｌ膜の比抵抗よりも高くなることすらある。さらにこのようなＣｕ膜は、その膜中に多数のマイクロボイドを含んでいる。従って、このようなＣｕ膜はＩＣ配線に使用することはできない。

上記の範囲において、さらに好ましくは、上記Ｈｈｆａｃ・２H_2Oの添加割合が０．０１～０．０４ｗｔ％である。

【００１２】

また本発明に係るＣｕ－ＣＶＤ装置は、Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）に対してｔｍｖｓとＨｈｆａｃ・２H_2Oを添加して作られた液体原料を収容する原料容器と、この原料容器から液体配管を介して当該液体原料が供給されかつこれを気化する気化器とを備え、気化された原料を反応室に導入しＣＶＤ法によって基板の表面にＣｕ膜を形成するＣｕ－ＣＶＤ装置であり、さらに原料容器に収容される液体原料が前述の本発明に係るＣｕ－ＣＶＤプロセス用原料であることを特徴とする。かかるＣｕ－ＣＶＤプロセス用原料を用いて反応室に配置された基板の表面にＣｕ膜を形成すると、このＣｕ－ＣＶＤ装置によれば、上記特性を有したＣｕ膜を形成することができる。

【００１３】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の好適な実施形態を添付図面に基づいて説明する。

【００１４】

図１を参照して本発明に係るＣｕ－ＣＶＤ装置を説明する。このＣｕ－ＣＶＤ装置は、反応室１１に搬入されかつ基板ホルダ１２に搭載された例えば一枚の基板１３の表面に、ＣＶＤ法によってＣｕ（金属銅）の薄膜を堆積させる装置である。基板１３は一枚ごと反応

室１１に搬入される。ＣＶＤ装置の反応室１１には、図示しないロードロック室がゲートバルブ１４を介して接続されている。基板搬送アームにより、開かれたゲートバルブ１４を介して、未処理の基板がロードロック室側から反応室１１内に搬入され、また成膜処理が完了した基板１３が反応室１１からロードロック室側へ搬出される。

【００１５】

反応室１１において基板ホルダ１２は基板１３をほぼ水平に維持している。基板１３の上側位置には、基板１３に向かって原料ガスを供給するための調整管１５が設けられる。調整管１５は、その上端が反応室１１の天井部１１ａに固定されており、上側部分は径の小さい管状であり、基板１３に近づくにつれて径が次第に拡大され連続的な湾曲部が形成される形態を有している。調整管１５の下端開口部は、好ましくは基板１３の直径よりも大きな直径を有し、基板１３の外周縁に接近している。調整管１５は、全体として、楽器のホルンに似た形状を有している。かかる形状を有する調整管１５は、気体状態で供給される原料の流れを基板表面の近傍領域で望ましい状態に調整するための原料ガス調整機能を有している。

【００１６】

また基板ホルダ１２の内部には加熱機構１６が内蔵されている。加熱機構１６には温度制御機構（図示せず）が付設され、これにより基板１３の温度を望ましい最適な温度に調整する。基板１３の表面にＣｕ膜を成膜するために必要な成膜温度は、本実施形態の場合、２００℃以下の比較的に低い温度である。

【００１７】

また反応室１１の側壁部には、排気を行うための排気ポート１７が形成され、この排気ポート１７には排気管１８が接続され、排気管１８の先部にはさらに排気機構１９が接続される。排気機構１９によって反応室１１の内部は所要の減圧状態に保持される。内部圧力としては例えば１０Torrである。

【００１８】

次に、反応室１１の内部に供給される原料、および原料供給機構について説明する。

【００１９】

原料容器２０の内部には液体原料２１が収容されている。液体原料２１としては、有機金属錯体であるＣｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）（トリメチルビニルシリルヘキサフルオロアセチルアセトナト酸塩銅）と、これにｔｍｖｓ（トリメチルビニルシリル）とＨｈｆａｃ・２H_2Ｏ（ヘキサフルオロアセチルアセトン・ダイハイドレイト）が所定の割合で添加された原料が使用される。上記Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）は常温常圧で液体である。またｔｍｖｓの好ましい添加割合は１～１０ｗｔ％の範囲に含まれ、Ｈｈｆａｃ・２H_2Ｏの好ましい添加割合は０．１～０．０１ｗｔ％の範囲に含まれる。特にもっとも好ましい添加割合は、ｔｍｖｓが５ｗｔ％であり、Ｈｈｆａｃ・２H_2Ｏが０．０４ｗｔ％である。上記ｔｍｖｓは熱安定性を高める添加剤として使用され、Ｈｈｆａｃ・２H_2Ｏは核発生段階の膜成長を促進する触媒として使用される。特にＨｈｆａｃ・２H_2Ｏの添加割合を上記のごとき微量に設定することにより、基板１３の表面に形成されるＣｕ膜の膜質を良好なものとすることが可能になる。原料容器２０の内部には配管２２によってＨｅ（ヘリウム）ガスが供給され、液体原料２１にはＨｅガスによる圧力が加えられている。液体原料２１はこの圧力により液体配管２３へ押し出される。

【００２０】

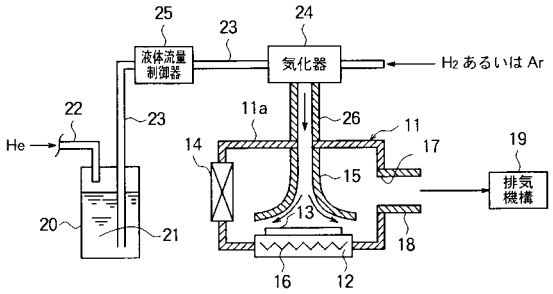
液体配管２３は原料容器２０と気化器２４を接続しており、その途中には液体流量制御器２５が設けられている。原料容器２０から気化器２４に供給される液体原料２１は、液体流量制御器２５によってその供給量が制御される。気化器２４に供給された液体原料は、気化器２４で気相に変換され、H_2（水素）ガスやＡｒ（アルゴン）ガス等のキャリアガスと共に、原料ガスとして配管２６を通して前述の調整管１５内へ供給される。このようにして、例えばＣｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）＋５ｗｔ％ｔｍｖｓ＋０．０４ｗｔ％Ｈｈｆａｃ・２H_2Ｏという式で表される液体原料２１は、気相状態で調整管１５を介して反応室１１内に導入される。

【００２１】
次に、上記Ｃｕ－ＣＶＤ装置において本発明によるＣｕ－ＣＶＤプロセスによって形成されるＣｕ膜の膜質について説明する。実験的に上記Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）＋５ｗｔ％ｔｍｖｓ＋０．０４ｗｔ％Ｈｈｆａｃ・２H_2Ｏで表される液体原料２１を使用してＣｕ－ＣＶＤプロセスによって反応室１１内で基板１３の表面にＣｕ膜を堆積する。この実験的なＣＶＤ－Ｃｕ堆積では、標準条件（成膜圧力：１０Torr、キャリアガス（H_2）の流量：３００sccm、液体原料の流量（LM2100実流値）：０．４４g/min）で、かつ基板温度１７０℃で１０分間の成膜を行った。
【００２２】
ここでＣｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）に対してｔｍｖｓとＨｈｆａｃ・２H_2Ｏを添加してなる液体原料について、以下では、Ｈｈｆａｃ・２H_2Ｏの添加割合が０．４ｗｔ％の従来の液体原料を「０．４％カクテル」、Ｈｈｆａｃ・２H_2Ｏの添加割合が０．０４ｗｔ％の本実施形態による液体原料を「０．０４％カクテル」と呼ぶ。
【００２３】
０．０４％カクテルを使用して形成されたＣｕ膜の膜質については、０．４％カクテルを使用したものと対比して比抵抗とモフォロジーおよび膜中不純物濃度が検討される。
【００２４】
比抵抗（μΩ・ｃｍ）に関して、０．４％カクテルと０．０４％カクテルの各々の比抵抗の成膜温度依存性のグラフが図２に示される。図２で直線３１はバルクの比抵抗、１．７３μΩ・ｃｍを示している。比抵抗は、Ｃｕ膜のシート抵抗およびＳＥＭから観察された膜厚により計算した。図２のグラフから明らかなように、０．０４％カクテルは低温１７０℃でも低い比抵抗（約１．９μΩ・ｃｍ）のＣｕ膜を得ることができ、１８０℃の場合にはバルク並の比抵抗を実現することができる。これに対して、０．４％カクテルの場合には、２００℃より高い温度に設定しないと、２μΩ・ｃｍ以下の比抵抗を得ることができない。
【００２５】
モフォロジーについて、０．０４％カクテルを使用しかつ標準条件で形成されたＣｕ膜は、表面が平坦で、断面ＳＥＭの観察によればマイクロボイドの存在を見出すことはできなかった。これに対して０．４％カクテルを使用して形成されたＣｕ膜では、膜中に多くのマイクロボイドが観察された。マイクロボイドの観察例を図３および図４に示す。図３の観察例は本実施形態による０．０４％カクテルで作製したＣｕ膜の内部構造を示す断面写真であり、図４の観察例は従来の０．４％カクテルで作製したＣｕ膜の内部構造を示す断面写真である。図３のＣｕ膜ではマイクロボイドが生じないのに対して、図４のＣｕ膜ではマイクロボイドが生じている。
【００２６】
さらにＣｕ膜の膜中不純物（Ｆ，Ｃ，Ｏ）の濃度について従来の０．４％カクテルと０．０４％カクテルを比較したものを下記の表１に示す。なお成膜条件は、液体原料の流量：０．４４g/min、H_2の流量：３００sccm、成膜温度：１７０℃、圧力：１０Torrである。０．０４％カクテルで作製したＣｕ膜の膜中不純物濃度は、０．４％カクテルを使用した場合より、一桁低くなっている。
【００２７】
【表１】

不純物元素 / 原料	膜中のＯ濃度 atoms／cm^3	膜中のＣ濃度 atoms／cm^3	膜中のＦ濃度 atoms／cm^3
0.4％カクテル	2.8×10^{21}	1.0×10^{20}	4.3×10^{19}
0.04％カクテル	1.0×10^{20}	1.0×10^{19}	8.0×10^{18}

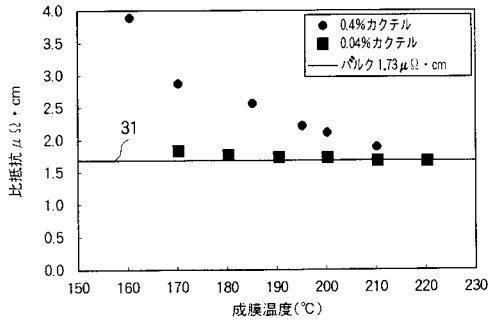
【００２８】
本発明では、図２に示すように、埋め込み特性に優れる１７０℃の比較的低い温度領域から、成膜速度がさらに増す２２０℃の比較的高い温度領域まで、成膜温度に依らず所望の低い比抵抗をしかも一定に維持することができ、従って、成膜温度に対するプロセスマージンを広く選択できる。
【００２９】
【発明の効果】
以上の説明で明らかなように本発明によれば、基板の表面にＣｕ－ＣＶＤプロセスでＣｕ膜を形成する場合に、原料としてＣｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）にｔｍｖｓとＨｈｆａｃ・$2H_2O$を添加してなるカクテル状の液体原料を用いるとき、触媒であるＨｈｆａｃ・$2H_2O$の添加割合を微量（０．０４ｗｔ％）に設定したため、熱安定性を良好に保ち、核発生段階での膜成長が良好であることは勿論のこと、低温状態で比抵抗の低いＣｕ膜を形成することができ、さらにこのＣｕ膜ではマイクロボイドをなくすことができ、不純物の濃度も低減することができる。すなわち、良好な膜質のＣｕ膜を作製することができる。さらに本発明のＣｕ－ＣＶＤ装置によれば、前述の本発明の液体原料を使用するように構成したため、膜質の良好なＣｕ膜を形成できるという効果を有する。
【図面の簡単な説明】
【図１】　本発明に係るＣｕ－ＣＶＤ装置の一例を示す構成図である。
【図２】　本発明に係るＣｕ－ＣＶＤプロセス用原料を使用して形成されたＣｕ膜の比抵抗特性を示すグラフである。
【図３】　本実施形態による０．０４％カクテルを用いて作製されたＣｕ膜の断面構造を示した写真である。
【図４】　従来の０．４％カクテルを用いて作製されたＣｕ膜の断面構造の写真である。
【符号の説明】
１１　反応室
１２　基板ホルダ
１３　基板
１４　ゲートバルブ
１５　調整管
１６　加熱機構
１７　排気ポート
２０　原料容器
２１　液体原料

【図１】

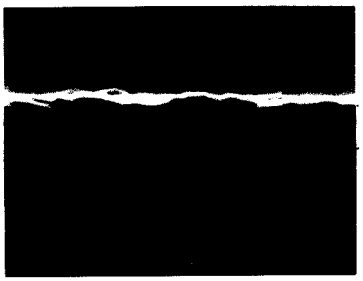


11 ：反応室　16 ：加熱機構
12 ：基板ホルダ　17 ：排気ポート
13 ：基板　20 ：原料容器
15 ：調整管　21 ：液体原料

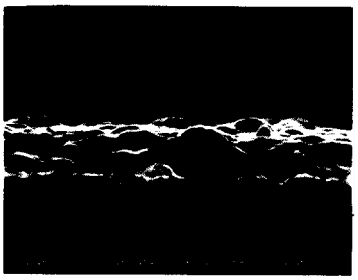
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(72)発明者　張　敏娟
東京都府中市四谷５丁目８番１号　アネルバ株式会社内
(72)発明者　関口　敦
東京都府中市四谷５丁目８番１号　アネルバ株式会社内
(72)発明者　岡田　修
東京都府中市四谷５丁目８番１号　アネルバ株式会社内

審査官　若土　雅之

(56)参考文献　特開平１０－１４０３５２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０４８６７２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３２１０３９（ＪＰ，Ａ）
N. Awaya et al. , The effect of adding hexafluoroacetylacetone on chemical vapor deposition of copper using Cu(I) and Cu(II) precursor systems, J. Electrochem. Soc. , 米国 , The Elecrochemical Society, １９９５年　９月, Vol. 142, No. 9, pp. 3173-3179

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