

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於銅(Cu)膜之形成方法，特別是關於對於半導體基板上之薄膜形成方法。

【先前技術】

呼應半導體裝置之高速化及配線圖案之微細化，導電性比鋁高，且抗電子遷移性也良好之銅，作為配線材料正為所矚目。

銅膜之形成方法，為所周知的有：利用包含銅之原料氣體之熱分解反應，或者使用包含銅之原料氣體之還原性氣體之還原反應，而於基板上形成銅膜之 CVD(化學氣相沈積)步驟。藉由此種 CVD 步驟所形成之銅膜，係顯示優異之覆蓋特性，進而，顯示對於細長而深之圖案之優異的嵌入特性，因此，可以適當地使用於微細配線圖案之形成。

可以形成良好膜質之銅薄膜的 CVD 步驟之一，以 ALD(Atomic Layer Deposition：原子層沈積)步驟為所知悉。ALD 步驟係藉由重複：使基材以分子(原子)層級之厚度來吸附原料氣體之步驟、及使吸附之原料氣體和還原性氣體反應，以形成銅薄膜之步驟，以獲得目的厚度之銅薄膜(例如，參考 JP2004-6856A)。

於藉由 CVD 之薄膜形成中，知道原料可以使用 β -二酮錯合物或者其衍生物(例如，參考 JP2003-

(2)

138378A)。但是，如以此 β -二酮錯合物為原料而藉由 ALD 來進行薄膜形成時，經過氣化之 β -二酮錯合物對於基材之濡濕性低，因此，在使其吸附於基材時，會引起凝集。另外，薄膜形成初期之銅的核密度低，因此，會形成表面粗之銅膜，銅之極薄膜的形成有困難。

另外，藉由還原性氣體之還原反應，需要比較長時間，因此，為了使薄膜形成步驟整體之產出率提升，期望能縮短還原步驟之時間。但是，如縮短還原步驟之時間，於基材和銅膜的界面產生原料氣體引起之碳等雜質之外，也容易受到基材之氧化的影響，會有銅膜對於基材之密接性降低，且膜表面的粗糙度顯著變粗之問題。因此，要同時實現藉由還原步驟之時間縮短所致之產出率的提升和膜質提升，有其困難。

【發明內容】

本發明係有鑑於此種情形而所完成，其目的在於提供：可以形成良好膜質之銅膜之薄膜形成方法。

本發明之其它目的在於提供：可以兼顧薄膜形成步驟之產出率提升，以及銅薄膜之面粗糙度降低以及對於基材之密接性的提升之薄膜形成方法。

為了達成前述目的，於本發明之第 1 觀點中，係提供一種薄膜形成方法，其特徵為：藉由使用包含銅羧酸錯合物或其衍生物之原料物質之 CVD(化學氣相沈積法)，而在基板上形成 Cu 膜（銅膜）。

(3)

於本發明之第 2 觀點中，係提供一種薄膜形成方法，其特徵為：交互地實施：將包含銅羧酸錯合物或其衍生物之原料物質供應至基板上之步驟；及於停止前述原料物質之供給後，將還原性氣體供應至前述基板之步驟。

於本發明之第 3 觀點中，係提供一種薄膜形成方法，其特徵為：將基板配置於處理容器內；重複以下(a)~(d)之步驟：(a)將包含銅羧酸錯合物或其衍生物之原料物質供應至基板上之步驟、(b)前述原料物質之供給停止後，將前述處理容器內之殘留氣體加以去除之步驟、(c)將還原性氣體供應至基板之步驟、(d)前述還原性氣體之供給停止後，將前述處理容器內之殘留氣體予以去除之步驟。

於本發明之第 4 觀點中，係提供一種薄膜形成方法，是針對交互地實施：將含有銅原料物質供應至基板上之步驟、及停止前述含有銅原料物質之供給後，將還原性氣體供應至前述基板之步驟之薄膜形成方法，其特徵為具有：於薄膜形成初期，將還原性氣體之供給時間設為第 1 時間 T1 而交互地實施前述 2 種步驟之第 1 薄膜形成期間；及接續前述第 1 薄膜形成期間，將前述還原性氣體之供給時間設為比前述 T1 短之第 2 時間 T2 而交互地實施前述 2 種步驟之第 2 薄膜形成期間。

於本發明之第 5 觀點中，係提供一種薄膜形成方法，是針對將基板配置於處理容器內；重複以下(a)~(d)之步驟：(a)將含有銅原料物質供應至基板上之步驟、(b)前述含有銅原料物質之供給停止後，將前述處理容器內之殘

(4)

留氣體加以去除之步驟、(c)將還原性氣體供應至基板之步驟、(d)前述還原性氣體之供給停止後，將前述處理容器內之殘留氣體予以去除之步驟的薄膜形成方法，其特徵為具有：於薄膜形成初期，將還原性氣體之供給時間設為第 1 時間 T1 而交互地實施前述(a)~(d)之步驟之第 1 薄膜形成期間；及接續前述第 1 薄膜形成期間，將前述還原性氣體之供給時間設為比前述第 1 時間 T1 短之第 2 時間 T2 而交互地實施前述(a)~(d)之步驟之第 2 薄膜形成期間。

於前述第 3 及第 5 觀點中，前述(b)步驟及前述(d)步驟，係以惰性氣體來置換前述處理容器內之氣體，或者將前述處理容器內予以真空排氣。

於前述第 2~第 5 觀點中，於將前述還原性氣體供應至基板時，可以藉由電漿使其自由基化。另外，前述還原性氣體係可以使用 H₂ 氣體（氫氣）。於前述第 1~第 3 觀點中，前述原料物質係可以包含三氟醋酸銅。

另外，於第 4 觀點及第 5 觀點中，前述第 1 薄膜形成期間，係進行至形成在前述基板之銅於該基板上成為連續膜為止，前述第 2 薄膜形成期間，係形成至形成在前述基板之銅的膜厚成為目的膜厚為止為佳。另外，前述第 1 時間 T1 可以設為 3~20 秒、前述第 2 時間 T2 可以設為 1~5 秒。

如依據前述本發明之第 1~第 3 觀點，作為原料物質使用之銅羧酸錯合物或其衍生物，其蒸汽壓高，因此，可以藉由高濃度之原料氣體來進行吸附步驟，而且，此種原

(5)

料氣體對於基材之濡濕性高，因此，即使在膜厚為薄之情形，也可以形成連續而平滑之良質的銅膜。另外，銅羧酸錯合物或其之衍生物，其之極性高，對於基板之吸附力大，因此，薄膜形成速度快。進而，銅羧酸錯合物或其衍生物也有產生簡單，原料成本低之優點。而且，如第 2 及第 3 觀點般，藉由採用 ALD 步驟，可以高膜厚精度獲得更良質之膜。

另外，如依據本發明之第 4 及第 5 觀點，於薄膜形成之初期，使使用還原性氣體，理想為其之自由基之還原反應時間相對地變長，來防止出現在基材和銅膜之界面的原料所引起之碳等雜質的影響或基材之氧化的影響，而形成連續之良好膜質之銅薄膜，於此以後之薄膜形成後期中，使使用還原性氣體，理想為其之自由基之還原反應時間相對地變短，以縮短薄膜形成後期之所需要時間。因此，不管含有銅原料物質之種類，可以縮短薄膜形成步驟整體之所用時間，可以兼顧藉由 ALD 步驟之銅薄膜形成的薄膜提升，以及產出率之提升。

進而，本發明係提供一種記錄媒體，是記錄有可藉由薄膜形成裝置之控制電腦而實行之軟體的記錄媒體，藉由實行該軟體，前述控制電腦控制前述薄膜形成裝置，而實行前述之薄膜形成方法。

【實施方式】

以下，參考所附圖面，說明本發明之實施形態。

(6)

如第 1 圖所示般，薄膜形成裝置係具有：氣密地構成之略圓筒狀之處理室 1，水平地支撐被處理體之晶圓 W 用之承受器 2 係藉由圓筒狀之支撐構件 3 而被支撐於其中。於承受器 2 之外緣部設置有導引晶圓 W 之導引環 4。另外，於承受器 2 埋入有加熱器 5，此加熱器 5 係連接於加熱器電源 6，可將晶圓 W 加熱為預定之溫度。另外，於承受器 2 設置有被接地之下部電極 2a。

於處理室 1 之上壁 1a 係介由絕緣構件 9 而設置有噴氣頭 10。此噴氣頭 10 係以：上段區塊體 10a、中段區塊體 10b 以及下段區塊體 10c 所構成。而且，於下段區塊體 10c 係交互地形成有吐出氣體之吐出孔 17 及 18。於上段區塊體 10a 之上面係形成有：第 1 氣體導入口 11、及第 2 氣體導入口 12。於上段區塊體 10a 中，由第 1 氣體導入口 11 分岔有多數之氣體通路 13。於中段區塊體 10b 形成有氣體通路 15，前述氣體通路 13 係與這些氣體通路 15 連通。進而，此氣體通路 15 係與下段區塊體 10c 之吐出孔 17 連通。另外，於上段區塊體 10a 之中，由第 2 氣體導入口 12 分岔有多數之氣體通路 14。於中段區塊體 10b 形成有氣體通路 16，前述氣體通路 14 與這些氣體通路 16 連通。進而，此氣體通路 16 與下段區塊體 10c 之吐出孔 18 連通。而且，前述第 1 及第 2 氣體導入口 11、12 係連接於氣體供給機構 20。

氣體供給機構 20 係具有：例如供給三氟醋酸銅 ($\text{Cu}(\text{TFAA})_2$) 之銅羧酸等之含銅原料之銅原料供給源

(7)

- 21、及供給作為載氣之氬（Ar）氣體之氬氣體供給源
23、及供給作為還原性氣體之氫（H₂）氣之氫氣體供給源
24。

而且，於銅原料供給源 21 連接有氣體管線 25，於氬氣體供給源 23 連接有與氣體管線 25 合流之氣體管線 27，於氫氣體供給源 24 連接有氣體管線 28。而且，於氣體管線 25 設置有質流控制器 30 以及配置於其下游側之閥門 29，於氣體管線 27 及 28 係設置有質流控制器 30 以及夾住質流控制器 30 而配置之 2 個閥門 29。

銅原料供給源 21 以及連接於其之氣體管線 25 係藉由加熱器 22 而被加熱為 200℃ 以下，理想為 150℃ 以下。作為銅原料使用之銅羧酸錯合物（Cu(RCOO)₂），於常溫常壓下為固體。利用加熱器 22 來加熱銅原料供給源 21 及氣體管線 25，進而，如後述般，藉由將處理室 1 內予以減壓，常壓下之昇華溫度為 150℃ 之銅羧酸錯合物會昇華，能將其以氣體裝置加以供給。

由銅原料供給源 21 延伸之氣體管線 25 係介由絕緣器 25a 而連接於第 1 氣體導入口 11。另外，由氬氣體供給源 24 延伸之氣體管線 28 係介由絕緣器 28a 而連接於第 2 氣體導入口 12。

因此，於薄膜形成步驟時，出自銅原料供給源 21 之含有銅原料氣體係被由氬氣體供給源 23 通過氣體管線 27 所供給之氬氣體所載送，介由氣體管線 25 而從噴氣頭 10 之第 1 氣體導入口 11 到達噴氣頭 10 內，且經過氣體通路

(8)

13 以及 15 而從吐出孔 17 被吐出於處理室 1 內。另外，於第 1 圖所示之實施形態中，雖由連接於氣體管線 25 之氣體管線 27 而供給載氣之氫氣體，但是，也可於銅原料供給源 21 中設置載氣管線而供給載氣。

另一方面，出自氫氣體供給源 24 之氫氣係介由氣體管線 28 而由噴氣頭 10 之第 2 氣體導入口 12 到達噴氣頭 10 內，經過氣體通路 14 以及 16 而由吐出孔 18 被吐出於處理室 1 內。

高頻電源 33 係介由匹配器 32 而連接於噴氣頭 10，由此高頻電源 33 對於噴氣頭 10 和下部電極 2a 之間供給高頻電力。藉此，介由噴氣頭 10 而被供應至處理室 1 內之作爲還原性氣體之氫氣被電漿化。

於處理室 1 之底壁 1b 連接有排氣管 37，於此排氣管 37 連接有排氣裝置 38。藉由使此排氣裝置 38 動作，可將處理室 1 內減壓至預定的真空度爲止。另外，於處理室 1 之側壁設置有閘門閥 39，一打開此閘門閥 39，則可將晶圓 W 搬入處理室 1。

薄膜形成裝置之各功能元件係介由訊號線 51 而連接於自動控制薄膜形成裝置整體的動作之控制電腦 50。此處，所謂功能元件係指：加熱器電源 6、供電給加熱器 22 之未圖示出的加熱器電源、閥門 29、質流控制器 30、高頻電源 33 以及排氣裝置 38 等（不限定於只是這些）之爲了實現預定步驟條件而動作之全部的元件。爲了圖面之簡化，只圖示多數之訊號線 51 中的一部份。另外，於後述

(9)

之第 3 圖的實施形態中也相同，全部的功能元件係連接於控制電腦 50，依循控制電腦 50 之指令而動作。控制電腦 50 典型上係與實行之軟體有關，為可以實現任意之功能的泛用電腦。

控制電腦 50 係具有：中央運算裝置（CPU）52、支援 CPU 之電路 53、以及儲存控制軟體之記錄媒體 54。藉由實行控制軟體，控制電腦 50 控制薄膜形成裝置之各功能要素以使得藉由預定之步驟配方所定義的各種步驟條件（氣體流量、步驟壓力、步驟溫度、高頻電力等）得以實現。

記錄媒體 54 係固定地被設置在控制電腦 50，或者可裝卸自如地被裝置於設置於控制電腦 50 之讀取裝置，且藉由該讀取裝置可以進行讀取之媒體。於最為典型之實施形態中，記錄媒體 54 係控制軟體藉由薄膜形成裝置之製造商的服務人員而被安裝之硬碟機。於其它之實施形態中，記錄媒體 54 係寫入有控制軟體之 CD-ROM 或者 DVD-ROM 之類的可移動式光碟，此種可移動式光碟係藉由設置在控制電腦 50 之光學讀取裝置而被讀取。記錄媒體 54 可以是 RAM(random access memory：隨機存取記憶體)或者 ROM(read only memory：唯讀記憶體)之其中一種形式，另外，記錄媒體 54 也可以是卡匣式之 ROM 等。總之，可將電腦之技術領域中為所周知的任意裝置當成記錄媒體 54 使用。另外，於配置有複數之薄膜形成裝置的工廠中，可於統合地控制各薄膜形成裝置之控制電腦 50 的

(10)

管理電腦儲存控制軟體。在此情形，各薄膜形成裝置係介由通訊線路而藉由管理電腦所操作，而實行預定之步驟。

接著，參考第 2 圖，說明藉由前述薄膜形成裝置而在晶圓 W 上形成銅薄膜之步驟。

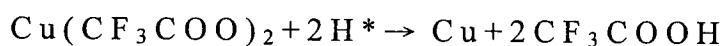
於此薄膜形成步驟之實施時，首先，一面藉由加熱器 5 而將晶圓 W 加熱為 $50 \sim 350^{\circ}\text{C}$ ，理想為 $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 之溫度，一面藉由排氣裝置 38 而將處理室 1 內予以排氣，設為使處理室 1 內壓力維持在 $10 \sim 1400\text{Pa}$ ，理想為 $10 \sim 500\text{Pa}$ 之狀態。

而且，作為銅原料物質之銅羧酸錯合物或其衍生物，例如三氟醋酸銅 ($\text{Cu}(\text{TFAA})_2$) ($\text{TFAA}=\text{Trifluoroacetic Acid Anhydride}$) 係藉由銅原料供給源 21 而被氣體化，例如，以流量： $0.01 \sim 1\text{g/min}$ 、供給時間： $0.1 \sim 5$ 秒之供給條件而被供應至處理室 1 內，吸附於被加熱為銅原料不會分解之溫度，例如 400°C 以下，理想為 350°C 以下，更為理想為 200°C 以下之晶圓 W 的整面（原料供給步驟 S1）。

接著，停止原料氣體之供給，藉由將處理室 1 內予以減壓排氣，將殘留於處理室 1 內之剩餘的原料氣體予以去除（原料供給停止／殘留氣體去除工程 S2）。此時，也可以對於處理室 1 內供給惰性氣體之氬氣，一面加以曝氣移驗將殘留氣體予以減壓排氣而去除。另外，作為曝氣氣體，也可以使用 N_2 氣體或 He 氣體等之氬氣以外的惰性氣體或者氬氣。

(11)

之後，由氫氣體供給源 24 對於處理室 1 內將作為還原性氣體之氫氣以例如流量：100～5000ml/min 予以供給，而且，由高頻電源 33 供給 50～2000W，理想為 100～1000W 之高頻電力。高頻電力之頻率例如可以設為 13.56MHz，但是，並不限定於此，藉由高頻電力之供給，氫氣體被電漿化而產生氫自由基 (H_2^*)，藉由此氫自由基 (H_2^*)，使吸附於晶圓 W 的表面之三氟醋酸銅 ($Cu(TFAA)_2$) 藉由以下反應式所表示之反應而被還原 (還原性氣體供給步驟 S3)。



此步驟 S3 例如進行 1～5 秒間。

之後，停止氫氣之供給以及高頻電力之施加，將處理室 1 內予以減壓排氣，由處理室 1 內去除氫氣 (還原性氣體停止 / 殘留氣體去除步驟 S4)。此時，也可以對處理室 1 內供給氫氣體，一面曝氣一面將殘留氣體予以減壓排氣，而由處理室 1 內予以去除。作為曝氣氣體係如前述般，也可以使用 N_2 氣體或 He 氣體等之氫氣以外之惰性氣體或者氫氣。

藉由以上之步驟 S1～S4，可以形成非常一致之良質的銅膜。以上之步驟 S1～S4 係被重複直到形成在晶圓 W 上之銅膜成為目的膜厚為止。

此處，作為原料氣體使用之銅羧酸錯合物或其衍生

(12)

物，其對於基材之濡濕性良好。另外，銅羧酸錯合物或其衍生物之氣體，其蒸汽壓高，因此，可以使用高濃度之氣體。因此，於原料氣體供給步驟 S1 中，可使銅羧酸錯合物或其之衍生物均勻地吸附於晶圓 W 表面，因此，藉由其後所實行之還原性氣體供給步驟 S3 的還原反應，得以形成平滑而連續之銅薄膜。另外，藉由 ALD 步驟而進行薄膜形成，所以可以形成良好膜質且膜厚精度高之膜。於 PVD 步驟中，雖然無法於最近的微細孔內形成一致之種層，但是，如依據本實施形態，可於微細之孔內形成極薄之一致的銅薄膜。

另外，於前述實施形態中，雖使固體之 $\text{Cu}(\text{TFAA})_2$ 於銅原料供給源 21 內昇華，但是，也可以如第 3 圖所示般，使用氣化器而使 $\text{Cu}(\text{TFAA})_2$ 氣化。

於第 3 圖所示之實施形態中，銅原料供給源 41 係由桶等容器構成，Cu 原料之 $\text{Cu}(\text{TFAA})_2$ 係溶解於特定溶媒例如己烷、n-己烷、辛烷、苯、丙酮、乙醇或者醋酸而以液體狀被儲存在其中。 $\text{Cu}(\text{TFAA})_2$ 係介由閥門 29a 而將 He 氣體等之壓送氣體導入銅原料供給源 41 內，而介由插入於銅原料供給源 41 內的液體中之配管 42 而被壓送。於配管 42 係介設有閥門 29 以及液體質流控制器 30a，配管 42 之端部係連接於氣化器 45。於此氣化器 45 連接有從載氣供給源 43 供給氬氣或氫氣等之載氣之氣體管線 44。於氣體管線 44 設置有質流控制器 30 以及夾住質流控制器 30 而配置之 2 個閥門 29。

(13)

氯化器 45，係將從銅原料供給源 41 而介由配管 42 所壓送來之含有 $\text{Cu}(\text{TFAA})_2$ 之液體，藉由從氣體管線 44 所供給之載氣而加以噴霧使之氣化，作為原料氣體而送出氣體管線 25。藉由使用氯化器 45 而供給銅原料，可有效率地使銅原料氣化，能對處理室 1 內供給源料氣體，可使對於晶圓 W 上之原料氣體的吸附容易成為飽和狀態。由氯化器 45 至處理室 1 之氣體管線 25，為了原料氣體之凝縮防止，由加熱器 22 所加熱。

另外，於前述第 1 圖～第 3 圖所示之實施形態中，作為銅羧酸錯合物或其之衍生物雖然使用 ($\text{Cu}(\text{TFAA})_2$)，但是，也可以代替其而使用醋酸銅。

接著，參考第 4 圖說明本發明之薄膜形成方法之其它的實施形態。於此第 4 圖之實施形態中，也可以使用和第 1 圖相同之薄膜形成裝置。

本實施形態係為了解決以 ALD 步驟形成銅膜時的不當，即同時實現先前技術項中所先前敘述之還原工程之時間縮短的產出率提升和膜質提升有困難之問題的實施例。本實施形態係於薄膜形成初期之第 1 薄膜形成期間和前述薄膜形成初期以後，到達目的膜厚為止所繼續之第 2 薄膜形成期間，藉由使還原性氣體之供給時間改變，以克服 ALD 步驟之前述技術課題，以使得以高產出率來形成良好膜質之銅膜成為可能。

於本實施形態中，銅原料並無限制，可以使用習知上所使用之 β -二酮錯合物或其衍生物，或者醋酸鹽。具體

(14)

之銅原料可舉例為 β -二酮錯合物之衍生物、亦即[三甲基
乙烯甲矽烷]六氟乙醯丙酮酸鹽 Cu(銅) (以下，記為
「Cu(hfac)TMVS」，可以使用在以其為主成分之常溫常
壓下為液體之原料，亦即可使用飽和蒸汽壓較低之原料。
此種原料可以使用第 3 圖所示之原料供給系統而供應至處
理室。

首先，藉由加熱器 5 而將晶圓 W 加熱為 $50 \sim 350^{\circ}\text{C}$ ，
理想為 $70 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 之原料氣體不會分解之溫度，一面藉由
排氣裝置 38 而將處理室 1 內予以減壓排氣，使處理室 1
內壓力維持在 $10 \sim 1400\text{Pa}$ ，理想為 $10 \sim 200\text{Pa}$ 之狀態。

而且，作為銅原料物質，Cu(hfac)TMVS 被以氣化器
所氣化，例如，以流量： $0.01 \sim 1\text{g/min}$ 、供給時間： $0.1 \sim$
 5 秒之供給條件而被供應至處理室 1 內，吸附於晶圓 W 之
全面（原料供給步驟 S11）。接著，停止原料氣體之供
給，藉由將處理室 1 內予以減壓排氣，將殘留於處理室 1
內之剩餘原料氣體予以去除。（原料供給停止／殘留氣體
去除步驟 S12）。此時，也可以對處理室 1 內供給惰性氣
體之氬氣，一面予以曝氣，一面將殘留氣體予以減壓排氣
而去除。另外，作為曝氣氣體可以使用 N_2 氣體或 He 氣體
等之氬氣以外的惰性氣體或者氬氣。

之後，由氬氣體供給源 24 對於處理室 1 內將作為還
原性氣體之氬氣以例如流量： $100 \sim 5000\text{ml/min}$ 予以供
給，而且，由高頻電源 33 供給 $50 \sim 2000\text{W}$ ，理想為 100
 $\sim 1000\text{W}$ 之高頻電力。高頻電力之頻率例如可以設為

(15)

13.56MHz，但是，並不限定於此，藉由高頻電力之供給，氫氣體被電漿化而產生氫自由基(H_2^*)，藉由此氫自由基(H_2^*)，使吸附於晶圓 W 的表面之 $Cu(hfac)TMVS$ 被還原（還原性氣體供給步驟 S13）。此還原性氣體供給步驟 S13 之時間（第 1 時間 T1 係設為 3~20 秒間）。

之後，停止氫氣之供給以及高頻電力之施加，將處理室 1 內予以減壓排氣，由處理室 1 內去除氫氣（還原性氣體停止／殘留氣體去除步驟 S14）。此時，也可以對處理室 1 內供給氫氣體，一面曝氣一面將殘留氣體予以減壓排氣，而由處理室 1 內予以去除。此時，作為曝氣氣體也如前述般，也可以使用 N_2 氣體或 He 氣體等之氫氣以外之惰性氣體或者氫氣。

於步驟 S13 中，將還原性氣體之氫氣的供給時間 T1 設為長至 3~20 秒，因此，即使使用如 β -二酮錯合物之衍生物、亦即 $Cu(hfac)TMVS$ 等對於基材之濡濕性低的原料的情形，也不會由於原料引起之對於基材和銅膜之界面的碳等雜質之存在或基材之氧化的影響，而產生銅膜之密接性降低或表面之粗糙化，可以穩定地獲得良質之膜。因此，步驟 S11~S14 之處理係重複直到銅薄膜之厚度不會因雜質或基材之氧化的影響而有密接性降低或表面粗糙化之顧慮的值為止，或者基材上之銅薄膜成為連續膜為止（直到沒有形成銅薄膜的部份消失為止）。至此，係第 1 薄膜形成期間。

之後，於接續前述第 1 薄膜形成期間之第 2 薄膜形成

(16)

期間中，進而，薄膜形成被繼續著。於此第 2 薄膜形成期間中，首先，作為銅原料物質係使用 Cu(hfac)TMVS ，以和前述步驟 S11 相同的條件使其氣化，而導入處理室 1 內，使吸附於晶圓 W 之全面（原料供給步驟 S21）。接著，由處理室 1 將剩餘之原料氣體減壓排氣而予以去除（原料供給停止／殘留氣體去除步驟 S22）。

之後，由氫氣體供給源 24 將作為還原性氣體之氫氣以例如流量：100～5000ml/min 導入處理室 1 內，而且，由高頻電源 33 供給 50～2000W，理想為 100～1000W 之高頻電力。高頻電力之頻率雖例如可以設為 13.56MHz，但是，並不限定於此。藉由高頻電力之供給，氫氣體被電漿化而產生氫自由基（ H_2^* ），藉由此氫自由基（ H_2^* ），使吸附在晶圓 W 之表面的 Cu(hfac)TMVS 被還原（還原性氣體供給步驟 S23）。此還原性氣體供給步驟 S23 之期間（第 2 時間 T2）係設為比第 1 時間 T1 短之 1～5 秒間。之後，停止氫氣之供給及高頻電力之施加，由處理室 1 內將氫氣減壓排氣而予以去除（還原性氣體停止／殘留氣體去除步驟 S24）。剩餘原料氣體以及殘留 H 自由基之藉由減壓排氣之去除，如將氫氣體、 N_2 、He、氫氣體供應至處理室 1 內而進行，則很有效果。

將以上之步驟 S21～S24 反覆至形成在晶圓 W 上之銅薄膜成為目的膜厚為止，則第 2 薄膜形成期間結束。

如此，於本實施形態中，在有銅膜之密接性降低及表面變粗糙之顧慮的薄膜形成初期之第 1 薄膜形成期間中，

(17)

使還原性氣體之供給時間 T_1 相對地變長，以形成良質之初期薄膜，於此種顧慮不見後之第 2 薄膜形成期間中，使還原性氣體之供給時間 T_2 相對地變短。因此，第 2 薄膜形成期間之還原性氣體供給工程被縮短，該縮短部份可以使薄膜形成步驟整體的所需要時間縮短。因此，可以高產出率而一致地形成良質膜。

如依據本實施形態，於連續之第 1 薄膜形成期間及第 2 薄膜形成期間中，藉由使第 1 薄膜形成期間之氫氣（還原性氣體）的供給時間 T_1 比第 2 薄膜形成期間之氫氣（還原性氣體）之供給時間 T_2 為長，可以高產出率獲得密接性高、表面粗度小之銅膜。

另外，本發明並不限定於前述實施形態，在不脫離本發明之要旨的範圍內，可以有種種之變形可能。例如，於前述全部之實施形態中，作為還原性氣體雖使用氫氣，但是，代替氫氣而使用 NH_3 、聯氨、 SiH_4 、 Si_2H_5 、二氯矽烷、二硼烷或者磷等之還原性氣體。

另外，於前述實施形態中，雖以高頻能量使還原性氣體電漿化以促進原料物質之還原反應，但是，在還原性氣體之還原性高的情形，也可以不使用高頻能量，而藉由熱能，例如將晶圓 W 加熱之承受器 2 的加熱器 5 所產生的能量，使原料物質之還原反應進行。

進而，在原料物質係使用銅羧酸錯合物或其衍生物的情形，不一定要使用於前述實施形態所使用之 ALD 步驟，也可以使用將原料物質及還原性氣體同時供應至處理

(18)

室 1 內，且藉由高頻能量或者熱能而使還原反應進行之 CVD 步驟。

於前述實施形態中，爲了使產生電漿，雖使用利用高頻之平行平板型的電容耦合型之電漿產生裝置，但是，並不限定於此，也可以使用感應耦合型之電漿產生裝置（ICP）。進而，也可以使用：ECR(電子迴旋諧振器)電漿產生裝置、以及使用 RLSA(徑向線溝槽天線)之微波電漿產生裝置。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係概略地顯示本發明之實施所使用之薄膜形成裝置之構造剖面圖。

第 2 圖係顯示依據本發明之薄膜形成方法之氣體供給的時序之一例之時序圖。

第 3 圖係顯示第 1 圖所示之薄膜形成裝置的氣體供給機構之變形例之配管圖。

第 4 圖係顯示依據本發明之薄膜形成方法之氣體供給之時序的其它例子之時序圖。

【主要元件符號說明】

1：處理室，2：承受器，2a：下部電極，5：加熱器，10：噴氣頭，20：氣體供給機構，21、41：銅原料供給源，22：加熱器，23：氫氣體供給源，24：氫氣體供給源，25、27、28、44：氣體管線，45：氣化器，50：電腦

(19)

（裝置控制器），54：記錄媒體，S1、S11、S12：原料供給步驟，S2、S12、S22：原料供給停止／殘留氣體去除步驟，S3、S13、S23：還原性氣體供給步驟，S4、S14、S24：還原性氣體供給停止／殘留氣體去除步驟，W：晶圓

五、中文發明摘要

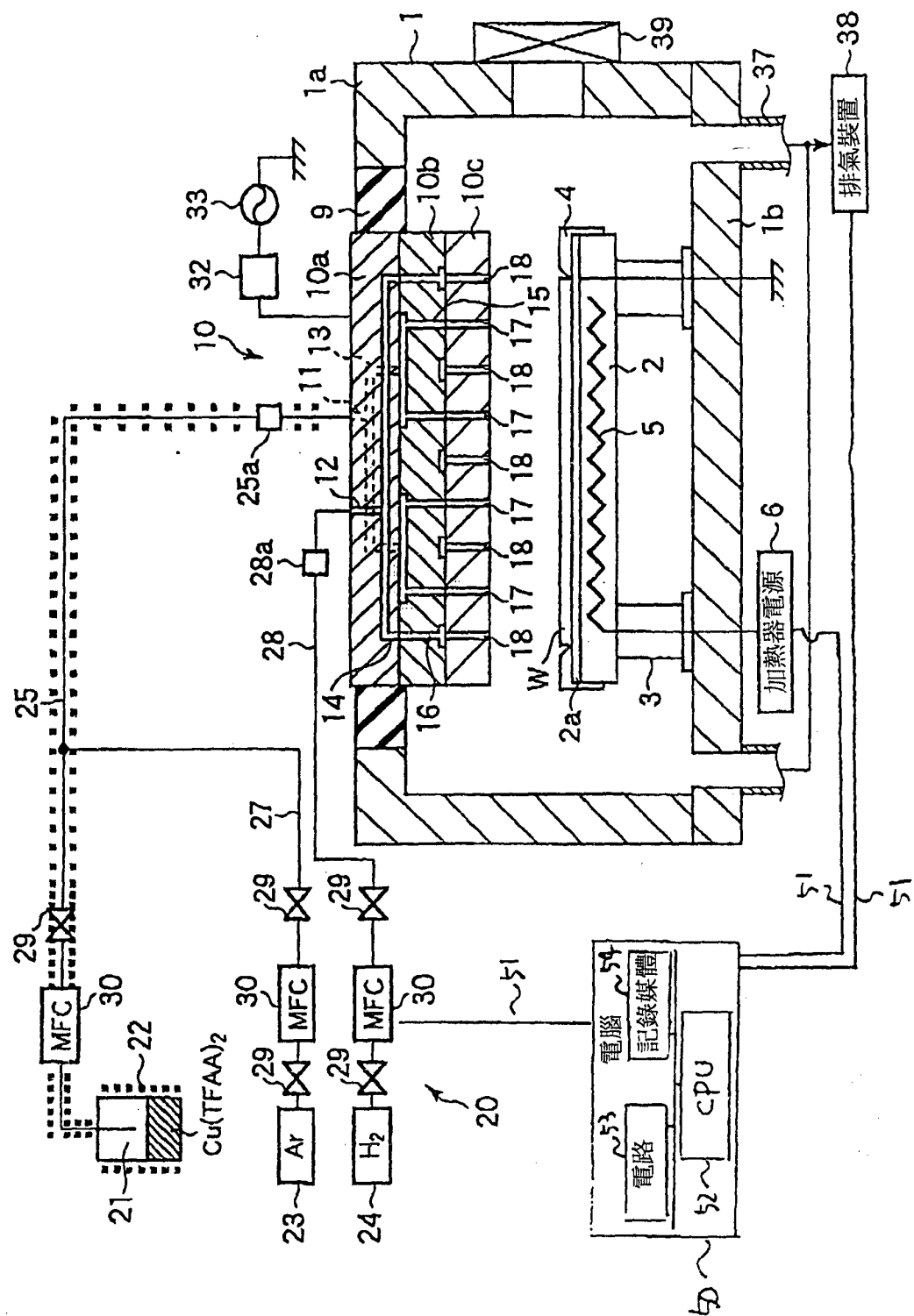
發明之名稱：銅膜之形成方法

藉由重複：將蒸汽壓高，對於基材之濡濕性良好的銅羧酸錯合物或者其衍生物予以氣體化者當成原料氣體使用，而且，還原氣體使用 H_2 ，使基板吸附原料氣體之步驟；及藉由還原氣體將吸附之原料氣體予以還原，而形成銅膜之步驟的 ALD(Atomic Layer Deposition：原子層沈積)步驟，於基板上進行銅膜之形成。藉此，可以一致地形成良好膜質之銅薄膜。

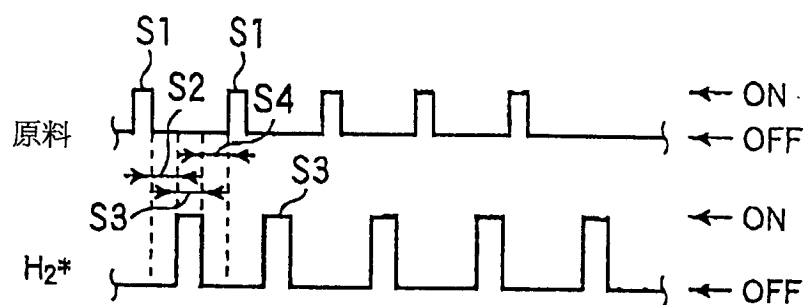
六、英文發明摘要

發明之名稱：

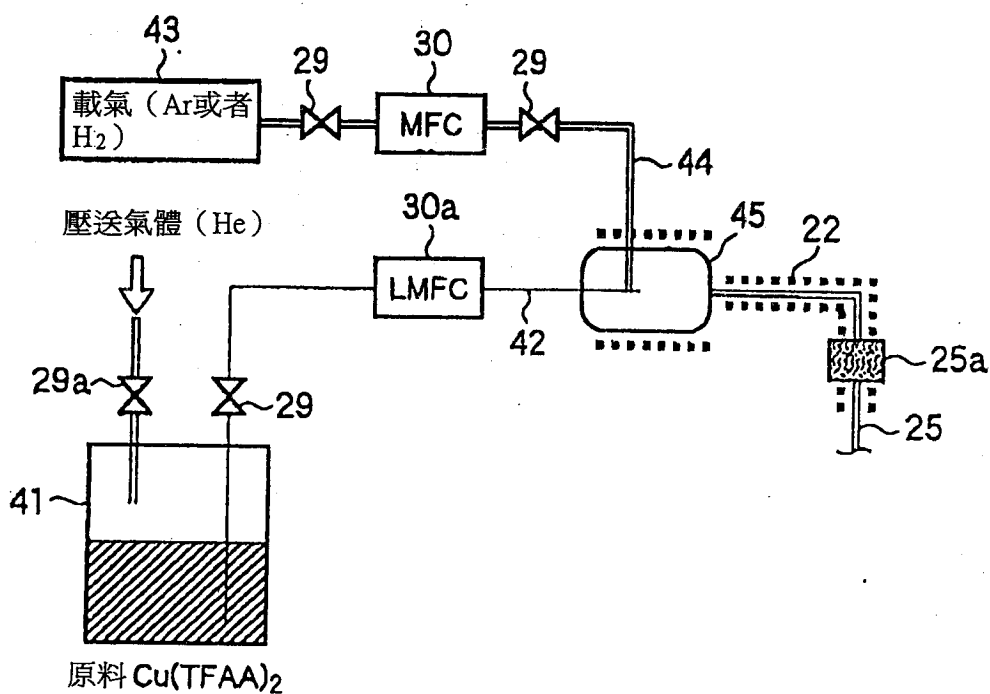
第1圖



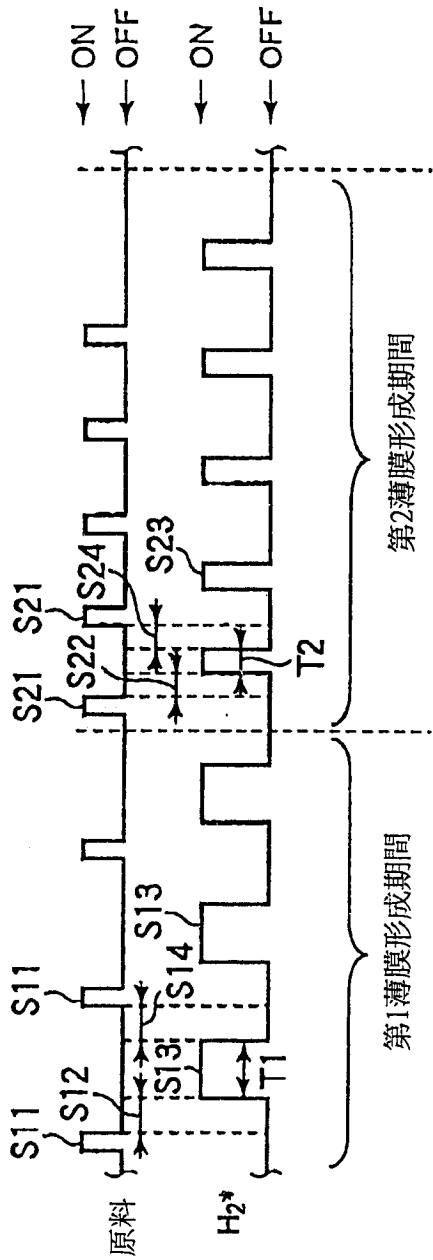
第2圖



第3圖



第4圖



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

I308936

94105899 號專利申請案

中文說明書修正本(含申請專利範圍)

民國 97 年 7 月 4 日修正

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

公告本

756275

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94105899

※申請日期：94 年 02 月 25 日

※IPC 分類：C23C 16/18 (2006.01)

H01L 21/285 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 銅膜之形成方法

(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 東京威力科創股份有限公司

(英) TOKYO ELECTRON LIMITED

代表人：(中) 1. 佐藤潔

(英) 1. SATO, KIYOSHI

地 址：(中) 日本國東京都港區赤坂五丁目三番六號

(英) 3-6, Akasaka 5-chome, Minato-ku, Tokyo 107-8481 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 小島康彥

(英) KOJIMA, YASUHIKO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 吉井直樹

(英) YOSHII, NAOKI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2004/03/01 ; 2004-056628 ☒ 有主張優先權

I308936

94105899 號專利申請案

中文說明書修正本(含申請專利範圍)

民國 97 年 7 月 4 日修正

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

公告本

756275

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94105899

※申請日期：94 年 02 月 25 日

※IPC 分類：C23C 16/18 (2006.01)

H01L 21/285 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 銅膜之形成方法

(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 東京威力科創股份有限公司

(英) TOKYO ELECTRON LIMITED

代表人：(中) 1. 佐藤潔

(英) 1. SATO, KIYOSHI

地 址：(中) 日本國東京都港區赤坂五丁目三番六號

(英) 3-6, Akasaka 5-chome, Minato-ku, Tokyo 107-8481 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 小島康彥

(英) KOJIMA, YASUHIKO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 吉井直樹

(英) YOSHII, NAOKI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2004/03/01 ; 2004-056628 ☒ 有主張優先權

十、申請專利範圍

第 94105899 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 97 年 11 月 21 日修正

1. 一種薄膜形成方法，其特徵為：

交互地實施：將包含銅羧酸錯合物或其衍生物之原料物質供應至基板上之步驟；及

於停止前述原料物質之供給後，將還原性氣體供應至前述基板之步驟。

2. 一種薄膜形成方法，其特徵為：

將基板配置於處理容器內；

重複以下(a)~(d)之步驟：

(a)將包含銅羧酸錯合物或其衍生物之原料物質供應至基板上之步驟、

(b)前述原料物質之供給停止後，將前述處理容器內之殘留氣體加以去除之步驟、

(c)將還原性氣體供應至基板之步驟、

(d)前述還原性氣體之供給停止後，將前述處理容器內之殘留氣體予以去除之步驟。

3. 如申請專利範圍第 2 項所記載之薄膜形成方法，其中，前述(b)步驟以及前述(d)步驟，係以惰性氣體來置換前述處理容器內之氣體，或將前述處理容器內予以真空排氣。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所記載

之薄膜形成方法，其中，於將前述還原性氣體供應至基板時，藉由電漿使其自由基化。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所記載之薄膜形成方法，其中，前述還原性氣體係 H_2 氣體（氫氣體）。

6. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所記載之薄膜形成方法，其中，前述原料物質係包含三氟醋酸銅。

7. 一種薄膜形成方法，是針對交互地實施：將含有銅原料物質供應至基板上之步驟、及停止前述含有銅原料物質之供給後，將還原性氣體供應至前述基板之步驟之薄膜形成方法，其特徵為具有：

於薄膜形成初期，將還原性氣體之供給時間設為第 1 時間 T_1 而交互地實施前述 2 個步驟之第 1 薄膜形成期間；及接續前述第 1 薄膜形成期間，將前述還原性氣體之供給時間設為比前述 T_1 短之第 2 時間 T_2 而交互地實施前述 2 個步驟之第 2 薄膜形成期間。

8. 一種薄膜形成方法，是針對將基板配置於處理容器內；

重複以下 (a)~(d) 之步驟：

(a) 將含有銅原料物質供應至基板之步驟、

(b) 前述含有銅原料物質之供給停止後，將前述處理容器內之殘留氣體加以去除之步驟、

(c) 將還原性氣體供應至基板之步驟、

(d)前述還原性氣體之供給停止後，將前述處理容器內之殘留氣體予以去除之步驟的薄膜形成方法，其特徵為具有：

於薄膜形成初期，將還原性氣體之供給時間設為第 1 時間 T1 而交互地實施前述(a)~(d)之步驟之第 1 薄膜形成期間；及接續前述第 1 薄膜形成期間，將前述還原性氣體之供給時間設為比前述第 1 時間 T1 短之第 2 時間 T2 而交互地實施前述(a)~(d)之步驟之第 2 薄膜形成期間。

9. 如申請專利範圍第 8 項所記載之薄膜形成方法，其中，前述(b)步驟及前述(d)步驟係以惰性氣體來置換前述處理容器內之氣體，或者將前述處理容器內予以真空排氣。

10. 如申請專利範圍第 7 項或者第 9 項所記載之薄膜形成方法，其中，前述第 1 薄膜形成期間，係形成在前述基板之銅於該基板上成為連續膜為止，前述第 2 薄膜形成期間，係形成在前述基板之銅的膜厚成為目的膜厚為止。

11. 如申請專利範圍第 7 項至第 9 項中任一項所記載之薄膜形成方法，其中，前述第 1 時間 T1 係 3~20 秒，前述第 2 時間 T2 係 1~5 秒。

12. 如申請專利範圍第 7 項至第 9 項中任一項所記載之薄膜形成方法，其中，於將前述還原性氣體供應至基板時，係藉由電漿使其自由基化。

13. 如申請專利範圍第 7 項至第 9 項中任一項所記載之薄膜形成方法，其中，前述還原性氣體係 H₂ 氣體（氫

I308936

氣體) 。