

(43) 国際公開日
2006 年 9 月 21 日 (21.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/098259 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/3205 (2006.01) H01L 21/28 (2006.01)
C23C 16/02 (2006.01) H01L 21/285 (2006.01)
C23C 16/04 (2006.01) H01L 23/52 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/304871

(22) 国際出願日: 2006 年 3 月 13 日 (13.03.2006)

(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2005-070290 2005 年 3 月 14 日 (14.03.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社アルバック (ULVAC, INC.) [JP/JP]; 〒2538543 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 五戸 成史

(GONOHE, Narishi) [JP/JP]; 〒4101231 静岡県裾野市須山 1 2 2 0 - 1 株式会社アルバック 半導体技術研究所内 Shizuoka (JP). 原田 雅通 (HARADA, Masamichi) [JP/JP]; 〒4101231 静岡県裾野市須山 1 2 2 0 - 1 株式会社アルバック 半導体技術研究所内 Shizuoka (JP). 加藤 伸幸 (KATO, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒4101231 静岡県裾野市須山 1 2 2 0 - 1 株式会社アルバック 半導体技術研究所内 Shizuoka (JP).

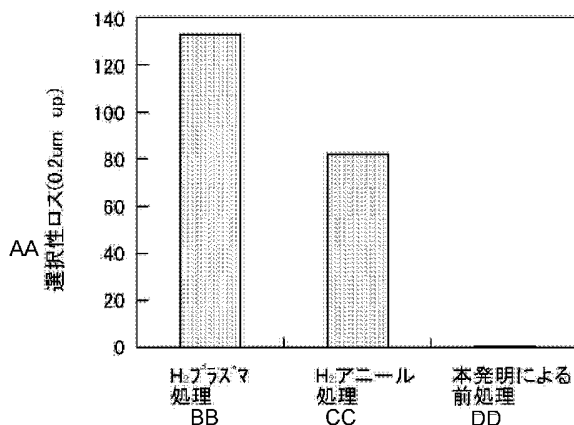
(74) 代理人: 特許業務法人エクシオ (EXEO PATENT & TRADEMARK COMPANY); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西 2 - 6 - 2 大進ビル 6 階 Tokyo (JP).

(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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

/ 続葉有 /

(54) Title: SELECTIVE W-CVD PROCESS AND PROCESS FOR PRODUCING Cu MULTILAYER WIRING

(54) 発明の名称: 選択W-CVD法及びCu多層配線の製作法



AA- SELECTIVITY LOSS (0.2um up)

BB- H₂ PLASMA TREATMENTCC- H₂ ANNEAL TREATMENT

DD- PRETREATMENT OF INVENTION

(57) Abstract: Prior to feeding a raw gas onto a substrate having a Cu wiring film implanted in a hole or other structure of insulator film to thereby selectively form a W cap film on the wiring film, the surface of the insulator film and the surface of the Cu wiring film are pretreated at $\leq 300^{\circ}\text{C}$ with the use of, in specified state, a gas of compound whose chemical formula includes an atom selected from among N atom, H atom and Si atom. After the pretreatment, a W cap film is selectively formed on the surface of the Cu wiring film. Thereafter, further, an upper layer Cu wiring is produced.

(57) 要約: 絶縁膜のホール等の構造内にCu系配線膜を埋め込んだ基板に対して原料ガスを供給し、この配線膜上に選択的にWキャップ膜を形成する前に、N原子、H原子及びSi原子から選ばれた原子を化学式中に含んだ化合物のガスを所定の状態で用いて 300°C 以下で絶縁膜表面とC

/ 続葉有 /



WO 2006/098259 A1



MZ, NA, NG, 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.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

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。

明 細 書

選択W-CVD法及びCu多層配線の製作法

技術分野

- [0001] 本発明は、選択W-CVD法及びCu多層配線の製作法に関し、特にCu系配線上にWキャップ膜を選択的に形成する選択W-CVD法及びこの選択W-CVD法を利用したCu多層配線の製作法に関する。

背景技術

- [0002] Cu配線の信頼性をあげるために、Cu配線上を金属膜でキャップする方法が提案されており、例えば、メッキによる選択成膜法や選択CVD法により金属キャップ膜を形成する方法(例えば、特許文献1参照)が知られている。
- [0003] 選択CVD法は、例えば、図1のプロセスフロー図に示すように、Cu配線を作成する際に、絶縁膜付きの基板上に設けられたホールやトレンチ等の構造内へ、メッキ法により下層Cu配線となるCu膜を埋め込み(図1(a))、余分なCu膜をCMPにより削り落とし(図1(b))、wet洗浄により絶縁膜やCu配線上の汚れをクリーニングし(図1(c))、その後キャップ膜を下層Cu配線上へ選択的に形成する(図1(d-2))ことにより行われる。通常、この選択成膜の終了後、上層Cu配線を製作するため、さらに絶縁膜を形成した(図1(e))後、この絶縁膜に対して公知のパターニングを行い(図1(f))、PVD法、CVD法又はALD法によりバリアメタル膜を形成し(図1(g))、次いで、PVD法やCVD法によりCuシード膜を形成し(図1(h))、メッキ法により上層Cu配線膜を形成する。
- [0004] 上記図1(d-2)のプロセスは、基本的に、選択成長であるため、選択性の破れが、このCVDプロセスが使えるかどうかの判断基準になる。通常、上層Cu配線を形成する前にキャップ膜用金属を選択成長させるためには、前処理(図1(d-1))を行うことにより、Cuの酸化物膜を還元して清浄なCu金属を準備した後、キャップ膜用の金属を成膜することが行われている。この前処理方法として、従来、 H_2 アニール処理や H_2 プラズマ処理やHラジカル処理のような処理方法を実施している。しかし、これらの処理方法を実施した場合、絶縁膜上もH原子で終端するため、Cu配線膜のみならず、絶縁膜上にもキャップ金属が成長することになる。そのため、このような前処理をした

従来の選択CVDプロセスをキャップ膜の形成に使うには実用上問題がある。

- [0005] 選択CVD法に従って、例えば原料ガスとして WF_6 を用いてキャップ膜を形成する際に、上記前処理方法として、 H_2 アニール処理や H_2 プラズマ処理を行った場合、図2に示すように、Cu配線膜上のみならず、絶縁膜上にもW膜がブランケット様に形成され、選択性が激しく破れる。これは、絶縁膜上がH原子で終端するので、絶縁膜表面に活性点が生じ、このH原子に WF_6 がアタックしてHFを生成せしめ、このHFにより絶縁膜がエッチングされて、選択性の破れが出るものと考えられる。この選択性の破れとは、絶縁性物質の表面にキャップ膜材料が析出する現象をいう。選択性の破れが生じると、エッチバックを行わなければならなくなり、選択CVD法の利点が損なわれるという問題がある。

特許文献1:特開平10-229054号公報(特許請求の範囲)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の課題は、上記従来技術の問題点を解決することにより、選択W-CVD法における選択性の破れを防いで、有用なWキャップ膜をCu系配線膜上に形成する方法、及びこの選択W-CVD法を利用してCu多層配線を製作する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、従来の前処理方法の代わりに、絶縁膜表面をN化又はアルキル化することにより不活性化すれば、従来技術において生じている選択性の破れを防ぐことができることに気がつき、本発明を完成するに至った。
- [0008] 本発明の選択W-CVD法は、表面に絶縁膜を有し、かつ、この絶縁膜にホール、トレンチ構造が設けられている基板で、このホール、トレンチ構造内にCu系配線膜が埋め込まれている基板を真空チャンバー内へ載置し、基板を所定の温度に加熱して真空チャンバー内へ原料ガスを導入し、Cu系配線膜表面上に選択的にWキャップ膜を形成する選択W-CVD法であって、原料ガスを導入する前に、(1)N原子とH原子とを化学式中に含んだ化合物のガス、(2)N原子を化学式中に含んだ化合物のガスとH原子を化学式中に含んだ化合物のガスとの混合ガス、(3)Si原子を化学式中に

含んだ化合物のガス、又は(4)前記N原子とH原子とを化学式中に含んだ化合物のガス、N原子を化学式中に含んだ化合物のガスとH原子を化学式中に含んだ化合物のガスとの混合ガス、及びH原子を化学式中に含んだ化合物のガスから選ばれたガスと、Si原子を化学式中に含んだ化合物のガスとの混合ガスを前処理ガスとして使用して、絶縁膜表面とCu系配線膜表面とを前処理することを特徴とする。

[0009] このような前処理を行うことにより絶縁膜表面が不活性化するので、その後の選択W-CVD法を実施する際に、絶縁膜上では原料ガスの吸着が阻害されるため、原料の分解も起こらず、その結果成膜も起こらず、選択性の破れが防止されて、Cu系配線膜上にのみ選択的にWキャップ膜が形成されるようになる。

[0010] 前記N原子とH原子とを化学式中に含んだ化合物のガスは、例えば、 NH_3 ガス、 H_2NH_2 ガス、及びこれらガスの混合ガスから選ばれたガスであることが好ましい。

[0011] 前記N原子を化学式中に含んだ化合物のガスとN原子を化学式中に含んだ化合物のガスは、例えば、 N_2 ガスと H_2 ガスとの混合ガスであることが好ましい。

[0012] 前記 N_2 ガスと H_2 ガスとの混合ガスの場合、流量基準で、式： $0.2 \leq \text{N}_2 / \text{H}_2 \leq 1.0$ を満足するものであることが好ましい。 N_2 / H_2 が0.2未満であると選択性の破れが激しくなり、また、1.0を超えるとメタル膜(Cu配線)上への核発生頻度が悪化して、W膜を形成し難くなる。

[0013] 前記Si原子を含んだガスは、シラノール類であり、このようなシラノール類は、化学式： H_3SiOH 、 R_3SiOH (式中、Rはアルキル基を示す)及び $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (式中、Rは、前記定義の通り)を有する化合物から選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。このなかで、トリエチルシラノールがより好ましい。

[0014] 本発明によれば、前記N原子とH原子とを化学式中に含んだ化合物のガス、N原子を化学式中に含んだ化合物のガスとH原子を化学式中に含んだ化合物のガスとの混合ガス、及びH原子を化学式中に含んだ化合物のガスは、プラズマの発生により又は触媒により分解されて活性化された状態で、また、Si原子を化学式中に含んだ化合物のガスは、そのままの生ガスで又はプラズマの発生により分解されて活性化された状態で、所定量が真空チャンバー内へ導入される。

[0015] 前記Si原子を化学式中に含んだ化合物のガスは、前記したような前処理をした後、

原料ガスを導入する際に導入しても良い。

- [0016] 本発明のCu多層配線の製法は、表面に絶縁膜を有し、かつ、この絶縁膜にホール、トレンチ構造が設けられている基板で、このホール、トレンチ構造内に下層Cu系配線膜が埋め込まれている基板を真空チャンバー内へ載置し、上記前処理を行った後、この基板を所定の温度に加熱し、次いで真空チャンバー内へ原料ガスを導入し、公知の選択W-CVD法により前記下層Cu系配線膜表面上に選択的にWキャップ膜を形成した後、絶縁膜を形成し、この絶縁膜をパターニングし、次いでバリア金属膜とCuシード成膜を行った後、上層Cu系配線を成膜することを特徴とする。

発明の効果

- [0017] 本発明によれば、特定の前処理ガスから生成した活性種(ラジカル等)を用いて基板表面を前処理することにより、選択W-CVD法でWキャップ膜を形成する際に、選択性の破れを防止してCu系配線膜上にWキャップ膜を効率的に形成できるという効果、及びこの選択W-CVD法を利用して所望のCu多層配線を製作することができるという効果を奏する。

発明を実施するための最良の形態

- [0018] 本発明の選択W-CVD法の実施の形態によれば、原料ガスの導入前に、上記したような、(1)N原子とH原子とを化学式中に含んだ化合物のガス、(2)N原子を化学式中に含んだ化合物のガスとH原子を化学式中に含んだ化合物のガスとの混合ガス、(3)Si原子を化学式中に含んだ化合物のガス、又は(4)前記N原子とH原子とを化学式中に含んだ化合物のガス、N原子を化学式中に含んだ化合物のガスとH原子を化学式中に含んだ化合物のガスとの混合ガス、及びH原子を化学式中に含んだ化合物のガスから選ばれたガスと、Si原子を化学式中に含んだ化合物のガスとの混合ガスを前処理ガスとして使用して、活性化した状態で又は生ガスの状態で、絶縁膜表面とCu系配線膜表面とを前処理する。
- [0019] この場合、前記ガス(1)、(2)、(3)又は(4)、好ましくは前記ガス(1)又は(2)を前処理ガスとして使用して前処理した後、原料ガスを導入して成膜する際に、Si原子を化学式中に含んだ化合物のガスを原料ガスと一緒に又は別個に導入することができる。すなわち、このSi原子を化学式中に含んだ化合物のガスは、前処理中に使用しても良

いし、成膜中に常に流していても良いし、前処理中及び成膜中を通して使用しても良い。

[0020] 前記N原子とH原子とを化学式中に含んだ化合物のガス、及びN原子を化学式中に含んだ化合物のガスとH原子を化学式中に含んだ化合物のガスとの混合ガスは、プラズマの発生により又は触媒により分解されて活性化された状態で、また、Si原子を化学式中に含んだ化合物のガスは、そのままの生ガスで又はプラズマの発生により分解されて活性化された状態で、真空チャンバーへ導入される。このような前処理を行うことにより、選択W-CVD法において、選択性の破れが生じることなく所望のWキャップ膜が形成され得る。

[0021] 本発明において、絶縁膜としては、半導体産業において通常用いられるものであれば特に制限される訳ではなく、例えば SiO_2 膜の他に、SOG膜やSiOC膜や窒化物膜等の公知の絶縁性物質からなる膜を挙げることができる。また、本発明におけるCu系配線膜は、Cu膜及びCu合金膜(例えば、CuAl、CuAg、CuSn等)からなる配線膜である。

[0022] 前記前処理、例えば、N原子とH原子とを化学式中に含んだ化合物のガスを用いる前処理により、絶縁膜の表面層に存在するOやOH等がNやNHで終端されることになる。絶縁膜の最表面層が、このような活性点のないものとなると、原料ガス(例えば、 SiH_4 等のシランガス)の吸着が阻害されるので、絶縁膜表面で原料ガスの分解が起こることもなく、成膜も起こらない。そのため、Cu系配線膜上にのみWキャップ膜が形成され、選択性の破れが生じることはない。

[0023] また、Si原子を化学式中に含んだ化合物のガス(例えば、トリエチルシラノール等のシラノール類のガス)を、単独で又は他の上記ガス(1)、(2)と共に導入して原料ガスの導入前に前処理を行う場合、あるいはSi原子を含んだガスを原料ガスの導入の際に導入する場合は、絶縁膜の表面層に存在するOやOH等が $-\text{O}-\text{Si}-\text{R}$ (R:アルキル基)となり、最表面層がアルキル基で終端されることになる。絶縁膜の最表面層が、このような活性点のないものとなると、原料ガス(例えば、 SiH_4 等のシランガス)の吸着が阻害されるので、絶縁膜表面で原料ガスの分解が起こることもなく、成膜も生じない。そのため、Cu系配線膜上にのみWキャップ膜が形成され、選択性の破れが生じ

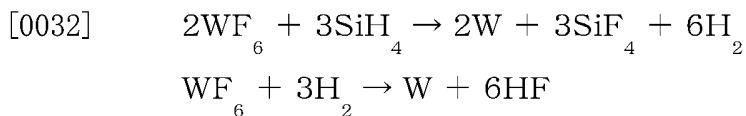
ることはない。

- [0024] Si原子を含んだガスとしては、上記したように、SiとOHを含んだ化学式： H_3SiOH 、又は R_3SiOH 若しくは $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ （式中、Rはアルキル基を示す）のアルキル置換体であるシラノール類、好ましくはトリエチルシラノールを用いることができる。ここで、アルキル基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル基等の低級アルキル基であることが好ましい。このシラノール類は、選択W-CVD法を行う前の前処理に、単独で用いても、他の上記ガス(1)、(2)と共に用いても、あるいはまた選択W-CVD法を行う際に原料ガスと共に用いてもよい。この場合、 H_3SiOH はN原子及びH原子を含んだガスと共に用いることが好ましい。
- [0025] 本発明によれば、前記N原子及び／又はH原子を含んだガスを、例えばプラズマの発生により活性化された活性種（ラジカル）又は触媒により活性化された活性種（ラジカル）の形で真空チャンバー内へ導入することについて上述したが、この活性種の形成方法には特に制限はなく、公知の方法を使用できる。
- [0026] 前記した前処理でのプラズマ発生方法としては、特に制限はなく、半導体用の薄膜作製分野で通常用いられる熱電子放電形、二極放電形、マグネトロン放電形、無電極放電形、ECR放電形等を用いればよく、例えば、RFによる平行平板型プラズマやICP（誘導結合プラズマ）等を使用することができる。
- [0027] また、プラズマの代わりに用いる触媒方式も、特に制限はなく、ラジカル発生手段として用いられている公知の触媒方式であれば良い。例えば、1700～1800℃程度に加熱したW等の公知の触媒金属に前処理ガスを接触させ、活性化して生成するラジカルを使用することができる。
- [0028] 本発明における前処理の温度は、300℃以下であることが好ましい。300℃を超えるとCu自身の膨張等が生じ、Cu配線の信頼性が落ちるという問題がある。前処理温度が100℃程度以上であれば、所望の前処理の効果が達成される。
- [0029] 本発明によれば、前処理は、真空チャンバー内に載置されたウェハを300℃以下（例えば、250℃）に加熱した後、通常のパラズマ条件下、N原子及び／又はH原子を含んだガスでプラズマをたてて行われる。生成したHラジカルでCu系膜上の酸化物膜を除去すると同時に、生成したNラジカル、NHラジカル等で絶縁膜上がN化され

る。Si原子を含むガスを使用する場合は、絶縁膜上がアルキル化される。その後、選択W-CVDプロセスを300℃以下(例えば、250℃)で行う。この成膜温度の下限は、Wキャップ膜を形成することができる温度であればよい。例えば、成膜温度が200℃程度以上であれば、所望のWキャップ膜を形成できる。

[0030] 本発明での前処理は、選択W-CVDを行うプロセス室と別のチャンバーで行っても良いし、同じチャンバで行っても良い。

[0031] 原料ガスとしては、通常W-CVD法で用いられるものであれば特に制限されず、例えば、 WF_6 、 $W(CO)_6$ 等を、また、W膜形成の補助ガスとしての SiH_4 、 H_2 等のガスを挙げることができる。この原料ガスは、アルゴン等の不活性ガスをキャリアガスとして用いて真空チャンバー内へ導入されてもよい。この場合、Wキャップ膜の形成反応は、以下の反応式に基づく。



[0033] 選択W-CVDプロセスとしては、例えば、原料ガスとしての WF_6 の SiH_4 還元法あるいはキャリアガスとして H_2 を用いるプロセスを使用することができる。この場合、還元性ガスとしてモノシランの代わりに、水素ガスや他の還元性ガスを用いても良い。この還元性ガスの代わりに、絶縁膜に設けられたホールやトレンチの底部に露出しているSi等を還元剤としても用いることもできる。ビアプラグへの埋め込み等の他の適応プロセスにおける選択性の破れを防ぐためにも、上記前処理は有用である。

[0034] また、本発明のCu多層配線の製法によれば、上記方法によりWキャップ膜を形成した後、通常のCVD法により絶縁膜(例えば、 SiO_2 膜等)を形成し、通常の方法によりこの絶縁膜をパターニングし、次いで、所望によりバリアメタル膜を形成し、このバリアメタル膜の上に通常の方法でCuシード成膜を行った後、通常のメッキ法等により上層Cu配線を製作することができる。

実施例 1

[0035] 本実施例では、図1に示すプロセスフロー図に準じて、Cu配線製作プロセスを実施した。

[0036] 処理基板として、絶縁膜(SiO_2 薄膜)が表面に設けられている8インチSiシリコンウェ

ハであって、この絶縁膜にホール、トレンチ構造が設けられた基板を用いた。このホール、トレンチ構造内へ、通常のメッキ法により下層配線のCu膜を埋め込み(図1(a))、余分のCu膜を通常のCMPにより削り落とした(図1(b))。

[0037] かくして得られた基板に対して脱ガス処理(脱ガス条件:250℃)を行なったものを前処理用チャンバー内に搬入し、基板を処理温度250℃まで加熱した。次いで、マスフローコントローラー(MFC)でガス流量を制御した N_2 ガス50sccmと H_2 ガス100sccmとを同時にチャンバー内に導入し、RFプラズマ(プラズマ条件:RF=50W、圧力5Pa)にて放電を立て、30秒間、基板表面を前処理した(図1(d-1))。この時、 H_2 ガスがプラズマにより分解されて生成されたHラジカルにより、Cu配線膜表面に残っていたCuの酸化物膜が還元されて除去され、また、 N_2 ガスがプラズマにより分解されて生成されたNラジカルにより、絶縁膜表面上がN化された。

[0038] 上記前処理プロセスの終了後、処理された基板を前処理用チャンバーから真空ロボットにより搬出し、選択W-CVD法を実施するチャンバー内に搬入し、 WF_6 及び SiH_4 を用いる選択W-CVDプロセスによりWキャップ膜を形成せしめた(図1(d-2))。選択W-CVD用チャンバー内では、搬入した基板を、250℃になるまで加温し、維持した後、 WF_6 ガス10sccm、 SiH_4 ガス5sccmを導入して、20秒間、Wを成膜させた。この場合、キャリアガスとしてアルゴンを用いてもよい。

[0039] 上記のようにして行なった成膜プロセスの選択性結果と、比較として H_2 プラズマ処理又は H_2 アニール処理のみにより前処理を行った場合の選択性結果とを図3に示す。図3から、 H_2 ガスのみによる前処理では、選択性の破れが激しいが、N原子とH原子とを含んだプラズマの前処理を行うことで、選択性の破れは全く観測され無いことが判る。

[0040] また、図4に、上記と同様に N_2 ガス50sccmと H_2 ガス100sccmとを用いてプラズマをたてて前処理を行った後、Cu配線上にWキャップ膜を形成した場合の基板のSEM写真を示す。このSEM写真から、W膜がCu膜上に選択的に形成され、絶縁膜上に選択性の破れが無いことが判る。

[0041] 上記のようにして得られたWキャップ膜の形成された基板に対して、上層Cu配線製作のため、通常のCVD法により絶縁膜(SiO_2 膜)を形成し(図1(e))、通常の方法により

絶縁膜のパターニング(図1(f))を行った後、所望によりバリアメタル膜を形成し(図1(g))、その上にCuシード成膜を行い(図1(h))、次いでメッキ法により上層Cu配線を成膜し、Cu多層配線を製作した。

実施例 2

- [0042] 前処理ガスとして、 NH_3 ガス100sccmを用い、150℃で実施例1のプロセスを実施した。得られた選択性結果(SEM写真)によれば、実施例1の場合と同様に選択性の破れは観測されなかった。

(比較例1)

- [0043] 前処理ガスとして、 N_2 ガス15sccmと H_2 ガス100sccmとを同時に前処理チャンバー内へ導入し、また、 N_2 ガス110sccmと H_2 ガス100sccmとを同時に前処理チャンバー内へ導入した以外は、実施例1記載の方法を繰り返した。いずれの場合も、得られた選択性結果(SEM写真)によれば、選択性の破れが観察された。

(比較例2)

- [0044] 前処理温度を350℃に設定した以外は、実施例1記載の方法を繰り返した。得られた選択性結果(SEM写真)によれば、選択性の破れが観察された。

実施例 3

- [0045] 前処理ガスとして、トリエチルシラノールガス0.1sccmを用いたこと以外は、実施例1のプロセスを実施した。得られた選択性結果(SEM写真)によれば、実施例1の場合と同様に選択性の破れは観測されなかった。

産業上の利用可能性

- [0046] 本発明によれば、上記したようなN原子、H原子及びSi原子から選ばれた原子を化学式中に含んだ特定の化合物のガスを所定の状態で用いて、絶縁膜表面とCu系配線膜表面とを前処理することにより、その後の選択W-CVD法によりWキャップ膜を形成する際に、選択性の破れが防止され、Wキャップ膜を選択的にCu系配線膜上に形成できるので、本発明は、半導体産業におけるCu系配線成膜分野に有効に適用できる。

図面の簡単な説明

[0047] [図1]選択W-CVD法を行うプロセスフロー図。

[図2]H₂ プラズマにより前処理を行った後に、選択W-CVD法を実施した場合のWキャップ膜のSEM写真。

[図3]実施例1に従って行った成膜プロセスの選択性結果を、比較例と共に示すグラフ。

[図4]実施例1に従って成膜プロセスを行った場合のWキャップ膜のSEM写真。

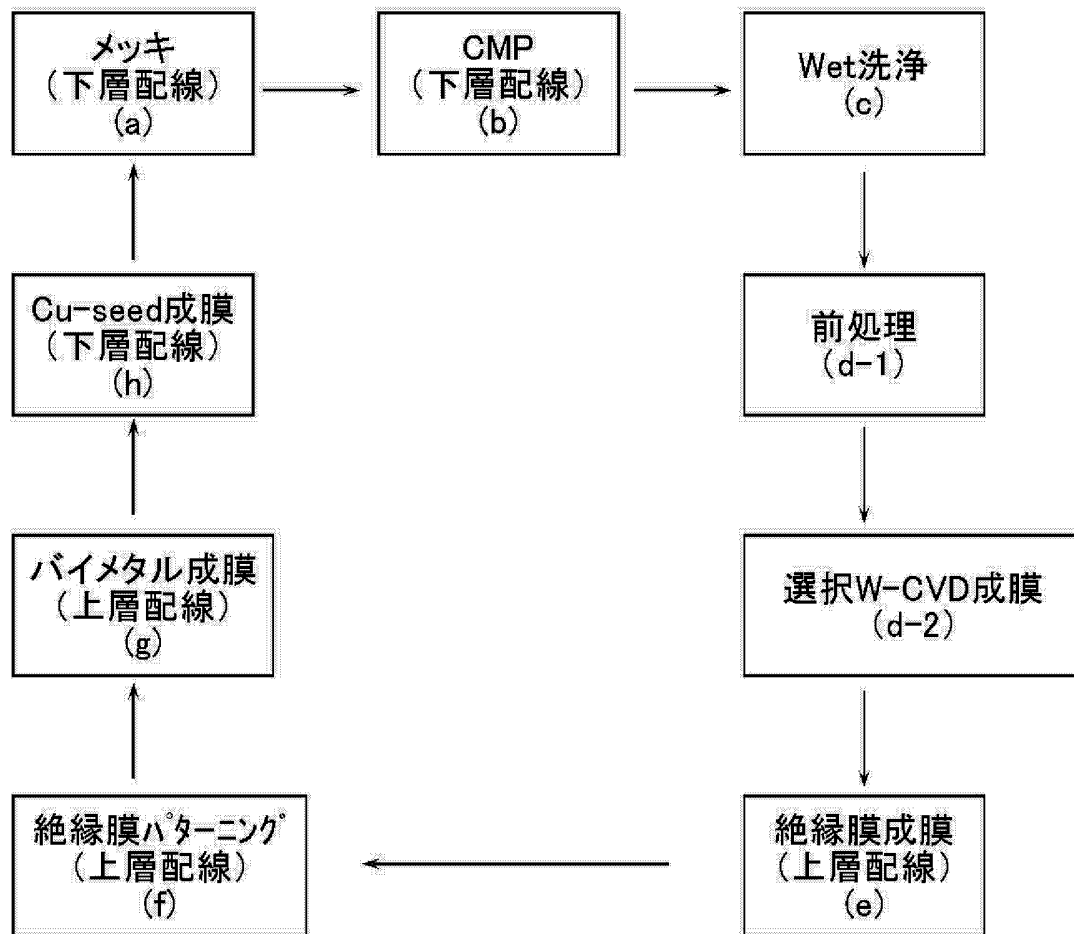
請求の範囲

- [1] 表面に絶縁膜を有し、かつ、この絶縁膜にホール、トレンチ構造が設けられている基板で、このホール、トレンチ構造内にCu系配線膜が埋め込まれている基板を真空チャンバー内へ載置し、基板を所定の温度に加熱して真空チャンバー内へ原料ガスを導入し、前記Cu系配線膜表面上に選択的にWキャップ膜を形成する選択W-CVD法であって、前記原料ガスを導入する前に、(1)N原子とH原子とを化学式中に含んだ化合物のガス、(2)N原子を化学式中に含んだ化合物のガスとH原子を化学式中に含んだ化合物のガスとの混合ガス、(3)Si原子を化学式中に含んだ化合物のガス、又は(4)前記N原子とH原子とを化学式中に含んだ化合物のガス、N原子を化学式中に含んだ化合物のガスとH原子を化学式中に含んだ化合物のガスとの混合ガス、及びH原子を化学式中に含んだ化合物のガスから選ばれたガスと、Si原子を化学式中に含んだ化合物のガスとの混合ガスを前処理ガスとして使用して、絶縁膜表面とCu系配線膜表面とを前処理することを特徴とする選択W-CVD法。
- [2] 前記N原子とH原子とを化学式中に含んだ化合物のガスが、 NH_3 ガス、 NH_2NH_2 ガス、及びこれらガスの混合ガスから選ばれたガスであることを特徴とする請求項1記載の選択W-CVD法。
- [3] 前記N原子を化学式中に含んだ化合物のガスとH原子を化学式中に含んだ化合物のガスとの混合ガスが、 N_2 ガスと H_2 ガスとの混合ガスであることを特徴とする請求項1記載の選択W-CVD法。
- [4] 前記 N_2 ガスと H_2 ガスとの混合ガスが、流量基準で、式： $0.2 \leq \text{N}_2 / \text{H}_2 \leq 1.0$ を満足するものであることを特徴とする請求項3記載の選択W-CVD法。
- [5] 前記Si原子を化学式中に含んだ化合物のガスが、シラノール類のガスであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の選択W-CVD法。
- [6] 前記シラノール類が、化学式： H_3SiOH 、 R_3SiOH (式中、Rはアルキル基を示す) 及び $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (式中、Rは、前記定義の通り) を有する化合物から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項5記載の選択W-CVD法。
- [7] 前記シラノール類が、トリエチルシラノールであることを特徴とする請求項6記載の選択W-CVD法。

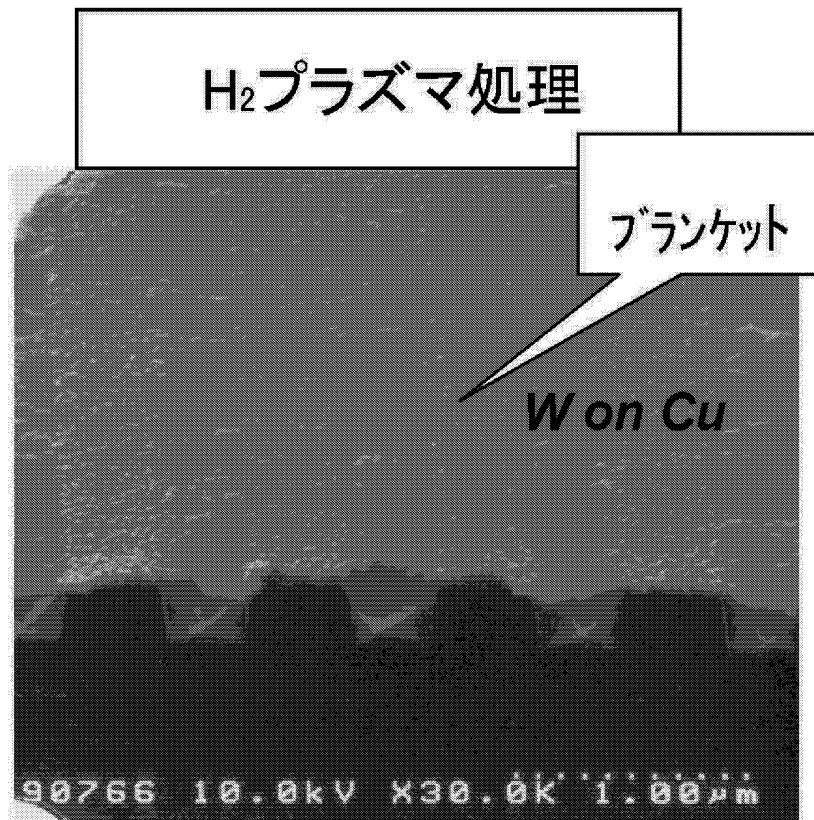
- [8] 前記N原子とH原子とを化学式中に含んだ化合物のガス、N原子を化学式中に含んだ化合物のガスとH原子を化学式中に含んだ化合物のガスとの混合ガス、及びH原子を化学式中に含んだ化合物のガスが、プラズマの発生により又は触媒により分解されて活性化された状態で、また、Si原子を化学式中に含んだ化合物のガスが、そのままの生ガスで又はプラズマの発生により分解されて活性化された状態で、真空チャンバー内へ導入されることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の選択W-CVD法。
- [9] 表面に絶縁膜を有し、かつ、この絶縁膜にホール、トレンチ構造が設けられている基板で、このホール、トレンチ構造内にCu系配線膜が埋め込まれている基板を真空チャンバー内へ載置し、基板を所定の温度に加熱して真空チャンバー内へ原料ガスを導入し、前記Cu系配線膜表面上に選択的にWキャップ膜を形成する選択W-CVD法であって、前記原料ガスを導入する前に、(1)N原子とH原子とを化学式中に含んだ化合物のガス、(2)N原子を化学式中に含んだ化合物のガスとH原子を化学式中に含んだ化合物のガスとの混合ガス、(3)Si原子を化学式中に含んだ化合物のガス、又は(4)前記N原子とH原子とを化学式中に含んだ化合物のガス、N原子を化学式中に含んだ化合物のガスとH原子を化学式中に含んだ化合物のガスとの混合ガス、及びH原子を化学式中に含んだ化合物のガスから選ばれたガスと、Si原子を化学式中に含んだ化合物のガスとの混合ガスを前処理ガスとして使用して、絶縁膜表面とCu系配線膜表面とを前処理し、次いで、前記原料ガスを導入する際に、Si原子を化学式中に含んだ化合物のガスを導入することを特徴とする選択W-CVD法。
- [10] 前記N原子とH原子とを化学式中に含んだ化合物のガスが、 NH_3 ガス、 NH_2NH_2 ガス、及びこれらガスの混合ガスから選ばれたガスであることを特徴とする請求項9記載の選択W-CVD法。
- [11] 前記N原子を化学式中に含んだ化合物のガスとH原子を化学式中に含んだ化合物のガスとの混合ガスが、 N_2 ガスと H_2 ガスとの混合ガスであることを特徴とする請求項9記載の選択W-CVD法。
- [12] 前記 N_2 ガスと H_2 ガスとの混合ガスが、流量基準で、式： $0.2 \leq \text{N}_2 / \text{H}_2 \leq 1.0$ を満足するものであることを特徴とする請求項11記載の選択W-CVD法。

- [13] 前記Si原子を化学式中に含んだ化合物のガスが、シラノール類のガスであることを特徴とする請求項9～12のいずれかに記載の選択W-CVD法。
- [14] 前記シラノール類が、化学式： H_3SiOH 、 R_3SiOH （式中、Rはアルキル基を示す）及び $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ （式中、Rは、前記定義の通り）を有する化合物から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項13記載の選択W-CVD法。
- [15] 前記シラノール類が、トリエチルシラノールであることを特徴とする請求項14記載の選択W-CVD法。
- [16] 前記N原子とH原子とを化学式中に含んだ化合物のガス、N原子を化学式中に含んだ化合物のガスとH原子を化学式中に含んだ化合物のガスとの混合ガス、及びH原子を化学式中に含んだ化合物のガスが、プラズマの発生により又は触媒により分解されて活性化された状態で、また、Si原子を化学式中に含んだ化合物のガスが、そのままの生ガスで又はプラズマの発生により分解されて活性化された状態で、真空チャンバー内へ導入されることを特徴とする請求項9～15のいずれかに記載の選択W-CVD法。
- [17] 表面に絶縁膜を有し、かつ、この絶縁膜にホール、トレンチ構造が設けられている基板で、このホール、トレンチ構造内に下層Cu系配線膜が埋め込まれている基板を真空チャンバー内へ載置し、請求項1～8のいずれかに記載の方法により前処理した後、この基板を所定の温度に加熱し、次いで真空チャンバー内へ原料ガスを導入し、選択W-CVD法により前記下層Cu系配線膜表面上に選択的にWキャップ膜を形成した後、絶縁膜を形成し、この絶縁膜をパターンニングし、次いでCuシード成膜を行った後、上層Cu系配線を成膜することを特徴とするCu多層配線の製作法。

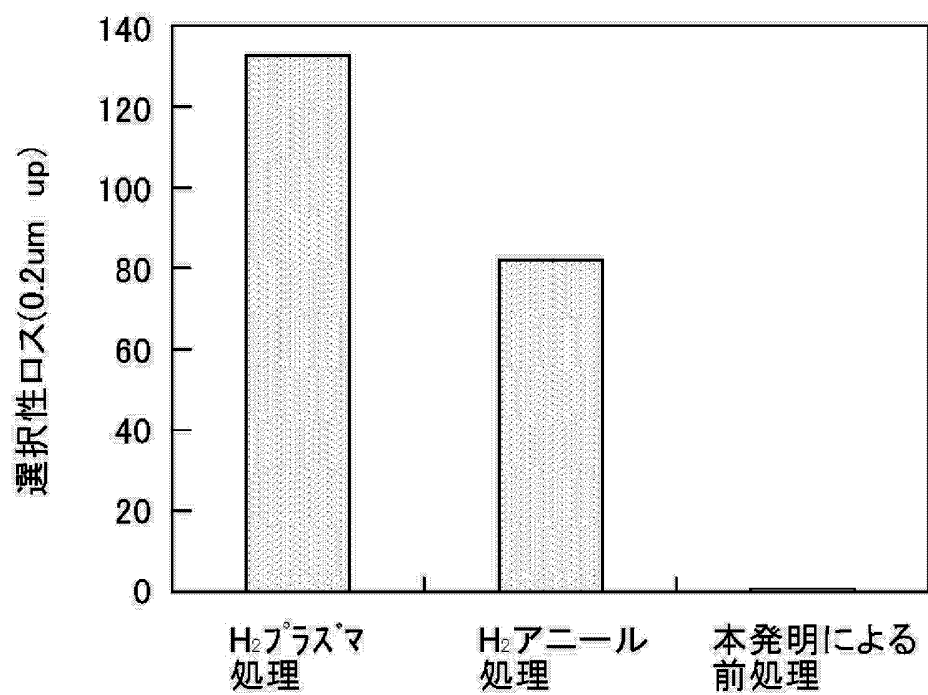
[図1]



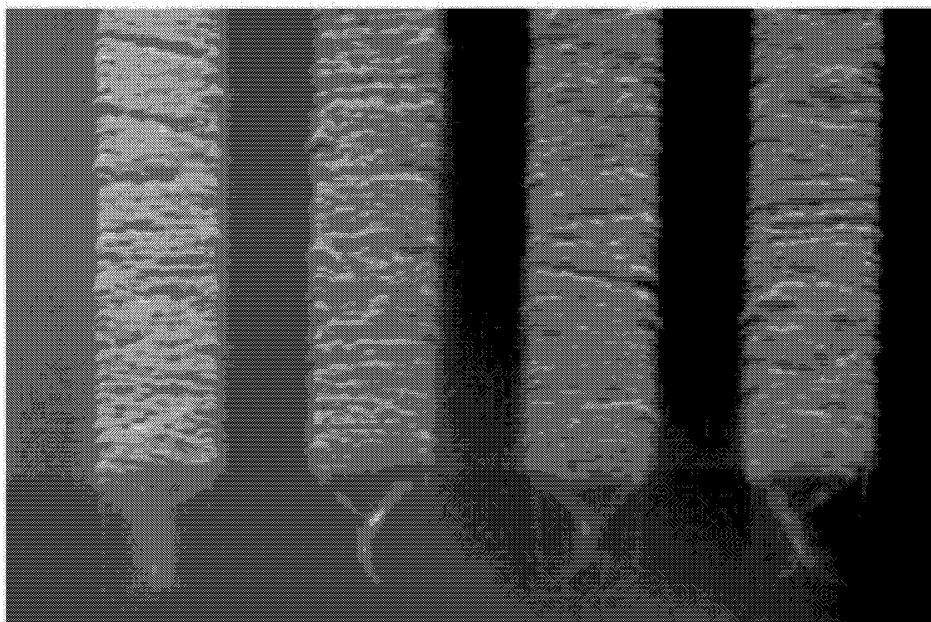
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304871

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/3205(2006.01), **C23C16/02**(2006.01), **C23C16/04**(2006.01), **H01L21/28**(2006.01), **H01L21/285**(2006.01), **H01L23/52**(2006.01)

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)

H01L21/3205(2006.01), **C23C16/02**(2006.01), **C23C16/04**(2006.01), **H01L21/28**(2006.01), **H01L21/285**(2006.01), **H01L23/52**(2006.01)

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
A	JP 2004-146516 A (Tokyo Electron Ltd.), 20 May, 2004 (20.05.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-17
A	JP 2000-294555 A (Matsushita Electronics Corp.), 20 October, 2000 (20.10.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-17

☐ 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
17 May, 2006 (17.05.06)

Date of mailing of the international search report
23 May, 2006 (23.05.06)

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. H01L21/3205 (2006.01), C23C16/02 (2006.01), C23C16/04 (2006.01), H01L21/28 (2006.01),
H01L21/285 (2006.01), H01L23/52 (2006.01)

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. H01L21/3205 (2006.01), C23C16/02 (2006.01), C23C16/04 (2006.01), H01L21/28 (2006.01),
H01L21/285 (2006.01), H01L23/52 (2006.01)

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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
A	J P 2004-146516 A (東京エレクトロン株式会社) 2004.05.20, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-17
A	J P 2000-294555 A (松下電子工業株式会社) 2000.10.20, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-17

☐ 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

17.05.2006

国際調査報告の発送日

23.05.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
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)

小野田 誠

4 L

8 4 2 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3498