

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3926588号

(P3926588)

(45) 発行日 平成19年6月6日(2007.6.6)

(24) 登録日 平成19年3月9日(2007.3.9)

(51) Int. Cl.	F I		
HO 1 L 21/316 (2006.01)	HO 1 L 21/316	X	
HO 1 L 21/312 (2006.01)	HO 1 L 21/312	C	
HO 1 L 23/52 (2006.01)	HO 1 L 21/312	M	
HO 1 L 21/3205 (2006.01)	HO 1 L 21/316	M	
HO 1 L 21/768 (2006.01)	HO 1 L 21/88	M	

請求項の数 11 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-220231 (P2001-220231)	(73) 特許権者	390002761 キヤノンマーケティングジャパン株式会社 東京都港区港南2丁目16番6号
(22) 出願日	平成13年7月19日(2001.7.19)	(73) 特許権者	391007873 株式会社半導体プロセス研究所 千葉県市川市二俣717番地30号 アベックスビル4階
(65) 公開番号	特開2003-31572 (P2003-31572A)	(74) 代理人	100091672 弁理士 岡本 啓三
(43) 公開日	平成15年1月31日(2003.1.31)	(72) 発明者	塩谷 喜美 東京都港区港南2-13-29株式会社半導体プロセス研究所内
審査請求日	平成14年6月5日(2002.6.5)	(72) 発明者	西本 裕子 東京都港区港南2-13-29株式会社半導体プロセス研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

被成膜基板上にバリア絶縁膜と比誘電率3.2以下の低誘電率を有する絶縁膜とをプラズマCVD法により形成する半導体装置の製造方法であって、

成膜ガスをプラズマ化する手段として、前記被成膜基板を保持する第1の電極と、該第1の電極と対向する第2の電極とからなる平行平板型の電極を準備する工程と、

少なくともシリコン含有ガスと酸素含有ガスとを含む第1の成膜ガスを前記第1の電極と第2の電極の間に導入する工程と、

100kHz乃至1MHzの範囲の周波数f1の電力を前記第1の電極に印加して、前記第1の成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記被成膜基板上に前記バリア絶縁膜を形成する工程と、

少なくとも前記シリコン含有ガスと前記酸素含有ガスとを含む第2の成膜ガスを前記第1の電極と第2の電極の間に導入する工程と、

前記第1の電極には電力を印加せずに、1MHz以上の周波数f2の電力を前記第2の電極に印加して、前記第2の成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記バリア絶縁膜上に前記低誘電率を有する絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】

前記バリア絶縁膜を形成する際の成膜ガスのガス圧力を維持したまま引き続き前記バリア絶縁膜上に前記低誘電率を有する絶縁膜を形成することを特徴とする請求項1記載の半

10

20

導体装置の製造方法。

【請求項 3】

前記バリア絶縁膜は比誘電率 4 以上を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

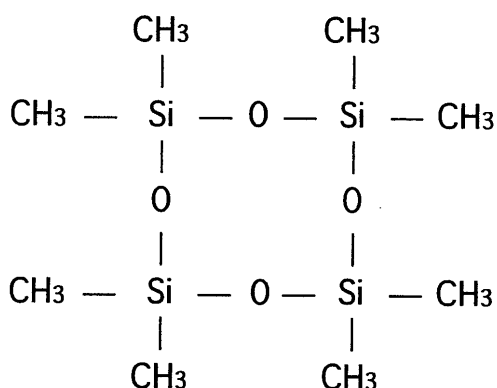
【請求項 4】

前記第 1 の成膜ガス及び第 2 の成膜ガスのうち、前記シリコン含有ガスはシロキサン結合を有するアルキル化合物であり、前記酸素含有ガスは N_2O 、 H_2O 又は CO_2 のうち何れか一であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

前記シロキサン結合を有するアルキル化合物は、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO : $(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3$)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS : $((CH_3)_2)_4Si_4O_4$)

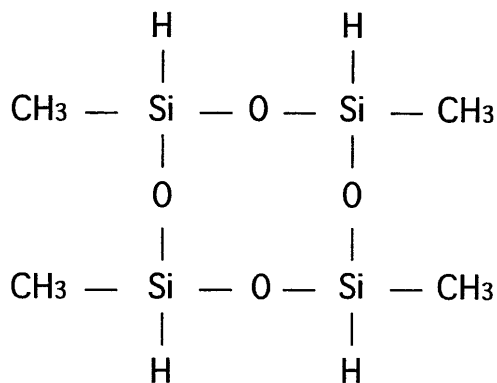
【化 1】



)、

又はテトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS : $(CH_3H)_4Si_4O_4$)

【化 2】



)

のうち何れか一であることを特徴とする請求項 4 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】

前記第 1 の成膜ガス又は第 2 の成膜ガスのうち少なくとも何れか一は、ヘリウム (He)、アルゴン (Ar) 又は窒素 (N_2) のうち何れか一を含むものであることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】

前記第 1 の成膜ガスは、前記シリコン含有ガスと前記酸素含有ガスの他に、アンモニア (NH_3) 又は窒素 (N_2) のうち何れか一を含むものであることを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】

10

20

30

40

50

前記第2の成膜ガスは、前記シリコン含有ガスと前記酸素含有ガスの他に、メチルシクロヘキサン($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}$)又はシクロヘキサン(C_6H_{12})のうち何れか一を含むものであることを特徴とする請求項1乃至7の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項9】

前記第1の成膜ガスと第2の成膜ガスとは、同じガスを含む混合ガスであることを特徴とする請求項1乃至8の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項10】

前記基板は、表面に銅膜を主とする配線が露出しているものであることを特徴とする請求項1乃至9の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項11】

前記バリア絶縁膜と前記低誘電率を有する絶縁膜とは銅膜を主とする配線により挟まれた層間絶縁膜を構成していることを特徴とする請求項10に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置の製造方法に関し、より詳しくは、銅膜を主とする配線を被覆してバリア絶縁膜と低誘電率を有する主絶縁膜とを順に形成する半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体集積回路装置の高集積度化、高密度化とともに、データ転送速度の高速化が要求されている。このため、RCディレイの小さい低誘電率を有する絶縁膜(以下、低誘電率絶縁膜と称する。)が用いられている。

このような低誘電率絶縁膜を形成するため、一つは、トリメチルシラン($\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$)と N_2O を用いたプラズマCVD法が知られている。例えば、M.J.Loboda, J.A.Seifferly, R.F.Schneider, and C.M.Grove, Electrochem. Soc. Fall Meeting Abstracts, p.344(1998)等に記載されている。また、テトラメチルシラン($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)と N_2O を用いたプラズマCVD法は、例えば、J.Shi, M.A-Plano, T.Mountsier, and S.Nag, SEMICON Korea Technical Symposium 2000, p.279(2000)等に記載されている。

【0003】

その他、フェニルシラン等を用いたプラズマCVD法も知られている。例えば、遠藤和彦, 篠田啓介, 辰巳徹, 第46回春応用物理学会(1999), p.897、松下信雄, 森貞佳紀, 内藤雄一, 松野下綾, 第60回秋応用物理学会(1999), 1p-ZN-9(1999)、内田恭敬, 松澤剛雄, 菅野聡, 松村正清, 第4回春応用物理学会, p.897(1999)等に記載されている。

【0004】

これらの低誘電率絶縁膜を銅膜を主とする配線上に形成する場合、まず銅膜を主とする配線上に銅の拡散を防止するため窒化膜からなるバリア絶縁膜を形成し、そのバリア絶縁膜上に低誘電率絶縁膜を形成している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

この場合、銅膜を主とする配線上に窒化膜からなるバリア絶縁膜と低誘電率を有する主絶縁膜とをCVD法により形成するとき、窒素含有ガスで窒化膜を形成した後、シリコン含有ガスに切り換えて低誘電率を有する絶縁膜を形成している。成膜ガスを切り換えるのに合わせてガス流量等も適宜調整している。このように、銅膜を主とする配線上にバリア絶縁膜とその上の主絶縁膜とを順に形成しようとした場合、ガスの切替作業や、ガス流量の調整作業等が必要である。その上、ガスの切替後にチャンバ内を成膜ガスで置換させるために相当の時間を要し、スループットが上がらない。

【0006】

本発明は、上記の従来例の問題点に鑑みて創作されたものであり、銅膜を主とする配線上

10

20

30

40

50

にバリア絶縁膜とその上の主絶縁膜とを順に形成する場合、スループットの向上を図りつつ、銅の拡散を防止するために十分な性能を有するバリア絶縁膜と、十分に低誘電率を有する主絶縁膜とを形成することができる半導体装置の製造方法を提供するものである。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、第1の発明は、半導体装置の製造方法に係り、被成膜基板上にバリア絶縁膜と比誘電率3.2以下の低誘電率を有する絶縁膜とをプラズマCVD法により形成する半導体装置の製造方法であって、成膜ガスをプラズマ化する手段として、前記被成膜基板を保持する第1の電極と、該第1の電極と対向する第2の電極とからなる平行平板型の電極を準備する工程と、少なくともシリコン含有ガスと酸素含有ガスとを含む第1の成膜ガスを前記第1の電極と第2の電極の間に導入する工程と、100kHz乃至1MHzの範囲の周波数f1の電力を前記第1の電極に印加して、前記第1の成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記被成膜基板上に前記バリア絶縁膜を形成する工程と、少なくとも前記シリコン含有ガスと前記酸素含有ガスとを含む第2の成膜ガスを前記第1の電極と第2の電極の間に導入する工程と、前記第1の電極には電力を印加せず、1MHz以上の周波数f2の電力を前記第2の電極に印加して、前記第2の成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記バリア絶縁膜上に前記低誘電率を有する絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とし、

10

第2の発明は、第1の発明の半導体装置の製造方法に係り、前記バリア絶縁膜を形成する際の成膜ガスのガス圧力を維持したまま引き続き前記バリア絶縁膜上に前記低誘電率を有する絶縁膜を形成することを特徴とし、

20

第3の発明は、第1又は第2の発明の何れか一の半導体装置の製造方法に係り、前記バリア絶縁膜は比誘電率4以上を有することを特徴とし、

第4の発明は、第1乃至第3の発明の何れか一の半導体装置の製造方法に係り、前記第1の成膜ガス及び第2の成膜ガスのうち、前記シリコン含有ガスはシロキサン結合を有するアルキル化合物であり、前記酸素含有ガスはN₂O、H₂O又はCO₂のうち何れか一であることを特徴とする。

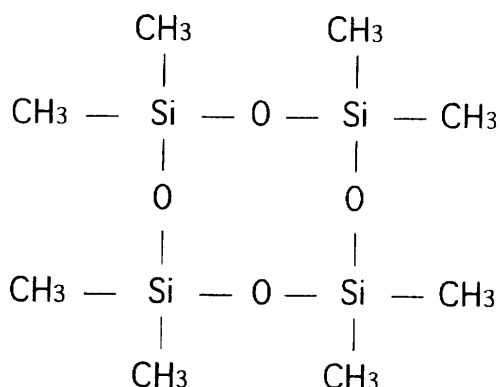
【 0 0 0 8 】

第5の発明は、第4の発明の半導体装置の製造方法に係り、前記シロキサン結合を有するアルキル化合物は、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO: (CH₃)₃Si-O-Si(CH₃)₃)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS: ((CH₃)₂)₄Si₄O₄)

30

【 0 0 0 9 】

【化3】



40

【 0 0 1 0 】

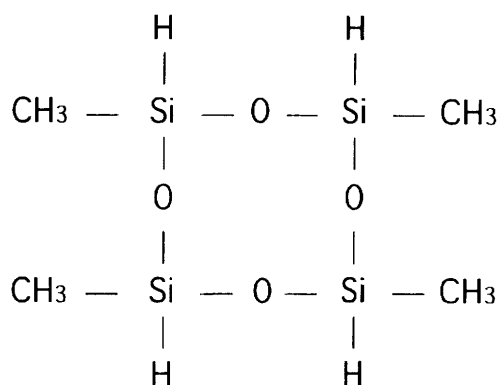
)、

又はテトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS: (CH₃H)₄Si₄O₄)

【 0 0 1 1 】

【化4】

50



10

【 0 0 1 2 】

)

のうち何れか一であることを特徴とし、

第 6 の発明は、第 1 乃至第 5 の発明の何れか一の半導体装置の製造方法に係り、前記第 1 の成膜ガス又は第 2 の成膜ガスのうち少なくとも何れか一は、ヘリウム (H e)、アルゴン (A r) 又は窒素 (N₂) のうち何れか一を含むものであることを特徴とし、

第 7 の発明は、第 1 乃至第 6 の発明の何れか一の半導体装置の製造方法に係り、前記第 1 の成膜ガスは、前記シリコン含有ガスと前記酸素含有ガスの他に、アンモニア (N H₃) 又は窒素 (N₂) のうち何れか一を含むものであることを特徴とし、

20

第 8 の発明は、第 1 乃至第 7 の発明の何れか一の半導体装置の製造方法に係り、前記第 2 の成膜ガスは、前記シリコン含有ガスと前記酸素含有ガスの他に、メチルシクロヘキサン (C H₃ C₆ H₁₁) 又はシクロヘキサン (C₆ H₁₂) のうち何れか一を含むものであることを特徴とし、

第 9 の発明は、第 1 乃至第 8 の発明の何れか一の半導体装置の製造方法に係り、前記第 1 の成膜ガスと第 2 の成膜ガスとは、同じガスを含む混合ガスであることを特徴とし、

第 1 0 の発明は、第 1 乃至第 9 の発明の何れか一の半導体装置の製造方法に係り、前記基板は、表面に銅膜を主とする配線が露出しているものであることを特徴とし、

第 1 1 の発明は、第 1 0 の発明の半導体装置の製造方法に係り、前記バリア絶縁膜と前記低誘電率を有する絶縁膜とは銅膜を主とする配線により挟まれた層間絶縁膜を構成していることを特徴としている。

30

【 0 0 1 3 】

以下に、上記本発明の構成により奏される作用を説明する。

ところで、1 M H z 未満の低い周波数、例えば 3 8 0 k H z の電力によりシリコン含有ガスと酸素含有ガスを含む成膜ガスをプラズマ化し、反応させて成膜すると、緻密な絶縁膜を形成することができ、従って銅の拡散を阻止することができる。また、1 M H z 以上の高い周波数、例えば 1 3 . 5 6 M H z の電力により成膜ガスをプラズマ化し、反応させて成膜すると、低誘電率を有する主絶縁膜を形成することができる。これは、低周波では陰極降下電圧が大きいため、イオン等が加速され易く、いわゆるボンバードメント効果により膜が緻密になるのに対して、高周波では陰極降下電圧が小さいため、いわゆるボンバードメント効果は弱く、緻密性では低周波に比較して劣るが、低誘電率を有するようになるからである。従って、同じ成膜ガスで形成しても、上記の異なる性能を有する絶縁膜を形成することが可能である。

40

【 0 0 1 4 】

この発明では、シリコン含有ガスと酸素含有ガスを含む、原則的に同じ第 1 及び第 2 の成膜ガスを用いて、バリア絶縁膜と低誘電率を有する主絶縁膜を形成している。即ち、バリア絶縁膜を形成するとき、第 1 の周波数 f₁ を有する電力を第 1 の成膜ガスに印加し、第 1 の成膜ガスをプラズマ化してバリア絶縁膜を形成し、第 1 の周波数 f₁ よりも高い第 2 の周波数 f₂ を有する電力を第 2 の成膜ガスに印加し、第 2 の成膜ガスをプラズマ化して

50

低誘電率を有する主絶縁膜を形成している。例えば、第1の周波数 f_1 を周波数 100 kHz 以上、 1 MHz 未満とし、第2の周波数 f_2 を周波数 1 MHz 以上とする。

【0015】

従って、プラズマ化するための電力の周波数を調整するだけで、原則として同じ第1及び第2の成膜ガスを用いて銅膜を主とする配線等の上に層間絶縁膜として必要な特性を有する多層の絶縁膜を連続して成膜することができる。このため、スループットの向上を図ることができる。

シリコン含有ガスと酸素含有ガスの好ましい組み合わせとして、シロキサン結合を有するアルキル化合物と N_2O 、 H_2O 又は CO_2 のうち何れか一の組み合わせを用いることができる。

10

【0016】

さらに、バリア絶縁膜を成膜するための第1の成膜ガスとして、シリコン含有ガスと酸素含有ガスに、特にアンモニア (NH_3) 又は窒素 (N_2) 等の窒素含有ガスのうち何れか一を加えたものを用いると、成膜された絶縁膜について銅に対するバリア性を向上させることができる。また、低誘電率を有する主絶縁膜を成膜するための第2の成膜ガスとして、シリコン含有ガスと酸素含有ガスに、特にメチルシクロヘキサン ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}$) 又はシクロヘキサン (C_6H_{12}) のうち何れか一を含むものを加えると、成膜された絶縁膜についてより低誘電率化を図ることができる。

【0017】

或いは、ヘリウム (He)、アルゴン (Ar) 又は窒素 (N_2) 等の不活性ガスを用いることで、銅膜を主とする配線やバリア絶縁膜との間の密着力を低下させることなく成膜ガスを希釈することができる。

20

【0018】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

(第1の実施の形態)

図1は、本発明の実施の形態に係る半導体装置の製造方法に用いられる平行平板型のプラズマ成膜装置101の構成を示す側面図である。

【0019】

このプラズマ成膜装置101は、プラズマガスにより被成膜基板21上に絶縁膜を形成する場所である成膜部101Aと、成膜ガスを構成する複数のガスの供給源を有する成膜ガス供給部101Bとから構成されている。

30

成膜部101Aは、図1に示すように、減圧可能なチャンバ1を備え、チャンバ1は排気配管4を通して排気装置6と接続されている。排気配管4の途中にはチャンバ1と排気装置6の間の導通/非導通を制御する開閉バルブ5が設けられている。チャンバ1にはチャンバ1内の圧力を監視する不図示の真空計などの圧力計測手段が設けられている。

【0020】

チャンバ1内には対向する一対の上部電極(第2の電極)2と下部電極(第1の電極)3とが備えられ、下部電極3に第1の周波数(f_1) 100 kHz 以上、 1 MHz 未満、此の実施の形態の場合には周波数 380 kHz の低周波電力を供給する低周波電力供給電源8が接続され、上部電極2に第1の周波数(f_1) よりも高い第2の周波数(f_2) 1 MHz 以上、この実施の形態の場合には周波数 13.56 MHz の高周波電力を供給する高周波電力供給電源(RF電源)7が接続されている。これらの電源7、8から上部電極2及び下部電極3に電力を供給して、成膜ガスをプラズマ化する。上部電極2、下部電極3及び電源7、8が成膜ガスをプラズマ化するプラズマ生成手段を構成する。

40

【0021】

上部電極2は成膜ガスの分散具を兼ねている。上部電極2には複数の貫通孔が形成され、下部電極3との対向面における貫通孔の開口部が成膜ガスの放出口(導入口)となる。この成膜ガス等の放出口は成膜ガス供給部101Bと配管9aで接続されている。また、場合により、上部電極2には図示しないヒータが備えられることもある。成膜中に上部電極

50

2を温度凡そ100乃至200程度に加熱することにより、成膜ガス等の反応生成物からなるパーティクルが上部電極2に付着するのを防止するためである。

【0022】

下部電極3は被成膜基板21の保持台を兼ね、また、保持台上の被成膜基板21を加熱するヒータ12を備えている。

成膜ガス供給部101Bには、シロキサン結合を有するアルキル化合物の供給源と、シクロヘキサン(C_6H_{12})又はメチルシクロヘキサン($CH_3C_6H_{11}$)のうち何れかの供給源と、酸素含有ガスの供給源と、アンモニア(NH_3)の供給源と、希釈ガスの供給源と、窒素(N_2)の供給源とが設けられている。

【0023】

これらのガスは適宜分岐配管9b乃至9g及びこれらすべての分岐配管9b乃至9gが接続された配管9aを通して成膜部101Aのチャンバ1内に供給される。分岐配管9b乃至9gの途中に流量調整手段11a乃至11fや、分岐配管9b乃至9gの導通/非導通を制御する開閉手段10b乃至10mが設置され、配管9aの途中に配管9aの閉鎖/導通を行う開閉手段10aが設置されている。

【0024】

また、 N_2 ガスを流通させて分岐配管9b乃至9e内の残留ガスをパージするため、 N_2 ガスの供給源と接続された分岐配管9gとその他の分岐配管9b乃至9eの間の導通/非導通を制御する開閉手段10n、10p乃至10rが設置されている。なお、 N_2 ガスは分岐配管9b乃至9e内のほかに、配管9a内及びチャンバ1内の残留ガスをパージする。他に、希釈ガスとして用いることもある。

【0025】

以上のような成膜装置101によれば、シリコン含有化合物の供給源と、酸素含有ガスの供給源とを備え、さらに成膜ガスをプラズマ化するプラズマ生成手段として、下部電極3と、下部電極3に接続された第1の周波数(f_1)100kHz以上、1MHz未満の低周波電力を供給する低周波電源8と、上部電極2と、上部電極2に接続された第1の周波数(f_1)よりも高い第2の周波数(f_2)1MHz以上の高周波電力を供給する高周波電源7とを備えている。

【0026】

これにより、下記の実施の形態に示すように、プラズマCVD法により低い誘電率を有する絶縁膜であって、かつ銅配線と密着強度の高い絶縁膜を形成することができる。バリア絶縁膜と主絶縁膜を形成する際に、上部電極2及び下部電極3に電力を印加する方法は、以下の通りである。

【0027】

即ち、バリア絶縁膜を形成する工程において、下部電極3のみに第1の周波数(f_1)100kHz以上、1MHz未満の低周波電力を印可し、低誘電率を有する主絶縁膜を形成する工程において、上部電極2のみに第1の周波数(f_1)よりも高い第2の周波数(f_2)1MHz以上の高周波電力を印加する。

次に、本発明が適用される成膜ガスであるシロキサン結合を有するアルキル化合物、酸素含有ガス、及び希釈ガスについては、代表例として以下に示すものを用いることができる。

【0028】

(i)シロキサン結合を有するアルキル化合物

ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO： $(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3$)

オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS： $((CH_3)_2)_4Si_4O_4$)

【0029】

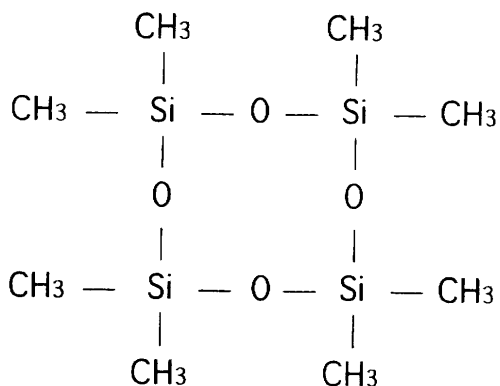
【化5】

10

20

30

40



10

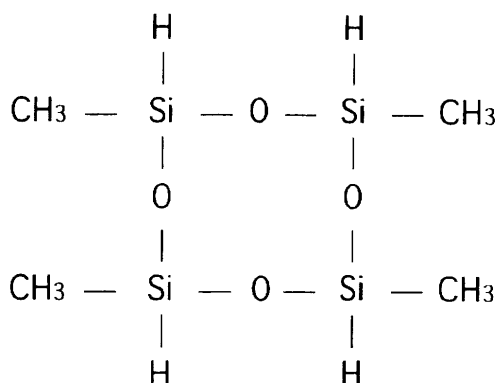
【0030】

)、

テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS: $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_4\text{O}_4$)

【0031】

【化6】



20

【0032】

)

(ii) 酸素含有ガス

一酸化二窒素 (N_2O)水 (H_2O)炭酸ガス (CO_2)

(iii) 希釈ガス

ヘリウム (He)

アルゴン (Ar)

窒素 (N_2)

次に、本願発明者の行なった実験について説明する。

40

【0033】

以下の成膜条件により、プラズマ励起CVD法 (PECVD法) によりSi基板上にシリコン酸化膜を成膜した。シロキサン結合を有するアルキル化合物としてHMDSOを用い、酸素含有ガスとして N_2O を用い、希釈ガスとしてHeを用いた。なお、成膜においては、ガス導入から成膜開始 (プラズマ励起) までのチャンバ内のガスの置換に必要な時間 (安定化期間) を1分30秒間とり、上部電極2への反応生成物の付着を防止するため上部電極2を100で加熱している。

【0034】

成膜条件

成膜ガス

50

H M D S O 流量 : 5 0 SCCM

N₂O 流量 (パラメータ) : 5 0 , 2 0 0 , 4 0 0 , 8 0 0 SCCM

ガス圧力 (パラメータ) : 0 . 3 , 0 . 5 , 0 . 7 , 0 . 8 , 0 . 9 , 1 . 0 Torr

プラズマ励起条件

下部電極 (第 1 の電極)

低周波電力 (周波数 3 8 0 k H z) : 1 5 0 W

上部電極 (第 2 の電極)

高周波電力 (周波数 1 3 . 5 6 M H z) : 2 5 0 W

基板加熱条件 : 3 7 5

図 4 は調査用資料について示す断面図である。図中、2 1 は被成膜基板である S i 基板、2 2 はこの発明の成膜方法である低周波電力により成膜ガスをプラズマ化して形成された PE-CVD SiOCH 膜、2 3 はこの発明の成膜方法である高周波電力により成膜ガスをプラズマ化して形成された PE-CVD SiOCH 膜、2 4 は水銀プローブを用いた電極である。電極 2 4 と PE-CVD SiOCH 膜 2 2 又は 2 3 との接触面積は 0 . 0 2 3 0 c m² である。なお、SiOCH 膜とは、Si、O、C、H を含む膜のことをいう。

10

【 0 0 3 5 】

(a) 成膜ガス中の N₂O 流量と成膜の比誘電率及び屈折率の関係

図 4 は、この調査に用いられた調査用絶縁膜である PE-CVD SiOCH 膜 2 2 を有する調査用試料を示す。調査用絶縁膜 2 2 は、上記成膜条件のパラメータのうち、N₂O 流量 5 0 , 2 0 0 , 4 0 0 , 8 0 0 sccm の 4 条件で、かつ下部電極 3 に印加する周波数 3 8 0 k H z の低周波電力 1 5 0 W の 1 条件で成膜した。上部電極 2 には高周波電力を印加していない。また、他のパラメータであるガス圧力は 1 Torr 一定としている。

20

【 0 0 3 6 】

図 2 は、低周波電力を下部電極 3 に印加したときの、成膜ガス中の N₂O 流量 (sccm) と S i 基板 2 1 上に形成した PE-CVD SiOCH 膜 2 2 の比誘電率及び屈折率の関係を示す図である。左側の縦軸は線型目盛りで表した PE-CVD SiOCH 膜 2 2 の比誘電率を示し、右側の縦軸は線形目盛りで表した PE-CVD SiOCH 膜 2 2 の屈折率を示し、横軸は線形目盛りで表した N₂O 流量 (sccm) を示す。

【 0 0 3 7 】

比誘電率は、S i 基板 2 1 と電極 2 4 の間に直流電圧を印加し、その直流電圧に周波数 1 M H z の信号を重畳した C - V 測定法により PE-CVD SiOCH 膜 2 2 の容量値を測定し、その容量値から算出した。また、屈折率は、エリプソメータで 6 3 3 8 オングストロームの He - Ne レーザを用いて測定した。

30

図 2 によれば、N₂O 流量 5 0 乃至 8 0 0 sccm の全調査範囲において、N₂O 流量の増加とともに比誘電率約 4 から約 4 . 3 まで漸増する。屈折率は N₂O 流量 5 0 sccm のとき、約 1 . 6 8 であり、以降 N₂O 流量が増すにつれて漸減し、N₂O 流量 8 0 0 sccm のとき、約 1 . 6 2 となる。なお、PE-CVD SiOCH 膜 2 2 の屈折率は高いほど PE-CVD SiOCH 膜 2 2 が緻密であることを示す。

【 0 0 3 8 】

(b) ガス圧力と成膜の比誘電率及び屈折率の関係

40

図 4 は、この調査に用いられた調査用絶縁膜である PE-CVD SiOCH 膜 2 3 を有する調査用試料を示す。調査用絶縁膜 2 3 は、上記成膜条件のパラメータのうち、成膜ガスのガス圧力 0 . 3 , 0 . 5 , 0 . 7 , 0 . 8 , 0 . 9 , 1 . 0 Torr の 6 条件で、かつ上部電極 2 に印加する周波数 1 3 . 5 6 M H z の高周波電力 2 5 0 W の 1 条件で成膜した。下部電極 3 には低周波電力を印加していない。他のパラメータである N₂O 流量は 2 0 0 sccm 一定とした。

【 0 0 3 9 】

図 3 は、高周波電力を上部電極 2 に印加したときの、ガス圧力と S i 基板 2 1 上に形成した PE-CVD SiOCH 膜 2 3 の比誘電率の関係を示す図である。左側の縦軸は線形目盛りで表した PE-CVD SiOCH 膜 2 3 の比誘電率を示し、右側の縦軸は線形目盛りで表した PE-CVD SiOCH

50

膜 2 3 の屈折率を示し、横軸は線形目盛りで表したチャンバ 1 内の成膜ガスのガス圧力 (Torr) を示す。

【 0 0 4 0 】

比誘電率及び屈折率は上記 (a) と同様にして測定した。

図 3 によれば、ガス圧力 0 . 3 Torr のとき、比誘電率は 3 . 2 で、ガス圧力の増加とともに漸減し、ガス圧力 1 . 0 Torr のとき、比誘電率は 2 . 6 程度となる。屈折率はガス圧力 0 . 3 Torr のとき、約 1 . 5 となり、以降ガス圧力が増すにつれて漸減し、ガス圧力 1 Torr のとき、約 1 . 3 9 となる。

【 0 0 4 1 】

上記実験結果に示すように、低周波電力による成膜ガスのプラズマを用いると緻密な PE-CVD SiOCH 膜 2 3 を形成することができ、高周波電力による成膜ガスのプラズマを用いると低誘電率を有する PE-CVD SiOCH 膜 2 3 を形成することができたが、その理由は、以下の通り推定される。即ち、低周波では陰極降下電圧が大きいため、イオン等が加速され易く、いわゆるボンバードメント効果により膜が緻密になるのに対して、高周波では陰極降下電圧が小さいため、いわゆるボンバードメント効果は弱く、緻密性では低周波に比較して劣るが、低誘電率を有するようになるからである。

【 0 0 4 2 】

(c) 膜のリーク電流

銅に対するバリア性、即ち膜の緻密性を調査するため、アニール前後の膜のリーク電流を測定した結果について説明する。

調査用試料 1 は、Cu 膜上に、この発明に係る第 1 の成膜ガスとして、この発明が適用される HMDSO + N₂O の混合ガスを用いて膜厚約 100 nm の PE-CVD SiOCH 膜を積層し、さらに PE-CVD SiOCH 膜上に電極を形成することにより作成した。調査用絶縁膜は、上記成膜条件のパラメータのうち N₂O 流量を 0 , 200 , 800 sccm とし、下部電極 3 に印加する周波数 380 kHz の低周波電力 150 W の 1 条件で成膜した。上部電極 2 には高周波電力を印加していない。また、他のパラメータであるガス圧力を 1 Torr 一定としている。

【 0 0 4 3 】

また、第 1 の成膜ガスとして HMDSO + N₂O を用いる代わりに、この発明が適用される HMDSO + N₂O + NH₃ を用いた PE-CVD 法により膜厚約 100 nm の PE-CVD SiOCHN 膜を積層した調査用試料 2 を作成した。なお、SiOCHN 膜とは、Si、O、C、H、N を含む膜のことをいう。上記成膜条件のパラメータのうち N₂O 流量を 200 sccm 一定とし、かつ下部電極 3 に印加する周波数 380 kHz の低周波電力 150 W の 1 条件で成膜した。上部電極 2 には高周波電力を印加していない。新たに加えた NH₃ 流量に関して、0 , 200 , 600 sccm の 3 条件とした。

【 0 0 4 4 】

また、比較のため、HMDSO + NH₃ の混合ガスを用いた PE-CVD 法により膜厚約 100 nm の PE-CVD SiN 膜を成膜した比較試料を作成した。上記成膜条件のパラメータのうち N₂O 流量を 0 sccm とし、かつ下部電極 3 に印加する周波数 380 kHz の低周波電力 150 W の 1 条件で成膜した。上部電極 2 には高周波電力を印加していない。NH₃ 流量に関して、0 , 50 , 100 , 200 , 400 , 600 sccm の 6 条件とした。

【 0 0 4 5 】

また、プラズマ CVD 法によりシリコン窒化膜 (p - SiN 膜) を成膜した比較試料 2 についても作成した。

これらの調査用試料や比較試料について、成膜直後とアニール (窒素中、450 °C で 4 時間) 後にそれぞれ、以下のようにしてリーク電流を測定した。即ち、銅膜と電極との間に電圧を印加し、銅膜と電極との間に流れるリーク電流を測定した。銅膜を接地し、電極に負の電圧を印加する。

【 0 0 4 6 】

その結果を図 5 乃至 7 に示す。図 5 は、この発明に係る第 1 の成膜ガスにより成膜した PE

10

20

30

40

50

-CVD SiOCH膜（調査用試料1）及び比較試料2について成膜直後とアニール後とにおけるリーク電流の測定結果を示すグラフである。図中、実線は成膜直後のリーク電流の測定値を示し、点線はアニール後のリーク電流の測定値を示す。

【0047】

図6は調査用試料2及び比較試料2について成膜直後とアニール後とにおけるリーク電流の測定結果を示すグラフである。図中、実線は成膜直後のリーク電流の測定値を示し、点線はアニール後のリーク電流の測定値を示す。

図7は比較試料1についてアニール後におけるリーク電流の測定結果を示すグラフである。

【0048】

図5乃至図7において、それぞれ、縦軸は線形目盛りで表したリーク電流密度（ A/cm^2 ）を示し、横軸は線形目盛りで表した電界強度（ MV/cm ）を示す。

アニール前後でのリーク電流の変動は膜中の銅の移動を示しており、図5乃至図7によれば、成膜直後のリーク電流に関し、及びアニール後のリーク電流の増加を抑制することに関して、比較試料2であるp-SiN膜は非常に良好な結果を示している。

【0049】

また、 N_2O や NH_3 を含む成膜ガスを用いれば、アニール後のリーク電流の増加を抑制することができることがわかった。即ち、膜の緻密性を向上させるのに有効であることがわかった。

一方、成膜直後のリーク電流の大きさについては、図6の調査用試料2が一番小さく、図5、図7の順になっている。即ち、図6の試料以外は、シリコン含有ガス（HMDSO）に NH_3 を加えたもの（図7に示す比較試料1）でも必ずしも良い結果を示さなかった。シリコン含有ガス（HMDSO）と酸素含有ガス（ N_2O ）との混合ガスに NH_3 を加えると、成膜直後のリーク電流を低減させるのに有効であることがわかった。

【0050】

以上のように、第1の実施の形態によれば、成膜ガスに印加する高低2つの周波数の電力に関しては、下部電極3への電力の印加に対応する低い周波数の電力を成膜ガスに印加した方が、PE-CVD SiOCH膜22の比誘電率は高いが、緻密であることが分かった。さらに、成膜ガス、特に酸素含有ガスを含む成膜ガスに NH_3 を加えると、緻密さが増すことがわかった。

【0051】

また、上部電極2への電力の印加に対応する高い周波数の電力を成膜ガスに印加した方が、PE-CVD SiOCH膜23の比誘電率は小さいが、緻密性の点では、低い周波数の電力を成膜ガスに印加した場合よりも劣ることが分かった。

従って、銅膜を主とする配線と接するバリア絶縁膜を形成する場合は、成膜ガスに印加する電力の周波数を低い周波数（第1の周波数（ f_1 ））とする。バリア絶縁膜上の低誘電率を有する主絶縁膜を形成する場合は、同じ成膜ガスに印加する電力の周波数を高い周波数（第2の周波数（ f_2 ））とする。

【0052】

これにより、成膜ガスに印加する電力の周波数を調整するだけで、銅膜を主とする配線等の上に層間絶縁膜である一連の絶縁膜を連続して成膜することができる。このため、スループットの向上を図ることができる。

（第2の実施の形態）

次に、図8（a）乃至（d）を参照して、本発明の第2の実施の形態に係る半導体装置及びその製造方法を説明する。

【0053】

図8（a）は、本発明の第2の実施の形態に係る半導体装置の製造方法を示す断面図である。配線層間絶縁膜34の成膜ガスとしてHMDSO + N_2O を用いている。

まず、図8（a）に示すように、基板（被成膜基板）31上に、膜厚約 $1\mu m$ の SiO_2 膜からなる下部配線埋込絶縁膜32を形成する。

10

20

30

40

50

【0054】

続いて、下部配線埋込絶縁膜32をエッチングして配線溝を形成した後、配線溝33の内部に銅拡散防止膜としてTaN膜34aを形成する。次いで、TaN膜34a表面に図示しない銅シード層をスパッタ法により形成した後、メッキ法により銅膜34bを埋め込む。CMP法（Chemical Mechanical Polishing 法）により、配線溝33から突出した銅膜及びTaN膜33aを研磨して表面を平坦化する。これにより、銅配線34b及びTaN膜34aからなる下部配線34が形成される。

【0055】

次に、HMDSO + N₂Oを用いたプラズマ励起CVD法により膜厚数500nmのPE-CVD SiOCH膜からなる配線層間絶縁膜35を形成する。以下にその詳細を説明する。

10

即ち、配線層間絶縁膜35を形成するには、まず、被成膜基板21を成膜装置101のチャンバ1内に導入し、基板保持具3に保持する。続いて、被成膜基板21を加熱し、温度375℃に保持する。HMDSOを流量50sccmで、N₂Oガスを流量200sccmで、図1に示すプラズマ成膜装置101のチャンバ1内に導入し、圧力を1.5Torrに保持する。次いで、下部電極3に周波数380kHzの低周波電力150W（0.18W/cm²に相当）を印加する。なお、上部電極2には高周波電力を印加しなくてもよいし、場合により、印加してもよい。

【0056】

これにより、HMDSOとN₂Oがプラズマ化する。この状態を所定時間保持して、図8（b）に示すように、膜厚凡そ100nmのPE-CVD SiOCH膜からなるバリア絶縁膜35a

20

を引き続き、成膜ガスとして同じ反応ガスの組み合わせを用い、かつ同じガス流量及びガス圧力を保持し、上部電極2に周波数13.56MHzの高周波電力250W（0.3W/cm²に相当）を印加する。なお、下部電極3には低周波電力を印加しない。ガス圧力を1.5Torrに調整し、同じプラズマ励起条件で成膜する。この状態を所定時間保持して、図8（c）に示すように、膜厚約400nmのPE-CVD SiOCH膜からなる主絶縁膜35bを形成する。

【0057】

以上により、バリア絶縁膜35aと主絶縁膜35bからなる配線層間絶縁膜35が形成される。

30

次いで、SiOCH膜32を形成したときと同じ方法により、図8（d）に示すように、配線層間絶縁膜35上に膜厚約1μmのSiOCH膜からなる上部配線埋込絶縁膜36を形成する。

【0058】

次に、よく知られたデュアルダマシン法により銅膜37b、38bを主とする接続導体37と上部配線38を形成する。なお、図中、符号37a、38aはTaN膜である。

次に、配線層間絶縁膜35のバリア絶縁膜35aと同じ成膜条件を用いたPE-CVD法により全面にバリア絶縁膜39を形成する。これにより、半導体装置が完成する。

【0059】

以上のように、この第2の実施の形態によれば、下部配線34が埋め込まれた下部配線埋込絶縁膜32と上部配線38が埋め込まれた上部配線埋込絶縁膜36の間に配線層間絶縁膜35を挟んでなる半導体装置の製造方法において、同じ成膜ガスを用い、プラズマ生成電力の周波数を変えてプラズマ励起CVD法によりバリア絶縁膜35aと主絶縁膜35bとをそれぞれ形成している。即ち、バリア絶縁膜35aを形成するとき、第1の周波数（f1）380kHzを有する電力をHMDSO + N₂Oからなる成膜ガス（第1の成膜ガス）に印加し、成膜ガスをプラズマ化してバリア絶縁膜35aを形成し、第1の周波数（f1）よりも高い第2の周波数（f2）13.56MHzを有する電力を同じ成膜ガス（第2の成膜ガス）に印加し、その成膜ガスをプラズマ化して低誘電率を有する主絶縁膜35bを形成している。

40

【0060】

50

1 MHz未満の低い周波数の電力によりHMDSO + N₂Oからなる成膜ガスをプラズマ化し、反応させて成膜すると、緻密な絶縁膜を形成することができ、従って、銅の拡散を阻止することができる。また、1 MHz以上の高い周波数の電力により同じ成膜ガスをプラズマ化し、反応させて成膜すると、低誘電率を有する主絶縁膜を形成することができる。

【0061】

従って、同じ成膜ガスを用いてプラズマ生成電力の周波数を調整するだけで、銅膜を主とする下部配線34上の層間絶縁膜35として必要な特性を有する多層の絶縁膜35a、35bを連続して形成することができる。即ち、下部配線34上の層間絶縁膜35の成膜時においてスルーホットの向上を図ることができる。以上、実施の形態によりこの発明を詳細に説明したが、この発明の範囲は上記実施の形態に具体的に示した例に限られるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲の上記実施の形態の変更はこの発明の範囲に含まれる。

10

【0062】

例えば、シリコン含有ガスとして、第2の実施の形態で用いたHMDSOの代わりに、第1の実施の形態で記載した他のシロキサン結合を有するアルキル化合物を用いることができる。

さらに、特にバリア絶縁膜35aを成膜するための第1の成膜ガスとして、シリコン含有ガスと酸素含有ガスに、アンモニア(NH₃)又は窒素(N₂)等の窒素含有ガスのうち何れか一を加えたものを用いてもよい。これにより、成膜された絶縁膜について銅に対するバリア性を向上させることができる。

20

【0063】

また、特に主絶縁膜35bを形成するための第2の成膜ガスとして、シリコン含有ガスと酸素含有ガスに、メチルシクロヘキサン(CH₃C₆H₁₁)又はシクロヘキサン(C₆H₁₂)のうち何れか一を加えたものを用いてもよい。これらを添加することにより、膜の多孔性が増加し、比誘電率を更に低下させることができる。

また、第1又は第2の成膜ガスの何れか一は、ヘリウム(He)の代わり

アルゴン(Ar)又は窒素(N₂)のうち何れか一を含む不活性ガスを加えてもよい。これにより、銅膜を主とする下部配線34やバリア絶縁膜35aとの密着性を保持しつつ、成膜ガスを希釈することができる。

30

【0064】

また、銅膜を主とする配線として、バリア膜としてのTa₂N膜と、その上の主たる配線である銅膜とからなるものを用いているが、銅膜を主とする他の構造の配線や銅膜のみの配線を用いてもよい。

また、銅膜を主とする配線はダマシン法により形成されたものを用いているが、他の製造方法により作成されたものを用いてもよい。即ち、本発明は、銅膜を主とする配線を被覆する絶縁膜に、又は銅膜を主とする配線により挟まれた層間絶縁膜に適用することができる。

【0065】

【発明の効果】

以上のように、本発明においては、シリコン含有ガスと酸素含有ガスを含む同じ成膜ガスを用いてバリア絶縁膜と低誘電率を有する主絶縁膜とを形成している。即ち、バリア絶縁膜を形成するとき、第1の周波数(f₁)を有する電力を第1の成膜ガスに印加し、第1の成膜ガスをプラズマ化してバリア絶縁膜を形成し、第1の周波数(f₁)よりも高い第2の周波数(f₂)を有する電力を第1の成膜ガスと同じ第2の成膜ガスに印加し、第2の成膜ガスをプラズマ化して主絶縁膜を形成している。

40

【0066】

即ち、成膜ガスをプラズマ化するための電力の周波数を調整するだけで、同じ成膜ガスを用いて銅の拡散を防止するために十分な性能を有するバリア絶縁膜と、十分に低誘電率を有する主絶縁膜とを連続して形成することができる。

50

このように、この発明によれば、スルーホットの向上を図りつつ、銅膜を主とする配線上の層間絶縁膜として必要な特性を有する多層の絶縁膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態である半導体装置の製造方法に用いられるプラズマ成膜装置の構成を示す側面図である。

【図2】本発明の第1の実施の形態である低周波電力による成膜ガスのプラズマを用いた成膜方法における N_2O 流量に対する成膜された絶縁膜の比誘電率及び屈折率の関係を示すグラフである。

【図3】本発明の第1の実施の形態である高周波電力による成膜ガスのプラズマを用いた成膜方法におけるガス圧力に対する成膜された絶縁膜の比誘電率及び屈折率の関係を示すグラフである。

10

【図4】本発明の第1の実施の形態である成膜方法により成膜された絶縁膜の特性を調査する試料について示す断面図である。

【図5】本発明の第1の実施の形態である成膜ガスを用いたプラズマCVD法により形成した絶縁膜についての成膜直後とアニール後のリーク電流を比較したグラフである。

【図6】本発明の第1の実施の形態である成膜ガスを用いたプラズマCVD法により形成した絶縁膜についての成膜直後とアニール後のリーク電流を比較したグラフである。

【図7】比較例である成膜ガスを用いたプラズマCVD法により形成した絶縁膜についてのアニール後のリーク電流の測定結果を示すグラフである。

【図8】(a)乃至(d)は、本発明の第2の実施の形態である半導体装置及びその製造方法について示す断面図である。

20

【符号の説明】

- 1 チャンバ
- 2 上部電極
- 3 下部電極
- 4 排気配管
- 5 バルブ
- 6 排気装置
- 7 高周波電力供給電源 (RF電源)
- 8 低周波電力供給電源
- 9 a 配管
- 9 b ~ 9 j 分岐配管
- 10 a ~ 10 n, 10 p ~ 10 z 開閉手段
- 11 a ~ 11 i 流量調整手段
- 12 ヒータ
- 21 被成膜基板
- 22、23 調査用絶縁膜
- 24 電極
- 31 基板
- 32 下部配線埋込絶縁膜 (SiO_2 膜)
- 33 配線溝
- 34 下部配線
- 34 a、37 a、38 a TaN膜
- 34 b、37 b、38 b 銅膜
- 35 配線層間絶縁膜
- 35 a、39 バリア絶縁膜 (PE-CVD $SiOCH$ 膜)
- 35 b 主絶縁膜 (PE-CVD $SiOCH$ 膜)
- 36 上部配線埋込絶縁膜 ($SiOCH$ 膜)
- 37 接続導体
- 38 上部配線

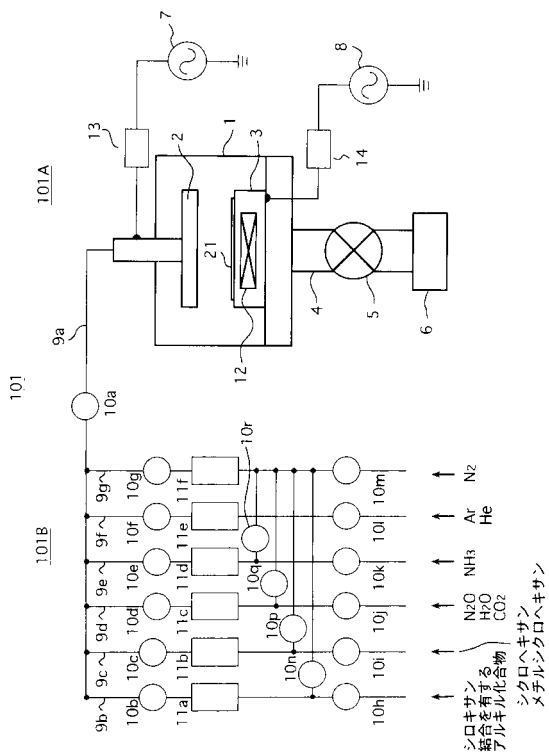
30

40

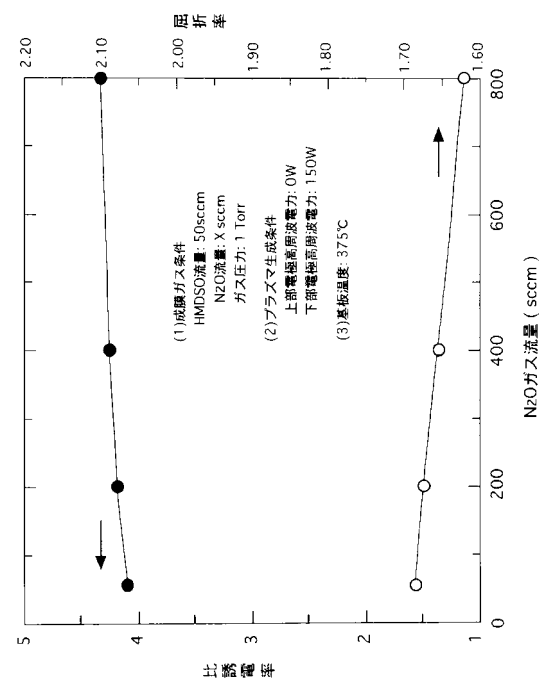
50

- 101 成膜装置
- 101A 成膜部
- 101B 成膜ガス供給部

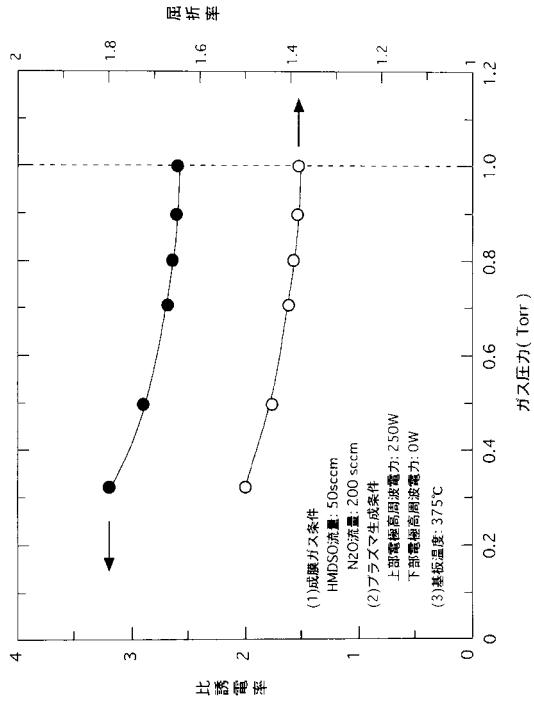
【図1】



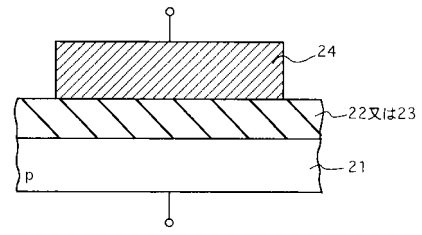
【図2】



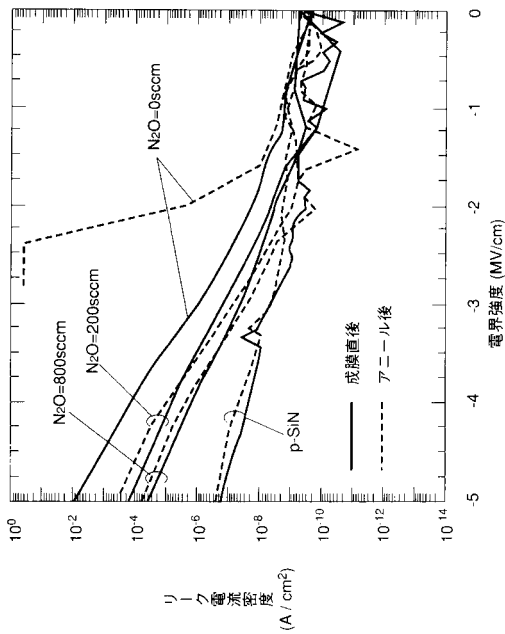
【 図 3 】



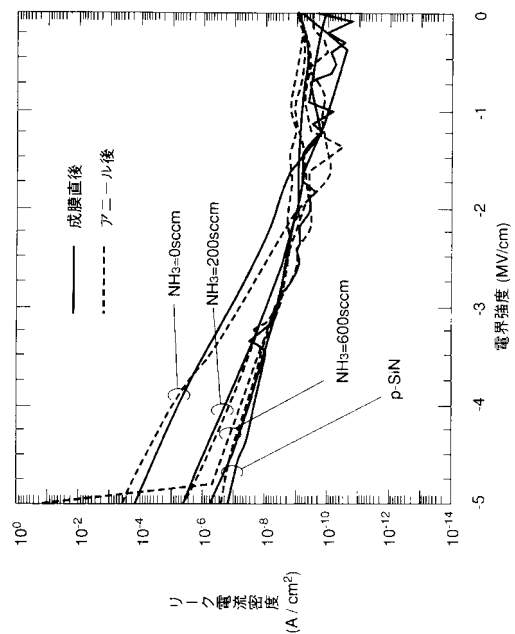
【 図 4 】



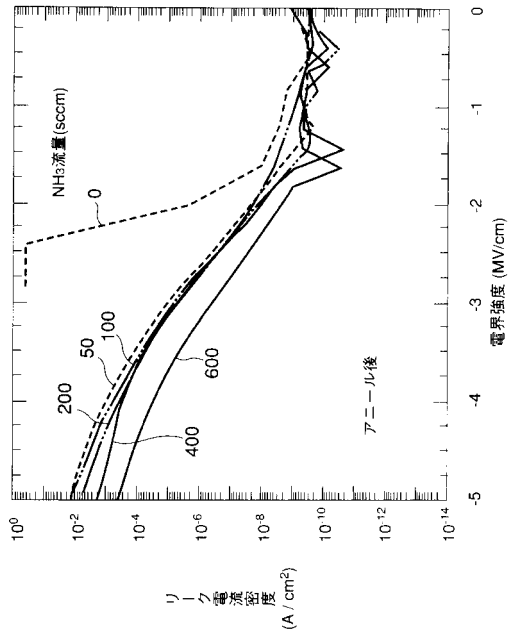
【 図 5 】



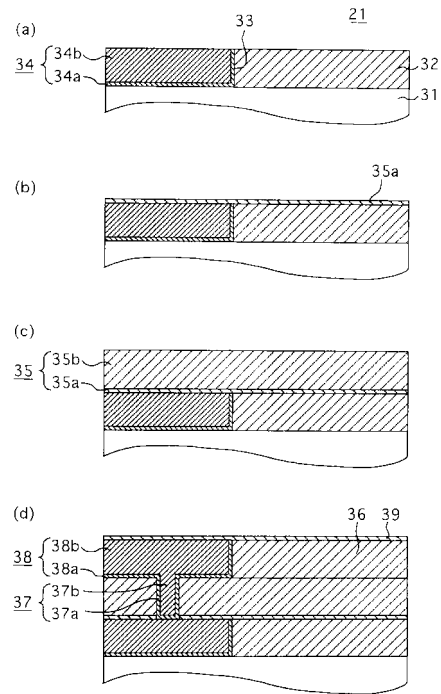
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/90 P

(72)発明者 鈴木 智美
東京都港区三田3 - 1 1 - 2 8 キヤノン販売株式会社内

(72)発明者 猪鹿倉 博志
東京都港区三田3 - 1 1 - 2 8 キヤノン販売株式会社内

(72)発明者 前田 和夫
東京都港区港南2 - 1 3 - 2 9 株式会社半導体プロセス研究所内

審査官 和瀬田 芳正

(56)参考文献 特開2001 - 189311 (JP, A)
特開2000 - 188290 (JP, A)
特開昭64 - 68967 (JP, A)
特開平11 - 154673 (JP, A)
特許第3545364 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/312
H01L 21/316
H01L 21/3205
H01L 21/768
H01L 23/52