

(43) 国際公開日
2006 年 6 月 8 日 (08.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/059602 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 16/52 (2006.01) C23C 28/02 (2006.01)
C23C 14/14 (2006.01) H01L 21/285 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01) H01L 21/3205 (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01) H01L 23/52 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/021890

(22) 国際出願日: 2005 年 11 月 29 日 (29.11.2005)

(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 2004-346293

2004 年 11 月 30 日 (30.11.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED)
[JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉井 直樹

(YOSHII, Naoki) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP). 小島 康彦 (KOJIMA, Yasuhiko) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP).

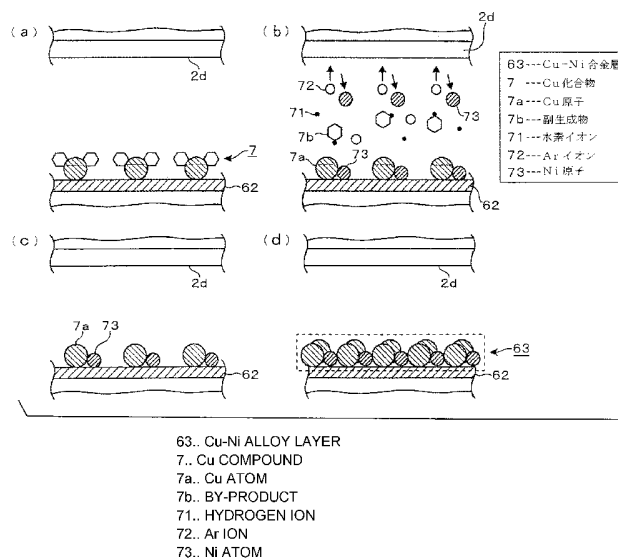
(74) 代理人: 吉武 賢次, 外 (YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目 2 番 3 号 富士ビル 3 2 3 号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).

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

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF FORMING FILM, FILM FORMING APPARATUS AND STORAGE MEDIUM

(54) 発明の名称: 成膜方法及び成膜装置並びに記憶媒体



(57) Abstract: Even in the application of a highly cohesive metal to a surface of treatment object having recesses of high aspect ratio, a continuous thin-film can be formed. There is provided a method of forming a film, comprising the step of carrying a substrate in a reaction chamber and mounting the same, the step of feeding a raw gas containing a compound of first metal into the reaction chamber to thereby cause the surface of the substrate to adsorb the compound of first metal, the step of bringing the compound of first metal into contact with a reducing plasma resulting from activation of a reducing gas to thereby obtain a first metal layer and the step of bringing a target electrode whose at least surface portion consists of a second metal different from the first metal into contact with a sputtering plasma and incorporating the thus ejected second metal into the first metal layer to thereby obtain an alloy layer, wherein this sequence of adsorption, reduction and alloy formation steps is carried out one or more times. By virtue of this method, even when the cohesive force of the first metal is large, any migration thereof on the substrate is suppressed to thereby realize formation of a continuous thin film of small thickness.

[続葉有]



WO 2006/059602 A1



(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), 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。

(57) 要約: アスペクト比が大きい凹部を持つ被処理体の表面に凝集性の高い金属を用いた場合であっても連続した薄膜を形成すること。基板を反応容器内に搬入、載置する工程と、反応容器内に第1の金属の化合物を含む原料ガスを供給して基板表面に当該第1の金属の化合物を吸着させる工程と、この第1の金属の化合物を還元性ガスを活性化させた還元用プラズマに接触させて第1の金属層を得る工程と、第1の金属とは異なる少なくとも表面部が第2の金属からなるターゲット電極にスパッタ用プラズマを接触させて叩き出した第2の金属を第1の金属層に注入して合金層を得る工程と、を含み、これらの吸着、還元、合金化の一連の工程を1回以上行う成膜方法を提供すること。この方法により第一の金属の凝集力が強い場合でも基板における移動が抑制されて、連続した膜厚の小さい薄膜を形成できる。

明 細 書

成膜方法及び成膜装置並びに記憶媒体

技術分野

- [0001] 本発明は、半導体ウエハ等の基板に対して金属合金の薄膜を形成する成膜方法及び成膜装置に関し、更にその方法を実行するためのプログラムを格納した記憶媒体に関する。

背景技術

- [0002] 従来、集積回路(IC)等の半導体デバイスには、例えばシリコン基板などの半導体ウエハ(以下ウエハと略す)において、シリコン酸化膜(SiO_2 膜)等により形成される絶縁膜中に導体としての金属が埋め込まれる形で配線が形成されている。配線の形成手法としては、例えば前記シリコン基板の表面に形成されたシリコン酸化膜などの絶縁膜に配線溝を形成し、この配線溝に導体としての金属を埋め込んだ後、CMP(Chemical Mechanical Polishing 化学的機械研磨法)により余分な金属膜を除去し、ウエハの表面を平坦化する手法が知られている。この埋め込みは、CVD(Chemical Vapor Deposition)を用いると表面が粗くなり形成された配線が各所で電気抵抗が大きく異なってしまう場合があるので通常、電解メッキにより行われている。つまり、先ず形成された配線溝の表面に例えばALD技術を用いたCVD、あるいはスパッタ等のPVD(Physical Vapor Deposition)等の手法により、チタンナイトライド(TiN)等からなるバリア層を形成する。このバリア層は後に配線を構成する金属を埋め込んだ際に当該金属が絶縁膜(SiO_2)中に浸透するのを抑える働きを持つ。なおALD(Atomic Layer Deposition)とは、基板表面に原子または分子層を一層ずつ積み上げて薄膜を形成していく手法であり、形成する膜厚のコントロールに優れている。またスパッタとは高真空中で、金属のバルクにアルゴンイオンなどの高エネルギーのイオンをぶつけて、玉突きの要領でバルクの表面の金属原子を叩き出し、その叩き出した金属原子を基板の表面に層状に付着させるという手法である。
- [0003] それからこのバリア層の表面に電解メッキを行う際の電極用下地として、シード層と呼ばれる金属の薄膜を形成する。このシード層の形成は上述のように表面が平滑な

配線を得るためにスパッタを用いることで行われる。シード層が形成された後、電解メッキ法によってそのシード層を構成する金属と同種の金属により前記配線溝が埋め込まれる。なお前記CMP処理後、配線溝が形成された絶縁膜上にさらに絶縁膜を形成して、同様な工程を繰り返すことで多層配線構造が形成される。

[0004] ところで近年、半導体デバイスの高集積化及び高速化の要望に伴って、上記のように多層配線構造を形成する以外にも、配線幅を縮小化させる試みが進められている。しかしこの試みが進むにつれて新たな課題が浮かび上がってきた。上述のようにシード層を形成する場合に用いているスパッタとは金属バルクの原子を叩き出して散乱させて基板表面に吸着させる手法である。従ってその原子が散乱する方向を制御することは困難である。即ち配線幅が小さくなることで、配線溝のアスペクト比(配線溝の深さ／配線溝の入口の幅)が大きくなると金属原子は効率よく配線溝やビアホールに侵入しにくくなり、それらに対する段差被覆性が悪くなり、またシード層に不連続点が形成されてしまう。前述のように電解メッキ法などによって配線溝を埋め込む場合に、メッキを構成する金属が完全に配線溝を埋め尽くさず、形成された配線中にボイドが発生することになる。このようにボイドが発生した配線はストレスマイグレーション(金属配線とその周囲の絶縁膜との熱膨張係数との差が原因で配線に応力が働き、配線中の金属原子が移動する現象)やエレクトロマイグレーション(金属中に電流が流れているときに電子が原子に衝突する結果原子が移動する現象)を引き起こしやすくなる。その結果として断線が起こりやすくなる。

[0005] また配線幅を小さくすることにより起こる前述のストレスマイグレーションやエレクトロマイグレーションの影響を小さくするために現在では、かつて広く用いられていたAl(アルミニウム)に代わり、Alよりも高い強度を持ち、かつ電気抵抗の低いCu(銅)を用いて配線が形成されることが多くなった。

[0006] しかしこのCuは原子または分子同士の凝集力が強いという性質を持っている。図6はPVDにより、ウエハW表面にシード層を形成する場合のCu原子1の動態を模式的に示している。シード層形成の初期においてはウエハW表面にまばらにCu原子1が付着していくが、ウエハW表面に付着したCu原子1が多くなると(図6(a))、当該Cu原子1は周囲に存在する原子と互いに引き合い凝集する(図6(b))。凝集を繰り返し

た結果、島のような巨大なCu分子12が形成成長する(図6(c))。そして島状成長の結果、ウェハ表面に供給されるCuの量が不十分であるとシード層には不連続点が形成されることになる。不連続点が形成されていると前述のように電解メッキなどによって配線溝を埋め立てた場合に配線中にボイドが形成され断線を引き起こし易くなる。このような理由からアスペクト比の大きい凹部について膜厚の小さいシード層を得ることは困難であり、従って配線幅の縮小化も困難になっていた。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の課題は上記した従来技術の欠点を除くことにあるが、更に合金薄膜を金属原料ガスにより得ようとする、互いに異なる原料が反応しないように原料ガスを選定する必要がある、その原料ガスの自由度が小さく、この点を解決することも課題の一つである。

[0008] 即ち本発明のその目的とするところは、金属原料の組み合わせを考慮することなく、合金薄膜を成膜することのできる技術を提供することにある。そして凝集性の高い金属を用いた場合においてもウェハ等の基板表面に連続した薄膜を形成し、さらに例えばアスペクト比の高い配線溝においても高い被覆性を示す成膜手法及び成膜装置並びにその手法を実施するプログラムを格納した記憶媒体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明に係る成膜方法は、基板を反応容器内に搬入して載置部に載置する工程と、次いで、前記反応容器内に第1の金属の化合物を含む原料ガスを供給して前記基板の表面に当該第1の金属の化合物を吸着させる吸着工程と、前記基板に吸着された第1の金属の化合物を、還元反応のためのエネルギーを当該化合物に供給しながら還元用ガスに接触させることにより還元して第1の金属層を得る還元工程と、前記基板に対向し、第1の金属とは異なる、少なくとも表面部が第2の金属からなるターゲット電極に、スパッタ用ガスを活性化して得たスパッタ用プラズマを接触させて叩き出された第2の金属を前記第1の金属層中に注入して第1の金属及び第2の金属の合金層を得る合金化工程と、を含み、前記吸着工程、還元工程及び合金化工程から

なる一連のサイクルを1回以上行うことを特徴とする。

[0010] 合金化工程は、例えば基板を加熱しながら行われ、それによってアニールされるので第2の金属が第1の金属を伝って拡散するが、本発明では、合金化工程の後に例えば別の装置で加熱を行ってアニールしてもよい。このアニールによりアスペクト比が大きい凹部の場合には、奥深くまで第2の金属が拡散するが、本発明は、第2の金属を拡散させることは必ずしも必要ではない。第1の金属層を得る還元工程において、還元反応のため前記化合物に供給されるエネルギーは、例えば還元用ガスを活性化して得られた還元用プラズマのエネルギーを好適な例として挙げることができるが、熱エネルギーあるいは光エネルギーなどであってもよい。前記方法において、前記吸着工程の後、還元工程及び合金化工程を同時に行ってもよく、還元用プラズマを利用する場合には、還元用プラズマ及びスパッタ用プラズマが混合されたプラズマを反応容器内に生成することにより実施することができる。より具体的には、平行平板電極の一方の電極及び他方の電極を夫々基板の載置部及びターゲット電極とし、これら電極間に高周波電圧を印加することにより前記還元工程及び合金化工程を実施してもよい。またターゲット電極、例えば平行平板電極の前記他方の電極に第2の金属層をプリコートしておくことにより本発明を実施できる。さらに前記他方の電極は多数のガス供給孔が形成されていて、前記原料ガス、還元用ガス及びスパッタ用ガスを反応容器内に供給するように構成されていること、つまりガスの吹き出し部を兼用することが好ましい。また還元用ガスは、例えば水素ガスまたはアンモニアガスを挙げることができるが、第1の金属の好適な例としては銅を挙げることができる。

[0011] 本発明に係る成膜装置は、基板を載置するための載置部が設けられた反応容器と、前記載置部に載置された基板を加熱するための加熱手段と、この反応容器内に第1の金属の化合物を含む原料ガスを供給して前記基板の表面に当該第1の金属の化合物を吸着させるための原料ガス供給手段と、前記反応容器内に、第1の金属の化合物を還元するための還元用ガスを供給するための還元用ガス供給手段と、前記基板に吸着された第1の金属の化合物に還元反応のためのエネルギーを供給する手段と、前記基板に対向し、第1の金属とは異なる、少なくとも表面部が第2の金属からなるターゲット電極と、前記ターゲット電極をスパッタするために、スパッタ用ガスを

活性化して得たスパッタ用プラズマ雰囲気を反応容器内に形成するためのプラズマ発生手段と、前記原料ガス供給手段により基板に前記原料ガスを供給するステップ、基板に吸着された第1の金属の化合物に前記エネルギーを与えながら還元用ガスにより当該化合物を還元するステップ、ターゲット電極に、スパッタ用プラズマを接触させることにより第2の金属を叩き出し、前記第1の金属層中に注入して第1の金属及び第2の金属の合金層を得るステップを含む一連のサイクルを1回以上行うように前記各手段を制御するための制御部と、を備えたことを特徴とする。

[0012] 還元反応のためのエネルギーを供給する手段としては、前記還元用ガスを活性化して還元用プラズマ雰囲気を前記反応容器内に形成するためのプラズマ発生手段、熱エネルギー発生手段、及び／または光エネルギー発生手段を好ましい例として挙げることができる。また基板の載置部及びターゲット電極は、例えば夫々平行平板電極の一方の電極及び他方の電極を兼用し、これら電極間に高周波電圧を印加することにより、前記還元用プラズマ及びスパッタ用プラズマを発生させようにしてもよい。

[0013] 本発明は、上述の方法を実施するためのプログラムを格納した記憶媒体としても成り立つものであり、本発明の記憶媒体は、反応容器内に基板を搬入して成膜処理を行うための成膜装置に用いられるコンピュータ用のプログラムであって、本発明の方法を実施するためのプログラムを格納したことを特徴とする。具体的には、プログラムは、上記の各ステップを実施するための命令群を含むものである。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、原料ガスを用いて第1の金属を基板表面に吸着させ、次いでスパッタにより第2の金属を基板に付着させて合金化しているので、合金薄膜を容易に得ることができ、例えば配線自体の形成などに適用することができる。そして例えば凹部内に合金薄膜を形成する場合、凹部のアスペクト比が大きくても第1の金属は底部まで吸着する。次いでスパッタによる第2の金属が凹部内に付着するが、基板を加熱してアニールすることにより第2の金属は第1の金属を伝って拡散していくので、結果として凹部の底部まで合金薄膜を形成することができ、この点においてスパッタのみによる薄膜形成法に比べて優れている。また第1の金属の凝集力が例えばCuのように強い場合でも、第2の金属との合金が形成されることで第1の金属の基板表面に

おける移動が抑制される。その結果、第1の金属を含む金属薄膜(合金薄膜)を小さい膜厚で形成することができる。

- [0015] このため本発明の利用価値は大きい。例えば半導体デバイスの配線層をメッキにより形成するために凹部にシード層を形成する手法として、本発明に係る方法を適用することで、膜厚の小さい連続的なシード層を形成することができる。従って形成されたシード層に対してメッキを施して配線を形成した場合に配線中のボイドの発生が抑えられる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]本発明に係る成膜装置の一実施の形態を示した縦断側面図である。
[図2]前記成膜装置を構成するシャワーヘッドの拡大図である。
[図3]前記成膜装置を用いてウエハWの表面の配線溝及びビアホールに配線を形成する工程図である。
[図4]前記配線を形成する際におけるシード層の形成プロセスを示した模式図である。
[図5]前記成膜装置を用いてウエハWの表面に形成した金属層の拡大図である。
[図6]Cuを用いてウエハWの表面に成膜する場合のCuの動態を示した模式図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0017] 図1に本発明に係る成膜方法を実施するための成膜装置の一例を示す。当該装置は被処理体としてのウエハWの表面にCu(銅)により構成されるシード層を形成する成膜装置であるが、先ずこの成膜装置の全体の構成を説明する。図中2は処理容器であり、その底面中央には凹部20が形成されている。この凹部20の側壁には排気口21が形成されており、排気口21は圧力調整部22を介して、当該圧力調整部22と共に真空排気手段を構成する真空ポンプ23と連通しており、更に圧力調整部22は後述の制御部5からの制御信号により例えばバルブの開度が調節されて処理容器2内を所定の真空圧に維持できるようになっている。また、処理容器2の側壁部にはウエハWの受け渡し時に搬送アーム(不図示)の進入が可能なように開口部24が形成されて、ゲートバルブGにより、開閉自在とされている。処理容器2の壁部には例えば

抵抗発熱体よりなり、後述の制御部5により発熱量が制御されるヒータ25が埋設されている。

- [0018] 処理容器2内には基板の載置部として構成されている載置台3が支持部31を介して支持して設けられている。この載置台3は例えばアルミニウムよりなると共にその形状は円柱状とされており、上面は図示しない静電チャックの働きによりウエハWを吸着保持できるようになっている。載置台3の内部にはヒータなどの加熱手段や冷媒流路などを組み合わせた温調手段32が設けられており、プラズマの発熱とこの温調手段32の温調作用によりウエハWが予め設定した温度に維持される。また載置台3の内部には、搬送アーム(不図示)との間でウエハWの受け渡しを行う例えば3本のリフトピン33が設けられている。リフトピン33は突没自在とされており、その昇降はリフトピン33の下端部を支持する支持部材34を介し昇降機構35の働きにより行われる。
- [0019] 処理容器2の内部には、上部側に例えばセラミックスなどよりなる絶縁部材2a及び支持部2bを介してガス供給部であるガスシャワーヘッド23が設けられている。またガスシャワーヘッド23の天井部には第1及び第2のガス供給管4a、4bが接続されていると共に下面側には多数のガス供給孔2cが形成されており、第1のガス供給管4a及び第2のガス供給管4bからのガスが夫々ガス流路27、28を介して互いに交じり合うことなくガス供給孔2cから分散して処理雰囲気へ供給されるように構成されている。
- [0020] 前記ガスシャワーヘッド23には整合器23aを介して高周波電源部23bが接続されている。高周波電源部23bは後述の制御部5と接続されており、制御部5からの制御信号に基づいて電力が制御されるように構成されている。一方載置台3は例えば接地されており、従って整合器23bからの高周波電圧がガスシャワーヘッド23と載置台3との間に印加されて処理ガスをプラズマ化できることとなる。この例では高周波電源部23b及び整合器23aは還元用プラズマを発生するためのプラズマ発生手段及びスパッタ用プラズマを発生させるプラズマ発生手段に相当する。図2はガスシャワーヘッド23の拡大図である。ガスシャワーヘッド23の下面には第2の金属である、例えばNi(ニッケル)によりプリコートされたコーティング層2dが載置台3と対向するように形成されている。ここでプリコートとはCVD法、ALD法、メッキ、溶射等により、所望の金属を予めコーティングしておくことを言う。前述のように電力がガスシャワーヘッド23に供

給されると当該コーティング層2dは処理容器2内でスパッタを行う際のターゲット電極(陰極)として機能する。なお、この陰極としての作用を強めるため、図1中に破線で示すように、高周波電源部23bに加えて、負の直流電源23cをターゲット電極に印加してもよい。

[0021] 続いてガス供給系について述べておくと、ガスシャワーヘッド23の天井部に接続された第1のガス供給管4aの上流側は途中で分岐して、その一端はガス供給機器群41を介してスパッタ用ガスであるArガスを供給するガス供給源42と接続されている。また第1のガス供給管4aの他端はガス供給機器群43を介して、第1の金属の化合物を還元するためのH₂(水素)ガスを供給するガス供給源44と接続されている。ガス供給機器群41、43には例えばバルブ、マスフローコントローラー(以下MFCと略す)などが各々組み込まれており、制御部5からの制御信号によりガス供給源42からのArガス及びガス供給源44からのH₂ガスの給断及び流量が制御される。なおH₂以外にもNH₃(アンモニア)、N₂H₄(ヒドラジン)、NH(CH₃)₂(ジメチルアミン)、N₂O(一酸化二窒素)などのガスを還元ガスとして用いてもよい。この例では、ガス供給機器群43及びガスシャワーヘッド23は還元用ガス供給手段に相当する。

[0022] 前記ガスシャワーヘッド23の天井部に接続された第2のガス供給管4bの上流側には、ガス供給機器群45が接続されている。このガス供給機器群45にはガス供給管4cを介してArなどのキャリアガス供給部46が接続され、さらに液体ソース供給管4dを介して液体ソース供給源としての液体ソース供給タンク47が接続されている。この液体ソース供給タンク47には第1の金属の化合物の液体であるBis(6-ethyl-2,2-dimethyl-3,5-decanedionato)copper(以下Cu(edmdd)₂と表記する)が貯留されている。ガス供給機器群45には例えば気化器、液体マスフローコントローラー(LMFC)、ガスマスフローコントローラーMFC及び、バルブなどが組み込まれており、後述の制御部5により各部の動作が制御される。なお第1の金属であるCuの化合物としては、Cu(edmdd)₂に代えて、Cu(hfac)₂やこのCu(hfac)₂に類似するCuとβ-ジケトン系化合物とが結合した金属化合物やCu(CH₃COO)₂、Cu(CF₃COO)₂等の金属カルボン酸錯体も金属ソースとして用いてもよい。この例ではガス供給機器群45及び液体ソース供給タンク47は、原料ガス供給手段に相当する。

- [0023] 本成膜装置においては例えばコンピュータからなる制御部5が設けられておりプログラム51、メモリ、CPUからなるデータ処理部などを備えている。前記プログラム51には後述の当該装置の作用で述べるようなシード層の形成が実施できるように命令が組まれている。また、例えばメモリには処理圧力、処理時間、ガス流量、電力値などの処理パラメータの値が書き込まれる領域を備えており、CPUがプログラム51の各命令を実行する際これらの処理パラメータが読み出され、そのパラメータ値に応じた制御信号が各部位に送られることになる。このプログラム(処理パラメータの入力用画面に関連するプログラムも含む)は、記憶媒体例えばフレキシブルディスク、コンパクトディスク、MO(光磁気ディスク)などに格納されて制御部5にインストールされる。
- [0024] 次に上述の装置を用いてウエハWの表面に形成されている凹部である配線溝及びビアホールにCu及びNi(ニッケル)からなるシード層を形成し、さらに配線を形成するプロセスを図3及び図4を参照しながら説明する。先ず当該装置による処理が開始される前のウエハWの状態を説明すると、図3(a)に示すようにウエハWの表面部には半導体集積回路の一部をなす配線層の上に更に配線層を形成するためにSiO₂等の絶縁膜61が形成されていると共にこの絶縁膜には配線溝6a及びビアホール6bが形成されており、この配線溝6a及びビアホール6bからなる凹部を含むウエハWの表面は例えばTiNからなるバリア層62により既に被覆されている。
- [0025] 前述の装置において先ずゲートバルブGが開き前記ウエハWが図示しない搬送アームにより処理容器2内部に搬入されて、当該ウエハWは載置台3上に水平に載置される。前記搬送アームが処理容器2内から退去した後ゲートバルブGが閉じられ、その後真空ポンプ23により排気口21を介して処理容器2内の真空引きが行われて内部圧力が例えば133Pa(1Torr)に維持される。またこのとき温調手段32により載置台3の表面がプロセス温度例えば150℃まで加熱されていると共に、ヒータ25により処理容器2内の温度が例えば50～120℃程度に保たれている。その後、以下のようステップが行われる。
- [0026] (ステップ1:原料を処理容器2内に供給する)
- 液体ソース供給タンク47内へHeガスが供給され、当該タンク47内に貯留されているCu(edmdd)2からなる原料が例えば0.05～3ml/秒の流量でガス供給機器群45

内に流入する。ガス供給機器群45内でCu(edmdd)2は気化されて、原料ガスとなり、その原料ガスがガス供給管4b内を流通してキャリアガスと共にガスシャワーヘッド23を介して処理容器2内に供給される。図4(a)に模式的に示したように処理容器2内に供給された処理ガス中のCu(edmdd)2分子7は、例えば140℃まで加熱されているウェハWのバリア層62の表面に吸着され、例えば数分子～数十分子の分子層が形成される。

[0027] (ステップ2:処理容器内のパージ、排気)

Cu(edmdd)2ガスの処理容器2内への供給を停止した後、パージガス例えばArガスを処理容器2内に供給しながら真空排気し、次いでパージガスの供給を止めて例えば圧力調整部22であるバタフライバルブを全開にして処理容器2内を引き切り状態とし、こうしてバリア層62に吸着されなかったCu(edmdd)2ガスを処理容器2内から除去する。このようにパージガスを供給する理由は、パージガスにより原料ガスを押し出すことにより排気効率を高めるためである。

[0028] (ステップ3:原料の還元とスパッタ)

そしてガス供給源44からのH₂ガス及びガス供給源42からのArガスがガス供給管4a及びガスシャワーヘッド23を介して処理容器2内に供給される。そして高周波電源部23bにより上部電極であるガスシャワーヘッド23と下部電極である載置台3との間に高周波電圧が印加され、スパッタ用ガスであるArがプラズマ化(活性化)されてスパッタ用プラズマが発生すると共に、還元用ガスであるH₂ガスがプラズマ化されて還元用プラズマが発生する。図4(b)はプラズマが発生した状態における処理容器2内に起こる反応を模式的に示している。プラズマ中の水素イオン71や水素ラジカル(図示せず)などの活性種はバリア層62表面のCu(edmdd)2分子7と反応して当該分子を還元し、バリア層62表面にはCu原子7aが残留し、Cu(edmdd)2分子7を構成していたedmddは図中番号7bで表すように処理容器2の気相中へと飛散する。即ちCu(edmdd)2分子7は、還元ガスであるH₂ガスと反応系に加えられる(この例では水素ガスに加えられる)プラズマのエネルギーとによって還元されることになる。

[0029] 一方Ar+イオン72はガスシャワーヘッド23のコーティング層2dに衝突してコーティング層を構成するNi原子73をスパッタする。スパッタされたNi原子73はCu層中に

注入され、Cu原子7aと固溶又は結合することで合金が形成される。シード層を形成すべき凹部のアスペクト比が大きい場合には、Ni原子73は凹部の奥深くまで達成しきれない場合があるかもしれないが、ウェハwが加熱されているため、NiがいわばアニールされてCu層の表面を伝って拡散し、その結果凹部の底面に至るまでCu層中に注入されることとなる。ここでNi原子73とCu原子7aとの状態については、Cu(edmdd)2分子7が還元された後にそのCu原子7aにNi原子73が衝突した場合に限らず、還元される前のCu(edmdd)2分子7にNi原子73が衝突した場合であっても、Niのスパッタ量は少ないため当該Cu(edmdd)2分子7は水素プラズマにより還元され、当該Ni73とCu7aとが結合又は固溶状態となる。従ってCu(edmdd)2分子7の還元処理とNiのスパッタ処理とは同時でなくとも、互いに相前後して行うようにしてもよい。つまりH₂ガス及びArガスの内いずれか一方のガスを先に供給して処理容器2内にプラズマを発生させて反応を起こし、更に他方のガスを供給してから再度プラズマを発生させて反応を起こしてもよい。また、還元用ガスとスパッタ用ガスとは同じであってもよい。例えばこれらガスとしてH₂ガスを用い、高周波電源部23bのパワーを高くすると、プラズマ化されたH₂ガスにより吸着された原料ガスの還元とターゲットのスパッタを同時に起こすことができる。

[0030] (ステップ4:処理容器内のパージ、排気)

高周波電源部23bをオフにしてプラズマの発生が停止した後、既述のステップ2と同様にパージガスの供給、真空排気を行い、バリア層62に吸着していない分子及び原子を処理容器2内から除去する。

[0031] このような一連のステップ1～4において、例えばステップ1は1秒間、ステップ2は1秒間、ステップ3は1秒間、ステップ4は1秒間実施される。その後上記のステップ1～4を、図4(d)に示すようにバリア層62の表面がCu原子7a及びNi原子73により、即ちCu-Ni合金層により完全に覆われシード層63が形成されるまで繰り返す。繰り返し回数は例えば5～100回程度であり、シード層63の厚さは例えば5～10nm程度である。シード層63が形成された状態を配線溝6a及びビアホール6b全体で見ると図3(b)のようになる。しかる後ウェハWは例えば電解メッキ法によりCuが被着されて凹部である配線溝6a及びビアホール6bに対しCuが埋め込まれ、さらに表面がCMP

処理により平坦化され、図3(c)に示すようにCuによる配線64が形成されることとなる。

- [0032] 上述の実施の形態によれば、ウエハWの表面にCu化合物の分子層を吸着させるいわゆるALD(Atomic Layer Deposition)法を利用し、これを還元してCuを凹部に被着させているので、アスペクト比が大きい凹部であっても底部に至るまでCuを供給することができる。そしてスパッタによりNiをCuに付着させているが、既述のようにNiがCu層を伝って拡散するので凹部の底面に至るまで、つまり良好な段差被覆性(ステップカバレッジ)をもってCu-Ni合金層からなるシード層が形成される。
- [0033] そしてCu原子とNi原子との結合による合金化によりCu原子の移動がNi原子により抑制される。そのためCu原子の凝集及びCu分子の島状成長が抑制されるのでシード層63を連続膜として形成することができる。従ってその後Cuを埋め込むことで配線64を形成する際に配線64中にボイドが発生するのが抑えられるため配線64について高い信頼性を得られる。上述の例では、Cu(edmdd)2分子7を還元するために還元性ガスであるH₂ガスとプラズマのエネルギーとを用いているが、還元するために反応系に加えられるエネルギーはプラズマのエネルギーに限らず、例えばウエハWを還元に必要な温度に加熱して熱エネルギーを供給する場合や光を照射して光エネルギーを印加する場合などであってもよい。
- [0034] 更にNiをアニールにより凹部内に拡散させるにあたっては、上述の例ではウエハWを加熱して、その熱によりNiが拡散されるが、そのためにウエハWを加熱することが必ずしも要件ではない。例えばNiをアニールするために、一連の工程が終了した後、別途ウエハWを加熱してもよいし、あるいはウエハWにレーザ光を照射するなどしてもよい。本実施の形態はCu層に対して、スパッタされたNiを注入しているために、NiがCu層を伝って凹部の奥まで拡散していくことが可能になったものであり、この点においてCuのシード層をスパッタにより形成する場合と全く異なり、Cu(edmdd)2分子7の還元工程とNiをスパッタする工程とを組み合わせるという考え方によって成り立つものである。
- [0035] 本実施形態においては第1の金属としてCuを用いて成膜を行ったが第1の金属としてはCuに限られずTi(チタン)、Sn(錫)、W(タングステン)、Ta(タンタル)、Mg(

マグネシウム)、In(インジウム)、Al(アルミニウム)、Ag(銀)、Co(コバルト)、Nb(ニオブ)、B(ボロン)、V(バナジウム)、Mn(マンガン)等の金属が好ましく用いられる。第2の金属としても上記実施形態ではNiに限られず前記各金属の中から選択することが可能である。ただし第2の金属は、第1の金属原子の凝集を効率良く抑制するために第1の金属と比べて高い融点を持つ金属、あるいは同じ融点を持つ金属を用いることが好ましい。また上述のCuとNiのような2種の金属が結合した合金の他に3種以上の金属からなる合金によりシード層63を構成してもよい。即ち例えば第2の金属をウエハ表面に付着させ、真空引きを行った後更に第3の金属をスパッタによりウエハ表面に吸着させて3種の金属からなる合金をウエハ表面に形成してもよい。

- [0036] 本実施の形態において載置台3に対向する上部電極が、ガスを供給するガスシャワーヘッドを兼用する構成とする代わりにガス供給口が上部電極と別個に例えば反応容器2の側壁に設けられていてもよい。更にまたターゲット電極は上部電極の下面に第2の金属をプリコートしたものでなくとも、上部電極自体の材質を第2の金属で構成してもよいが、プリコートをするれば、プリコート部分が消失した後、再度プリコートすればよいので電極全体を交換しなくて済む利点がある。なお本実施の形態はシード層を成膜することに限られず、例えば配線層全体を形成する場合であってもよいし、その他の合金の薄膜を形成する場合に適用できる。そしてまた還元用ガス及びスパッタ用ガスをプラズマ化させる電極とターゲット電極とは別個のものであってもよく、この場合例えば誘導結合プラズマ方式を用いた装置においてターゲット電極を載置台に対向配置した構成を挙げることができる。

実施例

- [0037] 次に本発明の効果を確認するために、実施形態で詳述した成膜装置を用いてベアシリコンウエハの表面にシード層の形成を行った。第1の金属の化合物としてはCu(edmd)₂を、第2の金属としてNiを夫々用いた。還元性ガスとしてH₂ガスを用いて還元用プラズマを発生させ、スパッタ用ガスとしてArガスを用いてスパッタ用プラズマを発生させることにより実験を行った。Cu層の成膜条件は変えずに、スパッタの条件を変えて3通りのシード層を得た。各層のシード層中のNiの含有量(原子%)は夫々9原子%、17原子%及び36原子%であり、これらを夫々実施例1～3とする。またNiのス

パッタを行わないシード層 (Niが0原子%) のシード層を比較例とし、これら各例におけるウエハ表面の状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて撮影した。

- [0038] 比較例及び各実施例1～3において撮影された画像を図5(a)～(d)に示す。また各実施例1～3及び比較例において形成されたシード層に対して四探針測定法によりシート抵抗 (R_s (単位: Ω / sq)) を測定した。このシート抵抗と蛍光X線分析 (XRF) により得られた膜厚とを用いて比抵抗 (ρ_s (単位: $\mu \Omega \cdot \text{cm}$)) を算出した。その結果を図5に併せて記載しておく。
- [0039] 表示した各画像はそれぞれ上段がウエハ表面を横から撮影した画像、下段がウエハ表面の拡大画像である。図5(b)～(d)より、各実施例におけるウエハ表面においては金属が密に敷き詰められていることが分かる。また実施例に対して比較例におけるウエハ表面は図5(a)に示すようにCuが凝集して巨大分子となっているため凹凸が激しいことが分かる。さらに図5に示したように各実施例におけるウエハのシート抵抗はいずれも測定可能であったが、比較例におけるウエハのシート抵抗は測定不可であった。即ち各実施例におけるシード層は連続膜として形成されているが、比較例におけるシード層は不連続膜であることがわかる。よって本発明に係る方法及び装置を用いることで、シード層を形成する際の不連続点の発生を抑えることができることが証明された。

本実施例では基板として半導体ウエハを用いたが、LCD基板、ガラス基板、セラミックス基板を用いても良い。

請求の範囲

- [1] 基板を反応容器内に搬入して載置部に載置する工程と、
次いで、前記反応容器内に第1の金属の化合物を含む原料ガスを供給して前記基板の表面に当該第1の金属の化合物を吸着させる吸着工程と、
前記基板に吸着された第1の金属の化合物を、還元反応のためのエネルギーを当該化合物に供給しながら還元用ガスに接触させることにより還元して第1の金属層を得る還元工程と、
前記基板に対向し、第1の金属とは異なる、少なくとも表面部が第2の金属からなるターゲット電極に、スパッタ用ガスを活性化して得たスパッタ用プラズマを接触させて叩き出された第2の金属を前記第1の金属層中に注入して第1の金属及び第2の金属の合金層を得る合金化工程と、を含み、
前記吸着工程、還元工程及び合金化工程からなる一連のサイクルを1回以上行うことを特徴とする成膜方法。
- [2] 合金化工程は、基板を加熱しながら行われることを特徴とする請求項1記載の成膜方法。
- [3] 第1の金属層を得る還元工程において、還元反応のため前記化合物に供給されるエネルギーは、還元用ガスを活性化して得られた還元用プラズマのエネルギー、熱エネルギー、及び／または光エネルギーであることを特徴とする請求項1または2記載の成膜方法。
- [4] 前記吸着工程の後、還元工程及び合金化工程を同時に行うことを特徴とする請求項1ないし3のいずれか一つに記載の成膜方法。
- [5] 平行平板電極の一方の電極及び他方の電極を夫々基板の載置部及びターゲット電極とし、これら電極間に高周波電圧を印加することにより前記還元工程及び吸着工程を実施することを特徴とする請求項1ないし4のいずれか一つに記載の成膜方法。
- [6] ターゲット電極に第2の金属層をプリコートしておくことを特徴とする請求項1ないし5のいずれか一つに記載の成膜方法。
- [7] 前記他方の電極は多数のガス供給孔が形成されていて、前記原料ガス、還元用ガ

ス及びスパッタ用ガスを反応容器内に供給するように構成されていることを特徴とする請求項5または6記載の成膜方法。

[8] 吸着工程に続いて反応容器内を排気する工程が行われることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか一つに記載の成膜方法。

[9] 前記一連のサイクルは複数回行われ、各サイクルの間には反応容器内を排気する工程が行われることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか一つに記載の成膜方法。

[10] 還元用ガスは、水素ガスまたはアンモニアガスであることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか一つに記載の成膜方法。

[11] 第1の金属は銅であることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか一つに記載の成膜方法。

[12] 基板を載置するための載置部が設けられた反応容器と、
前記載置部に載置された基板を加熱するための加熱手段と、
この反応容器内に第1の金属の化合物を含む原料ガスを供給して前記基板の表面に当該第1の金属の化合物を吸着させるための原料ガス供給手段と、
前記反応容器内に、第1の金属の化合物を還元するための還元用ガスを供給するための還元用ガス供給手段と、
前記基板に吸着された第1の金属の化合物に還元反応のためのエネルギーを供給する手段と、
前記基板に対向し、第1の金属とは異なる、少なくとも表面部が第2の金属からなるターゲット電極と、

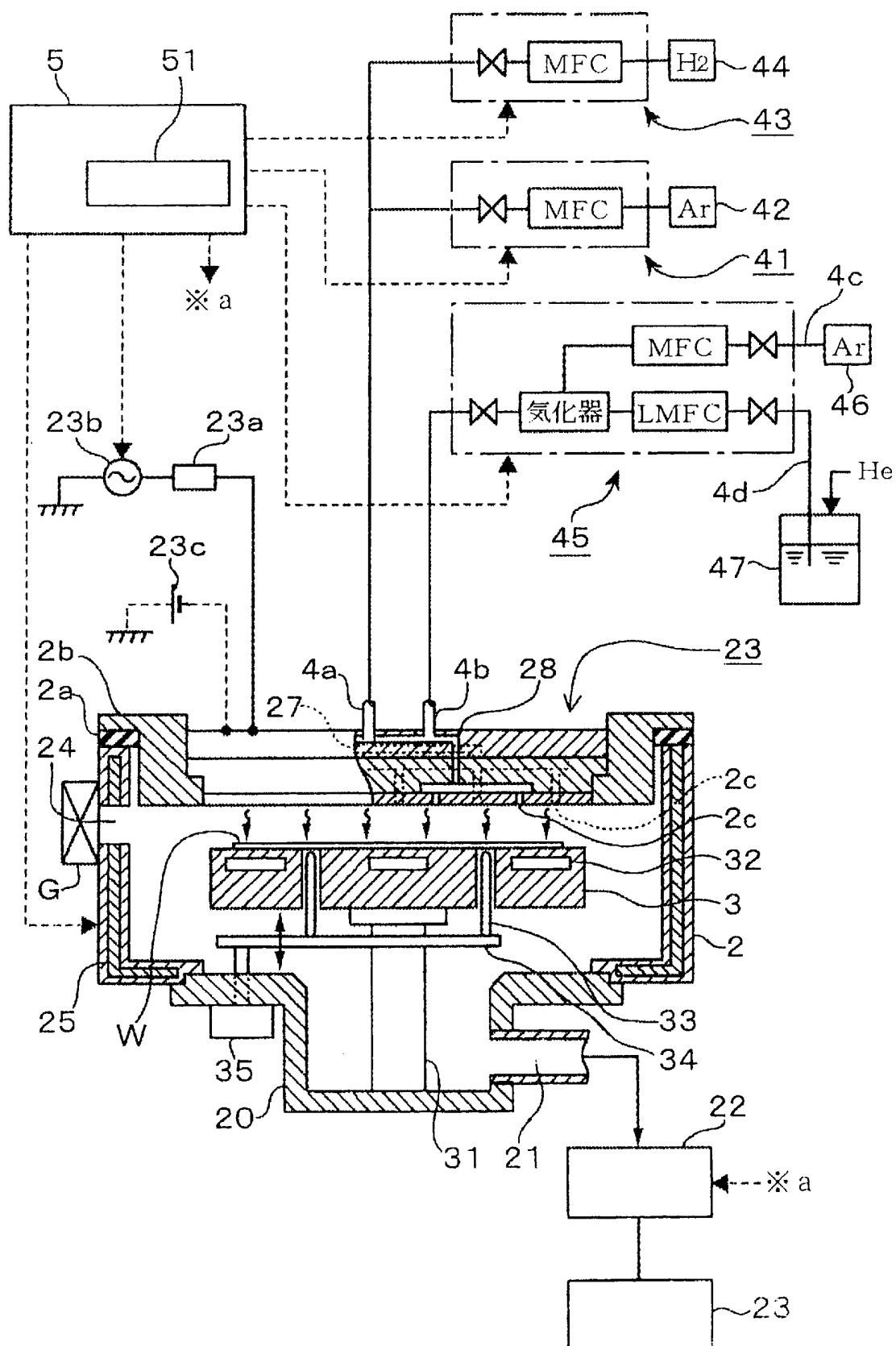
前記ターゲット電極をスパッタするために、スパッタ用ガスを活性化して得たスパッタ用プラズマ雰囲気反応容器内に形成するためのプラズマ発生手段と、

前記原料ガス供給手段により基板に前記原料ガスを供給するステップ、基板に吸着された第1の金属の化合物に前記エネルギーを与えながら還元用ガスにより当該化合物を還元するステップ、ターゲット電極に、スパッタ用プラズマを接触させることにより第2の金属を叩き出し、前記第1の金属層中に注入して第1の金属及び第2の金属の合金層を得るステップを含む一連のサイクルを1回以上行うように前記各手段

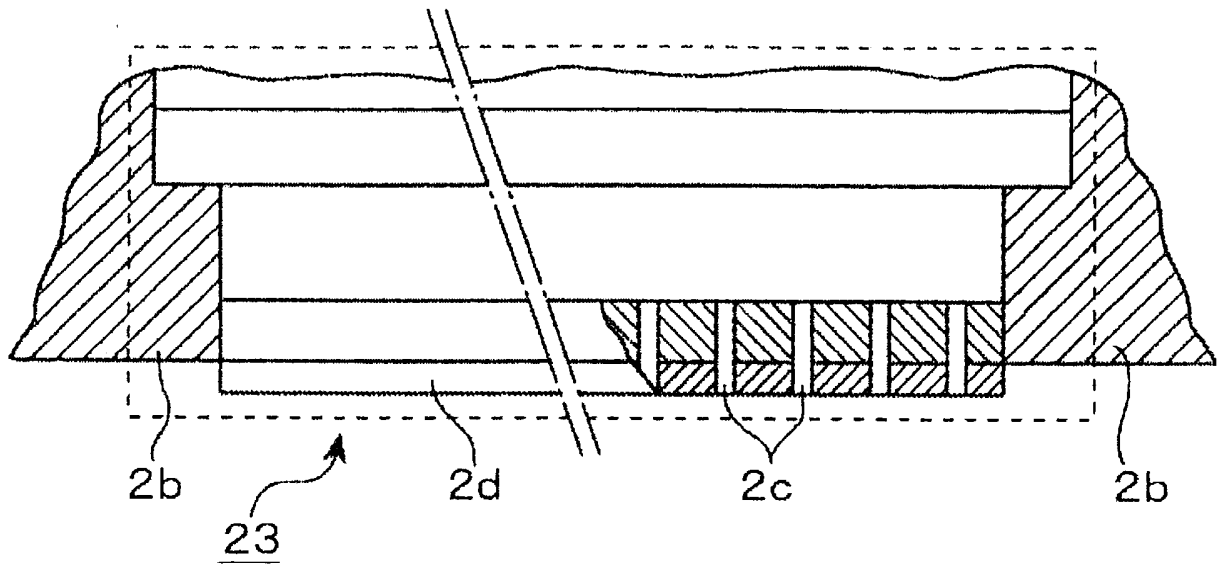
を制御するための制御部と、を備えたことを特徴とする成膜装置。

- [13] 前記第1の金属の化合物を還元するステップ及び第2の金属を第1の金属層中に注入して第1の金属及び第2の金属の合金層を得るステップは、同時に行われることを特徴とする請求項12記載の成膜装置。
- [14] 還元反応のためのエネルギーを供給する手段は、前記還元用ガスを活性化して還元用プラズマ雰囲気を前記反応容器内に形成するためのプラズマ発生手段、熱エネルギー発生手段、及び／または光エネルギー発生手段であることを特徴とする請求項12または13記載の成膜装置。
- [15] 基板の載置部及びターゲット電極は、夫々平行平板電極の一方の電極及び他方の電極を兼用し、
還元用プラズマ雰囲気を形成するためのプラズマ発生手段及びスパッタ用プラズマ雰囲気を形成するためのプラズマ発生手段を兼用すると共に前記平行平板電極間に高周波電圧を印加する高周波電源部を設けたことを特徴とする請求項12ないし14のいずれか一つに記載の成膜装置。
- [16] ターゲット電極には第2の金属層がプリコートされていることを特徴とする請求項12ないし15のいずれか一つに記載の成膜装置。
- [17] 反応容器内に基板を搬入して成膜処理を行うための成膜装置に用いられるコンピュータ用のプログラムであって、請求項1ないし11のいずれか一つに記載の工程を実施するためのプログラムを格納したことを特徴とする記憶媒体。

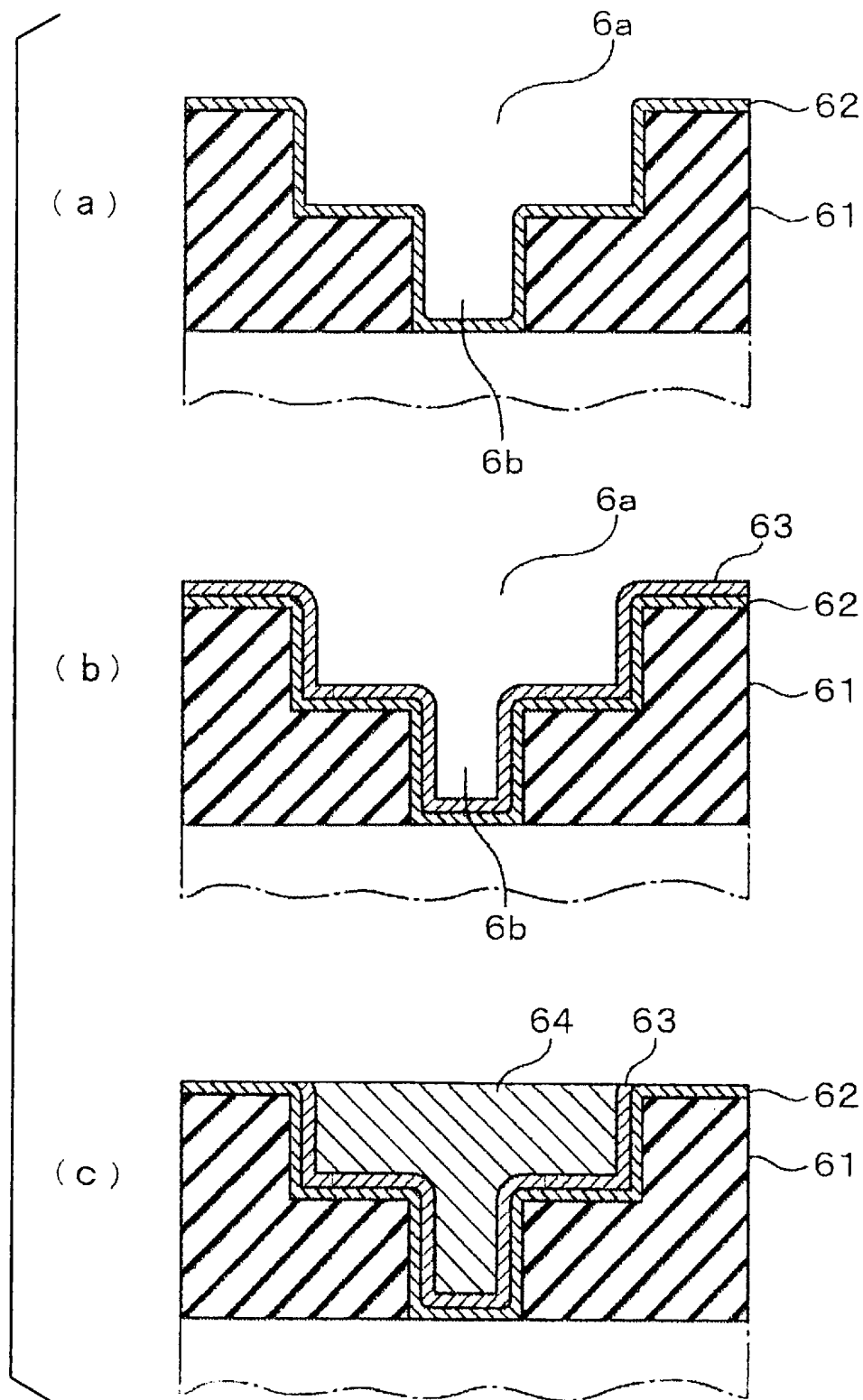
[図1]



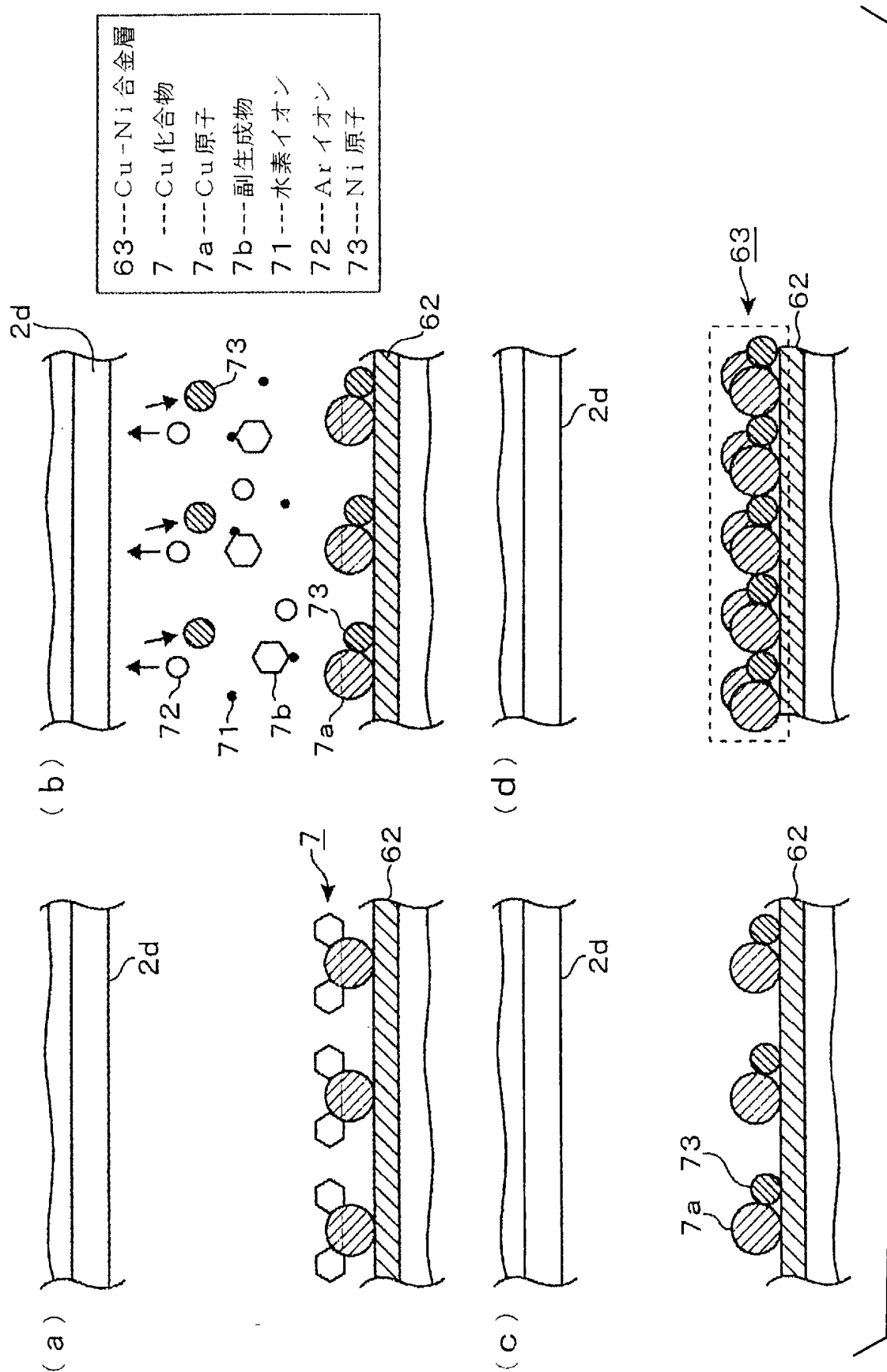
[図2]



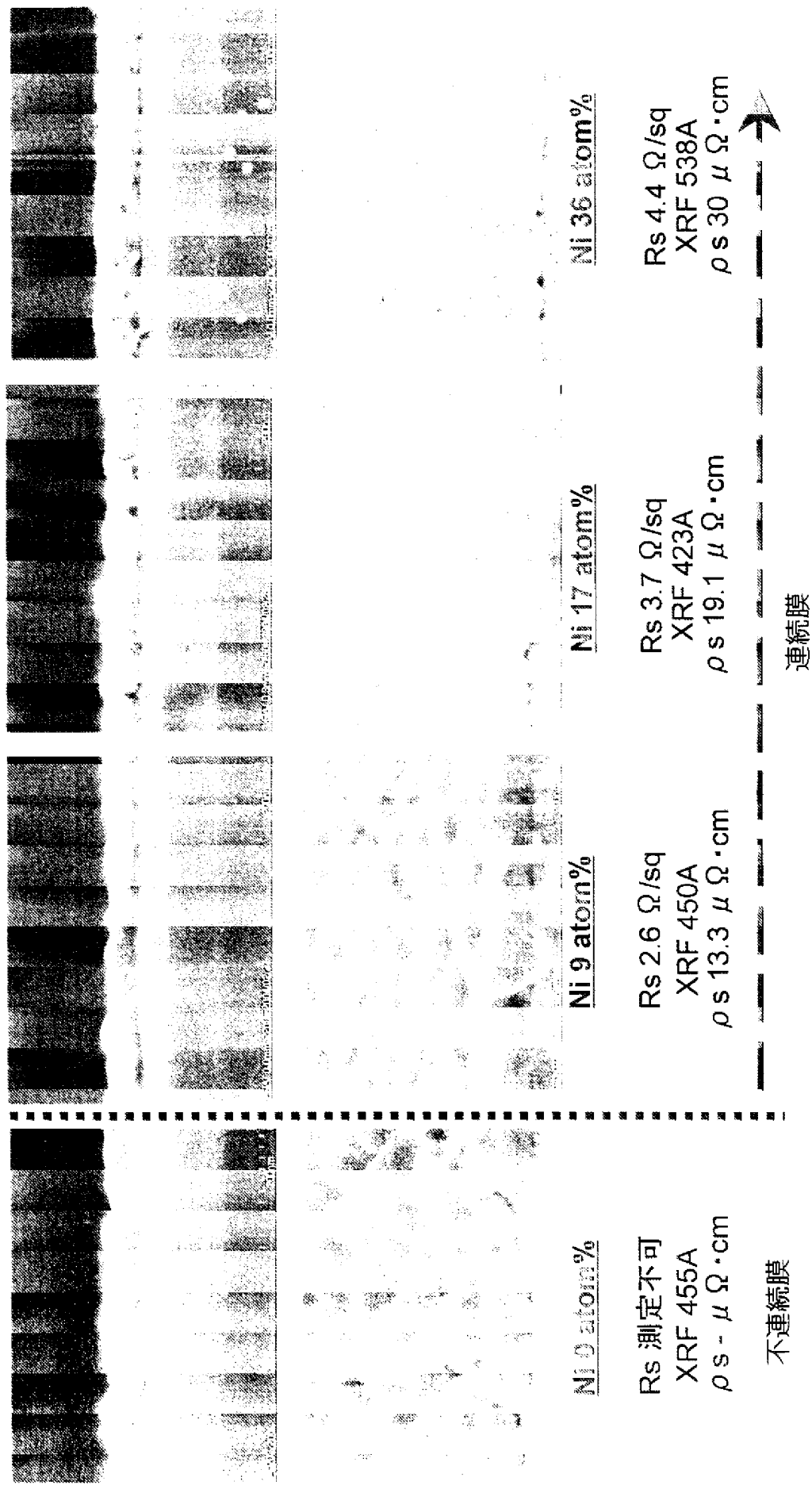
[図3]



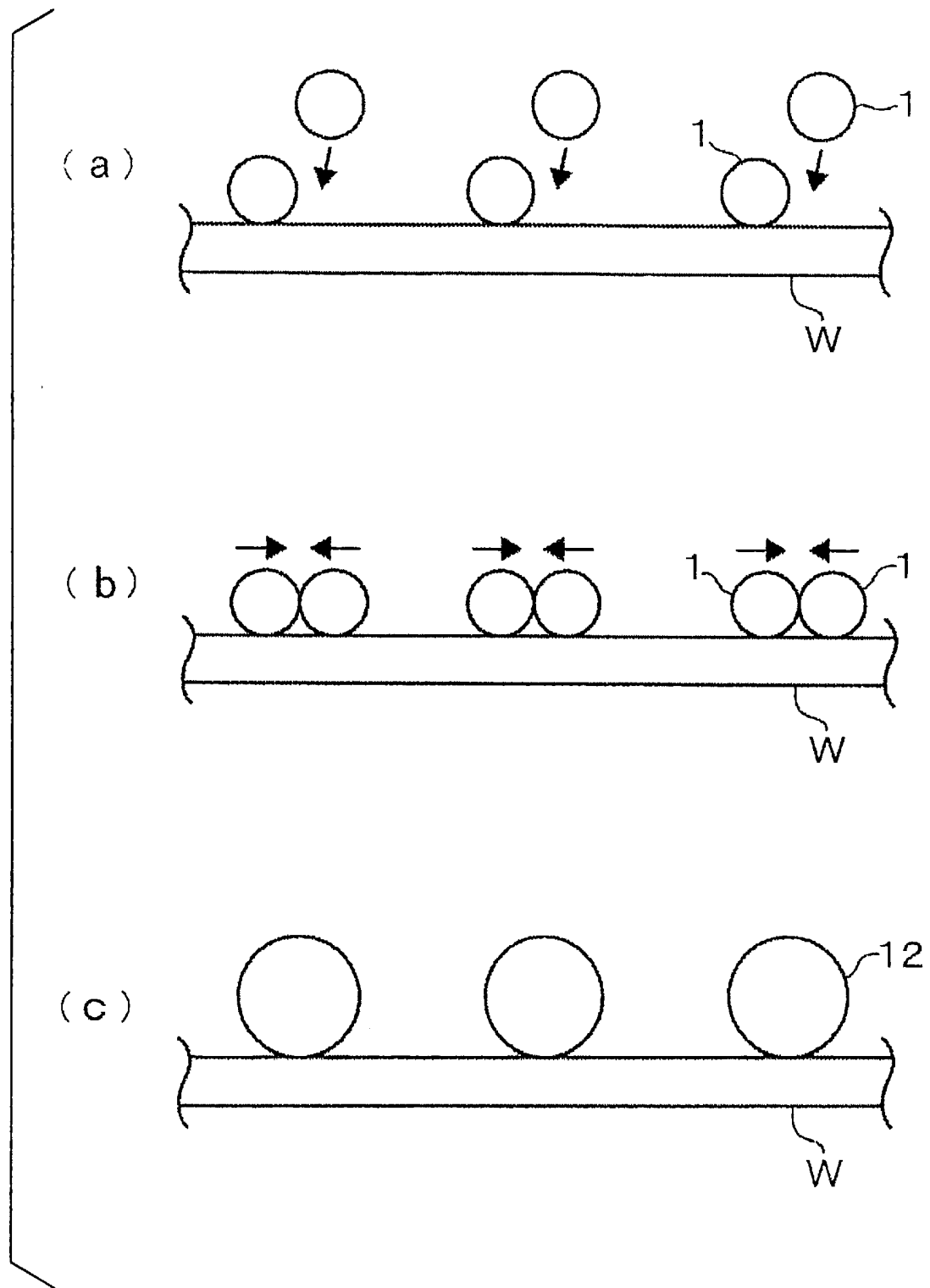
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/52 (2006.01), **C23C14/14** (2006.01), **C23C14/34** (2006.01),
C23C16/455 (2006.01), **C23C28/02** (2006.01), **H01L21/285** (2006.01),
H01L21/3205 (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)

C23C16/00-56, C23C14/00-58, C23C28/02, H01L21/285, H01L21/3205,
H01L23/52

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)
CAplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-193552 A (Mitsubishi Materials Corp.), 08 July, 2004 (08.07.04), (Family: none)	1-17
A	JP 2004-047644 A (Tokyo Electron Ltd.), 12 February, 2004 (12.02.04), (Family: none)	1-17
A	JP 2002-038271 A (Applied Materials, Inc.), 06 February, 2002 (06.02.02), & US 6551929 B1 & EP 1167567 A1	1-17
A	JP 2001-152339 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 05 June, 2001 (05.06.01), & US 6576053 B1 & DE 10049257 A1	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
21 February, 2006 (21.02.06)

Date of mailing of the international search report
28 February, 2006 (28.02.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021890

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-277607 A (Toshiba Corp.), 06 October, 2000 (06.10.00), & US 6436813 B1 & EP 1039531 A2	1-17
A	JP 11-176770 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 02 July, 1999 (02.07.99), & US 6143659 A	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C16/52(2006.01), C23C14/14(2006.01), C23C14/34(2006.01), C23C16/455(2006.01),
C23C28/02(2006.01), H01L21/285(2006.01), H01L21/3205(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. C23C16/00-56, C23C14/00-58, C23C28/02, H01L21/285, H01L21/3205, H01L23/52

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)

CAplus (STN)

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	JP 2004-193552 A (三菱マテリアル株式会社) 2004.07.08 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2004-047644 A (東京エレクトロン株式会社) 2004.02.12 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2002-038271 A (アプライド マテリアルズ インコーポレイテッ ド) 2002.02.06 & US 6551929 B1 & EP 1167567 A1	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

21.02.2006

国際調査報告の発送日

28.02.2006

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)

大工原 大二

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4 G

3343

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
A	JP 2001-152339 A (三星電子株式会社) 2001. 06. 05 & US 6576053 B1 & DE 10049257 A1	1-17
A	JP 2000-277607 A (株式会社東芝) 2000. 10. 06 & US 6436813 B1 & EP 1039531 A2	1-17
A	JP 11-176770 A (三星電子株式会社) 1999. 07. 02 & US 6143659 A	1-17