

發明專利說明書

200639927

LP556-5

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94114627

H01L 21/00

※申請日期：94.5.6

※IPC 分類：

C23C 16/513

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 21/00 ; C23C 16/513

降低化學氣相沉積銅膜電阻率及提高銅膜 Cu(111)/Cu(200)晶向比 (2006.01)
之電漿處理製程

Plasma treatment to lower CVD Cu film resistivity and enhance
Cu(111)/Cu(200) peak ratio

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學

National Chiao Tung University

代表人：(中文/英文)

張俊彥/Chang, Chun-Yen

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

1001 Ta-Hsueh Rd., Hsinchu, Taiwan R.O.C.

國籍：(中文/英文)

中華民國/R.O.C

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 陳茂傑/CHEN, MAO-CHIEH

2. 林成利/LIN, CHENG-LI

3. 陳鵬森/CHEN, PENG-SEN

國 籍：(中文/英文)

中華民國/R.O.C

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：
本案未在國外申請專利

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

國 籍：(中文/英文)

中華民國/R.O.C

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

本案未在國外申請專利

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明關於一種新穎的半導體製程，其特徵在於基板的電漿前置處理及/或後續的銅膜退火處理，利用此項處理步驟可以沉積出具有低電阻率及 Cu(111)/Cu(200) 高晶向比的化學氣相沉積銅膜，而改善化學氣相沉積銅膜之特性。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種新穎的半導體製程，亦即基板的電漿前置處理及/或後續的銅膜退火處理，利用此製程可以沉積出具有低電阻率及 Cu(111)/Cu(200)高晶向比的化學氣相沉積銅膜，而改善化學氣相沉積銅膜之特性。

【先前技術】

對於多層連接導線而言，銅之應用已普遍取代鋁基金屬化，係因其優點包括：低電阻率、優越的抗電致遷移能力，及良好的耐機械應力。有關化學氣相銅膜之沉積方式，一般爲了提高銅膜之沉積率及電性，而在進行化學氣相沉積之前，會對基板先進行氬氣電漿 (Ar-plasma)、氫氣電漿 (H₂-plasma)、或氮氣電漿 (N₂-plasma) 之處理。

例如美國專利 US 6645858 B2，揭示一種於半導體元件中製造銅金屬線之方法，係以氬氣電漿 (Ar-plasma)、氫氣電漿 (H₂-plasma)、或氮氣電漿 (N₂-plasma) 對基板進行電漿處理，藉以提高以化學氣相沉積法沉積的銅膜在基板上之附着力 (adhesion)，但該專利對於銅膜 (111) 結晶取向之提高及銅膜電阻率之降低並未有任何分析。

再者歐洲專利 WO 02/063666 A1 係以氫氣電漿 (H₂-plasma) 及界面活性劑對基板進行前置處理，接著再以化學氣相沉積法沉積銅膜，其所沉積之銅膜雖具有較高的 Cu(111)/Cu(200) 晶向比，卻無法得到較低之銅膜電阻率。

因此，截至本發明內容揭示之前，可同時得到較高的

Cu(111)/Cu(200)晶向比及較低的銅膜電阻率等特性之銅膜顯爲此行業者所期待著。

【發明內容】

本發明之目的係提供一種改良銅膜沉積製程之方法，特別是降低化學氣相沉積法之銅膜電阻率及提高銅膜Cu(111)/Cu(200)晶向比之電漿處理製程。本發明之方法，其特徵在於以化學氣相沉積法沉積銅膜之前，先對基板進行雙重電漿前處理，以降低化學氣相沉積銅膜之電阻率及提高銅膜Cu(111)/Cu(200)晶向比；本發明之方法，除上述步驟外，更包括於化學氣相沉積銅膜之後，作一適當的退火處理以增進效果。

其中，雙重電漿前處理，至少包括第一道物理性之濺鍍電漿，例如氬氣電漿處理後，接著再以第二道化學性電漿，其選自氫氣電漿、氮氣電漿或氦氣電漿其中之一的電漿處理步驟。首先，例如以氬氣電漿作爲物理性之濺鍍電漿對基板做電漿處理，使得基板表面較爲平坦，且基板表面具有較高的表面能(surface energy)，接著再對基板施以第二道，例如氫氣之化學性電漿處理，使得氫原子均勻吸附在基板表面。經過如此氬及氫之雙重電漿前處理之基板表面將具有非常有利於化學氣相沉積銅膜的條件，不但可以縮短銅膜成核時間(incubation time)，且銅核以二維度(two dimension)及小黏溼角(wetting angle)的方式成長，可以使銅膜具有較大的沉積速率，較大的Cu(111)/Cu(200)晶向比、較低之電阻率、以及較平整的表面等特性，亦即解決一般化學氣相沉積法以

沉積銅膜之問題。

其中，基板至少包括 Ta、TaN、TaSiN、Ti、TiN、TiSiN 或其他可以做為 Cu 擴散障礙層的材料，TaN 為較佳。

其中，銅膜沉積之液態銅源的注入方式可為氣泡式或直接注入式。

其中，化學氣相銅膜沉積使用之銅源為液態之銅先驅物 Cu(I) precursor：銅(1,1,1,5,5,5-六氟乙炔基丙酮酯)-三甲基乙基矽烷 Cu-(1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate)-trimethylvinylsilane [Cu(hfac)TMVS]。

關於進一步於化學氣相沉積銅膜之後，作一適當的退火處理，意即將化學氣相沉積之銅膜，再於氮氣(N₂)中加以 400°C 熱處理，可進一步提升銅膜的(111)結晶取向，並且降低銅膜的電阻率。例如，以本發明之製程(包括基板的電漿前處理及銅膜沉積後的後續退火處理)在 TaN 基板上沉積所得銅膜的 Cu(111)/Cu(200) 晶向比從 2.80 提升為 5.56，而電阻率則從 2.30 下降至 2.06 $\mu\Omega\text{-cm}$ 。

【實施方式】

有關本發明為達成上述之目的所採用之技術、手段及具體之結構特徵，茲舉一較佳之實施例，並藉由圖式說明而更進一步揭示，使熟悉該項技術者得以明瞭。

實施例

關於本發明之步驟，(1)先以氬氣對氮化鉭(TaN)基板作電漿處理之製程，然後再對該氮化鉭(TaN)基板作氬氣(H₂)電漿處理。電漿處理之較佳實施條件如表一所示，兩種

電漿處理間隔約 30 秒；(2)經過電漿處理後之該氮化鉭 (TaN) 基板，在不破真空的環境下，送入銅膜沉積腔中進行化學氣相銅膜沉積。化學氣相銅膜沉積使用之銅源為液態之銅先驅物 Cu(I) precursor: 銅(1,1,1,5,5,5-六氟乙炔基丙酮酯)-三甲基乙基矽烷 Cu-(1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate)-trimethylvinylsilane [Cu(hfac)TMVS]，其沉積條件如下：

基板溫度 160°C

沉積壓力 150 mTorr

液態銅源流量 0.4 ml/min

運載氣體(氦氣，He)流量為 25 sccm。

在氬及氫之雙重電漿處理過的 TaN 基板上，如第 1 圖所示，銅晶粒之成核黏滯角(wetting angle)最小，約為 38°，而未經任何處理之基板上的銅晶粒成核黏滯角為 70°，只經 Ar 或 H₂ 其中一種電漿處理之銅核黏滯角度，分別為 42°及 60°。最小的銅晶粒成核黏滯角(38°)表示 TaN 基板表面具有最高的基板表面能(substrate surface energy)或最低的 Cu/TaN 介面能(interface energy)，因而促使銅核以二維的方式成長(layer growth)，而且使所沉積的銅膜具有最穩定及最緻密的(111)晶向結構，具此(111)晶向結構之銅膜有助於抑制銅導線的電致遷移現象(electromigration)，提高銅導線的可靠度(reliability)。銅膜在化學氣相沉積的成長初期，銅核數大量增加，所沉積之銅膜具有較大的 Cu(111)/Cu(200)晶向比，如第 2 圖所示，在未經任何處理之 TaN 基板上沉積之銅膜的 Cu(111)/Cu(200) 晶向比為 2.80，然而在氬及氫之雙

重電漿處理過之基板上沉積之銅膜的 Cu(111)/Cu(200) 晶向比提高為 4.90。在 Ar+H₂ 電漿處理過的基板上所作化學氣相沉積的銅膜具有較大的沉積率，較小但形狀較有規則的晶粒、以及表面較平整等特性。銅膜沉積後再於氮氣(N₂)中作 400°C 熱處理 30 分鐘，則可進一步提升銅膜的(111)結晶取向，並且降低銅膜的電阻率。表二所示為在各種不同電漿處理過的 TaN 基板上所沉積銅膜的電阻率及 Cu(111)/Cu(200) 晶向比，以及在氮氣(N₂)中作 400°C 熱處理 30 分鐘對於電阻率及 Cu(111)/Cu(200)晶向比之效應。由表二中得知氬及氮之雙重電漿處理及後續的銅膜退火處理可得最低的電阻率 2.06 μΩ-cm，最高的 Cu(111)/Cu(200) 晶向比 5.56。因此以本發明所揭示之電漿處理方法及後續的銅膜退火處理可得到最低電阻率及最高 Cu(111)/Cu(200)晶向比的化學氣相沉積銅膜。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟悉本技藝之人士，在不脫離本發明之精神與範圍內，當可做些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

表一 基板之氬氣電漿及氫氣電漿處理之製程條件

製程條件	氬氣電漿 (Ar plasma)	氫氣電漿 (H ₂ plasma)
基板溫度 (°C)	80	80
氣體壓力 (mTorr)	40	40
氬氣流量 (sccm)	6	15
RF 功率 (W)	50	50
直流自偏壓 (V)	-270	-259
電漿處理時間 (min)	10	10

表二 在各種電漿處理過之 TaN 基板上沉積之銅膜的 Cu(111)/Cu(200)晶向比及銅膜電阻率，以及在 400°C 的氮氣中熱處理 30 分鐘對於銅膜 Cu(111)/Cu(200)晶向比及銅膜電阻率之效應

在 TaN 基板上的 各種電漿處理	銅膜電阻率 ($\mu\Omega\text{-cm}$)		銅膜之 Cu(111)/Cu(200)晶向比	
	熱處理前	熱處理後	熱處理前	熱處理後
未做電漿處理	2.30	2.15	2.80	3.10
氬氣電漿	3.40	2.10	3.94	5.14
氫氣電漿	2.82	2.25	4.15	5.52
氬氣+氫氣電漿	2.35	2.06	4.90	5.56

【圖式簡單說明】

第 1 圖 顯示銅晶粒成核 1 分鐘在 (a) 未經任何電漿處理的 TaN 基板上，與 (b) 成核 1 分鐘及 (c) 成核 2 分鐘在經過 Ar+H₂ 雙重電漿處理過之 TaN 基板上的掃描式電子顯微鏡橫截面分析圖。

第 2 圖 顯示氮化鉭 (Ta₂N₅) 基板未經任何電漿處理及經 Ar+H₂ 雙重電漿處理後，所沉積銅膜之 X 光繞射分析圖 (XRD spectra)。

【主要元件符號說明】

無。

十、申請專利範圍：

1. 一種化學氣相沉積銅膜之方法，其特徵在於以化學氣相沉積法沉積銅膜之前，先對基板進行雙重電漿前處理，以降低化學氣相沉積銅膜之電阻率及提高銅膜之Cu(111)/Cu(200)晶向比。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，更包括於化學氣相沉積銅膜步驟之後，作一適當的退火處理。
3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中雙重電漿前處理至少包括第一道物理性之濺鍍電漿處理後，接著再以第二道化學性電漿處理。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中物理性之濺鍍電漿處理為氫氣電漿，化學性電漿為選自氫氣電漿、氮氣電漿或氨氣電漿其中之一。
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中物理性濺鍍電漿處理，其條件至少包括：壓力在5 mTorr~500 mTorr之間、基板溫度在20°C~300°C之間、處理時間在5秒~20分鐘之間。
6. 如申請專利範圍第4項之方法，其中化學性電漿處理之條件至少包括：壓力在5 mTorr~500 mTorr之間、基板溫
7. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中基板至少包括Ta、Ta₂N₃、TaSiN₃、Ti、TiN、TiSiN或其他可以做為Cu擴散障礙層的材料。
8. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中銅膜沉積之液態銅源的注入方式可為氣泡式或直接注入式。

第 94114627 號「降低化學氣相沉積銅膜電阻率及提高銅膜 Cu(111)/Cu(200)晶向比之電漿處理製程」申請案

(2006 年 06 月 30 日修正)

十、申請專利範圍：

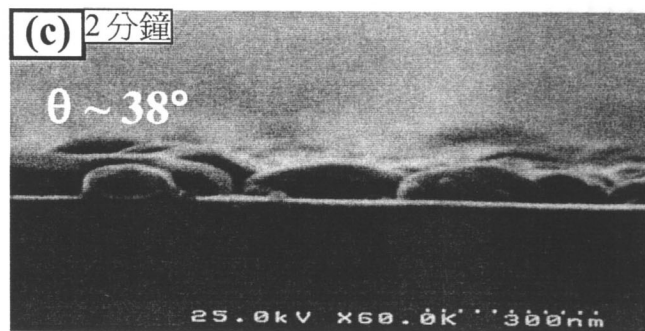
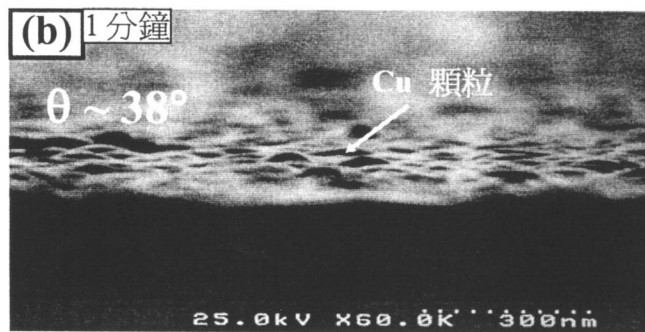
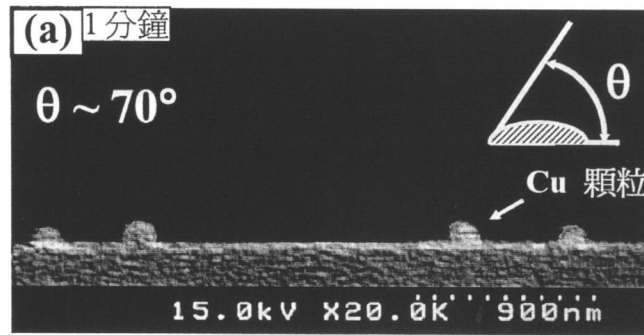
1. 一種化學氣相沉積銅膜之方法，其特徵在於以化學氣相沉積法沉積銅膜之前，先對基板進行雙重電漿前處理，以降低化學氣相沉積銅膜之電阻率及提高銅膜之 Cu(111)/Cu(200)晶向比。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包括於化學氣相沉積銅膜步驟之後，作一適當的退火處理。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中雙重電漿前處理至少包括第一道物理性之濺鍍電漿處理後，接著再以第二道化學性電漿處理。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中物理性之濺鍍電漿處理為氬氣電漿，化學性電漿為選自氬氣電漿、氮氣電漿或氧氣電漿其中之一。
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中物理性濺鍍電漿處理，其條件至少包括：壓力在 5 mTorr ~ 500 mTorr 之間、基板溫度在 20°C ~ 300°C 之間、處理時間在 5 秒 ~ 20 分鐘之間。
6. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中化學性電漿處理之條件至少包括：壓力在 5 mTorr ~ 500 mTorr 之間、基板溫度

9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中銅膜沉積之條件至少包括：沉積壓力為 10 mTorr~ 2 Torr、基板溫度為 100°C~ 300°C、液態銅源流量為 0.1~ 2.0 ml/min、運載氣體為 He、Ar、H₂、N₂ 或其中任何比例混合之氣體，其中運載氣體流量為 5~ 100 sccm。
10. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中退火處理之條件至少包括：退火溫度為 150°C~ 500°C、退火處理時間為 10 分鐘~ 3 小時、退火用之氣體為 N₂、Ar、H₂ 或其中任何比例混合之氣體。

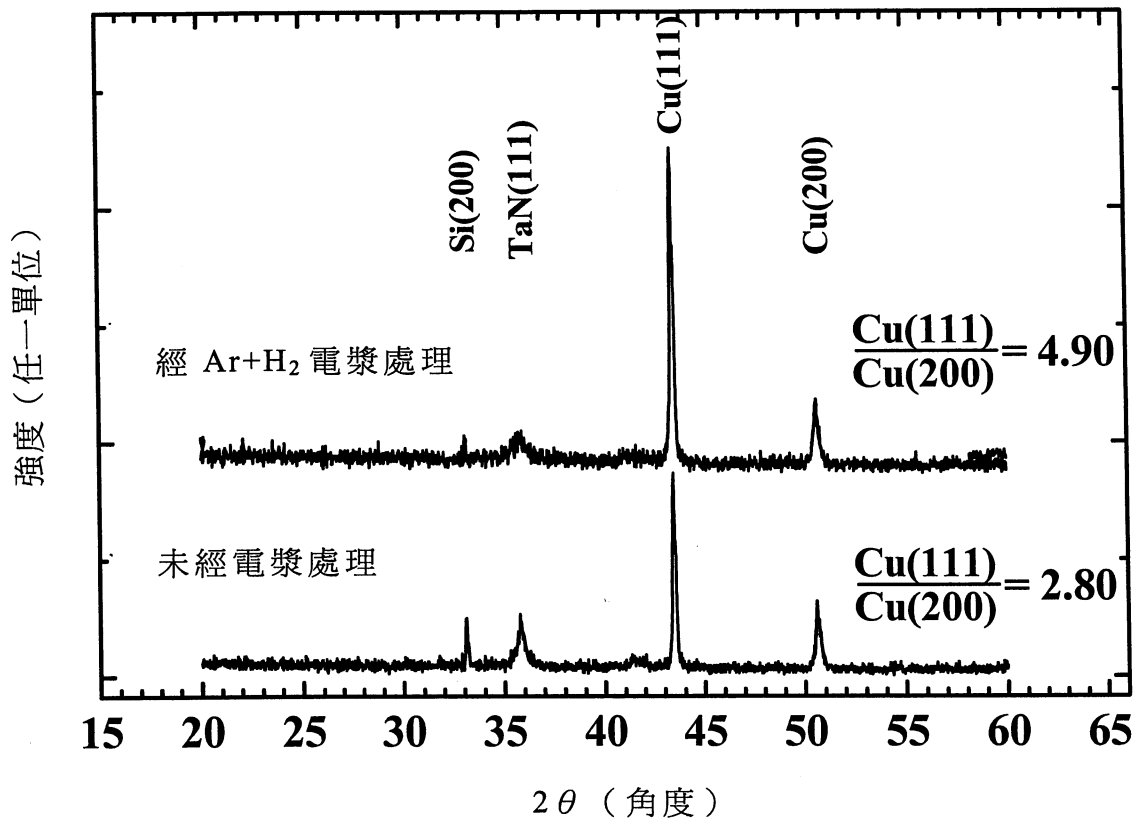
在 20°C ~ 300°C 之間，處理時間在 5 秒 ~ 20 分鐘之間。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中基板至少包括 Ta、Ta₂N、TaSiN、Ti、TiN、TiSiN 或其他可以做為 Cu 擴散障礙層的材料。
8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中銅膜沉積之液態銅源的注入方式可為氣泡式或直接注入式。
9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中銅膜沉積之條件至少包括：沉積壓力為 10 mTorr ~ 2 Torr、基板溫度為 100°C ~ 300°C、液態銅源流量為 0.1 ~ 2.0 ml/min、運載氣體為 He、Ar、H₂、N₂ 或其中任何比例混合之氣體，其中運載氣體流量為 5 ~ 100 sccm。
10. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中退火處理之條件至少包括：退火溫度為 150°C ~ 500°C、退火處理時間為 10 分鐘 ~ 3 小時、退火用之氣體為 N₂、Ar、H₂ 或其中任何比例混合之氣體。

十一、圖式：



第 1(a)~(c)圖



第 2 圖