

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】平成24年5月17日(2012.5.17)

【公表番号】特表2011-525697(P2011-525697A)

【公表日】平成23年9月22日(2011.9.22)

【年通号数】公開・登録公報2011-038

【出願番号】特願2011-500986(P2011-500986)

【国際特許分類】

H 0 1 L 23/52 (2006.01)

H 0 1 L 21/3205 (2006.01)

H 0 1 L 21/768 (2006.01)

H 0 1 L 21/28 (2006.01)

H 0 1 L 21/285 (2006.01)

C 2 3 C 16/42 (2006.01)

【F I】

H 0 1 L 21/88 M

H 0 1 L 21/90 A

H 0 1 L 21/28 3 0 1 R

H 0 1 L 21/285 C

C 2 3 C 16/42

【手続補正書】

【提出日】平成24年3月21日(2012.3.21)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集積回路配線構造を形成するための方法であって、以下を含む前記方法：

a) 電気絶縁性の領域と電気伝導性の銅含有領域とを含む部分的に完成した配線構造を提供すること、前記部分的に完成した配線構造は実質的に平面の表面を有する；

b) マンガン、クロム及びバナジウムからなる群から選択される金属（M）を前記電気伝導性の銅含有領域の少なくとも一部の上又はその中に堆積させること；

c) 絶縁性フィルムを前記堆積させた金属の少なくとも一部の上に堆積させること、ここで前記堆積させた金属の少なくとも一部と接触している前記堆積させた絶縁性フィルムの領域は、実質的に酸素を含まない；

d) 前記堆積させた金属の少なくとも一部を前記絶縁性フィルムと反応させて、バリア層を形成すること、ここで前記電気伝導性の銅含有領域は、元素状態の金属（M）を実質的に含まない。

【請求項 2】

リソグラフィーを行って、前記絶縁性フィルム中に少なくともひとつのビア及び／又はトレンチを形成することを更に含む、請求項 1 の方法。

【請求項 3】

前記堆積させた金属と同じであっても又は異なってもよい第二の金属を堆積させ、そして、前記堆積させた第二の金属の少なくとも一部を前記絶縁性フィルムと反応させて、第二のバリア層を形成することを更に含む、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記少なくともひとつのビア及び／又はトレンチを銅で充填することを更に含む、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

前記銅を研磨して、実質的に平面の表面を有する第二の部分的に完成した配線構造を得ることを更に含む、ここで前記第二の部分的に完成した配線構造は、電気絶縁性領域及び電気伝導性の銅含有領域を含む、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

前記金属を堆積させること、前記絶縁性フィルムを堆積させること、前記反応させること、前記リソグラフィを行うこと、前記充填すること、及び前記研磨すること、のうち少なくとも一つを繰り返す、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

前記反応させることが、熱アニール法を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

集積回路配線構造を形成するための方法であって：

a) ビア又はトレンチを有する部分的に完成した配線構造を提供すること、前記ビア又は前記トレンチは、一又はそれより多い電気絶縁性材料により規定される側壁及び電気伝導性の銅含有底部領域を含む；

b) マンガン、クロム、及びバナジウムからなる群から選択される金属 (M) を前記部分的に完成した配線構造上に堆積させること；

c) 前記堆積させた金属及び前記一又はそれより多い電気絶縁性材料の反応により、第二の絶縁性側壁領域を形成すること；

d) 前記金属を前記底部領域から除去又は拡散させて、前記電気伝導性の銅含有底部領域を曝露させること；そして、

e) 前記ビア又はトレンチを銅により充填すること

を含む前記方法。

【請求項 9】

f) 前記ビア又は前記トレンチに充填させたすべての過剰な銅を除去して、実質的に平面の表面を有する部分的に完成した配線構造を得ることを更に含む、前記第二の部分的に完成した配線構造が、電気絶縁性領域及び電気伝導性の銅含有領域を含む、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

g) マンガン、クロム、及びバナジウムからなる群から選択される第二の金属 (M) を前記電気伝導性の銅含有領域の少なくとも一部の上又はその中に堆積させること；

h) 絶縁性フィルムを前記堆積させた第二の金属の少なくとも一部の上に堆積させること、前記堆積させた第二の金属の前記少なくとも一部と接触している前記絶縁性フィルムの領域は、酸素を実質的に含まない；

i) 前記堆積させた第二の金属の少なくとも一部を前記絶縁性フィルムと反応させて、バリア層を形成すること、前記電気伝導性の銅含有領域は、元素状態の金属 (M) を実質的に含まない、

を更に含む、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

j) リソグラフィを行って、ビア又はトレンチを前記絶縁性フィルム中に形成して、ビア又はトレンチを有する部分的に完成した配線構造を得ること

を更に含む、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

前記金属を堆積させること、前記第二の絶縁性側壁を形成すること、前記除去又は拡散すること、前記充填すること、前記第二の金属を堆積させること、前記絶縁性フィルムを堆積させること、前記反応させること、及び前記リソグラフィを行うことのうち少なくとも一つを繰り返すことを更に含む、請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

前記金属 (M) を堆積させることが、CVD 又は ALD を用いて行われる、請求項 1 又は 8 記載の方法。

【請求項 14】

前記金属 (M) を堆積させることが、物理堆積法を用いて行われる、請求項 1 又は 8 記載の方法。

【請求項 15】

前記堆積させた金属又は前記堆積させた第二の金属を前記電気伝導性領域の少なくとも一部の中に拡散させて、銅 - 金属合金を形成することを更に含む、請求項 1 又は 8 記載の方法。

【請求項 16】

前記拡散することが、熱アニール法を含む、請求項 15 記載の方法。

【請求項 17】

前記絶縁性フィルムを堆積させることの前に、前記電気絶縁性領域上に堆積させた又は前記電気絶縁性領域と反応させたすべての第二の金属を除去することを更に含む、請求項 1 又は 8 記載の方法。

【請求項 18】

前記除去することが、研磨を用いて行われる、請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】

前記除去することが、化学エッチングを用いて行われる、請求項 17 記載の方法。

【請求項 20】

前記電気絶縁性材料が、ケイ素及び酸素を含む、請求項 8 記載の方法。

【請求項 21】

前記電気絶縁性材料が、ケイ素及び窒素を含む、請求項 1 又は 8 記載の方法。

【請求項 22】

前記反応させることが、熱アニール法を含む、請求項 10 記載の方法。

【請求項 23】

前記金属がマンガンである、請求項 1 又は 8 記載の方法。

【請求項 24】

前記金属を、次の構造

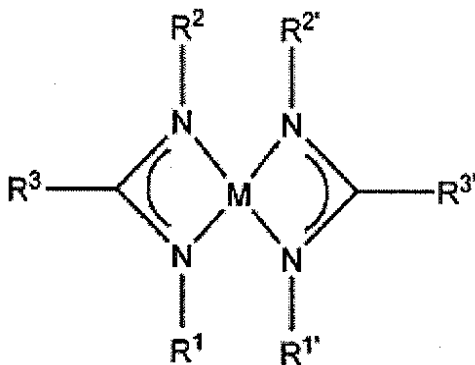


(式中、AMD はアミジネートであり、 $m = 2$  又は  $3$  であり、そして  $n$  は  $1 \sim 3$  である) を有する金属アミジネートを用いて堆積させる、請求項 1 又は 8 記載の方法。

【請求項 25】

前記金属アミジネートが、次の構造

【化 1】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、及び  $R^{3'}$  が、水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、トリアルキルシリル基、又はフルオロアルキル基、又は他の非金属原子若しくは基から独立して選択される)

を有する、請求項 24 記載の方法。

【請求項 26】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、及び $R^{3'}$ が、各々独立して、アルキル基、又はフルオロアルキル基、又はシリルアルキル基、又はアルキルアミド基である、請求項25記載の方法。

【請求項27】

前記金属アミジネートが、マンガン(II)ビス(N,N'-ジイソプロピルペンチルアミジネート)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{1'}$ 、及び $R^{2'}$ は、イソプロピル基であり、そして $R^3$ 及び $R^{3'}$ はn-ブチル基である)

を含む、請求項25記載の方法。

【請求項28】

前記絶縁性フィルムが、少なくとも一つの絶縁性副層を含む、請求項1又は8記載の方法。

【請求項29】

前記副層が、接着強化副層、エッチストップ副層、多孔誘電性副層、及び稠密誘電性副層を含む、請求項28記載の方法。

【請求項30】

前記接着強化副層が窒化ケイ素であり、前記エッチストップ副層が炭化ケイ素であり、前記多孔誘電性副層が2.5より低い誘電率を有し、そして前記稠密誘電性副層が2.5より高い誘電率を有する、請求項29記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0069】

もちろん、当業者であれば、技術分野に対する本貢献の精神及び範囲から逸脱することなく、本発明の方法に対して種々の修飾及び追加をなしうることは認識される。したがって、理解すべきである。これにより与えることを求める保護は、本発明の範囲内にある請求項の主題とそのすべての均等物に拡張されるとみなすべきである。

[発明の態様]

[1]

集積回路配線構造を形成するための方法であって、以下を含む前記方法：

a) 電気絶縁性の領域と電気伝導性の銅含有領域とを含む部分的に完成した配線構造を提供すること、前記部分的に完成した配線構造は実質的に平面の表面を有する；

b) マンガン、クロム及びバナジウムからなる群から選択される金属(M)を前記電気伝導性の銅含有領域の少なくとも一部の上又はその中に堆積させること；

c) 絶縁性フィルムを前記堆積させた金属の少なくとも一部の上に堆積させること、ここで前記堆積させた金属の少なくとも一部と接触している前記堆積させた絶縁性フィルムの領域は、実質的に酸素を含まない；

d) 前記堆積させた金属の少なくとも一部を前記絶縁性フィルムと反応させて、バリア層を形成すること、ここで前記電気伝導性の銅含有領域は、元素状態の金属(M)を実質的に含まない。

[2]

リソグラフィーを行って、前記絶縁性フィルム中に少なくともひとつのビア及び/又はトレンチを形成することを更に含む、1の方法。

[3]

前記堆積させた金属と同じであっても又は異なってもよい第二の金属を堆積させ、そして、前記堆積させた第二の金属の少なくとも一部を前記絶縁性フィルムと反応させて、第二のバリア層を形成することを更に含む、2記載の方法。

[4]

前記少なくともひとつのビア及び／又はトレンチを銅で充填することを更に含む、３記載の方法。

[ ５ ]

前記銅を研磨して、実質的に平面の表面を有する第二の部分的に完成した配線構造を得ることを更に含む、ここで前記第二の部分的に完成した配線構造は、電気絶縁性領域及び電気伝導性の銅含有領域を含む、４記載の方法。

[ ６ ]

前記金属を堆積させること、前記絶縁性フィルムを堆積させること、前記反応させること、前記リソグラフィを行うこと、前記充填すること、及び前記研磨すること、のうち少なくとも一つを繰り返す、５記載の方法。

[ ７ ]

金属（Ｍ）を堆積させることが、ＣＶＤ又はＡＬＤを用いて行われる、１記載の方法。

[ ８ ]

金属（Ｍ）を堆積させることが、物理堆積法を用いて行われる、１記載の方法。

[ ９ ]

前記堆積させた金属を前記電気伝導性領域の少なくとも一部に拡散させて、銅金属合金を形成することを更に含む、１記載の方法。

[ １０ ]

前記拡散させることが、熱アニール法を含む、９記載の方法。

[ １１ ]

前記絶縁性フィルムを堆積する前に、前記電気絶縁性領域上に堆積させた又は前記電気絶縁性領域と反応させたすべての金属を除去することを更に含む、１記載の方法。

[ １２ ]

前記除去することが、研磨を用いて行われる、１記載の方法。

[ １３ ]

前記除去することが、化学エッチングを用いて行われる、１記載の方法。

[ １４ ]

前記堆積させた絶縁性フィルムがケイ素及び窒素を含む、１記載の方法。

[ １５ ]

前記反応させることが、熱アニール法を含む、１記載の方法。

[ １６ ]

前記金属がマンガンである、１記載の方法。

[ １７ ]

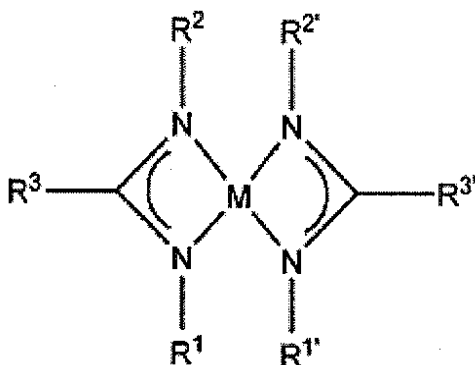
前記金属を、次式： $[M(AMD)_m]_n$

（式中、AMDはアミジネートであり、 $m = 2$ 又は $3$ であり、そして $n$ は $1 \sim 3$ である）を有する金属アミジネートを用いて堆積させる、１記載の方法。

[ １８ ]

前記金属アミジネートが、次の構造

【化８】



（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、及び $R^{3'}$ が、水素、アルキル基、アリー

ル基、アルケニル基、アルキニル基、トリアルキルシリル基、若しくはフルオロアルキル基、又は他の非金属原子若しくは基から独立して選択される)を有する、17記載の方法。

[19]

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、及び $R^{3'}$ が、各々、独立して、アルキル基、又はフルオロアルキル基、又はシリルアルキル基、又はアルキルアミド基である、18記載の方法。

[20]

前記金属アミジネートが、マンガン(II)ビス(N,N'-ジイソプロピルペンチルアミジネート)(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{1'}$ 、及び $R^{2'}$ はイソプロピル基であり、そして $R^3$ 及び $R^{3'}$ はn-ブチル基である)を含む、18記載の方法。

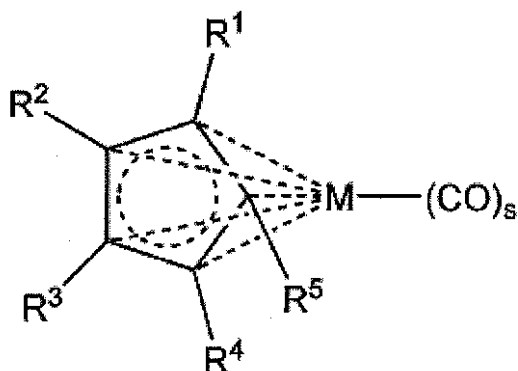
[21]

前記金属を、次式： $(Cp)_q M_r (CO)_s$ (式中、Cpは、五個までの基により置換されたシクロペンタジエニルラジカルであり、そしてq、r、及びsは、正の整数である)を有する金属シクロペンタジエニルカルボニルを用いて堆積させる、1記載の方法。

[22]

前記金属シクロペンタジエニルカルボニルが、次の構造

【化9】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、及び $R^5$ 基は、水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、トリアルキルシリル基、又はフルオロアルキル基、又は他の非金属原子若しくは基から独立して選択される)を有する、21記載の方法。

[23]

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、及び $R^5$ が、各々独立して、アルキル基、又はフルオロアルキル基、又はシリルアルキル基、又はアルキルアミド基である、22記載の方法。

[24]

前記金属シクロペンタジエニルカルボニルが、メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、 $(MeCp)Mn(CO)_3$ を含む、21記載の方法。

[25]

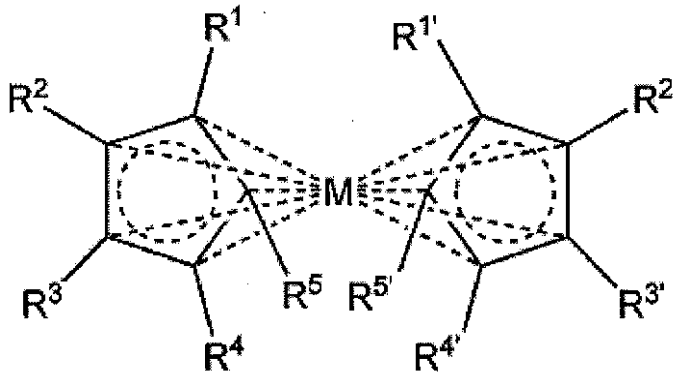
前記金属を、次式 $M(Cp)_2$

(式中、Cpは、五個までの基により置換されたシクロペンタジエニルラジカルである)を有する金属シクロペンタジエニルを用いて堆積させる、1記載の方法。

[26]

前記金属シクロペンタジエニルが、次の構造

【化 10】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、及び $R^{5'}$ は、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、トリアルキルシリル基、又はフルオロアルキル基、又は他の非金属原子若しくは基から独立して選択される)を有する、25記載の方法。

[27]

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、及び $R^{5'}$ が、各々独立して、アルキル基、又はフルオロアルキル基、又はシリルアルキル基、又はアルキルアミド基である、26記載の方法。

[28]

前記絶縁性フィルムは、少なくとも一つの絶縁性副層を含む、26記載の方法。

[29]

前記副層が、接着強化副層、エッチストップ副層、多孔誘電性副層、及び稠密誘電性副層を含む、28記載の方法。

[30]

前記接着強化副層が窒化ケイ素であり、前記エッチストップ副層が炭化ケイ素であり、前記多孔誘電性副層が2.5より低い誘電率を有し、そして前記稠密誘電性副層が2.5より高い誘電率を有する、29記載の方法。

[31]

集積回路配線構造を形成するための方法であって：

- a) ピア又はトレンチを有する部分的に完成した配線構造を提供すること、前記ピア又は前記トレンチは、一又はそれより多い電気絶縁性材料により規定される側壁及び電気伝導性の銅含有底部領域を含む；
  - b) マンガン、クロム、及びバナジウムからなる群から選択される金属(M)を前記部分的に完成した配線構造上に堆積させること；
  - c) 前記堆積させた金属及び前記一又はそれより多い電気絶縁性材料の反応により、第二の絶縁性側壁領域を形成すること；
  - d) 前記金属を前記底部領域から除去又は拡散させて、前記電気伝導性の銅含有底部領域を曝露させること；そして、
  - e) 前記ピア又はトレンチを銅により充填すること
- を含む前記方法。

[32]

f) 前記ピア又は前記トレンチに充填させたすべての過剰な銅を除去して、実質的に平面の表面を有する部分的に完成した配線構造を得ることを更に含み、前記第二の部分的に完成した配線構造が、電気絶縁性領域及び電気伝導性の銅含有領域を含む、31記載の方法。

[33]

g) マンガン、クロム、及びバナジウムからなる群から選択される第二の金属(M)を前記電気伝導性の銅含有領域の少なくとも一部の上又はその中に堆積させること；

h) 絶縁性フィルムを前記堆積させた第二の金属の少なくとも一部の上に堆積させること、前記堆積させた第二の金属の前記少なくとも一部と接触している前記絶縁性フィルムの領域は、酸素を実質的に含まない；

i) 前記堆積させた第二の金属の少なくとも一部を前記絶縁性フィルムと反応させて、バリア層を形成すること、前記電気伝導性の銅含有領域は、元素状態の金属(M)を実質的に含まない、  
を更に含む、32記載の方法。

[34]

j) リソグラフィーを行って、ビア又はトレンチを前記絶縁性フィルム中に形成して、ビア又はトレンチを有する部分的に完成した配線構造を得ること  
を更に含む、33記載の方法。

[35]

前記金属を堆積させること、前記第二の絶縁性側壁を形成すること、前記除去又は拡散すること、前記充填すること、前記第二の金属を堆積させること、前記絶縁性フィルムを堆積させること、前記反応させること、及び前記リソグラフィーを行うことのうち少なくともひとつを繰り返すことを更に含む、34記載の方法。

[36]

前記金属(M)を堆積させることが、CVD又はALDを用いて行われる、31記載の方法。

[37]

前記金属(M)を堆積させることが、物理堆積法を用いて行われる、31記載の方法。

[38]

前記堆積させた第二の金属を前記電気伝導性領域の少なくとも一部の中に拡散させて、銅-金属合金を形成することを更に含む、33記載の方法。

[39]

前記拡散することが、熱アニール法を含む、38記載の方法。

[40]

前記絶縁性フィルムを堆積させることの前に、前記電気絶縁性領域上に堆積させた又は前記電気絶縁性領域と反応させたすべての第二の金属を除去することを更に含む、31記載の方法。

[41]

前記除去することが、研磨を用いて行われる、40記載の方法。

[42]

前記除去することが、化学エッチングを用いて行われる、40記載の方法。

[43]

前記電気絶縁性材料が、ケイ素及び酸素を含む、31記載の方法。

[44]

前記電気絶縁性材料が、ケイ素及び窒素を含む、31記載の方法。

[45]

前記反応させることが、熱アニール法を含む、33記載の方法。

[46]

前記金属がマンガンである、31記載の方法。

[47]

前記金属を、次の構造

$[M(AMD)_m]_n$

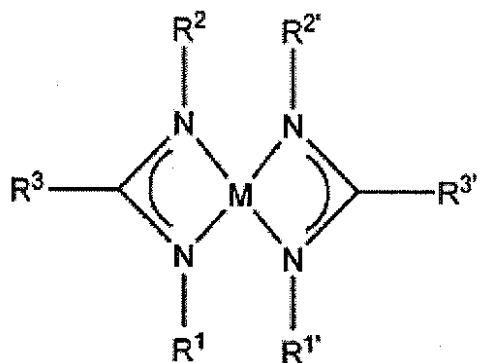
(式中、AMDはアミジネートであり、 $m = 2$ 又は $3$ であり、そして $n$ は $1 \sim 3$ である)を有する金属アミジネートを用いて堆積させる、31記載の方法。

[48]

前記金属アミジネートが、次の構造



## 【化 1 1】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、及び $R^{3'}$ が、水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、トリアルキルシリル基、又はフルオロアルキル基、又は他の非金属原子若しくは基から独立して選択される)を有する、47記載の方法。

## 【49】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、及び $R^{3'}$ が、各々独立して、アルキル基、又はフルオロアルキル基、又はシリルアルキル基、又はアルキルアミド基である、48記載の方法。

## 【50】

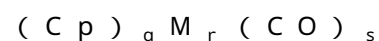
前記金属アミジネートが、マンガン(II)ビス(N,N'-ジイソプロピルペンチルアミジネート)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{1'}$ 、及び $R^{2'}$ は、イソプロピル基であり、そして $R^3$ 及び $R^{3'}$ はn-ブチル基である)

を含む、48記載の方法。

## 【51】

前記金属を、次の構造



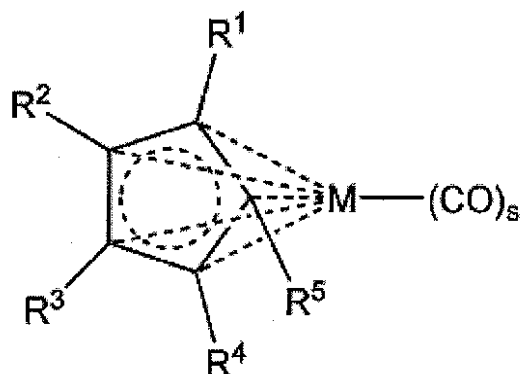
(式中、Cpは、五個までの基で置換されたシクロペンタジエニルラジカルであり、そしてq、r、及びsは正の整数である)

を有する金属シクロペンタジエニルカルボニルを用いて、堆積させる、31記載の方法。

## 【52】

前記金属シクロペンタジエニルカルボニルが、次の構造

## 【化 1 2】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、及び $R^5$ 基は、水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、トリアルキルシリル基、又はフルオロアルキル基、又は他の非金属原子若しくは基から独立して選択される)

を有する、51記載の方法。

## 【53】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、及び $R^5$ が、各々独立して、アルキル基、又はフルオロアルキ

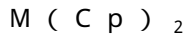
ル基、又はシリルアルキル基、又はアルキルアミド基である、52記載の方法。

[54]

前記金属シクロペンタジエニルカルボニルが、メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、 $(MeCp)Mn(CO)_3$ を含む、53記載の方法。

[55]

前記金属を、次の構造

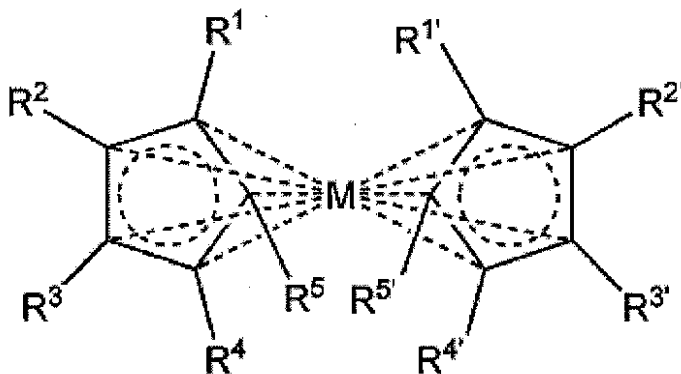


(式中、Cpは、五個までの基で置換されたシクロペンタジエニルラジカルである)を有する金属シクロペンタジエニルを用いて堆積させる、31記載の方法。

[56]

前記金属シクロペンタジエニルが、次の構造

【化13】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、及び $R^{5'}$ は、水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、トリアルキルシリル基、又はフルオロアルキル基、又は他の非金属原子若しくは基から独立して選択される)を有する、55記載の方法。

[57]

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、及び $R^{5'}$ が、各々独立して、アルキル基、又はフルオロアルキル基、又はシリルアルキル基、又はアルキルアミド基である、56記載の方法。

[58]

前記絶縁性フィルムが、少なくとも一つの絶縁性副層を含む、33記載の方法。

[59]

前記副層が、接着強化副層、エッチストップ副層、多孔誘電性副層、及び稠密誘電性副層を含む、58記載の方法。

[60]

前記接着強化副層が窒化ケイ素であり、前記エッチストップ副層が炭化ケイ素であり、前記多孔誘電性副層が2.5より低い誘電率を有し、そして前記稠密誘電性副層が2.5より高い誘電率を有する、59記載の方法。