

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4261417号
(P4261417)

(45) 発行日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 21/285 (2006.01)	HO 1 L 21/285 C
C 2 3 C 16/18 (2006.01)	HO 1 L 21/285 3 O 1
HO 1 L 21/28 (2006.01)	C 2 3 C 16/18
HO 1 L 21/3205 (2006.01)	HO 1 L 21/28 3 O 1 R
HO 1 L 23/52 (2006.01)	HO 1 L 21/88 R

請求項の数 36 外国語出願 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2004-137673 (P2004-137673)
 (22) 出願日 平成16年5月6日(2004.5.6)
 (65) 公開番号 特開2004-343108 (P2004-343108A)
 (43) 公開日 平成16年12月2日(2004.12.2)
 審査請求日 平成16年11月9日(2004.11.9)
 (31) 優先権主張番号 10/428447
 (32) 優先日 平成15年5月2日(2003.5.2)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 10/820864
 (32) 優先日 平成16年4月9日(2004.4.9)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 591035368
 エア プロダクツ アンド ケミカルズ
 インコーポレイテッド
 AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INCORPORATED
 アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレント
 タウン ハミルトン ブールヴァード
 7201
 7201 Hamilton Boulevard, Allentown, Pennsylvania 18195-1501, USA
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 拡散バリア層表面に金属膜を形成する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

拡散バリア層の表面に金属膜を形成するための方法であって、

拡散バリア層の表面であり、金属、金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、金属ケイ素炭化物、金属ケイ素窒化物、金属ケイ素炭窒化物、及びそれらの混合物よりなる群から選択される少なくとも1つの材料から構成され、且つ少なくとも1つの表面は後に用いられる有機金属前駆体の分子が解離した結果生じる断片に対し反応性である元素金属を含まない表面を用意すること、及び

少なくとも1つの有機金属前駆体を使用して当該少なくとも1つの表面に金属膜を形成すること、
 を含む、拡散バリア層表面に金属膜を形成する方法。

【請求項2】

前記拡散バリア層の表面が、(i) 金属である少なくとも1つの材料を有し、(ii) (111) 優先方位が少なくとも95%以上である以外の方位を有し、及び/又は(ii) 金属窒化物、金属炭化物、金属炭窒化物、及びそれらの混合物から選択され、含有される金属原子に対して化学量論量未満の窒素及び/又は炭素原子を有する少なくとも1つの材料を含み、そして前記方法が、当該少なくとも1つの表面を、窒素、窒素含有化合物、炭素含有化合物、炭素及び窒素含有化合物、ケイ素含有化合物、ケイ素及び炭素含有化合物、ケイ素、炭素及び窒素含有化合物、並びにそれらの混合物よりなる群から選択される少なくとも1つの密着促進剤に暴露する工程を更に含む、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記形成の工程が、化学気相成長又は原子層堆積よりなる群から選択される少なくとも1つの方法を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 4】

前記化学気相成長が、熱化学気相成長、プラズマ化学気相成長、遠隔プラズマ化学気相成長、プラズマ支援化学気相成長、低温化学気相成長、化学支援気相成長、熱フィラメント化学気相成長、光開始化学気相成長、及びそれらの組合せよりなる群から選択される少なくとも1つの方法である、請求項3記載の方法。

【請求項 5】

前記拡散バリア層が、

(1) 窒化クロム、窒化タンタル、窒化チタン、窒化タングステン、窒化モリブデン、窒化ジルコニウム、窒化バナジウム、及びそれらの混合物よりなる群から選択される金属窒化物、

(2) 炭化クロム、炭化タンタル、炭化チタン、炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化ジルコニウム、炭化バナジウム、及びそれらの混合物よりなる群から選択される金属炭化物、

(3) クロム、タンタル、チタン、タングステン、モリブデン、ジルコニウム、バナジウム、及びそれらの混合物よりなる群から選択される金属、

(4) 炭窒化クロム、炭窒化タンタル、炭窒化チタン、炭窒化タングステン、炭窒化モリブデン、炭窒化ジルコニウム、炭窒化バナジウム、及びそれらの混合物よりなる群から選択される金属炭窒化物、

(5) 窒化ケイ素タンタル、窒化ケイ素チタン、窒化ケイ素モリブデン、及びそれらの混合物よりなる群から選択される金属ケイ素窒化物、

(6) 炭化ケイ素タンタル、炭化ケイ素チタン、及びそれらの混合物よりなる群から選択される金属ケイ素炭化物、又は、

(7) 炭窒化ケイ素、炭窒化ケイ素チタン、炭窒化ケイ素タンタル、及びそれらの混合物よりなる群から選択される金属ケイ素炭窒化物、

である、請求項1記載の方法。

【請求項 6】

前記有機金属前駆体が、銅ビス(アセチルアセタノエート)、銅ビス(2-ジメチルアミノエトキシド)、テトラ(銅tert-ブトキシド)、及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる少なくとも1つである非フッ素化有機金属前駆体である、請求項1記載の方法。

【請求項 7】

前記有機金属前駆体がフッ素化されている、請求項1記載の方法。

【請求項 8】

前記有機金属前駆体がヘキサフルオロアセチルアセトナートを含む、請求項7記載の方法。

【請求項 9】

前記有機金属前駆体が有機金属銅前駆体を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 10】

前記有機金属銅前駆体が1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオナート-銅(I)トリメチルビニルシランである、請求項9記載の方法。

【請求項 11】

前記有機金属前駆体が次の構造式(I)

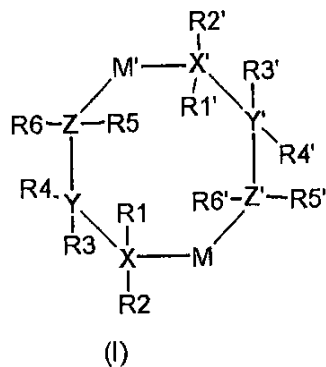
10

20

30

40

【化 1】



10

(この式中、

M及びM'はそれぞれ、Cu、Ag、Au、Ir、Ru、Rh又はReであり、

X及びX'はそれぞれN又はOであり、

Y及びY'はそれぞれSi、C、Sn、Ge、B又はAlであり、

Z及びZ'はそれぞれC、N又はOであり、

R1、R2、R1'、及びR2'は、XとX'がNであるとき、それぞれ独立に、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、部分的にフッ素化されたアルキル、アリール、アルキル置換アリール、部分的にフッ素化されたアリール、フルオロアルキル置換アリール、トリアルキルシリル、又はトリアリールシリルであり、

20

R1及びR1'は、XとX'がOであるとき、それぞれ独立に、アルキル、アルケニル、アルキニル、部分的にフッ素化されたアルキル、アリール、アルキル置換アリール、部分的にフッ素化されたアリール、フルオロアルキル置換アリール、トリアルキルシリル、又はトリアリールシリルであり、

R3、R4、R3'、及びR4'は、それぞれ独立に、水素、アルキル、部分的にフッ素化されたアルキル、トリアルキルシリル、トリアリールシリル、トリアルキルシロキシ、トリアリールシロキシ、アリール、アルキル置換アリール、部分的にフッ素化されたアリール、フルオロアルキル置換アリール、又はアルコキシであり、

30

R5、R6、R5'、及びR6'は、それぞれ独立に、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、部分的にフッ素化されたアルキル、アリール、アルキル置換アリール、部分的にフッ素化されたアリール、フルオロアルキル置換アリール、トリアルキルシロキシ、トリアリールシロキシ、トリアルキルシリル、トリアリールシリル、又はアルコキシであり、

但し、XとX'がそれぞれOであるとき、R2とR2'に置換はなく、

更に、ZとZ'がそれぞれNであるとき、R6とR6'に置換はなく、

更に、ZとZ'がそれぞれOであるとき、R5、R6、R5'、又はR6'に置換はなく、

40

上記アルキルとアルコキシドは1～8個の炭素有し、上記アルケニルとアルキニルは2～8個の炭素有し、そして上記アリールは6個の炭素有する)

で表される化合物である、請求項1記載の方法。

【請求項12】

前記金属膜が少なくとも95%以上の(111)優先方位を含む、請求項1記載の方法

【請求項13】

前記金属膜がシード層である、請求項1記載の方法。

【請求項14】

請求項1記載の方法により製造された金属膜を含む基材。

50

【請求項 15】

拡散バリア層の表面に連続の銅膜を形成するための方法であって、

拡散バリア層の表面を含む基材であり、当該表面は金属、金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、金属ケイ素窒化物、金属ケイ素炭化物、金属ケイ素炭窒化物、及びそれらの混合物よりなる群から選択される少なくとも1つの材料から構成される基材を用意すること、

当該拡散バリア層の表面を、窒素、窒素含有化合物、炭素含有化合物、炭素及び窒素含有化合物、ケイ素含有化合物、ケイ素及び炭素含有化合物、ケイ素、炭素及び窒素含有化合物、並びにそれらの混合物よりなる群から選択される少なくとも1つの密着促進剤に暴露すること、及び

有機金属銅前駆体を使用して当該表面の少なくとも一部分に銅膜を形成すること、を含む、拡散バリア層表面に連続の銅膜を形成する方法。

【請求項 16】

前記少なくとも1つの材料が、金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、金属ケイ素窒化物、金属ケイ素炭化物、及び金属ケイ素炭窒化物である、請求項15記載の方法。

【請求項 17】

前記拡散バリア層の表面が95%未満の(111)優先方位を含む、請求項15記載の方法。

【請求項 18】

前記拡散バリア層の表面が(111)優先方位以外の方位を含む、請求項15記載の方法。

【請求項 19】

前記少なくとも1つの材料が金属である、請求項15記載の方法。

【請求項 20】

拡散バリア層の表面が、金属炭化物、金属窒化物、及び金属炭窒化物から選択される少なくとも1つの材料であって炭素及び/又は窒素の量が当該少なくとも1つの材料中の金属の化学量論量より少ない少なくとも1つの材料を含む、請求項15記載の方法。

【請求項 21】

拡散バリア層の表面に連続の金属膜を形成するための方法であって、

表面が金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、金属ケイ素炭化物、金属ケイ素窒化物、金属ケイ素炭窒化物、及びそれらの混合物よりなる群から選択される少なくとも1つの材料を含み、且つ当該表面が少なくとも95%以上の(111)優先方位を含む拡散バリア層を、基材上に被着すること、及び

当該表面の少なくとも一部分に少なくとも1つの有機金属前駆体を使用して金属膜を形成すること、を含む、拡散バリア層表面に連続の金属膜を形成する方法。

【請求項 22】

前記拡散バリア層の表面を、窒素、窒素含有化合物、炭素含有化合物、炭素及び窒素含有化合物、ケイ素含有化合物、ケイ素及び炭素含有化合物、ケイ素、炭素及び窒素含有化合物、及びそれらの混合物よりなる群から選択される少なくとも1つの密着促進剤に暴露することを更に含む、請求項21記載の方法。

【請求項 23】

前記金属膜が、銅、白金、コバルト、ニッケル、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、金、銀、及びそれらの混合物よりなる群から選択される少なくとも1つの金属を含む、請求項1又は21記載の方法。

【請求項 24】

前記金属膜が(111)優先方位を有する、請求項23記載の方法。

【請求項 25】

拡散バリア層の表面に連続の金属層を形成するための方法であって、

拡散バリア層を含む基材であり、当該拡散バリア層の表面が金属、金属炭化物、金属窒

10

20

30

40

50

化物、金属炭窒化物、金属ケイ素窒化物、金属ケイ素炭化物、金属ケイ素炭窒化物、及びそれらの混合物よりなる群から選択される少なくとも1つの材料から構成される基材を用意すること、

当該拡散バリア層の表面を、窒素、窒素含有化合物、炭素含有化合物、炭素及び窒素含有化合物、ケイ素含有化合物、ケイ素及び炭素含有化合物、ケイ素、炭素及び窒素含有化合物、並びにそれらの混合物よりなる群から選択される密着促進剤に暴露すること、

そして当該表面をハロゲン含有前駆体及び有機金属前駆体と接触させて、前駆体中のハロゲンと金属とが反応して金属ハロゲン化物層を形成することにより、当該拡散バリア層の表面に金属ハロゲン化物層を成長させること、及び

この金属ハロゲン化物層を還元剤に暴露して金属層を得ること、
を含む、拡散バリア層表面に連続の金属層を形成する方法。

10

【請求項26】

拡散バリア層の少なくとも1つの表面に連続の金属層を形成するための方法であって、
拡散バリア層を含む基材であり、当該拡散バリア層の少なくとも1つの表面は後に用いられる有機金属前駆体の分子が解離した結果生じる断片に対し反応性である元素金属を含まない基材を真空チャンパー内に供給すること、

この真空チャンパー中に少なくとも1つの有機金属前駆体を導入すること、及び

当該少なくとも1つの有機金属前駆体にエネルギーを与えて当該少なくとも1つの有機金属前駆体の反応を誘起させて、当該拡散バリア層の少なくとも1つの表面に金属層を被着すること、

20

を含む、拡散バリア層表面に連続の金属層を形成する方法。

【請求項27】

前記拡散バリア層の少なくとも1つの表面を、窒素、窒素含有化合物、炭素含有化合物、炭素及び窒素含有化合物、ケイ素含有化合物、ケイ素及び炭素含有化合物、ケイ素、炭素及び窒素含有化合物、及びそれらの混合物よりなる群から選択される少なくとも1つの物質に暴露することを更に含む、請求項26記載の方法。

【請求項28】

前記暴露の工程を前記形成の工程の前に行う、請求項2又は27記載の方法。

【請求項29】

前記暴露の工程を前記形成の工程の少なくとも一部分の最中に行う、請求項2又は27記載の方法。

30

【請求項30】

前記供給の工程が、金属窒化物、金属炭化物、金属炭窒化物、金属ケイ素窒化物、金属ケイ素炭化物、金属ケイ素炭窒化物、及びそれらの混合物を含む拡散バリア層を被着することを含む、請求項26記載の方法。

【請求項31】

前記拡散バリア層が少なくとも95%以上の(111)優先方位を含む、請求項26記載の方法。

【請求項32】

拡散バリア層の表面に連続の金属膜を形成するための方法であって、
表面が金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、及びそれらの混合物から選択される少なくとも1つの材料を含み、且つ当該表面が当該少なくとも1つの材料中に含有される金属に対して化学量論量以上の炭素及び/又は窒素を含む拡散バリア層を、基材の上に被着すること、及び

40

当該表面の少なくとも一部分に少なくとも1つの有機金属前駆体を使用して金属膜を形成すること、

を含む、拡散バリア層表面に連続の金属膜を形成する方法。

【請求項33】

拡散バリア層の表面に連続の金属膜を形成するための方法であって、

表面が(100)優先方位を有する化学量論的な窒化タングステン、(111)優先方

50

位を有する化学量論的な窒化タングステン、アモルファスである化学量論的な窒化タングステン、アモルファスである化学量論的な窒化タングステン、多結晶性である化学量論的な窒化タングステン、含有されるタングステン原子より多量の窒素原子を有する非化学量論的な窒化タングステン、及びそれらの混合物から選択される少なくとも1つの材料から構成される拡散バリア層を、基材の上に被着すること、及び

当該表面の少なくとも一部分に少なくとも1つの有機金属前駆体を使用して金属膜を形成すること、

を含む、拡散バリア層表面に連続の金属膜を形成する方法。

【請求項34】

前記表面が(100)優先方位を有する化学量論的な窒化タングステンから構成される、請求項33記載の方法。

10

【請求項35】

前記表面が(111)優先方位を有する化学量論的な窒化タングステンから構成される、請求項33記載の方法。

【請求項36】

前記表面が含有されるタングステン原子より多量の窒素原子を有する非化学量論的な窒化タングステンから構成される、請求項33記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

20

本発明は、拡散バリア層と、金属膜、好ましくは銅膜、が上に被着されるそれを形成する方法に関する。更に詳しくは、本発明は、拡散バリア層に関し、そして拡散バリア層と金属層との密着性を向上させるそれを形成する方法に関する。

【0002】

マイクロエレクトロニクス産業が超大規模集積回路(ULSI)の方へ発展するのに伴い、代表的なメタライゼーション材料の本質的な性質が先進的な回路設計と製造の制限因子になってきている。配線金属として広く使用されているアルミニウムは、いくつかの欠点、例えばその有用性を制限しかねない比較的高い抵抗率やエレクトロマイグレーションに対する感受性、に悩まされている。他のメタライゼーション材料、例えばタングステンやモリブデンは、強いマイグレーション耐性を示すが、抵抗率が大きく、これはこれらの材料を取り込んだ集積回路が高速で動作するのを妨げる。銅は、抵抗率が小さくエレクトロマイグレーションに対する耐性が高いため、高速集積回路にとって魅力的な材料である。メタライゼーション材料として使用が考えられる更にはほかの候補には、白金、コバルト、ニッケル、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、金、銀、及びこれらを含む合金がある。

30

【0003】

イオン化金属プラズマ(IMP)、物理気相成長(PVD)、化学気相成長(CVD)、原子層堆積(ALD)、プラズマ支援化学気相成長(PACVD)、プラズマ化学気相成長(PECVD)、電解めっき、及び無電解めっき等の多数の方法が、銅などの金属膜をバリア層の上に被着するのに使用されている。中でも、1つ以上の有機金属前駆体を使用するCVD法とALD法は、高アスペクト比の構造に対して優れたステップカバレッジと、良好なピア充填特性を示すため、最も有望な方法であろう。

40

【0004】

上述の方法、特にCVD又はALD法、により低抵抗率の銅膜を被着するために、いくつかの有機金属前駆体が開発されている。広範囲にわたり研究されている銅CVD前駆体の最も有用な2つの系統は、Cu(I)及びCu(II)-ジケトナートである。Cu(II)前駆体は、不純物をほとんど含まない銅膜を被着するのに水素又はアルコールのような外部還元剤の使用を必要とするが、Cu(I)前駆体は、外部還元剤を使用せずに、揮発性副生物としてCu(II)-ジケトナートを生成する2分子不均化反応により純粋な銅膜を被着することができる。これらの前駆体中にしばしば存在する -ジケトナ

50

ート配位子は、ヘキサフルオロアセチルアセトナート又はh f a cアニオン $[OC(CF_3)CHC(CF_3)O]^-$ である。特に有効なCVD銅前駆体は、1, 1, 1, 5, 5, 5 - ヘキサフルオロ - 2, 4 - ペンタンジオナート - 銅(I)トリメチルビニルシラン(以後、Cu(hfac)(tmvs))であり、これは、本発明の譲受人である、カリホルニア州Carlsbadのエア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ・インコーポレイテッドのシューマッハーユニット(Schumacher unit)により、CUPRA SELECT(商標)として販売されている。

【0005】

バリア層は一般的には、金属又は銅層とともに使用されて、金属層又は銅層と集積回路の他の部分との相互作用又は拡散により生じる悪影響を防いでいる。バリア材料の例には、金属(例えば、チタン、タンタル、タングステン、クロム、モリブデン、ジルコニウム、バナジウム)、及びこれらの金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、炭化ケイ素、窒化ケイ素、及び炭窒化ケイ素(これらは安定な組成物を構成する)がある。場合によっては、バリア層上のCVD又はALD金属もしくは銅膜の最初の被着は、シード層、例えば接着剤、すなわち、電気化学めっき、無電解めっきにより、又はPVD、CVD、もしくはALD法により、以後の金属層(例えば銅)の更なる被着を促進して薄膜配線を完成させるための導電性シード層として機能する。

【0006】

前述の開発にもかかわらず、集積回路(IC)産業は現在、拡散バリア層材料上に密着性金属又は銅膜を形成することの困難に直面している。この問題に対しては種々の解決策が提案されている。例えば、Gandikota et al., Microelectronic Engineering 50, 547-53 (2000)では、(a)物理化学気相成長(PVD)の次に化学気相成長によりバリア層上に銅フラッシュ層を被着する、又は(b)被着後のCVD銅層をアニールすることにより、CVD銅薄膜とバリア層との密着性を改良しようとしている。また、Voss et al., Microelectronic Engineering 50, 501-08 (2000)も参照されたい。残存ながら、これらの方法は銅被着工程のための装置が必要となるため、IC産業界では受け入れられない。更に、特に高温でのアニーリングは、製品全体に悪影響がある。

【0007】

米国特許第5019531号明細書は、銅の有機錯体又は有機金属化合物を使用して、アルミニウム、シリコン、チタン、タングステン、クロム、モリブデン、ジルコニウム、タンタル、バナジウム、及びこれらのケイ化物よりなる群から選択される基材の上に、銅を被着するCVD法を開示する。有機錯体又は有機金属化合物は、銅の - ジケトナート及びシクロペンタジエニル化合物、例えばビス - アセチルアセトナート銅、ビス - ヘキサフルオロアセチルアセトナート銅、ビス - ジピバロイルメタナート銅、ジメチル - 金 - ヘキサフルオロアセチルアセトナート、シクロペンタジエニル - トリエチルホスフィン - 銅、及びジメチル - 金 - アセチルアセトナート、から選択される。しかし、基材への銅の密着性は弱かった。

【0008】

前記したように、被着されたバリア層を有する基材上に銅膜を形成するための1つの方法は、プラズマ化学気相成長又はプラズマ支援化学気相成長である。参考文献のEisenbraun et al., "Enhanced Growth of Device-Quality Copper by Hydrogen Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition", Appl. Phys. Letter, 1992には、 - ジケトナート前駆体を使用して銅を被着するPACVD法が記載されている。Eisenbraunによると、銅前駆体は原子状及びイオン性水素種により還元されて、基材上に銅を被着する。参考文献のJin et al., "Plasma-Enhanced Metal Organic Chemical Vapor Deposition of High Purity Co

10

20

30

40

50

pper Thin Films Using Plasma Reactor with the H Atom Source”, J. Vac. Sci. Technology A, 1999にも、有機金属前駆体としてCu(II)ビス(ヘキサフルオロアセチルアセトナト)、Cu(II)(hfac)を使用して純粋な銅を被着するプラズマに支援される技術が開示されている。同様に、参考文献のLaksmanan et al., “A Novel Model of Hydrogen Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition of Copper”, Thin Solid Films, 1999には、バリア層上に銅を被着するための水素-プラズマ支援法が記載されている。上述の参考文献は、重質元素汚染物質を実質的に含まないコンフォーマルステップカバレッジの連続な高密度のデバイス品質の銅金属膜の被着に成功したが、基材への銅の密着性は受け入れられなかった。

10

【0009】

米国特許第5085731号、第5094701号及び第5098516号各明細書(まとめてNorman特許と呼ぶ)には、比較的低温でCu(hfac)(tmvs)のような揮発性液体有機金属銅前駆体を使用して、金属基材上に低抵抗率の銅膜を被着するための熱CVD法が記載されている。更に、参考文献のNorman et al., “Chemical Additives for Improved Copper Chemical Vapor Deposition Processing”, Thin Solid Films, 1995には、tmvs及びhfac配位子だけを使用するか又はそれらを水と組合せて使用して銅の被着を改良することが記載されている。しかし、この被着の成功は限定されていた。多数の他の研究者が、銅の被着を改良するためにtmvs及びhfac配位子だけを使用するか又はそれらを水と組合せて使用することを研究しているが、あまり又は全く成功していない(例えば、Petersen et al., “Enhanced Chemical Vapor Deposition of Copper from (hfac)Cu(TMVS) Using Liquid Coinjection of TMVS”, J. Electrochem. Soc., 1995、Gelatos et al., “Chemical Vapor Deposition of Copper from Cu⁺ Precursors in the Presence of Water Vapor”, Appl. Phys. Letter, 1993、特開2000-219968号公報、及び米国特許第6165555号明細書)。

20

30

【0010】

他の有機金属銅前駆体、例えば(hfac)Cu(I)(MP)(この式のMPは4-メチル-1-ペンテンである)や(hfac)Cu(I)(DMB)(この式のDMBは3,3-ジメチル-1-ブテンである)が、窒化チタンで被覆したシリコンウエハ上に低抵抗率の銅膜を被着するのに使用されている(Kang et al., “Chemical Vapor Deposition of Copper Film”, Thin Solid Films, 1999)。参考文献のHwang et al., “Surfactant-Catalyzed Chemical Vapor Deposition of Copper Thin Films”, Chem. Mater., 2000では、平滑表面を有するCu(hfac)(tmvs)からの銅膜の被着を大幅に向上した速度で促進するために、ヨウ素のサブモノレイヤーを使用している。しかしながら、これらの方法のいずれも、バリア層上のCVD被着銅膜の品質を検討していない。

40

【0011】

米国特許第6423201号明細書には、密着性を向上させるために、TiNバリア層の上で薄いシリコン層を使用することが記載されている。しかし、シリコン上に直接銅を被着することは、高い抵抗率を示す銅シリコン合金が形成されるため、好ましくない。

【0012】

下地のバリア材料への銅の密着性も、何人かの研究者により問題があると報告されてい

50

る。例えば、Cu(I)(hfac)(tmvs)前駆体(又はCUPRASELECT(商標))を使用する窒化チタン基材上への銅の被着は不十分であると報告されている(Nguyen, T. and Evans, D.R., "Stress and Adhesion of CVD Copper and TiN", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1995, 及び Nguyen, T. and Evans, D.R., "Stress and Adhesion of CVD Copper and TiN", Mat. Res. Soc. Symp. Proceeding, 1995)。拡散バリア上にCVD銅を直接被着すると、銅膜とバリア層の間にフッ素、炭素及び酸素を含有するアモルファス層が形成され、これが不十分な密着性の原因であると報告されており、例えば、Kroger, R. et al.,らの論文"Nucleation and Growth of CVD Copper Films Prepared by Chemical Vapor Deposition for Advanced Metallization of Microelectronic Devices", Mat. Res. Soc. Symp. Proceeding, 1999、及び"Properties of Copper Films Prepared by Chemical Vapor Deposition for Advanced Metallization of Microelectronic Devices", J. Electrochemical Society, 1999で考察されている。アモルファス層は、CVD銅被着の非常に早い段階でCu(I)前駆体の副生物から形成されると考えられる。バリア層への同様の密着性の問題が、Cu(II)前駆体について報告されている。

10

20

【0013】

参考文献の国際公開第00/71550号パンフレットでは、銅前駆体中に存在するフッ素の量を低下させることにより及び/又はなくすことにより、バリア層上にフッ素、炭素及び酸素を含有するアモルファス層が形成されるのを制限することが検討されている。しかし、これらの試みはまだ所望の結果に至っていない。

【0014】

種々のバリア層上に原子層エピタキシーにより銅を被着するために、水素によるCu(II)ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート)のような銅前駆体の還元と、メタノール、エタノール及びホルマリンによるCu(II)ビス-(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロアセチルアセトナート)水和物のような銅前駆体の還元が試みられているが、あまり成功しておらず、これは、Martensson and Carisson, "Atomic Layer Epitaxy of Copper", J. Electrochem. Soc., 2000、及び Solanki and Pathangey, "Atomic Layer Deposition of Copper Seed Layers", Electrochemical and Solid-State Letters, 2000に記載されている。

30

【0015】

参考文献のHollowayらの論文"Tantalum as a Diffusion Barrier Between Copper and Silicon: Failure Mechanism and Effect of Nitrogen Additions", J. Appl. Physics, 1992は、窒化タンタル(Ta₂N)が銅の貫通に対する優れたバリアーであることを記載している。しかし、この文献は、窒化タンタルへのCVDによる銅の被着も、窒化タンタルへのCVD銅の密着性も検討していない。

40

【0016】

CVD及びスパッタリングした窒化タンタルのバリア特性は、Tsaiらの論文"Comparison of the Diffusion Barrier Properties of Chemical-Vapor Deposited and Sp

50

uttered TaN between Cu and Si”, J. Appl. Physics, 1996により検討され比較されている。しかし、この文献は、窒化タンタルへのCVDによる銅の被着も、窒化タンタルへのCVD銅の密着性も考察していない。

【0017】

ここで言及している全ての参考文献は、参照することによりそれらの全体がここに組み入れられる。

【0018】

【特許文献1】米国特許第5019531号明細書

【特許文献2】米国特許第5085731号明細書

10

【特許文献3】米国特許第5094701号明細書

【特許文献4】米国特許第5098516号明細書

【特許文献5】特開2000-219968号公報

【特許文献6】米国特許第6165555号明細書

【特許文献7】米国特許第6423201号明細書

【特許文献8】国際公開第00/71550号パンフレット

【0019】

【非特許文献1】Gandikota et al., Microelectroni
c Engineering 50, 547-53 (2000)

【非特許文献2】Voss et al., Microelectroni
c Engineering 50, 501-08 (2000)

20

【非特許文献3】Eisenbraun et al., “Enhanced Gro
wth of Device-Quality Copper by Hydrogen
Plasma-Assisted Chemical Vapor Depositi
on”, Appl. Phys. Letter, 1992

【非特許文献4】Jin et al., “Plasma-Enhanced Met
al Organic Chemical Vapor Deposition of
High Purity Copper Thin Films Using Plas
ma Reactor with the H Atom Source”, J. V
ac. Sci. Technology A, 1999

30

【非特許文献5】Laksmanan et al., “A Novel Model
of Hydrogen Plasma Assisted Chemical Va
por Deposition of Copper”, Thin Solid Fi
lms, 1999

【非特許文献6】Norman et al., “Chemical Additiv
es for Improved Copper Chemical Vapor De
position Processing”, Thin Solid Films,
1995

【非特許文献7】Petersen et al., “Enhanced Chemi
cal Vapor Deposition of Copper from (hfa
c)Cu(TMVS) Using Liquid Coinjection of T
MVS”, J. Electrochem. Soc., 1995

40

【非特許文献8】Gelatos et al., “Chemical Vapor
Deposition of Copper from Cu+1 Precursors
in the Presence of Water Vapor”, Appl.
Phys. Letter, 1993

【非特許文献9】Kang et al., “Chemical Vapor Dep
osition of Copper Film”, Thin Solid Film
s, 1999

【非特許文献10】Hwang et al., “Surfactant-Catal

50

yzed Chemical Vapor Deposition of Copper Thin Films”, Chem. Mater., 2000

【非特許文献11】Nguyen, T. and Evans, D.R., “Stress and Adhesion of CVD Copper and TiN”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1995

【非特許文献12】Nguyen, T. and Evans, D.R., “Stress and Adhesion of CVD Copper and TiN”, Mat. Res. Soc. Symp. Proceeding, 1995

【非特許文献13】Kroger, R. et al., “Nucleation and Growth of CVD Copper Films Prepared by Chemical Vapor Deposition for Advanced Metallization of Microelectronic Devices”, Mat. Res. Soc. Symp. Proceeding, 1999

10

【非特許文献14】Kroger, R. et al., “Properties of Copper Films Prepared by Chemical Vapor Deposition for Advanced Metallization of Microelectronic Devices”, J. Electrochemical Society, 1999

【非特許文献15】Martensson and Carisson, “Atomic Layer Epitaxy of Copper”, J. Electrochem. Soc., 2000

20

【非特許文献16】Solanki and Pathangey, “Atomic Layer Deposition of Copper Seed Layers”, Electrochemical and Solid-State Letters, 2000

【非特許文献17】Holloway et al., “Tantalum as a Diffusion Barrier Between Copper and Silicon: Failure Mechanism and Effect of Nitrogen Additions”, J. Appl. Physics, 1992

30

【非特許文献18】Tsai et al., “Comparison of the Diffusion Barrier Properties of Chemical-Vapor Deposited and Sputtered TaN between Cu and Si”, J. Appl. Physics, 1996

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

前述の進展にもかかわらず、依然として、CVD又はALDにより拡散バリア層上に被着される金属、特に銅、の膜の密着性を向上させる方法を開発する必要性がある。更に、追加の装置を必要とせずあるいはアニーリング工程を必要としない、バリア層上への金属膜の密着性を向上させるための方法が必要とされている。

40

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明は、基材の拡散バリア層を被着した表面の少なくとも一部に金属層、好ましくは銅膜、を形成するための方法を提供することにより、当該技術分野の必要性の、全てではないが、1つを満足する。具体的には、本発明の1つの側面において提供されるのは、拡散バリア層の表面に金属膜を形成するための方法であって、拡散バリア層の表面であり、金属、金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、金属ケイ素炭化物、金属ケイ素窒化物、金属ケイ素炭窒化物、及びそれらの混合物から選択される少なくとも1つの材料から構成

50

され、且つ元素金属を実質的に含まない表面を用意すること、そして少なくとも1つの有機金属前駆体を使用して当該表面に金属膜を形成することを含み、但し拡散バリア層の表面が、(i)金属である材料を有し、(ii)優先(111)方位以外の方位を有し、(iii)95%未満の優先(111)方位を有し、及び/又は(iv)金属炭化物、金属窒化物、及び金属炭窒化物から選択される材料であり、含有される金属原子に対して化学量論量未満の窒素及び/又は炭素原子を有する材料を有する場合には、拡散バリア層の表面を、窒素、窒素含有化合物、炭素含有化合物、炭素及び窒素含有化合物、ケイ素含有化合物、ケイ素及び炭素含有化合物、ケイ素、炭素及び窒素含有化合物、並びにそれらの混合物から選択される少なくとも1つの密着促進剤に暴露する工程を行う方法である。

【0022】

本発明の別の側面において提供されるのは、拡散バリア層の表面に実質的に連続の銅膜を形成するための方法であって、拡散バリア層の表面を含む基材であり、当該拡散バリア層の表面は金属、金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、金属ケイ素炭化物、金属ケイ素窒化物、金属ケイ素炭窒化物、及びそれらの混合物から選択される少なくとも1つの材料から構成される基材を用意すること、当該拡散バリア層の表面を、窒素、窒素含有化合物、炭素含有化合物、炭素及び窒素含有化合物、ケイ素含有化合物、ケイ素及び炭素含有化合物、ケイ素、炭素及び窒素含有化合物、並びにそれらの混合物よりなる群から選択される密着促進剤に暴露すること、そして有機金属銅前駆体を用いる被着により当該表面の少なくとも一部に銅膜を形成することを含む方法である。

【0023】

本発明の別の側面において提供されるのは、拡散バリア層の表面に実質的に連続の金属膜を形成するための方法であって、拡散バリア層の表面を含む基材であり、当該拡散バリア層の表面は金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、金属ケイ素炭化物、金属ケイ素窒化物、金属ケイ素炭窒化物、及びそれらの混合物から選択される少なくとも1つの材料から構成され、且つ当該表面は実質的に(111)優先方位を含む基材を用意すること、そして有機金属前駆体を用いる被着により当該拡散バリア層の表面に金属膜を形成することを含む方法である。

【0024】

本発明の更に別の側面において提供されるのは、拡散バリア層の表面に実質的に連続の金属膜を形成するための方法であって、拡散バリア層の表面を含む基材であり、当該拡散バリア層の表面は金属、金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、金属ケイ素炭化物、金属ケイ素窒化物、金属ケイ素炭窒化物、及びそれらの混合物よりなる群から選択される少なくとも1つの材料から構成される基材を用意すること、当該表面を窒素、窒素含有化合物、炭素含有化合物、炭素及び窒素含有化合物、ケイ素含有化合物、ケイ素及び炭素含有化合物、ケイ素、炭素及び窒素含有化合物、並びにそれらの混合物から選択される密着促進剤に暴露すること、そして当該表面をハロゲン含有前駆体及び有機金属前駆体と接触させて、前駆体中のハロゲンと金属とが反応して金属ハロゲン化物層を形成することにより拡散バリア層の表面に金属膜を成長させること、そしてこのハロゲン化金属層を還元剤に暴露して金属膜を得ることを含む方法である。

【0025】

本発明の別の側面において提供されるのは、拡散バリア層の少なくとも1つの表面に実質的に連続の金属層を形成するための方法であって、拡散バリア層の少なくとも1つの表面を含む基材であり、当該拡散バリア層の少なくとも1つの表面は元素金属を実質的に含まない基材を真空チャンパー内に供給すること、この真空チャンパー中に少なくとも1つの有機金属前駆体を導入すること、そして当該少なくとも1つの有機金属前駆体にエネルギーを与えて有機金属前駆体の反応を誘起させて、当該拡散バリア層の少なくとも1つの表面に実質的に連続の金属層を被着することを含む方法である。

【0026】

本発明の更に別の側面において提供されるのは、拡散バリア層の表面に実質的に連続の金属膜を形成するための方法であって、拡散バリア層の表面を含む基材であり、当該表面

10

20

30

40

50

は金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、及びそれらの混合物から選択される少なくとも1つの材料から構成され、且つ当該表面は含有される金属原子に対して化学量論量以上の窒素及び/又は炭素原子を含む基材を用意すること、そして有機金属前駆体を用いる被着により当該拡散バリア層の表面に金属膜を形成することを含む方法である。

【0027】

本発明の更に別の側面において提供されるのは、拡散バリア層の表面に実質的に連続の金属膜を形成するための方法であって、(100)優先方位を有する化学量論的な窒化タングステン、(111)優先方位を有する化学量論的な窒化タングステン、アモルファスである化学量論的な窒化タングステン、アモルファスである化学量論的な窒化タングステン、多結晶性である化学量論的な窒化タングステン、含有されるタングステン原子より多量の窒素原子を有する非化学量論的な窒化タングステン、及びそれらの混合物から選択される少なくとも1つの材料から構成される表面を有する拡散バリア層を含む基材を用意すること、そして有機金属前駆体を用いる被着により当該拡散バリア層の表面に金属膜を形成することを含む方法である。

10

【0028】

本発明のこれら及びそのほかの側面は、以下の説明からより明らかになる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

本発明は、拡散バリア層を有する基材表面に金属膜を被着する方法であって、金属膜を有機金属前駆体を用いる化学気相成長又は原子層堆積によりバリア層上に被着させる方法を提供する。得られる金属膜は、下地のバリア層に対して向上した密着性を有することができる。従来技術では、有機金属前駆体、特にフッ素化した前駆体を使用して、基材及び/又はバリア層の表面に金属膜、例えば銅膜などを被着するための種々の方法が開示されている。従来技術で得られる膜は、残念ながら、下地の拡散バリア層への密着性が比較的乏しい。

20

【0030】

拡散バリア層の表面への金属膜の密着性が乏しいという問題は、フッ素化有機金属前駆体を使用して金属層を被着する場合にバリア層の表面に CF_3 ラジカルが存在するせいであると考えられる。銅膜を被着する態様においては、拡散バリア層及び銅層の被着は一般に、真空中で運転される多数のチャンパーを備えたクラスターツールで行われる。バリア層は、1つのチャンパー内でCVD、ALD、又はPVDによりシリコンウエハのような基材の上に被着させ、次に銅膜の被着のために別のチャンパーに移すことができる。有機金属銅前駆体の従来技術の被着はチャンパー内で行われるため、チャンパーは、有機金属銅前駆体の断片又は解離種、例えば CF_3 ラジカル等で汚染されることがある。 CF_3 ラジカルはバリア層の露出した金属と反応して、銅膜とバリア層との間にフッ素、炭素及び酸素含有アモルファス層を形成する原因となることがある。このアモルファス層の形成は、これらの2つの層の密着を妨げることがある。

30

【0031】

前記したように、1つの特に好適なフッ素化有機金属銅前駆体は $Cu(I)(hfac)(tmvs)$ である。理論に拘束されるつもりはないが、 $Cu(I)(hfac)(tmvs)$ を使用して銅を被着する場合には2つのメカニズムが関与していると考えられる。第1のメカニズムは、銅が前駆体に対し化学的に活性でない基材表面に被着され、「hfac」配位子中に含まれるC-CF₃結合を必ずしも破壊しない、単純な不均化反応であろう。この不均化反応からの生成物、例えば $Cu(II)(hfac)_2$ は、本質的に揮発性であり、更に分解し元素Cuを残して基材表面に被着させることなくチャンパーから除去することができる。しかし、第2のメカニズムは、化学的に反応性のバリアー材料(例えばタンタル)に前駆体が導入される時に直面するものであり、 $Cu(I)(hfac)(tmvs)$ 分子中のC-CF₃結合の分解に関与する。このプロセスは、極めて反応性である CF_3 ラジカルのような断片を生成して、それによりバリア層表面に化学的分解片の好ましくないアモルファス層を形成させる。従って、被着プロセス中の $Cu(I)($

40

50

h f a c) (t m v s) 分子の分解を避けることが好ましいであろう。あるいはまた、バリア層表面の少なくとも一部を、C u (I) (h f a c) (t m v s) 分子の断片又は解離種に対して非反応性にして、密着性の向上したバリア層の表面の少なくとも一部に銅膜を被着することが好ましかろう。先の例は有機金属銅前駆体で銅膜を被着することを検討してはいるが、ここに開示の方法は、有機金属前駆体、例えば、有機金属白金前駆体、有機金属ニッケル前駆体、有機金属コバルト前駆体、有機金属パラジウム前駆体、有機金属ルテニウム前駆体、有機金属イリジウム前駆体、有機金属金前駆体、有機金属銀前駆体など、を用いる銅以外の他の金属膜、例えば、白金、ニッケル、コバルト、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、金及び銀など、の被着に適用可能であると考えられる。

10

【 0 0 3 2 】

有機金属前駆体の解離した種に対してバリア層の表面を非反応性にする1つの試みは、スパッタリングのような物理気相成長法を使用してバリア層上に金属の薄いフラッシュ層を被着することによるものである。この金属の薄層は、有機金属前駆体の解離した種に対して化学的に不活性であり、従って金属膜上にフッ素、炭素及び酸素含有アモルファス層が形成するのを防ぐことができる。残念ながら、金属のフラッシュ層を被着するため製造ラインへチャンバーを追加するのは、法外な費用がかかる可能性がある。更に、金属のフラッシュ層は、例えばビアあるいは配線等の深くエッチングされた表面構造の底部に主に存在するため、フラッシュ層は密着性の問題については不完全な解決策である。これらの表面構造の側壁は、後の処理工程で有機金属前駆体に依然として暴露される。従って、金属とバリア層との密着性を達成するのに重要なのは、バリア層を有機金属前駆体の解離種に対して実質的に非反応性にするることである。

20

【 0 0 3 3 】

ここに開示される方法は、解離した有機金属前駆体分子の断片に対して実質的に非反応性であることができる拡散バリア層の表面の少なくとも一部分を提供することにより、拡散バリア層の表面の少なくとも一部への金属膜、好ましくは銅膜、の密着性を向上させる。更に、一部の態様では、有機金属前駆体が分解して解離種になるのを避けることができる。従って、バリア層の表面に存在する元素金属の有機金属前駆体及び/又は有機金属前駆体の解離した断片への暴露を避けることにより、比較的良好な密着性を有するバリア層の表面の少なくとも一部分へ実質的に連続の金属膜を被着できるということは、驚くべき且つ予想外のことである。これに関連して、バリア層表面の少なくとも一部分は、実質的に元素金属を含まなくてよい。実質的に金属を含まないバリア層表面は、(a) 実質的に (1 1 1) 優先方位を有する (すなわち、少なくとも95%以上が (1 1 1) の優先方位) 金属窒化物、金属炭化物、金属炭窒化物、金属ケイ素炭化物、金属ケイ素窒化物、金属ケイ素炭窒化物、又はそれらの混合物から構成されるバリア層を設けること、(b) 金属窒化物、金属炭化物、金属炭窒化物、又はそれらの混合物から構成される拡散バリア層であって、含まれる金属原子に対して化学量論量以上の窒素及び/又は炭素原子を有するバリア層を設けること、(c) (1 1 1) 優先方位が95%未満の金属窒化物、金属炭化物、金属炭窒化物、金属ケイ素炭化物、金属ケイ素窒化物、又は金属ケイ素炭窒化物バリア層を、密着促進剤に暴露してから、金属層を形成すること、(d) (1 1 1) 優先方位以外の方位を有する金属窒化物、金属炭化物、金属炭窒化物、金属ケイ素炭化物、金属ケイ素窒化物、又は金属ケイ素炭窒化物バリア層の表面を密着促進剤に暴露してから、金属層を形成すること、及び(e) 金属バリア層の表面を密着促進剤に暴露してから、金属層を形成すること、により得ることができる。(1 1 1) 優先方位以外の方位の例には、特に限定されないが、(1 0 0) 優先方位、アモルファス層、又は多結晶層が含まれる。

30

40

【 0 0 3 4 】

密着促進剤は、窒素、アンモニアなどの窒素含有化合物、メタン、エタン、プロパン、エチレン、アセチレン、プロピレンなどの炭素含有化合物、アミンなどの炭素及び窒素含有化合物、シラン及びジシランなどのケイ素含有化合物、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシランなどのケイ素及び炭素含有化合物、及びトリメチルシリルシアニド、

50

1 - トリメチルシリルイミダゾールなどのケイ素、炭素及び窒素含有化合物、又はそれらの混合物よりなる群から選択される少なくとも1つの化学薬剤でよい。バリア層の表面の露出した金属と有機金属前駆体、詳しく言えば有機金属前駆体の解離種、との接触を最小にすることが、好ましくないアモルファス層の形成を最小にするか又はなくして、それにより密着性の問題を解決することができる。

【0035】

本発明の拡散バリア層の表面は、金属、金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、金属ケイ素窒化物、金属ケイ素炭化物、金属ケイ素炭窒化物、又はそれらの混合物、等の材料で構成することができる。本発明の一部の態様では、バルクの拡散バリア層は、金属膜が適用される表面層と異なってもよい。本発明での使用に適した典型的な金属には、チタン、タングステン、クロム、タンタル、モリブデン、ジルコニウム、バナジウム、又はそれらの混合物が含まれる。いくつかの典型的な金属炭化物には、炭化チタン、炭化タングステン、炭化タンタル、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化バナジウム、炭化ジルコニウム、又はこれらの混合物が含まれる。典型的な金属窒化物には、それらに限定されることなく、窒化チタン、窒化タングステン、窒化タンタル、窒化クロム、窒化モリブデン、窒化ジルコニウム、窒化バナジウム、又はそれらの混合物が含まれる。典型的な金属炭窒化物には、炭窒化チタン(TiCN)、炭窒化タンタル(TaCN)、炭窒化クロム、炭窒化タングステン、炭窒化モリブデン、炭窒化ジルコニウム、又はそれらの混合物が含まれる。典型的な金属ケイ素窒化物には、窒化ケイ素チタン(TiSiN)、窒化ケイ素モリブデン(MoSiN)などが含まれる。典型的な金属ケイ素炭化物には、炭化ケイ素チタン(TiSiC)、炭化ケイ素タングステン(WSiC)などが含まれる。典型的な金属ケイ素炭窒化物には、炭窒化ケイ素、炭窒化ケイ素チタン、及び炭窒化ケイ素タンタルなどが含まれる。

【0036】

拡散バリア層の少なくとも1つの表面が元素金属を実質的に含まないなら、密着促進剤に表面を暴露する工程を差し控えることができる。例えば、1つの態様では、拡散バリア層の少なくとも1つの表面は、これが純粋な金属以外の物質(すなわち、金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、金属ケイ素炭化物、金属ケイ素窒化物、又は金属ケイ素炭窒化物)から構成され、且つ実質的に(111)優先方位を有する、すなわち95%以上の(111)優先方位を有する場合、元素金属を実質的に含まないことができる。これらの態様では、拡散バリア表面の少なくとも一部分は、実質的に純粋である、すなわち物質の純度が95%以上であることもできる。

【0037】

更に別の態様において、拡散バリア層が、含有される金属原子に対して化学量論量又はそれより多くの窒素及び/又は炭素原子を有する金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、又はそれらの混合物から構成される場合、拡散バリア層の少なくとも1つの表面は元素金属を実質的に含まないことができる。含有される金属原子に対して化学量論量又はそれより多くの窒素及び/又は炭素原子を有する拡散バリア層又はその表面の例には、式 $M C_x N_y$ (この式中、Mは、チタン、タングステン、クロム、タンタル、モリブデン、ジルコニウム、バナジウム、又はそれらの混合物から選択され、xとyはそれぞれ独立に、0より大きいか又はこれに等しい数であり、 $x + y$ の合計は1より大きいか又はこれに等しい数である)を有する化合物が含まれる。上記の式を有する化合物の例には、WC、TiC、TaC、CrC、VC、ZrC、MoC、WN、TiN、TaN、CrN、VN、ZrN、WCN、TiCN、及びMoNが含まれるが、例はそれらに限定されない。これらの態様では、拡散バリア層又はその表面は、実質的に(111)優先方位を有するか、あるいは(100)優先方位を有することができ、アモルファスであり、あるいは多結晶性である。

【0038】

1つの特定の態様において、拡散バリア層は窒化タングステンから構成される。この態様では、金属膜が形成される拡散バリア層の表面は、(100)優先方位を有する化学量

10

20

30

40

50

論的な窒化タングステン、(111)優先方位を有する化学量論的な窒化タングステン、アモルファスである化学量論的な窒化タングステン、多結晶性である化学量論的な窒化タングステン、含有されるタングステン原子より多量の窒素原子を有する非化学量論的な窒化タングステン、及びそれらの混合物、から選ぶことができる。窒化タングステンが非化学量論的組成であって、含有されるタングステン原子より少量の窒素原子を有する態様では、金属層を形成する前に、表面を密着促進剤で処理する必要がある。

【0039】

拡散バリア層は、種々の方法、例えば、化学気相成長(CVD)、原子層堆積(ALD)、又は物理気相成長(PVD)法により被着することができるが、方法はこれらに限定されない。バリア層を形成するために使用することができるCVD法のいくつかの例には、熱化学気相成長、プラズマ化学気相成長(PECVD)、高密度PECVD、光子支援CVD、プラズマ-光子支援(PPACVD)、低温化学気相成長、化学支援気相成長、熱フィラメント化学気相成長、光開始化学気相成長、液体ポリマー前駆体のCVD、超臨界流体を使用する被着、又は輸送重合(TP)、が含まれる。これらの方法は単独で使用しても組合せて使用してもよい。一部の好ましい態様では、バリア層の被着は100~425、好ましくは150~400の範囲の温度で行われる。一部のそのほかの好ましい態様では、被着は 10^{-9} torr ~ 400 torr、好ましくは1m torr ~ 100 torrの範囲の圧力の真空下で行われる。ここで使用される化学薬剤は「ガス」として記載されることもあるが、化学薬剤はガスとして反応器へ直接供給してもよく、反応器へ気化した液体、昇華した固体として供給し及び/又は不活性キャリアにより移送してもよいことが理解される。バリア層の被着中に、水素のような還元ガスを随意に使用してもよい。

【0040】

一部の態様では、PVD法、例えばスパッタリング、反応性スパッタリングなどを使用して、(111)優先方位を有する及び有しない表面を持つ、金属窒化物、金属炭化物、金属炭窒化物、金属ケイ素窒化物、金属ケイ素炭化物、又は金属ケイ素炭窒化物バリア層を被着することができる。膜中に存在する(111)優先方位を有する金属窒化物、金属炭化物、又は金属炭窒化物材料の範囲は、スパッタリング速度、適用される出力とバイアス、窒素、アンモニア又は炭化水素ガスなどの反応性ガスの分圧、被着温度及び圧力などを含めた被着パラメータを操作することにより調整することができる。バリア層の表面に実質的に(111)優先方位がないか、又は表面が金属窒化物、金属炭化物、金属炭窒化物又は混合物から構成されて、含有される金属原子に対して化学量論量未満の窒素及び/又は炭素原子を有する場合には、バリア層を、CVD又はALD法により金属を被着する前に、ここに開示された薬剤のうちのいずれかのような密着促進剤に暴露することができる。密着促進剤への暴露は、好ましくは、金属窒化物、金属炭化物、金属炭窒化物、金属ケイ素窒化物、金属ケイ素炭化物、又は金属ケイ素炭窒化物拡散バリア層を被着するのに使用されるものと同様の温度及び圧力で行われる。

【0041】

窒化タンタルバリア層は、例えば国際公開第99/53114号パンフレット及びMehrotraの論文“Properties of Direct Current Magnetron Reactively Sputtered TaN”, J. Vac. Sci. Technology, 1987に記載されたもののような、PVD(又はスパッタリング)法により被着することができる。PVD(又はスパッタリングした)TaNの表面が実質的に(111)優先方位を有するTaNを含有しないか、又は含有される金属原子に対して化学量論量未満の窒素原子を有する場合には、金属層を形成する前に、表面を密着促進剤、例えば窒素又はプラズマ活性化窒素、あるいはここに開示のその他の密着促進剤のいずれかに暴露することができる。

【0042】

窒化タングステンバリア層は、例えば国際公開第99/00830号パンフレットに記載のもののようなCVD法により被着することができる。CVD被着WNバリア層の表面

10

20

30

40

50

が実質的に(111)優先方位を有するWNを含有しないか、又は含まれる金属に対して化学量論量未満の窒素を有する場合には、金属層を形成する前に、表面を例えば窒素又はプラズマ活性化窒素などの密着促進剤、又はここに開示のその他の密着促進剤のいずれかに暴露することができる。

【0043】

窒化チタンバリア層は、例えば特開平8-127870号公報、及び米国特許第5521120号、第5242860号、第5434044号各明細書に記載されているような、PVD(又はスパッタリング)法により被着することができる。窒化チタンバリア層はまた、Chenらの論文“Evaluation of Radio-Frequency Sputtered-Deposited Textured TiN Thin Films as Diffusion Barriers between Copper and Silicon”, J. Vac. Sci. Technology, 2002、及びLiの論文“Initial Growth and Texture Formation During Reactive Magnetron Sputtering of TiN on Si(111)”, J. Vac. Sci. Technology, 2002に記載されたもののような、スパッタリング法により被着してもよい。PVD(又はスパッタリングした)TiNの表面が実質的に(111)優先方位を有するTiNを含有しないか、又は含まれる金属に対して化学量論量未満の窒素を有する場合には、金属層を形成する前に、表面を例えば窒素又はプラズマ活性化窒素等の密着促進剤、又はここに開示のその他の密着促進剤のいずれかに暴露することができる。

10

20

【0044】

窒化チタンバリア層は、例えばWeillerの論文“CVD of Titanium Nitride for Electronic Applications: Gas Phase Chemical Kinetics for Fundamental Principles and Modeling”, Electrochemical Society Proceedings, 1996、Buitingらの論文“Kinetic Aspects of the LPCVD of Titanium Nitride from Titanium Tetrachloride and Ammonia”, J. Electrochem. Society, 1991、及びBoutevilleの論文“Low Temperature Rapid Thermal Low Pressure Chemical Vapor Deposition of (111) Oriented TiN Layers from $TiCl_4-NH_3-H_2$ Gaseous Phase”, Microelectronic Engineering, 1997に記載のような、CVD法により被着することができる。CVD被着TiNの表面が実質的に(111)優先方位で成長しないか、又は含まれる金属に対して化学量論量未満の窒素を有する場合には、金属層を形成する前に、表面を密着促進剤、例えば窒素又はプラズマ活性化窒素など、又はここに開示のその他の密着促進剤のいずれかに暴露することができる。

30

【0045】

バリア層の表面を密着促進剤に暴露する態様では、金属膜の形成前又は少なくともその一部分(好ましくは最初の部分)の最中に暴露を行うことができる。暴露工程の温度は、好ましくは約40~約400、更に好ましくは100~400である。暴露工程の所要時間は、約0.1~約10分、又は0.1~2分の範囲でよい。暴露中の圧力は、約 10^{-9} torr~400 torr又は1m torr~100 torrの範囲でよい。

40

【0046】

前述のように、CVD又はALD法を使用して金属又は銅膜を形成するのに少なくとも1つの有機金属前駆体を使用される。有機金属前駆体は、被着しようとする金属膜の組成に依存して、単独で使用してもよく、あるいは他の有機金属化合物との混合物で使用してもよい。典型的な有機金属前駆体化合物には、有機金属銅前駆体、有機金属白金前駆体、

50

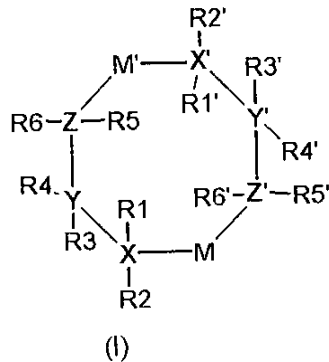
有機金属ニッケル前駆体、有機金属コバルト前駆体、有機金属パラジウム前駆体などが含まれる。

【0047】

本発明の一部の態様において、有機金属前駆体は、構造式(I)で表される化合物のような、有機金属化合物でよい。

【0048】

【化1】



10

20

【0049】

構造式(I)において、MとM'はそれぞれ、Cu、Ag、Au及びIrのような金属であり、XとX'はN又はOでよく、YとY'はSi、C、Sn、Ge、B又はAlでよく、そしてZとZ'はC、N又はOでよい。R1、R2、R3、R4、R5、R6、R1'、R2'、R3'、R4'、R5'、及びR6'により表される置換基は、それらが結合する環原子に依存して変わる。銅膜が形成される本発明の1つの態様では、MとM'はおのおのCuであり、XとX'はおのおのNであり、YとY'はおのおのSiであり、ZとZ'はおのおのCであり、R1、R2、R1'及びR2'はそれぞれ独立に、アルキル、アルケニル、アルキニル、部分的にフッ素化されたアルキル、アリール、アルキル置換アリール、部分的にフッ素化されたアリール、フルオロアルキル置換アリール、トリアルキルシリル、又はトリアリールシリルであり、R3、R4、R3'及びR4'はそれぞれ独立に、アルキル、部分的にフッ素化されたアルキル、トリアルキルシリル、トリアリールシリル、トリアルキルシロキシ、トリアリールシロキシ、アリール、アルキル置換アリール、部分的にフッ素化されたアリール、フルオロアルキル置換アリール、又はアルコキシであり、R5、R6、R5'及びR6'はそれぞれ独立に、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、部分的にフッ素化されたアルキル、アリール、アルキル置換アリール、部分的にフッ素化されたアリール、フルオロアルキル置換アリール、トリアルキルシリル、トリアリールシリル、トリアルキルシロキシ、トリアリールシロキシ、アルコキシ、SiR7R8N(R9R10)基、又はSiR7R8OR11基(これらの式中、R7、R8、R9、R10及びR11はアルキルでよい)であり、そして上記のアルキル及びアルコキシド基は1~8個の炭素を有し、アルケニル及びアルキニル基は2~8個の炭素を有し、アリール基は6個の炭素を有する。本発明での使用に適した有機金属前駆体の更なる例は、本発明の譲受人に譲渡されている係属中の米国特許出願第10/323480号明細書及び米国特許出願第10/420369号明細書に提示されている。

30

40

【0050】

本発明の一部の好ましい態様では、少なくとも1つの有機金属銅前駆体を使用して銅膜が形成される。有機金属銅前駆体はフッ素化されてもフッ素化されなくてもよい。フッ素化された化合物の例には、限定するわけでなく、ヘキサフルオロアセチルアセトナートを含む化合物、最も好ましくはCu(I)(hfac)(tmvs)が含まれる。非フッ素化有機金属銅前駆体の例には、限定されるわけでなく、銅ビス(アセチルアセタノエート

50

)、銅ビス(2-ジメチルアミノエトキシド)、及びテトラ(銅tert-ブトキシド)が含まれる。

【0051】

有機金属前駆体は、他の物質との混合物として被着チャンパーに加えてもよい。そのような物質にはキャリアガスが含まれ、そしてそれは、より揮発性の小さい前駆体の場合に気相の前駆体を反応チャンパーに送るのに使用することができ、また被着速度を増大させあるいは制御することができる。被着チャンパーに加えることができるその他の化合物の例には、限定されるわけではなく、 H_2O 、 $tmvs$ 、 H_2 、 Ar 、 He 、 Kr 、又は Xe が含まれる。本発明の金属膜は、ここに開示したALD又はCVD法のいずれかを使用して被着させることができる。ここに開示された方法は、周囲圧又はそれ未満、あるいは約 10^{-9} torr ~ 400 torrの範囲の圧力で行うことができる。方法は、室温より低い温度、そしてバリア層の被着中に一般的に得られる温度で行うことができる。好ましくは、この方法は 50 ~ 400 の範囲の温度で行われる。

10

【0052】

本発明の1つの態様では、金属膜はALD法により形成される。本発明での使用に適したALD法の例は、係属米国特許出願第10/324781号明細書に提示されている。金属膜は少なくとも2つの前駆体、すなわちハロゲン含有前駆体と金属含有前駆体から、所望の拡散バリア層を有する基材表面に被着される。適当なハロゲン含有前駆体の例には、限定されるわけではなく、ハロゲン含有シランや、アルキルクロロシラン、アルキルプロモシラン、又はアルキルヨードシランや、例えば四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、又は四ヨウ化ケイ素などのハロゲン化ケイ素化合物や、例えばアルキルクロロスタンナン、アルキルプロモスタンナン、又はアルキルヨードスタンナンなどのハロゲン化スズ化合物や、例えばアルキルクロロゲルマン、アルキルプロモゲルマン、又はアルキルヨードゲルマンなどのゲルマン化合物や、例えば三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三ヨウ化ホウ素などの三八ロゲン化ホウ素化合物や、例えば塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、又はヨウ化アルミニウムなどのハロゲン化アルミニウム化合物や、ハロゲン化アルキルアルミニウムや、例えば三塩化ガリウム、三臭化ガリウム、又は三ヨウ化ガリウムなどのハロゲン化ガリウム化合物や、あるいはそれらの組合せが含まれる。適当な金属含有前駆体の例には、ここに開示の有機金属前駆体のどれもが含まれる。ハロゲン化金属層は、ハロゲン含有前駆体と金属含有前駆体を処理チャンパー中に順次導入することにより成長させられる。次に、ハロゲン化金属層を還元剤、例えば、限定されるわけではなく、水素ガス、遠隔水素プラズマ、シラン、ボラン、アラン、ゲルマン、ヒドラジン、又はそれらの混合物に暴露する。

20

30

【0053】

薄膜は、アモルファスから高結晶性までの範囲の原子秩序を示すことができる。結晶性の薄膜は、基材に対して特定の結晶方位を有する単一の結晶として、又はランダム又は非ランダムの方位を有する結晶の凝集体として形成することができる。XRDは、高度に配向した単一の結晶、又は多結晶膜を、ランダム方位を有する多結晶膜から区別することができる。エレクトロマイグレーションに対する抵抗性から、主要な組織又は方位として(111)を有する銅膜のような金属膜が好ましいことが示された。更に、CVD法で被着された銅膜は、最も一般的に使用されるバリア層(例えば、タンタル)上では(100)方位を優先して形成される傾向がある一方、同じバリア層上にスパッタリング法で被着された銅は、銅の電氣的性質を向上させるのを助ける(111)組織を優先して形成される傾向があることは、広く認められている。一部の態様では、ここに記載の方法は銅の密着性を向上させるのみでなく、(111)方位に配向したバリア層上に被着される場合には(111)方位を優先的にする銅はもちろんその他の金属膜の成長を促進する。

40

【0054】

本発明の金属膜は、実質的に連続の膜であることができ、好ましくは少なくとも5オングストローム、更に好ましくは5~6000オングストロームの厚さを有する。本発明の一部の態様では、金属膜又は銅膜を、バリア層の上の界面層及び/又はシード層として使用することができる。

50

【 0 0 5 5 】

本発明を以下の例を参照してより詳しく説明するが、本発明がそれらに限定されるとは見なされないことを理解すべきである。これに関連して、これらの例は銅膜のCVD被着をシミュレートしてはいるが、本発明はCVD又はALD法により有機金属銅前駆体以外の有機金属前駆体を使用してその他の金属膜を被着するのに適していることが理解される。

【実施例】

【 0 0 5 6 】

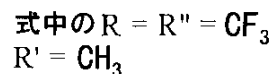
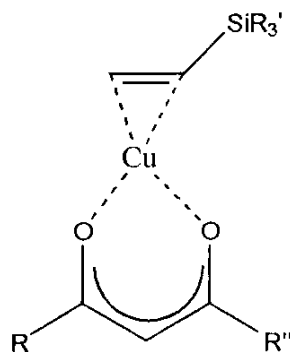
以下の例については、種々の異なる拡散バリア層についてCUPRASELECT（商標）有機金属銅前駆体の反応性を調べるために、一般化した勾配近似値の下での周期的量子力学密度関数論に基づいて多くの計算を行った。異なるバリア層を使用する一連の第一原理（*ab initio*）分子力学シミュレーションを、Sanchez-Portal, Ordejonらにより開発された“Siesta”というコンピュータソフトウェアプログラム（参考文献は、D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, E. Artacho, and J.M. Soler, *Int. J. Quantum Chem.* 65, 453 (1997)、J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matter* 14, 2745 (2002)）を使用して行った。銅被着を含む表面反応を直接シミュレーションした。このシミュレーション法は、経験的又は実験的パラメータを使用せずに物理の第1原理に完全に基

【 0 0 5 7 】

以下の例について、使用したCu(I)(hfac)(tmvs)又はCUPRASELECT（商標）分子の構造は次のとおりであった。

【 0 0 5 8 】

【化2】



【 0 0 5 9 】

タンタル又はタングステンバリア層を、タンタルの3原子層を使用してシミュレートした一方で、窒化タンタル又はタングステン層を、タンタルの3原子層と窒素の3原子層を使用してシミュレートした。

【 0 0 6 0 】

(例1)

(100)優先方位を有するタンタル金属バリア層へCUPRASELECT（商標）により被着される銅を説明する。

【 0 0 6 1 】

周期密度関数論を基にした第一原理分子力学コンピュータシミュレーションを使用して、CUPRASELECT (商標) と (100) 優先方位を有するタンタル金属表面との相互作用を調べた。シミュレーションは室温 (25) と 200 の CVD 銅被着温度近辺で行った。理論的結果から、タンタル金属層への暴露により CUPRASELECT (商標) 分子は自然に分解し、タンタル炭化物、酸化物、及びフッ化物を形成することが予測された。やはりこれらの結果から、「h f a c」配位子中の C - C F₃ 結合は分子内で最も弱い結合であり、容易に C F₃ 基に分解することができることが予測された。C - C F₃ 結合を分解するのに必要なエネルギーはおよそ 39 k c a l / m o l であり、これはタンタル金属表面の C F₃ の化学吸着に關与する発熱エネルギー (およそ 260 k c a l / m o l) よりかなり低かった。この高い発熱エネルギーは、C F₃ が更に分解して断片 10
になる原因となろう。揮発して被着チャンバーから抜け出すのではなく、これらの断片はタンタル表面と反応して、それによりバリア層上にフッ素、炭素及び酸素を含有するアモルファス層を形成する。このアモルファス層は、タンタル金属バリア層上に被着されると銅層の密着性を低下させかねない。

【0062】

アモルファス層の形成のために、本例は、従来の CVD 又は ALD 法によりタンタル金属上に密着して銅を被着することは、不可能ではないにしても困難であることを説明する。本例はまた、バリア層への C F₃ ラジカルの化学吸着に關与する発熱エネルギーを利用して、CUPRASELECT (商標) 分子とバリア層との相互作用、及び以後の例のバリア層への銅の密着性を間接的に評価できることも説明する。C F₃ ラジカルの断片化を 20
引き起こすことになる高い発熱性化学吸着エネルギーは、バリア層への CUPRASELECT (商標) により被着された銅の密着性が弱いことを示す。

【0063】

(例2)

(100) 方位を有する窒化タンタルバリア層へ CUPRASELECT (商標) により被着される銅を説明する。

【0064】

周期密度関数論を応用するコンピュータシミュレーションプログラムを使用して、CUPRASELECT (商標) 分子と (100) 優先方位を有する窒化タンタル表面の相互作用、及び CUPRASELECT (商標) 分子の断片もしくは解離した種と窒化タンタル表面との相互作用を調べた。窒化タンタルは 50 : 50 のタンタル及び窒素原子を含有していた。量子力学計算によると、(100) 方位を有する窒化タンタル表面は、表面上に交互になったタンタル及び窒素原子を有する。これは、CUPRASELECT (商標) 分子がタンタル原子を含有する拡散バリア表面に暴露されることを示している。例1と同様に、CUPRASELECT (商標) 分子と (100) 優先方位を有する窒化タンタル表面との相互作用を、窒化タンタルバリア層への C F₃ ラジカルの化学吸着に關与する発熱エネルギーにより調べた。 30

【0065】

理論的結果から、発熱性化学吸着エネルギーは > 125 k c a l / m o l であると予測された。このエネルギーは、(100) 優先方位を有する窒化タンタル表面の CUPRASELECT (商標) 分子を分解し、そして C F₃ ラジカルと窒化タンタルバリア層との反応を引き起こすのに十分なもの以上であることが認められた。この結果として、バリア層上にフッ素、炭素及び酸素含有アモルファス層が形成され、バリア層上に CVD 又は ALD で被着した銅の密着性が乏しくなる。 40

【0066】

コンピュータシミュレーションからの理論的結果から、C F₃ ラジカルが選択的にタンタル原子上に吸着し、分解して更なる断片となり、そしてその後タンタル原子と反応することが示された。しかし興味深いことに、窒素原子への C F₃ ラジカルの吸着は観察されなかった。これらの結果から、タンタル原子の暴露が (100) 優先方位を有する窒化タンタル表面への C F₃ ラジカルの発熱性化学吸着と分解の原因になっていることが示され 50

た。この例から、タンタル原子がCUPRASELECT(商標)分子とその断片に暴露される限り、(100)優先方位を有する窒化タンタル表面に銅を密着させて被着することが、技術的に可能でないことが明らかにされた。

【0067】

(例3)

実質的に(111)優先方位を有する窒化タンタルバリア層へCUPRASELECT(商標)により被着される銅を説明する。

【0068】

周期密度関数論を応用するコンピュータシミュレーションプログラムを使用して、CUPRASELECT(商標)分子と実質的に(111)優先方位を有する窒化タンタル表面との相互作用、及びCUPRASELECT(商標)分子の断片もしくは解離種と窒化タンタル表面との相互作用を調べた。窒化タンタルは50:50のタンタル及び窒素原子を含有していた。量子力学計算によると、(111)優先方位を有する窒化タンタル表面は、窒素原子の下に位置するタンタル原子を含む。これは、CUPRASELECT(商標)分子が直接タンタル原子に暴露されないことを意味する。先の例と同様に、CUPRASELECT(商標)分子と(111)優先方位を有する窒化タンタル表面との相互作用を、窒化タンタルバリア層へのCF₃ラジカルの化学吸着に關与する発熱エネルギーにより調べた。

10

【0069】

理論的結果から、発熱性化学吸着エネルギーは<55kcal/molであると予測され、これはCUPRASELECT(商標)分子中のC-CF₃結合を分解するための活性化障壁を克服するには不十分である。

20

【0070】

理論的結果をより注意深く検討すると、CF₃ラジカルは実質的に(111)優先方位を有する窒化タンタル表面に吸着されないことが示された。実際、コンピュータシミュレーションからは、CF₃ラジカルが表面から反発されることが示された。この例から、実質的に(111)方位を有する窒化タンタル表面上に銅を密着して被着することが技術的に可能であることが明らかにされた。それからまた、タンタル原子がCUPRASELECT(商標)分子に暴露されない限り、窒化タンタル表面に銅を密着して被着することが技術的に可能であることも明らかにされた。

30

【0071】

(例4)

窒素ガスへの暴露後に(100)優先方位を有する窒化タンタルバリア層へCUPRASELECT(商標)により被着される銅を説明する。

【0072】

周期密度関数論を応用するコンピュータシミュレーションプログラムを使用して、窒素ガスへの暴露後のCUPRASELECT(商標)分子と(100)優先方位を有する窒化タンタル表面との相互作用を調べた。窒化タンタルは50:50のタンタル及び窒素原子を含有していた。窒素ガスと(100)優先方位を有する窒化タンタル表面との相互作用を、窒化タンタルバリア層への窒素の化学吸着に關与する発熱エネルギーにより調べた。

40

【0073】

理論的結果から、発熱性化学吸着エネルギーは>97kcal/molであると予測された。このエネルギーは、(100)優先方位を有する窒化タンタル表面を窒素でパッシュン処理するのにも、タンタル原子を窒素原子の下に埋めるのにも十分なもの以上であった。これは、窒素などの密着促進剤への暴露後の(100)優先方位を有する窒化タンタル表面は解離したCF₃ラジカルと反応しないことを意味するものであった。その結果、バリア層上のフッ素、炭素及び酸素含有アモルファス層の形成が避けられて、それによりCVD又はALD被着される銅のバリア層への密着性が良好になる。

【0074】

50

この例から、窒化タンタル表面をCUPRASELECT(商標)分子及びその断片に暴露する前に、密着促進剤、例えば窒素などで前処理するならば、(100)優先方位を有する窒化タンタル表面へ銅を密着して被着することが技術的に可能であることが明らかにされた。

【0075】

(例5)

実質的に(111)優先方位を有する窒化タンタルバリア層へCUPRASELECT(商標)により被着される銅を説明する。

【0076】

周期密度関数論を応用したコンピュータシミュレーションプログラムを使用して、CUPRASELECT(商標)分子と実質的に(111)優先方位を有する窒化タンタル表面との相互作用を調べた。シミュレーションは、室温(25)と200のCVD銅被着温度の近辺で行った。理論的結果から、「hfac」配位子と保護用オレフィン種の分解なしに、CUPRASELECT(商標)分子が表面に銅をきれいに被着することが予測された。この結果から、CUPRASELECT(商標)分子の残りの成分は表面と相互作用せず、ガスの形で表面から容易に除去されたことも明らかにされた。

10

【0077】

この例では、例3で説明した結果が確認された。更に、実質的に(111)優先方位を有する窒化タンタル表面に銅を密着して被着するのが技術的に可能であることが確認された。

20

【0078】

(例6)

(100)優先方位を有するタングステンバリア層へCUPRASELECT(商標)により被着される銅を説明する。

【0079】

周期密度関数論を応用したコンピュータシミュレーションプログラムを使用して、CUPRASELECT(商標)分子と(100)優先方位を有するタングステン表面との、及びCUPRASELECT(商標)分子の断片又は解離種とタングステン表面との相互作用を調べた。理論的結果から、タングステン金属への暴露によりCUPRASELECT(商標)分子は自然に分解することが予測された。「hfac」配位子中のC-CF₃結合を分解するのに必要な39kcal/molのエネルギーは、タングステン表面のCF₃ラジカルの化学吸着に關与する発熱エネルギー(およそ272.7kcal/mol)よりかなり少なかった。この高い発熱性のエネルギーは、CF₃が更に分解して断片になる原因となろう。揮発して被着チャンバーから抜け出すのではなく、これらの断片はタングステン表面と反応して、それによりバリア層上にフッ素、炭素及び酸素含有アモルファス層を形成する。このアモルファス層はタングステンバリア層に被着されると、銅層の密着性を低下させる可能性がある。

30

【0080】

アモルファス層の形成のために、本例は、従来のCVD又はALD法によりタングステン上に銅を密着して被着することは、不可能ではないにしても困難であることを説明する。

40

【0081】

(例7)

実質的に(111)優先方位を有する窒化タングステンバリア層へCUPRASELECT(商標)により被着される銅を説明する。

【0082】

周期密度関数論を応用したコンピュータシミュレーションプログラムを使用して、CUPRASELECT(商標)分子と実質的に(111)優先方位を有する窒化タングステン表面との相互作用、及びCUPRASELECT(商標)分子の断片もしくは解離種と窒化タングステン表面との相互作用を調べた。窒化タングステンは50:50のタングス

50

テン及び窒素原子を含有し、最上層のタングステン原子は窒素原子の単層により完全に覆われた。これは、CUPRASELECT（商標）分子が直接タングステン原子に暴露されないことを意味する。先の例と同様に、CUPRASELECT（商標）分子と実質的に（111）優先方位を有する窒化タングステン表面との相互作用を、窒化タングステンバリア層へ CF_3 ラジカルが化学吸着するのに関与する発熱エネルギーにより調べた。

【0083】

理論的結果から、発熱性化学吸着エネルギーは $< 57.4 \text{ kcal/mol}$ であることが予測された。このエネルギーは、CUPRASELECT（商標）分子中の $C-CF_3$ 結合を分解するための活性化障壁を克服するのに十分に高くはないことが認められた。これは、実質的に（111）優先方位を有する窒化タングステン表面が CF_3 ラジカルと窒化タングステンバリア層との反応を促進しないことを意味するものであった。このことから、バリア層上のフッ素、炭素及び酸素含有アモルファス層の形成が避けられ、バリア層へのCVD銅の密着性が良好になる。

10

【0084】

この例から、実質的に（111）優先方位を有する窒化タングステン表面に銅を密着して被着することが技術的に可能であることが明らかにされた。タングステン原子がCUPRASELECT（商標）分子に暴露されない限り、窒化タングステン表面に銅を密着して被着することが技術的に可能であることも明らかにされた。

【0085】

（例8）

（100）優先方位を有するタングステンバリア層へCUPRASELECT（商標）により被着される銅を説明する。

20

【0086】

周期密度関数論を応用したコンピュータシミュレーションプログラムを使用して、（1）CUPRASELECT（商標）と（100）優先方位を有するタングステン表面との、及び（2）CUPRASELECT（商標）分子の断片と（100）優先方位を有するタングステン表面との相互作用を調べた。理論的結果から、タングステン金属への暴露によりCUPRASELECT（商標）分子は自然に分解することが予測された。 $C-CF_3$ 結合を分解するのに必要な 39 kcal/mol のエネルギーは、タングステン表面への CF_3 ラジカルの化学吸着に関与する発熱エネルギー（およそ 272.7 kcal/mol ）よりかなり低かった。この高い発熱性のエネルギーは、 CF_3 ラジカルが更に分解して断片になるのとその後のタングステン表面との反応の原因となり、それによりバリア層上にフッ素、炭素及び酸素含有アモルファス層が形成される。

30

【0087】

この例から、タングステンに銅を密着して被着することが技術的に可能ではないことが明らかにされた。

【0088】

（例9）

（111）優先方位を有する化学量論的な窒化タングステンバリア層へCUPRASELECT（商標）により被着される銅を説明する。

40

【0089】

例7に記載の周期密度関数論を応用したコンピュータシミュレーションプログラムを繰り返して、CUPRASELECT（商標）と（111）優先方位を有する化学量論的な窒化タングステン表面との相互作用を調べた。この化学量論的な窒化タングステンは50：50のタングステン及び窒素原子を含有していた。完全な表面エネルギー緩和により、（111）優先方位を有する窒化タングステン表面は有意の表面再構成を被り、その結果タングステン層と窒素層が交互になった2次元の六角形のセルが得られた。従って、（111）優先方位を有する窒化タングステン表面はエネルギー的に不安定であると結論することができる。窒化タングステンの再構成された構造は、窒素原子の単層により完全に覆われたタングステン原子の層を含有していた。従って、CUPRASELECT（商標）

50

分子は、直接タングステン原子に暴露されない。

【0090】

再構成された表面上のCUPRASELECT(商標)の反応性を、第一原理分子力学シミュレーションを使用し被着条件下で、再構成された窒化タングステン表面上のCUPRASELECT(商標)の分子の軌跡の経過を追跡することにより測定した。CUPRASELECT(商標)からの配位子が再構成された窒化タングステン表面へ吸着する可能性も調べた。

【0091】

理論的結果から、CUPRASELECT(商標)前駆体が急速に表面に接近して、銅原子が再構成された窒化タングステン表面のフォーフォールドホローサイト(four-fold hollow site)の窒素原子の最上層と強く相互作用することが予測された。CUPRASELECT(商標)の配位子は気相中に残り、銅被着により分解しなかった。吸着の検討から、電子に富む窒素層と配位子中の電子不足基の欠乏での反発により、配位子は再構成された窒化タングステン表面から本質的にはね返されることが示された。この結果からは、CUPRASELECT(商標)分子の自然の分解がないことも明らかにされた。

10

【0092】

上記のシミュレーション結果から、(111)優先方位を有する窒化タングステン表面又は(111)優先方位を有する窒化タングステンの再構成された表面はCUPRASELECT(商標)の配位子と窒化タングステンバリア層との反応を促進しないことが示された。その結果、バリア層上にフッ素、炭素及び酸素含有アモルファス層の形成されるのが避けられることになり、そして(111)優先方位を有する窒化タングステンバリア層又は(111)優先方位を有する窒化タングステンの再構成された表面へのCVD銅の密着性が良好になる。

20

【0093】

この例から、(111)優先方位を有する窒化タングステン表面が銅の被着条件下で有意の表面再構成を受けることが明らかにされた。この表面再構成は、CUPRASELECT(商標)分子が直接タングステン原子に暴露されるのを防いだ。従って、(111)方位を有する窒化タングステン表面に銅を密着して被着することが技術的に可能である。それからはまた、タングステン原子がCUPRASELECT(商標)分子に暴露されない限り、窒化タングステン表面に銅を密着して被着することが技術的に可能であることも明らかにされた。

30

【0094】

(例10)

(100)優先方位を有する化学量論的な窒化タングステンバリア層へCUPRASELECT(商標)により被着される銅を説明する。

【0095】

周期密度関数論を応用したコンピュータシミュレーションプログラムを使用して、CUPRASELECT(商標)と(100)優先方位を有する窒化タングステン表面との相互作用を調べた。化学量論的な窒化タングステンは50:50のタングステン及び窒素原子を含有していた。(100)優先方位を有する化学量論的な窒化タングステン表面は、タングステン層と窒素層が交互になっていて一番上が窒素層の2次元の六角形のセルから形成された。これは、タングステン原子の最上層が窒素原子の単層により完全に覆われることを意味するものであった。従って、CUPRASELECT(商標)分子は直接タングステン原子に暴露されなかった。第1原理に基づく分子力学シミュレーションを行って、被着条件下で(100)優先方位を有する窒化タングステン表面におけるCUPRASELECT(商標)の挙動を調べた。

40

【0096】

この分子力学シミュレーションでは、前駆体の2つの異なる初期方位を使用した。第1の方位では、CUPRASELECT(商標)分子は窒化タングステンの(100)表面

50

に水平に接触した。この方位では、前駆体が急速に表面に接近して、銅原子はフォーフォールドホローサイトの窒素原子の最上層と強く相互作用した。その後、銅原子は4つの窒素原子により表面に強く固定された。CUPRASELECT(商標)錯体の配位子は表面より上方に残存した。CUPRASELECT(商標)分子の自然の分解はなかった。第2の方位では、CUPRASELECT(商標)分子は窒化タングステンの(100)表面に垂直に接触した。この場合もやはり、前駆体の錯体は急速に表面に接近して、銅原子は窒素の最上層のフォーフォールドホローサイトで固定された。一番上の窒素層と配位子、ヘキサフルオロアセチルアセトン(hfac)及びトリメチルビニルシランとの間の強い反発が、分子力学の軌跡で観察され、配位子と表面との反応性が最小であることが示された。

10

【0097】

上記シミュレーション結果から、(100)優先方位を有する窒化タングステン表面はCUPRASELECT(商標)の配位子と窒化タングステンバリア層との反応を促進しないことが示された。その結果、バリア層上にフッ素、炭素及び酸素含有アモルファス層の形成されるのが避けられることになり、そして(100)優先方位を有する窒化タングステンバリア層へのCVD銅の密着性が良好になる。

【0098】

本発明を具体例を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲から逸脱することなく様々な変更及び改変を行うことができることは当業者に明らかであろう。

フロントページの続き

- (74)代理人 100077517
弁理士 石田 敬
- (74)代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
- (74)代理人 100111903
弁理士 永坂 友康
- (74)代理人 100082898
弁理士 西山 雅也
- (72)発明者 ディワカー ガーグ
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18049, エモース, ニュートン サークル 4391
- (72)発明者 ハンソン チェン
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18106, アレンタウン, フィールドストーン ストリート
1606
- (72)発明者 ジョン アンソニー トーマス ノーマン
アメリカ合衆国, カリフォルニア 92024, エンシニタス, ウェスト ブラッフ ドライブ
709
- (72)発明者 パブロ オルデホン
スペイン国, バルセロナ 08025, セー . ロセリョ 374 ペーパー - 1

審査官 小野田 誠

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/285
C23C 16/18
H01L 21/28
H01L 21/3205
H01L 23/52