

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-501543

(P2012-501543A)

(43) 公表日 平成24年1月19日 (2012.1.19)

| (51) Int. Cl.                       | F I                   | テーマコード (参考) |
|-------------------------------------|-----------------------|-------------|
| <b>H O 1 L 21/285 (2006.01)</b>     | H O 1 L 21/285 C      | 4 K O 3 O   |
| <b>H O 1 L 23/52 (2006.01)</b>      | H O 1 L 21/88 R       | 4 M 1 O 4   |
| <b>H O 1 L 21/3205 (2006.01)</b>    | H O 1 L 21/88 M       | 5 F O 3 3   |
| <b>H O 1 L 21/28 (2006.01)</b>      | H O 1 L 21/28 3 O 1 R |             |
| <b>C 2 3 C 16/18 (2006.01)</b>      | H O 1 L 21/28 A       |             |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く |                       |             |

(21) 出願番号 特願2011-525098 (P2011-525098)  
 (86) (22) 出願日 平成21年8月19日 (2009.8.19)  
 (85) 翻訳文提出日 平成23年4月13日 (2011.4.13)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/054307  
 (87) 国際公開番号 W02010/025068  
 (87) 国際公開日 平成22年3月4日 (2010.3.4)  
 (31) 優先権主張番号 12/201, 976  
 (32) 優先日 平成20年8月29日 (2008.8.29)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390040660  
 アプライド マテリアルズ インコーポレ  
 イテッド  
 APPLIED MATERIALS, I  
 NCORPORATED  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95  
 054 サンタ クララ パウアーズ ア  
 ベニュー 3050  
 (74) 代理人 100109726  
 弁理士 園田 吉隆  
 (74) 代理人 100101199  
 弁理士 小林 義教

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 障壁表面上のコバルト堆積

## (57) 【要約】

本発明の実施形態は、障壁層上にコバルト層を堆積させた後、コバルト層上に銅または銅合金などの導電材料を堆積させるプロセスを提供する。一実施形態では、基板表面上に材料を堆積させる方法であって、基板上に障壁層を形成するステップと、気相成長プロセス（たとえば、CVDまたはALD）中に基板をジコバルトヘキサカルボニルブチルアセチレン（CCTBA）および水素に露出させて障壁層上にコバルト層を形成するステップと、コバルト層を覆うように導電材料を堆積させるステップとを含む方法が提供される。いくつかの例では、障壁層および/またはコバルト層は、熱プロセス、インサイチュプラズマプロセス、または遠隔プラズマプロセスなどの処理プロセス中にガスまたは試薬に露出させることができる。

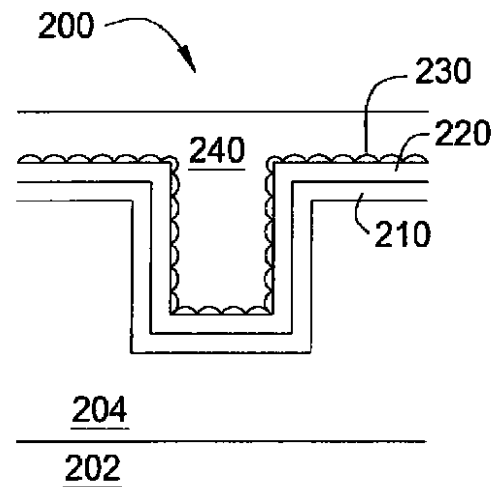


FIG. 2F

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

基板表面上に材料を堆積させる方法であって、  
基板上に障壁層を形成するステップと、  
気相成長プロセス中に前記基板をジコバルトヘキサカルボニルブチルアセチレン（CCTBA）および水素に露出させて前記障壁層上にコバルト層を形成するステップと、  
前記コバルト層を覆うように導電材料を堆積させるステップと  
を含む方法。

**【請求項 2】**

処理プロセス中に前記障壁層または前記コバルト層をプラズマに露出させるステップをさらに含み、このステップにおいて、前記プラズマが、窒素（ $N_2$ ）、アンモニア（ $NH_3$ ）、水素（ $H_2$ ）、アンモニア/水素混合物、これらの誘導体、およびこれらの組合せからなる群から選択された試薬を含む、請求項 1 に記載の方法。

10

**【請求項 3】**

前記障壁層または前記コバルト層を、約 20 秒から約 40 秒の範囲内の期間にわたって水素プラズマに露出させ、前記水素プラズマを、遠隔プラズマ源によって形成する、請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

熱処理プロセス中に前記障壁層または前記コバルト層をガスに露出させるステップをさらに含み、このステップにおいて、前記ガスが、窒素（ $N_2$ ）、アンモニア（ $NH_3$ ）、水素（ $H_2$ ）、アンモニア/水素混合物、これらの誘導体、およびこれらの組合せからなる群から選択され、前記基板が、前記熱処理プロセス中に約 50 から約 400 の範囲内の温度に加熱される、請求項 1 に記載の方法。

20

**【請求項 5】**

前記基板を、熱化学気相成長プロセス中に前記 CCTBA および前記水素を含む堆積ガスに露出させ、前記基板を、前記熱化学気相成長プロセス中に約 100 から約 250 の範囲内の温度に加熱する、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記気相成長プロセスが、原子層堆積プロセス中に前記基板を前記 CCTBA および前記水素に順次露出させるステップを含む、請求項 1 に記載の方法。

30

**【請求項 7】**

前記障壁層が、タンタル、窒化タンタル、チタン、窒化チタン、タングステン、窒化タングステン、これらの合金、これらの誘導体、およびこれらの組合せを含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記導電材料が銅または銅合金を含み、前記導電材料がシード層およびバルク層を含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記シード層が、銅を含み、物理気相成長プロセスまたは化学気相成長プロセスによって堆積され、且つ前記バルク層が、銅を含み、電気化学めっきプロセスによって堆積される、請求項 8 に記載の方法。

40

**【請求項 10】**

基板表面上に材料を堆積させる方法であって、  
基板上に障壁層を形成するステップと、  
前処理プロセス中に前記障壁層を第 1 のプラズマに露出させるステップと、  
気相成長プロセス中に前記基板をジコバルトヘキサカルボニルブチルアセチレン（CCTBA）および水素に露出させて前記障壁層上にコバルト層を形成するステップと、  
後処理プロセス中に前記コバルト層を第 2 のプラズマに露出させるステップと、  
気相成長プロセスによって前記コバルト層上に銅層を堆積させるステップと  
を含む方法。

50

## 【請求項 1 1】

前記第 1 のプラズマまたは前記第 2 のプラズマが、それぞれ独立して、窒素 ( $N_2$ )、アンモニア ( $NH_3$ )、水素 ( $H_2$ )、アルゴン、ヘリウム、アンモニア/水素混合物、これらの誘導体、およびこれらの組合せからなる群から選択されたガスを含む、請求項 10 に記載の方法。

## 【請求項 1 2】

約 20 秒から約 40 秒の範囲内の期間にわたって、前記障壁層を前記第 1 のプラズマに、または前記コバルト層を前記第 2 のプラズマに、露出させ、前記第 1 および第 2 のプラズマを、遠隔プラズマ源によって形成する、請求項 1 1 に記載の方法。

## 【請求項 1 3】

前記気相成長プロセスが、熱化学気相成長プロセス中に前記 C C T B A および前記水素を含む堆積ガスに前記基板を露出させるステップを含み、前記基板を、前記熱化学気相成長プロセス中に約 100 から約 250 の範囲内の温度に加熱する、請求項 10 に記載の方法。

## 【請求項 1 4】

前記気相成長プロセスが、原子層堆積プロセス中に前記基板を前記 C C T B A および前記水素に順次露出させるステップを含む、請求項 10 に記載の方法。

## 【請求項 1 5】

基板表面上に材料を堆積させる方法であって、  
基板上に障壁層を形成するステップと、  
前処理プロセス中に前記障壁層をプラズマに露出させるステップと、  
気相成長プロセス中に前記基板をジコバルトヘキサカルボニルブチルアセチレン (C C T B A) および還元ガスに露出させて前記障壁層上にコバルト層を形成するステップと、  
後処理プロセス中に前記コバルト層を水素プラズマに露出させるステップと、  
前記コバルト層を覆うように銅材料を堆積させるステップと  
を含む方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明の実施形態は、一般に電子および半導体デバイスを製造する金属化プロセスに関し、より詳細には、実施形態は、障壁層上にコバルト層を堆積させてからコバルト層上に導電層またはコンタクト材料を堆積させる方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

銅は現在、デバイスの製造にとって決定的な多重レベルの金属化プロセスで使用するために選択されている金属である。製造プロセスを動かす多重レベルの相互接続には、コンタクト、パイア、回線、および他のフィーチャを含む高いアスペクト比の開口を平坦化する必要がある。フィーチャのアスペクト比が高ければ高いほど、空隙を作ったり、フィーチャの幾何形状を変形させたりすることなく、これらのフィーチャを充填するのはより困難になる。製造者が回路の密度および品質を増大させようと努力するにつれて、相互接続を確実に形成することもより困難になる。

## 【0003】

その相対的な低コストおよび加工特性のため、銅の使用が市場に浸透しているので、半導体の製造者は引き続き、銅拡散およびディウェットングを低減させることによって、銅と誘電体材料の間の境界領域を改善する方法を探している。フィーチャ寸法が低減するにつれて、銅の相互接続を製造するいくつかの加工方法が開発された。各加工方法は、境界領域全体にわたる銅拡散、銅の結晶構造の変形、およびディウェットングなどの誤りの可能性を増大させることがある。相互接続を形成する銅を操作するには、物理気相成長 (PVD)、化学気相成長 (CVD)、原子層堆積 (ALD)、電気化学めっき (ECP)、無電解堆積、化学的機械研磨 (CMP)、電気化学的機械研磨 (ECMP)、ならび

10

20

30

40

50

に銅層を堆積および除去する他の方法で機械的、電気的、または化学的方法を利用する。銅を含有するには、障壁層およびキャッピング層を堆積させることができる。

【 0 0 0 4 】

過去には、タンタル、窒化タンタル、または銅合金の層とスズ、アルミニウム、またはマグネシウムをともに使用して、銅と他の材料の間に障壁層または粘着促進剤を提供した。これらの選択肢は、通常は高価であり、部分的な効果しかない。銅原子が境界領域に沿って、複数ステップの半導体加工では一般的な温度、圧力、大気条件、または他のプロセス上の変動要素の変化を受けるにつれて、銅は、境界領域に沿って移動して凝集することがある。銅はまた、境界領域に沿ってあまり均一に分散されず、ディウェッティングされることがある。境界領域内のこれらの変化には、銅原子のストレスマイグレーションおよびエレクトロマイグレーションが含まれる。誘電体層または他の構造全体にわたる銅のストレスマイグレーションおよびエレクトロマイグレーションは、その結果得られる構造の抵抗率を増大させ、その結果得られるデバイスの信頼性を低減させる。

10

【 0 0 0 5 】

したがって、障壁層上の導電層またはコンタクト材料の安定性および粘着性を強化する必要がある。また、誘電体材料など隣接する材料内への銅の拡散を防止しながら、特に銅線形成のための銅含有層のエレクトロマイグレーション信頼性を改善する必要がある。

【 発 明 の 概 要 】

【 0 0 0 6 】

本発明の実施形態は、障壁層上にコバルト層を堆積させてからコバルト層上に導電層を堆積させるプロセスを提供する。一実施形態では、基板表面上に材料を堆積させる方法であって、基板上に障壁層を形成するステップと、気相成長プロセス中に基板をジコバルトヘキサカルボニルブチルアセチレン ( C C T B A ) および水素 ( H <sub>2</sub> ) に露出させて障壁層上にコバルト層を形成するステップと、コバルト層を覆うように導電材料を堆積させるステップとを含む方法が提供される。

20

【 0 0 0 7 】

一例では、基板は、熱 C V D プロセス中に C C T B A および水素を含有する堆積ガスに露出させることができる。別の例では、基板は、A L D プロセス中に C C T B A および水素に順次露出させることができる。基板は、C V D または A L D プロセス中に約 1 0 0 から約 2 5 0 の範囲内の温度に加熱することができる。コバルト層は、約 4 0 未満の厚さで堆積させることができる。

30

【 0 0 0 8 】

いくつかの例では、処理プロセス中に障壁層および / またはコバルト層をガスまたは試薬に露出させることができる。この処理は、熱プロセス、インサイチュ ( i n s i t u ) プラズマプロセス、または遠隔プラズマプロセスとすることができる。ガスまたは試薬は、窒素 ( N <sub>2</sub> )、アンモニア ( N H <sub>3</sub> )、水素 ( H <sub>2</sub> )、アンモニア / 水素混合物、シラン、ジシラン、ヘリウム、アルゴン、これらのプラズマ、これらの誘導体、もしくはこれらの組合せとすることができ、またはこれらを含含有することができる。障壁層またはコバルト層は、約 1 秒から約 3 0 秒の範囲内の期間にわたってガス、試薬、またはプラズマに露出させることができる。基板は、処理プロセス中に約 5 0 から約 4 0 0 の範囲内の温度に加熱することができる。

40

【 0 0 0 9 】

いくつかの例では、導電材料は、銅または銅合金を含有することができる。導電材料は、シード層およびバルク層を含むことができる。別法として、導電材料は、電気化学めっき ( E C P ) プロセスなどによって、コバルト層上に直接堆積させることができる。一例では、P V D プロセスまたは C V D プロセスによって、銅を含有するシード層を堆積させることができる。別の例では、バルク層が銅を含有し、E C P プロセスによって堆積させることができる。障壁層は、タンタル、窒化タンタル、チタン、窒化チタン、タングステン、窒化タングステン、これらの合金、これらの誘導体、またはこれらの組合せを含有することができる。一例では、障壁層は、タンタル層上に配置された窒化タンタル層とする

50

ことができる。

【 0 0 1 0 】

別の実施形態では、基板表面上に材料を堆積させる方法であって、基板上に障壁層を形成するステップと、前処理プロセス中に障壁層を第 1 のプラズマに露出させるステップと、気相成長プロセス中に基板を C C T B A および水素に露出させて障壁層上にコバルト層を形成するステップと、後処理プロセス中にコバルト層を第 2 のプラズマに露出させるステップと、P V D プロセスまたは C V D プロセスなどの気相成長プロセスによってコバルト層上に銅層を堆積させるステップとを含む方法が提供される。

【 0 0 1 1 】

別の実施形態では、基板表面上に材料を堆積させる方法であって、基板上に障壁層を形成するステップと、前処理プロセス中に障壁層をプラズマに露出させるステップと、気相成長プロセス中に基板を C C T B A および還元ガスに露出させて障壁層上にコバルト層を形成するステップと、後処理プロセス中にコバルト層を水素プラズマに露出させるステップと、コバルト層を覆うように銅材料を堆積させるステップとを含む方法が提供される。一例では、コバルト層を堆積させる気相成長プロセスおよび後処理プロセスを順次繰り返して、コバルト材料を形成する。コバルト材料は複数のコバルト層を含有し、それぞれ水素プラズマに露出させてから、その上に別のコバルト層を堆積させたものである。

【 0 0 1 2 】

本発明の上述の特徴を詳細に理解できるように、上記で簡単に概要を述べた本発明について、実施形態を参照してより具体的に説明することができる。実施形態のいくつかは、添付の図面に図示する。しかし、本発明には他の等しく効果的な実施形態が認められるので、添付の図面は本発明の典型的な実施形態のみを示し、したがって本発明の範囲を限定すると見なされるべきではないことに留意されたい。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 3 】

【図 1】本明細書に記載の一実施形態によるプロセスを示す流れ図である。

【図 2】A ~ F は、本明細書に記載の一実施形態による異なるプロセスステップでの基板の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

本発明の実施形態は、障壁層または層上にコバルト層を堆積させてからコバルト層上に導電層を堆積させる方法を提供する。コバルト層および障壁層はそれぞれ任意選択で、プラズマプロセスまたは熱プロセスなどの処理プロセスに露出させることができる。導電層は、銅または銅合金を含有することができ、物理気相成長 ( P V D ) プロセス、原子層堆積 ( A L D ) プロセス、電気化学めっき ( E C P ) プロセス、または無電解堆積プロセスによって堆積させることができる。コバルト層は、粘着性を促進し、ギャップフィルおよびエレクトロマイグレーション性能を改善し、拡散および凝集を低減させ、また加工中に基板表面の粗さおよび濡れ性を均一にするように、銅の境界領域の特性を改善する。

【 0 0 1 5 】

図 1 は、本発明の一実施形態によるプロセス 1 0 0 を示す流れ図を表す。プロセス 1 0 0 を使用して、基板上に相互接続または他のデバイスを形成することができる。一実施形態では、プロセス 1 0 0 のステップ 1 1 0 ~ 1 5 0 を、図 2 A ~ 2 F に表す基板 2 0 0 上で実行することができる。プロセス 1 0 0 は、基板上に障壁層を堆積または形成するステップ ( ステップ 1 1 0 ) と、任意選択で障壁層を前処理プロセスに露出させるステップ ( ステップ 1 2 0 ) と、障壁層上にコバルト層を堆積させるステップ ( ステップ 1 3 0 ) と、任意選択でコバルト層を後処理プロセスに露出させるステップ ( ステップ 1 4 0 ) と、コバルト層上に少なくとも 1 つの導電層を堆積させるステップ ( ステップ 1 5 0 ) とを含む。

【 0 0 1 6 】

図 2 A は、下層 2 0 2 を覆うように配置された誘電体層 2 0 4 を含む基板 2 0 0 を表す

。誘電体層 204 内には開口 206 が形成される。開口 206 は、誘電体層 204 内に形成されたパイア、ダマシン、トラフ、または他の通路とすることができる。下層 202 は、デバイス構造に応じて、基板、基板表面、コンタクト層、または別の層とすることができる。誘電体層 204 は、低誘電率誘電体材料などの誘電体材料を含有することができる。一例では、誘電体層 204 は、炭酸化シリコン材料または炭素ドーパド酸化シリコン材料などの低誘電率誘電体材料、たとえばカリフォルニア州サンタクララにある Applied Materials 社から入手可能な BLACK DIAMOND (登録商標) I I という低誘電率誘電体材料を含有する。誘電体層 204 に適した材料の別の例は、本発明の譲受人に譲渡された米国特許第 6,537,733 号、第 6,790,788 号、および第 6,890,850 号に記載のような化学気相成長 (CVD) またはプラズマ強化 CVD (PE-CVD) プロセスを使用して形成された炭化シリコンベース膜である。これらの特許を、参照により本明細書に組み込む。

10

#### 【0017】

一実施形態では、プロセス 100 のステップ 110 中に、少なくとも 1 つの障壁層または材料を基板上に堆積または形成することができる。一例では、図 2B は、基板 200 上に、誘電体層 204 を覆うように、開口 206 内で共形に配置された障壁層 210 を表す。障壁層 210 は、1 つまたは複数の層とすることができる。障壁層 210 は、チタン、窒化チタン、タンタル、窒化タンタル、タングステン、窒化タングステン、これらのケイ化物、これらの誘導体、またはこれらの組合せを含有することができる。いくつかの実施形態では、障壁層 210 は、タンタル / 窒化タンタル、チタン / 窒化チタン、またはタングステン / 窒化タングステンの二重層を含有することができる。障壁層 210 は、約 5 から約 50 、好ましくは約 10 から約 30 の範囲内の厚さを有することができ、PVD、ALD、プラズマ強化 ALD (PE-ALD)、CVD、PECVD、パルス CVD、またはこれらの組合せによって形成または堆積させることができる。

20

#### 【0018】

一例では、障壁層 210 は、PVD プロセスによって堆積させた金属タンタルの下部層と、下部層を覆うように配置された、別の PVD プロセスによって堆積させた窒化タンタル層の上部層とを含む。別の例では、障壁層 210 は、ALD プロセスによって堆積させた金属タンタルの下部層と、下部層を覆うように配置された、CVD プロセスによって堆積させた窒化タンタル層の上部層とを含む。別の例では、障壁層 210 は、PVD プロセスによって堆積させた金属タンタルの下部層と、下部層を覆うように配置された、CVD プロセスによって堆積させた窒化タンタル層の上部層とを含む。

30

#### 【0019】

たとえば、障壁層 210 は、タンタル含有化合物またはタンタル前駆体 (たとえば、PDMA T) と窒素前駆体 (たとえば、アンモニア) を反応させる CVD プロセスまたは ALD プロセスを使用して堆積させた窒化タンタルを含有することができる。一実施形態では、2002 年 10 月 25 日に出版され米国特許出願公開第 2003-0121608 号として公開された本発明の譲受人に譲渡された米国特許出願第 10/281,079 号に記載の ALD プロセスによって、障壁層 210 としてタンタルおよび / または窒化タンタルが堆積される。同出願を、参照により本明細書に組み込む。一例では、ALD、CVD、および / または PVD プロセスによって一方の層を他方の層の上にどちらかの順序で独立して堆積させた金属タンタル層および窒化タンタル層など、障壁層 210 として Ta / TaN 二重層を堆積させることができる。

40

#### 【0020】

別の例では、ALD、CVD、および / または PVD プロセスによって一方の層を他方の層の上にどちらかの順序で独立して堆積させた金属チタン層および窒化チタン層など、障壁層 210 として Ti / TiN 二重層を堆積させることができる。別の例では、ALD、CVD、および / または PVD プロセスによって一方の層を他方の層の上にどちらかの順序で独立して堆積させた金属タングステン層および窒化タングステン層など、障壁層 210 として W / WN 二重層を堆積させることができる。

50

## 【0021】

ステップ120では、任意選択で、障壁層210をプラズマプロセスまたは熱プロセスなどの前処理プロセスに露出させることができる。プラズマまたは熱前処理プロセス中に基板200に露出できるプロセスガスおよび/または試薬には、水素（たとえば、 $H_2$ もしくは原子状H）、窒素（たとえば、 $N_2$ もしくは原子状N）、アンモニア（ $NH_3$ ）、水素とアンモニアの混合物（ $H_2/NH_3$ ）、ヒドラジン（ $N_2H_4$ ）、シラン（ $SiH_4$ ）、ジシラン（ $Si_2H_6$ ）、ヘリウム、アルゴン、これらの誘導体、これらのプラズマ、またはこれらの組合せが含まれる。プロセスガスは、約500sccmから約10slm、好ましくは約1slmから約6slmの範囲内、たとえば約3slmの流量で、加工チャンバ内へ流れることができ、または基板に露出させることができる。

10

## 【0022】

一実施形態では、ステップ120で前処理プロセス中に、基板200および障壁層210をプラズマに露出させて、障壁層210から汚染物質を除去することができる。基板200を加工チャンバ内に位置決めし、プラズマを形成するように着火されたプロセスガスに露出させることができる。プロセスガスは、1つのガス状化合物または複数のガス状化合物を含有することができる。基板200は、室温（たとえば、23℃）とすることができるが、通常は、その後の堆積プロセスの所望の温度に予め加熱される。基板200は、約200℃または約250℃など、約100℃から約400℃、好ましくは約125℃から約350℃、より好ましくは約150℃から約300℃の範囲内の温度に加熱することができる。

20

## 【0023】

加工チャンバは、インサイチュプラズマを発生させることができ、または遠隔プラズマ源（RPS）を装備することができる。一実施形態では、約0.5秒から約90秒、好ましくは約10秒から約60秒、より好ましくは約20秒から約40秒の範囲内の期間にわたって、基板200をプラズマに（たとえば、インサイチュまたは遠隔で）露出させることができる。プラズマは、約100ワットから約1,000ワット、好ましくは約200ワットから約600ワット、より好ましくは約300ワットから約500ワットの範囲内の電力で発生させることができる。加工チャンバは通常、約0.1トルから約100トル、好ましくは約0.5トルから約50トル、より好ましくは約1トルから約10トルの範囲内など、約100トル以下の内圧を有する。

30

## 【0024】

一例では、基板200および障壁層210は、水素、アンモニア、窒素、またはこれらの混合物から生成されたプラズマに露出させることができる。別の例では、基板200および障壁層210は、水素およびアンモニアから生成されたプラズマに露出させることができる。別の例では、基板200および障壁層210は、水素、窒素、シラン、ジシラン、またはこれらの混合物から生成されたプラズマに露出させることができる。別の例では、基板200および障壁層210は、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、またはこれらの混合物から生成されたプラズマに露出させることができる。

## 【0025】

別の実施形態では、ステップ120で熱前処理プロセス中に、基板200および障壁層210をプロセスガスに露出させて、障壁層210から汚染物質を除去する。熱前処理プロセスは、急速熱プロセス（RTP）または急速熱アニーリング（RTA）プロセスとすることができる。基板200を加工チャンバ内に位置決めし、少なくとも1つのプロセスガスおよび/または試薬に露出させることができる。加工チャンバは、PVDチャンバ、CVDチャンバ、またはALDチャンバなど、その後の堆積プロセスに使用される堆積チャンバとすることができる。別法として、加工チャンバは、カリフォルニア州サンタクララのApplied Materials社から市販のRADIANCE（登録商標）というRTAチャンバなどの熱アニーリングチャンバとすることができる。基板200は、約25℃から約800℃、好ましくは約50℃から約400℃、より好ましくは約100℃から約300℃の範囲内の温度に加熱することができる。基板200は、約2分から約

40

50

20分、好ましくは約5分から約15分の範囲内の期間にわたって加熱することができる。たとえば、基板200は、加工チャンバ内で約12分間にわたって約400に加熱することができる。

#### 【0026】

一例では、基板200および障壁層210は、加工チャンバ内で加熱しながら、水素、アンモニア、窒素、またはこれらの混合物に露出させることができる。別の例では、基板200および障壁層210は、加工チャンバ内で加熱しながら、アンモニア/水素混合物に露出させることができる。別の例では、基板200および障壁層210は、加工チャンバ内で加熱しながら、水素、窒素、シラン、ジシラン、またはこれらの混合物に露出させることができる。別の例では、基板200および障壁層210は、加工チャンバ内で加熱しながら、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、またはこれらの混合物に露出させることができる。

10

#### 【0027】

別の実施形態では、プロセス100のステップ130中、少なくともコバルト材料または層を基板上に堆積または形成することができる。一例では、図2Cは、基板200上に、障壁層210を覆うように、開口206内で共形に配置されたコバルト層220を表す。コバルト層220は通常単一の層であるが、複数の層を含むこともできる。コバルト層220は、障壁層210全体にわたって連続する層であっても連続しない層であってもよい。コバルト層220は、約2から約40、好ましくは約5から約30の範囲内など、約40以下の厚さを有することができる。コバルト層220は、CVD、PE-CVD、パルスCVD、ALD、PE-ALD、またはPVDなどの気相成長プロセスによって形成または堆積させることができる。プラズマ強化気相成長プロセス、すなわちPE-CVDおよびPE-ALDは、加工チャンバ内のインサイチュプラズマプロセスとすることができ、またはRPSによってプラズマを着火して加工チャンバ内へ誘導するような遠隔プラズマプロセスとすることができる。多くの例では、コバルト層220は金属コバルトを含有する。別法として、他の例では、コバルト層220は、金属コバルト、ケイ化コバルト、ホウ化コバルト、燐化コバルト、これらの合金、これらの誘導体、またはこれらの組合せなど、1つまたは複数のコバルト材料を含有することができる。

20

#### 【0028】

いくつかの実施形態では、コバルト層220は、熱CVDプロセス、パルスCVDプロセス、PE-CVDプロセス、またはパルスPE-CVDプロセス中にコバルト前駆体および試薬を加工チャンバ内へ同時に導入することによって形成または堆積させることができる。他の実施形態では、熱CVDプロセス、パルスCVDプロセス、PE-CVDプロセス、またはパルスPE-CVDプロセス中に試薬なしでコバルト前駆体を加工チャンバ内へ導入することができる。別法として、他の実施形態では、コバルト層220は、熱ALDプロセスまたはPE-ALDプロセス中にコバルト前駆体および試薬を加工チャンバ内へ順次導入することによって形成または堆積させることができる。

30

#### 【0029】

コバルト層220は、いくつかの例では金属コバルトを含有することができるが、他の例では他のコバルト材料を含有することもできる。本明細書に記載のCVDまたはALDプロセスによってコバルト材料（たとえば、金属コバルトまたはコバルト合金）を形成するのに適したコバルト前駆体には、コバルトカルボニル錯体、コバルトアミジナート化合物、コバルトセン化合物、コバルトジエニル錯体、コバルトニトロシル錯体、これらの誘導体、これらの錯体、これらのプラズマ、またはこれらの組合せが含まれる。いくつかの実施形態では、コバルト材料は、本発明の譲受人に譲渡された米国特許第7,264,846号および第7,404,985号にさらに記載のCVDおよびALDプロセスによって堆積させることができる。これらの特許を、参照により本明細書に組み込む。

40

#### 【0030】

いくつかの実施形態では、コバルト前駆体としてコバルトカルボニル化合物または錯体を利用することができる。コバルトカルボニル化合物または錯体は、一般的化学式(CO

50



$x \text{ Co}_y \text{ L}_z$ を有する。上式で、Xは1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、または12とすることができ、Yは1、2、3、4、または5とすることができ、Zは1、2、3、4、5、6、7、または8とすることができる。基Lは、リガンドなし、1つのリガンド、または複数のリガンドであり、複数のリガンドは、同じリガンドであっても異なるリガンドであってもよく、またリガンドには、シクロペンタジエニル、アルキルシクロペンタジエニル（たとえば、メチルシクロペンタジエニルもしくはペンタメチルシクロペンタジエニル）、ペンタジエニル、アルキルペンタジエニル、シクロブタジエニル、ブタジエニル、エチレン、アリル（もしくはプロピレン）、アルケン類、ジアルケン類、アルキン類、アセチレン、ブチルアセチレン、ニトロシル、アンモニア、これらの誘導体、これらの錯体、これらのプラズマ、またはこれらの組合せが含まれる。

10

#### 【0031】

一実施形態では、堆積プロセス中に、ジコバルトヘキサカルボニルアセチル化合物を使用してコバルト材料（たとえば、コバルト層220）を形成することができる。ジコバルトヘキサカルボニルアセチル化合物は、 $(\text{CO})_6 \text{Co}_2 (\text{RC} \quad \text{CR}')$ という化学式を有することができる。上式で、RおよびR'は独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、ペンタ、ベンジル、アリール、これらの異性体、これらの誘導体、またはこれらの組合せから選択される。一例では、ジコバルトヘキサカルボニルブチルアセチレン（CCTBA、 $(\text{CO})_6 \text{Co}_2 (\text{HC} \quad \text{C}^t \text{Bu})$ ）がコバルト前駆体になる。ジコバルトヘキサカルボニルアセチル化合物の他の例には、ジコバルトヘキサカルボニルメチルブチルアセチレン（ $(\text{CO})_6 \text{Co}_2 (\text{MeC} \quad \text{C}^t \text{Bu})$ ）、ジコバルトヘキサカルボニルフェニルアセチレン（ $(\text{CO})_6 \text{Co}_2 (\text{HC} \quad \text{CPh})$ ）、ヘキサカルボニルメチルフェニルアセチレン（ $(\text{CO})_6 \text{Co}_2 (\text{MeC} \quad \text{CPh})$ ）、ジコバルトヘキサカルボニルメチルアセチレン（ $(\text{CO})_6 \text{Co}_2 (\text{HC} \quad \text{CMe})$ ）、ジコバルトヘキサカルボニルジメチルアセチレン（ $(\text{CO})_6 \text{Co}_2 (\text{MeC} \quad \text{CMe})$ ）、これらの誘導体、これらの錯体、これらのプラズマ、またはこれらの組合せが含まれる。他の例示的なコバルトカルボニル錯体には、シクロペンタジエニルコバルトビス（カルボニル）（ $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ）、トリカルボニルアリルコバルト（ $(\text{CO})_3 \text{Co}(\text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2)$ ）、これらの誘導体、これらの錯体、これらのプラズマ、またはこれらの組合せが含まれる。

20

#### 【0032】

別の実施形態では、コバルト前駆体としてコバルトアミジナートまたはコバルトアミド錯体を利用することができる。コバルトアミド錯体は、一般的化学式 $(\text{RR}'\text{N})_x \text{Co}$ を有する。上式で、Xは1、2、または3とすることができ、RおよびR'は独立して水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アルキル、シリル、アルキルシリル、これらの誘導体、またはこれらの組合せである。いくつかの例示的なコバルトアミド錯体には、ビス（ジ（ブチルジメチルシリル）アミド）コバルト（ $((\text{BuMe}_2\text{Si})_2\text{N})_2\text{Co}$ ）、ビス（ジ（エチルジメチルシリル）アミド）コバルト（ $((\text{EtMe}_2\text{Si})_2\text{N})_2\text{Co}$ ）、ビス（ジ（プロピルジメチルシリル）アミド）コバルト（ $((\text{PrMe}_2\text{Si})_2\text{N})_2\text{Co}$ ）、ビス（ジ（トリメチルシリル）アミド）コバルト（ $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{Co}$ ）、トリス（ジ（トリメチルシリル）アミド）コバルト（ $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_3\text{Co}$ ）、これらの誘導体、これらの錯体、これらのプラズマ、またはこれらの組合せが含まれる。

30

40

#### 【0033】

いくつかの例示的なコバルト前駆体には、メチルシクロペンタジエニルコバルトビス（カルボニル）（ $\text{MeCpCo}(\text{CO})_2$ ）、エチルシクロペンタジエニルコバルトビス（カルボニル）（ $\text{EtCpCo}(\text{CO})_2$ ）、ペンタメチルシクロペンタジエニルコバルトビス（カルボニル）（ $\text{Me}_5\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ）、ジコバルトオクタ（カルボニル）（ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ）、ニトロシルコバルトトリス（カルボニル）（ $(\text{ON})\text{Co}(\text{CO})_3$ ）、ビス（シクロペンタジエニル）コバルト、（シクロペンタジエニル）コバルト（シクロヘキサジエニル）、シクロペンタジエニルコバルト（1,3-ヘキサジエニル）、（

50

シクロブタジエニル)コバルト(シクロペンタジエニル)、ビス(メチルシクロペンタジエニル)コバルト、(シクロペンタジエニル)コバルト(5-メチルシクロペンタジエニル)、ビス(エチレン)コバルト(ペンタメチルシクロペンタジエニル)、コバルトテトラカルボニルイオダイド、コバルトテトラカルボニルトリクロロシラン、カルボニルクロライドトリス(トリメチルホスフィン)コバルト、コバルトトリカルボニル-ハイドロトリブチルホスフィン、アセチレンジコバルトヘキサカルボニル、アセチレンジコバルトペンタカルボニルトリエチルホスフィン、これらの誘導体、これらの錯体、これらのプラズマ、またはこれらの組合せが含まれる。

#### 【0034】

いくつかの例では、本明細書に記載のプロセスによってコバルト前駆体と反応させながらコバルト材料(たとえば、金属コバルトまたはコバルト合金)を形成するのに使用できる還元剤を含む代替の試薬には、水素(たとえば、 $H_2$ もしくは原子状H)、窒素(たとえば、 $N_2$ もしくは原子状N)、アンモニア( $NH_3$ )、ヒドラジン( $N_2H_4$ )、水素とアンモニアの混合物( $H_2/NH_3$ )、ボラン( $BH_3$ )、ジボラン( $B_2H_6$ )、トリエチルボラン( $Et_3B$ )、シラン( $SiH_4$ )、ジシラン( $Si_2H_6$ )、トリシラン( $Si_3H_8$ )、テトラシラン( $Si_4H_{10}$ )、メチルシラン( $SiCH_6$ )、ジメチルシラン( $SiC_2H_8$ )、ホスフィン( $PH_3$ )、これらの誘導体、これらのプラズマ、またはこれらの組合せが含まれる。

#### 【0035】

一実施形態では、熱CVDプロセス中に基板200をコバルト前駆体ガスおよび還元剤に同時に露出させることによって、金属コバルトを含有するコバルト層220を堆積させる。代替実施形態では、プラズマ強化CVDプロセス中に基板200をコバルト前駆体ガスおよび還元剤ガスに同時に露出させることによって、金属コバルトを含有するコバルト層220を堆積させる。プラズマ源は、CVDチャンバ内のインサイチュプラズマ源とすることができ、またはCVDチャンバの外に位置決めされたRPSとすることができる。コバルト前駆体ガスは、キャリアガス(たとえば、窒素またはアルゴン)をコバルト前駆体(たとえば、CCTBA)のアンブルに通すことによって形成することができる。還元剤ガスは、単一の化合物(たとえば、 $H_2$ )とすることができ、したがってキャリアガスをもたなくてもよい。別法として、還元剤ガスは、キャリアガスを還元剤のアンブルに通すことによって形成することができる。

#### 【0036】

プロセス中に使用されるコバルト前駆体または還元剤に応じて、アンブルを加熱することができる。一例では、ジコバルトヘキサカルボニルアセチル化合物または他のコバルトカルボニル化合物(たとえば、 $(CO)_xCo_yL_z$ )などのコバルト前駆体を含むアンブルを、約30 から約500 の範囲内の温度に加熱することができる。コバルト前駆体ガスは通常、約100 sccm(標準立方センチメートル/分)から約2,000 sccm、好ましくは約200 sccmから約1,000 sccm、より好ましくは約300 sccmから約700 sccmの範囲内、たとえば約500 sccmの流量を有する。還元剤ガスは通常、約0.5 slm(標準リットル/分)から約10 slm、好ましくは約1 slmから約8 slm、より好ましくは約2 slmから約6 slmの範囲内の流量を有する。一例では、還元剤ガスは水素であり、約4 slmなど、約2 slmから約6 slmの範囲内の流量を有する。

#### 【0037】

堆積プロセス中、加工チャンバに入る前、その間、またはその後、コバルト前駆体ガスと還元剤ガスを組み合わせて堆積ガスを形成し、コバルト層220を堆積させることができる。基板200を加工チャンバ内に位置決めし、約150 など、約25 から約800、好ましくは約50 から約400、より好ましくは約100 から約250 の範囲内の温度に加熱することができる。所定の温度になった後、基板200は、約0.1秒から約120秒、好ましくは約1秒から約60秒、より好ましくは約5秒から約30秒の範囲内の期間にわたって、コバルト前駆体ガスおよび還元剤ガスを含有する堆積ガス

10

20

30

40

50

に露出させることができる。たとえば、CVDプロセス中に基板200を加工チャンバ内で約10分間にわたって約150℃に加熱しながら、コバルト層220を形成することができる。

#### 【0038】

ステップ140で、コバルト層220を、プラズマプロセスまたは熱プロセスなどの後処理プロセスに任意選択で露出させることができる。プラズマまたは熱後処理プロセス中に基板200およびコバルト層220に露出できるプロセスガスおよび/または試薬には、水素（たとえば、 $H_2$ もしくは原子状H）、窒素（たとえば、 $N_2$ もしくは原子状N）、アンモニア（ $NH_3$ ）、水素とアンモニアの混合物（ $H_2/NH_3$ ）、ヒドラジン（ $N_2H_4$ ）、シラン（ $SiH_4$ ）、ジシラン（ $Si_2H_6$ ）、ヘリウム、アルゴン、これらの誘導体、これらのプラズマ、またはこれらの組合せが含まれる。プロセスガスは、約500sccmから約10slm、好ましくは約1slmから約6slmの範囲内、たとえば約3slmの流量で、加工チャンバ内へ流れることができ、または基板に露出させることができる。

#### 【0039】

一実施形態では、ステップ140で後処理プロセス中に、基板200およびコバルト層220をプラズマに露出させて、コバルト層220から汚染物質を除去する。基板200を加工チャンバ内に位置決めし、プラズマを形成するように着火されたプロセスガスに露出させることができる。プロセスガスは、1つのガス状化合物または複数のガス状化合物を含有することができる。基板200は、室温（たとえば、23℃）とすることができるが、通常は、その後の堆積プロセスの所望の温度に予め加熱される。基板200は、約200℃または約250℃など、約100℃から約400℃、好ましくは約125℃から約350℃、より好ましくは約150℃から約300℃の範囲内の温度に加熱することができる。

#### 【0040】

加工チャンバは、インサイチュプラズマを発生させることができ、またはRPSを装備することができる。一実施形態では、約0.5秒から約90秒、好ましくは約10秒から約60秒、より好ましくは約20秒から約40秒の範囲内の期間にわたって、基板200をプラズマに（たとえば、インサイチュまたは遠隔で）露出させることができる。プラズマは、約100ワットから約1,000ワット、好ましくは約200ワットから約600ワット、より好ましくは約300ワットから約500ワットの範囲内の電力で発生させることができる。加工チャンバは通常、約0.1トルから約100トル、好ましくは約0.5トルから約50トル、より好ましくは約1トルから約10トルの範囲内など、約100トル以下の内圧を有する。

#### 【0041】

一例では、基板200およびコバルト層220は、水素、アンモニア、窒素、またはこれらの混合物から生成されたプラズマに露出させることができる。別の例では、基板200およびコバルト層220は、水素およびアンモニアから生成されたプラズマに露出させることができる。別の例では、基板200およびコバルト層220は、水素、窒素、シラン、ジシラン、またはこれらの混合物から生成されたプラズマに露出させることができる。別の例では、基板200およびコバルト層220は、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、またはこれらの混合物から生成されたプラズマに露出させることができる。

#### 【0042】

いくつかの例では、基板200およびコバルト層220は、RPSによって着火された水素ガスから生成された水素プラズマに露出させることができる。コバルト層220は、約2slmから約4slmの範囲内の流量で水素ガスに露出させることができる。加工チャンバは、約1トルから約10トルの範囲内の内圧を有することができ、約300ワットから約500ワットの範囲内の電力を有するRPSによってプラズマが着火される。一実施形態では、約7μmから約10μmの範囲内の厚さを有する堆積させたコバルト材料層ごとに、約20秒から約40秒の範囲内の期間にわたってプラズマをコバルト層220に露出

させることができる。堆積させた複数のコバルト材料層で複数の処理を順次実行しながら、コバルト層 220 を形成することができる。

#### 【0043】

別の実施形態では、ステップ 140 で熱後処理プロセス中に、基板 200 およびコバルト層 220 をプロセスガスに露出させて、コバルト層 220 から汚染物質を除去する。熱後処理プロセスは、RTP または RTA プロセスとすることができる。基板 200 を加工チャンバ内に位置決めし、少なくとも 1 つのプロセスガスおよび / または試薬に露出させることができる。加工チャンバは、PVD チャンバ、CVD チャンバ、または ALD チャンバなど、先の堆積プロセスで使用したまたはその後の堆積プロセスに使用される堆積チャンバとすることができる。別法として、加工チャンバは、カリフォルニア州サンタクララの Applied Materials 社から市販の RADIANCE (登録商標) という RTA チャンバなどの熱アニーリングチャンバとすることができる。基板 200 は、約 25 から約 800、好ましくは約 50 から約 400、より好ましくは約 100 から約 300 の範囲内の温度に加熱することができる。基板 200 は、約 2 分から約 20 分、好ましくは約 5 分から約 15 分の範囲内の期間にわたって加熱することができる。たとえば、基板 200 は、加工チャンバ内で約 12 分間にわたって約 400 に加熱することができる。

10

#### 【0044】

一例では、基板 200 およびコバルト層 220 は、加工チャンバ内で加熱しながら、水素、アンモニア、窒素、またはこれらの混合物に露出させることができる。別の例では、基板 200 およびコバルト層 220 は、加工チャンバ内で加熱しながら、アンモニア / 水素混合物に露出させることができる。別の例では、基板 200 およびコバルト層 220 は、加工チャンバ内で加熱しながら、水素、窒素、シラン、ジシラン、またはこれらの混合物に露出させることができる。別の例では、基板 200 およびコバルト層 220 は、加工チャンバ内で加熱しながら、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、またはこれらの混合物に露出させることができる。

20

#### 【0045】

図 2C は、基板 200 上で誘電体層 204 内に形成された開口 206 を表す。開口 206 は、中に共形に配置された障壁層 210 およびコバルト層 220 を含む。別の実施形態では、プロセス 100 のステップ 150 中、コバルト層 220 上に、またはコバルト層 220 を覆うように、導電層を堆積または形成することができる。一実施形態では、導電層は、図 2D に表すように、コバルト層 220 を覆うように直接堆積させることができるバルク層 240 である。別法として、別の実施形態では、導電層は、シード層 230 およびバルク層 240 である。図 2E ~ 2F に表すように、コバルト層 220 を覆うようにシード層 230 を堆積させることができ、その後、シード層 230 を覆うようにバルク層 240 を堆積させることができる。

30

#### 【0046】

シード層 230 およびバルク層 240 は、単一の堆積プロセスまたは複数の堆積プロセス中に堆積または形成することができる。シード層 230 は、銅、タングステン、アルミニウム、ルテニウム、コバルト、銀、白金、パラジウム、これらの合金、これらの誘導体、またはこれらの組合せを含有することができる。バルク層 240 は、銅、タングステン、アルミニウム、これらの合金、これらの誘導体、またはこれらの組合せを含有することができる。通常、シード層 230 およびバルク層 240 は独立して、銅、タングステン、アルミニウム、これらの合金、これらの誘導体、またはこれらの組合せを含有することができる。シード層 230 およびバルク層 240 は独立して、CVD プロセス、ALD プロセス、PVD プロセス、無電解堆積プロセス、ECP プロセス、これらの派生物、またはこれらの組合せなど、1 つまたは複数の堆積プロセスを使用して堆積させることができる。

40

#### 【0047】

一例では、シード層 230 とバルク層 240 はそれぞれ、銅または銅合金を含有する。

50

たとえば、PVDプロセスによってコバルト層220上に銅を含有するシード層230を形成することができ、その後、ECPプロセスまたは無電解堆積プロセスによって銅を含有するバルク層240を堆積させて、開口206を充填することができる。別の例では、ALDプロセスによってコバルト層220上に銅を含有するシード層230を形成することができ、その後、ECPプロセスまたは無電解堆積プロセスによって銅を含有するバルク層240を堆積させて、開口206を充填することができる。別の例では、CVDプロセスによってコバルト層220上に銅を含有するシード層230を形成することができ、その後、ECPプロセスまたは無電解堆積プロセスによって銅を含有するバルク層240を堆積させて、開口206を充填することができる。別の例では、無電解プロセスによってコバルト層220上に銅を含有するシード層230を形成することができ、その後、ECPプロセスまたは無電解堆積プロセスによって銅を含有するバルク層240を堆積させて、開口206を充填することができる。別の例では、コバルト層220がシード層として働き、そこにECPプロセスまたは無電解堆積プロセスによって銅を含有するバルク層240を直接堆積させて、開口206を充填することができる。

10

20

30

40

50

#### 【0048】

一例では、シード層230とバルク層240はそれぞれ、タングステンまたはタングステン合金を含有する。たとえば、PVDプロセスによってコバルト層220上にタングステンを含有するシード層230を形成することができ、その後、CVDプロセスまたはパルスCVDプロセスによってタングステンを含有するバルク層240を堆積させて、開口206を充填することができる。別の例では、ALDプロセスによってコバルト層220上にタングステンを含有するシード層230を形成することができ、その後、CVDプロセスまたはパルスCVDプロセスによってタングステンを含有するバルク層240を堆積させて、開口206を充填することができる。別の例では、パルスCVDプロセスによってコバルト層220上にタングステンを含有するシード層230を形成することができ、その後、CVDプロセスまたはパルスCVDプロセスによってタングステンを含有するバルク層240を堆積させて、開口206を充填することができる。別の例では、無電解プロセスによってコバルト層220上にタングステンを含有するシード層230を形成することができ、その後、CVDプロセスまたはパルスCVDプロセスによってタングステンを含有するバルク層240を堆積させて、開口206を充填することができる。別の例では、コバルト層220がシード層として働き、そこにCVDプロセスまたはパルスCVDプロセスによってタングステンを含有するバルク層240を直接堆積させて、開口206を充填することができる。

#### 【0049】

本明細書に記載の実施形態中で使用されるALD加工チャンバは、カリフォルニア州サンタクララにあるApplied Materials社から入手可能である。ALD加工チャンバの詳細な説明は、本発明の譲受人に譲渡された米国特許第6,916,398号および第6,878,206号、2002年10月25日に出願され米国特許出願公開第2003-0121608号として公開された本発明の譲受人に譲渡された米国特許出願第10/281,079号、ならびにそれぞれ2006年11月6日に出願され米国特許出願公開第2007-0119379号、第2007-0119371号、第2007-0128862号、第2007-0128863号、および第2007-0128864号として公開された本発明の譲受人に譲渡された米国特許出願第11/556,745号、第11/556,752号、第11/556,756号、第11/556,758号、第11/556,763号に見ることができる。これらの特許および出願を、全体として参照により本明細書に組み込む。別の実施形態では、コバルト含有材料を堆積させるために使用できるALDモードならびに従来のCVDモードの両方で動作するように構成されたチャンバは、本発明の譲受人に譲渡された米国特許第7,204,886号に記載されている。同特許を、全体として参照により本明細書に組み込む。コバルト含有材料を形成するALDプロセスの詳細な説明は、本発明の譲受人に譲渡された米国特許第7,264,846号および第7,404,985号にさらに開示されている。これらの特許を、

全体として参照により本明細書に組み込む。他の実施形態では、コバルト含有材料を堆積させるために使用できるALDモードならびに従来のCVDモードの両方で動作するように構成されたチャンバは、カリフォルニア州サンタクララにあるApplied Materials社から入手可能なTXZ（登録商標）というシャワーヘッドおよびCVDチャンバである。適切な気相成長チャンバの一例には、カリフォルニア州サンタクララにあるApplied Materials社から市販のWXZ（商標）というCVDチャンバが含まれる。この気相成長チャンバは、従来のCVD、パルスCVD、またはPE-CVD技法によって、ならびにALDおよびPE-ALD技法によって材料を堆積させるように適合することができる。また、気相成長チャンバは、インサイチュプラズマプロセス、遠隔プラズマプロセス、または熱アニーリングプロセスなどの処理プロセスに使用することができる。

10

#### 【0050】

本明細書では、「基板表面」または「基板」とは、製作プロセス中にその上で成膜加工が実行される任意の基板または基板上に形成された材料表面を指す。たとえば、加工を実行できる基板表面は、単結晶シリコン、多結晶シリコン、もしくは非晶質シリコン、歪みシリコン、シリコンオンインシュレータ(SOI)、ドーブシリコン、シリコンゲルマニウム、ゲルマニウム、砒化ガリウム、ガラス、サファイア、酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、および/または $SiO_xC_y$ などの炭素ドーブ酸化シリコン、たとえばカリフォルニア州サンタクララにあるApplied Materials社から入手可能なBLACK DIAMOND（登録商標）という低誘電率誘電体などの材料を含む。基板は、直径100mm、200mm、300mm、または450mmのウェーハなど、様々な寸法、ならびに方形または正方形の平面を有することができる。別に指定しない限り、本明細書に記載の実施形態および例は通常、直径200mmまたは直径300mm、より好ましくは直径300mmの基板上で行われる。本明細書に記載の実施形態のプロセスを使用して、多くの基板および表面、特に障壁層および層上にコバルト材料（たとえば、金属コバルト）を堆積させることができる。本発明の実施形態が有用となりうる基板には、それだけに限定されるものではないが、結晶シリコン（たとえば、 $Si<100>$ または $Si<111>$ ）、酸化シリコン、歪みシリコン、シリコンゲルマニウム、ドーブまたは非ドーブポリシリコン、ドーブまたは非ドーブシリコンウェーハ、およびパターン形成されたまたはパターン形成されていないウェーハなどの半導体ウェーハが含まれる。基板を前処理プロセスに露出させて、基板または基板表面を研磨、エッチング、還元、酸化、ヒドロキシル化、加熱、および/またはアニールすることができる。

20

30

#### 【0051】

上記は本発明の実施形態を対象とするが、本発明の基本的な範囲を逸脱することなく、本発明の他のさらなる実施形態を考案することができ、本発明の範囲は以下の特許請求の範囲で決まる。

【図 1】

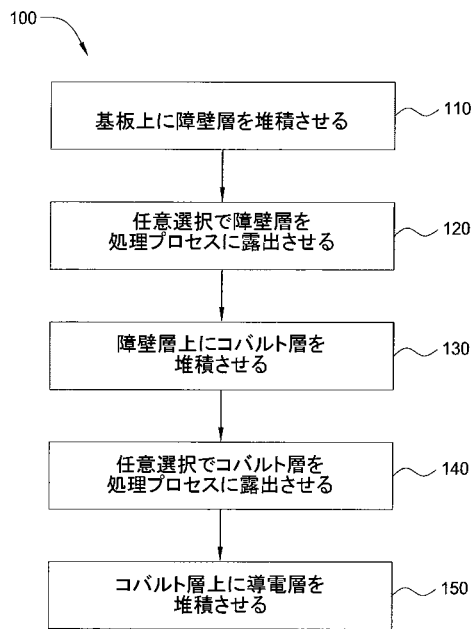
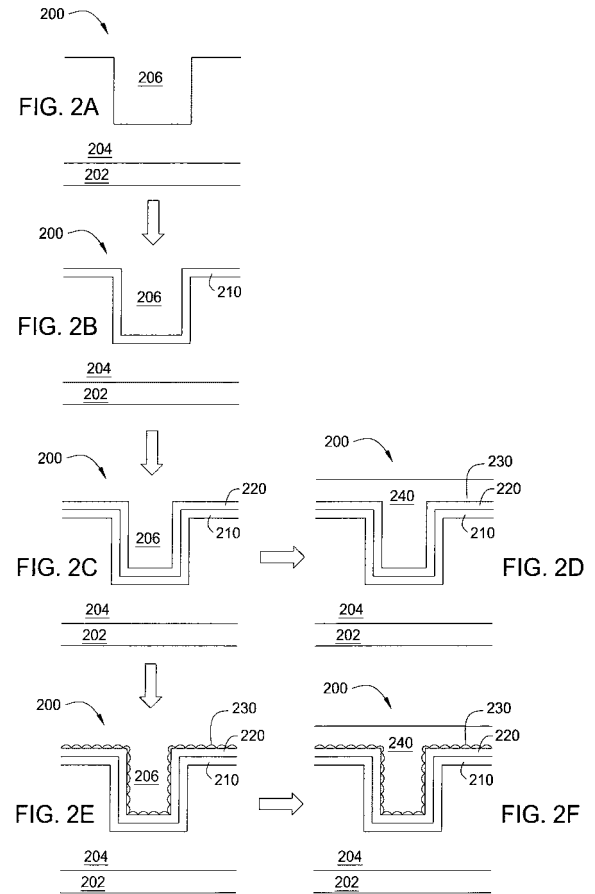




FIG. 1

【図 2】



## 【 国際調査報告 】

|  |   |   |
|--|---|---|
| <b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>   |   | International application No.<br><b>PCT/US2009/054307</b>   |
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>   |   |   |
| <b>H01L 21/28(2006.01)i, H01L 21/205(2006.01)i</b>   |   |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |   |   |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>  |   |   |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>H01L 21/28; C23C 16/00; H01L 21/44  |   |   |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Korean utility models and applications for utility models<br>Japanese utility models and applications for utility models<br>(Chinese Patents and application for patent)  |   |   |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: barrier, cobalt, CCTBA, plasma, annealing  |   |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |   |   |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.   |
| Y  | BOOYONG S. LIM et al. 'Atomic layer deposition of transition metals.', Nature materials, November 2003, Vol.2, pp.749-754<br>(http://www.nature.com/naturematerials)<br>See the page 751 line 9(right column) - page 752 line 13, and figures 1-7 | 1-15  |
| Y  | WO 2007-121249 A2 (APPLIED MATERIALS, INC.) 25 October 2007<br>See the abstract, paragraphs [00014]-[00025], [00095]-[00101], [00137]-[00164], [00204]-[00292], claims 1-52, and figures 17A-17I  | 1-15  |
| Y  | US 2004-0203233 A1 (SANG-BOM KANG et al.) 14 October 2004<br>See the abstract, paragraphs [0047], [0082]-[0084], and figures 9A-9B  | 1,6   |
| Y  | US 7172967 B2 (HYUN-SU KIM et al.) 06 February 2007<br>See the abstract, column 5 line 1 - column 9 line 25, and figures 2A-2E  | 1,6   |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.   |   |   |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |   |   |
| Date of the actual completion of the international search<br>18 MARCH 2010 (18.03.2010)  |   | Date of mailing of the international search report<br><b>23 MARCH 2010 (23.03.2010)</b>   |
| Name and mailing address of the ISA/KR<br> Korean Intellectual Property Office<br>Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea<br>Facsimile No. 82-42-472-7140   |   | Authorized officer<br>KIM, Sang Keol<br>Telephone No. 82-42-481-5742<br> |



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/US2009/054307**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)   | Publication<br>date                                  |
|---|---------------------|--|--|
| WO 2007-121249 A2                         | 25.10.2007          | CN 101466863 A<br>JP 2009-533877 A<br>KR 10-2008-0110897 A<br>WO 2007-121249 A3      | 24.06.2009<br>17.09.2009<br>19.12.2008<br>27.12.2007 |
| US 2004-0203233 A1                        | 14.10.2004          | KR 10-0485386 B1<br>KR 10-2004-0088110 A<br>US 7285493 B2                            | 27.04.2005<br>16.10.2004<br>23.10.2007               |
| US 7172967 B2                             | 06.02.2007          | KR 10-0539278 B1<br>KR 10-2005-0029341 A<br>US 2005-0064706 A1<br>US 2007-0099421 A1 | 27.12.2005<br>28.03.2005<br>24.08.2005<br>03.05.2007 |

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C 2 3 C 16/18

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),  
EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,S  
K,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,  
BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,I  
S,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE  
,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 リュ, ジアン

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 5 0 5 4, サンタ クララ, 1 0 8号, リバー サイ  
ド コート 4 0 0

(72)発明者 ハ, ヒョン - チャン

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 5 1 2 0, サン ホセ, ヴィア カンポ ヴァード 1  
6 7 5

(72)発明者 マ, ポール

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 5 0 5 0, サンタ クララ, ランチョ マッコーマック  
ブルヴァード 2 1 8 1

(72)発明者 ギャングリ, セシャドリ

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 4 0 8 6, サニーヴェール, 6号, ベルモント テラ  
ス 9 8 0

(72)発明者 オープション, ジョゼフ, エフ.

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 5 1 3 4, サン ホセ, エル ポスク ドライヴ 2 8  
0

(72)発明者 ユ, サン ホ

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 5 0 1 4, クパチーノ, パーム スプリングス コート  
1 1 6 7 6

(72)発明者 ナラシムハン, ムラリ

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 5 1 2 0, サン ホセ, シャトール ドライヴ 1 2 6 8

F ターム(参考) 4K030 AA11 AA17 BA01 BA05 CA01 CA04 DA08 FA01 FA10 HA01

JA10 JA11

4M104 AA01 BB04 BB14 BB17 BB18 BB30 BB32 BB33 DD22 DD43

DD45 DD52 DD53

5F033 HH11 HH15 HH18 HH19 HH21 HH32 HH33 HH34 JJ11 JJ18

JJ19 JJ21 JJ32 JJ33 JJ34 MM01 MM12 MM13 NN06 NN07

PP02 PP06 PP11 PP12 PP14 PP27 PP28 QQ73 QQ91 RR01

RR21 SS11 SS15 WW00 WW03