

【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 3 部門第 4 区分

【発行日】平成22年3月25日 (2010.3.25)

【公開番号】特開2008-13848(P2008-13848A)

【公開日】平成20年1月24日 (2008.1.24)

【年通号数】公開・登録公報2008-003

【出願番号】特願2007-148856(P2007-148856)

【国際特許分類】

C 2 3 C 16/18 (2006.01)

H 0 1 L 21/285 (2006.01)

H 0 1 L 21/28 (2006.01)

H 0 1 L 21/3205 (2006.01)

H 0 1 L 23/52 (2006.01)

H 0 1 L 21/768 (2006.01)

C 2 3 C 16/56 (2006.01)

C 2 3 C 16/455 (2006.01)

【F I】

C 2 3 C 16/18

H 0 1 L 21/285 C

H 0 1 L 21/28 3 0 1 R

H 0 1 L 21/88 M

H 0 1 L 21/90 A

C 2 3 C 16/56

C 2 3 C 16/455

【手続補正書】

【提出日】平成22年2月2日 (2010.2.2)

【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】

真空引き可能になされた処理容器内で、銅を含む銅含有原料ガスと遷移金属を含む遷移金属含有原料ガスと還元ガスとにより被処理体の表面に、熱処理により薄膜を形成する工程を備え、

前記薄膜中の銅と遷移金属との組成比を前記薄膜の膜厚方向で変化させるために前記銅含有原料ガス及び / 又は前記遷移金属含有原料ガスの供給量を前記熱処理の途中で変化させるようにしたことを特徴とする成膜方法。

【請求項 2】

前記熱処理は、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法であることを特徴とする請求項 1 記載の成膜方法。

【請求項 3】

前記熱処理は、前記原料ガスと前記還元ガスとを交互に繰り返し供給して成膜を行う ALD (Atomic Layer Deposition) 法であることを特徴とする請求項 1 記載の成膜方法。

【請求項 4】

前記熱処理は、前記 2 つの原料ガスを間欠期間を挟んで交互に繰り返し供給すると共に

、前記間欠期間の時に前記還元ガスを供給するようにしたことを特徴とする請求項 1 記載の成膜方法。

【請求項 5】

前記薄膜が形成された被処理体上に、CVD 法により銅膜を堆積して前記被処理体の凹部の埋め込み処理を行うようにしたことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項 6】

前記埋め込み処理は、前記薄膜を形成した処理容器内で行うことを特徴とする請求項 5 記載の成膜方法。

【請求項 7】

前記被処理体は、前記埋め込み処理の後の工程でアニール処理が施されることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の成膜方法。

【請求項 8】

前記アニール処理は、前記薄膜を形成した処理容器内で行うことを特徴とする請求項 7 記載の成膜方法。

【請求項 9】

前記薄膜が形成された被処理体上に、メッキ法により銅膜を堆積して前記被処理体の凹部の埋め込み処理を行うようにしたことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項 10】

前記被処理体は、前記埋め込み処理の後の工程でアニール処理が施されることを特徴とする請求項 9 記載の成膜方法。

【請求項 11】

前記薄膜中の前記遷移金属の組成比が、前記薄膜内の下層側は大きく、上層側へ行くに従って小さくなるように前記各原料ガスの供給量が制御されることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項 12】

前記薄膜中に含まれる前記遷移金属の量は、前記遷移金属の純金属の膜厚に換算して 0.7 ~ 2.6 nm の範囲内であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項 13】

前記薄膜の下地膜は、SiO<sub>2</sub> 膜と SiOC 膜と SiCOH 膜と SiCN 膜とポラスシリカ膜とポラスメチルシルセスキオキサン膜とポリアリレン膜と SiLK（登録商標）膜とフロロカーボン膜とよりなる群から選択される 1 つ以上の膜よりなることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項 14】

前記遷移金属含有原料は、有機金属材料、或いは金属錯体材料よりなることを特徴とする請求項 1 乃至 13 のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項 15】

前記有機金属材料は、M(R-Cp)x (x は自然数)であることを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれか一項に記載の成膜方法。ただし、M は遷移金属を示し、R はアルキル基を示して H、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> よりなる群より選択される 1 つであり、Cp はシクロペンタンジエニル基 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) である。

【請求項 16】

前記有機金属材料は、M(R-Cp)x(CO)y (x、y は自然数)であることを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれか一項に記載の成膜方法。ただし、M は遷移金属を示し、R はアルキル基を示して H、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> よりなる群より選択される 1 つであり、Cp はシクロペンタンジエニル基 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)、CO はカルボニル基である。

【請求項 17】

前記有機金属材料は、遷移金属とCとHとからなることを特徴とする請求項1乃至14のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項18】

前記遷移金属は、Mn、Nb、Zr、Cr、V、Y、Pd、Ni、Pt、Rh、Tc、Al、Mg、Sn、Ge、Ti、Reよりなる群から選択される1以上の金属であることを特徴とする請求項1乃至17のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項19】

前記遷移金属はマンガン(Mn)よりなり、該マンガンを含む有機金属材料は、 $Cp_2Mn [= Mn(C_5H_5)_2]$ 、 $(MeCp)_2Mn [= Mn(CH_3C_5H_4)_2]$ 、 $(EtCp)_2Mn [= Mn(C_2H_5C_5H_4)_2]$ 、 $(i-PrCp)_2Mn [= Mn(C_3H_7C_5H_4)_2]$ 、 $MeCpMn(CO)_3 [= (CH_3C_5H_4)Mn(CO)_3]$ 、 $(t-BuCp)_2Mn [= Mn(C_4H_9C_5H_4)_2]$ 、 $CH_3Mn(CO)_5$ 、 $Mn(DPM)_3 [= Mn(C_{11}H_{19}O_2)_3]$ 、 $Mn(DMPD)(EtCp) [= Mn(C_7H_{11}C_2H_5C_5H_4)]$ 、 $Mn(acac)_2 [= Mn(C_5H_7O_2)_2]$ 、 $Mn(DPM)_2 [= Mn(C_{11}H_{19}O_2)_2]$ 、 $Mn(acac)_3 [= Mn(C_5H_7O_2)_3]$ 、 $Mn(hfac)_2 [= Mn(C_5HF_6O_2)_3]$ よりなる群から選択される1以上の材料であることを特徴とする請求項1乃至17のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項20】

前記熱処理ではプラズマが併用されることを特徴とする請求項1乃至19のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項21】

前記原料ガスと還元ガスとは前記処理容器内で初めて混合されることを特徴とする請求項1乃至20のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項22】

前記還元ガスは $H_2$ ガスであることを特徴とする請求項1乃至21のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項23】

成膜装置に用いられ、コンピュータ上で動作するコンピュータプログラムを格納した記憶媒体であって、

前記コンピュータプログラムは、請求項1乃至22のいずれか1つに記載の成膜方法を実施するようにステップが組まれていることを特徴とする記憶媒体。

【請求項24】

真空引き可能になされた処理容器と、  
前記処理容器内に設けられて被処理体を載置するための載置台構造と、  
前記被処理体を加熱する加熱手段と、  
前記処理容器内へガスを導入するガス導入手段と、  
前記ガス導入手段へ原料ガスを供給する原料ガス供給手段と、  
前記ガス導入手段へ還元ガスを供給する還元ガス供給手段と、  
装置全体を制御する制御手段とを有する成膜装置を用いて前記被処理体の表面に熱処理によって遷移金属を含む薄膜を形成するに際して、

請求項1乃至22のいずれか一項に記載した成膜方法を実行するように前記成膜装置を制御するコンピュータ読み取り可能なプログラムを記憶する記憶媒体。

【請求項25】

前記原料ガスは、銅を含む銅含有原料ガスと遷移金属を含む遷移金属含有原料ガスとを含むことを特徴とする請求項24記載の記憶媒体。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0012】

請求項1に係る発明は、真空引き可能になされた処理容器内で、銅を含む銅含有原料ガスと遷移金属を含む遷移金属含有原料ガスと還元ガスとにより被処理体の表面に、熱処理により薄膜を形成する工程を備え、前記薄膜中の銅と遷移金属との組成比を前記薄膜の膜厚方向で変化させるために前記銅含有原料ガス及び／又は前記遷移金属含有原料ガスの供給量を前記熱処理の途中で変化させるようにしたことを特徴とする成膜方法である。

このように、真空引き可能になされた処理容器内で、銅を含む銅含有原料ガスと遷移金属を含む遷移金属含有原料ガスと還元ガスとにより被処理体の表面に、熱処理により薄膜を形成するようにし、しかも薄膜中の銅と遷移金属との組成比を薄膜の膜厚方向で変化させるために銅含有原料ガス及び／又は遷移金属含有原料ガスの供給量を熱処理の途中で変化させるようにしたので、微細な凹部でも、高いステップカバレッジで埋め込むことができ、しかも、同一の処理装置で連続的な処理を行うようにして装置コストを大幅に低減化することができる。

## 【手続補正3】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0013

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0013】

本発明の関連技術は、真空引き可能になされた処理容器内で、遷移金属を含む遷移金属含有原料ガスと還元ガスとにより被処理体の表面に、熱処理により薄膜を形成するようにしたことを特徴とする成膜方法である。

このように、真空引き可能になされた処理容器内で、遷移金属を含む遷移金属含有原料ガスと還元ガスとにより被処理体の表面に、熱処理により薄膜を形成するようにしたので、微細な凹部でも、高いステップカバレッジで埋め込むことができ、しかも、同一の処理装置で連続的な処理を行うようにして装置コストを大幅に低減化することができる。

## 【手続補正4】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0014

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0014】

この場合、例えば請求項2に規定するように、前記熱処理は、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法である。

また例えば請求項3に規定するように、前記熱処理は、前記原料ガスと前記還元ガスとを交互に繰り返し供給して成膜を行うALD (Atomic Layer Deposition) 法である。

また例えば請求項4に規定するように、前記熱処理は、前記2つの原料ガスを間欠期間を挟んで交互に繰り返し供給すると共に、前記間欠期間の時に前記還元ガスを供給する。

## 【手続補正5】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0015

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0015】

また例えば請求項5に規定するように、前記薄膜が形成された被処理体上に、CVD法により銅膜を堆積して前記被処理体の凹部の埋め込み処理を行うようにする。

また例えば請求項6に規定するように、前記埋め込み処理は、前記薄膜を形成した処理

容器内で行う。

これによれば、同一の装置内で、すなわち *in-situ* で連続処理を行うことができるので、不要な金属酸化膜が形成されることを抑制でき、この結果、埋め込み性を改善できると共に、コンタクト抵抗が大きくなることを防止することができる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

また例えば請求項 7 に規定するように、前記被処理体は、前記埋め込み処理の後の工程でアニール処理が施される。

また例えば請求項 8 に規定するように、前記アニール処理は、前記薄膜を形成した処理容器内で行う。

また例えば請求項 9 に規定するように、前記薄膜が形成された被処理体上に、メッキ法により銅膜を堆積して前記被処理体の凹部の埋め込み処理を行うようにする。

また例えば請求項 10 に規定するように、前記被処理体は、前記埋め込み処理の後の工程でアニール処理が施される。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

また例えば請求項 11 に規定するように、前記薄膜中の前記遷移金属の組成比が、前記薄膜内の下層側は大きく、上層側へ行くに従って小さくなるように前記各原料ガスの供給量が制御される。

また例えば請求項 12 に規定するように、前記薄膜中に含まれる前記遷移金属の量は、前記遷移金属の純金属の膜厚に換算して 0.7 ~ 2.6 nm の範囲内である。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

また例えば請求項 13 に規定するように、前記薄膜の下地膜は、 $\text{SiO}_2$  膜と  $\text{SiO}$  膜と  $\text{SiCOH}$  膜と  $\text{SiCN}$  膜とポラスシリカ膜とポラスメチルシルセスキオキサン膜とポリアリレン膜と  $\text{SiLK}$  (登録商標) 膜とフロロカーボン膜とよりなる群から選択される 1 つ以上の膜よりなる。

また例えば請求項 14 に規定するように、前記遷移金属含有原料は、有機金属材料、或いは金属錯体材料よりなる。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

また例えば請求項 15 に規定するように、前記有機金属材料は、 $\text{M}(\text{R}-\text{Cp})_x$  ( $x$  は自然数) である。ただし、 $\text{M}$  は遷移金属を示し、 $\text{R}$  はアルキル基を示して  $\text{H}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9$  よりなる群より選択される 1 つであり、 $\text{Cp}$  はシ

クロペンタンジエニル基 ( $C_5H_4$ ) である。

また例えば請求項 16 に規定するように、前記有機金属材料は、 $M(R-Cp) \times (CO)y$  ( $x, y$  は自然数) である。ただし、 $M$  は遷移金属を示し、 $R$  はアルキル基を示して  $H$ 、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $C_3H_7$ 、 $C_4H_9$  よりなる群より選択される 1 つであり、 $Cp$  はシクロペンタンジエニル基 ( $C_5H_4$ )、 $CO$  はカルボニル基である。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

また例えば請求項 17 に規定するように、前記有機金属材料は、遷移金属と  $C$  と  $H$  とからなる。

また例えば請求項 18 に規定するように、前記遷移金属は、 $Mn$ 、 $Nb$ 、 $Zr$ 、 $Cr$ 、 $V$ 、 $Y$ 、 $Pd$ 、 $Ni$ 、 $Pt$ 、 $Rh$ 、 $Tc$ 、 $Al$ 、 $Mg$ 、 $Sn$ 、 $Ge$ 、 $Ti$ 、 $Re$  よりなる群から選択される 1 以上の金属である。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

また例えば請求項 19 に規定するように、前記遷移金属はマンガン ( $Mn$ ) よりなり、該マンガンを含む有機金属材料は、 $Cp_2Mn [= Mn(C_5H_5)_2]$ 、 $(MeCp)_2Mn [= Mn(CH_3C_5H_4)_2]$ 、 $(EtCp)_2Mn [= Mn(C_2H_5C_5H_4)_2]$ 、 $(i-PrCp)_2Mn [= Mn(C_3H_7C_5H_4)_2]$ 、 $MeCpMn(CO)_3 [= (CH_3C_5H_4)Mn(CO)_3]$ 、 $(t-BuCp)_2Mn [= Mn(C_4H_9C_5H_4)_2]$ 、 $CH_3Mn(CO)_5$ 、 $Mn(DPM)_3 [= Mn(C_{11}H_{19}O_2)_3]$ 、 $Mn(DMPD)(EtCp) [= Mn(C_7H_{11}C_2H_5C_5H_4)]$ 、 $Mn(acac)_2 [= Mn(C_5H_7O_2)_2]$ 、 $Mn(DPM)_2 [= Mn(C_{11}H_{19}O_2)_2]$ 、 $Mn(acac)_3 [= Mn(C_5H_7O_2)_3]$ 、 $Mn(hfac)_2 [= Mn(C_5HF_6O_2)_3]$  よりなる群から選択される 1 以上の材料である。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

また例えば請求項 20 に規定するように、前記熱処理ではプラズマが併用される。

また例えば請求項 21 に規定するように、前記原料ガスと還元ガスとは前記処理容器内で初めて混合される。

また例えば請求項 22 に規定するように、前記還元ガスは  $H_2$  ガスである。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

本発明の関連技術は、被処理体の表面に、熱処理によって遷移金属を含む薄膜を形成す

る成膜装置において、真空引き可能になされた処理容器と、前記処理容器内に設けられて前記被処理体を載置するための載置台構造と、前記被処理体を加熱する加熱手段と、前記処理容器内へガスを導入するガス導入手段と、前記ガス導入手段へ原料ガスを供給する原料ガス供給手段と、前記ガス導入手段へ還元ガスを供給する還元ガス供給手段と、を備えたことを特徴とする成膜装置である。

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 4】

この場合、例えば前記原料ガスの種類は複数存在し、前記原料ガス毎に異なる原料ガス流路を有し、該原料ガス流路は途中で合流されている。

また、例えば前記原料ガスの種類は複数存在し、前記原料ガス毎に異なる原料ガス流路を有し、該原料ガス流路は途中で合流されることなく前記ガス導入手段のガス入口にそれぞれ共通に接続されている。

また、例えば前記原料ガス流路には、該原料ガス流路に流れる前記原料ガスの液化を防止するために加熱するための流路加熱手段が設けられている。

【手続補正 1 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 5】

また例えば前記原料ガスは、銅を含む銅含有原料ガスと遷移金属を含む遷移金属含有原料ガスを含む。

また例えば前記原料ガスは遷移金属を含む遷移金属含有原料ガスである。

また例えば前記還元ガスは  $H_2$  ガスである。

【手続補正 1 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 6】

請求項 2 3 に係る発明は、成膜装置に用いられ、コンピュータ上で動作するコンピュータプログラムを格納した記憶媒体であって、前記コンピュータプログラムは、請求項 1 乃至 2 2 のいずれか 1 つに記載の成膜方法を実施するようにステップが組まれていることを特徴とする記憶媒体である。

【手続補正 1 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 7】

請求項 2 4 に係る発明は、真空引き可能になされた処理容器と、前記処理容器内に設けられて被処理体を載置するための載置台構造と、前記被処理体を加熱する加熱手段と、前記処理容器内へガスを導入するガス導入手段と、前記ガス導入手段へ原料ガスを供給する原料ガス供給手段と、前記ガス導入手段へ還元ガスを供給する還元ガス供給手段と、装置全体を制御する制御手段とを有する成膜装置を用いて前記被処理体の表面に熱処理によって遷移金属を含む薄膜を形成するに際して、請求項 1 乃至 2 2 のいずれか一項に記載した

成膜方法を実行するように前記成膜装置を制御するコンピュータ読み取り可能なプログラムを記憶する記憶媒体である。

この場合、例えば請求項 2 5 に記載するように、前記原料ガスは、銅を含む銅含有原料ガスと遷移金属を含む遷移金属含有原料ガスとを含む。

【手続補正 1 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 8】

以上説明したように、本発明に係る成膜方法及び成膜装置によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。

真空引き可能になされた処理容器内で、銅を含む銅含有原料ガスと遷移金属を含む遷移金属含有原料ガスと還元ガスとにより被処理体の表面に、熱処理により薄膜を形成するようにし、しかも薄膜中の銅と遷移金属との組成比を薄膜の膜厚方向で変化させるために銅含有原料ガス及び / 又は遷移金属含有原料ガスの供給量を熱処理の途中で変化させるようにしたので、微細な凹部でも、高いステップカバレッジで埋め込むことができ、しかも、同一の処理装置で連続的な処理を行うようにして装置コストを大幅に低減化することができる。

また上述のように、薄膜中の銅と遷移金属との組成比を薄膜の膜厚方向で変化させるように各原料ガスの供給量を熱処理の途中で変化させるようにしたので、下地膜との密着性を向上させることができる。

【手続補正 1 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 9】

特に、請求項 6 に係る発明によれば、同一の装置内で、すなわち *in-situ* で連続処理を行うことができるので、不要な金属酸化膜が形成されることを抑制でき、この結果、埋め込み性を改善できると共に、コンタクト抵抗が大きくなることを防止することができる、ひいては半導体装置の信頼性向上、歩留まりの改善を図ることができる。

【手続補正 2 0】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 0】

更に請求項 1 2 に係る発明によれば、薄膜中に含まれる遷移金属の量を最適化しているので、過剰な量の遷移金属による銅配線の膜質特性の劣化を防止することができる。