

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4943333号
(P4943333)

(45) 発行日 平成24年5月30日 (2012.5.30)

(24) 登録日 平成24年3月9日 (2012.3.9)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 C 16/18 (2006.01)

C 2 3 C 16/18

C 2 3 C 16/44 (2006.01)

C 2 3 C 16/44

A

H O 1 L 21/285 (2006.01)

H O 1 L 21/285

C

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2007-528021 (P2007-528021)
 (86) (22) 出願日 平成17年8月16日 (2005.8.16)
 (65) 公表番号 特表2008-510076 (P2008-510076A)
 (43) 公表日 平成20年4月3日 (2008.4.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/029439
 (87) 国際公開番号 W02006/033731
 (87) 国際公開日 平成18年3月30日 (2006.3.30)
 審査請求日 平成20年8月5日 (2008.8.5)
 (31) 優先権主張番号 60/601, 786
 (32) 優先日 平成16年8月16日 (2004.8.16)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫
 (72) 発明者 トンプソン、ジェフリー・スコット
 アメリカ合衆国デラウェア州19803ウ
 イルミントン・ケンブリッジドライブ98
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面活性化剤を用いた銅の原子層蒸着

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a. 基材を表面活性化剤に曝露して、基材上に表面活性化基の蒸着物を形成する工程と、
 b. 基材上の表面活性化基の蒸着物を銅前駆体に曝露して、基材上に銅錯体の蒸着物を形成する工程と、
 c. 蒸着した銅錯体を還元剤と反応させて、基材上に銅金属の蒸着物を形成する工程とを含んでなる、表面上に銅膜を蒸着する方法であって、
 前記表面活性化剤がプロトン源であり、該プロトン源が、イミンおよび芳香族窒素複素環よりなる群から選択されることを特徴とする方法。

【請求項 2】

窒素複素環がピラゾールおよび置換ピラゾールよりなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、原子層蒸着法において、基材上または、多孔性固体中あるいは上に銅膜を形成する新規な原子層蒸着法に関する。

【背景技術】

【0002】

非特許文献1においてM．リタラ (R i t a l a) およびM．レスケラ (L e s k e l a) によって記載されているように、原子層蒸着 (A L D) 法が、薄膜の形成に有用である。このような膜、特に金属および金属酸化膜は、電子回路およびデバイスの製造において重大な部分である。

【 0 0 0 3 】

銅膜を蒸着するA L D法においては、銅前駆体および還元剤が、交互に反応チャンバ内に導入される。銅前駆体が反応チャンバに導入され、および基材上への吸着がなされた後、過剰な(未吸着の)前駆体蒸気がチャンバから排出されるか、またはパージされる。このプロセスには、銅金属および遊離状態のリガンドを形成するため、基材表面上の銅前駆体と反応する還元剤の導入が続く。このサイクルは、所望の膜厚の達成に必要であれば、繰り返すことができる。

10

【 0 0 0 4 】

A L D法において用いられた金属錯体に配位したリガンドは、分解に関して安定でなければならない。かつ、非金属含有状態に錯体から脱着可能でなければならない。銅の還元の後、リガンドは遊離されおよび形成される金属層中に取り込まれることがないように、この表面から除去されなければならない。

【 0 0 0 5 】

典型的な二段A L D法による金属膜の蒸着においては、基材表面への自己停止性吸着を許容するために、前駆体について反応性が設計されなければならない。金属表面は官能基を有さないため、この反応性は前駆体に組み込まれなければならない。初期の蒸着は、熱的に誘起される、リガンドの損失などの転換を必要とする。必要事項は、金属前駆体についての競合する要求の源である。化合物は、蒸着チャンバ内に移すのに十分に安定でなければならないが、純粋な、適合性の金属膜への転換に使用可能な非揮発性の錯体の単一層を基材上に形成するために、基材表面で転換するのに十分に反応性でなければならない。

20

【 0 0 0 6 】

【非特許文献1】薄膜材料のハンドブック (H a n d b o o k o f T h i n F i l m M a t e r i a l s) における「原子層蒸着 (A t o m i c L a y e r D e p o s i t i o n)」、H．S．ナルワ (N a l w a) 編、アカデミックプレス (A c a d e m i c P r e s s)、サンディエゴ (S a n D i e g o)、2001年、第1巻、第2章

30

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明の一の態様は、

- a．基材を表面活性化剤に曝露して、基材上に表面活性化基の蒸着物 (a d e p o s i t o f a s u r f a c e - a c t i v a t i n g g r o u p) を形成する工程と、
 - b．基材上の表面活性化基の蒸着物を銅前駆体に曝露して、基材上に銅錯体の蒸着物を形成する工程と、
 - c．蒸着された銅錯体と還元剤とを反応させて、基材上に銅金属の蒸着物を形成する工程と
- を含んでなる、銅膜を表面上に蒸着する方法である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 8 】

出願人は、集積回路における銅インターコネクトの形成において、シード層として用いる、または装飾的用途あるいは触媒的用途で用いる銅膜の形成に好適な、原子層蒸着 (A L D) 法を発見した。この方法は、蒸着チャンバへの3種の試薬 (表面活性化剤、銅前駆体および還元剤) の順次の導入を含んでなる。表面活性化剤は、化学吸着して表面活性化基の単一層での被覆域を基材に形成する有機分子である。この基は、その後の工程において銅錯体にプロトンを供与して、銅イオンの表面への化学吸着をもたらす弱酸である。こ

50

の方法は、揮発性および熱的に安定である + 1 または + 2 の酸化状態のいずれかである銅錯体を用いる。リガンドは、適切な温度範囲において揮発性であるがこの温度範囲では分解せず、むしろ、対照的に、化学吸着された表面活性化基と反応し、および次いで好適還元剤の添加で金属に還元される銅錯体の形成のために選択される。リガンドは、銅錯体の熱分解温度より低い温度で、化学吸着された表面活性化基と反応するように選択される。本発明の方法においては、表面活性化基が存在しなければ、銅前駆体の基材表面への吸着はない。リガンドおよび表面活性化基は、銅錯体が還元剤へ曝露された際に分解されることなく脱着することとなるよう、さらに選択される。容易に入手可能な還元剤によるこれらの銅錯体の銅金属への還元は、中程度の温度においてクリーンに進行するように実施されてきた。

10

【 0 0 0 9 】

本願明細書において記載された方法は、3種の試薬（表面活性化剤、銅前駆体、および還元剤）の蒸着チャンバへの導入を包含する。各試薬の導入には、基材表面に吸着されていない全ての試薬を除去するためのパージ工程が続くことができる。次いで、次の試薬が添加される。温度、圧力、試薬のパルスの長さおよびパージ時間などのプロセス条件の選択は、個別のチャンバおよびシステム設計、および所望のプロセス速度に応じるであろう。

【 0 0 1 0 】

本発明において記載された方法において、表面活性化基の単一層が、銅前駆体の導入前に、基材表面に形成される。表面活性化剤は、望ましくは基材に化学吸着されおよび接触により銅前駆体をプロトン化するに十分酸性である利用可能なプロトンを持つ。理想的には、表面活性化剤は、基材上に単一層を形成するため、基材表面に自己停止性吸着を示すであろう。代わりに、吸着される試薬の量は、チャンバに導入される試薬の量によって制御することができる。

20

【 0 0 1 1 】

この表面活性化剤の添加は、より安定な金属前駆体の使用および / または典型的な ALD 法において用いられるものより低い反応温度の使用を許容する。化学吸着を誘起するための銅前駆体の熱分解は必要なく、および回避されるべきである。金属錯体は、表面活性化剤が吸着された箇所だけに化学吸着されるため、結果的には銅前駆体の選択的な吸着となるであろう。この方法においては、表面活性化基に由来の酸が、金属錯体をプロトン化して、リガンドの一つを遊離させて揮発性の低いまたは、さらには不揮発性の錯体を表面上に形成するために、用いられる。銅前駆体からプロトン化されたりリガンドは、続くパージ工程中に除去されることができる。このプロトン化 / リガンド遊離化反応は、基材表面上に利用可能なプロトンがある間のみ起きる。これらのプロトンが一旦消費されると、反応は停止する。これらの反応の温度では熱分解はない。表面活性化基が存在しない場合、前駆体の蒸着は起きず従って膜形成も起きない。

30

【 0 0 1 2 】

表面活性化剤の選択は、銅が蒸着される基材および銅前駆体自体に応じることとなる。表面活性化剤は、銅のリガンドのプロトン化が可能となるよう選択される。この出願においては、 pK_a 値が 12 以上の塩基性リガンドが、銅前駆体で用いられる。この選択は、表面活性化基としての弱酸の使用を可能とする。金属バリア接着層上の銅シード層の形成について、イミン ($HN=CR^2$) ならびに、ピラゾールおよび 3, 4, 5 - トリメチルピラゾールなどの置換ピラゾールなどの芳香族窒素複素環が、揮発度、金属表面への親和性、および酸性度といった所望の特性を有する。

40

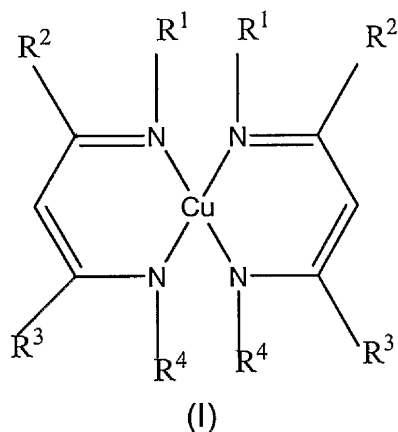
【 0 0 1 3 】

本発明の方法においては、銅前駆体は、ビス（アミノエタノレート）銅（II）、銅（I）ジアルキルアミド、ビス（ジメチルアミノプロパノレート）銅（II）、（ビス（トリメチルシリル）アミド）銅（I）、銅（I） t -ブトキシド、および構造（I）～（V）により表される銅錯体よりなる群から選択される：

【 0 0 1 4 】

50

【化 1】



10

【 0 0 1 5 】

[式中、

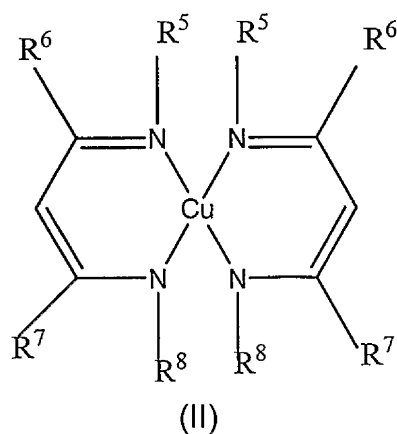
R¹ および R⁴ は独立して H、C₁ ~ C₅ アルキル、およびジメチルアミノよりなる群から選択され、

R² および R³ は独立して H、C₁ ~ C₅ アルキル、フェニル、ベンジル、および 4 - ピリジニルよりなる群から選択されるが、ただし、このリガンドの R¹ ~ R⁴ における炭素の総数は 4 ~ 12 である]

20

【 0 0 1 6 】

【化 2】



30

【 0 0 1 7 】

[式中、

R⁵ および R⁸ はジメチルアミノであり、そして

R⁶ および R⁷ は独立して H、C₁ ~ C₅ アルキル、フェニル、ベンジル、および 4 - ピリジニルよりなる群から選択されるが、ただし、このリガンドの R⁵ ~ R⁸ における炭素の総数は 4 ~ 14 である、または

40

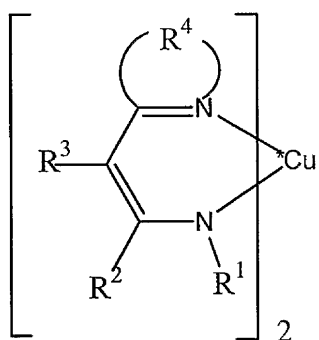
R⁵ および R⁸ は独立して H、C₁ ~ C₅ アルキル、およびジメチルアミノよりなる群から選択され、そして

R⁶ および R⁷ は H、C₁ ~ C₅ アルキル、フェニル、ベンジル、および 4 - ピリジニルよりなる群から選択されるが、ただし、R⁶ または R⁷ の一方は 4 - ピリジニルであり、かつ

このリガンドの R⁵ ~ R⁸ における炭素の総数は 4 ~ 14 である]

【 0 0 1 8 】

【化 3】



(III)

10

【 0 0 1 9 】

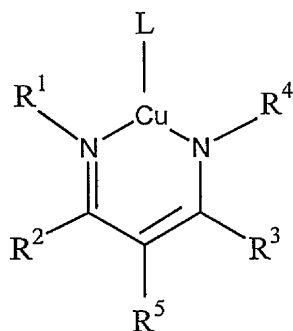
[式中、

R¹、R² および R³ は独立して水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、およびネオペンチルよりなる群から選択され、R⁴ は - (CH₂)_n - であり、式中、n は 3、4、または 5 である]

【 0 0 2 0 】

20

【化 4】



(IV)

30

【 0 0 2 1 】

[式中、

L は C₂ ~ C₁₅ オレフィン、C₂ ~ C₁₅ アルキン、ニトリル、芳香族複素環、およびホスフィンの群から選択され、

R¹ および R⁴ は独立して水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、およびネオペンチルよりなる群から選択され、

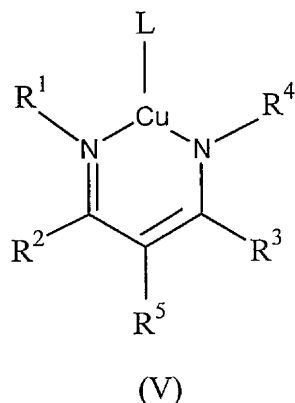
40

R²、R³ および R⁵ は独立して水素、フッ素、トリフルオロメチル、フェニルおよび C₁ ~ C₁₀ アルキル基よりなる群から選択される]

ならびに

【 0 0 2 2 】

【化5】



10

【0023】

[式中、

LはC₂～C₁₅オレフィン、C₂～C₁₅アルキン、ニトリル、芳香族複素環、およびホスフィンの群から選択され、

R¹およびR⁴は独立して水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、ネオペンチルおよびC₃～C₅アルキレンよりなる群から選択され、

20

R²、R³およびR⁵は独立して水素、フッ素、トリフルオロメチル、フェニル、C₁～C₁₀アルキルおよびC₃～C₅アルキレンよりなる群から選択されるが、ただし(R¹、R²)および(R³、R⁴)の少なくとも一方は一緒になって-(CR⁶R⁷)_n-、ここで、R⁶およびR⁷は独立して水素、フッ素、トリフルオロメチル、C₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルキルエステルよりなる群から選択され、nは3、4または5である、である]

【0024】

還元剤は、9-BBN(9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン)、ジボラン、BR_xH_{3-x}の形態のボラン(式中、x=0、1または2であり、Rは独立してフェニルおよびC₁～C₁₀アルキル基よりなる群から選択される)、ジヒドロベンゾフラン、ピラゾリン、ジシラン、SiR'_yH_{4-y}の形態のシラン、式中、y=0、1、2または3であり、R'は独立してフェニルおよびC₁～C₁₀アルキル基よりなる群から選択される、およびGeR''_zH_{4-z}の形態のゲルマン、式中、z=0、1、2、または3であり、R''は独立してフェニルおよびC₁～C₁₀アルキル基よりなる群から選択される、よりなる群から選択される。

30

【0025】

本発明の銅蒸着方法に好適な還元剤としては、9-BBN、ボラン、ジボラン、ジヒドロベンゾフラン、ピラゾリン、ゲルマン、ジエチルシラン、ジメチルシラン、エチルシラン、フェニルシラン、シランおよびジシランが挙げられる。ジエチルシランおよびシランが好ましい。

40

【0026】

本発明の蒸着方法は、技術分野において記載の方法を、低温の使用を許容し、より高品質で、より均一な膜を製造することにより向上する。本発明の方法はまた、より直接的な銅膜への経路を提供し、中間酸化膜の形成を回避する。

【0027】

本発明の銅蒸着方法においては、銅を表面に、または基材の空隙部内あるいは上に蒸着することができる。好適な基材としては、典型的には電子産業において超大規模集積回路の製造するために用いられている基材を包含する、導電性、半導電性および絶縁性基材が挙げられる。好適な基材は、典型的には、銅、シリコン、二酸化ケイ素、低k基材、または銅の移行を防止するためのバリア層がコートされた低k基材を含んでなる。好適なバリ

50

ア層としては、タンタル、窒化タンタル、チタン、窒化チタン、窒化タンタル・シリコン、窒化チタン・シリコン、窒化タンタル・カーボン、炭窒化タンゲステン、および窒化ニオブが挙げられる。「低k」基材は、約4未満の誘電率(「k」)を有する。好適な低k基材としては、ドーパ酸化物(例えば、FSG、HSQ、MSQ、HOSP)、有機物(例えば、SiLK、BCB、FLARE、PAE)、高フッ素化材料(例えば、パリレン-F(parylene-F)、a-CF、およびPTFE)、および多孔性材料(例えば、エアロゲルおよびキセロゲル)が挙げられる。超大規模集積回路は、典型的には数百万ものゲートおよび何億もの個別のトランジスタを含有する。

【0028】

この方法は、銅のより厚い層を積層するために、またはピンホールを排除するために、繰り返すことができる。

10

【0029】

銅錯体の蒸着は、典型的には、0 ~ 200 で実施される。銅錯体の還元は典型的には、0 ~ 200 の同様の温度で実施される。

【0030】

本発明の方法においては、銅錯体が最初に表面活性化された基材に蒸着されるが、蒸着された銅錯体は、銅前駆体自体ではなく、表面活性化基および銅前駆体の反応生成物であり得る。金属銅膜の形成は、銅錯体が還元剤に曝露されるまでは発生しない。

【0031】

高反応性の還元剤が、銅錯体を急速におよび完全に還元するのに好ましい。望ましい還元剤は、揮発性でありおよび加熱により分解しない。還元剤が、基材表面上に蒸着された銅錯体との接触で急速に反応するに十分な還元力のものであることもまた望ましい。これらの還元剤の一つの特徴は、プロトン供与体の存在である。還元性試薬は、錯体の銅イオンを還元するために電子を移行させおよびリガンドをプロトン化するためにプロトンも移行させることが可能であるべきである。酸化された還元剤およびプロトン化されたりガンドは、新たに形成された銅蒸着物の表面から容易に除去することができるべきである。

20

【0032】

銅蒸着方法の一実施形態においては、基材表面への好適な錯体の流束量を達成するように、表面活性化剤および銅錯体が反応器に添加される。これらの試薬の少なくとも一部分が基材(例えば、被覆シリコンウェハ)上に蒸着された後、気相の未蒸着材料がチャンバからポンプ(pumped)またはパージされ、次いで還元剤がおよそ50 ~ 760 mtorrの圧力でチャンバに導入されて、吸着された銅錯体が還元される。基材は、還元の間、およそ0 ~ 200 の間の温度に保持される。銅錯体および還元剤の好適な組み合わせでは、この還元は典型的には20分間に少なくとも90%完了する。還元剤曝露時間は1秒未満~数分間であることができる。

30

【0033】

表面活性化基、銅前駆体のリガンドおよび還元剤は、この還元反応からの生成物が、還元条件下で基材の表面から容易に除去されるよう選択される。

【実施例】

【0034】

他に記載のない限り、すべての有機試薬は、シグマアルドリッチコーポレーション(Sigma-Aldrich Corporation)(米国ウィスコンシン州、ミルウォーキー(Milwaukee, WI, USA))から入手可能である。

40

【0035】

実施例1

銅膜の蒸着

文献の方法(国際特許出願第PCT/US2004/011734号明細書、2004年4月16日)に従って銅前駆体(ビニルトリメチルシリル)(N,N'-ジエチル-2,4-ペンタンジケイトイミナト)銅(I)を調製した。Ti/SiO₂/Siウェハ上への金の蒸着により金膜を調製した。ウェハを0.6cm×0.6cmの切片に切り取った

50

。金属は750 μm厚であった。使用前に、切片を 1.0×10^{-9} torrでスパッタエッチングして清浄な金表面とし、および真空移送容器中に、連続的なバイルオフ窒素パージで真空雰囲気ドライボックスに移した（ウェハは、周囲雰囲気に曝露されていない）。ウェハを蒸着反応の前に2時間250 °Cで加熱した。

【0036】

以下の処理手順を用いて銅膜を蒸着した。ウェハを、2, 2, 4, 4-テトラメチルペンタノンイミンのヘキサン中の10 μM溶液に接触させた。この浸漬は典型的には一晩であったが、0.75時間もの短さまたは数日もの長さであった。サンプルをヘキサン溶液から除去し、ドライボックス雰囲気中で乾燥させた。ウェハおよび約0.050 gの銅（I）前駆体を含有するセラミックボートを蒸着チャンバにロードした。両方の切片を100 ~ 200 mtorrの圧力で60 °Cに加熱した。ヘリウムガスをキャリアガスとして用いてこの圧力を維持した（ガスはセラミックボート上および次いでウェハ上を流れる）。この流れをおよそ2時間維持した。残りの前駆体を含有するボートを室温に冷却した。蒸着チャンバへの導入前にジエチルシランにヘリウム流を通過させて、ジエチルシランを、次いで蒸着チャンバにガラスバブラーから導入した。1 ~ 2 mLの体積のジエチルシランを蒸着チャンバにこの方策で導入した。チャンバを、次いで排気して過剰なジエチルシランを除去した。ウェハをドライボックスに移送した。このプロセスを22回繰り返した。かすかな銅色が発現した。ESCA分析は薄い銅金属膜の蒸着を立証した。

【0037】

この蒸着法において、銅は基材上にのみ蒸着される。蒸着チャンバの壁面には、60 °Cにおいて、銅膜は現れない。110 °Cでは、この温度は前駆体の熱分解温度より高いため、銅は、基材および蒸着チャンバの壁面に現れる。

本発明の好適な実施態様は次のとおりである。

1. a. 基材を表面活性化剤に曝露して、基材上に表面活性化基の蒸着物を形成する工程と、

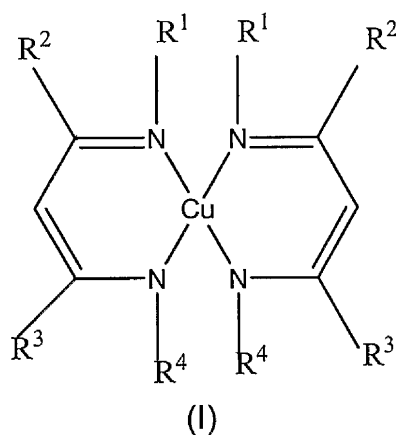
b. 基材上の表面活性化基の蒸着物を銅前駆体に曝露して、基材上に銅錯体の蒸着物を形成する工程と、

c. 蒸着した銅錯体を還元剤と反応させて、基材上に銅金属の蒸着物を形成する工程とを含んでなる、表面上に銅膜を蒸着する方法。

2. 銅前駆体が、ビス（アミノエタノレート）銅（II）、銅（I）ジアルキルアミド、ビス（ジメチルアミノプロパノレート）銅（II）、（ビス（トリメチルシリル）アミド）-銅（I）、および銅（I）t-ブトキシドよりなる群から選択される上記1に記載の方法。

3. 銅前駆体が構造（I）

【化1】



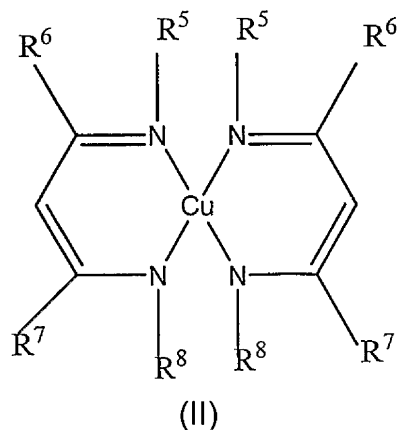
R^1 および R^4 は独立して H、 $C_1 \sim C_5$ アルキル、およびジメチルアミノよりなる群から選択され、

R^2 および R^3 は独立して H、 $C_1 \sim C_5$ アルキル、フェニル、ベンジル、および 4 - ピリジニルよりなる群から選択されるが、ただし、このリガンドの $R^1 \sim R^4$ における炭素の総数は 4 ~ 12 である]

により表される銅錯体よりなる群から選択される上記 1 に記載の方法。

4. 銅前駆体が、構造 (II)

【化 2】



10

20

[式中、

R^5 および R^8 はジメチルアミノであり、そして

R^6 および R^7 は独立して H、 $C_1 \sim C_5$ アルキル、フェニル、ベンジル、および 4 - ピリジニルよりなる群から選択されるが、ただし、このリガンドの $R^5 \sim R^8$ における炭素の総数は 4 ~ 14 である、または

R^5 および R^8 は独立して H、 $C_1 \sim C_5$ アルキル、およびジメチルアミノよりなる群から選択され、そして

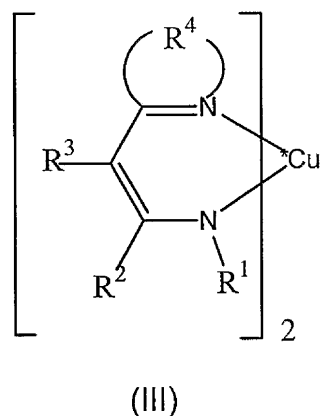
R^6 および R^7 は H、 $C_1 \sim C_5$ アルキル、フェニル、ベンジル、および 4 - ピリジニルよりなる群から選択されるが、ただし、 R^6 または R^7 の一方は 4 - ピリジニルであり、かつこのリガンドの $R^5 \sim R^8$ における炭素の総数は 4 ~ 14 である]

30

により表される銅錯体よりなる群から選択される上記 1 に記載の方法。

5. 銅前駆体が、構造 (III)

【化 3】



40

[式中、

50

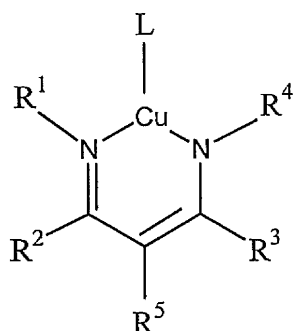
R^1 、 R^2 および R^3 は独立して水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、およびネオペンチルよりなる群から選択され、

R^4 は $-(CH_2)_n-$ 、ここで、 n は 3、4、または 5 である、である]

により表される銅錯体よりなる群から選択される上記 1 に記載の方法。

6. 銅前駆体が、構造 (IV)

【化 4】



(IV)

[式中、

L は $C_2 \sim C_{15}$ オレフィン、 $C_2 \sim C_{15}$ アルキン、ニトリル、芳香族複素環、およびホスフィンの群から選択され、

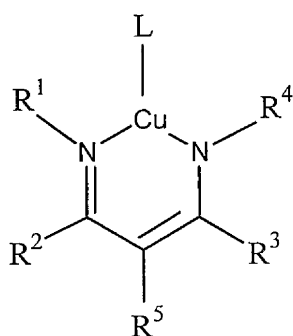
R^1 および R^4 は独立して水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、およびネオペンチルよりなる群から選択され、

R^2 、 R^3 および R^5 は独立して水素、フッ素、トリフルオロメチル、フェニルおよび $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基よりなる群から選択される]

により表される銅錯体よりなる群から選択される上記 1 に記載の方法。

7. 銅前駆体が、構造 (V)

【化 5】



(V)

[式中、

L は $C_2 \sim C_{15}$ オレフィン、 $C_2 \sim C_{15}$ アルキン、ニトリル、芳香族複素環、およびホスフィンの群から選択され、

R^1 および R^4 は独立して水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、ネオペンチルおよび $C_3 \sim C_5$ アルキレンよりなる群から選択され、

R^2 、 R^3 および R^5 は独立して水素、フッ素、トリフルオロメチル、フェニル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルおよび $C_3 \sim C_5$ アルキレンよりなる群から選択されるが、ただし (R^1 、 R^2) および (R^3 、 R^4) の少なくとも一方は一緒になって $-(CR^6R^7)_n-$ 、

ここで、 R^6 および R^7 は独立して水素、フッ素、トリフルオロメチル、 $C_1 \sim C_5$ アルキル、 $C_1 \sim C_5$ アルキルエステルよりなる群から選択され、 n は 3、4 または 5 である、である]

により表される銅錯体よりなる群から選択される上記 1 に記載の方法。

8. 表面活性化剤がプロトン源である上記 1 に記載の方法。

9. プロトン源が、イミンおよび芳香族窒素複素環よりなる群から選択される上記 8 に記載の方法。

10. 窒素複素環がピラゾールおよび置換ピラゾールよりなる群から選択される上記 9 に記載の方法。

11. 還元剤が、9 - ボラピシクロ [3 . 3 . 1] ノナン、ジボラン、 BR_xH_3 の形態のボラン (式中、 $x = 0, 1$ または 2 であり、 R は独立してフェニルおよび $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基よりなる群から選択される)、ジヒドロベンゾフラン、ピラゾリン、ジシラン、 SiR'_yH_4-y の形態のシラン、式中、 $y = 0, 1, 2$ または 3 であり、 R' は独立してフェニルおよび $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基よりなる群から選択される、および GeR''_zH_4-z の形態のゲルマン、式中、 $z = 0, 1, 2$ 、または 3 であり、 R'' は独立してフェニルおよび $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基よりなる群から選択される、よりなる群から選択される上記 1 に記載の方法。

12. 還元剤が、9 - ボラピシクロ [3 . 3 . 1] ノナン、ボラン、ジボラン、ジヒドロベンゾフラン、ピラゾリン、ゲルマン、ジエチルシラン、ジメチルシラン、エチルシラン、フェニルシラン、シランおよびジシランよりなる群から選択される上記 11 に記載の方法。

13. 基材が、銅、シリコン、二酸化ケイ素、低 k 基材、または銅の移行を防止するためのバリア層でコートされた低 k 基材よりなる群から選択される上記 1 に記載の方法。

14. バリア層が、タンタル、窒化タンタル、チタン、窒化チタン、窒化タンタル・シリコン、窒化チタン・シリコン、窒化タンタル・カーボン、炭窒化タングステン、および窒化ニオブよりなる群から選択される上記 13 に記載の方法。

15. 基材が銅錯体の蒸気に曝露される上記 1 に記載の方法。

16. 基材を表面活性化基に曝露した後であるが、基材上の表面活性化基の蒸着物を銅前駆体に曝露する前に、未蒸着表面活性化剤を除去するパージ工程をさらに含んでなる上記 1 に記載の方法。

17. 基材を表面活性化基に曝露した後であるが、基材上の表面活性化基の蒸着物を銅前駆体に曝露する前に、未蒸着表面活性化剤を除去する排出工程をさらに含んでなる上記 1 に記載の方法。

18. 蒸着された錯体を還元剤の蒸気に曝露する前に、未蒸着銅錯体を除去するパージ工程をさらに含んでなる上記 1 に記載の方法。

19. 蒸着された錯体を還元剤の蒸気に曝露する前に、排気またはパージによって未蒸着銅錯体を除去する排出工程をさらに含んでなる上記 1 に記載の方法。

10

20

30

フロントページの続き

審査官 菊地 則義

(56)参考文献 国際公開第2004/040642(WO, A1)
国際公開第2003/095701(WO, A1)
国際公開第2003/102266(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 16/00～16/56