

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580023547.2

[51] Int. Cl.

C07F 1/08 (2006.01)

C23C 16/00 (2006.01)

C23C 14/26 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 12 月 5 日

[11] 公开号 CN 101084229 A

[22] 申请日 2005.3.14

[21] 申请号 200580023547.2

[30] 优先权

[32] 2004.6.16 [33] US [31] 10/869,532

[86] 国际申请 PCT/US2005/008416 2005.3.14

[87] 国际公布 WO2006/009590 英 2006.1.26

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.12

[71] 申请人 高级技术材料公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 许从应 亚历山大·博罗维克

托马斯·H·鲍姆

[74] 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任
公司

代理人 章社杲

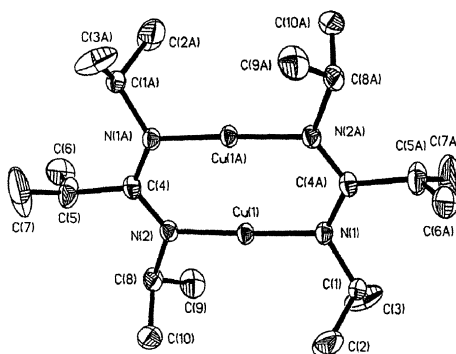
权利要求书 5 页 说明书 11 页 附图 3 页

[54] 发明名称

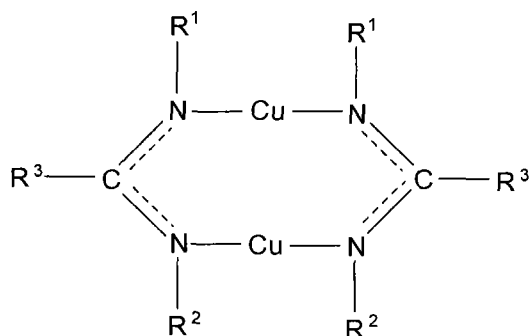
用作铜薄膜沉积前体的铜(I)化合物

[57] 摘要

用于在制造半导体器件中形成铜薄膜的脒铜(I)前体, 以及使用化学汽相沉积或原子层沉积工艺在衬底上沉积脒铜(I)前体的方法。



1. 一种铜前体化合物，其结构式为：



其中：

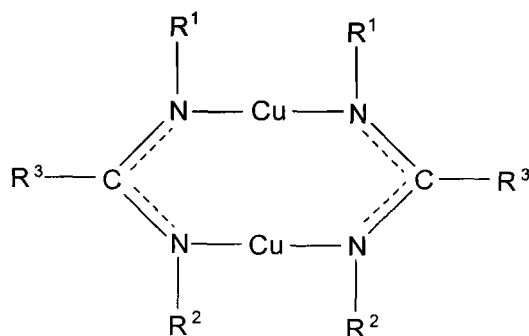
R^1 和 R^2 可以相同或彼此不同，并且各自独立地选自由 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_7 环烷基、芳基、和甲硅烷基的烃基衍生物组成的组；

R^3 选自由 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_7 环烷基、芳基、甲硅烷基的烃基衍生物以及 NR^4R^5 组成的组，其中 R^4 和 R^5 可以相同或彼此不同并且独立地选自由 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_7 环烷基、芳基、以及甲硅烷基的烃基衍生物组成的组；

限制条件是，当 R^1 和 R^2 是异丙基时， R^3 不是甲基。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物，其为 2-异丙基-1,3-二异丙基脒铜 (I) 或 2-二甲基氨基-1,3-二异丙基脒铜 (I)。
3. 根据权利要求 1 所述的化合物，其中， R^1 和 R^2 是异丙基。
4. 一种铜前体制剂，包括：

(a) 以下结构式的铜前体化合物：



其中:

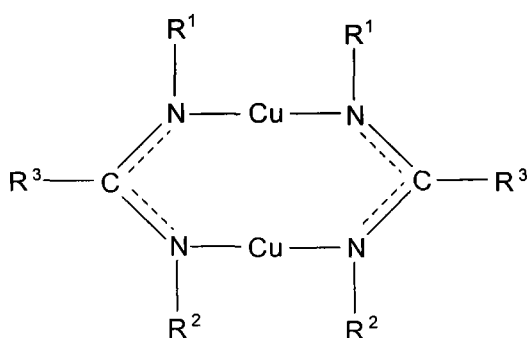
R^1 和 R^2 可以相同或彼此不同, 并且各自独立地选自由 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_7 环烷基、芳基、以及甲硅烷基的烃基衍生物组成的组;

R^3 选自由 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_7 环烷基、芳基、甲硅烷基的烃基衍生物以及 NR^4R^5 组成的组, 其中 R^4 和 R^5 可以相同或彼此不同并且独立地选自由 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_7 环烷基、芳基、以及甲硅烷基的烃基衍生物组成的组; 以及

(b) 用于所述前体化合物的溶剂成分。

5. 根据权利要求 4 所述的铜前体制剂, 其中, 所述溶剂成分包括有机溶剂。
6. 根据权利要求 4 所述的铜前体制剂, 其中, 所述溶剂成分包括选自由烷烃、芳烃、胺和酰胺溶剂组成的组的溶剂。
7. 根据权利要求 4 所述的铜前体制剂, 其中, 所述溶剂成分包括选自由己烷、庚烷、辛烷、戊烷、苯、甲苯、以及二甲基甲酰胺溶剂组成的组的溶剂。
8. 一种在衬底上沉积铜的方法, 包括:

(a) 挥发以下结构式的铜前体:



其中：

R^1 和 R^2 可以相同或彼此不同，并且各自独立地选自由 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_7 环烷基、芳基、以及甲硅烷基的烃基衍生物组成的组；

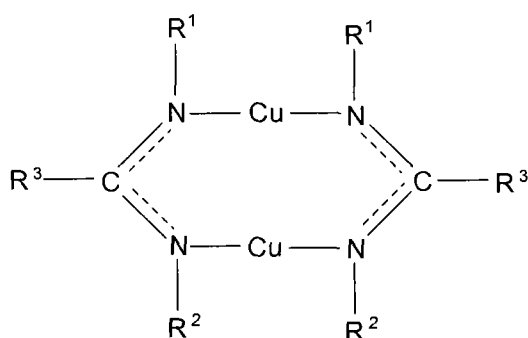
R^3 选自由 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_7 环烷基、芳基、甲硅烷基的烃基衍生物以及 NR^4R^5 组成的组，其中 R^4 和 R^5 可以相同或彼此不同并且独立地选自由 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_7 环烷基、芳基、以及甲硅烷基的烃基衍生物组成的组；

限制条件是，当 R^1 和 R^2 是异丙基时， R^3 不能是甲基，以形成前体蒸汽；以及

(b) 在升高温度的汽相热分解条件下，所述前体蒸汽与所述衬底接触，将铜沉积在所述衬底上。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其中，在化学汽相沉积条件下沉积所述铜。
10. 根据权利要求 8 所述的方法，其中，在原子层沉积条件下沉积所述铜。
11. 根据权利要求 8 所述的方法，所述铜前体为 2-异丙基-1,3-二异丙基脒铜 (I) 或 2-二甲基氨基-1,3-二异丙基脒铜 (I)。

12. 根据权利要求 8 所述的方法，其中，所述衬底是隔离材料。
13. 根据权利要求 12 所述的方法，其中，所述隔离材料包括选自氮化钛、硅化钛、氮化钽、硅化钽、氮硅化钛、氮化铌、氮硅化铌、氮化钨、以及硅化钨组成的组的化合物。
14. 根据权利要求 8 所述的方法，其中，铜的沉积在集成电路的制造过程中发生。
15. 根据权利要求 8 所述的方法，包括通过使用流体输送系统将所述铜前体化合物输送至加工装置。
16. 根据权利要求 8 所述的方法，包括通过使用固体输送系统将所述铜前体化合物输送至加工装置。
17. 根据权利要求 8 所述的方法，其中，所述衬底的温度为约 150℃至约 400℃。
18. 一种将铜沉积到衬底上的方法，包括：
 - (a) 挥发铜前体制剂，其包括：
 - (i) 以下结构式的铜前体化合物：



其中：

R^1 和 R^2 可以相同或彼此不同, 并且各自独立地选自由 H、 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_7 环烷基、芳基、和甲硅烷基的烃基衍生物组成的组;

R^3 选自由 H、 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_7 环烷基、芳基、甲硅烷基的烃基衍生物以及 NR^4R^5 组成的组, 其中 R^4 和 R^5 可以相同或彼此不同并且独立地选自由 H、 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_7 环烷基、芳基、以及甲硅烷基的烃基衍生物组成的组; 以及

(ii) 用于所述前体化合物的溶剂成分,

以形成前体蒸汽; 以及

(b) 在升高温度的汽相热分解条件下, 使所述前体蒸汽与所述衬底接触, 将铜沉积到所述衬底上。

19. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中, 在化学汽相沉积条件下沉积所述铜。
20. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中, 在原子层沉积条件下沉积所述铜。

用作铜薄膜沉积前体的铜(I)化合物

技术领域

本发明通常涉及新型的铜(I)及其合成,并且涉及用于在微电子器件结构中利用该新型铜前体制造铜电路的方法。

背景技术

由于铜的低电阻率、低接触电阻、以及通过降低RC延时而增强器件性能的能力,铜已经成为金属化很大尺寸集成(VLSI)装置的优选金属。铜金属化已经被许多半导体器件制造商用来生产微电子芯片、薄膜记录磁头和封装元件。

铜的化学汽相沉积(CVD)为金属化提供均匀的覆盖。原子层沉积(ALD),其是改进的CVD工艺,也提供对铜种子层而言是关键均匀覆盖。流体CVD前体和/或溶解于溶剂中的固态前体使得可以直接将前体注入和/或流体输送至CVD或ALD蒸发器单元内。准确和精确的输送速率可以通过体积测量而获得,以达到在VLSI装置的CVD或ALD金属化期间的再现性。

许多氟和/或含氧铜CVD前体是商业上可获得的,包括(hfac)Cu(MHY)、(hfac)Cu(3-己炔)、(hfac)Cu(DMCO)和(hfac)Cu(VTMS),其中hfac=1,1,1,5,5,5-六氟乙酰丙酮根(acetonato)、MHY=2-甲基-1-己烯-3-炔、DMCO=二甲基环辛二烯、以及VTMS=乙烯基三甲基硅烷。

集成电路制造中的铜金属化通常在铜层和下层结构(underlying structure)之间利用隔离层,来防止由于铜层与集成电路其他部分的相互作用而引起的有害效应。通常使用的隔离材料范围较宽,包括含金属、金属氮化物、金属硅化物、和金属氮化硅的材料。示例性的隔离材料包括氮化钛、硅化钛、氮化钽、硅化钽、氮硅化钽、氮化铌、氮硅化铌、氮化钨、和硅化钨。在(hfac)CuL型前体用于铜金属化的情况中,在隔离层和铜层之间形成界面层,其导致金属化具有较差的附着力和较高的接触电阻率。

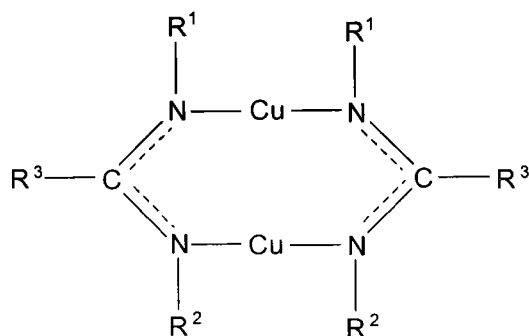
当使用(hfac)CuL铜前体时,较差附着力和过高接触电阻率的缺点很容易形成含氧和/或含氟界面层,这归因于同时包含氧和氟的hfac配体。为了克服这种缺点,提供具有降低氧/氟含量的铜前体将是本领域的重大进步。提供具有无氧特征的铜前体是尤其有利的。

因此,本发明的目的是提供新型缺氧的(无氧和无氟的)铜前体和制剂(配方),以及利用这些前体和制剂在集成电路和其他微电子器件结构制造中形成铜的方法。

发明内容

本发明通常涉及脒铜(I)(copper(I) amidinate)化合物,其有利地具有无氧和无氟的特性,可作为源反应物用于在衬底上形成具有改善的附着力的铜,并涉及利用这种脒铜(I)化合物的方法。

在一个方面,本发明涉及以下结构式的铜前体化合物:



其中:

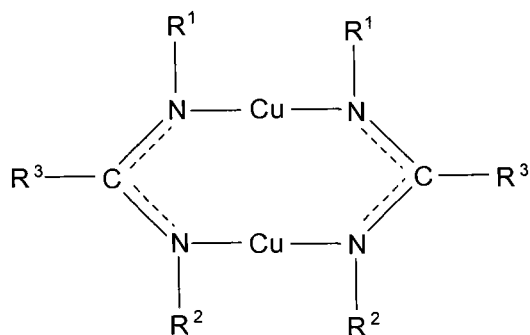
R^1 和 R^2 可以相同或彼此不同, 并且各自独立地选自由 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_7 环烷基、芳基、和甲硅烷基的烃基衍生物组成的组 (例如, $-\text{SiR}_3$, 其中 R 独立地选自由 C_1 - C_6 烷基组成的组);

R^3 选自由 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_7 环烷基、芳基、甲硅烷基的烃基衍生物以及 NR^4R^5 组成的组, 其中 R^4 和 R^5 可以相同或彼此不同并且独立地选自由 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_7 环烷基、芳基、以及甲硅烷基的烃基衍生物组成的组;

条件是, 当 R^1 和 R^2 是异丙基时, R^3 不是甲基。

在另一个方面, 本发明涉及铜前体制剂, 包括:

(a) 以下结构式的铜前体化合物:



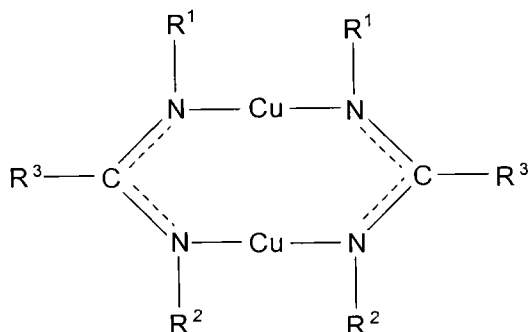
其中:

R^1 和 R^2 可以相同或彼此不同, 并且各自独立地选自由 H、 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_7 环烷基、芳基、和甲硅烷基的烃基衍生物组成的组;

R^3 选自由 H、 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_7 环烷基、芳基、甲硅烷基的烃基衍生物以及 NR^4R^5 组成的组, 其中 R^4 和 R^5 可以相同或彼此不同并且独立地选自由 H、 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_7 环烷基、芳基、和甲硅烷基的烃基衍生物组成的组;

(b) 用于前体化合物的溶剂组合物。

在又一个方面, 本发明涉及在衬底上沉积铜的方法, 包括挥发以下结构式的铜前体:



其中:

R^1 和 R^2 可以相同或彼此不同, 并且各自独立地选自由 H、 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_7 环烷基、芳基、和甲硅烷基的烃基衍生物组成的组;

R^3 选自由 H、 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_7 环烷基、芳基、甲硅烷基的烃基衍生物以及 NR^4R^5 组成的组, 其中 R^4 和 R^5 可以相同或彼此不

同并且独立地选自自由 H、C₁-C₆ 烷基、C₃-C₇ 环烷基、芳基、和甲硅烷基的烃基衍生物组成的组；

限制条件是，当 R¹ 和 R² 是异丙基时，R³ 不是甲基，

以形成前体蒸汽并在升高温度蒸汽热分解条件下使前体蒸汽与衬底接触，使铜沉积在衬底上。

随后的说明和所附的权利要求将使本发明的其它方面、特征和具体实施方式更加显而易见。

附图说明

图 1 是 2-异丙基-1,3-二异丙基脒铜 (I) 的 ¹H-NMR 谱图。

图 2 是 2-异丙基-1,3-二异丙基脒铜 (I) 的同步热分析 (STA) /差示扫描量热法 (DSC) 曲线图。

图 3 是 2-异丙基-1,3-二异丙基脒铜 (I) 的 ORTEP 结构。

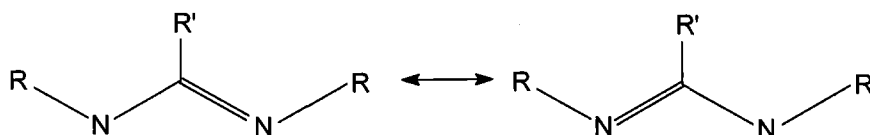
图 4 是 2-二甲基氨基-1,3-二异丙基脒铜 (I) 的 STA/DSC 曲线图。

图 5 是 2-二甲基氨基-1,3-二异丙基脒铜 (I) 的 ORTEP 结构。

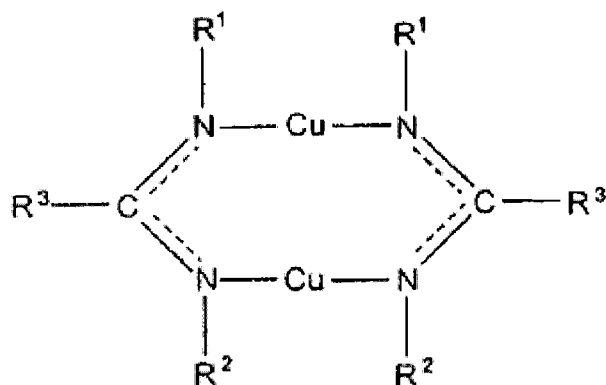
具体实施方式

本发明涉及在衬底上 CVD 或 ALD 形成铜薄膜的新型脒铜 (I) 前体，以及利用这些前体的相应工艺。

脒根 (amidinate) 是大体积单阴离子配体，其具有基本化学结构：



在一个方面，本发明提供以下结构的化合物：



(I)

其中：

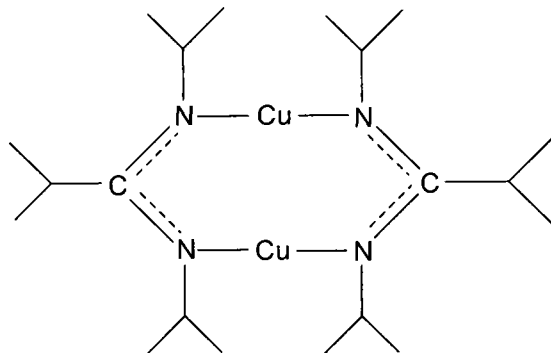
R^1 和 R^2 可以相同或彼此不同，并且各自独立地选自由 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_7 环烷基、芳基、和甲硅烷基的烃基衍生物组成的组（例如， $-\text{SiR}_3$ ，其中 R 独立地选自由 C_1 - C_6 烷基组成的组）；

R^3 选自由 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_7 环烷基、芳基、甲硅烷基的烃基衍生物以及 NR^4R^5 组成的组，其中 R^4 和 R^5 可以相同或彼此不同并且独立地选自由 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_7 环烷基、芳基、和甲硅烷基的烃基衍生物组成的组；

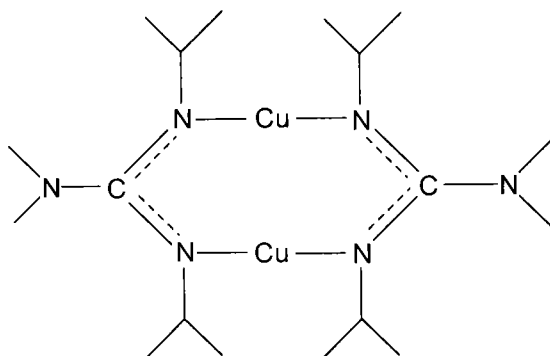
限制条件是，当 R^1 和 R^2 是异丙基时， R^3 不是甲基。

结构式 (I) 的化合物可用于通过 CVD 或 ALD 工艺形成铜膜，其中利用在特定应用领域技术人员可以容易地确定的包括附属的温度、压力、浓度、流速和 CVD 技术的工艺条件。

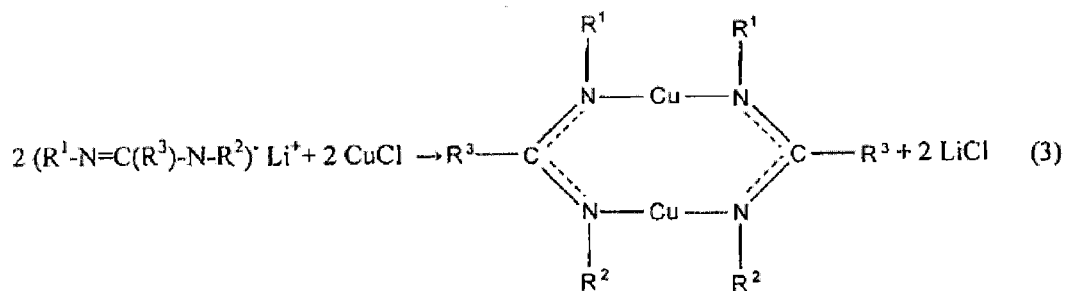
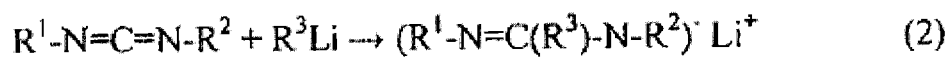
优选的结构式 (I) 的化合物包括 2-异丙基-1,3-二异丙基脒铜 (I):



以及 2-二甲基氨基-1,3-二异丙基脒铜 (I):



根据以下的化学方程式 (2) 和 (3) 可以很容易的合成结构式 (I) 的化合物:



以下将在本文实施例中更全面的描述。

在使用 CVD 或 ALD 时，挥发本发明的铜 (I) 前体，以形成前体蒸汽，然后该蒸汽在升高温度的汽相热分解条件下接触衬底，将铜沉积在衬底上。

2-异丙基-1,3-二异丙基脒铜 (I) 和 2-二甲基氨基-1,3-二异丙基脒铜 (I) 都是易挥发和热稳定的，并且在降低 CVD 或 ALD 反应器中的环境沉积条件 (ambient deposition condition) 下可用作铜 CVD 或 ALD 前体。固态前体可以溶解于有机溶剂中，可用流体输送将溶液计量进蒸发器内，以便转移到反应器。。

更具体地说，作为举例，在形成半导体集成电路、薄膜电路、薄膜封装元件以及薄膜记录磁头线圈中的铜连接线过程中，可以使用本发明的脒铜 (I) 前体成分。为了形成这样的集成电路或薄膜电路，使用的半导体衬底可以具有多个形成在衬底上和/或内的介电和导电层 (多层)。半导体衬底可以包括裸衬底或在裸衬底上形成的任意数目的构成层 (constituent layer)。

在本发明的广泛实践中，含铜层可以利用脒铜 (I) 前体形成于半导体衬底上，用在第一、第二、第三或更多金属化层中。这种铜层通常用于需要低电阻率、高性能和/或高速度电路通道的电路位置。如在本文背景技术中所论述的，在半导体衬底上形成铜层之前，可在衬底上沉积或以其他方式形成隔离层。

然后，利用本文描述的铜前体组合物，可以利用 CVD 或 ALD 系统将铜沉积在晶片上，这种系统在半导体制造领域是众所周知的。此外，水、产生水的化合物、或前体制剂的其它辅助剂可以在 CVD 或 ALD 设备的上游或内部与铜前体混合。同样的，可以以类似的方式使用还原剂。

作为另一个变体，当铜合金组分要沉积到衬底上时，铜前体制剂可以包含或混合其它金属源反应物质，或这些其它反应物质可以分别被蒸发并引入到沉积室。

本发明的组合物可以以各种途径输送到 CVD 或 ALD 反应器。例如，可以使用流体输送系统。可替换地，可以使用组合的流体输送和闪蒸工艺单元，例如 LDS300 流体输送和蒸发器单元（商业上可获自 Advanced Technology Materials, Inc., Danbury, CT），以能够按体积输送低挥发性物质，实现可再现的转送和沉积而无前体的热分解。兼顾可再生的转送和沉积又无热分解的这些考虑对于提供商业可接受的铜 CVD 或 ALD 工艺是重要的。

在流体输送制剂中，液体的铜前体可以以纯液体形式使用，或者液体或固体铜前体可以以含有它的溶剂制剂使用。因此，本发明的铜前体制剂可以包括适宜性质的溶剂成分，该适宜性质可以是对在衬底上形成铜的特定最终应用是理想和有利的。适合的溶剂可以包括例如烷烃溶剂如己烷、庚烷、辛烷、戊烷、或芳烃溶剂例如苯或甲苯、胺以及酰胺。用于特定铜前体的具体溶剂组合物的使用可以容易地以经验来确定，以便为流体输送蒸发和所用具体铜前体的转送选择适当的单一成分或多成分溶剂介质。

在本发明的另一个具体实施方式中，可以使用固体输送系统，例如使用 ProE-Vap 固体输送和蒸发器单元（商业上获自 Advanced Technology Materials, Inc., Danbury, CT）。

对于本发明的前体组合物可以使用种类广泛的 CVD 或 ALD 工艺条件。普遍的工艺条件可以包括 150~400℃ 范围的衬底温度、0.05~5 托（Torr）范围的压力；以及在大约与蒸发器温度相同的 50 至 120℃、在 25~750sccm 的氮、氢、氮、或氩的载气流。

具有有利电特性（低电阻率）和对隔离层（例如，由 TiN 或 TaN 形成的）良好附着力的铜薄膜的沉积，也可以通过本发明的工艺和前体来完成。实际上，沉积的薄膜的共形性（conformality）通过 CVD 或 ALD 技术是可以达到的，该技术优选地对实现“完全填充”（full-fill）铜金属化提供解决途径。本发明的流体输送方法，包括“闪蒸”蒸发和如本文所披露的铜前体化学的使用，能够获得下一代器件的几何结构和尺寸，例如 65nm 线宽的共形垂直互连。这些关键尺寸的互连的共形沉积不能通过目前可获得的物理沉积法来实现。因此，本发明的方法能给将来的换代器件提供可行的途径，实现在本领域的重大进步。

通过以下例举性和非限制性的实施例，更充分显示本发明的特征和优点。

实施例 1 2-异丙基-1,3-二异丙基脒铜（I）的合成

反应是在稳定的氮气流下进行。将 6.3g 1,3-二异丙基碳二亚胺 $((\text{CH}_3)_2\text{CHN}=\text{C}=\text{NCH}(\text{CH}_3))$, 49.9 mmol) 和 50ml 干醚装入 Schlenk 烧瓶并将烧瓶放置在冰水浴中。然后，在约 0℃ 下向磁力搅拌的混合物中逐滴地加入异丙基锂（在 1.6M 的醚中，51.2mmol）32ml。在完成加入后，在室温下将混合物再搅拌两小时。将混合物转移到另一个装有悬浮在 50ml 醚中的 6g CuCl（60.6mmol）的烧瓶中。将这种混合物在室温下搅拌过夜，然后汽提至干燥。固体残留物用戊烷（3 × 50 mL）萃取。萃取后，将戊烷滤液浓缩至稍微混浊。将饱和溶液放置在 -39℃ 的冷冻机中，获得的结晶产品的产率约为 60%。

图 1 示出了 2-异丙基-1,3-二异丙基脒铜(I) 的 ^1H NMR (C_6D_6) 谱，其具有以下峰值： δ 1.20 (d, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}$), 1.23 (br, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{N}$), 3.20 (hept, 1H, CH), 3.45 (br, 1H, CH), 3.95 (br, 1H, CH)。

图 2 示出了 2-异丙基-1,3-二异丙基脒铜 (I) 的 STA/DSC 曲线图。融融峰为约 160℃ 而残留物为约 19%。

图 3 是 2-异丙基-1,3-二异丙基脒铜 (I) 的 ORTEP 结构, 示出了化合物的二聚物结构和 30% 概率的热椭圆体。

实施例 2 2-二甲基氨基-1,3-二异丙基脒铜 (I) 的合成

将纯的 1,3-二异丙基碳二亚胺(12.37 g, 98 mmol, 15.2 mL)缓慢地加入到 LiNMe₂ (5 g, 98 mmol) 溶于 125ml 四氢呋喃 (THF) 的溶液中。观察到放热现象。将反应混合物搅拌 1 小时。此后, 在干箱中向反应混合物加入 9.7g 固体 CuCl (98 mmol)。所得的淡绿悬浮液搅拌过夜, 并在真空下去除所有的挥发物。在 150ml 己烷中清洗残留物。滤液在真空下浓缩并放置在冰箱中, 由此在夜间生长出纯晶体。总产率为 60%, 晶体的熔点为 108℃。1H NMR (C₆D₆): δ 3.42 (七重峰, 1H, J(H-H) = 6 Hz, CH(CH₃)₂), 2.55 (单峰, 3H, N(CH₃)₂), 1.30 (双重峰, 6H, J(H-H) = 6 Hz, CH(CH₃)₂)。13C NMR (C₆D₆): δ 171.95 (Me₂NC(N(iPr))₂), 48.61 (CH(CH₃)₂), 41.29 (N(CH₃)₂), 27.98 (CH(CH₃)₂)。

图 4 是 2-二甲基氨基-1,3-二异丙基脒铜 (I) 的 STA/DSC 曲线图, 其在低于 230℃ 的转送温度下是挥发性的并且残留质量低于 5%。

图 5 是 2-二甲基氨基-1,3-二异丙基脒铜 (I) 的 ORTEP 结构, 示出了处于固态的化合物的二聚结构。2.4152(17) Å 的相对短的 Cu-Cu 距离可以表明弱金属-金属相互作用。平均 Cu-N 距离是 1.875(3) Å, 其与在类似化合物中观察到的非常相似。

如本领域技术人员所明了的, 尽管本文参照各种具体实施方式描述了本发明, 但应该理解到本发明并不限制于此, 而是延伸到和涵盖各种其他改进和具体实施方式。因此, 应根据所附的权利要求广泛地对本发明进行解释和说明。

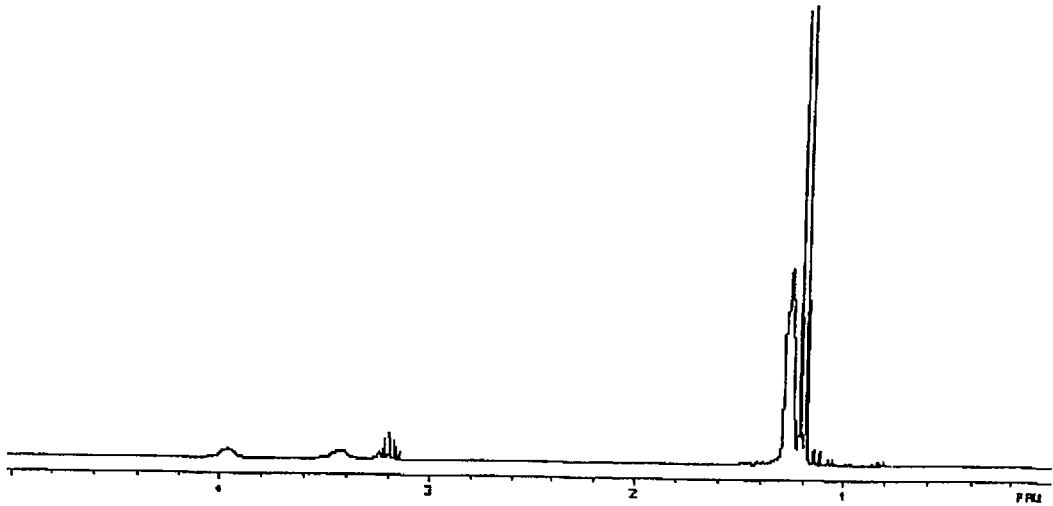


图1

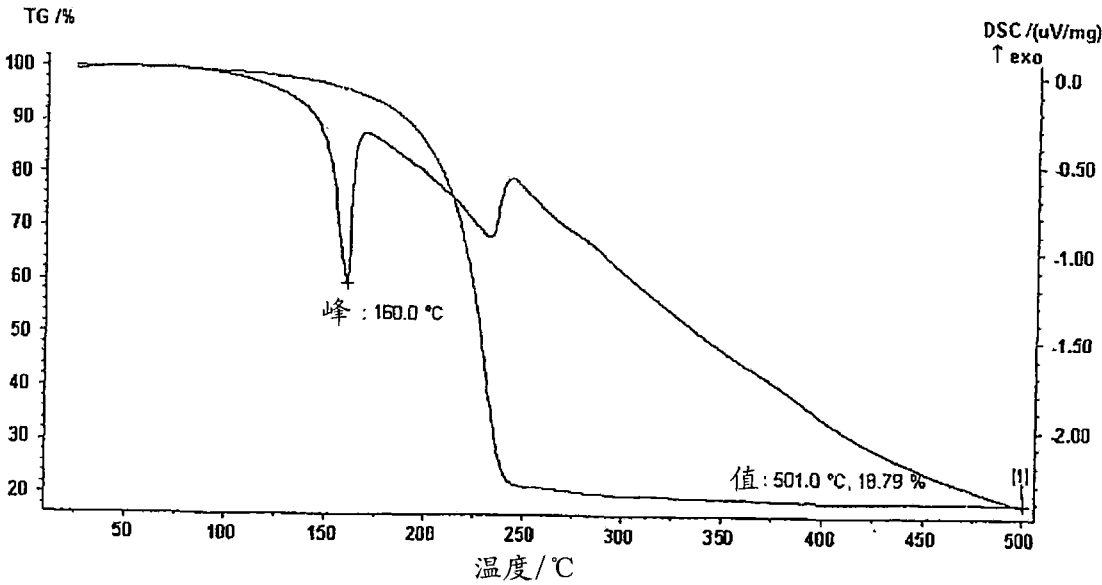


图2

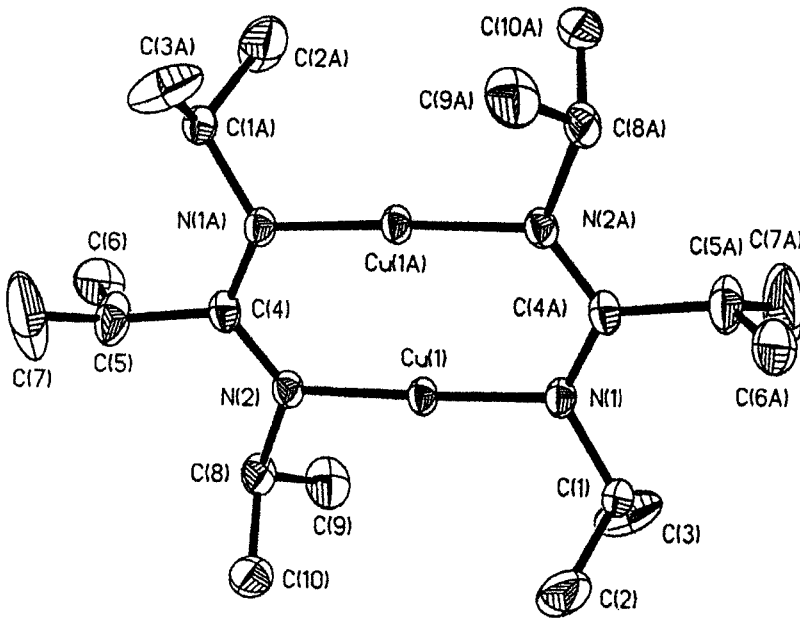


图3

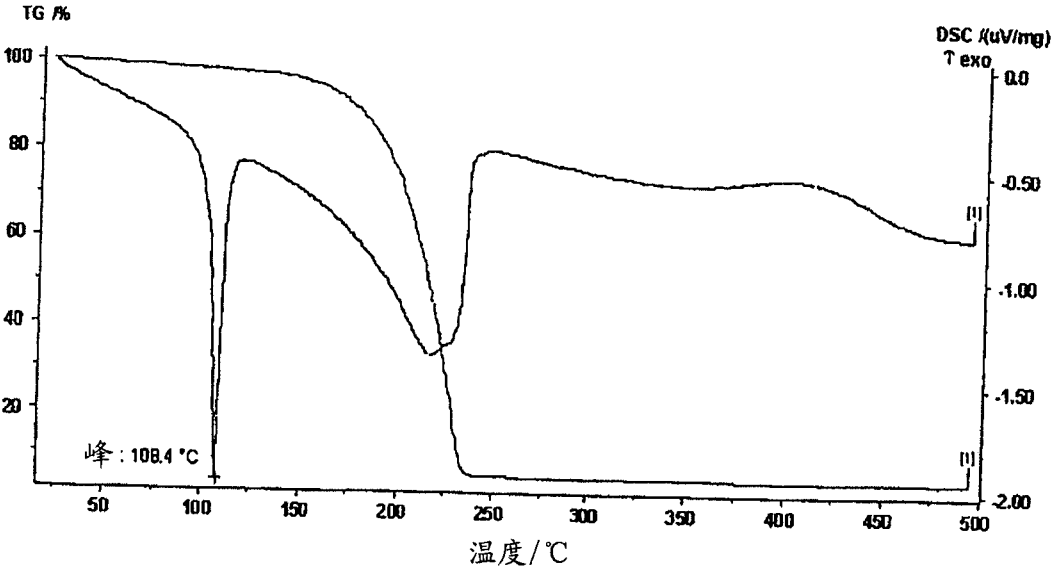


图4

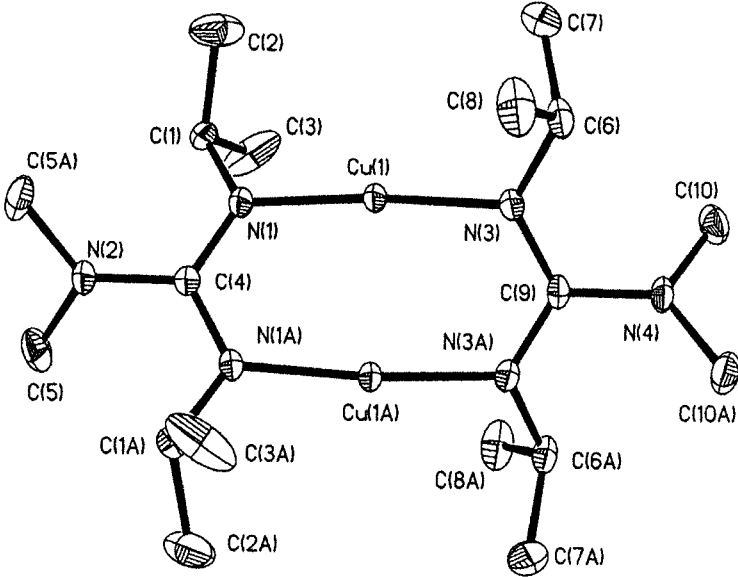


图5