



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 28 394 T2 2007.03.29**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 221 177 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 28 394.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/23213**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 957 751.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/029891**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.08.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **26.04.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.07.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **31.05.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.03.2007**

(51) Int Cl.⁸: **H01L 21/768 (2006.01)**

H01L 23/532 (2006.01)

C23C 16/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

159799 P 15.10.1999 US

176944 P 18.01.2000 US

(73) Patentinhaber:

ASM International N.V., Bilthoven, NL

(74) Vertreter:

**Dr. Weber, Dipl.-Phys. Seiffert, Dr. Lieke, 65183
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

RAAIJMAKERS, Ivo, NL-3723 HD Bilthoven, NL;

HAUKKA, P., Suvi, FIN-00560 Helsinki, FI;

GRANNEMAN, H., Ernst, NL-1217 AD Hilversum,

NL; SAANILA, Antero, Ville, FIN-00570 Helsinki, FI;

SOININEN, Juha, Pekka, FIN-02200 Espoo, FI;

ELERS, Kai-Erik, FIN-00750 Helsinki, FI

(54) Bezeichnung: **KONFORME AUSKLEIDUNGSSCHICHTEN FÜR DAMASZENMETALLISIERUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft allgemein die Bildung von Auskleidungsschichten in Hohlräumen mit hohem Aspektverhältnis während der Herstellung integrierter Schaltkreise und insbesondere die Bildung von Barrierschichten, mit denen in Systemen zur Metallisierung von dualen Damaszenstrukturalen Gräben und Kontaktdurchgängen ausgekleidet werden.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Bei der Herstellung integrierter Schaltkreise werden Schichten aus isolierenden, leitenden und halbleitenden Materialien abgeschieden und in Mustern aufgebracht, um gewünschte Strukturen zu produzieren. "Backend"- oder Metallisierungsprozesse umfassen die Bildung von Kontakten und die Bildung von Metalleitungen oder -drähten. Die Kontaktbildung verbindet in vertikaler Richtung leitfähige Schichten durch eine isolierende Schicht. Herkömmlicherweise werden Kontaktdurchgänge oder -öffnungen in der isolierenden Schicht gebildet, was typischerweise eine Form von Oxid, wie Borphosphatsilikatglas (BPSG), oder aus Tetraethylorthosilikat-(TEOS-)Vorläufern gebildete Oxide umfaßt. Die Durchgänge werden dann mit leitfähigem Material gefüllt, wodurch elektrische Vorrichtungen und Leitungen oberhalb und unterhalb der isolierenden Schichten miteinander verbunden werden. Die durch vertikale Kontakte miteinander verbundenen Schichten beinhalten typischerweise horizontale Metalleitungen, die durch den integrierten Schaltkreis verlaufen. Solche Leitungen werden üblicherweise durch Abscheiden einer Metallschicht über der isolierenden Schicht, Maskieren der Metallschicht in einem gewünschten Leiterbild und Wegätzen von Metall zwischen den gewünschten Drähten oder leitfähigen Leitungen gebildet.

[0003] Das Damaszierungsverfahren umfaßt die Bildung von Gräben im Muster der gewünschten Leitungen, das Auffüllen der Gräben mit einem Metall oder einem anderen leitfähigen Material und das anschließende Rückätzen des Metalls bis auf die isolierende Schicht. Somit verbleiben Drähte innerhalb der Gräben, die in dem gewünschten Muster voneinander isoliert sind. Der Rückätzprozeß umgeht somit die schwierigeren photolithographischen Maskierungs- und Ätzprozesse bei der konventionellen Definition von Metalleitungen.

[0004] Bei einer Erweiterung der Damaszierungsverfahren umfaßt ein als duale Damaszierung bekannter Prozeß die Bildung zweier isolierender Schichten, die typischerweise durch ein Ätzstopmaterial voneinander getrennt sind, und die Bildung von Gräben in der oberen isolierenden Schicht, wie es oben für das Damaszierungsverfahren beschrieben wurde. Nachdem die Gräben eingeätzt wurden, wird eine weitere Maske verwendet, um Kontaktdurchgänge nach unten durch den Boden der Gräben und die untere isolierende Schicht zu ätzen, um tiefer liegende leitfähige Elemente freizulegen, wo Kontakte gewünscht sind.

[0005] Leitfähige Elemente, wie Gateelektroden, Kondensatoren, Kontakte, Leitungen und Leiterschichten, müssen für einen einwandfreien Betrieb des integrierten Schaltkreises jeweils elektrisch voneinander isoliert sein. Zusätzlich zur Bereitstellung von isolierenden Schichten um solche leitfähigen Elemente herum muß dafür Sorge getragen werden, daß eine Diffusion und ein Hindurchstechen von leitfähigen Materialien durch die isolierenden Schichten, was zu unerwünschten Kurzschlüssen zwischen Vorrichtungen und Leitungen führen kann, verhindert wird. Oft werden in einem Substrataufbau Schutzschichten zwischen den Wänden von Durchgängen oder Gräben ausgebildet, um dazu beizutragen, daß das abgeschiedene Material innerhalb der Wände der Durchgänge oder Gräben gehalten wird. Barrieren sind daher für Damaszierungsanwendungen und duale Damaszierungs-Verbindungsanwendungen insbesondere mit kleinen, schnell diffundierenden Elementen, wie Kupfer, geeignet.

[0006] Kandidatenmaterialien für Schutzschichten sollten vor allem wirkungsvolle Diffusionsbarriereigenschaften zeigen. Zusätzlich sollten die Materialien eine gute Adhäsion an benachbarten Materialien (z.B. Oxid-Durchgangswände, Adhäsionsschichten, Ätzstoppschichten und/oder metallische Materialien, mit denen die Durchgänge und Gräben gefüllt sind) zeigen. Für viele Anwendungen wird eine Barrierschicht in einem Stromflußweg positioniert und muß somit leitfähig sein. Typischerweise wurden Barrieren aus Metallnitriden (MN_x), wie Titanitrid (TiN), Tantalnitrid (TaN) und Wolframnitrid (WN), ausgebildet, die für eine Auskleidung von Kontaktdurchgängen und Leitungsgräben und für andere Anwendungsformen von leitfähigen Barrieren ausreichend leitfähig und dicht sind.

[0007] Diese beschichteten Durchgänge oder Gräben werden dann mittels irgendeinem aus einer Vielzahl von Verfahren, einschließlich chemischer Dampfabcheidung (CVD), physikalischer Dampfabcheidung

(PVD) und Elektroplattierung, mit Metall aufgefüllt. Um eine effektive Leitfähigkeit bereitzustellen und eine Elektromigration im Betrieb zu vermeiden, sollte das Metall einer Kontakt- oder Leitungsschicht den Durchgang oder Graben auffüllen, ohne Hohlräume oder Schlüssellocher zu hinterlassen. Das vollständige Auffüllen tiefer, schmaler Öffnungen mit leitfähigem Material wird immer mehr zu einer Herausforderung, da die Dimensionen integrierter Schaltkreise ständig verkleinert werden, um so im Betrieb eine höhere Verarbeitungsgeschwindigkeit und einen geringeren Energieverbrauch zu erzielen.

[0008] Wie es in den [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) gezeigt ist, macht die Verwendung einer leitfähigen Barrierschicht und/oder anderer Auskleidungen das Auffüllen der Gräben und Durchgänge des dualen Damaszierungsverfahrens sogar noch schwieriger. [Fig. 1](#) veranschaulicht ein duales Damaszierungsverfahren, bei dem eine obere isolierende Schicht **10** auf einer unteren isolierenden Schicht **12** ausgebildet wird, welche wiederum auf einer leitfähigen Leiterschicht **14** ausgebildet ist, wobei vorzugsweise eine dielektrische Diffusionsbarriere **15** dazwischenliegt. Die dielektrische Barriere **15** dient dazu, zu verhindern, daß Kupfer oder ein anderes leitfähiges Material aus der darunterliegenden Leiterschicht **14** in die darüberliegende dielektrische Schicht **12** diffundiert.

[0009] Eine Maske wird verwendet, um Gräben **16** in einem gewünschten Leiterbild in Mustern aufzubringen und einzuätzen. In der veranschaulichten Ausführungsform wird der Graben **16** bis auf die Ebene einer Ätzstoppschicht **19**, die zwischen den beiden Isolierschichten **10**, **12** ausgebildet ist, eingätzt. Diese Ätzstoppschicht **19** wird typischerweise vor der Abscheidung der oberen isolierenden Schicht **10** in Mustern aufgebracht und geätzt, wobei eine Hartmaske gebildet wird, die die horizontalen Abmessungen gewünschter Kontaktdurchgänge definiert, welche sich vom Boden des Grabens **16** aus erstrecken sollen. Das fortgesetzte Ätzen durch die Hartmaske **19** öffnet einen Kontaktdurchgang **20** vom Boden des Grabens **16** zur unteren leitfähigen Leiterschicht **14**. [Fig. 1](#) zeigt auch eine obere Ätzstoppschicht oder eine Stoppschicht für chemisch-mechanisches Polieren (CMP) **21** auf der oberen isolierenden Schicht **10**, um eine spätere Planarisierungsstufe zu stoppen, wie es für einen Fachmann auf der Hand liegt.

[0010] Schutzschichten **22**, die bevorzugt aus leitfähigem Material gebildet sind, werden dann auf den exponierten horizontalen Oberflächen und den Seitenwandoberflächen ausgebildet. Typischerweise umfassen die Schichten **22** wenigstens ein Metallnitrid und können zusätzlich adhäsionsverstärkende Schichten und Keimschichten beinhalten. Beispielsweise kann die Schicht **22** eine Dreifachschicht aus Ti/TiN/Cu umfassen. In einer solchen Struktur dient die Titanschicht dazu, die Adhäsion an exponierten Oxidseitenwänden zu verbessern, das Titanitrid dient als Diffusionsbarriere und eine dünne Kupferschicht dient als Keimschicht für die spätere Elektroplattierung von Kupfer. In weiteren Beispielen können die Schichten **22** Tantalnitrid- oder Wolframnitridbarrieren umfassen.

[0011] Die konforme Abscheidung der Schichten **22** ist jedoch bei herkömmlichen Verfahren sehr schwierig. Beispielsweise erfordert die physikalische Dampfabscheidung (PVD), wie das Sputtern, einer Metallschicht (als Adhäsions-, Barriere- und/oder Keimschicht) wenigstens etwa 50 Å (0,005 µm) auf allen Oberflächen des Grabens **16** und des Kontaktdurchgangs **20**. Leider erfordert die PVD von Metall in Hohlräumen mit hohem Aspektverhältnis eine viel stärkere Abscheidung auf den oberen Oberflächen des Werkstücks, um eine ausreichende Abdeckung des Bodens des Durchgangs zu bewirken. Beispielsweise erfordern typische Graben- und Kontaktstrukturen für duale Damaszierungssysteme gemäß dem Stand der Technik die PVD von etwa 500 Å (0,05 µm) an Metall, damit 5 nm (50 Å) an Metall den Boden und die Seitenwände des Kontakts **20** erreichen.

[0012] Diese schlechte Stufenabdeckung ist ein Ergebnis des hohen Aspektverhältnisses von Durchgängen, die in heutigen Ausgestaltungen von integrierten Schaltkreisen für duale Damaszierungsverfahren gebildet werden. Das Aspektverhältnis eines Kontaktdurchgangs ist definiert als das Verhältnis von Tiefe oder Höhe zu Breite. Im Falle von Kontakten bei der dualen Damaszierung verlaufen der Graben **16** und der Kontaktdurchgang **20** zusammen durch zwei Ebenen von isolierenden Schichten **10**, **12** hindurch, so daß das effektive Aspektverhältnis des Durchgangs **20** sehr hoch ist.

[0013] Herkömmliche Abscheidungsprozesse liefern aus vielen verschiedenen Gründen eine sehr schlechte Stufenabdeckung (d.h. das Verhältnis der Seitenwandabdeckung zur Feld- oder der horizontalen Oberflächenabdeckung) bei solchen Durchgängen mit hohem Aspektverhältnis. Aufgrund der Direktionalität von PVD-Techniken tendiert das abgeschiedene Material dazu, sich schneller an den oberen Rändern **26** des Grabens **16** und den oberen Rändern **28** des Durchgangs **20** anzusammeln als am Boden **30** des Durchgangs. Infolge der raschen Ansammlung von abgeschiedenem Material an den oberen Oberflächen der Struktur besetzen die Auskleidestoffe einen großen Teil der Breite der leitfähigen Leitung in dem Graben **16** und einen proportional noch größeren Teil des Kontaktdurchgangs **20**. Diese aufgestackten Ränder **26**, **28** werfen dann

einen Schatten in die tiefer liegenden Bereiche der Struktur, so daß tiefer liegende Oberflächen und insbesondere tiefer liegende Ränder vor einer weiteren Abscheidung geschützt sind. Obwohl die PVD-Abscheidung z.B. mittels Kollimation oder Ionisation des abgeschiedenen Dampfs spezifischer auf den Boden des Durchgangs ausgerichtet werden kann, geht eine solche zusätzliche Direktionalität tendenziell zu Lasten der Seitenwandabdeckung.

[0014] Chemische Dampfabscheidungs-(CVD-)Prozesse wurden für bestimmte Metalle und Metallnitride entwickelt. Die CVD zeigt eine tendenziell bessere Stufenabdeckung als PVD-Verfahren. Damit CVD-Prozesse eine gute Stufenabdeckung erzielen können, muß die Reaktion nach dem sogenannten "oberflächenkontrollierten" System ausgeführt werden. In diesem System haften Reaktionsspezies beim ersten Auftreffen nicht an Graben- oder Durchgangswänden an. Vielmehr prallen die Spezies mehrere Male (z.B. 10- bis 500-mal) von Graben-/Durchgangsoberflächen ab, ehe sie reagieren.

[0015] Die CVD-Prozesse aus dem Stand der Technik laufen bei der Abscheidung von Barrierschichten bei Temperaturen, die niedrig genug sind, um mit den umgebenden Materialien vereinbar zu sein, nicht vollständig innerhalb des oberflächenkontrollierten Bereichs ab. Dementsprechend wird selbst bei CVD-Prozessen tendenziell weitaus weniger Material am Boden des Kontakts einer dualen Damaszstruktur **20** abgeschieden als auf den oberen Oberflächen und den Seitenwänden der Struktur. Die oberen Ränder des Grabens **16** und des Kontakts **20** weisen eine hohe Konzentration von Oberflächenbereich zu Volumen auf. Die Abscheidungen auf den horizontalen oberen Oberflächen und den angrenzenden vertikalen Seitenwandoberflächen verbinden sich, was zu einer gesteigerten Abscheidungsrate in der Nähe der Ränder **26**, **28** führt. Zusätzlich diffundieren fließende Reaktanten langsam in den begrenzten Raum des Grabens **16** und des Kontakts **20** hinein. Dementsprechend ist die Konzentration der Reaktanten, die den Boden **30** des Durchgangs erreichen, relativ zu der Konzentration der Reaktanten, die die oberen Oberflächen der Struktur erreichen, stark reduziert. Obwohl somit die CVD im Vergleich zur PVD etwas besser ist, ist dennoch die CVD-Stufenabdeckung der dualen Damaszstrukturen bei den meisten der derzeit bekannten Niedrigtemperatur-CVD-Techniken nach wie vor uneinheitlich.

[0016] Um schnellere Betriebsgeschwindigkeiten und einen geringeren Energieverbrauch zu erzielen, werden die Dimensionen integrierter Schaltkreise ständig verkleinert. Mit zunehmender Verkleinerung wird das Aspektverhältnis von Kontakten und Gräben immer größer. Dies ist darauf zurückzuführen, daß, während die Breite oder die horizontalen Abmessungen von Strukturen in integrierten Schaltkreisen immer weiter abnehmen, die Dicke der isolierenden Schichten, die Metallschichten voneinander trennen, nicht in gleichem Maße reduziert werden kann. Die Reduzierung der Dicke der isolierenden Schichten wird durch das Phänomen der parasitären Kapazität beschränkt, wobei Ladungsträger durch die Kapazität über die dielektrischen Schichten, die in Sandwichform zwischen leitfähigen Drähten angeordnet sind, verlangsamt oder zum Stillstand gebracht werden. Es ist bekannt, daß eine solche parasitäre Kapazität eine lähmende Wirkung hätte, wenn die isolierende Schicht bei der Verkleinerung der horizontalen Abmessungen proportional dünner gemacht würde.

[0017] In [Fig. 2](#) ist eine verkleinerte Version von [Fig. 1](#) dargestellt, wobei gleiche Teile mit gleichen Bezugszahlen und dem zusätzlichen Suffix "a" bezeichnet sind. Wie es gezeigt ist, führt eine fortgesetzte Verkleinerung zu einem ausgeprägteren Effekt der ungleichmäßigen Stufenabdeckung bei der Auskleidung von dualen Damaszstrukturen. Die Ansammlung von Material an den Rändern **28a** des Kontaktdurchgangs **20a** reduziert rasch die Größe der Öffnung, wodurch die Konzentration von Reaktanten, die den Kontaktdurchgang **20a** erreichen, noch weiter verringert wird. Dementsprechend verringert sich die Abdeckung der Bodenfläche **30a** des Durchgangs sogar noch schneller. Darüber hinaus ist der Prozentanteil des Grabens **16a**, den die Auskleidungsmaterialien bedecken, bei der verkleinerten Struktur aus [Fig. 2](#) viel größer. Da das Auskleidungsmaterial typischerweise weniger leitfähig ist als das nachfolgende Füllmetall (z.B. Kupfer), wird die Gesamtleitfähigkeit reduziert. Schlimmer noch, es können Spitzen an den Rändern **28a** des Kontaktdurchgangs abbrechen, ehe der Boden **30a** ausreichend bedeckt ist, oder sie können während der Abscheidung des Füllmetalls abbrechen.

[0018] Demzufolge besteht ein Bedarf nach effektiveren Verfahren zum Beschichten von Gräben und Durchgängen in integrierten Schaltkreisen, insbesondere im Kontext der Metallisierung von dualen Damaszstrukturen.

[0019] Ritala et al., Chem. Vap. Deposition (1999) 5 (1): 7–9 offenbaren die Abscheidung von TiN unter Anwendung der Atomlagenabscheidung.

Zusammenfassung der Erfindung

[0020] Um diesen Bedarf zu erfüllen, werden hierin Verfahren zur Abscheidung von Auskleidungsmaterialien in Gräben und Kontaktdurchgängen bei Systemen zur Metallisierung von dualen Damaszenstrukturalien mit hohem Aspektverhältnis bereitgestellt. In vorteilhafter Weise erzielen die Verfahren eine hohe Stufenabdeckung, so daß auf allen Oberflächen nur die erforderliche Mindestdicke der Auskleidungsschicht ausgebildet werden muß. Es werden Beispiele zur Verwendung der Verfahren zur Bildung entweder einer oder mehrerer unter Adhäsions-, Barriere- und Elektroplattierungs-Keimschichten bereitgestellt.

[0021] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Metallisierungsverfahren bereitgestellt, welches folgendes umfaßt:

Bilden einer Öffnung in einer Isolierschicht auf einem Halbleitersubstrat, um wenigstens einen Teil eines darunterliegenden leitfähigen Elements freizulegen,

Auskleiden von Oberflächen der Öffnung mit nicht mehr als etwa einer Monoschicht einer halogenidterminierten Metallspezies in einer ersten Phase und

Entfernen von Halogenresten von dem halogenidterminierten Metall durch Reduktion mit Triethylbor in einer zweiten Phase, die sich von der ersten Phase und einer dritten Phase unterscheidet,

Adsorbieren von nicht mehr als etwa einer Monoschicht einer reaktiven Spezies auf der Metallspezies in der dritten Phase und

Wiederholen der ersten, zweiten und dritten Phase in wenigstens etwa 10 Zyklen.

[0022] Im allgemeinen umfassen die Verfahren Zyklen von Reaktantenphasen, wobei jede Phase eine selbstbegrenzende Wirkung hat. "Reine" Metallschichten können beispielsweise durch abwechselndes Adsorbieren von selbstsättigenden, halogenidterminierten Metallmonoschichten und Reduzieren der Metall enthaltenden Monoschicht ausgebildet werden. Metallnitride, die für leitfähige Diffusionsbarrieren geeignet sind, können ausgebildet werden durch abwechselndes Adsorbieren von selbstbegrenzenden, Metall enthaltenden Monoschichten und Ausführen von Ligandenaustauschreaktionen, wobei auf den Metall enthaltenden Monoschichten Halogenreste durch Stickstoff enthaltende Spezies ersetzt werden. Bei der Erfindung werden die Reste der selbstterminierenden, Metall enthaltenden Monoschicht in einer zwischengeschalteten Fänger- oder Einfängerphase vor der Stickstoffphase unter Verwendung von Triethylbor reduziert.

[0023] In vorteilhafter Weise ermöglichen es die Verfahren, in Öffnungen mit hohen Aspektverhältnissen (z.B. Gräben und Durchgängen) leitfähige Schichten mit einheitlicher Dicke auszubilden, und zwar, angepaßt an ihre jeweiligen Funktionen, bevorzugt so dünn wie möglich. Das verbleibende Volumen in solchen Öffnungen wird dadurch maximiert, was ein entsprechend größeres Volumen an hochgradig leitfähigen Füllmaterialien, wie Kupfer, für Metalleitungen und eingebaute Kontakte ermöglicht.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0024] Diese und weitere Aspekte der Erfindung werden für einen Fachmann offensichtlich bei Betrachtung der nachstehenden Beschreibung, der anhängenden Ansprüche und der Zeichnungen, die die Erfindung veranschaulichen und nicht beschränken sollen und wobei:

[0025] [Fig. 1](#) ein schematischer Querschnitt durch eine duale Damaszenstrukturalien mit einer herkömmlichen Barrierschicht, die den Graben und den Kontaktdurchgang auskleidet, ist,

[0026] [Fig. 2](#) allgemein eine ausgekleidete duale Damaszenstrukturalien ähnlich wie [Fig. 1](#) für einen verkleinerten integrierten Schaltkreis zeigt,

[0027] [Fig. 3](#) ein Flußdiagramm ist, welches allgemein ein Verfahren zum Auskleiden dualer Damaszenstrukturalien mit hohem Aspektverhältnis vor dem Auffüllen mit einem noch weitaus leitfähigeren Material zeigt,

[0028] [Fig. 4](#) ein beispielhaftes Gasflußdiagramm für das Abscheiden einer Barrierschicht gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist und

[0029] die [Fig. 5–Fig. 13](#) schematische Querschnitte durch einen teilgefertigten integrierten Schaltkreis zeigen, die allgemein die Konstruktion, die Auskleidung und das Auffüllen eines Grabens und eines Durchgangs, die in isolierenden Schichten auf einem Halbleitersubstrat ausgebildet sind, gemäß einem bevorzugten Prozeßablauf eines dualen Damaszierungsverfahrens veranschaulichen.

Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform

[0030] Obwohl sie im Kontext bestimmter bevorzugter Materialien beschrieben wurden, versteht es sich im Hinblick auf die vorliegende Offenbarung, daß die hier beschriebenen Verfahren und Strukturen sich auf eine Vielzahl anderer Materialien zum Auskleiden von Damaszenstrukturalen anwenden lassen.

[0031] Wie es oben im Abschnitt zum Hintergrund diskutiert wurde, wird durch das Auskleiden von Damaszenstrukturalen und insbesondere dualen Damaszenstrukturalen mittels physikalischer Dampfabcheidung (PVD) und herkömmlicher chemischer Dampfabcheidung (CVD) in nachteiliger Weise ein großer Teil der Gräben und Kontaktdurchgänge gefüllt. Dementsprechend verbleibt weniger Raum für das nachfolgende, hochgradig leitfähige Füllmaterial. Die Verwendung eines dünneren Auskleidungsmaterials würde mehr Raum für hochgradig leitfähige Füllmetalle, wie Kupfer, lassen, was wiederum die Leitfähigkeit und die Geschwindigkeit der Signalübertragung im Betrieb für den integrierten Schaltkreis steigern würde. Herkömmliche Verfahren wie PVD und CVD produzieren naturgemäß in Richtung des oberen Endes der Damaszenstrukturalen dickere Schichten als am Boden. Obwohl sehr viel Forschung betrieben wurde, um eine konformere Stufenabdeckung von Gräben und Kontaktdurchgängen in dualen Damaszenstrukturalen zu erzielen, ist es sehr schwierig, allen Oberflächen solcher Strukturen die gleiche Konzentration an Reaktantenspezies (oder mittels PVD aufgesputtertem Material) zuzuführen. Insbesondere ist es schwierig, den oberen Oberflächen solcher Strukturen die gleiche Konzentration von abgeschiedenen Spezies zuzuführen, wie sie dem Boden tiefer, begrenzter Kontaktdurchgänge, die sich vom Boden eines bereits tiefen Grabens aus erstrecken, zugeführt wird.

[0032] Durch die Bereitstellung einer nahezu vollkommenen Stufenabdeckung erreichen die bevorzugten Ausführungsformen in vorteilhafter Weise auf allen Oberflächen von Gräben und Kontaktdurchgängen in einer dualen Damaszenstrukturalen die notwendige Mindestdicke für die gewünschten Auskleidungsschichten. Wünschenswerterweise sind die Verfahren der bevorzugten Ausführungsform im Vergleich zu den unteren Bereichen des Grabens und des Kontaktdurchgangs in den oberen Bereichen weniger abhängig von der relativen Konzentration der Reaktantenspezies.

[0033] Wie es aus den [Fig. 5–Fig. 8](#) ersichtlich ist, werden gemäß den bevorzugten Ausführungsformen isolierende Schichten auf einem Halbleitersubstrat ausgebildet. Wie aus [Fig. 5](#), auf die zunächst Bezug genommen wird, zu erkennen ist, wird die erste oder untere isolierende Schicht **50** auf einer Barrierschicht **51** und einem leitfähigen Element **52** ausgebildet, welches in der veranschaulichten Ausführungsform Teil einer unteren Zwischenverbindungsschicht ist. Für den Fachmann versteht es sich, daß die Metallisierungssysteme typischerweise eine Metallzusammensetzung für mehrere Leiterschichten einsetzen (z.B. Kupferzwischenverbindungen oder Aluminiumzwischenverbindungen). Die bevorzugten Ausführungsformen können an viele verschiedene Materialien angepaßt werden, jedoch sind bestimmte Ausführungsformen speziell auf die Auskleidung von Damaszenstrukturalen ausgerichtet, bei denen der Boden des Durchgangs oder das untere leitfähige Element **52** eine hochgradig leitfähige Kupferleitung umfaßt. Die erste isolierende Schicht **50** ist vorzugsweise in einer Dicke ausgebildet, die ausreichend ist, um das untere leitfähige Element **52** von den oberen Leitungsstrukturen, die ausgebildet werden sollen, zu isolieren. Eine Ätzstoppschicht oder Hartmaske **54** ([Fig. 6–Fig. 7](#)) ist auf der unteren isolierenden Schicht **50** ausgebildet, und eine zweite oder obere isolierende Schicht **56** ([Fig. 8](#)) ist auf der Ätzstoppschicht **54** ausgebildet. Eine zweite Ätz- oder CMP-Stoppschicht **58** (auch bekannt als Abschirmschicht) ist vorzugsweise ebenfalls auf der oberen isolierenden Schicht **56** ausgebildet.

[0034] In der dargestellten Ausführungsform umfaßt jede der oberen und unteren isolierenden Schichten **50**, **56** mittels plasmaverstärkter CVD, die Tetraethylorthosilikat als Vorläufer verwendet, abgeschiedenes Oxid. Die isolierenden Schichten **50**, **56** des bevorzugten Materials (in der Industrie als "PECVD TEOS" bezeichnet) werden vorzugsweise mit einer Dicke zwischen etwa 0,3 µm und 1,5 µm, bevorzugter zwischen etwa 0,5 µm und 1,0 µm ausgestaltet. Für den Fachmann ist es offensichtlich, daß die isolierende Schicht irgendeines aus einer Anzahl weiterer geeigneter dielektrischer Materialien umfassen kann. Beispielsweise wurden kürzlich dielektrische Materialien entwickelt, die im Vergleich zu herkömmlichen Oxiden eine geringe Permittivität (kleines k) aufweisen. Diese dielektrischen Materialien mit kleinem k umfassen polymere Materialien, poröse Materialien und fluordotierte Oxide. Die vorliegenden Verfahren zur Auskleidung von Gräben und Kontaktdurchgängen sind auch zusammen mit solchen Materialien mit kleinem k von Nutzen.

[0035] Die Ätzstoppschichten **54**, **58** der veranschaulichten Ausführungsform umfassen jeweils ein Material, welches relativ zu den isolierenden Schichten **50**, **56** verschiedene Ätzraten zeigt, was eine bessere Kontrolle der Ätzprozesse erlaubt. In der dargestellten Ausführungsform enthalten die Ätzstoppschichten **54**, **58** Siliciumnitrid (Si₃N₄), welches vorzugsweise in einer Dicke von zwischen etwa 10 nm und 70 nm (etwa 100 Å und 700 Å) und bevorzugter zwischen etwa 200 Å (0,02 µm) und 50 nm (500 Å) bereitgestellt wird. Die untere Barrier-

eschicht **51** umfaßt vorzugsweise auch Si_3N_4 .

[0036] Wie es oben im Abschnitt zum Hintergrund diskutiert wurde, überträgt nach der Ausbildung der unteren isolierenden Schicht **50** und der Ätzstoppschicht **54** ([Fig. 5](#) und [Fig. 6](#)) ein Maskierungs- und Ätzprozeß ein Muster von Öffnungen **55** (von denen eines in [Fig. 7](#) gezeigt ist) auf die Ätzstoppschicht **54**. Die zweite oder obere isolierende Schicht **56** und die optionale CMP-Stoppschicht **58** werden dann auf der Hartmaske **54** ausgebildet.

[0037] Gemäß [Fig. 9A](#), auf die nun Bezug genommen wird, wird das Substrat maskiert und Gräben **60** (von denen einer gezeigt ist) werden durch die obere isolierende Schicht **56** geätzt, was vorzugsweise auf den freigelegten Abschnitten der ersten Ätzstoppschicht **54** endet. Für einen Fachmann versteht es sich, daß die Gräben **60** gemäß einer Ausgestaltung eines integrierten Schaltkreises in gewünschten Mustern für Metalleitungen auf der isolierenden Schicht **56** eingeätzt werden. In der veranschaulichten Ausführungsform beträgt die Breite des Grabens weniger als etwa $0,35\ \mu\text{m}$ und bevorzugter weniger als etwa $0,25\ \mu\text{m}$.

[0038] Das fortgesetzte Ätzen durch die Hartmaske **54** definiert Kontaktdurchgänge **62** (von denen einer gezeigt ist), die sich vom Boden des Grabens und durch die untere isolierende Schicht **50** nach unten erstrecken und darunterliegende leitfähige Elemente (z.B. die Metalleitung **52**) freilegen. Die Kontaktdurchgänge **62** werden durch die Öffnungen **55** in der Hartmaske **54** an diskreten Orten entlang der Gräben **60** definiert. In wünschenswerter Weise haben die Kontaktdurchgänge **62** eine Breite von weniger als etwa $0,35\ \mu\text{m}$ und bevorzugter zwischen etwa $0,05\ \mu\text{m}$ und $0,25\ \mu\text{m}$. Die Breite oder der Durchmesser eines Kontaktdurchgangs **62** kann gleich sein wie oder etwas kleiner sein als die durch den Graben **60** oben definierte Leitungsbreite.

[0039] Das effektive Aspektverhältnis (Tiefe:Breite) des Kontaktdurchgangs **62** ist daher vorzugsweise größer als etwa 2:1. Da die effektive Tiefe des Kontaktdurchgangs **62** durch die beiden isolierenden Schichten **50**, **56** definiert wird, ist das effektive Aspektverhältnis noch bevorzugter größer als etwa 3:1 und beträgt am meisten bevorzugt zwischen etwa 4:1 und 8:1. Die bevorzugten Ausführungsformen sind insbesondere in Verbindung mit Vorrichtungen der zukünftigen Generation, bei denen die Leitungsbreiten und die Kontaktbreiten noch weiter reduziert werden, von Nutzen.

[0040] Gemäß den [Fig. 9B](#) bis [Fig. 9D](#), auf die nun Bezug genommen wird, haben die bevorzugten Ausführungsformen auch zusammen mit Variationen der dualen Damascenstruktur aus [Fig. 9A](#) einen besonderen Nutzen. Teile, die denjenigen aus [Fig. 9A](#) ähneln, sind mit den gleichen Bezugszahlen bezeichnet.

[0041] Gemäß [Fig. 9B](#), auf die nun Bezug genommen wird, ist eine duale Damascenstruktur ohne Abdeckung gezeigt. Wenn die Ausgestaltungsvorschriften Durchgänge **62** ohne Abdeckung zulassen (und diese wünschenswert sind, um eine höhere Schaltkreisdichte zu erzielen), kann eine Maskenfehlausrichtung zu noch größeren Aspektverhältnissen führen. Wenn die Seitenwand eines Durchgangs aus der entsprechenden Kante der durch die Hartmaske **54** definierten Öffnung **55** entfernt wird, wird die effektive Größe des Kontakts kleiner, so daß die Aspektverhältnisse leicht das Doppelte der oben für die in [Fig. 9A](#) veranschaulichte Ausführungsform aufgeführten betragen können.

[0042] Gemäß [Fig. 9C](#), auf die nun Bezug genommen wird, zeigen Durchgänge, die nicht vollständig angelegt sind, in ähnlicher Weise höhere effektive Aspektverhältnisse. Unter solchen Umständen überlappt die Öffnung **55** der Hartmaske **54** eine Kante **70** des leitfähigen Schaltelementes **52**. Kleine überätzte Löcher **72** mit sehr hohem Aspektverhältnis sind in einer isolierenden oder dielektrischen Schicht **74**, die das Schaltelement **52** umgibt, gebildet. Die Tiefe des überätzten Loches **72** ist natürlich von der Selektivität des Ätzens zwischen der Barrierschicht **51** und der es umgebenden dielektrischen Schicht **74** abhängig.

[0043] [Fig. 9D](#) zeigt die Auswirkungen einer Unterhohlung der Barrierschicht **51** beim Ätzen des Durchgangs. Wenn die Barrierschicht **51** mittels eines selektiven Ätzvorgangs aus dem Boden des Durchgangs geätzt wird, um das darunterliegende Schaltelement **52** freizulegen, wird die Barrierschicht **51** tendenziell seitlich vertieft. Die resultierenden Hohlräume **80** sind mittels herkömmlicher Verfahren sehr schwierig auszukleiden.

[0044] [Fig. 9E](#) veranschaulicht noch eine weitere nicht ideale Damascenstruktur. Wenn die Photoresistschicht, die zum Aufbringen eines Musters auf die Struktur verwendet wurde, entfernt wird, werden die aus dielektrischem Material mit kleinem k gebildeten isolierenden Schichten **50**, **56** anfällig gegenüber Angriffen, was in dem Graben **60** und dem Durchgang **61** ein faßförmiges Profil hinterläßt. Es ist auch schwierig, diese Struktur mittels konventioneller Verfahren in effektiver Weise auszukleiden und aufzufüllen.

[0045] In ähnlicher Weise können viele andere nicht ideale Bedingungen zu anderen geschlossenen Profilen, Hohlräumen und/oder extrem hohen Aspektverhältnissen für Gräben und Durchgänge in dualen Damaszenstruktoren führen. Unter solchen Umständen ist ein herkömmliches Verfahren zum Auskleiden und Auffüllen dieser Strukturen ohne Bildung von Hohlräumen ungeeignet. Im Gegensatz dazu können die Verfahren gemäß den bevorzugten Ausführungsformen in effektiver Weise selbst die abweichenden Strukturen der [Fig. 9B](#) bis [Fig. 9E](#) auskleiden. Darüber hinaus ist der Fachmann leicht in der Lage, die hierin offenbarten Verfahren und Filme auch über den Kontext einer dualen Damaszenstruktur hinaus anzuwenden. Beispielsweise können die hierin offenbarten Verfahren auch in effektiver Weise verwendet werden, um Gräben in einzelnen Damaszenen-Leitungssystemen auszukleiden oder um konventionelle Kontaktdurchgänge und Öffnungen zu beschichten. Die Auskleidungsverfahren sind zusammen mit den Verfahrensabläufen der dualen Damaszierung gemäß den bevorzugten Ausführungsformen von besonderem Nutzen.

Verfahren zur Bildung konformer Auskleidungen

[0046] Die so gebildete Damaszenstruktur wird anschließend mit einer hohen Stufenabdeckung ausgekleidet. Gemäß den bevorzugten Ausführungsformen werden Auskleidungen durch einen periodischen Prozeß gebildet, wobei jeder Zyklus eine Schicht auf dem Werkstück in selbstbegrenzender Weise abscheidet, umsetzt oder adsorbiert. Jeder Zyklus umfaßt drei verschiedene Phasen, wobei die Phasen 1 und 3 eine Sättigungsreaktion mit selbstbegrenzender Wirkung sind, die nicht mehr als etwa eine atomare Monoschicht des gewünschten Auskleidungsmaterials hinterlassen.

[0047] [Fig. 3](#) zeigt allgemein ein Verfahren zur Bildung von Auskleidungsschichten für Damaszenstruktoren mit hoher Stufenabdeckung. Das bevorzugte Verfahren ist eine Form der Atomlagenabscheidung (ALD), wobei die Reaktanten dem Werkstück in wechselnden Pulsen in einem Zyklus zugeführt werden. Vorzugsweise bildet jeder Zyklus mittels Adsorption und vorzugsweise mittels Chemisorption nicht mehr als etwa eine Monoschicht aus Auskleidungsmaterial. Die Substrattemperatur wird innerhalb eines Rahmens gehalten, der die Chemisorption vereinfacht. Insbesondere wird die Substrattemperatur auf einer Temperatur gehalten, die ausreichend niedrig ist, um intakte Bindungen zwischen adsorbierten Spezies und der darunterliegenden Oberfläche aufrechtzuerhalten und den Zerfall der Reaktantenspezies zu verhindern. Andererseits wird die Substrattemperatur auf einer Temperatur gehalten, die ausreichend hoch ist, um eine Kondensation der Reaktanten zu vermeiden und die Aktivierungsenergie für die gewünschten Oberflächenreaktionen in jeder Phase bereitzustellen. Natürlich ist der geeignete Temperaturbereich für jede gegebene ALD-Reaktion von der Oberflächenterminierung und den beteiligten Reaktantenspezies abhängig.

[0048] Jeder Puls oder jede Phase jedes Zyklus hat vorzugsweise eine selbstbegrenzende Wirkung. In den unten aufgeführten Beispielen ist jede der Phasen selbstterminierend (d.h. bei einer adsorbierten und vorzugsweise chemisorbierten Monoschicht verbleibt eine Oberfläche, die mit der Chemie dieser Phase nicht reagiert). Ein Überschuß an Reaktantenvorläufern wird in jeder Phase zugeführt, um die Oberflächen der Struktur zu sättigen. Die Oberflächensättigung stellt sicher, daß die Reaktanten alle verfügbaren reaktiven Stellen (vorbehaltlich physikalischer Größenbeschränkungen, wie sie unten ausführlicher diskutiert werden) besetzen, während die Selbstterminierung ein übermäßiges Filmwachstum an Stellen, die den Reaktanten länger ausgesetzt sind, verhindert. Die Sättigung und die selbstterminierende Chemie stellen zusammen eine ausgezeichnete Stufenabdeckung sicher.

[0049] Wie es veranschaulicht ist, beginnt das Verfahren gemäß den bevorzugten Ausführungsformen mit der Bildung **100** einer dualen Damaszenstruktur, wie sie beispielsweise in den [Fig. 9A](#) bis [Fig. 9D](#) gezeigt ist und oben diskutiert wurde.

[0050] Wenn es notwendig ist, werden die freigelegten Oberflächen der dualen Damaszenstruktur (z.B. die Oberflächen des Grabens und der Seitenwand des Durchgangs und der Metallboden, wie in [Fig. 9A](#) gezeigt, oder die Oberflächen einer zuvor abgeschiedenen Adhäsionsschicht) terminiert **102**, um mit der ersten Phase des ALD-Prozesses zu reagieren. Die ersten Phasen (siehe Vergleichstabellen I bis III, Tabelle IV) reagieren beispielsweise mit Hydroxyl-(OH-) oder NH_x-Terminierung. In den unten diskutierten Beispielen erfordern die Siliciumoxid- und Siliciumnitridoberflächen der dualen Damaszenstruktur keine separate Terminierung. Bestimmte Metalloberflächen, wie z.B. der Boden des Durchgangs **61** ([Fig. 9A](#)), können beispielsweise durch Behandlung mit Ammoniak terminiert werden. Wenn das abzuscheidende Auskleidungsmaterial ein Metallnitrid ist, kann für die Oberflächenterminierung in Betracht gezogen werden, daß sie die Bildung einer ersten Adhäsionsschicht und deren Oberflächenterminierung umfaßt, wie es unter Bezugnahme auf Tabelle I unten ausführlicher diskutiert wird, eventuell mit einer zusätzlichen Oberflächenterminierungsbehandlung der Adhäsionsschicht.

[0051] Nach der ersten Oberflächenterminierung **102** wird dem Werkstück notwendigenfalls eine erste chemische Komponente zugeführt **104**. Gemäß den bevorzugten Ausführungsformen, die unten unter Bezugnahme auf [Fig. 4](#) ausführlicher diskutiert werden, umfaßt die erste chemische Komponente eine Metall enthaltende Verbindung, die mit den aus der vorherigen Stufe **102** verbliebenen terminierten Oberflächen reagiert. Dementsprechend wird bei der Oberflächenterminierung eine Metall enthaltende Spezies ersetzt oder adsorbiert. Diese Schicht aus einer Metall enthaltenden Spezies ist selbstterminierend, so daß jegliche überschüssige Bestandteile der ersten chemischen Komponente nicht weiter mit der durch diesen Prozeß gebildeten Monoschicht reagieren. Ein Halogenidligand terminiert die Metall enthaltende Monoschicht.

[0052] Die Metall enthaltende reaktive Spezies wird vorzugsweise in Gasform bereitgestellt und wird demzufolge im folgenden als Metallgasquelle bezeichnet. In einigen Beispielen hat die reaktive Spezies tatsächlich einen Schmelzpunkt, der oberhalb der Prozeßtemperatur liegt (z.B. schmilzt in Vergleichstabelle V unten CuCl bei 430°C, während der Prozeß bei etwa 350°C ausgeführt wird). Dennoch wird die Metallgasquelle für Zwecke der vorliegenden Beschreibung als "flüchtig" angesehen, wenn die Spezies unter den Prozeßbedingungen einen Dampfdruck aufweist, der ausreichend ist, um die Spezies dem Werkstück in ausreichender Konzentration zuzuführen, um freigelegte Oberflächen zu sättigen.

[0053] Die erste chemische Komponente wird dann aus der Reaktionskammer entfernt **106**. In den veranschaulichten Ausführungsformen wird in Stufe **106** lediglich der Fluß der ersten chemischen Komponente gestoppt, während ein Trägergas für eine ausreichende Zeitdauer weiter strömen kann, um überschüssige Reaktanten und Reaktionsnebenprodukte aus den Durchgängen, den Gräben und der Reaktionskammer zu diffundieren oder auszuspülen, und zwar vorzugsweise mit Spülgas mit mehr als etwa dem doppelten Volumen der Reaktionskammer, bevorzugter mit mehr als etwa dem dreifachen Volumen der Reaktionskammer. In der veranschaulichten Ausführungsform umfaßt das Entfernen **106** das weitere Strömenlassen von Spülgas für zwischen etwa 0,1 Sekunden und 20 Sekunden nach dem Stoppen des Flusses der ersten chemischen Komponente. In anderen Anordnungen kann die Kammer zwischen wechselnden chemischen Komponenten vollständig evakuiert werden. Siehe beispielsweise PCT-Veröffentlichungsnummer WO 96/17107, veröffentlicht am 6. Juni 1996, mit dem Titel METHOD AND APPARATUS FOR GROWING THIN FILMS. Zusammen stellen die Adsorption **104** und die Entfernung **106** der Reaktanten eine erste Phase in einem ALD-Zyklus dar.

[0054] Wenn die Reaktanten der ersten chemischen Komponente aus der Kammer entfernt wurden **106**, wird dem Werkstück eine zweite chemische Komponente **108** zugeführt. Die zweite chemische Komponente reagiert wünschenswerterweise mit der in Stufe **104** gebildeten selbstterminierenden Monoschicht. In den veranschaulichten Ausführungsformen, die unten unter Bezugnahme auf [Fig. 4](#) ausführlicher beschrieben werden, umfaßt diese Reaktion das Zuführen einer Stickstoffgasquelle zu dem Werkstück. Stickstoff oder Stickstoff enthaltende Spezies aus der Stickstoffgasquelle reagieren vorzugsweise mit der zuvor adsorbierten, Metall enthaltenden Spezies, wobei ein Metallnitrid anstelle der Metall enthaltenden Monoschicht zurückbleibt.

[0055] In anderen Anordnungen kann die zweite chemische Komponente einfach die Ligandenterminierung der in Stufe **104** gebildeten adsorbierten Metallkomplexmonoschicht einfangen oder entfernen (z.B. durch Ligandenaustausch, Sublimation oder Reduktion) oder die Monoschicht auf andere Weise auf die Abscheidung/Adsorption einer weiteren Monoschicht und/oder die Reaktion mit einer weiteren chemischen Komponente vorbereiten (siehe z.B. Vergleichstabelle I, Tabelle IV und Vergleichstabelle V unten). Die Reaktion **108** ist wünschenswerterweise auch selbstterminierend. Die Reaktanten sättigen die begrenzte Anzahl an Reaktionsstellen, die aus Stufe **104** verblieben sind. Die Temperatur- und Druckbedingungen sind vorzugsweise so ausgestaltet, daß eine Diffusion von Reaktanten aus der zweiten chemischen Komponente durch die Monoschicht zu darunterliegenden Materialien vermieden wird. Die zweite chemische Komponente hinterläßt auch eine Oberflächenterminierung, die so wirkt, daß sie die Abscheidung in einer sättigenden Reaktionsphase begrenzt. In den veranschaulichten Ausführungsformen der Vergleichstabellen II und III unten reagieren Stickstoff- und NH_x -Reste, die eine Metallnitridmonoschicht terminieren, nicht mit NH_3 aus der zweiten chemischen Komponente.

[0056] Nach einer Zeitdauer, die ausreichend ist, um die Metall enthaltende Monoschicht vollständig zu sättigen und mit der zweiten chemischen Komponente umzusetzen, wird die zweite chemische Komponente von dem Werkstück entfernt **110**. Wie bei der Entfernung **106** der ersten chemischen Komponente umfaßt diese Stufe **110** vorzugsweise das Stoppen des Flusses der zweiten chemischen Komponente und das fortgesetzte Strömenlassen von Trägergas für eine Zeitdauer, die ausreichend ist, damit überschüssige Reaktanten und Reaktionsnebenprodukte aus der zweiten chemischen Komponente aus den Durchgängen und Gräben der Damascenstruktur hinausdiffundieren und aus der Reaktionskammer gespült werden können. Beispielsweise können Reaktanten und Reaktionsnebenprodukte durch Einleiten von Spülgas nach dem Stoppen des Flusses

der ersten chemischen Komponente entfernt werden, und zwar vorzugsweise mit wenigstens etwa dem doppelten Kammervolumen an Spülgas und bevorzugter mit wenigstens etwa dem dreifachen Kammervolumen. In der veranschaulichten Ausführungsform umfaßt das Entfernen **110** das fortgesetzte Fließenlassen von Spülgas für zwischen etwa 0,1 Sekunden und 20 Sekunden nach dem Stoppen des Flusses der ersten chemischen Komponente. Die Reaktion **108** und die Entfernung **110** stellen zusammen eine zweite Phase **111** in einem ALD-Zyklus dar.

[0057] In der veranschaulichten Ausführungsform, die außerhalb des Schutzzumfangs der Erfindung liegt und bei der sich zwei Phasen abwechseln, wird die erste Phase des ALD-Prozesses wiederholt, sobald die überschüssigen Reaktanten und Nebenprodukte der zweiten chemischen Komponente aus den Durchgängen und Gräben und vorzugsweise aus der Reaktionskammer hinausdiffundiert sind. Dementsprechend bildet die erneute Zuführung **104** der ersten chemischen Komponente an das Werkstück eine weitere selbstterminierende Monoschicht.

[0058] Die beiden Phasen **107**, **111** repräsentieren somit einen Zyklus **115**, der wiederholt wird, um in einem ALD-Prozess Monoschichten zu bilden. Die erste chemische Komponente reagiert im allgemeinen mit der von der zweiten chemischen Komponente im vorherigen Zyklus verbliebenen Terminierung. Falls notwendig, kann der Zyklus **115** ausgeweitet werden und eine unterschiedliche Oberflächenvorbereitung ähnlich zu Stufe **102** beinhalten, wie es in [Fig. 3](#) in gestrichelten Linien gezeigt ist. Der Zyklus **115** setzt sich dann mit den Stufen **104** bis **110** fort. Dieser Zyklus **115** wird mit ausreichender Häufigkeit wiederholt, um eine Auskleidungsschicht in der dualen Damascenstruktur zu bilden, die eine Dicke hat, welche ausreichend ist, damit sie ihre gewünschte Funktion ausüben kann.

[0059] Obwohl in [Fig. 3](#) nur eine erste und eine zweite chemische Komponente gezeigt sind, versteht es sich, daß in anderen Anordnungen auch zusätzliche chemische Komponenten in jedem Zyklus enthalten sein können (siehe beispielsweise Tabelle IV unten). Weiterhin versteht es sich, daß der Zyklus, obwohl er in den Beispielen unten mit einer ersten Metallphase und einer anschließenden Stickstoffphase gezeigt ist, auch mit der Stickstoffphase beginnen kann, was von den Oberflächen und den chemischen Komponenten der Phasen abhängig ist.

Bildung von Metalladhäsions-Auskleidungsschichten (außerhalb des Schutzzumfangs der Erfindung)

[0060] In Abhängigkeit von den freigelegten Materialien und der gewünschten Chemie der ALD kann vor der Bildung einer Diffusionsbarriereschicht eine Adhäsionsschicht wünschenswert sein oder nicht. Bei TEOS-Oxiden haben die Erfinder herausgefunden, daß die Verwendung einer Adhäsionsschicht nicht notwendig ist. Andererseits können Adhäsionsschichten für Durchgänge und Gräben, die in alternativen isolierenden Materialien, wie aufgespritzten Dielektrika und Materialien mit kleinem k , ausgebildet sind, wünschenswert sein. Leitfähige Adhäsionsschichten können ebenfalls wünschenswert sein, um die Reaktion der ersten Phase gegenüber Metalleitungen oder Erdungsblöcken **52**, die am Boden des Durchgangs **61** freigelegt sind ([Fig. 9A](#)), zu vereinfachen.

[0061] Wenn eine Adhäsionsschicht gewünscht ist, umfaßt die Adhäsionsschicht vorzugsweise eine Auskleidungsschicht aus "reinem" Metall auf den Oxid-, Metall- und Ätzstoppschichten der dualen Damascenstrukturen. Vor der Ausbildung der bevorzugten Barrierschichten wird daher vorzugsweise eine duale Damascenstruktur ähnlich derjenigen in den [Fig. 9A](#) bis [Fig. 9E](#) mit einer Metalladhäsionsschicht ausgekleidet. Wie es im Stand der Technik bekannt ist, können solche Adhäsionsschichten mittels PVD oder CVD gebildet werden. Beispielsweise sind im Stand der Technik PVD-Techniken mit Titan und CVD-Techniken mit Wolfram gut bekannt.

[0062] Bevorzugter wird die Adhäsionsschicht mittels ALD ausgebildet, wie es durch die Prozeßanleitung in Vergleichstabelle I unten beispielhaft veranschaulicht wird. Es versteht sich, daß die hier unter Bezugnahme auf [Fig. 3](#) und unter Bezugnahme auf die speziellen Beispiele von Metallnitriden, wie sie unten ausgeführt werden, offenbarten Prinzipien auf die Bildung einer Vielzahl von Auskleidungsmaterialien anwendbar sind. Beispielsweise kann eine reine Metallschicht abgeschieden werden, indem abwechselnd halogenterminierte Monoschichten aus Metall und strömende Reduktionsmittel, d.h. Triethylbor, abgeschieden werden, um die Halogenterminierung zu entfernen.

[0063] Die Entfernung der Terminierung der Metallmonoschicht durch Binden und Wegtragen des Liganden kann allgemeiner als "Einfangen" oder "Fangen" des Liganden bezeichnet werden. Im nächsten Zyklus kann daher die Metallgasquelle in einer weiteren selbstterminierenden Phase auf die darunterliegende Metallmono-

schicht adsorbieren. Das resultierende ALD-Metall ist als Adhäsionsschicht vor der Abscheidung der Barrierschicht und als Keimschicht nach der Abscheidung der Barrierschicht und vor der Elektroplattierung besonders geeignet.

[0064] Dementsprechend umfaßt eine der Reaktantenspezies eine Metall enthaltende Spezies mit einem Halogenidliganden. Beispielhafte Metallvorläufer umfassen $TaCl_5$ und $TiCl_4$. In der veranschaulichten Ausführungsform wird mittels ALD in abwechselnden Metall- und reduzierenden Phasen, die durch Spülstufen voneinander getrennt sind, eine Keimschicht aus Wolfram (W) gebildet. In der Prozeßanleitung von Vergleichstabelle I unten wechselt Wolframhexafluorid (WF_6) mit einem Fänger in der Form des Reduktionsmittels Triethylbor ($(CH_3CH_2)_3B$) ab.

Vergleichstabelle I

| Phase | Trägergasstrom (slm) | Reaktant | Reaktanten- strom (sccm) | Temperatur (°C) | Druck (Torr) | Zeit (sec) |
|-----------|-------------------------|----------|--------------------------------|--------------------|-----------------|---------------|
| Metall | 600 | WF_6 | 50 | 400 | 10 | 0,25 |
| Spülen | 600 | - | - | 400 | 10 | 0,5 |
| Reduktion | 600 | TEB | 40 | 400 | 10 | 0,1 |
| Spülen | 600 | - | - | 400 | 10 | 0,8 |

[0065] Durch Plasmageneratoren bereitgestellte Radikale können die Abscheidung von Metall enthaltenden Schichten bei den niedrigen Temperaturen der ALD-Prozesse vereinfachen. Ein weiterer beispielhafter ALD-Prozeßablauf mit Metall wird in dem US-Patent Nr. 5,916,365 von Sherman, erteilt am 29. Juni 1999, bereitgestellt.

Verfahren zur Bildung von Barrierschichten aus Metallnitrid

[0066] [Fig. 4](#) und die Tabellen II bis IV unten veranschaulichen beispielhafte Prozesse zur Bildung von Barrierschichten aus Metallnitrid, die die Strukturen der [Fig. 9A](#) bis [Fig. 9E](#) auskleiden. Der Einfachheit halber werden die gleichen Bezugswahlen verwendet, um auf die Phasen und Stufen der Beispiele mit Metallnitrid ([Fig. 4](#)) Bezug zu nehmen, die der allgemeinen Beschreibung von [Fig. 3](#) entsprechen.

[0067] In [Fig. 4](#), auf die nun Bezug genommen wird, wird ein Gasflußablauf gemäß einer bestimmten Ausführungsform außerhalb des Schutzzumfangs der Erfindung dargestellt. In dem veranschaulichten Beispiel wird ein leitfähiges Nitrid und insbesondere ein Metallnitrid gebildet, indem dem Werkstück abwechselnd eine Metallgasquelle und eine Stickstoffgasquelle zugeführt werden. Die erste Phase oder Metallphase **107** in jedem Zyklus chemisorbiert eine Schicht eines Metall enthaltenden Materials, wünschenswerterweise in Abwesenheit der Stickstoffgasquelle. Die zweite Phase oder Stickstoffphase **111** in jedem Zyklus setzt ein Stickstoff enthaltendes Material auf der abgeschiedenen, Metall enthaltenden Schicht um oder adsorbiert es, wünschenswerterweise in Abwesenheit der Metallgasquelle. Es versteht sich, daß in anderen Anordnungen die Reihenfolge der Phasen umgekehrt werden kann und daß die Stufen des Entfernens von Reaktanten oder des Spülens als Teil des vorausgehenden oder nachfolgenden Reaktantenpulses betrachtet werden können.

[0068] Die Oberflächen der Damascenstruktur, auf denen das Auskleidungsmaterial ausgebildet werden soll, werden zunächst terminiert, um eine Oberfläche bereitzustellen, die mit der Metallgasquelle reagiert. In der Ausführungsform von [Fig. 9A](#) beinhalten die freigelegten Oberflächen, auf denen eine Abscheidung gewünscht ist, die Seitenwände der isolierenden Schichten **50**, **56** (in der veranschaulichten Ausführungsform TEOS), freigelegte Ätzstoppschichten **54**, **58** und den Boden des Kontaktdurchgangs **62**, der durch das untere leitfähige Element **52** (in der veranschaulichten Ausführungsform Kupfer) definiert wird. Diese Oberflächen werden vorzugsweise für die Ausbildung von Barrierschichten durch Abscheiden einer Adhäsionsschicht, wünschenswerterweise mittels ALD-Metallabscheidung, wie sie oben diskutiert wurde, und eine weitere Behandlung der Metalladhäsionsschicht beispielsweise mit NH_3 hergestellt. Ohne Adhäsionsschicht können Reaktanten der Metallphase **107** auf die Oxid- und Nitridoberflächen der bevorzugten Damascenstruktur ohne separate Oberflächenterminierung chemisorbieren. In Abhängigkeit von den chemischen Komponenten der Metallphase **107** kann eine Oberflächenbehandlung der freigelegten Metalleitung **52** (z.B. mit NH_3) bereitgestellt

werden.

[0069] Am meisten bevorzugt ist die Metallphase **107** selbstbegrenzend, so daß während der ersten Phase nicht mehr als etwa eine atomare Monoschicht abgeschieden wird. In wünschenswerter Weise wird eine flüchtige Metallgasquelle in einem Puls **104** bereitgestellt. Beispielhafte Metallgasquellen umfassen Titan-tetrachlorid (TiCl_4), Wolframhexafluorid (WF_6), Tantalpentachlorid (TaCl_5) und Kupferchlorid (CuCl).

[0070] Nach einer Zeitdauer, die ausreichend ist, damit die Metallgasquelle in den Boden des Kontaktdurchgangs der dualen Damaszstruktur diffundieren kann, beendet das Abstellen der Metallgasquelle den Metallpuls **104**. Vorzugsweise fließt in einer Spülstufe **106** weiterhin ein Trägergas, bis die Metallgasquelle aus der Kammer gespült wurde.

[0071] Während des Pulses **104** reagiert die Metallgasquelle mit freigelegten und terminierten Oberflächen des Werkstücks, um eine "Monoschicht" aus Metall enthaltenden Spezies abzuscheiden oder zu chemisorbieren. Während die Reaktanten theoretisch an jeder verfügbaren Stelle auf der freigelegten Schicht des Werkstücks chemisorbieren, begrenzt die physikalische Größe der adsorbierten Spezies (insbesondere mit Terminierungsliganden) im allgemeinen die Abdeckung in jedem Zyklus auf einen Bruchteil einer Monoschicht. In dem Beispiel aus Vergleichstabelle II züchtet der ALD-Prozeß Metallnitridschichten von ungefähr $0,35 \text{ \AA}/\text{Zyklus}$ ($0,035 \text{ nm}/\text{Zyklus}$), so daß sich eine vollständige Monoschicht aus abgeschiedenem Material für TiN, das eine Hauptgitterkonstante von etwa $4,2 \text{ \AA}$ ($0,42 \text{ nm}$) hat, etwa alle 15 Zyklen bildet. Jeder Zyklus wird durch ein Paar von Metallgasquellen- und Stickstoffgasquellenpulsen repräsentiert. Der Begriff "Monoschicht", wie er hier verwendet wird, bezieht sich daher auf einen Bruchteil einer Monoschicht während der Abscheidung, was sich in erster Linie auf die selbstbegrenzende Wirkung des Pulses **104** bezieht.

[0072] Insbesondere ist die auf dem Werkstück abgeschiedene/adsorbierte, Metall enthaltende Spezies selbstterminierend, so daß die Oberfläche nicht mehr mit der Metallgasquelle reagiert. In den unten aufgeführten Beispielen hinterläßt TiCl_4 (Vergleichstabelle II) eine Monoschicht aus chloridterminiertem Titan. WF_6 (Vergleichstabelle III und Tabelle IV) hinterläßt eine Monoschicht aus fluorterminiertem Wolfram. In ähnlicher Weise hinterlassen andere flüchtige Metallhalogenide halogenidterminierte Oberflächen. Diese Oberflächen reagieren während des Metallgasquellenpulses **104** nicht mehr mit der Metallquelle oder anderen Bestandteilen des Reaktantenstroms. Da eine übermäßige Aussetzung an die Reaktanten nicht zu einer übermäßigen Abscheidung führt, sagt man, daß die chemische Komponente während der Metallphase **107** des Prozesses selbstbegrenzend ist. Trotz einer längeren Aussetzung an eine höhere Konzentration von Reaktanten ist die Abscheidung auf den oberen Oberflächen des Werkstücks nicht stärker als die Abscheidung auf dem Boden des Durchgangs.

[0073] In einer zweiten Phase **111** des Zyklus **115** wird dem Werkstück dann ein Puls **108** einer Stickstoffgasquelle zugeführt. In den veranschaulichten Beispielen enthält die Stickstoffgasquelle Ammoniak. Vorzugsweise wird die zweite Phase **111** für eine Zeitdauer aufrechterhalten, die ausreichend ist, um die Monoschicht der Metall enthaltenden Spezies, die von der ersten Phase **107** zurückgeblieben ist, vollständig der Stickstoffgasquelle auszusetzen. Nach einer Zeitdauer, die ausreichend ist, damit die Stickstoffgasquelle in den Boden des Kontaktdurchgangs der dualen Damaszstruktur diffundieren kann, beendet das Abschalten des Flusses der Metallgasquelle den Stickstoffpuls **108**. Vorzugsweise strömt in einer Spülstufe **110** weiterhin Trägergas ein, bis die Stickstoffgasquelle aus der Kammer gespült wurde.

[0074] Während des Stickstoffpulses **108** reagiert die Stickstoffgasquelle mit der oder chemisorbiert auf die selbstterminierende Metallmonoschicht, die von der ersten Phase **107** zurückgeblieben ist. In den Ausführungsformen der Vergleichstabellen II und III umfaßt diese Chemisorption eine sättigende Ligandenaustauschreaktion, wodurch die Halogenterminierung der Metallmonoschicht durch eine Stickstoff enthaltende Spezies ersetzt wird. In der Ausführungsform nach Tabelle IV entfernt im Gegensatz dazu eine zwischengeschaltete Einfang- oder Fängerphase vor einem Stickstoffpuls zuerst die Halogenterminierung der Metallmonoschicht. In diesem Fall reagiert in einer dritten Phase die Stickstoff enthaltende Spezies mit dem oder adsorbiert auf das durch die Einfangphase freigelegte Metall. In jedem Fall wird dadurch ein Metallnitrid gebildet, und zwar vorzugsweise in einer einzelnen Monoschicht. In wünschenswerter Weise hinterläßt der Prozeß eine stöchiometrische Menge von Metallnitrid. Wie es in Bezug auf die Metallphase **107** diskutiert wurde, muß die Monoschicht aufgrund der physikalischen Größe der adsorbierten Spezies nicht alle verfügbaren Stellen besetzen. Die zweite Phase **111** hat jedoch auch eine selbstbegrenzende Wirkung.

[0075] Insbesondere reagiert die Stickstoffgasquelle mit der Metall enthaltenden Spezies, die während des vorherigen Pulses der Metallgasquelle auf das Werkstück chemisorbiert wurde. Die Reaktion ist auch oberflä-

chenterminiert, da Ammoniak während des Pulses **108** nicht mit Stickstoff und NH_x -Resten, die die Metallnitridmonoschicht terminieren, reagiert. Darüber hinaus werden die Temperatur- und Druckbedingungen so ausgestaltet, daß eine Diffusion von Ammoniak durch die Metallmonoschicht zu darunterliegenden Materialien vermieden wird. Trotz einer längeren Aussetzung an eine höhere Konzentration von Reaktanten in dieser sättigenden, selbstbegrenzenden Reaktionsphase **111** übersteigt die Dicke des auf den oberen Oberflächen des Werkstücks ausgebildeten Metallnitrids nicht die Dicke des auf dem Boden des Durchgangs ausgebildeten Metallnitrids.

[0076] Die Metallphase **107** (einschließlich des Metallgasquellenpulses **104** und der Spülstufe **106**) und die Stickstoffphase **108** (einschließlich des Stickstoffgasquellenpulses **108** und der Spülstufe **110**) definieren zusammen einen Zyklus **115**, der in einem ALD-Prozeß wiederholt wird. Nach dem ersten Zyklus **115** wird ein zweiter Zyklus **115a** ausgeführt, wobei wieder ein Metallgasquellenpuls **104a** zugeführt wird. Die Metallgasquelle chemisorbiert eine Metall enthaltende Spezies auf der Oberfläche des in dem vorherigen Zyklus **115** ausgebildeten Metallnitrids. Die Metall enthaltenden Spezies reagieren gut mit der freigelegten Oberfläche, wodurch eine weitere Monoschicht oder ein Bruchteil einer Monoschicht aus einer Metall enthaltenden Spezies abgeschieden wird und erneut eine selbstterminierende Oberfläche zurückbleibt, die nicht weiter mit der Metallgasquelle reagiert. Der Strom **104a** der Metallgasquelle wird gestoppt und aus der Kammer gespült **106a**, und (gemäß Vergleichstabellen II und III) eine zweite Phase **111a** des zweiten Zyklus **115a** stellt eine Stickstoffgasquelle bereit, um die zweite Metallmonoschicht zu nitrifizieren. Gemäß dem Beispiel aus Tabelle IV geht der Stickstoffphase eine zwischengeschaltete Einfang- oder Fängerphase voraus.

[0077] Der Zyklus **115a** wird wenigstens 10-mal und bevorzugter wenigstens etwa 20-mal wiederholt, bis ein Metallnitrid ausgebildet wurde, welches eine ausreichende Dicke hat, um in der dualen Damascenstruktur eine Barrierefunktion auszuüben. In vorteilhafter Weise können durch die Verfahren gemäß den Ausführungsformen Schichten mit einer Dicke von weniger als etwa 20 nm (200 Å) und bevorzugter weniger als etwa 100 Å (0,01 µm) mit einer nahezu vollkommenen Stufenabdeckung ausgebildet werden.

Beispiele

[0078] Die Tabellen unten stellen beispielhafte Prozeßanleitungen zur Ausbildung von Metallnitridschichten, die für Barriereanwendungen in Metallisierungssystemen für duale Damascenstrukturen geeignet sind, für die integrierte Verarbeitung in extrem großem Maßstab bereit. Jede der Prozeßanleitungen stellt einen Zyklus in einem Einzelwafer-Prozeßmodul dar. Insbesondere wurden die veranschaulichten Parameter für die Verwendung in dem Einzelwafer-ALD-Modul, welches unter dem Handelsnamen Pulsar 2000™ von ASM Microchemistry Ltd. in Finnland kommerziell erhältlich ist, entwickelt.

[0079] Es sei angemerkt, daß die Parameter in den Tabellen unten (und auch in Vergleichstabelle I oben) nur beispielhaft sind. Jede Prozeßphase ist in wünschenswerter Weise so ausgestaltet, daß die Oberflächen der Durchgänge und Gräben gesättigt werden. Spülstufen sind vorgesehen, um zwischen Reaktionsphasen Reaktanten aus den Durchgängen zu entfernen. Die hier angegebenen Beispiele wurden auf ebenen, ungemusterten Waferoberflächen in einer Pulsar 2000™-Reaktionskammer von ASM Microchemistry Ltd., Finnland, ausgeführt. Es wurde festgestellt, daß ähnliche ALD-Prozesse eine mehr als 90%-ige Stufenabdeckung in Hohlräumen mit Aspektverhältnissen von mehr als etwa 20 erzielen. Im Hinblick auf die hier angegebene Offenbarung kann der Fachmann die Abscheidungsbedingungen für verschiedene Reaktionskammern und verschiedene ausgewählte Bedingungen einfach modifizieren, ersetzen oder in anderer Weise verändern, um bei akzeptablen Abscheidungsraten gesättigte, selbstterminierende Phasen zu erzielen.

[0080] In vorteilhafter Weise sind die hier beschriebenen ALD-Prozesse relativ unempfindlich gegenüber Druck und Reaktantenkonzentration, solange die Zufuhr von Reaktanten ausreichend ist, um die Oberflächen von Gräben und Durchgängen zu sättigen. Des weiteren können die Prozesse bei niedrigen Temperaturen ausgeführt werden. Die Temperatur des Werkstücks wird vorzugsweise während des gesamten Prozesses zwischen etwa 300°C und 500°C gehalten, um relativ schnelle Abscheidungsraten zu erzielen und gleichzeitig die Wärmebilanz während des Backend-Prozesses zu erhalten. Bevorzugter wird die Temperatur zwischen etwa 350°C und 400°C und am meisten bevorzugt zwischen etwa 380°C und 400°C gehalten. Der Druck in der Kammer kann zwischen dem Millitorr-Bereich bis hin zu Überatmosphärendruck liegen, wird jedoch bevorzugt zwischen etwa 133 Pa und 66,5 kPa (1 Torr und 500 Torr), bevorzugter zwischen etwa 10 Torr (1330 Pa) und 100 Torr (13.300 Torr) gehalten.

Vergleichstabelle II

| Phase | Trägergasstrom (slm) | Reaktant | Reaktanten- strom (sccm) | Temperatur (°C) | Druck (Torr) [Pa] | Zeit (sec) |
|------------|-------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------|-------------------------|---------------|
| Metall | 400 | TiCl ₄ | 20 | 400 | 10 [1330] | 0,05 |
| Spülen | 400 | - | - | 400 | 10 | 0,8 |
| Stickstoff | 400 | NH ₃ | 100 | 400 | 10 | 0,75 |
| Spülen | 400 | - | - | 400 | 10 | 1,0 |

[0081] Vergleichstabelle II oben gibt Parameter für die ALD einer Titanitrid-(TiN-)Barrierschicht in Gräben und Kontaktdurchgängen einer dualen Damascenstruktur an. Wie bereits erwähnt, enthält die Metallgasquelle Titan-tetrachlorid (TiCl₄), das Trägergas enthält Stickstoff (N₂) und die Stickstoffgasquelle enthält vorzugsweise Ammoniak (NH₃).

[0082] In der ersten Phase des ersten Zyklus chemisorbiert TiCl₄ auf die Oxid-, Nitrid-, Metall- und/oder OH- oder NH_x-terminierten Oberflächen der Gräben und Kontaktdurchgänge der dualen Damascenstruktur. Die Metallgasquelle umfaßt bei vorgegebenen anderen Prozeßparametern vorzugsweise einen ausreichenden Prozentanteil an Trägergas, um die Oberflächen der Damascenstruktur zu sättigen. Eine Titan-komplex-monoschicht bleibt auf den Oberflächen von Gräben und Durchgängen zurück, und diese Monoschicht ist selbstterminierend mit Chlorid.

[0083] In wünschenswerter Weise umfaßt der Reaktor einen Katalysator, um die Metallgasquelle in eine kleinere und/oder reaktivere Spezies umzuwandeln. In der veranschaulichten Ausführungsform weist die bevorzugte Reaktionskammer Titanwände auf, die in vorteilhafter Weise TiCl₄ in TiCl₃ umwandeln. Die kleineren Spezies diffundieren leicht in Durchgänge, sie besetzen mehr reaktive Stellen pro Zyklus und chemisorbieren leichter auf die aktiven Stellen. Dementsprechend ermöglicht der Katalysator schnellere Abscheidungs-raten. Für den Fachmann ist es offensichtlich, daß für andere chemische Komponenten auch andere Katalysatoren verwendet werden können.

[0084] Nachdem der TiCl₄-Strom gestoppt und durch den kontinuierlichen Zustrom von Trägergas gespült wurde, wird dem Werkstück ein NH₃-Puls zugeführt. Ammoniak macht bei vorgegebenen anderen Prozeßparametern vorzugsweise einen ausreichenden Prozentanteil des Trägergases aus, um die Oberfläche der Metall enthaltenden Monoschicht zu sättigen. Das NH₃ reagiert in einer Ligandenaustauschreaktion gut mit der chloridterminierten Oberfläche der Metallmonoschicht, wobei eine Monoschicht aus Titanitrid (TiN) gebildet wird. Die Reaktion ist durch die Anzahl an verfügbaren, zuvor chemisorbierten Metallchloridkomplexen beschränkt. Weder Ammoniak noch das Trägergas reagieren weiter mit der resultierenden Titanitridmonoschicht, und die Monoschicht verbleibt mit einer Stickstoff- und NH_x-Brückenterminierung. Die bevorzugten Temperatur- und Druckparameter hemmen darüber hinaus die Diffusion von Ammoniak durch die Metallmonoschicht.

[0085] Im nächsten Zyklus bringt die erste Phase TiCl₄ ein, welches gut mit der Oberfläche der Titanitridmonoschicht reagiert, was wiederum eine chloridterminierte Titanschicht hinterläßt. Die zweite Phase des zweiten Zyklus verläuft dann so, wie es in Bezug auf den ersten Zyklus beschrieben wurde. Diese Zyklen werden wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke von Titanitrid ausgebildet wurde.

[0086] In der veranschaulichten Ausführungsform strömt während beider Phasen jedes Zyklus weiterhin Trägergas mit einer konstanten Geschwindigkeit ein. Es versteht sich jedoch, daß Reaktanten durch Evakuieren der Kammer zwischen abwechselnden Gaspulsen entfernt werden können. In einer Anordnung umfaßt der bevorzugte Reaktor Hardware und Software, um während der gepulsten Abscheidung einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten.

Vergleichstabelle III

| Phase | Trägergasstrom (slm) | Reaktant | Reaktanten- strom (sccm) | Temperatur (°C) | Druck (Torr) | Zeit (sec) |
|------------|-------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------|-----------------|---------------|
| Metall | 600 | WF ₆ | 50 | 400 | 10 | 0,25 |
| Spülen | 600 | - | - | 400 | 10 | 0,25 |
| Stickstoff | 600 | NH ₃ | 100 | 400 | 10 | 0,5 |
| Spülen | 600 | - | - | 400 | 10 | 1,0 |

[0087] Vergleichstabelle III oben gibt Parameter für die ALD von Wolframnitrid (WN) an. Wie bereits erwähnt, enthält die Metallgasquelle Wolframhexafluorid (WF₆), das Trägergas enthält Stickstoff (N₂), und die Stickstoffgasquelle enthält vorzugsweise Ammoniak (NH₃). Während jeder der Reaktionsphasen werden die Reaktanten in einer im Hinblick auf die anderen Parameter ausreichenden Menge zugeführt, um die Oberfläche zu sättigen.

[0088] In diesem Fall ist die in der Metallphase ausgebildete Metallmonoschicht selbstterminierend mit Fluorid, welches unter den bevorzugten Bedingungen nicht leicht mit WF₆ reagiert. Die bevorzugte Stickstoffgasquelle reagiert jedoch während der Stickstoffphase mit oder adsorbiert auf die fluoridterminierte Oberfläche in einer Reaktion, die durch die beschränkte Zufuhr von zuvor adsorbierten Wolframfluoridkomplexen beschränkt ist. Darüber hinaus hinterläßt die Nitridierung eine Stickstoff- und NH_x-Terminierung, die in der sättigenden Phase nicht weiter mit überschüssigem Ammoniak reagiert.

Tabelle IV

| Phase | Trägergasstrom (slm) | Reaktant | Reaktanten- strom (sccm) | Temperatur (°C) | Druck (Torr) | Zeit (sec) |
|------------|-------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------|-----------------|---------------|
| Metall | 400 | WF ₆ | 50 | 400 | 10 | 0,25 |
| Spülen | 400 | - | - | 400 | 10 | 0,8 |
| Reduktion | 400 | TEB | 50 | 400 | 10 | 0,01 |
| Spülen | 400 | - | - | 400 | 10 | 0,5 |
| Stickstoff | 400 | NH ₃ | 100 | 400 | 10 | 0,25 |
| Spülen | 400 | - | - | 400 | 10 | 0,5 |

[0089] Tabelle IV oben gibt Parameter für einen weiteren ALD-Prozeß zur Ausbildung von Wolframnitrid (WN) an. Die veranschaulichte Ausführungsform ist insbesondere vorteilhaft für die direkte Abscheidung einer Barrierschicht auf Metall am Boden des Durchgangs und von isolierenden Oberflächen des Grabens und des Durchgangs, ohne daß eine Adhäsionsschicht dazwischenliegt. Wie bereits erwähnt, enthält das Metallgas Wolframhexafluorid (WF₆), das Trägergas enthält Stickstoff (N₂), und die Stickstoffgasquelle enthält vorzugsweise Ammoniak (NH₃). In diesem Fall entfernt ein Einfänger oder Fänger die von der Metallphase zurückgelassenen Liganden. Insbesondere reduziert ein starkes Reduktionsmittel, welches in der veranschaulichten Ausführungsform TEB (Triethylbor) enthält, die halogenterminierte Metallkomplexmonoschicht oder entfernt sie auf andere Weise. Die Stickstoffgasquelle reagiert dann leicht mit der reduzierten Metalloberfläche. In anderen Anordnungen kann der Einfänger die Halogenterminierung in einer Ligandenaustauschreaktion ersetzen, wobei in wünschenswerter Weise eine Oberfläche verbleibt, die mit einer nachfolgenden, Stickstoff enthaltenden Spezies reagiert. Die Stickstoffphase sättigt die Reaktionsstellen, die von der Einfängerphase hinterlassen wurden (d.h. in der veranschaulichten Ausführungsform die freigelegte Wolframoberfläche) und hinterläßt eine Stickstoff- und NH_x-Terminierung, welche in der Sättigungsphase nicht weiter mit überschüssigem Ammoniak reagiert.

[0090] Die zwischengeschaltete Reduktionsphase führt zu einer Kristallinität von Metallnitrid, die eine geringere Widerstandsfähigkeit aufweist als Filme, die durch die Ligandenaustauschreaktion von Vergleichstabelle III gebildet wurden. Eine solche verminderte Widerstandsfähigkeit ist vorteilhaft im Kontext der bevorzugten Barrierschicht der dualen Damaszstruktur, wobei die Barriere in dem leitfähigen Pfad der Leitungen integrierter Schaltkreise plaziert wird.

[0091] Darüber hinaus bindet der zwischengeschaltete Fänger, wie er durch den TEB-Puls von Tabelle IV dargestellt ist, vor der Einführung der Ammoniakphase die von der vorherigen Metallphase hinterlassenen Halogenidreste und trägt sie weg. In vorteilhafter Weise reagiert die Ammoniakphase direkt mit dem in der ersten Phase ausgebildeten Metall, statt in einer Ligandenaustauschreaktion Halogenwasserstoff (z.B. HF) freizusetzen. Im Gegensatz zu HF korrodiert der Komplex, der durch die Bindung von Halogeniden an den Einfänger oder Fänger gebildet wurde, empfindliche Oberflächen, wie das Metall am Boden der Damaszstruktur, nicht. Dementsprechend ist die Metalleitung **52** der dualen Damaszstruktur vor den korrodierenden Wirkungen von HF oder anderen Halogenidspezies geschützt. Es hat sich herausgestellt, daß der Prozeß aus Tabelle IV insbesondere dort von Vorteil ist, wo wie in der bevorzugten Ausführungsform die Metalleitung **52** Kupfer enthält. Das Ätzen des Kupfers wird minimiert und die Einheitlichkeit der abdeckenden Metallnitridabscheidung wird dadurch verbessert.

[0092] Sobald durch das Verfahren von Tabelle IV eine erste dünne Schicht (z.B. 3–10 nm) von Metallnitrid (z.B. WN) ausgebildet wurde, kann die weitere Abscheidung von Barriere- und/oder Adhäsionsmaterialien ohne die zwischengeschaltete Fängerphase fortgesetzt werden. Zwei-Phasen-Zyklen, die Ligandenaustauschreaktionen verwenden, können in effizienterer Weise eine dickere Barrierschicht auf der ersten Schicht bilden. Beispielsweise kann dem WN nach dem Verfahren von Tabelle IV eine weitere Abscheidung von TiN folgen, z.B. mit dem Verfahren von Tabelle II. Die obere TiN-Oberfläche einer WN/TiN-Barriere zeigt eine bessere Kompatibilität mit einigen Prozeßabläufen.

Verfahren zur Ausbildung von Metallkeimschichten

[0093] Nach Ausbildung der Metallnitridbarrierschicht kann eine Keimschicht gewünscht sein, je nach dem Verfahren, welches verwendet wird, um die duale Damaszstruktur aufzufüllen, und in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der abgeschiedenen Barrierschicht. In der veranschaulichten Ausführungsform wird wünschenswerterweise ein Kupferfüllmittel auf die veranschaulichten Metallnitridbarrierschichten elektroplattiert. Dementsprechend wird vorzugsweise zuerst eine hochgradig leitfähige Keimschicht auf der Barrierschicht ausgebildet.

[0094] Wie es im Stand der Technik bekannt ist, umfaßt die Keimschicht vorzugsweise eine Metallschicht, bevorzugter Kupfer, und kann mittels irgendeinem aus einer Anzahl von Prozessen abgeschieden werden. Beispielsweise verwenden Verfahren des Standes der Technik PVD oder Sputtern, um eine Kupferkeimschicht zu bilden. In Verbindung mit der hohen Stufenabdeckung, die beim Ausbilden der vorherigen Metallnitridbarrierschicht mittels ALD erhalten wird, können solche Verfahren für viele duale Damaszstrukturen geeignet sein.

[0095] Vorzugsweise wird ein CVD-Prozeß verwendet, um die Keimschicht mit größerer Stufenabdeckung abzuscheiden. Metallorganische CVD-(MOCVD-)Techniken werden beispielsweise von Wolf et al., "Process and equipment simulation of copper chemical vapour deposition using Cu(HFAC)VTMS", *Microelectronic Engineering*, Band 45, Nr. 1, S. 15–27 (Feb. 1999), offenbart.

[0096] Am meisten bevorzugt wird die Keimschicht auch mittels ALD ausgebildet. Das Volumen, das durch die Ausbildung einer oder mehrerer der Adhäsions-, Barriere- und Keimschichten mit hoher Stufenabdeckung eingespart wird, trägt somit zu einer leitfähigeren Leitung bei, weil ein größeres Volumen für das leitfähigere Füllmaterial zur Verfügung steht und eine gesteigerte Wahrscheinlichkeit besteht, die Kontaktdurchgänge und Gräben vollständig aufzufüllen.

Vergleichstabelle V

| Phase | Trägergasstrom (slm) | Reaktant | Reaktanten- strom (sccm) | Temperatur (°C) | Druck (Torr) | Zeit (sec) |
|-----------|-------------------------|----------|--------------------------------|--------------------|-----------------|---------------|
| Metall | 400 | CuCl | 4 | 350 | 10 | 0,2 |
| Spülen | 400 | - | - | 350 | 10 | 0,5 |
| Reduktion | 400 | TEB | 40 | 350 | 10 | 0,2 |
| Spülen | 400 | - | - | 350 | 10 | 0,5 |

[0097] Vergleichstabelle V oben veranschaulicht einen ALD-Prozeß mit reinem Metall ähnlich demjenigen aus Vergleichstabelle I oben. In alternierenden Phasen wird Kupferchlorid zuerst adsorbiert und dann mit TEB reduziert. In vorteilhafter Weise ist Kupferchlorid im Vergleich zu organischen Kupferspezies eine kleinere reaktive Spezies, was eine schnelle und vollständigere Sättigung reaktiver Stellen auf dem Werkstück vereinfacht.

Resultierende Graben- und Durchgangsleitungen

[0098] In [Fig. 10](#), auf die nun Bezug genommen wird, ist die duale Damaszenstruktur aus [Fig. 9A](#) mit einer Auskleidungsschicht **150** mit hoher Stufenabdeckung gezeigt, die gemäß den oben beschriebenen Verfahren aufgebaut wurde. Wie es zuvor erwähnt wurde, kann die Auskleidungsschicht **150** in Abhängigkeit von den Materialien der Durchgangs- und Grabenstruktur und von den chemischen Komponenten der verschiedenen Abscheidungsstufen zusätzlich zu einer Metallnitridbarriereschicht eine erste Metalladhäsionsschicht umfassen. Die Auskleidungsschicht **150** kann beispielsweise eine Doppelschicht aus W/TiN, W/WN, Ti/TiN, Ti/WN und irgendeine aus einer Anzahl weiterer Kombinationen aus Adhäsionsfilm und Barrierefilm umfassen. In dem Beispiel aus Vergleichstabelle IV wird die Barriereschicht direkt auf Metalloberflächen und isolierenden Oberflächen der dualen Damaszenstruktur abgeschieden und kann optional eine WN/TiN-Doppelschicht umfassen. Vorzugsweise wird wenigstens eine der Teilschichten mittels ALD gemäß den oben offenbarten Verfahren ausgebildet.

[0099] Gemäß den Barriereerfordernissen dualer Damaszierungsverfahren und insbesondere in Verbindung mit schnell diffundierendem Metallfüllmaterial aus Kupfer wird die Metallnitridbarriereschicht der Auskleidungsschicht **150** mit in etwa der minimalen Dicke ausgebildet, die für eine angemessene Ausübung ihrer Barrierefunktion notwendig ist. Dementsprechend hat die Metallnitridschicht, mit der die Struktur aus tiefen Gräben und Durchgängen ausgekleidet ist, vorzugsweise eine Dicke von etwa 20 Å (0,002 µm). Gleichzeitig ermöglicht die hohe Stufenabdeckung, wie sie durch die hier offenbarten Verfahren bereitgestellt wird, die einheitliche Ausbildung der gewünschten Dicke auf allen Oberflächen des Grabens **60** und des Kontaktdurchgangs **62**, einschließlich der isolierenden Seitenwände und eines leitfähigen Bodens des Durchgangs. Dementsprechend ist die Metallnitridauskleidung in dem Durchgang **62** an irgendeinem Punkt der Struktur und an irgendeinem Punkt während des Prozesses vorzugsweise nicht mehr als etwa 20 nm (200 Å) dick. Bevorzugter werden die Metallnitride der bevorzugten Ausführungsformen mit einer Dicke von zwischen etwa 2 nm und 10 nm (20 Å und 100 Å) und am meisten bevorzugt zwischen etwa 40 Å und 80 Å (0,04 und 0,008 µm) abgeschieden.

[0100] Unter den bevorzugten Bedingungen wird pro Zyklus eine Menge an Material abgeschieden, die für einen Bruchteil einer Monoschicht ausreichend ist, was auf die physikalische Größe der chemisorbierten Spezies zurückzuführen ist, die ein Besetzen aller verfügbaren Stellen verhindert, insbesondere wenn die adsorbierte Spezies organische Liganden beinhaltet. In dem Beispiel aus Vergleichstabelle II wächst TiN um etwa 0,035 nm/Zyklus (0,35 Å/Zyklus), so daß vorzugsweise mehr als etwa 50 Zyklen, bevorzugter zwischen etwa 60 und 300 Zyklen und am meisten bevorzugt zwischen etwa 60 und 200 Zyklen ausgeführt werden, um eine zur Verhinderung der Diffusion von Kupfer geeignete TiN-Barriereschicht zu erzeugen.

[0101] Wie bereits erwähnt, ermöglichen die hier beschriebenen Verfahren selbst bei den Graben- und Durchgangsstrukturen der bevorzugten Ausführungsformen mit hohem Aspektverhältnis eine extrem hohe Stufenabdeckung (definiert als die Dicke der Auskleidung am Boden des Durchgangs im Verhältnis zur Dicke der Auskleidung an den Seitenwänden des Durchgangs). Die Auskleidungsschicht **150** und insbesondere mittels ALD ausgebildeter Filme) in der Auskleidungsschicht **150** zeigen vorzugsweise eine Stufenabdeckung von mehr

als 90%, bevorzugter von mehr als etwa 93% und am meisten bevorzugt von mehr als etwa 97%.

[0102] Gemäß [Fig. 11](#), auf die nun Bezug genommen wird, wird optional eine Keimschicht **155** auf der Auskleidungsschicht **150** ausgebildet. Wie es oben erwähnt wurde, ist eine solche Keimschicht **155** wünschenswert, wenn das Füllmetall mittels Elektroplattierung abgeschieden werden soll und wenn die Auskleidungsschicht **155** eine für eine effektive Elektroplattierung unzureichende Leitfähigkeit zeigt. Unter solchen Bedingungen kann die Keimschicht **155** mittels PVD, bevorzugter mittels CVD und am meisten bevorzugt mittels ALD abgeschieden werden. In der veranschaulichten Ausführungsform wird "reines" Kupfer für die Keimschicht verwendet. In anderen Anordnungen kann Wolfram als Keimschicht für die Elektroplattierung verwendet werden. In noch anderen Anordnungen wird keine Keimschicht auf der Auskleidungsschicht **150** verwendet, wie es z.B. in Prozeßabläufen der Fall ist, die einem Füllvorgang ohne Elektroplattierung vorausgehen oder bei denen die Barrierschicht ausreichend leitfähig ist (z.B. Wolframnitrid) und eine direkte Keimbildung von elektroplattiertem Kupfer ermöglicht.

[0103] Gemäß [Fig. 12](#), auf die nun Bezug genommen wird, wird die ausgekleidete Damascenstruktur dann mit einem hochgradig leitfähigen Metall **160** aufgefüllt. In der veranschaulichten Ausführungsform, bei der ein Keimfilm auf der Auskleidungsschicht **150** ausgebildet wird, umfaßt das Füllmetall **160** vorzugsweise elektroplattiertes Kupfer. In anderen Anordnungen kann Metall, wie Aluminium, unter hohem Druck und/oder bei hohen Temperaturen abgeschieden werden, um einen Rückfluß in tiefe Graben- und Durchgangsstrukturen zu unterstützen, wie es für den Fachmann auf der Hand liegt. Wirkungsvolle Barrieren sind auch wichtig, um ein Durchstechen unter den rauen Bedingungen während solcher Abscheidungsprozesse zu verhindern.

[0104] Laut [Fig. 13](#), auf die nun Bezug genommen wird, werden die Strukturen dann mittels chemisch-mechanischer Planarisierung (CMP) oder anderer Rückätzprozesse planarisiert, um in den Gräben **60** isolierte Leitungen **170** mit eingebauten Kontakten **180**, die sich von dort nach unten erstrecken, zu hinterlassen. Die Diffusion des Füllmaterials **160** wird sowohl während des Füllprozesses als auch während irgendeines nachfolgenden Prozesses bei hoher Temperatur verhindert.

[0105] Obwohl die vorstehende Erfindung im Hinblick auf bestimmte bevorzugte Ausführungsformen beschrieben wurde, sind für Durchschnittsfachleute auf dem Gebiet weitere Ausführungsformen offensichtlich. Obwohl beispielsweise Prozesse spezifisch mit bestimmten Auskleidungsmaterialien ausgeführt werden, liegt es für einen Fachmann auf der Hand, daß ALD-Verfahren verwendet werden können, um Damascenstrukturen mit anderen Materialien auszukleiden. Darüber hinaus versteht es sich für den Fachmann, daß es, obwohl die Erfindung im Zusammenhang mit einem bestimmten Prozeßablauf und einer bestimmten Struktur für die Metallisierung von dualen Damascenstrukturen beschrieben wurde, Variationen solcher Systeme gibt, für die die hier offenbarten Verfahren von Nutzen sind. Außerdem sind für den Fachmann in Kenntnis der hiesigen Offenbarung weitere Kombinationen, Auslassungen, Substitutionen und Modifikationen selbstverständlich. Dementsprechend soll die vorliegende Erfindung nicht durch die Auflistung der bevorzugten Ausführungsformen beschränkt sein, sondern soll vielmehr unter Bezugnahme auf die anhängenden Ansprüche definiert werden.

Patentansprüche

1. Metallisierungsverfahren, welches folgendes umfaßt:

Bilden einer Öffnung in einer Isolierschicht auf einem Halbleitersubstrat, um wenigstens einen Teil eines darunterliegenden leitfähigen Elements freizulegen,
 Auskleiden von Oberflächen der Öffnung mit nicht mehr als etwa einer Monoschicht einer halogenidterminierten Metallspezies in einer ersten Phase und
 Entfernen von Halogenresten von dem halogenidterminierten Metall durch Reduktion mit Triethylbor in einer zweiten Phase, die sich von der ersten Phase und einer dritten Phase unterscheidet,
 Adsorbieren von nicht mehr als etwa einer Monoschicht einer reaktiven Spezies auf der Metallspezies in der dritten Phase und
 Wiederholen der ersten, zweiten und dritten Phase in wenigstens etwa 10 Zyklen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, welches das Wiederholen der ersten, zweiten und dritten Phase umfaßt, bis sich eine Schicht mit einer Dicke zwischen etwa 0,002 bis 0,02 µm (20 Å bis 200 Å) bildet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, welches während des Wiederholens der ersten, zweiten und dritten Phase weiterhin das Zuführen eines Trägergases umfaßt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Öffnung ein Schlitz ist, der als Teil eines einzelnen Damaszie-

rungsverfahrens gebildet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Öffnung ein Durchgangsloch ist, welches sich vom Boden eines Damaszierungsschlitzes, der als Teil eines doppelten Damaszierungsverfahrens gebildet wurde, erstreckt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Öffnung ein Loch ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, welches weiterhin das Bilden einer Metallkeimschicht mittels eines Atom-schicht-Abscheidungsverfahrens, welches das Inkontaktbringen des Substrats mit Kupferchlorid und einem Triethylbor-Reduzierungsmittel beinhaltet, umfaßt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die reaktive Spezies der dritten Phase eine Stickstoff enthaltende Spezies umfaßt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Stickstoff enthaltende Spezies Ammoniak umfaßt.

10. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die erste Phase das Einströmen von Wolframhexafluorid umfaßt, die zweite Phase das Einströmen von Triethylbor umfaßt und die dritte Phase das Einströmen von Ammoniak umfaßt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, welches vor der ersten Phase weiterhin das Vorbereiten von Oberflächen der Öffnung auf das Umsetzen mit der Metallspezies umfaßt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Vorbereiten das Abscheiden einer Adhäsionsschicht umfaßt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Adhäsionsschicht eine Metallschicht umfaßt.

14. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Vorbereiten weiterhin das Bilden einer Oberflächenterminierung auf der Adhäsionsschicht umfaßt, wobei die Metallspezies eine Ligandenaustauschreaktion mit der Oberflächenterminierung ausführt.

15. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Vorbereiten das Bilden einer Oberflächenterminierung auf wenigstens einigen Oberflächen der Öffnung umfaßt, wobei die Metallspezies eine Ligandenaustauschreaktion mit der Oberflächenterminierung ausführt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Oberflächenterminierung eine NH_x -Terminierung zumindest an freigelegten Metalloberflächen der Öffnung umfaßt.

Es folgen 14 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

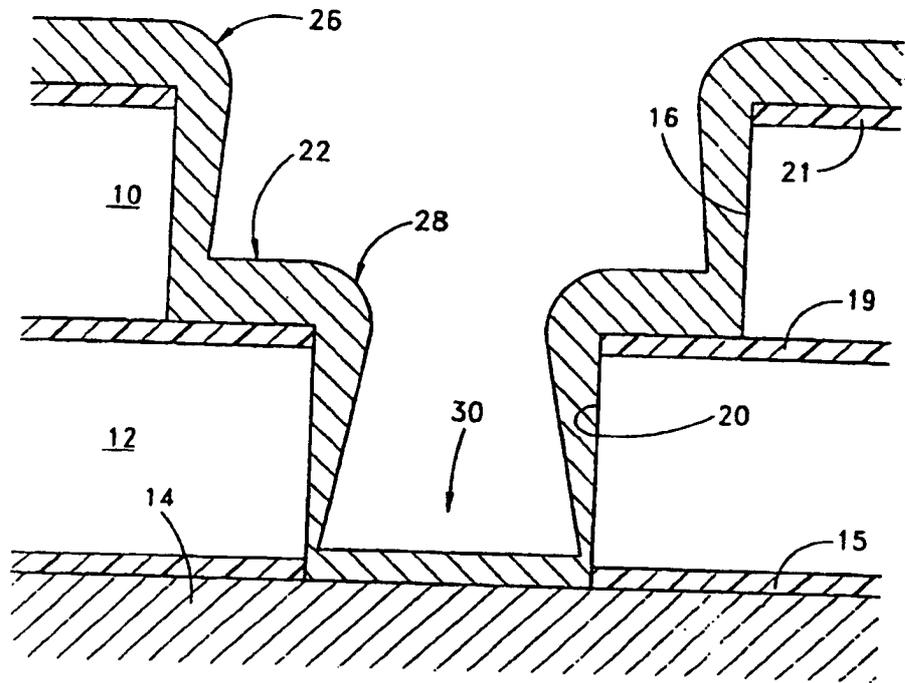


FIG. 1

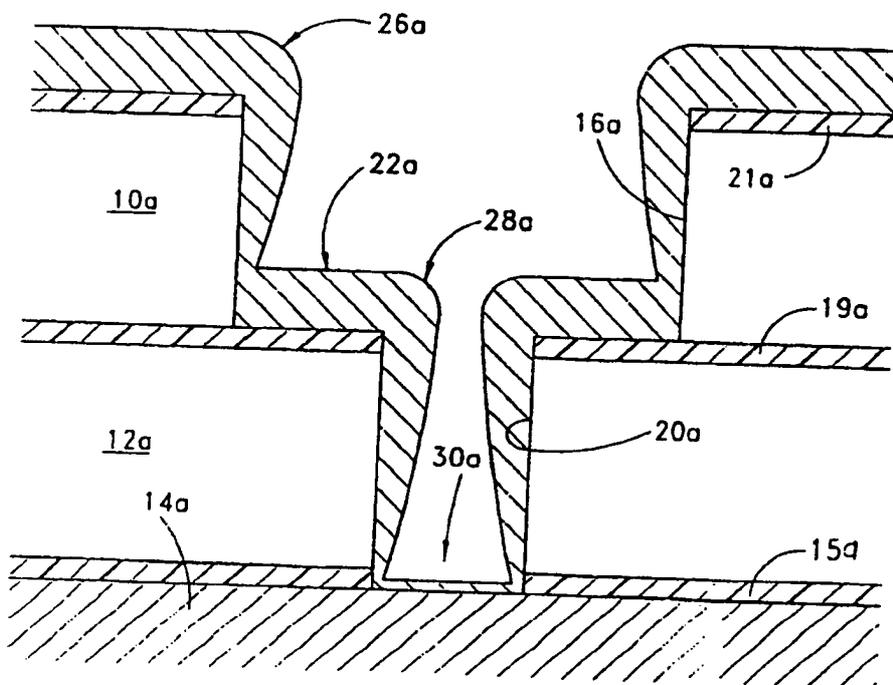


FIG. 2

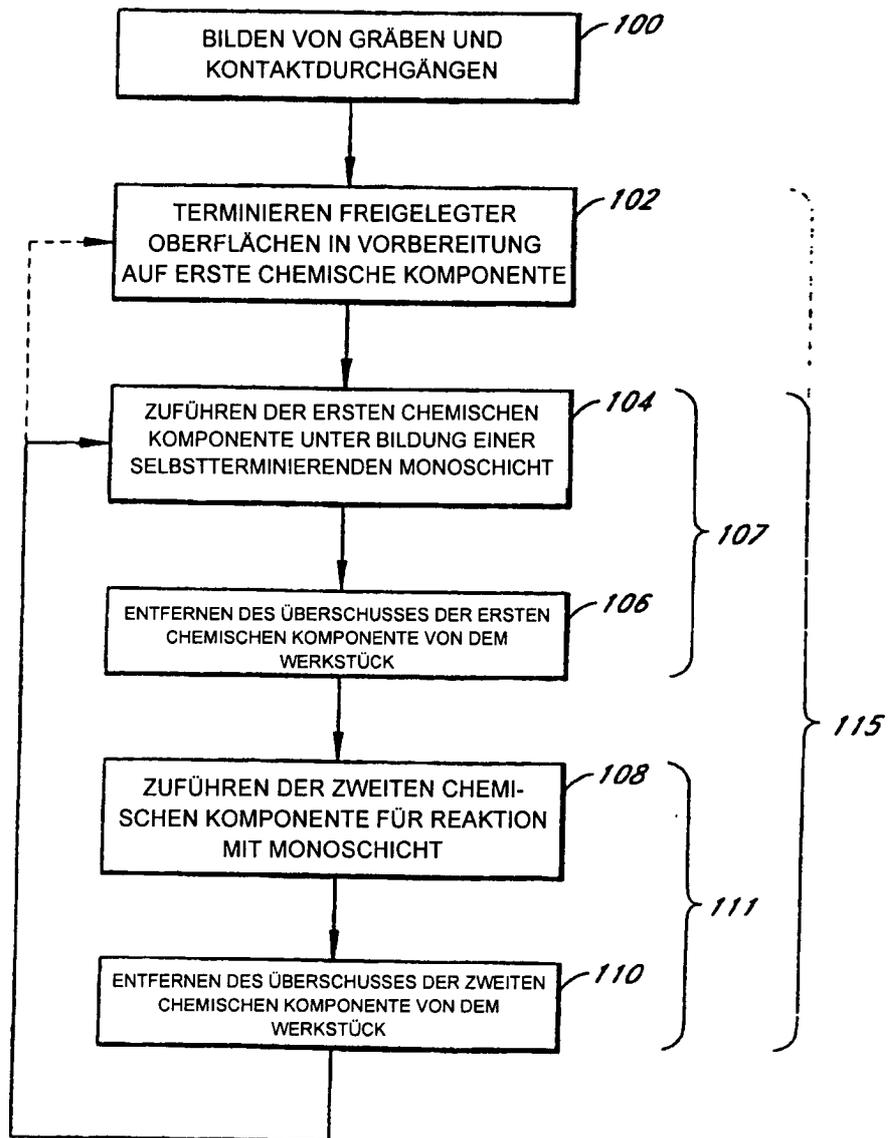


FIG. 3

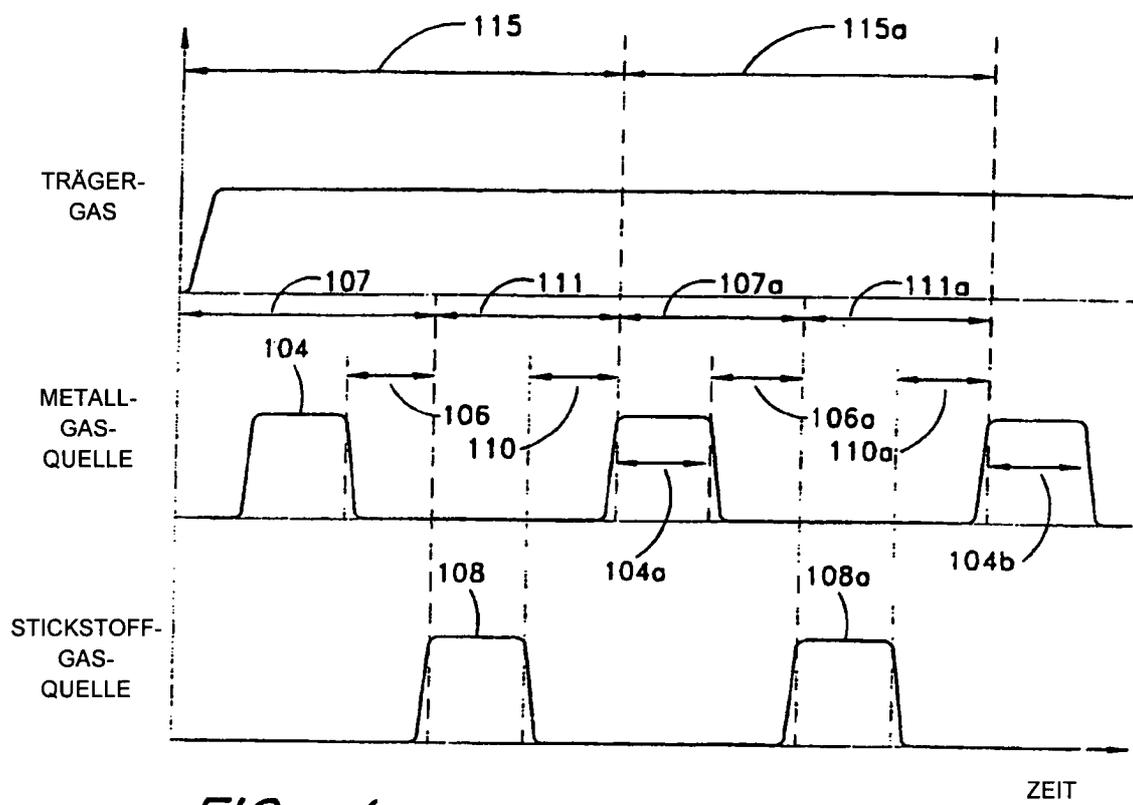


FIG. 4

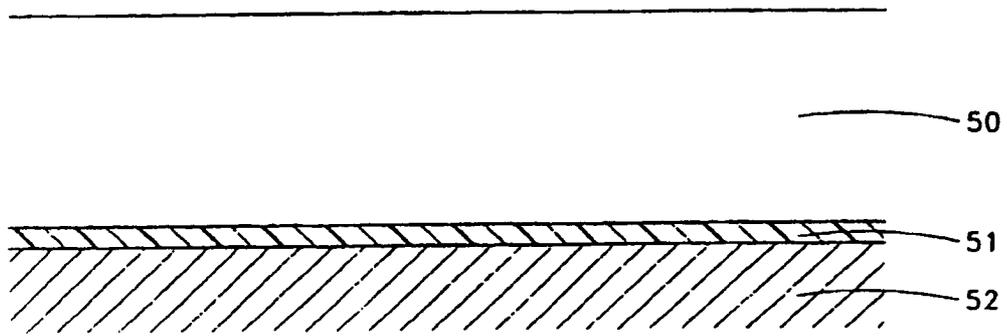


FIG. 5

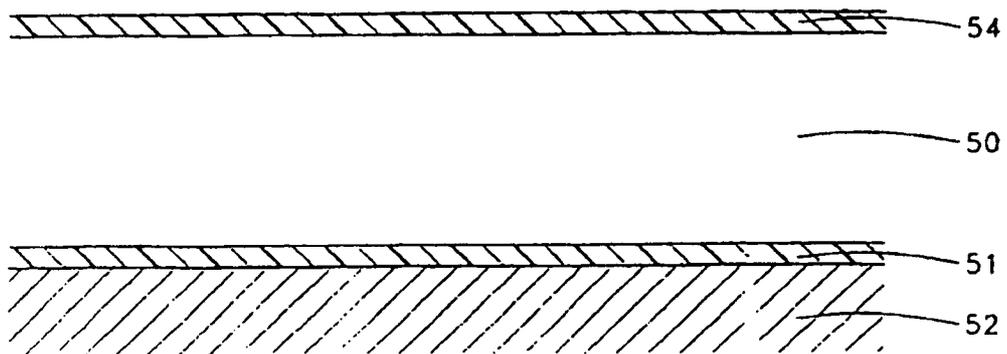


FIG. 6

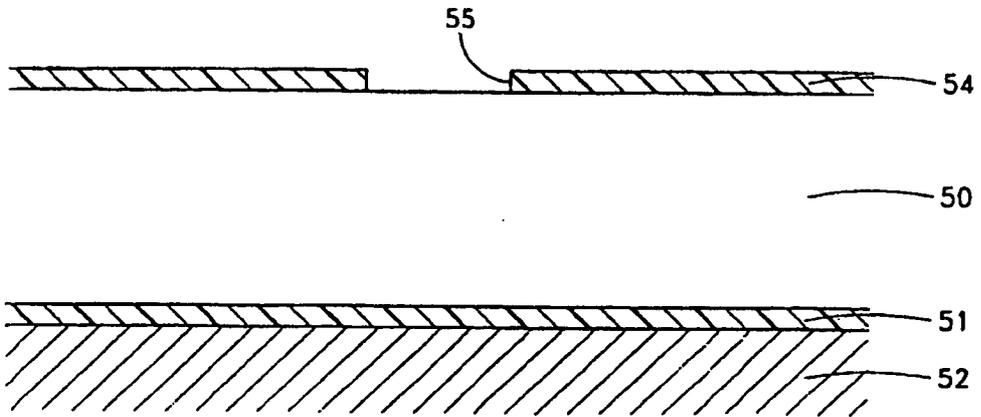


FIG. 7

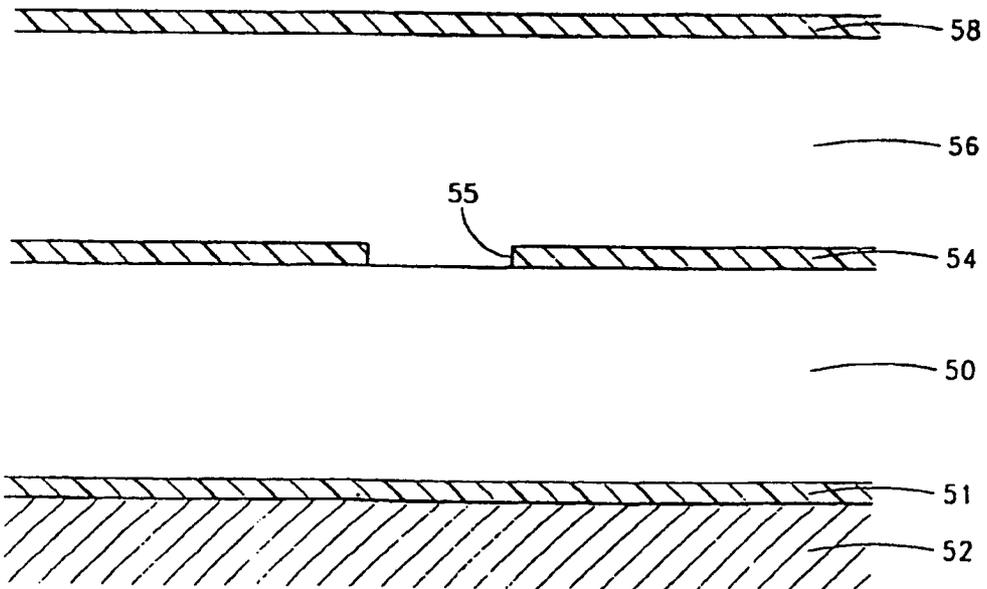


FIG. 8

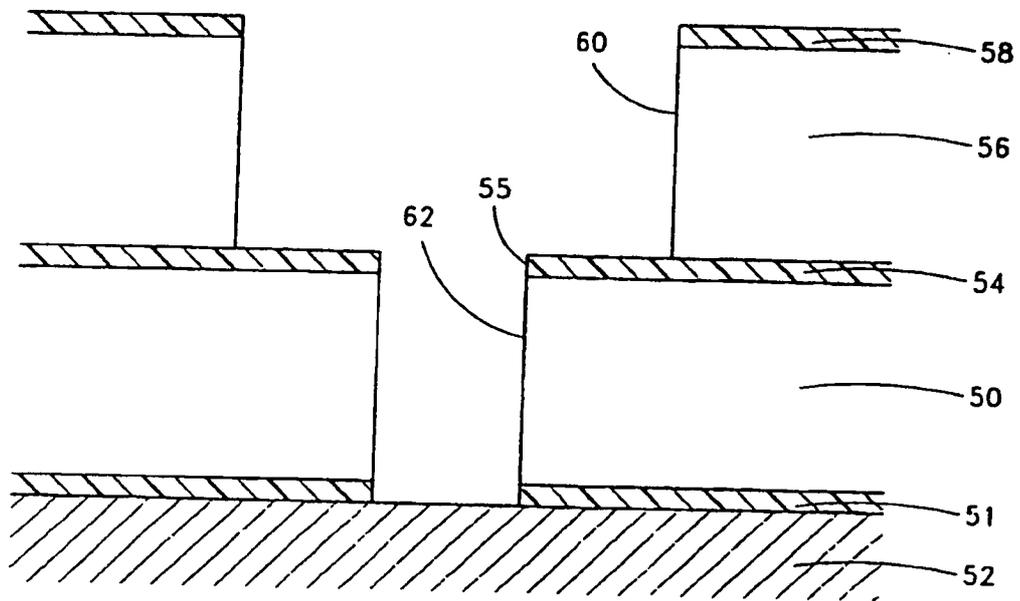


FIG. 9A

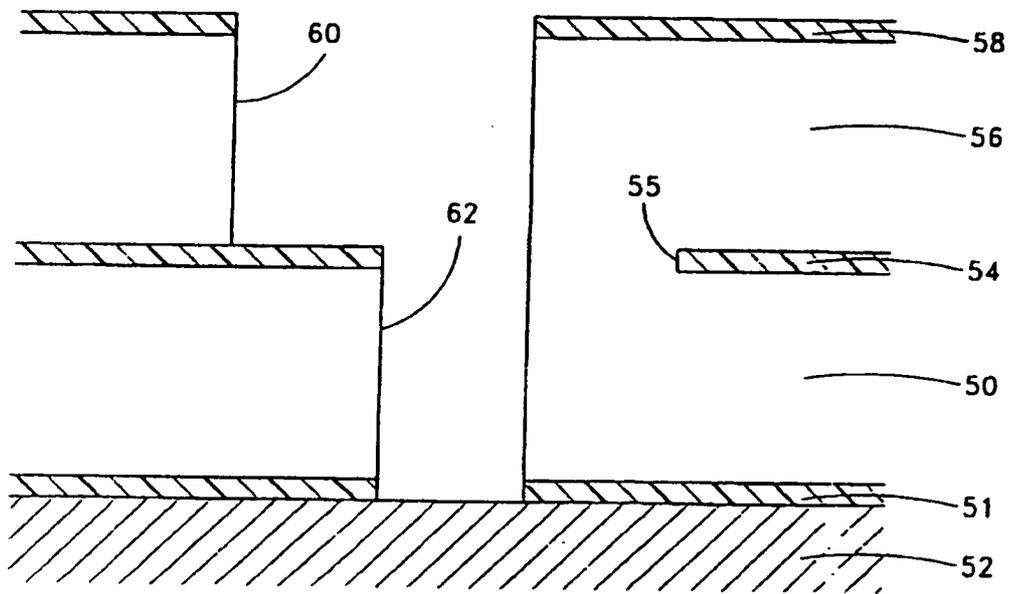
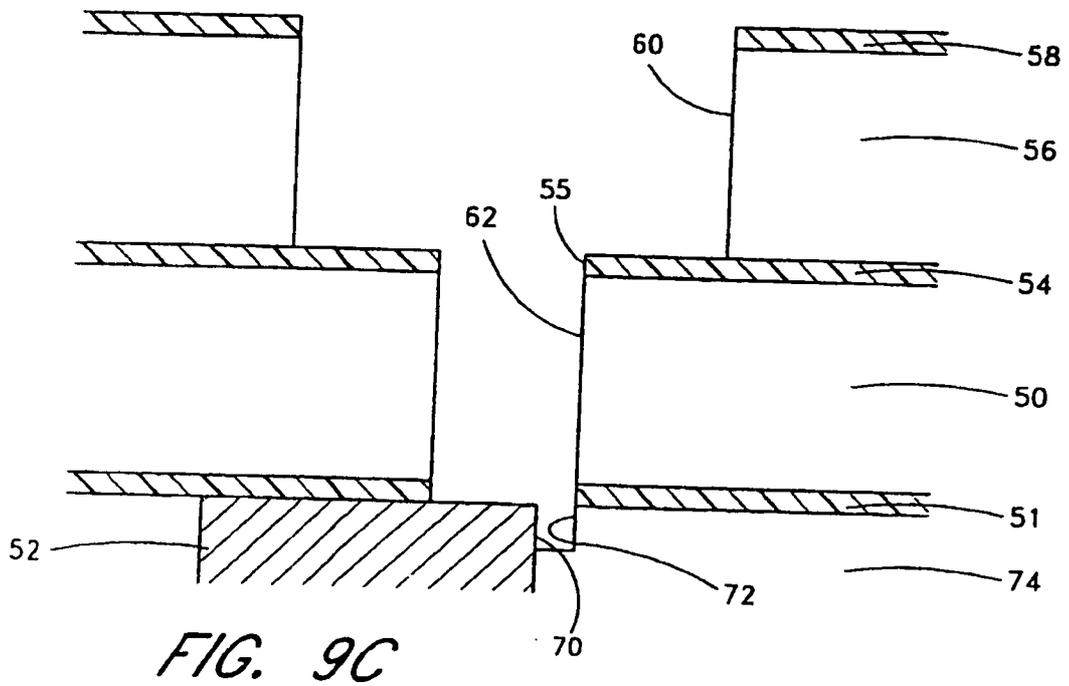


FIG. 9B



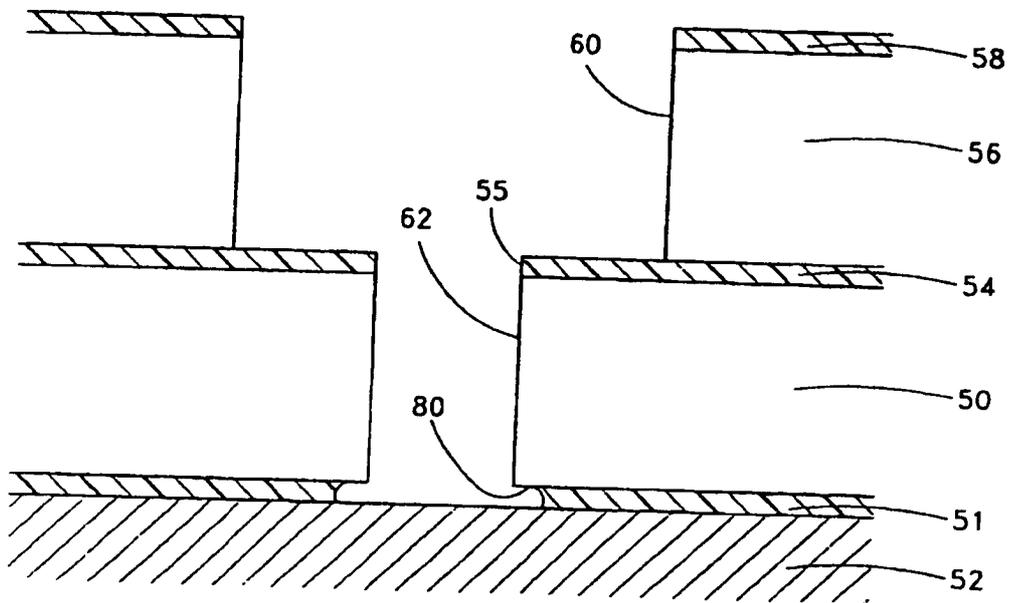


FIG. 9D

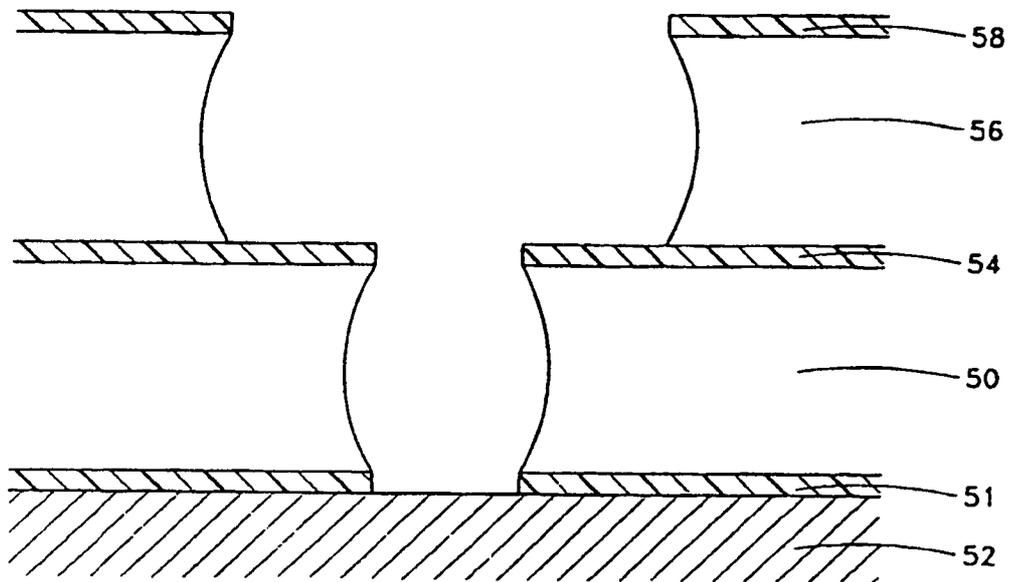


FIG. 9E

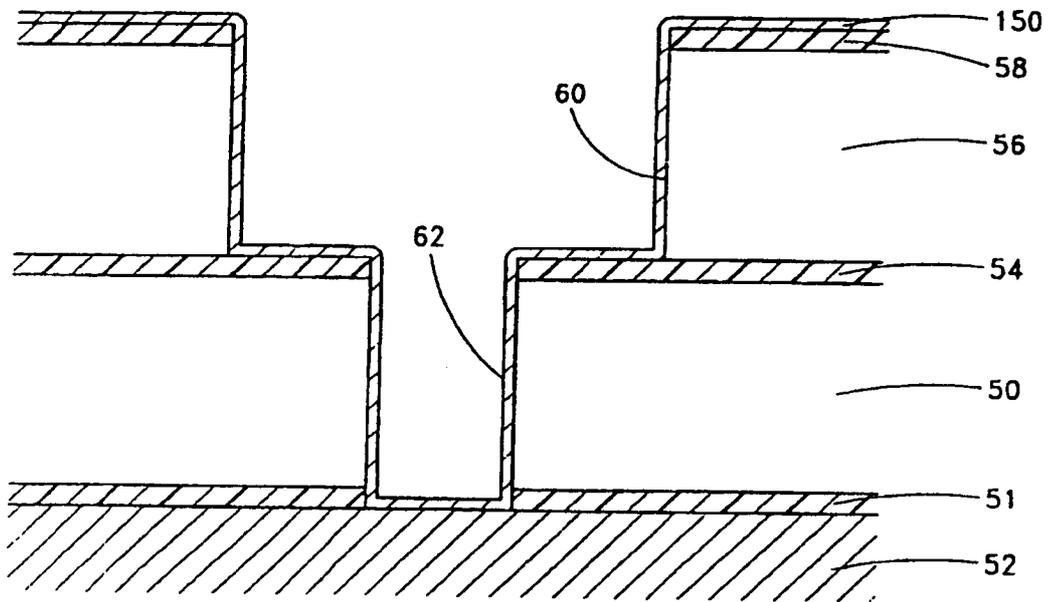


FIG. 10

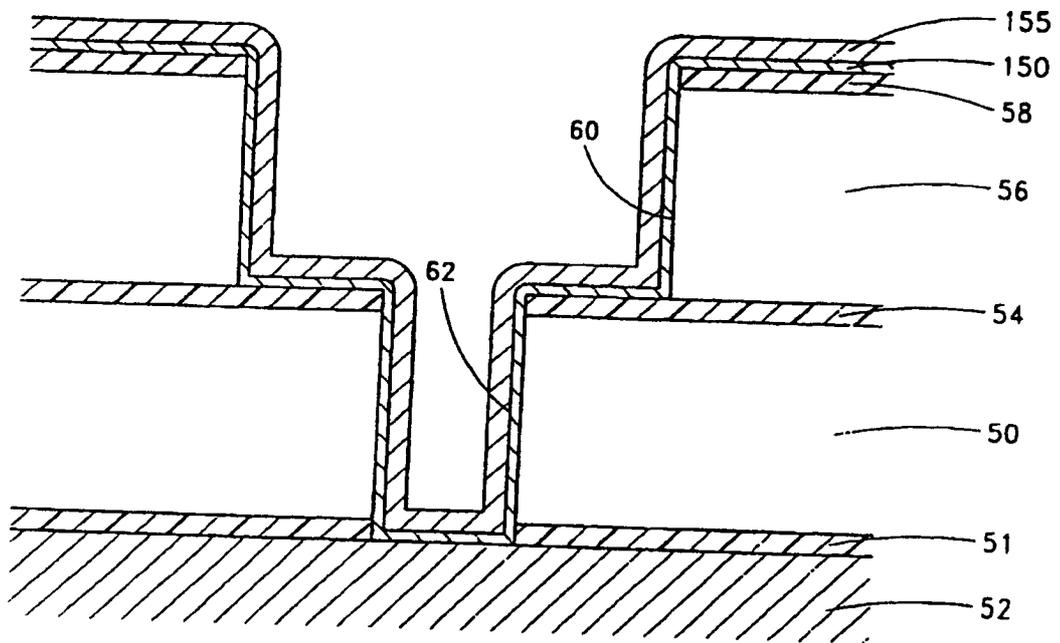


FIG. 11

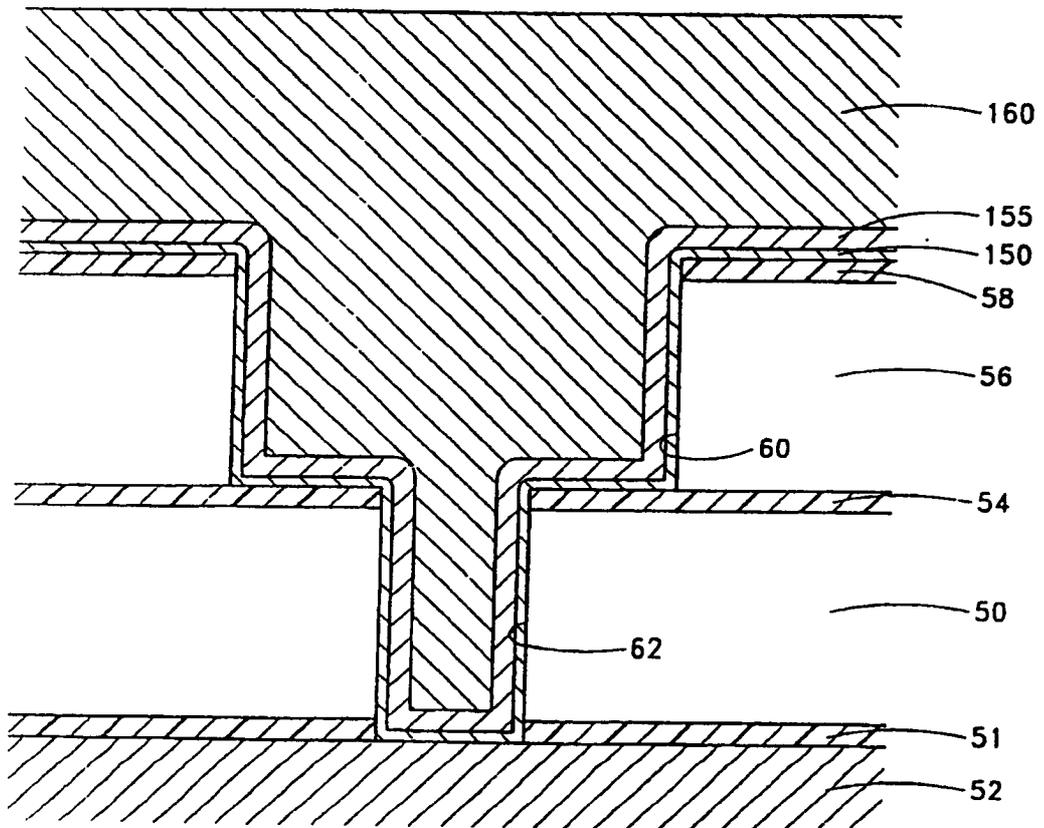


FIG. 12

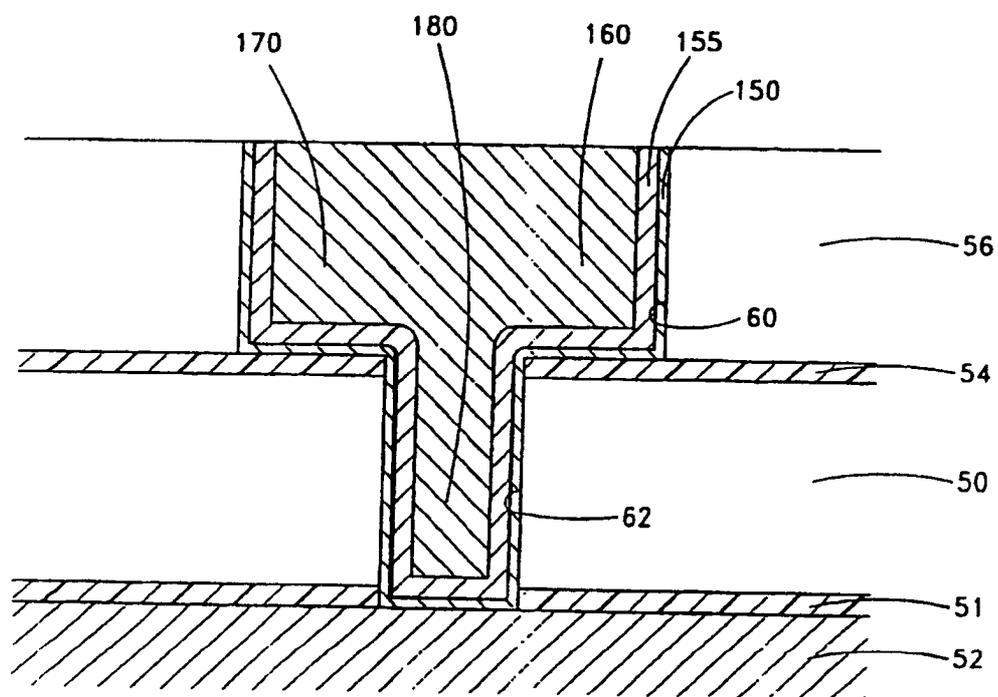


FIG. 13