(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7531981号
(P7531981)

(45)発行日　令和6年8月13日(2024.8.13)

(24)登録日　令和6年8月2日(2024.8.2)

(51)国際特許分類		FI		
H01L 21/316 (2006.01)		H01L	21/316	X
H01L 21/285 (2006.01)		H01L	21/285	C
H01L 21/31 (2006.01)		H01L	21/31	C
C23C 16/04 (2006.01)		C23C	16/04	

請求項の数　24　（全14頁）

(21)出願番号　特願2022-503017(P2022-503017)
(86)(22)出願日　令和2年7月16日(2020.7.16)
(65)公表番号　特表2022-541535(P2022-541535A)
(43)公表日　令和4年9月26日(2022.9.26)
(86)国際出願番号　PCT/US2020/042305
(87)国際公開番号　WO2021/011761
(87)国際公開日　令和3年1月21日(2021.1.21)
審査請求日　令和5年6月13日(2023.6.13)
(31)優先権主張番号　62/875,882
(32)優先日　令和1年7月18日(2019.7.18)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者　000219967
東京エレクトロン株式会社
東京都港区赤坂五丁目３番１号
(74)代理人　110004381
弁理士法人ＩＴＯＨ
(74)代理人　100107766
弁理士　伊東 忠重
(74)代理人　100070150
弁理士　伊東 忠彦
(72)発明者　タピリー，カンダバラ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 １２２０３，オールバニー，フラー ロード ２５５，スイート ２１４，ナノファブ ３００ サウス
審査官　加藤 芳健

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　領域選択的堆積における横方向のフィルム成長を緩和するための方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

第１のフィルム、第２のフィルム及び第３のフィルムを含む基板を提供する工程であって、前記第１のフィルム、前記第２のフィルム及び前記第３のフィルムは異なる化学組成を有する、工程と、

前記第１のフィルム上に第１のブロック層を形成する工程と、

前記第２のフィルム上に第２のブロック層を形成する工程であって、前記第２のブロック層は、前記第１のブロック層と異なり、前記第１のブロック層及び前記第２のブロック層は自己組織化単分子層（ＳＡＭ）を含む、工程と、

前記第３のフィルム上に材料フィルムを選択的に形成する工程と

を含む基板処理方法。

【請求項２】

前記第１のフィルム、前記第２のフィルム及び前記第３のフィルムは、金属フィルム、金属含有ライナー及び誘電性フィルムからなる群から選択される、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記金属含有ライナーは、金属化合物又は前記金属フィルムと異なる第２の金属フィルムを含む、請求項２に記載の方法。

【請求項４】

前記金属化合物は、ＴｉＮ、ＴａＮ、MnO_2又はAl_2O_3を含み、及び前記第２の金属フィルムは、Ｃｏ又はＲｕを含む、請求項３に記載の方法。

【請求項５】
前記金属フィルムは、Ｃｕ、Ａｌ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｗ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｐｔ又はＭｏを含む、請求項２に記載の方法。
【請求項６】
前記誘電性フィルムは、SiO_2、Al_2O_3、HfO_2、TiO_2、ZrO_2、ＳｉＮ、ＳｉＣＮ、ＳｉＣＯＨ又はこれらの組み合わせを含む、請求項２に記載の方法。
【請求項７】
前記ＳＡＭは、チオール、シラン、カルボキシレート又はホスホネートを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項８】
前記材料フィルムは、SiO_2、金属、金属酸化物又は金属窒化物を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項９】
前記金属酸化物は、HfO_2、ZrO_2又はAl_2O_3を含有し、及び前記金属窒化物は、ＨｆＮ、ＺｒＮ又はＡｌＮを含有する、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
第１のフィルム、第２のフィルム及び第３のフィルムを含む基板を提供する工程であって、前記第１のフィルム、前記第２のフィルム及び前記第３のフィルムは異なる化学組成を有する、工程と、
前記第１のフィルム上に第１のブロック層を形成する工程と、
前記第２のフィルム上に第２のブロック層を形成する工程であって、前記第２のブロック層は、前記第１のブロック層と異なる、工程と、
前記第３のフィルム上に材料フィルムを選択的に形成する工程であって、
前記第３のフィルム上に前記材料フィルムを選択的に形成する前記工程は、
前記第３のフィルム上に前記材料フィルムを堆積させる工程と、
前記第１のフィルム、前記第２のフィルム又は前記第１のフィルムと前記第２のフィルムとの両方の上に材料フィルム核を堆積させる工程と、
エッチングにより、前記材料フィルム核を除去する工程と、を含む工程と
を含む基板処理方法。
【請求項１１】
金属フィルムを含む基板、前記金属フィルムを取り囲む金属含有ライナー及び前記金属含有ライナーを取り囲む誘電性フィルムを提供する工程と、
前記金属フィルム上において、第１の自己組織化単分子層（第１のＳＡＭ）を含む第１のブロック層を形成する工程と、
前記金属含有ライナー上において、第２の自己組織化単分子層（第２のＳＡＭ）を含む第２のブロック層を形成する工程であって、前記第２のＳＡＭは、前記第１のＳＡＭと異なる、工程と、
前記誘電性フィルム上に材料フィルムを選択的に形成する工程と
を含む基板処理方法。
【請求項１２】
前記金属含有ライナーは、金属化合物又は前記金属フィルムと異なる第２の金属フィルムを含む、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
前記金属化合物は、ＴｉＮ、ＴａＮ、MnO_2又はAl_2O_3を含み、及び前記第２の金属フィルムは、Ｃｏ又はＲｕを含む、請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】
前記金属フィルムは、Ｃｕ、Ａｌ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｗ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｐｔ又はＭｏを含む、請求項１１に記載の方法。
【請求項１５】
前記誘電性フィルムは、SiO_2、Al_2O_3、HfO_2、TiO_2、ZrO_2、ＳｉＮ

、ＳｉＣＮ、ＳｉＣＯＨ又はこれらの組み合わせを含む、請求項１１に記載の方法。
【請求項１６】
前記第１のＳＡＭは、チオールを含み、及び前記第２のＳＡＭは、ホスホネートを含む、請求項１１に記載の方法。
【請求項１７】
前記材料フィルムは、SiO_2、金属、金属酸化物又は金属窒化物を含む、請求項１１に記載の方法。
【請求項１８】
前記誘電性フィルム上に前記材料フィルムを選択的に形成する前記工程は、
前記誘電性フィルム上に前記材料フィルムを堆積させる工程と、
前記金属フィルム、前記金属含有ライナー又は前記金属フィルムと前記金属含有ライナーとの両方の上に材料フィルム核を堆積させる工程と、
エッチングにより、前記材料フィルム核を除去する工程と
を含む、請求項１１に記載の方法。
【請求項１９】
金属フィルムと、金属化合物を含有し且つ前記金属フィルムを取り囲む金属含有ライナーと、前記金属含有ライナーを取り囲む誘電性フィルムとを含む基板を提供する工程と、
前記金属フィルム上において、第１の自己組織化単分子層（第１のＳＡＭ）を含む第１のブロック層を形成する工程と、
前記金属含有ライナー上において、第２の自己組織化単分子層（第２のＳＡＭ）を含む第２のブロック層を形成する工程と、
前記誘電性フィルム上において、材料フィルムを選択的に形成する工程であって、
前記誘電性フィルム上に前記材料フィルムを堆積させることと、
前記金属フィルム、前記金属含有ライナー又は前記金属フィルムと前記金属含有ライナーフィルムとの両方の上に材料フィルム核を堆積させることと、
エッチングにより、前記材料フィルム核を除去することと
により、選択的に形成する工程と
を含む基板処理方法。
【請求項２０】
前記第１のＳＡＭは、チオールを含み、及び前記第２のＳＡＭは、ホスホネートを含む、請求項１９に記載の方法。
【請求項２１】
前記第２のＳＡＭは、ホスホネート又はカルボキシレートを含む、請求項１９に記載の方法。
【請求項２２】
前記第２のＳＡＭを形成する工程は、前記第１のＳＡＭを高密度化する、請求項１９に記載の方法。
【請求項２３】
前記第１のフィルム、前記第２のフィルム及び前記第３のフィルムは、金属フィルム、金属含有ライナー及び誘電性フィルムからなる群から選択される、請求項１０記載の方法。
【請求項２４】
前記材料フィルムはSiO_2、金属、金属酸化物又は金属窒化物を含む、請求項１０記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
関連出願の相互参照
本出願は、２０１９年７月１８日に出願された米国仮特許出願第６２／８７５，８８２号明細書に関連し、且つそれに対する優先権を主張するものであり、その内容全体が参照により本明細書に援用される。

【０００２】
本発明は、半導体処理、より具体的には、横方向のフィルム成長を低減するために複数のブロック層を使用する、領域選択的フィルム堆積のための方法に関する。
【背景技術】
【０００３】
デバイスのサイズが小さくなるにつれて、半導体デバイスの製造は、一層複雑になっている。半導体デバイスの製造費用も増加しており、費用効果の高い解決策及び新しい手法が必要とされている。製造されるトランジスタが小型化するにつれて、パターン形成される形体の限界寸法（ＣＤ）又は解像度の実現は、一層困難になっている。薄いフィルムの選択的堆積は、高度に小型化されたテクノロジーノードでのパターン形成における重要な工程である。横方向の成長を制御し、選択的に堆積された材料の欠陥密度を低減するための新しい堆積方法が必要とされている。
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【０００４】
本発明の実施形態は、複数のブロック層を使用する、選択的材料フィルム形成のための方法を提供する。
【０００５】
一実施形態によれば、基板処理方法は、第１のフィルム、第２のフィルム及び第３のフィルムを含む基板を提供する工程と、第１のフィルム上に第１のブロック層を形成する工程と、第２のフィルム上に第２のブロック層を形成する工程であって、第２のブロック層は、第１のブロック層と異なる、工程と、第３のフィルム上に材料フィルムを選択的に形成する工程とを含む。
【０００６】
別の実施形態によれば、基板処理方法は、金属フィルムを含む基板、金属フィルムを取り囲む金属含有ライナー及び金属含有ライナーを取り囲む誘電性フィルムを提供する工程と、金属フィルム上において、第１の自己組織化単分子層（ＳＡＭ）を含む第１のブロック層を形成する工程と、金属含有ライナー上において、第２のＳＡＭを含む第２のブロック層を形成する工程であって、第１のＳＡＭは、第２のＳＡＭと異な、工程と、誘電性フィルム上に材料フィルムを選択的に形成する工程とを含む。
【０００７】
別の実施形態によれば、基板処理方法は、金属フィルムを含む基板、金属化合物を含有し、且つ金属フィルムを取り囲む金属含有ライナー及び金属含有ライナーを取り囲む誘電性フィルムを提供する工程と、金属フィルム上において、第１の自己組織化単分子層（ＳＡＭ）を含む第１のブロック層を形成する工程と、金属含有ライナー上において、第２のＳＡＭを含む第２のブロック層を形成する工程とを含み、この場合、第１のＳＡＭは、チオールを含み、及び第２のＳＡＭは、ホスホネートを含む。この方法は、誘電性フィルム上において、材料フィルムを、誘電性フィルム上に材料フィルムを堆積させることと、金属フィルム、金属含有ライナー又は金属フィルムと金属含有ライナーフィルムとの両方の上に材料フィルム核を堆積させることと、エッチングにより、材料フィルム核を除去することとにより、選択的に形成する工程を更に含む。
【０００８】
以下の詳細な説明を参照して、特に添付図面と併せて検討すると、本発明の実施形態のより詳細な理解及びそれらの付随する利点の多くが容易に明らかになるであろう。
【図面の簡単な説明】
【０００９】
【図１】本発明の実施形態による、基板上に材料フィルムを選択的に形成する方法のプロセスの流れ図である。
【図２Ａ－２Ｆ】本発明の実施形態による、基板上に材料フィルムを選択的に形成する方法の概略断面図を示す。

【図３】本発明の実施形態による、基板上に材料フィルムを選択的に形成する方法のプロセスの流れ図である。
【図４Ａ－４Ｆ】本発明の実施形態による、基板上に材料フィルムを選択的に形成する方法の概略断面図を示す。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
本発明の実施形態は、異なる基板材料における複数のブロック層を使用して、半導体デバイスの表面上に材料フィルムを選択的に形成するための方法を提供する。本発明の実施形態は、原子層堆積（ＡＬＤ）、化学蒸着（ＣＶＤ）及びスピンオン堆積など、表面に敏感な堆積プロセスを使用する領域選択的堆積（ＡＳＤ）に適用することができる。この方法は、従来のリソグラフィー及びエッチングプロセスと比較して、より少ない処理工程を必要とし、半導体デバイスにおけるライン間破壊及び漏電性能における改善されたマージンを更に提供することができる。
【００１１】
ここで、図１及び図２Ａ～２Ｆを参照すると、プロセスの流れ図１は、１００において、第１の表面２００Ａを有する第１のフィルム２００、第２の表面２０２Ａを有する第２のフィルム２０２及び第３の表面２０４Ａを有する第３のフィルム２０４を含む基板２を提供する工程を含む。図２Ａの例では、新規の平坦化された基板２は、同じ水平面内に表面２００Ａ、２０２Ａ及び２０４Ａを有する。しかしながら、他の例では、表面２００Ａ、２０２Ａ及び２０４Ａの１つ以上は、垂直方向にオフセットされ得る。第１のフィルム２００、第２のフィルム２０２及び第３のフィルム２０４は、異なる化学組成を有することができる。一例では、これらのフィルムの１つは、誘電性フィルムを含み、別のフィルムは、金属含有ライナーを含み、及び更に別のフィルムは、純粋な又は実質的に純粋な金属を含有する金属フィルムを含む。誘電性フィルムは、例えば、SiO_2、Al_2O_3、HfO_2、TiO_2、ZrO_2、ＳｉＮ、ＳｉＣＮ、ＳｉＣＯＨ又はこれらの組み合わせを含有し得る。一例では、誘電性フィルムは、金属元素を含有しない低ｋ材料（ｋ＜４）である。金属含有ライナーは、例えば、金属窒化物（例えば、ＴｉＮ若しくはＴａＮ）又は金属酸化物（例えば、MnO_2若しくはAl_2O_3）、又はグラフェン或いは金属フィルムと異なる第２の金属フィルム（例えば、Ｃｏ又はＲｕ）などの金属化合物を含有し得る。金属フィルムは、例えば、Ｃｕ、Ａｌ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｗ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｐｔ又はＭｏを含有し得る。
【００１２】
１０２では、基板２のための表面２００Ａ、２０２Ａ及び２０４Ａは、フィルム２００、２０２及び２０４の１つ以上におけるＡＳＤの調製において、任意選択で洗浄、改質又は洗浄と改質との両方が行われる。例示的な平坦化された基板２を形成するために使用される平坦化プロセスは、回転研磨パッド及び化学スラリーを使用する化学機械研磨（ＣＭＰ）プロセスを含み得る。ＣＭＰプロセスは、平坦化された基板２に研磨残留物及び酸化された材料を残す可能性があり、これらの汚染物質を除去するために表面洗浄プロセスを使用することができる。表面洗浄プロセスは、更なる処理のための所望の表面終端を提供することもできるか、又は別個の表面改質プロセスを実行して、所望の表面終端を達成することができる。表面洗浄プロセスは、基板２を、酸を含む液体（例えば、クエン酸若しくは酢酸）又はガス相プラズマ（例えば、プラズマ励起H_2ガス）に曝露する工程を含み得る。
【００１３】
１０４では、この方法は、第１のフィルム２００上に第１のブロック層２０１を形成する工程を含む。これは、図２Ｂに概略的に示されている。第１のブロック層２０１は、第１のフィルム２００への材料フィルムのその後の堆積を物理的に防止又は低減することができる。一実施形態によれば、第１のブロック層２０１は、第２のフィルム２０２及び第３のフィルム２０４に対して第１のフィルム２００上に選択的に形成される自己組織化単分子層（ＳＡＭ）を含む。第１のブロック層２０１は、ＳＡＭを選択的に形成することが

できる分子を含有する反応ガスに基板２を曝露することによって形成することができる。ＳＡＭは、吸着によって基板表面上に自発的に形成され、多かれ少なかれ大きい秩序化されたドメインに組織化される分子集合体である。ＳＡＭは、先端基、末端基及び官能末端基を有する分子を含み得る。ＳＡＭは、室温の又は室温を超える気相からの基板表面に対する先端基の化学吸着、それに続く末端基のゆっくりとした組織化によって生成される。最初に、表面上の分子密度が小さいとき、吸着質分子は、無秩序な分子の塊を形成するか、又は秩序化された２次元の「横たわる相」を形成するかのいずれかであり、分子による被覆範囲が広くなると、数分～数時間にわたって基板表面上に３次元の結晶構造体又は半結晶構造体を形成し始める。先端基は、基板上に集合する一方、末端基は、基板から離れて集合する。

【００１４】

ＳＡＭを形成する分子の先端基は、異なる表面の異なる化学種に化学的に結合する分子の能力を考慮して選択され得る。ＳＡＭ分子の例には、チオール、シラン、カルボキシレート及びホスホネートが含まれる。例えば、チオールを使用して金属フィルム上にＳＡＭを形成することができ、シランを使用して誘電性フィルム上にＳＡＭを形成することができ、及びホスホネートを使用して金属含有ライナー上にＳＡＭを形成することができる。カルボン酸は、金属フィルム又は酸化物誘電性フィルムのいずれかに合わせて調整することができる。シランの例には、Ｃ、Ｈ、Ｃｌ、Ｆ及びＳｉ原子又はＣ、Ｈ、Ｃｌ及びＳｉ原子を含む分子が含まれる。シランの非限定的な例には、パーフルオロデシルトリクロロシラン（$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCl_3$）、クロロデシルジメチルシラン（$CH_3(CH_2)_8CH_2Si(CH_3)_2Cl$）、オクタデシルトリクロロシラン（$CH_3(CH_2)_{17}SiCl_3$）及びテルトブチル（クロロ）ジメチルシラン（$(CH_3)_3CSi(CH_3)_2Cl$）が含まれる。チオールの非限定的な例には、１－オクタデシルチオール（$CH_3(CH_2)_6CH_2SH$）、１－ドデシルチオール（$CH_3(CH_2)_{10}CH_2SH$）及び１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－ペルフルオロ－１－デカンチオール（$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SH$）が含まれる。ホスホン酸の非限定的な例には、オクタデシルホスホン酸（$C_{18}H_{39}O_3P$）及びデシルホスホン酸（$C_{10}H_{23}O_3P$）が含まれる。カルボン酸の非限定的な例は、デカン酸（$C_{10}H_{20}O_2$）である。

【００１５】

１０６では、この方法は、第２のフィルム２０２上に第２のブロック層２０３を形成する工程を更に含む。これは、図２Ｃに概略的に示されている。第２のブロック層２０３は、第１のブロック層２０１と化学的に異なるＳＡＭを含み得る。一例では、第２のブロック層２０３は、第１のブロック層２０１を高密度化することができる。別の実施形態では、第２のブロック層２０３は、第１のブロック層２０１を形成する前に基板２上に形成され得る。更に別の実施形態では、第１のブロック層２０１及び第２のブロック層２０３の形成は、例えば、基板２を、２つの異なるＳＡＭ分子を含有する反応ガスに曝露することにより、時間的に重複し得る。

【００１６】

１０８では、この方法は、基板２上に材料フィルム２０５を堆積させる工程を更に含み、この場合、第１のフィルム２００における第１のブロック層２０１及び第２のフィルム２０２における第２のブロック層２０３のブロック効果のため、材料フィルム２０５は、第２のフィルム２０２及び第１のフィルム２００に対して第３のフィルム２０４上に優先的に堆積される。図２Ｄに示されるように、材料フィルム２０５の堆積は、第１及び第２のブロック層２０１及び２０３の不完全なブロックのため、第３のフィルム２０４に対して完全に選択的ではない可能性があり、第１の材料２００及び第２の材料２０２における材料フィルム核２０５Ａの不要な堆積が発生する可能性がある。材料フィルム核２０５は、材料フィルム２０５と同じ又は類似の化学組成を有する。別の例では、フィルム核２０５Ａは、第１のフィルム２００、第２のフィルム２０２又はその両方の上に薄い完全な層を形成することができ、薄い完全な層は、第３のフィルム２０４における材料フィルム２０５よりも薄い。

【００１７】
いくつかの例では、材料フィルム２０５は、SiO_2、金属、金属酸化物又は金属窒化物を含み得る。金属は、例えば、Ｃｕ、Ａｌ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｗ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｐｔ又はＭｏから選択される純粋な又は実質的に純粋な金属を含み得る。金属酸化物は、例えば、HfO_2、ZrO_2又はAl_2O_3を含み得る。金属窒化物は、例えば、ＨｆＮ、ＺｒＮ又はＡｌＮを含み得る。例えば、金属酸化物フィルムは、金属含有前駆体及び酸化剤（例えば、H_2O、H_2O_2、プラズマ励起O_2又はO_3）の交互の曝露を使用して、ＡＬＤ又はプラズマ強化ＡＬＤ（ＰＥＡＬＤ）によって堆積され得、金属窒化物フィルムは、金属含有前駆体及び窒素含有ガス（例えば、NH_3、N_2H_4又はプラズマ励起N_2）の交互の曝露を使用して、ＡＬＤ又はＰＥＡＬＤよって堆積され得る。

【００１８】
一実施形態によれば、プロセスの矢印１１０によって示されるように、工程１０２～１０８は、第３のフィルム２０４における材料フィルム２０５の厚さを増加させるために少なくとも１回繰り返され得る。工程１０２が繰り返されるとき、第１及び第２のブロック層２０１及び２０３が除去され得、次いで工程１０４及び１０６において再形成され得る。

【００１９】
１１２では、この方法は、任意選択で、第１のフィルム１００及び第２のフィルム１０２から不要な材料フィルム核２０５Ａを除去する工程を更に含む。これは、図２Ｅに概略的に示されている。エッチングプロセスは、ドライエッチングプロセス、ウェットエッチングプロセス又はこれらの組み合わせを含み得る。一例では、エッチングプロセスは、原子層エッチング（ＡＬＥ）プロセスを含み得る。いくつかの例では、材料フィルム核２０５Ａは、例えば、Ａｌ（CH_3）、BCl_3、$TiCl_4$又は$SiCl_4$を使用して、エッチングガスのガス曝露を使用して除去され得る。

【００２０】
一実施形態によれば、プロセスの矢印１１４によって示されるように、工程１０２～１０８及び１１２は、第３のフィルム２０４上に選択的に形成される材料フィルム２０５の厚さを増加させるために少なくとも１回繰り返され得る。

【００２１】
一例では、工程１１２での材料フィルム核２０５の除去はまた、基板２からの第１及び第２のブロック層２０１及び２０３の除去をもたらし得る。別の例では、材料フィルム２０５の所望の厚さに達したとき、第１及び第２のブロック層２０１及び２０３は、例えば、加熱によって除去される。得られた基板２を図２Ｆに概略的に示す。

【００２２】
ここで、図３及び図４Ａ～４Ｄを参照すると、プロセスの流れ図３は、３００では、第１の表面４００Ａを有する金属フィルム４００を含む基板４、金属フィルム４００を取り囲み、且つ第２の表面４０２Ａを有する金属含有ライナー４０２及び金属含有ライナー４０２を取り囲み、且つ第３の表面４０４Ａを有する誘電性フィルム４０４を提供する工程を含む。このフィルム構造体及び他の同様のフィルム構造体は、金属含有ライナー４０２が金属フィルム４００と誘電性フィルム４０４との間の拡散バリアとして機能する集積回路に一般的に見られる。誘電性フィルム４０４は、例えば、SiO_2、Al_2O_3、HfO_2、TiO_2、ZrO_2、ＳｉＮ、ＳｉＣＮ、ＳｉＣＯＨ又はこれらの組み合わせを含有し得る。一例では、誘電性フィルム４０４は、金属元素を含有しない低ｋ材料（ｋ＜４）である。金属含有ライナー４０２は、例えば、金属窒化物（例えば、ＴｉＮ若しくはＴａＮ）又は金属酸化物（例えば、MnO_2若しくはAl_2O_3）、又はグラフェン或いは金属フィルム４０４と異なる第２の金属フィルム（例えば、Ｃｏ又はＲｕ）などの金属化合物を含有し得る。金属フィルム４０４は、例えば、Ｃｕ、Ａｌ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｗ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｐｔ又はＭｏを含む純粋な又は実質的に純粋な金属を含有し得る。

【００２３】
３０２では、表面４００Ａ、４０２Ａ及び４０４Ａは、誘電性フィルム４０４への材料フィルムの領域選択的堆積の調製において、任意選択で洗浄、改質又は洗浄と改質との両

方が行われる。表面洗浄プロセスは、例えば、基板４を、酸（例えば、クエン酸若しくは酢酸）を含む液体又はガス相プラズマ（例えば、プラズマ励起H_2ガス）に曝露する工程を含み得る。

【００２４】

３０４では、この方法は、金属フィルム４００上に第１のブロック層４０１を形成する工程を含む。これは、図４Ｂに概略的に示されている。第１のブロック層２０１は、金属フィルム４００への材料フィルムのその後の堆積を物理的に防止又は低減することができる。一実施形態によれば、第１のブロック層４０１は、金属含有ライナー４０２及び誘電性フィルム４０４に対して金属フィルム４００上に選択的に形成されるＳＡＭを含む。第１のブロック層４０１は、金属フィルム４００上にＳＡＭを選択的に形成することができるチオールを含有する反応ガスに基板４を曝露することによって形成することができる。チオールの非限定的な例には、１－オクタデシルチオール（$CH_3(CH_2)_6CH_2SH$）、１－ドデシルチオール（$CH_3(CH_2)_{10}CH_2SH$）及び１Ｈ、１Ｈ、２Ｈ、２Ｈ－ペルフルオロ－１－デカンチオール（$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SH$）が含まれる。

【００２５】

３０６では、この方法は、金属含有ライナー４０２上に第２のブロック層４０３を形成する工程を更に含む。これは、図４Ｃに概略的に示されている。第２のブロック層４０３は、第１のブロック層４０１と化学的に異なる。一実施形態によれば、ホスホネート先端基を含む反応ガスを使用して、金属含有ライナー４０２の表面４０２Ａ上において、ＳＡＭを含むブロック層４０３を選択的に形成することができる。ホスホン酸の非限定的な例には、オクタデシルホスホン酸（$C_{18}H_{39}O_3P$）及びデシルホスホン酸（$C_{10}H_{23}O_3P$）が含まれる。カルボン酸の非限定的な例には、デカン酸（$C_{10}H_{20}O_2$）が含まれる。

【００２６】

別の実施形態では、第２のブロック層４０３は、金属フィルム４００上に第１のブロック層４０１を形成する前に金属含有ライナー４０２上に形成され得る。更に別の実施形態では、第１のブロック層４０１及び第２のブロック層４０３の形成は、例えば、基板４を、２つの異なるＳＡＭ分子を含有する反応ガスに曝露することにより、時間的に重複し得る。

【００２７】

４０８では、この方法は、基板４上に材料フィルム４０５を堆積させる工程を更に含み、この場合、金属フィルム４００における第１のブロック層４０１及び金属含有ライナー４０２における第２のブロック層４０３のブロックのため、材料フィルム４０５は、金属含有ライナー４０２及び金属フィルム４００に対して誘電性フィルム４０４上に優先的に堆積される。図４Ｄに示すように、材料フィルム４０５の堆積は、第１及び第２のブロック層４０１及び４０３の不完全なブロックのため、誘電性フィルム４０４に対して完全に選択的ではない可能性があり、金属フィルム４００及び金属含有ライナー４０２への材料フィルム核４０５Ａの望ましくない堆積が発生する可能性がある。

【００２８】

いくつかの例では、材料フィルム４０５は、SiO_2、金属酸化物又は金属窒化物を含み得る。金属酸化物は、例えば、HfO_2、ZrO_2又はAl_2O_3を含み得る。金属窒化物は、例えば、ＨｆＮ、ＺｒＮ又はＡｌＮを含み得る。例えば、金属酸化物フィルムは、金属含有前駆体及び酸化剤（例えば、H_2O、H_2O_2又はプラズマ励起O_2若しくはO_3）の交互の曝露を使用して、ＡＬＤ又はＰＥＡＬＤによって堆積され得、金属窒化物フィルムは、金属含有前駆体及び窒素含有ガス（例えば、NH_3、N_2H_4又はプラズマ励起N_2）の交互の曝露を使用して、ＡＬＤ又はＰＥＡＬＤによって堆積され得る。

【００２９】

一実施形態によれば、プロセスの矢印４１０によって示されるように、工程４０２～４０８は、誘電性フィルム２０４における材料フィルム４０５の厚さを増加させるために少

なくとも１回繰り返され得る。工程４０２が繰り返されるとき、第１及び第２のブロック層４０１及び４０３が除去され得、次いで工程４０４及び４０６で再形成され得る。

【００３０】

４１２では、この方法は、任意選択で、金属フィルム１００及び金属含有ライナー１０２から不要な材料フィルム核４０５Ａを除去する工程を更に含む。これは、図４Ｅに概略的に示されている。エッチングプロセスは、ドライエッチングプロセス、ウェットエッチングプロセス又はこれらの組み合わせを含み得る。一例では、エッチングプロセスは、ＡＬＥプロセスを含み得る。いくつかの例では、材料フィルム核４０５Ａは、例えば、Ａｌ（CH_3）、BCl_3、$TiCl_4$又は$SiCl_4$を使用して、エッチングガスのガス曝露を使用して除去され得る。

【００３１】

一実施形態によれば、プロセスの矢印４１４によって示されるように、工程４０２～４０８及び４１２は、誘電性フィルム４０４上に選択的に形成される材料フィルム４０５の厚さを増加させるために少なくとも１回繰り返され得る。

【００３２】

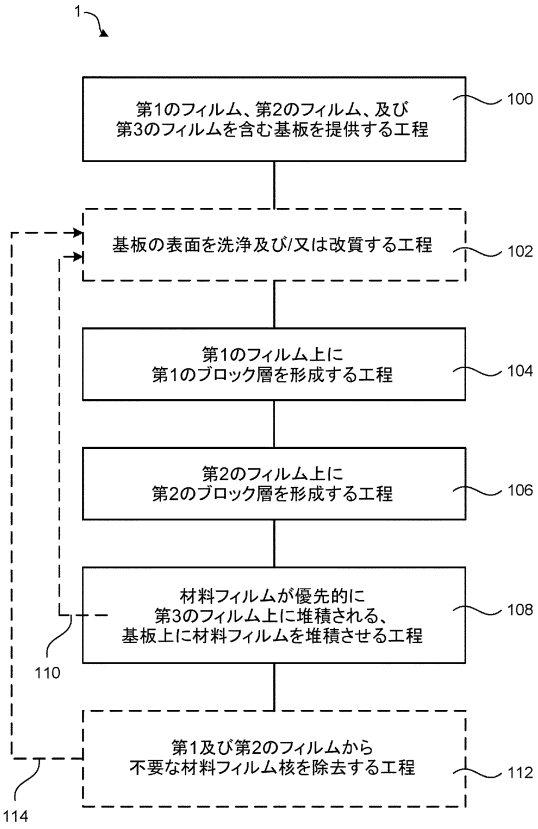
一例では、工程４１２での材料フィルム核４０５の除去はまた、基板２からの第１及び第２のブロック層４０１及び４０３の除去をもたらし得る。別の例では、材料フィルム４０５の所望の厚さに達したとき、第１及び第２のブロック層４０１及び４０３は、例えば、加熱によって除去される。得られた基板４を図４Ｆに概略的に示す。一例では、図４Ｆのフィルム構造は、材料フィルム４０５によって金属フィルム４００及び金属含有ライナー４０２上に形成された自己整合ビアを含み得る。

【００３３】

複数のブロック層を使用する、領域選択的フィルム形成のための方法が様々な実施形態で開示されてきた。本発明の実施形態の上述の説明は、例示及び説明を目的として提示されている。この説明は、網羅的であること又は開示されているまさにその形態に本発明を限定することを意図するものではない。本明細書及び以下の特許請求の範囲は、説明目的でのみ使用され、限定するものとして解釈されるべきではない用語を含む。関連する技術分野の当業者であれば、上記の教示に照らして多くの修正形態及び変形形態が可能であることを理解し得る。当業者は、図に示されている様々な構成要素の様々な均等な組み合わせ及び置換形態を認識するであろう。従って、本発明の範囲は、この詳細な説明によってではなく、むしろ本明細書に添付された特許請求の範囲によって限定されることを意図している。

【図面】

【図１】



【図２Ａ】

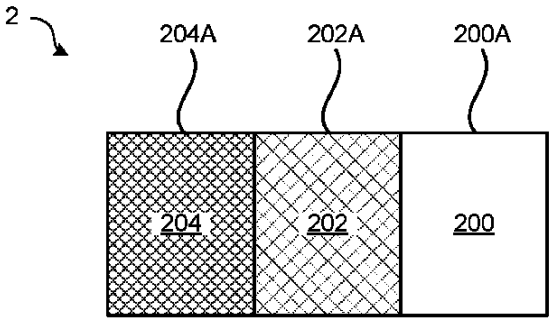


FIG. 2A

【図２Ｂ】

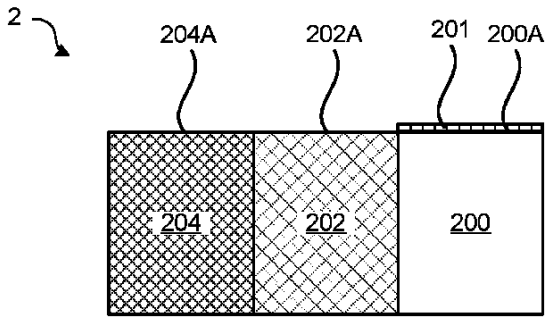


FIG. 2B

【図２Ｃ】

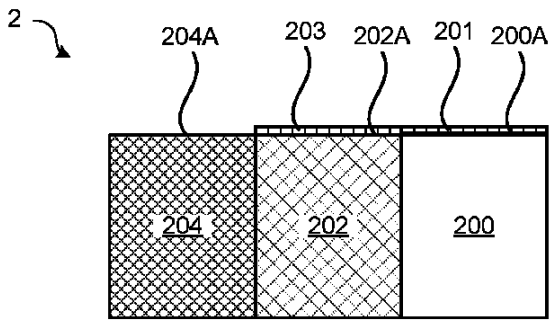


FIG. 2C

【図２Ｄ】

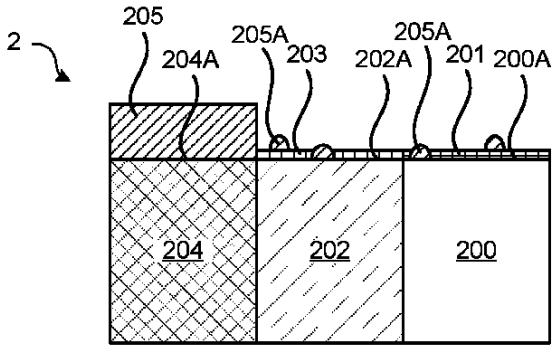


FIG. 2D

【図２Ｅ】

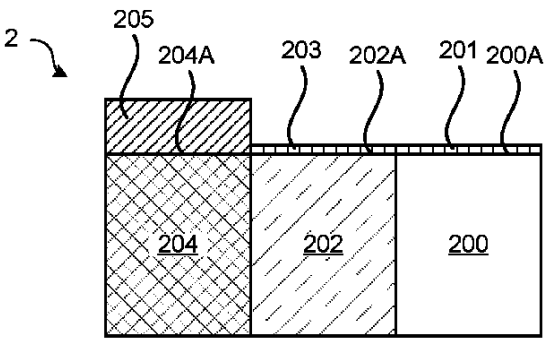


FIG. 2E

【図２Ｆ】

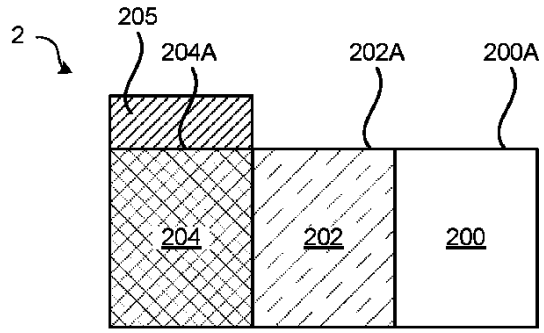
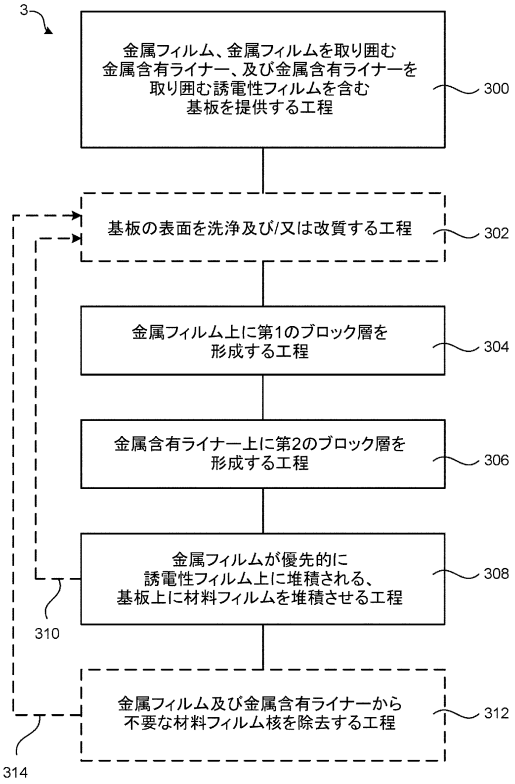


FIG. 2F

【図３】



【図４Ａ】

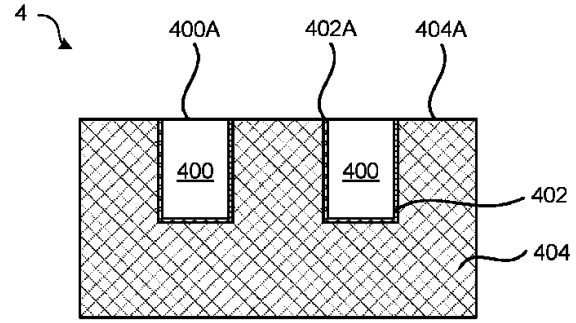


FIG. 4A

【図４Ｂ】

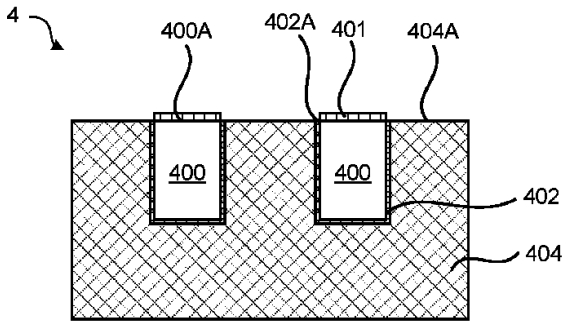


FIG. 4B

【図４Ｃ】

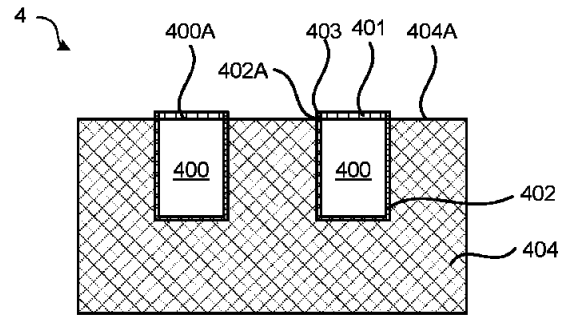


FIG. 4C

【図４Ｄ】

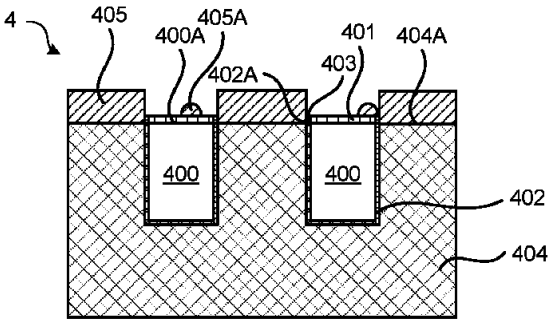


FIG. 4D

【図４Ｅ】

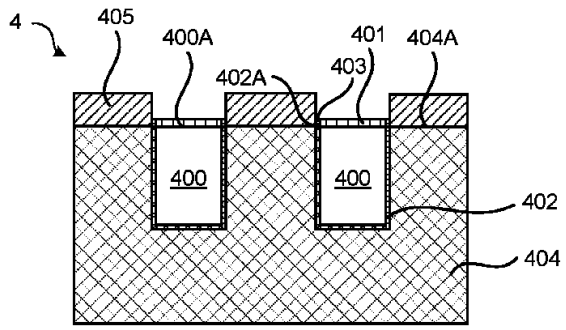


FIG. 4E

【図４Ｆ】

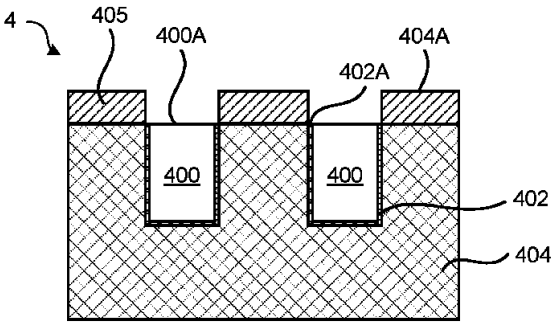


FIG. 4F

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２０１８－４６２７９（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－２５６７９６（ＪＰ，Ａ）
特表２０１８－５１２５０４（ＪＰ，Ａ）
特表２０１３－５０８９８９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－２２２９２８（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１９／０５５５０８（ＷＯ，Ａ１）
特開２０１９－９６８７７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－８４９４８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１６－２５３１５（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１７１９７８（ＪＰ，Ａ）
特表２０１６－５１３５９４（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１８／０２７７６１２（ＵＳ，Ａ１）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ ２１／３１６
Ｈ０１Ｌ ２１／２８５
Ｈ０１Ｌ ２１／３１
Ｃ２３Ｃ １６／０４