

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4938962号  
(P4938962)

(45) 発行日 平成24年5月23日(2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日(2012.3.2)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 3 C 16/34 (2006.01)

C 2 3 C 16/34

C 2 3 C 16/32 (2006.01)

C 2 3 C 16/32

C 2 3 C 16/36 (2006.01)

C 2 3 C 16/36

H O 1 L 21/28 (2006.01)

H O 1 L 21/28 3 O 1 R

H O 1 L 21/285 (2006.01)

H O 1 L 21/285 C

請求項の数 40 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-530012 (P2003-530012)  
 (86) (22) 出願日 平成14年9月10日 (2002.9.10)  
 (65) 公表番号 特表2005-503484 (P2005-503484A)  
 (43) 公表日 平成17年2月3日 (2005.2.3)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/029032  
 (87) 国際公開番号 W02003/025243  
 (87) 国際公開日 平成15年3月27日 (2003.3.27)  
 審査請求日 平成17年8月25日 (2005.8.25)  
 審査番号 不服2010-412 (P2010-412/J1)  
 審査請求日 平成22年1月8日 (2010.1.8)  
 (31) 優先権主張番号 60/322, 385  
 (32) 優先日 平成13年9月14日 (2001.9.14)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 501380070  
 エーエスエム インターナショナル エヌ  
 . ヴェー.  
 ASM INTERNATIONAL N  
 . V.  
 オランダ国 1 3 2 2 エービー アルメ  
 ール ヴェルステルケルシュトラート 8  
 (74) 代理人 100127328  
 弁理士 八木澤 史彦  
 (72) 発明者 エレルス カイ エリク  
 フィンランド国 エフアイエヌー〇〇75  
 O ヘルシンキ ハルカバリャコンチェ  
 7アー3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲッターリング反応物を用いるALDによる金属窒化物堆積

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原子層堆積 (ALD) 型プロセスによって、反応空間内の基体の表面上に  $W N_x C_y$  薄膜を形成する方法であって、ここで、ALD型プロセスが、複数の堆積サイクルにおいて反応物の交互のパルスを提供することを包含し、各サイクルが、以下：

WF<sub>6</sub> である金属ハロゲン化物反応物；

窒素を含む第二反応物；および

単層からハロゲン化物をゲッターリングするアルキルボロン (alkylboron) 化合物である第三反応物、

を供給することを含み、

ここで、第三反応物は金属ハロゲン化物反応物の次に供給される反応物ではなく、そして、ここで、過剰の反応物および/または反応物副生成物は、次の反応物を供給する前に反応空間から除去される方法。

【請求項 2】

第二反応物がアンモニアを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記基体の表面が金属を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記基体の表面が銅を含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記基体の表面が酸化ケイ素をさらに含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

前記基体の表面が 5 nm 未満の材料によって銅の上に形成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

第三反応物がトリエチルボロン (triethyl boron) (TEB) である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

基体温度が 225 と 400 との間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

基体温度が 275 と 350 との間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

基体温度が 300 と 325 との間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

薄膜が電気伝導性拡散バリアである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

拡散バリアの厚みが 20 nm 未満である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

拡散バリアの厚みが 10 nm 未満である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

拡散バリアの厚みが 5 nm 未満である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

原子層堆積 (ALD) 型プロセスによって反応空間内の基体上に  $W N_x C_y$  薄膜を形成する方法であって、ここで、ALD 型プロセスが複数の堆積サイクルにおいて各反応物を交互にガスパルスで提供することを包含し、各サイクルが、以下：

$W F_6$ ；

$N H_3$ ；および

トリエチルボロン (TEB)

を提供することを含み、ここで、過剰の反応物および/または反応物副生成物は、次の反応物を提供する前に反応空間から除去され、ここで、TEB は、 $W F_6$  の後に供給される次の反応物ではない方法。

【請求項 16】

基体が 1 以上の感受性表面を含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

基体が銅表面を含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

基体が誘電体表面を含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 19】

基体がケイ素表面を含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 20】

$W N_x C_y$  薄膜が拡散バリアである、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 21】

拡散バリアの厚みが 5 nm 未満である、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

基体温度が 300 と 325 との間である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 23】

$W N_x C_y$  薄膜が 55 原子%のタングステン、25 ~ 30 原子%の炭素および 15 ~ 20 原子%の窒素を含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 24】

原子層堆積 (ALD) 型プロセスによって反応空間中で基体上に金属ナイトライドカー

10

20

30

40

50

バインド薄膜を形成する方法であって、該ALDプロセスは、以下：

表面上に1以下の単層を化学吸着するためのタングステン六フッ化物( $WF_6$ )である第一金属含有反応物を供給すること；

反応空間から過剰の第一反応物および反応副生成物を除去すること；

窒素含有第二反応物を供給すること；

反応空間から過剰の第二反応物および反応副生成物を除去すること；

トリエチルボロン(TEB)を供給すること；および

反応空間から過剰のTEBおよび反応副生成物を除去することを包含し、ここで、TEBは、金属含有第一反応物の後に提供される次の反応物ではない方法。

【請求項25】

金属ナイトライドカーバイドが $WN_xC_y$ である、請求項24に記載の方法。

【請求項26】

第二反応物が $NH_3$ である、請求項24に記載の方法。

【請求項27】

集積回路を生産するための方法であって、以下：

基体上の絶縁材料中にトレンチを含むダマシン構造を形成すること；

反応チャンバー中に基体を配置すること；

請求項1に記載の方法によって金属ナイトライドカーバイド拡散バリアを堆積すること；

金属カーバイドナイトライドの上に金属を堆積すること、  
を含む方法。

【請求項28】

ALDプロセスが複数のサイクルを包含し、各サイクルがゲッターリング剤の少なくとも1パルスを含む請求項27に記載の方法。

【請求項29】

ALDプロセスが金属ハロゲン化物の1パルスを提供することをさらに包含し、介在する反応物パルスが常に、金属ハロゲン化物のパルスとゲッターリング剤のパルスとの間で提供される、請求項28に記載の方法。

【請求項30】

介在する反応パルスが $NH_3$ のパルスを含む、請求項29に記載の方法。

【請求項31】

金属ナイトライドカーバイド拡散バリアを堆積する前に暴露された酸化銅が還元される、請求項27に記載の方法。

【請求項32】

暴露された酸化銅が、アルコール、アルデヒドおよびカルボン酸からなる群より選択される化合物で還元される、請求項31に記載の方法。

【請求項33】

暴露された酸化銅の還元の後、アンモニアで基体表面を処理する工程を更に含む、請求項27に記載の方法。

【請求項34】

基体上の金属ナイトライドカーバイド拡散バリアに金属酸化物を堆積する工程、  
前記金属酸化物を金属に還元する工程、および  
前記金属酸化物から還元された金属の上にバルク金属を堆積する工程  
を含む、請求項27に記載の方法。

【請求項35】

堆積された金属酸化物が、アルコール、アルデヒドおよびカルボン酸からなる群より選択される化合物に暴露されることによって還元される、請求項34に記載の方法。

【請求項36】

金属ナイトライドカーバイド上に金属を堆積させる前にシード層を堆積する工程をさらに含む、請求項27に記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 37】

金属ナイトライドカーバイドが  $WN_xC_y$  である、請求項 27 に記載の方法。

## 【請求項 38】

金属ナイトライドカーバイド上に堆積される金属が銅である、請求項 27 に記載の方法。

## 【請求項 39】

銅が無電解めっき、電気化学的堆積、化学気相成長法および触媒で促進された化学気相成長法からなる群より選択される方法によって堆積される、請求項 38 に記載の方法。

## 【請求項 40】

前記反応チャンバーがクラスターツールの一部である、請求項 27 に記載の方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

発明の分野

本発明は、一般的に、交互自己飽和化学反応 (alternated self-saturating chemistries) によって基体上に薄膜を堆積することに関する。より詳細には、本発明は、薄膜形成の間に腐食性化学種を使用する一方で原子層堆積 (Atomic Layer Deposition) (ALD) により基体上に堆積した薄膜に関する。

## 【0002】

発明の背景

20

初めは原子層エピタキシー (Atomic Layer Epitaxy) (ALE) として公知である、原子層堆積 (Atomic Layer Deposition) (ALD) は、気相成長の進歩した形態である。ALD プロセスは、一連の自己飽和表面反応 (sequential self-saturated surface reactions) に基づく。これらのプロセスの例は、米国特許第4,058,430および5,711,811に詳細に記載される。記載される堆積プロセスは、システムを迅速にする、不活性キャリアおよびパーズングガスの使用によって利益を得る。該プロセスの自己飽和性質のために、ALDは、原子的に薄いレベルの膜のほぼ完全にコンフォーマルな (conformal) 堆積を可能とする。

## 【0003】

該技術は、初めに、望ましくは極端な高表面積を示すエレクトロルミネッセントフラットパネルディスプレイのため、および化学触媒のコンフォーマルなコーティングのための薄膜構造を製造するために開発された。より最近において、ALDは、集積回路の製造における用途が見出された。該技術によって可能とされる並外れたコンフォーマリティー (conformality) および制御は、当該技術水準の半導体プロセッシングの益々要求される寸法縮小 (scaled-down dimensions) に十分適している。

30

## 【0004】

ALDによって感受性の表面上に薄膜を堆積するための方法は、WO 01 / 29839 において記載されている。

## 【0005】

ALDは、半導体製造への多くの可能性のある用途を有する一方、これらの新規のプロセスを確立されたプロセスフローへ統合すること (integrating) は、多くの新規の問題をもたらす。従って、改善されたALDプロセスについての必要性が存在する。

40

## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

発明の要旨

本発明の一つの局面に従って、反応空間において基体上に物質を堆積するための方法が提供される。基体は、ハロゲン化物攻撃に対して感受性である表面を有し得る。本方法は、複数の堆積サイクルにおいて反応物の交互パルスを提供することを包含し、ここで、各サイクルは、以下を含む：

50

第一反応物が反応空間に供給され、基体の表面上にわたって約 1 以下の単層の金属種を化学吸着する第一相；

第二反応物が反応空間に供給される第二相；および

単層からハロゲン化物をゲッターリングし得る化学物質が反応空間に供給される第三相であって、ここで、第 1 相は第 3 相によって直ちに続かれない。

#### 【 0 0 0 7 】

例示的な実施形態において、相は、反応物および反応副生成物をパージする不活性ガスフロー期間によって分離される。第二反応物は、成長する膜に化学種（例えば、窒素、炭素または酸素）を提供する。第三反応物は、強力な還元剤、特に  $H_2$  より強力な炭素化合物である。第三反応物はまた、例示的な実施形態における炭素ソースとして機能し、金属

10

#### 【 0 0 0 8 】

別の局面において、本発明は、原子層堆積（ALD）型プロセスによって反応空間中の基体上に  $WN_xC_x$  薄膜を形成する方法を提供する。ALD プロセスは、複数の堆積サイクルにおいて反応物の交互パルスを提供することを含む。好ましくは、各サイクルは、順番に  $WF_6$ ； $NH_3$ ；およびトリエチルボロン（TEB）を供給することを含む。過剰の反応物および/または反応物副生成物は、好ましくは、次の反応物を提供する前に反応空間から除去される。

#### 【 0 0 0 9 】

20

##### 好ましい実施形態の詳細な説明

本開示は、ALD 型プロセスによって、特に感受性表面上に金属薄膜を堆積するための方法を教示する。当業者は、本発明の方法が多数の文脈において用途を有することを理解する。

#### 【 0 0 1 0 】

##### 定義

本明細書のために、“ALD プロセス”は、表面上への材料の堆積が一連のおよび交互の自己飽和表面反応（sequential and alternating self-saturating surface reaction）に基づくプロセスを意味する。ALD の一般的な原理は、例えば、米国特許第 4,058,430 および 5,711,811 に開示されており、その開示は、本明細書中で参考として援用される。一般に、ALD のための条件は、基体が、ソースガスが凝縮する温度を超え、そしてソースガスが熱分解する温度より低い、温度ウィンドウを含む。

30

#### 【 0 0 1 1 】

“反応空間”は、リアクターまたは反応チャンバ、あるいはその中の任意に規定される容積を意味するために使用され、ここで、条件は、ALD によって薄膜成長をもたらすように調節され得る。代表的に、反応空間は、通常の操作中に、伴出されるフローまたは拡散によって、ガスまたは粒子が基体に流れ得る全ての反応ガスパルスに供される表面を含む。

#### 【 0 0 1 2 】

“吸着”は、表面上における原子または分子の化学的付着を意味するために使用される。

40

#### 【 0 0 1 3 】

“表面”は、反応空間と基体の形体（feature）との間の境界を意味するために使用される。

#### 【 0 0 1 4 】

“感受性表面（sensitive surface）”は、特にハロゲン化物の存在下で腐食に感受性の表面である。感受性表面としては、アルミニウムおよび銅のような金属からなる表面ならびに酸化ケイ素および窒化ケイ素のようなケイ素化合物からなる表面が挙げられるがこれらに限定されない。

#### 【 0 0 1 5 】

50

“ゲッター (getter)”、“ゲッターリング剤 (gettering agent)”または“スカベンジャー (scavenger)”は、ハロゲンまたはハロゲン化合物化学種、例えば、金属含有薄膜の堆積間に基体表面または反応空間に存在し得るこれらの腐食性化学種（例えば、ハロゲン化水素またはハロゲン化アンモニウム）から、新しい揮発性化合物を形成し得る揮発性化学種を意味するために使用される。典型的に、新しいハロゲン化合物は、ハロゲン化水素またはハロゲン化アンモニウムよりも、ワークピース (workpiece) の露出される形体 (features) に対してより腐食性でない。

【0016】

原子へ1つの末端で結合されている記号“-”および“=”は、特定されていない原子またはイオンへの結合数を意味する。

10

【0017】

金属窒化物（例えば、 $WN_x$ または $TiN_x$ ）における下付き文字“x”は、種々の金属/窒素比を伴う広範な相を有する、必ずしも化学量論的でない遷移金属窒化物を意味するために使用される。

【0018】

金属炭化物（例えば、 $WC_y$ または $TiC_y$ ）における下付き文字“y”は、種々の金属/炭素比を伴う広範な相を有する、必ずしも化学量論的でない遷移金属炭化物を意味するために使用される。

【0019】

“ナノラミネート”または“ナノラミネート構造”は、ナノラミネートの成長方向に関して異なる相のスタックされた薄膜層を含む層状構造 (layered structure) を意味する。“交互の (alternating)”または“スタックされた (stacked)”は、隣接する薄膜層が、いくつかの基準によって互いに異なることを意味する。

20

【0020】

“薄膜”は、ソース (source) から基体へ、真空、気相または液相を介して、別個のイオン、原子または分子として輸送される元素または化合物から成長される膜を意味する。膜の厚みは、用途に依存し、そして広範に、好ましくは1原子層~1,000nmにわたり変わり得る。ラミネート層に組み込まれる場合、薄膜は、好ましくは、約20nm厚未満、より好ましくは約10nm未満、そして最も好ましくは約5nm未満である。

【0021】

“金属薄膜”は、金属を含む薄膜を意味する。金属薄膜は、元素金属から本質的になる元素金属薄膜であり得る。還元剤に依存して、元素金属薄膜は、膜の特徴的な金属特性、またはナノラミネートの特徴的な特性に負の効果を与えることのない量で、いくらかの金属炭化物および/または金属ホウ化物を含み得る。さらに、金属薄膜は、金属窒化物、金属炭化物または金属ナイトライドカーバイド（例えば、 $WN_xC_y$ ）のような金属化合物を本質的に含む化合物金属薄膜であり得る。

30

【0022】

集積化問題 (Integration issues)

ハロゲン化合物は、一般的に、そして特に遷移金属ハロゲン化合物は、それらの高い揮発性および熱分解に対する耐久性のために、ALDのための魅力的なソース化学物質 (source chemicals) である。これらのハロゲン化合物のうち、室温付近で液体または気体である化合物（例えば、 $TiCl_4$ および $WF_6$ ）は、それらがソース容器で固体粒子を発生させないので好ましい。それらの揮発性に加えて、多くのこのようなハロゲン化合物は、特にALDプロセッシングのために有用であり、何故ならばそれらは、関心のある化学種（例えば、金属含有化学種）の化学吸着 (chemisorption) を可能にし、ハロゲン化物テイル (halide tails) で終結する (terminated) 化学種の1以下の単層を残すからである。ハロゲン化物テイルは、関心のある化学種のさらなる化学吸着または反応を防止し、その結果、該プロセスは適切な温度条件下で自己飽和 (self-saturating) および自己制限式 (self-limiting) である。

40

【0023】

50

金属ハロゲン化物は、例えば、A L Dプロセスによる、金属窒化物、金属炭化物および金属ナイトライドカーバイド薄膜のような化合物金属薄膜の形成において使用され得る。しかし、これらのプロセスは、A L Dの所望の完璧にコンフォーマルな (conformal) 堆積を生じさせなかった。図 2 ならびに実施例 1、2 および 4 の議論は、例えば、アンモニアと交互する金属ハロゲン化物を使用しての金属窒化物および炭化物の A L D 形成の間に “露出された (exposed)” 銅によって持続される腐食性損傷を実証する。実際に、このような損傷は、銅が 5 n m のタングステン金属によってカバーされた場合でさえ持続され得る。従って、感受性表面は、薄くカバーされた銅層 (例えば、1 0 n m の別の材料によってカバーされた) を含み得る。

#### 【 0 0 2 4 】

金属ハロゲン化物および高水素含量を有する化学物質を使用する A L D プロセスは、ハロゲン化水素 (例えば、H F、H C l) を反応副生成物として放出し得る。これらの反応性副生成物は、特定の金属表面を破壊し、金属において深い窪み (pits) を残すかまたは全ての金属を除去さえし得る。二酸化ケイ素はまた、ハロゲン化水素の形成に起因して腐食しやすい。

#### 【 0 0 2 5 】

ハロゲン化水素はまた、A L D 相の間に他の反応物と (例えば、窒素相の間に過剰の N H<sub>3</sub> と) 結合して、腐食問題を悪化させるハロゲン化アンモニウム (例えば N H<sub>4</sub> F) のようなさらなる有害な化学種を形成し得る。従って、交互のハロゲン化物 - および水素 - 保有反応物からの副生成物は、部分的に製造された集積回路の露出された材料 (例えば、アルミニウム、銅および二酸化ケイ素) を腐食させる傾向にある。

#### 【 0 0 2 6 】

##### 好ましいワークピース (workpiece)

一つの局面において、本発明は、基体の表面上への A L D による金属炭化物、金属窒化物および金属ナイトライドカーバイド薄膜のような金属性薄膜の堆積を含む。1 つの実施形態において、該薄膜は、ナノラミネートを形成する。詳細には、好ましい実施形態は、ハロゲン化物、特にハロゲン化水素および/またはハロゲン化アンモニウムの存在下で腐食に敏感である感受性表面を含む基体上への堆積を含む。このような感受性表面は、例えば、アルミニウムおよび銅のような金属、ならびに酸化ケイ素および窒化ケイ素のようなケイ素化合物を含む。以下により詳細に記載されるように、感受性表面は、一般的に、表面とハロゲン化水素またはハロゲン化アンモニウムとの間の反応について、負またはほぼゼロのギブスの自由エネルギー (  $G_f$  ) を有することを特徴とする。

#### 【 0 0 2 7 】

図 3 は、堆積が同時に複数のこのような材料上にわたって望まれる、デュアルダマシンコンテキスト (dual damascene context) を示す。構造は、テトラエチルオルトシリケート (T E O S) を前駆体として使用するプラズマエンハンスド C V D (plasma enhanced CVD) (P E C V D) によって堆積された、好ましくは酸化ケイ素の形態である、第一または下部絶縁層 5 0 を含む。絶縁層 5 0 は、バリア層 5 1 (例えば、窒化ケイ素、シリコンオキシナイトライドまたは炭化ケイ素) 上にわたって形成され、これは次に伝導性エレメント 5 2 の上になる (overlies)。伝導性エレメント 5 2 は、デュアルダマシンコンテキストにおいて、典型的に、高伝導性配線金属からなり、そして最も好ましくは銅からなる。第一絶縁層 5 0 上にわたって、下にある絶縁体 5 0 と比較して顕著に異なるエッチレートを持つ材料から形成されたエッチストップ (etch stop) 5 4 がある。エッチストップ層 5 4 (例えば、窒化ケイ素、シリコンオキシナイトライドまたは炭化ケイ素) は、コンタクトビア (contact vias) を規定する際にハードマスク (hard mask) として役立つワークピースを横切る複数の開口部 5 5 を含む。第二または上部絶縁層 5 6 (また、P E C V D T E O S) が、エッチストップ 5 4 上にわたって形成され、そしてポリッシングシールド (polishing shield) 5 8 は、後の化学的機械的平坦化 (chemical mechanical planarizing) (C M P) 工程をストップする。ポリッシングシールド 5 8 は、典型的に、比較的硬い材料 (例えば、窒化ケイ素またはシリコンオキシナイトライド) を含む。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 8 】

当業者に認識されるように、デュアルダマシン構造は、別個の配置でのトレンチフロアから延びるコンタクトビア 6 2 を有する複数のトレンチ 6 0 を規定するフォトリソグラフィおよびエッチ工程によって形成される。トレンチ 6 0 は、集積回路設計に従う電気デバイスの相互接続のための配線パターンを規定するのに役立つ。コンタクトビア 6 2 は、下部電気素子または配線層への電気接続が回路設計に従って望まれる配置を規定する。

## 【 0 0 2 9 】

当業者は、種々の交互材料および構造がこれらの目的を達成するために使用され得ることを理解する。例えば、好ましい絶縁層 5 0、5 6 が P E C V D T E O S を含む一方、他のアレンジメントにおいて、これらの層の材料は、任意の多数の他の好適な誘電体材料を含み得る。例えば、慣用の酸化物と比較した場合に低誘電率 (low k) を示す誘電体材料が、最近、開発された。これら low k 誘電体材料は、ポリマー材料、多孔性材料およびフッ素 - ドープ (fluoride-doped) 酸化物を含む。同様に、バリア 5 1、エッチストップ 5 4 およびシールド 5 8 は、それらの前述の機能に好適な任意の多数の他の材料を含み得る。さらに、任意のまたは全ての層 5 1、5 4 および 5 8 は、デュアルダマシン構造を製造するための他のスキームにおいて省略され得る。

## 【 0 0 3 0 】

図 4 に示されるように、デュアルダマシントレンチ 6 0 およびビア 6 2 は、次いで、薄膜 1 5 0 で裏打ちされる (lined)。薄膜 1 5 0 は、構造の特に所望の表面上にわたって選択的に形成され得るが、最も好ましくは、好ましい実施形態に従って、A L D によるブランケット、コンフォーマル堆積 (blanket, conformal deposition) で形成される。例示される実施形態において、薄膜は伝導性であり、電気シグナルがそこを流れることを可能にする。

## 【 0 0 3 1 】

集積回路は、通常はアルミニウムから作製される相互接続 (interconnect) を含む。最近、銅は、当該分野で魅力的な材料となってきた。しかし、銅は、周囲の材料へ拡散しやすい。拡散は、回路の電気的特性に影響し、そしてアクティブコンポーネント (active components) を機能不良にさせ得る。拡散は、電気伝導拡散バリア層によって防止され得る。

## 【 0 0 3 2 】

慣用的に、デュアルダマシン構造における薄いライニング膜 (thin lining film) は、伝導性付着サブ - レイヤー (conductive adhesion sub-layer) (例えば、タングステン金属)、バリアサブ - レイヤー (barrier sub-layer) (例えば、窒化チタン) およびシードサブ - レイヤー (seed sub-layer) (例えば、P V D 銅) を含む。好ましい薄膜 1 5 0 は、A L D によって形成される 1 以上のこれらのサブ - レイヤーを含み得、そしてまた、他の方法によって形成される 1 以上のサブ - レイヤーを含み得る。一般的に、ライニング層 (lining layers) の厚みを最小化し、後で堆積される高伝導性金属 (好ましくは、銅) によって占有される構造の体積を最大化することが、望ましい。この目的のために、好ましい実施形態はまた、感受性表面をエッチングすることなしに酸化物および銅の両方の表面 (または他の感受性表面) の直ぐ上にわたってバリア層を堆積するための、ならびに腐食のない非常に薄い付着層上にわたってバリア層を堆積するための手段を提供する。

## 【 0 0 3 3 】

当業者によって理解されるように、薄膜 1 5 0 の形成に続いて、トレンチ 6 0 およびビア 6 2 が、高伝導性材料 (例えば、電気めっき銅) で充填され得る。次いで、研磨工程が、個々のラインがトレンチ 6 0 内で分離されていることを確実にする。

## 【 0 0 3 4 】

集積回路の作製において使用される金属化プロセス (例えば、上記のデュアルダマシンプロセス) において、以前の金属化層の銅は、代表的に、ビアのフロア上のガス雰囲気暴露される。結果として、これは酸化し、銅金属の表面上に酸化銅を形成する傾向がある。酸化銅は、乏しい電気伝導性を有する。従って、ビアおよびトレンチの表面上に拡散バ

10

20

30

40

50



リアの堆積前に、同じチャンバ内でこれらの酸化銅を除去または還元することが有利である。還元により酸化銅を排除する方法の例は、WO 0 1 / 8 8 9 7 2 において示され、その開示は、本明細書中に参考として援用される。- O H (アルコール)、- C H O (アルデヒド) および - C O O H (カルボン酸) から選択される少なくとも1つの官能基を含む気体の有機化合物が、銅酸化物を元素銅に還元するために使用され得る。次いで、拡散バリアは、純粋な銅金属表面上で成長され得る。結果として、銅と拡散バリアとの間の接触抵抗(contact resistance)は、非常に小さい。

#### 【 0 0 3 5 】

アモルファス膜は、拡散が薄膜の粒界を好むので、拡散バリアの特性を増強させると考えられる。拡散バリア材料は、代表的に、例えば、金属窒化物(例えば、窒化チタンTiN、窒化タンタルTa<sub>x</sub>N<sub>y</sub>および窒化タングステンWN<sub>x</sub>)、金属炭化物(例えば、炭化タングステンWC<sub>y</sub>)およびナノラミネート(例えば、WN/TiN)から選択される。好ましい拡散バリアは、遷移金属窒化物(例えば、TiN<sub>x</sub>、Ta<sub>x</sub>N<sub>y</sub>およびWN<sub>x</sub>)である。金属炭化物(例えば、WC<sub>y</sub>)および金属ナイトライドカーバイド(例えば、WN<sub>x</sub>C<sub>y</sub>)は良好な伝導拡散バリア(conductive diffusion barriers)であると見出した。

#### 【 0 0 3 6 】

金属窒化物を堆積する方法は、例えば、WO 0 1 / 2 7 3 4 7 において開示され、その開示は、本明細書中に参考として援用される。遷移金属炭化物(例えば、炭化タングステン)の堆積が、例えば、WO 0 1 / 2 9 2 8 0 において示され、この開示は、本明細書中に参考として援用される。ナノラミネートを堆積するための方法は、WO 0 1 / 2 9 8 9 3 において開示され、その開示は、本明細書中に参考として援用される。

#### 【 0 0 3 7 】

本発明の一つの局面において、優れた拡散バリア特性(例えば、薄膜の厚みおよび抵抗均一性、接着および銅の拡散を妨げる際の効率)は、遷移金属または遷移金属化合物、好ましくは遷移金属ナイトライドカーバイド、より好ましくはタングステンナイトライドカーバイドからなる薄膜を堆積するために反応チャンバに特定の配列でALDソース化学物質をパルスすることによって得られる。

#### 【 0 0 3 8 】

実験により、本明細書中で教示される方法を、45:1以下、およびそれ以上のアスペクト比を有する形体への薄膜の堆積に適用することが可能であると示された。

#### 【 0 0 3 9 】

以下で教示される拡散バリアの堆積後に、基体のプロセッシングを続けるための少なくとも5つの代替法が存在する。これらとしては、ノーシード、プレシード、シード、グレード層および間接的なシード代替法が挙げられる。これらの代替法は、図7に示される。

#### 【 0 0 4 0 】

“ノーシード”代替法は、電気化学的堆積(ECD)によって拡散バリア上の銅金属の直接の成長に頼る。

#### 【 0 0 4 1 】

“プレシード”代替法は、拡散バリア上にCVDまたはALDによる伝導性物質の非常に薄い層の堆積に基づく。この層は、バルク金属の無電解めっき(“ELP”)のため、または実際のシード層のCVD成長のための成長開始または核生成層として機能する。

#### 【 0 0 4 2 】

無電解めっき技術は、非常に薄いシード層を利用し得、良好なビアおよびトレンチ充填能力を有し、そしてバルク金属堆積の間のウエハーのいずれの電気的な接触も必要としない。無電解メッキは、還元剤を含む水性金属塩溶液中の約+30 ~ 約+80 で発生する化学的還元反応に基づいている。金属イオンおよび還元剤は、溶液に浸透される基体の表面上でお互いに反応し、このようにして、基体の表面上に金属を形成する。

#### 【 0 0 4 3 】

実際のシード層の堆積後、プロセッシングを続けるための少なくとも2つの可能性が存在する(図7)。第1の可能性に従って、ビアおよびトレンチは、電気化学的に堆積した銅

10

20

30

40

50

(すなわち、電解めっき；“ECD”) で充填される。第2の可能性に従って、ビアおよびトレンチは、WO 01 / 78123において記載される触媒堆積プロセスによって充填され、この開示は、本明細書中に参考として援用される(触媒によって促進されたCVD；“CE-CVD”)。CE-CVDにおいて、触媒、好ましくはヨウ素を含む化合物が、トレンチおよびビアの表面上に存在する。従って、表面は、ビアおよびトレンチ上の銅のCVD成長を触媒によって促進する。

#### 【0044】

“シード”代替法は、ALD、CVDまたはPVD法による拡散バリアの表面上に電気伝導性金属薄膜の堆積に基づく。シード層の堆積後、基体のプロセッシングを続けるための少なくとも3つの可能性が存在する(図7)。第1の可能性に従って、ビアおよびトレンチは、電気化学的に堆積した銅(“ECD”) で充填される。第2の可能性に従って、無電解メッキ(“ELP”) は、トレンチおよびビアをバルク金属(例えば、銅) で充填するために使用される。この場合、シード層は、非常に薄くあり得る。第3の可能性に従って、ビアおよびトレンチは、金属の触媒的に促進されたCVD(例えば銅；“CE-CVD”) によって充填される。

#### 【0045】

“グレード層(Graded layer)” 代替法は、US 2001 / 0041250(これは、本明細書中に参考として援用される)において示されるように、拡散バリアと以下の金属化層との間の遷移層を成長させることに基づく。グレード層堆積方法は、拡散バリア堆積を置換し得る。なぜなら、グレード層の成長は、ビアおよびトレンチの絶縁表面上ならびにビアのフロア上の金属表面上で直接金属窒化物の成長を開始し得るからである。成長するグレード層の組成は、次いで、堆積プロセスの間に、純粋な金属(例えば銅) に向かって調整される。グレード層の堆積後に、基体のプロセッシングを続けるための少なくとも3つの可能性が存在する(図7)。第1の可能性に従って、ビアおよびトレンチは、電気化学的に堆積した(“ECD”) 銅で充填される。第2の可能性に従って、無電解めっき(“ELP”) は、バルク金属でトレンチおよびビアを充填するために使用される。第3の可能性に従って、ビアおよびトレンチは、金属の触媒によって促進されたCVD(例えば、“CE-CVD” 銅) によって充填される。

#### 【0046】

最後に、“間接シード”代替法(図7)は、特許出願公開US 2002 / 0004293(これは本明細書中に参考として援用される)において示される方法に基づく。金属酸化物は、拡散バリアの表面上にALDによって成長される。次いで、金属酸化物は、例えば、-OH(アルコール)、-CHO(アルデヒド)および-COOH(カルボン酸)からなる群より選択される少なくとも1つの官能基を含む気体の有機化合物で、元素金属に還元される。活性化水素(例えば、水素プラズマ)で、金属酸化物を元素金属に還元することもまた可能である。次いで、元素金属は、バルク金属の堆積のためにシード層として使用される。得られたシード層は、非常に薄くあり得る。なぜなら、間接シード法は、非常に均一な薄膜を生成するからである。還元プロセス後、基体のプロセッシングを続けるための少なくとも3つの可能性が存在する(図7)。第1の可能性に従って、ビアおよびトレンチは、電気化学的に堆積した銅(“ECD”) で充填される。第2の可能性に従って、無電解めっき(“ELP”) は、バルク金属でトレンチおよびビアを充填するために使用される。第3の可能性に従って、ビアおよびトレンチは、金属の触媒によって促進されたCVD(例えば、“CE-CVD” 銅) によって充填される。

#### 【0047】

基体上の酸化銅が銅金属に還元され、 $W_Nx C_y$ が本明細書中に記載されるようにALDによって堆積され、そして間接シード層がALDでの酸化銅の堆積と続く銅金属への還元によって作製される場合に、良好な結果が得られた。

#### 【0048】

##### ナノラミネート構造

ナノラミネートは、増強された拡散バリア特性(diffusion barrier properties)を有

10

20

30

40

50

する層状構造である。ナノラミネートは、複数の薄膜からなり、そして堆積の間の通常の結晶成長の中断 (disruption) によって不純物についての非常に複雑な拡散経路を作製するように構築される。従って、ナノラミネートは、例えば異なる結晶構造および異なる結晶格子パラメータを有する、異なる相の交互薄膜層を備える。

#### 【0049】

本発明の一つの実施形態によれば、ナノラミネート構造は、基体上に形成される。ナノラミネート構造は、好ましくは、望ましくは伝導性でそして拡散バリア機能に役立つ、少なくとも1つの遷移金属化合物薄膜層から構成される。金属化合物は、金属窒化物、金属炭化物または金属ナイトライドカーバイドであり得る。ナノラミネート構造はまた、1以上の元素金属薄膜層を含み得る。

10

#### 【0050】

ナノラミネート構造は、好ましくは、ナノラミネートの成長方向に関して異なる相を有する材料の交互のスタックされた薄膜層を含む、層状構造である。ナノラミネート構造は、好ましくは、少なくとも2つの異なる相を有する材料を含む。従って、少なくとも2つの隣接する薄膜層は、好ましくは異なる相を有する。例えば、それらは、互いに異なる構造、組成または電気抵抗率を有し得る。3つの層を有するナノラミネートにおいて、層の少なくとも1つは、好ましくは、他の2つの層とは異なる相を有する。

#### 【0051】

本発明のナノラミネートは、例えば、集積回路における拡散バリア (diffusion barriers) として使用され得る。それらはまた、x線のためのリフレクター (reflector) として使用され得る。他の伝導バリア層上に金属窒化物、金属炭化物または金属ナイトライドカーバイドを含む、ナノラミネート構造は、特に相互接続バリアに好適である。その上、これらの材料は、堆積のプロセスにおいて、ハロゲン化水素およびハロゲン化アンモニウムからの攻撃 (attack) に感受性である。従って、以下に記載される堆積の方法は、良質のナノラミネート構造を可能にする。

20

#### 【0052】

##### 好ましいALD法

本明細書中で示される方法は、基体表面におけるコンフォーマルな金属薄膜およびナノラミネートの堆積を可能にする。好ましい実施形態において、薄膜は、感受性表面上の攻撃的な化学物質から堆積される。幾何学的に難しい応用が、表面反応の自己制限式 (self-limited) 性質のために、可能である。

30

#### 【0053】

好ましい実施形態によれば、原子層堆積 (Atomic Layer Deposition) (ALD) 型プロセスを使用して、集積回路ワークピース (workpieces) のような基体上の薄膜を形成する。基体は、好ましくは、ハロゲン化物攻撃 (halide attack) に敏感な表面を含む。このような感受性表面は、種々の形態をとり得る。例としては、ケイ素、酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、被覆ケイ素 (coated silicon)、誘電体材料、low-k材料、金属 (例えば、銅およびアルミニウム)、合金、金属酸化物および種々の窒化物 (例えば、遷移金属窒化物および窒化ケイ素) または該材料の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。図4および5を参照して上述したように、好ましいダマシンおよびデュアルダマシンコン

40

#### 【0054】

反応チャンバに配置される基体またはワークピースは、交互に反復される表面反応に供される。特に、薄膜は、自己制限 (self-limiting) ALDサイクルの反復によって形成される。好ましくは、各ALDサイクルは、少なくとも3つの異なる相を含む。化合物金属薄膜堆積の場合において、少なくとも3つの異なるソース化学物質が、3相に対応して交互に使用される。一つの反応物は、基体表面上に約1以下の単層を形成し、堆積される層中に望ましい金属種を含む。この反応物 (本明細書中で“金属反応物”としても称される) は、好ましくはハロゲン化物であり、従って、堆積される単層は、ハロゲンリガンド

50

で終結する。別の反応物は、ハロゲン含有であり、そして好ましくは、堆積される層中に所望される別の化学種（特に窒素または炭素）を含む。この反応物は、代表的にはハロゲン化物ではない。好ましい実施形態において、水素含有反応物は、 $\text{NH}_3$ である。

【0055】

第三反応物は、好ましくは、腐食化学種をスカベンジングまたはゲッタリングし得るゲッタリング剤である。従って、第三反応物は、単層および/または反応空間からハロゲン化物をスカベンジし得る。例示的な実施形態において、第三反応物は、強力な還元剤であり、特に $\text{H}_2$ より強力な炭素化合物である。さらに、一つの実施形態において、第三反応物はまた、炭素のような薄膜中に所望の化学種を提供する。好ましい実施形態において、ゲッタリング剤は、トリエチルボロン（“TEB”）である。

10

【0056】

A LDサイクルの1つの相（“金属相”または“第一相”）において、金属種を含む反応物は、反応チャンバに供給され、そして基体表面に化学吸着する。好ましい条件下で、表面に結合され得る反応物の量が利用可能な結合部位の数および化学吸着される化学種（リガンドを含む）の物理的サイズによって決定されるように、この相において供給される反応物は選択される。金属反応物のパルスによって残される化学吸着層は、そのパルスの残りの化学物質と非反応性である表面で自己終結する。この現象は、“自己飽和”として本明細書中で称される。当業者は、この相の自己制限性質がA LDサイクル全体を自己制限的にすることを理解する。

【0057】

20

ワークピース表面における最大ステップカバレッジ（Maximum step coverage）は、金属ソース化学分子の約1以下の単一分子層が各自己制限パルスにおいて化学吸着される場合に、得られる。化学吸着される化学種のサイズおよび反応部位の数に起因して、幾分1単層未満が、金属反応物の各パルスにおいて堆積され得る。

【0058】

サイクルの残りの2相において、ソース化学物質のパルスは、存在する場合、先行するパルスによって基体表面上に残される分子と反応される。例示的な実施形態において、金属反応物の化学吸着後の相において、水素保有ソース化学物質は、好ましくは、反応チャンバに供給される。水素保有ソース化学物質は、好ましくは、薄膜中に組み込まれる化学種（例えば、窒素、酸素または炭素）を含む。従って、所望の化学種は、金属反応物によって残される単層との水素保有ソース化学物質の相互作用によって薄膜に組み込まれる。この相は、本明細書中で“第二相”または“化学種提供相”と称される。好ましい実施形態において、水素保有ソース化学物質は、アンモニアであり、その化学吸着された金属種との反応は、基体上に金属窒化物層を生成する。

30

【0059】

A LDサイクルの第三相は、基体表面および反応チャンバからハロゲン化物をゲッタリングし得るソース化学物質を供給することを含む。さらにゲッタリング剤は、薄膜中に組み込まれ得る化学種（例えば炭素）を含み得る。これは、“第三相”または“ゲッタリング相”と称されるが、ソース化学物質はまた、炭素前駆体として機能し得る。

【0060】

40

“第一相”、“第二相”、および“第三相”として称されるが、これらの標識は、簡便のためであり、各A LDサイクルにおける相の実際の順番を示すものではない。従って、最初のA LDサイクルは、上記3相のいずれかと共に開始し得る。しかし、当業者は、最初のA LDサイクルが金属反応物相で開始しなければ、少なくとも2つのA LDサイクルが、所望の薄膜の約1の単層を堆積するために完了される必要があることを理解する。さらに、ゲッタリング相は、好ましくは、金属相に直ちに続かない。パージまたは他の反応物除去工程のみが介在しても、相は直ちに別の相に続くと考えられる。

【0061】

さらなる相が、所望な場合に、A LDサイクルに追加され得る。さらなる化学種が薄膜に組み込まれる場合、例えば、さらなる相が追加され得る。

50

## 【 0 0 6 2 】

未反応のソース化学物質および反応副生成物が好ましくは、パルス間の反応空間から除去される。

## 【 0 0 6 3 】

A L D サイクルは、好ましくは、所望の厚みの薄膜または所望の構造を有するナノラミネートが成長するまで繰り返される。

## 【 0 0 6 4 】

一つの実施形態に従って、反応物は、ワークピース表面へのエッチング損傷を避けるように選択される。

## 【 0 0 6 5 】

より好ましくは、反応物は、基体に有害であり得る化学種を含む。従って、ゲッターリング剤は、有害な化学種をスカベンジするために各 A L D プロセス間にゲッターとして機能するように選択され得、それにより、感受性表面を保護し、依然として、各相における自己飽和反応の助けとなる有利な揮発性反応物の使用を可能にする。

## 【 0 0 6 6 】

実施例 3 に記載されるように、良好な品質の化合物金属薄膜は、ゲッターリング剤が金属反応物相後に直ちに供給されない場合に形成される。従って、好ましい実施形態において、ゲッターリング相は、化学種提供相 (species-contributing phase) に続く。あるいは、ゲッターリング剤は、金属反応物相の前の相において供給され得る。この場合、当業者が、サイクルが繰り返される場合にゲッターリング相が依然として化学種提供相に続くことを理解するように、化学種提供相は、金属相に続く。

## 【 0 0 6 7 】

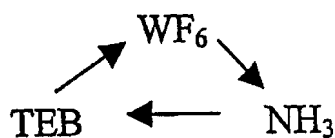
図 5 は、一般に、化合物材料を堆積するための 3 相サイクルを示す。当業者は、ここに開示される原則は、二元、三元またはより複雑な材料を A L D によって堆積することに容易に適用され得ると理解する。例えば、ゲッターリング剤は、金属ナイトライドカーバイド膜を生成するために成長する金属窒化物薄膜に炭素を供給し得る。あるいは、さらなる相が、サイクルに追加され、所望の組成を有する薄膜を生成し得る。

## 【 0 0 6 8 】

タングステンカーボンナイトライドを堆積するための例示的なサイクルを以下に示す。該サイクルは、3 つの反応物のいずれかの導入で開始され得る。

## 【 0 0 6 9 】

## 【 化 1 】



感受性表面を含む半導体ワークピースを、半導体プロセッシングリアクター中へロードする (load)。リアクターは、クラスターツールの一部であり得、ここで、集積回路の形成において種々の異なるプロセスが実行される。A L D プロセスを増強するために特に設計された例示的リアクターは、フィンランドの A S M M i c r o c h e m i s t r y から商品名 P u l s a r 2 0 0 0 <sup>TM</sup> で市販されている。

## 【 0 0 7 0 】

必要ならば、ワークピースの露出された表面 (例えば、図 3 に示される、トレンチおよびビア側壁表面ならびに金属フロア (metal floor)) が、終結され (terminated)、A L D プロセスの第一相と反応する。好ましい実施形態の第一相は、例えば、ヒドロキシル (O H) 終端 (termination) または最初のアンモニア (N H <sub>3</sub>) 処理によって残される終端と反応性である。以下に議論される実施例において、デュアルダマシン構造の酸化ケイ素および窒化ケイ素表面は、別々の終結を必要としない。ある金属表面、例えばビア 6 0

10

20

30

40

50

の底部（図 3）は、例えばアンモニア処理によって終結され得る。

【 0 0 7 1 】

最初の表面終結の後、必要ならば、第一反応物パルス、ワークピースへ供給する 1 0 2（図 5）。好ましい実施形態によれば、第一反応物パルスは、キャリアガスフローおよび関心のあるワークピース表面と反応性である揮発性ハロゲン化物化学種を含み、そしてさらに、堆積される層の一部を形成する化学種を含む。従って、ハロゲン含有化学種は、ワークピース表面上で吸着される。例示される実施形態において、第一反応物は金属ハロゲン化物であり、そして形成される薄膜は、金属性材料、好ましくは金属ナイトライドカーバイドを含む。第一反応物パルスは、ワークピース表面を自己飽和させ、その結果、第一反応物パルスの過剰な構成成分はいずれも、このプロセスによって形成された単層とさらに反応しない。自己飽和は、ハロゲン化物テイル（tail）のために、単層を終結させ、さらなる反応から該層を保護する結果となる。

10

【 0 0 7 2 】

第一金属反応物パルスは、好ましくは、ガス状態形態で供給される。いくつかの場合において、反応性化学種は、プロセス温度を超える融点を有し得る（例えば、CuCl は 4 3 0 で融解し、一方プロセスは約 3 5 0 で行われる）。にもかかわらず、該化学種が、プロセス条件下で、露出された表面を飽和するに十分な濃度でワークピースへ該化学種を運搬するに十分な蒸気圧を示す場合に、ハロゲン化物ソースガスは、本明細書の目的について、“揮発性”と考えられる。

【 0 0 7 3 】

20

次いで、第一反応物は、反応空間から除去される 1 0 4。好ましくは、工程 1 0 4 は、好ましくは約 2 より多い反応チャンバ容量のパージガスを用いて、より好ましくは約 3 より多いチャンバ容量を用いて、過剰な反応物および反応物副生成物を反応空間から拡散またはパージするに十分な時間の間キャリアガスを流し続けながら、第一化学物質のフローを停止させることだけを必要とする。好ましくは、除去 1 0 4 は、第一反応物パルスのフローを停止させた後約 0 . 1 秒から 2 0 秒の間、パージガスを流し続けることを含む。パルス間パージング（inter-pulse purging）は、シリアル番号第 09/392,371 を有し 1 9 9 9 年 9 月 8 日に出版されそして IMPROVED APPARATUS AND METHOD FOR GROWTH OF A THIN FILM という名称の同時係属中の U S 特許出願に記載され、この開示は本明細書中で参考として援用される。他のアレンジメントにおいて、チャンバは、交互の化学物質の間で、完全に真空にされ得る。例えば、METHOD AND APPARATUS FOR GROWING THIN FILMS という名称の 1 9 9 6 年 6 月 6 日に公開された P C T 公開番号 WO 96/17107 を参照のこと。この開示は本明細書中で参考として援用される。吸着 1 0 2 および反応物除去 1 0 4 は、一緒になって、A L D サイクルにおける第一相 1 0 5 を示す。例示的な A L D サイクルにおける第一相はまた、このように金属相である。

30

【 0 0 7 4 】

例示される実施形態において、第二反応物パルスが、次いで、ワークピースへ供給される 1 0 6。第二化学物質は、望ましくは、第一反応物によって残された単層と反応するかまたはこの上に吸着される。例示される実施形態において、この第二反応物パルス 1 0 6 は、キャリアガスを水素保有窒素（例えば、NH<sub>3</sub>）ソースガスと共にワークピースへ供給することを含む。第二反応物由来の窒素または窒素含有化学種は、好ましくは、前に吸着された単層と反応して、窒素化合物を残す。特に、第一反応物が金属ハロゲン化物を含む場合、第二反応物は、金属窒化物の約 1 以下の単層を残す。第二反応物パルス 1 0 6 はまた、飽和的反応相における堆積を制限する（limit）ように作用する表面終端（surface termination）を残す。金属窒化物単層を終結する窒素および NH<sub>x</sub> テイル（tails）は、第二反応物パルス 1 0 6 の NH<sub>3</sub> と非反応性である。

40

【 0 0 7 5 】

第二反応物パルス 1 0 6 で単層を完全に飽和および反応させるに十分な時間後、任意の過剰な第二反応物をワークピースから除去する 1 0 8。第一反応物の除去 1 0 4 と同様に、この工程 1 0 8 は、好ましくは、第 2 化学物質のフローを停止すること、ならびに第二

50

反応物パルス由来の過剰な反応物および揮発性の反応副生成物が反応空間から外へ拡散しそしてパージされるに十分な時間の間キャリアガスを流し続けることを含む。第二反応物パルス106および除去108は、一緒になって、例示されるプロセスにおける第二相109を示し、そしてまた非金属種提供相と考えられ得、何故ならば、さらなる化学種が反応中の成長する薄膜に提供されるからである。第2相109はまた、非ハロゲン化物種提供相と考えられ得る。

【0076】

第2反応物パルスの過剰な反応物がチャンバから除去される場合108、第三反応物パルスは、好ましくはワークピース110に供給される。好ましくは、第三反応物は、基体表面および/または反応空間からハロゲン化物をスカベンジまたは除去し得るゲッターリング剤（例えば、トリエチルボロン（TEB））である。ゲッターリング剤は、好ましくは、キャリアフローと共に、ワークピース表面と飽和的に反応するに十分な期間流れる。温度および圧力条件は、単層を通過して下にある材料へのゲッターリング剤の拡散を避けるためにアレンジされる。

【0077】

単層を完全に飽和し、第三反応物と単層を反応させるに十分な期間後、過剰の未処理ゲッターリング剤および任意の反応副生成物（好ましくはまた揮発性である）は、反応空間から、好ましくはパージガスパルスによって除去される112。除去は、工程104について記載される通りであり得る。ゲッターリング剤パルス110および除去112は一緒になって、例示されるALDプロセスの第三相113を示し、これはまた、ゲッターリング相とも称され得る。

【0078】

いくつかのアレンジメントにおいて、ゲッターリング剤はまた、薄膜中に成分を残し得る。一つの実施形態において、ゲッターリング剤は、炭素化合物を残すために予め吸着された単層と反応する。例えば、トリエチルボロンゲッターは、成長する膜（例えば、フッ化タングステンおよびアンモニアの反応から生成される窒化タングステン薄膜）中に炭素を残し得る。金属ナイトライドカーバイド $MN_xC_y$ 膜中のN/C比は、ソース化学物質パルスおよび堆積温度を調整することによって仕立てられ(tailored)得る。

【0079】

例示的な実施形態において、上記の三相は、交互される。従って、3つの相105、109、113は、一緒になって、ALDプロセスにおいて金属性化合物単層を形成するために反復される1つのALDサイクル115を示す。例示的な実施形態において、ALDサイクルは、金属相で始まるが、他の実施形態において、サイクルは、化学種提供相またはゲッターリング相で開始し得ると考えられる。しかし、ゲッターリング相は、好ましくは、金属相に直ちに続かない。

【0080】

代替的な実施形態において、相の順序は変更される。例えば、ゲッターリング相は、ALDサイクルの第一相であり得る。当業者は、第一反応物相が一般に、以前のサイクル中の第三相によって残された終端と反応することを認識する。従って、反応物は、以前に基体表面上に吸着され得ないか、または反応空間中に存在し得ないが、ゲッター相が第一ALDサイクル中の第一相である場合、引き続くサイクルにおいて、ゲッターリング相は、非金属種提供相に効果的に続く。

【0081】

ALDサイクル115は、その所望の機能を行うために十分に厚い膜を生成するための回数、繰り返される。

【0082】

たった3つの反応物を用いて図5で示されるが、他のアレンジメントにおいて、さらなる化学物質がまた、各サイクルにおいて含まれ得ることが理解される。例えば、必要な場合、サイクル115は、別の表面調製物を含むように延長され得る。さらに、一つ以上のさらなる相が各サイクルにおいて行われ得る。例えば、さらなる成分を成長する薄膜に追

10

20

30

40

50

加する相が含まれ得る。

#### 【0083】

ナノラミネートの製造において、単層が堆積された後、出発材料、パルシングパラメータおよびサイクルは、好ましくは、次の単層の相が異なりかつ相界面が任意の2つの膜層の間に形成されるように、変化される。例えば、金属ソース化学物質は、3相サイクルの各反復において交互にされ得、金属窒化物の交互の層を作製する。

#### 【0084】

好ましい実施形態において、第一反応物は $WF_6$ を含み、第二反応物は、アンモニア( $NH_3$ )を含み(成長層へ金属を供給する)、第三反応物は、トリエチルボロン(TEB)を含む。

10

#### 【0085】

##### ソース材料

一般的に、ソース材料、(例えば、金属ソース材料、ハロゲン保有ソース材料およびゲッター剤)は、好ましくは、ALDによる堆積を行うための化合物の、十分な蒸気圧、基体温度での十分な熱的安定性および十分な反応性を提供するように選択される。“十分な蒸気圧”は、気相の十分なソース化学物質分子を基体表面へ供給し、所望の速度での表面での自己飽和反応を可能にする。“十分な熱的安定性”は、ソース化学物質自体が表面において成長妨害凝縮性(growth-disturbing condensable)相を形成しないこと、または熱分解によって基体表面に有害なレベルの不純物を残さないことを意味する。言い換えると、温度は、凝縮限界より上、かつ選択される反応物蒸気の熱分解限界未満に維持される。1つの目的は、基体上の分子の制御されない凝縮(condensation)を回避することである。“十分な反応性”は、商業的に許容可能なスループット時間を可能にするに十分に短いパルスにおいて自己飽和を生じさせる。さらなる選択基準は、高純度な化学物質の入手可能性および化学物質のハンドリングの容易性を含む。

20

#### 【0086】

##### 1. 金属ソース材料

金属薄膜(例えば、遷移金属窒化物層)は、好ましくは、金属ソース材料から調製される。より好ましくは、これらは、元素周期表の3、4、5、6、7、8、9、10、11および/または12族の遷移金属の揮発性またはガス状化合物から調製される。金属薄膜層はまた、Cu、Ru、Pt、Pd、Ag、Auおよび/またはIrを含む出発材料から作製され得る。より好ましくは、金属および金属窒化物ソース材料は、遷移金属ハロゲン化物を含む。

30

#### 【0087】

例示的な実施形態の金属を含有する第一反応物は、堆積の間、特に、第二反応物と組み合わせられる場合に暴露されるワークピースの表面に対して腐食性の化学種を含む。例示的な実施形態において、第一反応物の腐食性化学種は、所望の堆積化学種を送達するために揮発性のソースガスを提供する点で有利である。さらに、腐食性の化学種は、第一パルス中のさらなる成長を抑制するリガンドの少なくとも一部を形成することによって自己制限堆積を容易にする。

#### 【0088】

40

特に、好ましい実施形態の第一反応物は、ハロゲン化物、より好ましくは金属ハロゲン化物、ならびになおさらに好ましくは元素周期表のIV族(Ti、ZrおよびHf)、V族(V、NbおよびTa)およびVI族(Cr、MoおよびW)から選択される元素を含む遷移金属ハロゲン化物を含む。遷移金属のフッ化物、塩化物、臭化物およびヨウ化物は、特定の金属に依存して、使用され得、より好ましくは、遷移金属フッ化物が使用される。適切な遷移金属フッ化物ソース化学物質の例としては、制限されないが、四フッ化チタン $TiF_4$ 、五フッ化バナジウム $VF_5$ 、五フッ化ニオブ( $NbF_5$ )、五フッ化タンタル( $TaF_5$ )、五フッ化クロム( $CrF_5$ )、六フッ化モリブデン( $MoF_6$ )、五フッ化モリブデン( $MoF_5$ )および六フッ化タングステン( $WF_6$ )が挙げられる。 $WF_6$ は、タングステンナイトライドカーバイド( $WN_xC_y$ )の堆積のための好ましいタングステン

50



ソース化学物質である。

#### 【 0 0 8 9 】

以前に述べたように、金属ハロゲン化物は、揮発性であり、従って、ワークピースへの金属の送達のための優れたピヒクルである。さらに、ハロゲンテールは、化学吸着された単層の表面を終結させ、さらなる反応を抑制する。表面は、従って、均一な膜成長を促進するために自己飽和性となる。

#### 【 0 0 9 0 】

好ましい実施形態および以下の実施例において、ハロゲン化物ソース材料の各々は、従来の A L D 反応の間にエッチングまたは腐食を誘導する傾向のある金属ハロゲン化物を含む。例えば、実施例 1 および 2 は、各々が、 $TiCl_4$  または  $WF_6$  パルスを含む A L D プ

10

ロセスへの暴露からの銅の腐食を示す。

#### 【 0 0 9 1 】

低原子価金属ハロゲン化物は、供与するより少ないハロゲン原子を有しそして高原子価金属ハロゲン化物よりもより少なく感受性表面を腐食すると予想され得る。金属ハロゲン化物ソース化学物質は、金属ハロゲン化物中の金属の原子価または酸化状態を低下させるために、基体空間前に還元剤の上流に移され得、従って、金属ハロゲン化物のハロゲン化物含量を減少しそして基体表面の腐食可能性を減少させる。基体空間上流の固体または液体還元剤を使用する方法は、係属中のフィンランド特許出願 FI 19992235 に記載される。

#### 【 0 0 9 2 】

##### 2. 非金属種提供試薬のためのソース材料

20

化学種提供反応物は、一般に、金属薄膜中に所望される化学種（例えば、酸素、窒素または炭素）を含む。さらに、化学種提供化合物は、好ましくは、揮発性またはガス状である。金属窒化物堆積の場合、化学種提供化合物は、好ましくは、金属窒化物堆積プロセスへ窒素を提供する。金属窒化物堆積の場合、例えば、アンモニアは、揮発性および高反応性の両方であり、第一反応物からの化学吸着された化学種との迅速な反応を促進する。金属窒化物薄膜の堆積のための化学種提供反応物は、好ましくは、以下の群から選択される：

- ・アンモニア ( $NH_3$ ) ；
- ・アンモニアの塩、好ましくはハロゲン化物塩、特に、フッ化アンモニウムまたは塩化アンモニウム ；
- ・アジ化水素 ( $HN_3$ ) および該化合物のアルキル誘導体（例えば、 $CH_3N_3$ ) ；
- ・ヒドラジン ( $N_2H_4$ ) およびヒドラジンの塩（例えば、ヒドラジンヒドロクロリド） ；
- ・ヒドラジンの有機誘導体（例えば、ジメチルヒドラジン） ；
- ・フッ化窒素 ( $NF_3$ ) ；
- ・第 1 級、第 2 級および第 3 級アミン（例えば、メチルアミン、ジエチルアミンおよびトリエチルアミン） ；
- ・窒素ラジカル（例えば、 $NH_2^*$ 、 $NH^{**}$  および  $N^{***}$ 、ここで “\*” は、結合を形成し得る自由電子を意味する） ； ならびに
- ・窒素 (N) を含む他の励起化学種。

30

40

#### 【 0 0 9 3 】

あるいは、化学種提供反応物は、成長する薄膜に炭素または酸素を提供し得る。

#### 【 0 0 9 4 】

##### 3. ゲッターリング剤のためのソース材料

ゲッターリング剤は、好ましくは、腐食性または他の所望でない化学種を、例えば、基体表面および/または反応空間からスカベンジし得る。さらに、ゲッターリング剤は、成長する薄膜に、化学種（例えば、炭素）を提供し得る。

#### 【 0 0 9 5 】

##### 3. 1 ホウ素化合物

使用され得るホウ素化合物の一つのクラスは、ボラン類 ( $B_xH_y$ ) である。

50

## 【 0 0 9 6 】

好ましいホウ素化合物は、炭化水素基を含む。特に好ましいホウ素化合物は、アルキルホウ素化合物である。適切なホウ素化合物の例としては、制限されることはなく、トリメチルボロン、トリエチルボロン ( T E B )、トリビニルボロン、トリイソプロピルボロン、トリイソブチルボロンおよびターシャリブチルボロンが挙げられる。以下の実施例および好ましい実施形態において、トリエチルボロン ( T E B ) が使用される。しかし、ゲッタリング剤は、T E B に制限されず、そして他のホウ素化合物の使用が本発明の範囲内であることが当業者によって理解される。

## 【 0 0 9 7 】

T E B および腐食性化学種から形成される可能な反応生成物の中で、以下のものがゲッタリング効果 ( gettering effect ) のために有利である :

ハロゲン ( 例えば、金属ハロゲン化物、ハロゲン化水素またはハロゲン化アンモニウム由来 ) と T E B 分子の中心ホウ素原子との反応によって形成される、ハロゲン化ホウ素 ;

ハロゲン ( 例えば、金属ハロゲン化物、ハロゲン化水素またはハロゲン化アンモニウム由来 ) と T E B 分子のエチル基との反応によって形成される、ハロゲン化エチル ;

あるいは

水素 ( 例えば、ハロゲン化水素分子由来 ) と T E B 分子のエチル基との反応によって形成される、エタン。

## 【 0 0 9 8 】

少なくとも 1 つのホウ素 - 炭素結合を有する揮発性ホウ素化合物は、ある金属のためにより好ましく、そしてホウ素へ結合された炭化水素基がより好ましい。

## 【 0 0 9 9 】

## 3 . 2 ケイ素化合物

例えばケイ素に結合されたアルキル基を有するケイ素化合物は、ゲッタリング剤として使用され得る。ハロゲン化水素分子との各反応は、1 つのケイ素 - 炭素結合を消費すると考えられる。従って、揮発性ケイ素化合物から選択されるゲッタリング剤は、少なくとも 1 つのケイ素 - 炭素結合を有する。

## 【 0 1 0 0 】

## 3 . 3 ゲルマニウムおよびスズ化合物

ゲルマニウムへ結合されたアルキル基を有する化合物、ならびにアルキルスズ化合物は、ハロゲン化物、ハロゲンまたはハロゲン化水素をゲッタリングすることが可能であり得る。従って、ゲッタリング剤は、揮発性ゲルマニウムおよびスズ化合物から選択され得る。このようなゲッタリング剤は、好ましくは、少なくとも 1 つのゲルマニウム - 炭素またはスズ - 炭素結合を有する。

## 【 0 1 0 1 】

## 3 . 4 アルミニウム、ガリウムおよびインジウム化合物

アルキルアルミニウム、ガリウムまたはインジウム化合物は、ゲッタリング剤として使用され得る。しかし、トリメチルアルミニウム ( T M A ) のような、これらの化合物の使用は、表面上に炭素を残し得る。従って、ハロゲンまたはハロゲン化水素をゲッタリングするためのこれら化合物の使用は、炭素堆積が所望でない場合、A L D プロセスパラメータの注意深いセットアップを必要とする。揮発性アルミニウム、ガリウムまたはインジウム化合物から選択されるゲッタリング剤は、好ましくは、少なくとも一つのアルミニウム - 炭素、ガリウム - 炭素、またはインジウム - 炭素結合を有する。

## 【 0 1 0 2 】

## 3 . 5 炭素化合物

炭素化合物の場合、分子中に二重または三重結合された炭素が存在する場合、ハロゲン化水素の結合が可能である。揮発性炭素化合物から選択されるゲッタリング剤について、該化合物は、好ましくは、炭素原子間に少なくとも 1 つの二重または三重結合を有する。

## 【 0 1 0 3 】

## 3 . 6 窒素化合物

窒素化合物は、ゲッターリング剤として使用され得るが、これらは好ましくはない。問題は、通常ハロゲン化窒素が熱的に不安定であることである。任意のハロゲン化窒素を形成する、アルキル - 窒素とハロゲン化水素化合物との間の反応は、おそらく好ましくない。しかし、アルキルアミンからの塩化アルキルの形成は、理論的に可能である。揮発性アミンから選択されるゲッターリング剤は、好ましくは、ハロゲン化炭素化合物の形成へ導く、アミンとハロゲン保有化学種（例えば、ハロゲン化水素またはハロゲン化アンモニウムまたは遊離ハロゲン）との間の反応について、負またはほぼゼロ値のギブス自由エネルギーを有する。

#### 【 0 1 0 4 】

あるアミンは、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) よりも強い塩基である。このようなアミンは、それを破壊することなしに酸性ハロゲン化水素分子との塩様 (salt-like) 化合物を形成し得る。結合は、腐食が生じる前に、銅金属表面からのハロゲン化水素の除去を増強する。揮発性アミンから選択されるゲッターリング剤は、好ましくはハロゲン化水素との十分に安定な塩を形成するか、揮発性アミン - 塩化水素塩の形成へ導く揮発性アミンとハロゲン化水素と間の反応について、負またはほぼゼロの値のギブス自由エネルギーを有する。

#### 【 0 1 0 5 】

##### 3 . 7 リン化合物

ハロゲン化リンは、非常に安定であり、そして有機リン化合物をゲッターリング剤として使用することが、可能である。金属ホスファイドの形成は、競合反応であり、そして適用に依存して、リン化合物は許容されるゲッターリング剤でないかもしれない。リン化合物から選択されるゲッターリング剤は、好ましくは、少なくとも1つのリン - 炭素結合を有する。

#### 【 0 1 0 6 】

##### 3 . 8 亜鉛化合物

アルキル亜鉛化合物は市販されている。現在、亜鉛は、集積回路についての当該技術水準プロセスフローと適合性でない。しかし、亜鉛曝露 (exposure) が許容される環境下で、亜鉛化合物から選択されるゲッターリング剤は、少なくとも1つの亜鉛 - 炭素結合を有する。

#### 【 0 1 0 7 】

##### 3 . 9 鉄および鉛化合物

有機 - 鉄および有機 - 鉛化合物は、揮発性金属ハロゲン化物を形成する。鉄または鉛化合物から選択されるゲッターリング剤は、少なくとも1つの鉄 - 炭素または鉛 - 炭素結合を有する。

#### 【 0 1 0 8 】

##### 3 . 1 0 メタロセン化合物

ゲッターリング剤は、揮発性メタロセン（例えば、フェロセン、ジシクロペンタジエニル鉄）、またはメタロセンの揮発性誘導体（例えば、1, 1' - ジ(トリメチルシリル)フェロセン）から選択され得、該金属は揮発性金属ハロゲン化物を形成し得る。

#### 【 0 1 0 9 】

##### 3 . 1 1 ホウ素 - ケイ素化合物

ゲッターリング剤はまた、好ましくは少なくとも1つのホウ素 - ケイ素結合を有する揮発性ホウ素 - ケイ素化合物（例えば、トリス(トリメチルシリル)ボラン）から選択され得る。ケイ素およびホウ素の両方は、揮発性ハロゲン化物を形成し得る。

#### 【 0 1 1 0 】

##### 3 . 1 2 金属カルボニル化合物

ゲッターリング剤は、揮発性金属カルボニルまたは金属カルボニルの揮発性誘導体（例えば、シクロヘキサジエン鉄トリカルボニル）から選択され得、ここでこのような金属は、揮発性金属ハロゲン化物を形成し得る。

#### 【 0 1 1 1 】

##### 3 . 1 3 有機ゲッターリング剤についての一般反応式

一般式  $E(-CL_3)_m G_n$  の揮発性化合物をゲッタリング剤として使用し得る。E は周期表における元素であり；L は炭素Cに結合された分子であり；X はハロゲンであり；G はEへ結合された不特定 (unspecified) の分子または原子であり；そしてmおよびnは整数であり、ここでmとnの合計はEの原子価に依存する。EとCとの間に化学結合が存在する。

#### 【0112】

ハロゲンまたはハロゲン化水素を結合しあるいはハロゲン化水素またはハロゲン化アンモニウムを解離し (dissociate) て非腐食揮発性ハロゲン化合物を形成し得るように、式  $E(-CL_3)_m G_n$  のゲッタリング剤は好ましく選択される。

#### 【0113】

#### 3.14 シラン、ボランおよびゲルマニウム化合物

シラン類 ( $Si_x H_y$ ) およびボラン類 ( $B_m H_n$ ) (ここで、x、y、mおよびnは正の整数である) は、ゲッタリング剤として使用され得る。

#### 【0114】

ハロゲン化アンモニウムは、シランおよびボランと反応するが、それらはまた、窒化ケイ素またはホウ素を形成することによって遷移金属窒化物の成長を妨害し得る。ハロゲン化アンモニウムの反応性は、加熱されるとそれらはアンモニア ( $NH_3$ ) およびハロゲン化水素へ解離し始めるという周知の事実に基づく。

#### 【0115】

ハロゲン化アンモニウム分子 ( $NH_4 F$ 、 $NH_4 Cl$ 、 $NH_4 Br$ 、 $NH_4 I$ ) が反応チャンバ表面に存在すると考えられる場合、不揮発性窒化ケイ素または窒化ホウ素の形成を防止するために可能な限り少ないシランまたはボランを使用することが有利である。ハロゲン化水素分子 ( $HF$ 、 $HCl$ 、 $HBr$ 、 $HI$ ) が反応チャンバ表面に存在する場合、シランまたはボランの用量 (dosage) は、酸性ハロゲン化水素がハロゲン化ケイ素またはハロゲン化ホウ素を形成するように、しかし金属窒化物表面上へ結合し得、そして金属、金属窒化物、金属炭化物または金属ナイトライドカーバイド成長を妨害し得る余分のシランまたはボラン分子が実質的に存在しないように、調節される。

#### 【0116】

ゲルマン類 (germanes) ( $Ge_r H_t$ 、ここでrおよびtは正の整数である) は、特にハロゲン化水素を用いて、揮発性ハロゲン化ゲルマニウムを形成し得、ゲッタリング剤として使用され得る。

#### 【0117】

純粋なケイ素 - 水素、ホウ素 - 水素およびゲルマニウム - 水素化合物に加えて、多数の類似の化合物がゲッタリング剤として有用であり得ることを当業者は理解する。シラン類 ( $Si_x H_y$ )、ボラン類 ( $B_m H_n$ ) およびゲルマン類 ( $Ge_r H_t$ ) において、水素原子は、1つずつ、ハロゲン原子によって置換され得る。例えば、 $SiH_4$ 、 $SiH_3F$ 、 $SiH_2F_2$ 、 $SiHF_3$ 、 $SiH_2FCl$  のような混合ハロゲン化合物もまた可能である。好ましくは、これらの化合物がゲッタリング剤として機能する場合、ケイ素、ホウ素またはゲルマニウムへ結合された少なくとも1つの水素原子が存在する。

#### 【0118】

原則として、シラン類、ボラン類またはゲルマン類から選択されるゲッタリング剤は、好ましくは、ケイ素、ホウ素またはゲルマニウムへ結合された少なくとも1つの水素原子を有する。

#### 【0119】

#### 4. ソース材料に関する選択基準

金属腐食は、ギブスのエネルギー ( $G_f$ ) が以下の間の反応について負またはほぼゼロである場合に、予想される：

- ・金属ハロゲン化物と金属；
- ・ハロゲン化水素と金属；または
- ・ハロゲン化アンモニウムと金属。

10

20

30

40

50

ここで、金属は、反応の間の感受性表面を示し、そしてハロゲン化水素および／またはハロゲン化アンモニウムは、表面反応の副生成物として形成される。

【0120】

ケイ素化合物（例えば、酸化ケイ素または窒化ケイ素）腐食は、ギブスの自由エネルギー（ $G_f$ ）が以下の間の反応について負またはほぼゼロである場合、表面において予想される：

- ・ハロゲン化水素とケイ素化合物；
- ・ハロゲン化アンモニウムとケイ素化合物。

ここで、ケイ素化合物は、反応中の感受性表面を示し、そしてハロゲン化水素および／またはハロゲン化アンモニウムは、表面反応の副生成物として形成される。

10

【0121】

理論的計算が腐食が可能であると示唆する場合、ゲッターリング剤が好ましく使用される。ゲッターリング剤は、腐食性分子と混合し、そして感受性表面の腐食を防止する。

【0122】

有用なゲッターリング剤の選択は、分子シミュレーションに基づき得る。例示的シミュレーションプログラムは、Hypercube Inc., Florida, USAから市販される、HyperChem release 4.5である。該プログラムは、ゲッター分子候補物の物理的外観および静電ポテンシャルジオメトリー（electrostatic potential geometry）を視覚化するため、そして分子（例えば、トリエチルボロン）が腐食性分子との反応にアクセス可能な領域を有するかどうかを評価するために役立つ。分子と表面との間の反応のシミュレーションは、より複雑なソフトウェアを必要とする。Molecular Simulation Inc. (MSI), USAから市販されるCerius<sup>2</sup>は、化学反応の結果を予想し得るプログラムの一例である。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0123】

実施例

好ましい実施形態を行うことにおいて、反応空間における条件は、好ましくは、凝縮（condensed）材料の形成へ導き得る気相反応を最小化するようにアレンジされる。従って、反応物化学経路は、好ましくは、反応空間に入るまで別々に維持される。表面上に化学吸着される化学種とガス状反応物との間の反応は、自己飽和する。副生成物とガス状ゲッターとの間の反応は、揮発性化合物を形成する。

30

【0124】

堆積は、広範な圧力条件で行われ得るが、減圧で該方法进行操作することが好ましい。リアクターにおける圧力は、好ましくは約0.01 mbar ~ 50 mbar、より好ましくは約0.1 mbar ~ 10 mbarに維持される。

【0125】

基体温度は、表面下の薄膜原子間の結合をインタクトに維持するために、そしてガス状ソース化学物質の熱分解を防止するために十分に低く維持される。他方で、基体温度は、表面反応のための活性化エネルギーを提供するために、ソース材料の物理吸着（physisorption）を防止しそして反応空間中のガス状反応物の凝縮を最小化するために十分に高く維持される。反応物に依存して、基体の温度は、典型的に、約100 ~ 約700、好ましくは約250 ~ 約400である。特定の実施形態において、タングステンナイトライドカーバイドは、好ましくは、約275 ~ 約350、より好ましくは、約300 ~ 約325の基体温度で堆積される。

40

【0126】

ソース温度は、好ましくは、基体温度以下に設定される。これは、ソース化学物質蒸気の分圧が基体温度で凝縮限界（condensation limit）を超える場合に、薄膜の制御される層ごとの成長（controlled layer-by-layer growth）が損なわれる（compromised）という事実に基づく。

【0127】

50

成長反応は自己飽和表面反応に基づくので、パルスおよびパージ時間について厳密な上部境界 (upper boundaries) を設定する必要はない。パルシングサイクルについて利用可能な時間の量は、主として、経済的因子、例えばリアクターからの生成物の所望の処理量によって制限される。非常に薄い膜の層が、比較的少ないパルシングサイクルによって形成され得、そしていくつかの場合において、これは、比較的長いパルス時間での低蒸気圧ソース材料の使用を可能にする。

【0128】

実施例1:  $\text{TiCl}_4$  および  $\text{NH}_3$  からの  $\text{TiN}$  の堆積

PVD銅でコーティングされた200-mmシリコンウエハーを、フィンランド、エスパーのASM Microchemistry Oyから市販される、Pulsar™ 2000™ ALDリアクター中へロードした (loaded)。基体を、流動窒素雰囲気中で400℃まで加熱した。リアクターの圧力を、窒素ラインにおけるマスフローコントローラー (mass flow controller) および真空ポンプによって約5 mbarへ調節した。次に、 $\text{TiN}_x$  層を、不活性窒素ガスによって分離された  $\text{TiCl}_4$  および  $\text{NH}_3$  の連続パルスからALDによって成長させた。

10

【0129】

1つの堆積サイクルは、以下の工程からなった：

- ・  $\text{TiCl}_4$  パルス、0.05 s
- ・  $\text{N}_2$  パージ、1.0 s
- ・  $\text{NH}_3$  パルス、0.75 s
- ・  $\text{N}_2$  パージ、1.0 s。

20

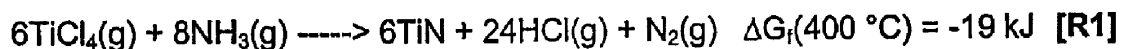
【0130】

このサイクルを、300回反復し、約5-nm  $\text{TiN}_x$  膜を形成した。 $\text{TiN}_x$  膜の成長速度は、約0.17 nm/cycleであった。次いで、ウエハーを、リアクターから分析のために取り出した (unloaded)。4点プローブおよびエネルギー分散型分光法 (Four-point probe and Energy Dispersive Spectroscopy) (EDS) 測定によって、150  $\mu\text{m}$  の抵抗率を得た。

【0131】

【数1】

30



式R1は、反応の単純化された提示である。表面上に、 $\text{TiCl}_4$  分子を引きつける反応部位 (例えば、 $-\text{NH}$  および  $=\text{NH}$ ) が存在すると仮定される。 $\text{TiCl}_4$  パルス後、表面上に、おそらく  $-\text{TiCl}_3$  および  $=\text{TiCl}_2$  基が存在し、これは次のパルスの  $\text{NH}_3$  分子と反応し得る。

【0132】

式R1の理論的結果は、銅表面上にわたる均一な厚みの  $\text{TiN}_x$  膜である。しかし、図2は、銅膜上に孔腐食 (pitting corrosion) が存在したことを示す。腐食は、窒化物成長において副生成物として形成される  $\text{HCl}$  (R1) が銅と反応する場合に、開始される。 $\text{HCl}$  は容易に余分の  $\text{NH}_3$  と反応し、塩化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) を形成し、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  が塩化銅のための気相キャリアとして作用することもまた可能である。

40

【0133】

実施例2:  $\text{WF}_6$  および  $\text{NH}_3$  からの  $\text{WN}_x$  の堆積

PVD銅でコーティングされた200-mmシリコンウエハーを、Pulsar™ 2000™ ALDリアクター中へロードした (load)。基体を、流動窒素雰囲気中で400℃まで加熱した。リアクターの圧力を、窒素ラインにおけるマスフローコントローラーおよび真空ポンプによって約5 mbarへ調節した。次に、 $\text{WN}_x$  層を、不活性窒素ガスによって分離された  $\text{WF}_6$  および  $\text{NH}_3$  の連続パルスからALDによって成長させた。

50

## 【 0 1 3 4 】

1つの堆積サイクルは、以下の工程からなった：

- ・ W F<sub>6</sub>パルス、0 . 2 5 s
- ・ N<sub>2</sub>パージ、1 . 0 s
- ・ N H<sub>3</sub>パルス、0 . 7 5 s
- ・ N<sub>2</sub>パージ、1 . 0 s。

## 【 0 1 3 5 】

このサイクルを、70回反復し、約5-nm W N<sub>x</sub>膜を形成した。W N<sub>x</sub>膜の成長速度は、約0 . 6 / サイクルであった。次いで、ウェハーを、リアクターから分析のために取り出した。

10

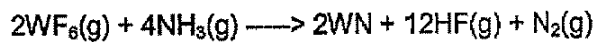
## 【 0 1 3 6 】

銅膜へのエッチ損傷は、窒化物プロセスのために、光学顕微鏡下でさえ可視であった。多量の H F が、堆積された化合物に比例して、プロセス ( R 2 ) から導かれた。H F は銅表面を攻撃し得る ( R 3 )。銅の腐食は、フッ化銅の蒸気圧が基体温度で低いので、予想されなかった。しかし、H F はまた、アンモニアパルスの間に余分の N H<sub>3</sub>と容易に反応し、フッ化アンモニアを形成する。従って、N H<sub>4</sub>F は、C u F のための気相キャリアとして作用して、腐食を生じさせ得る。

## 【 0 1 3 7 】

## 【 数 2 】

20



[R2]



[R3]

実施例 3 : S i O<sub>2</sub>上の W N<sub>x</sub>の堆積

窒化タングステン薄膜を、不活性窒素ガスパルスによって分離された W F<sub>6</sub>、T E B および N H<sub>3</sub> の連続パルスから A L D によって成長させた。

## 【 0 1 3 8 】

1つの堆積サイクルは、以下の工程からなった：

30

- ・ W F<sub>6</sub>パルス、0 . 2 5 s
- ・ N<sub>2</sub>パージ、1 . 0 s
- ・ T E B パルス、0 . 0 5 s
- ・ N<sub>2</sub>パージ、1 . 0 s
- ・ N H<sub>3</sub>パルス、0 . 7 5 s
- ・ N<sub>2</sub>パージ、1 . 0 s。

## 【 0 1 3 9 】

基体上の得られた膜は、基体を横切るかなり大きい抵抗率バリエーションを有した。

## 【 0 1 4 0 】

実施例 4 : S i O<sub>2</sub>上の W N<sub>x</sub>C<sub>y</sub>の堆積

40

一つの実施形態において、W N<sub>x</sub>C<sub>y</sub>は、W F<sub>6</sub>、N H<sub>3</sub>および T E B の交互パルスをその順番で含む A L D 反応によって、300 で、S i O<sub>2</sub>表面上に堆積した。

## 【 0 1 4 1 】

堆積した膜は、低い抵抗率を有し、視覚上良好な外観であった。予備研究において、基体上の銅表面の孔は観察されなかった。

## 【 0 1 4 2 】

タングステンナイトライドカーバイドのいくつかのさらなる堆積実験を行った。200 mm シリコンウェハーを、A L C V D<sup>TM</sup>プロセスについて最適化した P u l s a r (登録商標) 2000 リアクターにロードした。堆積サイクルは、実験に依存して、0 . 1 ~ 0 . 3 s 続く六フッ化タングステン ( W F<sub>6</sub> ) パルス、0 . 1 ~ 0 . 3 s 続くアンモニア (

50

$\text{NH}_3$ ) パルスおよび  $0.3 \sim 0.8$  s 続くトリエチルボロン (TEB) パルスから構成された。ソース化学物質パルスを、 $0.5 \sim 2.0$  s 続く不活性ガスフロー期間を用いて、各々他から分離した。堆積サイクルの数は、実験に依存して、10, 20, 25, 30 または 50 であった。堆積温度は、実験に依存して、 $225 \sim 400$  の温度範囲から選択した。

#### 【0143】

$\text{WN}_x\text{C}_y$  の代表的な成長速度は、約  $0.8$  / サイクル であった。基底温度が約  $275 \sim 350$  の範囲に存在する場合に良好な堆積結果が得られることが観察された。非常に良好な堆積結果は、基底温度が約  $300 \sim 325$  の範囲に存在する場合に得られた。

10

#### 【0144】

低エネルギーイオン散乱 (LEIS) 測定により、20 堆積サイクル後に膜が連続していることが示され、これは、 $\text{WN}_x\text{C}_y$  の約  $1.6$  nm に対応する。 $\text{SiO}_2$  上の  $\text{WN}_x\text{C}_y$  の原子間力顕微鏡 (AFM) および走査電子顕微鏡 (SEM) イメージにより、膜は、無作為に方向付けられたナノ結晶性テクスチャー (randomly oriented nanocrystalline texture) を有し平滑であることが示された。 $\text{WN}_x\text{C}_y$  薄膜は、アモルファスタングステナイトライドマトリクス中のナノ結晶性炭化タングステンからなる可能性がある。 $\text{SiO}_2$  上に孔または腐食の他のサインは存在しなかった。

#### 【0145】

実施例 5：銅金属上へのゲッターリング剤を用いての  $\text{WN}_x\text{C}_y$  の堆積

20

PVD 銅でコーティングされた  $200\text{-mm}$  シリコンウエハーを、Pulsar™ 2000™ ALD リアクター中へロードする。基体を、流動窒素雰囲気中で約  $300$  °C まで加熱する。リアクターの圧力を、窒素ラインにおけるマスフローコントローラーおよび真空ポンプによって約  $5\text{ mbar}$  へ調節する。タングステナイトライドカーバイド薄膜を、不活性窒素ガスパルスによって分離された  $\text{WF}_6$ 、 $\text{NH}_3$  および TEB の連続パルスから ALD によって成長させる。

#### 【0146】

1 つの堆積サイクルは、以下の工程からなる：

- ・  $\text{WF}_6$  パルス、 $0.25$  s
- ・  $\text{N}_2$  パージ、 $1.0$  s
- ・  $\text{NH}_3$  パルス、 $0.75$  s
- ・  $\text{N}_2$  パージ、 $1.0$  s
- ・ TEB パルス、 $0.05$  s
- ・  $\text{N}_2$  パージ、 $1.0$  s。

30

#### 【0147】

このサイクルを繰り返し、およそ所望の厚さの  $\text{WN}_x\text{C}_y$  膜を形成する。

#### 【0148】

表面上に銅膜を有する基体を用いて、実施例 4 と同様の結果を得た。堆積プロセスは銅と適合することが確認され、銅の孔は観察されなかった。 $\text{WN}_x\text{C}_y$  は、膜の厚さが約  $2.7$  nm (約 30 堆積サイクル) ほど小さい場合であっても、優れた拡散バリア特性を示した。

40

#### 【0149】

代表的に、 $\text{WN}_x\text{C}_y$  サンプル中に、約  $55\text{ at.}\%$  のタングステン、約  $25 \sim 30\text{ at.}\%$  の炭素 (おそらく炭化物の形態の) および  $15 \sim 20\text{ at.}\%$  の窒素 (おそらく窒化物の形態の) が存在する。

#### 【0150】

図 6 A ~ D は、窒化チタン (TiN) 薄膜の堆積前に銅表面上に WNC 層を堆積する効果を示す走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。約 25 堆積サイクル (約  $2\text{ nm}$  のタングステナイトライドカーバイド (WNC) を生じる) は、TiN の引き続く ALD 成長に使用される腐食性四塩化チタン ( $\text{TiCl}_4$ ) およびアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) に対して銅表面

50



を明確に保護する。

【0151】

実施例6：銅金属上へのゲッタリング剤を用いての $WN_xC_y$ の堆積

PVD銅でコーティングされた200-mmシリコンウエハーを、Pulsar™ 2000™ALDリアクター中へロードした。基体を、流動窒素雰囲気中で約300℃まで加熱する。リアクターの圧力を、窒素ラインにおけるマスフローコントローラーおよび真空ポンプによって約5mbarへ調節する。タンゲステンナイトライドカーバイド薄膜を、不活性窒素ガスパルスによって分離された $WF_6$ 、 $NH_3$ およびTEBの連続パルスからALDによって成長させる。

【0152】

1つの堆積サイクルは、以下の工程からなる：

- ・TEBパルス、0.05s
- ・ $N_2$ パージ、1.0s
- ・ $WF_6$ パルス、0.25s
- ・ $N_2$ パージ、1.0s
- ・ $NH_3$ パルス、0.75s
- ・ $N_2$ パージ、1.0s。

【0153】

このサイクルを繰り返し、およそ所望の厚さの $WN_xC_y$ 膜を形成する。結果は、実施例5と同様であることを見出した。

【0154】

実施例7：銅金属上へのゲッタリング剤を用いての $WN_xC_y$ の堆積

PVD銅でコーティングされた200-mmシリコンウエハーを、Pulsar™ 2000™ALDリアクター中へロードする。基体を、流動窒素雰囲気中で約300℃まで加熱する。リアクターの圧力を、窒素ラインにおけるマスフローコントローラーおよび真空ポンプによって約5mbarへ調節する。タンゲステンナイトライドカーバイド薄膜を、不活性窒素ガスパルスによって分離された $WF_6$ 、 $NH_3$ およびTEBの連続パルスからALDによって成長させる。

【0155】

1つの堆積サイクルは、以下の工程からなる：

- ・ $NH_3$ パルス、0.75s
- ・ $N_2$ パージ、1.0s
- ・TEBパルス、0.05s
- ・ $N_2$ パージ、1.0s
- ・ $WF_6$ パルス、0.25s
- ・ $N_2$ パージ、1.0s。

【0156】

このサイクルを繰り返し、およそ所望の厚さの $WN_xC_y$ 膜を形成する。結果は、実施例5と同様であることを見出した。

【0157】

実施例8：ゲッタリング剤を用いての $WN_xC_y/TiN_xC_y$ ナノラミネートの堆積

2つの異なるタイプの200-mmウエハーを、この実験のために使用する。一方のウエハーはPVD銅コーティングを有し、一方、他方のウエハーは、電気化学的に堆積された(electrochemically deposited)(ECD)銅膜を有した。銅コーティングされたウエハーを、1つずつ、Pulsar™ 2000™ALDリアクター中へロードする。基体を、流動窒素雰囲気中で300℃まで加熱する。リアクターの圧力を、窒素ラインにおけるマスフローコントローラーおよび真空ポンプによって約5mbarへ調節する。

【0158】

まず、 $WN_xC_y$ 層を、不活性窒素ガスパルスによって分離された $WF_6$ 、 $NH_3$ およびトリエチルボロン(TEB)の連続パルスからALDによって成長させる。

## 【 0 1 5 9 】

1つの堆積サイクルは、以下の工程からなる：

- ・  $WF_6$  パルス、0.25 s
- ・  $N_2$  パージ、1.0 s
- ・  $NH_3$  パルス、0.75 s
- ・  $N_2$  パージ、1.0 s
- ・ TEB パルス、0.05 s
- ・  $N_2$  パージ、0.3 s。

## 【 0 1 6 0 】

堆積サイクルを反復し、ほぼ所望の厚さの  $WN_xC_y$  層を形成する。

10

## 【 0 1 6 1 】

次に、 $TiN_xC_y$  層（ここで、 $y$  は小さいまたは0である）を、 $WN_xC_y$  層上に、不活性窒素ガスパルスによって分離された  $TiCl_4$ 、 $NH_3$  および TEB の連続パルスから ALD によって成長させる。1つの堆積サイクルは、以下の工程からなる：

- ・  $TiCl_4$  パルス、0.05 s
- ・  $N_2$  パージ、1.0 s
- ・  $NH_3$  パルス、0.75 s
- ・  $N_2$  パージ、1.0 s
- ・ TEB パルス、0.05 s
- ・  $N_2$  パージ、0.3 s。

20

## 【 0 1 6 2 】

このサイクルを繰り返し、ほぼ  $WN_x$  膜上にわたって  $TiN_xC_y$  膜を形成する。

## 【 0 1 6 3 】

同一の堆積プログラムを、両タイプの銅コーティングしたシリコンのために使用する。

## 【 0 1 6 4 】

実施例 9：銅金属上へのゲッターリング剤を用いての  $TiN_xC_y$  の堆積

PVD 銅でコーティングされた 200-mm シリコンウエハーを、Pulsar™ 2000™ ALD リアクター中へロードする。基体を、流動窒素雰囲気中で約 300 ~ 400 °C まで加熱する。リアクターの圧力を、窒素ラインにおけるマスフローコントローラーおよび真空ポンプによって約 5 mbar へ調節する。チタンナイトライドカーバイド層を、不活性窒素ガスパルスによって分離された  $TiCl_4$ 、 $NH_3$  および TEB の連続パルスから ALD によって成長させる。

30

## 【 0 1 6 5 】

1つの堆積サイクルは、以下の工程からなる：

- ・  $TiCl_4$  パルス、0.05 s
- ・  $N_2$  パージ、1.0 s
- ・  $NH_3$  パルス、0.75 s
- ・  $N_2$  パージ、1.0 s
- ・ TEB パルス、0.05 s
- ・  $N_2$  パージ、1.0 s。

40

## 【 0 1 6 6 】

このサイクルを繰り返し、 $y$  が小さいかまたは0である  $TiN_xC_y$  膜を形成する。

## 【 0 1 6 7 】

実施例 10：ナノラミネート構造の堆積

シリコン基体を、フィンランド、エスポーの ASM Microchemistry Oy から市販される、F-2000™ ALD リアクターへロードする。リアクター圧力を、真空ポンプおよび流動窒素によって 5 mbar に完全に安定させる。基体を、360 °C まで加熱するまず、窒化チタン膜を、パルスシーケンスを反復することによって基体上に成長させる。不活性窒素ガスは、反応チャンバ中へ四塩化チタン蒸気を運ぶ。余分の  $TiCl_4$  および反応副生成物を、 $N_2$  ガスでパージ除去した。パージング後、 $N_2$  ガスは

50

、反応チャンバへアンモニア蒸気を運ぶ。余分の $\text{NH}_3$ および反応副生成物を、 $\text{N}_2$ ガスによってパージ除去する。パージ後、 $\text{N}_2$ ガスは、TEB蒸気を反応チャンバ中に運ぶ。余分なTEBおよび反応副生成物は、 $\text{N}_2$ ガスでパージ除去する：

- ・ $\text{TiCl}_4$ パルス、0.05 s
- ・ $\text{N}_2$ パージ、1.0 s
- ・ $\text{NH}_3$ パルス、0.75 s
- ・ $\text{N}_2$ パージ、1.0 s
- ・TEBパルス、0.05 s
- ・ $\text{N}_2$ パージ、0.3 s。

#### 【0168】

タングステンナイトライドカーバイド薄膜を、別のパルシングシーケンスを反復することによって、チタンナイトライドカーバイド膜の上部に成長させる：

- ・ $\text{WF}_6$ パルス、0.25 s
- ・ $\text{N}_2$ パージ、1.0 s
- ・ $\text{NH}_3$ パルス、0.75 s
- ・ $\text{N}_2$ パージ、1.0 s
- ・TEBパルス、0.05 s
- ・ $\text{N}_2$ パージ、0.3 s。

#### 【0169】

プロセッシングを、チタンおよびタングステンナイトライドカーバイドの交互の薄膜層を堆積することによって続ける。ナイトライドカーバイド薄膜層を、所望の厚さを達成するまで堆積する。膜は、暗い、光反射ミラー (dark, light reflecting mirror) として現れる。色は、チタンまたはタングステン窒化物とは異なって、僅かに赤みを帯びている。

#### 【0170】

##### 実施例 11：ゲッターリング剤を用いての $\text{WN}_x\text{C}_y$ の堆積の堆積

基体を反応空間にロードする。タングステンナイトライドカーバイド薄膜を、不活性窒素ガスパルスによって分離された $\text{WF}_6$ 、 $\text{NH}_3$ およびTEBの連続パルスからALDによって成長させる。

#### 【0171】

1つの堆積サイクルは、以下の工程からなる：

- ・ $\text{WF}_6$ パルス、0.25 s
- ・ $\text{N}_2$ パージ、1.0 s
- ・ $\text{NH}_3$ パルス、0.75 s
- ・ $\text{N}_2$ パージ、1.0 s
- ・TEBパルス、0.05 s
- ・ $\text{N}_2$ パージ、1.0 s
- ・ $\text{NH}_3$ パルス、0.25 s
- ・ $\text{N}_2$ パージ、1.0 s。

#### 【0172】

このサイクルを繰り返し、およそ所望の厚さの $\text{WN}_x\text{C}_y$ 膜を形成する。

#### 【0173】

本明細書中に開示したALDサイクルは、以前に公知のALDサイクルを超える有意な利点を有する。ゲッターリング剤のパルスが直ちに金属相に続かないことを保証することによって、ゲッターリング剤が金属ハロゲン化物に続く場合よりも、よりよい品質の金属薄膜が形成される。特に、 $\text{WF}_6$ 、TEBおよび $\text{NH}_3$ を連続してパルスすることによって形成される金属薄膜はかすみがかかり(hazy)得、乏しい接着を有し、粉末状であり得、 $\text{WF}_6$ 、 $\text{NH}_3$ およびTEBを連続してパルスすることによって形成される金属薄膜は、優れた外観であり、優れた接着を有する。

#### 【0174】

上述の発明は特定の好ましい実施形態によって記載されたが、他の実施形態が、本明細書中の開示を考慮して、当業者に明らかである。従って、本発明は、好ましい実施形態の記載によって限定されることを意図せず、しかしむしろ添付の特許請求の範囲を参照することによって規定される。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 7 5 】

本発明のこれらおよび他の局面は、以下の説明および添付の図面（これらは本発明を例示することを意味し、制限することを意味しない）を考慮して、当業者に容易に明らかである。

【図 1】図 1 は、物理蒸着（physical vapor deposited）（PVD）によって形成された銅膜から撮られた走査型電子顕微鏡写真（SEM）である。測定電圧は、10 kVであった。

10

【図 2】図 2 は、ゲッターまたはスカベンジャーパルスを使用しなかったALDプロセスに従うTiNでカバーしたPVD銅膜から撮られたSEMである。写真のブラック領域は、TiNプロセッシングの間にエッチングされた銅の領域を示す。

【図 3】図 3 は、銅および絶縁酸化物表面を露出された、部分的に製造された集積回路におけるデュアルダマシ構造からなる、その上にわたって金属および金属化合物堆積が望まれる例示的ワークピースの断面図である。

【図 4】図 4 は、好ましい実施形態に従うコンフォーマルな薄膜でデュアルダマシントレンチおよびコンタクトビアをライニングした後の図 3 のワークピースを示す。

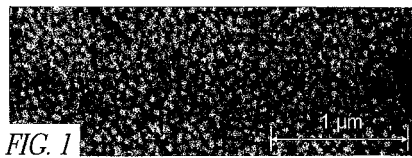
20

【図 5】図 5 は、好ましい実施形態のいくつかに従う、原子層堆積（ALD）によってバイナリコンパウンド(binary compound)を形成するための方法を一般的に例示するフローチャートである。

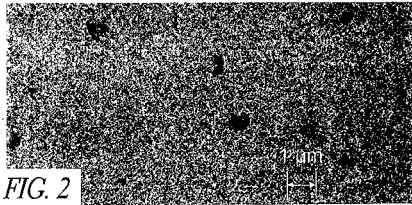
【図 6】図 6 A - D は、窒化チタン（TiN）薄膜の堆積前に、銅表面上にWNC層を堆積する効果を示す走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

【図 7】図 7 は、本明細書中に記載のALDバリア層プロセスが統合され得る集積回路金属化のための複数のプロセスフローを示すフローチャートである。

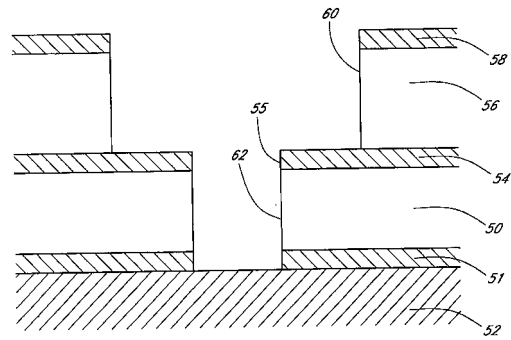
【図 1】



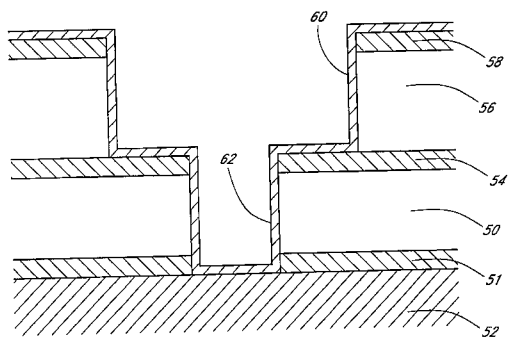
【図 2】



【図 3】

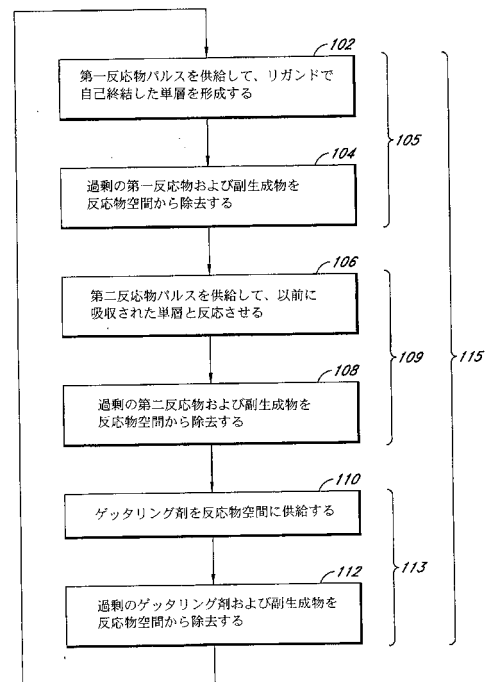


【図 4】



【図 5】

FIG. 5



【図 6】

FIG. 6A

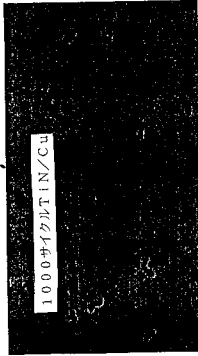


FIG. 6B

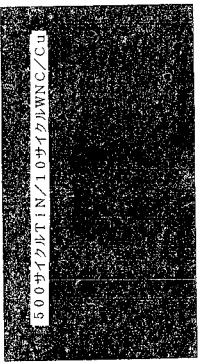


FIG. 6C

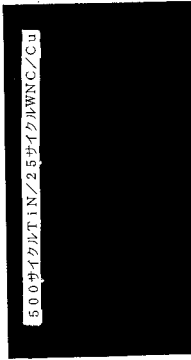
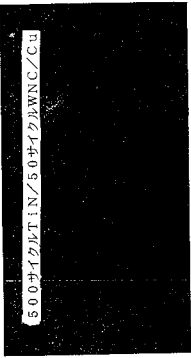


FIG. 6D



【図 7】

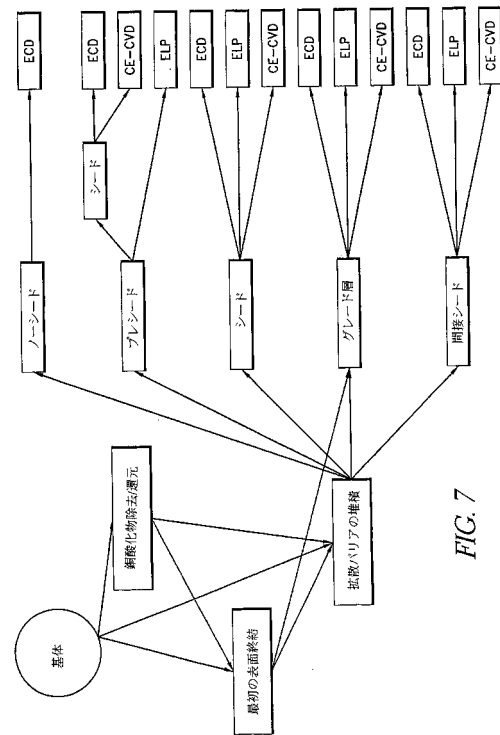


FIG. 7

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 L 21/768 (2006.01) H 0 1 L 21/88 K  
H 0 1 L 21/321 (2006.01) H 0 1 L 21/88 R  
H 0 1 L 23/532 (2006.01)  
H 0 1 L 21/3205 (2006.01)

(72)発明者 リー ウェイ - ミン  
フィンランド国 エフアイエヌ - 0 2 2 6 0 エスポー ハイルジェランタ 3 エイチ

合議体

審判長 吉水 純子

審判官 野田 定文

審判官 山本 一正

(56)参考文献 国際公開第 0 1 / 0 2 9 8 9 3 ( WO , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C23C16/00-16/56