

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7541983号  
(P7541983)

(45)発行日 令和6年8月29日(2024.8.29)

(24)登録日 令和6年8月21日(2024.8.21)

(51)国際特許分類 F I  
 H 0 1 L 21/3065(2006.01) H 0 1 L 21/302 1 0 5 B  
 C 2 3 F 4/02 (2006.01) H 0 1 L 21/302 1 0 4 C  
 C 2 3 F 4/02

請求項の数 34 (全44頁)

(21)出願番号	特願2021-539908(P2021-539908)	(73)特許権者	592010081 ラム リサーチ コーポレーション L A M R E S E A R C H C O R P O R A T I O N アメリカ合衆国, カリフォルニア 9 4 5 3 8 , フレモント, クッシング パー クウェイ 4 6 5 0
(86)(22)出願日	令和2年1月7日(2020.1.7)	(74)代理人	110000028 弁理士法人明成国際特許事務所
(65)公表番号	特表2022-516772(P2022-516772 A)	(72)発明者	チャン・ヒー アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 5 3 6 フレモント, オーガスティン・ コート, 3 5 7 8 6
(43)公表日	令和4年3月2日(2022.3.2)	(72)発明者	キム・ユンサン アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5
(86)国際出願番号	PCT/US2020/012518		
(87)国際公開番号	WO2020/150043		
(87)国際公開日	令和2年7月23日(2020.7.23)		
審査請求日	令和4年12月6日(2022.12.6)		
(31)優先権主張番号	62/792,519		
(32)優先日	平成31年1月15日(2019.1.15)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(31)優先権主張番号	62/832,932		
(32)優先日	平成31年4月12日(2019.4.12)		
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属原子層のエッチング堆積装置および金属フリー配位子による処理

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板の表面をエッチングするために金属原子層エッチング(ALE)プロセスを実施するためのALEシステムであって、

処理チャンバと、

前記処理チャンバ内に配置され、前記基板を支持するように構成された基板支持体と、

第1の熱源と、

配位子および有機種の少なくともいずれかを前記処理チャンバに供給するように構成された供給システムと、

等方性金属ALEプロセスを実施するよう前記供給システムおよび前記第1の熱源を制御するように構成されたコントローラであって、前記等方性金属ALEは、

前記等方性金属ALEプロセスの繰り返し中に、原子吸着およびパルス熱アニールを実施する工程と、

前記原子吸着中に、前記基板の前記表面を前記配位子および前記有機種の前記少なくともいずれかに暴露する工程であって、前記配位子および前記有機種の前記少なくともいずれかは、金属前駆体を含まず、選択的に吸着して前記基板の前記表面に金属錯体を形成する、工程と、

前記パルス熱アニール中に、前記基板から前記金属錯体を除去するために前記第1の熱源のオン/オフを複数回パルス化する工程と、を含む、コントローラと、を備える、ALEシステム。

**【請求項 2】**

請求項 1 に記載の A L E システムであって、  
前記表面は、金属、金属酸化物、および金属窒化物の少なくとも 1 つを含む、A L E システム。

**【請求項 3】**

請求項 1 に記載の A L E システムであって、  
前記等方性金属 A L E プロセス中に、前記基板の前記表面は金属前駆体に暴露されない、A L E システム。

**【請求項 4】**

請求項 1 に記載の A L E システムであって、  
前記等方性金属 A L E プロセスは、前記原子吸着を実施する前に、第 2 の熱源によって前記基板を予熱する工程を含む、A L E システム。

10

**【請求項 5】**

請求項 4 に記載の A L E システムであって、  
前記等方性金属 A L E プロセスは、前記基板を大気温度以上且つ前記金属錯体の沸点温度未満の温度に予熱する工程を含む、A L E システム。

**【請求項 6】**

請求項 1 に記載の A L E システムであって、  
前記等方性金属 A L E プロセスは、前記原子吸着を実施する前に前記表面を改質する工程を含む、A L E システム。

20

**【請求項 7】**

請求項 6 に記載の A L E システムであって、  
前記表面を改質する工程は、プラズマを発生させることなく、前記基板の前記表面と反応させるためにガスを供給する工程を含む、A L E システム。

**【請求項 8】**

請求項 6 に記載の A L E システムであって、  
前記表面を改質する工程は、前記基板の前記表面と反応させるためにガスを供給する工程と、プラズマを発生させる工程とを含む、A L E システム。

**【請求項 9】**

請求項 6 に記載の A L E システムであって、  
前記表面は金属を含み、  
前記表面を改質する工程は、前記金属を金属酸化物または金属ハロゲン化物に変換する工程を含む、A L E システム。

30

**【請求項 10】**

請求項 1 に記載の A L E システムであって、  
前記原子吸着中に、前記基板の前記表面は前記配位者に暴露され、  
前記配位者は、無反応性配位者である、A L E システム。

**【請求項 11】**

請求項 10 に記載の A L E システムであって、  
前記配位者は、ヘキサフルオロアセチルアセトン ( H h f a c ) およびアセチルアセトン ( H a c a c ) からなる群より選択される、A L E システム。

40

**【請求項 12】**

請求項 10 に記載の A L E システムであって、  
前記配位者は、塩素分子 ( C l <sub>2</sub> )、エタノール ( E t O H )、および有機蒸気からなる群より選択される、A L E システム。

**【請求項 13】**

請求項 1 に記載の A L E システムであって、  
前記等方性金属 A L E プロセスは、第 1 の改質動作および第 2 の改質動作を含み、  
前記原子吸着は、前記第 2 の改質動作に相当し、  
前記コントローラは、前記等方性金属 A L E プロセスの所定数の繰り返しを実施するよ

50

うに構成され、

前記所定数の繰り返しの各々は、( i ) 前記等方性金属 A L E プロセスの以前の繰り返し中に供給された化学種とは異なる化学種を前記第 1 の改質動作中に供給する工程と、( i i ) 前記等方性金属 A L E プロセスの以前の繰り返し中に供給された化学種とは異なる化学種を前記第 2 の改質動作中に供給する工程と、の少なくともいずれかを含む、A L E システム。

【請求項 1 4】

基板の表面をエッチングするための金属原子層エッチング ( A L E ) 法であって、  
処理チャンバ内の基板支持体の上に前記基板を配置する工程と、  
配位子および有機種の少なくともいずれかを前記処理チャンバに供給するように構成された供給システムと、

10

等方性金属 A L E プロセスを実施する工程であって、

前記等方性金属 A L E プロセスの繰り返し中に、原子吸着およびパルス熱アニールを実施する工程と、

前記原子吸着中に、前記基板の前記表面を前記配位子および前記有機種の前記少なくともいずれかに暴露する工程であって、前記配位子および前記有機種の前記少なくともいずれかは、金属前駆体を含まず、前記基板の前記表面に選択的に吸着して金属錯体を形成する、工程と、

前記パルス熱アニール中に、前記基板から前記金属錯体を除去するために熱源のオン / オフを複数回パルス化する工程と、を含む工程と、

20

を含む、金属 A L E 法。

【請求項 1 5】

請求項 1 4 に記載の金属 A L E 法であって、

前記表面は、金属、金属酸化物、および金属窒化物の少なくとも 1 つを含む、金属 A L E 法。

【請求項 1 6】

請求項 1 4 に記載の金属 A L E 法であって、

前記等方性金属 A L E プロセス中に、前記基板の前記表面は金属前駆体に暴露されない、金属 A L E 法。

【請求項 1 7】

30

請求項 1 4 に記載の金属 A L E 法であって、

前記等方性金属 A L E プロセスは、前記原子吸着を実施する前に、前記基板を大気温度以上且つ前記金属錯体の沸点温度未満の温度に予熱する工程を含む、金属 A L E 法。

【請求項 1 8】

請求項 1 4 に記載の金属 A L E 法であって、

前記等方性金属 A L E プロセスは、前記原子吸着を実施する前に前記表面を改質する工程を含む、金属 A L E 法。

【請求項 1 9】

請求項 1 8 に記載の金属 A L E 法であって、

前記表面を改質する工程は、プラズマを発生させることなく、前記基板の前記表面と反応させるためにガスを供給する工程を含む、金属 A L E 法。

40

【請求項 2 0】

請求項 1 8 に記載の金属 A L E 法であって、

前記表面を改質する工程は、前記基板の前記表面と反応させるためにガスを供給する工程と、プラズマを発生させる工程とを含む、金属 A L E 法。

【請求項 2 1】

請求項 1 8 に記載の金属 A L E 法であって、

前記表面は金属を含み、  
前記表面を改質する工程は、前記金属を金属酸化物または金属ハロゲン化物に変換する工程を含む、金属 A L E 法。

50

## 【請求項 2 2】

請求項 1 4 に記載の金属 A L E 法であって、  
前記原子吸着中に、前記基板の前記表面は前記配位子上に暴露され、  
前記配位子は、無反応性配位子である、金属 A L E 法。

## 【請求項 2 3】

請求項 2 2 に記載の金属 A L E 法であって、  
前記配位子は、ヘキサフルオロアセチルアセトン ( H h f a c ) およびアセチルアセトン ( H a c a c ) からなる群より選択される、金属 A L E 法。

## 【請求項 2 4】

請求項 2 2 に記載の金属 A L E 法であって、  
前記配位子は、塩素分子 ( C l 2 )、エタノール ( E t O H )、および有機蒸気からなる群より選択される、金属 A L E 法。

10

## 【請求項 2 5】

請求項 1 4 に記載の金属 A L E 法であって、  
前記等方性金属 A L E プロセスは、第 1 の改質動作および第 2 の改質動作を含み、  
前記原子吸着は、前記第 2 の改質動作に相当し、  
前記等方性金属 A L E プロセスの所定数の繰り返しが実施され、  
前記所定数の繰り返しの各々は、( i ) 前記等方性金属 A L E プロセスの以前の繰り返し中に供給された化学種とは異なる化学種を前記第 1 の改質動作中に供給する工程と、  
( i i ) 前記等方性金属 A L E プロセスの以前の繰り返し中に供給された化学種とは異なる化学種を前記第 2 の改質動作中に供給する工程と、の少なくともいずれかを含む、金属 A L E 法。

20

## 【請求項 2 6】

基板の表面をエッチングするために金属原子層エッチング ( A L E ) プロセスを実施するための A L E システムであって、

処理チャンバと、

前記処理チャンバ内に配置され、前記基板を支持するように構成された基板支持体と、  
前記基板支持体および前記処理チャンバの少なくともいずれかを加熱するように構成された熱源と、

配位子および有機種の少なくともいずれかを前記処理チャンバに供給するように構成された供給システムと、

30

等方性金属 A L E プロセスを実施するよう前記供給システムおよび前記熱源を制御するように構成されたコントローラであって、前記等方性金属 A L E は、

前記等方性金属 A L E プロセスの繰り返し中に、前記表面を改質し、原子吸着および熱アニールを実施する工程と、

前記表面を改質する工程中に、前記基板の前記表面と反応させるためにガスを供給する工程と、

前記原子吸着中に、前記基板の前記表面を前記配位子および前記有機種の前記少なくともいずれかに暴露する工程であって、前記配位子および前記有機種の前記少なくともいずれかは、金属前駆体を含まず、選択的に吸着して前記基板の前記表面に金属錯体を形成する、工程と、

40

前記熱アニール中に、前記基板から前記金属錯体を除去するために前記熱源を作動させる工程と、を含む、コントローラと、  
を備える、A L E システム。

## 【請求項 2 7】

請求項 2 6 に記載の A L E システムであって、  
前記ガスは酸素 ( O 2 ) を含む、A L E システム。

## 【請求項 2 8】

請求項 2 6 に記載の A L E システムであって、  
前記配位子は塩素 ( C l 2 ) を含む、A L E システム。

50

## 【請求項 29】

請求項 26 に記載の ALE システムであって、

前記熱アニールは、

前記熱源をパルス化しない工程、または、

所定長さ以上の長さを有する拡張パルスで前記熱源をパルス化する工程、

を含む、ALE システム。

## 【請求項 30】

基板の表面をエッチングするために金属原子層エッチング (ALE) プロセスを実施するための ALE システムであって、

処理チャンバと、

前記処理チャンバ内に配置され、前記基板を支持するように構成された基板支持体と、

前記基板支持体および前記処理チャンバの少なくともいずれかを加熱するように構成された熱源と、

配位子および有機種の少なくともいずれかを前記処理チャンバに供給するように構成された供給システムと、

選択的金属 ALE プロセスを実施するよう前記供給システムおよび前記熱源を制御するように構成されたコントローラであって、前記選択的金属 ALE は、

前記選択的金属 ALE プロセスの繰り返し中に、前記表面を改質し、原子吸着およびパルス熱アニールを実施する工程と、

前記表面を改質する工程中に、前記基板の前記表面の選択部分と反応させるためにガスを供給する工程であって、前記表面を改質する工程は、

前記表面の前記選択部分にバイアスを印加する工程と、

所定圧力未満の圧力で前記ガスを供給する工程と、

前記処理チャンバ内の圧力を前記所定圧力未満に維持する工程と、のうちの少なくとも 1 つを含み、

前記原子吸着中に、前記基板の前記表面を前記配位子および前記有機種の前記少なくともいずれかに暴露する工程であって、前記配位子および前記有機種の前記少なくともいずれかは、金属前駆体を含まず、選択的に吸着して前記基板の前記表面に金属錯体を形成する、工程と、

前記熱アニール中に、前記基板から前記金属錯体を除去するために前記熱源のオン/オフを複数回パルス化する工程と、を含む、コントローラと、

を備える、ALE システム。

## 【請求項 31】

請求項 30 に記載の ALE システムであって、

前記ガスは、酸素 ( $O_2$ ) または水素 ( $H_2$ ) を含む、ALE システム。

## 【請求項 32】

請求項 30 に記載の ALE システムであって、

前記配位子は塩素 ( $Cl_2$ ) を含む、ALE システム。

## 【請求項 33】

請求項 30 に記載の ALE システムであって、

前記表面の前記選択部分は、

前記基板の中間層の穴内部の上層の底部分と、

前記中間層の上に配置された前記上層の上部分と、

を含む、ALE システム。

## 【請求項 34】

請求項 33 に記載の ALE システムであって、

前記表面の前記選択部分は、前記穴の側壁に配置された前記上層の側壁部分を含まない、ALE システム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 1 】

## 関連出願の相互参照

本開示は、2019年4月12日出願の米国仮特許出願第62/832,932号、および2019年1月15日出願の米国仮特許出願第62/792,519号の利益を主張する。上記出願の全ての開示は、参照により本明細書に援用される。

## 【 0 0 0 2 】

本開示は、基板のエッチングおよび堆積プロセスに関し、特に原子層のエッチングおよび堆積に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 3 】

本明細書に記載の背景技術の説明は、本開示の内容を一般的に提示するためである。現在挙げられている発明者の発明は、本背景技術欄だけでなく、出願時に先行技術に該当しない説明の態様に記載される範囲において、本開示に対する先行技術として明示的にも默示的にも認められない。

## 【 0 0 0 4 】

半導体ウエハなどの基板の原子層エッチング(ALE)の間に、基板の単層は各サイクルにおいて除去される。基板の表面を改質するために、反応ガスが処理チャンバに導入される。例えば、ハロゲン化物入りの上層を提供するために、シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)、および金属酸化物(MO<sub>x</sub>)のALEの間は、ハロゲン化物種を含むガスが用いられることが多い。例えば、Si基板の表面層をSiから塩化ケイ素(SiCl<sub>x</sub>)に変換するために、塩素分子種を含むガスが導入されてよい(xは1、2、3、または4)。表面層の改質後に、処理チャンバはパージされる。プラズマを用いて改質表面層が除去され、次に副生成物がパージされる。

## 【 0 0 0 5 】

基板の金属ALEの間に、基板の金属酸化物面を改質するために金属配位子が金属前駆体を用いて導入される。金属ALEは、速度および選択性において制限される。ALE中のプラズマの使用は、構造損傷を引き起こす可能性がある。例えば、磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)デバイスを含む基板は損傷されるかもしれない。金属ALEは、特定の種類の金属の除去にも限定される。

## 【 発明の概要 】

## 【 0 0 0 6 】

基板の表面をエッチングするために金属ALEプロセスを実施するためのALEシステムが提供される。ALEシステムは、処理チャンバ、基板支持体、第1の熱源、供給システム、およびコントローラを備える。基板支持体は処理チャンバ内に配置され、基板を支持するように構成される。供給システムは、配位子および有機種の少なくともいずれかを処理チャンバに供給するように構成される。コントローラは、等方性金属ALEプロセスを実施するよう供給システムおよび第1の熱源を制御するように構成される。等方性金属ALEプロセスは、等方性金属ALEプロセスの繰り返し中に、原子吸着およびパルス熱アニールを実施する工程と、原子吸着中に、基板の表面を配位子および有機種の少なくともいずれかに暴露する工程であって、配位子および有機種の少なくともいずれかは、金属前駆体を含まず、選択的に吸着して基板の表面に金属錯体を形成する、工程と、パルス熱アニール中に、基板から金属錯体を除去するために第1の熱源のオン/オフを複数回パルス化する工程と、を含む。

## 【 0 0 0 7 】

他の特徴では、表面は金属、金属酸化物、および金属窒化物の少なくとも1つを含む。他の特徴では、等方性金属ALEプロセス中に基板の表面は金属前駆体に暴露されない。

## 【 0 0 0 8 】

他の特徴では、等方性金属ALEプロセスは、原子吸着を実施する前に、第2の熱源によって基板を予熱する工程を含む。他の特徴では、等方性金属ALEプロセスは、基板を大気温度以上且つ金属錯体の沸点温度未満の温度に予熱する工程を含む。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 9 】

他の特徴では、等方性金属 A L E プロセスは、原子吸着を実施する前に表面を改質する工程を含む。他の特徴では、表面を改質する工程は、プラズマを発生させることなく、基板の表面と反応させるためにガスを供給する工程を含む。他の特徴では、表面を改質する工程は、基板の表面と反応させるためにガスを供給する工程と、プラズマを発生させる工程とを含む。他の特徴では、表面は金属を含み、表面を改質する工程は、金属を金属酸化物または金属ハロゲン化物に変換する工程を含む。

## 【 0 0 1 0 】

他の特徴では、原子吸着の間に基板の表面は配位子上に暴露される。配位子は、無反応性の配位子である。他の特徴では、配位子は、ヘキサフルオロアセチルアセトン ( H h f a c ) およびアセチルアセトン ( H a c a c ) からなる群より選択される。他の特徴では、配位子は、塩素分子 ( C l 2 ) 、エタノール ( E t O H ) 、および有機蒸気からなる群より選択される。

10

## 【 0 0 1 1 】

他の特徴では、等方性金属 A L E プロセスは、第 1 の改質動作および第 2 の改質動作を含む。原子吸着は、第 2 の改質動作に相当する。コントローラは、等方性金属 A L E プロセスの所定数の繰り返しを実施するように構成される。所定数の繰り返しは各々、( i ) 等方性金属 A L E プロセスの以前の繰り返し中に供給された化学種とは異なる化学種を第 1 の改質動作中に供給する工程、および、( i i ) 等方性金属 A L E プロセスの以前の繰り返し中に供給された化学種とは異なる化学種を第 2 の改質動作中に供給する工程、の少なくともいずれかを含む。

20

## 【 0 0 1 2 】

他の特徴では、基板の表面をエッチングするための金属 A L E 法が提供される。金属 A L E 法は、処理チャンバ内の基板支持体に基板を配置する工程と、配位子および有機種の少なくともいずれかを処理チャンバに供給するように構成された供給システムと、等方性金属 A L E プロセスを実施する工程と、を含む。等方性金属 A L E プロセスは、等方性金属 A L E プロセスの繰り返し中に原子吸着およびパルス熱アニールを実施する工程と、原子吸着中に基板の表面を配位子および有機種の少なくともいずれかに暴露する工程であって、配位子および有機種の少なくともいずれかは、金属前駆体を含まず、基板の表面に選択的に吸着して金属錯体を形成する、工程と、パルス熱アニール中に基板から金属錯体を除去するために熱源のオン/オフを複数回パルス化する工程と、を含む。

30

## 【 0 0 1 3 】

他の特徴では、表面は、金属、金属酸化物、または金属窒化物の少なくとも 1 つを含む。他の特徴では、等方性金属 A L E プロセス中に基板の表面は金属前駆体に暴露されない。他の特徴では、等方性金属 A L E プロセスは、原子吸着を実施する前に、基板を大気温度以上且つ金属錯体の沸点温度未満の温度に予熱する工程を含む。

## 【 0 0 1 4 】

他の特徴では、等方性金属 A L E プロセスは、原子吸着を実施する前に表面を改質する工程を含む。他の特徴では、表面を改質する工程は、プラズマを発生させることなく、基板の表面と反応させるためにガスを供給する工程を含む。他の特徴では、表面を改質する工程は、基板の表面と反応させるためにガスを供給する工程と、プラズマを発生させる工程とを含む。他の特徴では、表面は金属を含み、表面を改質する工程は、金属を金属酸化物または金属ハロゲン化物に変換する工程を含む。

40

## 【 0 0 1 5 】

他の特徴では、原子吸着中に基板の表面は配位子上に暴露され、配位子は無反応性配位子である。他の特徴では、配位子は、ヘキサフルオロアセチルアセトン ( H h f a c ) およびアセチルアセトン ( H a c a c ) からなる群より選択される。他の特徴では、配位子は、塩素分子 ( C l 2 ) 、エタノール ( E t O H ) 、および有機蒸気からなる群より選択される無反応性配位子である。

## 【 0 0 1 6 】

50

他の特徴では、等方性金属 A L E プロセスは、第 1 の改質動作および第 2 の改質動作を含む。原子吸着は、第 2 の改質動作に相当する。等方性金属 A L E プロセスの所定数の繰り返しが実施される。所定数の繰り返しは各々、( i ) 等方性金属 A L E プロセスの以前の繰り返し中に供給された化学種とは異なる化学種を第 1 の改質動作中に供給する工程、および、( i i ) 等方性金属 A L E プロセスの以前の繰り返し中に供給された化学種とは異なる化学種を第 2 の改質動作中に供給する工程、の少なくともいずれかを含む。

【 0 0 1 7 】

他の特徴では、基板の表面をエッチングするために金属 A L E プロセスを実施するための A L E システムが提供される。A L E システムは、処理チャンバ、基板支持体、熱源、供給システム、およびコントローラを備える。基板支持体は処理チャンバ内に配置され、基板を支持するように構成される。熱源は、基板支持体および処理チャンバの少なくともいずれかを加熱するように構成される。供給システムは、配位子および有機種の少なくともいずれかを処理チャンバに供給するように構成される。コントローラは、等方性金属 A L E プロセスを実施するよう供給システムおよび熱源を制御するように構成される。等方性金属 A L E プロセスの繰り返し中に表面は改質され、原子吸着および熱アニールが実施される。表面を改質する工程中に、基板の表面と反応させるためにガスが供給される。原子吸着中に、基板の表面は配位子および有機種の少なくともいずれかに暴露される。配位子および有機種の少なくともいずれかは、金属前駆体を含まず、選択的に吸着して基板の表面に金属錯体を形成する。熱アニール中に、基板から金属錯体を除去するために熱源が作動される。

【 0 0 1 8 】

他の特徴では、ガスは酸素 ( O <sub>2</sub> ) を含む。他の特徴では、配位子は塩素 ( C l <sub>2</sub> ) を含む。他の特徴では、熱アニールは ( i ) 熱源をパルス化しない工程、または、( i i ) 所定長さ以上の長さを有する拡張パルスで熱源をパルス化する工程を含む。

【 0 0 1 9 】

他の特徴では、基板の表面をエッチングするために金属 A L E プロセスを実施するための A L E システムが提供される。A L E システムは、処理チャンバ、基板支持体、熱源、供給システム、およびコントローラを備える。基板支持体は処理チャンバ内に配置され、基板を支持するように構成される。熱源は、基板支持体および処理チャンバの少なくともいずれかを加熱するように構成される。供給システムは、配位子および有機種の少なくともいずれかを処理チャンバに供給するように構成される。コントローラは、選択的 A L E プロセスを実施するよう供給システムおよび熱源を制御するように構成され、選択的 A L E プロセスは、選択的 A L E プロセスの繰り返し中に、表面を改質し、原子吸着およびパルス熱アニールを実施する工程と、表面を改質する工程中に、基板表面の選択部分と反応させるためにガスを供給する工程と、を含む。基板を改質する工程は、( i ) 表面の選択部分にバイアスを印加する工程、( i i ) 所定圧力未満の圧力でガスを供給する工程、および ( i i i ) 処理チャンバ内の圧力を所定圧力未満に維持する工程、の少なくとも 1 つを含む。原子吸着中に、基板の表面は配位子および有機種の少なくともいずれかに暴露される。配位子および有機種の少なくともいずれかは、金属前駆体を含まず、選択的に吸着して基板の表面に金属錯体を形成する。急速熱アニール中に、基板から金属錯体を除去するために熱源のオン/オフが複数回パルス化される。

【 0 0 2 0 】

他の特徴では、ガスは酸素 ( O <sub>2</sub> ) または水素 ( H <sub>2</sub> ) を含む。他の特徴では、配位子は塩素 ( C l <sub>2</sub> ) を含む。他の特徴では、表面部分は ( i ) 基板の中間層の穴の上層の底部、および ( i i ) 中間層に配置された上層の上部を含む。他の特徴では、表面部分は、穴の側壁に配置された上層の側壁部分を含まない。

【 0 0 2 1 】

本開示のさらなる適用分野は、発明を実施するための形態、特許請求の範囲、および図面から明らかになるだろう。発明を実施するための形態および特定の例は、例示のみを目的とし、本開示の範囲を限定する意図はない。

10

20

30

40

50

## 【図面の簡単な説明】

【0022】

本開示は、発明を実施するための形態および添付の図面からより深く理解されるだろう。

【0023】

【図1】本開示に従って金属ALEおよび金属原子層堆積(ALD)の間に急速熱パルス動作を実施するためのフラッシュランプおよび急速熱パルスコントローラを組み込んだ基板処理システムの例を示す機能ブロック図。

【0024】

【図2】本開示に従って金属ALEおよび金属ALDの間に急速熱パルス動作を実施するためのレーザ、レンズ回路、および急速熱パルスコントローラを組み込んだ基板処理システムの例を示す機能ブロック図。

10

【0025】

【図3】図2のレンズ回路に組み込まれたミラーおよびテレセントリックレンズアセンブリの側断面図。

【0026】

【図4】本開示による金属ALEプロセス図。

【0027】

【図5A】本開示による金属層の一部を除去するための急速熱パルスサイクルを表すグラフ。

【0028】

【図5B】本開示による急速熱パルスサイクルの反応速度対温度における変化を表すグラフ。

20

【0029】

【図6】本開示の金属ALEプロセスによりヘキサフルオロアセチルアセトン(Hhfac)または塩素分子(Cl<sub>2</sub>)が導入されたときの異なる酸化剤のエッチング速度を示す第1の例示的グラフ。

【0030】

【図7】本開示の金属ALEプロセスによる異なる酸化剤のエッチング速度を示す第2の例示的グラフ。

【0031】

【図8】本開示の実施形態により異なる酸化剤を用いて提供された酸素濃度レベル対酸化深さを示す例示的グラフ。

30

【0032】

【図9】本開示の実施形態により導入された酸化物の異なるパターンの例示的エッチング深さ選択性の図。

【0033】

【図10】金属層の一部を除去するための急速熱パルスサイクルを繰り返し実施することを表す図。

【0034】

【図11】本開示による金属ALE法。

40

【0035】

【図12】本開示の実施形態による音響光学変調器を組み込んだ基板処理システムの例を示す機能ブロック図。

【0036】

【図13】本開示の実施形態による入射角を示すミラーおよび基板の側面図。

【0037】

【図14】本開示の実施形態による光ビーム折り曲げアセンブリを組み込んだ基板処理システムの例を示す機能ブロック図。

【0038】

【図15】本開示の実施形態による、円形からライン状にビーム整形する光学系、ならび

50

に、ミラーおよびポリゴンスキャナの少なくともいずれかを組み込んだ基板処理システムの例を示す機能ブロック図。

【0039】

【図16】本開示の実施形態による円形ビームおよびラインビームの断面図。

【0040】

【図17】本開示の実施形態による非急速熱パルスおよび/または非パルス熱アニールを実施する金属ALE法。

【0041】

【図18】本開示の実施形態による配線工程(BEOL)金属バリアALE法。

【0042】

【図19A】本開示の実施形態によりビアが形成された基板の一部の断面図。

【0043】

【図19B】図18のBEOL金属バリアALE法を用いて上層の一部を除去した後の図19Aの基板の一部の断面図。

【0044】

【図19C】ビアを形成するために穴を充填した後の図19Aの基板の一部の断面図。

【0045】

図面では、参照番号は類似および/または同一の要素を特定するために繰り返し用いられてよい。

【発明を実施するための形態】

【0046】

従来の金属ALE(「熱ALE」と呼ばれることもある)は、速度、エッチング速度、表面吸着カバレッジ、選択性、および基板からの特定金属の除去において制限される。従来の金属ALEプロセスは通常、基板を予熱する工程と、配位子と共に金属前駆体を導入して基板の金属酸化物面を改質する工程とを含む。金属前駆体の導入は、基板の金属汚染を引き起こしうる。また、実施された表面改質は、除去効率に悪影響を及ぼす低揮発性を有する表面材料をもたらす。よって、従来の金属ALEプロセスは、低エッチング速度(例えば、0.1 / サイクル)を有する。また配位子は、300~400の温度で導入されてよい。これらの温度では、吸着される配位子の量は少ない。

【0047】

本明細書に記載の例は、金属錯体層を提供するために、金属前駆体なしで有機蒸気を配位子として用いて金属ALEプロセスを実施する工程を含む。有機蒸気は低温(例えば、金属錯体層の沸点未満の温度)で導入され、吸着される有機蒸気を増加させる。金属錯体層を除去するためにパルス加熱が用いられる。

【0048】

ALEプロセスは、揮発性材料を生成するために、配位子が低温で基板の表面材料(例えば、金属酸化物層)と反応できるようにする。揮発性材料は、パルス加熱を用いて除去される。金属ALEプロセスは、短いサイクルタイムを有し、深さに選択性があり、効率的な表面改質および除去をもたらす。いくつかの例では、金属ALEは、従来の金属ALEプロセスよりも最大で100倍高速である。金属ALEプロセスは、低温での露出表面材料の配位子浸漬を含む。浸漬された揮発性表面は、再堆積(副反応)を防ぐために高温に曝される。

【0049】

本明細書に記載の例は、基板の上方部分および/または外側部分の温度を急速に上昇させるために、熱源によって急速熱パルス(RTP)サイクルを実施するためのRTPシステムを含む。基板の上方部分および/または外側部分を急速に加熱して、ベース部分またはバルク部分を加熱しないことで、基板の上方部分および/または外側部分は、熱源が停止した後に急速に温度を下げるができる。加熱および冷却サイクルは、以下に説明するように非常に迅速に実施されてよい。RTPは薄い外側層を加熱するため、サーマルバジェットの問題は回避される。つまり、基板の低バルク部分の加熱は実質的に低減される

10

20

30

40

50

、または回避される。例として、薄い外側層の加熱は数百ナノメートルに限定されてよい。

#### 【0050】

RTP動作は、サーマルバジェット問題に対する感受性から以前は実施されていなかったプロセスの実施も可能にする。例として、基板からの特定の上部材料層および/または外側材料層の等方的および選択的除去が実施されてよい。上部材料層および/または外側材料層は、金属、金属酸化物、および/または金属窒化物を含みうる膜材料を含んでよい。エッチングされうる金属のいくつかの例は、タンタル(Ta)、ルテニウム(Ru)、タングステン(W)、コバルト(Co)、プラチナ(Pt)、アルミニウム(Al)、バリウム(Ba)、カルシウム(Ca)、クロム(Cr)、銅(Cu)、エルビウム(Er)、ネオジウム(Nd)、ニッケル(Ni)、パラジウム(Pd)、ストロンチウム(Sr)、スズ(Sn)、イットリウム(Y)、亜鉛(Zn)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、およびチタン(Ti)である。エッチングされうる金属酸化物のいくつかの例は、酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化ハフニウム(HfO<sub>2</sub>)、酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)、酸化イットリウム(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化スズ(SnO<sub>x</sub>)、および酸化亜鉛(ZnO)である。エッチングされうる金属窒化物のいくつかの例は、窒化チタン(TiN)、窒化タンタル(TaN)、および窒化アルミニウム(AlN)である。

10

#### 【0051】

ここで図1を参照すると、用いることができる基板処理システム100の例が示されている。基板処理システム100は誘導結合プラズマ(ICP)源を備えるが、他の種類の処理チャンバおよび/またはプラズマ源(例えば、リモートプラズマ源)が用いられてもよい。リモートプラズマ源は、必要に応じてラジカルを用いるために設けられてよい。他の処理チャンバの例は、別の処理チャンバ(または、第2のチャンバ)に接続されたリモートプラズマ源接続チャンバ(または、第1のチャンバ)である。基板処理システム100は、RTPシステム106および処理チャンバ108を備える。処理チャンバ108は、基板112を支持するための基板支持体110を備える。RTPシステム106は、基板112の表面および/または一部を急速に繰り返し加熱する。いくつかの例では、基板支持体110は静電チャックまたは真空チャックを備える。いくつかの例では、基板支持体110は温度制御される。例えば基板支持体110は、1つ以上の区域に配置されうる流路114および/またはヒータ116を備えてよい。基板支持体110はさらに、電極118を備えてよい。

20

30

#### 【0052】

温度センサおよび/または圧力センサなどの1つ以上のセンサ119は、それぞれ温度および/または圧力を感知するために処理チャンバ108に配置されてよい。弁122およびポンプ124は、処理チャンバ108内部の圧力を制御する、および/または、処理チャンバ108から反応物を排出するために用いられてよい。

#### 【0053】

RTPシステム106は、基板112の急速熱アニールを実施する熱源126を備える。これは、フラッシュランプ128によるRTPを含む。図2には、レーザを用いる別のRTPシステムの例が示されている。窓アセンブリ130は、熱源126と処理チャンバ108との間に配置されてよい。窓アセンブリ130は、第1の(または、誘電体)窓132、リフレクタ134、結合部材136、および第2の窓138を含む。第1の窓132は、石英窓であってよい。リフレクタ134はステンレス鋼で形成され、フラッシュランプ128によって生成される熱エネルギーを基板112に向けるために円錐形であってよい。第2の窓138は、サファイア窓であってよい。結合部材136は、リフレクタ134を処理チャンバ108に接続する。一実施形態では、リフレクタ134は含まれず、第1の窓132は結合部材136に取り付けられる。フラッシュランプ128は円筒形で、フラッシュランプ128を冷却するために水および/または他の冷却流体が循環できる冷却ジャケット140をそれぞれ備えてよい。放射状反射部分144を有するリフレクタ134は、第1の窓132に配置されてよい。リフレクタ134はアルミニウムで形成されてよい。フラッシュランプ128はそれぞれ、リフレクタ134と第1の窓132との間

40

50

の放射状反射部分 1 4 4 に配置される。

【 0 0 5 4 】

温度制御システム 1 5 0 は、基板支持体 1 1 0 および基板 1 1 2 の温度を制御するために用いられてよい。温度制御システム 1 5 0 は、流路 1 1 4 に接続されたポンプ 1 5 4 によって流体源 1 5 2 からの流体の供給を制御してよい。温度制御システム 1 5 0 は、ヒータ 1 1 6 の動作も制御してよい。温度制御システム 1 5 0 は、基板支持体 1 1 0 の 1 つ以上の位置または区域の温度を感知するために、1 つ以上の温度センサ 1 5 6 を備えてよい。

【 0 0 5 5 】

供給システム 1 6 0 は、1 つ以上のソース 1 6 4、1 つ以上の弁 1 7 0、1 つ以上のマストフローコントローラ 1 6 8、および混合マニホールドを備える。供給システム 1 6 0 は、前処理、浸漬、パッシベーション、表面改質、原子吸着、アニール、および/またはパージの間に、ガス、蒸気、液体、化学物質、プラズマガス混合物、キャリアガスおよび/もしくは不活性ガス、ならびに/またはパージガス混合物を、処理チャンバ 1 0 8 に選択的に供給する。

10

【 0 0 5 6 】

R F 発生器 1 2 0 - 1 は、R F 源 1 2 3 と、処理チャンバ 1 0 8 の外壁を取り囲むコイル 1 2 7 に R F 電力を出力する整合ネットワーク 1 2 5 とを備える。R F 発生器 1 2 0 - 1 は、処理チャンバ 1 0 8 においてプラズマを発生させる磁場を形成する。別の R F 発生器 1 2 0 - 2 は、基板支持体 1 1 0 の電極 1 1 8 に R F バイアスを供給するために用いられてよい。コントローラ 1 8 0 は、実施されているプロセスを制御するために、1 つ以上のセンサ 1 1 9、弁 1 2 2 およびポンプ 1 2 4、温度制御システム 1 5 0、熱源 1 2 6、R F 発生器 1 2 0 - 1 および/または 1 2 0 - 2、ならびに供給システム 1 6 0 と連通する。

20

【 0 0 5 7 】

コントローラ 1 8 0 は、フラッシュランプ 1 2 8 をパルス化するように容量放電回路 1 8 4 を制御する R T P コントローラ 1 8 2 を備えてよい。容量放電回路 1 8 4 は、電源 1 8 6 から電力を受信し、R T P コントローラ 1 8 2 から制御信号を受信してよい。容量放電回路 1 8 4 は、アイドルモードのときにキャパシタ (ボックス 1 8 7) を充電し、R T P コントローラ 1 8 2 から放電信号を受信するとキャパシタを放電してよい。R T P コントローラ 1 8 2 は、金属 A L E プロセスおよび/または金属 A L D プロセスの間に R T P 動作を実施してよい。

30

【 0 0 5 8 】

図 2 は、レーザ 2 0 4、レンズ回路 2 0 6、および、R T P コントローラ 2 1 0 を含むコントローラ 2 0 8 を備える R T P システム 2 0 2 を組み込んだ基板処理システム 2 0 0 の例を示す。基板処理システム 2 0 0 は、図 1 の基板処理システム 1 0 0 と同様に動作し、図 2 に示されない基板処理システム 1 0 0 の一部を備えてよい。基板処理システム 2 0 0 は、熱源 1 2 6、コントローラ 1 8 0、および容量放電回路 1 8 4 の代わりに、レーザ 2 0 4、レンズ回路 2 0 6、およびコントローラ 2 0 8 を備える。レーザ 2 0 4 は、R T P コントローラ 2 1 0 から受信する制御信号に基づいて、R T P 動作中に R T P コントローラ 2 1 0 によってパルス化 (または、変調) されうる熱源である。これは、金属 A L E プロセスおよび金属 A L D プロセスの間に生じてよい。

40

【 0 0 5 9 】

レンズ回路 2 0 6 は、ビーム整形光学系 2 1 2、第 1 のミラー 2 1 4 および第 2 のミラー 2 1 6 を含むガルバノミラー回路 2 1 3、ならびにテレセントリックレンズアセンブリ 2 1 8 を備える。ビーム整形光学系 2 1 2 は、フラットトップ (または、第 1 のビーム整形) 光学系 2 2 0、および回折 (または、第 2 のビーム整形) 光学系 2 2 2 を備えてよい。フラットトップ光学系 2 2 0 は、レーザ 2 0 4 から受信したガウス分布を有するレーザビームを、フラットトップビーム (例えば、2 センチメートル (c m) × 2 c m のフラットトップビーム) に変換するために用いられる。レーザビームの温度プロファイルもガウス分布である。フラットトップ光の例は、「フライホイール」光である。

50

## 【 0 0 6 0 】

回折光学系 2 2 2 は、フラットトップ光学系 2 2 0 からのフラットトップ円形ビームを方形ビームに変換する。方形ビームは、基板に対応する均一な温度分布を有する。これにより、方形ビームに曝された基板（例えば、基板 1 1 2）の部分において均一な熱反応および/またはエッチング速度が可能になる。方形ビームの提供は、加熱されるダイの形状に合う形状のビームも提供する。方形ビームは、選択されたダイの表面または上方部分を均一に加熱してよい。基板 1 1 2 は、処理チャンバ 1 0 8 の基板支持体上に配置されてよい。

## 【 0 0 6 1 】

ビーム整形光学系 2 1 2 と第 1 のミラー 2 1 4 との間に、ビームサイズ調整装置 2 2 6 が配置されてよい。ビームサイズ調整装置 2 2 6 は、方形ビームのサイズが基板 1 1 2 の上のダイのサイズ以上になるように調節してよい。ビームサイズ調整装置 2 2 6 はモータ付きであってよく、ビームエキスパンダ 2 2 7 を備えてよい。ビームエキスパンダ 2 2 7 は拡大を行い、レーザビームのサイズを増加させてよい。

10

## 【 0 0 6 2 】

RTP コントローラ 2 1 0 およびガルバノミラー回路 2 1 3 は、X - Y ガルバノメータ走査システムとして動作してよい。第 1 のミラー 2 1 4 は、レーザビームを基板 1 1 2 の表面にわたって第 1 の（または、X）方向に動かすために用いられてよい。第 2 のミラー 2 1 6 は、レーザビームを基板の表面にわたって第 2 の（または、Y）方向に動かすために用いられてよい。コントローラ 2 0 8 および/または RTP コントローラ 2 1 0 は、モータ 2 3 0 および 2 3 2 によってミラー 2 1 4 および 2 1 6 を動かしてよい。

20

## 【 0 0 6 3 】

テレセントリックレンズアセンブリ 2 1 8 は、コリメートアセンブリと呼ばれてよく、一連の平凸レンズ 2 4 0、2 4 2、2 4 4、2 4 6 を備える。特定数の平凸レンズが図示されているが、異なる数の平凸レンズが含まれてよい。平凸レンズ 2 4 0、2 4 2、2 4 4、2 4 6 の直径は、平凸レンズが窓アセンブリ 1 3 0 に近づくにつれて増加し、レンズ 2 4 2 の直径はレンズ 2 4 0 の直径よりも大きく、レンズ 2 4 4 の直径はレンズ 2 4 2 の直径よりも大きく、レンズ 2 4 6 の直径はレンズ 2 4 4 の直径よりも大きい。平凸レンズ 2 4 0、2 4 2、2 4 4、2 4 6 は、共通の中心線 2 4 8 を有するように垂直に並ぶ。平凸レンズ 2 4 0、2 4 2、2 4 4、2 4 6 は、金型 2 5 0 の内部で一定の関係で保持される。平凸レンズ 2 4 0、2 4 2、2 4 4、2 4 6 は、第 2 のミラー 2 1 6 から受信したレーザビームを基板 1 1 2 の表面に直角になるように向ける。レーザビームが基板 1 1 2 の表面を移動するときは、テレセントリックレンズアセンブリ 2 1 8 は、レーザビームを基板 1 1 2 の表面と直角の関係に維持する。

30

## 【 0 0 6 4 】

例として、レーザ 2 0 4 によって生成されたレーザビームは直径 3 5 5 nm であってよく、80 ピコ秒 (ps) ごとにパルス化されてよい。RTP コントローラ 2 1 0 は、基板 1 1 2 の表面に 1 5 0 ヘルツ (Hz) の走査を実施するためにミラー 2 1 4 および 2 1 6 を動かしてよい。

## 【 0 0 6 5 】

基板処理システム 2 0 0 は、基板支持体 1 1 0 および基板 1 1 2 の温度を制御するために用いられうる温度制御システム 1 5 0 を備えてよい。温度制御システム 1 5 0 は、基板支持体 1 1 0 の 1 つ以上の位置または区域の温度を感知するために 1 つ以上の温度センサ 1 5 6 を備えてよい。

40

## 【 0 0 6 6 】

図 3 は、図 2 のミラー 2 1 4 および 2 1 6 ならびにテレセントリックレンズアセンブリ 2 1 8 の側断面図を示す。ミラー 2 1 4 および 2 1 6 は、レーザビーム 3 0 0 をテレセントリックレンズアセンブリ 2 1 8 に通過させることが示されている。レーザビーム 3 0 0 は、最小のレンズ 2 4 0 から最大のレンズ 2 4 6 まで、レンズ 2 4 0、2 4 2、2 4 4、2 4 6 を通過する。レーザビーム 3 0 0 が円形で、図 2 のビーム整形光学系 2 1 2 を通ら

50

ないときは、レーザービームは、イメージ平面 304 または基板 112 の表面に曲線 302 で表されたようなガウス分布を有する。レーザービーム 300 がビーム整形光学系 212 を通るときは、レーザービームは方形になり、側面 S を含む地点を有する。

【0067】

図 2 のガルバノミラー回路 213 は、全視野 (FOV) を走査するための 2 つのミラーを備えたシステムを提供する。例として、FOV は 300 mm × 300 mm よりも大きくてよい。一実施形態では、レンズ 240、242、244、246 は集合的に、イメージ平面 304 に対して垂直な所定範囲内の低開口数 (所定開口数未満) および焦点コラムパラメータ (または、ビーム垂直パラメータ) を有する。レーザービームは、ビームの均一性および強度が維持されながら、イメージ平面におけるビームの歪みなしにイメージ平面に垂直に提供される。レーザービームは、イメージ平面 304 に集束されてよい。一実施形態では、ビームスポットの側面 S の瞳開口またはサイズは、10 ~ 12 mm に限定される。図 2 のビームサイズ調整装置 226 は、S が 20 ~ 22 mm になるようにビームスポットのサイズを増加させてよい。

10

【0068】

フランジバック (FFL) およびバック焦点距離 (BFL) が示されている。FFL は、(i) レンズ 246 が湾曲してイメージ平面 304 に向かって外側に突出し始めるフランジ 305 の端および / または地点 307 から、(ii) イメージ平面 304 までの距離であってよい。BFL は、(i) イメージ平面 304 に最も近いレンズ 246 の地点 309 から、(ii) イメージ平面 304 までの距離を意味してよい。

20

【0069】

上記の図 1 ~ 3 の例は、フラッシュランプの例およびレーザービームの例を提供する。フラッシュランプは、所定数のマイクロ秒ごと (例えば、300 μs ごと) に変調 (または、パルス化) されてよく、レーザービームは所定数のピコ秒ごと (例えば、80 ps ごと) に変調 (例えば、パルス化) されてよい。この例は、連続する熱金属 ALE または金属 ALD プロセスの実施を可能にする。例として、100 μs のパルス光源が用いられて、1 Hz サイクルで平方センチメートル (cm<sup>2</sup>) 当たり 8 ジュール (J) のランプ電力を提供してよい。単一処理チャンバ内では、単一レシピで 50 よりも多いサイクルが実施されてよい。材料の原子除去および等方的除去を含む金属 ALE プロセスが実施されてよい。これらのプロセスは、サーマルバジェットの問題なしに基板温度を制御しながら効率的に実施される。

30

【0070】

図 4 は、金属 ALE プロセスを表す金属 ALE プロセス図を示す。金属 ALE プロセスは、金属、金属酸化物、金属窒化物、および / または金属を含む他の材料をエッチングする工程を含む。金属 ALE プロセスは、金属前駆体を用いずに原子吸着を実施する工程を含む金属フリー配位子プロセスである。金属 ALE プロセスは、(i) 第 1 の表面改質 (または、前処理) 動作、(ii) 金属フリー配位子および / または有機蒸気を含む第 2 の表面改質 (または、原子吸着) 動作、(iii) RTP (または、熱除去) 動作、ならびに (iv) 表面リフレッシュ (または、パージ) 動作を繰り返し実施する工程を含んでよい。金属フリー配位子の原子吸着動作は、表面改質動作を実施した結果形成された金属複合材料の沸点未満の温度で実施されてよい。RTP は、従来の連続波 (CW) 加熱手法と比べて、サーマルバジェット問題なしに原子的におよび等方的に膜を除去するために用いられてよい。一実施形態では、熱パルス期間は 3 ms 未満の期間であり、サーマルバジェット問題を避けるために基板表面温度を約 500 °C まで上昇させる。

40

【0071】

前処理 (または、第 1 の表面改質動作) の間に、酸素分子 (O<sub>2</sub>) プラズマ、オゾン (O<sub>3</sub>)、過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、水蒸気プラズマ、水素分子 (H<sub>2</sub>) プラズマ、塩素分子 (Cl<sub>2</sub>) プラズマ、アンモニア (NH<sub>3</sub>) プラズマ、および / または他のガスが供給されてよい。前処理の間に、基板の表面および / または一部を改質するためにプラズマが提供されてよい。

50

## 【0072】

第2の表面改質動作の間に、金属フリー配位子は、有機ガスまたは蒸気の形態で導入される。金属フリー配位子は、無反応性の配位子（例えば、ヘキサフルオロアセチルアセトン（Hhfac）、ならびに/またはアセチルアセトン（Hacac）、ならびに/または基板の表面および/もしくは一部に吸着する他の有機ガス、蒸気、および/もしくは反応物）を含んでよい。金属フリー配位子は、塩素分子（Cl<sub>2</sub>）、エタノール（EtOH）、または他の有機蒸気を含んでよい。用いられる他の配位子の例は、トリフルオロ酢酸、酢酸、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、テトラメチルエチレンジアミン、tert-ブチルイソシアニド、tert-ブチルアミン、ジメチルアミン、tert-ブチルアルコール、およびtert-ブチルチオールである。異なる種類のHacacが用い

10

## 【0073】

原子吸着が施される基板部分は、金属、金属酸化物、または金属窒化物で形成されてよい。エッチングされうる金属のいくつかの例は、タンタル（Ta）、ルテニウム（Ru）、タングステン（W）、コバルト（Co）、プラチナ（Pt）、アルミニウム（Al）、バリウム（Ba）、カルシウム（Ca）、クロム（Cr）、銅（Cu）、エルビウム（Er）、ネオジム（Nd）、ニッケル（Ni）、パラジウム（Pd）、ストロンチウム（Sr）、スズ（Sn）、イットリウム（Y）、亜鉛（Zn）、ジルコニウム（Zr）、ハフニウム（Hf）、およびチタン（Ti）である。エッチングされうる金属酸化物（MO<sub>x</sub>）のいくつかの例は、酸化アルミニウム（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、酸化ハフニウム（HfO<sub>2</sub>）、酸化ジルコニウム（ZrO<sub>2</sub>）、酸化イットリウム（Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、酸化スズ（SnO<sub>x</sub>）、および酸化亜鉛（ZnO）である。エッチングされうる金属窒化物のいくつかの例は、窒化チタン（TiN）、窒化タンタル（Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>）、および窒化アルミニウム（AlN）である。

20

30

## 【0074】

原子吸着の後に除去される部分は、例えば金属および配位子、水、水素、クロロトリメチルシラン、ならびに/または、他の揮発性および改質された材料および/もしくは物質を含む金属錯体であってよい。

## 【0075】

一実施形態では、基板の所定量の1つ以上の層を除去するために、所定数のサイクルが実施される。例として、基板の最上部分の単層は、金属ALEプロセスのサイクルごとに除去されてよい。急速熱動作の間に、フラッシュランプアセンブリまたはレーザは、図1~2に示したように、および/または以下に説明するように用いられてよい。

40

## 【0076】

基板は、基板リフレッシュ動作の間に冷却されてよい。基板リフレッシュ動作は、アルゴン（Ar）ガスの導入を含んでよい。一実施形態では、基板を極低温で冷却するために能動冷却が提供される。これは基板を冷却する時間を短縮し、より短期間により多くのサイクルが実施されることを可能にする。能動冷却は、基板のベース（または、バルク）部分に悪影響を与えることなく迅速な回復を提供する。

## 【0077】

図5Aは、例示的な急速熱パルスを表す例示的な経時温度プロファイルを示す。図5Aでは、例として低温パルスおよび高温パルスが示されている。急速熱パルスは、低温での吸着を向上させるために独立した動作の間に分離加熱を提供する。これにより、ALEプ

50

ロセスの対応する部分の間に基板の表面温度を制御することが可能になる。急速熱パルス中のエッチング速度は、表面改質深さに基づいて調節できる。

【0078】

例として、低温パルスは、基板の一部の温度をサイクル当たり80まで上昇させるために提供されてよい。高温パルスは、基板の一部の温度をサイクル当たり600まで上昇させてよい。一実施形態では、低温パルスは、基板の一部の温度を20~80まで上昇させる。一実施形態では、高温パルスは、基板の一部の温度を100~600まで上昇させる。別の実施形態では、低温パルスは提供されない。加熱される基板部分は、低温パルスおよび/または高温パルスの各連続する対の間に、例えばベースライン温度(例えば、20)まで冷却される。複数の低温パルスおよび/または高温パルスが提供されてよく、加熱された基板部分は、所定の秒数(図中のX秒)において連続するパルスの間に冷却されてよい。例として、複数の低温パルスおよび高温パルスは、3~10秒の長期間に提供されてよい。

10

【0079】

本明細書に記載のRTPは、基板表面温度の加熱および制御を可能にする。加熱は、原子反応制御を提供しながら、制御された調節可能な方法で基板の所定深さに提供される。これは、生成される光(例えば、フラッシュランプまたはレーザー)パルスの数、長さ、強度、および周波数を制御することによって達成されてよい。一実施形態では、一連の高温パルスが提供される。他の実施形態では、一連の低温パルスが提供される。別の実施形態では、低温パルスおよび高温パルスの組み合わせが提供され、基板表面の少なくとも一部にわたって温度深さプロファイルを提供するように、それらパルスの持続期間、強度(または、電力レベル)、および周波数が制御される。図1の実施形態のように複数のフラッシュランプを有することで、フラッシュランプを別々に操作することにより異なる温度帯を作り出してよい。例えば、第1の1つ以上のフラッシュランプは、第1のセットの1つ以上の持続期間、1つ以上の強度レベル(または、電力レベル)、および1つ以上の周波数を有する第1の一連のパルスを提供するように操作されてよく、第2の1つ以上のフラッシュランプは、第2のセットの1つ以上の持続期間、1つ以上の強度レベル(または、電力レベル)、および1つ以上の周波数を有する第2の一連のパルスを提供するように操作されてよい。

20

【0080】

図5Bは、図5Aに示す急速熱パルスと同様の急速熱パルスの反応速度対温度を示す。例示的な吸着曲線500および例示的な脱離(または、エッチング)曲線502が示されている。例えば、金属フリー配位子の原子吸着の間に、対応する金属層は低温パルスを受信してよい、および/または冷却されてよい。1秒未満の期間でありうる例示的な期間T1は、低温パルスについて示されている。T1は、低温パルスの持続期間であってよい。1ミリ秒未満の期間である例示的な期間T2は、高温パルスについて示されている。T2は、高温パルスの持続期間であってよい。表面温度は、低温と高温との間で急激に変化してよい(例えば、加熱時は1ミリ秒未満で冷却時は1秒未満)。

30

【0081】

以下の図6~7の例は、窒化チタン(TiN)の物理蒸着(PVD)上層を有する基板について提供される。図6は、金属ALEプロセスによりヘキサフルオロアセチルアセトン(Hhfac)または塩素分子(Cl<sub>2</sub>)が導入されたときの、異なる酸化剤のエッチング速度の第1の例示的なグラフを示す。3つの例示的なエッチング範囲が示され、それぞれ、ヘキサフルオロアセチルアセトン(Hhfac)配位子を有するオゾン(O<sub>3</sub>)、塩素を有する過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、およびヘキサフルオロアセチルアセトン(Hhfac)を有する酸素(O<sub>2</sub>)プラズマである。このプロットは、選択された酸化剤の種類に基づいてエッチング速度が制御されうることを表す。一実施形態では、エッチング速度は主に、酸化剤の導入によって提供された酸化深さを制御することにより制御される。図のように、酸素(O<sub>2</sub>)の導入は、Hhfacを用いたときにより高いエッチング速度のより深い酸化を提供してよい。

40

50

## 【 0 0 8 2 】

図 7 は、金属 A L E プロセスによる異なる酸化剤のエッチング速度の第 2 の例示的グラフを示す。図 7 は、用いられる酸化剤の種類に基づいてエッチング速度を調節することができる別の例である。3 つの例示的なエッチング範囲が示され、それぞれ、ヘキサフルオロアセチルアセトン ( H h f a c ) 配位子を有するオゾン (  $O_3$  )、ヘキサフルオロアセチルアセトン ( H h f a c ) 配位子を有する過酸化水素 (  $H_2O_2$  )、およびヘキサフルオロアセチルアセトン ( H h f a c ) を有する酸素分子 (  $O_2$  ) プラズマである。3 つの全ての例示的なエッチング範囲は同じ配位子についてであるが、異なる酸化剤の前処理によるものである。図 7 のグラフに関する基板の温度は、図 6 のグラフの基板の温度とは異なる。温度は、エッチング速度を変更するために調節できるいくつかのパラメータの 1 つである。エッチング速度は、急速熱アニール中に用いられる R T P エネルギーレベルを調節することによっても調節されてよい。

10

## 【 0 0 8 3 】

図 8 は、図 4 の金属 A L E プロセスおよび図 1 1 の方法で実施される前処理についての酸素濃度レベル対酸化深さの例示的グラフを示す。図 8 は、室内気への暴露による自然酸化がほとんどない(わずかな酸素を含む)基板の未処理窒化チタン ( T i N ) についてのプロット 8 0 0、それぞれ異なる加熱量に関するオゾン (  $O_3$  ) についての 4 つのプロット 8 0 2、それぞれ異なる加熱量に関する過酸化水素 (  $H_2O_2$  ) についての 2 つのプロット 8 0 4、および、それぞれ異なる加熱量に関する酸素分子 (  $O_2$  ) についての 3 つのプロット 8 0 6 を示す。図からわかるように、用いられる酸化剤の選択を制御することにより、酸素吸着の量および/深さも選択的に制御できる。エッチング速度は、酸化深さを調節することによっても調節される。エッチング速度は、酸化深さに関係する。酸化深さが増加すると、エッチング速度も増加する。図の例では、過酸化水素 (  $H_2O_2$  ) の酸化深さはオゾン (  $O_3$  ) の酸化深さ未満であり、オゾン (  $O_3$  ) の酸化深さは酸素分子 (  $O_2$  ) プラズマの酸化深さ未満である。また、さらなる加熱(または、予熱)で基板の温度が高くなり、酸化が深くなる。温度は、大気温度と 2 0 0 との間である。曲線からわかるように、酸素濃度はピークまで増加し、その後深さが増加するにつれて減少する。

20

## 【 0 0 8 4 】

図 9 は、異なるパターンの導入酸化剤の例示的なエッチング深さ選択性の図を示す。異なるパターンの酸化剤は、エッチング深さおよびエッチング速度を制御するために導入されてよい。図 4 の金属 A L E プロセスが複数サイクル実施されてよく、各サイクルは、表面改質を実施するために 1 つ以上の表面改質材料を導入する工程を含む。例として、エッチングされる異なる材料について 2 行の異なるパターンが示されている。第 1 の行は、R T P を用いて対応する材料のエッチングを可能にする例示的なパターンを提供する。第 2 の行は、R T P を用いて対応する材料にエッチングを実施することができないパターンの例を提供する。例示の図は、エッチングされる 4 つの材料についての 4 つの列も含み、第 1 の材料は窒化チタン T i N を含み、第 2 の材料はルテニウム R u を含み、第 3 の材料はタングステン W を含み、第 4 の材料はタンタル T a を含む。

30

## 【 0 0 8 5 】

行および列は小区画を提供し、各小区画は特定の順序の 0、1、2、または 3 つの記号を含む。記号は、円形、四角形、および三角形を含む。円形は、酸素分子 (  $O_2$  ) プラズマおよび H h f a c 配位子を導入し、次にフラッシュランプ加熱が続く工程を意味する。三角形は、オゾン  $O_3$  ガスを導入し、次にフラッシュランプ加熱が続く工程を意味する。四角形は、酸素分子 (  $O_2$  ) プラズマおよび塩素分子 (  $Cl_2$  ) を導入し、フラッシュランプ加熱が続く工程を意味する。図 9 は特定のガス、プラズマ、および配位子の使用を示すが、本明細書に開示の任意の種類 of ガス、プラズマ、配位子、ならびに/または他の有機ガスおよび/もしくは蒸気が用いられてよい。同様に、特定の種類の加熱および特定のパターンの特定サイクルが示されているが、本明細書に開示の他の種類の加熱および任意の数のサイクルが様々な順序で実施されてよい。

40

## 【 0 0 8 6 】

50

図10は、基板の一部から金属層部分を除去するために急速熱パルスサイクルを繰り返し実施することを表す図を示す。各サイクルにおいて一部が除去された積層1000が示されている。図10は、例示目的のみで示されている。上層は改質されて除去されるように示されているが、上層の側面も除去される。金属層の上にマスクが配置されたときは、金属層の側面は、上層の改質および除去なしに改質されて除去されてよい。積層1000は上部金属層1002およびベース層1004を含み、1つ以上の層を含んでよい。上部金属層1002は、RTPを用いて除去される、本明細書に記載されたように改質された金属、金属酸化物、または金属窒化物を含む改質表面層（または、上部単層）1006を含む。改質表面層1006は、対応するRTPプロセスの各サイクル中に除去される。例えば、第1のサイクル中に改質表面層1006は金属層1002から除去されて、金属層1002'を提供する。第2のサイクル中に改質表面層1006'が金属層1002'から除去されて、金属層1002''を提供する。

10

#### 【0087】

本明細書に開示のシステムは、いくつかの方法を用いて操作されてよく、例示の方法は図11、17、および18に示されている。図11は、本明細書に記載のRTPを実施する金属ALE法を示す。金属ALE法は、繰り返し実施される図4の金属ALEプロセスを含んでよく、各繰り返しはサイクルと呼ばれる。以下の動作は主に図1~2および4の実施形態に関して説明されるが、これらの動作は、本開示の他の実施形態に適用するように容易に変更できる。これらの動作は、繰り返し実施されてよい。図11において破線で示された特定の動作は、現行サイクルでは実施されなくてよい、またはとばされてよい。

20

#### 【0088】

この方法は1100で始まってよい。1102では、基板（例えば、図1および2の基板112、ならびに/または直径300mmの基板）が処理チャンバ内に配置される。1104では、基板支持体温度、チャンバ圧、RF電力およびバイアス電力レベル、ならびにガス流量などのチャンバ動作パラメータが設定される。動作1104の間に、次の動作1108および1110で導入されるガス、蒸気、液体、配位子、有機蒸気などの種類が決定されてもよい。動作1104の間に、動作1108および1110の間に導入されるガス、蒸気、液体、配位子、有機蒸気などの容積、流量、および/または圧力も決定されてよい。動作1114のエネルギーレベルも選択されてよい。記載の動作パラメータは、実施される金属ALEプロセスのサイクルごとのエッチング速度を調節するために選択されてよい、および/または調節されてよい。エッチング速度は調節可能である。一実施形態では、表面改質動作を実施するために用いられるガス、蒸気、配位子、プラズマ、および/または化学物質が選択され、流入するガス、蒸気、液体、プラズマ、および/または化学物質の対応する容積、量、圧力、流量、ならびに開始、終了、および持続時間が決定される。これは、流入が停止する期間、基板が1つ以上のガス、蒸気、液体、プラズマ、および/もしくは化学物質に暴露される期間、バージ時間、ならびに/または他の関連するタイミングを含んでよい。温度レベル、RTPエネルギーレベル、および対応するタイミングも決定されてよい。記載の情報は、実施されるサイクルごとに決定されてよい。

30

#### 【0089】

1106では、基板の表面が洗浄される。例として、基板はベース層の上に配置された上部（または、上）層を含んでよい。上部層は、金属、金属酸化物、もしくは金属窒化物を含んでよい、または金属、金属酸化物、もしくは金属窒化物から構成されてよい。上部層の上部面は洗浄されてよい。

40

#### 【0090】

1108では前処理が実施されてよく、前処理は、金属、金属酸化物、または金属窒化物を含む基板の1つ以上の表面および/または層を、例えば酸素分子(O<sub>2</sub>)プラズマ、オゾン(O<sub>3</sub>)、過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、水蒸気プラズマ、水素(H<sub>2</sub>)プラズマ、塩素分子(Cl<sub>2</sub>)プラズマ、ヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、アンモニア(NH<sub>3</sub>)プラズマ、および/または他のガスに暴露する工程を含む。表面改質は、化学物質、過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)蒸気、水(H<sub>2</sub>O)蒸気、ヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、および/または他の化学反応物の流入など

50

の非プラズマプロセスを含んでよい。別の実施形態では、表面改質は、酸素分子 ( $O_2$ ) プラズマ、水素分子 ( $H_2$ ) プラズマ、アンモニア ( $NH_3$ ) プラズマ、水 ( $H_2O$ ) プラズマ、および/または他のプラズマの流入などのプラズマプロセスを含む。例として、これは室内温度または他の温度で起こりうる、 $TiN (Ti^{3+})$  を  $TiO_2 (Ti^{4+})$  に変換するために  $O_2$  プラズマを供給する工程を含んでよい。動作 1108 は、金属を金属酸化物または金属ハロゲン化物に変換するために実施されてよい。この動作は、脱塩素化および表面活性化のために実施されてよい。例として、水素 ( $H_2$ ) ガス種またはアンモニア ( $NH_3$ ) ガス種を含むプラズマガス混合物が処理チャンバに供給される。一実施形態では、表面改質はプラズマなしで実施されるが、予め選択された化学物質を有するガスを用いて実施される。

10

## 【0091】

1109では、基板は必要に応じて予熱される。これは、上述のように基板支持体の温度および/または対応する処理チャンバ内の温度を上昇させることを含んでよい。例として、基板、基板支持体、および/または処理チャンバの内部の温度は、所定温度(例えば、200)まで上昇されてよい。一実施形態では、動作1109は実施されず、基板は室内温度に維持される。一実施形態では、基板、基板支持体、および/または処理チャンバの内部の温度は、室内温度以上且つ次の動作1110を実施した結果形成される複合金属の沸点未満の温度である。

## 【0092】

1110では、ヘキサフルオロアセチルアセトン  $Hhfac$  および/もしくはアセチルアセトン  $Hacac$  などの1つ以上の無反応性配位子の導入、ならびに/または、基板に吸着する1つ以上の他の有機ガス、蒸気、および/もしくは反応物の導入を含む原子吸着が実施される。金属フリー配位子は、塩素分子 ( $Cl_2$ )、エタノール ( $EtOH$ )、および/または他の有機蒸気を含んでよい。一実施形態では、金属フリー配位子は  $Cl_2$  である。この動作は、1108で改質された基板の1つ以上の上部および/または外部の表面/層を、金属錯体を有する層に変換する工程を含む。動作1110は、例えば室内(または、大気)温度以上且つ金属錯体の沸点未満の温度で起こってよい。導入された1つ以上の配位子は、エッチングされる金属、金属酸化物、および/または金属窒化物、実施される前処理、エッチングされる表面/層の温度、エッチングに用いられるエネルギーレベルなどに基づいて選択されてよい。これにより、異なる金属および/または金属化合物を有する表面について、選択的なエッチング深さおよびエッチング速度を含む精密で高選択的なエッチングが可能になる。

20

30

## 【0093】

1112では、対応する処理チャンバはガスがパージされる。1114では、例えばフラッシュランプ、レーザ、または本明細書に記載されるように急速にパルス化できる他の適したランプ(例えば、赤外線ランプ)を用いて、パルス急速熱アニールが実施される。一実施形態では、所定量の熱エネルギー(例えば、7ジュール(J)または11J)を提供するフラッシュランプが用いられる。別の実施形態では、パルスレーザが用いられる。

## 【0094】

基板の表面温度または上方部分温度を調節する工程を含む、少なくとも動作1108~1115が繰り返し実施されてよい。表面温度または上方部分温度は、1秒のうちに複数回調節されてよい。パルス急速熱アニールは、1114において脱離/除去の目的で実施される。これは、基板の改質部分を加熱するために1回以上の熱エネルギーパルスを生産する工程を含んでよい。温度は、特定の分子を蒸発させるために上昇されてよい。急速熱パルスは、基板の表面における清浄な反応を可能にし、基板から金属錯体を除去する。

40

## 【0095】

例として、基板はエッチング対象の酸化ハフニウムを含む金属酸化物層を有してよい。1108では、 $HfO_2$  を  $HfCl_4$  に変換するために、塩素プラズマおよび/または塩素ガスを導入する工程を含む塩素化が実施されてよい。次に1110では、 $N,N$ -ジメチルトリメチルシリルアミン ( $TMSDMA$ ) または  $Hhfac$  などの有機ガス、化合物、

50

および/または配位子が導入されてよい。1114では、1110においてTMSDMAなどが導入された場合は、金属ジメチルアミド（例えば、金属ジメチルアミン（ $\text{Hf}(\text{DMA})_4$ ）および高揮発性液体（例えば、クロロトリメチルシランTMSCL）が除去されてよい。1110においてTMSDMAが導入された場合は、 $\text{Hf}(\text{DMA})_4$ およびTMSCLが除去されてよい。金属ジメチルアミドは揮発性であり、蒸気前駆体として用いられてよい。記載の方法は、高沸点の金属ハロゲン化物を揮発性有機金属化合物および有機ケイ素化合物（または、揮発性液体）に変換することにより、 $\text{HfCl}_4$ （または、金属塩化物）などの高沸点のハロゲン化合物を除去するために実施されてよい。1114では、1110においてHhfacが導入された場合は、 $\text{Hf}(\text{hfac})_4$ およびHClが除去されてよい。

10

## 【0096】

別の例として、基板は、ハフニウム層または酸化ハフニウム層など、エッチング対象の金属層または金属酸化物層を有してよい。1108では酸素プラズマが導入されてよく、次に1110においてHhfacが導入される。1114では、 $\text{Hf}(\text{hfac})_4$ および $\text{H}_2\text{O}$ が除去されてよい。

## 【0097】

さらに別の例として、基板は、ハフニウム層または酸化ハフニウム層など、エッチング対象の金属層または金属酸化物層を有してよい。1108では水素プラズマ、および必要に応じて酸素プラズマが導入されてよく、次に1110においてHhfacが導入される。1114では、 $\text{Hf}(\text{hfac})_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{H}_2$ が除去されてよい。

20

## 【0098】

上記の動作が実施されるときに、無機塩類またはさらなる金属錯体は生成されない。さらなる金属錯体は、例えば金属前駆体が導入されたときに生成されうる。上記の動作は、金属前駆体の導入を含まない。1115などの表面リフレッシュ動作において水素プラズマまたは酸素プラズマを導入することにより、不完全な有機残留物は容易に洗浄されてよい。

## 【0099】

動作1114の間、基板のベースおよび/またはバルクは所定温度（例えば、20以下）で、または所定温度未満に維持される。RTPは、1つの処理チャンバ構成が高スループットで使用されることを可能にする。1つの処理チャンバで複数の処理動作が実施されてよい。別の例として、各パルスは0.1ミリ秒（ms）の長さであってよく、基板の表面および/または一部の温度は1000まで上昇されてよい。

30

## 【0100】

いくつかの例では、各フラッシュランプパルスは $5\text{ J}/\text{cm}^2$ （すなわち、基板の単位面積当たりのエネルギー）から $80\text{ J}/\text{cm}^2$ を提供する。いくつかの例では、各レーザパルスは $5\text{ mJ}/\text{cm}^2$ から $80\text{ mJ}/\text{cm}^2$ を提供する。いくつかの例では、アニールは0.1msから20msの所定期間に実施される。一実施形態では、フラッシュランプが1msのパルス期間で用いられ、またはレーザが1ピコ秒（ps）のパルス期間で用いられて、基板の表面または上方部分を初期温度から500より高温に加熱し、次に1秒（s）未満で初期温度に戻るよう冷却される。

40

## 【0101】

動作1108、1110、1114は、動作1108および1110の間に改質された基板の表面および/または上部層の原子を除去することにより、制御可能な原子を可能にする。1114で実施される急速加熱は、プラズマを用いずに等方性反応を提供する。また、本願の加熱は急速冷却を可能にし、サーマルバジェット問題も防ぐ。

## 【0102】

1115では、基板の表面はパージガス（例えば、アルゴン（Ar）ガス）で処理チャンバをパージすることによりリフレッシュされて、イオン衝突を実施し、基板の改質部分を除去してよい。一実施形態では、処理チャンバは、提供された1以上の連続する対の急速熱パルスの間にパージされる。一実施形態では、各連続する対のパルスの間にガスが処

50

理チャンバからパージされる。これにより、処理チャンバ内で複数のプラズマおよび/または気相プロセスの実施が可能になる。一実施形態では、基板支持体の冷却はパルス急速熱アニール中および/または後に提供されて、パルス急速熱アニール中の基板のベースおよび/またはバルクの温度を維持するのに役立つ、パルス急速熱アニールを実施した後に基板を急速に冷却するのに役立つ。

#### 【0103】

1116では、コントローラ180もしくは208、および/または急速熱パルスコントローラ182もしくは210は、Nサイクルが完了したかどうかを決定する(Nは1以上の整数)。Nサイクルが完了した場合は動作1118が実施され、そうでなければ動作1108が実施される。1118では、コントローラ180または210は、必要に応じて第2の(または、ポスト)アニール動作を実施してよい。1119では、コントローラ180または210は、現行のダイについて別のプロセスを実施すべきかどうか、ならびに/または、現行のプロセスを変更すべきかおよび/もしくは繰り返すべきかどうかを決定してよい。別のプロセスが実施される場合は動作1104が実施されてよく、そうでなければ、レーザおよびレンズ回路が図2の実施形態のように用いられるときは、動作1120が実施されてよい。フラッシュランプが図1の実施形態のように用いられる場合、別のプロセスまたは現行のプロセスにおいて変更が実施されないときは、この方法は1122で終了してよい。プロセスが別のダイで実施される場合は動作1124が実施されてよく、そうでなければこの方法は1122で終了してよい。

10

#### 【0104】

1124では、コントローラ208はミラー214および216を動かして、レーザビームのイメージ平面位置が基板112の異なるダイの上になるように変更する。例として、2cm×2cmのレーザビームが第1のダイの上から第2のダイの上になるように動かされてよい。記載の方法は、基板上の何十から何百のダイの上でレーザビームを走査するように繰り返し実施されてよい。ミラー214および216の動きは、ダイ当たり1ショット以上を提供するために、レーザ204のパルス繰り返し数と同期してよい。

20

#### 【0105】

上述の動作は、例示を意図している。これらの動作は、重複時間に連続して、同期して、同時に、継続的に実施されてよい、または適用に応じて異なる順序で実施されてよい。また、実施形態および/または事象の順序に応じて、これら動作のいずれかは実施されなくてよい、またはとばされてよい。

30

#### 【0106】

図11の方法は図1~2のシステムを用いて金属ALEを実施するために説明されるが、図1~2のシステムは金属ALDを実施するために用いられてよい。フラッシュランプおよびレーザなどの熱源は、基板上に単層を成長させるために用いられてよい。例えば、RTPは堆積動作の前および/または最中に提供されてよく、材料は除去されるのではなく堆積(または、成長)されてよい。単層の成長を可能にするために、金属ALDの間に対応する処理チャンバに異なるガスが提供されて維持されてよい。

#### 【0107】

図12は、レーザ1204、レンズ回路1206、およびRTPコントローラ1210を含むコントローラ1208を備えるRTPシステム1202を組み込んだ基板処理システム1200の例を示す。基板処理システム1200は、図2の基板処理システム200と同様に動作してよい。レーザ1204は、RTPコントローラ1210から受信する制御信号に基づいてRTP動作中にRTPコントローラ1210によってパルス化(または、変調)される熱源である。これは金属ALEプロセスおよび金属ALDプロセスの間に生じてよい。

40

#### 【0108】

レンズ回路1206は、ビーム整形光学系1212、第1のミラー1214および第2のミラー1216を含むガルバノミラー回路1213、ならびにテレセントリックレンズアセンブリ1218を備える。ビーム整形光学系1212は、フラットトップ(または、

50

第1のビーム整形)光学系1220、および回折(または、第2のビーム整形)光学系1222を備えてよい。フラットトップ光学系1220は、レーザ1204から受信したガウス分布を有するレーザビームを、フラットトップビーム(例えば、2センチメートル(c m)×2cmのフラットトップビーム)に変換するために用いられる。レーザビームの温度プロファイルもガウス分布である。回折光学系1222は、フラットトップ光学系1220からのフラットトップ円形ビームを方形ビームに変換する。方形ビームは、基板上で対応する均一な温度分布を有する。基板112は、基板支持体(例えば、図1の基板支持体110)の上に配置されてよい。

#### 【0109】

レーザ1204は、パルスモードまたは連続波(CW)モードで操作されてよい。パルスモード中に、ビーム整形光学系1212の出力は、ビームサイズ調整装置1226に直接提供されてよい。パルスモード中に、RTPコントローラ1210は、パルス期間がピコ秒またはナノ秒の範囲になるようにレーザビームのパルス速度を制御する。音響光学変調器1223は、レーザ1204がCWモードで操作されるときに備えられ、RTPコントローラ1210によって制御されてよい。一実施形態では、RTPコントローラ1210は、音響光学変調器1223に提供される無線周波(RF)制御信号を生成する。RF制御信号は、音響光学変調器1223の結晶の屈折率の変化を制御するために提供される。結晶の屈折率は、RF制御信号の周波数に基づいて変化する。ビーム整形光学系1212から音響光学変調器1223に提供されたレーザビームは、RF信号の周波数に基づいて結晶によって屈折される。結晶は、ビームサイズ調整装置1226および/または第1のミラー1214へのレーザビームの通過を可能にする、または防ぐレーザシャッタとして機能する。一実施形態では、ビーム整形光学系1212からの連続波レーザビームが音響光学変調器1223によって効率的にパルス化(または、変調)されるように、RTPコントローラ1210はRF制御信号の周波数を制御する。レーザビームは、各パルス期間がマイクロ秒またはミリ秒の範囲になるようにパルス化される。その結果、音響光学変調器1223の使用により、パルス当たりの加熱を増加させるためにより長期間のパルスを有するパルスレーザビームの生成が可能になる。

#### 【0110】

ビームサイズ調整装置1226は、ビーム整形光学系1212と第1のミラー1214との間に配置されてよい。一実施形態では、ビームサイズ調整装置1226は、方形ビームのサイズが基板112の上のダイのサイズ以上になるように調節する。ビームサイズ調整装置1226はモータ付きであってよく、ビームエキスパンダ1227を備えてよい。

#### 【0111】

RTPコントローラ1210およびガルバノミラー回路1213は、X-Yガルバノメータ走査システムとして動作してよい。第1のミラー1214は、レーザビームを基板112の表面にわたって第1の(または、X)方向に動かすために用いられてよい。第2のミラー1216は、レーザビームを基板の表面にわたって第2の(または、Y)方向に動かすために用いられてよい。コントローラ1208および/またはRTPコントローラ1210は、モータ1230および1232を介してミラー1214および1216を動かしてよい。

#### 【0112】

テレセントリックレンズアセンブリ1218は、一連の平凸レンズ1240、1242、1244、1246を備えてよい。特定数の平凸レンズが図示されているが、異なる数の平凸レンズが含まれてよい。平凸レンズ1240、1242、1244、1246の直径は、平凸レンズが窓アセンブリ130に近づくにつれて増加し、レンズ1242の直径はレンズ1240の直径よりも大きく、レンズ1244の直径はレンズ1242の直径よりも大きく、レンズ1246の直径はレンズ1244の直径よりも大きい。平凸レンズ1240、1242、1244、1246は、共通の中心線1248を有するように垂直に並ぶ。平凸レンズ1240、1242、1244、1246は、金型1250の内部で一定の関係で保持される。平凸レンズ1240、1242、1244、1246は、第2の

10

20

30

40

50

ミラー 1 2 1 6 から受信したレーザービームが基板 1 1 2 の表面に直角になるように向ける。レーザービームが基板 1 1 2 の表面を横切って動く時は、テレセントリックレンズアセンブリ 1 2 1 8 は、レーザービームを基板 1 1 2 の表面と直角の関係に維持する。

【 0 1 1 3 】

例として、ビーム整形光学系 1 2 1 2、音響光学変調器 1 2 2 3、および/またはビームサイズ調整装置 1 2 2 6 からのレーザービームは、第 2 のミラー 1 2 1 6 の中心 1 2 5 2 に集束され、次にテレセントリックレンズアセンブリ 1 2 1 8 を通過するように向けられてよく、そこでレーザービームが平行になって基板 1 1 2 に提供される。レーザを第 2 のミラー（または、レンズ）1 2 1 6 の入力瞳孔で集束することは、基板 1 1 2 の上向き面に平行ビームを提供することに役立つ。

10

【 0 1 1 4 】

例として、レーザ 1 2 0 4 によって生成されたレーザービームは直径 3 5 5 nm であってよい。レーザ 1 2 0 4 は、パルスモードまたは CW モードで動作してよい。ビーム整形光学系 1 2 1 2、ビームサイズ調整装置 1 2 2 7、およびテレセントリックレンズアセンブリ 1 2 1 8 は、基板 1 1 2 で受信される 2 センチメートル×2 センチメートルの方形ビームを生成してよい。RTP コントローラ 1 2 1 0 は、基板 1 1 2 の表面にわたって 2 0 0 Hz の走査を実施するようにミラー 1 2 1 4 および 1 2 1 6 を動かしてよい。RTP コントローラ 1 2 1 0 は、1 秒の期間内に全てのダイおよび/または上向き表面積（例えば、直径 3 0 0 mm の基板について、基板の  $2.83 \times 10^5 \text{ mm}$  の上向き表面積）の上を走査してよい。これは例えば、1 秒内に基板の 1 6 0 のダイの上を走査することを含んでよい。この走査は、レーザービームをダイからダイへ動かすことと、所定期間（例えば、レーザービームの 1 つ以上のパルスの全期間）に各ダイを加熱することを含む。

20

【 0 1 1 5 】

基板処理システム 1 2 0 0 は、基板支持体 1 1 0 および基板 1 1 2 の温度を制御するために用いられうる温度制御システム 1 5 0 を備えてよい。温度制御システム 1 5 0 は、基板支持体 1 1 0 の 1 つ以上の位置または区域の温度を感知するために 1 つ以上の温度センサ 1 5 6 を備えてよい。

【 0 1 1 6 】

図 3 に示すようなテレセントリックレンズアセンブリは、実装するのに費用がかかる可能性がある。レーザービームは、テレセントリックレンズアセンブリを用いずに平行にできる。例として図 3 および 1 3 を参照すると、レーザービームを平行にするために、図 3 のテレセントリックレンズアセンブリ 2 1 8 は取り除かれてよく、ミラー 2 1 6 はイメージ平面 3 0 4 から取り去られる。レーザービームを平行にし、光線が基板 1 1 2 に向けられる角度（または、イメージ平面 3 0 4 に直角な角度から離れる角度）を最小にするために、ミラー 2 1 6 とイメージ平面 3 0 4 との間の伝送距離 TD は最大にされる、および/または、所定最小距離より長く設定される。光線がイメージ平面 3 0 4 に直角な方向に向けられた場合に、基板 1 1 2 の表面にわたるエッチング速度の均一性のための理想的なレーザービーム条件が存在する。光線が直角になる所定小範囲の角度（例えば、 $90^\circ \pm 3^\circ$ ）で向けられた場合は、レーザービームは十分に平行になって、所定の最小均一性レベルよりも高い表面エッチング均一性を提供する。レーザービームの光線の角度が所定範囲内になるように光線を向けるため、距離 TD は所定長さ（例えば、3 メートル）以上に設定される。距離 TD が長くなるほど角度は小さくなるため、レーザービームはより平行となる。図 1 3 は、( i ) レーザビームが基板 1 1 2 の中心に向けられたとき、および ( i i ) レーザビームが基板 1 1 2 の端に向けられたときを示す。これら 2 つの伝送間の入射角 1 3 0 0 は、ミラー 2 1 6 がイメージ平面 3 0 4 から遠くなるほど減少する。

30

40

【 0 1 1 7 】

ミラー 2 1 6 とイメージ平面 3 0 4 との間の距離を低減すると同時にレーザービームを平行にするために、ミラー 2 1 6 とイメージ平面 3 0 4 との間に光ビーム折り曲げアセンブリが組み込まれてよい。光ビーム折り曲げアセンブリは、テレセントリック性を向上させる。この例は、図 1 4 に示されている。図 1 4 は、レーザ 1 4 0 4、レンズ回路 1 4 0 6

50

、およびRTPコントローラ1410を含むコントローラ1408を備えるRTPシステム1402を組み込んだ基板処理システム1400の例を示す。基板処理システム1400は、図2の基板処理システム200および図12の基板処理システム1200と同様に動作してよい。レーザ1404は、RTPコントローラ1410から受信する制御信号に基づいて、RTP動作中にRTPコントローラ1410によってパルス化（または、変調）されうる熱源である。これはALEプロセスおよびALDプロセスの間に生じてよい。

【0118】

レンズ回路1406は、ビーム整形光学系1412、第1のミラー1414および第2のミラー1416を含むガルバノミラー回路1413、ならびに光ビーム折り曲げアセンブリ1418を備える。ビーム整形光学系1412は、フラットトップ（または、第1のビーム整形）光学系1420、および回折（または、第2のビーム整形）光学系1422を備えてよい。フラットトップ光学系1420は、レーザ1404から受信したガウス分布を有するレーザビームを、フラットトップビーム（例えば、2センチメートル（cm）×2cmのフラットトップビーム）に変換するために用いられる。レーザビームの温度プロファイルもガウス分布である。回折光学系1422は、フラットトップ光学系1420からのフラットトップ円形ビームを方形ビームに変換する。方形ビームは、基板112の上に対応する均一な温度分布を有する。基板112は、対応する処理チャンバ108の内部の基板支持体上に配置されてよい。

【0119】

レーザ1404は、パルスモードまたは連続波（CW）モードで操作されてよい。パルスモード中に、ビーム整形光学系1412の出力は、ビームサイズ調整装置1426に直接提供されてよい。パルスモード中に、RTPコントローラ1410は、パルス期間がピコ秒またはナノ秒の範囲になるようにレーザビームのパルス速度を制御してよい。レーザ1404がCWモードで操作されるときは、音響光学変調器1423が備えられてよい。音響光学変調器1423は、RTPコントローラ1410によって制御されてよい。一実施形態では、RTPコントローラ1410は、音響光学変調器1423に提供されるRF制御信号を生成する。RF制御信号は、音響光学変調器1423の結晶の屈折率の変化を制御するために提供される。結晶の屈折率は、RF制御信号の周波数に基づいて変化する。ビーム整形光学系1412から音響光学変調器1423に提供されたレーザビームは、RF信号の周波数に基づいて結晶によって屈折される。結晶は、ビームサイズ調整装置1426および/または第1のミラー1414へのレーザビームの通過を可能にする、または防ぐレーザシャッタとして機能する。一実施形態では、RTPコントローラ1410は、ビーム整形光学系1412からの連続波レーザビームが音響光学変調器1423によって効率的にパルス化（または、変調）されるようにRF制御信号の周波数を制御する。レーザビームは、各パルス期間がマイクロ秒またはミリ秒の範囲になるようにパルス化される。その結果、音響光学変調器1423の使用により、パルス当たりの加熱を増加させるためにより長期間のパルスを有するパルスレーザビームの生成が可能になる。

【0120】

ビームサイズ調整装置1426は、ビーム整形光学系1412と第1のミラー1414との間に配置されてよい。ビームサイズ調整装置1426は、方形ビームのサイズが基板112の上のダイのサイズ以上になるように調節してよい。ビームサイズ調整装置1426はモータ付きであってよく、ビームエキスパンダ1427を備えてよい。

【0121】

RTPコントローラ1410およびガルバノミラー回路1413は、X-Yガルバノメータ走査システムとして動作してよい。第1のミラー1414は、レーザビームを基板112の表面にわたって第1の（または、X）方向に動かすために用いられてよい。第2のミラー1416は、レーザビームを基板の表面にわたって第2の（または、Y）方向に動かすために用いられてよい。コントローラ1408および/またはRTPコントローラ1410は、モータ1430および1432を介してミラー1414および1416を動かしてよい。

10

20

30

40

50

## 【0122】

光ビーム折り曲げアセンブリ1418は、受信したレーザビームを反射させるためのミラーのセットを備えてよい。光ビーム折り曲げアセンブリ1418は、任意の数のミラーを備えてよい。例として、4つのミラー、1452、1454、1456、1458が示されている。これらのミラーは異なるサイズを有してよく、異なる角度で設置されてよく、ハウジング1459の内部の異なる位置に設置されてよい。ハウジング1459は、レーザビームが通過する第1の（または、入力）窓1460および第2の（または、出力）窓1461を有してよい。図の例では、3つのレーザビーム、1462、1464、1466が示され、各々がそれぞれの光線を有する。3つのレーザビームは、それぞれの時間に提供され、ミラー1414および1416をそれぞれの位置に動かすことによって提供される。任意の数のレーザビームが生成されてよい。一実施形態では、ハウジング1459にはガルバノミラー回路が含まれる。光ビーム折り曲げアセンブリ1418と併用されるガルバノミラー回路1413、または光ビーム折り曲げアセンブリ1418単体は、コリメーティングアセンブリと呼ばれてよい。

10

## 【0123】

光ビーム折り曲げアセンブリ1418は、第2のミラー1416と基板112との間の距離を最短にしながら、レーザビームが第2のミラー1416から基板112まで進む距離を増加させる。進行距離の増加は、基板で受信される前にレーザビームを平行にする。これはコンパクトな設計を提供する。光ビーム折り曲げアセンブリ1418は、テレセントリックレンズアセンブリよりも製造するのが安価でもある。

20

## 【0124】

光ビーム折り曲げアセンブリ1418のミラーのセットは、第2のミラー1416から受信したレーザビームを基板112の表面に直角（または、表面に対して90°の所定角度範囲内）になるよう向けるように設置および配向される。レーザビームが基板112の表面を横切って移動するときは、光ビーム折り曲げアセンブリ1418は、レーザビームをこの直角に、または基板112の表面と準直角の関係に維持する。

## 【0125】

例として、ビーム整形光学系1412、音響光学変調器1423、および/またはビームサイズ調整装置1426からのレーザビームは、第2のミラー1416の中心で集束され、次に光ビーム折り曲げアセンブリ1418を通過するよう向けられてよく、そこでレーザビームは平行になって基板112に提供される。レーザを第2のミラー（または、レンズ）1416の入力瞳孔で集束することは、基板112の上向き面に平行ビームを提供することに役立つ。

30

## 【0126】

例として、レーザ1404によって生成されたレーザビームは直径355nmであってよい。レーザ1404は、パルスモードまたはCWモードで動作してよい。ビーム整形光学系1412、ビームサイズ調整装置1427、および光ビーム折り曲げアセンブリ1418は、基板112で受信される2センチメートル×2センチメートルの方形ビームを生成してよい。RTPコントローラ1410は、基板112の表面にわたって200Hzの走査を実施するためにミラー1414および1416を動かしてよい。RTPコントローラ1410は、1秒の期間内に全てのダイおよび/または上向き表面積（例えば、直径300mmの基板について、基板の $2.83 \times 10^5 \text{ mm}^2$ の上向き表面積）を走査してよい。これは例えば、1秒内に基板の160のダイを走査することを含んでよい。この走査は、レーザビームをダイからダイへ動かすことと、所定期間（例えば、レーザビームの1つ以上のパルスの全期間）に各ダイを加熱することを含む。

40

## 【0127】

基板処理システム1400は、基板支持体110および基板112の温度を制御するために用いられうる温度制御システム150を備えてよい。温度制御システム150は、基板支持体110の1つ以上の位置または区域の温度を感知するために1つ以上の温度センサ156を備えてよい。

50

## 【 0 1 2 8 】

A L DプロセスおよびA L Eプロセスは、第1の動作Aに続いて第2の動作Bを繰り返して実施し、動作AとBとの間に排気/パーズ動作を実施する工程に基づく。これは、用いられる熱源の種類とは無関係に当てはまる。例えば、ウエハの全面は、飽和単層を形成するために第1のガスでドーズされてよい。次に第1のガスの任意の残量は、対応する処理チャンバから排気されてよい。次にウエハの全面は第2のガス、および/またはエネルギー源（例えば、エネルギーイオンもしくは紫外線光子）に暴露され、次に製品（または、残留）ガスが排出されてよい。これらの動作は、所定の堆積膜厚が得られるまで、または所定のエッチング深さに達するまで繰り返されてよい。

## 【 0 1 2 9 】

レーザを用いる基板処理では、基板（例えば、約2800 cm<sup>2</sup>の上向き面積を有する直径300 mmの基板）を所定温度まで加熱するために、レーザビームが基板の上向き面積よりもずっと小さい面積に集束される。また、パルスレーザアニールを実施する時間（所定数のピコ秒またはナノ秒）は、（i）ウエハの1つ以上の上部面および/または外部面をドーズする、または（ii）処理チャンバのガスを排気するために通常必要な数秒の数百分の1である。

## 【 0 1 3 0 】

よって、前記開示の実施形態を用いることにより、レーザビームは基板のチップ（または、ダイ）のサイズに集束されてよく、次に基板表面の上を進んで、レーザビームの再配置に要する時間とパルス同期される。よってレーザビームは、チップの上にあるときはオンであり、次のチップに移動している間はオフである。

## 【 0 1 3 1 】

例えば、チップが1 cm × 1 cmの上向き表面積を有する場合、生成されるレーザビームのサイズも1 cm × 1 cmである。例として、基板の表面積はドーズされてよく、次にガスが排気され、その後、本明細書に開示の基板処理システムの1つを用いてレーザビームが1つのチップから次のチップに進んでよい。レーザビームは、各チップの上で連続してパルス化をオンされてよい。基板の各チップ上でレーザのパルス化をオンすることに続いて、基板は次に再びドーズされてよく、このプロセスは、各ダイについて所定のエッチング深さまたは所定の堆積厚さに達するまで繰り返されてよい。レーザビームは、ガスドーズ動作およびガスパーズ動作に係る時間と同じ1 ~ 3秒未満で基板の全てのチップの上を通過してよい。よって、レーザアニール時間は短縮され、基板スループットは高く、費用もかからない。これは、レーザのオン時間、ならびに、対応するドーズおよびパーズに係る時間に対する基板のチップ上でアニールプロセスを実施する時間の比率も減少させる。

## 【 0 1 3 2 】

一実施形態では、レーザのデューティサイクルは、関連レーザビームをダイからダイに進める時間と同期する。例えば、基板上に160の2 cm × 2 cmのダイがある場合、レーザビームの中心は、各レーザパルス間に約2 cm超の距離（または、ダイの幅 + 隣り合うダイ同士の隙間）で再配置される。基板全体が1秒で走査される場合は、各レーザパルスサイクルに係る時間は1 / 160秒である。

## 【 0 1 3 3 】

例として、基板全体はドーズされてよく、ガスは対応する処理チャンバから排出され、レーザは連続して各ダイの上でパルス化をオンしながら1つのダイから次のダイへ進む。基板は次に再びドーズされてよく、プロセスは繰り返される。これは急速アニールプロセスを提供する。基板全面のレーザアニールが長時間（例えば、10分）かかる場合は、基板のスループットは低くなり、費用がかかるだろう。基板全面が短時間（例えば、1秒）で走査されるレーザアニールプロセスを提供することにより、時間ゲートの項目はレーザアニールではなく、むしろ基板ドーズおよびガスパーズである。

## 【 0 1 3 4 】

図15は、レーザ1504、レンズ回路1506、およびRTPコントローラ1510を含むコントローラ1508を備えるRTPシステム1502を組み込んだcを示す。基

10

20

30

40

50

板処理システム 1500 は、図 2 の基板処理システム 200、図 12 の基板処理システム 1200、および/または図 14 の基板処理システム 1400 と同様に動作してよい。レーザー 1504 は、RTP コントローラ 1510 から受信する制御信号に基づいて、RTP 動作中に RTP コントローラ 1510 によってパルス化（または、変調）されうる熱源である。これは ALE プロセスおよび ALD プロセスの間に生じてよい。

【0135】

レンズ回路 1506 は、ビーム整形光学系 1512、ならびに、ミラー 1514 およびポリゴンスキャナ 1516 の少なくともいずれかを備える。一実施形態では、ミラー 1514 が備えられ、ポリゴンスキャナ 1516 は備えられない。別の実施形態では、ミラー 1514 は、ポリゴンスキャナ 1516 の一面として実装される。ポリゴンスキャナ 1516 は、1 つ以上のミラーを有してよい。一実施形態では、ポリゴンスキャナ 1516 の各側面はミラーを有する。図の例では、ポリゴンスキャナは、6 つの側面および 2 つの端面を有する。ポリゴンスキャナは、任意の数の側面を有してよい。一実施形態では、ミラー 1514 は、モータ（例えば、図 2、12、14 のモータの 1 つ）によって回転される。別の実施形態では、ポリゴンスキャナ 1516 がモータによって回転される。

10

【0136】

モータは、モータのシャフトが正方向および逆方向に駆動するように単方向性または双方向性であってよい。モータは、レーザービームが第 1 のミラーの第 1 の部分で反射せず、第 1 のミラーの第 2 の部分で反射するように、ミラーおよび/またはポリゴンスキャナを回転させてよい。モータのシャフトは次に、レーザービームが第 1 のミラーの第 1 の部分で反射されるように初期位置に戻ってよい、または、レーザービームが異なるミラーで反射されるように回転してよい。一実施形態では、モータは単方向性であるため、モータのシャフトは同じ方向に回転する。基板を再走査するときにシャフトを逆方向に回転させて初期位置に戻す代わりに、ポリゴンスキャナは、レーザービームがポリゴンスキャナの次の隣接するミラーで反射されるように回転してよい。これは初期位置に戻るのと同じ効果を有しうる。

20

【0137】

ビーム整形光学系 1512 は、フラットトップ（または、第 1 のビーム整形）光学系 1520 および第 2 のビーム整形光学系 1522 を備えてよい。フラットトップ光学系 1520 は、レーザー 1504 から受信したガウス分布を有するレーザービームを、フラットトップビームに変換するために用いられる。レーザービームの温度プロファイルもガウス分布である。第 2 のビーム整形光学系 1522 は、フラットトップ光学系 1520 からのフラットトップ円形ビームを、図 16 に示すような楕円形の断面を有するラインビーム 1524 に変換する。ラインビーム 1524 は、第 1 の（または、x）方向のガウス分布状の強度および/または温度分布を有し、第 2 の（または、y）方向の実質的に「平坦」または均一な強度および/もしくは温度分布を有してよい。y 方向のラインビーム 1524 の断面の長さ L1 は、基板 112 の直径よりも大きくてよい。例として、長さ L1 は 320 mm であってよく、基板の直径は 300 mm であってよい。一実施形態では、ラインビーム 1524 は、(i) ラインビーム 1524 の中心部分 1600 で実質的に「平坦」または均一な強度を有して、基板 112 の表面全体に均一な温度分布を提供し、(ii) 中心部分 1600 から基板 112 の径方向最縁部 1604 に向かって強度分布が大幅に減少する端部分 1602 を有する。図 16 では、ラインビーム 1524 の断面の中心部分 1600 は、基板 112 の直径に等しいまたはほぼ等しい長さ L2 を有する。基板 112 は、基板支持体（例えば、図 1 の基板支持体 110）の上に配置されてよい。

30

40

【0138】

図 15 に示す例では、ポリゴンスキャナ 1516 は 3 つの回転位置で示されており、そのうちの 2 つは破線表示 1516' および 1516'' で表されている。表示 1516' および 1516'' はポリゴンスキャナ 1516 の左右に示されているが、実際にはポリゴンスキャナは固定されており、基板 112 を走査するために回転するだけである。これは、クイックスキャン（すなわち、短い走査時間）のための、基板 112 にわたるラインビームの

50

単方向の動きを提供する。図 15 の実施形態には、テレセントリックレンズアセンブリおよび/または光ビーム折り曲げアセンブリは用いられない。

【0139】

レーザ 1504 は、パルスモードまたは連続波 (CW) モードで操作されてよい。パルスモード中に、ビーム整形光学系 1512 の出力は、ビームサイズ調整装置 1526 に直接提供されてよい。パルスモード中に、RTP コントローラ 1510 は、パルス期間がピコ秒またはナノ秒の範囲になるようにレーザビームのパルス速度を制御してよい。レーザ 1504 が CW モードで操作されるときは、音響光学変調器 1523 が備えられてよい。音響光学変調器 1523 は、RTP コントローラ 1510 によって制御されてよい。一実施形態では、RTP コントローラ 1510 は、音響光学変調器 1523 に提供される RF 制御信号を生成する。RF 制御信号は、音響光学変調器 1523 の結晶の屈折率の変化を制御するために提供される。結晶の屈折率は、RF 制御信号の周波数に基づいて変化する。ビーム整形光学系 1512 から音響光学変調器 1523 に提供されたレーザビームは、RF 信号の周波数に基づいて結晶によって屈折される。結晶は、ビームサイズ調整装置 1526、ミラー 1514、および/もしくはポリゴンスキャナ 1516 へのレーザビームの通過を可能にする、または防ぐレーザシャッタとして機能する。一実施形態では、RTP コントローラ 1510 は、ビーム整形光学系 1512 からの連続波レーザビームが音響光学変調器 1523 によって効率的にパルス化 (または、変調) されるように RF 制御信号の周波数を制御する。レーザビームは、各パルス期間がマイクロ秒またはミリ秒の範囲になるようにパルス化される。その結果、音響光学変調器 1523 の使用により、パルス当たりの加熱を増加させるためにより長期間のパルスを有するパルスレーザビームの生成が可能になる。

10

20

【0140】

ビームサイズ調整装置 1526 は、ビーム整形光学系 1512 と、第 1 のミラー 1514 および/またはポリゴンスキャナ 1516 との間に配置されてよい。ビームサイズ調整装置 1526 は、ラインビームのサイズを基板 112 の直径よりも大きくなるように調節してよい。ビームサイズ調整装置 1526 はモータ付きであってよく、ビームエキスパンダ 1527 を備えてよい。

【0141】

RTP コントローラ 1510、ミラー 1514、および/またはポリゴンスキャナ 1516 は、単方向走査システムとして動作してよい。ミラー 1514 および/またはポリゴンスキャナ 1516 は、レーザ/ラインビーム 1524 を基板 112 の表面にわたって、例えば第 1 の (または、X) 方向に動かすように回転してよい。コントローラ 1508 および/または RTP コントローラ 1510 は、上記のように基板 112 の表面にわたって走査するために、対応するモータを介してミラー 1514 および/またはポリゴンスキャナ 1516 を回転させてよい。基板表面上の各ラインビーム位置では、ラインビームは基板 112 のダイ部分を y 方向に加熱する。各ラインビーム位置では、1 回以上のパルスが生成されてよい。ラインビームは、基板 112 から所定厚さの材料を除去するために表面全体を複数回循環してよい。

30

【0142】

図 16 は、円形ビーム 1610 およびラインビーム 1624 の断面図を示す。ビーム整形光学系 1512 は、図 15 のレーザ 1504 から出力されうる円形ビーム 1610 をラインビーム 1524 に変換する。ラインビームは楕円形の断面を有し、x 方向のガウス分布および y 方向に実質的に均一な分布を有してよい。例として、ラインビームが基板 112 の中心に向けられたときと、ラインビームが基板 112 の径方向最外端付近の地点に向けられたときとの間の入射角は、 $8.53^\circ$  であってよい。ラインビームの通常エネルギー密度は、中心位置において 1 であってよく、径方向最外端位置において  $0.989$  であってよい。2 つの地点間のビームサイズ偏差は、 $1.12 \mu\text{m}$  であってよい。

40

【0143】

図 17 は、本明細書に記載されたように非急速熱パルスおよび/または非パルス (一定

50

の)熱アニールを実施する金属ALE法を示す。金属ALE法は、繰り返し実施されうる図4の金属ALEプロセスを含んでよく、各繰り返しはサイクルと呼ばれる。以下の動作は、主に図1~2および4の実施形態に関して説明されるが、本開示の他の実施形態に適用するように容易に変更されてよい。これらの動作は繰り返し実施されてよい。図17において破線で示された特定の動作は、現行のサイクルでは実施されなくてよい、またはとばされてよい。

#### 【0144】

この方法は1700で始まってよい。1702では、基板(例えば、図1および2の基板112、ならびに/または直径300mmの基板)が処理チャンバ内に配置される。1704では、基板支持体温度、チャンバ圧、RF電力およびバイアス電力レベル、ならびにガス流量などのチャンバ動作パラメータが設定される。動作1704の間に、次の動作1708および1710で導入されるガス、蒸気、液体、配位子、有機蒸気などの種類が決定されてもよい。動作1704の間に、動作1708および1710で導入されるガス、蒸気、液体、配位子、有機蒸気などの容積、流量、および/または圧力も決定されてよい。動作1714のエネルギーレベルも選択されてよい。記載の動作パラメータは、実施される金属ALEプロセスのサイクルごとのエッチング速度を調節するために選択されてよい、および/または調節されてよい。エッチング速度は調節可能である。一実施形態では、表面改質動作を実施するために用いられるガス、蒸気、配位子、プラズマ、および/または化学物質が選択され、流入するガス、蒸気、配位子、プラズマ、および/または化学物質の対応する容積、量、圧力、流量、ならびに開始、終了、および/もしくは持続時間が決定される。これは、流入が停止する期間、基板が1つ以上のガス、蒸気、液体、プラズマ、および/もしくは化学物質に暴露される期間、パーズ時間、ならびに/または他の関連するタイミングを含んでよい。温度レベル、RTPエネルギーレベル、および対応するタイミングも決定されてよい。記載の情報は、実施されるサイクルごとに決定されてよい。

#### 【0145】

1706では、基板の表面が洗浄される。例として、基板はベース層の上に配置された上部(または、上)層を含んでよい。上部層は、金属、金属酸化物、または金属窒化物を含んでよい、または金属、金属酸化物、または金属窒化物から構成されてよい。上部層の上部面は洗浄されてよい。

#### 【0146】

1708では前処理が実施されてよく、前処理は、金属、金属酸化物、または金属窒化物を含む基板の1つ以上の表面および/または層を、例えば酸素分子( $O_2$ )プラズマ、オゾン( $O_3$ )、過酸化水素( $H_2O_2$ )、水蒸気プラズマ、水素( $H_2$ )プラズマ、塩素分子( $Cl_2$ )プラズマ、ヒドラジン( $N_2H_4$ )、アンモニア( $NH_3$ )プラズマ、および/または他のガスに暴露する工程を含む。表面改質は、化学物質、過酸化水素( $H_2O_2$ )蒸気、水( $H_2O$ )蒸気、ヒドラジン( $N_2H_4$ )、および/または他の化学反応物の流入などの非プラズマプロセスを含んでよい。別の実施形態では、表面改質は酸素分子( $O_2$ )プラズマ、水素分子( $H_2$ )プラズマ、アンモニア( $NH_3$ )プラズマ、水( $H_2O$ )プラズマ、および/または他のプラズマの流入などのプラズマプロセスを含む。動作1708は、金属を金属酸化物または金属ハロゲン化物に変換するために実施されてよい。例として、 $TiN(Ti^{3+})$ を $TiO_2(Ti^{4+})$ に変換するために $O_2$ プラズマを供給する工程を含んでよく、この工程は室内温度または他の温度で生じてよい。この動作は、脱塩素化および表面活性化のために実施されてよい。例として、水素( $H_2$ )ガス種またはアンモニア( $NH_3$ )ガス種を含むプラズマガス混合物が処理チャンバに供給される。一実施形態では、表面改質はプラズマなしで実施されるが、予め選択された化学物質を有するガスを用いて実施される。

#### 【0147】

1709では、基板は必要に応じて予熱される。これは、上述のように基板支持体(または、そのプレート)の温度、および/または対応する処理チャンバ内の温度を上昇させることを含んでよい。例として、基板、基板支持体、および/または処理チャンバの内部

10

20

30

40

50

の温度は、所定温度（例えば、200）まで上昇されてよい。一実施形態では、動作1709は実施されず、基板は室内温度に維持される。一実施形態では、基板、基板支持体、および/または処理チャンバの内部の温度は、室内温度以上且つ次の動作1710を実施した結果形成される複合金属の沸点未満の温度である。

#### 【0148】

1710では、ヘキサフルオロアセチルアセトンHhfacおよび/もしくはアセチルアセトンHacacなどの1つ以上の無反応性配位子の導入、ならびに/または、基板に吸着する1つ以上の他の有機ガス、蒸気、および/もしくは反応物の導入を含む原子吸着が実施される。金属フリー配位子は、塩素分子(Cl<sub>2</sub>)、エタノール(EtOH)、および/または他の有機蒸気を含んでよい。一実施形態では、金属フリー配位子はCl<sub>2</sub>である。この動作は、1708で改質された基板の1つ以上の上部および/または外部の表面/層を、金属錯体を有する層に変換する工程を含む。動作1710は、例えば室内(または、大気)温度以上且つ金属錯体の沸点未満の温度で起こってよい。導入される1つ以上の配位子は、エッチングされる金属、金属酸化物、および/または金属窒化物、実施される前処理、エッチングされる表面/層の温度、エッチングに用いられるエネルギーレベルなどに基づいて選択されてよい。これにより、異なる金属および/または金属化合物を有する表面について、選択的なエッチング深さおよびエッチング速度を含む精密で高選択的なエッチングが可能になる。

10

#### 【0149】

1712では、対応する処理チャンバはガスがパージされる。1714では、拡張(もしくは、長)パルス熱アニール、または非パルス熱アニールが実施される。これは例えば、基板支持体を加熱する工程、および/または、フラッシュランプ、レーザ、もしくは拡張した長さの加熱パルスを提供できる他の適したランプ(例えば、赤外線ランプ)を用いる工程を含んでよい。基板支持体は、例えば250 から400 の温度に加熱されてよい。Cl<sub>2</sub>は、400 より高温では基板の表面と反応しないかもしれない。拡張した長さの加熱パルスは所定長さよりも長く、例えばパルスは各々、フラッシュランプが用いられたときは20msよりも長く、レーザが用いられたときは20psよりも長くてよい。加熱は所定期間提供され、その後除去されてよい。一実施形態では、加熱パルスは提供されず、基板支持体および/または処理チャンバが加熱される。

20

#### 【0150】

基板の表面または上方部分を改質する工程を含む、少なくとも動作1708~1715が繰り返し実施されてよい。1714では、脱離/除去の目的で熱アニールが実施される。温度は、特定の分子を蒸発させるために上昇されてよい。

30

#### 【0151】

上記の動作が実施されるときに、無機塩類またはさらなる金属錯体は生成されない。さらなる金属錯体は、例えば金属前駆体が導入されたときに生成されうる。上記の動作は、金属前駆体の導入を含まない。1715などの表面リフレッシュ動作において水素プラズマまたは酸素プラズマを導入することにより、不完全な有機残留物は容易に洗浄されてよい。

#### 【0152】

1715では、基板の表面はパージガス(例えば、アルゴン(Ar)ガス)で処理チャンバをパージすることによりリフレッシュされて、イオン衝突を実施し、基板の改質部分を除去してよい。一実施形態では、処理チャンバは、提供された1以上の連続する対の急速熱パルスの間にパージされる。一実施形態では、ガスは、各連続する対のパルスの間に処理チャンバからパージされる。これにより、処理チャンバ内で複数のプラズマおよび/または気相プロセスの実施が可能になる。一実施形態では、基板支持体の冷却がパルス急速熱アニール中および/または後に提供されて、パルス急速熱アニール中の基板のベースおよび/またはバルクの温度を維持するのに役立つ、パルス急速熱アニールを実施した後

40

#### 【0153】

50

1716では、コントローラ180または208は、Nサイクルが完了したかどうかを決定する（Nは1以上の整数）。Nサイクルが完了した場合は動作1718が実施され、そうでなければ動作1708が実施される。1718では、コントローラ180または210は、必要に応じて第2の（または、ポスト）アニール動作を実施してよい。1719では、コントローラ180または210は、現行のダイについて別のプロセスを実施すべきかどうか、ならびに/または、現行のプロセスを変更すべきかおよび/もしくは繰り返すべきかどうかを決定してよい。別のプロセスが実施される場合は動作1704が実施されてよく、そうでなければ、レーザおよびレンズ回路が図2の実施形態のように用いられるときは、動作1720が実施されてよい。フラッシュランプが図1の実施形態のように用いられる場合、別のプロセスまたは現行のプロセスにおいて変更が実施されないときは、この方法は1722で終了してよい。別のダイでプロセスが実施される場合は動作1724が実施され、そうでなければこの方法は1722で終了してよい。

10

## 【0154】

1724では、コントローラ208はミラー214および216を動かして、レーザビームのイメージ平面位置を基板112の異なるダイの上になるように変更する。例として、2cm×2cmのレーザビームが第1のダイの上から第2のダイの上になるように動かされてよい。記載の方法は、基板上の何十から何百のダイの上でレーザビームを走査するように繰り返し実施されてよい。ミラー214および216の動きは、ダイ当たり1ショット以上を提供するために、レーザ204のパルス繰り返し数と同期してよい。

## 【0155】

20

上述の動作は、例示を意図している。これらの動作は、重複期間に連続して、同期して、同時に、継続的に実施されてよい、または適用に応じて異なる順序で実施されてよい。また、実施形態および/または事象の順序に応じて、これら動作のいずれかは実施されなくてよい、またはとばされてよい。

## 【0156】

上記の方法は、プラズマエッチング中に提供されるALEに対して、ALE厚さ制御が向上した高スループットの高選択的なALEを提供する。これらの例は、TiO<sub>2</sub>を攻撃してTiNと反応しないCl<sub>2</sub>の導入を含み、自己抑制的なプロセスを提供する。Tiを酸化状態に変換するためのO<sub>2</sub>プラズマの導入は有効な急速プロセスであり、TiO<sub>2</sub>を除去するためのCl<sub>2</sub>の導入は残留物を残さない。また、Cl<sub>2</sub>はSiO<sub>2</sub>と反応しない。

30

## 【0157】

ビアの充填部分は、配線工程（BEOL）におけるほとんどの抵抗の一因となりうる。この抵抗を取り除くために、急速熱パルスによる指向異方性BEOLバリア除去法と呼ばれうる以下の図18の方法を用いて、ビアの底部分が除去されてよい。この直接配位子プロセスは、金属窒化物層の一部の選択的除去に用いられてよい。この部分は、下地層を損傷することなく除去される。導体線路（例えば、銅（Cu）線）を含むことによるサーマルバジェットの問題もない。例として、ビアの側壁を残しながらビアの底部の上層が除去されてよい。ビアの外側の上層も除去されてよい。これは、図18の方法に関して以下にさらに説明される。

## 【0158】

40

図18は、低チャンパ圧および/または低プラズマ圧制御、バイアス電力制御、ならびにRTP熱アニールを実施するBEOL金属バリアALE法を示す。この方法は、金属窒化物層の一部が除去され、図4の金属ALEプロセスを含みうるときは、金属窒化物ALE法と呼ばれてよい。この方法は繰り返し実施されてよく、各繰り返しはサイクルと呼ばれる。以下の動作は、主に図1～2、4、および19の実施形態に関して説明されるが、これらの動作は、本開示の他の実施形態に適用するように容易に変更されてよい。図18において破線で示された特定の動作は、現行のサイクルについて実施されなくてよい、またはとばされてよい。

## 【0159】

この方法は1800で始まってよい。1802では、基板（例えば、図1および2の基

50

板 1 1 2、ならびに / または直径 3 0 0 mm の基板) が処理チャンバ内に配置される。1 8 0 4 では、基板支持体温度、チャンバ圧、RF 電力およびバイアス電力レベル、ならびにガス流量などのチャンバ動作パラメータが設定される。動作 1 8 0 4 の間に、次の動作 1 8 0 8 および 1 8 1 0 で導入されるガス、蒸気、液体、配位子、有機蒸気などの種類が決定されてもよい。動作 1 8 0 4 の間に、動作 1 8 0 8 および 1 8 1 0 で導入されるガス、蒸気、液体、配位子、有機蒸気などの容積、流量、および / または圧力も決定されてよい。動作 1 8 1 4 のエネルギーレベルも選択されてよい。記載の動作パラメータは、実施される金属 ALE プロセスのサイクルごとのエッチング速度を調節するために選択されてよい、および / または調節されてよい。エッチング速度は調節可能である。一実施形態では、表面改質動作を実施するために用いられるガス、蒸気、配位子、プラズマ、および / または化学物質が選択され、流入するガス、蒸気、液体、プラズマ、および / または化学物質の対応する容積、量、圧力、流量、ならびに開始、終了、および / または持続時間が決定される。これは、流入が停止する期間、基板が 1 つ以上のガス、蒸気、液体、プラズマ、および / もしくは化学物質に暴露される期間、パーズ時間、ならびに / または他の関連するタイミングを含んでよい。温度レベル、RTP エネルギーレベル、および対応するタイミングも決定されてよい。記載の情報は、実施されるサイクルごとに決定されてよい。

#### 【0160】

1 8 0 6 では、基板の表面が洗浄される。例として、基板はベース層の上に配置された上部 (または、上) 層を含んでよい。上部層は、金属、金属酸化物、または金属窒化物を含んでよい、または金属、金属酸化物、または金属窒化物から構成されてよい。上部層の上部面は洗浄されてよい。

#### 【0161】

1 8 0 8 では前処理が実施されてよく、前処理は、金属、金属酸化物、または金属窒化物を含む基板の 1 つ以上の表面および / または層を、例えば酸素分子 ( $O_2$ ) プラズマ、オゾン ( $O_3$ )、過酸化水素 ( $H_2O_2$ )、水蒸気プラズマ、水素 ( $H_2$ ) プラズマ、塩素分子 ( $Cl_2$ ) プラズマ、ヒドラジン ( $N_2H_4$ )、アンモニア ( $NH_3$ ) プラズマ、および / または他のガスに暴露する工程を含む。一実施形態では、 $O_2$  プラズマが導入される。別の実施形態では、 $H_2$  プラズマが導入される。表面改質は、化学物質、過酸化水素 ( $H_2O_2$ ) 蒸気、水 ( $H_2O$ ) 蒸気、ヒドラジン ( $N_2H_4$ )、および / または他の化学反応物の流入などの非プラズマプロセスを含んでよい。別の実施形態では、表面改質は、酸素分子 ( $O_2$ ) プラズマ、水素分子 ( $H_2$ ) プラズマ、アンモニア ( $NH_3$ ) プラズマ、水 ( $H_2O$ ) プラズマ、および / または他のプラズマの流入などのプラズマプロセスを含む。

#### 【0162】

この動作の間、プラズマチャンバ圧および / またはそこに含まれるプラズマの圧力は、低圧 (例えば、所定圧未満の圧力) に維持される。バイアス電力 (バイアス電流および / または電圧) は、基板支持体を介して基板にバイアスを印加するために、例えば図 1 の RF 発生器 1 2 0 - 2 によって供給される。例として、バイアス電流および / または電圧は、所定のバイアス電流および / または電圧よりも大きくてよい。例として、基板の 1 つ以上の部分がバイアスを印加されてよい。動作 1 8 0 8 は、金属窒化物層の選択部分を改質するために実施されてよい。低圧力および基板の選択的バイアス印加は、金属窒化物層の上部への選択的改質を可能にする。ここで図 1 9 A も参照すると、ビア 1 9 0 2 が形成された基板の一部 1 9 0 0 が示されている。基板は、導電下地層 1 9 0 4、中間層 1 9 0 6、および上層 1 9 0 8 を備える。中間層 1 9 0 6 は誘電体層であってよく、誘電材料で形成されてよい。中間層 1 9 0 6 は穴 1 9 1 0 を備える。TaN または TiN などの金属窒化物で形成される上層 1 9 0 8 は、中間層 1 9 0 6 の上面と接触してその上面にわたって配置され、穴 1 9 1 0 の部分を充填する。上層 1 9 0 8 は側壁 1 9 1 2 の上、および穴 1 9 1 0 の底部 1 9 1 4 (または、穴 1 9 1 0 の導電層 1 9 0 4 の上部分) の上にある。中間層 1 9 0 6 は、導電下地層 1 9 0 4 と接してその上に配置される。導電下地層 1 9 0 4 は、銅 (Cu)、コバルト (Co)、および / または 1 つ以上の他の適した導電材料で形成されてよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 6 3 】

動作 1 8 0 8 の間に、中間層 1 9 0 6 の上面と接する上層 1 9 0 8 の部分 1 9 2 0 と、穴 1 9 1 0 の中の導電下地層 1 9 0 4 の上面の部分 1 9 2 2 とは、動作 1 8 1 4 における除去のために改質される。上層 1 9 0 8 の側壁部分 1 9 3 0 は、穴 1 9 1 0 に残る。動作 1 8 0 8 および 1 8 1 4 の結果は、図 1 9 B に示されている。図 1 8 の方法に続いて、側壁 1 9 3 0 を有する穴 1 9 1 0 は、図 1 9 C に示すようにビア 1 9 0 2 を形成するために導電材料 1 9 4 0 で充填されてよい。導電材料は、Cu、Co、および/または他の適した導電材料であってよい。

## 【 0 1 6 4 】

動作 1 8 0 8 の間に、一実施形態において、基板にバイアス電力が供給された低プロセスチャンバの状態で、O<sub>2</sub>プラズマが提供されてよい。酸化イオンはプラズマから引き出されてよく、酸化イオンの方向性のある衝突を提供するために、基板は十分に高い電圧までバイアスを印加されてよい。別の実施形態では、過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)および/またはオゾン(O<sub>3</sub>)が低圧で提供される。O<sub>2</sub>は、O<sub>3</sub>よりも高いエッチング速度を提供してよい。別の実施形態では、提供されたプラズマ、処理チャンバ、および/または、供給された1つ以上のガスは低圧である。一実施形態では、バイアス電力は提供されない。一実施形態では、底部分 1 9 2 2 は酸化または水素化され、側壁部分 1 9 3 0 は酸化も水素化もされない。酸化領域または水素化領域は、Cl<sub>2</sub>および/または金属フリー配位子に反応性があり、急速熱パルスで除去されるように揮発性種に変換されうる。

## 【 0 1 6 5 】

1 8 0 9 では、基板は必要に応じて予熱される。これは、上述のように基板支持体の温度、および/または対応する処理チャンバ内の温度を上昇させることを含んでよい。例として、基板、基板支持体、および/または処理チャンバの内部の温度は、所定温度(例えば、200)まで上昇されてよい。一実施形態では、動作 1 8 0 9 は実施されず、基板は室内温度に維持される。一実施形態では、基板、基板支持体、および/または処理チャンバの内部の温度は、室内温度以上且つ次の動作 1 8 1 0 を実施した結果形成される複合金属の沸点未満の温度である。

## 【 0 1 6 6 】

1 8 1 0 では、ヘキサフルオロアセチルアセトン H h f a c および/もしくはアセチルアセトン H a c a c などの1つ以上の無反応性配位子の導入、ならびに/または、基板に吸着する1つ以上の他の有機ガス、蒸気、および/もしくは反応物の導入を含む原子吸着が実施される。金属フリー配位子は、塩素分子(Cl<sub>2</sub>)、エタノール(EtOH)、および/または他の有機蒸気を含んでよい。一実施形態では、金属フリー配位子はCl<sub>2</sub>である。この動作は、1 8 0 8 で改質された基板の1つ以上の上部および/または外部の表面/層を、金属錯体を有する層に変換する工程を含む。動作 1 8 1 0 は、例えば室内(または、大気)温度以上、および金属錯体の沸点未満の温度で起こってよい。導入される1つ以上の配位子は、エッチングされる金属、金属酸化物、および/または金属窒化物、実施される前処理、エッチングされる表面/層の温度、エッチングに用いられるエネルギーレベルなどに基づいて選択されてよい。これにより、部分 1 9 2 0 および 1 9 2 2 の精密で高選択的なエッチングが可能になる。

## 【 0 1 6 7 】

1 8 1 2 では、対応する処理チャンバはガスがパージされる。1 8 1 4 では、例えばフラッシュランプ、レーザ、または本明細書に記載されたように急速にパルス化できる他の適したランプ(例えば、赤外線ランプ)を用いて、パルス急速熱アニールが実施される。一実施形態では、フラッシュランプは、所定量の熱エネルギー(例えば、7ジュール(J)または11J)を提供するのに用いられる。別の実施形態では、パルスレーザが用いられる。

## 【 0 1 6 8 】

基板の表面温度または上方部分温度を調節する工程を含む、少なくとも動作 1 8 0 8 ~ 1 8 1 5 が繰り返し実施されてよい。表面温度または上方部分温度は、1秒のうちに複数

10

20

30

40

50

回調節されてよい。パルス急速熱アニールは、1814において脱離/除去の目的で実施される。これは、基板の改質部分を加熱するために1以上の熱エネルギーパルスを生成する工程を含んでよい。温度は、特定の分子を蒸発させるために上昇されてよい。急速熱パルスは、基板の表面における清浄な反応を可能にし、基板から金属錯体を除去する。

【0169】

上記の動作が実施されるときは、無機塩類またはさらなる金属錯体は生成されない。さらなる金属錯体は、例えば金属前駆体が導入されたときに生成されうる。上記の動作は、金属前駆体の導入を含まない。1815などの表面リフレッシュ動作において水素プラズマまたは酸素プラズマを導入することにより、不完全な有機残留物は容易に洗浄されてよい。

10

【0170】

動作1814の間、基板のベースおよび/またはバルクは所定温度(例えば、20以下)に、または所定温度未満に維持される。RTPにより、高スループットの単一処理チャンバ構成の使用が可能になる。複数の処理動作が単一の処理チャンバで実施されてよい。別の例として、各パルスは0.1ミリ秒(ms)の長さであってよく、基板の表面および/または一部の温度は1000まで上昇されてよい。

【0171】

いくつかの例では、各フラッシュランプパルスは $5 \text{ J} / \text{cm}^2$ (すなわち、基板の単位面積当たりのエネルギー)から $80 \text{ J} / \text{cm}^2$ を提供する。いくつかの例では、各レーザパルスは $5 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ から $80 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ を提供する。いくつかの例では、アニールは0.1msから20msの所定期間に実施される。一実施形態では、フラッシュランプが1msのパルス期間で用いられ、またはレーザが1ピコ秒(ps)のパルス期間で用いられて、基板の表面または上方部分を初期温度から500より高温に加熱し、次に1秒(s)未満で初期温度に戻るよう冷却される。

20

【0172】

動作1808、1810、1814は、動作1808および1810の間に改質された基板の表面および/または上部層の選択部分の原子除去により、制御可能な原子を可能にする。1814で実施される急速加熱は、プラズマを用いずに等方性反応を提供する。また、本願の加熱は急速冷却を可能にし、サーマルバジェット問題も防ぐ。

【0173】

1815では、基板の表面はパージガス(例えば、アルゴン(Ar)ガス)で処理チャンバをパージすることによりリフレッシュされて、イオン衝突を実施し、基板の改質部分を除去してよい。一実施形態では、処理チャンバは、提供された1以上の連続する対の急速熱パルスの間にパージされる。一実施形態では、ガスは、各連続する対のパルスの間に処理チャンバからパージされる。これにより、処理チャンバ内で複数のプラズマおよび/または気相プロセスの実施が可能になる。一実施形態では、基板支持体の冷却がパルス急速熱アニール中および/または後に提供されて、パルス急速熱アニール中に基板のベースおよび/またはバルクの温度を維持するのに役立つ、パルス急速熱アニールを実施した後には基板を急速に冷却するのに役立つ。

30

【0174】

1816では、コントローラ180もしくは208、および/または急速熱パルスコントローラ182もしくは210は、Nサイクルが完了したかどうかを決定する(Nは1以上の整数)。Nサイクルが完了した場合は動作1818が実施され、そうでなければ動作1808が実施される。1818では、コントローラ180または210は、必要に応じて第2の(または、ポスト)アニール動作を実施してよい。1819では、コントローラ180または210は、現行のダイについて別のプロセスを実施すべきかどうか、ならびに/または、現行のプロセスを変更すべきかおよび/もしくは繰り返すべきかどうかを決定してよい。別のプロセスが実施される場合は動作1804が実施されてよく、そうでなければ、レーザおよびレンズ回路が図2の実施形態のように用いられるときは、動作1820が実施されてよい。フラッシュランプが図1の実施形態のように用いられる場合、別

40

50

のプロセスまたは現行のプロセスにおいて変更が実施されないときは、この方法は1822で終了してよい。別のダイでプロセスが実施される場合は動作1824が実施され、そうでなければこの方法は1822で終了してよい。

【0175】

1824では、コントローラ208はミラー214および216を動かして、レーザービームのイメージ平面位置が基板112の異なるダイの上になるように変更する。例として、2cm×2cmのレーザービームが第1のダイの上から第2のダイの上になるように動かされてよい。記載の方法は、基板上の何十から何百のダイの上でレーザービームを走査するために繰り返し実施されてよい。ミラー214および216の動きは、ダイ当たり1ショット以上を提供するために、レーザー204のパルス繰り返し数と同期してよい。

10

【0176】

上述の動作は、例示を意図している。これらの動作は、重複期間に連続して、同期して、同時に、継続的に実施されてよい、または適用に応じて異なる順序で実施されてよい。また、実施形態および/または事象の順序に応じて、これら動作のいずれかは実施されなくてよい、またはとばされてよい。

【0177】

上記の図18の方法は、ビアを充填するためにCuまたはCo堆積の前にスパッタ洗浄プロセスを実施する代わりに実施される。ビア底部のTa<sub>2</sub>N層の部分は、抵抗とコンデンサ(RC)問題を最小限にする、および/または排除するために除去される。この方法は、上層および相当する表面の平坦/水平な単層部分の選択的除去を可能にする。

20

【0178】

図18の方法は、例えば3次元フィーチャ(ビア、穴、NANDメモリフィーチャなど)からの金属窒化物の等方的および選択的な除去のために用いられてよい。この方法は、高アスペクト比の穴の内部から金属窒化物層を除去するために用いられてよい。TiNで形成され、所定深さを有するフロントエンド(FEOL)金属ゲート(MG)は、記載の方法を用いて等方的に除去されてよい。

【0179】

前述は本質的に単なる説明であり、断じて本開示、その適用または使用を限定する意図はない。本開示の広義の教示は、様々な形態で実施されうる。よって、本開示は特定の例を含むが、図面、明細書、および以下の特許請求の範囲を検討すると他の変更が明らかになるため、本開示の真の範囲はそれほど限定されるべきではない。方法内の1つ以上の工程は、本開示の原理を変更することなく、異なる順序で(または、同時に)実行されてよいことを理解されたい。さらに、各実施形態は特定の特徴を有すると上述されているが、本開示の実施形態に関して説明されたそれらの特徴の任意の1つ以上は、他の実施形態において実施されうる、および/または、他の実施形態の特徴と組み合わせる(その組み合わせが明記されていない場合でも)実施されうる。つまり、記載の実施形態は互いに排他的でなく、1つ以上の実施形態の相互の並べ替えは、本開示の範囲内に留まる。

30

【0180】

要素間(例えば、モジュール間、回路素子間、半導体層間など)の空間的關係および機能的關係は、「接続された」、「係合された」、「結合された」、「隣接する」、「近接する」、「上に」、「上方」、「下方」、および「配置された」を含む様々な用語を用いて説明される。上記の開示で第1要素と第2要素との關係が説明されるときは、「直接的」であると明記されない限り、その關係は、第1要素と第2要素との間に他の介在要素が存在しない直接的關係でありうるが、第1要素と第2要素との間に1つ以上の介在要素が(空間的または機能的に)存在する間接的關係でもありうる。本明細書で用いられる、A、B、およびCのうちの少なくとも1つという表現は、非排他的論理ORを用いる論理(A OR B OR C)を意味すると解釈されるべきであり、「Aのうちの少なくとも1つ、Bのうちの少なくとも1つ、およびCのうちの少なくとも1つ」を意味すると解釈されるべきではない。

40

【0181】

50

いくつかの実施形態では、コントローラは、上述の例の一部でありうるシステムの一部である。かかるシステムは、処理ツール、チャンバ、処理用プラットフォーム、および/または、特定の処理構成部品（ウエハ台座、ガス流システムなど）を備える半導体処理装置を含みうる。これらのシステムは、半導体ウエハまたは基板の処理前、処理中、および処理後の動作を制御するための電子機器と統合されてよい。これらの電子機器は「コントローラ」と呼ばれてよく、システムの様々な構成部品または副部品を制御してよい。コントローラは、処理条件および/またはシステムの種類に応じて、処理ガスの供給、温度設定（例えば、加熱および/または冷却）、圧力設定、真空設定、電力設定、無線周波（RF）発生器の設定、RF整合回路の設定、周波数設定、流量設定、流体供給設定、位置動作設定、ツールおよび他の搬送ツールに対するウエハ搬入出、ならびに/または、特定のシステムに接続もしくは結合されたロードロックに対するウエハ搬入出を含む、本明細書に開示されたあらゆるプロセスを制御するようにプログラムされてよい。

10

**【0182】**

概してコントローラは、命令を受信し、命令を発行し、動作を制御し、洗浄動作を可能にし、エンドポイント測定を可能にするなどの様々な集積回路、ロジック、メモリ、および/または、ソフトウェアを有する電子機器として定義されてよい。集積回路は、プログラム命令を格納するファームウェア形式のチップ、デジタル信号プロセッサ（DSP）、特定用途向け集積回路（ASIC）として定義されるチップ、および/または、プログラム命令（例えば、ソフトウェア）を実行する1つ以上のマイクロプロセッサもしくはマイクロコントローラを含んでよい。プログラム命令は、様々な個別設定（または、プログラムファイル）の形式でコントローラに伝達される命令であって、特定のプロセスを半導体ウエハ上でもしくは半導体ウエハ向けに、またはシステムに対して実行するための動作パラメータを定義してよい。いくつかの実施形態では、動作パラメータは、1つ以上の層、材料、金属、酸化物、シリコン、二酸化シリコン、表面、回路、および/または、ウエハダイの製造時における1つ以上の処理工程を実現するために、プロセスエンジニアによって定義されるレシピの一部であってよい。

20

**【0183】**

いくつかの実施形態では、コントローラは、システムと統合もしくは結合された、そうでなければシステムにネットワーク接続された、もしくはこれらが組み合わされたコンピュータの一部であってよい、またはそのコンピュータに結合されてよい。例えばコントローラは、ウエハ処理のリモートアクセスを可能にする「クラウド」内であってよい、またはファブホストコンピュータシステムの全てもしくは一部であってよい。コンピュータはシステムへのリモートアクセスを可能にして、製造動作の進捗状況を監視し、過去の製造動作の経歴を調査し、複数の製造動作から傾向または実施の基準を調査して、現行の処理のパラメータを変更し、現行の処理に続く処理工程を設定し、または、新しいプロセスを開始してよい。いくつかの例では、リモートコンピュータ（例えば、サーバ）は、ローカルネットワークまたはインターネットを含みうるネットワークを通じて、プロセスレシピをシステムに提供できる。リモートコンピュータは、次にリモートコンピュータからシステムに伝達されるパラメータおよび/もしくは設定のエントリまたはプログラミングを可能にするユーザインタフェースを含んでよい。いくつかの例では、コントローラは、1つ以上の動作中に実施される各処理工程のパラメータを特定するデータ形式の命令を受信する。パラメータは、実施されるプロセスの種類、および、コントローラが接続するまたは制御するように構成されたツールの種類に固有であってよいことを理解されたい。よって、上述のようにコントローラは、例えば互いにネットワーク接続する1つ以上の別々のコントローラを含むことと、本明細書に記載のプロセスや制御などの共通の目的に向けて協働することによって分散されてよい。かかる目的で分散されたコントローラの例は、遠隔に（例えば、プラットフォームレベルで、または、リモートコンピュータの一部として）設置され、協働してチャンバにおけるプロセスを制御する1つ以上の集積回路と連通する、チャンバ上の1つ以上の集積回路だろう。

30

40

**【0184】**

50

制限するのではなく、例示のシステムは、プラズマエッチングチャンバまたはプラズマエッチングモジュール、堆積チャンバまたは堆積モジュール、スパインスチャンバまたはスパインスモジュール、金属めっきチャンバまたは金属めっきモジュール、洗浄チャンバまたは洗浄モジュール、ベベルエッジエッチングチャンバまたはベベルエッジエッチングモジュール、物理蒸着（PVD）チャンバまたはPVDモジュール、化学蒸着（CVD）チャンバまたはCVDモジュール、原子層堆積（ALD）チャンバまたはALDモジュール、原子層エッチング（ALE）チャンバまたはALEモジュール、イオン注入チャンバまたはイオン注入モジュール、トラックチャンバまたはトラックモジュール、ならびに、半導体ウエハの製作および/もしくは製造において関連もしくは使用しうる他の半導体処理システムを含んでよい。

10

**【0185】**

上述のようにコントローラは、ツールによって実施される処理工程に応じて、他のツール回路もしくはモジュール、他のツール構成部品、クラスタツール、他のツールインタフェース、隣接するツール、近接するツール、工場全体に設置されたツール、メインコンピュータ、別のコントローラ、または、半導体製造工場においてツール位置および/もしくはロードポートに対してウエハ容器を搬入出する材料搬送に用いられるツール、のうちの1つ以上と連通してよい。

20

30

40

50



【 図 5 A 】

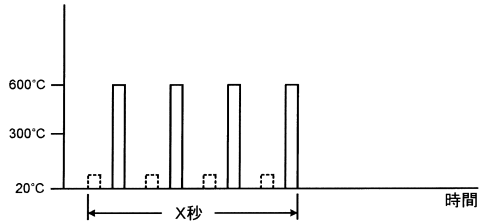


FIG. 5A

【 図 5 B 】

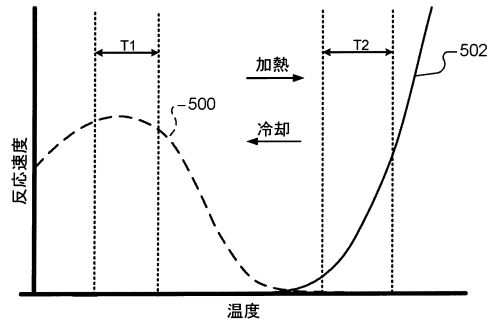


FIG. 5B

10

【 図 6 】

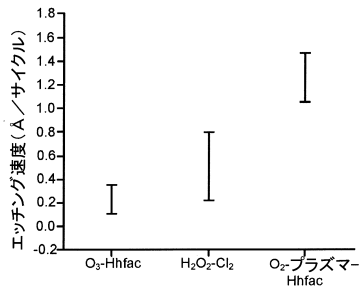


FIG. 6

【 図 7 】

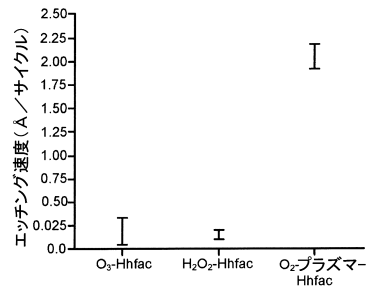


FIG. 7

20

30

40

50

【 図 8 】

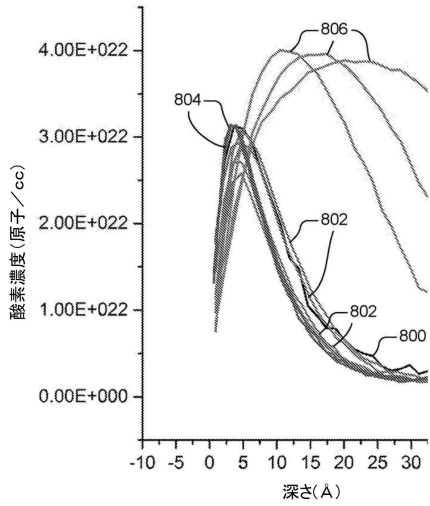


FIG. 8

【 図 9 】

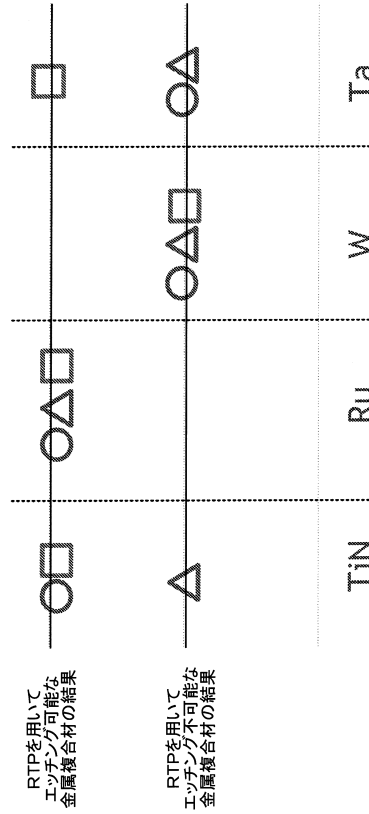


FIG. 9

【 図 10 】

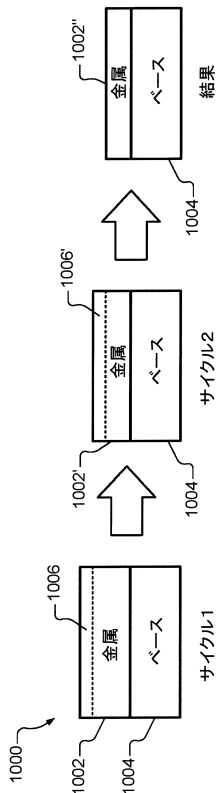


FIG. 10

【 図 11 】

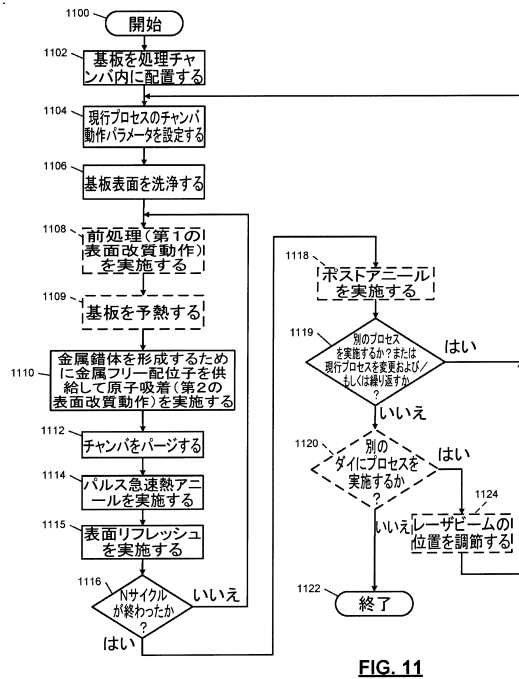


FIG. 11

10

20

30

40

50

【図 1 2】

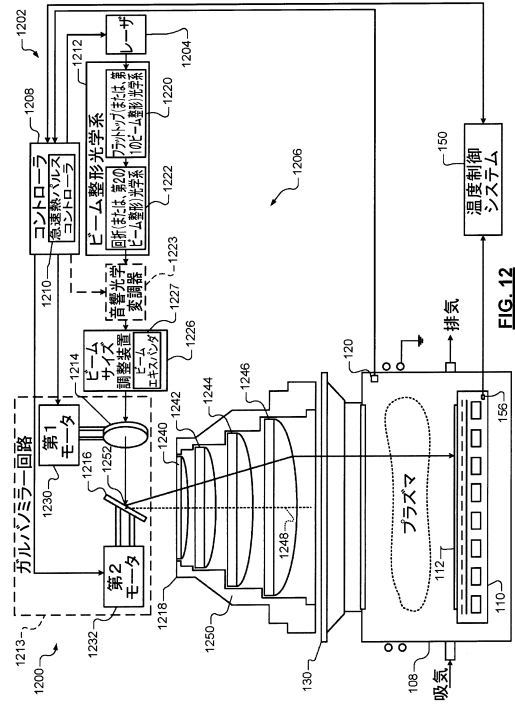


FIG. 12

【図 1 3】

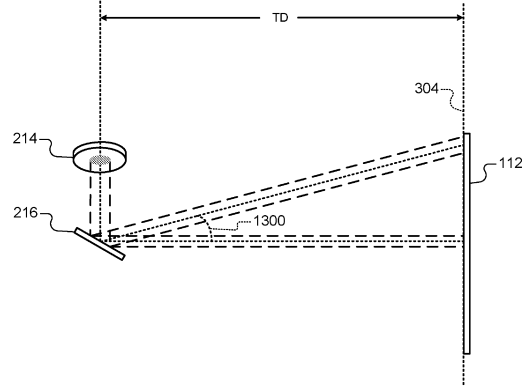


FIG. 13

10

20

【図 1 4】

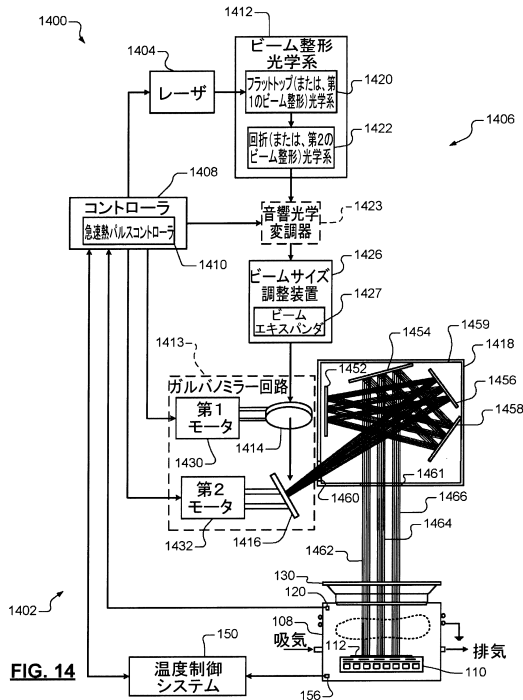


FIG. 14

【図 1 5】

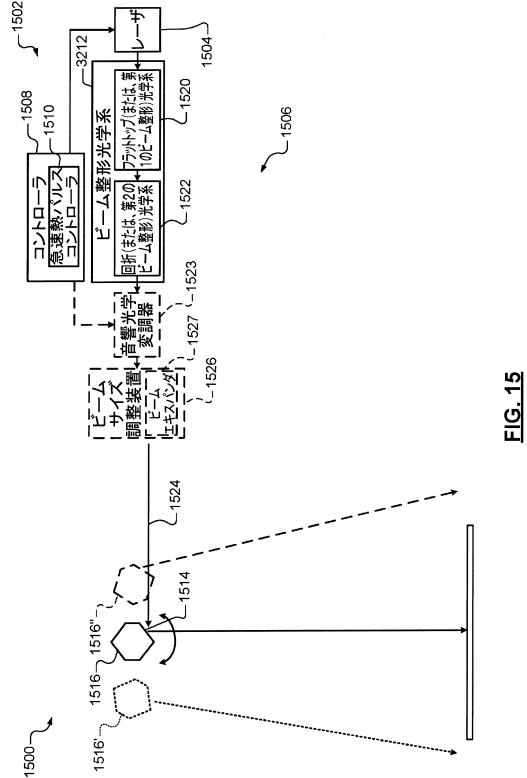


FIG. 15

30

40

50

【図 16】

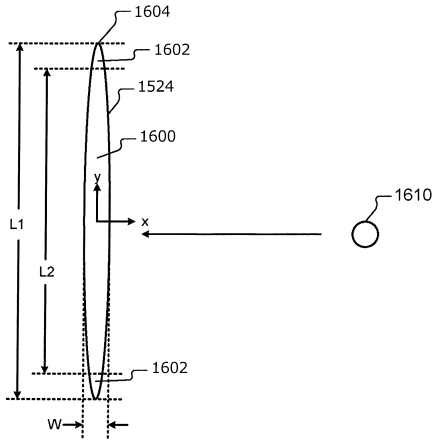


FIG. 16

【図 17】

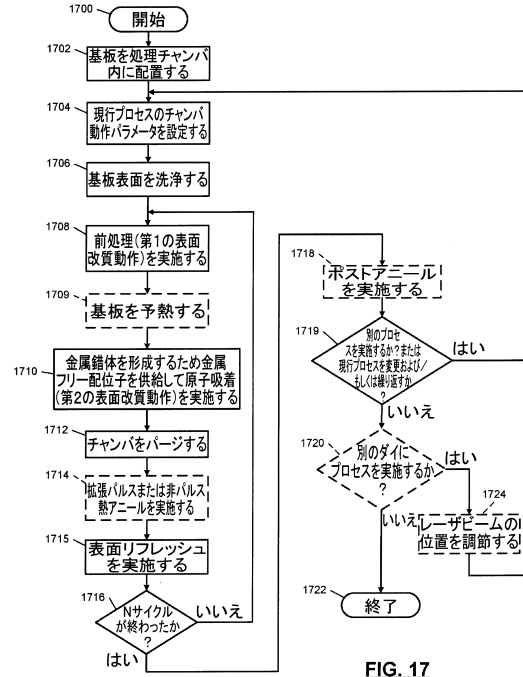


FIG. 17

10

20

【図 18】

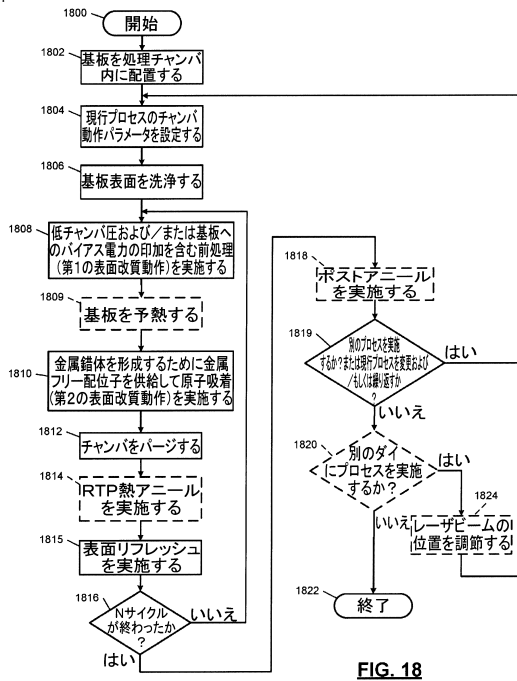


FIG. 18

【図 19A】

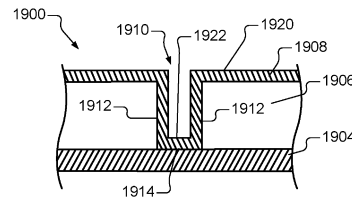



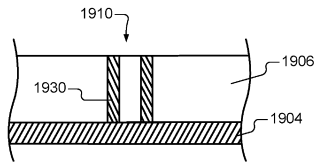
FIG. 19A

30


40

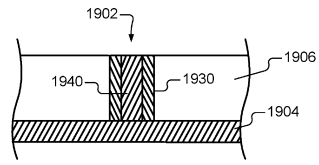
50

【 19B】



**FIG. 19B**

【 19C】



**FIG. 19C**

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

030 モンテ・セレノ, クララ・ストリート, 17280

(72)発明者 ペン・ドンウー

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94706 アルバニー, マディソン・ストリート, 924

審査官 原島 啓一

(56)参考文献 特開2018-041886(JP, A)

特開平05-055186(JP, A)

米国特許出願公開第2018/0247832(US, A1)

米国特許出願公開第2018/0218915(US, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01L 21/3065

H01L 21/302

H01L 21/461

C23F 1/00-4/04