

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-45016  
(P2023-45016A)

(43)公開日 令和5年4月3日(2023.4.3)

(51)国際特許分類

C 2 3 C 16/06 (2006.01)

F I

C 2 3 C 16/06

テーマコード(参考)

4 K 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全16頁)

(21)出願番号 特願2021-153187(P2021-153187)  
(22)出願日 令和3年9月21日(2021.9.21)

(71)出願人 000219967  
東京エレクトロン株式会社  
東京都港区赤坂五丁目3番1号  
(74)代理人 100107766  
弁理士 伊東 忠重  
(74)代理人 100070150  
弁理士 伊東 忠彦  
(72)発明者 荒木 真人  
山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京  
エレクトロン テクノロジーソリューシ  
ヨンス株式会社内  
(72)発明者 石坂 忠大  
山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京  
エレクトロン テクノロジーソリューシ  
ヨンス株式会社内

最終頁に続く

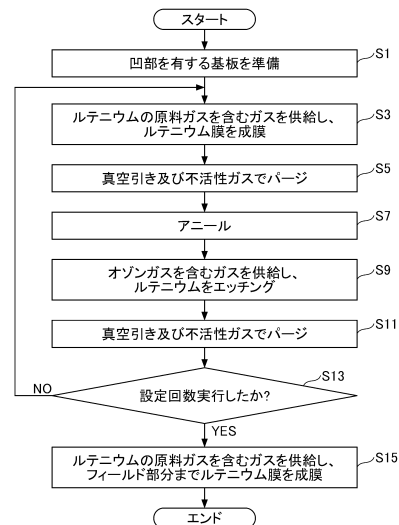
(54)【発明の名称】 成膜方法及び成膜システム

(57)【要約】

【課題】凹部へのルテニウムの埋込において、ルテニウム層のエッチング量を制御する。

【解決手段】凹部を有する基板に対してルテニウムを埋め込む成膜方法であって、(a)前記基板を処理容器内に準備する工程と、(b)前記処理容器内にルテニウムの原料ガスを含むガスを供給し、ルテニウム層を成膜する工程と、(c)前記処理容器内にオゾンガスを含むガスを供給し、前記ルテニウム層をエッチングする工程と、(d)前記ルテニウム層をアニールする工程と、を含み、前記(b)、前記(c)、前記(d)の工程をこの順で繰り返し実行する、成膜方法が提供される。

【選択図】図3



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

凹部を有する基板に対してルテニウムを埋め込む成膜方法であって、

(a) 前記基板を処理容器内に準備する工程と、

(b) 前記処理容器内にルテニウムの原料ガスを含むガスを供給し、ルテニウム層を成膜する工程と、

(c) 前記ルテニウム層をアニールする工程と、

(d) 前記処理容器内にオゾンガスを含むガスを供給し、前記ルテニウム層をエッチングする工程と、

を含み、

前記 (b)、前記 (c)、前記 (d) の工程をこの順で繰り返し実行する、成膜方法。

10

**【請求項 2】**

前記 (b)、前記 (c) の工程を同一の成膜装置で実行する、

請求項 1 に記載の成膜方法。

**【請求項 3】**

凹部を有する基板に対してルテニウムを埋め込む成膜方法であって、

(a) 前記基板を処理容器内に準備する工程と、

(b) 前記処理容器内にルテニウムの原料ガスを含むガスを供給し、ルテニウム層を成膜する工程と、

(c) 前記処理容器内にオゾンガスを含むガスを供給し、前記ルテニウム層をエッチングする工程と、

20

(d) 前記ルテニウム層をアニールする工程と、

を含み、

前記 (b)、前記 (c)、前記 (d) の工程をこの順で繰り返し実行する、成膜方法。

**【請求項 4】**

前記 (b)、前記 (d) の工程を同一の成膜装置で実行する、

請求項 3 に記載の成膜方法。

**【請求項 5】**

成膜装置と、アニール装置と、制御装置と、を備え、凹部を有する基板に対してルテニウムを埋め込む成膜システムであって、

30

前記制御装置は、

(a) 前記基板を処理容器内に準備する工程と、

(b) 前記処理容器内にルテニウムの原料ガスを含むガスを供給し、ルテニウム層を成膜する工程と、

(c) 前記ルテニウム層をアニールする工程と、

(d) 前記処理容器内にオゾンガスを含むガスを供給し、前記ルテニウム層をエッチングする工程と、

を制御し、

前記 (b)、前記 (c)、前記 (d) の工程をこの順で繰り返し実行するように制御する、成膜システム。

40

**【請求項 6】**

成膜装置と、アニール装置と、制御装置と、を備え、凹部を有する基板に対してルテニウムを埋め込む成膜システムであって、

前記制御装置は、

(a) 前記基板を処理容器内に準備する工程と、

(b) 前記処理容器内にルテニウムの原料ガスを含むガスを供給し、ルテニウム層を成膜する工程と、

(c) 前記処理容器内にオゾンガスを含むガスを供給し、前記ルテニウム層をエッチングする工程と、

(d) 前記ルテニウム層をアニールする工程と、

50

を制御し、

前記 ( b )、前記 ( c )、前記 ( d ) の工程をこの順で繰り返し実行するように制御する、成膜システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、成膜方法及び成膜システムに関する。

【背景技術】

【0002】

基板に形成されるトランジスタ間をつなぐ配線、コンタクト等の微細形状における材料として低抵抗のルテニウム ( Ru ) が注目されている。例えば、特許文献 1、2 は、基板に形成された凹部に対してルテニウムを埋め込む技術を提案する。低抵抗な配線、コンタクトを実現するためには、抵抗を上昇させるポイドを発生させずに凹部にルテニウムを埋め込むことが重要になる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2018 - 147949 号公報

【特許文献 2】特開 2020 - 47864 号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本開示は、凹部へのルテニウムの埋込において、ルテニウム層のエッチング量を制御可能な技術を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示の一の態様によれば、凹部を有する基板に対してルテニウムを埋め込む成膜方法であって、( a ) 前記基板を処理容器内に準備する工程と、( b ) 前記処理容器内にルテニウムの原料ガスを含むガスを供給し、ルテニウム層を成膜する工程と、( c ) 前記処理容器内にオゾンガスを含むガスを供給し、前記ルテニウム層をエッチングする工程と、( d ) 前記ルテニウム層をアニールする工程と、を含み、前記 ( b )、前記 ( c )、前記 ( d ) の工程をこの順で繰り返し実行する、成膜方法が提供される。

30

【発明の効果】

【0006】

一の側面によれば、凹部へのルテニウムの埋込において、ルテニウム層のエッチング量を制御することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図 1】実施形態に係る成膜システムの一例を示す概略平面図。

【図 2】実施形態に係る成膜装置の一例を示す断面模式図。

40

【図 3】第 1 実施形態に係る成膜方法の一例を示すフローチャート。

【図 4】図 3 の成膜方法における基板の凹部の断面図。

【図 5】オゾンガスによるエッチング時間とルテニウムのエッチング量の関係を示す図。

【図 6】第 2 実施形態に係る成膜方法の一例を示すフローチャート。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、図面を参照して本開示を実施するための形態について説明する。各図面において、同一構成部分には同一符号を付し、重複した説明を省略する場合がある。

【0009】

[ 成膜システム ]

50

まず、実施形態に係る成膜システム 1 の構成及び動作について、図 1 を参照しながら説明する。図 1 は、実施形態に係る成膜システムの一例を示す概略平面図である。成膜システム 1 は、基板に形成された凹部にルテニウムを埋め込む処理を含む処理を実行する。

【 0 0 1 0 】

成膜システム 1 は、大気搬送室 1 1 とロードロック室 1 2 と第 1 の基板搬送室 1 3 と第 2 の基板搬送室 1 4 と処理室 P M とを有する。図 1 では、処理室 P M は、複数のクリーニング装置 2 1、2 2 と、複数の成膜装置 2 3 ~ 2 7 と、アニール装置 2 8 とから構成される。成膜装置には、基板に形成された凹部にルテニウムを埋め込むルテニウム埋め込み用の成膜装置と、埋め込んだルテニウム上に更にルテニウムを積層させ、フラットなルテニウム層を形成するルテニウム積層用の成膜装置とを含んでよい。

10

【 0 0 1 1 】

クリーニング装置、成膜装置及びアニール装置の個数及び配置は、図 1 に示す例に限られず、全体のスループットを向上させるように各装置の個数及び配置を設定することができる。例えば、2 つのクリーニング装置、3 つのルテニウム埋め込み用の成膜装置、1 つのルテニウム積層用の成膜装置、2 つのアニール装置を準備し、8 つの処理室 P M の適切な位置に配置してもよい。アニール装置に時間がかかる場合、1 つのクリーニング装置、4 つのルテニウム埋め込み用の成膜装置、1 つのルテニウム積層用の成膜装置、2 つのアニール装置を準備し、8 つの処理室 P M の適切な位置に配置してもよい。

【 0 0 1 2 】

第 1 の基板搬送室 1 3 及び第 2 の基板搬送室 1 4 は夫々平面視四角形状に構成され、例えば 2 個の受け渡し部 1 7 を介して連結されている。第 1 及び第 2 の基板搬送室 1 3、1 4 及び受け渡し部 1 7 の内部は真空圧雰囲気設定され、その圧力は互いに揃うように構成される。受け渡し部 1 7 は、第 1 の基板搬送室 1 3 に設けられた第 1 の搬送機構 1 3 a との間、または第 2 の基板搬送室 1 4 に設けられた第 2 の搬送機構 1 4 a との間で基板の受け渡しを行う。第 1 の基板搬送室 1 3 及び第 2 の基板搬送室 1 4 は夫々搬送室用のターボ分子ポンプ（図示せず）を有し、各搬送室内を所望の圧力に制御する。

20

【 0 0 1 3 】

第 1 の基板搬送室 1 3 及び第 2 の基板搬送室 1 4 が並ぶ方向を長さ方向とし、第 1 の基板搬送室 1 3 を手前側、第 2 の基板搬送室 1 4 を奥手側とする。このとき第 1 の基板搬送室 1 3 の手前側には、例えば 3 個のロードロック室 1 2 を介して大気圧雰囲気に設定された大気搬送室 1 1 が接続されている。第 1 及び第 2 の基板搬送室 1 3、1 4 と受け渡し部 1 7 との間、ロードロック室 1 2 と第 1 の基板搬送室 1 3 との間、ロードロック室 1 2 と大気搬送室 1 1 との間には、夫々基板の搬送口と、当該搬送口を開閉するゲートバルブが存在するが、図示は省略する。

30

【 0 0 1 4 】

大気搬送室 1 1 には、例えば 4 個のロードポート 1 5 が接続され、各ロードポート 1 5 には、複数枚の基板を収容したキャリア C が載置される。大気搬送室 1 1 には、大気搬送機構 1 1 a が設けられており、大気搬送室 1 1 に接続されたキャリア C と、ロードロック室 1 2 との間で基板を搬送することができる。

【 0 0 1 5 】

第 1 の基板搬送室 1 3 の手前の 2 つの壁部には、クリーニング装置 2 1、2 2 が夫々接続されている。クリーニング装置 2 1、2 2 は、ルテニウムを埋め込む処理の前処理として金属酸化物を除去するプリクリーン処理を行う。例えば、クリーニング装置 2 1、2 2 は、基板が有する凹部の下層である金属の酸化物を除去する。基板が有する凹部の下層がタンゲステン層である場合、クリーニング装置 2 1、2 2 は、タンゲステンが酸化したタンゲステン酸化膜を除去する。また、例えば、基板が有する凹部の下層がルテニウム層である場合、クリーニング装置 2 1、2 2 は、ルテニウムが酸化したルテニウム酸化膜を除去する。クリーニング装置 2 1、2 2 は、水素ガスをプラズマ化した水素プラズマにより金属酸化物を還元し、除去する。

40

【 0 0 1 6 】

50

第1の基板搬送室13の奥の2つの壁部には、成膜装置23, 24が夫々接続されている。そして、第1の基板搬送室13内に設けられた第1の搬送機構13aが、これら4つの処理室PM(21~24)と、受け渡し部17と、ロードロック室12との間で基板を搬送する。図1中、符号GV1はゲートバルブを指している。

【0017】

第2の基板搬送室14の手前の2つの壁部には、成膜装置25, 26が夫々接続されている。この例において、成膜装置25, 26は、ルテニウム埋め込み用の成膜装置である。

【0018】

第2の基板搬送室14の奥の2つの壁部には、成膜装置27及びアニール装置28が夫々接続されている。そして、第2の搬送機構14aが、これら4つの処理室PM(25~28)と受け渡し部17の間で基板を搬送する。図1中、符号GV2, GV3は、夫々ゲートバルブを指している。成膜装置27は、ルテニウム積層用の成膜装置である。

【0019】

この例において、成膜装置23~26は、ルテニウム原料として $Ru_3(CO)_{12}$ (以下、DCRとも表記する)を含む原料ガスを用いて凹部内にボトムアップでルテニウムを埋め込む。成膜装置27は、DCRを含む原料ガスを用いてフィールド部までルテニウムの成膜を行う。次工程の平坦化処理(CMP)のためルテニウム層を積み増す処理である。

【0020】

アニール装置28は、成膜したルテニウムをアニールする。アニール装置28は、ヒータ等の加熱手段により基板を加熱可能な装置である。

【0021】

成膜システム1は、クリーニング装置21, 22、成膜装置23~27、アニール装置28における各種の処理や、基板の搬送等、成膜システム1を構成する各部の動作を制御する制御装置100を有する。制御装置100は、例えば図示しないCPUとメモリ(記憶部)とを有するコンピュータからなり、メモリには、成膜システム1を構成する各部の動作に必要な制御プログラムが記憶されている。制御プログラムは、例えばハードディスク、コンパクトディスク、マグネットオプティカルディスク、メモリーカード、不揮発性メモリ等の記憶媒体に格納され、記憶媒体からコンピュータにインストールされてもよい。制御プログラムは、制御装置100に接続されたネットワークから通信手段を用いて取得されてもよい。

【0022】

以上一例を説明したように、成膜システム1は、ルテニウムを成膜する成膜装置を少なくとも一つ以上有し、成膜装置を使用して凹部を有する基板に対してルテニウムを埋め込む処理を実行する。この例では、成膜装置23~27は、同一構成を有するが、成膜装置27は、成膜装置23~26の一部の構成(後述するオゾンガスの供給ライン等)はなくてもよい。また、成膜システム1は、ルテニウムをアニールするアニール装置を少なくとも一つ以上有し、基板の凹部に埋め込まれたルテニウム層を加熱する。

【0023】

[成膜装置]

次に、成膜システム1に含まれる、実施形態に係る成膜装置の構成について図2を参照しながら説明する。ここでは一例として成膜装置23の構成を説明し、同一構成の成膜装置24~27については説明を省略する。図2は、実施形態に係る成膜装置23の一例を示す断面模式図である。なお、クリーニング装置21, 22及びアニール装置28の構成についての図示は省略する。

【0024】

成膜装置23は処理容器101を備えており、処理容器101の側壁は、第2の基板搬送室14に接続され、第2の基板搬送室14との間で基板を搬入出するための搬送口104が形成されている。搬送口104は、ゲートバルブGV1により開閉自在に構成されて

10

20

30

40

50

いる。

【0025】

処理容器101内には、基板Wを水平に支持する載置台102が、支持柱103により下面側から支持された状態で設けられている。載置台102はヒータ105を有し、基板Wを予め設定した温度に加熱可能である。

【0026】

処理容器101の天井部には、載置台102に載置される基板Wと対向するように、シャワーヘッド110が配置されている。シャワーヘッド110は、ガス拡散空間112を有し、その下面にはガス吐出口113が分散して形成されている。

【0027】

更に成膜装置23は、ガスを供給するガス供給部130と、ガスを排気するガス排気部180とを有する。ガス供給部130は、処理容器101に対してルテニウムの原料ガスを含むガスを供給する第1供給ライン131と、オゾンガスを含むガスを供給する第2供給ライン132とを有する。

【0028】

第1供給ライン131は、キャリアガス用の供給管133及び供給管140を有する。キャリアガス用の供給管133は、COガス供給源134から延び、原料容器161に接続されている。供給管133の末端は原料S内に挿入されるように設けられている。供給管133には、COガス供給源134側から順にバルブ137a、マスフローコントローラ136、バルブ137bが設けられている。供給管133を介してCOガス供給源134からCOガスがキャリアガスとして原料容器161に供給される。ただし、キャリアガスとして、COガスの代わりに、アルゴン(Ar)ガス、窒素(N<sub>2</sub>)ガス等の不活性ガスを用いることもできる。

【0029】

原料容器161はルテニウムの原料Sを収容する。本例では、原料容器161内にはルテニウム膜の原料SとしてDCRが収容されているが、ルテニウム膜の原料SはDCRに限らず、有機系ガスであってもよい。原料容器161内の原料Sは、ヒータ162により加熱され、気化する。

【0030】

原料容器161とシャワーヘッド110のガス導入口111との間は、供給管140により接続されている。原料容器161の上端面は供給管140に接続され、ガス導入口111に繋がる。供給管140には、原料容器161側から順にバルブ139a、流量計138、バルブ139bが設けられている。

【0031】

原料容器161にて気化したルテニウムの原料ガスは、COガスをキャリアガスとして供給管140内を流れ、ガス導入口111から処理容器101に供給される。流量計138は、原料ガスを含むガスの流量を検出する。第1供給ライン131から処理容器101に供給された原料ガスによって、基板Wの表面の凹部にルテニウム膜が形成される。

【0032】

第2供給ライン132は、供給管175を有する。供給管175は、O<sub>2</sub>ガス供給源174から延び、ガス導入口111に接続されている。供給管175には、O<sub>2</sub>ガス供給源174側から順にバルブ177a、マスフローコントローラ176、オゾナイザー173、バルブ177bが設けられている。

【0033】

O<sub>2</sub>ガス供給源174から供給された酸素ガスは、マスフローコントローラ176にて流量を制御され、オゾナイザー173に供給される。オゾナイザー173は、酸素ガスを電気エネルギーにより放電させてオゾンガスを生成し、酸素ガスに対するオゾンガスの濃度を制御し、ある濃度に制御されたオゾンガスと酸素ガスの混合ガスを出力する。オゾンガスと酸素ガスの混合ガスは、オゾンガスを含むガスの一例である。オゾンガスを含むガスは供給管175を通り、処理容器101に供給される。これにより、凹部の側壁に成膜

10

20

30

40

50

されたルテニウム片がエッチングされ、除去される。

【0034】

ガス排気部180は、排気ラインの排気管188を有する。排気管188は、圧力調整部（APC）181及びターボ分子ポンプ（TMP）182を介して処理容器101の底壁に設けられた排気管108に接続されている。

【0035】

排気管188は、ドライポンプ（DP1）185から延び、ターボ分子ポンプ（TMP）182に接続されている。排気管188には、ドライポンプ（DP1）185側から順にバルブ183b、トラップ装置184、バルブ183aが設けられている。ドライポンプ（DP1）185は、処理容器101内を粗引きし、ターボ分子ポンプ182は、圧力調整部181にて処理容器101内の圧力を調整しながら処理容器101内を真空引きし、ルテニウムの原料ガスの残ガスを排気する。その際、トラップ装置184により原料ガスを回収する。また、排気管188は、オゾンガスを含むガスの残ガスを排気する。

10

【0036】

成膜装置23は、成膜装置23を構成する各部の動作を制御する制御装置150を有する。制御装置150は、例えば図示しないCPUとメモリ（記憶部）とを有するコンピュータからなり、メモリには、後述する成膜方法を行うために必要な制御についてのステップ（命令）群が組まれたプロセスレシピが記憶されている。プロセスレシピは、例えばハードディスク等の記憶媒体に格納され、記憶媒体からコンピュータにインストールされてもよいし、制御装置150に接続されたネットワークから通信手段を用いて取得されてもよい。制御装置150は、制御装置100と連携して成膜装置23及び成膜システム1を制御してもよい。制御装置150及び制御装置100は、成膜システム1の動作を制御してルテニウムの成膜を制御する制御装置の一例である。

20

【0037】

基板Wの表面に形成された凹部の底部からボトムアップでルテニウムを成膜できれば、ポイドや後述するシームの発生を回避でき低抵抗なルテニウム層を形成できる。しかしながら、成膜処理の途中で凹部の側壁（側部）にもルテニウム膜（ルテニウム片ともいう）が成膜される。側壁に成膜されたルテニウム片をエッチングにより取り除くと、凹部の側部にルテニウム膜がない状態になり、ポイドの発生を回避できる。そこで、成膜装置23では、ルテニウム膜の形成（D：デポジション）及びルテニウム片の除去（E：エッチング）を繰り返し実行するDED手法により、凹部の底部からボトムアップでルテニウムを成長させる。

30

【0038】

DED手法を使用しない場合、凹部の側壁に成膜されたルテニウム片により凹部の間口が閉塞してポイドが発生したり、コンフォーマルなルテニウム膜の成膜により凹部内に微少な隙間（シーム）が発生したりする。後述する実施形態に係る成膜方法では、DED手法により凹部へのボトムアップのルテニウムの埋め込み処理が可能になり、ポイドやシームを回避したルテニウムの配線、コンタクトが実現できる。

【0039】

そこで、凹部にルテニウム膜を形成後、オゾンを含むガスを第2供給ライン132から処理容器101内に供給し、オゾンガスにより凹部の側壁に成膜されたルテニウム片をエッチングし、除去する。

40

【0040】

しかしながら、オゾンガスによるエッチングによれば、ルテニウム膜はコンフォーマルに削れる。よって、エッチングレートが高いと凹部の側壁のルテニウム片だけでなく、凹部の底部のルテニウム層もすべて削れてしまう場合がある。

【0041】

そこで、以下の本実施形態に係る成膜方法では、凹部の側壁のルテニウム片をエッチングしつつ、凹部の底部に埋め込まれたルテニウム層のエッチングを抑制することが可能な手法を提供する。

50

## 【 0 0 4 2 】

## &lt; 第 1 実施形態 &gt;

## [ 成膜方法 ]

成膜システム 1 にて実行される、第 1 実施形態に係る成膜方法の一例について、図 1 に加えて図 2 ~ 図 4 を参照しながら説明する。図 3 は、第 1 実施形態に係る成膜方法の一例を示すフローチャートである。図 4 は、図 3 の成膜方法における基板の凹部の断面図である。

## 【 0 0 4 3 】

## ( 基板準備工程 ステップ S 1 )

図 3 に示す成膜方法は、制御装置 1 0 0 及び / 又は制御装置 1 5 0 が連携等して実行する。例えば、制御装置 1 5 0 は、制御装置 1 0 0 からの指令に応じてプロセスレシピに従い本処理を開始する。本処理が開始されると、ステップ S 1 において、制御装置 1 0 0 は、凹部を有する基板 W をクリーニング装置 2 1 , 2 2 のいずれかに搬入し、準備する。

10

## 【 0 0 4 4 】

図 4 ( a ) に示すように、搬入された基板 W の表面には、凹部 5 2 を備えた絶縁膜、例えばシリコン酸化膜 (  $SiO_x$  膜 ) 5 1 が形成されている。シリコン酸化膜 5 1 の下層はタンゲステン等の金属層 5 0 である。

## 【 0 0 4 5 】

制御装置 1 0 0 は、先ず図 1 に示す大気搬送機構 1 1 a により、キャリア C 内に收容された基板を取り出して、大気圧雰囲気ロードロック室 1 2 に受け渡し、ロードロック室 1 2 を真空圧雰囲気に調節する。次いで、制御装置 1 0 0 は、第 1 の搬送機構 1 3 a により、ロードロック室 1 2 内の基板をクリーニング装置 2 1 , 2 2 のいずれかに搬送し、プリクリーン処理を行う。プリクリーン処理では、水素ガスをプラズマ化した水素プラズマにより、図 4 ( a ) に示した凹部 5 2 の底部の金属層 5 0 に形成された金属酸化膜を還元し、除去する。本例では、金属酸化膜はタンゲステン酸化膜である。

20

## 【 0 0 4 6 】

## ( ルテニウム成膜 ( 埋込 ) 工程 ステップ S 3 )

次に、制御装置 1 0 0 は、図 1 に示す第 1 の搬送機構 1 3 a を介して基板を成膜装置 2 3 , 2 4 のいずれか、または、第 1 の搬送機構 1 3 a 、受け渡し部 1 7 及び第 2 の搬送機構 1 4 a を介して基板を成膜装置 2 5 , 2 6 のいずれかに搬送し、基板を準備する。

30

## 【 0 0 4 7 】

成膜装置 2 3 では、制御装置 1 5 0 は、凹部 5 2 の底部を含む領域にルテニウム層を形成する。具体的には、制御装置 1 5 0 は、処理容器 1 0 1 内に基板を搬入して載置台 1 0 2 に載置し、当該基板をヒータ 1 0 5 で加熱し、ガス排気部 1 8 0 により処理容器 1 0 1 内を真空排気する。

## 【 0 0 4 8 】

図 3 のステップ S 3 において、以下のプロセス条件に制御し、図 4 ( b ) に示したように、気化したルテニウムの原料ガスにより凹部 5 2 の底部を含む領域にルテニウムを埋め込み、ルテニウム層 5 5 を形成する。

## 【 0 0 4 9 】

## &lt; ルテニウム埋め込み プロセス条件 &gt;

ガス	DCR の原料ガス、CO ガス	
CO ガス流量	5 0 ~ 3 0 0 s c c m	
処理容器内の圧力	1 0 ~ 2 0 0 m T o r r ( 1 . 3 3 ~ 2 6 . 7 P a )	
載置台の温度	1 0 0 ~ 2 5 0	

40

## 【 0 0 5 0 】

図 2 に示す原料容器 1 6 1 においてはヒータ 1 6 2 によりルテニウムの原料 S である DCR が加熱されている。第 1 供給ライン 1 3 1 のキャリアガス用の供給管 1 3 3 に設けられたバルブ 1 3 7 a 、バルブ 1 3 7 b を開き、マスフローコントローラ 1 3 6 により流量を制御されたキャリアガスの CO ガスを原料容器 1 6 1 に供給する。ルテニウムの原料ガ

50

スは、ヒータ 162 による加熱によって気化する。また、供給管 140 に設けられたバルブ 139 a、139 b を開く。

【0051】

第 2 供給ライン 132 の供給管 175 に設けられたバルブ 177 a、177 b は閉じている。これにより、気化された原料ガスが処理容器 101 内に供給され、凹部 52 にルテニウム層 55 が形成される。ルテニウムの原料ガスを含むガスが処理容器 101 内に供給され、ルテニウム層 55 が形成される。成膜中、凹部 52 内の側壁に部分的にルテニウム膜（以下、ルテニウム片 55 a ともいう。）が形成される。

【0052】

ステップ S3 おいてルテニウム膜を成膜中、排気管 188 のバルブ 183 a、183 b を開く。排気管 188 は、ドライポンプ（DP1）185 を使用して処理容器 101 内を粗引きした後、圧力調整部 181 及びターボ分子ポンプ 182 を使用して処理容器 101 内を真空引きし、処理容器 101 からルテニウムの原料ガスを含むガスを排気する。ステップ S3 の処理を開始してから所定時間経過後、制御装置 150 は、バルブ 139 a、139 b 及びバルブ 137 a、137 b を閉じ、ルテニウムの原料ガスを含むガスの供給を停止する。

10

【0053】

（真空引き工程 ステップ S5）

次に、図 3 のステップ S5 において、排気管 188 に接続された排気装置（ドライポンプ（DP1）及びターボ分子ポンプ 182）を使用して処理容器 101 内を真空引きする。これにより、ルテニウムの原料ガスを含むガスが排気される。ステップ S5 では、上記真空引きとともにパージを行ってもよい。パージの工程は、Ar ガス、N<sub>2</sub> ガス等の不活性ガスを処理容器 101 内に供給し、処理容器 101 内のルテニウムの原料ガスを含むガスを不活性ガスで置換する。

20

【0054】

（アニール工程 ステップ S7）

次に、図 3 のステップ S7 において、形成されたルテニウム層をアニールする。この場合、制御装置 100 は、第 2 の搬送機構 14 a を介して基板をアニール装置 28 に搬送する。そして、アニール装置 28 は、以下のプロセス条件に制御し、搬送された基板 W を所定の温度で加熱する。

30

【0055】

<アニール プロセス条件>

ガス N<sub>2</sub> ガス  
N<sub>2</sub> ガス流量 1000 ~ 5000 sccm  
処理容器内の圧力 5 Torr  
載置台の温度 300 ~ 400

【0056】

（ルテニウムのエッチング工程 ステップ S9）

次に、図 3 のステップ S9 において、以下のプロセス条件に制御し、凹部 52 の側壁に付着したルテニウム片 55 a をエッチングし、除去する。

40

【0057】

<エッチング プロセス条件>

ガス O<sub>3</sub> と O<sub>2</sub> の混合ガス  
O<sub>3</sub> ガス濃度 100 ~ 400 g/m<sup>3</sup>  
O<sub>2</sub> ガス流量 400 ~ 20000 sccm  
処理容器内の圧力 0.1 ~ 3 Torr (13.3 ~ 400 Pa)  
載置台の温度 100 ~ 250

【0058】

ステップ S9 では、図 2 に示す第 1 供給ライン 131 の供給管 140 に設けられたバルブ 139 a、139 b を閉じた状態で、第 2 供給ライン 132 の供給管 175 に設けられ

50

たバルブ 177 a、177 b を開く。第 2 供給ライン 132 では、オゾナイザー 173 から出力した所定濃度の  $O_3$  と  $O_2$  の混合ガスが処理容器 101 内に供給される。これにより、処理容器 101 内にオゾンガスを含むガスが供給され、図 4 (b) に示すルテニウム層 55 及びルテニウム片 55 a がエッチングされ、図 4 (c) に示すように凹部 52 の側壁からルテニウム片 55 a が除去される。また、排気管 188 のバルブ 183 a、183 b を開いた状態で、排気管 188 からオゾンガスを含むガスの残ガスが排気される。ステップ S9 の処理を開始してから所定時間経過後、制御装置 150 は、バルブ 177 a、177 b を閉じ、オゾンガスを含むガスの処理容器 101 への供給を停止する。

【0059】

(真空引き工程 ステップ S11)

ステップ S11 では、排気管 188 に接続された排気装置を使用して処理容器 101 内を真空引きする。これにより、オゾンガスを含むガスが排気される。上記真空引きとともにパージを行ってもよい。パージの工程は、不活性ガスを処理容器 101 内に供給し、処理容器 101 内のオゾンガスを含むガスを不活性ガスで置換する。

10

【0060】

(判定工程 ステップ S13)

次に、ステップ S13 では、制御装置 150 は、ステップ S3 ~ S11 の処理を予め決められた設定回数実行したかを判定する。制御装置 150 は、設定回数実行していないと判定した場合、ステップ S3 に戻り、ステップ S3 ~ S11 を実行する。これにより、図 4 (b) に示す成膜及び図 4 (c) に示す成膜及びエッチングが設定回数繰り返される。これにより、同一の成膜装置にてルテニウムの成膜とエッチングとを実行することができる。

20

【0061】

制御装置 150 は、ステップ S13 において設定回数実行したと判定した場合、基板 W を搬出し、制御装置 100 は、第 1 の搬送機構 13 a、受け渡し部 17 及び第 2 の搬送機構 14 a を介して基板を成膜装置 27 に搬送する。

【0062】

(ルテニウム成膜(積層)工程 ステップ S15)

次に、図 3 のステップ S15 において、以下のプロセス条件に制御し、気化したルテニウムの原料ガスにより凹部 52 の底部に形成されたルテニウム層 55 の上層のフィールド部にルテニウム層 56 を積層させる。これにより、図 4 (d) に示すように、基板 W の凹部に埋め込まれたルテニウム層 55 の上にルテニウム層 56 が成膜される。各バルブの開閉は、ステップ S3 のルテニウムの埋込時と同じである。

30

【0063】

<ルテニウム積層 プロセス条件>

ガス	DCR の原料ガス、CO ガス
CO ガス流量	50 ~ 300 sccm
処理容器内の圧力	10 ~ 200 mTorr
載置台の温度	100 ~ 250

なお、ステップ S15 のルテニウム積層工程の後、アニール工程を実行してもよい。アニール工程を実行する場合、プロセス条件は、ステップ S7 における条件と同じでよい。

40

【0064】

以上に説明した成膜方法の作用について説明する。基板の凹部に成膜したルテニウム層 55 に対して、オゾンガスを含むガスを供給した場合、ルテニウム層 55 とオゾンガスの化学反応 (1) は、 $Ru + 2/3 O_3 \rightarrow RuO_2$  で示される。この化学反応 (1) では、ルテニウム層 55 の表面が酸化し、 $RuO_2$  のルテニウム酸化膜 55 b が形成される。

【0065】

また、ルテニウム層 55 とオゾンガスの化学反応 (2) は、 $Ru + 4/3 O_3 \rightarrow RuO_4$  で示される。ルテニウム酸化膜 ( $RuO_2$ ) 55 b とオゾンガスとの化学反応 (3) は、 $RuO_2 + 2/3 O_3 \rightarrow RuO_4$  で示される。この化学反応 (2)、(3) により形成

50

された  $\text{RuO}_4$  は揮発する。これにより、ルテニウム層 55 の表面及びルテニウム片 55 a ( 図 4 ( b ) 参照 ) がエッチングされ、除去される。

【 0 0 6 6 】

なお、図 3 の成膜方法では、ステップ S 5、S 11 のパージ処理は省略し、真空引き処理のみを行ってもよい。

【 0 0 6 7 】

以上に説明したように、第 1 実施形態に係る成膜方法では、以下の工程 ( a ) ~ ( d ) により凹部を有する基板に対してルテニウムを埋め込む。つまり、第 1 実施形態に係る成膜方法は、

( a ) 前記基板を処理容器内に準備する工程と、

( b ) 前記処理容器内にルテニウムの原料ガスを含むガスを供給し、ルテニウム層を成膜する工程と、

( c ) 前記ルテニウム層をアニールする工程と、

( d ) 前記処理容器内にオゾンガスを含むガスを供給し、前記ルテニウム層をエッチングする工程と、を含み、前記 ( b )、前記 ( c )、前記 ( d ) の工程をこの順で繰り返し実行する。前記 ( b )、前記 ( c ) の工程は、同一の成膜装置で実行される。

【 0 0 6 8 】

本開示の成膜方法では、ルテニウムの成膜処理及びアニールが繰り返され、これにより、ルテニウム層のエッチング耐性を向上させ、この結果、ルテニウム層のエッチング量を制御できる。その理由について、図 5 を参照しながら説明する。

【 0 0 6 9 】

図 5 は、オゾンガスによるエッチング時間とルテニウム層のエッチング量の関係を示す図である。図 5 の横軸は、オゾンガスの供給を開始してから時間、つまりオゾンガスによるエッチング時間を示し、縦軸は、単位時間当たりルテニウム層のエッチング量を示す。

【 0 0 7 0 】

図 5 は、ルテニウム層のグレインサイズ ( 結晶サイズ ) によってルテニウム層のエッチングレートが変化することを示している。ルテニウム層のグレインサイズが小さい場合 ( 図 5 のスモールグレイン )、ルテニウム層のグレインサイズが大きい場合 ( 図 5 のラージグレイン ) よりも、ルテニウム層のエッチング量が大きい。つまり、グレインサイズの大きいルテニウム層は、グレインサイズの小さいルテニウム層と比較してエッチングレートを低下させることができ、ルテニウム層のエッチングを抑制できる。そこで、ルテニウム層の成膜の後にアニール処理を行う。これにより、凹部に埋め込まれたルテニウム層 55 のグレインを成長させ、グレインサイズが大きい結晶構造にする。

【 0 0 7 1 】

凹部の底部に埋め込まれたルテニウム層 55 は、凹部の側壁に付着したルテニウム片 55 a よりも相対的にルテニウム層の量が多い。従って、所定時間アニール処理を行うことで、凹部の底部のルテニウム層 55 では、凹部の側部のルテニウム片 55 a よりも相対的に多量のルテニウム層をグレイン成長させることができる。これにより、ルテニウム層 55 のグレインサイズを、側壁のルテニウム片 55 a のグレインサイズよりも相対的に大きくすることができる。これにより、底部のルテニウム層 55 のエッチングレートを、側部のルテニウム片 55 a のエッチングレートよりも低下させることができる。この結果、オゾンガスによるルテニウム層のエッチング工程において、凹部の側壁のルテニウム片 55 a を除去しつつ、凹部の底部に形成されたルテニウム層 55 のエッチングを抑制できる。

【 0 0 7 2 】

つまり、ルテニウム層 55 をアニールしてグレイン成長させることにより、ルテニウム層 55 のエッチング耐性を向上させることができる。また、アニール処理後の基板に更にルテニウム層を成膜することで、凝集した際に生じる隙間をルテニウム層で埋めることができる。アニールによりルテニウム層 55 に熱を与えると、ルテニウム原子が移動し易い状態になる。この結果、ルテニウム層に凝集が生じ、凝集によりルテニウム層に隙間が生じることがある。これに対して、ルテニウム層の成膜でその隙間にルテニウム層を埋め込むことがで

10

20

30

40

50

きる。これにより、隙間のないルテニウム層 5 5 を形成できる。

【 0 0 7 3 】

また、ルテニウム成膜工程（ステップ S 3）、アニール工程（ステップ S 7）、オゾンガスによるルテニウムのエッチング工程（ステップ S 9）を繰り返し行うことで、前回又はそれ以前に成膜されたルテニウム層 5 5 は、アニール処理によってグレイン成長する。その結果、前回又はそれ以前に成膜されたルテニウム層 5 5 は、今回成膜したルテニウムのグレインサイズと比較して相対的に大きくなっている。

【 0 0 7 4 】

よって、ステップ S 3、S 7、S 9 の処理を繰り返し行うことで、ルテニウム層 5 5 のエッチング耐性をさらに向上させることができる。この結果、オゾンガスによるルテニウムのエッチング工程において、ルテニウム片 5 5 a をエッチングにより除去するとともに、凹部の底部に埋め込まれたルテニウム層 5 5 のエッチングを抑制できる。これにより、凹部へのルテニウムの埋込の際に行われるルテニウム片 5 5 a のエッチングにおいて、ルテニウム層 5 5 のエッチング量を制御できる。

10

【 0 0 7 5 】

図 3 の成膜方法では、ルテニウム成膜工程後にアニール工程を行うことで、ルテニウム層 5 5 のエッチング耐性を向上した。しかし、これに限らず、ルテニウム成膜工程とルテニウムのエッチング工程とを複数回繰り返す毎にアニール工程を 1 回行うようにしてもよい。これによれば、ある程度のルテニウム層 5 5 のエッチング耐性を得つつ、スループットを向上させることができる。

20

【 0 0 7 6 】

< 第 2 実施形態 >

[ 成膜方法 ]

第 1 実施形態では、ルテニウム成膜工程（ステップ S 3）、アニール工程（ステップ S 7）、オゾンガスによるルテニウムのエッチング工程（ステップ S 9）を、この順に繰り返したが、これに限らない。第 2 実施形態に係る成膜方法では、ルテニウム成膜工程（ステップ S 3）、オゾンガスによるルテニウムのエッチング工程（ステップ S 9）、アニール工程（ステップ S 7）を、この順に繰り返す。

【 0 0 7 7 】

成膜システム 1 にて実行される、第 2 実施形態に係る成膜方法の一例について、図 6 を参照しながら説明する。図 6 は、第 2 実施形態に係る成膜方法の一例を示すフローチャートである。図 6 の各ステップにおいて、図 3 と同じステップ番号のステップでは、図 3 と同じ内容の処理が行われる。

30

【 0 0 7 8 】

第 2 実施形態に係る成膜方法は、アニール工程（ステップ S 7）が、ルテニウムの成膜工程に続くオゾンガスによるルテニウムのエッチング工程の後に実行され、この順番で各工程が繰り返される。具体的には、ルテニウム成膜工程（ステップ S 3）の後に真空引き工程（ステップ S 5）が行われ、オゾンガスによるルテニウムのエッチング工程（ステップ S 9）の後に真空引き工程（ステップ S 11）が行われる。その後アニール工程（ステップ S 7）が行われる。各工程におけるプロセス条件及びその他の成膜方法は第 1 実施形態に係る成膜方法と同じである。

40

【 0 0 7 9 】

以上に説明したように、第 2 実施形態に係る成膜方法では、以下の工程（a）～（d）により凹部を有する基板に対してルテニウムを埋め込む。つまり、第 2 実施形態に係る成膜方法は、

（a）前記基板を処理容器内に準備する工程と、

（b）前記処理容器内にルテニウムの原料ガスを含むガスを供給し、ルテニウム層を成膜する工程と、

（c）前記処理容器内にオゾンガスを含むガスを供給し、前記ルテニウム層をエッチングする工程と、

50

(d) 前記ルテニウム層をアニールする工程と、を含み、前記(b)、前記(c)、前記(d)の工程をこの順で繰り返し実行する。前記(b)、前記(d)の工程は、同一の成膜装置で実行される。

【0080】

これにより、ルテニウムの成膜及びエッチングが同一成膜装置内で繰り返され、ボイドを生じさせずに基板の凹部にボトムアップでルテニウム層が成膜できる。また、成膜システム1において、ルテニウムの成膜処理及びアニールが繰り返され、これにより、ルテニウム層のエッチング耐性を向上させ、この結果ルテニウムのエッチング量を制御できる。

【0081】

第2実施形態に係る成膜方法によっても、ルテニウムの成膜処理及びアニールが繰り返され、これにより、ルテニウム層のエッチング耐性を向上させ、この結果、ルテニウムのエッチング量を制御できる。

【0082】

以上、本実施形態の成膜方法及び成膜システムによれば、同一の成膜装置にてルテニウムの成膜とエッチングとを実行し、ボトムアップで凹部の底部へルテニウムを埋め込むことができる。凹部の底部へルテニウムを埋め込む間に、凹部の側部に付着したルテニウム片をエッチングにより除去しつつ、底部のルテニウム層のエッチング量を抑制するようにルテニウムのエッチング量を制御することができる。

【0083】

今回開示された実施形態に係る成膜システム及び成膜方法は、すべての点において例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。実施形態は、添付の請求の範囲及びその主旨を逸脱することなく、様々な形態で変形及び改良が可能である。上記複数の実施形態に記載された事項は、矛盾しない範囲で他の構成も取り得ることができ、また、矛盾しない範囲で組み合わせることができる。

【0084】

なお、本開示の成膜装置では、オゾンガスを含むガスの供給時、処理容器101のクリーニングも可能である。オゾナイザー173から処理容器101に供給されたオゾンガスにより、凹部の側部に付着したルテニウムのエッチングのみならず、処理容器101の壁面等に堆積したルテニウムのクリーニングを行うことができる。

【符号の説明】

【0085】

- 1 成膜システム
- 100、150 制御装置
- 101 処理容器
- 130 ガス供給部
- 131 第1供給ライン
- 132 第2供給ライン
- 180 ガス排気部

10

20

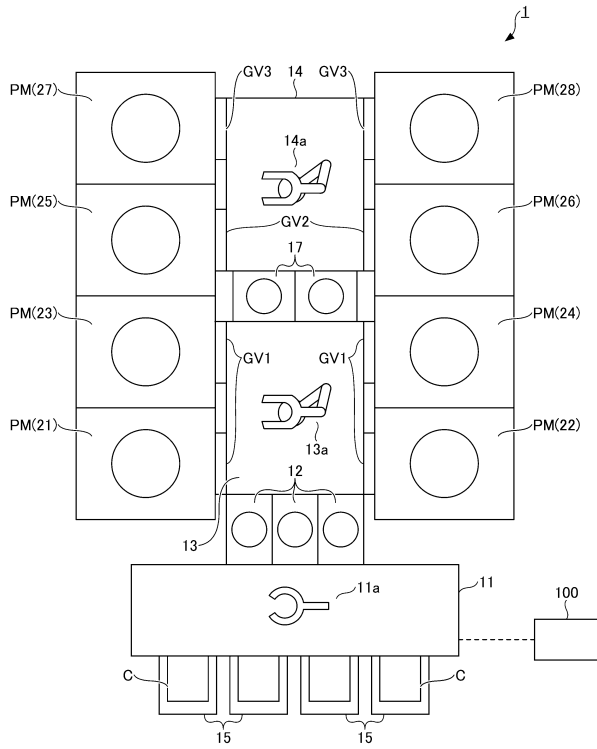
30

40

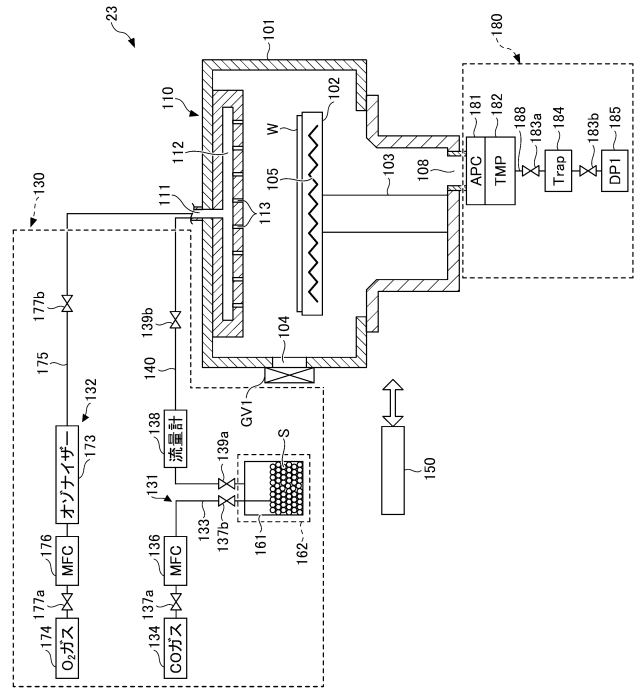
50

【 図 面 】

【 図 1 】



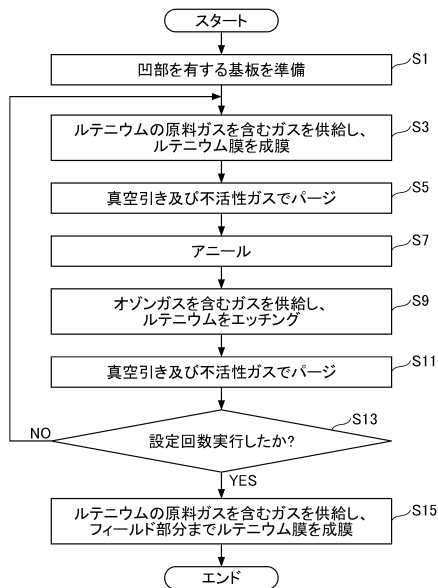
【 図 2 】



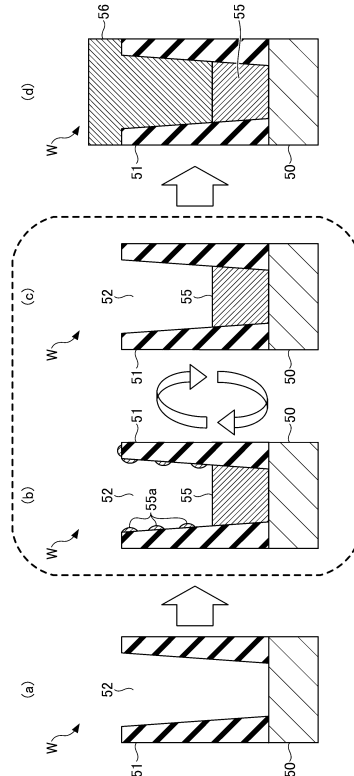
10

20

【 図 3 】



【 図 4 】

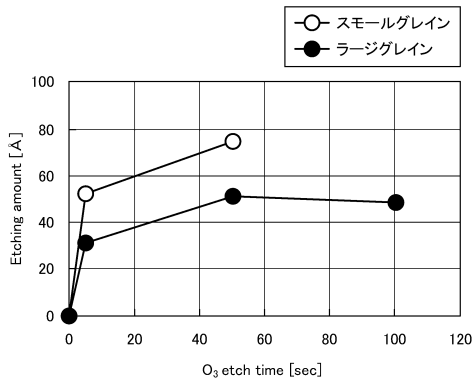


30

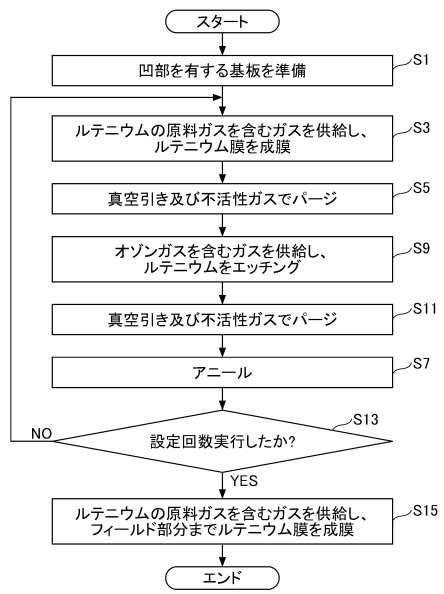
40

50

【 図 5 】



【 図 6 】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 耕一

山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内

Fターム(参考) 4K030 AA12 AA14 AA16 AA18 BA01 BA42 CA04 CA12 HA01 JA05  
JA09 JA10 KA05 LA15