

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2025-515282

(P2025-515282A)

(43)公表日 令和7年5月14日(2025.5.14)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 2 3 C 16/14 (2006.01)	C 2 3 C 16/14	4 K 0 3 0
H 0 1 L 21/285 (2006.01)	H 0 1 L 21/285	C 4 M 1 0 4
H 1 0 D 64/01 (2025.01)	H 0 1 L 21/285	3 0 1
C 2 3 C 16/04 (2006.01)	H 1 0 D 64/01	M
	C 2 3 C 16/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全49頁)

(21)出願番号	特願2024-561754(P2024-561754)	(71)出願人	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5年4月18日(2023.4.18)	(74)代理人	110000028 弁理士法人明成国際特許事務所
(85)翻訳文提出日	令和6年12月17日(2024.12.17)	(72)発明者	グリフィス・マシュー・パートラム・エ ドワード アメリカ合衆国 カリフォルニア州 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)国際出願番号	PCT/US2023/019000	(72)発明者	シェー・ヤオ・ツン
(87)国際公開番号	WO2023/205184		
(87)国際公開日	令和5年10月26日(2023.10.26)		
(31)優先権主張番号	63/332,649		
(32)優先日	令和4年4月19日(2022.4.19)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(31)優先権主張番号	63/342,039		
(32)優先日	令和4年5月13日(2022.5.13)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(31)優先権主張番号	63/375,310		

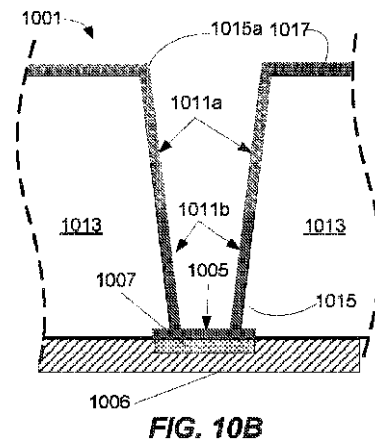
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 モリブデン集積およびボイドフリー充填

(57)【要約】

【解決手段】本明細書では、ロジックおよびメモリの用途で使用され得る、モリブデン(Mo)によってフィーチャを充填する方法が提供される。方法は、フィーチャの充填に先立って、フィーチャの表面を処理することを含む。いくつかの実施形態では、方法は、フィーチャの表面をハロゲン化モリブデンに曝露することにより処理することを含む。いくつかの実施形態では、方法は、フィーチャの表面を選択的に酸化、窒化、ハロゲン化させることにより処理することを含む。方法を実施するための装置が提供される。

【選択図】図10B



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

方法であって、
 金属含有コンタクトと誘電側壁とを有するフィーチャを含む基板を提供することと、
 前記フィーチャをハロゲン化モリブデンに曝露することにより前記フィーチャを処理することと、
 モリブデンを前記フィーチャ内に堆積することであって、前記堆積は、前記誘電側壁に対して、前記金属含有コンタクトに選択的であることと、
 を含む、方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、前記フィーチャを処理することに先立って、前記フィーチャを水素含有プラズマに曝露することをさらに含む、方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の方法であって、前記フィーチャ内にモリブデンを堆積することは、前記フィーチャをオキシハロゲン化モリブデンに曝露することを含む、方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の方法であって、前記処理は、前記誘電側壁上でのモリブデンの成長を抑制する、方法。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の方法であって、前記処理は、モリブデンを前記フィーチャ内に堆積することなく行われる、方法。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の方法であって、前記処理は、前記ハロゲン化モリブデンを還元可能な共反応物に前記フィーチャを曝露することによりモリブデンを形成することをさらに含む、方法。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の方法であって、アモルファスモリブデン含有層が前記金属含有コンタクト上にある、方法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の方法であって、前記処理は、前記アモルファスモリブデン含有層を除去する、方法。

【請求項 9】

方法であって、
 誘電側壁とモリブデンコンタクトとを有するフィーチャを含む基板を提供することであって、モリブデンコンタクトと誘電側壁とを含み、アモルファスモリブデン含有層が前記モリブデンコンタクトの表面にあることと、
 前記フィーチャをハロゲン化モリブデンに曝露することにより、前記アモルファスモリブデン含有層を除去し、前記誘電側壁上でのモリブデンの堆積を抑制することと、
 モリブデンを前記フィーチャ内に堆積することであって、前記堆積は、前記誘電側壁に対して、前記モリブデンコンタクトに選択的であることと、
 を含む、方法。

【請求項 10】

方法であって、
 (a) フィールド領域とフィーチャとを含む基板を提供することであって、前記フィーチャは、開口と、側壁と、底部とを含み、前記フィールド領域は前記開口を囲み、ライナ層が前記フィーチャの前記側壁をライニングすることと、
 (b) 前記フィールド領域および / または前記側壁の上側部分上の一部の前記ライナ層が、前記側壁の下側部分上の前記ライナ層に対して優先的に処理されるように、前記ライナ層を選択的に処理することであって、前記ライナ層を選択的に処理することは、前記ライナ層の選択的に処理済みの部分を形成することと、

10

20

30

40

50

(c) モリブデンを前記フィーチャの前記底部に選択的に堆積することであって、前記ライナ層の前記選択的に処理済みの部分上での堆積が抑制されることと、
を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

[参照による援用]

PCT出願願書が、本願の一部として本明細書と同時に提出される。同時に提出されたPCT出願願書で特定され、本願が利益または優先権を主張する各出願は、参照によりその全体をあらゆる目的で本明細書に組み込むものとする。

10

【0002】

導電性材料の堆積は、多くの半導体製作プロセスにとって不可欠な要素である。これらの材料は、水平インターコネク、隣接する金属層間のビア、金属層とデバイスとの間のコンタクト用、ならびにメモリデバイスのラインとして使用し得る。堆積の一例では、タングステン(W)層を窒化チタン(TiN)バリア層上に堆積し、六フッ化タングステン(WF₆)を用いたCVDプロセスによって、TiN/W二重層を形成し得る。しかし、業界におけるデバイスの微細化、ならびにより複雑なパターンニングスキームの利用に伴い、薄いタングステン膜の堆積が困難になる。フィーチャサイズおよび膜厚が縮小し続けることにより、TiN/W膜のスタックに様々な課題が生じる。これらの課題としては、より薄い膜の高い抵抗率、およびTiNバリア特性の悪化が挙げられる。3D NAND構造などの複雑な高アスペクト比構造内において堆積は特に困難である。

20

【0003】

ここで提供される背景の説明は、本開示の内容を概ね提示することを目的とする。この背景技術の欄で説明される範囲内における、現時点で名前を挙げられている発明者らによる研究、ならびに出願時に先行技術として別途みなされ得ない説明の態様は、明示または暗示を問わず、本開示に対抗する先行技術として認められない。

【発明の概要】

【0004】

本明細書では、ロジックおよびメモリの用途で使用され得る、モリブデン(Mo)によってフィーチャを充填する方法が提供される。

30

【0005】

いくつかの実施形態では、方法は、フィーチャの充填に先立って、フィーチャの表面をハロゲン化モリブデンに曝露することにより処理することを含む。

【0006】

本開示の一態様は、方法に関する。方法は、金属含有コンタクトと誘電側壁とを有するフィーチャを含む基板を提供することと、フィーチャをハロゲン化モリブデンに曝露することによりフィーチャを処理することと、モリブデンをフィーチャ内に堆積することであって、堆積は、誘電側壁に対して、金属含有コンタクトに選択的であることとを含む。

【0007】

いくつかの実施形態では、方法は、フィーチャを処理することに先立って、フィーチャを水素含有プラズマに曝露することをさらに含む。いくつかの実施形態では、モリブデンを金属含有底部上に選択的に堆積することは、フィーチャをオキシハロゲン化モリブデンに曝露することを含む。いくつかの実施形態では、処理は、酸化物または窒化物側壁上でのモリブデンの成長を抑制する。いくつかの実施形態では、処理は、モリブデンをフィーチャ内に堆積することなく行われる。いくつかの実施形態では、処理は、ハロゲン化モリブデンを還元可能な共反応物にフィーチャを曝露することによりモリブデンを形成することをさらに含む。

40

【0008】

いくつかの実施形態では、アモルファスモリブデン含有層が金属含有コンタクト上にある。いくつかの実施形態では、処理は、アモルファスモリブデン含有層を除去する。いく

50

つかの実施形態では、処理は、誘電側壁上でのモリブデンの成長を抑制する。いくつかの実施形態では、方法は、フィーチャを処理することに先立って、エッチング残渣を金属含有コンタクトから除去することをさらに含む。

【0009】

いくつかの実施形態では、ハロゲン化モリブデンは、五塩化モリブデン (MoCl_5) である。いくつかの実施形態では、選択的な堆積は、250 ~ 550、例えば、300 ~ 500 の基板温度で行われる。

【0010】

本開示の別の態様は、モリブデン・オン・モリブデン積層スキームに関する。いくつかの実施形態では、方法は、誘電側壁とモリブデンコンタクトとを有するフィーチャを含む基板を提供することであって、モリブデンコンタクトと誘電側壁とを含み、アモルファスモリブデン含有層がモリブデンコンタクトの表面にあることと、フィーチャをハロゲン化モリブデンに曝露することにより、アモルファスモリブデン含有層を除去する、および誘電側壁上でのモリブデンの堆積を抑制することと、モリブデンをフィーチャ内に堆積することであって、堆積は、誘電側壁に対して、モリブデンコンタクトに選択的であることとを含む。いくつかの実施形態では、ハロゲン化モリブデンは、五塩化モリブデン (MoCl_5) である。いくつかの実施形態では、フィーチャ内にモリブデンを堆積することは、フィーチャをオキシハロゲン化モリブデンに曝露することを含む。

10

【0011】

モリブデン (Mo) で半導体基板上的フィーチャをボトムアップ充填する方法は、フィーチャ内のコンフォーマルなライナ層を選択的に処理することを含む。フィールド領域および/またはフィーチャ側壁の上側部分上の一部のライナ層が、側壁の下側部分上のライナ層に対して優先的に処理される。モリブデンは、未処理か、または処理が少ない部分上に選択的に堆積される。

20

【0012】

本開示の一態様は、方法に関する。方法は、(a) フィールド領域とフィーチャとを含む基板を提供することであって、フィーチャは、開口と、側壁と、底部とを含み、フィールド領域は開口を囲み、ライナ層がフィーチャの側壁をライニングすることと、(b) フィールド領域および/または側壁の上側部分上の一部のライナ層が、側壁の下側部分上のライナ層に対して優先的に処理されるように、ライナ層を選択的に処理することであって、ライナ層を選択的に処理することは、ライナ層の選択的に処理済みの部分を形成することと、(c) モリブデンをフィーチャの底部に選択的に堆積することであって、ライナ層の選択的に処理済みの部分上での堆積が抑制されることとを含む。

30

【0013】

いくつかの実施形態では、ライナ層は、窒化チタンまたは窒化タングステンである。いくつかの実施形態では、(a) は、ライナ層をフィーチャ内に堆積することを含む。いくつかの実施形態では、ライナ層は、タングステン含有層またはモリブデン含有層である。いくつかのそのような実施形態では、ライナ層は、タングステン層またはモリブデン層である。

【0014】

いくつかの実施形態では、(b) は、フィールド領域および/または側壁の上側部分上のライナ層の酸化を含む。いくつかの実施形態では、(b) は、フィールド領域および/または側壁の上側部分上のライナ層の窒化を含む。いくつかの実施形態では、(b) は、基板をイオンビームプラズマに曝露することを含む。いくつかのそのような実施形態では、(b) は、イオンビームプラズマへの曝露中に、基板を回転および傾斜させることをさらに含む。

40

【0015】

本開示の別の態様は、方法に関する。方法は、(a) フィールド領域とフィーチャとを含む基板を提供することであって、フィーチャは、開口と、側壁と、底部とを含み、フィールド領域は開口を囲み、ライナ層がフィーチャの側壁をライニングすることと、(b)

50

フィールド領域および/または側壁の上側部分上の一部のライナ層が、側壁の下側部分上のライナ層に対して優先的に処理されるように、ライナ層を選択的に処理することにより、ライナ層の処理済みの領域を形成することと、(c)ライナ層の処理済みの領域を、側壁の下側部分上のライナ層であるその他の部分を残して選択的にエッチングすることと、(d)モリブデンをフィーチャの底部に選択的に堆積することとを含む。

【0016】

いくつかの実施形態では、ライナ層は、窒化チタンまたは窒化タングステンである。

【0017】

いくつかの実施形態では、(a)は、ライナ層をフィーチャ内に堆積することを含む。いくつかの実施形態では、ライナ層は、タングステン含有層またはモリブデン含有層である。いくつかのそのような実施形態では、ライナ層は、タングステン層またはモリブデン層である。いくつかの実施形態では、(b)は、フィールド領域および/または側壁の上側部分上のライナ層の酸化を含む。いくつかの実施形態では、(b)は、フィールド領域および/または側壁の上側部分上のライナ層の窒化を含む。いくつかの実施形態では、(b)は、基板をイオンビームプラズマに曝露することを含む。いくつかのそのような実施形態では、(b)は、イオンビームプラズマへの曝露中に、基板を回転および傾斜させることをさらに含む。

10

【0018】

本開示の別の態様は、装置に関する。装置は、真空搬送モジュールと、真空搬送モジュールに接続された堆積モジュールと、真空搬送モジュールに接続されたイオンビームエッチングモジュールと、機械可読命令を含むコントローラとを備える。機械可読命令は、イオンビームエッチングモジュール内で基板をイオンビームプラズマに曝露させることにより、フィールド領域および/またはフィーチャの側壁の上側部分上の一部のライナ層が、側壁の下側部分上のライナ層に対して優先的に処理されるように、基板上のフィーチャのライナ層を選択的に処理する、基板をイオンビームエッチングモジュールから堆積モジュールに真空搬送モジュールを介して搬送させる、ならびに堆積モジュール内でモリブデンをフィーチャ内に堆積させるための命令である。

20

【0019】

本開示のこれらの態様および他の態様は、以下で図面を参照してさらに説明される。

【図面の簡単な説明】

30

【0020】

【図1A】図1Aは、様々な実施形態に係る、モリブデン層を含む材料スタックの概略的な例である。

【図1B】図1Bは、様々な実施形態に係る、モリブデン層を含む材料スタックの概略的な例である。

【0021】

【図2A】図2Aは、開示の実施形態に従ってモリブデンが中に堆積され得る様々な構造の概略的な例である。

【図2B】図2Bは、開示の実施形態に従ってモリブデンが中に堆積され得る様々な構造の概略的な例である。

40

【図2C】図2Cは、開示の実施形態に従ってモリブデンが中に堆積され得る様々な構造の概略的な例である。

【図2D】図2Dは、開示の実施形態に従ってモリブデンが中に堆積され得る様々な構造の概略的な例である。

【図2E】図2Eは、開示の実施形態に従ってモリブデンが中に堆積され得る様々な構造の概略的な例である。

【図2F】図2Fは、開示の実施形態に従ってモリブデンが中に堆積され得る様々な構造の概略的な例である。

【図2G】図2Gは、開示の実施形態に従ってモリブデンが中に堆積され得る様々な構造の概略的な例である。

50

【図 2 H】図 2 H は、開示の実施形態に従ってモリブデンが中に堆積され得る様々な構造の概略的な例である。

【図 2 I】図 2 I は、開示の実施形態に従ってモリブデンが中に堆積され得る様々な構造の概略的な例である。

【図 2 J】図 2 J は、開示の実施形態に従ってモリブデンが中に堆積され得る様々な構造の概略的な例である。

【図 2 K】図 2 K は、開示の実施形態に従ってモリブデンが中に堆積され得る様々な構造の概略的な例である。

【図 2 L】図 2 L は、開示の実施形態に従ってモリブデンが中に堆積され得る様々な構造の概略的な例である。

10

【図 3】図 3 は、開示の実施形態に従ってモリブデンが中に堆積され得る様々な構造の概略的な例である。

【0022】

【図 4】図 4 は、モリブデン・オン・モリブデン集積スキームの概略的な例を示す。

【0023】

【図 5】図 5 は、モリブデンによってフィーチャを充填する方法の例示的な操作を示すプロセスフロー図である。

【0024】

【図 6 A】図 6 A は、図 5 に係るプロセスの例が進行しているフィーチャの概略的な例を示す。

20

【図 6 B】図 6 B は、図 5 に係るプロセスの例が進行しているフィーチャの概略的な例を示す。

【図 6 C】図 6 C は、図 5 に係るプロセスの例が進行しているフィーチャの概略的な例を示す。

【0025】

【図 7】図 7 は、様々な実施形態に係る、表面処理シーケンスの例を示す。

【0026】

【図 8】図 8 は、様々な実施形態に係る、表面処理および選択的堆積のためのシーケンスの例を示す。

【0027】

30

【図 9】図 9 は、モリブデン (Mo) 膜によってフィーチャを充填する方法を示すプロセスフロー図である。

【0028】

【図 10 A】図 10 A は、Mo によってフィーチャを充填する様々な操作中のフィーチャを示す。

【図 10 B】図 10 B は、Mo によってフィーチャを充填する様々な操作中のフィーチャを示す。

【図 10 C】図 10 C は、Mo によってフィーチャを充填する様々な操作中のフィーチャを示す。

【0029】

40

【図 11】図 11 は、TiN および酸化 TiN (TiON) の両方の上への Mo 堆積の原子層堆積 (ALD) サイクル数を重ねた後の膜厚を示すプロットである。

【0030】

【図 12】図 12 は、Mo 膜によってフィーチャを充填する方法を示すプロセスフロー図である。

【0031】

【図 13 A】図 13 A は、図 12 に係る方法の概略的な例を示す。

【図 13 B】図 13 B は、図 12 に係る方法の概略的な例を示す。

【図 13 C】図 13 C は、図 12 に係る方法の概略的な例を示す。

【図 13 D】図 13 D は、図 12 に係る方法の概略的な例を示す。

50

【 0 0 3 2 】

【 図 1 4 A 】 図 1 4 A は、 図 9 に係る方法の概略的な例を示す。

【 図 1 4 B 】 図 1 4 B は、 図 9 に係る方法の概略的な例を示す。

【 図 1 4 C 】 図 1 4 C は、 図 9 に係る方法の概略的な例を示す。

【 図 1 4 D 】 図 1 4 D は、 図 9 に係る方法の概略的な例を示す。

【 0 0 3 3 】

【 図 1 5 】 図 1 5 は、 側壁の深さに到達するために用いられるイオンビーム角度の例を示す。

【 0 0 3 4 】

【 図 1 6 】 図 1 6 は、 本明細書に記載の方法を実施するために使用され得る処理システムの例を示す。 10

【 図 1 7 A 】 図 1 7 A は、 本明細書に記載の方法を実施するために使用され得る処理システムの例を示す。

【 図 1 7 B 】 図 1 7 B は、 本明細書に記載の方法を実施するために使用され得る処理システムの例を示す。

【 図 1 8 】 図 1 8 は、 本明細書に記載の方法を実施するために使用され得る処理システムの例を示す。

【 図 1 9 】 図 1 9 は、 本明細書に記載の方法を実施するために使用され得る処理システムの例を示す。

【 発明を実施するための形態 】 20

【 0 0 3 5 】

以下の説明では、 提示の実施形態を完全に理解できるように数多くの具体的な詳細を示す。 開示の実施形態は、 これらの具体的な詳細の一部または全てを伴わずに実施し得る。 他の事例では、 開示の実施形態を不要に曖昧にしないように、 周知のプロセス操作については詳細に説明していない。 開示の実施形態は、 特定の実施形態と併せて説明されるが、 開示の実施形態に限定されることが意図されないことが理解されるであろう。

【 0 0 3 6 】

下付き文字「 x 」および「 y 」は、 本開示の全体を通して、 安定した化合物を形成する 0 よりも大きい数を示すために用いられる。 しかし、「 x 」または他の下付き文字がないこと（例えば、 窒化チタン（ Ti N ）または酸窒化チタン（ Ti O N ）における）が、 特定の原子比率を示唆するわけではないことに留意すべきである。 30

【 0 0 3 7 】

本明細書では、 ロジックおよびメモリの用途で使用され得る、 モリブデン（ Mo ）によってフィーチャを充填する方法が提供される。 Mo 膜は、 ピアやトレンチなどの半導体基板フィーチャ内に堆積されてよい。 Mo 膜は、 ライナ層としてフィーチャをライニングするため、 および / またはフィーチャを充填するために堆積されてよい。

【 0 0 3 8 】

いくつかの実施形態では、 方法は、 フィーチャ内における Mo のボトムアップ堆積を含む。 ボトムアップ堆積は、 フィーチャの側壁に比して、 ほとんどまたは完全にフィーチャの底部からの成長を指す。 従来 of 堆積方法を使用したフィーチャの充填は、 フィーチャの全ての表面上において核生成および成長をもたらす可能性がある。 その結果、 コンフォーマルな成長となり、 フィーチャ内にポイドおよび / またはシームの形成が生じ得る。 例えば、 ポイドは、 フィーチャの最上部での成長によってフィーチャがピンチオフされる可能性があるために形成され得る。 シームは、 膜が側壁から内側に成長することによって、 フィーチャの中心に形成され得る。 ボトムアップ堆積により、 充填プロセス中にフィーチャ内におけるポイドおよびシームの形成を回避できる。 40

【 0 0 3 9 】

Mo の文脈で主に説明されるが、 方法は、 W、 Co、 および Ru を含む他の金属の堆積に使用され得る。 いくつかの用途では、 モリブデンは、 コバルト（ Co ）、 ルテニウム（ Ru ）、 およびタンゲステン（ W ）などの他の金属と比べていくつかの利点を提供する： 50

(i) バリアレスかつライナレスのモリブデン膜の堆積は、酸化物および窒化物上において、コバルト、ルテニウム、およびタングステンの堆積よりも適している、(i i) Moの抵抗率スケーリングは、タングステンの抵抗率スケーリングよりも良好である、(i i i) 450 未満の温度において、Moと下層Coとの相互混合が、RuとCoとの相互混合に比べて想定されない、ならびに(i v) 現在のWスキームへのMoの集積が、銅およびルテニウムと比較して相対的に容易である。

【0040】

図1Aおよび図1Bは、様々な実施形態に係る、Mo層を含む材料スタックの概略的な例である。図1Aおよび図1Bは、特定のスタックの例における材料の順序を示し、図2A~図2L、図3、図4、図6A~図6C、図10A~図10C、図13A~図13D、および図14A~図14Dに関して以下でさらに説明されるような任意の適切なアーキテクチャおよび適用を伴って用いられてよい。図1Aは、基板102とその上に堆積されたモリブデン層108とを特徴とする第1の材料スタック111を示す。基板102は、シリコンまたは他の半導体ウエハ、例えば、200mmウエハ、300mmウエハ、または450mmウエハであってよく、誘電材料、導電材料、または半導電材料などの材料が一層または複数層その上に堆積されたウエハを含む。いくつかの実施形態では、基板102は、ケイ素(Si)あるいはシリコンゲルマニウム(SiGe)であるか、またはそれらを含んでよい。方法はまた、ガラス、プラスチックなどの他の基板上にメタライゼーションスタック構造を形成するために適用されてもよい。

10

【0041】

スタック111は、基板102上に誘電層104を有する。誘電層104は、基板102の半導体表面(例えば、SiまたはSiGe表面)上に直接堆積されてよく、または任意の数の介在層が存在してもよい。例えば、基板102は、半導体表面上に様々な配置で堆積された任意の数の層を含んでよい。

20

【0042】

誘電層の例としては、ドーブおよび非ドーブの酸化ケイ素層、窒化ケイ素層、および酸化アルミニウム層が挙げられ、特定の例としては、窒化ケイ素(SiN)、二酸化ケイ素(SiO₂)、および酸化アルミニウム(Al₂O₃)のドーブまたは非ドーブ層が挙げられる。スタック111は、モリブデン層108と誘電層104との間に配置された層106を有する。層106は、例えば、拡散バリアおよび/または接着層であってよい。拡散バリアは、層間での種の拡散を防ぐ層である。接着層は、下の層に対する或る層の接着を促進する層である。拡散バリアおよび接着層の例としては、窒化チタン(TiN)、チタン/窒化チタン(Ti/TiN)、タングステン(W)、窒化タングステン(WN)、および炭窒化タングステン(WCN)が挙げられる。モリブデン層108は、構造の主な導電体である。いくつかの実施形態では、モリブデン層108は、異なる状態で堆積された複数のバルク層を含んでよい。モリブデン層108は、モリブデン核生成層を含んでもよいし、含まなくてもよい。図1Aに示す例では、モリブデン層108は、層106上に直接堆積される。他の実施形態(図示しない)では、モリブデン層108は、タングステン(W)またはW含有の成長開始層など、別の材料を含む成長開始層などの別の層上に堆積されてもよい。成長開始層を使用することによって、モリブデン層108の核生成および成長を促進してもよい。

30

40

【0043】

図1Bは、スタック121の別の例を示す。本例では、スタック121は、基板102と誘電層104とを含み、モリブデン層108が誘電層104上に直接堆積され、介在する拡散バリアまたは接着層を有さない。モリブデン層108は、図1Aに関して上述したものと同様である。モリブデンを主な導電体として使用することによって、抵抗率の低い薄膜が得られる。抵抗率が低い薄膜の例としては、60オングストロームの厚さで40uOhm-cm未満の抵抗率を有する膜、および200オングストロームの厚さで15uOhm-cm未満の抵抗率を有する膜が挙げられる。

【0044】

50

いくつかの実施形態では、スタック（図示しない）は、基板と、導電性層と、導電性層上に堆積されたモリブデン層とを含んでよい。本明細書で使用する場合、導電性層は、室温で少なくとも 10^4 cm^{-1} の伝導率を有する層である。例としては、金属層（例えば、W層、または別のMo層）上のモリブデンが挙げられる。これらの実施形態では、モリブデン層と導電性層との間に誘電層がない。同様に、スタックは、金属化合物層上に直接堆積されたモリブデンを含んでもよい。例としては、窒化金属層（例えば、TiN、WN、またはMoN）上のモリブデンが挙げられる。スタックのさらにいくつかの他の実施形態（図示しない）では、スタックは、基板と、基板上に直接堆積されたモリブデン層を含んでよく、これは、半導電表面上、誘電表面上、または導電性表面上への直接の堆積を含む。図1Aおよび図1Bは、特定のスタックにおける材料の順序の例を示し、図2A～

10

【0045】

本明細書に記載の方法は、チャンパ内に収容され得る基板上で実施される。基板は、ケイ素または他の半導体ウエハであってよく、誘電材料、導電材料、または半導電材料などの材料が一層または複数層その上に堆積されたウエハを含む。方法は、半導体基板に限定されず、任意のフィーチャをモリブデンによって充填するために実施され得る。

【0046】

基板は、ビアまたはコンタクトホールなどのフィーチャを有してよく、フィーチャは、1つ以上の狭いかつ／またはリエントラントの開口、フィーチャ内のくびれ部、および高アスペクト比によって特徴づけられてよい。フィーチャは、上述のスタックのうちの1つ以上、またはスタック内の層に形成されてよい。例えば、フィーチャは、少なくとも部分的に誘電層内に形成されてよい。いくつかの実施形態では、フィーチャは、少なくとも約2:1、少なくとも約4:1、少なくとも約6:1、少なくとも約10:1、少なくとも約25:1、またはそれより高いアスペクト比を有してよい。フィーチャの一例は、半導体基板内、または基板上の層内のホールまたはビアである。

20

【0047】

図2Aは、DRAMアーキテクチャの概略的な例を示し、ケイ素基板202内のMo埋め込みワード線(bWL)208を含む。MobWLは、ケイ素基板202内にエッチングされたトレンチ内に形成される。コンフォーマルなバリア層206および絶縁層204がトレンチをライニングしている。コンフォーマルなバリア層206は、絶縁層204とケイ素基板202との間に配置される。本例では、絶縁層204は、酸化ケイ素材料または窒化ケイ素などのHigh-k誘電材料から形成されるゲート酸化層であってよい。本明細書で開示されるいくつかの実施形態では、コンフォーマルなバリア層206は、WN層またはWCN層などのTiNまたはタングステン含有層である。いくつかの実施形態では、コンフォーマルなタングステン含有成長開始層（図示しない）が、コンフォーマルなバリア層206とモリブデンbWL208との間に存在してよい。代わりに、モリブデンbWL208は、TiNまたは他の拡散バリア上に直接堆積されてもよい。いくつかの実施形態では、層204および層206の一方または両方がなくてもよい。

30

40

【0048】

図2Aに示すbWL構造は、モリブデン充填層を含むアーキテクチャの一例である。bWLの製作中、モリブデンは、ケイ素基板202内にエッチングされた凹みによって定義され得るフィーチャ内に堆積される。層206および／または層204が存在する場合には、ケイ素基板202は、層206および／または層204によってコンフォーマルにライニングされる。

【0049】

図2B～図2Hは、開示の実施形態に従ってモリブデンが中に堆積され得る様々な構造のさらなる概略的な例である。図2Bは、Moによって充填される垂直フィーチャ201の断面図の例を示す。フィーチャは、ケイ素基板202内にフィーチャホール205を含

50

み得る。フィーチャホール205は、フィーチャホール205の側壁または内部をライニングする下層203を有し、その内部表面を形成してよい。フィーチャホール205または他のフィーチャは、開口付近の寸法、例えば、約10nm~500nmの間(例えば、約25nm~約300nmの間)の開口直径またはライン幅を有してよい。フィーチャホール205は、未充填フィーチャ、または単にフィーチャと称し得る。垂直フィーチャ201および任意のフィーチャは、フィーチャの長さを通して伸びる軸218によって部分的に特徴づけられてよく、垂直に方向づけられたフィーチャは垂直軸を有し、水平に方向づけられたフィーチャは水平軸を有する。下層203は、例えば、拡散バリア層、接着層、核生成層、それらの組み合わせ、または任意の他の適用可能な材料であり得る。下層の非限定的な例としては、誘電層および導電層が挙げられ得る。誘電材料の例としては、 SiO_2 および Al_2O_3 などの酸化物、 SiN などの窒化物、窒素ドープ炭化ケイ素(NDC)および酸素ドープ炭化ケイ素(ODC)などの炭化物、および炭素ドープ SiO_2 などのLow-k誘電体が挙げられる。特定の実装形態では、下層は、チタン、窒化チタン、窒化タングステン、チタンアルミナイド、タングステン、およびモリブデンのうちの1つ以上であり得る。いくつかの実施形態では、下層はタングステンフリーである。いくつかの実施形態では、下層はモリブデンフリーである。

10

【0050】

いくつかの実施形態では、フィーチャは、3D NAND構造内のワード線フィーチャである。例えば、基板は、少なくとも200の深さの垂直チャンネルを有して、任意の数のワード線(例えば、50~450)を含むワード線構造を含んでよい。ワード線フィーチャの例は、以下でさらに説明される。フィーチャの別の例は、基板内または層内のトレンチである。フィーチャは、任意の深さのものであってよい。様々な実施形態では、フィーチャは、バリア層または接着層などの下層を有してよい。下層の非限定的な例としては、ケイ素酸化物、ケイ素窒化物、ケイ素炭化物、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、および金属層などの、誘電層および導電層が挙げられる。

20

【0051】

図2Cは、リエントラントプロファイルを有する垂直フィーチャ201の例を示す。リエントラントプロファイルは、フィーチャの底部、閉端、または内部からフィーチャ開口にかけて狭くなるプロファイルである。様々な実装形態によると、このプロファイルは、徐々に狭くなってよく、かつ/またはフィーチャ開口においてオーバーハングを含んでもよい。図2Cは、後者の例を示しており、下層213は、フィーチャホール205の側壁または内部表面をライニングしている。図2Bと同様に、下層213は、拡散バリア層、接着層、核生成層、それらの組み合わせ、または任意の他の適用可能な材料であり得る。下層の非限定的な例としては、誘電層および導電層が挙げられ得る。下層213は、垂直フィーチャ201の内側よりも、垂直フィーチャ201の開口付近で下層213が厚くなるようにオーバーハング215を形成する。

30

【0052】

いくつかの実装形態では、フィーチャ内に1つ以上のくびれ部を有するフィーチャが充填されてよい。図2Dは、くびれ部を有する様々な充填済みフィーチャの図の例を示す。図2Dの例(a)、(b)、および(c)は各々、フィーチャ内の中間点にくびれ部209を有する。くびれ部209は、例えば、約15nm~20nmの間の幅であり得る。くびれ部は、従来の技術を用いてフィーチャ内にモリブデンを堆積する間にピンチオフを引き起こす可能性がある。堆積された金属は、くびれ部を超えたさらなる堆積をフィーチャのその箇所が充填される前に阻止し、その結果フィーチャ内にポイドをもたらす。例(b)は、フィーチャの開口においてオーバーハング215(ライナ/バリアオーバーハンドなど)をさらに含む。そのようなオーバーハングもまた、潜在的なピンチオフポイントとなる可能性がある。例(c)は、例(b)のオーバーハング215よりもフィールド領域から離れてくびれ部212を有する。

40

【0053】

3Dメモリ構造などの水平フィーチャも充填可能である。図2Eは、くびれ部251を

50

含む水平フィーチャ 250 の例を示す。例えば、水平フィーチャ 250 は、3D NAND (垂直 NAND または V NAND とも称する) 構造内のワード線であってよい。いくつかの実装形態では、くびれ部は、3D NAND または他の構造内におけるピラーの存在によるものであり得る。図 2 F は、(ケイ素基板 202 上に形成された) 3D NAND 構造 210 の断面側面図を示す。3D NAND 構造 210 は、3D NAND スタック (左 225 および右 226) と、中央垂直構造 230 と、中央垂直構造 230 の対向する側壁 240 上に開口 222 を有する複数の積層された水平ワード線フィーチャ 220 とを有する。なお、図 2 F は、提示された 3D NAND 構造 210 の 2 つの「スタック」を示し、これらが共に「トレンチ状」の中央垂直構造 230 を形成する。しかし、特定の実施形態では、並んで配置され、かつ互いに空間的に平行に延びるそのようなスタックが 2 つ以上あってもよく、各隣接する対のスタック間のギャップが、図 2 F に明示されるような中央垂直構造 230 を形成する。本実施形態では、水平ワード線フィーチャ 220 は、中央垂直構造 230 から開口 222 を通じて流体的にアクセス可能な 3D メモリワード線フィーチャである。明示的には図示されていないが、図 2 F に示される 3D NAND スタック 225 および 226 (すなわち、左の 3D NAND スタック 225 および右の 3D NAND スタック 226) の両方に存在する水平ワード線フィーチャ 220 は、(左端および右端に形成されるが図示しない) さらなる 3D NAND スタックによって形成される同様の垂直構造を通じてスタックの反対側 (各々左端および右端) からアクセス可能である。3D NAND スタック 225 および 226 は各々、中央垂直構造 230 を通じて 3D NAND スタックの両側から流体的にアクセス可能なワード線フィーチャのスタックを含む。図 2 F に概略的に示す特定の例では、3D NAND スタックは各々、6 対の積層されたワード線を含む。しかし、3D NAND メモリレイアウトは、垂直に積層されたワード線の対を任意の数だけ有してよい。

【0054】

3D NAND スタック内のワード線フィーチャは、酸化ケイ素層および窒化ケイ素層の交互スタックを堆積し、その後で、ギャップを間に有して酸化物層のスタックを残しつつ窒化ケイ素層を選択的に取り除くことによって形成できる。これらのギャップがワード線フィーチャである。形成に利用可能な技術があり、かつ垂直フィーチャの (実質的に) ボイドフリーな充填をうまく達成するために利用可能な技術があれば、任意の数のワード線がそのような 3D NAND 構造内に垂直に積層されてよい。したがって、例えば、V NAND スタックは、2 ~ 512 の間の水平ワード線フィーチャ、2 ~ 256 の間の水平ワード線フィーチャ、8 ~ 128 の間の水平ワード線フィーチャ、または 16 ~ 64 の間の水平ワード線フィーチャ等々を含んでよい (列挙された範囲は、記載の終点を含むと理解される)。

【0055】

図 2 G は、図 2 F の側面図に示されたものと同じ 3D NAND 構造 210 の断面上面図を示す。断面は、図 2 F で水平破線によって示される水平断面 260 を通って切り取られている。図 2 G の断面は、ピラー 255 のいくつかの列を示す。ピラー 255 は、図 1 F において、基板 202 の基部から 3D NAND 構造 210 の最上部まで垂直に延びるように示される。いくつかの実施形態では、ピラー 255 は、ポリシリコン材料で形成され、3D NAND 構造 210 にとって構造的かつ機能的に重要である。いくつかの実施形態では、そのようなポリシリコンのピラーは、ピラー内に形成された積層メモリセルのゲート電極として機能してよい。図 2 G の上面図は、ピラー 255 がワード線フィーチャ 220 に対して開口 222 内にくびれ部を形成することを示す。中央垂直構造 230 から開口 222 を通ったワード線フィーチャ 220 の流体アクセス可能性 (図 2 G において矢印で示す) は、ピラー 255 によって抑制される。いくつかの実施形態では、隣接するポリシリコンピラーの間の水平方向のギャップの大きさは、約 1 ~ 20 nm の間である。この流体アクセス可能性の低下は、材料によるワード線フィーチャ 220 の均一な充填をより難しくする。ワード線フィーチャ 220 の構造、ならびにピラー 255 の存在に起因するモリブデン材料によるワード線フィーチャ 220 の均一な充填の課題が、図 2 H、図 2

10

20

30

40

50

I、および図 2 J にさらに示される。

【 0 0 5 6 】

図 2 H は、図 2 F に示されたものと同様の 3 D N A N D 構造を通る垂直断面を示す。しかし、図 2 H は、一对のワード線フィーチャ 2 2 0 に注目し、さらに充填済みのワード線フィーチャ 2 2 0 内にポイド 2 7 5 の形成を引き起こす充填プロセスを概略的に示す。図 2 I もまた、ポイド 2 7 5 を概略的に示すが、図 2 I は、図 2 G に示された水平断面と同様に、ピラー 2 5 5 を通る水平断面によって示される。図 2 J は、くびれ部を形成しているピラー 2 5 5 の周囲におけるモリブデン材料の蓄積を示す。この蓄積は、開口 2 2 2 のピンチオフを引き起こし、ポイド 2 7 5 の領域でのさらなるモリブデン材料の堆積を不可能にする。図 2 H および図 2 I から明らかなのは、ピラー 2 5 5 の周囲に蓄積されたモリブデンの堆積が開口 2 2 2 のピンチオフを引き起こすことによりワード線フィーチャ 2 2 0 内へのさらなる前駆体の移動を妨げる前に、十分な量の堆積前駆体が中央垂直構造 2 3 0 を下方に抜けて、開口 2 2 2 を通り、くびれを形成しているピラー 2 5 5 を超えて、最も遠いワード線フィーチャ 2 2 0 に到達するように移動することに、ポイドフリーのモリブデン充填が依拠するということである。同様に、図 2 J は、上方から断面視した単一のワード線フィーチャ 2 2 0 を示す。図 2 J はまた、ピラー 2 5 5 の著しい幅が、そうでなければワード線フィーチャ 2 2 0 に通じる開口通路を、部分的に塞ぐ、および/または狭める、および/またはくびれさせるように作用するという事実により、モリブデン材料の概ねコンフォーマルな堆積がどのようにワード線フィーチャ 2 2 0 の内部をピンチオフし始めるのかを示す（なお、図 2 J の例は、図 2 I に示されたピラーのくびれ部構造の 3 D フィーチャの 2 D レンダリングとして理解可能であり、したがって、断面図ではなく平面図で見られるくびれ部を示していることに留意すべきである）。

10

20

【 0 0 5 7 】

三次元構造は、最も奥部かつ最も底部の領域を充填可能にするために、前駆体へのより長時間および/またはより集中した曝露を必要とし得る。三次元構造は、ハロゲン化モリブデン前駆体および/またはオキシハロゲン化モリブデン前駆体を採用する場合、それらのエッチング傾向に起因して特に困難である可能性があり、より長時間の集中した曝露を伴うことによって、構造の一部としてより多くのエッチングが可能になる。

【 0 0 5 8 】

図 2 K および図 2 L は、非対称なトレンチ構造の D R A M b W L の例を示す。D R A M b W L のトレンチのいくつかの充填プロセスは、最終的なトレンチ幅および抵抗 R_s が著しく非均一になるようにトレンチを歪める可能性がある。図 2 K は、未充填フィーチャ 2 6 1 と、充填後に線屈曲を示す充填済みフィーチャ 2 6 5 とを示す。本例では、フィーチャは、非対称な狭トレンチ構造の D R A M b W L である。図示のように、複数のフィーチャ 2 8 3 が基板上に図示される。フィーチャ 2 8 3 は離間しており、いくつかの実施形態では、隣り合ったフィーチャは、約 2 0 n m ~ 約 6 0 n m の間、または約 2 0 n m ~ 4 0 n m の間のピッチを有する。ピッチは、1 つのフィーチャの中央軸から隣のフィーチャの中央軸までの距離として定義される。未充填フィーチャ 2 6 1 は、フィーチャ 2 8 3 に示されるように、概ね V 字型であってよく、フィーチャの幅がフィーチャの最上部から底部にかけて狭くなる傾斜した側面を有している。フィーチャは、フィーチャ底部 2 7 3 b からフィーチャ最上部 2 7 3 a にかけて広がる。いくつかの充填操作の後、充填済みフィーチャ 2 6 5 内に線屈曲が観察される場合がある。いくつかの状況では、トレンチの対向する表面間の凝集力によって、矢印 2 6 7 で示されるように、トレンチの側面が互いに引き寄せ合う。この現象は、図 2 L に図示され、フィーチャを「閉じる (z i p p i n g u p) 」として特徴づけられ得る。フィーチャ 2 8 3 が充填されると、フィーチャ 2 8 3 の中心軸 2 9 9 からより大きな力がかかり、線屈曲が生じる。例えば、モリブデンは、フィーチャ 2 8 3 の側壁上に堆積し得る。よって、フィーチャ 2 8 3 の側壁上に堆積したモリブデン 2 8 4 a および 2 8 4 b は、近接して相互に影響し合い、この時、モリブデン - モリブデン結合半径 r は小さい。したがって、モリブデンの滑らかな成長表面の間に凝集原子間力が発生し、側壁が互いに寄せ合うことにより線屈曲が生じる。

30

40

50

【 0 0 5 9 】

以下で提供されるのは、モリブデンによってフィーチャを充填する方法である。本明細書に記載の方法は、表面処理と堆積処理とを含み、それらは、上述のような基板フィーチャを充填するために使用され得る。上述のように、モリブデンは、他の金属と比べていくつかの利点を提供する。水平に方向づけられたフィーチャおよび垂直に方向づけられたフィーチャのためのフィーチャ充填の例が以下で説明される。なお、少なくともほとんどの場合に、例は、水平に方向づけられたフィーチャおよび垂直に方向づけられたフィーチャの両方に適用可能であることに留意すべきである。水平に方向づけられたフィーチャは、一般的に、フィーチャ軸が基板表面の平面と平行になるように方向づけられたフィーチャを指す。垂直に方向づけられたフィーチャは、一般的に、フィーチャ軸が基板表面の平面と直交するように方向づけられたフィーチャを指す。

10

【 0 0 6 0 】

フィーチャの充填に先立ってフィーチャをハロゲン化モリブデンに曝露することを含むフィーチャの充填方法が、図3～図8を参照して説明される。説明されるように、ハロゲン化モリブデンは、フィーチャ底部および/またはフィーチャ側壁上の材料をエッチング、堆積、および/またはそうでなければ処理できる。

【 0 0 6 1 】

いくつかの実施形態では、方法を用いることによって、下層金属と接するようにフィーチャを充填する。そのようなフィーチャの例が図3に示される。301は、未充填フィーチャ312を示す。未充填フィーチャ312は、酸化物層305内に形成され、下層金属303と接するようにMoが充填される。未充填フィーチャ312は、側壁表面315および底部表面317によって定義される。

20

【 0 0 6 2 】

様々な実施形態によると、側壁表面315および底部表面317は、同じ材料であるか、または異なる材料であってよい。いくつかの実施形態では、酸化物層305は、露出して側壁表面315を形成してよい。同様に、下層金属303は、露出して底部表面317を形成してよい。いくつかの実施形態では、表面の酸化によって、底部表面317が金属酸化物となってもよい。いくつかの実施形態では、ライナ層(図示しない)がフィーチャの側壁および/または底部上に形成されて、側壁表面315および/または底部表面317を形成してもよい。ライナ層の例としては、TiN、WN、およびWCNが挙げられる。いくつかの実施形態では、ライナ層は、窒化モリブデン(MoN)層などのモリブデン含有ライナ層であってよい。

30

【 0 0 6 3 】

いくつかの実施形態では、側壁表面315および底部表面317が異なっている。後の堆積処理では、Moが、底部表面317上において優先的に核生成する条件下で堆積され得る。これは、ボトムアップ充填を促進し、ポイドの形成を防ぐことができる。

【 0 0 6 4 】

下層金属および/または底部表面の例としては、TiN、炭化チタンアルミニウム(TiAlC)、W、Co、Mo、Ru、Cu、ニッケル(Ni)、イリジウム(Ir)、ロジウム(Rh)、タンタル(Ta)、およびチタン(Ti)および窒化タンタル(TaN)が挙げられる。

40

【 0 0 6 5 】

本明細書に記載の方法は、フィーチャサイズの縮小に伴って生じる様々な課題を扱う。例えば、ポイドフリーのギャップ充填は、より深いフィーチャ、フィーチャの開口付近のリエントラントプロファイル、および/またはフィーチャ底部の金属表面と側壁の誘電表面との間の不十分な成長選択性に起因して、小さなフィーチャにおいてより困難となる。より小さなフィーチャは、パターンのずれをより頻繁に引き起こす可能性がある。ずれたフィーチャの例が350に示され、未充填フィーチャ312が下層金属303上にセンタリングされていない。その結果、底部表面317は、金属と誘電材料とを含んでいる。

【 0 0 6 6 】

50

いくつかの実施形態では、方法は、モリブデン・オン・モリブデン集積スキームで用いられてよい。そのような集積スキームの例が図4に示される。層401は、誘電体402とMo403とを含む。エッチング停止層(ESL)404は、層401の上に配置される。ESL404は、例えば、SiNであってよい。誘電層405は、ESL404の上に堆積される。その後、誘電層405は、パターニングおよびエッチングされ、エッチングがESL404(図示しない)で停止する。その後、未充填フィーチャ412を形成するフィーチャ412からESL404が取り除かれる。

【0067】

先行する処理操作中に、Mo403の表面にMo含有層410が形成され得る。Mo含有層410は、一般的に、アモルファス層である。Mo含有層410は、相対的に薄く、例えば、0.5nm~3nmのオーダーである。Mo含有層410は、酸素、窒素、および/または他のハロゲン類などの様々な不純物を含有し得る。表面の酸化は、水素(H₂)プラズマによって除去可能であるが、Mo含有層410は、H₂プラズマに対して概ね耐性がある。デバイス内に残されると、Mo403と、後に堆積されるMo膜との間の境界面においてより高い抵抗をもたらす可能性がある。

10

【0068】

本開示の態様は、フィーチャ内でのMoの堆積に先立って行われる表面処理に関する。様々な実施形態によると、表面処理は、ハロゲン化モリブデンへの曝露を含む。いくつかの実施形態では、ハロゲン化モリブデンは、共反応物を伴わずに提供され、堆積は生じない。いくつかの実施形態では、ハロゲン化モリブデンは、共反応物を伴って提供される。Moの薄い層が堆積され得る。

20

【0069】

いくつかの実施形態では、フィーチャは、誘電側壁表面などの誘電表面を含む。表面処理は、誘電表面上での成長を抑制し、後の導電性表面上への堆積中の選択性を高める。いくつかの実施形態では、提供直後のフィーチャは、上述のようにMo含有層を含む。表面処理は、この層を取り除き、堆積およびMo-Moインターコネクタ形成のためのクリーンなMo表面を生成する。

【0070】

図5は、モリブデンによってフィーチャを充填する方法の例示的な操作を示すプロセスフロー図である。プロセスは、操作501で開始し、誘電側壁と、金属含有コンタクトとを有するフィーチャが提供される。金属含有コンタクトは、フィーチャの底部にあってよく、誘電側壁がフィーチャ開口から金属含有コンタクトまで延びている。フィーチャは、処理チャンバに提供されてよい。いくつかの実施形態では、処理チャンバ内で1つ以上の処理操作が行われることで、誘電側壁と金属含有コンタクトとを有するフィーチャが形成されてもよい。

30

【0071】

誘電側壁の例としては、酸化物および窒化物などのケイ素含有層が挙げられる。金属含有コンタクトの例としては、金属および金属化合物膜が挙げられる。金属含有コンタクトは、概ね導電性であり、室温で少なくとも $10^4 \text{ }^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の伝導率を有してよい。例としては、TiN、TiAlC、W、Co、Mo、Ru、Cu、Ni、Rh、Ir、Ta、Ti、およびTa₂N₅が挙げられる。

40

【0072】

いくつかの実施形態では、金属含有コンタクト上に表面酸化物が存在する。さらには、いくつかの実施形態では、金属含有コンタクト上に他の不純物を含む層が存在する。一例は、図4を参照して説明したアモルファスMo含有層である。

【0073】

いくつかの実施形態では、フィーチャの少なくとも側壁からライナ層を取り除くエッチング操作が、操作501に先立って行われる。例えば、フィーチャは、底部および側壁をコンフォーマルにコーティングするTiNライナ層を含み得る。エッチングを行うことによって側壁からTiN層を取り除き、誘電材料を露出させてよい。すると、側壁表面は、

50

酸化ケイ素材料または他の誘電材料となる。

【0074】

操作503では、任意選択で洗浄が行われる。操作503は、例えば、表面酸化物および/またはエッチング残渣を除去できる。エッチング残渣の例としては、フルオロカーボン類および炭化水素ポリマー類が挙げられる。いくつかの実施形態では、操作503は、 H_2 プラズマなどの還元プラズマへの曝露を含む。いくつかの実施形態では、操作503は、誘電側壁を処理する。例えば、操作503は、誘電側壁内の有機材料を取り除く、および/または酸素を還元させてよい。これによって、後の金属含有表面上でのMo成長の選択性を向上できる。

【0075】

操作505では、表面処理が行われる。表面処理は、ハロゲン化モリブデンガスへの曝露を含む。これは、典型的には、プラズマフリーの操作である。プラズマフリーは、プラズマを活性化することなく行われる操作を指す。以下でさらに論じるように、操作505は、モリブデンの堆積を含んでもよいし、含まなくてもよい。

【0076】

図4に関して上述したように、アモルファスMo含有層が存在する実施形態では、操作505は、この層の全てまたは少なくとも一部を取り除く。同じまたは他の実施形態では、操作505は、誘電側壁表面上での核生成を抑制する。いくつかの実施形態では、操作503が操作505の後に行われる。

【0077】

プロセスは、操作507において、金属含有コンタクト上でのMoの選択的な堆積を続ける。いくつかの実施形態では、この操作は、ハロゲン化モリブデン前駆体またはオキシハロゲン化モリブデン前駆体を用いた反応を含む。プロセスは、操作509において、Moによるフィーチャの充填を続けてよい。操作507および操作509では、同じまたは異なるMo前駆体が使用されてよい。

【0078】

図6A~図6Cは、図5に係るプロセスの例が進行しているフィーチャ612の概略的な例を示す。まず、図6Aでは、650において、金属含有コンタクト603と誘電側壁615とを含むフィーチャ612が示される。本例では、金属含有コンタクト603は、Moコンタクトである。モリブデンは、Moコンタクトと接するようにフィーチャ612内に堆積される。アモルファスMo含有界面層610および表面酸化物611が図示される。本例では、誘電側壁615の表面は酸化ケイ素である。エッチング停止層(ESL)604も図示される。

【0079】

651には、操作503が行われた後のフィーチャが示される。 H_2 プラズマを用いて表面酸化物611が除去される。上述のように、この操作は、後の金属含有コンタクト603上でのMo成長の選択性を向上させるように、誘電側壁615も処理する。

【0080】

次に図6Bでは、652において、図5の操作505に関して上述した表面処理が進行しているフィーチャ612が示される。アモルファスMo含有界面層610が取り除かれる。矢印が示すように、この処理は、酸化物表面にも影響を与え、後のMo核生成を抑制する。

【0081】

653には、図5の操作507に関して上述したような選択的堆積の後のフィーチャが示される。ボトムアップの、非コンフォーマルな充填が観察される。Mo605は、下の金属含有コンタクト603から成長し、一方で、側壁表面からは成長しないか、または成長が著しく少ない。結果として、Mo605は、シームまたはポイドを有さない。

【0082】

図6Cでは、654において、図5の操作509に関して上述したようなフィーチャの充填が完了した後のフィーチャが示される。残りの充填は、ボトムアップであっても、コ

10

20

30

40

50

ンフォーマルであってもよい。Mo 607のオーバーバーデン堆積が655に示される。

【0083】

様々な実施形態によると、図5の操作505に関して上述したような表面処理は、ハロゲン化モリブデンへの曝露を含む。いくつかの実施形態では、塩化モリブデン化合物が使用される。モリブデン含有化合物は、本明細書において、Mo含有前駆体またはMo前駆体とも称する。モリブデン塩化物は、 $MoCl_x$ の式で表され、 x は2、3、4、5、または6であり、二塩化モリブデン($MoCl_2$)、三塩化モリブデン($MoCl_3$)、四塩化モリブデン($MoCl_4$)、五塩化モリブデン($MoCl_5$)、および六塩化モリブデン($MoCl_6$)を含む。いくつかの実施形態では、 $MoCl_5$ または $MoCl_6$ が使用される。説明では主に $MoCl_x$ 化合物に言及しているが、他の実施形態では、他のモリブデンハロゲン化物が使用されてよい。ハロゲン化モリブデン前駆体は、 MoX_z の式で表され、 X はハロゲン(フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)、またはヨウ素(I))であって、 z は2、3、4、5、または6である。 MoX_z 前駆体の例としては、フッ化モリブデン(MoF_6)が挙げられる。いくつかの実施形態では、非フッ素含有 MoX_z 前駆体を使用することによって、フッ素のエッチングまたは取り込みを防ぐ。いくつかの実施形態では、非臭素含有 MoX_z 前駆体および/または非ヨウ素含有 MoX_z 前駆体を使用することによって、エッチング、または臭素あるいはヨウ素の取り込みを防ぐ。

10

【0084】

いくつかの実施形態では、操作505は、共反応物ガスを伴わずにハロゲン化モリブデン化合物に曝露することを含む。そのような実施形態では、前駆体は、パルスされるか、または継続的な投入により送達される。図7は、表面処理シーケンスの2つの例を示す。第1に、 $MoCl_5$ は、アルゴン(Ar)他の不活性ガスを伴って、Nサイクルだけパルスされる。第2に、 $MoCl_5$ の継続的な投入が送達されて、その後Arパージが続く。

20

【0085】

いくつかの実施形態では、操作505は、共反応物ガスを伴ってハロゲン化モリブデン化合物に曝露させ、Moを堆積することを含む。共反応物は、一般的に、 H_2 であるが、以下に記載されるような他の還元剤が使用されてもよい。図8は、表面処理シーケンスの例を示す。例示的なシーケンス801では、 $MoCl_5$ のパルスが、介在するパージガスのパルスを伴って、 H_2 のパルスと交互に行われる。例示的なシーケンス802では、 $MoCl_5$ のパルスが、介在するパージガスのパルスを伴わずに、 H_2 のパルスと交互に行われる。別の例示的なシーケンス(図示しない)では、 $MoCl_5$ のパルスが、各サイクルにおける反応物ガスのうちの1つだけの直後にパージガスのパルスを伴って、 H_2 のパルスと交互に行われる。第3の例示的なシーケンス803では、 $MoCl_5$ は H_2 と一緒に流される。さらなる例示的なシーケンス804では、並行して流される反応物ガスが、交互のArのパルスを伴ってパルスされる。別の例示的なシーケンス805では、 H_2 ガスがチャンバ内に流されてよく、 $MoCl_5$ がチャンバ内に断続的に流される間にも、 H_2 ガスがチャンバ内に継続的に流される。

30

【0086】

図7および図8では、 $MoCl_5$ およびArの代わりに、別のハロゲン化モリブデンおよび/または別の不活性ガスが各々使用されてもよい。

40

【0087】

いくつかの実施形態では、Mo以外の金属がフィーチャ底部にある場合に、図8に示されるような表面処理(Moの堆積のための共反応物を伴う)が採用されてよい。そのような実施形態では、Mo表面層を形成することにより、後のMoの成長を促進し得る。例えば、W、Co、またはRu層がフィーチャ底部にある場合、図8に示されるような表面処理を用いて薄いMo表面層を形成してよい。

【0088】

例示的なプロセスでは、酸塩化モリブデン(MoO_2Cl_2)を使用して、処理後の2つの表面上にMoが堆積された。2つの表面は、a) オルトケイ酸テトラエチル(TEO

50

S 酸化物) によって堆積された二酸化ケイ素、および b) TiN であった。堆積は、以下の表に記載の処理後に行った。第 1 の処理は、H₂ プラズマのみを含み、第 2 の処理は、H₂ プラズマとそれに続く塩化モリブデン処理とを含み、第 3 の処理は、H₂ プラズマとそれに続く塩化モリブデンおよび水素処理とを含んだ。以下の表は、堆積された Mo の合計厚さをオングストロームで示す。

【表 1】

[Table 1]

	H ₂ プラズマ前洗浄のみ	H ₂ プラズマ前洗浄 + 30パルスの MoCl _x 表面処理	H ₂ プラズマ前洗浄 + 40サイクルの MoCl _x /H ₂
1kÅ TEOS 酸化物	98	6	11
50Å PVD TiN	173	188	209
選択性比率	1.8	31	19

10

20

【0089】

両方のハロゲン化モリブデン表面処理により、TiN と比較して、二酸化ケイ素上で核生成の著しい遅れが生じた。両方の表面処理はまた、Mo 上での堆積を増加させた。堆積を行うことで、フィーチャの充填も評価した。表面処理がない場合（前洗浄のみ）、選択性の欠如によってポイドが観察された。ポイドフリーのギャップ充填は、両方の表面処理について観察された。

【0090】

本開示の別の態様は、堆積に先立ってフィーチャ側壁を選択的に処理することを含む、金属によってフィーチャを充填する方法に関する。これらの方法は、図 9 ~ 図 15 を参照して以下で説明される。方法は、上述のハロゲン化モリブデン処理に加えて、またはハロゲン化モリブデン処理を伴わずに用いられてよい。

30

【0091】

図 9 は、特定の実施形態に係る、Mo 膜によってフィーチャを充填する方法を示すプロセスフロー図である。用途の例としては、ミドル・オブ・ライン (MOL) インターコネクト、およびバック・エンド・オブ・ライン (BEOL) インターコネクトが挙げられる。一例では、方法は、ソース/ドレインコンタクト充填に用いられてよい。方法 900 は、操作 901 において、Mo が中に堆積されるフィーチャを含む基板を提供することで開始する。基板は、半導体処理ツールに提供されてよい。

【0092】

フィーチャは、誘電層内に形成されるトレンチまたはビアであってよい。誘電材料の例としては、酸化ケイ素 (SiO₂) および酸化アルミニウム (Al₂O₃) などの酸化物、窒化ケイ素 (SiN) などの窒化物、窒素ドーパ炭化ケイ素 (NDC) および酸素ドーパ炭化ケイ素 (ODC) などの炭化物、および炭素ドーパ SiO₂ などの Low-k 誘電体が挙げられる。Mo は、下の層に電氣的に接続するようにフィーチャ内に堆積されてよい。下の層の例としては、金属、金属シリサイド類、および半導体が挙げられる。金属の例としては、Co、Ru、Cu、W、Mo、ニッケル (Ni)、イリジウム (Ir)、ロジウム (Rh)、タンタル (Ta)、およびチタン (Ti) が挙げられる。金属シリサイド類の例としては、チタンシリサイド (TiSi_x)、ニッケルシリサイド (NiSi_x)、モリブデンシリサイド (MoSi_x)、コバルトシリサイド (CoSi_x)、プラチナ

40

50

シリサイド ($PtSi_x$)、ルテニウムシリサイド ($RuSi_x$)、およびニッケルプラチナシリサイド ($NiPt_ySi_x$) が挙げられる。半導体の例としては、ケイ素 (Si)、シリコンゲルマニウム ($SiGe$)、およびヒ化ガリウム ($GaAs$) が挙げられ、炭素 (C)、ヒ素 (As)、ホウ素 (B)、リン (P)、スズ (Sn)、およびアンチモン (Sb) などの半導体ドーパントを伴うか、または伴わない。

【0093】

フィーチャは、一般的に、側壁表面を有する側壁と、底部表面を有する底部とを有する。側壁は、1つ以上の層から成っていてよい。側壁は、フィールド領域から底部まで延びる。フィーチャ底部は、フィーチャ内の第1の側壁から、フィーチャ内の第2の側壁まで延びてよく、1つ以上の層から成っていてよい。側壁表面は、側壁上の露出した領域であり、ウエハ処理中に変化してよい。例えば、側壁表面は、第2の材料が側壁上に堆積された後、第1の材料から第2の材料に変化してよい。同様に、底部表面は、底部上の露出した領域であり、ウエハ処理中に変化してよい。いくつかの実施形態では、側壁表面は、底部表面と同じ材料であってよい。例えば、いくつかの実施形態では、提供直後の側壁表面および底部表面は、 TiN である。いくつかの実施形態では、側壁表面の材料は、底部表面の材料と異なってもよい。例えば、底部表面は、金属シリサイドであって、側壁表面は、 SiO_2 などの酸化ケイ素であってよい。

10

【0094】

任意の Mo の堆積に先立って、ライナ層が未充填フィーチャをライニングし、側壁表面および/または底部表面を形成してよい。いくつかの実施形態では、ライナ層は、フィーチャ全体をライニングし、側壁表面および底部表面を形成する。いくつかの他の実施形態では、ライナ層は、フィーチャの一部のみをライニングする。例えば、 TiN 層が側壁をライニングし、底部表面をライニングしないままとしてよい。いくつかの実施形態では、ライナ層は、拡散バリアおよび/または接着層である。ライナ層の材料の例としては、金属窒化物 (例えば、 TiN または窒化タンタル (TaN) バリア層)、および金属 (例えば、 Ti 接着層) が挙げられる。

20

【0095】

いくつかの実施形態では、底部表面および側壁表面は酸化される。酸化は、フィーチャの表面を空気または他の酸化条件に曝露することにより生じ得る。例えば、金属シリサイド (MSi_x であって、 M は金属) 表面は、空気への曝露によって酸化して酸化金属シリサイド (MSi_xO_y) となつてよい。酸化表面の他の例としては、酸化金属窒化物 (MN_xO_y)、酸化ケイ素 (SiO_x)、および酸化シリコンゲルマニウム ($SiGeO_x$) が挙げられる。

30

【0096】

いくつかの実施形態では、酸化条件は、基板の処理操作または搬送操作中に付随的に生じる。いくつかの実施形態では、意図的な酸化が、以下でさらに説明するように行われる。

【0097】

いくつかの実施形態では、ライナ層は、コンフォーマルな W 層または Mo 層などのコンフォーマルな金属層である。これについて、以下でさらに説明する。

40

【0098】

操作 902 では、フィールド領域および/または側壁の少なくとも上部が処理され、一方で底部表面が処理されないか処理の程度が少なくなるように、ライナ層が選択的に処理される。

【0099】

様々な実施形態によると、操作 902 は、フィールド領域および/またはフィーチャの上部側壁の選択的な酸化または窒化を含んでよい。また、いくつかの実施形態では、操作 902 は、フィールド領域および/またはフィーチャの上部側壁の選択的なハロゲン化を含む。

【0100】

50

いくつかの実施形態では、操作 902 は、フィールド領域および/またはフィーチャの上部側壁の選択的な酸化を含む。例えば、TiN 層が酸化することにより、酸化チタン (TiO₂) を形成してよい。別の例では、Mo ライナ層または W ライナ層が酸化することにより、MoO_x 層または WO_x 層を形成する。

【0101】

いくつかの実施形態では、操作 902 は、フィールド領域および/またはフィーチャの上部側壁の選択的な窒化を含む。一例では、Mo ライナ層または W ライナ層を処理することにより、MoN 層または WN 層を形成する。形成され得る層の他の例としては、炭窒化タンゲステン (WCN) および炭化モリブデン (MoC) が挙げられる。

【0102】

いくつかの実施形態では、操作 902 は、フィールド領域および/またはフィーチャの上部側壁の選択的なハロゲン化を含む。一例では、Mo ライナ層または W ライナ層を処理することにより、MoX_y 層または WX_y 層を形成し、X は任意のハロゲンであり、y は 0 ~ 3 の間の数字 (終点を含む) である。別の例では、MoN_z または WN_z を処理することにより、MoN_zX_y 層または WN_zX_y 層を形成し、X は任意のハロゲンであり、y は 0 ~ 3 の間の数字 (終点を含む) であり、z は 0 ~ 2 の間の数字 (終点を含む) である。別の例では、MoC_z または WC_z を処理することにより、MoC_zX_y 層または WC_zX_y 層を形成し、X は任意のハロゲンであり、y は 0 ~ 3 の間の数字 (終点を含む) であり、z は 0 ~ 2 の間の数字 (終点を含む) である。別の例では、MoO_z または WO_z を処理することにより、MoO_zX_y または WO_zX_y を形成し、X は任意のハロゲンであり、y は 0 ~ 3 の間の数字 (終点を含む) であり、z は 0 ~ 2 の間の数字 (終点を含む) である。

【0103】

いくつかの実施形態では、操作 902 は、その後の処理済みの表面上への堆積を選択的に抑制する。いくつかの実施形態では、操作 902 に続いて、処理済みのライナ層がエッチングされる。これらのアプローチは、異なる堆積表面を提供し、フィーチャの底部における選択的な堆積およびボトムアップの充填を促進する。

【0104】

その後、操作 903 において、フィーチャが Mo によって充填される。Mo の堆積について、以下でさらに説明する。

【0105】

図 10A は、特定の実施形態において、Mo によって充填されるフィーチャの例を示す。窒化チタン (TiN) ライナ層 1015 を有するフィーチャ 1001 が図示される。フィーチャ 1001 は、下層金属シリサイド (MSi_x) 1007 に接続するように誘電材料 1013 内に形成される。下層 MSi_x は、半導体層 1006、例えば、ケイ素 (Si) またはシリコンゲルマニウム (SiGe) に接続されている。このスタックは、トランジスタ接合構造で使用されてよい。MSi_x 層の一例は、チタンシリサイド (TiSi_x) である。

【0106】

TiN ライナ層 1015 は、フィーチャ 1001 をライニングする。TiN ライナ層 1015 は、ソース/ドレイン用途のためのトレンチコンタクトにおいて、TiSi_x などの金属シリサイドの最上部上で使用される拡散バリア層である。TiN 層 1015 の一つの目的は、MSi_x と上層の金属との間の任意の潜在的な反応を防ぐことである。別の目的は、MSi_x または他の層をフッ素攻撃から保護することである。さらに別の目的は、MSi_x が空気中で、または後の処理中に酸化することを防ぐことである。図 10A の例では、TiN 層 1015 は、フィーチャ 1001 のフィーチャ側壁 1011、フィーチャ底部 1005、およびフィールド領域 1017 上に存在する。

【0107】

フィーチャ 1001 内におけるモリブデンなどの金属の堆積は、全ての領域上で Mo 核生成をもたらす可能性がある。膜が成長すると、フィーチャの最上部においてピンチオフを引き起こす可能性があり、フィーチャ内での反応物のさらなる拡散を妨げ、ボイドの形

10

20

30

40

50

成をもたらす。これは、図10Aに図示されるようなフィーチャ内に生じると共に、均一な側壁および底部表面を有する他のフィーチャでも生じる。

【0108】

図10Bは、選択的な酸化によってフィールド領域1017および上部側壁部分1011a上にTiON層1015aを形成した後のフィーチャ1001を示す。TiNライナ層1015が、底部表面1005上、ならびに下部側壁部分1011b上に残っている。TiON層の酸素濃度は、フィーチャ深さに伴って減少する勾配であってよい。

【0109】

図10Cは、Moの堆積後のフィーチャ1001を示す。Mo膜の核生成は、TiON層1015a上で抑制される。これによって、フィーチャ底部1005からMoが成長可能となり、バルクMo1023のボトムアップ堆積をもたらされる。充填を継続してフィーチャ1001を完全に充填してもよい。

【0110】

図11は、TiNおよび酸化TiN(TiON)の両方の上へのMo堆積のALDサイクル数を重ねた後の膜厚を示すプロットである。図11に見られるように、Moの成長は、TiON上で抑制される。TiNは、物理気相堆積(PVD)によって堆積される。

【0111】

いくつかの実施形態では、選択的な酸化に先立って、Mo、MoN、W、WCN、またはWNなどの金属または金属含有膜のライナ層がフィーチャ内にコンフォーマルに堆積される。このライナ層は、TiN層または他のライナ層が存在する場合には、TiN層または他のライナ層の上に堆積されるか、またはフィーチャ内の初期ライナ層であってもよい。このライナ層は、選択的に酸化することにより、図2BのTiON層と同様に金属酸化物層を形成し、その後フィーチャの底部分での選択的な堆積が続く。一例が、図14A~図14Dに関して以下でさらに説明される。

【0112】

図12は、Mo膜によってフィーチャを充填する方法1200を示すプロセスフロー図である。操作1211では、フィーチャを含む基板が提供される。フィーチャはMoによって充填される。操作1211は、図9で操作901に関して上述したものと同様であってよい。操作1212では、コンフォーマルな金属含有ライナ層がフィーチャ内に堆積される。操作1213では、フィールド領域および/または側壁の上側部分が処理される。様々な実施形態によると、これは、フィールド領域および/または側壁の上側領域の酸化および/または窒化を含み得る。操作1214では、処理済みの領域が選択的にエッチングされる。操作1214は、以下でさらに説明されるようなハロゲン化モリブデン化合物への曝露を含み得る。その結果、コンフォーマルな金属含有層が処理済みの領域から取り除かれる。これによって、誘電側壁を露出させることができる。その後、図9の操作903に関して上述したように、モリブデンがフィーチャ内に堆積される。

【0113】

図13A~図13Dは、図12に係る方法の概略的な例を示す。図13Aでは、誘電層1313内に形成されたフィーチャ1301が示される。フィーチャ1301は、誘電側壁1305とフィーチャ底部1304とを含む。フィールド領域1303は、フィーチャ開口を囲んでいる。コンフォーマルなライナ層1315がフィーチャ1301をライニングし、誘電側壁1305およびフィーチャ底部1304をライニングすることを含む。いくつかの実施形態では、コンフォーマルなライナ層1315は、TiN層などの拡散バリアであってよい。金属は、層1306内の金属シリサイド層1308に接するようにフィーチャ1301内に堆積される。金属シリサイド層は、例えば、チタン(TiSix)層であってよい。層1306は、Si層またはSiGe層などの半導体層であってよい。

【0114】

図13Bは、フィーチャ内にコンフォーマルな金属含有ライナ層1317を堆積した後のフィーチャ1301を示す。図13Bの例では、コンフォーマルな金属含有ライナ層1317は、コンフォーマルなライナ層1315を覆っている。

10

20

30

40

50

【0115】

図13Cは、金属含有ライナ層1317のフィールド領域および上側側壁を選択的に処理することによって、処理済みのコンフォーマルな金属含有ライナ層1317aをフィールド領域および上側側壁上に形成し、未処理のコンフォーマルな金属含有ライナ層1317を下側側壁およびフィーチャ底部上に形成した後のフィーチャ1301を示す。

【0116】

図13Dは、エッチングによって、コンフォーマルなライナ層1315および処理済みのコンフォーマルな金属含有ライナ層1317aを上側側壁およびフィールド領域から取り除いた後のフィーチャ1301を示す。この操作は、フィーチャ1301の誘電側壁1305を露出させ、フィーチャ底部1304および下側側壁上にはライナ層1315（例えば、TiN層）および金属含有ライナ層1317（例えば、Mo層またはW層）を残す。

10

【0117】

図14A～図14Dは、図9に係る別の方法の概略的な例を示す。図14A～図14Cは図13A～13Cと同様であり、コンフォーマルなライナ層1415上にコンフォーマルな金属含有ライナ層1417の堆積を有する。図14Bでは、いくつかの実施形態では、層1417は、TiN層または他の拡散バリア上に堆積され得るコンフォーマルなMo層またはW層であってよい。図14Cは、図14Cに関して上述したような選択的な処理後のフィーチャ1401を示す。

【0118】

図14Dは、金属を堆積した後のフィーチャ1401を示す。金属膜の核生成は、処理済みの金属含有ライナ層1417a上で抑制される。これによって、フィーチャ底部1404から金属が成長可能となり、バルク金属1423のボトムアップ堆積がもたらされる。充填を継続してフィーチャを完全に充填してもよい。

20

【0119】

いくつかの実施形態では、フィールド領域およびフィーチャの上側部分の選択的な酸化または窒化は、イオンビームエッチングシステムにおいて、マイルド酸素イオンまたは窒素イオンの衝撃を伴う。イオンビームエッチングシステムの例が、図19において以下で説明される。そのようなシステムでは、基板が適切に傾斜および回転されることにより、イオンの入射角、ひいては選択的な酸化を制御してよい。図15を参照し、側壁の深さに到達するイオンビーム角度の例が示されている。基板を適切に傾斜および回転させることにより、側壁および/またはフィールド領域を選択的に酸化または窒化させるようにイオンビームを方向づけできる。

30

【0120】

パターニングされたウエハのフィールド領域および上側側壁は、いかなる材料も除去することなく選択的に酸化可能である。TiN膜の場合には、TiONがフィールドおよび（必要に応じて）上側側壁領域に形成され得るが、TiNはフィーチャの底部において未酸化のままとなる。TiN膜の上に先行して堆積されているコンフォーマルなMo、W、または他の金属膜の場合には、MoO_x、WO_x、または他の金属酸化物がフィールド領域、および必要に応じて上側側壁に形成され得るが、Mo、W、または他の金属は、フィーチャの底部において未酸化のままとなる。

40

【0121】

パターニングされたウエハのフィールド領域および上側側壁は、ハロゲンガス源を使用して上述のように選択的にハロゲン化できる。ガスの例としては、塩素（Cl₂）、臭素（Br₂）、ヨウ素（I₂）、臭化水素（HBr）、およびヨウ化水素（HI）が挙げられる。これらは各々、不活性ガス（例えば、Ar）および/またはH₂との混合で提供されてよく、混合の例としては、Ar/Cl₂、Ar/Br₂、Ar/I₂、Ar/HBr、Ar/HI、H₂/Cl₂、H₂/Br₂、H₂/I₂、H₂/HBr、およびH₂/HIが挙げられる。ハロゲン化されると、表面が不動態化され、堆積が抑制される。

【0122】

50

いくつかの実施形態では、エッチングまたは堆積処理の後に、成長表面が復元されてよい。例えば、図面の操作 902 または図 12 の操作 1214 の後に、膜が脱ハロゲン化、脱酸化、または脱窒化されてよい。例えば、元の成長表面を復元するために、ハロゲン化層は、 H_2 ガスまたはプラズマへの曝露によって処理されるか、および / またはエッチングできる。熱式およびプラズマ O_2 、 N_2 、 Cl_2 、およびモリブデンハロゲン化物を含む、多様なエッチング化学物質を使用して元の成長表面を復元できる。また、選択的な酸化または選択的な窒化後にこれらの技術を用いることにより、元の成長表面を復元してもよい。

【0123】

一例では、プロセスは、膜の選択的な処理と、それに続く Mo の堆積またはエッチングと、それに続く復元（例えば、脱ハロゲン化）と、それに続く Mo の堆積またはエッチングとを含み得る。

【0124】

いくつかの実施形態では、選択的な処理（例えば、酸化、窒化、またはハロゲン化）は、イオン衝撃を含まない。例えば、適切なソースガスから生成されたプラズマへの曝露を用いてよい。プラズマは、様々な実施形態に応じて、容量的に結合されるか、または誘導的に結合されてもよい。プラズマは、リモートで生成されるか、または *in situ* で生成されてもよい。そのような曝露は、基板を傾斜させることなく実行されてもよい。

【0125】

例えば、低電力の、バイアスのかかった酸素、窒素、またはハロゲンプラズマが、高圧システムにおいて基板を傾斜させることなく使用されてよい。圧力が十分に高い（ $2 Torr$ を超える）場合には、フィーチャの底部が未処理のままとなる。いくつかの実施形態では、図 19 を参照して説明されるイオンビームエッチングシステムが、処理の深さに対してより優れた制御を提供する。選択的な窒化は、上述の方法のいずれかによって、しかしマイルド窒素プラズマを使用して行われてよい。選択的なハロゲン化は、上述の方法のいずれかによって、しかしマイルドハロゲンプラズマを使用して行われてよい。

【0126】

いくつかの実施形態では、プラズマ曝露操作における H_2 ガスと処理ガス（酸化ガス、窒化ガス、またはハロゲン化ガス）との比をチューニングすることによって、選択的な処理プロファイルがフィーチャ内で調整される。プラズマイオンはフィールド / 上側側壁上でより支配的であり、一方で H_2 ラジカルは底部においてより支配的であり、よってフィーチャ上の選択的な処理を可能にする。

モリブデン堆積

【0127】

本明細書に記載の方法では、モリブデンの堆積は、図 4 ~ 図 15 を参照して上述された処理の後に行われてよい。本明細書に記載のモリブデンの堆積は、モリブデン前駆体とも称する Mo 含有前駆体を反応させることを含む。いくつかの実施形態では、上述のようなハロゲン化モリブデン化合物が使用される。ハロゲン化モリブデン化合物を使用する表面処理を含む方法では、同じまたは異なる化合物が堆積に使用されてよい。

【0128】

いくつかの実施形態では、 Mo 前駆体は、塩化モリブデン前駆体または $MoCl_x$ 前駆体とも称する塩化モリブデン ($MoCl_x$) 化合物である。例えば、図 5 の操作 507 および / または操作 509、図 9 の操作 903、または図 12 の操作 1215 は、オキシハロゲン化モリブデン前駆体を使用してよい。塩化モリブデン前駆体は、 $MoCl_x$ の式によって表され、 x は 2、3、4、5、または 6 であり、二塩化モリブデン ($MoCl_2$)、三塩化モリブデン ($MoCl_3$)、四塩化モリブデン ($MoCl_4$)、五塩化モリブデン ($MoCl_5$)、および六塩化モリブデン ($MoCl_6$) を含む。いくつかの実施形態では、 $MoCl_5$ または $MoCl_6$ が使用される。説明では主に $MoCl_x$ 前駆体に言及しているが、他の実施形態では、他のハロゲン化モリブデン前駆体が使用されてよい。ハロゲン化モリブデン前駆体は、 MoX_z の式で表され、 X はハロゲン（フッ素 (F)、塩素

10

20

30

40

50

(Cl)、臭素(Br)、またはヨウ素(I))であって、zは2、3、4、5、または6である。MoX_z前駆体の例としては、フッ化モリブデン(MoF₆)が挙げられる。いくつかの実施形態では、非フッ素含有MoX_z前駆体を使用することによって、フッ素のエッチングまたは取り込みを防ぐ。いくつかの実施形態では、非臭素含有MoX_z前駆体および/または非ヨウ素含有MoX_z前駆体を使用することによって、エッチング、または臭素あるいはヨウ素の取り込みを防ぐ。

【0129】

いくつかの実施形態では、フィーチャは、オキシハロゲン化モリブデン前駆体を使用して充填されてよい。例えば、図5の操作507および/または509、図9の操作903、または図12の操作1215は、オキシハロゲン化モリブデン前駆体を使用してよい。オキシハロゲン化モリブデン前駆体は、MoO_yX_zの式で表され、Xはハロゲン(フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)、またはヨウ素(I))であり、yおよびzは、MoO_yX_zが安定した化合物を形成するように0より大きい数字である。モリブデンオキシハロゲン化物の例としては、二塩化二酸化モリブデン(MoO₂Cl₂)、四塩化酸化モリブデン(MoOCl₄)、四フッ化酸化モリブデン(MoOF₄)、二臭化二酸化モリブデン(MoO₂Br₂)、およびモリブデンヨウ化物MoO₂I、およびMo₄O₁₁Iが挙げられる。本明細書で使用されるオキシハロゲン化モリブデン前駆体の用語は、上述のようなオキシハロゲン化モリブデン前駆体、または、モリブデン、酸素、ハロゲン化物、および1つ以上の他の元素を含むモリブデン含有オキシハロゲン化物前駆体を指し得ることが理解されるべきである。いくつかの実施形態では、オキシハロゲン化モリブデンまたはモリブデン含有オキシハロゲン化物は、複数の異なるハロゲン類(例えば、FおよびCl、および/またはI、および/またはBr)を含んでよい。フィーチャは、MoCl_x前駆体、MoO_yX_z前駆体、またはそれらの組み合わせを使用してモリブデンによって充填されてよい。

【0130】

フィーチャ内へのモリブデンの堆積のために、モリブデン前駆体が共反応物と反応してもよい。共反応物の例としては、水素(H₂)、シラン(SiH₄)、ジボラン(B₂H₆)、ゲルマン(GeH₄)、アンモニア(NH₃)、およびヒドラジン(N₂H₄)が挙げられる。

【0131】

いくつかの実施形態では、モリブデンの堆積には、プラズマベースのプロセスを用いてよい。ガスがリモートプラズマ生成器、またはin situプラズマ生成器に供給されることにより、プラズマ種を生成してよい。プラズマを生成するために使用され得るガスの例としては、H₂などの水素含有ガス、窒素(N₂)などの窒素含有ガス、ならびにArおよびNH₃などの他のガスが挙げられ得る。プラズマ種は、不活性であるか、またはモリブデン前駆体と反応することにより膜を生成してよい。

【0132】

フィーチャは、原子層堆積(ALD)または化学気相堆積(CVD)を用いて、モリブデンによって充填されてよい。熱式ALDまたはプラズマ励起ALD(PEALD)が用いられてよい。同様に、熱式またはプラズマ励起CVD(PECVD)が用いられてよい。

【0133】

ALDは、前駆体および反応物の投入が堆積チャンバ内に順次導入される表面媒介(surface-mediated)堆積技術である。1サイクル以上のモリブデン前駆体および反応物の順次投入が、Moを堆積するために用いられてよい。例えば、(例えば、図5の操作505または507のような)初期モリブデン層の堆積において、MoCl₅が前駆体として使用され、H₂が還元剤として使用されてよい。MoCl₅およびH₂の投入は、間に流されるアルゴンなどのパージガスを伴って堆積チャンバ内に順次導入される。ALDのために基板の温度およびチャンバの圧力が制御されてよい。例えば、基板は、200 ~ 800 の間に加熱されてよく、例えば、250 ~ 550 の間、または300 ~ 500 の間、350 ~ 450 の間である。いくつかの実施形態では、チャ

ンバは、10 Torr ~ 200 Torr の間に加圧されてよく、例えば、50 Torr ~ 90 Torr の間である。いくつかの実施形態では、温度および/または圧力を利用して反応速度を制御してよい。いくつかの実施形態では、温度および/または圧力を利用して選択性を制御してよい。

【0134】

いくつかの実施形態では、モリブデンの充填は、CVDを含んでよい。CVDプロセスでは、モリブデン前駆体および反応物は共に堆積チャンバ内で気相である。一般的に言えば、CVDプロセスは、ALDプロセスよりも速くフィーチャを充填する。一例では、前駆体は、 MoO_2Cl_2 などの酸塩化モリブデンであってよく、 H_2 などの反応物を伴ってチャンバ内に流される。本例では、ウエハは、前駆体および反応物に同時に曝露されることによって、反応してフィーチャがMoで充填される。

10

【0135】

さらにいくつかの他の実施形態では、フィーチャは、パルスCVDプロセスを用いて充填されてよい。パルスCVDプロセスは、反応物を継続的にチャンバ内に流し、その間に前駆体のパルスがチャンバ内に流される。例えば、 H_2 ガスがチャンバ内に流され、モリブデン含有前駆体がチャンバ内に断続的に流される間にも、 H_2 ガスがチャンバ内に継続的に流されていてもよい。基板の温度およびチャンバ内の圧力が、CVD操作中に制御され得る。

【0136】

モリブデンは、本明細書に記載の方法を用いてフィーチャ内に選択的に堆積されてよい。選択的な堆積は、第2の材料に対して、第1の材料上への優先的な堆積を指す。モリブデンの堆積および成長は、誘電材料上でのモリブデンの堆積および成長と比較して、金属材料上においてより容易であってよい。例えば、フィーチャは、 SiO_2 の側壁表面と、フィーチャの底部分のTiNプラグとを有してよい。選択的な堆積では、モリブデンがフィーチャ内に堆積されて、TiNプラグ上で成長する一方で、 SiO_2 側壁表面上で成長しなくて(または成長の程度が少なくて)よい。

20

【0137】

前駆体ガス、還元剤、プロセス温度、プロセス圧力、および曝露時間などのプロセス条件が、堆積されるモリブデン膜の選択性に影響を及ぼし得る。異なる前駆体ガスは、モリブデン膜が選択的に堆積され得る異なるプロセスウィンドウを有し得る。一般的に言うと、 MoCl_5 ガスは、より大きなプロセスウィンドウを有し、すなわち、前駆体ガスがその選択性を保つ広い温度および圧力範囲を有する。例えば、 MoCl_5 は、プロセス温度が200 ~ 800、例えば、250 ~ 550、または300 ~ 500の場合に、誘電材料に対して、金属材料上に選択的に堆積され得る。一般的に言うと、より高いプロセス温度、およびより高いプロセス圧力は、堆積されるガスの選択性を低下させる。例えば、より高い温度では、 MoCl_5 などの前駆体ガスは、その選択性を失い、フィーチャ内の金属表面および誘電表面の両方の上にモリブデン膜を堆積させ得る。

30

【0138】

MoCl_5 は、異なる反応物と反応することにより、モリブデン膜を堆積してよい。以下説明するのは、 MoCl_5 前駆体および異なるプロセス制御を用いてフィーチャ内にモリブデン膜を堆積する例である。第1の例では、 MoCl_5 前駆体は、上述の堆積方法を用いて水素(H_2)反応物と反応する。本明細書の記載では、金属前駆体が共反応物としての H_2 (水素反応物または H_2 反応物とも称する)と反応する。しかし、水素の代わりに、 SiH_4 、 B_2H_6 、 NH_3 などの他の水素含有反応物を含む他の反応物が必要に応じて使用されてもよい。 B_2H_6 および/または SiH_4 などの反応物は、より強い還元剤であるが、それらはより高い抵抗率ももたらす可能性がある。したがって、いくつかの実施形態では、本明細書に記載のように H_2 を使用することが有利である。モリブデン膜の選択的な堆積のためのプロセス温度は、200 ~ 800の間、例えば、250 ~ 550、または300 ~ 500であってよい。これらの温度では、モリブデン膜は、誘電表面に対して、フィーチャ内のTiN表面などの導電性金属または金属化合物表面上に

40

50

選択的に堆積される。モリブデン膜は、フィーチャ内における導電性表面が位置する場所から成長する。導電性表面がフィーチャの底部のTiNプラグである場合、モリブデン膜は、フィーチャの底部から堆積および成長してよい。第2の例では、モリブデン膜は、 MoCl_5 前駆体および H_2 反応物を使用するが、より高い温度、すなわち800よりも高い温度で堆積されてよい。このプロセスウィンドウは、フィーチャ内の誘電表面および導電性表面の両方の上にモリブデン膜を堆積させ得る。誘電表面上へのモリブデン膜の堆積を用いることによって、フィーチャ内にバリアレスのモリブデン層を形成してよい。

【0139】

いくつかの実施形態では、選択的な堆積は、オキシハロゲン化モリブデン前駆体を使用して行われる。上述のように、上述の表面処理は、 MoO_2Cl_2 を用いたMoの堆積の選択性を著しく向上させる。先に示したように、 MoO_yX_z 前駆体の例としては、 MoO_2Cl_2 、 MoOCl_4 、 MoOF_4 、 MoO_2Br_2 、 MoO_2I 、および $\text{Mo}_4\text{O}_{11}\text{I}$ が挙げられる。フィーチャは、ALD、プラズマ励起ALD、化学気相堆積(CVD)、またはプラズマ励起CVDを用いて充填されてよい。ALDまたはCVDにおいて、 H_2 が還元剤であってよい。モリブデンは、表面処理で使用される MoCl_x 前駆体よりも、オキシハロゲン化モリブデン前駆体を使用する場合により速く堆積される。例えば、 MoO_yX_z 前駆体は、非プラズマプロセスに関して、 MoCl_x 前駆体の少なくとも二倍の堆積速度でモリブデンを堆積させ得る。プラズマ励起プロセスを用いることによって、より低い温度でフィーチャを充填し、かつ/または堆積速度を上昇させてよい。

【0140】

いくつかの実施形態では、フィーチャの充填は、核生成層の堆積を含み得る。核生成層は、バルク堆積を支える薄膜である。核生成層は、フィーチャに対してコンフォーマルであってよい。多くの実施形態では、核生成層は、ALDプロセスによって堆積される。いくつかの実施形態では、Mo核生成層が、ホウ素含有還元剤(例えば、 B_2H_6)またはケイ素含有還元剤(例えば、 SiH_4)のうちの1つ以上を共反応物として使用して堆積される。例えば、1以上のS/MoサイクルまたはMo/Sサイクルを用いてMo核生成層を堆積させてよい。別の例では、1以上のB/MoサイクルまたはMo/Bサイクルを用いて、バルクMo層が上に堆積されるMo核生成層を堆積させてよい。Bは、ジボランまたは他のホウ素含有還元剤のパルスを指し、Sは、シランまたは他のケイ素含有還元剤のパルスを指し、よってS/Moは、シランのパルスとそれに続く他のMo含有前駆体のパルスを指す。B/MoおよびS/Moサイクル(または、Mo/Bおよび/またはMo/S)は、共にMo核生成層を堆積するために用いられてよい。Mo核生成層は、例えば、 $x(\text{B}/\text{Mo}) + y(\text{S}/\text{Mo})$ であって、 x および y は整数である。ホウ素含有反応物の例としては、ジボラン(B_2H_6)、アルキルボラン類、アルキルボロン、アミノボラン類(CH_3)₂NB(CH₂)₂、 $\text{C}_2\text{B}_n\text{H}_{n+2}$ などのカルボラン類、および他のボラン類が挙げられる。ボラン類の例としては、 B_nH_{n+4} 、 B_nH_{n+6} 、 B_nH_{n+8} 、 B_nH_m が挙げられ、 n は、1~10の整数であり、 m は、 m と異なる整数である。ケイ素含有還元剤の例としては、シラン(SiH_4)、およびジシラン(Si_2H_6)などの他のシラン類が挙げられる。

【0141】

いくつかの実施形態では、Mo核生成層の堆積は、非酸素含有前駆体、例えば、六フッ化モリブデン(MoF_6)または五塩化モリブデン(MoCl_5)の使用を含んでよい。酸素含有前駆体の中の酸素は、ケイ素含有還元剤またはホウ素含有還元剤と反応することによって、不純で、高抵抗率の膜である MoSi_xO_y または MoB_xO_y を形成し得る。いくつかの実施形態では、酸素含有前駆体は、酸素の取り込みを最小限として核生成層の堆積に使用されてよい。酸素の取り込みは、高い還元剤流量(例えば、100:1より大きい、酸素含有Mo前駆体に対する還元剤の体積流量)によって最小限にできる。

【0142】

いくつかの実施形態では、Mo核生成層の堆積用の還元ガスとして、ホウ素含有還元ガスまたはケイ素含有還元ガスの代わりに H_2 が使用されてよい。Mo核生成層の堆積厚さ

の例は、5 ~ 30 の範囲である。この範囲の下限の膜は、連続的でない場合があるが、連続するバルクMo成長の開始を助けられる限りは、その厚さは十分であり得る。

【0143】

いくつかの実施形態では、核生成層またはバルクMo層の堆積中の還元剤パルスは、Mo前駆体パルスよりも低い基板温度で行われてよい。例えば、または B_2H_6 または SiH_4 （または、他のホウ素含有還元剤またはケイ素含有還元剤）は、300よりも低い温度でパルスされ、Moは300よりも高い温度でパルスされてよい。

【0144】

いくつかの実施形態では、還元剤は、 NH_3 、またはヒドラジン（ N_2H_4 ）などの他の窒素含有還元剤である。誘電体上での NH_3 の化学吸着は、 H_2 の化学吸着よりも好ましい。いくつかの実施形態では、還元剤および前駆体は、それらが還元剤の解離を伴わずに反応するように選択される。 NH_3 は、解離することなく金属酸塩化物および金属塩化物と反応する。これは、例えば、 H_2 を還元剤として使用した金属酸塩化物によるALDと対照的である。 H_2 は、表面上で解離することによって、吸着された原子状水素を形成し、それによって、誘電表面上における金属の初期核生成中に、非常に低い濃度の活性種および低い表面被覆率をもたらす。 NH_3 、および金属酸塩化物前駆体または金属塩化物前駆体を使用することによって、同じ金属前駆体の H_2 還元で使用されるよりも低い数百度までの堆積温度において、核生成の遅れが軽減されるか、または取り除かれる。

【0145】

いくつかの実施形態では、還元剤は、 B_2H_6 または SiH_4 などのホウ素含有還元剤またはケイ素含有還元剤であってよい。これらの還元剤は、金属塩化物前駆体と共に、金属酸塩化物と共に使用されてよいが、 B_2H_6 および SiH_4 は、ALDプロセス中に副生成物として形成される水と反応して、固体の B_2O_3 および SiO_2 を形成し得る。これらは絶縁であり、膜内にとどまることにより抵抗率を上昇させ得る。 NH_3 の使用もまた、 Al_2O_3 を含む特定の表面上での B_2H_6 および SiH_4 のALDプロセスに対して、向上した接着力を有する。結果として得られる核生成層は、一般的に、純元素の膜ではなく、金属窒化物膜または金属酸窒化物膜である。いくつかの実施形態では、特に、堆積が低温で行われる場合に、堆積による残留塩素または残留フッ素が存在し得る。いくつかの実施形態では、極微量の残留塩素または残留フッ素が存在し得る。いくつかの実施形態では、核生成層は、アモルファス層である。膜内の不純物（例えば、酸素、 NH_3 、塩素、または他のハロゲン類）が、アモルファス微細構造の成長を促進する。いくつかの実施形態では、堆積直後の核生成層は、アモルファス酸窒化モリブデン層またはアモルファス窒化モリブデン層である。アモルファスの特性は、後に堆積される導体の大きな粒成長をテンプレート化させる。酸化物表面に対する窒化物または酸窒化物の表面エネルギーは、酸化物表面上における金属の表面エネルギーよりもはるかに好ましく、誘電体上の連続的で滑らかな膜の形成を促進する。これによって、薄く、連続した層の形成が可能となる。核生成層の厚さの例は、堆積直後に5 ~ 30 の範囲である。これは、例えば、温度に応じて約5 ~ 50 ALDサイクルであってよい。

エッチング

【0146】

エッチング操作は、Mo膜によってフィーチャを充填する方法において用いられてよい。エッチング操作は、フィーチャから金属および窒化物などの金属を取り除く。例えば、エッチングプロセスは、ライナ層を部分的にまたは完全にフィーチャから取り除いてよい。別の例では、エッチングプロセスを用いてライナ層の厚さを減少させてもよい。エッチング操作は、いくつかの実施形態では、Moハロゲン化物内にソーキングされるフィーチャのソーキングを含んでよい。いくつかの実施形態では、エッチング操作は、 $MoCl_5$ などの $MoCl_x$ を用いたフィーチャのソーキングを含む。いくつかの実施形態では、ソーキングは、ハロゲン化Moガスを用いて継続的に行われてよい。いくつかの実施形態では、ソーキングはパルスされてよく、アルゴン（Ar）などのパージガスを伴ってハロゲン化Moをサイクルしてよい。

10

20

30

40

50

【0147】

M o C l_x前駆体は、堆積操作およびエッチング操作の両方で使用されてよい。例えば、特定のプロセスウィンドウでは、M o C l₅前駆体は、M o膜の成長と、フィーチャ内の金属または金属化合物膜のエッチングとを同時に行い得る。プロセスは、材料が除去される割合が、前駆体によって材料が堆積されるよりも大きい場合に、純エッチング操作とみなされる。前駆体が材料を堆積するスピード、および材料をエッチングするスピードは、使用される反応物の種類やプロセス温度を含む多様なプロセス条件によって制御され得る。一般的に言うと、温度が低いほど、材料の堆積に対する材料のエッチングの比率が高くなる。より高い温度では、同じ前駆体および反応物が純堆積処理として使用される場合があり、すなわち、堆積される材料の量は、除去される材料よりも多い。例えば、プロセス温度が400 未満であるときには、M o C l₅前駆体およびH₂反応物がエッチング操作に使用され得る。プロセス温度が550 よりも高いときには、同じM o C l₅の前駆体およびH₂反応物が堆積処理に使用され得る。

【0148】

いくつかの実施形態では、M o C l_x前駆体は、高温（例えば、550 よりも高い）で、材料の堆積よりも速い速度で材料をエッチングし続けてよい。例えば、M o C l₅を用いることにより、反応物を伴わずにソーキングによってフィーチャをエッチングしてよい。この例では、温度は700 程度であってよく、フィーチャから材料をエッチングし続ける。反応物を伴わずにフィーチャをM o C l₅内にソーキングする操作では、温度の上昇によってフィーチャからの材料のエッチング速度が上昇し得る。

【0149】

フィーチャは、その上に表面酸化物または汚染物質を有し得る。例えば、下のT i N、W N、またはW層の表面は、酸化している場合がある。残っている場合には、酸化表面は、より高い抵抗率をもたらす可能性がある。洗浄操作によってそのような酸化物および汚染物質を除去する。いくつかの実施形態では、洗浄操作は、フィーチャをM o前駆体ガス、典型的にはハロゲン化M o内にソーキングする。上述のエッチング操作と同様に、前駆体ガスは、M o C l_x前駆体であってよい。いくつかの実施形態では、ソーキングは継続的に行われてよい。いくつかの実施形態では、ソーキングはパルスされてよく、M o C l_xとアルゴン（A r）などのパージガスをサイクルしてよい。前駆体は、酸化をフィーチャの表面から除去可能な無酸素C l含有M o化合物であってよい。M o C l_x化合物の例は前述される。C l含有前駆体は、酸化した表面が表面材料上で安定している箇所など、熱式またはプラズマH₂を用いた従来の洗浄が機能しない箇所において使用されてよい。C l含有前駆体は、F含有化合物と比べてフィーチャのライナ層のオーバーエッチング、またはフィーチャ表面の攻撃を引き起こしにくい。

装置

【0150】

図16は、低圧力環境を維持するためのプロセスチャンバ1602を有するA L Dプロセスステーション1600の一実施形態の概略図を示す。いくつかの実施形態では、複数のA L Dプロセスステーションが共通の低圧力プロセスツール環境に含まれてよい。例えば、図17Aおよび図17Bは、マルチステーション処理ツール1700の実施形態を示す。いくつかの実施形態では、以下で詳細が論じられるものを含む、A L Dプロセスステーション1600の1つ以上のハードウェアパラメータが、1つ以上のコンピュータコントローラ1750によってプログラムで調整され得る。いくつかの他の実施形態では、プロセスチャンバは、シングルステーションチャンバであってよい。

【0151】

A L Dプロセスステーション1600は、プロセスガスを分配シャワーヘッド1606に届けるための反応物送達システム1601aと流体連通している。反応物送達システム1601aは、シャワーヘッド1606への送達のためにプロセスガスを調合および/または調節するための混合容器1604を含む。プロセスガスは、M o前駆体含有ガス、水素含有ガス、アルゴンあるいは他のキャリアガス、または他の反応物含有ガスなどである

。1つ以上の混合容器インレット弁1620は、混合容器1604へのプロセスガスの導入を制御してよい。様々な実施形態では、初期Mo層の堆積がプロセスステーション1600で行われ、いくつかの実施形態では、*in situ*の洗浄またはMoギャップ充填などの他の操作が、マルチステーション処理ツール1700の同じまたは別のステーションで行われてよく、図17Aに関して以下でさらに説明される。

【0152】

例として、図16の実施形態は、混合容器1604に供給される液体の反応物を気化するための気化点1603を含む。いくつかの実施形態では、気化点1603は、加熱気化器であってよい。いくつかの実施形態では、液体前駆体または液体反応物は、液体注入器（図示しない）で気化されてよい。例えば、液体注入器は、液体反応物のパルスを、混合容器1604の上流のキャリアガス流内に注入してよい。一実施形態では、液体注入器は、より高い圧力からより低い圧力へと液体を流すことによって反応物を気化させてよい。別の例では、液体注入器は、液体を霧化して噴霧微滴にし、その後、加熱された送達配管内で気化させてもよい。より小さな液滴は、より大きな液滴よりも速く気化し、液体の注入と完全な気化との間の遅延を低減し得る。より速い気化は、気化点1603よりも下流の配管の長さを短縮し得る。1つのシナリオでは、液体注入器は、混合容器1604に直接取り付けられてよい。別のシナリオでは、液体注入器は、シャワーヘッド1606に直接取り付けられてよい。

10

【0153】

いくつかの例では、気化およびプロセスチャンバ1602への送達のための液体の質量流量を制御するために、気化点1603上流の液体フローコントローラ(LFC)が提供されてよい。例えば、LFCは、その下流に位置する熱式マスフローメータ(MFM)を含んでよい。そして、LFCのプランジャ弁が、MFMと電氣的に連通している比例・積分・微分(PID)コントローラによって提供されるフィードバック制御信号を受けて調整されてよい。しかしながら、フィードバック制御を用いて液体フローを安定させるには、1秒以上かかる場合がある。これは、液体反応物を投入するための時間を延ばす場合がある。したがって、いくつかの実施形態では、LFCは、フィードバック制御モードと直接制御モードとの間で動的に切り替えられてもよい。いくつかの実施形態では、これは、LFCの感知管およびPIDコントローラを無効化することによって行われてよい。

20

【0154】

シャワーヘッド1606は、プロセスガスを基板1612に向かって分配する。図16に示す実施形態では、基板1612は、シャワーヘッド1606の下に位置し、かつ台座1608上に載置されて示される。シャワーヘッド1606は、任意の適切な形状を有してよく、かつ基板812にプロセスガスを分配するための、任意の適切な数および配置のポートを有してよい。

30

【0155】

いくつかの実施形態では、基板1612とシャワーヘッド1606との間の容積に基板1612を晒すために、台座1608が上げ下げされてよい。いくつかの実施形態では、台座1608は、ヒータ1610を介して温度制御されてよい。台座1608は、様々な開示の実施形態を実行するための操作中に、約250～約800の間などの任意の適切な温度に設定されてよい。いくつかの実施形態では、台座の高さは、適切なコンピュータコントローラ850によってプログラムで調整されてよいことが理解されるであろう。プロセス段階の終了時には、別の基板を搬送する段階で台座1608を下げることで、基板1612を台座1608から取り除くことを可能にしてよい。

40

【0156】

いくつかの実施形態では、シャワーヘッド1606の位置を台座1608に対して調整することにより、基板1612とシャワーヘッド1606との間の容積を変化させてよい。さらに、台座1608および/またはシャワーヘッド1606の垂直位置は、本開示の範囲内における任意の適切な機構によって変化させてよいことが理解されるであろう。いくつかの実施形態では、台座1608は、基板1612の向きを回転させるための回転軸

50

を含んでよい。いくつかの実施形態では、これらの調整例の1つ以上が、1つ以上の適切なコンピュータコントローラ1650によってプログラムで実行されてよいこと理解されるであろう。コンピュータコントローラ1650は、図16のコントローラ1650に関して以下で説明される特徴のいずれかを含んでよい。

【0157】

上述のようにプラズマが使用され得るいくつかの実施形態では、シャワーヘッド1606および台座1608は、プラズマに電力供給するために、無線周波数(RF)電力供給源1614および整合ネットワーク1616と電氣的に連通している。いくつかの実施形態では、プラズマエネルギーは、プロセスステーション圧力、ガス濃度、RF源電力、RF源周波数、およびプラズマ電力パルスタイミングのうちの一つ以上を制御することによって制御されてよい。例えば、RF電力供給源1614および整合ネットワーク1616は、任意の適切な電力で動作されて、ラジカル種の所望の組成を有するプラズマを生成してよい。同様に、RF電力供給源1614は、任意の適切な周波数のRF電力を提供してよい。いくつかの実施形態では、RF電力供給源1614は、高周波数RF電源および低周波数RF電源を互いに独立して制御するように構成されてよい。低周波数RF周波数の例としては、0kHz~900kHzの間の周波数を挙げ得るが、これらに限定されない。高周波数RF周波数の例としては、1.8MHz~2.45GHzの間、または約13.56MHzより高い、または27MHzより高い、または80MHzより高い、または60MHzより高い周波数を挙げ得るが、これらに限定されない。任意の適切なパラメータが離散的にまたは連続的に調整されることにより、表面反応のためのプラズマエネルギーが提供されてよいことが理解されるであろう。

【0158】

いくつかの実施形態では、プラズマは、1つ以上のプラズマモニタによって*in situ*で監視されてよい。1つのシナリオでは、プラズマ電力は、1つ以上の電圧、電流センサ(例えば、VIプローブ)によって監視されてよい。別のシナリオでは、プラズマ密度および/またはプロセスガス濃度は、1つ以上の発光分光分析(OES)センサによって測定されてよい。いくつかの実施形態では、1つ以上のプラズマパラメータが、このような*in situ*のプラズマモニタからの測定結果に基づいてプログラムで調整されてよい。例えば、プラズマ電力のプログラム制御を提供するためのフィードバックループにおいて、OESセンサが使用されてもよい。いくつかの実施形態では、他のモニタを使用してプラズマや他のプロセス特性を監視してもよいことが理解されるであろう。このようなモニタは、赤外線(IR)モニタ、音響モニタ、および圧力変換器を含み得るが、これらに限定されない。

【0159】

いくつかの実施形態では、コントローラ1650のための命令は、入力/出力制御(IOC)シーケンス命令を介して提供されてよい。一例では、プロセス段階のための条件を設定するための命令が、プロセスレシピの対応するレシピ段階に含まれてよい。場合によっては、プロセスレシピ段階は、プロセス段階のための全ての命令がそのプロセス段階と同時に実行されるように、順次配列されてもよい。いくつかの実施形態では、1つ以上のリアクタパラメータを設定するための命令が、レシピ段階に含められてよい。例えば、第1のレシピ段階は、不活性ガスおよび/または反応物ガス(例えば、Mo前駆体)の流量を設定するための命令と、キャリアガス(アルゴンなど)の流量を設定するための命令と、第1のレシピ段階のための時間遅延命令とを含んでよい。第2の、後続のレシピ段階は、不活性ガスおよび/または反応物ガスの流量を調整または停止するための命令と、キャリアガスまたはパージガスの流量を調整するための命令と、第2のレシピ段階のための時間遅延命令とを含んでよい。第3のレシピ段階は、H₂などの第2の反応物ガスの流量を調整するための命令と、キャリアガスまたはパージガスの流量を調整するための命令と、プラズマを点火するための命令と、第3のレシピ段階のための時間遅延命令とを含んでよい。第4の、後続のレシピ段階は、不活性ガスおよび/または反応物ガスの流量を調整または停止するための命令と、キャリアガスまたはパージガスの流量を調整するための命令

と、第4のレシピ段階のための時間遅延命令とを含んでよい。これらのレシピ段階は、本開示の範囲内において任意の適切な方法でさらに細分化および/または反復されてよいことが理解されるであろう。

【0160】

さらに、いくつかの実施形態では、プロセスステーション1600のための圧力制御は、バタフライ弁1618によって提供されてよい。図16の実施形態で示されるように、バタフライ弁1618は、下流の真空ポンプ(図示しない)によって提供される真空を絞り調整する。しかしながら、いくつかの実施形態では、プロセスステーション1600の圧力制御は、プロセスステーション1600に導入される1つ以上のガスの流量を変化させることによって調整されてもよい。

10

【0161】

図17Aおよび図17Bは、処理システムの例を示す。図17Aは、複数のチャンバを含む処理システムの例を示す。システム1700は、搬送モジュール1703を含む。搬送モジュール1703は、清潔な真空環境を提供することにより、処理中の基板が様々なモジュール間を移動する際に生じる基板の汚染のリスクを最小にする。搬送モジュール1703には、上述の*in situ*の洗浄および/またはALDプロセスを実行可能なマルチステーションチャンバ1709が取り付けられる。表面処理および/または初期Mo層の堆積は、その後のMoギャップ充填と同じまたは異なるステーションまたはチャンバ内で実行されてよい。

【0162】

チャンバ1709は、開示の実施形態に従って順次操作を実行し得る複数のステーション1711、1713、1715、および1717を含んでよい。例えば、チャンバ1709は、ステーション1711が、MoCl_x前駆体を使用した*in situ*の処理を行うように構成されてよい。ステーション1713は、フィールド領域および上側側壁を選択的に処理するように構成されてよく、ステーション1715および1717は、オキシハロゲン化モリブデン前駆体およびH₂を使用してバルクMoのALDを行うように構成されてよい。別の例では、チャンバ1709は、ステーション1711が*in situ*の洗浄を行い、ステーション1713が初期Mo層のALDを行い、ステーション1713が層を選択的に処理し、1714がバルクMoを堆積するように構成されてよい。別の例では、チャンバ1709は、基板の並列処理を行い、各ステーションが複数の処理を

20

30

【0163】

マルチステーションチャンバには、例えば2~6個など、2つ以上のステーションが含まれてよく、操作が適切に分配される。例えば、2ステーションのチャンバは、第1のステーション内で初期Mo層のALDを行い、それに続いて第2のステーション内でバルクMoのALDが行われるように構成されてよい。ステーションは、加熱された台座または基板支持体、1つ以上のガスインレットまたはシャワーヘッドまたは分配プレートを含んでよい。

【0164】

また、搬送モジュール1703には、1つ以上のシングルステーションモジュールまたはマルチステーションモジュール1707が取り付けられてよい。いくつかの実施形態では、上述のような前洗浄がモジュール1707内で行われてよく、その後、ALDのために基板が別のモジュール(例えば、別のモジュール1707またはチャンバ1709)に真空下で搬送される。別の例では、膜の選択的な処理のためのモジュールが、搬送モジュールに取り付けられてもよい。例は、図10に示される。

40

【0165】

システム1700はまた、処理前および処理後にウエハが格納される1つ以上のウエハ源モジュール1701を含む。大気搬送チャンバ1719内の大気ロボット(図示しない)は、まず、ウエハを源モジュール1701からロードロック1721に取り出してよい。搬送モジュール1703内のウエハ搬送装置(一般的に、ロボットアームユニット)は

50

、ウエハを、ロードロック 1721 から搬送モジュール 1703 に取り付けられたモジュールへ、ならびにそれらのモジュール間で移動させる。

【0166】

いくつかの実施形態では、MoのALDは、システム1700のようなシステムの一部であり得る第1のチャンバ内で行われ、オーバーバーデン層として堆積されるWまたはMoまたは他の導電性材料のCVDまたはPVDは、共通の搬送モジュールに結合されない、別のシステムの一部であり得る別のチャンバ内で行われる。

【0167】

図17Bは、システム1700の一実施形態である。図17Bのシステム1700は、図17Aを参照して上述したような、ウエハ源モジュール1701と、搬送モジュール1703と、大気搬送チャンバ1719と、ロードロック1721とを有する。図17Bのシステムは、3つのシングルステーションモジュール1757a~1775cを有する。システム1700は、開示の実施形態に従って順次操作を実行するように構成されてよい。例えば、シングルステーションモジュール1757a~1757cは、第1のモジュール1757aが表面処理を行い、第2のモジュール957bがハロゲン化モリブデン前駆体を使用して初期Mo層のALDを行い、第3のモジュール957cがオキシハロゲン化モリブデン前駆体を使用してバルクMoのALDを行うように構成されてよい。この例では、第1のモジュール1757a内での前洗浄の代わりに、またはそれに加えて、insituの洗浄が任意選択で第2のモジュール1757b内で行われてもよい。別の例では、シングルステーションモジュール1757a~1757cは、第1のモジュール1757aが初期金属層の堆積を行い、第2のモジュール1757bが選択的な処理を行い、第3のモジュール1757cがオキシハロゲン化モリブデン前駆体を使用したバルクMoのALDを行うように構成されてよい。さらに別の例では、1つのモジュールが堆積用に構成され、別のモジュールが選択的な処理用に構成され、別のモジュールがエッチング用に構成されてよい。

【0168】

ステーションは、図16を参照して上述したように、加熱された台座または基板支持体、1つ以上のガスインレットまたはシャワーヘッドまたは分散プレートを含んでよい。

【0169】

図18は、イオンプラズマモジュール1811と、気相堆積モジュール1812と、搬送モジュール1814、1816、および1818とを含むシステムの例を示す。いくつかの実施形態では、装置は、2つ以上の搬送モジュールを有してよく、イオンプラズマモジュールが第1の搬送モジュールに取り付けられ、気相堆積モジュールが第2の搬送モジュールに取り付けられる。中間搬送モジュール(搬送モジュール1816など)は、基板をイオンプラズマモジュールと堆積モジュールとの間で搬送するために採用できる。システムは、イオンプラズマモジュール1811内で上述のように基板を選択的に処理し、それに続いて気相堆積モジュール1812内でMoを堆積するように構成されてよい。堆積モジュール1812内でのMoライナ、Wライナ、または他のライナの堆積は、選択的な処理に先行してもよい。いくつかの実施形態では、図12および図13Dに関して上述したようなエッチング操作が、イオンプラズマモジュール1811内で行われてよい。

【0170】

イオンプラズマモジュールの例が、図19に示される。図19は、特定の方法に係る、イオンビームエッチング、および/または酸化あるいは窒化などのイオンビーム処理を行うためのイオンビームエッチングシステム1900の簡略的な断面図を示す。本例では、ウエハ1901は、基板支持体1903上に載置される。基板支持体は、機械的クランピングまたは静電クランピングなどのクランピングを提供することにより、ウエハ1101を基板支持体1903上に保持してよい。イオンビームエッチングシステム1900は、電氣的接続および流体的接続を提供するためのハードウェア(図示しない)を備えていてよい。電氣的接続を使用することによって、基板支持体1903に、または場合によっては基板支持体1903上あるいは基板支持体1903内に位置する静電チャックに電気

10

20

30

40

50

を供給してよい。一方で、流体的接続を使用することによって、ウエハ1901および基板支持体1903の温度を制御するために用いられる流体を提供してよい。基板支持体1903は、ヒータ(図示しない)によって加熱されてよく、かつ/または、冷却機構(図示しない)によって冷却されてよい。任意の適切な冷却機構を用いてよい。一例では、冷却機構は、基板支持体1903内の、または基板支持体1903と隣接する配管を通じて冷却流体を流すことを含んでよい。基板支持体1903は、図15に関して上述したように、可変のスピードおよび角度で回転および傾斜可能であってよい。位置コントローラ1932を使用して、基板支持体1903の傾斜および回転を制御してよい。基板支持体1903およびウエハ1901は、処理チャンバ1915内にある。

【0171】

処理チャンバ1915は、イオン抽出器1912によってプラズマ源チャンバ1905から分離されている。本実施形態では、イオン抽出器1912は、第1の電極1909と、第2の電極1911と、第3の電極1913とを含む。本実施形態では、第3の電極1913は接地されている。他の実施形態では、イオン抽出器1912は、プラズマ源チャンバ1905からイオンを抽出するための電極の他の組み合わせであってよい。いくつかの実施形態では、イオン抽出器1912は、プラズマ源チャンバ1905からイオンビームを提供できる。プラズマ源チャンバ1905は、コイル1907によって囲まれている。コイル1907は、整合ネットワーク1924および無線周波数(RF)源1920と電気的に接続されている。コイル1907、整合ネットワーク1924、およびRF源1920は、プラズマ源チャンバ1905にRF電力を供給するためのRF電源システムを提供する。ガスインレット1908は、プラズマ源チャンバ1905の端に位置する。ガスインレット1908は、プロセスガス源1902および洗浄ガス源1904と、少なくとも1つのマニホールド1906を通じて流体接続している。ガスインレット1908は、多くの異なる形態の1つであってよい。例えば、ガスインレットは、ガス分配プレート、ガスディフューザプレート、シャワーヘッド、またはガス注入器であってよい。ターボポンプ1928が処理チャンバ1915と流体接続していることにより、処理チャンバ1915からガスを除去し、処理チャンバ1915内の圧力を制御してよい。

【0172】

いくつかの実施形態では、スイッチ1916は、プロセスガス源1902、洗浄ガス源1904、およびガスインレット1908の間に流体接続されていてよい。スイッチ1916は、切り替わることにより、ウエハ処理中にプロセスガス源1902からプロセスガスを提供し、チャンバ洗浄中に洗浄ガス源1904から洗浄ガスを提供するように構成される任意の装置、または任意の装置グループであってよい。

【0173】

上述のように、イオンビームエッチングシステム1900は、マイルドプラズマ、ならびに基板の適切な回転および傾斜を用いた選択的な酸化または選択的な窒化に使用されてよい。酸化のためのプロセスガスの例としては、酸素(O_2)、オゾン(O_3)、亜酸化窒素(N_2O)、 H_2 および O_2 の混合、 N_2 および O_2 の混合、ならびに NH_3 および O_2 の混合が挙げられる。窒化のためのプロセスガスの例としては、窒素(N_2)およびアンモニア(NH_3)、ならびに H_2 および N_2 の混合、 N_2 および O_2 の混合、ならびに NH_3 および O_2 の混合が挙げられる。いくつかの実施形態では、プラズマ条件はマイルドであって、表面をエッチングすることなく処理する。マイルドプラズマ条件の例としては、100Vバイアス電圧未満、200mAソース電流未満、500Wソース電力未満、および0~20sccmステーション毎 O_2 流量が挙げられる。イオンビームエッチングシステム1900は、コントローラ1914を使用して制御されてよい。コントローラ1914は、図17Aおよび図17Bのシステムコントローラ1729と同様の特性および特徴を有してよい。

【0174】

図17Aおよび17Bに戻り、様々な実施形態では、堆積中のプロセス条件を制御するために、システムコントローラ1729が採用される。コントローラ1729は、典型的

10

20

30

40

50

には、1つ以上のメモリデバイスと、1つ以上のプロセッサとを含むものである。プロセッサは、CPUまたはコンピュータ、アナログおよび/またはデジタル入力/出力接続、ステップモーター制御盤などを含んでよい。そのようなシステムコントローラは、本明細書に記載のプロセスおよび装置のいずれかの制御に採用されてよい。

【0175】

コントローラ1729は、装置の動作の全てを制御してよい。システムコントローラ1729は、特定のプロセスのタイミング、ガスの混合、チャンバ圧力、チャンバ温度、ウエハ温度、無線周波数(RF)電力レベル、ウエハチャックまたは台座の位置、および他のパラメータを制御するための命令のセットを含むシステム制御ソフトウェアを実行する。いくつかの実施形態では、コントローラ1729と関連付けられたメモリデバイス上に格納されている他のコンピュータプログラムが採用されてもよい。

10

【0176】

典型的には、コントローラ1729と関連付けられたユーザインタフェースが存在する。ユーザインタフェースは、ディスプレイスクリーン、装置および/またはプロセス条件のグラフィカルソフトウェアディスプレイ、ならびに、ポインティングデバイス、キーボード、タッチスクリーン、マイクロホンなどのユーザ入力デバイスなどを含んでよい。

【0177】

システム制御ロジックは、任意の適切な方法で構成されてよい。一般的には、ロジックは、ハードウェアおよび/またはソフトウェアで設計または構成できる。駆動回路を制御するための命令は、ハードコーディングされるか、またはソフトウェアとして提供されてよい。命令は、「プログラミング」によって提供されてよい。そのようなプログラミングは、デジタル信号プロセッサ、特定用途向け集積回路、およびハードウェアとして実装される特定のアルゴリズムを有する他の装置内にハードコーディングされたロジックを含む、任意の形式のロジックを含むことが理解される。プログラミングはまた、汎用プロセッサ上で実行され得るソフトウェア命令またはファームウェア命令を含むことが理解される。システム制御ソフトウェアは、任意の適切なコンピュータ可読プログラミング言語でコーディングされてよい。

20

【0178】

プロセスシーケンスにおけるMo前駆体パルス、水素パルス、およびアルゴンフロー、および他のプロセスを制御するためのコンピュータプログラムコードは、任意の従来のコンピュータ可読プログラミング言語で記述でき、例えば、アセンブリ言語、C、C++、Pascal、Fortranなどが挙げられる。コンパイル済みのオブジェクトコードまたはスクリプトは、プログラムで指定されたタスクを実施するためにプロセッサによって実行される。また、述べられたように、プログラムコードはハードコーディングされてよい。

30

【0179】

コントローラパラメータは、例えば、プロセスガスの組成および流量、温度、圧力、冷却ガス圧力、基板温度、およびチャンバ壁温度などのプロセス条件に関する。これらのパラメータは、レシピの形式でユーザに提供されてよく、ユーザインタフェースを利用して入力されてよい。

40

【0180】

プロセスを監視するための信号は、システムコントローラ1729のアナログおよび/またはデジタル入力接続によって提供されてよい。プロセスを制御するための信号は、堆積装置のアナログおよびデジタル出力接続上で出力される。

【0181】

システムソフトウェアは、多くの異なる方法で設計または構成されてよい。例えば、様々なチャンバコンポーネントのサブルーチンまたは制御オブジェクトが記述されることで、開示の実施形態に従って堆積プロセスを実行するために必要なチャンバコンポーネントの操作を制御してよい。この目的のプログラムまたはプログラムのセクションの例としては、基板位置決めコード、プロセスガス制御コード、圧力制御コード、およびヒータ制御

50

コードが挙げられる。

【0182】

いくつかの実装形態では、コントローラ1729はシステムの一部であり、システムは上述の例の一部であってよい。そのようなシステムは、1つまたは複数の処理ツール、1つまたは複数のチャンバ、1つまたは複数の処理用プラットフォーム、および/または特定の処理コンポーネント（ウエハ台座、ガスフローシステムなど）を含む半導体処理設備を含み得る。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、および処理後の電子機器の動作を制御するために、電子機器と統合されてよい。電子機器は、1つまたは複数のシステムの様々なコンポーネントまたはサブコンポーネントを制御し得る「コントローラ」と称し得る。コントローラ1729は、処理要件および/またはシステムの種類に応じて、本明細書に開示のいずれかのプロセスを制御するようにプログラムされてよい。そのようなプロセスとしては、処理ガスの送達、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、いくつかのシステムにおける無線周波数（RF）発生器の設定、RF整合回路設定、周波数設定、流量設定、流体送達設定、位置および動作設定、ツールに対するウエハの搬出入、ならびに、特定のシステムに接続または結合された他の搬送ツールおよび/またはロードロックに対するウエハの搬出入が挙げられる。

10

【0183】

概して、コントローラは、例えば、命令を受信し、命令を出し、動作を制御し、洗浄動作を可能にし、エンドポイント計測を可能にする各種集積回路、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の形態のチップ、デジタル信号プロセッサ（DSPs）、特定用途向け集積回路（ASICs）として定義されたチップ、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また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よく、半導体ウエハ上もしくは半導体ウエハ用に、またはシステムに対して特定のプロセスを実行するための動作パラメータを定義している。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、ケイ素、二酸化ケイ素、表面、回路、および/またはウエハダイの製作中に1つ以上の処理ステップを達成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

30

【0184】

いくつかの実装形態では、コントローラ1729は、システムと一体化された、システムに結合された、そうでなければシステムにネットワーク接続されたコンピュータの一部であってもよく、またはそのようなコンピュータに結合されていてもよく、またはそれらの組み合わせであってもよい。例えば、コントローラ1729は、「クラウド」内にあるか、またはファブホストコンピュータシステムの全体もしくは一部であってもよく、それによってウエハ処理の遠隔アクセスが可能になる。コンピュータは、システムへの遠隔アクセスを可能とすることで、製作動作の現在の進行を監視し、過去の製作動作の履歴を検証し、複数の製作動作から傾向または性能基準を検証することで、現在の処理のパラメータを変更し、現在の処理に続く処理ステップを設定し、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）が、ローカルネットワークまたはインターネットを含み得るネットワークを通じてシステムにプロセスレシピを提供できる。リモートコンピュータは、パラメータおよび/または設定の入力またはプログラミングを可能とするユーザインタフェースを含んでよく、パラメータおよび/または設定はその後リモートコンピュータからシステムに伝達される。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行される各処理ステップのパラメータを特定する、データの形式の命令を受信する。パラメータは、実行されるプロセスの種類や、コントローラが結合または制御するように構成されるツールの種類に特有のものであってよい。したがって、上述のように、コントローラは、互いにネットワーク接続されて、本明細書に

40

50

記載のプロセスおよび制御などの共通の目的に向かって働く1つ以上の別個のコントローラを含むことなどにより、分散されてもよい。そのような目的のために分散されたコントローラの例としては、遠隔に配置されて（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など）、チャンバ上でのプロセスを協働で制御する1つ以上の集積回路と通信する、チャンバ上の1つ以上の集積回路が挙げられる。

【0185】

例示的なシステムとしては、プラズマエッチングチャンバまたはモジュール、堆積チャンバまたはモジュール、スピンリンスチャンバまたはモジュール、金属めっきチャンバまたはモジュール、洗浄チャンバまたはモジュール、ベベルエッジエッチングチャンバまたはモジュール、PVDチャンバまたはモジュール、CVDチャンバまたはモジュール、ALDチャンバまたはモジュール、原子層エッチング（ALE）チャンバまたはモジュール、イオン注入チャンバまたはモジュール、トラックチャンバまたはモジュール、ならびに半導体ウエハの製作および/または製造に関連づけられるか、または使用され得る任意の他の半導体処理システムが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0186】

上述のように、ツールによって行われる1つまたは複数のプロセスステップに応じて、コントローラは、他のツール回路またはモジュール、他のツールコンポーネント、クラスタツール、他のツールインタフェース、隣接ツール、近隣ツール、工場全体に配置されたツール、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内においてウエハの容器をツール位置および/あるいはロードポートに対して搬出入する材料搬送に使用されるツールのうちの1つ以上と通信し得る。

20

【0187】

コントローラ1729は、様々なプログラムを含んでよい。基板位置決めプログラムは、基板を台座またはチャック上に配置するため、ならびに基板とガスインレットなどのチャンバの他の部品との間のスペースを制御するために使用されるチャンバコンポーネントを制御するためのプログラムコードを含んでよい。基板傾斜および回転プログラムは、傾斜および回転のためのものを含んでよい。プロセスガス制御プログラムは、ガス組成、流量、パルス時間、および任意選択で、チャンバ内の圧力を安定させるために堆積に先立ってチャンバ内にガスを流すためのコードを含んでよい。圧力制御プログラムは、例えば、チャンバの排気システムにおけるスロットル弁を調整することによってチャンバ内の圧力を制御するためのコードを含んでよい。ヒータ制御プログラムは、基板を加熱するために使用される加熱ユニットへの電流を制御するためのコードを含んでよい。代わりに、ヒータ制御プログラムは、ウエハチャックへのヘリウムなどの伝熱ガスの送達を制御してもよい。

30

【0188】

堆積中に監視され得るチャンバセンサの例としては、マスフローコントローラ、マノメータなどの圧力センサ、および台座またはチャック内に位置する熱電対が挙げられる。適切にプログラムされたフィードバックおよび制御アルゴリズムをこれらのセンサからのデータと共に使用することによって、所望のプロセス条件を維持してよい。

【0189】

上記では、シングルまたはマルチチャンバ半導体処理ツールにおける開示の実施形態の実施について記載している。本明細書に記載の装置およびプロセスは、例えば、半導体デバイス、ディスプレイ、LEDs、太陽光パネルなどの製作または製造のために、リソグラフィパターンニングツールまたはプロセスと組み合わせて用いられてよい。典型的には、そのようなツール/プロセスは、必ずしもそうではないが、共通の製作設備と一緒に使用または実施される。膜のリソグラフィパターンニングは、典型的には、以下の工程の一部または全てを含み、各工程は、多くの考え得るツールを用いて提供される：（1）スピン式またはスプレー式のツールを用いて、ワークピースすなわち基板の上にフォトレジストを塗布する、（2）ホットプレートまたはファーネスまたはUV硬化ツールを用いて、フォトレジストを硬化させる、（3）ウエハステッパなどのツールによって、可視光線または紫

40

50

外線またはX線にフォトリソを露光する、(4) ウェットベンチなどのツールを用いて、選択的にレジストを除去するようにレジストを現像することにより、パターニングする、(5) ドライまたはプラズマアシストエッチングツールを用いて、レジストパターンを下の膜またはワークピースに転写する、および(6) RFまたはマイクロ波プラズマレジストストリッパなどのツールを用いて、レジストを除去する。

【図面】

【図1A】

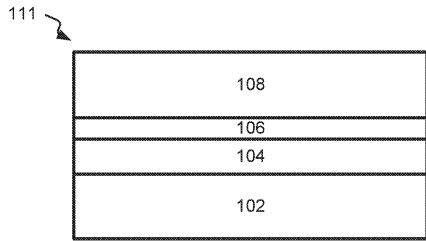


FIG. 1A

【図1B】

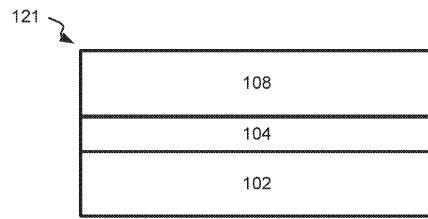


FIG. 1B

10

【図2A】

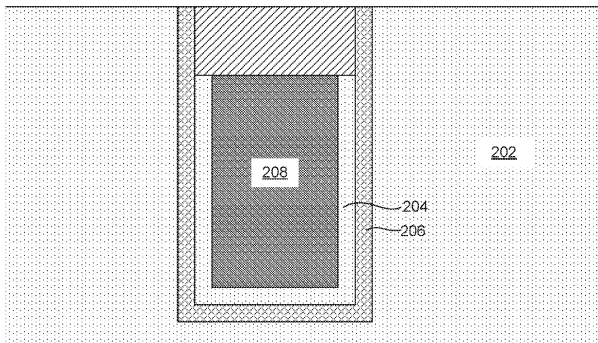


FIG. 2A

【図2B】

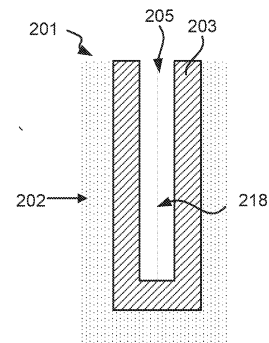


FIG. 2B

20

30

40

50

【 図 2 C 】

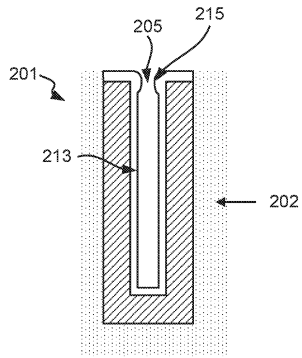


FIG. 2C

【 図 2 D 】

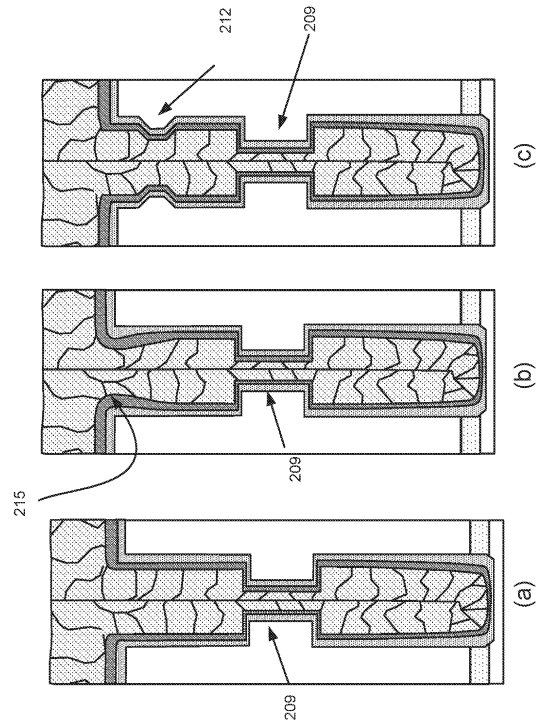


FIG. 2D

10

20

【 図 2 E 】

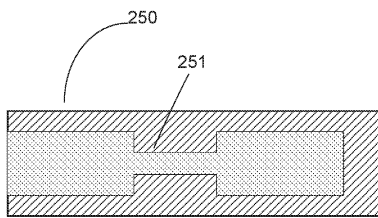


FIG. 2E

【 図 2 F 】

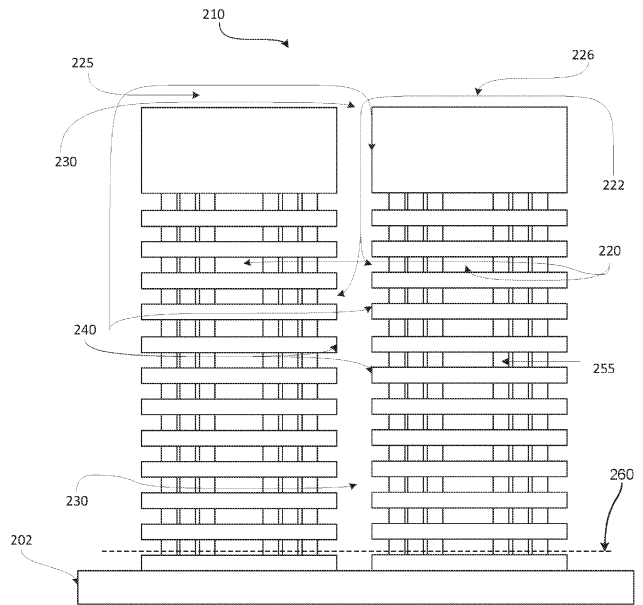


FIG. 2F

30

40

【 図 2 G 】

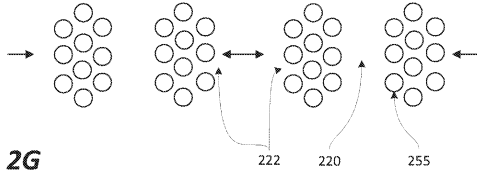


FIG. 2G

【 図 2 H 】

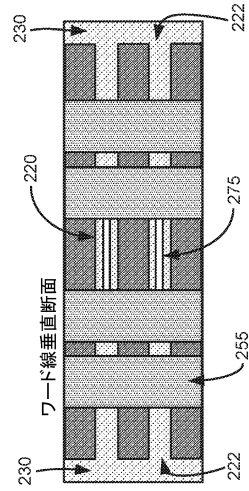


FIG. 2H

10

20

【 図 2 I 】

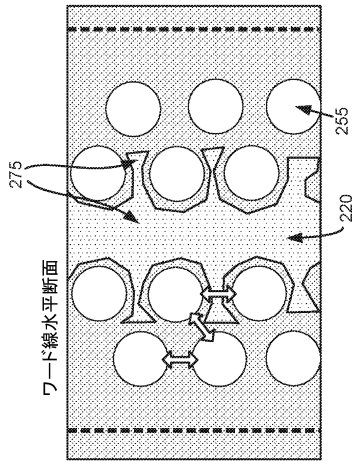


FIG. 2I

【 図 2 J 】

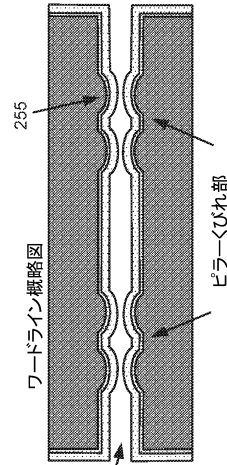


FIG. 2J

30

40

50

【 図 2 K 】

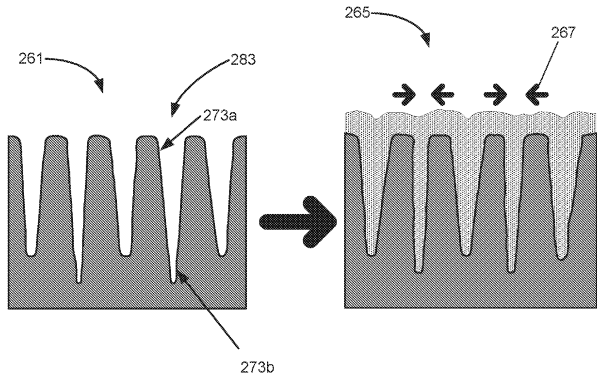


FIG. 2K

【 図 2 L 】

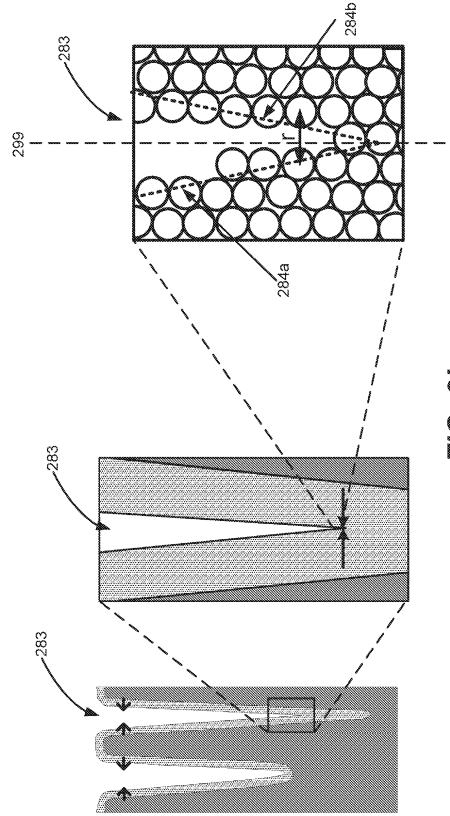


FIG. 2L

10

20

【 図 3 】

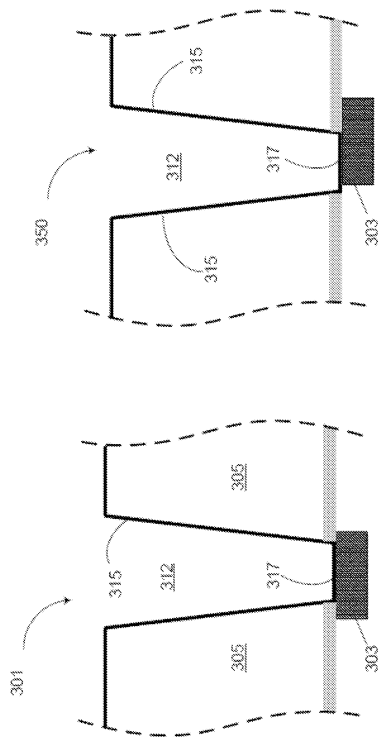


FIG. 3

【 図 4 】

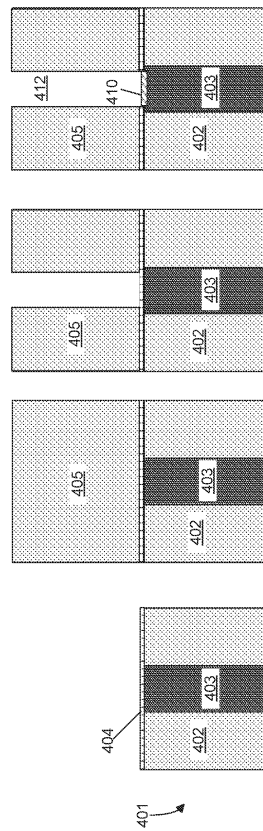


FIG. 4

30

40

50

【 図 5 】

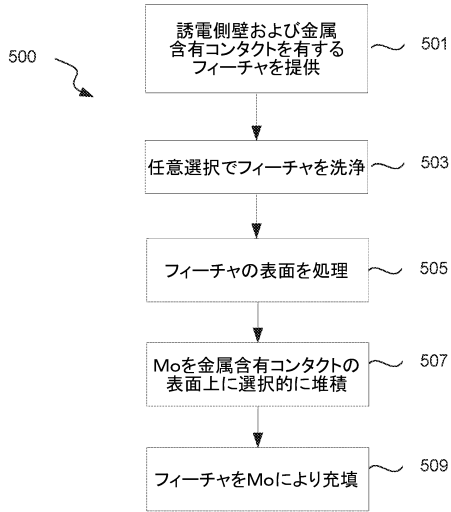


FIG. 5

【 図 6 A 】

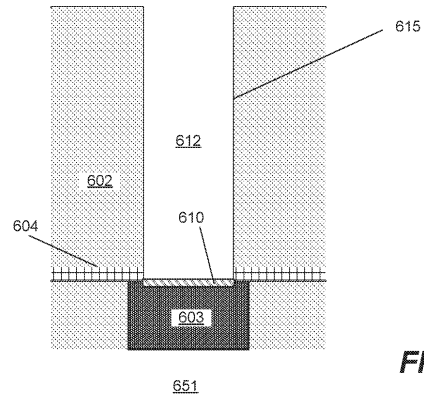
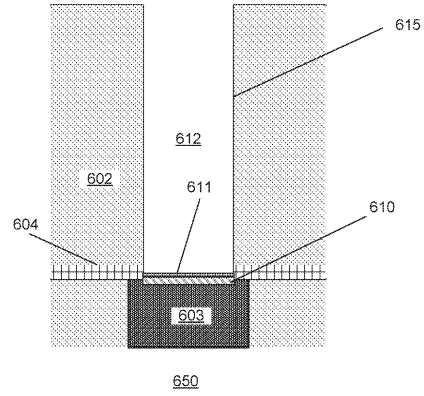


FIG. 6A

【 図 6 B 】

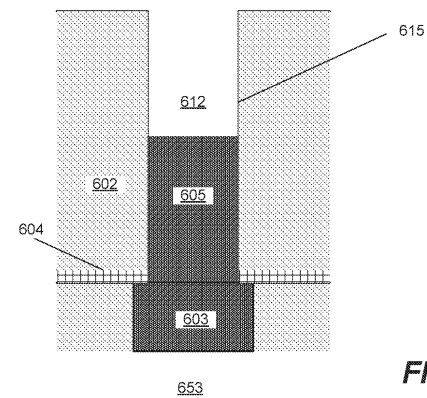
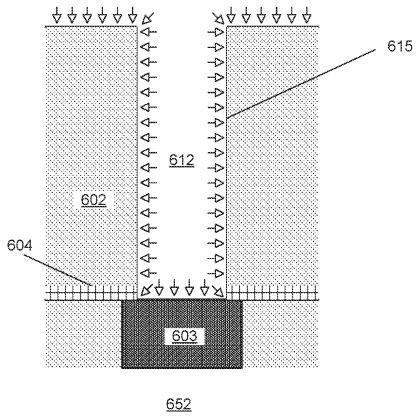


FIG. 6B

【 図 6 C 】

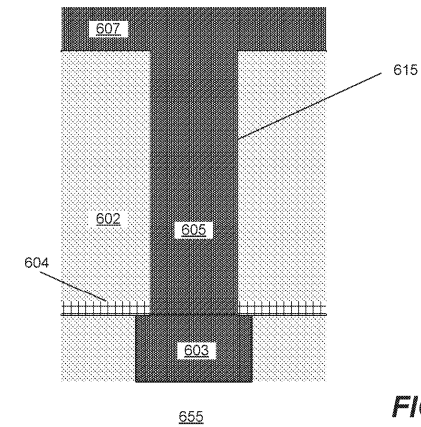
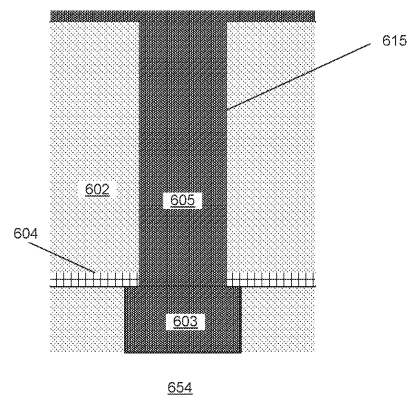


FIG. 6C

10

20

30

40

50

【 図 7 】



FIG. 7

【 図 8 】

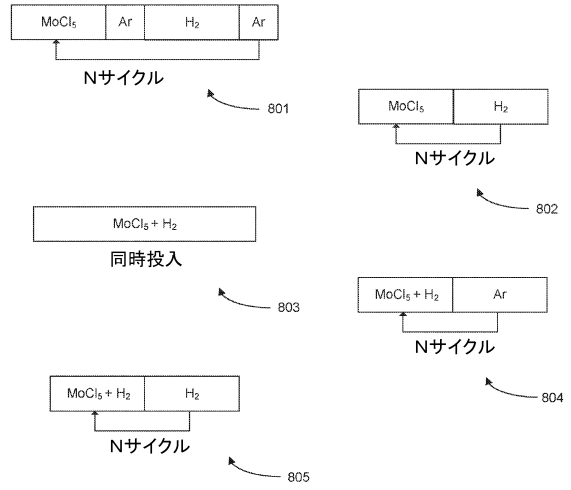


FIG. 8

【 図 9 】

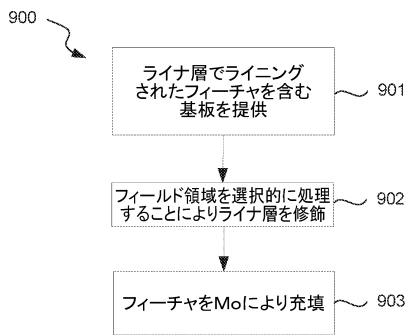


FIG. 9

【 図 10 A 】

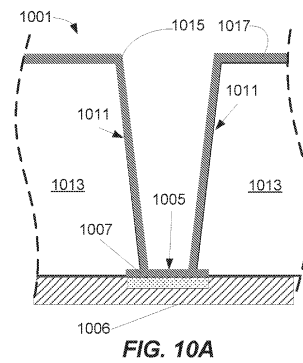


FIG. 10A

10

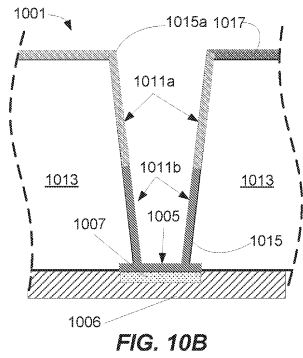
20

30

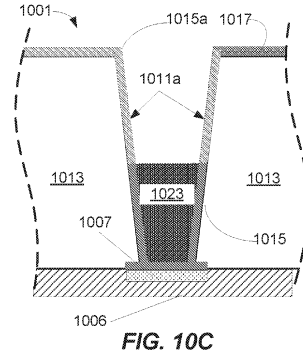
40

50

【図 10 B】

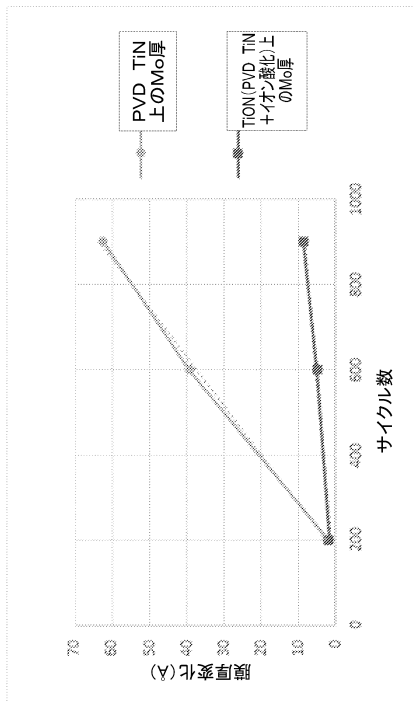


【図 10 C】

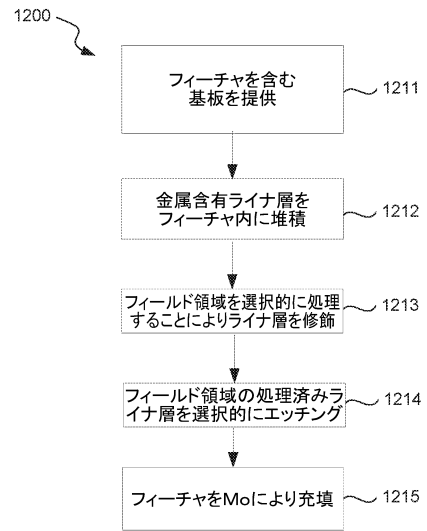


10

【図 11】



【図 12】



20

30

40

50

【 13 A 】

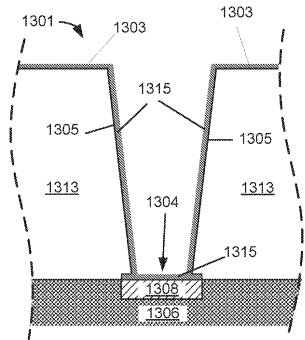


FIG. 13A

【 13 B 】

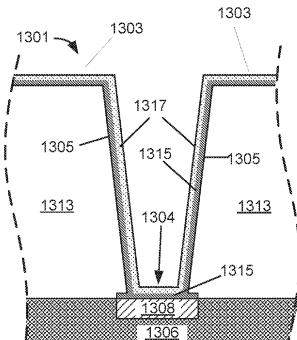


FIG. 13B

10

【 13 C 】

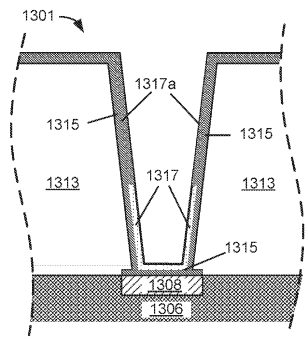


FIG. 13C

【 13 D 】

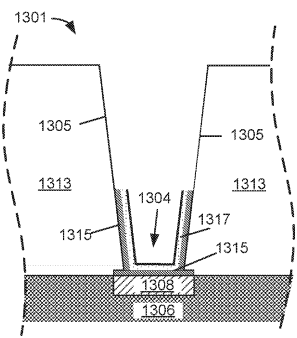


FIG. 13D

20

【 14 A 】

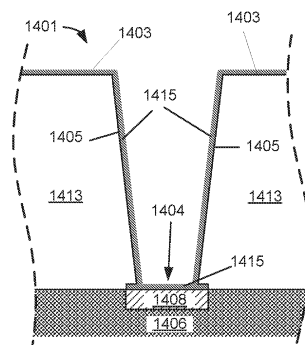


FIG. 14A

【 14 B 】

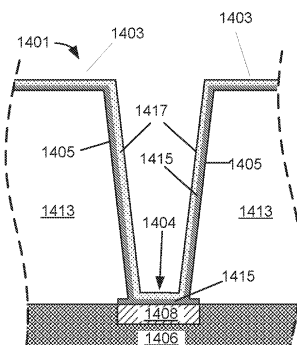


FIG. 14B

30

40

50

【 図 1 4 C 】

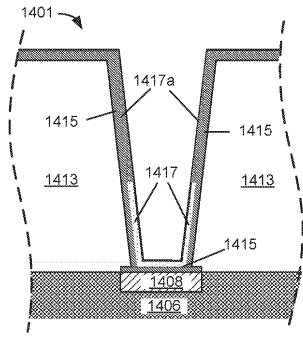


FIG. 14C

【 図 1 4 D 】

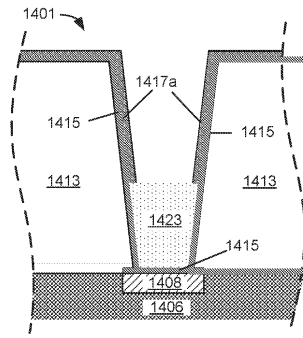


FIG. 14D

10

【 図 1 5 】

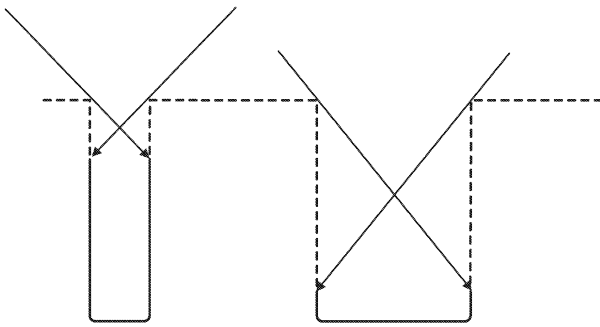


FIG. 15

【 図 1 6 】

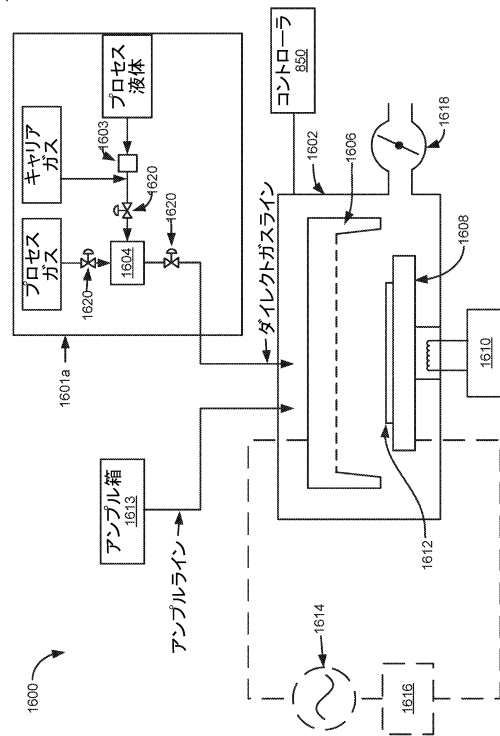


FIG. 16

20

30

40

50

【 図 17 A 】

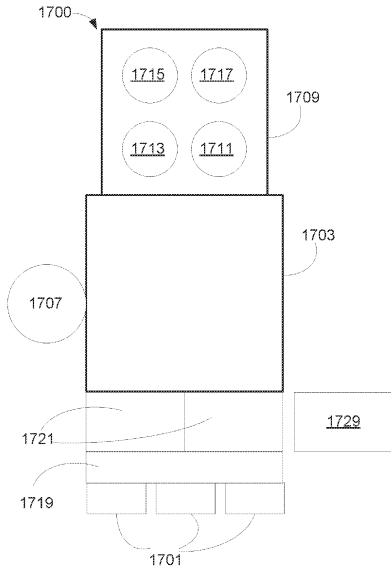


FIG. 17A

【 図 17 B 】

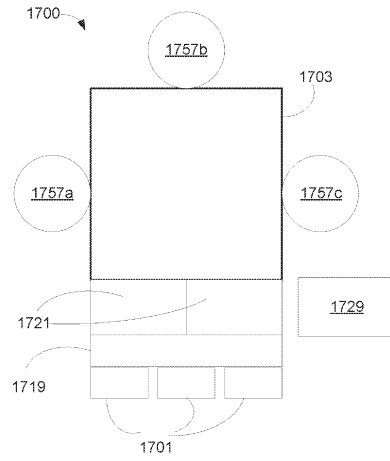


FIG. 17B

10

【 図 18 】

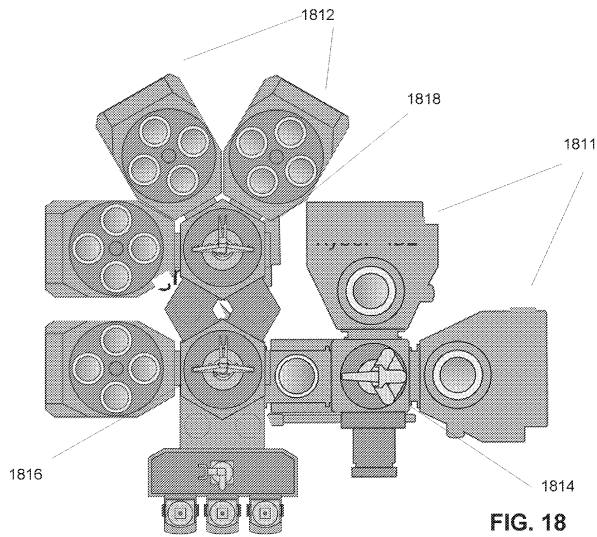


FIG. 18

【 図 19 】

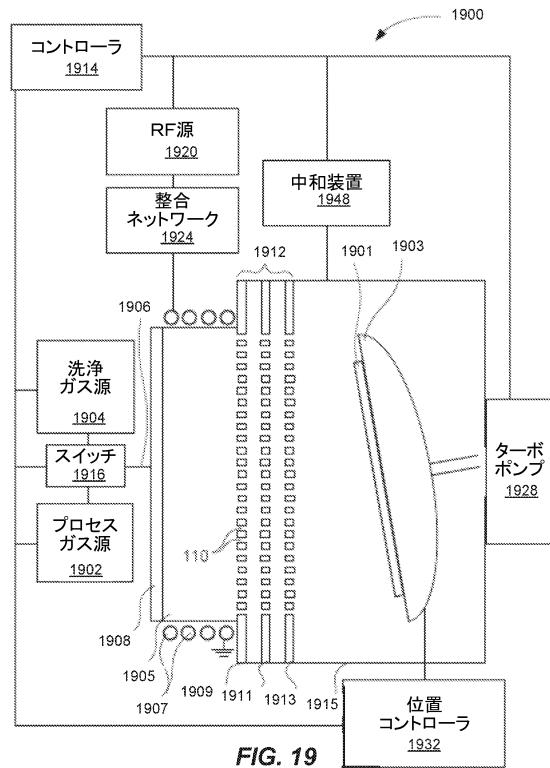


FIG. 19

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2023/019000
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L 21/768(2006.01); According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L 21/768(2006.01); H01L 21/28(2006.01); H01L 21/285(2006.01); H01L 21/321(2006.01); H01L 21/3213(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: substrate, feature, molybdenum halide, fill, inhibition		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2021-076636 A1 (LAM RESEARCH CORPORATION) 22 April 2021 (2021-04-22) See paragraphs [0058]-[0060], claims 1-23 and figure 4	1-6,10 7-9
Y	US 2021-0320034 A1 (APPLIED MATERIALS, INC.) 14 October 2021 (2021-10-14) See paragraphs [0021]-[0065] and figures 5B-5E	1-6,10
A	US 2019-0067014 A1 (ASM IP HOLDING B.V.) 28 February 2019 (2019-02-28) See paragraphs [0037]-[0058] and figures 2-3	1-10
A	US 2016-0343612 A1 (LAM RESEARCH CORPORATION) 24 November 2016 (2016-11-24) See claims 1-10	1-10
A	KR 10-2011-0024932 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 09 March 2011 (2011-03-09) See claims 1-10	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 16 August 2023		Date of mailing of the international search report 16 August 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer LEE, KANG HA Telephone No. +82-42-481-5003

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2022)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2023/019000

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021-076636	A1	22 April 2021	CN	114667600	A	24 June 2022
				JP	2022-551965	A	14 December 2022
				KR	10-2022-0082023	A	16 June 2022
				TW	202129049	A	01 August 2021
				US	2022-0375792	A1	24 November 2022
US	2021-0320034	A1	14 October 2021	CN	115039210	A	09 September 2022
				JP	2023-520835	A	22 May 2023
				KR	10-2022-0167369	A	20 December 2022
				TW	202141585	A	01 November 2021
				US	11417568	B2	16 August 2022
US	2019-0067014	A1	28 February 2019	CN	109423617	A	05 March 2019
				CN	109423617	B	21 February 2023
				CN	109423618	A	05 March 2019
				CN	109427570	A	05 March 2019
				CN	109750270	A	14 May 2019
				CN	111801439	A	20 October 2020
				CN	111801439	B	28 March 2023
				JP	2019-044266	A	22 March 2019
				JP	2020-029616	A	27 February 2020
				JP	2020-029617	A	27 February 2020
				JP	2020-029618	A	27 February 2020
				JP	2021-511658	A	06 May 2021
				KR	10-2019-0024806	A	08 March 2019
				KR	10-2019-0024823	A	08 March 2019
				KR	10-2019-0024834	A	08 March 2019
				KR	10-2019-0024841	A	08 March 2019
				KR	10-2021-0113937	A	17 September 2021
				KR	10-2022-0155951	A	24 November 2022
				KR	10-2553413	B1	07 July 2023
				TW	201920736	A	01 June 2019
				TW	201920740	A	01 June 2019
				TW	201921592	A	01 June 2019
				TW	201934792	A	01 September 2019
				TW	201936980	A	16 September 2019
				TW	1784036	B	21 November 2022
				TW	1794276	B	01 March 2023
				US	11056344	B2	06 July 2021
US	11295980	B2	05 April 2022				
US	11393690	B2	19 July 2022				
US	11581220	B2	14 February 2023				
US	2019-0067003	A1	28 February 2019				
US	2019-0067016	A1	28 February 2019				
US	2019-0067094	A1	28 February 2019				
US	2019-0067095	A1	28 February 2019				
US	2021-0151352	A1	20 May 2021				
US	2021-0233772	A1	29 July 2021				
US	2021-0313182	A1	07 October 2021				
US	2022-0216105	A1	07 July 2022				
US	2022-0328318	A1	13 October 2022				

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2022)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2023/019000

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
				WO	2019-142176	A1	25 July 2019
US	2016-0343612	A1	24 November 2016	CN	106169440	A	30 November 2016
				CN	106169440	B	09 July 2019
				CN	110629187	A	31 December 2019
				KR	10-2016-0135672	A	28 November 2016
				TW	201712804	A	01 April 2017
				TW	1706509	B	01 October 2020
				US	10170320	B2	01 January 2019
				US	10580654	B2	03 March 2020
				US	10916434	B2	09 February 2021
				US	2019-0080914	A1	14 March 2019
				US	2020-0185225	A1	11 June 2020
KR	10-2011-0024932	A	09 March 2011	DE	102010040129	A1	16 January 2014
				DE	102010040129	B4	09 June 2022
				JP	2011-054969	A	17 March 2011
				JP	5622491	B2	12 November 2014
				KR	10-1604054	B1	16 March 2016
				TW	201133628	A	01 October 2011
				TW	1464807	B	11 December 2014
				US	2011-0049646	A1	03 March 2011
				US	2013-0164928	A1	27 June 2013
				US	8415674	B2	09 April 2013
				US	8691682	B2	08 April 2014

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(32)優先日 令和4年9月12日(2022.9.12)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(31)優先権主張番号 63/383,236

(32)優先日 令和4年11月10日(2022.11.10)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(81)指定国・地域 AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 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

(72)発明者 マンディア・デイヴィッド・ジョセフ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 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

(72)発明者 カナカサババシー・シバナンダ・クリシュナン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 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

(72)発明者 ライ・チウキン・スティーブン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 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

(72)発明者 リン・チー - ミン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 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

(72)発明者 ホアン・シュオガン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 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

(72)発明者 ナ・ジョン - ソク

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 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

(72)発明者 シャフィファーフード・アライア

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 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

Fターム(参考) 4K030 AA02 BA12 BB05 BB14 CA02 CA04 CA06 CA07 DA02 JA09
JA104M104 AA01 AA03 BB04 BB05 BB14 BB16 BB17 BB18 BB29 BB30
BB31 BB32 BB33 BB36 DD22 DD23 DD43 DD44 DD45 DD46 EE14
EE17 FF17 FF18 GG16 HH13 HH16