

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7207637号  
(P7207637)

(45)発行日 令和5年1月18日(2023.1.18)

(24)登録日 令和5年1月10日(2023.1.10)

(51)国際特許分類	F I	
C 2 3 C 16/455 (2006.01)	C 2 3 C	16/455
C 2 3 C 16/02 (2006.01)	C 2 3 C	16/02
H 0 1 L 21/285 (2006.01)	H 0 1 L	21/285 C
H 0 1 L 21/31 (2006.01)	H 0 1 L	21/31 C
H 0 1 L 21/316 (2006.01)	H 0 1 L	21/316 X

請求項の数 27 (全19頁)

(21)出願番号	特願2021-528840(P2021-528840)	(73)特許権者	508129090 ジェレスト, インコーポレイテッド アメリカ合衆国 19067 ペンシルバ ニア モーリスビル イースト スティール ロード 11
(86)(22)出願日	令和2年3月25日(2020.3.25)	(73)特許権者	521216452 カロイエロス, アラン イー. KALOYEROS, Alain E. アメリカ合衆国, ニューヨーク州, ス リンガーランズ, フォレスト ハイヴン ドライブ 203
(65)公表番号	特表2022-523612(P2022-523612 A)	(74)代理人	100107456 弁理士 池田 成人
(43)公表日	令和4年4月26日(2022.4.26)	(74)代理人	100162352 弁理士 酒巻 順一郎
(86)国際出願番号	PCT/US2020/024608		
(87)国際公開番号	WO2020/205353		
(87)国際公開日	令和2年10月8日(2020.10.8)		
審査請求日	令和3年7月13日(2021.7.13)		
(31)優先権主張番号	62/828,085		
(32)優先日	平成31年4月2日(2019.4.2)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 パルス薄膜蒸着のプロセス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板への薄膜蒸着方法であって、  
 単一のパルス又はサイクルで、  
 約75 ~ 約600 の温度に基板を加熱するステップと、  
 約75 ~ 約600 の温度で基板を維持するステップと、  
 キャリヤガスを伴う気相中及び/又は真空下でプリカーサを、基板を含む反応領域に供給するステップと、  
 基板表面への吸着によってプリカーサの単分子層を形成するステップと、を含み、  
 前記プリカーサは、少なくとも1つの金属又はメタロイド原子及び少なくとも1つの配位子を含み、

10

吸着された単分子層は、次いで、基板表面誘起プロセス及び/若しくはキャリヤガスとの相互作用による又はこれによって可能となる、解離及び/又は分解により、他のいかなる化学種若しくは共反応物のいかなる介在パルス又はそれらへの曝露も伴わずに、薄膜の個別の原子層又は分子層への転換を行い、

転換の副生物は、キャリヤガス及び/又は真空によって基板から除去される、薄膜蒸着方法。

【請求項2】

単一サイクルが、所定の厚みの薄膜が得られるまで反復される、請求項1に記載の薄膜蒸着方法。

20

## 【請求項 3】

表面誘起プロセスが、エクスサイチュ及び/又はインサイチュでの基板表面の化学的、構造的、及び/又はプラズマ前処理によって可能となる、請求項 1 に記載の薄膜蒸着方法。

## 【請求項 4】

表面誘起プロセスが、エネルギー転移、リモートプラズマ適用、ダイレクトプラズマ適用、酸化及び還元からなる群より選択される、請求項 1 に記載の薄膜蒸着方法。

## 【請求項 5】

プリカーサが、ニコバルトヘキサカルボニル  $\epsilon$ -ブチルアセチレン、コバルトカルボニルニトロシル、ニコバルトオクタカルボニル、ニコバルトヘキサカルボニルトリメチルシリルアセチレン、ニコバルトヘキサカルボニルビス(トリメチルシリル)アセチレン、及びヒドリドコバルトカルボニルからなる群より選択される、請求項 1 に記載の薄膜蒸着方法。

10

## 【請求項 6】

基板が、ケイ素、酸化ケイ素、銅、白金、チタン、窒化チタン、タンタル及び窒化タンタルからなる群より選択される材料で形成される、請求項 1 に記載の薄膜蒸着方法。

## 【請求項 7】

プリカーサが、銅(Cu)、ルテニウム(Ru)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)、及びタンゲステン(W)からなる群より選択される金属を含む、請求項 1 に記載の薄膜蒸着方法。

## 【請求項 8】

プリカーサがルテニウムプリカーサであり、薄膜蒸着プロセスが、単一サイクルで、吸着された単分子層がルテニウム系薄膜の個別の原子層又は分子層への転換を行うように、リアクタに基板を装填するステップと、基板を約 100 ~ 約 500 の範囲の温度に加熱するステップとをさらに含む、請求項 7 に記載の薄膜蒸着方法。

20

## 【請求項 9】

プリカーサ中の金属又はメタロイドが、酸化状態ゼロである、請求項 1 に記載の薄膜蒸着方法。

## 【請求項 10】

プリカーサが、低い双極子モーメントを有する、請求項 1 に記載の薄膜蒸着方法。

## 【請求項 11】

基板の表面へのプリカーサの吸着が、基板の表面に供給される、吸着されたプリカーサの分解を阻害する化学種の存在によって、エクスサイチュ及び/又はインサイチュでの基板表面の化学的、構造的、熱、及び/又はプラズマ前処理によって可能となるように自己制御されている、請求項 1 に記載の薄膜蒸着方法。

30

## 【請求項 12】

プリカーサが、少なくとも 1 つの易解離性配位子を有する、請求項 1 に記載の薄膜蒸着方法。

## 【請求項 13】

プリカーサ中の金属又はメタロイドが、酸化状態 1 又はそれより高い状態である、請求項 1 に記載の薄膜蒸着方法。

40

## 【請求項 14】

基板が、プラズマ処理プロセスで前処理される、請求項 1 に記載の薄膜蒸着方法。

## 【請求項 15】

プロセスが、リモート又はダイレクトプラズマソースを使用する、プラズマ増強又はプラズマ支援プロセスである、請求項 1 に記載の薄膜蒸着方法。

## 【請求項 16】

基板へのコバルト系薄膜蒸着方法であって、  
単一のパルス又はサイクルで、  
基板をリアクタに装填するステップと、  
約 75 ~ 約 500 の温度に基板を加熱するステップと、

50

約 75 ~ 約 500 の温度で基板を維持するステップと、  
キャリアガスを伴う気相中及び / 又は真空下でコバルトプリカーサを、基板を含む反応領域に供給するステップと、

基板表面への吸着によってコバルトプリカーサの単分子層を形成するステップと、を含み、

前記コバルトプリカーサは、コバルト (Co) と少なくとも 1 つの配位子とを含み、

吸着された単分子層は、次いで、基板表面誘起プロセス及び / 若しくはキャリアガスとの相互作用による又はこれによって可能となる、解離及び / 又は分解により、他のいかなる化学種若しくは共反応物の、いかなる介在若しくは後続のパルス、又はそれらへの曝露も伴わずに、コバルト系薄膜の個別の原子層又は分子層への転換を行い、

転換の副生物は、キャリアガス及び / 又は真空によって基板から除去される、コバルト系薄膜蒸着方法。

【請求項 17】

基板がケイ素基板であり、ケイ素基板が、基板をリアクタに装填する前に、フッ化水素酸溶液で前処理される、請求項 16 に記載のコバルト系薄膜蒸着方法。

【請求項 18】

基板が銅基板であり、銅基板が、基板をリアクタに装填する前に、自然酸化銅を除去するエクスサイチュ処理によって前処理される、請求項 16 に記載のコバルト系薄膜蒸着方法。

【請求項 19】

吸着された単分子層の形成のために、基板を約 75 ~ 約 300 の範囲の温度に加熱し、コバルトプリカーサが、ニコバルトヘキサカルボニル t - ブチルアセチレン (CCTBA) プリカーサであり、CCTBA プリカーサを約 25 ~ 約 50 の範囲の温度に維持し、約 10 ~ 約 2000 sccm の範囲の流速でキャリアガスを用いて、約 1 秒 ~ 約 10 秒の範囲のパルス持続時間で CCTBA プリカーサをリアクタにパルスする、請求項 16 に記載のコバルト系薄膜蒸着方法。

【請求項 20】

吸着された単分子層の形成のために、キャリアガス流中で t - ブチルアセチレンを CCTBA プリカーサと組み合わせる、請求項 19 に記載のコバルト系薄膜蒸着方法。

【請求項 21】

キャリアガスが、N<sub>2</sub>、Ar、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>、CO、及び H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> 混合物からなる群より選択される、請求項 16 に記載のコバルト系薄膜蒸着方法。

【請求項 22】

転換中、キャリアガス流が、約 10 ~ 約 2000 sccm の範囲の流速及び約 1 秒 ~ 約 20 秒の範囲のパルス持続時間である、請求項 16 に記載のコバルト系薄膜蒸着方法。

【請求項 23】

基板を加熱する前又は後に、プラズマで基板を前処理するステップをさらに含む、請求項 16 に記載のコバルト系薄膜蒸着方法。

【請求項 24】

プロセスが、リモート又はダイレクトプラズマソースを使用する、プラズマ増強又はプラズマ支援プロセスである、請求項 16 に記載のコバルト系薄膜蒸着方法。

【請求項 25】

基板が約 100 ~ 約 500 の範囲の温度に加熱され、コバルトプリカーサがトリカルボニルニトロシルコバルト (Co(CO)<sub>3</sub>NO) プリカーサである、請求項 16 に記載のコバルト系薄膜蒸着方法。

【請求項 26】

基板への薄膜蒸着方法であって、  
基板をリアクタの反応領域に装填するステップと、  
キャリアガスを伴う気相中及び / 又は真空下で、少なくとも 1 つの金属又はメタロイド原子及び少なくとも 1 つの配位子を含むプリカーサを、基板を含む反応領域にパルスする

10

20

30

40

50

ステップと、

基板表面への吸着によってプリカーサの単分子層を形成するステップと、を含み、

吸着された単分子層は、次いで、基板表面誘起プロセス及び/若しくはキャリアガスとの相互作用による又はこれによって可能となる、解離により、他のいかなる化学種若しくは共反応物の、いかなる介在パルス若しくは後続のパルス、又はそれらへの曝露も伴わずに、キャリアガス及び/又は真空によって、基板から配位子を部分的又は完全に除去して、薄膜への転換を行う、薄膜蒸着方法。

【請求項 27】

薄膜蒸着プロセスであって、

基板をリアクタに装填するステップと、

約 75 ~ 約 600 の温度に基板を加熱するステップと、

キャリアガスを伴う気相中でプリカーサの第 1 パルスを、基板を含む反応領域に供給するステップと、

基板表面への吸着によってプリカーサの単分子層を形成するステップと、

リモート又はダイレクトプラズマを形成するステップと、

ここで、吸着された単分子層は、次いで、プラズマ誘起プロセスにより、他のいかなる化学種若しくは共反応物の、いかなる介在若しくは後続のパルス、又はそれらへの曝露も伴わずに、薄膜の第 1 の個別の原子層又は分子層への転換を行う、

プラズマを遮断するステップと、

プリカーサの第 2 パルスを、キャリアガスを伴って及び/又は真空下で反応領域に供給するステップと、

薄膜の第 1 の個別の原子層又は分子層への吸着によってプリカーサの第 2 の単分子層を形成するステップと、

ここで、吸着された第 2 の単分子層は、次いで、プラズマを伴わずに、かつ、他のいかなる化学種若しくは共反応物の、いかなる介在若しくは後続のパルス、又はそれらへの曝露も伴わずに、薄膜の第 2 の個別の原子層又は分子層への転換を行う、

所定の厚みの薄膜が得られるまで、第 2 パルスを反復するステップと、を含み、  
前記プリカーサは、少なくとも 1 つの金属又はメタロイド原子及び少なくとも 1 つの配位子を含む、薄膜蒸着プロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

[関連出願の相互参照]

[0002]本出願は、2019年4月2日に出願された米国特許仮出願第 62 / 828 , 085 号の優先権を主張し、その開示は参照により全体が本明細書に組み込まれている。

【0002】

[発明の背景]

[0003]本発明は、従来の化学蒸着 (CVD)、原子層蒸着 (ALD)、並びに分子層蒸着 (MLD) 及び自己集合単分子層 (SAM) 蒸着などの他の気相蒸着技術に対する、新規の独自の革新であるパルス薄膜蒸着の方法に関する。本発明によるパルス薄膜蒸着プロセスは、成長サイクルの数及び複雑さを最小化し、それによりプロセスの効率を最大化する。

【0003】

[0004]多種多様な分野の商業利用が、サブナノメートルスケールの領域に入っていくにつれて、卓越した原子レベルでの組成の制御、均一性、及び非常に薄い膜構造の形態を可能にする加工技術を特定するための研究、及び開発努力が強化されている。これまでに、比較的小さな膜厚での膜の均一性、共形性、及び特性をより厳重に制御することへの必要性は、物理蒸着 (PVD) から CVD へ、及び最終的に ALD への段階的な進展によって満たされてきた。デバイス設計ルールが、分子半径及び結合長の寸法に接近するにつれて、固有の原子配列制御を伴う蒸着プロセスが、さらにより重大になっている。この重大性のある程度過度に単純化した例として、2 nm 厚みの二成分膜 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、

10

20

30

40

50

及びGaAsなど)は、10~20原子厚みの層のみからなるであろうが、この層は、均一に、連続的に、及びコヒーレントに蒸着されなければならない。これらの構造に対して、いくつかの用語及び記述語が使用されており、これらには超薄膜、原子層、分子膜、ゼロに近い厚みの層、及び単分子層が含まれる。

【0004】

[0005]高イオン化、ロングスローチャンバ幾何構造(long-throw chamber geometries)、及びウエハバイアス用の容量結合基板ホルダーなどの、方向及び共形制御を改善した種々の革新にも関わらず、PVDは、種が気相から基板に作用する見通し線技術(line-of-sight technique)に留まる。膜の厚みの厳重な制御と結びついた低成長速度を達成することの困難さと組み合わせ、この欠点は、PVDの利用可能性をアグレッシブではないトポグラフィーの、より厚い膜を伴う利用に制限している。

10

【0005】

[0006]それに反してCVDは、面駆動反応(surface driven reaction)の利点を提示するが、それにより、最少基本寸法フィーチャ(ground-rule features)での増強されたステップカバレッジを示すことができる。典型的なCVDでは、ガス状の反応物が損なわれずに熱CVD成長機構の基板表面に輸送される。ある場合には、最終的に蒸着に至る反応は、気相で起こる。一方、プラズマ支援CVD(PA-CVD)及びプラズマ増強CVD(PE-CVD)機構では、プラズマ反応に続いて、生成した過渡的反応種が表面に輸送される。反応物は次いで、基板表面に吸着され、続いて一部の反応物の潜在的な脱離を伴う表面拡散が起こり、表面拡散に続いて膜の核生成及び島状成長、層毎(ステップ)状成長、又はその2つの組み合わせの成長を伴う表面反応が起こる。最終的に、生成した揮発性反応副生物は、表面から放出される。熱CVDでは、より高い基板温度によってより長い表面拡散長が可能となり、表面反応時間が延長され、且つ結果的にステップカバレッジが改善され、混入物の取り込みが減少される。一方、PA-CVD又はPE-CVDでの、吸着前プラズマ反応によって、より活性な反応種の生成が可能となり、結果としてより低温で、同様により短い表面拡散長での、より高い表面移動性及び反応速度がもたらされるが、混入物レベルがより高く、ステップカバレッジが不十分な膜が生成される。

20

【0006】

[0007]しかしながらCVD膜成長は、一定の厚みが達成されて島又は層が結合し、連続膜を設けるまで、分離された島又は非結合層として進行する。したがって、CVDプロセスは、極薄コヒーレント層の形成には貢献しない。したがって、特に、コバルト(Co)膜を蒸着させるための有機金属気相成長(MOCVD)は、ナノスケールデバイスフィーチャに限定される。CoMOCVDにおけるさらなる難題は、極薄膜の厚みを正確に制御するために、表面反応を厳重に制御して膜成長速度を最小限にすることである。

30

【0007】

[0008]ALDは、共反応物が反応領域で決して出くわさないこと、及び基板表面以外で反応が起こらないことを確実にするための、中間的パージステップを伴う連続(非同時)相に、ソースプリカーサ及び共反応物を導入することによって分類される。詳細には、図1A及び1Bを参照すると、典型的には基板は、2種類の反応物AB及びXYに連続的に、重ならない方法で曝露され、各反応物AB、XYは、基板表面と自己制御的な方法で反応する。したがって、反応物ABが最初にリアクタに導入され、基板表面と反応する。一旦基板表面の反応サイトのすべてが第1反応物ABによって使い果たされると、成長が停止してパージステップが実行され、残留反応物分子を一掃する。次いで、第2反応物XYがリアクタに挿入され、基板表面の反応サイトと反応し、第2反応物XYによってサイトのすべてが使い果たされた後、別のパージステップが実行され、任意の残留反応物分子を一掃する。交互の反応/パージステップは1サイクルを構成し、それによって望ましい薄膜の単一単分子層が形成される。交互の反応物の曝露及びパージステップは、望ましい薄膜の蒸着を完成するために継続される。

40

50

## 【 0 0 0 8 】

[0009] A L D プロセスを使用すると、自己制御的表面反応を介して進行する膜成長によって、膜厚の確実な制御及び原子レベルの正確さを持つ共形性が確実になる。これらの特徴によって、極めてアグレッシブなデバイストポグラフィーの優れた膜共形性の実現が保証される。共反応物の1つにプラズマを加えることで、活性共反応物ラジカルのより高い濃度が作製されるので、A L D 反応が向上し、膜成長速度が増加することが示されている。さらに、種々のA L D 反応ステップ間の表面処理を実行するためにプラズマを使用すると、活性表面サイトの濃度が最大化し、反応活性化エネルギーが減少することによってソースプリカーサ種の表面吸着がより高まり、蒸着温度がより低くなる。

## 【 0 0 0 9 】

[0010]したがってA L D は、いくつかの魅力的な特質を示す。さらに、優れたナノスケールデバイストポグラフィーの共形性、及びフィーチャサイズを可能にすることに加え、A L D は、粒子及びピンホールフリーである膜を成長させる傾向があると同時に、少数の原子に至るまで優れた膜厚操作をもたらす。新たに出現した熱C o A L D の利点の1つはやはり、領域選択的A L D と一般に呼ばれるものにおける、領域特定の、又は領域選択的膜成長を可能にする又は防止するその適性である。カスタマイズされた複合体（プリカーサ）及び表面アセンブリ又は配置は、下にある基板表面の特定の領域の蒸着を触媒する又は阻害し、結果として基板の望ましい区域だけに膜を形成するように、厳重に制御された方法で反応するために作製され得る。

## 【 0 0 1 0 】

[0011]しかし、現在のA L D 技術は、高表面粗さ及び非常に限定された成長速度を欠点として持つ。後者の欠点は、A L D を真の製造プロトコルに組み込むことへの重大な難題を提示しており、この製造プロトコルは、競争力のあるC O O ( c o s t - o f - o w n e r s h i p ) 及び実行可能な投資利益率( R O I ) を生み出す費用効果のあるプロセスを確実にする、高いシステムスループットを要求する。

## 【 0 0 1 1 】

[0012]最近、パルスC V D と呼ばれるものの開発と応用に関する研究も報告されている。パルスC V D はA L D と同等であるが、ただし単なる物理吸着又は化学吸着反応に限定されるのとは対照的に、曝露サイクルごとの間に基板と接触するとき、パルスプリカーサの部分的又は完全な分解がもたらされる基板温度でプロセスが実施される。共反応物が次いで導入され、分解反応を完成する及び/又は反応副生物を除去して清浄膜を確実にする。しかし、現在のパルスC V D 技術は、基板との部分的反応のために、制御不能なプリカーサ分解効果の発生によって、生成した膜に望ましくない混入物を導入してしまうという欠点を持つ。パルスC V D 技術は、A L D と同様の問題、すなわち非常に限定された成長速度、及びそれゆえの低い製造スループットに悩まされている。

## 【 0 0 1 2 】

[0013]換言すると、各A L D 又はパルスC V D サイクルに関連する非常に低い成長速度によって、極めて多数のサイクル、及び結果として非常に長い蒸着時間が、最終薄膜製品で目的の厚みを得るために必要である。一部の事例では、蒸着プロセスは、望ましい膜厚に到達するために数時間かかることが知られている。このことは、プロセス効率及び生産性が不可欠である、現実の製造プロトコルにA L D 又はパルスC V D を導入することへの重大な難題を提示している。

## 【 0 0 1 3 】

[0014]したがって、成長サイクルの数及び複雑さを最小限にし、それによりプロセス効率及び生産性を最大化することによって、上で論じた従来の蒸着技術の欠点を克服する薄膜蒸着技術を提供することが望ましい。

## 【 0 0 1 4 】

## [ 発明の概要 ]

[0015]1つの実施形態では、本発明は、プリカーサの単分子層が、基板の表面に吸着され、次いで吸着された単分子層は、他の化学種若しくは共反応物のいかなる介在パルス又

10

20

30

40

50

はそれらへの曝露も伴わずに、薄膜の個別の原子層又は分子層への転換を行うように、単一サイクルで、キャリアガスを伴う又は伴わない気相中でプリカーサを、基板を含む反応領域に供給するステップを含む薄膜蒸着プロセスに関する。

【0015】

[0016]別の実施形態では、本発明は、コバルトプリカーサの単分子層が基板の表面に吸着され、次いで吸着された単分子層は、他の化学種若しくは共反応物のいかなる介在パルス又はそれらへの曝露も伴わずに、コバルト系薄膜の個別の原子層又は分子層への転換を行うように、基板をリアクタに装填するステップと、約75 ~ 約500 の範囲の温度に基板を加熱するステップと、単一サイクルで、キャリアガスを伴う又は伴わない気相中でコバルトプリカーサを、基板を含む反応領域に供給するステップとを含むコバルト系薄膜蒸着プロセスに関する。

10

【0016】

[0017]さらに別の実施形態では、本発明は、基板をリアクタに装填するステップと、キャリアガスを伴う又は伴わない気相中で、少なくとも1つの金属又はメタロイド原子及び少なくとも1つの配位子を含むプリカーサを、基板を含む反応領域にパルスし、プリカーサが基板に吸着されるステップとを含み、吸着されると、このプリカーサは配位子を部分的又は完全に除去して解離し、薄膜が基板に形成される、薄膜蒸着プロセスに関する。

【0017】

[0018]さらに別の実施形態では、本発明は、プリカーサの単分子層が基板上の薄膜に吸着され、吸着された単分子層は、他の化学種若しくは共反応物のいかなる介在パルス又はそれらへの曝露も伴わずに、薄膜の個別の原子層又は分子層への転換を行うように、基板をリアクタに装填するステップと、キャリアガスを伴う又は伴わない気相中でプリカーサの第1パルスを、基板を含む反応領域に供給するステップと、リモート又はダイレクトプラズマを形成するステップと、プリカーサ送出パルス及びプラズマ形成ステップを交互に行い、基板上の薄膜成長を得るステップと、プラズマを遮断するステップと、キャリアガスを伴う又は伴わない反応領域に、プリカーサの第2パルスを供給するステップとを含む、薄膜蒸着プロセスに関する。

20

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1A】少なくとも4回のパルス及び2種の異なる反応物を使用して、望ましい膜の単一単分子層を形成する、従来のALDプロセスを示すグラフである。

30

【図1B】図1Aに示す従来のALDプロセスの概略図である。

【図2A】一定のキャリアガス流のみを伴う、1種類の反応物の1回のパルスを使用する、本発明による蒸着サイクルの実施形態を示すグラフである。

【図2B】図2Aに示す本発明による蒸着サイクルの実施形態の概略図である。

【0019】

[発明の詳細な説明]

[0023]本発明は、成長サイクルに必要なステップの数を削減することによって、薄膜を生成する時間を顕著に減少することを提示する薄膜のパルス蒸着の方法に関する。本発明によってプロセス効率が最大化し、実行可能なCOO及びROIの製造がもたらされる。

40

【0020】

[0024]本発明のプロセスは、本質的に原子層毎パルス薄膜蒸着プロセスである。別の意味では、本発明のプロセスは、単一サイクルALD又はパルスCVDである。本方法によると、基板は最初に反応領域に装填される。1つの実施形態では、高密度の活性表面サイトを有する清浄表面を確実にし、効率、均一性、及びプリカーサ種と基板表面間の相互作用の可能性を最大化するために、化学的、構造的及び/又はプラズマ前処理を使用して、エクスサイチュ又はインサイチュで基板表面を前処理してもよい。次に、基板を約75 ~ 約600 の範囲の所定の温度に加熱する。基板の具体的な温度は、プリカーサの種類、基板の種類、及び望ましい最終膜製品などの種々の要因によって決まる。

【0021】

50

【0025】基板が所定の温度に達した後、単一蒸着サイクルが以下のとおりに実行される（図2A及び2B参照）。プリカーサ又は反応物ABは、気相中だけで、又はキャリアガス中で反応領域にパルスされる。プリカーサ及びキャリアガスは、共に又は別々に、及び互いに同時に反応領域にパルスされ得る。基板表面がプリカーサで飽和すると、単分子層が吸着によって基板表面に形成され、次いで吸着された単分子層は、他の化学種又は共反応物の介在パルス/曝露又はそれらとの反応を伴わず、及びパージパルスの必要も伴わず、この単一蒸着サイクル内で、望ましい組成の個別の原子層又は分子層への完全な転換を行う。プリカーサ及びキャリアガスが反応領域に共にパルスされれば、パルス内のプリカーサのエントレインメントは、基板に望ましい厚みの薄膜を形成するのに、必要に応じて何度も反復される。代替として、パルスがキャリアガスを含まなければ、連続流内のプリカーサの包摂は、望ましい厚みの薄膜を形成するのに、必要に応じて何度も断続的に減少できる。

10

## 【0022】

【0026】総合的な結果は、少なくとも1つの金属又はメタロイド及び少なくとも1つの配位子を含むプリカーサが、キャリアガスを伴う又は伴わない気相中で、基板を含む反応領域にパルスされ、吸着されると、プリカーサは配位子を部分的又は完全に除去して解離し、薄膜が基板に形成されるような条件下で、基板に吸着される薄膜蒸着プロセスである。そのような解離は、構造、温度、及び基板表面の化学的性質、基板表面との解離反応の期間、反応領域でのプリカーサ分圧及び基板に隣接する気相環境によって媒介される。

## 【0023】

20

【0027】本発明を、Versteegの米国特許第5,451,260号に開示されているプロセスと混同すべきではない。Versteegは、パルス加圧CVDを開示しているが、その開示で「パルス」への言及は、プリカーサをCVDリアクタに送出する方法に関係しており、本発明によるパルス薄膜蒸着プロセスに関係するものではない。本発明は、原子層毎パルス薄膜蒸着プロセスを開示しており、このプロセスは、基板との相互作用を厳重に制御することを介して成長サイクルの数及び複雑さを最小限にし、それによってプロセス効率を最大化するが、単にCVDリアクタへのプリカーサ送出方法に関するのみのパルス加圧CVDとは著しく異なる。

## 【0024】

【0028】1つの実施形態では、吸着された単分子層の個別の原子層又は分子層への転換は、加熱された基板などのエネルギー源からもたらされるエネルギー転移によって支援され得る又は可能になり得る。例えば、基板からのエネルギー転移（熱曝露）、リモート又はダイレクトプラズマ適用、酸化、及び/又は還元などの表面誘起プロセスが、吸着された単分子層の最終蒸着膜への転換を開始する又は促進するのに使用されてもよい。

30

## 【0025】

【0029】本発明によるプロセスの実施形態の1つの単純化した説明は、基板に連続的に流れる不活性ガス流を考察することである。プリカーサは、十分な量で、吸着された単分子層が基板に形成される条件下で、気相中で不活性ガス流にパルスされる又は投入される。パルス終了後、不活性ガス流はプリカーサが存在しない基板に流れ続ける。適切な条件（例えば、時間、温度、基板表面の前処理などの条件）下で、吸着された単分子層は膜への転換を行う。そのような条件は、例えばプリカーサの種類、基板の種類、望ましい最終膜製品などの種々の要因に応じることが、当業者には理解されるだろう。プリカーサを不活性ガス流にパルスする又は投入するプロセスが、次いで反復される。したがって、原子層毎の蒸着は、真空又は別個のパージサイクルの介在を伴わずに進行する。したがって、プリカーサ、プリカーサ濃度及び流速、並びに基板の種類及び条件の選択は従来のALDよりも本発明の方がはるかに厳格である。

40

## 【0026】

【0030】好ましくは、初めは基板表面に吸着された種として安定である、又は基板の種類、基板表面の化学的性質、基板蒸着前の準備及び/又は前処理（例えば、基板表面の共吸着剤の存在）によって、プリカーサと基板表面との相互作用を阻害する形で安定化してい

50

る、選択された又は所定のプリカーサの単分子層で基板表面を飽和させることによって、プロセスは機能する。

【0027】

[0031]C<sub>o</sub>系薄膜の蒸着のための1つの実施形態では、好ましいプリカーサの例としては、それだけには限定されないが、ニコバルトヘキサカルボニルト-ブチルアセチレン(CCTBA、C<sub>o</sub><sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(<sup>2</sup>-HC-Ct-Bu))、カルボニルニトロシルコバルト(C<sub>o</sub>(CO)<sub>3</sub>NO)、ニコバルトオクタカルボニル、ニコバルトヘキサカルボニルトリメチルシリルアセチレン、ニコバルトヘキサカルボニルビス(トリメチルシリル)アセチレン及びヒドリドコバルトカルボニルが挙げられる。この実施形態では、好ましいプリカーサは、好ましくは送出システム、貯槽又はパプラーにおいて、約25 ~ 約150の範囲の温度に維持され、蒸着システムに、好ましくは約0.1秒~約20秒、より好ましくは約1秒~約20秒又は約1秒~約10秒の範囲のパルスで導入される。基板は、好ましくは約75 ~ 約500の範囲の温度に加熱される。

10

【0028】

[0032]プリカーサがCCTBAであれば、CCTBAプリカーサの単分子層が基板の表面に吸着され、次いで吸着された単分子層が、他の化学種若しくは共反応物のいかなる介在パルス又はそれらへの曝露も伴わずに、コバルト系薄膜の個別の原子層又は分子層への転換を行うように、基板は好ましくは約75 ~ 約300の範囲の温度に加熱され、単一サイクルで、CCTBAプリカーサは、キャリアガスを伴う又は伴わない気相中で基板を含む反応領域へのパルスとして供給される。プリカーサ及びキャリアガスが反応領域に共にパルスされれば、パルス内のプリカーサのエントレインメントは、基板に望ましい厚みのC<sub>o</sub>系薄膜を形成するのに、必要に応じて何度も反復される。代替として、パルスがキャリアガスを含まなければ、連続流内のプリカーサの包摂は、望ましい厚みのC<sub>o</sub>系薄膜を形成するのに、必要に応じて何度も断続的に減少できる。

20

【0029】

[0033]C<sub>o</sub>系薄膜は、C<sub>o</sub>、O及び/又はNを有するC<sub>o</sub>、酸化コバルト(C<sub>o</sub>O)、窒化コバルト(C<sub>o</sub><sub>2</sub>N若しくはC<sub>o</sub><sub>4</sub>N<sub>2</sub>)、又はこれらのC<sub>o</sub>相の混合物、合金又は化合物を含んでもよい。1つの好ましい実施形態では、吸着された単分子層の形成のために、CCTBAプリカーサは、好ましくは約25 ~ 約50の範囲の温度に維持され、プリカーサは、約1 ~ 約10秒の範囲のパルス持続時間で、約50 ~ 約2000 sccmの範囲の流速のキャリアガスを使用してリアクタにパルスされる。

30

【0030】

[0034]プリカーサがC<sub>o</sub>(CO)<sub>3</sub>NOであれば、C<sub>o</sub>(CO)<sub>3</sub>NOプリカーサの単分子層が基板の表面に吸着され、次いで吸着された単分子層が、他の化学種若しくは共反応物のいかなる介在パルス又はそれらへの曝露も伴わずに、コバルト系薄膜の個別の原子層又は分子層への転換を行うように、基板は好ましくは約100 ~ 約500の範囲の温度に加熱され、単一サイクルで、C<sub>o</sub>(CO)<sub>3</sub>NOプリカーサは、キャリアガスを伴う又は伴わない気相中で基板を含む反応領域へ供給される。パルスは次いで、望ましい厚みのC<sub>o</sub>系膜を形成するのに所望に応じて何度も反復される。C<sub>o</sub>系薄膜は、C<sub>o</sub>、O及び/又はNを有するC<sub>o</sub>、酸化コバルト(C<sub>o</sub>O)、窒化コバルト(C<sub>o</sub><sub>2</sub>N若しくはC<sub>o</sub><sub>4</sub>N<sub>2</sub>)、又はこれらのC<sub>o</sub>相の混合物、合金又は化合物を含んでもよい。

40

【0031】

[0035]他の実施形態は、銅(Cu)、ルテニウム(Ru)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)、タングステン(W)、並びにそれらの窒化物、酸化物、及び炭化物などの金属及び半導体の蒸着、適用可能な場合には、同様に誘電性、有機、及び絶縁膜の蒸着を含んでもよい。

【0032】

[0036]Ru系薄膜の蒸着のための他の実施形態では、好ましいプリカーサの例としては、それだけには限定されないが、RuO<sub>4</sub>などの無機Ruプリカーサ、並びにトリカルボニル(<sup>4</sup>-シクロヘキサ-1,3-ジエン)ルテニウム、Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>、<sup>4</sup>-2

50

, 3 - ジメチルブタジエンルテニウムトリカルボニル [ Ru ( D M B D ) ( C O )<sub>3</sub> ]、  
 ペンタカルボニル [ Ru ( C O )<sub>5</sub> ]、 [ Ru ( C O )<sub>3</sub> C<sub>6</sub> H<sub>8</sub> ]、 Ru ( C O )<sub>2</sub> ( -  
 ジケトナート )<sub>2</sub>、 h f b = ヘキサフルオロ - 2 - ブチンである [ Ru ( h f b ) ( C  
 O )<sub>4</sub> ]<sub>3</sub>、及びトリルテニウムドデカカルボニル [ Ru<sub>3</sub> ( C O )<sub>12</sub> ]などのルテニウ  
 ムカルボニルを含む金属 - 有機 Ru プリカーサ、 [ Ru ( a c a c )<sub>3</sub> ]、 [ Ru ( t f  
 a )<sub>3</sub> ]、 [ Ru ( t m h d )<sub>3</sub> ]などのルテニウムジケトナート、 Ru ( C O )<sub>2</sub> C l<sub>2</sub>  
 、 Ru ( C O ) B r、 Ru ( C O )<sub>2</sub> B r、及び Ru ( C O )<sub>3</sub> I などのハロゲン化ルテ  
 ニウム、並びにルテニウムアルコキシド、ルテニウムアルキル及びルテニウムアミジナ  
 ートが挙げられる。この実施形態では、好ましいプリカーサは、送出システム、貯槽又はパ  
 ブラーにおいて、好ましくは約 25 ~ 約 150 の範囲の温度に維持され、好ましくは  
 約 0 . 1 秒 ~ 約 20 秒、より好ましくは約 1 秒 ~ 約 20 秒又は約 1 秒 ~ 約 10 秒の範囲の  
 パルスで蒸着システムに導入される。

10

## 【 0 0 3 3 】

[ 0037 ] これらの実施形態で、ルテニウムプリカーサの単分子層が基板の表面に吸着され  
 、次いで吸着された単分子層が、他の化学種若しくは共反応物のいかなる介在パルス又は  
 それらへの曝露も伴わずに、ルテニウム系薄膜の個別の原子層又は分子層への転換を行う  
 ように、基板は好ましくは約 100 ~ 約 500 の範囲の温度に加熱され、単一サイク  
 ルで、ルテニウムプリカーサは、キャリアガスを伴う又は伴わない気相中で基板を含む反  
 応領域へ供給される。パルスは次いで、望ましい厚みの Ru 系膜を形成するのに所望に応  
 じて何度も反復される。Ru 系薄膜は、Ru、O を有する Ru、酸化ルテニウム ( Ru O  
 2 )、又はこれらの Ru 相の混合物、合金又は化合物を含んでもよい。

20

## 【 0 0 3 4 】

[ 0038 ] 例えば、ヘリウム、アルゴン又は窒素などの不活性キャリアガスを伴う又は伴わ  
 ない気相中で、蒸着チャンバにプリカーサが導入されることは、本発明の範囲内である。  
 使用される不活性キャリアガスは、形成されるべき膜の種類に応じ得る。好ましくは、不  
 活性キャリアガスは、ヘリウム又はアルゴンである。他の実施形態では、プリカーサは、  
 例えば、水素、アンモニア、一酸化炭素、又は水素 - 窒素混合物などの反応性キャリアガ  
 スと共に蒸着チャンバに導入されてもよい。好ましくは、反応性キャリアガスは、水素又  
 はアンモニアである。

## 【 0 0 3 5 】

[ 0039 ] 1 つの実施形態では、キャリアガス流は、約 10 ~ 約 2000 s c c m の範囲で  
 ある。1 つの実施形態では、従来の ALD 又は CVD によって達成された厚みに匹敵する  
 又は等しい厚みを有する膜を形成するのに必要なパルスの数は、好ましくは約 50 ~ 約 5  
 00 パルスの範囲である。別の実施形態では、膜を形成するのに必要なパルスの数は、従  
 来の ALD 又は CVD によって達成された厚みに匹敵する又は等しい厚みを有する膜を形  
 成するのに必要なパルスの数の 4 分の 1 ~ 2 分の 1 である。好ましくは、パルスの数は、  
 従来の ALD 又は CVD によって達成された厚みに匹敵する又は等しい厚みを有する膜を  
 形成するのに必要なパルスの数の 4 分の 1 である。

30

## 【 0 0 3 6 】

[ 0040 ] 基板の材料の例としては、それだけには限定されないが、ケイ素 ( Si )、酸化  
 ケイ素 ( Si O<sub>2</sub> )、銅 ( Cu )、白金 ( Pt )、チタン ( Ti )、窒化チタン ( Ti N )、  
 タンタル ( Ta )、窒化タンタル ( Ta N )、同様に他の絶縁性、半電導性、又は金属  
 製基板が挙げられる。

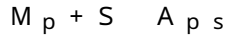
40

## 【 0 0 3 7 】

[ 0041 ] 理論に拘泥することは望まないが、単分子層吸着ステップは、恐らくラングミュ  
 ア吸着モデルに一致し、一般には表面と吸着された物質の第 1 層との間の張力は、吸着さ  
 れた物質の第 1 層と第 2 層との間の力よりもはるかに大きいと考えるものである。詳細に  
 は、ラングミュア吸着モデルは、等温条件下で、反応領域におけるプリカーサの分圧 P<sub>p</sub>  
 は、基板に吸着されたプリカーサの容積 V<sub>p</sub> に関係すると推測する。基板は、合理的には  
 、ある形態の化学反応でプリカーサに結合できる別個のサイトの配列を含む理想的な固体

50

表面と考えられ得る。以下のとおり、反応は、結果としてプリカーサ分子（又は部分的プリカーサ分子） $M_p$ と基板表面サイト $S$ との間の吸着されたプリカーサ複合体 $A_{ps}$ をもたらす、対応する平衡定数 $K_{eq}$ を伴う。



【0038】

[0042]対応するラングミュア等温式は、下記によって得られる。

【数1】

$$\theta_p = \frac{V K_{eq} P_p}{V_m (1 + K_{eq} P_p)}$$

10

【0039】

[0043]本発明では、後続層は、温度及び圧力の一定の組み合わせ下で凝縮する事例がある。これらの条件を回避すること、又は堅くは結合していない吸着された種又は物質の第2層を除去する機構をもたらすことが好ましい。そのような機構は、例えば、不活性ガス流を基板に提供すること、又は堅くは結合していない第2層の脱離を可能にする真空状態を提供することを含む。

20

【0040】

[0044]好ましくは、プリカーサは吸着プロセス中に基板との発熱反応を行わない。同様に好ましくは、プリカーサが吸着して単分子層を形成することは、プリカーサが薄膜への転換することから独立している。換言すると、単分子層としての基板へのプリカーサの吸着は、単分子層の形成が、プリカーサの薄膜への転換の時間とは異なり、薄膜への転換は、別々の反応物の別個のパルスが必要としないような方法で、実質的に制御され得る時間尺度で行われる。

【0041】

[0045]1つの実施形態では、プリカーサが吸着して単分子層を形成することは、基板表面を化学的又は構造的に設計して吸着ステップと転換ステップとの間のインキュベーション期間を工夫することによって、制御され得る及びプリカーサの転換からの独立を維持され得る。さらに別の実施形態では、プリカーサが吸着して単分子層を形成することは、化学溶液中、エクサイチュで、又はプラズマ前処理を用いてインサイチュで基板を前処理することによって、制御され得る及びプリカーサの転換からの独立を維持され得る。さらに別の実施形態では、プリカーサが吸着して単分子層を形成することは、制御され得る及びプリカーサの転換からの独立を維持され得ることを確実にするように、キャリアガス流が、単独で、又は正確に選択された基板温度と組み合わせで設計され得る。さらに別の実施形態では、これらの好ましい実施形態の2つ以上の組み合わせは、プリカーサが吸着して単分子層を形成するステップを制御することができる、及びプリカーサが吸着して単分子層を形成するステップを、プリカーサが転換して膜層を形成するステップから独立させて維持することができる。

30

40

【0042】

[0046]プリカーサが、最終的に基板と発熱反応を行うことができる一方、発熱反応のための活性化エネルギーは、プリカーサが基板表面に吸着すると反応が起こらないほどの大きさである。

【0043】

[0047]本発明によるプロセスは、従来のCVDと異なるが、それは本発明では、基板上の蒸気空間に入る際、又は基板への最初の吸着の際、プリカーサが反応を行わないためである。本発明はやはり従来のALDとは異なるが、その理由は、共反応物の交互のパルスを伴わない単一プリカーサ流があるためである。

50

## 【 0 0 4 4 】

[0048]金属被覆のための好ましい実施形態では、プリカーサは酸化状態ゼロである。誘電性膜プリカーサのための好ましい実施形態では、プリカーサは、0 ~ 2 . 0 デバイ、及び好ましくは0 ~ 1 デバイの範囲の低双極子モーメントを有する。

## 【 0 0 4 5 】

[0049]好ましい実施形態では、吸着は固有に、又は基板に吸着する際の解離プロセスによるプリカーサの分解を阻害する基板表面の化学種の存在によって自己制御されている。化学種とは、プリカーサの解離のための平衡プロセスに入ることとして考えられ得るものである。この実施形態の例示的なプリカーサは、コバルトカルボニル化合物の注入に随伴してキャリアガス流に投入される、一酸化炭素を伴うコバルトカルボニル化合物などの易解離性配位子（複数可）を有するものである。一酸化炭素がもはや連続キャリアガス流に存在しない場合、一酸化炭素の安定化効果の不在によって、吸着されたコバルトカルボニル化合物が金属性のコバルトに転換される。プロセスの別の变形形態では、コバルトカルボニル化合物は一酸化炭素に加えて水素でパルスされる。例示的实施形態では、一酸化炭素又はt - ブチルアセチレンが、吸着された単分子層の形成のためにキャリアガス流中のC C T B A プリカーサと組み合わせさせてもよい。

## 【 0 0 4 6 】

[0050]配位子（複数可）が過度に存在すると、平衡プロセスを元のプリカーサ構造の保持へと向かわせる。各サイクルでは、表面がプリカーサで飽和した後、キャリアガスの流れは継続し、プリカーサからの配位子（複数可）の解離及び/又は基板表面の改変（例えば、共吸着剤の阻害又は排除による）は、キャリアガス流への拡散などによって任意の反応副生物を除去して進行する。副生物の除去は、最初の飽和後に真空を用いることによって達成することができる。しかし、好ましくは、副生物を除去するために、名目上連続的な圧力で操作は実行されるが、その理由は、真空パージがサイクルの時間を増加させてしまうためである。そのような単一サイクルパルスは、次いで薄膜が望ましい厚みを達成するまで反復される。使用される特定の基板及びプリカーサに応じて、同様の不活性ガス流又は真空を膜形成と組み合わせて、吸着されたプリカーサの第2層の除去及び副生物の除去の両方に使用することができる。この実施形態による方法では、プリカーサは、好ましくは酸化状態1又はそれより高い状態である。

## 【 0 0 4 7 】

[0051]本発明の別の実施形態では、ソースプリカーサによる基板表面の飽和は、プリカーサが気相にある限り、表面飽和（及び単分子層形成）が平衡にあるような方法でプリカーサパルスを工夫することによって達成される。この実施形態では、表面飽和に必要なプリカーサ材料の量及び単分子層形成は計算でき、計算された量のソースプリカーサの反応領域への送出は、プリカーサ貯槽又はバブラーのプリカーサ温度、プリカーサ及びキャリアガスの流速、並びに/又はパルス時間及び存続期間などの処理条件の厳重な管理によって正確に制御できる。換言すると、本発明によるプロセスは、時間制御、圧力制御、及び/又は温度制御プリカーサ送出並びに連続的蒸着プロセスである。

## 【 0 0 4 8 】

[0052]本発明のプロセスによると、各サイクルパルスで基板から副生物が解離及び拡散することによって、吸着された単分子層が（吸着物の平衡を維持する気相種の非存在下で）分解する時に、膜形成は進行する。単一サイクルA L D又はパルスされたC V Dパルスは、望ましい厚みの薄膜が達成されるまで反復される。

## 【 0 0 4 9 】

[0053]例示的实施形態では、基板は、リアクタに基板を装填する前に、フッ化水素酸溶液で前処理されたケイ素基板であり、又は基板は銅基板であり、リアクタに基板を装填する前に、自然酸化銅を除去するエクスサイチュ処理によって前処理される。

## 【 0 0 5 0 】

[0054]1つの実施形態では、基板は、プラズマ処理プロセスで前処理される。プラズマ処理プロセスは、約100 ~ 約3000 Wの範囲のプラズマパワーで、N<sub>2</sub>、Ar、NH<sub>3</sub>

10

20

30

40

50

、 $H_2$ 、 $O_2$ 、又は $H_2 + N_2$ 混合プラズマを使用して、リモート又はダイレクトプラズマソースで実施される。蒸着前プラズマ処理の目的は、ALD又はパルスCVD反応を活性化させるのを促進するために基板表面をさらに清浄にすること、及び反応基板表面サイトの密度を増加させることであり、それによりCo膜の汚染が最小限になる又は汚染がなくなる。ダイレクトプラズマ処理も使用されてもよい。

【0051】

[0055]別の好ましい実施形態では、ALD又はパルスCVDプロセスは、プラズマ増強プロセス又はプラズマ支援プロセスであってもよい。プラズマ増強プロセス又はプラズマ支援プロセスは、約100～約3000Wの範囲のプラズマパワーで、 $N_2$ 、Ar、 $NH_3$ 、 $H_2$ 、 $O_2$ 、又は $H_2 + N_2$ 混合プラズマを使用して、リモート又はダイレクトプラズマ

10

【0052】

[0056]さらに別の実施形態では、本発明は、プリカーサの単分子層が基板上の薄膜に吸着され、吸着された単分子層は、他の化学種若しくは共反応物のいかなる介在パルス又はそれらへの曝露も伴わずに、薄膜の個別の原子層又は分子層への転換を行うように、基板をリアクタに装填するステップと、キャリアガスを伴う又は伴わない気相中でプリカーサの第1パルスを、基板を含む反応領域に供給するステップと、リモート又はダイレクトプラズマを形成するステップと、プリカーサ送出パルス及びプラズマ形成ステップを交互に行い、基板上の薄膜成長を得るステップと、プラズマを遮断するステップと、キャリアガスを伴う又は伴わない反応領域に、プリカーサの第2パルスを供給するステップとを含む、薄膜蒸着プロセスに関する。

20

【0053】

[0057]別の好ましい実施形態では、インサイチュ又はエクスサイチュの低速又は高速熱アニーリングが、好ましくは約250～約1000の範囲の温度で蒸着後に膜上で実行されてもよい。アニーリングは、約1torr～約760torrの範囲の圧力で、 $N_2$ 、Ar、 $NH_3$ 、 $H_2$ 、 $O_2$ 、又は $H_2 + N_2$ 混合物からなる雰囲気で行われてもよい。蒸着後アニーリングの目的は、必要に応じて、膜に取り込まれている可能性がある任意の過度な配位子、又は配位子の部分除去すること、及び高密度及び改良された形態を有する膜を生じさせることである。

30

【0054】

[0058]本明細書に記載の単一サイクルALD又はパルスCVDプロセスは、望ましい組成及び所定の厚みを有する単元素又は多元素化合物及び材料からなる単成分、二成分、及び三成分膜の形成に応用できることは、当業者に理解されるだろう。同様の実施形態が、やはりMLD及びSAMプロセスに応用されてもよい。

【0055】

[0059]本発明は、下記の非限定的な実施例の観点で、これから記載される。

【実施例】

【0056】

(実施例1)

[0060]パルス蒸着プロセスを、Co(0)ソースプリカーサであるニコバルトヘキサカルボニルト-ブチルアセチレン( $CCTBA$ 、 $Co_2(CO)_6(C_2H_5)_2$ )を用いるCo系膜蒸着に使用した。市販のPicosun R-200蒸着システムを、ケイ素(Si)、酸化ケイ素( $SiO_2$ )、及び銅(Cu)を含む種々の種類の半導体ベース基板と共に使用した。各基板を、受け取ったまま又は所定の処理後にリアクタに装填した。例えばSi基板を、受け取ったまま又はフッ化水素酸(HF)溶液で処理後にリアクタに装填し、水素(H-)末端Siを得た一方、Cu基板を、そのまま又はリアクタに装填する前に自然酸化銅を除去するエクスサイチュ処理後に装填した。すべての基板を、次いで約75～約300の範囲の温度に加熱した。

40

【0057】

50

[0061] CCTBAソースプリカーサを、約25 ~ 約50 の範囲の温度に維持し、約50 ~ 約2000 sccmの範囲の流速でキャリアガスを用いて、約1 ~ 約10秒の範囲のパルス持続時間で、気相中でリアクタにパルスした。キャリアガスは、N<sub>2</sub>、Ar、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>、又はH<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>混合物であった。各プリカーサパルスステップ後（すなわち、基板表面をソースプリカーサで飽和後）、キャリアガス流を約50 ~ 約2000 sccmの範囲の流速で、キャリアガスの連続流中、約1 ~ 約20秒の範囲のパルス持続時間で継続した。

【0058】

[0062]蒸着膜への転換は、コバルトプリカーサの吸着に随伴して、又は好ましくはそれに続いて起こる。Co系膜蒸着は、約50 ~ 約500の範囲の何回かのパルスで実施された。これは、典型的には従来のALDが同様の膜厚を得るのに必要なサイクル数の4分の1 ~ 2分の1であり、結果として同等の膜を製造する時間の著しい削減となる。

10

【0059】

[0063]吸着パルス中、キャリアガス流内で一酸化炭素をCCTBAと組み合わせることも、本発明の範囲内であろう。代替として、吸着パルス中、t-ブチルアセチレンをCCTBAと組み合わせてもよい。一酸化炭素とt-ブチルアセチレンの両方が、CCTBAとの平衡プロセスに入り、それにより配位子が早期に解離するのを阻害する。

【0060】

[0064]下記の表1は、CCTBAをソースプリカーサとして用い、市販のPicosun R-200蒸着システムで実施したいくつかのパルス蒸着プロセス実験のサンプルを示す。

20

【表1】

表1. CCTBA をソースプリカーサとして用いて実施したパルス蒸着プロセス実験。

基板	蒸着前プラズマ洗浄 (1分)	サイ クル	CCTBA ソース 温度 (°C)	パルス(秒)		基板 温度 (°C)
				CCTBA	共反応物	
自然 SiO <sub>2</sub> HF 処理 Si Cu	なし	500	25	3	なし	200
自然 SiO <sub>2</sub> HF 処理 Si Cu	NH <sub>3</sub>	500	25	3	なし	200
自然 SiO <sub>2</sub> HF 処理 Si Cu	O <sub>2</sub>	500	25	3	なし	200
自然 SiO <sub>2</sub> HF 処理 Si Cu	N <sub>2</sub> 中 5%H <sub>2</sub>	500	25	3	なし	200
自然 SiO <sub>2</sub> HF 処理 Si Cu	NH <sub>3</sub>	500	25	3	なし	200

30

40

【0061】

(実施例2)

[0065]パルス蒸着プロセスを、Co(0)ソースプリカーサであるトリカルボニルニトロシルコバルト(Co(CO)<sub>3</sub>NO)を用いるCo系膜蒸着に使用した。市販のPic

50

o s u n R - 2 0 0 蒸着システムを、ケイ素 ( S i )、酸化ケイ素 ( S i O <sub>2</sub> )、及び銅 ( C u ) を含む種々の種類の半導体ベース基板と共に使用した。各基板を、受け取ったまま又は所定の処理後にリアクタに装填した。例えば、 S i 基板を、受け取ったまま又はフッ化水素酸 ( H F ) 溶液で処理後にリアクタに装填し、水素 ( H - ) 末端 S i を得た一方、 C u 基板を、そのまま又はリアクタに装填する前に自然酸化銅を除去するエクスサイチュ処理後に装填した。すべての基板を、次いで約 7 5 ~ 約 3 0 0 の範囲の温度に加熱した。

【 0 0 6 2 】

[0066] C o ( C O ) <sub>3</sub> N O ソースプリカーサを、約 1 8 ~ 約 3 0 の範囲の温度に維持し、キャリアガスをを用いずに、約 0 . 1 ~ 約 5 秒の範囲のパルス持続時間で、気相中でリアクタにパルスし、次いで 3 . 8 秒 N <sub>2</sub> パージした。

10

【 0 0 6 3 】

[0067] 蒸着膜への転換は、コバルトプリカーサの吸着に随伴して、又は好ましくはそれに続いて起こる。 C o 系膜蒸着は、約 3 0 回 ~ 約 5 0 0 回の範囲のパルス数で実施された。これは、典型的には従来の A L D が同様の膜厚を得るのに必要なサイクル数の 4 分の 1 ~ 2 分の 1 であり、結果として同等の膜を製造する時間の著しい削減となる。

【 0 0 6 4 】

[0068] 吸着パルス中、一酸化炭素を C o ( C O ) <sub>3</sub> N O と組み合わせることも、本発明の範囲内であろう。代替として、吸着パルス中、一酸化窒素を C o ( C O ) <sub>3</sub> N O と組み合わせてもよい。一酸化炭素又は一酸化窒素が、 C o ( C O ) <sub>3</sub> N O との平衡プロセスに入り、それにより配位子が早期に解離するのを阻害する。

20

【 0 0 6 5 】

[0069] 下記の表 2 は、 C o ( C O ) <sub>3</sub> N O をソースプリカーサとして用い、市販の P i c o s u n R - 2 0 0 蒸着システムで実施したいくつかのパルス蒸着プロセス実験のサンプルを示す。

【表 2】

表 2. C o ( C O ) <sub>3</sub> N O をソースプリカーサとして用いて実施したパルス蒸着プロセス実験。

基板	蒸着前 プラズマ洗淨	サイ クル	C o ( C O ) <sub>3</sub> N O ソー ス温度 ( ° C )	パルス(秒)		基板 温度 ( ° C )
				C o ( C O ) <sub>3</sub> N O	N <sub>2</sub> パージ	
自然 S i O <sub>2</sub> H F 処理 S i C u	なし	250	18	0.1	3.9	150
自然 S i O <sub>2</sub> H F 処理 S i C u	なし	250	18	0.1	3.9	170
自然 S i O <sub>2</sub> H F 処理 S i C u	なし	250	18	0.1	3.9	190

30

40

【 0 0 6 6 】

( 実施例 3 )

[0070] パルス蒸着プロセスを、 C o ( ) ソースプリカーサであるトリカルボニルニトロシルコバルト ( C o ( C O ) <sub>3</sub> N O ) を用いる C o 系膜蒸着に使用した。市販の A N R I C A T - 4 1 0 蒸着システムを、ケイ素 ( S i )、酸化ケイ素 ( S i O <sub>2</sub> )、及び銅 ( C u ) を含む種々の種類の半導体ベース基板と共に使用した。各基板を、受け取ったまま又は所定の処理後にリアクタに装填した。例えば、 S i 基板を、受け取ったまま又はフ

50

ッ化水素酸（HF）溶液で処理後にリアクタに装填し、水素（H<sub>2</sub>）末端Siを得た一方、Cu基板を、そのまま又はリアクタに装填する前に自然酸化銅を除去するエクスサイチュ処理後に装填した。すべての基板を、次いで約75 ~ 約300 の範囲の温度に加熱した。

【0067】

[0071]Co(CO)<sub>3</sub>NOソースプリカーサを、約18 ~ 約30 の範囲の温度に維持し、キャリアガスを用いずに、約0.1 ~ 約5秒の範囲のパルス持続時間で、気相中でリアクタにパルスし、次いで4.0秒N<sub>2</sub>パージした。

【0068】

[0072]蒸着膜への転換は、コバルトプリカーサの吸着に随伴して、又は好ましくはそれに続いて起こる。Co系膜蒸着は、約30 ~ 約500回の範囲のパルス数で実施された。これは、典型的には従来のALDが同様の膜厚を得るのに必要なサイクル数の4分の1 ~ 2分の1であり、結果として同等の膜を製造する時間の著しい削減となる。

10

【0069】

[0073]吸着パルス中、一酸化炭素をCo(CO)<sub>3</sub>NOと組み合わせることも、本発明の範囲内であろう。代替として、吸着パルス中、一酸化窒素をCo(CO)<sub>3</sub>NOと組み合わせてもよい。一酸化炭素又は一酸化窒素が、Co(CO)<sub>3</sub>NOとの平衡プロセスに入り、それにより配位子が早期に解離するのを阻害する。

【0070】

[0074]下記の表3は、Co(CO)<sub>3</sub>NOをソースプリカーサとして用い、市販のANR I C A T - 4 1 0 蒸着システムで実施したいいくつかのパルス蒸着プロセス実験のサンプルを示す。

20

30

40

50

## 【表 3】

表 3. Co(CO)<sub>3</sub>NO をソースプリカーサとして用いて実施したパルス蒸着プロセス実験。

基板	Cu/Si- H/SiO <sub>2</sub>	Cu/Si- H/SiO <sub>2</sub>	Cu/Si- H/SiO <sub>2</sub>	Cu/Si- H/SiO <sub>2</sub>	Cu/Si- H/SiO <sub>2</sub>
バブラー温度(°C)	室温	室温	室温	室温	室温
用量ライン温度 (Dose Line T)(°C)	55	55	55	55	55
マニホールド温度 (°C)	60	60	60	60	60
チャンバ温度(°C)	300	300	250	200	150
プリカーサ曝露時間(秒)	3	3	3	3	3
プリカーサパルス数	1	1	1	1	1
用量充填(秒)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
用量遮断遅れ(秒)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
用量流(秒)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
N <sub>2</sub> パージガス流速 (sccm)	40 sccm	40 sccm	40 sccm	40 sccm	40 sccm
パージ(秒)	3	3	3	3	3
共反応物	なし	なし	なし	なし	なし
サイクル	100	100	100	100	100

## 【0071】

[0075]その広範な発明性のある概念から逸脱することなく、上記の実施形態に改変を加えることが可能であることを、当業者には理解されたい。したがって、本発明は、開示されている特定の実施形態に限定されるものではなく、添付の特許請求の範囲により定義される本発明の精神と範囲内の改変を包含することを意図していることが理解される。

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1 A】

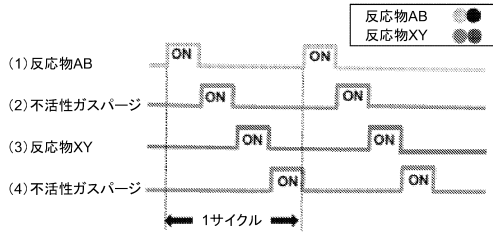


FIG. 1A  
(従来技術)

【図 1 B】

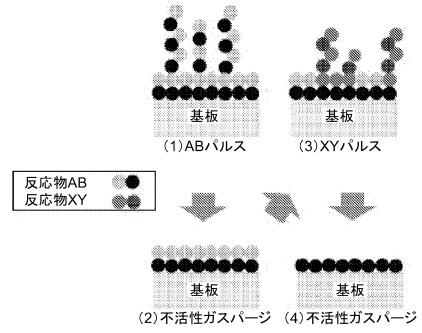


FIG. 1B  
(従来技術)

10

20

【図 2 A】

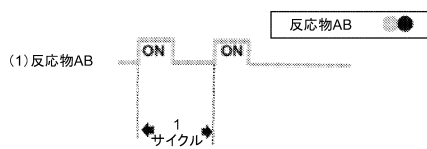


FIG. 2A

【図 2 B】

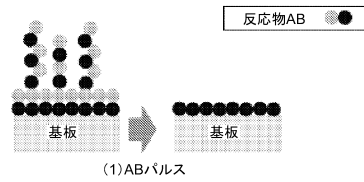


FIG. 2B

30

40

50

## フロントページの続き

- (74)代理人 100123995  
弁理士 野田 雅一
- (72)発明者 カロエロス, アラン イー.  
アメリカ合衆国, ニューヨーク州, スリンガーランズ, フォレスト ハイヴン ドライブ 203
- (72)発明者 アークルズ, バリー シー.  
アメリカ合衆国, ペンシルベニア州, パイパーズビル, イースト ダーク ホロー ロード 226
- 審査官 神 崎 賢一
- (56)参考文献 米国特許出願公開第2016/0093485 (US, A1)  
特開2003-055294 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C23C 16/455  
C23C 16/02  
H01L 21/285  
H01L 21/31  
H01L 21/316