

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年12月12日(12.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/253146 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 16/14 (2006.01) H01L 21/285 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/020632

(22) 国際出願日: 2024年6月6日(06.06.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-095385 2023年6月9日(09.06.2023) JP

(71) 出願人: セントラル硝子株式会社
(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/
JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5
2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 土手 佑真(DOTE, Yuma); 〒1010054 東
京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 セ

ントラル硝子株式会社内 Tokyo (JP). 菊池
亜紀応(KIKUCHI, Akiou); 〒1010054 東京都
千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 セント
ラル硝子株式会社内 Tokyo (JP).

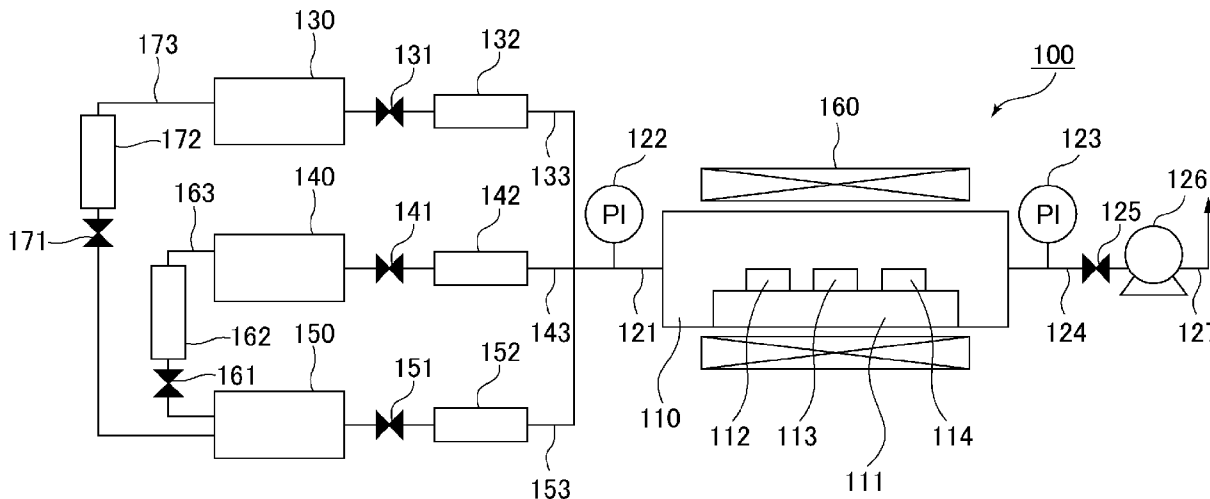
(74) 代理人: 弁理士法人 W i s e P l u s
(WISEPLUS IP FIRM); 〒5320003 大阪府大阪
市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): 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,

(54) Title: SUBSTRATE HAVING METAL MOLYBDENUM FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAID SUBS-
TRATE

(54) 発明の名称: 金属モリブデン膜を有する基板及び該基板の製造方法

【図1】



(57) Abstract: The present disclosure provides a method for producing a substrate having a metal molybdenum film while suppressing damage to the undercoating. The present disclosure relates to a method for producing a substrate having a metal molybdenum film, the method including a film formation step in which a gas containing gaseous MoOF₄ and a gas containing a gaseous reducing agent are supplied to a substrate, and a metal molybdenum film is formed on the substrate.

(57) 要約: 本開示は、下地へのダメージを抑制しつつ、金属モリブデン膜を有する基板の製造方法を提供する。本開示は、基板に、気体のMoOF₄を含むガスと、気体の還元剤を含むガスを供給し、前記基板上に金属モリブデン膜を成膜する成膜工程を含む、金属モリブデン膜を有する基板の製造方法に関する。

[続葉有]

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.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

金属モリブデン膜を有する基板及び該基板の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、金属モリブデン膜を有する基板及び該基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイス製造工程においては、被処理体である半導体ウエハ（以下、単にウエハとも記載する）等の基板上に形成される配線としてタングステン膜が用いられている。

[0003] 配線として形成されるタングステン膜には、周囲のシリコン系化合物からのシリコン原子が拡散してシリサイドを形成することを防ぐという理由から、通常、タングステン膜に沿ってTiN等のバリアメタル層が設けられている。ウエハを厚み方向から平面視すると、配線は、タングステン膜と、タングステン膜に沿ってタングステン膜の両側に設けられたバリアメタル層から構成されている。すなわち、配線は、配線が延びる方向と垂直な方向かつ基板の主面に沿って視た場合、バリアメタル層、タングステン膜、バリアメタル層の3つの層がこの順に積層して構成されている。

[0004] 半導体集積回路や特に次世代の3D-NANDメモリでは、メモリ密度の増大に伴って配線幅を微細化する必要がある。配線幅の微細化に伴い、配線においてバリアメタル層が占める割合が大きくなり、導電層であるタングステン膜の割合が小さくなると、配線の電気抵抗が増加し、デバイスの性能と信頼性が低くなるおそれがある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2022/108762号

特許文献2：国際公開第2018/013778号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] タングステン膜を配線として使用する場合、バリアメタル層が必要となるため、配線幅の微細化に対応するためには、バリアメタル層が不要な金属膜を使用することが重要である。バリアメタル層が不要な金属膜として、本開示者らは、種々の金属膜の中から、金属モリブデン膜に着目した。
- [0007] 金属モリブデン膜の成膜方法としては、特許文献1に、モリブデン前駆体と還元剤を含むガスを基板に供給し、基板上に金属モリブデン膜を成膜する成膜工程が開示されている。しかしながら、モリブデン前駆体としては、種々の化合物が開示されているにすぎず、詳細な検討が行われているとはいえない。
- [0008] 本開示者らが鋭意検討した結果、モリブデン前駆体として、モリブデン及びハロゲンのみからなる化合物等のハロゲン化モリブデンを用いた場合、成膜する基板の最表面（以下においては、下地とも記載する）の材質や成膜条件によっては、下地へのダメージが発生することが判明した。
- [0009] 本開示は、本開示者らが新たに見出した前記課題を解決し、下地へのダメージを抑制しつつ、金属モリブデン膜を有する基板の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 本開示者らが鋭意検討した結果、モリブデン、ハロゲン及び酸素のみからなる化合物等のオキシハロゲン化モリブデンを使用することにより、下地へのダメージを抑制できることが新たに判明した。しかしながら、オキシハロゲン化モリブデンの種類によっては、金属モリブデン膜中の不純物（酸素原子）含有量が高く、電気抵抗率が高いため、良好な配線材料には成り得ないことが判明した。オキシハロゲン化モリブデンについて、種々の検討を行った結果、 MoO_2Cl_2 や $\text{Mo}_4\text{O}_{11}\text{I}$ は、Moに対してOの割合が大きいため、金属モリブデン膜中に残存する酸素原子の含有量が大きくなる一方、 MoOX_4 （Xは、ハロゲンである）は、Moに対してOの割合が小さいため、金属モリブデン膜中に残存する酸素原子の含有量を低減できることを見出した。

更に、種々の検討を行った結果、特許文献2のように、 MoOCl_4 を用いた場合には、金属モリブデン膜中に残存する塩素原子の含有量が大きくなる一方、 MoOF_4 を用いた場合には、金属モリブデン膜中に残存するフッ素原子の含有量を低減できることを見出し、本開示を完成した。すなわち、本開示（1）は、基板に、気体の MoOF_4 を含むガスと、気体の還元剤を含むガスを供給し、前記基板上に金属モリブデン膜を成膜する成膜工程を含む、金属モリブデン膜を有する基板の製造方法に関する。

[0011] 本開示（2）は、前記成膜工程において、前記基板の温度が $25^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ である本開示（1）記載の基板の製造方法に関する。

[0012] 本開示（3）は、金属モリブデン膜中の酸素原子の含有量が、 $1.0 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 未満である本開示（1）又は（2）記載の基板の製造方法に関する。

[0013] 本開示（4）は、前記還元剤が、水素、モノメチルシラン、ジメチルシラン及びトリメチルシランからなる群より選択される少なくとも1種である本開示（1）～（3）のいずれかに記載の基板の製造方法に関する。

[0014] 本開示（5）は、前記成膜工程において、前記基板の最表面が、 Si 、 SiO_2 、 SiN 、 AlO_x 、 HfO_x 、 ZrO_x 、 TiN 、 TaN 、 Ti 、 Co 、 Ru 、 Ta 及び W からなる群より選択される少なくとも1種である本開示（1）～（4）のいずれかに記載の基板の製造方法に関する。

[0015] 本開示（6）は、前記ガスの圧力が $0.1 \text{ Pa} \sim 10 \text{ kPa}$ である本開示（1）～（5）のいずれかに記載の基板の製造方法に関する。

[0016] 本開示（7）は、固体の MoOF_4 を加熱及び／又は減圧して前記気体の MoOF_4 を調製する MoOF_4 ガス調製工程を含む本開示（1）～（6）のいずれかに記載の基板の製造方法に関する。

[0017] 本開示（8）は、前記成膜工程において、気体の MoOF_4 を含むガスと、気体の還元剤を含むガスを同時に供給する本開示（1）～（7）のいずれかに記載の基板の製造方法に関する。

[0018] 本開示（9）は、前記成膜工程において、気体の MoOF_4 を含むガスと、気

体の還元剤を含むガスを交互に供給する本開示（１）～（７）のいずれかに記載の基板の製造方法に関する。

[0019] 本開示（１０）は、膜中の酸素原子の含有量が $1.0 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 未満であり、

膜中のフッ素原子の含有量が $1.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 未満であり、
膜中の塩素原子の含有量が $1.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 未満である
金属モリブデン膜を有する基板に関する。

[0020] 本開示（１１）は、膜中の炭素原子の含有量が $1.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 未満である

本開示（１０）に記載の金属モリブデン膜を有する基板に関する。

[0021] 本開示（１２）は、金属モリブデン膜と、基板の最表面との界面を、５万倍で観察した際の十点平均粗さが 20 nm 以下である本開示（１０）又は（１１）に記載の金属モリブデン膜を有する基板に関する。

[0022] 本開示（１３）は、膜中の酸素原子の含有量が $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 未満であり、

膜中のフッ素原子の含有量が $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 未満であり、
膜中の塩素原子の含有量が $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 未満である
本開示（１０）に記載の金属モリブデン膜を有する基板に関する。

[0023] 本開示（１４）は、膜中の炭素原子の含有量が $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 未満である

本開示（１３）に記載の金属モリブデン膜を有する基板に関する。

[0024] 本開示（１５）は、金属モリブデン膜と、基板の最表面との界面を、５万倍で観察した際の十点平均粗さが 2 nm 以下である本開示（１３）又は（１４）に記載の金属モリブデン膜を有する基板に関する。

発明の効果

[0025] 本開示の基板の製造方法は、基板に、気体の MoOF_4 を含むガスと、気体の還元剤を含むガスを供給し、前記基板上に金属モリブデン膜を成膜する成膜工程を含む、金属モリブデン膜を有する基板の製造方法である。モリブデン

前駆体として、 MoOF_4 を用いるため、下地へのダメージを抑制しつつ、不純物（酸素原子、塩素原子）含有量が低い金属モリブデン膜を有する基板を製造できる。

[0026] 本開示の基板は、膜中の酸素原子の含有量が $1.0 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 未満であり、膜中のフッ素原子の含有量が $1.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 未満であり、膜中の塩素原子の含有量が $1.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 未満である金属モリブデン膜を有する基板であるため、電気抵抗率が低い金属モリブデン膜を有する基板である。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本開示の基板の製造方法において使用可能な成膜装置の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本開示について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は本開示の実施形態の一例であり、これらの具体的内容に限定はされない。その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0029] 本明細書において、数値範囲の説明における「X～Y」との表記は、特に断らない限り、X以上Y以下のことを表す。例えば、「1～5質量%」とは「1質量%以上5質量%以下」を意味する。

[0030] <金属モリブデン膜を有する基板>

本開示の基板は、膜中の酸素原子の含有量が $1.0 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 未満である金属モリブデン膜を有する基板であるため、電気抵抗率が低い金属モリブデン膜を有する基板である。本開示の基板は、膜中の酸素原子の含有量が $1.0 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 未満であり、膜中のフッ素原子の含有量が $1.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 未満であり、膜中の塩素原子の含有量が $1.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 未満である金属モリブデン膜を有する基板であることが好ましく、膜中の酸素原子の含有量が $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 未満であり、膜中のフッ素原子の含有量が $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 未満であり、膜中の塩素原子の含有量が $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 未満である金属モリブデン膜を有する基板であることが好ましい。

atoms/cm^3 未満である金属モリブデン膜を有する基板であることが更に好ましい。これにより、電気抵抗率がより低い金属モリブデン膜を有する基板とすることが可能となる。

[0031] 本明細書において、金属モリブデン膜は、モリブデンの金属膜を意味する。

[0032] 金属モリブデン膜中の酸素原子の含有量は、 $1.0 \times 10^{20} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 未満であるが、好ましくは $1.0 \times 10^{17} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 未満、より好ましくは $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 未満、特に好ましくは $1.0 \times 10^{14} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 未満であり、下限は特に限定されないが、例えば、 $1.0 \times 10^{10} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 以上である。これにより、より低い電気抵抗率（より高い電気伝導率）の金属モリブデン膜となる傾向がある。

本明細書において、金属モリブデン膜中の各原子の含有量は、二次イオン質量分析法（SIMS）により測定される。本明細書において、 atoms/cm^3 とは、空間に存在する、ある原子（例えば、酸素原子）の数の密度を意味する。

[0033] 金属モリブデン膜中の酸素原子の含有量が前記範囲内の金属モリブデン膜を成膜するには、例えば、モリブデン前駆体として MoO_4F_4 を用いて、金属モリブデン膜を成膜すればよい。

[0034] 金属モリブデン膜中のフッ素原子の含有量は、好ましくは $1.0 \times 10^{17} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 未満、より好ましくは $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 未満、特に好ましくは $1.0 \times 10^{14} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 未満であり、下限は特に限定されないが、例えば、 $1.0 \times 10^{10} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ である。これにより、より低い電気抵抗率の金属モリブデン膜となる傾向がある。

[0035] 金属モリブデン膜中の塩素原子の含有量は、好ましくは $1.0 \times 10^{17} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 未満、より好ましくは $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 未満、特に好ましくは $1.0 \times 10^{14} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 未満であり、下限は特に限定されないが、例えば、 $1.0 \times 10^{10} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ である。

。これにより、より低い電気抵抗率の金属モリブデン膜となる傾向がある。

[0036] 金属モリブデン膜中の炭素原子の含有量は、好ましくは 1.0×10^{17} atoms/cm³ 未満、より好ましくは 1.0×10^{15} atoms/cm³ 未満、特に好ましくは 1.0×10^{14} atoms/cm³ 未満であり、下限は特に限定されないが、例えば、 1.0×10^{10} atoms/cm³ である。これにより、より低い電気抵抗率の金属モリブデン膜となる傾向がある。

[0037] 金属モリブデン膜中の炭素原子の含有量が前記範囲内の金属モリブデン膜を成膜するには、例えば、モリブデン前駆体として MoOF_4 を用いて、金属モリブデン膜を成膜すればよい。一方、モリブデン前駆体として、モリブデン及びカルボニル基を有する化合物等のカルボニル化モリブデンを用いて、金属モリブデン膜を成膜すると、膜中の炭素原子の含有量が大きくなり、より高い電気抵抗率の金属モリブデン膜となる傾向がある。

[0038] 金属モリブデン膜の 25℃での電気伝導率は、好ましくは 1.0×10^4 S/cm 以上、より好ましくは 1.0×10^5 S/cm 以上であり、上限は特に限定されないが、例えば、 5.0×10^6 S/cm 以下である。これにより、より低い電気抵抗率の金属モリブデン膜となる傾向がある。

本明細書において、金属モリブデン膜の電気伝導率は、四端子法により測定される。なお、測定される電気伝導率には、基板表面（例えば、TiN）の分も含まれているため、基板表面の分を引いて金属モリブデン膜の電気伝導率を算出する。

[0039] 金属モリブデン膜の電気伝導率が前記範囲内の金属モリブデン膜を成膜するには、例えば、モリブデン前駆体として MoOF_4 を用いて、金属モリブデン膜を成膜すればよい。

[0040] 使用される半導体デバイス構造によって異なるものの、金属モリブデン膜の厚み（成膜量）は、例えば、好ましくは 0.1 nm～10 μm、より好ましくは 1 nm～2 μm である。これにより、より良好な電気伝導性が得られる傾向がある。

本明細書において、金属モリブデン膜の厚みとは、基板の上に形成されてい

る金属モリブデン膜の厚み（基板表面からの法線方向の長さ）を意味し、複数箇所で測定したときの平均値を意味する。本明細書において、金属モリブデン膜の厚み（成膜量）は、走査型電子顕微鏡（SEM）の断面像から計測される。

[0041] 使用される半導体デバイス構造によって異なるものの、半導体デバイスの配線として使用する場合、例えば、金属モリブデン膜の幅は、好ましくは0.5 nm～100 nm、より好ましくは0.8 nm～50 nm、更に好ましくは1 nm～10 nmである。金属膜の電気抵抗率は幅（配線幅）に依存するため、特に、数nm～数十nmのような狭い配線幅においては、膜中への不純物の残留による電気抵抗が大きくなり、電気抵抗率の増大につながるおそれがあるため、金属モリブデン膜の幅が前記数値範囲内である場合に、より好適に本開示の効果が得られる傾向がある。

本明細書において、金属モリブデン膜の幅とは、基板の上に形成されている金属モリブデン膜の幅（膜の延在方向に直交する断面において、厚み方向と垂直方向の長さ）を意味し、複数箇所で測定したときの平均値を意味する。本明細書において、金属モリブデン膜の幅は、走査型電子顕微鏡（SEM）の表面像から計測される。

[0042] 本明細書において、基板が金属モリブデン膜を有するとは、基板上に金属モリブデン膜が形成されていることを意味し、基板上に形成されたパターン上に金属モリブデン膜が形成されていてもよい。また、基板と金属モリブデン膜の間に下地層等の他の層が存在してもよい。金属モリブデン膜は、基板上に形成される配線として好適に使用される。

[0043] 基板（金属モリブデン膜が形成される基板）としては、特に限定されず、例えば、通常、シリコンウエハが用いられるが、これに限定されるものではない。シリコンウエハ以外にも、例えば、 SiO_2 、 SiN 、 AlO_x 、 HfO_x 、 ZrO_x 、 TiN 、 TaN 、 Ti 、 Co 、 Ru 、 Ta 、 W 等の半導体デバイス用基板等を挙げることができる。また、基板は、シランカップリング処理、シラザン処理、有機薄膜の成膜、SAM処理（Self Assembly）

ed Monolayer)等の表面処理がされていてもよい。更に、基板は、金属や金属酸化物膜を有してもよく、具体的には、構造中に金属や金属酸化物膜を有する半導体デバイスの基板や、半導体デバイスのパターニング工程で金属や金属酸化物が形成される基板等であってもよい。なかでも、広く半導体デバイスの製造で使用されているという理由から、基板の最表面(金属モリブデン膜が形成される面、すなわち下地)が、Si、SiO₂、SiN、AlO_x、HfO_x、ZrO_x、TiN、Ta₂N₅、Ti、Co、Ru、Ta及びWからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、Si、SiO₂、TiN、Ta₂N₅、Ti、Co、Ru及びTaからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、ハロゲン化モリブデンを用いた場合、下地へのダメージが発生しやすいSi、TiN、Ta₂N₅、Ti及びTaからなる群より選択される少なくとも1種であることが更に好ましい。これらの材質は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なお、本明細書において、AlO_xとの記載は、アルミニウムの酸化物を意味し、他の同様の記載も同様の意味である。

[0044] 金属モリブデン膜と基板の最表面との界面を、5万倍で観察した際の十点平均粗さが20nm以下であることが好ましく、10nm以下であることがより好ましく、5nm以下であることが更に好ましく、2nm以下であることが特に好ましい。本開示ではMoOF₄を用いることで下地へのダメージを抑制できるため、基板の最表面が平滑なまま維持できる。

十点平均粗さは、実施例に記載の方法により測定できる。

[0045] シリコン(ケイ素)は、多結晶シリコンであっても単結晶シリコンであってもよい。

[0046] 基板の形状、大きさは特に限定されない。

[0047] <金属モリブデン膜を有する基板の製造方法>

本開示の基板の製造方法は、基板に、気体のMoOF₄を含むガスと、気体の還元剤を含むガスを供給し、前記基板上に金属モリブデン膜を成膜する成膜工程を含む、金属モリブデン膜を有する基板の製造方法である。モリブデン

前駆体として MoOF_4 を用いるため、下地へのダメージを抑制しつつ、不純物（酸素原子、フッ素原子、塩素原子）含有量が低い金属モリブデン膜を有する基板を製造できる。このように、本開示の基板の製造方法においては、特定のモリブデン前駆体を用いることに特徴があるため、使用する成膜装置や成膜方法は特に限定されない。

[0048] 前記の通り、オキシハロゲン化モリブデンについて、種々の検討を行った結果、 MoO_2Cl_2 や $\text{Mo}_4\text{O}_{11}\text{I}$ は、 Mo に対して O の割合が大きいため、金属モリブデン膜中に残存する酸素原子の含有量が大きくなる一方、 MoOF_4 は、 Mo に対して O の割合が小さいため、金属モリブデン膜中に残存する酸素原子の含有量を低減できることを見出した。この点について、種々の分析を行った結果、 Mo に対して O の割合が大きいモリブデン前駆体を使用すると、還元剤との反応により成膜中間体として MoO_2 が生成し、この MoO_2 の安定性が高いため、金属モリブデン膜中に残存する酸素原子の含有量が大きくなる一方で、 MoOF_4 を使用した場合は、成膜中間体として MoO_2 が生成しないため、金属モリブデン膜中に残存する酸素原子の含有量を低減できると推測される。

[0049] また、前記の通り、 MoOCl_4 を用いた場合には、金属モリブデン膜中に残存する塩素原子の含有量が大きくなる一方、 MoOF_4 を用いた場合には、金属モリブデン膜中に残存するフッ素原子や塩素原子の含有量を低減できるが、これは、塩素と比較してフッ素の方が原子半径が小さいためと推測される。

[0050] また、本開示において、下地へのダメージを抑制できるが、これは、ハロゲン化モリブデンに比べて、オキシハロゲン化モリブデンは、酸化力が低いため、下地素材への反応性が低いと推測される。

[0051] 本明細書において、ガスとは、気体を意味し、常温常圧で気体である材料、気化した固体、気化した液体を含む概念である。
本明細書において、モリブデン前駆体とは、還元剤と反応して金属モリブデン膜を成膜できる化合物を意味する。

[0052] <<成膜装置>>

次に、本開示の基板の製造方法において使用可能な成膜装置の一例について図面を用いて説明する。

図1は、本開示の基板の製造方法において使用可能な成膜装置の一例を示す模式図である。

[0053] 図1に示すように、成膜装置100は、気密に構成された処理容器110を有しており、その中には被処理基板である被処理体（ウエハ）112、113、114を水平に支持するための載置部111が配置されている。この載置部111は例えばNi等の腐食しにくい材料からなっている。また、載置部111及び処理容器110の天壁には加熱手段160が連結されており、この加熱手段160にはヒーター電源（図示せず）が接続されている。一方、載置部111の上面近傍には温度計（図示せず）が設けられており、温度計の信号はヒーターコントローラ（図示せず）に伝送されるようになっている。そして、ヒーターコントローラは温度計の信号に応じてヒーター電源（図示せず）に指令を送信し、加熱手段160の加熱を制御して被処理体（ウエハ）112、113、114を所定の温度に制御するようになっている。また、載置部111は昇降機構（図示せず）により昇降可能となっている。なお、温度計は、処理容器110の内壁の温度を測定するように取り付けられていてもよく、ヒーターコントロールは処理容器110の壁面を所定の温度に制御してもよい。

[0054] モリブデン前駆体供給部130は、成膜原料であるモリブデン前駆体を収容する成膜原料タンク（図示せず）を有している。成膜原料タンクの周囲にはヒーター（図示せず）が設けられており、成膜原料タンク内の成膜原料を適宜の温度（例えば50℃～150℃）に加熱して、必要に応じてモリブデン前駆体を気化させてもよい。

[0055] モリブデン前駆体供給部130は、バルブ131、流量調整手段132、配管121、133を介して、モリブデン前駆体ガスを処理容器110内に供給する。モリブデン前駆体ガスは、不活性ガスにより希釈されていてもよい。

- 。
- [0056] 還元剤供給部 140 は、成膜原料である還元剤を収容する還元剤タンク（図示せず）を有している。還元剤タンクの周囲にはヒーター（図示せず）が設けられており、還元剤タンク内の還元剤を適宜の温度（例えば 70℃～150℃）に加熱して、必要に応じて還元剤を気化させてもよい。
- [0057] 還元剤供給部 140 は、バルブ 141、流量調整手段 142、配管 121、143 を介して、還元剤ガスを処理容器 110 内に供給する。還元剤ガスは、不活性ガスにより希釈されていてもよい。
- [0058] 不活性ガス供給部 150 は、バルブ 151、流量調整手段 152、配管 121、153 を介して、不活性ガスを処理容器 110 内に供給する。
- [0059] 不活性ガス供給部 150 はまた、バルブ 161、流量調整手段 162、配管 163 を介して、不活性ガスを還元剤供給部 140 内に供給する。同様に、不活性ガス供給部 150 はまた、バルブ 171、流量調整手段 172、配管 173 を介して、不活性ガスをモリブデン前駆体供給部 130 内に供給する。
- 。
- [0060] 処理容器 110 の一方の側壁には、配管 121 が接続されており、配管 121 を介して、モリブデン前駆体ガス、還元剤ガス、不活性ガスが処理容器 110 内に供給される。配管 121 には、圧力計 122 が設けられている。圧力計 122 で測定した圧力等を基に、流量調整手段 132、142、152 によってバルブ 131、141、151 を制御することにより、モリブデン前駆体ガス、還元剤ガス、不活性ガスの処理容器 110 内への供給量が制御される。
- [0061] 処理容器 110 のもう一方の側壁には、配管 124 が接続されている。配管 124 は、バルブ 125 を介して真空ポンプ 126 に接続されており、真空ポンプ 126 に接続された配管 127 から排気が行われる。真空ポンプ 126 を作動させることにより処理容器 110 内を所定の減圧状態とすることが可能となっている。配管 124 には、圧力計 123 が設けられている。圧力計 123 で測定した圧力等を基にバルブ 125 を制御することにより、処理

容器 110 内の圧力が制御される。

[0062] 成膜装置 100 は、各構成部、具体的にはバルブ、電源、ヒーター、ポンプ等を制御する制御部（図示せず）を有している。この制御部は、マイクロプロセッサ（コンピュータ）を備えたプロセスコントローラと、ユーザーインターフェースと、記憶部とを有している（すべて図示せず）。プロセスコントローラには成膜装置 100 の各構成部が電氣的に接続されて制御される構成となっている。ユーザーインターフェースは、プロセスコントローラに接続されており、オペレータが成膜装置 100 の各構成部を管理するためにコマンドの入力操作などを行うキーボードや、成膜装置の各構成部の稼働状況を可視化して表示するディスプレイ等からなっている。記憶部もプロセスコントローラに接続されており、この記憶部には、成膜装置 100 で実行される各種処理をプロセスコントローラの制御にて実現するための制御プログラムや、処理条件に応じて成膜装置 100 の各構成部に所定の処理を実行させるための制御プログラムすなわち処理レシピや、各種データベース等が格納されている。処理レシピは記憶部の中の記憶媒体（図示せず）に記憶されている。記憶媒体は、ハードディスク等の固定的に設けられているものであってもよいし、CDROM、DVD、フラッシュメモリ等の可搬性のものであってもよい。また、他の装置から、例えば電気通信回線を介してレシピを適宜伝送させるようにしてもよい。

[0063] そして、必要に応じて、ユーザーインターフェースからの指示等にて所定の処理レシピを記憶部から呼び出してプロセスコントローラに実行させることで、プロセスコントローラの制御下で、成膜装置 100 での所望の処理が行われる。

[0064] <<成膜工程>>

本開示の金属モリブデン膜を有する基板の製造方法は、基板に、モリブデン前駆体を含むガスと、還元剤を含むガスを供給し、前記基板上に金属モリブデン膜を成膜する成膜工程を含む。より具体的には、基板に、気体の MoO F_4 を含むガスと、気体の還元剤を含むガスを供給し、前記基板上に金属モリ

ブデン膜を成膜する成膜工程を含む。

[0065] 基板としては、前記の通りである。成膜工程は、例えば、成膜装置 100 を用いて行えばよい。

被処理体（ウエハ）112、113、114 を処理容器 110 内に搬入し、加熱手段 160 により所定温度に加熱された処理容器 110 内の載置部 111 上に載置し、所定の真空度まで減圧した後、以下のようにして CVD 法又は ALD 法により金属モリブデン膜の成膜（気相成膜）を行えばよい。

[0066] （化学的蒸着（CVD）法による成膜）

バルブの開閉によって、最初に、不活性ガス供給部 150 から、パージガスとしての不活性ガスを処理容器 110 内に供給して圧力を上昇させ、載置部 111 上の被処理体（ウエハ）112、113、114 の温度を安定させる。

[0067] 処理容器 110 内が所定圧力に到達した後、不活性ガス供給部 150 から、不活性ガスを処理容器 110 内に供給したまま、更に、モリブデン前駆体供給部 130 から、モリブデン前駆体ガスを、還元剤供給部 140 から、還元剤ガスを処理容器 110 内に供給する。これにより、被処理体（ウエハ）112、113、114 の表面に、モリブデン前駆体ガスと、還元剤ガスとが反応した生成物が堆積し、金属モリブデン膜が成膜される。

[0068] 金属モリブデン膜の膜厚が所定の値となるまで成膜を続けた後、バルブ 131、141 を閉じて、モリブデン前駆体ガス及び還元剤ガスの供給を停止して、パージガスとしての不活性ガスのみを処理容器 110 内に供給するようにし、処理容器 110 内のパージを行う。以上で CVD 法による成膜が終了する。このときの金属モリブデン膜の膜厚は、成膜時間により制御することができる。

[0069] （モリブデン前駆体ガスと還元剤ガスとを交互に供給する原子層堆積（ALD）法による成膜）

まず CVD 法の場合と同様に、バルブの開閉によって、最初に、不活性ガス供給部 150 から、パージガスとしての不活性ガスを処理容器 110 内に供

給して圧力を上昇させ、載置部 111 上の被処理体（ウエハ）112、113、114 の温度を安定させる。

[0070] 処理容器 110 内が所定圧力に到達した後、不活性ガス供給部 150 から、不活性ガスを処理容器 110 内に供給したまま、更に、モリブデン前駆体供給部 130 から、モリブデン前駆体ガスを短時間処理容器 110 内に供給して被処理体（ウエハ）112、113、114 表面上にモリブデン前駆体を吸着させ（モリブデン前駆体ガス供給ステップ）、次いで、バルブ 131 を閉じて、モリブデン前駆体ガスの供給を停止すると共に、不活性ガス供給部 150 から処理容器 110 内に供給される不活性ガスにより、処理容器 110 内の余剰のモリブデン前駆体ガスをパージする（パージステップ）。

[0071] 次いで、不活性ガス供給部 150 から、不活性ガスを処理容器 110 内に供給したまま、還元剤供給部 140 から、還元剤ガスを短時間処理容器 110 内に供給し、被処理体（ウエハ）112、113、114 上に吸着したモリブデン前駆体と反応させ（還元剤ガス供給ステップ）、次いで、バルブ 141 を閉じて、還元剤ガスの供給を停止すると共に、不活性ガス供給部 150 から処理容器 110 内に供給される不活性ガスにより、処理容器 110 内の余剰の不活性ガスをパージする（パージステップ）。

[0072] 以上のモリブデン前駆体ガス供給ステップ、パージステップ、還元剤ガス供給ステップ、パージステップの 1 サイクルにより、薄いモリブデン単位膜が形成される。そして、これらのステップを複数サイクル繰り返すことにより所望の膜厚の金属モリブデン膜を成膜する。このときの金属モリブデン膜の膜厚は、前記サイクルの繰り返し数により制御することができる。

[0073] 本開示では、モリブデン前駆体として、気体の MoOF_4 が使用される。
本開示では、モリブデン前駆体として、 MoOF_4 に加えて、 MoOCl_4 、 MoOBr_4 、 MoOI_4 、ハロゲン化モリブデン、オキシハロゲン化モリブデン、カルボニル化モリブデン等の他のモリブデン前駆体を使用してもよいが、モリブデン前駆体 100 質量%中 MoOF_4 の含有量は、好ましくは 80 質量%以上、より好ましくは 90 質量%以上、更に好ましくは 95 質量%以

上であり、特に好ましくは100質量%である。

[0074] MoO_4F_4 は、通常、25℃、常圧において固体であるため、固体の MoO_4F_4 を加熱及び／又は減圧して前記気体の MoO_4F_4 を調製する MoO_4F_4 ガス調製工程を含むことが好ましい。より具体的には、本開示の基板の製造方法は、固体の MoO_4F_4 を加熱及び／又は減圧して気体の MoO_4F_4 を調製する MoO_4F_4 ガス調製工程と、基板に、 MoO_4F_4 ガス調製工程により得られた気体の MoO_4F_4 を含むガスと、気体の還元剤を含むガスを供給し、前記基板上に金属モリブデン膜を成膜する成膜工程を含むことが好ましい。

[0075] 固体の MoO_4F_4 を気体とするためには、例えば、温度を好ましくは50℃～150℃、より好ましくは90℃～120℃とすればよい。

[0076] 還元剤としては、例えば、水素、モノメチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、モノフルオロシラン、ジフルオロシラン、トリフルオロシラン、シラン、ボラン、ゲルマン、アンモニア、ホスフィン、ジシラン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、水素、モノメチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、モノフルオロシラン、ジフルオロシラン、トリフルオロシラン、ジシラン及びシランからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、水素、モノメチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、モノフルオロシラン、ジフルオロシラン及びトリフルオロシランからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、水素、モノメチルシラン、ジメチルシラン及びトリメチルシランからなる群より選択される少なくとも1種であることが特に好ましく、水素が最も好ましい。

[0077] 還元剤として使用されることがあるジシラン (Si_2H_6) は、活性が高く成膜反応の制御が困難であり、金属モリブデン膜中へのケイ素原子混入による電気抵抗率の悪化が懸念される。一方、還元剤として、モノメチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、モノフルオロシラン、ジフルオロシラン、トリフルオロシラン等の活性の低いハイドロシラン系還元剤又は水素を使用することにより、金属モリブデン膜中のケイ素原子の含有量を低減した

金属モリブデン膜を成膜することが可能である。

[0078] モリブデン前駆体を含むガス、還元剤を含むガスは、更に、不活性ガスを含んでもよい。なお、本明細書において、気体の MoOF_4 を含むガスと、気体の還元剤を含むガスを供給するとは、前述のALD法のように、 MoOF_4 ガス、還元剤ガスをそれぞれ分けて供給する場合も含む概念である。

[0079] 不活性ガスとしては、モリブデン前駆体と還元剤の反応に関与しないガスであれば特に限定されず、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム等のガスが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、窒素ガスが好ましい。

[0080] ガスの圧力（基板と接触するガスの圧力、処理容器内におけるガスの圧力）は、好ましくは $0.1\text{ Pa} \sim 10\text{ kPa}$ 、より好ましくは $0.1\text{ Pa} \sim 5\text{ kPa}$ である。

[0081] 成膜工程において、基板の温度は、好ましくは $25^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $300^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $350 \sim 550^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $350^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ である。これにより、本開示の効果がより好適に得られる傾向がある。

また、温度が高い方が、成膜反応が進行しやすいことから、基板において優先的に成膜反応を進行させるために、処理容器の壁の温度よりも基板の温度を高く設定することが好ましい。

[0082] 成膜工程において、基板に供給される不活性ガスの量は、特に限定されない。これは、不活性ガスは、例えば、処理容器内の状態が安定するまで供給し続けたりするためである。一方、 MoOF_4 （ MoOF_4 ガス）、還元剤（還元剤ガス）の基板に供給される量は、基板上で両者の反応が可能である限り特に限定されないが、モリブデン前駆体ガスと還元剤ガスを同時に供給する場合、 MoOF_4 （ MoOF_4 ガス）、還元剤（還元剤ガス）の体積比（ MoOF_4 （ MoOF_4 ガス）の供給量（体積部）：還元剤（還元剤ガス）の供給量（体積部））は、好ましくは $1:10 \sim 1:10000$ 、更に好ましくは $1:100 \sim 1:1000$ である。

- [0083] 成膜工程において、基板に供給されるガスの全量100体積%中、 MoO_4 (MoO_4 ガス)、還元剤(還元剤ガス)、不活性ガスの合計含有割合は、好ましくは60体積%以上、より好ましくは80体積%以上、更に好ましくは90体積%以上、特に好ましくは95体積%以上であり、100体積%であってもよい。
- [0084] モリブデン前駆体ガス(MoO_4 ガス)、還元剤ガスはそれぞれを100体積%含むガスであってもよいし、不活性ガスなどで希釈したガスであってもよい。ガス中のモリブデン前駆体(MoO_4 ガス)、還元剤濃度は特に限定されないが、濃度が高い方が、金属モリブデン膜を速やかに形成することができる。
- [0085] 成膜工程を行う時間は、金属モリブデン膜の成膜量に応じて適宜設定できる。
- [0086] 本開示の基板の製造方法では、成膜工程、 MoO_4 ガス調製工程以外の他の工程を本開示の効果を阻害しない範囲で必要に応じて行ってもよい。

実施例

- [0087] 以下、本開示の実施形態をより具体的に開示した実施例を示す。なお、本開示はこれらの実施例のみに限定されるものではない。
- [0088] まず、各評価方法について説明する。
- [0089] [下地材料の分析]
- 走査型電子顕微鏡(SEM)の断面像から成膜前後における下地材料の膜厚を計測し、変化量($\Delta d = \text{成膜後の膜厚} - \text{成膜前の膜厚}$)に基づいて、下地材料へのダメージを評価した。変化量が1nmを超える場合に、ダメージがあると判断した。
- [0090] また、成膜後の基板の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、下地材料と金属モリブデン膜との界面を5万倍で観察し、界面の十点平均粗さを算出した。なお、十点平均粗さは、約1.9 μm の基準長さ内において、界面の平均線から最も高い山頂から5番目までの山頂の標高の絶対値の平均値と、最も低い谷底から5番目までの谷底の標高の絶対値の平均値との和を求め

た。

[0091] [金属モリブデン膜の分析]

金属モリブデン膜の厚み（成膜量）は、走査型電子顕微鏡（SEM）の断面像から計測した。

金属モリブデン膜中の各原子の含有量は、二次イオン質量分析法（SIMS）により測定した。

金属モリブデン膜の電気伝導率は、25℃にて四端子法により測定した。なお、測定される電気伝導率には、基板表面のTiNの分も含まれているため、TiNの分を引いて金属モリブデン膜の電気伝導率を算出した。

[0092] （金属モリブデン膜の成膜）

図1に示す成膜装置を用いて、ウエハ基板上への金属モリブデン膜の成膜を実施した。具体的なステップは以下の通りである。

ウエハ基板を処理容器内に載置し、成膜試験時と同様の流速（50～100 mL／分）のN₂ガス流通下で昇温し、基板温度を表1～3に示す成膜温度に調整した。

次に、モリブデン前駆体供給部130において、固体のMoO₄F₄を気体とするため、温度105℃とした。

基板温度が安定した後、モリブデン前駆体供給部130に対してもN₂ガスを流通させつつ、MoO₄F₄ガス、還元剤ガスを処理容器に供給し、MoO₄F₄ガス／還元剤ガス／N₂ガスを表1～3に記載の成膜時間の間、処理容器内に流通し、以下の条件で成膜を行った。

処理容器内におけるガスの圧力：表1～3に示す成膜圧力

MoO₄F₄の供給量（体積部）／還元剤の供給量（体積部）：1／250

次に、MoO₄F₄ガス／還元剤ガス／N₂ガスの処理容器内への流通が終了した後、処理容器内をN₂ガス流通下で室温まで降温した。

処理容器としてはNi製のホットウォール型成膜チャンバを用いた。ウエハ基板としては、基板の最表面（金属モリブデン膜が形成される面）の下地材料が、Si、SiO₂、TiN、Ta₂N₅、Ti、Co、Ru又はTaである基

板を用いた。

なお、比較例 1、2 では、 MoOF_4 ガスを MoO_2Cl_2 ガスに変更しつつ、表 2 に記載の条件に従って実施した。同様に、比較例 3 では、 MoOF_4 ガスを MoOCl_4 ガスに変更しつつ、表 2 に記載の条件に従って実施した。同様に、比較例 4 では、 MoOF_4 ガスを MoF_6 ガスに変更しつつ、表 2 に記載の条件に従って実施した。同様に、比較例 5 では、 MoOF_4 ガスを $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ガスに変更しつつ、表 2 に記載の条件に従って実施した。また、実施例 11 では、表 3 に記載の条件に従って実施した。

[0093]

[表1]

	成膜材料			成膜条件			下地材料	成膜量 [nm]	不純物含有量 [atoms/cm ³]				
	Mo 前駆体	還元剤	成膜下地	成膜時間 [min]	成膜温度 [°C]	成膜圧力 [kPa]			C		O	F	Cl
									変化量(Δd) [nm]	平均粗さ [nm]			
実施例1	MoOF ₄	H ₂	Si	10	450	5	< 1	< 2	50	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵
実施例2	MoOF ₄	H ₂	SiO ₂	10	450	5	< 1	< 2	50	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵
実施例3	MoOF ₄	H ₂	TiN	10	450	5	< 1	< 2	50	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵
実施例4	MoOF ₄	H ₂	TaN	10	450	5	< 1	< 2	50	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵
実施例5	MoOF ₄	H ₂	Ti	10	450	5	< 1	< 2	50	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵
実施例6	MoOF ₄	H ₂	Co	10	450	5	< 1	< 2	50	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵
実施例7	MoOF ₄	H ₂	Ru	10	450	5	< 1	< 2	50	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵
実施例8	MoOF ₄	H ₂	Ta	10	450	5	< 1	< 2	50	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵

[0094] [表2]

	成膜材料			成膜条件			成膜結果							
	Mo 前駆体	還元剤	成膜下地	成膜時間 [min]	成膜温度 [°C]	成膜圧力 [kPa]	下地材料		成膜量 [nm]	不純物含有量 [atoms/cm ³]				電気伝導率 [S/cm]
							変化量(Δd) [nm]			C	O	F	Cl	
実施例3	MoOF ₄	H ₂	TiN	10	450	5	< 1		50	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	1.7×10 ⁶
実施例9	MoOF ₄	H ₂	TiN	10	400	5	< 1		30	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	8.2×10 ⁵
実施例10	MoOF ₄	H ₂	TiN	10	500	5	< 1		80	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	1.2×10 ⁶
比較例1	MoO ₂ Cl ₂	H ₂	TiN	10	400	5	< 1		30	< 1.0×10 ¹⁵	2.9×10 ²²	< 1.0×10 ¹⁵	3.2×10 ¹⁷	6.5×10 ²
比較例2	MoO ₂ Cl ₂	H ₂	TiN	10	450	5	< 1		50	< 1.0×10 ¹⁵	2.6×10 ²²	< 1.0×10 ¹⁵	3.8×10 ¹⁷	3.4×10 ²
比較例3	MoOCl ₄	H ₂	TiN	10	450	5	< 1		50	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	6.4×10 ¹⁷	9.6×10 ³
比較例4	MoF ₆	H ₂	TiN	10	450	5	< 1		340	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	7.0×10 ¹⁸	< 1.0×10 ¹⁵	1.2×10 ⁶
比較例5	Mo(CO) ₆	H ₂	TiN	10	300	2	< 1		120	1.0×10 ²²	1.4×10 ²²	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	5.3×10 ³

[0095] [表3]

	成膜材料				成膜条件			成膜結果						
	Mo 前駆体	還元剤	Mo前駆体供給量 /還元剤の供給量	成膜下地	成膜時間 [min]	成膜温度 [°C]	成膜圧力 [kPa]	下地材料		成膜量 [nm]	不純物含有量 [atoms/cm ³]			
								変化量 (Δd) [nm]	C		O	F	Cl	
実施例3	MoOF ₄	H ₂	1/250	TiN	10	450	5	< 1	< 1	50	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵
実施例11	MoOF ₄	H ₂	1/19	TiN	5	450	2.2	< 1	< 1	120	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵	< 1.0×10 ¹⁵

[0096] 表 1、3 から明らかなようにMoOF₄を用いた成膜は、試験に用いたすべて

の下地材料に対して、下地へのダメージを抑制しつつ、金属モリブデン膜を成膜可能であった。また、成膜後の下地材料の十点平均粗さ（金属モリブデン膜と、基板の最表面との界面を、5万倍で観察した際の十点平均粗さ）は2 nm以下であった。また、金属モリブデン膜中から酸素原子、フッ素原子、塩素原子は検出されておらず、高純度な膜が成膜されていることが分かった。

[0097] 表2から明らかなように、 MoOF_4 を用いた場合とは異なり、 MoO_2Cl_2 を用いた場合には、金属モリブデン膜中の酸素原子の含有量が非常に多いことが分かった。また、 MoOCl_4 を用いた場合には、金属モリブデン膜中から塩素原子が検出された。

[0098] 以上より、基板に、気体の MoOF_4 を含むガスと、気体の還元剤を含むガスを供給し、前記基板上に金属モリブデン膜を成膜する成膜工程を含む、実施例の金属モリブデン膜を有する基板の製造方法では、モリブデン前駆体として、 MoOF_4 を用いるため、下地へのダメージを抑制しつつ、不純物（酸素原子、フッ素原子、塩素原子）含有量が低い金属モリブデン膜を有する基板を製造できることが分かった。

符号の説明

- [0099] 100 成膜装置
110 処理容器
111 載置部
112、113、114 被処理体（ウエハ）
122、123 圧力計
126 真空ポンプ
130 モリブデン前駆体供給部
140 還元剤供給部
150 不活性ガス供給部
160 加熱手段
125、131、141、151、161、171 バルブ

1 3 2、1 4 2、1 5 2、1 6 2、1 7 2 流量調整手段

1 2 1、1 2 4、1 2 7、1 3 3、1 4 3、1 5 3、1 6 3、1 7 3 配管

請求の範囲

- [請求項1] 基板に、気体の MoO_4F_4 を含むガスと、気体の還元剤を含むガスを供給し、前記基板上に金属モリブデン膜を成膜する成膜工程を含む、金属モリブデン膜を有する基板の製造方法。
- [請求項2] 前記成膜工程において、前記基板の温度が $25^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ である請求項1記載の基板の製造方法。
- [請求項3] 金属モリブデン膜中の酸素原子の含有量が、 $1.0 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 未満である請求項1又は2記載の基板の製造方法。
- [請求項4] 前記還元剤が、水素、モノメチルシラン、ジメチルシラン及びトリメチルシランからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1又は2記載の基板の製造方法。
- [請求項5] 前記成膜工程において、前記基板の最表面が、 Si 、 SiO_2 、 SiN 、 AlO_x 、 HfO_x 、 ZrO_x 、 TiN 、 TaN 、 Ti 、 Co 、 Ru 、 Ta 及び W からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1又は2記載の基板の製造方法。
- [請求項6] 前記ガスの圧力が $0.1 \text{ Pa} \sim 10 \text{ kPa}$ である請求項1又は2記載の基板の製造方法。
- [請求項7] 固体の MoO_4F_4 を加熱及び／又は減圧して前記気体の MoO_4F_4 を調製する MoO_4F_4 ガス調製工程を含む請求項1又は2記載の基板の製造方法。
- [請求項8] 前記成膜工程において、気体の MoO_4F_4 を含むガスと、気体の還元剤を含むガスを同時に供給する請求項1又は2記載の基板の製造方法。
- [請求項9] 前記成膜工程において、気体の MoO_4F_4 を含むガスと、気体の還元剤を含むガスを交互に供給する請求項1又は2記載の基板の製造方法。
- [請求項10] 膜中の酸素原子の含有量が $1.0 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 未満であり、

膜中のフッ素原子の含有量が $1.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 未満であり、

膜中の塩素原子の含有量が $1.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 未満である

金属モリブデン膜を有する基板。

[請求項11] 膜中の炭素原子の含有量が $1.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 未満である

請求項10に記載の金属モリブデン膜を有する基板。

[請求項12] 金属モリブデン膜と、基板の最表面との界面を、5万倍で観察した際の十点平均粗さが 20 nm 以下である請求項10に記載の金属モリブデン膜を有する基板。

[請求項13] 膜中の酸素原子の含有量が $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 未満であり、

膜中のフッ素原子の含有量が $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 未満であり、

膜中の塩素原子の含有量が $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 未満である

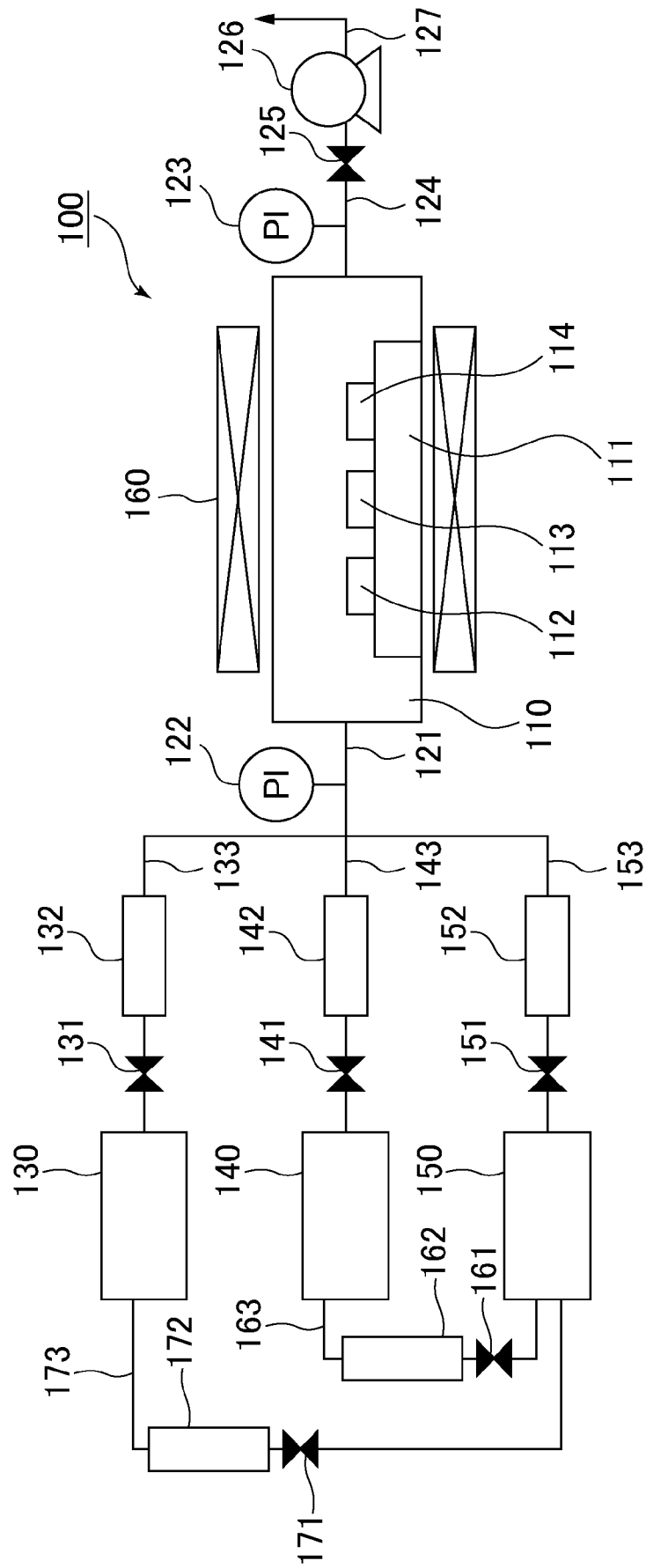
請求項10に記載の金属モリブデン膜を有する基板。

[請求項14] 膜中の炭素原子の含有量が $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 未満である

請求項13に記載の金属モリブデン膜を有する基板。

[請求項15] 金属モリブデン膜と、基板の最表面との界面を、5万倍で観察した際の十点平均粗さが 2 nm 以下である請求項14に記載の金属モリブデン膜を有する基板。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/020632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C23C 16/14 (2006.01)i; H01L 21/285 (2006.01)i FI: C23C16/14; H01L21/285 C 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) C23C16/14; H01L21/285 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/150270 A1 (LAM RESEARCH CORPORATION) 14 July 2022 (2022-07-14) claims 1, 18, paragraphs [0068], [0081]	1-4, 6-15
X	JP 2022-529056 A (LAM RESEARCH CORPORATION) 16 June 2022 (2022-06-16) claims 1, 8, 15, paragraph [0041]	1-7, 9-15
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 12 July 2024		Date of mailing of the international search report 30 July 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/020632

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022/150270	A1	14 July 2022	JP	2024-501844	A	
				claims 1, 18, paragraphs [0068], [0081]			
				US	2024/0047269	A1	
				CN	115777140	A	
JP	2022-529056	A	16 June 2022	US	2022/0186370	A1	
				claims 1, 8, 15, paragraph [0041]			
				WO	2020/214732	A1	
				CN	113728415	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C23C 16/14(2006.01)i; H01L 21/285(2006.01)i
FI: C23C16/14; H01L21/285 C

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

C23C16/14; H01L21/285

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報1922 - 1996年

日本国公開実用新案公報1971 - 2024年

日本国実用新案登録公報1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報1994 - 2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2022/150270 A1 (LAM RESEARCH CORPORATION) 14.07.2022 (2022 - 07 - 14) 請求項 1、18、段落 0068、0081	1-4, 6-15
X	JP 2022-529056 A (ラム リサーチ コーポレーション) 16.06.2022 (2022 - 06 - 16) 請求項 1、8、15、段落 0041	1-7, 9-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
12.07.2024

国際調査報告の発送日
30.07.2024

名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

神▲崎▼ 賢一 4G 6109

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/020632

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/150270	A1	14.07.2022	JP	2024-501844	A	
				請求項 1、18、段落 0068、0081			
				US	2024/0047269	A1	
				CN	115777140	A	

JP	2022-529056	A	16.06.2022	US	2022/0186370	A1	
				請求項 1、8、15、段落 0041			
				WO	2020/214732	A1	
				CN	113728415	A	
