(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
2010 年 12 月 23 日(23.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/147140 A1

(51) 国際特許分類:
*H01L 21/3205* (2006.01) *H01L 21/285* (2006.01)
*C23C 16/06* (2006.01) *H01L 23/52* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/060190

(22) 国際出願日: 2010 年 6 月 16 日(16.06.2010)

(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 2009-142964 2009 年 6 月 16 日(16.06.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社(TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三好 秀典 (MIYOSHI, Hidenori) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢６５０番地 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP).

(74) 代理人: 勝沼 宏仁, 外(KATSUNUMA, Hirohito et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目２番３号 富士ビル３２３号 協和特許法律事務所 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

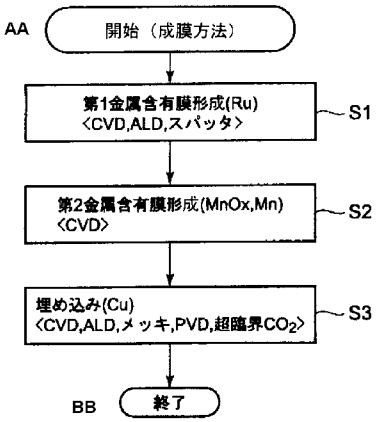
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: BARRIER LAYER, FILM DEPOSITION METHOD, AND TREATING SYSTEM

(54) 発明の名称 : バリヤ層、成膜方法及び処理システム

[図7]




AA START (FILM DEPOSITION METHOD)
BB END
S1 FORMATION OF FILM CONTAINING FIRST METAL (Ru)
<CVD, ALD, SPUTTERING>
S2 FORMATION OF FILM CONTAINING SECOND METAL (MnOx, Mn)
<CVD>
S3 FILLING (Cu)
<CVD, ALD, PLATING, PVD, SUPERCRITICAL $CO_2$>

(57) **Abstract**: Disclosed is a film deposition method for depositing a film on an object to be treated which has, formed on a surface thereof, an insulating layer (1) constituted of a low-k film and having a recess (2) in which a metallic layer (3) is exposed at the bottom. The method comprises a first-metal-containing-film formation step in which a film containing a first metal, e.g., ruthenium (Ru), is formed and a second-metal-containing-film formation step which is implemented after the first-metal-containing-film formation step and in which a film containing a second metal, e.g., manganese (Mn), which serves as a barrier to a filling metal with which the recess will be filled, is formed.

(57) 要約: 底面に金属層（３）が露出する凹部（２）を有するｌｏｗ－ｋ膜からなる絶縁層（１）が表面に形成された被処理体に対して成膜処理を施す成膜方法は、第１の金属例えばルテニウム（Ｒｕ）を含む第１金属含有膜を形成する第１金属含有膜形成工程と、前記第１金属含有膜形成工程の後に行われ、前記凹部に埋め込まれる埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２の金属例えばマンガン（Ｍｎ）を含む第２金属含有膜を形成する第２金属含有膜形成工程とを有する。

WO 2010/147140 A1

# 明　細　書

## 発明の名称 ： バリヤ層、成膜方法及び処理システム

## 技術分野

[0001] 本発明は、底面に金属層が露出する凹部を有するｌｏｗ－ｋ膜からなる絶縁層が表面に形成された被処理体、例えば半導体ウエハに対して成膜処理を施すための技術に関する。

## 背景技術

[0002] 一般に、半導体デバイスを製造するには、半導体ウエハに成膜処理やパターンエッチング処理等の各種の処理を繰り返し行って所望のデバイスを製造するが、半導体デバイスの更なる高集積化及び高微細化の要請より、線幅やホール径が益々微細化されている。そして、配線材料や、トレンチ、ホールなどの凹部内への埋め込み材料としては、各種寸法の微細化により、より電気抵抗を小さくする必要から電気抵抗が非常に小さくて且つ安価である銅を用いる傾向にある（特開２００４－１０７７４７号公報を参照）。そして、この配線材料や埋め込み材料として銅を用いる場合には、その下層への銅の拡散バリヤ性等を考慮して、一般的にはタンタル金属（Ｔａ）やタンタル窒化膜（ＴａＮ）等がバリヤ層として用いられる。

[0003] そして、上記凹部内を銅で埋め込むには、まずプラズマスパッタ装置内にて、この凹部内の壁面全体を含むウエハ表面全面に銅膜よりなる薄いシード膜を形成し、次にウエハ表面全体に銅メッキ処理を施すことにより、凹部内を完全に埋め込むようになっている。その後、ウエハ表面の余分な銅薄膜をＣＭＰ（Ｃｈｅｍｉｃａｌ ＭｅｃｈａｎｉｃａｌＰｏｌｉｓｈｉｎｇ）処理等により研磨処理して取り除くようになっている。

[0004] この点については図１２を参照して説明する。図１２は半導体ウエハの凹部の従来の埋め込み工程を示す図である。この半導体ウエハWに形成された、例えばＳｉＯ$_2$膜よりなる層間絶縁膜などの絶縁層１の表面には、Ｓｉｎｇｌｅ Ｄａｍａｓｃｅｎｅ構造、Ｄｕａｌ Ｄａｍａｓｃｅｎｅ構造、三次元

実装構造等により、ビアホールやスルーホールや溝（トレンチ）等に対応する凹部２が形成されており、この凹部２の底部には、例えば銅よりなる下層の配線層３が露出状態で形成されている。

[0005] 具体的には、この凹部２は、細長く形成された断面凹状の溝（トレンチ）２Ａと、この溝２Ａの底部の一部に形成されたホール２Ｂとよりなり、このホール２Ｂがビアホールやスルーホールとなる。そして、このホール２Ｂの底部に上記配線層３が露出しており、下層の配線層やトランジスタ等の素子と電気的な接続を行うようになっている。なお、下層の配線層やトランジスタ等の素子については図示を省略している。上記凹部２は設計ルールの微細化に伴ってその幅、或いは内径は例えば１２０ｎｍ程度と非常に小さくなっており、アスペクト比は例えば２～４程度になっている。なお、拡散防止膜およびエッチングストップ膜等については、図示を省略し形状を単純化して記載している。

[0006] この半導体ウエハWの表面には上記凹部２内の内面も含めて略均一に例えばＴａＮ膜及びＴａ膜の積層構造よりなるバリヤ層４がプラズマスパッタ装置にて予め形成されている（図１２（Ａ）参照）。そして、プラズマスパッタ装置にて上記凹部２内の表面を含むウエハ表面全体に亘って金属膜として薄い銅膜よりなるシード膜６を形成する（図１２（Ｂ）参照）。上記ウエハ表面に銅メッキ処理を施すことにより上記凹部２内を例えば銅膜よりなる金属膜８で埋め込むようになっている（図１２（Ｃ）参照）。その後は、上記ウエハ表面の余分な金属膜８、シード膜６及びバリヤ層４を上記したＣＭＰ処理等を用いて研磨処理して取り除くことになる。

[0007] そして、上記バリヤ層の更なる信頼性の向上を目標として種々の開発がなされており、中でも上記ＴａＮ膜やＴａＮ膜に代えてＭｎ膜やＣｕＭｎ合金膜を用いた自己形成バリヤ層が注目されている（特開２００５－２７７３９０号公報を参照）。このＭｎ膜やＣｕＭｎ合金膜は、スパッタリングにより成膜されて、更にこのＭｎ膜やＣｕＭｎ合金膜自体がシード膜となるので、この上方にＣｕメッキ層を直接形成できメッキ後にアニールを施すことで自己

整合的に下層の絶縁膜である$SiO_2$層と反応して、この$SiO_2$層とＭｎ膜やＣｕＭｎ合金膜との境界部分にＭｎＳｉｘＯｙ（ｘ、ｙ：任意の正数）膜、或いはＭｎとＳｉＯ２ 層の酸素とが反応することにより生ずるマンガン酸化物ＭｎＯｘ（ｘ：任意の正数）膜というバリヤ膜が形成されるため、製造工程数も削減できる、という利点を有する。なおマンガン酸化物は、Ｍｎの価数によってＭｎＯ、$Mn_3O_4$、$Mn_2O_3$、$MnO_2$等の種類が存在するが、本明細書中では、これらを総称してＭｎＯｘと記述する。またスパッタ法に比べて微細な線幅やホール径に対して良好な段差被覆性で膜を堆積することができるＣＶＤ法によりＭｎＳｉｘＯｙ膜、あるいはＭｎＯｘ膜の成膜をおこなうことが検討されている（特開２００８－０１３８４８号公報を参照）。

[0008] ところで、最近にあっては、半導体装置の更なる高速動作の要請から層間絶縁膜の比誘電率をより低くすることが求められており、このような要請から、層間絶縁膜の材料としてＴＥＯＳにより形成したシリコン酸化膜から、より比誘電率の低い材料として例えばメチル基等の有機基を含んだＳｉＯＣ、ＳｉＣＯＨなどからなるｌｏｗ－ｋ膜を用いることが検討されている。ここで上記ＴＥＯＳを用いて形成したシリコン酸化膜の比誘電率は４．１程度であり、ＳｉＯＣの比誘電率は３．０程度である。しかしながら、層間絶縁膜としてｌｏｗ－ｋ膜を用いた場合には、この凹部内の露出面を含めて比誘電率の低い層間絶縁膜の表面にＣＶＤ法によりＭｎ含有膜の成膜処理を施してもＭｎＯｘ膜がほとんど堆積しないので、バリヤ層を形成することができない、といった問題がある。

## 発明の概要

[0009] 本発明は、底面に金属層が露出する凹部を有するｌｏｗ－ｋ膜からなる絶縁層が表面に形成された被処理体に対してバリヤ性を有する薄膜を効率的に形成する技術を提供する。

[0010] 本発明者は、比誘電率の低い絶縁層の表面にＭｎやＭｎＯｘ等のＭｎ含有膜を堆積させる方法について鋭意研究した結果、Ｍｎ含有膜の成膜処理を行

う前に絶縁層の表面に例えばＲｕ等の金属膜を下地膜として施しておくことにより、Ｍｎ含有膜を効率的に堆積させることができる、という知見を得ることにより本発明に至ったものである。

[0011] 本発明の第１の観点によれば、底面に金属層が露出する凹部を有するｌｏｗ－ｋ膜からなる絶縁層が表面に形成された被処理体に対して成膜処理を施す成膜方法において、第１の金属を含む第１金属含有膜を形成する第１金属含有膜形成工程と、前記第１金属含有膜形成工程の後に行われ、前記凹部に埋め込まれる埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２の金属を含む第２金属含有膜を形成する第２金属含有膜形成工程と、を有し、前記第２の金属がＭｎである、成膜方法が提供される。

[0012] 上記第１の観点に係る成膜方法において、前記第１金属含有膜形成工程と前記第２金属含有膜形成工程とを交互に行ってもよく、この場合、最後に前記第１金属含有膜形成工程を行うことができる。

上記第１の観点に係る成膜方法において、前記第１金属含有膜形成工程と前記第２金属含有膜形成工程とは同一の処理容器内で連続的に行うことができる。

[0013] 本発明の第２の観点によれば、底面に金属層が露出する凹部を有するｌｏｗ－ｋ膜からなる絶縁層が表面に形成された被処理体に対して成膜処理を施す成膜方法において、第１の金属と、前記凹部に埋め込まれる埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２の金属と、前記埋め込み金属の材料である第３の金属と、を含む合金膜を形成する合金膜形成工程を有し、前記第２の金属がＭｎである、成膜方法が提供される。

[0014] 上記第１および第２の観点に係る成膜方法は、前記凹部内を前記埋め込み金属で埋め込む埋め込み工程をさらに有することができる。

[0015] 上記第１および第２の観点に係る成膜方法において、前記ｌｏｗ－ｋ膜は、ＳｉＯＣ膜とＳｉＣＯＨ膜とＳｉＣＮ膜とポーラスシリカ膜とポーラスメチルシルセスキオキサン膜とポリアリレン膜とＳｉＬＫ（登録商標）膜とフロロカーボン膜とよりなる群から選択される１つ以上の膜より構成すること

ができる。

[0016] 上記第１および第２の観点に係る成膜方法において、前記第１の金属は、Ｒｕ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ｔｉ、Ｔａ、Ｚｒ、Ｗ、Ａｌ、Ｖ、Ｃｒよりなる群から選択される１以上の元素とすることができる。

[0017] 上記第１および第２の観点に係る成膜方法において、前記第２の金属含有膜の形成に用いるＭｎ含有原料として、$Cp_2Mn$［＝$Mn(C_5H_5)_2$］、$(MeCp)_2Mn$［＝$Mn(CH_3C_5H_4)_2$］、$(EtCp)_2Mn$［＝$Mn(C_2H_5C_5H_4)_2$］、$(i-PrCp)_2Mn$［＝$Mn(C_3H_7C_5H_4)_2$］、$MeCpMn(CO)_3$［＝$(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_3$］、$(t-BuCp)_2Mn$［＝$Mn(C_4H_9C_5H_4)_2$］、$CH_3Mn(CO)_5$、$Mn(DPM)_3$［＝$Mn(C_{11}H_{19}O_2)_3$］、Ｍｎ（ＤＭＰＤ）（ＥｔＣｐ）［＝$Mn(C_7H_{11}C_2H_5C_5H_4)$］、$Mn(acac)_2$［＝$Mn(C_5H_7O_2)_2$］、$Mn(DPM)_2$［＝$Mn(C_{11}H_{19}O_2)_2$］、$Mn(acac)_3$［＝$Mn(C_5H_7O_2)_3$］、$Mn(hfac)_2$［＝$Mn(C_5HF_6O_2)_3$］、$((CH_3)_5Cp)_2Mn$［＝$Mn((CH_3)_5C_5H_4)_2$］、［Ｍｎ（ｉＰｒ－ＡＭＤ）$_2$］［＝$Mn(C_3H_7NC(CH_3)NC_3H_7)_2$］、［Ｍｎ（ｔＢｕ－ＡＭＤ）$_2$］［＝$Mn(C_4H_9NC(CH_3)NC_4H_9)_2$］よりなる群から選択される１以上の材料を用いることができる。

[0018] 上記第１および第２の観点に係る成膜方法において、前記埋め込み金属は、銅とすることができる。

[0019] 本発明の第３の観点によれば、底面に金属層が露出する凹部を有するｌｏｗ－ｋ膜からなる絶縁層が表面に形成された被処理体の前記凹部内を埋め込み金属で埋め込む際に前記埋め込み金属の下層に介在されるバリヤ層において、第１の金属を含む第１金属含有膜と、前記第１金属含有膜上に形成されて前記埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２の金属を含む第２金属含有膜とからなり、前記第２の金属がＭｎであるバリヤ層が提供される。

[0020] 上記第３の観点に係るバリヤ層において、前記第１金属含有膜と前記第２

金属含有膜とを交互に積層することができ、この場合、最上層は前記第１金属含有膜とすることが好適である。

[0021] 本発明の第４の観点によれば、底面に金属層が露出する凹部を有するｌｏｗ－ｋ膜からなる絶縁層が表面に形成された被処理体の前記凹部内を埋め込み金属で埋め込む際に前記埋め込み金属の下層に介在されるバリヤ層において、第１の金属と、前記埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２の金属と、前記埋め込み金属の材料である第３の金属と、を含む合金膜よりなり、前記第２の金属がＭｎであるバリヤ層が提供される。

[0022] 本発明の第５の観点によれば、底面に金属層が露出する凹部を有するｌｏｗ－ｋ膜からなる絶縁層が表面に形成された被処理体に対して成膜処理を施す処理システムにおいて、前記被処理体の表面に第１の金属を含む第１金属含有膜を形成する処理装置と、前記被処理体の表面に前記凹部に埋め込まれる埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２の金属としてのＭｎを含む第２金属含有膜を形成する処理装置と、前記被処理体の表面に前記埋め込み金属の材料である第３の金属の薄膜を形成する処理装置と、前記各処理装置が連結された共通搬送室と、前記共通搬送室内に設けられて、前記各処理装置内へ前記被処理体を搬送するための搬送機構と、上記の第１の観点に係る成膜方法を実施するように処理システム全体を制御するシステム制御部と、を備えた処理システムが提供される。

[0023] 本発明の第６の観点によれば、底面に金属層が露出する凹部を有するｌｏｗ－ｋ膜からなる絶縁層が表面に形成された被処理体に対して成膜処理を施す処理システムにおいて、前記被処理体の表面に第１の金属を含む第１金属含有膜を形成する成膜処理と前記凹部に埋め込まれる埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２の金属としてのＭｎを含む第２金属含有膜を形成する成膜処理とを行う処理装置と、前記被処理体の表面に前記埋め込み金属の材料である第３の金属の薄膜を形成する処理装置と、前記各処理装置が連結された共通搬送室と、前記共通搬送室内に設けられて、前記各処理装置内へ前記被処理体を搬送するための搬送機構と、上記の第１の観点に係る成膜方法

を実施するように処理システム全体を制御するシステム制御部と、を備えたことを処理システムが提供される。

[0024] 本発明の第７の観点によれば、底面に金属層が露出する凹部を有するｌｏｗ－ｋ膜からなる絶縁層が表面に形成された被処理体に対して成膜処理を施す処理システムにおいて、 前記被処理体の表面に第１の金属と、前記凹部に埋め込まれる埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２の金属としてのＭｎと、前記埋め込み金属の材料である第３の金属と、を含む合金膜を形成する処理装置と、前記処理装置が連結された共通搬送室と、前記共通搬送室内に設けられて、前記各処理装置内へ前記被処理体を搬送するための搬送機構と、 上記の第２の観点に係る成膜方法を実施するように処理システム全体を制御するシステム制御部と、を備えた処理システムが提供される。

## 図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明の処理システムの第１実施例を示す概略構成図である。

[図2]本発明の処理システムの第２実施例を示す概略構成図である。

[図3]第２の処理装置の一例を示す構成図である。

[図4]第３の処理装置の一例を示す構成図である。

[図5]第５の処理装置の一例を示す構成図である。

[図6]本発明方法の第１実施例の各工程における薄膜の堆積状況の一例を示す図である。

[図7]本発明方法の基本的な各工程を示すフローチャートである。

[図8]埋め込み工程を実施するための各種態様を示す図である。

[図9]第１金属含有膜形成工程を実施する時の各ガスの供給状態を示すタイミングチャートである。

[図10]本発明方法の第２実施例を説明する説明図である。

[図11]本発明の成膜方法の第３実施例を説明するための説明図である。

[図12]半導体ウエハの凹部の従来の埋め込み工程を示す図である。

## 発明を実施するための形態

[0026] 以下に、本発明に係るバリヤ層、成膜方法及び処理システムの一実施例を

添付図面に基づいて詳述する。

＜処理システム＞

まず、本発明の成膜方法を実施するための処理システムについて説明する。図１は本発明の処理システムの第１実施例を示す概略構成図、図２は本発明の処理システムの第２実施例を示す概略構成図である。

[0027] まず第１実施例について説明すると、図１に示すように、この処理システム１０は、複数、例えば４つの処理装置１２Ａ、１２Ｂ、１２Ｃ、１２Ｄと、略六角形状の共通搬送室１４と、ロードロック機能を有する第１及び第２ロードロック室１６Ａ、１６Ｂと、細長い導入側搬送室１８とを主に有している。

[0028] ここでは、上記４つの処理装置１２Ａ～１２Ｄの内、１つ目の処理装置、例えば処理装置１２Ａは被処理体である半導体ウエハに対して前処理を行う第１の処理装置１２Ａとして構成され、２つ目の処理装置、例えば処理装置１２Ｂは半導体ウエハWに対してＲｕ等の第１の金属を含む第１金属含有膜を形成する第２の処理装置１２Ｂとして構成され、３つ目の処理装置、例えば処理装置１２Ｃは半導体ウエハWに対して後述するウエハの凹部に埋め込まれる埋め込み金属に対してバリヤ性を有する例えばＭｎ等の第２の金属を含む第２金属含有膜を形成する第３の処理装置１２Ｃとして構成され、４つ目の処理装置、例えば処理装置１２Ｄは半導体ウエハWに対して埋め込み金属の材料である第３の金属として例えば銅膜を堆積させる第４の処理装置１２Ｄとして構成されている。

[0029] ここで、上記第１及び第４の処理装置１２Ａ、１２Ｄは、ここに設けなくてもよく、この処理システム１０以外に設けた別の処理装置において上記第１及び第４の処理装置における各処理を行うようにしてもよい。また上記第１の処理装置１２Ａとしては、一般的な清浄処理装置が用いられ、第４の処理装置１２Ｄとしては熱ＣＶＤ等の熱成膜処理装置が用いられる。

[0030] 具体的には、略六角形状の上記共通搬送室１４の４辺に上記各処理装置１２Ａ～１２Ｄが接合され、他側の２つの辺に、上記第１及び第２ロードロッ

ク室１６Ａ、１６Ｂがそれぞれ接合される。そして、この第１及び第２ロードロック室１６Ａ、１６Ｂに、上記導入側搬送室１８が共通に接続される。

上記共通搬送室１４と上記４つの各処理装置１２Ａ～１２Ｄとの間及び上記共通搬送室１４と上記第１及び第２ロードロック室１６Ａ、１６Ｂとの間は、それぞれ気密に開閉可能になされたゲートバルブＧが介在して接合されて、クラスタツール化されており、必要に応じて共通搬送室１４内と連通可能になされている。ここで、この共通搬送室１４内は真空引きされている。また、上記第１及び第２各ロードロック室１６Ａ、１６Ｂと上記導入側搬送室１８との間にも、それぞれ気密に開閉可能になされたゲートバルブＧが介在されている。この第１及び第２のロードロック室１６Ａ、１６Ｂは真空引き、及び大気圧復帰がウエハの搬出入に伴って繰り返される。

[0031] そして、この共通搬送室１４内においては、上記２つの各ロードロック室１６Ａ、１６Ｂ及び４つの各処理装置１２Ａ～１２Ｄにアクセスできる位置に、屈伸及び旋回可能になされた多関節アームよりなる搬送機構２０が設けられており、これは、互いに反対方向へ独立して屈伸できる２つのピック２０Ａ、２０Ｂを有しており、一度に２枚のウエハを取り扱うことができるようになっている。尚、上記搬送機構２０として１つのみのピックを有しているものも用いることができる。

[0032] 上記導入側搬送室１８は、横長の箱体により形成されており、この横長の一側には、被処理体である半導体ウエハを導入するための１つ乃至複数の、図示例では３つの搬入口が設けられ、各搬入口には、開閉可能になされた開閉ドア２２が設けられる。そして、この各搬入口に対応させて、導入ポート２４がそれぞれ設けられ、ここにそれぞれ１つずつカセット容器２６を載置できるようになっている。各カセット容器２６には、複数枚、例えば２５枚のウエハＷを等ピッチで多段に載置して収容できるようになっている。このカセット容器２６内は、例えば密閉状態になされており、内部には$N_2$ガス等の不活性ガスの雰囲気に満たされている。

[0033] この導入側搬送室１８内には、ウエハＷをその長手方向に沿って搬送する

ための導入側搬送機構２８が設けられる。この導入側搬送機構２８は、屈伸及び旋回可能になされた２つのピック２８Ａ、２８Ｂを有しており、一度に２枚のウエハＷを取り扱い得るようになっている。この導入側搬送機構２８は、導入側搬送室１８内に、その長さ方向に沿って延びるように設けた案内レール３０上にスライド移動可能に支持されている。

[0034] また、導入側搬送室１８の一方の端部には、ウエハの位置合わせを行なうオリエンタ３２が設けられる。上記オリエンタ３２は、駆動モータによって回転される回転台３２Ａを有しており、この上にウエハＷを載置した状態で回転するようになっている。この回転台３２Ａの外周には、ウエハＷの周縁部を検出するための光学センサ３２Ｂが設けられ、これによりウエハＷの位置決め切り欠き、例えばノッチやオリエンテーションフラットの位置方向やウエハＷの中心の位置ずれ量を検出できるようになっている。

[0035] この処理システム１０はシステム全体の動作を制御するために、例えばコンピュータ等よりなるシステム制御部３４を有している。そして、この処理システム全体の動作制御に必要なプログラムはフレキシブルディスクやＣＤ（Ｃｏｍｐａｃｔ Ｄｉｓｃ）やハードディスクやフラッシュメモリ等の記憶媒体３６に記憶されている。具体的には、このシステム制御部３４からの指令により、各ガスの供給の開始、停止や流量制御、プロセス温度（ウエハ温度）、プロセス圧力（各処理装置の処理容器内の圧力）の制御、ウエハの搬送作業等が行われる。

[0036] このように、構成された処理システム１０における概略的な動作について説明する。まず、導入ポート２４に設置されたカセット容器２６からは、未処理の半導体ウエハＷが導入側搬送機構２８により導入側搬送室１８内に取り込まれ、この取り込まれたウエハＷは導入側搬送室１８の一端に設けたオリエンタ３２へ搬送されて、ここで位置決めがなされる。上記ウエハＷは例えばシリコン基板よりなり、この表面には凹部２（図１２参照）が予め形成されている。

[0037] 位置決めがなされたウエハＷは、上記導入側搬送機構２８により再度搬送

され、第１或いは第２のロードロック室１６Ａ、１６Ｂの内のいずれか一方のロードロック室内へ搬入される。このロードロック室内が真空引きされた後に、予め真空引きされた共通搬送室１４内の搬送機構２０を用いて、上記ロードロック室内のウエハWが共通搬送室１４内に取り込まれる。

[0038] そして、この共通搬送室１４内へ取り込まれた未処理のウエハは、まず第１の処理装置１２Ａ内に搬入され、ここでウエハWに対して前処理が行われる。この前処理としては、一般的なデガス（ｄｅｇａｓ）処理やウエハ表面の凹部２内の洗浄処理が行われる。この洗浄処理としては、$H_2$プラズマ処理、Ａｒプラズマ処理、有機酸を用いたドライクリーニング処理、或いはＨｏｔ－Ｗｉｒｅ原子状水素を用いたクリーニング処理等が行われる。

[0039] この前処理が完了したウエハWは、次に第２の処理装置１２Ｂ内へ搬入され、ここでウエハWの表面に上述したようにＲｕ等の第１の金属を含む第１金属含有膜を形成する第１金属含有膜形成工程が行われる。この第１金属含有膜形成工程では、後述するように、第１の金属を含む第１金属含有原料ガスを用いて熱ＣＶＤ等の熱処理を行うことにより成膜が行われる。この成膜としては例えばＲｕ（ルテニウム）膜が形成される。

[0040] この第１金属含有膜形成工程が完了したウエハWは、次に第３の処理装置１２Ｃ内へ搬入され、ここでウエハWの表面に凹部の埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２の金属を含む第２金属含有膜を形成する第２金属含有膜形成工程が行われる。この第２金属含有膜としては、例えばＭｎＯｘ膜やＭｎ膜等が形成される。このように、上記Ｒｕ膜とＭｎＯｘ膜やＭｎ膜との層構造でＣｕ膜に対するバリヤ層が形成されることになる。

[0041] この第２金属含有膜形成工程が完了したウエハWは、次に第４の処理装置１２Ｄ内へ搬入され、ここでウエハWの表面に埋め込み金属である第３の金属として、例えば銅膜を堆積して上記凹部２内を埋め込む埋め込み工程が行われる。尚、成膜方法の実施例によっては、第１金属含有膜形成工程や第２金属含有膜形成工程を繰り返す場合もある。そして、上記埋め込み工程が完了したならば、この処理システム１０での処理は完了することになる。この

処理済みのウエハWは、いずれか一方のロードロック室１６Ａ又は１６Ｂ、導入側搬送室１８を経由して導入ポート２４の処理済みウエハ用のカセット容器２６内へ収容されることになる。尚、共通搬送室１４内は、ＡｒやＨｅ等の希ガスやドライ$N_2$等の不活性ガスの雰囲気で減圧状態になされている。

[0042] 上記処理システムの第１実施例の場合には、第２の処理装置１２Ｂと第３の処理装置１２Ｃとを別々に設けて、第１金属含有膜形成工程と第２金属含有膜形成工程とをそれぞれ別の処理装置で行うようにしたが、これらの両工程を同一の処理装置内で行うようにしてもよい。このような処理システムが図２に示す第２実施例である。尚、図２においては、図１に示した構成部分と同一構成部分については同一参照符号を付してその説明を省略する。

[0043] 図２に示すように、ここでは図１中の第２の処理装置１２Ｂに替えて５つ目の処理装置として第５の処理装置１２Ｅを設けており、第３の処理装置１２Ｃ（図１参照）は設置していない。この第５の処理装置１２Ｅにおいて、後述するように第１金属含有膜である、例えばＲｕ膜と第２金属含有膜である例えばＭｎＯｘ膜等とが連続的に成膜されることになる。この場合には、処理装置の設置台数が一台減少した分だけ、設備コストを削減することができる。また第３の処理装置１２Ｃがあった位置に、スループット向上のため第４の処理装置１２Ｄをもう一台設けてもよい。

[0044] ＜第２の処理装置１２Ｂの説明＞

前述したように、第１の処理装置１２Ａは一般的な洗浄処理装置なので、その説明は省略し、上記第２の処理装置１２Ｂについて説明する。図３は第２の処理装置の一例を示す構成図である。この第２の処理装置１２Ｂは、前述したように第１の金属を含む第１金属含有原料ガスを用いて熱処理によりウエハ表面に第１金属含有膜を形成する装置であり、ここでは第１金属含有膜としてＲｕ膜よりなる金属膜を熱ＣＶＤ法により形成する場合を例にとって説明する。

[0045] この第２の処理装置１２Ｂは、例えば断面の内部が略円形状になされたアルミニウム製の処理容器１３２を有している。この処理容器１２３内の天井

部には必要な処理ガス、例えば成膜ガス等を導入するためにガス導入手段であるシャワーヘッド部１３４が設けられており、この下面のガス噴射面に設けた多数のガス噴射孔１３６から処理空間Ｓに向けて処理ガスを噴射するようになっている。

[0046] このシャワーヘッド部１３４内には、中空状のガス拡散室１３８が形成されており、ここに導入された処理ガスを平面方向へ拡散した後、ガス拡散室１３８に連通されたガス噴射孔１３６より吹き出すようになっている。このシャワーヘッド部１３４の全体は、例えばニッケルやハステロイ（登録商標）等のニッケル合金、アルミニウム、或いはアルミニウム合金により形成されている。そして、このシャワーヘッド部１３４と処理容器１３２の上端開口部との接合部には、例えばＯリング等よりなるシール部材１４０が介在されており、処理容器１３２内の気密性を維持するようになっている。

[0047] また、処理容器１３２の側壁には、この処理容器１３２内に対して被処理体としての半導体ウエハＷを搬入搬出するための搬出入口１４２が設けられると共に、この搬出入口１４２には気密に開閉可能になされたゲートバルブＧが設けられている。

[0048] そして、この処理容器１３２の底部１４４に排気空間１４６が形成されている。具体的には、この容器底部１４４の中央部には大きな開口１４８が形成されており、この開口１４８に、その下方へ延びる有底円筒体状の円筒区画壁１５０を連結してその内部に上記排気空間１４６を形成している。そして、この排気空間１４６を区画する円筒区画壁１５０の底部１５２には、これより起立させて円筒体状の支柱１５４が設けられ、この支柱１５４の上端部に半導体ウエハＷを載置する載置台１５６が固定されている。

[0049] また、上記載置台１５６は、例えばセラミック材や石英ガラスよりなり、この載置台１５６内には、加熱手段として通電により熱を発生する例えばカーボンワイヤヒータ等よりなる抵抗加熱ヒータ１５８が収容されて、この載置台１５６の上面に載置された半導体ウエハＷを加熱し得るようになっている。

[0050] 上記載置台１５６には、この上下方向に貫通して複数、例えば３本のピン挿通孔１６０が形成されており（図３においては２つのみ示す）、上記各ピン挿通孔１６０に上下移動可能に遊嵌状態で挿通させた押し上げピン１６２を配置している。この押し上げピン１６２の下端には、円形リング形状に形成された例えばアルミナのようなセラミックス製の押し上げリング１６４が配置されており、この押し上げリング１６４に、上記各押し上げピン１６２の下端を支持させている。この押し上げリング１６４から延びるアーム部１６６は、容器底部１４４を貫通して設けられる出没ロッド１６８に連結されており、この出没ロッド１６８はアクチュエータ１７０により昇降可能になされている。

[0051] これにより、上記各押し上げピン１６２をウエハWの受け渡し時に各ピン挿通孔１６０の上端から上方へ出没させるようになっている。また、アクチュエータ１７０の出没ロッド１６８の容器底部の貫通部には、伸縮可能なベローズ１７２が介設されており、上記出没ロッド１６８が処理容器１３２内の気密性を維持しつつ昇降できるようになっている。

[0052] そして、上記排気空間１４６の入口側の開口１４８は、載置台１５６の直径よりも小さく設定されており、上記載置台１５６の周縁部の外側を流下するガスが載置台１５６の下方に回り込んで開口１４８へ流入するようになっている。そして、上記円筒区画壁１５０の下部側壁には、この排気空間１４６に臨ませて排気口１７４が形成されており、この排気口１７４には、真空排気系１７６が接続される。

[0053] この真空排気系１７６は、上記排気口１７４に接続された排気通路１７８を有し、この排気通路１７８には、圧力調整弁１８０や真空ポンプ１８２や除害装置（図示せず）等が順次介設され、上記処理容器１３２内及び排気空間１４６の雰囲気を圧力制御しつつ真空引きして排気できるようになっている。

[0054] そして、上記シャワーヘッド部１３４には、これに所定のガスを供給するために、第１金属含有原料ガスを供給する原料ガス供給系８８が接続されて

いる。具体的には、上記第１金属含有原料ガスを供給する原料ガス供給系８８は、上記ガス拡散室１３８のガス入口１８６に接続された原料ガス流路９４を有している。

[0055] この原料ガス流路９４の他端は、ここでは固体状の原料１１０を収容する第１の原料タンク１００に接続されている。また、この原料ガス流路９４の途中には、開閉弁１１２及びこの原料ガス流路９４内の圧力を測定する圧力計１１４が設けられる。この圧力計１１４としては、例えばキャパシタンスマノメータを用いることができる。上記原料ガス流路９４は、ここで用いる原料１１０の蒸気圧が非常に低くて気化し難いことから、気化を促進させるために比較的大口径になされ、且つ流路長もできるだけ短く設定して第１の原料タンク１００内の圧力が処理容器１３２内の圧力に近くなるように設定している。

[0056] そして、この第１の原料タンク１００内には、その先端部が第１の原料タンク１００の底部近傍に位置されたバブリングガス管１１６が挿入されている。そして、このバブリングガス管１１６にはマスフローコントローラのような流量制御器１１８及び開閉弁１２０が順次介設されており、バブリングガスを流量制御しつつ第１の原料タンク１００内に導入して原料１１０をガス化して原料ガスとするようになっている。そして、発生したこの原料ガスはバブリングガスに随伴されて供給されることになる。

[0057] 上記バブリングガスとしては、ここでは不活性ガスである$N_2$ガスを用いているが、これに代えてＣＯ（一酸化酸素）、或いはＨｅ、Ａｒ等の希ガスを用いてもよい。また、この第１の原料タンク１００には、気化を促進させるために原料１１０を加熱するタンク加熱部１２２が設けられている。ここでは上記原料１１０としては、第１の金属の一例としてルテニウム（Ｒｕ）を含む粒状固体のルテニウムカルボニル（$Ru_3(CO)_{12}$）を用いている。

[0058] そして、上記原料ガス流路９４、これに介設される開閉弁１２２には、原料ガスが再凝縮することを防止するためにテープヒータ、アルミブロックヒータ、マントルヒータ或いはシリコンラバーヒータ等（図示せず）が巻回さ

れ、これらを加熱するようになっている。

[0059] また図示されないが、パージ用の不活性ガス供給手段が上記シャワーヘッド部１３４に接続されており、必要に応じてパージガスを供給するようになっている。このパージ用ガスとしては、$N_2$ガス、Ａｒガス、Ｈｅガス、Ｎｅガス等の不活性ガスを用いることができる。

[0060] そして、このような装置全体の動作を制御するために、例えばコンピュータ等よりなる制御部２０６を有しており、上記ガスの供給の開始と停止の制御、供給量の制御、処理容器１３２内の圧力制御、ウエハWの温度制御等を行うようになっている。そして、上記制御部２０６は、上記した制御を行うためのコンピュータプログラムを記憶するための記憶媒体２０８を有している。

[0061] ここで原料ガスの流量を制御するために、バブリングガスの流量と、原料ガスの流量と、その時の圧力計１１４の測定値との関係が予め基準データとして記憶媒体２０８に記憶されており、成膜時には、圧力計１１４の測定値に基づいてバブリングガスの流量を制御することによって原料ガスの供給量を制御するようになっている。上記記憶媒体２０８としては、例えばフレキシブルディスク、フラッシュメモリ、ハードディスク、ＣＤ（Ｃｏｍｐａｃｔ Ｄｉｓｃ）等を用いることができる。また上記制御部２０６は、システム制御部３４（図１参照）の支配下で動作するようになっている。

[0062] 次に、以上のように構成された第２の処理装置１２Ｂの動作について説明する。まず、半導体ウエハWは、図示しない搬送アームに保持されて開状態となったゲートバルブＧ、搬出入口１４２を介して処理容器１３２内へ搬入され、このウエハWは、上昇された押し上げピン１６２に受け渡された後に、この押し上げピン１６２を降下させることにより、ウエハWを載置台１５６の上面に載置してこれを支持する。

[0063] 次に、原料ガス供給系８８を動作させて、シャワーヘッド部１３４へ原料ガスを流量制御しつつ供給して、このガスをガス噴射孔１３６より噴射し、処理空間Ｓへ導入する。このガスの供給態様については後述するように種々

存在する。

[0064] そして真空排気系１７６に設けた真空ポンプ１８２の駆動を継続することにより、処理容器１３２内や排気空間１４６内の雰囲気を真空引きし、そして、圧力調整弁１８０の弁開度を調整して処理空間Ｓの雰囲気を所定のプロセス圧力に維持する。この時、ウエハＷの温度は、載置台１５６内に設けた抵抗加熱ヒータ１５８により加熱されて所定のプロセス温度に維持されている。これにより、半導体ウエハＷの表面に第１金属含有膜、すなわちここではＲｕ膜が形成されることになる。

[0065] ＜第３の処理装置１２Ｃの説明＞

次に、上記第３の処理装置１２Ｃについて説明する。尚、前述したように、第４の処理装置１２Ｄは一般的な熱成膜処理装置なので、その説明は省略する。図４は第３の処理装置の一例を示す構成図である。この第３の処理装置１２Ｃは、ウエハ表面に埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２の金属を含む第２金属含有膜を形成する装置である。例示された実施形態においては、第２の金属はＭｎであり、第２金属含有膜はＭｎＯｘ膜（一部にＭｎ膜を含む場合もある）である。

[0066] この第３の処理装置１２Ｃは、その構成はほぼ第２の処理装置１２Ｂと同じであり原料ガス供給系のみが異なっている。従って、原料ガス供給系を主体として説明し、図３に示す装置と同一構成部分については同一参照符号を付してその説明を省略する。

[0067] すなわち、シャワーヘッド部１３４には、これに所定のガスを供給するために、第２金属含有膜の原料ガスを供給する原料ガス供給系１３１が接続されている。具体的には、上記原料ガス供給系１３１は、上記ガス拡散室１３８のガス入口１８６に接続された原料ガス流路１３３を有している。

[0068] この原料ガス流路１３３は、途中に開閉弁１３５及びマスフローコントローラのような流量制御器１３７を順次介設して第２金属含有原料１４５を収容する第２の原料タンク１４９に接続されている。

[0069] そして、この第２の原料タンク１４９内には、その先端部が第２の原料タ

ンク１４９の底部近傍に位置されたバブリングガス管１３９が挿入されている。そして、このバブリングガス管１３９にはマスフローコントローラのような流量制御器１４１及び開閉弁１４３が順次介設されており、バブリングガスを流量制御しつつ第２の原料タンク１４９内に導入して原料１４５をガス化して原料ガスを供給するようになっている。そして、発生したこの原料ガスはバブリングガスに随伴されて供給されることになる。

[0070] 上記バブリングガスとしては、ここでは還元ガスである$H_2$ガスを用いている。また、この第２の原料タンク１４９には、気化を促進させるために原料１４５を加熱するタンク加熱部１４７が設けられている。ここでは上記原料１４５としては、第２の金属としてのマンガン（Ｍｎ）を含む液体原料である（ＥｔＣｐ）$_2$Ｍｎ（プリカーサ）を用いることができる。

[0071] 尚、上記バブリング用の上記還元不活性ガスとして$H_2$ガスに代えて、$N_2$やＨｅ、Ｎｅ、Ａｒ等の希ガスからなる不活性ガスを用いることができる。そして、上記原料ガス流路１３３、これに介設される開閉弁１３５、流量制御器１３７には、原料ガスが再凝縮することを防止するためにテープヒータ、アルミブロックヒータ、マントルヒータ或いはシリコンラバーヒータ等（図示せず）が巻回され、これらを加熱するようになっている。

[0072] また図示されないが、パージ用のガス供給手段が上記シャワーヘッド部１３４に接続されており、必要に応じてパージガスを供給するようになっている。このパージ用ガスとしては、$N_2$ガス、Ａｒガス、Ｈｅガス、Ｎｅガス等の不活性ガスやＨ２等の還元性ガスを用いることができる。

[0073] そして、このような装置全体の動作を制御するために、例えばコンピュータ等よりなる制御部２０６を有しており、上記各ガスの供給の開始と停止の制御、供給量の制御、処理容器１３２内の圧力制御、ウエハWの温度制御等を行うようになっている。そして、上記制御部２０６は、上記した制御を行うためのコンピュータプログラムを記憶するための記憶媒体２０８を有している。上記記憶媒体２０８としては、例えばフレキシブルディスク、フラッシュメモリ、ハードディスク、ＣＤ（Ｃｏｍｐａｃｔ Ｄｉｓｃ）等を用いる

ことができる。また上記制御部２０６は、システム制御部３４（図１参照）の支配下で動作するようになっている。

[0074] 次に、以上のように構成された第３の処理装置１２Ｃの動作について説明する。まず、半導体ウエハＷは、搬送機構２０（図１参照）に保持されて開状態となったゲートバルブＧ、搬出入口１４２を介して処理容器１３２内へ搬入され、このウエハＷは、上昇された押し上げピン１６０に受け渡された後に、この押し上げピン１６０を降下させることにより、ウエハＷを載置台１５６の上面に載置してこれを支持する。

[0075] 次に、第２金属含有原料の原料ガス供給系１３１を動作させて、シャワーヘッド部１３４へ成膜ガスを流量制御しつつ供給して、このガスをガス噴射孔１３６より噴射し、処理空間Ｓへ導入する。

[0076] そして真空排気系１７６に設けた真空ポンプ１８２の駆動を継続することにより、処理容器１３２内や排気空間１４６内の雰囲気を真空引きし、そして、圧力調整弁１８０の弁開度を調整して処理空間Ｓの雰囲気を所定のプロセス圧力に維持する。この時、ウエハＷの温度は、載置台１５６内に設けた抵抗加熱ヒータ１５８により加熱されて所定のプロセス温度に維持されている。これにより、半導体ウエハＷの表面に所望の第２金属含有膜、すなわちここではＭｎＯｘ膜（Ｍｎ膜も一部に含まれる）が形成されることになる。

[0077] ＜第５の処理装置１２Ｅの説明＞

次に、上記第５の処理装置１２Ｅ（図２参照）について説明する。図５は第５の処理装置の一例を示す構成図である。尚、図３及び図４に示す構成部分と同一構成部分については同一参照符号を付してその説明を省略する。

[0078] この第５の処理装置１２Ｅは、１台の処理装置で第１金属含有膜の一例であるＲｕ膜と第２金属含有膜の一例であるＭｎＯｘ膜（Ｍｎ膜も含まれる）とを成膜することができるようになっている。この第５の処理装置１２Ｅは、例えば断面の内部が略円形状になされたアルミニウム製の処理容器１３２を有している。この処理容器１３２内の天井部には必要な処理ガス、例えば成膜ガス等を導入するためにガス導入手段であるシャワーヘッド部４２が設

けられており、この下面のガス噴射面に設けた多数のガス噴射孔４２Ａ、４２Ｂから処理空間Ｓに向けて処理ガスを噴射するようになっている。

[0079] このシャワーヘッド部４２内には、中空状の２つに区画されたガス拡散室４４Ａ、４４Ｂが形成されており、ここに導入された処理ガスを平面方向へ拡散した後、各ガス拡散室４４Ａ、４４Ｂにそれぞれ連通された各ガス噴射孔４２Ａ、４２Ｂより吹き出すようになっている。すなわち、ガス噴射孔４２Ａ、４２Ｂはマトリクス状に配置されており、各ガスの噴射孔４２Ａ、４２Ｂより噴射された各ガスを処理空間Ｓで混合するようになっている。

[0080] 尚、このようなガス供給形態をポストミックスと称す。このシャワーヘッド部４２の全体は、例えばニッケルやハステロイ（登録商標）等のニッケル合金、アルミニウム、或いはアルミニウム合金により形成されている。そして、このシャワーヘッド部４２と処理容器１３２の上端開口部との接合部には、例えばＯリング等よりなるシール部材１４０が介在されており、処理容器１３２内の気密性を維持するようになっている。

[0081] そして、上記シャワーヘッド部４２には、これに所定のガスを供給するために、第１金属含有原料ガスを供給する原料ガス供給系８８と第２金属含有原料ガスを供給する原料ガス供給系１３１が接続されている。具体的には、上記第１金属含有原料ガス供給系８８は、上記２つのガス拡散室の内の一方のガス拡散室４４Ｂのガス入口１０２に接続された原料ガス流路９４を有している。また上記第２金属含有原料ガスを供給する原料ガス供給系１３１は、上記ガス拡散室の内の他方のガス拡散室４４Ａのガス入口９２に接続された原料ガス流路１３３を有している。

[0082] また図示されないが、パージ用の不活性ガス供給系が上記シャワーヘッド部４２に接続されており、必要に応じてパージガスを供給するようになっている。このパージ用ガスとしては、$N_2$ガス、Ａｒガス、Ｈｅガス、Ｎｅガス等の不活性ガスを用いることができる。

[0083] この場合、上記第１金属含有ガス供給系８８のガス流路９４と上記第２金属含有原料の原料ガス供給系１３１のガス流路１３３を、別々のガス入口１

０２と９２に接続している（ポストミックス方式）が、図３、図４に示すようなガス拡散室を１つだけもったシャワーヘッド部に、これら両ガス流路を接続（プリミックス方式）してもよい。この第５の処理装置１２Ｅによれば、この１台の処理装置で上述したようにＭｎＯｘ膜（Ｍｎ膜も含む）とＲｕ膜とをそれぞれ成膜することができる。

[0084] ＜本発明の成膜方法＞

次に、図１乃至図５に示したような処理システムや処理装置を用いて行われる本発明の成膜方法について具体的に説明する。図６は本発明方法の第１実施例の各工程における薄膜の堆積状況の一例を示す図、図７は本発明方法の基本的な各工程を示すフローチャート、図８は埋め込み工程を実施するための各種態様を示す図、図９は第１金属含有膜形成工程を実施する時の各ガスの供給状態を示すタイミングチャート、図１０は本発明方法の第２実施例を説明する説明図である。

[0085] 本発明の特徴の１つは、比誘電率の低いｌｏｗ－ｋ膜からなる絶縁層の表面に第２の金属としてのマンガン（Ｍｎ）を含む第２金属含有膜を形成する際に、下地膜としてＲｕ等の第１の金属を含む第１金属含有膜を介在させることにより上記第２金属含有膜を効率的に形成することである。ここで第１金属含有膜とは、第２の処理装置１２Ｂ或いは第５の処理装置１２Ｅで成膜されるＲｕ膜とすることができ、第２金属含有膜とは第３の処理装置１２Ｃ或いは第５の処理装置１２Ｅで成膜されるＭｎＯｘ膜やＭｎ膜である。なお、ここでＬｏｗ－ｋ材料とは、$SiO_2$膜の比誘電率である４．１より低い比誘電率を有する材料を意味している。

[0086] まず、図１或いは図２に示す処理システム１０内へウエハＷが搬入される時には、図６（Ａ）に示すように、ウエハＷに形成された、例えば層間絶縁膜などの絶縁層１の表面には、トレンチやホールのような凹部２が形成されており、この凹部２の底部に金属層として銅等よりなる下層の配線層３が露出している。

[0087] 具体的には、この凹部２は、細長く形成された断面凹状の溝（トレンチ）

２Ａと、この溝２Ａの底部の一部に形成されたホール２Ｂとよりなり、このホール２Ｂがコンタクトホールやスルーホールとなる。そして、このホール２Ｂの底部に金属層として上記配線層３が露出しており、下層の配線層やトランジスタ等の素子と電気的な接続を行うようになっている。なお下層の配線層やトランジスタ等の素子については図示を省略している。下地膜となる上記絶縁層１は、比誘電率が４．１よりも低い低誘電率材料であるＬｏｗ－ｋ膜、例えばＳｉＯＣよりなる。

[0088] さて、本発明方法では、このような状態の半導体ウエハWの表面に、まず前処理としてデガス処理や洗浄処理を施して凹部２内の表面をクリーニングする。この洗浄処理は第１の処理装置１２Ａ（図１参照）にて行われる。この洗浄処理としては、前述したように$H_2$プラズマ処理、Ａｒプラズマ処理、有機酸を用いたドライクリーニング処理、或いはＨｏｔ－Ｗｉｒｅ原子状水素を用いたクリーニング処理などが適用される。

[0089] 本発明の成膜方法は、ここでは第１実施例と第２実施例とがある。図７は成膜方法の第１実施例のフローチャートを示す。この成膜方法の第１実施例の場合は、図７に示すように、前処理の完了した被処理体に対して第１の金属、例えばＲｕを含む第１金属含有膜を形成する第１金属含有膜形成工程を行う（Ｓ１）。次に、上記凹部２に埋め込まれる埋め込み金属、例えばＣｕに対してバリヤ性を有する第２の金属としてのＭｎを含む第２金属含有膜を形成する第２金属含有膜形成工程を行う（Ｓ２）。これにより、１層の第１金属含有膜と１層の第２金属含有膜とよりなる本発明のバリヤ層が形成されることになる。

[0090] 次に、上記ウエハW上の凹部２を埋め込み金属、例えばＣｕにより埋め込むことになる（Ｓ３）。以下、この成膜方法の第１実施例について詳しく説明する。まず、最初に上記前処理後のウエハWの表面に、図６（Ｂ）に示すように第１金属含有膜２１０を形成する第１金属含有膜形成工程を施す（図７中のＳ１）。この工程は第２の処理装置１２Ｂ、或いは第５の処理装置１２Ｅ（図２参照）で行う。これにより、上記凹部２内の表面を含むウエハ表

面全体に第１金属含有膜２１０が形成される。この第１金属含有膜２１０は、ここではＲｕ膜よりなる。

[0091] また、上記第１金属含有膜２１０の形成は、ＣＶＤ（ＣｈｅｍｉｃａｌＶａｐｏｒＤｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）法が望ましいが、ＡＬＤ法（ＡｔｏｍｉｃＬａｙｅｒｅｄＤｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）法でもよい。ここで、上記ＡＬＤ法とは、異なる成膜用ガスを交互に供給して原子レベル、或いは分子レベルの薄膜を１層ずつ繰り返し形成して積層させる成膜方法をいう。この第１金属含有膜２１０であるＲｕ膜は、濡れ性に非常に優れており、この後工程で行われるＭｎ含有膜の形成を効率的に行って、このＭｎ含有膜を効率的に堆積させることが可能となる。第１金属含有膜２１０の形成は、ＣＶＤ法、ＡＬＤ法、スパッタ法のいずれを用いてもよい。尚、スパッタ法を行う場合には、第２の処理装置１２Ｂとしては、Ｒｕ金属をターゲットとしてスパッタリングを行うスパッタ成膜装置を用いる。

[0092] 上記第１金属含有膜形成工程が完了したならば、次に、図６（Ｃ）に示すように、第２金属含有膜形成工程（図７中のＳ２）を行ってウエハＷの表面に埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２金属含有膜２１２を形成する。この工程は、第３の処理装置１２Ｃ、或いは第５の処理装置１２Ｅで行う。これにより、上記凹部２内の表面を含むウエハ表面全体に第２金属含有膜２１２が形成されることになる。

[0093] この第２金属含有膜２１２は、ＭｎＯｘ膜（一部にＭｎ膜が含まれる）よりなる。具体的には、凹部２内の側壁やウエハ上面に堆積したＭｎ膜は、下地である第１金属含有膜（Ｒｕ膜）を浸透してくる絶縁層１中の酸素成分と反応してＭｎＯｘ膜として存在することになり、凹部２内の底面に露出している配線層（Ｃｕ）３上に堆積したＲｕ膜は、そのまま金属膜として存在することになる。そして、この第１金属含有膜（Ｒｕ膜）と第２金属含有膜（ＭｎＯｘ膜、Ｍｎ膜）とでバリヤ層２１４が形成されることになる。この第２金属含有膜の形成は、ＣＶＤ法、ＡＬＤ法等を用いることができる。

[0094] 上記第２金属含有膜形成工程が完了したならば、次に、図６（Ｄ）に示す

ように埋め込み工程を行って凹部２内を埋め込み金属２１６により埋め込む（図７中のＳ３）。この埋め込み工程は、第４の処理装置１２Ｄで行う。これにより、上記凹部２内を完全に埋め込むと同時にウエハ表面全体に埋め込み金属２１６が形成されることになる。この埋め込み金属２１６としては、ここではＣｕ（Ｃｕ膜）が用いられる。

[0095] 上記埋め込み金属２１６の形成は、ＣＶＤ法、ＡＬＤ法、ＰＶＤ（スパッタ）法、超臨界$CO_2$法、メッキ法のいずれを用いてもよい。尚、メッキ法や超臨界$CO_2$法による埋め込み処理を行う場合には、第４の処理装置１２ＤにてＣｕシード膜を堆積し、この処理システム１０の外に設けた処理装置にてこの埋め込み処理を行ってもよい。

[0096] 以上のようにして、成膜処理は終了することになり、以後は、ウエハ表面上の余分な埋め込み金属２１６等をＣＭＰ処理により削り取ることになる。

このように、埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２の金属すなわちＭｎを含む第２金属含有膜２１２を形成するに先立ち、下地膜としてＲｕ等の第１の金属を含む第１金属含有膜をすることにより、第２金属含有膜を効率的に形成することができる。従って、形成されるバリヤ層２１４のバリヤ性を高くすることができる。

[0097] ここで上記各工程について、詳しく説明する。まず、第１金属含有膜２１０（Ｒｕ膜）を形成する第１金属含有膜形成工程（Ｓ１）は、図７のＳ１において説明したように、ＣＶＤ法とＡＬＤ法とスパッタ法の３種類の方法のうちのいずれかを用いることができる。第１の方法であるＣＶＤ法は、図９（Ａ）又は図９（Ｂ）に示すような方法で行われる。すなわち、図９（Ａ）に示す成膜方法は図３に示す第２の成膜装置１２Ｂ、或いは図５に示す第５の成膜装置１２Ｅを用いて行われる。

[0098] 図９（Ａ）に示す成膜方法では、ルテニウムカルボニルよりなる原料１１０を気化して作ったＲｕ含有原料ガスを、バブリングガスと共に流し、ＣＶＤ法により熱分解させてＲｕ膜よりなる第１金属含有膜２１０を形成する。この時のプロセス条件は、プロセス圧力が０．１ｍＴｏｒｒ～２００ｍＴｏ

ｒｒの範囲内、より好ましくは２ｍＴｏｒｒ～５０ｍＴｏｒｒの範囲内、プロセス温度が５０～５００℃の範囲内、より好ましくは１５０℃～３５０℃である。

[0099] またガス流量の制御は、前述したように圧力計１１４の測定値に基づいてバブリングガスの流量を制御することによって行う。例えばバブリングガスの流量は０．１～１０００ｓｃｃｍの範囲内である。

[0100] また、図９（Ｂ）に示すＣＶＤ法では還元ガスとして$H_2$を用いている。尚、この$H_2$を用いたＣＶＤ法は、図３に示す第２の処理装置１２Ｂにおいて、更に$H_2$ガス供給系をシャワーヘッド部１３４に追加して接続した処理装置を用いる。この場合には、Ｒｕを含む原料ガスと$H_2$ガスとを同時に流し、$H_2$ガスによりＲｕを含む原料ガスの分解乃至還元を促進させるようにしてＲｕ膜よりなる第１金属含有膜２１０を形成する。この場合には、還元ガスを供給した分だけＲｕ膜の材料特性を改善させる効果、例えばＲｕ膜の電気抵抗の低減等がある。この時のプロセス圧力やプロセス温度等のプロセス条件は、図９（Ａ）において説明した内容と同じである。

[0101] また図９（Ｃ）に示す第２の方法であるＡＬＤ法では、図９（Ｂ）にて説明した処理装置を用い、Ｒｕを含む原料ガスと還元ガスである$H_2$ガスとを交互に間欠的に流し、原子レベル、或いは分子レベルの薄膜を積層させてＲｕ膜よりなる第１金属含有膜２１０を形成する。

[0102] この時のプロセス圧力やプロセス温度等のプロセス条件は、図９（Ａ）において説明した内容と同じである。尚、ここで上記還元ガスは$H_2$に限定されず、ＣＯやシリコン含有ガス、ボロン含有ガス、窒素含有ガス等を用いることができる。シリコン含有ガスとしては例えば$SiH_4$、$Si_2H_6$、$SiCl_2H_2$等であり、ボロン含有ガスとしては例えば$BH_3$、$B_2H_5$、$B_3H_9$等であり、窒素含有ガスとしては例えば$NH_3$である。

[0103] また第３の方法であるスパッタ法の場合には、前述したように第２の処理装置１２Ｂとしてスパッタ成膜装置を用い、Ｒｕ金属をターゲットとしてスパッタリング処理によりウエハＷの表面にＲｕ膜よりなる第１金属含有膜２

１０を形成する。

[0104] 次に、第３の処理装置１２Ｃを用いて第２金属含有膜２１２（ＭｎＯｘ膜、Ｍｎ膜を含むＭｎ含有膜）を形成する第２金属含有膜形成工程（Ｓ２）は、ＣＶＤ法で行うのが好ましい。具体的には、Ｍｎを含有する原料１４５を還元ガスである水素でバブリングして供給し、熱ＣＶＤ法によりＭｎを含む第２金属含有膜２１２を形成する。この場合には、Ｍｎ膜は下地のＲｕ膜を浸透してくる絶縁層１の酸素成分と反応して、最終的にＭｎＯｘ膜が形成されることになる。

[0105] ただし、凹部２のホール２Ｂの底面におけるＲｕ膜の下層はＣｕよりなる配線層３となっているので酸化されないでＭｎ膜として存在することになる。従って、凹部２のホール２Ｂの底部では、配線層３とＲｕ膜とＭｎ膜とが直接的に接続されて電気抵抗が小さくなって良好な状態となっている。また、この時のプロセス条件は、プロセス温度（ウエハ温度「以下同じ」）が７０～４５０℃、プロセス圧力が１Ｐａ～１３ｋＰａ程度である。またＭｎを含む原料ガスの流量は特に制限はないが、成膜速度等を考慮すると０．１～１０ｓｃｃｍ程度である。

[0106] 次に、凹部２の埋め込みを行う埋め込み工程（Ｓ３）は、図８に示すようにＣＶＤ法とＡＬＤ法とＰＶＤ（スパッタ）法とメッキ法と超臨界$CO_2$法の５種類の方法のいずれかを用いることができる。また、メッキ法や超臨界$CO_2$法を用いる場合には、埋め込み処理を行う前にＣｕ等の導電性金属からなるシード膜を形成するようにしてもよい。また、埋め込み処理を行った後に、アニール処理を行うのが好ましい。

[0107] 第１の方法であるＣＶＤ法の場合には、Ｃｕ含有原料ガスと還元ガスとしての$H_2$ガスとを同時に流し、ＣＶＤ法によりＣｕ膜を形成して凹部２の埋め込みを行う。第２の方法であるＡＬＤ法の場合には、Ｃｕ含有原料ガスと$H_2$ガスとを、例えば図９（Ｃ）にて説明したと同様に交互に繰り返し流すようにする。あるいは$H_2$ガスは流さずに、Ｃｕ含有原料ガスを間欠的に流し、単なる熱分解反応によりＣｕ膜よりなるＣｕ膜を形成してもよい。

[0108] この時のプロセス条件は（ＣＶＤ処理の場合も含む）、プロセス温度が７０～３５０℃程度、プロセス圧力が１Ｐａ～１３ｋＰａ程度である。またＣｕ含有原料ガスの流量は１～１００ｓｃｃｍ程度、$H_2$ガスの流量は５～５００ｓｃｃｍ程度である。特に、上記ＣＶＤ法やＡＬＤ法の場合には、メッキ法よりも微細な凹部の内壁に薄膜が堆積し易くなるので、凹部が更に微細化しても、内部にボイド等を生ぜしめることなく凹部の埋め込みを行うことができる。

[0109] 上記アニール処理は、上記Ｍｎバリヤ膜を確実に形成することを目的としており、従って、前工程でＭｎバリヤ膜の自己形成にとって十分に高い温度、例えば１００～１５０℃以上の高温のプロセス温度で行われていれば、上記Ｍｎバリヤ膜はすでに十分な厚さで形成された状態となっているので、上記アニール処理を不要とすることができる。ここで上記Ｃｕ含有原料ガスとしては、特開２００１－０５３０３０号公報に示されているようなＣｕ（Ｉ）ｈｆａｃ ＴＭＶＳ（銅錯体）、Ｃｕ（ｈｆａｃ）$_2$、Ｃｕ（ｄｉｂｍ）$_2$等を用いることができる。

[0110] 以上説明したように、第１実施例によれば、底面に金属層が露出する凹部を有するｌｏｗ－ｋ膜からなる絶縁層が表面に形成された被処理体に対して成膜処理を施す際に、凹部に埋め込まれる埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２の金属すなわちＭｎを含む第２金属含有膜を形成するに先立ち、下地膜としてＲｕ等の第１の金属を含む第１金属含有膜をすることにより、第２金属含有膜を効率的に形成することができる。

[0111] また、上述した大部分の一連の処理を同一の処理システム内で、すなわちｉｎ－ｓｉｔｕで大気曝露することなく連続処理を行うことができるので、スループットを向上させることができるとともに膜質や密着性の向上を図ることができる。

[0112] ＜本発明方法の第２実施例＞

次に、本発明方法の第２実施例について説明する。上記本発明方法の第１実施例では、Ｒｕ膜よりなる第１金属含有膜２１０とＭｎＯｘ膜等よりなる

第２金属含有膜２１２とを１層ずつ積層してバリヤ層２１４を形成した場合を例にとって説明したが、これに限定されず、上記第１金属含有膜２１０と第２金属含有膜２１２とを交互に積層させて、且つ最上層は第１金属含有膜２１０として全体でバリヤ層２１４を形成するようにしてもよい。すなわち、第１金属含有膜２１０が一層多く形成されている。図１０はこのような本発明の成膜方法の第２実施例を説明するための説明図であり、図１０（Ａ）はフローチャートを示し、図１０（Ｂ）はバリヤ層の積層構造の一例を示す断面図である。尚、図６及び図７に示す構成と同一部分については同一参照符号を付してその説明を省略する。

[0113] 図１０（Ａ）に示すように、ここでは第１金属含有膜形成工程Ｓ１と第２金属含有膜形成工程Ｓ２とを、交互に繰り返すように行い、第１金属含有膜形成工程Ｓ１が予め定められていた所定の回数だけ行ったならば（Ｓ１－１のＹＥＳ）、第２金属含有膜形成工程Ｓ２を行わず、凹部の埋め込み工程（Ｓ３）を行うようにしている。ここで上記”ｎ”は２、３、４、５…等の２以上の正の整数である。図１０（Ｂ）は所定の回数ｎが”２”の場合を示し、バリヤ層２１４は、２つの第１金属含有膜（Ｒｕ膜）２１０の間に１つの第２金属含有膜（ＭｎＯｘ膜等）２１２を介在させた３層構造となっている。この場合、最上層の第１金属含有膜２１０のＲｕ膜は、凹部２の埋め込み金属であるＣｕに対してシード機能を有している。

[0114] 従って、凹部２をＣｕメッキ処理で埋め込む場合には、それに先立ってＣｕシード膜をスパッタリング等によって形成する必要がなくなり、上記最上層のＲｕ膜をシード膜として直接的にＣｕメッキ処理を行うことができる。尚、この第２実施例において、第１金属含有膜２１０と第２金属含有膜２１２とを更に交互に複数回繰り返し積層してもよく、この場合にも最上層は第１金属含有膜２１０になるようにしてバリヤ層２１４を形成するのは、上述した通りである。

[0115] ＜本発明方法の第３実施例＞

次に、本発明方法の第３実施例について説明する。先に説明した本発明方

法の第１実施例及び第２実施例では、第１金属含有膜２１０と第２金属含有膜２１２とを積層してバリヤ層２１４を形成したが、これに限定されず、上記第１の金属と第２の金属と埋め込み金属の材料である第３の金属とを含む合金膜を形成してこれをバリヤ層としてもよい。

[0116] 図１１はこのような本発明の成膜方法の第３実施例を説明するための説明図であり、図１１（Ａ）はフローチャートを示し、図１１（Ｂ）はバリヤ層の構造の一例を示す断面図である。尚、図６及び図７に示す構成と同一部分については同一参照符号を付してその説明を省略する。図１１（Ａ）及び図１１（Ｂ）に示すように、ここでは第１実施例における第１金属含有膜形成工程Ｓ１と第２金属含有膜形成工程Ｓ２とに変えて、上記したように、第１の金属例えばＲｕと、凹部へ埋め込まれる埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２の金属としてのＭｎと、上記埋め込み金属の材料である第３の金属例えばＣｕと、を含む合金膜を形成する合金膜形成工程Ｓ１－２を行う。このように形成された合金膜２２０がバリヤ層２１４となる。このバリヤ層２１４は、構成材料にＭｎ材料が含有されているのでＣｕに対するバリヤ性を有すると同時に、Ｃｕ元素も含まれていることからＣｕに対するシード性を有しており、後工程でＣｕメッキ処理を行う時には、Ｃｕシード膜の形成を省略することができる。

[0117] また、この合金膜２２０を形成するための処理装置としては、例えば図５に示す第５の処理装置１２Ｅのシャワーヘッド部４２に、Ｃｕを含む原料ガスの供給系を追加して接続するようにすればよい。これによれば、第１の金属例えばＲｕと、第２の金属としてのＭｎと、第３の金属例えばＣｕと、を含む合金膜よりなるバリヤ層を形成することができる。尚、上記各実施形態では、第１の金属としてＲｕを用いた場合を例にとって説明したが、これに限定されず、他の金属例えばＦｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ｔｉ、Ｔａ、Ｚｒ、Ｗ、Ａｌ、Ｖ、Ｃｒとよりなる群から選択される１つ或いはこれらの合金も用いることができる。

[0118] また上記各実施例では、熱ＣＶＤ及び熱ＡＬＤによる成膜方法を例にとっ

て説明したが、これに限定されず、プラズマＣＶＤ、プラズマＡＬＤ、紫外線やレーザ光を用いた光ＣＶＤ、光ＡＬＤ等による成膜方法を用いてもよい。

[0119] また、Ｍｎ含有材料としての有機金属材料は、$Cp_2Mn$［＝Ｍｎ（$C_5H_5$）$_2$］、（ＭｅＣｐ）$_2$Ｍｎ［＝Ｍｎ（$CH_3C_5H_4$）$_2$］、（ＥｔＣｐ）$_2$Ｍｎ［＝Ｍｎ（$C_2H_5C_5H_4$）$_2$］、（ｉ－ＰｒＣｐ）$_2$Ｍｎ［＝Ｍｎ（$C_3H_7C_5H_4$）$_2$］、ＭｅＣｐＭｎ（ＣＯ）$_3$［＝（$CH_3C_5H_4$）Ｍｎ（ＣＯ）$_3$］、（ｔ－ＢｕＣｐ）$_2$Ｍｎ［＝Ｍｎ（$C_4H_9C_5H_4$）$_2$］、$CH_3Mn$（ＣＯ）$_5$、Ｍｎ（ＤＰＭ）$_3$［＝Ｍｎ（$C_{11}H_{19}O_2$）$_3$］、Ｍｎ（ＤＭＰＤ）（ＥｔＣｐ）［＝Ｍｎ（$C_7H_{11}C_2H_5C_5H_4$）］、Ｍｎ（ａｃａｃ）$_2$［＝Ｍｎ（$C_5H_7O_2$）$_2$］、Ｍｎ（ＤＰＭ）$_2$［＝Ｍｎ（$C_{11}H_{19}O_2$）$_2$］、Ｍｎ（ａｃａｃ）$_3$［＝Ｍｎ（$C_5H_7O_2$）$_3$］、Ｍｎ（ｈｆａｃ）$_2$［＝Ｍｎ（$C_5HF_6O_2$）$_3$］、（（$CH_3$）$_5$Ｃｐ）$_2$Ｍｎ［＝Ｍｎ（（$CH_3$）$_5C_5H_4$）$_2$］、［Ｍｎ（ｉＰｒ－ＡＭＤ）$_2$］［＝Ｍｎ（$C_3H_7NC$（$CH_3$）$NC_3H_7$）$_2$］、［Ｍｎ（ｔＢｕ－ＡＭＤ）$_2$］［＝Ｍｎ（$C_4H_9NC$（$CH_3$）$NC_4H_9$）$_2$］よりなる群から選択される１以上の材料とすることができる。また、有機金属材料の他にも、金属錯体材料を用いることができる。

[0120] また、ここでは下地膜であるｌｏｗ－ｋ材料からなる絶縁層１としてＳｉＯＣ膜を用いた場合を例にとって説明したが、これに限定されず、その他のｌｏｗ－ｋ材料例えば膜中にＯ（酸素）またはＣ（炭素）を含むＳｉＯＣ膜、ＳｉＣＯＨ膜、ＳｉＣＮ膜、ポーラスシリカ膜、ポーラスメチルシルセスキオキサン膜、ポリアリレン膜、ＳｉＬＫ（登録商標）膜、およびフロロカーボン膜とよりなる群から選択される１つ以上の膜により形成する場合もある。

[0121] また、ここで説明した各処理装置は単に一例を示したに過ぎず、例えば加熱手段として抵抗加熱ヒータに代えてハロゲンランプ等の加熱ランプを用いるようにしてもよいし、熱処理装置は枚葉式のみならずバッチ式のものであ

ってもよい。

[0122] 更には、熱処理による成膜に限定されず、例えばシャワーヘッド部４２、１３４を上部電極とし、載置台１５６を下部電極として両電極間に高周波電力を必要に応じて印加してプラズマを立てるようにし、成膜時にプラズマによるアシストを加えるようにしてもよい。更に、ここでは被処理体として半導体ウエハを例にとって説明したが、これに限定されず、ガラス基板、ＬＣＤ基板、セラミック基板等にも本発明を適用することができる。

[0123] また本願発明の成膜方法によれば、半導体ウエハ上に大小さまざまのトレンチ、ホールが混在していても、全ての凹部に対して十分に薄くて均一なバリヤ層が形成できる。このためＣｕ多層配線において、下層のローカル配線から上層のグローバル配線に亘り本発明の技術を適用することができ、Ｃｕ多層配線の微細化が可能となる。これにより得られる効果として、半導体装置（デバイス）の高速化、微細化などにより、小型でありながら高速で信頼性のある電子機器を作ることが可能となる。

# 請求の範囲

[請求項1] 底面に金属層が露出する凹部を有するｌｏｗ－ｋ膜からなる絶縁層が表面に形成された被処理体に対して成膜処理を施す成膜方法において、

第１の金属を含む第１金属含有膜を形成する第１金属含有膜形成工程と、

前記第１金属含有膜形成工程の後に行われ、前記凹部に埋め込まれる埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２の金属を含む第２金属含有膜を形成する第２金属含有膜形成工程と、

を有し、

前記第２の金属がＭｎである、

ことを特徴とする成膜方法。

[請求項2] 前記第１金属含有膜形成工程と前記第２金属含有膜形成工程とは交互に行われて、最後に前記第１金属含有膜形成工程が行われることを特徴とする請求項１記載の成膜方法。

[請求項3] 底面に金属層が露出する凹部を有するｌｏｗ－ｋ膜からなる絶縁層が表面に形成された被処理体に対して成膜処理を施す成膜方法において、

第１の金属と、前記凹部に埋め込まれる埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２の金属と、前記埋め込み金属の材料である第３の金属と、を含む合金膜を形成する合金膜形成工程を有し、

前記第２の金属がＭｎである、

ことを特徴とする成膜方法。

[請求項4] 前記第１金属含有膜形成工程と前記第２金属含有膜形成工程とは同一の処理容器内で連続的に行われることを特徴とする請求項１又は２記載の成膜方法。

[請求項5] 前記凹部内を前記埋め込み金属で埋め込む埋め込み工程を有することを特徴とする請求項１乃至４のいずれか一項に記載の成膜方法。

[請求項6] 前記ｌｏｗ－ｋ膜は、ＳｉＯＣ膜とＳｉＣＯＨ膜とＳｉＣＮ膜とポーラスシリカ膜とポーラスメチルシルセスキオキサン膜とポリアリレン膜とＳｉＬＫ（登録商標）膜とフロロカーボン膜とよりなる群から選択される１つ以上の膜よりなることを特徴とする請求項１乃至５のいずれか一項に記載の成膜方法。

[請求項7] 前記第１の金属は、Ｒｕ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ｔｉ、Ｔａ、Ｚｒ、Ｗ、Ａｌ、Ｖ、Ｃｒよりなる群から選択される１以上の元素であることを特徴とする請求項１乃至６のいずれか一項に記載の成膜方法。

[請求項8] 前記第２金属含有膜形成工程において$Cp_2Mn$［＝$Mn(C_5H_5)_2$］、$(MeCp)_2Mn$［＝$Mn(CH_3C_5H_4)_2$］、$(EtCp)_2Mn$［＝$Mn(C_2H_5C_5H_4)_2$］、$(i-PrCp)_2Mn$［＝$Mn(C_3H_7C_5H_4)_2$］、$MeCpMn(CO)_3$［＝$(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_3$］、$(t-BuCp)_2Mn$［＝$Mn(C_4H_9C_5H_4)_2$］、$CH_3Mn(CO)_5$、$Mn(DPM)_3$［＝$Mn(C_{11}H_{19}O_2)_3$］、Ｍｎ（ＤＭＰＤ）（ＥｔＣｐ）［＝Ｍｎ（$C_7H_{11}C_2H_5C_5H_4$）］、Ｍｎ（ａｃａｃ）$_2$［＝$Mn(C_5H_7O_2)_2$］、$Mn(DPM)_2$［＝$Mn(C_{11}H_{19}O_2)_2$］、Ｍｎ（ａｃａｃ）$_3$［＝$Mn(C_5H_7O_2)_3$］、Ｍｎ（ｈｆａｃ）$_2$［＝$Mn(C_5HF_6O_2)_3$］、$((CH_3)_5Cp)_2Mn$［＝$Mn((CH_3)_5C_5H_4)_2$］、［Ｍｎ（ｉＰｒ－ＡＭＤ）$_2$］［＝$Mn(C_3H_7NC(CH_3)NC_3H_7)_2$］、［Ｍｎ（ｔＢｕ－ＡＭＤ）$_2$］［＝$Mn(C_4H_9NC(CH_3)NC_4H_9)_2$］よりなる群から選択される１以上の材料が原料として用いられることを特徴とす る請求項１乃至７のいずれか一項に記載の成膜方法。

[請求項9] 前記埋め込み金属は、銅であることを特徴とする請求項１乃至８のいずれか一項に記載の成膜方法。

[請求項10] 底面に金属層が露出する凹部を有するｌｏｗ－ｋ膜からなる絶縁層

が表面に形成された被処理体の前記凹部内を埋め込み金属で埋め込む際に前記埋め込み金属の下層に介在されるバリヤ層において、

第１の金属を含む第１金属含有膜と、前記第１金属含有膜上に形成されて前記埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２の金属を含む第２金属含有膜とからなり、前記第２の金属がＭｎであることを特徴とするバリヤ層。

[請求項11] 前記第１金属含有膜と前記第２金属含有膜とは交互に積層されており、最上層は前記第１金属含有膜になされていることを特徴とする請求項１０記載のバリヤ層。

[請求項12] 底面に金属層が露出する凹部を有するｌｏｗ－ｋ膜からなる絶縁層が表面に形成された被処理体の前記凹部内を埋め込み金属で埋め込む際に前記埋め込み金属の下層に介在されるバリヤ層において、

第１の金属と、前記埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２の金属と、前記埋め込み金属の材料である第３の金属と、を含む合金膜よりなり、前記第２の金属がＭｎであることを特徴とするバリヤ層。

[請求項13] 底面に金属層が露出する凹部を有するｌｏｗ－ｋ膜からなる絶縁層が表面に形成された被処理体に対して成膜処理を施す処理システムにおいて、

前記被処理体の表面に第１の金属を含む第１金属含有膜を形成する処理装置と、前記被処理体の表面に前記凹部に埋め込まれる埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２の金属としてのＭｎを含む第２金属含有膜を形成する処理装置と、

前記被処理体の表面に前記埋め込み金属の材料である第３の金属の薄膜を形成する処理装置と、前記各処理装置が連結された共通搬送室と、

前記共通搬送室内に設けられて、前記各処理装置内へ前記被処理体を搬送するための搬送機構と、

請求項１、２および４乃至９のいずれか一項に記載の成膜方法を実

施するように処理システム全体を制御するシステム制御部と、
を備えたことを特徴とする処理システム。

[請求項14] 底面に金属層が露出する凹部を有するｌｏｗ－ｋ膜からなる絶縁層が表面に形成された被処理体に対して成膜処理を施す処理システムにおいて、

前記被処理体の表面に第１の金属を含む第１金属含有膜を形成する成膜処理と前記凹部に埋め込まれる埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２の金属としてのＭｎを含む第２金属含有膜を形成する成膜処理とを行う処理装置と、

前記被処理体の表面に前記埋め込み金属の材料である第３の金属の薄膜を形成する処理装置と、前記各処理装置が連結された共通搬送室と、

前記共通搬送室内に設けられて、前記各処理装置内へ前記被処理体を搬送するための搬送機構と、

請求項１、２および４乃至９のいずれか一項に記載の成膜方法を実施するように処理システム全体を制御するシステム制御部と、
を備えたことを特徴とする処理システム。

[請求項15] 底面に金属層が露出する凹部を有するｌｏｗ－ｋ膜からなる絶縁層が表面に形成された被処理体に対して成膜処理を施す処理システムにおいて、

前記被処理体の表面に第１の金属と、前記凹部に埋め込まれる埋め込み金属に対してバリヤ性を有する第２の金属としてのＭｎと、前記埋め込み金属の材料である第３の金属と、を含む合金膜を形成する処理装置と、

前記処理装置が連結された共通搬送室と、

前記共通搬送室内に設けられて、前記各処理装置内へ前記被処理体を搬送するための搬送機構と、

請求項３記載の成膜方法を実施するように処理システム全体を制御

するシステム制御部と、

を備えたことを特徴とする処理システム。

[請求項16] 請求項１３記載の処理システムを用いて請求項１、２および４乃至９のいずれか一項に記載の成膜方法を実施するように制御するコンピュータに読み取り可能なプログラムを記憶することを特徴とする記憶媒体。

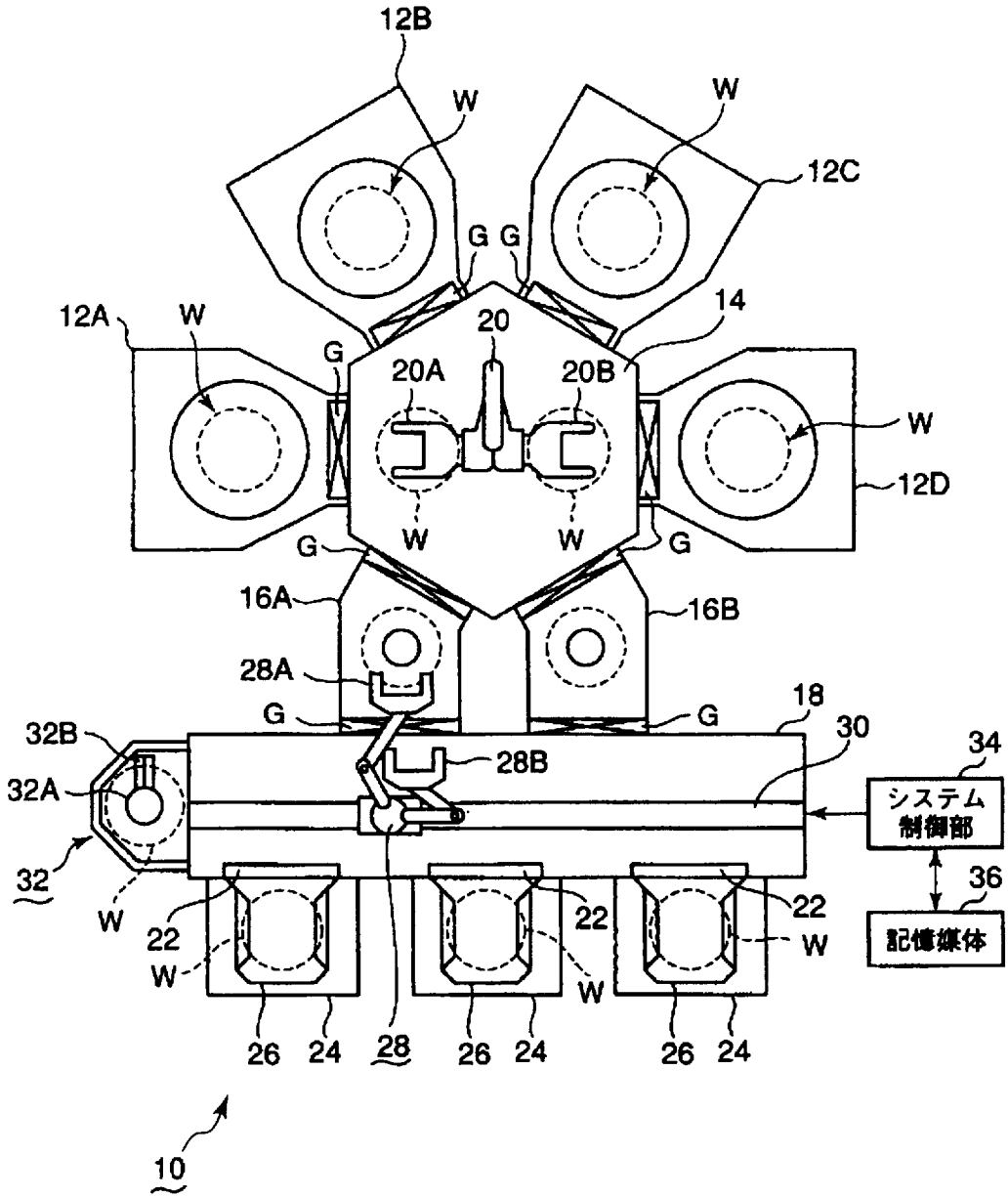
[請求項17] 請求項１４記載の処理システムを用いて請求項１、２および４乃至９のいずれか一項に記載の成膜方法を実施するように制御するコンピュータに読み取り可能なプログラムを記憶することを特徴とする記憶媒体。

[請求項18] 請求項１５記載の処理システムを用いて請求項３に記載の成膜方法を実施するように制御するコンピュータに読み取り可能なプログラムを記憶することを特徴とする記憶媒体。

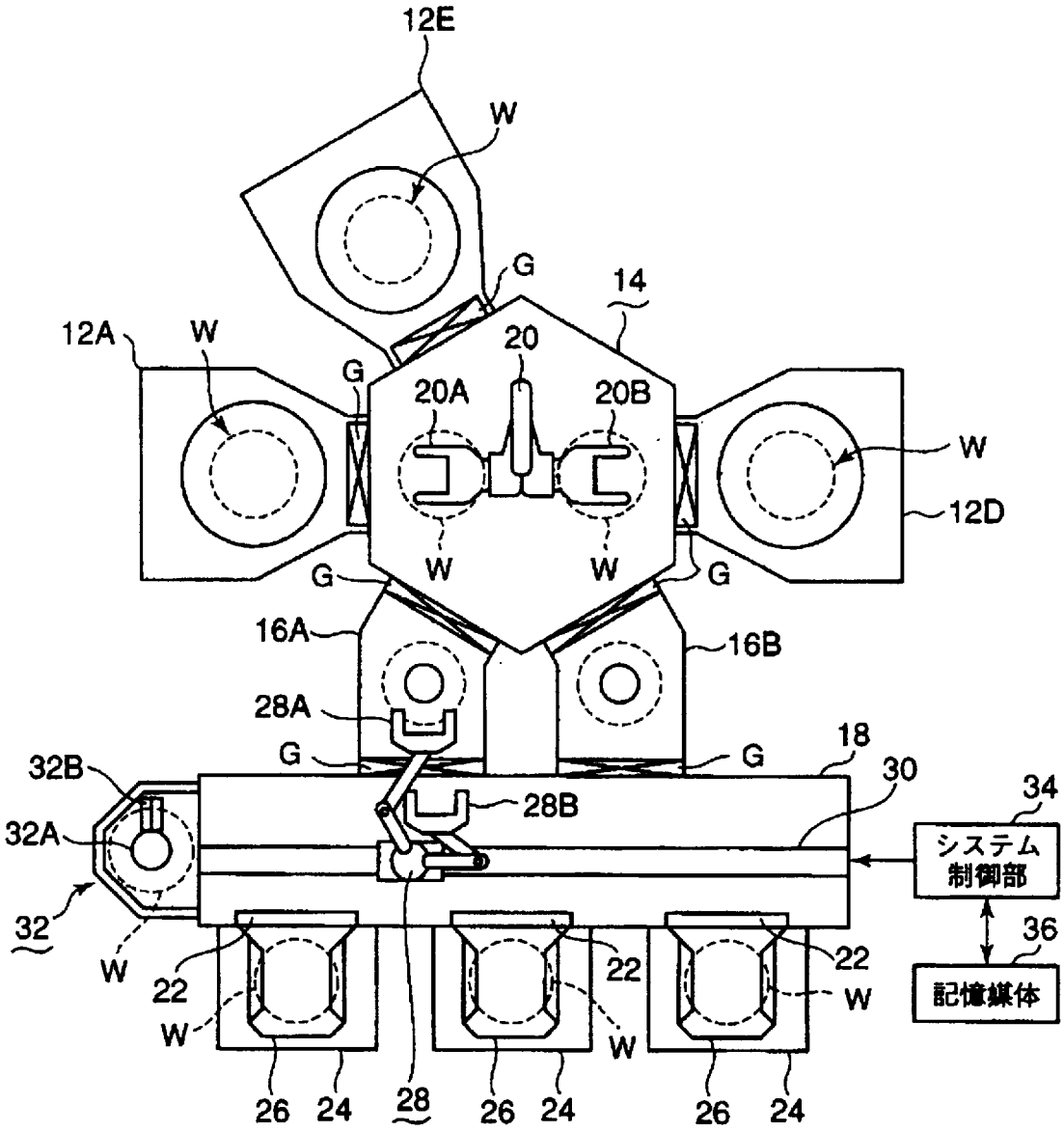
[請求項19] 請求項１乃至１２のいずれか一項に記載の成膜方法によって形成された膜構造を有することを特徴とする半導体装置。

[請求項20] 請求項１乃至１２のいずれか一項に記載の成膜方法によって形成された膜構造を有することを特徴とする電子機器。

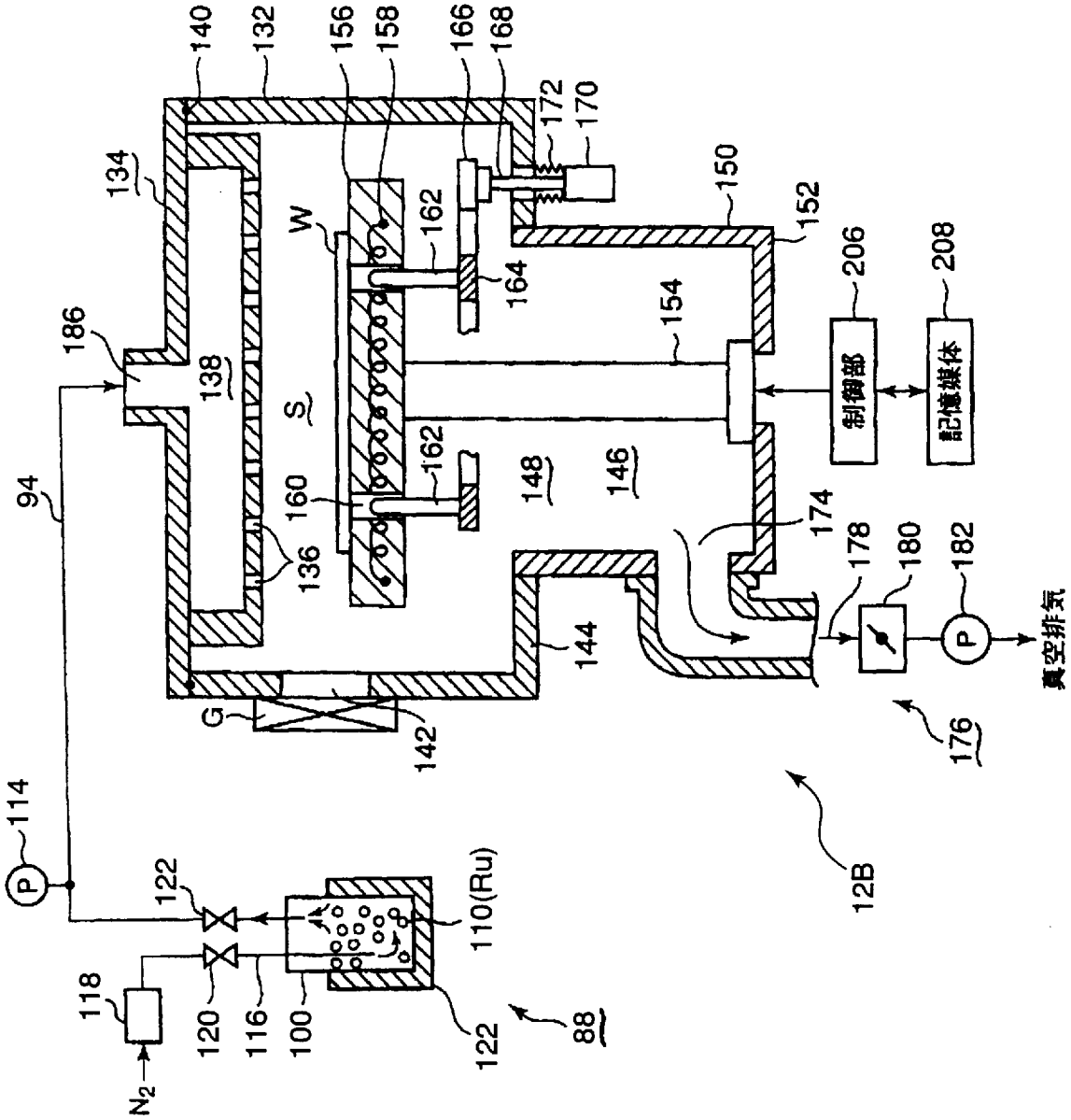
[図1]


12B
W
W
12C
G G
12A
W
20
14
G
20A
20B
W
12D
W
W
G
G
16A
16B
28A
G
G
18
32B
30
34
28B
32A
システム
制御部
32
36
W
22
22
22
W
W
W
W
26
24
28
26
24
26
24
10

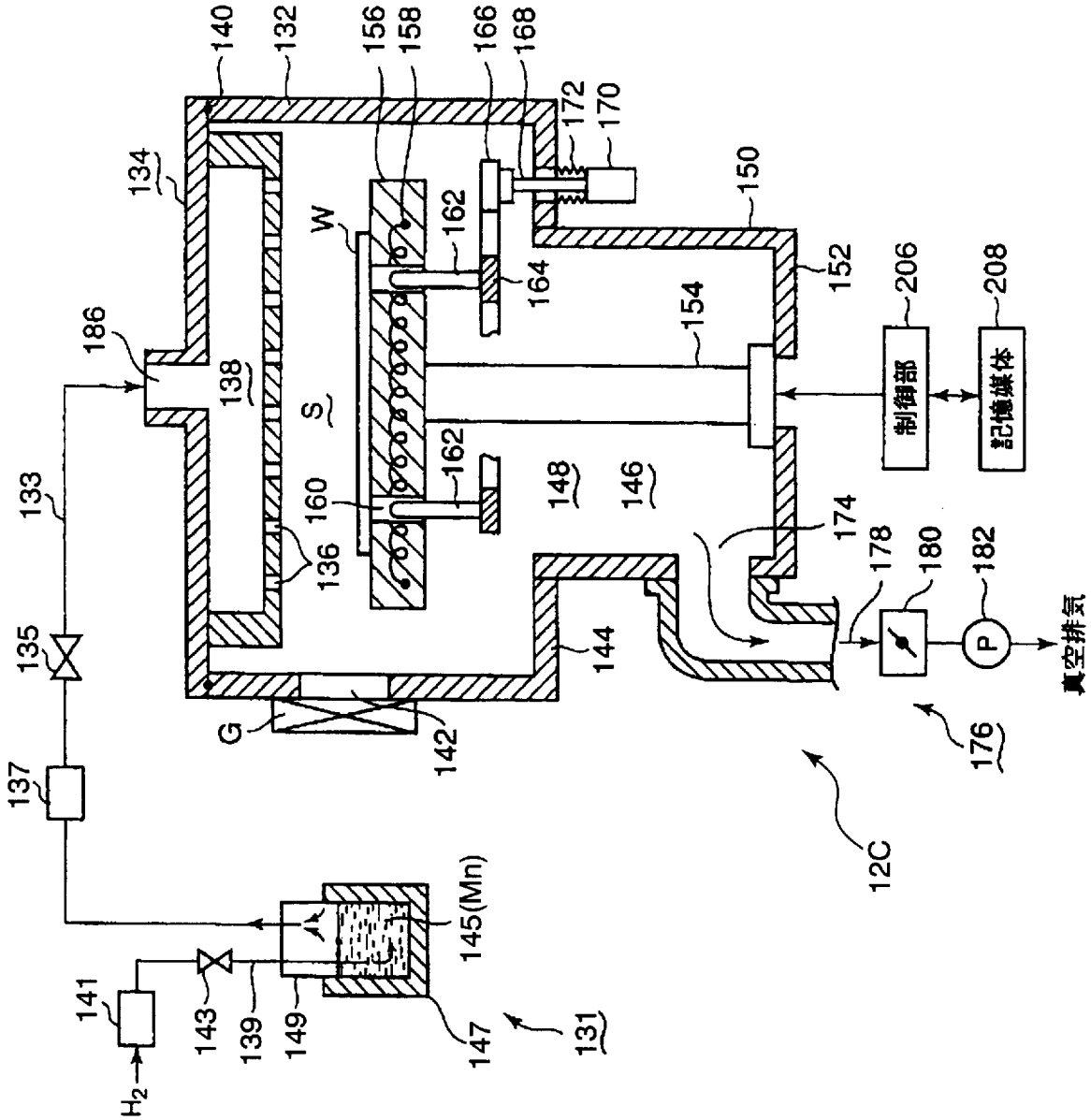
[図2]


12E
W
G
14
12A
W
20
G
20A
20B
W
12D
G
W
W
G
16A
16B
28A
G
G
18
32B
28B
30
34
32A
システム
制御部
32
W
22
22
22
W
W
W
36
記憶媒体
26
24
28
26
24
26
24

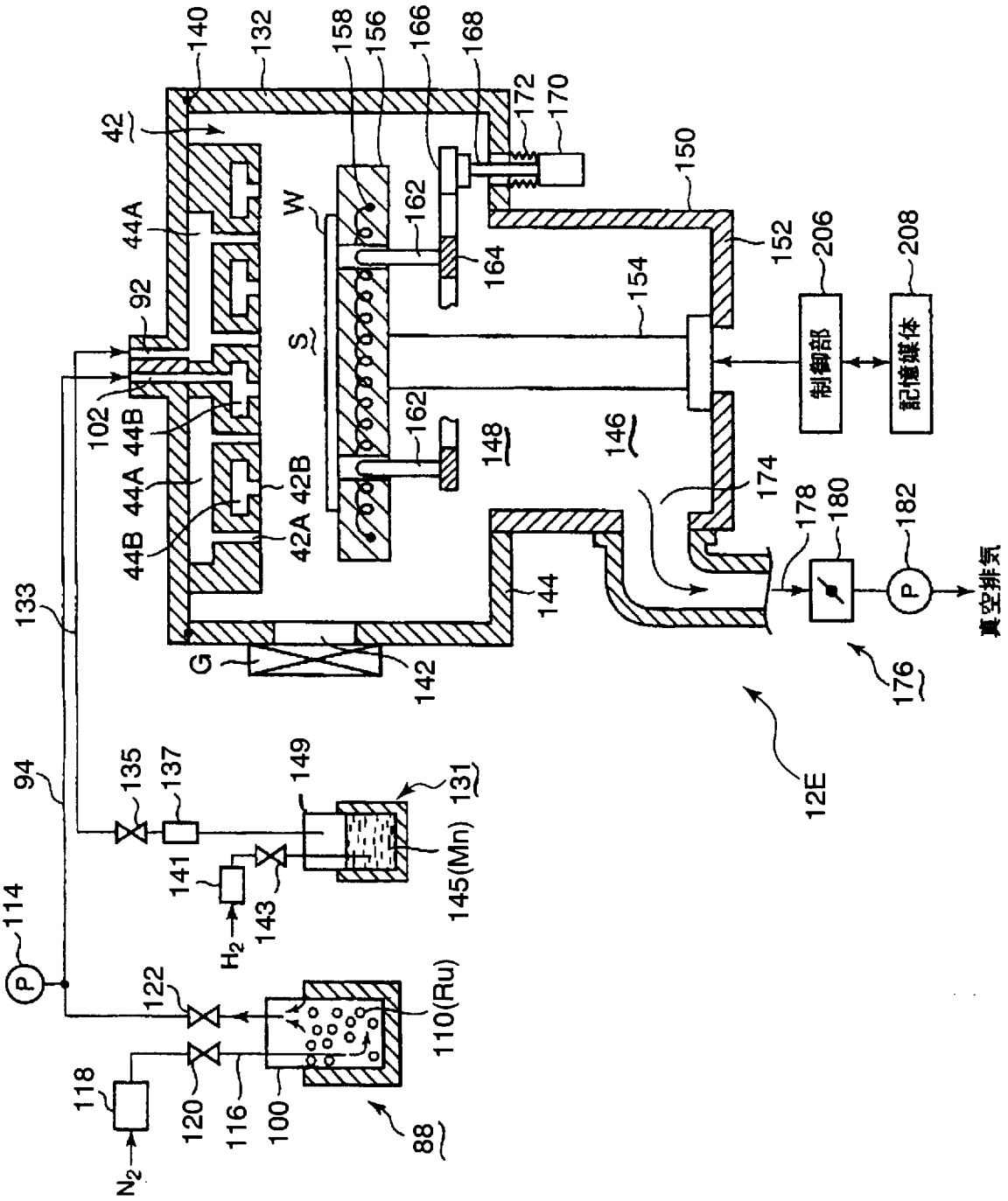
[図3]


140
132
156
158
166
168
172
170
134
150
152
206
208
W
162
164
154
186
138
S
制御部
記憶媒体
94
160
162
148
146
174
178
180
182
136
144
真空排気
G
142
176
114
122
110(Ru)
12B
118
120
116
100
122
88
$N_2$

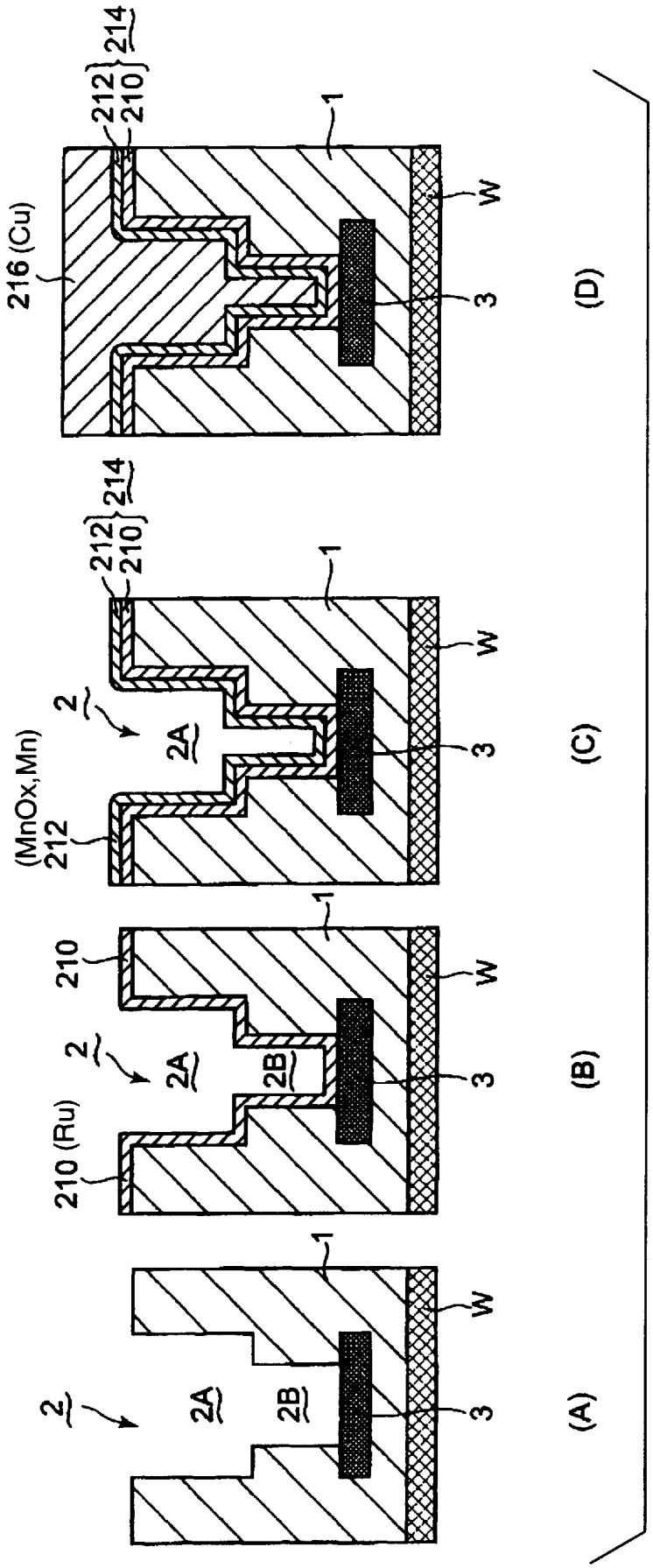
[図4]


140
132
156
158
166
168
172
170
134
150
W
162
164
152
206
208
186
154
制御部
記憶媒体
138
S
162
133
160
148
146
174
178
180
182
136
135
144
P
真空排気
G
142
137
176
12C
145(Mn)
141
143
139
149
147
131
$H_2$

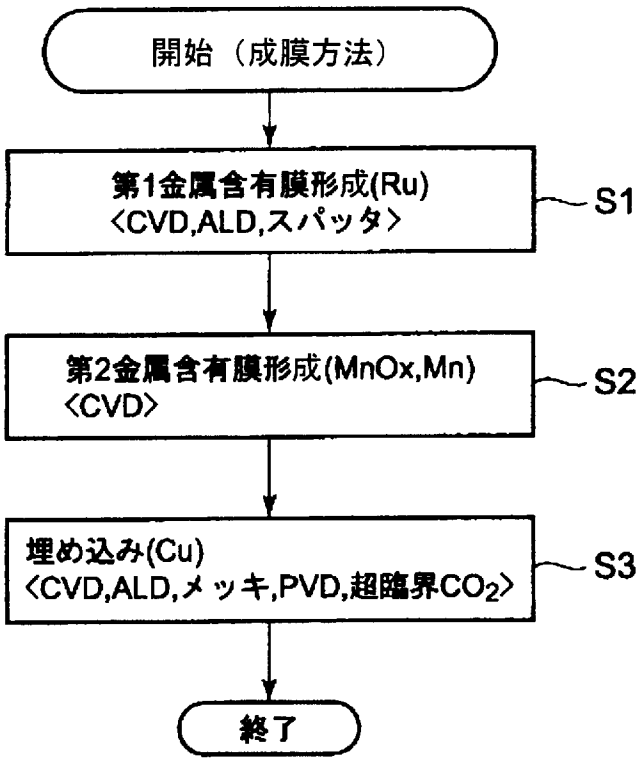
[図5]


140
132
158
156
166
168
172
170
42
150
44A
W
162
164
152
206
208
92
S
154
制御部
記憶媒体
102
44B
162
148
146
44A
42B
174
178
180
182
44B
42A
144
133
G
142
176
真空排気
94
135
137
149
131
12E
141
143
145(Mn)
114
$H_2$
122
110(Ru)
118
120
116
100
88
$N_2$

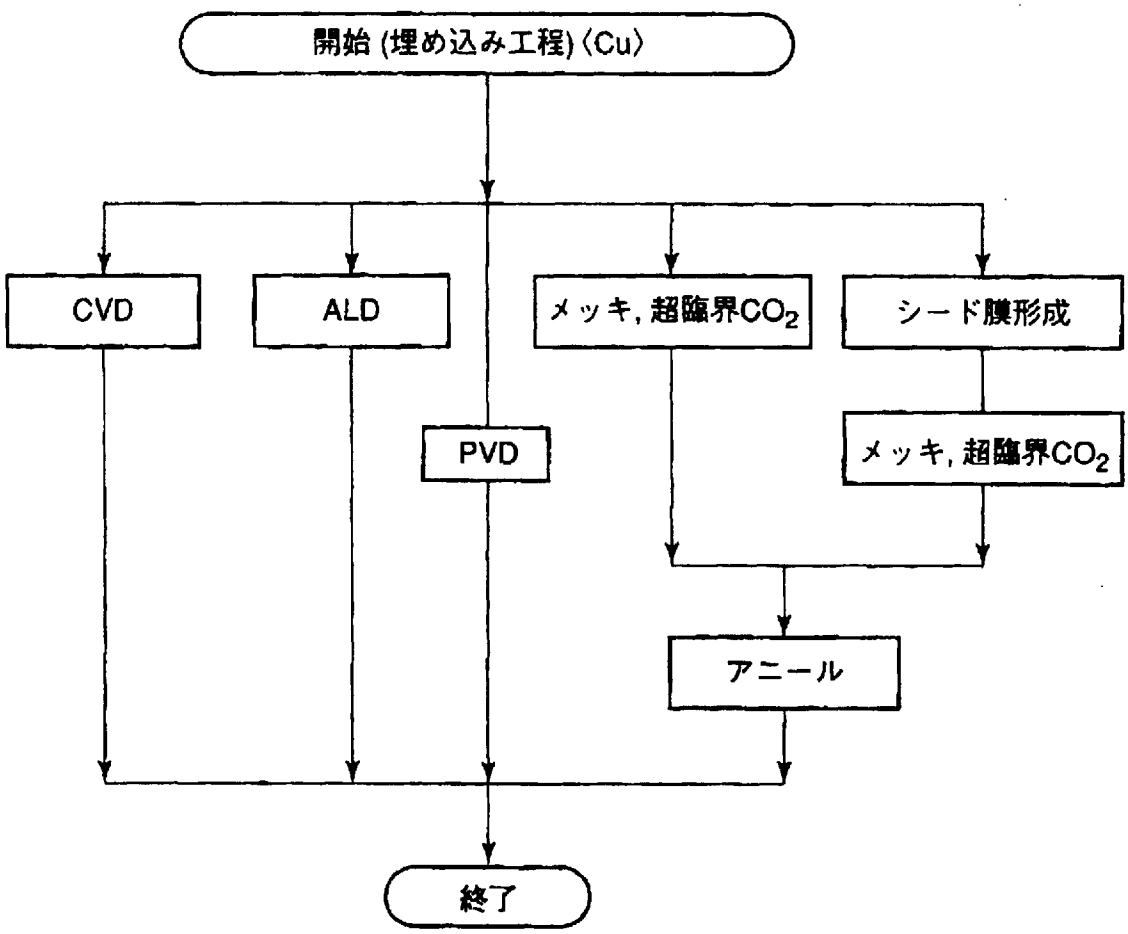
[図6]


214
212
210
1
W
216 (Cu)
3
(D)
214
212
210
1
W
2
2A
(MnOx,Mn)
212
3
(C)
1
210
W
2
2A
2B
3
210 (Ru)
(B)
1
W
2
2A
2B
3
(A)

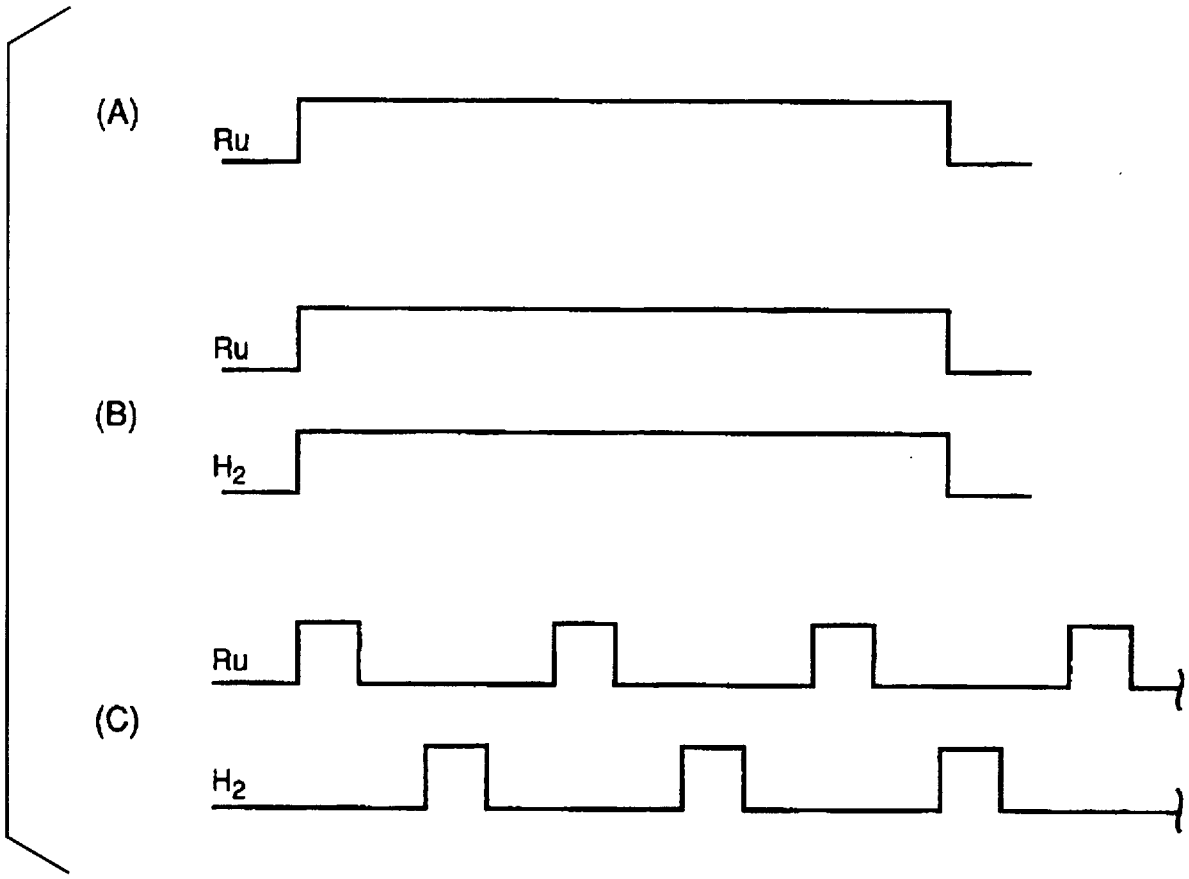
[図7]


開始（成膜方法）
第1金属含有膜形成(Ru)
〈CVD,ALD,スパッタ〉
S1
第2金属含有膜形成(MnOx,Mn)
〈CVD〉
S2
埋め込み(Cu)
〈CVD,ALD,メッキ,PVD,超臨界CO2〉
S3
終了

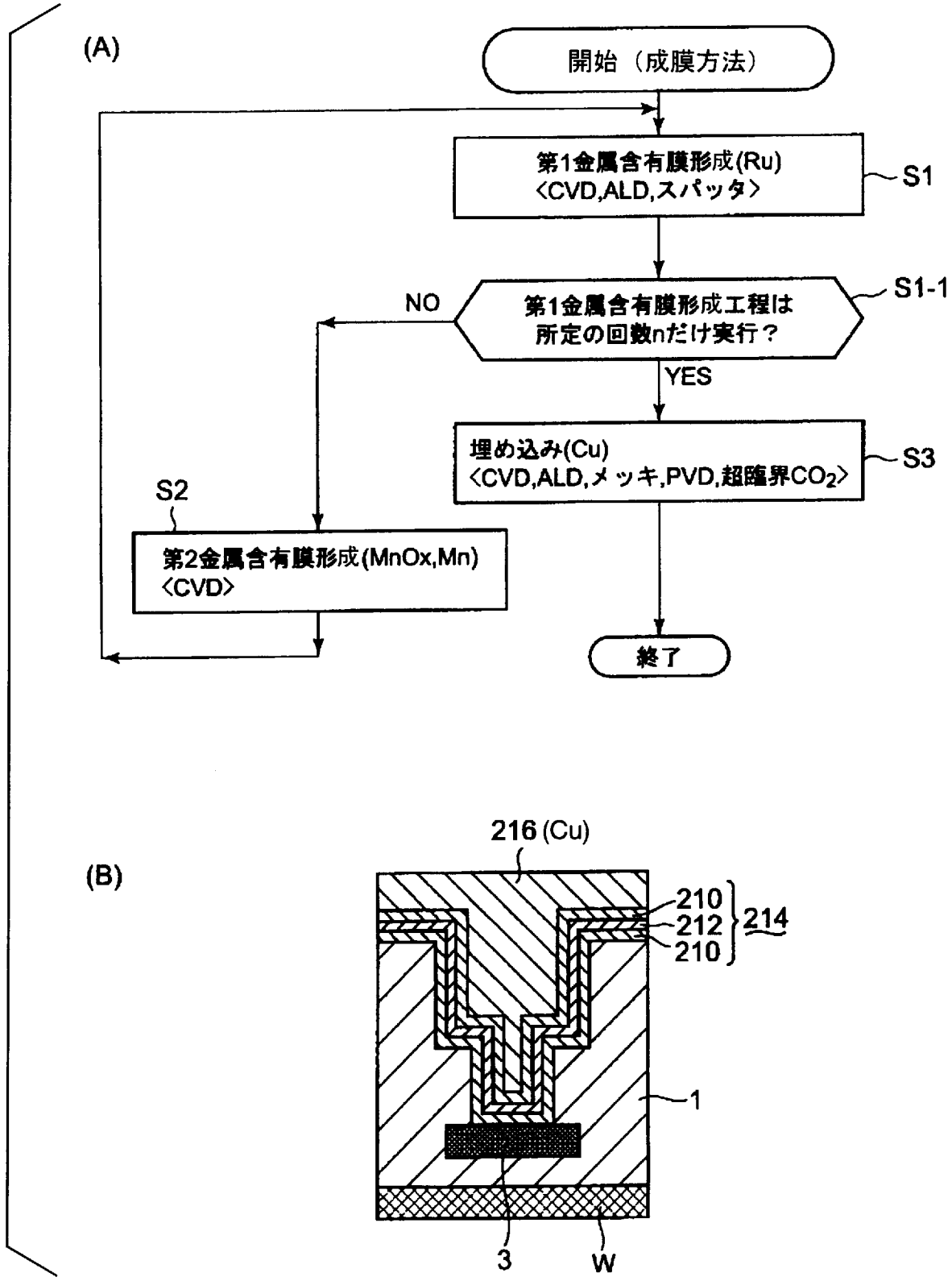
[図8]


開始 (埋め込み工程) 〈Cu〉
CVD
ALD
PVD
メッキ, 超臨界CO2
シード膜形成
メッキ, 超臨界CO2
アニール
終了

[図9]

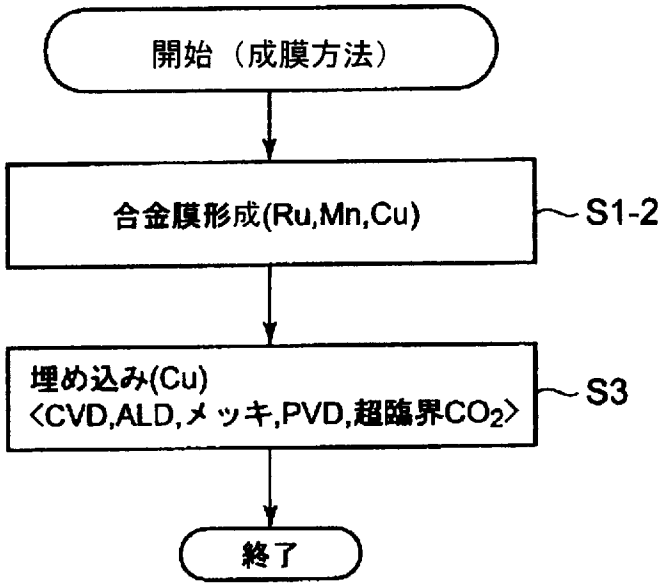


[図10]

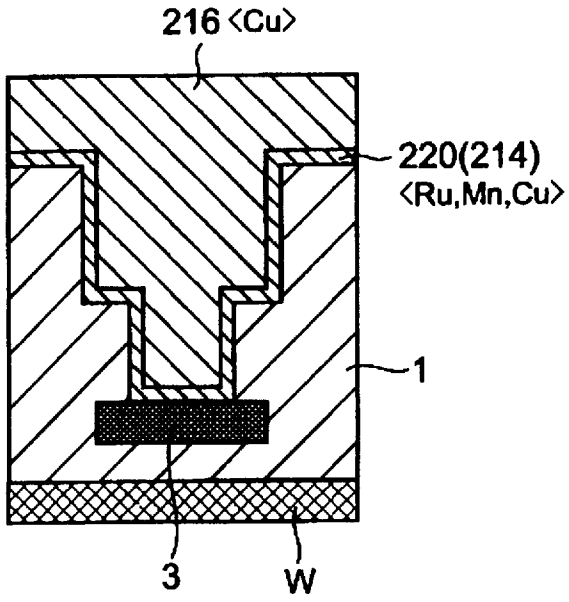

(A)
開始（成膜方法）
第1金属含有膜形成(Ru)
<CVD,ALD,スパッタ>
S1
第1金属含有膜形成工程は
所定の回数nだけ実行？
S1-1
NO
YES
埋め込み(Cu)
<CVD,ALD,メッキ,PVD,超臨界CO2>
S3
S2
第2金属含有膜形成(MnOx,Mn)
<CVD>
終了
(B)
216 (Cu)
210
212
210
214
1
3
W

[図11]

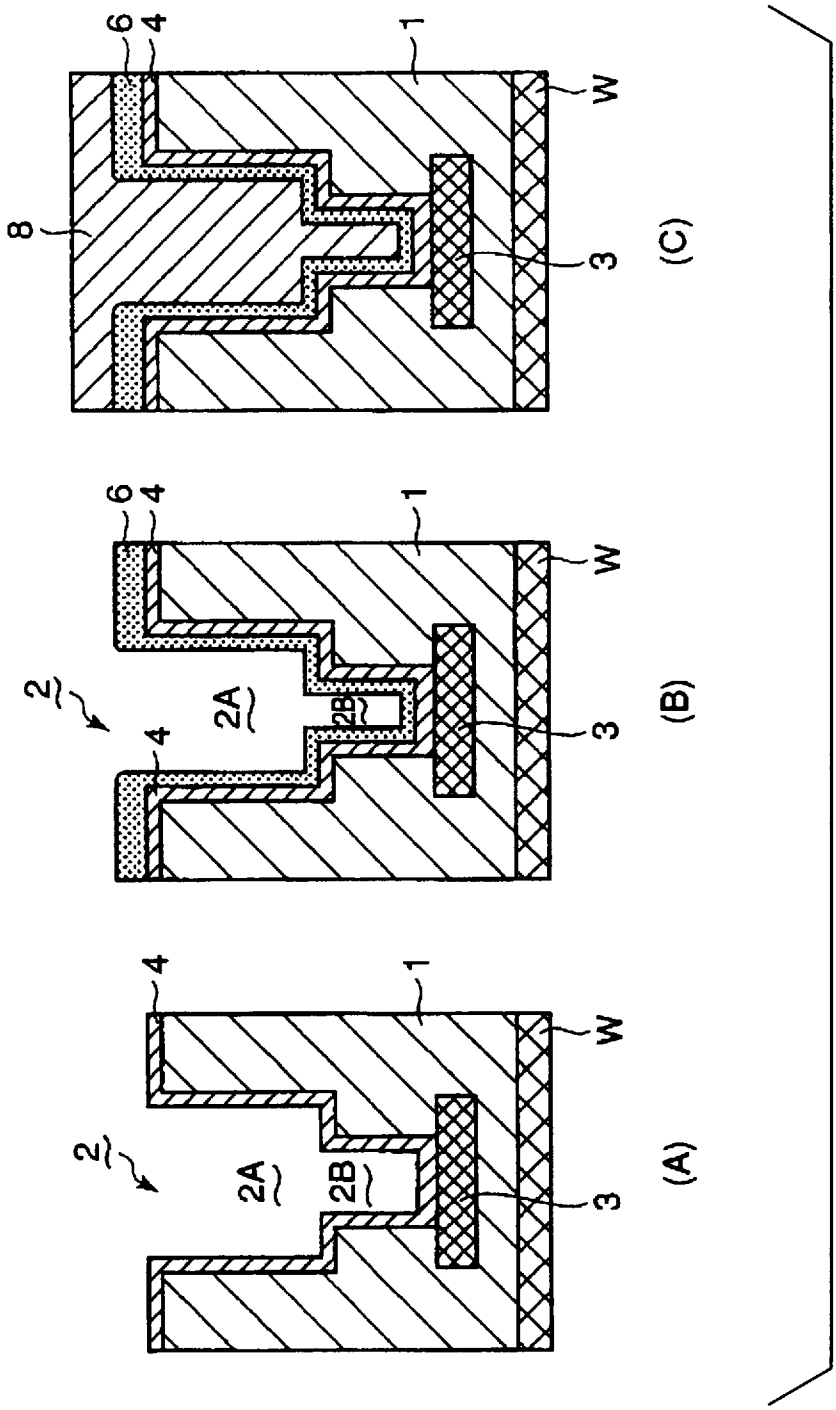
(A)


開始（成膜方法）
合金膜形成(Ru,Mn,Cu)
S1-2
埋め込み(Cu)
<CVD,ALD,メッキ,PVD,超臨界CO2>
S3
終了

(B)


216 <Cu>
220(214)
<Ru,Mn,Cu>
1
3
W

[図12]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/060190

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*H01L21/3205*(2006.01)i, *C23C16/06*(2006.01)i, *H01L21/285*(2006.01)i, *H01L23/52*(2006.01)i

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)
H01L21/3205, C23C16/06, H01L21/285, H01L23/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2010 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2010 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2010 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>Y<br>A | JP 2008-205177 A (Renesas Technology Corp.), 04 September 2008 (04.09.2008), paragraphs [0015] to [0043]; fig. 2 to 12 (Family: none) | 1,4-7,9,10, 19,20<br>8,13,14,16, 17<br>2,11 |
| Y | JP 2008-013848 A (Tokyo Electron Ltd.), 24 January 2008 (24.01.2008), paragraph [0077] & WO 2007/142329 A1 & KR 10-2009-0009962 A & CN 101466864 A | 8 |
| Y | JP 2008-218659 A (Tokyo Electron Ltd.), 18 September 2008 (18.09.2008), paragraphs [0049], [0050]; fig. 8, 9 & US 2008/0213998 A1 & KR 10-2008-0080941 A | 13-18 |

☒ 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
"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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 09 August, 2010 (09.08.10) | 24 August, 2010 (24.08.10) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2010/060190

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>Y | JP 2009-111156 A (Renesas Technology Corp.),<br>21 May 2009 (21.05.2009),<br>paragraphs [0022] to [0049]; fig. 1 to 5<br>(Family: none) | 3,5-7,9,12,<br>19,20<br>8,15,18 |
| A | JP 2007-067107 A (Fujitsu Ltd.),<br>15 March 2007 (15.03.2007),<br>entire text; all drawings<br>& US 2007/0048931 A1 & US 2008/0286960 A1 | 1,2,4-11,13,<br>14,16,17,19,<br>20 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６０１９０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/3205(2006.01)i, C23C16/06(2006.01)i, H01L21/285(2006.01)i, H01L23/52(2006.01)i

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））

Int.Cl.　H01L21/3205, C23C16/06, H01L21/285, H01L23/52

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 | １９７１－２０１０年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１０年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１０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）

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 | JP 2008-205177 A (株式会社ルネサステクノロジ) 2008.09.04, 段落 0015-0043, 図 2-12 (ファミリーなし) | 1, 4-7, 9, 10, 19, 20 |
| Y | | 8, 13, 14, 16, 17 |
| A | | 2, 11 |
| Y | JP 2008-013848 A (東京エレクトロン株式会社) 2008.01.24, 段落 0077 & WO 2007/142329 A1 & KR 10-2009-0009962 A & CN 101466864 A | 8 |

☑　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、一般的技術水準を示すもの

「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矛盾するものではなく、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<br>０９．０８．２０１０ | 国際調査報告の発送日<br>２４．０８．２０１０ |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>東京都千代田区霞が関三丁目４番３号 | 特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｌ　４０４０<br>杢　哲次<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４９８ |

Ｃ（続き）．　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 |
|---|---|---|
| Y | JP 2008-218659 A (東京エレクトロン株式会社) 2008.09.18, 段落 0049,0050,図 8,9 & US 2008/0213998 A1 & KR 10-2008-0080941 A | 13-18 |
| X | JP 2009-111156 A (株式会社ルネサステクノロジ) 2009.05.21, 段落 0022-0049,図 1-5 (ファミリーなし) | 3,5-7,9,12,19,20 |
| Y | | 8,15,18 |
| A | JP 2007-067107 A (富士通株式会社) 2007.03.15, 全文,全図 & US 2007/0048931 A1 & US 2008/0286960 A1 | 1,2,4-11,13,14,16,17,19,20 |