

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日

2012年1月5日 (05.01.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/002282 A1

(51) 国際特許分類：

H01L 21/3205 (2006.01) H01L 21/285 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01) H01L 21/316 (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01) H01L 21/768 (2006.01)
H01L 21/28 (2006.01) H01L 23/52 (2006.01)

(21) 国際出願番号：

PCT/JP201 1/064572

(22) 国際出願日：

2011年6月24日(24.06.2011)

(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 2010-146880 2010年6月28日(28.06.2010) 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).

() 発明者：および

() 発明者/出願人 (米国についてのみ)：

松本 賢治 (MATSUMOTO Kenji) [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). 保坂 重敏 (HOSAKA Shigetoshi) [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). 伊藤 仁 (ITO Hitoshi) [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)：

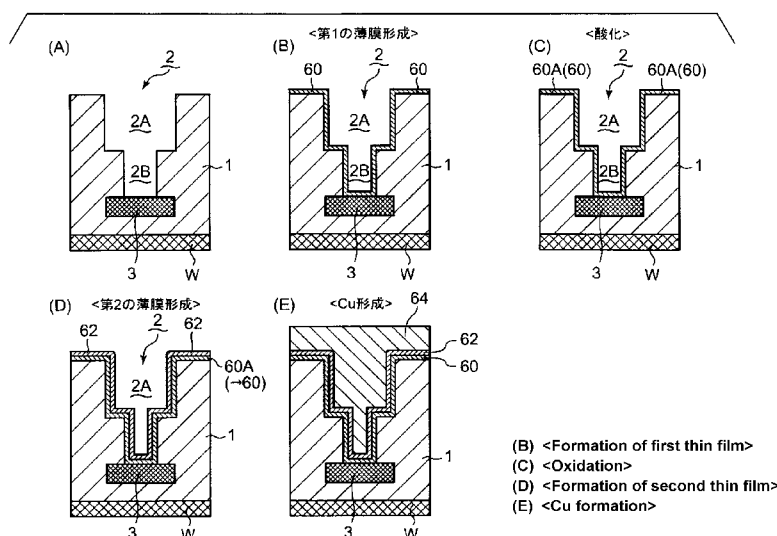
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: FILM FORMING METHOD AND PROCESSING SYSTEM

(54) 発明の名称：成膜方法及び処理システム

[図4]



(57) Abstract: Disclosed is a film forming method for providing film forming processing to a body having an insulation layer formed on the surface. The disclosed film forming method involves: a first thin film formation step for forming a first thin film comprising a first metal; an oxidation step for oxidizing the aforementioned first thin film to form an oxide film; and a second thin film formation step for forming on the aforementioned oxide film a second thin film containing a second metal.

(57) 要約：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の金属よりなる第1の薄膜を形成する第1の薄膜形成工程と、前記第1の薄膜を酸化して酸化膜を形成する酸化工程と、前記酸化膜上に第2の金属を含む第2の薄膜を形成する第2の薄膜形成工程と、を有することを特徴とする成膜方法である。



(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, RS, 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))

明 細 書

発明の名称 : 成膜方法及び処理システム

技術分野

[0001] 本発明は、半導体ウェハ等の被処理体の表面に形成された比誘電率の低い層間絶縁膜の凹部を銅等で埋め込んで配線する時の成膜方法及び処理システムに関する。

背景技術

[0002] 一般に、半導体デバイスを製造するには、半導体ウェ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）。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ア性等を考慮して、一般的にはタンタル金属（Ta）やタンタル窒化膜（Ta₂N₅）等がバリア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ェハ表面全面に銅膜よりなる薄いシード膜を形成し、次にウェ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、ウェハ表面の余分な銅薄膜をCMP（Chemical Mechanical Polishing）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7（A）乃至図7（C）を参照して説明する。図7（A）乃至図7（C）は半導体ウェハの凹部の従来の埋め込み工程を示す図である。この半導体ウェハWに形成された、例えばSiO₂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、D

u a l D a m a s c e n e 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、例えば銅等の金属膜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）2 A と、この溝 2 A の底部の一部に形成されたホール 2 B とよりなり、このホール 2 B がビアホールやスルーホールとなる。そして、このホール 2 B 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] この半導体ウェハ 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 T a N 膜及び T a 膜の積層構造よりなるバリア層 4 がプラズマスパッタ装置にて予め形成されている（図 7（A）参照）。そして、プラズマスパッタ装置にて上記凹部 2 内の表面を含むウェ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ト膜 6 を形成する（図 7（B）参照）。上記ウェ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 7（C）参照）。その後は、上記ウェハ表面の余分な金属膜 8、シート膜 6 及びバリア層 4 を上記した C M P 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、上記バリア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 T a 膜や T a N 膜に代えて M n 膜や C u M n 合金膜を用いた自己形成バリア層が注目されている（特開 2005-277390 号公報）。この M n 膜や C u M n 合金膜は、スパッタリングにより成膜されて、更にこの M n 膜や C u M n 合金膜自体がシート膜となるので、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SiO₂層と反応して、このSiO₂層とMn膜やCuMn合金膜との境界部分にMnSi_xO_y (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M_nO_x (x :任意の正数)膜というバリア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、Mn₃O₄、Mn₂O₃、MnO₂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MnO_xと記述する。また、この点は後述するTaO_xについても同様である。

[0008] 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MnSi_xO_y膜、あるいはMnO_x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)。

[0009] 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。

[0010] しかしながら、層間絶縁膜として上記Low-k膜 (SiOC) 等の比誘電率の低い材料を用いた場合には、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MnO_x膜がほとんど堆積しないので、バリア層を形成することができない、といった問題があった。

発明の要旨

[0011] 本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、比誘電率の低い絶縁層の表面にMn等の

金属を含む薄膜、例えば MnO_x 膜を効率的に形成することが可能な成膜方法及び処理システムを提供することにある。

[001 2] 請求項 1 に係る発明は、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 の金属よりなる第 1 の薄膜を形成する第 1 の薄膜形成工程と、前記第 1 の薄膜を酸化して酸化膜を形成する酸化工程と、前記酸化膜上に第 2 の金属を含む第 2 の薄膜を形成する第 2 の薄膜形成工程と、を有することを特徴とする成膜方法である。

[001 3] これにより、例えば比誘電率の低い、いわゆる Low_k 膜よりなる絶縁層の表面に第 2 の金属である例えばマンガン (Mn) を含む第 2 の薄膜、例えば酸化マンガン (Mn_2O_3) 膜を容易に形成することが可能となる。

[0014] 請求項 2 に係る発明は、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 の金属を含む酸化膜を形成する酸化膜形成工程と、前記酸化膜上に第 2 の金属を含む第 2 の薄膜を形成する第 2 の薄膜形成工程と、を有することを特徴とする成膜方法である。

[001 5] これにより、例えば比誘電率の低い、いわゆる Low_k 膜よりなる絶縁層の表面に第 2 の金属である例えばマンガン (Mn) を含む第 2 の薄膜、例えば酸化マンガン (Mn_2O_3) 膜を容易に形成することが可能となる。

[001 6] 請求項 4 に係る発明は、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 の金属よりなる第 1 の薄膜を形成する第 1 の薄膜形成工程と、前記第 1 の薄膜を酸化して酸化膜を形成する酸化工程と、前記酸化膜上に Cu を含む第 3 の膜を形成する第 3 の膜形成工程と、前記第 3 の膜上に第 2 の金属を含む原料ガスを供給して前記酸化膜と前記第 3 の膜との界面に第 2 の薄膜を形成する第 2 の薄膜形成工程と、を有することを特徴とする成膜方法である。

[001 7] これにより、第 1 の薄膜と第 3 の膜との境界部分に第 2 の薄膜、例えば酸化マンガン (Mn_2O_3) 膜を自己形成により容易に形成することが可能となる。

[001 8] 請求項 5 に係る発明は、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 の金属を含む酸化膜を形成する酸化膜形成工程と、前記酸化膜上に Cu を含む第 3 の膜を形成する第 3 の膜形成工程と、前記第 3 の膜上に第 2 の金属を含む原料ガスを供給して前記酸化膜と前記第 3 の膜との界面に第 2 の薄膜を形成する第 2 の薄膜形成工程と、を有することを特徴とする成膜方法である。

[0019] これにより、第 1 の薄膜と第 3 の膜との境界部分に第 2 の薄膜、例えば酸化マンガン (MnO_x) 膜を自己形成により容易に形成することが可能となる。

[0020] 請求項 6 に係る発明は、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 の金属よりなる第 1 の薄膜を形成する第 1 の薄膜形成工程と、前記第 1 の薄膜上に Cu を含む第 3 の膜を形成する第 3 の膜形成工程と、前記第 3 の膜上に第 2 の金属を含む原料ガスを供給して前記酸化膜と前記第 3 の膜との界面に第 2 の薄膜を形成する第 2 の薄膜形成工程と、を有することを特徴とする成膜方法である。

[0021] これにより、第 1 の薄膜と第 3 の膜との境界部分に第 2 の薄膜、例えば酸化マンガン (MnO_x) 膜を自己形成により容易に形成することが可能となる。

[0022] 請求項 18 に係る発明は、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 の金属よりなる第 1 の薄膜を形成する処理装置と、前記第 1 の薄膜を酸化して酸化膜を形成する処理装置と、前記酸化膜上に第 2 の金属を含む第 2 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 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である。

[0023] 請求項 19 に係る発明は、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 の金属を含む酸化膜を形成する処理装置と、前記酸化膜上に第 2 の金属を含む第 2 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2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である。

[0024] 本発明に係る成膜方法及び処理システムによれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。

[0025] 請求項1、2及びこれらを引用する請求項に係る発明によれば、例えば比誘電率の低い、いわゆるLow- κ 膜よりなる絶縁層の表面に第2の金属である例えばマンガン(Mn)を含む第2の薄膜、例えば酸化マンガン(MnO_x)膜を容易に形成することができる。

[0026] 請求項4、5、6及びこれらを引用する請求項に係る発明によれば、第1の薄膜と第3の膜との境界部分に第2の薄膜、例えば酸化マンガン(MnO_x)膜を自己形成により容易に形成することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1] 本発明の処理システムを示す概略構成図である。

[図2] 処理装置の一例を示す概略構成図である。

[図3] 本発明方法の各工程を示すフローチャートである。

[図4] 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5] 第3の処理装置の変形例を示す概略構成図である。

[図6] 本発明方法を実施した時の評価結果を示すグラフである。

[図7] 半導体ウェ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最良の形態

[0028] 以下に、本発明に係る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。

[0029] < 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を示す概略構成図、図 2 は処理装置の一例を示す概略構成図である。ここでは、第 1 の金属として T a を用い、第 2 の金属として M n を用いる場合を例にとって説明する。

[0030] 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 12 A、12 B、12 C、12 D と、略六角形状の共通搬送室 14 とを主に有している。そして、この共通搬送室 14 には、更に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 16 A、16 B が連結され、これらには細長い導入側搬送室 18 が更に連結されている。

[0031] ここでは、上記 4 つの処理装置 12 A ~ 12 D の内、1 つ目の処理装置、例えば処理装置 12 A は被処理体である半導体ウェハに対して第 1 の金属である T a よりなる第 1 の薄膜を形成する第 1 の処理装置 12 A として構成され、2 つ目の処理装置、例えば処理装置 12 B は半導体ウェハ W に形成された上記第 1 の薄膜を酸化して酸化膜を形成する第 2 の処理装置 12 B として構成され、3 つ目の処理装置、例えば処理装置 12 C は半導体ウェハ W に対して例えば M n 等の第 2 の金属を含む第 2 の薄膜を形成する第 3 の処理装置 12 C として構成され、4 つ目の処理装置、例えば処理装置 12 D は半導体ウェハ W に対して埋め込み金属の材料である金属として例えば銅膜を堆積させる第 4 の処理装置 12 D として構成されている。

[0032] ここで、上記第 4 の処理装置 12 D 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 4 の処理装置における処理を行うようにしてもよい。また上記第 4 の処理装置 12 D としては C V D 法、A L D 法、P V D (スパッタ) 法、超臨界 C O₂ 法、無電解メッキ法、電解メッキ法、C V D _ C u シード+ 電解メッキ法及びスパッタ C u シード+ 電解メッキ法等の成膜処理装置が用いられる。

[0033] 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 12 A ~ 12 D 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 16 A、16 B 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 16 A、16 B に、上記導入側搬送室 18 が共通に接続される。

[0034] 上記共通搬送室 14 と上記 4 つの各処理装置 12 A ~ 12 D 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 16 A、16 B 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 16 A、16 B 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 16 A、16 B は真空引き、及び大気圧復帰がウェハの搬出入に伴って繰り返される。

[0035] 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 16 A、16 B 及び 4 つの各処理装置 12 A ~ 12 D 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、例えば互いに反対方向へ独立して屈伸できる 2 つのピック 20 A、20 B を有しており、一度に 2 枚のウェハを取り扱うことができるようになっている。

[0036] 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、この横長の一侧には、被処理体である半導体ウェ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 枚のウェハ 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 N₂ ガス等の不活性ガスの雰囲気満たされている。

[0037] この導入側搬送室 18 内には、ウェハ 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 28 A、28 B を有しており、一度に 2 枚のウェハ 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。

[0038] また、導入側搬送室 18 の一方の端部には、ウェ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 32 A を有しており、この上にウェハ 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 32 A の外周には、ウェハ W の周縁部を検出するための光学センサ 32 B が設けられ、これによりウェハ 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ェハ W の中心の位置ずれ量を検出できるようになっている。

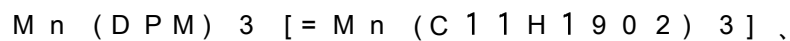
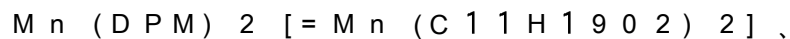
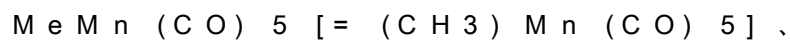
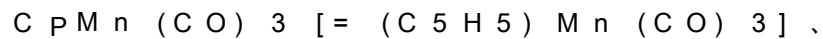
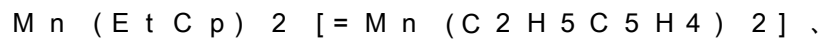
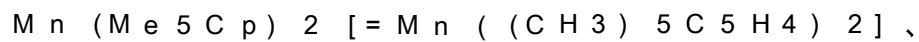
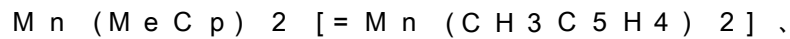
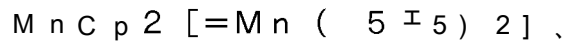
[0039] ここで上記各処理装置の内の重要な処理である M n を含む第 2 の薄膜を形成する第 3 の処理装置 12 C の概略について説明する。図 2 に示すように、この第 3 の処理装置 12 C は、真空排気が可能になされた処理容器 40 を有している。この処理容器 40 は上部空間の直径は大きく、下部空間の直径は小さく設定されている。この処理容器 40 内には、底部より起立させて載置台 42 が設けられており、この上面に半導体ウェハ W を載置できるようになっている。この載置台 42 内には、例えば抵抗加熱ヒータよりなる加熱手段 44 が設けられており、ウェハ W を加熱するようになっている。また、処理容器 40 の底部側には排気系 46 が接続されており、圧力制御しつつ処理容器 40 内の雰囲気真空引きできるようになっている。また処理容器 40 の側壁はゲートバルブ G を介して先の共通搬送室 14 に連結されている。

[0040] また処理容器 40 には、必要なガスを導入するためのガス導入手段 48 が設けられる。ここでは、このガス導入手段 48 は、上記載置台 42 に対向させて容器天井部に設けたシャワーヘッド 50 よりなり、このシャワーヘッド 50 より下方の処理空間 S に向けてガスを噴射できるようになっている。このシャワーヘッド 50 には、ここでの成膜処理に必要な原料ガスを流す原料ガス供給系 52 が接続されており、原料ガスを流量制御しつつ供給できるようになっている。

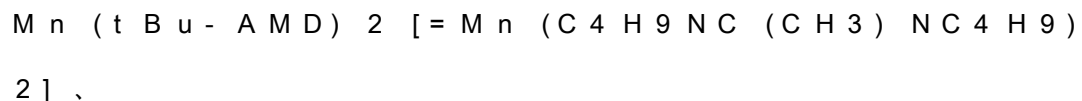
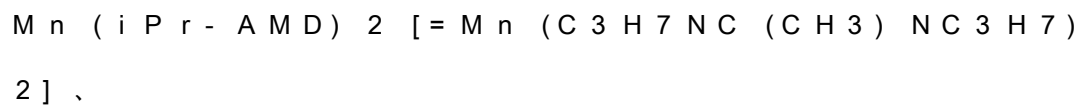
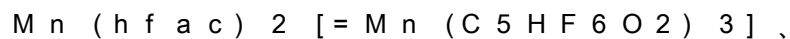
[0041] ここでは原料としては、M n を含む有機金属材料を用いており、具体的に

は (E t C p) ₂ M n が用いられている。この原料は、供給に十分な蒸気圧を得るための温度まで加熱されており、また加熱温度が融点を超えていれば液状となっており、バブリングガスである例えば A r によりバブリングされて気化され、このバブリングガスと共に供給される。このバブリングガスとしては A r に限定されず、H e 等の他の希ガス、或いは H ₂ ガスや N ₂ ガスも用いることができる。

[0042] 尚、上記 M n の有機金属材料としては、



、



$Mn (AMD)_2 [= Mn (C_3H_7NC (C_4H_9) NC_3H_7)_2]$

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。このようにして、原料ガスを供給することにより、ウェハ W 上に第 2 の金属である Mn を含む第 2 の薄膜、具体的には MnO_x を形成するようになっている。

[0043] 以上のような処理システム 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 (ウェハ温度)、プロセス圧力 (各処理装置の処理容器内の圧力) の制御、ウェハの搬送作業等が行われる。

[0044] 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である本発明方法について図 3 (A) 乃至図 3 (E) 及び図 4 (A) 乃至図 4 (E) も参照して説明する。図 3 (A) 乃至図 3 (E) は本発明方法の各工程を示すフローチャートであり、図 3 (A) は本発明方法の第 1 実施例を示している。図 4 (A) 乃至図 4 (E) 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である。まず、導入ポート 24 に設置されたカセット容器 26 からは、未処理の半導体ウェハ 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ェハ 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。

[0045] 処理システム 10 内へウェハ W が搬入される時には、図 4 (A) に示すように、ウェハ 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。この凹部 2 は、細長く形成された断面凹状の溝 (トレンチ) 2 A と、この溝 2 A の底部の一部に形成されたホール 2 B とよりなり、このホール 2 B 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 2 B 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の材料である L o w _ k 膜、例えば S i O C よりなる。

[0046] 上述のように位置決めがなされたウェハ W は、上記導入側搬送機構 2 8 により再度搬送され、第 1 或いは第 2 のロードロック室 1 6 A、1 6 B 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 1 4 内の搬送機構 2 0 を用いて、上記ロードロック室内のウェハ W が共通搬送室 1 4 内に取り込まれる。

[0047] そして、本発明方法の第 1 実施例（図 3（A）参照）においては、上記共通搬送室 1 4 内へ取り込まれた未処理のウェハは、まず第 1 の処理装置 1 2 A 内に搬入され、ここでウェハ W に対して例えばスパッタにより T a の金属膜よりなる第 1 の薄膜の形成を行う第 1 の薄膜形成工程（S 1）が行われる。

[0048] この第 1 の薄膜の形成が完了したウェハ W は、次に第 2 の処理装置 1 2 B 内へ搬入され、ここでウェハ W の表面に形成されている第 1 の薄膜を酸化して酸化膜、すなわち T a O x を形成する酸化工程（S 2）を行う。

[0049] この酸化膜の形成が完了したウェハ W は、次に第 3 の処理装置 1 2 C 内へ搬入され、ここでウェハ W の表面に凹部の埋め込み金属に対してバリア性を有する第 2 の金属を含む第 2 の薄膜を形成する第 2 の薄膜形成工程（S 3）が行われる。この第 2 の薄膜としては、例えば M n O x 膜が形成される。このように、上記第 1 の薄膜と第 2 の薄膜との層構造で C u 膜に対するバリア層が形成されることになる。

[0050] この第 2 の薄膜形成工程が完了したウェハ W は、次に第 4 の処理装置 1 2 D 内へ搬入され、ここでウェハ W の表面に埋め込み金属として、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 (S 4) が第 3 の膜形成工程として行われる。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。この処理済みのウェハ W は、いずれか一方のロードロック室 16 A または 16 B、導入側搬送室 18 を経由して導入ポート 24 の処理済みウェ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 N₂ 等の不活性ガスの雰囲気中で減圧状態になされている。

[0051] ここで上記各工程について詳しく説明する。まず、第 1 の処理装置 12 A は、スパッタ装置として形成されており、金属ターゲットとして Ta 金属が用いられている。第 1 の薄膜形成工程 S 1 では、図 4 (A) に示すようなウェハ W の表面にスパッタリングにより図 4 (B) に示すように第 1 の薄膜 60 を非常に薄く形成する。これにより、凹部 2 の内面全体を含む表面全体に第 1 の薄膜 60 が形成される。この第 1 の薄膜 60 は上述のように Ta の金属膜よりなり、この膜厚が厚すぎると後工程で凹部 2 に埋め込まれる銅の量が少なくなつて配線抵抗やコンタクト抵抗の増加を引き起こすので、これを防止するために第 1 の薄膜 60 の膜厚は 2 nm 以下に設定するのがよい。

[0052] 尚、ここでは第 1 の薄膜 60 を形成するためにスパッタ法を用いたが、これに限定されず、CVD 法や原料ガスと還元ガスとを交互に繰り返し流して成膜する ALD (Atomic Layer Deposition) 法等を用いることもできる。

[0053] 次に、第 2 の処理装置 12 B は、例えばアニール装置として形成されており、酸化処理が行われる。この酸化工程 S 2 では、上記第 1 の薄膜 60 である Ta 金属膜を酸化させることにより、図 4 (C) に示すように酸化膜 60 A、すなわち TaO_x 膜を形成する。この場合、ウェハ W を所定の温度、例えば 100 ~ 400 °C 程度に加熱した状態で酸化ガスとして酸素やオゾンや水蒸気等を供給してこのガス雰囲気中でアニール処理するのが好ましく、ここでは酸素 (O₂) を供給している。

[0054] また、酸化ガス供給しないで Ar ガス等の希ガスや N₂ ガス等の不活性ガ

スを供給しつつウェハWを単に加熱して酸化してもよいし、或いはガスを何ら供給しないでウェハWを単に加熱してアニール処理をすることにより酸化してもよい。この場合、下地である絶縁層1中に含まれる水分や酸素成分がTa金属膜と反応して酸化膜60AであるTaO_xが形成される。この場合には、図4(C)に示す状態でこの凹部2の底部に露出している下層の銅等よりなる配線層3に接しているTa金属膜は酸化されずにTaのままとなる一方、絶縁層1に接しているTa金属膜は酸化されてTaO_xとなることから、その後の第2の薄膜形成工程でMnO_x膜が形成されるのは、配線層3に接しているTa金属膜以外の部分となる。つまり、絶縁膜1の上面や溝(トレンチ)2Aやホール2Bの側壁部分にはMnO_x/Taからなる積層構造が形成される一方、ホール2Bの底部においてはTaのみが形成されるので、このホールを通じた配線抵抗(ビア抵抗)を低くすることが期待できる。

[0055] また、他の酸化方法として、図4(B)に示す状態で、すなわち第1の薄膜60であるTa金属膜が形成された状態で、ウェハWを処理システムの外まで搬送してこのウェハWを大気暴露し、大気中の酸素成分や水蒸気成分でこのTa金属膜を酸化するようにしてもよい。さらに、上述の酸化工程S2を経ることによって形成された前記第1の金属を含む酸化膜60Aの表面には、水が物理吸着している状態であってもよい。この水の出所としては、別途チャンバー内に水を供給させてもよいし、加熱することによって絶縁膜1から放出された水分であってもよいし、大気中の水蒸気成分であってもよい。

[0056] 次に、第3の処理装置12Cは、前述したように、図2に示すように形成されている。この第2の薄膜形成工程S3では、上記酸化膜60A上に図4(D)に示すように第2の金属であるMnを含む第2の薄膜62、すなわちMnO_xを形成する。具体的には、処理容器40内では載置台42に載置されたウェハWが例えば100～400℃の範囲内、例えば200℃程度に加熱されており、原料ガス供給系52にてパプリングガスで原料を気化させて

Mnの原料ガスを発生し、この原料ガスをシャワーヘッド50より処理容器40の処理空間Sへ供給している。プロセス圧力は100～105 Paの範囲内、例えば133 Pa程度、Mn原料ガスは0.1～10 sccm程度、キャリアガスは10～500 sccm程度である。ここでは、処理容器40内へは、ガスとしてバブリングガスを伴った原料ガスのみが供給されている。

[0057] これにより、酸化膜60AであるTaO_x膜上にCVDによりMnの原料ガス又は金属のMnが付着すると、このMnの原料ガス又は金属Mnが直ちに下地のTaO_x膜の酸素成分又は/及び表面の物理吸着水と反応して第2の薄膜62としてMn₂O₃膜を形成することになる。この場合、上記酸化膜60Aは還元されることになるので、Ta金属膜60（第1の薄膜）に戻ることになる。本来であれば、絶縁膜1の表面は疎水性の傾向を有するためにMn原料ガスや、Mn原料ガスを分解させる働きを有する水の付着確率が著しく低下しており、Mn膜やMnO_x膜の形成が阻害される傾向となっている。しかしながら、絶縁膜1上に先にTaO_x膜を形成したことにより、基板表面の疎水性がTaO_x膜によって覆われて親水性の傾向となることにより、この表面上にMnの原料ガスが非常に付着し易い状態となっており、この表面に付着した原料ガスが分解されて、もしくは酸化されて一時的には金属膜のMnが堆積するが、この金属Mnは直ちに酸化されて、結果的にMnO_x膜が直ちに形成されることになる。

[0058] このように、ウェハ表面にはMnO_x膜を形成するに際して、下地として酸化膜60AであるTaO_x膜が形成されているので、MnO_x膜が非常に付着乃至堆積し易くなっており、ここでは容易にMnO_x膜を形成することが可能となる。この場合、一つのケースとしては、上述のようにウェハWの表面に付着した第2の金属の原料ガス、例えばMnの原料ガスを、この下地の酸化膜表面において反応させる必要があることから、この酸化膜の表面には、水が物理吸着している状態にしておく。もう一つのケースとしては、ウェハWの表面に堆積した金属Mnを、この下地の酸化膜より酸素を奪って酸

化させる必要があることから、上記第 1 の金属、例えば Cu を含む金属酸化物 (Cu_xO) の標準生成自由エネルギーは、上記第 2 の金属、例えば Mn を含む金属酸化物 (Mn_2O_3) の標準生成自由エネルギー以上の大きさとなるように各金属を選択する。

[0059] このようにして、第 1 の薄膜 60 と第 2 の薄膜 62 とよりなる 2 層構造のバリア層が形成されることになる。さらに別のケースとしては、ウェハ W の表面に堆積した第 2 の金属、例えば金属 Mn を、この下地の酸化膜表面の物理吸着水より酸素を奪って酸化させる必要があることから、上記第 2 の金属、例えば Mn を含む金属酸化物 (Mn_2O_3) の標準生成自由エネルギーは、上記物理吸着水 (H_2O) の標準生成自由エネルギー以下の大きさとなるように各金属を選択する。このようにして、第 1 の薄膜 60 と第 2 の薄膜 62 とよりなる 2 層構造のバリア層が形成されることになる。

[0060] 次に、第 4 の処理装置 12D では、図 4 (E) に示すように埋め込み工程 S4 を行って凹部 2 内を埋め込み金属 64 により埋め込む。これにより、上記凹部 2 内を完全に埋め込むと同時にウェハ表面全体に埋め込み金属 64 が形成されることになる。この埋め込み金属 64 としては、ここでは Cu (Cu 膜) が用いられる。

[0061] 上記埋め込み金属 64 の形成は、CVD 法、ALD 法、PVD (スパッタ) 法、超臨界 CO₂ 法、無電解メッキ法、電解メッキ法のいずれを用いてもよい。尚、電解メッキ法や超臨界 CO₂ 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 にて例えばスパッタ法により Cu シート膜を堆積し、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。

[0062] 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、ウェハ表面上の余分な埋め込み金属 64 等を CMP 処理により削り取ることになる。これにより、例えば比誘電率の低い、いわゆる Low- k 膜よりなる絶縁層の表面に第 2 の金属である例えばマンガン (Mn) を含む第 2 の薄膜、例えば酸化マンガン (Mn_2O_3) 膜を容易に形成することができる。

[0063] 尚、図 1 に示す処理システムでは、第 2 及び第 3 の処理装置 12 B、12 C をそれぞれ設けて酸化工程と第 2 の薄膜形成工程を別々の処理装置で行うようにしたが、上記 2 つの処理装置 12 B、12 C に替えて、図 5 に示すような処理装置 12 C _ 1 を設けて、この 1 台の処理装置 12 C _ 1 内で、上記酸化工程と第 2 の薄膜形成工程とを連続的に行うようにしてもよい。図 5 は上記したような第 3 の処理装置の変形例を示す概略構成図である。この第 3 の処理装置 12 C _ 1 は、先に図 2 を参照して説明した第 3 の処理装置 12 C に対して単に、シャワーヘッド 50 に酸化ガス供給系 70 を連結させて設けるようにして構成されている。図 5 においては、図 2 に示す構成部分と同じ構成部分については同一参照符号を付してある。

[0064] すなわち、この処理装置 12 C _ 1 で酸化工程を行う時には、酸化ガス供給系 70 より酸化ガスとして例えば O_2 ガスを流し、第 2 の薄膜形成工程を行う時には原料ガス供給系 52 から Mn 原料ガスを流すようにすればよい。

[0065] < 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。先に説明した第 1 実施例では、図 3 (A) に示すように、Ta 膜を形成する第 1 の薄膜形成工程 S1 と、この Ta 膜を酸化して TaO_x 膜を形成する酸化工程 S2 とを別々の工程で行うようにしたが、これに限定されず、図 3 (B) に示す第 2 実施例のように 1 つのステップ (S1 _ 1) において酸化膜形成工程として TaO_x 膜を形成するようにしてもよい。このように TaO_x 膜を 1 つのステップで形成するには、スパッタ装置においてターゲットとして TaO_x ターゲットを用いてスパッタリングを行えばよく、これにより上述したように 1 つのステップで TaO_x 膜を形成することができる。この場合には、装置構成を大幅に簡略化することができる。

[0066] < 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。先に説明した第 1 実施例では、図 3 (A) に示すように、第 2 の薄膜形成工程 S3 の後、埋め込み工程 S4 を行うようにしていたが、これに限定されず、図 3 (C) に示す第

3 実施例のように酸化工程 S 2 を行った後に埋め込み工程 S 4 を行い、この後に第 2 の薄膜形成工程 S 3 を実施するようにしてもよい。このように、成膜工程 S 3 と埋め込み工程 S 4 の順序を逆にすることにより、Cu 中を Mn が拡散し、Cu/Ta 界面において MnO_x 膜が自己形成することができる。すなわち、第 3 の膜である Cu 膜上に原料ガスが供給されると、この原料ガスは Cu 表面で分解すると共に生じた Mn 元素は Cu 中を拡散して Cu/Ta 界面で MnO_x 膜（第 2 の薄膜）を形成することができる。

[0067] < 本発明方法の第 4 実施例 >

次に、本発明方法の第 4 実施例について説明する。先に説明した第 3 実施例では、図 3（C）に示すように、Ta 膜を形成する第 1 の薄膜形成工程 S 1 と、この Ta 膜を酸化して TaO_x 膜を形成する酸化工程 S 2 とを別々の工程で行うようにしたが、これに限定されず、図 3（D）に示す第 4 実施例のように 1 つのステップ（S 1_1）において酸化膜形成工程として TaO_x 膜を形成するようにしてもよい。これら第 3、第 4 の実施例の場合には、第 2 の薄膜形成工程 S 3 における CVD 由来のカーボン等の不純物が Cu/Ta 界面には存在しないことになるため、密着性の改善が期待できる。このような本発明方法の第 3、第 4 実施例においては、Cu 中を Mn が拡散し、Cu/Ta 界面において MnO_x 膜が自己形成することによって確実なバリア層が形成されることになるが、このようなバリア層が形成されるまでの間は、上記酸化膜 60 Å が仮のバリア層となり、Cu が絶縁膜 1 側に拡散することを防ぐことになる。

[0068] < 本発明方法の第 5 実施例 >

次に、本発明方法の第 5 実施例について説明する。先に説明した第 3 実施例では、図 3（C）に示すように、Ta 膜を形成する第 1 の薄膜形成工程 S 1 の後に、この Ta 膜を酸化して TaO_x 膜を形成する酸化工程 S 2 を行うようにしたが、これに限定されず、図 3（E）に示す第 5 実施例のように酸化工程 S 2 を省略するようにしてもよい。この場合には Ta が金属のままであるので、この Ta を電極として Cu 電解メッキを行い易いという利点があ

る。電解メツキ液中の水分もしくは、絶縁膜 1 に含まれていた水分は T a の周囲に滞在する。そして、電解メツキ後に行われる第 2 の薄膜形成工程 S 3 を実施することで、もしくは第 2 の薄膜形成工程 S 3 の後にアニール工程を実施することで、M n は C u 中を拡散し、M n が C u / T a 界面に到達すると T a 周囲の水分と反応して、C u / T a 界面に M n O x 膜が形成される。

[0069] 尚、本発明方法の第 1 〜第 2 実施例のいずれにおいても、埋め込み工程 S 4 の後にアニール工程 S 5（図 3 において点線で示す）を追加してもよく、本発明方法の第 3 〜第 5 実施例のいずれにおいても、第 2 の薄膜形成工程 S 3 の後にアニール工程 S 5（図 3 において点線で示す）を追加してもよい。このように、最後にアニール工程を加えることにより、第 1 の薄膜 6 0 と第 2 の薄膜 6 2 とよりなる 2 層構造のバリア層の形成をより確実にこなうことができる。この場合のアニール工程のプロセス条件としては、プロセス温度が例えば 3 0 0 ~ 5 0 0 ℃であり、六ヶやー 2 などの不活性ガス雰囲気にて、0.5 ~ 1 0 時間のアニール処理を行う。

[0070] 尚、上記各実施例では絶縁層 1 を形成する L o w —k 膜として S i O C 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、上記絶縁層は、S i O C 膜と S i C O H 膜と S i C N 膜とシリカ膜とメチルシルセスキオキサン膜とポリアリレン膜と S i O F 膜とフロロカーボン膜とよりなる群から選択される 1 つ以上の膜を用いることができる。この場合、上記 S i O F 膜としては、S i L K（登録商標）を用いることができる。

[0071] また、上記各実施例では、第 1 の金属として T a 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、上記第 1 の金属としては、M g、A l、C a、T i、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、Z n、G a、G e、S r、Z r、N b、M o、R u、R h、P d、A g、C d、I n、S n、S b、B a、H f、T a、W、O s、I r、P t、A u よりなる群から選択される 1 以上の金属を用いることができる。

[0072] また、上記各実施例では、第 2 の金属として M n 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、上記第 2 の金属としては、M g、A l

C a、T i、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、Z n、G a、G e、S r、Z r、N b、M o、R u、R h、P d、A g、C d、I n、S n、S b、B a、H f、T a、W、O s、I r、P t、A uよりなる群から選択される1以上の金属を用いることができる。

[0073] この場合、前述したように上記第1の金属を含む金属酸化物の標準生成自由エネルギーは、上記第2の金属を含む金属酸化物の標準生成自由エネルギー以上の大きさとなるように、上記第1及び第2の各金属をそれぞれ選択する。

[0074] < 本発明方法の評価 >

次に、先に説明した本発明方法を実施したので、その評価結果について説明する。図6は本発明方法を実施した時の評価結果を示すグラフである。ここでは第1の金属としてT aを用いた場合とC uを用いた場合の2種類について行っており、第2の金属としてM nを用いてM n O_x膜を形成している。また酸化処理としては、単なる大気暴露を行っている。また比較例1として、上記各処理（前工程）を何ら行っていないものに対してM n O_x膜の成膜処理を行っている。更に比較例2として大気暴露を行っていないC u膜に対してもM n O_x膜の成膜処理を行った。尚、上記T a膜及びC u膜はそれぞれ7 n mの厚さで形成した。また絶縁層1としては、S i O C膜であるブラックダイヤモンド（登録商標）を用いた。また、M n O_x膜の成膜に際しては、プロセス温度は200℃に設定した。

[0075] 図6に示すように、前処理なしの場合、すなわち第1の薄膜60を形成していない比較例1の場合には、M n O_x膜の膜厚は0.04 n m程度であつてM n O_x膜はほとんど堆積しなかった。これに対して、第1の金属としてT aやC uを用いた場合には、M n O_x膜の膜厚はそれぞれ0.3 n m及び2.4 n m程度であり、共に良好な結果を示すことが判明した。特にC uを第1の金属として用いた場合には、非常に多くのM n O_x膜を堆積できることが判明した。第2の金属としてM nを用いた場合には、その標準生成自由エネルギーの大小関係から、M nによってC u O_xを還元することは出来て

も TaO_x を還元することは出来ない。

[0076] よって、第1の金属として Ta を用いた今回の評価結果で得られた、膜厚 0.3 nm の MnO_x 膜は、大気暴露時に Ta もしくは TaO_x 表面に付着した物理吸着水と、 Mn の原料ガスとが反応して形成したものであると考えられる。一方、第1の金属として Cu を用いた今回の評価結果で得られた、膜厚 2.4 nm の MnO_x 膜は、大気暴露時に Cu もしくは CuO_x 表面に付着した物理吸着水と、 Mn の原料ガスとが反応して形成した MnO_x に加え、 CuO_x を還元することによって形成された MnO_x であると考えられる。ただし、比較例2として大気暴露を行っていない Cu 膜に対して同様の成膜処理を行ったときに形成された MnO_x 膜の膜厚は 0.9 nm という結果であり、これは Mn が Cu 中に拡散した結果であるから、この分は差し引いて考える必要がある (つまり、正しくは $2.4 - 0.9 = 1.5\text{ nm}$ の MnO_x 膜と考える)。

[0077] 尚、上記各実施例では被処理体として半導体ウェハを例にとって説明したが、この半導体ウェハにはシリコン基板や $GaAs$ 、 SiC 、 GaN などの化合物半導体基板も含まれ、更にはこれらの基板に限定されず、液晶表示装置に用いるガラス基板やセラミック基板等にも本発明を適用することができる。

請求の範囲

- [請求項 1] 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 の金属よりなる第 1 の薄膜を形成する第 1 の薄膜形成工程と、
- 前記第 1 の薄膜を酸化して酸化膜を形成する酸化工程と、
- 前記酸化膜上に第 2 の金属を含む第 2 の薄膜を形成する第 2 の薄膜形成工程と、
- を有することを特徴とする成膜方法。
- [請求項 2] 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 の金属を含む酸化膜を形成する酸化膜形成工程と、
- 前記酸化膜上に第 2 の金属を含む第 2 の薄膜を形成する第 2 の薄膜形成工程と、
- を有することを特徴とする成膜方法。
- [請求項 3] 前記第 2 の薄膜上に Cu を含む第 3 の膜を形成する第 3 の膜形成工程を有す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 4] 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 の金属よりなる第 1 の薄膜を形成する第 1 の薄膜形成工程と、
- 前記第 1 の薄膜を酸化して酸化膜を形成する酸化工程と、
- 前記酸化膜上に Cu を含む第 3 の膜を形成する第 3 の膜形成工程と、
- 、
- 前記第 3 の膜上に第 2 の金属を含む原料ガスを供給して前記酸化膜と前記第 3 の膜との界面に第 2 の薄膜を形成する第 2 の薄膜形成工程と、
- を有することを特徴とする成膜方法。
- [請求項 5] 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 の金属を含む酸化膜を形成する酸化膜形成工程と、
前記酸化膜上に Cu を含む第 3 の膜を形成する第 3 の膜形成工程と、
、
前記第 3 の膜上に第 2 の金属を含む原料ガスを供給して前記酸化膜
と前記第 3 の膜との界面に第 2 の薄膜を形成する第 2 の薄膜形成工程
と、
を有することを特徴とする成膜方法。

[請求項 6] 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 の金属よりなる第 1 の薄膜を形成する第 1 の薄膜形成工程と、
前記第 1 の薄膜上に Cu を含む第 3 の膜を形成する第 3 の膜形成工程と、

前記第 3 の膜上に第 2 の金属を含む原料ガスを供給して前記酸化膜
と前記第 3 の膜との界面に第 2 の薄膜を形成する第 2 の薄膜形成工程
と、
を有することを特徴とする成膜方法。

[請求項 7] Cu を含む前記第 3 の膜形成後、熱処理をおこなう第 4 の処理工程
を有することを特徴とする請求項 3 乃至 6 のいずれか一項に記載の成膜方法。

[請求項 8] 前記酸化工程と前記第 2 の薄膜形成工程とは同一の処理装置内で連続的に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 9] 前記絶縁層は、SiOC 膜と SiCOH 膜と SiCN 膜とシリカ膜
とメチルシルセスキオキサン膜とポリアリレン膜と SiOF 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 8 のいずれか一項に記載の成膜方法。

[請求項 10] 前記絶縁層は、ポーラス構造を有することを特徴とする請求項 9 に
記載の成膜方法。

[請求項 11] 前記第 1 の金属を含む酸化膜の表面に、水を物理吸着させる工程を

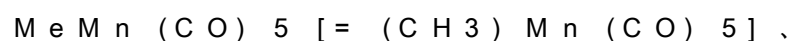
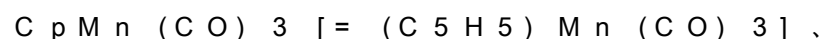
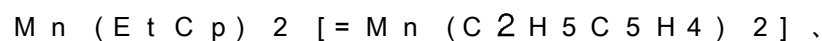
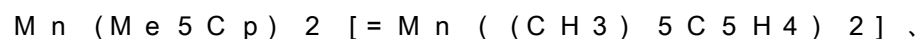
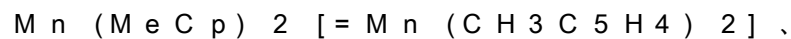
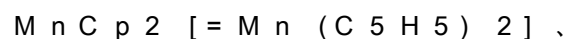
有することを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載の成膜方法。

[請求項 12] 前記第 1 の金属を含む金属酸化物の標準生成自由エネルギーは、前記第 2 の金属を含む金属酸化物の標準生成自由エネルギー以上の大きさであることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載の成膜方法。

[請求項 13] 前記第 1 の金属は、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ba、Hf、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au よりなる群から選択される 1 以上の金属であることを特徴とする請求項 12 記載の成膜方法。

[請求項 14] 前記第 2 の金属は、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ba、Hf、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au よりなる群から選択される 1 以上の金属であることを特徴とする請求項 12 又は 13 に記載の成膜方法。

[請求項 15] 前記第 2 の金属はマンガン (Mn) よりなり、該マンガンを含む有機金属材料は、



$Mn_2(CO)_{10}$ 、

$Mn(DPM)_2 [= Mn(C_{11}H_{19}O_2)_2]$ 、

$Mn(DPM)_3 [= Mn(C_{11}H_{19}O_2)_3]$ 、

$Mn(DMPD)(EtCP) [= Mn(C_7H_{11}C_2H_5C_5H_4)]$ 、

$Mn(acac)_2 [= Mn(C_5H_7O_2)_2]$ 、

$Mn(acac)_3 [= Mn(C_5H_7O_2)_3]$ 、

$Mn(hfac)_2 [= Mn(C_5HF_6O_2)_3]$ 、

$Mn(iPr-AMD)_2 [= Mn(C_3H_7NC(CH_3)NC_3H_7)_2]$ 、

$Mn(tBu-AMD)_2 [= Mn(C_4H_9NC(CH_3)NC_4H_9)_2]$ 、

$Mn(AMD)_2 [= Mn(C_3H_7NC(C_4H_9)NC_3H_7)_2]$

よりなる群から選択される 1 以上の材料であることを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれか一項に記載の成膜方法。

[請求項16] 前記第 1 の薄膜と第 2 の薄膜は、スパッタ法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法及びALD (Atomic Layer Deposition) 法の中のいずれか 1 の方法で形成されることを特徴とする請求項 1 乃至 15 のいずれか一項に記載の成膜方法。

[請求項17] 前記第 3 の薄膜は、CVD 法、ALD 法、PVD (スパッタ) 法、超臨界CO₂ 法、無電解メッキ法、電解メッキ法、CVD—Cu シード+ 電解メッキ法及びスパッタCu シード+ 電解メッキ法の中のいずれか 1 の方法で形成されることを特徴とする請求項 3 乃至 7 及び 9 乃至 16 のいずれか一項に記載の成膜方法。

[請求項18] 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 の金属よりなる第 1 の薄膜を形成する処理装置と、

前記第 1 の薄膜を酸化して酸化膜を形成する処理装置と、

前記酸化膜上に第 2 の金属を含む第 2 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 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 19]

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 の金属を含む酸化膜を形成する処理装置と、

前記酸化膜上に第 2 の金属を含む第 2 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 2 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 20]

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、

第 1 の金属よりなる第 1 の薄膜を形成する処理装置と、

前記第 1 の薄膜を酸化して酸化膜を形成する処理装置と、

前記酸化膜上に Cu を含む第 3 の膜を形成する処理装置と、

前記第3の膜上に第2の金属を含む原料ガスを供給して前記酸化膜と前記第3の膜との界面に第2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4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21]

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、

第1の金属を含む酸化膜を形成する処理装置と、

前記酸化膜上にCuを含む第3の膜を形成する処理装置と、

前記第3の膜上に第2の金属を含む原料ガスを供給して前記酸化膜と前記第3の膜との界面に第2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5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22]

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、

第1の金属よりなる第1の薄膜を形成する処理装置と、

前記第1の薄膜上にCuを含む第3の膜を形成する処理装置と、

前記第3の膜上に第2の金属を含む原料ガスを供給して前記酸化膜と前記第3の膜との界面に第2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、

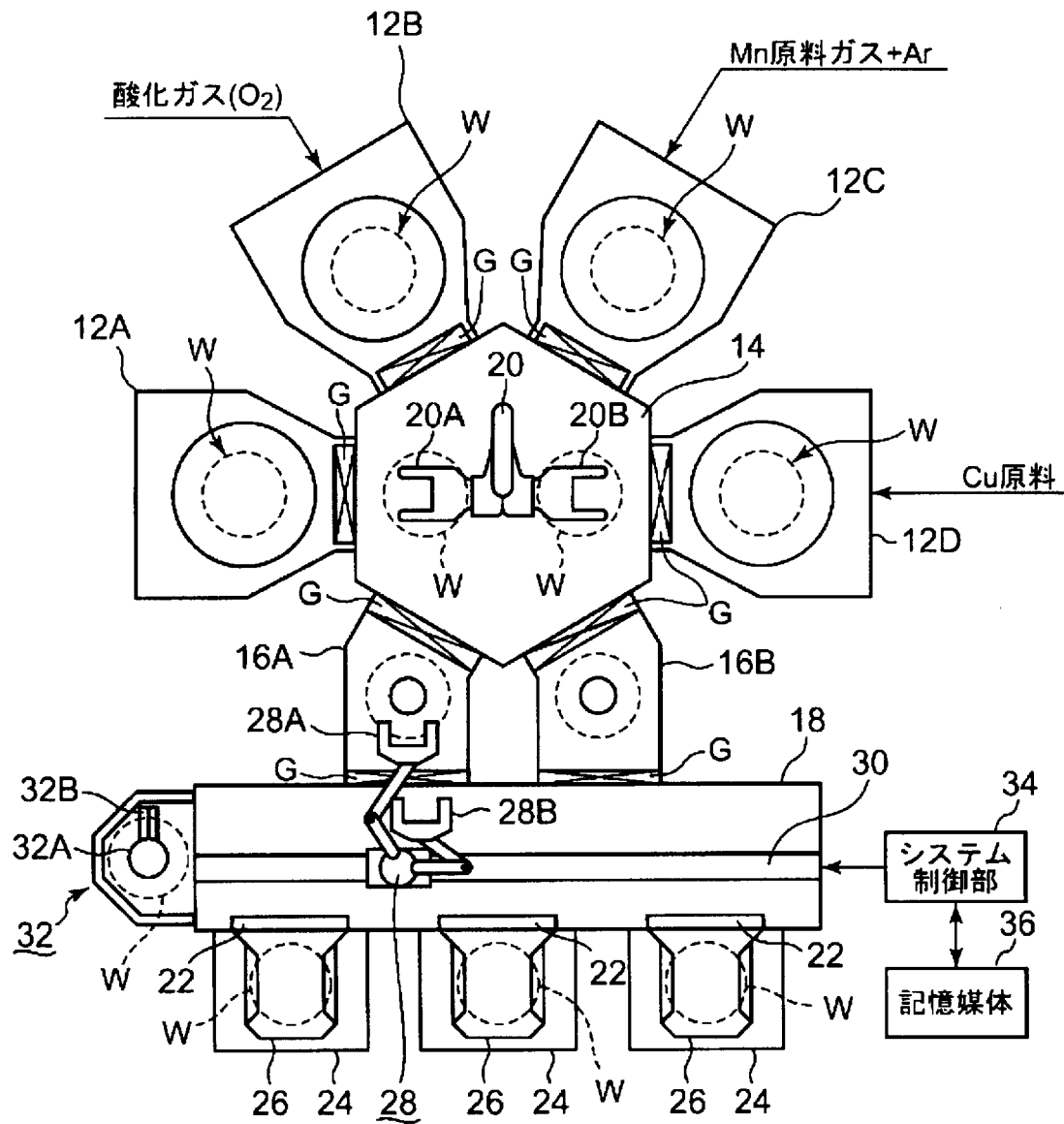
前記共通搬送室内に設けられて、前記各処理装置内へ前記被処理体

を搬送するための搬送機構と、

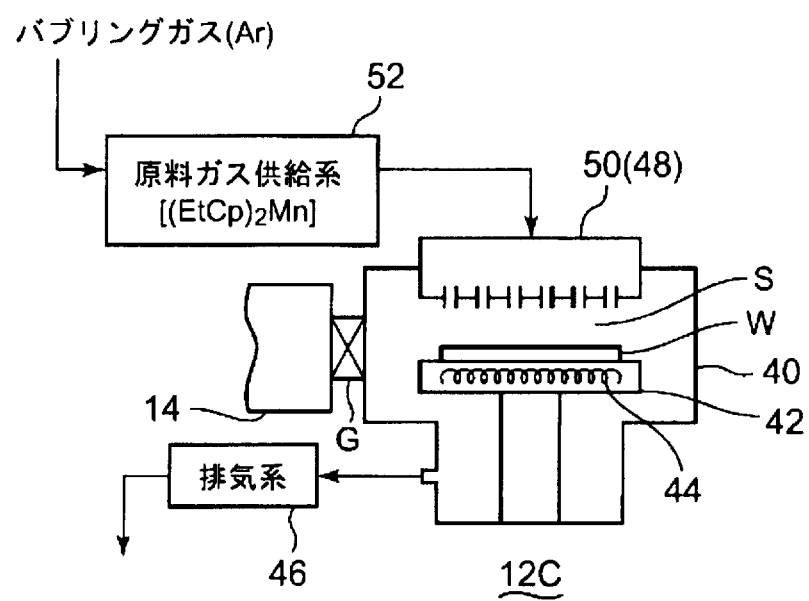
請求項 6 記載の成膜方法を実施するように処理システム全体を制御するシステム制御部と、

を備えたことを特徴とする処理システム。

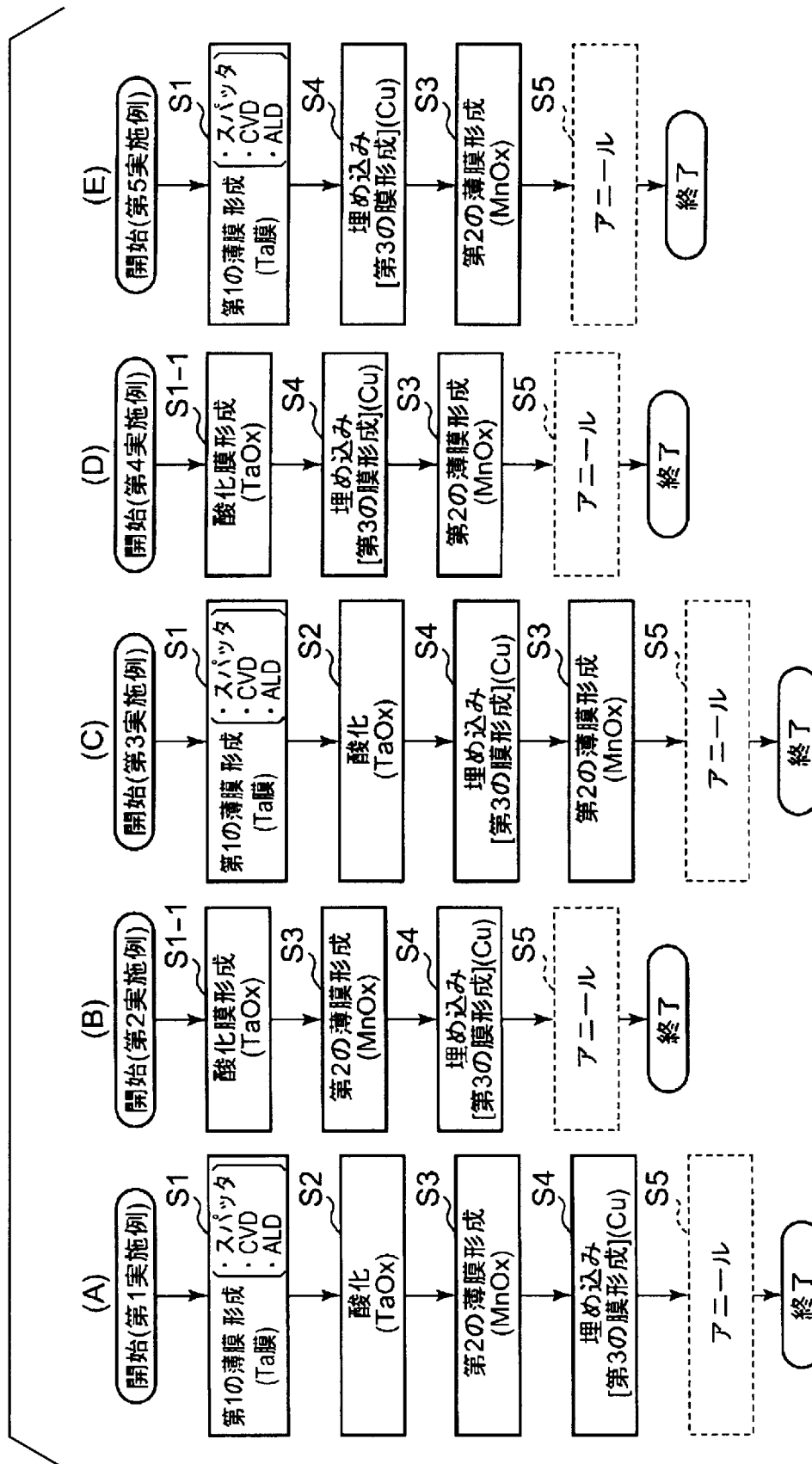
[図1]



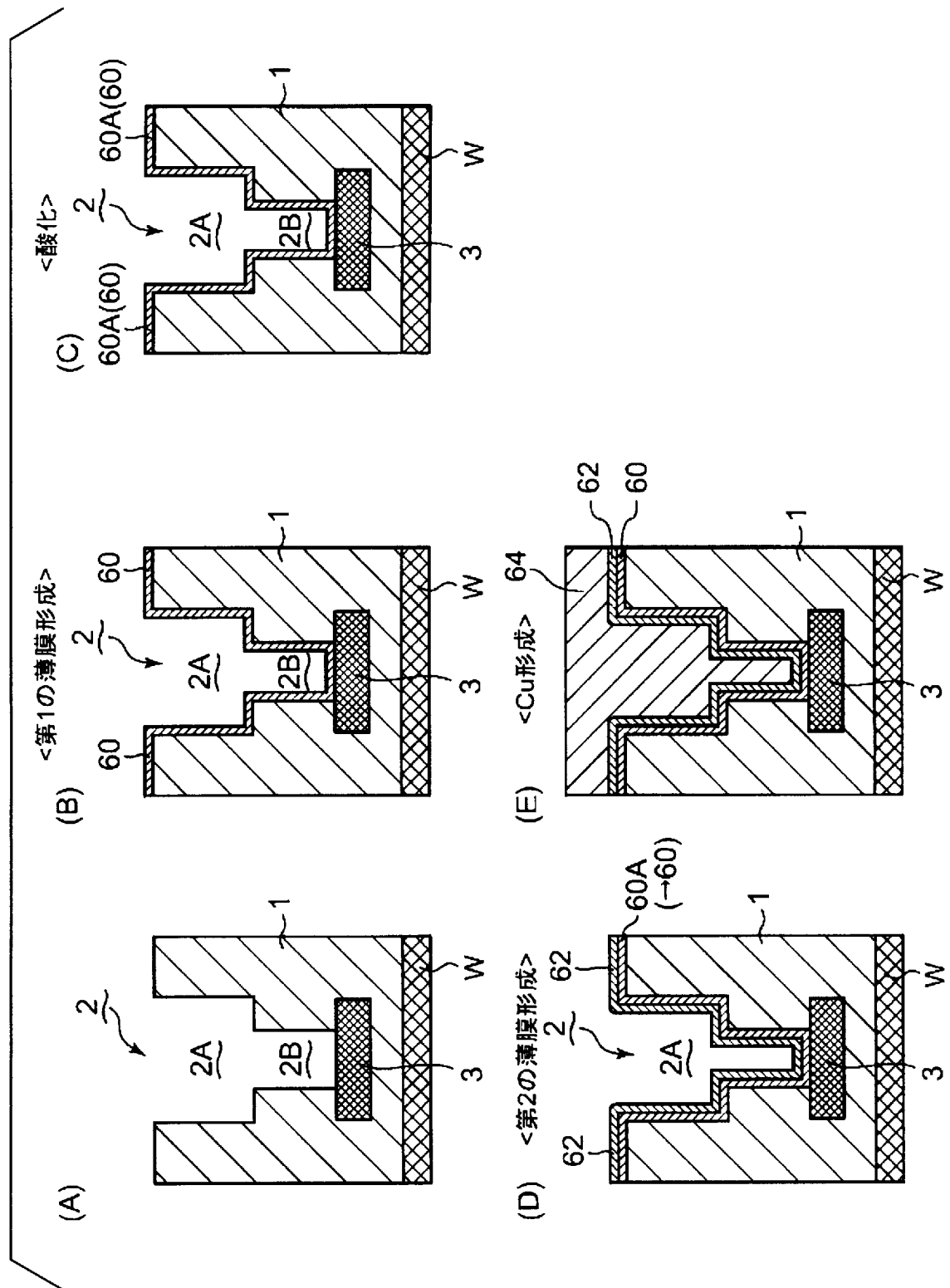
[図2]



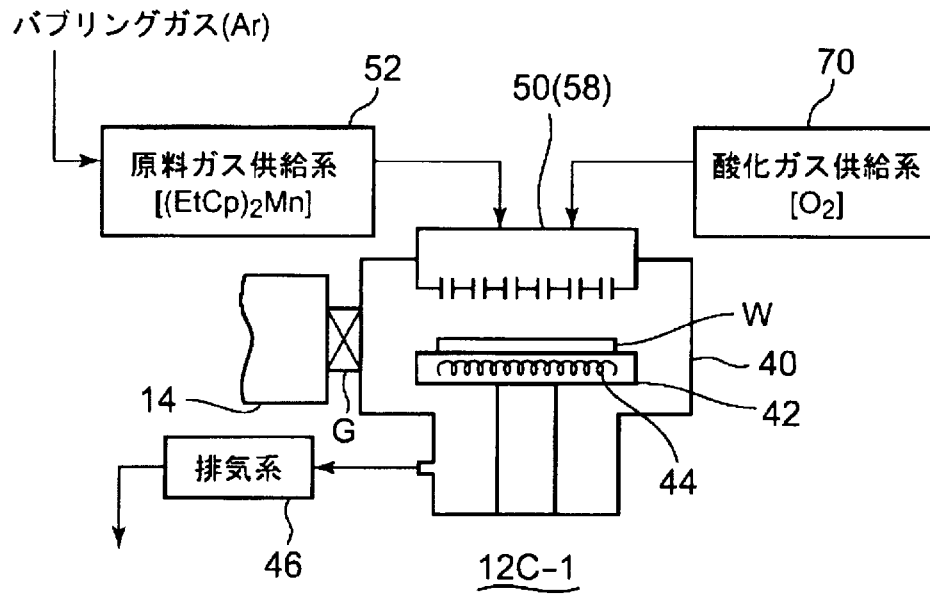
[図3]



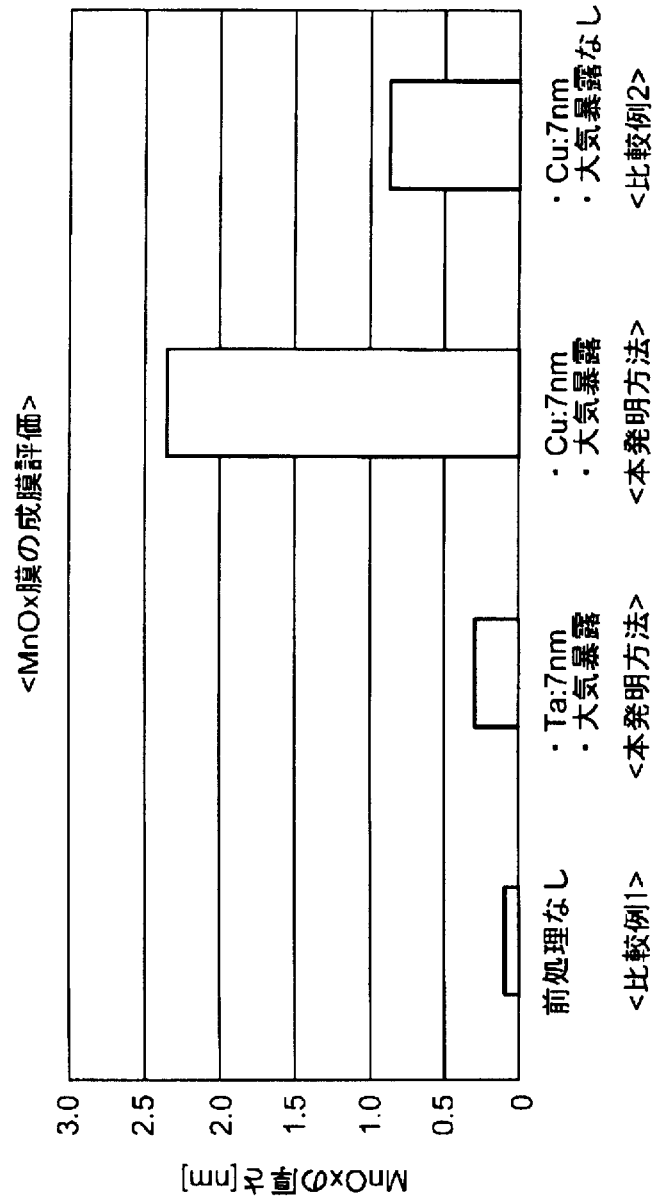
[図4]



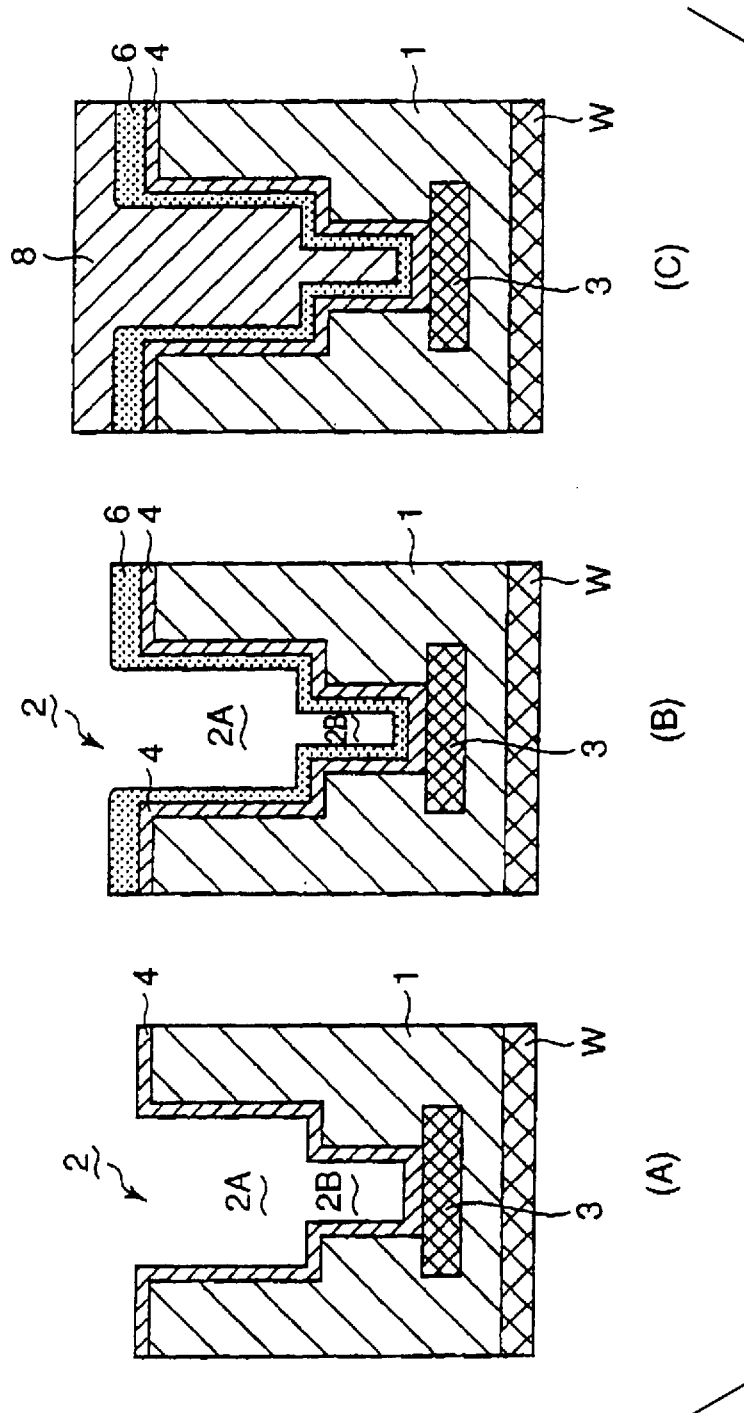
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/064572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01 L 21/32 05 (2006.01)i, C23C1 4/08 (2006.01)i, C23C1 6/4 0 (2006.01)i,
 H01 L21 /28 {2006.01)i, H01L21 /285 {2006.01)i, H01 L21 /31 6 {2006.01)i,
 H01 L21 /768 (2006.01)i, H01 L23/52 {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)

H01L 21/3205, C23C14/08, C23C16/40, H01L 21/28, H01L 21/285, H01L 21/316,
 H01L 21/768, H01L 23/52

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2011
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2011	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2011

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	J P 4415100 B1 (Tohoku University), 17 February 2010 (17.02.2010),	2, 3, 1, 9, 10, 12-14, 16, 17
Y	paragraphs [0053] to [0154]; fig. 3	1, 3, 7-19
A	& US 2010/0155951 A1	4-6, 20-22
X	J P 2008-187072 A (Fujitsu Ltd.), 14 August 2008 (14.08.2008),	2, 3, 7, 9, 10, 12-14, 16, 17
Y	paragraphs [0024] to [0045]; fig. 2 to 7	1, 3, 7-19
A	& US 2008/0179747 A1 & CN 101236918 A	4-6, 20-22
Y	J P 10-189730 A (Toshiba Corp.), 21 July 1998 (21.07.1998), paragraph [0026] & US 6008127 A1	1, 3, 7-19



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

"I" 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
13 September, 2011 (13.09.11)

Date of mailing of the international search report
20 September, 2011 (20.09.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/064572

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	J P 2 0 0 9 - 2 0 6 4 7 2 A (T o k y o E l e c t r o n L t d .) , 1 0 S e p t e m b e r 2 0 0 9 (1 0 . 0 9 . 2 0 0 9) , p a r a g r a p h s [0 0 1 1] t o [0 0 8 3] ; f i g . 1 t o 7 & U S 2 0 1 1 / 0 0 4 9 7 1 8 A I & W O 2 0 0 9 / 0 9 6 2 6 4 A 1 & K R 1 0 - 2 0 1 0 - 0 0 9 3 1 3 8 A & C N 1 0 1 8 9 7 0 1 6 A	8 - 1 9

A . 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/3205 (2006. 01) i, C23C14/08 (2006. 01) i, C23C16/40 (2006. 01) i, H01L21/28 (2006. 01) i, H01L21/285 (2006. 01) i, H01L21/316 (2006. 01) i, H01L21/768 (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 (I P C))

Int.Cl. H01L21/3205, C23C14/08, C23C16/40, H01L21/28, H01L21/285, H01L21/316, H01L21/768, 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 1 9 2 2 -
 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2
 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 -
 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2

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)
 年

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 4415100 BI (国立大学法人東北大学) 2010. 02. 17, 段落 【0 0 5 3】 - 【0 1 5 4】及び図 3 & US 2010/0155951 A1	2, 3, 7, 9, 10, 12-14, 16, 17
Y		1, 3, 7-19
A		4-6, 20-22

❓ 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

IA 「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」
 IE 「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」
 I 「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)」
 IΘ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
 IP 「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

It 「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」

I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

1 3 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

宮澤 尚之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 2

4 M

4 8 6 4

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
X Y A	JP 2008-187072 A (富士通株式会社) 2008. 08. 14 , 段落 【 0 2 4 】 — 【 0 4 5 】 及び図 2 — 7 & US 2008/0179747 AI & CN 101236918 A	2 , 3 , 7 , 9 , 10 , 12-14 , 16 , 17 1 , 3 , 7-19 4-6 , 20-22
Y	JP 10-189730 A (株式会社東芝) 1998. 07. 21 , 段落 【 0 2 6 】 & US 6008127 AI	1 , 3 , 7-19
Y	JP 2009-206472 A (東京エレクトロン株式会社) 2009. 09. 10, 段落 【 0 1 1 】 — 【 0 8 3 】 及び図 1 — 7 & US 2011/0049718 AI & Wo 2009/096264 AI & KR 10-2010-0093138 A & CN 101897016 A	8-19