

(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
2017年1月19日(19.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/009947 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/285 (2006.01) C23C 16/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070142
- (22) 国際出願日: 2015年7月14日(14.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: リサーチ コーオペレーション ファウンデーション オブ ヨンナム ユニバーシティ (RESEARCH COOPERATION FOUNDATION OF YEUNGNAM UNIVERSITY) [KR/KR]; 712749 キョンサンブクド キョンサンシ テハンノ (テ - ドン) 280 Gyeongsangbuk-do (KR). 田中 貴金属工業株式会社 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒1006422 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: キム・スヒョン (KIM, Soo Hyun); 706758 テグ クァンヨクシ スソング マンチョン2ドン テワンリーダーズアパート 107-1107 Daegu Gwangyeok-si (KR). イ・スンジュン (LEE, Seung Joon); 790908 キョンサンブクド ポハンシ ナムグ オチョヌプ ヨンドクリチュウンリバータウン 101-1401 Gyeongsangbuk-do (KR). 齋藤 昌幸 (SAITO, Masay-

uki); 〒1006422 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号 Tokyo (JP). 鍋谷 俊一 (NABEYA, Shunichi); 〒1006422 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人田中・岡崎アンドアソシエイツ (TANAKA AND OKAZAKI); 〒1130033 東京都文京区本郷3丁目30番10号 本郷K&Kビル Tokyo (JP).

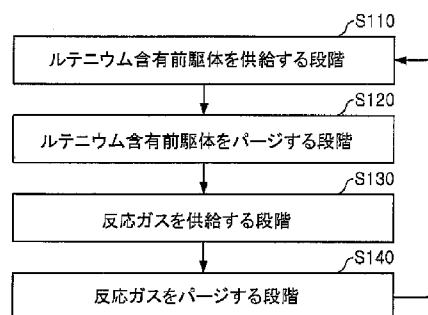
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, RW, 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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING RUTHENIUM THIN FILM BY ATOMIC LAYER DEPOSITION

(54) 発明の名称: 原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法



- S110 Step for supplying ruthenium-containing precursor
S120 Step for purging ruthenium-containing precursor
S130 Step for supplying reaction gas
S140 Step for purging reaction gas

(57) Abstract: The present invention pertains to a method for forming a ruthenium thin film by atomic layer deposition. The method for forming a ruthenium thin film by atomic layer deposition according to the embodiments of the present invention includes a step for supplying a ruthenium-containing precursor to a substrate within a chamber, a step for purging the ruthenium-containing precursor from the chamber, a step for supplying a reaction gas to the substrate, and a step for purging the reaction gas from the chamber. The reaction gas is a reducing gas for reducing the ruthenium-containing precursor. The ruthenium thin film formed by the method has a crystalline structure.

(57) 要約: 本発明は、原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法に関する。本発明の実施例による原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法は、チャンバー内の基板にルテニウム含有前駆体を供給する段階と、チャンバーからルテニウム含有前駆体をパージする段階と、基板に反応ガスを供給する段階と、チャンバーから反応ガスをパージする段階と、を含み、反応ガスは、ルテニウム含有前駆体を還元させる還元ガスであり、形成されたルテニウム薄膜は、結晶質構造を有する。

MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法に関する。

背景技術

[0002] ルテニウム（Ru）は、低抵抗、相対的に大きい仕事関数（work function）、及び、熱的・化学的安定性により、半導体素子に広く用いられている。特に、ルテニウム薄膜は、半導体素子の配線構造においてシード層として用いられるか、トランジスターのゲート又はキャパシタなどの電極などとして用いられている。半導体素子の高集積化及び小型化に伴い、半導体素子に用いられるルテニウム薄膜にも、向上した均一性及び塗布性が要求されている。

[0003] また、半導体素子のような電子素子の少量化に伴ってデザインルールが減少するにつれて、低温工程、精密な厚さ制御、薄膜の均一性及び塗布性を満たす蒸着法として自己制限表面反応メカニズム（Self-limiting surface reaction mechanism）による原子層蒸着法（Atomic Layer Deposition、ALD）を用いた薄膜形成に関する研究が広く行われてきている。原子層蒸着法とは、薄膜を形成するための反応チャンバー内に一つ以上の反応物を順に投入し、各反応物の吸着によって薄膜を原子層単位で蒸着する方法である。すなわち、反応物をパルシング（pulsing）方式で供給して反応チャンバーの内部で化学的に蒸着した後、物理的に結合している残留反応物をパージ（purge）方式で除去する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-73637号公報

特許文献2：特開2003-226970号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の技術的思想が達成しようとする技術的課題の一つは、塗布性が向上し、比抵抗が低いルテニウム薄膜の形成が可能な原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一実施例による原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法は、チャンバー内の基板にルテニウム含有前駆体を供給する段階と、上記チャンバーから上記ルテニウム含有前駆体をパージする段階と、上記基板に反応ガスを供給する段階と、上記チャンバーから上記反応ガスをパージする段階と、を含み、上記反応ガスは、上記ルテニウム含有前駆体を還元させる還元ガスであり、形成されたルテニウム薄膜は、結晶質構造を有することができる。

[0007] 本発明の一部の実施例において、上記チャンバー内の圧力は、上記ルテニウム薄膜が結晶質で蒸着される範囲から選択することができる。

[0008] 本発明の一部の実施例において、上記チャンバー内の圧力は、200 Torr以上とすることができる。

[0009] 本発明の一部の実施例において、上記ルテニウム薄膜の比抵抗は、 $50\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下にすることができる。

[0010] 本発明の一部の実施例において、上記反応ガスは酸素を含有しないガスを適用することができる。

[0011] 本発明の一部の実施例において、上記反応ガスは、アンモニア (NH_3) ガス又は水素 (H_2) ガスが適用できる。

[0012] 本発明の一部の実施例において、上記ルテニウム含有前駆体は、dicarbonylbis(5-methyl-2,4-hexanedionato) Ru、bis(cyclopentadienyl) Ru(II)、bis(ethylcyclopentadienyl) Ru(II)、bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptane

dinonato) (1, 5-cyclooctadiene) Ru (II)、(methylcyclopentadienyl) (Pyrrolyl) Ru (II)、isopropyl-methylbenzene-cyclohexadiene Ru (0) [IMBCHDRu, $C_{16}H_{22}Ru$], (ethylbenzen) (1, 3-cyclohexadiene) Ru (0) [EBCHDRu, $C_{14}H_{18}Ru$], (ethylbenzyl) (1-ethyl-1, 4-cyclohexadienyl) Ru (0) [EBECHDRu, $C_{16}H_{22}Ru$], (ethylbenzene) (1, 3-butadiene) Ru (0) [EBBDRu, $C_{12}H_{16}Ru$], tris (tetramethyl-heptane-dionate) Ru (III) [Ru (thd)₃, Ru ($C_{11}H_{19}O_2$)₃], tris (acetylacetonato) Ru (III) [Ru (acac)₃, Ru ($C_5H_7O_2$)₃], (dimethylpentadienyl) (ethylcyclopentadienyl) Ru (II), bis (N, N'-di-tert-butylacetamidinato) Ru (II) dicarbonyl, bis (2, 6, 6-trimethyl-cyclohexadienyl) Ru (II) [Ru (C_9H_{13})₂], (ethylcyclopentadienyl) (pyrrolyl) Ru (II) [ECPR], cyclopentadienylethyl (dicarbonyl) Ru [CpRu (CO)₂Et] のいずれか一つを適用することができる。

[0013] 本発明の一部の実施例において、上記チャンバー内の温度は、230℃以上270℃以下の範囲とすることができる。

[0014] 本発明の一実施例による原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法は、チャンバー内の基板にルテニウム含有前駆体を供給する段階と、上記チャンバーから上記ルテニウム含有前駆体をパージする段階と、上記基板に反応ガスを供給する段階と、上記チャンバーから上記反応ガスをパージする段階と、を含み、上記チャンバー内の圧力を調節して、ルテニウム薄膜が結晶質

で蒸着されるようにすることができる。

[0015] 本発明の一部の実施例において、上記チャンバー内の圧力が増加するにつれて、上記ルテニウム薄膜の比抵抗を減少させることができる。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、塗布性が向上し、比抵抗が低いルテニウム薄膜の形成が可能な原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法を提供することができる。本発明の多様且つ有益な利点と効果は、上述した内容に限定されず、本発明の具体的な実施形態に関する説明によってより容易に理解することができるであろう。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法を説明するためのフローチャートである。

[図2]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法を説明するための原子層蒸着法におけるガス注入のフローダイヤグラムである。

[図3]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法に用いられるルテニウム含有前駆体の構造式を示す図である。

[図4a]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法において、ルテニウム含有前駆体の供給時間に対するルテニウム薄膜の厚さを示すグラフである。

[図4b]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法において、ルテニウム含有前駆体の供給時間に対するルテニウム薄膜の比抵抗を示すグラフである。

[図5a]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法において、反応ガスの供給時間に対するルテニウム薄膜の厚さを示すグラフである。

[図5b]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法において、反応ガスの供給時間に対するルテニウム薄膜の比抵抗を示すグラフである。

[図6]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法において、蒸着サイクル数に対する蒸着特性を示すグラフである。

[図7]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の比抵抗に関する分析結果を示すグラフである。

[図8]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の結晶構造に関する分析結果を示すグラフである。

[図9]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の比抵抗に関する分析結果を示すグラフである。

[図10]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の結晶構造に関する分析結果を示すグラフである。

[図11]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の組成分析結果を示すグラフである。

[図12]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の蒸着特性を説明するための電子顕微鏡写真である。

[図13]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜を含む半導体素子の配線構造を示す概略的な断面図である。

[図14]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜を含む半導体素子のキャパシタ構造を示す概略的な断面図である。

[図15a]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜が積層されたコンタクト構造物を説明するための電子顕微鏡写真である。

[図15b]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜が積層されたコンタクト構造物を説明するための電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下では、添付の図面を参照して本発明の好ましい実施形態について説明する。

[0019] 図1は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法を説明するためのフローチャートである。

[0020] 図2は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法を説明するための原子層蒸着法におけるガス注入のフローダイアグラムである。

[0021] 図3は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法に用いられるル

テニウム含有前駆体の構造式を示す図である。

[0022] 図1及び図2を参照すると、本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法は、ルテニウム含有前駆体を供給する段階（S110）と、上記ルテニウム含有前駆体をパージする段階（S120）と、反応ガスを供給する段階（S130）と、上記反応ガスをパージする段階（S140）と、を含む。上記段階は、原子層蒸着装置のチャンバー内において、蒸着対象物、例えば、基板に対して行われることができる。上記段階は、順に1回ずつ行われて一つの蒸着サイクルをなすことができる。上記蒸着サイクルは、目的とするルテニウム薄膜の厚さに応じて複数回繰り返して行われてもよい。

[0023] 具体的に、ルテニウム薄膜の形成方法は、ソースガスであるルテニウム含有前駆体の供給及び反応ガスの供給の順に構成され、各供給段階の後、上記ソースガス及び反応ガスをパージする段階でパージガスが注入される。その他、上記チャンバー内の圧力を調節するために不活性ガスを供給してもよい。この場合、不活性ガスとしては、パージガスと同じガスを用いてもよく、これに限定されない。上記ガスは、チャンバー内に供給されて基板上に噴射されることができる。上記基板は、その上面に導電物質、半導体物質又は絶縁物質を含むことができる。

[0024] 上記チャンバー内の温度は、例えば、230℃以上270℃以下の範囲であってもよく、チャンバー内の圧力は、250 Torr以上とすることができ、例えば、270 Torr以上330 Torr以下の範囲であってもよい。上記温度よりも高い又は低い場合、原子層蒸着、すなわち自己制限成長が起こらないことがある。また、上記圧力より低い場合には、ルテニウム薄膜の比抵抗が高くなることがある。ただし、チャンバー内の圧力は、ルテニウム薄膜が結晶質で蒸着される範囲内で多様に変化されてもよい。これについては、以下で図7及び図8を参照してより詳細に説明する。

[0025] 本実施例において、上記ルテニウム含有前駆体及び上記反応ガスの供給時間及び上記パージガスの供給時間は、実施例に応じて多様に選択してもよく、形成しようとするルテニウム薄膜の特性などを考慮して決定してもよい。

これについては、以下で図4 a～図5 bを参照して詳細に説明する。

[0026] 図1及び図2に示すように、まず、ルテニウム含有前駆体を供給する段階(S110)を行うことができる。上記ルテニウム含有前駆体を供給する段階は、ルテニウムのソースガスとしてルテニウム含有前駆体をチャンバー内に注入する段階である。

[0027] 選択的に、ルテニウム含有前駆体を供給する前に、予備洗浄(precleaning)工程を行って、上記基板上に存在しうるエッチング残渣又は表面不純物を除去してもよい。上記予備洗浄工程としては、アルゴン(Ar)スパッタリングを用いた洗浄又は湿式洗浄剤を用いた洗浄工程を用いることができる。

[0028] 本段階において、ルテニウム含有前駆体として、図3に示す構造式及び $C_{16}H_{22}O_6Ru$ の化学式を有するジカルボニルビス(5-メチル-2,4-ヘキサジオナト)ルテニウム(dicarbonylbis(5-methyl-2,4-hexanedionato)Ru)が用いられることができる。実施例に応じて、ルテニウム含有前駆体は、bis(cyclopentadienyl)Ru(II) [RuCp2]、bis(ethylcyclopentadienyl)Ru(II) [Ru(EtCp)2]、bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)(1,5-cyclooctadiene)Ru(III) [Ru(thd)2(cod)]、(methylcyclopentadienyl)(Pyrrolyl)Ru(II) [MeCpPyRu]、isopropyl-methylbenzene-cyclohexadiene Ru(0) [IMBCHDRu, $C_{16}H_{22}Ru$]、(ethylbenzene)(1,3-cyclohexadiene)Ru(0) [EBCHDRu, $C_{14}H_{18}Ru$]、(ethylbenzyl)(1-ethyl-1,4-cyclohexadienyl)Ru(0) [EBECHDRu, $C_{16}H_{22}Ru$]、(ethylbenzene)(1,3-butadiene)Ru(0) [EBBDRu, $C_{12}H_{16}Ru$]、tris

(tetramethyl-heptane-dionate) Ru (II) [Ru (thd)₃, Ru (C₁₁H₁₉O₂)₃]、tris (acetylacetonato) Ru (III) [Ru (acac)₃, Ru (C₅H₇O₂)₃]、(dimethylpentadienyl) (ethylcyclopentadienyl) Ru (II)、bis (N, N' -di-tert-butylacetamidinato) Ru (II) dicarbonyl、bis (2, 6, 6-trimethyl-cyclohexadienyl) Ru (II) [Ru (C₉H₁₃)₂]、(ethylcyclopentadienyl) (pyrrolyl) Ru (II) [ECPR]、cyclopentadienylethyl (dicarbonyl) Ru [CpRu (CO)₂Et] のいずれか一つであってもよい。上記前駆体は、気体状で上記チャンバー内に供給されてもよく、必要に応じて、不活性ガスをキャリア (carrier) ガスとして用いて上記チャンバー内に供給してもよい。

[0029] 次に、上記ルテニウム含有前駆体をパージする段階 (S 1 2 0) を行うことができる。パージガスとしては、アルゴン (Ar)、ヘリウム (He) 又は窒素 (N₂) ガスなどを用いることができる。上記パージガスにより、残存する副生成物及び吸着されていないルテニウム含有前駆体が除去される。

[0030] 次に、反応ガスを注入する段階 (S 1 3 0) を行うことができる。上記反応ガスは、基板上に吸着されたルテニウム含有前駆体の核生成 (nucleation) を補助するためのものであって、上記ルテニウム含有前駆体を還元させる還元ガスを適用することができる。特に、上記反応ガスは、アンモニア (NH₃)、水素 (H₂)、ヒドラジン (N₂H₄)、水素／窒素混合ガス (H₂／N₂)、及び水素／アルゴン混合ガス (H₂／Ar) の少なくとも一つであってもよい。

[0031] 実施例によると、酸素を含有しない還元ガスを反応ガスとして用いることで、蒸着工程中に下部膜を酸化させないようにすることができ、形成後にも、ルテニウム薄膜の下部膜を酸化させないようにすることができる。これに

より、下部膜との界面に形成された酸化物によるルテニウム薄膜と下部膜との接触抵抗の増加を防止することができる。これに関しては、以下で図 15 a 及び図 15 b を参照してより詳細に説明する。

[0032] 実施例に応じて、上記反応ガスを注入する際に、上記ルテニウム含有前駆体との反応性を高めるために、上記チャンバーの内部にプラズマが印加されてもよい。つまり、プラズマ原子層蒸着法 (Plasma Enhanced ALD、PEALD) が用いられることができ、アンモニア (NH_3) プラズマ、窒素 (N_2) と水素 (H_2) との混合プラズマ、水素 (H_2) プラズマなどが用いられることができる。

[0033] 次に、上記反応ガスをパージする段階 (S140) を行うことができる。パージガスとしては、アルゴン (Ar)、ヘリウム (He) 又は窒素 (N_2) ガスなどを用いることができる。

[0034] 以下、図 4 a ~ 図 8 を参照して、本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成結果を中心に本発明を説明する。

[0035] 図 4 a 及び図 4 b は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法において、ルテニウム含有前駆体の供給時間に対するルテニウム薄膜の厚さ及び比抵抗をそれぞれ示すグラフである。

[0036] 本実施例において、チャンバー内の温度が 250°C 、圧力が 100 Torr 、ルテニウム含有前駆体の供給後のパージガスの供給時間が 30 秒、反応ガスの供給時間が 60 秒、反応ガスの供給後のパージガスの供給時間が 60 秒の条件下でルテニウム薄膜を形成した。

[0037] 図 4 a を参照すると、ルテニウム含有前駆体の供給時間、すなわち、パルシング時間が増加するにつれてルテニウム薄膜の厚さが線形的に増加せず飽和 (saturation) する自己制限成長を示している。このような自己制限成長は、ルテニウム含有前駆体の供給時間が約 45 秒以上の場合に現れる。ただし、このような前駆体、反応ガス及びパージガスの供給時間は、実施例に応じて、ポンプ容量、チャンバーの大きさなどに応じて異なりうるため、特定の実施例に応じて適宜選択してもよい。

[0038] 図4 bを参照すると、ルテニウム薄膜は、 $720 \mu\Omega \cdot \text{cm} \sim 800 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲の相対的に高い比抵抗特性を示している。特に、ルテニウム含有前駆体の供給時間が20秒以下の場合には、偏差が大きい比抵抗特性を示し、ルテニウム含有前駆体の供給時間が30秒以上の場合には、偏差が大きい安定した比抵抗特性を示す。

[0039] 図5 a及び図5 bは本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法において、反応ガスの供給時間に対するルテニウム薄膜の厚さ及び比抵抗をそれぞれ示すグラフである。

[0040] 本実施例において、チャンバー内の温度が 250°C 、圧力が100 Torr、ルテニウム含有前駆体の供給時間が45秒、ルテニウム含有前駆体の供給後のパージガスの供給時間が30秒、反応ガスの供給後のパージガスの供給時間が60秒の条件下でルテニウム薄膜が形成された。

[0041] 図5 aを参照すると、反応ガスの供給時間が増加するにつれてルテニウム薄膜の厚さが線形的に増加せず飽和する自己制限成長を示している。このような自己制限成長は、反応ガスの供給時間が約60秒以上の場合に現れる。

[0042] 図5 bを参照すると、反応ガスの供給時間が60秒以上の場合に偏差が大きい安定した比抵抗特性を示し、 $700 \mu\Omega \cdot \text{cm} \sim 760 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の比抵抗特性を示している。

[0043] 図6は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法において、蒸着サイクル数に対する蒸着特性を示すグラフである。

[0044] 図6を参照すると、蒸着サイクルの増加に伴うルテニウム薄膜の厚さの変化が示されている。

[0045] 本実施例において、チャンバー内の温度が 250°C 、圧力が100 Torr、ルテニウム含有前駆体の供給時間が45秒、ルテニウム含有前駆体の供給後のパージガスの供給時間が30秒、反応ガスの供給時間が60秒、反応ガスの供給後のパージガスの供給時間が60秒の条件下でルテニウム薄膜が形成された。ルテニウム含有前駆体及び反応ガスの供給時間は、上記図4 a～図5 bの結果を考慮して選択される。ルテニウム薄膜は、上記条件下でd

i carbonyl bis (5 - methyl - 2, 4 - hexanedionato) Ru のルテニウム前駆体とアンモニア (NH_3) の反応ガスを用いてシリコン酸化物 (SiO_2) 基板上に形成された。

[0046] 図6に示すように、ルテニウム薄膜の厚さは、蒸着サイクルに対して線形的な関係を示すことが分かる。蒸着率は 0.09 nm/cycle であり、データから延長した線によって、ルテニウム薄膜の潜伏期間が5回の蒸着サイクルより少ないことが分かる。

[0047] 図7は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の比抵抗に関する分析結果を示すグラフである。

[0048] 図7及び図8の実施例において、図6の実施例での条件と同様にし、圧力のみを変化させた条件下でルテニウム薄膜を分析した。

[0049] 図7を参照すると、チャンバー内の圧力に対するルテニウム薄膜の比抵抗の変化が示されている。250 Torr 以下の圧力で形成されたルテニウム薄膜の場合、約 $400 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 又はそれより大きい比抵抗値を示す。しかし、チャンバー内の圧力が270 Torr 以上330 Torr 以下の範囲の場合、例えば、300 Torr の場合には、ルテニウム薄膜の比抵抗は $60 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下と低くなることが分かる。

[0050] 本発明の実施例によると、通常、原子層蒸着法が行われる圧力である1 Torr ~ 10 Torr の範囲より高い圧力で原子層蒸着法を行うことで、蒸着した状態で相対的に低い比抵抗を有するルテニウム薄膜を形成することができる。したがって、半導体素子内にルテニウム薄膜を形成する場合にも、簡単な蒸着工程のみを行って低い比抵抗を有するルテニウム薄膜を形成することができ、これにより、工程適用が容易となり、工程が単純化され、収率が向上することができる。

[0051] 図8は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の結晶構造に関する分析結果を示すグラフである。

[0052] 図8を参照すると、X線回折分析 (X-Ray Diffraction、XRD) によるルテニウム薄膜の結晶構造の分析結果がチャンバー内の圧

力別に示されている。グラフにおいて、ルテニウムの結晶面である（１０－１０）、（１０－１２）、（１０－１１）、（１１－２０）及び（１０－１３）面に信号が現れ、５０度と６０度との間ではルテニウム薄膜が形成された基板のシリコン（Ｓｉ）に該当する信号が現れる。尚、ミラー指数の数値の前に付した「－」はその後の数値のバーを示す。

[0053] 図８に示すように、チャンバー内の圧力が５０Ｔorr、１００Ｔorr、１５０Ｔorr、２５０Ｔorrの場合には、ルテニウム薄膜は、上記結晶面に該当する信号が現れない。しかし、チャンバー内の圧力が２７０Ｔorr以上３３０Ｔorr以下の範囲の場合、例えば、３００Ｔorrの場合には、ルテニウム薄膜は、上記結晶面に該当する信号が明確に現れる。これにより、上記条件下でルテニウム薄膜が蒸着される場合、結晶質のルテニウム薄膜が形成されることが分かる。

[0054] 図７及び図８の結果をまとめると、チャンバー内の圧力が相対的に高い場合、結晶質のルテニウム薄膜を蒸着することができる。したがって、結晶化のための別の工程を行うことなく、相対的に低い比抵抗のルテニウム薄膜を形成することが可能となる。本実施例では、チャンバー内の圧力が２５０Ｔorrより大きい場合に、ルテニウム薄膜が結晶質構造を有するように形成されているが、上記圧力は、蒸着装備、供給される前駆体及び反応ガスの量などの工程条件に応じて異なりうる。

[0055] 図９は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の比抵抗に関する分析結果を示すグラフである。

[0056] 図９～図１１の実施例では、図７及び図８の実施例とは異なり、反応ガスとして水素（ H_2 ）を用いており、他の条件は同一である。

[0057] 図９を参照すると、チャンバー内の圧力によるルテニウム薄膜の比抵抗の変化が示されている。圧力が増加するにつれて比抵抗が減少し、１００Ｔorr以下の圧力において形成されたルテニウム薄膜の場合、 $200\mu\Omega\cdot cm$ より大きい比抵抗値を示す。しかし、チャンバー内の圧力が１５０Ｔorr以上の場合、 $150\mu\Omega\cdot cm$ 以下の比抵抗値を示し、特に、圧力が３０

0 Torr の場合、ルテニウム薄膜の比抵抗は約 $37.9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ を示す。

[0058] 本発明の実施例によると、通常、原子層蒸着法が行われる圧力である 1 Torr ~ 10 Torr の範囲より高圧の圧力下において原子層蒸着法を行うことにより、蒸着された状態で相対的に低い比抵抗を有するルテニウム薄膜を形成することができる。また、本実施例では、反応ガスとしてアンモニア (NH_3) を用いる場合と比較して、実験された圧力範囲の全体で圧力と比抵抗が反比例する傾向を示す。したがって、目的とするルテニウム薄膜の用途を考慮して圧力値を選択することにより、所望する比抵抗を有するルテニウム薄膜を容易に形成することができる。

[0059] 図 10 は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の結晶構造に関する分析結果を示すグラフである。

[0060] 図 10 を参照すると、ルテニウム薄膜の結晶構造を XRD によって分析した結果がチャンバー内の圧力に応じて示されている。グラフ上には、ルテニウムの結晶面の (10-10)、(10-12)、(10-11)、(11-20) 及び (10-13) 面の信号が現れ、50 度と 60 度との間ではルテニウム薄膜が形成された基板のシリコン (Si) に該当する信号が現れる。尚、ミラー指数の数値の前に付した「-」はその後の数値のバーを示す。

[0061] 図示したように、チャンバー内の圧力が 100 Torr 以下の場合、ルテニウム薄膜には上記結晶面に該当する信号が明確に現れない。しかし、チャンバー内の圧力が 150 Torr 以上の場合、圧力が増加するほどルテニウム薄膜には上記結晶面に該当する信号が明確に現れる。このような高圧の条件下において、ルテニウム薄膜が蒸着される場合、結晶質のルテニウム薄膜が形成されることが分かる。

[0062] 図 9 及び図 10 の結果をまとめると、チャンバー内の圧力が相対的に高い場合、結晶質のルテニウム薄膜を蒸着することができる。したがって、別の結晶化のための工程を行わなくても、相対的に低い比抵抗のルテニウム薄膜を形成することが可能となる。本実施例では、チャンバー内の圧力が 150

Torr以上の場合に、ルテニウム薄膜が結晶質構造を有するように形成されているが、上記圧力は、蒸着装備、供給される前駆体及び反応ガスの量などの工程条件に応じて異なりうる。

[0063] 図11は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の組成分析結果を示すグラフである。

[0064] 図11を参照すると、300Torrで蒸着されたルテニウム薄膜に対する二次イオン質量分析計 (Secondary Ion Mass Spectrometer、SIMS) による組成分析結果が示されている。

[0065] ルテニウム薄膜は、相対的に極微量の酸素 (O) 及び炭素 (C) 元素を含有しており、95%以上のルテニウム (Ru) 元素を含有している。

[0066] 反応ガスとして酸素を含有しない還元ガスを用いるため、形成されたルテニウム薄膜は酸素 (O) 元素を殆ど含まないことができる。また、図面に示されていないが、100Torrで蒸着されたルテニウム薄膜に関する組成分析結果と比較すると、炭素 (C) 元素の含量が著しく減少した。つまり、200Torr以上の相対的に高い圧力でルテニウム薄膜を蒸着する場合、ルテニウム薄膜の蒸着中に炭素 (C) 及び酸素 (O) 元素のような不純物が低減されることにより、比抵抗特性のような薄膜の特性が向上するものと考えられる。

[0067] 図12は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の蒸着特性を説明するための電子顕微鏡写真である。

[0068] 図12を参照すると、分析に用いられたルテニウム薄膜は、図9及び図10を参照して詳述した条件及び300Torrの圧力でトレンチ (trench) パターン上に蒸着され、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy、SEM) で分析された。上記トレンチパターンは、アスペクト比 (aspect ratio) が約35:1であり、上部の直径は、約200nmである。

[0069] 図12に示すように、ルテニウム薄膜は、高いアスペクト比を有するパターン上にも均一且つコンフォーマル (conformal) に蒸着されてい

る。蒸着されたルテニウム薄膜の厚さは、上部において約24.33nm、下部において約26.97nmと均一に蒸着された。これは、原子層蒸着法により、前駆体と反応体の気相反応を抑制し、基板の表面で行われる自己制限表面反応メカニズムを用いることで、薄膜の厚さを容易に制御することができるためである。したがって、本発明によるルテニウム薄膜は、半導体素子の小型化による高いアスペクト比を有するトレンチ、コンタクト又はビアパターンに対して、均一で優れたステップカバレッジ (Step coverage) を有して蒸着されることができる。

[0070] 図13は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜を含む半導体素子の配線構造を示す概略的な断面図である。

[0071] 図13を参照すると、半導体素子は、基板100と、第1配線膜110と、絶縁膜120と、ルテニウム薄膜130と、第2配線膜140と、を含むことができる。

[0072] 基板100は、半導体物質、例えば、ⅠⅤ族半導体、ⅠⅠⅠ-Ⅴ族化合物半導体、又はⅠⅠ-ⅤⅠ族酸化物半導体を含んでもよい。基板100としては、バルクウェハ (bulk wafer) 又はエピタキシャル (epitaxial) 層が提供されてもよい。また、基板100は、SOI (Silicon On Insulator) 基板であってもよい。基板100には、図10に示されていない半導体素子の他の領域、例えば、トランジスタ領域などがさらに形成されていてもよい。

[0073] 第1及び第2配線膜110、140は、それぞれ、下部及び上部配線を示すものであり、導電性物質を含むことができる。第1及び第2配線膜110、140は、例えば、銅 (Cu)、アルミニウム (Al)、ニッケル (Ni)、銀 (Ag)、金 (Au)、白金 (Pt)、スズ (Sn)、鉛 (Pb)、チタン (Ti)、クロム (Cr)、パラジウム (Pd)、インジウム (In)、亜鉛 (Zn) 及び炭素 (C) からなる群から選択される少なくとも一つの金属、金属合金又は金属酸化物を含むことができる。第1及び第2配線膜110、140は、電解めっき法 (electroplating)、P V

D又はCVD方式を用いて形成することができる。特に、第2配線膜140は、第1配線膜110に隣接したビア(via)領域を含むことができ、デュアルダマシン(dual damascene)工程によって形成することができる。

[0074] 絶縁膜120は、絶縁物質、例えば、低誘電率(low-k)物質を含むことができる。上記低誘電率物質は、4未満の誘電定数(dielectric constant)を有することができる。上記低誘電率物質は、例えば、シリコン炭化物(SiC)、シリコン酸化物(SiO₂)、フッ素含有シリコン酸化物(SiOF)又はフッ素含有酸化物であってもよい。あるいは、HSQ(Hydrogen silsesquioxane)、FSG(Fluorinated Silicate Glass)、MSQ(Methyl Silsesquioxane)及びHOSP(Organo Siloxane Polymer; アメリカ合衆国のAllied Signal Inc. によって製造販売される商標名)のようなドーパされた酸化物、SiLK(Silica Low-K; アメリカ合衆国のDow Chemical Companyによって製造販売される商標名)、BCB(BenzoCycloButene)、及びFLARE(アメリカ合衆国のAllied Signal Inc. によって製造販売される商標名)のような有機物、又はエアロゲル(aerogel)のような多孔性物質を含むことができる。

[0075] ルテニウム薄膜130は、本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法によって形成されることができる。ルテニウム薄膜130は、第2配線膜140を形成するためのシード(seed)層及び／又は拡散防止層として用いられることができる。一実施例において、ルテニウム薄膜130がシード層としてのみ用いられる場合、別の拡散防止層がルテニウム薄膜130の下部に配置されてもよい。特に、第2配線膜140が銅(Cu)からなる場合、ルテニウム薄膜130は、第2配線膜140との固溶体の形成が難しく、接着性に優れる利点を有することができる。

[0076] ルテニウム薄膜 130 は、本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法によって形成されるため、高いアスペクト比を有するパターンに対しても高いステップカバレッジを有し、低い比抵抗を示すことができる。また、低い比抵抗を得るために別の工程を行わなくてもよいので、半導体素子を容易に製造することができる。また、本実施例によると、酸素を含有しないアンモニアを反応ガスとして用いて原子層蒸着を行うことができ、下部膜、例えば、第 1 配線膜 110 又は下部の拡散防止層が酸化されることを防止することができる。

[0077] 図 14 は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜を含む半導体素子のキャパシタ構造を示す概略的な断面図である。

[0078] 図 14 を参照すると、半導体素子は、基板 200 と、導電膜 210 と、絶縁膜 220 と、キャパシタ (capacitor) 240 と、を含むことができる。キャパシタ 240 は、下部電極 242 と、誘電膜 244 と、上部電極 246 と、を含むことができる。

[0079] 基板 200 は、半導体物質、例えば、ⅠⅤ族半導体、ⅠⅠⅠ-Ⅴ族化合物半導体、又はⅠⅠ-ⅤⅠ族酸化物半導体を含むことができる。基板 200 には、図 11 に示されていない半導体素子の他の領域、例えば、トランジスタ領域などがさらに形成されていてもよい。導電膜 210 は、基板 200 上に配置された導電性領域であり、キャパシタ 240 を半導体素子の他の領域に連結するプラグ (plug) になることができる。導電膜 210 は、導電性物質、例えば、チタン窒化物 (TiN) 又はタングステン (W) を含むことができる。絶縁膜 220 は、絶縁性物質を含むことができ、キャパシタ 240 を形成するためのホール H を形成することができる。

[0080] 下部電極 242 は、隣接するホール H 内において互いに連結されるように配置されることができ、上部電極 246 もホール H 内において互いに連結されるように埋め込まれることができる。ただし、実施例に応じて、キャパシタ 240 は、一つのホール H にのみ形成されるか、隣接するホール H 同士が互いに連結されないように配置されてもよい。下部電極 242 及び上部電極

246は、例えば、ドーパされたポリシリコン、チタン窒化物（TiN）、タングステン（W）、タングステン窒化物（WN）、ルテニウム（Ru）、ルテニウム酸化物（RuO₂）、イリジウム（Ir）、イリジウム酸化物（IrO₂）、白金（Pt）のいずれか一つで形成することができる。特に、下部電極242及び上部電極246の少なくともいずれか一つは、本発明の一実施例により形成されたルテニウム薄膜とすることができる。本発明の一実施例によるルテニウム薄膜は、アスペクト比の高いシリンダー型キャパシタ又は円柱型キャパシタに適用される場合にも、高い均一性を有して蒸着することができる。また、低い比抵抗のルテニウム薄膜を得るための別の工程を行わなくてもよいため、別の工程を行うことで半導体素子の他の領域において生じうる問題を防止することができる。また、本実施例によると、酸素を含有しないアンモニアを反応ガスとして用いて原子層蒸着を行うことができ、下部膜、例えば、導電膜210又は下部の拡散防止層が酸化されることを防止することができる。

[0081] 誘電膜244は、例えば、ZrO₂、Al₂O₃、Hf₂O₃のような高誘電率（high-k）物質のいずれか一つを含むことができる。誘電膜244は、上記高誘電率物質を二層以上含む複合層からなってもよい。

[0082] 上記実施例において、ルテニウム薄膜が半導体素子の配線構造及びキャパシタに用いられる例を示しているが、本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の用途はこれに限定されず、様々な用途に半導体素子に適用されてもよい。

[0083] 図15a及び図15bは本発明の一実施例によるルテニウム薄膜が積層されたコンタクト構造物を説明するための電子顕微鏡写真である。

[0084] 図15a及び図15bにはルテニウム薄膜の形成時の反応ガスとしてそれぞれ酸素（O₂）及び水素（H₂）が用いられた比較例（図15a）、及び本発明の実施例（図15b）に関する分析結果が示されている。ルテニウム薄膜は、250℃の温度及び300 Torrの圧力下において、dicarbonylbis（5-methyl-2,4-hexanedionato

) Ruのルテニウム前駆体を用いてSi/SiO₂/TiN/Wの積層構造物上に蒸着され、透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope、TEM)によって分析された。

[0085] 図15aの場合、ルテニウム薄膜とタングステン(W)膜の間にタングステン酸化物(WO_x)が形成される。これに対し、図15bに示すように、本発明の実施例によると、ルテニウム薄膜とタングステン(W)膜との間にタングステン酸化物(WO_x)が形成されない。本発明の場合、酸素を含有しない還元ガスを反応ガスとして用いるため、蒸着工程中に下部のタングステン(W)膜を酸化させないことができる。また、下部膜上に自然酸化膜が形成される場合、これを還元させることもできる。

[0086] このように、TiN/Wが積層されたコンタクト構造物は、例えば、図14を参照して上述した実施例における導電膜210に対応することができ、ルテニウム薄膜は、下部電極242に対応することができる。上記コンタクト構造物は、例えば、DRAM(Dynamic Random Access Memory)のストレージノードコンタクト(storage node contact)に適用することができる。この場合、下部のタングステン(W)膜と下部電極のルテニウム薄膜との界面に酸化物が形成されないため、接触抵抗の増加を防止するとともに、均一の薄膜を形成することができる。

産業上の利用可能性

[0087] 以上、本発明の実施形態について詳細に説明したが、本発明の権利範囲はこれに限定されず、特許請求の範囲に記載された本発明の技術的思想から外れない範囲内で多様な修正及び変形が可能であるということは、当技術分野の通常の知識を有するものには明らかである。本発明は、半導体素子の配線構造、電極等の製造に好適であり、半導体素子の高集積化及び小型化にも対応することができる。

請求の範囲

- [請求項1] チャンバー内の基板にルテニウム含有前駆体を供給する段階と、
前記チャンバーから前記ルテニウム含有前駆体をパージする段階と、
、
前記基板に反応ガスを供給する段階と、
前記チャンバーから前記反応ガスをパージする段階と、を含み、
前記反応ガスは、前記ルテニウム含有前駆体を還元させる還元ガスであり、形成されたルテニウム薄膜は、結晶質構造を有する、原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法。
- [請求項2] チャンバー内の圧力は、ルテニウム薄膜が結晶質で蒸着される範囲から選択される、請求項1に記載の原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法。
- [請求項3] チャンバー内の圧力は、200 Torr以上である、請求項2に記載の原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法。
- [請求項4] ルテニウム薄膜の比抵抗は、 $50\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である、請求項1～請求項3のいずれかに記載の原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法。
- [請求項5] 反応ガスは、酸素を含有しないガスである、請求項1～請求項4のいずれかに記載の原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法。
- [請求項6] 反応ガスは、アンモニア (NH_3) ガス又は水素 (H_2) ガスである、請求項1～請求項5のいずれかに記載の原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法。
- [請求項7] ルテニウム含有前駆体は、dicarbonylbis(5-methyl-2,4-hexanedionato) Ru、bis(cyclopentadienyl) Ru(II)、bis(ethylcyclopentadienyl) Ru(II)、bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) (1,5-cyclooctadiene) Ru(I

ll)、(methylcyclopentadienyl)(Pyrrolyl)Ru(II)、isopropyl-methylbenzene-cyclohexadiene Ru(0) [IMBCHDRu, $C_{16}H_{22}Ru$], (ethylbenzene) (1, 3-cyclohexadiene) Ru(0) [EBCHDRu, $C_{14}H_{18}Ru$], (ethylbenzyl) (1-ethyl-1, 4-cyclohexadienyl) Ru(0) [EBECHDRu, $C_{16}H_{22}Ru$], (ethylbenzene) (1, 3-butadiene) Ru(0) [EBBDRu, $C_{12}H_{16}Ru$], tris(tetramethyl-heptane-dionate) Ru(III) [Ru(thd)₃, $Ru(C_{11}H_{19}O_2)_3$], tris(acetylacetonato) Ru(III) [Ru(acac)₃, $Ru(C_5H_7O_2)_3$], (dimethylpentadienyl)(ethylcyclopentadienyl) Ru(II), bis(N, N'-di-tert-butylacetamidinato) Ru(II) dicarbonyl, bis(2, 6, 6-trimethyl-cyclohexadienyl) Ru(II) [Ru(C_9H_{13})₂], (ethylcyclopentadienyl)(pyrrolyl) Ru(II) [ECPR], cyclopentadienylethyl(dicarbonyl) Ru [CpRu(CO)₂Et] のいずれか一つである、請求項1～請求項6のいずれかに記載の原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法。

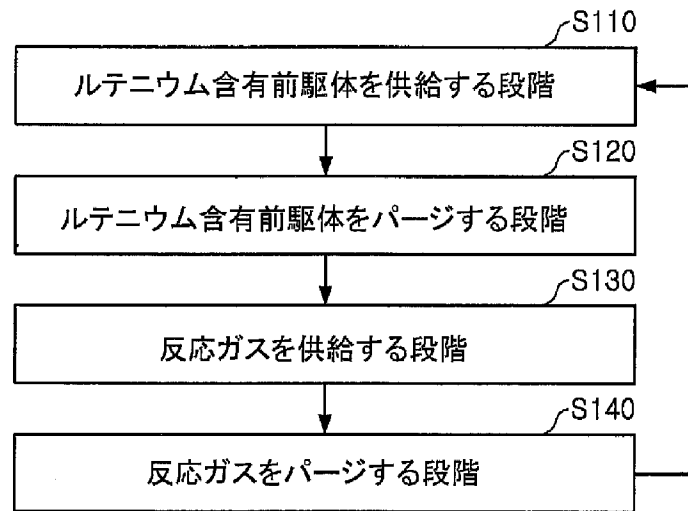
[請求項8] チャンバー内の温度は、230℃以上270℃以下の範囲である、請求項1～請求項7のいずれかに記載の原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法。

[請求項9] チャンバー内の基板にルテニウム含有前駆体を供給する段階と、前記チャンバーから前記ルテニウム含有前駆体をパージする段階と

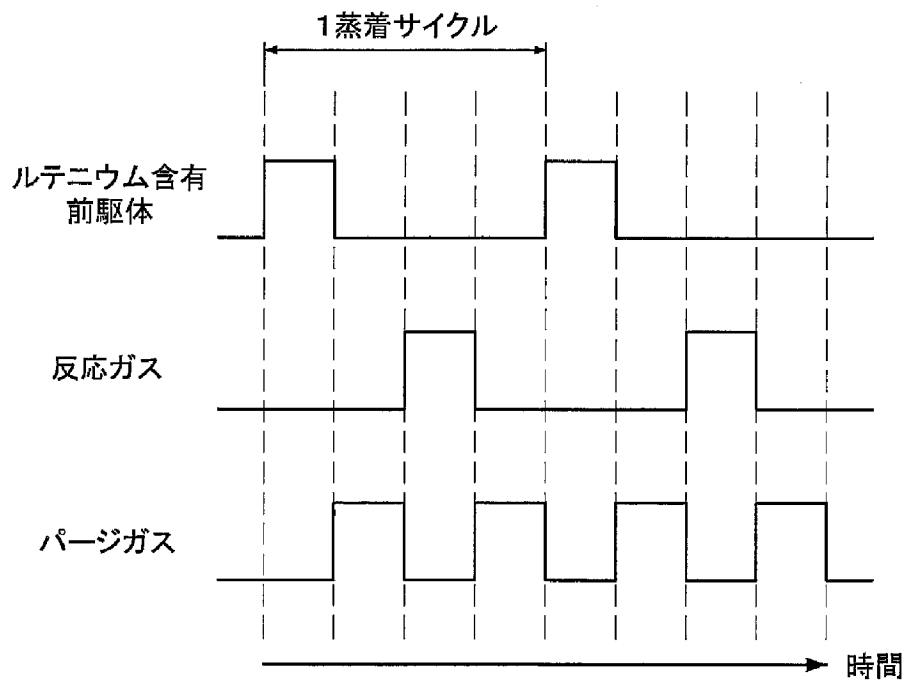
、
前記基板に反応ガスを供給する段階と、
前記チャンバーから前記反応ガスをパージする段階と、を含み、
前記チャンバー内の圧力を調節して、ルテニウム薄膜が結晶質で蒸着されるようにする、原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法
。

[請求項10] チャンバー内の圧力が増加するにつれて、ルテニウム薄膜の比抵抗が減少する、請求項9に記載の原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法。

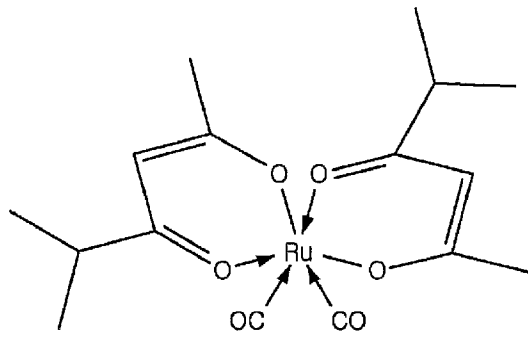
[図1]



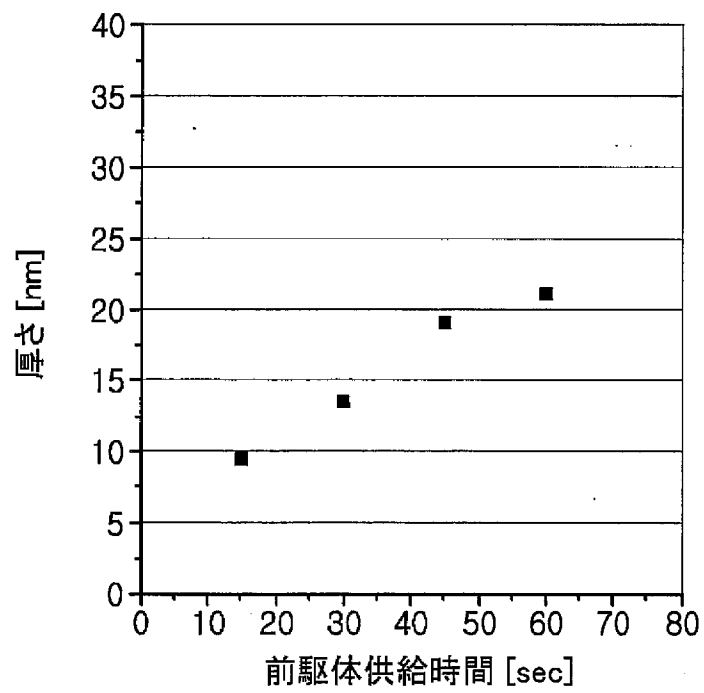
[図2]



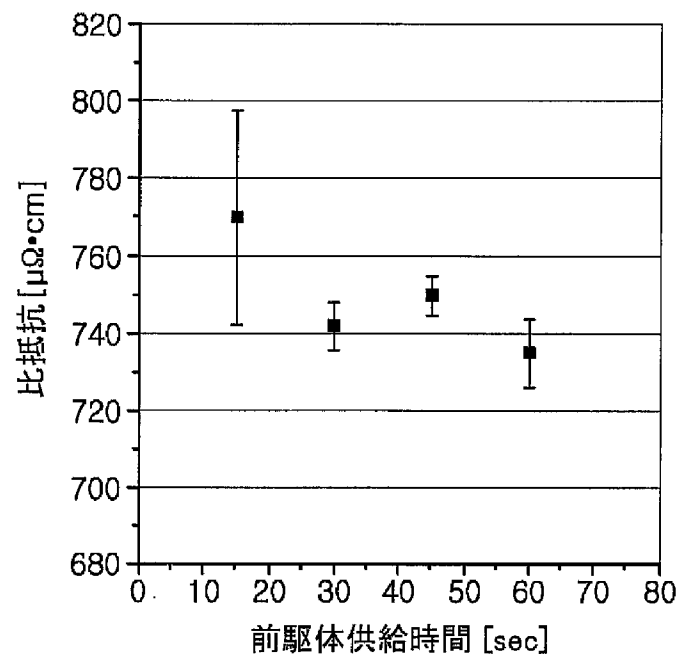
[図3]



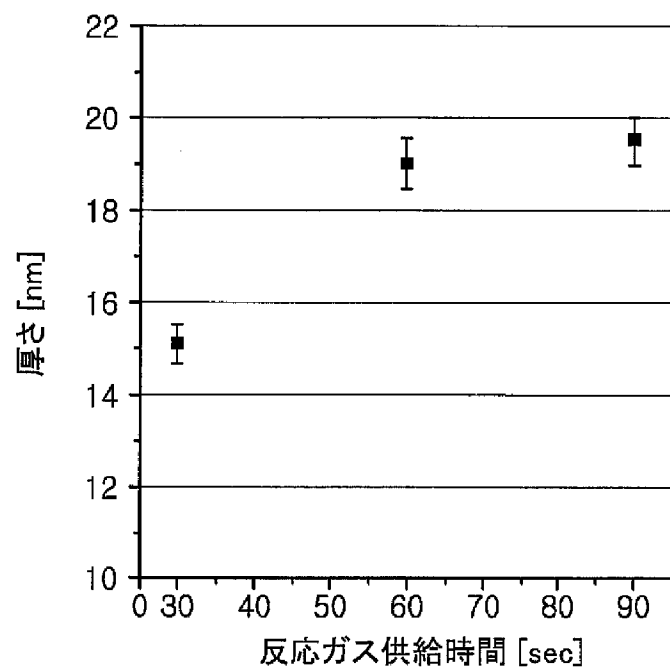
[図4a]



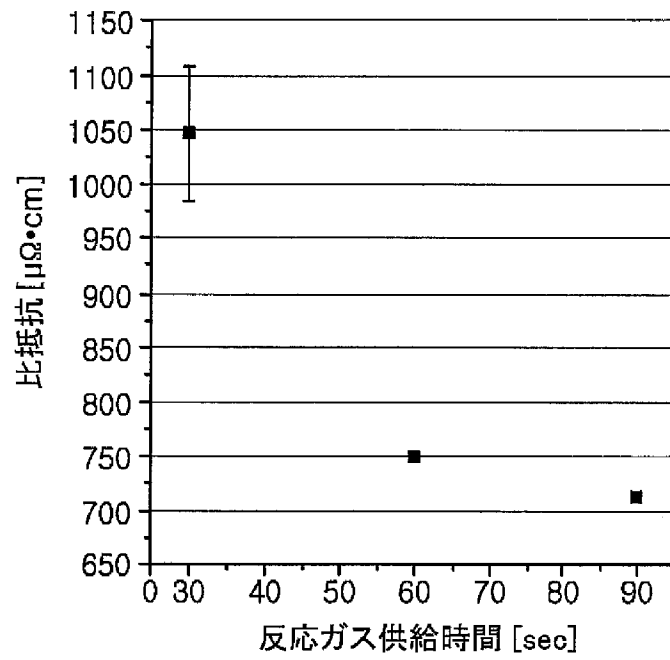
[図4b]



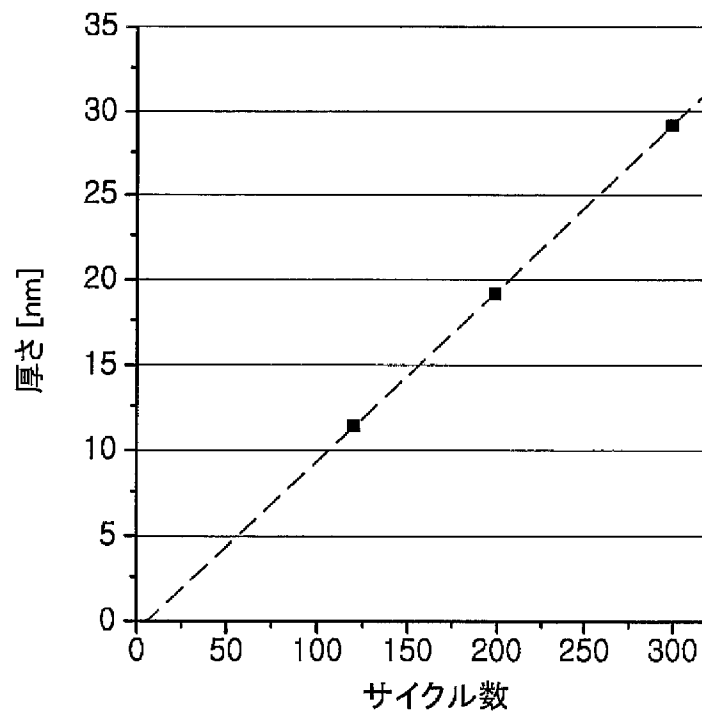
[図5a]



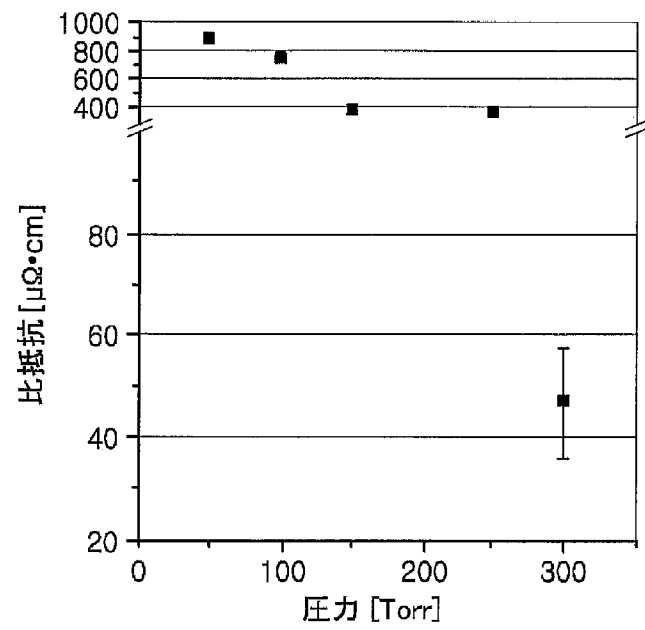
[図5b]



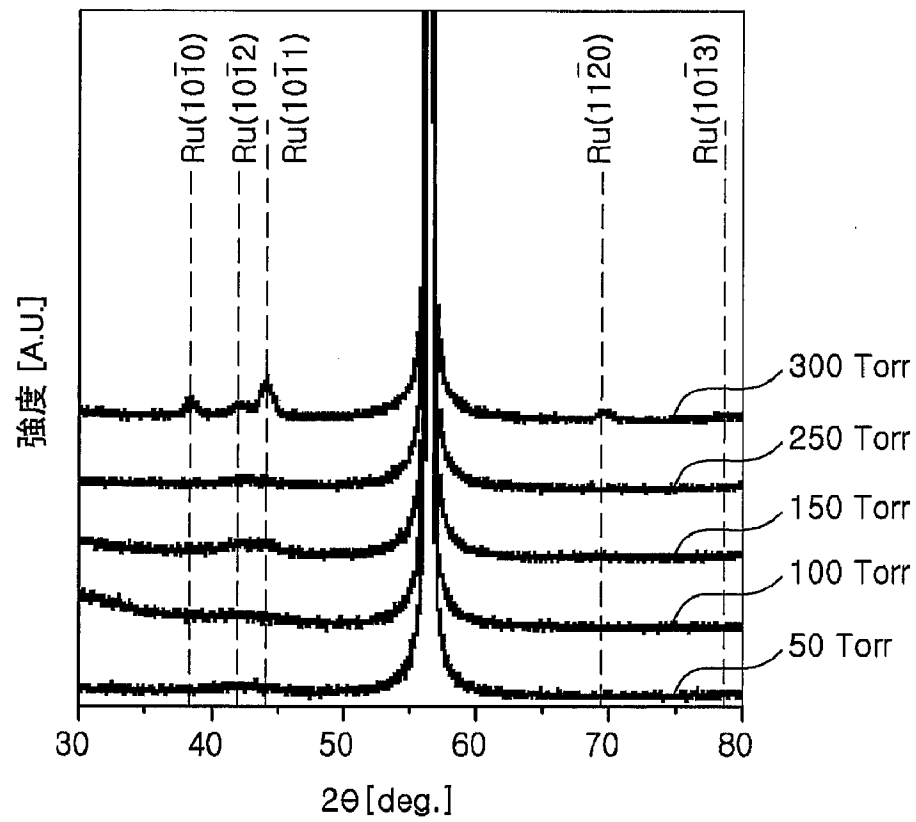
[図6]



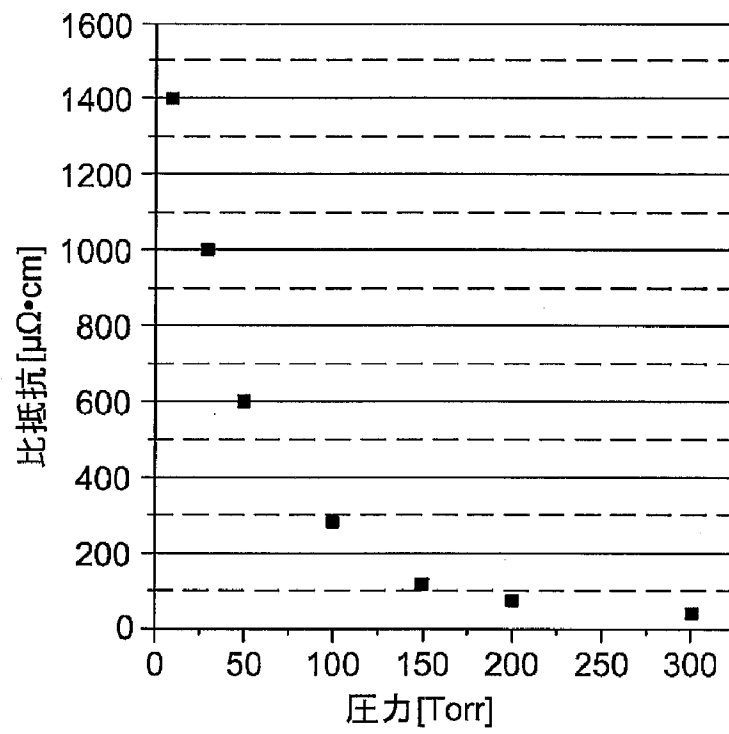
[図7]



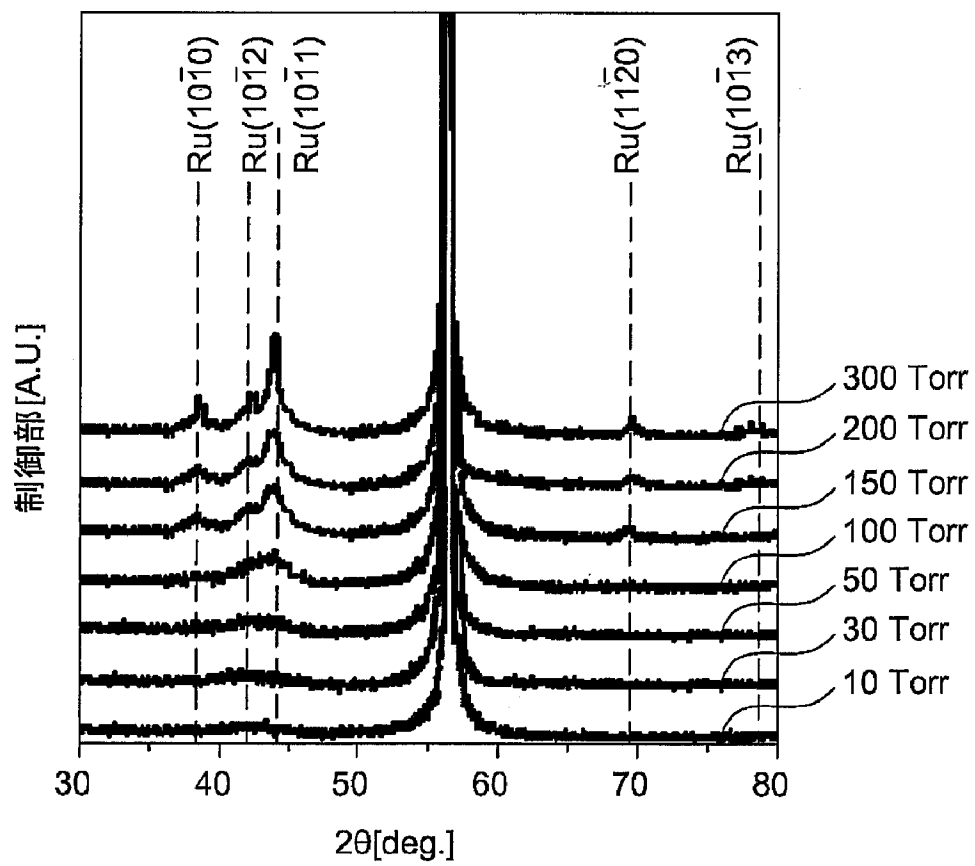
[図8]



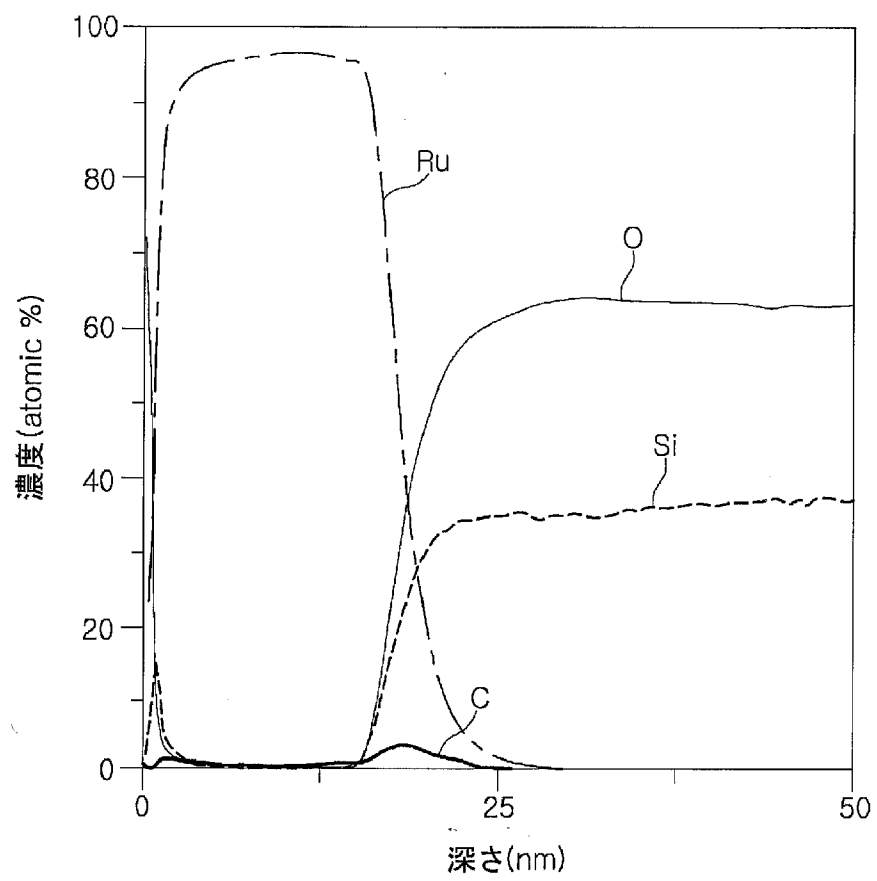
[図9]



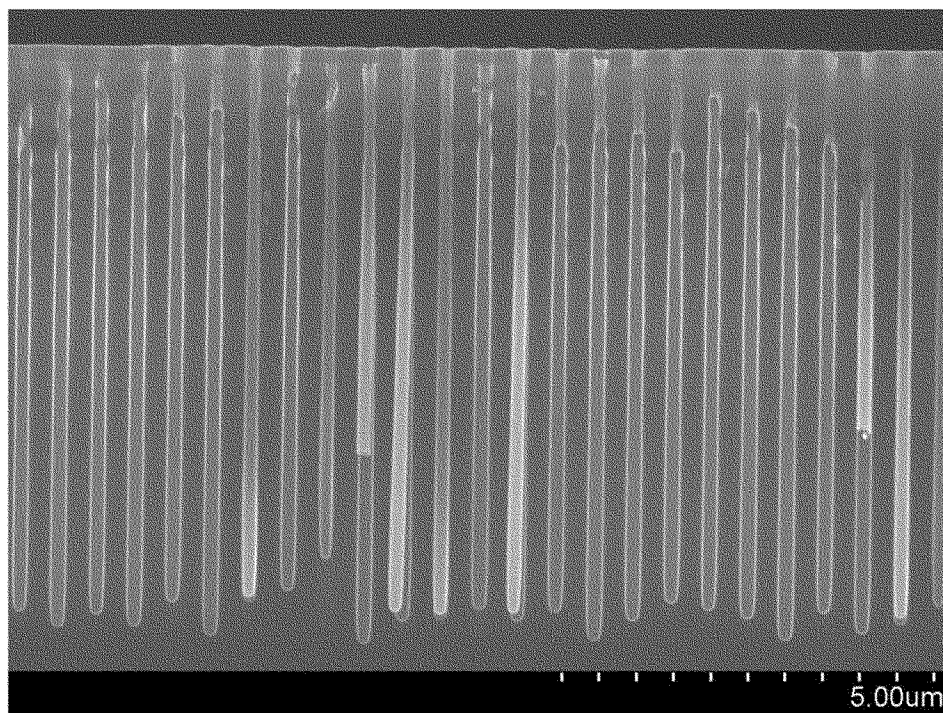
[図10]



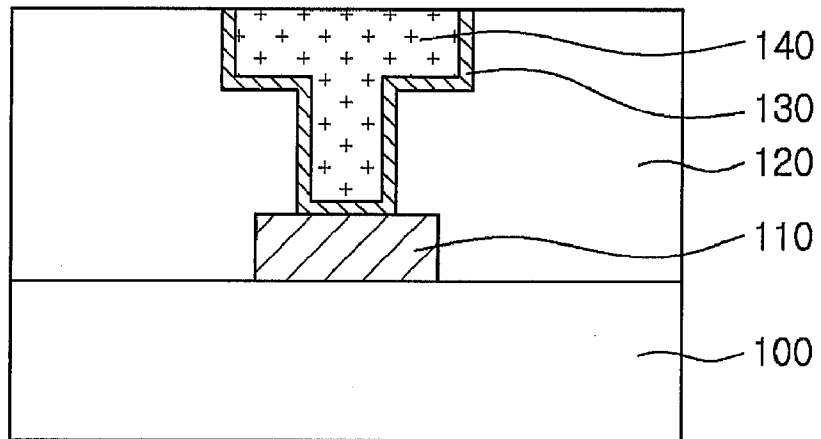
[図11]



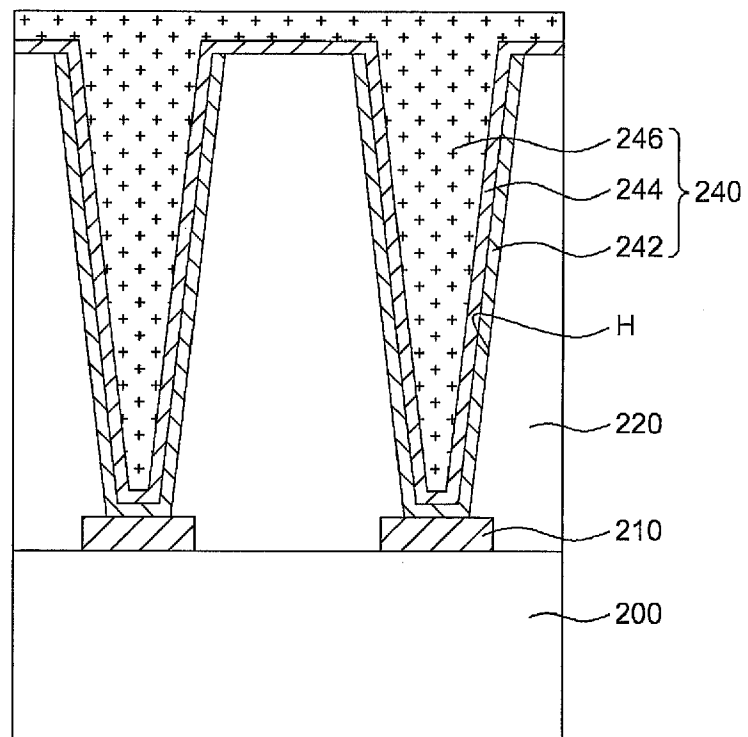
[図12]



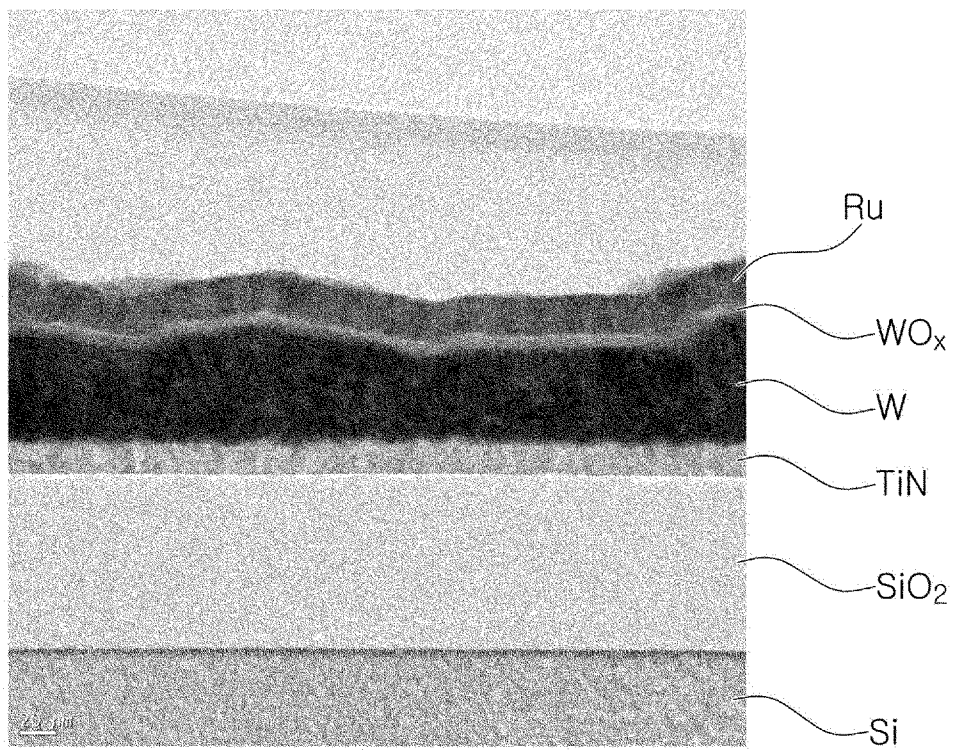
[図13]



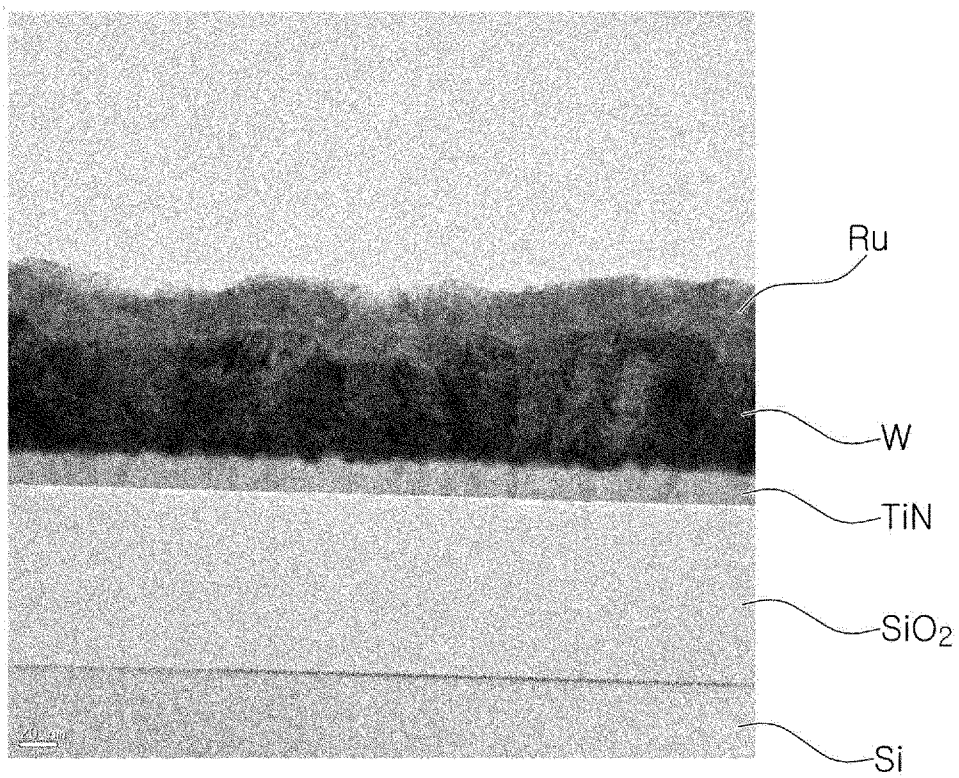
[図14]



[図15a]



[図15b]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/285(2006.01)i, C23C16/44(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)

H01L21/285, C23C16/44

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y	JP 2011-513983 A (Tokyo Electron Ltd.), 28 April 2011 (28.04.2011), paragraph [0023] & US 2009/0226611 A1 & WO 2009/109934 A1 & KR 10-2010-0124807 A & CN 101965636 A & TW 200947559 A	1-10
Y	JP 2012-6858 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 12 January 2012 (12.01.2012), paragraph [0043] & US 2011/0318488 A1 & EP 2399923 A1 & KR 10-2011-0140097 A & TW 201211301 A	1-10



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

31 July 2015 (31.07.15)

Date of mailing of the international search report

11 August 2015 (11.08.15)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070142

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-106026 A (Rohm and Haas Electronic Materials L.L.C.), 02 June 2011 (02.06.2011), paragraph [0054] & US 2011/0064879 A1 & CN 102031495 A & KR 10-2011-0029102 A & TW 201127979 A & EP 2339048 A1	1-10
A	JP 2010-165864 A (Fujitsu Semiconductor Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), paragraph [0031] (Family: none)	1-10
A	JP 2009-46440 A (Tosoh Corp.), 05 March 2009 (05.03.2009), paragraphs [0044] to [0045] (Family: none)	1-10
A	JP 2013-253035 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 19 December 2013 (19.12.2013), entire text & US 2015/0087851 A1 & WO 2013/183703 A1 & TW 201410685 A & CN 104350061 A & KR 10-2015-0014532 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L21/285(2006.01)i, C23C16/44(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. H01L21/285, C23C16/44			
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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	
Y	JP 2011-513983 A（東京エレクトロン株式会社）2011.04.28, [0023] & US 2009/0226611 A1 & WO 2009/109934 A1 & KR 10-2010-0124807 A & CN 101965636 A & TW 200947559 A	1-10	
Y	JP 2012-6858 A（田中貴金属工業株式会社）2012.01.12, [0043] & US 2011/0318488 A1 & EP 2399923 A1 & KR 10-2011-0140097 A & TW 201211301 A	1-10	
☒ 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 31.07.2015		国際調査報告の発送日 11.08.2015	
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100-8915 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） 河合 俊英 電話番号 03-3581-1101 内線 3559	50 3238

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2011-106026 A (ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ, エル. エル. シー.) 2011.06.02, [0054] & US 2011/0064879 A1 & CN 102031495 A & KR 10-2011-0029102 A & TW 201127979 A & EP 2339048 A1	1-10
A	JP 2010-165864 A (富士通セミコンダクター株式会社) 2010.07.29, [0031] (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2009-46440 A (東ソー株式会社) 2009.03.05, [0044]-[0045] (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2013-253035 A (田中貴金属工業株式会社) 2013.12.19, 全文 & US 2015/0087851 A1 & WO 2013/183703 A1 & TW 201410685 A & CN 104350061 A & KR 10-2015-0014532 A	1-10