

(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 2010/147141 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/28 (2006.01) H01L 21/285 (2006.01)
C23C 16/02 (2006.01) H01L 21/3205 (2006.01)
C23C 16/20 (2006.01) H01L 23/52 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/060191
- (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 2009-142963 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). 国立大学法人東北大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 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). 伊藤 仁 (ITOH, 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). 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). 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). 佐藤 浩(SATO, Hiroshi) [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). 根石 浩司(NEISHI, Koji) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 小池 淳一(KOIKE, Junichi) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

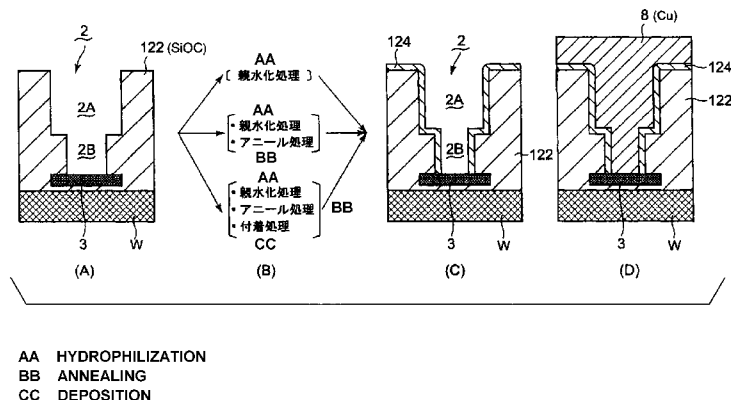
- (74) 代理人: 勝沼 宏仁, 外(KATSUNUMA, Hirohito et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: FILM DEPOSITION METHOD, PRETREATMENT DEVICE, AND TREATING SYSTEM

(54) 発明の名称: 成膜方法、前処理装置及び処理システム

[図4]



(57) Abstract: A film deposition method is disclosed in which a thin film comprising manganese is formed on an object to be treated (W) which has, formed on a surface thereof, an insulating layer (122) constituted of a low-k film and having a recess (2). The method comprises a hydrophilization step in which the surface of the insulating layer is hydrophilized to make the surface hydrophilic and a thin-film formation step in which the surface of the hydrophilized insulating layer is subjected to a film deposition treatment with a manganese-containing material to form a thin film comprising manganese thereon. Thus, a thin film comprising manganese, e.g., an MnOx film, is efficiently formed on the surface of the insulating layer constituted of a low-k film, which has a low dielectric constant.

(57) 要約: 凹部(2)を有するlow-k膜からなる絶縁層(122)が表面に形成された被処理体(W)にMnを含む薄膜を形成する成膜方法において、絶縁層の表面に親水化処理を施して親水性の表面にする親水化工程と、親水化処理の行われた絶縁層の表面にMn含有原料を用いて成膜処理を施すことによりMnを含む薄膜を形成する薄膜形成工程とを有する。これにより、比誘電率の低いlow-k膜からなる絶縁層の表面にMnを含む薄膜、例えばMnOx膜を効率的に形成する。

WO 2010/147141 A1



(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))

明 細 書

発明の名称： 成膜方法、前処理装置及び処理システム

技術分野

[0001] 本発明は、半導体ウエハ等の被処理体の表面に形成された凹部を有する Low-k 膜からなる絶縁膜内に Mn を含む薄膜を成膜する技術に関する。

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（ TaN ）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 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 13 を参照して説明する。図 13 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）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 of の微細化に伴ってその幅、或いは内径は例えば 120 nm 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 13（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 13（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 13（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 Ta 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 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 SiO_2 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 MnO_x (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 MnO_x 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 $MnSi_xO_y$ 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 MnO_x 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、Low-k膜からなる絶縁層の表面にMn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、前処理装置及び処理システムを提供するものである。

[0010] 本発明者等は、Low-k膜からなる絶縁層の表面に MnO_x を堆積させる方法について鋭意研究した結果、 MnO_x の成膜処理を行う前に絶縁層の表面をプラズマに曝す等の親水化処理を施して絶縁層の濡れ性を良好にすることにより、 MnO_x の薄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、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Mnを含む薄膜を形成する成膜方法において、前記絶縁層の表面に親水化処理を施して親水性の表面にする親水化工程と、前記親水化処理の行われた前記絶縁層の表面にMn含有原料を用いて成膜処理を施すことによりMnを含む薄膜を形成する薄膜形成工程と、を有する成膜方法が提供される。

本発明の第2の観点によれば、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Mnを含む薄膜を形成する成膜方法において、前記絶縁層の表面に親水化処理を施して親水性の表面にする親水化工程と、前記親水化処理の行われた前記絶縁層の表面にMn含有原料ガスを用いて成膜処理を施すことによりMnを含む薄膜を形成する薄膜形成工程と、を有する成膜方法が提供される。

上記のようにMnを含む薄膜を成膜する前にlow-k膜の表面を親水化することにより、Mn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となる。

[0012] 前記親水化処理は、前記絶縁層に対してプラズマ処理を施すことにより実行することができる。このプラズマ処理では、酸素含有ガス及び／又は希ガスを用いることができる。

[0013] 前記親水化処理は、紫外線と酸素含有ガスとを用いて前記絶縁層の表面の改質を行う紫外線オゾン処理を施すことにより実行することもできる。

[0014] 前記親水化処理は、前記絶縁層の表面に対してガスクラスタイオンビームを照射するGCIB処理を施すことにより実行することもできる。

[0015] 前記親水化処理は、前記絶縁層の表面に波長が425nmの可視光を照射する可視光照射処理を施すことにより実行することもできる。

[0016] 前記薄膜形成工程の前には、前記絶縁層を前記薄膜形成工程におけるプロセス温度よりも高い温度でアニール処理して前記絶縁層中の水分を抜くアニール工程を行うことができる。

[0017] 前記薄膜形成工程の前には、前記絶縁層の表面に水及び／又は酸素含有ガスを付着させる付着処理を施す付着工程を行うこともできる。

[0018] 前記low-k膜は、比誘電率が4.1よりも小さい誘電率材料からなる膜として定義される。前記low-k膜は、SiOC膜とSiO膜とSiOF膜とSiC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つ以上の膜により構成することができる。

[0019] 前記Mn含有原料は、 $Cp_2Mn [=Mn(C_5H_5)_2]$ 、 $(MeCp)_2Mn [=Mn(CH_3C_5H_4)_2]$ 、 $(EtCp)_2Mn [=Mn(C_2H_5C_5H_4)_2]$ 、 $(i-PrCp)_2Mn [=Mn(C_3H_7C_5H_4)_2]$ 、 $MeCpMn(CO)_3 [= (CH_3C_5H_4)Mn(CO)_3]$ 、 $(t-BuCp)_2Mn [=Mn(C_4H_9C_5H_4)_2]$ 、 $CH_3Mn(CO)_5$ 、 $Mn(DPM)_3 [=Mn(C_{11}H_{19}O_2)_3]$ 、 $Mn(DMPD)(EtCp) [=Mn(C_7H_{11}C_2H_5C_5H_4)]$ 、 $Mn(acac)_2 [=Mn(C_5H_7O_2)_2]$ 、 $Mn(DPM)_2 [=Mn(C_{11}H_{19}O_2)_2]$ 、 $Mn(acac)_3 [=Mn(C_5H_7O_2)_3]$ 、 $Mn(hfac)_2 [=Mn(C_5HF_6O_2)_3]$ 、 $((CH_3)_5Cp)_2Mn [=Mn((CH_3)_5C_5H_4)_2]$ 、 $[Mn(iPr-AMD)_2] [=Mn(C_3H_7NC(CH_3)NC_3H_7)_2]$ 、 $[Mn(tBu-AMD)_2] [=Mn(C_4H_9NC(CH_3)NC_4H_9)_2]$ よりなる群から選択される1以上の材料とすることができる。

[0020] 本発明の第3の観点によれば、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Mnを含む薄膜を形成する前に行われる前処理を実施する前処理装置において、排気が可能になされた処理容器と、前記処理容器内に設けられて前記被処理体を載置するための載置台構造と、前記被処理体を加熱する加熱手段と、前記処理容器内へガスを導入するガス導入手段と、前記ガス導入手段へ、希ガスと水蒸気と酸素含有ガスとを供給することができるガス供給手段と、前記絶縁層の表面を親水化する親水化手段と

、装置全体を制御して前記被処理体にアニール処理と付着処理と親水化処理とを施すようにする装置制御部と、を備えた前処理装置が提供される。

前記親水化手段は、プラズマ発生手段、紫外線照射手段、G C I B処理手段および波長が425nmの可視光照射手段の内のいずれか1つとすることができる。

[0021] 本発明の第4の観点によれば、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Mnを含む薄膜を形成する処理システムにおいて、内部に前記被処理体を搬送するための搬送機構を有する共通搬送室と、前記共通搬送室に連結されて前記被処理体に対して親水化処理を施す親水化処理装置と、前記共通搬送室に連結されて前記被処理体に対してMnを含む薄膜を形成する成膜処理を施す成膜処理装置と、処理システム全体の動作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。

前記親水化処理装置は、プラズマ処理装置、紫外線照射処理装置、ガスクラスタイオンビーム照射処理装置および波長が425nmの可視光を照射する可視光照射処理装置の内のいずれか1つの処理装置とすることができる。

[0022] 前記共通搬送室に、前記被処理体に対してアニール処理を施すアニール処理装置を連結することができる。

前記共通搬送室に、前記被処理体に対して水及び／又は酸素含有ガスを付着させる付着処理を施す付着処理装置を連結することもできる。

[0023] 本発明の第5の観点によれば、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Mnを含む薄膜を形成する処理システムにおいて、内部に前記被処理体を搬送するための搬送機構を有する共通搬送室と、前記共通搬送室に連結された前述の前処理装置と、前記共通搬送室に連結されて前記被処理体に対してMnを含む薄膜を形成する成膜処理を施す成膜処理装置と、処理システム全体の動作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

[0024] [図1]本発明方法を実施するための処理システムの一例を示す概略構成図である。

[図2]親水化処理とアニール処理と付着処理の3つの処理を行うことができる前処理装置を示す概略断面図である。

[図3]マンガン酸化物を成膜する成膜装置を示す概略断面図である。

[図4]本発明の成膜方法の全体を説明するための全体説明図である。

[図5]本発明の成膜方法の第1実施例を示すフローチャートである。

[図6]本発明の成膜方法の第2実施例を示すフローチャートである。

[図7]本発明の成膜方法の第3実施例を示すフローチャートである。

[図8]絶縁層の表面を親水化処理した時の変化の態様の一例を示す図である。

[図9]プラズマ処理時間とXRF膜厚(MnO_x換算)との関係を示すグラフである。

[図10]Low-k膜(SiOC)の表面の濡れ性の状態を示す図である。

[図11]加速負荷試験をおこなった時のウエハのMnO_x膜を中心とする断面を示す模式図である。

[図12]図11中の特定部分の元素の分析結果を示すグラフである。

[図13]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

[0025] 以下に、本発明に係る成膜方法、前処理装置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。図1は本発明方法を実施するための処理システムの一例を示す概略構成図、図2は親水化処理とアニール処理と付着処理の3つの処理を行うことができる前処理装置を示す概略断面図、図3はマンガン酸化物を成膜する成膜装置を示す概略断面図、図4は本発明の成膜方法の全体を説明するための全体説明図、図5は本発明の成膜方法の第1実施例を示すフローチャート、図6は本発明の成膜方法の第2実施例を示すフローチャート、図7は本発明の成膜方法の第3実施例を示すフローチャート、図8は絶縁層の表面を親水化処理した時の変化の態様の一例を示す図である。

- [0026] 図 1 に示すように、本発明に係る処理システム 10 は、被処理体である半導体ウエハ W を搬送する搬送機構 12 を内部に備えた共通搬送室 14 を有している。この共通搬送室 14 は、内部が真空排気可能になされており、通常の運用時には減圧雰囲気になされている。上記搬送機構 12 は、ウエハ W を保持するために 2 つのピック 12 A、12 B を有しており、旋回及び屈伸可能になされて、後述するように各種処理装置やロードロック室に対してウエハ W を搬入・搬出させることができるようになっている。
- [0027] 図示例では上記共通搬送室 14 は、六角形状に成形されており、この六角形の内の隣り合う 2 辺に対して開閉可能になされたゲートバルブ G を介してロードロック室 16、18 が連結されている。このロードロック室 16、18 は、真空排気及び大気圧復帰が可能になされており、ウエハ W の搬入、搬出時に大気圧雰囲気と真空雰囲気とに交互に繰り返され、共通搬送室 14 内の真空状態を維持したままウエハ W を搬出入させることができるようになっている。そして、各ロードロック室 16、18 の内部には、ウエハ W を一時的に支持する支持台 20 がそれぞれ設けられている。
- [0028] また上記各ロードロック室 16、18 の反対側には、ゲートバルブ G を介して横長の箱状になされたローダ室 22 が連結されている。このローダ室 22 の長手方向の一辺には、複数のカセット台 24 が取り付けられており、この上に複数枚のウエハ W を収容することができるカセット 26 を載置できるようになっている。そして、この各カセット 26 が取り付けられたローダ室 22 の側壁には、開閉可能になされたゲートドア 27 が設けられており、このゲートドア 27 を開いてローダ室 22 内との間でウエハ W の搬出入を行うことができるようになっている。
- [0029] また、このローダ室 22 内には、その長手方向に沿って移動可能になされた搬送アーム 28 が設けられている。この搬送アーム 28 は、旋回及び屈伸可能になされた 2 つのピック 28 A、28 B を有しており、このピック 28 A、28 B でウエハ W を保持して搬送できるようになっている。また上記横長のローダ室 22 の一端には、ウエハ W の位置合わせ及び方向合わせを行う

オリエンタ 30 が設けられている。

[0030] ここでウエハWの一連の流れについて説明する。まず未処理のウエハWを収容したカセット 26 がローダ室 22 に設けたいずれかのカセット台 24 に載置されると、このカセット 26 内のウエハWは搬送アーム 28 によって大気圧雰囲気 of ロータ室 22 内に取り込まれる。そして、このウエハWは、搬送アーム 28 によってオリエンタ 30 まで搬送されて、ここでウエハWに形成されているノッチやオリエンテーションフラットを基に位置合わせ及び方向合わせが行われる。このウエハWは再度、搬送アーム 28 により搬送されていずれか一方のロードロック室、例えばロードロック室 16 内へ搬入される。

[0031] このロードロック室 16 内は大気圧から真空雰囲気になされた後に、このロードロック室 16 内に収容されたウエハWは、共通搬送室 14 内に設けられた搬送機構 12 により受け取られて、この共通搬送室 14 内へ搬入されることになる。そして、この未処理のウエハWは、上記搬送機構 12 により後述する各処理装置内へ搬入されると共に、各処理装置において所定の各処理が施されることになる。その後、この処理済みのウエハWは、上記いずれか一方のロードロック室、例えばロードロック室 18 を介してローダ室 22 側へ搬出され、更に、処理済みのウエハWを収容する所定のカセット 26 内へ収容されることになる。

[0032] 次に、上記共通搬送室 14 に連結される各処理装置について説明する。図 1 においては、六角形状の共通搬送室 14 に対して複数、すなわちここでは 4 つの処理装置が、それぞれゲートバルブ G を介して連結されて、いわゆるクラスタツール構造になされている。上記 4 つの処理装置は、ウエハWに対して親水化処理を行う親水化処理装置 32 と、ウエハWに対してアニール処理を行うアニール処理装置 34 と、ウエハWに対して水分等を付着させる付着処理装置 36 と、ウエハWに対して Mn を含む薄膜、例えば MnO_x 膜を形成する成膜処理装置 38 よりなる。

[0033] ここで、本発明方法を実施するために必要な処理装置は、親水化処理装置

32と成膜処理装置38であり、他の処理装置、すなわちアニール処理装置34と付着処理装置36は必要に応じて設けるようにすればよい。上記親水化処理装置32は、ウエハWの表面に形成されている絶縁層の表面に対して親水化処理を施して親水性の表面にするものである。この親水化処理の方法としては、ここでは以下に示す4種類を挙げることができ、いずれの親水化処理を行ってもよい。

[0034] 第1の親水化処理は、ウエハWの絶縁層に対して酸素含有ガス及び／又は希ガスを用いてプラズマ処理を施すことを内容とし、この場合には親水化処理装置32としてはプラズマ処理装置が用いられ、図1ではプラズマ処理装置が用いられている場合を示している。第2の親水化処理装置は、ウエハWの絶縁層に対して紫外線と酸素含有ガスとを用いて表面の改質を行う表面改質処理を施すことを内容とし、この場合には親水化処理装置32としては紫外線照射処理装置が用いられる。

[0035] 第3の親水化処理は、ウエハWの絶縁層の表面に対してガスクラスターイオンビームを照射するGCIB (G a s s C l u s t e r I o n B e a m) 処理を施すことを内容とし、この場合には親水化処理装置32としてガスクラスターイオンビーム照射処理装置が用いられる。第4の親水化処理は、ウエハWの絶縁層の表面に対して波長が425nmの可視光を照射して可視光照射処理を施すことを内容とし、この場合には親水化処理装置32として可視光照射処理装置が用いられる。尚、波長425nmの可視光(紫色)はシリコンとメチル基($\text{Si}-\text{CH}_3$)の結合エネルギーに相当し、このメチル基を効率的に切断することができる波長である。上述したように、上記親水化処理装置32としては、上記4種類の処理装置のいずれか1つの処理装置を用いる。

[0036] また、上記アニール処理装置34では、ウエハWを所定のプロセス温度に加熱し、ウエハWに形成されている絶縁層中の水分を蒸発させて抜くようになっている。この場合、プロセス温度は、上記成膜処理装置38におけるプロセス温度よりも高い温度になるように設定する。このアニール処理におい

ては、処理装置内に不活性ガス、例えば N_2 や Ar 、 He 等の希ガスを流すのがよい。また上記付着処理装置36では、ウエハWの絶縁層の表面に薄膜の堆積を促進させるために水（水蒸気）及び／又は酸素含有ガスを付着させるようになっている。

[0037] <前処理装置>

また上記3つの処理装置、すなわち親水化処理装置32とアニール処理装置34と付着処理装置36をまとめて1つの前処理装置として構成することができる。図2は、このような前処理装置を示す断面図である。図示するように、この前処理装置42は、アルミニウム合金等により成形された円筒体状の処理容器44を有しており、この処理容器44は接地されている。この処理容器44の側壁には搬出入口46が設けられ、この搬出入口46はゲートバルブGを介して共通搬送室14に連結されており、ウエハWを搬出入できるようにしている。

[0038] またこの処理容器44の底部には排気口48が形成されており、この排気口48には排気手段50が接続されている。この排気手段50は、上記排気口48に接続された排気通路51を有しており、この排気通路51には、バタフライ弁のような圧力調整弁52及び真空ポンプ54が順次介設されて、処理容器44内の雰囲気圧を圧力調整しつつ真空引きできるようになっている。また、上記処理容器44の天井部には、ガス導入手段として例えばシャワーヘッド56が設けられており、このガス噴射面に設けたガス孔56Aより必要なガスを処理容器44内へ導入できるようになっている。そして、このシャワーヘッド56には、必要なガスを供給するガス供給手段58が接続されている。

[0039] このガス供給手段58は、上記シャワーヘッド56のガス入口56Bに接続されたガス通路60を有している。このガス通路60の上流側は複数に分岐されて分岐路62となっており、各分岐路62の途中には、マスフローコントローラのような流量制御器64や開閉弁66がそれぞれ介設されており、必要なガスを流量制御しつつ供給できるようになっている。ここでは希ガ

スとして A_r 、酸素含有ガスとして酸素、またはオゾン、或いは両者の混合ガス、不活性ガスとして N_2 、水分（水蒸気、 H_2O ）をそれぞれ必要に応じて供給できるようになっている。なお水分は不活性ガスによるバブリング法での供給としてもよい。

[0040] また処理容器44内には、上記ウエハWを載置するための載置台構造68が設けられている。この載置台構造68は、容器底部より起立された支柱70と、この支柱70の上端部に設けられた円板状の例えばセラミック製の載置台72とにより構成されている。そして、この載置台72に加熱手段として例えば抵抗加熱ヒータ74が設けられており、この載置台72上に載置されたウエハWを所望の温度に加熱するようになっている。そして、この抵抗加熱ヒータ74には、給電線76を介してヒータ電源78が接続されており、必要な給電を行うようになっている。

[0041] そして、この前処理装置42は、ウエハWの絶縁層の表面を親水化する親水化手段80を有している。具体的には、ここでは親水化手段80として、処理容器44内にプラズマを発生させるプラズマ発生手段82が設けられている。このプラズマ発生手段82は、上記載置台72内の上部に埋め込まれた下部電極84を有しており、この下部電極84には給電線86が接続されている。そして、この給電線86は、途中にマッチング回路88を介して高周波電源90に接続されており、この下部電極84と、これに対向する上部電極であるシャワーヘッド56との間に必要に応じて高周波電力を印加して処理空間92にプラズマを生成できるようになっている。この高周波電力の周波数としては、例えば13.56MHzを用いることができるが、この周波数に特に限定されるものではない。

[0042] また、この前処理装置42の全体動作を制御するために、例えばコンピュータ等よりなる装置制御部94を有しており、この装置制御部94は動作に必要なコンピュータに読み取り可能なプログラムを記憶する記憶媒体96を有している。この記憶媒体96は、フレキシブルディスク、CD（Compact Disc）、ハードディスク、フラッシュメモリ或いはDVD等より

なる。

[0043] これにより、この前処理装置 42 において、上記親水化処理、アニール処理及び付着処理を連続的に行うことができるようになっている。尚、この前処理装置 42 で、親水化処理のみ、或いは親水化処理に加えてアニール処理と付着処理の内のいずれか一方のみを行うようにしてもよい。また、ここではプラズマ発生手段 82 として平行平板型（容量結合型）のプラズマ発生手段を用いた場合を例にとって説明したが、これに代えて、誘導結合型のプラズマ発生手段、ヘリコン波励起型のプラズマ発生手段、マイクロ波励起表面波プラズマ発生手段 [RLSA (Radial Line Slot Antenna) マイクロ波プラズマや SPA (Slot Plane Antenna) プラズマを含む]、電子サイクロトロン共鳴プラズマ発生手段、リモートプラズマ発生手段等を用いることができる。

[0044] <成膜処理装置>

次に図 3 も参照して成膜処理装置 38 の概略構成について説明する。この成膜処理装置 38 は、前述したようにウエハ W の絶縁層の表面に Mn 含有原料ガス（以下「Mn 原料ガス」とも称する）を用いて Mn を含む薄膜を形成するものである。この成膜処理装置 38 としては、例えば特開 2009-016782 号公報に開示されたような成膜装置に類似する成膜装置を用いることができる。

[0045] 図 3 に示すように、この成膜処理装置 38 は、内部雰囲気真空排気可能になされた処理容器 100 を有しており、この処理容器 100 の側壁には搬出入口 102 が設けられ、この搬出入口 102 はゲートバルブ G を介して共通搬送室 14 に連結されている。この処理容器 100 内には、容器底部より起立された載置台 104 が設けられており、この載置台 104 内には加熱手段として抵抗加熱ヒータ 106 が埋め込まれている。これにより、載置台 104 の上面に載置したウエハ W を所定の温度に加熱し得るようになっている。

[0046] また処理容器 100 の天井部には、ガス導入手段としてシャワーヘッド 1

08が設けられている。このシャワーヘッド108内には、ガス拡散空間110が形成されており、このガス拡散空間110と処理空間112とを連通させてガス噴出孔114が形成されている。そして、このガス拡散空間にMn原料ガスを流量制御しつつ流すようになっている。この場合、上記Mn原料ガスは、H₂やN₂や希ガス等のキャリアガスと共に流され、ここではキャリアガスとしてH₂ガスが用いられている。

[0047] またMn原料ガスとしては、マンガンを含む有機金属材料である(EtCp)₂Mn [=Mn(C₂H₅C₅H₄)₂]を用いることができる。そして、上記Mn原料ガスは、ガス噴出孔114より処理空間112に供給されてウエハWの表面に到達し、そこで分解して熱CVD反応によってウエハW上の絶縁層の表面に第1の金属を含む薄膜としてMnO_x膜を成膜するようになっている。この場合、ウエハWの表面で分解して生じたマンガンが絶縁層の酸素成分と結合して上記MnO_x膜が形成される。尚、この成膜処理装置38は単に一例を説明したに過ぎず、これに限定されず、他の成膜方法、例えばPVD法によってMnO_x膜を形成するようにしてもよい。

[0048] そして、図1に戻って、このように形成された処理システム10の全体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116を有しており、このシステム制御部116は動作に必要なコンピュータに読み取り可能なプログラムを記憶する記憶媒体120を有している。この記憶媒体120は、フレキシブルディスク、CD(Compact Disc)、ハードディスク、フラッシュメモリ或いはDVD等よりなる。各処理装置32～38の動作は、このシステム制御部116の支配下で動作することになり、これにより後述する各処理が行われる。

[0049] <本発明方法の説明>

次に、以上のように構成された処理システム10を用いて行われる本発明方法について説明する。図4は本発明の成膜方法の全体を説明するための全体説明図、図5は本発明の成膜方法の第1実施例を示すフローチャート、図6は本発明の成膜方法の第2実施例を示すフローチャート、図7は本発明の

成膜方法の第3実施例を示すフローチャート、図8は絶縁層の表面を親水化処理した時の変化の態様の一例を示す図である。

[0050] まず、半導体ウエハWが本発明方法に関して未処理の状態では、図4（A）に示す状態になされており、絶縁層がTEOSにより形成された SiO_2 膜から比誘電率の低い絶縁層122に変更した点を除いて図13（A）に示す構造（バリヤ層4を除く）と同様な構造になされている。すなわち、半導体ウエハWに形成された例えばLow-k膜（ SiCO ）と呼ばれる比誘電率の低い材料よりなる絶縁層（層間絶縁膜）122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。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。

[0051] 具体的には、上記凹部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、図示を省略して形状を単純化して記載している。

[0052] そして、図4（A）に示すようなウエハWに対して、前処理として図4（B）に示すような前処理を施して絶縁層122の表面を親水化する（S1）。その後、図4（C）に示すように上記絶縁層122の表面及び凹部2内の露出面に第1の金属を含む薄膜124を形成する薄膜形成工程を行う（S2）。そして絶縁層122の表面が親水性表面になっているので、薄膜124

は効率的に堆積されることになる。ここで薄膜 124 は前述したように、 MnO_x 膜よりなり、この MnO_x 膜はバリヤ層として機能する。

[0053] そして、この薄膜 124 の表面（凹部 2 内の露出面も含む）にスパッタリング等により銅のシード膜を形成し、更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 4（D）参照）。その後は、上記ウエハ表面の余分な金属膜 8、シード膜及びバリヤ層 124 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。

[0054] ここで図 4（B）に示す前処理について詳しく説明する。この前処理には、図 5 に示す第 1 実施例と図 6 に示す第 2 実施例と図 7 に示す第 3 実施例が存在し、いずれの実施例を行ってもよい。

[0055] <第 1 実施例>

まず、図 5 に示す第 1 実施例は絶縁層 122 の表面に親水化処理を施す上記親水化工程 S1 を行って、次に薄膜 124、ここでは MnO_x 膜を形成する成膜処理を施す薄膜形成工程 S2 を行っている。上記親水化処理には、前述したようにプラズマ処理と紫外線オゾン処理と GCIB 処理と可視光照射処理の 4 つの処理方法があり、これらの 4 つの処理方法の内のいずれか 1 つの処理方法を選択して行う。

[0056] （プラズマ処理）

ここでは、親水化処理の第 1 例としてプラズマ処理を選択した場合について主に説明する。このプラズマ処理は、図 1 中の親水化処理装置 32 で行うことができる（図 2 に示す前処理装置 42 で行うこともできる）。このプラズマ処理では Ar 等の希ガスの雰囲気中、または O_2 等の酸素含有雰囲気中、或いは両ガスの混合ガス雰囲気中でプラズマを発生し、絶縁層 122 の表面を親水化する。この絶縁層 122 を構成する $Low-k$ 膜 ($SiOC$) は、一般的にはトリメチルシラン等の有機材料を用いて形成するので、図 8（A）に示すように、表面はメチル基 ($-CH_3$) で終端しており、疎水面となっている。そして、この絶縁層 122 の表面をプラズマに曝して親水化処理を

施すことにより、上記メチル基は切断されて図8（B）に示すように—OH基やSi—O—Siの結合となり、これによって表面は親水化されることになる。このように絶縁層122の表面が親水化されると、この後工程における薄膜形成工程においてMnO_x膜の堆積を効率的に行うことが可能となる。

[0057] このプラズマ処理は、後述するように少なくとも僅か数秒程度行えば、その効果を発揮することができる。またプラズマ処理時のプロセス圧力や印加する高周波の電力も特に限定されないが、実用的にはプロセス圧力は $10^0 \sim 10^5$ Paの範囲内、高周波電力は $10^1 \sim 10^4$ ワットの範囲内である。尚、このプラズマ処理は、図2に示す前処理装置においても行うことができるのは前述した通りである。また、上記プラズマ処理時にO₂ガスを用いた場合には、絶縁層の表面において—OH基の形成が促進されるので、その分、MnO_x膜の堆積を更に効率的に行うことができる。なおLow-k絶縁層122の分子構造や構成元素によっては、Hを含む処理ガスのプラズマや、Cを含む処理ガスのプラズマや、Nを含む処理ガスのプラズマや、F等のハロゲンを含む処理ガスのプラズマを用いてもよい。

[0058] （紫外線オゾン処理）

次に親水化処理の第2例である表面改質処理は、紫外線オゾン処理を行うことを内容とし、図1中の親水化処理装置32として周知の紫外線オゾン処理装置を設置することにより実施することができる。この紫外線オゾン処理では、オゾンやO₂ガスを含む酸素含有ガスの雰囲気中にウエハWを曝すと同時に紫外線を照射し、絶縁層122の表面を改質して親水化させる。この紫外線の照射には、低圧水銀ランプ（波長：185～254 nm）やXeエキシマランプ（波長：172 nm）等を用いることができ、好ましくは短波長紫外線（波長：240 nm以下）を用いる。

[0059] この紫外線の照射によってO₂ガスの内の少なくとも一部がオゾンや酸素ラジカルとなり、絶縁層122の疎水性表面が親水性表面に改質されることになる。このように絶縁層122の表面が親水化されると、この後工程におけ

る薄膜形成工程において MnO_x 膜の堆積を効率的に行うことが可能となる。なおLow-k膜の種類によっては紫外線照射がなくとも、希釈した微量のオゾンによる処理で親水化できることもある。

[0060] (GCIB処理)

次に親水化処理の第3例であるGCIB処理は、ガスクラスタースイオンビーム処理を行うことを内容とし、図1中の親水化処理装置32として周知のGCIB処理装置を設置することにより実施することができる。このGCIB処理では、数個から数千の原子や分子が緩やかに結合したクラスターを正電荷にイオン化させ、これを2.5~80kVの加速電圧で加速して絶縁層122の表面に照射させるようにしている。ここで用いられるガスは、例えば O_2 、 N_2 、 H_2 、 CH_4 、ArやHe等の希ガス等であり、これらの混合ガスを用いてもよい。上述のようにガスクラスタースイオンビームを絶縁層122の表面に照射することで疎水性表面が親水性表面に改質されることになる。このように絶縁層122の表面が親水化されると、この後工程における薄膜形成工程において MnO_x 膜の堆積を効率的に行うことが可能となる。

[0061] (可視光照射処理)

次に親水化処理の第4例である可視光照射処理は、波長が425nmの可視光を照射処理することを内容とし、図1中の親水化処理装置32として可視光照射処理装置を設置することにより実施することができる。この可視光照射処理装置では、上述したように波長が425nm（紫光）の可視光を絶縁層122の表面に照射する。ここで、前述したように絶縁層122の表面で終端しているシリコンとメチル基($Si-CH_3$)の結合エネルギーは、425nmのエネルギーに相当するので、このメチル基を効率的に切断して前述したように-OH基や $Si-O-Si$ 結合（図8参照）に変換することにより、疎水性表面を親水性表面に改質することができる。このように絶縁層122の表面が親水化されると、この後工程における薄膜形成工程において MnO_x 膜の堆積を効率的に行うことが可能となる。

[0062] 以上のように、親水化処理工程S1が終了したならば、次に成膜処理装置

38において薄膜形成工程S2を行う。この第1実施例を行う場合には、図1中のアニール処理装置34及び付着処理装置36は共に設置しなくてもよい。この薄膜形成工程では、図3に示すような成膜処理装置38を用いて行われる。すなわち、載置台104上のウエハWを抵抗加熱ヒータ106により所定の温度に加熱し、処理容器100内を真空引きしつつ、この処理容器100内にシャワーヘッド108よりキャリアガスであるH₂ガスと共にMn原料ガスを供給してウエハ表面において分解反応を生ぜしめて、上記ウエハWの表面に形成されている絶縁層122の表面に第1の金属を含む薄膜124としてMnO_x膜（図4（C）参照）を形成する。上記Mn原料ガスは、ここでは上述のようにH₂ガスをキャリアガスとして用いて供給されている。

[0063] この場合、上記Mn原料ガスは加熱中に酸素に触れると分解し、またマンガンは酸素と強く結合し易い性質をもっているため、酸素成分を含む絶縁層122中の酸素成分と反応してMnO_x膜が形成されることになる。従って、凹部2内の底部に露出する配線層3である銅の露出面にはMnO_x膜がほとんど堆積しない状態となる。そして、前述したように絶縁層122の表面は親水性表面となっているので、上記MnO_x膜よりなる薄膜124は、迅速に且つ容易に堆積することになり、絶縁層122の表面のみならず、凹部2内の露出面にも効率的に成膜することができる。

[0064] この時のプロセス条件は、プロセス温度が100～400℃の範囲内、例えば200℃程度であり、プロセス圧力は10⁰～10⁵Paの範囲内、例えば133Paである。またガス流量は、Mn原料ガスが0.2～10sccm程度、キャリアガスは10～100sccm程度であり、1～7nm程度の厚さのMnO_x膜を形成する。このようにして薄膜形成工程（S2）が終了したならば、前述したように、スパッタリングによりCuシード膜を形成し、更にメッキ処理により凹部内を銅により埋め込むことになる（図4（D）参照）。

[0065] <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。この第2実施例では、

図4（B）に示すように、第1実施例で行った親水化処理に加えてアニール処理を行うようにしている。具体的には、図6に示すように、先に説明した親水化工程S1と薄膜形成工程S2との間で、ウエハWを所定の温度に加熱してアニール処理するアニール工程S1-1を行っている。このアニール処理では、ウエハWを上記薄膜形成工程におけるプロセス温度よりも高い温度で加熱しており、絶縁層122中の水分を抜くようにしている。

[0066] このアニール処理は、図1中のアニール処理装置34で行うことができ、処理中には、不活性ガス、例えばN₂ガス、或いはArやHe等の希ガスを流すようにして、絶縁層122中の含まれる水分を除去する。このアニール処理は、以下の理由で行われる。すなわち、このアニール工程の後工程である薄膜形成工程S2で用いるMn原料ガスは、水分と非常に反応し易い特性を有していることから、薄膜形成工程において絶縁層122中から水分が発生すると、この発生した水分の量に依存して形成されるMnO_x膜の膜厚が変動してしまい、成膜処理の再現性が劣ってしまうからである。

[0067] そこで、薄膜形成工程S2を行うに先立って、ウエハWにアニール処理を施すことにより、絶縁層122中の水分を予め抜いてしまい、後工程で行う薄膜形成工程における膜厚の再現性を向上させるようにしている。この場合、上記のように、アニール処理時のプロセス温度を薄膜形成工程におけるプロセス温度よりも高く設定しておくのが好ましく、これによれば、薄膜形成工程では絶縁層122から水分が出ることの確実に防止することができる。例えば薄膜形成工程におけるプロセス温度が200℃の場合には、アニール工程におけるプロセス温度を上記温度よりも高い温度、例えば220℃に設定すればよい。尚、このアニール工程S1-1は、上記ステップS1、S2の間ではなく、ステップS1の親水化工程の直前に行うようにしてもよい。また、このアニール処理は図2に示す前処理装置で行うことができるのは勿論である。

[0068] <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。この第3実施例では、図

4 (B) で示すように、先の第 1 実施例、或いは第 2 実施例に加えて、絶縁層 122 の表面に水（水蒸気）及び／又は酸素含有ガスを付着させる付着処理を行うようにしている。具体的には、図 7 に示すように、ここでは第 2 実施例のアニール工程 S 1-1 と薄膜形成工程 S 2 との間で上記付着処理を施す付着工程 S 1-2 を行っている。

[0069] この付着処理は、図 1 中の付着処理装置 36 で行うことができ、水（水蒸気）や酸素含有ガス、例えば O_2 ガスの雰囲気中にウエハ W を曝すことにより水蒸気や O_2 ガスを絶縁層 122 の表面に付着させて $-OH$ 基や $Si-O-Si$ 結合を形成し、より親水性を増すことによって、後工程における MnO_x 膜の堆積量を増加させるようにしている。尚、この付着処理は、上記付着処理装置 36 を用いなくて、一定の湿度を有する雰囲気中にウエハ W を曝すことによって行うようにしてもよい。

[0070] また、上記付着工程 S 1-2 は、第 1 実施例においてアニール工程 S 1-1 の直前、或いは親水化処理工程 S 1 の直前に行うようにしてもよい。また、図 7 に示すフローチャートにおいて親水化工程 S 1 とアニール工程 S 1-1 の順序を逆にするようにしてもよい。またこの付着処理は、図 2 に示す前処理装置 42 で行うことができるのは勿論である。従って、図 2 に示す前処理装置 42 を設ければ、この装置内で親水化処理（プラズマ処理）、アニール処理及び付着処理を連続的に行うことができるのみならず、処理工程数を減少させたい場合には、親水化処理（プラズマ処理）に加えてアニール処理と付着処理の内のいずれか一方の処理を行うことができる。

[0071] <本発明方法の評価>

次に、本発明方法を実際に実施して絶縁層の表面に MnO_x 膜を形成したので、その評価結果について説明する。

[A r プラズマ処理の場合]

まず、ウエハ W の表面に Low-k 材料（比誘電率が 4.1 よりも小さい）の 1 つであるメチル基等を含んだ $SiOC$ 膜よりなる絶縁層を形成し、この絶縁層を有するウエハに対して親水化処理として前述したようなプラズマ

処理を施し、このウエハに前述したような MnO_x 成膜処理を行った時の MnO_x 膜の堆積量について検討を行ったので、その評価結果について説明する。図9はプラズマ処理時間とXRF膜厚(MnO_x 換算)との関係を示すグラフである。尚、上記XRFとは蛍光X線分析装置である。ここではプラズマ処理としてArプラズマ処理を行った。また MnO_x 膜の成膜時間は600secである。

[0072] 図9に示すように、プラズマ処理を行っていない場合(処理時間=0sec)には、ほとんど MnO_x 膜が堆積していない。これに対して、プラズマ処理を例えば15sec程度行っただけで堆積する MnO_x 膜の膜厚は1nmに達して良好な結果を示しており、更に117sec程度以上行くと、堆積する MnO_x 膜の膜厚は2.3nm以上に達し、非常に優れていることが判った。

[0073] [濡れ性]

次に、上述したような SiOC 膜よりなる絶縁層の表面の濡れ性と O_2 プラズマ処理による濡れ性の変化について検討を行った。比較のためにTEOSを用いて形成した SiO_2 膜よりなる絶縁層についても濡れ性を評価した。図10は SiOC 膜の表面の濡れ性の状態を示す図であり、図10(A)はTEOS膜(SiO_2 膜)と SiOC 膜の濡れ性の結果を示す図、図10(B)は濡れ性の O_2 プラズマ処理時間の依存性を示す図である。

[0074] ここでは、 H_2O (水分)と $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (エチルアルコール)について評価を行った。この図10(A)から明らかなように、TEOSの SiO_2 膜は、 H_2O とエチルアルコールの両方に対して濡れ性が有るのに対して、 SiOC 膜はエチルアルコールに対しては濡れ性は有るが、 H_2O に対しては濡れ性が無い、或いは劣ることが判る。このように濡れ性に差が生ずるのは、TEOSの SiO_2 膜の表面では $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合や $\text{Si}-\text{OH}$ 結合が存在するのに対して、 SiOC 膜の表面では $\text{Si}-\text{CH}_3$ 結合が存在するためであると予想される。

[0075] そして、この SiOC 膜に対して O_2 プラズマ処理を0~30secの期間

だけ行った場合、図 10 (B) に示すように、僅かに 5 s e c の期間だけ O_2 プラズマ処理を行っただけで H_2O に対する濡れ性が改善していることが判る。

[0076] [MnO_x 膜の Cu 拡散バリア性の評価]

次に、上述のように親水化処理として O_2 プラズマ処理を行った絶縁膜の表面に MnO_x 膜を実際に成膜した膜に Cu 膜を堆積し、更に加速負荷試験（アニール）を行った時の Cu 拡散バリア性について検討したのでその評価結果について説明する。図 11 は加速負荷試験をおこなった時のウエハの MnO_x 膜を中心とする断面を示す模式図、図 12 は図 11 中の特定部分の元素の分析結果を示すグラフであり、図 12 (A) は図 11 中の MnO_x 膜の境界部分である A 部（MnO_x 膜の成膜直後）の元素の分布を示すグラフ、図 12 (B) は図 11 中の MnO_x 膜の境界部分の僅かに下方の SiOC 膜中の B 部（加速負荷試験後）の元素の分布を示すグラフである。

[0077] ここでは親水化処理として O_2 プラズマ処理を 10 s e c 間だけ施し、そして、薄膜形成処理として MnO_x 膜を 30 m i n 成膜した。この時のプロセス条件は、プロセス温度が 200℃、プロセス圧力が 133 P a、 H_2 キャリアガスが 25 s c c m、Mn 原料ガス：(E t C p)₂Mn が 7 s c c m である。そして、この MnO_x 膜上に、スパッタリングにより Cu 膜を堆積した。そして、このようなウエハに対して加速負荷試験として 400℃内の雰囲気中に 100 時間放置してアニール処理を行った（圧力： 5×10^{-5} P a 以下）。この結果、MnO_x 膜の厚さは 3.2 n m 程度であり、十分な厚さの MnO_x 膜が堆積した。

[0078] また図 12 (A) に示すように MnO_x 膜の境界付近には Mn や Cu が存在することが判る。これに対して、図 12 (B) に示すように SiOC 膜中には Cu が存在せず、加速負荷試験を行っても Cu 元素は拡散しておらず、MnO_x 膜が十分にバリア層としての機能を果たしていることが判る。

[0079] 尚、以上の各実施例では、比誘電率の低い絶縁層 122 として SiOC 膜を例にとって説明したが、これに限定されず、SiOC 膜と SiO 膜と Si

OF膜とSiC膜とSiCOH膜とSiCN膜とポーラスシリカ膜とポ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つ以上の膜を用いることができる。

[0080] また上記MnO_x膜を形成する有機金属材料の原料ガスは、(EtCp)₂Mnに限定されず、Cp₂Mn [=Mn(C₅H₅)₂]、(MeCp)₂Mn [=Mn(CH₃C₅H₄)₂]、(EtCp)₂Mn [=Mn(C₂H₅C₅H₄)₂]、(i-PrCp)₂Mn [=Mn(C₃H₇C₅H₄)₂]、MeCpMn(CO)₃ [= (CH₃C₅H₄)Mn(CO)₃]、(t-BuCp)₂Mn [=Mn(C₄H₉C₅H₄)₂]、CH₃Mn(CO)₅、Mn(DPM)₃ [=Mn(C₁₁H₁₉O₂)₃]、Mn(DMPD)(EtCp) [=Mn(C₇H₁₁C₂H₅C₅H₄)₂]、Mn(acac)₂ [=Mn(C₅H₇O₂)₂]、Mn(DPM)₂ [=Mn(C₁₁H₁₉O₂)₂]、Mn(acac)₃ [=Mn(C₅H₇O₂)₃]、Mn(hfac)₂ [=Mn(C₅HF₆O₂)₃]、((CH₃)₅Cp)₂Mn [=Mn((CH₃)₅C₅H₄)₂]、[Mn(iPr-AMD)₂] [=Mn(C₃H₇NC(CH₃)NC₃H₇)₂]、[Mn(tBu-AMD)₂] [=Mn(C₄H₉NC(CH₃)NC₄H₉)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。

[0081] また上記MnO_x膜はCVD法により形成されていたがこれに限定されず、PVD法を用いてMnO_x（あるいはMnSi_xO_y膜）を形成する場合においても本願発明を適用することができる。例えば親水性を有する絶縁膜上にMnを含んだCu膜を堆積すると共に200℃で熱処理を施すと、Cuと絶縁膜との界面にMnO_xが形成された。一方、疎水性を有する絶縁膜上にMnを含んだCu膜を堆積すると共に200℃で熱処理を施すと、Cuと絶縁膜との界面にはMnO_xが形成されなかった。これらの事実より、Cu層中を固溶・拡散したMn原子がCu層に隣接する絶縁膜のO原子と反応してその界面にMnO_x薄膜を形成する条件は、絶縁膜表面が親水性となっていることであり、従って絶縁膜表面が疎水性を有する場合には、その表面に

親水化処理を施すことが有効である。

[0082] また、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、この半導体ウエ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。更に、上述した本発明の成膜方法によって形成された膜構造を有する半導体装置及びこの半導体装置を備える電子機器も本発明の適用範囲である。

請求の範囲

- [請求項1] 凹部を有する l o w - k 膜からなる絶縁層が表面に形成された被処理体にM nを含む薄膜を形成する成膜方法において、
前記絶縁層の表面に親水化処理を施して親水性の表面にする親水化工程と、
前記親水化処理の行われた前記絶縁層の表面にM n含有原料を用いて成膜処理を施すことによりM nを含む薄膜を形成する薄膜形成工程と、
を有することを特徴とする成膜方法。
- [請求項2] 凹部を有する l o w - k 膜からなる絶縁層が表面に形成された被処理体にM nを含む薄膜を形成する成膜方法において、
前記絶縁層の表面に親水化処理を施して親水性の表面にする親水化工程と、
前記親水化処理の行われた前記絶縁層の表面にM n含有原料ガスをを用いて成膜処理を施すことによりM nを含む薄膜を形成する薄膜形成工程と、
を有することを特徴とする成膜方法。
- [請求項3] 前記親水化処理は、前記絶縁層に対してプラズマ処理を施す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] 前記プラズマ処理では、酸素含有ガス及び／又は希ガスが用いられることを特徴とする請求項 3 記載の成膜方法。
- [請求項5] 前記親水化処理は、紫外線と酸素含有ガスとを用いて前記絶縁層の表面の改質を行う紫外線オゾン処理を施す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6] 前記親水化処理は、前記絶縁層の表面に対してガスクラスターイオンビームを照射するG C I B処理を施す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7] 前記親水化処理は、前記絶縁層の表面に波長が4 2 5 n mの可視光

を照射する可視光照射処理を施す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 8] 前記薄膜形成工程の前には、前記絶縁層を前記薄膜形成工程におけるプロセス温度よりも高い温度でアニール処理して前記絶縁層中の水分を抜くアニール工程を行うようにした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] 前記薄膜形成工程の前には、前記絶縁層の表面に水及び／又は酸素含有ガスを付着させる付着処理を施す付着工程を行うようにした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 low-k 膜は、比誘電率が 4.1 よりも小さい誘電率を有する材料であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の成膜方法。

[請求項 11] 前記 low-k 膜は、SiOC 膜と SiO 膜と SiOF 膜と SiC 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 10 のいずれか一項に記載の成膜方法。

[請求項 12] 前記 Mn 含有原料は、 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] 凹部を有する l o w - k 膜からなる絶縁層が表面に形成された被処理体に Mn を含む薄膜を形成する前に行われる前処理を実施する前処理装置において、排気が可能になされた処理容器と、前記処理容器内に設けられて前記被処理体を載置するための載置台構造と、前記被処理体を加熱する加熱手段と、前記処理容器内へガスを導入するガス導入手段と、前記ガス導入手段へ、希ガスと水蒸気と酸素含有ガスとを供給することができるガス供給手段と、前記絶縁層の表面を親水化する親水化手段と、装置全体を制御して前記被処理体にアニール処理と付着処理と親水化処理とを施すようにする装置制御部と、を備えたことを特徴とする前処理装置。

[請求項14] 前記親水化手段は、プラズマ発生手段と紫外線照射手段と G C I B 処理手段と波長が 4 2 5 n m の可視光照射手段の内のいずれか 1 つの手段よりなることを特徴とする請求項 1 3 記載の前処理装置。

[請求項15] 凹部を有する l o w - k 膜からなる絶縁層が表面に形成された被処理体に Mn を含む薄膜を形成する処理システムにおいて、
内部に前記被処理体を搬送するための搬送機構を有する共通搬送室と、
前記共通搬送室に連結されて前記被処理体に対して親水化処理を施す親水化処理装置と、
前記共通搬送室に連結されて前記被処理体に対して Mn を含む薄膜を形成する成膜処理を施す成膜処理装置と、
処理システム全体の動作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] 前記親水化処理装置は、プラズマ処理装置と紫外線照射処理装置とガスクラスタリーオンビーム照射処理装置と波長が425nmの可視光を照射する可視光照射処理装置の内のいずれか1つの処理装置であることを特徴とする請求項15記載の処理システム。

[請求項17] 前記共通搬送室には、前記被処理体に対してアニール処理を施すアニール処理装置が連結されていることを特徴とする請求項15又は16記載の処理システム。

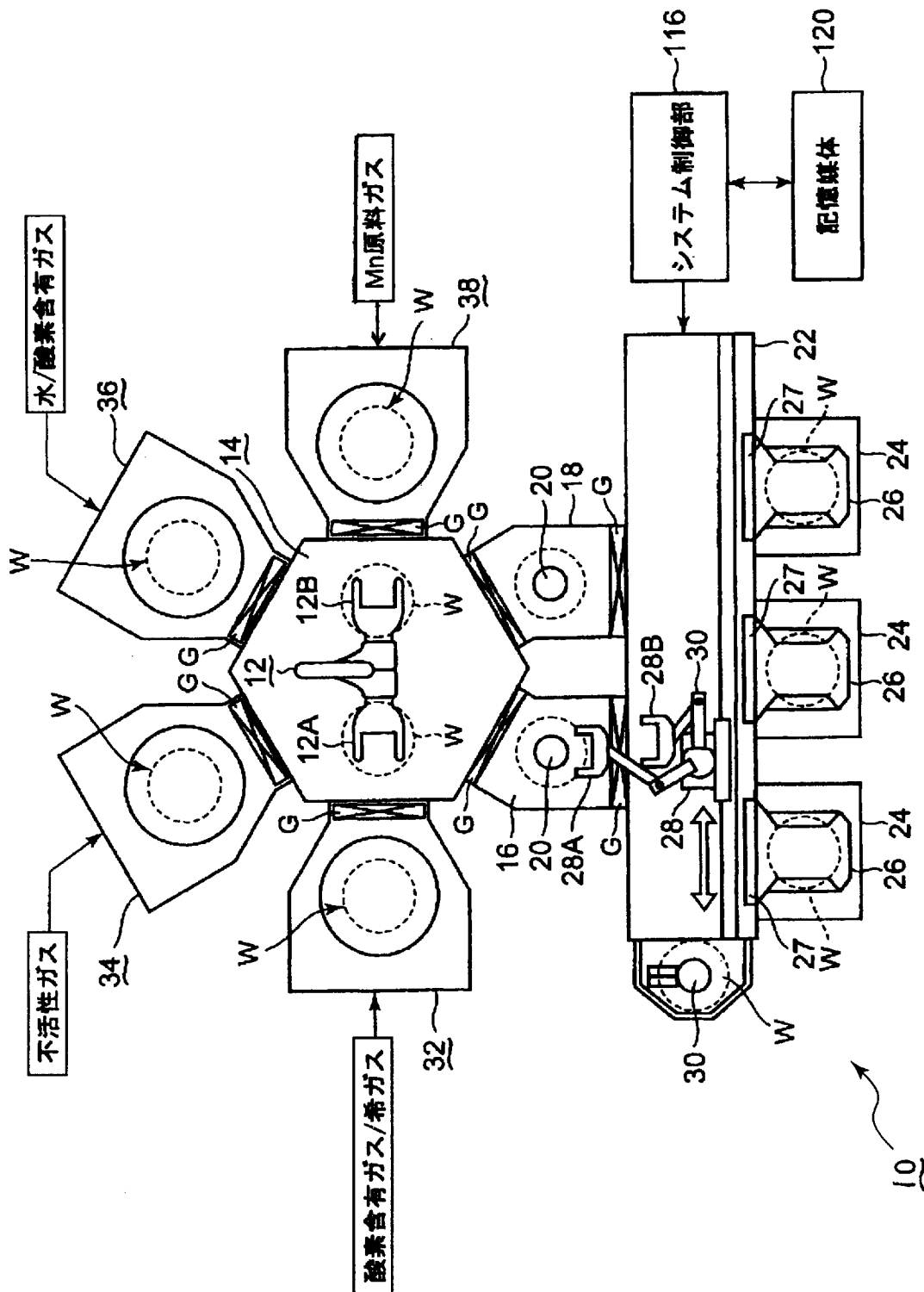
[請求項18] 前記共通搬送室には、前記被処理体に対して水及び／又は酸素含有ガスを付着させる付着処理を施す付着処理装置が連結されていることを特徴とする請求項15乃至17のいずれか一項に記載の処理システム。

[請求項19] 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Mnを含む薄膜を形成する処理システムにおいて、内部に前記被処理体を搬送するための搬送機構を有する共通搬送室と、前記共通搬送室に連結されて請求項13又は14に記載の前処理装置と、前記共通搬送室に連結されて前記被処理体に対してMnを含む薄膜を形成する成膜処理を施す成膜処理装置と、処理システム全体の動作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。

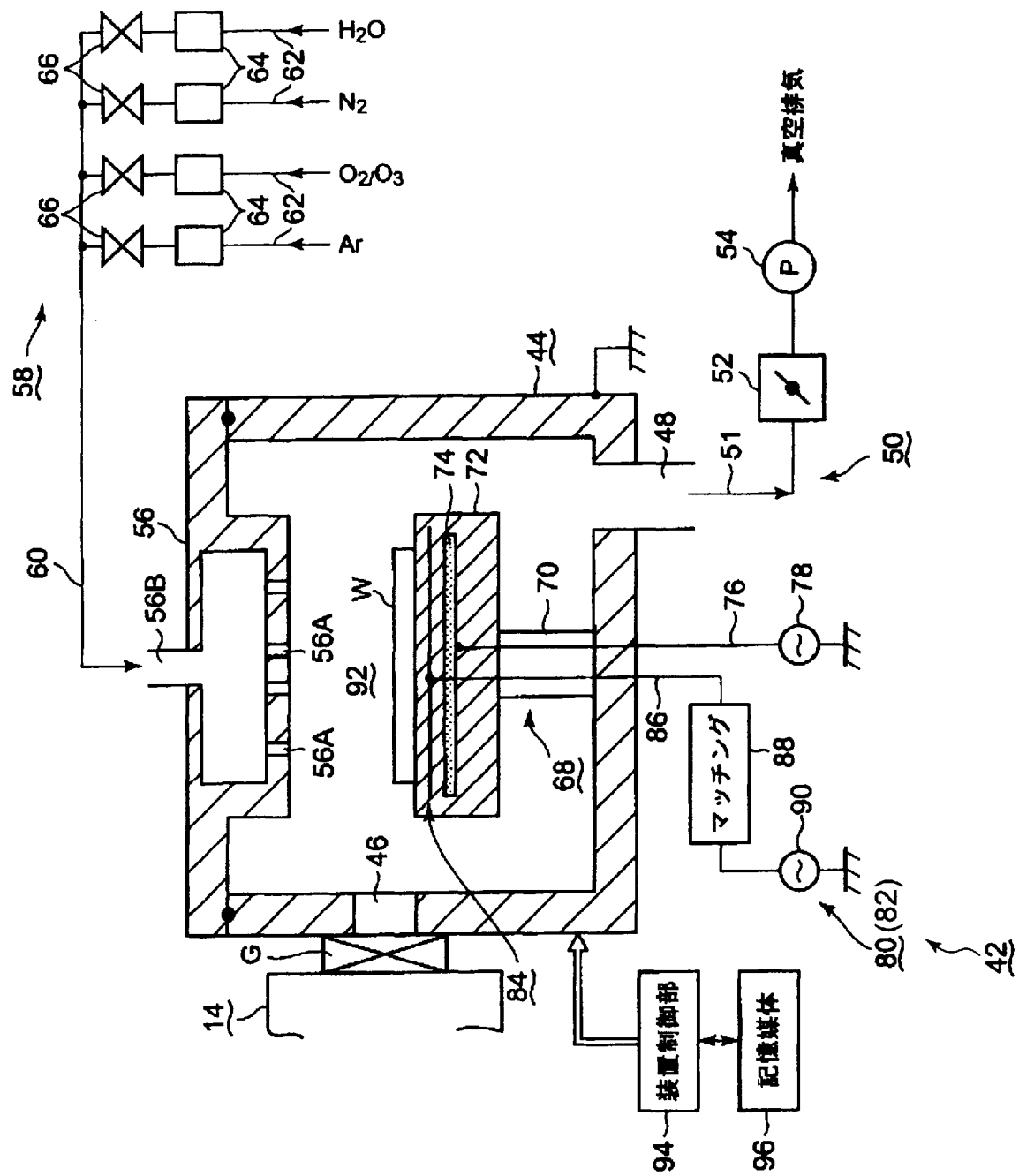
[請求項20] 請求項1乃至12のいずれか一項に記載の成膜方法によって形成された膜構造を有することを特徴とする半導体装置。

[請求項21] 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半導体装置を備えることを特徴とする電子機器。

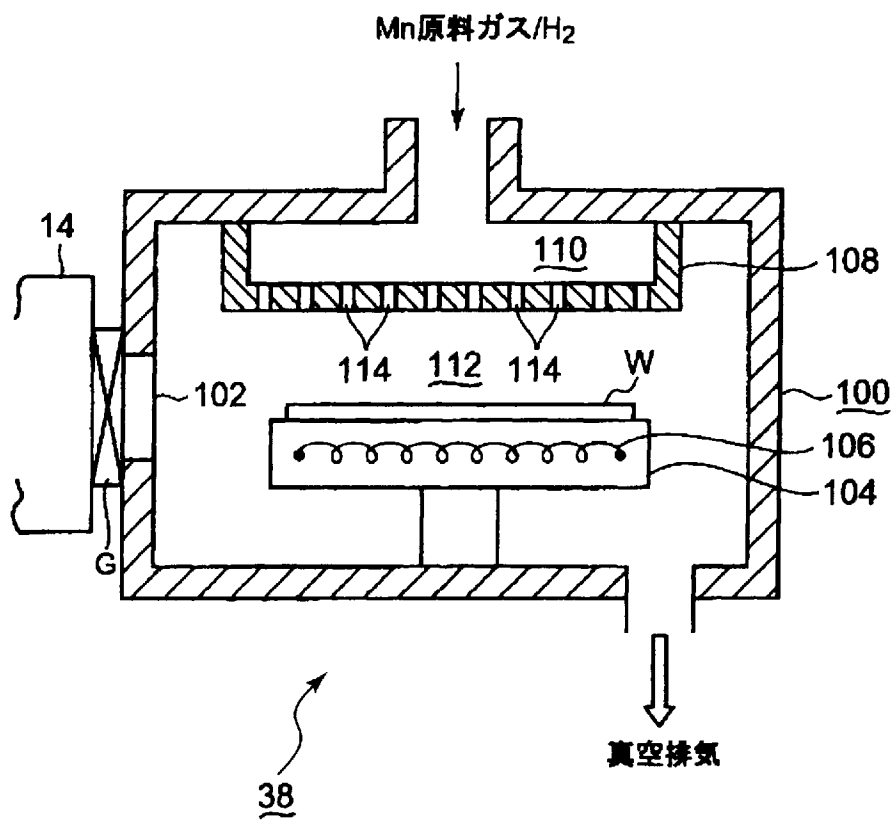
[図1]



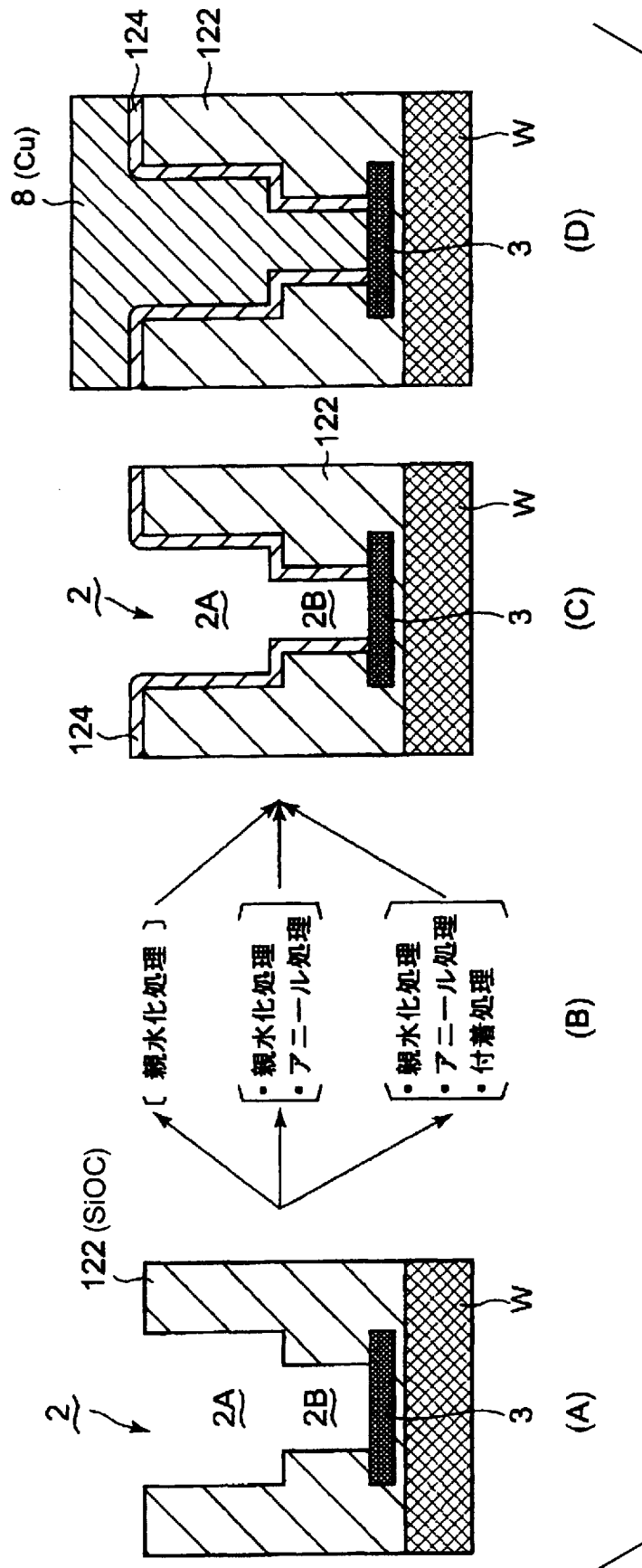
[図2]



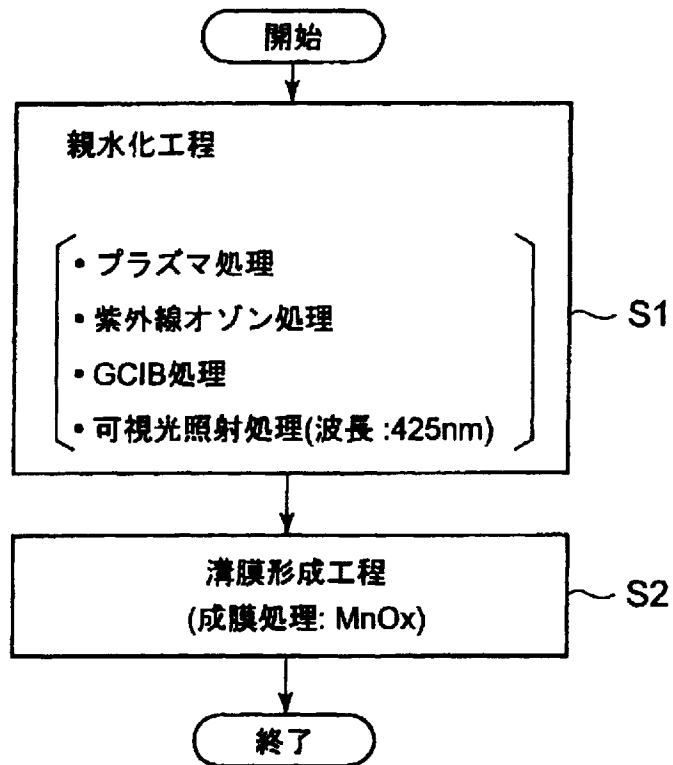
[図3]



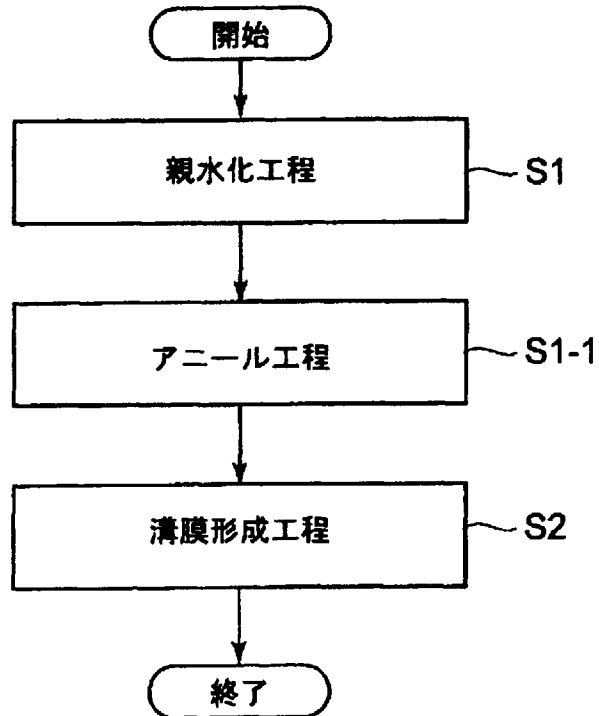
[図4]



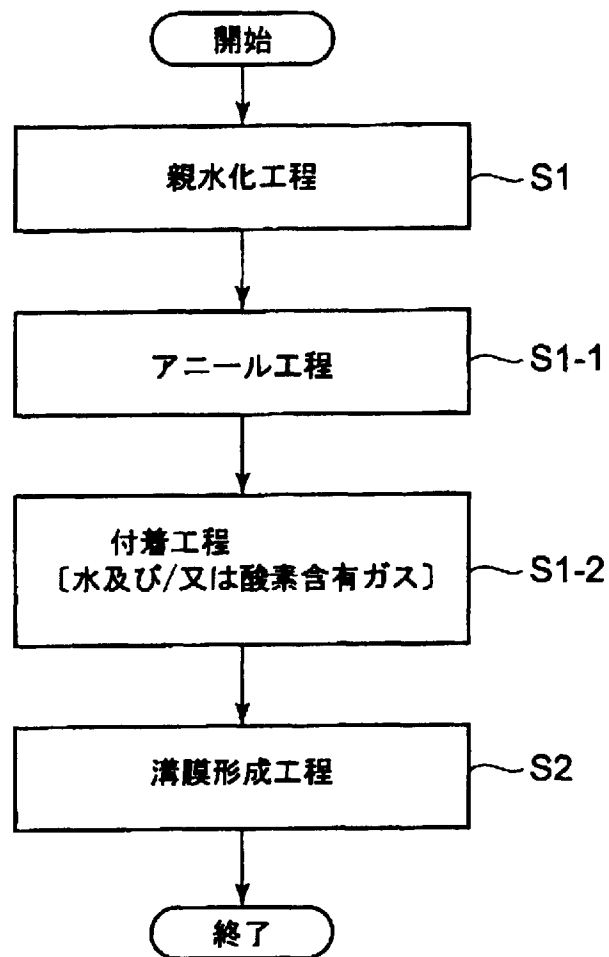
[図5]



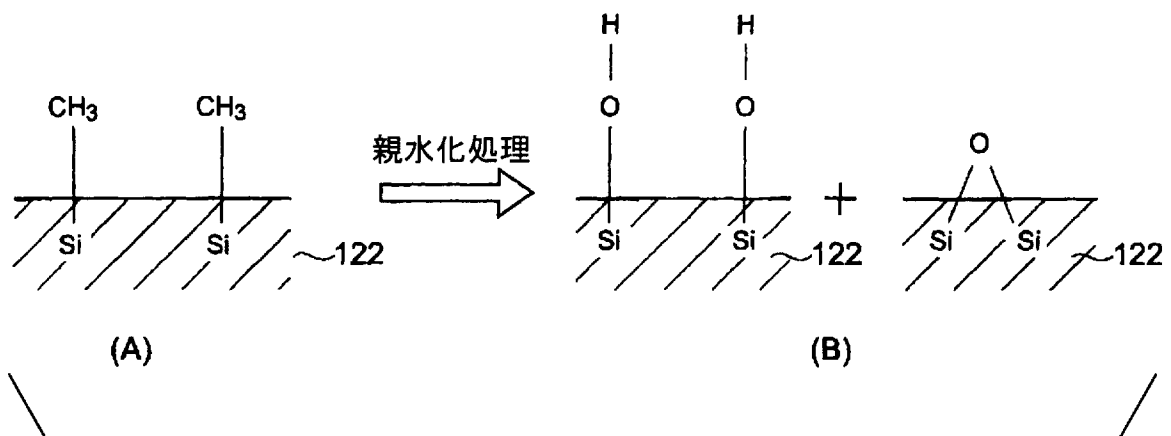
[図6]



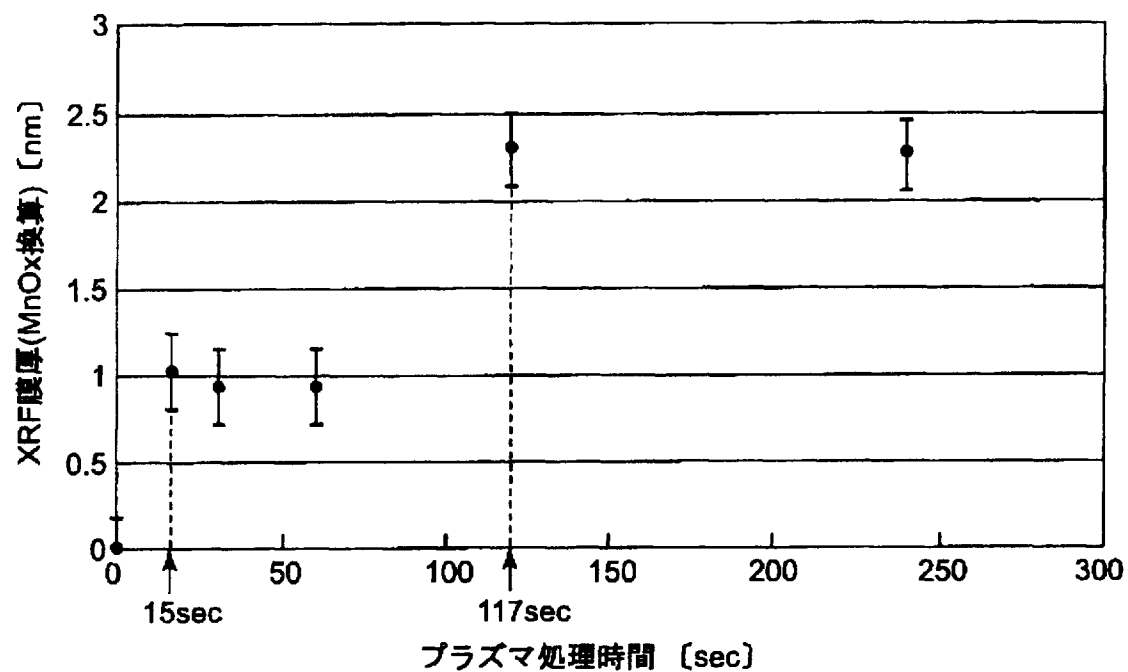
[図7]



[図8]



[図9]



[図10]

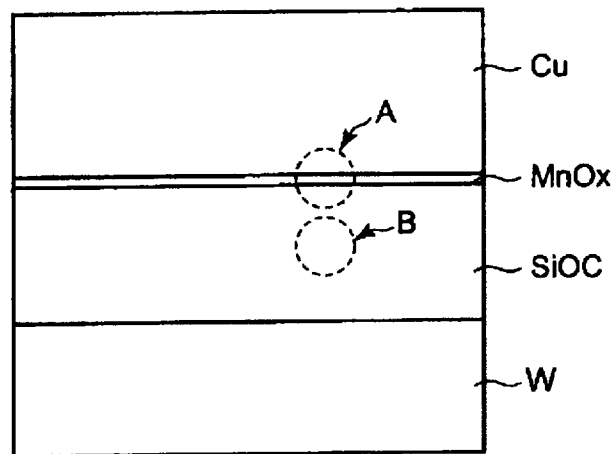
(A)		H ₂ O	C ₂ H ₅ OH
	TEOS(SiO ₂)	○	○
	SiOC	×	○

× : 濡れ性無し

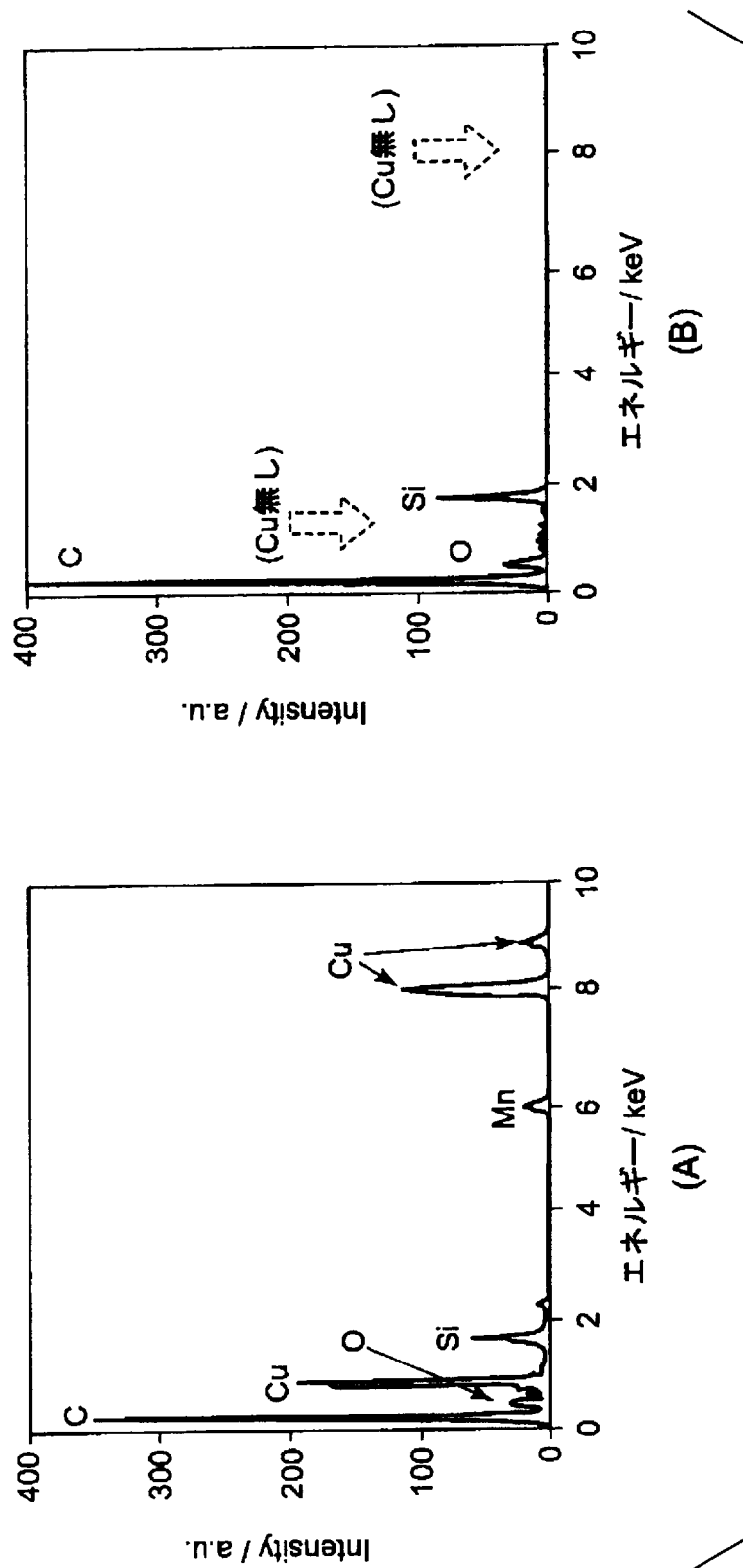
○ : 濡れ性有り

(B)	O ₂ プラズマ処理時間 (SiOC/H ₂ O)				
	0 sec	5 sec	10 sec	15 sec	30 sec
	×	○	○	○	○

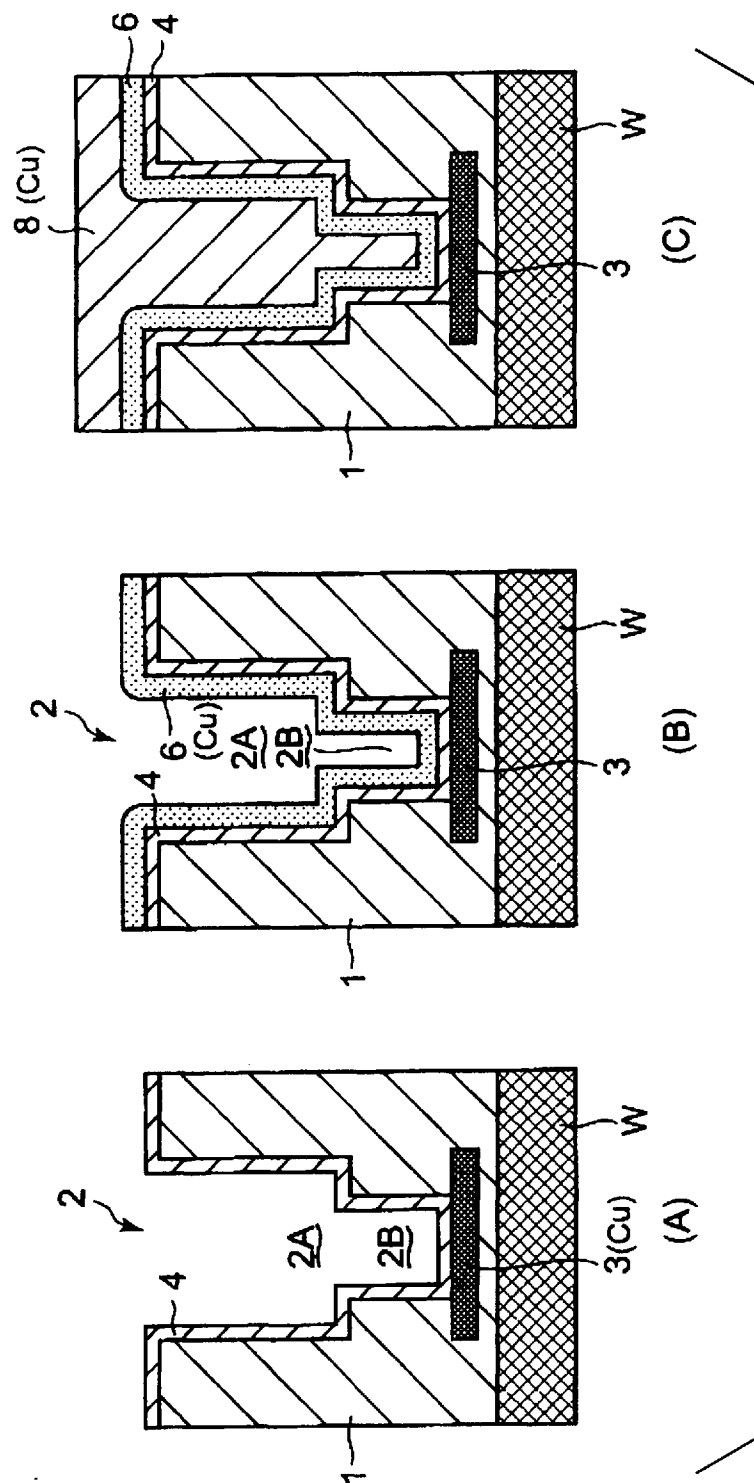
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/28(2006.01)i, C23C16/02(2006.01)i, C23C16/20(2006.01)i, H01L21/285
(2006.01)i, H01L21/3205(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)

H01L21/28, C23C16/02, C23C16/20, H01L21/285, H01L21/3205, 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.
Y	JP 2008-013848 A (Tokyo Electron Ltd.), 24 January 2008 (24.01.2008), entire text; all drawings & WO 2007/142329 A1 & KR 10-2009-0009962 A & CN 101466864 A	1-21
Y	JP 2002-026121 A (Tokyo Electron Ltd.), 25 January 2002 (25.01.2002), entire text; all drawings (Family: none)	1-21
Y	JP 11-297829 A (NEC Corp.), 29 October 1999 (29.10.1999), paragraphs [0044] to [0058]; fig. 4 & TW 406333 B & CN 1234605 A	5, 14, 16



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
12 August, 2010 (12.08.10)

Date of mailing of the international search report
24 August, 2010 (24.08.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060191

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 2008-502150 A (EPION CORP.), 24 January 2008 (24.01.2008), paragraphs [0027], [0054], [0056], [0063]; fig. 4H & US 2005/0272237 A1 & US 2005/0272265 A1 & US 2009/0130861 A1 & EP 1759407 A & WO 2005/122224 A2	6, 14, 16
Y	JP 2007-273848 A (Toshiba Corp.), 18 October 2007 (18.10.2007), paragraph [0016] (Family: none)	7, 14, 16
Y	JP 2003-338540 A (Renesas Technology Corp.), 28 November 2003 (28.11.2003), paragraphs [0030] to [0032], [0034]; fig. 9, 10 (Family: none)	8, 13, 14, 17, 19
Y	JP 2004-343087 A (Tokyo Electron Ltd.), 02 December 2004 (02.12.2004), paragraphs [0038] to [0040], [0054] to [0056], [0062], [0063] (Family: none)	9, 13, 14, 18, 19
Y	JP 2008-300568 A (Tokyo Electron Ltd.), 11 December 2008 (11.12.2008), paragraphs [0027] to [0030]; fig. 1 & WO 2008/149751 A1	15-18
A	JP 2002-370059 A (Tokyo Electron Ltd.), 24 December 2002 (24.12.2002), paragraph [0069] & US 6800546 B2 & US 2005/0026454 A1 & KR 10-2002-0073261 A & KR 10-2008-0063730 A	1-21
A	JP 2003-309170 A (NEC Electronics Corp.), 31 October 2003 (31.10.2003), paragraph [0051] & US 2003/0155657 A1 & TW 242259 B	1-21
A	JP 2002-118112 A (Hitachi, Ltd.), 19 April 2002 (19.04.2002), entire text; all drawings (Family: none)	1-21
A	JP 2005-167081 A (Renesas Technology Corp.), 23 June 2005 (23.06.2005), entire text; all drawings & US 2005/0121787 A1	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/28(2006.01)i, C23C16/02(2006.01)i, C23C16/20(2006.01)i, H01L21/285(2006.01)i, H01L21/3205(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. H01L21/28, C23C16/02, C23C16/20, H01L21/285, H01L21/3205, 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 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 2008-013848 A (東京エレクトロン株式会社) 2008.01.24, 全文、 全図 & WO 2007/142329 A1 & KR 10-2009-0009962 A & CN 101466864 A	1-21
Y	JP 2002-026121 A (東京エレクトロン株式会社) 2002.01.25, 全文、 全図 (ファミリーなし)	1-21
Y	JP 11-297829 A (日本電気株式会社) 1999.10.29, 段落 0044-0058, 図 4 & TW 406333 B & CN 1234605 A	5, 14, 16

☒ 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

1 2 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 8 . 2 0 1 0

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)

杵 哲次

4 L

4 0 4 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 8

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 2008-502150 A (エピオン コーポレーション) 2008.01.24, 段落 0027, 0054, 0056, 0063, 図 4H & US 2005/0272237 A1 & US 2005/0272265 A1 & US 2009/0130861 A1 & EP 1759407 A & WO 2005/122224 A2	6, 14, 16
Y	JP 2007-273848 A (株式会社東芝) 2007.10.18, 段落 0016 (ファミリーなし)	7, 14, 16
Y	JP 2003-338540 A (株式会社ルネサステクノロジ) 2003.11.28, 段落 0030-0032, 0034, 図 9, 10 (ファミリーなし)	8, 13, 14, 17, 19
Y	JP 2004-343087 A (東京エレクトロン株式会社) 2004.12.02, 段落 0038-0040, 0054-0056, 0062, 0063 (ファミリーなし)	9, 13, 14, 18, 19
Y	JP 2008-300568 A (東京エレクトロン株式会社) 2008.12.11, 段落 0027-0030, 図 1 & WO 2008/149751 A1	15-18
A	JP 2002-370059 A (東京エレクトロン株式会社) 2002.12.24, 段落 0069 & US 6800546 B2 & US 2005/0026454 A1 & KR 10-2002-0073261 A & KR 10-2008-0063730 A	1-21
A	JP 2003-309170 A (NECエレクトロニクス株式会社) 2003.10.31, 段落 0051 & US 2003/0155657 A1 & TW 242259 B	1-21
A	JP 2002-118112 A (株式会社日立製作所) 2002.04.19, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2005-167081 A (株式会社ルネサステクノロジ) 2005.06.23, 全文、全図 & US 2005/0121787 A1	1-21