

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年1月4日(04.01.2024)

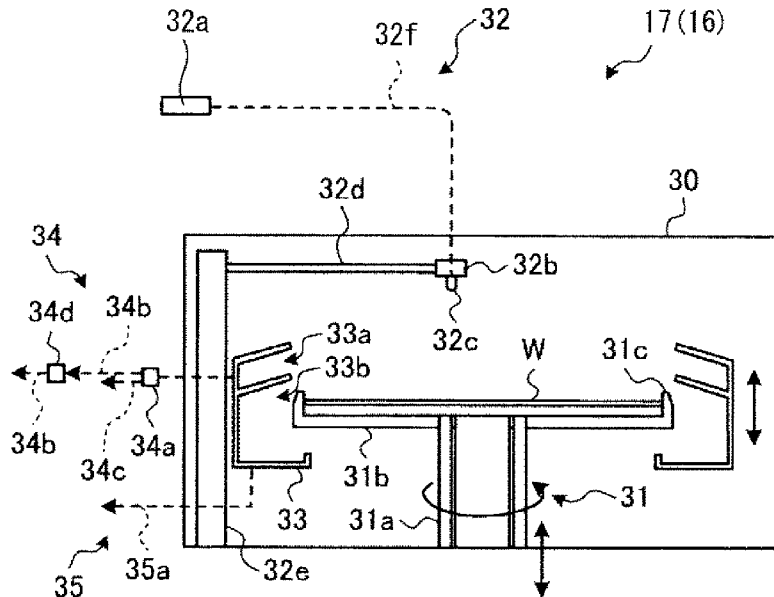


(10) 国際公開番号
WO 2024/004682 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 18/20 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)
C23C 18/31 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/022267
- (22) 国際出願日: 2023年6月15日(15.06.2023)
- (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 2022-103960 2022年6月28日(28.06.2022) JP
- (71) 出願人: 東京エレクトロン株式会社(TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤井 悠貴(FUJII Yuuki); 〒8691232 熊本県菊池郡大津町高尾野272-4 東京エレクトロン九州株式会社内 Kumamoto (JP). 藤田 啓一(FUJITA Keiichi); 〒8691232 熊本県菊池郡大津町高尾野272-4 東京エレクトロン九州株式会社内 Kumamoto (JP).
- (74) 代理人: 宮嶋 学, 外(MIYAJIMA Manabu et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1丁目6番6号 日本生命丸の内ビル 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(54) Title: SUBSTRATE LIQUID PROCESSING METHOD AND SUBSTRATE LIQUID PROCESSING DEVICE

(54) 発明の名称: 基板液処理方法及び基板液処理装置



(57) Abstract: A substrate liquid processing method according to the present invention comprises: a step for preparing a substrate including a wiring and an insulating film which is provided on the wiring, the insulating film having a depression which passes therethrough to the wiring and via which the wiring is exposed; a step for carrying out a pre-cleaning process of using a pre-cleaning liquid which does not contain a reducing agent and contains first metal ions to clean a surface of the insulating film which includes a partition surface that partitions the depression; and a step for carrying out an electroless



WO 2024/004682 A1

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

plating process of using an electroless plating liquid which contains the first metal ions to deposit plating metal in the depression of the pre-cleaned substrate.

(57) 要約: 基板液処理方法は、配線及び配線上に設けられる絶縁膜を備える基板を準備する工程であって、絶縁膜は、配線まで貫通して配線を露出させる凹部を有する工程と、還元剤を含まず且つ第1金属イオンを含む前洗浄液を使って、凹部を区画する区画面を含む絶縁膜の表面を洗浄する前洗浄処理を行う工程と、第1金属イオンを含む無電解めっき液を使って、前洗浄後の基板の凹部にめっき金属を析出させる無電解めっき処理を行う工程と、を含む。

明 細 書

発明の名称：基板液処理方法及び基板液処理装置

技術分野

[0001] 本開示は、基板液処理方法及び基板液処理装置に関する。

背景技術

[0002] 半導体ウェハ（単に「ウェハ」とも称する）に微細配線を形成するために無電解めっきを利用できる。特許文献1には、無電解めっきを利用して、ウェハにおけるビア（凹部）を金属配線で埋める装置が開示される。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2019/163531号

発明の概要

[0004] 本開示は、基板上にめっき金属を良好な状態で析出させるのに有利な技術を提供する。

[0005] 本開示の一態様は、配線及び配線上に設けられる絶縁膜を備える基板を準備する工程であって、絶縁膜は、配線まで貫通して配線を露出させる凹部を有する工程と、還元剤を含まず且つ第1金属イオンを含む洗浄液を使って、凹部を区画する区画面を含む絶縁膜の表面の洗浄を行う工程と、第1金属イオンを含む無電解めっき液を使って、洗浄後の基板の凹部にめっき金属を析出させる工程と、を含む基板液処理方法に関する。

[0006] 本開示によれば、基板上にめっき金属を良好な状態で析出させるのに有利である。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、多層配線形成システムの概略構成例を示す図である。

[図2]図2は、無電解めっき処理ユニットの構成例を示す図である。

[図3]図3は、ウェハ（特に1つの凹部の近傍の箇所）の拡大断面の一例を示す図である。

[図4A]図4 Aは、第1変形例にかかる基板液処理方法の一例を説明するための図であり、ウェハ（特に1つの凹部の近傍の箇所）の拡大断面を示す。

[図4B]図4 Bは、第1変形例にかかる基板液処理方法の一例を説明するための図であり、ウェハ（特に1つの凹部の近傍の箇所）の拡大断面を示す。

[図4C]図4 Cは、第1変形例にかかる基板液処理方法の一例を説明するための図であり、ウェハ（特に1つの凹部の近傍の箇所）の拡大断面を示す。

[図4D]図4 Dは、第1変形例にかかる基板液処理方法の一例を説明するための図であり、ウェハ（特に1つの凹部の近傍の箇所）の拡大断面を示す。

[図4E]図4 Eは、第1変形例にかかる基板液処理方法の一例を説明するための図であり、ウェハ（特に1つの凹部の近傍の箇所）の拡大断面を示す。

発明を実施するための形態

[0008] 添付図面を参照して本開示の具体的な実施形態を説明する。以下の実施形態は、本開示の技術思想を具現化した基板液処理方法及び基板液処理装置の例に過ぎず、本開示の技術思想を限定しない。各図面に示される各要素は簡略化して示されている。各図面における各要素の寸法や形状及び要素間寸法比は、必ずしも現実の装置の対応要素と一致せず、また図面間において必ずしも一致しない。

[0009] 図1は、多層配線形成システム1の概略構成例を示す図である。図1において、X軸、Y軸及びZ軸はお互いに直交しており、X軸及びY軸は水平に延び、Z軸の正方向は鉛直上向き方向である。

[0010] 図1に示す多層配線形成システム（基板液処理システム）1は、搬入出ステーション2、処理ステーション3及び制御装置4を備える。

[0011] 搬入出ステーション2は、キャリア載置部11及び第1搬送部12を含む。キャリア載置部11にはキャリアCが複数載置され、各キャリアCは1又は複数のウェハWを水平状態で支持する。第1搬送部12は、キャリア載置部11に隣り合って設けられ、第1基板搬送装置13及び受渡部14を含む。

[0012] 第1基板搬送装置13は、各キャリアCと受渡部14との間でウェハWを

搬送する。本例の第1基板搬送装置13は、ウェハWを保持しつつ、当該ウェハWを水平方向及び鉛直方向に移動させたり、鉛直軸線を中心に当該ウェハWを回転（旋回）させたりすることが可能である。受渡部14は、第1基板搬送装置13から受け取ったウェハWを一時的に支持したり、第1基板搬送装置13に受け渡される予定のウェハWを一時的に支持したりする。受渡部14から第1基板搬送装置13に受け渡されたウェハWは、第1基板搬送装置13から対応のキャリアCに戻される。

[0013] 処理ステーション3は、搬入出ステーション2（特に第1搬送部12）に対してX方向に隣り合って設けられ、第2搬送部15及び複数の処理ユニット16を含む。

[0014] 第2搬送部15は、搬送路において移動可能な第2基板搬送装置20を具備する。第2基板搬送装置20は、ウェハWを水平方向及び鉛直方向へ移動させたり、鉛直軸を中心にウェハWを回転（旋回）させたりすることが可能である。第2搬送部15は、受渡部14から受け取ったウェハWを所望の処理ユニット16に搬送したり、処理ユニット16間でウェハWを搬送したり、処理ユニット16から受渡部14にウェハWを搬送したりする。

[0015] 処理ステーション3に含まれる複数の処理ユニット16は、第2基板搬送装置20の搬送路（図1に示す例ではX方向に延びる搬送路）の両側に並べられる。これらの処理ユニット16の配置形態及び数は図1に示す例には限定されず、任意の数の処理ユニット16が任意の形態で配置可能である。

[0016] 各処理ユニット16で行われる処理は基本的には限定されないが、少なくとも1つ以上の処理ユニット16が無電解めっき処理ユニット（基板液処理装置）17として設けられる。無電解めっき処理ユニット17は、後述のようにウェハWに対して無電解めっき処理を行う。また少なくとも1つ以上の処理ユニット16が、後述の第1変形例（図4A～図4E）において用いられる逆スパッタユニット18として設けられてもよい。

[0017] 一例として、処理ステーション3に含まれる複数の処理ユニット16は、複数の無電解めっき処理ユニット17、複数のCMP処理ユニット、複数の

熱処理ユニット、及び複数の洗浄処理ユニットを含んでもよい。CMP（Chemical Mechanical Polishing：化学機械研磨）処理ユニットは、ウェハWに対してCMP処理を行う。熱処理ユニットは、ウェハWに対して所定の熱処理を行う。洗浄処理ユニットは、ウェハWに対して洗浄処理を行い、例えばスピン洗浄方式の洗浄装置を含む。

[0018] 制御装置4は、例えばコンピュータであり、制御部21及び記憶部22を備える。制御部21は、CPU（Central Processing Unit）、ROM（Read Only Memory）、RAM（Random Access Memory）、及び入出力ポートなどを有するマイクロコンピュータや各種の回路を含む。マイクロコンピュータのCPUは、ROMに記憶されているプログラムを読み出して実行することにより、第1搬送部12、第2搬送部15及び各処理ユニット16（無電解めっき処理ユニット17を含む）の制御を行う。

[0019] 制御装置4の記憶部22に記憶されるプログラムは、コンピュータによって読み取り可能な記憶媒体に記録されていたものであって、その記憶媒体から記憶部22にインストールされたものであってもよい。コンピュータによって読み取り可能な記憶媒体としては、例えばハードディスク（HD）、フレキシブルディスク（FD）、コンパクトディスク（CD）、マグネットオプティカルディスク（MO）、及びメモリカードなどがある。記憶部22は、例えば、RAM、フラッシュメモリ（Flash Memory）などの半導体メモリ素子、ハードディスク及び光ディスクなどの記憶装置によって実現可能である。

[0020] [無電解めっき処理ユニット]

図2は、無電解めっき処理ユニット17の構成例を示す図である。図2には、筐体30の内側の構成が透視的に示されている。

[0021] 図2に示す無電解めっき処理ユニット17は、ウェハWを1枚ずつ処理する枚葉式の処理ユニット16として構成され、筐体30と、少なくとも一部が筐体30の内側に設けられる基板回転保持機構31、処理液供給機構32及びカップ33を備える。

- [0022] 筐体30は、図示しない開閉式の搬出入部を有する。第2基板搬送装置20（図1参照）によって搬送されるウェハWは、開状態の搬出入部を通して筐体30の内側に搬入され、また開状態の搬出入部を通して筐体30の内側から搬出される。一方、筐体30の内側でウェハWが各種処理（無電解めっき処理を含む）を受ける間及び筐体30の内側で何らの処理も行われない間、搬出入部は閉状態に置かれ、筐体30の内側への外気の流入が制限される。
- [0023] 基板回転保持機構31は、ウェハWを保持し、当該ウェハWとともに回転可能に設けられる。基板回転保持機構31は、中空円筒形状の回転軸31a、ターンテーブル31b、ウェハチャック31c及び第1回転駆動部（図示省略）を有する。回転軸31aは、制御装置4（図1参照）の制御下で駆動される第2昇降機構（図示省略）によって、筐体30の内側における上下方向長さが変えられる。ターンテーブル31bは、回転軸31aの上端部に取り付けられる。ウェハチャック31cは、ターンテーブル31bの上面外周部に設けられ、ウェハWを支持する。回転軸31aの上下方向長さが変わることによって、ターンテーブル31b及びウェハチャック31cの高さ位置（上下方向位置）が一体的に変わる。第1回転駆動部は、モータ等の駆動源からの回転動力を回転軸31aに伝え、回転軸31a、ターンテーブル31b及びウェハチャック31cを一体的に回転させる。
- [0024] 基板回転保持機構31は制御装置4（図1参照）の制御下で駆動され、第1回転駆動部から伝えられる回転動力によって回転軸31a、ターンテーブル31b及びウェハチャック31cが回転され、ひいてはウェハチャック31cが支持するウェハWが回転される。
- [0025] 処理液供給機構32は制御装置4（図1参照）の制御下で駆動され、基板回転保持機構31によって保持されるウェハWの表面に処理液（例えば無電解めっき液）を供給する。本例の処理液供給機構32は、処理液供給部32a、吐出ヘッド32b、吐出ノズル32c、アーム32d、支持軸32e及び処理液供給路32fを有する。

- [0026] 処理液供給部32aは、処理液供給路32fを介して吐出ヘッド32bに処理液を供給する。吐出ヘッド32bに供給された処理液は、吐出ヘッド32bに取り付けられた吐出ノズル32cから吐出されて、例えばウェハWの処理面（上面）に付与される。吐出ヘッド32b及び吐出ノズル32cはアーム32dの先端部に取り付けられ、アーム32dと一体的に移動する。アーム32dは、上下動可能なように支持軸32eによって支持され、筐体30の内側において上下方向へ移動可能に設けられる。またアーム32dは、支持軸32eと一体的に回転（旋回）して、水平方向へ移動可能に設けられる。支持軸32eは、図示しない第2回転駆動部によって、上下方向に延びる中心軸線の周りで回転させられる。
- [0027] 上述の構成を有する処理液供給機構32は、ウェハWの処理面（上面）の任意箇所に向けて、所望の高さ位置に位置づけられた吐出ノズル32cから処理液を吐出させることができる。
- [0028] カップ33は、上下方向に異なる位置に配置される2つの排出口33a、33bを有し、ウェハWから飛散した処理液を受ける。カップ33は、制御装置4（図1参照）の制御下で駆動される第2昇降機構（図示省略）によって上下方向に移動可能に設けられており、2つの排出口33a、33bの高さ位置は可変である。2つの排出口33a、33bは、それぞれ液排出機構34、35に接続されている。
- [0029] 液排出機構34、35は、2つの排出口33a、33bに集められた処理液を筐体30の外部に排出する。
- [0030] 液排出機構34は、流路切換器34aを介して排出口33aに接続される回収流路34b及び廃棄流路34cを有する。流路切換器34aは、一方の排出口33aからの処理液が流入可能な流路を、回収流路34bと廃棄流路34cとの間で切り換える。回収流路34bは、一方の排出口33aから回収される処理液を再利用するための流路であり、処理液を冷却するための冷却バッファ34dが設けられる。廃棄流路34cは、一方の排出口33aから回収される処理液を廃棄するための流路である。

[0031] 液排出機構 3 5 は、他方の排出口 3 3 b に接続される廃棄流路 3 5 a を有する。廃棄流路 3 5 a は、他方の排出口 3 3 b から回収される処理液を廃棄するための流路である。

[0032] 処理液供給部 3 2 a は、無電解めっき液及び他の処理液（例えば洗浄液やリンス液）を、処理液として吐出ヘッド 3 2 b 及び吐出ノズル 3 2 c に供給可能に設けられる。これにより処理液供給機構 3 2 は、ウェハ W に対する無電解めっき液の付与の前後に、洗浄液を使う洗浄処理、リンス液を使うリンス処理、或いは他の液処理をウェハ W に施すことが可能である。

[0033] なお図 2 には、処理液供給機構 3 2 が簡略的に示されており、処理液供給部 3 2 a、処理液供給路 3 2 f、吐出ヘッド 3 2 b 及び吐出ノズル 3 2 c が 1 つずつ示されている。ただし処理液供給部 3 2 a、処理液供給路 3 2 f、吐出ヘッド 3 2 b 及び吐出ノズル 3 2 c の数や構成は限定されない。

[0034] 例えば、処理液供給部 3 2 a、処理液供給路 3 2 f、吐出ヘッド 3 2 b 及び／又は吐出ノズル 3 2 c が複数設けられてもよい。この場合、例えば、処理液供給機構 3 2 からウェハ W に供給される複数種類の処理液の各々に関して、専用の処理液供給部 3 2 a、処理液供給路 3 2 f、吐出ヘッド 3 2 b 及び／又は吐出ノズル 3 2 c が設けられてもよい。或いは、特定の 1 種類以上の処理液に関してのみ、専用の処理液供給部 3 2 a、処理液供給路 3 2 f、吐出ヘッド 3 2 b 及び／又は吐出ノズル 3 2 c が設けられてもよい。この場合、他の種類の処理液に関しては、処理液供給部 3 2 a、処理液供給路 3 2 f、吐出ヘッド 3 2 b 及び／又は吐出ノズル 3 2 c が共用される。

[0035] [無電解めっき処理]

本件発明者は鋭意研究の結果、無電解めっき液の付与の前に行われるウェハ W の洗浄において、還元剤を含まず且つ第 1 金属イオンを含む洗浄液を使うことで、その後の無電解めっき処理で析出されるめっき金属の質が良好になることを、新たに見出した。ここで言う「第 1 金属イオン」は、無電解めっき液にも含まれる金属イオンであり、例えば Co（コバルト）、W（タングステン）又は Ru（ルテニウム）に由来する金属イオンである。

- [0036] 一般に、無電解めっき反応（特にめっき金属の析出成長）は、ウェハW上の配線パターンレイアウト（特に配線パターン密度）の影響を受ける。すなわち、無電解めっきによってめっき金属を析出させたい複数の凹部（例えばビアやトレンチ）の密度が高いほど、めっき金属が良好な品質で析出しやすく、複数の凹部の密度が低いほどめっき金属が析出しにくい傾向がある。
- [0037] そのため、ある特定の条件下で無電解めっきを行う場合、高密度に設けられる複数凹部にはめっき金属が適切に析出できても、低密度に設けられる複数凹部にはめっき金属が適切に析出しないことがある。したがって単一のウェハW上に様々なパターン密度の配線は無電解めっきによって作り出す場合、パターン密度が高い箇所の配線は適切に形成されるが、パターン密度が低い箇所の配線は適切に形成されないことがある。
- [0038] 本件発明者は、実際に、ウェハWに対して「パターン密度の高い配線」及び「パターン密度の低い配線」を形成するための無電解めっき処理を行った。具体的には、底部においてCu（銅）配線が露出する複数の凹部（ビア）を備えるウェハWが準備され、当該凹部においてCoめっきを析出させるための無電解めっき処理が行われた。
- [0039] その結果、パターン密度が高い箇所での凹部では、下地であるCu配線表面からのCoめっきの成長（析出）が確認されたが、パターン密度が低い箇所での凹部ではCoめっきが成長（析出）しなかった。
- [0040] 本件発明者は試行錯誤を重ねた結果、配線パターン密度に応じた無電解めっき反応のこのような違いの一因が、エッチング残渣などの有機成分残渣が、ウェハWのパターン密度の高い箇所よりも低い箇所に堆積しやすいことにあることを突き止めた。
- [0041] すなわち無電解めっき処理に先立って行われるウェハWに対する処理（例えばエッチング処理）に起因して、ウェハWにおけるパターン密度の高い箇所よりも低い箇所に残渣が堆積しやすい傾向があることを本件発明者は見つけ出した。ウェハW上の残渣はめっき金属の成長を阻害する要因であるため、ウェハWにおけるパターン密度が高い箇所よりも低い箇所で、めっき金属

の成長が鈍化又は阻害される傾向が示されると考えられる。

[0042] 本件発明者は、ウェハW上の酸化物を除去するためのプレクリーン (Pre-clean) 処理や通常のアルカリ洗浄処理では、ウェハW上に堆積したそのようなエッチング残渣 (例えば有機成分残渣) の除去が難しいことを確認した。

[0043] そして本件発明者は、更なる試行錯誤を重ねた結果、無電解めっき液に含まれる金属イオンと同じ金属イオンを含む洗浄液を使ってウェハWを洗浄することで、そのようなエッチング残渣を有効に除去できることを見出した。

[0044] 本件発明者は、そのような金属イオンを含む洗浄液を使ってウェハWを洗浄した後に無電解めっきを行って、当該ウェハWにおけるパターン密度の高い箇所及び低い箇所の両方で凹部 (ビア) に配線を適切に形成できることを確認した。

[0045] 具体的には、底部においてCu配線が露出する複数の凹部を備えるウェハWの処理面が、Co及びWを主体とする洗浄液を使って洗浄された後、当該凹部においてCoWBめっきを析出させるための無電解めっき処理が行われた。その結果、配線のパターン密度によらず (すなわちウェハWにおけるパターン密度の高い箇所及び低い箇所の両方で)、下地のCu配線表面からのCoWBめっきの適切な成長 (析出) が確認された。

[0046] このようにCo及びWを主体とする洗浄液を使うことで、ウェハW上のエッチング残渣 (CF (フロロカーボン) など) を洗い流して、ウェハWから適切に除去できることが確認された。

[0047] なお本件発明者は、Co及びWを含まない他の洗浄液を使ってウェハWの処理面を洗浄した後に、当該処理面の凹部にCoWBめっきを析出させるための無電解めっき処理を行う他の検証も行った。当該他の検証で用いた洗浄液は、上記の検証で用いた「Co及びWを主体とする洗浄液」と同じpH及びTMAH (水酸化テトラメチルアンモニウム) 濃度を有していた。

[0048] ウェハWの洗浄にCo及びWを含まない洗浄液を使った当該他の検証では、ウェハW上のエッチング残渣を適切には除去できず、ウェハWにおけるパターン密度が低い箇所の凹部ではCoWBめっきが成長 (析出) しなかった

。当該他の検証の結果からも、無電解めっき処理に先立つウェハWの洗浄において、無電解めっき液が含有する金属イオン成分（具体的にはCo及びW）を含有する洗浄液を用いることが、良好な無電解めっきの実現に有効であることが分かる。

[0049] 本件発明者は、上記知見を確かめるために以下の検証を行った。

[0050] すなわち本件発明者は、エッチング処理を受けたウェハWの処理面の状態と、エッチング処理を受けたウェハWの処理面におけるめっき金属の成長の状態とを確認した。具体的には、Cu製のブランケットウェハの処理面に設けられたSiCN膜（絶縁膜）のエッチング処理（SiCNエッチング処理）が行われ、その後、当該処理面においてCoWBめっき金属を析出させるための無電解めっき処理が行われた。また同条件下で、Cu製のブランケットウェハの処理面において、SiCNエッチング処理を行うことなく、無電解めっき処理が行われた。

[0051] ここで「SiCNエッチング処理を受けたCuブランケットウェハ」によって、ウェハWの絶縁膜に形成された各凹部の底面で露出するCu配線の露出面であって、エッチング処理を受けたCu配線の露出面が擬似的に再現されている。一方、「SiCNエッチング処理を受けていないCuブランケットウェハ」によって、エッチング処理の影響を全く受けていないCu配線の露出面が擬似的に再現されている。

[0052] その結果、SEM（走査電子顕微鏡）画像から、SiCNエッチング処理を受けたウェハ処理面（Cu表面）には異常層が確認されたが、SiCNエッチング処理を受けていないウェハ処理面（Cu表面）ではそのような異常層は確認されなかった。

[0053] 当該異常層は、エッチング処理に起因する残渣によってもたらされ、SEM画像では不規則的な面形状（面状態）を成す部分として確認された。一方、SiCNエッチング処理を受けていないウェハ処理面（すなわち異常層を有さないCu表面）は、SEM画像において平坦面形状を成す部分として確認された。

- [0054] またSEM画像から、SiCNエッチング処理を受けたウェハ処理面に堆積されたCoWBめっき金属の層厚みは、SiCNエッチング処理を受けていないウェハ処理面に堆積されたCoWBめっき金属の層厚みの60%程度であることが確認された。
- [0055] これらの結果から、エッチング処理（より具体的にはエッチング処理によってウェハ処理面にもたらされる異常層）が無電解めっきにおけるめっき金属の成長を阻害することが分かる。
- [0056] また本件発明者は、ウェハWの処理面に対し、SiCNエッチング処理、DIW洗浄処理、IPA洗浄処理、DIW洗浄処理、プレクリーン処理、DIW洗浄処理及びIPA洗浄処理を順次行った。
- [0057] ここでDIW洗浄処理は、ウェハ処理面にDIW (Deionized Water) を供給してウェハ処理面を洗い流す処理である。IPA洗浄処理は、ウェハ処理面にIPA (イソプロピルアルコール) を供給してウェハ処理面を洗い流す処理である。プレクリーン処理は、酸化物を除去するためのプレクリーン液をウェハ処理面に供給してウェハ処理面を洗い流す処理である。DIW洗浄処理、IPA洗浄処理及びプレクリーン処理の各々は、概ね1分程度行われた。
- [0058] その結果、SEM画像から、ウェハ処理面の配線パターン密度が高い箇所では異常層が確認されなかったが、ウェハ処理面の配線パターン密度が低い箇所では異常層が確認された。
- [0059] これらの結果から、ウェハ処理面に異常層をもたらすエッチング残渣の除去は、通常の洗浄処理（すなわちDIW洗浄処理、IPA洗浄処理及びプレクリーン処理）では難しいことが分かる。
- [0060] また本件発明者は、ウェハWの処理面に対し、SiCNエッチング処理、DIW洗浄処理、IPA洗浄処理、DIW洗浄処理、プレクリーン処理、前洗浄処理、DIW洗浄処理及びIPA洗浄処理を順次行った。なお後述のように、これらの洗浄処理後には、CoWBめっき金属を析出させるための無電解めっき処理が行われた。

- [0061] ここで前洗浄処理は、前洗浄液をウェハ処理面に供給してウェハ処理面を洗い流す処理である。
- [0062] 本件発明者は、含有成分の異なる4種類の前洗浄液（第1～第4前洗浄液）を準備し、これらの前洗浄液を使い分けて検証を行った。
- [0063] 第1前洗浄液は、硫酸コバルト・七水和物、タングステン酸、クエン酸・一水和物及びTMAHを含有しており、還元剤を含まなかった。第2前洗浄液は、硫酸コバルト・七水和物、クエン酸・一水和物及びTMAHを含有しており、タングステン酸及び還元剤を含まなかった。第3前洗浄液は、クエン酸・一水和物及びTMAHを含有しており、硫酸コバルト・七水和物、タングステン酸及び還元剤を含まなかった。第4前洗浄液は、TMAHを含有しており、硫酸コバルト・七水和物、タングステン酸、クエン酸・一水和物及び還元剤を含まなかった。
- [0064] DIW洗浄処理、IPA洗浄処理及びプレクリーン処理の各々は、概ね1分程度行われた。一方、前洗浄処理は10分程度行われた。
- [0065] その結果、SEM画像から、第1前洗浄液による前洗浄処理を受けたウェハ処理面には異常層が確認されなかった。
- [0066] 一方、第2前洗浄液による前洗浄処理を受けたウェハ処理面及び第3前洗浄液による前洗浄処理を受けたウェハ処理面には、わずかに異常層が確認された。特に、第3前洗浄液による前洗浄処理を受けたウェハ処理面での異常層の程度の方が、第2前洗浄液による前洗浄処理を受けたウェハ処理面での異常層の程度よりも、わずかに大きかった。
- [0067] また第4前洗浄液による前洗浄処理を受けたウェハ処理面には、かなりの異常層が確認された。
- [0068] これらの結果から、無電解めっき液に含まれる金属イオン（具体的にはC_oイオン及び／又はWイオン）と同じ金属イオンを含む洗浄液を使ってウェハWを洗浄することで、エッチング残渣を除去して異常層の発生を有効に抑えられることが分かる。
- [0069] そして本件発明者は、ウェハWの処理面に対し、SiCNエッチング処理

、DIW洗浄処理、IPA洗浄処理、DIW洗浄処理、プレクリーン処理、前洗浄処理、DIW洗浄処理及びIPA洗浄処理を上述のように行った後、無電解めっき処理を行った。

[0070] 本件発明者は、含有成分の異なる前洗浄液（上述の第1～第4前洗浄液）を使い分けて検証を行った。特に、硫酸コバルト・七水和物、クエン酸・一水和物及びTMAHを含有する第2前洗浄液に関しては、硫酸コバルト・七水和物の濃度が異なる複数の第2前洗浄液を使い分けて検証を行った。

[0071] ただし、使用した全ての前洗浄液（第1～第4前洗浄液）はほぼ同じpH（アルカリ性）を有していた。また使用した全ての前洗浄液は、ほぼ同じ濃度のTMAHを含有していた。また使用した全ての第1～第3前洗浄液は、ほぼ同じ濃度のクエン酸を含有していた。

[0072] 図3は、ウェハW（特に1つの凹部43の近傍の箇所）の拡大断面の一例を示す図である。

[0073] 本件発明者は、具体的には以下の流れで、前洗浄処理及び無電解めっき処理を含む基板液処理方法を行った。

[0074] まず、配線（Cuを含む配線）41及び当該配線41上に設けられる絶縁膜（SiCN膜）42を備えるウェハW（基板）が準備され、無電解めっき処理ユニット17（図2参照）の基板回転保持機構（基板支持部）31により当該ウェハWを支持させた。絶縁膜42は複数の凹部43を有する。各凹部43は、配線41まで貫通し、底部で配線41を露出させる。

[0075] その後、無電解めっき処理ユニット17（図2参照）の処理液供給機構（基板洗浄部）32からウェハWに上述の前洗浄液を供給して、当該前洗浄液を使ったウェハWの処理面の洗浄（前洗浄処理）が行われた。当該前洗浄処理を受けるウェハWの処理面は、絶縁膜42の表面50（特に各凹部43を区画する区画面51）を含む。当該前洗浄処理は、加熱された前洗浄液を使って行われ、具体的には55℃以上（例えば80℃程度）に加熱された前洗浄液を使って行われた。

[0076] その後、無電解めっき処理ユニット17（図2参照）の処理液供給機構（

無電解めっき処理部) 32から、上述の前洗浄処理後のウェハWに無電解めっき液が供給されて、各凹部43にめっき金属を析出させる無電解めっき処理が行われた。

[0077] 実際には用いられた無電解めっき液は、CoWBめっき金属を析出させるために、硫酸コバルト・七水和物、タングステン酸、クエン酸・一水和物、TM AH、及びDMAB（ジメチルアミンボラン；還元剤）を含んでいた。無電解めっき処理は、加熱された当該無電解めっき液を使って行われ、具体的には40℃以上（例えば65℃程度）に加熱された無電解めっき液を使って行われた。

[0078] 本件発明者は、上述の前洗浄処理及び無電解めっき処理を受けたウェハ処理面上に堆積しためっき金属（CoWB）の膜厚を計測した。

[0079] その結果、Co及びWに由来する金属イオンを含まない第3前洗浄液及び第4前洗浄液を使った前洗浄処理を受けたウェハ処理面では、パターン密度が高い箇所及び低い箇所の両方において、めっき金属の膜厚は非常に小さく、めっき金属が殆ど堆積しなかった。

[0080] 一方、Co及び／又はWに由来する金属イオンを含む第1前洗浄液及び第2前洗浄液を使った前洗浄処理を受けたウェハ処理面では、第3前洗浄液及び第4前洗浄液を使った前洗浄処理を受けたウェハ処理面よりも、大きな膜厚のめっき金属が堆積した。特に、Co及びWに由来する金属イオンを含む第1前洗浄液を使った前洗浄処理を受けたウェハ処理面では、パターン密度が高い箇所及び低い箇所の両方において、ほぼ同程度且つ十分な膜厚のめっき金属が堆積した。

[0081] 第2前洗浄液を使った前洗浄処理を受けたウェハ処理面では、第2前洗浄液中の硫酸コバルトの濃度が低い場合（具体的には第1前洗浄液の硫酸コバルトの濃度よりも低い場合）には、めっき金属が膜厚は小さかった。一方、第2前洗浄液中の硫酸コバルトの濃度が高い場合（具体的には第1前洗浄液の硫酸コバルトの濃度以上の場合）、第2前洗浄液を使った前洗浄処理を受けたウェハ処理面では、十分な膜厚のめっき金属が堆積した。ただし、第2

前洗浄液中の硫酸コバルトの濃度が高い場合にウェハ処理面上に堆積しためっき金属の膜厚は、パターン密度が高い箇所の方が低い箇所よりもやや大きかった。

[0082] 本件発明者は、上述の第1前洗浄液及び第2前洗浄液を使った前洗浄処理において、ウェハ処理面を前洗浄液に浸漬させる時間（前洗浄時間）を変えて検証を行った。その結果、第1前洗浄液及び第2前洗浄液を使った前洗浄処理を受けた全てのウェハ処理面に関し、前洗浄時間が長くなるほど、ウェハ処理面に堆積しためっき金属の膜厚が大きくなった。

[0083] これらの結果から、無電解めっき液と共通の金属イオン（具体的にはCo及びW）を含み且つ還元剤を含まない前洗浄液を使って前洗浄処理を行うことで、その後の無電解めっき処理の質が向上することが分かる。特に、前洗浄時間を十分に長く設定することで、ウェハ処理面における有機成分残渣（CF残渣など）が十分に除去され、その後の無電解めっき処理の質が大幅に向上することが分かる。

[0084] 以上説明したように、還元剤を含まず且つ無電解めっき液にも含有される金属イオン（例えばCo及び/又はWに由来するイオン）を含む前処理液を使って前洗浄処理を行うことで、ウェハ処理面からエッチング残渣を効果的に除去できる。その結果、その後に行われる無電解めっき処理において、めっき金属（CoWBめっき金属）が品質良く且つ効率的にウェハ処理面上に堆積可能である。

[0085] 特に、無電解めっき処理によってウェハ処理面上に堆積するめっき金属は、前処理液に含まれる金属イオン（第1金属イオン）が還元されることで得られる金属を含むことが好ましい。この場合、無電解めっき反応の促進が期待され、ウェハ処理面上におけるめっき金属の堆積速度及び膜厚増大速度を向上させうる。

[0086] なお上述の前洗浄液及び無電解めっき液は一例に過ぎず、前洗浄液及び無電解めっき液の組成は限定されず、前洗浄液及び無電解めっき液が共通して含有する金属イオン（第1金属イオン）も限定されない。したがって無電解

めっき処理によってウェハ処理面に析出されるめっき金属も限定されず、例えばコバルト、ニッケル、及びルテニウムのうちの少なくともいずれかがめっき金属に含まれてもよい。

[0087] まためっき金属及び配線41は、共通の金属成分を含んでもよい。例えばウェハWの凹部43の底部で露出する銅製の配線41上に、銅由来のイオンを含有する無電解めっき液を付与して、銅めっきを堆積させてもよい。また後述のように、ウェハWの凹部43の底部で露出するルテニウム製の配線41上に、ルテニウム由来のイオンを含有する無電解めっき液を付与して、ルテニウムめっきを堆積させてもよい。

[0088] また配線41は、前洗浄液及び無電解めっき液が共通して含有する金属イオン（第1金属イオン）が還元されることで得られる金属よりも大きなイオン化傾向を示す金属を含んでもよい。この場合、前洗浄処理において、凹部43において露出する配線41の部分が前洗浄液に溶け出しやすくなり、配線41の露出表面がよりフレッシュな状態に変わることが期待される。

[0089] 前洗浄処理及び無電解めっき処理は、上述の例では同じ処理ユニット16（すなわち無電解めっき処理ユニット17）において行われるが、お互いに別々の処理ユニット16で行われてもよい。また前洗浄処理及び無電解めっき処理は、同じ基板液処理システム（多層配線形成システム1）において行われてもよいし、お互いに別々の基板液処理システムで行われてもよい。

[0090] 無電解めっき処理を品質良く行う観点からは、前洗浄処理と無電解めっき処理との間において、経過時間を短くすることが好ましく、ウェハWの移動距離を短くすることが好ましく、塵等の異物を含みうる外気へのウェハWの露出を抑えることが好ましい。したがって前洗浄処理及び無電解めっき処理は、同じ処理ユニット16において行われることが好ましく、とりわけ当該処理ユニット16の開閉式搬出入部が閉じられた状態が維持されて行われることが好ましい。

[0091] また前洗浄処理及び無電解めっき処理は、別々の基板液処理システムで行われるよりも、同じ基板液処理システムで行われる方が、無電解めっきによ

ってウェハW上に堆積させるめっき金属の高品質化を期待できる。

[0092] ここで言う基板液処理システムは、例えば図1に示すような搬入出ステーション2及び処理ステーション3を備えるシステム全般を指しうる。ウェハWは、ある基板液処理システムにおいて、搬入出ステーション2から処理ステーション3に送られた後、搬入出ステーション2に戻されずに、処理ステーション3の1以上の処理ユニット16において前洗浄処理及び前記無電解めっき処理が行われてもよい。この場合、ウェハWは、前洗浄処理及び無電解めっき処理が行われた後に、搬入出ステーション2に戻されてもよい。

[0093] [第1変形例]

上述の実施形態の基板液処理方法は、前洗浄処理が行われる前に、ウェハWの凹部43において露出する配線41の除去を行う工程を含んでいてもよい。ウェハWの凹部43において露出する配線41の除去は、任意の手法を利用可能であり、例えば逆スパッタ処理により行われてもよい。

[0094] 図4A～図4Eは、第1変形例にかかる基板液処理方法の一例を説明するための図であり、ウェハW（特に1つの凹部43の近傍の箇所）の拡大断面を示す。

[0095] まず、配線41及び当該配線41上に設けられる絶縁膜42を備えるウェハWが、逆スパッタユニット18（処理ユニット16（図1参照））内に配置される（図4A参照）。絶縁膜42は複数の凹部43を有し、各凹部43は配線41まで貫通し、凹部43の底部において配線41が露出する。

[0096] その後、ウェハWは、逆スパッタユニット18において逆スパッタ処理を受ける。すなわち逆スパッタユニット18は、ウェハWをターゲットとして使用し、当該ウェハWに高電圧をかけてグロー放電を発生させることで、ウェハWの周囲に充満させた逆スパッタガスGを、イオン化させて凹部43で露出する配線41に衝突させる（図4B参照）。

[0097] その結果、図4Cに示すように、凹部43において露出する配線41の露出面近傍部が逆スパッタガスGによってはじき飛ばされ、凹部43の底部において配線41のフレッシュな表面（新たな表面）が露出する。一方、配線

41のうち逆スパッタガスGによって弾き飛ばされた部分（すなわち逆スパッタ金属45）は、絶縁膜42の表面50（凹部43を区画する区画面51を含む）に付着する。

[0098] なお逆スパッタユニット18が具備する具体的な装置は限定されない。逆スパッタユニット18は、一例として、電圧印加デバイス及び逆スパッタガス供給デバイスを備える既知のスパッタリング装置を応用した装置を使って、上述の逆スパッタ処理を行うことが可能である。逆スパッタガスGの具体的な組成も限定されず、例えばアルゴンを逆スパッタガスGとして用いることが可能であるが、他の任意のガス（例えばアルゴン以外の希ガス元素或いは窒素）が用いられてもよい。

[0099] その後、ウェハWは、無電解めっき処理ユニット17（処理ユニット16（図1参照））内に配置される。

[0100] そしてウェハWは、無電解めっき処理ユニット17において上述の前洗浄処理を受けて、絶縁膜42の表面50に付着した逆スパッタ金属45が除去される（図4D）。すなわち還元剤を含まず且つ無電解めっき液にも含有される金属イオン（例えばCo及び/又はWに由来するイオン（第1金属イオン））を含む前処理液を使った前洗浄処理によって、逆スパッタ金属45がウェハWから除去される。

[0101] なお配線41が、前洗浄液及び無電解めっき液の両方に含有される金属イオン（第1金属イオン）が還元されることで得られる金属よりも、大きなイオン化傾向を示す金属を含んでもよい。この場合、前洗浄処理によって、凹部43の底部における配線41の露出面が前洗浄液に溶け出して、凹部43の底部において配線41の更なるフレッシュな表面を露出させる。

[0102] その後、ウェハWは、無電解めっき処理ユニット17において上述の無電解めっき処理を受けて、各凹部43にめっき金属47が堆積される。めっき金属47は、配線41と同じ組成（例えばルテニウム）を有してもよいし、配線41とは異なる組成を有してもよい。

[0103] 本変形例によれば、前洗浄処理が行われる前に、ウェハWの凹部43にお

いて露出する配線41の除去が行われて、凹部43の底部において配線41のフレッシュな表面を露出させることができる。これにより、その後の無電解めっき処理の反応性を向上させることができる。

[0104] 特に、前洗浄処理において、還元剤を含まず且つ無電解めっき液にも含有される金属イオン（第1金属イオン）を含む前処理液を使うことで、絶縁膜42の表面50に付着した逆スパッタ金属45を効果的に除去できる。そのため、その後に行われる無電解めっき処理において、逆スパッタ金属45が付着した絶縁膜42の表面50（例えば区画面51）からめっき金属が成長することを抑制しつつ、凹部43の底部からめっき金属を成長させることができる。

[0105] その結果、各凹部43においてめっき金属をボトムアップ式に析出させることができ、ボイドの発生等の不良を防いで高品質の配線（めっき金属47）を各凹部43に形成することができる。

[0106] 本件発明者は、本変形例においてもたらされる上述の効果の検証を行った。

[0107] すなわち上述の逆スパッタ処理（図4A～図4C参照）を受けた複数のウェハWが準備された。そして、これらのウェハWのうちのいくつかに対し、上述の前洗浄処理（図4D）が行われた後に、無電解めっき処理が行われた（図4E参照）。一方、他のウェハWに対しては、上述の前洗浄処理（図4D）が行われずに、無電解めっき処理が行われた（図4E参照）。

[0108] その結果、SEM画像から、前洗浄処理後に無電解めっき処理が行われたウェハWの各凹部43には、めっき金属47が均一的に充填されていることが確認された。

[0109] 一方、前洗浄処理を受けずに無電解めっき処理が行われたウェハWの各凹部43には、めっき金属47が不均一な状態で充填されており、各凹部43の周囲の絶縁膜42の表面50においてもめっき金属47が不規則的に堆積していることが確認された。

[0110] これらの結果から、逆スパッタ処理後に上述の前洗浄処理を行うことが、

その後の無電解めっき処理によって、ウェハWの各凹部43に均質的且つ選択的にめっき金属47を析出させるのに有利であることが分かる。

[0111] [他の変形例]

本明細書で開示されている実施形態及び変形例は全ての点で例示に過ぎず限定的には解釈されないことに留意されるべきである。上述の実施形態及び変形例は、添付の特許請求の範囲及びその趣旨を逸脱することなく、様々な形態での省略、置換及び変更が可能である。例えば上述の実施形態及び変形例が部分的に又は全体的に組み合わせられてもよく、また上述以外の実施形態が上述の実施形態又は変形例と部分的に又は全体的に組み合わせられてもよい。

[0112] また上述の技術的思想を具現化する技術的カテゴリーは限定されない。例えば上述の装置が他の装置に応用されてもよい。また上述の方法に含まれる1又は複数の手順（ステップ）をコンピュータに実行させるためのコンピュータプログラムによって、上述の技術的思想が具現化されてもよい。またそのようなコンピュータプログラムが記録されたコンピュータが読み取り可能な非一時的（non-transitory）な記録媒体によって、上述の技術的思想が具現化されてもよい。

請求の範囲

- [請求項1] 配線及び前記配線上に設けられる絶縁膜を備える基板を準備する工程であって、前記絶縁膜は、前記配線まで貫通して前記配線を露出させる凹部を有する工程と、
- 還元剤を含まず且つ第1金属イオンを含む前洗浄液を使って、前記凹部を区画する区画面を含む前記絶縁膜の表面を洗浄する前洗浄処理を行う工程と、
- 前記第1金属イオンを含む無電解めっき液を使って、前記前洗浄処理後の前記基板の前記凹部にめっき金属を析出させる無電解めっき処理を行う工程と、
- を含む基板液処理方法。
- [請求項2] 加熱された前記前洗浄液を使って前記前洗浄処理が行われる請求項1に記載の基板液処理方法。
- [請求項3] 55℃以上の前記前洗浄液を使って前記前洗浄処理が行われる請求項1又は2に記載の基板液処理方法。
- [請求項4] 前記めっき金属は、前記第1金属イオンが還元されることで得られる金属を含む請求項1又は2に記載の基板液処理方法。
- [請求項5] 前記めっき金属は、コバルト、ニッケル、及びルテニウムのうちの少なくともいずれかを含む請求項1又は2に記載の基板液処理方法。
- [請求項6] 前記めっき金属及び前記配線は、共通の金属成分を含む請求項1又は2に記載の基板液処理方法。
- [請求項7] 前記配線は、銅を含む請求項1又は2に記載の基板液処理方法。
- [請求項8] 前記前洗浄処理が行われる前に、前記凹部において露出する前記配線の除去を行う工程を含む請求項1又は2に記載の基板液処理方法。
- [請求項9] 前記凹部において露出する前記配線の除去は、逆スパッタ処理によって行われる請求項8に記載の基板液処理方法。
- [請求項10] 前記配線は、前記第1金属イオンが還元されることで得られる金属よりも大きなイオン化傾向を示す金属を含む請求項1又は2に記載の

基板液処理方法。

[請求項11] 基板液処理システムは、搬入出ステーション及び処理ステーションを備え、

前記基板は、

前記搬入出ステーションから前記処理ステーションに送られた後、前記搬入出ステーションに戻されることなく、前記処理ステーションにおいて前記前洗浄処理及び前記無電解めっき処理が行われ、

前記前洗浄処理及び前記無電解めっき処理が行われた後、前記搬入出ステーションに戻される請求項1又は2に記載の基板液処理方法。

[請求項12] 前記前洗浄処理及び前記無電解めっき処理は、同じ処理ユニットにおいて行われる請求項1又は2に記載の基板液処理方法。

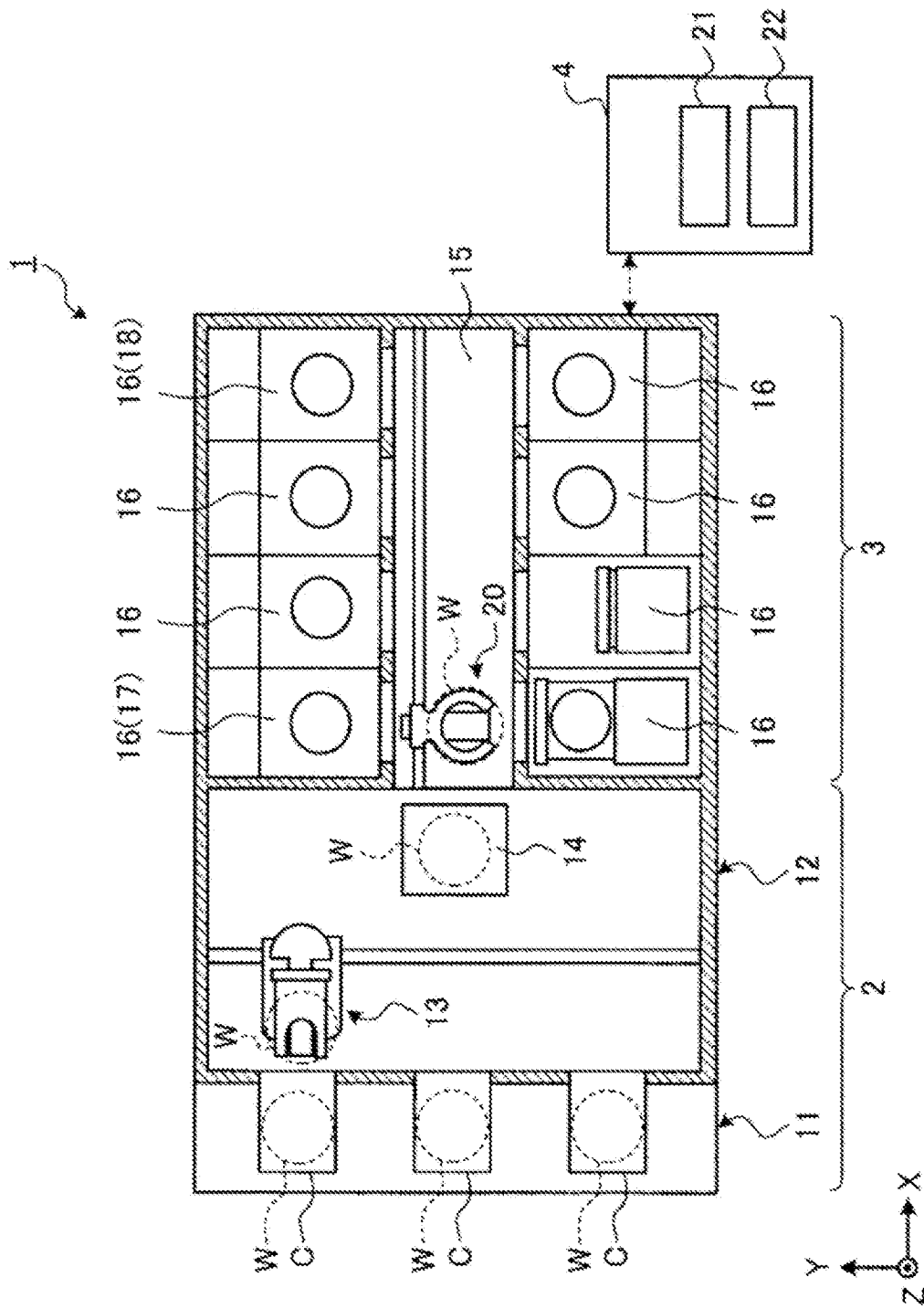
[請求項13] 配線及び前記配線上に設けられる絶縁膜を備える基板を支持する基板支持部であって、前記絶縁膜は、前記配線まで貫通して前記配線を露出させる凹部を有する、基板支持部と、

還元剤を含まず且つ第1金属イオンを含む前洗浄液を前記基板に供給して、前記凹部を区画する区画面を含む前記絶縁膜の表面を洗浄する前洗浄処理を行う基板洗浄部と、

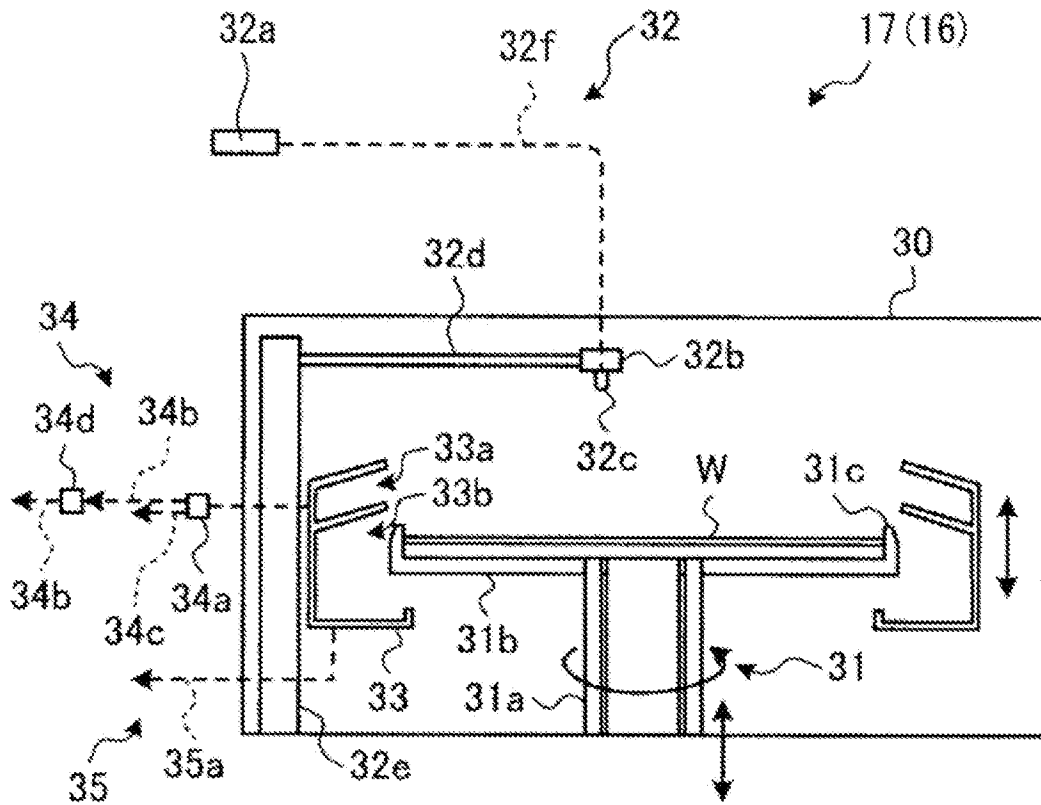
前記第1金属イオンを含む無電解めっき液を前記基板に供給して、前記前洗浄処理後の前記基板の前記凹部にめっき金属を析出させる無電解めっき処理部と、

を備える基板液処理装置。

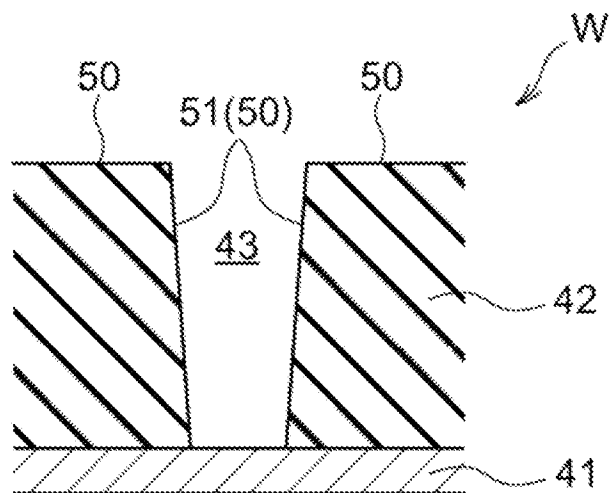
[図1]



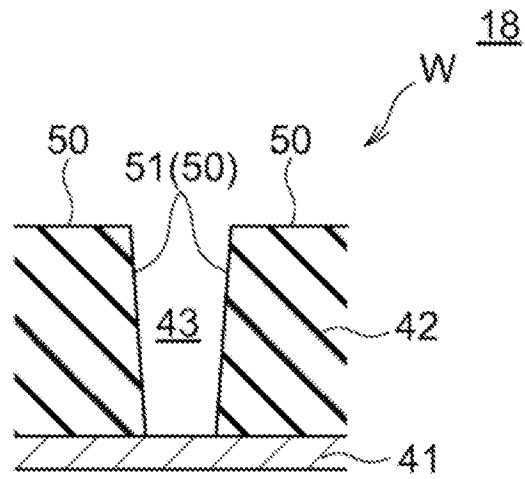
[図2]



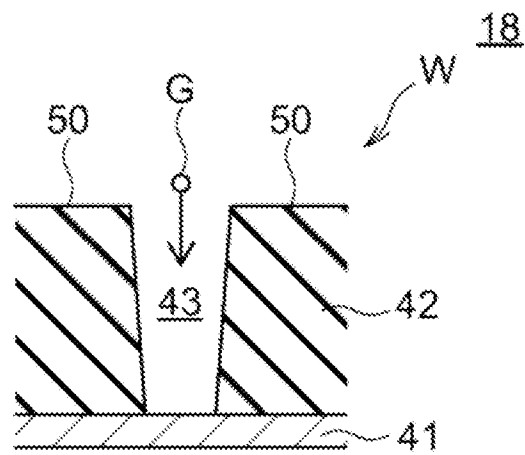
[図3]



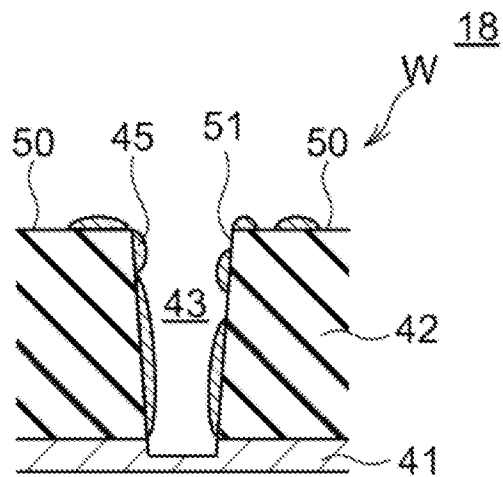
[図4A]



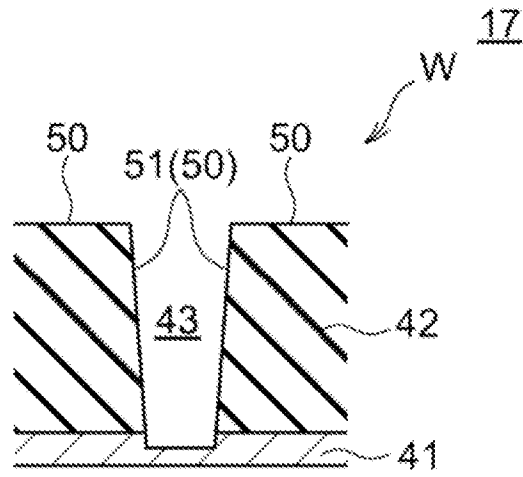
[図4B]



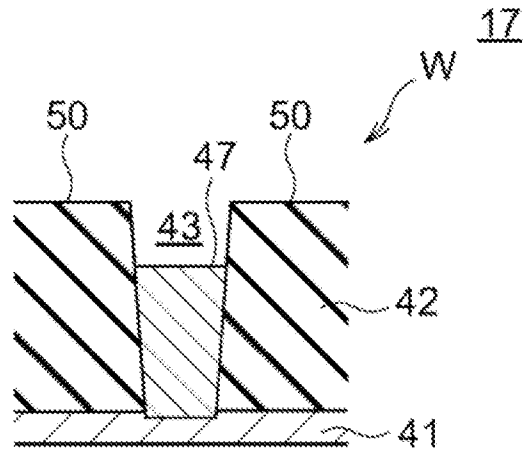
[図4C]



[図4D]



[図4E]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/022267

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C23C 18/20</i> (2006.01)i; <i>C23C 18/31</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/304</i> (2006.01)i FI: C23C18/20 Z; C23C18/31 E; H01L21/304 647Z		
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) C23C18/20; C23C18/31; H01L21/304		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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 A	US 3694250 A (MACDERMID INC.) 26 September 1972 (1972-09-26) column 3, lines 40-58, column 6, line 71 to column 7, line 37	1-9, 11-13 10
Y A	JP 2021-072443 A (SHINKO ELECTRIC IND CO) 06 May 2021 (2021-05-06) paragraphs [0036]-[0048], fig. 8-10	1-9, 11-13 10
Y A	JP 2004-300576 A (EBARA CORP) 28 October 2004 (2004-10-28) paragraphs [0042]-[0090], fig. 2, 11	11-13
A	JP 59-208078 A (GENERAL MOTORS CORP) 26 November 1984 (1984-11-26) entire text, all drawings	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 07 August 2023		Date of mailing of the international search report 22 August 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/022267

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	3694250	A	26 September 1972	US	3819497	A	
JP	2021-072443	A	06 May 2021	US	2021/0125953	A1	paragraphs [0063]-[0076], fig. 8-10
JP	2004-300576	A	28 October 2004	US	2005/0022909	A1	paragraphs [0085]-[0145], fig. 2, 11
				JP	2007-126756	A	
JP	59-208078	A	26 November 1984	US	4481236	A	whole document
				US	4532887	A	
				CA	1201332	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 18/20(2006.01)i; C23C 18/31(2006.01)i; H01L 21/304(2006.01)i FI: C23C18/20 Z; C23C18/31 E; H01L21/304 647Z		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C23C18/20; C23C18/31; H01L21/304 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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 A	US 3694250 A (MACDERMID INC.) 26.09.1972 (1972 - 09 - 26) 第3欄第40行-第58行, 第6欄第71行-第7欄第37行	1-9, 11-13 10
Y A	JP 2021-072443 A (新光電気工業株式会社) 06.05.2021 (2021 - 05 - 06) 段落[0036]-[0048], 図8-10	1-9, 11-13 10
Y	JP 2004-300576 A (株式会社荏原製作所) 28.10.2004 (2004 - 10 - 28) 段落[0042]-[0090], 図2, 11	11-13
A	JP 59-208078 A (ゼネラル・モーターズ・コーポレーション) 26.11.1984 (1984 - 11 - 26) 全文全図	1-13
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07.08.2023	国際調査報告の発送日 22.08.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 萩原 周治 4E 9835 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2023/022267

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 3694250 A	26.09.1972	US 3819497 A	
JP 2021-072443 A	06.05.2021	US 2021/0125953 A1 [0063]-[0076], FIGs. 8-10	
JP 2004-300576 A	28.10.2004	US 2005/0022909 A1 [0085]-[0145], FIGs. 2, 11 JP 2007-126756 A	
JP 59-208078 A	26.11.1984	US 4481236 A whole document US 4532887 A CA 1201332 A	