

(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
2011年3月24日(24.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/033918 A1

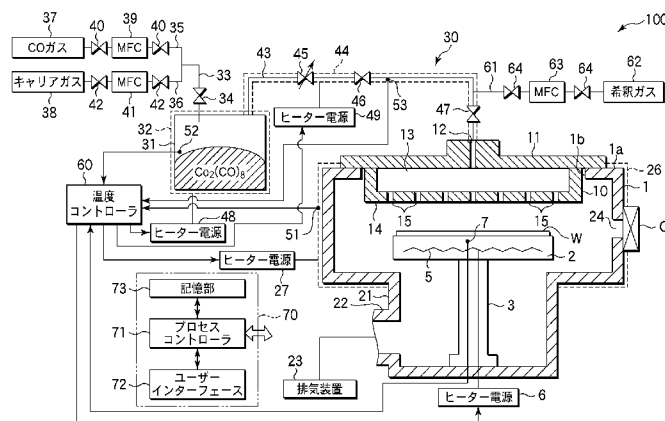
- (51) 国際特許分類:
C23C 16/18 (2006.01) H01L 21/285 (2006.01)
H01L 21/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064574
- (22) 国際出願日: 2010年8月27日(27.08.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-215416 2009年9月17日(17.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社(TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 東雲 秀司(AZUMO Shuji) [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). 小島 康彦(KOJIMA Yasuhiko) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP).
- (74) 代理人: 高山 宏志(TAKAYAMA Hiroshi); 〒1020093 東京都千代田区平河町一丁目7番20号 平河町辻田ビル2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: FILM FORMING DEVICE, FILM FORMING METHOD AND STORAGE MEDIUM

(54) 発明の名称: 成膜装置、成膜方法および記憶媒体

[図1]



6, 27, 48, 49 HEATER POWER SOURCE
23 EXHAUST DEVICE
37 CO GAS
38 CARRIER GAS
60 TEMPERATURE CONTROLLER
62 DILUENT GAS
39, 41, 63 MFC
71 PROCESS CONTROLLER
72 USER INTERFACE
73 MEMORY

(57) Abstract: Disclosed is a film forming device which is provided with: a chamber (1); a heater (5), for heating a wafer (W) within the chamber; a film-forming material container (31), disposed outside of the chamber and for containing cobalt carbonyl as the film-forming material; piping (43), for supplying cobalt carbonyl in vapour state from the film-forming material container (31) to the chamber (1); an exhaust mechanism (23), for reducing the pressure within the chamber (1) by evacuating air; a cobalt carbonyl supplying mechanism (38), for supplying cobalt carbonyl in vapour state from the film-forming material container (31) to the chamber (1) via the piping (43); a temperature controller (60), for controlling the temperature of the material container (31) and the piping (43) so that the temperature is lower than the temperature at which cobalt carbonyl begins to decompose; and a CO gas supply mechanism, for supplying CO gas into the material container (31).

(57) 要約: 成膜装置は、チャンバー(1)と、チャンバー内でウエハ(W)を加熱するためのヒーター(5)と、チャンバー(1)外に配置された、成膜原料としてコバルトカルボニルを収容する成膜原料

容器(31)と、成膜原料容器(31)から気体状のコバルトカルボニルをチャンバー(1)に供給するための配管(43)と、チャンバー(1)内を減圧排気する排気機構(23)と、成膜原料容器(31)から配管(43)を介してチャンバー(1)に気体状のコバルトカルボニルを供給するためのコバルトカルボニル供給機構(38)と、原料容器(31)および配管(43)の温度をコバルトカルボニルの分解開始温度未満に制御する温度コントローラ(60)と、原料容器(31)内にCOガスを供給するCOガス供給機構(37)とを具備する。

WO 2011/033918 A1



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：成膜装置、成膜方法および記憶媒体

技術分野

[0001] 本発明は、CVD法によりC_o膜を成膜する成膜装置、成膜方法および記憶媒体に関する。

背景技術

[0002] 近時、半導体デバイスの高速化、配線パターンの微細化等に呼応して、Alよりも導電性が高く、かつエレクトロマイグレーション耐性等も良好なCuが配線として注目されている。Cu配線には電解メッキが用いられており、電解メッキによるCu配線のシードとしては、埋め込み性を向上させる観点から、従来のCuからC_oへの変更が検討されている。

[0003] 一方、MOS型半導体におけるソース・ドレイン電極、ゲート電極へのSiとのコンタクトに、C_o膜を成膜した後にシリサイド化したC_oSi_xが用いられつつある。

[0004] C_o膜やの成膜方法としては、スパッタリングに代表される物理蒸着（PVD）法が多用されていたが、半導体デバイスの微細化にともなってステップカバレッジが悪いという欠点が顕在化している。

[0005] そこで、C_o膜の成膜方法として、C_oを含む原料ガスの熱分解反応や、当該原料ガスの還元性ガスによる還元反応にて基板上にC_o膜を成膜する化学蒸着（CVD）法が用いられつつある。このようなCVD法により成膜されたC_o膜は、ステップカバレッジ（段差被覆性）が良好であり、細長く深いパターン内への成膜性に優れている。このため、CVD法により成膜されたC_o膜は、微細なパターンへの追従性が高く、Cuメッキのシード層やコンタクト層として好適である。

[0006] CVD法によるC_o膜については、成膜原料としてコバルトカルボニル（C_o₂（CO）₈）を用い、これをチャンバー内に気相供給してチャンバー内に配置された基板上で熱分解させる方法が発表されている（例えばJournal

of The Electrochemical Society, 146(7) 2720-2724 (1999))。

発明の概要

[0007] しかしながら、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ は気化温度と分解温度が近いことから、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を気化させてチャンバー内に供給する過程で分解反応が生じ、再現性ある Co 膜の成膜が困難である。また、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を気化させて輸送している間に $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ が分解すると、分解物が配管に残り装置の信頼性が低下してしまうとともに、配位子となる部分からカーボン、酸素が分解し、それらが Co 膜中に取り込まれて Co 膜を汚染させてしまう。

[0008] したがって、本発明の目的は、成膜原料として用いる $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を気相供給する際に、その分解を極力抑制して不純物の少ない Co 膜を再現性よく成膜することができる成膜装置および成膜方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、そのような成膜方法を実行するためのプログラムを記憶した記憶媒体を提供することにある。

[0009] 本発明の第1の観点によれば、基板上に Co 膜を成膜する成膜装置であって、基板が收容される処理容器と、前記処理容器内で基板を加熱するための加熱機構と、前記処理容器外に配置された、成膜原料としてコバルトカルボニルを收容する成膜原料容器と、前記成膜原料容器から気体状のコバルトカルボニルを前記処理容器に供給するための配管と、前記処理容器内を減圧排気する排気機構と、

前記成膜原料容器から前記配管を介して前記処理容器に気体状のコバルトカルボニルを供給するためのコバルトカルボニル供給機構と、前記成膜原料容器および前記配管の温度をコバルトカルボニルの分解開始温度未満に制御する制御部と、前記成膜原料容器内に CO ガスを供給する CO ガス供給機構とを具備する成膜装置が提供される。

[0010] 本発明の第2の観点によれば、基板が收容される処理容器と、前記処理容器内で基板を加熱するための加熱機構と、前記処理容器外に配置された、成膜原料としてコバルトカルボニルを收容する成膜原料容器と、前記成膜原料容器から気体状のコバルトカルボニルを前記処理容器に供給するための配管

と、前記処理容器内を減圧排気する排気機構とを有する成膜装置を用いて、基板上にＣＯ膜を成膜する成膜方法であって、前記成膜原料容器内にＣＯガスを供給することと、前記成膜原料容器内のコバルトカルボニルを気化させて前記配管を介して前記処理容器に気体状のコバルトカルボニルを供給することと、前記成膜原料容器内および前記配管内の温度をコバルトカルボニルの分解開始温度未満に制御することと、前記処理容器内に供給された気体状のコバルトカルボニルを加熱された基板上で分解させて基板上にＣＯ膜を堆積させることとを有する成膜方法が提供される。

[0011] 本発明の第３の観点によれば、コンピュータ上で動作し、基板が收容される処理容器と、前記処理容器内で基板を加熱するための加熱機構と、前記処理容器外に配置された、成膜原料としてコバルトカルボニルを收容する成膜原料容器と、前記成膜原料容器から気体状のコバルトカルボニルを前記処理容器に供給するための配管と、前記処理容器内を減圧排気する排気機構とを有する成膜装置を制御するためのプログラムが記憶された記憶媒体であって、前記プログラムは、実行時に、前記成膜原料容器内にＣＯガスを供給することと、前記成膜原料容器内のコバルトカルボニルを気化させて前記配管を介して前記処理容器に気体状のコバルトカルボニルを供給することと、前記成膜原料容器内および前記配管内の温度をコバルトカルボニルの分解開始温度未満に制御することと、前記処理容器内に供給された気体状のコバルトカルボニルを加熱された基板上で分解させて基板上にＣＯ膜を堆積させることとを有する成膜方法が行われるように、コンピュータに前記成膜装置を制御させる記憶媒体が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図１]本発明の一実施形態に係る成膜装置を示す略断面である。

[図２]ＣＯ₂（ＣＯ）_gの減圧ＴＧのチャートである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、添付図面を参照して、本発明の実施の形態について説明する。

[0014] <本発明の一実施形態に係る成膜装置の構成>

図 1 は、本発明の一実施形態に係る成膜装置を示す略断面である。

この成膜装置 100 は、気密に構成された略円筒状のチャンバー 1 を有しており、その中には被処理基板である半導体ウエハ W を水平に支持するためのサセプタ 2 が、後述する排気室の底部からその中央下部に達する円筒状の支持部材 3 により支持された状態で配置されている。このサセプタ 2 は AlN 等のセラミックスからなっている。また、サセプタ 2 にはヒーター 5 が埋め込まれており、このヒーター 5 にはヒーター電源 6 が接続されている。一方、サセプタ 2 の上面近傍には熱電対 7 が設けられている。熱電対 7 の信号は後述する温度コントローラ 60 に伝送されるようになっている。そして、温度コントローラ 60 は熱電対 7 の信号に応じてヒーター電源 6 に指令を送信し、ヒーター 5 の加熱を制御してウエハ W を所定の温度に制御するようになっている。なお、サセプタ 2 には 3 本のウエハ昇降ピン（図示せず）がサセプタ 2 の表面に対して突没可能に設けられており、ウエハ W を搬送する際に、サセプタ 2 の表面から突出した状態にされる。

[0015] チャンバー 1 の天壁 1a には、円形の孔 1b が形成されており、そこからチャンバー 1 内へ突出するようにシャワーヘッド 10 が嵌め込まれている。シャワーヘッド 10 は、後述するガス供給機構 30 から供給された成膜用のガスをチャンバー 1 内に吐出するためのものであり、その天板 11 には成膜原料ガスが導入されるガス導入口 12 が設けられている。シャワーヘッド 10 の内部にはガス拡散空間 13 が形成されており、シャワーヘッド 10 の底板 14 には多数のガス吐出孔 15 が設けられている。そして、ガス導入口 12 からガス拡散空間 13 に導入されたガスがガス吐出孔 15 からチャンバー 1 内に吐出されるようになっている。

[0016] チャンバー 1 の底壁には、下方に向けて突出する排気室 21 が設けられている。排気室 21 の側面には排気管 22 が接続されており、この排気管 22 には真空ポンプや圧力制御バルブ等を有する排気装置 23 が接続されている。そしてこの排気装置 23 を作動させることによりチャンバー 1 内を所定の真空度まで減圧することが可能となっている。

- [0017] チャンバー 1 の側壁には、ウエハ搬送室（図示せず）との間でウエハWの搬入出を行うための搬入出口 2 4 と、この搬入出口 2 4 を開閉するゲートバルブ G とが設けられている。また、チャンバー 1 の壁部には、ヒーター 2 6 が設けられており、成膜処理の際にチャンバー 1 の内壁を加熱することが可能となっている。ヒーター 2 6 にはヒーター電源 2 7 から給電されるようになっている。
- [0018] ガス供給機構 3 0 は、成膜原料である固体状のコバルトカルボニル（ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ）を貯留する成膜原料容器 3 1 を有している。成膜原料容器 3 1 の周囲にはヒーター 3 2 が設けられ、これにより成膜原料であるコバルトカルボニル（ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ）を加熱して気化するようになっている。ヒーター 3 2 にはヒーター電源 4 8 から給電されるようになっている。
- [0019] 成膜原料容器 3 1 には、上方からガス導入配管 3 3 が挿入されている。ガス導入配管 3 3 にはバルブ 3 4 が介装されている。ガス導入配管 3 3 は CO ガス配管 3 5 とキャリアガス配管 3 6 に分岐されており、CO ガス配管 3 5 には CO ガス供給機構として機能する CO ガス供給源 3 7 が、キャリアガス配管 3 6 にはコバルトカルボニル供給機構として機能するキャリアガス供給源 3 8 が接続されている。CO ガス配管 3 5 には流量制御器としてのマスフローコントローラ 3 9 およびその前後のバルブ 4 0 が介装されており、キャリアガス配管 3 6 には流量制御器としてのマスフローコントローラ 4 1 およびその前後のバルブ 4 2 が介装されている。キャリアガスとしては Ar ガスまたは N_2 ガスを好適に用いることができる。
- [0020] CO ガスは、気化したコバルトカルボニル（ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ）の分解を抑制するために導入される。すなわち、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ は分解されることにより CO を生成するが、成膜原料容器 3 1 に CO を供給して CO 濃度を高くすることにより、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ が分解して CO を生成する反応が抑制される。一方、キャリアガスは成膜原料容器 3 1 内で気化して生成された $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ガスをチャンバー 1 に搬送するために導入される。なお、CO ガ스에 キャリアガスの機能を持たせてもよく、その場合には別途のキャリアガスは不

要である。

- [0021] 成膜原料タンク 3 1 には、上方から成膜原料ガス供給配管 4 3 が挿入されており、成膜原料ガス供給配管 4 3 の他端はガス導入口 1 2 に接続されている。そして、ヒーター 3 2 により加熱されて気化された $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ガスがキャリアガスにより成膜原料ガス供給配管 4 3 内を搬送されてガス導入口 1 2 を経てシャワーヘッド 1 0 へ供給される。成膜原料ガス供給配管 4 3 の周囲には、ヒーター 4 4 が設けられている。ヒーター 4 4 にはヒーター電源 4 9 から給電される。また、成膜原料ガス供給配管 4 3 には、流量調整バルブ 4 5 と、そのすぐ下流側の開閉バルブ 4 6 と、ガス導入口 1 2 の直近の開閉バルブ 4 7 とが設けられている。
- [0022] 成膜原料ガス供給配管 4 3 のバルブ 4 7 の上流には、希釈ガス供給配管 6 1 が接続されている希釈ガス配管 6 1 の他端には、希釈ガスとして例えば Ar ガスまたは N_2 ガス等を供給する希釈ガス供給源 6 2 が接続されている。希釈ガス配管 6 1 には流量制御器としてのマスフローコントローラ 6 3 およびその前後のバルブ 6 4 が介装されている。なお、希釈ガスはパージガスや安定化ガスとしても機能する。
- [0023] 上記チャンバー 1 の壁部には熱電対 5 1 が取り付けられ、上記成膜原料容器 3 1 内には熱電対 5 2 が取り付けられ、上記成膜原料ガス供給配管 4 3 には熱電対 5 3 が取り付けられており、これら熱電対 5 1、5 2、5 3 は温度コントローラ 6 0 に接続されている。上述した熱電対 7 も含めて、これら熱電対が検出した温度検出信号は温度コントローラ 6 0 に送られる。温度コントローラ 6 0 には上述のヒーター電源 6、2 7、4 8、4 9 が接続されている。そして、温度コントローラ 6 0 は、上述した熱電対 7、5 1、5 2、5 3 の検出信号に応じてヒーター電源 6、2 7、4 8、4 9 に制御信号を送り、サセプタ 2 の温度、チャンバー 1 の壁部の温度、成膜原料容器 3 1 内の温度、成膜原料ガス供給配管 4 3 内の温度を制御するようになっている。
- [0024] 成膜原料であるコバルトカルボニル ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) は、成膜原料容器 3 1 においてヒーター 3 2 で加熱されて気化され、成膜原料ガス供給配管 4

3内をヒーター44で加熱されることで気体状のままチャンバー1内に供給されるが、この時のコバルトカルボニル ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) の加熱温度は、温度コントローラ60によって分解開始温度未満の温度に制御される。具体的には、後述するように、コバルトカルボニルの減圧TG (熱重量分析計) で把握される分解開始温度は45℃であるため、45℃未満に制御することが好ましい。

[0025] また、成膜の際のウエハWの温度 (成膜温度) は、120～300℃に制御されることが好ましく、チャンバー1の壁部 (内壁) の温度は、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ガスの分解温度未満に制御されることが好ましい。

[0026] 成膜装置100は制御部70を有し、この制御部70により各構成部、例えば温度コントローラ60、排気装置23、マスフローコントローラ、流量調整バルブ、バルブ等の制御等を行うようになっている。温度コントローラ60に関しては、温度コントローラ60により制御すべき部分の温度設定等を行う。この制御部70は、マイクロプロセッサ (コンピュータ) を備えたプロセスコントローラ71と、ユーザーインターフェース72と、記憶部73とを有している。プロセスコントローラ71には成膜装置100の各構成部が電氣的に接続されて制御される構成となっている。ユーザーインターフェース72は、プロセスコントローラ71に接続されており、オペレータが成膜装置100の各構成部を管理するためにコマンドの入力操作などを行うキーボードや、成膜装置100の各構成部の稼働状況を可視化して表示するディスプレイ等からなっている。記憶部73もプロセスコントローラ71に接続されており、この記憶部73には、成膜装置100で実行される各種処理をプロセスコントローラ71の制御にて実現するための制御プログラムや、処理条件に応じて成膜装置100の各構成部に所定の処理を実行させるための制御プログラムすなわち処理レシピや、各種データベース等が格納されている。処理レシピは記憶部73の中の記憶媒体 (図示せず) に記憶されている。記憶媒体は、ハードディスク等の固定的に設けられているものであってもよいし、CDROM、DVD、フラッシュメモリ等の可搬性のものであ

ってもよい。また、他の装置から、例えば専用回線を介してレシピを適宜伝送させるようにしてもよい。

[0027] そして、必要に応じて、ユーザーインターフェース52からの指示等にて所定の処理レシピを記憶部53から呼び出してプロセスコントローラ51に実行させることで、プロセスコントローラ71の制御下で、成膜装置100での所望の処理が行われる。

[0028] <本実施形態に係る成膜装置による成膜方法の説明>

次に、以上のように構成された成膜装置を用いて行われる成膜方法について説明する。

[0029] まず、成膜原料容器31内に、成膜原料として固体状のコバルトカルボニル ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) を装入した状態とし、さらに、チャンバー1内のサセプタ2の温度、およびチャンバー1の壁部の温度を成膜の際の温度に制御する。次いで、ゲートバルブGを開け、図示しない搬送装置によりウエハWをチャンバー1内に導入し、サセプタ2上に載置する。Co膜を電解メッキによるCu配線のシードとして用いる場合にはウエハWとしては、表面に下地となる SiO_xC_y 系絶縁膜 (x、yは正の数) もしくは有機物系絶縁膜、および下層配線となるAl、CuまたはW導電体が形成されたものが用いられる。また、コンタクト層として用いられる場合には、ウエハWとして、表面にソース・ドレイン電極となるシリコン基板面が露出しているか、表面にポリシリコン膜が形成されたものが用いられる。

[0030] 次いで、チャンバー1内を排気装置23により排気してチャンバー1内の圧力を10~5000Pa (0.075~37.5Torr) とし、ヒーター5によりサセプタ2を加熱してサセプタ2の温度 (ウエハ温度) を好ましくは120~300℃に制御する。

[0031] そして、バルブ46を閉じバルブ47、64を開けて希釈ガス供給源62からチャンバー1内に希釈ガスを供給して安定化を行う。

[0032] 一方、ヒーター32および44により、成膜原料容器31および成膜原料ガス供給配管43をコバルトカルボニル ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) の分解開始温度

未満の所定温度に厳密に温度制御しつつ加熱しておき、所定時間希釈ガスによる安定化を行った後、希釈ガスの供給を停止し、または所定流量で希釈ガスを供給したまま、COガスおよびキャリアガスを成膜原料容器31に供給するとともに、バルブ46を開けて成膜原料容器31内で気化した $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ ガスをキャリアガスにより成膜原料ガス供給配管43内を搬送させ、シャワーヘッド10を介してチャンバー1内に供給する。

[0033] チャンバー1内に供給された $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ ガスは、サセプタ2内のヒーター5により所定温度に加熱されたウエハWの表面に至り、そこで熱分解してCO膜が形成される。

[0034] このようにしてCO膜を成膜した後、パージ工程を行う。パージ工程では、成膜原料タンク31へのキャリアガスの供給を停止して $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ の供給を停止した後、排気装置23の真空ポンプを引き切り状態とし、希釈ガス供給源62から希釈ガスをパージガスとしてチャンバー1内に流してチャンバー1内をパージする。この場合に、できる限り迅速にチャンバー1内をパージする観点から、キャリアガスの供給は断続的に行うことが好ましい。

[0035] パージ工程が終了後、ゲートバルブGを開け、図示しない搬送装置により、搬入出口24を介してウエハWを搬出する。これにより、1枚のウエハWの一連の工程が終了する。

[0036] 以上のようにしてCO膜を成膜するに際し、成膜原料容器31および成膜原料ガス供給配管43が $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ ガスの分解開始温度未満の温度に制御されているため、成膜原料容器31内で気化により生成された $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ ガスが成膜原料容器31から成膜原料ガス供給配管43を経てチャンバー1内に至るまでの間、その温度が分解開始温度未満となり $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ の分解を抑制することができる。また、成膜原料容器31内にCOガスを導入することにより、その中のCO濃度が高くなり、 $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ が分解してCOを生成する反応を抑制することができる。

[0037] このように、 $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ を気化させる温度および生成された $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ ガスのチャンバー1へ輸送する際の温度を $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ ガスの分解開

始温度未満の温度にするとともに、成膜原料容器 3 1 内に $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ ガスの分解を抑制可能な CO ガスを導入するので、 $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ を気化させてチャンバー内に供給する過程での分解反応を極めて効果的に抑制することができ、ほぼウエハW上のみで分解反応を生じさせることができる。このため、再現性ある CO 膜の成膜を実現することができる。

[0038] また、 $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ ガスがウエハWに至る前に分解された場合には、配位子である CO がさらに分解されてカーボン、酸素を生成し、また、分解途中の $\text{CO}_2(\text{CO})_x$ がウエハWに堆積することにより、ウエハW上でもカーボン、酸素を生成するため、これらが CO 膜中に不純物として取り込まれる。しかし、本実施形態のように $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ ガスがウエハWに至るまで分解が抑制されることにより、ウエハW表面で $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ が分解して生成する CO ガスはさらに分解されることなく速やかにチャンバー 1 から排出されるので、 CO 膜にカーボン、酸素が不純物として取り込まれることが防止され、不純物の少ない CO 膜を得ることができる。

[0039] さらに、このように $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ ガスがウエハWに至るまで分解が抑制されるため、 $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ ガス分解物が配管等に残って装置の信頼性を低下させることを回避することができ、また、チャンバー等に成膜される CO 膜は最小限に抑えられ、装置のメンテナンス性を極めて高いものとすることができる。

[0040] さらにまた、単に温度制御のみの場合には、安全性を考慮すると、 $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ の気化温度（成膜原料容器 3 1 の温度）および輸送温度（成膜原料ガス供給配管 4 3 内の温度）を、安全性を考慮して例えば 35°C 以下といった余裕を持った温度に制御せざるを得ず、 $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ ガスの生成量が制限されてしまう。これに対し、本実施形態のようにこれらの温度制御に加えて成膜原料容器 3 1 内への CO ガスの導入を実施することにより、 $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ の気化温度および輸送温度を分解開始温度未満の範囲内のより高い温度に制御することが可能となり、 $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ ガスの生成量をより多くすることができる。これにより、成膜処理のスループットを高めることができる。

- [0041] CO_2 (CO)₈ガスのような化合物の分解温度については、通常、DTA（示差熱分析）で把握され、DTAで求めた CO_2 (CO)₈ガスの分解開始温度は51℃であり、この温度は、文献（THE MERCK 10th edition 3067.）に記載された分解開始である52℃と極めて近い。しかし、減圧TGによる重量変化から、より厳密に分解温度を把握したところ、図2に示すように、分解開始温度は45℃であった。この結果から判断すると、成膜原料容器31および成膜原料ガス供給配管43の加熱温度を45℃未満に制御することが好ましい。下限は事実上室温となるので、室温以上45℃未満に制御することが好ましい。
- [0042] 成膜の際のウエハWの温度（成膜温度）に関しては、DTAで求めた CO_2 (CO)₈ガスの分解終了温度が120℃であることから、120℃以上であれば CO_2 (CO)₈ガスをCとCOに完全に分解させることができる。一方、300℃を超えるとCが凝集してしまう。このため、成膜温度は120～300℃が好ましい。
- [0043] チャンバー1の壁部（内壁）の温度は CO_2 (CO)₈ガスの分解温度未満であることが好ましい。これによりチャンバー1の内壁に達した CO_2 (CO)₈ガスが分解してC膜中の不純物が増加することを防止することができる。
- [0044] 以上のようにして成膜されたC膜は、電解メッキで形成されたCu配線のシード膜として好適である。また、CVD-Cu膜の下地膜として用いることもできる。さらには、コンタクト層として用いる場合には、シリコン基板表面またはポリシリコン膜の表面に以上のようにしてC膜を成膜した後、不活性ガス雰囲気または還元ガス雰囲気でシリサイド化のための熱処理を行う。この際の熱処理の温度は、450～800℃が好ましい。
- [0045] 以上のように、成膜原料容器内にCOガスを導入するとともに、成膜原料容器内および配管内の温度をコバルトカルボニルの分解開始温度未満に制御するので、コバルトカルボニルの分解を処理容器内の基板に至るまで十分に抑制することができ、再現性の高い成膜を行うことができる。また、コバル

トカルボニルの分解物が不純物としてC_o膜に取り込まれることが抑制され、不純物の少ないC_o膜を成膜することができる。

[0046] <本発明の他の適用>

なお、本発明は、上記実施の形態に限定されることなく種々変形可能である。例えば、成膜原料であるコバルトカルボニルの供給手法についても上記実施形態の手法に限定する必要はなく、種々の方法を適用することができる。

[0047] また、被処理基板として半導体ウエハを用いた場合を説明したが、これに限らず、フラットパネルディスプレイ（FPD）基板等の他の基板であってもよい。

請求の範囲

- [請求項1] 基板上にC_o膜を成膜する成膜装置であって、
 基板が収容される処理容器と、
 前記処理容器内で基板を加熱するための加熱機構と、
 前記処理容器外に配置された、成膜原料としてコバルトカルボニル
 を収容する成膜原料容器と、
 前記成膜原料容器から気体状のコバルトカルボニルを前記処理容器
 に供給するための配管と、
 前記処理容器内を減圧排気する排気機構と、
 前記成膜原料容器から前記配管を介して前記処理容器に気体状のコ
 バルトカルボニルを供給するためのコバルトカルボニル供給機構と、
 前記成膜原料容器および前記配管の温度をコバルトカルボニルの分
 解開始温度未満に制御する制御部と、
 前記成膜原料容器内にC_oガスを供給するC_oガス供給機構と
 を具備する成膜装置。
- [請求項2] 前記制御部は、前記成膜原料容器および前記配管の温度を45℃未
 満に制御する請求項1に記載の成膜装置。
- [請求項3] 前記加熱機構は、基板を120～300℃の範囲の温度で加熱する
 請求項1に記載の成膜装置。
- [請求項4] 基板が収容される処理容器と、前記処理容器内で基板を加熱するた
 めの加熱機構と、前記処理容器外に配置された、成膜原料としてコバ
 ルトカルボニルを収容する成膜原料容器と、前記成膜原料容器から気
 体状のコバルトカルボニルを前記処理容器に供給するための配管と、
 前記処理容器内を減圧排気する排気機構とを有する成膜装置を用いて
 、基板上にC_o膜を成膜する成膜方法であって、
 前記成膜原料容器内にC_oガスを供給することと、
 前記成膜原料容器内のコバルトカルボニルを気化させて前記配管を
 介して前記処理容器に気体状のコバルトカルボニルを供給することと

、

前記成膜原料容器内および前記配管内の温度をコバルトカルボニルの分解開始温度未満に制御することと、

前記処理容器内に供給された気体状のコバルトカルボニルを加熱された基板上で分解させて基板上にC_o膜を堆積させることとを有する成膜方法。

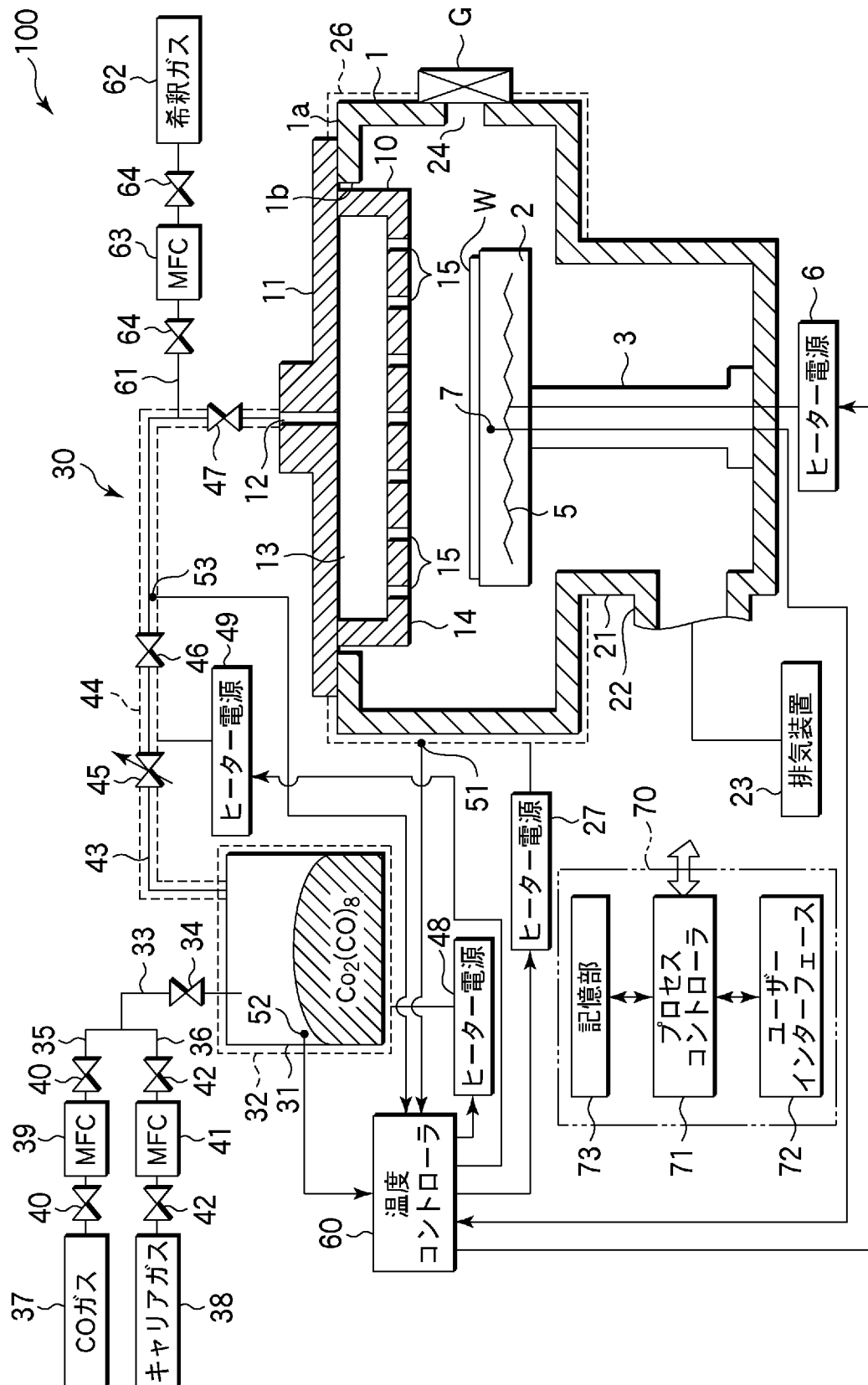
[請求項5] 前記成膜原料容器内および前記配管内の温度を45℃未満に制御する請求項4に記載の成膜方法。

[請求項6] C_o膜を堆積させる際の基板表面の加熱温度を120～300℃の範囲に制御する請求項4に記載の成膜方法。

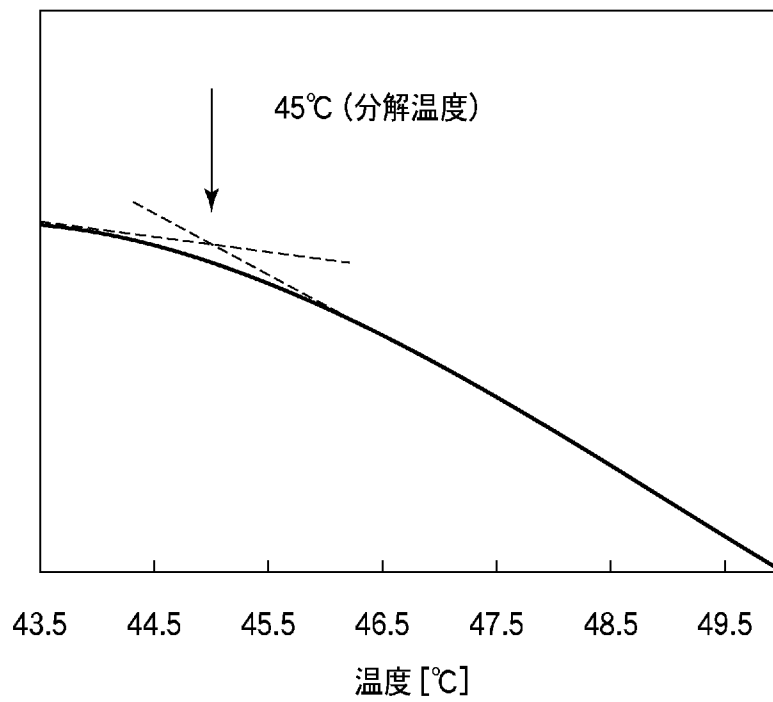
[請求項7] 前記C_o膜はシリコンの上に成膜され、成膜後、不活性ガス雰囲気または還元ガス雰囲気でシリサイド化のための熱処理が行われる請求項4に記載の成膜方法。

[請求項8] コンピュータ上で動作し、基板が收容される処理容器と、前記処理容器内で基板を加熱するための加熱機構と、前記処理容器外に配置された、成膜原料としてコバルトカルボニルを收容する成膜原料容器と、前記成膜原料容器から気体状のコバルトカルボニルを前記処理容器に供給するための配管と、前記処理容器内を減圧排気する排気機構とを有する成膜装置を制御するためのプログラムが記憶された記憶媒体であって、前記プログラムは、実行時に、前記成膜原料容器内にCOガスを供給することと、前記成膜原料容器内のコバルトカルボニルを気化させて前記配管を介して前記処理容器に気体状のコバルトカルボニルを供給することと、前記成膜原料容器内および前記配管内の温度をコバルトカルボニルの分解開始温度未満に制御することと、前記処理容器内に供給された気体状のコバルトカルボニルを加熱された基板上で分解させて基板上にC_o膜を堆積させることとを有する成膜方法が行われるように、コンピュータに前記成膜装置を制御させる記憶媒体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064574

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/18(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/285(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)

C23C16/18, H01L21/28, H01L21/285

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-520835 A (Tokyo Electron Ltd.), 19 June 2008 (19.06.2008), claims 1, 10, 31; paragraphs [0017], [0021], [0032], [0033], [0036]; fig. 2 & US 2006/0110530 A1 & US 2008/0003360 A1 & EP 1828430 A & WO 2006/057709 A2 & KR 10-2007-0083871 A & CN 101124352 A	1-8
X	JP 2008-520834 A (Tokyo Electron Ltd.), 19 June 2008 (19.06.2008), claims 1, 10, 12; paragraphs [0009], [0019], [0020], [0025], [0044]; fig. 2 & US 2006/0110918 A1 & US 2008/0035062 A1 & EP 1815043 A & WO 2006/057706 A2 & KR 10-2007-0083865 A & CN 101072894 A	1-8

☒ 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
16 September, 2010 (16.09.10)Date of mailing of the international search report
28 September, 2010 (28.09.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064574

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-247062 A (Tokyo Electron Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), claims 13, 18; paragraphs [0021], [0022], [0026], [0028], [0054], [0058]; fig. 2 & US 2007/0218200 A1	1-8
X	JP 2007-277719 A (Tokyo Electron Ltd.), 25 October 2007 (25.10.2007), claims 1, 11; paragraphs [0015], [0021], [0023], [0049]; fig. 2 & US 2007/0234955 A1	1-8
X	JP 2007-270355 A (Tokyo Electron Ltd.), 18 October 2007 (18.10.2007), claims 1, 13; paragraphs [0014], [0015], [0023], [0040]; fig. 2 & US 2007/0237895 A1	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064574

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The search, which has been carried out on assumption that claims 1, 2 are deemed to be relevant to "firstly described invention (main invention)", revealed that the technical feature of the invention in claim 1 is not novel as indicated in Box No. V. Therefore, the above-said technical feature cannot be considered to be a "special technical feature" in the meaning of the second sentence of PCT Rule 13.2.

Consequently, it is not recognized that there is a technical relationship involving one or more same or corresponding special technical feature between the above-said main invention and the inventions in other claims.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C16/18(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/285(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. C23C16/18, H01L21/28, H01L21/285

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
X	JP 2008-520835 A（東京エレクトロン株式会社）2008.06.19, 請求項 1, 請求項 10, 請求項 31, [0017], [0021], [0032], [0033], [0036], [図 2] & US 2006/0110530 A1 & US 2008/0003360 A1 & EP 1828430 A & WO 2006/057709 A2 & KR 10-2007-0083871 A & CN 101124352 A	1 - 8
X	JP 2008-520834 A（東京エレクトロン株式会社）2008.06.19, 請求項 1, 請求項 10, 請求項 12, [0009], [0019][0020], [0025], [0044], [図 2] & US 2006/0110918 A1 & US 2008/0035062 A1 & EP 1815043 A & WO 2006/057706 A2 & KR 10-2007-0083865 A & CN 101072894 A	1 - 8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 9 . 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）

吉田 直裕

4 G

3 0 2 8

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-247062 A (東京エレクトロン株式会社) 2007. 09. 27, 請求項 13, 請求項 18, [0021], [0022], [0026], [0028], [0054], [0058], [図 2] & US 2007/0218200 A1	1 - 8
X	JP 2007-277719 A (東京エレクトロン株式会社) 2007. 10. 25, 請求項 1, 請求項 11, [0015], [0021], [0023], [0049], [図 2] & US 2007/0234955 A1	1 - 8
X	JP 2007-270355 A (東京エレクトロン株式会社) 2007. 10. 18, 請求項 1, 請求項 13, [0014], [0015], [0023], [0040], [図 2] & US 2007/0237895 A1	1 - 8

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとその国際調査機関は認めた。

請求項1、2を「最初に記載されている発明（主発明）」として調査した結果、請求項1に係る発明の技術的特徴は、V欄に示すように新規でないことが明らかとなったため、上記技術的特徴は、P C T 規則13.2の第2文の意味において「特別な技術的特徴」と認められない。
したがって、これら主発明と、他の請求項に係る発明の間に一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係が存在すると認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。