

(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 1 月 20 日(20.01.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/007709 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/285 (2006.01) H01L 21/28 (2006.01)
C23C 16/02 (2006.01) H01L 21/3205 (2006.01)
C23C 16/04 (2006.01) H01L 23/52 (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/061595

(22) 国際出願日: 2010 年 7 月 8 日(08.07.2010)

(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 2009-165602 2009 年 7 月 14 日(14.07.2009) 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): 三好 秀典(MIYOSHI Hidenori) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクト

ロン株式会社内 Yamanashi (JP). 原 正道(HARA Masamichi) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン A T 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 2 0 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.

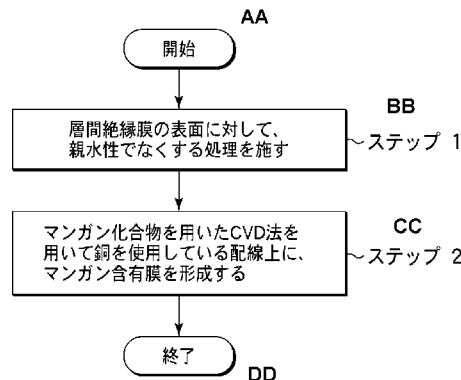
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: FILM-FORMING METHOD

(54) 発明の名称: 成膜方法

[図1]



AA START

BB STEP 1: SURFACE OF INTERLAYER INSULATING FILM IS SUBJECTED TO TREATMENT WHICH ELIMINATES HYDROPHILICITY THEREOF

CC STEP 2: MANGANESE-CONTAINING FILM IS FORMED ON WIRING LINE THAT CONTAINS COPPER BY CVD METHOD WHICH USES MANGANESE COMPOUND

DD END

(57) Abstract: Disclosed is a film-forming method wherein a manganese-containing film is formed on a substrate in which an insulating film and a wiring line that contains copper are exposed from the surface. The film-forming method comprises a step (step 2) wherein a manganese-containing film is formed on the wiring line that contains copper by a CVD method which uses a manganese compound.

(57) 要約: 銅を使用している配線と絶縁膜とが表面に露出している基板に対してマンガン含有膜を成膜する成膜方法を開示する。この成膜方法は、銅を使用している配線の上に、マンガン化合物を用いたCVD法を用いてマンガン含有膜を形成する工程 (ステップ2) を備える。



WO 2011/007709 A1



(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

技術分野

[0001] この発明は、膜を成膜する成膜方法に関する。

背景技術

[0002] 銅（Cu）を使用している配線のキャップ膜として、特開2003-243392号公報に記載されているように、銅を使用している配線を触媒として、無電解メッキ法により選択成長させた導電性のコバルト-タングステン-リン（CoWP）膜等が検討されている。

発明の概要

[0003] しかしながら、CoWP膜は、銅を使用している配線を触媒として、無電解メッキ法により成膜されるので、CoWP膜は配線上に等方的に成長する。このため、CoWP膜は、特に、膜厚が厚くなると、銅を使用している配線上だけでなく、層間絶縁膜上にも成膜される。また、銅の除去が不完全であり、銅の残渣が層間絶縁膜上に残った場合には、残渣上にもCoWP膜が成膜されてしまう。

[0004] このように、CoWP膜は、選択成長性が不十分である、という事情がある。

[0005] この発明は、上記事情に鑑みて為されたもので、キャップ膜、もしくはバリア膜として使用することが可能な膜を、形成するか形成しないかを選択することが可能となる成膜方法を提供する。

[0006] この発明の一態様に係る成膜方法は、銅を使用している配線と絶縁膜とが表面に露出している基板に対してマンガン含有膜を成膜する成膜方法であって、（１）銅を使用している配線上に、前記マンガン化合物を用いたCVD法を用いて前記マンガン含有膜を形成する工程を備える。

図面の簡単な説明

[0007] [図1] この発明の第1の実施形態に係る成膜方法の一例を示す流れ図

[図2A]基板の状態例を示す断面図

[図2B]基板の状態例を示す断面図

[図2C]基板の状態例を示す断面図

[図2D]基板の状態例を示す断面図

[図3]参考例を示す断面図

[図4]この発明の第1の実施形態に係る成膜方法の一例を実施することが可能な成膜システムの一例を概略的に示す平面図

[図5]処理ユニットの一例を概略的に示す断面図

[図6]処理ユニットの一例を概略的に示す断面図

[図7A]基板の状態例を示す断面図

[図7B]基板の状態例を示す断面図

[図7C]基板の状態例を示す断面図

[図8]この発明の第1の実施形態に係る成膜方法の他例を実施することが可能な成膜システムの一例を概略的に示す平面図平面図

[図9]処理ユニットの一例を概略的に示す断面図

[図10]この発明の第2の実施形態に係る成膜方法の一例を示す流れ図

[図11A]基板の状態例を示す断面図

[図11B]基板の状態例を示す断面図

[図11C]基板の状態例を示す断面図

[図11D]基板の状態例を示す断面図

[図12]この発明の第2の実施形態に係る成膜方法の一例を実施することが可能な成膜システムの一例を概略的に示す平面図

[図13]処理ユニットの一例を概略的に示す断面図

[図14A]基板の状態例を示す断面図

[図14B]基板の状態例を示す断面図

[図14C]基板の状態例を示す断面図

発明を実施するための形態

[0008] 以下、この発明の実施形態を、図面を参照して説明する。なお、全図にわ

たり、共通の部分には共通の参照符号を付す。

[0009] (第 1 の実施形態)

(成膜方法の一例)

図 1 はこの発明の第 1 の実施形態に係る成膜方法の一例を示す流れ図、図 2 A～図 2 D は基板の状態例を示す断面図である。

[0010] 図 2 A には、基板 1 の一例が示されている。一例に係る基板 1 は、半導体ウエハ、例えば、シリコンウエハである。なお、図 2 A～図 2 D では、シリコンウエハやトランジスタ等の素子の図示は省略しており、シリコンウエハ上に形成されている配線、及び層間絶縁膜の部分のみを概略的に示している。

[0011] 図 2 A に示すように、図示せぬシリコンウエハ上には、層間絶縁膜 2 が形成されている。層間絶縁膜 2 の材料例は、酸化シリコン系絶縁膜である。層間絶縁膜 2 には、配線を形成するための溝が形成されており、この溝の内部には、銅を使用している配線 4 が形成されている。なお、配線 4 の周囲にはバリア膜 3 が形成されている。

[0012] 第 1 の実施形態においては、銅を使用している配線 4 と絶縁膜、本例では層間絶縁膜 2 とが表面に露出している基板 1 に対してマンガン含有膜を成膜する。

[0013] 第 1 の実施形態においては、以下のようにしてマンガン含有膜を成膜する。

[0014] まず、図 1 中のステップ 1 に示すように、図 2 A に示す基板 1 を図示せぬ処理装置の処理容器内に搬入し、層間絶縁膜 2 の表面に対して、親水性でなくする処理を施す。本例では一例として、層間絶縁膜 2 の表面を疎水化させる疎水化効果を有する疎水化物質を用いて、層間絶縁膜 2 の表面を疎水化処理する。このような処理により、層間絶縁膜 2 の表面部分には、親水性でない領域 5 が形成される（図 2 B）。本例では、疎水化物質として、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）を用いた。例えば、空気中の水蒸気等により、層間絶縁膜 2 の表面が“-OH 基”で終端され親水性を示していた場合には、

HMD Sにより親水性の“-OH基”が疎水性の“-O-Si(CH₃)₃基”に置換される。この結果、本例では、親水性でない領域5は疎水性の領域となる。具体的な処理条件の一例は以下の通りである。

- [0015] 処理容器内圧力 : 1Pa以上101.3kPa（大気圧）
 基板温度 : 室温以上300℃以下
 処理容器内雰囲気 : HMD S雰囲気
 処理時間 : 1sec以上600sec以下

次に、図1中のステップ2に示すように、図2Bに示す基板1に対して、マンガン化合物を成膜ガスとするCVD法を用いて、銅を使用している配線4上にマンガン含有膜を形成する。本例では一例として、マンガン化合物としてビスエチルシクロペンタジエニルマンガン（(EtCp)₂Mn [=Mn(C₂H₅C₅H₄)₂]）を成膜ガスとする熱CVD法を用いた（図2C）。このような処理により、本例では、銅を使用している配線4上のみにマンガン含有膜6が形成される。マンガン含有膜6は、例えば、マンガン酸化物を含む膜である。マンガン酸化物は、下地の水分（本明細書では水分とはH₂O、及びヒドロキシ（OH）を含むと定義する）と反応して生成される。このため、マンガン含有膜6は、親水性でない領域5が形成された層間絶縁膜2上にはほとんど形成されず、銅を使用している配線4上のみに選択的に形成される（図2D）。具体的な処理条件の一例は以下の通りである。

- [0016] 処理容器内圧力 : 1Pa以上1000Pa以下
 基板温度 : 50℃以上400℃以下
 処理容器内雰囲気 : (EtCp)₂Mn雰囲気
 処理時間 : 1sec以上600sec以下

このような第1の実施形態によれば、マンガン含有膜6を、層間絶縁膜2上にはほとんど形成せずに、銅を使用している配線4上のみに選択的に形成することができる。

- [0017] また、マンガン含有膜6、特に、マンガン酸化物を含む膜は、銅の拡散を抑制する機能があり、銅の拡散を抑制するバリア膜として使用することがで

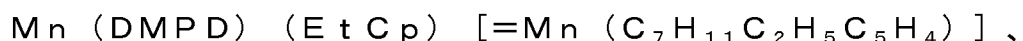
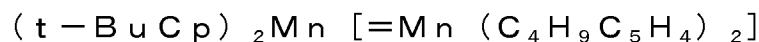
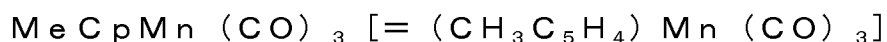
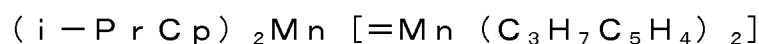
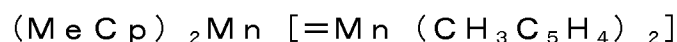
きる。

[0018] さらに、第1の実施形態によれば、マンガン含有膜6を、銅を使用している配線4上のみを選択的に形成することができるので、マンガン含有膜6を、いわゆるキャップ膜として使用することができる。

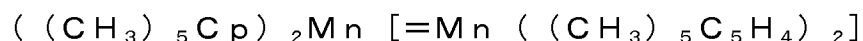
[0019] しかも、第1の実施形態によれば、マンガン含有膜6は、親水性でない領域5が形成された層間絶縁膜2上にはほとんど形成されない。これは、マンガン化合物、本例では(EtCp)₂Mnを使用しているが、シクロペンタジエニル(Cp)が芳香性でπ電子を有するため、Si-OH表面には吸着しやすいが、Si-CH₃表面には吸着し難いため、と考えられる。

[0020] マンガン化合物としては、(EtCp)₂Mn以外にも、シクロペンタジエニル系配位子を有するマンガン化合物であれば、マンガン含有膜6が、親水性でない領域5が形成された層間絶縁膜2上にはほとんど形成されない、という利点を得ることができる。このようなマンガン化合物としては、以下のものを挙げることができる。

[0021] シクロペンタジエニル系配位子を有するマンガン化合物としては、例えば、



及び



また、層間絶縁膜2の表面を疎水化させる疎水化効果を有する疎水化物質としては、HMDSその他、以下のシリコン含有有機化合物を挙げることができる。

[0022] TMDS (1, 1, 3, 3-Tetramethyldisilazane)

TMS DMA (Dimethylaminotrimethylsilane)

DMS DMA (Dimethylsilyldimethylamine)

TMMAS (Trimethylmethyaminosilane)

TMICS (Trimethyl(isocyanato)silane)

TMSA (Trimethylsilylacetylene) 、及び

TMSC (Trimethylsilylcyanoide)

1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン

ジメチルシラン

テトラエチルシクロテトラシロキサン

1, 2, 3-トリエチル-2, 4, 6-トリメチルシクロトリシラザン

1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサメチルシクロトリシラザン

モノメチルシラン

ヘキサメチルジシラン

ヘキサメチルシロキサン

トリメチルシラン

テトラメチルシラン

ジメチルジメトキシシラン

オクタメチルシクロテトラシロキサン

トリメトキシメチルシラン

ヘキサエチルジシラザン

ヘキサフェニルジシラザン

ヘプタメチルジシラザン

ジプロピル-テトラメチルジシラザン

ジ-n-ブチル-テトラメチルジシラザン

ジ-n-オクチル-テトラメチルジシラザン

ジビニル-テトラメチルジシラザン

1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルシクロトリシラザン

ヘキサエチルシクロトリシラザン

ヘキサフェニルシクロトリシラザン
オクタメチルシクロテトラシラザン
オクタエチルシクロテトラシラザン
テトラエチルーテトラメチルシクロテトラシラザン
テトラフェニルジメチルジシラザン
ジフェニルーテトラメチルジシラザン
トリビニルートリメチルシクロトリシラザン、及び
テトラビニルーテトラメチルシクロテトラシラザン

また、マンガン含有膜 6、特に、マンガン酸化物を含む膜は、下地の水分と反応することで生成される。このため、層間絶縁膜 2 の表面に対して、親水性でなくする処理としては、上述した疎水化処理の他、基板 1 をアニールし、層間絶縁膜 2 を脱水処理するようにしても良い。層間絶縁膜 2 を脱水処理することで、層間絶縁膜 2 から水分が除去される。これにより、マンガン含有膜 6 の層間絶縁膜 2 上への成長を抑制することができる。基板 1 のアニールの例としては、基板 1 の温度を、マンガン含有膜 6 を形成する際の基板 1 の温度よりも高くすることである。この際、水分を気化させるのに十分な温度、かつ、基板 1 に与えられる熱履歴を最小限度に抑制できる温度の範囲で行うことが良い。具体的な一例は、例えば、基板 1 の温度を、100℃以上300℃以下の範囲として、層間絶縁膜 2 を脱水処理する。

[0023] また、疎水化処理と脱水処理との双方を行うようにしても良い。この場合には、層間絶縁膜 2 の表面に対して疎水化処理が施された上に、層間絶縁膜 2 を脱水するので、マンガン含有膜 6 の層間絶縁膜 2 上への成長を、より強力に抑制することができる。

[0024] あるいは、層間絶縁膜 2 を脱水してから、疎水化処理を行うようにしても良い。

[0025] マンガン含有膜 6 を、層間絶縁膜 2 上にはほとんど形成せずに、銅を使用している配線 4 上だけに選択的に形成できる利点の一例は、例えば、以下の

ようなものである。

[0026] 図3は、参考例を示す断面図である。

[0027] 図3に示すように、例えば、キャップ膜としてC o WP膜7を用いた例である。C o WPは、銅を使用している配線4を触媒とした無電解メッキ法により形成される。このため、C o WP膜7は、銅を使用している配線4上に等方的に成長する。C o WP膜7が銅を使用している配線4上に等方的に成長してしまうと、C o WP膜7の厚みが増すにつれて横方向に広がる。この結果、C o WP膜7は、層間絶縁膜2上にも形成される。C o WP膜7が層間絶縁膜2上に形成されると、配線4どうしの間隔が狭い場合には、C o WP膜7どうしが接触する可能性がある。C o WP膜7は導電性であるから、C o WP膜7どうしが接触すると、配線4どうしが短絡する。また、銅の除去が不完全であり、層間絶縁膜2上に銅の残渣が生じた場合、層間絶縁膜2上の残渣上にC o WP膜7が成長する。例えば、層間絶縁膜2が、例えば、材質が弱い低誘電率絶縁膜（L o w - k膜）であった場合には、層間絶縁膜2上に形成されたC o WP膜7が、層間絶縁膜2の品質を劣化させる可能性がある。

[0028] これに対し、第1の実施形態によれば、層間絶縁膜2上へのマンガン含有膜6の形成を抑制できるので、層間絶縁膜2が、例えば、材質が弱い低誘電率絶縁膜（L o w - k膜）であったとしても、層間絶縁膜2の品質を劣化させる可能性を、C o WP膜7をキャップ膜として用いた場合に比較して低減できる。

[0029] また、配線4どうしの間隔を、例えば、C o WP膜7が接触する間隔以下に狭めることもできる。このため、マンガン含有膜6をキャップ膜として用いた半導体装置は、C o WP膜7をキャップ膜として用いた半導体装置に比較して高集積化にも有利である。

[0030] このように、第1の実施形態によれば、キャップ膜、もしくはバリア膜として使用することが可能な膜を、選択成長性を良好に成膜できる成膜方法を提供できる。

[0031] (装置構成)

(成膜システム)

図4は、この発明の第1の実施形態に係る成膜方法の一例を実施することが可能な成膜システムの一例を概略的に示す平面図である。

[0032] 図4に示すように、成膜システム100は、第1の処理ユニット200と、第2の処理ユニット300とを備えている。処理ユニット200、300は、多角形状をなす搬送室101の2つの辺にそれぞれ対応して設けられている。搬送室101の他の2つの辺にはそれぞれロードロック室102、103が設けられている。ロードロック室102、103の搬送室101と反対側には、搬入出室104が設けられている。搬入出室104のロードロック室102、103と反対側にはウエハWを収容可能な3つのキャリアCを取り付けるポート105、106、107が設けられている。

[0033] 処理ユニット200、300、ロードロック室102、103は、搬送室101にゲートバルブGを介して接続される。処理ユニット200、300、ロードロック室102、103は、ゲートバルブGを開けることにより搬送室101と連通され、ゲートバルブGを閉じることにより搬送室101から遮断される。ロードロック室102、103は、さらに搬入出室104にゲートバルブGを介して接続される。ロードロック室102、103は、ゲートバルブGを開けることにより搬入出室104に連通され、対応するゲートバルブGを閉じることにより搬入出室104から遮断される。

[0034] 搬送室101の内部には、処理ユニット200、300、ロードロック室102、103に対して、基板1の搬入出を行う搬送装置108が設けられている。搬送装置108は、搬送室101の略中央に配設されている。搬送室101の内部は、所定の真空度に保持されるようになっている。基板1は、処理ユニット200、300、ロードロック室102、103の間で大気暴露されることなく搬送される。

[0035] 搬入出室104のポート105、106、107にはそれぞれシャッタSが設けられている。基板1を収容した、又は空のキャリアCがポート105

、１０６、１０７に取り付けられるとシャッタＳが外れ、外気の侵入を防止しつつ、キャリアＣが搬入出室１０４と連通される。搬入出室１０４の側面には、アライメントチャンバ１０９が設けられている。アライメントチャンバ１０９では、基板１のアライメントが行われる。

[0036] 搬入出室１０４の内部には、キャリアＣ、アライメントチャンバ１０９、ロードロック室１０２、１０３に対して、基板１の搬入出を行う搬送装置１１０が設けられている。

[0037] 制御部１１１は、成膜システム１００を制御する。制御部１１１は、プロセスコントローラ１１２、ユーザーインターフェース１１３、及び記憶部１１４を含んで構成される。ユーザーインターフェース１１３は、工程管理者が、成膜システム１００を管理するためにコマンドの入力操作等を行うキーボード、成膜システム１００の稼働状況を可視化して表示するディスプレイ等を含む。記憶部１１４には、成膜システム１００による処理を、プロセスコントローラ１１２の制御にて実現するための制御プログラムや駆動条件データ等が記録されたレシピが格納される。レシピは、必要に応じてユーザーインターフェース１１３からの指示により記憶部１１４から呼び出され、プロセスコントローラ１１２に実行させることで成膜システム１００が制御される。レシピは、例えば、ＣＤ－ＲＯＭ、ハードディスク、フラッシュメモリなどのコンピュータ読み取り可能な記憶媒体に格納された状態のものを利用したり、あるいは、他の装置から、例えば専用回線を介して随時伝送させて利用したりすることも可能である。

[0038] (処理ユニット２００)

第１の処理ユニット２００は、層間絶縁膜２の表面に対して、親水性でなくする処理を施す装置である。

[0039] 図５は、処理ユニット２００の一例を概略的に示す断面図である。

[0040] 図５に示すように、処理ユニット２００は、基板１を収容し、真空に保持可能な処理容器１５１を備えている。処理容器１５１の底部には、基板１を載置するサセプタ１５２が設けられている。サセプタ１５２には、基板１を

加熱するヒータ 153 が埋設されている。

[0041] 処理容器 151 の上部には、サセプタ 152 に対向するシャワーヘッド 154 が設けられている。シャワーヘッド 154 は、上面中央にガス導入口 155 を有し、下面に複数のガス吐出孔 156 を有している。

[0042] ガス導入口 155 にはガス供給配管 157 が接続されている。ガス供給配管 157 には、HMDS 等の疎水化物質を供給する疎水化物質供給源 201 から延びる配管 202 と、Ar ガスや N₂ ガス等からなる希釈ガスを供給する希釈ガス供給源 203 から延びる配管 204 が接続されている。

[0043] 配管 202 には、疎水化物質供給源 201 側から順に、バルブ 205、疎水化物質、本例では HMDS を気化させる気化器 206、マスフローコントローラ 207、およびバルブ 208 が設けられている。

[0044] 配管 204 には、希釈ガス供給源 203 側から順に、バルブ 209、マスフローコントローラ 210、およびバルブ 211 が設けられている。

[0045] 本例では、疎水化物質は、気化器 206 により気化され、気化された疎水化物質が希釈ガスで希釈された状態でガス供給配管 157、シャワーヘッド 154 を通って、処理容器 151 の内部に導入される。処理の際にはヒータ 153 により、基板 1 が所定温度に加熱される。本例では、基板 1 の温度は、例えば、室温以上 300℃ 以下まで制御可能となっている。

[0046] 処理容器 151 の側壁には、基板 1 の搬入出を行う搬入出口 158 が設けられている。搬入出口 158 はゲートバルブ G により開閉可能である。

[0047] 処理容器 151 の底部には排気口 159 が設けられている。排気口 159 には排気装置 160 が接続されている。処理容器 151 の内部の圧力は、排気装置 160 により排気することで、所定の真空度まで減圧することができる。

[0048] なお、排気口 159 を排気装置 160 に接続せず、処理容器 151 の内部の圧力を大気圧に保持するようにしても良い。

[0049] (処理ユニット 300)

第 2 の処理ユニット 300 は、銅を使用している配線上に、マンガ含有

膜を成膜する装置である。

[0050] 図6は、処理ユニット300の一例を概略的に示す断面図である。

[0051] 図6に示すように、本例の処理ユニット300は、マンガン含有膜を成膜する熱CVD装置として構成され、処理ユニット200と同様な処理容器151、サセプタ152を備えている。サセプタ152にはヒータ153が埋設されており、基板1を、例えば、室温以上100℃以下に加熱することが可能に構成されている。他の構成は、ほぼ処理ユニット200の構成と同様であるので、以下、異なる部分についてのみ説明する。

[0052] ガス供給配管157には、 $(EtCp)_2Mn$ 等のマンガン化合物を供給するマンガン化合物供給源301から延びる配管302と、Arガスや N_2 ガス等からなるキャリアガスを供給するキャリアガス供給源303から延びる配管304が接続されている。

[0053] マンガン化合物供給源301は、本例では、マンガン化合物貯留部305を備えている。本例では、マンガン化合物貯留部305に、マンガン化合物として、例えば、 $(EtCp)_2Mn$ が液体の状態で貯留されている。マンガン化合物貯留部305にはバブリング機構306が接続されている。

[0054] バブリング機構306は、本例では、バブリングガスが貯留されたバブリングガス貯留部307と、バブリングガスをマンガン化合物貯留部305に導く供給管308と、供給管308中を流れるバブリングガスの流量を調節するマスフローコントローラ309、及びバルブ310とを含んで構成される。バブリングガスの例は、アルゴン(Ar)ガス、水素(H_2)ガス、及び窒素(N_2)ガス等である。供給管308の一端は、マンガン化合物貯留部305に貯留されたマンガン化合物液体、本例では、 $(EtCp)_2Mn$ 中に配置される。供給管308からバブリング用ガスを噴出させることでマンガン化合物液体はバブリングされ、気化される。気化されたマンガン化合物ガス、本例では $(EtCp)_2Mn$ ガスは、配管302、及び配管302を開閉するバルブ311を介してガス供給配管157、シャワーヘッド154を通して、処理容器151の内部に導入される。

[0055] ガス供給配管 157 には、配管 304 が接続されており、キャリアガス供給源 303 から、バルブ 312、マスフローコントローラ 313、及びバルブ 314 を通って、キャリアガスが導入される。

[0056] この発明の第 1 の実施形態に係る成膜方法の一例は、図 4～図 6 に示したような成膜システム 100 を使用し、処理ユニット 200 で層間絶縁膜 2 の表面に対して、親水性でなくする処理を施し、この処理が施された基板 1 を、搬送室 101 を介して大気暴露することなく、処理ユニット 300 に搬送し、処理ユニット 300 で銅を使用している配線上に、マンガン含有膜を成膜することで、実施することができる。

[0057] (成膜方法の他例)

図 7A～図 7C は、基板の状態例を示す断面図である。

[0058] 図 7A に示すように、層間絶縁膜 2 の表面に対して、親水性でなくする処理を施した際、図 7B に示すように、銅を使用している配線 4 の表面上に、疎水化物質、及び／又は酸化物 8 が付着したり、もしくは形成されたりすることがある。この場合には、層間絶縁膜 2 の表面が親水性でないことを維持しつつ、銅を使用している配線 4 の表面上の疎水化物質、及び／又は酸化物 8 を除去するようにすると良い。

[0059] 本例では、層間絶縁膜 2 の表面が親水性でないことを維持しつつ、銅を使用している配線 4 の表面上の疎水化物質、及び／又は酸化物 8 を、有機化合物を用いて除去した（図 7C）。具体的な一例は、有機化合物として、カルボン酸を含む有機酸、例えば、蟻酸（ HCOOH ）を用いた。具体的な処理条件の一例は以下の通りである。

[0060] 処理容器内圧力 : 1 Pa 以上 101.3 kPa（大気圧）以下
基板温度 : 100℃以上 300℃以下
処理容器内雰囲気 : HCOOH 雰囲気
処理時間 : 1 sec 以上 600 sec 以下

このように、銅を使用している配線 4 の表面上に付着、又は形成された疎水化物質、及び／又は酸化物 8 は、有機化合物を用いて除去することができ

る。しかも、有機化合物を用いた除去によれば、層間絶縁膜 2 の表面が親水性でないことを維持しつつ、疎水化物質、及び／又は酸化物 8 を、銅を使用している配線 4 の表面上から除去することができる。そして、疎水化物質、及び／又は酸化物 8 を、銅を使用している配線 4 の表面上から除去した後、銅を使用している配線 4 の表面上に、上述したようにマンガン含有膜 6 を形成すれば良い。

[0061] このように、疎水化物質、及び／又は酸化物 8 を、銅を使用している配線 4 の表面上から除去することで、配線 4 と、この配線 4 に接続される他の配線との接触抵抗の増大等を抑制することができる。

[0062] また、他例に係る成膜方法に使用可能な有機化合物の例としては、以下のものを挙げることができる。

[0063] 有機化合物として、

ヒドロキシ基（ $-OH$ ）を有するアルコール

アルデヒド基（ $-CHO$ ）を有するアルデヒド

カルボキシル基（ $-COOH$ ）を有するカルボン酸

無水カルボン酸

エステル、及び

ケトンを挙げることができ、これらの少なくとも 1 種を用いることができる。

[0064] アルコールとしては、

1) 第 1 級アルコール、特に以下の一般式 (1)



(R^1 は直鎖または分枝鎖状の $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基またはアルケニル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルまたはヘキシル)

を有する第 1 級アルコール、

例えば、メタノール (CH_3OH)

エタノール (CH_3CH_2OH)

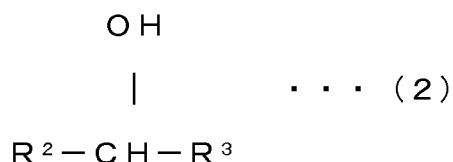
プロパノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)

ブタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)

2-メチルプロパノール ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$)、及び

2-メチルブタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$)

2) 第2級アルコール、特に以下の一般式 (2)



(R^2 、 R^3 は直鎖または分枝鎖状のC1～C20のアルキル基またはアルケニル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルまたはヘキシル)

を有する第2級アルコール、

例えば、2-プロパノール ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$)

2-ブタノール ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$)

3) ジオールおよびトリオールのようなポリヒドロキシアルコール

例えば、エチレングリコール ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)

グリセロール ($\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$)

4) 1～10個、典型的には5～6個の炭素原子を環の一部に有する環状アルコール

5) ベンジルアルコール ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$)、*o*-、*p*-または*m*-クレゾール、レゾルシノール等の芳香族アルコールなどが挙げられる。

[0065] アルデヒドとしては、

1) 以下の一般式 (3)



(R^4 は水素、または直鎖もしくは分枝鎖状のC1～C20のアルキル基もしくはアルケニル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルまたはヘキシル)

を有するアルデヒド、

例えば、ホルムアルデヒド (HCHO)

アセトアルデヒド (CH_3CHO)

プロピオンアルデヒド ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$)、及び

ブチルアルデヒド ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$)

2) 以下の一般式 (4)



(R^5 は直鎖または分枝鎖状のC 1～C 20の飽和または不飽和炭化水素であるが、 R^5 が存在しないこと、すなわち両アルデヒド基が互いに結合していることも可能)

を有するアルカンジオール化合物

などが挙げられる。

[0066] カルボン酸としては、

1) 以下の一般式 (5)



(R^6 は水素、または直鎖もしくは分枝鎖状のC 1～C 20のアルキル基もしくはアルケニル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルまたはヘキシル)

を有するカルボン酸、

例えば、蟻酸 (HCOOH)

酢酸 (CH_3COOH)

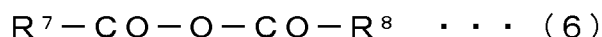
プロピオン酸 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)

酪酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$)、及び

吉草酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$)

などが挙げられる。

[0067] 無水カルボン酸は、以下の一般式 (6)



(R^7 、 R^8 は、水素原子または炭化水素基または炭化水素基を構成する水

素原子の少なくとも一部がハロゲン原子に置換された官能基)
で表記されるものと定義することができる。

[0068] 炭化水素基の具体例としては、

アルキル基

アルケニル基

アルキニル基、及び

アリル基

などを挙げることができ、ハロゲン原子の具体例としては、

フッ素

塩素

臭素、及び

ヨウ素

などを挙げるができる。

[0069] 無水カルボン酸の具体例としては、無水酢酸以外に、

無水蟻酸

無水プロピオン酸

無水酢酸蟻酸

無水酪酸、及び

無水吉草酸

などを挙げることができる。

[0070] エステルは、以下の一般式 (7)



(R^9 は、水素原子または炭化水素基または炭化水素基を構成する水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子に置換された官能基、 R^{10} は、炭化水素基または炭化水素基を構成する水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子に置換された官能基)と表記されるものと定義することができる。

[0071] 炭化水素基およびハロゲン原子の具体例は上記したものと同様である。

[0072] エステルの具体例としては、

蟻酸メチル

蛾酸エチル

蟻酸プロピル

蟻酸ブチル

蟻酸ベンジル

酢酸メチル

酢酸エチル

酢酸プロピル

酢酸ブチル

酢酸ペンチル

酢酸ヘキシル

酢酸オクチル

酢酸フェニル

酢酸ベンジル

酢酸アリル

酢酸プロペニル

プロピオン酸メチル

プロピオン酸エチル

プロピオン酸ブチル

プロピオン酸ペンチル

プロピオン酸ベンジル

酪酸メチル

酪酸エチル

酪酸ペンチル

酪酸ブチル

吉草酸メチル、及び

吉草酸エチル

などを挙げることができる。

[0073] (装置構成)

(成膜システム)

図 8 は、この発明の第 1 の実施形態に係る成膜方法の他例を実施することが可能な成膜システムの一例を概略的に示す平面図である。

[0074] 図 8 に示すように、成膜システム 100a が、成膜システム 100 と異なるところは、第 3 の処理ユニット 400 を、さらに備えていることである。第 3 の処理ユニット 400 は、ゲートバルブ G を介して、搬送室 101 に接続されている。

[0075] (処理ユニット 400)

第 3 の処理ユニット 400 は、層間絶縁膜 2 の表面が親水性でないことを維持しつつ、銅を使用している配線 4 の表面上の疎水化物質、及び／又は酸化物 8 を除去する装置である。

[0076] 図 9 は、処理ユニット 400 の一例を概略的に示す断面図である。

[0077] 図 9 に示すように、処理ユニット 400 は、処理ユニット 200、300 の構成とほぼ同様の構成である。以下、異なる部分についてのみ説明する。

[0078] ガス供給配管 157 には、有機化合物を供給する有機化合物供給源 401 から延びる配管 402 を備えている。

[0079] 有機化合物供給源 401 は、本例では、有機化合物貯留部 403 を備えている。本例では、有機化合物貯留部 403 に、有機化合物として、例えば、蟻酸 (HCOOH) が液体の状態で貯留されている。 HCOOH は、ヒータ 404 を用いて加熱されることで気化される。気化された HCOOH ガスは、配管 402、配管 402 を開閉するバルブ 405、マスフローコントローラ 406、同じく配管 402 を開閉するバルブ 407 を介してガス供給配管 157、シャワーヘッド 154 を通って、処理容器 151 の内部に導入される。

[0080] なお、本例では、ヒータ 404 は、有機化合物貯留部 403 の他、ガス供給配管 157、配管 402、バルブ 405、407、及びマスフローコントローラ 406 を加熱するように構成されている。

[0081] また、本例では省略しているが、有機化合物供給源 401 には有機化合物ガスを希釈する希釈ガスを供給する希釈ガス供給機構が備えられていても良い。希釈ガスの一例は、窒素 (N_2) ガスである。

[0082] この発明の第 1 の実施形態に係る成膜方法の他例は、図 8、図 9 に示したような成膜システム 100a を使用し、処理ユニット 200 で層間絶縁膜 2 の表面に対して、親水性でなくする処理を施し、この処理が施された基板 1 を、搬送室 101 を介して大気暴露することなく、処理ユニット 400 に搬送し、層間絶縁膜 2 の表面が親水性でないことを維持しつつ、銅を使用している配線 4 の表面上の疎水化物質、及び／又は酸化物 8 を除去し、この処理が施された基板 1 を、搬送室 101 を介して大気暴露することなく、処理ユニット 300 に搬送し、処理ユニット 300 で銅を使用している配線 4 上に、マンガン含有膜を成膜することで、実施することができる。

[0083] (第 2 の実施形態)
(成膜方法の一例)

図 10 はこの発明の第 2 の実施形態に係る成膜方法の一例を示す流れ図、図 11A ~ 図 11D は基板の状態例を示す断面図である。

[0084] 図 11A には基板 1 の一例が示されている。一例に係る基板 1 は、図 2A に示した基板 1 と同様の構成である。

[0085] 第 2 の実施形態においては、以下のようにして、銅を使用している配線 4 上と層間絶縁膜 2 上との双方にマンガン含有膜を成膜する。

[0086] まず、図 10 中のステップ 3 に示すように、図 11A に示す基板 1 を図示せぬ処理装置の処理容器内に搬入し、層間絶縁膜 2 の表面に対して、親水性とする処理を施す。本例では一例として、層間絶縁膜 2 の表面をプラズマ処理し、層間絶縁膜 2 の表面にダメージ層 9 を形成した (図 11B)。例えば、層間絶縁膜 2 の表面にダメージ層 9 を形成することで、例えば、疎水性物質が除去され、層間絶縁膜 2 の表面は親水化される。プラズマ処理の一例は、水素 (H) を含むプラズマに、基板 1 を晒すことである。具体的な処理条件の一例は以下の通りである。

[0087] 処理容器内圧力 : 1 Pa 以上 1000 Pa 以下

基板温度 : 室温以上 300℃ 以下

処理容器内雰囲気 : H_2 雰囲気

処理時間 : 1 sec 以上 600 sec 以下

次に、図 10 中のステップ 4 に示すように、図 11B に示す基板 1 に対して、マンガン化合物を成膜ガスとする CVD 法を用いて、銅を使用している配線 4 上、及び表面が親水化された層間絶縁膜 2 上にマンガン含有膜を形成する。本例では一例として、マンガン化合物としてビスエチルシクロペンタジエニルマンガン ($(EtCp)_2Mn$ [$=Mn(C_2H_5C_5H_4)_2$]) を成膜ガスとする熱 CVD 法を用いた (図 11C)。このような処理により、本例では、銅を使用している配線 4 上と層間絶縁膜 2 上との双方にマンガン含有膜 6 が形成される。マンガン含有膜 6 は、例えば、マンガン酸化物を含む膜である。マンガン酸化物は、下地の水分と反応して生成されるが、本例では層間絶縁膜 2 の表面が親水化されているため、マンガン含有膜 6 は層間絶縁膜 2 上にも形成することができる (図 11D)。具体的な処理条件の一例は以下の通りである。

[0088] 処理容器内圧力 : 1 Pa 以上 1000 Pa 以下

基板温度 : 50℃ 以上 400℃ 以下

処理容器内雰囲気 : $(EtCp)_2Mn$ 雰囲気

処理時間 : 1 sec 以上 600 sec 以下

なお、マンガン含有膜 6 を、より効率良く層間絶縁膜 2 上に形成するためには、親水化された層間絶縁膜 2 の表面に、水分を吸着させておくことも良い。

[0089] このような第 2 の実施形態によれば、層間絶縁膜 2 の表面を親水化するようにしたことで、マンガン含有膜 6 を、銅を使用している配線 4 上と層間絶縁膜 2 上との双方に形成することができる。しかも、マンガン含有膜 6 は、配線 4 上における膜厚 t_4 と層間絶縁膜 2 上における膜厚 t_2 とを、ほぼ同程度の膜厚とするように形成することもできる。このためには、例えば、層

間絶縁膜 2 の表面に存在している水分の量を制御すれば良い。

[0090] マンガン含有膜 6、特に、マンガン酸化物を含む膜は、第 1 の実施形態において説明したように、銅の拡散を抑制する機能がある。このため、第 2 の実施形態の一例に従って形成されたマンガン含有膜 6 は、銅の拡散を抑制するバリア膜として使用することができる。

[0091] (装置構成)

(成膜システム)

図 1 2 は、この発明の第 2 の実施形態に係る成膜方法の一例を実施することが可能な成膜システムの一例を概略的に示す平面図である。

[0092] 図 1 2 に示すように、成膜システム 1 0 0 b が、成膜システム 1 0 0 と異なるところは、第 1 の処理ユニット 2 0 0 に代えて、第 4 の処理ユニット 5 0 0 を備えていることである。第 4 の処理ユニット 5 0 0 は、ゲートバルブ G を介して、搬送室 1 0 1 に接続されている。

[0093] (処理ユニット 5 0 0)

第 4 の処理ユニット 5 0 0 は、層間絶縁膜 2 の表面に対して、親水性とする処理を施す装置である。

[0094] 図 1 3 は、処理ユニット 5 0 0 の一例を概略的に示す断面図である。

[0095] 図 1 3 に示すように、処理ユニット 5 0 0 は、平行平板型のプラズマ装置として構成されている。処理ユニット 5 0 0 が、処理ユニット 2 0 0、3 0 0、4 0 0 と異なるところは、サセプタ 1 5 2 が処理容器 1 5 1 から絶縁物 1 6 1 によって絶縁されていること、サセプタ 1 5 2 に高周波電力を供給する高周波電源 1 6 2 が接続されていること、シャワーヘッド 1 5 4 が接地され、サセプタ 1 5 2 を一方電極とした場合の対向電極となるように構成されていること、ガス供給配管 1 5 7 に、プラズマ生成用ガスを供給するプラズマ生成用ガス供給源 5 0 1 から延びる配管 5 0 2 が接続されていること、である。

[0096] 配管 5 0 2 には、プラズマ生成用ガス供給源 5 0 1 側から順に、バルブ 5 0 3、マスフローコントローラ 5 0 4、およびバルブ 5 0 5 が設けられてい

る。

[0097] プラズマ生成用ガスは、配管 502、配管 502 を開閉するバルブ 503、505、マスフローコントローラ 504、ガス供給配管 157、及びシャワーヘッド 154 を通って、処理容器 151 の内部に導入される。プラズマ生成用ガスの例は、水素を含むガス、炭素を含むガス、窒素を含むガス、酸素を含むガス、ハロゲン元素を含むガス、希ガスを含むガスなどを挙げることができる。

[0098] この発明の第 2 の実施形態に係る成膜方法の一例は、図 12、図 13 に示したような成膜システム 100b を使用し、処理ユニット 500 で層間絶縁膜 2 の表面に対して、親水性とする処理を施し、この処理が施された基板 1 を、搬送室 101 を介して大気暴露することなく、処理ユニット 300 に搬送し、処理ユニット 300 で銅を使用している配線 4 上及び層間絶縁膜 2 上に、マンガン含有膜を成膜することで、実施することができる。

[0099] また、本例では、層間絶縁膜 2 の表面を親水性とする処理として層間絶縁膜 2 の表面をプラズマ処理し、ダメージ層 9 を形成する例を示したが、例えば、層間絶縁膜 2 の表面に紫外線照射により発生したオゾンと接触させる紫外線オゾン処理を行い、ダメージ層 9 を形成する方法、及び層間絶縁膜 2 の表面に水分を吸着させる方法を使用することが可能である。

[0100] (成膜方法の他例)

図 14A～図 14C は、基板の状態例を示す断面図である。

[0101] 図 14A に示すように、層間絶縁膜 2 の表面に対して、親水性とする処理を施した際、図 14B に示すように、銅を使用している配線 4 の表面上に、酸化物 10 が形成されることがある。この場合には、層間絶縁膜 2 の表面が親水性であることを維持しつつ、銅を使用している配線 4 の表面上の酸化物を除去するようにすると良い。

[0102] 本例では、層間絶縁膜 2 の表面が親水性であることを維持しつつ、銅を使用している配線 4 の表面上の酸化物 10 を、有機化合物を用いて除去した（図 14C）。具体的な一例は、有機化合物として、カルボン酸を含む有機酸

、例えば、蟻酸（ HCOOH ）を用いた。具体的な処理条件の一例は以下の通りである。

- [0103] 処理容器内圧力 ： 1 Pa 以上 101.3 kPa （大気圧）以下
 基板温度 ： 100°C 以上 300°C 以下
 処理容器内雰囲気： HCOOH 雰囲気
 処理時間 ： 1 sec 以上 600 sec 以下

このように、銅を使用している配線4の表面上に形成された酸化物10は、有機化合物を用いて除去することができる。しかも、有機化合物を用いた除去によれば、層間絶縁膜2の表面が親水性であることを維持しつつ、酸化物10を、銅を使用している配線4の表面上から除去することができる。そして、酸化物10を、銅を使用している配線4の表面上から除去した後、銅を使用している配線4の表面上及び層間絶縁膜2上に、上述したようにマンガ含有膜6を形成すれば良い。

- [0104] また、他例に係る成膜方法に使用可能な有機化合物は、第1の実施形態で説明した有機化合物と同じである。

- [0105] また、処理ユニットは、図9に示した処理ユニット400を使用することができる。即ち、成膜システムとしては、図12に示した成膜システム100bに、処理ユニット400を、さらに接続すれば良い。

- [0106] この発明の第2の実施形態に係る成膜方法の他例は、処理ユニット500で層間絶縁膜2の表面に対して、親水性とする処理を施し、この処理が施された基板1を、搬送室101を介して大気暴露することなく、処理ユニット400に搬送し、層間絶縁膜2の表面が親水性であることを維持しつつ、銅を使用している配線4の表面上の酸化物10を除去し、この処理が施された基板1を、搬送室101を介して大気暴露することなく、処理ユニット300に搬送し、処理ユニット300で銅を使用している配線4上及び層間絶縁膜2上に、マンガ含有膜を成膜することで、実施することができる。

- [0107] また、本例では、酸化物10の除去に有機化合物を用いた洗浄法を用いたが、酸化物10の除去は水素アニール法、及び極低酸素分圧法も使用するこ

とができる。

[0108] このように、この発明の実施形態に係る成膜方法によれば、キャップ膜、もしくはバリア膜として使用することが可能な膜を、形成するか形成しないかを選択することが可能となる成膜方法を提供できる。

[0109] 以上、この発明をいくつかの実施形態に従って説明したが、この発明は上記実施形態に限定されるものではなく、その主旨を逸脱しない範囲で様々な変形することができる。

[0110] 例えば、第1の実施形態においては、層間絶縁膜上に、マンガ含有膜を成長させないために、層間絶縁膜の表面に対して、層間絶縁膜の表面を親水性でなくする処理、例えば、疎水化処理、又は脱水処理を施した。しかしながら、層間絶縁膜の材質として、親水性でない材質を選ぶことも可能である。この場合には、親水性でなくする処理を省略することができ、スループットの向上に有利である、という利点を得ることができる。

[0111] また、層間絶縁膜の材質として親水性でない材質を選んだとき、親水性でない層間絶縁膜の表面に対して、親水性でなくする処理、例えば、疎水化処理、又は脱水処理を、さらに施しても良い。この場合には、層間絶縁膜上へのマンガ含有膜の成長を、より強力に抑制できる、という利点を得ることができる。

[0112] また、第2の実施形態においては、層間絶縁膜上に、マンガ含有膜を成長させるために、層間絶縁膜の表面に対して、層間絶縁膜の表面を親水性とする処理、例えば、プラズマ処理、又は紫外線オゾン処理、又は水分吸着処理を施した。しかしながら、層間絶縁膜の材質として、親水性である材質を選ぶことも可能である。この場合には、親水化処理を省略することができ、スループットの向上に有利である、という利点を得ることができる。

[0113] また、層間絶縁膜の材質として親水性である材質を選んだとき、親水性である層間絶縁膜の表面に対して、親水性とする処理、例えば、プラズマ処理、又は紫外線オゾン処理、又は水分吸着処理を、さらに施しても良い。この場合には、層間絶縁膜上へのマンガ含有膜の成長を、より強力に促進でき

る、という利点を得ることができる。

[0114] また、疎水化処理や有機化合物を用いた洗浄法として、気相にて行うドライ処理の例を挙げて説明したが、液相にて行うようにしても良い（ウェット処理）。

[0115] また、バリア膜3としてはタンタル（Ta）、チタン（Ti）や、これらの窒化物が従来一般的に使用されているが、本発明のマンガン含有膜6と同一のマンガン含有膜を使用するようにしても良い。

[0116] その他、この発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で様々に変形することができる。

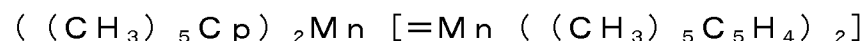
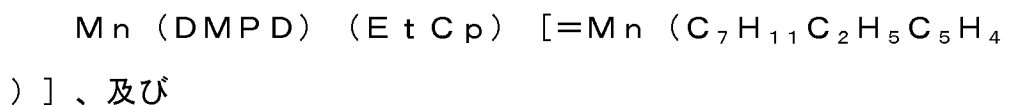
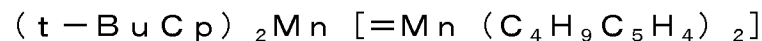
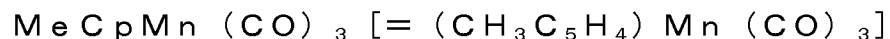
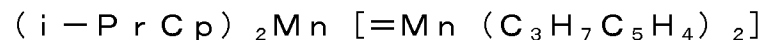
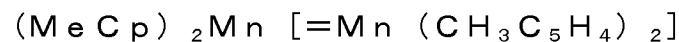
[0117] この発明によれば、キャップ膜、もしくはバリア膜として使用することが可能な膜を、形成するか形成しないかを選択することが可能となる成膜方法を提供できる。

請求の範囲

[請求項1] 銅を使用している配線と絶縁膜とが表面に露出している基板に対してマンガン含有膜を成膜する成膜方法であって、

(1) 銅を使用している配線上に、前記マンガン化合物を用いたCVD法を用いて前記マンガン含有膜を形成する工程を備える成膜方法。

[請求項2] 前記マンガン化合物が、



から選択された少なくとも1つである請求項1に記載の成膜方法。

[請求項3] 前記絶縁膜の表面が親水性でない請求項1に記載の成膜方法。

[請求項4] 前記絶縁膜の表面が親水性でない請求項2に記載の成膜方法。

[請求項5] 前記(1)工程の前に、

(2) 前記絶縁膜の表面を親水性でなくする工程を備える請求項1に記載の成膜方法。

[請求項6] 前記(1)工程の前に、

(2) 前記絶縁膜の表面を親水性でなくする工程を備える請求項2に記載の成膜方法。

[請求項7] 前記(2)工程が、

前記絶縁膜の表面を疎水化させる疎水化効果を有する疎水化物質を用いて前記絶縁膜の表面を疎水化処理する工程、及び／又は前記絶縁

膜を脱水処理する工程である請求項5に記載の成膜方法。

[請求項8] 前記(2)工程が、前記絶縁膜の表面を疎水化させる疎水化効果を有する疎水化物質を用いて前記絶縁膜の表面を疎水化処理する工程であるとき、

前記疎水化物質が、

HMD S (Hexamethyldisilazane)

TMD S (1, 1, 3, 3-Tetramethyldisilazane)

TMS DMA (Dimethylaminotrimethylsilane)

DMS DMA (Dimethylsilyldimethylamine)

TMMA S (Trimethylmethyaminosilane)

TMI C S (Trimethyl(isocyanato)silane)

TMS A (Trimethylsilylacetylene)、及び

TMS C (Trimethylsilylcyanide)

1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン

ジメチルシラン

テトラエチルシクロテトラシロキサン

1, 2, 3-トリエチル-2, 4, 6-トリメチルシクロトリシラザン

1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサメチルシクロトリシラザン

モノメチルシラン

ヘキサメチルジシラン

ヘキサメチルシロキサン

トリメチルシラン

テトラメチルシラン

ジメチルジメトキシシラン

オクタメチルシクロテトラシロキサン

トリメトキシメチルシラン

ヘキサエチルジシラザン

ヘキサフェニルジシラザン

ヘプタメチルジシラザン

ジプロピルーテトラメチルジシラザン

ジー n - ブチルーテトラメチルジシラザン

ジー n - オクチルーテトラメチルジシラザン

ジビニルーテトラメチルジシラザン

1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサメチルシクロトリシラザン

ヘキサエチルシクロトリシラザン

ヘキサフェニルシクロトリシラザン

オクタメチルシクロテトラシラザン

オクタエチルシクロテトラシラザン

テトラエチルーテトラメチルシクロテトラシラザン

テトラフェニルジメチルジシラザン

ジフェニルーテトラメチルジシラザン

トリビニールトリメチルシクロトリシラザン、及び

テトラビニルーテトラメチルシクロテトラシラザン

から選択された少なくとも 1 つである請求項 7 に記載の成膜方法。

[請求項9] 前記 (2) 工程の後に、

(3) 前記絶縁膜の表面が親水性でないことを維持しつつ、前記銅を使用している配線の表面上の前記疎水化物質、及び／又は前記銅を使用している配線の表面上の酸化物を除去する工程を備える請求項 5 に記載の成膜方法。

[請求項10] 前記疎水化物質、及び／又は前記酸化物の除去に、有機化合物を用いる請求項 9 に記載の成膜方法。

[請求項11] 前記有機化合物が、

アルコール

アルデヒド

カルボン酸

無水カルボン酸

エステル、及び

ケトン

から選択された少なくとも１つである請求項１０に記載の成膜方法。

[請求項12] 前記（１）工程、前記（２）工程、及び前記（３）工程が、別々の処理容器内で行われ、前記（１）工程、前記（２）工程、及び前記（３）工程を、前記基板を大気暴露することなく連続して行う請求項９に記載の成膜方法。

[請求項13] 前記絶縁膜の表面が親水性である請求項１に記載の成膜方法。

[請求項14] 前記絶縁膜の表面が親水性である請求項２に記載の成膜方法。

[請求項15] 前記（１）工程の前に、
（４）前記絶縁膜の表面を親水化する工程を備える請求項１に記載の成膜方法。

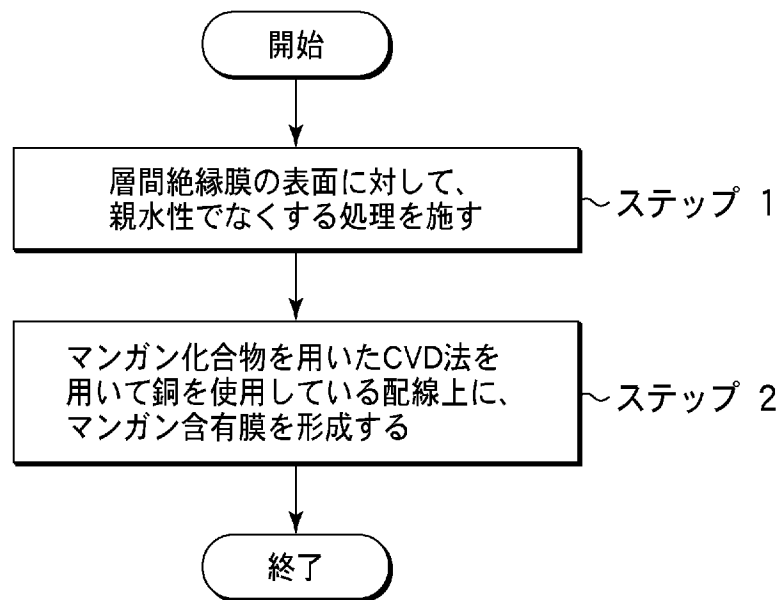
[請求項16] 前記（１）工程の前に、
（４）前記絶縁膜の表面を親水化する工程を備える請求項２に記載の成膜方法。

[請求項17] 前記（４）工程が、
前記絶縁膜の表面をプラズマ処理する工程
前記絶縁膜の表面に紫外線オゾン処理する工程、及び
前記絶縁膜の表面に水分を吸着させる工程のいずれかである請求項１５に記載の成膜方法。

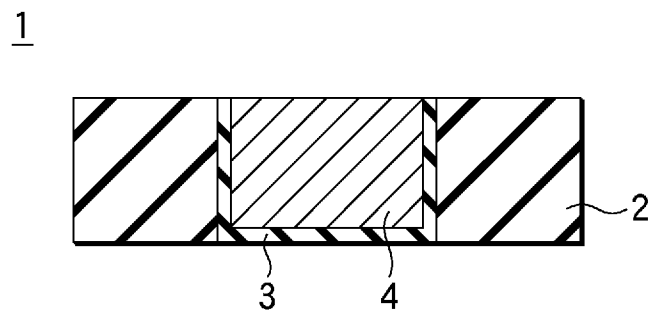
[請求項18] 前記（４）工程の後に、
（５）前記絶縁膜の表面が親水性であることを維持しつつ、前記銅を使用している配線の表面上の酸化物を除去する工程を備える請求項１７に記載の成膜方法。

[請求項19] 前記酸化物の除去が、有機化合物を用いた洗浄法、水素アニール法、及び極低酸素分圧法のいずれかである請求項１８に記載の成膜方法。

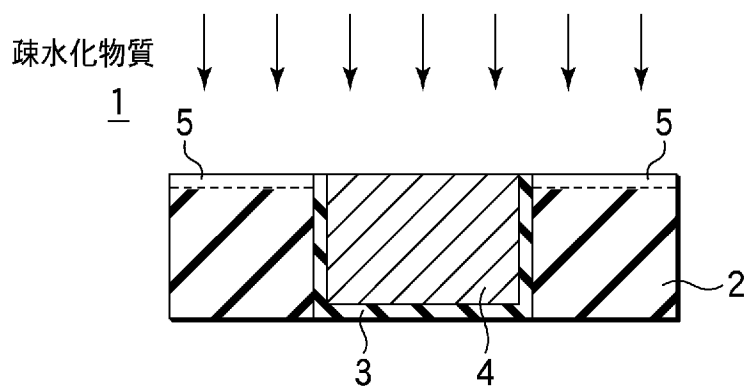
[図1]



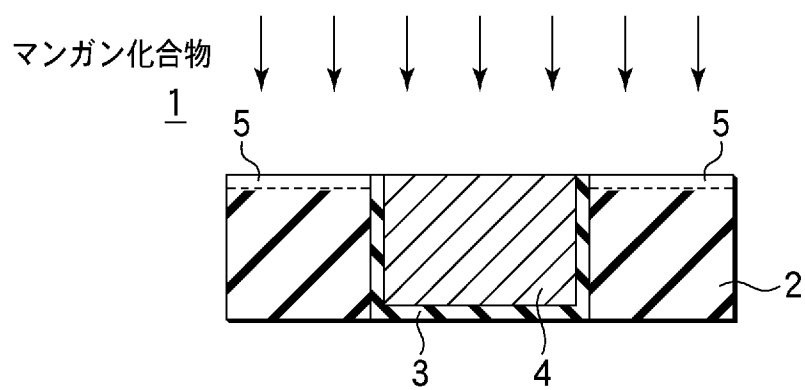
[図2A]



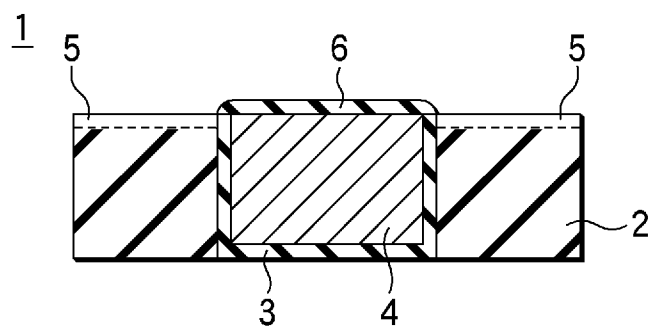
[図2B]



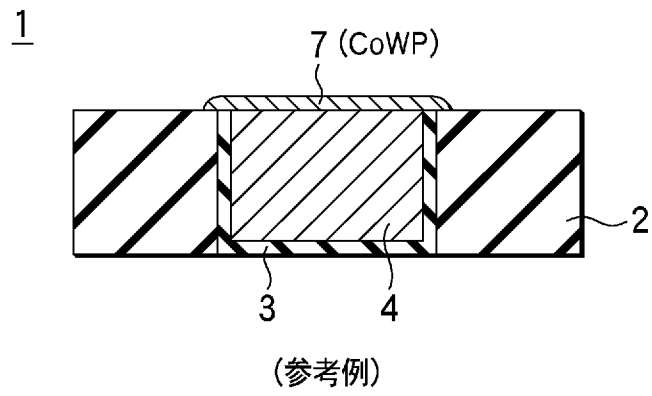
[図2C]



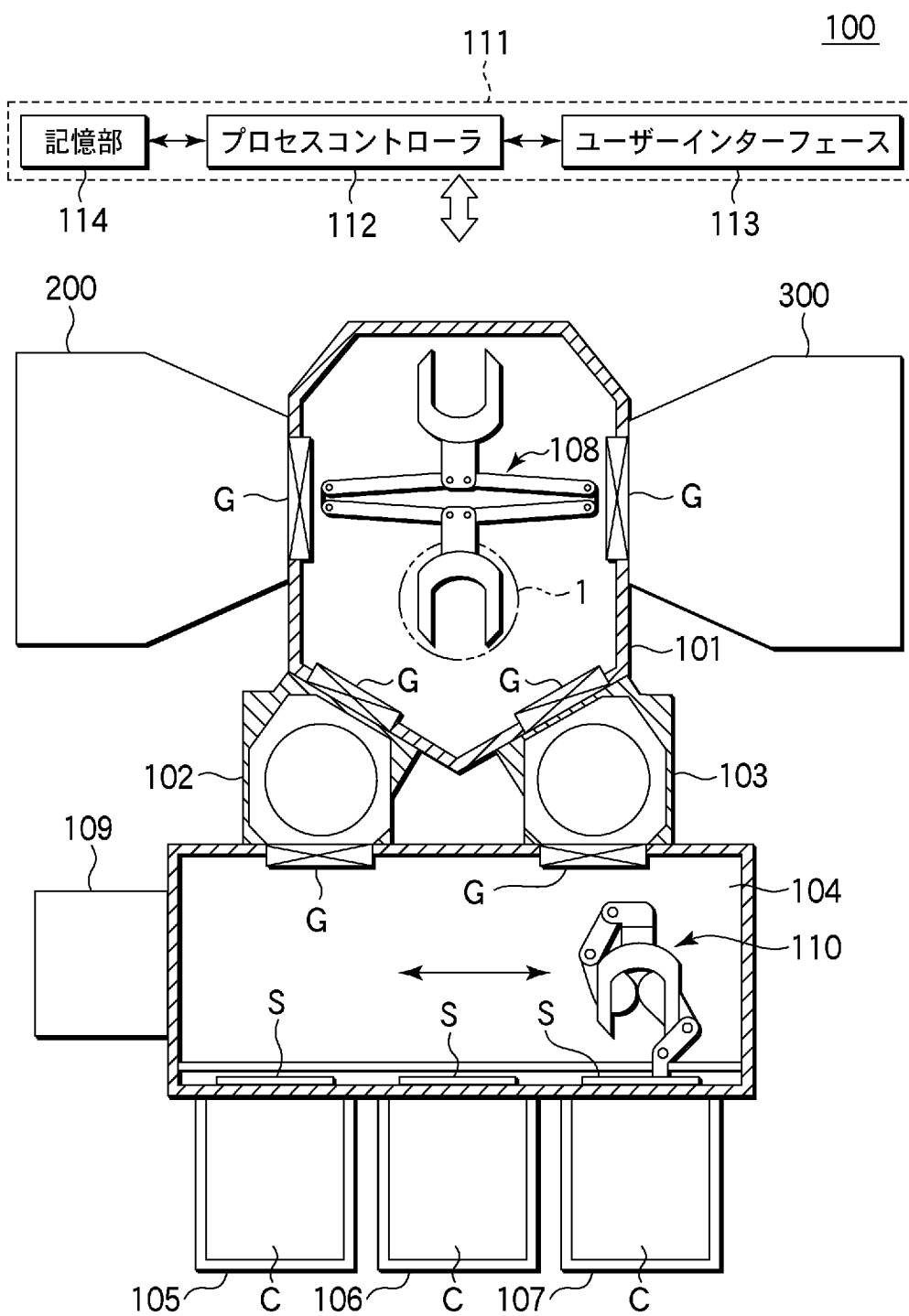
[図2D]



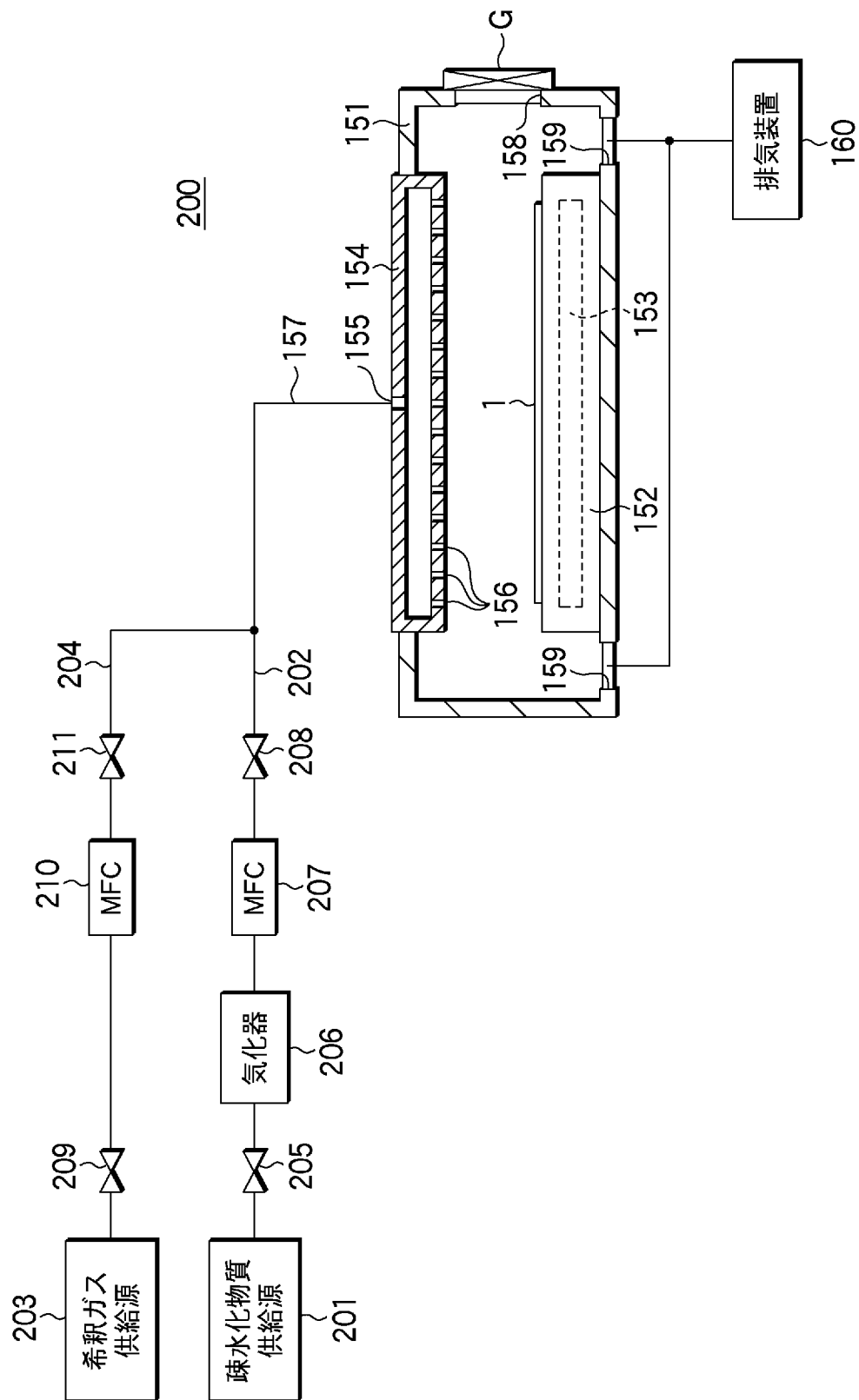
[図3]



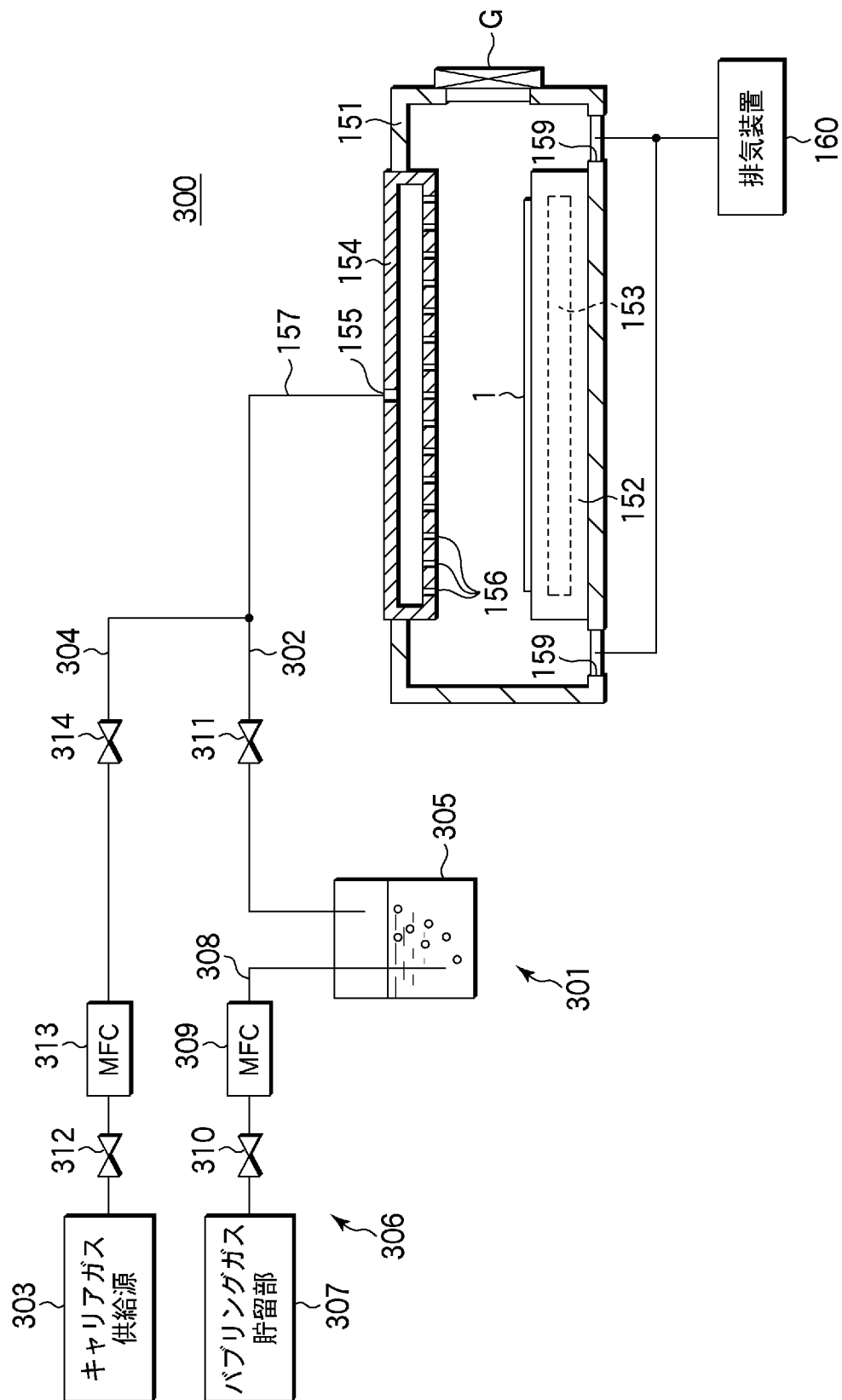
[図4]



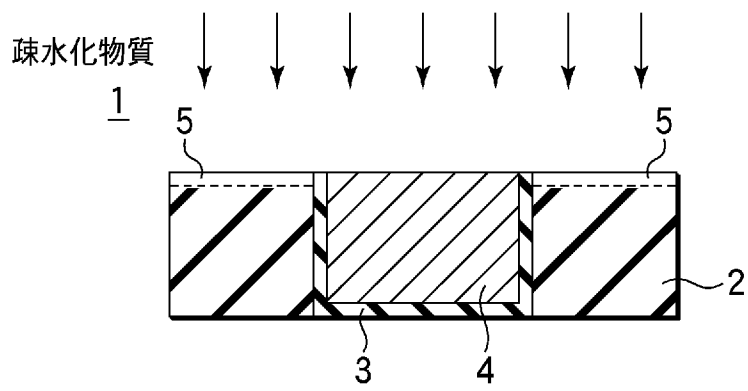
[図5]



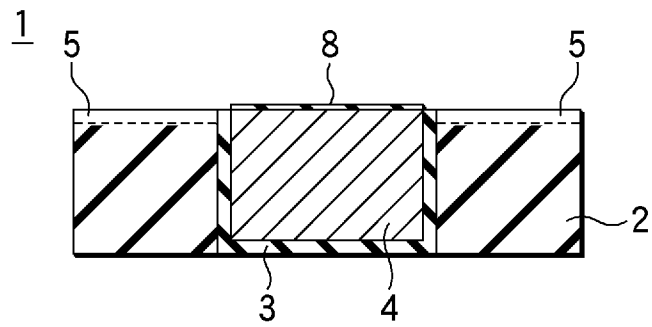
[図6]



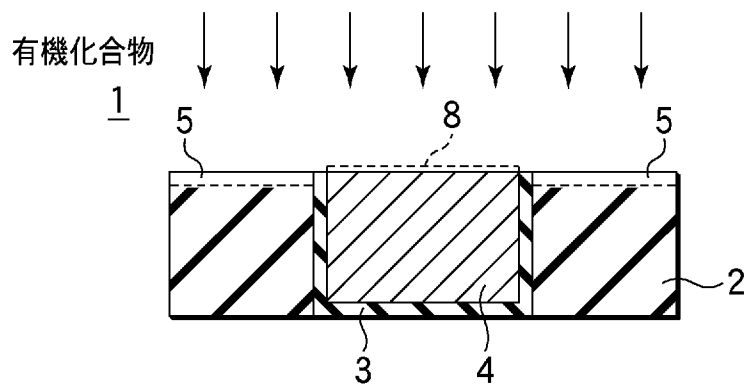
[図7A]



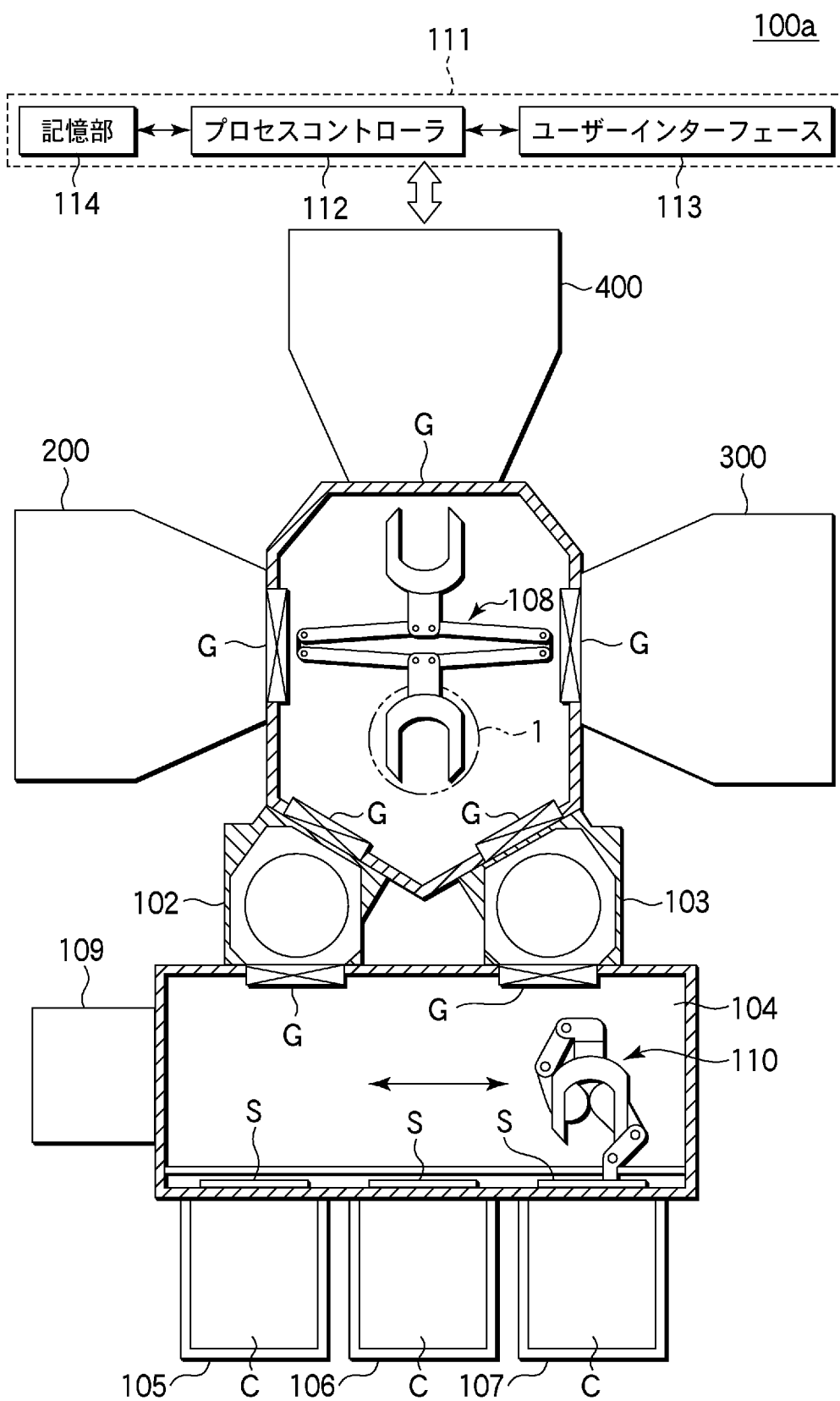
[図7B]



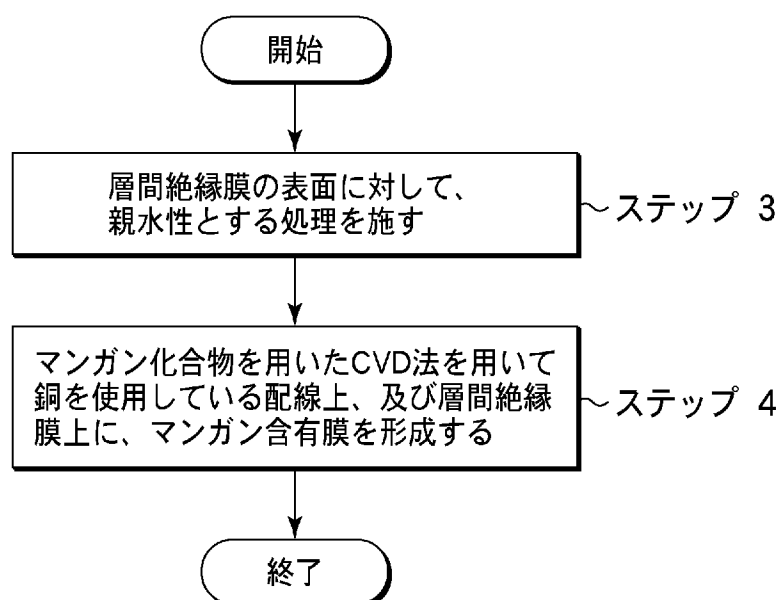
[図7C]



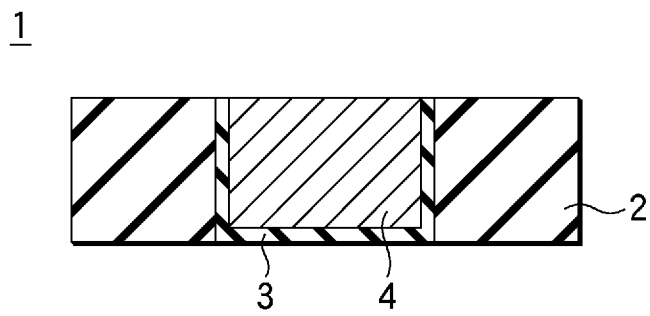
[図8]



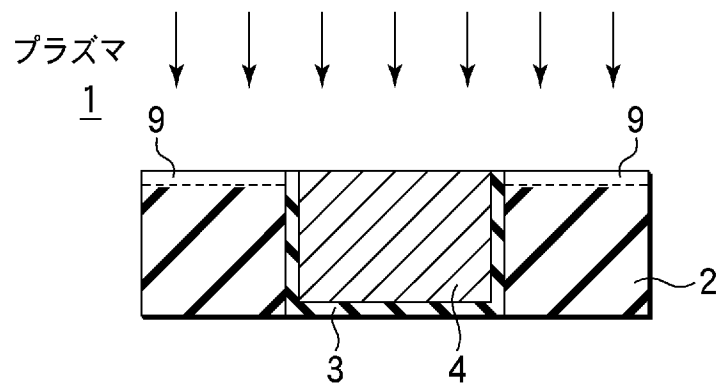
[図10]



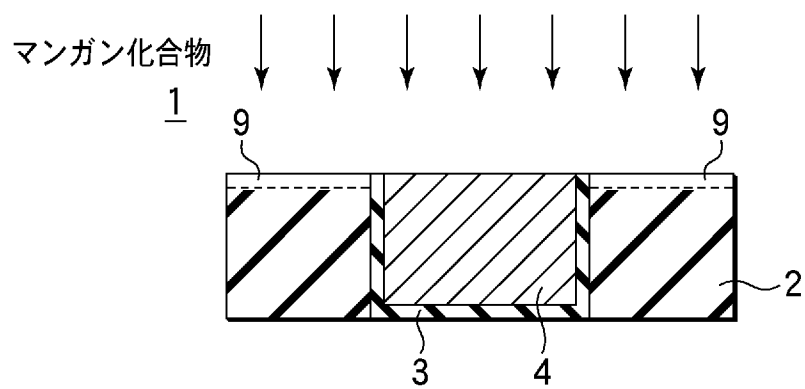
[図11A]



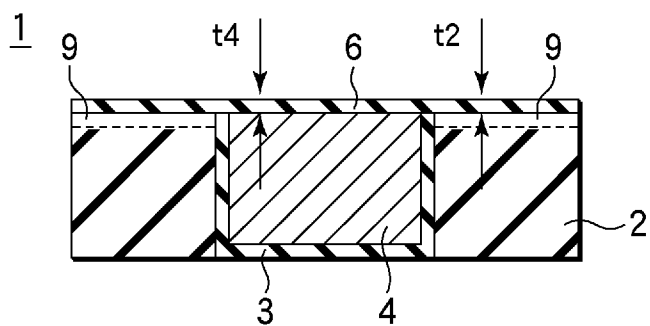
[図11B]



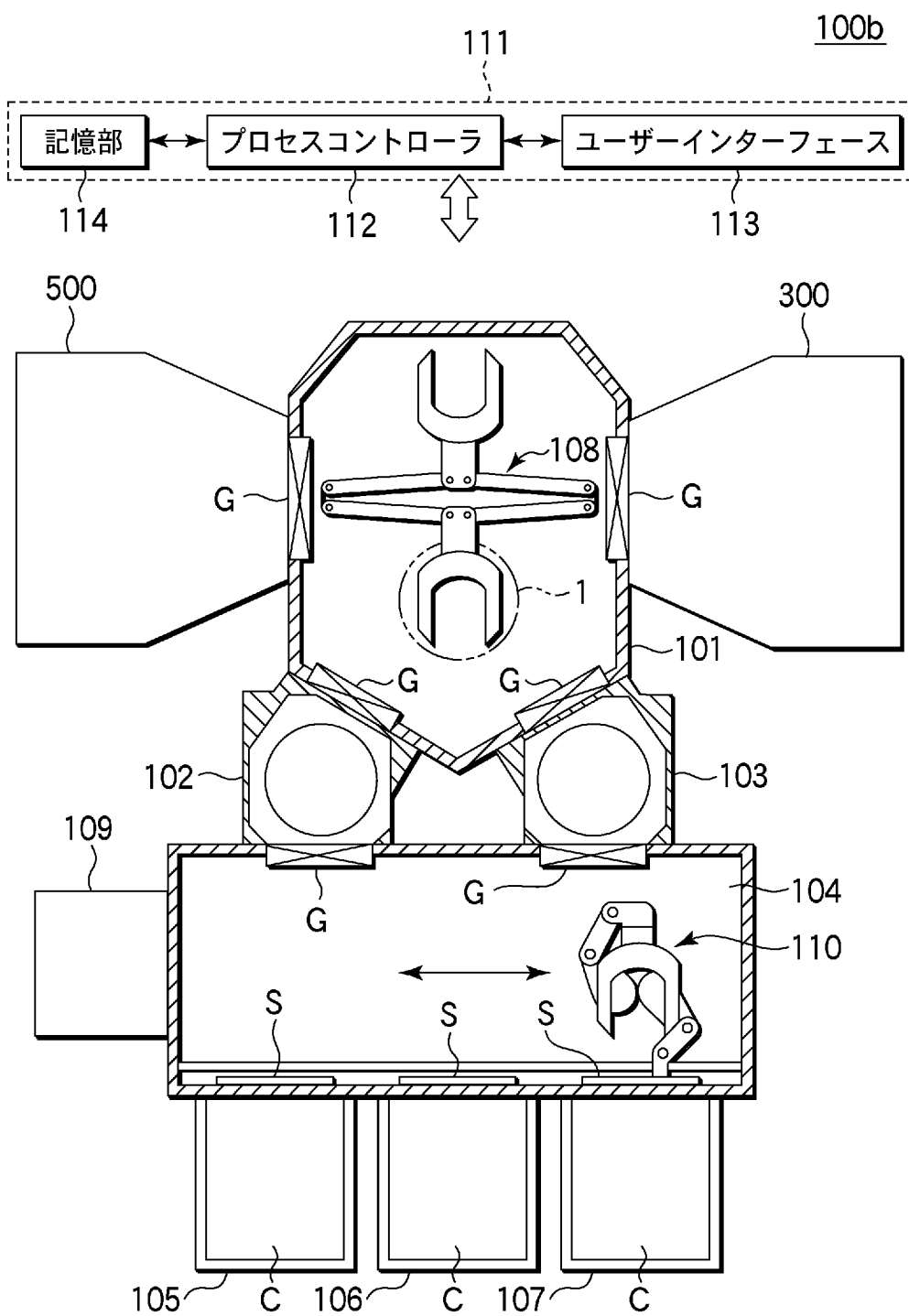
[図11C]



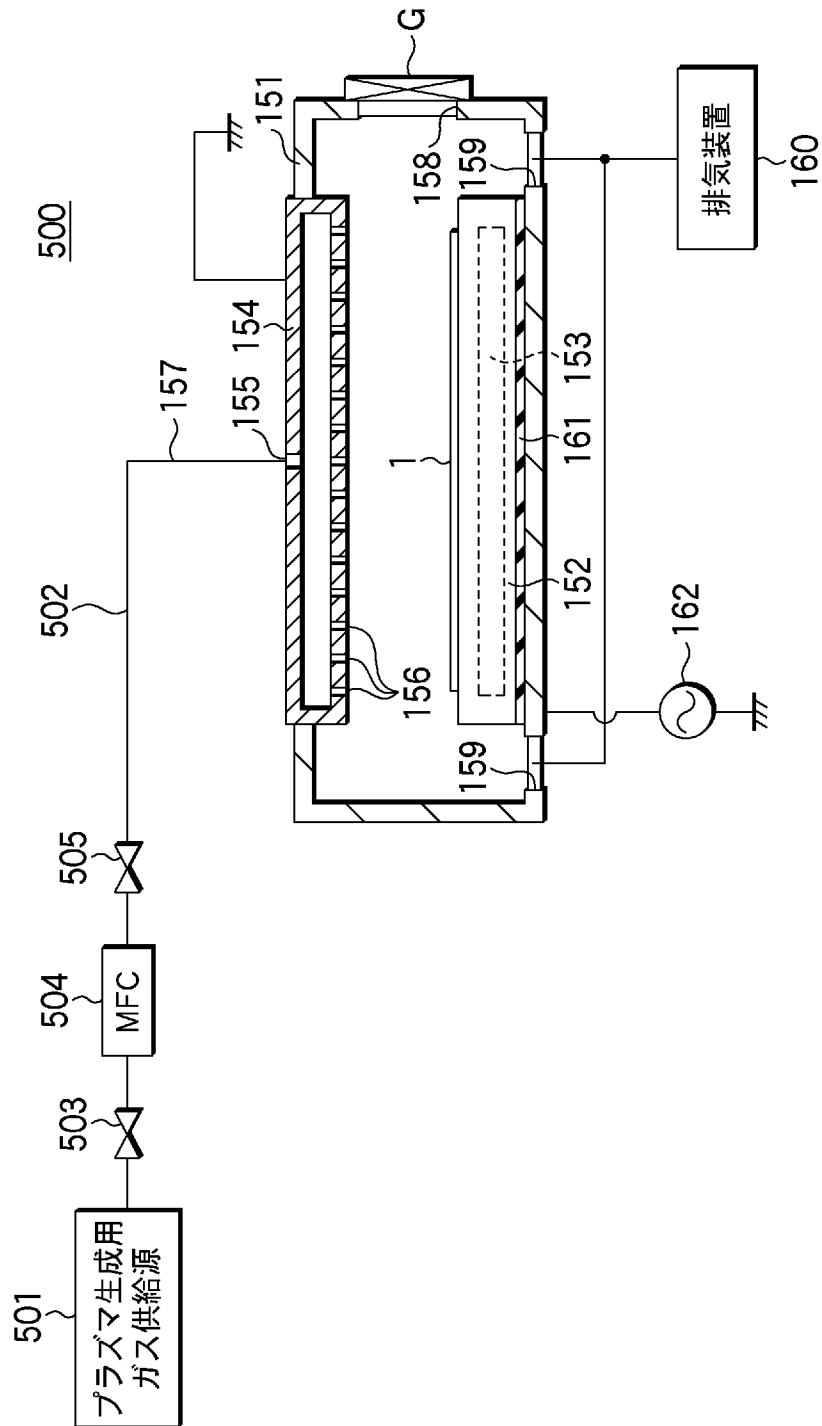
[図11D]



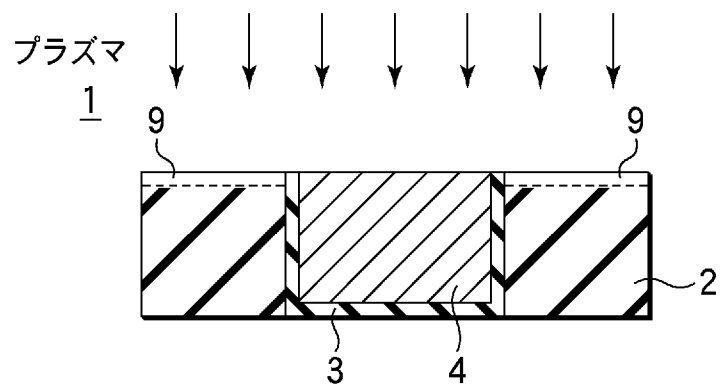
[図12]



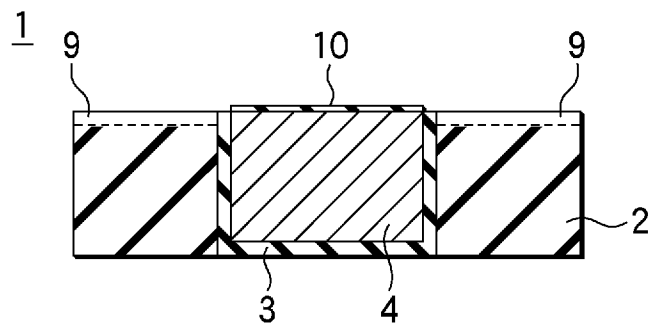
[図13]



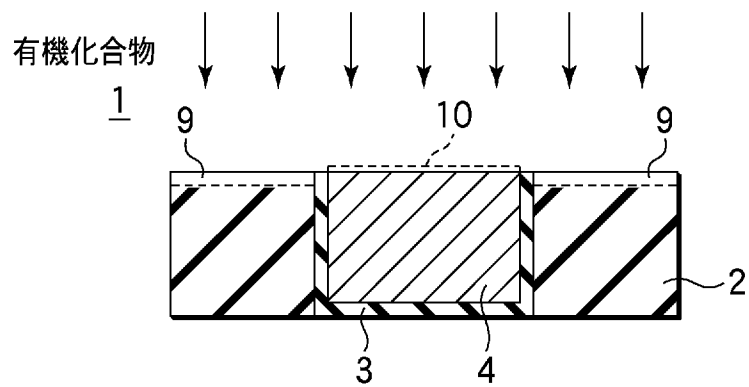
[図14A]



[図14B]



[図14C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/285(2006.01)i, C23C16/02(2006.01)i, C23C16/04(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, H01L21/28(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)

H01L21/285, C23C16/02, C23C16/04, C23C16/40, H01L21/28, 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.
X	JP 2008-300567 A (Tokyo Electron Ltd.), 11 December 2008 (11.12.2008), paragraphs [0041] to [0058]; fig. 5 to 6 & US 2010/0112806 A & WO 2008/146879 A1 & KR 10-2010-0003368 A & CN 101681874 A	1-4, 13-14
A	JP 2004-146582 A (Toshiba Corp.), 20 May 2004 (20.05.2004), paragraph [0034] & US 2004/0082180 A1	3-4, 13-14
A	JP 2009-518844 A (NXP B.V.), 07 May 2009 (07.05.2009), entire text; all drawings & US 2009/0197405 A1 & EP 1961042 A & WO 2007/066277 A2 & KR 10-2008-0080612 A & CN 101326630 A	5-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 August, 2010 (31.08.10)

Date of mailing of the international search report
14 September, 2010 (14.09.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061595

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Koji Neishi, Shiro Aki, Kenji Matsumoto, Hiroshi Sato, Hitoshi Itoh, Shigetoshi Hosaka, and Junichi Koike, "Formation of a manganese oxide barrier layer with thermal chemical vapor deposition for advanced large-scale integrated interconnect structure", Applied Physics Letters, 2008.07.23, 93, 032106	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061595

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 invention same as the invention in claim 1 of this application is described in the document 1. Therefore, the invention in claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the invention described in the document 1, and does not have a special technical feature.

It is recognized that two or more inventions are set forth in this international application.

(continued to extra sheet)

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061595

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Meanwhile, the inventions in claims 1 - 4, 13 - 14 pertain to main inventions.

Document 1: JP 2008-300567 A (Tokyo Electron Ltd.), 11 December 2008 (11.12.2008), paragraphs [0041] to [0058], fig. 5 to 6 & US 2010/0112806 A & WO 2008/146879 A1 & KR 10-2010-0003368 A & CN 101681874 A.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/285(2006.01)i, C23C16/02(2006.01)i, C23C16/04(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i,
H01L21/28(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. H01L21/285, C23C16/02, C23C16/04, C23C16/40, H01L21/28, 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
X	JP 2008-300567 A（東京エレクトロン株式会社）2008.12.11, 段落【0041】 - 【0058】, 図 5-6 & US 2010/0112806 A & WO 2008/146879 A1 & KR 10-2010-0003368 A & CN 101681874 A	1-4, 13-14
A	JP 2004-146582 A（株式会社東芝）2004.05.20, 段落【0034】 & US 2004/0082180 A1	3-4, 13-14

☒ 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

3 1 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 4 . 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）

4 L

3 2 3 9

▲辻▼ 弘輔

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
A	JP 2009-518844 A (エヌエックスピー ビー ヴィ) 2009.05.07, 全文、全図 & US 2009/0197405 A1 & EP 1961042 A & WO 2007/066277 A2 & KR 10-2008-0080612 A & CN 101326630 A	5-12
A	Koji Neishi, Shiro Aki, Kenji Matsumoto, Hiroshi Sato, Hitoshi Itoh, Shigetoshi Hosaka, and Junichi Koike, "Formation of a manganese oxide barrier layer with thermal chemical vapor deposition for advanced large-scale integrated interconnect structure", Applied Physics Letters, 2008.07.23, 93, 032106	1-19

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（PCT17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PCT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ころの国際調査機関は認めた。

文献1には、この出願の請求項1に係る発明と同一の発明が記載されている。したがって、請求項1に係る発明は文献1に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

そして、この国際出願には二以上の発明が記載されていると認められる。

なお、主発明となるのは、請求項1-4、13-14に係る発明である。

文献1：JP 2008-300567 A（東京エレクトロン株式会社）2008.12.11，段落【0041】-【0058】，
図5-6 & US 2010/0112806 A & WO 2008/146879 A1 & KR 10-2010-0003368 A & CN 101681874 A

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。