

(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  
2009年8月20日(20.08.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/102056 A1

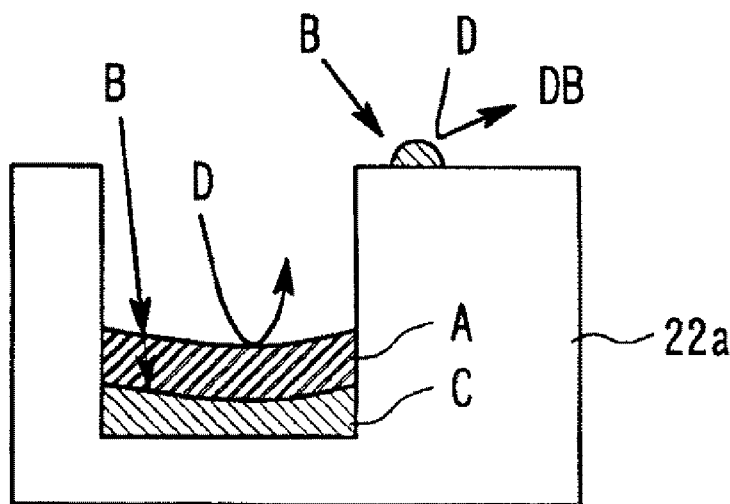
- (51) 国際特許分類:  
H01L 21/285 (2006.01) H01L 21/28 (2006.01)  
C23C 14/14 (2006.01) H01L 21/3205 (2006.01)  
C23C 14/34 (2006.01) H01L 23/52 (2006.01)
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高嶋 智史 (TAKASHIMA, Satoshi) [JP/JP]; 〒1870031 東京都小平市小川東町3-5-5-509 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/052543
- (22) 国際出願日: 2009年2月16日(16.02.2009)
- (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 2008-034985 2008年2月15日(15.02.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): キヤノンアネルバ株式会社 (CANON ANELVA CORPORATION) [JP/JP]; 〒2158550 神奈川県川崎市麻生区栗木2-5-1 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 岡部 正夫, 外(OKABE, Masao et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内3-2-3 富士ビル602号室 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, 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, JP, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR EMBEDDING METAL AND EQUIPMENT FOR DEPOSITING METAL IN RECESSES

(54) 発明の名称: 金属埋め込み方法及び凹部に金属を堆積させるための装置

[図2B]



(57) Abstract: The invention provides a technique by which a metal can be embedded in a recess such as a trench (groove) or a via (hole) even when the recess is fine. One embodiment of the invention relates to a process which comprises feeding a metal vapor serving as the metal material to be embedded, a halogen-containing gas for etching a metal, and a vapor of a metal halide constituted of the metal and the halogen to a substrate, forming a layer of the metal halide in a recess as described above and depositing the metal under the layer of the metal halide. This process can solve the above problem.

(57) 要約: 本発明は、トレンチ(溝)やビア(孔)といった凹部が微細であっても、該凹部内に金属を埋め込む技術を提供する。本発明の一実施形態では、目的材料である金属蒸気と、金属をエッチングするハロゲン含有ガスと、上記金属元素と上記ハロゲン元素からなる金属ハロゲン化物蒸気と、を基板に供給し、上記凹部内に金属ハロゲン化物層を形成し、該金属ハロゲン化物層の下に上記金属を堆積させる。このような方法により、上記課題を解決することができる。



WO 2009/102056 A1

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ 添付公開書類:  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))  
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,  
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

## 明 細 書

金属埋め込み方法及び凹部に金属を堆積させるための装置

技術分野

[0001] 本発明は、金属埋め込み方法及び凹部に金属を堆積させるための装置に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスでは、高速化・低損失化が進められており、それに応じて回路に含まれる配線の高密度化や微細化が要求されている。現在求められている最小の線幅は数10nmであり、このような要求に応えるためにアルミニウム合金配線に代って、より低抵抗率であり耐久性に優れた銅配線へと変化している。

例えば、スパッタリング等の物理的な方法で金属原子を基板表面上に供給し、基板表面上に金属膜を形成する技術が知られている。また、銅・ヘキサフロアセチルアセトナト・トリメチルビニルシラン等の液体の有機金属錯体を原料とし、固体状の原料を溶媒に溶かし、熱的な反応を利用して気化することによって基板に銅を成膜する技術も知られている。

[0003] さらに、チャンバ内にハロゲンと希ガスからなるガスを供給し、そのガスのプラズマを発生させてターゲットをエッチングすることによって、ターゲットに含まれる金属とハロゲンとの前駆体を生成し、前駆体を基板表面に供給することによって基板表面に金属を成膜する技術も開示されている(特許文献1, 2等)。

[0004] 特に、特許文献2では、被エッチング部材である銅板を $\text{Cl}_2$ ガスプラズマでエッチングする際に、銅板と基板との温度の関係を適切に制御することにより、基板に形成されたホール内にCuを生成させてCuの薄膜を形成することが開示されている。上記銅板と基板との温度関係においては、被エッチング部材である銅板を高温(例えば、 $300^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ )に、また基板を低温度(例えば、 $200^\circ\text{C}$ 程度)に設定している。

[0005] すなわち、特許文献2では、チャンバ内に $\text{Cl}_2$ ガスを供給し、チャンバ内でプラズマを発生させて該ハロゲンガスに対するプラズマの解離反応によりClラジカルを発生させる。該発生したClラジカルは、被エッチング部材である銅板とエッチング反応を起こし、CuCl蒸気( $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$ などの多量体も含む)を発生させる。該発生されたCuCl蒸

気とClラジカルとが基板に形成されたホール内に供給されると、CuCl蒸気とClラジカルとの反応によりホール内にCuが生成される。このCuの堆積により、ホール内にCuが埋め込まれる。

ただし、ホール内におけるCuの成膜反応の際には、該成膜反応だけではなく、成膜されたCuに対するClラジカルによるエッチング反応も同時に起こっている。従って、特許文献2では、ホール内にCuが埋め込まれるように、Clラジカルの量を制御して、Cuの成膜反応の速度がCuのエッチング反応よりも若干大きくなるような雰囲気を作成している。

[0006] 特許文献1:特許第3727878号公報

特許文献2:特許第3653053号公報

発明の開示

[0007] ところで、回路の高密度化や微細化に伴って、配線技術として微細なトレンチ(溝)やビア(孔)に金属を埋め込む技術が必要とされる。しかしながら、従来のスパッタリング技術や有機金属錯体を用いた成膜方法に共通な問題として、トレンチの幅やビアの径が小さくなると金属膜の形成時に開口の入口が塞がれてしまい、金属の埋め込みが困難であることが挙げられる。

[0008] さて、特許文献2では、銅板をエッチングしてCuCl蒸気を発生させるため、および発生されたCuCl蒸気と反応してホール内にCuを生成させるために、プラズマによりCl<sub>2</sub>ガスを解離し、Clラジカルを発生させる。上述のように、CuCl蒸気とClラジカルとの成膜反応によりCuは析出されるが、高密度でCuラジカルが存在する場合は、上記析出したCuのClラジカルによるエッチング反応が成膜反応よりも優勢になり、ホール内にCuの埋め込みを行うことができない。従って、引用文献2では、成膜反応を優勢にするために、Cl<sub>2</sub>ガスの供給流量やプラズマを発生する際の電力密度を制御してClラジカルの量を制御し、Cuの成膜反応速度がCuのエッチング反応速度よりも若干大きくなるようにすることが必須条件である。

[0009] このように、特許文献2では、ホール内のCuの埋め込みの際に、Cuの成膜と同時に該成膜されたCuのエッチングが起こるので、上記埋め込みが完了するまでに時間がかかってしまう。さらに、一度成膜されたCuの一部はエッチングされてしまうので、

Clラジカルによってエッチングされた銅の消費量に対する、ホール内に埋め込まれたCuの成膜量の割合が低減してしまい、製造コストの増加に繋がってしまう。

このように、トレンチやビアといった凹部に金属を埋め込むことができると共に、製造時間の短縮化、および製造装置のコストを下げるという要求も満たす必要がある。

[0010] 本発明は、このような問題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、トレンチやビアといった凹部の径が小さい場合であっても、埋め込みに要する時間を短縮させ、製造コストを低減させつつ、上記凹部に金属を形成可能な金属埋め込み方法および凹部に金属を堆積させるための装置を提供することにある。

[0011] 本発明の第1の態様は、金属埋め込み方法であって、凹部が形成された基板を用意する工程と、気体状態の金属からなる金属蒸気、該金属をエッチングするハロゲンを含み、少なくとも含むハロゲン含有ガス、および気体状態の、前記金属の元素と前記ハロゲンの元素との化合物である金属ハロゲン化物からなる金属ハロゲン化物蒸気とを前記基板に供給して、前記凹部において前記金属ハロゲン化物を堆積させて金属ハロゲン化物層を形成し、該金属ハロゲン化物層の下に前記金属を堆積させる工程とを有することを特徴とする。

[0012] また、本発明の第2の態様は、基板に形成された凹部に金属を堆積させるための装置であって、チャンバと、前記チャンバ内に設けられ、前記基板を支持可能な支持部材と、所定のガスを前記チャンバ内に供給するガス供給手段とを備え、前記供給された所定のガスにより、気体状態の前記金属からなる金属蒸気、該金属をエッチングするハロゲンを少なくとも含むハロゲン含有ガス、および気体状態の、前記金属の元素と前記ハロゲンの元素との化合物である金属ハロゲン化物からなる金属ハロゲン化物蒸気を前記チャンバ内に存在させて、前記凹部において前記金属ハロゲン化物を堆積させて金属ハロゲン化物層を形成し、該金属ハロゲン化物層の下に前記金属を堆積させるように前記装置を制御することを特徴とする。

[0013] さらに、本発明の第3の態様は、真空チャンバ内に、金属ターゲットを載置するターゲット載置台と、前記載置台に対向して配置した、凹部が形成された基板を載置可能な基板載置台と、希ガスを供給する第1のガス供給口と、前記金属ターゲットを構成する金属をエッチングするハロゲンを少なくとも含むハロゲン含有ガスを供給する

第2のガス供給口とを備える、凹部に金属を堆積させるための装置であって、前記ターゲット載置台はプラズマ電極を有し、前記第1のガス供給口を、前記第2のガス供給口に対して前記ターゲット載置台側に設け、前記第1のガス供給口から供給された希ガスおよび前記第2のガス供給口から供給されたハロゲン含有ガスにより、気体状態の前記金属からなる金属蒸気、前記ハロゲン含有ガス、および気体状態の、前記金属の元素と前記ハロゲンの元素との化合物である金属ハロゲン化物からなる金属ハロゲン化物蒸気を前記真空チャンバ内に存在させて、前記凹部において前記金属ハロゲン化物を堆積させて金属ハロゲン化物層を形成し、該金属ハロゲン化物層の下に前記金属を堆積させるように前記装置を制御することを特徴とする。

- [0014] 本発明によれば、凹部内に金属を埋め込む際に該凹部内に金属ハロゲン化物層を形成している。該金属ハロゲン化物層は毛管凝縮の作用により凹部内に形成されるので、該凹部が微細なトレンチ(溝)やビア(孔)であっても、金属を埋め込むことが可能となる。また、上記埋め込みの際に形成された金属ハロゲン化物層はハロゲンガスのエッチングに対する保護層として機能するので、該金属ハロゲン化物層の下に形成される金属に対するハロゲンガスのエッチングを抑制することができ、効率良く金属を埋め込むことができる。従って、製造速度や製造コストを低減することができる。

#### 図面の簡単な説明

- [0015] [図1]本発明の実施の形態における配線形成装置の構成を示す断面図である。  
[図2A]本発明の実施の形態において考えられる成膜反応を説明する図である。  
[図2B]本発明の実施の形態において考えられる成膜反応を説明する図である。  
[図2C]本発明の実施の形態において考えられる成膜反応を説明する図である。  
[図3]本発明の実施の形態における基板断面を示す図である。  
[図4]本発明の実施例におけるビアに金属が埋め込まれた基板の表面観察結果を示す電子顕微鏡写真である。  
[図5]本発明の実施例におけるビアに金属が埋め込まれた基板の断面観察結果を示す電子顕微鏡写真である。  
[図6]本発明の実施の形態における銅の成膜速度の塩素濃度依存性を示す図であ

る。

[図7]本発明の実施例におけるビアに金属が埋め込まれた基板の表面観察結果を示す電子顕微鏡写真である。

[図8]本発明の実施例におけるビアに金属が埋め込まれた基板の断面観察結果を示す電子顕微鏡写真である。

[図9]本発明の実施の形態における配線形成装置の他の構成を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 以下、図面を参照して本発明の実施形態を詳細に説明する。なお、以下で説明する図面で、同一機能を有するものは同一符号を付け、その繰り返しの説明は省略する。

[0017] [装置構成]

本発明の実施の形態における配線形成装置100は、図1に示すように、チャンバ10、ガス供給ノズル12、ガス流量制御器14、プラズマ電極16、磁石17、整合器18、電源20、基板台22、冷却手段24、加熱手段26、真空ポンプ28、真空ゲージ30及びシャッタ32を備えている。

[0018] チャンバ10は、金属材料(例えば、アルミ、ステンレス、チタン等)により円筒状に形成される。チャンバ10の下部には排気口が設けられている。チャンバ10の排気口には真空ポンプ28が接続される。真空ポンプ28は、チャンバ10内の気体を排気口から排気する。チャンバ10内の圧力は真空ゲージ30によって測定される。また、真空ポンプ28に加えて自動圧力調整手段(APC:Auto Pressure Controller)を設けてもよい。真空ポンプ28を作動させ、真空ゲージ30から出力信号に応じて自動圧力調整手段により排気部のコンダクタンスを調整することによって、チャンバ10内を所定の圧力となるように維持させることができる。

[0019] プラズマ電極16は、チャンバ10内の底板側に設けられる。プラズマ電極16は、成膜対象となる金属材料(例えば、銅、チタン等)のターゲット16aをチャンバ10内にて支持する構造を有する。

プラズマ電極16には整合器18及び電源20が接続される。電源20は、整合器18を介して、プラズマ電極16に支持されたターゲット16aからチャンバ10内へ電力を与

えることができるように接続される。電源20からは、例えば、RF帯域の電力が出力される。すなわち、プラズマ電極16(ターゲット16a)、整合器18及び電源20は成膜用プラズマ発生手段を構成する。プラズマ電極16には、磁石17が設けられており、本実施の形態における配線形成装置100はマグネトロンスパッタ装置として機能する。なお、磁石17は、通常の磁石であってもよいし、電磁石であってもよい。

また、プラズマ電極16には冷却手段を設けてもよい。また、例えば、別途設けられるロードロックチャンバ(図示しない)から、ゲートバルブ(図示しない)等を介して、プラズマ電極16上にターゲット16aを設置できるような構成としてもよい。

[0020] 基板台22は、チャンバ10の底板側に配置されるプラズマ電極16(ターゲット16a)に基板設置面が対向するように、チャンバ10内の上面側に設けられる。基板台22は、一般的に、円柱形状をしている。基板台22上の基板設置面には、金属膜を成膜する対象となる基板22a(例えば、シリコン基板等の半導体基板、ガラス等の絶縁基板)が設置される。また、例えば、別途設けられるロードロックチャンバ(図示しない)から、ゲートバルブ(図示しない)等を介して、基板台22上に基板22aを設置できるような構成としてもよい。

基板台22には、冷却手段24が設けられる。冷却手段24は、制御部(図示しない)による制御によって外部から供給された冷媒を基板台22内に循環させることによって、基板台22の温度を調整するために用いられる。また、基板台22には、加熱手段26が設けられる。加熱手段26は、抵抗加熱ヒーター等とすることができる。加熱手段26は、制御部による制御によって基板台22の温度を調整するために用いられる。

[0021] 円筒状のチャンバ10の側壁には、ガス供給ノズル12が設けられる。ガス供給ノズル12は、例えば、中空のパイプを円形に成型し、そのパイプの周囲にガス放出用の孔を開けた構成とすることが好適である。また、ガス放出用の孔は基板台22に支持された基板22aに向けてガスが放出されるような向きに開けられることが好適である。ただし、ガス供給ノズル12はこれに限定されるものではない。

[0022] ガス供給ノズル12には、ガス流量制御器14を介して、ガス供給装置(図示しない)が接続される。ガス供給ノズル12は、ハロゲンを含有するガスをチャンバ10内に供給するために設けられる。ガス流量制御器14は、金属膜の成膜時にチャンバ10内に



供給されるガスが所定の流量となるように制御する。

[0023] シャッタ32は、成膜の初期段階においてチャンバ10内の状態が安定化するまで基板22aにターゲット16aから原料等が供給されないようにするために用いられる。シャッタ32は、基板台22に支持された基板22aの表面又はプラズマ電極16に支持されたターゲット16aの表面を被うことができるように構成すればよい。

[0024] 次に本発明の配線形成装置の実施形態の変形例を図9に示す。本例においては、ガス供給ノズルを基板側、ターゲット側の2箇所には設けている。図9においては、図1に示した配線形成装置において、ガス供給ノズル12の代わりに、アルゴン(Ar)やクリプトン(Kr)といった希ガスを供給するためのガス供給ノズル12aと、ハロゲンガスを供給するためのガス供給ノズル12bとを備えている。ガス供給ノズル12aおよび12bにはそれぞれ、ガス流量制御器14aおよび14bが接続されている。

[0025] [成膜処理]

図1を用いて、本発明の配線形成方法について説明する。

金属膜を基板22a上に成膜する前に、基板台22上に基板22aを設置し、プラズマ電極16にターゲット16aを取り付ける。上記の通り、金属膜の成膜対象となる基板22aは、例えば、シリコン基板等の半導体基板、ガラス基板等の絶縁基板、アルミニウム等の金属基板とすることができる。また、基板22aには、少なくとも1つ以上の凹部が形成されている。

なお、本明細書において、「凹部」とは、例えばトレンチ(溝)やビア(孔)といった基板に形成された窪んだ部分である。該凹部は所定の形状にパターニングして形成されても良い。

また、ターゲット16aは、例えば、銅、アルミニウム、チタン等の基板22a上の成膜すべき金属とすることができる。また、基板22a上に合金を成膜する場合には、成膜すべき複数の金属元素を含むターゲット16aを設置してもよい。

[0026] 次に、真空ポンプ28を用いて、チャンバ10内を必要な真空度となるまで排気する。成膜時には、ガスをガス供給ノズル12からチャンバ10内に導入する。このとき、真空ポンプ28に併設されたAPCを用いて、真空ゲージ30で検出される圧力値に基づいて流量制御バルブの開度をフィードバック制御することによって、チャンバ10内のガ

スの圧力を所定の値とすることができる。

[0027] ガス供給ノズル12から供給されるガスはアルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)等の希ガスにより塩素( $\text{Cl}_2$ )等のハロゲンを希釈したガスとする。より具体的には、ハロゲンの濃度が0.1体積%以上50体積%以下となるようにハロゲンを希ガスで希釈したガスとすることが好ましい。

また、図9の配線形成装置のように希ガス及びハロゲンをチャンバ10内に独立に供給し、チャンバ10内でのハロゲンの濃度が0.1体積%以上50体積%以下となるように調整してもよい。ガスの導入圧力は、0.1Pa以上100Pa以下とすることが好適である。この範囲であれば、希ガスが十分にプラズマとなる。

希ガスはターゲット側のガス供給口14aから供給し、ハロゲンガスは基板側のガス供給口14bから供給する。この場合、ハロゲンガスが励起されにくいので好ましい。

[0028] 基板22aの温度は、基板台22に設けられている冷却手段24及び加熱手段26を制御部により制御する。具体的には、基板22aの基板は室温から400°C以下の範囲に設定することが好適である。

[0029] ガスを供給した状態下において、プラズマ電極16(ターゲット16a)を介して電源20からプラズマ電極16に所定の直流又は高周波(交流)電力を供給する。これにより、チャンバ10内に電力を導入する。具体的には、 $1\text{kW}/\text{m}^2$ 以上 $1\text{MW}/\text{m}^2$ 以下の電力密度で電力を導入することが好適である。このとき、プラズマ電極16に磁石を付設してマグネトロンスパッタリングを行うことが特に有効である。

これによって、ガスに含まれる希ガスが励起されてガスプラズマが発生する。電源20から供給される電磁波のパワー、ガスの流量、圧力等を調整することによって、成膜時にはターゲット16aの近傍にガスプラズマを発生させることができる。

[0030] 例えば、アルゴン(Ar)で塩素ガス( $\text{Cl}_2$ )を希釈したガスを供給した場合、アルゴン(Ar)が励起されてプラズマが発生する。

このプラズマによってターゲット16aがスパッタリングされて、気体状態の金属からなる蒸気(以下、「金属蒸気」とも呼ぶ)が生成される。また、ハロゲンからなるハロゲンガスは、直接供給しても良いし、供給したハロゲン含有ガス(例えば、塩化水素(HCl)等)をプラズマによって解離することで生成しても良い。さらに、金属蒸気とハロゲンガ

スとが反応して、上記金属の元素と上記ハロゲンの元素との化合物からなる金属ハロゲン化物蒸気が生成される。この金属ハロゲン化物蒸気は、ターゲット16aを構成する金属とハロゲンガスとの反応、又は基板に形成されたビア(孔)といった凹部の外に形成され金属とハロゲンガスとが反応して生成される。また、この金属ハロゲン化物蒸気がプラズマ中で解離して金属蒸気とハロゲンガスとが再生成される反応も生ずる。これら金属蒸気、ハロゲンガス、金属ハロゲン化物蒸気の三者が基板22aに供給される。

[0031] すなわち、本発明では、ハロゲンガスと共にチャンバ10に供給された、ターゲット16aをスパッタリングするためのガス(例えば、アルゴン(Ar)やKr(クリプトン)といった希ガス;以下、「スパッタガス」とも呼ぶ)をプラズマ励起させて、該スパッタガスプラズマにより、ターゲット16aから金属蒸気を生成する、すなわち、ターゲット16aから金属原子を弾き出す。該生成された金属蒸気の一部は、上述のようにハロゲンガスと反応して金属ハロゲン化物蒸気を生成し、また他の一部は基板22aへと供給される。この金属ハロゲン化物蒸気は、供給されたハロゲンガスとターゲット16aとの反応によっても生成されることがある。このように生成された金属ハロゲン化物蒸気の一部は基板22aへと供給され、また他の一部はプラズマ中で解離して金属蒸気とハロゲンガスとを生成する。このようにして生成された金属蒸気の一部は、基板22aに供給され、また他の一部はハロゲンガスと反応して金属ハロゲン化物蒸気を生成する。

このように、様々な反応が起こるが、基板22aには、金属蒸気、ハロゲンガス、および金属ハロゲン化物蒸気が供給されることになるのである。すなわち、本発明では、凹部への金属層の形成中に、金属蒸気、ハロゲンガス、および金属ハロゲン化物蒸気を適切に存在させることが重要であり、これらが適切に存在するような条件で成膜処理を行うのである。

[0032] このような状態において、トレンチ(溝)やビア(孔)といった凹部が設けられた基板22aの表面では金属ハロゲン化物の凝縮又は析出反応が生じると推察される。このとき、毛管凝縮の作用により、金属ハロゲン化物は、トレンチ(溝)やビア(孔)の底に選択的に凝縮又は析出する。反応の初期段階において、加熱手段26により基板温度を制御することにより凹部に供給された金属ハロゲン化物蒸気の凹部内における飽

和蒸気圧を適切に制御すると、上記供給された金属ハロゲン化物蒸気から金属ハロゲン化物がトレンチ(溝)やビア(孔)内において堆積し始め、トレンチ(溝)やビア(孔)の底に負の曲率を持った金属ハロゲン化物層Aができる(図2A)。

[0033] そこに供給された金属蒸気、すなわち金属原子Bが飛来し、金属ハロゲン化物層Aに付着すると、表面エネルギー差により金属ハロゲン化物層A内に金属原子Bが取り込まれ、トレンチ(溝)やビア(孔)の底に析出して金属層Cが堆積する。このとき、上記供給されたハロゲンガスであるハロゲンDは析出した金属層Cの表面にある金属ハロゲン化物層Aによりブロックされる。従って、トレンチ(溝)やビア(孔)内に形成された金属層CがハロゲンDによってエッチングされることはなく、トレンチ(溝)やビア(孔)外に形成された金属層のみがハロゲンDによってエッチングされる(図2B)。

[0034] 金属ハロゲン化物層Aの最表面はトレンチ(溝)やビア(孔)の入口の縁で負の曲率を持って止まり、金属層Cに対するエッチングをブロックし続けるので、その結果としてトレンチ(溝)やビア(孔)内のみに金属層Cが埋め込み形成される(図2C)。

例えば、ターゲット16aを銅(Cu)とし、チャンバ10に導入するハロゲンを塩素( $\text{Cl}_2$ )含有のアルゴン(Ar)とした場合、金属ハロゲン化物層AがCuCl、金属BがCu、金属層CがCu、ハロゲンDが $\text{Cl}_2$ 又はCl、エッチングによって発生する生成物BDがCuClとなる。また、金属蒸気がCu原子となり、金属ハロゲン化物蒸気がCuClとなる。

[0035] このように、本発明では、凹部内に金属ハロゲン化物層Aを形成することが重要である。本発明では、スパッタ出力(ターゲット電極16に供給される電力)でCu蒸気の供給速度を制御し、ガス供給ノズル12から供給されるガスに含まれる $\text{Cl}_2$ 濃度で $\text{Cl}_2$ ガスの供給速度を制御している。上記供給されたCu蒸気および $\text{Cl}_2$ ガスのうち一定の割合が反応してCuCl蒸気を形成するが、CuClはCu/Cl比が1であるので、CuClの分圧を、上記スパッタ出力および $\text{Cl}_2$ 濃度で制御することができる。また、CuCl形成に寄与しなかった残りのCu蒸気および $\text{Cl}_2$ ガスのバランス制御も容易に行うことができる。

[0036] 図6にて後述するが、例えば、プラズマ電極16に印加する電力を100Wとする場合、 $\text{Cl}_2$ 濃度を4体積%程度にすると、平滑な基板にはCuがほとんど堆積できなくなり、Cu蒸気と $\text{Cl}_2$ ガスとがバランスしている。

一方、基板22aの基板温度を制御し、CuCl蒸気の、トレンチ(溝)やビア(孔)内における飽和蒸気圧がCuCl蒸気の分圧よりも低くなると、トレンチ(溝)やビア(孔)に供給されたCuCl蒸気の凝縮が始まり、CuClの堆積が始まる。CuCl蒸気分圧は、スパッタ出力とCl<sub>2</sub>濃度で決まる。

[0037] 従って、本発明では、プラズマ電極16への供給電力やガス供給ノズル12からのCl<sub>2</sub>ガスの供給速度を適切に設定してスパッタ出力とCl<sub>2</sub>濃度を制御することでCuCl蒸気分圧を制御し、該CuCl蒸気分圧に応じて、凹部内におけるCuClの飽和蒸気圧がCuCl蒸気分圧よりも低くなるように、加熱手段26により基板温度を制御する。例えばこのように基板温度およびCuCl蒸気分圧を制御することで、凹部内におけるCuClの飽和蒸気圧がCuCl蒸気分圧よりも低くなる状態を形成することができ、ハロゲンDのエッチングに対する保護層として機能する金属ハロゲン化物層Aを形成することができる。

このとき、例えば上述のように設定してCu蒸気とCl<sub>2</sub>ガスをバランスさせることにより、基板22a上の、トレンチやビア以外の平面に形成されたCuを適切にエッチングすることができる。

すなわち、本発明の配線形成装置は、チャンバ10内に存在するCu蒸気、Cl<sub>2</sub>ガス、およびCuCl蒸気により、基板22aに形成された凹部内にCuCl層を形成し、該CuCl層の下にCu層が堆積するように、基板温度、スパッタ出力、およびCl<sub>2</sub>ガスの供給速度等の各条件を制御することができる。

[0038] このように、基板22aに金属を堆積させると共に、金属堆積物をエッチングするエッチャントとなるハロゲンガス、及び、金属堆積物をエッチングから保護する保護膜として機能すると考えられる金属ハロゲン化物蒸気を供給することによって、基板22aの表面に設けられたトレンチ(溝)やビア(孔)に金属の埋め込み形成が可能になると考えられる。

しかも、毛管凝縮はトレンチ(溝)やビア(孔)の径が小さいほど生じやすいので、従来金属の埋め込み形成が困難であった径の小さいトレンチ(溝)やビア(孔)に対して金属の埋め込み形成が可能となる。具体的には、従来金属の埋め込みが困難であった0.2 μm以下の孔径に対しても金属の埋め込み形成が可能である。さらに、上

記小孔径では、アスペクト比によらず金属の埋め込み形成が可能である。

[0039] ここで、特許文献2では、供給された $\text{Cl}_2$ ガスをプラズマ励起して $\text{Cl}$ ラジカルを発生させ、成膜対象の基板と対向して配置された銅板とエッチング反応させて $\text{CuCl}$ 蒸気を発生させ、該 $\text{CuCl}$ 蒸気と $\text{Cl}$ ラジカルとを基板に供給している。そして、基板に形成されたホール内において、供給された $\text{Cl}$ ラジカルによって供給された $\text{CuCl}$ 蒸気から $\text{Cl}$ を引き抜いて $\text{Cu}$ 層を形成している。従って、ホール内の同一空間において、 $\text{Cl}$ ラジカルによる、還元とエッチングとが同時に起こることになる。よって、上記成膜された $\text{Cu}$ 層に対するエッチングの影響で、成膜速度の低下および $\text{Cu}$ の成膜効率が低下してしまう。

これに対して、本発明では、金属層の成膜に寄与する金属蒸気、およびハロゲンガスによるエッチングに対する保護層として機能する金属ハロゲン化物層を凹部内に形成するための金属ハロゲン化物蒸気を生成するために、ターゲットをスパッタするためのスパッタガスをハロゲンガスに加えてチャンバ内に供給し、金属蒸気とハロゲンガスと金属ハロゲン化物蒸気とがバランスした雰囲気形成している。

従って、凹部内に、層形成に十分寄与するだけの量を有する金属蒸気と、上記保護層を形成するための金属ハロゲン化物蒸気とを供給することができ、凹部内に金属ハロゲン化物層Aを形成しつつ、金属層Cを形成することができる。該金属ハロゲン化物層AはハロゲンDの金属層Cへのエッチングをブロックするので、ハロゲンDのエッチングを抑制しつつ、金属層Cの形成を行うことができる。このように、本発明は、凹部内への金属層の形成の際に該金属層のエッチングが行われることを前提とする引用文献2の技術とは根本的に異なり、上記引用文献2では行われていたエッチングを抑制することができるので、効率良く金属を凹部内に埋め込むことができる。従って、製造速度や製造コストを低減することができる。

[0040] なお、成膜工程の初期段階はプラズマ等のチャンバ10内の状態が安定しないので、チャンバ10内の状態が安定するまでシャッタ32によってターゲット16aと基板22aとの間を遮断することが好ましい。この安定化時間は10秒以上20分以下程度に設定することが好適である。

[0041] <実施例>

## (実施例1)

以下、実施例を示す。本実施例では、図1の配線形成装置を用いた。また、本実施例では、基板22aとして、図3に示すように、表面にシリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を順に形成し、シリコン酸化膜に $0.16\mu\text{m}$ 径のビア(孔)を形成したシリコン基板を用いた。ビア(空孔)のアスペクト比は、ビア上部基準で2.3、ビア底部基準で3.0であった。また、導入ガスとして塩素ガス( $\text{Cl}_2$ )をアルゴン(Ar)で希釈したガスを用いた。 $\text{Cl}_2$ ガスの濃度は3.4体積%として、全圧を1.3Paに調整した。また、ターゲット16aとして銅板を用いた。すなわち、金属蒸気、配線形成時の雰囲気圧力(金属蒸気形成および配線形成のときの全圧(凹部への金属の堆積時の圧力);すなわち、チャンバ10内の全圧)は、1.3Paであった。

[0042] 成膜を行う前に、加熱手段26によって基板22aを $190^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ に加熱し保持した。その後、チャンバ10内にアルゴン(Ar)のみを導入し、ターゲット16aの表面を清浄化した。清浄化の時間は10分とした。

[0043] 続いて、 $\text{Cl}_2$ ガスの濃度が3.4体積%となるようにアルゴン(Ar)によって希釈したガスをチャンバ10内に導入し、プラズマ電極16に電源20から電力を100W導入することによってチャンバ10内にプラズマを発生させた。ターゲットに導入される電力密度は、 $12.3\text{kW}/\text{m}^2$ であった。このとき、シャッタ32は閉じた状態とし、基板22aの表面上での反応が起こらないようにした。この状態を10分間保持し、反応系を定常化させた。

[0044] その後、シャッタ32を開き、 $\text{Cl}_2$ ガス、Cu蒸気、およびCuCl蒸気を基板22aに供給して、ビア(孔)内に保護層としてのCuCl層を形成し、該形成されたCuCl層の下に金属(Cu層)を堆積させた。反応時間は0.5分以上30分以下の範囲で変化させた。成膜開始時の基板22aの温度を、加熱手段26及び冷却手段24を用いて $190^\circ\text{C}$ 以上 $200^\circ\text{C}$ 以下に保持した。

[0045] 成膜後、電源20からの電力供給を停止させると共に、ガスの供給を停止させて、プラズマを消滅させた。また、加熱手段26による加熱を停止することによって基板22aの温度を室温に戻した。その後、基板22aをチャンバ10から取り出した。

[0046] 基板22aの表面に形成された金属の膜厚及び組成はエネルギー分散型蛍光X線

分析装置(XRF)によって測定した。また、ビア(孔)への金属の埋め込み状態は走査電子顕微鏡(SEM)による表面観察及び断面観察によって行った。表面観察の結果を図4に、断面観察の結果を図5に示す。

[0047] 図4及び図5のSEMによる表面観察及び断面観察に示すように、基板22aのシリコン酸化膜に形成されたビア内に銅を埋め込むことができた。ただし、銅が埋め込まれたビアと埋め込まれなかったビアとが共存した。銅が埋め込まれたビアは全体の2割程度であった。これは、本実施例の成膜条件では、成膜初期においてエッチング反応に対する保護膜となる塩化銅(CuCl)がビア内に形成されなかったビアが存在したためと推察される。

[0048] また、SEMによる測定では基板22aのシリコン酸化膜上には銅はほとんど成膜されておらず、ビア内のみに銅が埋め込まれた状態であった。さらに、XRFによる測定では、基板22aの表面にはXRFの多くとも測定限界以下(数%以下)の塩素しか残留していなかった。また、形成された銅には1%以下のアルゴンが含まれていた。金属に含まれる希ガスの量はXRFや熱重量-質量分析(TG-Mass)等を用いて測定することができる。

[0049] 本実施例の成膜条件では、銅の堆積反応と銅のエッチング反応との競合反応において両者がほぼバランスしていると考えられる。図6に、シリコン酸化膜を形成した平滑な基板上への銅の成膜速度と、塩素濃度(ガス導入時の塩素濃度)との関係を調べた結果を示す。本実施例よりも塩素濃度を低下させると銅の成膜速度は大きくなり、銅の堆積反応と銅のエッチング反応との競合反応において銅の堆積反応がより大きくなったと考えられる。また、本実施例よりも塩素の濃度を増加させるとビア内外ともに銅は形成されず、銅の堆積反応と銅のエッチング反応との競合反応において銅のエッチング反応が大きくなったと考えられる。

[0050] (実施例2)

上記条件に代えて、導入ガスとして塩素ガス( $\text{Cl}_2$ )をアルゴン(Ar)で3.4体積%に希釈して、全圧を1.3Paに調整して成膜を行った場合も基板22aの表面上に銅を形成することができた。基板温度を数度低下させたことを除き、その他の条件は、上記実施例1と同様とした。



- [0051] この場合、図7のSEM表面観察及び図8のSEM断面観察の結果に示すように、総てのビア(孔)に銅を埋め込むことができた。なお、ビアは45度に傾いた規則的に格子状のパターンとして設けられている。図7のSEM表面観察で示されるように、基板22aのビア(孔)の外にも銅が溢れ出すように埋め込まれていた。また、形成された銅をXRFで測定した結果、塩素(Cl)/銅(Cu)の比が0.48となり、塩素を含有した銅が形成されていることがわかった。
- [0052] 以上のように、本発明の実施の形態における成膜装置及び成膜方法によれば、微細なトレンチ(溝)やビア(孔)内のみに金属を埋め込むことが可能となる。
- [0053] (比較例)
- 例えば図1に示す配線形成装置100において、ガス供給ノズル12から $\text{Cl}_2$ ガスを供給しないようにして基板22aに対して $\text{Cl}_2$ ガスを供給せずに、Cu蒸気のみを供給すると、基板22a上にCu層を高速に成膜することができる。しかしながら、形成されたCu層は基板22aの表面および凹部上部のみに成膜され、凹部の入り口を塞いでしまう。よって、凹部内におけるCu層の成膜が困難となる。従って、本発明では、 $\text{Cl}_2$ ガスを供給し、かつCu蒸気と $\text{Cl}_2$ ガスとの供給をバランスさせることが重要である。
- [0054] なお、上記実施の形態及び実施例では、金属の供給源としてスパッタリングを用いたがこれに限定されるものではない。例えば、電子ビーム照射やレーザー照射による金属ターゲットのアブレーション、坩堝による金属の加熱昇華等も適用することができる。ただし、汎用となっているスパッタリング装置を流用することによって、微細なビア(孔)やトレンチ(溝)に金属を埋め込む技術を容易かつ安価に提供することができる。
- [0055] また、金属ハロゲン化物蒸気を、例えばガス供給ノズル12等を介してチャンバ10内に導入し、金属ハロゲン化物蒸気を分解することによって金属蒸気やハロゲンガスを生成してもよい。例えば、ガス供給ノズル12を介して塩化銅蒸気をチャンバ10内に供給すると共に、塩化銅蒸気をチャンバ10内で放電等によって分解することによって原料蒸気となる銅原子とエッチャントガスとなる塩素原子、塩素分子を生成してもよい。塩化銅蒸気の供給方法としては、塩化銅を400°C程度に加熱して蒸発又は昇華させる方法や、400°C以上に加熱した金属銅と塩素を含有するガスを反応させることによって塩化銅蒸気ガスを発生させる方法等が挙げられる。

## 請求の範囲

- [1] 凹部が形成された基板を用意する工程と、  
気体状態の金属からなる金属蒸気、該金属をエッチングするハロゲンを少なくとも含むハロゲン含有ガス、および気体状態の、前記金属の元素と前記ハロゲンの元素との化合物である金属ハロゲン化物からなる金属ハロゲン化物蒸気とを前記基板に供給して、前記凹部において前記金属ハロゲン化物を堆積させて金属ハロゲン化物層を形成し、該金属ハロゲン化物層の下に前記金属を堆積させる工程とを有することを特徴とする金属埋め込み方法。
- [2] 請求項1に記載の金属埋め込み方法であって、  
前記金属を堆積させる工程は、前記金属ハロゲン化物蒸気の前記凹部内における飽和蒸気圧が、前記金属ハロゲン化物蒸気の前記凹部内における分圧よりも低くなるように前記基板の温度を制御する工程を有することを特徴とする金属埋め込み方法。
- [3] 請求項1に記載の金属埋め込み方法であって、  
前記凹部は、前記基板の表面に形成されたトレンチ(溝)又はビア(孔)であり、前記トレンチ(溝)又は前記ビア(孔)内に前記金属を選択的に堆積させることを特徴とする金属埋め込み方法。
- [4] 請求項3に記載の金属埋め込み方法であって、  
前記トレンチ(溝)の幅あるいは前記ビア(孔)の径が、 $0.2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする金属埋め込み方法。
- [5] 請求項1に記載の金属埋め込み方法であって、  
前記金属は銅であり、前記ハロゲンは塩素であることを特徴とする金属埋め込み方法。
- [6] 請求項1に記載の金属埋め込み方法であって、  
前記基板が配置されたチャンバ内には、その表面が前記金属であるターゲットが配置されており、  
少なくとも前記金属を堆積させる工程の前に、前記チャンバ内に、前記ハロゲン含有ガスと前記ターゲットをスパッタリングするためのスパッタガスとを供給する工程と、  
前記スパッタガスにより前記ターゲットをスパッタリングして前記金属蒸気を発生させ

る工程と

をさらに有することを特徴とする金属埋め込み方法。

- [7] 請求項6に記載の金属埋め込み方法であって、  
前記金属蒸気は、前記ターゲットに $1\text{kW}/\text{m}^2$ 以上 $1\text{MW}/\text{m}^2$ 以下の電力密度で電力を導入して、前記スパッタガスにより前記ターゲットをスパッタリングすることによって生成されることを特徴とする金属埋め込み方法。
- [8] 請求項6に記載の金属埋め込み方法であって、  
前記基板の表面に堆積された前記金属は前記スパッタガスを含むことを特徴とする金属埋め込み方法。
- [9] 請求項6に記載の金属埋め込み方法であって、  
前記金属ハロゲン化物蒸気は、前記金属蒸気と前記ハロゲン含有ガスとの反応によって生成されることを特徴とする金属埋め込み方法。
- [10] 請求項1に記載の金属埋め込み方法であって、  
少なくとも前記金属を堆積させる工程の前に、前記基板が配置されたチャンバ内に金属ハロゲン化物蒸気を供給する工程をさらに有し、  
前記供給された金属ハロゲン化物蒸気を分解することによって前記金属蒸気と前記ハロゲン含有ガスとを生成することを特徴とする金属埋め込み方法。
- [11] 請求項10に記載の金属埋め込み方法であって、  
前記供給された金属ハロゲン化物蒸気を放電によって分解して前記金属蒸気と前記ハロゲン含有ガスとを生成することを特徴とする金属埋め込み方法。
- [12] 請求項1に記載の金属埋め込み方法であって、  
前記基板を $100^\circ\text{C}$ 以上 $400^\circ\text{C}$ 以下に保持することを特徴とする金属埋め込み方法。  
。
- [13] 請求項1に記載の金属埋め込み方法であって、  
前記金属蒸気の形成時、および前記凹部への前記金属の堆積時の雰囲気圧力を $0.1\text{Pa}$ 以上 $100\text{Pa}$ 以下とすることを特徴とする金属埋め込み方法。
- [14] 基板に形成された凹部に金属を堆積させるための装置であって、  
チャンバと、

前記チャンバ内に設けられ、前記基板を支持可能な支持部材と、  
所定のガスを前記チャンバ内に供給するガス供給手段とを備え、  
前記供給された所定のガスにより、気体状態の前記金属からなる金属蒸気、該金属をエッチングするハロゲンを少なくとも含むハロゲン含有ガス、および気体状態の、前記金属の元素と前記ハロゲンの元素との化合物である金属ハロゲン化物からなる金属ハロゲン化物蒸気を前記チャンバ内に存在させて、前記凹部において前記金属ハロゲン化物を堆積させて金属ハロゲン化物層を形成し、該金属ハロゲン化物層の下に前記金属を堆積させるように前記装置を制御することを特徴とする装置。

- [15] 請求項14に記載の装置であって、  
前記制御において、前記金属ハロゲン化物蒸気の、前記凹部内における飽和蒸気圧が、前記金属ハロゲン化物蒸気分圧よりも低くなるように前記基板の温度を制御することを特徴とする装置。
- [16] 請求項14に記載の装置であって、  
前記凹部は、前記基板の表面に形成されたトレンチ(溝)又はビア(孔)であり、前記トレンチ(溝)又は前記ビア(孔)内に前記金属を選択的に堆積させることを特徴とする装置。
- [17] 請求項14に記載の装置であって、  
前記金属は銅であり、前記ハロゲンは塩素であることを特徴とする装置。
- [18] 請求項14に記載の装置であって、  
前記チャンバ内に設けられ、その表面が前記金属であるターゲットを支持するためのターゲット支持部材と、  
前記チャンバ内にプラズマを発生させるためのプラズマ発生手段とを備え、  
前記所定のガスは、前記ハロゲン含有ガスと前記ターゲットをスパッタリングするためのスパッタガスとを含み、  
前記前記プラズマにより励起されたスパッタガスにより前記ターゲット支持部材に支持されたターゲットをスパッタリングして前記金属蒸気を発生させることを特徴とする装置。
- [19] 請求項18に記載の装置であって、

前記金属蒸気は、前記ターゲット支持部材に支持されたターゲットに $1\text{kW}/\text{m}^2$ 以上 $1\text{MW}/\text{m}^2$ 以下の電力密度で電力を導入して、前記スパッタガスにより前記ターゲットをスパッタリングすることによって生成されることを特徴とする装置。

[20] 請求項18に記載の装置であって、

前記基板の表面に堆積された前記金属は前記スパッタガスを含むことを特徴とする装置。

[21] 請求項18に記載の装置であって、

前記金属ハロゲン化物蒸気は、前記金属蒸気と前記ハロゲン含有ガスとの反応によって生成されることを特徴とする装置。

[22] 請求項14に記載の装置であって、

前記所定のガスは、前記金属ハロゲン化物蒸気を含み、  
前記金属埋め込み装置は、前記ガス供給手段により供給された金属ハロゲン化物蒸気を分解する金属ハロゲン化物蒸気分解手段をさらに備え、  
前記供給された金属ハロゲン化物蒸気を分解することによって前記金属蒸気と前記ハロゲン含有ガスを生成することを特徴とする装置。

[23] 請求項22に記載の装置であって、

前記金属ハロゲン化物蒸気分解手段は、前記金属ハロゲン化物蒸気を放電によって分解することを特徴とする装置。

[24] 請求項14に記載の装置であって、

前記支持部材に支持された基板を $100^\circ\text{C}$ 以上 $400^\circ\text{C}$ 以下に保持する基板温度調整手段をさらに備えることを特徴とする装置。

[25] 請求項14に記載の装置であって、

前記金属蒸気、および前記凹部への前記金属の堆積時の雰囲気圧力を $0.1\text{Pa}$ 以上 $100\text{Pa}$ 以下とすることを特徴とする装置。

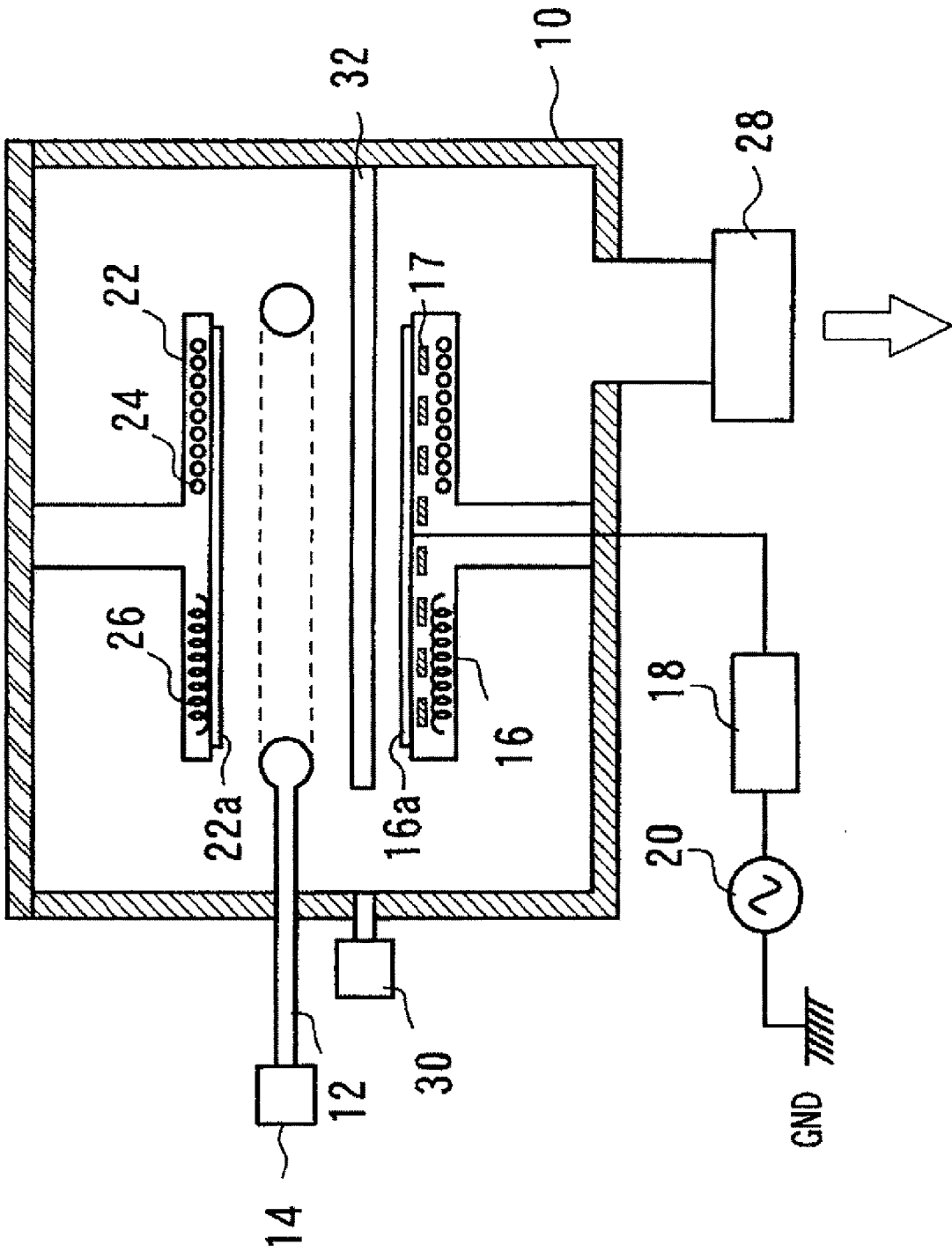
[26] 真空チャンバ内に、金属ターゲットを載置するターゲット載置台と、前記載置台に対向して配置した、凹部が形成された基板を載置可能な基板載置台と、希ガスを供給する第1のガス供給口と、前記金属ターゲットを構成する金属をエッチングするハロゲンを少なくとも含むハロゲン含有ガスを供給する第2のガス供給口とを備える、凹部に

金属を堆積させるための装置であって、

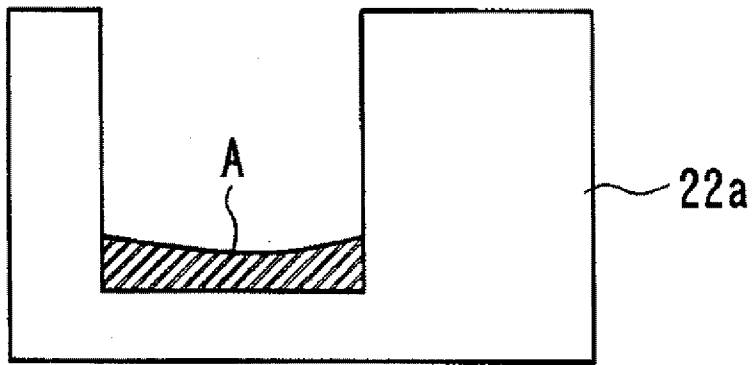
前記ターゲット載置台はプラズマ電極を有し、前記第1のガス供給口を、前記第2のガス供給口に対して前記ターゲット載置台側に設け、

前記第1のガス供給口から供給された希ガスおよび前記第2のガス供給口から供給されたハロゲン含有ガスにより、気体状態の前記金属からなる金属蒸気、前記ハロゲン含有ガス、および気体状態の、前記金属の元素と前記ハロゲンの元素との化合物である金属ハロゲン化物からなる金属ハロゲン化物蒸気を前記真空チャンバ内に存在させて、前記凹部において前記金属ハロゲン化物を堆積させて金属ハロゲン化物層を形成し、該金属ハロゲン化物層の下に前記金属を堆積させるように前記装置を制御することを特徴とする装置。

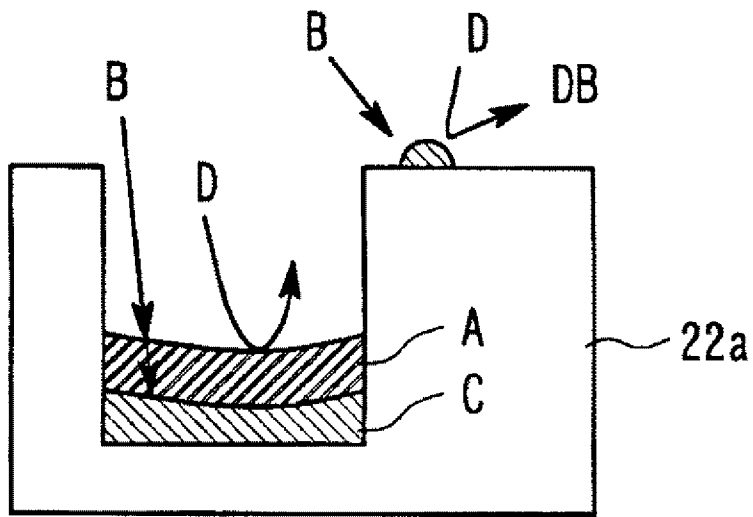
[図1]



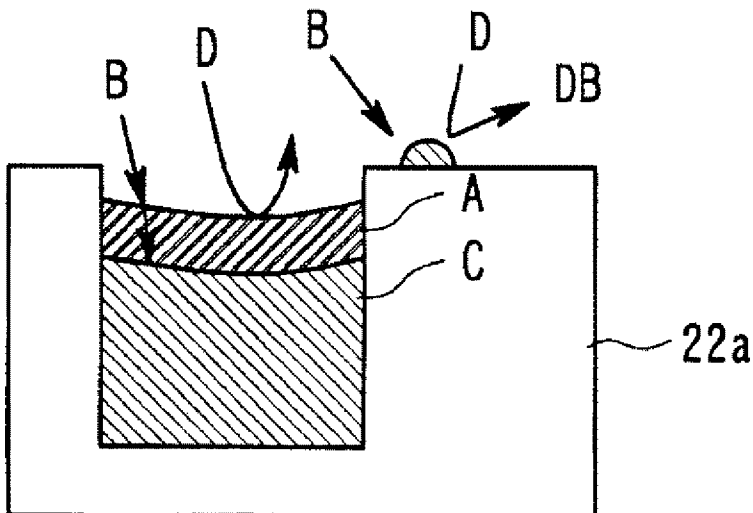
[図2A]



[図2B]

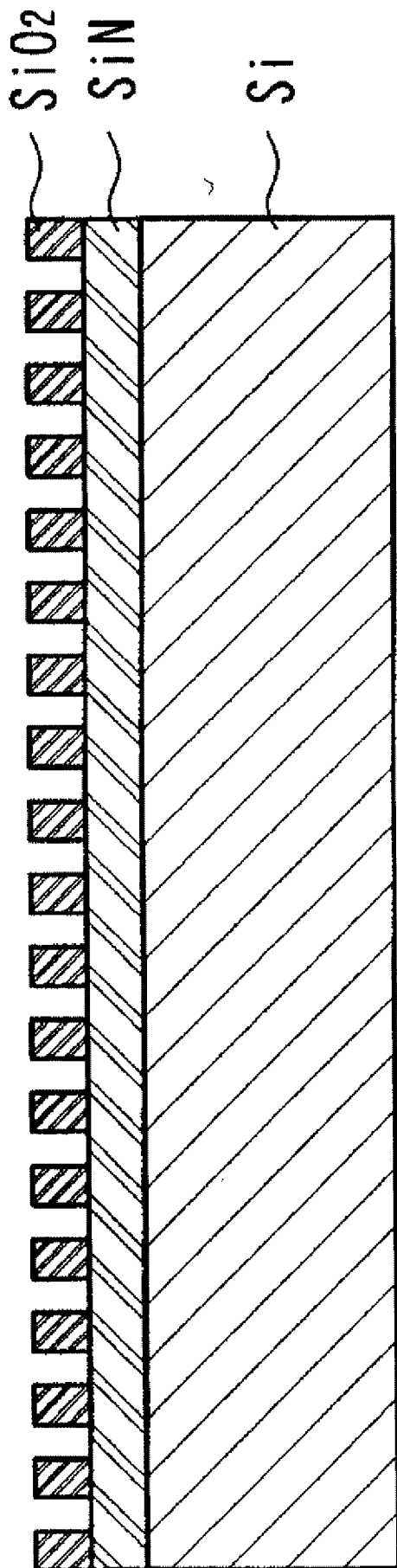


[図2C]

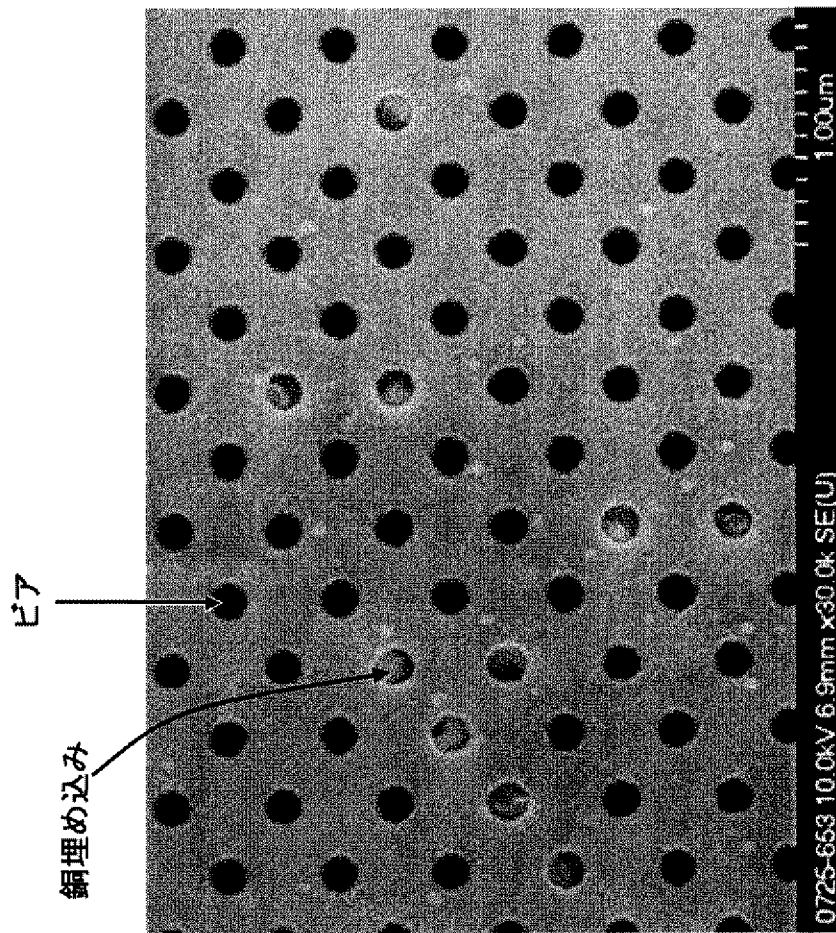




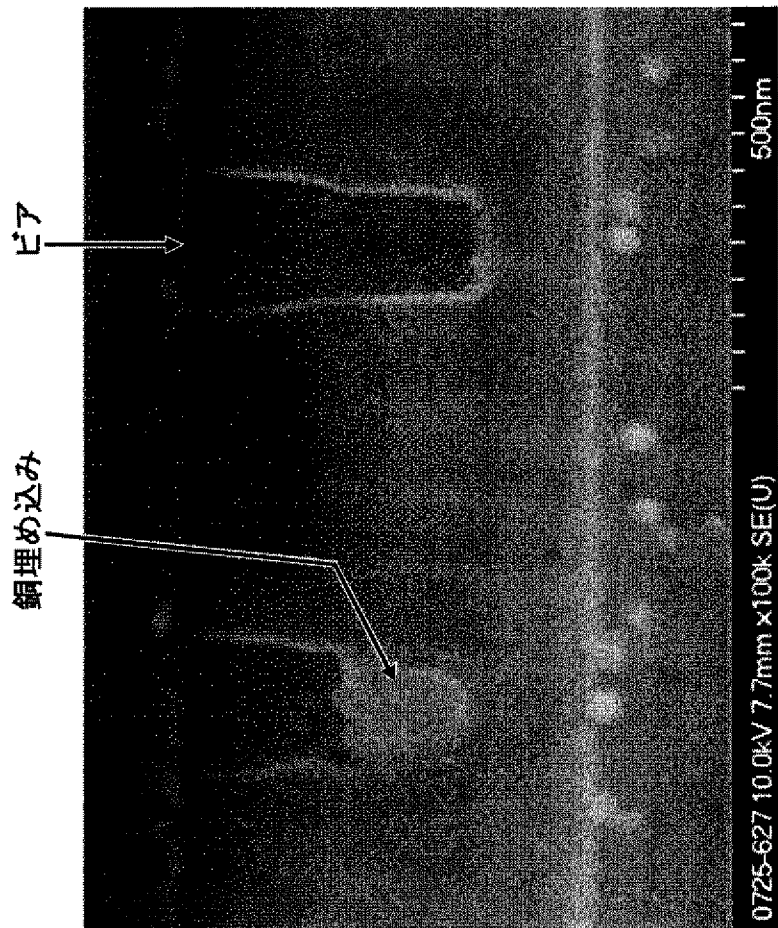
[図3]

22a

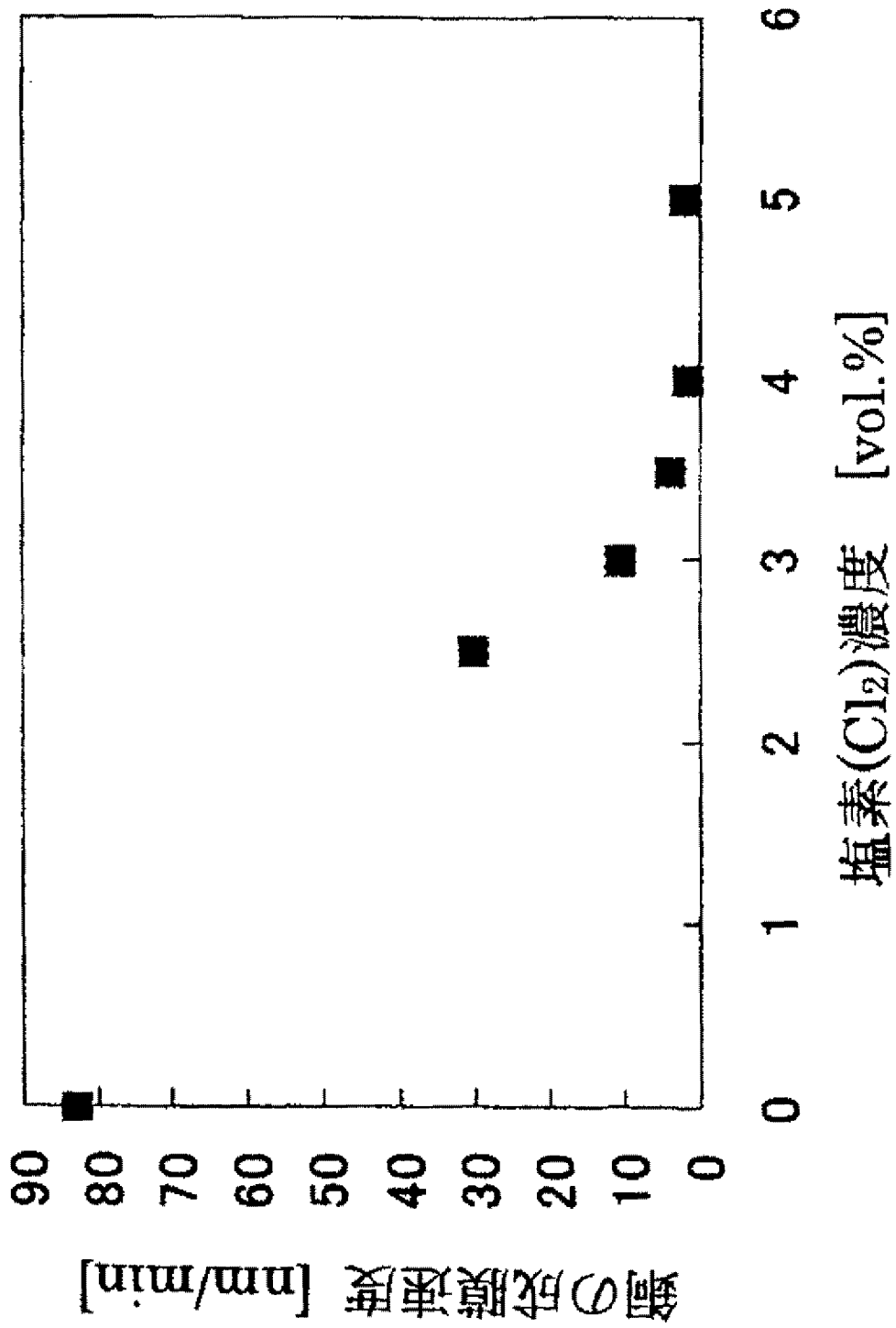
[図4]



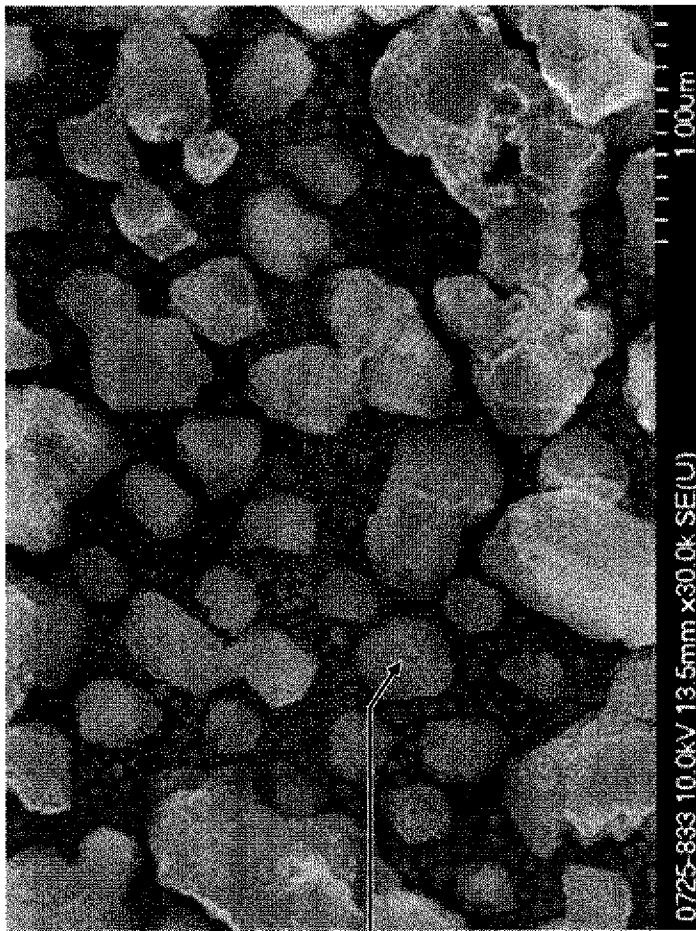
[図5]



[図6]

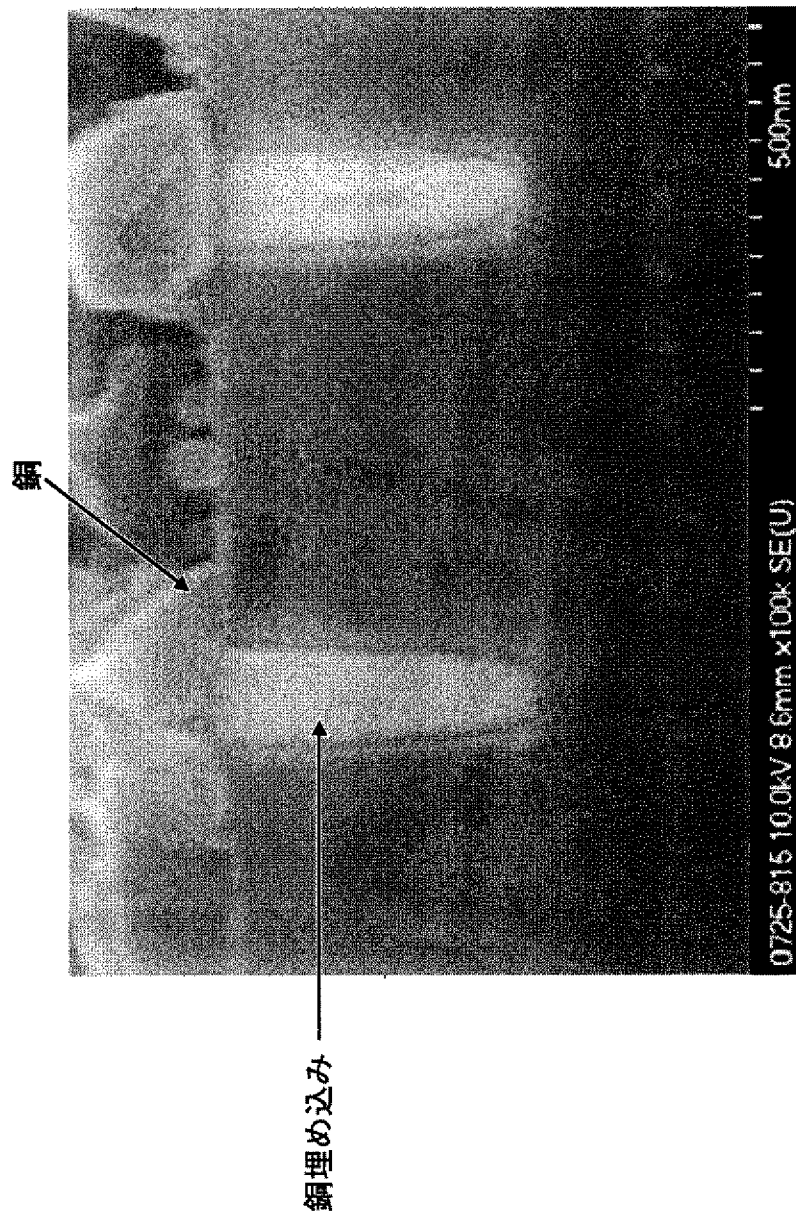


[図7]

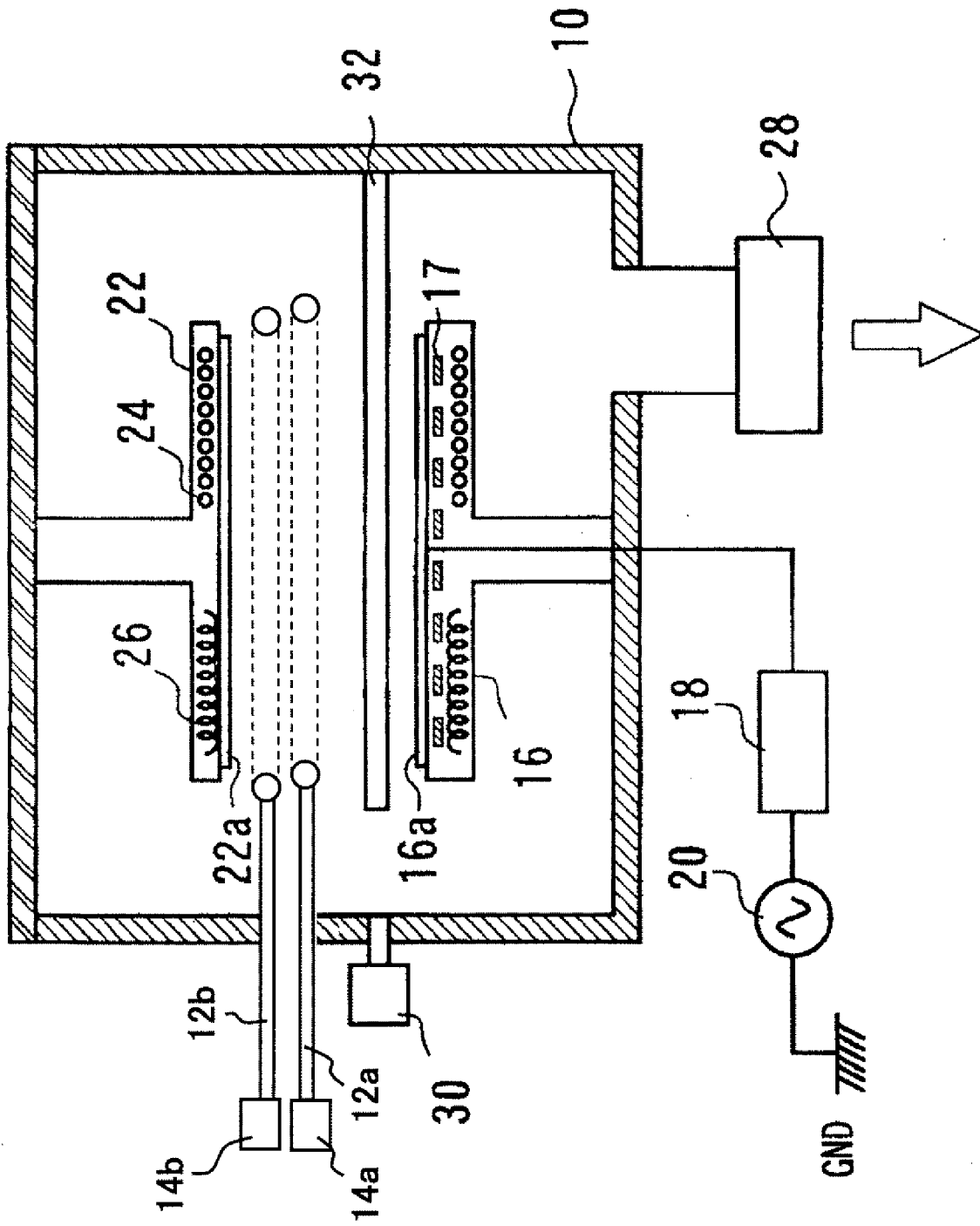


銅埋め込み

[図8]



[図9]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2009/052543

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 H01L21/285(2006.01) i, C23C14/14(2006.01) i, C23C14/34(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, C23C14/14, C23C14/34, 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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 2005-206932 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.),	1-5, 8, 9,
Y	04 August, 2005 (04.08.05), Par. Nos. [0007], [0034] to [0058]; Figs. 1 to 6 (Family: none)	12-21, 24, 25 6, 7, 10, 11, 22, 23
Y	JP 2003-226974 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 15 August, 2003 (15.08.03), Par. Nos. [0028] to [0037] & US 2003/0145790 A1 & US 2006/0049136 A1 & EP 1338674 A1 & TW 587293 B	6, 7, 10, 11

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 12 March, 2009 (12.03.09)	Date of mailing of the international search report 24 March, 2009 (24.03.09)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/052543

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-320634 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 17 November, 2005 (17.11.05), Par. Nos. [0038], [0112] & US 2004/0029384 A1 & US 2005/0217579 A1 & US 2005/0230830 A1 & EP 1344842 A2 & EP 1512769 A1 & EP 1512770 A1 & EP 1512771 A1 & EP 1512772 A1 & TW 225663 B	26 7
Y	JP 2001-335933 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 07 December, 2001 (07.12.01), Par. Nos. [0023] to [0025]; Fig. 1 & US 2002/0142572 A1 & US 2004/0091636 A1 & US 2006/0177583 A1 & US 2006/0191477 A1 & US 2006/0191481 A1 & EP 1199378 A1 & WO 2001/073159 A1 & TW 517287 B	10,11,22,23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. H01L21/285(2006.01)i, C23C14/14(2006.01)i, C23C14/34(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 (IPC))  
 Int.Cl. H01L21/285, C23C14/14, C23C14/34, 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 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2009年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2009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 請求の範囲の番号
X	JP2005-206932 A(三菱重工業株式会社)2005.08.04,段落【0007】 , 【0034】 - 【0058】 ,図 1-6(ファミリーなし)	1-5, 8, 9, 12-21, 24, 25
Y		6, 7, 10, 11, 22, 23
Y	JP2003-226974 A(三菱重工業株式会社)2003.08.15,段落【0028】 - 【0037】 & US 2003/0145790 A1 & US 2006/0049136 A1 & EP 1338674 A1	6, 7, 10, 11

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、一般的な技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 12.03.2009  
 国際調査報告の発送日 24.03.2009

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 L	4430
	長谷山 健 電話番号 03-3581-1101 内線 3498		

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 請求の範囲の番号
X	& TW 587293 B  JP2005-320634 A(三菱重工業株式会社)2005.11.17,段落【0038】 , 【0112】 & US 2004/0029384 A1 & US 2005/0217579 A1 & US 2005/0230830 A1 & EP 1344842 A2 & EP 1512769 A1 & EP 1512770 A1 & EP 1512771 A1 & EP 1512772 A1 & TW 225663 B	26
Y Y	JP2001-335933 A(三菱重工業株式会社)2001.12.07,段落【0023】 - 【0025】 ,図1 & US 2002/0142572 A1 & US 2004/0091636 A1 & US 2006/0177583 A1 & US 2006/0191477 A1 & US 2006/0191481 A1 & EP 1199378 A1 & WO 2001/073159 A1 & TW 517287 B	7 10, 11, 22, 23