

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年8月17日 (17.08.2006)

PCT

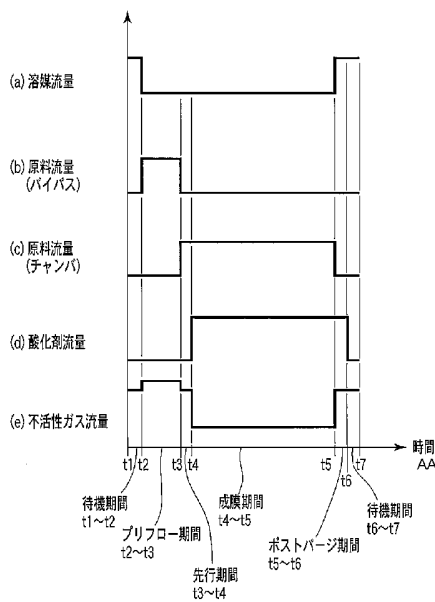
(10) 国際公開番号  
WO 2006/085427 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 21/822 (2006.01) H01L 27/04 (2006.01)  
H01L 21/316 (2006.01) H01L 27/105 (2006.01)  
H01L 21/8246 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/300250
- (22) 国際出願日: 2006年1月12日 (12.01.2006)
- (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2005-031820 2005年2月8日 (08.02.2005) 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]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目3番6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): 松本 賢治 (MATSUMOTO, Kenji) [JP/JP].
- (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外(SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目1番9号 鈴業特許総合事務所内 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING CAPACITOR, METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE AND APPARATUS FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 容量素子の製造方法及び半導体装置の製造方法並びに半導体製造装置



(a).. SOLVENT FLOW RATE  
 (b).. RAW MATERIAL FLOW RATE (BYPASS)  
 (c).. RAW MATERIAL FLOW RATE (CHAMBER)  
 (d).. OXIDANT FLOW RATE  
 (e).. INERT GAS FLOW RATE  
 t1-t2.. WAITING PERIOD  
 t2-t3.. PREFLOW PERIOD  
 t3-t4.. LEADING PERIOD  
 t4-t5.. FILM-FORMING PERIOD  
 t5-t6.. POST PURGE PERIOD  
 t6-t7.. WAITING PERIOD  
 AA.. TIME

(57) Abstract: Disclosed is a method for manufacturing a capacitor wherein (a) an insulating film is formed on a substrate; (b) a lower electrode layer is formed on the insulating film; (c) a dielectric layer is formed on the lower electrode layer by sequentially performing, in the same chamber, a first step (c1) wherein at least either of one or more kinds of organic metal material gases and a vaporized organic solvent is supplied over the lower electrode layer without supplying an oxidizing gas, and a second step (c2) wherein both an organic metal material gas and an oxidizing gas are supplied over the lower electrode layer; and (d) an upper electrode layer is formed on the dielectric layer.

(57) 要約: 容量素子の製造方法は、(a) 基板上に絶縁膜を形成し、(b) 前記絶縁膜の上に下部電極層を形成し、(c) 酸化性ガスを供給しない状態で、一種又は複数種の有機金属材料ガスおよび気化した有機溶媒のうちの少なくとも一方を前記下部電極層の上に供給する第1の工程(c1)と、有機金属材料ガスおよび酸化性ガスを共に前記下部電極層の上に供給する第2の工程(c2)と、を含み、前記第1の工程(c1)と前記第2の工程(c2)とを同じチャンバ内で連続して実施することにより前記下部電極層の上に誘電体層を形成し、(d) 前記誘電体層の上に上部電極層を形成する。

WO 2006/085427 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 容量素子の製造方法及び半導体装置の製造方法並びに半導体製造装置

#### 技術分野

- [0001] 本発明は容量素子の製造方法及び半導体装置の製造方法並びに半導体製造装置に係り、特に、金属酸化物からなる誘電体を備えた容量素子の製造に好適な製造技術並びに製造装置に関する。

#### 背景技術

- [0002] 従来から、半導体装置には、下部電極上に誘電体層を形成し、この誘電体層上に上部電極を形成してなる容量素子が構成されている。このような容量素子の誘電体層としては、一般に、素子特性を確保するために、リーク電流が少ないこと、高い誘電率を有することなどが要求される。特に、近年の半導体装置の高集積化に伴い、リーク電流が小さく、コンパクトで大きな容量値を備えた容量素子が要求されている。これらの要求を満たす誘電体層としては、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  (以下、「BST」という)や $\text{Ta}_2\text{O}_5$ などの金属酸化物からなる高誘電体材料が注目されており、DRAM(ダイナミックアクセスメモリ)で用いられている。また、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (以下、「PZT」という)などの金属酸化物からなる強誘電体材料が不揮発性メモリ材料として注目されており、FeRAM(Ferroelectric Random Access Memory)で用いられている。ここで、下部電極を構成する材料としては、白金族元素であるIr, Ru, Ptのような金属が主に用いられているが、分極疲労の緩和や高温での酸素バリア特性を重視する場合などにおいては $\text{IrO}_2$ ,  $\text{SrRuO}_3$ などの酸化物導電体を用いることもある。なお、本願明細書では特に言及しない限り、「誘電体」は「高誘電体」と「強誘電体」の双方を含むものとする。

- [0003] ところで、PZTを下部電極上に形成する方法としては、ゾル・ゲル法、スパッタリング法、CVD法などが提案されている。このうち、ゾル・ゲル法は、ゾル・ゲル原料溶液を下部電極上に塗布し、酸素雰囲気中にてアニール処理を施すことにより多結晶化させる方法であるが、多結晶の配向性が不揃いで、しかも、段差被覆性(ステップカバレッジ)が悪く、デバイスの高集積化には不向きである。また、スパッタリング法は、セ

ラミックス焼結体のターゲットを用いて成膜し、その後、酸素雰囲気中でアニール処理を施す方法であるが、誘電体の組成がターゲットによって決定されるため、誘電体層の組成を最適化することが難しい。さらに、スパッタリング法は、アニール処理温度が高いため、他層に熱影響が及ぶなどプロセス上の問題を生ずるおそれがある。

[0004] そこで、近年、有機金属化合物化学気相成長法(MOCVD; Metal-Organics Chemical Vapor Deposition)が注目され、例えば特開2000-58525号公報(特許文献1)、特開2002-57156号公報(特許文献2)、特開2002-334875号公報(特許文献3)、特開2003-318171号公報(特許文献4)ではPZTなどの強誘電体の成膜方法について種々の提案がなされている。MOCVDでは、誘電体層の配向性や結晶性、あるいは下部電極と誘電体層の界面状態などが、容量素子の電気特性に大きく影響するため、下部電極上にどのように成膜を行うかが重要とされる。上記のうち特許文献1乃至3の方法では、所定の条件で下部電極上に誘電体層の初期核形成を行った後に、条件を変更して正規の成膜を行う。また、特許文献4の方法では、誘電体層の成膜工程の前後においてガス圧力やガス温度の変化を低減する。

[0005] さらに、特開2003-324101号公報(特許文献5)では、誘電体層の成膜中に酸化ガスの濃度を変化させる方法及び成膜前に基板表面を酸素濃度100%の雰囲気中で熱処理する方法が提案されている。

[0006] また、Kyung-Mun BYUN他"Thermochemical Stability of  $\text{IrO}_2$  Bottom Electrodes in Direct-Liquid-Injection Metalorganic Chemical Vapor Deposition of  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  Films" Japan Journal of Applied Physics Vol. 43, No. 5A, 2004, pp.2655-2600 日本応用物理学会(非特許文献1)は、 $\text{IrO}_2$  からなる下部電極上にMOCVD法でPZT薄膜を成膜したときの下部電極表面の膜質や界面状態などを開示している。この非特許文献1では、溶媒の酢酸ブチルやTHF(テトラヒドロフラン)、あるいは有機金属材料ガス(プリカーサ)によって $\text{IrO}_2$  は容易にIrに還元されること、および、酸化と還元の間目はこれら溶媒やプリカーサと $\text{O}_2$  との分圧比およびウエハ温度に依存すること、が報告されている。

[0007] ところで、容量素子の電気特性に関してユーザーからの要望として、疲労特性、インプリント特性、および保持特性の改善があげられている。疲労特性は、分極反転の

繰り返しにより容量素子の分極量(静電容量値)が減少する特性である。インプリント特性は、容量素子のヒステリシス特性が正電圧方向又は負電圧方向へシフトする特性である。保持特性は、分極量(静電容量値)の経時的変化を示す特性である。

[0008] 上記の各特性の劣化は、電極と誘電体との間の界面における酸素空孔、誘電体中の酸素空孔など、界面状態や誘電体構造の欠陥などによって生ずるものと推測されているが、未だ詳細な原因は不明である。ちなみに上記特許文献1乃至3の従来方法では、MOCVDを用いて誘電体層を形成する際に、下部電極と誘電体層との界面状態を制御するために、ペロブスカイト型結晶構造の初期核または初期層を形成する。

[0009] 一方、成膜条件によってはIrなどの金属材料で構成された下部電極が酸化雰囲気さらされる場合がある。下部電極が酸化雰囲気さらされた場合、上記の非特許文献1に記載されているように、下部電極の表面が不十分に酸化されたり、後述するように誘電体層とは異なる組成の金属酸化物が付着したりする場合がある。また、酸化雰囲気によって誘電体層の膜質も影響を受けるので、下部電極と誘電体層の界面状態や誘電体層の膜質の再現性が低下し、容量素子の電気特性の再現性を確保するとともに電気特性の安定化を図ることが難しくなると懸念される。さらに、下部電極表面が酸化することでその表面が荒れてしまい(表面モロロジーの悪化が生じ)、その上に形成した誘電体膜の表面も荒れてしまうことが懸念される。

[0010] しかし、上記特許文献1, 2, 3, 5の方法では、誘電体層の形成前に下部電極が酸化雰囲気さらされるようになっており、下部電極と誘電体層との間に $\text{IrO}_2$ などの界面層(不純酸化物層)が形成される可能性が考えられ、これらの界面層が容量素子の電気特性や表面モロロジーに悪影響を及ぼすおそれがある。 $\text{IrO}_2$ は電極にも用いられている酸化物導電体材料である。しかし、上記特許文献1, 2, 3, 5の方法においては、 $\text{IrO}_2$ の堆積条件が全く制御されていないため、容量素子の電気特性(疲労特性、インプリント特性、保持特性)の再現性を得ることは難しく、これらの電気特性を不安定にするおそれがある。

#### 発明の開示

[0011] 本発明の目的は、容量素子の電気的特性の再現性確保および安定化、さらには

誘電体層表面の平滑化(表面モロロジーの改善)を図ることができる容量素子の製造方法、半導体装置の製造方法、および半導体製造装置を提供することにある。

[0012] 従来のMOCVD法による下部電極上への誘電体層の形成工程においては、一般に、最初に酸化性ガスと不活性ガスをチャンバ内に導入した状態でチャンバ内の温度や圧力条件を整える一方、原料供給系からバイパスラインなどのチャンバを經由しない経路に有機金属材料ガスを流すことにより有機金属材料ガスの流量などの安定化を図り、これらの各種条件が十分に安定したところで、有機金属材料ガスをチャンバ内に導入することで、有機金属材料ガスと酸化性ガスの反応が始まり、基板上への成膜が開始されるようにしていた。

[0013] このような成膜過程の開始当初の状況について本発明者が検討したところ、有機金属材料ガスがチャンバ内に導入される前に酸化性ガスが導入されることで、IrやRuのような金属材料からなる下部電極の表面が不完全に酸化されたり、下部電極の表面に意図しない不純物元素が付着したりすることが判明した。さらに、これらの不具合によって、下部電極と誘電体層の界面状態の再現性が低下するとともに、下部電極の表面構造の不均一性に起因して誘電体層の結晶性や表面モロロジーも悪化し、容量素子の電気特性(疲労特性、インプリント特性、保持特性)の再現性の低下や不安定化が生ずることが想定された。

[0014] そこで、本発明者は、成膜が開始される前に、有機金属材料ガスの少なくとも一種を伴うことなく、酸化性ガスが下部電極の表面に到達しないようにすることで、成膜前の下部電極の表面状態の均一性や再現性および清浄度を向上させ得ることに着目し、以下に述べる本発明を完成させるに至ったものである。

[0015] 本発明に係る容量素子の製造方法は、(a)被処理基板の上に絶縁膜を形成し、(b)前記絶縁膜の上に下部電極層を形成し、(c)酸化性ガスを供給しない状態で、一種又は複数種の有機金属材料ガスおよび気化した有機溶媒のうちの少なくとも一方を前記下部電極層の上に供給する第1の工程(c1)と、有機金属材料ガスおよび酸化性ガスを共に前記下部電極層の上に供給する第2の工程(c2)と、を含み、前記第1の工程(c1)と前記第2の工程(c2)とを同じチャンバ内で連続して実施することにより前記下部電極層の上に誘電体層を形成し、(d)前記誘電体層の上に上部電極層

を形成する、ことを特徴とする。

- [0016] 上記第1の工程(c1)では、一種又は複数種の有機金属材料ガスを供給してもよいし、または気化した有機溶媒を供給するようにしてもよい。あるいは上記第1の工程(c1)では、気化した有機溶媒を供給し、かつ有機金属材料ガスの少なくとも一種を供給するようにしてもよい。
- [0017] 第1の工程(c1)で供給する有機金属材料ガスと第2の工程(c2)で供給する有機金属材料ガスとは同じ組成である。さらに、第1の工程(c1)と第2の工程(c2)とで有機金属材料ガスの分圧も実質的に同じとすることが望ましい。
- [0018] 本発明において、工程(b)の下部電極層は白金族元素を含むことが好ましい。特に、白金族元素がIr又はRuである場合に、さらに効果的である。また、工程(c)で形成される誘電体は強誘電体であることが好ましい。さらに、工程(c)で形成される誘電体は $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ である場合に特に効果的である。また、前記有機金属材料ガスは有機金属材料溶液を気化器で気化させて生成したものであることが好ましく、この場合に、前記有機金属材料溶液は有機金属材料を有機溶媒に溶解させて生成したものであることが望ましい。この有機溶媒としては酢酸ブチルが挙げられる。
- [0019] 上記の容量素子の製造方法では、通常、上記金属層を下部電極とし、上記誘電体層上に上部電極を形成することによって容量素子が構成される。ここで、下部電極及び上部電極は、それぞれ単一層で構成されてもよく、または、複数の導電体層で構成されていてもよい。
- [0020] 本発明に係る半導体装置の製造方法は、(a)被処理基板の表面を部分的に除去して素子分離膜を形成し、(b)素子領域の一部に不純物を注入してソース領域およびドレイン領域を形成し、(c)前記ソース領域と前記ドレイン領域との間にゲート絶縁膜を形成し、(d)前記ゲート絶縁膜の上にゲート電極を形成し、(e)前記素子分離膜および前記ゲート電極を覆うように層間絶縁膜を形成し、(f)前記層間絶縁膜にコンタクトホールを形成し、(g)前記コンタクトホールを介して前記ソース領域および前記ドレイン領域のうちの少なくとも一方に導通するように、前記層間絶縁膜の上に第1の金属層を形成し、(h)酸化性ガスを供給しない状態で、一種又は複数種の有機金属材料ガスおよび気化した有機溶媒のうちの少なくとも一方を前記第1の金属層の上に

供給する第1の工程(h1)と、有機金属材料ガスおよび酸化性ガスを共に前記第1の金属層の上に供給して誘電体を成膜する第2の工程(h2)と、を含み、前記第1の工程(h1)と前記第2の工程(h2)とを同じチャンバ内で連続して実施することにより前記第1の金属層の上に誘電体層を形成し、(i)前記誘電体層の上に第2の金属層を形成する、ことを特徴とする。

[0021] 本発明に係る半導体製造装置は、基板を支持するための載置台を有し、基板の周囲を取り囲むチャンバと、前記チャンバ内に一種又は複数種の有機金属材料ガス、酸化性ガスおよび気化した有機溶媒をそれぞれ供給する原料供給部と、前記チャンバ内を排気する排気部と、第1の期間において、前記酸化性ガスを前記チャンバ内に供給することなく、一種又は複数種の有機金属材料ガスおよび気化した有機溶媒のうちの少なくとも一方を前記原料供給部から前記チャンバ内に供給させ、次いで第2の期間において前記有機金属材料ガスおよび前記酸化性ガスを共に前記原料供給部から前記チャンバ内に供給させ、かつ前記第1の期間の供給動作と前記第2の期間の供給動作とが連続して実施されるように前記原料供給部を制御する制御部と、を具備することを特徴とする。

[0022] 上記の制御部は、第1の期間において原料供給部からチャンバ内に、有機金属材料ガスの少なくとも一種を供給させるか、または、気化した有機溶媒を供給させるか、あるいは、気化した有機溶媒を供給させ、かつ有機金属材料ガスの少なくとも一種を供給させるようにしてもよい。

[0023] 第1の期間において供給される有機金属材料ガスの少なくとも一種を、第2の期間において供給される有機金属材料ガスと実質的に同じ組成とすることが望ましい。このように同一組成のガスを用いることにより、第1の期間の処理と第2の期間の処理とが連続的な処理に適したものとなる。さらに、有機金属材料の溶液を気化させて有機金属材料ガスを生成する気化器を有することができる。有機金属材料ガスの凝集防止のために、気化器から処理チャンバまでの配管はできるだけ短くし、加熱するのが望ましい。

#### 図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の実施形態に係る半導体製造装置を示す全体構成ブロック図。



[図2]半導体製造装置の原料供給部の流体回路図。

[図3]半導体製造装置の制御ブロック図。

[図4](a)～(e)は比較例の成膜プロセスにおける各種ガスの流量変化を示すタイミングチャート。

[図5](a)～(e)は実施形態の成膜プロセスにおける各種ガスの流量変化を示すタイミングチャート。

[図6]半導体装置内の容量素子を示す断面模式図。

[図7]半導体装置内のFeRAMを示す断面模式図。

[図8]成膜前雰囲気別の基板への元素付着量を示す特性図。

[図9]実施例のPZT/Ru構造と比較例のPZT/Ru構造に対するXRDプロファイルの一部を示す特性図。

[図10]実施例のPZT/Ru構造と比較例のPZT/Ru構造を並べて示す断面模式図。

### 発明を実施するための最良の形態

[0025] 以下、本発明を実施するための最良の形態について添付の図面を参照して説明する。図1は、本実施形態の半導体製造装置100の全体構成を示す概略構成図である。この半導体製造装置100は、液体有機金属若しくは有機金属溶液を液体材料とし、この液体材料を気化して供給する液体材料気化供給系を備えたMOCVD装置である。

#### [0026] [装置の構成]

半導体製造装置100は、原料供給部110、気化器(液体気化部)120、処理部130および排気部140を備えている。原料供給部110は、液体有機金属や有機金属溶液あるいは有機溶媒のような液体材料を供給するものである。気化器(液体気化部)120は、原料供給部110から供給された液体材料を気化してガスを生成するものである。処理部130は、気化器120から供給されたガスに基づいて成膜を行うものである。排気部140は、気化器120、処理部130及び原料供給部110の雰囲気をそれぞれ排気するものである。

[0027] 図2に原料供給部110の流体回路を示す。原料供給部110は、溶媒供給部、A材

料供給部、B材料供給部およびC材料供給部を備えている。溶媒供給部は、加圧ラインXa、溶媒容器Xb、供給ライン110Xを有している。溶媒容器Xbは、内部に所定成分の有機溶媒を貯留している。加圧ラインXaは、加圧不活性ガス(例えば圧縮窒素ガス)の供給源(図示せず)から溶媒容器Xbまでの間に設けられ、溶媒容器Xb内に加圧不活性ガスを導入し、溶媒容器Xbから有機溶媒を圧送するものである。加圧ラインXaには開閉弁115、圧力計P2、逆止弁Xe、開閉弁Xfおよび開閉弁Xgが取り付けられている。供給ライン110Xは、溶媒容器Xbから主ライン(原料供給ライン)110Sまでの間に設けられ、有機溶媒を溶媒容器Xbから主ライン110Sに通流させる。供給ライン110Xには開閉弁Xh、開閉弁Xi、フィルタXj、流量制御器Xcおよび開閉弁Xdが取り付けられている。

[0028] A材料供給部は、加圧ラインAa、原料容器Abおよび供給ライン110Aを備えている。原料容器Abは、液体有機金属原料または有機金属原料溶液(以下、単に「原料」という)を貯留している。加圧ラインAaは、圧力計P2の下流側で分岐する分岐ラインYaを介して上記の加圧ラインXaに接続している。加圧ラインAaには、逆止弁Ae、開閉弁Afおよび開閉弁Agが取り付けられている。供給ライン110Aは、原料容器Abから主ライン110Sまでの間に設けられ、原料を原料容器Abから主ライン110Sに通流させる。供給ライン110Aには開閉弁Ah、開閉弁Ai、フィルタAj、開閉弁Ap、流量制御器Acおよび開閉弁Adが取り付けられている。

[0029] B材料供給部は、加圧ラインBa、原料容器Bbおよび供給ライン110Bを備えている。原料容器Bbは、別の原料を貯留している。加圧ラインBaは、圧力計P2の下流側で分岐する分岐ラインYaを介して上記の加圧ラインXaに接続している。加圧ラインBaには、逆止弁Be、開閉弁Bfおよび開閉弁Bgが取り付けられている。供給ライン110Bは、原料容器Bbから主ライン110Sまでの間に設けられ、原料を原料容器Bbから主ライン110Sに通流させる。供給ライン110Bには開閉弁Bh、開閉弁Bi、フィルタBj、開閉弁Bp、流量制御器Bcおよび開閉弁Bdが取り付けられている。

[0030] C材料供給部は、加圧ラインCa、原料容器Cbおよび供給ライン110Cを備えている。原料容器Cbは、別の原料を貯留している。加圧ラインCaは、圧力計P2の下流側で分岐する分岐ラインYaを介して上記の加圧ラインXaに接続している。加圧ラインC

aには、逆止弁Ce、開閉弁Cfおよび開閉弁Cgが取り付けられている。供給ライン110Cは、原料容器Cbから主ライン110Sまでの間に設けられ、原料を原料容器Cbから主ライン110Sに通流させる。供給ライン110Cは開閉弁Ch、開閉弁Ci、フィルタCj、開閉弁Cp、流量制御器Ccおよび開閉弁Cdが取り付けられている。

[0031] ここで、PZTの誘電薄膜を成膜する場合には、上記有機溶媒として酢酸ブチルやオクタン、ヘキサン、THF(テトラヒドロフラン)などの有機溶媒を用いることができる。また、上記A材料供給部が供給する原料としては $Pb(DPM)_2$ などの有機Pb原料を用いることができる。また、上記B材料供給部が供給する原料としては $Zr(O-i-Pr)(DPM)_3$ もしくは $Zr(O-i-Pr)_2(DPM)_2$ もしくは $Zr(DPM)_4$ などの有機Zr原料を用いることができる。また、上記C材料供給部が供給する原料としては $Ti(O-i-Pr)_2(DPM)_2$ などの有機Ti原料を用いることができる。これらの有機Pb原料、有機Zr原料、有機Ti原料は、常温常圧においてはいずれも固体であるので、前述の有機溶媒によって所定の濃度に溶かされた溶液原料として用いることが望ましいが、例えば $Zr(O-t-Bu)_4$ などの液体有機Zr原料や、 $Ti(O-i-Pr)_4$ などの液体有機Ti原料を使用することも可能である。なお、本発明は上記各原料に限定されるものではなく、例えば、BSTを成膜する場合には原料として有機Ba原料や有機Sr原料を用いることができるなど、種々の有機金属材料を用いることができる。またなお、有機金属材料(原料)は、常温で液体であっても固体であってもよいが、本実施例では有機金属材料を酢酸ブチル等の有機溶媒に溶かしてなる溶液を用いた。

[0032] 上記の溶媒供給部、A材料供給部、B材料供給部及びC材料供給部においては、それぞれ、上記供給ライン110X, 110A, 110B, 110Cに、開閉弁Xh, Ah, Bh, Ch, 開閉弁Xi, Ai, Bi, Ci, フィルタXj, Aj, Bj, Cj, 開閉弁Ap, Bp, Cp、マスフローメータ及び流量制御弁などで構成される流量制御器Xc, Ac, Bc, Cc、並びに、開閉弁Xd, Ad, Bd, Cdがそれぞれ下流側に向けて順に設けられ、原料混合部113に接続されている。また、上記加圧ラインXa, Aa, Ba, Caには、逆止弁Xe, Ae, Be, Ce、開閉弁Xf, Af, Bf, Cf、及び、開閉弁Xg, Ag, Bg, Cgが下流側に向けて順に設けられている。

[0033] また、上記加圧ラインXa, Aa, Ba, Caにおける上記開閉弁Xf, Af, Bf, Cfと開閉

弁Xg, Ag, Bg, Cgとの間の部分と、供給ライン110X, 110A, 110B, 110Cにおける上記開閉弁Xi, Ai, Bi, Ciと上記開閉弁Xh, Ah, Bh, Chとの間の部分とは、開閉弁Xk, Ak, Bk, Ckを介して接続されている。さらに、供給ライン110X, 110A, 110B, 110Cにおける上記開閉弁Xi, Ai, Bi, Ciと上記開閉弁Xh, Ah, Bh, Chとの間の部分は、それぞれ開閉弁Xl, Al, Bl, Clを介して排気ライン110Dに接続されている。

[0034] そして、供給ライン110Xにおける上記フィルタXjと上記流量制御器Xcとの間の部分は、開閉弁Xm及びAn, Bn, Cnを介して加圧ラインAa, Ba, Caに接続され、また、開閉弁Xm及びAo, Bo, Coを介して供給ライン110A, 110B, 110Cに接続されている。

[0035] 上記加圧ラインXa, Aa, Ba, Caの上流部は相互に連結され、開閉弁115を介して不活性ガスなどの加圧ガス源に接続されている。また、開閉弁115の下流側には圧力計P2が接続されている。さらに、上記排気ライン110Dはバイパスライン116に接続され、開閉弁117を介して原料混合部113に接続されている。この原料混合部113の下流端は開閉弁114を介して気化器120に導入される主ライン110Sに接続されている。また、この原料混合部113の上流端は、開閉弁111及び流量制御器112を介して不活性ガスなどのキャリアガス源に接続されている。さらに、排気ライン110Dは、開閉弁118を介してドレンタンクDに接続され、このドレンタンクは開閉弁119を介して原料供給排気ライン140Cに接続されている。

[0036] 図1に示すように、気化器120は、原料供給部110から導出された主ライン110S及び噴霧ガス(例えば不活性ガス)を供給する噴霧ガスライン120Tが接続された噴霧ノズル121を有し、この噴霧ノズル121で液体材料のミストを加熱された気化器120の内部に噴霧することで、液体材料を気化し、原料ガスを生成するように構成されている。気化器120はガス供給ライン120Sに接続され、ガス供給ライン120Sは、ガス導入弁131を介して処理部130に接続されている。このガス供給ライン120Sには、不活性ガスなどのキャリアガスを供給するキャリア供給ライン130Tが接続され、ガス供給ライン130Sを介して原料ガスとともに処理部130にキャリアガスを導入できるようになっている。キャリア供給ライン130Tには流量制御器Ec及び開閉弁Edが設けら

れ、流量制御器Ecにより上記キャリアガスの流量を制御することができるようになっている。

- [0037] 酸化性ガスライン130Vは、 $O_2$ 、 $O_3$ 、 $N_2O$ 、 $NO_2$ などの酸化性ガスを処理部130に供給するために、図示しない単一または複数のガス供給源に接続されている。この酸化性ガスライン130Vには流量制御器Fc及び開閉弁Fdが設けられ、流量制御器Fcにより上記酸化性ガスの流量を制御することができるようになっている。なお、必要に応じて、上記ライン130V以外にも別途にキャリアガス供給ラインを設けてもよい。図示は省略するが、具体的には、酸化性ガスライン130Vの下流側部分に接続された、酸化性ガスラインパージ用のキャリアガス供給ライン、基板Wの搬入出ゲートバルブ(図示せず)のパージのためのキャリアガス供給ライン、チャンバ132内部のシールド板(図示せず)のパージのためのキャリアガス供給ラインなどを挙げることができる。
- [0038] 処理部130は、気密な密閉容器で構成される成膜室としてのチャンバ132を備えている。チャンバ132は、上記ガスライン130S及び130Vがそれぞれ接続されたガス導入部133を備えている。ガス導入部133は、原料ガス及び酸化性ガスを微細な細孔からチャンバ132の内部に導入するシャワーヘッド構造を備えている。このシャワーヘッド構造は、図示例の場合、原料ガスと酸化性ガスを別々に設けられた細孔からチャンバ132内に導入するポストミックス型の導入構造となっている。また、チャンバ132の内部には、上記ガス導入部133に対向配置されたサセプタ134が設けられ、このサセプタ134上には被処理基板Wが載置されるようになっている。サセプタ134は図示しないヒータや光照射装置などによって加熱され、基板Wを所定温度に設定することができるようになっている。なお、圧力計P1はチャンバ132の内部の圧力を計測するものである。
- [0039] 排気部140は、チャンバ132に接続された主排気ライン140Aを備えている。この主排気ライン140Aには、上流側から順に、圧力調整弁141、開閉弁142、排気トラップ143、開閉弁144、排気装置145が設けられている。圧力調整弁141(自動圧力調整手段)は、圧力計P1の検出圧力に応じて弁開度を制御し、チャンバ132の内圧を自動的に設定値に調整する機能を有している。
- [0040] また、排気部140には、上記ガス供給ライン120Sと、主排気ライン140Aとの間に

接続されたバイパス排気ライン140Bが設けられている。このバイパス排気ライン140Bの上流端は、気化器120とガス導入弁131との間に接続され、その下流端は、排気トラップ143と開閉弁144との間に接続されている。バイパス排気ライン140Bには、下流側に向けて、開閉弁146、排気トラップ147が順次に設けられている。

[0041] 排気部140には、上記原料供給部110から導出される上記の原料供給排気ライン140Cが設けられている。この原料供給排気ライン140Cは、上記主排気ライン140Aの開閉弁144と、排気装置145との間に接続されている。排気装置145はチャンバ132を排気するためのものであり、例えば、初段部分がメカニカルブースターポンプ、次段部分がドライポンプで構成されるなど、2段直列構成を有することが好ましい。

[0042] 次に、図3を参照して半導体製造装置の制御系統について説明する。

本実施形態では、MPU(マイクロプロセッシングユニット)を有する主制御部100X、操作部100P、開閉弁制御部100Y、流量制御部100Zおよび検出信号入力部100Wを備えている。操作部100Pは、主制御部100Xに対して各種の入力を行うために操作パネルと画面を有している。開閉弁制御部100Yは、主制御部100Xからの指令に基づいて開閉弁131, 146, Fd等の動作を制御するための信号を送るようになっている。なお、開閉弁Fdを開閉制御する代わりに、流量制御器Fcの流量を制御することによって処理部130への酸化性ガスの導入の有無を決定するようにしてもよい。流量制御部100Zは、流量検出器からの信号を受けて、流量制御器Xc, Ac, Bc, Cc等の動作を制御する信号を送信するようになっている。検出信号入力部100Wは、図示しないセンサ類からの検出信号を受け、検出信号に応じた検出値信号を主制御部100Xに送信するようになっている。

[0043] 流量制御部100Zは、上記流量制御器Xc, Ac, Bc, Cc, Ec, Fcに接続され、これらの流量設定を行う。この場合、上記流量制御器Xc, Ac, Bc, Cc, Ec, Fcから出力される流量検出値を受け、この流量検出値を流量制御部100Zにフィードバックし、流量制御部100Zが流量検出値を設定値に一致させるように流量制御器Xc, Ac, Bc, Cc, Ec, Fcを制御するようにしてもよい。この場合、流量制御器Xc, Ac, Bc, Ccは、例えば、MFM(マスフローメータ)などの流量検出器と、高精度流量可変バルブなどの流量調整弁とによって構成することができる。

- [0044] 本実施形態では、上記のように、有機金属材料の原料ガスと酸化性ガスとを反応させて基板(金属層)上に金属酸化物からなる誘電体層を形成する工程を含むものである。この工程は上記の半導体製造装置100によって実施される。誘電体層としては、用途に応じて高誘電体層や強誘電体層を用いることができる。強誘電体層としては、例えばPZTのようにペロブスカイト構造を有する多結晶薄膜や、例えばSBTのように層状構造を有する多結晶薄膜であることが好ましい。
- [0045] [実施例]
- 以下、誘電体層の製造工程及び当該工程における半導体製造装置の動作について説明する。本装置100では、図3に示す制御部100Xにおいて動作プログラムを実行することにより、装置全体を自動的に動作させることができるようになっている。例えば、動作プログラムはMPUの内部メモリに予め格納されており、この動作プログラムは内部メモリから読み出され、CPUによって実行される。また、動作プログラムは種々の動作パラメータを有し、操作部100Pからの入力操作により、上記の動作パラメータを適宜に設定できるように構成することが好ましい。
- [0046] 図5は半導体製造装置100の各部の動作タイミングを示すタイミングチャートである。図5の(a)は供給ライン110Xを介して供給される溶媒の流量を示す。この溶媒流量は流量制御器Xcにより制御される。
- [0047] 図5の(b)は原料流量(バイパス)を示し、図5の(c)は原料流量(チャンバ)を示す。原料流量(バイパス)は、気化器120で気化された原料ガスの流量のうち、バイパス排気ライン140Bを流れる流量にあたる。また、原料流量(チャンバ)は原料ガス供給ライン130Sを流れる流量にあたる。これらの原料流量(バイパス)及び原料流量(チャンバ)は、供給ライン110A, 110B, 110Cを介して供給される原料を合計した総流量にあたり、流量制御器Ac, Bc, Ccにより制御される。
- [0048] 図5の(d)は酸化剤流量を示す。酸化剤流量は、酸化性ガスライン130Vを流れる酸化性ガスの流量にあたる。図5の(e)は不活性ガス流量を示す。不活性ガス流量は、キャリア供給ライン130Tを含む、すべてのキャリアガス供給ラインを流れる窒素ガスなどの不活性ガスの総流量にあたる。なお、図5の(a)～(e)の各流量はそれぞれ異なる流量スケールで示してある。

- [0049] 先ず半導体基板Wをチャンバ132内に搬入し、サセプタ134上に載置する。タイミングt1に、図5の(e)に示す不活性ガス流量でチャンバ132内への窒素ガスなどの不活性ガスの供給を開始する。タイミングt1からタイミングt2まで一定流量で窒素ガスなどの不活性ガスを流し続ける。この待機期間t1～t2では、主に気化器120の通流状態と気化状態を安定させる。待機期間t1～t2において、例えば溶媒流量を1.2ml/min(ガス換算で200sccm)とし、不活性ガスの総流量を1200sccmとした。なお、原料供給部110の原料混合部113に供給されるキャリアガスの流量は例えば200sccmとし、気化器120に供給される噴霧ガスの流量は50sccmとした。これらのキャリアガス及び噴霧ガスの流量は、当該待機期間t1～t2に限らず、気化器120の噴霧状態を維持するために常時一定とされる。また、待機期間t1～t2において、液体原料が供給されていないので、気化器120において原料ガスは生成されていない。待機期間t1～t2は、例えば20～40秒程度に設定することが好ましい。
- [0050] 次のプリフロー期間t2～t3において、原料流量(バイパス)に示すように液体原料を流し(図5(b))、溶媒流量を減少させ(図5(a))、さらに不活性ガスの流量を増加させる(図5(e))。このプリフロー期間t2～t3では、例えば液体材料を0.5ml/minとし、溶媒流量を0.7ml/minとし、不活性ガス流量を2900sccmとした。このように上記の待機期間t1～t2とプリフロー期間t2～t3とで溶媒と液体材料とを合算した液体総供給量は不変であることが好ましい。このプリフロー期間t2～t3においては、上記のように液体原料が供給されるので、原料及び溶媒が気化器120内で気化され、原料ガスが生成される。次いで、ガス導入弁131を閉鎖し、開閉弁146を開放することにより、原料ガスはバイパス排気ライン140Bを介して排気される。このプリフロー期間t2～t3の処理により、次の先行期間t3～t4及び成膜期間t4～t5において原料ガスを安定した流量でチャンバ132内へ供給することが可能になる。なお、プリフロー期間t2～t3は、例えば30～150秒程度に設定することが好ましい。
- [0051] なお、上記の待機期間t1～t2またはプリフロー期間t2～t3において、基板Wはサセプタ134上において加熱され、既定の温度に設定されるとともにチャンバ132内が排気装置145によって排気され、所定の圧力に設定される。本実施例では、成膜期間t4～t5における基板Wの温度は500～650℃、好ましくは600～630℃程度に設



定される。また、成膜期間 $t_4 \sim t_5$ におけるチャンバ132の内圧は50Pa $\sim$ 5kPaの範囲とすることが好ましく、533.3Pa程度とすることが最も好ましい。

- [0052] 次に、上記のプリフロー期間 $t_2 \sim t_3$ において原料ガスの流量が安定した後に、(c)原料流量(チャンバ)に示すように、ガス導入弁131を開放し、開閉弁146を閉鎖して、原料ガスをチャンバ132内へ導入する。なお、この原料ガスは有機溶媒のガスとともに導入される。このチャンバ132内に原料ガスが最初に導入された先行期間 $t_3 \sim t_4$ においては、図5の(d)に示すように酸化性ガスが供給されていない。
- [0053] ここで、原料ガスがチャンバ132内に導入されると同時に、キャリア供給ライン130Tにより供給されていた不活性ガスの流量が低減され、チャンバ132内に導入される総ガス流量が実質的に変化しないように調整されることが好ましい。例えば、チャンバ132に導入される原料ガスの流量を0.5ml/minとし、溶媒の流量を0.7ml/minとしたとき、これに対応する量200sccmだけ不活性ガスの流量が低減される。この先行期間 $t_3 \sim t_4$ では、酸化剤が供給されていないために基板Wの表面に原料分子が均一に吸着された状態となり、これによって下地の影響を抑制することができる。先行期間 $t_3 \sim t_4$ は、チャンバ132内において原料ガスが均一かつ安定して基板上に供給されるようになるまで継続されることが好ましく、例えば、10 $\sim$ 60秒程度に設定されることが望ましい。
- [0054] 上記の先行期間 $t_3 \sim t_4$ が終了すると、タイミング $t_4$ において、図5の(d)に示すように酸化性ガスをチャンバ132内に導入し、チャンバ132内において基板Wに対する成膜を開始する。このとき、基板表面に原料分子が存在することにより、均一で平坦な成膜状態が得られる。また、酸化性ガスの導入量に対応する流量だけ不活性ガス流量を低下させることにより、チャンバ132内に導入される総ガス流量が実質的に変化しないように調整することが好ましい。例えば、酸化性ガスの流量が2000sccmであるとき、酸化性ガスの導入と同時に不活性ガスの流量を2000sccmだけ減少させる。
- [0055] 成膜期間 $t_4 \sim t_5$ において、原料ガスと酸化性ガスとが反応して、基板W上に誘電体層が形成される。この成膜期間 $t_4 \sim t_5$ は、原料ガスや酸化性ガスの種類、誘電体層の組成、成膜温度(成膜時の基板Wの温度)および誘電体層の厚さなどに依存す

るが、通常は100～500秒間の範囲に設定される。

- [0056] 基板W上の成膜が完了すると(既定の成膜時間が満了すると)、ガス導入弁131を閉じ、開閉弁146を開けて、成膜後のポストパージ期間 $t_5 \sim t_6$ に移行する。さらに、タイミング $t_6$ に図5の(d)に示すように酸化性ガスの供給を停止し、不活性ガスのパージのみとする待機期間 $t_6 \sim t_7$ に移行する。なお、上記の先行期間 $t_3 \sim t_4$ における原料ガス流量と、成膜期間 $t_4 \sim t_5$ における原料ガス流量とを同じにすることが好ましい。
- [0057] なお、ポストパージ期間 $t_5 \sim t_6$ では、誘電体層(PZT)の劣化を防止するために酸化性ガスを導入し続け、チャンバ132内の酸化性雰囲気を維持している。酸化性ガスの継続供給という点で、ポストパージ期間 $t_5 \sim t_6$ の処理は、プリフロー期間 $t_2 \sim t_3$ の処理とは異なる。この理由は、一般にペロブスカイト構造を有する強誘電体は高温の還元性雰囲気中に配置されると酸素離脱によって誘電特性が大きく劣化するからである。本実施例では、成膜後のポストパージ期間 $t_5 \sim t_6$ において酸化性ガスを導入し続けることにより、チャンバ132内が還元性雰囲気になることが防止され、逆にチャンバ132内を酸化性雰囲気とすることで、強誘電体の特性の劣化を完全に防止することができる。
- [0058] なお、本装置100において、待機期間 $t_6 \sim t_7$ の後に、プリフロー期間→先行期間→成膜期間→ポストパージ期間の処理を繰り返すことにより、複数の成膜処理工程を順次繰り返して行うこともできる。すなわち、図5では単一の成膜処理工程のみを示してあるが、実際には、成膜処理工程を1回のみ行うだけでもよく、また、中間に基板Wの入れ替え作業を挟んで2以上の成膜処理工程を順次に行うこともできる。
- [0059] 上記のような各部の動作タイミングは、制御部100Xに予め設定されていてもよく、或いは、操作部100Pに対する操作により適宜に設定されるように構成してもよい。そして、動作タイミングが一旦設定されれば、制御部100Xにより、開閉弁制御部100Y及び流量制御部100Zを介して装置全体が自動的に制御され、上記の動作手順が実行される。
- [0060] [比較例]
- 次に、本実施形態の上記動作と比較する上で、上記装置を従来方法と同様の方法

で動作させたときの比較例について図4を参照して説明する。なお、比較例が上記の実施例と重複する部分の説明は省略する。

[0061] この比較例では、図4の(d)酸化剤流量、および(e)不活性ガス流量が、上記の実施例のそれとは異なる。すなわち、待機期間 $t_{11}$ ～ $t_{12}$ からプリフロー期間 $t_{12}$ ～ $t_{13}$ に移行するタイミング $t_{12}$ に、酸化性ガスのチャンバ132内への導入を開始し(図4の(d))、原料流量(バイパス)が安定したら(図4の(b))、原料流量(チャンバ)の原料ガスをチャンバ132に供給して成膜が行われる(図4の(c))。

[0062] このように従来の方法では、成膜前のプリフロー期間 $t_{12}$ ～ $t_{13}$ に、酸化性ガスのチャンバ132内への導入が開始されるので、酸化剤によって基板Wの表面が酸化される。基板Wの表面が酸化された状態で成膜が開始されると、下地層/成膜層の界面に悪影響(表面酸化など)があり、成膜層の膜質を劣化させる。

[0063] [容量素子及び半導体装置の製造方法]

図6は、本実施形態による製造方法で形成された容量素子を示す概略断面図である。シリコン基板11上に $\text{SiO}_2$ 絶縁膜12が形成されている。この絶縁膜12上に、バリア層12bを介してIr, Ruなどの金属層からなる下部電極13が形成されている。この下部電極13は、例えば、IrやRuなどの金属ターゲットを用いたスパッタリング法によって成膜することができる。その後、この下部電極13上に上記の装置を用いてPZTやBSTなどからなる誘電体層14がMOCVD法により形成される。この誘電体層14は、上述した実施例の方法により有機金属材料ガスと酸化性ガスを反応させることによって形成されるペロブスカイト構造を有する金属酸化物からなる。誘電体層14上には、Pt, Ir,  $\text{IrO}_2$ などからなる上部電極15がスパッタリング法により形成される。

[0064] 上記の下部電極13、誘電体層14及び上部電極15の積層構造は、容量素子 $C_p$ を構成するものである。この容量素子 $C_p$ は、基板11及びその上の回路構造を備えた半導体装置10の一部として形成される。なお、 $\text{SiO}_2$ で構成された絶縁膜12と、Ir, Ruなどの金属層からなる下部電極13との間には、Ta若しくはTiからなる密着層やTa<sub>2</sub>N若しくはTiNからなるバリア層12bを形成することが好ましい。

[0065] 図7は、基板11上にFeRAMを有する半導体装置10を示す概略断面図である。基板11には、通常MOSTランジスタを形成する場合と同様にして、FeRAMのメモリ

セルトランジスタ(11s, 11f, 11d, 11x)を形成する。すなわち、基板11の表面を部分的に除去して素子分離膜11xを形成することによって素子分離構造を構成する。次に、この素子分離構造によって分離された素子領域の一部に不純物を注入してソース領域11s及びドレイン領域11dを形成し、これらの間の領域上にゲート絶縁膜11fを介してゲート電極11g(ワード線)を形成する。その後、ゲート電極11g上に第1層間絶縁膜11iを形成し、第1層間絶縁膜11iに設けたコンタクトホールを介して配線(ビット線)11pを上記ソース領域11sに導電接続させる。

[0066] 一方、配線11p上にはさらに第2層間絶縁膜12を形成し、その後、図6に示したものと同様の下部電極13を形成する。この下部電極13は、第2層間絶縁膜12及び上記の第1層間絶縁膜11iに設けたコンタクトホールを介して上記ドレイン領域11dに導電接続される。下部電極13上には上記と同様にして誘電体層14及び上部電極15が積層され、上記と同様の容量素子 $C_p$ が得られる。さらに、容量素子 $C_p$ を強誘電体のメモリセル(FeRAM)として備えた半導体装置10が得られる。

[0067] [作用効果]

上記の比較例のように、有機金属材料ガスを流さない状態で酸化性ガスを先にチャンバ132に導入すると、高温下にて酸化性ガスが基板Wに接触するので、基板Wの成膜下地面がIr, Ruなどの金属層の表面である場合には、当該表面が部分的に酸化される。このときの酸化度合は、チャンバ132内に導入される酸化性ガスの酸化力、酸化性ガスの分圧、基板温度、金属層の材質などによって決まるが、通常は、不完全で再現性のない酸化状態となる。

[0068] また、上記のように有機金属材料ガスを流さない状態でも、酸化性ガスを導入することによって基板W上に堆積物の付着が生ずることもある。図8は、過去にPZTを成膜した実績のある装置を用いて行った実験結果を示す特性図である。この実験では、シリコン基板上に絶縁膜を介してIr, Ruなどの金属層を形成してなる基板Wをチャンバ132内に配置し、チャンバ132内に所定のガスを導入しながら圧力が533.3Paとなるように排気した上で、基板Wを設定温度625°Cで加熱した状態で300秒保持した。そして、このように処理した基板Wを蛍光X線分析装置によって分析し、基板Wの表面に付着したPb, Zr, Tiの各元素量を求めた。ここで、図8中の菱形印はチャン

バ132に不活性ガスのみを導入した結果を示し、正方形印はチャンバ132に上記の比較例の準備期間と同じ分圧となるように酸化性ガス(O<sub>2</sub>)を不活性ガスとともに導入した結果を示し、三角形印は上記待機期間と同じ量の溶媒を不活性ガスとともにチャンバ132に導入した結果を示す。

- [0069] 上記の実験によれば、チャンバ132内に酸素と不活性ガスを導入した場合、明らかに基板Wの金属層の表面上にPb, Zr, Tiが堆積している。これは、実験前に行ったPZT成膜時においてチャンバ132内に残留した原料やチャンバ132の内壁から脱離したPbなどが酸素と反応して基板W上に付着したものである。また、不活性ガスのみを導入した場合でも、Pbは僅かではあるが基板W上に付着している。
- [0070] 一方、溶媒を導入した場合には、Pb, Zr, Tiのいずれもほとんど基板W上に付着せず、金属層の表面が清浄な状態に維持されていることがわかる。したがって、成膜前に酸化性ガスをチャンバ132内に導入すると、チャンバ132内に残留した原料などと酸化性ガスとが反応して組成制御できない堆積物が基板表面に付着するので、金属層と誘電体層との間の界面制御ができず、また、金属層の表面状態の再現性が悪くなることにより誘電体層の膜質の再現性にも影響が出ることが想定される。
- [0071] 次に、シリコン基板上に絶縁膜を介してRuからなる金属層を形成してなる基板Wを用い、その金属層上に上記の装置によりPZT薄膜を成膜したときの基板表面のX線回折(XRD)スペクトルの一部を図9に示す。図中の実線は上記比較例の方法で成膜したPZT薄膜の結果を、破線は上記実施例の方法で成膜したPZT薄膜の結果をそれぞれ示す。この特性図において、図中CはPZTの(110)面および(101)面による回折ピークを示し、図中DはPZTの(100)面による回折ピークを示している。これを見ると、PZTの(110)面および(101)面による回折ピークCはほとんど同様であるのに対し、PZTの(100)面による回折ピークDは実施例の方が大幅に低下していることから、実施例においては配向性がより高く、より均質な結晶構造になっているものと考えられる。実施例においてPZTの(100)面による回折ピークが大幅に低下していることに関して言えば、もともとPZTの(100)配向の結晶は強誘電性を示さないことから差し支えないものと考えられる。これは、PZTの分極方向が<001>であることに由来している。

[0072] 図10は、図9の比較例及び実施例のPZT誘電体層の表面粗さをそれぞれ模式的に示す断面図である。図10の左半分の領域が比較例を示し、右半分の領域が実施例を示す。比較例及び実施例のいずれも、Ru金属層(下部電極)の厚さを約130nmとし、PZT誘電体層の厚さを100nm程度としている。この図から、実施例では、PZT誘電体層の表面粗さが比較例のそれに較べて大幅に向上していることがわかる。特に、実施例のPZT誘電体層の表面のモホロジーが向上しているため、上部電極との間の界面状態が安定化されることが期待され、容量素子の電気特性(例えばリーク電流の低減)を改善することが可能になるとともに、リソグラフィやエッチングなどの後工程が容易になるなどの効果も期待できる。

[0073] さらに、誘電体層の表面のモホロジーが向上することによって、in-filmパーティクル測定が容易に行い得るという効果も期待できる。従来は、MOCVD法によってPZTなどの強誘電体層を形成すると、PZTが結晶成長するに従って結晶表面に現れるファセットも成長するため、その表面モホロジーを平坦化することはきわめて困難であった。一般的なパーティクル測定においては、基板表面にレーザー光線を照射し、パーティクルからのレーザー散乱光を検出することによってパーティクル数をカウントする仕組みになっているが、PZT強誘電体層の表面モホロジーが悪いため、散乱したレーザー光がパーティクルに起因しているのか、PZT結晶表面のファセットに起因しているのかを判別することは難しく、PZT強誘電体層のin-filmパーティクル測定が困難であるという問題点があった。しかし、本実施形態のように表面モホロジーが向上すれば、PZT結晶表面のファセットに起因するレーザー散乱光を極力低く抑えることが可能になるので、PZT強誘電体層のin-filmパーティクル測定を容易かつ高精度に行うことが可能になる。

[0074] なお、本実施形態は、上述のようにペロブスカイト構造を有する金属酸化物(多結晶)からなる誘電体層(強誘電体層)を形成する場合について説明したが、金属層上に誘電体層を形成する場合、強誘電体特性を示すペロブスカイト構造ではなく、他の配向状態を備えた多結晶薄膜が形成されたり、アモルファス薄膜が形成されたりする場合もあり、本発明はこれらを除外するものではない。これらの薄膜であっても誘電体或いは絶縁体としては有効であり、また、アモルファス薄膜は、成膜後の加熱処理

によって多結晶化させることが可能である。

[0075] 以上のように、本実施形態では、原料ガス及び酸化性ガスの反応により誘電体層を成膜する成膜期間 $t_4 \sim t_5$ の直前に、酸化性ガスを供給しない状態で原料ガスを供給する先行期間 $t_3 \sim t_4$ を設けることにより、この先行期間 $t_3 \sim t_4$ では基板が還元性雰囲気中に配置されていることとなるので、成膜の下地面が不十分に酸化されるといったことがなくなる。

[0076] また、この先行期間 $t_3 \sim t_4$ で酸化性ガスが導入されないことにより下地面上に組成制御できない堆積物が付着することも防止することができ、下地面が比較的清浄なままで成膜が実施されることとなる。その結果、下地面と誘電体層との界面状態に起因する容量素子の電気的特性の再現性の低下や不安定性を回避することができるとともに、下地面上に成膜される誘電体層の膜質を向上させることができる。また、誘電体層表面の平滑化(モホロジー改善)も期待できる。したがって、容量素子の電気的特性のばらつきの低減や安定化を図ることが可能になる。

[0077] 上記の先行期間 $t_3 \sim t_4$ において流す有機金属材料ガスは、上記原料ガスと完全に同一である必要はなく、例えば、上記のように三種の有機金属材料ガスを混合した原料ガスを成膜期間 $t_4 \sim t_5$ において供給する場合には、これら三種のうちの少なくとも一種の有機金属材料ガスが供給されていればよい。ただし、本発明では先行期間 $t_3 \sim t_4$ から成膜期間 $t_4 \sim t_5$ へ連続的に移行するため、先行期間 $t_3 \sim t_4$ において成膜期間 $t_4 \sim t_5$ と同じ原料ガスを流すことで、成膜期間 $t_4 \sim t_5$ の初期における原料ガスの供給状態の変化を低減することができ、誘電体層の組成比の安定化を図ることが可能になるとともに、有機金属材料ガスの供給制御も容易になる。この場合、先行期間 $t_3 \sim t_4$ における原料ガスの組成が成膜期間 $t_4 \sim t_5$ における組成と実質的に同一であれば、成膜期間 $t_4 \sim t_5$ の初期における原料ガス組成の変化を実質的になくすることができる。さらに、先行期間 $t_3 \sim t_4$ における原料ガスの分圧が先行期間 $t_3 \sim t_4$ と成膜期間 $t_4 \sim t_5$ とで実質的に同一であれば、成膜期間 $t_4 \sim t_5$ の初期における原料ガス分圧の変化もなくすことができ、安定的に成膜を開始することが可能になる。

[0078] 本実施形態においては、成膜期間 $t_4 \sim t_5$ の直前に先行期間 $t_3 \sim t_4$ を設けている

。先行期間 $t_3 \sim t_4$ において酸化性ガスが導入されない状態で原料ガスをチャンバ132内に導入し、引き続き成膜期間 $t_4 \sim t_5$ において原料ガスおよび酸化性ガスをチャンバ132内に導入することにより、下地面の表面状態が制御できない状態になることを防止している。ただし、上記の先行期間 $t_3 \sim t_4$ において、酸化性ガスが導入されない状態で、有機溶媒の気化ガスは導入するが、有機金属材料ガスは導入しないようにしてもよい。この場合には、原料分子が基板表面に付着することはないが、基板表面を酸化させずに清浄な状態のまま成膜を開始することができるので、下地面の制御性を確保することが可能であり、その結果、形成された薄膜の均質性や表面モロロジーの改善を図ることができる。

[0079] また、上記の先行期間 $t_3 \sim t_4$ において、酸化性ガスが導入されない状態で、有機溶媒の気化ガスは導入するが有機金属材料ガスは導入しない第1の期間を設け、この第1の期間に引き続いて、酸化性ガスが導入されない状態で、原料ガスを導入する第2の期間を設け、この第2の期間に引き続いて上記の成膜期間を開始するようにしてもよい。この場合でも、第1の期間では基板表面の清浄性が維持され、第2の期間では基板表面に原料分子が均一に付着するので、上記実施形態と同様の効果を得ることができる。

[0080] また、上記先行期間 $t_3 \sim t_4$ の第1の期間において、酸化性ガスが導入されない状態で複数の有機金属材料ガスの一部を導入し、これに引き続く上記第2の期間において酸化性ガスが導入されない状態で全ての有機金属材料ガスを導入し、さらに、その直後に、第2の期間と同じ原料ガスの導入状態で酸化性ガスを新たに導入することにより成膜を開始するといったことも可能である。

[0081] なお、上記のように有機溶媒の気化ガスと原料ガス(有機金属材料ガス、或いは、有機金属材料ガスと有機溶媒の気化ガスの混合ガス)とを選択的に成膜室に導入する場合には、上記実施形態で説明した、原料ガスを導入することのできる上述の原料ガス供給系とは別に、有機溶媒の気化ガスのみを導入することのできるガス供給系を並列に設けることが好ましい。これによって、供給系のバルブ操作のみで、上記の先行期間 $t_3 \sim t_4$ と成膜期間 $t_4 \sim t_5$ の切り替え、或いは、第1の期間、第2の期間及び成膜期間 $t_4 \sim t_5$ の切り替えを容易かつ確実にを行うことができる。



- [0082] 上記実施形態では、誘電体層として強誘電体のPZTを成膜する場合を例として説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、PZTにLaやCa, Nbなどの元素を添加した強誘電体や、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BiLaTiO}$ などの強誘電体をはじめとする、複合酸化物誘電材料に適用可能である。
- [0083] 本発明によれば、成膜段階前において金属層に対して有機金属材料ガスの少なくとも一部を伴わない状態で酸化性ガスが供給されることがなくなるので、金属層の表面が不完全に酸化されたり、酸化性ガスに起因して金属層の表面に堆積物が付着したりすることがほとんどなくなることから、金属層表面の不均一性が生じにくく、しかも、金属層と誘電体層の間に金属酸化膜が介在することもなくなるため、界面状態の安定性及び再現性が確保されるとともに誘電体層の膜質及びその再現性が向上し、その結果、容量素子の電気的特性が改善され、また、誘電体層表面が平滑化されるといった優れた効果を奏し得る。
- [0084] 尚、本発明の容量素子の製造方法及び半導体装置の製造方法並びに半導体製造装置は、上述の図示例にのみ限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々変更を加え得ることは勿論である。

## 請求の範囲

- [1] 容量素子の製造方法は、
- (a) 被処理基板の上に絶縁膜を形成し、
  - (b) 前記絶縁膜の上に下部電極層を形成し、
  - (c) 酸化性ガスを供給しない状態で、一種又は複数種の有機金属材料ガスおよび気化した有機溶媒のうちの少なくとも一方を前記下部電極層の上に供給する第1の工程(c1)と、有機金属材料ガスおよび酸化性ガスを共に前記下部電極層の上に供給する第2の工程(c2)と、を含み、前記第1の工程(c1)と前記第2の工程(c2)とを同じチャンバ内で連続して実施することにより前記下部電極層の上に誘電体層を形成し、
  - (d) 前記誘電体層の上に上部電極層を形成する、
- ことを特徴とする。
- [2] 請求項1の方法において、
- 前記第1の工程(c1)では、一種又は複数種の有機金属材料ガスを供給する。
- [3] 請求項1の方法において、
- 前記第1の工程(c1)では、気化した有機溶媒を供給する。
- [4] 請求項1の方法において、
- 前記第1の工程(c1)では、気化した有機溶媒を供給し、かつ有機金属材料ガスの少なくとも一種を供給する。
- [5] 請求項1の方法において、
- 前記第1の工程(c1)で供給する有機金属材料ガスと前記第2の工程(c2)で供給する有機金属材料ガスとは同じ組成である。
- [6] 請求項1の方法において、
- 前記工程(b)の下部電極層は白金族元素を含む。
- [7] 請求項6の方法において、
- 前記白金族元素はIrである。
- [8] 請求項6の方法において、
- 前記白金族元素はRuである。

- [9] 請求項1の方法において、  
前記工程(c)で形成される誘電体は強誘電体である。
- [10] 請求項9の方法において、  
前記工程(c)で形成される誘電体は $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ である。
- [11] 請求項1の方法において、  
前記有機金属材料ガスは、有機金属材料溶液を気化器で気化させたものである。
- [12] 請求項11の方法において、  
前記有機金属材料溶液は、有機金属材料を有機溶媒に溶解させたものである。
- [13] 請求項12の方法において、  
前記有機溶媒は、酢酸ブチルである。
- [14] 半導体装置の製造方法は、  
(a)被処理基板の表面を部分的に除去して素子分離膜を形成し、  
(b)素子領域の一部に不純物を注入してソース領域およびドレイン領域を形成し、  
(c)前記ソース領域と前記ドレイン領域との間にゲート絶縁膜を形成し、  
(d)前記ゲート絶縁膜の上にゲート電極を形成し、  
(e)前記素子分離膜および前記ゲート電極を覆うように層間絶縁膜を形成し、  
(f)前記層間絶縁膜にコンタクトホールを形成し、  
(g)前記コンタクトホールを介して前記ソース領域および前記ドレイン領域のうちの少なくとも一方に導通するように、前記層間絶縁膜の上に第1の金属層を形成し、  
(h)酸化性ガスを供給しない状態で、一種又は複数種の有機金属材料ガスおよび気化した有機溶媒のうちの少なくとも一方を前記第1の金属層の上に供給する第1の工程(h1)と、有機金属材料ガスおよび酸化性ガスを共に前記第1の金属層の上に供給して誘電体を成膜する第2の工程(h2)と、を含み、前記第1の工程(h1)と前記第2の工程(h2)とを同じチャンバ内で連続して実施することにより前記第1の金属層の上に誘電体層を形成し、  
(i)前記誘電体層の上に第2の金属層を形成する、  
ことを特徴とする。
- [15] 半導体製造装置は、

基板を支持するための載置台を有し、基板の周囲を取り囲むチャンバと、  
前記チャンバ内に一種又は複数種の有機金属材料ガス、酸化性ガスおよび気化した有機溶媒をそれぞれ供給する原料供給部と、  
前記チャンバ内を排気する排気部と、  
第1の期間において、前記酸化性ガスを前記チャンバ内に供給することなく、一種又は複数種の有機金属材料ガスおよび気化した有機溶媒のうちの少なくとも一方を前記原料供給部から前記チャンバ内に供給させ、次いで第2の期間において前記有機金属材料ガスおよび前記酸化性ガスを共に前記原料供給部から前記チャンバ内に供給させ、かつ前記第1の期間の供給動作と前記第2の期間の供給動作とが連続して実施されるように前記原料供給部を制御する制御部と、  
を具備することを特徴とする。

[16] 請求項15の装置において、

前記制御部は、前記第1の期間に、前記有機金属材料ガスの少なくとも一種を前記原料供給部から前記チャンバ内に供給させる。

[17] 請求項15の装置において、

前記制御部は、前記第1の期間に、気化した有機溶媒を前記原料供給部から前記チャンバ内に供給させる。

[18] 請求項15の装置において、

前記制御部は、前記第1の期間に、気化した有機溶媒を前記原料供給部から前記チャンバ内に供給させ、前記有機金属材料ガスの少なくとも一種を前記原料供給部から前記チャンバ内に供給させる。

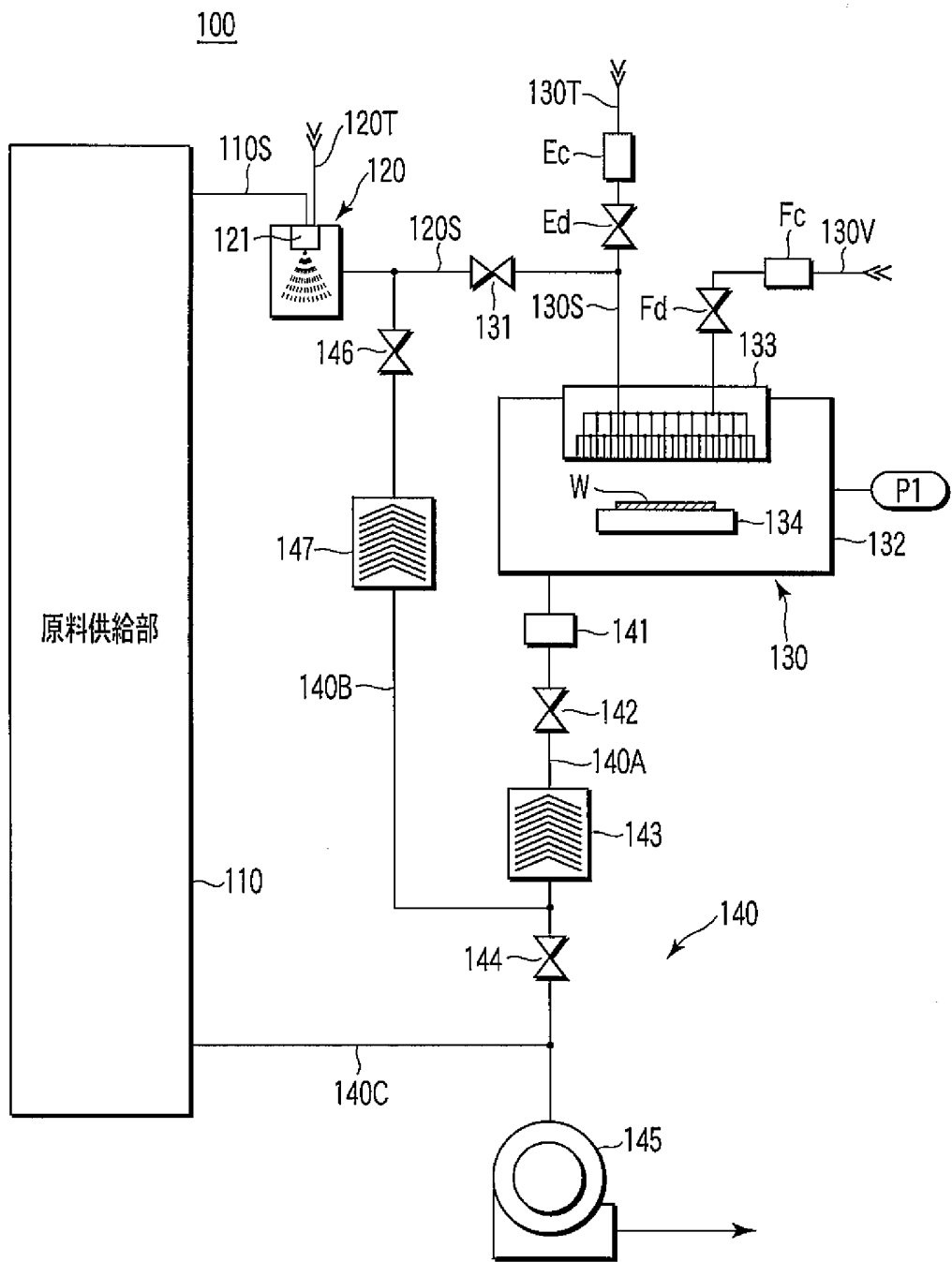
[19] 請求項15の装置において、

前記第1の期間において供給される前記有機金属材料ガスの少なくとも一種が、前記第2の期間において供給される前記有機金属材料ガスと実質的に同じ組成である。

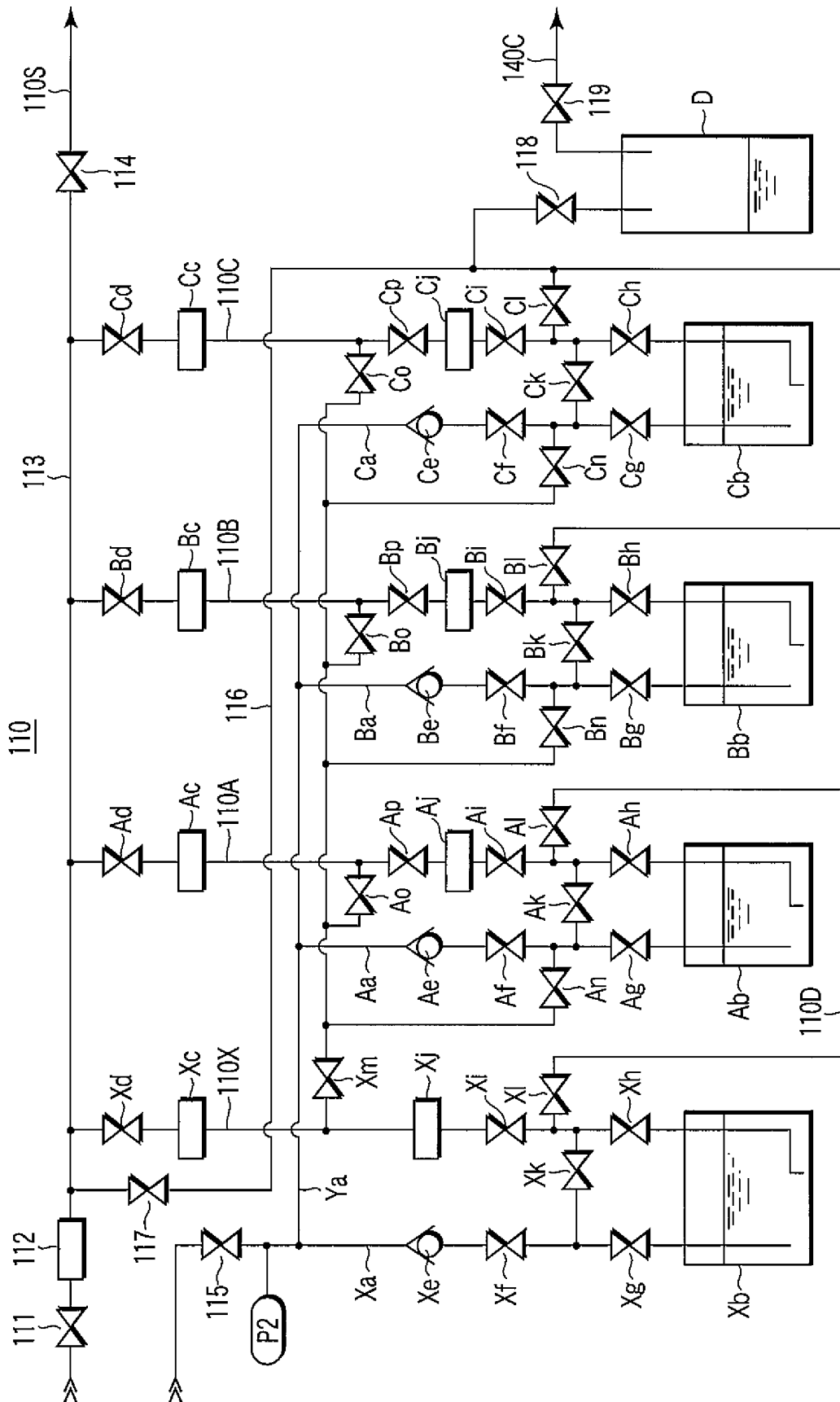
[20] 請求項15の装置において、

さらに、前記有機金属材料の溶液を気化させて前記有機金属材料ガスを生成する気化器を有する。

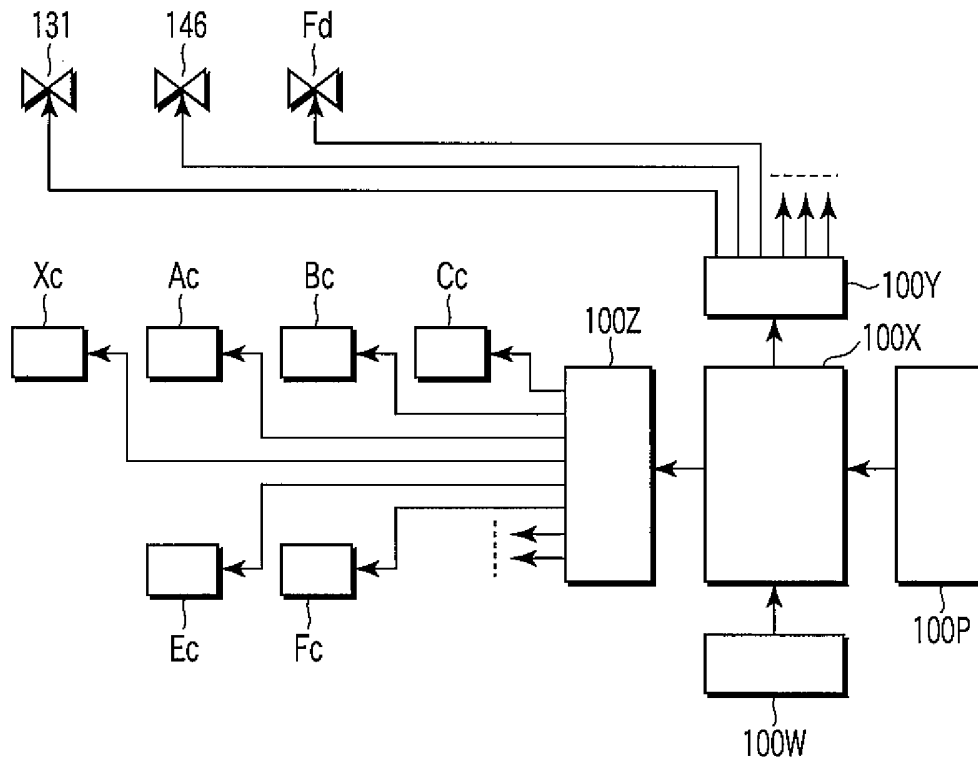
[図1]



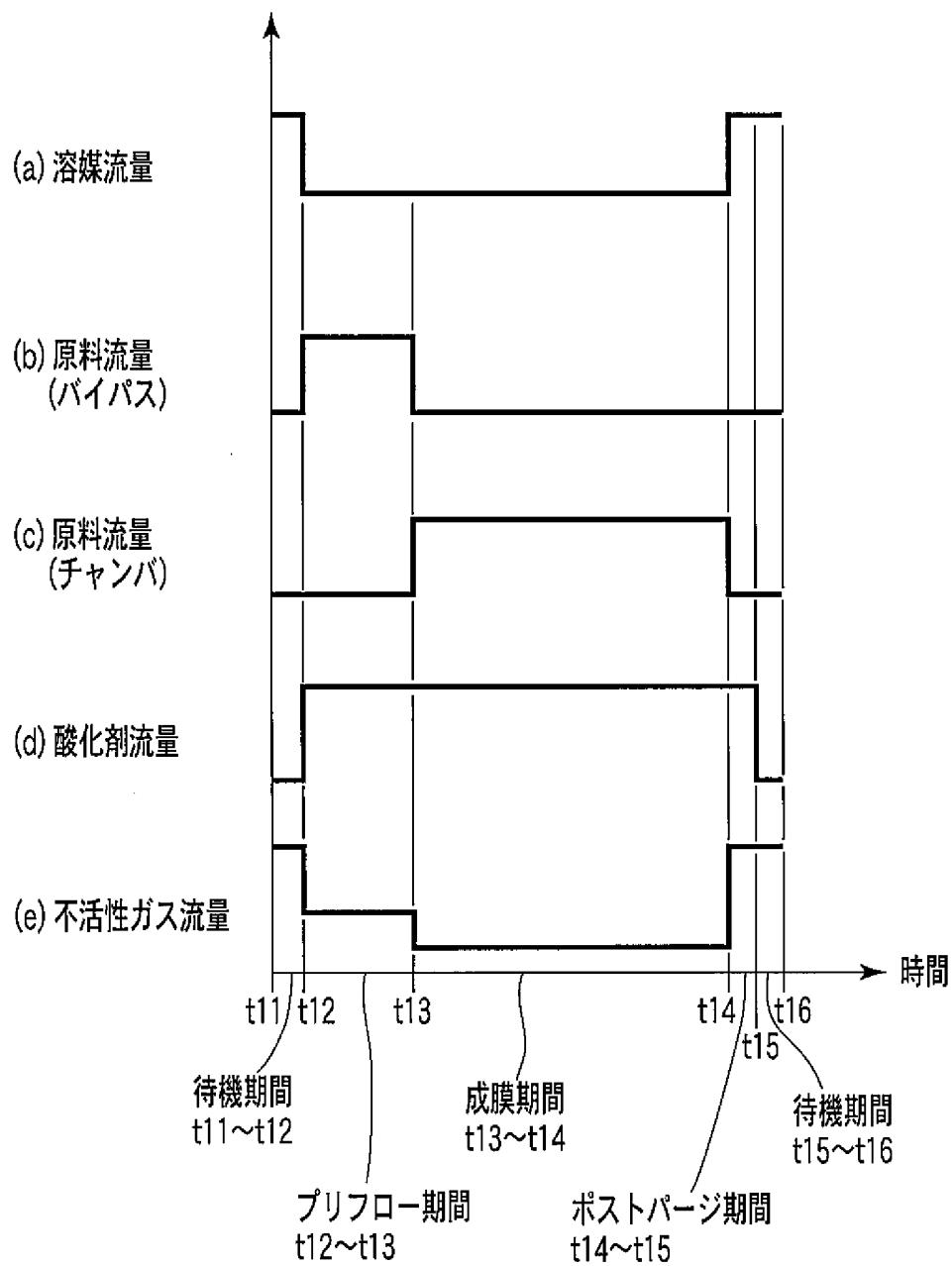
[図2]



[図3]

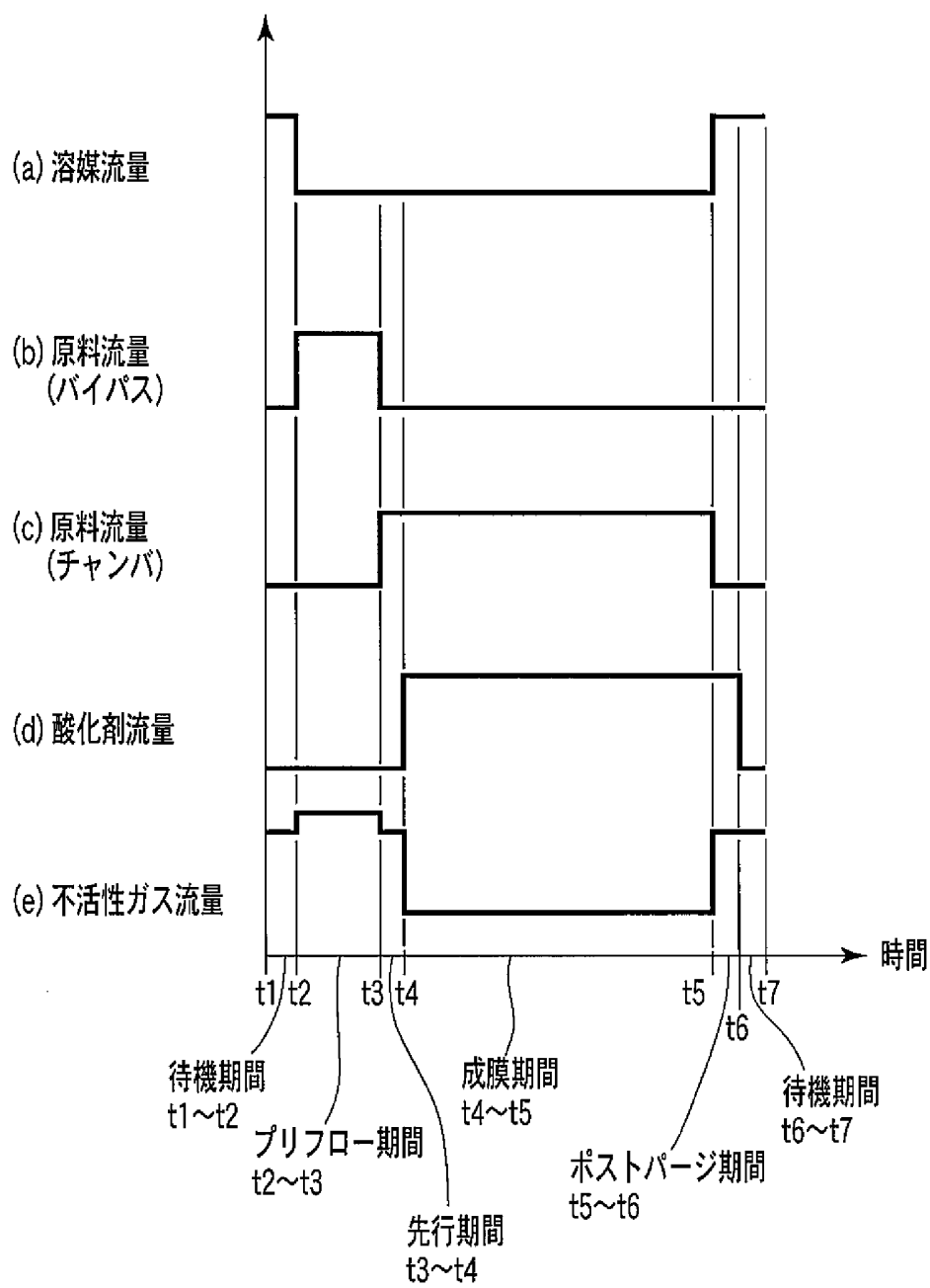


[図4]

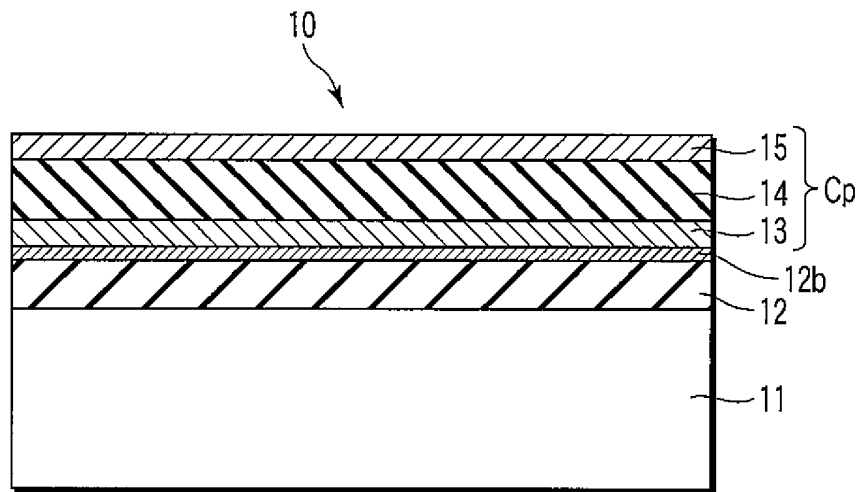




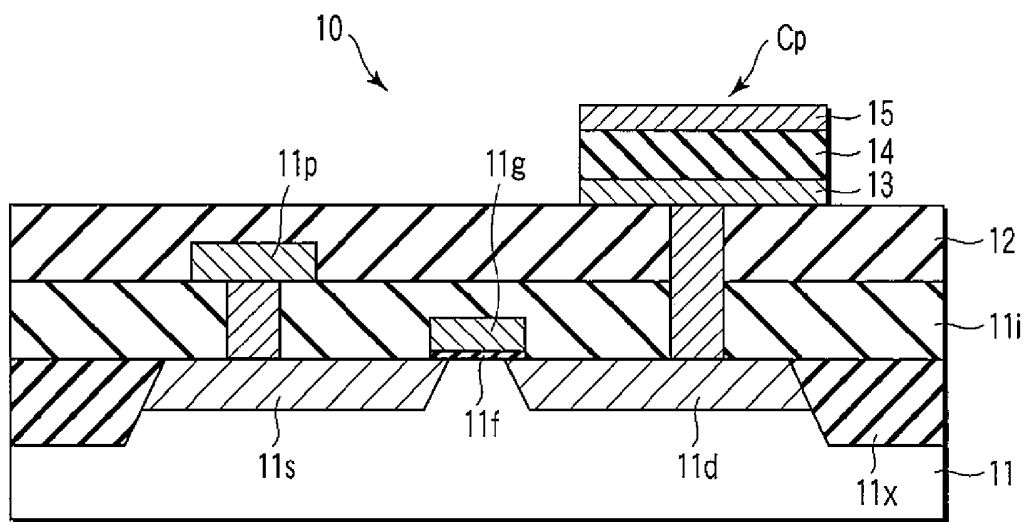
[図5]



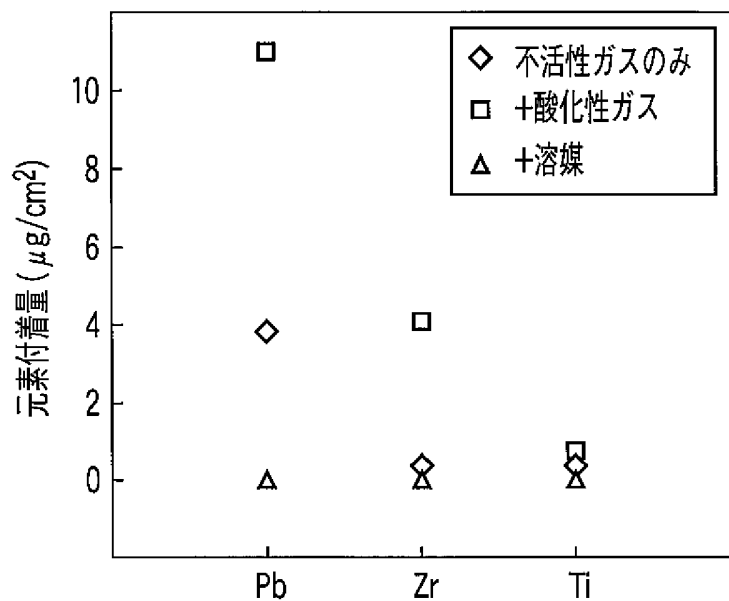
[図6]



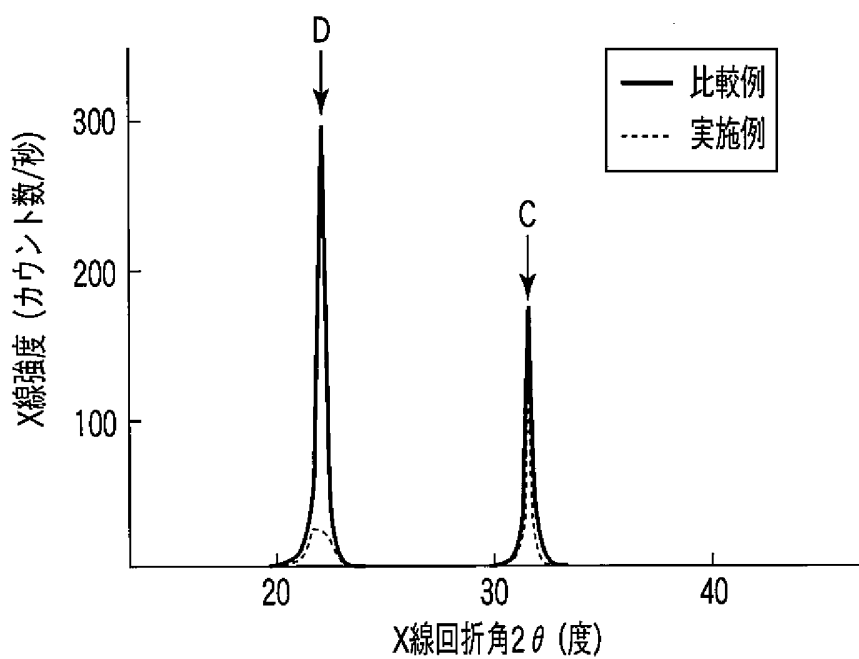
[図7]



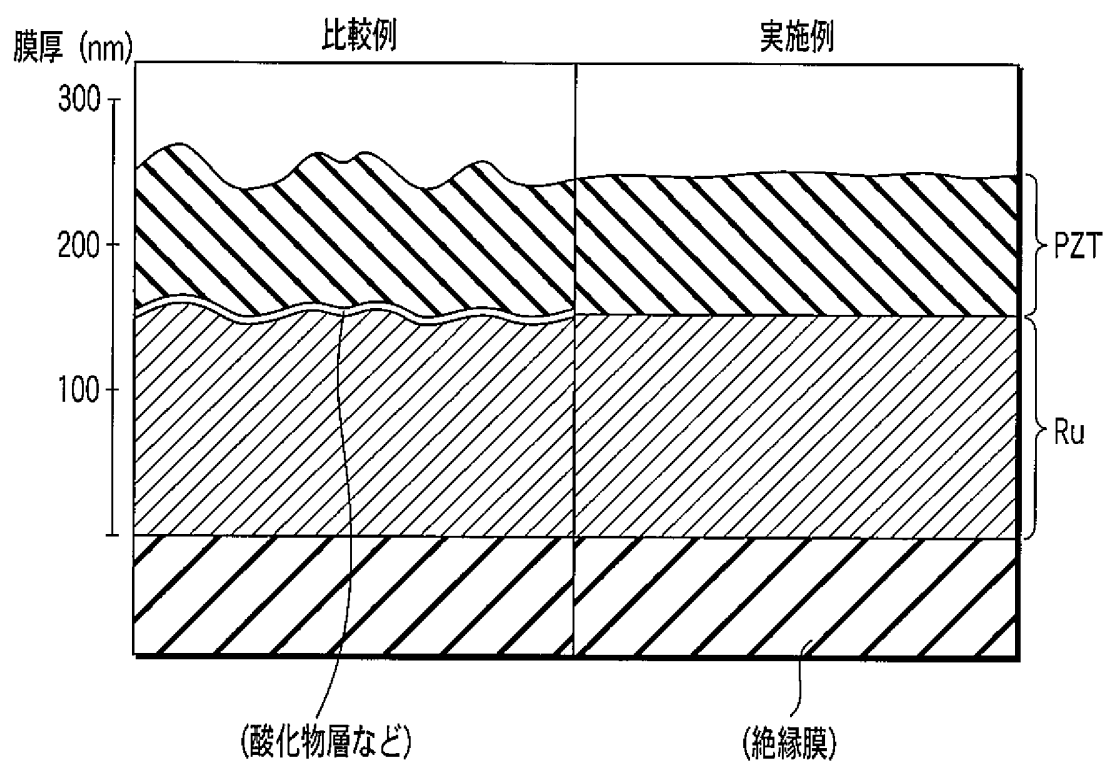
[図8]



[図9]



[図10]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/300250

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**H01L21/822** (2006.01), **H01L21/316** (2006.01), **H01L21/8246** (2006.01),  
**H01L27/04** (2006.01), **H01L27/105** (2006.01)

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)

**H01L21/822** (2006.01), **H01L21/316** (2006.01), **H01L21/8246** (2006.01),  
**H01L27/04** (2006.01), **H01L27/105** (2006.01)

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 1996-2006  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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 2004-281762 A (Seiko Epson Corp.), 07 October, 2004 (07.10.04), Par. Nos. [0022] to [0023] & US 2004/0259275 A1	1, 2
X	JP 6-275548 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 30 September, 1994 (30.09.94), Par. No. [0015]; Figs. 1, 3 (Family: none)	1, 2

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  
28 March, 2006 (28.03.06)

Date of mailing of the international search report  
04 April, 2006 (04.04.06)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/300250

**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:  
See 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 an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
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.: 1, 2

**Remark on Protest**  
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, 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/JP2006/300250

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

The technical feature common to the invention of claims 1 and 2, the invention of claim 3, the invention of claim 4, the invention of claim 5, the invention of claims 6-8, the invention of claims 9 and 10, the invention of claims 11-13, the invention of claim 14, the invention of claims 15 and 16, the invention of claim 17, the invention of claim 18, the invention of claim 19 and the invention of claim 20 is "a constitution wherein a first step (c1) in which at least either of one or more kinds of organic metal material gases and a vaporized organic solvent is supplied over a metal layer without supplying an oxidizing gas, and a second step (c2) in which both an organic metal material gas and an oxidizing gas are supplied over the lower electrode layer are included and sequentially performed in the same chamber.

The international search has however revealed that this common feature is not novel since it is disclosed in JP 2004-281762 A (Seiko Epson Corp.), paragraphs [0022] - [0023] and JP 6-27548 A (Osaka Gas Co., Ltd.), paragraph [0015], Fig. 1 and Fig. 3.

Consequently, the common technical feature of the claims cannot be a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, since it makes no contribution over the prior art.

Thus, there is no technical feature common to all the claims.

Since there is no other common feature which can be considered as a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 can be seen between those different inventions.

Therefore, it is obvious that the above inventions do not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. H01L21/822(2006.01), H01L21/316(2006.01), H01L21/8246(2006.01), H01L27/04(2006.01), H01L27/105(2006.01)

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. H01L21/822(2006.01), H01L21/316(2006.01), H01L21/8246(2006.01), H01L27/04(2006.01), H01L27/105(2006.01)

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 1971-2006年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2006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	J P 2 0 0 4 - 2 8 1 7 6 2 A (セイコーエプソン株式会社) 2 0 0 4 . 1 0 . 0 7 , 段落【0022】 - 【0023】 & U S 2 0 0 4 / 0 2 5 9 2 7 5 A 1	1, 2
X	J P 6 - 2 7 5 5 4 8 A (大阪瓦斯株式会社) 1 9 9 4 . 0 9 . 3 0 , 段落【0015】, 第1図, 第3図 (ファミリーなし)	1, 2

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 28.03.2006	国際調査報告の発送日 04.04.2006
--------------------------	--------------------------

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) 棚田 一也 電話番号 03-3581-1101 内線 3498	4 L 3 6 4 2
---	--	-------------



## 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.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ 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.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ 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.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ 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。  
特別ページ参照

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の範囲について作成した。
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の範囲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の範囲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の範囲について作成した。

請求の範囲 1, 2

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を伴う異議申立てがなかった。

請求の範囲1乃至2に記載の発明と、請求の範囲3に記載の発明と、請求の範囲4に記載の発明と、請求の範囲5に記載の発明と、請求の範囲6乃至8に記載の発明と、請求の範囲9乃至10に記載の発明と、請求の範囲11乃至13に記載の発明と、請求の範囲14に記載の発明と、請求の範囲15乃至16に記載の発明と、請求の範囲17に記載の発明と、請求の範囲18に記載の発明と、請求の範囲19に記載の発明と、請求の範囲20に記載の発明に共通の事項は、「酸化性ガスを供給しない状態で、一種又は複数種の有機金属材料ガスおよび気化した有機溶媒のうちの少なくとも一方を金属層の上に供給する第1の工程と、有機金属材料ガスおよび酸化性ガスを共に前記金属層の上に供給して誘電体を製膜する第2の工程と、を含み、前記第1の工程と前記第2の工程とを同じチャンバ内で連続して実施する構成」である。

しかし、調査の結果該構成は、JP 2004-281762 A (セイコーエプソン株式会社)、段落【0022】-【0023】、及び JP 6-275548 A (大阪瓦斯株式会社)、段落【0015】、第1図、第3図 に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、上記請求の範囲に記載の発明に共通の事項は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項は特別な技術的特徴ではない。

それ故、上記請求の範囲全てに共通の事項はない。

PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

よって、上記発明は、発明の単一性を満たしていないことが明らかである。