

(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
2021年9月30日(30.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/193160 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/205 (2006.01) *C23C 16/455* (2006.01)
C23C 16/42 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/010183

(22) 国際出願日: 2021年3月12日(12.03.2021)

(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 2020-054008 2020年3月25日(25.03.2020) JP

(71) 出願人: 東京エレクトロン株式会社(TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山内 晋 (YAMAUCHI, Susumu); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロンテクノロジーソリューションズ株式会社内 Yamanashi (JP). 藤川 誠 (FUJIKAWA, Makoto); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロンテクノロジーソリューションズ株式会社内 Yamanashi (JP).

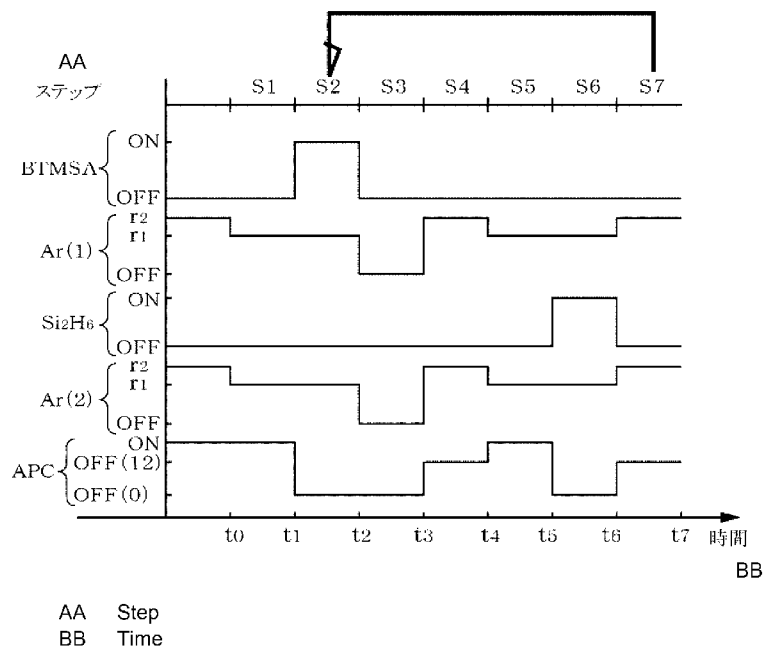
(74) 代理人: 特許業務法人弥生特許事務所(YAYOI PATENT OFFICE); 〒2310058 神奈川県横浜市中区弥生町2丁目15番1号ストークタワー大通り公園3601号 Kanagawa (JP).

(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,

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR FORMING SILICON CARBIDE-CONTAINING FILM

(54) 発明の名称: 炭化ケイ素含有膜を形成する方法及び装置

[図4A]



(57) Abstract: The present invention comprises: an adsorption step wherein a gas of a carbon precursor that contains an organic compound having an unsaturated carbon bond is supplied into a processing chamber in which a substrate is contained, and the organic compound is caused to adsorb onto the substrate; and a reaction step wherein a gas of a silicon precursor that contains a silicon compound is supplied into the processing chamber, into which the gas of a carbon precursor has been supplied, and the silicon compound and the organic compound adsorbed onto the substrate are caused

[続葉有]

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

to react with each other. A silicon carbide-containing film is formed by alternately repeating the adsorption step and the reaction step a plurality of times. In the adsorption step, vacuum evacuation of the processing chamber is restricted, and after having the gas of a carbon precursor remain in the processing chamber, the restriction on vacuum evacuation is lifted. In the reaction step, a silicon carbide-containing film is formed without restricting vacuum evacuation after stopping the supply of the gas of a silicon precursor.

(57) 要約: 基板が収容された処理容器に、不飽和炭素結合を有する有機化合物を含む炭素プリカーサのガスを供給し、基板に有機化合物を吸着させる吸着工程と、炭素プリカーサのガスが供給された後の処理容器に、ケイ素化合物を含むケイ素プリカーサのガスを供給し、基板に吸着した有機化合物とケイ素化合物とを反応させる反応工程と、を含み、吸着工程と、反応工程とを交互に複数回繰り返し、炭化ケイ素含有膜を形成する。吸着工程では、処理容器の真空排気を制限し、処理容器内に炭素プリカーサのガスを滞留させた後、真空排気の制限を解除し、反応工程では、ケイ素プリカーサのガスの供給停止後の真空排気の制限は行わずに炭化ケイ素含有膜を形成する。

明 細 書

発明の名称：炭化ケイ素含有膜を形成する方法及び装置

技術分野

[0001] 本開示は、炭化ケイ素含有膜を形成する方法及び装置に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子であるマルチゲート型のFin-FET (Fin-Field Effect Transistor) などにおいては、集積度がさらに高まっており、ハードマスクに形成した開口内に、複数の膜種が露出する場合がある。このため、微細な開口内に露出する膜間で所望の膜を高選択比でエッチングすることが可能なハードマスク材料の必要性が高くなっている。この要請を満たす材料として、発明者らは炭化ケイ素含有膜（以下「SiC膜」という）の成膜技術を開発している。

[0003] SiC膜については、特許文献1に、アセチレンガスとジクロロシランガスとを反応管内に交互に供給して、900℃～1100℃の高温下でSiC膜を得る手法が記載されている。また、特許文献2には、処理室内にトリエチルアミンガスとジシランガスを同時に供給してSiC膜を形成する手法が記載されている。この手法では、両ガスの同時供給後に圧力調整バルブを閉じて、処理室内にトリエチルアミンガスとジシランガスとを封じ込めることにより、気相反応効率を高めている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平5－1380号公報

特許文献2：特開2013－30752号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示は、膜質が良好な炭化ケイ素含有膜を形成すると共に、成膜速度の向上を図ることができる技術を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示は、真空排気が行われている処理容器内にて、基板に対して炭化ケイ素含有膜を形成する方法であって、

前記処理容器に前記基板を収容する工程と、

前記基板が収容された前記処理容器に、不飽和炭素結合を有する有機化合物を含む炭素プリカーサのガスを供給し、前記基板に前記有機化合物を吸着させる工程と、

前記炭素プリカーサのガスが供給された後の前記処理容器に、ケイ素化合物を含むケイ素プリカーサのガスを供給し、前記基板に吸着した前記有機化合物と前記ケイ素化合物とを反応させる工程と、を含み、

前記基板に前記有機化合物を吸着させる工程と、前記有機化合物と前記ケイ素化合物とを反応させる工程とを交互に複数回繰り返し、前記炭化ケイ素含有膜を形成することと、

前記有機化合物を吸着させる工程にて、前記真空排気を制限し、前記処理容器内に前記炭素プリカーサのガスを滞留させた後、前記真空排気の制限を解除し、前記処理容器内に滞留する前記炭素プリカーサのガスを排出することと、

前記基板に吸着した前記有機化合物と前記ケイ素化合物とを反応させる工程中に、前記処理容器への前記ケイ素プリカーサのガスの供給を停止し、当該供給停止後は、前記真空排気の制限は行わないことと、を有する。

発明の効果

[0007] 本開示によれば、膜質が良好な炭化ケイ素含有膜を形成すると共に、成膜速度の向上を図ることができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本開示の成膜装置の一例を示す縦断側面図である。

[図2]本開示の成膜方法にて用いる化学反応式の例である。

[図3]前記化学反応式に係る反応モデルの一例である。

[図4A]成膜方法の一例を示すタイムチャートである。

[図4B]成膜方法の他の例を示すタイムチャートである。

[図5]炭素プリカーサの他の例を示す構造式である。

[図6]成膜方法にて用いる他の化学反応式の例である。

[図7]前記他の化学反応式に係る反応モデルの一例である。

[図8]炭素プリカーサのバリエーションを示す説明図である。

[図9]ケイ素プリカーサのバリエーションを示す説明図である。

[図10]成膜方法の他の例を示すタイムチャートである。

[図11]成膜装置の他の例を示す縦断側面図である。

[図12]成膜方法の評価結果を示す特性図である。

[図13]成膜方法の評価結果を示す特性図である。

発明を実施するための形態

- [0009] 本開示の炭化ケイ素含有膜を形成する方法（以下、「成膜方法」という）を実施する装置（以下、「成膜装置」という）の一実施形態である枚葉式の成膜装置について、図1を参照し説明する。成膜装置1は、基板例えば半導体ウエハ（以下「ウエハ」という）Wを収容する処理容器10を備え、この処理容器10は、アルミニウム（Al）等の金属により、略円筒形状に構成される。処理容器10の側壁にはウエハWを搬入又は搬出するための搬入出口11が、ゲートバルブ12により開閉自在に形成される。
- [0010] 処理容器10の側壁の上部には、例えば断面が矩形形状をなす円環状の排気ダクト13が配置される。この排気ダクト13には、内周面に沿ってスリット131が設けられ、排気ダクト13の外壁には、排気口132が形成される。排気ダクト13の上面には、絶縁部材15を介して処理容器10の上部開口を塞ぐように天壁14が設けられ、排気ダクト13と絶縁部材15との間はシールリング16にて気密に封止される。
- [0011] 処理容器10の内部には、ウエハWを水平に支持するための載置台2が設けられ、この載置台2は、窒化アルミニウム（AlN）等のセラミックス材料や、アルミニウムやニッケル合金等の金属材料で円板状に形成される。この例では、載置台2には、ウエハWを加熱するための加熱部をなすヒータ2

1 が埋設され、載置台 2 の上面の外周領域及び側面は、アルミナ等のセラミックスにより形成されたカバー部材 23 により覆われている。

[0012] 載置台 2 は、支持部材 24 を介して、処理容器 10 の下方に設けられた昇降機構 25 に接続され、図 1 中に実線で示す処理位置と、その下方の一点鎖線で示すウエハ W の受け渡し位置との間で昇降自在に構成される。図 1 中、符号 17 は、載置台 2 が処理位置へと上昇した際、処理容器 10 の内部を上下に区画するための区画部材を指す。処理容器 10 内の載置台 2 の下方側には、3 本（2 本のみ図示）の支持ピン 26 が、処理容器 10 の下方に設けられた昇降機構 27 により昇降自在に設けられる。支持ピン 26 は、受け渡し位置にある載置台 2 の貫通孔 22 に挿通されて載置台 2 の上面に対して突没可能に構成され、外部の搬送機構（図示せず）と載置台 2 との間でのウエハ W の受け渡しに用いられる。図中符号 28、29 は、処理容器 10 内の雰囲気を外気と区画し、夫々載置台 2、支持ピン 26 の昇降動作に伴って伸縮するベローズを指す。

[0013] 処理容器 10 には載置台 2 と対向するように、処理容器 10 内に処理ガスをシャワー状に供給するためのシャワーヘッド 3 が設けられる。シャワーヘッド 3 は、処理容器 10 の天壁 14 に固定された本体部 31 と、本体部 31 の下に接続されたシャワープレート 32 と、を備え、その内部はガス拡散空間 33 を成している。シャワープレート 32 の周縁部には下方に突出する環状突起部 34 が形成され、環状突起部 34 の内側の平坦面には、ガス吐出孔 35 が形成される。ガス拡散空間 33 にはガス導入孔 36 を介して、ガス供給系 5 が接続される。

[0014] ガス供給系 5 は、処理容器 10 に炭素プリカーサのガスを供給するように構成される炭素プリカーサ供給部と、ケイ素プリカーサのガスを供給するように構成されるケイ素プリカーサ供給部と、を備えている。炭素プリカーサ供給部は、炭素プリカーサのガスの供給源 51 及びガス供給路 511 を含むものであり、ガス供給路 511 には、上流側から流量調整部 512、貯留タンク 513 及びバルブ 514 が介設される。

[0015] 炭素プリカーサは不飽和炭素結合を有する有機化合物を含むものであり、例えば三重結合を有するビストリメチルシリルアセチレン（BTMSA）が用いられる。以下、炭素プリカーサのガスを炭素プリカーサガス、BTMSAガスと称する場合もある。供給源51から供給される炭素プリカーサガスは、貯留タンク513に一旦貯留されて、当該貯留タンク513内で所定の圧力に昇圧された後、処理容器10内に供給される。BTMSAは常温で液体であり、加熱により得られたガスが貯留タンク513に供給され、貯留される。貯留タンク513から処理容器10への炭素プリカーサガスの供給及び停止は、バルブ514の開閉により行われる。

[0016] ケイ素プリカーサ供給部は、ケイ素プリカーサのガスの供給源52及びガス供給路521を含むものであり、ガス供給路521には、上流側から流量調整部522、貯留タンク523及びバルブ524が介設される。ケイ素プリカーサはケイ素化合物を含むものであり、例えばジシラン（ Si_2H_6 ）が用いられる。ここでは、ケイ素プリカーサのガスをケイ素プリカーサガス、ジシランガスと称する場合もある。供給源52から供給されるケイ素プリカーサガスは、貯留タンク523にて一旦貯留されて、当該貯留タンク523内で所定の圧力に昇圧された後、処理容器10内に供給される。貯留タンク523から処理容器10へのケイ素プリカーサガスの供給及び停止は、バルブ524の開閉により行われる。

[0017] さらに、ガス供給系5は、不活性ガス例えばアルゴン（Ar）ガスの供給源53、54を備えている。本例では、一方の供給源53から供給されるArガスは、炭素プリカーサガス用のパージガスとして用いられる。供給源53は、上流側から流量調整部532及びバルブ533を備えたガス供給路531を介して、炭素プリカーサガスのガス供給路511におけるバルブ514の下流側に接続される。

[0018] また、他方の供給源54から供給されるArガスは、ケイ素プリカーサガス用のパージガスとして用いられる。供給源54は、上流側から流量調整部542及びバルブ543を備えたガス供給路541を介して、ケイ素プリカ

ーサガスのガス供給路 5 2 1 におけるバルブ 5 2 4 の下流側に接続される。
処理容器 1 0 への A r ガスの供給及び停止は、バルブ 5 3 3、5 4 3 の開閉により行われる。

[0019] 処理容器 1 0 は排気口 1 3 2 を介して真空排気路 6 2 に接続され、この真空排気路 6 2 の下流側には、処理容器 1 0 内の気体の真空排気を実行するように構成される、例えば真空ポンプよりなる真空排気部 6 1 が設けられる。真空排気路 6 2 には、処理容器 1 0 と真空排気部 6 1 との間に、圧力調節弁として例えば A P C (Auto pressure Controller) バルブ 6 3 が介設される。

[0020] 処理容器 1 0 内は、圧力調節機構により圧力が調節されるように構成される。この例の圧力調節機構は、真空排気部 6 1 と、真空排気路 6 2 と、A P C バルブ (圧力調節弁) 6 3 とを含むものである。A P C バルブ 6 3 は、例えばバタフライバルブよりなり、真空排気路 6 2 を開閉自在に設けられ、その開度の調節により真空排気路 6 2 のコンダクタンスを増減することによって、処理容器 1 0 内の圧力を調節する役割を果たす。

[0021] このように、A P C バルブ 6 3 は、処理容器 1 0 内の圧力を調節するために開閉されるものであり、開度を小さくすることにより、処理容器 1 0 内の排気が妨げられ、排気流量が低下する。また、真空排気路 6 2 には、例えば排気口 1 3 2 と A P C バルブ 6 3 との間に、圧力検出部 6 4 が設けられる。圧力検出部 6 4 は排気口 1 3 2 の直近に設けられており、その圧力検出値は処理容器 1 0 内の圧力検出値とみなすことができる。

[0022] この例における A P C バルブ 6 3 は、圧力調節機能と、開度設定機能と、を備える。圧力調節機能とは、圧力検出部 6 4 による圧力検出値と、予め設定された圧力目標値とに基づいて開度を調節して圧力を制御する機能である。また、開度設定機能とは、バルブ本体の開度を予め設定された開度に固定する機能である。そして、後述する S i C 膜の成膜処理においては、制御部 1 0 0 からの指令に基づいて、圧力調節機能と、開度設定機能と、を切り替えるように構成される。

[0023] 制御部１００は、例えばコンピュータよりなり、プログラム、メモリ、ＣＰＵを含むデータ処理部を備えている。プログラムは、制御部１００から成膜装置１の各部に制御信号を送り、後述のＳｉＣ膜の成膜処理を進行させるように命令（各ステップ）が組み込まれる。プログラムは、コンピュータ記憶媒体、例えばフレキシブルディスク、コンパクトディスク、ハードディスク、ＭＯ（光磁気ディスク）等の記憶部に格納されて制御部１００にインストールされる。

[0024] 具体的には、制御部１００は、ウエハＷにＳｉＣ膜を形成する成膜処理の制御を実行するように構成される。本例の成膜処理では、炭素プリカーサとしてＢＴＭＳＡのガスを供給して、ウエハＷにＢＴＭＳＡを吸着させる吸着ステップを実施する。次いで、ケイ素プリカーサとしてジシランガスを供給して、ウエハＷに吸着したＢＴＭＳＡとジシランとを反応させる反応ステップを実施する。そして、この吸着ステップと反応ステップと、を交互に複数回繰り返す、ＡＬＤ（Atomic layer deposition）法によりＳｉＣ膜を形成する制御が実施される。

[0025] また、制御部１００は、吸着ステップにて、真空排気部６１による真空排気を制御し、処理容器１０内の真空排気を一時的に制限するように構成される。この真空排気の制御では、処理容器１０内に炭素プリカーサガスを滞留させた後、真空排気の制限を解除し、処理容器１０内の炭素プリカーサガスを排出するように制御が実施される。

[0026] さらに、制御部１００は、処理容器１０に炭素プリカーサガスを供給している期間中に真空排気の制限が開始され、当該ガスの供給が停止されてから予め設定された時間の経過後に、前記制限が終了される制御を行うように構成される。さらにまた、反応ステップ中に、処理容器１０へのケイ素プリカーサガスの供給を停止し、当該供給停止後は、真空排気の制限は行わないように真空排気部６１による真空排気を継続する制御を実行するように構成される。

[0027] 続いて、成膜装置１にて実施される成膜方法について説明する。本開示の

成膜方法は、既述のように、炭素プリカーサのガスと、ケイ素プリカーサのガスと、を用い、ALD法により、プラズマを用いずに500℃以下の熱反応でSiC膜を形成するものである。図2は、炭素プリカーサである三重結合を有するBTMSAと、ケイ素プリカーサであるジシランとを、例えば300℃以上、500℃以下の範囲内の温度で熱反応させる例を示している。

[0028] このような低温での熱反応により、SiC膜を成膜できるメカニズムについて、図3に示す反応モデル1を用いて考察する。ジシランは400℃付近の加熱により熱分解して、Si原子に不対電子を持つSiH₂ラジカルを生成するが、このSiH₂ラジカルは空のp軌道を持つ。反応モデル1は、この空のp軌道が、電子の豊富なBTMSAの不飽和炭素結合のπ結合をアタックする求電子剤となってBTMSAの三重結合に作用する。そして、前記三重結合を形成するCとSiH₂ラジカル中のSiとが反応してSiC結合を形成するモデルである。

[0029] BTMSAの三重結合のπ結合はσ結合よりも結合力が小さいため、このπ結合にSiH₂ラジカルがアタックすると、500℃以下の温度であっても熱反応が進行し、SiC結合を生成すると推察される。なお、反応モデル1は、従来、困難と考えられていた低温でのSiC膜の成膜が可能となる理由を推察したものであり、実際の反応経路を限定するものではない。プラズマを用いずに、500℃以下の温度でSiC膜を成膜することができれば、他の反応経路を経由してSiC膜が形成されてもよい。

[0030] 次に、本開示の成膜方法の一例について、図4A、図4Bのタイムチャートを参照しながら説明する。図4A、図4Bは、BTMSAガス、Arガス、ジシランガスの夫々の供給開始及び停止のタイミング、APCバルブ63の開閉のタイミングを夫々示している。BTMSAガス、ジシランガスは、縦軸の「ON」が供給状態、「OFF」が供給停止状態を夫々示す。また、図4A、図4Bに示すAr(1)は、BTMSAガスのパージ用のArガス、同図のAr(2)は、ジシランガスのパージ用のArガスを夫々指している。

[0031] さらに、APCバルブ63の「ON」とは、APCバルブ63の圧力調節機能を「ON」とし、圧力検出値に基づいて圧力目標値に近付くように開度調節を行うことを意味する。一方、APCバルブ63の「OFF」とは、圧力調節機能を「OFF」にし、開度設定機能により、APCバルブ63の開度を設定された開度に調節することを意味する。「OFF(0)」とは開度を0%、つまり全閉状態、「OFF(12)」とは開度を12%に夫々設定するということである。

[0032] 成膜処理について図4Aを参照して説明する。まず、処理容器10内にウエハWを搬入して、処理容器10のゲートバルブ12を閉じ、処理容器10にウエハWを收容する工程を実施する。そして、ヒータ21によるウエハWの加熱を開始し、真空排気部61により処理容器10内の真空排気を実施する。また、APCバルブ63は、圧力調節機能を「ON」に設定し、圧力検出部64からの圧力検出値に基づいて、開閉制御を行ない、処理容器10内を圧力目標値例えば1000Paに制御する。

[0033] また、時刻t0にてパージガスであるAr(1)、(2)を、夫々第1の流量r1例えば50sccmで処理容器10内に供給し、第1の調圧ステップS1を実行する。Ar(1)、(2)は、シャワーヘッド3を介して処理容器10内に導入され、処理位置にある載置台2上に置かれたウエハWの側方の排気口132に向けて通流し、真空排気路62を介して処理容器10から排出される。

[0034] 次に、時刻t1にて、バルブ514を開いて処理容器10への炭素プリカーサであるBTMSAのガスの供給を開始し、ウエハWにBTMSAを吸着させる吸着工程を開始する。まず、バルブ512を開く動作により、貯留タンク513に貯留されているBTMSAガスが短時間で処理容器10内に供給され、BTMSA供給ステップS2が実施される。このとき、例えばAr(1)、Ar(2)は第1の流量r1での供給を続ける。

[0035] 次いで、時刻t2にて、バルブ514を閉じてBTMSAの供給を停止し、BTMSA封入ステップS3を実施する。このとき、例えばAr(1)、

A r (2) の供給は停止する。この例では、吸着工程は、B T M S A 供給ステップ S 2 及び B T M S A 封入ステップ S 3 よりなり、この吸着工程では、ヒータ 2 1 により、ウエハ W を 3 0 0 ° C 以上、5 0 0 ° C 以下の範囲内の温度例えば 4 1 0 ° C に加熱する。

[0036] この吸着工程では、B T M S A 供給ステップ S 2 の後に、B T M S A 封入ステップ S 3 を設け、これらの期間、処理容器 1 0 内の真空排気を一時的に制限することにより、処理容器 1 0 内に B T M S A ガスを滞留させる。本例では、時刻 t 1 にて、A P C バルブ 6 3 の制御を開度設定機能に切り替え、その開度を「0 %」、つまり全閉状態に設定する。これにより、B T M S A 供給ステップ S 2 及び B T M S A 封入ステップ S 3 の期間、処理容器 1 0 内の排気が一時的にほぼ停止された状態となる。このため、上記の操作を行うことにより、シャワーヘッド 3 と載置台 2 との間に形成された処理空間内に、B T M S A ガスが充満して滞留した状態を維持することができる。

[0037] なお一般に、A P C バルブ 6 3 は、その上流側と下流側とを分離する機能を備えず、全閉状態に設定しても、少量ながら処理容器 1 0 からの気体の排出は続いている場合がある。このような場合であっても、A P C バルブ 6 3 を開いた状態としている場合と比較して、処理容器 1 0 内に B T M S A ガスを滞留させる効果は得られることを確認している。

[0038] 上述の真空排気の制限により、真空排気を継続する場合に比べて、処理容器 1 0 内における B T M S A ガスの滞留時間が延長され、ウエハ W に対して B T M S A ガスを接触させる時間を長くとることができる。この結果、ウエハ W の表面と B T M S A との化学的な吸着が比較的遅く進行する場合であっても、化学吸着に必要な時間を十分に確保できるので、ウエハ W の表面に十分な量の B T M S A を吸着させることができる。

[0039] 上述のように、処理容器 1 0 内の真空排気の一時的な制限は、当該制限を開始する前よりも A P C バルブ 6 3 の開度を小さくすることにより実施される。従って、既述の例のように A P C バルブ 6 3 を全閉状態にする場合のみならず、前記制限を開始する前よりも A P C バルブ 6 3 の開度を小さくする

場合も含まれる。A P Cバルブ63の開度を、前記制限の開始前よりも小さくすれば、処理容器10内の炭素プリカーサガスの排気が抑制され、排気流量が低下するため、処理容器10内に前記ガスが滞留する。このため、炭素プリカーサのガスの種別や、目的とするS i C膜の膜質によっては、A P Cバルブ63を全閉状態とまでしなくても、前記ガス中の有機化合物をウエハWに十分に吸着させることができる場合がある。

[0040] そして、A P Cバルブ63を全閉状態としたタイミングである時刻t1から設定時間経過後の時刻t3にて、真空排気の制限を解除し、処理容器10内に滞留するB T M S Aガスを排出する。具体的には時刻t3にてA P Cバルブ63の開度を例えば12%に設定すると共に、A r (1)、(2)をそれぞれ第2の流量r2例えば500 s c c mで供給して、第1のパーズステップS4を実施する。このステップS4ではA P Cバルブ63の開度を12%に固定することにより、処理容器10内の強制排気を進行させる。

[0041] これにより、処理容器10内の余剰のB T M S AガスとA rガスは処理容器10から速やかに排出され、処理容器10内の雰囲気ガスがA rガスに置換される。次いで、時刻t4にて、A P Cバルブ63の圧力調節機能を「ON」に切り替え、A r (1)、A r (2)を第1の流量r1で供給して、第2の調圧ステップS5を実施する。このステップS5では、圧力検出値に基づいて、処理容器10内が圧力目標値に近付くように、A P Cバルブ63の開度が調節される。なお、スループット向上等のためにステップS5の第2の調圧ステップは省略してもよい。

[0042] この例では、吸着工程は時刻t1から、A rガスのパーズが開始される時刻t3までの間である。そして、真空排気の一時的制限は、処理容器10にB T M S Aガスを供給している期間中である時刻t1に開始され、予め設定された時間の経過後であるt3に終了する。従って、時刻t2にてB T M S Aガスの供給が停止された後の期間も真空排気の制限が行われている期間に含まれている。

時刻t3は、炭素プリカーサのガスの種別や、目標とするS i C膜の膜質

などによって適宜設定される。一例を挙げると、BTMS Aガスの供給時間は1秒、真空排気の一時的制限を実施する時間は3秒以上、好ましくは10秒以上である。

[0043] 吸着工程では、処理容器10の真空排気を一時的に制限することにより、処理容器10内の圧力は変動するが、既述のように、BTMS Aガスの供給時間や真空排気の一時的制限を実施する時間は短い。このため、処理容器10内の圧力変動量はそれ程大きくなり、形成されるSiC膜の膜質を悪化させるほどの大きな影響はない。

[0044] 次に、時刻t5にて、バルブ524を開いてケイ素プリカーサであるジシランガスの供給を開始し、ジシラン供給ステップS6を実施する。このステップS6は、ウエハWに吸着したBTMS Aとジシランとを反応させる反応工程である。ジシランガスは時刻t6にてバルブ524を閉じて供給を停止するまで、比較的短い時間、例えば1秒間供給される。バルブ524を開く動作により、貯留タンク523に貯留されているジシランガスが短時間で処理容器10内に供給される。このとき、例えばAr(1)、Ar(2)は第1の流量r1で供給される。

[0045] ジシランガスの供給ステップS6では、処理容器10内の真空排気を一時的に制限することにより、処理容器10内にジシランガスを滞留させる。本例では、時刻t5にて、APCバルブ63の制御を開度設定機能に切り替え、その開度を「0%」、つまり全閉状態に設定する。つまり、時刻t5でジシランガスの供給を開始し、時刻t6で供給を停止するまでの比較的短い時間だけ、処理容器10内の排気が一時的にほぼ停止された状態となる。このため、上記の操作を行うことにより、シャワーヘッド3と載置台2との間に形成された処理空間内に、ジシランガスが充満した状態でウエハWに吸着されたBTMS Aと接触して反応し、SiCを形成する。

[0046] そして、時刻t6にて、APCバルブ63の開度を例えば12%に設定すると共に、Ar(1)、(2)をそれぞれ第2の流量r2で供給して、第2のパージステップS7を実施する。このステップS7では、APCバルブ6

3の開度を12%に固定することにより、処理容器10内の強制排気を進行させる。これにより、処理容器10内の余剰のジシランガスとArガスは処理容器10から速やかに排出される。この後、再びステップ2からステップ7を繰り返す。

[0047] また、この反応工程では、図4Bに示すように、真空排気の一時的制限は行わずに、処理容器10の真空排気を継続するように制御してもよい。図4Bのタイムチャートは、ジシラン供給ステップS6におけるAPCバルブ63の制御以外は、図4Aと同様であるので、当該ステップS6のAPCバルブ63以外の説明は省略する。この例では、APCバルブ63は、第2の調圧ステップS5が開始される時刻t4にて圧力調節機能を「ON」に切り替え、ジシランガスの供給ステップS6においても圧力検出値に基づいて、処理容器10内が圧力目標値に近づくように開度が調節される。シャワーヘッド3から導入されたジシランガスは、処理容器10内を排気口132に向けて通流していきながら、ウエハWに吸着されたBTMSAと接触して反応し、SiCを形成する。

[0048] 余剰のジシランガスが、ウエハWの表面で分解すると、非晶質Siが堆積し、非晶質Si膜が形成されてしまう恐れがある。そこで、図4Aに示すように、ジシランガスの供給停止後は速やかにパージする、または、図4Bに示すように、ジシランガスの供給期間中は、処理容器10内の真空排気を継続する。言い替えると、ジシランガスにおいては、BTMSAのような封入ステップは設けず、ジシランガスの供給停止後に真空排気の制限を行わないことにより、上記非晶質Si膜の形成を抑えることができる。

[0049] こうして、再びステップS2の炭素プリカーサであるBTMSAのガスの供給を開始し、既述の手法にて、ウエハWにBTMSAを吸着させる工程と、BTMSAとジシランとを反応させる工程と、を交互に複数回繰り返し、所定の膜厚のSiC膜を形成する。このようにALD法により形成されたSiC膜は、確実にSi-C結合が形成される。後述の実施例にて説明するように、X線光電子分光(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)により、

化学結合状態を分析したところ、S i とCとの結合（S i－C結合）の形成が認められた。

[0050] 上述の実施の形態によれば、炭素プリカーサ例えばBTMSAのガスを供給し、ウエハWにBTMSAを吸着させる工程において、処理容器10内の真空排気を制限して、BTMSAガスを処理容器10内に滞留させている。このため、既述のように、ウエハ表面に対するBTMSAの化学吸着が促進され、膜質が良好なS i C膜を形成することができ、成膜速度の向上を図ることができる。

[0051] 膜質が良好なS i C膜とは、S i C膜中のケイ素（S i）成分と炭素（C）成分との比率（S i／C比）が良好な膜であり、具体的にはS i／C比が1に近い膜である。後述の実施例からも、本開示の手法により、S i C膜中のS i－C結合を有する炭素原子（C）が増加することが認められている。

[0052] 一方、ケイ素プリカーサ例えばジシランガスを供給し、ウエハWに吸着したBTMSAとジシランとを反応させる工程では、少なくともジシランガス供給停止後において処理容器10内の真空排気の制限は行わない（図4A、BのステップS7）。このため、処理容器10内から、BTMSAとの反応に使用されなかった余剰のジシランガスが速やかに排出され、既述の非晶質S i膜の形成が抑制される。従って、この点からも、S i C膜中のS i成分の増加が抑えられ、非晶質S i膜の形成を抑制してS i／C比が良好な膜が形成できる。

[0053] また、ALD法を用いて、炭素プリカーサとケイ素プリカーサを300℃以上、500℃以下の比較的低い温度で熱反応させて形成されたS i C膜は高品質であり、ハードマスク材料や、絶縁膜、低誘電率膜として好適な性質を有している。半導体素子のトランジスタにS i C膜を用いる場合には、金属配線層からの金属の拡散を抑制するために、成膜処理時の許容温度が500℃以下であることを要求される場合がある。一方で400℃以下の低温での成膜を実現可能であっても、プラズマを用いてS i C膜を成膜する手法は、半導体素子を構成する他の膜や配線層へのプラズマによるダメージが大き

いため、問題となる場合がある。従って、本開示の成膜方法により、プラズマを用いずに、500℃以下の温度でSiC膜を成膜できることは有効であり、SiC膜の用途の拡大に繋がる。

[0054] ここで、BTMSAは、分子内の分極（電荷の局在）が少なく、分極の多い分子に比べてウエハWの表面に対して化学吸着しにくい。このため、ALD法のように、短時間のBTMSAガスの供給を繰り返す手法では、吸着工程において、真空排気を実施すると、BTMSAが十分に化学吸着する前に処理容器10から排出されるおそれがある。この結果、SiC膜中のC成分が少なくなってしまう、目的とするSi/C比のSiC膜を形成できず、また、成膜速度が低いという問題があった。

[0055] 上記の課題を解決するため、吸着工程において、BTMSAガスの供給流量、供給時間を増やして、ウエハWの表面に供給されるBTMSAの総量を増加させる手法も考えられる。しかしながら、これらの手法ではBTMSAガスの大量消費に繋がり、また吸着工程に要する時間が長くなり、生産性が低下する懸念がある。これに対して、本開示の手法によれば、BTMSAガスの供給時間を長くする必要がないので、膜質の良好なSiC膜を形成しつつ、成膜速度の向上を図ることができる。

[0056] さらに、上述の例において処理容器10内の真空排気の制限は、APCバルブ63の開度を小さくすることにより実施されるので、制御が容易である。さらにまた、炭素プリカーサとしてBTMSAを用いる場合には、BTMSAは単独では熱分解成膜を形成しないため、ALD法によりSiC膜を成膜しやすいという利点がある。

[0057] 続いて、不飽和炭素結合を有する有機化合物を含む炭素プリカーサの他の例について、図5～図8を参照して説明する。図5（a）に示す炭素プリカーサは、三重結合を有するトリメチルシリルアセチレン（TMSA）である。また、図5（b）に示す炭素プリカーサは、三重結合を有するトリメチルシリルメチルアセチレン（TMSMA）である。これらTMSAのガス、TMSMAのガスと、ケイ素プリカーサ例えばジシランガスとを300℃以上

、500℃以下の範囲の温度で熱反応させることによって、SiC膜を形成することができる。

[0058] これらTMSA、TMSMAにおいても、ジシランが熱分解して得られたSiH₂ラジカルの空のp軌道が、三重結合の π 結合をアタックする。そして、TMSA、TMSMAの三重結合と作用し、前記三重結合のCとSiH₂ラジカルのSiとが反応してSiC結合を形成すると推察される。また、TMSA、TMSMAも分子内の分極が少なく、ウエハ表面への化学吸着を起こしにくい。吸着工程において真空排気を一時的に制限することにより、ウエハとの化学吸着を促進させることができる。

[0059] 次に、図6に示す炭素プリカーサは、不飽和炭素結合である三重結合を有すると共に、ハロゲンを含むビスクロロメチルアセチレン（BCMA）である。図6では、BCMAのガスとケイ素プリカーサ例えばジシランガスと、を300℃以上、500℃以下の範囲の温度で熱反応させる例を示している。この熱反応については、既述の図3に示す反応モデル1と、図7に示す反応モデル2とが同時に進行すると推察される。反応モデル2は、BCMAがハロゲン基（Cl基）を有することにより分極し、負の分極部位（ σ^- ）にSiH₂ラジカルの正の分極部位（ σ^+ ）がアタックする求核性を有する。こうして、SiH₂ラジカルがClと結合する分子端のCと反応し、SiC結合を生成するモデルである。

[0060] 不飽和炭素結合を有する有機化合物を含む炭素プリカーサは、既述のBTMSA、TMSA、TMSMAやBCMAに限定されない。500℃以下の温度でケイ素プリカーサとの熱反応が進行し、SiC膜を形成することが可能であれば、他の炭素プリカーサを利用してもよい。炭素プリカーサとしては、図8に示す、骨格と側鎖とを組み合わせたものを用いることができる。炭素プリカーサの骨格は、有機化合物の不飽和結合部分であり、Cの三重結合や二重結合の不飽和炭素結合を例示することができる。炭素プリカーサの側鎖は、骨格に結合している部分である。骨格が三重結合であるとする、一方のCと結合する側鎖をX、他方のCと結合する側鎖をYとしている。こ

れら側鎖X、Yは、互いに同じであってもよいし、異なってもよい。

[0061] 側鎖としては、水素(H)原子や、ハロゲン、C数が5以下のアルキル基、Cの三重結合、Cの二重結合、Si(Z)、C(Z)、N(Z)、O(Z)などを挙げることができる。図8、図9の側鎖のバリエーションを示す表において、Si(Z)、C(Z)、N(Z)、O(Z)とは、骨格のCと結合する部位がSi、C、N、Oである物質ということであり、(Z)は任意の原子団を示している。

[0062] ケイ素プリカーサとしては、図9に示す、骨格と側鎖とを組み合わせたものを用いることができる。ケイ素プリカーサの骨格は、ジシランで言えばSi-Si結合部分である。ケイ素プリカーサの側鎖は、骨格に結合している部分である。骨格がSi-Siであるとする、一方のSiと結合する側鎖Xと、他方のSiと結合する側鎖Yとは、互いに同じであってもよいし、異なってもよい。骨格としては、Si-Si、Si、Si-C、Si-N、Si-Oなどを挙げることができる。側鎖としては、水素原子や、ハロゲン、C数が5以下のアルキル基、Cの三重結合、Cの二重結合、Si(Z)、C(Z)、N(Z)、O(Z)などを挙げることができる。500℃以下の温度で熱分解し、SiH₂ラジカルを生成するケイ素プリカーサを例示すると、ジシランの他、モノシラン(SiH₄)やトリシラン(Si₃H₈)等である。

[0063] 続いて、上述の成膜装置にて実施される成膜方法の他の例について、図10を参照して説明する。図10は、炭素プリカーサであるBTMSAのガス及びケイ素プリカーサであるジシランガスの供給開始及び停止と、APCバルブ63の開閉制御と、のタイミングを示すタイムチャートである。パージガスであるAr(1)、(2)については、夫々図示を省略しているが、これらのパージガスは、例えば図4A、図4Bに示すタイムチャートの場合と同様に供給されるので、記載を省略した。その他、タイムチャートの読み方は、図4A、図4Bと同様である。

[0064] この例は、真空排気の一時的制限を、処理容器10への炭素プリカーサの

ガスの供給を停止してから開始し、その後、予め設定された時間の経過後に終了するように制御するものである。具体的には、BTMSAガスは、時刻 t_1 にバルブ514を開き供給を開始して、時刻 t_2 にバルブ514を閉じ供給を停止する。一方、ジシランガスは、時刻 t_4 にバルブ524を開き供給を開始して、時刻 t_5 にバルブ524を閉じ供給を停止している。APCバルブ63は、時刻 t_2 まで、つまりBTMSAガスが供給されている間は、圧力調節機能を「ON」に設定し、処理容器10内の圧力制御を実施する。

[0065] そして、時刻 t_2 においてBTMSAガスの供給を停止すると共に、APCバルブ63を全閉状態とし、真空排気の一時的制限を開始する。これにより、処理容器10内は、排気流量が低下し、BTMSAガスが滞留して、ウエハWへのBTMSAの化学吸着が進行する。

その後、時刻 t_2 にて真空排気の一時的制限を開始してから予め設定された時間の経過後である時刻 t_3 にて、APCバルブ63の開度を例えば「12%」に設定して真空排気の一時的制限を終了すると共に、処理容器10内を強制排気する。

[0066] 図10に示す例では、ジシランガスの供給時にはAPCバルブ63は圧力調節機能を「ON」としているが、図4Aと同様に、ジシランガスの供給時のみAPCバルブ63を開度設定機能に切り替えて全閉状態としてもよい。この場合には、ジシランガスの供給停止と共に、APCバルブ63の開度を例えば「12%」に設定してパージを行ない、処理容器10内を強制排気して、余剰のジシランガスを排出する。

[0067] ここで本開示の成膜方法は、ウエハWに炭素プリカーサの有機化合物を吸着させる吸着工程にて、処理容器10の真空排気を一時的に制限すればよい。従って、炭素プリカーサの供給、停止動作と連動させて、真空排気の制限を開始することは必須ではない。例えば処理容器10へ炭素プリカーサガスの供給を開始するタイミングである図4A、図4Bの時刻 t_1 からやや遅れて真空排気の制限を開始してもよい。また、処理容器10への炭素プリカー

サガスの供給を停止したタイミングである図 10 の時刻 t_2 からやや遅れて真空排気の制限を開始してもよい。

[0068] 続いて、本開示の成膜装置の他の実施形態であるバッチ式の縦型熱処理装置を成膜装置に適用した例について、図 11 を参照し簡単に説明する。この成膜装置 7 では、石英ガラス製の処理容器である反応管 71 の内部に、多数のウエハ W を棚状に積載するウエハポート 72 が下方側から気密に収納される。反応管 71 の内部には、ウエハポート 72 を介して対向するように、反応管 71 の長さ方向に亘って 2 本のガスインジェクタ 73、74 が配置される。

[0069] ガスインジェクタ 73 は、例えばガス供給路 81 を介して炭素プリカーサ例えば B T M S A のガスの供給源 811 に接続される。さらに、ガスインジェクタ 73 は、例えばガス供給路 81 から分岐する分岐路 82 を介して、パージガス例えば A r ガスの供給源 821 に接続される。ガス供給路 81 には、上流側から流量調整部 812、貯留タンク 813、バルブ 814 が介設され、分岐路 82 には、上流側から流量調整部 822 及びバルブ 823 が介設されている。この例では、反応管 71 に炭素プリカーサのガスを供給する炭素プリカーサ供給部は、ガス供給路 81 及び B T M S A ガスの供給源 811 を含むものである。

[0070] ガスインジェクタ 74 は、例えばガス供給路 83 を介してケイ素プリカーサ例えばジシランガスの供給源 831 に接続される。さらに、ガスインジェクタ 74 は、例えばガス供給路 83 から分岐する分岐路 84 を介してパージガスである A r ガスの供給源 841 に接続される。ガス供給路 83 には、上流側から流量調整部 832、貯留タンク 833、バルブ 834 が介設され、分岐路 84 には、上流側から流量調整部 842 及びバルブ 843 が介設されている。この例では、反応管 71 にケイ素プリカーサのガスを供給するケイ素プリカーサ供給部は、ガス供給路 83 及びジシランガスの供給源 831 を含むものである。

[0071] 反応管 71 の上端部には排気口 75 が形成され、この排気口 75 は、圧力

調節弁をなすA P Cバルブ8 5 1を備えた真空排気路8 5を介して、真空ポンプよりなる真空排気部8 5 2に接続される。また、真空排気路8 5にはA P Cバルブ8 5 1の上流側に、圧力検出部8 5 3が設けられる。A P Cバルブ8 5 1の機能は上述の図1に示す構成例と同様である。

[0072] 図1 1中、符号7 6は反応管7 1の下端開口部を開閉するための蓋部、7 7はウエハポート7 2を鉛直軸周りに回転させるための回転機構を指す。反応管7 1の周囲及び蓋部7 6には加熱部7 8が設けられ、ウエハポート7 2に載置されたウエハWを例えば3 0 0℃以上、5 0 0℃以下の範囲内の温度に加熱する。

[0073] この成膜装置7においても、例えば図4 A、図4 B又は図1 0に示すタイムチャートに沿ってS i C膜を成膜する成膜処理を行なう。例えば複数枚のウエハWを搭載したウエハポート7 2を反応管7 1に搬入して反応管7 1の蓋部7 6を閉じ、ウエハWを反応管7 1内に收容する工程を実施する。次いで、反応管7 1内の真空引きを行い、バルブ8 2 3、8 4 3を開いてA rガスを供給しながら、反応管7 1内を圧力目標値例えば4 0 0 P a、設定温度3 0 0℃以上、5 0 0℃以下の温度例えば3 9 0℃に夫々制御する。

[0074] 次いで、バルブ8 1 4を開いて、反応管7 1内に、炭素プリカーサであるB T M S Aのガスを供給し、ウエハWにB T M S Aを吸着させる工程を実施する。続いて、バルブ8 1 4を閉じてB T M S Aガスの供給を停止した後、反応管7 1内をA rガスによりパージする。次に、バルブ8 3 4を開いてケイ素プリカーサであるジシランガスを供給し、ウエハWに吸着したB T M S Aとジシランとを反応させてS i C膜を形成する工程を実施する。この後、バルブ8 3 4を閉じてジシランガスの供給を停止した後、反応管7 1内をA rガスによりパージする。これら、B T M S Aの吸着工程と、B T M S Aとジシランとの反応工程とを、交互に複数回繰り返し、所定の膜厚のS i C膜を形成する。

[0075] そして、B T M S Aの吸着工程では、A P Cバルブ8 5 1を全閉状態とすることにより、反応管7 1内の真空排気を一時的に制限し、反応管7 1内に

B T M S A ガスを滞留させる。然る後、A P C バルブ 8 5 1 を開いて真空排気の一時的制限を解除し、反応管 7 1 から B T M S A ガスを排出する。また、反応工程中に、反応管 7 1 へのジシランガスの供給を停止し、当該供給停止後は、前記真空排気の制限は行わず、A P C バルブ 6 3 の圧力調節機能を「O N」に設定して反応管 7 1 内の圧力制御を行なう。具体的には、例えば上述の図 4 A、図 4 B または図 1 0 のタイムチャートに従って、各種ガスの供給、A P C バルブ 8 5 1 の開度調節が行われる。こうして、S i C 膜の成膜処理を実施した後、反応管 7 1 内をウエハ W の搬入出時の圧力に復帰させてから、反応管 7 1 の蓋部 7 6 を開き、ウエハポート 7 2 を下降させることにより搬出する。

[0076] この実施の形態においても、ウエハ W に B T M S A を吸着させる工程においては、反応管 7 1 の真空排気を一時的に制限する一方、ウエハ W に吸着した B T M S A とジシランとを反応させる工程では、ジシランガスの供給停止後は真空排気の一時的制限は行わない。このため、図 1、図 4 A、図 4 B、図 1 0 等を用いて説明した実施形態と同様に、膜質が良好な S i C 膜を、高い成膜速度で形成できる。

[0077] また、以上に説明した各実施形態において、真空排気の一時的制限は、A P C バルブ 6 3 の開度の制御によって実施する場合に限定されない。例えば真空排気部の排気量を低下させること、または真空排気部を停止させることにより行うようにしてもよい。

[0078] 今回開示された実施形態は全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。上記の実施形態は、添付の請求の範囲及びその主旨を逸脱することなく、様々な形態で省略、置換、変更されてもよい。

実施例

[0079] (評価試験 1)

本開示の成膜方法の評価試験について説明する。図 1 2 は、図 1 に示す成膜装置 1 にて、炭素プリカーサとして B T M S A、ケイ素プリカーサとしてジシラン、パージガスとして A r ガスを用い、A L D 法にて S i C 膜を形成

したときの成膜量を示す特性図である。S i C膜の形成は、処理容器10内にA rガスを供給しながら、ウエハWを加熱し、処理容器10内の圧力を圧力目標値に調節した後、次に示す工程1～工程8を工程1から工程8に向けて順番に実施することにより行った。

[0080] 工程1：A P Cバルブ63の圧力調節機能を「O N」にしたまま、処理容器10内を3秒間、真空引きし、次いでA P Cバルブ63の圧力調節機能を「O F F」（全閉状態）に切り替える工程

工程2：A P Cバルブ63を「O F F」状態（全閉状態）にしたまま、B T M S Aガスを1秒間供給し、ウエハにB T M S Aを吸着させる工程

工程3：A P Cバルブ63を「O F F」状態（全閉状態）にしたまま、B T M S Aガスの供給を停止し、処理容器10内にB T M S Aガスをx秒間滞留させる工程

工程4：A P Cバルブ63の圧力調節機能を「O N」に切り替え、処理容器10内の圧力制御を行いながら、A rガスを5秒間供給し、処理容器10内をパージする工程

工程5：A P Cバルブ63の圧力調節機能を「O N」にしたまま、A rガスの供給を停止し、処理容器10内を3秒間真空引きした後、A P Cバルブ63の圧力調節機能を「O F F」にして全閉状態に設定する工程

工程6：A P Cバルブ63を「O F F」状態（全閉状態）にしたまま、ジシランガスを1秒間供給し、ウエハに吸着したB T M S Aとジシランとを反応させる工程

工程7：A P Cバルブ63を「O F F」状態（全閉状態）にしたまま、ジシランガスをy秒間滞留させる工程

工程8：A P Cバルブ63の圧力調節機能を「O N」に切り替え、処理容器10内の圧力制御を行いながら、A rガスを5秒間供給し、処理容器10内をパージする工程

[0081] 成膜処理は既述のプロセス条件にて行い、工程3、工程7は、A P Cバルブ63を全閉状態に設定する時間（バルブ閉時間）を夫々B T M S Aガスの

滞留時間 x 秒、ジシランガスの滞留時間 y 秒とした。

実施例 1 は、B T M S A ガスのみに滞留時間を設ける条件で成膜した S i C 膜（工程 3 の x 秒を 3 秒、10 秒、工程 7 の y 秒を 0 秒）

比較例 1 は、B T M S A ガス及びジシランガスの両方に滞留時間を設ける条件で成膜した S i C 膜（工程 3 の x 秒を 3 秒、工程 7 の y 秒を 3 秒）

比較例 2 は、従来手法、つまり B T M S A ガス及びジシランガスの両方に滞留時間を設けない条件で成膜した S i C 膜（工程 3 の x 秒を 0 秒、工程 7 の y 秒を 0 秒）

比較例 3 は、ジシランガスのみに滞留時間を設ける条件で成膜した S i C 膜（工程 3 の x 秒を 0 秒、工程 7 の y 秒を 3 秒、10 秒）である。

[0082] この結果を図 12 に示す。図 12 中、横軸はバルブ閉時間、縦軸は成膜量（1 サイクル当たりの膜厚（Å））を夫々示す。成膜量を算出するための膜厚は S E M（Scanning Electron Microscope）により測定した。これらの成膜量について、実施例 1 は○、比較例 1 は□、比較例 3 は△にて夫々示す。また、比較例 2 のデータは比較例 3 のバルブ閉時間が 0 秒のデータに相当するので、図示を省略している。

[0083] 図 12 により、実施例 1 では、バルブ閉時間を長く設定することにより、成膜量が多くなることが認められた。これにより、処理容器 10 内の真空排気を一時的に制限して、B T M S A ガスを滞留させることによって、成膜速度の向上を図ることができると理解される。なお、実施例 1 に比べて、比較例 1、比較例 3 は、夫々成膜量が多いが、これは次の評価試験 2 から明らかのように、S i C 膜の他に非晶質 S i 膜が形成され、見かけ上の成膜量が多くなっているためである。

[0084] （評価試験 2）

実施例 1 の工程 3 を 10 秒の条件にて形成した S i C 膜、比較例 1 の工程 3 を 3 秒、工程 7 を 3 秒の条件にて形成した S i C 膜、比較例 2 の S i C 膜、比較例 3 の工程 7 を 10 秒の条件にて形成した S i C 膜について、X P S（X-ray Photoelectron Spectroscopy）により S i C 膜の成分を分析した。

図13中、C1、C2、Si1、Si2、Si3は次の成分を示している。

C1 : C-C結合、C-H結合を有する炭素原子

C2 : Si-C結合を有する炭素原子

Si1 : Si-C結合を有するケイ素原子

Si2 : Si-Si結合を有するケイ素原子

Si3 : SiO_xを有するケイ素原子

[0085] 成分分析の結果を図13に示すように、従来の手法にて形成した比較例2のSiC膜に比べて、実施例1のSiC膜は、Si-C結合に基づくSiとCが増加しており、Si/C比がほぼ1であることが認められた。これにより、処理容器10内の真空排気を一時的に制限して、BTMSAガスを滞留させることにより、膜中のSi-C結合が増加し、理想的なSi/C比が得られる良好な膜質のSiC膜が形成できることが確認された。BTMSAのように、分子内の分極が少なく、ウエハ表面に対して化学吸着しにくい炭素プリカーサを用いる場合であっても、膜質が良好なSiC膜を形成することができた。また、成膜速度の向上を図ることもできている。

[0086] また、ジシランガスの供給工程において、処理容器10内の真空排気を一時的に制限して、ジシランガスを滞留させた比較例1、比較例3では、実施例1に比べて、Si2（Si-Si結合を有するケイ素原子）の割合が非常に多くなっている。これは、滞留により生じた余剰のジシランガスが熱分解して非晶質Si膜を形成するためであると推察される。従って、ジシランガスの供給工程においては、処理容器10内の真空排気の制限は行わないことが好ましいことが理解される。

[0087] さらにまた、膜密度に着目すると、実施例1 : 1.67 g/cm³、比較例1 : 2.01 g/cm³、比較例2 : 2.08 g/cm³、比較例3 : 2.13 g/cm³であった。実施例1の膜密度は比較例1~3に比べて小さいが、比較例1~3ではSi2（Si-Si結合を有するケイ素原子）の割合が大きい程、膜密度が大きくなっているため、膜密度の違いは非晶質Si膜の形成に起因するものと推察される。

符号の説明

[0088]	W	半導体ウエハ
	1 0	処理容器
	2	載置台
	5 1	炭素プリカーサの供給源
	5 2	ケイ素プリカーサの供給源
	6 1	真空排気部
	6 2	真空排気路
	6 3	A P Cバルブ

請求の範囲

[請求項1]

真空排気が行われている処理容器内にて、基板に対して炭化ケイ素含有膜を形成する方法であって、

前記処理容器に前記基板を収容する工程と、

前記基板が収容された前記処理容器に、不飽和炭素結合を有する有機化合物を含む炭素プリカーサのガスを供給し、前記基板に前記有機化合物を吸着させる工程と、

前記炭素プリカーサのガスが供給された後の前記処理容器に、ケイ素化合物を含むケイ素プリカーサのガスを供給し、前記基板に吸着した前記有機化合物と前記ケイ素化合物とを反応させる工程と、を含み、

前記基板に前記有機化合物を吸着させる工程と、前記有機化合物と前記ケイ素化合物とを反応させる工程とを交互に複数回繰り返し、前記炭化ケイ素含有膜を形成することと、

前記有機化合物を吸着させる工程にて、前記真空排気を制限し、前記処理容器内に前記炭素プリカーサのガスを滞留させた後、前記真空排気の制限を解除し、前記処理容器内に滞留する前記炭素プリカーサのガスを排出することと、

前記基板に吸着した前記有機化合物と前記ケイ素化合物とを反応させる工程中に、前記処理容器への前記ケイ素プリカーサのガスの供給を停止し、当該供給停止後は、前記真空排気の制限は行わないことと、を有する、方法。

[請求項2]

前記真空排気は、前記処理容器に接続された真空排気路と、前記真空排気路の下流側に設けられ、前記処理容器内の気体の真空排気を実行するための真空排気部と、前記真空排気路に設けられ、前記処理容器内の圧力を調節するために開閉される圧力調節弁とを備えた圧力調節機構を用いて実施されることと、

前記真空排気の制限は、当該制限を開始する前よりも前記圧力調節

弁の開度を小さくすることにより実施されることと、を有する、請求項 1 に記載の方法。

[請求項3] 前記有機化合物を吸着させる工程における前記真空排気の制限は、前記処理容器に前記炭素プリカーサのガスを供給している期間中に開始され、前記炭素プリカーサのガスの供給が停止されてから、予め設定された時間の経過後に終了する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

[請求項4] 前記有機化合物を吸着させる工程における前記真空排気の制限は、前記処理容器への前記炭素プリカーサのガスの供給を停止してから開始され、その後、予め設定された時間の経過後に終了する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

[請求項5] 前記有機化合物は、ビストリメチルシリルアセチレン、ビスクロロメチルアセチレン、トリメチルシリルアセチレン、またはトリメチルシリルメチルアセチレンから選択される、請求項 1 ないし 4 のいずれか一つに記載の方法。

[請求項6] 前記ケイ素化合物は、ジシランである、請求項 1 ないし 5 のいずれか一つに記載の方法。

[請求項7] 前記基板に前記有機化合物を吸着させる工程、及び前記基板に吸着した前記有機化合物と前記ケイ素化合物とを反応させる工程は、前記基板を 300℃以上、500℃以下の範囲内の温度に加熱した状態で実施される、請求項 1 ないし 6 のいずれか一つに記載の方法。

[請求項8] 基板に対して炭化ケイ素含有膜を形成する装置であって、
前記基板を収容するように構成される処理容器と、
前記処理容器に、不飽和炭素結合を有する有機化合物を含む炭素プリカーサのガスを供給するように構成される炭素プリカーサ供給部と、
前記処理容器に、ケイ素化合物を含むケイ素プリカーサのガスを供給するように構成されるケイ素プリカーサ供給部と、
前記処理容器内の気体の真空排気を実行するように構成される真空

排気部と、

制御部と、を有し、

前記制御部は、

前記真空排気部により真空排気が行われ、前記基板が収容された前記処理容器に、前記炭素プリカーサ供給部から前記炭素プリカーサのガスを供給し、前記基板に前記有機化合物を吸着させるステップと、前記炭素プリカーサのガスが供給された後の前記処理容器に、ケイ素プリカーサ供給部から前記ケイ素プリカーサのガスを供給し、前記基板に吸着した前記有機化合物と前記ケイ素化合物とを反応させるステップと、を交互に複数回繰り返し、前記炭化ケイ素含有膜を形成する制御と、

前記有機化合物を吸着させるステップにて、前記真空排気を制限し、前記処理容器内に前記炭素プリカーサのガスを滞留させた後、前記真空排気の制限を解除し、前記処理容器内に滞留する前記炭素プリカーサのガスを排出する前記真空排気部の制御と、

前記基板に吸着した前記有機化合物と前記ケイ素化合物とを反応させるステップ中に、前記処理容器への前記ケイ素プリカーサのガスの供給を停止し、当該供給停止後は、前記真空排気の制限は行わないように前記真空排気部による真空排気を継続する制御と、を実行するように構成される、装置。

[請求項9]

前記処理容器に接続された真空排気路と、前記真空排気路の下流側に設けられた前記真空排気部と、前記真空排気路に設けられ、前記処理容器内の圧力を調節するために開閉される圧力調節弁と、を含む圧力調節機構を備えることと、

前記制御部は、前記真空排気の制限が、当該制限を開始する前よりも前記圧力調節弁の開度を小さくする制御を行うことにより実施されるように構成されることと、を有する請求項8に記載の装置。

[請求項10]

前記制御部は、前記有機化合物を吸着させるステップにおける前記

真空排気の制限が、前記処理容器に前記炭素プリカーサのガスを供給している期間中に開始され、前記炭素プリカーサのガスの供給が停止されてから、予め設定された時間の経過後に終了される制御を行うように構成される、請求項 8 または 9 に記載の装置。

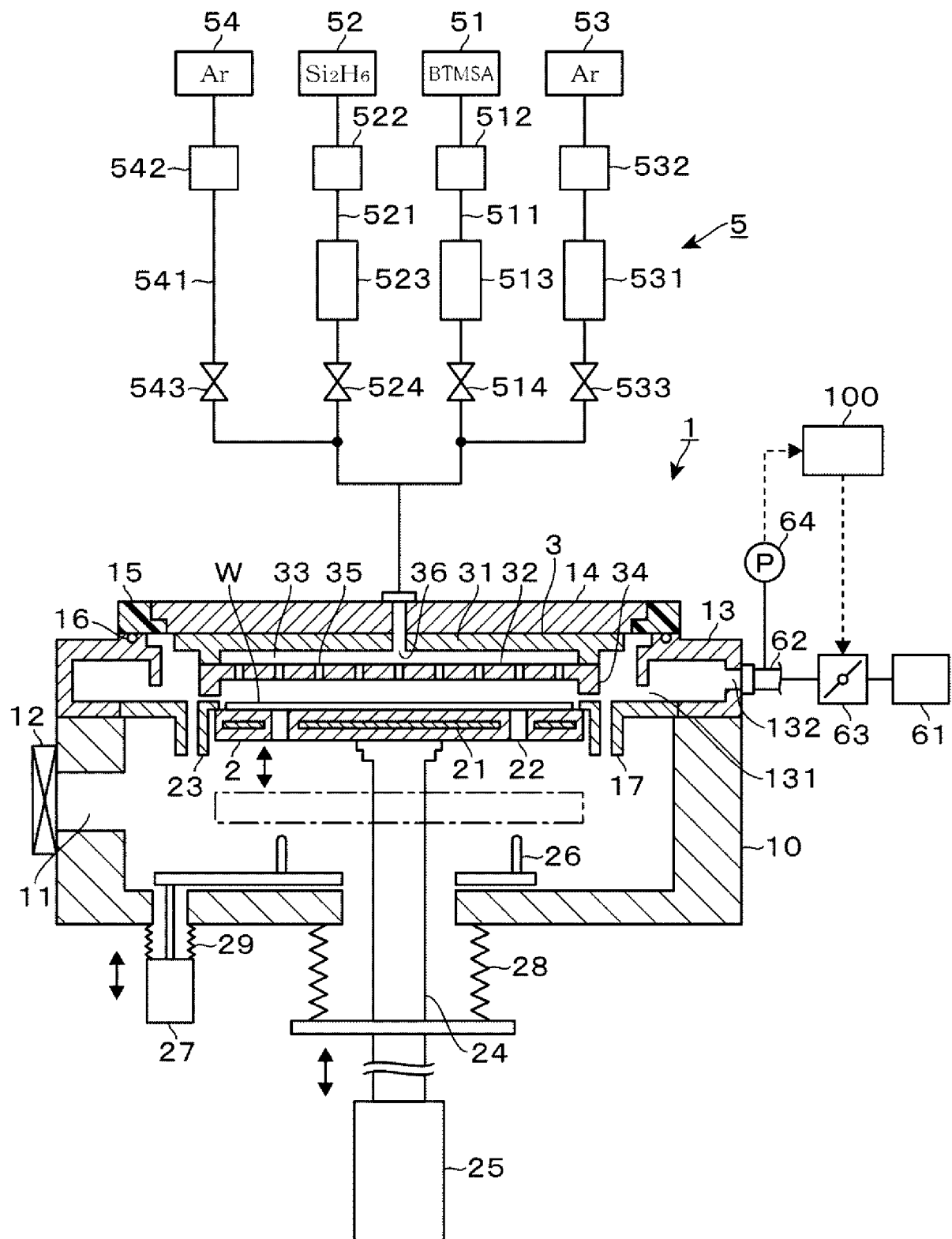
[請求項 11] 前記制御部は、前記有機化合物を吸着させるステップにおける前記真空排気の制限が、前記処理容器への前記炭素プリカーサのガスの供給停止後に開始され、その後、予め設定された時間の経過後に終了される制御を行うように構成される、請求項 8 または 9 に記載の装置。

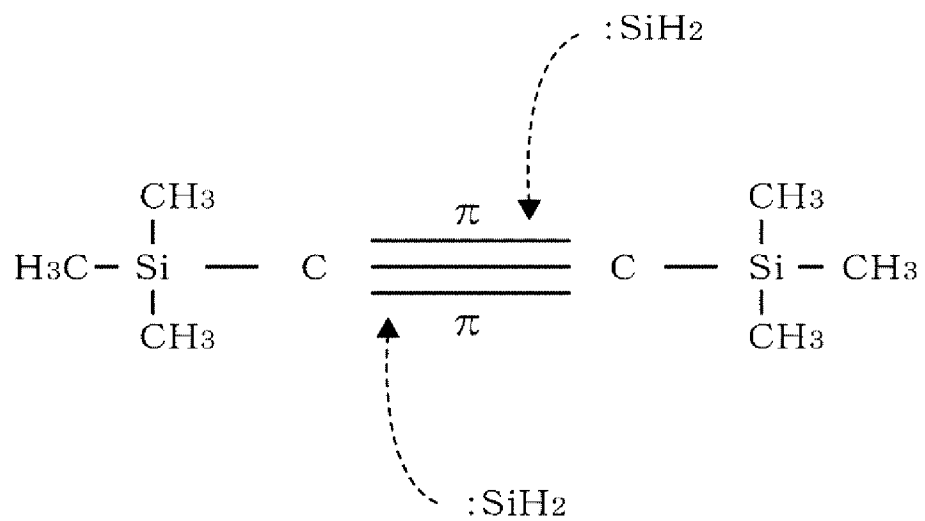
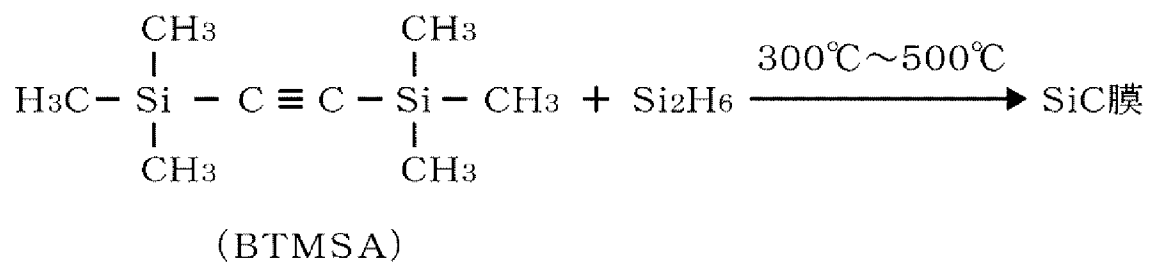
[請求項 12] 前記有機化合物は、ビストリメチルシリルアセチレン、ビスクロロメチルアセチレン、トリメチルシリルアセチレン、またはトリメチルシリルメチルアセチレンから選択される、請求項 8 ないし 11 のいずれか一つに記載の装置。

[請求項 13] 前記ケイ素化合物は、ジシランである、請求項 8 ないし 12 のいずれか一つに記載の装置。

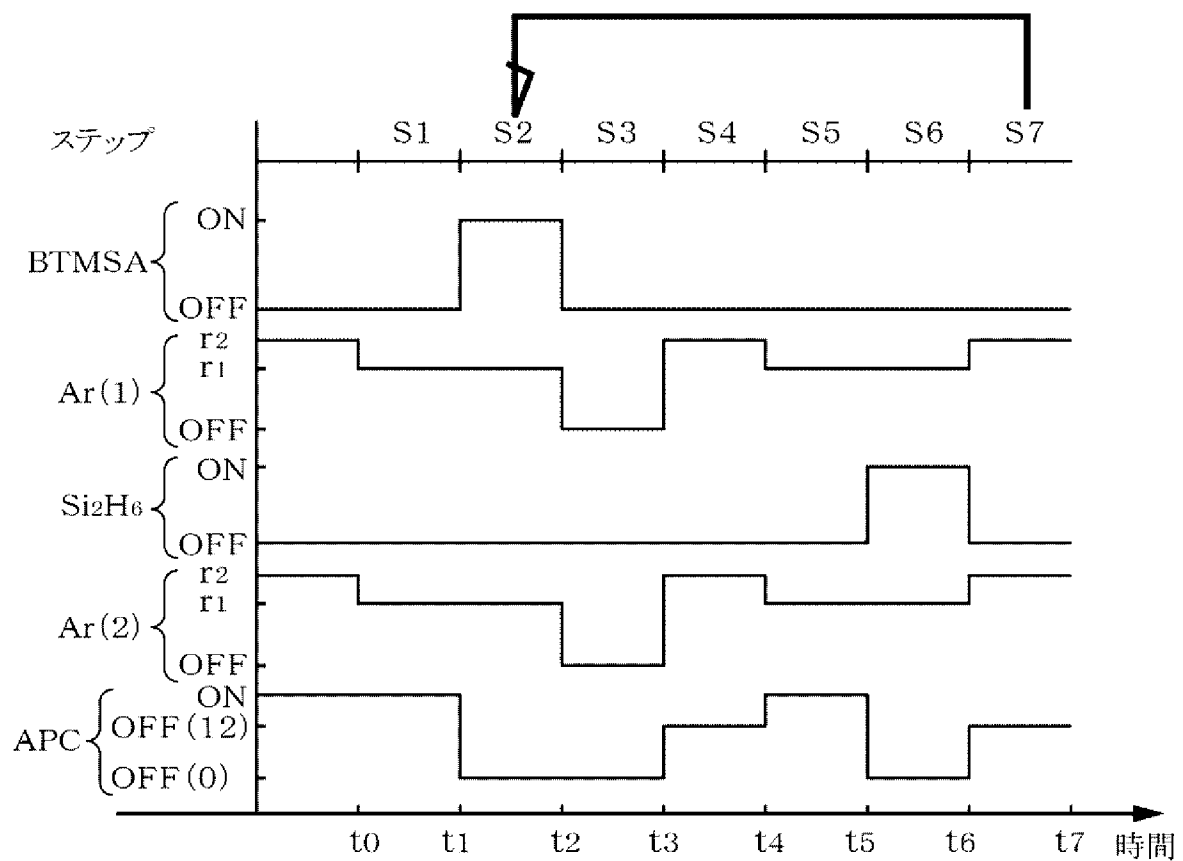
[請求項 14] 前記処理容器内の基板を加熱する加熱部を有し、
前記制御部は、前記基板に前記有機化合物を吸着させるステップ、及び前記基板に吸着した前記有機化合物と前記ケイ素化合物とを反応させるステップを実施する際に、前記加熱部により、前記基板を 300℃以上、500℃以下の範囲内の温度に加熱する制御を行うように構成される、請求項 8 ないし 13 のいずれか一つに記載の装置。

[図1]

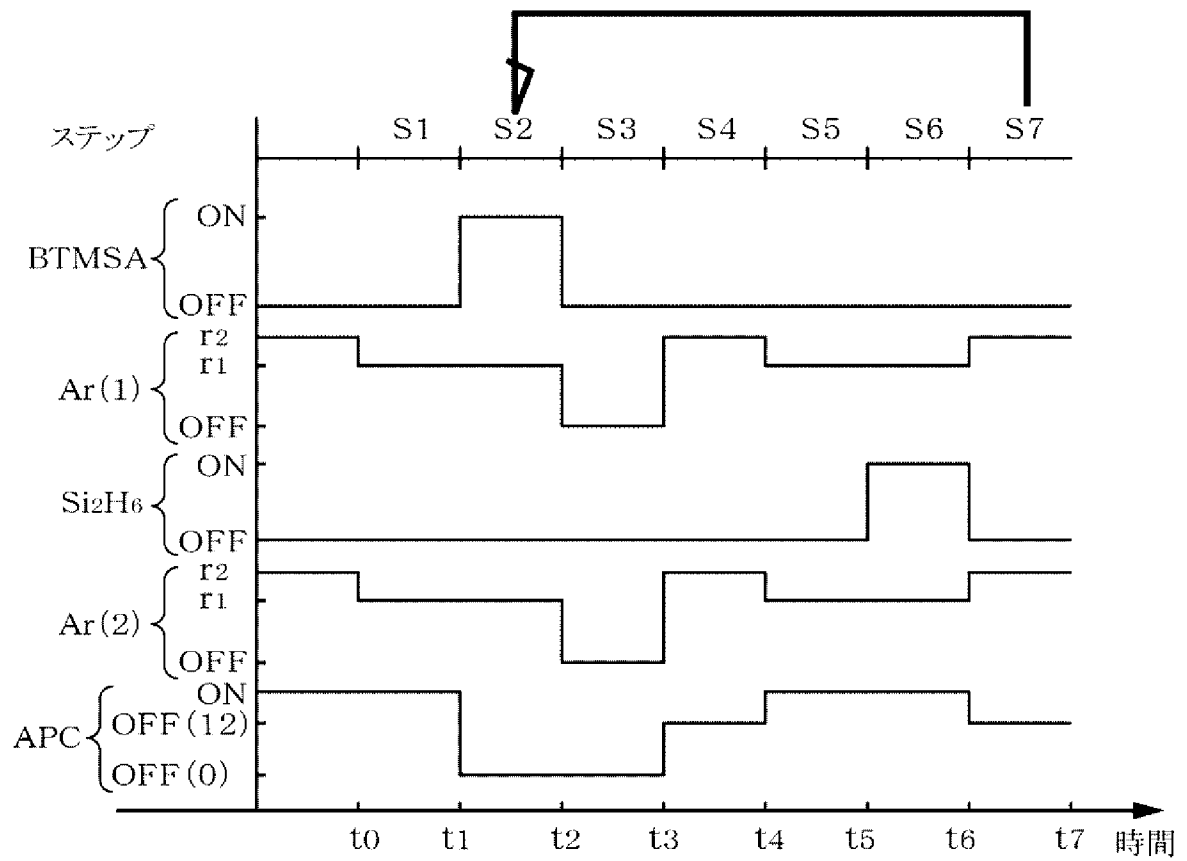




[図4A]

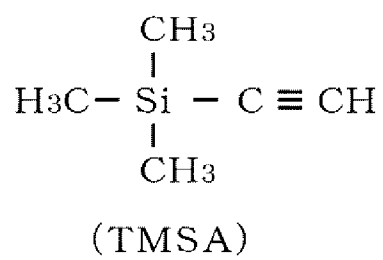


[図4B]

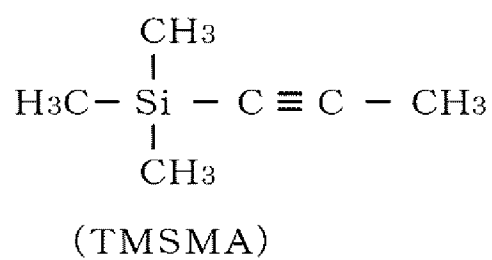


[図5]

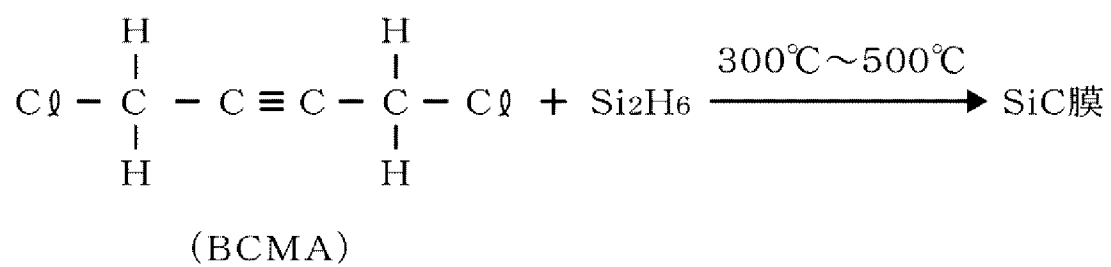
(a)



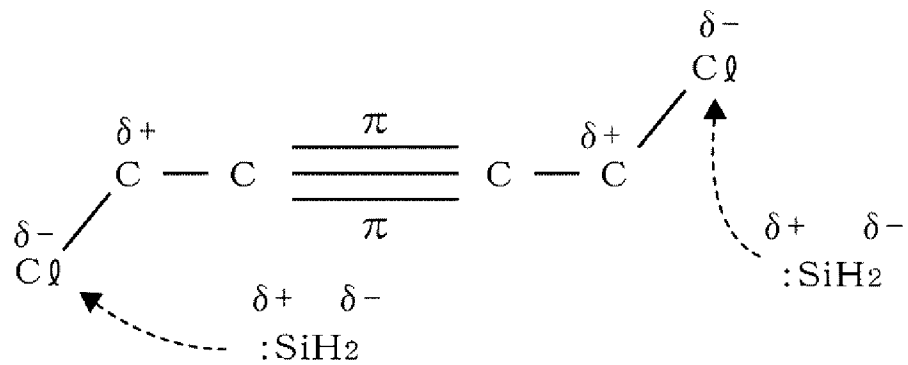
(b)



[図6]



[図7]



[図8]

炭素プリカーサ

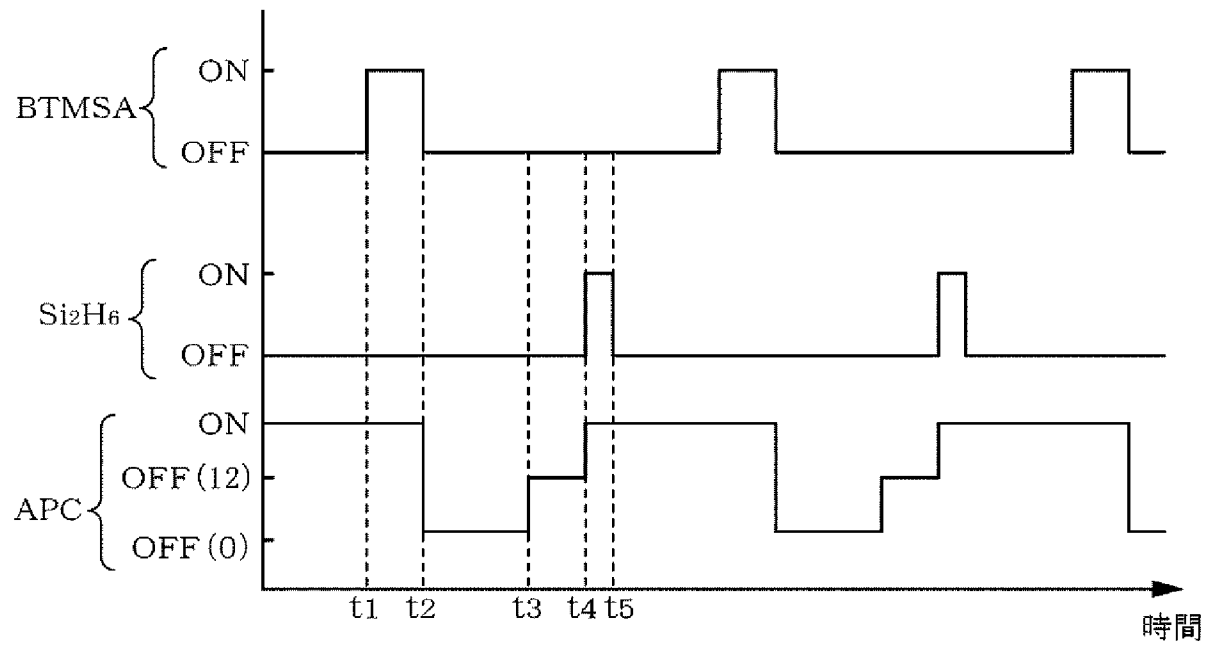
骨格	側鎖(X, Y)
$\text{C}\equiv\text{C}$	H
$\text{C}=\text{C}$	ハロゲン(F, Cl, Br, I)
+	アルキル基(C=1~5)
	$\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$
	- Si(Z)
	- C(Z)
	- N(Z)
	- O(Z)

[図9]

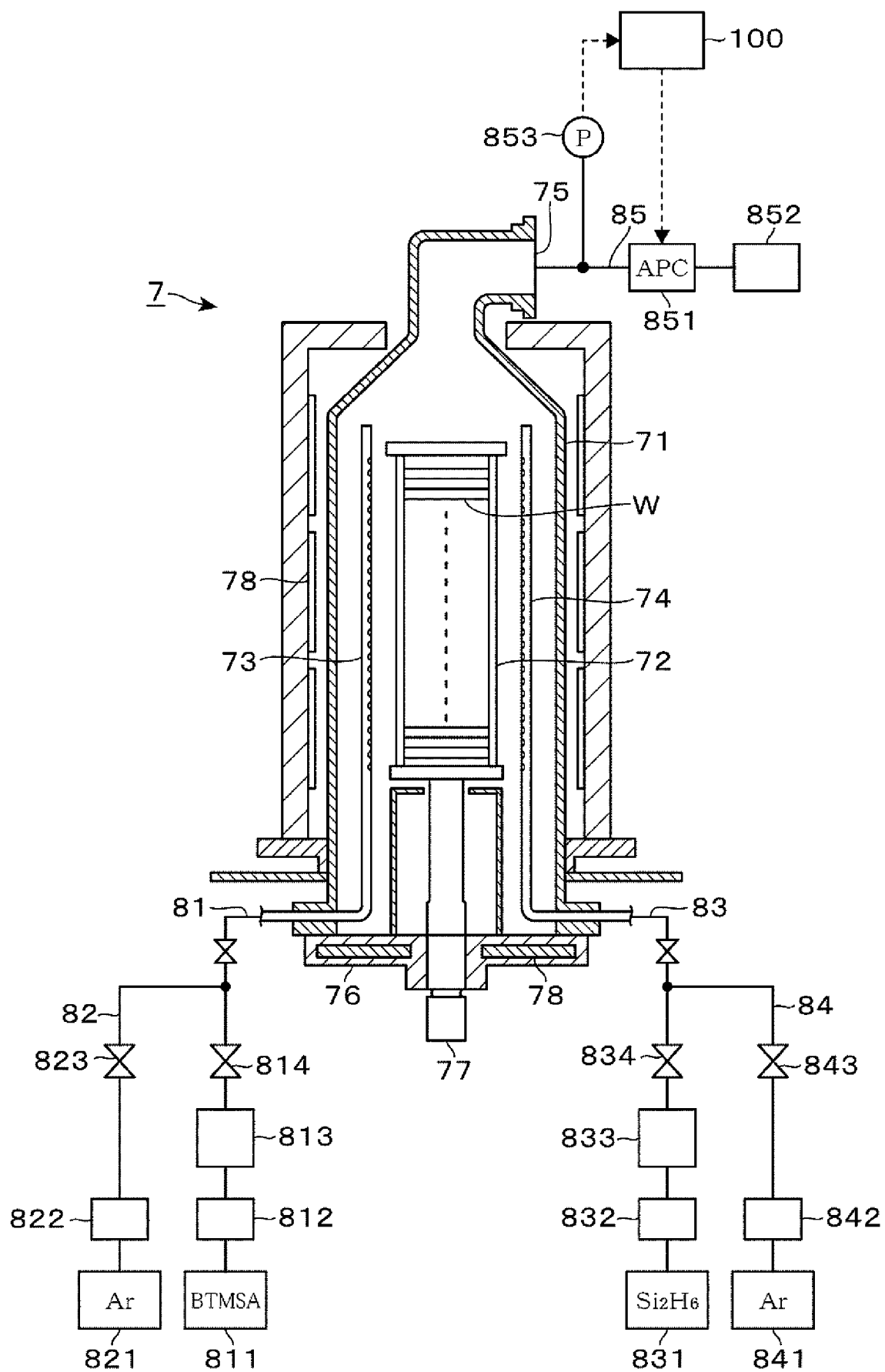
ケイ素プリカーサ

骨格		側鎖(X, Y)
Si - Si		H
Si		ハロゲン(F, Cl, Br, I)
Si - C	+	アルキル基(C=1~5)
Si - N		$C \equiv C$, $C = C$
Si - O		- Si(Z)
		- C(Z)
		- N(Z)
		- O(Z)

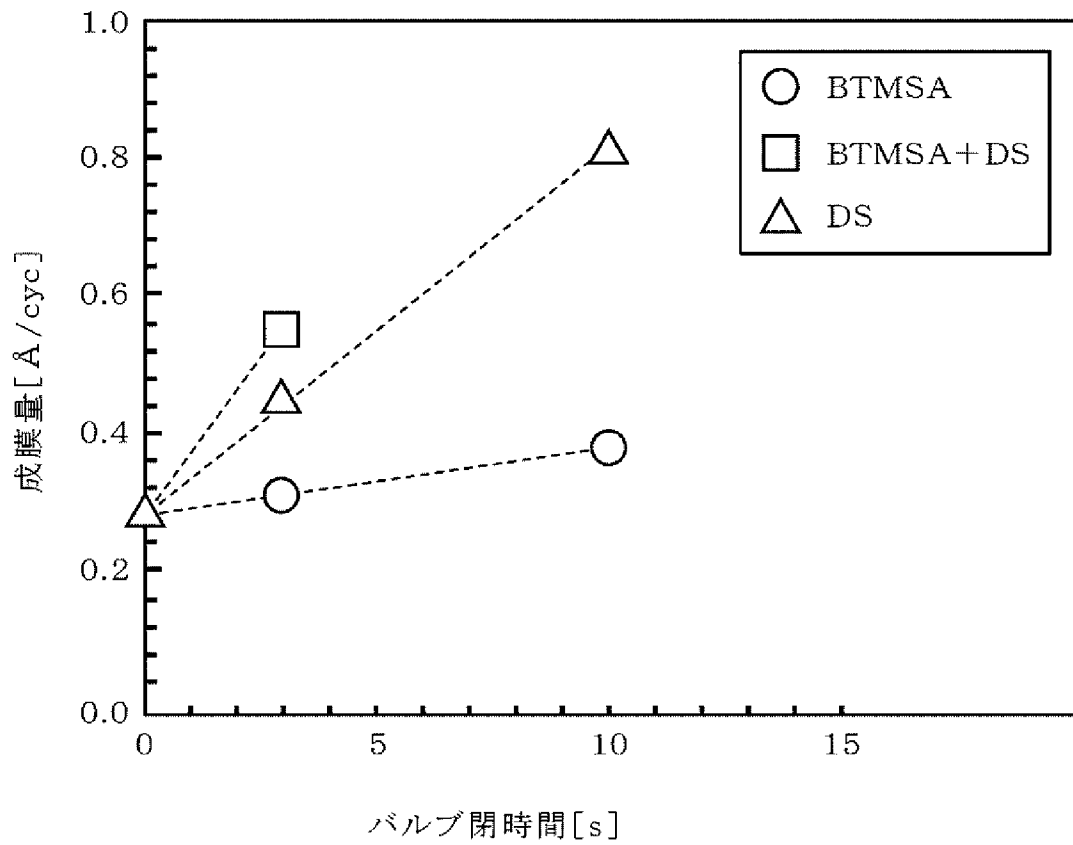
[図10]



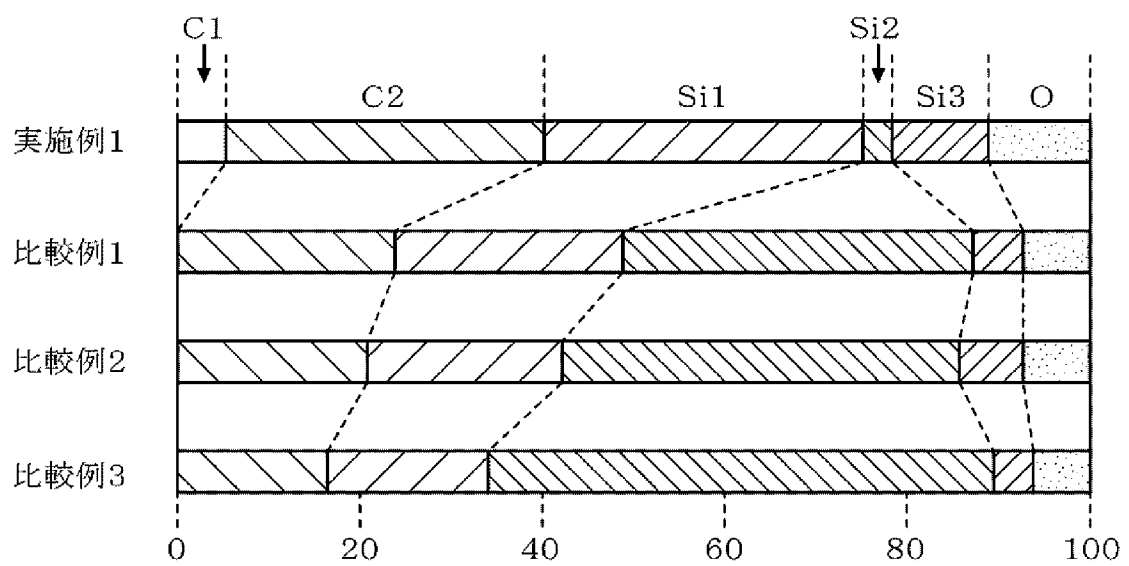
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/010183

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01L21/205 (2006.01) i, C23C16/42 (2006.01) i, C23C16/455 (2006.01) i
FI: H01L21/205, C23C16/42, C23C16/455

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)

Int. Cl. H01L21/205, C23C16/42, C23C16/455

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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 A	JP 2015-159247 A (HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC.) 03 September 2015, paragraphs [0003]-[0006], [0011], [0012], [0018], [0042], [0044], [0049], [0050], [0052], [0062], [0063], [0070]-[0073], [0077]-[0079], [0085]-[0091], [0094], [0096], [0110], [0120], [0121], [0190]-[0192], [0198], [0199], fig. 1, 4, 5, 10, paragraphs [0003]- [0006], [0011], [0012], [0018], [0042], [0044], [0049], [0050], [0052], [0062], [0063], [0070]- [0073], [0077]-[0079], [0085]-[0091], [0094], [0096], [0110], [0120], [0121], [0190]-[0192], [0198], [0199], fig. 1, 4, 5, 10	1-2, 7-9, 14 3-6, 10-13



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
12.04.2021

Date of mailing of the international search report
27.04.2021

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/010183

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2015-153825 A (HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC.) 24 August 2015, paragraphs [0003]-[0005], [0010], [0011], [0017], [0030], [0046], [0051], [0054], [0063]-[0067], [0115]-[0119], [0171], [0172], [0188]-[0196], [0206], [0207], [0215], [0216], fig. 1, 4, 5, 9, paragraphs [0003]-[0005], [0010], [0011], [0017], [0030], [0046], [0051], [0054], [0063]-[0067], [0115]-[0119], [0171], [0172], [0188]-[0196], [0206], [0207], [0215], [0216], fig. 1, 4, 5, 9	1-4, 7-11, 14 5-6, 12-13
A	JP 2016-143681 A (HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC.) 08 August 2016, paragraphs [0014], [0020]-[0023], [0041]-[0048], [0054]-[0060], [0071]-[0080], [0086], [0087], [0090]-[0098], [0108]-[0132], fig. 1, 4, 5	1-14
A	JP 5-1380 A (HOYA CORP.) 08 January 1993, paragraphs [0009]-[0012], [0015]-[0018], fig. 1	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/010183

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2015-159247 A	03.09.2015	US 2015/0243499 A1 paragraphs [0004]- [0006], [0023], [0024], [0030], [0054], [0056], [0061], [0062], [0064], [0074], [0075], [0084]- [0087], [0091]- [0093], [0099]- [0105], [0108]- [0110], [0124], [0134], [0135], [0214]-[0216], [0222], [0223], fig. 1, 4, 5, 10	
JP 2015-153825 A	24.08.2015	KR 10-2015-0100570 A US 2015/0228474 A1 paragraphs [0004]- [0006], [0034], [0035], [0041], [0054], [0070], [0075], [0078], [0087]-[0091], [0139]-[0143], [0195], [0196], [0212]-[0220], [0230], [0231], [0239], [0240], fig. 1, 4, 5, 9	
JP 2016-143681 A	08.08.2016	KR 10-2015-0095215 A US 2016/0225607 A1 paragraphs [0032], [0038]-[0041], [0059]-[0069], [0075]-[0081], [0092]-[0101], [0107], [0108], [0111]-[0119], [0129]-[0151], fig. 1, 4, 5	
JP 5-1380 A	08.01.1993	KR 10-2016-0093570 A US 5254370 A columns 2, lines 11- 36, column 2, line 54 to column 3, line 8, column 3, line 39 to column 4, line 31, fig. 1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/205(2006.01)i; C23C 16/42(2006.01)i; C23C 16/455(2006.01)i FI: H01L21/205; C23C16/42; C23C16/455		
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）） H01L21/205; C23C16/42; C23C16/455		
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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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 2015-159247 A（株式会社日立国際電気）03.09.2015（2015-09-03） 段落[0003]-[0006], [0011]-[0012], [0018], [0042], [0044], [0049]-[0050], [0052], [0062]-[0063], [0070]-[0073], [0077]-[0079], [0085]-[0091], [0094]- [0096], [0110], [0120]-[0121], [0190]-[0192], [0198]-[0199], 図1, 4-5, 10	1-2, 7-9, 14
A	段落[0003]-[0006], [0011]-[0012], [0018], [0042], [0044], [0049]-[0050], [0052], [0062]-[0063], [0070]-[0073], [0077]-[0079], [0085]-[0091], [0094]- [0096], [0110], [0120]-[0121], [0190]-[0192], [0198]-[0199], 図1, 4-5, 10	3-6, 10-13
X	JP 2015-153825 A（株式会社日立国際電気）24.08.2015（2015-08-24） 段落[0003]-[0005], [0010]-[0011], [0017], [0030], [0046], [0051], [0054], [0063]-[0067], [0115]-[0119], [0171]-[0172], [0188]-[0196], [0206]-[0207], [0215]-[0216], 図1, 4-5, 9	1-4, 7-11, 14
A	段落[0003]-[0005], [0010]-[0011], [0017], [0030], [0046], [0051], [0054], [0063]-[0067], [0115]-[0119], [0171]-[0172], [0188]-[0196], [0206]-[0207], [0215]-[0216], 図1, 4-5, 9	5-6, 12-13
A	JP 2016-143681 A（株式会社日立国際電気）08.08.2016（2016-08-08） 段落[0014], [0020]-[0023], [0041]-[0048], [0054]-[0060], [0071]-[0080], [0086]-[0087], [0090]-[0098], [0108]-[0132], 図1, 4-5	1-14
☒ 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	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
“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の日の後に公表された文献		
国際調査を完了した日 12.04.2021	国際調査報告の発送日 27.04.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 加藤 芳健 50 6312 電話番号 03-3581-1101 内線 3559	

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
A	JP 5-1380 A (ホーヤ株式会社) 08.01.1993 (1993 - 01 - 08) 段落[0009]-[0012], [0015]-[0018], 図1	1-14

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/010183

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-159247	A	03.09.2015	US 2015/0243499 A1 段落[0004]-[0006], [0023]- [0024], [0030], [0054], [0056], [0061]-[0062], [0064], [0074]-[0075], [008 4]-[0087], [0091]-[0093], [0099]-[0105], [0108]- [0110], [0124], [0134]- [0135], [0214]-[0216], [02 22]-[0223], 図1, 4-5, 10 KR 10-2015-0100570 A	
JP	2015-153825	A	24.08.2015	US 2015/0228474 A1 段落[0004]-[0006], [0034]- [0035], [0041], [0054], [0070], [0075], [0078], [0087]-[0091], [0139]-[014 3], [0195]-[0196], [0212]- [0220], [0230]-[0231], [0239]-[0240], 図1, 4-5, 9 KR 10-2015-0095215 A	
JP	2016-143681	A	08.08.2016	US 2016/0225607 A1 段落[0032], [0038]-[0041], [0059]-[0069], [0075]- [0081], [0092]-[0101], [0107]-[0108], [0111]-[011 9], [0129]-[0151], 図1, 4-5 KR 10-2016-0093570 A	
JP	5-1380	A	08.01.1993	US 5254370 A 第2欄第11-36行, 第2欄第54 行-第3欄第8行, 第3欄第39 行-第4欄第31行, 図1	