

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 6 月 30 日 (30.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/059986 A1

(51) 国際特許分類: H01L 21/31, 21/318  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018256  
(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 8 日 (08.12.2004)  
(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 2003-421480  
2003 年 12 月 18 日 (18.12.2003) 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

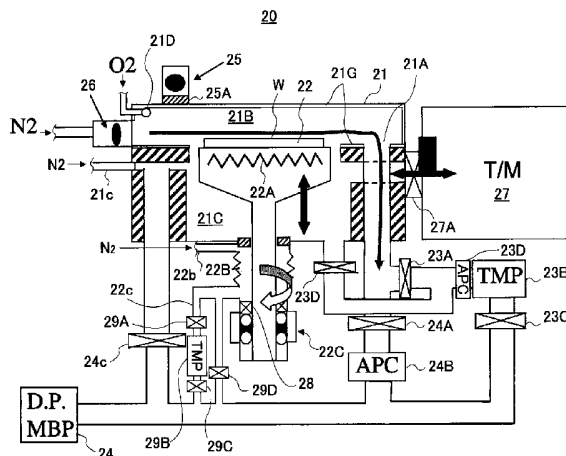
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山崎 和良 (YAMAZAKI, Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン A T 株式会社内 Yamanashi (JP). 青山 真太郎 (AOYAMA, Shintaro) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン A T 株式会社内 Yamanashi (JP). 井下 真信 (IGETA, Masanobu) [JP/US]; 12203 ニューヨーク州アルバニー フラー・ロード 2 5 5 番 ナンファブ 3 0 0 サウス テル テクノロジー センター アメリカ エルエルシー内 New York (US).

(74) 代理人: 伊東 忠彦 (ITO, Tadahiko); 〒1506032 東京都渋谷区恵比寿 4 丁目 2 0 番 3 号 恵比寿ガーデンプレイスタワー 3 2 階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: FILM-FORMING METHOD, METHOD FOR GENERATING PLASMA, AND SUBSTRATE PROCESSING APPARATUS

(54) 発明の名称: 成膜方法およびプラズマ発生方法、基板処理装置



(57) Abstract: Disclosed is a film-forming method wherein an oxynitride film is formed by nitriding a silicon oxide film using a toroidal plasma-generating apparatus having a coil wound around a part of a gas channel which has a gas inlet and a gas outlet and forms a circuit. This film-forming method comprises a step for supplying a rare gas and a nitrogen gas into the gas channel and another step for producing nitrogen radicals through high-frequency excitation of the nitrogen gas in the gas channel, and the nitrogen gas is supplied at a flow rate of not more than 200 SCCM. The high-frequency excitation may be performed at plural positions in the gas channel.

(57) 要約:

ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路の一部に巻回されたコイルを有するトロイダル型プラズマ発生装置によって、シリコン酸化膜を窒化して酸窒化膜を形成する成膜方法において、ガス通路に希ガスと窒素ガスを供給する工程と、ガス通路中の窒素ガスを高周波励起させ窒素ラジカルを形成する工程とよりなり、前記窒素ガスの供給量を、200SCCMを超えない流量で導入する。また、高周波励起は、ガス通路中の複数箇所で行っても良い。



(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, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(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,

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

## 成膜方法およびプラズマ発生方法、基板処理装置

## 技術分野

[0001] 本発明は一般に半導体装置の製造に係り、特に超微細化高速半導体装置の製造に適した絶縁膜の成膜方法、およびかかる成膜方法で使われるプラズマ発生方法、さらに基板処理装置に関する。

[0002] 今日の超高速半導体装置では、微細化プロセスの進歩とともに、 $0.1\mu\text{m}$ 以下のゲート長が可能になりつつある。一般に微細化とともに半導体装置の動作速度は向上するが、このように非常に微細化された半導体装置では、ゲート絶縁膜の膜厚を、微細化によるゲート長の短縮に伴って、スケーリング則に従って減少させる必要がある。

## 背景技術

[0003] しかしゲート長が $0.1\mu\text{m}$ 以下になると、ゲート絶縁膜の厚さも、従来の熱酸化膜を使った場合、 $1\sim 2\text{nm}$ 、あるいはそれ以下に設定する必要があるが、このように非常に薄いゲート絶縁膜ではトンネル電流が増大し、その結果ゲートリーク電流が増大する問題を回避することができない。

[0004] このような事情で従来より、比誘電率が熱酸化膜のものよりもはるかに大きく、このため実際の膜厚が大きくても $\text{SiO}_2$ 膜に換算した場合の膜厚が小さい $\text{Ta}_2\text{O}_5$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、さらには $\text{ZrSiO}_4$ あるいは $\text{HfSiO}_4$ のような高誘電体（いわゆるhigh-K）材料をゲート絶縁膜に対して適用することが提案されている。このような高誘電体材料を使うことにより、ゲート長が $0.1\mu\text{m}$ 以下と、非常に短い超高速半導体装置においても $2\sim 3\text{nm}$ 程度の物理的膜厚のゲート絶縁膜を使うことができ、トンネル効果によるゲートリーク電流を抑制することができる。

[0005] このような高誘電体材料によりゲート絶縁膜を形成する場合には、シリコン基板表面とゲート絶縁膜との間に、好ましくは $0.4\text{nm}$ 程度の膜厚のシリコン酸化膜あるいはシリコン酸窒化膜を界面膜として形成するのが望ましい。例えばWO03/049173号公報を参照。このWO03/049173号公報記載の技術では、 $450^\circ\text{C}$ 以下の低温に

においてシリコン基板表面に高品質絶縁膜を、シリコン酸化膜の場合0.4nm程度の膜厚で、シリコン窒化膜の場合0.5nm程度の膜厚で、形成することが可能である。

[0006] 図1は、WO03/049173号公報記載の基板処理装置20の構成を示す。

[0007] 図1を参照するに、基板処理装置20は、ヒータ22Aを備えプロセス位置と基板搬入・搬出位置との間を上下動自在に設けられた基板保持台22を収納し、前記基板保持台22と共にプロセス空間21Bを画成する処理容器21を備えており、前記基板保持台22は駆動機構22Cにより回動される。なお、前記処理容器21の内壁面は石英ガラスよりなる内部ライナ21Gにより覆われており、これにより、露出金属面からの被処理基板の金属汚染を $1 \times 10^{10}$ 原子/cm<sup>2</sup>以下のレベルに抑制している。

[0008] また前記基板保持台22と駆動機構22Cとの結合部には磁気シール28が形成され、磁気シール28は真空環境に保持される磁気シール室22Bと大気環境中に形成される駆動機構22Cとを分離している。磁気シール28は液体であるため、前記基板保持台22は回動自在に保持される。

[0009] 図示の状態では、前記基板保持台22はプロセス位置にあり、下側に被処理基板の搬入・搬出のための搬入・搬出室21Cが形成されている。前記処理容器21はゲートバルブ27Aを介して基板搬送ユニット27に結合されており、前記基板保持台22が搬入・搬出21C中に下降した状態において、前記ゲートバルブ27Aを介して基板搬送ユニット27から被処理基板Wが基板保持台22上に搬送され、また処理済みの基板Wが基板保持台22から基板搬送ユニット27に搬送される。

[0010] 図1の基板処理装置20では、前記処理容器21のゲートバルブ27Aに近い部分に排気口21Aが形成されており、前記排気口21Aにはバルブ23AおよびAPC(自動圧力制御装置)23Dを介してターボ分子ポンプ23Bが結合されている。前記ターボ分子ポンプ23Bには、さらにドライポンプおよびメカニカルブースターポンプを結合して構成したポンプ24がバルブ23Cを介して結合されており、前記ターボ分子ポンプ23Bおよびドライポンプ24を駆動することにより、前記プロセス空間21Bの圧力を $1.3 \times 10^{-1} \sim 1.33 \times 10^{-4}$  Pa ( $10^{-3} \sim 10^{-6}$  Torr)まで減圧することが可能になる。

[0011] 一方、前記排気口21Aはバルブ24AおよびAPC24Bを介して直接にもポンプ24に結合されており、前記バルブ24Aを開放することにより、前記プロセス空間は、前

記ポンプ24により1.33Pa〜1.33kPa(0.01〜10Torr)の圧力まで減圧される。

- [0012] 前記処理容器21には、被処理基板Wを隔てて前記排気口21Aと対向する側に酸素ガスを供給される処理ガス供給ノズル21Dが設けられており、前記処理ガス供給ノズル21Dに供給された酸素ガスは、前記プロセス空間21B中を前記被処理基板Wの表面に沿って流れ、前記排気口21Aから排気される。
- [0013] このように前記処理ガス供給ノズル21Dから供給された処理ガスを活性化し酸素ラジカルを生成させるため、図1の基板処理装置20では前記処理容器21上、前記処理ガス供給ノズル21Dと被処理基板Wとの間の領域に対応して石英窓25Aを有する紫外光源25が設けられる。すなわち前記紫外光源25を駆動することにより前記処理ガス供給ノズル21Dからプロセス空間21Bに導入された酸素ガスが活性化され、その結果形成された酸素ラジカルが前記被処理基板Wの表面に沿って流れる。これにより、前記被処理基板Wの表面に、1nm以下の膜厚の、特に2〜3原子層分の厚さに相当する約0.4nmの膜厚のラジカル酸化膜を形成することが可能になる。
- [0014] また前記処理容器21には前記被処理基板Wに対して排気口21Aと対向する側にリモートプラズマ源26が形成されている。そこで前記リモートプラズマ源26にArなどの不活性ガスと共に窒素ガスを供給し、これをプラズマにより活性化することにより、窒素ラジカルを形成することが可能である。このようにして形成された窒素ラジカルは前記被処理基板Wの表面に沿って流れ、基板表面を窒化する。なお、リモートプラズマ源26に窒素の代わりに酸素を導入することで、基板表面を酸化することも可能である。
- [0015] 図1の基板処理装置20では、さらに前記搬入・搬出室21Cを窒素ガスによりパージするパージライン21cが設けられ、さらに前記磁気シール室22Bを窒素ガスによりパージするパージライン22bおよびその排気ライン22cが設けられている。
- [0016] より詳細に説明すると、前記排気ライン22cにはバルブ29Aを介してターボ分子ポンプ29Bが結合され、前記ターボ分子ポンプ29Bはバルブ29Cを介してポンプ24に結合されている。また、前記排気ライン22cはポンプ24とバルブ29Dを介しても直接に結合されており、これにより磁気シール室22Bを様々な圧力に保持することが可能になる。

- [0017] 前記搬入・搬出室21Cはポンプ24によりバルブ24Cを介して排気され、あるいはターボ分子ポンプ23Bによりバルブ23Dを介して排気される。前記プロセス空間21B中において汚染が生じるのを回避するために、前記搬入・搬出室21Cはプロセス空間21Bよりも低圧に維持され、また前記磁気シール室22Bは差動排気されることで前記搬入・搬出室21Cよりもさらに低圧に維持される。
- [0018] 先にも説明したように図1の基板処理装置20においては、前記紫外光源25を駆動することにより、シリコン基板表面に2〜3原子層に対応する0.4nmの膜厚のシリコン酸化膜を形成することが可能であり、さらに前記リモートプラズマ源26を駆動することにより、このようにして形成されたシリコン酸化膜を窒化してシリコン酸窒化膜に変換することが可能である。
- [0019] 図2は、図1の基板処理装置20においてリモートプラズマ源26として使われる、いわゆるトロイダル型のプラズマ発生装置の構成を示す。このようなプラズマ発生装置は、MKS社より商標Astron(製品番号AX7650)として市販されている。
- [0020] 図2を参照するに、プラズマ発生装置26は、内部にガス循環通路26aとこれに連通したガス入り口26bおよびガス出口26cを形成された、典型的にはアルミニウムよりなるブロック26Aを含み、前記ブロック26Aの一部にはフェライトコア26Bが形成されている。
- [0021] 前記ガス循環通路26aおよびガス入り口26b、ガス出口26cの内面には $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜26dが陽極酸化により形成されており、前記フェライトコア26Bに巻回されたコイルに周波数が400kHzの高周波(RF)パワーを供給することにより、前記ガス循環通路26a内にプラズマ26Cが形成される。さらに前記コイルに流れる電流、したがって電力を測定することにより、および／またはプラズマの重要なパラメータ(プラズマ密度、プラズマ発光強度など)を測定することによりフィードバック制御を行い、プラズマに供給する電力を調整している。
- [0022] プラズマ26Cの励起に伴って、前記ガス循環通路26a中には窒素ラジカルおよび窒素イオンが形成されるが、直進性の強い窒素イオンは前記循環通路26aを循環する際に消滅し、前記ガス出口26cからは主に窒素ラジカル $\text{N}^*$ が放出される。さらに図2の構成では前記ガス出口26cに接地されたイオンフィルタ26eを設けることにより、

窒素イオンをはじめとする荷電粒子が除去され、前記処理空間21Bには窒素ラジカルのみが供給される。また、前記イオンフィルタ26eを接地させない場合においても、前記イオンフィルタ26eの構造は拡散板として作用するため、十分に窒素イオンをはじめとする荷電粒子を除去することができる。なお、大量のNラジカルを必要とするプロセスを実行する場合においては、イオンフィルタ26eでのNラジカルの衝突による消滅を防ぐ為、イオンフィルタ26eを取り外す場合もある。

特許文献1:WO03/049173号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0023] ところで本発明の発明者は、本発明の基礎となる研究において、図2に示すリモートプラズマ源26を使ってシリコン酸化膜の窒化処理を行った場合、膜中に主としてAlよりなる金属汚染が生じることがあるのを見出した。
- [0024] 図3は、図1の基板処理装置20において、前記リモートプラズマ源26にArと窒素の混合ガスを、基板全体にわたり一様な窒化が生じるように総流量を1950SCCMに固定し、Arガスと窒素ガスの流量比を様々に変化させて窒化を行った場合の金属汚染およびプラズマ形成に必要な駆動電流、従って駆動電力の関係を示す。図3中、横軸は窒素ガスの流量を示し、右縦軸が金属汚染となるAlの、形成された酸窒化膜中における原子密度を示す。さらに左縦軸はリモートプラズマ源26の駆動電流、従って駆動電力を示す。ただし前記リモートプラズマ源26の駆動は200Vの駆動電圧で行っている。
- [0025] 図3を参照するに、窒素流量が少なく200SCCM以下の場合には駆動電力も低く、またAlによる金属汚染も少ないのに対し、窒素流量が増大して例えば950SCCMとなった場合には、非常に大きな金属汚染が生じることがわかる。
- [0026] このようなAlによる金属汚染は後述するように、ガス循環通路26a壁面を覆う $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層26dがスパッタされることに起因すると考えられるが、この場合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層26d中に混在する金属元素も同時に飛散し金属汚染を引き起す。混在する金属元素としては、例えば $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層26dを形成する時の脱脂処理には通常NaOH水溶液が用いられるためNaが混入し、またアルミニウムよりなるブロック26Aが例えばA5052材の場合、

Mgが2〜3%, Crが0.2〜0.4%入っておりこれらの金属も $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層26d中に混入する。

特に超高速半導体装置のゲート絶縁膜として使われるシリコン酸化膜あるいはシリコン窒化膜では、膜中に含まれる金属汚染は、致命的な界面準位やトラップの原因となる。

[0027] そこで本発明は上記の問題点を解決した、新規で有用な成膜方法およびプラズマ発生方法を提供することを概括的課題とする。

[0028] 本発明のより具体的な課題は、金属汚染を最小化できるプラズマ発生方法を提供することにある。

[0029] 本発明の他の課題は、かかる金属汚染を最小化できるプラズマ発生方法を使った成膜方法を提供することにある。

[0030] さらに本発明の他の課題は、金属汚染を最小化できるプラズマ発生装置を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0031] 本発明は一の側面において、  
ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、  
前記ガス通路の一部に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置におけるプラズマ発生方法であって、  
前記ガス通路に希ガスと窒素ガスとを供給する工程と、  
前記ガス通路中の窒素ガスを高周波励起し、窒素ラジカルを形成する工程とよりなり、  
前記窒素ガスは前記ガス通路中に、200SCCMを超えない流量で導入されることを特徴とするプラズマ発生方法を提供する。

[0032] 本発明は他の側面において、  
シリコン基板表面に酸化膜を形成する工程と、  
前記酸化膜を窒素ラジカルにより窒化して酸窒化膜に変換する工程とよりなる成膜方法において、  
前記窒素ラジカルは、

ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、前記ガス通路の一部に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置において、前記ガス通路に希ガスと窒素ガスとを供給する工程と、

前記ガス通路中の窒素ガスを高周波励起し、窒素ラジカルを形成する工程により形成され、

前記窒素ガスは前記ガス通路中に、200SCCMを超えない流量で導入されることを特徴とする成膜方法を提供する。

[0033] 本発明はさらに他の側面において、

ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、

前記ガス通路の一部に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置におけるプラズマ発生方法であって、

前記ガス通路に希ガスと窒化ガスとを供給する工程と、

前記ガス通路中の窒化ガスを高周波励起し、窒素ラジカルを形成する工程とよりなり、

前記窒化ガスは前記ガス通路中に、前記トロイダル型プラズマ発生装置におけるプラズマ形成に要する投入電力と前記ガス通路中に供給される窒素ガス流量との関係に出現する変曲点を越えないような流量で供給されることを特徴とするプラズマ発生方法を提供する。

[0034] 本発明は、さらに他の側面において、

ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、

前記ガス通路の一部に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置におけるプラズマ発生方法であって、

前記ガス通路に希ガスと窒素ガスとを供給する工程と、

前記ガス通路中の窒素ガスを高周波励起し、窒素ラジカルを形成する工程とよりなり、

前記プラズマは、前記ガス通路中の複数箇所において形成されることを特徴とするプラズマ発生方法を提供する。

[0035] 本発明は、さらに他の側面において、

シリコン基板表面に酸化膜を形成する工程と、  
前記酸化膜を窒素ラジカルにより窒化して酸窒化膜に変換する工程とよりなる成膜方法において、  
前記窒素ラジカルは、  
ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、前記ガス通路の一部に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置において、前記ガス通路に希ガスと窒素ガスとを供給する工程と、  
前記ガス通路中の窒素ガスを高周波励起し、窒素ラジカルを形成する工程により形成され、  
前記窒素ガスは前記ガス通路中、複数箇所において形成されることを特徴とする成膜方法を提供する。

- [0036] 本発明はさらに他の側面において、  
処理空間を画成し、前記処理空間中に被処理基板を保持する保持台を備えた処理容器と、  
前記処理容器上、前記保持台に対して第1の端部の側に設けられた紫外光源と、  
前記処理容器上、前記保持台に対して前記第1の端部の側に設けられた窒素ラジカル源と、  
前記処理容器上、前記保持台に対して前記第1の端部に対向する第2の端部の側に設けられ、前記処理空間を第1の処理圧に排気する第1の排気経路と、  
前記処理容器上、前記保持台に対して前記第2の端部の側に、前記処理空間を第2の処理圧に排気する第2の排気経路とよりなる基板処理装置であって、  
前記窒素ラジカル源は、  
ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、  
前記ガス通路の一部に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置であって、前記ガス通路の内壁面は、Y、HfあるいはZrの酸化物により、あるいは石英により覆われることを特徴とする基板処理装置を提供する。

#### 発明の効果

- [0037] 本発明によれば、トロイダル型プラズマ発生装置のガス通路に窒素ガスを200SCC

M以下の流量で供給することにより、得られる酸窒化膜中の金属汚染濃度を $1.6 \times 10^{10}$ 原子 $\text{cm}^{-2}$ 以下に抑制することができる。またこれ以上窒素濃度を増大させても酸窒化膜中に導入される窒素の濃度は実質的に増大しない。すなわちこれ以上の窒素ガス流量の増大は、金属汚染を増大させるだけで、プロセス的には意味がないことがわかる。本発明によれば、このように金属汚染の少ない酸窒化膜を、 $\text{HfO}_2$ や $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfSiO}_4$ や $\text{ZrSiO}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などのいわゆるHigh-Kゲート絶縁膜とシリコン基板との界面に形成される界面酸化膜として使うことにより、ホットキャリアのトラップやリーク電流の少ない優れたゲート絶縁膜が得られる。

- [0038] 特に前記窒素ガス流量を100SCCM、あるいはそれ以下とすることで、得られる酸窒化膜中の金属汚染濃度を約 $0.8 \times 10^{10}$ 原子 $\text{cm}^{-2}$ 以下とすることができる。また、これ以上窒素濃度を増大させても、酸窒化膜中における窒素濃度の増加はわずかである。このことは、窒素ガス流量を前記100SCCMの値に設定することにより、窒素原子を前記酸窒化膜中に、金属汚染を最小にしながら最も効果的に導入できることを意味する。
- [0039] さらに本発明によればトロイダル型のプラズマ発生装置において窒素ラジカルを形成する際に、供給される窒化ガス流量を、前記トロイダル型プラズマ発生装置におけるプラズマ形成に要する投入電力と前記ガス通路中に供給される窒素ガス流量との関係に出現する変曲点を越えないような流量に設定することにより、過剰な投入電力によりプラズマ発生装置中のガス通路側壁がスパッタされ、金属汚染が生じるのが回避される。
- [0040] さらに本発明によれば、トロイダル型プラズマ発生装置において、ガス通路中の複数箇所ではプラズマを形成することによりプラズマ密度を低減することができ、金属汚染を抑制することができる。
- [0041] さらに本発明によれば、紫外光源と窒素ラジカル源とを備えた基板処理装置において、窒素ラジカル源としてトロイダル型のプラズマ発生装置を使い、ガス通路の内壁をY、HfあるいはZrの酸化物膜で覆うことにより、あるいは石英で覆うことにより、前記窒素ラジカル源を使った窒化処理の際における金属汚染を低減することが可能になる。

## 図面の簡単な説明

- [0042] [図1]本発明で使われる基板処理装置の構成を示す図である。
- [図2]図1の基板処理装置で使われるプラズマ発生装置の構成を示す図である。
- [図3]本発明の課題を説明する図である。
- [図4]本発明の第1実施例による成膜方法を説明する図である。
- [図5]本発明の第1実施例により形成された酸化膜の膜厚および膜中の窒素原子濃度と窒素ガス流量との関係を示す図である。
- [図6]本発明の第1実施例により形成された酸化膜中の金属汚染と窒素ガス流量との関係を示す図である。
- [図7]本実施例による金属汚染抑制の機構を説明する図である。
- [図8]本発明の第2実施例で使われるプラズマ発生装置の構成を示す図である。
- [図9]本発明の第2実施例の一変形例によるプラズマ発生装置の構成を示す図である。
- [図10]本発明の第2実施例による発明の効果を示す図である。
- [図11]本発明の第3実施例で使われるプラズマ発生装置の構成を示す図である。

## 発明を実施するための最良の形態

### [0043] [第1実施例]

図4は、本発明の第1実施例による、前記図1の基板処理装置20を使って実行される酸化膜の形成プロセスを示す。

- [0044] 図4の(A)を参照するに、シリコン基板101が前記基板処理装置20の処理容器21中に前記被処理基板Wとして導入され、図4の(B)の工程において前記ノズル21Dより酸素ガスを導入し、前記紫外光源25を駆動することにより、前記シリコン基板101の表面には、シリコン酸化膜102が形成される。

- [0045] さらに図4の(C)の工程において前記リモートラジカル源26にArガスと窒素ガスを供給し、さらにこれを例えば400kHzの高周波パワーにより駆動することにより前記処理容器21中に窒素ラジカルN\*を導入する。これにより図4(C)の工程では前記シリコン酸化膜102が窒化され、シリコン酸化膜103に変換される。

- [0046] 例えば図4の(B)の工程では前記処理容器21内部のプロセス空間21Bの処理圧

力を $133 \times 10^{-3} \sim 133 \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-3} \sim 1 \text{ Torr}$ )に設定し、基板温度を $750^{\circ}\text{C}$ に設定し、前記紫外光源25より波長が $172 \text{ nm}$ の紫外光を照射することにより、前記シリコン酸化膜102を $0.8 \text{ nm}$ の膜厚に形成することができる。

[0047] 一方、図4の(C)の工程では前記リモートラジカル源26にArガスと窒素ガスを総流量が $1950 \text{ SCCM}$ になるように導入し、前記プロセス空間21Bの圧力を $26.6 \text{ Pa}$  ( $0.2 \text{ Torr}$ )に設定し、 $750^{\circ}\text{C}$ の基板温度で前記リモートラジカル源26を駆動することにより、前記シリコン酸窒化膜103を形成する。

[0048] 先に説明した図3は、前記図4の(C)の工程における、リモートプラズマ源26に供給される窒素ガス流量とプラズマ形成に要する高周波パワーとの関係を示している。

[0049] 再び前記図3を参照するに、リモートプラズマ源26中に供給される窒素ガスの割合が増大するにつれてプラズマ形成に要する高周波電力が増大し、また金属汚染の程度が増大するのがわかる。特に窒素ガス流量が $200 \text{ SCCM}$ 以下であれば膜中に導入される金属汚染の濃度は $2 \times 10^{10} \text{ 原子 cm}^{-2}$ 以下であるのに対し、窒素ガス流量が $950 \text{ SCCM}$ の場合には、金属汚染の濃度は約 $13 \times 10^{10} \text{ 原子 cm}^{-2}$ 程度まで増大するのがわかる。

[0050] 図5は、図4の(C)の工程において、前記リモートプラズマ源26に供給される窒素ガスの流量を様々に変化させた場合の、得られる酸窒化膜103の膜厚および膜中の窒素濃度を示す。ただし図5においても前記リモートプラズマ源26としては図2に示すトロイダル型の装置を使い、前記リモートプラズマ源26中のガス通路26aに供給されるArガスと窒素ガスの総流量は、先にも説明したように $1950 \text{ SCCM}$ に固定している。

[0051] 図5中、◆はXPS法により求めた前記シリコン酸窒化膜103の膜厚を示し、■はXPS法により求めた、前記シリコン酸窒化膜103中の窒素濃度を示す。図5の左側縦軸が膜厚を示し、右側縦軸は窒素濃度を示している。

[0052] 図5を参照するに、前記リモートプラズマ源26に供給されるArガスに窒素ガスを添加すると、膜中の窒素原子の濃度は窒素ガス流量共に急速に立ち上がり、これに伴って膜厚も急速に増大するが、窒素ガス流量が $100 \text{ SCCM}$ を超えると窒素原子濃度の増加率は急減し、 $200 \text{ SCCM}$ を超えると窒素ガス流量を増やしても膜中に導入さ

れる窒素原子濃度は飽和し、それ以上は増加しないのがわかる。

[0053] 図6は、窒素ガス流量に対するシリコン酸窒化膜103中に導入されるAl原子濃度の関係を示すが、図6よりわかるように、リモートプラズマ源26に供給される窒素ガス流量を200SCCM以上に増加させると、膜中に導入されるAl原子濃度は急激に増大し、特に窒素ガス流量が950SCCMに達するとAl原子濃度も先に説明したように約  $13 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$  まで増大するのがわかる。

[0054] 図5, 6より、リモートプラズマ源26を使って図4の(B)のシリコン酸化膜102を窒化してシリコン酸窒化膜103に変換する際に、窒素ガス流量を200SCCM以上に増大させても膜中に導入される窒素原子の濃度は増加せず、金属汚染だけが増大するようになることがわかる。すなわち、図4の(C)の窒化工程を前記リモートプラズマ源26を使って行う際に、窒素ガス流量を200SCCM以上に設定するのは無意味であるばかりか、金属汚染を増大させる望ましくない効果が生じることがわかる。

[0055] また図5, 6より、リモートプラズマ源26に供給される窒素ガス流量を100SCCMを超えて増加させた場合でも、窒素ガス流量の増大に伴う窒素原子濃度の増大は微々たるものであり、実質的には100SCCMの流量が、窒素ガスの実際的な上限となることがわかる。ゼロから100SCCMまでの間であれば、窒素ガス流量を制御することにより、酸窒化膜103中に導入される窒素原子濃度を0〜8原子%の範囲で自在に制御することができる。

[0056] 次に、このような現象が発現する機構について考察する。

[0057] 図7は、先の図3と同じ図面であるが、プラズマ形成に要する高周波パワーの変化をよりわかりやすく示している。

[0058] 図7を参照するに、窒素ガス流量が200SCCM以下の場合、プラズマ形成に要する高周波パワーは窒素ガス流量と共に、第1の傾きを有する近似直線に沿って増大しているのに対し、窒素ガス流量が200SCCMを超えると増加率が急増し、前記第1の傾きより大きい第2の傾きを有する近似直線に沿って増加し始めるのがわかる。すなわち、窒素ガス流量200SCCMを境に、窒素ガス流量と高周波パワーとの関係において変曲点Aが出現する。

[0059] すなわち前記変曲点Aを超えて窒素ガス流量を増加させた場合、200SCCM以下

の窒素ガス流量領域から延長した高周波パワー(破線で示す)と実際の高周波パワーとの間に、図7中に矢印で示した乖離が生じているのがわかる。

[0060] 従って、図7中に示した乖離分の高周波パワーは窒素原子の励起には使われておらず、ガス通路26a壁面を覆う $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層26dのスパッタに使われているものであると考えられる。これは、図6に示した、窒素ガス流量が200SCCMを超えた場合に金属汚染が急増する事実とよく一致する。

[0061] このような変曲点Aは、他の窒化ガスを使った場合に変曲点Aに対応するガス流量の値が前記200SCCMから変化しても、同様に生じるものであると考えられる。

[0062] このように、図4の(C)の工程においてシリコン酸化膜102を窒化处理して酸窒化膜103に変換する場合に、窒化ガス流量を前記変曲点A以下に設定することにより、リモートプラズマ源26におけるガス通路内壁のスパッタリングが抑制され、形成される酸窒化膜の金属汚染を最小化することが可能になる。

#### [第2実施例]

図8は、本発明の第2実施例で前記リモートプラズマ源26として使われるプラズマ発生装置126の構成を示す。

[0063] 図8を参照するに、プラズマ発生装置126はガス入り口126aにおいて二つに分岐しガス出口126bで合流する二つのガス通路126Aおよび126Bを備え、前記ガス通路126Aには、ガス流方向に異なる位置に、高周波コイル127Aおよび128Aが形成されている。同様に前記ガス通路126Bにも、ガス流方向に異なる位置に、高周波コイル127Bおよび128Bが形成されている。

[0064] そこで前記高周波コイル127A、128A、127Bおよび128Bを高周波パワーにより駆動することにより、前記ガス通路126Aには上流側および下流側にプラズマ129Aおよび130Aが形成され、前記ガス通路126Bには上流側および下流側にプラズマ129Bおよび130Bが形成される。

[0065] 図8のプラズマ発生装置では、このようにプラズマ形成箇所がガス通路中において分散するため、各々のプラズマ形成箇所におけるプラズマ密度を低減でき、スパッタリングにより前記酸窒化膜103に生じる金属汚染を最小化することが可能になる。

- [0066] なお、同様な構成は、図9に示すように、図2のトロイダル型リモートプラズマ源においても、追加のコイル26B'を設けることにより実現が可能である。
- [0067] 図10は、図1の基板処理装置20において、前記リモートプラズマ源26にArと窒素の混合ガスを、基板全体にわたり一様な窒化が生じるように総流量を1950SCCMに固定し、Arガスと窒素ガスの流量比を様々に変化させて窒化を行った場合の金属汚染と、およびプラズマ形成に必要な駆動電流、従って駆動電力との関係を示す。ただし図10中、横軸は窒素ガス流量を示し、右縦軸が金属汚染となるAlの、形成された酸窒化膜中における原子密度を示す。さらに左縦軸は、リモートプラズマ源26の駆動電流、従って駆動電力を示す。ただし、前記リモートプラズマ源の駆動は200Vの駆動電圧で行っている。
- [0068] 図10を参照するに、窒素ガス流量が950SCCMの場合であっても、金属汚染濃度は $2 \times 10^{10}$ 原子/cm<sup>2</sup>以下であり、プラズマ形成箇所が一箇所であった図7のデータと比べ、激減しているのがわかる。なお図10において駆動電流を示す、直線に近似された近似直線データには、図7で示されたような変曲点Aは存在しないが、窒素ガス流量をさらに増加していけば、出現するものと考えられる。

### [第3実施例]

図11は、本発明の第3実施例で前記リモートプラズマ源26として使われるトロイダル型プラズマ発生装置226の構成を示す。

- [0069] 図11を参照するに、前記プラズマ発生装置226は図2のプラズマ発生装置26と同様な構成を有するが、前記ガス通路26aの内壁面を覆う $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜26上に、原子量が大きく化学的に安定なY(イットリウム)の酸化物被膜26fが形成されている。
- [0070] Y酸化物はスパッタ率が低い材料であるので、プラズマ26Cによるスパッタリングに起因する酸窒化膜103の金属汚染を低減することが可能である。このような酸化物被膜としては、Yの他にHf(ハフニウム)、Zr(ジルコニウム)等が挙げられる。これらの元素は、高誘電率ゲート絶縁膜としても応用が考えられているものであり、ゲート絶縁膜を形成する元素と同じ元素からなる金属酸化物膜をリモートプラズマ源26の内壁材料として使用することにより、実質的に金属汚染の影響を最小化することが可能にな

る。このように酸化物被膜を形成する方法の他にも、内壁面を覆う $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜をさらに覆う形になるように石英パーツを挿入することによっても、同様の効果を得ることが可能である。

[0071] 以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明はかかる特定の実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨内において様々な変形・変更が可能である。

## 請求の範囲

- [1] ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、  
前記ガス通路の一部に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置  
におけるプラズマ発生方法であって、  
前記ガス通路に希ガスと窒素ガスとを供給する工程と、  
前記ガス通路中の窒素ガスを高周波励起し、窒素ラジカルを形成する工程とよりな  
り、  
前記窒素ガスは前記ガス通路中に、200SCCMを超えない流量で導入されること  
を特徴とするプラズマ発生方法。
- [2] 前記窒素ガスは前記ガス通路中に、100SCCMを超えない流量で導入されること  
を特徴とする請求項1記載のプラズマ発生方法。
- [3] シリコン基板表面に酸化膜を形成する工程と、  
前記酸化膜を窒素ラジカルにより窒化して酸窒化膜に変換する工程とよりなる成膜  
方法において、  
前記窒素ラジカルは、  
ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、前記ガス通路の一部  
に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置において、前記ガス通  
路に希ガスと窒素ガスとを供給する工程と、  
前記ガス通路中の窒素ガスを高周波励起し、窒素ラジカルを形成する工程により形  
成され、  
前記窒素ガスは前記ガス通路中に、200SCCMを超えない流量で導入されること  
を特徴とする成膜方法。
- [4] 前記窒素ガスは前記ガス通路中に、100SCCMを超えない流量で導入されること  
を特徴とする請求項3記載の成膜方法。
- [5] ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、  
前記ガス通路の一部に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置  
におけるプラズマ発生方法であって、  
前記ガス通路に希ガスと窒化ガスとを供給する工程と、

前記ガス通路中の窒化ガスを高周波励起し、窒素ラジカルを形成する工程とよりなり、

前記窒化ガスは前記ガス通路中に、前記トロイダル型プラズマ発生装置におけるプラズマ形成に要する投入電力と前記ガス通路中に供給される窒素ガス流量との関係に出現する変曲点を越えないような流量で供給されることを特徴とするプラズマ発生方法。

[6] 前記窒化ガスは窒素ガスよりなることを特徴とする請求項5記載のプラズマ発生方法。

[7] ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、  
前記ガス通路の一部に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置におけるプラズマ発生方法であって、

前記ガス通路に希ガスと窒素ガスとを供給する工程と、

前記ガス通路中の窒素ガスを高周波励起し、窒素ラジカルを形成する工程とよりなり、

前記プラズマは、前記ガス通路中の複数箇所において形成されることを特徴とするプラズマ発生方法。

[8] シリコン基板表面に酸化膜を形成する工程と、

前記酸化膜を窒素ラジカルにより窒化して酸窒化膜に変換する工程とよりなる成膜方法において、

前記窒素ラジカルは、

ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、前記ガス通路の一部に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置において、前記ガス通路に希ガスと窒素ガスとを供給する工程と、

前記ガス通路中の窒素ガスを高周波励起し、窒素ラジカルを形成する工程により形成され、

前記窒素ガスは前記ガス通路中、複数箇所において形成されることを特徴とする成膜方法。

[9] 処理空間を画成し、前記処理空間中に被処理基板を保持する保持台を備えた処

理容器と、

前記処理容器上、前記保持台に対して第1の端部の側に設けられた紫外光源と、

前記処理容器上、前記保持台に対して前記第1の端部の側に設けられた窒素ラジカル源と、

前記処理容器上、前記保持台に対して前記第1の端部に対向する第2の端部の側に設けられ、前記処理空間を第1の処理圧に排気する第1の排気経路と、

前記処理容器上、前記保持台に対して前記第2の端部の側に、前記処理空間を第2の処理圧に排気する第2の排気経路とよりなる基板処理装置であって、

前記窒素ラジカル源は、

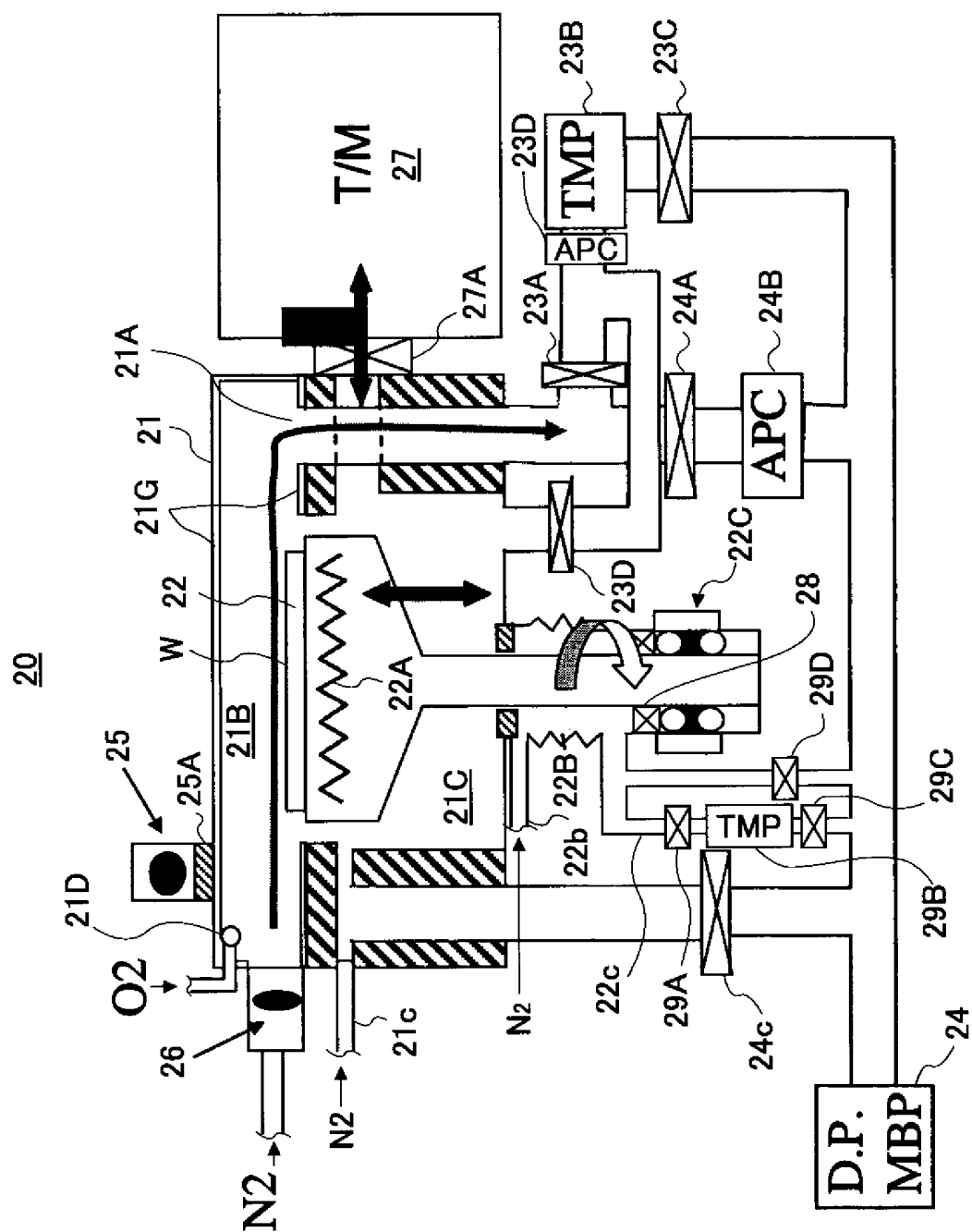
ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、

前記ガス通路の一部に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置であって、前記ガス通路の内壁面は、Y、HfあるいはZrの酸化物、あるいは石英により覆われることを特徴とする基板処理装置。

[10] 前記酸化物は $Y_2O_3$ よりなることを特徴とする請求項9記載の基板処理装置。

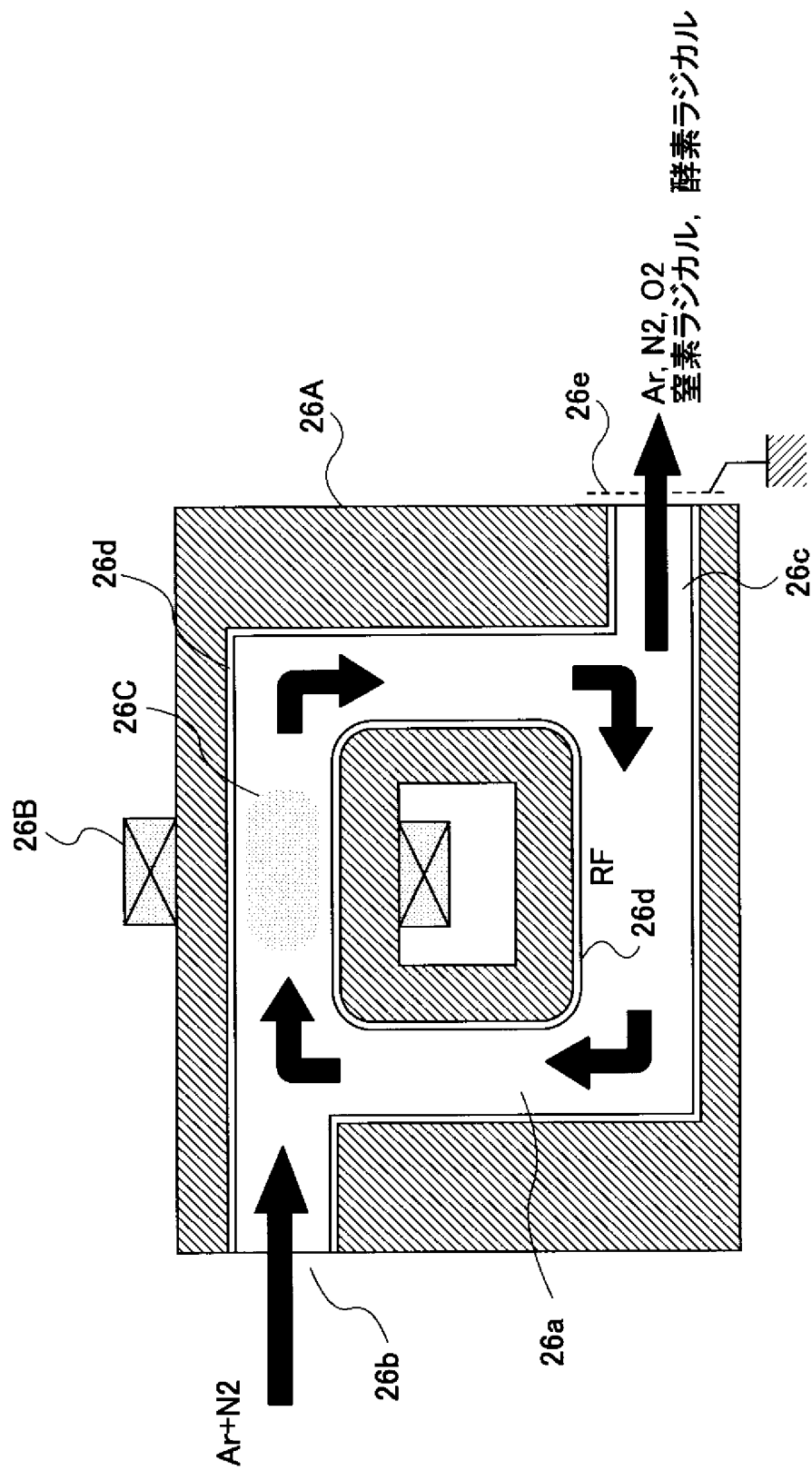
[11] 前記酸化物は $HfO_2$ よりなることを特徴とする請求項9記載の基板処理装置。

[図1]

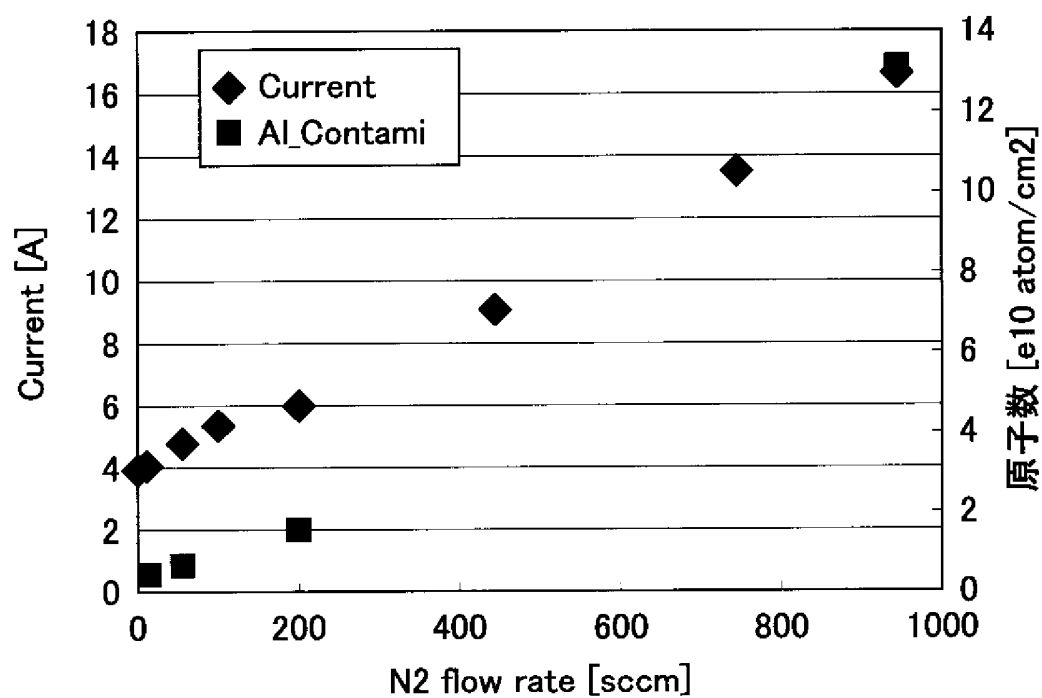


[図2]

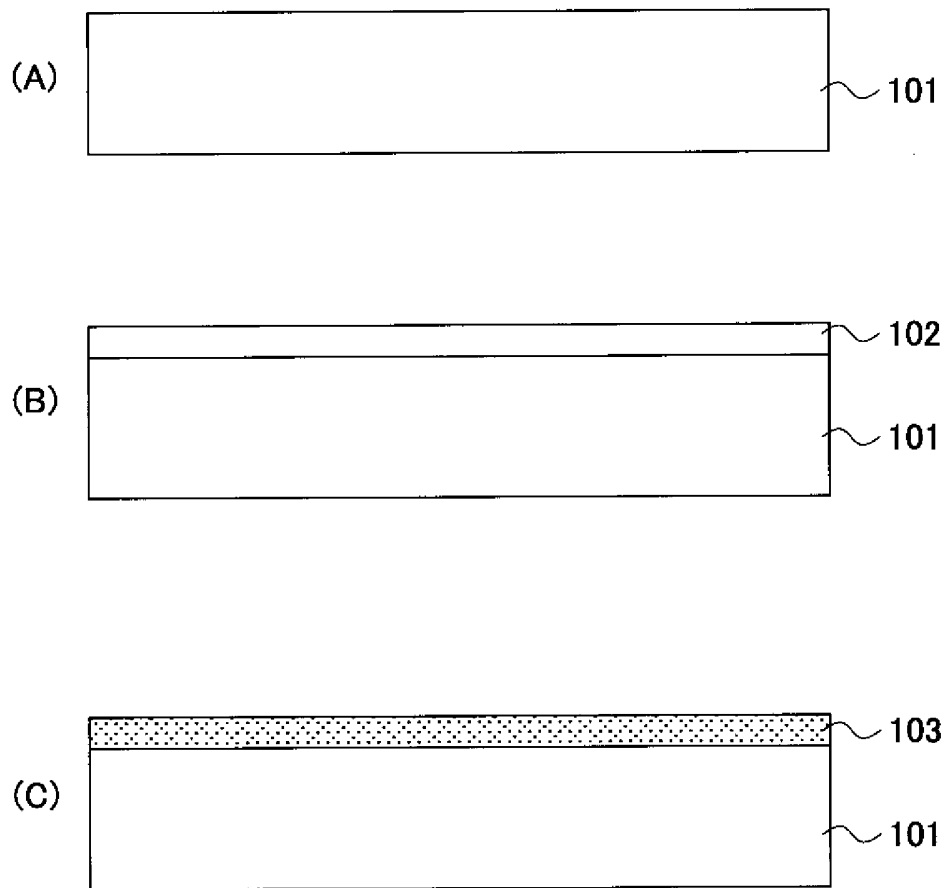
26



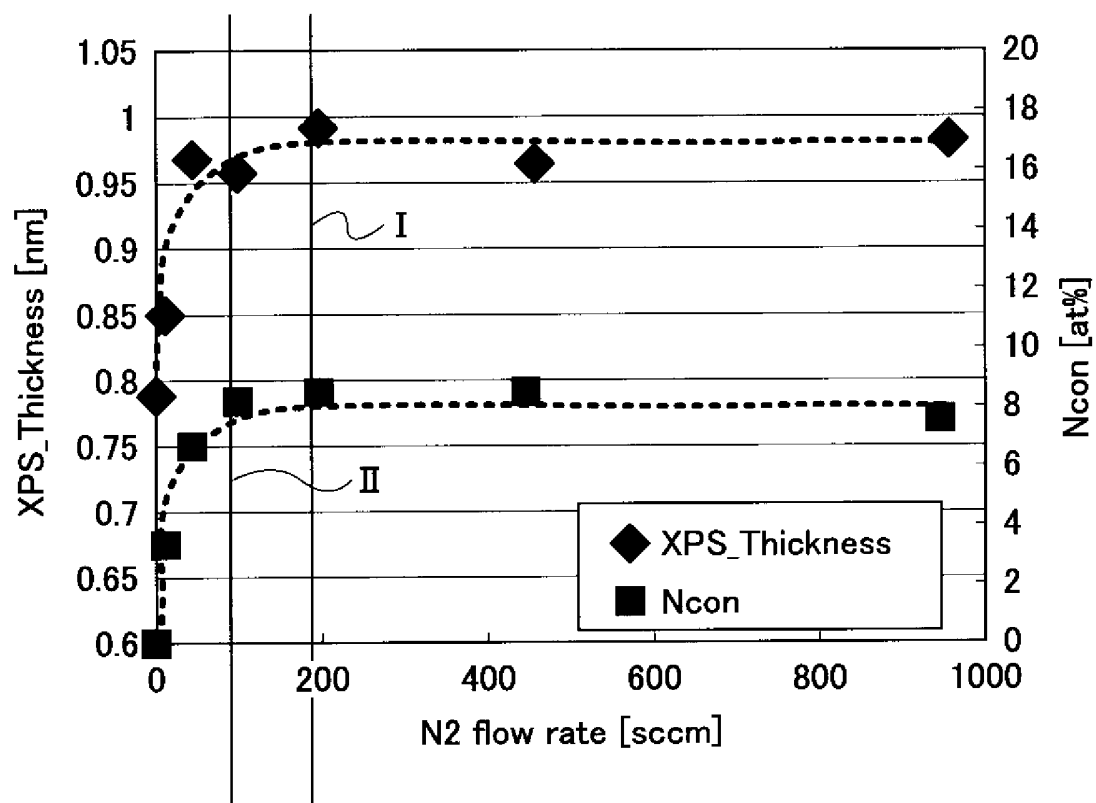
[図3]



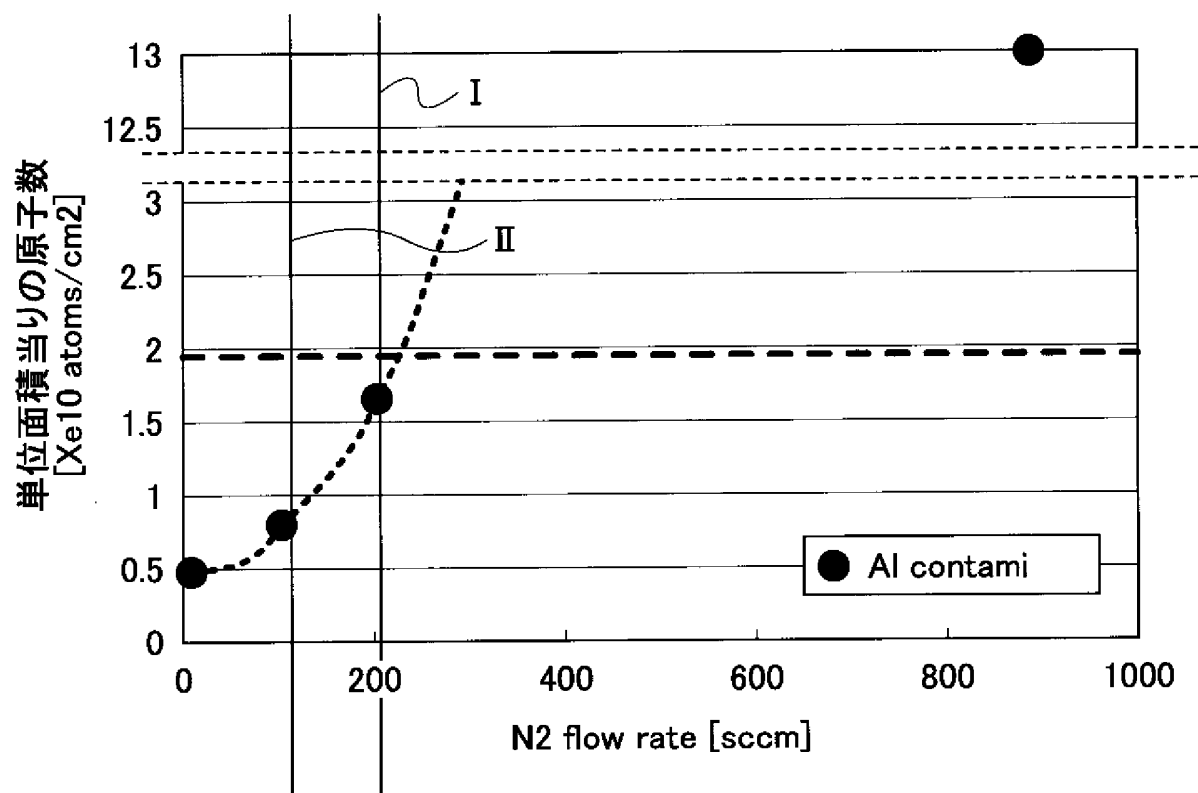
[図4]



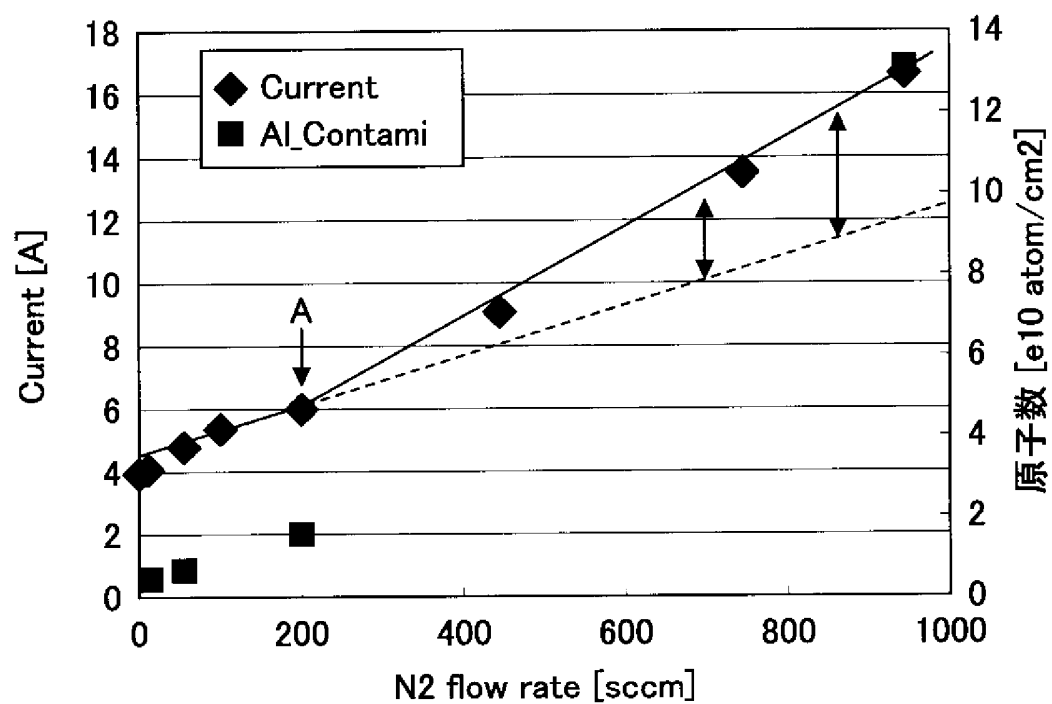
[図5]



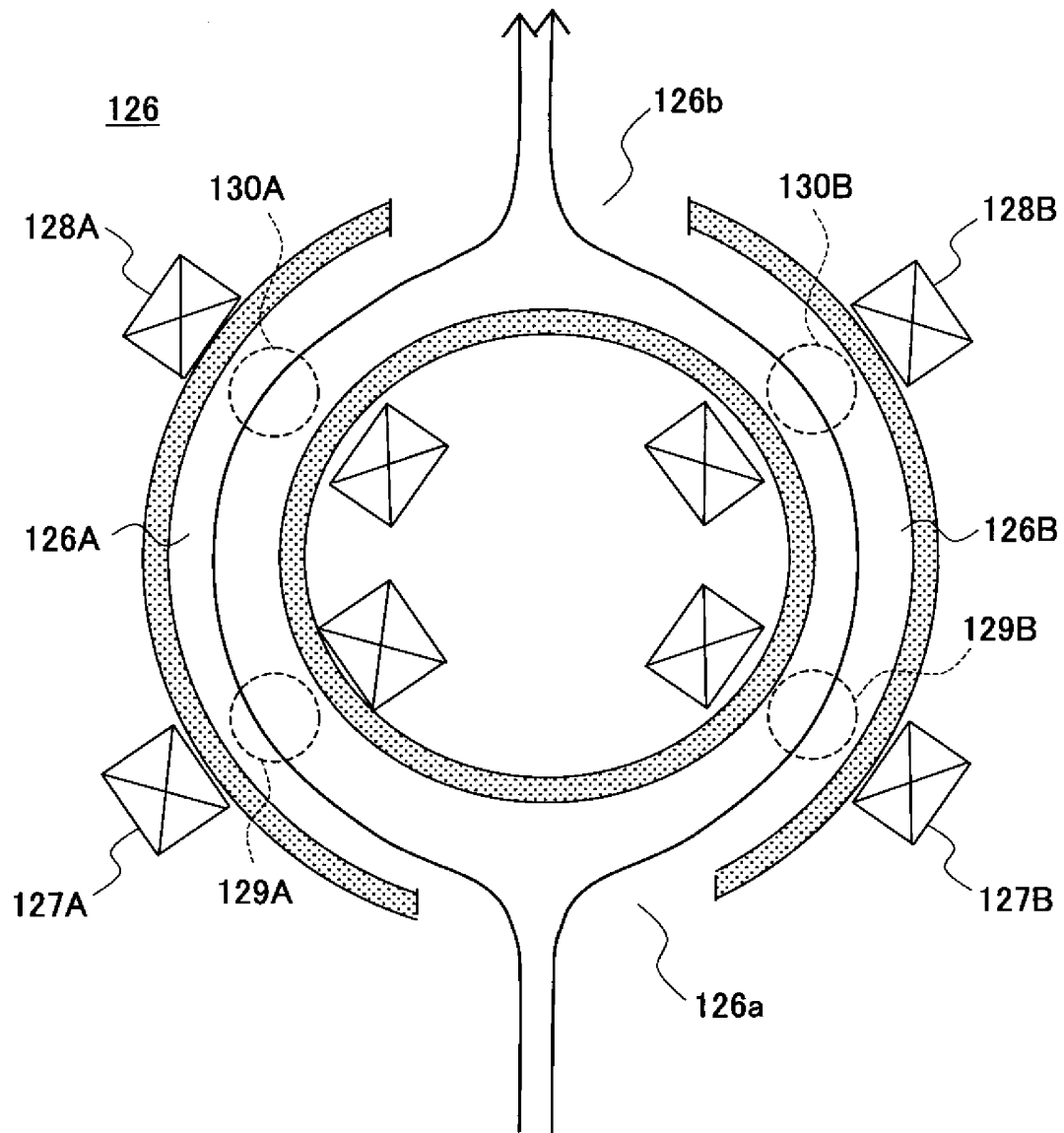
[図6]



[図7]

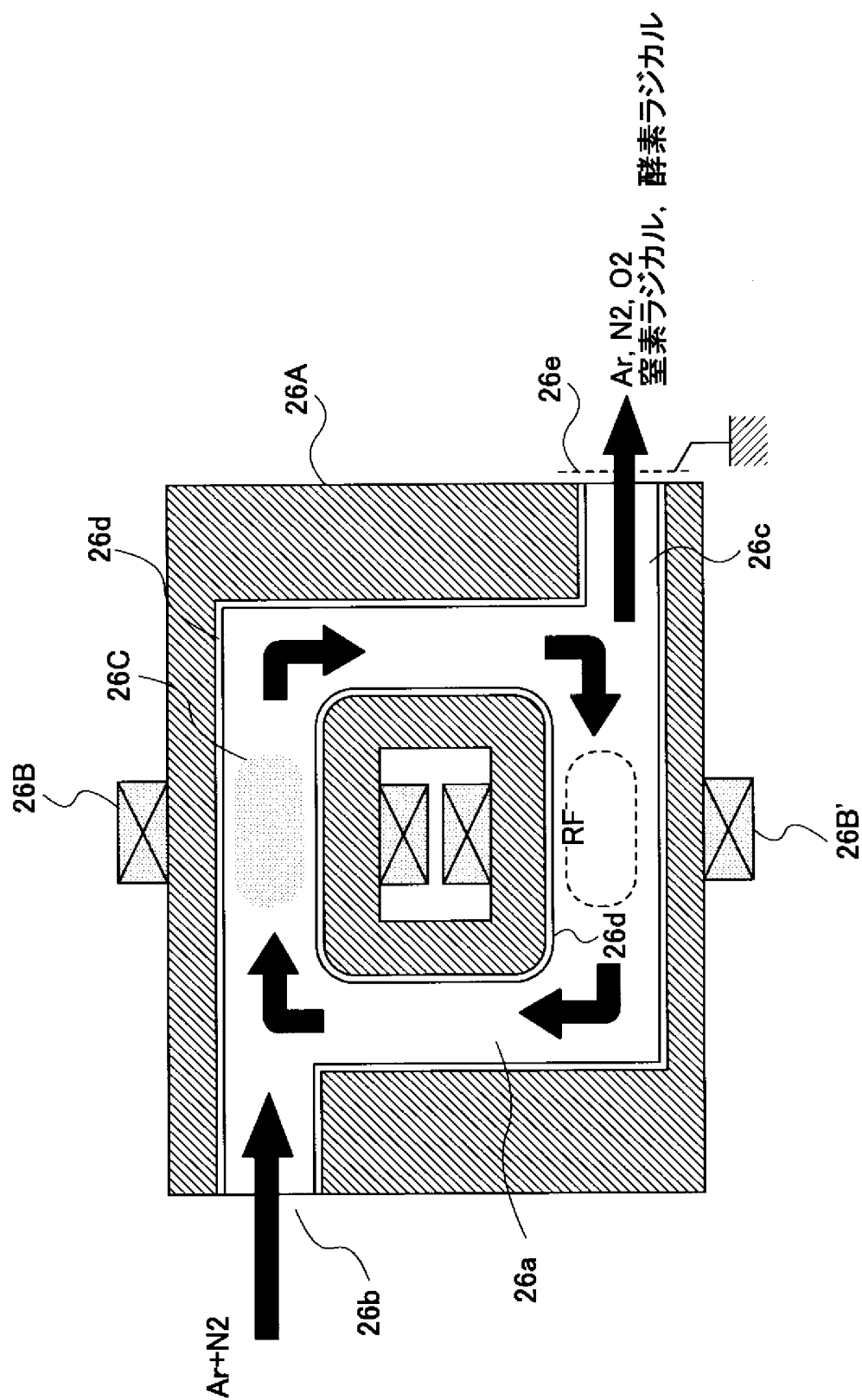


[図8]

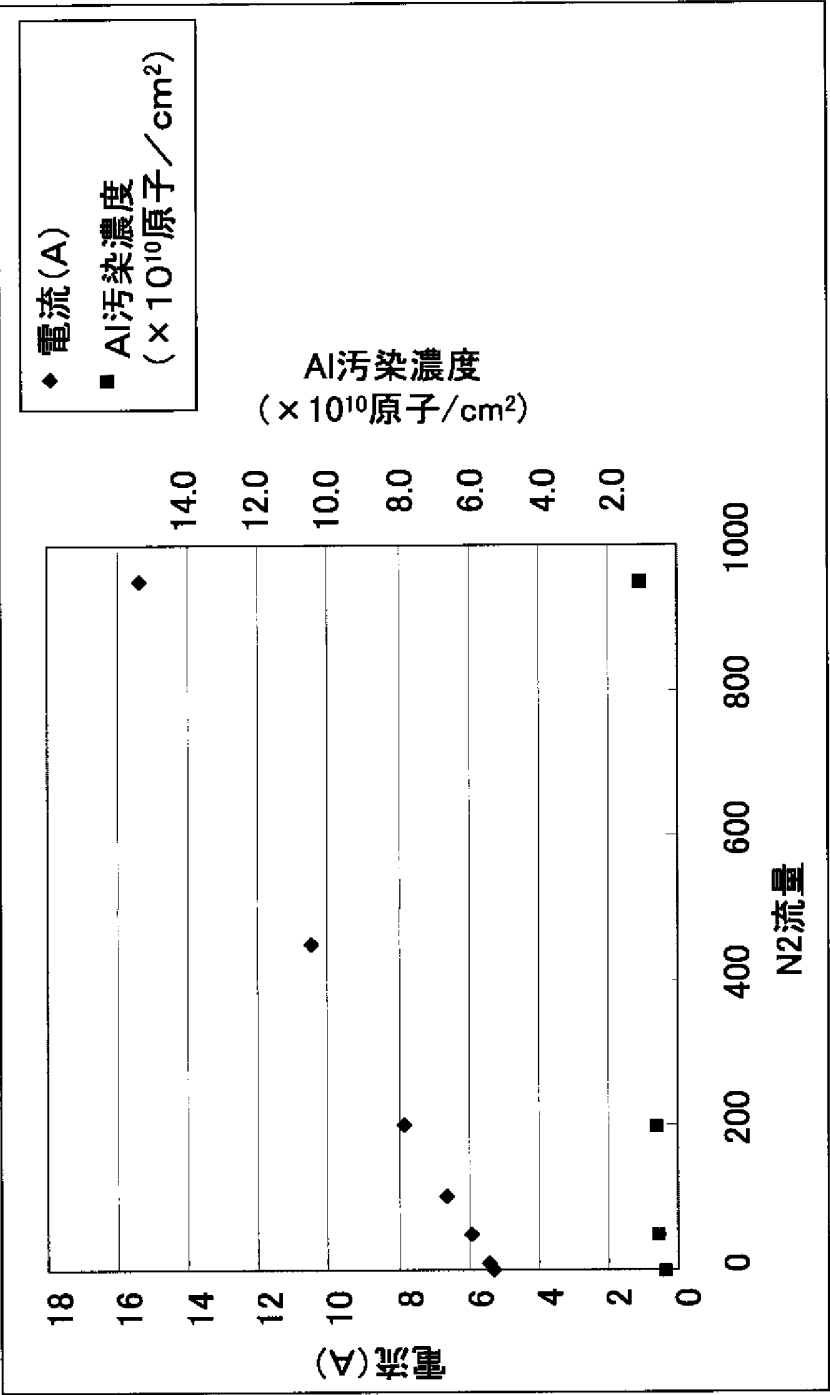


[図9]

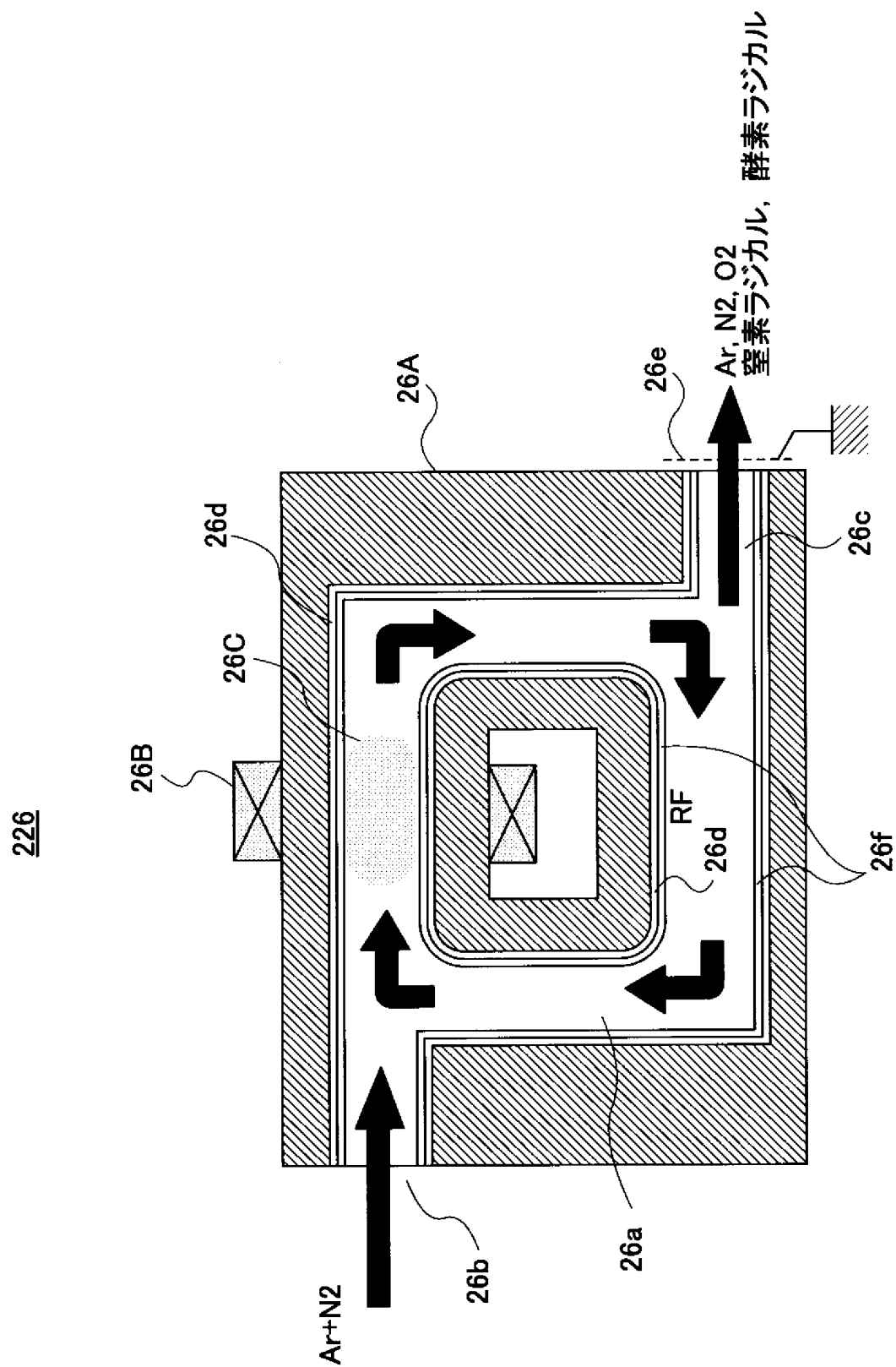
26



[図10]



[図11]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018256

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/31, H01L21/318

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<sup>7</sup> H01L21/31, H01L21/318, H05H1/46

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 | 1996-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |

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<br>Y    | WO 2003/049173 A1 (Tokyo Electron Ltd.),<br>12 June, 2003 (12.06.03),<br>Page 14, line 25 to page 34, line 21<br>& EP 1453083 A1 & US 2003/170945 A1<br>& KR 2004017338 A & CN 1518761 A | 1-6, 8-11<br>7        |
| Y         | JP 7-22195 A (International Business Machines Corp.),<br>24 January, 1995 (24.01.95),<br>Par. No. [0028]; Fig. 4<br>& US 5237958 A                                                       | 7                     |

☒ 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  
02 March, 2005 (02.03.05)

Date of mailing of the international search report  
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018256

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                           | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2002-507315 A (APPLIED SCIENCE AND TECHNOLOGY, INC.),<br>05 March, 2002 (05.03.02),<br>Claims 1 to 12; page 21, lines 18 to 23<br>& WO 1999/000823 A1 & EP 992059 A1<br>& US 6150628 A    | 1-11                  |
| A         | JP 2003-506888 A (ADVANCED ENERGY INDUSTRIES, INC.),<br>18 February, 2003 (18.02.03),<br>Par. No. [0025]; Fig. 2<br>& WO 2001/011650 A1 & EP 1212775 A1<br>& US 6432260 B1 & KR 2002029743 A | 1-11                  |
| A         | JP 2002-151471 A (Tokyo Electron Ltd.),<br>24 May, 2002 (24.05.02),<br>Par. No. [0016]<br>& WO 2002/039493 A1 & US 2004/025788 A1<br>& KR 2003057551 A & TW 508697 A                         | 9-11                  |
| A         | JP 2001-240488 A (Nikko Materials Co., Ltd.),<br>04 September, 2001 (04.09.01),<br>Par. Nos. [0053] to [0056]<br>(Family: none)                                                              | 9-11                  |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> H01L21/31, H01L21/318

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<sup>7</sup> H01L21/31, H01L21/318, H05H 1/46

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 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005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<br>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<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------|------------------|
| X               | WO 2003/049173 A1 (東京エレクトロン株式会社), 2003.06.12<br>第14頁第25行-第34頁第21行         | 1-6,<br>8-11     |
| Y               | &EP 1453083 A1<br>&US 2003/170945 A1<br>&KR 2004017338 A<br>&CN 1518761 A | 7                |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.03.2005

国際調査報告の発送日

22.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

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)

今井 拓也

4R

9169

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                          |                  |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | JP 7-22195 A (インターナショナル・ビジネス・マシー<br>ンズ・コーポレーション), 1995, 01, 24<br>【0028】 【図4】<br><br>& US 5237958 A                                                                      | 7                |
| A                     | JP 2002-507315 A (アプライド サイエンス ア<br>ンド テクノロジー, インコーポレイテッド), 2002. 03.<br>05<br>特許請求の範囲1-12、第21頁第18-23行<br><br>& WO 1999/000823 A1<br>& EP 992059 A1<br>& US 6150628 A     | 1-11             |
| A                     | JP 2003-506888 A (アドバンスト・エナジー・イ<br>ンダストリーズ・インコーポレイテッド) 2003. 02. 18<br>【0025】 【図2】<br><br>& WO 2001/011650 A1<br>& EP 1212775 A1<br>& US 6432260 B1<br>& KR 2002029743 A | 1-11             |
| A                     | JP 2002-151471 A (東京エレクトロン株式会社)<br>2002. 05. 24<br>【0016】<br><br>& WO 2002/039493 A1<br>& US 2004/025788 A1<br>& KR 2003057551 A<br>& TW 508697 A                        | 9-11             |
| A                     | JP 2001-240488 A (株式会社日鉱マテリアルズ)<br>2001. 09. 04<br>【0053】 - 【0056】<br>(ファミリーなし)                                                                                          | 9-11             |