

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年2月16日 (16.02.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/016496 A1(51) 国際特許分類:
H01L 21/316 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号
Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/014054

(22) 国際出願日: 2005年8月1日 (01.08.2005)

(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2004-234754 2004年8月11日 (11.08.2004) JP
特願2004-326760

2004年11月10日 (10.11.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社明電舎 (KABUSHIKI KAISHA MEIDENSHA) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎2丁目1番17号 Tokyo (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP];

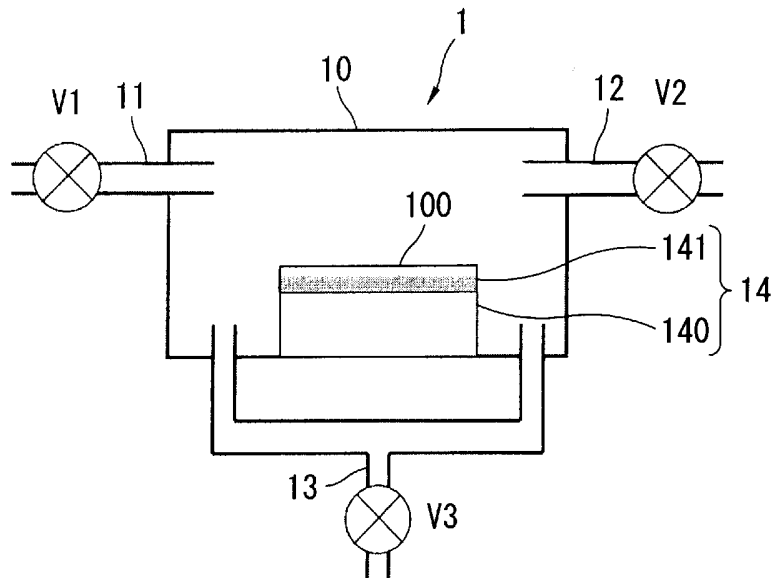
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 西口 哲也 (NISHIGUCHI, Tetsuya) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会社明電舎内 Tokyo (JP). 一村 信吾 (ICHIMURA, Shingo) [JP/JP]; 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 野中 秀彦 (NONAKA, Hidehiko) [JP/JP]; 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 森川 良樹 (MORIKAWA, Yoshiki) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会社明電舎内 Tokyo (JP). 野寄 剛示 (NOYORI, Takeshi) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会社明電舎内 Tokyo (JP). 花倉 満 (KEKURA, Mitsuru) [JP/JP];

/ 続葉有 /

(54) Title: METHOD AND EQUIPMENT FOR FORMING OXIDE FILM

(54) 発明の名称: 酸化膜形成方法とその装置



(57) Abstract: Oxide film forming equipment is provided with a reactor (10) wherein a substrate (100) is stored; a piping (11) provided with a material gas introducing valve (V1) for introducing a material gas containing organic silicon or organic metal into the reactor (10); a piping (12) provided with an ozone containing gas introducing valve (V2) for introducing an ozone containing gas into the reactor (10); and a piping (13) provided with an exhaust valve (V3) for exhausting a gas in the reactor (10). When the material gas introducing valve (V1), the ozone containing gas introducing valve (V2) and the exhaust valve (V3) perform opening/closing operation so as to alternately supply the material gas and the ozone containing gas into the reactor (10), the ozone containing

gas introducing valve (V2) operates so as to have the ozone concentration of the ozone containing gas at 0.1-100 vol.%, and a heater unit (14) adjusts the temperature of the substrate (100) within a range of a room temperature to 400°C.

(57) 要約: 基板100を保持するヒーターユニット14を格納した反応炉10と、有機シリコンまたは有機金属を含有する原料ガスを反応炉10内に導入する原料ガス導入バルブV1を備えた配管11と、オゾン含有ガスを反応炉10内に導入するオゾン含有ガス導入バルブV2を備えた配管12と、反応炉10内のガスを排出する排気バルブV3を備えた配管13とを備え、前記原料ガスとオゾン含有ガスを交互に反応炉10内に供給するように原料ガス導入バルブV1とオゾン含有ガス導入バルブV2と排気バルブV3が開閉動作する際、オゾン含有ガス導入バルブV2は前記オゾン含有ガスのオゾン濃度が0.1~100vol.%となるように動作する共に、ヒーターユニット14は基板100の温度を室温から400°Cまでの範囲で調整する。

WO 2006/016496 A1



〒1410032 東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会社明電舎内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 橋本 剛, 外(HASHIMOTO, Takeshi et al.);
〒1040044 東京都中央区明石町1番29号 被済会ビル S H I G A 内外国特許事務所内 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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, 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), 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

酸化膜形成方法とその装置

技術分野

- [0001] 本発明は、薄膜トランジスタ(Thin Film Transister:TFT)や有機基板上のシリコンデバイス等、基板温度の耐熱温度からプロセス温度に制約があるデバイスにおいて、心臓部である絶縁膜を、低温で高品質に作成する技術に関する。

背景技術

- [0002] 近年、TFT方式のLCD装置は広く表示装置として用いられている。このLCD装置はガラス基板上にTFT(薄膜トランジスタ)がマトリックス状に形成され、このTFTによりTFTの上下の液晶を駆動するものである。TFTはガラス基板上に絶縁膜やポリシリコン膜を積層して形成されるが、ガラス基板として、近年石英ガラスより安価なソーダガラス等が用いられている。ソーダガラスは石英と比較して軟化点が500℃程度と低く、またソーダガラス中に含まれるNaが高温環境で拡散するため、400℃以下の成膜技術が求められる。しかも作成された膜の膜質は高温で形成される膜に近い高品質なものが求められる。また近年、フレキシブル情報端末(フレキシブルPC、携帯)に代表されるように、プラスチック(ポリイミド)等の有機(フレキシブル)基板上のシリコンデバイス作成技術が重要となっている。この場合、プロセス温度は、ポリイミド等の耐熱温度から250℃以下となる。
- [0003] これらの絶縁膜として主にシリコン酸化膜が用いられる。成膜方法は、ガラス(あるいは有機物)上に作成されたポリシリコン(例えば膜厚50nm)上に熱CVDやプラズマCVDで SiO_2 膜を堆積する手法が主である。熱CVDの場合、 $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ が主に用いられる。ただし300℃以下で作成された絶縁膜は不純物や水分を多量に含み、膜の緻密性が低い、ピンホールやパーティクルが多い、絶縁耐圧が低くリーク電流が多いという問題を抱えている。
- [0004] そこで、これらの問題を解決するため、プラズマCVD法が用いられる。例えば、非特許文献1(J. Vac.Sci. Technol.A21, 728(2003))によると、ECR(Electron Cyclotron Resonance)プラズマ反応炉内で $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ ガスを用いたCVDにより、基

板温度100℃で耐圧4MV/cm、界面準位密度 $10^{12}[\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}]$ 、固定電荷密度 $10^{11}[\text{cm}^{-2}]$ の良質な絶縁膜の作成に成功している。

- [0005] しかし、プラズマCVD法を用いた場合、以下のような問題が発生する。気相中のプラズマ反応であるため、パーティクルが多い、ステップカバレッジが低い、膜にプラズマストレスが導入される、理想的な膜の密度($2.2\text{g}/\text{cm}^3$)、組成($\text{Si}:\text{O}=1:2$)を実現するためのプロセスウインドウ(成膜温度、ガス圧力、ガス流量、対向間電極距離等)が狭い、パーティクルが多いため、頻繁に成膜室の清浄化を行う必要がある等である。
- [0006] 以上の問題を軽減するため、安全性の高い反応ガスを用い、成膜条件を容易に設定でき、パーティクルの発生を抑える成膜方法として、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合及び $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有する有機シリコン材料(SiH_4 より取り扱いが容易)とオゾンを含む混合ガス中での熱CVDプロセスが提案されている。オゾンガスの有機物に対する高い反応分解性を利用するものである。
- [0007] 特許文献1(特開平8-31815号公報)によると、TMS(Trimethoxysilane)、TEOS(Triethoxysilane)、TEOS(Tetraethylorthosilicate)とオゾンガスを用いた常圧下での熱CVDにより、400℃で良好なステップカバレッジを有する SiO_2 膜の堆積に成功している。但し、オゾンは熱分解性のガスであること、用いるオゾンガスの濃度が膜質に大きく影響を与えることから、キャリアガスである窒素を用い、またオゾンガスを十分に低く安定に存在しうる濃度まで希釈することにより、オゾンガスの有効供給、基板表面近傍での均一なCVD反応の発生、均一な膜の堆積を実現している。
- [0008] 一方、特許文献2(特開平5-259155号公報)によると、用いるオゾンガスの濃度が高いほど膜中に存在する炭化水素などの不純物の濃度が低下し、耐吸湿性がよくなり、絶縁特性がよくなり、リーク電流が小さくなることが知られている。すなわちオゾンガスを用いる場合、CVD膜の均一性(膜厚、膜質)と膜質の高品質化がトレードオフの関係にある。オゾンガスの高い有機物分解力を利用したいが、高い濃度のオゾンガスを用いて反応性が制御されたプロセスはいまだ構築できていないといえる。
- [0009] さらに、300℃以下の低温プロセスでは、オゾン含有ガスを用いたCVDでも有機原料ガスの気相での分解副生成物起因のC系有機物および水(及び水素やOH)の膜

中への混入が完全には排除できず、例えば、非特許文献2(J. Vac.Sci. Technol. B8, 533(1990))で報告しているように、堆積後の膜は、バッファードフッ酸溶液中で熱酸化膜に比べ10倍以上の速いエッチング速度を示すことから示唆されるように、ポーラスである。堆積後にRTA(Rapid Thermal Annealing)を行うと膜の高密度化が実現できる(膜のエッチング速度の低下として現れる)。但し、熱酸化膜に近い高い密度の膜を得るためには1000℃程度の加熱が必要であり、上記で述べたようなガラス、有機物基板上の成膜プロセス中には用いることができない。

非特許文献1:J.Vac.Sci.Technol.A21, 728(2003)

特許文献1:特開平8-31815号公報

特許文献2:特開平5-259155号公報

非特許文献2:J. Vac.Sci. Technol.B8, 533(1990)

発明の開示

- [0010] 本発明は、先に述べた事情に鑑みなされたもので、高い濃度のオゾンガスの有機物分解力を有効に引き出しつつ、均一で高品質な絶縁膜を作成、特に、300℃以下の低温プロセスのみで高品質な絶縁膜を作成することができる酸化膜形成方法とその装置の提供にある。
- [0011] 本発明の酸化膜形成方法とその装置は、有機シリコンまたは有機金属を含有する原料ガスとオゾン含有ガスとを交互に基板に供給してCVD反応を起こさせることで、良質なシリコン酸化膜(SiO_2 膜)を形成、しかも300℃以下の低温プロセスのみでも高品質な絶縁膜の作成を可能としている。
- [0012] 本発明の酸化膜形成方法は、Si(シリコン)-O(酸素)結合またはSi(シリコン)-C(炭素)結合を有する有機シリコンまたは金属元素-酸素結合若しくは金属元素-炭素結合を有する有機金属を含有する原料ガスとオゾン含有ガスを交互に基板に供給して、この基板の表面にシリコン酸化膜を形成するシリコン酸化膜形成方法であって、前記基板の温度を室温から400℃の範囲で調整する共に前記オゾン含有ガスのオゾン濃度を0.1~100vol%の範囲で調整している。
- [0013] また、本発明の酸化膜形成装置は、Si(シリコン)-O(酸素)結合若しくはSi(シリコン)-C(炭素)結合を有する有機シリコンまたは金属元素-酸素結合若しくは金属

元素－炭素結合を有する有機金属を含有する原料ガスとオゾン含有ガスを交互に基板に供給して前記基板の表面に酸化膜を形成する酸化膜形成装置であって、前記基板を保持するヒーターユニットを格納した反応炉と、前記原料ガスを前記反応炉内に導入する原料ガス導入バルブを備えた配管と、オゾン含有ガスを前記反応炉内に導入するオゾン含有ガス導入バルブを備えた配管と、前記反応炉内のガスを排出する排気バルブを備えた配管を備え、前記原料ガスとオゾン含有ガスが交互に前記反応炉内に供給されるように前記原料ガス導入バルブとオゾン含有ガス導入バルブと排気バルブが開閉動作する際、オゾン含有ガス導入バルブは前記オゾン含有ガスのオゾン濃度を0.1～100vol%の範囲で調整すると共に、前記ヒーターユニットは前記基板の温度を室温から400℃までの範囲で調整することを特徴とする。

- [0014] 前記酸化膜形成方法において、前記原料ガスとオゾン含有ガスを交互に供給するサイクルでの原料ガスの導入圧力は、原料ガス中にシリコン原子を1個含むものである場合は0.1～100Paの範囲とし、原料ガス中にシリコン原子をn個含むものである場合は前記圧力範囲の $1/n$ を上限にするとよい。
- [0015] このとき、前記酸化膜形成装置においては、例えば、前記原料ガスとオゾン含有ガスを交互に供給するサイクルでの原料ガスの導入圧力が、原料ガス中にシリコン原子を1個含むものであれば0.1～100Paの範囲となること、原料ガス中にシリコン原子をn個含むものであれば前記圧力範囲の $1/n$ が上限となるように、原料ガス導入バルブと排気バルブを開閉動作制御させるとよい。
- [0016] また、前記酸化膜形成方法において、前記原料ガスに対するオゾン含有ガスは、少なくとも原料ガスに含まれる有機シリコンまたは有機金属を全て酸化シリコンまたは金属酸化物に酸化する化学当量分供給するとよい。このとき、前記酸化膜形成装置においては、少なくとも原料ガスに含まれる有機シリコンを全て酸化シリコンに酸化する化学当量分のオゾン含有ガスを供給するように、オゾン含有ガス導入バルブを開閉動作するとよい。
- [0017] より具体的には、前記酸化膜形成方法において、オゾン含有ガスの供給量は、オゾン含有ガスを供給した後の閉じた前記基板と原料ガスとオゾン含有ガスとの反応系において残留するオゾンの熱分解による圧力上昇が確認できる程度に設定するとよい。

。このとき、前記酸化膜形成装置においては、例えば、オゾン含有ガスの供給量が、オゾン含有ガスを供給した後の閉じた前記基板と原料ガスとオゾン含有ガスとの反応系において残留するオゾンの熱分解による圧力上昇が確認できる程度に設定されるように、オゾン含有ガス導入バルブを開閉動作制御するとよい。

[0018] つまり、オゾン含有ガスの暴露量は少なくとも化学反応式で予想される原材料である有機シリコンまたは有機金属を酸化シリコンまたは金属酸化物に酸化して全て CO_2 及び H_2O に酸化するのに必要な比率導入すること、理想的にはオゾン含有ガス供給後、反応系を閉じた場合に、反応後に余ったオゾンの熱分解による圧力上昇が確認できる量導入するとよい。

[0019] また、前記酸化膜形成方法において、前記原料ガスとオゾン含有ガスの交互供給の各サイクルについては、1サイクル当りの成膜速度は基板温度が低いほど小さくするとよい。このとき、酸化膜形成装置においては、例えば、前記交互供給の各サイクルにおいて、基板温度が低いほど1サイクル当りの成膜速度が小さくなるように、原料ガス導入バルブとオゾン含有ガス導入バルブと排気バルブを開閉動作制御するようにすればよい。

[0020] これらの酸化膜形成方法とその装置においては、前記成膜速度は基板温度 200°C で $0.2\sim 1.0\text{nm}/\text{サイクル}$ とするとよい。また、前記成膜速度が基板温度 300°C で $0.2\sim 5.0\text{nm}/\text{サイクル}$ とするとよい。尚、後述のように、紫外光併用時、オゾン供給時のみパルス的に加熱する場合に瞬間的にこれらの温度以上に基板温度を上げる場合には、この値以上にできる。但し、紫外光の照度、瞬間温度に依存する。

[0021] また、前記酸化膜形成方法において、前記原料ガスとオゾン含有ガスを交互に供給するにあたっては、前記基板に紫外光を照射するとよい。

[0022] このとき、前記酸化膜形成装置において、前記反応炉は、例えば、前記基板に紫外光を照射するための光源と、前記照射された紫外光を透過する紫外光照射窓とを備えるようにするとよい。紫外光照射窓の材料は、紫外光を透過させるものであれば既知のものでよい。

[0023] また、前記酸化膜形成方法において、前記基板に紫外光を照射しながら前記原料ガスとオゾン含有ガスを交互に供給して前記基板の表面に酸化膜を形成する反応炉

を備え、この反応炉に設けられた紫外光照射窓から前記基板までの距離は、オゾン分圧で吸収される導入紫外光の吸収深さ(入射強度の $1/e$ になる距離)に比べ短くなるように調整するとよい。

[0024] このとき、前記酸化膜形成装置においては、前記基板の位置を任意に調整できるヒーターユニットを具備し、このヒーターユニットによって前記紫外光照射窓から前記基板までの距離がオゾン分圧で吸収される導入紫外光の吸収深さ(入射強度の $1/e$ になる距離)に比べ短くなるように、前記基板の位置を調整するようにするとよい。前記ヒーターユニットは前記基板の位置を任意に調整できるものであれば既知のものでよい。

[0025] また、これまで述べた酸化膜形成方法とその装置に用いられる反応炉は減圧コールドウォール方式またはホットウォール方式のものいずれを採用してもよい。

[0026] 以上の本発明に係る酸化膜形成方法とその装置によれば、オゾン含有ガスと原料ガスが同時に供給されることがないため、すなわち炉内に存在する非常に低い圧力(分子密度)の(例えば10Paの)原料ガスへオゾン含有ガスが導入される形式のため、有機物と極めて反応性の高い高濃度オゾンガス(例えば100%オゾン)も、酸化剤として危険性を考慮することなく、酸化剤ガスとして用いることができる。

[0027] また、原料ガスを空間的に均一に満たし、その後、その原料ガスを完全に酸化するために十分な量のオゾン含有ガスを満たしているので、大型基板処理の際も均一性の高い処理ができる。ガスの流れで処理する場合、粘性流の圧力領域でプロセスを行う限り、ガスの流れがもたらす空間的な処理のゆらぎ(原料ガスとオゾンガスの分子密度の空間的な揺らぎに起因)が避けられないが、本発明の酸化膜形成方法及びその装置においてはこのような問題は起こらない。

[0028] さらに、本発明における原料ガスとオゾン含有ガスの交互供給法は、近年の薄膜高制御法及び大面積堆積法の一つの重要な技術となっているALD法(表面に自己停止的に吸着する原料ガス分子をその後のガス供給で改質、1原子層の薄膜を堆積、これをサイクリックに繰り返す方法)に比べ、1サイクル当りの堆積膜を厚くできるため、一定の酸化膜の膜厚を得るための繰り返し供給回数が少なくでき、成膜時間の減少、スループットの増大が可能となる。特に、前述のように前記原料ガスとオゾン含有

ガスを交互に供給するにあたっては、前記基板に紫外光を照射することで、より一層1サイクル当りの成膜速度が大きくなる。

[0029] また、オゾン含有ガスは反応性が高いため、今までALDプロセスの酸化剤としてしばしば用いられた H_2O_2 等と比べ、サイクル当たりのプロセス時間を短くできる。すなわち、ドライなガスであるオゾンを用いるため、反応後に反応炉内に残る水などの蒸気圧が低くドライポンプで排気にくいガスが残留せず排気が早い。

[0030] さらに、オゾンガスの利用効率、使用量の少ないので、排気系への負荷が小さくなる。オゾンガスの製造には通常主に高周波電源を用いた放電が用いられており、環境負荷(オゾン製造には電力がいる)の面から必要最小限のオゾンガスを用いることが望ましいが、本発明のシリコン酸化膜形成方法とその装置はその観点を満たしている。

[0031] また、本発明の酸化膜形成方法とその装置は、原料ガス供給時に基板温度を室温とし、オゾンガス供給時のタイミングとあわせパルス的に処理温度を設定することで、全て反応系内の温度が室温で一定とすることが可能となり、均一な(原料ガス、オゾン含有ガス)濃度分布を実現しやすく、これにより均一な処理が可能となる。この場合、連続的に基板に加熱する際に比べ瞬間的には高い温度を印加することができ、オゾンの拡散距離がより一層増大する(すなわち1サイクル当りの形成膜厚を増大させることができる)だけではなく、酸化膜中に残りやすい水素、水系の不純物を有効に排除できる。

[0032] したがって、本発明の酸化膜形成方法とその装置によれば、高い濃度のオゾンガスの有機物分解力を有効に引き出しつつ、均一で高品質な絶縁膜を作成でき、その結果300℃以下の低温プロセスのみでも高品質な絶縁膜を作成することができる。

[0033] また、本発明の酸化膜形成方法とその装置においては、前記基板がポリシリコン系の材料からなる場合、前記原料ガスとオゾン含有ガスとを前記基板に交互供給する前に、前記基板に一定温度の基板温度のもとオゾン含有ガスを一定の流量及び時間供給して、この基板に熱酸化膜を形成するとよい。これにより、低温でもより一層均一で膜厚の密度の高い高品質(高密度)な酸化膜を成長させることができる。すなわち、オゾン熱酸化を行うことで、基板表面状態をより一層均一に制御することができる。

。

[0034] さらに、前記熱酸化膜を形成する際に、前記基板に紫外光を照射すれば、低温（例えば室温）でも十分な膜厚（例えば3nm）のより良質な熱酸化膜を短時間に形成することが可能となる。

[0035] 以上のように、本発明の酸化膜形成方法とその装置によれば、均一で高品質な絶縁膜を作成、特に、300℃以下の低温プロセスのみで高品質な絶縁膜を作成することができる。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]本発明の実施形態例1を示した概略図。

[図2]実施形態例1に係るプロセスフロー図。

[図3]オゾンガスの気相での寿命を示した特性図。

[図4]TEOS300Pa雰囲気、2700Paのオゾンガス及び2700Paの酸素ガスを導入した後のガスの組成評価。

[図5]TMS300Pa雰囲気、2700Paのオゾンガス及び2700Paの酸素ガスを導入した後のガスの組成評価。

[図6]ガス混合比の効果を示したもので、特に、TEOSガスの原材料の量に対応する質量数193の信号に対する各質量数信号強度のオゾンガス導入依存性を示した特性図。

[図7]成膜速度を示した特性図。

[図8]FTIRスペクトルを示した特性図。

[図9]もれ電流密度の膜に印加した電解強度依存性を示した特性図。

[図10]本発明の実施形態例2を示した概略図。

[図11]本発明の実施形態例3に係るプロセスフロー図。

発明を実施するための最良の形態

[0037] 以下、図面を参照しながら本発明の実施形態例について説明する。

[0038] （実施形態例1）

図1は本実施形態例の酸化膜形成装置の概略図である。また、図2には本実施形態例に係るプロセスフローを示した。

- [0039] 本実施形態の酸化膜形成装置1は、基板100を保持するヒーターユニット14を格納した反応炉10と、原料ガスを反応炉10内に導入する原料ガス導入バルブV1を備えた配管11と、オゾン含有ガスを反応炉10内に導入するオゾン含有ガス導入バルブV2を備えた配管12と、反応炉10内のガスを排出する排気バルブV3を備えた配管13とを備える。そして、原料ガス導入バルブV1とオゾン含有ガス導入バルブV2と排気バルブV3が開閉動作することで、前記原料ガスとオゾン含有ガスを交互に反応炉10内に供給して基板100の表面にシリコン酸化膜を形成している。
- [0040] 反応炉10としては、基板100のみを加熱することができるコールドウォール方式のCVD減圧炉を採用した減圧反応炉を用いるとよい。そのために配管13には図示省略された排気用ポンプが接続される。また、反応炉10における基板100の設置形態は既知の縦型、横型のいずれの方式を採用してもよい。尚、反応炉10の材質はオゾンに対し反応性がない材料を採用するとよい。例えば石英、ステンレス、アルミ、チタン等が挙げられる。
- [0041] 原料ガスはSi-C結合またはSi-O結合を有する有機物であればよい。例えば、TEO (Tetraethylorthosilicate)、HMDS (Hexamethyldisilazane) 等が挙げられる。
- [0042] ヒーターユニット14による基板100の加熱は、図示されたような発熱体141を使用したヒーターステージ140上に基板100を保持する方式の他に、ハロゲンランプを基板保持用の赤外吸収ステージ(例えば焼結SiC製のもの)に照射する方式等の従来用いられている既知の加熱手段を採用すればよい。
- [0043] 反応炉10内のガスの排気は従来の減圧CVD炉で用いるシステムをそのまま用いるとよい。このとき、パーティクルトラップ等の除害装置と到達真空度が1Pa程度以下のドライポンプ、例えばメカニカルブースターポンプ(例えば排気速度1000l/min)を必要となる。
- [0044] 図2はシリコン酸化膜の形成するプロセスフローを示したものである。
- [0045] 図示された手順は、1サイクル(cycle) (例えば1~10秒)が(1)原料ガスの充填、(2)反応炉内圧力の調整、(3)オゾン改質、(4)反応炉内圧力の調整、(5)ガス(炉内ガス)排気の工程からなる。図2には各工程での各バルブ(V1、V2及びV3)の開閉(

O:Open, C:Close)操作が示されている。尚、図示された(P_0)は排気到達圧力(例えば1Pa)を意味する。(P_1)は原料ガス充填圧力を意味する。(P_2)はオゾン導入後圧力を意味する。

[0046] 以下にその概要を説明する。

[0047] 1) 先ず、原料ガスを供給するバルブ(V1)を開き、反応炉10内を排気時の到達圧力より高い一定の圧力(例えば10Pa)で原料ガスによって反応炉10内に満たす。

[0048] 2) この場合、原料ガスによっては、室温(コールドウォール壁温度及び加熱された表面から十分に離れた気相の温度)での蒸気圧が高い(例えばTMS(テトラメチルシラン)の場合、20℃で600Torr)ため、炉内が上記の圧力になるまで、排気を行う。この際の原料ガスの導入は、側面からの導入でも上部からのシャワーヘッド越しでの供給でもかまわない(また、縦型炉でも横型炉でもよい)。逆に原料ガスの室温での蒸気圧が上記充填圧力(例えば10Pa)より低い場合は、たとえばOMTS(オクタメチルシクロテトラシロキサン)、供給配管系、炉全体の温度を上記充填圧力と等しくなるまで加熱する。100℃以下でのオゾンの寿命は以下で示すように十分長いため、ホートウォール形式(電気炉)形式の炉でもかまわない。

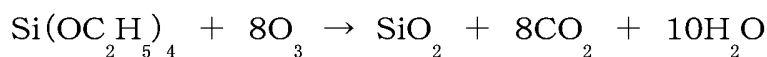
[0049] 3) 次に、オゾン含有ガスを系(処理炉10)に導入する。ガスの導入は、マスフロー等の一定流量導入器等を用い一定の流量で行うか、系の圧力上昇が一定になるようにバルブ(V2)の開閉を調整するのがよい。このとき、必要に応じて、オゾン含有ガス導入バルブ(V2)にソフトスタート機能を備えることで、急激なガス導入、またそれに伴うパーティクル発生、シリコン酸化膜へのパーティクル混入を防ぐとよい。また、壁からの物理的距離を保つと、基板100へのパウダー混入は避けることができる。

[0050] オゾン含有ガスのオゾン濃度は、0.1%から100%の範囲である。一般的な工業用オゾン発生器で製造したガス、およびさらにこの酸素オゾン混合ガスから酸素ガスのみを排除した高濃度オゾンガスも用いることができる。

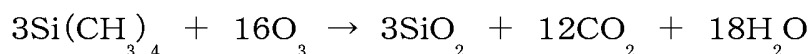
[0051] 必要な導入オゾン分圧は、用いる有機原料ガスによって異なる。一般に原料ガスを完全に CO_2 及び H_2O に酸化し、さらに余剰の酸素原子によりシリコンを完全酸化状態(SiO_2)に変質するのに必要な量以上充填する。たとえばTEOSガスを用いる場合、以下の化学式から明らかなように、TEOSの8倍の圧力(モル数)で、完全にシリコ

ンが酸化された状態の膜にでき、同時に有機物を CO_2 と H_2O 状態で基板表面堆積膜中から排出できる。同様に、TMSの場合は5.33倍の圧力でよい。

[0052] TEOSの場合



TMSの場合



但し、基板温度が室温以上の場合、例えば300℃の場合、基板から感じる熱輻射によりオゾンが基板表面に到達する以前に熱分解するため、結果基板表面でのCVD反応ではなく気相でのCVD反応になってしまうため(表面反応の促進により、下地材料の材質や表面状態によって成長膜の表面形状において凹凸が現れることや成長速度が変わるという下地依存性が解消できる、特開平8-31814参照)、上記以上の量のオゾンガスを導入する必要がある。オゾンガスの気相での寿命をオゾンの熱分解の反応速度定数を利用して計算した。

[0053] 図3はオゾンガスの気相での寿命を示した特性図である。300℃の基板表面での境界層(ガス温度が300℃になる領域)内でのオゾンの寿命は0.01気圧100%オゾン雰囲気中および1気圧1vol%オゾン雰囲気(99vol%酸素雰囲気)でそれぞれ0.1秒、0.01秒と、オゾン含有ガスの炉への充填時間、代表的には1秒あるいは10秒であるが、それより短い時間で分解してしまう。すなわち、基板表面までオゾンガスが届かず、輸送律速となる。

[0054] このようにオゾンガス供給時間に比べオゾンガスの基板表面近傍での気相での寿命が短い場合、(例えば100%濃度のオゾンガスを用いて系の圧力が0.01気圧のとき、基板温度が250℃以上の場合)、上記より余分のオゾンガスを導入する必要がある。供給オゾン含有ガス量が十分であるかどうかは、供給終了後、炉を封じ込めた場合に炉内の圧力が上昇しているかどうかで判断できる。すなわち、図2に示したように、有機シリコン原料ガスと反応後余剰のオゾンが存在すると、高温基板表面のオゾンの熱分解により圧力の上昇が起きる。

[0055] オゾンガスの供給の供給方法に特に制約はない。オゾンガス分圧が原料ガスと反応するのに必要な量に比べ十分である限り、シャワーヘッド越しの基板上部からの縦

型のフローでも基板と平行方向への横型への供給でも構わない。均一性が欠ける場合、基板の回転等の従来法に基づくCVD膜均一性向上のための機構を併用してもかまわない。

- [0056] 以下の気相での質量分析器による評価により、室温の気相での原料ガスとオゾンガスの反応性、原料ガス量に対し必要なオゾンガス量进行评估した。
- [0057] (実験方法) 300Paのシリコン原料ガスで満たしたチェンバー(枚葉式コールドウォール炉)に2700Pa(原料ガスの9倍)のオゾンガスを導入前後のマスペクトル(気相でのガス組成)の変化。酸素ガスを同量(2700Pa)導入したときと比較した。測定条件は、チェンバー内の混合点から十分に離れたポートから全圧 10^{-2} Paのガスを質量分析評価用チェンバーにサンプリングして導入した。
- [0058] 原料ガスがTEOSの場合、分圧で9倍のオゾンガスを導入したとき、図4に示した組成評価ように、ほとんど完全に分解し、質量数 $m/e^+=18$ 、 $m/e^+=28$ 、 $m/e^+=32$ 、 $m/e^+=44$ (それぞれ H_2O 、 CO あるいは SiO 、 O_2 、 CO_2 に対応)がガスの主成分となる。一方、酸素ガスを導入した場合はこれら低分子数成分への分解は起こらない。
- [0059] TMSの場合も図5に示した組成評価ように同様の傾向である。但し、TMSの場合は、9倍のモル数のオゾンガス導入ではオゾンガスが過剰なため、気相中にオゾンガスが余っていることが確認できる(質量数48の信号の出現)。
- [0060] ちなみにTEOSの場合、3倍、および6倍の導入では分解が不十分であることが分かった。すなわち、一定ガス圧のTEOS原料ガス雰囲気中に、TEOS圧力に対して3倍、6倍、9倍とオゾンガス導入量を増大していくと、図6に示した特性図のように、生成する H_2O 、 $CO(SiO)$ 、 O_2 、 CO_2 は増大することが分かった。すなわち、より効率よく完全な有機物分解反応が進んでいるといえる。
- [0061] ガス導入後、系を一度封じ込めた場合に、圧力上昇が存在しているうちは、系内でオゾンガスが余っていることを示唆している。オゾンガス量が不足すると、以下に示すように膜質が低下するので、常にオゾンガス導入終了後、系の圧力が上昇することを確認できる条件にしたほうが望ましい。
- [0062] 次に、オゾンと原料ガス導入ガス量比は上記で決めた気相で原料ガスの十分な分

解ができる条件として、各サイクルあたり原料ガスの導入圧力について範囲を定量化する。すなわち、原料ガス圧力を高くするほど、後のオゾン供給後にできる膜厚(すなわち1サイクルで堆積する膜厚)は厚くなると予想される。但し、反応炉内に取り入れるガス圧が大きいと、原料ガスとオゾンの化学反応の制御性、反応後に膜として堆積する際に取り込む不純物量(例えばカーボン系の不完全酸化物や周辺で生成した水)が変化を受けると予想される。

[0063] 以下の実験を行った結果、基板温度が低いほど、原料ガス供給圧を下げ、一サイクルあたりの堆積 SiO_2 の膜厚を減少させる必要があることがわかった。原料ガスの充填圧力は、用いるガス種によって異なるが、堆積 SiO_2 膜厚は、基板温度が 200°C の場合、1サイクル(原料ガス供給+オゾンガス供給)で成膜する膜厚が 0.2nm (SiO_2 1原子層)から 1nm 、基板温度が 300°C の場合、 0.2nm (SiO_2 1原子層)から 5nm までの範囲で調整できる。この範囲で堆積した場合、膜密度が高く、膜中へのカーボン系不純物の取り込みが少ない良質な膜が堆積できる。これより高速に成長させた場合、すなわち原料ガス圧力を高めた場合、化学反応が基板表面反応ではなく表面に到達する前の気相で主に起こり、基板表面へ堆積時に相対的に高濃度で存在する原料ガス、相対的に高濃度で生成する水等の反応副生成物を取り込んでしまうためである。

[0064] 実験結果の詳細を以下に示す。

[0065] (実験方法)オゾン供給分圧を 2700Pa に固定。以下では原料ガスとしてHMDSを用いた。原料ガス圧を 300Pa 、 150Pa 、 50Pa 、 10Pa と変化させた。基板温度 200°C の場合、原料ガス 300Pa 導入すると繰り返した堆積の後、酸化膜が白濁化することが分かった。すなわち、酸化膜中に有機物、反応中間生成物(不完全分解分子)が多量に取り込まれていることが分かった。オゾンガスによる原料ガスの分解が処理表面から遠いところで起こっていることを意味している。さらに 150Pa 以下で堆積した場合、バルクの SiO_2 光学特性(屈折率、消逸係数)を有すると仮定したモデルで精度高くフィッティングできた。

[0066] 図7は基板温度、原料ガス分圧、交互供給回数をパラメータに成膜速度(分光エリプソメータによる光学膜厚)を調べた結果を示したものである。この特性図によると、

原料ガス圧力の増大とともに、また繰り返し供給回数に比例して光学膜厚が増大していることが確認できる。すなわち、両者は成膜速度を精度高く制御するパラメータとなり得ることがいえる。また、基板温度が200℃の場合、特に原料ガス圧が高い高速成膜時に300℃より高い成膜速度を示している。

[0067] また、原料ガスを分子内にSi原子を2個含むHMDSから1個含むTMSに変更したところ、成膜速度が基板温度300℃で原料ガス圧力10Paのもと10サイクル供給で、18nmから約半分の10nmに低下した。すなわち、原料ガス中のシリコン原子の数に比例して成膜速度が変化することが確認された。

[0068] 次に、これらの酸化膜の緻密性を調べるため、酸化膜のWETエッチング速度を調べた。エッチングには200:1のバッファードフッ酸を用いた。表1に示すように、基板温度が高いほど、原料ガス圧力が低いほど酸化膜のエッチング速度が小さい、すなわち、酸化膜が緻密であることが示唆された。

[0069] 表1は、交互供給堆積膜(As-deposition)の200:1バッファードフッ酸によるエッチング速度を示したものである。

[0070] [表1]

基板温度(℃)	300	300	300	200	200
原料ガス圧力(Pa)	10	50	150	10	50
エッチング速度(nm/min)	37	41	43	50	62

[0071] また、以下のフーリエ変換赤外による評価により、低温での成膜ほど、また1サイクル当たりの成長膜厚が厚いほど、膜中に残存する水素(水起因)が多いことがわかった。

[0072] 図8は代表的なFTIRスペクトル(200℃, 50Pa, 10times)を示した特性図である。図示された(1)はSi-OHの特徴、(2)は二酸化炭素ガスの特徴、(3)で示した点線はバックグラウンド、(4)はSi-O-Si結合のstretching(伸長)の特徴、(5)はSi-OHの特徴、(6) Si-OH変角の特徴、及び(7)はSi-OHの振動の特徴を示している。また、表2に各成膜条件でのSi-O-Si結合stretching modeのピーク位置、ピークの半値幅、Si-OH信号ピークとSi-O-Si信号強度比を示した。膜厚はすべてのサンプルにおいて光学膜厚で18nmにそろえたものを使用した。

[0073] 膜中のサブオキサイドが多い場合、Si-O-Siの結合角にばらつきがあると、Si-O-Siピーク位置の低周波数側へのシフト、半値幅の増大につながる。

[0074] 表2はFTIRによるSi-O-Si stretching mode peak 位置、半値幅、Si-OH(950nm)/Si-O-Si ピーク信号強度比を示したものである。

[0075] [表2]

	実施例						比較例
	1	2	3	4	5	6	熱酸化膜
成膜温度(°C)	300	300	300	200	200	200	
HMDS原料圧力(Pa)	10	50	150	5	10	50	
ピーク位置(cm^{-1})	1063	1065	1065	1066	1067	1067	1080
半値幅(cm^{-1})	75	70	66	75	71	85	75
Si-OH/Si-O-Si信号強度	0	0.05	0.136	0.05	0.205	0.461	0

比較例は前記背景技術で述べた熱酸化膜を形成する方法で得たもの

[0076] すなわち、300°Cで10Pa処理(1サイクル当たりの成膜膜厚:1nm)では、酸化膜中の水素含有量の少ない理想的なSi-O-Si結合が作成されていると予想できる。200°Cの処理でも原料ガスの分圧を下げ、1サイクルあたりの堆積膜厚を低くすることにより、より表面近傍でのCVD反応が実現でき、高品質な酸化膜の作成が実現できる。

[0077] 次に、Al電極を蒸着したMIS構造を作成し、絶縁膜としての特性を評価した。

[0078] 図9はもれ電流密度の膜に印加した電解強度依存性を示した特性図である。300°Cで成膜した膜をIV測定(もれ電流密度の膜に印加した電解強度依存性)で評価した。原料ガス圧が10Paでの1nm/cycleのほうが、原料ガス圧力50Paの5nm/cycleに比べ若干ではあるが低電界印加時の漏れ電流が少ない良質な膜が作成できるが、両条件でもブレイクダウン電界強度も8MV/cmとCVD膜としては十分な特性を有する酸化膜であることわかる。

[0079] (実施形態例2)

図10は本実施形態例の酸化膜形成装置の概略図である。

[0080] 本実施形態例の酸化膜形成装置は、反応炉10内の基板100に紫外(レーザ)光を照射する光源15を具備している。そのために、反応炉10には紫外光導入窓16が設置される。紫外光導入窓16は紫外光を透過できるものであれば既知の材料で構成

してもよい。ヒーターユニット14は基板100の設置位置の調整が自在である。

- [0081] 前記紫外(レーザ)光の波長は、光のエネルギーが8.3eV(Si-O結合エネルギー)以下で、オゾンに対する照射で励起状態の酸素原子が発生する波長であり、酸化膜中の残る主成分であるO-H結合の結合エネルギー(4.8eV)より大きいエネルギーを有するものがよい。この波長の紫外(レーザ)光を照射する光源としては、例えば、低圧水銀ランプ(波長=185nm)、Xe₂エキシマランプ(波長=172nm)等が挙げられる。
- [0082] かかる構成によればシリコン酸化膜に残存する水素を脱離しやすい条件にできる。また、紫外光の照度(エネルギー密度)は高いほうがよい。高いほうがより紫外光の吸収の結果生成する励起状態酸素原子濃度を高くでき、酸素原子の酸化膜中の拡散長が長くできるからである。すなわち、改質の深さ(たとえばSi-CやSi-H結合を切り取り膜外へSi-Oに置換できる空間的深さ)が増大するからである。
- [0083] 紫外(レーザ)光の照射は、オゾン含有ガス供給中(図2で示したオゾン改質過程)だけでよいが、すべての時間中照射されてもかまわない。つまり原料ガス供給中に照射されることにより、原料ガスが光子を吸収した場合でも、原料ガスを構成する化学結合のうち結合エネルギーの低いC-H結合、Si-C結合、Si-H結合を予めオゾンガス供給前に切断できる。これらの結合エネルギーは4.8eVより小さいからである。但し、実施形態例1の図4及び図5で示したように、十分な量のオゾン含有ガスの暴露によりこれらはほぼ完全に分解されるため、必須ではない。
- [0084] オゾンガス供給中に紫外(レーザ)光を照射することにより、実施形態例1と同じ条件の成膜に比べ、同等の特性を有する膜が、より高速の堆積でも実現できる。これは紫外光照射の結果生成される励起状態酸素原子が基底状態酸素原子に比べより高い酸化度、基板表面に滞在するシリコン原料ガス雰囲気中のより高い拡散長を有しているためだと考えられる。
- [0085] 装置上のディメンジョンの制約としては、図10に示された紫外光導入窓16と基板100表面の距離dは、供給オゾン分圧における用いた紫外光の代表的吸収深さ(入射紫外光の強度が1/e)になる深さより短くすることが望ましい。これにより効率よく基板表面で励起状態酸素原子を生成でき、より表面でのCVD反応が実現、酸化膜の

高品質化につながる。

[0086] 以下に本実施形態例の酸化膜形成装置の実施例を示した。

[0087] HMDSを用いた場合、紫外パルスレーザー光(KrFエキシマレーザー、波長:248nm、パワー密度:200mJ/cm²、繰り返し周波数:100Hz)の照射を、照射窓から基盤までの距離4cmの条件で併用して成膜した場合、実施形態例1で説明したものと同等の水素(水)含有率の低さ及び絶縁特性を有する膜が、200℃の成膜温度の場合では2nm/cycleの成長速度まで、300℃の成膜温度の場合では10nm/cycleの成長速度まで可能であった。

[0088] このような高速の成膜、すなわち1サイクルあたりの成膜された膜厚の増大はプロセス時間の短縮、スループットの増大につながる。

[0089] (実施形態例3)

図11は本実施形態例に係るプロセスフローを示したものである。図示された(P_0)は排気到達圧力(例えば1Pa)を意味する。(P_1)は原料ガス充填圧力を意味する。(P_2)はオゾン導入後圧力を意味する。尚、1サイクルは例えば1~10秒に設定される。

[0090] 本実施形態例の酸化膜形成装置は、図11で示したように、実施形態例1及び2の酸化膜形成装置において、基板100の温度を原料ガス供給時は室温に設定し、その後、オゾンガス供給時のタイミングとあわせパルス的に所定の処理温度(例えば300℃)に設定している。

[0091] 実施形態例1での実験結果でも述べたように、原料ガスと100%オゾンの気相中の反応により、オゾンガス分圧さえ十分であれば、室温でもCO₂、H₂O等Si周辺に付随する有機物結合を分解できることがわかった。すなわち、酸化膜改質中に膜中に溶け込んでしまう水(水素)をより効果的に排除できるように、またオゾン含有ガス供給中のみ高い温度に保持すれば、オゾンの酸化力、酸素原子の拡散長が長くでき、これにより高い品質な絶縁膜が作成できる。この場合、加熱方法は極めて短時間に基板100を上昇、下降させることができる加熱方式を採用することが望ましい。これにより原料ガス導入時に系内の温度が一定に設定しやすくなり、また、表面近傍の原料ガスの空間分布も一定にしやすくなり、その結果、基板表面に吸着、堆積する原料ガスの濃度(原子層数)も一定になりやすくなるので、シリコン酸化膜の膜厚はさらなる高

い均一性につながる。

- [0092] 以上のことから明らかなように、実施形態例1～3の酸化膜形成装置によれば、オゾン含有ガスと原料ガスが同時に供給されることがないため、すなわち炉内に存在する非常に低い圧力(分子密度)の(例えば10Paの)原料ガスへオゾン含有ガスが導入される形式のため、有機物と極めて反応性の高い高濃度オゾンガス(例えば100%オゾン)も、酸化剤として危険性を考慮することなく、酸化剤ガスとして用いることができる。
- [0093] また、原料ガスを空間的に均一に満たし、その後、その原料ガスを完全に酸化するために十分な量のオゾン含有ガスを満たしているので、大型基板処理の際も均一性の高い処理ができる。ガスの流れで処理する場合、粘性流の圧力領域でプロセスを行う限り、ガスの流れがもたらす空間的な処理のゆらぎ(原料ガスとオゾンガスの分子密度の空間的な揺らぎに起因)が避けられないが、実施形態例1～3の酸化膜形成装置においてはこのような問題はおこらない。
- [0094] さらに、実施形態例1～3の酸化膜形成装置における原料ガスとオゾン含有ガスの交互供給法は、近年薄膜高制御、大面積堆積法の一つの重要な技術となっているALD法(表面に自己停止的に吸着する原料ガス分子をその後のガス供給で改質、1原子層の薄膜を堆積、これをサイクリックに繰り返す方法)に比べ、1サイクル当りの堆積膜を厚くできるため、一定の酸化膜の膜厚を得るための繰り返し供給回数が少なくでき、成膜時間の減少、スループットの増大につながる。特に、実施形態例2の酸化膜形成装置によれば、実施形態例1のものと比べ、さらに1サイクル当りの成膜速度が大きくなる。
- [0095] また、オゾンの反応性が高いため、今までALDプロセスの酸化剤としてしばしば用いられた H_2O 等₂に比べ、サイクル当たりのプロセス時間を短くできる。すなわち、ドライなガスであるオゾンを用いるため、反応後に反応炉内に残る水などの蒸気圧が低くドライポンプで排気にくいガスが残留せず排気が早い。
- [0096] さらに、オゾンガスの利用効率、使用量の少なさから排気系への負荷が小さくなる。オゾンガスの製造には主に高周波電源を用いた放電が用いられるが、環境負荷(オゾン製造には電力がいる)の面から必要最小限のオゾンガスを用いることが望ましい

が、実施形態1～3の酸化膜形成装置はその観点を満たしている。

- [0097] また、実施形態例3の酸化膜形成装置によれば、全て系内の温度が室温で一定であるため、均一な(原料ガス、オゾン含有ガス)濃度分布を実現しやすく、これにより均一な処理が可能となる。さらに、加熱をパルス的にかけているので、連続的に基板に加熱する場合に比べ瞬間的には高い温度を印加することができ、オゾンの拡散距離が増大する(すなわち1サイクル当りの形成膜厚を増大させることができる)だけではなく、シリコン酸化膜中に残りやすい水素、水系の不純物が有効に排除できる。
- [0098] このようにして実施形態例1～3における酸化膜形成方法とその装置によれば、高い濃度のオゾンガスの有機物分解力を有効に引き出しつつ、均一で高品質なシリコン絶縁膜を作成でき、その結果300℃以下の低温プロセスのみでも高品質な絶縁膜を作成することができる。
- [0099] また、基板がポリシリコン系の材料(例えばポリシリコン、アモルファスシリコン)かなるものである場合、以上の述べた本発明の酸化膜形成方法によって基板にシリコン酸化膜を形成するにあたっては、CVD原料ガスとオゾン含有ガスを交互供給する前に、オゾン含有ガスを前もって一定流量(例えば100sccm)、一定時間(例えば1分、基板温度はCVD成膜温度で)供給し、CVD膜堆積前の基板表面に予め0.2nmから3nmの熱酸化膜を作成しておくことが好ましい。
- [0100] 以下にその理由を説明する。CVD膜は堆積する表面状態(例えば親水性、疎水性の差、表面形状、ラフネス等)によりステップカバレッジ、密着性が大きく変わる(いわゆる下地依存性)が知られている(参考文献:吉江他、電子情報通信学会、信学技報、SDM94-150pp. 71(1994-11))。
- [0101] 例えば、ポリシリコン基板を大気環境に保持した場合、基板表面には部分的に0.2nmから0.6nmの(膜質の悪い)自然酸化膜が成長する。この基板表面には様々な面方位のポリシリコン面やシリコン酸化膜があるため、CVD膜堆積表面としては望ましくない。より均一で再現性の高い堆積を実現するには、基板表面の状態が制御されていることが重要となる。
- [0102] そこで、この基板表面をオゾンで酸化すると、低温でもより一層均一で膜厚の密度の高い高品質(高密度)なシリコン酸化膜が成長することが確認されている。すなわち

、オゾン熱酸化を行うことにより基板表面状態をより一層均一に制御することができるということである。

[0103] 熱酸化膜の厚さとしては、表面状態の制御という観点からは一原子層(例えば0.2 nm)のシリコン酸化膜ができればよいが、絶縁膜としてみた場合、(CVD膜と基板の密着性向上を実現する)界面バッファ層として機能するには、オゾン熱酸化膜にダイレクトトンネリング電流が流れなくなる3nm程度熱酸化膜を前もって成長させておくのが理想的である。これらの点を考慮すると熱酸化膜としては0.2nmから3nmの範囲で作成することが好ましい。但し、3nmの膜を成長させるには、処理時間が長くなりスループットが低下するので、現実には、例えば、基板温度300℃で、大気圧10vol%オゾンガスで実効的な処理時間(10分程度)で処理することが好ましく、これにより約1nmから2nmの熱酸化膜を形成することができる。

[0104] さらに、前記熱酸化膜を形成する際に、基板に紫外光を照射すれば、低温(例えば室温)でも十分な膜厚(例えば3nm)のより良質な熱酸化膜を短時間に形成することが可能となる。この場合には、室温等の低温で良好な熱酸化膜形成ができることから、基板の加熱を不要とすることもできる。照射する紫外光としては、前述の実施形態例2と同様の光のエネルギーが8.3eV以下で、総合エネルギー4.8eVより大きいエネルギーを有するもので、低圧水銀ランプ(波長=185nm)、Xe₂エキシマランプ(波長=172nm)等を用いることができる。

[0105] (実施形態例4)

また、シリコン酸化膜の作成ばかりでなく、金属酸化膜作成の際にも、有機金属を含有する原料ガスとオゾン含有ガスとを減圧状態で交互に基板に供給するとよい。このとき、本実施形態例に係る酸化膜形成装置も実施形態例1～3に示した酸化膜形成装置と同様の構成を採用すればよい。

[0106] 金属酸化膜の用途は、LSI(キャパシタ)用ゲート絶縁膜、強誘電体膜、TFT(薄膜トランジスタ)用ゲート絶縁膜、透明導電膜など幅広い。これらの膜の厚さは1nmから100nm程度である。要求される膜厚、膜質に応じ、ALD(Atomic Layer Deposition)やCVD(chemical vapor deposition)、PVD(physical vapor deposition: スパッタなど)、レーザアブレーション等を使い分けてきた。膜に関しては、金属酸化

膜(SiO_2 膜を含む)へ同時に多くの機能を持たせるため(例えば膜と基板との密着性を高めるため界面に基板と格子不整合性の小さい膜を作成する)、深さ方向に任意の膜厚で複数の組成を有する膜、例えば Ta_2O_5 と SiO_2 の積層膜や深さ方向に $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{O}_y$ の x 、 y 、 z の組成が変化する膜などへの需要が大きい。

- [0107] ALDは、基板表面に反応物を周期的に供給して膜を形成する方法であり、原料ガスと酸化性ガスの周期的供給により基盤表面の官能基を化学反応により入れ替えることにより、原子層1層ごとに制御されて成膜は進む。膜密度が高く化学量論的組成を持つ膜が容易に得られる。ただし、原料ガスの吸着により成長が律速されるため、スループット(成膜速度)が低下することがネックとなる。
- [0108] 一方、CVD法、特に最も広く用いられるMOCVD(Metal Organic CVD)法は、有機金属ガスと酸化性ガスを基板表面にガス状にフローさせて供給し、両者の化学反応により、反応性生物である金属酸化物を堆積させる方法である。スループットが大きく、凹凸の小さいコンフォーマルな成膜が実現できるが、原料ガスに含まれていた炭素、水素等の不純物が残りやすいという問題を有する。
- [0109] ALDのスループットの低さは、酸化剤として一般的な水や酸素分子に代え反応性の高いオゾン等のガスを用いることにより(表面終端基の交換)に要する反応時間短縮を図ることにより改善されるが、最大でも1原子層ごとの堆積のため、大幅な改善は難しい。MOCVD法における不純物除去を実現するためには、酸化剤として高い有機物分解性を持つオゾンを用いる方法がある。しかしMOCVDは、高濃度(数ppm以上)のオゾンガスを用いた場合、膜質、膜厚の均一処理が困難となる。これは高濃度のオゾンガスの分解性の高さにより、高温(例えば400℃)に保持された基板表面のガス上流側と下流側のオゾン濃度の差によりCVD反応に空間依存性が発生するためと考えられる。数100ppm以下の低濃度のオゾンガスを用いた場合、均一処理が実現できる。
- [0110] 本実施形態例における減圧状態の下での高濃度オゾンガスの交互供給は、ALDのスループットの低さ、ガスフロー方式のMOCVDと高濃度オゾンガスの相性の低さ、及びMOCVDのカーボン系不純物の排除能力の低さを解決する。
- [0111] スパッタ、レーザアブレーション等で作成した金属、金属酸化膜中の酸素原子の拡

散距離は金属種によっても異なるが、10～20nmにおよぶことが知られている(例えば、特開2004-137101)。ALDによる1原子層以下成長はオゾンの酸化力(拡散力)を十分活用しているとはいいいがたい。すなわち、有機原料ガス反応後の基板表面上のオゾン濃度が十分に高ければ、1パルスあたり最大10nm程度金属酸化膜を堆積しても、不完全酸化層のない酸化膜ができることとなる。実施形態例1で示した1パルス当りの成膜速度は、共有性結合を有し、酸素原子が拡散しにくい SiO_2 の場合で、300℃の場合1パルス0.2～5nmが最適条件であったが、金属酸化膜中の場合さらに拡散できるため、さらに高速で厚い膜の作成が要求される場合、前記条件に限定されない。尚、ガス圧力が高くなるほど、本手法におけるCVD反応が基板表面から離れたところで起こり、不均一なガスの流れが生じない本手法でも、オゾンガス噴出口からの距離の関数に基づき膜厚、膜質が変化する結果となる。したがって、大型基板の均一処理を考えると、現実的には前記条件が好ましいもの考えられる。

[0112] また、MOCVD法と比較しても、キャリアガスを用いず雰囲気が減圧であり、不均一なガスの流れが生じないことから、オゾンガス濃度が高濃度であっても熱分解が少なく寿命が長いこととマクロなガスの流れが起こらないため、膜厚、膜質の分布が生じにくくなる。さらに、酸化膜の深さ方向に組成の変化があるような層状構造の酸化膜作成の場合や、それぞれの膜厚を厳密に制御したい場合でも、各交互供給の際に原料ガスとオゾン含有ガスの圧力調整やパルスごとの原料ガスの切り替え等で対応できる。また、各パルス後に完全に反応生成ガスを排気されるので、パルス間の相互干渉がないところがメリットとなる。一方、MOCVDの場合、処理の均一性を保つ(ガス枯渇の状況を作らない)ため、炉の下流側の原料ガス濃度を99.9体積%以上に設定するのが普通であるが、これはガス利用効率が低く、排気系への負荷となる。

[0113] 金属酸化膜作成に必要な原料ガスとしては、金属元素-酸素結合若しくは金属元素-炭素結合を有する有機金属を含有するものが挙げられ、例えばALD、MOCVD等で用いられる有機金属原料ガスを採用するとよい。より具体的には、 TiO_2 からなる酸化膜を形成する場合、TTIP(チタニウム・テトライソプロポキシサイド)、TPT(テトライソプロピルチタネイト)等が例示される。また、 Al_2O_3 からなる酸化膜を形成する場合、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (トリメチルアルミニウム)等が例示される。さらに、 HfO_2 からなる酸化

膜を形成する場合、 $\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)$ 等が例示される。

- [0114] そして、これまで述べた実施形態例と同様に、高濃度(100%)オゾンガスとの交互供給により、前述の金属元素とC(炭素)との結合、側鎖のC-H、その他有機結合を全て切断することができ、従来の酸素、水を用いた酸化剤として用いたALDやMOCVDでは不完全であった膜中の残存有機物を減少させることができる。尚、HMDSの結合主のうち、C-H結合の結合エネルギーが4.3eVであることから、金属原子と結合した原子(例えばC, H, N, O)の結合エネルギーがこの値以下のものであれば、完全結合切断及び完全酸化が実現できる。
- [0115] また、金属酸化膜の作成にあたり蒸気圧が低い場合、従来のALDやMOCVDと同様にCVD原料ガスの導入に用いられる既知のVaporizer(気化器)を用いるとよい。安定な蒸気圧を有する有機金属原料ガスが存在する金属であればすべて金属酸化物を作成できる。この場合、それぞれにおいて供給するオゾンガス圧力は、原料ガスを完全オゾンガス導入時のオゾン分圧は、 SiO_2 の場合と同様、原料ガスを化学量論的に完全酸化(金属酸化物 + CO_2 + H_2O + (NO_2 :N原子が含まれる場合))するのに必要な量導入すればよい。
- [0116] 本実施形態例で生成される金属酸化膜としては、 Al_2O_3 (アルミニウム酸化膜)、 Zr_2O_5 (ジルコニウム酸化膜)、 HfO_2 (ハフニウム酸化膜)、 Ta_2O_3 (タンタル酸化膜)、 TiO_2 (チタン酸化膜)、 ZnO (亜鉛酸化膜)等が例示される。
- [0117] また、本実施形態例においても、実施形態例3と同様に、基板がポリシリコン系の材料(例えばポリシリコン、アモルファスシリコン)かなるものである場合、原料ガスとオゾン含有ガスを交互供給する前に、オゾン含有ガスを前もって一定流量(例えば100sccm)、一定時間(例えば1分、基板温度はCVD成膜温度で)供給し、金属酸化膜堆積前の基板表面に予め0.2~3nmの熱酸化膜を作成しておくとなおよい。
- [0118] 以上の本実施形態例の酸化膜形成方法によれば、実施形態例1~3と同様に、原料ガスの利用効率、スループットの高い成膜が実現できる。また、ALDと比較して、ガスのパージの代わりに真空引きして気相の不要なガスを廃棄するが、反応時間は短縮化される。さらに、MOCVDと比較して、不均一なガスの流れが生じにくくなるため、従来のオゾンガスを用いたプロセスでは高温基板表面のガス上流側と下流側の

オゾン濃度の差により膜質及び膜厚の均一性の確保が困難であったが、本実施形態例による酸化膜形成方法によれば、減圧状態の下で原料ガスとオゾン含有ガスの交互供給を行なっているため、オゾンガス濃度が高濃度であっても熱分解が少なく寿命が長いこと、マクロなガスの流れが生じにくくなり、膜厚、膜質の分布が起こりにくくなる。したがって、均一で高品質な酸化膜の作成が行なえる。

請求の範囲

- [1] Si(シリコン)－O(酸素)結合若しくはSi(シリコン)－C(炭素)結合を有する有機シリコンまたは金属元素－酸素結合若しくは金属元素－炭素結合を有する有機金属を含有する原料ガスとオゾン含有ガスとを交互に基板に供給して、この基板の表面に酸化膜を形成する酸化膜形成方法であって、
前記基板の温度を室温から400℃の範囲で調整する共に、前記オゾン含有ガスのオゾン濃度を0.1～100vol%の範囲で調整すること
を特徴とする酸化膜形成方法。
- [2] 前記原料ガスとオゾン含有ガスを交互に供給するサイクルでの原料ガスの導入圧力は、
原料ガス中にシリコン原子を1個含むものである場合、0.1～100Paの範囲とすること
原料ガス中にシリコン原子をn個含むものである場合、前記圧力範囲の1/nを上限にすること
を特徴とする請求項1記載の酸化膜形成方法。
- [3] 前記原料ガスに対するオゾン含有ガスは、少なくとも原料ガスに含まれる有機シリコンまたは有機金属を全て酸化シリコンまたは金属酸化物に酸化する化学当量分供給すること
を特徴とする請求項1または2項記載の酸化膜形成方法。
- [4] オゾン含有ガスの供給量は、オゾン含有ガスを供給した後の閉じた前記基板と原料ガスとオゾン含有ガスとの反応系において残留するオゾンの熱分解による圧力上昇が確認できる程度に設定すること
を特徴とする請求項3記載の酸化膜形成方法。
- [5] 前記前記原料ガスとオゾン含有ガスの交互供給の各サイクルにおいて、1サイクル当りの成膜速度は基板温度が低いほど小さくすること
を特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の酸化膜形成方法。
- [6] 前記成膜速度は基板温度200℃で0.2～1.0nm/サイクルとすること
を特徴とする請求項5記載の酸化膜形成方法。

- [7] 前記成膜速度は基板温度300℃で0.2～5.0nm／サイクルとすること
を特徴とする請求項5記載の酸化膜形成方法。
- [8] 前記原料ガスとオゾン含有ガスを交互に供給するにあたり、前記基板に紫外光を照射すること
を特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載の酸化膜形成方法。
- [9] 前記基板に紫外光を照射しながら前記原料ガスとオゾン含有ガスを交互に供給して前記基板の表面に酸化膜を形成する反応炉を備え、
この反応炉に設けられた紫外光照射窓から前記基板までの距離は、オゾン分圧で吸収される導入紫外光の吸収深さに比べ短くなるように調整すること
を特徴とする請求項8記載の酸化膜形成方法。
- [10] 前記反応炉は減圧コールドウォール方式またはホットウォール方式のものであること
を特徴とする請求項1から9のいずれか1項に記載の酸化膜形成方法。
- [11] 請求項1から10のいずれか1項に記載の酸化膜形成方法において、
前記基板がポリシリコン系の材料からなる場合、前記原料ガスとオゾン含有ガスとを前記基板に交互供給する前に、前記基板に一定温度の基板温度のもとオゾン含有ガスを一定の流量及び時間供給して、この基板に熱酸化膜を形成すること
を特徴とする酸化膜形成方法。
- [12] 前記熱酸化膜を形成する際に、前記基板に紫外光を照射すること
を特徴とする請求項11記載の酸化膜形成方法。
- [13] Si(シリコン)－O(酸素)結合若しくはSi(シリコン)－C(炭素)結合を有する有機シリコンまたは金属元素－酸素結合若しくは金属元素－炭素結合を有する有機金属を含有する原料ガスとオゾン含有ガスとを交互に基板に供給して、この基板の表面にシリコン酸化膜を形成する酸化膜形成装置であって、
前記基板を保持するヒーターユニットを格納した反応炉と、前記原料ガスを前記反応炉内に導入する原料ガス導入バルブを備えた配管と、オゾン含有ガスを前記反応炉内に導入するオゾン含有ガス導入バルブを備えた配管と、前記反応炉内のガスを排出する排気バルブを備えた配管とを備え、
前記原料ガスとオゾン含有ガスを交互に前記反応炉内に供給するように前記原料

ガス導入バルブとオゾン含有ガス導入バルブと排気バルブが開閉動作する際、
オゾン含有ガス導入バルブは前記オゾン含有ガスのオゾン濃度を0.1～100vol
%の範囲で調整すると共に、前記ヒーターユニットは前記基板の温度を室温から400
℃までの範囲で調整すること
を特徴とする酸化膜形成装置。

- [14] 前記原料ガスとオゾン含有ガスを交互に供給するサイクルでの原料ガスの導入圧
力が、

原料ガス中にシリコン原子を1個含むものである場合、0.1～100Paの範囲とする
こと、

原料ガス中にシリコン原子をn個含むものである場合、前記圧力範囲の1/nが上
限とすることとなるように原料ガス導入バルブと排気バルブが開閉動作すること
を特徴とする請求項13記載の酸化膜形成装置。

- [15] オゾン含有ガス導入バルブは、少なくとも原料ガスに含まれる有機シリコンまたは有
機金属を全て酸化シリコンまたは金属酸化物に酸化する化学当量分のオゾン含有ガ
スを供給するように、開閉動作すること
を特徴とする請求項13または14項記載の酸化膜形成装置。

- [16] オゾン含有ガス導入バルブは、オゾン含有ガスの供給量が、オゾン含有ガスを供給
した後の閉じた前記基板と原料ガスとオゾン含有ガスとの反応系において残留する
オゾンの熱分解による圧力上昇が確認できる程度に設定されるように、開閉動作する
こと
を特徴とする請求項15記載の酸化膜形成装置。

- [17] 原料ガス導入バルブとオゾン含有ガス導入バルブと排気バルブは、
前記原料ガスとオゾン含有ガスの交互供給の各サイクルにおいて、基板温度が低
いほど1サイクル当りの成膜速度が小さくなるように、開閉動作すること
を特徴とする請求項13から16のいずれか1項に記載の酸化膜形成装置。

- [18] 前記成膜速度は基板温度200℃で0.2～1.0nm/サイクルとすること
を特徴とする請求項17記載の酸化膜形成装置。

- [19] 前記成膜速度は基板温度300℃で0.2～5.0nm/サイクルとすること

を特徴とする請求項17記載の酸化膜形成装置。

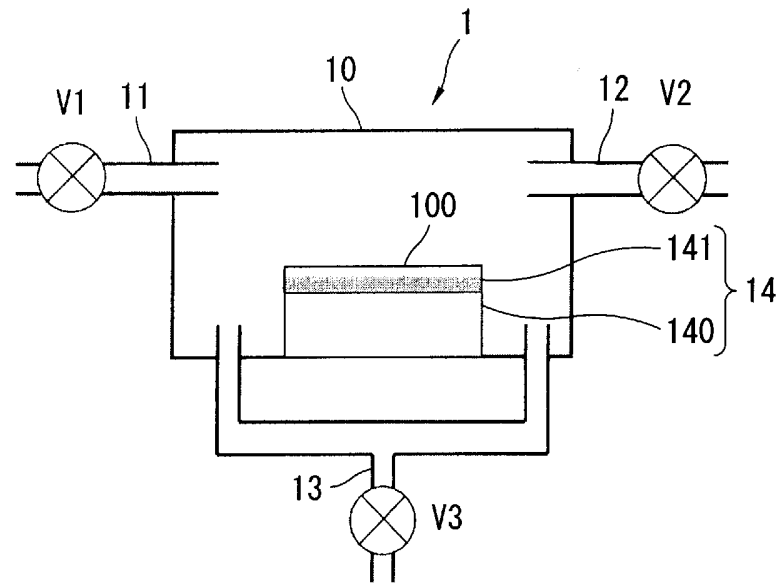
- [20] 前記反応炉は、前記基板に紫外光を照射するための光源と、前記照射された紫外光を透過する紫外光照射窓とを備えたこと

を特徴とする請求項13から19のいずれか1項に記載の酸化膜形成装置。

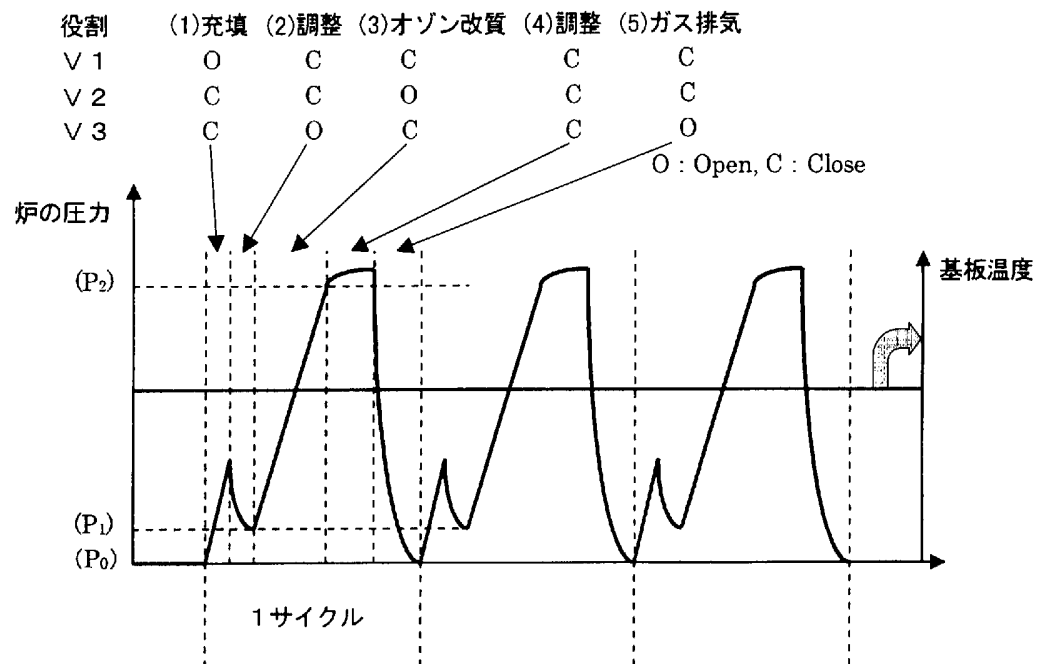
- [21] 前記ヒーターユニットは、前記紫外光照射窓から前記基板までの距離がオゾン分圧で吸収される導入紫外光の吸収深さに比べ短くなるように、前記基板の位置を調整すること

を特徴とする請求項20記載の酸化膜形成装置。

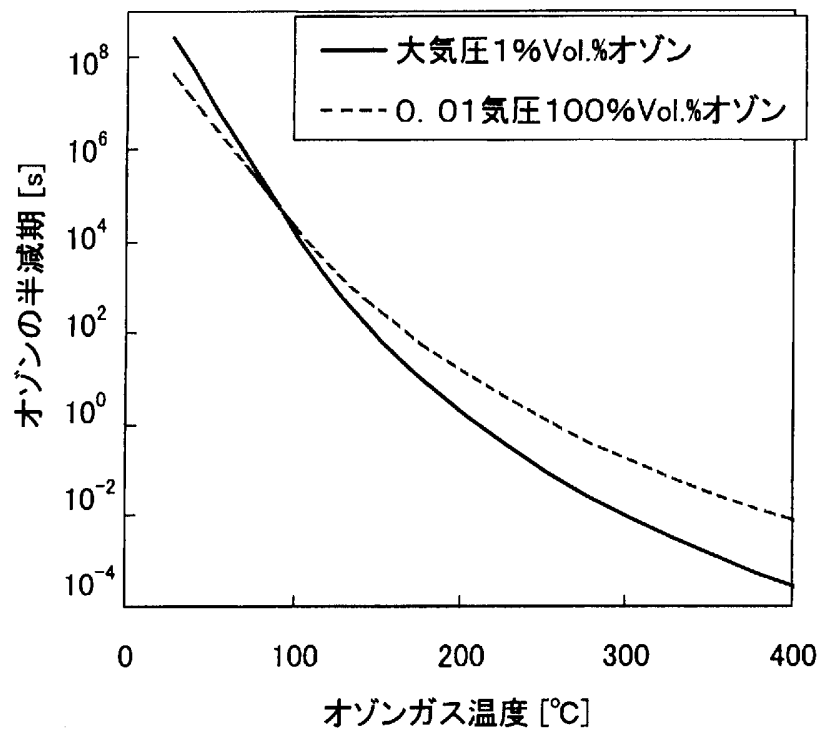
[図1]



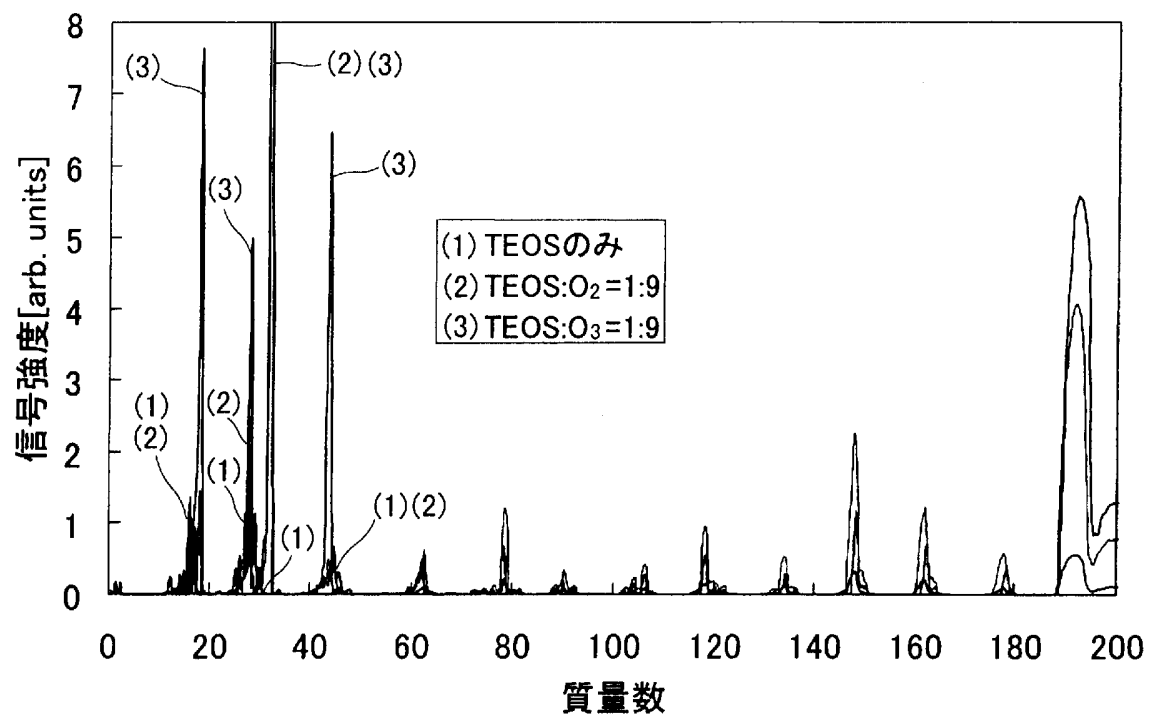
[図2]



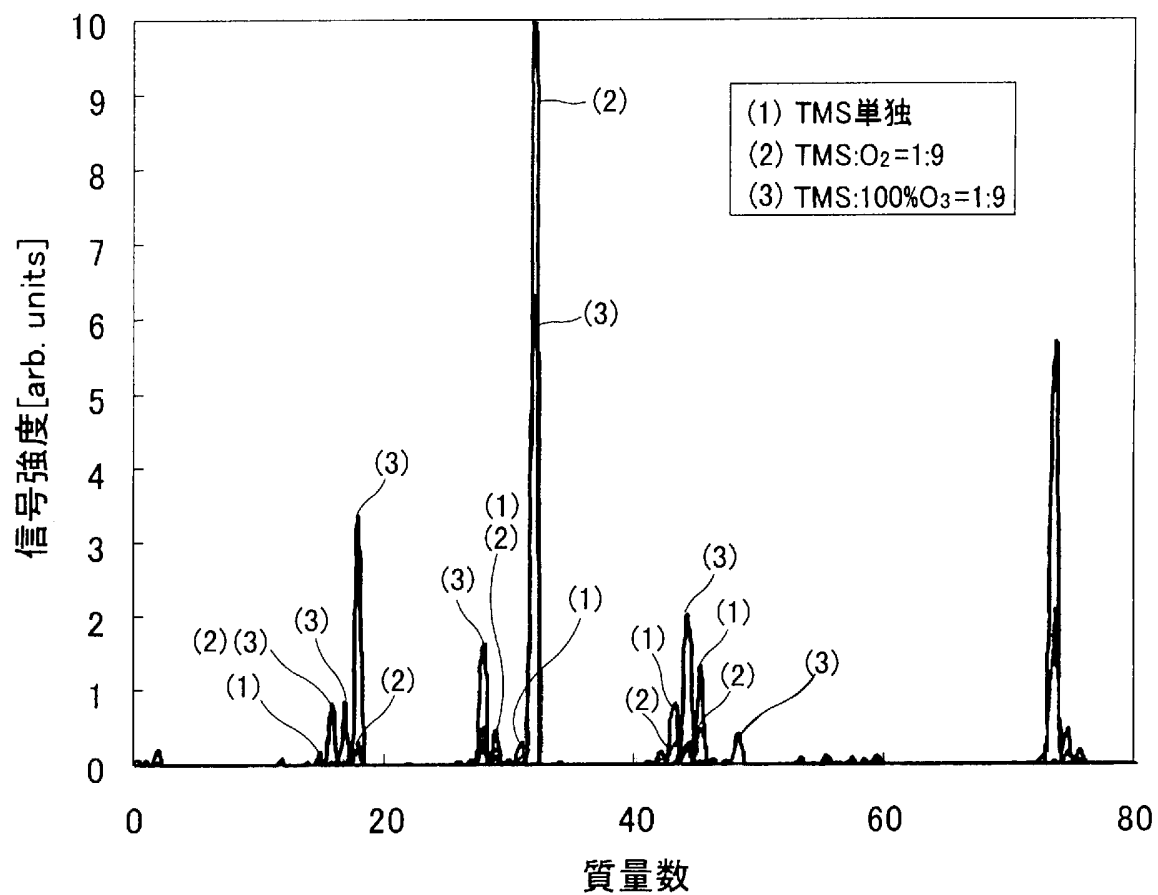
[図3]



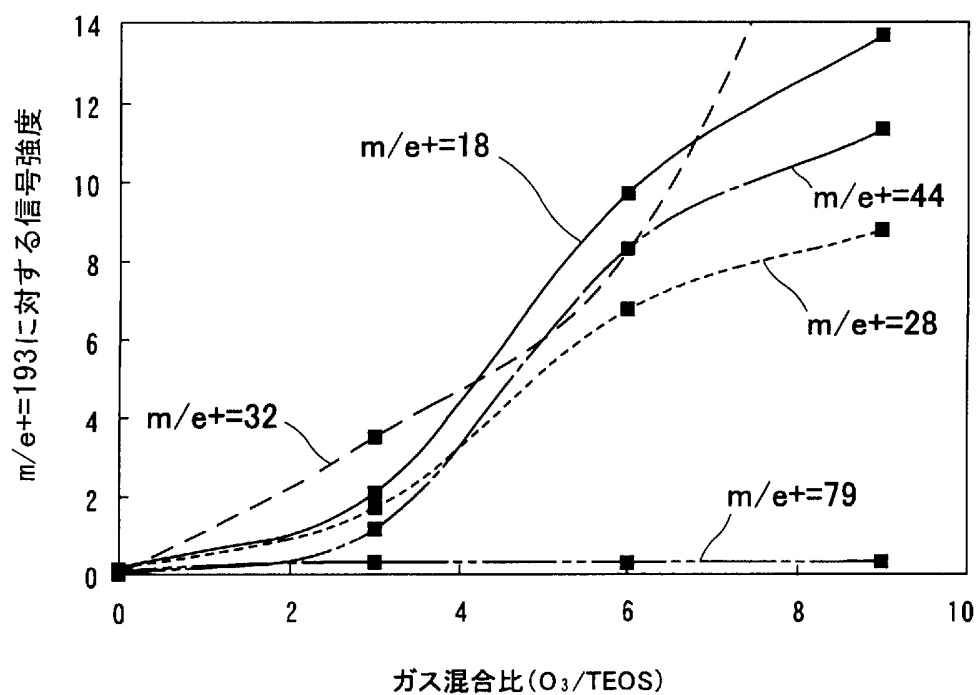
[図4]



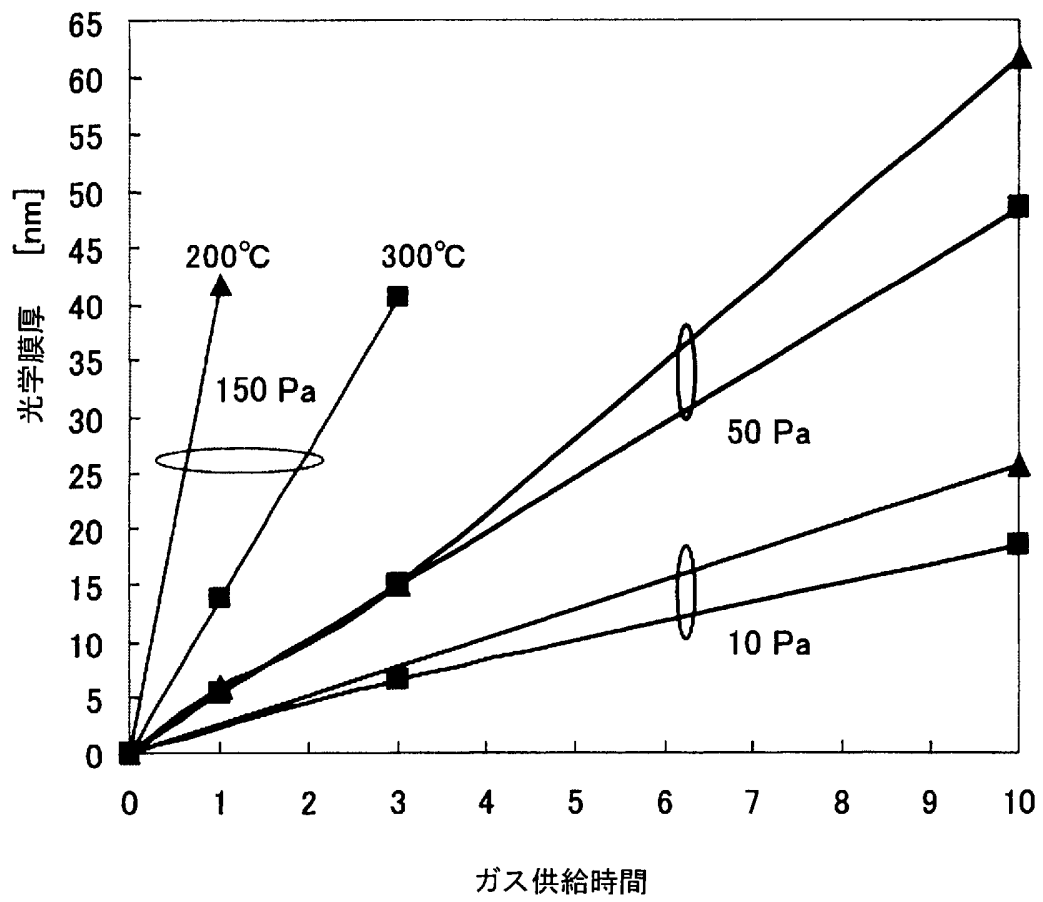
[図5]



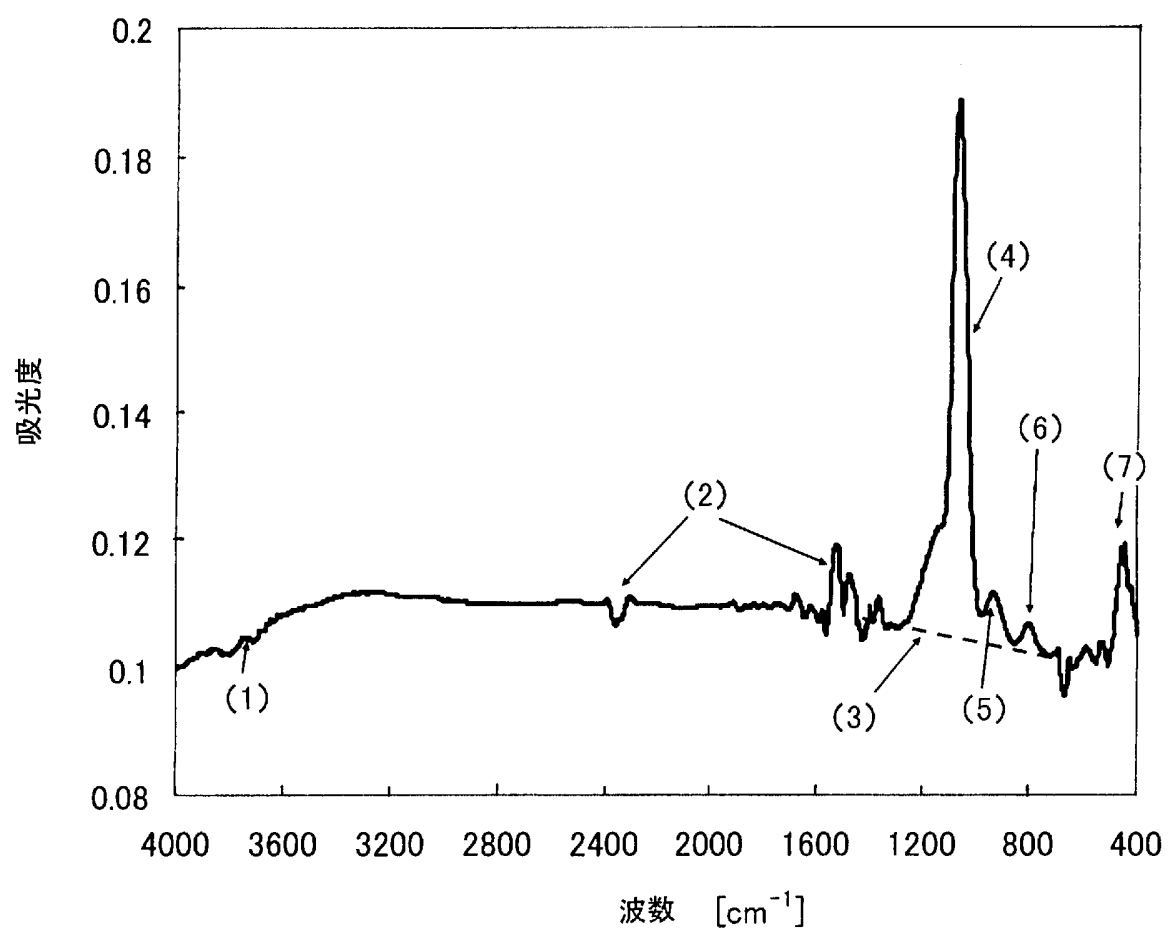
[図6]



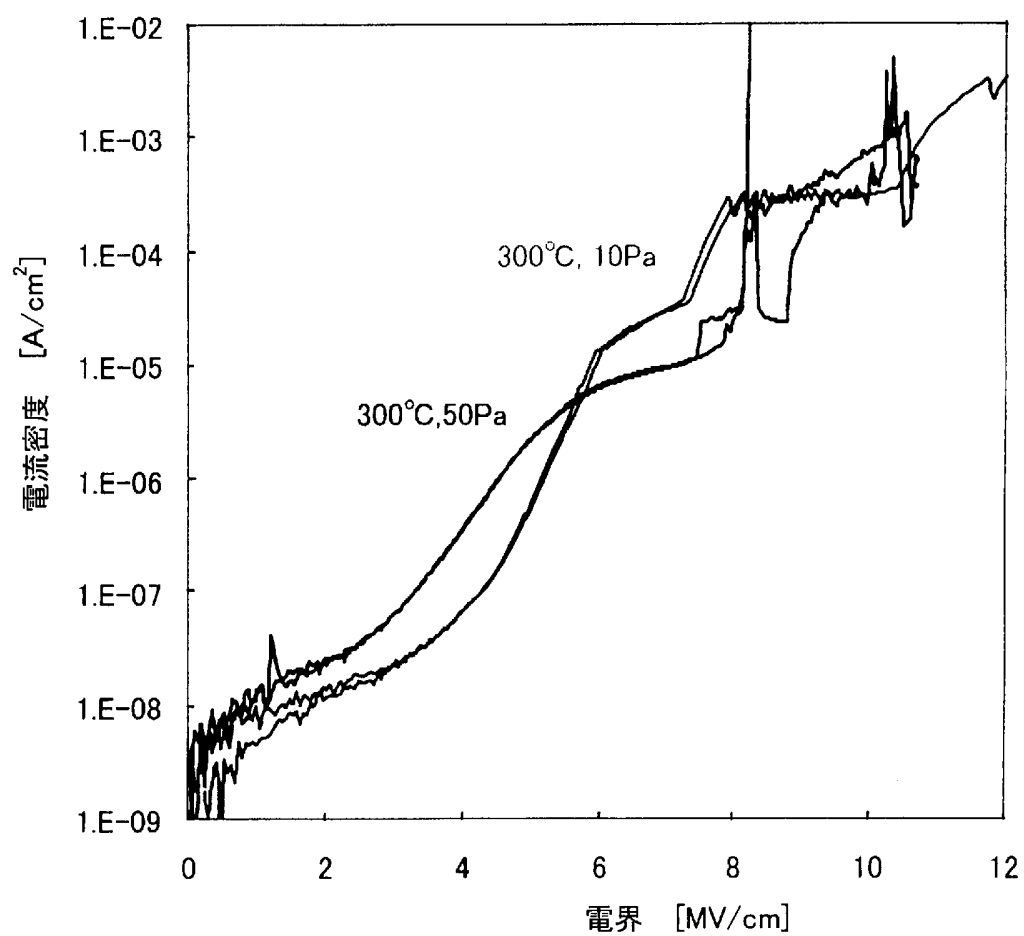
[図7]



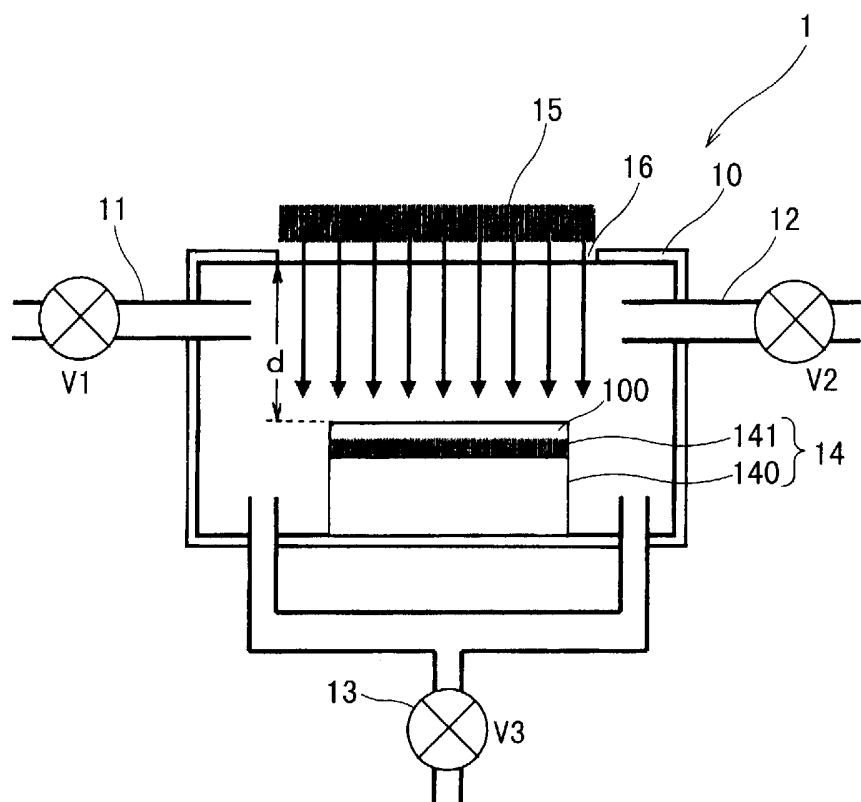
[図8]



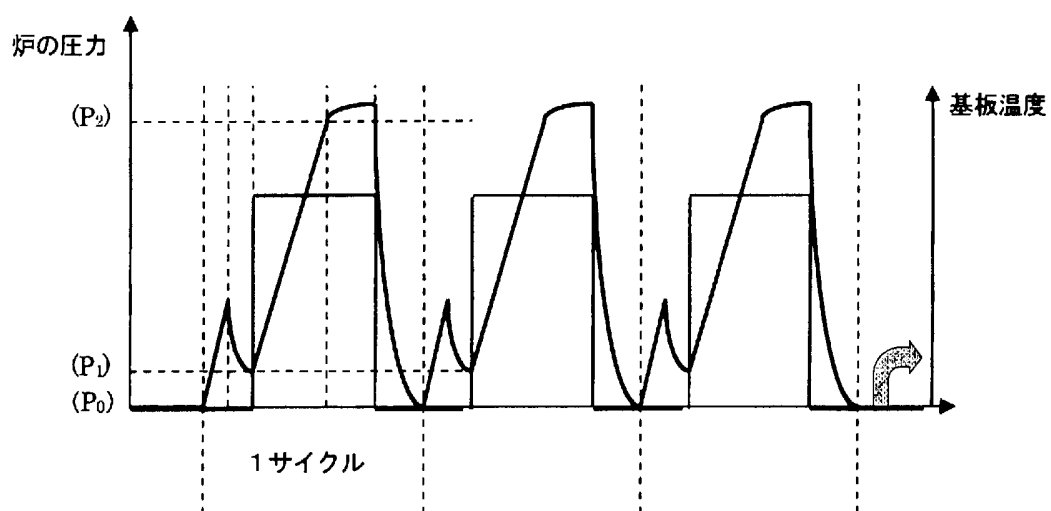
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/316 (2006.01), **C23C16/40** (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)

H01L21/316 (2006.01), **C23C16/40** (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	1996-2005
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 Y A	WO 2002/023614 A1 (Tokyo Electron Ltd.), 21 March, 2002 (21.03.02), Claims 9 to 11, 14 to 16; page 8, line 50 to page 9, line 29; page 11, line 16 to page 12, line 45 (Family: none)	1, 8, 10-13, 20 3, 15 2, 4-7, 9, 14, 16-19, 21
Y	JP 2004-193280 A (Fujitsu Ltd.), 08 July, 2004 (08.07.04), Par. Nos. [0043] to [0046] (Family: none)	3, 15
P, X	JP 2005-064538 A (Hitachi Kokusai Electric Inc.), 10 March, 2005 (10.03.05), Full text (Family: none)	1, 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
25 October, 2005 (25.10.05)Date of mailing of the international search report
08 November, 2005 (08.11.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014054

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2005-197561 A (Hitachi Kokusai Electric Inc.), 21 July, 2005 (21.07.05), Full text (Family: none)	1, 3, 5, 10, 13, 15, 17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ **H01L21/316** (2006.01), **C23C16/40** (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.⁷ **H01L21/316** (2006.01), **C23C16/40** (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	1971-2005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 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 Y A	WO 2002/023614 A1 (東京エレクトロン株式会社) 2002.03.21, 請求 項9-11, 14-16、第8頁50行-第9頁29行、第11頁16行-第12頁 45行 (ファミリーなし)	1, 8, 10-13, 20 3, 15 2, 4-7, 9, 14, 1 6-19, 21
Y	JP 2004-193280 A (富士通株式会社) 2004.07.08, 段落【0043】-【0046】 (ファミリーなし)	3, 15

☒ 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

25.10.2005

国際調査報告の発送日

08.11.2005

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)

池淵 立

4R

8831

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2005-064538 A (株式会社日立国際電気) 2005. 03. 10, 全文 (ファミリーなし)	1, 10, 13
P, X	JP 2005-197561 A (株式会社日立国際電気) 2005. 07. 21, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 10, 13, 15, 17