

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 2 月 17 日 (17.02.2005)

PCT

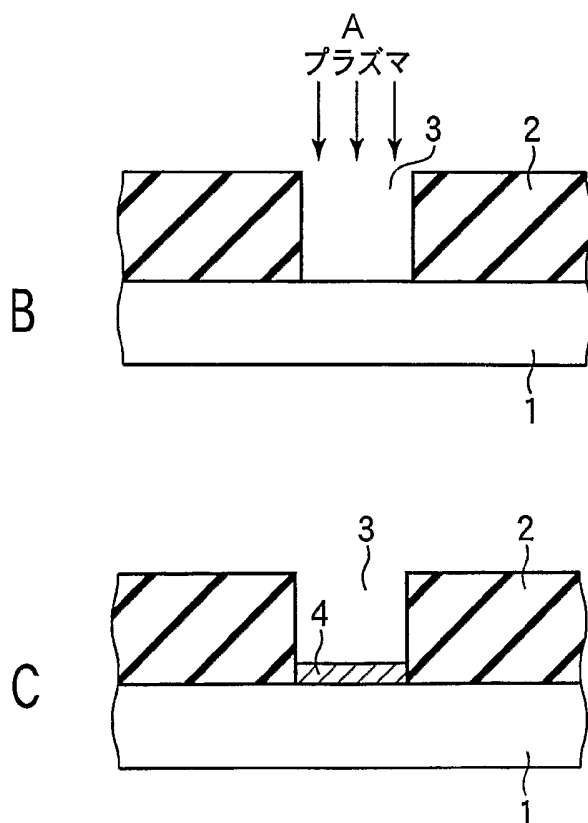
(10) 国際公開番号
WO 2005/015622 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01L 21/285 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007554 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 村上 誠志 (MURAKAMI, Seishi) [JP/JP]. 森嶋 雅人 (MORISHIMA, Masato) [JP/JP]. 成嶋 健索 (NARUSHIMA, Kensaku) [JP/JP].
(22) 国際出願日: 2004 年 5 月 26 日 (26.05.2004)
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外 (SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1000013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許綜合法律事務所内 Tokyo (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2003-291667 2003 年 8 月 11 日 (11.08.2003) 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, 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,
(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).

/ 続葉有 /

(54) Title: FILM FORMING METHOD

(54) 発明の名称: 成膜方法



A...PLASMA

(57) Abstract: A titanium silicide film (4) is formed on an Si wafer (1). First, an Si wafer (1) is processed by plasma using high frequency wave. Next, a Ti-containing material gas is supplied onto the plasma-processed Si-containing portion to generate plasma and form a Ti film, and a titanium silicide film (4) is formed by the reaction between the formed Ti film and Si in the Si-containing portion. The Si wafer (1) is plasma-processed while a DC bias voltage (Vdc) of at least 200 V in absolute value is being applied to the Si wafer (1).

(57) 要約: Siウエハ(1)上にチタンシリサイド膜(4)を成膜する。このため、まず、Siウエハ(1)を高周波を用いたプラズマにより処理する。次に、プラズマによる処理が施されたSi含有部分上にTi含有原料ガスを供給し、プラズマを生成してTi膜を成膜し、その際のTi膜とSi含有部分のSiとの反応によりチタンシリサイド膜(4)を形成する。Siウエハ(1)のプラズマによる処理は、Siウエハ(1)に絶対値が200V以上のDCバイアス電圧(Vdc)を印加しつつ行う。



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

(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, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

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

成膜方法

技術分野

本発明は、被処理体、例えばS i基板の表面や金属シリサイド層等のS i含有部分に対してプラズマ処理により金属シリサイド膜を形成する成膜方法に関する。

背景技術

半導体デバイスの製造においては、最近の高密度化および高集積化の要請に対応して、回路構成を多層配線構造にする傾向にあり、このため、下層の半導体デバイスと上層の配線層との接続部であるコンタクトホールや、上下の配線層同士の接続部であるビアホールなどの層間の電氣的接続のための埋め込み技術が重要になっている。

このようなコンタクトホールやビアホールの埋め込みには、一般的にA l（アルミニウム）やW（タングステン）、あるいはこれらを主体とする合金が用いられるが、このような金属や合金と下層のS i基板やp o l y－S i層とのコンタクトを形成するために、これらの埋め込みに先立ってコンタクトホールやビアホールの内側にT i膜を成膜し、さらにバリア層としてT i N膜を成膜することが行われている。

これらの膜の成膜には、デバイスの微細化および高集積化が進んでも電気抵抗が増加せず良質な膜を形成することができ、しかもステップカバレッジを良好にすることができる化学的蒸着（C V D）が用いられている。そして、T i C l₄を原料としてC V DによりT i膜を成膜することにより下地

の Si と反応させてコンタクトホールの中の Si 拡散層上に自己整合的に $TiSi_2$ を選択成長させ、良好なオーミック抵抗を得ている（例えば下記特許文献 1）。

CVD-Ti 膜を成膜する場合には、原料ガスとして上述したように $TiCl_4$ ガスが一般的に用いられ、還元ガスとして H_2 ガス等が用いられるが、この $TiCl_4$ ガスの結合エネルギーはかなり高く、熱エネルギー単独では $1200^\circ C$ 程度の高温でなければ分解しないので、プラズマエネルギーを併用するプラズマ CVD によって、通常、プロセス温度 $650^\circ C$ 程度で成膜を行っている。

一方、このようなメタル成膜においては、良好なコンタクト抵抗を得るために、成膜処理に先立って、下地の上に形成された自然酸化膜を除去する処理が施される。このような自然酸化膜の除去は一般的に希フッ酸により行われてきたが、自然酸化膜を除去する装置として下記特許文献 2 に示すような水素ガスとアルゴンガスを用いて誘導結合プラズマを形成するものが提案されている。

しかしながら、デバイスの微細化が一層進むにつれ、例えば Si 拡散層の深さも浅くなり、従来の Ti-CVD 法による $TiSi_2$ 膜では要求されるコンタクト抵抗を得ることが困難となってきた。

コンタクト抵抗を下げるためには、抵抗の低い C54 結晶構造の $TiSi_2$ を多く形成して $TiSi_2$ 膜自体の抵抗を抵抗させることが有効であるが、従来の Ti-CVD 法ではプロセス温度を高温にする必要があり、C54 結晶構造の T

TiSi_2 の存在量が多い TiSi_2 膜を形成することは困難であった。

また、上述のように、従来のプラズマ CVD 法で Ti 膜を成膜すると、粒径が不均一な TiSi_2 結晶が形成される傾向がある。特に、 TiSi_2 膜の成膜に先立ってアルゴンプラズマで自然酸化膜除去を行う場合には、 Si 拡散層表面がダメージを受けて不均一にアルモファス化しており、その状態でプラズマ CVD で Ti 膜を成膜すると、形成される TiSi_2 結晶が一層不均一になってしまう。そして、このような不均一な状態の TiSi_2 結晶は比較的疎に存在するため、比抵抗が高いとともに TiSi_2 膜と下地との接触が不均一となる。したがって、コンタクト抵抗が増加してしまう。

一方、上述のように、デバイスの微細化に伴って Si 拡散層の深さが浅くなると、コンタクトホール底の TiSi_2 膜も薄くなり、さらに Si 拡散層と TiSi_2 膜との界面のモホロジーの良好なものが要求されるようになってきている。しかしながら、従来の $\text{Ti}-\text{CVD}$ 法では、 TiSi_2 結晶の粒径が大きく不均一であるため、十分な界面モホロジーを得ることが困難である。

〔特許文献 1〕 特開平 5-67585 号公報（請求項 1、図 1 およびその説明）。

〔特許文献 2〕 特開平 4-336426 号公報（図 2 およびその説明部分）。

発明の開示

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、被処

理体の Si 含有部分上にチタンシリサイド膜のような金属シリサイド膜を成膜する場合に、成膜温度を上昇させることなく従来よりも低抵抗の金属シリサイド膜を形成することができる成膜方法を提供することを目的とする。また、結晶粒径が均一な金属シリサイド膜、特にチタンシリサイド膜を形成することができる成膜方法を提供することを目的とする。さらに、結晶粒を微細かつ均一にして界面モロロジーが良好な金属シリサイド膜、特にチタンシリサイド膜を形成することができる成膜方法を提供することを目的とする。

上記課題を解決するため、本発明の第 1 の観点では、被処理体の Si 含有部分上に金属シリサイド膜を成膜する成膜方法であって、前記 Si 含有部分を高周波を用いたプラズマにより処理する工程と、前記プラズマによる処理が施された Si 含有部分上に成膜しようとする金属シリサイド中の金属を含有する金属含有原料ガスを供給し、プラズマを生成して当該金属からなる金属膜を成膜し、その際の金属膜と Si 含有部分の Si との反応により金属シリサイド膜を形成する工程とを具備し、前記 Si 含有部分のプラズマによる処理は、被処理体に絶対値が 200 V 以上の DC バイアス電圧 (V_{dc}) を印加しつつ行うことを特徴とする成膜方法を提供する。

このように、成膜に先立って行われる Si 含有層の高周波を用いたプラズマによる処理において、被処理体に絶対値が 200 V 以上と高い DC バイアス電圧 (V_{dc}) を印加することにより、被処理体表面には従来の自然酸化膜除去の場合よりも強くプラズマ中のイオンが作用する。このため、成膜

下地の S i 含有層が全体的にアモルファス化して反応性の高い状態（S i の場合には S i 単結晶よりも未結合 S i の多い表面状態）を形成することができ、抵抗が低い結晶構造の金属シリサイド結晶、例えば金属がチタンである場合には C 5 4 結晶構造のチタンシリサイドを従来よりも低い処理温度でより多く存在させることができる。したがって、成膜温度を上昇させることなく従来よりも薄膜で低抵抗の金属シリサイド膜を形成することができ、その結果、コンタクト抵抗を低くすることができる。さらに、従来よりも被処理体温度を低くして成膜を行っても、従来と同様の結晶性の金属シリサイド膜を得ることができる。

上記第 1 の観点において、前記 S i 含有部分としては S i 基板、p o l y - S i、金属シリサイドを挙げることができ、単結晶 S i 基板（S i ウエハ）に形成されたコンタクト拡散層を典型例として挙げることができる。S i 基板には B, P, A s 等をドーピングしたものも含む。また、前記 S i 含有部分のプラズマによる処理は、誘導結合プラズマを用いて行うことができる。他に、平行平板型プラズマ、またはマイクロ波プラズマを用いて行うこともできる。さらに、前記金属シリサイド膜を形成する工程は、金属含有原料ガスの供給とプラズマおよび還元ガスを供給することによる金属含有原料ガスの還元とを複数回繰り返すものであってもよい。これにより、より低温で成膜することができる。さらにまた、前記金属としては、上述した T i の他に、N i、C o、P t、M o、T a、H f、Z r を挙げることができる。これら金属は、通常、

高温で抵抗の低い金属シリサイドの結晶構造を形成し得るものである。

本発明の第2の観点では、被処理体のSi含有部分上に金属シリサイド膜を成膜する成膜方法であって、前記Si含有部分上の自然酸化膜を除去する工程と、前記被処理体の自然酸化膜が除去されたSi含有部分上に金属シリサイド膜を形成する工程とを具備し、前記金属シリサイド膜を形成する工程は、最初にプラズマを生成せずに、成膜しようとする金属シリサイド中の金属を含有する金属含有原料ガスを所定時間供給して金属－シリコン結合を生じさせ、次いで金属含有原料ガスを供給しつつプラズマを生成して当該金属からなる金属膜を成膜し、その際の金属膜とSi含有部分との反応により金属シリサイド膜を形成することを特徴とする成膜方法を提供する。

また、本発明の第3の観点では、被処理体のSi含有部分上にチタンシリサイド膜を成膜する成膜方法であって、前記Si含有部分上の自然酸化膜を除去する工程と、前記被処理体の自然酸化膜が除去されたSi含有部分上にチタンシリサイド膜を形成する工程とを具備し、前記チタンシリサイド膜を形成する工程は、最初にプラズマを生成せずに、Ti含有原料ガスを所定時間供給してTi－Si結合を生じさせ、次いでTi含有原料ガスを供給しつつプラズマを生成してTi膜を成膜し、その際のTi膜とSi含有部分との反応によりチタンシリサイド膜を形成することを特徴とする成膜方法を提供する。

本発明者らの検討結果によれば、従来、粒径が不均一な $TiSi_2$ 結晶が形成されるのは、 Ti 含有原料ガス供給とプラズマ形成とを同時に行っていたため、被処理体表面に十分な Ti 含有原料ガスが供給される前にプラズマが形成され、コンタクト底面である Si 含有層表面上の $Ti-Si$ 結合が少ない状態で $TiSi_2$ が結晶成長を開始するためであることが判明した。具体的には、 $Ti-Si$ 結合が少ない状態ではその存在が不均一であり、活性な Si 表面と反応性の高い $TiCl_x$ の反応が急激に生じ、コンタクトホール底面上において $Ti-Si$ 結合の数に依存して不均一な結晶が形成されてしまう。つまり、相対的に $Ti-Si$ 結合が多いコンタクトホール部分では比較的緻密な結晶粒径の揃った $TiSi_2$ 結晶が形成され、相対的に $Ti-Si$ 結合が少ないコンタクトホール部分では比較的疎な大きな $TiSi_2$ 結晶が形成される。また、 $Ti-Si$ 反応系は $TiSi_2$ の反応初期の影響を受けて $TiSi_2$ の結晶性（配向性）が変化することが知られている。以上のように、従来は、 $TiSi_2$ 結晶の粒径、結晶性（配向性）が被処理体の面内でばらつき、 $TiSi_2$ 膜自体の比抵抗が高くなるとともに、 $TiSi_2$ 膜と下地との接触が不均一となり、コンタクト抵抗の増大につながっていた。このような問題は、他の金属のシリサイドを形成する場合にも存在する問題である。

そこで、第2の観点では、金属シリサイド膜の形成に際し、最初にプラズマを生成せずに金属含有原料ガスを所定時間供給する。また、第3の観点は、第2の観点をチタンシリサイ

ド膜の形成に適用したものであり、最初にプラズマを生成せずにTi含有原料ガスを所定時間供給してTi-Si結合を生じさせる。これにより、金属シリサイドが結晶成長を開始する前に金属とシリコンとの結合がSi含有部分の上に均一に生じる。チタンシリサイドの場合には、TiSi₂結晶が成長を開始する前に十分なTi-Si結合がSi含有部分上に生じる。したがって、Ti-Si結合のような金属-シリコン結合が、その後のプラズマ生成により均一な結晶成長を生じ、結晶粒、結晶性（配向性）も均一になる。このため、金属シリサイド（チタンシリサイド）自体が低抵抗となるとともに、金属シリサイド（チタンシリサイド）と下地との接触が均一となり、コンタクト抵抗を低くすることができる。

上記第1の観点においても、前記金属シリサイド膜を形成する工程は、最初にプラズマを生成せずに金属含有原料ガスを所定時間供給して金属-シリコン結合を生じさせ、次いでプラズマを生成することが好ましい。これにより、成膜温度を上昇させることなく従来よりも薄膜で低抵抗の金属シリサイド膜が得られるという効果に加え、結晶粒径が均一な金属シリサイド膜を得ることができるという効果が付加される。

上記第3の観点において、最初にプラズマを生成せずにTi含有原料ガスを供給する時間は、2秒以上、さらには5秒以上であることが好ましい。前記Si含有部分としてはSi基板、poly-Siまたは金属シリサイドを挙げることができる。単結晶Si（Siウエハ）に形成されたコンタクト拡散層を典型例として挙げることができる。単結晶シリコンは

B, P, As等をドーピングしたものも含む。

また、前記自然酸化膜を除去する工程は、高周波を用いたプラズマにより行うことができ、上記第3の観点の構成は特にこのような場合に有効である。この場合に、高周波を用いたプラズマによる自然酸化膜の除去は、誘導結合プラズマを用いて行うか、リモートプラズマを用いて行うことが好ましい。また、高周波を用いたプラズマにより自然酸化膜を除去する際には、被処理体に絶対値が200V以上の自己バイアス電圧(V_{dc})を印加しつつ行うことが好ましい。

前記チタンシリサイド膜を形成する工程において、プラズマを生成している際には、Ti含有原料ガスを流したままの状態とすることができる。また、前記チタンシリサイド膜を形成する工程において、最初にプラズマを生成せずにTi含有原料ガスを所定時間供給してTi-Si結合を生じさせ、その後、プラズマを生成した際には、Ti含有原料ガスを停止し還元ガスを流してプラズマおよび還元ガスでTi含有原料ガスを還元し、引き続きTi含有原料ガスの供給とプラズマおよび還元ガスを供給することによるTi含有原料ガスの還元とを複数回繰り返すようにしてもよい。

本発明の第4の観点では、被処理体のSi含有部分上に金属シリサイド膜を成膜する成膜方法であって、プラズマを生成せずに前記被処理体のSi含有部分上に成膜しようとする金属シリサイド中の金属を含有する金属含有原料ガスを所定時間供給して金属-シリコン結合を生じさせる第1工程と、次いで金属含有原料ガスを供給しながらプラズマを生成して

当該金属からなる金属膜を成膜し、その際の金属膜とSi含有部分との反応により金属シリサイド膜を形成する第2工程とを具備し、前記第2工程は、最初に金属含有原料ガスを低流量で供給し、次いで高流量で供給することを特徴とする成膜方法を提供する。

また、本発明の第5の観点では、被処理体のSi含有部分上にチタンシリサイド膜を成膜する成膜方法であって、プラズマを生成せずに前記被処理体のSi含有部分上にTi含有原料ガスを所定時間供給してTi-Si結合を生じさせる第1工程と、次いでTi含有原料ガスを供給しながらプラズマを生成してTi膜を成膜し、その際のTi膜とSi含有部分との反応によりチタンシリサイド膜を形成する第2工程とを具備し、前記第2工程は、最初にTi含有原料ガスを低流量で供給し、次いで高流量で供給することを特徴とする成膜方法を提供する。

プラズマを生成して金属膜を成膜する際に、最初から金属含有原料ガスを高流量で供給すると、金属シリサイドとSi含有部分との界面のモロロジーが悪化してしまうおそれがある。例えば金属がTiである場合には、最初からTi含有原料ガスを高流量で供給すると、Siとの反応が急激に進み、粒径の大きなTiSi₂結晶が形成され、TiSi₂層とSi含有部分との界面のモロロジーが悪化してしまうおそれがある。また、成膜パラメータのばらつきやSi含有部分のプラズマ入射分布によっても、粒径の大きなTiSi₂結晶が形成されるおそれがある。

そこで、第4の観点では、最初にプラズマ生成をせずにTi金属含有原料ガスを所定時間供給して金属とシリコンとの結合を生じさせ、その後、プラズマを生成する際には、最初に金属含有原料ガスを低流量で供給し、次いで高流量で供給する。また、第5の観点は、第4の観点をチタンシリサイド膜の形成に適用したものであり、最初にプラズマ生成をせずにTi含有原料ガスを所定時間供給してTi-Si結合を生じさせ、TiSi₂結晶が成長を開始する前に十分なTi-Si結合がSi含有部分上に生じさせることに加え、その後、プラズマを生成してTi膜を成膜する際には、最初に低流量のTi含有原料ガスを供給してSiとの反応を緩やかに進行させる。これにより、粒径の小さい均一な金属シリサイドの結晶が形成される。チタンシリサイドの場合には、粒径の小さい均一なTiSi₂結晶が形成される。したがって、その後の高流量ガスの供給により成膜速度を上昇させた際にも均一な結晶成長を生じさせることができ、その結果、微細かつ均一な結晶粒を有する金属シリサイド（チタンシリサイド）膜を形成することができるので、界面モロロジーを良好にすることができる。

また、上記第3の観点においても、プラズマを生成してTi膜を成膜する際には、最初にTi含有原料ガスを低流量で供給し、次いで高流量で供給することが好ましい。これにより、結晶粒径が均一であるという効果に加え、結晶粒径をより小さくして界面ホモロジーの良好なチタンシリサイド膜が得られるという効果が付加される。

12

また、上記第3および第5の観点のいずれにおいても、プラズマを生成してTi膜を成膜する際に、Ti含有原料ガスを最初に低流量で、次いで高流量で供給する場合には、前記低流量を0.0005～0.012 L/minの範囲、前記高流量を0.0046～0.020 L/minの範囲に設定することが好ましい。

前記Ti膜の成膜は、TiCl₄ガス、H₂ガス、およびArガスを供給して行うことができ、また、チタンシリサイド膜を形成する工程は、被処理体を載置するステージの温度を350～700℃の範囲として行うことが好ましい。

上記第2の観点および第4の観点において、前記金属としては、上述したTiの他に、Ni、Co、Pt、Mo、Ta、HfまたはZrを挙げることができる。

本発明によれば、成膜に先立って行われるSi含有部分の高周波を用いたプラズマによる処理において、被処理体に絶対値が200V以上と高いDCバイアス電圧(V_{dc})を印加することにより、成膜温度を上昇させることなく従来よりも薄膜で低抵抗の金属シリサイド膜を形成することができる。

また、チタンシリサイド膜のような金属シリサイドの形成に際し、最初にプラズマを生成せずに金属含有原料ガスを所定時間供給して金属-シリコン結合を生じさせるので、結晶が均一な金属シリサイド膜を形成することができる。

さらに、最初にプラズマを生成せずに金属含有原料ガスを所定時間供給して金属-シリコン結合を生じさせることに加え、最初に低流量の金属含有原料ガスを供給しながらプラズ

マ生成して粒径の小さい均一な金属シリサイド結晶を形成させるので、界面ホモロジーの良好な金属シリサイド膜を形成することができる。

図面の簡単な説明

図1A～Dは、本発明の第1の実施形態に係る成膜方法の各工程を説明するための断面図。

図2は、高周波を用いたプラズマによりSiウエハの表面を処理する装置の概略構成を示す断面図。

図3は、Ti成膜装置の概略構成を示す断面図。

図4A～Dは、本発明の第2の実施形態に係る成膜方法の各工程を説明するための断面図。

図5は、本発明の第2の実施形態におけるTiSi₂膜形成工程におけるガス供給およびプラズマ生成のタイミングを示すチャート。

図6は、本発明の第3の実施形態におけるTiSi₂膜形成工程におけるガス供給およびプラズマ生成のタイミングを示すチャート。

図7Aは、プラズマを生成してTi膜を成膜する際に、最初から高流量でガスを供給した場合のTiSi₂結晶の断面を模式的に示す図であり、図7Bは、本発明の第3の実施形態により形成したTiSi₂結晶の断面を模式的に示す図。

図8は、本発明の第1の実施形態により製造したTiSi₂膜のX線回折プロファイルを示す図。

図9は、本発明の第1の実施形態により製造したTiSi₂膜の断面の走査型電子顕微鏡（SEM）による画像を示す

図。

図10は、本発明の第2の実施形態により製造した $TiSi_2$ 膜のX線回折プロファイルを示す図。

図11は、本発明の第2の実施形態により製造した $TiSi_2$ 膜の断面の走査型電子顕微鏡（SEM）による画像を示す図。

図12は、本発明の第1の実施形態により製造した $TiSi_2$ 膜のX線回折プロファイルと、 V_{dc} を通常値である $-200V$ にしてプラズマ処理を行った後に成膜した $TiSi_2$ 膜のX線回折プロファイルおよびこのようなプラズマ処理を行わずに成膜した $TiSi_2$ 膜のX線回折プロファイルとを比較して示す図。

図13は、従来方法で製造した $TiSi_2$ 膜の断面の走査型電子顕微鏡（SEM）による画像を示す図。

発明を実施するための最良の形態

以下、添付図面を参照して、本発明の実施の形態について詳細に説明する。ここでは、金属含有原料ガスとして Ti 含有原料ガスを用いて、 Si ウエハにチタンシリサイド膜を形成する場合を例に説明する。

図1A～Dは、本発明の第1の実施形態に係る成膜方法を説明するための工程図である。

第1の実施態様においては、まず、図1Aに示すように、 Si ウエハ1上に層間絶縁膜2を形成し、エッチングにより Si ウエハ1の表面に達するコンタクトホール3を形成する。次に、図1Bに示すように、 Si ウエハ1に絶対値が200

V以上のDCバイアス電圧を印加しつつ、高周波を用いたプラズマによりSiウエハ1の表面を処理する。引き続き、図1Cに示すように、Siウエハ1にTiCl₄等のTi含有原料ガスを供給し、プラズマを生成してTi膜を成膜し、Ti膜とSiウエハ1のSiとの反応によりTiSi₂膜4を形成する。その後、必要に応じて、図1Dに示すように、次のTiN膜の成膜に前処理として、NH₃を用いてTiSi₂膜4の表面に窒化処理を施す。

次に、本実施形態の主要プロセスである図1Bのプラズマによる処理を行う装置と、図1CのTiSi₂膜の成膜処理を行う装置について説明する。

図2は、上記図1Bの処理を行うプラズマ処理装置の概略構成を示す断面図である。この装置は誘導結合プラズマ(ICP)方式であり、基本的に自然酸化膜を除去するためのものであるが、第1の実施形態では自然酸化膜の除去のみならず、Siウエハ1にRFバイアスを印加してSiウエハ1の面にイオンを引き込んでイオンによる処理を行う。

この高周波を用いてプラズマ処理を行うプラズマ処理装置10は、略円筒状のチャンバー11と、チャンバー11の上方にチャンバー11に連続して設けられた略円筒状のベルジヤー12とを有している。チャンバー11内には被処理体であるSiウエハ1を水平に支持するための例えばAIN等のセラミックスからなるサセプタ13が円筒状の支持部材14に支持された状態で配置されている。サセプタ13の外縁部にはSiウエハ1をクランプするクランプリング15が設け

16

られている。また、サセプタ13内にはSiウエハ1を加熱するためのヒーター16が埋設されており、このヒーター16はヒーター電源25から給電されることにより被処理体であるSiウエハ1を所定の温度に加熱する。

ベルジャー12は、例えば石英、セラミックス材料等の電気絶縁材料で形成されており、その周囲にはアンテナ部材としてのコイル17が巻回されている。コイル17には高周波電源18が接続されている。高周波電源18は300kHz～60MHz、好ましくは450kHzの周波数を有している。そして、高周波電源18からコイル17に高周波電力を供給することにより、ベルジャー12内に誘導電磁界が形成されるようになっている。

ガス供給機構20は、プラズマ処理用のガスをチャンバー11内に導入するためのものであり、所定のガスのガス供給源、ならびに各ガス供給源からの配管、開閉バルブ、および流量制御のためのマスフローコントローラ（いずれも図示せず）を有している。チャンバー11の側壁にはガス導入ノズル27が設けられており、上記ガス供給機構20から延びる配管21がこのガス導入ノズル27に接続されており、所定のガスがガス導入ノズル27を介してチャンバー11内に導入される。なお、各配管のバルブおよびマスフローコントローラは図示しないコントローラにより制御される。

プラズマ処理用のガスとしては、Ar、Ne、Heが例示され、それぞれ単体で用いることができる。また、Ar、Ne、HeのいずれかとH₂との併用、およびAr、Ne、H

e のいずれかと NF_3 の併用であってもよい。これらの中では、 Ar 単独、 $\text{Ar} + \text{H}_2$ が好ましい。

チャンバー 11 の底壁には、排気管 28 が接続されており、この排気管 28 には真空ポンプを含む排気装置 29 が接続されている。そして排気装置 29 を作動させることによりチャンバー 11 およびベルジャー 12 内を所定の真空度まで減圧することができる。

また、チャンバー 11 の側壁にはゲートバルブ 30 が設けられており、このゲートバルブ 30 を開にした状態でウエハ W が隣接するロードロック室（図示せず）との間で搬送されるようになっている。

さらに、サセプタ 13 内には、例えば、タングステンやモリブデン線等をメッシュ状に編み込んでなる電極 32 が埋設され、この電極 32 には高周波電源 31 が接続されており、負の DC バイアスを印加することが可能となっている。

このように構成される装置において上述のプラズマ処理を行うに際しては、ゲートバルブ 30 を開にして、チャンバー 11 内にウエハ W を装入し、サセプタ 13 に Si ウエハ W を載置しクランプリング 15 によりクランプする。その後、ゲートバルブ 30 を閉じ、排気装置 29 によりチャンバー 11 およびベルジャー 12 内を排気して所定の減圧状態にし、引き続き、ガス供給機構 20 からガス導入ノズル 27 を介してチャンバー 11 内に所定のガス、例えば Ar ガス、または Ar ガスおよび H_2 ガスを導入しつつ、高周波電源 18 からコイル 17 に高周波電力を供給してベルジャー 12 内に誘導電

18

磁界を形成することにより、プラズマが生成される。

一方、サセプタ 13 には、高周波電源 31 から高周波電力が供給され、Siウエハ 1 には負のバイアス電圧すなわち DC バイアス電圧 (V_{dc}) が印加された状態となる。この V_{dc} が印加されることにより Siウエハ 1 にはプラズマ中のイオンが引き込まれる。本実施形態では、この際の V_{dc} の絶対値が 200 V 以上になるように高周波電源 18, 31 のパワーが調整される。例えば、高周波電源 18 に 500 W、高周波電源 31 に 800 W を印加することにより $V_{dc} = -530$ V とすることができる。

ちなみに、通常の酸化膜除去の際の V_{dc} は $-100 \sim -180$ V 程度である。本実施形態では通常の自然酸化膜除去の場合よりも高い V_{dc} が印加されるようにする。このように V_{dc} を高くすることにより、Siウエハ 1 の表面には従来の自然酸化膜除去の場合よりも強くプラズマ中のイオンが作用する。このため、成膜下地としての Siウエハ 1 の表面が全体的にアモルファス化して反応性の高い状態となり、後述するようにその後に $TiSi_2$ 膜を形成した際に、コンタクト抵抗をより低くすることができる結果構造 C54 の $TiSi_2$ を多く形成することができる。 V_{dc} の絶対値は 250 V が好ましく 300 V 以上が一層好ましい。

この際の処理条件は、例えば圧力が $0.01 \sim 13.3$ Pa、好ましくは $0.04 \sim 2.7$ Pa、ウエハ温度が室温 $\sim 500^\circ\text{C}$ 、ガス流量が Ar および H_2 とも $: 0.001 \sim 0.02$ L/min、ICP 用の高周波電源 18 の周波数が 45

0 kHz、パワーが200～1500 W、バイアス用の高周波電源31の周波数が13.56 MHz、パワーが100～1000 Wである。

次に、引き続き行われる図1CのTiSi₂膜を形成する処理を行うTi成膜装置について説明する。

図3はTi成膜装置の概略構成を示す断面図である。この成膜装置40は、気密に構成された略円筒状のチャンバー41を有しており、その中には被処理体であるSiウエハ1を水平に支持するためのサセプタ42が円筒状の支持部材43により支持された状態で配置されている。このサセプタ42は、例えばAlN等のセラミックスで構成されている。

サセプタ42の外縁部にはSiウエハWをガイドするためのガイドリング44が設けられている。このガイドリング44はプラズマのフォーカシング効果も奏する。また、サセプタ42にはモリブデンやタングステン線等からなる抵抗加熱型のヒーター45が埋め込まれており、このヒーター45はヒーター電源46から給電されることにより被処理体であるSiウエハ1を所定の温度に加熱する。なお、サセプタ42に対するSiウエハ1の受け渡しは、その中に突没自在に設けられた3本のリフトピンでSiウエハ1を持ち上げた状態で行われる。

チャンバー41の天壁41aには、絶縁部材49を介してシャワーヘッド50が設けられている。このシャワーヘッド50は、上段ブロック体50a、中段ブロック体50b、下段ブロック体50cで構成されている。そして、下段ブロック

20

体 5 0 c にはガスを吐出する吐出孔 5 7 と 5 8 とが交互に形成されている。上段ブロック体 5 0 a の上面には、第 1 のガス導入口 5 1 と、第 2 のガス導入口 5 2 とが形成されている。上段ブロック体 5 0 a の中では、第 1 のガス導入口 5 1 から多数のガス通路 5 3 が分岐している。中段ブロック体 5 0 b にはガス通路 5 5 が形成されており、上記ガス通路 5 3 がこれらガス通路 5 5 に連通している。さらにこのガス通路 5 5 が下段ブロック体 5 0 c の吐出孔 5 7 に連通している。

また、上段ブロック体 5 0 a の中では、第 2 のガス導入口 5 2 から多数のガス通路 5 4 が分岐している。中段ブロック体 5 0 b にはガス通路 5 6 が形成されており、上記ガス通路 5 4 がこれらガス通路 5 6 に連通している。さらにこのガス通路 5 6 が下段ブロック体 5 0 c の吐出孔 5 8 に連通している。そして、上記第 1 および第 2 のガス導入口 5 1, 5 2 は、ガス供給機構 6 0 のガスラインに接続されている。

ガス供給機構 6 0 は、クリーニングガスである C_1F_3 ガスを供給する C_1F_3 ガス供給源 6 1、Ti 含有ガスである TiCl_4 ガスを供給する TiCl_4 ガス供給源 6 2、プラズマガスである Ar ガスを供給する Ar ガス供給源 6 3、還元ガスである H_2 ガスを供給する H_2 ガス供給源 6 4、 NH_3 ガスを供給する NH_3 ガス供給源 7 1 を有している。そして、 C_1F_3 ガス供給源 6 1 にはガスライン 6 5 が、 TiCl_4 ガス供給源 6 2 にはガスライン 6 6 が、Ar ガス供給源 6 3 にはガスライン 6 7 が、 H_2 ガス供給源 6 4 にはガスライン 6 8 が、 NH_3 ガス供給源 7 1 にはガスライン 7 9 がそれぞれ

21

れ接続されている。

また、各ラインにはバルブ 69、バルブ 77 およびマスフローコントローラ 70 が設けられ、TiCl₄ ガス供給源 62 から延びるガスライン 66 には、排気装置 76 と繋がるガスライン 80 がバルブ 78 を介して接続されている。前記第 1 のガス導入口 51 には TiCl₄ ガス供給源 62 から延びるガスライン 66 が接続されており、このガスライン 66 には C₁F₃ ガス供給源 61 から延びるガスライン 65 および Ar ガス供給源 63 から延びるガスライン 67 が接続されている。また、前記第 2 のガス導入口 52 には H₂ ガス供給源 64 から延びるガスライン 68 および NH₃ ガス供給源 71 から延びるガスライン 79 が接続されている。

したがって、プロセス時には、TiCl₄ ガス供給源 62 からの TiCl₄ ガスが Ar ガスにキャリアされてガスライン 66 を介してシャワーヘッド 50 の第 1 のガス導入口 51 からシャワーヘッド 50 内に至り、ガス通路 53, 55 を経て吐出孔 57 からチャンバー 41 内へ吐出される一方、H₂ ガス供給源 64 からの H₂ ガスがガスライン 68 を介してシャワーヘッド 50 の第 2 のガス導入口 52 からシャワーヘッド 50 内に至り、ガス通路 54, 56 を経て吐出孔 58 からチャンバー 41 内へ吐出される。すなわち、シャワーヘッド 50 は、TiCl₄ ガスと H₂ ガスとが全く独立してチャンバー 41 内に供給されるポストミックスタイプとなっており、これらは吐出後に混合され反応が生じる。なお、各ガスラインのバルブやマスフローコントローラは図示しないコントロ

ーラにより制御される。

シャワーヘッド50には、整合器72を介して高周波電源73が接続されており、この高周波電源73からシャワーヘッド50に高周波電力が供給されることにより、シャワーヘッド50を介してチャンバー41内に供給されたガスがプラズマ化され、これにより成膜反応が進行される。高周波電力が供給される電極として機能するシャワーヘッド50の対向電極として、サセプタ42の上部に、例えば、モリブデン線等をメッシュ状に編み込んでなる電極74が埋設されている。この電極74には整合器81を介して高周波電源82が接続されており、バイアス電圧を得るための高周波電圧が印加されるようになっている。

チャンバー41の底壁41bには、排気管75が接続されており、この排気管75には真空ポンプを含む排気装置76が接続されている。そしてこの排気装置76を作動させることによりチャンバー41内を所定の真空度まで減圧することが可能となっている。

次に、Ti膜成膜装置におけるTi膜形成プロセスについて説明する。

まず、ヒーター45によりチャンバー41内を500～700℃に加熱しながら排気装置76によりチャンバー41内を排気して所定の真空状態とし、ArガスおよびH₂ガスを所定の流量比で、例えばArガスを0.1～5L/min、H₂ガスを0.5～10L/minでチャンバー41内に導入しつつ、高周波電源73からシャワーヘッド50に高周波

23

電力を供給してチャンバー41内にプラズマを生成させ、さらに所定流量の $TiCl_4$ ガスを、例えば $0.001 \sim 0.05 \text{ L/min}$ で供給してチャンバー41内にTi膜のプリコート処理を行う。その後、 $TiCl_4$ ガスを停止して、 NH_3 ガスを例えば $0.1 \sim 3 \text{ L/min}$ でチャンバー41内に導入して、プラズマを生成してプリコートTi膜を窒化して安定化させる。

次いで、図示しないゲートバルブを開いて、図示しないロードロック室からチャンバー41内にSiウエハを装入し、サセプタ42上にSiウエハ1を載置し、排気装置76によりチャンバー41内を排気しつつ、ヒーター45によりウエハWを加熱し、 H_2 ガスを $0.5 \sim 10.0 \text{ L/min}$ 、好ましくは $0.5 \sim 5.0 \text{ L/min}$ 、Arガスを $0.1 \sim 5.0 \text{ L/min}$ 、好ましくは $0.3 \sim 2.0 \text{ L/min}$ の流量でチャンバー41内に導入する。次に、Arガスと H_2 ガスを維持したまま、チャンバー41内を $40 \sim 1333 \text{ Pa}$ 、好ましくは $133.3 \sim 666.5 \text{ Pa}$ にする。これらの流量を維持したまま、 $TiCl_4$ ガスを $0.001 \sim 0.05 \text{ L/min}$ 、好ましくは $0.001 \sim 0.02 \text{ L/min}$ の流量でチャンバー41内に導入してプリフローを行った後、ヒーター45によるSiウエハ1の加熱温度（サセプタ温度）を $500 \sim 700^\circ\text{C}$ 程度、好ましくは 600°C 程度に維持して、高周波電源73からシャワーヘッド50に $300 \text{ kHz} \sim 60 \text{ MHz}$ 、好ましくは $400 \sim 450 \text{ kHz}$ の周波数で、 $200 \sim 1000 \text{ W}$ 、好ましくは $200 \sim 500 \text{ W}$ の

高周波電力を供給し、チャンバー41内にプラズマを生成し、プラズマ化したガス中でTi膜を成膜する。

このようにしてTi膜が堆積されると同時に、このTi膜は下地のSiウエハ1からSiを吸い上げてTiとSiとの反応によりTiSi₂膜が形成される。この場合に、上述したようにSiウエハ1の表面には絶対値が200Vと従来の自然酸化膜除去の場合よりも極めて高いV_{dc}が印加されているので、Siウエハ1の表面では、自然酸化膜が除去されるのみならず、Siウエハ1の面にプラズマ中のイオンがより強く作用し、成膜下地のSiウエハ1の表面が全体的にアモルファス化し、Si単結晶よりも未結合Si（結合が切れた部分）が多く、反応性が高い状態が形成されている。これにより、抵抗が低いC54結晶構造のチタンシリサイドを従来よりも低いウエハ温度で多く存在させることが可能となる。したがって、成膜温度を上昇させることなく従来よりも薄膜で低抵抗のチタンシリサイド膜を形成することができ、その結果、コンタクト抵抗を低くすることができる。

また、下地のSiウエハ1の表面がこのように反応性の高い状態となっているので、従来のTiSi₂膜と同じ膜を形成するための温度を50～100℃程度低くすることができる。

Ti膜の成膜は、上記のようにTiCl₄ガスの供給とH₂ガスの供給とプラズマ生成とを同時的に行ってもよいが、最初にTiCl₄ガスを短時間供給してTi膜の吸着反応（TiとSiとの反応）を生じさせた後、TiCl₄ガスと

25

H₂ ガスと A r ガスとプラズマ生成で T i 膜を成膜する工程、H₂ ガスと A r ガスの導入+プラズマ生成を行う工程を複数回繰り返すプロセス、例えば A L D (Atomic Layered Deposition) プロセスで行うこともできる。これにより成膜温度をさらに低下させることができ、500℃以下、例えば350℃程度でも成膜可能となる。また、T i 膜の成膜において、プラズマ生成に先立って T i C l₄ ガスを所定時間供給して S i ウエハ上に T i - S i 結合を生じさせ、次いでプラズマを生成するようにしてもよい。これによりチタンシリサイド膜の抵抗を一層低下させることができる。

その後、必要に応じて T i C l₂ 膜 4 の表面の窒化処理を行うが、この場合には、サセプタ 4 2 の温度を 350～700℃程度、好ましくは 600℃にして、図 3 の装置のチャンバー 4 1 内へ N H₃ ガス供給源 7 1 から N H₃ ガスを例えば 0.1～3 L / m i n の流量で、A r ガスおよび H₂ ガスとともに流し、高周波の印加によりプラズマを生成して処理を行うことができる。窒化処理時のチャンバー 4 1 内圧力、温度、プラズマ生成条件、A r ガス流量、および H₂ ガス流量等は、T i 成膜時と同じである。

このようにして所定枚数の成膜後、チャンバー 4 1 内に C l F₃ ガス供給源 6 1 から C l F₃ ガスを供給し、チャンバー内のクリーニングを行う。

次に、本発明の第 2 の実施形態について説明する。図 4 A ～ D は、本発明の第 2 の実施形態に係る成膜方法の各工程を説明するための断面図である。

第2の実施形態においては、図4Aに示すように上記図1Aと同様の処理を行い、次いで、図4Bに示すように、高周波を用いたプラズマによりSiウエハ1の表面の自然酸化膜を除去する。引き続き、図4Cに示すように、Siウエハ1にTiCl₄ガス等のTi含有原料ガスを供給し、プラズマを生成してTi膜を成膜し、Ti膜とSiウエハ1のSiとの反応によりTiSi₂膜4を形成する。この処理は図1Cと基本的には同様であるが、ここでは、最初にH₂ガス、Arガスを供給し、その後、プラズマを生成せずにTiCl₄ガス等のTi含有原料ガスを所定時間供給してTi-Si結合を生じさせ、次いでプラズマを生成する。その後、必要に応じて図4Dに示すように、図1Dと同様の処理を行い、TiSi₂膜4の表面にプラズマ窒化処理を施す。

本実施形態では、図4Bの自然酸化膜を除去する処理は、第1の実施形態の図1Bを実施する装置と同様の装置を用いて行うことができる。この実施形態では自然酸化膜を除去するだけでよいので、SiウエハのV_{dc}の絶対値を100～180V程度にし、他の条件は上記条件と同様にして処理を行うことができる。ただし、この実施形態においてもV_{dc}の絶対値が200V以上として処理を行うことが有効である。

次の図4Cに示すTiSi₂膜の成膜処理は、上述の図3に示す装置によって基本的に同様の成膜条件により処理が行われるが、本実施形態では、プラズマ形成せずにTiCl₄を供給し、その後にプラズマを形成して処理を行う。具体的には、サセプタ42上にSiウエハ1を載置した後、ヒータ

27

ー45によりウエハWを加熱しながら排気装置76によりチャンバー41内を排気してチャンバー41内を上記所定圧力にし、図5にタイミングを示すように、 H_2 ガスおよびArガスを上記所定流量でチャンバー41内に導入してプリフローを行った後、これらの流量を維持したまま $TiCl_4$ ガスを上記所定の流量でT秒間流してSiウエハ1上にTi-Si結合を生じさせ、その後、高周波電源73から上記所定の高周波電力を供給し、チャンバー41内にプラズマを生成して、成膜処理を継続する。このプラズマ生成の前の $TiCl_4$ ガスの供給時間Tは2秒間以上、好ましくは2～30秒間、例えば10秒間に設定される。

従来は、Ti含有原料ガスである $TiCl_4$ ガス供給とプラズマ形成とを同時に行っていたため、Siウエハ1の表面に十分な $TiCl_4$ ガスが供給される前にプラズマが形成され、コンタクト底面であるSiウエハ1の表面上のTi-Si結合が少ない状態で $TiSi_2$ が急な結晶成長を開始し、コンタクトホールの底面上においてTi-Si結合の数に依存し異状成長して不均一な結晶が形成されていた。例えば直径が $0.2\mu m$ のSiコンタクト面に比較的大きな50nm程度であると数個の $TiSi_2$ 結晶が形成され、比較的小さな20nm程度であると10～20個の $TiSi_2$ 結晶が形成される。従来はこれに起因してコンタクト抵抗の増大が生じていたが、本実施形態のように、最初にプラズマを生成せずにTi含有原料ガスである $TiCl_4$ ガスを所定時間供給してSiウエハ1の表面全体に徐々にTi-Si結合を生じ

させることにより、 $TiSi_2$ が結晶成長を開始する前に十分な $Ti-Si$ 結合が生じる。したがって、所定時間後のプラズマ生成により均一な $TiSi_2$ 結晶の成長を生じ、結晶粒、結晶性（配向性）も均一になる。このため、チタンシリサイド自体が低抵抗となるとともに、チタンシリサイドと Si ウエハ 1 との接触が均一となり、コンタクト抵抗を低くすることができる。

なお、本実施形態においても、第 1 の実施形態と同様、 Ti 膜成膜において、 $TiCl_4$ ガスの供給と還元ガスである H_2 ガスの供給 + プラズマ生成とを交互的に行うことができる。この場合には、最初の $TiCl_4$ の供給がプリフローに相当する。

次に、本発明の第 3 の実施形態について説明する。

第 3 の実施形態においては、上記図 4 A および図 4 B と同様にして、 Si ウエハ 1 上にコンタクトホールを形成後、高周波を用いたプラズマにより Si ウエハの表面の酸化膜を除去する。引き続き、上記図 4 C と同様に、 $TiSi_2$ 膜を形成する。この $TiSi_2$ 膜の形成工程は、図 4 C と基本的には同様であるが、ここでは、最初にプラズマを生成せずに Ti 含有原料ガスである $TiCl_4$ ガスを所定時間供給して $Ti-Si$ 結合を生じさせた後、プラズマを生成して Ti 膜の成膜を行う際に、 Ti 含有原料ガスである $TiCl_4$ ガスを、最初に低流量で供給し、次いで高流量で供給する。その後、必要に応じて図 4 D と同様に、 $TiSi_2$ 膜の表面に窒化処理を施す。

本実施形態の $TiSi_2$ 膜の形成工程においては、図 6 のタイミングチャートに示すように、まず、 H_2 ガスおよび Ar ガスを所定流量でチャンバー 41 内に導入してプリフローを行った後、これらの流量を維持したまま $TiCl_4$ ガスを所定流量（低流量 F_1 ）で T_1 秒間流して Si ウエハ 1 上に $Ti-Si$ 結合を生じさせる。そして、引き続き $TiCl_4$ ガスを上記低流量 F_1 で流した状態で、高周波電源 73 から上記所定の高周波電力を供給し、チャンバー 41 内にプラズマを生成して成膜処理を開始する。この低流量 F_1 での $TiCl_4$ ガスの供給を T_2 秒間維持することにより、 Si との反応を緩やかに進行させる。次いで、 $TiCl_4$ ガスの流量を高流量 F_2 に上げ、成膜速度を上げて成膜する。

$TiCl_4$ ガス流量は、チャンバーの容積に応じて $0.0005 \sim 0.02 L/min$ の範囲で適宜設定される。300 mm ϕ ウエハ対応の Ti 成膜装置チャンバーにおいては、例えば、低流量 F_1 は $0.001 \sim 0.012 L/min$ に、高流量 F_2 は $0.012 \sim 0.020 L/min$ に設定され、200 mm ϕ ウエハ対応のチャンバーにおいては、例えば、低流量 F_1 は $0.0005 \sim 0.0046 L/min$ に、高流量 F_2 は $0.0046 \sim 0.010 L/min$ に設定される。また、プラズマ生成に先立って $TiCl_4$ の供給時間 T_1 は、例えば 1 ～ 30 秒間に、低流量 F_1 での $TiCl_4$ の供給時間 T_2 は、例えば 5 ～ 60 秒、好ましくは 5 ～ 30 秒に設定される。

プラズマを生成して Ti 膜を成膜する際に、最初から Ti

30

含有原料ガスを成膜用の高流量で供給すると、 Si との反応が急激に進み、図7Aに示すように、粒径の大きな TiSi_2 結晶が形成され、 TiSi_2 膜と Si ウエハ1との界面のモホロジーが悪化してしまうおそれがあるが、本実施形態の構成のように、最初に低流量のガスを供給して Si との反応を緩やかに進行させることにより、図7Bに示すように、粒径の小さい均一な TiSi_2 結晶を形成することが可能になる。したがって、その後の高流量ガスの供給により成膜速度を上昇させた際にも均一な結晶成長を生じさせることができ、その結果、微細かつ均一な結晶粒を有するチタンシリサイド膜を形成することができるので、界面モホロジーを良好にすることができる。

なお、第1の実施形態のように、 Si ウエハに絶対値200V以上の V_{dc} を印加して TiSi_2 成膜処理を行った場合には、粒径の大きな TiSi_2 結晶が形成されやすく、界面モホロジーが悪化しやすいから、本実施形態のプラズマ生成に先立って TiCl_4 を所定時間供給し、その後、最初に低流量で TiCl_4 を供給しながらプラズマを生成して Ti 膜を成膜して界面モホロジーを改善する方法は、特にこのようになる場合に有効である。

次に、本発明の効果を確認した実験結果について説明する。

(1) 第1の実施形態の実験

ここでは、まず、図2の装置を用いて Si ウエハ表面に高周波を用いたプラズマ処理を施した。この際の条件は高周波電源18のパワーを500W、バイアス用の高周波電源31

31

のパワーを800Wとして、 V_{dc} が-530Vになるようにして行った。その後、図3の装置を用いて、サセプタ温度640℃、ウエハ温度620℃で31秒間処理を行い、厚さ43nmの $TiSi_2$ 膜を成膜した。

その際のX線回折プロファイルを図8に示す。図8に示すように、実施形態1に従って形成した $TiSi_2$ 膜はこれらに示すように、結晶構造C54の $TiSi_2$ のピーク強度が強く、C54が70%程度形成していることが確認された。

また、そのサンプルのホール部分の断面のSEMによる画像を図9に示す。なお、図9はフッ酸でエッチングしており、 $TiSi_2$ 膜がエッチングにより抜けている。図9に示すように、 $TiSi_2$ 膜の存在していた部分が薄く均一であり、結晶粒径が揃っていることが推測される。

(2) 第2の実施形態の実験

ここでは、図2の装置を用いて自然酸化膜を除去した後、図3の装置による $TiSi_2$ 膜の成膜において、プラズマ生成に先立って10秒間 $TiCl_4$ を供給した。サセプタ温度640℃、ウエハ温度620℃で20秒間処理を行い、厚さ27nmの $TiSi_2$ 膜を成膜した。

その際のX線回折プロファイルを図10に示す。図10に示すように、結晶構造C54の $TiSi_2$ のピークが見られC54が生成されているのが確認された。

また、そのサンプルのホール部分の断面のSEMによる画像を図11に示す。なお、図11はフッ酸でエッチングしており、 $TiSi_2$ 膜がエッチングにより抜けている。図11

に示すように、この場合にも $TiSi_2$ 膜の存在していた部分が薄く均一であり、結晶粒径が揃っていることが推測される。

(3) 従来サンプル

図12は、第1の実施形態に従って製造したサンプルの別の部分のX線回折プロファイル(A)と、 V_{dc} を通常の自然酸化膜除去の条件でプラズマ処理を行った後に成膜したサンプルのX線回折プロファイル(B)およびこのようなプラズマ処理を行わずに成膜したサンプルのX線回折プロファイル(C)とを比較して示すものである。図12に示すように、

(A)はC54のピークが高いのに対し、プラズマ処理を通常の条件で行った(B)の場合には、結晶構造C54の $TiSi_2$ のピークがほとんど見られず、ほぼC49の結晶構造となっており、(C)のプラズマ処理を行わなかった場合にはC49のピークも低く、結晶性が悪くなっていることが確認された。

また、本発明の処理を行わない従来サンプルのホール部分の断面のSEMによる画像を図13に示す。なお、図13はフッ酸でエッチングしており、 $TiSi_2$ 膜がエッチングにより抜けている。図13に示すように、 $TiSi_2$ 膜の存在していた部分が厚く不均一に抜けており、結晶粒径が不均一であることが推測される。

なお、本発明は上記実施形態に限定されることなく本発明の思想の範囲内で種々変更可能である。例えば、上記実施形態では $TiSi_2$ 膜の形成に先立って行われる高周波を用い

33

たプラズマでの処理を I C P プラズマにより行ったが、これに限定されずに平行平板型プラズマ（容量結合プラズマ）で行ってもよし、チャンバー内に直接マイクロ波を導入するマイクロ波プラズマで行ってもよい。ただし、I C P プラズマのほうが不必要なダメージを被処理体を与える懸念が小さく好ましい。また、第 2 の実施形態のように自然酸化膜の除去の場合には、基板へのダメージの小さいリモートプラズマを好適に用いることができる。

さらに、T i S i ₂ 膜の下地として S i ウエハを用いた例について示したが、これに限らず p o l y - S i であってもよいし、S i に限らず金属シリサイドであってもよい。さらにまた、原料ガスとして T i C l ₄ ガスを用いた場合を例にとって説明したが、これに限定されず、T i 含有原料ガスならばどのようなものでもよく、例えば有機チタンとして T D M A T（ジメチルアミノチタニウム）、T D E A T（ジエチルアミノチタン）等を用いることもできる。さらにまた、T i 含有原料ガスを用いてチタンシリサイド膜を形成する場合を例にとって説明したが、これに限定されず、例えば、N i、C o、P t、M o、T a、H f、Z r 等の金属含有原料ガスを用いてこれら金属のシリサイド膜を形成する場合にも同様な効果を得ることができる。

また、上記第 3 の実施形態においては、自然酸化膜を除去後に、プラズマを生成せずに T i 含有原料ガスを所定時間供給し、その後 T i 含有原料ガスを最初は低流量で、次いで高流量で供給しながらプラズマを生成して T i S i ₂ 膜を形成

したが、このような $TiSi_2$ 膜の形成方法を、自然酸化膜除去を実施しない場合に適用することもできる。この場合には $TiSi_2$ 膜の結晶粒径を小さくすることができるという効果を維持することができ、結果として、界面モロロジーを良好にすることができる。

35

請 求 の 範 囲

1. 被処理体のS i 含有部分上に金属シリサイド膜を成膜する成膜方法であって、

前記S i 含有部分を高周波を用いたプラズマにより処理する工程と、

前記プラズマによる処理が施されたS i 含有部分上に成膜しようとする金属シリサイド中の金属を含有する金属含有原料ガスを供給し、プラズマを生成して当該金属からなる金属膜を成膜し、その際の金属膜とS i 含有部分のS i との反応により金属シリサイド膜を形成する工程とを具備し、

前記S i 含有部分のプラズマによる処理は、被処理体に絶対値が200V以上のDCバイアス電圧(Vdc)を印加しつつ行う。

2. 請求の範囲1に記載の方法において、

前記S i 含有部分は、S i 基板、poly-S i または金属シリサイドからなる。

3. 請求の範囲1または2に記載の方法において、

前記S i 含有部分のプラズマによる処理は、誘導結合プラズマを用いて行われる。

4. 請求の範囲1または2に記載の方法において、

前記S i 含有部分のプラズマによる処理は、平行平板型プラズマ、またはマイクロ波プラズマで行われる。

5. 請求の範囲1乃至4のいずれかに記載の方法において、

前記金属シリサイド膜を形成する工程は、金属含有原料ガ

36

スの供給とプラズマおよび還元ガスを供給することによる金属含有原料ガスの還元とを複数回繰り返す。

6. 請求の範囲1乃至5のいずれかに記載の方法において、前記金属シリサイド膜を形成する工程は、最初にプラズマを生成せずに金属含有原料ガスを所定時間供給して金属－シリコン結合を生じさせ、次いでプラズマを生成する。

7. 請求の範囲1乃至6のいずれかに記載の方法において、前記金属は、Ti、Ni、Co、Pt、Mo、Ta、HfおよびZrから選択されたものである。

8. 被処理体のSi含有部分上に金属シリサイド膜を成膜する成膜方法であって、

前記Si含有部分上の自然酸化膜を除去する工程と、

前記被処理体の自然酸化膜が除去されたSi含有部分上に金属シリサイド膜を形成する工程とを具備し、

前記金属シリサイド膜を形成する工程は、最初にプラズマを生成せずに、成膜しようとする金属シリサイド中の金属を含有する金属含有原料ガスを所定時間供給して金属－シリコン結合を生じさせ、次いで金属含有原料ガスを供給しつつプラズマを生成して当該金属からなる金属膜を成膜し、その際の金属膜とSi含有部分との反応により金属シリサイド膜を形成する。

9. 被処理体のSi含有部分上にチタンシリサイド膜を成膜する成膜方法であって、

前記Si含有部分上の自然酸化膜を除去する工程と、

37

前記被処理体の自然酸化膜が除去されたS i含有部分上にチタンシリサイド膜を形成する工程と、
を具備し、

前記チタンシリサイド膜を形成する工程は、最初にプラズマを生成せずに、T i含有原料ガスを所定時間供給してT i－S i結合を生じさせ、次いでT i含有原料ガスを供給しつつプラズマを生成してT i膜を成膜し、その際のT i膜とS i含有部分との反応によりチタンシリサイド膜を形成する。

10. 請求の範囲9に記載の方法において、

前記チタンシリサイド膜を形成する工程において、最初にプラズマを生成せずにT i含有原料ガスを供給する時間は、2秒以上である。

11. 請求の範囲9または10に記載の方法において、

前記S i含有部分は、S i基板、p o l y－S iまたは金属シリサイドからなる。

12. 請求の範囲9乃至11のいずれかに記載の方法において、

前記チタンシリサイド膜を形成する工程において、プラズマを生成している際には、T i含有原料ガスを流したままの状態とされる。

13. 請求の範囲9乃至11のいずれかに記載の方法において、

前記チタンシリサイド膜を形成する工程において、最初にプラズマを生成せずにT i含有原料ガスを所定時間供給してT i－S i結合を生じさせ、その後、プラズマを生成した際

には、Ti含有原料ガスを停止し還元ガスを流してプラズマおよび還元ガスでTi含有原料ガスを還元し、引き続きTi含有原料ガスの供給とプラズマおよび還元ガスを供給することによるTi含有原料ガスの還元とを複数回繰り返す。

14. 請求の範囲9乃至12のいずれかに記載の方法において、

前記チタンシリサイド膜を形成する工程において、プラズマを生成してTi膜を成膜する際には、最初にTi含有原料ガスを低流量で供給し、次いで高流量で供給する。

15. 請求の範囲14に記載の方法において、

前記低流量は0.0005～0.012 L/minの範囲、前記高流量は0.0046～0.020 L/minの範囲である。

16. 請求の範囲9乃至15のいずれかに記載の方法において、

前記自然酸化膜を除去する工程は、高周波を用いたプラズマにより行われる。

17. 請求の範囲16に記載の方法において、

前記自然酸化膜を除去する工程は、誘導結合プラズマを用いて行われる。

18. 請求の範囲16に記載の方法において、

前記自然酸化膜を除去する工程は、リモートプラズマを用いて行われる。

19. 請求の範囲16乃至18のいずれかに記載の方法において、

前記自然酸化膜を除去する工程は、被処理体に絶対値が200V以上のDCバイアス電圧 (V_{dc}) を印加しつつ行う。

20. 被処理体のSi含有部分上に金属シリサイド膜を成膜する成膜方法であって、

プラズマを生成せずに前記被処理体のSi含有部分上に成膜しようとする金属シリサイド中の金属を含有する金属含有原料ガスを所定時間供給して金属-シリコン結合を生じさせる第1工程と、

次いで金属含有原料ガスを供給しながらプラズマを生成して当該金属からなる金属膜を成膜し、その際の金属膜とSi含有部分との反応により金属シリサイド膜を形成する第2工程と

を具備し、

前記第2工程は、最初に金属含有原料ガスを低流量で供給し、次いで高流量で供給する。

21. 被処理体のSi含有部分上にチタンシリサイド膜を成膜する成膜方法であって、

プラズマを生成せずに前記被処理体のSi含有部分上にTi含有原料ガスを所定時間供給してTi-Si結合を生じさせる第1工程と、

次いでTi含有原料ガスを供給しながらプラズマを生成してTi膜を成膜し、その際のTi膜とSi含有部分との反応によりチタンシリサイド膜を形成する第2工程とを具備し、

前記第2工程は、最初にTi含有原料ガスを低流量で供給

40

し、次いで高流量で供給する。

22. 請求の範囲21に記載の方法において、

前記低流量は0.0005～0.012 L/minの範囲、
前記高流量は0.0046～0.020 L/minの範囲である。

23. 請求の範囲9乃至22のいずれかに記載の方法において、

前記Ti膜の成膜は、TiCl₄ガス、H₂ガス、およびArガスを供給して行う。

24. 請求の範囲9乃至23のいずれかに記載の方法において、

前記チタンシリサイド膜を形成する工程は、被処理体を載置する載置台の温度を350～700℃の範囲として行う。

25. 請求の範囲8または20に記載の方法において、

前記金属は、Ti、Ni、Co、Pt、Mo、Ta、HfおよびZrから選択されたものである。

FIG. 1A

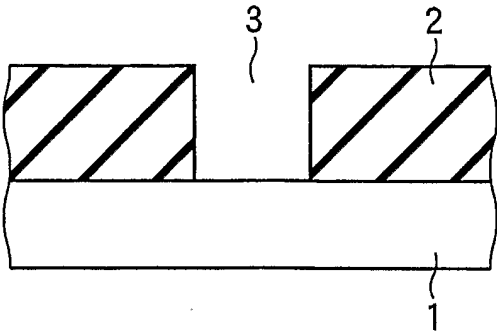


FIG. 1B

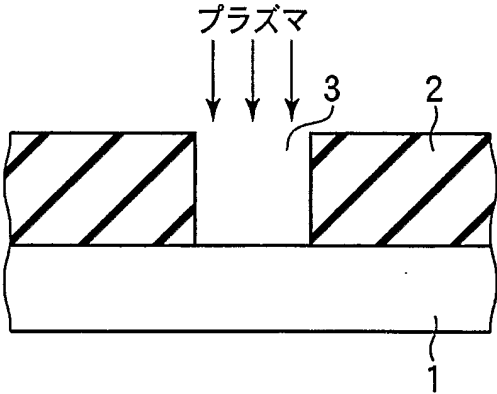


FIG. 1C

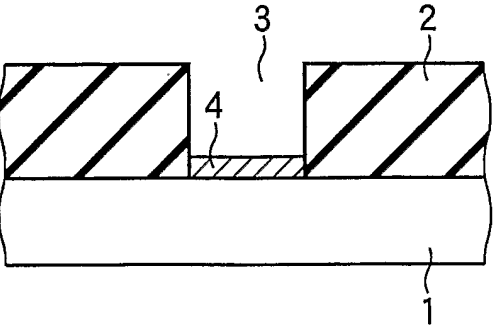
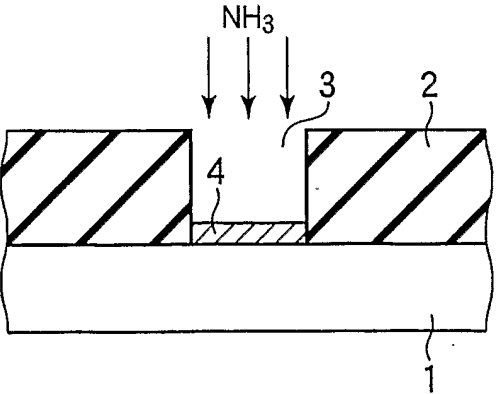
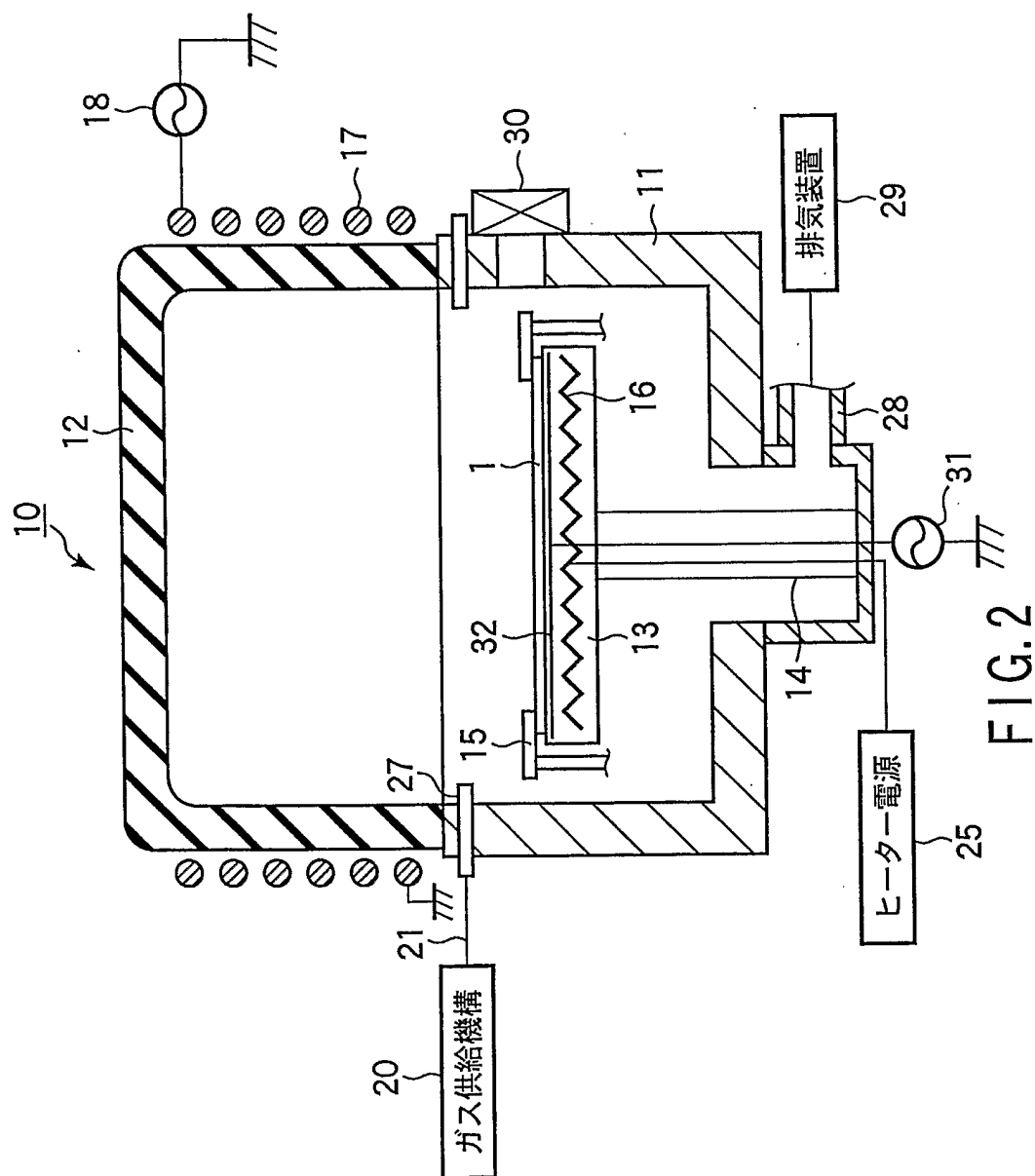


FIG. 1D





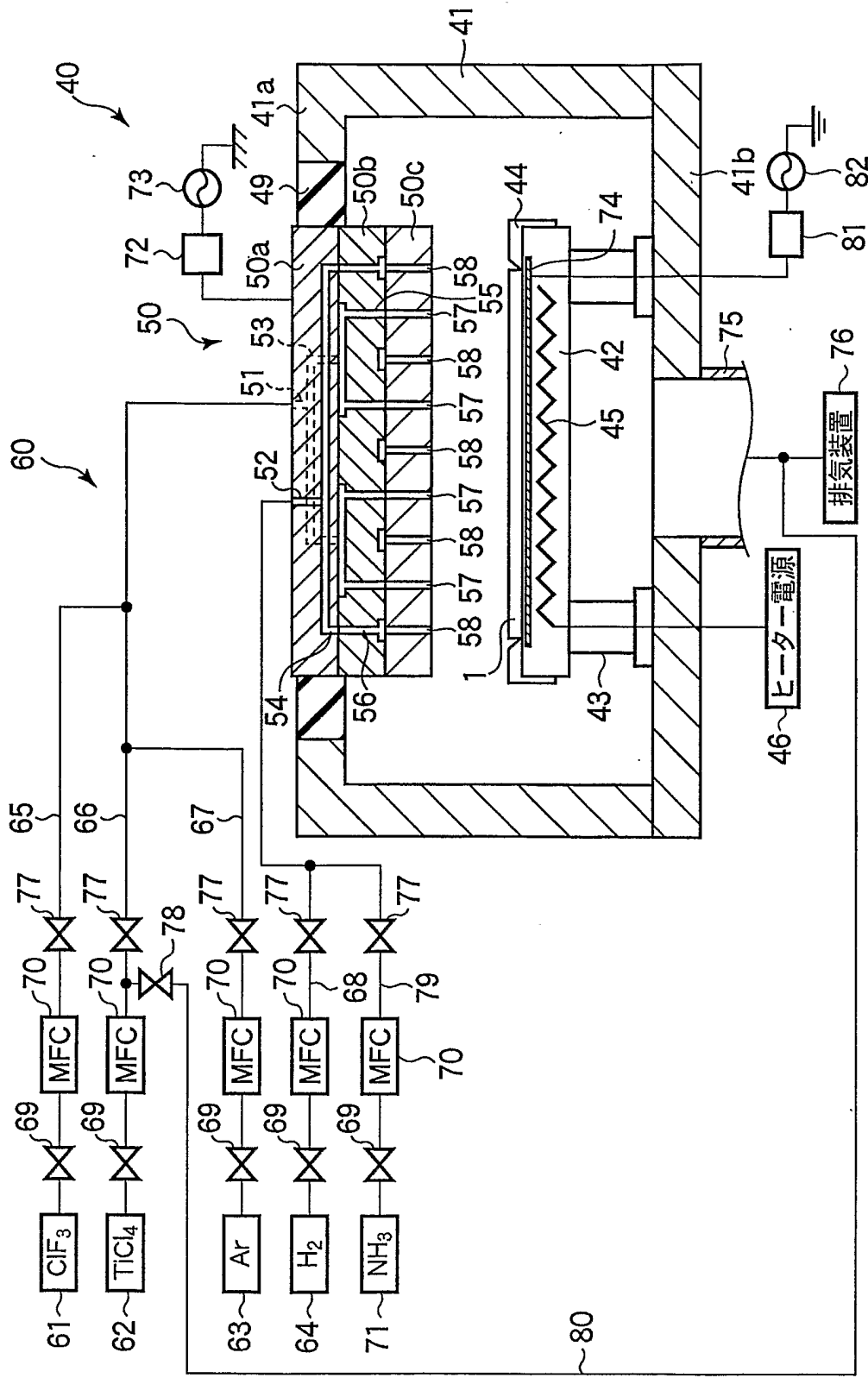


FIG. 3

4/8

FIG. 4A

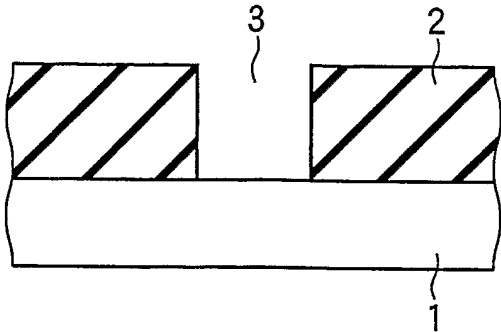


FIG. 4B

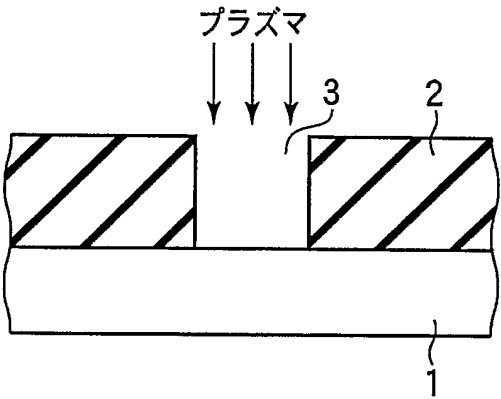


FIG. 4C

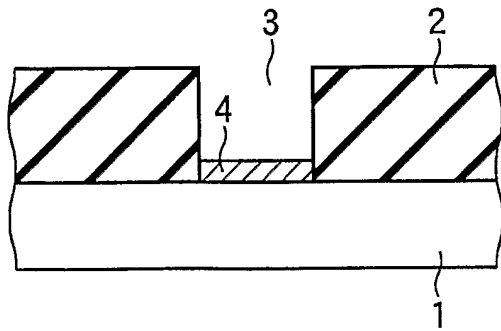
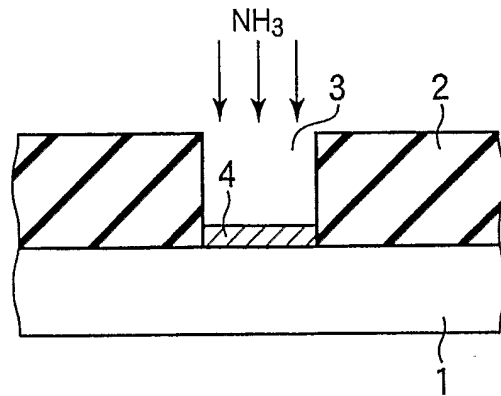


FIG. 4D



5/8

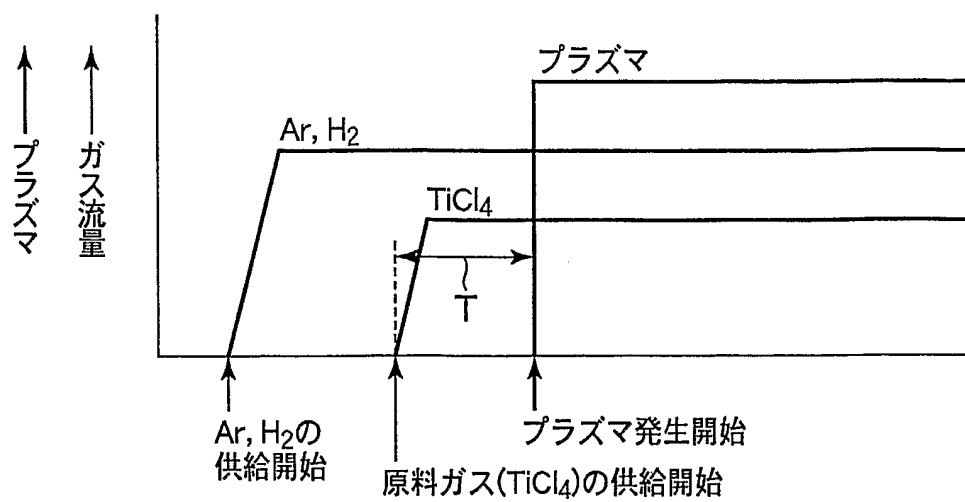


FIG. 5

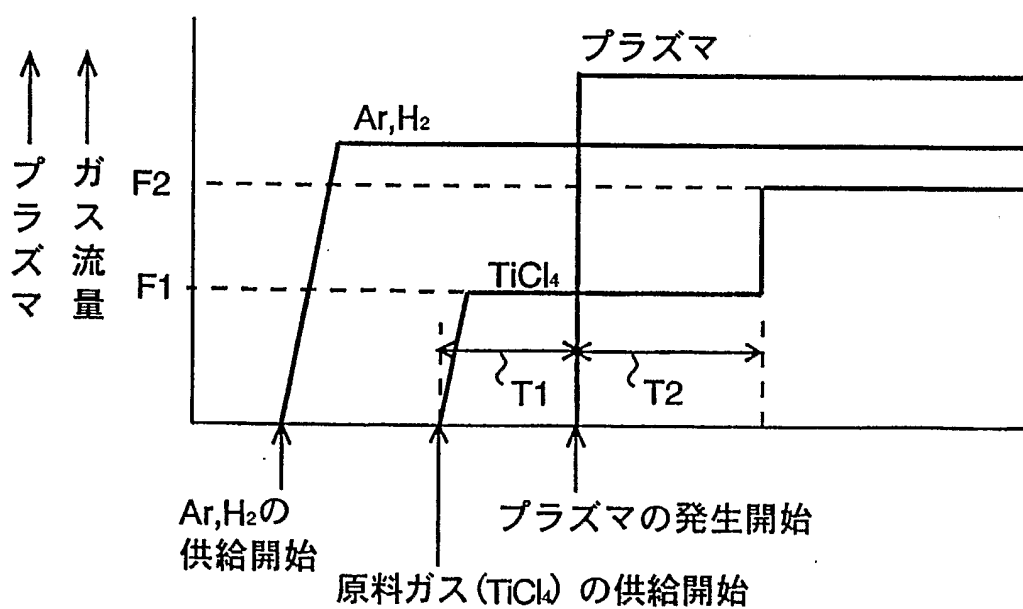


FIG. 6

6/8

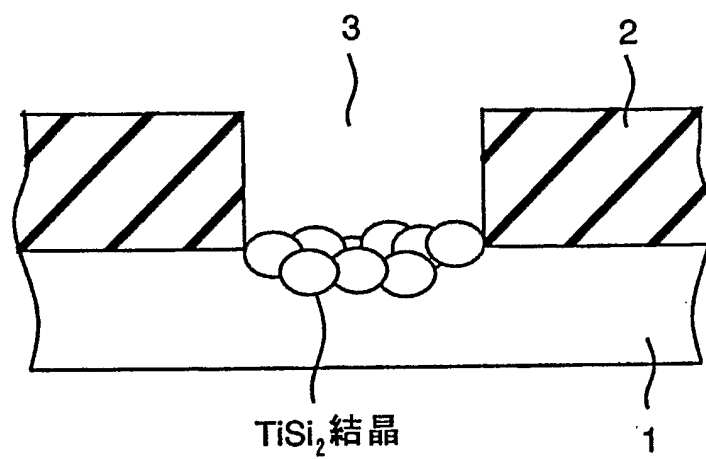


FIG. 7A

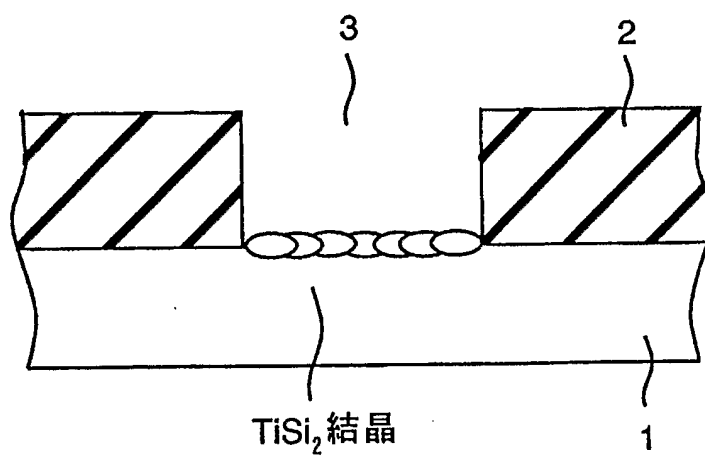


FIG. 7B

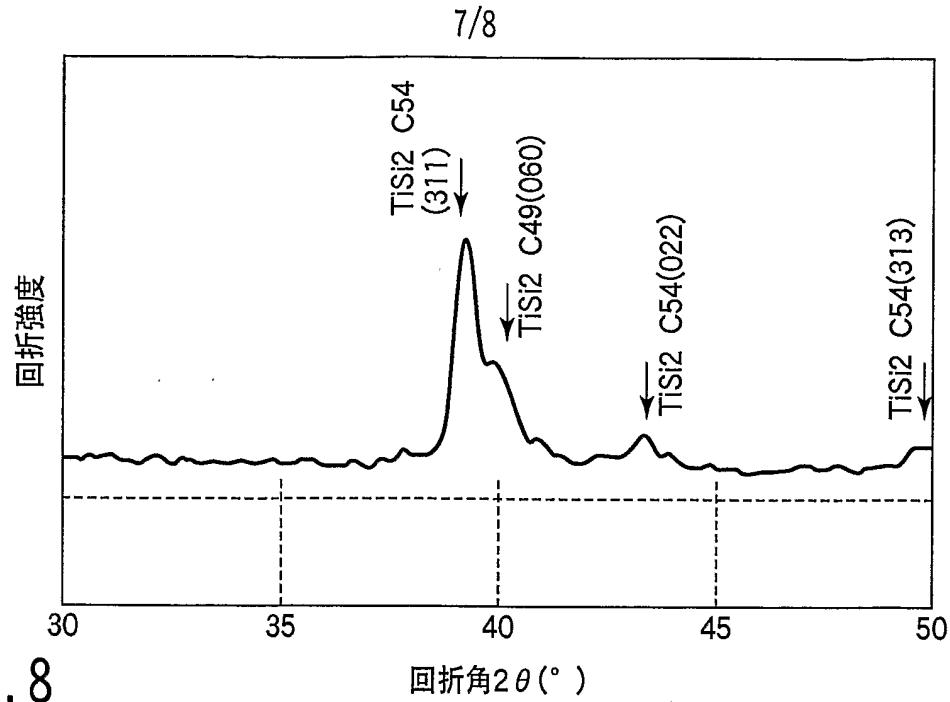


FIG. 8

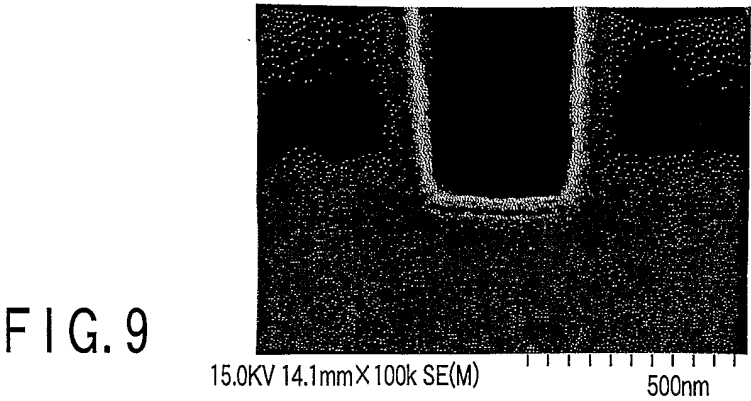


FIG. 9

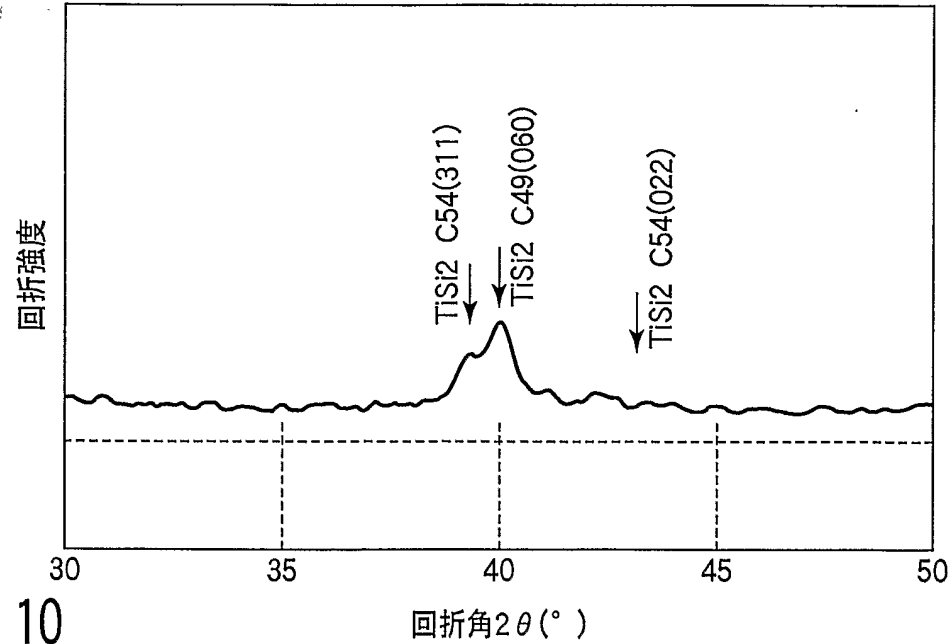
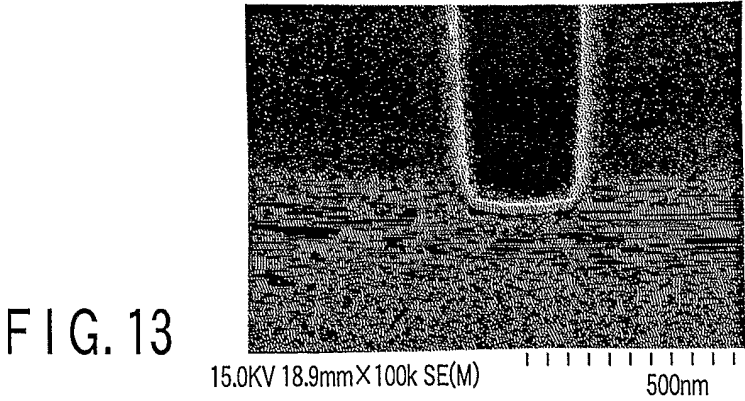
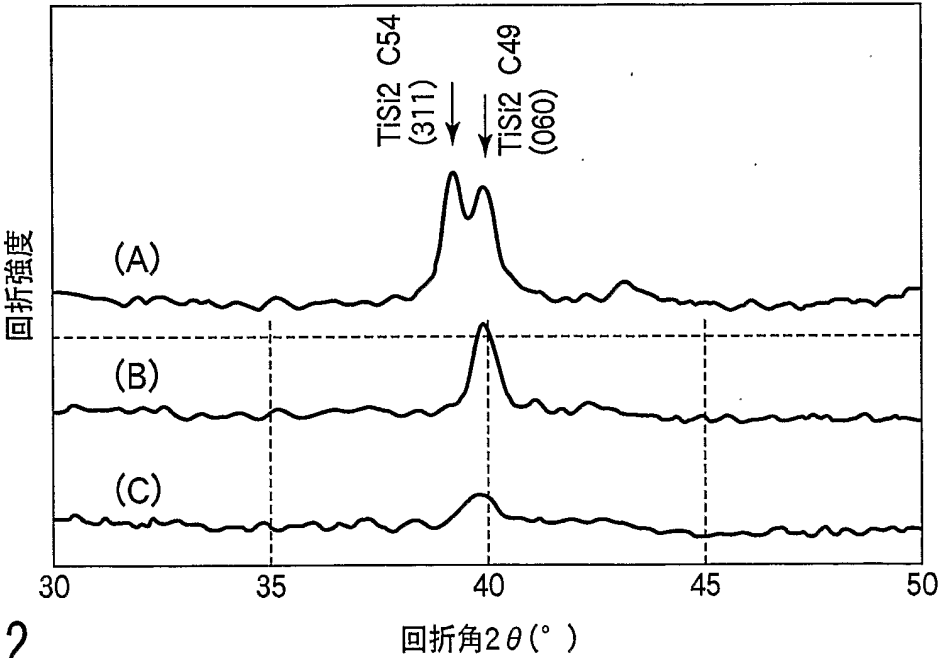
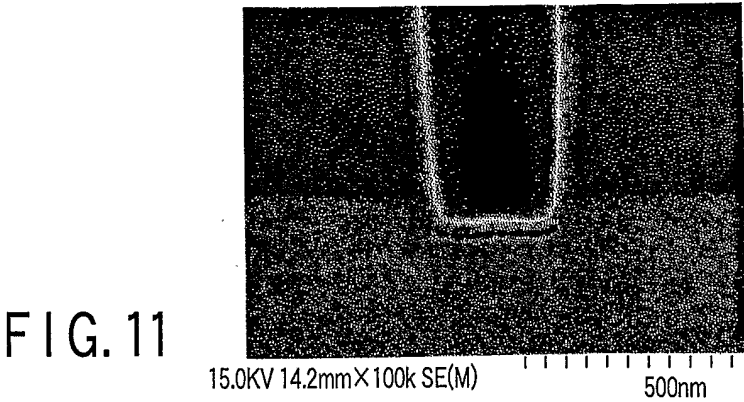


FIG. 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/285

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.Cl⁷ H01L21/28-288, H01L21/768, H01L21/205, C23C16/02, C23C16/42, C23C16/507

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

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.
Y	JP 2003-55767 A (Tokyo Electron Ltd.), 26 February, 2003. (26.02.03), Full text; Figs. 1 to 9 (Family: none)	1-7
Y	WO 99/09586 A2 (MICRON TECHNOLOGY INC.), 25 February, 1999 (25.02.99), Full text; Fig. 1A-5 & AU 9029598 A & US 5976976 A & US 2001/006240 A1 & JP 2003-525520 A & KR 2001-0023123 A	1-7

☒ 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
26 August, 2004 (26.08.04)

Date of mailing of the international search report
14 September, 2004 (14.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007554

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-124485 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 April, 2002 (26.04.02), Full text; Figs. 1 to 8 (Family: none)	1-7
Y	JP 6-89873 A (Nippon Steel Corp.), 29 March, 1994 (29.03.94), Full text; Figs. 1 to 6 & US 5306666 A	5-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007554

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

For a group of inventions in claims to fulfill the requirement of unity of invention, there must exist special technical features for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept. A group of inventions in claims 1-25 are linked only in terms of "a method of forming a metal silicide film on the Si-containing portion of a material to be processed, comprising the steps of supplying a metal-containing material gas containing the metal in a metal silicide to be formed into a film to generate plasma and form a metal film consisting of the metal, and forming a metal silicide film by the reaction between the metal film thus formed and Si in the Si-containing portion". (continued to extra sheet.)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-7

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007554

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

However, since the above idea is disclosed in a prior-art document, for example, JP 2003-55767 A (Tokyo Electron Ltd.), 26. 02. 2003, which is a publicly known document by the applicant himself, it cannot constitute a special technical feature. Therefore, the technical features of the inventions in claims 1-25 are classified into at least three, (a) claims 1-7, (b) claims 8-19, (c) claims 20-25. In (b), claim 8 as a whole is described in the above prior art and has no technical feature, and claims 9-12, 16-18 similarly have no technical feature. Therefore, the technical features of the inventions in claims 8-19 are sub-divided into three, (b-1) claims 8-13, (b-2) claims 14-15, (b-3) claims 16-19. Accordingly, the claims in this international application describe at least five inventions classified as claims 1-7, claims 8-13, claims 14-15, claims 16-19, claims 20-25.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ H01L21/285

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 Cl⁷ H01L21/28-288, H01L21/768, H01L21/205
C23C16/02, C23C16/42, C23C16/507

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	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年,	日本国実用新案登録公報	1996-2004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
Y	J P 2003-55767 A (東京エレクトロン株式会社), 2003.02.26, 全文及び図1-9 (ファミリーなし)	1-7
Y	WO 99/09586 A2 (MICRON TECHNOLOGY INC.), 1999.02.25, 全文及びFIG.1A-5 & AU 9029598 A & US 5976976 A & US 2001/006240 A1 & J P 2003-525520 A & KR 2001-0023123 A	1-7

☒ 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

26.08.2004

国際調査報告の発送日

14.9.2004

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)

安田 雅彦

4 L

9447

電話番号 03-3581-1101 内線 3498

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2002-124485 A (松下電器産業株式会社) , 2002. 04. 26, 全文及び図1-8 (ファミリーなし)	1-7
Y	J P 6-89873 A (新日本製鐵株式会社) , 1994. 03. 29, 全文及び図1-6 & US 5306666 A	5-7

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要である。そこで、請求の範囲1-25に記載された一群の発明について検討すると、「被処理体のSi含有部分上に金属シリサイド膜を成膜する成膜方法であって、成膜しようとする金属シリサイド中の金属を含有する金属含有原料ガスを供給し、プラズマを生成して当該金属からなる金属膜を成膜し、その際の金属膜とSi含有部分のSiとの反応により金属シリサイド膜を形成する工程」という点においてのみ連関していると認める。しかしながら、上記の点は先行技術文献、例えば出願人自身の公知文献であるJP 2003-55767 A（東京エレクトロン株式会社）2003.02.26に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。よって、請求の範囲1-25に記載された発明の技術的特徴は、少なくとも(a)請求の範囲1-7、(b)請求の範囲8-19、(c)請求の範囲20-25の3個に分けられる。また(b)については、請求の範囲8全体が上記先行技術文献に記載されたものであって技術的特徴を有さず、請求の範囲9-12、16-18についても同様に技術的特徴を有さない。よって、請求の範囲8-19に記載された発明の技術的特徴は、少なくとも(b-1)請求の範囲8-13、(b-2)請求の範囲14-15、(b-3)請求の範囲16-19の3個にさらに分けられる。したがって、この国際出願の請求の範囲には、請求の範囲1-7と、請求の範囲8-13と、請求の範囲14-15と、請求の範囲16-19と、請求の範囲20-25とに区分される少なくとも5個の発明が記載されているものと認める。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1-7

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。