

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2012 年 11 月 1 日(01.11.2012)



(10) 国際公開番号  
**WO 2012/147680 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 21/318* (2006.01) *C23C 16/56* (2006.01)  
*C23C 16/511* (2006.01) *H01L 21/316* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060834
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 23 日(23.04.2012)
- (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 2011-096753 2011 年 4 月 25 日(25.04.2011) 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]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目 3 番 1 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): 田中 宏治 (TANAKA, Kouji) [JP/JP]; 〒9813137 宮城県仙台市泉区大沢 3-2-1 東京エレクトロン技術研

究所株式会社内 Miyagi (JP). 上田 博一(UEDA, Hirokazu) [JP/JP]; 〒9813137 宮城県仙台市泉区大沢 3-2-1 東京エレクトロン技術研究所株式会社内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 伊藤 英彦, 外(ITO, Hidehiko et al.); 〒5420082 大阪府大阪市中央区島之内 1 丁目 2 番 19 号 オリエンタル堺筋ビル アイミー国際特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: FILM FORMING METHOD

(54) 発明の名称 : 成膜方法

[図6]

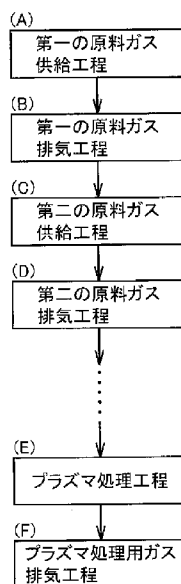


FIG. 6:  
(A) First material gas supply step  
(B) First material gas discharge step  
(C) Second material gas supply step  
(D) Second material gas discharge step  
(E) Plasma processing step  
(F) Plasma processing gas discharge step

(57) Abstract: This film forming method comprises: a first material gas supply step (A) wherein a first material gas is supplied over a substrate to be processed so that a first chemical adsorption layer, which is adsorbed by means of the first material gas, is formed on the substrate to be processed; a second material gas supply step (C) wherein a second material gas that is different from the first material gas is supplied over the substrate to be processed, on which the first chemical adsorption layer has been formed, so that a second chemical adsorption layer, which is adsorbed by means of the second material gas, is formed on the first chemical adsorption layer; and a plasma processing step (E) wherein plasma processing is carried out on at least the first and second chemical adsorption layers using microwave plasma.

(57) 要約: 成膜方法は、被処理基板上に、第一の原料ガスを供給し、被処理基板上に第一の原料ガスにより吸着される第一の化学吸着層を形成する第一の原料ガス供給工程 (A) と、第一の化学吸着層が形成された被処理基板上に、第一の原料ガスとは異なる第二の原料ガスを供給し、第一の化学吸着層上に第二の原料ガスにより吸着される第二の化学吸着層を形成する第二の原料ガス供給工程 (C) と、マイクロ波プラズマを用い、少なくとも第一および第二の化学吸着層に対して、プラズマ処理を行うプラズマ処理工程 (E) とを含む。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：成膜方法

技術分野

[0001] この発明は、成膜方法に関するものであり、特に、半導体素子の製造に利用される成膜方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、LSI (Large Scale Integrated circuit) や CCD (Charge Coupled Device)、MOS (Metal Oxide Semiconductor) トランジスタ等に代表される半導体素子のゲート酸化膜等への高耐圧特性や優れたリーク特性が要求される絶縁層を形成する場合、熱CVD (Chemical Vapor Deposition) 法を用いることが一般的であった。しかし、高い絶縁性が要求されるシリコン酸化膜を成膜する場合において、上述した熱CVDによるシリコン酸化膜の成膜によると、シリコン基板を高温に暴露する必要がある。そうすると、比較的低融点の物質、例えば、低融点の金属や高分子化合物により既にシリコン基板上に導電層等が形成されている場合、低融点金属の溶融等が生じる問題があった。

[0003] 一方、近年のデバイスの高集積化の観点から、3次元構造等への段差被覆性や均一性、絶縁膜内および界面に不純物や物理的な欠陥の無い高品質な膜が要求されている。これらを解決する手法として、基板表面に原子単位相当で反応ガスを周期的に供給することにより成膜することができる原子層堆積 (ALD (Atomic Layer Deposition)) が有効な手段の一つであることが知られている。

[0004] ここで、原子層堆積 (ALD) を用いて、シングルチャンバ、すなわち、一つのチャンバ (処理容器) 内において、異なる堆積プロセスを実行する技術が、特開2007-138295号公報 (特許文献1) に開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-138295号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 昨今においては、半導体素子に要求される特性の向上の観点から、成膜のさらなる薄膜化や成膜された薄膜の膜厚の均一性の向上が求められている。このような状況下において、特に複雑な形状、例えば、高アスペクト比の形状に対するカバレッジ、いわゆる段差被覆性の観点によると、原子層堆積（ALD）プロセスを用いて処理を行うのが、有効である。

[0007] ここで、ALDプロセスについて簡単に説明すると、以下の通りである。まず、処理容器内に化学吸着用のガスを供給し、被処理基板の表面に原子層を化学吸着させる。そして、処理容器内の排気を行う。具体的には、化学吸着されなかった余剰のガスや化学吸着層の上に物理吸着したガスの除去を行う。その後、化学吸着させた層に対して、窒化処理や酸化処理等を施し、改質を行う。このような一連の工程を、所望の膜厚に達するまで繰り返し行う。

[0008] しかし、このようなALDプロセスによると、スループットの向上が図れないおそれがある。すなわち、原子層堆積プロセスにおいて、サイクル毎に化学吸着用のガスを処理容器内に充填させるのに、相当な時間がかかってしまうことになる。また、サイクル毎に処理容器内を窒化処理等に要する最適な圧力や温度とする時間もかかってしまう。

[0009] この発明の目的は、スループットの向上を図ることができると共に、高品質な膜を成膜することができる成膜方法を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0010] この発明に係る成膜方法は、被処理基板に成膜を行う成膜方法であって、被処理基板上に、第一の原料ガスを供給し、被処理基板上に第一の原料ガス

により吸着して第一の化学吸着層を形成する第一の原料ガス供給工程と、前記第一の化学吸着層が形成された前記被処理基板上に、前記第一の原料ガスとは異なる第二の原料ガスを供給し、第一の化学吸着層上に第二の原料ガスにより吸着して第二の化学吸着層を形成する第二の原料ガス供給工程と、マイクロ波プラズマを用い、少なくとも前記第一および第二の化学吸着層に対して、プラズマ処理を行うプラズマ処理工程とを含む。

[0011] このような成膜方法によると、第一および第二の原料ガスを供給し、第一および第二の原料ガスによって吸着して形成した少なくとも第一および第二の化学吸着層に対して、プラズマ処理を行うので、所望の膜厚の成膜を行うに際し、プラズマ処理の回数を少なくすることができ、スループットの向上を図ることができる。また、少なくとも第一および第二の化学吸着層に対してプラズマ処理を行って所望の膜厚を有する成膜を行うため、化学吸着層の下地層に対してプラズマによるダメージを与えるおそれは低減する。したがって、高品質な膜を成膜することができる。

[0012] 好ましくは、第一の原料ガス供給工程の後であって第二の原料ガス供給工程の前に、第一の原料ガスの排気を行う第一の原料ガス排気工程を含む。

[0013] さらに好ましくは、第二の原料ガス供給工程の後に、第二の原料ガスの排気を行う第二の原料ガス排気工程を含む。

[0014] さらに好ましくは、第一の原料ガス供給工程は、ハロゲン化物を含むガスを供給する工程を含む。

[0015] さらに好ましくは、第二の原料ガス供給工程は、水素結合を有するガスを供給する工程を含む。

[0016] さらに好ましい一実施形態として、第一の原料ガス供給工程は、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 。(ヘキサクロロジシラン)を含むガスを供給する工程であり、第二の原料ガス供給工程は、 $\text{SiH}_4$ (シラン)を含むガスを供給する工程を含む。

[0017] さらに好ましくは、マイクロ波プラズマは、ラジアルラインスロットアンテナ(RLSA)により生成されている。

[0018] さらに好ましくは、プラズマ処理工程は、被処理基板の表面近傍において

、プラズマの電子温度が  $1.5 \text{ eV}$  よりも低く、かつプラズマの電子密度が  $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  よりも高いマイクロ波プラズマを用いた処理である。

[0019] また、成膜方法は、窒化膜または酸化膜を成膜する方法である。

### 発明の効果

[0020] このような成膜方法によると、第一および第二の原料ガスを供給し、第一および第二の原料ガスによって吸着して形成した少なくとも第一および第二の化学吸着層に対して、プラズマ処理を行うので、所望の膜厚の成膜を行うに際し、プラズマ処理の回数を少なくすることができ、スループットの向上を図ることができる。また、少なくとも第一および第二の化学吸着層に対してプラズマ処理を行って所望の膜厚を有する成膜を行うため、化学吸着層の下地層に対してプラズマによるダメージを与えるおそれは低減する。したがって、全体として高品質な膜を成膜することができる。

### 図面の簡単な説明

[0021] [図1] MOS型半導体素子の一部を示す概略断面図である。

[図2] この発明の一実施形態に係る成膜方法に用いられるプラズマ処理装置の要部を示す概略断面図である。

[図3] 図2に示すプラズマ処理装置に含まれるスロットアンテナ板を板厚方向から見た図である。

[図4] 誘電体窓の下面からの距離とプラズマの電子温度との関係を示すグラフである。

[図5] 誘電体窓の下面からの距離とプラズマの電子密度との関係を示すグラフである。

[図6] この発明の一実施形態に係る成膜方法のうち、代表的な工程を示すフローチャートである。

[図7] 窒化膜厚と窒化時間との関係を示すグラフである。

[図8] 酸化膜厚と酸化時間との関係を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0022] 以下、この発明の実施の形態を、図面を参照して説明する。まず、この発

明の一実施形態に係る成膜方法によって成膜される膜を有する半導体素子の構成について説明する。図1は、この発明の一実施形態に係る成膜方法によって成膜される膜を有するMOS型半導体素子の一部を示す概略断面図である。なお、図1に示すMOS型半導体素子において、導電層をハッチングで示している。

[0023] 図1を参照して、MOS型半導体素子11には、シリコン基板12上に、素子分離領域13、p型ウェル14a、n型ウェル14b、高濃度n型不純物拡散領域15a、高濃度p型不純物拡散領域15b、n型不純物拡散領域16a、p型不純物拡散領域16b、およびゲート酸化膜17が形成されている。ゲート酸化膜17を間に挟むように形成される高濃度n型不純物拡散領域15aおよび高濃度p型不純物拡散領域15bのいずれか一方は、ドレインとなり、他方はソースとなる。

[0024] また、ゲート酸化膜17の上には、導電層となるゲート電極18が形成されており、ゲート電極18の側部には、絶縁膜となるゲート側壁部19が形成される。さらに、上記したゲート電極18等が形成されたシリコン基板12の上には、絶縁膜21が形成される。絶縁膜21には、高濃度n型不純物拡散領域15aおよび高濃度p型不純物拡散領域15bに連なるコンタクトホール22が形成され、コンタクトホール22内には穴埋め電極23が形成される。さらにその上に導電層となるメタル配線層24が形成される。さらに、絶縁層となる層間絶縁膜（図示せず）および導電層となるメタル配線層を交互に形成し、最後に外部との接点となるパッド（図示せず）を形成する。このようにMOS型半導体素子11が形成されている。

[0025] この発明の一実施形態に係る成膜方法によって成膜される膜を有する半導体素子には、後述するように、被処理基板上に第一および第二の原料ガスによって吸着させて化学吸着層を形成し、第一および第二の原料ガスによって吸着して形成した複層の化学吸着層に対してプラズマ処理を行うことで形成されたシリコン酸化膜が、例えば、ゲート酸化膜17として含まれる。また、この発明の一実施形態に係る成膜方法によって成膜される絶縁膜は、上記

したゲート酸化膜を構成するシリコン酸化膜であって、被処理基板上に第一および第二の原料ガスによって吸着させて化学吸着層を形成し、第一および第二の原料ガスによって吸着させて形成される複層の化学吸着層に対してプラズマ処理することにより成膜されている。

[0026] 次に、この発明の一実施形態に係る成膜方法に用いられるプラズマ処理装置の構成および動作について説明する。

[0027] 図2は、この発明の一実施形態に係る成膜方法に用いられるプラズマ処理装置の要部を示す概略断面図である。また、図3は、図2に示すプラズマ処理装置に含まれるスロットアンテナ板を下方側、すなわち、図2中の矢印111の方向から見た図である。なお、図2において、理解の容易の観点から、部材の一部のハッチングを省略している。

[0028] 図2および図3を参照して、プラズマ処理装置31は、その内部で被処理基板Wにプラズマ処理を行う処理容器32と、処理容器32内にプラズマ励起用のガスやプラズマ処理に用いられる材料ガス、ALDにおける原料ガス等を供給するガス供給部33と、その上で被処理基板Wを支持する円板状の支持台34と、マイクロ波を用い、処理容器32内にプラズマを発生させるプラズマ発生機構39と、プラズマ処理装置31全体の動作を制御する制御部（図示せず）とを備える。制御部は、ガス供給部33におけるガス流量、処理容器32内の圧力等、プラズマ処理装置31全体の制御を行う。

[0029] 処理容器32は、支持台34の下方側に位置する底部41と、底部41の外周から上方向に延びる側壁42とを含む。側壁42は、略円筒状である。処理容器32の底部41には、その一部を貫通するように排気用の排気孔43が設けられている。処理容器32の上部側は開口しており、処理容器32の上部側に配置される蓋部44、後述する誘電体窓36、および誘電体窓36と蓋部44との間に介在するシール部材としてのOリング45によって、処理容器32は密封可能に構成されている。

[0030] ガス供給部33は、被処理基板Wの中央に向かってガスを吹付ける第一のガス供給部46と、被処理基板Wの周辺側からガスを吹付ける第二のガス供

給部 4 7 とを含む。第一のガス供給部 4 6 においてガスを供給するガス供給孔 3 0 は、誘電体窓 3 6 の径方向中央であって、支持台 3 4 と対向する対向面となる誘電体窓 3 6 の下面 4 8 よりも誘電体窓 3 6 の内方側に後退した位置に設けられている。第一のガス供給部 4 6 は、第一のガス供給部 4 6 に接続されたガス供給系 4 9 により流量等を調整しながらプラズマ励起用の不活性ガスやプラズマ処理用の材料ガス、A L D 用の原料ガス等を供給する。第二のガス供給部 4 7 は、側壁 4 2 の上部側の一部において、処理容器 3 2 内にプラズマ励起用のガスや材料ガス、原料ガス等を供給する複数のガス供給孔 5 0 を設けることにより形成されている。複数のガス供給孔 5 0 は、周方向に等間隔に設けられている。第一のガス供給部 4 6 および第二のガス供給部 4 7 には、同じガス供給源から同じ種類のプラズマ励起用の不活性ガスや原料ガス等が供給される。なお、要求や制御内容に応じて、第一のガス供給部 4 6 および第二のガス供給部 4 7 から別のガスを供給することもでき、それらの流量比等を調整することもできる。

[0031] 支持台 3 4 には、R F ( r a d i o f r e q u e n c y ) バイアス用の高周波電源 5 8 がマッチングユニット 5 9 を介して支持台 3 4 内の電極 6 1 に電氣的に接続されている。この高周波電源 5 8 は、例えば、1 3 . 5 6 M H z の高周波を所定の電力（バイアスパワー）で出力可能である。マッチングユニット 5 9 は、高周波電源 5 8 側のインピーダンスと、主に電極 6 1、プラズマ、処理容器 3 2 といった負荷側のインピーダンスとの間で整合をとるための整合器を収容しており、この整合器の中には、整合器を保護するためのブロッキングコンデンサが含まれている。

[0032] 支持台 3 4 は、静電チャック（図示せず）により、その上に被処理基板 W を支持可能である。また、支持台 3 4 は、加熱のための温度調整機構等を備え、例えば、支持台 3 4 の内部に設けられたヒータ 2 9 により所望の温度に設定可能である。支持台 3 4 は、底部 4 1 の下方側から垂直上方に延びる絶縁性の筒状支持部 5 1 に支持されている。上記した排気孔 4 3 は、筒状支持部 5 1 の外周に沿って処理容器 3 2 の底部 4 1 の一部を貫通するように設け

られている。排気孔 43 を囲むように下方側に突出する排気室（図示せず）が設けられ、排気室に接続する排気管（図示せず）を介して排気装置（図示せず）が接続されている。排気装置は、ターボ分子ポンプなどの真空ポンプを有している。排気装置により、処理容器 32 内を所定の圧力まで減圧することができる。

[0033] プラズマ発生機構 39 は、処理容器 32 の上部および外部に設けられる。プラズマ発生機構 39 は、プラズマ励起用のマイクロ波を発生させるマイクロ波発生器 35 と、支持台 34 と対向する位置に配置され、マイクロ波発生器 35 により発生させたマイクロ波を処理容器 32 内に導入する誘電体窓 36 と、複数のスロット 40（図 2 参照）が設けられて構成しており、誘電体窓 36 の上方側に配置され、マイクロ波を誘電体窓 36 に放射するスロットアンテナ板 37 と、スロットアンテナ板 37 の上方側に配置され、後述する同軸導波管 56 により導入されたマイクロ波を径方向に伝播する誘電体部材 38 とを含む。

[0034] マッチング機構 53 を有するマイクロ波発生器 35 は、導波管 55 およびモード変換器 54 を介して、マイクロ波を導入する同軸導波管 56 の上部に接続されている。例えば、マイクロ波発生器 35 で発生させた TE モードのマイクロ波は、導波管 55 を通り、モード変換器 54 により TEM モードへ変換され、同軸導波管 56 を伝播する。マイクロ波発生器 35 において発生させるマイクロ波の周波数としては、例えば、2.45 GHz が選択される。

[0035] 誘電体窓 36 は、略円板状であって、誘電体で構成されている。誘電体窓 36 の下面 48 の一部には、導入されたマイクロ波による定在波の発生を容易にするためのテーパ状に凹んだ環状の凹部 57 が設けられている。この凹部 57 により、誘電体窓 36 の下部側にマイクロ波によるプラズマを効率的に生成することができる。なお、誘電体窓 36 の具体的な材質としては、石英やアルミナ等が挙げられる。

[0036] スロットアンテナ板 37 は、金属製の薄板状であって、円板状である。複

数の長孔状のスロット40については、図2に示すように、一対のスロット40が略ハの字状に直交するように設けられており、一対をなしたスロット40が周方向に所定の間隔を開けて同心円状に設けられている。また、径方向においても、複数の一対のスロット40が所定の間隔を開けて同心円状に設けられている。

[0037] マイクロ波発生器35により発生させたマイクロ波は、同軸導波管56を通して、誘電体部材38に伝播される。マイクロ波は、その内部に冷媒等を循環させる循環路60を有し、スロットアンテナ板37、誘電体窓36、誘電体部材38等の温度調整を行なう冷却ジャケット52とスロットアンテナ板37に挟まれた誘電体部材38の内部を径方向外側に向かって放射状に広がり、スロットアンテナ板37に設けられた複数のスロット40から誘電体窓36を透過して処理容器32内に導入される。マイクロ波は、誘電体窓36の直下に電界を生じさせ、処理容器32内にプラズマを生成させる。すなわち、プラズマ処理装置31において処理に供されるマイクロ波プラズマは、上記した構成の冷却ジャケット52、スロットアンテナ板37および誘電体部材38からなるラジアルラインスロットアンテナ(RLSA: Radial Line Slot Antenna)から放射されるマイクロ波により処理容器32内に生成される。なお、以下の説明においては、このようにして生成されたプラズマを、RLSAプラズマという場合がある。

[0038] 図4は、プラズマ処理装置31においてプラズマを発生させた際の処理容器32内における誘電体窓36の下面48からの距離とプラズマの電子温度との関係を示すグラフである。図5は、プラズマ処理装置31においてプラズマを発生させた際の処理容器32内における誘電体窓36の下面48からの距離とプラズマの電子密度との関係を示すグラフである。

[0039] 図4および図5を参照して、誘電体窓36の直下の領域、具体的には、図4に一点鎖線で示すおおよそ10mm程度までの領域26は、いわゆるプラズマ生成領域と呼ばれる。この領域26においては、電子温度が高く、電子密度が $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ よりも大きい。一方、二点鎖線で示す10mmを越

える領域 27 は、プラズマ拡散領域と呼ばれる。この領域 27 においては、電子温度が  $1.0 \sim 1.3 \text{ eV}$  程度、少なくとも  $1.5 \text{ eV}$  よりも低く、電子密度が  $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  程度、少なくとも  $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  よりも高い。後述する被処理基板 W に対するプラズマ処理は、例えば、このようなプラズマ拡散領域で行われる。すなわち、プラズマ処理は、被処理基板 W の表面近傍において、プラズマの電子温度が  $1.5 \text{ eV}$  よりも低く、かつプラズマの電子密度が  $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  よりも高いマイクロ波プラズマを用いることが望ましい。

[0040] 次に、この発明の一実施形態に係る成膜方法について説明する。図 6 は、この発明の一実施形態に係る成膜方法のうち、代表的な工程を示すフローチャートである。なお、後述するプラズマ処理時における支持台 34 の温度は、例えば、 $300 \sim 400^\circ\text{C}$  の間の任意の温度が選択される。また、ここでは、成膜については、シリコン窒化膜（SiN 膜）を形成するものとする。

[0041] 通常、被処理基板 W の表面において、例えば自然酸化膜、有機物等が付着していると、被処理基板 W 上に例えば、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ （ヘキサクロロジシラン（以下、「HCD」ということもある）を含むガスの原料ガスを供給しても、原料ガスの化学吸着層が形成されないことがある。この場合、処理容器 32 内に水素プラズマを発生させて、被処理基板 W の表面について、水素で終端させることが良い。このような問題は、製膜する膜の均一性や膜質が悪化する可能性がある。したがって、上記のように前処理工程を行うことで、被処理基板 W の表面状態を改善することができる。前処理工程は、被処理基板 W の種類、成膜する膜種、求められる膜質に応じて適宜変更することができる。例えば、被処理基板 W が Si 基板の場合、化学吸着を行わず、被処理基板 W に対し、プラズマを用いて直接窒化処理を行ってもよいし、被処理基板 W に紫外線を照射することで、有機物除去を行ってもよい。なお、前処理工程は、必要に応じて行われる任意の工程であって、省略することもできる。

[0042] 次に、支持台 34 上に被処理基板 W を静電チャックにより支持させる。そして、被処理基板 W の表面にガス供給部 46、47 から、塩素系ガス、例え

ば、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  (HCD) を含む第一の原料ガスを供給し、第一の原料ガスにより吸着される第一の化学吸着層を形成する (図6 (A))。そうすると、上記前処理をした場合、被処理基板Wの表面は水素終端となっているため、被処理基板Wの表面のH (水素) と $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  (HCD) のCl (塩素) とが反応し、 $\text{HCl}$  となって脱離する。そして、被処理基板Wの表面において、 $\text{SiCl}_3$  が化学吸着することにより、第一の化学吸着層が形成される。この場合、被処理基板Wの表面においては、塩素で終端している。

[0043] 次に、処理容器32内において、不要に残留する第一の原料ガスの排気を行う (図6 (B))。処理容器32内の第一の原料ガスの排気については、ガス供給部46、47から排気用のパージガスを供給しつつ、排気孔43から処理容器32内のガスを除去することができる。パージガスとしては、例えば、アルゴン (Ar) ガスが用いられる。この第一の原料ガスの排気工程により、化学吸着層の上に物理吸着した第一の原料ガスや、処理容器32内に余剰に存在する第一の原料ガスが、処理容器32内から効率良く早く取り除かれる。

[0044] 次に、ガス供給部46、47から第一の原料ガスとは異なる第二の原料ガス、例えば、水素結合を有するガスの $\text{SiH}_4$  (シラン) ガスを供給し、第一の化学吸着層の上に、第二の原料ガスにより吸着される第二の化学吸着層を形成する (図6 (C))。この場合、被処理基板Wの表面のCl (塩素) と、第二の原料ガスとしての $\text{SiH}_4$  のHとが反応し、 $\text{HCl}$  となって脱離する。そして、被処理基板Wの表面において、Si化合物 ( $\text{SiH}$ 、 $\text{SiH}_2$ 、 $\text{SiH}_3$  等の $\text{SiH}_x$ ) が化学吸着することにより、第二の化学吸着層が形成される。この場合、被処理基板Wの表面においては、水素で終端している。

[0045] 次に、処理容器32内において、第二の原料ガスの排気を行う (図6 (D))。処理容器32内の第二の原料ガスの排気については、上記した第一の原料ガスの排気と同様に、ガス供給部46、47から排気用のパージガスを供給しつつ、排気孔43から処理容器32内のガスを除去することができる。

[0046] このようにして、第一の原料ガスの供給による第一の化学吸着層の形成および第二の原料ガスの供給による第二の化学吸着層の形成を行う。そして、この図6（A）～図6（D）に示す工程、すなわち、第一および第二の原料ガスの化学吸着層の形成を、交互に複数回行い、プラズマ処理を行うのに所望の膜厚を形成することができる。例えば、0.2～20 nmの膜厚が良い。

[0047] 次に、第一および第二の化学吸着層の形成を交互に複数回行い所望の膜厚を形成し、第一および第二の化学吸着層に対して、窒素含有ガスのプラズマによりプラズマ処理を行う（図6（E））。この場合、上記したプラズマ処理装置31により生成したマイクロ波プラズマを用いて、プラズマ窒化処理を行う。具体的には、ガス供給部46、47からプラズマ処理用のガス等、例えば、プラズマ励起用のガスとしてアルゴン（Ar）ガスと窒素含有ガスとしてアンモニア（NH<sub>3</sub>）ガスを供給して窒素含有ガスのプラズマを生成し、窒素含有ガスのプラズマにより、第一および第二の化学吸着層のプラズマ窒化処理を行う。

[0048] また、酸化膜を形成する場合は、プラズマ励起用のガスとしてアルゴン（Ar）ガスと酸素（O<sub>2</sub>）ガスとの混合ガスを用いてプラズマ酸化処理を行う。

[0049] このプラズマ処理の後、プラズマ処理用のガスを排気する（図6（F））。そして、再び、図6（A）～図6（F）の工程を繰り返し、所望の膜厚の窒化膜を得る。

[0050] このように構成することにより、第一および第二の原料ガスを供給し、形成された第一および第二の化学吸着層に対して、プラズマ処理を行うので、所望の膜厚の成膜を行うに際し、プラズマ処理の回数を少なくすることができる。また、化学吸着層の下地層に対してプラズマによるダメージを与えるおそれは低減する。したがって、高品質な膜を成膜することができる。

[0051] この場合、比較的低温でALDを行うことができ、熱ALDのように、6

00℃以上とするような処理を行う必要がないので、低温で高品質な膜を成膜することができると共に、低融点金属を用いた半導体素子の製造等において、製造工程の自由化を図ることができる。

[0052] ここで、ALDのガスとして、例えば、BTBAS (bis-tertiaryl-buthyl-amino-silane) を含むガスを用いる場合がある。しかし、このようなBTBASのような比較的分子量の大きな分子を含むガスについては、総じて高価であり、少なくとも上記した比較的分子量のヘキサクロロジシランやシランを含むガスよりも高価である。したがって、このような高価なガスを、上記した成膜において多量に用いることは、コストの面を考慮すると、不利である。特に、処理容器内において供給される原料ガスについては、化学吸着されず、余剰となって最終的に排気されるものが比較的多い。このような観点から、上記したヘキサクロロジシランを含むガスやシランを含むガスを用いるのが、コストダウンの観点から、有利である。

[0053] この場合、マイクロ波プラズマは、ラジアルラインスロットアンテナ (RLSA) により生成されている。そうすると、成膜時におけるプラズマダメージを大きく低減することができる。したがって、このような成膜方法によると、高品質な膜を形成することができる。すなわち、RLSAから放出されたマイクロ波によって生成されるプラズマを用いているため、生成されるプラズマにおいて、電子温度の比較的低いもので処理が行われる。また、主としてラジカルが生成されるため、ラジカルを用いて窒化処理が行われる。そうすると、窒化膜を形成する際に、下地層に対するチャージングダメージやイオン照射等による物理的なダメージを大きく低減することができる。したがって、高品質な膜を成膜することができる。

[0054] なお、第一の原料ガスとしては、上記した $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ の他に、塩素系ガスとして $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 等が使用できる。また、塩化アルミニウムを含むガスや、 $\text{Ge}_2\text{Cl}_6$ を含むガスが用いられる。第二の原料ガスとしては、具体的には、上記した $\text{SiH}_4$ の他に、水素系ガスとして $\text{Si}$

$\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_3\text{H}_8$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、トリメチルアルミニウム (TMAI : Trimethyl Aluminium) を含むガスや  $\text{GeH}_4$  を含むガスが用いられる。また、第二の原料ガスとしては、アミノ基を有するガスや、メチル基やエチル基等、アルキル基を有するガスが用いられる。具体的な組み合わせの一例としては、第一の原料ガスとして塩化アルミニウムを含むガスを用い、第二の原料ガスとしてトリメチルアルミニウムを含むガスを用いるパターン、第一の原料ガスとして  $\text{Ge}_2\text{Cl}_6$  を含むガスを用い、第二の原料ガスとして  $\text{GeH}_4$  を含むガスを用いるパターン等がある。また、形成される膜としては、窒化膜および酸化膜がある。具体的には、酸化ケイ素膜、窒化ケイ素膜、酸化アルミニウム膜、窒化アルミニウム膜、酸化ガリウム膜、窒化ガリウム膜、酸化ハフニウム膜、窒化ハフニウム膜、酸化ルテニウム膜、窒化ルテニウム膜等がある。

[0055] ここで、窒化膜の膜厚と窒化時間との関係について説明する。図7は、窒化膜厚と窒化時間との関係を示すグラフである。図7において、縦軸は、窒化膜厚 (Å (オングストローム)) を示し、横軸は、窒化時間 (分) を示す。

[0056] 図7を参照して、窒化時間が1分程度、10分程度、20分程度において、窒化膜厚、すなわち、プラズマ処理により窒化ができる膜厚は、12~14オングストロームの間である。すなわち、プラズマ処理における窒化においては、時間に起因する要素は少なく、化学吸着層を上記した膜厚の範囲内として短いプラズマ窒化処理時間で窒化処理を行うことができる。したがって、上記した工程において、成膜工程の初期では、被処理基板Wへの影響を考慮して、12~14オングストローム程度の化学吸着層を形成した後、プラズマ窒化処理を行ってもよい。このようにすると、化学吸着層の下地層が窒化されるおそれを低減することができる。それ以降の工程では、確実に化学吸着層を窒化するため12オングストローム以下の化学吸着層を形成した後、プラズマ窒化を行うというサイクルを繰り返し、所望の膜厚の窒化膜を得ることにより、高品質な膜を効率的に得ることができる。

[0057] 次に、酸化膜の膜厚と酸化時間との関係について説明する。図8は、酸化膜厚と酸化時間との関係を示すグラフである。図8において、縦軸は、酸化膜厚（Å（オングストローム））を示し、横軸は、酸化時間（秒）を示す。

[0058] 図8を参照すると、酸化時間が長くなるにつれ、酸化膜厚が厚くなっていることが把握できる。すなわち、プラズマ酸化においては、化学吸着層を任意の厚さまで形成し、その後、厚さに応じた時間のプラズマ酸化処理を行うことにより、適切に成膜を行うことができる。なお、プラズマ窒化と比較して、プラズマ酸化については、時間効率が10分の1程度である。

[0059] なお、成膜におけるプロセス条件については、吸着工程として、室温～600℃未満の温度範囲が良く、好ましくは、200～400℃の温度範囲である。また、成膜における圧力の範囲としては、0.1～10 Torrの範囲が主に採用され、さらに、窒化膜の成膜の場合は3～8 Torr、酸化膜の成膜の場合は50～500 mTorrの範囲が主に採用される。

[0060] ここで、以下に示す表1を参照して、窒化膜の成膜における具体的なプロセスを説明する。表1は、窒化膜を成膜する際の具体的な工程の一部を示すものである。

[0061]

[表1]

| ステップ | 工程      | ガス流量<br>(sccm) |                             |                 |                |      | 圧力<br>(Torr) | マイクロ<br>波電力<br>(W) | 表面状態 |
|------|---------|----------------|-----------------------------|-----------------|----------------|------|--------------|--------------------|------|
|      |         | Cl系ガス<br>(HCD) | H系ガス<br>(SiH <sub>4</sub> ) | NH <sub>3</sub> | N <sub>2</sub> | Ar   |              |                    |      |
| 1    | 初期窒化    | —              | —                           | 400             | 900            | 1200 | 5            | 4000               | H終端  |
| 2    | Cl系ガス吸着 | 100            | —                           | —               | —              | 1000 | 1            | —                  | Cl終端 |
| 3    | 排気      | —              | —                           | —               | —              | —    | —            | —                  | Cl終端 |
| 4    | H系ガス吸着  | —              | 100                         | —               | —              | 1000 | 1            | —                  | H終端  |
| 5    | 排気      | —              | —                           | —               | —              | —    | —            | —                  | H終端  |
| 6    | Cl系ガス吸着 | 100            | —                           | —               | —              | 1000 | 1            | —                  | Cl終端 |
| 7    | 排気      | —              | —                           | —               | —              | —    | —            | —                  | Cl終端 |
| 8    | H系ガス吸着  | —              | 100                         | —               | —              | 1000 | 1            | —                  | H終端  |
| 9    | 排気      | —              | —                           | —               | —              | —    | —            | —                  | H終端  |
| 10   | Cl系ガス吸着 | 100            | —                           | —               | —              | 1000 | 1            | —                  | Cl終端 |
| 11   | 排気      | —              | —                           | —               | —              | —    | —            | —                  | Cl終端 |
| 12   | H系ガス吸着  | —              | 100                         | —               | —              | 1000 | 1            | —                  | H終端  |
| 13   | 排気      | —              | —                           | —               | —              | —    | —            | —                  | H終端  |
| 14   | 窒化      | —              | —                           | 400             | 900            | 1200 | 5            | 4000               | H終端  |
| 15   | Cl系ガス吸着 | 100            | —                           | —               | —              | 1000 | 1            | —                  | Cl終端 |
| 16   | 排気      | —              | —                           | —               | —              | —    | —            | —                  | Cl終端 |
| 17   | H系ガス吸着  | —              | 100                         | —               | —              | 1000 | 1            | —                  | H終端  |
| 18   | 排気      | —              | —                           | —               | —              | —    | —            | —                  | H終端  |
| 19   | Cl系ガス吸着 | 100            | —                           | —               | —              | 1000 | 1            | —                  | Cl終端 |
| 20   | 排気      | —              | —                           | —               | —              | —    | —            | —                  | Cl終端 |
| 21   | H系ガス吸着  | —              | 100                         | —               | —              | 1000 | 1            | —                  | H終端  |
| 22   | 排気      | —              | —                           | —               | —              | —    | —            | —                  | H終端  |
| 23   | Cl系ガス吸着 | 100            | —                           | —               | —              | 1000 | 1            | —                  | Cl終端 |
| 24   | 排気      | —              | —                           | —               | —              | —    | —            | —                  | Cl終端 |
| 25   | H系ガス吸着  | —              | 100                         | —               | —              | 1000 | 1            | —                  | H終端  |
| 26   | 排気      | —              | —                           | —               | —              | —    | —            | —                  | H終端  |
| 27   | 窒化      | —              | —                           | 400             | 900            | 1200 | 5            | 4000               | H終端  |

[0062] 表1においては、左の列から順に工程、供給するガスの流量、圧力、マイ

クロ波電力、およびその時の被処理基板の表面状態を示している。そして、上の行から下の行に向かってプロセスを進行させるものである。表1中の「ー」は、ガスを流していない状態や圧力を調整していない状態、マイクロ波電力を投入していない状態を示している。

[0063] まず、初期窒化工程（ステップ1）において、基板表面に対してプラズマ窒化を行う。この場合、 $\text{NH}_3$ ガスを400 sccm、 $\text{N}_2$ ガスを900 sccm、Arガスを1200 sccmの流量で供給し、圧力を5 Torrとし、マイクロ波電力を4000Wとして行う。この場合、被処理基板の表面状態は、H終端となる。また、基板表面が、原料ガスの供給による吸着層の形成が可能な状態であれば、この初期窒化工程（ステップ1）はなくても良い。基板表面に自然酸化膜や有機物が付着している場合は、水素プラズマ処理をして水素終端とするのが好ましい。

[0064] 次に、CⅠ系ガス吸着工程（ステップ2：第一の化学吸着層形成工程）において、CⅠ系ガス（第1の原料ガス）を供給して被処理基板の表面に第一の化学吸着層を形成する。この場合、Arガスを1000 sccm、CⅠ系ガスとしてのHCDガスを100 sccmの流量で供給し、圧力を1 Torrとする。その後、不要に残留する原料ガスの排気を行う（ステップ3）。このステップ2、3では、被処理基板の表面状態は、CⅠ終端となる。

[0065] その後、H系ガス吸着工程（ステップ4：第二の化学吸着層形成工程）において、H系ガス（第二の原料ガス）を供給して上記した第一の化学吸着層の上に第二の化学吸着層を形成する。この場合、Arガスを1000 sccm、H系ガスとしての $\text{SiH}_4$ ガスを100 sccmの流量で供給し、圧力を1 Torrとする。その後、不要に残留する原料ガスの排気を行う（ステップ5）。このステップ4、5では、被処理基板の表面状態は、H終端となる。

[0066] 次に、CⅠ系ガス吸着工程（ステップ6）において、再びCⅠ系ガスを供給し、第一の化学吸着層を形成する。この場合、ステップ2と同様に、Arガスを1000 sccmの流量、CⅠ系ガスとしてのHCDガスを100 s

ccmで供給し、圧力を1 Torrとする。その後、不要に残留する原料ガスの排気を行う（ステップ7）。このステップ6、7では、被処理基板の表面状態は、再びCⅠ終端となる。

[0067] その後、H系ガス吸着工程（ステップ8）において、再びH系ガスを供給し、第二の化学吸着層を形成する。この場合、ステップ4と同様に、Arガスを1000 sccm、H系ガスとしてのSiH<sub>4</sub>ガスを100 sccmの流量で供給し、圧力を1 Torrとする。その後、不要に残留する原料ガスの排気を行う（ステップ9）。このステップ8、9では、被処理基板の表面状態は、再びH終端となる。

[0068] 次に、CⅠ系ガス吸着工程（ステップ10）において、再びCⅠ系ガスを供給し、第一の化学吸着層を形成する。この場合、ステップ2、6と同様に、Arガスを1000 sccm、CⅠ系ガスとしてのHCDガスを100 sccmの流量で供給し、圧力を1 Torrとする。その後、不要に残留する原料ガスの排気を行う（ステップ11）。このステップ10、11では、被処理基板の表面状態は、再びCⅠ終端となる。

[0069] その後、H系ガス吸着工程（ステップ12）において、再びH系ガスを供給し、第二の化学吸着層を形成する。この場合、ステップ4、8と同様に、Arガスを1000 sccm、H系ガスとしてのSiH<sub>4</sub>ガスを100 sccmの流量で供給し、圧力を1 Torrとする。その後、不要に残留する原料ガスの排気を行う（ステップ13）。このステップ12、13では、被処理基板の表面状態は、再びH終端となる。

[0070] このようにして、ガス吸着工程における各工程間に排気工程を設けながら、CⅠ系ガスによる吸着、およびH系ガスによる吸着を交互に3回ずつ行う。この実施形態においては、3層ずつ交互にCⅠ系ガスの供給による第一の化学吸着層およびH系ガスの供給による第二の化学吸着層が形成され、第一の6原子層分の化学吸着層が吸着されることになる。

[0071] そして、6原子層分吸着された原子のプラズマによる窒化処理を行う（ステップ14）。窒化工程においては、NH<sub>3</sub>ガスを400 sccm、N<sub>2</sub>ガス

を900 s c c m、A r ガスを1200 s c c m 流し、圧力を5 T o r r とし、マイクロ波電力を4000 W として行う。このようにして、6 原子層分吸着された原子層のプラズマ窒化処理（第一の窒化膜形成）を行う。なお、この場合、被処理基板の表面状態は、H 終端となる。また、この場合のステップ2 ～ステップ14 の流れを、1 サイクルとする。

[0072] 更に、上記のステップ2 ～13 と同様にステップ15 ～ステップ26 を繰り返し、第一の窒化膜上に、第二の6 原子層分の化学吸着層を吸着させ、第二の6 原子層分の化学吸着層のプラズマ窒化を行う（ステップ27）。すなわち、ステップ15 ～ステップ27 が、次の1 サイクルとなる。このようにして、第二の窒化膜の形成を行う。

[0073] このようにして、第一の窒化膜の上に第二の窒化膜を形成し、所望の膜厚となるようにガス吸着およびプラズマ窒化の必要なサイクルを繰り返す。そして、被処理基板の上に形成された所望の膜厚を有する窒化膜を得る。

[0074] なお、上記の実施の形態において、第一の原料ガス供給工程と第二の原料ガス供給工程との間に、第一の原料ガス排気工程を含むこととしたが、これに限らず、第二の原料ガスの供給により第一の原料ガスの排気のみを行うよう構成してもよい。また、第二の原料ガス供給工程の後に第二の原料ガス排気工程を含むこととしたが、これに限らず、第一の原料ガス供給工程やプラズマ処理用のガス供給工程において、第二の原料ガスの排気のみを行うよう構成してもよい。

[0075] また、上記の実施の形態において、原料ガスを供給する工程を行う際に、支持台上を覆うカバー部材を配置させ、このカバー部材に覆われた空間において、原料ガスを供給するようにしてもよい。こうすることにより、原料ガスの量の低減や、時間短縮を図ることができ、より効率的に成膜することができる。

[0076] なお、上記の実施の形態において、第一および第二の原料ガスを交互に供給し、第一の原料ガスの供給による第一の化学吸着層および第二の原料ガスの供給による第二の化学吸着層を交互に形成することとしたが、これに限ら

ず、第一および第二の原料ガスと異なる第三の原料ガスをその間に供給し、第三の原料ガスの供給による第三の化学吸着層を形成することにしてもよい。さらには、他の異なる種類の原料ガスを用いることにしてもよい。すなわち、本願発明においては、少なくとも二種類の異なる原料ガスを供給し、化学吸着層を形成し、これをプラズマ処理して成膜するものである。

[0077] また、上記の実施の形態においては、スロットアンテナ板を用いたRLSAによるマイクロ波によりプラズマ処理を行うこととしたが、これに限らず、くし型のアンテナ部を有するマイクロ波プラズマ処理装置、マグネトロン型プラズマ処理装置を用いてもよい。

[0078] 以上、図面を参照してこの発明の実施形態を説明したが、この発明は、図示した実施形態のものに限定されない。図示した実施形態に対して、この発明と同一の範囲内において、あるいは均等の範囲内において、種々の修正や変形を加えることが可能である。

## 符号の説明

[0079] 11 MOS型半導体素子、12 シリコン基板、13 素子分離領域、14a p型ウェル、14b n型ウェル、15a 高濃度n型不純物拡散領域、15b 高濃度p型不純物拡散領域、16a n型不純物拡散領域、16b p型不純物拡散領域、17 ゲート酸化膜、18 ゲート電極、19 ゲート側壁部、21 絶縁膜、22 コンタクトホール、23 穴埋め電極、24 メタル配線層、26, 27 領域、29 ヒータ、30, 50 ガス供給孔、31 プラズマ処理装置、32 処理容器、33 ガス供給部、34 支持台、35 マイクロ波発生器、36 誘電体窓、37 スロットアンテナ板、38 誘電体部材、39 プラズマ発生機構、40 スロット孔、41 底部、42 側壁、43 排気孔、44 蓋部、45 オリング、46, 47 ガス供給部、48 下面、49 ガス供給系、51 筒状支持部、52 冷却ジャケット、53 マッチング機構、54 モード変換器、55 導波管、56 同軸導波管、57 凹部、58 高周波電源、59 マッチングユニット、60 循環路、61 電極。

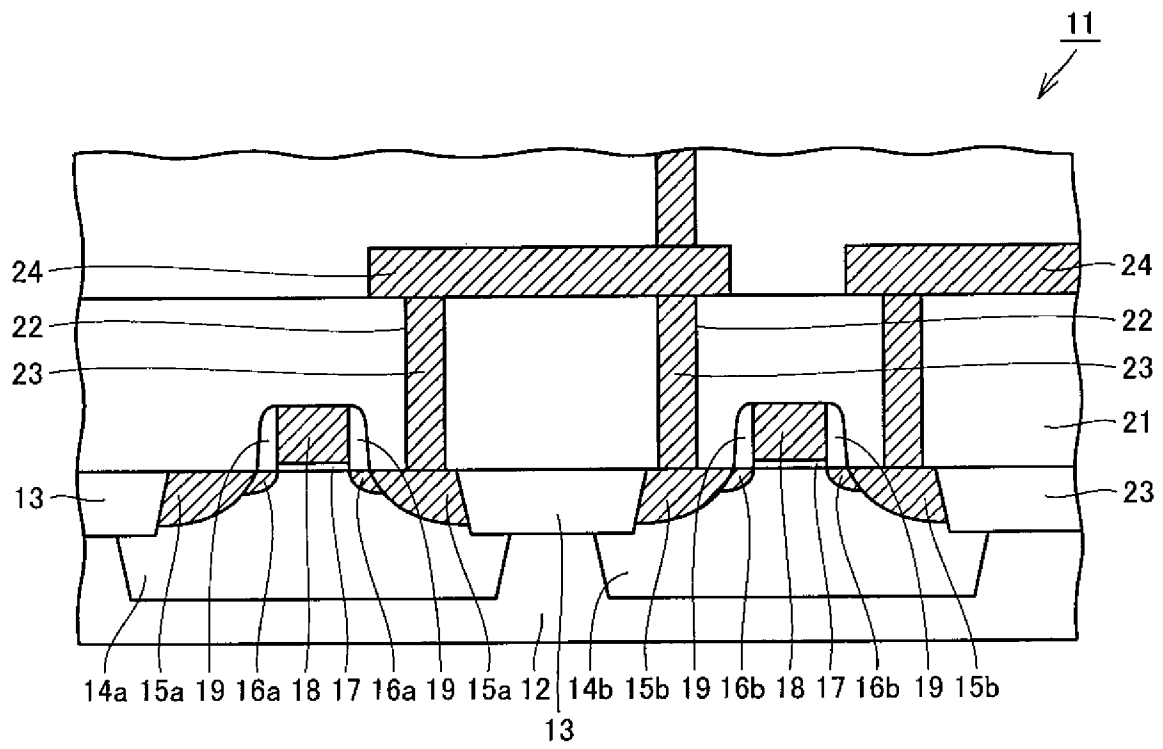
## 請求の範囲

- [請求項1] 被処理基板に成膜を行う成膜方法であって、  
前記被処理基板上に、第一の原料ガスを供給し、前記被処理基板上に第一の原料ガスにより吸着して第一の化学吸着層を形成する第一の原料ガス供給工程と、  
前記第一の化学吸着層が形成された前記被処理基板上に、前記第一の原料ガスとは異なる第二の原料ガスを供給し、前記第一の化学吸着層上に第二の原料ガスにより吸着して第二の化学吸着層を形成する第二の原料ガス供給工程と、  
マイクロ波プラズマを用い、少なくとも前記第一および第二の化学吸着層に対して、プラズマ処理を行うプラズマ処理工程とを含む、成膜方法。
- [請求項2] 前記第一の原料ガス供給工程の後であって前記第二の原料ガス供給工程の前に、前記第一の原料ガスの排気を行う第一の原料ガス排気工程を含む、請求項1に記載の成膜方法。
- [請求項3] 前記第二の原料ガス供給工程の後に、前記第二の原料ガスの排気を行う第二の原料ガス排気工程を含む、請求項1に記載の成膜方法。
- [請求項4] 前記第一の原料ガス供給工程は、ハロゲン化物を含むガスを供給する工程を含む、請求項1に記載の成膜方法。
- [請求項5] 前記第二の原料ガス供給工程は、水素結合を有するガスを供給する工程を含む、請求項1に記載の成膜方法。
- [請求項6] 前記第一の原料ガス供給工程は、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ （ヘキサクロロジシラン）を含むガスを供給する工程であり、  
前記第二の原料ガス供給工程は、 $\text{SiH}_4$ （シラン）を含むガスを供給する工程を含む、請求項5に記載の成膜方法。
- [請求項7] 前記マイクロ波プラズマは、ラジアルラインスロットアンテナ（RLSA）により生成されている、請求項1に記載の成膜方法。
- [請求項8] 前記プラズマ処理工程は、前記被処理基板の表面近傍において、プラ

ズマの電子温度が1.5 eVよりも低く、かつプラズマの電子密度が $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ よりも高いマイクロ波プラズマを用いた処理である、請求項1に記載の成膜方法。

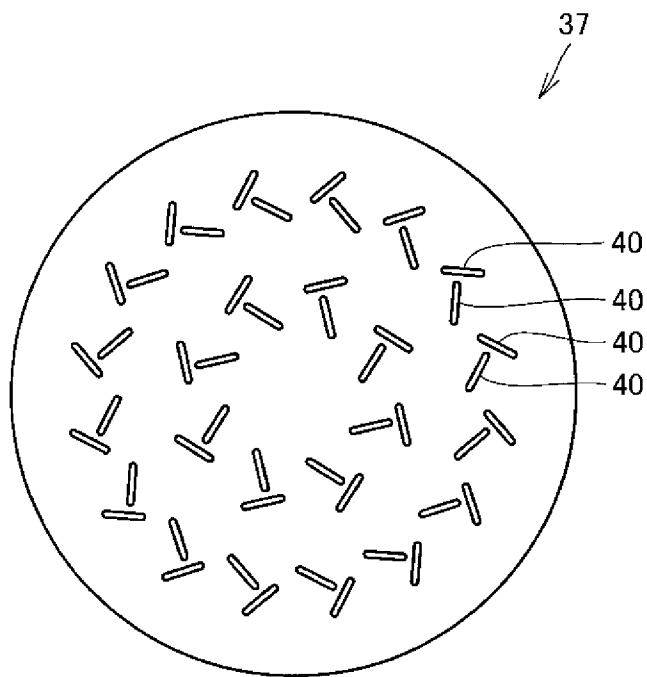
[請求項9] 窒化膜または酸化膜を成膜する、請求項1に記載の成膜方法。

[図1]

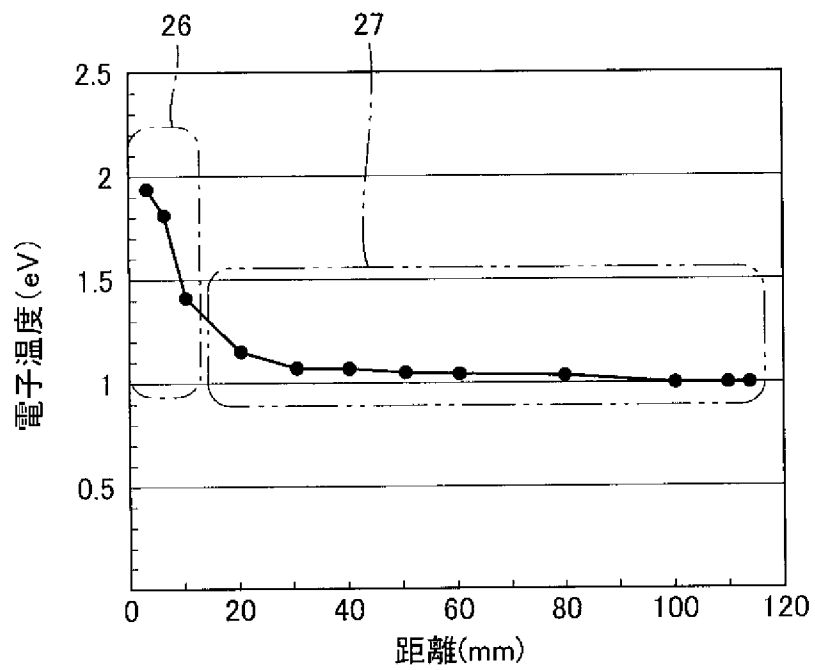




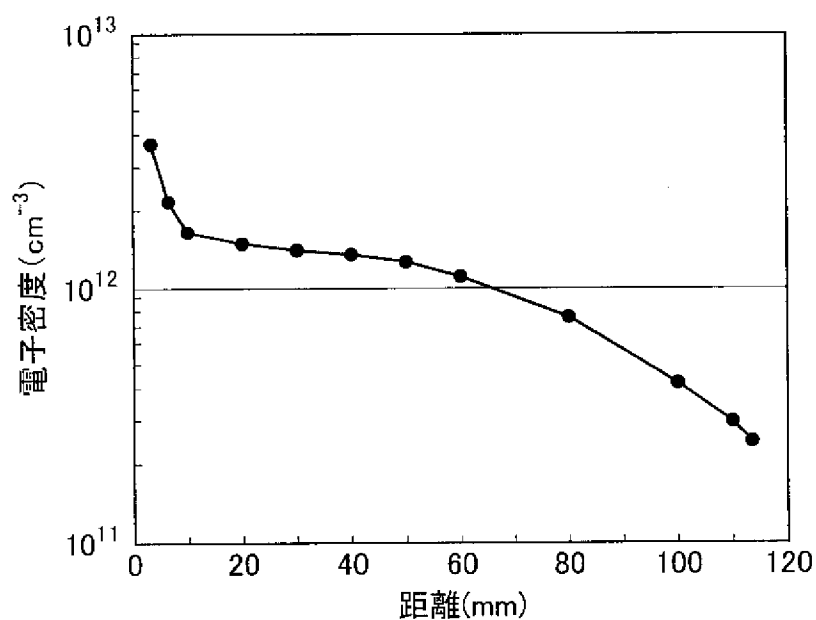
[図3]



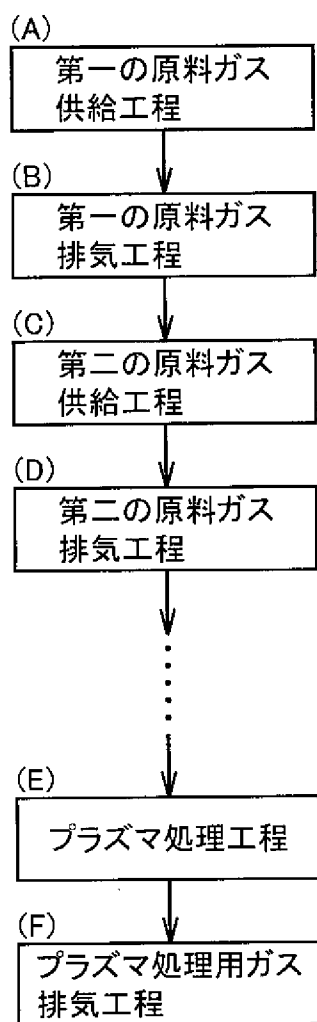
[図4]



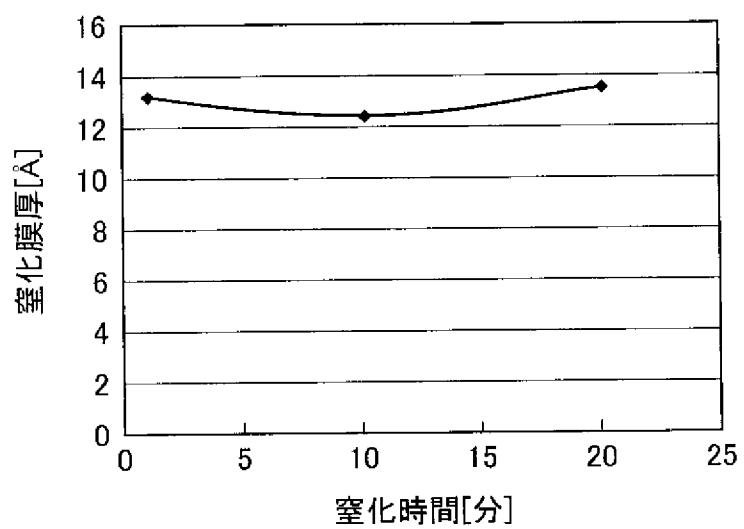
[図5]



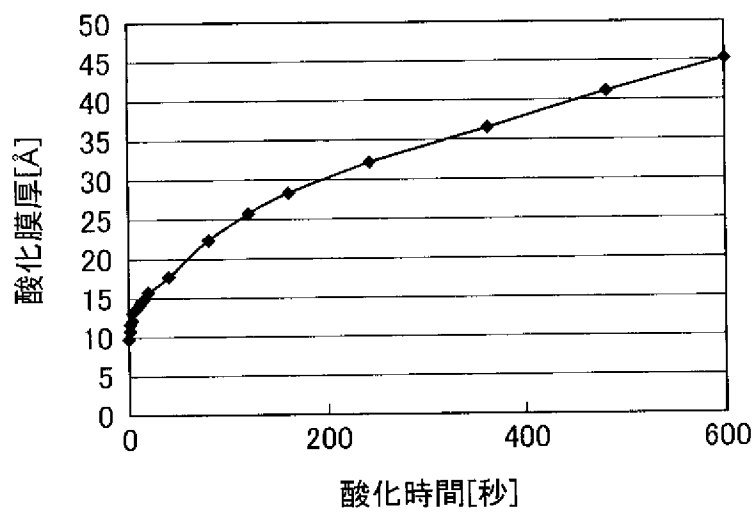
[図6]



[図7]



[図8]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060834

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/318(2006.01)i, C23C16/511(2006.01)i, C23C16/56(2006.01)i,  
H01L21/316(2006.01)i

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)

H01L21/318, C23C16/511, C23C16/56, H01L21/316

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 | 1996-2012 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2012 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2012 |

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. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| P, X      | WO 2011/125395 A1 (Hitachi Kokusai Electric Inc.),<br>13 October 2011 (13.10.2011),<br>fig. 3(b), 5(b); paragraphs [0045] to [0073],<br>[0088] to [0107]<br>(Family: none)                         | 1-5, 7-9              |
| Y<br>A    | WO 2006/088062 A1 (Hitachi Kokusai Electric Inc.),<br>24 August 2006 (24.08.2006),<br>fig. 1 to 31; paragraphs [0013] to [0148]<br>& US 2008/0124945 A1 & KR 10-2007-0088512 A<br>& CN 101032006 A | 1-5, 7-9<br>6         |

☒ 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  
31 May, 2012 (31.05.12)

Date of mailing of the international search report  
12 June, 2012 (12.06.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/060834

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                           | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | WO 2008/035678 A1 (Tokyo Electron Ltd.),<br>27 March 2008 (27.03.2008),<br>fig. 1; paragraph [0019]<br>& US 2009/0308840 A1 & CN 101517713 A<br>& KR 10-2009-0053823 A & TW 200830375 A                      | 1-5, 7-9              |
| A         | JP 2009-509039 A (Applied Materials Inc.),<br>05 March 2009 (05.03.2009),<br>fig. 1 to 2; paragraphs [0012] to [0068]<br>& US 2007/0065578 A1 & WO 2007/038050 A2<br>& KR 10-2008-0050510 A & CN 101553597 A | 1-9                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/318(2006.01)i, C23C16/511(2006.01)i, C23C16/56(2006.01)i, H01L21/316(2006.01)i

## 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 (I P C))

Int.Cl. H01L21/318, C23C16/511, C23C16/56, H01L21/316

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 2 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>請求項の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| P, X            | WO 2011/125395 A1 (株式会社日立国際電気) 2011.10.13, 図3(b), 図5(b), [0045] - [0073], [0088] - [0107] (ファミリーなし)                                   | 1-5, 7-9       |
| Y<br>A          | WO 2006/088062 A1 (株式会社日立国際電気) 2006.08.24, 図1-3<br>1, [0013] - [0148] & US 2008/0124945 A1<br>& KR 10-2007-0088512 A & CN 101032006 A | 1-5, 7-9<br>6  |

☒ 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

3 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

越本 秀幸

4 R

4 0 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1

| 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>請求項の番号 |
| Y                     | WO 2008/035678 A1 (東京エレクトロン株式会社) 2008.03.27, 図1,<br>[0019] & US 2009/0308840 A1 & CN 101517713 A<br>& KR 10-2009-0053823 A & TW 200830375 A                           | 1-5, 7-9       |
| A                     | JP 2009-509039 A (アプライド マテリアルズ インコーポレイテ<br>ッド) 2009.03.05, 図1-2, 【0012】-【0068】 & US<br>2007/0065578 A1 & WO 2007/038050 A2 & KR 10-2008-0050510 A & CN<br>101553597 A | 1-9            |