

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 5 月 26 日 (26.05.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/048337 A1

(51) 国際特許分類: H01L 21/31, 21/318

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/016588

(22) 国際出願日: 2004 年 11 月 9 日 (09.11.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2003-384713
2003 年 11 月 14 日 (14.11.2003) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED)
[JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井下田 真信 (IGETA, Masanobu) [JP/US]; 12203 ニューヨーク州アルバニー フラワー・ロード 255 番 ナノファブ 300 サウス テル テクノロジー センター アメリカ エルエルシー内 New York (US). 山崎 和良 (YAMAZAKI, Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 650 東京エレクトロン A T 株式会

社内 Yamanashi (JP). 青山 真太郎 (AOYAMA, Shintaro) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 650 東京エレクトロン A T 株式会社内 Yamanashi (JP). 神力 博 (SHINRIKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2702242 千葉県松戸市仲井町 2 丁目 30 番 10 号 Chiba (JP).

(74) 代理人: 伊東 忠彦 (ITO, Tadahiko); 〒1506032 東京都渋谷区恵比寿 4 丁目 20 番 3 号 恵比寿ガーデンプレイスタワー 32 階 Tokyo (JP).

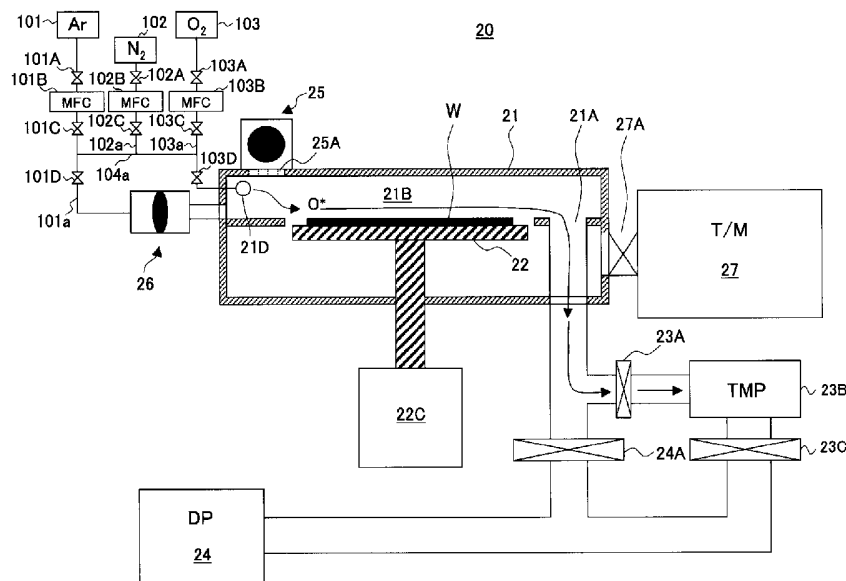
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM,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

(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), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PLASMA IGNITING METHOD AND SUBSTRATE PROCESSING METHOD

(54) 発明の名称: プラズマ着火方法および基板処理方法



(57) Abstract: A method to solve such a problem that plasma will not ignite in restarting operation of a processing container that has not been operated with the inside kept drawn to vacuum. Gas containing oxygen is passed in a processing container (21), and ultraviolet light is irradiated to the gas while gas inside the processing container (21) is being discharged. After that, a remote plasma source (26) is driven to ignite plasma.

[続葉有]

WO 2005/048337 A1



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。

(57) 要約:

処理容器内部を真空引きした状態で運転を停止していた場合などにおいて、運転を再開しようとしても、プラズマが容易に着火しない現象が生じる問題を解決する。

処理容器（21）中に酸素を含むガスを流通させ、前記処理容器（21）内部を排気しながら前記酸素を含むガスに紫外光を照射する。その後、リモートプラズマ源（26）を駆動して、プラズマを着火させる。

明 細 書

プラズマ着火方法および基板処理方法

技術分野

- [0001] 本発明は半導体装置の製造に係り、特に酸素ラジカルと窒素ラジカルを使う基板処理装置に関する。

背景技術

- [0002] 今日の超高速半導体装置では、微細化プロセスの進歩とともに、 $0.1\mu\text{m}$ 以下のゲート長が可能になりつつある。一般に微細化とともに半導体装置の動作速度は向上するが、このように非常に微細化された半導体装置では、ゲート絶縁膜の膜厚を、微細化によるゲート長の短縮に伴って、スケーリング則に従って減少させる必要がある。
- [0003] しかしゲート長が $0.1\mu\text{m}$ 以下になると、ゲート絶縁膜の厚さも、従来の熱酸化膜を使った場合、 $1\sim 2\text{nm}$ 、あるいはそれ以下に設定する必要があるが、このように非常に薄いゲート絶縁膜ではトンネル電流が増大し、その結果ゲートリーク電流が増大する問題を回避することができない。
- [0004] このような事情で従来より、比誘電率が熱酸化膜のものよりもはるかに大きく、このため実際の膜厚が大きくても SiO_2 膜に換算した場合の膜厚が小さい Ta_2O_5 や Al_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、さらには ZrSiO_4 あるいは HfSiO_4 のような高誘電体材料(いわゆるhigh-K材料)をゲート絶縁膜に対して適用することが提案されている。このような高誘電体材料を使うことにより、ゲート長が $0.1\mu\text{m}$ 以下と、非常に短い超高速半導体装置においても 10nm 程度の物理的膜厚のゲート絶縁膜を使うことができ、トンネル効果によるゲートリーク電流を抑制することができる。
- [0005] チャネル領域中のキャリアモビリティを向上させる観点からは、高誘電体ゲート酸化膜とシリコン基板との間に、 1nm 以下、好ましくは 0.8nm 以下の厚さのきわめて薄いベース酸化膜を介在させるのが好ましい。ベース酸化膜は非常に薄い必要があり、厚さが厚いと高誘電体膜をゲート絶縁膜に使った効果が相殺される。一方、かかる非常に薄いベース酸化膜は、シリコン基板表面を一様に覆う必要があり、また界面準

位等の欠陥を形成しないことが要求される。

- [0006] 従来より、薄いゲート酸化膜はシリコン基板の急速熱酸化(RTO)処理により形成されるのが一般的であるが、熱酸化膜を所望の1nm以下の厚さに形成しようとする、膜形成時の処理温度を低下させる必要がある。しかし、このように低温で形成された熱酸化膜は界面準位等の欠陥を含みやすく、高誘電体ゲート酸化膜のベース酸化膜としては不適當である。
- [0007] このような事情から、本発明の発明者は、WO03/04913A1号公報において、ベース酸化膜の形成に、低いラジカル密度のもとで高品質の酸化膜が低い成膜速度で形成できる紫外光励起酸素ラジカル(UV-O_2 ラジカル)基板処理装置を使うことを提案した。
- [0008] 図1は、前記従来の提案になる UV-O_2 ラジカル基板処理装置20の概略的な構成を示す。
- [0009] 図1を参照するに、基板処理装置20は、ヒータ(図示せず)を備えプロセス位置と基板搬入・搬出位置との間を上下動自在に設けられた基板保持台22を収納し、前記基板保持台22と共にプロセス空間21Bを画成する処理容器21を備えており、前記基板保持台22は駆動機構22Cにより回転される。なお、前記処理容器21の内壁面は石英ガラスよりなる内部ライナ(図示せず)により覆われており、これにより、露出金属面からの被処理基板の金属汚染を抑制している。
- [0010] 前記処理容器21はゲートバルブ27Aを介して基板搬送ユニット27に結合されており、前記基板保持台22が前記搬入・搬出位置に下降した状態において、前記ゲートバルブ27Aを介して基板搬送ユニット27から被処理基板Wが基板保持台22上に搬送され、また処理済みの基板Wが基板保持台22から基板搬送ユニット27に搬送される。
- [0011] 図1の基板処理装置20では、前記処理容器21のゲートバルブ27Aに近い部分に排気口21Aが形成されており、前記排気口21Aにはバルブ23AおよびAPC(自動圧力制御装置、図示せず)を介してターボ分子ポンプ(TMP)23Bが結合されている。前記ターボ分子ポンプ23Bには、さらにドライポンプ(DP)24がバルブ23Cを介して結合されており、前記ターボ分子ポンプ23Bおよびドライポンプ24を駆動すること

により、前記プロセス空間21Bの圧力を $1.33 \times 10^{-1} \sim 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ($10^{-3} \sim 10^{-6}$ Torr)まで減圧することが可能になる

一方、前記排気口21Aはバルブ24Aおよび別のAPC(図示せず)を介して直接にポンプ24に結合されており、前記バルブ24Aを開放することにより、前記プロセス空間21Bは、前記ポンプ24により $1.33 \text{ Pa} \sim 1.33 \text{ kPa}$ ($0.01 \sim 10 \text{ Torr}$)の圧力まで減圧される。

[0012] 前記処理容器21には、被処理基板Wを隔てて前記排気口21Aと対向する側に酸素ガスを供給される処理ガス供給ノズル21Dが設けられており、前記処理ガス供給ノズル21Dに供給された酸素ガスは、前記プロセス空間21B中を前記被処理基板Wの表面に沿って流れ、前記排気口21Aから排気される。

[0013] このように前記処理ガス供給ノズル21Dから供給された処理ガスを活性化し酸素ラジカルを生成させるため、図1の基板処理装置20では前記処理容器21上、前記処理ガス供給ノズル21Dと被処理基板Wとの間の領域に対応して石英窓25Aを有する、好ましくは波長が172nmのエキシマランプよりなる紫外光源25が設けられる。すなわち前記紫外光源25を駆動することにより前記処理ガス供給ノズル21Dからプロセス空間21Bに導入された酸素ガスが活性化され、その結果形成された酸素ラジカルが前記被処理基板Wの表面に沿って流れる。これにより、前記被処理基板Wの表面に、1nm以下の膜厚の、特に2〜3原子層分の厚さに相当する約0.4nmの膜厚のラジカル酸化膜を一様に形成することが可能になる。

[0014] この図1に示すラジカル酸化膜の形成工程では、前記バルブ24Aを閉じバルブ23Aを開放することにより、前記プロセス空間21Bは、酸素ラジカルによる基板の酸化処理に適した $1.33 \times 10^{-1} \sim 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ($10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ Torr}$)の圧力範囲まで減圧される。

[0015] また前記処理容器21には前記被処理基板Wに対して排気口21Aと対向する側にリモートプラズマ源26が形成されている。そこで前記リモートプラズマ源26にArなどの不活性ガスと共に窒素ガスを供給し、これをプラズマにより活性化することにより、窒素ラジカルを形成することが可能である。このようにして形成された窒素ラジカルは図2に示すように前記被処理基板Wの表面に沿って流れ、基板表面を窒化する。こ

の図2に示したプラズマ窒化処理の場合には、前記バルブ23Aを閉じ、バルブ24Aを開放することにより、前記プロセス空間21Bは、前記1. 33Pa〜1. 33kPa(0. 01〜10Torr)の圧力まで減圧される。このようなプラズマ窒化処理を行うことにより、先に図1の工程で形成されていた膜厚が0. 4nm前後の非常に薄い酸化膜を窒化処理することが可能になる。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0016] ところで、このような基板処理装置20では、2〜3日間あるいはそれ以上の期間、前記処理容器21内部を真空引きした状態で運転を停止していた場合、あるいはメンテナンスなどのため前記処理容器21を大気開放した場合などにおいて、運転を再開しようとしても、プラズマが容易に着火しない現象が生じるのが見出された。

[0017] プラズマを着火させるためには、前記処理容器21内部を2〜3時間にわたり、繰り返しパージする必要があったが、このような長時間にわたるパージ工程は、基板処理効率を大きく低下させる。

特許文献1:WO03/04913A1号公報

特許文献2:特表2002-517914号公報

特許文献3:特開平11-71680号公報

特許文献4:特開平5-198515号公報

課題を解決するための手段

[0018] そこで本発明は上記の問題点を解決した、新規で有用なプラズマ着火方法および基板処理方法を提供することを概括的課題とする。

[0019] 本発明のより具体的な課題は、プラズマ着火を効率的に実現できるプラズマ着火方法、およびかかるプラズマ着火方法を使った基板処理方法を提供することにある。

[0020] 本発明の他の課題は、
処理容器に設けられたプラズマ源においてプラズマを着火させるプラズマ着火方法であって、
処理容器中に酸素を含むガスを流通させる工程と、
前記処理容器中において、前記処理容器内部を排気しながら前記酸素を含むガ

スに紫外光を照射する工程と、

前記紫外光を照射する工程の後で、前記プラズマ源を駆動する工程とよりなるプラズマ着火方法を提供することにある。

[0021] 本発明の他の課題は、

処理容器に設けられたプラズマ源においてプラズマを着火させるプラズマ着火工程を含む基板処理方法であって、

処理容器中に酸素を含むガスを流通させる工程と、

前記処理容器中において、前記処理容器内部を排気しながら前記酸素を含むガスに紫外光を照射する工程と、

前記紫外光を照射する工程の後で、前記プラズマ源を駆動することにより、プラズマを着火する工程と、

前記処理容器中において処理ガスを導入し、前記プラズマにより前記処理ガスを励起し、ラジカルを形成する工程と、

前記ラジカルにより、被処理基板表面を処理する工程とよりなる基板処理方法を提供することにある。

[0022] 本発明の他の課題は、

プラズマ源に希ガスを供給し、プラズマを形成する工程と、

前記プラズマが形成された後、前記プラズマ源に処理ガスを供給し、前記プラズマにより前記処理ガスの活性種を形成する工程と、

前記活性種を、前記被処理基板の表面に沿って流し、前記被処理基板の表面を前記活性種により処理する工程とよりなる基板処理方法において、

前記プラズマを形成する工程の後、前記処理ガスを供給する工程の前に、前記プラズマ源に前記処理ガスを供給する配管より前記処理ガスを除去する工程を含み、

さらに前記処理ガスを供給する工程は、前記処理ガスの流量を所定流量まで徐々に増大させる工程を含み、

前記処理ガスの流量を増大させる工程は、前記窒素ガス流量が前記所定流量に達するまでの間に前記被処理基板が少なくとも1回転するように実行される基板処理方法を提供することにある。

[0023] 本発明の他の課題は、

処理容器内部において、酸素を含むガスを紫外光により励起し、ラジカルを形成する工程と、

前記処理容器内部において、前記ラジカルにより被処理基板表面を処理する工程とよりなる基板処理方法において、

前記被処理基板表面を処理する工程を所定回数繰り返した後、前記処理容器内部に窒素ラジカルを導入する工程と、前記処理容器内部を排気する工程とをさらに含む基板処理方法を提供することにある。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、処理容器上に設けられたプラズマ源においてプラズマを着火させるプラズマ着火方法およびかかる着火方法を使った基板処理方法において、処理容器中に酸素を含むガスを流通させ、前記処理容器中において、前記処理容器内部を排気しながら前記酸素を含むガスに紫外光を照射し、前記プラズマ源を駆動することにより、処理容器内壁に付着していた水分が脱離し、プラズマの着火が容易になる。

[0025] また本発明によれば、プラズマ源に希ガスを供給し、プラズマを形成する工程と、前記プラズマが形成された後、前記プラズマ源に処理ガスを供給し、前記プラズマにより前記処理ガスの活性種を形成する工程と、前記活性種を、前記被処理基板の表面に沿って流し、前記被処理基板の表面を前記活性種により処理する工程とよりなる基板処理方法において、前記プラズマを形成する工程の後、前記処理ガスを供給する工程の前に、前記プラズマ源に前記処理ガスを供給する配管より前記処理ガスを除去する工程を設け、さらに前記処理ガスを供給する工程を、前記処理ガスの流量が所定流量まで徐々に増大するように実行し、さらにその際、前記処理ガスを供給する工程を、前記窒素ガス流量が前記所定流量に達するまでの間に、前記被処理基板が少なくとも1回転するように実行することにより、処理ガス供給開始時の処理ガス流量のオーバーシュートの問題が解消し、また基板前面に均一な膜形成が可能となる。

[0026] また本発明によれば、処理容器内部において、酸素を含むガスを紫外光により励

起し、ラジカルを形成する工程と、前記処理容器内部において、前記ラジカルにより被処理基板表面を処理する工程とよりなる基板処理方法において、前記被処理基板表面を処理する工程を所定回数繰り返した後、前記処理容器内部に窒素ラジカルを導入する工程と、前記処理容器内部を排気する工程とを実行することにより、処理容器内に残留H₂Oが蓄積するのが抑制され、これに伴って前記被処理基板上に形成される膜の増膜が抑制される。

図面の簡単な説明

- [0027] [図1]従来の基板処理装置を示す図である。
- [図2]図1の基板処理装置の別の状態を示す図である。
- [図3]図1の基板処理装置で使われるリモートプラズマ源の構成を示す図である。
- [図4]本発明の第1実施例を説明する図である。
- [図5]本発明の第1実施例を説明する別の図である。
- [図6A]は、本発明の第1実施例を説明するフローチャートである。
- [図6B]は、本発明の第1実施例の変形例を説明するフローチャートである。
- [図7]本発明の第2実施例を説明する図である。
- [図8]本発明の第2実施例を説明する図である。
- [図9]本発明の第2実施例によるプラズマ着火シーケンスを示す図である。
- [図10]本発明の第3実施例を説明する図である。
- [図11]本発明の第3実施例を説明する別の図である。
- [図12]本発明の第3実施例を説明するさらに別の図である。
- [図13]本発明の第4実施例を説明する図である。
- [図14]図13で使われるコンピュータの構成を示す図である。

符号の説明

- [0028] 20 基板処理装置
- 21 処理容器
- 21A 排気ポート
- 21B プロセス空間
- 21D ガス導入ノズル

22 基板保持台

22C 回転機構

23A, 23C, 24A, バルブ

23B ターボ分子ポンプ

24 ドライポンプ

25 紫外光源

25A 光学窓

26 リモートプラズマ源

26A ブロック

26a ガス循環通路

26B コイル

26b ガス入口

26dc DCbreak

26C プラズマ

26c ガス出口

26d 陽極酸化膜(アルマイト)

26e イオンフィルタ

27 基板搬送モジュール

27A ゲートバルブ

101a～104a 配管

101A～101D, 102A～102C, 103A～103D バルブ

発明を実施するための最良の形態

[0029] [第1実施例]

図3は、図1の基板処理装置20において前記リモートプラズマ源26として使われる高周波プラズマ源の構成を示す。

[0030] 図3を参照するに、リモートプラズマ源26は、内部にガス循環通路26aとこれに連通したガス入り口26bおよびガス出口26cを形成された、典型的にはアルミニウムよりなるブロック26Aを含み、前記ブロック26Aの一部にはフェライトコア26Bが形成されて

いる。前記ブロック26Aの一部は、直流遮断のための絶縁部材26dcが形成されている。

- [0031] 前記ガス循環通路26aおよびガス入り口26b、ガス出口26cの内面にはアルマイト処理膜26dが形成されており、さらに前記アルマイト処理膜26dにはフッ素樹脂が含まれている。前記フェライトコア26Bに巻回されたコイルに垂直に周波数が400kHzの高周波(RF)パワーを供給することにより、前記ガス循環通路26a内にプラズマ26Cが形成される。
- [0032] プラズマ26Cの励起に伴って、前記ガス循環通路26a中には窒素ラジカルおよび窒素イオンが形成されるが、直進性の強い窒素イオンは前記循環通路26aを循環する際に消滅し、前記ガス出口26cからは主に窒素ラジカルN*が放出される。さらに図1の構成では前記ガス出口26cに接地されたイオンフィルタ26eを設けることにより、窒素イオンをはじめとする荷電粒子が除去され、前記処理空間21Bには窒素ラジカルのみが供給される。また、前記イオンフィルタ26eを接地させない場合においても、前記イオンフィルタ26eの構造は拡散板として作用するため、十分に窒素イオンをはじめとする荷電粒子を除去することができる。なお、大量のNラジカルを必要とするプロセスを実行する場合においては、イオンフィルタ26eでのNラジカルの衝突による消滅を防ぐ為、イオンフィルタ26eを取り外す場合もある。
- [0033] 先にも説明したように、このような基板処理装置において、処理容器21を大気開放した場合、あるいは処理容器21を真空引きした状態で数日間あるいはそれ以上運転を停止した場合、運転を再開しようとしてもリモートプラズマ源26においてプラズマが容易に着火しない現象が見出された。このプラズマが着火困難性の問題は、前記リモートプラズマ源26に電離エネルギーの低いArガスのみを供給した場合においても生じる。この状態からプラズマを着火させるためには、数時間にわたり、処理容器21の内部を繰り返しパージする必要がある。このプラズマ着火困難の要因は、前記ガス循環通路26aの内壁面に残留水分や酸素が吸着されていることによるものと考えられる。
- [0034] これに対し本発明の発明者は、プラズマ源26でプラズマ着火する前に、前記処理容器21中のプロセス空間21B中に酸素を含むガスを導入し、さらに前記紫外光源2

5を駆動して処理容器内部に波長が172nmの紫外光を照射した場合、プラズマが直ちに着火するようになることを見出した。これは、前記紫外光照射により前記プロセス空間21B中に活性種が形成され、この活性種がリモートプラズマ源26中に流入することにより着火要因となっているものと考えられる。

[0035] そこで本発明の発明者は、本発明の基礎となる研究において、運転を長期間休止した基板処理装置20について、前記紫外光源25およびリモートプラズマ源26を駆動して、前記処理容器21中に発生する分子種、イオン種を、 H^+ 、 O^- 、 OH^- 、 H_2O 、 O_2 、 N_2 について、四重極子質量分析計で分析する実験を行った。

[0036] 図4は、かかる実験の結果を示す。ただし図4中、「 UVO_2 」は前記処理容器21内部を前記排気ポート21Aにおいて6.65Pa(50mTorr)の圧力まで減圧し、酸素ガスを前記ノズル21Dから450SCCMの流量で導入し、さらに前記紫外光源25より波長が172nmの紫外光を前記光学窓25A直下において $27mW/cm^2$ のパワーで20分間連続して照射した後、前記処理容器21内部を前記ターボ分子ポンプ23Bにより真空排気し、処理容器21内部に残存している化学種を分析した結果を示す。また図4中、「RFN」は、前記処理容器21内部を前記排気ポート21Aにおいて6.65Pa(50mTorr)の圧力まで減圧し、前記リモートラジカル源26よりArガスおよび窒素ガスをそれぞれ1280SCCMおよび75SCCMの流量で導入し、さらに前記リモートラジカル源26を60秒ずつ6回、間に60秒間のターボ分子ポンプ23による真空排気工程を挟みながら周波数が400kHzの高周波パワーにより繰り返し駆動した後、前記処理容器21内部を前記ターボ分子ポンプ23により真空排気し、処理容器21内部に残存している化学種を分析した結果を示す。

[0037] 図4を参照するに、基板処理装置20の運転開始直後に基板保持台22を550℃まで昇温させた時点では、前記処理容器21中に遊離状態で、すなわち壁面から脱離した状態で存在する H_2O 分子の量は、イオン電流値にして $1 \times 10^{-8}A$ 程度であったのに対し、前記処理容器21内部を6.65Pa(50mTorr)の圧力に減圧し紫外光源25を20分間駆動した場合、処理容器21中に遊離して存在する H_2O の量は、イオン電流値にして $2.5 \times 10^{-8}A$ まで増大するのがわかる。

[0038] また H^+ や O^- 、 OH^- 、 O_2 、 N_2 などの濃度も、前記紫外光源25を駆動することで同様

に増大しているが、その程度は、 H_2O 形成に関係するOHを除くと H_2O に比較してわずかである。

[0039] この結果は、前記 UVO_2 工程を実行した場合、図1で説明したように前記プロセス空間21B内で生成した活性種(H_2O , OH^- , H^+ など)が前記プラズマ源26内部へと拡散により流れ、その際、プラズマ源26の内壁に吸着していた H_2O 分子あるいは水素イオンが活性化され、前記循環ガス通路26aの内壁面が活性化することによるものと考えられる。

[0040] 先にも説明したように、前記RFN工程でプラズマ着火前にこの UVO_2 工程を行うことにより、RFN工程の際のプラズマ源26の着火が促進され、RFN処理を容易に効率よく実行することが可能になる。。

[0041] 一方、前記 UVO_2 工程の後、RFN工程を実行した場合、処理容器21中に残留している H_2O の量は 1.50×10^{-8} A以下まで低減しているのがわかるが、これは前記残留 H_2O 分子がRFN工程に伴って処理容器21内部から排出されたことを示している。

[0042] さらに前記RFN工程の後で、再び UVO_2 工程を実行した場合には、前記処理容器21中に残留する H_2O 分子の量が再び増加するが、これは UVO_2 工程を繰り返すことにより、処理容器の内壁に吸着している H_2O 分子の離脱が再び促進されるためと考えられる。 H_2O 分子の離脱と同時に、 H^+ や O^- , OH^- , O_2 , N_2 などの離脱も同様に生じているが、その程度は、OHを除くと、 H_2O に比較してわずかである

図5は、前記 UVO_2 処理の時間を変化させた場合の、処理容器21中における遊離した H^+ , O^- , OH^- , H_2O , O_2 , N_2 の量の時間変化を示す。

[0043] 図5よりわかるように、全ての化学種において遊離化学種の量は UVO_2 処理時間とともに増大するが、特に H_2O の増大が顕著であり、 UVO_2 処理を被処理基板21内部において行うことにより、残留 H_2O の量が低減でき、プラズマ着火が容易に生じるようになるのがわかる。このように、一度 UVO_2 処理を行うことにより、プラズマ着火困難の問題は解消する。

[0044] 図6Aは、本発明第1実施例による基板処理工程の例を示すフローチャートである。

[0045] 図6Aを参照するに、ステップ1において長期間放置された、あるいはメンテナンスにより処理容器内部およびプラズマ源26が大気開放された基板処理装置20の運転

が再開され、ステップ2において前記処理容器21およびプラズマ源26の内部が6. 6 5Paの圧力まで減圧され、さらに酸素ガスを通して前記紫外光源25を5分間以上駆動することにより、前記UVO₂ 処理が実行される。

[0046] 次にステップ3において前記処理容器21内部を真空排気した後、前記処理容器21内部にシリコン基板を前記被処理基板Wとして導入し、さらにステップ4において再び前記UVO₂ 工程を1〜2分程度実行することにより、前記シリコン基板表面に膜厚が例えば0. 4nmの酸化膜を一様に形成する。

[0047] さらにステップ4において前記処理容器21およびプラズマ源26内部をArガスあるいは窒素ガスによりパージし、ステップ5において前記プラズマ源26を介して前記処理容器21内部にArガスを供給し、その圧力を例えば133Pa (1Torr) に設定し、さらに前記プラズマ源26内においてプラズマを着火し、さらに窒素ガスを前記プラズマ源26に供給し活性窒素を形成することにより前記RFN工程を実行し、前記酸化膜の表面を窒化する。

[0048] 図6Bは基板上に既にシリコン酸化膜が形成されている場合の基板処理工程の例を示すフローチャートである。

[0049] 図6Bを参照するに、ステップ11において長期間放置された、あるいはメンテナンスにより処理容器内部およびプラズマ源26が大気開放された基板処理装置20の運転が再開され、ステップ12において図6Aのステップ2に相当するUVO₂ 処理が実行される。

[0050] 次にステップ13において既にシリコン酸化膜が形成されたシリコン基板が前記処理容器21内に被処理基板Wとして導入され、前記ステップ5に対応するステップ14において前記シリコン酸化膜の窒化処理が実行される。

[0051] 本発明ではステップ3あるいはステップ13以降の実際の基板処理工程に先立ってステップ2あるいはステップ12のUVO₂ 工程を実行し、プラズマ源26内壁を活性化することにより、ステップ5あるいはステップ14におけるプラズマ窒化処理の際にプラズマ源26が容易に着火するようになり、基板処理工程全体の効率を向上させることができる。

[0052] なお本発明において、前記ステップ2, 12あるいはステップ4のUVO₂ 処理工程に

おける処理圧は前記6. 65Pa (50mTorr)に限定されるものではなく、酸素分圧で 133×10^{-3} 〜133Paの範囲の圧力を使うことができる。

- [0053] また前記ステップ2あるいは12のUVO₂ 処理工程において、酸素ガスの代わりに、酸素を含む他のガス、例えばNOガスを使うことも可能である。活性種が生成する因子であれば、どのようなものであってもよい。例えば前記基板処理装置20において前記回転機構22Cが前記被処理基板Wを毎分35回転させている場合、前記T₂が1. 7秒間以上になるように質量流量コントローラ126bを制御することにより、一様な膜を基板W上に形成することが可能になる。

[第2実施例]

ところで、先の実施例の例えばステップ5あるいはステップ14の工程において、リモートプラズマ源26を駆動してプラズマを着火させる場合でも、Arガスと処理ガス、すなわち窒素ガスとを同時に供給してプラズマを着火させようとする、着火条件が非常に限定され、着火は容易ではない。

- [0054] 図7は、このようなリモートプラズマ源26におけるガス供給シーケンスを示す図である。

- [0055] 図7を参照するに、Arガスがタイミングt₁において前記リモートプラズマ源26に供給され、タイミングt₂において高周波パワーを供給することによりプラズマが着火する。さらに図7のシーケンスではタイミングt₃において窒素ガスの供給が開始されるが、プラズマが安定して維持されるように、窒素ガスの流量は徐々に増加される。

- [0056] しかし実際には、タイミングt₃において窒素ガスの供給を開始した場合、瞬間的に窒素ガスが多量に供給され、窒素流量にオーバーシュートが生じてしまう。このようなオーバーシュートの持続時間T₁は極めて短いため、プラズマの安定性には重大な影響は生じないものの、図2に示したような、回転している被処理基板の側方から窒素ラジカルN*を供給する構成の基板処理装置20では、回転の効果による基板処理の平均化が有効でなくなり、図8に示すように、形成される窒化膜の膜厚が、オーバーシュートが生じた瞬間にリモートプラズマ源26に近接していた領域において局所的に増大するなど、得られた膜が不均一になる。このような場合、特に膜厚が0. 4nm

程度の非常に薄いシリコン酸化膜を酸化するような場合、深刻な問題となる。

- [0057] このような窒素ガス供給開始時のオーバーシュートは、リモートプラズマ源26に窒素ガスを供給する配管中に残留していた窒素ガスが、供給開始とともに一気に放出されることにより引き起こされるものと考えられる。
- [0058] 再び図1を参照する。
- [0059] 図1には、前記リモートプラズマ源26に窒素ガスを供給するためのガス供給系の構成が示されている。
- [0060] 図1を参照するに、前記リモートプラズマ源26にはArガス源101よりArガスがバルブ101A、質量流量コントローラ101B、バルブ101Cおよび配管101aを介して供給され、さらに前記窒素ガス源102より窒素ガスがバルブ102A、質量流量コントローラ102B、バルブ102C、配管102aおよび配管101aを介して供給される。さらに前記ガスノズル21Dには酸素ガス源103より酸素ガスがバルブ103A、質量流量コントローラ103B、バルブ103Cおよび配管103aを介して供給される。前記配管101a, 102a, 103aは配管104aで接続されており、従って前記バルブ101A, 101B, 102A, 102B, 103A, 103Bを操作することにより、前記Arガス源101中のArガス、窒素ガス源102中の窒素ガスおよび酸素ガス源103中の酸素ガスの任意のガスを、必要に応じて他のガスと共に、前記リモートプラズマ源26あるいはガスノズル21Dに供給することが可能になる。また前記配管101aおよび103aにはそれぞれバルブ101Dおよび103Dが設けられている。
- [0061] そこで前記RFN工程もUVO₂工程も行わない場合には、すなわち前記リモートプラズマ源26も紫外光源25も駆動されない場合には、前記バルブ101A〜101D, 102A〜102C, 103A〜103Dは全て閉鎖されているが、この状態においては前記配管101aのうち前記バルブ101Dよりの上流側の部分、すなわち配管102a, 104aおよび101aのうち、バルブ102Aとバルブ101Dとで区切られた配管部分には窒素ガスが封じ込められており、RFN工程の開始に伴ってバルブ101Dが開放されると、この封じ込められた窒素ガスがリモートプラズマ源26に流入して前記オーバーシュートを生じるものと考えられる。従って、前記リモートプラズマ源26においてプラズマを着火する場合には、最初に電離エネルギーの低いArガスのみを供給してプラズマを着火し

、その後で窒素ガスを、プラズマが消えないように徐々に添加するようなシーケンスが使われている。

[0062] また、本実施例においては前記リモートプラズマ源26を高周波で駆動してプラズマを着火させる前に、前記バルブ101Dを開放し、前記封じ込められた窒素ガスを、前記処理容器21を介してターボ分子ポンプ23Bにより排気する。

[0063] その後で前記バルブ102Aを開放し、さらに質量流量コントローラ102Bを駆動することにより、図9に示すようにオーバーシュートを生じることなく、窒素ガスを前記リモートプラズマ源26へと供給することが可能になる。

[0064] その際、前記質量流量コントローラ102Bにより窒素ガスの流量増加率を、前記窒素ガス流量が所定流量まで増加する期間 T_2 の間に前記被処理基板Wが1回以上回転するように設定することにより、先に図8で説明したような周方向への不均質な膜形成の問題を回避することができる。

[第3実施例]

先にも説明したように、図1の基板処理装置20において UVO_2 処理を行うと処理容器21内壁に付着していた水分が脱離し、その結果、プロセス空間21B中残留する H_2O の濃度が増大する。同様な水分の離脱は、図1の基板処理装置20において前記ノズル21DからNOガスを導入し、これを前記紫外光源25により励起して窒素ラジカル N^* および酸素ラジカル O^* を形成し、形成された窒素ラジカル N^* および酸素ラジカル O^* を使ってシリコン基板表面にSiON膜を形成するUVNO処理の際にも生じる。

[0065] 先の UVO_2 処理の場合には、 UVO_2 処理により形成されたシリコン酸化膜を、前記プラズマ源26により Ar/N_2 プラズマを生成することによりRFN処理で窒化する際に、前記プロセス空間21B中に残留する H_2O の濃度が図4に見られるように急減し、従って UVO_2 処理とRFN処理を交互に行う限り、プロセス空間21B中において残留 H_2O 濃度は基板処理回数に係らず、ほぼ一定であった。

[0066] これに対しシリコン基板表面にUVNO処理によりSiON膜を形成する場合には、RFN処理は必要ないため、プロセス空間21B中に残留する H_2O の濃度は、基板処理

回数と共に増大する。一方、このようにプロセス空間21B中に残留する H_2O の濃度が増大すると、形成されるSiON膜の膜厚が増大してしまう恐れがある。

[0067] 図10は、図1の基板処理装置20においてこのようなUVNO処理を繰り返し行った場合の、得られたSiON膜の膜厚と基板処理回数との関係を示す。ただし図10において膜厚は、分光エリプソメトリーを使った方法により求めている。また図10において前記UVNO処理は、13.3Paの圧力下、基板温度を700℃に設定して行っている。

[0068] 図10を参照するに、シリコン基板上にUVNO処理により形成されたSiON膜の膜厚は基板処理回数(wafer#)と共に増大する傾向にあり、特に処理回数が150回を超えると明確な増膜が生じているのがわかる。

[0069] 一方、図10において、250枚の基板を処理した後でRFN処理を60秒間行い、さらにポンプTMP23Bにより60秒間ずつ5回にわたり前記処理容器21を排気した場合には、形成されるSiON膜の膜厚が急減するのがわかる。

[0070] 図10の関係からは基板処理枚数が150枚に達する毎に、RFN処理および排気処理を定期的に行うことにより、シリコン基板上に形成されるSiON膜の増膜が抑制されることがわかる。

[0071] さらに図11は被処理基板25枚処理毎に、先の実施例で説明したRFN処理およびこれに引き続く排気処理を行った場合のSiON膜の膜厚および均一性を示す。ただしこのRFN処理および排気処理は、処理容器21から被処理基板Wを取り出した状態で行っている。

[0072] 図11の関係からは基板処理枚数を25枚以内としてRFN処理すれば、SiON膜の増膜は実質的に生じないことがわかる。また同様にSiON膜の均一性の劣化も、このようにRFN処理を定期的に行うことにより、抑制できる。

[0073] 図12は、前記RFN処理および排気処理を行う際の条件を変化させた場合における、前記処理容器21中に残留する化学種を、 H^+ 、 H_2 、 O^- 、 OH^- 、 H_2O 、 N_2 、 NO および O_2 について、四重極子質量分析計により求めた結果を示す。ただし図12の実験では、前記UVNO処理によるシリコン基板25枚分の処理に対応して、 UVO_2 処理を60分間行っている。

[0074] 図12を参照するに、実験では(A)RFN処理60秒と真空排気処理60秒を6回繰り返す。

返した場合、(B)RFN処理10秒と真空排気処理60秒を6回繰り返した場合、(C)RFN処理60秒と真空排気処理10秒を6回繰り返した場合、(D)RFN処理10秒と真空排気処理10秒を12回繰り返した場合について残留 H_2O 濃度を求めたが、(A)のRFN処理60秒と真空排気処理60秒を6回繰り返した場合に残留 H_2O 濃度が最も低くなることが確認された。

- [0075] このように、本実施例においては基板処理工程においてRFN処理が必要でない場合でも、 UVO_2 処理あるいはUVNO処理を所定回数繰り返すたびにRFN処理および排気処理を行うことにより、処理容器21の側壁面から離脱した水分が処理空間21Bに蓄積されるのが抑制でき、形成される膜の増膜が抑制される。また、前記処理容器21が大気開放や長期間アイドル状態にある場合、プラズマ源内部の UVO_2 処理を行うことで、RFN処理の際のプラズマ着火が容易になり、同時に処理容器内の水分除去することができる。

[第4実施例]

図13は、上記各実施例において使われる基板処理装置20の構成を、その制御系まで含めて示す図である。ただし図13中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

- [0076] 図13を参照するに、前記基板処理装置20には、制御プログラムを搭載したコンピュータよりなる制御装置100が協働しており、前記制御装置100は、前記制御プログラムに従って、ターボ分子ポンプ23B、ドライポンプ24、バルブ23A、23C、24Aを含む排気系、基板搬送ユニット27、基板保持台22および駆動機構22Cを含む処理容器周辺部、紫外光源25およびリモートプラズマ源27を含むラジカル形成部、ガス源101～103およびバルブ・質量流量コントローラ101A～101D、102A～102C、103A～103Dを含むガス供給系を制御する。これらの制御には、図6A、6Bのフローチャートで示した制御、図7、9で示した制御、さらに図11、12で示した制御が含まれる。
- [0077] 図13の制御装置100を構成するコンピュータは、図14に示す構成を有するもので、汎用コンピュータであってもよい。

- [0078] 図14を参照するに、コンピュータ100は、バス150を介して結合されたプロセッサ(CPU) 151、メモリ(RAM) 152、プログラム格納装置(HDD) 153、フロッピドライブあるいは光ディスクドライブなどのディスクドライブ154、キーボードやマウスなどの入力デバイス155、表示装置156、ネットワークインターフェース157、およびインターフェース158を含み、前記コンピュータ100は、前記インターフェース158を介して前記基板処理装置20を制御する。
- [0079] 前記ディスクドライブはフロッピディスクや光ディスクなどのコンピュータ可読記憶媒体159を装着され、前記記憶媒体159上に記録された基板処理装置20の制御プログラムコードを読み取り、これをHDD153中に格納する。あるいは前記制御プログラムコードはネットワークからネットワークインターフェース157を介して供給することも可能である。
- [0080] このようにして供給されたプログラムコードはRAM152中に展開され、CPU151が前記基板処理装置20を、前記RAM152中のプログラムコードに従って、インターフェース158を介して制御する。これにより、前記基板処理装置20は、先の実施例で説明した動作を行う。なお、前記制御プログラムコードを前記ディスクドライブ154あるいはネットワークインターフェース157から前記RAM152中に、HDD153中に格納することなく直接に展開することも可能である。
- [0081] なお本発明は図1、図2に説明した形式の基板処理装置に限定されるものではなく、プラズマ源と紫外光源とを備えた基板処理装置であれば、どのようなものでも適用が可能である。さらに本発明においてプラズマ源は図3で説明したリモートプラズマ源に限定されるものではない。
- [0082] 以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明はかかる特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した要旨内において様々な変形・変更が可能である。

産業上の利用可能性

- [0083] 本発明によれば、処理容器上に設けられたプラズマ源においてプラズマを着火させるプラズマ着火方法およびかかる着火方法を使った基板処理方法において、処理容器中に酸素を含むガスを流通させ、前記処理容器中において、前記処理容器内

部を排気しながら前記酸素を含むガスに紫外光を照射し、前記プラズマ源を駆動することにより、処理容器内壁に付着していた水分が脱離し、プラズマの着火が容易になる。

[0084] また本発明によれば、プラズマ源に希ガスを供給し、プラズマを形成する工程と、前記プラズマが形成された後、前記プラズマ源に処理ガスを供給し、前記プラズマにより前記処理ガスの活性種を形成する工程と、前記活性種を、前記被処理基板の表面に沿って流し、前記被処理基板の表面を前記活性種により処理する工程とよりなる基板処理方法において、前記プラズマを形成する工程の後、前記処理ガスを供給する工程の前に、前記プラズマ源に前記処理ガスを供給する配管より前記処理ガスを除去する工程を設け、さらに前記処理ガスを供給する工程を、前記処理ガスの流量が所定流量まで徐々に増大するように実行し、さらにその際、前記処理ガスを供給する工程を、前記窒素ガス流量が前記所定流量に達するまでの間に、前記被処理基板が少なくとも1回転するように実行することにより、処理ガス供給開始時の処理ガス流量のオーバーシュートの問題が解消し、また基板前面に均一な膜形成が可能となる。

[0085] また本発明によれば、処理容器内部において、酸素を含むガスを紫外光により励起し、ラジカルを形成する工程と、前記処理容器内部において、前記ラジカルにより被処理基板表面を処理する工程とよりなる基板処理方法において、前記被処理基板表面を処理する工程を所定回数繰り返した後、前記処理容器内部に窒素ラジカルを導入する工程と、前記処理容器内部を排気する工程とを実行することにより、処理容器内に残留 H_2O が蓄積するのが抑制され、これに伴って前記被処理基板上に形成される膜の増膜が抑制される。

請求の範囲

- [1] 処理容器に設けられたプラズマ源においてプラズマを着火させるプラズマ着火方法であって、
処理容器中に酸素を含むガスを流通させる工程と、
前記処理容器中において、前記処理容器内部を排気しながら前記酸素を含むガスに紫外光を照射する工程と、
前記紫外光を照射する工程の後で、前記プラズマ源を駆動する工程とよりなるプラズマ着火方法。
- [2] 前記酸素を含むガスは酸素ガスまたはNOガスである請求項1記載のプラズマ着火方法。
- [3] 前記紫外光は、約172nmの波長を有する請求項1記載のプラズマ着火方法。
- [4] 前記紫外光を照射する工程は、 133×10^{-3} ～133Paの酸素分圧範囲において実行される請求項1記載のプラズマ着火方法。
- [5] 前記プラズマ源は、前記処理容器外部に、前記処理容器に結合して設けられたリモートプラズマ源である請求項1記載のプラズマ着火方法。
- [6] 処理容器に設けられたプラズマ源においてプラズマを着火させるプラズマ着火工程を含む基板処理方法であって、
処理容器中に酸素を含むガスを流通させる工程と、
前記処理容器中において、前記処理容器内部を排気しながら前記酸素を含むガスに紫外光を照射する工程と、
前記紫外光を照射する工程の後で、前記プラズマ源を駆動することによりプラズマを着火する工程と、
前記処理容器中において処理ガスを導入し、前記プラズマにより前記処理ガスを励起し、ラジカルを形成する工程と、
前記ラジカルにより、被処理基板表面を処理する工程とよりなる基板処理方法。
- [7] プラズマ源に希ガスを供給し、プラズマを形成する工程と、
前記プラズマが形成された後、前記プラズマ源に処理ガスを供給し、前記プラズマにより前記処理ガスの活性種を形成する工程と、

前記活性種を、前記被処理基板の表面に沿って流し、前記被処理基板の表面を前記活性種により処理する工程とよりなる基板処理方法において、

前記プラズマを形成する工程の後、前記処理ガスを供給する工程の前に、前記プラズマ源に前記処理ガスを供給する配管より前記処理ガスを除去する工程を含み、さらに前記処理ガスを供給する工程は、前記処理ガスの流量を所定流量まで徐々に増大させる工程を含み、

前記処理ガスの流量を増大させる工程は、前記窒素ガス流量が前記所定流量に達するまでの間に前記被処理基板が少なくとも1回転するように実行される基板処理方法。

- [8] 前記活性種を流す工程は、前記活性種が、前記回転する被処理基板の第1の側から、前記第1の側に対向する第2の側に流れるように実行される請求項7記載の基板処理方法。
- [9] 処理容器内部において、酸素を含むガスを紫外光により励起し、ラジカルを形成する工程と、
前記処理容器内部において、前記ラジカルにより被処理基板表面を処理する工程とよりなる基板処理方法において、
前記被処理基板表面を処理する工程を所定回数繰り返した後、前記処理容器内部に窒素ラジカルを導入する工程と、前記処理容器内部を排気する工程とをさらに含む基板処理方法。
- [10] 前記酸素を含むガスは酸素ガスまたはNOガスよりなり、前記窒素ラジカルはリモートプラズマにより形成される請求項9記載の基板処理方法。
- [11] 前記処理容器内部に窒素ラジカルを導入する工程と前記処理容器内部を排気する工程とは、前記処理容器内部から前記被処理基板を排出した状態で実行される請求項9記載の基板処理方法。
- [12] 前記所定回数は、150回以下である請求項9記載の基板処理方法。
- [13] 前記所定回数は、25回以下である請求項9記載の基板処理方法。
- [14] 実行されるとき、コンピュータに基板処理装置を、
前記基板処理装置が、

- 処理容器中に酸素を含むガスを流通させる工程と、
前記処理容器中において、前記処理容器内部を排気しながら前記酸素を含むガスに紫外光を照射する工程と、
前記紫外光を照射する工程の後で、前記処理容器に設けられたプラズマ源を駆動し、プラズマを着火させる工程と
を実行するように、制御するプログラムコードを含むコンピュータ可読記録媒体。
- [15] 前記酸素を含むガスは酸素ガスまたはNOガスである請求項14記載のコンピュータ可読記録媒体。
- [16] 前記紫外光は、約172nmの波長を有する請求項14記載のコンピュータ可読記録媒体。
- [17] 前記紫外光を照射する工程は、 133×10^{-3} 〜133Paの酸素分圧範囲において実行される請求項14記載のコンピュータ可読記録媒体。
- [18] 前記プラズマ源は、前記処理容器外部に、前記処理容器に結合して設けられたリモートプラズマ源である請求項14記載のコンピュータ可読記録媒体。
- [19] 実行されたとき、コンピュータに基板処理装置を、
前記基板処理装置が、
処理容器中に酸素を含むガスを流通させる工程と、
前記処理容器中において、前記処理容器内部を排気しながら前記酸素を含むガスに紫外光を照射する工程と、
前記紫外光を照射する工程の後で、前記処理容器の設けられたプラズマ源を駆動することによりプラズマを着火する工程と、
前記処理容器中において処理ガスを導入し、前記プラズマにより前記処理ガスを励起し、ラジカルを形成する工程と、
前記ラジカルにより、被処理基板表面を処理する工程と
を含む基板処理を実行するように、制御するプログラムコードを含むコンピュータ可読記録媒体。
- [20] 実行されたとき、コンピュータに基板処理装置を、
前記基板処理装置が、

プラズマ源に希ガスを供給し、プラズマを形成する工程と、
前記プラズマが形成された後、前記プラズマ源に処理ガスを供給し、前記プラズマにより前記処理ガスの活性種を形成する工程と、
前記活性種を、前記被処理基板の表面に沿って流し、前記被処理基板の表面を前記活性種により処理する工程とよりなる基板処理であって、前記基板処理が、
前記プラズマを形成する工程の後、前記処理ガスを供給する工程の前に、前記プラズマ源に前記処理ガスを供給する配管より前記処理ガスを除去する工程を含み、
さらに前記処理ガスを供給する工程は、前記処理ガスの流量を所定流量まで徐々に増大させる工程を含み、
前記処理ガスの流量を増大させる工程は、前記窒素ガス流量が前記所定流量に達するまでの間に前記被処理基板が少なくとも1回転するように実行される基板処理を実行するように、制御するプログラムコードを含むコンピュータ可読記録媒体。

[21] 前記活性種を流す工程は、前記活性種が、前記回転する被処理基板の第1の側から、前記第1の側に対向する第2の側に流れるように実行される請求項20記載のコンピュータ可読記録媒体。

[22] 実行されたとき基板処理装置を、
前記基板処理装置が、
処理容器内部において、酸素を含むガスを紫外光により励起し、ラジカルを形成する工程と、
前記処理容器内部において、前記ラジカルにより被処理基板表面を処理する工程とよりなり、
前記被処理基板表面を処理する工程を所定回数繰り返した後、前記処理容器内部に窒素ラジカルを導入する工程と、前記処理容器内部を排気する工程とをさらに含む基板処理を実行するように、制御するプログラムコードを含む、コンピュータ可読記録媒体。

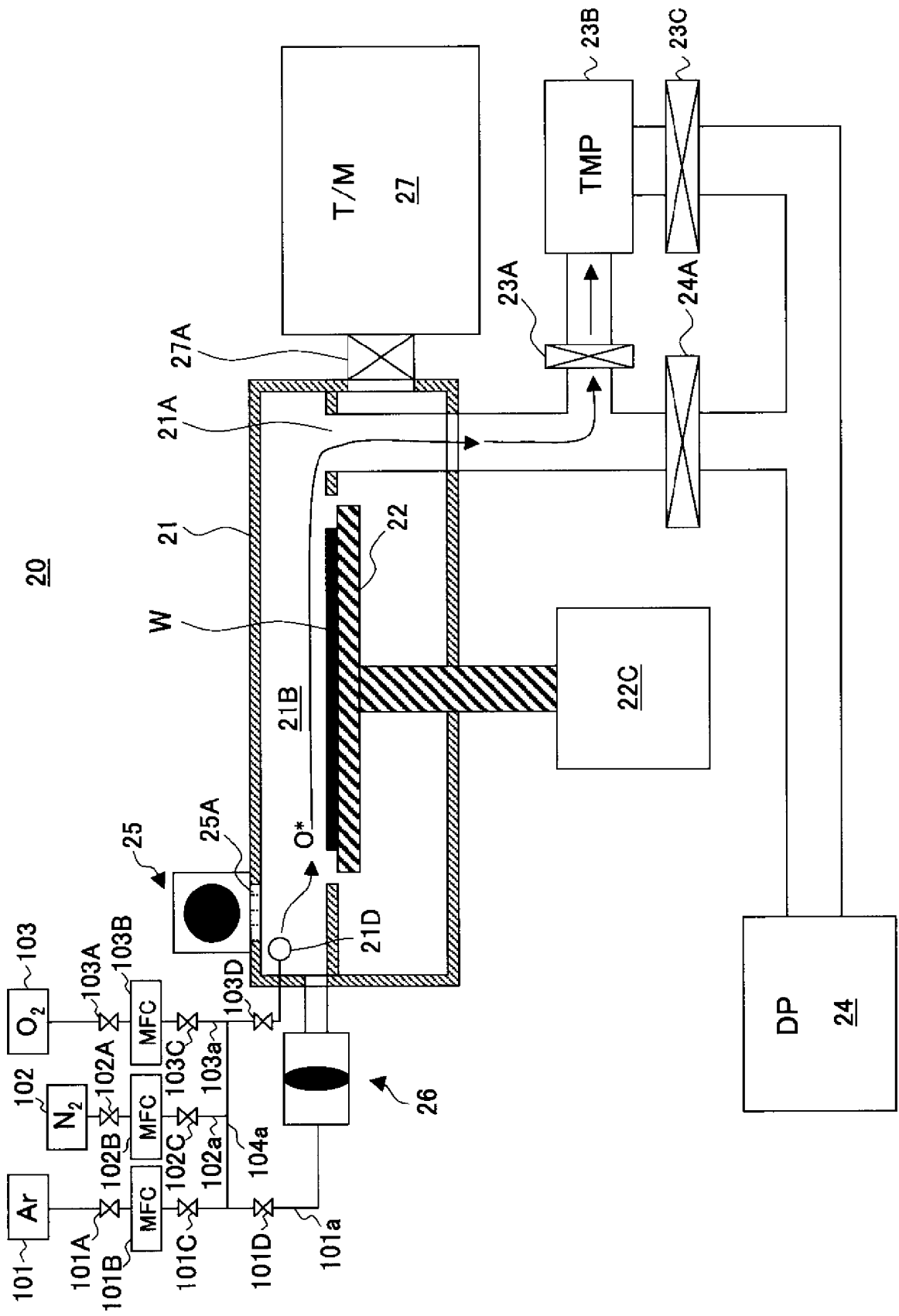
[23] 前記酸素を含むガスは酸素ガスまたはNOガスよりなり、前記窒素ラジカルはリモートプラズマにより形成される請求項22記載のコンピュータ可読記録媒体。

[24] 前記処理容器内部に窒素ラジカルを導入する工程と前記処理容器内部を排気す

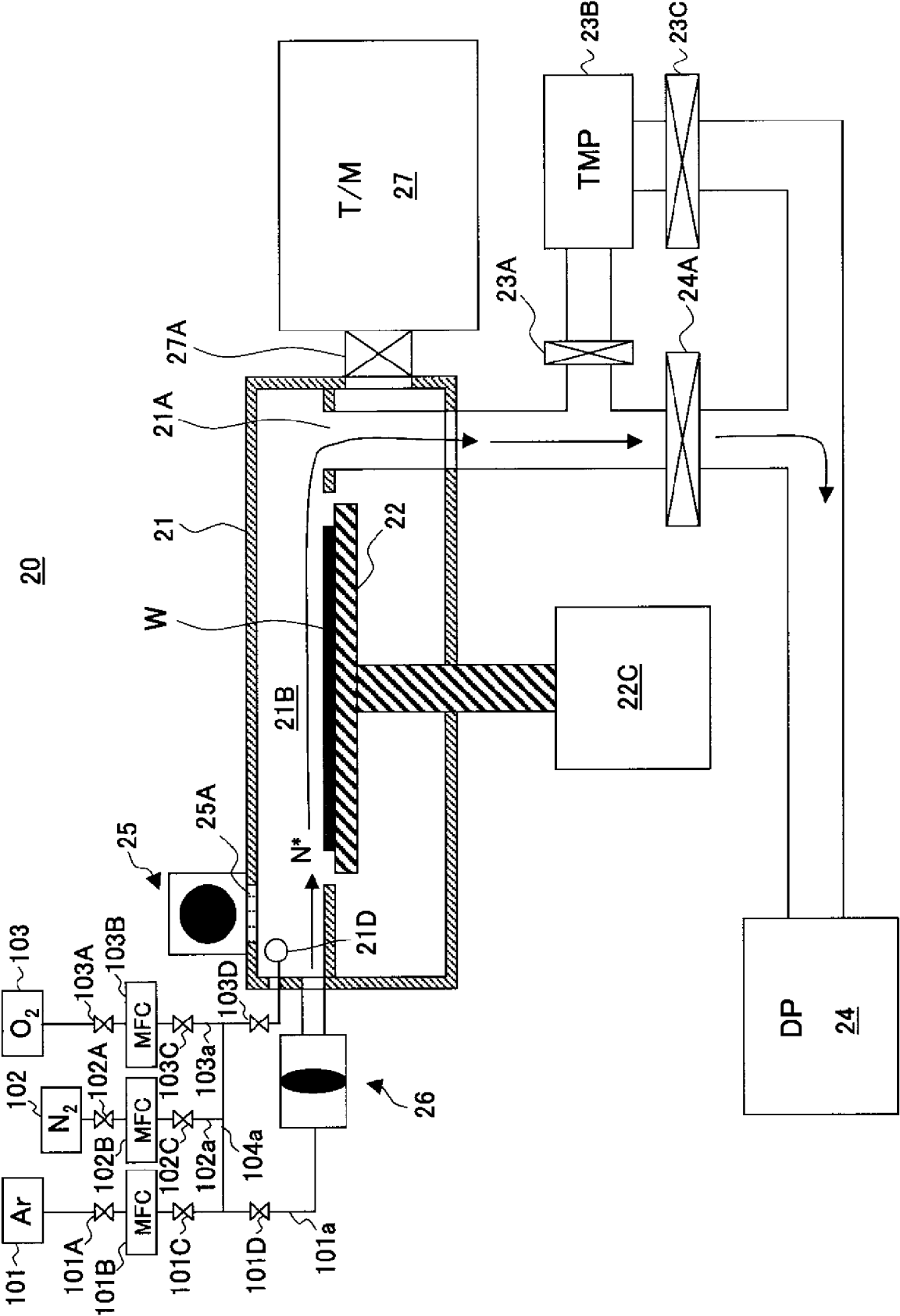
る工程とは、前記処理容器内部から前記被処理基板を排出した状態で実行される請求項22記載のコンピュータ可読記録媒体。

- [25] 前記所定回数は、150回以下である請求項22記載のコンピュータ可読記録媒体。
- [26] 前記所定回数は、25回以下である請求項22記載のコンピュータ可読記録媒体。

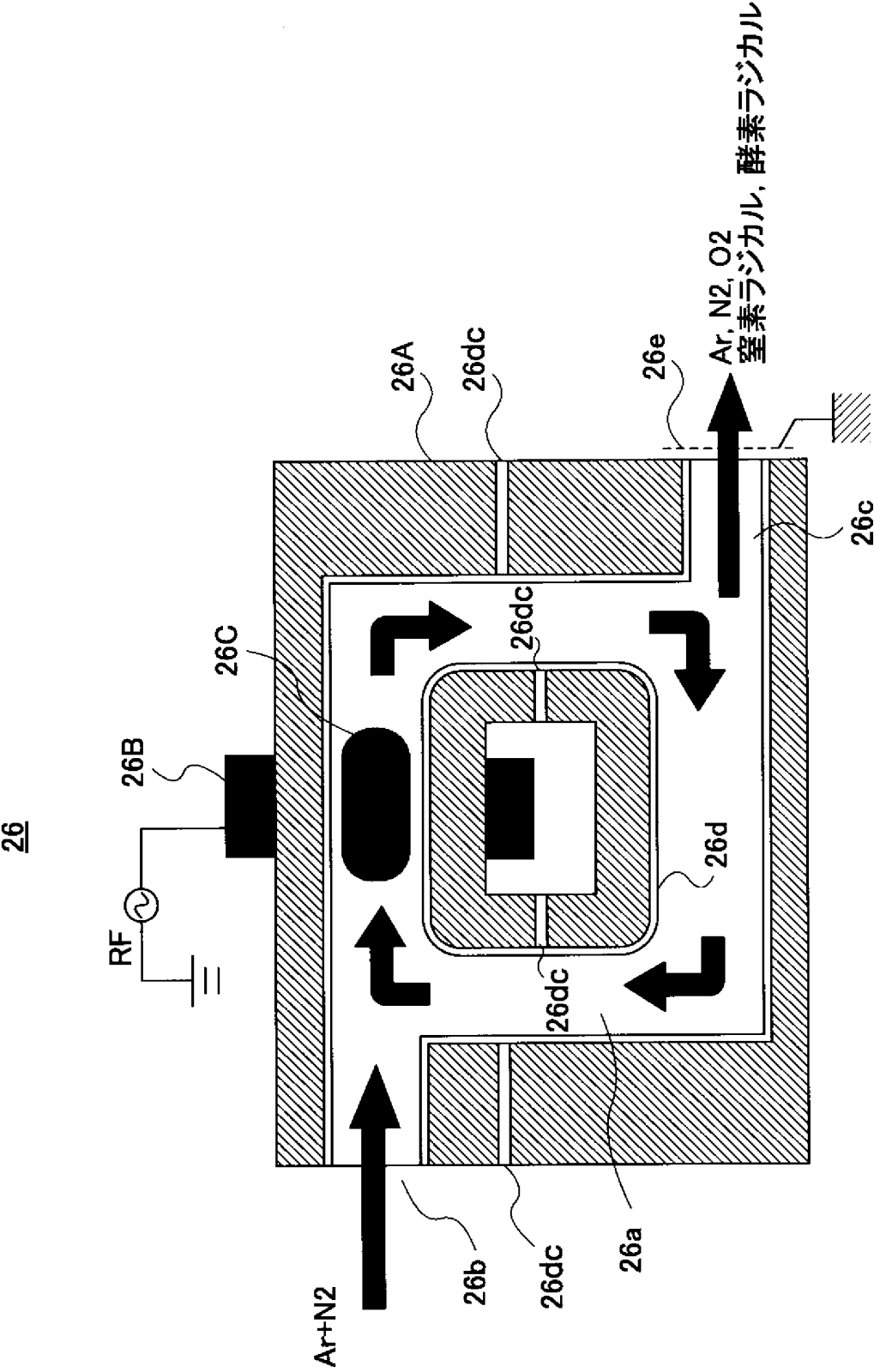
[図1]



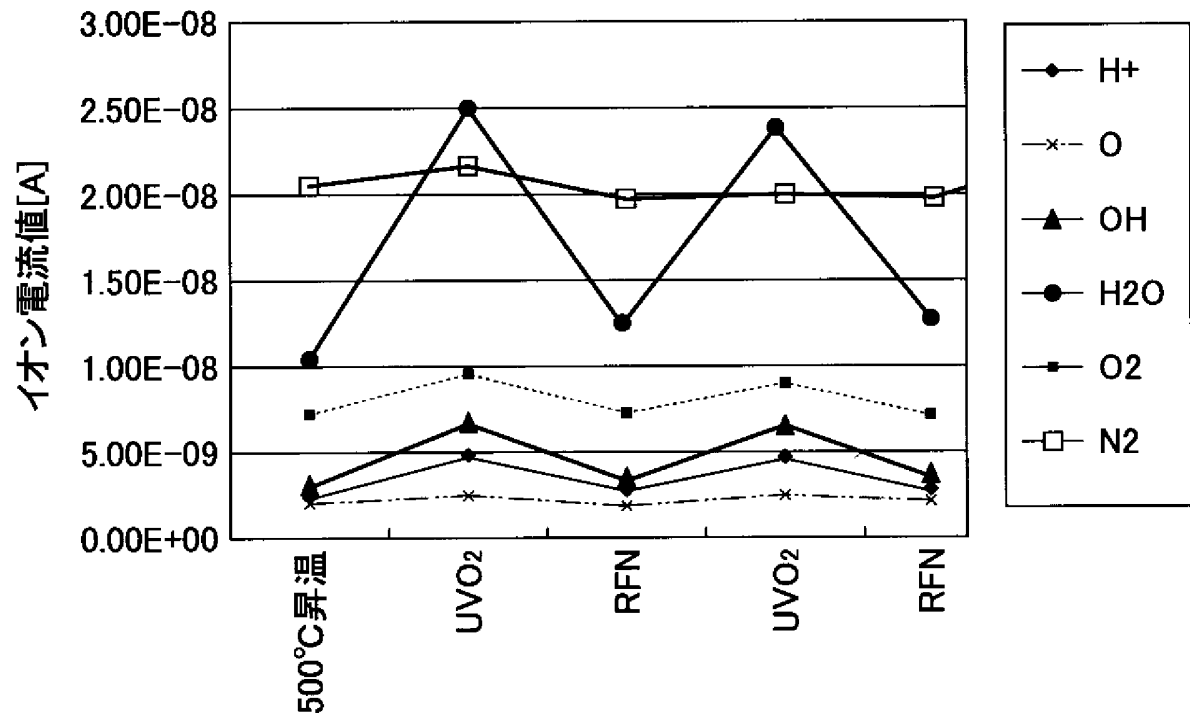
[図2]



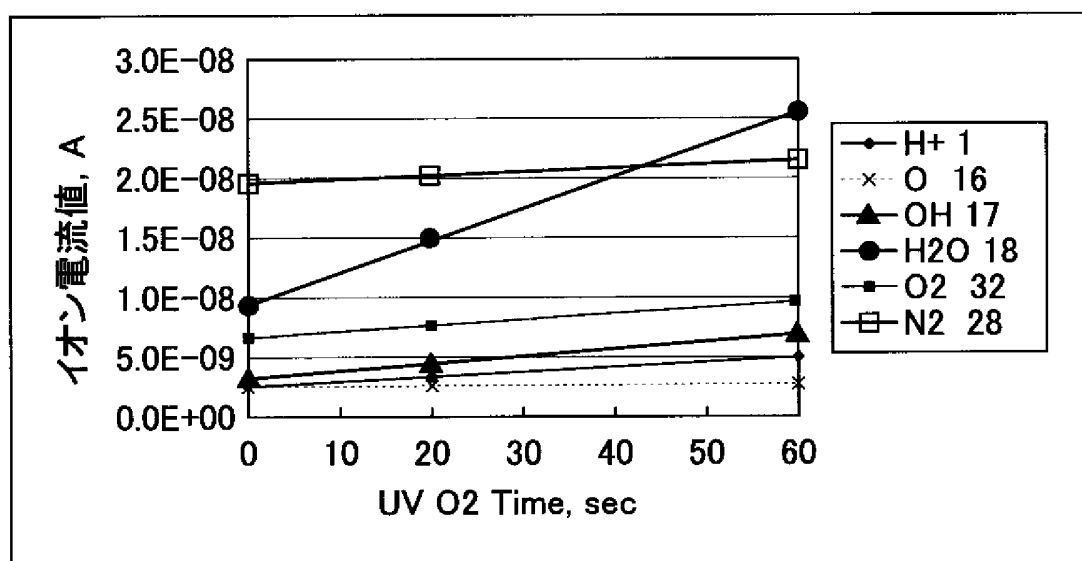
[図3]



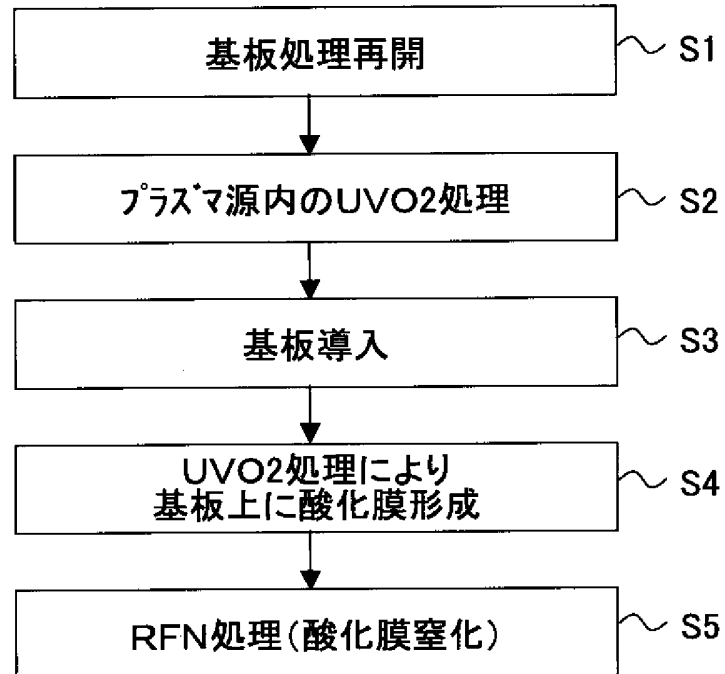
[図4]



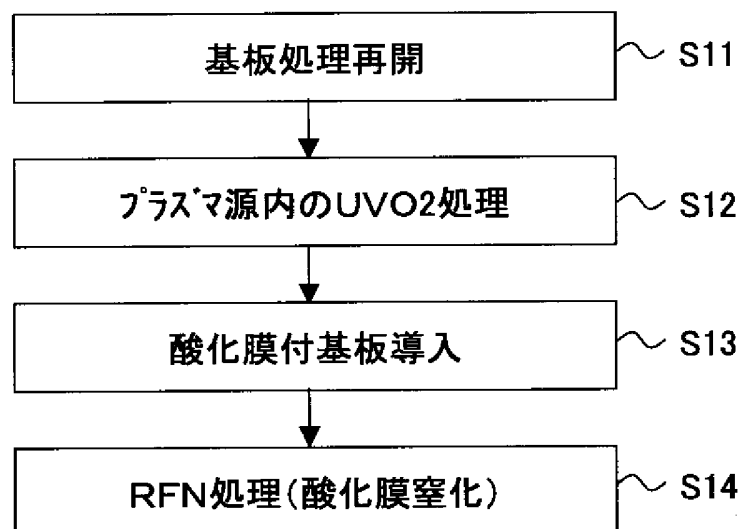
[図5]



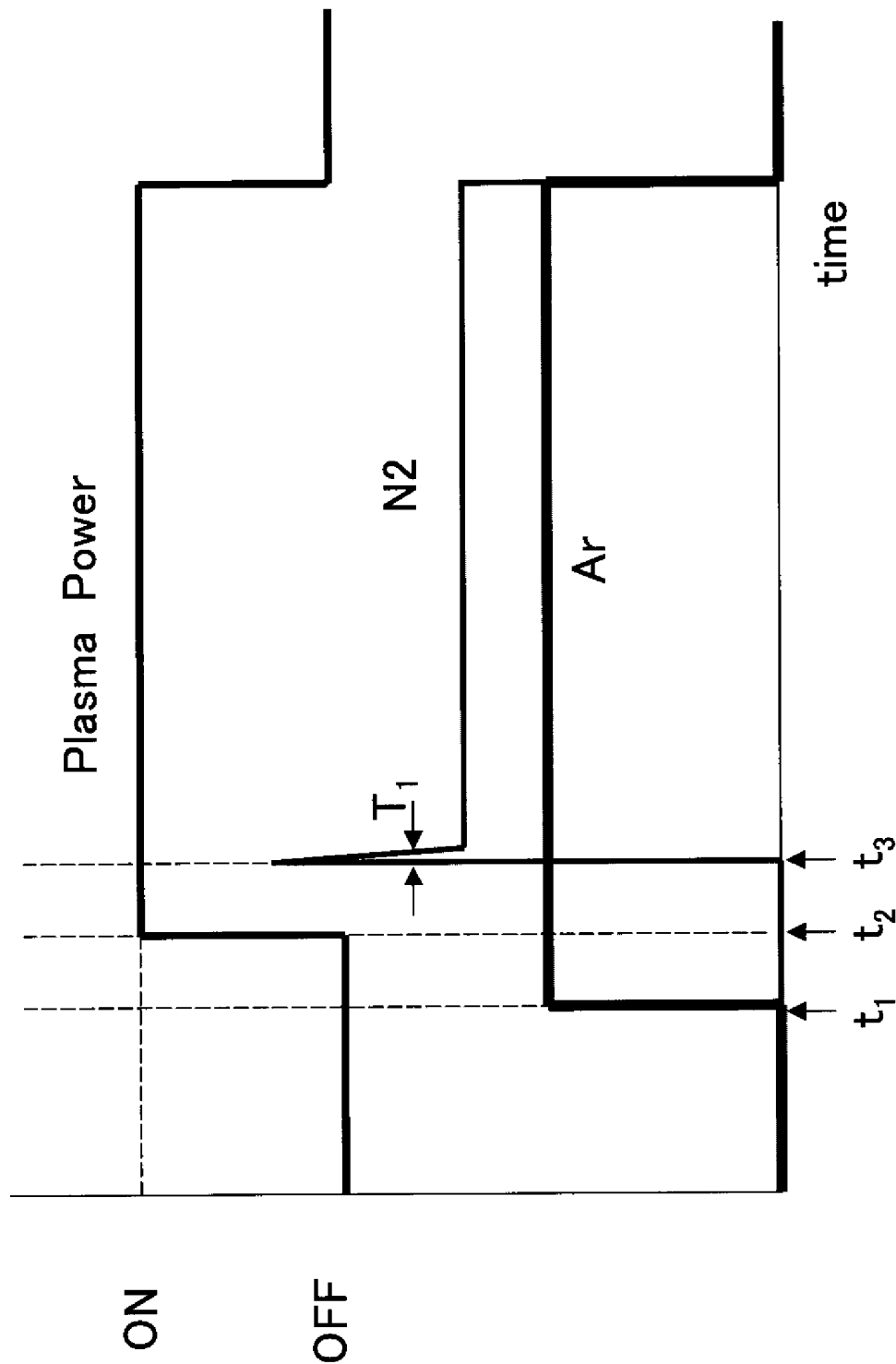
[図6A]



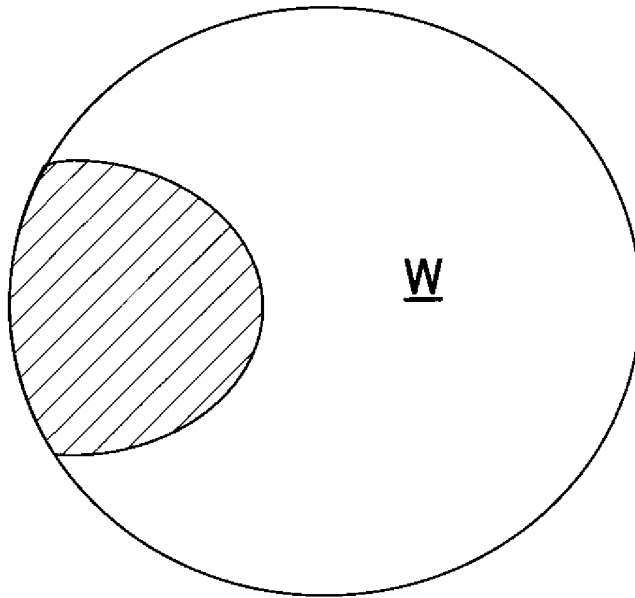
[図6B]



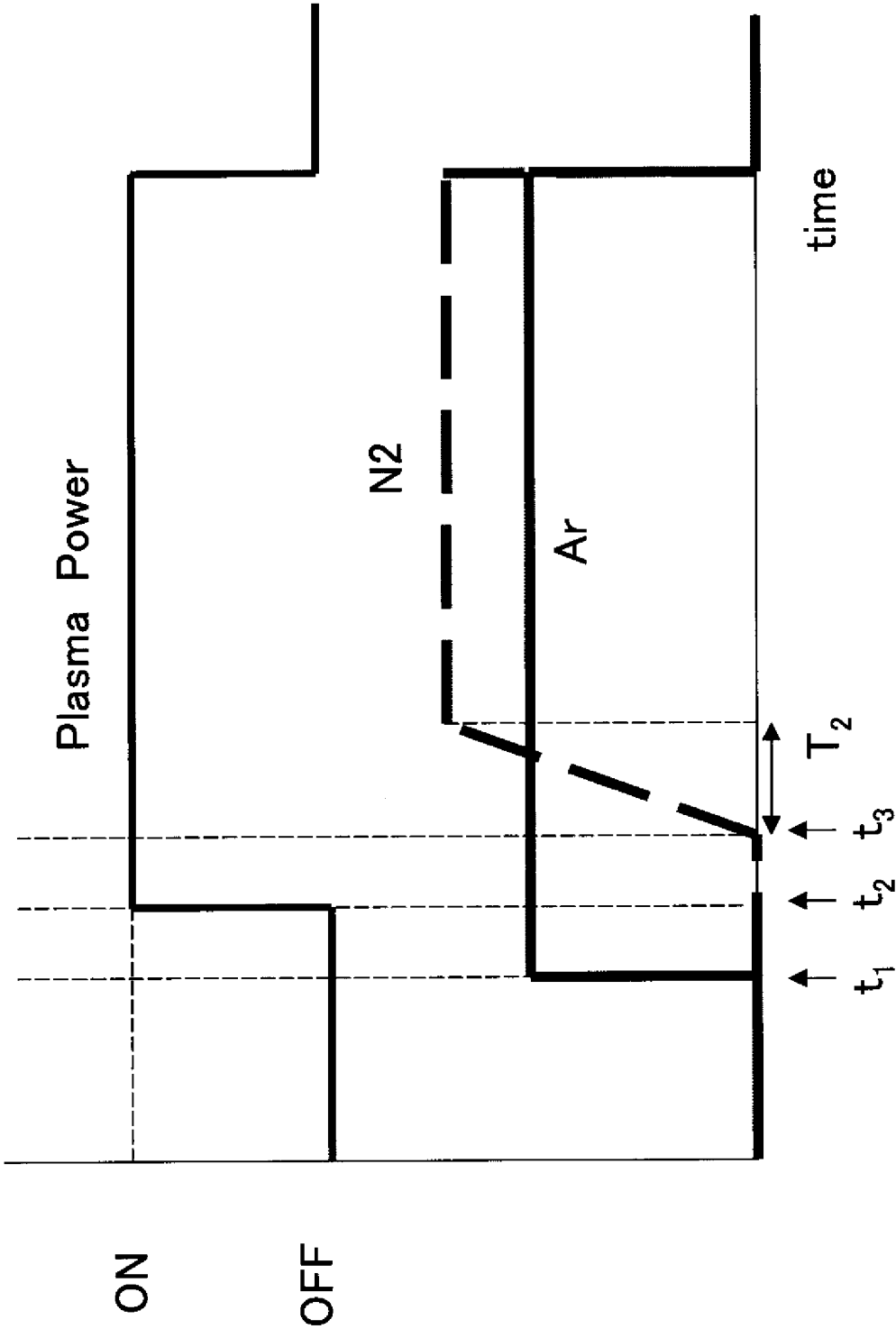
[図7]



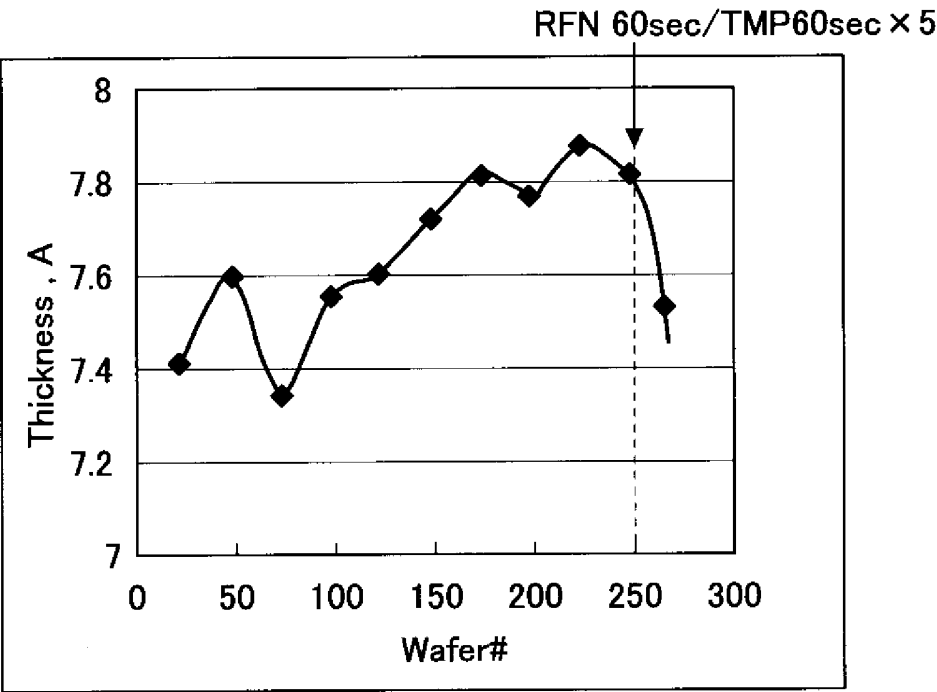
[図8]



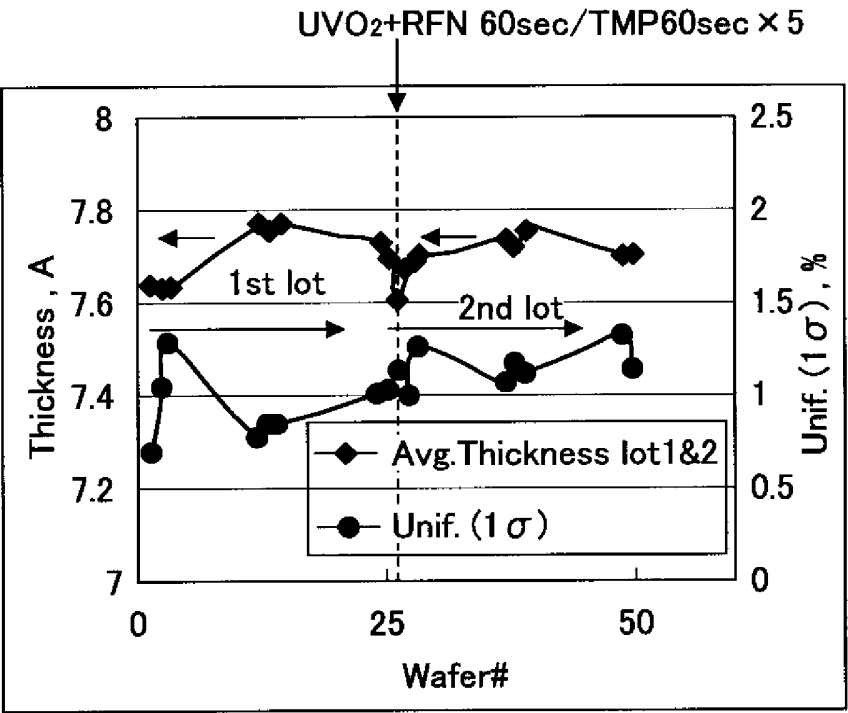
[図9]



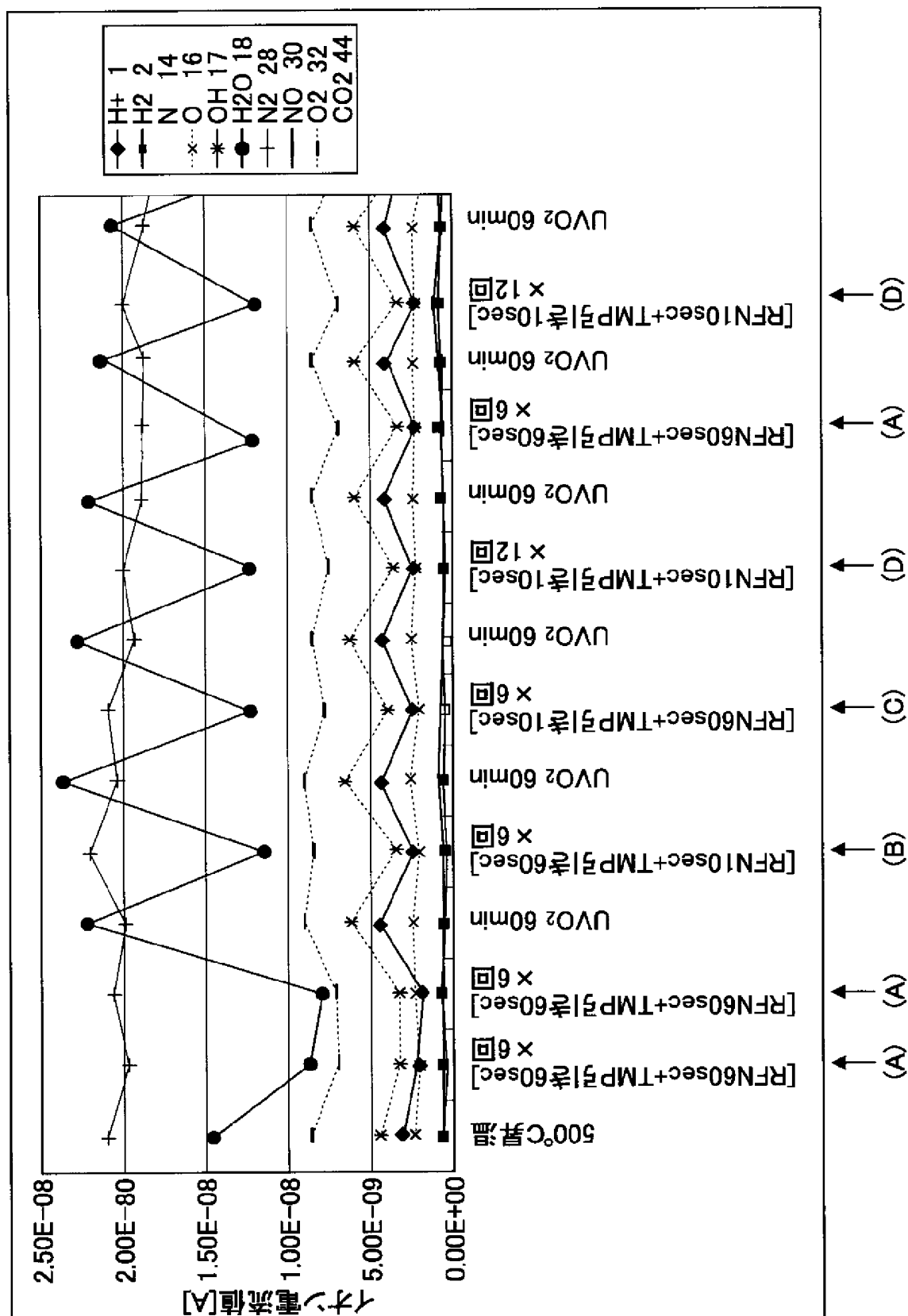
[図10]



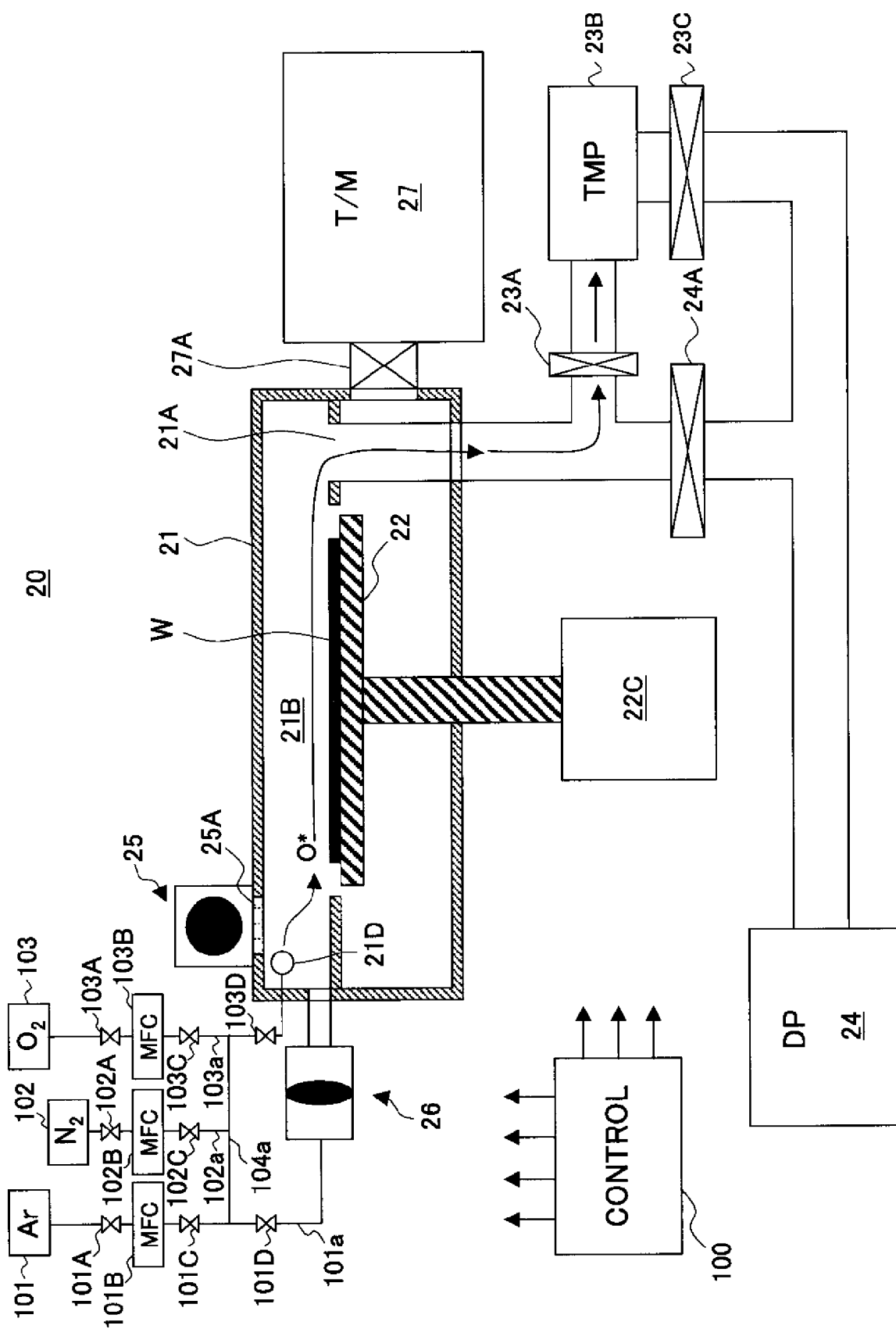
[図11]



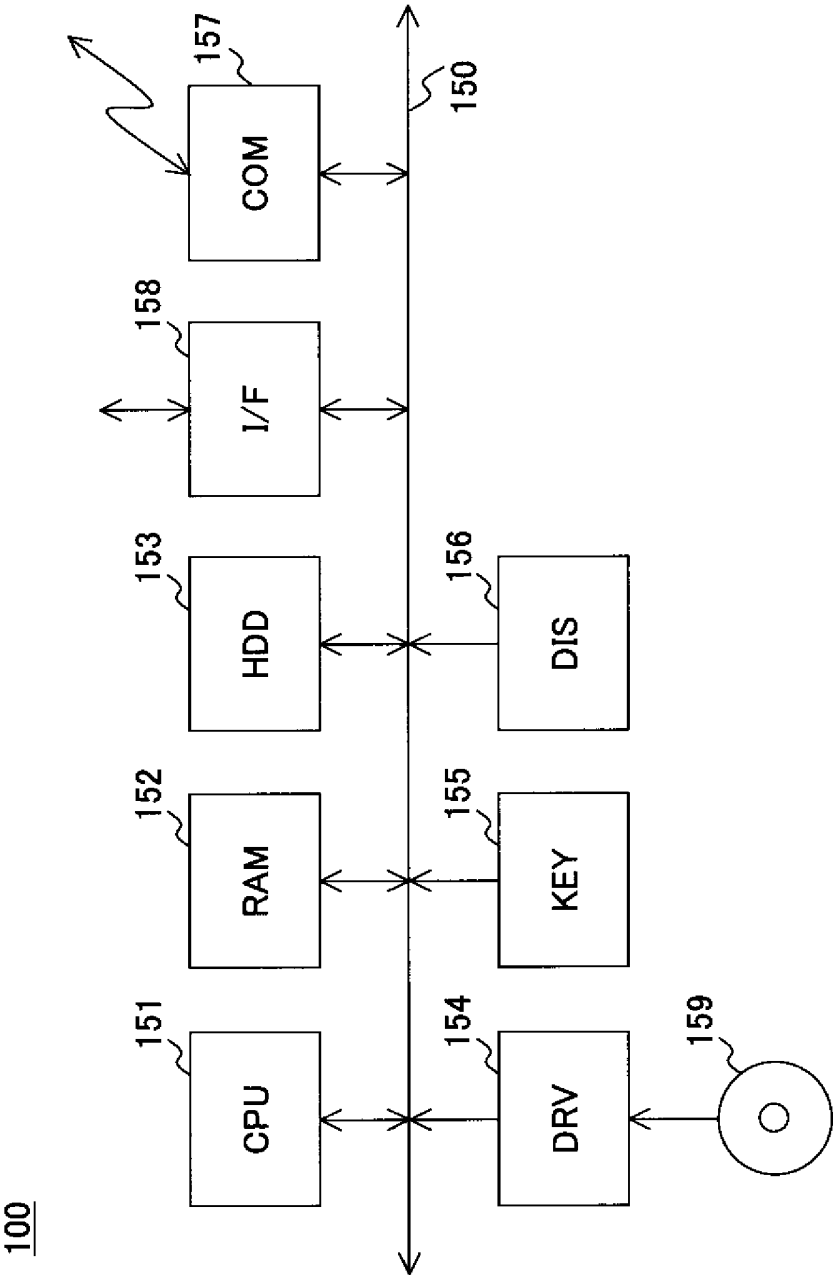
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016588

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01L21/31, 21/318

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/31, 21/318

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	WO 2003/049173 A1 (Tokyo Electron Ltd.), 12 June, 2003 (12.06.03), Description; page 14, line 25 to page 42, line 11; Figs. 3 to 37 & JP 2004-6614 A & US 2003/0170945 A1	1-6, 14-19
A	JP 2-49428 A (Mitsubishi Electric Corp.), 19 February, 1990 (19.02.90), Page 15, upper right column, line 18 to page 16, lower left column, line 1; Fig. 12 & US 5174881 A1 & US 5407867 A1	1-6, 14-19

☐ 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
07 February, 2005 (07.02.05)

Date of mailing of the international search report
22 February, 2005 (22.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016588

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:

See 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.:

Claims 1-6, and 14-19

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/JP2004/016588

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

The special technical feature of claims 1-6 and 14-19 is "a step of causing gas containing oxygen to flow into the processing container, a step of irradiating, in the processing container, ultraviolet light to the gas containing oxygen while gas inside the processing container is being discharged, and a step of driving the plasma source after the step of the ultraviolet light irradiation."

The special technical feature of claims 7-8 and 20-21 is that "after the step of forming plasma and before the step of supplying a processing gas, there is included a step of removing the processing gas from piping for supplying the processing gas to a plasma source, and further, the step of supplying the processing gas includes a step of gradually increasing the flow rate of the gas to a predetermined flow rate, and the step of gradually increasing the flow rate of the processing gas is executed such that the substrate to be processed is rotated at least once before the nitrogen gas flow rate reaches the predetermined flow rate."

The special technical feature of claims 9-13 and 22-26 is "a step of introducing a nitrogen radical into the processing container and a step of discharging gas inside the processing container, the steps being executed after the step of treating the surface of the substrate to be treated is repeated for a predetermined number of times."

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L 21/31, 21/318

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L 21/31, 21/318

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

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005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	WO 2003/049173 A1 (東京エレクトロン株式会社), 2003.06.12 明細書 14頁25行-42頁11行, 図3-図37 & JP 2004-6614 A & US 2003/0170945 A1	1-6, 14-19
A	JP 2-49428 A (三菱電機株式会社), 1990.02.19 15頁右上欄18行-16頁左下欄1行, 第12図 & US 5174881 A1 & US 5407867 A1	1-6, 14-19

☐ 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

07.02.2005

国際調査報告の発送日

22.2.2005

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)

和瀬田 芳正

4 R

2929

電話番号 03-3581-1101 内線 3470

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（PCT17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ころこの国際調査機関は認めた。

特別ページを参照

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 1-6, 14-19

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。

第Ⅲ欄

請求の範囲1-6, 14-19の特別な技術的特徴は「処理容器中に酸素を含むガスを流通させる工程と、前記処理容器中において、前記処理容器内部を排気しながら前記酸素を含むガスに紫外光を照射する工程と、前記紫外光を照射する工程の後で、前記プラズマ源を駆動する工程」である。

請求の範囲7-8, 20-21の特別な技術的特徴は「前記プラズマを形成する工程の後、前記処理ガスを供給する工程の前に、前記プラズマ源に前記処理ガスを供給する配管より前記処理ガスを除去する工程を含み、さらに前記処理ガスを供給する工程は、前記処理ガスの流量を所定流量まで徐々に増大させる工程を含み、前記処理ガスの流量を増大させる工程は、前記窒素ガス流量が前記所定流量に達するまでの間に前記被処理基板が少なくとも1回転するように実行される」ことである。

請求の範囲9-13, 22-26の特別な技術的特徴は「前記被処理基板表面を処理する工程を所定回数繰り返した後、前記処理容器内部に窒素ラジカルを導入する工程と、前記処理容器内部を排気する工程」である。

第IV欄 要約 (第1ページの5の続き)

処理容器内部を真空引きした状態で運転を停止していた場合などにおいて、運転を再開しようとしても、プラズマが容易に着火しない現象が生じる問題を解決する。

処理容器 (21) 中に酸素を含むガスを流通させ、前記処理容器 (21) 内部を排気しながら前記酸素を含むガスに紫外光を照射する。その後、リモートプラズマ源 (26) を駆動して、プラズマを着火させる。