

(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
2024年2月8日(08.02.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/029320 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 16/26 (2006.01) H01L 21/31 (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01) H01L 21/316 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/026200

(22) 国際出願日: 2023年7月18日(18.07.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

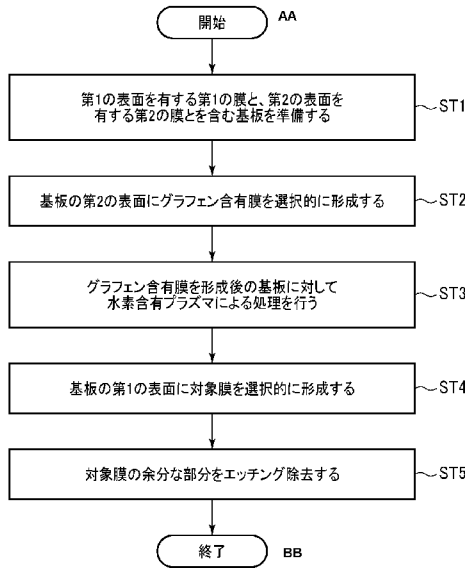
(30) 優先権データ:
特願 2022-122440 2022年8月1日(01.08.2022) JP

(71) 出願人: 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: 鈴木 歩太(SUZUKI Ayuta); 12203 ニューヨーク州オールバニ ナノファブ サウス300 フラードロード255 スイート214 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). 東雲 秀司(AZUMO Shuji); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内 Yamanashi (JP). 松本 貴士(MATSUMOTO Takashi); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内 Yamanashi (JP). 井福 亮太(IFUKU Ryota); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内 Yamanashi (JP). 布瀬 暁志(FUSE Takashi); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン テクノロ

(54) Title: FILM FORMING METHOD AND FILM FORMING APPARATUS

(54) 発明の名称: 成膜方法および成膜装置



ST1 Prepare substrate which comprises first film that has first surface and second film that has second surface
ST2 Selectively form graphene-containing film on second surface of substrate
ST3 Subject substrate after formation of graphene-containing film to processing by means of hydrogen-containing plasma
ST4 Selectively form object film on first surface of substrate
ST5 Remove excess portions of object film by etching
AA Start
BB End

(57) Abstract: This film forming method comprises: a step for preparing a substrate which comprises a first film that has a first surface and a second film that is different from the first film and has a second surface; a step for selectively forming a graphene-containing film on the second surface; a step for subjecting the substrate after the formation of the graphene-containing film to processing by means of a hydrogen-containing plasma; and a step for selectively forming an object film on the first surface.



ジーソリューションズ株式会社内 Yamanashi (JP). 臼杵 亨(**USUKI Toru**); 〒4070192 山梨県
韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクト
ロン テクノロジーソリューションズ株式
会社内 Yamanashi (JP). 杉浦 正仁(**SUGIURA
Masahito**); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ
沢 6 5 0 東京エレクトロン テクノロジーソリ
ューションズ株式会社内 Yamanashi (JP).

(74) 代理人: 高 山 宏 志 (**TAKAYAMA Hiroshi**);
〒0600054 北海道札幌市中央区南四条
東 1 丁目 4 - 1 フォーシーン B L
D 6 1 0 Hokkaido (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 成膜方法は、第 1 の表面を有する第 1 の膜と、第 2 の表面を有し、第 1 の膜とは異なる第 2 の膜とを有する基板を準備することと、第 2 の表面にグラフェン含有膜を選択的に形成することと、グラフェン含有膜を形成した後の基板に対して水素含有プラズマによる処理を行うことと、第 1 の表面に対象膜を選択的に形成することとを有する。

明 細 書

発明の名称：成膜方法および成膜装置

技術分野

[0001] 本開示は、成膜方法および成膜装置に関する。

背景技術

[0002] 近時、半導体デバイスの微細化の進展により、フォトリソグラフィ技術よりも高精度で選択成膜を実現できる技術が検討されている。そのような技術として、膜形成を望まない基板領域の表面に成膜阻害剤として自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer: S A M)を形成し、基板表面のS A Mが形成されていない領域のみに対象膜を形成する技術が提案されている（例えば特許文献1、2、非特許文献1）。

[0003] 一方、金属表面へに対象膜の成膜を阻害する材料としてグラフェンを用いる技術も提案されている（特許文献3、4）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2010-540773号公報

特許文献2：特表2013-520028号公報

特許文献3：特開2018-182328号公報

特許文献4：米国特許出願公開第2022/0068704号明細書

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Hashemi, F.S.M. et.al ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8 (48), pp33264-33272, November 7, 2016

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本開示は、基板の所望の領域に対して、ダメージを抑制しつつより高精度に対象膜の選択的成膜を行うことができる成膜方法および成膜装置を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示の一態様に係る成膜方法は、第1の表面を有する第1の膜と、第2の表面を有し、前記第1の膜とは異なる第2の膜とを含む基板を準備することと、前記第2の表面にグラフェン含有膜を選択的に形成することと、前記グラフェン含有膜を形成した後の前記基板に対して水素含有プラズマによる処理を行うことと、前記第1の表面に対象膜を選択的に形成することと、を有する。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、基板の所望の領域に対して、ダメージを抑制しつつより高精度に対象膜の選択的成膜を行うことができる成膜方法および成膜装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]第1の実施形態に係る成膜方法を示すフローチャートである。
[図2]第1の実施形態に係る成膜方法の各工程を示す工程断面図である。
[図3]第2の実施形態に係る成膜方法を示すフローチャートである。
[図4]第2の実施形態に係る成膜方法の工程の一部を示す工程断面図である。
[図5]第3の実施形態に係る成膜方法を示すフローチャートである。
[図6]第3の実施形態に係る成膜方法の工程の一部を示す工程断面図である。
[図7]一実施形態に係る成膜方法を実施可能な成膜装置の一例の全体構成を示す模式図である。
[図8]図7の成膜装置に搭載されたグラフェン含有膜成膜モジュールの一例を示す断面図である。
[図9]図8のグラフェン含有膜成膜モジュールにおけるマイクロ波放射機構を模式的に示す断面図である。
[図10]図8のグラフェン含有膜成膜モジュールにおける処理容器の天壁部を模式的に示す底面図である。
[図11]図7の成膜装置に搭載された水素含有プラズマ処理モジュールの一例を示す断面図である。

[図12]図7の成膜装置に搭載された対象膜成膜モジュールの一例を示す断面図である。

[図13]実験例のサンプル1～4について、 SiO_2 膜の成膜フローの前後での表面の接触角を測定した結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、添付図面を参照して実施形態について説明する。

[0011] <第1の実施形態>

最初に、第1の実施形態について説明する。

図1は第1の実施形態に係る成膜方法を示すフローチャート、図2は第1の実施形態に係る成膜方法の各工程を示す工程断面図である。

[0012] 最初に、図2(a)に示すように、第1の表面11aを有する第1の膜11と、第2の表面12aを有する第2の膜12とを含む基板Wを準備する（ステップST1）。第2の膜12は、第1の膜11とは異なる膜である。

[0013] 第1の膜11は、基体10上に形成され、例えば絶縁膜（誘電体膜）である。第1の膜11が絶縁膜である場合には、基体10と第1の膜11との間に導電膜が形成されていてもよい。第1の膜11を構成する絶縁膜は層間絶縁膜であってもよい。層間絶縁膜としては低誘電率（Low- ϵ ）膜が好適である。

[0014] 第1の膜11を構成する絶縁膜は、特に限定されないが、例えば、 SiO_2 膜、 SiN 膜、 SiOC 膜、 SiON 膜、 SiOCN 膜を挙げることができる。

[0015] 第1の膜11には、トレンチやホールのような凹部が形成されており、凹部に第2の膜12が埋め込まれている。第2の膜12は、例えば金属膜のような導電膜である。第2の膜12を構成する導電膜（金属膜）は、特に限定されないが、例えば、 Cu 膜、 Co 膜、 Ru 膜、 W 膜、 Mo 膜を挙げることができる。

[0016] 第1の膜11と第2の膜12との組み合わせは任意であるが、例えば、第1の膜11が SiO_2 膜であり、第2の膜12が Ru 膜である組み合わせを挙

げることができる。

[0017] 基板Wとしては、例えば、基体10がシリコンや化合物半導体で構成された半導体ウエハを用いることができる。化合物半導体としては、例えば、GaAs、SiC、GaN、InPを挙げることができる。

[0018] 第1の膜11と第2の膜12との間にバリア膜13を有していてもよい。バリア膜13は、第1の膜11が絶縁膜で第2の膜12が金属膜である場合に、金属膜から絶縁膜への金属の拡散を抑制する機能を有する。バリア膜13は、特に限定されないが、TaN膜、TiN膜を挙げることができる。

[0019] 基板Wがバリア膜13を有する場合は、バリア膜13は、第1の表面11aと第2の表面12aとの間に形成される第3の表面13aを有する。

[0020] なお、基板Wは、露出する第1の表面を有する第1の膜と、露出する第2の表面を有する第2の膜を有するものであれば、図2(a)の構造に限定されない。

[0021] 次に、図2(b)に示すように、基板Wの第2の表面12aにグラフェン含有膜14を選択的に形成する(ステップST2)。

[0022] グラフェン含有膜14は、炭素原子の共有結合(sp²結合)によって六員環構造の集合体として構成されたグラフェンを主に含有するカーボン材料膜であり、次に形成される対象膜の成膜を阻害(ブロック)する膜として形成される。

[0023] グラフェン含有膜14は、グラフェンのみで形成されていてもよいし、グラフェンの他に、グラファイト、ダイヤモンド、チャコール、カーボンナノチューブ、フラーレン等の他のカーボン材料やアモルファス成分を含んでいてもよい。少なくとも50%以上のグラフェンで構成されていればよく、90%以上グラフェンで構成されていることが好ましい。一般的にグラフェンの付着は、絶縁体上よりも金属上に選択的であり得る。したがって、第2の膜12が金属膜である場合に、グラフェン含有膜14は第2の膜12の第2の表面12aに選択的に形成される。

[0024] グラフェン含有膜14の形成は、プラズマCVD法により行うことができ

る。プラズマALD法により行ってもよい。膜形成の際の原料ガスとしては炭素含有ガスを用いることができる。炭素含有ガスの他に H_2 ガスや N_2 ガスを添加してもよい。また、プラズマ生成ガス等として、Ar、He、Ne、Kr、Xe等の希ガスを添加してもよい。

[0025] 炭素含有ガスとしては、例えばエチレン(C_2H_4)、メタン(CH_4)、エタン(C_2H_6)、プロパン(C_3H_8)、プロピレン(C_3H_6)、アセチレン(C_2H_2)等の炭化水素ガスを用いることができる。

[0026] グラフェン含有膜14の形成に用いるプラズマとしては、特に限定されず、容量結合プラズマ、誘導結合プラズマ、マイクロ波プラズマ等、種々のものを用いることができる。これらの中ではマイクロ波プラズマを好適に用いることができる。マイクロ波プラズマは高ラジカル密度・低電子温度のプラズマである。このため、比較的低温で炭素含有ガスをグラフェンの成長に適した状態に解離させることができ、良質な膜を得ることができる。また、下地である第2の膜12や成膜中の膜にダメージを与えることなく第2の膜12にグラフェン含有膜14を形成することができる。

[0027] グラフェン含有膜14を形成する際の圧力は、生成しようとするプラズマに応じて適宜設定することができる。グラフェン含有膜14を形成する際の温度は $250\sim 450^{\circ}C$ であってよく、好適には $400\sim 450^{\circ}C$ である。 $250^{\circ}C$ より低いと次のプラズマ処理によっても対象膜の成膜を阻害する効果（ブロック性）が低い傾向となり、 $450^{\circ}C$ を超えると、第2の膜12が金属膜である場合に第2の膜12のダメージが懸念される。

[0028] グラフェン含有膜14の膜厚は、 $0.5\sim 10\text{ nm}$ の範囲であってよく、好適には $4\sim 6\text{ nm}$ の範囲である。 0.5 nm より薄いと、次のプラズマ処理によっても対象膜の成膜を阻害する効果が得難くなり、また、次のプラズマ処理による第2の膜12のダメージが懸念される。一方、膜厚が 10 nm を超えるとカーボンナノワイヤー、カーボンナノウォール等が比較的多く形成され、意図しないグラフェン含有膜が形成される場合があり、その結果、成膜を阻害する効果が低くなる可能性がある。

[0029] 次に、図2(c)に示すように、グラフェン含有膜14を形成後の基板Wに対して水素含有プラズマによる処理を行う(ステップST3)。

[0030] 水素含有プラズマによる処理は、グラフェン含有膜14の対象膜成膜阻害効果を高めるための改質処理である。グラフェンを対象膜の成膜阻害剤として用いることは、上記特許文献3、4に記載されている。しかし、単にグラフェンを形成しただけでは、十分な対象膜成膜阻害効果が得られないことが判明した。これは、単にグラフェンを形成しただけでは、グラフェンの表面に存在する欠陥が、対象膜の核生成の起点となってしまう、生成された対象膜の核から対象膜の膜形成が進行するためと考えられる。

[0031] そこで、グラフェン含有膜14を形成後に水素含有プラズマにより処理を行うことにより、グラフェン含有膜14のグラフェンに存在する欠陥を修復(終端)する。水素は原子半径が小さいため、水素含有ガスのプラズマを生成することにより水素イオンやラジカルが膜中に容易に入り込み、欠陥を修復することが可能となる。すなわち、水素含有プラズマ処理によって、グラフェン含有膜14を、対象膜に対する成膜阻害効果が高い膜に改質し、改質グラフェン含有膜14aとすることができる。

[0032] 水素含有プラズマは、水素含有ガスをプラズマ化することにより形成することができる。水素含有ガスとしては、水素ガス(H_2 ガス)を用いることができる。また、 H_2 ガスの他に、 NH_3 ガス、 H_2O ガス、 H_2O_2 ガス、 HF ガス等を用いることができる。また、水素は重水素も含み、水素含有ガスは、重水素ガス(D_2 ガス)や重水(D_2O)であってもよい。さらに、これらの水素含有ガスの他に、不活性ガス(例えばArガス等の希ガスまたは N_2 ガス)を含んでいてもよい。一例として、 H_2 ガスとArガスによる H_2-Ar プラズマを挙げることができる。

[0033] 水素含有プラズマ処理に用いるプラズマは、特に限定されず、容量結合プラズマ、誘導結合プラズマ、マイクロ波プラズマ等、種々のものを用いることができる。マイクロ波プラズマは高ラジカル密度・低電子温度のプラズマであるため、低ダメージで効率良く処理を行うことができる。

[0034] ステップS T 3の水素含有プラズマ処理は、ステップS T 2のグラフェン含有膜1 4の成膜処理と異なる処理容器で行っても、同じ処理容器で行ってもよい。両者が同じプラズマ源を用いる場合には、ステップS T 3の水素含有プラズマ処理を、ステップS T 2のグラフェン含有膜1 4の成膜処理と同じ処理容器で行うことができる。

[0035] ステップS T 3の水素含有プラズマ処理は、例えば、温度：1 0 0～4 0 0℃、パワー：5 0～3 0 0 0 W、時間：1～6 0 s e cの条件で行うことができる。また、水素含有プラズマ処理を行う際の圧力は、生成しようとするプラズマに応じて適宜設定することができる。

[0036] 次に、図2（d）に示すように、基板Wの第1の表面1 1 aに対象膜1 5を選択的に形成する（ステップS T 4）。

[0037] 対象膜1 5は、特に限定されないが、例えば、S i O₂膜であってよい。S i O₂膜の形成は、特許文献3に記載されたような、第1の表面1 1 aを金属含有触媒層で被覆する工程と、被覆後の基板Wを、シラノールガスを含む処理ガスに暴露する工程と、を有する処理により好適に行うことができる。

[0038] 第1の膜1 1における第1の表面1 1 aを金属含有触媒層で被覆する工程は、基板Wを、金属を含むガスに暴露させることによって行うことができる。第1の膜1 1が絶縁膜で第2の膜1 2が導電膜（金属膜）である場合に、第1の表面1 1 aに選択的に金属を含むガスを吸着させることができ、第1の表面1 1 aに選択的に金属含有触媒層を形成することができる。金属は、反応により単層の厚さ未満の化学吸着層を形成する。各ガスパルスは、それぞれのページまたは排気ステップを含み、残留ガスを処理容器から除去する。改質されたグラフェン含有膜は低反応性であるため金属含有触媒は吸着しにくく、第1の膜1 1における第1の表面1 1 aに選択的に金属含有触媒層が形成され、後述するように、シラノールガスは、第1の表面1 1 a上の金属含有触媒層と選択的に反応する。

[0039] 金属含有触媒層を形成するための金属としては、A lおよびT iのいずれか一方、または両方を用いることができる。金属含有触媒層としては、例え

ば、金属Al、 Al_2O_3 、AlN、Al合金、Al含有前駆体、金属Ti、 TiO_2 、TiN、Ti合金、Ti含有前駆体、TiAlN、TiAlC等を挙げることができる。Al含有前駆体としては、 $AlMe_3$ (TMA) のような有機Al化合物等、種々のものを用いることができる。Ti含有前駆体としても、同様に、 $Ti(NEt_2)_4$ (TDEAT) のような有機Ti化合物等、種々のものを用いることができる。

[0040] シラノールガスとしては、例えば、トリス (tert-ペントキシ) シラノール (TPSOL)、トリス (tert-ブトキシ) シラノール、ビス (tert-ブトキシ) (イソプロポキシ) シラノールを用いることができる。処理ガスとしては、シラノールガスの他、Arガスのような不活性ガスを含んでいてもよい。

[0041] このとき、 SiO_2 膜の厚さは、金属含有触媒層上へのシラノールガスの自己制限吸着によって制御される。金属含有触媒層の触媒作用は3~5 nm程度の膜厚になるまで持続する。金属含有触媒層を被覆する工程と、シラノールを含有する処理ガスを暴露する工程を、1回または複数回繰り返し、第1の表面11a上に、選択的に、所望の膜厚の SiO_2 膜を形成する。 SiO_2 膜の形成は、プラズマを用いることなく、150℃以下、好ましくは120℃以下、さらには100℃の温度で行うことができる。

[0042] また、 SiO_2 膜は、選択的な成膜ができれば、一般的なCVDやALDにより形成してもよい。

[0043] 対象膜15は、 SiO_2 膜の他、例えば、 Al_2O_3 膜、 SiN 膜、 ZrO_2 膜、 HfO_2 膜等であってよい。これらについても、CVDやALD等により、第1の膜11における第1の表面11aに選択的に成膜することができる。

[0044] 次に、図2 (e) に示すように、必要に応じて、対象膜15の余分な部分をエッチング除去する (ステップST5)。

[0045] 例えば、本例のようにバリア膜13を設けた場合には、対象膜15がバリア膜13における第3の表面13aにも形成され、対象膜15の端部が第1

の表面 1 1 a からはみ出すことがあり、このはみ出し部分 1 5 a が余分な部分となる。また、対象膜 1 5 は膜厚方向に所望厚さよりも厚く形成されているため、厚さ方向にも余分な部分が存在する。ステップ S T 5 では、このように対象膜 1 5 のはみ出し部分 1 5 a や所望厚さよりも厚い部分を余分な部分としてエッチングにより除去する。

[0046] この際のエッチングは、特に限定されず、種々の方法で行うことができる。例えば、対象膜 1 5 が SiO_2 膜である場合に、HF ガスと TMA ガスによるガスエッチングや、HF ガスと NH_3 ガスによるガスエッチングを用いてプラズマレスで行うことができる。HF ガスと TMA ガスによるガスエッチングは、 SiO_2 膜の表面に HF ガスを供給して表面をフッ化するステップと、次いで TMA ガスを供給して配位子交換によりフッ化物を除去するステップを繰り返す ALE により行うことができる。また、HF ガスと NH_3 ガスによるガスエッチングは、化学的酸化物除去処理 (Chemical Oxide Removal; COR) として知られているものである。具体的には、 SiO_2 膜の表面に HF ガスと NH_3 ガスとを吸着させ、これらを酸化膜と反応させてフッ化アンモニウム系化合物であるケイフッ化アンモニウム (AFS) を生成させ、これを加熱除去することにより行われる。

[0047] また、対象膜 1 5 の材料に限らず、従来から一般的に行われている、 H_2 プラズマ処理や、CF 系ガスによるプラズマエッチングを用いることもできる。

[0048] なお、ステップ S T 5 のエッチングは必須ではなく、バリア膜を用いずに第 2 の膜を形成する場合やバリア膜 1 3 上にもグラフェン含有膜 1 4 が形成される場合のように、対象膜 1 5 が第 1 の表面 1 1 a からはみ出すおそれが小さく、また、対象膜 1 5 の厚さが所望の厚さである場合は行わなくてもよい。

[0049] 以上のようなステップ S T 1 ～ステップ S T 5 により、第 1 の膜 1 1 における第 1 の表面 1 1 a のみに選択的に対象膜 1 5 を形成することができる。

[0050] なお、以上は、ステップ S T 1 ～ステップ S T 5 を順に実施する場合を例

に説明したが、ステップS T 3とステップS T 4を繰り返し実施してもよい。これは、ステップS T 4で対象膜15を形成している間にグラフェン含有膜の成膜阻害効果が弱まる場合において有効である。その場合、ステップS T 3の水素含有プラズマ処理を実施する条件は、1回目と2回目以降とで異ならせてもよいし、同じでもよい。

[0051] 上記特許文献1、2および非特許文献1に記載されているように、対象膜の成膜を阻害する成膜阻害剤としてSAMを用いる場合には、酸化処理やプラズマ処理等の複数のステップを有している。このため、第2の膜の金属表面に対し加熱を含む複数の処理がなされる。SAMはそれ自体が分子吸着層であることから、高々1nm程度の膜厚しかいないため、第2の膜の金属表面に対し複数の処理がなされることで金属膜にダメージが生じやすい。また、SAMは、このように1nm程度の膜厚であるため、選択的に成膜がなされた場合でも、横方向の成長が抑えられない場合がある。さらに、第2の膜がRu膜の場合は、SAMによる成膜阻害が困難である。

[0052] これに対し、上記特許文献3、4に記載されているように、対象膜の成膜阻害剤としてグラフェンを用いる場合には、ある程度膜厚を厚くできるため、下地である第2の膜が金属層である場合もダメージを低減することができ、かつ対象膜の横方向成長を抑制できると考えられる。しかし、上述したように、単にグラフェンを形成しただけでは、グラフェンの表面の欠陥が対象膜の核生成の起点となって、十分な対象膜成膜阻害効果が得られず、所望の選択性を確保することが困難であることが判明した。

[0053] このため、本実施形態では、第2の膜12における第2の表面12aにグラフェン含有膜14を形成後、水素含有プラズマにより処理を行う。これにより、グラフェン含有膜14のグラフェンに存在する欠陥を修復（終端）して改質することができ、第2の膜12に対して十分な対象膜成膜阻害効果を確保することができる。このため、ダメージを抑制しつつより高精度で対象膜15を第1の膜11における第1の表面11aに対し選択的に成膜することができる。

[0054] また、グラフェン含有膜 1 4 を形成する際の膜厚や温度を調整することにより、より高い効果を得ることができる。また、成膜阻害剤としてグラフェン含有膜 1 4 を用いることにより、例えば、第 1 の膜 1 1 として SiO_2 膜を用い、第 2 の膜 1 2 として Ru 膜を用いる場合であっても、対象膜の選択的な成膜が可能となる。

[0055] <第 2 の実施形態>

次に、第 2 の実施形態について説明する。

図 3 は第 2 の実施形態に係る成膜方法を示すフローチャート、図 4 は第 2 の実施形態に係る成膜方法の工程の一部を示す工程断面図である。

[0056] 本実施形態では、第 1 の実施形態で説明した成膜方法に、前処理工程を加えたものである。

[0057] 図 2 (a) の構造の基板 W において第 2 の膜 1 2 が金属の場合、基板 W が大気中に保持されることにより、図 4 (a) に示すように、第 2 の膜 1 2 の表面に自然酸化膜 1 6 が形成される場合がある。このような場合は、グラフェン含有膜 1 4 を形成するための第 2 の表面 1 2 a が露出していないため、ステップ S T 2 のグラフェン含有膜 1 4 の形成に先立って、自然酸化膜 1 6 を除去する必要がある。

[0058] すなわち、本実施形態では、最初に、図 4 (a) に示すように、第 1 の表面 1 1 a を有する第 1 の膜 1 1 と、表面に自然酸化膜 1 6 が形成された第 2 の膜 1 2 とを含む基板 W を準備する（ステップ S T 1'）。

[0059] 次に、図 4 (b) に示すように、前処理として自然酸化膜 1 6 を還元除去する処理を行い、第 2 の膜 1 2 の第 2 の表面 1 2 a を露出させる（ステップ S T 6）。

[0060] このステップ S T 6 は、例えば、水素アニールまたは水素プラズマ処理により行うことができる。このときの温度は 500°C 以下とすることができる。水素プラズマ処理は水素アニールより低い温度で行うことができる。水素アニールは、処理容器内の基板 W を加熱しつつ、処理容器内に水素ガス (H_2 ガス) を導入することにより行われる。水素プラズマ処理の場合は、処理容

器内の基板Wに対して水素プラズマを作用させることにより行われる。これらはいずれも、 H_2 ガス単独で行ってもよいし、 H_2 ガスにArガス等の不活性ガスを添加して行ってもよい。

[0061] 以降は、第1の実施形態と同様、ステップST2のグラフェン含有膜14を選択的に形成する工程、ステップST3の水素含有プラズマによる処理を行う工程、ステップST4の対象膜を選択的に形成する工程を行い、必要に応じてステップST5のエッチングする工程を行う。

[0062] <第3の実施形態>

図5は第2の実施形態に係る成膜方法を示すフローチャート、図6は図5の工程の一部を示す工程断面図である。

[0063] 第3の実施形態では、第1の実施形態と同様にステップST1～ステップST5を行った後、図6に示すように、グラフェン含有膜14aを除去する(ステップST7)。ステップST7はデバイスの都合上、必要な場合に行われる工程である。なお、第2の実施形態と同様にステップST1'～ステップST5を行った後にステップST7を行ってもよい。

[0064] このステップST7は、例えば、水素プラズマ処理により行うことができる。このときの温度は500℃以下とすることができる。水素プラズマ処理は、処理容器内に配置された基板Wに対して水素プラズマを作用させることにより行われる。水素プラズマ処理は、 H_2 ガス単独で行ってもよいし、 H_2 ガスにArガス等の不活性ガスを添加して行ってもよい。

[0065] <成膜装置>

次に、以上の成膜方法を実施するための成膜装置について説明する。

[全体構成]

図7は、一実施形態に係る成膜方法を実施可能な成膜装置の一例の全体構成を示す模式図である。図7の成膜装置100は、上記第1の実施形態に係る成膜方法を実施可能なマルチチャンバタイプの装置であり、上記ステップST2～ステップST5を*in-situ*で実施可能な装置として構成される。

- [0066] 図7に示すように、成膜装置100は、グラフェン含有膜成膜モジュール200、水素含有プラズマ処理モジュール300、対象膜成膜モジュール400、エッチングモジュール500を有している。これらモジュールは、真空搬送室101にそれぞれゲートバルブGを介して接続されている。真空搬送室101内は、真空ポンプにより排気されて所定の真空度に保持される。
- [0067] グラフェン含有膜成膜モジュール200は、基板Wの第2の表面にプラズマCVDまたはプラズマALDにより選択的にグラフェン含有膜を成膜するものである。
- [0068] 水素含有プラズマ処理モジュール300は、グラフェン含有膜を形成した後の基板Wに水素含有プラズマにより処理を行って、グラフェン含有膜を改質するためのものである。
- [0069] 対象膜成膜モジュール400は、基板Wの第1の表面に選択的に対象膜、例えばSiO₂膜を形成するものである。
- [0070] エッチングモジュール500は、対象膜の余分な部分をエッチング除去するためのものである。
- [0071] 真空搬送室101の他の3つの壁部には3つのロードロック室102がゲートバルブG1を介して接続されている。ロードロック室102を挟んで真空搬送室101の反対側には大気搬送室103が設けられている。3つのロードロック室102は、ゲートバルブG2を介して大気搬送室103に接続されている。ロードロック室102は、大気搬送室103と真空搬送室101との間で基板Wを搬送する際に、大気圧と真空との間で圧力制御するものである。
- [0072] 大気搬送室103のロードロック室102取り付け壁部とは反対側の壁部には基板Wを収容するキャリア（FOUP等）Cを取り付ける3つのキャリア取り付けポート105を有している。また、大気搬送室103の側壁には、基板Wのアライメントを行うアライメントチャンバ104が設けられている。大気搬送室103内には清浄空気のダウンフローが形成されるようになっている。

- [0073] 真空搬送室101内には、第1の搬送機構106が設けられている。第1の搬送機構106は、グラフェン含有膜成膜モジュール200、水素含有プラズマ処理モジュール300、対象膜成膜モジュール400、エッチングモジュール500、ロードロック室102に対して基板Wを搬送する。第1の搬送機構106は、独立に移動可能な2つの搬送アーム107a, 107bを有している。
- [0074] 大気搬送室103内には、第2の搬送機構108が設けられている。第2の搬送機構108は、キャリアC、ロードロック室102、アライメントチャンバ104に対して基板Wを搬送するようになっている。
- [0075] 成膜装置100は、全体制御部110を有している。全体制御部110は、CPU（コンピュータ）を有する主制御部と、入力装置と、出力装置と、表示装置と、記憶装置とを有している。主制御部は、グラフェン含有膜成膜モジュール200、水素含有プラズマ処理モジュール300、対象膜成膜モジュール400、エッチングモジュール500、真空搬送室101、およびロードロック室102の各構成部等を制御する。全体制御部110の主制御部は、例えば、記憶装置に内蔵された記憶媒体、または記憶装置にセットされた記憶媒体に記憶された処理レシピに基づいて、成膜装置100に、成膜を行うための動作を実行させる。なお、各モジュールに下位の制御部を設け、全体制御部110を上位の制御部として構成してもよい。
- [0076] 以上のように構成される成膜装置100においては、第2の搬送機構108により大気搬送室103に接続されたキャリアCから基板Wを取り出し、アライメントチャンバ104を経由した後に、いずれかのロードロック室102内に搬入する。そして、ロードロック室102内を真空排気した後、第1の搬送機構106により、基板Wを、グラフェン含有膜成膜モジュール200、水素含有プラズマ処理モジュール300、対象膜成膜モジュール400、およびエッチングモジュール500に搬送して、上記ステップST2～ステップST5の処理を行う。
- [0077] 以上の処理が終了した後、第1の搬送機構106により基板Wをいずれか

のロードロック室１０２に搬送し、第２の搬送機構１０８によりロードロック室１０２内の基板ＷをキャリアＣに戻す。

[0078] 以上のような処理を、複数の基板Ｗについて連続的かつ同時並行的に行って、所定枚数の基板Ｗの成膜処理が完了する。

[0079] 成膜装置１００は、ステップＳＴ２～ステップＳＴ５の処理を、それぞれ別個の枚葉式のモジュールで行うので、各処理に最適な温度に設定しやすく、また、一連の処理を、真空を破ることなく行えるので、処理の過程での酸化を抑制することができる。

[0080] なお、上記成膜装置１００では、ステップＳＴ２～ステップＳＴ５を別々のモジュールで行う場合を示したが、２以上のステップを同じモジュールで行ってもよい。また、ステップＳＴ６の前処理工程、ステップＳＴ７のグラフェン含有膜除去工程を実施する場合は、真空搬送室１０１の大きさを変更して、真空搬送室１０１に前処理モジュールとグラフェン含有膜除去モジュールを接続してもよく、また、これらの処理を他のモジュールで行うようにしてもよい。さらに、成膜装置は図７のような形態に限るものではなく、真空搬送室に対する各モジュールの接続形態は任意であり、また、真空搬送室に各モジュールを接続する形態に限らず、基板を各モジュールに対してシリアル搬送する形態であってもよい。

[0081] [グラフェン含有膜成膜モジュールの例]

次に、グラフェン含有膜成膜モジュールの一例について説明する。

図８はグラフェン含有膜成膜モジュールの一例を模式的に示す断面図、図９は図８のグラフェン含有膜成膜モジュールにおけるマイクロ波放射機構を模式的に示す断面図、図１０は図８のグラフェン含有膜成膜モジュールにおける処理容器の天壁部を模式的に示す底面図である。

[0082] このグラフェン含有膜成膜モジュール２００は、マイクロ波プラズマ処理装置として構成され、処理容器２０１と、載置台２０２と、ガス供給部２０３と、排気装置２０４と、マイクロ波導入装置２０５とを備えている。

[0083] 処理容器２０１は、基板Ｗを収容するものであり、例えばアルミニウム（

A 1) およびその合金等の金属材料によって形成され、略円筒形状をなしており、板状の天壁部 2 1 1 および底壁部 2 1 3 と、これらを連結する側壁部 2 1 2 とを有している。天壁部 2 1 1 と側壁部 2 1 2 の内面が処理容器 2 0 1 の内壁を構成する。処理容器 2 0 1 の内壁表面に Al_2O_3 や Y_2O_3 等のコーティングが施されていてもよい。

[0084] マイクロ波導入装置 2 0 5 は、処理容器 2 0 1 の上部に設けられ、処理容器 2 0 1 内に電磁波（マイクロ波）を導入してプラズマを生成するプラズマ生成手段として機能する。マイクロ波導入装置 2 0 5 については後で詳細に説明する。

[0085] 天壁部 2 1 1 には、マイクロ波導入装置 2 0 5 の後述するマイクロ波放射機構およびガス導入ノズルが嵌め込まれる複数の開口部を有している。側壁部 2 1 2 は、処理容器 2 0 1 に隣接する真空搬送室 1 0 1 との間で基板 W の搬入出を行うための搬入出口 2 1 4 を有している。搬入出口 2 1 4 はゲートバルブ G により開閉されるようになっている。底壁部 2 1 3 には排気装置 2 0 4 が設けられている。排気装置 2 0 4 は底壁部 2 1 3 に接続された排気管 2 1 6 に設けられ、真空ポンプと圧力制御バルブを備えている。排気装置 2 0 4 の真空ポンプにより排気管 2 1 6 を介して処理容器 2 0 1 内が排気される。処理容器 2 0 1 内の圧力は圧力制御バルブにより制御される。

[0086] 載置台 2 0 2 は、処理容器 2 0 1 の内部に配置され、基板 W を載置する。載置台 2 0 2 は、円板状をなしており、例えば、A 1 N 等のセラミックスからなっている。載置台 2 0 2 は、処理容器 2 0 1 の底部中央から上方に延びる円筒状の支持部材 2 2 0 により支持されている。処理容器 2 0 1 の底壁部 2 1 3 と支持部材 2 2 0 との間には支持板 2 2 1 が設けられている。支持部材 2 2 0 と支持板 2 2 1 は、例えば A 1 N 等のセラミックスからなる。載置台 2 0 2 の外縁部には基板 W をガイドするためのガイドリング 2 8 1 が設けられている。また、載置台 2 0 2 の内部には、基板 W を昇降するための昇降ピン（図示せず）が載置台 2 0 2 の上面に対して突没可能に設けられている。さらに、載置台 2 0 2 の内部には抵抗加熱型のヒーター 2 8 2 が埋め込ま

れており、このヒーター２８２はヒーター電源２８３から給電されることにより載置台２０２を介してその上の基板Wを加熱する。また、載置台２０２には、熱電対（図示せず）が挿入されており、熱電対からの信号に基づいて、基板Wの加熱温度を制御可能となっている。さらに、載置台２０２内のヒーター２８２の上方には、基板Wと同程度の大きさの電極２８４が埋設されており、この電極２８４には、高周波バイアス電源２２２が電氣的に接続されている。この高周波バイアス電源２２２から載置台２０２に、イオンを引き込むための高周波バイアスが印加される。なお、高周波バイアス電源２２２はプラズマ処理の特性によっては設けなくてもよい。

[0087] ガス供給部２０３は、プラズマ生成ガス（Arガス等の希ガス）、グラフェン膜を形成するための炭素含有ガス（例えばエチレン（ C_2H_4 ）、メタン（ CH_4 ）、エタン（ C_2H_6 ）、プロパン（ C_3H_8 ）、プロピレン（ C_3H_6 ）、アセチレン（ C_2H_2 ）等の炭化水素ガス）等を処理容器２０１内に供給するためのものである。この他に H_2 ガスや N_2 ガスを供給してもよい。ガス供給部２０３は、これらのガスを供給するための複数のガス供給源、各ガス供給源に接続された配管、配管に設けられたバルブや流量制御器等を有するガス供給機構２９２を有している。また、ガス供給部２０３は、ガス供給機構２９２からのガスを導く共通の配管２９１、および配管２９１に接続された複数のガス導入ノズル２２３をさらに有している。ガス導入ノズル２２３は、処理容器２０１の天壁部２１１に形成された開口部に嵌め込まれており、ガス供給機構２９２からのガスは配管２９１およびガス導入ノズル２２３を介して処理容器２０１内に導入される。なお、適宜の手段によりガスの導入位置の基板Wからの距離を調整することによりガスの解離を調整してもよい。

[0088] マイクロ波導入装置２０５は、前述のように、処理容器２０１の上方に設けられ、処理容器２０１内に電磁波（マイクロ波）を導入してプラズマを生成するプラズマ生成手段として機能する。図８に示すように、マイクロ波導入装置２０５は、天板として機能する天壁部２１１と、マイクロ波出力部２

30と、アンテナユニット240とを有する。

[0089] マイクロ波出力部230は、マイクロ波を生成するとともに、マイクロ波を複数の経路に分配して出力するものであり、マイクロ波電源と、マイクロ波発振器と、アンプと、分配器とを有している。マイクロ波発振器はソリッドステートであり、例えば、860MHzでマイクロ波を発振（例えば、PLL発振）させる。なお、マイクロ波の周波数は、860MHzに限らず、2.45GHz、8.35GHz、5.8GHz、1.98GHz等、700MHzから10GHzの範囲のものをを用いることができる。マイクロ波発振器によって発振されたマイクロ波はアンプにより増幅され、分配器により複数の経路に分配される。分配器は、入力側と出力側のインピーダンスを整合させながらマイクロ波を分配する。

[0090] アンテナユニット240は、マイクロ波出力部230から出力されたマイクロ波を処理容器201に導入するものである。アンテナユニット240は、複数のアンテナモジュール241を含んでいる。複数のアンテナモジュール241は、それぞれ、分配器によって分配されたマイクロ波を処理容器201内に導入する。複数のアンテナモジュール241は、分配されたマイクロ波を主に増幅して出力するアンプ部242と、アンプ部242から出力されたマイクロ波を処理容器201内に放射するマイクロ波放射機構243とを有する。

[0091] アンプ部242は、位相器と、可変ゲインアンプと、メインアンプと、アイソレータとを有し、これらが上流側から順に配置されている。位相器により、マイクロ波の位相が調整され、可変ゲインアンプによりマイクロ波の電力レベルが調整された後、メインアンプでマイクロ波が増幅される。メインアンプは、ソリッドステートアンプとして構成される。アイソレータは、後述するマイクロ波放射機構243のアンテナ部で反射されてメインアンプに向かう反射マイクロ波を分離する。

[0092] 図8に示すように、複数のマイクロ波放射機構243は、天壁部211に設けられている。また、マイクロ波放射機構243は、図9に示すように、

同軸管 251 と、給電部 255 と、チューナ 254 と、アンテナ部 256 とを有する。同軸管 251 は、筒状をなす外側導体 252 および外側導体 252 内に外側導体 252 と同軸状に設けられた内側導体 253 を有し、それらの間にマイクロ波伝送路を有する。

[0093] 給電部 255 は、アンプ部 242 からの増幅されたマイクロ波をマイクロ波伝送路に給電するものである。給電部 255 には、外側導体 252 の上端部の側方から同軸ケーブルによりアンプ部 242 で増幅されたマイクロ波が導入される。マイクロ波電力は、外側導体 252 と内側導体 253 との間のマイクロ波伝送路に給電され、マイクロ波電力がアンテナ部 256 に向かって伝播する。

[0094] アンテナ部 256 は、同軸管 251 からのマイクロ波を処理容器 201 内に放射するものであり、同軸管 251 の下端部に設けられている。アンテナ部 256 は、内側導体 253 の下端部に接続された円板状をなす平面アンテナ 261 と、平面アンテナ 261 の上面側に配置された遅波材 262 と、平面アンテナ 261 の下面側に配置されたマイクロ波透過板 263 とを有している。マイクロ波透過板 263 は天壁部 211 に嵌め込まれており、その下面は処理容器 201 の内部空間に露出している。平面アンテナ 261 は、貫通するように形成されたスロット 261a を有している。スロット 261a の形状は、マイクロ波が効率良く放射されるように適宜設定される。スロット 261a には誘電体が挿入されていてもよい。遅波材 262 は、真空よりも大きい誘電率を有する材料によって形成されており、その厚さによりマイクロ波の位相を調整することができ、マイクロ波の放射エネルギーが最大となるようにすることができる。マイクロ波透過板 263 も誘電体で構成されマイクロ波を TE モードで効率的に放射することができるような形状をなしている。そして、マイクロ波透過板 263 を透過したマイクロ波は、処理容器 201 内の空間にプラズマを生成する。遅波材 262 およびマイクロ波透過板 263 を構成する材料としては、例えば、石英やセラミックス、ポリテトラフルオロエチレン樹脂等のフッ素系樹脂、ポリイミド樹脂等を用いるこ

とができる。

[0095] チューナ254は、負荷のインピーダンスを、マイクロ波出力部230におけるマイクロ波電源の特性インピーダンスに整合させるものである。チューナ254は、スラグチューナを構成している。例えば図9に示すように、チューナ254は、2つのスラグ271a、271bと、これら2つのスラグをそれぞれ独立して駆動するアクチュエータ272と、このアクチュエータ272を制御するチューナコントローラ273とを有している。スラグ271a、271bは、同軸管251のアンテナ部256よりも基端部側（上端部側）の部分に配置されている。

[0096] スラグ271a、271bは、板状かつ環状をなし、セラミックス等の誘電体材料で構成され、同軸管251の外側導体252と内側導体253の間に配置されている。また、アクチュエータ272としては、例えば、内側導体253の内部に設けられた、それぞれスラグ271a、271bが螺合する2本のねじと、これらのねじを回転させるモータとを有するものを用いることができる。例えば、モータによりねじを回転させることによりスラグ271a、271bを個別に駆動させる。アクチュエータ272は、チューナコントローラ273からの指令に基づいて、スラグ271a、271bを上方向に移動させて、終端部のインピーダンスが50Ωになるように、スラグ271a、271bの位置を調整する。

[0097] アンプ部242のメインアンプと、チューナ254と、平面アンテナ261とは近接配置されている。そして、チューナ254と平面アンテナ261とは集中定数回路を構成し、かつ共振器として機能する。平面アンテナ261の取り付け部分には、インピーダンス不整合が存在するが、チューナ254によりプラズマ負荷に対して直接チューニングするので、プラズマを含めて高精度でチューニングすることができる。このため、平面アンテナ261における反射の影響を解消することができる。

[0098] 図10に示すように、本例では、マイクロ波放射機構243は7本設けられており、これらに対応するマイクロ波透過板263は、均等に六方最密配

置になるように配置されている。すなわち、7つのマイクロ波透過板263のうち1つは、天壁部211の中央に配置され、その周囲に、他の6つのマイクロ波透過板263が配置されている。これら7つのマイクロ波透過板263は隣接するマイクロ波透過板が等間隔になるように配置されている。また、ガス供給機構203の複数のノズル223は、中央のマイクロ波透過板の周囲を囲むように配置されている。なお、マイクロ波放射機構243の本数は7本に限るものではない。

[0099] このように構成されるグラフェン含有膜成膜モジュール200によりグラフェン含有膜を形成するに際しては、まず、処理容器201内に基板Wを搬入し、載置台202の上に載置する。

[0100] 次に、基板Wの温度を安定させた後、処理容器201内の圧力を制御し、例えばマイクロ波プラズマCVDによりグラフェン含有膜を形成する。

[0101] 具体的には、ガス導入ノズル223から、プラズマ生成ガスであるArガスを処理容器201の天壁部211の直下に供給する。それとともに、マイクロ波導入装置205のマイクロ波出力部230から複数の分配して出力されたマイクロ波を、アンテナユニット240の複数のアンテナモジュール241を経て処理容器201内に放射させ、プラズマを着火させる。

[0102] 各アンテナモジュール241では、マイクロ波は、アンプ部242のメインアンプで個別に増幅され、各マイクロ波放射機構243に給電される。マイクロ波放射機構243に給電されたマイクロ波は、同軸管251を伝送されてアンテナ部256に至る。その際に、マイクロ波は、チューナ254のスラグ271aおよびスラグ271bによりインピーダンスが自動整合され、電力反射が実質的にない状態で、チューナ254からアンテナ部256の遅波材262を経て平面アンテナ261のスロット261aから放射される。そして、さらにマイクロ波透過板263を透過し、プラズマに接するマイクロ波透過板263の表面（下面）を伝送されて表面波を形成し、天壁部211の直下領域にArガスによる表面波プラズマが生成される。

[0103] プラズマが着火したタイミングでガス導入ノズル223から成膜原料ガス

である炭素含有ガス、例えば C_2H_4 ガスを供給する。このとき、必要に応じて N_2 ガスや H_2 ガスを供給してもよい。

[0104] これらのガスはプラズマにより励起されて解離し、載置台202上に載置された基板Wに供給される。基板Wは、プラズマ生成領域とは離れた領域に配置されており、基板Wへは、プラズマ生成領域から拡散したプラズマが供給されるため、基板W上では低電子温度のプラズマとなり低ダメージであり、かつラジカル主体の高密度のプラズマとなる。このため、核形成と沿面成長が良好に進行し、欠陥の少ないグラフェン結晶が成長する。これにより、対象膜の成膜を阻害する膜となり得る良好な膜質のグラフェン含有膜が形成される。

[0105] 対象膜の成膜を阻害する膜として用いる観点から、グラフェン含有膜を形成する際の基板温度は $250 \sim 450^\circ C$ 、膜厚は $0.5 \sim 10 \text{ nm}$ であってよい。

[0106] なお、本例では、炭素含有ガスとしての C_2H_4 ガスをプラズマ生成領域に供給して解離させたが、適宜の手段によりプラズマ生成領域から拡散したプラズマで解離させて解離を抑制させてもよい。また、プラズマ生成ガスであるArガスを用いずに、 C_2H_4 ガス等の炭素含有ガスをプラズマ生成領域に供給して直接プラズマを着火してもよい。

[0107] 本例のグラフェン含有膜成膜モジュール200において、複数の分配されたマイクロ波を、アンプ部242で個別に増幅し、マイクロ波放射機構243から個別に放射してマイクロ波プラズマを生成するので、大型のアイソレータや合成器が不要となり、コンパクトである。さらに、インピーダンス不整合が存在する平面スロットアンテナ取り付け部分においてチューナ254によりプラズマを含めて高精度でチューニングすることができるので、反射の影響を確実に解消して高精度のプラズマ制御が可能となる。また、このように複数のマイクロ波透過板263を設けることにより、マイクロ波プラズマ源として単一のマイクロ波伝送経路とマイクロ波透過板を有するものよりも、マイクロ波透過領域のトータル面積を小さくすることができる。これに

より、プラズマを安定的に着火および放電させるために必要なマイクロ波のパワーを小さくすることができる。

[0108] なお、グラフェン含有膜成膜モジュールは、本例のようなマイクロ波プラズマ処理装置に限らず、容量結合プラズマ処理装置や、誘導結合プラズマ処理装置等、他のプラズマを用いるものであってもよい。

[0109] [水素含有プラズマ処理モジュールの例]

次に、水素含有プラズマ処理モジュールの一例について説明する。

図 1 1 は、水素含有プラズマ処理モジュールの一例を模式的に示す断面図である。この水素含有プラズマ処理モジュール 3 0 0 は、略円筒状をなす金属製の処理容器 3 0 1 を有している。処理容器 3 0 1 の底面には排気管 3 1 1 が接続されており、この排気管 3 1 1 には、処理容器 3 0 1 内の圧力を制御するための自動圧力制御弁および処理容器 3 0 1 内を排気するための真空ポンプを有する排気機構 3 1 2 が設けられている。この排気機構 3 1 2 により処理容器 3 0 1 内を真空排気して所望の圧力に制御することが可能となっている。

[0110] 処理容器 3 0 1 の側壁には、処理容器 3 0 1 と隣接して設けられた真空搬送室 1 0 1 との間で基板 W の搬入出を行うための搬入出口 3 1 3 と、この搬入出口 3 1 3 を開閉するゲートバルブ G とが設けられている。

[0111] 処理容器 3 0 1 内には、基板 W を水平に支持するための載置台 3 0 2 が設けられている。載置台 3 0 2 は、支持部材 3 0 3 を介して処理容器 3 0 1 の底壁中央に支持されている。

[0112] 載置台 3 0 2 は処理容器 3 0 1 を介して接地されており下部電極として機能する。載置台 3 0 2 は金属製でもセラミックス製でもよく、セラミックス製の場合はその中に電極板が設けられる。載置台 3 0 2 の内部には、基板 W を加熱するためのヒーター 3 1 8 が設けられている。載置台 3 0 2 には基板 W を支持して昇降させるための複数の昇降ピン（図示せず）が、載置台 3 0 2 の表面に対して突没可能に設けられている。

[0113] 処理容器 3 0 1 の天壁 3 0 1 a には、円形の穴が形成されており、その穴

には、上部電極として機能する円板状をなすシャワーヘッド320が、絶縁部材326を介して嵌め込まれている。シャワーヘッド320は、ベース部材321とシャワープレート322とを有している。ベース部材321とシャワープレート322との間にはガス拡散空間323が形成されている。シャワープレート322には、ガス拡散空間323から処理容器301の内部へ貫通する複数のガス吐出孔324が形成されている。ベース部材321の中央には、ガス拡散空間323内へ貫通するように、ガス導入孔325が形成されている。ガス導入孔325には、ガス供給部330から延びる配管331が接続され、ガス供給部330からのガスがシャワーヘッド320を介して処理容器301内に吐出されるようになっている。

[0114] ガス供給部330は、 H_2 ガスのような水素含有ガスを供給する。水素含有ガスの他に例えばArガス等の希ガスまたは N_2 ガスのような不活性ガスを供給してもよい。水素含有ガスとしては、 H_2 ガスの他に、 NH_3 ガス、 H_2O ガス、 H_2O_2 ガス、HFガス等を用いることができる。

[0115] 上部電極として機能するシャワーヘッド320には、給電線317により高周波電源316が接続されている。給電線317の途中には整合器315が接続されている。高周波電源316からシャワーヘッド320へ高周波電力が印加されることにより、シャワーヘッド320と載置台302との間に高周波電界が形成される。そして、ガス供給部330から供給された水素含有ガスが高周波電界により励起され、水素含有プラズマが生成される。

[0116] このように構成される水素含有プラズマ処理モジュールにおいては、まず、グラフェン含有膜を形成した後の基板Wを処理容器301内に搬入し、載置台302の上に載置する。

[0117] 次いで、基板Wの温度を安定させた後、処理容器301内の圧力を制御し、ガス供給部330から、 H_2 ガスのような水素含有ガス、および必要に応じて不活性ガスをシャワーヘッド320を介して処理容器301内に供給する。そして、ガスを供給した状態で、高周波電源316からシャワーヘッド320に高周波電力を印加し、シャワーヘッド320と載置台302との間に

水素含有プラズマを生成する。これにより、基板Wに対して水素含有プラズマ処理が施される。

[0118] この水素含有プラズマによる処理により、基板W上に形成されたグラフェン含有膜を、対象膜成膜阻害効果の高い膜に改質することができる。

[0119] 本例では、水素含有プラズマとして容量結合プラズマを生成する例を示したが、誘導結合プラズマやマイクロ波プラズマ等の他のプラズマであってもよい。マイクロ波プラズマは高ラジカル密度・低電子温度のプラズマであるため、低ダメージで効率良く処理を行うことができる。マイクロ波プラズマの場合は、上述したグラフェン含有膜成膜モジュール200と同様の構成のものを用いることができる。また、マイクロ波プラズマを用いる場合は、グラフェン含有膜成膜モジュール200に水素含有プラズマ処理モジュール300の機能を持たせ、グラフェン含有膜の形成の後、同一の処理容器内で連続して水素含有プラズマ処理を行ってもよい。

[0120] [対象膜成膜モジュールの例]

次に、対象膜成膜モジュールの一例について説明する。

図12は、対象膜成膜モジュールの一例を模式的に示す断面図である。この対象膜成膜モジュール400は、気密に構成された略円筒状の処理容器401を有しており、その中には基板Wを水平に載置するための載置台402が、処理容器401の底壁中央に設けられた円筒状の支持部材403により支持されて配置されている。載置台402には基板Wを加熱するためのヒーター405が設けられている。載置台402には、基板Wを支持して昇降させるための複数の昇降ピン（図示せず）が載置台402の表面に対して突没可能に設けられている。

[0121] 処理容器401の天壁には、対象膜を形成するための処理ガスを処理容器401内にシャワー状に導入するためのシャワーヘッド410が載置台402と対向するように設けられている。シャワーヘッド410は、後述するガス供給部430から供給されたガスを処理容器401内に吐出するためのものであり、その上部にはガスを導入するためのガス導入口411が形成され

ている。また、シャワーヘッド410の内部にはガス拡散空間412が形成されており、シャワーヘッド410の底面にはガス拡散空間412に連通した多数のガス吐出孔413が形成されている。

[0122] 処理容器401の底壁には、下方に向けて突出する排気室421が設けられている。排気室421の側面には排気配管422が接続されており、この排気配管422には真空ポンプや圧力制御バルブ等を有する排気装置423が接続されている。そして、この排気装置423を作動させることにより処理容器401内を所定の減圧（真空）状態とすることが可能となっている。

[0123] 処理容器401の側壁には、真空搬送室101との間で基板Wを搬入出すための搬入出口427が設けられており、搬入出口427はゲートバルブGにより開閉されるようになっている。

[0124] ガス供給部430は、対象膜の形成に必要なガスを供給するものである。対象膜が SiO_2 膜の場合は、例えば、金属含有触媒層を形成するための金属を含むガスと、シラノールを含有する処理ガスとを供給する。処理ガスとしては、シラノールの他、Arガスのような不活性ガスを供給してもよい。金属含有触媒層を形成するための金属としては、AlおよびTiのいずれか一方、または両方を用いることができる。金属を含むガスとしては、Al前駆体として、 AlMe_3 （TMA）のような有機Al化合物を用いることができる。ガス供給部430からは配管435が延びており、配管435はガス導入口411に接続されている。

[0125] このように構成される対象膜成膜モジュール400においては、ゲートバルブGを開にして搬入出口427から基板Wを処理容器401内に搬入し、載置台402上に載置する。載置台402はヒーター405により所定温度に加熱されており、載置台402に載置された基板Wがその温度に加熱される。そして、排気装置423の真空ポンプにより処理容器401内を排気して、処理容器401内の圧力を所定圧力に調整する。

[0126] 次いで、ガス供給部430から、例えば、金属を含むガスとしてTMAガスを供給し、基板Wの第1の表面に選択的に金属含有触媒層を形成する。そ

して、金属含有触媒層の上にシラノールを含有する処理ガスを供給する。金属含有触媒層を被覆する工程と、シラノールを含有する処理ガスを供給する工程を、1回または複数回繰り返し、基板Wの第1の表面上に、選択的に、所望の膜厚の SiO_2 膜を形成する。 SiO_2 膜の形成は、プラズマを用いることなく、 150°C 以下、好ましくは 120°C 以下、さらには 100°C の温度で行うことができる。

[0127] 対象膜は、CVDやALDにより形成してもよく、その場合にも、上記対象膜成膜モジュール400と同様の構成のモジュールを用いることができる。

[0128] [エッチングモジュールの例]

エッチングモジュール500は、上述したように、基板Wの第1の表面に形成された対象膜の余分な部分を除去するためのものであり、対象膜15が SiO_2 膜である場合に、HFガスとTMAガスによるガスエッチングや、HFガスと NH_3 ガスによるガスエッチングを用いてプラズマレスで行うことができる。この場合には、上述した対象膜成膜モジュール400と同様の構成を有するモジュールを用いることができる。

[0129] また、エッチングは、従来から一般的に行われている、 H_2 プラズマ処理や、CF系ガスによるプラズマエッチングを用いることもでき、その場合には、上述した水素含有プラズマ処理モジュール300と同様の構成を有するプラズマ生成を行うことができるモジュールを用いることができる。この場合に、高周波電力は、載置台に印加するように構成されていてもよい。

[0130] なお、上述したようにステップST5は行わなくてもよく、ステップST5を行わない場合は、エッチングモジュール500は不要である。

[0131] 以上の成膜装置100は第1の実施形態の成膜方法を行えるものであるが、第2の実施形態または第3の実施形態を行う場合は、上述したステップST6の前処理を行うモジュール、ステップST7のグラフェン含有膜除去処理を行うモジュールの少なくとも一方をさらに有する成膜装置を用いることができる。前処理モジュールおよびグラフェン含有膜除去モジュールは、水

素含有プラズマ処理モジュール300と同様の、プラズマ生成機構を備えたモジュールにより行うことができる。また、水素含有プラズマ処理モジュール300に、これらモジュールの少なくとも一つの機能を持たせるようにすることもできる。

[0132] <実験例>

次に、実験例について説明する。

ここでは、Ru膜に対して、対象膜の成膜を阻害する成膜阻害剤として、グラフェン含有膜を形成し、その有効性を検証した。

[0133] 対象膜としてはSiO₂膜を用いた。成膜阻害性（ブロック性）は、膜表面の接触角により評価した。接触角が大きいほど表面の活性が小さく、成膜阻害性（ブロック性）が高い。

[0134] グラフェン含有膜は、図8～10に示すマイクロ波プラズマ処理装置として構成されるモジュールを用い、炭素含有ガスとしてC₂H₄ガスを用い、基板温度を400℃とし、膜厚を約2nmおよび約4nmとして形成した（サンプル1、2）。そして、膜厚4nmのグラフェン膜については、水素含有プラズマ処理を行った（サンプル3）。水素含有プラズマ処理は、図11のモジュールを用い、H₂ガスおよびArガスを供給して、基板温度：150℃、マイクロ波パワー：200W、時間：10secで行った。また、膜厚4nmのグラフェン膜の形成後に、比較のため、プラズマを用いず150℃でH₂ガスフローを行った（サンプル4）。

[0135] これらサンプル1～4について、対象膜であるSiO₂膜の成膜フローを行った。成膜フローは、TMAガスを供給した後、シラノールガスを供給するものとした。

[0136] サンプル1～4について、SiO₂膜の成膜フローの前後での表面の接触角を測定した。その結果を図13に示す。図13に示すように、SiO₂膜の成膜フローの前においては、サンプル1～4のいずれも60～70°程度の比較的高い接触角であり、わずかではあるが膜厚が厚いほど接触角が高く、また、水素含有プラズマ処理により接触角が上昇する傾向が見られた。一方、

S i O₂膜の成膜フローの後では、グラフェン含有膜を形成したままの状態のサンプル1およびサンプル2、ならびにH₂ガスフローを行ったサンプル4については、いずれも接触角が30°以下程度に低下している。これに対し、グラフェン含有膜を形成した後に水素含有プラズマ処理を行ったサンプル3については、S i O₂膜の成膜フローの後でも、接触角60°以上が維持されており、S i O₂膜の成膜を阻害する効果が高いことが確認された。

[0137] <他の適用>

以上、実施形態について説明したが、今回開示された実施形態は、全ての点において例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。上記の実施形態は、添付の特許請求の範囲およびその主旨を逸脱することなく、様々な形態で省略、置換、変更されてもよい。

[0138] 例えば、上記実施形態では、第1の膜に形成された凹部に第2の膜が埋め込まれた状態の基板を例にとって説明したが、第1の膜と第2の膜の配置はこれに限るものではない。また、第1の膜と、第1の膜とは異なる第2の膜とを有する基板において、第1の膜の第1の表面に対象膜を形成し、第2の膜の第2の表面にグラフェン含有膜を選択的に形成できれば、第1の膜と第2の膜の材料は問わない。

[0139] また、上記実施の形態では、基板として半導体ウエハを用いた場合を示したが、これに限るものではなく、ガラス基板やセラミック基板等の他の基板であってもよい。

符号の説明

[0140] 10; 基体、11; 第1の膜、11a; 第1の表面、12; 第2の膜、12a; 第2の表面、13; バリア膜、13a; 第3の表面、14; グラフェン含有膜、15; 対象膜、15a; はみ出し部分、16; 自然酸化膜、100; 成膜装置、101; 真空搬送室、102; ロードロック室、106; 第1の搬送機構、200; グラフェン含有膜成膜モジュール、300; 水素含有プラズマ処理モジュール、400; 対象膜成膜モジュール、500; エッチングモジュール、W; 基板

請求の範囲

- [請求項1] 第1の表面を有する第1の膜と、第2の表面を有し、前記第1の膜とは異なる第2の膜とを含む基板を準備することと、
前記第2の表面にグラフェン含有膜を選択的に形成することと、
前記グラフェン含有膜を形成した後の前記基板に対して水素含有プラズマによる処理を行うことと、
前記第1の表面に対象膜を選択的に形成することと、
を有する、成膜方法。
- [請求項2] 前記第1の膜は絶縁膜であり、前記第2の膜は導電膜である、請求項1に記載の成膜方法。
- [請求項3] 前記第1の膜は、 SiO_2 膜、 SiN 膜、 SiOC 膜、 SiON 膜、 SiOCN 膜から選択される少なくとも一種である、請求項2に記載の成膜方法。
- [請求項4] 前記第2の膜は、 Cu 膜、 Co 膜、 Ru 膜、 W 膜、 Mo 膜から選択される少なくとも一種である、請求項2に記載の成膜方法。
- [請求項5] 前記対象膜は、 SiO_2 膜、 Al_2O_3 膜、 SiN 膜、 ZrO_2 膜、 HfO_2 膜から選択される少なくとも一種である、請求項1に記載の成膜方法。
- [請求項6] 前記対象膜が SiO_2 膜である場合に、前記対象膜を選択的に形成することは、前記基板を金属を含むガスに暴露させて金属含有触媒層で被覆することと、被覆後の前記基板をシラノールガスを含む処理ガスに暴露することと、を有する、請求項5に記載の成膜方法。
- [請求項7] 前記グラフェン含有膜は、プラズマCVDまたはプラズマALDにより形成される、請求項1から請求項6のいずれか一項に記載の成膜方法。
- [請求項8] 前記プラズマCVDまたは前記プラズマALDは、マイクロ波プラズマを用いて行われる、請求項7に記載の成膜方法。
- [請求項9] 前記グラフェン含有膜を成膜する際の温度は、 $250\sim 450^\circ\text{C}$ で

ある、請求項 7 に記載の成膜方法。

[請求項10] 前記グラフェン含有膜を成膜する際の温度は、400～450℃である、請求項 9 に記載の成膜方法。

[請求項11] 前記グラフェン含有膜の膜厚は、0.5～10nmである、請求項 7 に記載の成膜方法。

[請求項12] 前記グラフェン含有膜の膜厚は、4～6nmである、請求項 11 に記載の成膜方法。

[請求項13] 前記水素含有プラズマによる処理は、前記グラフェン含有膜を改質する処理である、請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の成膜方法。

[請求項14] 前記水素含有プラズマによる処理は、水素含有ガスとしてH₂ガスを用いる、請求項 13 に記載の成膜方法。

[請求項15] 前記水素含有プラズマによる処理は、温度を100～400℃の範囲、パワーを50～3000Wの範囲、時間を1～60secの範囲にして行う、請求項 13 に記載の成膜方法。

[請求項16] 前記対象膜の余分な部分をエッチング除去することをさらに有する、請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の成膜方法。

[請求項17] 前記基板は、前記第 1 の膜と前記第 2 の膜との間にバリア膜を有し、前記バリア膜の表面に前記対象膜のはみ出し部分が形成され、前記対象膜の余分な部分をエッチング除去することは、前記はみ出し部分を前記余分な部分として除去する、請求項 16 に記載の成膜方法。

[請求項18] 前記対象膜を形成した後に、前記グラフェン含有膜を除去することをさらに有する、請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の成膜方法。

[請求項19] 前記基板は、前記第 2 の表面に自然酸化膜が形成され、前記グラフェン含有膜を形成する前に、前記自然酸化膜を除去する前処理を行うことをさらに有する、請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の成膜方法。

[請求項20]

グラフフェン含有膜を成膜するグラフフェン含有膜成膜部と、
水素含有プラズマによる処理を行う水素含有プラズマ処理部と、
対象膜を成膜する対象膜成膜部と、
制御部と、

を有し、

前記制御部は、

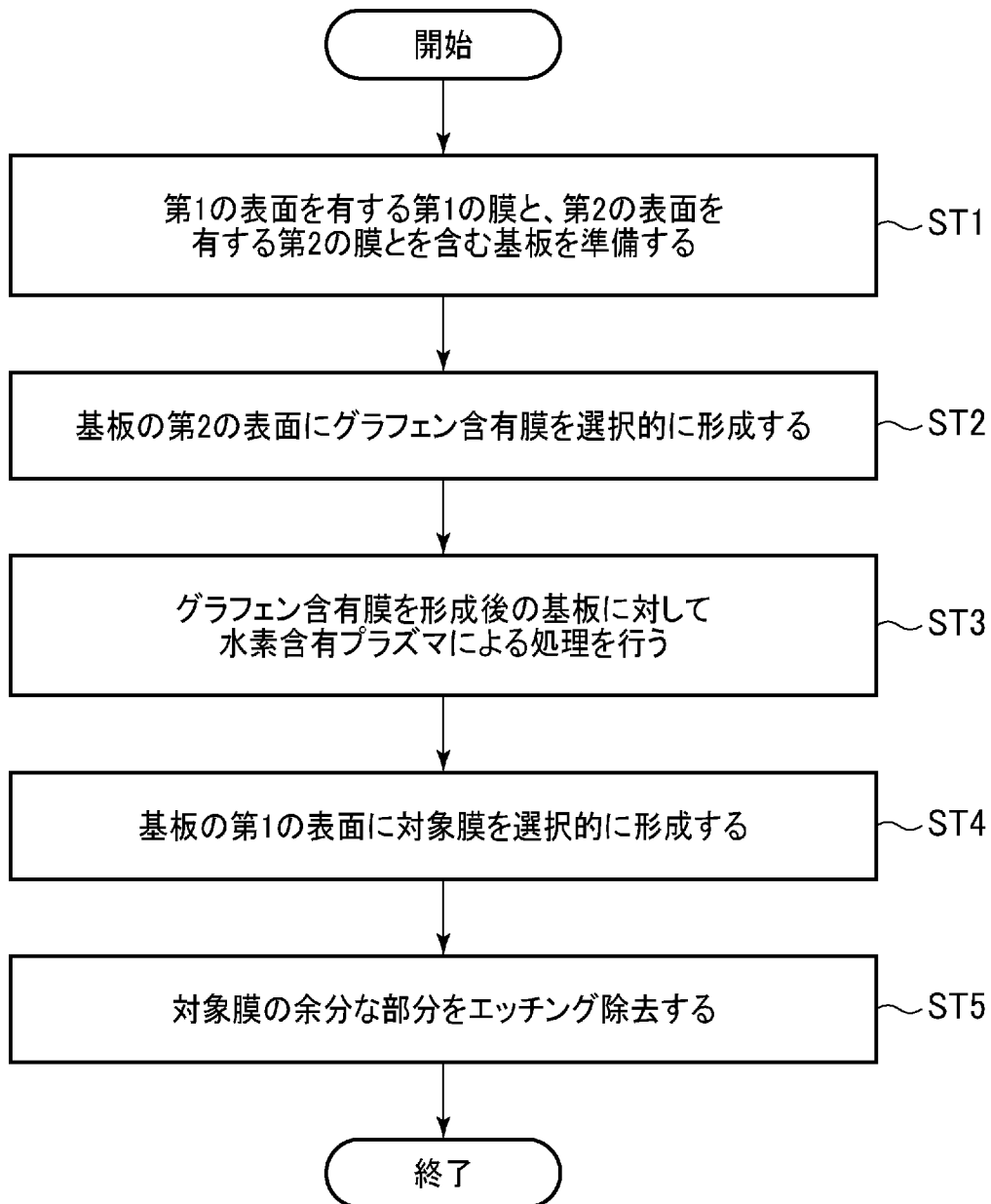
第1の表面を有する第1の膜と、第2の表面を有し、前記第1の膜
とは異なる第2の膜とを有する基板に対し、

前記第2の表面にグラフフェン含有膜が選択的に形成されるようにグラ
フフェン含有膜成膜部を制御し、

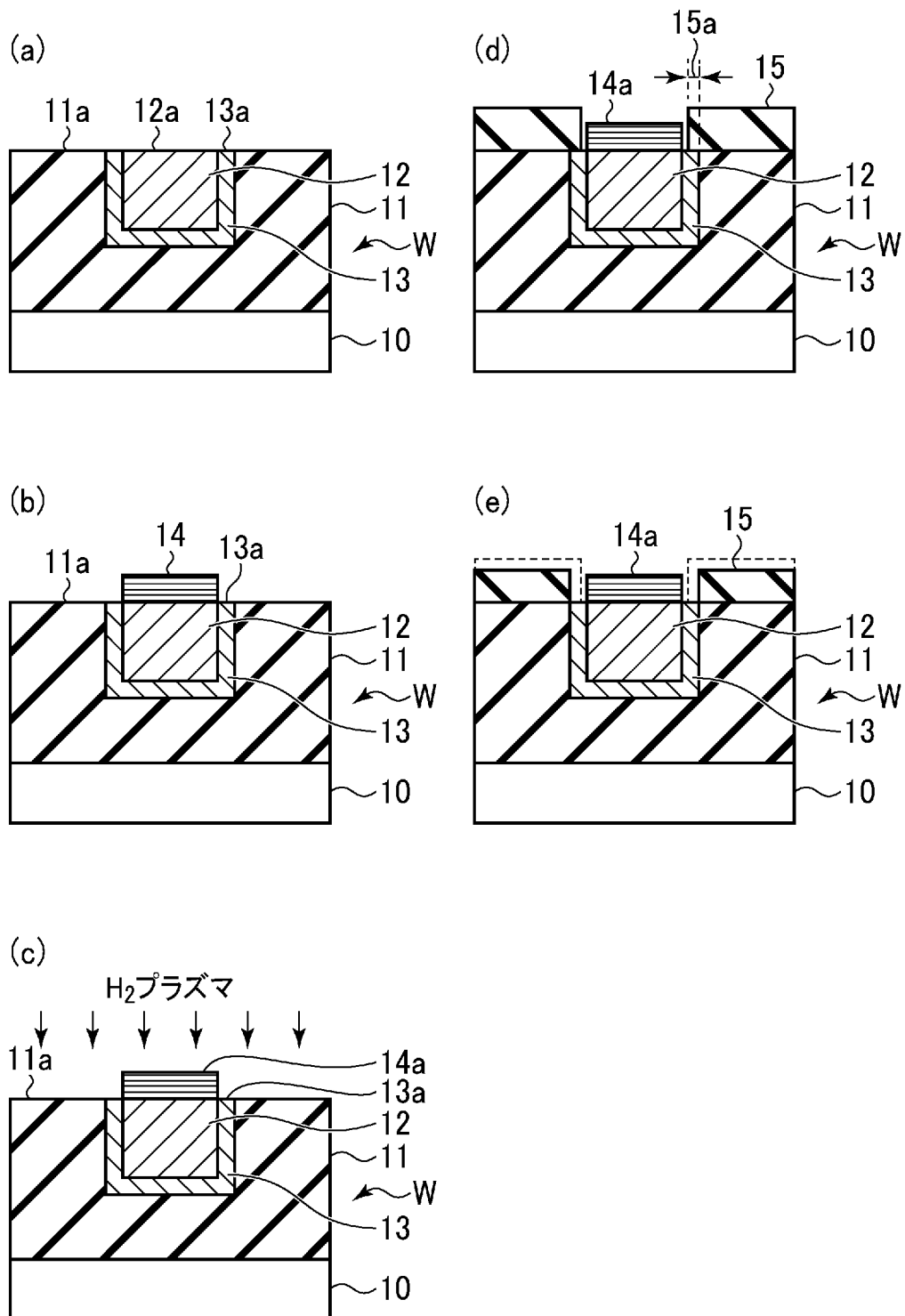
前記グラフフェン含有膜を成膜した後の前記基板に対して水素含有プ
ラズマによる処理が行われるように、前記水素含有プラズマ処理部を
制御し、

前記第1の表面に対象膜が選択的に形成されるように、前記対象膜
成膜部を制御する、成膜装置。

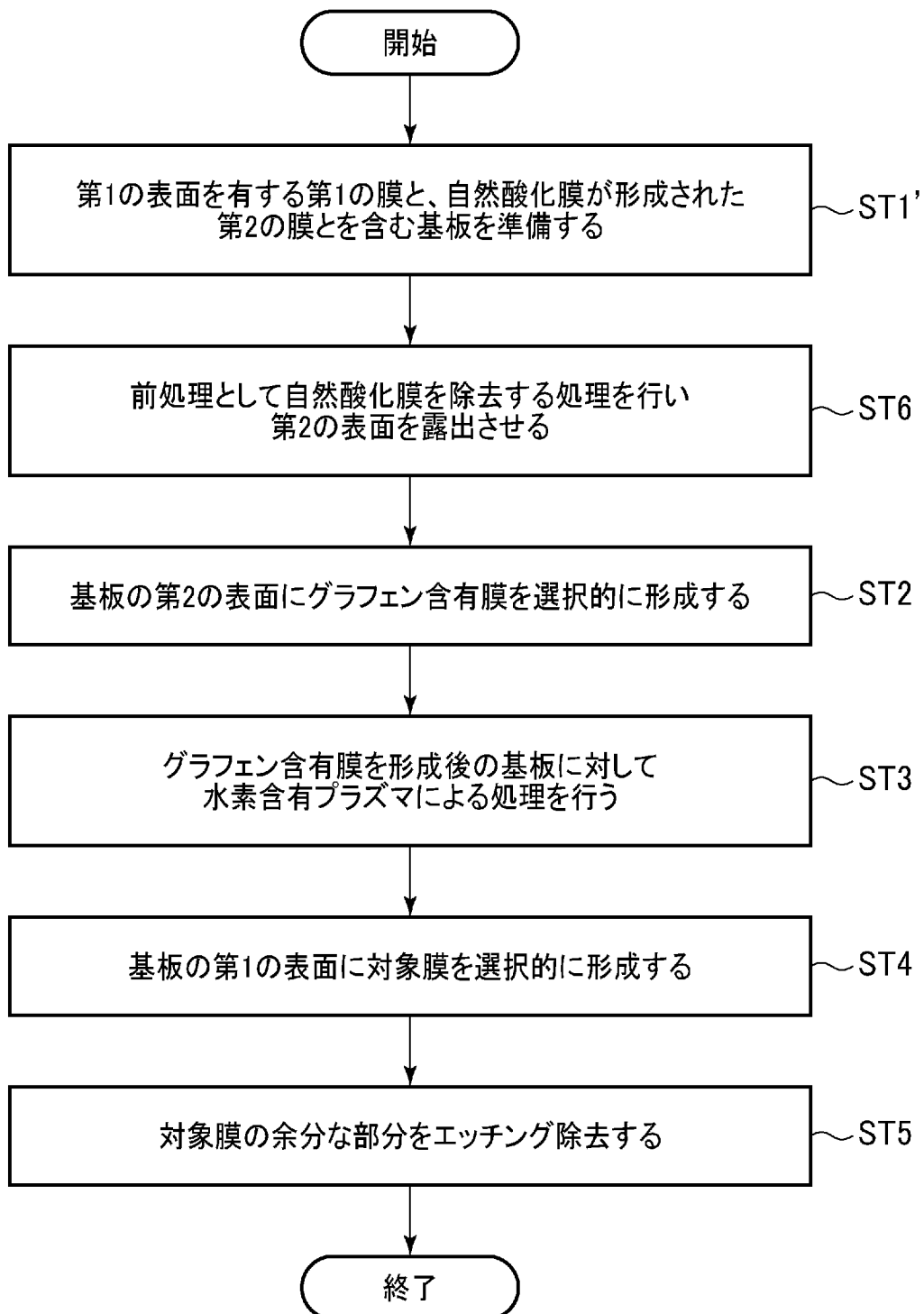
[図1]



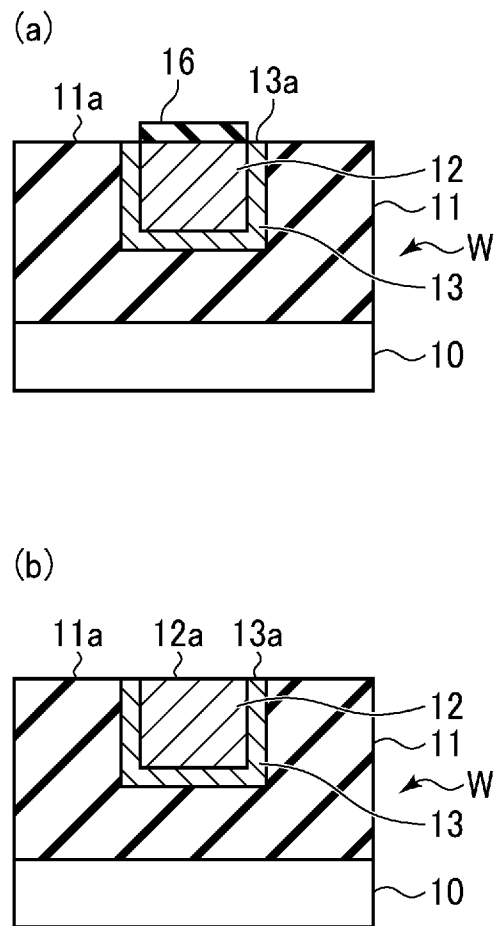
[図2]



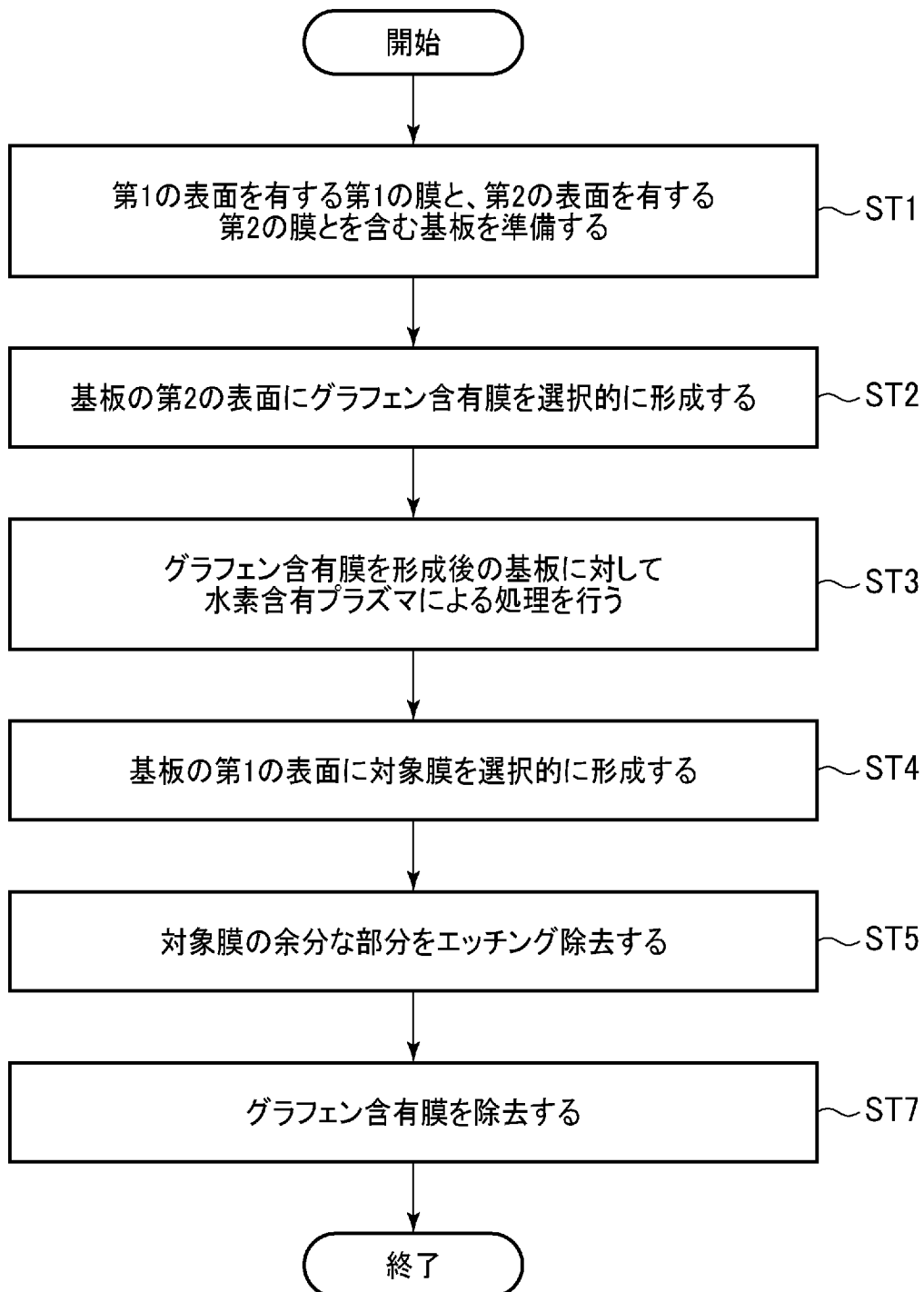
[図3]



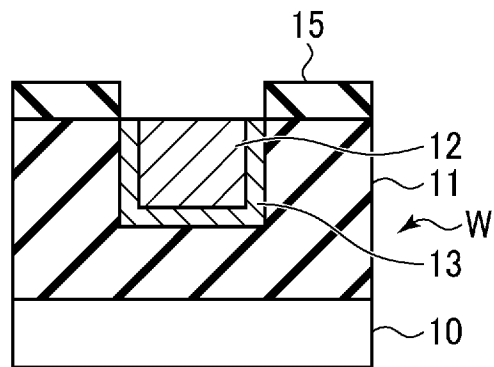
[図4]



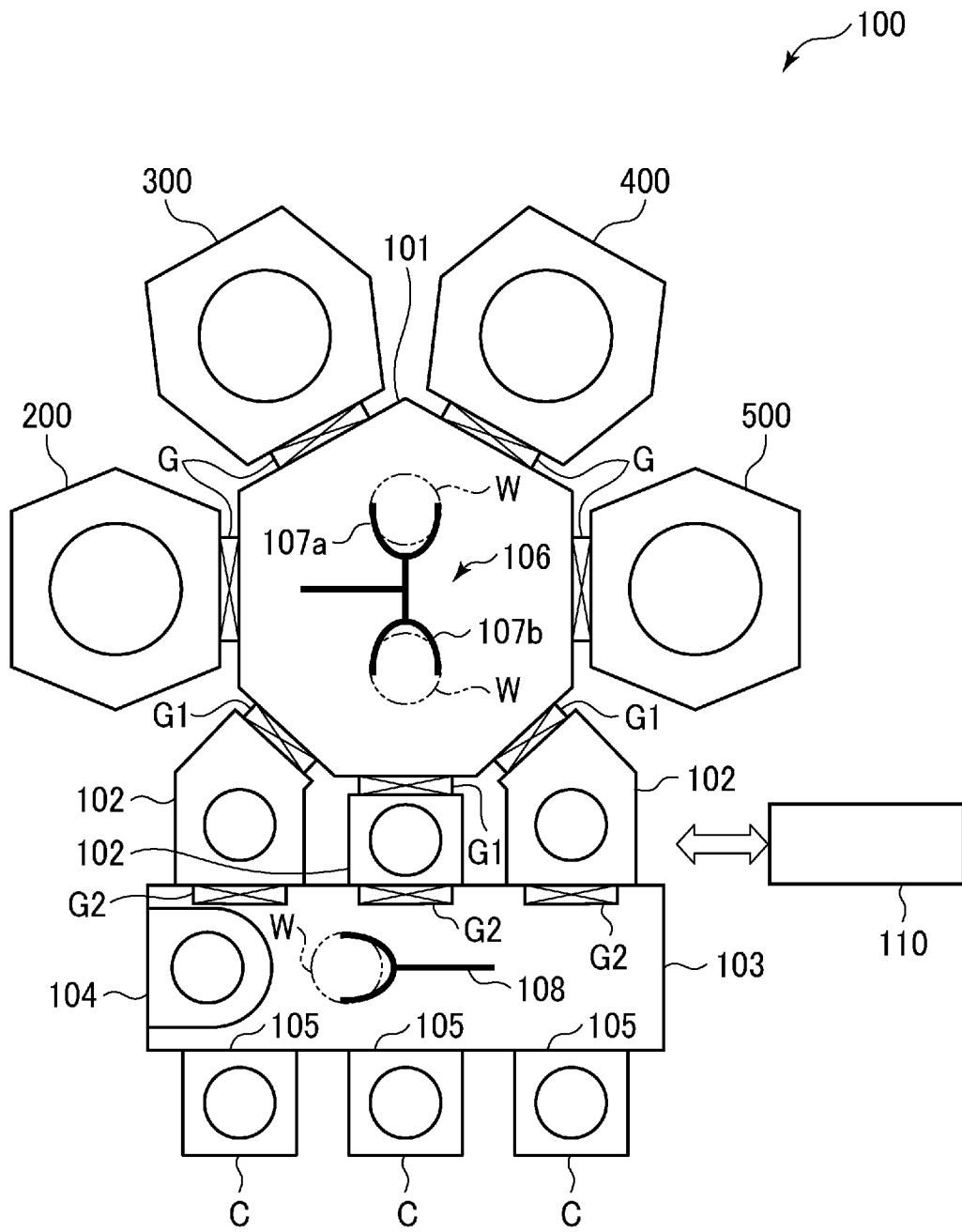
[図5]



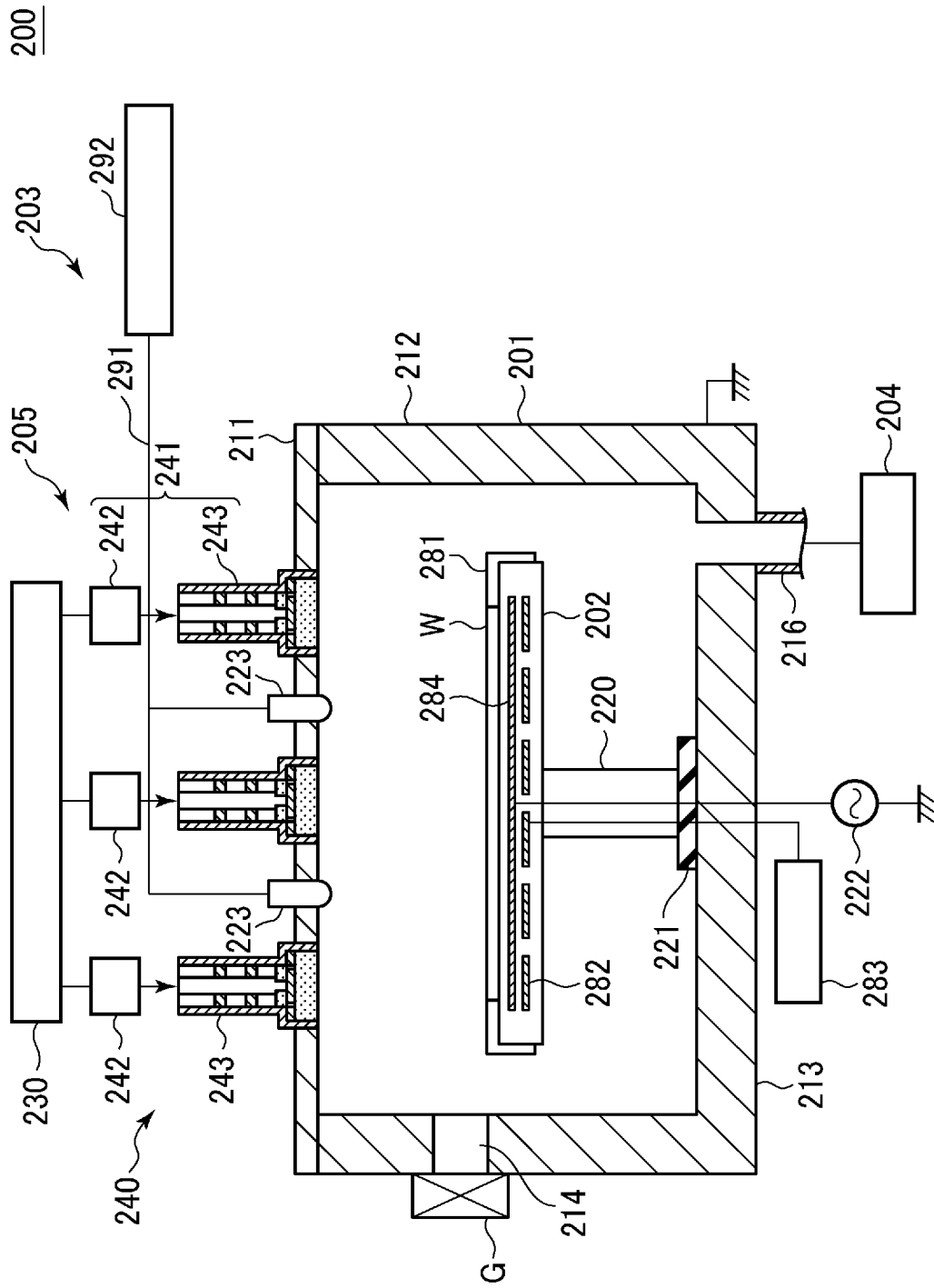
[図6]



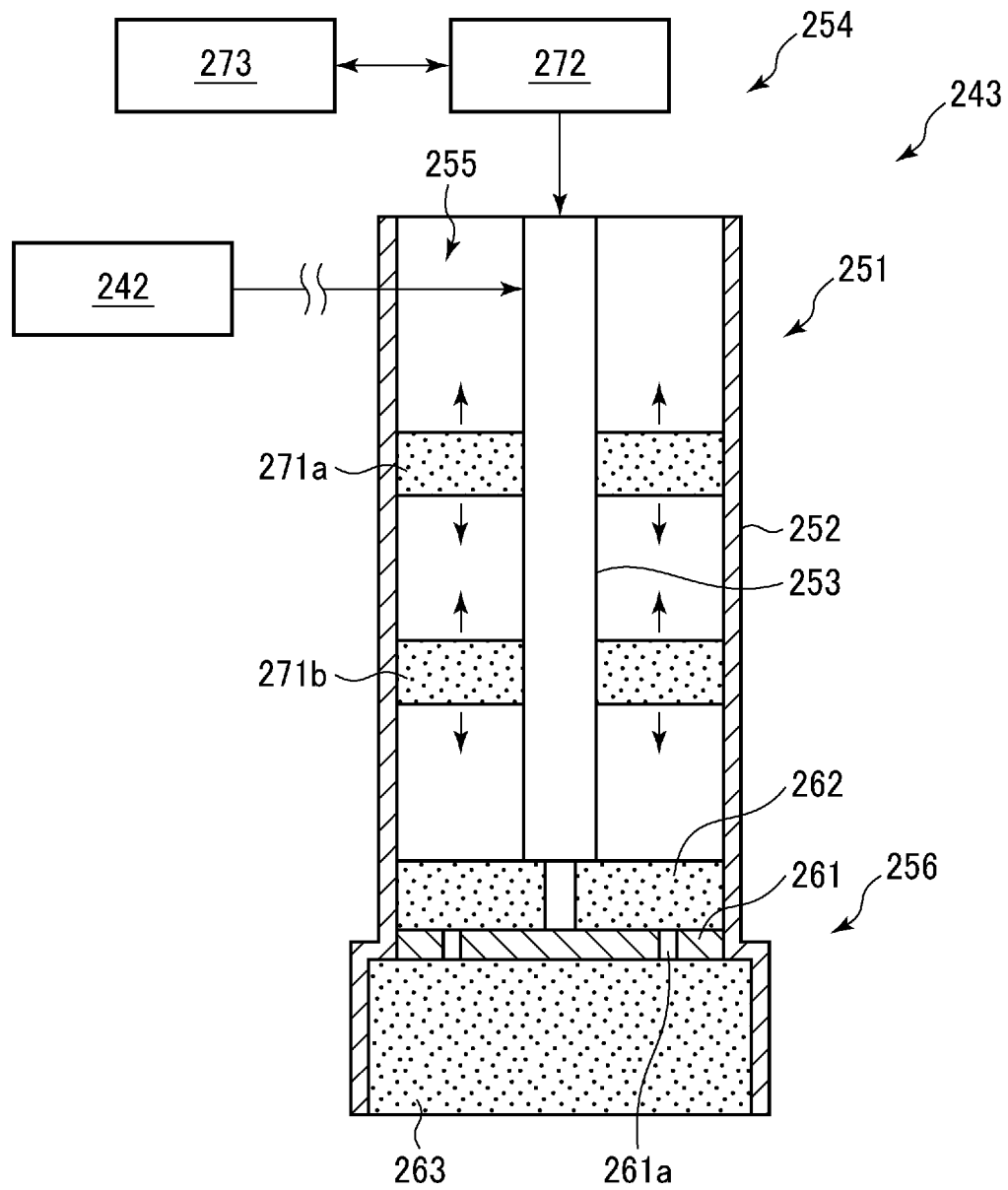
[図7]



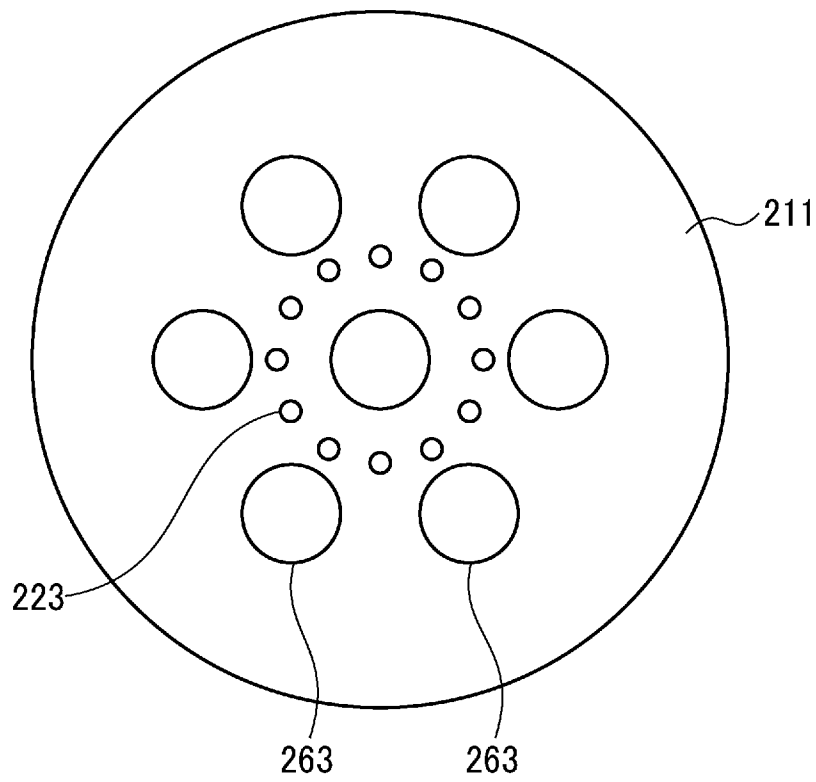
[図8]



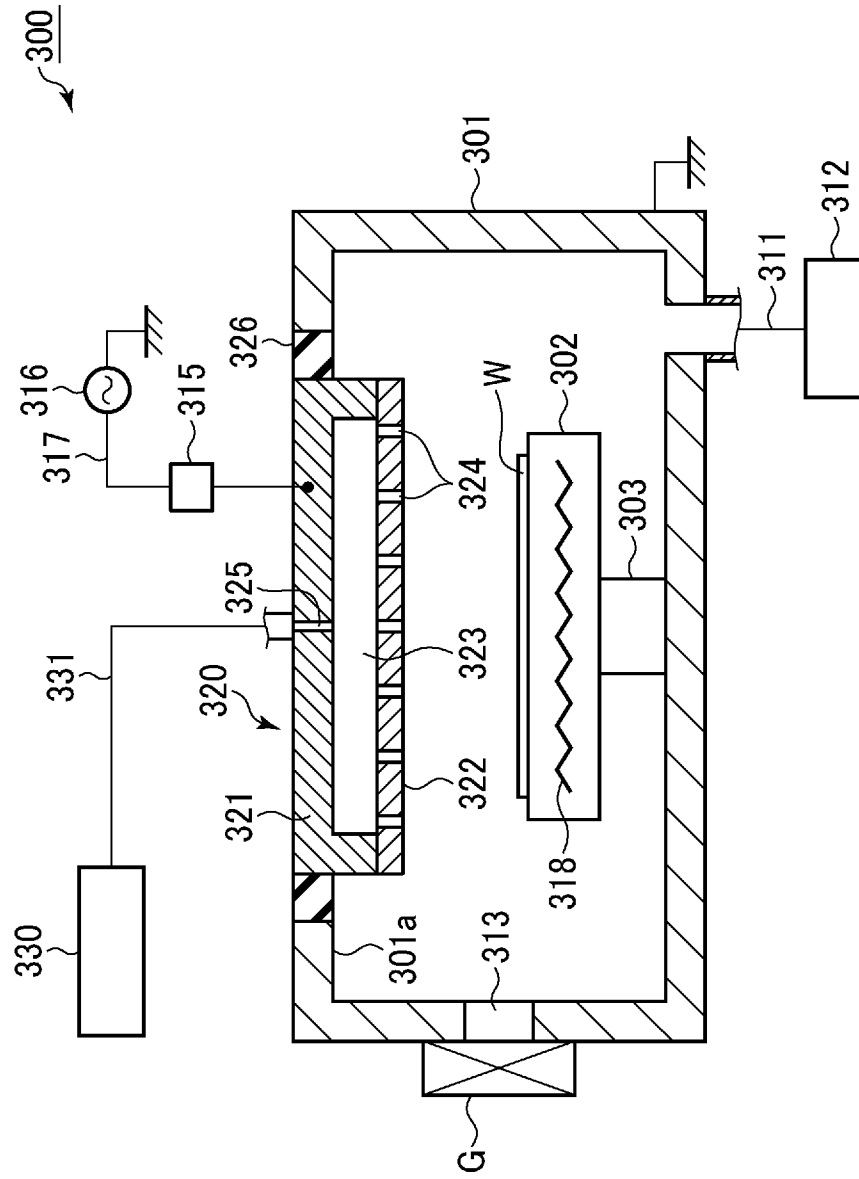
[図9]



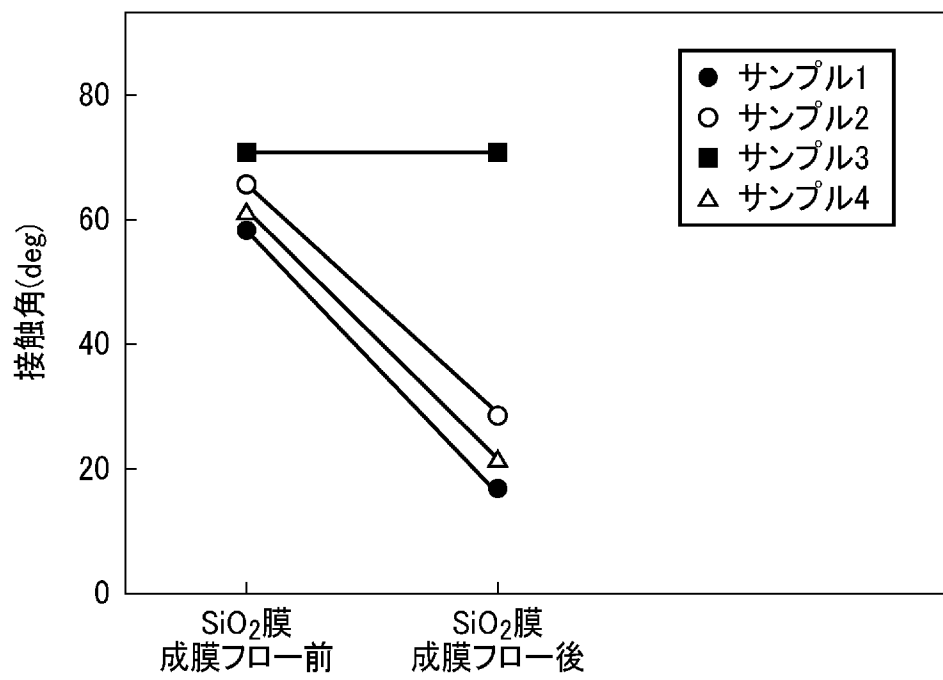
[図10]



[図11]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/026200

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C23C 16/26**(2006.01)i; **C23C 16/40**(2006.01)i; **H01L 21/31**(2006.01)i; **H01L 21/316**(2006.01)i

FI: C23C16/26; C23C16/40; H01L21/31 B; H01L21/316 X

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)

C23C16/26; C23C16/40; H01L21/31; H01L21/316

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 2021/262527 A1 (LAM RESEARCH CORPORATION) 30 December 2021 (2021-12-30) paragraphs [0020]-[0145]	1-5, 7-14, 18-20
Y		6
A		15, 16, 17
X	WO 2021/168134 A1 (LAM RESEARCH CORPORATION) 26 August 2021 (2021-08-26) paragraphs [0030]-[0145]	1-3, 19, 20
Y	JP 2019-096881 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 20 June 2019 (2019-06-20) paragraphs [0007]-[0037]	6
A	US 2021/0082832 A1 (TAIWAN SEMICONDUCTOR MANUFACTURING CO., LTD.) 18 March 2021 (2021-03-18) paragraphs [0007]-[0049]	1-20



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

28 September 2023

Date of mailing of the international search report

10 October 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/026200

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2021/262527	A1	30 December 2021	KR	10-2023-0028788	A
				CN	116097419	A
				TW	202215537	A

WO	2021/168134	A1	26 August 2021	US	2022/0399230	A1
				KR	10-2022-0143731	A
				CN	115428141	A
				TW	202143405	A

JP	2019-096881	A	20 June 2019	US	2019/0157149	A1
				paragraphs [0008]-[0038]		
				KR	10-2019-0058342	A

US	2021/0082832	A1	18 March 2021	CN	112599482	A
				TW	202114117	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 16/26(2006.01)i; C23C 16/40(2006.01)i; H01L 21/31(2006.01)i; H01L 21/316(2006.01)i FI: C23C16/26; C23C16/40; H01L21/31 B; H01L21/316 X										
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）） C23C16/26; C23C16/40; H01L21/31; 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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 請求項の番号								
X	WO 2021/262527 A1 (LAM RESEARCH CORPORATION) 30.12.2021 (2021 - 12 - 30) [0020]-[0145]	1-5, 7-14, 18-20								
Y		6								
A		15, 16, 17								
X	WO 2021/168134 A1 (LAM RESEARCH CORPORATION) 26.08.2021 (2021 - 08 - 26) [0030]-[0145]	1-3, 19, 20								
Y	JP 2019-096881 A (東京エレクトロン株式会社) 20.06.2019 (2019 - 06 - 20) [0007]-[0037]	6								
A	US 2021/0082832 A1 (Taiwan Semiconductor Manufacturing Co., Ltd.) 18.03.2021 (2021 - 03 - 18) [0007]-[0049]	1-20								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 </td> <td> “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抵触するものではなく、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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、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 28.09.2023	国際調査報告の発送日 10.10.2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 今井 淳一 4G 9055 電話番号 03-3581-1101 内線 3416									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/026200

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/262527	A1	30.12.2021	KR 10-2023-0028788	A		
				CN 116097419	A		
				TW 202215537	A		

WO	2021/168134	A1	26.08.2021	US 2022/0399230	A1		
				KR 10-2022-0143731	A		
				CN 115428141	A		
				TW 202143405	A		

JP	2019-096881	A	20.06.2019	US 2019/0157149	A1		
				[0008]-[0038]			
				KR 10-2019-0058342	A		
				TW 201930626	A		

US	2021/0082832	A1	18.03.2021	CN 112599482	A		
				TW 202114117	A		
