(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2015-510683
(P2015-510683A)
(43)公表日　平成27年4月9日(2015.4.9)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01L 21/31	***(2006.01)***	H01L	21/31	C	4K029
H01J 49/26	***(2006.01)***	H01J	49/26		4K030
H01L 21/3065	***(2006.01)***	H01L	21/302	103	5C038
C23C 16/52	***(2006.01)***	C23C	16/52		5F004
C23C 14/52	***(2006.01)***	C23C	14/52		5F045

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 23 頁）

(21)出願番号　特願2014-551582 (P2014-551582)
(86)(22)出願日　平成25年1月7日 (2013.1.7)
(85)翻訳文提出日　平成26年9月9日 (2014.9.9)
(86)国際出願番号　PCT/EP2013/050152
(87)国際公開番号　WO2013/104583
(87)国際公開日　平成25年7月18日 (2013.7.18)
(31)優先権主張番号　102012200211.1
(32)優先日　平成24年1月9日 (2012.1.9)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(71)出願人　503263355
カール・ツァイス・エスエムティー・ゲーエムベーハー
ドイツ連邦共和国、７３４４７　オーバーコッヘン、ルドルフ・エーバー・シュトラーセ　２
(71)出願人　512158505
カール　ツァイス　マイクロスコピー　ゲーエムベーハー
Ｃａｒｌ　Ｚｅｉｓｓ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｙ　ＧｍｂＨ
ドイツ国　０７７４５　イエーナ　カール　ツァイス　プロムナーデ　１０
(74)代理人　100092093
弁理士　辻居　幸一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】基板の面処理のための装置及び方法

(57)【要約】
本発明は、基板（２）上の面処理のための例えば基板（２）にコーティング（１４）を付加するか又は基板（２）からコーティング（１４）を除去するための装置（１）に関し、装置は、内部（４）を封入し、面処理に向けて基板（２）を配置するように機能するチャンバ（５）と、内部（４）内に形成された残留ガス雰囲気の少なくとも１つのガス成分を検出するために、検出されるガス成分を格納するためのイオントラップ（１８）を含む処理ガス分析器（１３ａ，１３ｂ）と、ガス成分をイオン化するためのイオン化デバイス（１７）とを含む。本発明は、基板（２）上の面処理をモニタするための関連の方法にも関する。
【選択図】図１

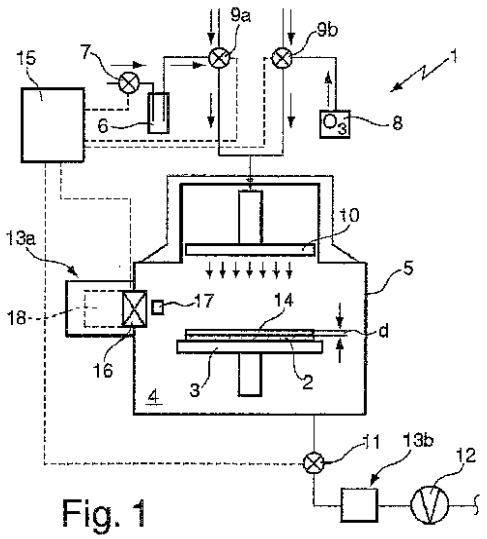


Fig. 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
基板（２）上の面処理のための装置（１；１ａ）であって、
内部（４）を封入し、かつ前記面処理に向けて前記基板（２）を配置するように機能するチャンバ（５）と、
前記内部（４）内に形成された残留ガス雰囲気の少なくとも１つのガス成分を検出するために、検出される該ガス成分を格納するためのイオントラップ（１８）を含む処理ガス分析器（１３ａ，１３ｂ）と、
前記ガス成分をイオン化するためのイオン化デバイス（１７；２０ａ，２０ｂ，２１）と、
を含むことを特徴とする装置（１；１ａ）。
【請求項２】
前記イオン化デバイス（１７）は、前記イオン化に向けて供給されるエネルギを前記検出されるガス成分に依存する方式で設定するように設計されることを特徴とする請求項１に記載の装置。
【請求項３】
前記イオン化デバイス（１７；２０ａ，２０ｂ，２１）は、プラズマ発生器、特に大気圧プラズマ発生器と、レーザと、場放出デバイス、特に電子銃とを含む群から選択されることを特徴とする請求項１又は請求項２に記載の装置。
【請求項４】
化学気相蒸着、金属有機化学気相蒸着、金属有機化学蒸着相エピタキシ、プラズマ強化化学気相蒸着、原子層堆積、物理蒸着、及びプラズマエッチング処理を含む群から選択される前記基板（２）上への面処理を実施するように設計されることを特徴とする請求項１から請求項３のいずれか１項に記載の装置。
【請求項５】
前記イオントラップ（１８）は、フーリエ変換イオントラップ、特にフーリエ変換イオンサイクロトロン共振トラップと、ペニングトラップと、環状トラップと、四重極イオントラップと、ポールトラップと、リニアトラップと、オービトラップと、ＥＢＩＴと、ＲＦバンチャーとを含む群から選択されることを特徴とする請求項１から請求項４のいずれか１項に記載の装置。
【請求項６】
イオン光学ユニット（１９）が、前記イオン化デバイス（２０ａ，２０ｂ，２１）と前記イオントラップ（１８）の間に置かれることを特徴とする請求項１から請求項５のいずれか１項に記載の装置。
【請求項７】
前記イオントラップ（１８）は、前記ガス成分を蓄積するように設計されることを特徴とする請求項１から請求項６のいずれか１項に記載の装置。
【請求項８】
前記イオントラップ（１８）は、前記検出されるガス成分を他のガス成分から隔離するように設計されることを特徴とする請求項１から請求項７のいずれか１項に記載の装置。
【請求項９】
前記ガス成分の前記蓄積のためのガス結合材料（３１ａ，３１ｂ）を含むことを特徴とする請求項１から請求項８のいずれか１項に記載の装置。
【請求項１０】
前記ガス成分を凍結又は凝縮させるために面（３１’）を冷却するための冷却ユニット（３３）と、好ましくは、該面（３１’）からの該ガス成分のそれに続く脱離に向けて該面（３１’）を光で又は電子ビームで照射するための加熱ユニット（３３）又は照射デバイス（３５，３７）とを更に含むことを特徴とする請求項１から請求項９のいずれか１項に記載の装置。
【請求項１１】

前記チャンバ（５）は、前記ガス成分の検出量に依存する方式で制御可能なガス入口（９ａ，９ｂ）及び／又はガス出口（１１）を有することを特徴とする請求項１から請求項１０のいずれか１項に記載の装置。
【請求項１２】
前記処理ガス分析器（１３ａ）は、前記イオントラップ（１８）への前記検出されるガス成分のパルス駆動供給のための制御可能入口（１６）を有することを特徴とする請求項１から請求項１１のいずれか１項に記載の装置。
【請求項１３】
前記内部（４）内の前記残留ガスの全圧が、10^{-3}ｍｂａｒよりも高く、好ましくは５００ｍｂａｒよりも高く、特に９００ｍｂａｒよりも高いことを特徴とする請求項１から請求項１２のいずれか１項に記載の装置。
【請求項１４】
前記内部（４）内の前記ガス成分の分圧が、10^{-9}ｍｂａｒよりも低く、好ましくは10^{-12}ｍｂａｒよりも低く、特に10^{-14}ｍｂａｒよりも低いことを特徴とする請求項１から請求項１３のいずれか１項に記載の装置。
【請求項１５】
基板（２）上の面処理をモニタする方法であって、
前記基板（２）を配置するためのチャンバ（５）の内部（４）に形成された残留ガス雰囲気の少なくとも１つのガス成分を検出するための残留ガス分析を実施する段階、
を含み、
前記検出されるガス成分は、イオン化デバイス（１７，２０ａ，２０ｂ，２１）を用いてイオン化され、かつ前記残留ガス分析を実施するためにイオントラップ（１８）に格納される、
ことを特徴とする方法。
【請求項１６】
イオン化に向けて前記イオン化デバイス（１７）によって与えられるエネルギが、前記検出されるガス成分に依存する方式で設定されることを特徴とする請求項１５に記載の方法。
【請求項１７】
前記チャンバ（５）は、前記ガス成分の検出量に依存する方式で駆動される制御可能ガス入口（９ａ，９ｂ）及び／又は制御可能ガス出口（１１）を有することを特徴とする請求項１５又は請求項１６に記載の方法。
【請求項１８】
前記面処理は、前記基板（２）に付加されたコーティング（１４）を除去する段階を含み、前記残留ガス雰囲気の前記少なくとも１つの検出されたガス成分は、該基板（２）の又は該コーティング（１４）の成分であることを特徴とする請求項１５から請求項１７のいずれか１項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
〔関連出願への相互参照〕
本出願は、２０１２年１月９日出願のドイツ特許出願第１０　２０１２　２００　２１１．１号に対する優先権を主張し、その内容全体は、本出願の開示に引用によって組み込まれている。
【０００２】
本発明は、基板の面処理のための装置及び方法に関する。
【０００３】
基板上で面処理を実施するために、例えば、蒸着（「物理蒸着」ＰＶＤ又は「化学気相蒸着」ＣＶＤ）によって基板を被覆するために又はエッチング処理などを用いて基板からコーティングを除去するために、処理される（適切な場合は被覆された）基板は、一般的

に、内部で残留ガス雰囲気が大半を占める処理チャンバ又は移送チャンバに配置される。例えば、半導体電子工学又は光電子工学において必要とされるもののような面処理工程を実施するのに、ガス分解処理又はガス移送処理を観察するか又は汚染モニタリングを実施し、それによって処理品質、スループット時間、「アップタイム」、及び経済的実現性に関して処理工程を最適化するために処理中に残留ガス雰囲気中のガス成分をモニタすることが有利であることが見出されている。

【０００４】

残留ガス分析では、イオン源として金属、例えば、タングステンから構成される高温白熱線（フィラメントとも呼ばれる）が使用される四重極質量分析計を使用することができる。しかし、このタイプの質量分析計は、高い作動圧（例えば、１０００ｍｂａｒまで）における直接使用に適さないか、又は複雑な差動ポンピング系を必要とする。更に、例えば、約10^{-13}ｍｂａｒという高い感度での１ａｍｕから２００ａｍｕまでの質量範囲の走査における測定時間は、数分の範囲にある。更に、イオン源としてのフィラメントの使用は、保守時間又は修復時間にかかわる急激な圧力増大（例えば、通気中）の場合にフィラメントが焼き切れる危険性、更に時にフィラメントが焼き切れる時に生成される金属蒸気による電熱線が配置されたチャンバの汚染の危険性を含む。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】ＷＯ　２０１０／０２２８１５　Ａ１
【特許文献２】ＷＯ　２００７／００６２９８　Ａ２

【非特許文献】

【０００６】

【非特許文献１】Ｓｔｅｐｈｅｎ　Ａ．Ｌａｍｍｅｒｔ他著「小型環状無線周波数イオントラップ質量分析器（Ｍｉｎｉａｔｕｒｅ　Ｔｏｒｏｉｄａｌ　Ｒａｄｉｏ　Ｆｒｅｑｕｅｎｃｙ　Ｉｏｎ　Ｔｒａｐ　Ｍａｓｓ　Ａｎａｌｙｚｅｒ）」、Ｊ．Ａｍ．Ｓｏｃ．Ｍａｓｓ　Ｓｐｅｃｔｒｏｍ．、２００６年、第１７巻、９１６～９２２ページ
【非特許文献２】Ｎｅｕｍａｙｒ，Ｊｕｅｒｇｅｎ　Ｂｅｎｎｏ著「ＳＨＩＰＴＲＡＰのための緩衝ガスセル及び取り出しＲＦＱ（Ｔｈｅ　ｂｕｆｆｅｒ－ｇａｓ　ｃｅｌｌ　ａｎｄ　ｔｈｅ　ｅｘｔｒａｃｔｉｏｎ　ＲＦＱ　ｆｏｒ　ＳＨＩＰＴＲＡＰ）」、学位論文、ＬＭＵ　Ｍｕｎｉｃｈ：Ｆａｃｕｌｔｙ　ｏｆ　Ｐｈｙｓｉｃｓ
【非特許文献３】Ｄｒ．Ａｌｅｘａｎｄｅｒ　Ｋｏｈｌ著「リードの近くにおける直接質量特定、及びペニングトラップ内でのシュタルク効果の検査（Ｄｉｒｅｋｔｅ　Ｍａｓｓｅｎｂｅｓｔｉｍｍｕｎｇ　ｉｎ　ｄｅｒ　Ｂｌｅｉｇｅｇｅｎｄ　ｕｎｄ　Ｕｎｔｅｒｓｕｃｈｕｎｇ　ｅｉｎｅｓ　Ｓｔａｒｋｅｆｆｅｋｔｓ　ｉｎ　ｄｅｒ　Ｐｅｎｎｉｎｇｆａｌｌｅ（Ｄｉｒｅｃｔ　ｍａｓｓ　ｄｅｔｅｒｍｉｎａｔｉｏｎ　ｉｎ　ｔｈｅ　ｖｉｃｉｎｉｔｙ　ｏｆ　ｌｅａｄ　ａｎｄ　ｅｘａｍｉｎａｔｉｏｎ　ｏｆ　ａ　Ｓｔａｒｋ　ｅｆｆｅｃｔ　ｉｎ　ｔｈｅ　Ｐｅｎｎｉｎｇ　ｔｒａｐ））」、ハイデルベルク大学、１９９９年
【非特許文献４】Ｃｅｒｎ（ｈｔｔｐ：／／ｉｓｏｌｔｒａｐ．ｗｅｂ．ｃｅｒｎ．ｃｈ／ｉｓｏｌｔｒａｐ／）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明の目的は、高い残留ガス圧の下であっても特に実時間で残留ガス雰囲気中の微量のガス成分を検出することを可能にする基板上での面処理のための装置及び方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

この目的は、内部を封入し、面処理中に基板を配置するように機能するチャンバと、内

部に形成された残留ガス雰囲気の少なくとも１つのガス成分を検出するためにガス成分の（３次元）格納のためのイオントラップを含む処理ガス分析器と、ガス成分をイオン化するためのイオン化デバイスとを含み、基板上での面処理のために、特に、基板にコーティングを付加するか又は基板からコーティングを（適切な場合は部分的に）除去するための装置によって達成される。

【０００９】

従来技術で公知であり、イオン化されたガス成分が、四重極質量分析計の電磁場をその中に格納されることなく単に一時的に通過する処理又は残留ガス分析器とは対照的に、イオントラップを設けることにより、イオン化されたガス成分が３つ全ての空間座標軸において捕捉され、すなわち、３つ全ての空間座標軸において安定した振動を有し、それによってより長い時間（一般的に１ｍｓ又はそれよりも長く、好ましくは、１秒又は１００ｍｓよりも短い）にわたる測定に向けて利用可能であるので、処理ガス分析器の検出感度を高めることが可能になる。イオン化されたガス成分が捕捉される空間の寸法は、一般的に５０ｃｍ×５０ｃｍ×５０ｃｍよりも小さく、好ましくは、２０ｃｍ×２０ｃｍ×２０ｃｍよりも小さい。それとは対照的に、従来設計の差動ポンピング四重極質量分析計（ロッド電極を有する）は、直列質量フィルタリングを実施し、イオンを蓄積することができず、又はイオン基をターゲット方式で選択することができないので、感度及びダイナミックレンジに関して少なからぬ欠点を有する。

【００１０】

イオントラップ又はそれに接続した質量分析計では、上記とは対照的に、ガス成分を検出するために極めて低い濃度のガス物質を検出することにも適する質量分析を実施することができる。イオントラップ質量分析計は、一般的に不連続に作動し、すなわち、定められた蓄積時間（例えば、１００ｍｓよりも短い）の後にイオン数の分析を行うことができる。イオントラップ質量分析計を使用すると、更にイオン励起及び質量選択の複数回の反復が、この目的で更に別のアセンブリを必要とすることなく可能である。特に、下記でより詳細に説明するように、適切な場合には、検出される物質の蓄積と残留ガス雰囲気中に存在する更に別の物質からの検出される物質の分離とは、イオントラップ内に実施することができる。

【００１１】

イオン化デバイスは、イオントラップ自体の内部に配置することができ、又は別個の構造ユニットとして具現化することができる。特に、追加のイオン化デバイスを割愛することができるように、面処理を実施するためにいずれにせよ装置内に既に設けられているイオン化デバイスを使用することができる。これは、例えば、プラズマ強化化学気相蒸着中に処理ガスが反応チャンバ内でプラズマによってイオン化される場合に当て嵌まる。

【００１２】

ＥＵＶリソグラフィ装置内で汚染物質を検出するためのイオントラップ又はイオントラップ質量分析計の使用は、本出願人の名の下にあるＷＯ　２０１０／０２２８１５　Ａ１から公知であるが、そこに記載されている方法又はそこに記載されている装置は、専らＥＵＶリソグラフィ装置内での汚染物質の検出に関し、基板又はその上に付加されたコーティングの面処理（コーティング処理又はエッチング処理）のための装置内での処理又は汚染モニタリングに関するものではない。本発明の使用では、処理ガス分析器又はイオントラップは、内部に基板が配置された（処理又は移送）チャンバ内に同じく設けることができ、このチャンバにフランジ状に具備するか又は適切な場合は隣接するチャンバ内に置くことができる。しかし、イオントラップは、例えば、そこを通して処理ガスをチャンバ内に導入するか又はそこから案内することができるガス供給路又はガス排出路に配置することができる。また、イオントラップは、ハウジング又は内部を排気するように機能するか又はパージガス又は背景ガスをポンプ吸出するように機能するポンプ流路内に配置することができる。適切な場合には、装置内に１つよりも多い処理ガス分析器を設けることができることは言うまでもない。

【００１３】

一実施形態において、イオン化デバイスは、イオン化に向けて供給されるエネルギを検出されるガス成分に依存する方式で設定するように設計される。イオン化デバイスによって供給されるエネルギを検出されるガス成分に対して又はそれに合わせて、より正確にはそのイオン化エネルギに対して又はそれに合わせて（理想的には連続的に）設定又は調整する可能性は、それによって全てのタイプのガス分子のイオン化（広帯域イオン化）と、周囲の分子（例えば、搬送ガス）のイオン化を伴わない選択される分子の選択的な狭帯域イオン化との両方が可能になることで有利であることが見出されている。その結果、選択されるタイプの分子（例えば、残留ガス雰囲気中の汚染物質、処理関連ガス成分、例えば、ドーパントのような）は、イオントラップを用いてターゲット方式で検出又はモニタすることができる。イオン化エネルギを設定するために、イオン化デバイス又は装置は、上述の調整を可能にする制御デバイスを有することができる。

【００１４】

更に別の実施形態において、イオン化デバイスは、プラズマ発生器、特に大気圧プラズマ発生器と、レーザと、場放出デバイス、特に電子銃とを含む群から選択される。有利な態様では、イオン化は、プラズマの発生、特に大気圧プラズマの発生によって達成することができる。大気圧プラズマを発生させる目的でコロナ放電を発生させるために、２つの電極の間に例えば無線周波数放電を点弧することができる。誘電材料妨害無線周波数放電を使用することもできる。この励起形態の場合には、プラズマを複数のスパーク放電の形態で発生させ、このようにして、電極の間に位置するガス流をイオン化するために、電極の間に誘電材料障壁として機能する（薄い）誘電材料が置かれる。無線周波数放電によってパルス駆動アーク放電が発生するプラズマノズルを使用するか、又は例えばＷＯ　２００７／００６２９８　Ａ２に記載されているようにプラズマ励起（大気圧における）において圧電材料を使用することができる。プラズマ発生器は、上述したものとは異なる方式でプラズマ、特に大気圧プラズマを発生させるか又は励起するように設計することができることは言うまでもない。使用によっては、（パルス駆動）レーザ又は電子銃（衝突イオン化によってガス分子をイオン化するための）は、イオン化のために機能することもできる。プラズマ発生器の場合には、イオン化に向けて供給されるエネルギは、励起に向けて利用可能にされるエネルギ（電圧、更に、適切な場合は周波数）の設定によって設定することができる。イオン化源としてのレーザ又はレーザ系は、イオン化に向けて供給されるエネルギを変更するために同調可能又は設定可能なレーザ波長を発生させるように設計することができる。同じことは、加速される電子の運動エネルギを同じく設定又は変更するように設計することができる集中性電子ビーム又は指向性電子ビームを発生させるための電子銃の形態にある場放出デバイスの使用に適用される。

【００１５】

更に別の実施形態において、装置は、化学気相蒸着（ＣＶＤ）、金属有機化学気相蒸着（ＭＯＣＶＤ）、金属有機化学蒸着相エピタキシ（ＭＯＶＰＥ）、プラズマ強化化学気相蒸着（ＰＥＣＶＤ）、原子層堆積（ＡＬＤ）、物理蒸着（ＰＶＤ）、及びプラズマエッチング処理を含む群から選択される面処理を基板上に実施するように設計される。

【００１６】

化学気相蒸着の場合には、蒸気相から基板の（一般的に加熱された）面上に化学反応によって固体が堆積される。金属有機化学気相蒸着の場合には、蒸気相から金属有機前駆体の固体層が堆積される。金属有機化学蒸着相エピタキシは、（一般的に）結晶性の基板上に（単一の）結晶層を生成するように機能する金属有機化学気相蒸着の特殊な場合である。上述の方法では、堆積は、必ずしも高真空中で達成されるわけではなく、中圧（適切な場合は約１０００ｍｂａｒまで）で達成される。原子層堆積もまた、一般的に単結晶性の（エピタキシャル）層が堆積され、金属有機前駆体と更に別の反応剤、適切な場合には、更に別の前駆体とが反応チャンバ内に交互に入れられる修正されたＣＶＤ法である。原子層堆積に使用される化学反応は、一般的に、各場合の層成長が単層に制限されたままに留まるいわゆる自己制限反応であり、それによって層厚の精密な設定が可能になる。ＰＥＣＶＤの場合には、化学堆積はプラズマによって強化される。プラズマは、層堆積を促進す

るか又はそれをもたらすための反応ガスの分子の活性化（解離）のために機能する。プラズマは、被覆される基板と共に直接に発生させるか（直接プラズマ法）又は別個のチャンバ内で発生させる（遠隔プラズマ法）ことができる。物理蒸着の場合には、堆積は、蒸気相から物理処理によって達成され、すなわち、被覆される面上で化学反応は発生しない。

【００１７】

プラズマエッチング処理は、材料除去方法又は処理された材料をパターン化する方法である。いわゆるプラズマエッチングの場合には、材料除去は、除去される材料との化学反応によって達成される。反応性イオンエッチング（ＲＩＥ）とも呼ばれるいわゆるプラズマ強化エッチングの場合には、イオンが、処理される面における化学結合を弱めるので、除去される材料とイオンの衝突によって化学反応が増幅される。

【００１８】

更に別の実施形態において、イオントラップは、フーリエ変換（ＦＴ）イオントラップ、特に、ＦＴイオンサイクロトロン共振トラップ（ＦＴ－ＩＣＲトラップ）と、ペニングトラップと、環状トラップと、四重極イオントラップと、ポールトラップと、リニアトラップと、オービトラップと、ＥＢＩＴと、ＲＦバンチャーとを含む群から選択される。特に、ＦＴイオントラップの使用は、高速測定を提供することを可能にする（走査時間は、秒範囲又はそれ未満、例えば、ミリ秒範囲、例えば、１００ｍｓ又はそれ未満、しかし、一般的には１ｍｓよりも長い）。このタイプのトラップを使用すると、測定電極上の３つ全ての空間座標軸において安定した振動を有するトラップイオンによって発生する誘導電流が検出され、時間依存方式で増幅される。その後に、この時間依存性が、高速フーリエ変換を通して周波数領域に変換され、イオンの共振周波数の質量依存性によって周波数スペクトルが質量スペクトルに変換される。フーリエ変換を用いた質量分析は、原理的に異なるタイプのイオントラップ（例えば、上述のタイプの）を用いて高速測定を実施するために行うことができ、いわゆるイオンサイクロトロン共振トラップとの組合せが最も一般的である。ＦＴ－ＩＣＲトラップは、イオンが交替電場と静磁場とに注入されるペニングトラップの修正である。ＦＴ－ＩＣＲトラップでは、サイクロトロン共振励起を用いて質量分析を実施することができる。その修正では、ペニングトラップを追加の緩衝ガスを用いて作動させることができ、この場合に、緩衝ガスと、二重極電場を用いたマグネトロン励起及び四重極電場を用いたサイクロトロン励起との組合せにより、イオンの空間分離による質量選択をもたらすことができ、それによってペニングトラップは、検出される物質を他の物質から分離するために使用することができる。このタイプのトラップでは、一般的に緩衝ガスは、注入イオンに対して運動減衰効果、従って、「冷却」効果を有するので、このタイプのトラップは、「冷却器」トラップとも呼ばれる。いわゆる環状トラップは、従来の四重極トラップと比較して、実質的に等しいイオン格納容量との併用により、より小型の設計を可能にし、例えば、Ｓｔｅｐｈｅｎ Ａ．Ｌａｍｍｅｒｔ他による論文「小型環状無線周波数イオントラップ質量分析器（Ｍｉｎｉａｔｕｒｅ Ｔｏｒｏｉｄａｌ Ｒａｄｉｏ Ｆｒｅｑｕｅｎｃｙ Ｉｏｎ Ｔｒａｐ Ｍａｓｓ Ａｎａｌｙｚｅｒ）」、Ｊ．Ａｍ．Ｓｏｃ．Ｍａｓｓ Ｓｐｅｃｔｒｏｍ．、２００６年、第１７巻、９１６～９２２ページを参照されたい。リニアトラップは、四重極トラップ又はポールトラップの修正であり、この場合に、イオンは、３次元四重極場内で保持されるのではなく、イオントラップの格納容量を高めるために２次元四重極場内で追加の周辺場によって保持される。いわゆるオービトラップは、中心スピンドル型電極を有し、その周りで円形経路上の電気引力によってイオンが保持され、この場合に、イオンの偏心注入によって中心電極の軸に沿った振動がもたらされ、それによって検出器板内に信号が発生し、これらの信号をＦＴ－ＩＣＲトラップ（ＦＴによる）の場合のものと類似の方式で検出することができる。ＥＢＩＴ（電子ビームイオントラップ）は、イオン銃を用いた衝突イオン化によってイオンが発生するイオントラップであり、この場合に、この手法で発生したイオンは、電子ビームによって引き寄せられ、それによって捕捉される。これらのイオンは、ＲＦ（無線周波数）バンチャー、例えば、いわゆるＲＦＱ（四重極）バンチャー内に格納することができ、例えば、Ｎｅｕｍａｙｒ，Ｊｕｅｒｇｅｎ Ｂｅｎｎｏ著「ＳＨＩＰＴＲＡＰのた

めの緩衝ガスセル及び取り出しＲＦＱ（Ｔｈｅ ｂｕｆｆｅｒ－ｇａｓ ｃｅｌｌ ａｎｄ ｔｈｅ ｅｘｔｒａｃｔｉｏｎ ＲＦＱ ｆｏｒ ＳＨＩＰＴＲＡＰ）」、学位論文、ＬＭＵ Ｍｕｎｉｃｈ：Ｆａｃｕｌｔｙ ｏｆ Ｐｈｙｓｉｃｓを参照されたい。上述のタイプのトラップに加えて、適切な場合にフーリエ変換を用いた評価と組み合わせることができる残留ガス分析のための他のタイプのイオントラップを使用することができることは言うまでもない。

【００１９】

イオントラップは、特にガス成分を検出するように設計することができる。この場合に、（交替する）電場及び／又は磁場を発生させるために設けられるイオントラップの電極は、例えば、上述のＦＴ－ＩＣＲトラップの場合と同様に、イオントラップに存在するイオンに起因する交替場の変化を決定することにより、特定の原子質量数を有するイオンを検出する役割を同時にもたらすことができる。

【００２０】

一実施形態において、イオン化デバイスとイオントラップの間にイオン光学ユニットが置かれる。このようにして、イオン化デバイスを用いて発生させたイオンがイオントラップに到達するか又はイオントラップ内に導入される前に、これらのイオンを減速又は濃縮することができる。この目的のために、イオン光学ユニットは、イオンの偏向又は濃縮をもたらす電場及び／又は磁場を発生させるための場発生デバイスを有することができる。

【００２１】

一実施形態において、イオントラップは、ガス成分を蓄積するように設計される。蓄積の結果として、他のガス成分又は残留ガスの残りの部分に対して検査されるガス成分のＳＮ比、ノイズ挙動、及び／又は処理ガス分析器内に使用される検出器の検出閾値を格納時間にわたって高めることができる。

【００２２】

更に別の実施形態において、イオントラップは、検出されるガス成分を他のガス成分から隔離するように設計される。蓄積に加えて又はそれに対する代替として、ガス成分は、格納時間にわたって調製することができ、すなわち、ガス成分を残留ガス雰囲気中の他のガス成分から隔離し、それによってこの目的で必ずしも蓄積を必要とせずに検出することができる。この場合に、イオントラップは、異なる質量数を有するイオンの（空間）分離のために使用することができる。蓄積段階中には、任意的に、全てのイオンをイオントラップ内に保持又は格納することができ、又は個別のイオン質量をイオントラップから選択的に除去することができる。イオントラップからのイオンの選択的除去は、例えば、選択される質量を有するイオンを不安定経路上に誘導する交替場を印加するか又は発生させることによって実現することができる。イオントラップからの望ましくないイオン又はイオン質量の（例えば、搬送ガスの）選択的除去は、イオントラップの飽和を回避し、測定ダイナミックレンジを有意に拡大することを可能にする。

【００２３】

これに代えて又はこれに加えて、検出されるガス成分を残留ガス雰囲気の他のガス成分から分離するために質量フィルタを有する処理ガス分析器を装備することができる。質量フィルタは、例えば、質量分離のための従来の四重極フィルタとすることができる。

【００２４】

更に別の実施形態において、装置は、ガス成分の蓄積のためのガス結合材料を含む。ガス結合材料は、検出されるガス成分を受動的に吸収する吸収体又はフィルタとすることができる。ガス成分又はその分解生成物、すなわち、検出される成分又は物質の分子断片は、その後に強い脱ガスとして分析されるように、刺激脱離（熱的な又は照射による）によりガス結合材料から解離させることができる。ガス結合材料は、例えば、高温で循環的に再生することができる（別個の（真空）領域内で）。蓄積を加速するために、ガス結合材料を冷却することができることは言うまでもない。ガス結合材料は、イオントラップ自体の内部又は別個のチャンバに配置することができる。蓄積されたガス成分のイオン化も、同じくイオントラップ自体の内部で達成するか、又はこのガス成分がイオントラップに供

給される前に別個のチャンバ内で達成することができる。

【００２５】

装置は、特に、ガス結合材料を通して検出されるガス成分をポンピングするためのポンプデバイスを含むことができる。この場合に、残留ガスをフィルタとしてのガス結合材料に通すことによって能動的蓄積が達成され、ガス結合材料は、好ましくは、大きい面積を有し、特に多孔質のものである。これらの要件を満たす１つの部類の材料は、例えば、ゼオライトである。

【００２６】

更に好ましい実施形態において、装置は、ガス成分を凍結又は凝縮させるために面を冷却するための冷却ユニットを含み、好ましくは、面からのガス成分のその後の脱離に向けて、加熱ユニット又は面を光又は電子ビームで照射するための照射デバイスを含む。このようにして、検出される物質の熱蓄積を発生させることができ、この場合に、検出は、蒸発又は分解した化学種（分子断片）のその後の温度制御式脱離と共に、加熱ユニットによる検出される物質の高速解凍又は蒸発によって達成することができる。加熱／冷却ユニットは、イオントラップ内に組み込むことができ、この場合に、蓄積された物質のイオン化は、イオントラップ内で発生しなければならない。これに代えて、蓄積されたガス成分がイオントラップに供給される前に内部で最初にイオン化される別個のチャンバ内に加熱／冷却ユニットを配置することができる。

【００２７】

例えば、冷却フィンガの解凍により、凍結又は凝縮したガス化学種をターゲット方式で急速に脱離させることができ、それによって残留ガス雰囲気中で、検出される物質に関して通常の残留ガス密度において優勢な分圧よりも桁違いに高い分圧が発生する。冷却フィンガを解凍することに加えて、凝縮又は凍結した物質を検出に向けて気相に移動するために、例えば、電子銃（Ｅ銃）又はレーザを使用する照射デバイスを用いて冷却フィンガを照射することができる。照射波長は、例えば、ＵＶ光又は赤外線光とすることができ、適切な場合は可視スペクトル範囲の光とすることができる。

【００２８】

特に、冷却ユニット及び／又は加熱ユニットは、面の温度を設定するための制御デバイスに接続することができる。制御デバイスは、例えば、背景ガス自体ではなく検出されるガス成分が凍結する冷却フィンガにおいて形成された面における温度を設定するように機能することができる。背景ガスが凍結又は凝縮する温度は、使用される背景ガスの凝縮温度に依存し、これらの凝縮温度は、ヘリウムの場合は約４．２Ｋ、水素の場合は約２０．３Ｋ、アルゴンの場合は約８７．３Ｋ、更にクリプトンの場合は約１２０Ｋである。これらの値よりも高い温度を選択することにより、ガス成分の選択的蓄積を背景ガスによる阻害なしに達成することができる。

【００２９】

冷却可能面を照射するための照射デバイスに対する変形として又はそれに加えて、装置は、特に、ガス結合材料からの検出される物質の脱離に向けて電子銃又はレーザを含むことができる。適切な照射デバイスは、特に、光源又は電子源を含み、これを用いて、検出される物質は、ガス結合材料又は冷却可能面から非熱脱離又は適切な場合は熱脱離によって除去することができ、かつこの場合に適切であれば照射デバイスが同時にイオン化デバイスとして機能するように同時にイオン化することができる。

【００３０】

更に別の実施形態において、チャンバは、ガス成分の検出量に依存する方式で制御可能なガス入口及び／又はガス出口、すなわち、制御信号に依存する方式で開閉することができるガス入口及び／又はガス出口を有する。これは、特に、上述したように前駆体と少なくとも１つの更に別の反応剤とがチャンバ内に交互に（パルス駆動方式で）導入され、２つの連続するパルスの合間に未使用前駆体及び／又は反応剤を除去するための休止洗浄期間が存在する原子層堆積の形態にある面処理の場合であれば有利である。休止洗浄期間は、可能な限り短いもの（一般的に数秒範囲）としなければならないが、休止洗浄期間が短

すぎる場合には、２次元単層堆積は一般的に不可能である。しかし、休止洗浄期間が長すぎる場合には、10^{-12}ｍｂａｒから10^{-14}ｍｂａｒまでの分圧範囲の単層毎の汚染レベルが増大し、その結果、堆積品質が劣化し、スループット時間が不要に増加する。検出されるガス成分、例えば、前駆体、反応剤、及び／又は汚染反応生成物の分圧又は濃度を測定することにより、処理ガス（前駆体と更に別の反応剤とを有する搬送ガス）の洗浄処理又は導入に向けての（弁）切換処理をモニタ又は最適化することができる。

【００３１】

更に別の実施形態において、処理ガス分析器は、イオントラップへの検出されるガス成分のパルス駆動供給のための制御可能入口を有する。この場合に、制御可能入口は、ガス成分の検出をパルス駆動シーケンスに実施することができるように、及び／又は検出される物質の蓄積又は脱離を所定可能な期間に実施することができるように制御信号に依存する方式で開閉することができる入口であると理解しなければならない。適切な場合は制御可能入口は、チャンバの制御可能ガス入口又は制御可能ガス出口と一致させることができることは言うまでもない。

【００３２】

更に別の実施形態において、内部の残留ガスの全圧は、10^{-3}ｍｂａｒよりも高く、好ましくは、５００ｍｂａｒよりも高く、特に９００ｍｂａｒよりも高い（一般的に約１０００ｍｂａｒまでである）。特にＣＶＤ処理では、内部の残留ガスの全圧はかなり高く、適切な場合は大気圧に対応することができる。そのような背景圧では、従来の処理ガス分析器は、微量の残留ガスを検出することが意図される場合に正常に機能しない。しかし、イオントラップを使用することにより、高い全圧でも、非常に低い分圧のみを有するガス成分であっても実時間で検出することができる。面処理においてそれぞれ使用される処理に基づいて、チャンバ内でより低い圧力、例えば、10^{-3}ｍｂａｒ又はそれよりも高いものを使用することができることは言うまでもない。

【００３３】

更に別の実施形態において、内部の検出されるガス成分の分圧は、10^{-9}ｍｂａｒよりも低く、好ましくは、10^{-12}ｍｂａｒよりも低く、特に10^{-14}ｍｂａｒよりも低い。上述の方式で、内部で高い残留ガス圧でそのような低い分圧のみを有する（例えば、１ｃｍ^{3}当たり僅か数百個の粒子のみを有する）ガス成分の検出でさえも達成することができる（実時間で）。

【００３４】

更に別の態様は、基板上での面処理をモニタする方法において実現され、これは、基板を配置するためのチャンバの内部に形成された残留ガス雰囲気の少なくとも１つのガス成分を検出するための残留ガス分析を実施する段階を含み、検出されるガス成分は、イオン化デバイスを用いてイオン化され、かつ残留ガス分析を実施するためにイオントラップ内に格納される。イオントラップは、処理ガス分析器を用いた検出中の感度を高めることを可能にする。その結果、背景ガス中の汚染物質、更に、面処理工程の最中及び／又は開始前の面との化学反応に加わる物質、例えば、ドーパントの濃度をモニタし、かつ処理を継続することができるか否か又は開始することができるか否かをターゲット処理条件からのずれによって特に適時に識別することができる。特に、ターゲット処理条件からのずれの場合には、オペレータに警報を発することができる。

【００３５】

イオントラップ、特にＦＴイオントラップの使用は、ガス成分の「実時間測定」又は「実時間検出」を実施することを可能にする。上述のコーティング方法又は除去方法の全てにおいて、走査時間が数秒範囲にある検出される物質の量／濃度の高速検出又は高速特定は、付加される層の堆積厚（ナノメートル単位の層厚）又は層除去（例えば、エッチング処理）の精密な制御に対して有利である。このようにして、残留ガス雰囲気中の選択される汚染成分（例えば、窒化物堆積の場合の水又は酸素）の汚染レベルを迅速に正確に決定することができる。汚染物質の測定汚染レベル又は測定濃度に基づいて、処理の開始前であっても、処理を開始することができるか否か、又は適切な場合はチャンバを洗浄しなけ

ればならないか否かを決定することができる。更に、プラズマが発生するきわどいコーティング処理又はエッチング処理中に、イオントラップ質量分析計を用いて、特にＦＴイオントラップを用いて、プラズマ中の正確なガス成分をモニタして調整することができる。プラズマの結果として、又は蒸発、スパッタリング、エッチングなどの結果として得られる中間生成物を検出することができ、それによって処理パラメータの精密で最適化された調整が可能になる。

【００３６】

１つの変形では、イオン化に向けてイオン化デバイスによって供給されるエネルギは、検出されるガス成分、より正確にはガス成分のイオン化エネルギに依存する方式で設定される。これは、単一亀裂の金属有機イオンだけが発生し、かつ検出又はモニタされるように、ターゲット方式で金属有機化合物をイオン化する目的において金属有機化学気相蒸着の場合に又は原子層堆積の場合に特に有利である。このようにして、処理ガス分析器内での金属堆積の危険性を低下させ、それによってその寿命又は処理ガス分析器の寿命を延ばすことができる。更に、この手法で質量スペクトルは明瞭になり、それによって測定作業が容易になる。

【００３７】

更に別の変形では、チャンバは、ガス成分の検出量に依存する方式で駆動される制御可能ガス入口及び／又は制御可能ガス出口を有する。一般的に、ガス入口及び／又はガス出口は、制御信号によって開閉することができる弁を有する。例えば、原子層堆積の場合の洗浄処理の切り換え所要時間を最適化するために、これらの弁は、検出されたガス成分の測定分圧に依存する方式で駆動することができる。

【００３８】

更に別の変形では、面処理は、基板に付加されたコーティングを除去する段階を含み、少なくとも１つの検出ガス成分は、基板又はコーティングの成分である。上述の高速で高感度の検出方法を用いた残留ガスの分析は、コーティング上での材料除去中、例えば、エッチング処理中の過剰エッチングを検出又は回避する目的において有利である。基板内又はコーティングのそれぞれの層内に含まれる少なくとも１つ、好ましくは、複数の材料の濃度（又は関連の質量数）を示す現在の質量スペクトルを基板又はそれぞれの層の材料の質量スペクトルと比較することにより、パターン化される層又はコーティング全体の（適切な場合は局所的な）過剰エッチング又は貫通エッチングを識別することができる。検出された質量スペクトル内に基板に特定の特徴が出現すると、即座にエッチング処理を停止することができ、適切な場合はコーティングの異なる場所で継続することができる。コーティングの層のそれぞれの層材料又は層材料の個々の成分との比較により、エッチング処理の進度を更にモニタすることができる。特に、コーティング内に設けられたエッチング停止層に到達する事実も、このようにして識別することができる。

【００３９】

本発明の更に別の特徴及び利点は、本発明に関する本質的な詳細内容を示す図面の図への参照を有する本発明の例示的実施形態の以下に続く説明、及び特許請求の範囲から明らかである。個々の特徴の各々は、これらの特徴自体によって個々に又は本発明の変形においていずれかの望ましい組合せにある複数のものに実現することができる。

【００４０】

例示的実施形態を概略図面に例示して下記の説明に解説する。

【図面の簡単な説明】

【００４１】

【図１】基板上への原子層堆積のための装置の概略図である。

【図２】被覆された基板上でプラズマエッチング処理を実施するための装置の概略図である。

【図３】処理ガス分析器のためのＦＴ－ＩＣＲトラップの概略図である。

【図４】質量選択的緩衝ガス冷却方法を実施するためのペニングトラップの概略図である。

【図５ａ】ガス成分の吸着とそれに続く脱離のための冷却フィンガを有する処理ガス分析器の概略図である。
【図５ｂ】ガス成分の吸着とそれに続く脱離のためのガス結合材料を有する処理ガス分析器の概略図である。
【図５ｃ】ガス成分の吸着とそれに続く脱離のためのガス結合材料を有する処理ガス分析器の概略図である。
【発明を実施するための形態】
【００４２】
以下に続く図面の説明では、同一の又は機能的に等しい構成要素部分に対して同一の参照記号を使用する。
【００４３】
図１は、処理チャンバ５の内部４内のホルダ３上に配置された基板２（この場合はシリコンウェーハ）上での原子層堆積のための装置１を略示している。ホルダ３と処理チャンバ５の壁との両方は、ある（適切な場合は異なる）温度まで加熱することができる。ホルダ３は、被覆中に基板２に回転移動を達成するためにモータに接続することができる。装置１は、この例ではテトラキス（エチルメチルアミノ）ハフニウム（ＴＥＭＡＨ）である金属有機前駆体材料を含む容器６も含む。前駆体材料を容器６から処理チャンバ５内に送り込むために、不活性搬送ガス、例えば、アルゴンが使用され、このガスは、制御可能弁７を通して容器６に供給することができる。更に別の容器８が、原子層堆積中にオゾンガスO_3を反応剤として供給するように機能する。
【００４４】
前駆体ガスを有する搬送ガス及びオゾンガスは、それぞれ、制御可能弁９ａ、９ｂの形態にある制御可能入口によって処理チャンバ５内に導入することができる。チャンバ５内には、流入ガスを基板２の方向に可能な限り均一に分布させるために、配分マニホルド１０が配置される。処理チャンバ５及びそれぞれの供給管路を洗浄するために、制御可能弁９ａ、９ｂを通して処理チャンバ５にパージガス、例えば、アルゴンを供給することができる。処理チャンバ５からガスを除去するために、真空ポンプ１２に、ガス出口を形成する更に別の制御可能弁１１が接続される。処理チャンバ５内の残留ガス雰囲気をモニタするために、処理チャンバ５に第１の処理ガス分析器１３ａがフランジ状に具備される。残留ガスをモニタするための第２の処理ガス分析器１３ｂが、出口弁１１の下流の取り出し管路に配置される。第１の処理ガス分析器１３ａと第２の処理ガス分析器１３ｂとの両方は、チャンバ５の残留ガス雰囲気中に含まれる（又は処理ガス分析器１３ｂの場合はチャンバ５内に含まれていた）少なくとも１つのガス成分の量又は分圧を検出又は決定するように機能する。
【００４５】
酸化ハフニウム（HfO_2）からなるコーティング１４を基板２に付加するために、以下に続く手順が使用され、すなわち、最初に、ＴＥＭＡＨ前駆体を有する搬送ガスが、第１の弁９ａを通して処理チャンバ５に供給される。その後に、第１の弁９ａが切り換えられ、この弁９ａを通してパージガスが処理チャンバ５に供給され（矢印を参照されたい）、このガスは、搬送ガス及び／又は前駆体の残留物と一緒に真空ポンプ１２を用いて開いた出口弁１１を通して取り出される。洗浄後に出口弁１１は閉められ、第２の弁９ｂを通してチャンバ５内にオゾンガスが導入され、このオゾンガスは、基板２の露出面上で前駆体との化学反応に入る。その後に、チャンバ５は、第２の弁９ｂを通してチャンバに供給される（矢印を参照されたい）パージガスを用いて洗浄され、パージガスは、オゾン残留物及び／又は場合によって形成される反応生成物と一緒に出口弁１１が開いた状態で真空ポンプ１２を用いて取り出される。上述の処理中に、酸化ハフニウムからなる単層が基板２上に堆積される。出口弁１１が閉じられた後に、特にHfO_2コーティング１４が望ましい厚みｄに達するまでこの処理を何回か繰り返すことができる。
【００４６】
前駆体を有する搬送ガスを供給するための所要時間、オゾンガスを供給するための所要

時間、及び洗浄処理の所要時間は、一般的に数秒の範囲にある。上述の堆積処理の段階中に切り換えを行うために、制御デバイス１５は、弁７、９ａ、９ｂ、１１を駆動するように機能する。制御デバイス１５は、処理ガス分析器１３ａを処理チャンバ５に接続する更に別の弁１６を駆動するように更に機能する。制御デバイス１５は、弁７、９ａ、９ｂ、１１、１６を開放位置と閉鎖位置の間で切り換えることができるだけでなく、適切な場合には、それぞれの弁７、９ａ、９ｂ、１１、１６を通る質量流を電子制御デバイス１５を用いて制御することができることは言うまでもない。

【００４７】

処理チャンバ５内の残留ガスの全圧は、約10^{-3}ｍｂａｒと１０００ｍｂａｒの間にあり、５００ｍｂａｒよりも高いか又は９００ｍｂａｒよりも高い比較的高い全圧も可能である。チャンバ５内の全圧は、圧力センサ（図示せず）を用いてモニタすることができ、適切な場合には、制御デバイス１５を用いた弁７、９ａ、９ｂ、１１の適切な制御によって修正することができる。

【００４８】

チャンバ５にフランジ状に具備された第１の処理ガス分析器１３ａに対しては、下記でより詳細に説明する。処理ガス分析器１３ａの上流のチャンバ５内には、残留ガス雰囲気のガス成分をイオン化するように機能するイオン化デバイス１７が配置される。イオン化されたガス成分は、処理ガス分析器１３ａに、より正確には、処理ガス分析器１３ａに配置されたイオントラップ１８に供給され、この供給は、例えば、イオン光学ユニットの形態にある供給デバイス（図示せず）を適切な場合は真空チューブとの組合せで用いて行うことができる。イオントラップ１８内でのイオンの適切な経時的パルス駆動蓄積を可能にするために、処理ガス分析器１３ａに割り当てられた弁１６は、制御デバイス１５を用いて適切な時点で開閉される。イオントラップ１８内でのイオンの蓄積の結果として、残留ガス分析中の測定感度を有意に高めることができる。イオントラップ１８内へのイオン化ガス成分のガス流をもたらすために、処理ガス分析器１３ａを真空ポンプ（図示せず）に接続することができる。イオントラップ１８内に格納されたイオンは、処理ガス分析器１３ａ内に組み込まれた質量分析計（図示せず）内で検出するか又は直接イオントラップ１８内で検出することができる。

【００４９】

一例として、特に、内部４内の個別ガス成分を集束レーザビームによってイオン化することを可能にするパルス駆動レーザは、イオン化デバイス１７として使用することができる。イオン化デバイス１７として、電子銃（衝突イオン化によってガス分子をイオン化するための）又はプラズマ発生器を使用することができる。プラズマ発生器は、特に高圧（雰囲気圧に近い）においてもプラズマを発生させるように設計することができる。雰囲気圧プラズマを発生させる上で、イオン化デバイス１７は、例えば、コロナ放電を発生させるために無線周波数放電がその間で点弧される２つの電極を有することができる。プラズマ励起において、誘電材料妨害無線周波数放電の使用又は圧電材料の使用も可能である。

【００５０】

プラズマ発生器の場合には、イオン化に向けて供給されるエネルギは、プラズマの励起に向けて利用可能にされるエネルギ（電圧、更に、適切な場合は周波数）の選択によってある制限範囲に設定され、特に、残留ガス雰囲気の検出されるガス成分に合わせて調整することができる。一例として、高い励起エネルギが使用される場合には、残留ガス雰囲気の全てのタイプのガス分子のイオン化（広帯域イオン化）を達成することができ、又は特に搬送ガス（例えば、アルゴン）の分子がイオン化されない選択される分子の狭帯域イオン化を実施することができる。レーザの形態にあるイオン化デバイス１７は、イオン化に向けて供給されるエネルギを変更するために、又はこのエネルギをそれぞれ検出されるガス物質のイオン化エネルギに同調させるために、同調可能又は設定可能なレーザ波長を発生させるように設計することができる。同じことは、電子銃の使用に適用され、この場合に、電子の運動エネルギをターゲット方式で変更し、望ましいイオン化エネルギに合わせて調整することができる。

【００５１】
この調整の結果として、イオントラップ１８内に蓄積することが意図されるガス成分（例えば、汚染物質又は前駆体又は他の反応剤のような処理関連ガス成分）は、ターゲット方式でイオン化することができる。図１に示す原子層堆積の場合又は金属有機化学気相蒸着の場合には、イオン化に使用されるエネルギの選択により、金属有機質化合物（例えば、前駆体）を単一亀裂の金属有機イオンだけが発生し、それによって更に検出又はモニタされるようにターゲット方式でイオン化することができる。このようにして、処理ガス分析器１３ａ内での金属堆積の危険性を低下させ、従って、その寿命を延ばすことができる。

【００５２】
ガス成分の検出、より正確には、それぞれ検出されるガス成分の量又は分圧の決定は、堆積処理の開ループ又は閉ループの制御又は調整に対して使用することができる。一例として、残留ガス雰囲気中の金属有機前駆体又はオゾン又は適切な場合はH_2Oのような処理関連反応剤の濃度に基づいて、いつ洗浄段階を終了することができるかを識別することができる（例えば、それぞれの分圧が定められた制限値よりも小さいと即座に）。次に、信号伝達によって処理ガス分析器１３ａに接続した制御ユニット１５は、それぞれの入口弁９ａ、９ｂ及び出口弁１１を適切な時点で開閉し、それによって洗浄段階に使用される所要時間を最適化することができる。上述の２つの供給段階の所要時間の最適化も同じく可能であることは言うまでもない。

【００５３】
処理ガス分析器１３ａを使用すると、原子層堆積中の処理最適化を提供することができるだけでなく、例えば、（時にプラズマ強化の）ＣＶＤ処理、金属有機ＣＶＤ処理を実施することによって他のコーティング処理中の最適化を実施するか又は一般的に同じく図１に記載の（適切な場合は若干修正された）装置１内に実施することができる金属有機化学蒸着相エピタキシ中の最適化を実施することができる。同じことは、物理蒸着に基づくコーティング処理に適用される。これら全ての場合に、検出される残留ガス雰囲気中のガス成分に基づいて、処理パラメータ（温度、圧力等）を適切に適合化又は最適化することができる。

【００５４】
イオントラップ１８を有する処理ガス分析器１３ａの使用は、コーティング１４を基板２に付加することだけではなく、反応性イオンエッチングのためのプラズマエッチング装置１ａを示す図２を参照して以下に説明するように、基板２からのコーティング１４の（ターゲットを定めた）除去においても有利なこととすることができる。基板２は、例えば、半導体ウェーハとすることができ、コーティング１４は、例えば、マイクロリソグラフィ装置内での先行露光処理（ＵＶ放射線又はＥＵＶ放射線を用いた）において処理されるフォトレジストとすることができる。コーティング１４は、照射後に、化学的性質が露光によって変質しなかった第１の領域と、フォトレジストの化学的性質が露光に起因して変質した第１の領域とを有する。コーティング１４をパターン化するために、第１の領域又は第２の領域は、プラズマエッチング装置１ａ内でターゲット方式で除去することができる。

【００５５】
この目的で、プラズマエッチング装置１ａは、内部４を有するプラズマチャンバ５を含み、その内部の中にコーティング１４の除去又は除去されるコーティング領域の除去に向けて内部にエッチングガスが供給され、かつこの内部にプラズマが発生される。この場合に、反応性のエッチングガスは、ガス入口９を通してプラズマチャンバ５内に導入され、エッチングガスを可能な限り均一に分布させるために内部に複数の貫通開口部が形成された第１の上部電極２０ａに入口マニホルド１０を通して案内される。基板２は、第２の下部電極２０ｂ上に配置され、この下部電極２０ｂ自体は、ホルダとして機能して内部にエッチングガスに対する貫通開口部が電極２０ｂに沿って周辺に形成された板３上に担持される。エッチングガスは、これらの貫通開口部を通してガス出口１１に進み、プラズマチ

ャンバ５から排出することができる。

【００５６】

プラズマを発生させるために、下部電極２０ｂに、電圧発生器２１を用いて発生させたＡＣ電圧（一般的にＭＨｚ範囲の周波数を有する）が印加される。この場合に、２つの電極２０ａ、２０ｂの間の間隙空間内でエッチングガスプラズマが形成され、このプラズマ又はエッチングガスのイオン化は、エッチングガスとコーティング１４の化学反応を促進する。エッチング中にコーティング１４に予め定められた構造を設けることができるように、コーティング１４には、特定の面領域内でエッチング障壁（エッチング停止層）を設けることができることは言うまでもない。

【００５７】

プラズマチャンバ５には、図１の場合と同様に、内部４内に形成された残留ガス雰囲気のガス成分を格納するように機能するイオントラップ１８を含む処理ガス分析器１３ａが設けられる。エッチングガスは、プラズマチャンバ５内で電極２０ａ、２０ｂ又は電圧発生器２１を用いてイオン化されるので、イオン化されたガス成分が適切な方式で（例えば、イオン光学ユニット１９を用いて）処理ガス分析器１３ａに移送される場合には、別個のイオン化デバイスを割愛することができる。適切な場合には、内部４内で個別ガス成分を選択的にイオン化するために、追加のイオン化デバイスを設けることができることは言うまでもない。

【００５８】

処理ガス分析器１３ａは、プラズマエッチング処理の開ループ又は閉ループの制御又は調整のために機能することができ、処理ガス分析器１３ａを用いて、エッチング処理中に基板２が侵食されたか又はエッチングされ始めたか否かが識別される場合には、特に過剰エッチングを回避することができる。この目的のために、処理ガス分析器１３ａによって現在記録されている質量スペクトルは、使用された基板材料の質量スペクトルの特徴と比較することができ、例えば、現在記録されている質量スペクトルの個別ピークの相対高さを例えばメモリデバイスに格納することができる基板材料の質量スペクトル内のピークの特徴とを比較することによって比較することができる。基板材料の特徴への対応が示される場合には、エッチング法を終了することができ、こうして過剰エッチングを回避することができる。適切な場合には、エッチング処理を観察するために、適切な場合はコーティング内に設けられたエッチング停止層に到達したことを検出するために、基板材料の特徴だけではなく、コーティングの個々の成分、例えば、特定の層型のコーティングの特徴を比較に対して使用することができることは言うまでもない。理想的には、すなわち、過剰エッチングが特に迅速に識別される場合には、適切ならばエッチング停止層を完全に割愛することができる。

【００５９】

過剰エッチングを検出する時及び図１に関して例示した使用の場合の両方において、可能な限り迅速に、理想的には実時間で、すなわち、数秒又は数ミリ秒以内に質量スペクトルを取得して評価することが有利である。これを提供するために、１つの特に適切なタイプのイオントラップ１８は、ＦＴ－ＩＣＲトラップと呼ばれ、図３に関して以下により詳細に説明するものである。ＦＴ－ＩＣＲトラップ１８の場合には、イオン２３は、ＸＹＺ座標系のＺ方向に沿って延び、Ｚ方向に質量依存の周回周波数を有する円形経路上でＦＴ－ＩＣＲトラップ１８内に注入されるようにイオン２３を追い込む均一な磁場Ｂ内に捕捉される。ＦＴ－ＩＣＲトラップ１８は、磁場Ｂと垂直に交替電場が印加される６つの電極２４（３つの対で配置され、それぞれの対を構成する２つの電極が、対応する空間座標軸Ｘ、Ｙ、Ｚに好ましくは５０ｃｍ又はそれ未満、特に２０ｃｍ又はそれ未満だけ分離される）を有する配置を含み、この手法でサイクロトロン共振が発生する。入射される交替場の周波数とサイクロトロン角周波数とが対応する場合に共振状況が発生し、交替場からエネルギが吸収される結果として、関連イオンのサイクロトロン半径が増大する。これらの変化は、ＦＴ－ＩＣＲトラップ１８の電極２４において測定可能信号をもたらし、増幅器２５を通してＦＦＴ（「高速フーリエ変換」）分析計２６に供給される電流Ｉがもたらさ

れる。分析計２６内で受け取られる時間依存の電流Ｉは、図３の右下に示す周波数Ｆ依存の質量スペクトルを得るためにフーリエ変換される。こうしてＦＴ－ＩＣＲトラップ１８は、高速残留ガス分析が可能になるように、追加の質量分析計を使用することなく質量スペクトルを直接検出するか又は直接記録することを可能にする。更に、トラップ１８から除去される選択されたイオンを不安定経路上に誘導するために、例えば、交替場を電極２４に印加することにより、ＦＴ－ＩＣＲトラップ１８から個別イオン又は特定の質量数を有するイオンを選択的に除去することができる。フーリエ分析方法を用いた質量スペクトルの高速記録は、上述のＩＣＲトラップの場合だけではなく、他のタイプのイオントラップの場合にも有利に使用することができる。

【００６０】

上述のＦＴ－ＩＣＲセル１８内でのイオン２３の蓄積によるガス成分の検出に対する代替として、イオンを直接に、すなわち、蓄積することなく図４を参照して以下に説明するイオントラップ１８内で検出することができる。図４は、Ｃｅｒｎ（ｈｔｔｐ：／／ｉｓｏｌｔｒａｐ．ｗｅｂ．ｃｅｒｎ．ｃｈ／ｉｓｏｌｔｒａｐ／）における実験構成ＩＳＯＬＴＲＡＰ内に使用されるもののようなペニング型の冷却トラップの形態にあるイオントラップ１８を示している。このイオントラップ１８では、超電導磁石（図示せず）を用いて時間と共に一定の磁場が発生する。イオントラップ１８の対称軸に沿ってＺ方向に図４の右に示す外側電位井戸と内側電位井戸とを有する電位プロフィール２９を有する電場が確立されるように配置された中心環電極２７及び複数の個別電極２８を用いて、一定電場が発生する。例えば、Ｄｒ．Ａｌｅｘａｎｄｅｒ Ｋｏｈｌ著「リードの近くにおける直接質量特定、及びペニングトラップ内でのシュタルク効果の検査（Ｄｉｒｅｋｔｅ Ｍａｓｓｅｎｂｅｓｔｉｍｍｕｎｇ ｉｎ ｄｅｒ Ｂｌｅｉｇｅｇｅｎｄ ｕｎｄ Ｕｎｔｅｒｓｕｃｈｕｎｇ ｅｉｎｅｓ Ｓｔａｒｋｅｆｆｅｋｔｓ ｉｎ ｄｅｒ Ｐｅｎｎｉｎｇｆａｌｌｅ（Ｄｉｒｅｃｔ ｍａｓｓ ｄｅｔｅｒｍｉｎａｔｉｏｎ ｉｎ ｔｈｅ ｖｉｃｉｎｉｔｙ ｏｆ ｌｅａｄ ａｎｄ ｅｘａｍｉｎａｔｉｏｎ ｏｆ ａ Ｓｔａｒｋ ｅｆｆｅｃｔ ｉｎ ｔｈｅ Ｐｅｎｎｉｎｇ ｔｒａｐ））」、ハイデルベルク大学、１９９９年による学位論文においてより網羅的に記載されているように、冷却ガス、例えば、ヘリウムがイオントラップ１８内に導入されるいわゆる質量選択性緩衝ガス冷却方法を用いて、二重極電場を用いたマグネトロン励起と四重極電場を用いたサイクロトロン励起とを組み合わせることにより、それぞれのチャンバ５の内部４内に高い残留ガス圧でも異なる質量電荷比を有するイオンの空間分離を達成することができ、この学位論文は、この態様に関して本出願の内容に引用によって組み込まれている。従って、イオントラップ１８は、検出されるガス成分を残留ガス雰囲気中の更に別のガス成分から空間的に分離するための質量フィルタとして機能する。

【００６１】

上述のタイプのイオントラップ１８に加えて、他のタイプのイオントラップ、例えば、ペニングトラップ、環状トラップ、四重極イオントラップ又はポールトラップ、リニアトラップ、オービトラップ、ＥＢＩＴ、又は検出されるガス成分を格納するための他のタイプのイオントラップを使用することができる。更に、適切な場合には、予め定められた質量電荷比を有するイオンだけにトラップ内に進入することを許すために、従来の質量フィルタ、例えば、四重極質量フィルタをそれぞれのイオントラップ１８の上流に配置することができる。特に質量スペクトルの直接生成に起因して、本使用においてＦＴ－ＩＣＲトラップが特に有利であることが見出されている。

【００６２】

図５ａ～図５ｃは、その後の脱離時に比較的大量の検出される物質が検出に対して利用可能であるように、検出されるガス成分を蓄積するために、イオン化の前にこのガス成分が吸着又は吸収されるポンプ流路に配置された図１に記載の処理ガス分析器１３ｂの例示的実施形態を示している。

【００６３】

図５ａでは、制御可能弁（図示せず）を用いてポンプ流路から分離可能であり、かつ内

部に冷却フィンガ３１が装着された更に別のチャンバ３０が、処理ガス分析器１３ｂ内に配置されている。冷却フィンガ３１は、その面３１’において、残留ガス雰囲気の検出される少なくとも１つのガス成分がこの面において凍結し、この手法でガス成分を蓄積することができるような温度を設定するために、組合せ冷却／加熱要素３３を駆動する更に別の制御デバイス３２に接続される。この場合に、冷却フィンガ３１の温度は、個別ガス成分、例えば、背景ガス又は搬送ガスではなく堆積処理において前駆体又は反応剤として加わるガス成分が選択的に面３１’上で凍結及び凝縮するように設定することができる。この目的のために、冷却フィンガ３１の温度は、それぞれの背景ガスの凝縮温度よりも高いこと、すなわち、ヘリウムの場合は約４．２Ｋよりも高く、アルゴンの場合は約８７．３Ｋよりも高いことが必要である。

【００６４】

蓄積後に、蓄積したガス成分を適切な場合は冷却フィンガ３１上に蓄積した更に別の物質と共に検出することができるように、チャンバ３０とポンプ流路の間の弁が閉じられ、検出されるガス成分を面３１’から脱離させて、格納に向けてこのガス成分をイオン化するために内部にイオン化デバイス１７が設けられたイオントラップ１８に供給することができるように、冷却フィンガ３１は、温度制御された態様で急速に解凍又は加熱される。組合せ冷却／加熱要素３３を用いた冷却フィンガ３１の加熱に加えて又はそれに対する代替として、特にパルス駆動方式で作動させることができるレーザ３７からの集束放射線に対して面３１’を露光することにより、検出される１つ又は複数の物質を面３１’から脱離させることができる。

【００６５】

これに代えて、図５ｂに示すように、チャンバ３０内での蓄積は、ストレージデバイス又は吸収体デバイスとしてのガス結合材料３１ａ、例えば、ゼオライトにおいて達成することができる。検出される物質のガス結合材料３１ａからの脱離では、ガス結合材料３１ａが電子銃３５を用いて（及び／又はレーザ（図示せず）を用いて）照射される。電子銃３５は、十分に長い蓄積期間が経過すると即座に制御デバイス３２によって起動される。次に、検出される脱離ガス成分をイオントラップ１８内又は適切な場合はそれに接続した質量分析計（図示せず）内で検出するために、チャンバ３０は、上述の方式でポンプ流路から分離される。

【００６６】

図５ｂでは、蓄積は、ガス結合材料３１ａにおいて受動的に発生するが、ガス結合材料はフィルタリングを可能にするほど十分に多孔質であるので、フィルタとして機能し、同じくゼオライトで構成することができるガス結合材料３１ｂを通してポンプデバイス３６を用いて残留ガスをポンピングすることにより、検出される物質の能動的蓄積を達成することができる（図５ｃを参照されたい）。ポンプデバイス３６は、検出される物質をガス結合材料から解離させる上でも同じく使用することができ、このポンプデバイスは、反対方向に脱離に向けて高容量で作動され、それによって検出される物質はチャンバ３０内にポンピングされ、そこで図５ａ、図５ｂに関して上述した方式で検出することができる。検出される物質を取り上げ、かつその後に脱離させる図５ａ～図５ｃに示す可能性は組み合わせることもできることは言うまでもない。特に、一例として、吸収／脱離は、ガス結合材料３１ａ、３１ｂの冷却／加熱によってサポートすることができる。更に、イオン化デバイス１７は、図５ａ～図５ｃに示すものとは異なる方式でイオントラップ１８以外のチャンバ３０に配置することができる。

【００６７】

処理ガス分析器１３ａ、１３ｂは、検出されるガス成分、例えば、金属有機化合物又は汚染物質の分圧が、それぞれの処理工程において必要とされる許容範囲にあるか否かを検査するのに使用することができる。イオントラップの使用は、特に、残留ガス雰囲気中で10^{-9}ｍｂａｒよりも低い、10^{-12}ｍｂａｒよりも低い、適切な場合には更に10^{-14}ｍｂａｒよりも低い分圧を有する極めて微量のガス成分さえも検出することを可能にする。特に、面処理工程又は個別処理段階の開始前、例えば、内部４内に真空を発生させている

最中に、それぞれの処理工程又は処理段階を開始することができるか否かを識別することができる。処理ガス分析器１３ａ、１３ｂ内での残留ガスの分析の結果として、特に、内部４内の個別ガス成分の量又は分圧を推定することができる。

【００６８】

要約すると、上述の方式により、残留ガス雰囲気が５００ｍｂａｒ又はそれよりも高い高背景圧を有する場合であっても、基板上でのその場面処理中に残留ガス雰囲気のガス成分を検出し、かつその量を決定するための残留ガス分析を実施することができる。残留ガス分析は、特に高いダイナミックレンジで（事実上実時間で）達成することができるが、それにも関わらず、極めて低い濃度を有するガス成分を検出することができる。

【符号の説明】

【００６９】

１　原子層堆積のための装置
２　基板
４　内部
１７　イオン化デバイス
１８　イオントラップ

【図１】

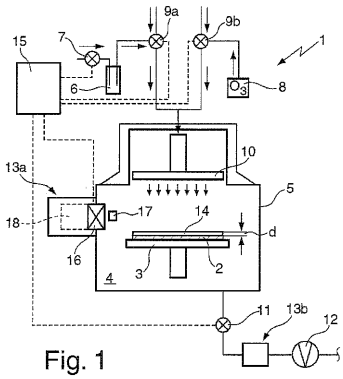


Fig. 1

【図２】

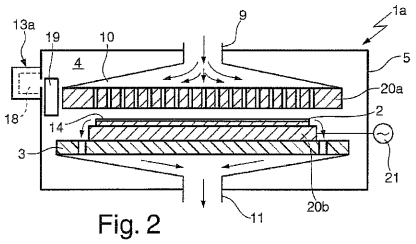


Fig. 2

【図３】

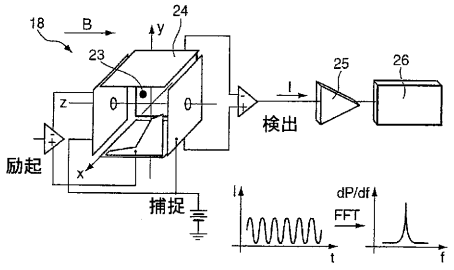


Fig. 3

【図４】

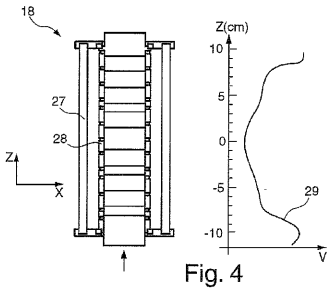


Fig. 4

【図５ａ】

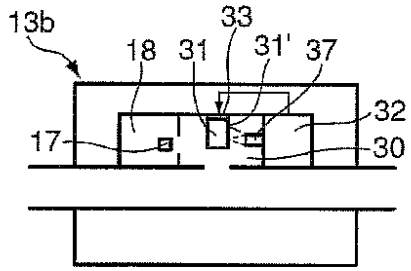


Fig. 5a

【図５ｂ】

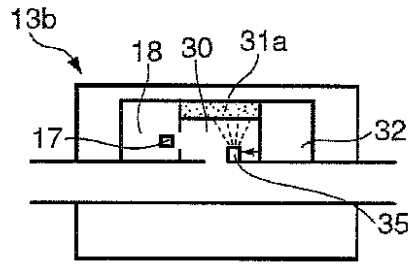


Fig. 5b

【図５ｃ】

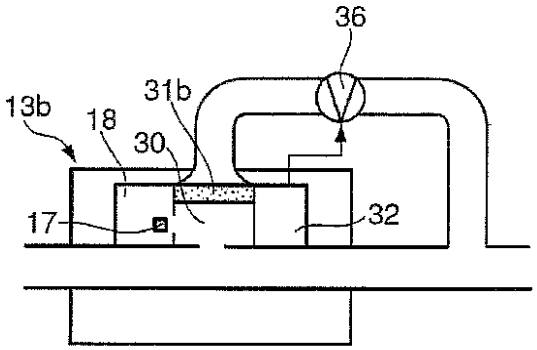


Fig. 5c

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/050152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C16/44 G03F7/20 G01N21/94 C23C16/52 H01J37/32
H01J49/02 H01J49/42
ADD.
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)
C23C H01J

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, IBM-TDB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/00962 A1 (MKS INSTR INC [US]) 3 January 2002 (2002-01-03) abstract; figures 1,3 page 1, lines 8-23 page 5, line 10 - page 6, line 29 page 8, line 8 - page 9, line 6 -----	1-5,7,8, 11-13, 15-18
X	WO 2010/022815 A1 (ZEISS CARL SMT AG [DE]; KRAUS DIETER [DE]; EHM DIRK HEINRICH [DE]; SCH) 4 March 2010 (2010-03-04) cited in the application	1-3,5-14
Y	abstract; figures 1-4c page 1, line 27 - page 2, line 2 page 10, line 23 - page 16, line 23 -----	15-18
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
16 December 2013	03/01/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Remy, Jérôme

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/050152

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2003/200924 A1 (KO CHANG-HYUN [KR] ET AL) 30 October 2003 (2003-10-30)	15-18
A	abstract; figures 2,5,6 paragraphs [0002], [0026] - [0039], [0049], [0053] -----	1-4,11, 13,14

2

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/050152

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0200962 A1	03-01-2002	NONE	
WO 2010022815 A1	04-03-2010	CN 102138105 A	27-07-2011
		DE 102008041592 A1	04-03-2010
		JP 2012501072 A	12-01-2012
		KR 20110056282 A	26-05-2011
		US 2011211179 A1	01-09-2011
		WO 2010022815 A1	04-03-2010
US 2003200924 A1	30-10-2003	KR 20030085450 A	05-11-2003
		US 2003200924 A1	30-10-2003

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,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,PA,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

(74)代理人 100082005
弁理士 熊倉 禎男
(74)代理人 100067013
弁理士 大塚 文昭
(74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜
(74)代理人 100109070
弁理士 須田 洋之
(74)代理人 100109335
弁理士 上杉 浩
(74)代理人 100120525
弁理士 近藤 直樹
(72)発明者 チュン ヒン イウ アンソニー
ドイツ連邦共和国 ８９０７５ ウルム バイ デア ピルツブッヘ ６２
(72)発明者 アリマン ミヒェル
ドイツ連邦共和国 ７３４４７ オーバーコッヘン ディーヴーシュルーメールーシュトラーセ ７
(72)発明者 フェドセンコ ゲンナジー
ドイツ連邦共和国 ７３４３３ アーレン クレーメンスーアイゼンバルトーシュトラーセ １５
(72)発明者 ランク アルブレヒト
ドイツ連邦共和国 ７３４３１ アーレン ザールシュトラーセ ２８
(72)発明者 ゴルコヴェル レオニート
ドイツ連邦共和国 ８９０７５ ウルム メクレンブルクヴェーグ ４５

Ｆターム(参考) 4K029 BD01 DA03 EA03
4K030 AA11 AA14 AA16 BA10 BA42 CA04 CA12 EA03 FA10 GA02
GA06 HA01 HA15 JA09 KA39 KA41 LA15
5C038 HH02 HH16 HH18
5F004 BA04 BD04 CB03
5F045 AA15 AB31 AC08 AC09 EE19 GB07