

(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
2018年3月29日(29.03.2018)



(10) 国際公開番号
WO 2018/055724 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/31 (2006.01) H01L 21/316 (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/077962

(22) 国際出願日: 2016年9月23日(23.09.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 株式会社日立国際電気 (HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC.) [JP/JP]; 〒1058039 東京都港区西新橋二丁目1番12号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 原田 勝吉 (HARADA Katsuyoshi); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目1

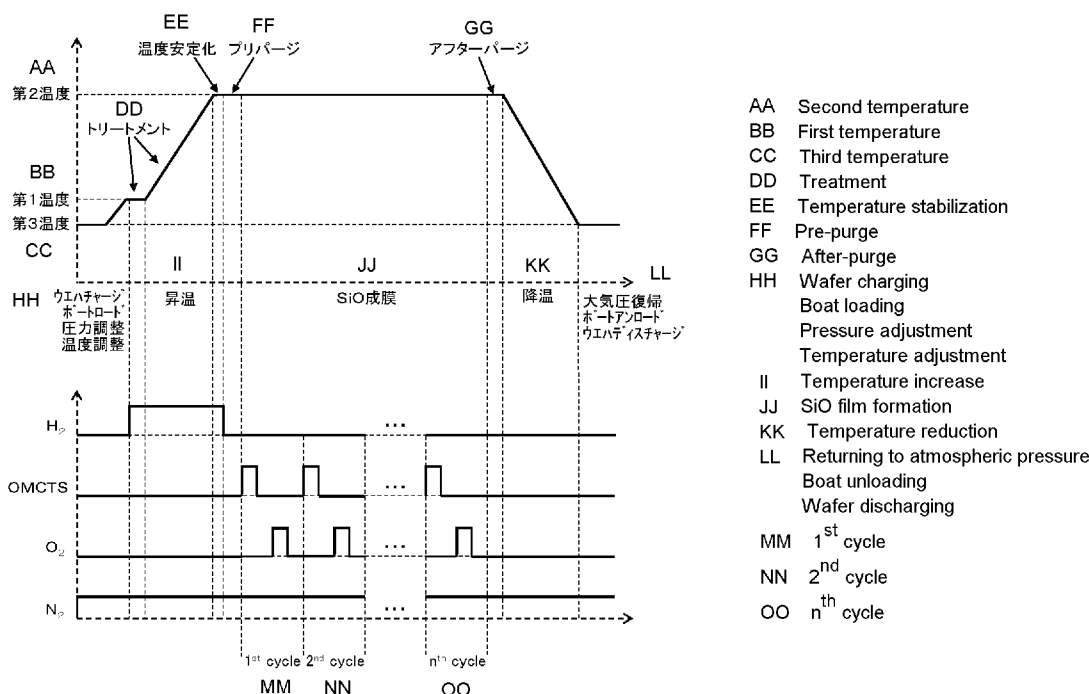
番地 株式会社日立国際電気内 Toyama (JP). 高澤 裕真 (TAKASAWA Yushin); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内 Toyama (JP). 島本 聡 (SHIMAMOTO Satoshi); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内 Toyama (JP). 曾根 新 (SONE Shin); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 福岡 昌浩, 外 (FUKUOKA Masahiro et al.); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋四丁目6番1号 21東和ビル3F 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, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE, SUBSTRATE TREATMENT APPARATUS, AND PROGRAM

(54) 発明の名称: 半導体装置の製造方法、基板処理装置およびプログラム



(57) Abstract: The present invention performs: (a) a step for supplying a substrate at a first temperature with hydrogen gas, while not supplying the substrate with an oxygen-containing gas; (b) a step for changing the temperature of the substrate from the first temperature to a second temperature that is higher than the first temperature, in a state wherein the substrate is supplied with the hydrogen gas, while not being supplied with the oxygen-containing gas; and (c) a step for forming, on the substrate having been subjected to the steps (a) and (b), an oxide film by alternately repeating, in a state wherein the

WO 2018/055724 A1

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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))

temperature of the substrate is kept at the second temperature, a step for supplying the substrate with a gaseous starting material, and a step for supplying the substrate with the oxygen-containing gas, while not supplying the substrate with the hydrogen-containing gas.

- (57) 要約 : (a) 第1温度とした基板に対して酸素含有ガスを非供給としつつ水素ガスを供給する工程と、(b) 基板に対して酸素含有ガスを非供給としつつ水素ガスを供給した状態で、基板の温度を第1温度から第1温度よりも高い第2温度に変更する工程と、(c) 基板の温度を第2温度に維持した状態で、基板に対して原料ガスを供給する工程と、基板に対して水素含有ガスを非供給としつつ酸素含有ガスを供給する工程と、を交互に繰り返すことで、(a) (b) 実施後の基板上に酸化膜を形成する工程と、を行う。

明 細 書

発明の名称：

半導体装置の製造方法、基板処理装置およびプログラム

技術分野

[0001] 本発明は、半導体装置の製造方法、基板処理装置およびプログラムに関する。

背景技術

[0002] 半導体装置の製造工程の一工程として、加熱された基板に対して原料ガスと酸素（O）含有ガスとを供給し、基板上に酸化膜を形成する（堆積させる）処理が行われることがある（例えば特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-216342号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、基板上に酸化膜を形成する際、下地としての基板の酸化を抑制することが可能な技術を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の一態様によれば、

（a）第1温度とした基板に対して酸素含有ガスを非供給としつつ水素ガスを供給する工程と、

（b）前記基板に対して酸素含有ガスを非供給としつつ水素ガスを供給した状態で、前記基板の温度を前記第1温度から前記第1温度よりも高い第2温度に変更する工程と、

（c）前記基板の温度を前記第2温度に維持した状態で、前記基板に対して原料ガスを供給する工程と、前記基板に対して水素含有ガスを非供給とし

つつ酸素含有ガスを供給する工程と、を交互に繰り返すことで、(a) (b) 実施後の前記基板上に酸化膜を形成する工程と、
を有する技術が提供される。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、基板上に酸化膜を形成する際、下地としての基板の酸化を抑制することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の一実施形態で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉部分を縦断面図で示す図である。

[図2]本発明の一実施形態で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉部分を図1のA-A線断面図で示す図である。

[図3]本発明の一実施形態で好適に用いられる基板処理装置のコントローラの概略構成図であり、コントローラの制御系をブロック図で示す図である。

[図4]本発明の一実施形態の成膜シーケンスを示す図である。

[図5] (a) はオクタメチルシクロテトラシロキサンの化学構造式を、(b) はヘキサメチルジシロキサンの化学構造式を示す図である。

[図6] (a) はオクタメチルシクロテトラシラザンの化学構造式を、(b) はヘキサメチルジシラザンの化学構造式を示す図である。

[図7]下地酸化量の評価結果を示す図である。

[図8] (a) はSiO膜をゲート絶縁膜として含むトランジスタの部分拡大図であり、(b) はSiO膜をゲート絶縁膜として含むトランジスタの断面拡大図である。

発明を実施するための形態

[0008] <本発明の一実施形態>

以下、本発明の一実施形態について、図1～図3を用いて説明する。

[0009] (1) 基板処理装置の構成

図1に示すように、処理炉202は加熱手段(加熱機構)としてのヒータ207を有する。ヒータ207は円筒形状であり、保持板に支持されること

により垂直に据え付けられている。ヒータ207は、ガスを熱で活性化（励起）させる活性化機構（励起部）としても機能する。

[0010] ヒータ207の内側には、ヒータ207と同心円状に反応容器（処理容器）を構成する反応管203が配設されている。反応管203は、例えば石英（ SiO_2 ）または炭化シリコン（ SiC ）等の耐熱性材料からなり、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されている。反応管203の筒中空部には、処理室201が形成されている。処理室201は、基板としてのウエハ200を収容可能に構成されている。

[0011] 処理室201内には、ノズル249a, 249bが、反応管203の下部側壁を貫通するように設けられている。ノズル249a, 249bには、ガス供給管232a, 232bがそれぞれ接続されている。

[0012] ガス供給管232a, 232bには、ガス流の上流側から順に、流量制御器（流量制御部）であるマスフローコントローラ（MFC）241a, 241bおよび開閉弁であるバルブ243a, 243bがそれぞれ設けられている。ガス供給管232a, 232bのバルブ243a, 243bよりも下流側には、不活性ガスを供給するガス供給管232c, 232dがそれぞれ接続されている。ガス供給管232c, 232dには、ガス流の上流側から順に、MFC241c, 241dおよびバルブ243c, 243dがそれぞれ設けられている。

[0013] ノズル249a, 249bは、図2に示すように、反応管203の内壁とウエハ200との間における平面視において円環状の空間に、反応管203の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ200の配列方向上方に向かって立ち上がるようにそれぞれ設けられている。すなわち、ノズル249a, 249bは、ウエハ200が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うようにそれぞれ設けられている。ノズル249a, 249bの側面には、ガスを供給するガス供給孔250a, 250bがそれぞれ設けられている。ガス供給孔250a, 250bは、反応管203の中心を向くようにそれぞれ開口しており、ウエハ2

00に向けてガスを供給することが可能となっている。ガス供給孔250a, 250bは、反応管203の下部から上部にわたって複数設けられている。

- [0014] ガス供給管232aからは、原料（原料ガス）として、例えば、所定元素（主元素）としてのシリコン（Si）および酸素（O）を含むシロキサン系原料ガス（シロキサン化合物）が、MFC241a、バルブ243a、ノズル249aを介して処理室201内へ供給される。原料ガスとは、気体状態の原料、例えば、常温常圧下で液体状態である原料を気化することで得られるガスや、常温常圧下で気体状態である原料等のことである。シロキサン化合物とは、SiとOとを骨格とする化合物であり、Si-O-Si（シロキサン結合）を持つものの総称である。シロキサン化合物は、Siソースとしてだけでなく、Oソースとしても作用する。シロキサン化合物の中には、有機シロキサン化合物のように、Siソース、Oソースとしてだけでなく、Cソースとしても作用するものもある。
- [0015] シロキサン化合物としては、例えば、オクタメチルシクロテトラシロキサン（ $[(CH_3)_2Si]O)_4$ 、略称：OMCTS）ガスのような、アルキル基（ここではメチル基）を含み環状構造を有する有機シロキサン化合物や、ヘキサメチルジシロキサン（ $[(CH_3)_3Si]_2O$ 、略称：HMDSO）ガス、テトラメチルジシロキサン（ $[H(CH_3)_2Si]_2O$ 、略称：TMDSO）ガスのような、アルキル基（ここではメチル基）を含み鎖状構造を有する有機シロキサン化合物を用いることができる。図5（a）にOMCTSの化学構造式を、図5（b）にHMDSOの化学構造式をそれぞれ示す。
- [0016] また、シロキサン化合物としては、例えば、オクタクロロシクロテトラシロキサン（ $(Cl_2SiO)_4$ 、略称：OCCTS）ガスのような、ハロゲン基（ここではクロロ基）を含み環状構造を有する無機シロキサン化合物や、ヘキサクロロジシロキサン（ $(Cl_3Si)_2O$ 、略称：HCDSO）ガス、テトラクロロジシロキサン（ $(HCl_2Si)_2O$ 、略称：TCDSO）ガスのような、ハロゲン基（ここではクロロ基）を含み鎖状構造を有する無機シ

ロキサン化合物を用いることもできる。

- [0017] ガス供給管232aからは、原料（原料ガス）として、例えば、所定元素（主元素）としてのSiおよび窒素（N）を含むシラザン系原料ガス（シラザン化合物）が、MFC241a、バルブ243a、ノズル249aを介して処理室201内へ供給される。シラザン化合物とは、SiとNとを骨格とする化合物であり、Si-N-Si結合やSi-N結合等のシラザン結合を持つものの総称である。シラザン化合物は、Siソースとしてだけでなく、Nソースとしても作用する。シラザン化合物の中には、有機シラザン化合物のように、Siソース、Nソースとしてだけでなく、Cソースとしても作用するものもある。
- [0018] シラザン化合物としては、例えば、オクタメチルシクロテトラシラザン（ $[(CH_3)_2Si]_4N$ 、略称：OMCTSN）ガスのような、アルキル基（ここではメチル基）を含み環状構造を有する有機シラザン化合物や、ヘキサメチルジシラザン（ $[(CH_3)_3Si]_2N$ 、略称：HMDSN）ガス、テトラメチルジシラザン（ $[H(CH_3)_2Si]_2N$ 、略称：TMDSN）ガスのような、アルキル基（ここではメチル基）を含み鎖状構造を有する有機シラザン化合物を用いることができる。図6（a）にOMCTSNの化学構造式を、図6（b）にHMDSNの化学構造式をそれぞれ示す。
- [0019] また、シラザン化合物としては、例えば、オクタクロロシクロテトラシラザン（ $(Cl_2SiN)_4$ 、略称：OCCTSN）ガスのような、ハロゲン基（ここではクロロ基）を含み環状構造を有する無機シラザン化合物や、ヘキサクロロジシラザン（ $(Cl_3Si)_2N$ 、略称：HCDSN）ガス、テトラクロロジシラザン（ $(HCl_2Si)_2N$ 、略称：TCDSN）ガスのような、ハロゲン基（ここではクロロ基）を含み鎖状構造を有する無機シラザン化合物を用いることもできる。
- [0020] ガス供給管232bからは、反応体（反応ガス）として、例えば、O含有ガス（酸化剤）である酸素（ O_2 ）ガスが、MFC241b、バルブ243b、ノズル249bを介して処理室201内へ供給される。 O_2 ガスは、Oソー

スとして作用する。

- [0021] ガス供給管232bからは、水素(H₂)ガスが、MFC241b、バルブ243b、ノズル249bを介して処理室201内へ供給される。H₂ガスは、成膜処理の下地であるウエハ200の表面の酸化を抑制する酸化抑制ガス(トリートメントガス)として作用する。
- [0022] ガス供給管232c, 232dからは、不活性ガスとして、例えば、窒素(N₂)ガスが、それぞれMFC241c, 241d、バルブ243c, 243d、ガス供給管232a, 232b、ノズル249a, 249bを介して処理室201内へ供給される。
- [0023] 主に、ガス供給管232a、MFC241a、バルブ243aにより、原料ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管232b、MFC241b、バルブ243bにより、O含有ガス供給系、H₂ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管232c, 232d、MFC241c, 241d、バルブ243c, 243dにより、不活性ガス供給系が構成される。
- [0024] 上述の各種供給系のうち、いずれか、或いは、全ての供給系は、バルブ243a~243dやMFC241a~241d等が集積されてなる集積型供給システム248として構成されていてもよい。集積型供給システム248は、ガス供給管232a~232dのそれぞれに対して接続され、ガス供給管232a~232d内への各種ガスの供給動作、すなわち、バルブ243a~243dの開閉動作やMFC241a~241dによる流量調整動作等が、後述するコントローラ121によって制御されるように構成されている。集積型供給システム248は、一体型、或いは、分割型の集積ユニットとして構成されており、ガス供給管232a~232d等に対して集積ユニット単位で着脱を行うことができ、供給システムのメンテナンス、交換、増設等を、集積ユニット単位で行うことが可能なように構成されている。
- [0025] 反応管203には、処理室201内の雰囲気気を排気する排気管231が設けられている。排気管231には、処理室201内の圧力を検出する圧力検出器(圧力検出部)としての圧力センサ245および圧力調整器(圧力調整

部)としてのAPC (Auto Pressure Controller)バルブ244を介して、排気装置としての真空ポンプ246が接続されている。APCバルブ244は、真空ポンプ246を作動させた状態で弁を開閉することで、処理室201内の真空排気および真空排気停止を行うことができ、更に、真空ポンプ246を作動させた状態で、圧力センサ245により検出された圧力情報に基づいて弁開度を調節することで、処理室201内の圧力を調整することができるように構成されている。主に、排気管231、APCバルブ244、圧力センサ245により、排気系が構成される。真空ポンプ246を排気系に含めて考えてもよい。

[0026] 反応管203の下方には、反応管203の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシールキャップ219が設けられている。シールキャップ219は、例えばSUS等の金属からなり、円盤状に形成されている。シールキャップ219の上面には、反応管203の下端と当接するシール部材としてのOリング220が設けられている。シールキャップ219の下方には、後述するポート217を回転させる回転機構267が設置されている。回転機構267の回転軸255は、シールキャップ219を貫通してポート217に接続されている。回転機構267は、ポート217を回転させることでウエハ200を回転させるように構成されている。シールキャップ219は、反応管203の外部に設置された昇降機構としてのポートエレベータ115によって垂直方向に昇降されるように構成されている。ポートエレベータ115は、シールキャップ219を昇降させることで、ウエハ200を処理室201内外に搬入および搬出(搬送)する搬送装置(搬送機構)として構成されている。

[0027] 基板支持具としてのポート217は、複数枚、例えば25~200枚のウエハ200を、水平姿勢で、かつ、互いに中心を揃えた状態で垂直方向に整列させて多段に支持するように、すなわち、間隔を空けて配列させるように構成されている。ポート217は、例えば石英やSiC等の耐熱性材料からなる。ポート217の下部には、例えば石英やSiC等の耐熱性材料からな

る断熱板 218 が水平姿勢で多段に支持されている。

[0028] 反応管 203 内には、温度検出器としての温度センサ 263 が設置されている。温度センサ 263 により検出された温度情報に基づきヒータ 207 への通電具合を調整することで、処理室 201 内の温度が所望の温度分布となる。温度センサ 263 は、反応管 203 の内壁に沿って設けられている。

[0029] 図 3 に示すように、制御部（制御手段）であるコントローラ 121 は、CPU (Central Processing Unit) 121a、RAM (Random Access Memory) 121b、記憶装置 121c、I/Oポート 121d を備えたコンピュータとして構成されている。RAM 121b、記憶装置 121c、I/Oポート 121d は、内部バス 121e を介して、CPU 121a とデータ交換可能なように構成されている。コントローラ 121 には、例えばタッチパネル等として構成された入出力装置 122 が接続されている。

[0030] 記憶装置 121c は、例えばフラッシュメモリ、HDD (Hard Disk Drive) 等で構成されている。記憶装置 121c 内には、基板処理装置の動作を制御する制御プログラムや、後述する基板処理の手順や条件等が記載されたプロセスレシピ等が、読み出し可能に格納されている。プロセスレシピは、後述する基板処理工程における各手順をコントローラ 121 に実行させ、所定の結果を得ることが出来るように組み合わせられたものであり、プログラムとして機能する。以下、このプロセスレシピや制御プログラム等を総称して、単に、プログラムともいう。また、プロセスレシピを、単に、レシピともいう。本明細書においてプログラムという言葉を用いた場合は、レシピ単体のみを含む場合、制御プログラム単体のみを含む場合、または、それらの両方を含む場合がある。RAM 121b は、CPU 121a によって読み出されたプログラムやデータ等が一時的に保持されるメモリ領域（ワークエリア）として構成されている。

[0031] I/Oポート 121d は、上述の MFC 241a~241d、バルブ 243a~243d、圧力センサ 245、APCバルブ 244、真空ポンプ 24

6、ヒータ207、温度センサ263、回転機構267、ポートエレベータ115等に接続されている。

[0032] CPU121aは、記憶装置121cから制御プログラムを読み出して実行すると共に、入出力装置122からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置121cからレシピを読み出すように構成されている。CPU121aは、読み出したレシピの内容に沿うように、MFC241a~241dによる各種ガスの流量調整動作、バルブ243a~243dの開閉動作、APCバルブ244の開閉動作および圧力センサ245に基づくAPCバルブ244による圧力調整動作、真空ポンプ246の起動および停止、温度センサ263に基づくヒータ207の温度調整動作、回転機構267によるポート217の回転および回転速度調節動作、ポートエレベータ115によるポート217の昇降動作等を制御するように構成されている。

[0033] コントローラ121は、外部記憶装置（例えば、ハードディスク等の磁気ディスク、CD等の光ディスク、MO等の光磁気ディスク、USBメモリ等の半導体メモリ）123に格納された上述のプログラムを、コンピュータにインストールすることにより構成することができる。記憶装置121cや外部記憶装置123は、コンピュータ読み取り可能な記録媒体として構成されている。以下、これらを総称して、単に、記録媒体ともいう。本明細書において記録媒体という言葉を用いた場合は、記憶装置121c単体のみを含む場合、外部記憶装置123単体のみを含む場合、または、それらの両方を含む場合がある。なお、コンピュータへのプログラムの提供は、外部記憶装置123を用いず、インターネットや専用回線等の通信手段を用いて行ってもよい。

[0034] (2) 基板処理工程

上述の基板処理装置を用い、半導体装置の製造工程の一工程として、基板としてのウエハ200上に、シリコン酸化膜(SiO膜)を形成するシーケンス例について、図4を用いて説明する。以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ121により制御される。

[0035] 図4に示す成膜シーケンスでは、

第1温度としたウエハ200に対してO₂ガスを非供給としつつH₂ガスを供給するステップAと、

ウエハ200に対してO₂ガスを非供給としつつH₂ガスを供給した状態で、ウエハ200の温度を第1温度から第1温度よりも高い第2温度に変更するステップBと、

ウエハ200の温度を第2温度に維持した状態で、ウエハ200に対してOMCTSガスを供給するステップ1と、ウエハ200に対してH₂ガスのような水素(H)含有ガスを非供給としつつO₂ガスを供給するステップ2と、を交互に繰り返すことで、上述のステップA、Bを実施した後のウエハ200上にSiO膜を形成するステップCと、

を実施する。本明細書では、図4に示す成膜シーケンスを、便宜上、以下のように示すこともある。以下の変形例等の説明においても、同様の表記を用いることとする。

[0036] $H_2 \rightarrow (OMCTS \rightarrow O_2) \times n \Rightarrow SiO$

[0037] 図4に示す成膜シーケンスを行う場合、処理条件によっては、ウエハ200上にCを含むSiO膜を形成することもできる。以下では、ウエハ200上にSiO膜を形成する例について説明するが、本発明はこの例示に限定されるものではない。

[0038] 本明細書において「ウエハ」という言葉を用いた場合は、ウエハそのものを意味する場合や、ウエハとその表面に形成された所定の層や膜との積層体を意味する場合がある。本明細書において「ウエハの表面」という言葉を用いた場合は、ウエハそのものの表面を意味する場合や、ウエハ上に形成された所定の層等の表面を意味する場合がある。本明細書において「ウエハ上に所定の層を形成する」と記載した場合は、ウエハそのものの表面上に所定の層を直接形成することを意味する場合や、ウエハ上に形成されている層等の上に所定の層を形成することを意味する場合がある。本明細書において「基板」という言葉を用いた場合も、「ウエハ」という言葉を用いた場合と同義

である。

[0039] (ウエハチャージおよびポートロード)

複数枚のウエハ200がポート217に装填(ウエハチャージ)される。その後、図1に示すように、複数枚のウエハ200を支持したポート217は、ポートエレベータ115によって持ち上げられて処理室201内へ搬入(ポートロード)される。この状態で、シールキャップ219は、リング220を介して反応管203の下端をシールした状態となる。ポートロードを行う前に、ガス供給管232c, 232dのそれぞれから、処理室201内へN₂ガスを供給し、処理室201内をN₂ガスによってパージして、処理室201内からO₂ガスを除去しておく。但し、ウエハ200の表面は、処理室201内へ搬入されるまでの間に大気に暴露されることで、ヒドロキシ基(OH基)によって終端された状態、すなわち、OH終端された状態となっている。なお、処理室201内へのN₂ガスの供給は、ポートロード前から後述するポートアンロードが終了するまで継続して行われる。

[0040] (圧力調整および温度調整)

処理室201内、すなわち、ウエハ200が存在する空間が後述する第1圧力(トリートメント開始圧力)となるように、真空ポンプ246によって処理室201内が真空排気(減圧排気)される。この際、処理室201内の圧力は圧力センサ245で測定され、この測定された圧力情報に基づきAPCバルブ244がフィードバック制御される。また、処理室201内のウエハ200が後述する第1温度(トリートメント開始温度)となるようにヒータ207によって加熱される。この際、処理室201内が所望の温度分布となるように、温度センサ263が検出した温度情報に基づきヒータ207への通電具合がフィードバック制御される。また、回転機構267によるウエハ200の回転を開始する。処理室201内の排気、ウエハ200の加熱および回転は、いずれも、少なくともウエハ200に対する処理が終了するまでの間は継続して行われる。

[0041] (ステップA)

処理室201内の圧力が第1圧力となり、ウエハ200の温度が第1温度となって安定したら、これらをそれぞれ維持しながら、ウエハ200に対してO₂ガスを非供給としつつH₂ガスを供給する。

[0042] 具体的には、バルブ243bを開き、ガス供給管232b内へH₂ガスを流す。H₂ガスは、MFC241bにより流量調整され、ノズル249bを介して処理室201内へ供給され、排気管231より排気される。このとき、ウエハ200に対して熱励起されたH₂ガスが供給される。H₂ガスは、ノズル249b内を通過するときに、また、処理室201内を通過するときに、熱で励起（活性化）される。ウエハ200に対するH₂ガスの供給は、少なくとも後述するステップBが終了するまで継続する。

[0043] 第1圧力は、例えば0.1~10 Torr (13.3~1330 Pa) の範囲内の圧力とする。第1圧力が13.3 Pa未満となると、ウエハ200に対してH₂ガスを供給することによる後述するトリートメント効果が得られなくなり、ウエハ200の表面の酸化を抑制することが難しくなる場合がある。第1圧力を13.3 Pa以上の圧力とすることで、トリートメント効果が得られるようになり、ウエハ200の表面の酸化を抑制することが可能となる。第1圧力が1330 Paを超えると、処理室201内に僅かに酸素成分が残留している場合に、ステップAでウエハ200に対して供給するH₂ガスと、処理室201内の残留酸素成分とが反応し、処理室201内で爆発が起こる場合がある。第1圧力を1330 Pa以下の圧力とすることで、処理室201内での爆発を回避し、成膜処理を安全に進行させることが可能となる。

[0044] 第1温度は、例えば200~500℃、好ましくは300~400℃の範囲内の温度とする。第1温度が200℃未満となると、ウエハ200に対してH₂ガスを供給することによる後述のトリートメント効果が得られなくなる場合がある。この場合、H₂ガスを無駄に流すだけとなり、ガスコストの増加を招く可能性がある。第1温度を200℃以上の温度とすることで、トリートメント効果が得られるようになり、上述の課題を解消することが可能とな

る。第1温度を300℃以上の温度とすることで、トリートメント効果をさらに高めることが可能となり、上述の課題をより確実に回避することが可能となる。第1温度が500℃を超えると、ウエハ200の表面に存在するOH基同士が反応してウエハ200の表面に水(H₂O)が生成される脱水縮合反応が起こり、この反応により生じたH₂Oの作用によりウエハ200の表面が酸化(ウエハ200の表面にSi-O-Si結合が生成)されてしまう場合がある。第1温度を500℃以下の温度とすることで、上述の脱水縮合反応を抑制することができ、ウエハ200の表面の酸化を抑制することが可能となる。第1温度を400℃以下とすることで、上述の脱水縮合反応をより確実に抑制し、ウエハ200の表面の酸化をより確実に回避することが可能となる。

[0045] このように、第1温度は、ウエハ200の表面に存在するOH基同士が実質的に反応せず、ウエハ200の表面にH₂Oが実質的に生成されない温度である。つまり、第1温度は、ウエハ200の表面に存在するOH基に起因してウエハ200の表面が実質的に酸化されない温度である。

[0046] H₂ガスの供給流量は、例えば0.1~20slmの範囲内の流量とする。H₂ガスの供給流量が0.1slm未満となると、後述するトリートメント効果が得られなくなり、ウエハ200の表面の酸化を抑制することが難しくなる場合がある。H₂ガスの供給流量を0.1slm以上の流量とすることで、トリートメント効果が得られるようになり、ウエハ200の表面の酸化を抑制することが可能となる。H₂ガスの供給流量が20slmを超えると、処理室201内に僅かに酸素成分が残留している場合に、このH₂ガスと、処理室201内の残留酸素成分とが反応し、処理室201内で爆発が起こる場合がある。H₂ガスの供給流量を20slm以下の流量とすることで、処理室201内での爆発を回避し、成膜処理を安全に進行させることが可能となる。

[0047] H₂ガスの供給時間は、例えば10秒~300分の範囲内の時間とする。H₂ガスの供給時間が10秒未満となると、後述するトリートメント効果がウエハ200の表面全域に行き渡らなくなる場合がある。H₂ガスの供給時間を1

0秒以上の時間とすることで、ウエハ200の表面全域でトリートメント効果が得られるようになり、ウエハ200の表面全域で酸化を抑制することが可能となる。H₂ガスの供給時間が300分を超えると、トリートメント効果が飽和し、H₂ガスを無駄に流すだけになる可能性があり、生産性の低下やガスコストの増加を招く可能性がある。H₂ガスの供給時間を300分以内の時間とすることで、これらの課題を回避することが可能となる。

[0048] 上述の条件下でウエハ200に対して熱励起させたH₂ガスを供給することで、ウエハ200の表面のOH終端をH終端へ置き換え、ウエハ200の表面からOH基を除去することが可能となる。これは、後述するトリートメント効果の一部を構成する効果であるが、その詳細については後述する。

[0049] (ステップB)

ステップAを実施し、ウエハ200の表面全域をH終端化させたら、ウエハ200に対してO₂ガスを非供給としつつH₂ガスを供給した状態で、ヒータ207の出力を調整し、ウエハ200の温度を第1温度から第1温度よりも高い第2温度（成膜温度）へ変更する。

[0050] 第2温度は、例えば600～1000℃、好ましくは700～900℃、より好ましくは800～900℃の範囲内の温度とする。第2温度が600℃未満となると、後述するステップCにおいて、ウエハ200上にOMCTSが化学吸着しにくくなり、実用的な成膜レートが得られなくなることがある。成膜温度を600℃以上の温度とすることで、これを解消することが可能となる。成膜温度を700℃以上の温度とすることで、ステップCにおいてウエハ200上にOMCTSをより十分に吸着させることが可能となり、より十分な成膜レートが得られるようになる。成膜温度を800℃以上の温度とすることで、この効果をより高めることができる。

[0051] 第2温度が1000℃を超えると、後述するステップCにおいて過剰な気相反応が生じ、ウエハ200間或いはウエハ200面内における膜厚均一性（以下、これらを総称して単に膜厚均一性とも称する）が悪化しやすくなり、その制御が困難となってしまふ。第2温度を1000℃以下の温度とする

ことで、ステップCにおいて適正な気相反応を生じさせ、膜厚均一性の悪化を抑制でき、その制御が可能となる。第2温度を900℃以下の温度とすることで、ステップCにおいて気相反応よりも表面反応を優勢とすることができ、膜厚均一性を確保しやすくなり、その制御が容易となる。

[0052] なお、ウエハ200の温度をこのような温度、すなわち、500℃を超える温度に変更すると、ウエハ200の表面に存在するOH基の脱水縮合反応によりH₂Oが生成され、ウエハ200の表面が酸化されてしまう場合があることは上述した。

[0053] そこで本実施形態では、ステップBを行う前に上述のステップAを行うことで、この課題を回避するようにしている。というのも、本実施形態のように、ステップBを行う前に、第1温度としたウエハ200に対してO₂ガスを非供給としつつH₂ガスを供給することにより、ウエハ200の表面に存在するOH基同士が反応する前に、OH終端をH終端へ置き換えることが可能となる。これにより、ステップB進行中におけるウエハ200の表面での脱水縮合反応を回避することができ、ウエハ200の表面の酸化を抑制することが可能となる。

[0054] また、本実施形態では、ステップBを行う際に、ウエハ200に対してO₂ガスを非供給としつつ熱励起させたH₂ガスを供給することから、ウエハ200の表面の酸化をより確実に回避することが可能となる。というのも、ステップA終了時にウエハ200の表面にOH基が僅かに残留していたとしても、ステップBを行う際にウエハ200に対してO₂ガスを非供給としつつH₂ガスを供給することで、ウエハ200の表面に僅かに残留していたOH終端をH終端へ置き換えることが可能となる。これにより、ステップB進行中におけるウエハ200の表面での脱水縮合反応の進行をより確実に回避することができ、ウエハ200の表面の酸化をより確実に回避することが可能となる。また、ステップBを行う際にウエハ200に対してO₂ガスを非供給としつつH₂ガスを供給することで、処理室201内等に僅かに酸素成分が残留していた場合にこの残留酸素成分がウエハ200の表面を酸化させることを回

避することも可能となる。

[0055] これらの結果、本実施形態においては、ウエハ200の表面の酸化量を大幅に低減させることが可能となる。また、本実施形態では、ステップA、Bのそれぞれにおいて、ウエハ200に対してO₂ガスを非供給としつつH₂ガスを供給することで、ウエハ200とその上に形成されるSiO膜との間の界面トラップ密度を大幅に低減させることも可能となる。ステップA、Bを行うことにより得られるこれらの効果を、本明細書では、「H₂トリートメント効果」或いは「トリートメント効果」と称している。

[0056] (温度安定化およびプリパージ)

ウエハ200の温度が第2温度へ到達したら、少なくともウエハ200の温度が安定するまでの間、ウエハ200に対するH₂ガスの供給を維持しながら所定時間待機する(温度安定化)。待機する間、H₂ガスの供給を停止することなく継続することにより、処理室201内等に酸素成分が僅かに残留していた場合にこの残留酸素成分がウエハ200の表面と反応することを回避することが可能となる。なお、ウエハ200の温度は、少なくとも後述するステップCが終了するまでは第2温度に維持する。

[0057] ウエハ200の温度が第2温度に到達して安定したら、バルブ243bを閉じて処理室201内へのH₂ガスの供給を停止する。このとき、APCバルブ244は開いたままとして、真空ポンプ246により処理室201内を真空排気する。また、このとき、バルブ243c、243dは開いたままとして、処理室201内へパージガスとしてのN₂ガスを供給する。これにより、処理室201内が不活性ガスでパージされ、処理室201内に残留するH₂ガスが処理室201内から除去される(プリパージ)。ステップCの開始前にプリパージを行うことで、ステップCにおいて、処理室201内に残留するH₂ガスによる爆発を回避することが可能となる。

[0058] (ステップC)

ウエハ200の温度が第2温度で安定し、処理室201内のプリパージが完了したら、次のステップ1、2を実施する。

[0059] [ステップ1]

このステップでは、処理室201内のウエハ200に対してOMCTSガスを供給する。

[0060] 具体的には、バルブ243aを開き、ガス供給管232a内へOMCTSガスを流す。OMCTSガスは、MFC241aにより流量調整され、ノズル249aを介して処理室201内へ供給され、排気管231から排気される。このとき、ウエハ200に対してOMCTSガスが供給される。このとき、バルブ243c, 243dを開いたままとして、ノズル249a, 249bを介した処理室201内へのN₂ガスの供給を維持する。ノズル249aから供給されるN₂ガスは、処理室201内へのOMCTSガスの拡散を促すキャリアガスとして作用する。ノズル249bから供給されるN₂ガスは、ノズル249b内へのOMCTSガスの侵入を抑制する侵入抑制ガスとして作用する。

[0061] このとき、OMCTSガスの供給流量は、例えば1~2000sccm、好ましくは10~1000sccmの範囲内の流量とする。各ガス供給管より供給するN₂ガスの供給流量は、それぞれ例えば100~10000sccmの範囲内の流量とする。OMCTSガスの供給時間は、例えば1~120秒、好ましくは1~60秒の範囲内の時間とする。処理室201内の圧力（原料供給時圧力）は、例えば0.1~10Torr（13.3~1330Pa）の範囲内の圧力とする。ウエハ200の温度は、上述した第2温度に維持する。

[0062] 上述の条件下でウエハ200に対してOMCTSガスを供給することにより、ウエハ200の最表面上に、第1層（初期層）として、例えば1原子層未満から数原子層（1分子層未満から数分子層）程度の厚さのSiおよびOを含む層（SiO含有層）が形成される。SiO含有層は、SiO層であってもよいし、OMCTSの吸着層であってもよいし、それらの両方を含んでもよい。SiO含有層は、Si-O結合やSi-O-Si結合を含む層となり、さらに、Cを含む（Si-C結合を含む）場合もある。

- [0063] SiO含有層とは、Si、Oを含む連続的な層の他、不連続な層や、これらが重なってできるSiO薄膜をも含む総称である。SiO含有層を構成するSiは、OやCとの結合が完全に切れていないものの他、OやCとの結合が完全に切れているものも含む。
- [0064] OMCTSの吸着層は、OMCTS分子で構成される連続的な吸着層の他、不連続な吸着層をも含む。OMCTSの吸着層を構成するOMCTS分子は、SiとOとの結合やSiとCとの結合が一部切れたものも含む。すなわち、OMCTSの吸着層は、OMCTSの物理吸着層であってもよいし、OMCTSの化学吸着層であってもよいし、それらの両方を含んでもよい。
- [0065] ここで、1原子層（分子層）未満の厚さの層とは不連続に形成される原子層（分子層）のことを意味しており、1原子層（分子層）の厚さの層とは連続的に形成される原子層（分子層）のことを意味している。SiO含有層は、SiO層とOMCTSの吸着層との両方を含み得る。但し、便宜上、SiO含有層については「1原子層」、「数原子層」等の表現を用いて表すこととし、「原子層」を「分子層」と同義で用いる場合もある。
- [0066] OMCTSガスが自己分解（熱分解）する条件下では、ウエハ200上にSi、Oが堆積することでSiO層が形成される。OMCTSガスが自己分解（熱分解）しない条件下では、ウエハ200上にOMCTSが吸着することでOMCTSの吸着層が形成される。ウエハ200上にOMCTSの吸着層を形成するよりも、ウエハ200上にSiO層を形成する方が、成膜レートを高くすることができる。
- [0067] 第1層の厚さが数原子層を超えると、後述するステップ2の改質の作用が第1層の全体に届かなくなる。また、第1層の厚さの最小値は1原子層未満である。よって、第1層の厚さは1原子層未満から数原子層程度とするのが好ましい。第1層の厚さを1原子層以下、すなわち、1原子層または1原子層未満とすることで、後述するステップ2での改質の作用を相対的に高めることができ、ステップ2での改質に要する時間を短縮することができる。ス

トップ1での第1層の形成に要する時間を短縮することもできる。結果として、1サイクルあたりの処理時間を短縮することができ、トータルでの処理時間を短縮することも可能となる。すなわち、成膜レートを高くすることも可能となる。また、第1層の厚さを1原子層以下とすることで、膜厚均一性の制御性を高めることも可能となる。

[0068] 第1層が形成された後、バルブ243aを閉じ、OMCTSガスの供給を停止する。このとき、APCバルブ244は開いたままとして、真空ポンプ246により処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留する未反応もしくは第1層の形成に寄与した後のOMCTSガスを処理室201内から排除する。このとき、バルブ243c, 243dは開いたままとして、N₂ガスの処理室201内への供給を維持する。N₂ガスはパージガスとして作用する。

[0069] 原料ガスとしては、OMCTSガスの他、HMDSOガス、TMDSOガス等のアルキル基を含むシロキサン系原料ガスや、OCCTSガス、HCDSOガス、TCDSOガス等のハロゲン基を含むシロキサン系原料ガスを用いることができる。また、原料ガスとしては、シロキサン系原料ガスの他、OMCTS_Nガス、HMDS_Nガス、TMDS_Nガスのようなアルキル基を含むシラザン系原料ガスや、OCCTS_Nガス、HCDS_Nガス、TCDS_Nガス等のハロゲン基を含むシラザン系原料ガスを用いることができる。このように、原料ガスとしては、シロキサン化合物およびシラザン化合物からなる群より選択される少なくとも1つを用いることができる。

[0070] シロキサン化合物やシラザン化合物は、ジシラン(Si₂H₆、略称:DS)ガス等の水素化ケイ素化合物や、ヘキサクロロジシラン(Si₂Cl₆、略称:HCDS)ガス等のハロシラン化合物や、トリスジメチルアミノシラン(Si[N(CH₃)₂]₃H、略称:3DMAS)ガス等のアミノシラン化合物に比べ、熱分解温度が高い(自己分解しにくい)傾向がある。これは、これらの化合物が有するシロキサン結合やシラザン結合が、比較的安定であることによる。そのため、成膜温度(第2温度)を本実施形態のように高温側

とする場合には、原料ガスとして熱分解温度が高いこれらの化合物を用いることで、処理室201内における原料ガスの過剰な熱分解を抑制し、成膜処理の制御性を高めることが可能となる。また、ウエハ200上に形成される膜の膜厚均一性を高めることも可能となる。

[0071] また、原料ガスとして、熱分解温度の高いシロキサン化合物やシラザン化合物を用いる場合、ウエハ200上へのSiの堆積は、シロキサン結合やシラザン結合を保持したままの状態で行われる可能性が高くなる。この場合、ウエハ200上へ堆積したSiのマイグレーション（移動）が抑制され、ウエハ200の表面上でSiの凝集が起こりにくくなる。これにより、ウエハ200上に形成される膜の表面ラフネスを良好にすることが可能となる。なお、表面ラフネスとは、ウエハ面内における膜の高低差を意味しており（表面粗さと同義であり）、その値が小さいほど表面が平滑であることを示している。すなわち、表面ラフネスが向上するとは、膜の高低差が小さくなり、表面の平滑度が向上することを意味する。

[0072] なお、シロキサン化合物は、シラザン化合物に比べ、高い熱分解温度を有する傾向がある。このため、原料ガスとしてシロキサン化合物を用いる場合には、原料ガスとしてシラザン化合物を用いる場合に比べ、上述した各種効果がより強く得られる傾向がある。

[0073] また、OMCTSガス、HMDSOガス、TMDSOガスの熱分解温度、すなわち、シロキサン化合物同士の熱分解温度を比較した場合、これらの中では、環状構造を有するOMCTSガスの熱分解温度が比較的高く、鎖状構造を有するTMDSOガス等の熱分解温度が比較的低くなる傾向がある。このため、成膜処理の制御性および膜厚均一性は、原料ガスとして、OMCTSガスを用いる場合に比較的高くなり、TMDSOガス等を用いる場合に比較的低くなる傾向がある。また、OMCTSガス、HMDSOガス、TMDSOガスの分子量を比較した場合、環状構造を有するOMCTSガスの分子量が比較的大きく、鎖状構造を有するTMDSOガス等の分子量が比較的小さくなる傾向がある。そのため、1サイクルあたりに形成される第1層の厚

さ（サイクルレート）、すなわち、成膜レートは、原料ガスとして、OMCTSガスを用いる場合に比較的高くなり、TMDSOガス等を用いる場合に比較的低くなる傾向がある。

[0074] これらの点は、OMCTSNガス、HMDSNガス、TMDSNガスを比較した場合、すなわち、シラザン化合物同士を比較した場合においても同様の傾向となる。すなわち、成膜処理の制御性、膜厚均一性および成膜レートは、原料ガスとして、環状構造を有するOMCTSNガスを用いる場合に比較的高くなり、鎖状構造を有するTMDSNガス等を用いる場合に比較的低くなる傾向がある。

[0075] 不活性ガスとしては、N₂ガスの他、例えば、Arガス、Heガス、Neガス、Xeガス等の希ガスを用いることができる。

[0076] [ステップ2]

ステップ1が終了した後、処理室201内のウエハ200に対してH₂ガスのようなH含有ガスを非供給としつつO₂ガスを供給する。

[0077] このステップでは、バルブ243bを開き、ガス供給管232b内へO₂ガスを流す。O₂ガスは、MFC241bにより流量調整され、ノズル249bを介して処理室201内へ供給され、排気管231より排気される。このとき、ウエハ200に対して熱励起されたO₂ガスが供給される。O₂ガスは、ノズル249b内を通過するときに、また、処理室201内を流れるときに熱励起される。バルブ243c、243dを開いたままとし、ノズル249a、249bを介した処理室201内へのN₂ガスの供給を維持する点は、ステップ1と同様である。

[0078] このとき、O₂ガスの供給流量は、例えば100~10000sccmの範囲内の流量とする。O₂ガスの供給時間は、例えば1~120秒、好ましくは1~60秒の範囲内の時間とする。処理室201内の圧力（酸化時圧力）は、例えば0.1~20Torr（13.3~2660Pa）の範囲内の圧力とする。酸化時圧力が13.3Pa未満となると、O₂ガスの酸化力が不足することで、ウエハ200上に形成される第1層の酸化が不十分となったり、

酸化処理に時間を要することでその生産性が低下したりする場合がある。酸化時圧力を13.3 Pa以上の圧力とすることで、 O_2 ガスの酸化力を高め、上述の課題を解消することが可能となる。酸化時圧力が2660 Paを超えると、 O_2 ガスの酸化力が過剰となり、成膜の下地であるウエハ200の表面の酸化量が増加してしまう場合がある。酸化時圧力を2660 Pa以下の圧力とすることで、 O_2 ガスの酸化力を適正化させ、ウエハ200の表面の酸化を抑制することが可能となる。その他の処理条件は、ステップ1における処理条件と同様の条件とする。

[0079] 上述の条件下でウエハ200に対して熱励起させた O_2 ガスを供給することで、ステップ1でウエハ200上に形成された第1層の少なくとも一部を改質（酸化）させることができる。すなわち、 O_2 ガスに含まれていたO成分の少なくとも一部を第1層に添加させ、第1層中に、更に、Si-O結合を形成することができる。またこの際、第1層に含まれていたSi-C結合を切断し、第1層からCを脱離させることも可能となる。第1層が酸化されることで、ウエハ200上に、第2層として、SiおよびOを含むSiO層が形成される。第2層は、第1層よりもO濃度が高く、C濃度が低い層となる。この酸化処理によれば、 O_2 ガスに H_2 ガスを添加した O_2+H_2 ガスを酸化剤として用いる場合や、オゾン(O_3)ガスを酸化剤として用いる場合や、プラズマ励起させた O_2 (O_2^*)ガスを酸化剤として用いる場合に比べ、酸化力を適正に弱めることができる。これにより、第1層を酸化させる際、下地としてのウエハ200の表面の酸化を抑制することができるようになる。

[0080] 第1層を第2層へと変化させた後、バルブ243bを閉じ、 O_2 ガスの供給を停止する。そして、ステップ1と同様の処理手順により、処理室201内に残留する未反応もしくは酸化処理に寄与した後の O_2 ガスや反応副生成物を処理室201内から排除する。

[0081] O含有ガス（酸化剤）としては、 O_2 ガスの他、一酸化窒素(NO)ガス、亜酸化窒素(N_2O)ガス、二酸化窒素(NO_2)ガス等の酸化窒素ガスを用いることができる。熱励起させたこれらの酸化窒素ガスは、熱励起させた O_2

ガスに比べて酸化力が弱いことから、これらのガスを酸化剤として用いる場合、下地であるウエハ200の表面の酸化をより確実に抑制することが可能となる。

[0082] 不活性ガスとしては、N₂ガスの他、例えば、ステップ1で例示した各種希ガスを用いることができる。

[0083] (所定回数実施)

上述したステップ1, 2を交互に所定回数(n回)繰り返すことにより、ウエハ200上に、所定膜厚のSiO膜を形成することができる。上述のサイクルは複数回繰り返すのが好ましい。すなわち、上述のサイクルを1回行う際に形成される第2層の厚さを所望の膜厚よりも小さくし、第2層を積層することで形成されるSiO膜の膜厚が所望の膜厚になるまで、上述のサイクルを複数回繰り返すのが好ましい。

[0084] (アフターパージ～大気圧復帰)

SiO膜の形成が完了したら、APCバルブ244は開いたままとして、真空ポンプ246により処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留する処理ガスを処理室201内から排除する。また、このとき、バルブ243c, 243dは開いたままとして、処理室201内へのパージガスとしてのN₂ガスを供給する。これにより、処理室201内が不活性ガスでパージされ、処理室201内に残留するガスや反応副生成物が処理室201内から除去される(アフターパージ)。その後、処理室201内のウエハ200が所定の第3温度(搬出温度)となるように降温させられ(降温)、処理室201内の雰囲気の不活性ガスに置換され(不活性ガス置換)、処理室201内の圧力が常圧に復帰される(大気圧復帰)。

[0085] (ボートアンロード及びウエハディスチャージ)

ボートエレベータ115によりシールキャップ219が下降され、反応管203の下端が開口される。そして、処理済のウエハ200が、ボート217に支持された状態で、反応管203の下端から反応管203の外部に搬出される(ボートアンロード)。処理済のウエハ200は、ボート217より

取出される（ウエハディスチャージ）。

[0086] (3) 本実施形態による効果

本実施形態によれば、以下に示す1つ又は複数の効果が得られる。

[0087] (a) ステップBを行う前にステップAを行うことにより、ウエハ200の表面のOH末端をH末端へ置き換えることが可能となる。これにより、ウエハ200の表面での脱水縮合反応を回避することができ、成膜の下地であるウエハ200の表面の酸化を抑制することが可能となる。

[0088] (b) ステップBでは、ウエハ200に対してO₂ガスを非供給としつつ熱励起させたH₂ガスを供給することにより、ウエハ200の表面に僅かにOH末端が残留していた場合に、そのOH末端をH末端へ置き換えることが可能となる。これにより、ステップB進行中におけるウエハ200表面での脱水縮合反応の進行をより確実に回避し、ウエハ200の表面の酸化をさらに抑制することが可能となる。また、処理室201内等に僅かに酸素成分が残留していた場合に、その残留酸素成分がウエハ200の表面と反応することを回避することも可能となる。

[0089] (c) 原料ガスとして、熱分解温度が高いOMCTSガスを用いることから、本実施形態のように成膜温度（第2温度）を高温側とする場合においても、成膜処理の制御性を高めたり、ウエハ200上に形成するSiO膜の膜厚均一性を向上させたりすることが可能となる。また、原料ガスとして、分子量の大きいOMCTSガスを用いることから、成膜レートを向上させることも可能となる。

[0090] (d) O含有ガスとして、熱励起させたO₂ガス、すなわち、適正な酸化力を有する酸化剤を用いることから、ステップCにおける成膜温度（第2温度）を本実施形態のように高温側とする場合においても、下地であるウエハ200の表面の酸化を抑制することが可能となる。

[0091] (e) ステップA, Bを行うことで、また、ステップCにおける成膜温度（第2温度）を上述のような高い温度に設定することで、ウエハ200上に形成されるSiO膜を、界面トラップ密度の低い絶縁膜とすることが可能とな

る。また、ステップCにおける成膜温度を高く設定することで、ウエハ200上に形成されるSiO膜を、膜中不純物濃度が低く、電気的な絶縁性能（リーク耐性、電気特性）や耐用年数についての信頼性等に優れた絶縁膜とすることが可能となる。

[0092] (f) ウエハ200の温度が第2温度に到達した後、少なくともステップCが終了するまでの間は、ウエハ200の温度を第2温度に維持することにより、その温度を第2温度よりも低い温度へ降温させる場合に比べ、H₂トリートメントが行われた後のウエハ200の表面状態を維持することが容易となり、上述の効果を確実に得ることが可能となる。また、ウエハ200の温度を変化させないことで、成膜処理に要する時間を短縮させ、その生産性を向上させることが可能となる。

[0093] (g) ステップCでは、OMCTSガスの供給とO₂ガスの供給とを、それらの間に処理室201内のパージを挟んで交互に行うことにより、これらのガスを表面反応が支配的な条件下で適正に反応させることができ、膜厚の制御性を向上させることが可能となる。また、処理室201内におけるパーティクルの発生を抑制することができ、成膜処理の品質を向上させることが可能となる。

[0094] (h) 上述の効果は、原料ガスとしてOMCTSガス以外のシロキサン系原料ガス、或いは、シラザン系原料ガスを用いる場合にも、同様に得ることができる。また、上述の効果は、O含有ガスとしてO₂ガス以外の酸化剤を用いる場合や、H₂ガスの代わりに重水素(D₂)ガスを用いる場合にも、同様に得ることができる。

[0095] (4) 変形例

本実施形態における成膜処理は、以下に示す変形例のように変更することができる。これらの変形例は、任意に組み合わせることができる。

[0096] (変形例1)

図4に示す成膜シーケンスでは、ステップA、Bのそれぞれにおいて、ウエハ200に対して熱励起させたH₂ガスを供給する例について説明した。し

かしながら、本実施形態はこのような態様に限定されない。例えば、これらのステップのうち少なくともいずれかのステップでは、ウエハ200に対して、熱励起させたH₂ガスの代わりにプラズマ励起させたH₂ガス(H₂*)を供給するようにしてもよい。H₂*の方が、熱励起させたH₂ガスよりもエネルギーが高いことから、このようにすることで、上述のトリートメント効果がより確実に得られ、ウエハ200の表面の酸化をより確実に回避することが可能となる場合がある。

[0097] (変形例2)

図4に示す成膜シーケンスでは、ウエハ200に対するH₂ガスの供給を、ステップBの開始よりも先に、すなわち、ウエハ200の温度を第1温度からさらに上昇させるタイミングよりも先に開始する例について説明した。しかしながら、本実施形態はこのような態様に限定されない。例えば、ウエハ200に対するH₂ガスの供給を、上述のタイミングと同時に開始するようにしてもよく、また、上述のタイミングよりも後に開始するようにしてもよい。また、ウエハ200に対するH₂ガスの供給を、ウエハ200の温度が第1温度に到達した直後から、その安定化を待たずに開始してもよい。

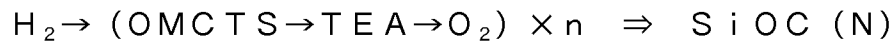
[0098] (変形例3)

図4に示す成膜シーケンスでは、ウエハ200の温度が第2温度に到達した後もH₂ガスの供給を所定時間継続する例について説明した。しかしながら、本実施形態はこのような態様に限定されない。例えば、ウエハ200に対するH₂ガスの供給を、ウエハ200の温度が第2温度に到達するのと同時に停止してもよい。また例えば、ウエハ200に対するH₂ガスの供給を、ウエハ200の温度が第2温度に到達する前に停止してもよい。

[0099] (変形例4)

反応体として、例えば、プロピレン(C₃H₆)ガスのようなC含有ガス(炭化水素ガス)や、アンモニア(NH₃)ガスのようなN含有ガス(窒化剤、窒化水素ガス)や、トリエチルアミン((C₂H₅)₃N、略称:TEA)ガスのようなCおよびN含有ガス(アミン系ガス)を用い、以下に示す成膜シー

ケンスにより、ウエハ200上に、シリコン酸窒化膜（SiON膜）、シリコン酸炭窒化膜（SiOCN膜）、シリコン酸炭化膜（SiOC膜）を形成するようにしてもよい。



[0101] <本発明の他の実施形態>

以上、本発明の実施形態を具体的に説明した。しかしながら、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能である。

[0102] 本発明は、基板上に、Siの他、ゲルマニウム（Ge）、ボロン（B）等の半金属元素を主元素として含む酸化膜を形成する場合にも、好適に適用可能である。また、本発明は、基板上に、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、ハフニウム（Hf）、タンタル（Ta）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、イットリウム（Y）、ストロンチウム（Sr）、ランタン（La）、ルテニウム（Ru）、アルミニウム（Al）等の金属元素を主元素として含む酸化膜（金属酸化膜）を形成する場合にも、好適に適用可能である。

[0103] 基板処理に用いられるレシピは、処理内容に応じて個別に用意し、電気通信回線や外部記憶装置123を介して記憶装置121c内に格納しておくことが好ましい。そして、処理を開始する際、CPU121aが、記憶装置121c内に格納された複数のレシピの中から、基板処理の内容に応じて、適正なレシピを適宜選択することが好ましい。これにより、1台の基板処理装置で様々な膜種、組成比、膜質、膜厚の膜を、再現性よく形成することができるようになる。また、オペレータの負担を低減でき、操作ミス回避しつつ、処理を迅速に開始できるようになる。

[0104] 上述のレシピは、新たに作成する場合に限らず、例えば、基板処理装置に既にインストールされていた既存のレシピを変更することで用意してもよい。

。レシピを変更する場合は、変更後のレシピを、電気通信回線や当該レシピを記録した記録媒体を介して、基板処理装置にインストールしてもよい。また、既存の基板処理装置が備える入出力装置122を操作し、基板処理装置に既にインストールされていた既存のレシピを直接変更するようにしてもよい。

[0105] 上述の実施形態では、一度に複数枚の基板を処理するバッチ式の基板処理装置を用いて膜を形成する例について説明した。本発明は上述の実施形態に限定されず、例えば、一度に1枚または数枚の基板を処理する枚葉式の基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、好適に適用できる。また、上述の実施形態では、ホットウォール型の処理炉を有する基板処理装置を用いて膜を形成する例について説明した。本発明は上述の実施形態に限定されず、コールドウォール型の処理炉を有する基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、好適に適用できる。

[0106] これらの基板処理装置を用いる場合においても、上述の実施形態や変形例と同様なシーケンス、処理条件にて成膜を行うことができ、上述の実施形態や変形例と同様の効果が得られる。

[0107] 上述の実施形態や変形例等は、適宜組み合わせて用いることができる。また、このときの処理条件は、例えば上述の実施形態と同様な処理条件とすることができる。

[0108] 上述の実施形態や変形例の手法は、例えば、図8(a)、図8(b)に示すFinFETが備えるゲート絶縁膜を形成する際に、好適に適用することが可能である。これらの図に示すように、FinFETは、Siウエハ等として構成された基板と、Si等により基板上に形成されたチャンネル層と、窒化チタン(TiN)等によりチャンネル層上に形成されたゲート電極と、を備えている。チャンネル層は、トランジスタ素子におけるソース側電極とドレイン側電極とを接続するものである。チャンネル層とゲート電極との間には、これらを電氣的に絶縁するSiO₂からなるゲート絶縁膜が設けられている。隣接するチャンネル層の間は、SiO₂等からなる素子分離層によって分離されて

いる。図8 (b) では、ゲート電極の図示を省略している。これらの図に示す F i n F E T のゲート絶縁膜を形成する際、上述の実施形態や変形例の手法を適用することで、上述の実施形態や変形例と同様の効果が得られるようになる。本発明は、F i n F E T のような3 D化および微細化が進んだデバイスの性能や歩留まりを高めるのに非常に有効である。

実施例

- [0109] 以下、上述の実施形態や変形例で得られる効果を裏付ける実験結果について説明する。
- [0110] サンプル1として、図1に示す基板処理装置を用い、図4に示す成膜シーケンスにより、ウエハ上にS i O膜を形成した。各ステップにおける処理条件は、上述の実施形態に記載の処理条件範囲内の所定の条件とした。
- [0111] サンプル2として、図1に示す基板処理装置を用い、図4に示す成膜シーケンスにおいてステップAを不実施とし、ステップBにおいてH₂ガスの供給を不実施とした成膜シーケンスにより、ウエハ上にS i O膜を形成した。処理条件は、サンプル1作製時の処理条件と同様とした。
- [0112] サンプル3として、図1に示す基板処理装置を用い、図4に示す成膜シーケンスにおいてステップAを不実施とし、ステップBにおいてH₂ガスの供給を不実施とし、ステップCにおいて、酸化剤として、熱励起させたO₂ガスではなく、熱励起させたO₂+H₂ガスを用いた成膜シーケンスにより、ウエハ上にS i O膜を形成した。処理条件は、サンプル1作製時の処理条件と同様とした。
- [0113] サンプル1～3作製時のそれぞれの成膜シーケンス（ガス供給順序）は次のようになる。
- サンプル1 ··· H₂ → (OMCTS → O₂) × n ⇒ S i O
- サンプル2 ··· N₂ → (OMCTS → O₂) × n ⇒ S i O
- サンプル3 ··· N₂ → (OMCTS → O₂+H₂) × n ⇒ S i O
- [0114] そして、サンプル1～3のそれぞれについて、ステップC実施後の下地の酸化量、すなわち、ウエハの表面の酸化量を測定した。図7は、それらの測

定結果を示す図である。図7の縦軸は下地の酸化量（酸化領域の深さ）[Å]を、横軸は各サンプルをそれぞれ示している。

[0115] 図7によれば、下地の酸化量は、サンプル1, 2, 3の順に少ない（サンプル1の酸化量が最も少ない）ことが分かる。サンプル1における下地の酸化量がサンプル2のそれと比較して少ないのは、サンプル1では、ステップBの前にウエハに対してH₂ガスを供給するステップAを実施し、さらに、ステップBにおいてウエハに対するH₂ガスの供給を実施しているのに対し、サンプル2ではこれらを不実施としているためと考えられる。サンプル2における下地の酸化量がサンプル3のそれと比較して少ないのは、サンプル2では、ステップCにおいて酸化剤としてO₂ガスを用いているのに対し、サンプル3では、ステップCにおいて酸化剤として酸化力の強いO₂+H₂ガスを用いているためと考えられる。

[0116] これらのことから、サンプル1では、ステップBの昇温時における下地の酸化と、ステップCの成膜時における下地の酸化と、の両方を大幅に抑制でき、それにより、下地の酸化量を大幅に低減できることが分かる。

符号の説明

[0117] 200 ウエハ（基板）

請求の範囲

- [請求項1] (a) 第1温度とした基板に対して酸素含有ガスを非供給としつつ水素ガスを供給する工程と、
- (b) 前記基板に対して酸素含有ガスを非供給としつつ水素ガスを供給した状態で、前記基板の温度を前記第1温度から前記第1温度よりも高い第2温度に変更する工程と、
- (c) 前記基板の温度を前記第2温度に維持した状態で、前記基板に対して原料ガスを供給する工程と、前記基板に対して水素含有ガスを非供給としつつ酸素含有ガスを供給する工程と、を交互に繰り返すことで、(a) (b) 実施後の前記基板上に酸化膜を形成する工程と、
- を有する半導体装置の製造方法。
- [請求項2] 前記第1温度は前記基板の表面に存在するヒドロキシ基同士が実質的に反応しない温度である請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項3] 前記第1温度は前記基板の表面に存在するヒドロキシ基同士の反応により H_2O が実質的に生成されない温度である請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項4] 前記第1温度は前記基板の表面に存在するヒドロキシ基に起因して前記基板の表面が実質的に酸化されない温度である請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項5] 前記第1温度は $200^{\circ}C$ 以上 $500^{\circ}C$ 以下である請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項6] (a) (b) では、前記基板の表面のヒドロキシ終端を水素終端に置き換える請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項7] (a) (b) では、前記基板の表面に存在するヒドロキシ基同士が反応する前に、前記基板の表面のヒドロキシ終端を水素終端に置き換える請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項8] (a) (b) では、前記基板に対して、熱励起させた水素ガスまた

はプラズマ励起させた水素ガスを供給する請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項9] 前記酸素含有ガスは、酸素ガスまたは酸化窒素ガスを含む請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項10] 前記原料ガスは、シロキサン化合物またはシラザン化合物を含む請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項11] 前記原料ガスは、環状構造を有するシロキサン化合物または環状構造を有するシラザン化合物を含む請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項12] 前記第 2 温度は 600℃以上 1000℃以下である請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項13] (b) で前記基板の温度が前記第 2 温度に達した後、少なくとも (c) が終了するまでは、前記基板の温度を前記第 2 温度に維持する請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項14] 基板に対して処理が行われる処理室と、
前記処理室内へ水素ガスを供給する水素ガス供給系と、
前記処理室内へ原料ガスを供給する原料ガス供給系と、
前記処理室内へ酸素含有ガスを供給する酸素含有ガス供給系と、
前記処理室内の基板を加熱するヒータと、
前記処理室内において、

(a) 第 1 温度とした基板に対して酸素含有ガスを非供給としつつ水素ガスを供給する処理と、

(b) 前記基板に対して酸素含有ガスを非供給としつつ水素ガスを供給した状態で、前記基板の温度を前記第 1 温度から前記第 1 温度よりも高い第 2 温度に変更する処理と、

(c) 前記基板の温度を前記第 2 温度に維持した状態で、前記基板に対して前記原料ガスを供給する処理と、前記基板に対して水素含有ガスを非供給としつつ前記酸素含有ガスを供給する処理と、を交互に

繰り返すことで、(a) (b) 実施後の前記基板上に酸化膜を形成する処理と、

を行わせるように、前記水素ガス供給系、前記原料ガス供給系、前記酸素含有ガス供給系、および前記ヒータを制御するよう構成される制御部と、

を有する基板処理装置。

[請求項15]

(a) 基板処理装置の処理室内の第1温度とした基板に対して酸素含有ガスを非供給としつつ水素ガスを供給する手順と、

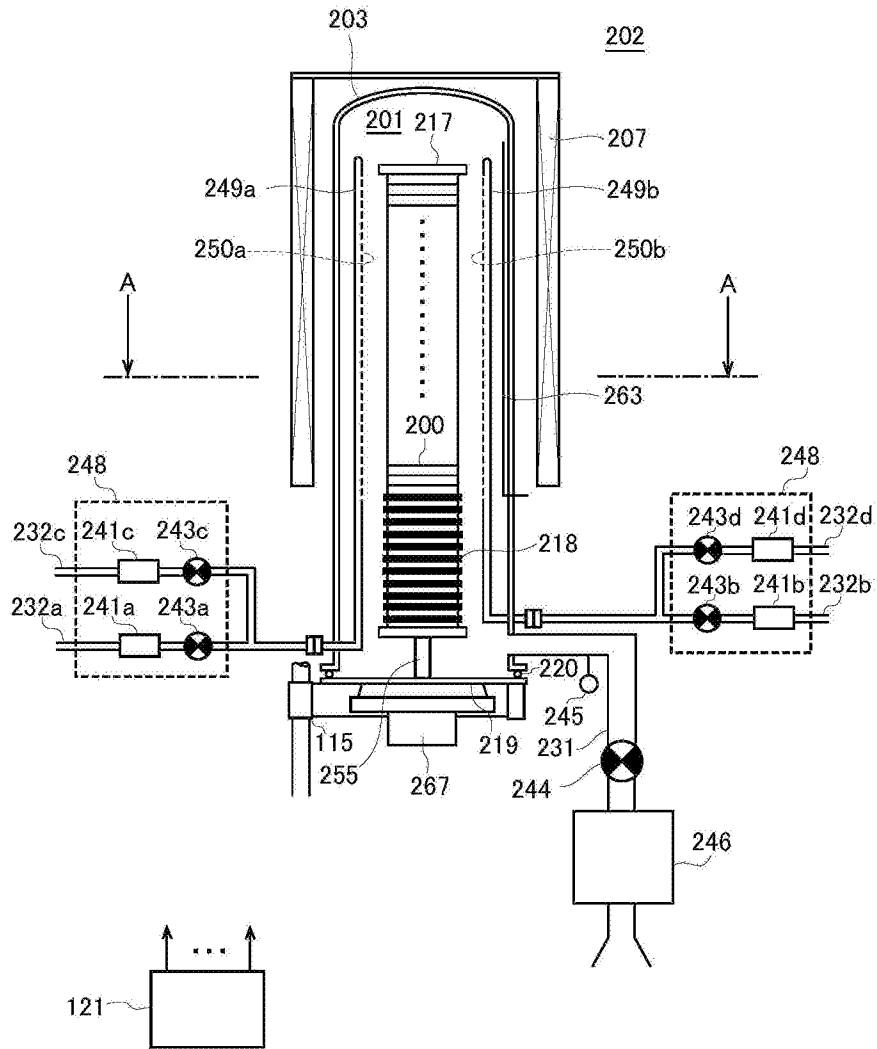
(b) 前記処理室内の前記基板に対して酸素含有ガスを非供給としつつ水素ガスを供給した状態で、前記基板の温度を前記第1温度から前記第1温度よりも高い第2温度に変更する手順と、

(c) 前記処理室内の前記基板の温度を前記第2温度に維持した状態で、前記基板に対して原料ガスを供給する手順と、前記基板に対して水素含有ガスを非供給としつつ酸素含有ガスを供給する手順と、を交互に繰り返すことで、(a) (b) 実施後の前記基板上に酸化膜を形成する手順と、

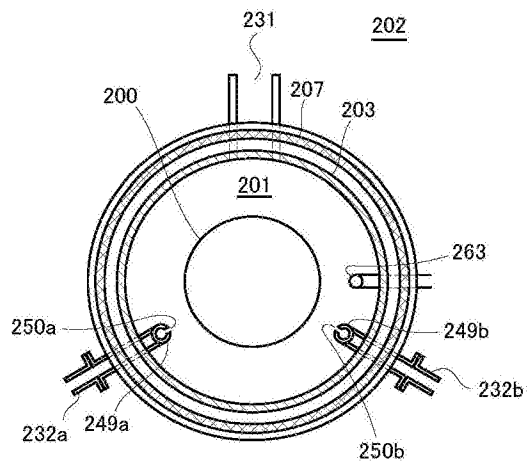
をコンピュータによって前記基板処理装置に実行させるプログラム

。

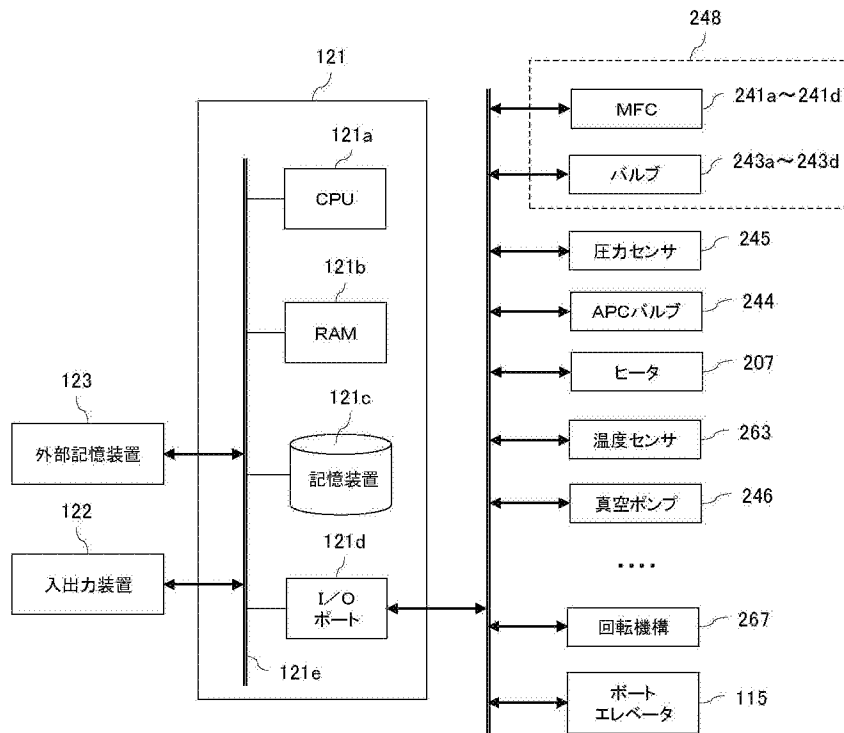
[図1]



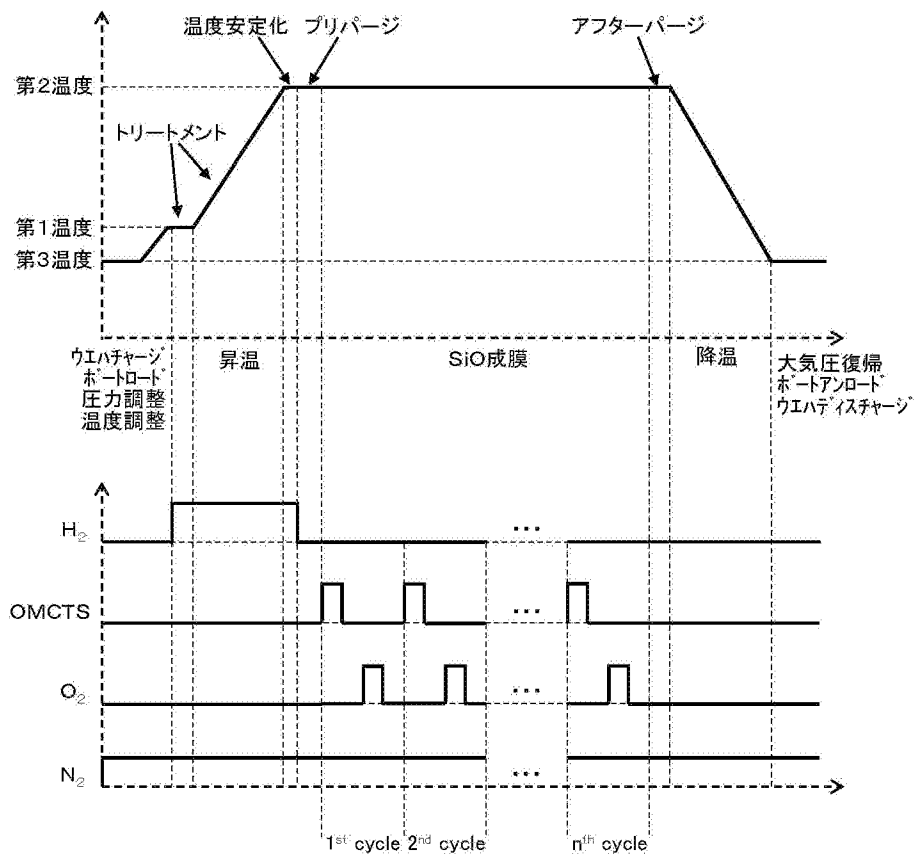
[図2]



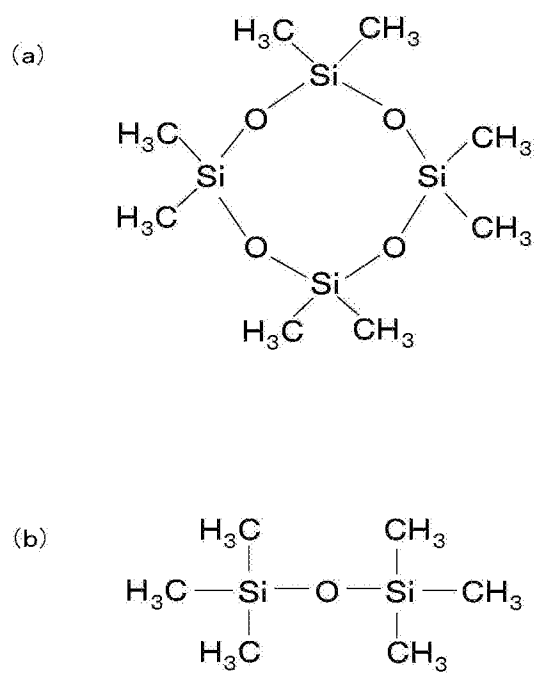
[図3]



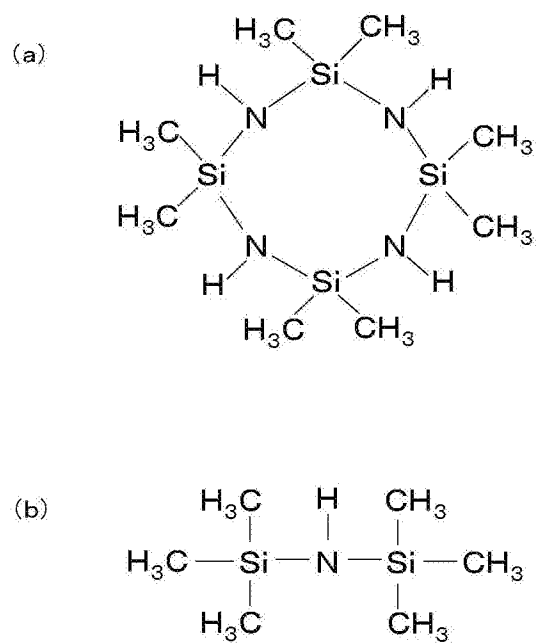
[図4]



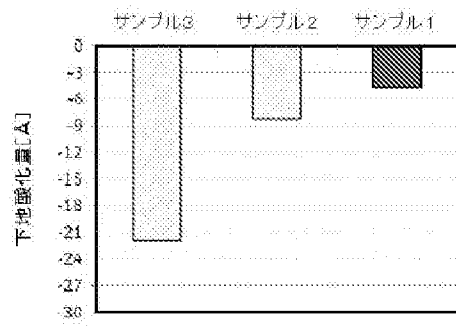
[図5]



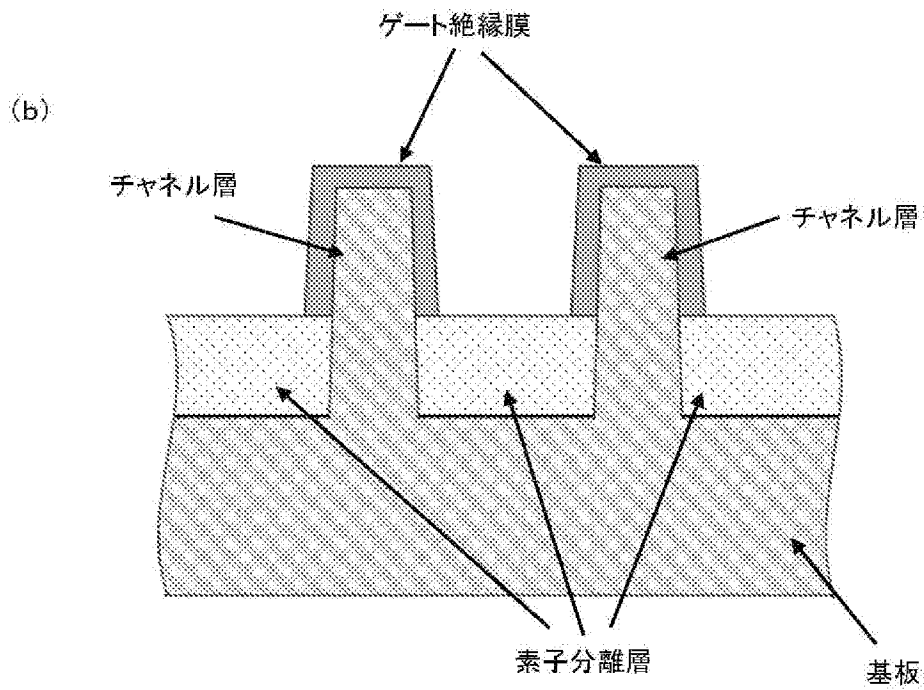
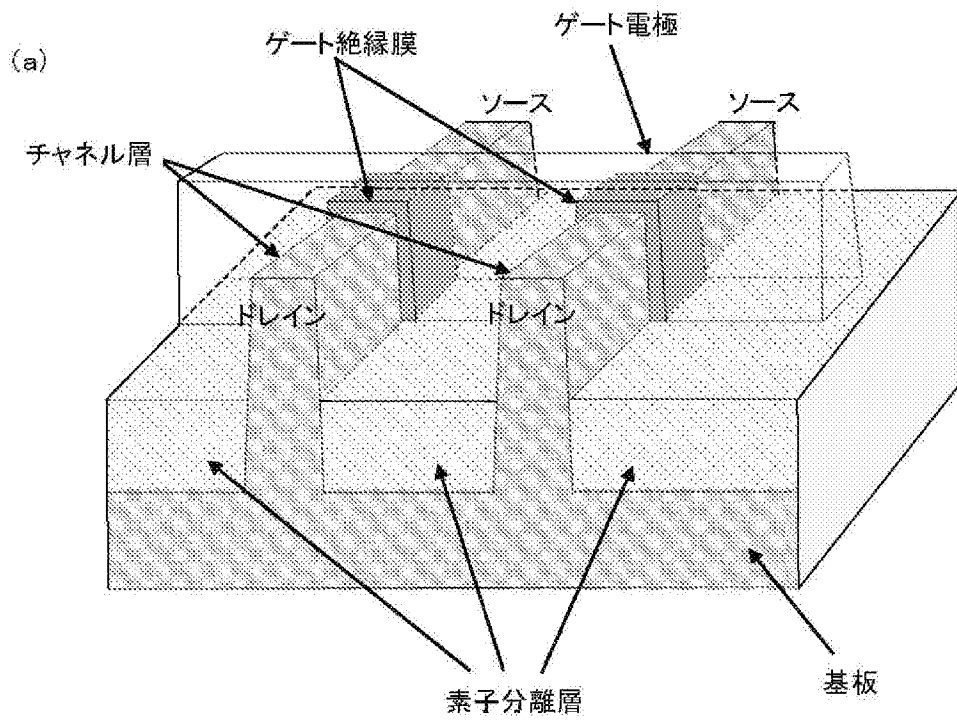
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/077962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/31(2006.01)i, C23C16/455(2006.01)i, H01L21/316(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L21/31, C23C16/455, H01L21/316

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 2006-278483 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 12 October 2006 (12.10.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
A	WO 2001/033618 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 May 2001 (10.05.2001), entire text; all drawings & US 7105449 B1 entire text; all drawings & EP 1235258 A1	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 09 December 2016 (09.12.16)	Date of mailing of the international search report 20 December 2016 (20.12.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077962

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/095752 A1 (Hitachi Kokusai Electric Inc.), 14 September 2006 (14.09.2006), entire text; all drawings & US 2008/0124943 A1 entire text; all drawings & JP 4672007 B2 & US 7713883 B2 & KR 10-2007-0098952 A & TW I342585 B	1-15
A	JP 2000-124212 A (NEC Corp.), 28 April 2000 (28.04.2000), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
A	JP 2014-216342 A (Hitachi Kokusai Electric Inc.), 17 November 2014 (17.11.2014), entire text; all drawings & US 2014/0315393 A1 entire text; all drawings & CN 104109846 A & KR 10-2014-0126241 A & TW 201442116 A	1-15
A	JP 5-335301 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 17 December 1993 (17.12.1993), entire text; all drawings (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01L21/31(2006.01)i, C23C16/455(2006.01)i, H01L21/316(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01L21/31, C23C16/455, H01L21/316

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	JP 2006-278483 A（三井造船株式会社）2006.10.12, 全文、全図（ファミリーなし）	1-15
A	WO 2001/033618 A1（松下電器産業株式会社）2001.05.10, 全文、全図 & US 7105449 B1, 全文、全図 & EP 1235258 A1	1-15

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 09.12.2016	国際調査報告の発送日 20.12.2016
--------------------------	--------------------------

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） 正山 旭 電話番号 03-3581-1101 内線 3559	50	9276
--	--	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2006/095752 A1 (株式会社日立国際電気) 2006.09.14, 全文、全 図 & US 2008/0124943 A1, 全文、全図 & JP 4672007 B2 & US 7713883 B2 & KR 10-2007-0098952 A & TW I342585 B	1-15
A	JP 2000-124212 A (日本電気株式会社) 2000.04.28, 全文、全図 (フ ァミリーなし)	1-15
A	JP 2014-216342 A (株式会社日立国際電気) 2014.11.17, 全文、全 図 & US 2014/0315393 A1, 全文、全図 & CN 104109846 A & KR 10-2014-0126241 A & TW 201442116 A	1-15
A	JP 5-335301 A (沖電気工業株式会社) 1993.12.17, 全文、全図 (フ ァミリーなし)	1-15