



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112204715 A

(43) 申请公布日 2021.01.08

(21) 申请号 201980035657.2

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限

(22) 申请日 2019.05.27

公司 11322

(30) 优先权数据

代理人 龙淳 刘芫茜

2018-108896 2018.06.06 JP

(51) Int.Cl.

H01L 21/316 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C23C 16/42 (2006.01)

2020.11.26

C23C 16/455 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C23C 16/50 (2006.01)

PCT/JP2019/020933 2019.05.27

H01L 21/31 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

H05H 1/46 (2006.01)

W02019/235288 JA 2019.12.12

(71) 申请人 东京毅力科创株式会社

权利要求书1页 说明书13页 附图11页

地址 日本东京都

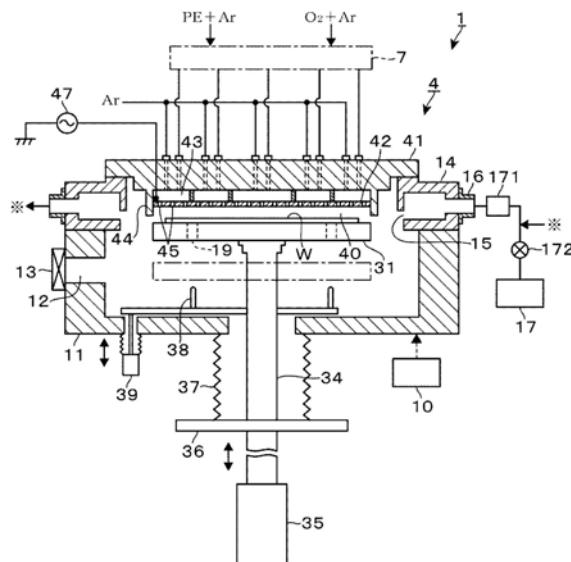
(72) 发明人 加贺谷宗仁

(54) 发明名称

使用原子层沉积法在基片上形成薄膜的方法或装置

(57) 摘要

本发明提供在基片上形成薄膜时，膜厚的控制性高的技术。一种使用原子层沉积法在基片上形成薄膜的方法，其包括将前体供给到上述基片的步骤，其中，上述前体是具有一个氨基的氨基硅烷，上述步骤中的上述前体的供给时间小于上述前体在上述基片的吸附量达到饱和的时间。选择具有一个氨基的氨基硅烷作为前体，使其供给时间小于前体的吸附量达到饱和的时间，因此能够提高膜厚的控制性。



1. 一种使用原子层沉积法在基片上形成薄膜的方法,其特征在于:
包括将前体供给到所述基片的步骤,其中所述前体是具有一个氨基的氨基硅烷,
所述步骤中的所述前体的供给时间小于所述前体在所述基片的吸附量达到饱和的时间。
2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:
在所述步骤中,以在将所述基片在径向上同心状地划分出的多个吸附区域中的至少两个所述吸附区域之间,每单位面积的所述前体的供给流量、供给时间的至少一者不同的方式,供给所述前体。
3. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于:
所述基片在要吸附所述前体的面包含羟基封端的硅。
4. 如权利要求3所述的方法,其特征在于:
所述原子层沉积法包括在供给所述前体的所述步骤之后,供给使吸附于所述基片的所述前体氧化的氧化气体的步骤。
5. 如权利要求4所述的方法,其特征在于:
所述氧化气体包含由等离子体活化了的氧气、或者臭氧。
6. 一种使用原子层沉积法在基片上形成薄膜的装置,其特征在于,包括:
处理容器,其在内部配置有用于载置基片的载置部;
气体释放部,其具有与所述载置部相对的形成有多个气体释放孔的喷淋板;
对所述气体释放部供给前体的前体供给部,其中所述前体是具有一个氨基的氨基硅烷;
对所述气体释放部供给反应气体的反应气体供给部;和
控制部,其输出使来自所述气体释放部的所述前体的释放时间小于所述前体在所述基片的吸附量达到饱和的时间的控制信号。
7. 如权利要求6所述的装置,其特征在于:
在所述气体释放部,形成有将多个所述气体释放孔的排列区域在所述基片的径向上对应地呈同心状被划分为多个,且能够彼此独立地释放气体的多个分区区域,
所述控制部输出在多个所述分区区域中的至少两个所述分区区域之间使每单位面积的所述前体的释放流量、释放时间的至少一者不同的控制信号。
8. 如权利要求6或7所述的装置,其特征在于:
具有用于使所述反应气体等离子体化的等离子体生成机构,
所述控制部在从所述气体释放部释放了所述反应气体时输出用所述等离子体生成机构使所述反应气体等离子体化的控制信号。

使用原子层沉积法在基片上形成薄膜的方法或装置

技术领域

[0001] 本发明涉及使用原子层沉积法在基片上形成薄膜的方法或装置。

背景技术

[0002] 在半导体装置的制造工艺中,作为在作为基片的半导体晶片(以下记为晶片)形成薄膜的方法,已知有基于原子层沉积法(Atomic Layer Deposition,以下称为“ALD”)的成膜处理。作为利用等离子体实施ALD的成膜装置的一个例子,有在处理容器内设有兼用作上部电极的气体喷淋板和兼用作下部电极的载置台的成膜装置。

[0003] 在利用该成膜装置的ALD中,首先,对处理容器内供给原料气体使原料气体吸附在晶片。接着,对处理容器内供给反应气体,并且,在电极间施加高频电能形成等离子体使反应气体活化,使反应气体的活性种和吸附在晶片的原料气体反应。通过将交替地供给原料气体和反应气体的循环反复进行多次,能够形成所希望的膜厚的薄膜。在该ALD处理中,有时需要晶片面内的膜厚分布的控制。

[0004] 专利文献1记载了使用烷基氨基硅烷形成氮化硅膜、氧化硅膜的技术。在该技术中对基材照射了氨等离子体、氧等离子体后,供给烷基。这样一来,使基材表面的氨自由基、含氧自由基与烷基反应,形成氮化硅膜、氧化硅膜。而且,在专利文献1中公开了表示烷基(此处,二异丙基氨基硅烷(DIPAS))的脉冲供给时间与沉积速度的关系的ALD饱和曲线。

[0005] 专利文献2记载了在形成包含第一金属元素和第二金属元素的第三金属氧化膜时,使第三金属氧化膜的膜厚方向上的组成的均匀性提高的技术。在该技术中,用饱和模式形成包含第一金属元素和第二金属元素中的组成比大的金属元素的金属氧化膜,用非饱和模式形成包含组成比小的金属元素的金属氧化膜。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2008-258591号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2011-18707号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的技术问题

[0011] 本发明提供一种在基片上形成薄膜时,膜厚的控制性高的技术。

[0012] 用于解决技术问题的技术方案

[0013] 本发明的一个方式为一种使用原子层沉积法在基片上形成薄膜的方法,其特征在于:

[0014] 包括将前体供给到上述基片的步骤,其中,上述前体是具有一个氨基的氨基硅烷,

[0015] 上述步骤中的上述前体的供给时间小于上述前体在上述基片的吸附量达到饱和的时间。

[0016] 发明效果

[0017] 依照本发明，在基片上形成薄膜时，能够提高膜厚的控制性。

附图说明

- [0018] 图1是说明本发明的装置的第一实施方式的结构的纵截侧视图。
- [0019] 图2是说明设置在上述装置的气体释放部的结构例的纵截侧视图。
- [0020] 图3是表示从上述气体释放部释放的原料气体的分压与基片上的位置之关系的一个例子的特性图。
- [0021] 图4是表示原料气体的剂量与成膜速度的关系的一个例子的特性图。
- [0022] 图5是表示原料气体的剂量与成膜速度的关系的一个例子的特性图。
- [0023] 图6A是具有一个氨基的氨基硅烷的结构式。
- [0024] 图6B是具有两个氨基的氨基硅烷的结构式。
- [0025] 图6C是具有三个氨基的氨基硅烷的结构式。
- [0026] 图7是表示由上述装置实施的成膜方法的一个例子的流程图。
- [0027] 图8是表示上述装置中的气体的供给状态的一个例子的说明图。
- [0028] 图9是表示由上述装置形成的薄膜的一个例子的纵截侧视图。
- [0029] 图10是表示由上述装置形成的薄膜的另一个例子的纵截侧视图。
- [0030] 图11是说明本发明的装置的第二实施方式的结构的纵截侧视图。
- [0031] 图12是说明本发明的装置的第三实施方式的结构的纵截侧视图。
- [0032] 图13是表示评价试验的结果的特性图。

具体实施方式

[0033] [第一实施方式]

[0034] 参照图1的纵截侧视图，对作为本发明的装置的一个实施方式的成膜装置1进行说明。该成膜装置1能够将原料气体和反应气体以交替地反复多次的方式供给至收纳晶片W进行处理的处理容器11内，使用原子层沉积法(ALD)形成薄膜。作为原料气体，能够使用包含作为具有一个氨基的氨基硅烷的前体的气体。作为该前体，能够例示二异丙基氨基硅烷(SiH₃N(CH(CH₃)₂)₂:DIPAS)。此外，作为反应气体，能够使用氧气(O₂)、臭氧(O₃)等的氧化气体。

[0035] (处理容器)

[0036] 处理容器11构成为大致扁平的圆形，在其侧壁设置有晶片的送入送出口12和开闭该送入送出口12的闸阀(gate valve)13。在比送入送出口12靠上部侧设置有构成处理容器11的侧壁的一部分的排气管道14。在排气管道14的内周面形成有沿周向延伸的狭缝状的开口部15，构成处理容器11的排气口。排气管道14与排气管16的一端连接，排气管16的另一端经由压力调节机构171和阀172连接到由真空泵构成的排气机构17。

[0037] (载置部)

[0038] 在处理容器11内设置有将晶片W水平地载置的圆板形状的载置部31。在载置部31的内部埋设有用于加热晶片W的加热器和接地的电极板。加热器和电极板省略了图示。

[0039] 在载置部31的下表面侧中央部连接有贯通处理容器11的底部的、在上下方向延伸的支承部件34的上端，支承部件34的下端与升降机构35连接。通过该升降机构35，载置部31

能够在图1中虚线所示的下方侧的位置与该图中实线所示的上方侧的位置之间升降。下方侧的位置是用于与从送入送出口12进入处理容器11内的晶片W的输送机构(未图示)之间进行该晶片W的交接的交接位置。此外，上方侧的位置是对晶片W进行成膜处理的处理位置。

[0040] 图1中的附图标记36为凸缘，37为可伸缩的波纹管。此外，该图中的附图标记38为晶片W的支承销，例如设置有三个(图中仅表示了两个)。而且，图1中的附图标记39是使支承销38升降的升降机构。当使载置部31位于交接位置时，经由设置在载置部31的贯通孔19使支承销38升降时，支承销38从载置部31的上表面突出和没入。通过该动作，能够在载置部31与上述输送机构之间进行晶片W的交接。

[0041] (气体释放部)

[0042] 在排气管道14的上侧，以与载置于载置部31的晶片W相对的方式设置有气体释放部4。本例中的气体释放部4包括：将处理容器11内从上侧封闭的顶板部件41；和设置于顶板部件41的下表面侧的喷淋板42。喷淋板42形成为圆板状，与载置部31相对地配置。

[0043] 在顶板部件41与喷淋板42之间形成有扁平的圆形的气体扩散空间43。在喷淋板42分散地形成有向气体扩散空间43开口的大量气体释放孔45。在本例中，喷淋板42的周缘支撑于从顶板部件41的下表面向下方突出的环状突起44。该环状突起44的下端部突出至靠近配置于处理位置的载置部31的周缘侧的上表面的位置。

[0044] (分区区域)

[0045] 另外，在气体释放部4，形成有将气体释放孔45的排列区域在晶片W的径向上对应地呈同心状被划分为多个，且能够彼此独立地释放气体的多个分区区域。具体地进行说明，如图2所示，气体扩散空间43由分隔壁46在载置于载置台31的晶片W的径向上对应地呈同心圆状被划分为多个。即，从载置台31侧观察时，喷淋板42中的大量气体释放孔45的排列区域，沿上述径向被划分为三个分区区域(第一分区区域Z1、第二分区区域Z2和第三分区区域Z3)。

[0046] 在以下的说明中，也将气体释放部4中的气体扩散空间43的已分区的区域称为第一～第三分区区域Z1～Z3。上述第一～第三分区区域Z1～Z3在俯视时将圆形的喷淋板42同心圆状地分割，第一分区区域Z1形成为圆形形状，第二和第三分区区域Z2、Z3形成为环状。此外，气体扩散空间43内不限于被划分为完全的同心圆状的情况，可以以划分为椭圆、矩形的同心状的方式形成上述的分区区域Z1～Z3。

[0047] (气体供给部)

[0048] 在气体释放部4设置有供给作为原料气体的前体的前体供给部50和供给作为反应气体的O₂气体的反应气体供给部60。能够从上述前体供给部50、反应气体供给部60对各分区区域Z1～Z3彼此独立地供给前体和反应气体。在本例中，在气体释放部4的顶板部件41内形成有用于对各分区区域Z1～Z3供给前体和反应气体的处理气体供给通路51、52、53。而且，在顶板部件41内形成有用于对各分区区域Z1～Z3供给吹扫气体的吹扫气体供给通路61、62、63。

[0049] 记载于图1和图2的处理气体供给通路51、52、53、吹扫气体供给通路61、62、63的个数为例示。实际上，在第一～第三分区区域Z1～Z3设置与需求相宜的个数的处理气体供给通路51、52、53和吹扫气体供给通路61、62、63。

[0050] 对上述处理气体供给通路51、52、53经由供给控制装置7各自供给原料气体、反应

气体和载体气体。如图2所示,供给控制装置7包括前体、反应气体、载体气体的供给通路、阀、由质量流量控制器构成的流量调节部等。

[0051] 处理气体供给通路51、52、53分别经由前体供给通路541、542、543与前体(图1、图2中记为“PE(Precursor of Example)”)的供给源54连接。在前体供给通路541、542、543分别设置前体供给操作用的阀V11、V12、V13、流量调节部M11、M12、M13。而且,处理气体供给通路51、52、53还分别经由前体供给通路541、542、543、载体气体供给通路551与作为载体气体的Ar气体的供给源55连接。在载体气体供给通路551分别设置载体气体供给用的阀V21、V22、V23、流量调节部M21、M22、M23。

[0052] 除此之外,处理气体供给通路51、52、53分别经由反应气体供给通路561、562、563与反应气体(O_2 气体)的供给源56连接。在反应气体供给通路561、562、563分别设置反应气体的供给操作用的阀V31、V32、V33、流量调节部M31、M32、M33。而且,处理气体供给通路51、52、53分别经由反应气体供给通路561、562、563、载体气体供给通路552也与载体气体的供给源55连接。在载体气体供给通路552分别设置载体气体供给用的阀V41、V42、V43、流量调节部M41、M42、M43。

[0053] 在本例中,由处理气体供给通路51、52、53、前体供给通路541、542、543、阀V11、V12、V13、流量调节部M11、M12、M13和前体的供给源54构成前体供给部50。而且,由处理气体供给通路51、52、53、反应气体供给通路561、562、563、阀V31、V32、V33、流量调节部M31、M32、M33、反应气体的供给源56构成反应气体供给部60。

[0054] 吹扫气体供给通路61、62、63例如在中途与供给通路553合流,经由阀V5、质量流量控制器M5分别与作为吹扫气体的Ar气体的供给源55连接。各阀和流量调节部在后述的控制部10控制下工作。

[0055] 在具有上述结构的供给控制装置7中,当将前体供给到晶片W时,打开前体供给用的阀V11、V12、V13。当将反应气体供给到晶片W时,打开反应气体供给用的阀V31、V32、V33。当将载体气体供给到晶片W时,打开Ar气体供给用的阀V21、V22、V23或者阀V41、V42、V43。

[0056] 由此,被该规定量的载体气体稀释后的前体或者反应气体,经由前体供给通路541～543、处理气体供给通路51～53分别被供给到气体扩散空间43的第一～第三分区区域Z1～Z3。然后,从形成于喷淋板42的分区区域Z1～Z3的每个区域的气体释放孔45分别将前体或者反应气体释放到处理空间40。

[0057] 从分区区域Z1～Z3释放出的前体或者反应气体,被供给到与喷淋板42的分区区域Z1～Z3相对的晶片W的吸附区域。即,在晶片W的面内的与各分区区域Z1～Z3相对的区域,形成在径向上呈同心状划分成的多个吸附区域。

[0058] 因此,当在气体释放部4侧的第一～第三分区区域Z1～Z3之间,使每单位面积的前体的释放流量不同时,在晶片W侧的三个吸附区域之间,对每单位面积供给的前体的流量(供给流量)不同。此外,当在气体释放部4侧的第一～第三分区区域Z1～Z3之间,使前体的释放时间不同时,在晶片W侧的三个吸附区域之间,前体的供给时间不同。

[0059] (处理空间和等离子体生成机构)

[0060] 返回图1继续进行说明。由喷淋板42的下表面以及环状突起44和载置部31的上表面包围的空间,构成进行上述的成膜处理的处理空间40。此外,喷淋板42与载置部31的电极板(未图示)形成一对,构成为用于在处理空间40形成电容耦合等离子体(CCP:

Capacitively Coupled Plasma)的电极板。喷淋板42经由未图示的匹配器与高频电源47连接。对经由喷淋板42被供给到处理空间40的气体,供给来自高频电源47的高频电能,由此形成上述的CCP。喷淋板42、电极板和高频电源47构成等离子体生成机构。此外,也可以代替喷淋板42而将高频电源47连接到载置部31侧的电极板,使喷淋板42接地。

[0061] (控制部)

[0062] 另外,在成膜装置1设置有由计算机构成的控制部10。控制部10包括由程序、存储器、CPU构成的数据处理部等。在程序中编入有命令,使得能够从控制部10对成膜装置1的各部发送控制信号,执行后述的成膜处理。具体而言,各阀的开闭的时机、高频电源47的接通关断的时机、基于加热器的晶片W的加热温度等由上述的程序控制。上述程序例如保存在光盘、硬盘、MO(磁光盘)等的存储介质而被安装到控制部10。

[0063] 另外,控制部10能够输出用于将来自气体释放部4的前体的释放时间调节为小于前体在晶片W的吸附量达到饱和的时间的控制信号。此外,控制部10能够输出在气体释放部4的多个分区区域Z1~Z3中的至少两个分区区域之间,使每单位面积的前体的释放流量、释放时间的至少一者不同的控制信号。此外,控制部10能够输出在从气体释放部4释放作为反应气体的O₂气体时,用等离子体生成机构将O₂气体等离子体化的控制信号。

[0064] 本发明是这样的发明:在将作为具有一个氨基的氨基硅烷的前体供给到晶片W的工序中,通过使前体的供给时间小于前体在晶片W的的吸附量达到饱和的时间(以下称为“饱和吸附时间”),来提高膜厚的控制性。下面,对本发明的概要进行说明。

[0065] (基于ALD的硅氧化膜的成膜)

[0066] 首先,简单说明在对作为硅基片的晶片W通过ALD形成硅氧化膜的处理中,在晶片W的表面进展时推断的反应机理。硅基片是其表面(要吸附前体的面)包含羟基(OH基)封端的硅(Si)的基片。在供给作为前体的氨基硅烷时,氨基硅烷的氨基(NH₂基、伯氨基(NHR1基)、仲氨基(NR1R2基)、本段的说明中,R1、R2为氢以外的置换基)与羟基的氢(H)结合而脱离。另一方面,晶片W表面的氧(O)与前体的硅(Si)结合,前体被吸附。接着,当供给作为反应气体的O₂气体进行等离子体化时,利用通过该等离子体生成的O₂的活性种,将吸附于晶片W的前体氧化,形成一层硅氧化膜(SiO)的分子层。通过将前体和反应气体以交替地反复多次的方式进行供给,由此,形成具有目标膜厚的SiO的薄膜(SiO膜)。此外,作为反应气体使用O₃气体,并且产生等离子体,能够进行前体的氧化。

[0067] (前体的分压和膜厚的面内分布的关系)

[0068] 图3是示意地表示晶片W的径向的位置与前体的分压之关系的特性图。图3中横轴表示晶片W的直径方向的位置、纵轴表示前体的分压p,横轴的0表示晶片W的中心。一直供给作为吹扫气体的Ar,从喷淋板42的整个面以一定的总压供给作为前体、载体气体和吹扫气体的混合气体的原料气体时,分压与原料气体中的前体的浓度对应。此时,前体的分压能够通过调节原料气体中的前体、载体气体的混合比例而使之变化。

[0069] 在ALD中,前体的吸附量反映在膜厚上。因此,如图3所示,在晶片W的径向上,以前体的分压与晶片中央部相比在周缘部侧变大的方式进行供给时,前体的吸附量也根据分压而变化。其结果为,在使原料气体的供给时间一致的条件下,沿晶片W的径向观察到的SiO膜的膜厚与中央部相比周缘部大。因此,可以发现,在本发明中,存在当在晶片W吸附了饱和量的前体时,即使改变前体的分压、供给时间,也难以使膜厚分布大幅地变化,控制性降低的

情况下。

[0070] (前体的吸附量的饱和)

[0071] 因此,在本发明中,进行控制使得前体的供给时间小于前体在晶片W的吸附量达到饱和的时间。此处所谓的“饱和”,是指在晶片W表面的吸附部位可吸附前体的最大量。在上述的硅基片的例子中,氨基硅烷与硅基片的表面的羟基(OH基)反应而进行吸附,因此吸附部位成为羟基。

[0072] 另外,参照图4,对膜厚的控制性的研究进行说明。该图示意地表示一个循环中的前体的剂量与每一个循环中的成膜速度的关系。图4中横轴Dz表示剂量,纵轴GPC表示膜的成膜速度(Å /cycle)。此处,剂量是每单位面积的前体的供给量(mg/cm²)。剂量能够通过上述原料气体所包含的前体的供给流量(=原料气体的供给流量×原料气体中的前体的分压比)、供给时间来调节。例如,在供给流量为一定的情况下,当延长供给时间时剂量增加,在供给时间为一定的情况下,当增加供给流量时剂量增加。

[0073] 如图4所示,随着剂量增加而成膜速度上升,但是,当剂量超过某量D1时成膜速度大致成为一定的。此时,成为在晶片W的表面吸附了饱和量的前体的状态。因此,在剂量为D1以上的区域中,即使增加剂量,膜厚也不变化。所以,为了通过前体的剂量的调节来控制膜厚,需要在剂量比D1小的区域进行调节。

[0074] 根据图4的说明可知,成为“饱和”的情况,能够根据即使增加一个循环内的前体的剂量,成膜速度也不向其以上增加的状态实验性地进行确认。

[0075] 根据以上所述,本发明能够通过将前体的供给时间调节为小于饱和吸附时间,来确保膜厚的控制性。但是,在实际的剂量与GPC的对应关系中,成膜速度不完全成为一定的,也可能存在相对于剂量的增加而GPC持续地微增的情况。因此,基于后述的评价试验,将使前体的供给流量一定而使供给时间增加了单位时间时的成膜速度(GPC)的增加量成为0.05Å /秒的时间,看做实质的“饱和吸附时间”,可以忽略GPC的微增。

[0076] 下面,对膜厚的控制性的研究进行说明。在图4中,R_s表示饱和区域,R_u表示非饱和区域,如上所述,在本发明中,在剂量处于非饱和区域R_u的区域,进行膜厚的控制。因此,在图4中r_c所示的范围内使剂量变化时,能够得到与各剂量相应的膜厚。因此,在剂量的调节范围r_c内可调节的膜厚的控制幅度(以下,称为“膜厚范围FT”)越大,膜厚调节的控制性越良好。因此,在本发明中,以膜厚控制的容易程度作为判断的指标,膜厚范围FT越大,越评价为控制性的良好的成膜处理。如图4所示,膜厚范围FT基于膜厚的最小值(Min)和最大值(Max),通过FT=Max-Min来求取。

[0077] (前体)

[0078] 此时,本发明,在选择具有一个氨基的氨基硅烷作为控制性的良好的前体这一点上,具有技术性的构思。具有一个氨基的氨基硅烷是仅具有一个氨基的氨基硅烷,不包含具有两个以上的氨基的氨基硅烷。具体而言,如图6A的结构式所示,由SiH₃NR₁R₂表示。“R₁、R₂”能够例示氢基、饱和链式烃基、非饱和链式烃基、饱和环式烃基、芳香族烃基、卤素基、羟基、羧基、酯基、酰基等。

[0079] 具体而言,作为具有一个氨基的氨基硅烷,能够例示SiH₃NH₂、SiH₃(N(CH₃)₂)、SiH₃(NH(CH₃))、SiH₃(N(CH₂CH₃)₂)、SiH₃(NCH₃(CH₂CH₃))、SiH₃(NH(CH₂CH₃))、SiH₃(N(CH₂CH₂CH₃)₂)、

$\text{SiH}_3(\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3))$ 、 $\text{SiH}_3(\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2)$ 、 $\text{SiH}_3(\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2)$ 、 $\text{SiH}_3(\text{NHC}(\text{CH}_3)_3)$ 。此外，具有一个氨基的氨基硅烷所包含的硅原子不限于1个，也能够使用二异丙基氨基二硅烷($\text{SiH}_3\text{SiH}_2(\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2)$)：DIPADS等的氨基二硅烷和氨基三硅烷。

[0080] 图5是示意地表示在不同的前体间的控制性的不同的图。图5中横轴Dz为剂量，纵轴GPC为膜的成膜速度(Å /cycle)，图中PE表示实施例的前体，PC(Precursor of Comparative:对照前体)表示比较例的前体。实施例的前体为具有一个氨基的氨基硅烷，比较例的前体为具有两个或者三个氨基的氨基硅烷。此处所谓的具有两个氨基的氨基硅烷是指仅具有两个氨基的氨基硅烷，具有三个氨基的氨基硅烷是指仅具有三个氨基的氨基硅烷。

[0081] 在本发明中，得到了如下发现：如图5所示，根据前体的种类的不同，表示与剂量的增加量对应的成膜速度的增加量的曲线的形状有很大不同(也参照图13所示的实验结果)。上述曲线的形状表示膜厚的控制性，膜厚范围FT越大，非饱和区域中的曲线越陡峭，表示膜厚的控制性越高。在图5中，实施例PE的膜厚范围FTe比比较例PC的膜厚范围FTc大，非饱和区域的曲线也陡峭，因此能够认识到，通过使用实施例PE的前体，膜厚的控制性变高。

[0082] 通过选择具有一个氨基的氨基硅烷作为前体，与使用具有两个以上的氨基的氨基硅烷相比，膜厚的控制性变得良好的理由，如以下所述。图6B表示具有两个氨基的氨基硅烷的结构式，图6C表示具有三个氨基的氨基硅烷的结构式。

[0083] 在ALD中，在晶片W吸附前体的步骤中，具有多个氨基的前体由于氨基多，因此即使残留有可吸附前体的吸附部位，也容易成为因空间障碍而无法吸附的状态。对此，推测为具有一个氨基的氨基硅烷，与具有多个氨基的前体相比空间障碍相对较小，与晶片表面的羟基的反应相伴的饱和时的吸附量多。如上所述，饱和时的吸附量多，是指非饱和时的吸附量的调节幅度大，表示膜厚的调节幅度大，控制性高。

[0084] (在成膜装置中实施的成膜方法)

[0085] 下面，参照图7和图8，说明在成膜装置1中实施的本发明的成膜方法的一个例子。该实施方式的成膜方法，是在形成晶片的周缘部的膜厚比中央部大的膜厚分布的条件下进行处理的方法。图7的流程图表示对处理容器11内的各种气体供给的开始和停止的时机以及高频电源47(等离子体)的接通关断的时机。

[0086] 首先，在使处理容器11内成为规定的真空气氛的状态下打开闸阀13，用输送机构将晶片W从与处理容器11相邻的真空气氛的输送室输送至位于交接位置的载置部31上。进行通过支承销38的升降对载置部31的晶片W的交接和输送机构从处理容器11的退出时，关闭闸阀13，使载置部31上升至处理位置而形成处理空间40。此外，用载置部31的加热器将晶片W加热至规定的温度。

[0087] 接着，打开阀V21～V23、V41～V43，从供给源55将Ar气体供给到处理空间40。接着，打开阀V11～V13，从供给源54将作为前体的DIPAS经由第一～第三分区区域Z1～Z3的气体释放孔45释放到处理空间40。这样一来，将前体供给到晶片W，使前体吸附在晶片W表面(步骤S11)。

[0088] 此时的一个循环RC中的对晶片W的前体的供给时间，小于上述的饱和吸附时间。此外，如图7和图8所示，对气体释放部4，以在原料气体(前体和Ar气体)的供给流量相同的情况下，对第一分区区域Z1的供给时间最短，越往周缘部的第三分区区域Z3而供给时间变

得越长的方式供给前体。由此,从晶片W侧观察时,对与第一分区区域Z1相对的吸附区域的前体的供给时间最短,随着去往与第二分区区域Z2相对的吸附区域、与第三分区区域Z3相对的吸附区域而供给时间变长。图8示意地表示被标注了越长的箭头的分区区域Z1~Z3,供给时间越长,相对的吸附区域中的前体的剂量变得越多。

[0089] 接着,关闭阀V11~V13,停止对晶片W供给前体。通过接着继续供给Ar气体,用Ar气体对残留在处理空间40的没有被吸附在晶片W的前体进行吹扫(步骤S12)。如上所述,前体供给部50在前体的供给时间段中,供给作为载体气体的Ar气体与前体的混合气体,在前体的供给时间段以外继续供给Ar气体。由此,能够防止向处理气体供给通路51~53、前体供给通路541~543、反应气体供给通路561~563的前体和反应气体的逆流。

[0090] 接着,打开阀V31~V33,从反应气体的供给源56将反应气体从第一~第三分区区域Z1~Z3的气体释放孔45释放到处理空间40,并且将高频电源47接通。此时的反应气体的供给时间例如如图7所示被控制成在反应气体与Ar气体的供给流量相同的情况下,对第一分区区域Z的供给时间最短,越去往第三分区区域Z3而供给时间变得越长。这样一来,将作为该处理空间40的反应气体的O₂气体等离子体化,利用该等离子体,吸附于晶片W的前体被氧化,SiO层作为反应生成物形成(步骤S13)。

[0091] 然后,将高频电源47关断,并且关闭阀V31~V33,停止处理空间40中的等离子体的形成和反应气体的供给。通过接着继续供给Ar气体,用Ar气体对残留于处理空间40的反应气体和失活的等离子体的活性种进行吹扫,将它们从该处理空间40除去(步骤S14)。如上所述,反应气体供给部60能够在反应气体的供给时间段中,供给作为载体气体的Ar气体与反应气体的混合气体,在反应气体的供给时间段以外继续供给Ar气体。由此,能够防止对处理气体供给通路51~53、前体供给通路541~543、反应气体供给通路561~563的前体和反应气体的逆流。

[0092] 接着,再次打开阀V11~V13,如上所述,对晶片W供给前体,进行上述的步骤S11。通过上述步骤S11~S14的一连串步骤来执行成膜的一个循环RC,将该循环RC反复进行设定次数,由此使SiO层层叠在晶片W的表面,形成规定膜厚的SiO膜。当将步骤S11~S14反复进行设定次数时,载置部31下降,按照与对处理容器11送入时相反的顺序,进行晶片W的从处理容器11的送出,成膜处理结束。

[0093] 以上的通过ALD的SiO膜的成膜方法是一个例子,也可以在步骤S12与步骤S13之间插入仅未等离子体化的O₂气体流动的步骤。在该情况下,通过前体的供给→吹扫气体的继续供给→O₂气体的供给→O₂气体的供给和基于等离子体的生成的SiO的生成→吹扫气体的继续供给,来实施一个成膜循环。

[0094] 另外,也可以为,在成膜处理之间,一直供给作为反应气体的O₂气体。在该情况下,连续地供给O₂气体、吹扫气体,通过前体的供给→O₂气体、吹扫气体的继续供给→基于等离子体的生成的SiO的生成→O₂气体、吹扫气体的继续供给,来实施一个成膜循环。在本例中,在供给前体时,前体、载体气体、吹扫气体、O₂气体的混合气体成为原料气体。因此,原料气体中的前体的分压能够通过前体、载体气体、O₂气体的混合比例来调节。

[0095] (实施方式的效果)

[0096] 在上述的实施方式中,作为前体选择具有一个氨基的氨基硅烷,将一个循环中分配的前体的供给时间设定为小于前体在晶片W的吸附量达到饱和的时间(饱和吸附时间)。

因此,如上所述,能够将与剂量的变化量对应的膜厚的变化量维持得较大,提高膜厚的控制性。

[0097] 另外,在供给前体的步骤中,设定为在晶片W的多个吸附区域中的至少两个吸附区域之间,前体的供给时间不同。这样一来,如图8所示,对于前体和反应气体,将供给时间控制成晶片W的中央部最短,越往周缘部而变得越长。由此,如图9所示,能够在晶片面内形成具有与中央部相比周缘部的膜厚分布的SiO膜。如上所述,通过改变对晶片W的吸附区域的前体的供给时间,被供给到晶片W的前体的量变化。由此,供给时间长的区域中膜厚变大,供给时间短的区域中膜厚变小,能够进行膜厚分布的控制。

[0098] 另外,在供给前体的步骤中,可以在晶片W的多个吸附区域中的至少两个吸附区域之间,在供给时间相同的情况下,每单位面积的前体的供给流量不同的方式,控制膜厚分布。该供给流量,在从各分区区域Z1~Z3释放的气体的释放时间相同的情况下,能够通过使上述气体中的前体的分压(浓度)变化来调节。其结果为,在晶片W侧,能够调节每单位面积的前体的质量流量[$\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$]。

[0099] 另外,在上述的实施方式中的气体释放部4,形成有将气体释放孔45的排列区域在晶片W的径向上对应地呈同心状划分为多个,并且能够彼此独立地释放气体的多个分区区域。因此,能够对各分区区域单独地供给前体,所以能够在每个分区区域独立地控制前体的释放流量、释放时间。由此,在晶片W的面内,能够使前体的供给流量、供给时间变化,因此薄膜的膜厚分布的控制变得容易。

[0100] (薄膜的另一个例子)

[0101] 下面,参照图10,说明通过本实施方式的方法形成的薄膜的膜厚分布控制的另一个例子。本例的薄膜在晶片W上层叠有平坦的膜S1和在晶片W面内例如中央部的膜厚比周缘部厚的膜厚分布的膜S2。在本例中,首先,在晶片W上通过ALD法形成了膜厚分布平坦的膜S1后(第一成膜步骤),通过ALD法形成膜厚分布为中央高的膜S2(第二成膜步骤)。在上述第一和第二成膜步骤中,在上述的成膜装置1中,将由前体的供给→吹扫→反应气体的供给→吹扫构成的成膜循环反复进行设定次数,分别形成规定膜厚的SiO膜。

[0102] 在本例中,例如在第二成膜步骤中,在前体的供给步骤中,以小于饱和吸附时间的方式进行反应气体的供给。在第一成膜步骤中,对晶片W的多个吸附区域以使每单位面积的前体的供给流量和供给时间彼此一致的方式供给前体。此外,例如在反应气体的供给步骤中,也对晶片W的多个吸附区域以使每单位面积的反应气体的供给流量和供给时间彼此一致的方式供给反应气体。由此,在晶片W面内同样地SiO沉积,形成平坦的SiO膜。

[0103] 在第二成膜步骤中,在前体的供给步骤中,对晶片W的多个吸附区域以使每单位面积的前体的供给流量和供给时间中的至少一者不同的方式供给前体。例如,在改变供给流量的情况下,在前体的供给时间相同的情况下,使来自第一分区区域Z1的释放流量最多,使来自第三分区区域Z3的释放流量最少。此外,例如在改变供给时间的情况下,在前体的供给流量相同的情况下,使来自第一分区区域Z1的释放时间最长,使来自第三分区区域Z3的释放时间最短。

[0104] 在反应气体的供给步骤中,对晶片W的多个吸附区域,例如以使每单位面积的供给流量和供给时间与前体同样地彼此不同的方式进行供给。这样形成的SiO膜如图10所示,在晶片W的上形成平坦的SiO膜S1,在其上形成膜厚分布为中央高的SiO膜S2。

[0105] 而且,此时,作为前体选择具有一个氨基的氨基硅烷,并且,包含以小于饱和吸附时间的供给时间进行前体的供给的分区区域Z1~Z3,由此能够得到良好的膜厚的控制性。

[0106] 在上文中,在第一实施方式中,可以为,每当供给前体时,在晶片W的多个吸附区域中的至少两个吸附区域之间,使每单位面积的供给流量、供给时间这两者不同。此外,也可以对晶片W的多个吸附区域中的一部分吸附区域,以饱和吸附时间以上的供给时间供给前体。在该吸附区域中,能够可靠地形成最大膜厚的薄膜。另外,关于反应气体,并不一定需要在晶片W的多个吸附区域中的至少两个吸附区域之间,使每单位面积的供给流量、供给时间的至少一者不同。

[0107] [第二实施方式]

[0108] 下面,参照图11,对本发明的成膜装置的第二实施方式进行说明。该实施方式的成膜装置1a与第一实施方式的成膜装置1的不同之处在于,气体释放部4a的气体扩散空间43没有被分区。在气体释放部4a的顶板部件41内形成用于供给前体和反应气体的处理气体供给通路5a以及用于供给吹扫气体的吹扫气体供给通路6a。

[0109] 处理气体供给通路5a经由具有阀V1a、流量调节部M1a的前体供给通路54a,连接到前体(PE)的供给源54。此外,处理气体供给通路5a经由前体供给通路54a、载体气体供给通路55a,连接到载体气体(Ar)的供给源55。载体气体供给用的阀V2a、流量调节部M2a分别设置在载体气体供给通路55a。

[0110] 另外,处理气体供给通路5a经由具有阀V3a、流量调节部M3a的反应气体供给通路56a连接到反应气体(O₂)的供给源56。此外,处理气体供给通路5a经由反应气体供给通路56a、载体气体供给通路55b连接到载体气体的供给源55。载体气体供给用的阀V4a、流量调节部M4a分别设置在载体气体供给通路55b。

[0111] 在本例中,由处理气体供给通路5a、前体供给通路54a、阀V1a、流量调节部M1a和前体的供给源54构成前体供给部50a。此外,由处理气体供给通路5a、反应气体供给通路56a、阀V3a、流量调节部M3a、反应气体的供给源56构成反应气体供给部60a。吹扫气体供给通路6a经由阀V5a、质量流量控制器M5a分别与Ar气体的供给源55连接。各阀和流量调节部由控制部10控制其工作。其他结构与第一实施方式的成膜装置1相同,对于相同的构成部件标注相同的附图标记,省略说明。

[0112] (在成膜装置1a中实施的成膜方法)

[0113] 下面,说明在成膜装置1a中实施的本发明的成膜方法的一个例子。该实施方式的成膜方法例如是控制膜厚的厚度方向的特性的方法。与第一实施方式同样地,对被交接到处理容器11内的载置部31的晶片W反复进行成膜循环,该成膜循环包括前体的供给、吹扫、O₂气体的供给、使O₂气体等离子体化生成反应生成物、吹扫。

[0114] 前体使用具有一个氨基的氨基硅烷,在实施多次的循环中的一部分中,将一个循环中分配的前体的供给时间被设定为小于饱和吸附时间。而且,例如在进行了预先设定的次数的循环之后,供给前体的步骤中,改变前体的供给流量,反复进行上述的成膜循环。

[0115] 由此,在前体的供给流量变化前和变化后,每一个循环的前体的吸附量变化,因此能够形成沿薄膜的厚度方向而特性(例如膜密度)变化的SiO膜。在本例中,作为前体选择具有一个氨基的氨基硅烷,将一个循环中分配的前体的供给时间设定为小于饱和吸附时间。因此,能够提高沿厚度方向的薄膜的特性分布的控制性。

[0116] [第三实施方式]

[0117] 本发明也能够应用于这样的成膜装置,即当将交替地供给前体和反应气体的循环反复进行多次而在基片形成薄膜时,实施利用热能使前体与反应气体反应的热ALD。图12表示该实施方式的成膜装置1b。该实施方式的成膜装置1b与第二实施方式的成膜装置1a不同之处在于,没有设置使反应气体等离子体化的等离子体生成机构。因此,喷淋板42不与高频电源连接,在载置部31没有设置电极板。其他结构与第二实施方式的成膜装置1a相同,对相同的构成部件标注相同的附图标记,省略说明。

[0118] (在成膜装置1b中实施的成膜方法)

[0119] 在该成膜装置1b中,例如通过设置于载置部31的未图示的加热机构,一直将晶片W加热至前体与反应气体反应的温度。而且,除了代替生成等离子体而加热晶片W进行ALD以外,实施与第二实施方式的成膜装置1a相同的成膜方法。此外,也可以为,作为反应气体使用O₃气体,利用热能使前体与O₃气体反应。因此,对被交接到处理容器11内的载置部31的已加热的晶片W,反复进行成膜循环,形成目标膜厚的薄膜,其中该成膜循环包括前体的供给、吹扫、反应气体的供给,基于热能的反应生成物的生成、吹扫。

[0120] 在本例中,作为前体选择具有一个氨基的氨基硅烷,将一个循环中分配的前体的供给时间设定为小于饱和吸附时间。因此,能够提高膜厚的控制性。另外,与第二实施方式同样地,能够形成沿薄膜的厚度方向而特性不同的薄膜。

[0121] 在上文中,在该成膜装置1b中,可以为,在气体释放部4与第一实施方式同样地形成分区区域,在至少两个分区区域之间使每单位面积的前体的供给流量、供给时间的至少一者不同。在该情况下,通过利用热能的ALD,能够提高晶片的径向上的膜厚的控制性,能够形成具有所希望的膜厚分布的薄膜。

[0122] 在本发明中,成膜对象并不限于硅基片,例如在SiNH膜形成SiN₀膜的成膜处理中也可以应用本发明的方法。在该情况下,作为前体使用由具有一个氨基的氨基硅烷构成的前体,作为反应气体使用例如O₂气体等的氧化气体。而且,使前体吸附在SiNH膜,用通过O₂气体的等离子体化得到的等离子体活化氧使前体氧化从而形成SiN₀膜。

[0123] 另外,对硅基片,作为前体使用由具有一个氨基的氨基硅烷构成的前体,并且作为反应气体使用氨(NH₃)气,通过ALD形成SiN膜的情况下,也能够应用本发明的方法。此外,也可以为,作为前体使用具有一个卤素基的硅烷,使对基片供给前提的步骤的前体的供给时间不小于饱和吸附时间。

[0124] 本次公开的实施方式在所有的方面均是例示,而不应该认为是限制性的。上述的实施方式不脱离所附的权利要求的范围及其主旨的情况下,可以以各种方式省略、替换、改变。

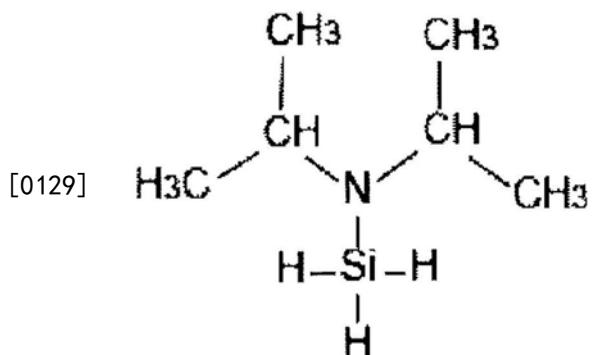
[0125] (评价试验)

[0126] 说明与本发明关联地进行的评价试验。在设有上述的图11所示的气体释放部4的成膜装置1a中,作为前体使用后述的氨基硅烷,作为反应气体使用O₂气体,通过上述的ALD处理在晶片W形成了SiO膜。求出了使前体的供给流量为一定的,改变了每一个循环的供给时间时的、SiO膜的成膜速度(GPC: Å /cycle)。成膜条件为压力2Torr,晶片W温度100℃。

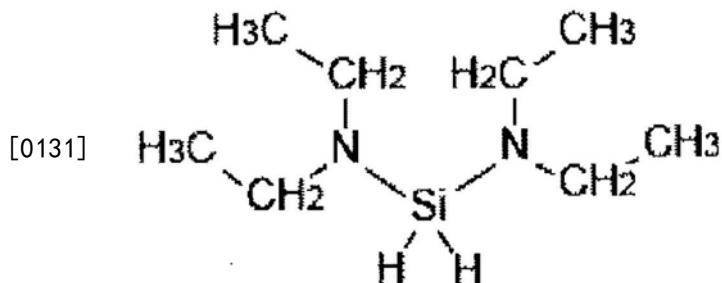
[0127] 作为实施例(Ex1)使用DIPAS(化学式1)、作为比较例1(Com1)使用BDEAS(化学式2)、作为比较例2(Com2)使用3DMAS(化学式3)以同样的方式进行了评价。实施例、比较例1、2

均为氨基硅烷,DIPAS具有一个氨基,比较例1具有两个氨基,比较例2具有三个氨基。

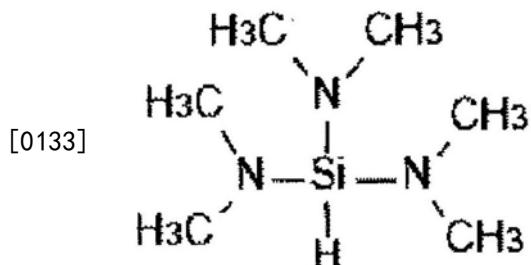
[0128] 化学式1



[0130] 化学式2



[0132] 化学式3



[0134] 图13表示成膜的结果。图13中横轴为一个循环中的供给时间Ts,纵轴GPC为膜的成膜速度($\text{\AA}/\text{cycle}$ (循环)),实施例表示Ex1,比较例1表示Com1,比较例2表示Com2。

[0135] 如上所述,发现:根据前体的种类的不同,表示与供给时间的增加量对应的成膜速度的增加量的供给时间—成膜速度曲线的形状区别较大。此外,确认到:实施例(Ex1)的曲线的形状变化最陡峭,与供给时间的变化量对应的成膜速度的变化量大。由此,能够认识到:如实施例,通过选择具有一个氨基的氨基硅烷作为前体,与氨基使用多个氨基硅烷的情况相比,膜厚的控制性高。

[0136] 另外,根据该图13的各曲线,在实施例Ex1中,在前体的供给时间Ts为0.8~1.2秒的期间,每单位时间的GPC的增加量(以下称为“GPC增加率”)为大约 $0.09\text{\AA}/\text{秒}$ 。对此,在比较例Com1中,供给时间Ts为0.8~1.2秒的期间的GPC增加率为大约 $0.03\text{\AA}/\text{秒}$ 。而且,比较例2Com2中,在供给时间Ts为0.8~1.2秒的期间,GPC增加率为大约 $0.04\text{\AA}/\text{秒}$ 。如上所述,在比较例Com1、Com2中,与剂量的增加对应的GPC的增加成为实施例Ex1的一半以下的微增状态。根据上述图13中的上述数据,可以将使供给时间增加了单位时间增加的成膜速度的

增加量为 0.05\AA /秒以下的时间视为“小于前体在基片的吸附量达到饱和的时间(饱和吸附时间)”。

- [0137] 附图标记说明
- [0138] W 晶片
- [0139] 1 成膜装置
- [0140] 10 控制部
- [0141] 11 处理容器
- [0142] 31 载置部
- [0143] 4 气体释放部
- [0144] 42 喷淋板
- [0145] 50 前体供给部
- [0146] 60 反应气体供给部。

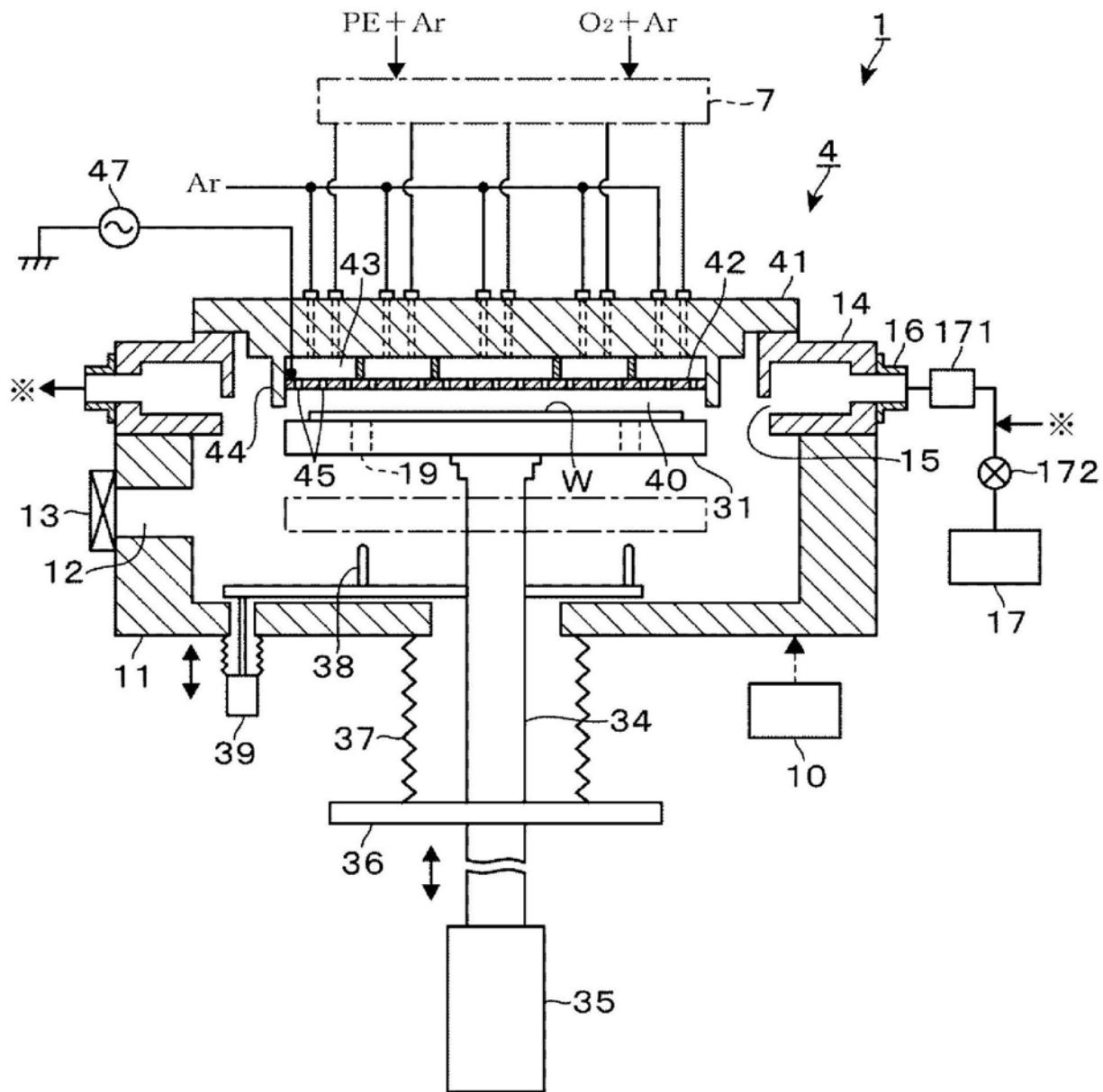
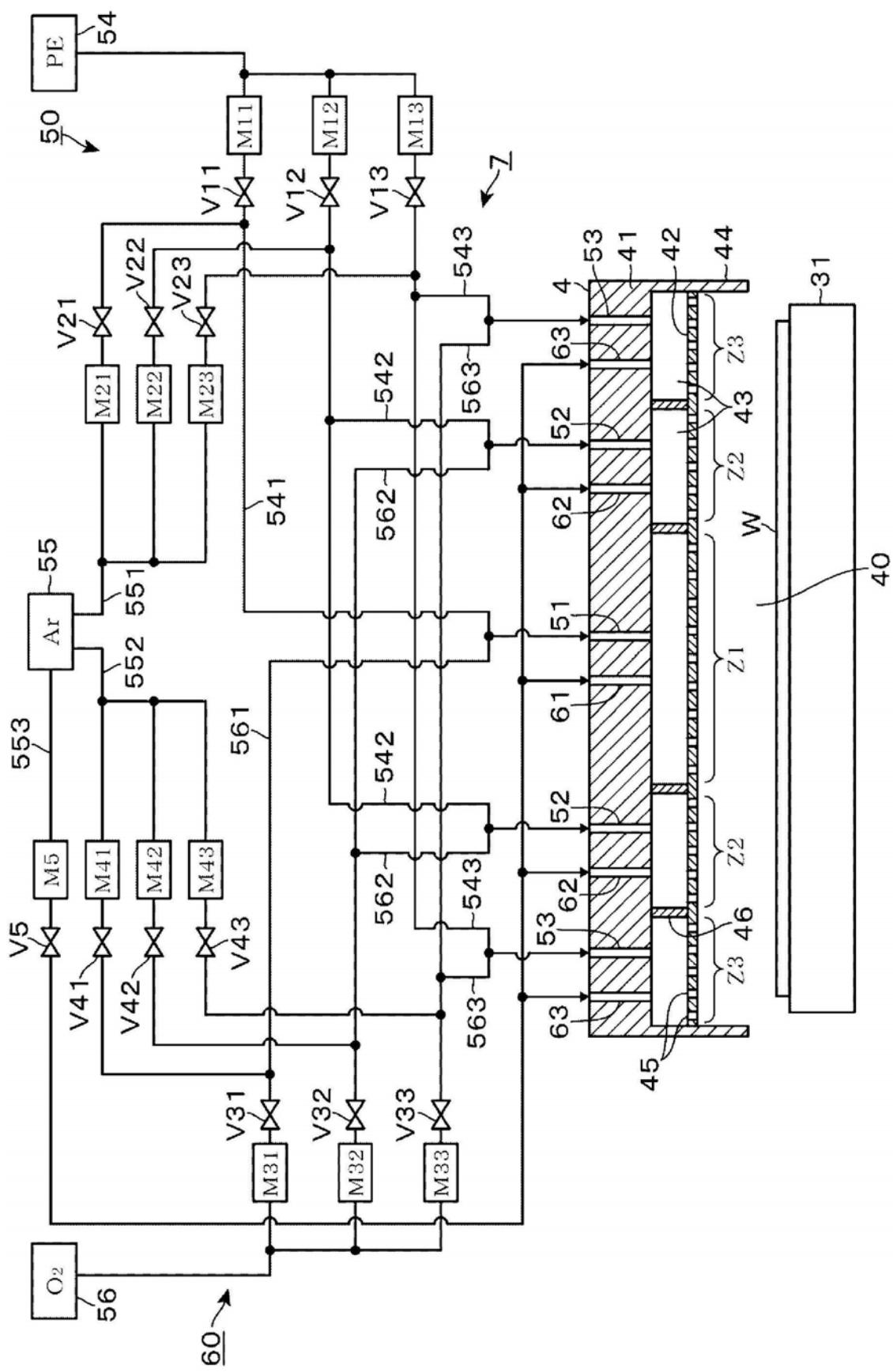


图1



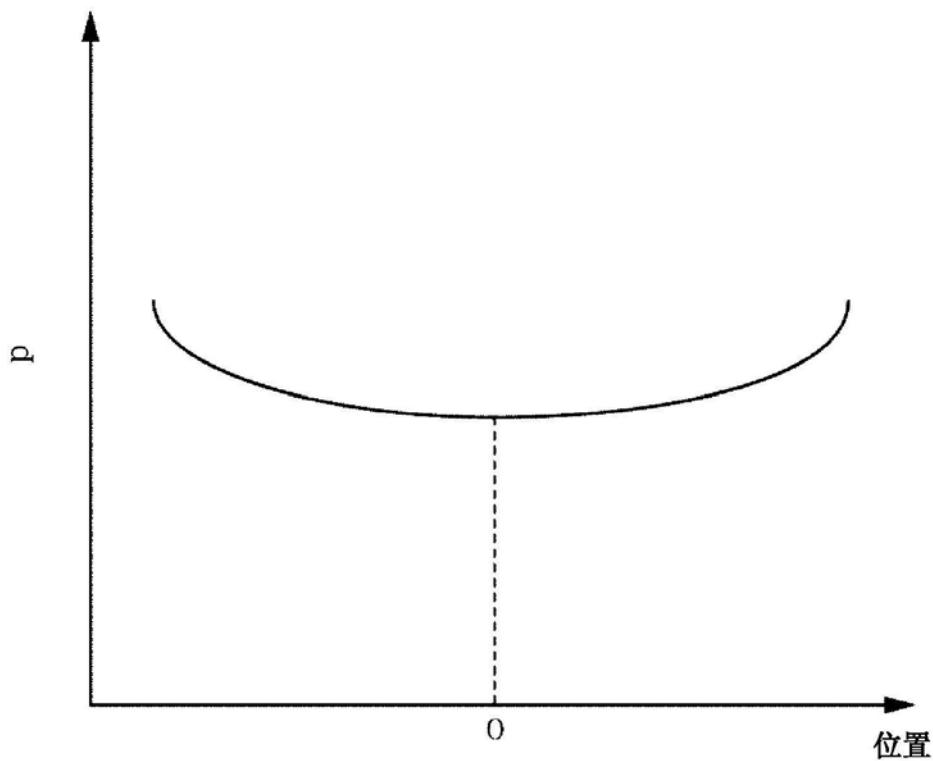


图3

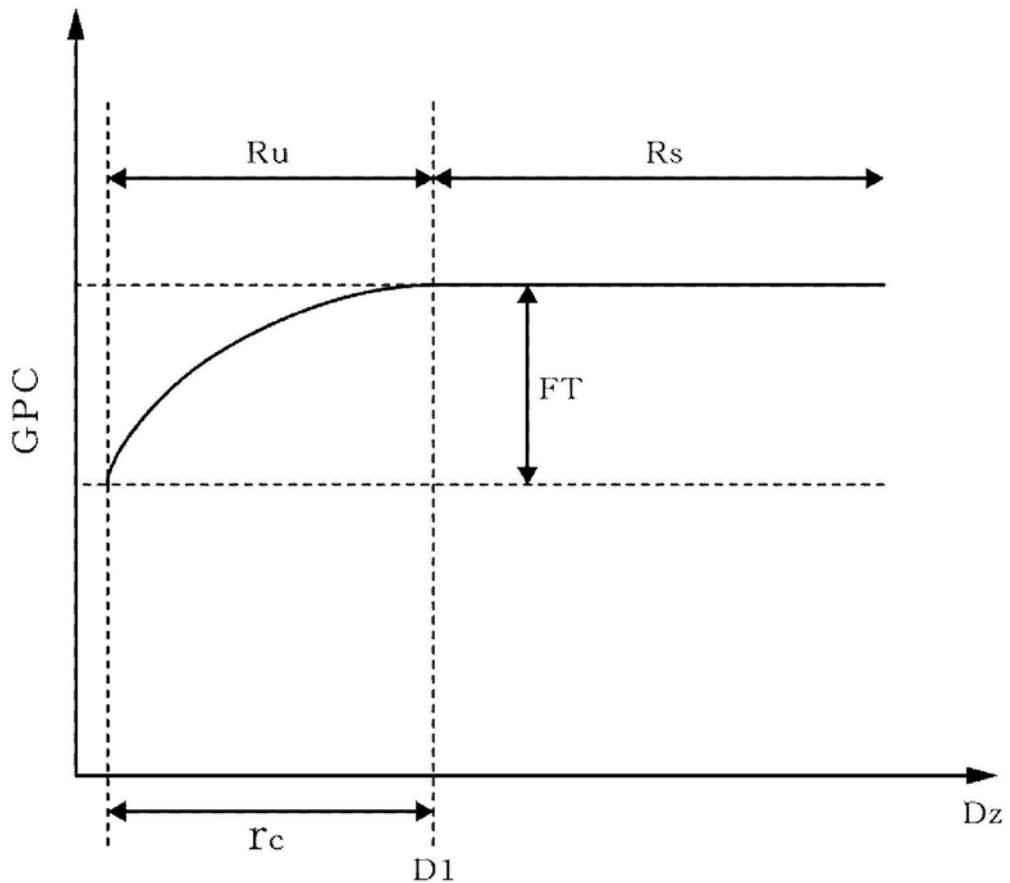


图4

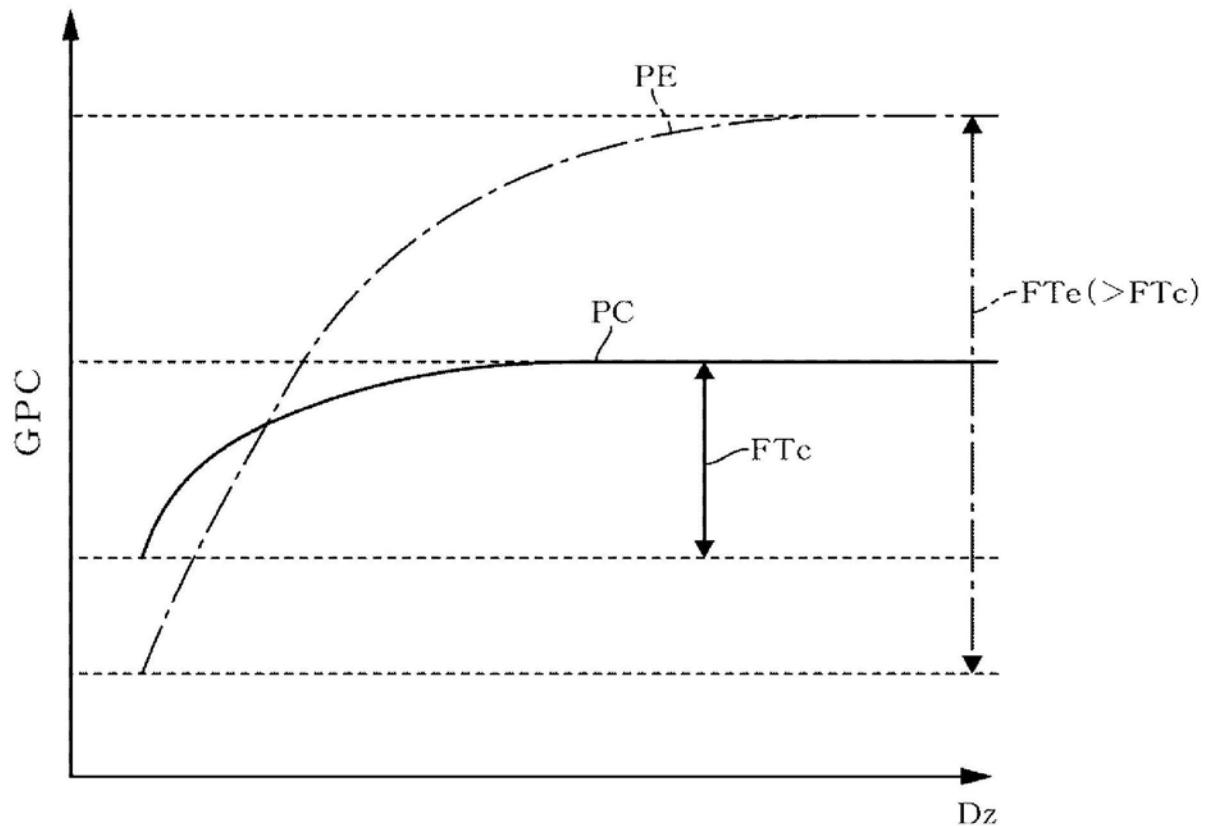


图5

PE:

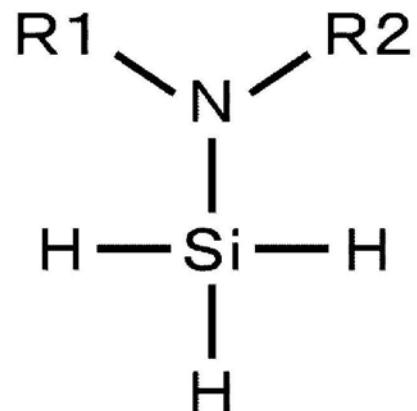


图6A

PC1:

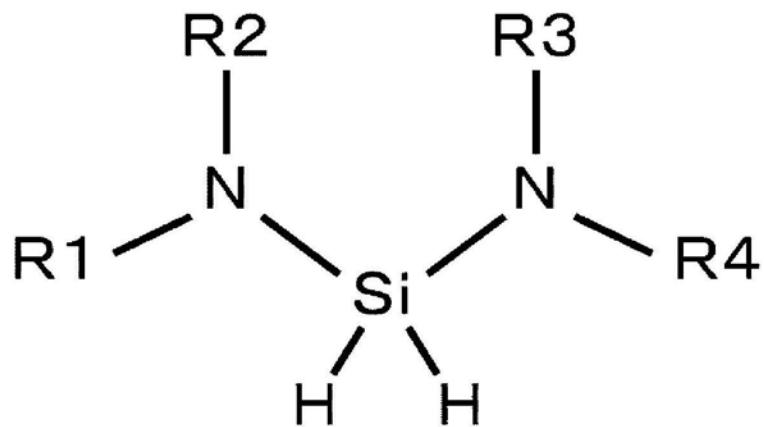


图6B

PC2:

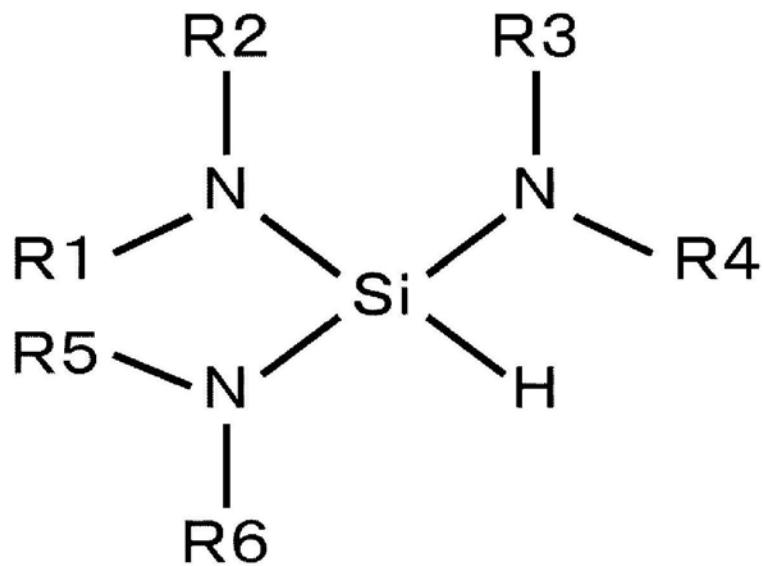


图6C

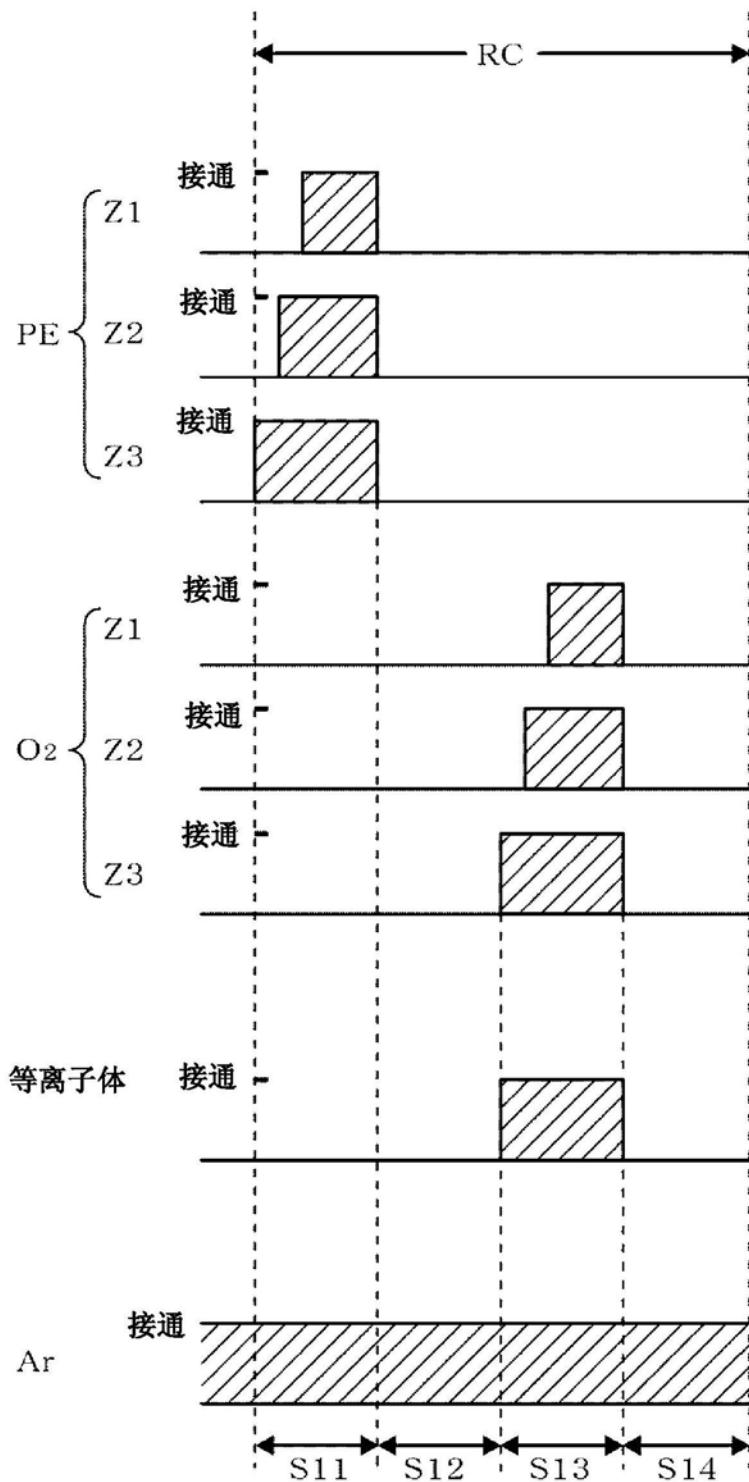


图7

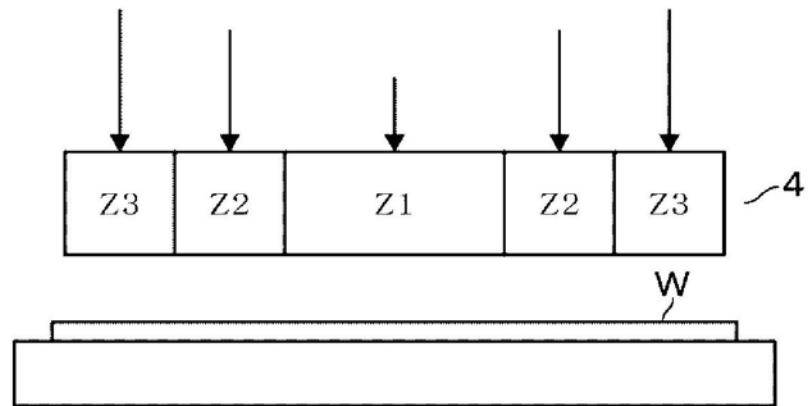


图8

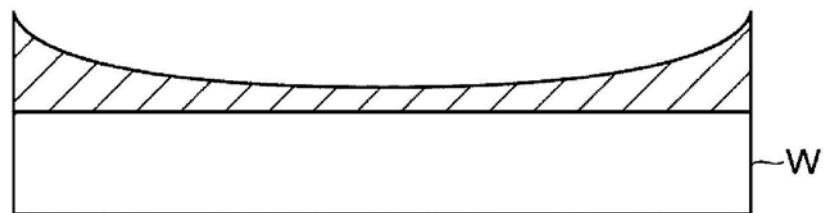


图9

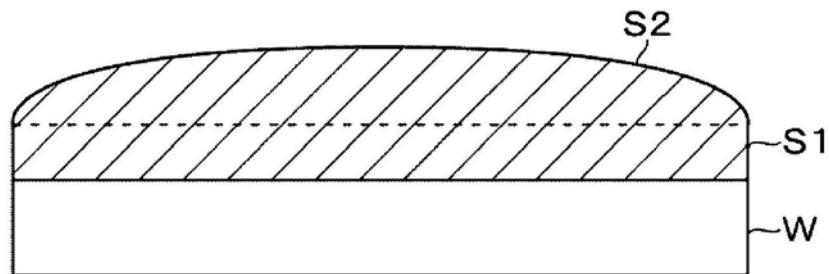
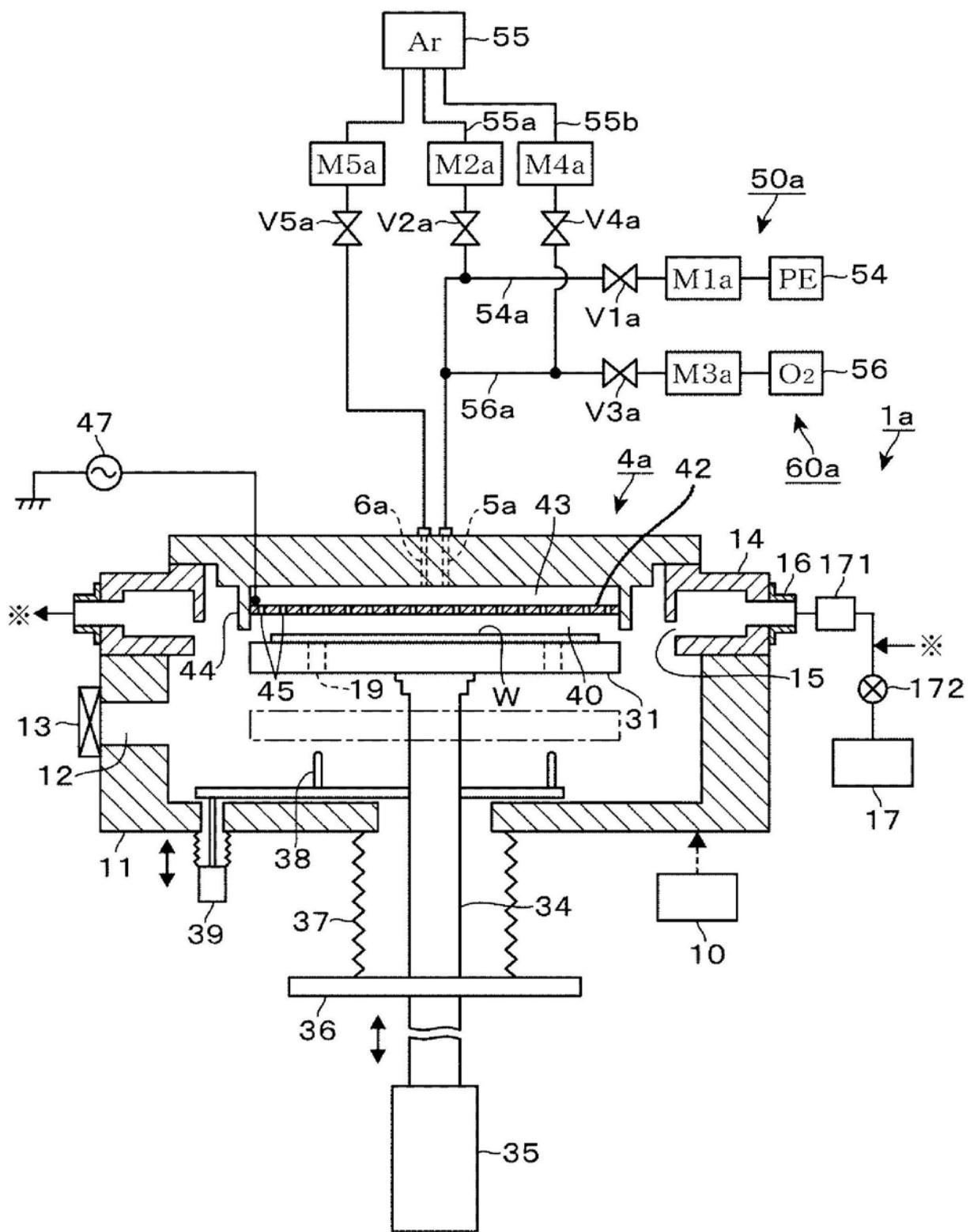


图10



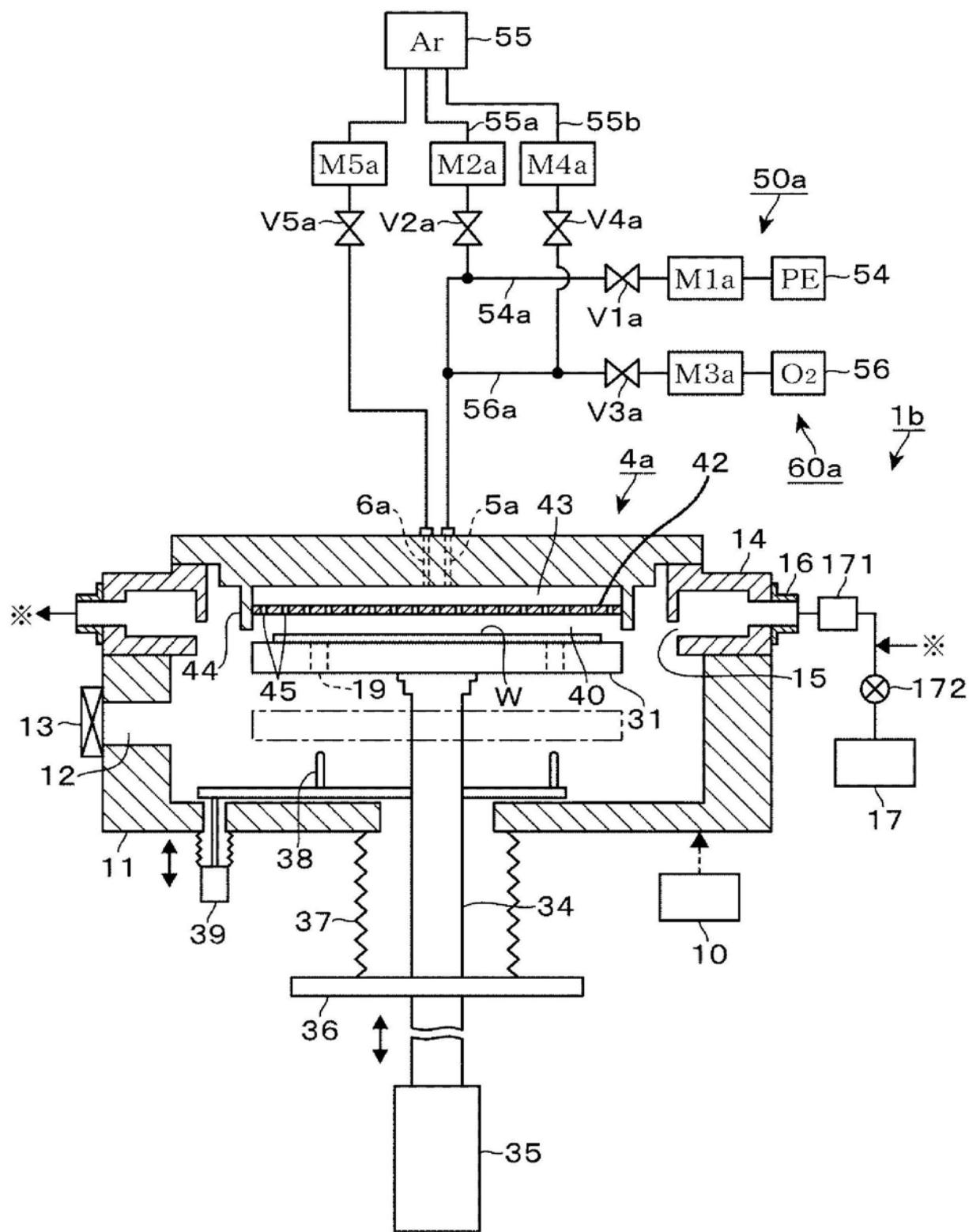


图12

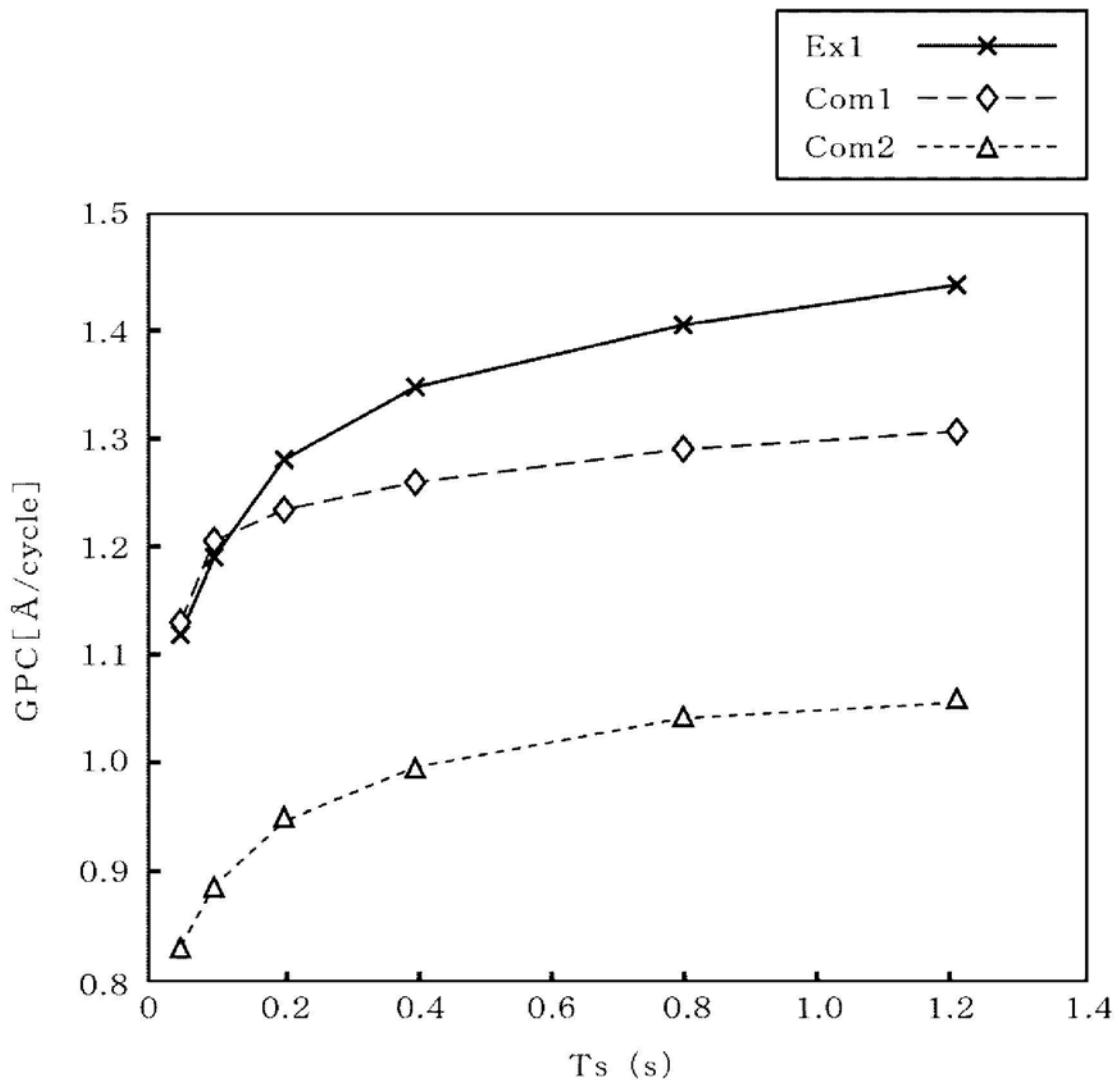


图13