

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7073924号

(P7073924)

(45)発行日 令和4年5月24日(2022.5.24)

(24)登録日 令和4年5月16日(2022.5.16)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 L 21/316(2006.01)

H 0 1 L 21/316

B

C 2 3 C 16/42 (2006.01)

C 2 3 C 16/42

C 2 3 C 16/50 (2006.01)

C 2 3 C 16/50

C 2 3 C 16/455(2006.01)

C 2 3 C 16/455

H 0 1 L 21/31 (2006.01)

H 0 1 L 21/31

C

請求項の数 8 (全22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-108896(P2018-108896)

(22)出願日 平成30年6月6日(2018.6.6)

(65)公開番号 特開2019-212805(P2019-212805

A)

(43)公開日 令和1年12月12日(2019.12.12)

審査請求日 令和3年3月5日(2021.3.5)

(73)特許権者 000219967

東京エレクトロン株式会社

東京都港区赤坂五丁目3番1号

(74)代理人 110002756

特許業務法人弥生特許事務所

(72)発明者

加賀谷 宗仁

山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京

エレクトロン テクノロジーソリューシ

ョンズ株式会社内

審査官

桑原 清

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 原子層成長法を用いて基板上に薄膜を成膜する方法、または装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

原子層成長法を用いて基板上に薄膜を成膜する方法であって、

1つのアミノ基を有するアミノシランである前駆体を、前記前駆体が吸着する面に、ヒドロキシ基で終端されたケイ素を含む前記基板に供給する工程と、前記前駆体を供給する前記工程の後、前記基板に吸着した前記前駆体を酸化する酸化ガスを供給する工程と、を含み、前記前駆体を供給する前記工程での前記前駆体の供給時間は、前記基板への前記前駆体の吸着量が飽和に達する時間未満である、方法。

【請求項2】

前記酸化ガスは、プラズマにより活性化された酸素ガス、またはオゾンガスを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

原子層成長法を用いて基板上に薄膜を成膜する方法であって、1つのアミノ基を有するアミノシランである前駆体を、前記前駆体が吸着する面に、前記アミノシランが反応して吸着する吸着サイトが存在する前記基板に供給する工程と、前記前駆体を供給する前記工程の後、前記基板に吸着した前記前駆体と反応する反応ガスを供給する工程と、を含み、前記前駆体を供給する前記工程での前記前駆体の供給時間は、前記基板への前記前駆体の吸着量が飽和に達する時間未満である、方法。

【請求項 4】

前記前駆体を供給する前記工程では、前記基板を径方向に同心状に区画した複数の吸着領域のうち、少なくとも 2 つの前記吸着領域の間で、単位面積あたりの前記前駆体の供給流量、供給時間の少なくとも一方が相違するように前記前駆体を供給する、請求項 1 ないし 3 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5】

原子層成長法を用いて基板上に薄膜を成膜する装置であって、
内部に基板を載置するための載置部が配置された処理容器と、
前記載置部と対向するように複数のガス吐出孔が形成されたシャワープレートを用意するガス吐出部と、
前記ガス吐出部に対し、1 つのアミノ基を有するアミノシランである前駆体を供給する前駆体供給部と、
前記ガス吐出部に反応ガスとして、前記基板に吸着した前記前駆体を酸化する酸化ガスを供給する反応ガス供給部と、
前記前駆体が吸着する面に、ヒドロキシ基で終端されたケイ素を含む前記基板に対し、前記ガス吐出部から前記前駆体を供給した後、前記ガス吐出部から前記基板に前記酸化ガスを供給するように制御信号を出力し、さらに前記ガス吐出部からの前記前駆体の吐出時間を、前記基板への前記前駆体の吸着量が飽和に達する時間未満とする制御信号を出力する制御部と、を備えた、装置。

【請求項 6】

前記酸化ガスをプラズマ化するためのプラズマ生成機構を備え、
前記制御部は、前記ガス吐出部から前記酸化ガスが吐出されたときに前記プラズマ生成機構により前記酸化ガスをプラズマ化する制御信号を出力する、請求項 5 に記載の装置。

【請求項 7】

原子層成長法を用いて基板上に薄膜を成膜する装置であって、
内部に基板を載置するための載置部が配置された処理容器と、
前記載置部と対向するように複数のガス吐出孔が形成されたシャワープレートを用意するガス吐出部と、
前記ガス吐出部に対し、1 つのアミノ基を有するアミノシランである前駆体を供給する前駆体供給部と、
前記ガス吐出部に、前記基板に吸着した前記前駆体と反応する反応ガスを供給する反応ガス供給部と、
前記前駆体が吸着する面に、前記アミノシランが反応して吸着する吸着サイトが存在する前記基板に対し、前記ガス吐出部から前記前駆体を供給した後、前記ガス吐出部から前記基板に前記反応ガスを供給するように制御信号を出力し、さらに前記ガス吐出部からの前記前駆体の吐出時間を、前記基板への前記前駆体の吸着量が飽和に達する時間未満とする制御信号を出力する制御部と、を備えた、装置。

【請求項 8】

前記ガス吐出部には、複数の前記ガス吐出孔の配列領域を前記基板の径方向に対応させて同心状に複数の区画され、かつ互いに独立してガスを吐出できる複数の区画領域が形成され、
前記制御部は、複数の前記区画領域のうち、少なくとも 2 つの前記区画領域の間で、単位面積あたりの前記前駆体の吐出流量、吐出時間の少なくとも一方を相違させる制御信号を出力する、請求項 5 ないし 7 のいずれか一つに記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、原子層成長法を用いて基板上に薄膜を成膜する方法、または装置に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置の製造工程においては、基板である半導体ウエハ（以下、ウエハと記載する）に対して薄膜を形成する手法として、原子成長法（Atomic Layer Deposition、以下、「ALD」ともいう）による成膜処理が知られている。プラズマを利用してALDを実施する成膜装置の一例として、処理容器内に、上部電極を兼用するガスシャワープレートと、下部電極を兼用するステージを設けた成膜装置がある。

【0003】

この成膜装置を利用したALDでは、まず、処理容器内に原料ガスを供給してウエハに原料ガスを吸着させる。次いで、処理容器内に反応ガスを供給すると共に、電極間に高周波電力を印加してプラズマを形成して反応ガスを活性化し、反応ガスの活性種とウエハに吸着した原料ガスとを反応させる。この原料ガス及び反応ガスを交互に供給するサイクルを複数繰り返すことにより、所望の膜厚の薄膜を形成することができる。このALDプロセスにて、ウエハ面内における膜厚分布の制御を求められる場合がある。

10

【0004】

特許文献1には、アルキルアミノシランを用いて窒化ケイ素膜や酸化ケイ素膜を成膜する技術が記載されている。この技術では、基材に対してアンモニアプラズマや酸素プラズマを照射した後、アルキルアミノシランを供給する。こうして、基材表面のアンモニアラジカルや酸素含有ラジカルとアルキルアミノシランとを反応させて、窒化ケイ素膜や酸化ケイ素膜を成膜している。さらに特許文献1には、アルキルアミノシラン（ここではジイソプロピルアミノシラン（DIPAS））のパルス供給時間と、堆積速度との関係を示すALD飽和曲線が示されている。

20

【0005】

特許文献2には、第1の金属元素および第2の金属元素を含む第3の金属酸化膜を形成するにあたり、第3の金属酸化膜の膜厚方向における組成の均一性を向上させる技術が記載されている。この技術では、第1の金属元素及び第2の金属元素のうち組成比の大きい方の金属元素を含む金属酸化膜を飽和モードにて形成し、組成比の小さい方の金属元素を含む金属酸化膜を非飽和モードにて形成している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開2008-258591号公報

30

特開2011-18707号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本開示は、基板上に薄膜を成膜するにあたり、膜厚の制御性が高い技術を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本開示の一態様は、

原子層成長法を用いて基板上に薄膜を成膜する方法であって、

1つのアミノ基を有するアミノシランである前駆体を、前記前駆体が吸着する面に、ヒドロキシ基で終端されたケイ素を含む前記基板に供給する工程と、

40

前記前駆体を供給する前記工程の後、前記基板に吸着した前記前駆体を酸化する酸化ガスを供給する工程と、を含み、

前記前駆体を供給する前記工程での前記前駆体の供給時間は、前記基板への前記前駆体の吸着量が飽和に達する時間未満であることを特徴とする。

また、本開示の他の態様は、

原子層成長法を用いて基板上に薄膜を成膜する方法であって、

1つのアミノ基を有するアミノシランである前駆体を、前記前駆体が吸着する面に、前記アミノシランが反応して吸着する吸着サイトが存在する前記基板に供給する工程と、

前記前駆体を供給する前記工程の後、前記基板に吸着した前記前駆体と反応する反応ガ

50

スを供給する工程と、を含み、

前記前駆体を供給する前記工程での前記前駆体の供給時間は、前記基板への前記前駆体の吸着量が飽和に達する時間未満であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本開示によれば、基板上に薄膜を成膜するにあたり、膜厚の制御性を高くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本開示の装置の第1の実施形態の構成を説明する縦断側面図である。

10

【図2】前記装置に設けられるガス吐出部の構成例を説明する縦断側面図である。

【図3】前記ガス吐出部から吐出される原料ガスの分圧と基板上の位置との関係の一例を示す特性図である。

【図4】原料ガスのドーズ量と成膜速度との関係の一例を示す特性図である。

【図5】原料ガスのドーズ量と成膜速度との関係の一例を示す特性図である。

【図6A】1つのアミノ基を有するアミノシランの構造式である。

【図6B】2つのアミノ基を有するアミノシランの構造式である。

【図6C】3つのアミノ基を有するアミノシランの構造式である。

【図7】前記装置にて実施される成膜方法の一例を示すチャート図である。

【図8】前記装置におけるガスの供給状態の一例を示す説明図である。

20

【図9】前記装置にて成膜される薄膜の一例を示す縦断側面図である。

【図10】前記装置にて成膜される薄膜の他の例を示す縦断側面図である。

【図11】本開示の装置の第2の実施形態の構成を説明する縦断側面図である。

【図12】本開示の装置の第3の実施形態の構成を説明する縦断側面図である。

【図13】評価試験の結果を示す特性図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

[第1の実施形態]

本開示の装置の一実施形態である成膜装置1について、図1の縦断側面図を参照して説明する。この成膜装置1は、ウエハWを格納して処理を行う処理容器11内に、原料ガスと反応ガスとを交互に複数回繰り返して供給し、原子層成長法(ALD)を用いて薄膜を成膜するように構成されている。原料ガスとしては、1つのアミノ基を有するアミノシランである前駆体を含むガスが用いられる。この前駆体としてはジイソプロピルアミノシラン($\text{SiH}_3\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$:DIPAS)を例示できる。また、反応ガスとしては、酸素(O_2)ガスやオゾン(O_3)ガス等の酸化ガスを用いることができる。

30

【0012】

(処理容器)

処理容器11は概ね扁平な円形に構成されており、その側壁には、ウエハの搬入出口12と、この搬入出口12を開閉するゲートバルブ13とが設けられている。搬入出口12よりも上部側には、処理容器11の側壁の一部をなす排気ダクト14が設けられている。排気ダクト14の内周面には、周方向に沿って伸びるスリット状の開口部15が形成されており、処理容器11の排気口をなす。排気ダクト14には、排気管16の一端が接続されており、排気管16の他端は圧力調整機構171及びバルブ172を介して、真空ポンプよりなる排気機構17に接続されている。

40

【0013】

(載置部)

処理容器11内にはウエハWを水平に載置する円板形状の載置部31が設けられている。載置部31の内部には、ウエハWを加熱するためのヒーターと、接地された電極板とが埋設されている。ヒーター及び電極板は図示を省略している。

載置部31の下面側中央部には処理容器11の底部を貫通し、上下方向に伸びる支持部材

50

３４の上端が接続されており、支持部材３４の下端は昇降機構３５に接続されている。この昇降機構３５によって、載置部３１は、図１に鎖線で示す下方側の位置と、同図に実線で示す上方側の位置との間を昇降することができる。下方側の位置は、搬入出口１２から処理容器１１内に進入するウエハＷの搬送機構（不図示）との間で当該ウエハＷの受け渡しを行うための受け渡し位置である。また、上方側の位置は、ウエハＷに対する成膜処理が行われる処理位置である。

【００１４】

図１中の符号３６はフランジ、３７は伸縮自在なベローズである。また同図中の符号３８はウエハＷの支持ピンであり、例えば３本設けられている（図中には２本のみ表示している）。さらに図１中の符号３９は支持ピン３８を昇降させる昇降機構である。載置部３１を受け渡し位置に位置させたとき、載置部３１に設けられる貫通孔１９を介して支持ピン３８を昇降させると、支持ピン３８が載置部３１の上面から突没する。この動作により、載置部３１と上記搬送機構との間でウエハＷの受け渡しを行うことができる。

【００１５】

（ガス吐出部）

排気ダクト１４の上側には、載置部３１に載置されたウエハＷと対向するようにガス吐出部４が設けられている。この例におけるガス吐出部４は、処理容器１１内を上側から塞ぐように設けられた天板部材４１と、天板部材４１の下面側に設けられたシャワープレート４２と、を備えている。シャワープレート４２は、円板状に形成され、載置部３１と対向するように配置される。

【００１６】

天板部材４１とシャワープレート４２の間には、扁平な円形のガス拡散空間４３が形成されている。シャワープレート４２には、ガス拡散空間４３に向けて開口する多数のガス吐出孔４５が分散して形成されている。この例では、シャワープレート４２の周縁は、天板部材４１の下面から下方に突出する環状突起４４にて支持されている。この環状突起４４の下端部は、処理位置に配置された載置部３１の周縁側の上面に近接する位置まで突出している。

【００１７】

（区画領域）

さらにガス吐出部４には、ガス吐出孔４５の配列領域を、ウエハＷの径方向に対応させて同心状に複数に区画され、かつ互いに独立してガスを吐出できる複数の区画領域が形成されている。具体的に説明すると、図２に示すように、ガス拡散空間４３は、隔壁４６により、載置台３１に載置されたウエハＷの径方向に対応させて、同心円状に複数に区画されている。即ち、載置台３１側から見ると、シャワープレート４２における多数のガス吐出孔４５の配列領域は、前記径方向に向けて３つの区画領域（第１の区画領域Ｚ１、第２の区画領域Ｚ２及び第３の区画領域Ｚ３）に区画される。

【００１８】

以下の説明では、ガス吐出部４におけるガス拡散空間４３の区画された領域も第１～第３の区画領域Ｚ１～Ｚ３と呼ぶことにする。これら第１～第３の区画領域Ｚ１～Ｚ３は、平面的に見て円形のシャワープレート４２を同心円状に分割しており、第１の区画領域Ｚ１は円形状、第２及び第３の区画領域Ｚ２、Ｚ３は環状に夫々形成されている。なお、ガス拡散空間４３内は、完全な同心円状に区画する場合に限られず、楕円や矩形の同心状に区画してこれらの区画領域Ｚ１～Ｚ３を形成してもよい。

【００１９】

（ガス供給部）

ガス吐出部４には、原料ガスである前駆体を供給する前駆体供給部５０と、反応ガスである O_2 ガスを供給する反応ガス供給部６０とが設けられている。これら前駆体供給部５０や反応ガス供給部６０からは、各区画領域Ｚ１～Ｚ３に対し、互いに独立して前駆体及び反応ガスが供給されるようになっている。この例では、ガス吐出部４の天板部材４１内に、各区画領域Ｚ１～Ｚ３に対して前駆体及び反応ガスを供給するための処理ガス供給路５

10

20

30

40

50

1、52、53が形成されている。さらに天板部材41内には、各区画領域Z1～Z3に対してパージガスを供給するためのパージガス供給路61、62、63が形成される。

【0020】

図1及び図2に記載されている処理ガス供給路51、52、53、パージガス供給路61、62、63の本数は例示である。実際には第1～第3の区画領域Z1～Z3には、適宜必要な本数の処理ガス供給路51、52、53及びパージガス供給路61、62、63が設けられる。

これら処理ガス供給路51、52、53には、供給制御機器7を介して原料ガス、反応ガス及びキャリアガスが夫々供給される。図2に示すように供給制御機器7は、前駆体、反応ガスやキャリアガスの供給路や、バルブ、マスフローコントローラよりなる流量調整部等を備えている。

10

【0021】

処理ガス供給路51、52、53は、夫々前駆体供給路541、542、543を介して、前駆体(図1、図2中に「PE(Precursor of Example)」と記してある。)の供給源54に接続される。前駆体供給路541、542、543には、夫々前駆体供給作用のバルブV11、V12、V13、流量調整部M11、M12、M13が設けられる。さらに処理ガス供給路51、52、53は、夫々前駆体供給路541、542、543、キャリアガス供給路551を介して、キャリアガスであるArガスの供給源55にも接続されている。キャリアガス供給路551には、キャリアガス供給用のバルブV21、V22、V23、流量調整部M21、M22、M23が夫々設けられる。

20

【0022】

これらに加え、処理ガス供給路51、52、53は、夫々反応ガス供給路561、562、563を介して、反応ガス(O₂ガス)の供給源56に接続される。反応ガス供給路561、562、563には、夫々反応ガスの供給作用のバルブV31、V32、V33、流量調整部M31、M32、M33が設けられる。さらに、処理ガス供給路51、52、53は、夫々反応ガス供給路561、562、563、キャリアガス供給路552を介して、キャリアガスの供給源55にも接続される。キャリアガス供給路552には、夫々キャリアガス供給用のバルブV41、V42、V43、流量調整部M41、M42、M43が設けられる。

【0023】

30

この例では、処理ガス供給路51、52、53、前駆体供給路541、542、543、バルブV11、V12、V13、流量調整部M11、M12、M13及び前駆体の供給源54により前駆体供給部50が構成される。また、処理ガス供給路51、52、53、反応ガス供給路561、562、563、バルブV31、V32、V33、流量調整部M31、M32、M33、反応ガスの供給源56により反応ガス供給部60が構成される。パージガス供給路61、62、63は、例えば途中で供給路553に合流して、バルブV5、マスフローコントローラM5を介して、パージガスであるArガスの供給源55に夫々接続されている。各バルブ及び流量調整部は、後述する制御部10により動作が制御される。

【0024】

40

上述の構成を備える供給制御機器7では、前駆体をウエハWに供給するときには、前駆体供給用のバルブV11、V12、V13を開く。反応ガスをウエハWに供給するときには、反応ガス供給用のバルブV31、V32、V33を開く。キャリアガスをウエハWに供給するときには、Arガス供給用のバルブV21、V22、V23又はバルブV41、V42、V43を開く。

これにより、所定量のキャリアガスによって希釈された前駆体又は反応ガスが、前駆体供給路541～543、処理ガス供給路51～53を介してガス拡散空間43の第1～第3の区画領域Z1～Z3に夫々供給される。そして、シャワープレート42の区画領域Z1～Z3に夫々形成されたガス吐出孔45から夫々前駆体又は反応ガスが処理空間40に吐出される。

50

【 0 0 2 5 】

区画領域 Z 1 ~ Z 3 から吐出された前駆体又は反応ガスは、シャワープレート 4 2 の区画領域 Z 1 ~ Z 3 に対向するウエハ W の吸着領域に供給される。つまり、ウエハ W の面内の各区画領域 Z 1 ~ Z 3 と対向する領域に、径方向に同心状に区画した複数の吸着領域が形成される。

このため、ガス吐出部 4 側の第 1 ~ 第 3 の区画領域 Z 1 ~ Z 3 の間で、単位面積あたりの前駆体の吐出流量を相違させると、ウエハ W が W の 3 つの吸着領域の間で、単位面積あたりに供給される前駆体の流量（供給流量）が相違することになる。また、ガス吐出部 4 側の第 1 ~ 第 3 の区画領域 Z 1 ~ Z 3 の間で、前駆体の吐出時間を相違させると、ウエハ W 側の 3 つの吸着領域の間で、前駆体の供給時間が相違することになる。

10

【 0 0 2 6 】

（処理空間及びプラズマ生成機構）

図 1 に戻って説明を続ける。シャワープレート 4 2 の下面及び環状突起 4 4 と、載置部 3 1 の上面とによって囲まれた空間は、上記の成膜処理が行われる処理空間 4 0 をなす。また、シャワープレート 4 2 は載置部 3 1 の電極板（図示せず）と対になり、処理空間 4 0 に容量結合プラズマ（CCP：Capacitively Coupled Plasma）を形成するための電極板として構成されている。シャワープレート 4 2 には図示しない整合器を介して高周波電源 4 7 が接続されている。シャワープレート 4 2 を介して処理空間 4 0 に供給されたガスに対して、高周波電源 4 7 から高周波電力が供給されることで、上記の CCP が形成される。シャワープレート 4 2、電極板及び高周波電源 4 7 はプラズマ生成機構を構成する。なお、シャワープレート 4 2 に代えて載置部 3 1 側の電極板に高周波電源 4 7 を接続し、シャワープレート 4 2 を接地する構成にしてもよい。

20

【 0 0 2 7 】

（制御部）

また、成膜装置 1 には、コンピュータからなる制御部 1 0 が設けられている。制御部 1 0 は、プログラム、メモリ、CPU からなるデータ処理部などを備えている。プログラムには、制御部 1 0 から成膜装置 1 の各部に制御信号を送り、後述する成膜処理を実行することができるように命令が組み込まれている。具体的には、各バルブの開閉のタイミング、高周波電源 4 7 のオンオフのタイミング、ヒーターによるウエハ W の加熱温度などが、上記のプログラムによって制御される。これらプログラムは、例えば、コンパクトディスク、ハードディスク、MO（光磁気ディスク）などの記憶媒体に格納されて制御部 1 0 にインストールされる。

30

【 0 0 2 8 】

さらに、制御部 1 0 は、ガス吐出部 4 からの前駆体の吐出時間を、ウエハ W への前駆体の吸着量が飽和に達する時間未満に調整するための制御信号を出力するように構成されている。また、制御部 1 0 は、ガス吐出部 4 の複数の区画領域 Z 1 ~ Z 3 のうち、少なくとも 2 つの区画領域の間で、単位面積あたりの前駆体の吐出流量、吐出時間の少なくとも一方を相違させる制御信号を出力するように構成されている。さらにまた、制御部 1 0 は、ガス吐出部 4 から反応ガスである O₂ ガスが吐出されたときに、プラズマ生成機構により、O₂ ガスをプラズマ化する制御信号を出力するように構成されている。

40

【 0 0 2 9 】

本開示は、1 つのアミノ基を有するアミノシランである前駆体をウエハ W に供給する工程において、前駆体の供給時間が、ウエハ W への前駆体の吸着量が飽和に達する時間（以下、「飽和吸着時間」ともいう）未満にすることにより、膜厚の制御性を高めるものである。以下に、本開示の概要について説明する。

【 0 0 3 0 】

（ALD によるシリコン酸化膜の成膜）

先ず、シリコン基板であるウエハ W に対して ALD によりシリコン酸化膜を成膜するプロセスにて、ウエハ W の表面にて進行していると推定される反応機構について簡単に説明する。シリコン基板は、その表面（前駆体が吸着する面）が、ヒドロキシ基（OH 基）で終

50

端されたケイ素 (Si) を含むものである。前駆体であるアミノシランが供給されると、アミノシランのアミノ基 (NH_2 基、第 1 級アミノ基 (NHR_1 基)、第 2 級アミノ基 (NR_1R_2 基)、本段落の説明では R_1 、 R_2 は水素以外の置換基) とヒドロキシ基の水素 (H) とが結合して脱離する。一方、ウエハ W 表面の酸素 (O) と前駆体のケイ素 (Si) とが結合し、前駆体が吸着される。次いで、反応ガスである O_2 ガスを供給してプラズマ化すると、プラズマによって生成された O_2 の活性種により、ウエハ W に吸着された前駆体が酸化され、シリコン酸化膜 (SiO) の分子層が 1 層形成される。前駆体と反応ガスとを、交互に複数回繰り返して供給することにより、目的の膜厚を備えた SiO の薄膜 (SiO 膜) が成膜される。なお、反応ガスとして O_3 ガスを用いると共に、プラズマを発生させて、前駆体の酸化を行うようにしてもよい。

10

【0031】

(前駆体の分圧と膜厚の面内分布との関係)

図 3 は、ウエハ W の径方向の位置と、前駆体の分圧との関係を模式的に示す特性図である。図 3 中横軸はウエハ W の直径方向の位置、縦軸は前駆体の分圧 p を夫々示し、横軸の O はウエハ W の中心を示している。パージガスである Ar を常時供給し、シャワープレート 42 の全面から一定の全圧で、前駆体、キャリアガス、及びパージガスの混合ガスである原料ガスが供給されるとき、分圧は原料ガス中の前駆体の濃度に対応する。このとき、前駆体の分圧は、原料ガス中の前駆体やキャリアガスの混合比率を調整することにより変化させることができる。

【0032】

20

ALD では、前駆体の吸着量が膜厚に反映される。このため、図 3 のように、ウエハ W の径方向において、前駆体の分圧がウエハ中央部に比べて周縁部側にて大きくなるように供給すると、前駆体の吸着量も分圧に応じて変化する。この結果、原料ガスの供給時間を揃えた条件下では、ウエハ W の径方向に沿って見た SiO 膜の膜厚は、中央部よりも周縁部が大きいものとなる。しかしながら、本開示では、ウエハ W に飽和量の前駆体が吸着してしまうと、前駆体の分圧や供給時間を変えても、膜厚分布を大きく変化させることが困難となり、制御性が低下する場合があるという知見を得ている。

【0033】

(前駆体の吸着量の飽和)

このため、本開示では、前駆体の供給時間が、ウエハ W への前駆体の吸着量が飽和に達する時間未満となるように制御している。ここでいう「飽和」とは、前駆体がウエハ W 表面の吸着サイトに吸着可能な最大量をいう。既述のシリコン基板の例では、アミノシランはシリコン基板の表面のヒドロキシ基 (OH 基) と反応して吸着するので、吸着サイトはヒドロキシ基となる。

30

【0034】

さらに、図 4 を参照して膜厚の制御性の考え方について説明する。この図は、1 サイクル中の前駆体のドーズ量と、1 サイクルあたりの成膜速度との関係を模式的に示すものである。図 4 中横軸 D_z はドーズ量、縦軸 GPC は膜の成膜速度 ($/\text{cycle}$) を示している。ここでドーズ量とは、単位面積あたりの前駆体の供給量 (mg/cm^2) である。ドーズ量は、前記原料ガスに含まれる前駆体の供給流量 (= 原料ガスの供給流量 \times 原料ガス中の前駆体の分圧比) や供給時間によって調整される。例えば供給流量が一定である場合には供給時間を長くするとドーズ量が増加し、供給時間が一定である場合には供給流量を多くするとドーズ量が増加する。

40

【0035】

図 4 に示すように、ドーズ量が増加するにつれて成膜速度が上昇するが、ドーズ量がある量 D_1 を超えると成膜速度はほぼ一定になる。このとき、ウエハ W の表面には、飽和量の前駆体が吸着した状態となっていると考えられる。このため、ドーズ量が D_1 以上の領域では、ドーズ量を増加させても膜厚は変化しない。従って、前駆体のドーズ量の調整によって膜厚を制御するためには、ドーズ量が D_1 より小さい領域で調整する必要がある。

【0036】

50

図 4 の説明からも分かるように、「飽和」となっていることは、1 サイクル内の前駆体のドーズ量を増加させても、成膜速度がそれ以上増加しない状態から実験的に確認することもできる。

以上のことから、本開示は、前駆体の供給時間を、飽和吸着時間未満に調整することにより、膜厚の制御性を確保することができる。但し、実際のドーズ量と G P C との対応関係においては、完全に成膜速度が一定とならず、ドーズ量の増加に対して G P C が微増し続ける場合もあり得る。そこで、後述の評価試験を踏まえ、前駆体の供給流量を一定にして、供給時間を単位時間増加させたときの成膜速度 (G P C) の増加量が 0 . 0 5 / 秒となる時間を、実質的な「飽和吸着時間」と見なし G P C の微増は無視してもよい。

【 0 0 3 7 】

10

次に膜厚の制御性の考え方について説明する。図 4 中、R s は飽和領域、R u は非飽和領域を夫々示しており、既述のように本開示ではドーズ量が非飽和領域 R u となる領域で、膜厚の制御を行なう。このため、図 4 中 r c で示す範囲内でドーズ量を変化させると、各ドーズ量に応じた膜厚が得られることになる。従って、ドーズ量の調整範囲 r c 内で調整可能な膜厚の制御幅 (以下、「膜厚レンジ F T」ともいう) が大きい程、膜厚調整の制御性が良好となる。そこで本開示では、膜厚制御のしやすさを判断する指標とし、膜厚レンジ F T が大きい程、制御性の良好な成膜処理と評価する。図 4 に示すように、膜厚レンジ F T は、膜厚の最小値 (M i n) と、最大値 (M a x) に基づいて、 $F T = M a x - M i n$ により求められる。

【 0 0 3 8 】

20

(前駆体)

このとき本開示は、制御性の良好な前駆体として、1つのアミノ基を有するアミノシランを選択する点に技術的なポイントを有している。1つのアミノ基を有するアミノシランとは、アミノ基を1つのみ有するアミノシランであり、2つ以上のアミノ基を有するアミノシランは含まない意味である。具体的には、図 6 A の構造式に示すように、 $S i H_3 N R_1 R_2$ で示されるものである。「R 1、R 2」は、水素基、飽和鎖式炭化水素基、不飽和鎖式炭化水素基、飽和環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、エステル基、アシル基などを例示できる。

【 0 0 3 9 】

具体的には、1つのアミノ基を有するアミノシランとしては、 $S i H_3 N H_2$ 、 $S i H_3 (N (C H_3)_2)$ 、 $S i H_3 (N H (C H_3))$ 、 $S i H_3 (N (C H_2 C H_3)_2)$ 、 $S i H_3 (N C H_3 (C H_2 C H_3))$ 、 $S i H_3 (N H (C H_2 C H_3))$ 、 $S i H_3 (N (C H_2 C H_2 C H_3)_2)$ 、 $S i H_3 (N H (C H_2 C H_2 C H_3))$ 、 $S i H_3 (N H C H (C H_3)_2)$ 、 $S i H_3 (N (C (C H_3)_3)_2)$ 、 $S i H_3 (N H C (C H_3)_3)$ を例示できる。また、1つのアミノ基を有するアミノシランに含まれるケイ素原子は1つに限られるものではなく、ジイソプロピルアミノジシラン ($S i H_3 S i H_2 (N (C H (C H_3)_2)_2)$) : D I P A D S などのアミノジシランやアミノトリシランを用いることもできる。

30

【 0 0 4 0 】

図 5 は、異なる前駆体間での制御性の違いを模式的に示すものである。図 5 中横軸 D z はドーズ量、縦軸 G P C は膜の成膜速度 (/ c y c l e) であり、図中 P E は実施例の前駆体、P C (Precursor of Comparative) は比較例の前駆体を夫々示す。実施例の前駆体は、1つのアミノ基を有するアミノシランであり、比較例の前駆体は、2つまたは3つのアミノ基を有するアミノシランである。ここでいう2つのアミノ基を有するアミノシランとは、アミノ基を2つのみ有するアミノシランを意味しており、3つのアミノ基を有するアミノシランとは、アミノ基を3つのみ有するアミノシランを意味している。

40

【 0 0 4 1 】

本開示では、図 5 に示すように、前駆体の種類により、ドーズ量の増加分に対する成膜速度の増加分を示す曲線の形状が大きく異なるという知見を得た (図 1 3 に示す実験結果も参照) 。前記曲線の形状は膜厚の制御性を示しており、膜厚レンジ F T が大きく、非飽和

50

領域における曲線が急峻であるほど、膜厚の制御性が高いことを示している。図 5 において、実施例 P E の膜厚レンジ F T e は、比較例 P C の膜厚レンジ F T c よりも大きく、非飽和領域の曲線も急峻であることから、実施例 P E の前駆体を用いることにより、膜厚の制御性が高くなることが理解される。

【 0 0 4 2 】

前駆体として、1つのアミノ基を有するアミノシランを選択することにより、2個以上のアミノ基を有するアミノシランを用いる場合に比べて膜厚の制御性が良好となる理由については、以下のように考察される。図 6 B は、2つのアミノ基を有するアミノシランの構造式、図 6 C は、3つのアミノ基を有するアミノシランの構造式を夫々示す。

【 0 0 4 3 】

A L D において、前駆体がウエハ W に吸着する工程では、複数のアミノ基を有する前駆体は、アミノ基が多いことから、前駆体が吸着可能な吸着サイトが残存していても、立体障害により吸着できない状態になりやすい。これに対して、1個のアミノ基を有するアミノシランは、複数のアミノ基を有する前駆体と比較して相対的に立体障害が小さく、ウエハ表面のヒドロキシ基との反応に伴う飽和時の吸着量が多いと推察される。このように、飽和時の吸着量が多いということは、非飽和時の吸着量の調整幅が大きいということであり、膜厚の調整幅が大きく、制御性が高いことを示唆している。

【 0 0 4 4 】

(成膜装置において実施される成膜方法)

続いて、成膜装置 1 において実施される本開示の成膜方法の一例について、図 7 及び図 8 を参照して説明する。この実施形態の成膜方法は、ウエハの周縁部の膜厚が中央部よりも大きい膜厚分布を形成する条件で処理を行うものである。図 7 のチャート図は、処理容器 1 1 内への各種ガス供給の開始及び停止のタイミングと、高周波電源 4 7 (プラズマ)のオンオフのタイミングと、を示している。

【 0 0 4 5 】

まず、処理容器 1 1 内を所定の真空雰囲気とした状態でゲートバルブ 1 3 を開き、搬送機構によって、処理容器 1 1 に隣接する真空雰囲気の搬送室から、受け渡し位置に位置する載置部 3 1 上にウエハ W を搬送する。支持ピン 3 8 の昇降による載置部 3 1 へのウエハ W の受け渡し、及び搬送機構の処理容器 1 1 からの退出を行うと、ゲートバルブ 1 3 を閉じ、載置部 3 1 を処理位置へと上昇して処理空間 4 0 を形成する。また、載置部 3 1 のヒーターによってウエハ W を所定の温度に加熱する。

【 0 0 4 6 】

次いで、バルブ V 2 1 ~ V 2 3、V 4 1 ~ V 4 3 を開き、供給源 5 5 から、A r ガスを処理空間 4 0 に供給する。続いて、バルブ V 1 1 ~ V 1 3 を開き、供給源 5 4 から、前駆体である D I P A S を、第 1 ~ 第 3 の区画領域 Z 1 ~ Z 3 のガス吐出孔 4 5 を介して処理空間 4 0 に吐出する。こうして、前駆体をウエハ W に供給し、ウエハ W 表面に前駆体を吸着させる (ステップ S 1 1)。

【 0 0 4 7 】

このときの 1 サイクル R C におけるウエハ W への前駆体の供給時間は、既述の飽和吸着時間未満である。また、ガス吐出部 4 には、図 7 及び図 8 に示すように、原料ガス (前駆体及び A r ガス) の供給流量が同じ場合に、第 1 の区画領域 Z 1 への供給時間が最も短く、周縁部の第 3 の区画領域 Z 3 に向かうほど供給時間が長くなるように前駆体が供給される。これにより、ウエハ W 側から見ると、第 1 の区画領域 Z 1 に対向する吸着領域への前駆体の供給時間が最も短く、第 2 の区画領域 Z 2 に対向する吸着領域、第 3 の区画領域 Z 3 に対向する吸着領域に向かうに連れて供給時間が長くなる。図 8 は、長い矢印が付された区画領域 Z 1 ~ Z 3 ほど供給時間が長く、対向する吸着領域における前駆体のドーズ量が增多することを模式的に示している。

【 0 0 4 8 】

続いて、バルブ V 1 1 ~ V 1 3 を閉じ、ウエハ W への前駆体の供給を停止する。引き続き A r ガスの供給を続けることにより、処理空間 4 0 に残留し、ウエハ W に吸着されてい

10

20

30

40

50

い前駆体を Ar ガスによりパージする（ステップ S 1 2）。このように前駆体供給部 5 0 は、前駆体の供給時間帯には、キャリアガスである Ar ガスと前駆体の混合ガスを供給し、前駆体の供給時間帯以外には Ar ガスの供給を継続する。これにより、処理ガス供給路 5 1 ~ 5 3、前駆体供給路 5 4 1 ~ 5 4 3、反応ガス供給路 5 6 1 ~ 5 6 3 への前駆体や反応ガスの逆流が防止される。

【 0 0 4 9 】

次いで、バルブ V 3 1 ~ V 3 3 を開き、反応ガスの供給源 5 6 から、反応ガスを、第 1 ~ 第 3 の区画領域 Z 1 ~ Z 3 のガス吐出孔 4 5 から処理空間 4 0 に吐出すると共に、高周波電源 4 7 をオンにする。このときの反応ガスの供給時間は、例えば図 7 に示すように、反応ガス及び Ar ガスの供給流量が同じ場合に、第 1 の区画領域 Z 1 への供給時間が最も短く、第 3 の区画領域 Z 3 に向かうほど供給時間が長くなるように制御される。こうして、当該処理空間 4 0 の反応ガスである O₂ ガスをプラズマ化し、このプラズマにより、ウエハ W に吸着された前駆体が酸化され、S i O の層が反応生成物として形成される（ステップ S 1 3）。

10

【 0 0 5 0 】

然る後、高周波電源 4 7 をオフにすると共に、バルブ V 3 1 ~ V 3 3 を閉じ、処理空間 4 0 におけるプラズマの形成及び反応ガスの供給を停止する。引き続き Ar ガスの供給を続けることにより、処理空間 4 0 に残留している反応ガス及び失活したプラズマの活性種を Ar ガスによりパージして、当該処理空間 4 0 から除去する（ステップ S 1 4）。このように、反応ガス供給部 6 0 は、反応ガスの供給時間帯には、キャリアガスである Ar ガスと反応ガスの混合ガスを供給し、反応ガスの供給時間帯以外には Ar ガスの供給を継続するように構成されている。これにより、処理ガス供給路 5 1 ~ 5 3、前駆体供給路 5 4 1 ~ 5 4 3、反応ガス供給路 5 6 1 ~ 5 6 3 への前駆体や反応ガスの逆流が防止される。

20

【 0 0 5 1 】

次いで、再びバルブ V 1 1 ~ V 1 3 を開き、既述のように、ウエハ W に前駆体を供給して、上記のステップ S 1 1 を行う。これらステップ S 1 1 ~ S 1 4 の一連のステップにより成膜の 1 サイクル R C が実行され、このサイクル R C が設定回数繰り返して行われることで、S i O の層をウエハ W の表面に積層して、所定の膜厚の S i O 膜を形成する。ステップ S 1 1 ~ S 1 4 が設定回数繰り返されると、載置部 3 1 が下降し、処理容器 1 1 への搬入時とは逆の手順で、ウエハ W の処理容器 1 1 からの搬出が行われて、成膜処理が終了する。

30

【 0 0 5 2 】

以上における A L D による S i O 膜の成膜方法は一例であり、ステップ S 1 2 とステップ S 1 3 との間に、プラズマ化されていない O₂ ガスのみが流れるステップを挿入してもよい。この場合には、前駆体の供給 パージガスの継続供給 O₂ ガスの供給 O₂ ガスの供給及びプラズマの生成による S i O の生成 パージガスの継続供給により 1 つの成膜サイクルが実施される。

また、成膜処理の間、反応ガスである O₂ ガスを常時供給するものであってもよい。この場合には、O₂ ガス、パージガスを連続的に供給し、前駆体の供給 O₂ ガス、パージガスの継続供給 プラズマの生成による S i O の生成 O₂ ガス、パージガスの継続供給により 1 つの成膜サイクルが実施される。この例において前駆体の供給時には、前駆体、キャリアガス、パージガス、O₂ ガスの混合ガスが原料ガスとなる。従って、原料ガス中の前駆体の分圧は、前駆体、キャリアガス、O₂ ガスの混合比率により調整できる。

40

【 0 0 5 3 】

（実施形態の効果）

上述の実施形態では、前駆体として 1 つのアミノ基を有するアミノシランを選択し、1 サイクルの中で割り当てられた前駆体の供給時間は、ウエハ W への前駆体の吸着量が飽和に達する時間（飽和吸着時間）未満に設定されている。このため、既述のように、ドーズ量の変化分に対する膜厚の変化分を大きく維持し、膜厚の制御性を高めることができる。

【 0 0 5 4 】

50

また、前駆体を供給する工程では、ウエハWの複数の吸着領域のうち、少なくとも2つの吸着領域の間で、前駆体の供給時間が相違するように設定されている。こうして、図8に示すように、前駆体と反応ガスは、ウエハWの中央部が最も短く、周縁部に向かうほど長くなるように、供給時間が制御される。これにより、図9に示すように、ウエハ面内において、中央部に比べて周縁部の膜厚が厚い膜厚分布を備えたSiO膜を形成できる。このように、ウエハWの吸着領域への前駆体の供給時間を変えることにより、ウエハWに供給される前駆体の量が変化する。これにより、供給時間が長い領域は膜厚が大きく、供給時間が短い領域は膜厚が小さくなり、膜厚分布の制御を行うことができる。

【0055】

また、前駆体を供給する工程では、ウエハWの複数の吸着領域のうち、少なくとも2つの吸着領域の間で、供給時間が同じである場合に、単位面積あたりの前駆体の供給流量が相違するようにして、膜厚分布を制御してもよい。この供給流量は、各区画領域Z1～Z3から吐出されるガスの吐出時間が同じである場合に、前記ガス中の前駆体の分圧（濃度）を変化させることにより調整が可能である。この結果、ウエハW側では、単位面積当たりの前駆体の質量流量 $[mg/cm^2 \cdot 秒]$ が調整される。

【0056】

さらに、上述の実施形態におけるガス吐出部4には、ガス吐出孔45の配列領域をウエハWの径方向に対応させて同心状に複数に区画され、かつ互いに独立してガスを吐出できる複数の区画領域が形成されている。このため、各区画領域に個別に前駆体を供給できるので、区画領域毎に前駆体の吐出流量や吐出時間を独立して制御できる。これにより、ウエハWの面内において、前駆体の供給流量や供給時間を変化させることができるので、薄膜の膜厚分布の制御が容易になる。

【0057】

（薄膜の他の例）

続いて、本実施形態の手法により形成される薄膜の膜厚分布制御の他の例について、図10を参照して説明する。この例の薄膜は、ウエハW上に平坦な膜S1と、ウエハW面内において、例えば中央部の膜厚が周縁部よりも厚い膜厚分布の膜S2と、を積層したものである。この例には、まず、ウエハW上に膜厚分布が平坦な膜S1をALD法により成膜した後（第1の成膜工程）、膜厚分布が中央高な膜S2をALD法により成膜する（第2の成膜工程）。これら第1及び第2の成膜工程においても、上述の成膜装置1において、前駆体の供給 パージ 反応ガスの供給 パージよりなる成膜サイクルを設定回数繰り返して、夫々所定の膜厚のSiO膜を成膜する。

【0058】

本例では、例えば第2の成膜工程において、前駆体の供給ステップでは、飽和吸着時間未満になるように反応ガスの供給を行う。第1の成膜工程では、ウエハWの複数の吸着領域に対して、単位面積あたりの前駆体の供給流量及び供給時間を互いに揃えるように、前駆体を供給する。また、例えば反応ガスの供給ステップにおいても、ウエハWの複数の吸着領域に対して、単位面積あたりの反応ガスの供給流量及び供給時間を互いに揃えるように、反応ガスを供給する。これにより、ウエハW面内に一様にSiOが堆積していき、平坦なSiO膜が成膜される。

【0059】

第2の成膜工程において、前駆体の供給ステップでは、ウエハWの複数の吸着領域に対して、単位面積あたりの前駆体の供給流量、供給時間の少なくとも一方が相違するように、前駆体を供給する。例えば供給流量を変える場合には、前駆体の供給時間が同じである場合において、第1の区画領域Z1からの吐出流量を最も多くし、第3の区画領域Z3からの吐出流量を最も少なくする。また、例えば供給時間を変える場合には、前駆体の供給流量が同じである場合において、第1の区画領域Z1からの吐出時間を最も長くし、第3の区画領域Z3からの吐出時間を最も短くする。

【0060】

反応ガスの供給ステップにおいては、ウエハWの複数の吸着領域に対して、例えば単位面

10

20

30

40

50

積あたりの供給流量及び供給時間を、前駆体と同様に互いに相違するように供給する。こうして成膜されたS i O膜は、図10に示すように、ウエハWの上に平坦なS i O膜S1が形成され、その上に膜厚分布が中央高なS i O膜S2が形成されたものになる。そしてこのとき、前駆体として1つのアミノ基を有するアミノシランが選択され、さらに飽和吸着時間未満の供給時間で前駆体の供給を行う区画領域Z1～Z3が含まれていることにより、良好な膜厚の制御性を得ることができる。

【0061】

以上において、第1の実施形態では、前駆体を供給するにあたり、ウエハWの複数の吸着領域のうちの少なくとも2つの吸着領域の間で、単位面積あたりの供給流量、供給時間の両方を相違させるようにしてもよい。また、ウエハWの複数の吸着領域のうちの一部の吸着領域について、飽和吸着時間以上となる供給時間にて前駆体を供給してもよい。当該吸着領域では、最大膜厚の薄膜を確実に成膜することができる。さらに、反応ガスについては、必ずしもウエハWの複数の吸着領域のうちの少なくとも2つの吸着領域の間で、単位面積あたりの供給流量、供給時間の少なくとも一方を相違させる必要はない。

【0062】

[第2の実施形態]

続いて、本開示の成膜装置の第2の実施形態について、図11を参照して説明する。この実施形態の成膜装置1aが第1の実施形態の成膜装置1と異なる点は、ガス吐出部4aのガス拡散空間43が区画されていないことである。ガス吐出部4aの天板部材41内には、前駆体及び反応ガスを供給するための処理ガス供給路5aと、パージガスを供給するためのパージガス供給路6aと、が形成される。

【0063】

処理ガス供給路5aは、バルブV1a、流量調整部M1aを備えた前駆体供給路54aにより、前駆体(PE)の供給源54に接続される。また、処理ガス供給路5aは、前駆体供給路54a、キャリアガス供給路55aにより、キャリアガス(Ar)の供給源55に接続される。キャリアガス供給路55aには、キャリアガス供給用のバルブV2a、流量調整部M2aが夫々設けられる。

【0064】

さらに、処理ガス供給路5aは、バルブV3a、流量調整部M3aを備えた反応ガス供給路56aにより、反応ガス(O₂)の供給源56に接続される。また、処理ガス供給路5aは、反応ガス供給路56a、キャリアガス供給路55bにより、キャリアガスの供給源55に接続される。キャリアガス供給路55bには、夫々キャリアガス供給用のバルブV4a、流量調整部M4aが設けられる。

【0065】

この例では、処理ガス供給路5a、前駆体供給路54a、バルブV1a、流量調整部M1a及び前駆体の供給源54により前駆体供給部50aが構成される。また、処理ガス供給路5a、反応ガス供給路56a、バルブV3a、流量調整部M3a、反応ガスの供給源56により反応ガス供給部60aが構成される。パージガス供給路6aは、バルブV5a、マスフローコントローラM5aを介してArガスの供給源55に夫々接続されている。各バルブ及び流量調整部は、制御部10により動作が制御される。その他の構成は、第1の実施形態の成膜装置1と同様であり、同じ構成部材には同符号を付し、説明を省略する。

【0066】

(成膜装置1aにおいて実施される成膜方法)

続いて、成膜装置1aにおいて実施される本開示の成膜方法の一例について説明する。この実施形態の成膜方法は、例えば膜厚の厚さ方向の特性の制御を行うものである。第1の実施形態と同様に、処理容器11内の載置部31に受け渡されたウエハWに対して、前駆体の供給、パージ、O₂ガスを供給し、O₂ガスをプラズマ化して反応生成物を生成、パージ、よりなる成膜サイクルを繰り返して行う。

【0067】

前駆体は1つのアミノ基を有するアミノシランが用いられ、多数回実施されるサイクルの

10

20

30

40

50

中の一部にて、１サイクルの中で割り当てられた前駆体の供給時間は、飽和吸着時間未満に設定される。そして、例えば予め設定された回数のサイクルを行った後、前駆体を供給するステップにおいて、前駆体の供給流量を変えて、既述の成膜サイクルを繰り返して行う。

【００６８】

これにより、前駆体の供給流量の変化前と変化後では、１サイクルあたりの前駆体の吸着量が変化するので、薄膜の厚さ方向に沿って特性（例えば膜密度）が変化するＳｉＯ膜を形成することができる。この例においても、前駆体として１つのアミノ基を有するアミノシランを選択し、１サイクルの中で割り当てられた前駆体の供給時間は、飽和吸着時間未満に設定されている。このため、厚さ方向に沿った薄膜の特性分布の制御性を高めることができる。

10

【００６９】

[第３の実施形態]

本開示は、前駆体及び反応ガスを交互に供給するサイクルを複数繰り返して基板に薄膜を形成するにあたり、前駆体と反応ガスとを熱エネルギーにより反応させる熱ＡＬＤを実施する成膜装置にも適用可能である。この実施形態の成膜装置１ｂを図１２に示す。この実施形態の成膜装置１ｂが第２の実施形態の成膜装置１ａと異なる点は、反応ガスをプラズマ化するプラズマ生成機構が設けられていないことである。このため、シャワープレート４２に高周波電源が接続されておらず、載置部３１に電極板が設けられていない。その他の構成は、第２の実施形態の成膜装置１ａと同様であり、同じ構成部材には同符号を付し、説明を省略する。

20

【００７０】

（成膜装置１ｂにおいて実施される成膜方法）

この成膜装置１ｂにおいては、ウエハＷを例えば載置部３１に設けられた図示しない加熱機構により、常時、前駆体と反応ガスとが反応する温度に加熱する。そして、プラズマを生成する代わりにウエハＷを加熱してＡＬＤを行う以外は、第２の実施形態の成膜装置１ａと同様の成膜方法が実施される。また、反応ガスとしてＯ３ガスを用い、前駆体とＯ３ガスとを熱エネルギーにより反応させるようにしてもよい。従って、処理容器１１内の載置部３１に受け渡され、加熱されたウエハＷに対して、前駆体の供給、パージ、反応ガスを供給し、熱エネルギーによる反応生成物の生成、パージ、よりなる成膜サイクルを繰り返し、目標膜厚の薄膜を成膜する。

30

【００７１】

この例においても、前駆体として１つのアミノ基を有するアミノシランを選択し、１サイクルの中で割り当てられた前駆体の供給時間は、飽和吸着時間未満に設定されている。このため、膜厚の制御性を高めることができる。また、第２の実施形態と同様に、薄膜の厚さ方向に沿って特性が異なる薄膜を形成することができる。

【００７２】

以上において、この成膜装置１ｂでは、ガス吐出部４に、第１の実施形態と同様に区画領域を形成し、少なくとも２つの区画領域の間で単位面積あたりの前駆体の供給流量、供給時間の少なくとも一方を相違させるようにしてもよい。この場合には、熱エネルギーを利用したＡＬＤにて、ウエハの径方向における膜厚の制御性を高め、所望の膜厚分布を備えた薄膜を形成することができる。

40

【００７３】

本開示において、成膜対象はシリコン基板に限らず、例えばＳｉＮＨ膜にＳｉＮＯ膜を形成する成膜処理に本開示の手法を適用してもよい。この場合は、前駆体として、１つのアミノ基を有するアミノシランよりなる前駆体と、反応ガスとして、例えばＯ２ガスなどの酸化ガスを用いる。そして、ＳｉＮＨ膜に前駆体を吸着させ、Ｏ２ガスのプラズマ化により得たプラズマ活性化酸素によって前駆体を酸化することでＳｉＮＯ膜を形成する。

【００７４】

また、シリコン基板に対して、前駆体として、１つのアミノ基を有するアミノシランより

50

なる前駆体と、反応ガスとしてアンモニア (NH_3) ガスを用いて、ALDによりSiN膜を形成する場合にも本開示の手法が適用できる。さらに、前駆体として1つのハロゲン基を備えたシランを用い、前駆体が基板に供給する工程の前駆体の供給時間を、飽和吸着時間未満にするようにしてもよい。

【0075】

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

【0076】

(評価試験)

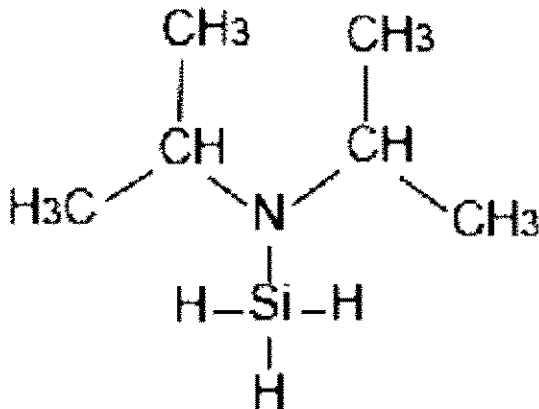
本開示に関連して行われた評価試験について説明する。上記の図11に示すガス吐出部4を備えた成膜装置1aにおいて、前駆体として後述のアミノシラン、反応ガスとして O_2 ガスを用いて、既述のALDプロセスによりウエハWにSiO膜を成膜した。前駆体の供給流量を一定とし、1サイクル当たりの供給時間を変えたときの、SiO膜の成膜速度(GPC: /cycle)を求めた。成膜条件は、圧力2 Torr、ウエハW温度100とした。

【0077】

実施例(Ex1)としてDIPAS(化1)、比較例1(Com1)としてBDEAS(化2)、比較例2(Com2)として3DMAS(化3)を用いて同様に評価した。実施例、比較例1、2はいずれもアミノシランであり、実施例のDIPASは1つのアミノ基、比較例1のBDEASは2つのアミノ基、比較例2の3DMASは3つのアミノ基を夫々有している。

【0078】

【化1】



10

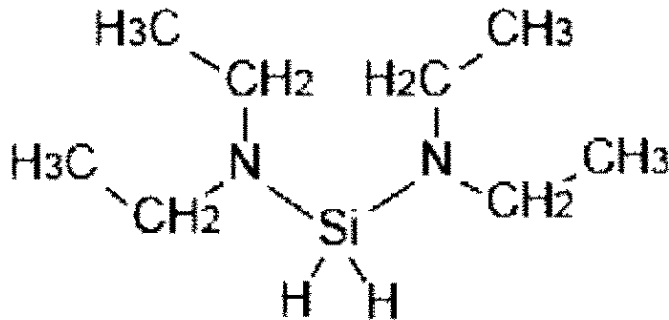
20

30

40

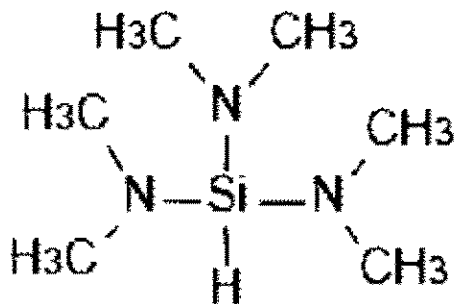
50

【化 2】



10

【化 3】



20

30

【0079】

成膜の結果を図13に示す。図13中横軸は1サイクルにおける供給時間 T_s 、縦軸GPCは膜の成膜速度(/ cycle)であり、実施例はEx1、比較例1はCom1、比較例2はCom2として、夫々データを示している。

【0080】

このように、前駆体の種類により、供給時間の増加分に対する成膜速度の増加分を示す供給時間 成膜速度曲線の形状が大きく異なることが認められた。また、実施例1(Ex1)の曲線は、最も形状変化が急峻であり、供給時間の変化分に対する成膜速度の変化分が大きいことが確認された。これにより、実施例1のように、1つのアミノ基を有するアミノシランを前駆体として選択することによって、アミノ基が複数のアミノシランを用いる場合に比べて、膜厚の制御性が高いことが理解される。

40

【0081】

また、この図13の各曲線によると、実施例Ex1では、前駆体の供給時間 T_s が0.8~1.2秒の期間において、単位時間あたりのGPCの増加分(以下、「GPC増加率」という)は、約0.09 / 秒である。これに対し、比較例Com1では、供給時間 T_s が0.8~1.2秒の期間のGPC増加率は約0.03 / 秒である。さらに、比較例2Com2では、供給時間 T_s が0.8~1.2秒の期間でGPC増加率が約0.04 / 秒である。このように、比較例Com1、Com2では、ドーズ量の増加に対するGPCの増加が実施例Ex1の半分以下の微増状態となってしまう。これら図13におけるこれらのデータから、供給時間を単位時間増加させたときの成膜速度の増加量が0.05 /

50

秒以下となる時間を「基板への前駆体の吸着量が飽和に達する時間（飽和吸着時間）未満」とみなしてもよい。

【符号の説明】

【 0 0 8 2 】

W	ウエハ	
1	成膜装置	
1 0	制御部	
1 1	処理容器	
3 1	載置部	
4	ガス吐出部	10
4 2	シャワープレート	
5 0	前駆体供給部	
6 0	反応ガス供給部	

20

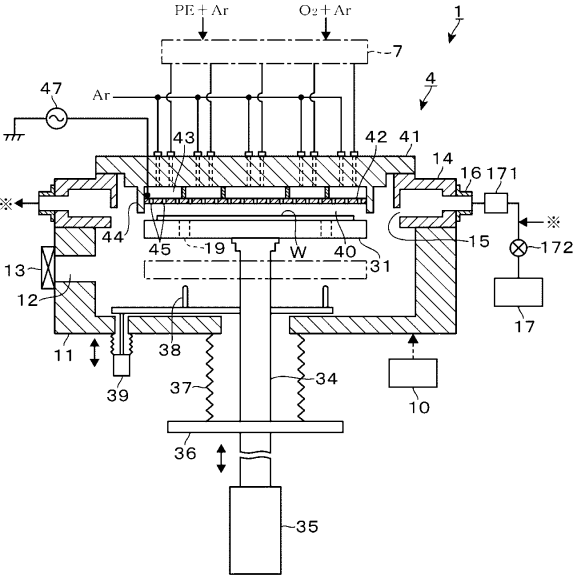
30

40

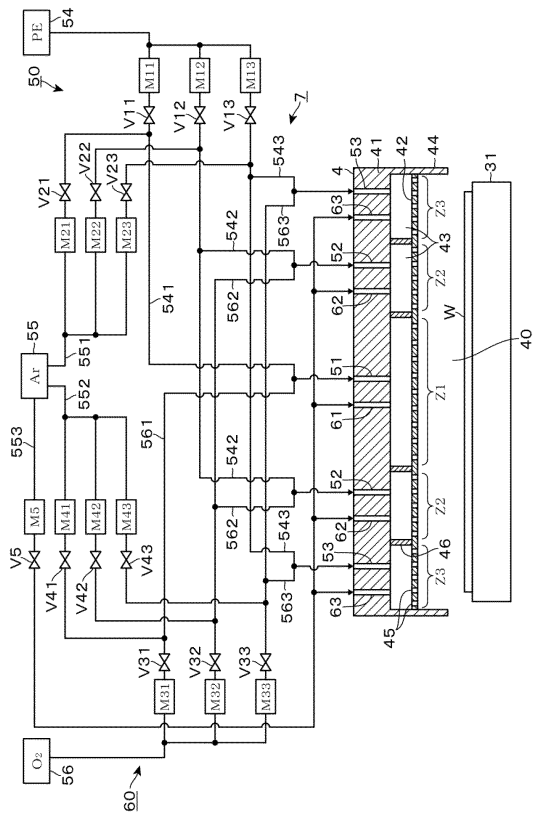
50

【図面】

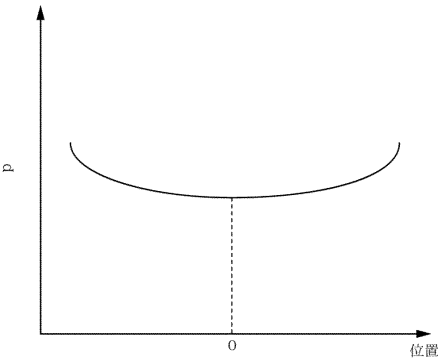
【図 1】



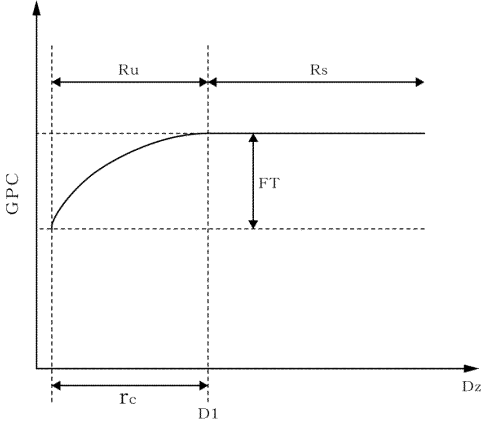
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

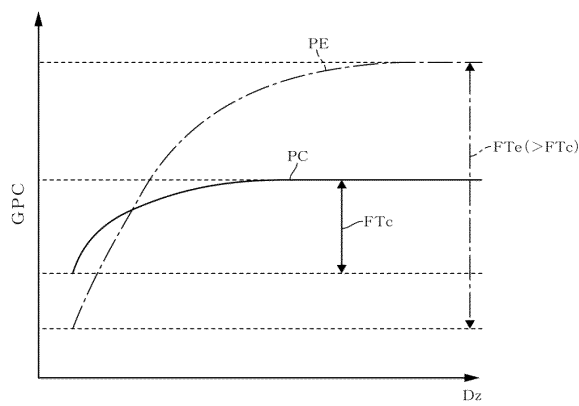
20

30

40

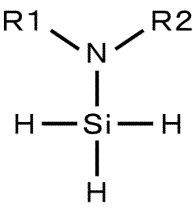
50

【図 5】



【図 6 A】

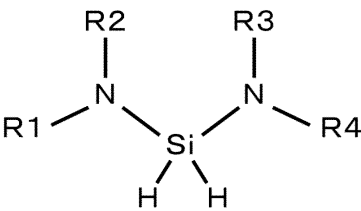
PE:



10

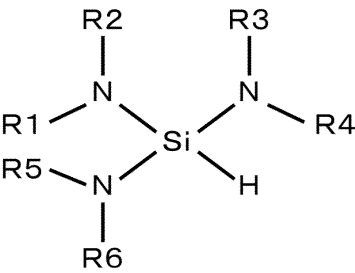
【図 6 B】

PC1:



【図 6 C】

PC2:



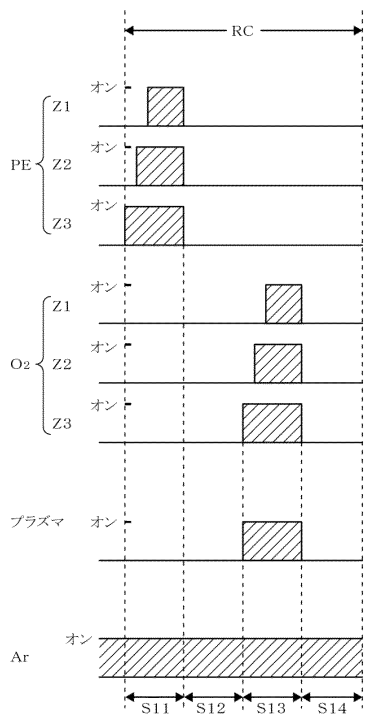
20

30

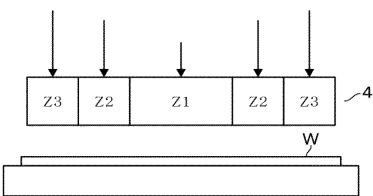
40

50

【図 7】



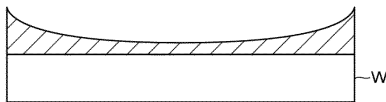
【図 8】



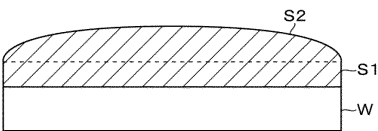
10

20

【図 9】



【図 10】

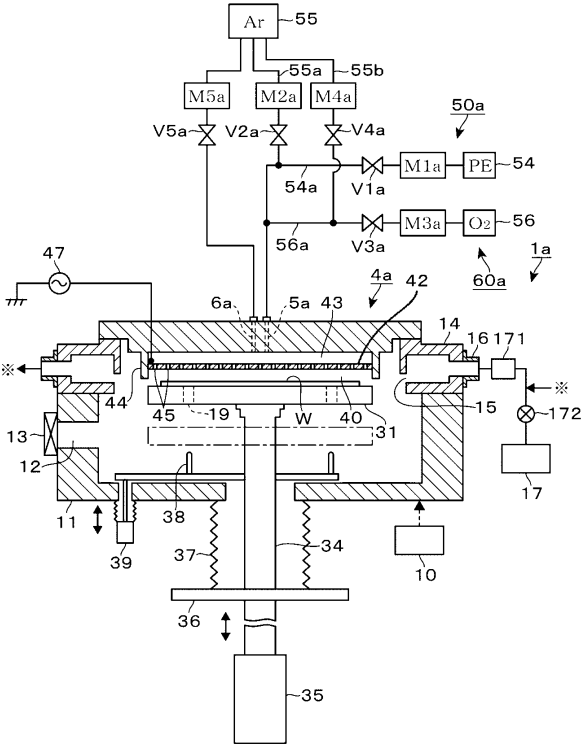


30

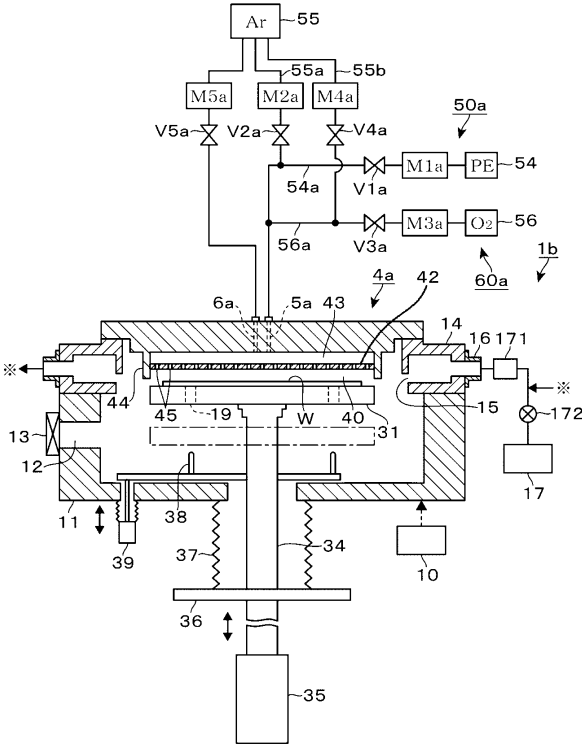
40

50

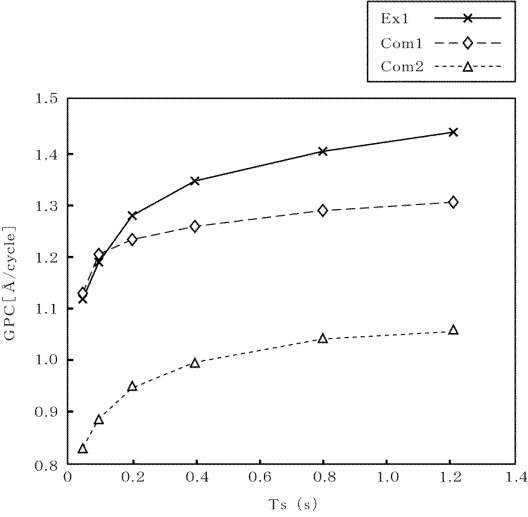
【図 1 1】



【図 1 2】



【図 1 3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
H 0 5 H 1/46 (2006.01) H 0 5 H 1/46 M

(56)参考文献 特開 2 0 1 8 - 0 6 1 0 0 7 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 5 8 5 9 1 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 1 5 2 5 5 4 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 L 2 1 / 3 1 6
C 2 3 C 1 6 / 4 2
C 2 3 C 1 6 / 5 0
C 2 3 C 1 6 / 4 5 5
H 0 1 L 2 1 / 3 1
H 0 5 H 1 / 4 6