



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I408247B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：099115860

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 18 日

(51)Int. Cl. : C23C16/40 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

C23C16/52 (2006.01)

(30)優先權：2009/06/17 日本

2009-143967

(71)申請人：東京威力科創股份有限公司 (日本) TOKYO ELECTRON LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：松本賢治 MATSUMOTO, KENJI (JP)；三好秀典 MIYOSHI, HIDENORI (JP)；伊藤仁 ITOH, HITOSHI (JP)；佐藤浩 SATO, HIROSHI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

JP 2008-300568A

US 2001/0002280A1

審查人員：周志浩

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：27 共 66 頁

(54)名稱

金屬氧化物膜之形成方法及成膜裝置

METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING METAL OXIDE FILM

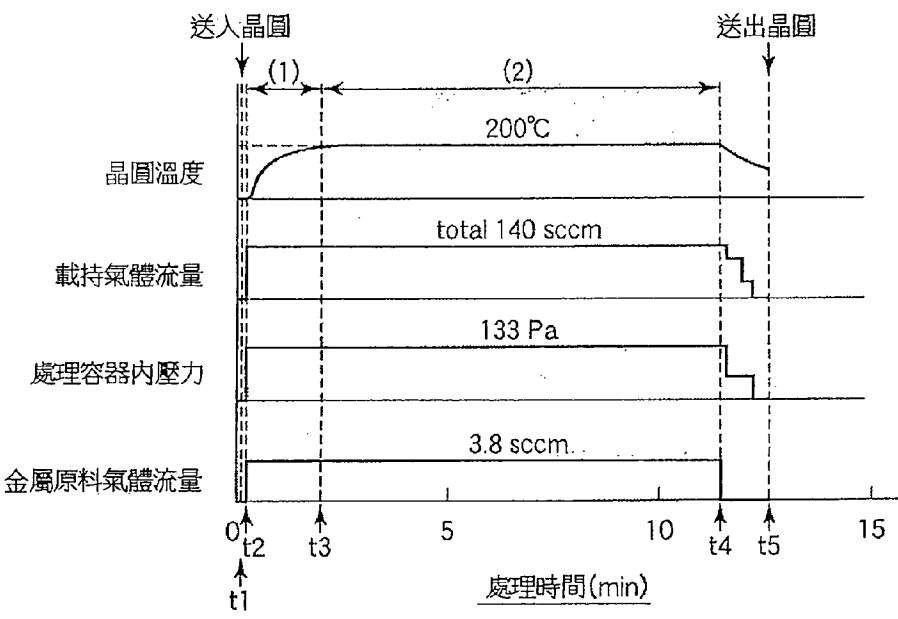
(57)摘要

本發明之課題為：提供即便如產生自限成長的金屬氧化物也能控制其膜厚的金屬氧化物膜之形成方法。

為解決上述課題，本發明具有：金屬原料氣體供給步驟(1)，在底層溫度到達金屬氧化物膜的成膜溫度之前，對底層表面供給金屬原料氣體；及金屬氧化物膜形成步驟(2)，使底層溫度成為成膜溫度以上，令對底層表面所供給的金屬原料氣體與底層表面的殘留水份二者進行反應，以在底層上形成金屬氧化物膜。

This invention provides a method for producing a metal oxide film capable of controlling the film thickness even though the metal oxide suffers from self-limitation.

The method includes a Step (1) to supply metal raw material gas to the surface of a base before the temperature of the base reaches a film formation temperature of the metal oxide film, and a Step (2) to form a metal oxide film on the base by reacting the metal raw material gas supplied to the surface of the base and residual water on the same surface after the temperature of the base is raised above the film formation temperature.



t1 . . . 將晶圓 W 載置到載置台 12 的時刻

t2 . . . 將金屬原料氣體與載持氣體一同供給到處理容器 11 內部的時刻

t3 . . . 晶圓 W 的溫度到達成膜溫度的時刻

t4 . . . 已經過成膜時間的時刻

t5 . . . 將晶圓 W 從處理容器 11 送往外部的時刻

圖 3

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099115860

※申請日：99.5.18

※IPC 分類：C23C 16/40 (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01)
C23C 16/52 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

金屬氧化物膜之形成方法及成膜裝置

METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING METAL OXIDE
FILM

二、中文發明摘要：

本發明之課題為：提供即便如產生自限成長的金屬氧化物也能控制其膜厚的金屬氧化物膜之形成方法。

為解決上述課題，本發明具有：金屬原料氣體供給步驟(1)，在底層溫度到達金屬氧化物膜的成膜溫度之前，對底層表面供給金屬原料氣體；及金屬氧化物膜形成步驟(2)，使底層溫度成為成膜溫度以上，令對底層表面所供給的金屬原料氣體與底層表面的殘留水份二者進行反應，以在底層上形成金屬氧化物膜。

三、英文發明摘要：

This invention provides a method for producing a metal oxide film capable of controlling the film thickness even though the metal oxide suffers from self-limitation.

The method includes a Step (1) to supply metal raw material gas to the surface of a base before the temperature of the base reaches a film formation temperature of the metal oxide film, and a Step (2) to form a metal oxide film on the base by reacting the metal raw material gas supplied to the surface of the base and residual water on the same surface after the temperature of the base is raised above the film formation temperature.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

t1～將晶圓 W 載置到載置台 12 的時刻

t2～將金屬原料氣體與載持氣體一同供給到處理容器 11 內部的時刻

t3～晶圓 W 的溫度到達成膜溫度的時刻

t4～已經過成膜時間的時刻

t5～將晶圓 W 從處理容器 11 送往外部的時刻

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於金屬氧化物膜之形成方法及成膜裝置。

【先前技術】

就防止金屬例如銅(Cu)從半導體裝置之內部金屬配線擴散的抗擴散膜(以下稱阻障層)的材料而言，金屬氧化物例如氧化錳受到注目。例如，專利文獻 1 記載有半導體裝置，其將利用熱 CVD(化學氣相沉積)法所形成氧化錳使用在銅配線的阻障層。

【專利文獻 1】日本特開 2008-300568 號公報

【發明內容】

<發明所欲解決之課題>

金屬氧化物膜之一種，即氧化錳膜可觀察到下述所謂「自限成長」的現象：當 CVD 製程中到達一定膜厚時，即使繼續使錳原料氣體流出，也幾乎不會再成長。

如此金屬氧化物膜的 CVD 製程中難以得到所希望之膜厚，而需要對金屬氧化物膜之成膜膜厚進行控制的技術。

本發明係有鑑於上述情形所設計，提供可控制膜厚的金屬氧化物膜之形成方法及成膜裝置。

<解決課題之手段>

為解決上述課題，依本發明第 1 態樣的金屬氧化物膜之形成方法係用以在底層上形成金屬氧化物膜，其具有：金屬原料氣體供給步驟(1)，在該底層之溫度到達該金屬氧化物膜的成膜溫度之前，對該底層之表面供給金屬原料氣體；及金屬氧化物膜形成步驟(2)，使該底層之溫度成為該成膜溫度以上，令對該底層之表面所供給的該金屬原料氣體，與該底層

之表面的殘留水份及/或該底層之表面的 OH 基進行反應，以在該底層上形成該金屬氧化物膜。

依本發明第 2 態樣的金屬氧化物膜之形成方法係用以在底層上形成金屬氧化物膜，其具有：金屬原料吸附步驟(3)，於該底層之溫度在金屬原料氣體之凝聚溫度以下的情況，對該底層之表面供給該金屬原料氣體，使該金屬原料氣體凝聚為金屬原料，而使該金屬原料吸附在該底層之表面；及金屬氧化物膜形成步驟(4)，使該底層之溫度成為該金屬氧化物膜之成膜溫度以上，令吸附在該底層之表面的該金屬原料，與該底層之表面的含水份及/或羥基的殘留水份二者進行反應，以在該底層上形成該金屬氧化物膜。

依本發明第 3 態樣的成膜裝置係用以在底層上將金屬氧化物膜成膜，該成膜裝置具有：處理室，用來收納待處理體，該待處理體具有供形成該金屬氧化物膜之底層；處理氣體供給機構，將供處理使用的氣體供給到該處理室內；加熱裝置，用來對該處理室內所收納的該待處理體進行加熱；及控制器，用來控制該處理氣體供給機構及該加熱裝置；其中該控制器控制該處理氣體供給機構及該加熱裝置以實施依第 1 態樣的金屬氧化物膜之形成方法的步驟(1)及步驟(2)。

依本發明第 4 態樣的成膜裝置係用以在底層上將金屬氧化物膜成膜，該成膜裝置具有：處理室，用來收納待處理體，該待處理體具有供形成該金屬氧化物膜之底層；處理氣體供給機構，將供處理使用的氣體供給到該處理室內；加熱裝置，用來對該處理室內所收納的該待處理體進行加熱；及控制器，用來控制該處理氣體供給機構及該加熱裝置；其中該控制器控制該處理氣體供給機構及該加熱裝置以實施依第 2 態樣的金屬氧化物膜之形成方法的步驟(3)及步驟(4)。

依本發明第 5 態樣的成膜裝置係用以在底層上將金屬氧化物膜成膜，該成膜裝置具有：第 1 及第 2 處理室，用來收納待處理體，該待處理體具有供形成該金屬氧化物膜之底

層；第 1 處理氣體供給機構，將供處理使用的氣體供給到該第 1 處理室內；第 2 處理氣體供給機構，將供處理使用的氣體供給到該第 2 處理室內；加熱裝置，用來對該第 2 處理室內所收納的該待處理體進行加熱；及控制器，用來控制該第 1 處理氣體供給機構、該第 2 處理氣體供給機構及該加熱裝置；其中該控制器控制該第 1 處理氣體供給機構以實施依第 2 態樣的金屬氧化物膜之形成方法的步驟(3)，並且控制該第 2 處理氣體供給機構及該加熱裝置以實施依第 2 態樣的金屬氧化物膜之形成方法的步驟(4)。

<發明之效果>

依本發明，可提供能控制膜厚的金屬氧化物膜之形成方法及成膜裝置。

【實施方式】

<實施發明之最佳形態>

以下參照圖式，說明本發明之實施形態。又，全部圖式係在共通的部份附加共通的參照符號。

(第 1 實施形態)

(裝置構成)

圖 1 係概略顯示可實施依本發明第 1 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法的成膜裝置一例的剖面圖。本例中，作為成膜裝置之一例，例示在待處理基板例如半導體晶圓(以下稱晶圓)上，將金屬氧化物例如氧化錳成膜的熱 CVD 裝置；但待處理基板既不限於半導體晶圓，也不限於熱 CVD 裝置。

如圖 1 所示，熱 CVD 裝置 10 包含處理容器(處理室)11。處理容器 11 內設有水平載置晶圓 W 的載置台 12，且載置台 12 內設有成為晶圓 W 之調溫機構的加熱器 12a。加熱器 12a 為控制其溫度，設有未圖示的溫度測定機構(例如熱電偶)。又，載置台 12 設有利用升降機構 12b 可任意升降的 3 支升降銷 12c(為方便起見而僅圖示 2 支)，並利用該升降銷 12c 使晶

圓 W 升降，而於未圖示的晶圓運送機構與載置台 12 之間傳遞晶圓 W。

處理容器 11 之底部連接排氣管 13 的一端，且排氣管 13 的另一端連接有排氣裝置 14。處理容器 11 之側壁形成有利用閘閥 G 進行開閉的運送口 15。

處理容器 11 之頂棚部設有與載置台 12 對向的氣體噴淋頭 16。氣體噴淋頭 16 包含氣體室 16a，被輸送到氣體室 16a 的氣體從複數之氣體噴吐孔 16b 朝處理容器 11 內供給。氣體噴淋頭 16 連接著金屬原料氣體供給配管系 17，該金屬原料氣體供給配管系 17 將金屬原料氣體例如含有機金屬化合物的氣體導入氣體室 16a。

Mn 原料氣體供給配管系 17 包含原料氣體供給路徑 17a，且原料氣體供給路徑 17a 之上游連接有原料儲存部 18。原料儲存部 18 儲存有金屬原料，例如有機金屬化合物。本例中，作為有機金屬化合物，環戊二烯基系的有機金屬化合物例如含有金屬錳(Mn)的 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ (雙乙基環戊二烯錳)以液體狀態儲存。 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 為錳前驅物。又，原料儲存部 18 連接有氣泡產生(bubbling)機構 19。

氣泡產生機構 19 係包含例如下列部份而構成：氣泡產生用氣體儲存部 19a，儲存有氣泡產生用氣體；供給管 19b，將氣泡產生用氣體引導至原料儲存部 18；質量流量控制器(MFC)19c，對流通於供給管 19b 中的氣泡產生用氣體之流量進行調節；及閥 19d。氣泡產生用氣體之例有氬(Ar)氣、氫(H_2)氣及氮(N_2)氣等。供給管 19b 之一端配置於原料儲存部 18 所儲存的金屬原料液體，於本例係配置在 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 中。藉由從供給管 19b 噴出氣泡產生用氣體，使金屬原料液體汽化而產生氣泡。汽化的金屬原料氣體本例為汽化的 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 係經由原料氣體供給路徑 17a，及進行原料氣體供給路徑 17a 之開閉的閥 17b，供給到氣體噴淋頭 16 的氣體室 16a。

又，在閥 17b 與原料儲存部 18 之間，連接有連接於排氣

裝置 14 的預流管線 20，且預流管線 20 設有閥 20a。藉由將閥 17b 關閉，並打開閥 20a，以使金屬原料氣體流出到預流管線 20，直到金屬原料氣體的氣泡產生流量穩定為止。於氣泡產生流量穩定，且到達金屬原料氣體的供給時間點時，反過來將閥 20a 關閉，並打開閥 17b，藉以使金屬原料氣體流出到原料氣體供給路徑 17a。

又，在閥 17b 與氣體噴淋頭 16 的氣體室 16a 之間，連接有吹掃機構 21。吹掃機構 21 係包含例如下列部份而構成：吹掃用氣體儲存部 21a，儲存有吹掃用氣體；供給管 21b，將吹掃用氣體引導至原料氣體供給路徑 17a；質量流量控制器 (MFC) 21c，對流通於供給管 21b 中的吹掃用氣體之流量進行調節；及閥 21d 與 21e。閥 21d 設在吹掃用氣體儲存部 21a 與質量流量控制器 21c 之間，而閥 21e 設在原料氣體供給路徑 17a 與質量流量控制器 21c 之間。吹掃用氣體之例有氬(Ar)氣、氫(H₂)氣及氮(N₂)氣等。在對原料氣體供給路徑 17a 的內部、氣體室 16a 的內部及又處理容器 11 的內部進行吹掃時，藉由將閥 17b 關閉，並打開閥 21d、21e，以使吹掃氣體經由供給管 21b 流出到原料氣體供給路徑 17a。又，吹掃用氣體也可使用作金屬原料氣體的氣泡產生用氣體。亦即，氣泡產生用氣體儲存部 19a 與吹掃用氣體儲存部 21a 也可為共通的構成。又，以下將吹掃用氣體、氣泡產生用氣體及後述壓力調整用氣體統一表記為載持氣體。

為防止金屬原料氣體凝聚，處理容器 11、排氣管 13、閘閥 G、氣體噴淋頭 16、金屬原料氣體供給配管系 17(包含 17a、17b)、原料儲存部 18、預流管線 20(包含 20a)、供給管 21b 及閥 21e 在室溫到 150℃ 的範圍內可控制為任意溫度。本次如後所述，所使用的金屬原料為(EtCp)₂Mn，由於在 50~70℃ 左右有凝聚之虞，因此該等構件的溫度設定採 80℃。

又，為進行壓力控制，在處理容器 11 設置壓力計，並在排氣管 13 設有壓力控制閥，但在此省略其圖示。

控制部 22 對熱 CVD 裝置 10 進行控制，且該控制部 22 係包含製程控制器 23、使用者介面 24 及記憶部 25 而構成。使用者介面 24 包含：鍵盤，製程管理者為管理熱 CVD 裝置 10，而進行指令的輸入操作等；及顯示器，將熱 CVD 裝置 10 的運轉狀況視覺化而顯示等。記憶部 25 存放著處方，該處方儲存有用來藉由控制器 23 之控制而實現熱 CVD 裝置 10 之處理的控制程式或驅動條件資料等。該處方係由來自使用者介面 24 的指示依所需而從記憶部 25 叫出，並在控制器 23 執行，藉以對熱 CVD 裝置 10 進行控制。又，處方係利用存放在例如 CD-ROM(唯讀光碟)、硬碟、快閃式記憶體等之電腦可讀取之記憶媒體的狀態者，或者也可從其他裝置經由例如專用電線隨時傳送而利用。

本例中，於控制器 23 之控制下，依序實施依據以下所說明金屬氧化物膜之形成方法的處理。

(金屬氧化物膜之形成方法)

接著，說明依本發明第 1 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法的一例。

本例中，揭示在晶圓 W(例如矽晶圓)上所形成 TEOS(四乙氧基矽烷)膜之上形成金屬氧化物膜即例如氧化錳膜的例子。

圖 2 係顯示試樣之剖面例的剖面圖。

如圖 2 所示，試樣係在晶圓 W 上形成有 TEOS 膜 101 者。以試樣之 TEOS 膜 101 為底層，在 TEOS 膜 101 上形成氧化錳膜。本例中係如下述進行。

圖 3 係顯示晶圓溫度、載持氣體流量、處理容器內壓力及金屬原料氣體流量之控制例的時序圖。

如圖 3 所示，本例中具有：金屬原料氣體供給步驟(1)，在晶圓 W 之溫度到達氧化錳膜的成膜溫度之前，對 TEOS 膜 101 之表面供給金屬原料氣體，例如錳前驅物即 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體；及金屬氧化物膜形成步驟(2)，使晶圓 W 之溫度成為氧化

錳膜之成膜溫度以上，令對 TEOS 膜 101 之表面所供給的 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體，與 TEOS 膜 101 之表面的殘留水份二者進行反應，以在 TEOS 膜 101 上形成氧化錳膜。

又，成膜溫度可於金屬原料氣體之凝聚溫度以上而未達於金屬原料氣體之分解溫度的範圍內任意設定。例如，金屬原料氣體為 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體時，可於 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體之凝聚溫度即 70°C 以上而未達於 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體之熱分解溫度 400°C 的範圍內任意設定。

具體而言，將形成有 TEOS 膜 101 的晶圓 W 送入至處理容器 11 內，並將晶圓 W 載置到載置台 12(時刻 t_1)。接著，利用加熱器 12a 使晶圓 W 升溫到成膜溫度，本例為升溫到 200°C 。實際上，加熱器 12a 之設定溫度維持於一定，當室溫左右的晶圓 W 被載置到載置台 12 時，由於從載置台 12 到晶圓 W 的熱傳導，而使晶圓 W 的溫度隨時間上升。第 1 實施形態中，從升溫中開始將金屬原料氣體本例為 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體，與載持氣體本例為氬(Ar)氣一同供給到處理容器 11 的內部(時刻 t_2)。又，處理容器 11 內部的壓力於本例中係與開始升溫以及開始供給金屬原料氣體同時，升壓到 133Pa。此係用來提高對晶圓 W 的傳熱效率。當晶圓 W 的溫度到達成膜溫度後(時刻 t_3)，就維持成膜溫度，經過既定之成膜時間。當經過成膜時間後(時刻 t_4)，便停止加熱晶圓 W，也停止供給金屬原料氣體，並且本例中還階段性降低載持氣體的流量以及壓力。當處理容器 11 內部的壓力下降到能送出晶圓 W 的壓力後，就使晶圓 W 離開載置台 12，並將晶圓 W 從處理容器 11 送往外部(時刻 t_5)。

又，依使成膜時間從 6 秒變化到 60 分鐘所進行的其他成膜實驗，氧化錳膜的膜厚雖可觀察到些微的增加，但成膜時間 6 秒者與成膜時間 60 分鐘者並未觀察到顯著的差異。本例中，雖然成膜時間：步驟(2)之時間採 10 分鐘，但根據上述實驗結果，即便成膜時間在 10 秒以下也充足，且從壓低金屬原

料的成本，提高處理量，或防止處理容器內壁的污染等觀點，可縮短成膜時間，且反倒是如此進行較佳。

(成膜機制)

依第 1 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法中的成膜機制係顯示於圖 4A～圖 4C。

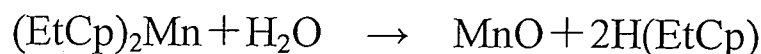
圖 4A 係顯示剛送入後之晶圓 W 的狀態。

如圖 4A 所示，在剛送入後，TEOS 膜 101 之表面殘留有水份及/或羥基(—OH)。以下，包括膜表面所殘留的水份及/或羥基(—OH)在內，均表記為殘留水份(殘留水份 102)。又，包括水份及/或羥基(—OH)的殘留水份也可改稱為物理吸附水及/或化學吸附水。

第 1 實施形態中，如圖 4B 所示，從晶圓 W 的溫度到達成膜溫度前開始，對 TEOS 膜 101 之表面供給金屬原料氣體，例如(EtCp)₂Mn 氣體。因此，TEOS 膜 101 之表面的殘留水份 102 與金屬原料氣體二者在晶圓 W 的溫度到達成膜溫度之前，即接觸而反應。於殘留水份 102 與金屬原料氣體二者反應的狀態下，藉由使晶圓 W 的溫度成為成膜溫度，而如圖 4C 所示，在 TEOS 膜 101 上形成金屬氧化物膜，本例為形成氧化錳膜 103。

又，氧化錳膜 103 的成膜反應式可認為係以下所示。

(與水反應的情形)



(與羥基反應的情形)



(比較例)

為作參考，將依比較例的金屬氧化物膜之形成方法的控制例的時序圖顯示於圖 5，將成膜機制顯示於圖 6A～圖 6D。

依比較例的金屬氧化物膜之形成方法與第 1 實施形態不同之處，係晶圓 W 的溫度到達成膜溫度，例如 200℃之後，才供給金屬原料氣體到處理容器 11 內。

依比較例的氧化錳膜之形成方法中，如圖 6A 所示，在剛送入後，TEOS 膜 101 之表面殘留有水份(殘留水份 102)。然而，在升溫步驟中，晶圓 W 升溫到例如 200°C。因此，如圖 6B 所示，殘留水份 102 從 TEOS 膜 101 之表面上蒸發。其結果，如圖 6C 所示，變成於 TEOS 膜 101 之表面幾乎無殘留水份 102 的狀態下，對 TEOS 膜 101 之表面供給金屬原料氣體，例如(EtCp)₂Mn 氣體。

於此種比較例中，金屬原料氣體幾乎未與殘留水份 102 反應，而如圖 6D 所示，TEOS 膜 101 上未形成金屬氧化物膜，本例中係未形成氧化錳膜；或者即使形成，也僅形成受限於自限成長作用之薄的氧化錳膜。於比較例中，也無法控制金屬氧化物的膜厚。

相對於此，依第 1 實施形態的形成方法，由於從晶圓 W 的溫度到達成膜溫度前開始，使 TEOS 膜 101 之表面的殘留水份 102 與金屬原料氣體二者接觸，因此能控制金屬氧化物膜的膜厚。詳細進行方式如以下所述。

(金屬氧化物膜的膜厚控制)

首先，金屬氧化物膜的膜厚可依據在開始供給金屬原料氣體之時點的底層表面之殘留水份 102 的量，而進行控制。

殘留水份 102 的量可依據在開始供給例如金屬原料氣體之時點的底層溫度，而進行控制。

而且，底層溫度可採用例如以下之第 1～第 4 底層溫度控制例，而進行控制。

(第 1 底層溫度控制例)

圖 7 係顯示第 1 底層溫度控制例的時序圖。

圖 7 中之曲線 I，係使處理容器 11 內的壓力成為 133Pa(=1Torr)，並使晶圓 W 上升到 200°C 時的晶圓 W 之升溫曲線。

如圖 7 所示，升溫前之晶圓 W 的溫度例如為室溫。晶圓 W 的溫度如升溫曲線 I 所示，從室溫向成膜溫度例如 200°C 上

升。隨著晶圓 W 的溫度上升，底層之溫度本例為 TEOS 膜 101 之溫度也上升。TEOS 膜 101 之表面的殘留水份 102 隨著 TEOS 膜 101 的溫度上升，而汽化並減少。如此殘留水份 102 的量可依晶圓 W 的升溫時間而改變。

例如，若將開始供給金屬原料氣體的時刻設定為與開始升溫同時(時刻 t11)，金屬原料氣體本例為 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體即與更多的殘留水份接觸。其結果，可形成膜厚較厚的金屬氧化物膜，本例為氧化錳膜。反之，當使開始供給金屬原料氣體的時刻從開始升溫延後為時刻 t12、t13、t14 時，則由於殘留水份 102 減少，故可形成膜厚較薄的氧化錳膜。

圖 8 係顯示金屬氧化物膜之膜厚對於供給金屬原料氣體前之升溫時間的相依性。

如圖 8 所示，隨著供給金屬原料氣體前的升溫時間拉長，而氧化錳膜的膜厚從約 4.0nm 開始變薄，且當超過約 300sec 時，無論升溫時間長短，膜厚大致一定於約 0.8nm(自限成長膜厚)。

又，氧化錳膜的膜厚係以透射性電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM)、及 X 光螢光分析裝置(X-Ray Fluorescence Spectrometer : XRF)所測定。

如上述，底層溫度可依據到開始供給金屬原料氣體為止的底層之加熱時間，而進行控制。另外，藉由對於到開始供給金屬原料氣體為止的底層之加熱時間進行控制，而能控制底層表面的殘留水份量，且可控制金屬氧化物膜的膜厚。

(第 2 底層溫度控制例)

圖 9 係顯示第 2 底層溫度控制例的時序圖。

如圖 9 所示，第 2 底層溫度控制例與第 1 底層溫度控制例不同之處，係處理容器 11 內的壓力。第 1 底層溫度控制例中，使處理容器 11 內的壓力成為 133Pa(=1Torr)，而第 2 底層溫度控制例中，使處理容器 11 內的壓力成為 13.3Pa(=0.1Torr)。

亦即，第 2 底層溫度控制例係藉由改變底層周圍的壓力，

本例為改變處理容器 11 內的壓力，以使得對底層本例為 TEOS 膜 101 的熱傳導率變化，而控制晶圓 W 的溫度。

當處理容器 11 內的壓力改變時，從加熱裝置例如加熱器 12a，對底層例如晶圓 W 上所形成 TEOS 膜 101 的熱傳導率改變。具體而言，當壓力高時，熱傳導率上升，而壓力低時，熱傳導率下降。利用此種現象，而控制晶圓 W 的升溫速度。本例中，如升溫曲線 II 所示，比起處理容器 11 內的壓力為 133Pa 的情形，藉由使處理容器 11 內的壓力成為 13.3Pa，而降低晶圓 W 的升溫速度。當晶圓 W 的升溫速度下降時，由於可抑制晶圓 W 產生急遽的溫度變化，因此在例如殘留水份之量必須作高精度控制的情形等，有其效益。

如上述，底層溫度也可依據到開始供給金屬原料氣體為止的底層周圍之壓力，而進行控制。其結果，與第 1 底層溫度控制例相同，能控制底層表面的殘留水份量，且可控制金屬氧化物膜的膜厚。

但是，由於最終的可達成晶圓溫度隨著改變處理容器內的壓力而變化(例如，雖然 133Pa 時晶圓溫度到達 200℃，但 13.3Pa 時晶圓溫度僅到達 190℃)，因此有必要適當修正加熱器 12a 的設定溫度。

(第 3 底層溫度控制例)

又，底層溫度可依據對底層進行加熱之加熱裝置與底層二者的距離，而進行控制。

圖 10A～圖 10C 係顯示第 3 底層溫度控制例的剖面圖。

圖 10A 係顯示晶圓 W 接觸到設有加熱裝置本例為設有加熱器 12a 之載置台 12 的狀態。圖 10B 係顯示令升降銷 12c 上升，使晶圓 W 離開載置台 12 些微之距離 d1 的狀態。圖 10C 係顯示令升降銷 12c 進一步上升，使晶圓 W 離開載置台 12 比距離 d1 大之距離 d2 的狀態。

圖 11 係顯示晶圓 W 與載置台 12 之距離和晶圓 W 之升溫速度二者的關係。

圖 11 所示之升溫曲線 III 表示圖 10A 所示情形，升溫曲線 IV 表示圖 10B 所示情形，升溫曲線 V 表示圖 10C 所示情形。如升溫曲線 III~IV 所示，晶圓 W 與載置台 12 二者的距離越擴大，越能使晶圓 W 的升溫速度放慢。

如上述，改變晶圓 W 與載置台 12 二者的距離，也能控制晶圓 W 的溫度，也就是底層即 TEOS 膜 101 的溫度。

但是，由於最終的可達成晶圓溫度隨著改變晶圓 W 與載置台 12 二者的距離而變化(例如，雖然圖 10A 時晶圓溫度到達 200℃，但圖 10B 時晶圓溫度僅到達 190℃)，因此有必要適當修正加熱器 12a 的設定溫度。

(第 4 底層溫度控制例)

又，底層溫度藉由變更底層周圍的氣體種類，也可進行控制。表 1 顯示氣體種類與 100℃ 時之熱傳導率二者的關係。
[表 1]

氣體種類	100℃ 時的熱傳導率 ($\times 10^{-2} \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
H ₂	21.18
He	17.77
N ₂	3.09
Ar	2.12
CO	3.04
CO ₂	2.23
Xe	0.70

如表 1 所示，熱傳導率依氣體種類而異。例如，100℃ 時的熱傳導率在導入 H₂ 氣體、He 氣體時高，導入 N₂ 氣體、Ar 氣體時低。利用如此依氣體種類而異的熱傳導率，而變更底層周圍的氣體種類，亦即導入處理容器內的氣體種類，也可控制底層溫度，例如晶圓 W 的溫度或晶圓 W 的升溫速度。

例如，由於 H₂ 氣體、He 氣體的熱傳導率比 N₂ 氣體、Ar

氣體高，因此在欲加快晶圓 W 的溫度上升時，將 H_2 氣體、He 氣體導入處理容器內；反之，在欲使晶圓 W 的溫度上升放緩時，將 N_2 氣體、Ar 氣體導入處理容器內。如此藉由變更底層周圍的氣體種類，也可控制底層溫度。

又，在氣體種類為例如表 1 所示 4 種氣體的情況，可單獨使用，也可混合 4 種氣體中的至少 2 種而使用。

而且，若改變氣體種類的混合比率，即也可形成表 1 所示熱傳導率以外的熱傳導率。若混合氣體種類，改變底層周圍之氣體種類的熱傳導率，便可賦予晶圓 W 的溫度或晶圓 W 的升溫速度各種幅度。

本實施形態中，已揭示 4 個控制例作為底層溫度控制例，但除了該等控制例以外，藉由增減對加熱器 12a 的電力供給量，以使晶圓 W 的升溫速度變化，或者改變載置台 12 的表面粗度，也可控制底層溫度。

(殘留水份量的其他控制例)

(其他控制例 1)

底層之殘留水份量除了如上述依據在開始供給金屬原料氣體之時點的底層溫度，而進行控制以外，也可依據底層厚度而加以控制。

底層例如 TEOS 膜 101 的內部有水份進入。當使晶圓 W 升溫，亦即使 TEOS 膜 101 升溫時，原本進入 TEOS 膜 101 之內部的水份就出來到表面。又，進入 TEOS 膜 101 之內部的水份的絕對量，取決於 TEOS 膜 101 的膜厚。

尤其，在此雖未圖示，比起進入具有較薄之膜厚的 TEOS 膜 101 的水份之絕對量，進入具有較厚之膜厚的 TEOS 膜 101 的水份之絕對量較多。因此，使例如晶圓 W 升溫時，出來到 TEOS 膜 101 之表面的水份量係採用具有較厚之膜厚的 TEOS 膜 101 時變多。考量出來到表面的水份量，而設定 TEOS 膜 101 的膜厚，藉此可控制水份量。

如上述，底層之殘留水份量可依據底層之厚度，本例為

依據 TEOS 膜 101 的厚度而進行控制。

(其他控制例 2)

又，底層之殘留水份量除了依據底層厚度以外，也可依據底層之露出面積而進行控制。

形成金屬氧化物膜時，金屬原料氣體接觸到底層，例如 TEOS 膜 101 的露出面。利用該露出面之露出面積的大小，也可控制底層之殘留水份量。若露出面積大，金屬原料氣體與殘留水份二者的接觸量就變多；若露出面積小，金屬原料氣體與殘留水份二者的接觸量就變少。

至於依露出面積之大小而控制殘留水份量的一例，雖未特別圖示，係例如形成在 TEOS 膜 101 之圖案的疏密。例如，TEOS 膜 101 為層間絕緣膜時，可考慮形成在該層間絕緣膜之溝槽、或孔洞、或溝槽與孔洞的疏密，而控制殘留水份量。例如，比起稀疏形成溝槽的情形，稠密形成溝槽的情形係 TEOS 膜 101 的露出面積較大。又，若稠密形成孔洞，TEOS 膜 101 之露出面積的大小，便依孔洞側面的面積、及露出孔底之 TEOS 膜以外的膜的露出面積，例如配線或電極用導電體之露出面積中何者較大而決定。當然，可考慮溝槽疏密與孔洞疏密兩者，而決定 TEOS 膜 101 之露出面積的大小。另外，形成在 TEOS 膜 101 的溝槽及孔洞，可舉例如配線用溝槽、電極用溝槽、介層洞及接觸洞。

如上述，底層之殘留水份量可依據底層之露出面積，本例為依據 TEOS 膜 101 的露出面積而進行控制。

(其他控制例 3)

而且，底層之殘留水份量也可依據底層之周圍所存在水份的量，而進行控制。

形成金屬氧化物膜時，底層例如晶圓 W 上所形成的 TEOS 膜 101 係收納於處理容器 11 中。依該處理容器 11 內之水份量的大小，亦即處理容器 11 內之水份分壓的高低，TEOS 膜 101 之表面的殘留水份量也會變化。若處理容器 11 內之水份

量多，TEOS 膜 101 之表面的殘留水份量就變多(或者殘留水份量的減少程度變少)；若處理容器 11 內之水份量少，TEOS 膜 101 之表面的殘留水份量就變少(或者殘留水份量的減少程度變多)。

至於依處理容器 11 內之水份量的大小而控制殘留水份量的一例，雖未特別圖示，係處理容器 11 具有用來測定處理容器 11 之水份量的質譜儀即可。質譜儀之一例有四極質譜儀(以下稱 QMASS)。除質譜儀之外，也可使用例如可調波長之半導體雷射吸收光譜術。

例如，依底層之周圍所存在水份的量而進行控制時，使用例如 QMASS 以分析處理容器 11 內的水份量，並將分析出的水份量反饋予控制部 22，調節升溫時間等，也可將金屬原料氣體與殘留水份二者的接觸量控制成如所設計的接觸量。

如上述，底層之殘留水份量可依據底層之周圍所存在水份的量而進行控制。

(其他控制例 4)

而且，底層之殘留水份量依據來自外部的水份供給，也可進行控制。例如，為控制底層之周圍所存在水份的量，即控制例如處理容器 11 內的水份量，也可在處理容器 11 設置或連接水的氣泡產生供給系，而一面對些微的水量進行控制，一面將其供給到處理容器 11 內。

又，除了對處理容器 11 內的水份量進行控制以外，藉由事先使來自外部的水份供給例如含水及/或 OH 基的氣體接觸到底層，也可控制底層之殘留水份量。就具體實例而言，可舉例如：將形成有底層例如 TEOS 膜 101 的晶圓 W，放入飽和水蒸氣環境氣氛的處理室內短時間後取出；或者令該晶圓 W 通過用來噴出含水蒸氣及/或 OH 基之氣體的氣體噴佈器下，使該氣體接觸到底層例如 TEOS 膜 101 等。

(第 2 實施形態)

(金屬氧化物膜之形成方法)

圖 12 係顯示依第 2 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法所進行晶圓溫度、載持氣體流量、處理容器內壓力及金屬原料氣體流量的控制例的時序圖。又，本例中所使用的試樣與圖 2 所示試樣相同。

如圖 12 所示，第 2 實施形態中具有：金屬原料吸附步驟(3)，於底層本例為晶圓 W 的溫度在金屬原料氣體例如 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體的凝聚溫度以下的情況，對晶圓 W 的表面本例為 TEOS 膜 101 供給 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體，使 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體凝聚為 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ ，而使 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 吸附在 TEOS 膜 101 的表面；及金屬氧化物膜形成步驟(4)，使晶圓 W 之溫度成為氧化錳膜之成膜溫度，令吸附在 TEOS 膜 101 之表面的 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ ，與 TEOS 膜 101 之表面的殘留水份二者進行反應，以在 TEOS 膜 101 上形成氧化錳膜。

如上所述，第 2 實施形態與第 1 實施形態特別不同之處，係使金屬原料本例為 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 吸附在 TEOS 膜 101 的表面，亦即使金屬原料吸附後，令所吸附的金屬原料，與底層本例為 TEOS 膜 101 之表面的殘留水份二者進行反應，以形成金屬氧化物膜，本例為形成氧化錳膜。金屬原料的吸附，係使底層本例為晶圓 W 的溫度在金屬原料氣體的凝聚溫度以下，本例為在 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體的凝聚溫度以下而進行。金屬氧化物膜的形成，係使底層本例為晶圓 W 之溫度在金屬氧化物膜之成膜溫度以上，本例為在氧化錳膜之成膜溫度以上而進行。

此種金屬氧化物膜之形成方法，可使用圖 1 所示的熱 CVD 裝置 10 而實施。

使用圖 1 所示的熱 CVD 裝置 10 時，將形成有例如 TEOS 膜 101 的晶圓 W 送入至處理容器 11 內，並將晶圓 W 載置到載置台 12(時刻 t_{21})。接著，本例中，不使晶圓 W 升溫，而將金屬原料氣體本例為 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體，與載持氣體本例為氬(Ar)氣一同供給到處理容器 11 的內部。又，處理容器 11 內部的壓力於本例中係與開始供給金屬原料氣體同時，開始升壓

控制到 40Pa(時刻 t22)。但是，只要不使晶圓 W 升溫，則處理容器 11 內部的壓力即使不升壓亦可；然而為提高金屬原料氣體的供給均一性，也可使處理容器 11 的內部保持在既定之壓力。又，持續供給金屬原料氣體與載持氣體達既定之時間。當經過既定之時間後(時刻 t23)，就停止供給金屬原料氣體及載持氣體。與此同時，本例中還降低壓力。至此，結束金屬原料的吸附步驟。

再來，利用加熱器 12a 使晶圓 W 升溫到成膜溫度，本例為升溫到 200°C(時刻 t24)。與此同時，以載持氣體為壓力調整用氣體，本例中係將氬(Ar)氣供給到處理容器 11 的內部。又，處理容器 11 內部的壓力於本例中係與開始供給壓力調整用氣體同時，開始升壓控制到 133Pa。當晶圓 W 的溫度到達成膜溫度後(時刻 t25)，就維持成膜溫度，經過既定之成膜時間。當經過成膜時間後(時刻 t26)，便停止對晶圓 W 加熱，並且本例中還階段性降低壓力調整用氣體的流量、及處理容器 11 內部的壓力。當處理容器 11 內部的壓力下降到能送出品圓 W 的壓力後，就使晶圓 W 離開載置台 12，並將晶圓 W 從處理容器 11 送往外部(時刻 t27)。至此，結束金屬氧化物膜的形成步驟。

(第 3 實施形態)

圖 13 係顯示依第 3 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法所進行晶圓溫度、載持氣體流量、處理容器內壓力及金屬原料氣體流量的控制例的時序圖。又，本例中所使用的試樣與圖 2 所示試樣相同。

如圖 13 所示，第 3 實施形態與第 2 實施形態不同之處，係於各別的處理容器進行金屬原料吸附步驟(3)與金屬氧化物膜形成步驟(4)。而且，兩步驟係不使底層暴露於大氣而連續進行。

此種金屬氧化物膜之形成方法可使用例如叢集工具型(多腔室型)的半導體製造裝置。

圖 14 係概略顯示可實行依本發明第 3 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法的成膜系統之一例的俯視圖。作為成膜系統之一例，本例係例示：使用於半導體裝置之製造，且對例如基板即半導體晶圓(以下稱晶圓)施加成膜處理的成膜系統。

如圖 14 所示，成膜系統 30 包含：處理部 40，對晶圓 W 施加處理；送入送出部 50，與該處理部 40 之間送入送出品圓 W；及控制部 22，對成膜系統 30 進行控制。

處理部 40 於本例中，包含兩個對晶圓 W 施加處理的處理容器(處理容器 41a、41b)。該等處理容器 41a 及 41b 分別能將內部減壓成既定之真空度。於處理容器 41a 中，進行對晶圓 W 上之金屬原料的吸附處理，作為對晶圓 W 的成膜前處理；於處理容器 41b 中，進行對晶圓 W 上之金屬氧化物膜的成膜處理，作為對晶圓 W 的成膜處理。處理容器 41a 及 41b 經由閘閥 G1、G2 連接於一個運送室(TM)42。

送入送出部 50 包含送入送出室(LM)51。送入送出室 51 能將內部調壓為相對於大氣壓或約大氣壓例如外部大氣壓的稍微正壓。送入送出室 51 的平面形狀於本例中，係由平面看來具有長邊及與該長邊垂直之短邊的矩形。矩形的長邊接臨於處理部 40。送入送出部 50 更包含供作安裝已收納有晶圓 W 之載具 C 的載入埠(LP)。本例中，在送入送出室 51 之相對於處理部 40 的長邊，設有三個載入埠 52a、52b 及 52c。本例中，載入埠的數目設為三個，但不限於此，可為任意數目。又，在載入埠 52a~52c 各別設有未圖示的閘門，當收納有晶圓 W 的載具 C 或者空的載具 C 被安裝到該等載入埠 52a~52c 時，令未圖示的閘門降下以防止外部氣體侵入，並使載具 C 的內部與送入送出室 51 的內部二者連通。

處理部 40 與送入送出部 50 之間設有真空預備室(LLM)，本例中係設有兩個真空預備室 60a 及 60b。真空預備室 60a 及 60b 分別能將內部切換為既定之真空度、及大氣壓或者約大氣壓。真空預備室 60a 及 60b 分別經由閘閥 G3、G4，連接於送

入送出室 51 的與設有載入埠 52a 至 52c 之一邊對向的一邊，且經由閘閥 G5、G6，連接於運送室 42 的連接有處理容器 41a 及 41b 之兩邊以外的兩邊。真空預備室 60a 及 60b 隨著開放對應的閘閥 G3 或 G4，而與送入送出室 51 連通，並隨著關閉對應的閘閥 G3 或 G4，而隔離於送入送出室 51。又，真空預備室 60a 及 60b 隨著開放對應的閘閥 G5 或 G6，而與運送室 42 連通，並隨著關閉對應的閘閥 G5 或 G6，而隔離於運送室 42。

送入送出室 51 之內部設有送入送出機構 55。送入送出機構 55 進行：對於載具 C 之晶圓 W 的送入送出，以及對於真空預備室 60a 及 60b 之晶圓 W 的送入送出。送入送出機構 55 具有例如兩個多關節臂 56a 及 56b，且能於沿著送入送出室 51 之長邊方向延伸的軌道 57 上移動。多關節臂 56a 及 56b 之前端安裝有承載部 58a 及 58b。晶圓 W 係放置於承載部 58a 或 58b，而進行上述晶圓 W 的送入送出。

運送室 42 係構成為能保持真空的構成，例如真空容器。此種運送室 42 之內部設有運送機構 44，該運送機構 44 對於處理容器 41a 及 41b，以及真空預備室 60a 及 60b 彼此間進行晶圓 W 的輸送，且在與大氣隔離的狀態下輸送晶圓 W。運送機構 44 配置在運送室 42 的大致中央，且具有可旋轉及伸縮的例如複數支傳送臂，本例中，運送機構 44 具有例如兩支傳送臂 44a 及 44b。傳送臂 44a 及 44b 之前端安裝有支撐部 45a 及 45b。晶圓 W 係固持於支撐部 45a 或 45b，而如上述對於處理容器 41a 及 41b，以及真空預備室 60a、60b 彼此間進行晶圓 W 的輸送。

控制部 22 由於與圖 1 所示裝置相同，係對成膜系統 30 進行控制，因此本例中省略其說明。

作為進行對晶圓 W 上之金屬原料之吸附處理的處理容器 41a，可利用例如圖 1 所示的成膜裝置 10。

相對於此，作為進行金屬氧化物膜之成膜處理的處理容

器 41b，雖亦可利用圖 1 所示的成膜裝置 10，但可利用熱處理裝置。圖 15 係顯示熱處理裝置之一例。

圖 15 係概略顯示可實施依本發明第 3 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法的熱處理裝置之一例的剖面圖。

如圖 15 所示，熱處理裝置 70 具有處理容器(處理室)41b。處理容器 41b 內設有水平載置晶圓 W 的載置台 72。載置台 72 內設有成為晶圓 W 之調溫機構的加熱器 72a。又，於載置台 72 設有可利用未圖示之升降機構任意升降的 3 支升降銷 72c(為方便起見而僅圖示 2 支)，利用該升降銷 72c 使晶圓 W 升降，而在未圖示的晶圓運送機構與載置台 72 之間進行晶圓 W 的傳遞。

處理容器 41b 的底部連接有排氣管 73 之一端，排氣管 73 之另一端連接有排氣裝置 74。處理容器 41b 的側壁形成有利用閘閥 G2 進行開閉的運送口 75。

處理容器 41b 的頂棚部設有與載置台 72 對向的氣體噴吐孔 76。氣體噴吐孔連接有將例如壓力調整用氣體導入處理容器 41b 的壓力調整用氣體供給配管系 77。

壓力調整用氣體供給機構 77 包含例如下列部份而構成：壓力調整用氣體儲存部 77a，儲存有壓力調整用氣體；供給管 77b，將壓力調整用氣體引導至處理容器 41b；質量流量控制器(MFC)77c，對於流過供給管 77b 中之壓力調整用氣體的流量進行調節；及閥 77d、77e。閥 77d 設在壓力調整用氣體儲存部 77a 與質量流量控制器 77c 之間，閥 77e 設在供給管 77b 與質量流量控制器 77c 之間。壓力調整用氣體之例有氬(Ar)氣、氫(H₂)氣及氮(N₂)氣等。又，為進行壓力控制，在處理容器 41b 設置壓力計，並且在排氣裝置 74 設置壓力控制閥，但在此省略圖示。

使用圖 14 所示的成膜系統 30 時，將形成有例如 TEOS 膜 101 的晶圓 W 送入至處理容器 41a 內，並將晶圓 W 載置到載置台 72(時刻 t31)。接著，本例中，不使晶圓 W 升溫，而

將金屬原料氣體本例為 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體，與載持氣體本例為氬(Ar)氣一同供給到處理容器 41a 的內部。又，處理容器 41a 內部的壓力於本例中係與開始供給金屬原料氣體同時，開始升壓控制到 40Pa(時刻 t_{32})。但是，只要不使晶圓 W 升溫，則處理容器 41a 內部的壓力即使不升壓亦可；然而為提高金屬原料氣體的供給均一性，也可使處理容器 41a 的內部保持在既定之壓力。又，持續供給金屬原料氣體與載持氣體達既定之時間。當經過既定之時間後(時刻 t_{33})，就停止供給金屬原料氣體及載持氣體。與此同時，本例中還降低壓力。至此，結束金屬原料的吸附步驟。

接著，將晶圓 W 從處理容器 41a 送往運送室 42(時刻 t_{34})；再來，將晶圓 W 從運送室 42 送入至處理容器 41b(時刻 t_{35})。

接下來，利用加熱器 72a 開始使晶圓 W 升溫到成膜溫度，本例為升溫到 200°C (時刻 t_{36})。與此同時，以載持氣體為壓力調整用氣體，本例中係將氬(Ar)氣供給到處理容器 41b 的內部。又，處理容器 41b 內部的壓力於本例中係與開始供給壓力調整用氣體同時，開始升壓控制到 133Pa。當晶圓 W 的溫度到達成膜溫度後(時刻 t_{37})，就維持成膜溫度，經過既定之成膜時間。當經過成膜時間後(時刻 t_{38})，便停止對晶圓 W 加熱，並且本例中還階段性降低壓力調整用氣體的流量、及處理容器 41b 內部的壓力。當處理容器 41b 內部的壓力下降到能送出品圓 W 的壓力後，就使晶圓 W 離開載置台 72，並將晶圓 W 從處理容器 41b 送往運送室 42(時刻 t_{39})。至此，結束金屬氧化物膜的形成步驟。

依該等第 2、第 3 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法，由於在使晶圓 W 的溫度升溫到成膜溫度以上之前，金屬原料便吸附在底層表面，因此能使底層表面的殘留水份與金屬原料二者接觸。從而，與第 1 實施形態相同，可控制金屬氧化物膜本例為氧化錳膜 103 的膜厚。

作為金屬氧化物膜的膜厚控制，只要利用第 1 實施形態所說明金屬氧化物膜的膜厚控制即可。例如，金屬氧化物膜的膜厚可依據在開始供給金屬原料氣體之時點的底層表面之殘留水份 102 的量，而進行控制。

殘留水份 102 的量可依據在開始供給例如金屬原料氣體之時點的底層溫度，而進行控制；底層溫度的控制例可適用第 1 實施形態所說明的第 1～第 3 底層溫度控制例。

而且，殘留水份 102 的量也可利用第 1 實施形態所說明的其他控制例 1～3。

(第 4 實施形態)

為控制殘留水份量，也可在形成金屬氧化物膜之前，對形成有底層例如 TEOS 膜 101 的晶圓 W 進行熱處理。本說明書中，將該熱處理稱為預退火處理。

(裝置構成)

圖 16 係概略顯示可實行依本發明第 4 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法的成膜系統之一例的俯視圖。作為成膜系統之一例，本例係例示：使用於半導體裝置之製造，且對例如基板即半導體晶圓(以下稱晶圓)施加成膜處理的成膜系統。

如圖 16 所示，成膜系統 80 為叢集工具型(多腔室型)。成膜系統 80 與圖 14 所示成膜系統 30 不同之處，係處理部 40 包含：處理容器 41c，對晶圓 W 施加預退火處理；及處理容器 41d，在晶圓 W 的底層上施加金屬氧化物膜之成膜處理。

處理容器 41c 為熱處理裝置，只要是能加熱晶圓 W 的構成即可，可利用例如圖 17 所示的熱處理裝置 90。

如圖 17 所示，熱處理裝置 90 與圖 15 所示熱處理裝置 70 不同之處，係將壓力調整用氣體儲存部 77a 更換為熱傳氣體儲存部 77f。熱傳氣體係發揮與壓力調整用氣體相同功能的氣體，但本例中為在預退火處理時抑制底層變質，因此使用氬(Ar)氣、氦(He)氣等稀有氣體，或氮(N₂)氣等惰性氣體。

理容器 41d 為成膜裝置，可利用例如圖 1 所示的熱 CVD

裝置 10。

(金屬氧化物膜之形成方法)

接著，說明依本發明第 4 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法的一例。

本例中，揭示在晶圓 W(例如矽晶圓)上所形成 TEOS(四乙氧基矽烷)膜之上形成金屬氧化物膜即例如氧化錳膜的例子。

圖 18 係顯示晶圓溫度、熱傳氣體/載持氣體流量、處理容器內壓力及金屬原料氣體流量之控制例的時序圖。

如圖 18 所示，第 4 實施形態與第 1 實施形態不同之處，係包含預退火處理步驟(5)，其於進行參照圖 3 所說明形成金屬氧化物之前，對晶圓 W 上的底層本例為 TEOS 膜進行預退火處理。

具體而言，將形成有 TEOS 膜的晶圓 W 送入至處理容器 41c 內，並將晶圓 W 載置到載置台 72(時刻 t41)。接著，利用加熱器 72a 使晶圓 W 升溫到預退火溫度。預退火溫度詳如後述，係設定為未達於成膜溫度的溫度。又，供給熱傳氣體到處理容器 41c 內部，本例中係使處理容器 41c 內的壓力與開始升溫同時，升壓到 133Pa(時刻 t42)。當晶圓 W 的溫度到達預退火溫度後(時刻 t43)，就維持預退火溫度，經過既定之預退火時間。預退火時間亦詳如後述，係設定於底層即 TEOS 膜之表面的殘留水份，及/或 TEOS 膜之內部所含的水份未全部消失的時間內。當經過預退火時間後(時刻 t44)，便停止加熱晶圓 W，並且本例中還降低傳熱氣體的流量及處理容器 41c 內部的壓力。當處理容器 41c 內的壓力下降到能送出品圓 W 的壓力後，就使晶圓 W 離開載置台 72，並將晶圓 W 從處理容器 41c 送往運送室 42(時刻 t45)。接著，將經施加預退火處理的晶圓 W 從運送室 42 送入至處理容器 41d 內，並將晶圓 W 載置到載置台。利用例如圖 1 所示熱 CVD 裝置 10 的處理容器 11 作為處理容器 41d 時，晶圓 W 係載置到載置台 12(時

刻 t1)。然後，只要進行與參照圖 3 所說明處理相同的處理即可。

(成膜機制)

依第 4 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法中的成膜機制係顯示於圖 19A～圖 19E。

圖 19A 係顯示剛送入處理容器 41c 內後之晶圓 W 的狀態。

如圖 19A 所示，在剛送入處理容器 41c 內後，底層即 TEOS 膜 101 的表面殘留有殘留水份(物理吸附水及/或化學吸附水)。

第 4 實施形態中，如圖 19B 所示，在對 TEOS 膜 101 的表面供給金屬原料氣體例如 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體之前，以未達於成膜溫度的溫度進行預退火處理，從 TEOS 膜 101 的表面及 TEOS 膜 101 的內部緩慢進行水份釋出。例如，若成膜溫度為 200°C ，預退火溫度設定為 170°C 。藉此如圖 19C 所示，使底層即 TEOS 膜 101 之表面的殘留水份 102 的量受到控制。然後在殘留水份 102 之量受到控制的 TEOS 膜 101 上，如圖 19D 所示，從晶圓 W 的溫度到達成膜溫度前開始，對 TEOS 膜 101 的表面供給金屬原料氣體例如 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體。藉此如圖 19E 所示，在 TEOS 膜 101 上形成膜厚受到控制的金屬氧化物膜，本例中形成膜厚受到控制的氧化錳膜 103。

(膜厚對升溫時間的相依性)

圖 20 係顯示金屬氧化物膜之膜厚對於供給金屬原料氣體前之升溫時間的相依性。

圖 20 所示線 I 顯示與圖 8 所示升溫時間相依性相同的結果。亦即，線 I 顯示不進行預退火處理的例子。

相對於此，線 II、III、IV 分別顯示以溫度 170°C 、 200°C 、 230°C 進行預退火處理的例子。又，預退火時間設定為 10 分鐘。

詳言之，線 II 顯示：使用圖 17 所示熱處理裝置 90，以溫度 170°C 對形成有 TEOS 膜 101 的晶圓 W 進行預退火處理

後，使用圖 1 所示熱 CVD 裝置 10，從開始升溫經 60 秒後供給 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體的結果，以及從開始升溫經 240 秒後供給 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體的結果。同樣地，線 III 顯示：以溫度 200°C 對形成有 TEOS 膜 101 的晶圓 W 進行預退火處理後，從開始升溫經 60 秒後供給 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體的結果，以及從開始升溫經 240 秒後供給 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體的結果；線 IV 顯示：以溫度 230°C 對形成有 TEOS 膜 101 的晶圓 W 進行預退火處理後，從開始升溫經 60 秒後供給 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體的結果，以及從開始升溫經 240 秒後供給 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體的結果。

又，圖 20 亦顯示：以溫度 275°C 對形成有 TEOS 膜 101 的晶圓 W 進行預退火處理後，與開始升溫同時供給 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體的結果，及從開始升溫經 60 秒後供給 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體的結果，以及從開始升溫經 240 秒後供給 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體的結果。

如圖 20 所示，藉由在形成金屬氧化物膜之前，對底層進行預退火處理，而比起不進行預退火處理的情形，可改變圖 8 所示膜厚的升溫時間相依性。因此，藉由在形成金屬氧化物膜之前，對底層進行預退火處理，可控制金屬氧化物膜例如氧化錳的膜厚。

(膜厚對預退火溫度的相依性)

圖 21 係顯示預退火溫度與金屬氧化物膜之膜厚二者的關係。

圖 21 所示「黑點」顯示：藉由對形成有 TEOS 膜 101 的晶圓 W 進行預退火處理後，從開始升溫經 60 秒後供給 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體所形成氧化錳膜的膜厚，而「白點」顯示：藉由同樣從開始升溫經 240 秒後供給 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體所形成氧化錳膜的膜厚。預退火溫度為 170°C 、 200°C 、 230°C 、 275°C ，預退火時間各為 10 分鐘。

又，圖 21 中之左端的「黑點」及「白點」顯示預退火溫度為 25°C (室溫)，亦即不進行預退火處理時之氧化錳膜的膜厚。

如圖 21 所示，當提高預退火溫度時，氧化錳膜的膜厚有減少的傾向。膜厚減少的傾向當升溫時間(從開始升溫到供給 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體的時間)短時較顯著，並隨著升溫時間拉長，有緩和的傾向。又，膜厚減少的傾向在預退火時間設定為 10 分鐘時，持續到預退火溫度未達於 230°C 。當預退火溫度成為 230°C 以上時，無論升溫時間長短，氧化錳膜的膜厚大致一定於約 0.6nm 左右(自限成長膜厚)。

(膜厚對預退火時間的相依性)

圖 22 係顯示預退火時間與金屬氧化物膜之膜厚二者的關係。

圖 22 所示「黑點」顯示：藉由對形成有 TEOS 膜 101 的晶圓 W 進行預退火處理後，從開始升溫經 240 秒後供給 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體所形成氧化錳膜的膜厚。預退火時間為 1 分鐘、5 分鐘、10 分鐘，預退火溫度各為 230°C 。

又，圖 22 中之左端的「黑點」顯示預退火時間為零，亦即不進行預退火處理時之氧化錳膜的膜厚。

如圖 22 所示，當拉長預退火時間時，氧化錳膜的膜厚有減少的傾向。膜厚減少的傾向在預退火溫度設定為 230°C ，且升溫時間設定為 240 秒時，持續到例如預退火時間 5 分鐘。當預退火時間超過 5 分鐘時，無論預退火時間長短，氧化錳膜的膜厚大致一定於約 0.6nm 左右(自限成長膜厚)。

(預退火處理的較佳條件)

根據上述膜厚對預退火溫度的相依性、及膜厚對預退火時間的相依性，可認為底層即 TEOS 膜 101 之表面及內部的至少其中之一含有以下兩種類：氧源 α ，取決於升溫時間，而使氧化錳膜 103 成長；氧源 β ，不取決於升溫時間，而使氧化錳膜 103 成長。由於存在該兩種類的氧源 α 、 β ，而如圖 21 及圖 22 所示，吾人可推測氧化錳膜 103 具有：氧化錳膜 A，僅有氧源 β ，或者以氧源 β 為主要氧化劑所形成；及氧化錳膜 B，以氧源 α 、 β 二者為氧化劑所形成。

根據該推測，在形成金屬氧化物膜之前對底層進行預退火處理時，較佳係於下述狀態下，結束預退火處理：該狀態係底層即 TEOS 膜 101 之表面及內部的至少其中之一殘留有取決於升溫時間而使氧化錳膜成長的氧源 α 。其原因為：若氧源 α 從 TEOS 膜 101 的表面及內部二者消失，則 TEOS 膜 101 上所形成氧化錳膜 103 的膜厚只能成為自限成長膜厚。

預退火處理中，就為使氧源 α 留在底層的基準而言，由於預退火溫度低時較容易留住氧源 α ，因此預退火溫度較佳係未達於成膜溫度。

依後述圖 25，於晶圓 W 表面溫度在 100°C 附近與 250°C 附近可觀察到蒸發水份量的高峰，有人指稱其來自於物理吸附水。又，於晶圓 W 表面溫度在 450~500°C 附近也可觀察到蒸發水份量的高峰，有人指稱其來自於化學吸附水(參照論文：N. Hirashita, S. Tokitoh, and H. Uchida: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 1787.)。據此，若將氧源 α 視為物理吸附水，將氧源 β 視為化學吸附水，就為留住氧源 α 的預退火溫度範圍而言，尤佳係在 350°C 以下。

又，同樣由於預退火時間短時較容易留住氧源 α ，因此預退火時間較佳係在底層表面之殘留水份，及/或底層內部所含之水份未全部消失的時間範圍內。就具體之預退火時間的基準而言，若預退火溫度在 200°C 以上，預退火時間較佳係在 5 分鐘以下；若預退火溫度未達於 200°C，預退火時間較佳係在 10 分鐘以下。

藉由如上述設定預退火溫度及預退火時間，即便如產生自限成長的金屬氧化物也變成能控制其膜厚。

(第 4 實施形態的變形例 1)

圖 23 係顯示依本發明第 4 實施形態之變形例 1 的金屬氧化物膜之形成方法的控制例的時序圖。

如圖 23 所示，第 4 實施形態不僅與第 1 實施形態組合，還可與第 2 實施形態組合。

亦即，使金屬原料吸附在底層表面之前，也可對形成有底層例如 TEOS 膜 101 的晶圓 W 進行預退火處理。

至於其他說明，圖 23 中與圖 12 及圖 18 相同部份則標註相同的參照符號，而省略說明。

(第 4 實施形態的變形例 2)

圖 24 係顯示依本發明第 4 實施形態之變形例 2 的金屬氧化物膜之形成方法的控制例的時序圖。

如圖 24 所示，第 4 實施形態也可與第 3 實施形態組合。

亦即，也可於各別的處理容器分別進行：預退火處理步驟(5)、使金屬原料吸附在底層表面的步驟(3)、及金屬氧化物膜形成步驟(4)。又，從步驟(5)轉移至步驟(3)，從步驟(3)轉移至步驟(4)時，係不使底層例如晶圓 W 上所形成的 TEOS 膜 101 暴露於大氣而連續進行。在此若使用叢集工具型的半導體製造裝置即可，例如使用以下之成膜系統即可：該成膜系統係在圖 14 所示成膜系統 30 的運送室 42，更連接有圖 16 所示成膜系統 80 的處理容器 41c。

至於其他說明，圖 24 中與圖 13 及圖 18 相同部份則標註相同的參照符號，而省略說明。

(第 4 實施形態的變形例 3)

第 1 實施形態中，已說明對底層之殘留水份量進行控制的例子。底層之殘留水份量的控制也可適用於第 4 實施形態，亦即預退火處理。

例如，將含有水蒸氣及/或 OH 基的氣體供給到施加預退火處理的處理容器 41c 內，控制處理容器 41c 內的水份分壓；或者以預退火處理使大半的殘留水份蒸發後，一面使水份再接觸到底層，一面控制該水份的量，如此也可控制底層之殘留水份量。

又，該等例子相當於：依據來自外部的水份供給，而控制底層表面的殘留水份量。

(第 5 實施形態)

第 5 實施形態係有關底層的例子。

第 1～第 4 實施形態中，使用 TEOS 膜作為底層。就底層而言，較佳為如 TEOS 膜之內部含有水份的膜。此係由於藉著使內部所含有的水份出來到表面，可使金屬原料氣體與出來到表面的水份接觸。

圖 25 係顯示晶圓表面溫度與蒸發水份量二者的關係。

圖 25 中揭示 4 個試樣例。

試樣 1. 晶圓 W 本身，即矽(Bare—Si，裸矽)

試樣 2. 使晶圓 W 表面熱氧化後的矽熱氧化膜(Th—SiO₂)

試樣 3. 晶圓 W 上所形成的 TEOS 膜(TEOS—SiO₂：圖 2 所示試樣)

試樣 4. 晶圓 W 上所形成的氧化矽系低介電常數絕緣膜(k=約 3.0)

對該 4 個試樣進行加熱，調查蒸發水份量的結果即為圖 25。

如圖 25 所示，試樣 3 蒸發最多水份，尤其晶圓 W 的表面溫度在 100℃附近時達到水份蒸發的高峰。由此證明，TEOS 膜在表面及其內部含有大量水份。

又，試樣 4 也於晶圓 W 的表面溫度在 250℃附近時達到水份蒸發的高峰。由此證明，Low—k 膜也在表面及其內部含有一定程度的水份。

如圖 25 所示，只要是於晶圓 W 的表面溫度在 100～250℃附近時達到水份蒸發之高峰的膜，就適合作為上述第 1～第 4 實施形態所使用的底層。又，若不使用含有水份的膜，也可使用含有 OH 基的膜。尤其就含有 OH 基的膜而言，較佳為使其進行反應而令 OH 基變化為水份(H₂O)的膜。此係由於藉著使 OH 基變化所產生的水份出來到表面，可使金屬原料氣體與出來到表面的水份接觸。當然，亦可如後述親水性表面膜，為 OH 基不僅存在膜中也大量存在表面的膜。此係由於可使金屬原料氣體與表面的 OH 基接觸而反應。

近年來，為使低介電常數絕緣膜的介電常數更低，有人嘗試在膜中設置多數孔洞(多孔 low-k 膜)。藉由設置孔洞，可使介電常數的值(k 值)從 3.0 降低到例如 2.5。然而，由於膜中存在孔洞，因此當欲以 CVD 在多孔 low-k 膜上沉積阻障膜時，CVD 用前驅物通過孔洞而進入多孔 low-k 膜中，使 k 值上升等，而發生膜質變化的現象。因此，進行所謂封孔的處理，堵住多孔 low-k 膜表面的孔洞，以防止前驅物等進入多孔 low-k 膜中，並且令多孔 low-k 膜中所含有的水份不會通過孔洞而到達阻障膜，導致阻障膜或 Cu 配線氧化。該封孔時可應用本發明。當對具有多孔 low-k 膜的底層進行加熱時，從多孔 low-k 膜會產生水份。若產生的水份與來自外部的 Mn 前驅物(例如容易與水反應的 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 等)二者接觸時將產生反應， MnOx 在多孔 low-k 膜表面形成而發揮封孔的功能。當利用 MnOx 進行封孔時，水與 Mn 前驅物二者變成無法再接觸，而停止成膜反應(自限成長)。就具體的處理而言，較佳係在晶圓升溫當中(亦即水份從多孔 low-k 膜表面持續蒸發之間)供給 Mn 前驅物。但是，若多孔 low-k 膜表面為疏水性， MnOx 將如後述變得不容易沉積，因此較佳係事先處理成親水性。又，不進行低介電常數復原 (Low-k Recovery)，或者節制地進行 LKR 等亦有其效益。

而且，就底層而言，較佳為底層表面具有親水性，或經親水化處理的膜；更佳為此種膜之表面吸附有水份的膜。例如，若底層表面具有疏水性、斥水性時，由於水份在該表面的停留受到妨礙，而底層表面之水份的存在機率顯著降低，因此難以形成連續的金屬氧化物膜。相對地，若是底層表面具有親水性，或經親水化處理的膜，則由於底層表面之水份的存在機率維持較高，因此有利於形成連續的金屬氧化物膜。

又，除此之外，若是底層表面之殘留成份與所供給金屬原料二者產生反應而形成膜的組合，也可適用本發明；就底層表面之殘留成份的一例而言，可舉例如：甲酸或醋酸、草

酸、枸橼酸等之有機酸或醇類，例如甲醇、乙醇、異丙醇、矽烷醇類等。就矽烷醇類而言，可舉例如：甲基矽烷醇、乙基矽烷醇、丙基矽烷醇、丁基矽烷醇等。該等有機酸或醇類、矽烷醇類係於事前進行之底層的前處理步驟中附著在底層並殘留的成份之一部份。或者於施加預退火處理的處理容器等使殘留水份等蒸發後，一面利用供給裝置控制上述有機酸或醇類、矽烷醇類及水中的其中之一，一面將其微量供給到處理容器，並使其附著在底層。水等的供給可於施加成膜處理的處理容器實施，也可於施加預退火處理的處理容器等實施。又，同樣該等有機酸或醇類、矽烷醇類最佳為含有 OH 基者。

接著，說明對底層表面進行親水化之親水化處理的若干例子。

(第 1 例)

親水化處理的第 1 例係對底層表面進行電漿處理。用來進行親水化處理的電漿處理，係於氬氣(Ar)等之稀有氣體環境氣氛中，或氧氣(O₂)等之含氧環境氣氛中，或者兩氣體之混合氣體環境氣氛中產生電漿，使底層表面暴露於電漿，藉以對底層表面進行親水化。例如，若底層表面以甲基(—CH₃)終止時，該表面具有疏水性。此種底層可見於使用例如三甲基矽烷((CH₃)₃ SiH)之 Low-k 膜等有機材料所形成的 SiOC 膜等。當使得如此表面以 CH₃ 基終止的底層暴露於電漿時，表面的 CH₃ 基斷裂，底層表面從疏水性變化為親水性。此種用來進行親水化處理的電漿處理，只要進行數秒鐘左右即屬充分。又，用來進行親水化處理的電漿處理中，實用的處理壓力在 10⁰~10⁵Pa 的範圍內，同樣實用的高頻功率在 10¹~10⁴W 的範圍內。

又，在電漿處理使用氧氣時，由於促使底層表面形成羥基(—OH)，因此也能在底層表面新形成與上述殘留水份同樣的水份。

又，依底層之分子構造或構造元素，也可於含氫(H)環境氣氛中、含碳(C)環境氣氛中、含氮(N)環境氣氛中、含氟(F)等鹵素的環境氣氛中產生電漿，而對底層表面進行親水化。

(第 2 例)

親水化處理的第 2 例係對底層表面進行紫外線臭氧處理。用來進行親水化處理的紫外線臭氧處理，係使底層表面暴露於臭氧氣體(O_3)或氧氣(O_2)等之含氧環境氣氛中，並且對含氧環境氣氛照射紫外線。藉此，含氧環境氣氛中的臭氧及/或氧變成氧自由基，且該氧自由基將底層表面改質成親水性，使底層表面親水化。

作為用來進行親水化處理之紫外線臭氧處理的紫外線源而言，可使用低壓水銀燈(波長:185~254nm)或疝準分子燈(波長:172nm)等。尤其，就紫外線的波長而言，較佳係使用短波長，例如 240nm 以下。

(第 3 例)

親水化處理的第 3 例係對底層表面進行氣體集簇離子束(GCIB)處理。用來進行親水化處理的 GCIB 處理中，令數個至數千個原子或分子所緩慢結合的集簇離子化為正電荷，並以 2.5~80kV 的加速電壓使其加速而照射到底層表面。用來進行親水化處理的 GCIB 處理中所使用的氣體，例如為氧氣、氮氣、氫氣、甲烷氣體，或氫氣、氬氣等稀有氣體。或者，也可使用該等氣體的混合氣體。藉由對底層表面照射此種氣體的氣體集簇離子束，可將底層表面改質成親水性，使底層表面親水化。

(第 4 例)

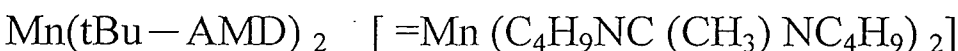
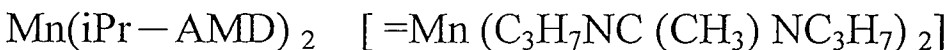
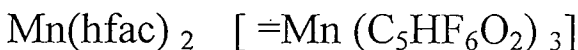
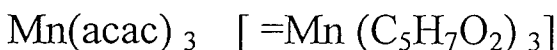
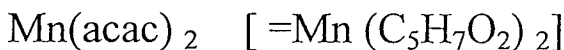
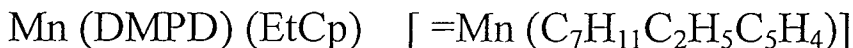
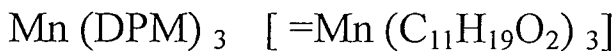
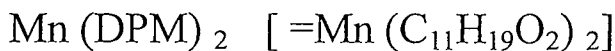
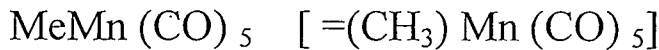
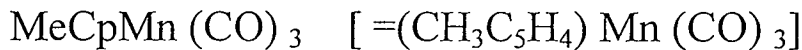
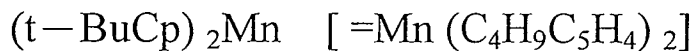
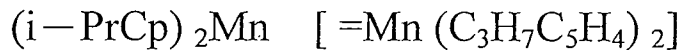
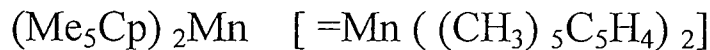
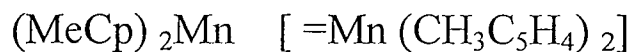
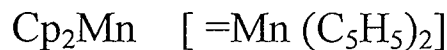
親水化處理的第 4 例係對底層表面進行可見光照射處理。於底層表面含有矽，且表面以甲基($-CH_3$)終止時，對底層表面照射 425nm 波長的可見光(紫光)。 $Si-CH_3$ 鍵結的結合能相當於 425nm 波長的能量。因此，對底層表面照射 425nm 波長的可見光。藉此， CH_3 基從矽斷裂並轉變為羥基($-OH$)

或 Si—O—Si 鍵結，而能將底層表面改質成親水性，使底層表面親水化。

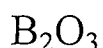
以上，已根據若干實施形態說明本發明，但本發明不限於上述實施形態，於不脫離其主旨的範圍內可進行各種變更。

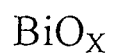
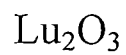
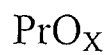
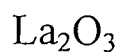
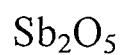
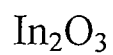
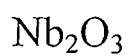
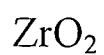
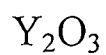
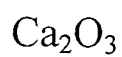
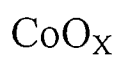
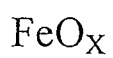
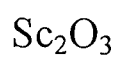
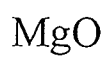
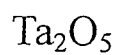
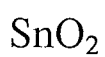
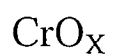
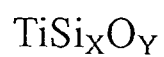
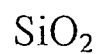
例如，上述實施形態中，作為有機金屬化合物，使用例如含有金屬錳的(EtCp)₂Mn[=Mn(C₂H₅C₅H₄)₂]作為錳前驅物，但並不限於此，亦可使用其他有機金屬化合物。

就其他有機金屬化合物而言，可舉例如下，但尤佳為與水份之反應性高的環戊二烯基系(化學式中含 Cp 者)的有機金屬化合物。



又，上述實施形態中，使用氧化錳膜作為金屬氧化物膜，但是就與例如水或羥基(—OH)進行反應所能成膜的膜種而言，可舉例如以下之金屬氧化物膜。





又，上述實施形態中，使用熱 CVD 法形成金屬氧化物膜例如氧化錳膜，但是氧化錳膜亦可使用 ALD 法形成。

根據上述實施形態，使用 ALD 法形成金屬氧化物膜例如氧化錳膜時，對殘留有殘留水份的底層表面例如 TEOS 膜的表面上，脈衝狀地供給金屬原料氣體例如 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體後，同樣脈衝狀地供給含氧化劑的氣體，例如水蒸氣 (H_2O) 。然後，再度供給金屬原料氣體例如 $(\text{EtCp})_2\text{Mn}$ 氣體即可。含氧化劑的氣體可僅供給 1 次，也可依所需，將金屬原料氣體與含氧化劑的氣體二者交互各供給複數次。

又，該述第 4 實施形態中，將施加預退火處理的處理容器 41c(參照圖 16)，與供給金屬氧化物之原料氣體，而施加金屬氧化物膜之成膜處理的處理容器 41d(參照圖 16)二者分開，但也可在一個處理容器實施該預退火處理，與該金屬氧化物膜之成膜處理。此時，由於在一個處理容器實施該預退火處理，與該金屬氧化物膜之成膜處理，因此可得到成膜系統之占有面積縮小，且裝置成本減少的優點。又，如第 4 實施形態於各別的處理容器實施該預退火處理，與該金屬氧化物膜之成膜處理時，變成可輕易且確實地進行預退火溫度的控制及成膜溫度的控制，且金屬氧化物膜之膜厚的控制性提高，為其優點。

使用 ALD 法形成金屬氧化物膜例如氧化錳膜時，同樣由於底層表面含有殘留水份，而能對於對底層表面供給第 1 次的金屬原料氣體時所形成金屬氧化物膜的第 1 層膜厚，本例為氧化錳膜的第 1 層膜厚進行控制。

又，使用 ALD 法形成金屬氧化物膜時，藉由對殘留有殘留水份的底層表面上首先供給金屬原料氣體，也能得到縮短金屬氧化物之成膜時間的優點。其原因為：由於底層表面存在殘留水份亦即氧化劑，故變成可於供給含氧化劑的氣體之前就形成第 1 層金屬氧化物膜。

另外，本發明於不脫離其旨趣的範圍內可進行各種變更。

【圖式簡單說明】

圖 1 係概略顯示可實施依本發明第 1 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法的成膜裝置一例的剖面圖。

圖 2 係顯示試樣之剖面例的剖面圖。

圖 3 係顯示依本發明第 1 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法的控制例的時序圖。

圖 4(A)~4(C)係顯示依本發明第 1 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法中的成膜機制的剖面圖。

圖 5 係顯示依比較例的金屬氧化物膜之形成方法的控制例的時序圖。

圖 6(A)~6(D)係顯示依比較例的金屬氧化物膜之形成方法中的成膜機制的剖面圖。

圖 7 係顯示第 1 底層溫度控制例的時序圖。

圖 8 係顯示金屬氧化物膜之膜厚對於供給金屬原料氣體前之升溫時間的相依性。

圖 9 係顯示第 2 底層溫度控制例的時序圖。

圖 10A~10C 係顯示第 3 底層溫度控制例的剖面圖。

圖 11 係顯示晶圓與載置台之距離和晶圓之升溫速度二者的關係。

圖 12 係顯示依本發明第 2 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法的控制例的時序圖。

圖 13 係顯示依本發明第 3 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法的控制例的時序圖。

圖 14 係概略顯示可實施依本發明第 3 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法的成膜系統之一例的俯視圖。

圖 15 係概略顯示可實施依本發明第 3 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法的熱處理裝置之一例的剖面圖。

圖 16 係概略顯示可實施依本發明第 4 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法的成膜系統之一例的俯視圖。

圖 17 係概略顯示可實施依本發明第 4 實施形態的金屬氧

化物膜之形成方法的熱處理裝置之一例的剖面圖。

圖 18 係顯示依本發明第 4 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法的控制例的時序圖。

圖 19(A)～19(E)係顯示依本發明第 4 實施形態的金屬氧化物膜之形成方法中的成膜機制的剖面圖。

圖 20 係顯示金屬氧化物膜之膜厚對於供給金屬原料氣體前之升溫時間的相依性。

圖 21 係顯示預退火溫度與金屬氧化物膜之膜厚二者的關係。

圖 22 係顯示預退火時間與金屬氧化物膜之膜厚二者的關係。

圖 23 係顯示依本發明第 4 實施形態之變形例 1 的金屬氧化物膜之形成方法的控制例的時序圖。

圖 24 係顯示依本發明第 4 實施形態之變形例 2 的金屬氧化物膜之形成方法的控制例的時序圖。

圖 25 係顯示晶圓表面溫度與蒸發水份量二者的關係。

【主要元件符號說明】

10～熱 CVD 裝置(成膜裝置)

11～處理容器

12～載置台

12a～加熱器

12b～升降機構

12c～升降銷

13～排氣管

14～排氣裝置

15～運送口

16～氣體噴淋頭

16a～氣體室

16b～氣體噴吐孔

- 17～金屬原料氣體供給配管系(Mn 原料氣體供給配管系)
- 17a～原料氣體供給路徑
- 17b～閥
- 18～原料儲存部
- 19～氣泡產生機構
- 19a～氣泡產生用氣體儲存部
- 19b～供給管
- 19c～質量流量控制器
- 19d～閥
- 20～預流管線
- 20a～閥
- 21～吹掃機構
- 21a～吹掃用氣體儲存部
- 21b～供給管
- 21c～質量流量控制器
- 21d、21e～閥
- 22～控制部
- 23～控制器(製程控制器)
- 24～使用者介面
- 25～記憶部
- 30～成膜系統
- 40～處理部
- 41a—41d～處理容器
- 42～運送室(TM)
- 44～運送機構
- 44a、44b～傳送臂
- 45a、45b～支撐部
- 50～送入送出部
- 51～送入送出室(LM)
- 52a、52b、52c～載入埠(LP)
- 55～送入送出機構

56a、56b～多關節臂
57～軌道
58a、58b～承載部
60a、60b～真空預備室(LLM)
70～熱處理裝置
72～載置台
72a～加熱器
72c～升降銷
73～排氣管
74～排氣裝置
75～運送口
76～氣體噴吐孔
77～壓力調整用氣體供給配管系(壓力調整用氣體供給機構)
77a～壓力調整用氣體儲存部
77b～供給管
77c～質量流量控制器(MFC)
77d、77e～閥
77f～熱傳氣體儲存部
80～成膜系統
90～熱處理裝置
101～TEOS 膜
102～殘留水份
103～氧化錳膜
d1、d2～晶圓 W 離開載置台 12 之距離
A、B～氧化錳膜
C～載具
G、G1—G6～閘閥
t1—t5、t11—t14、t21—t27、t31—t39、t41—t45～時刻
W～晶圓

七、申請專利範圍：

1. 一種金屬氧化物膜之形成方法，用以在底層上形成金屬氧化物膜；其特徵係具有：金屬原料氣體供給步驟(1)，在該底層之溫度到達該金屬氧化物膜的成膜溫度之前，對該底層之表面供給金屬原料氣體；及金屬氧化物膜形成步驟(2)，使該底層之溫度成為該成膜溫度以上，令對該底層之表面所供給的該金屬原料氣體，與該底層之表面的含水份及/或羥基的殘留水份二者進行反應，以在該底層上形成該金屬氧化物膜。
2. 如申請專利範圍第 1 項之金屬氧化物膜之形成方法，其中，在該步驟(1)之前更具有預退火處理步驟(5)，於使該底層在該成膜溫度以下的溫度，且該底層之表面的殘留水份及/或底層內部所含的水份未全部消失的時間範圍內，對該底層進行預退火處理。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之金屬氧化物膜之形成方法，其中，於對該底層之表面供給該金屬原料氣體當中，使該底層之內部所含有的水份供給到該底層之表面。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之金屬氧化物膜之形成方法，其中，依據在開始供給該金屬原料氣體之時點的該底層之表面的殘留水份量，而控制該金屬氧化物膜的膜厚。
5. 如申請專利範圍第 4 項之金屬氧化物膜之形成方法，其中，依據在開始供給該金屬原料氣體之時點的該底層之溫度，而控制該殘留水份的量。
6. 如申請專利範圍第 5 項之金屬氧化物膜之形成方法，其中，依據到開始供給該金屬原料氣體為止的該底層之加熱時間，而控制該底層之溫度。
7. 如申請專利範圍第 5 項之金屬氧化物膜之形成方法，其中，依據到開始供給該金屬原料氣體為止的該底層之周圍的壓力，而控制該底層之溫度。
8. 如申請專利範圍第 5 項之金屬氧化物膜之形成方法，其中，依據對該底層進行加熱之加熱裝置與該底層二者的距離，而控制該底層之溫度。

- 9.如申請專利範圍第 5 項之金屬氧化物膜之形成方法，其中，藉由變更該底層之周圍的氣體種類，而控制該底層之溫度。
- 10.如申請專利範圍第 4 項之金屬氧化物膜之形成方法，其中，依據該底層之厚度而控制該殘留水份的量。
- 11.如申請專利範圍第 4 項之金屬氧化物膜之形成方法，其中，依據該底層之露出面積而控制該殘留水份的量。
- 12.如申請專利範圍第 4 項之金屬氧化物膜之形成方法，其中，依據該底層之周圍所存在水份的量，而控制該殘留水份的量。
- 13.如申請專利範圍第 4 項之金屬氧化物膜之形成方法，其中，依據來自外部的水份供給，而控制該殘留水份的量。
- 14.如申請專利範圍第 1 或 2 項之金屬氧化物膜之形成方法，其中，該底層係含有水份及/或 OH 基之至少其中之一的膜。
- 15.如申請專利範圍第 1 或 2 項之金屬氧化物膜之形成方法，其中，該底層係表面具有親水性，或經親水化處理的膜。
- 16.如申請專利範圍第 15 項之金屬氧化物膜之形成方法，其中，該底層係其表面吸附有水份的膜。
- 17.如申請專利範圍第 1 或 2 項之金屬氧化物膜之形成方法，其中，該金屬原料氣體含有機金屬化合物。
- 18.如申請專利範圍第 17 項之金屬氧化物膜之形成方法，其中，該有機金屬化合物為環戊二烯基系的金屬前驅物。
- 19.如申請專利範圍第 18 項之金屬氧化物膜之形成方法，其中，該金屬為錳，該金屬氧化物膜為氧化錳膜。
- 20.如申請專利範圍第 1 項之金屬氧化物膜之形成方法，其中，該步驟(1)與該步驟(2)在一個處理容器內一貫進行。
- 21.如申請專利範圍第 2 項之金屬氧化物膜之形成方法，其中，該步驟(1)與該步驟(2)在一個處理容器內一貫進行，並且於該步驟(1)之前，在與該一個處理容器不同之另外的處理容器內進行該步驟(5)；且

該步驟(5)與該步驟(1)及該步驟(2)係不使該底層暴露於大氣而連續進行。

- 22.一種成膜裝置，用以在底層上將金屬氧化物膜成膜；其特徵在於：該成膜裝置具有：處理室，用來收納待處理體，該待處理體具有供形成該金屬氧化物膜之底層；處理氣體供給機構，將供處理使用的氣體供給到該處理室內；加熱裝置，用來對該處理室內所收納的該待處理體進行加熱；及控制器，用來控制該處理氣體供給機構及該加熱裝置；其中該控制器控制該處理氣體供給機構及該加熱裝置以實施申請專利範圍第 1 項所記載的步驟(1)及步驟(2)。
- 23.一種成膜裝置，用以在底層上將金屬氧化物膜成膜；其特徵在於：該成膜裝置具有：第 1 及第 2 處理室，用來收納待處理體，該待處理體具有供形成該金屬氧化物膜之底層；第 1 加熱裝置，用來對該第 1 處理室內所收納的該待處理體進行加熱；處理氣體供給機構，將供處理使用的氣體供給到該第 2 處理室內；第 2 加熱裝置，用來對該第 2 處理室內所收納的該待處理體進行加熱；及控制器，用來控制該第 1 加熱裝置、該處理氣體供給機構及該第 2 加熱裝置；其中該控制器控制將該第 1 加熱裝置以實施申請專利範圍第 2 項所記載的步驟(5)，並控制該處理氣體供給機構及該第 2 加熱裝置以實施申請專利範圍第 1 項所記載的步驟(1)及步驟(2)。

八、圖式：

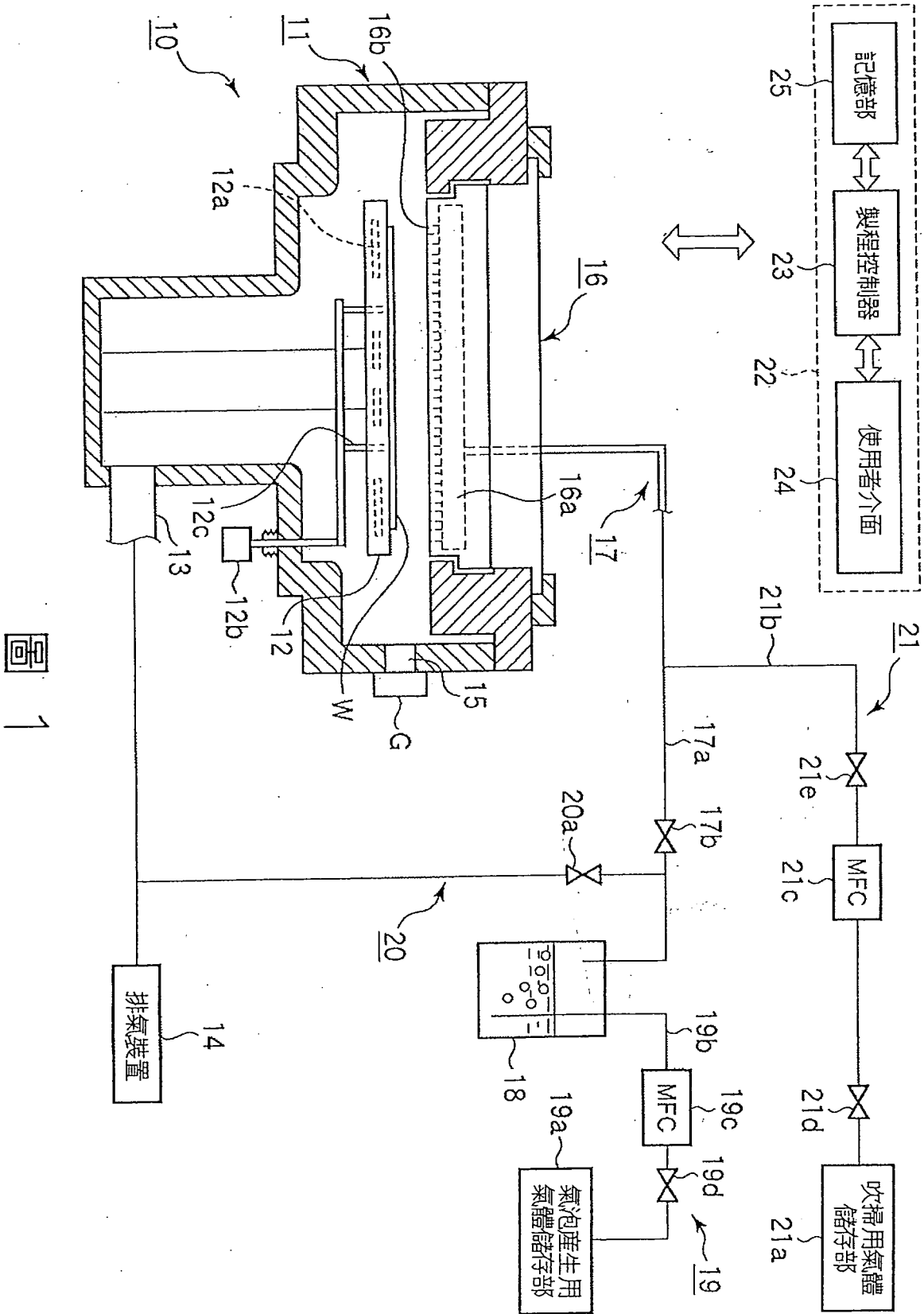


圖 1

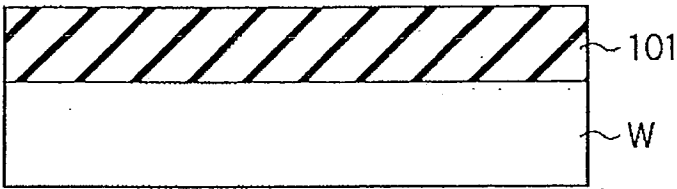


圖 2

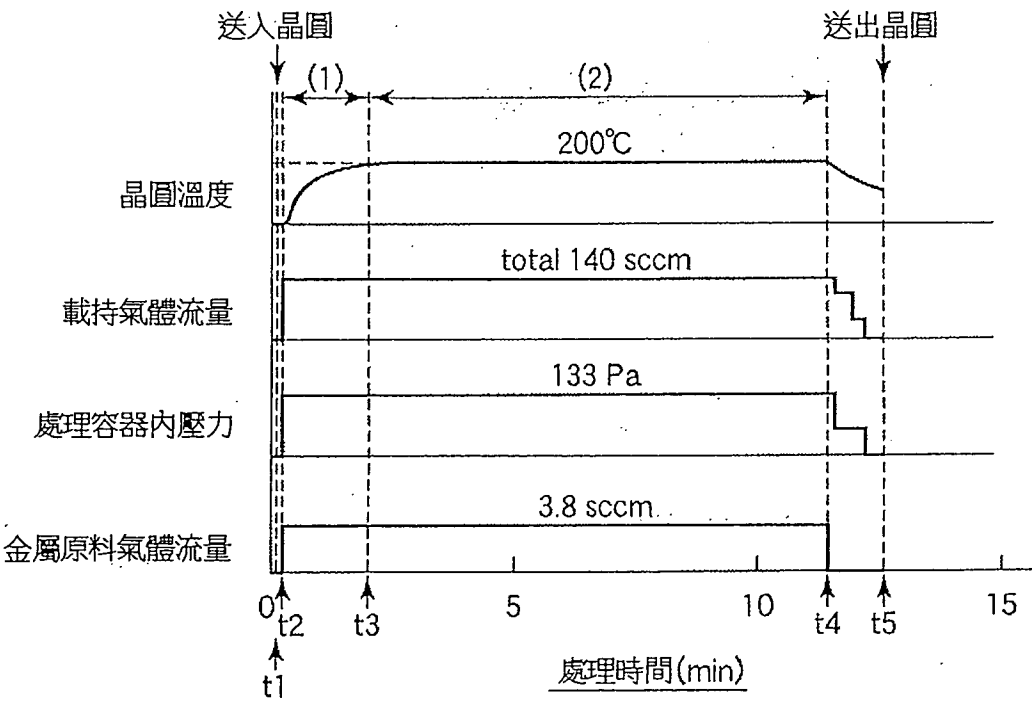


圖 3

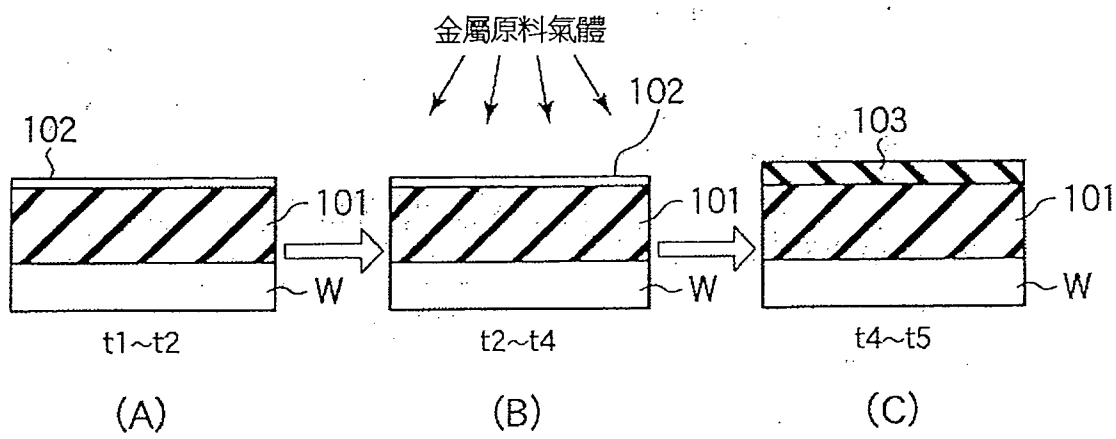
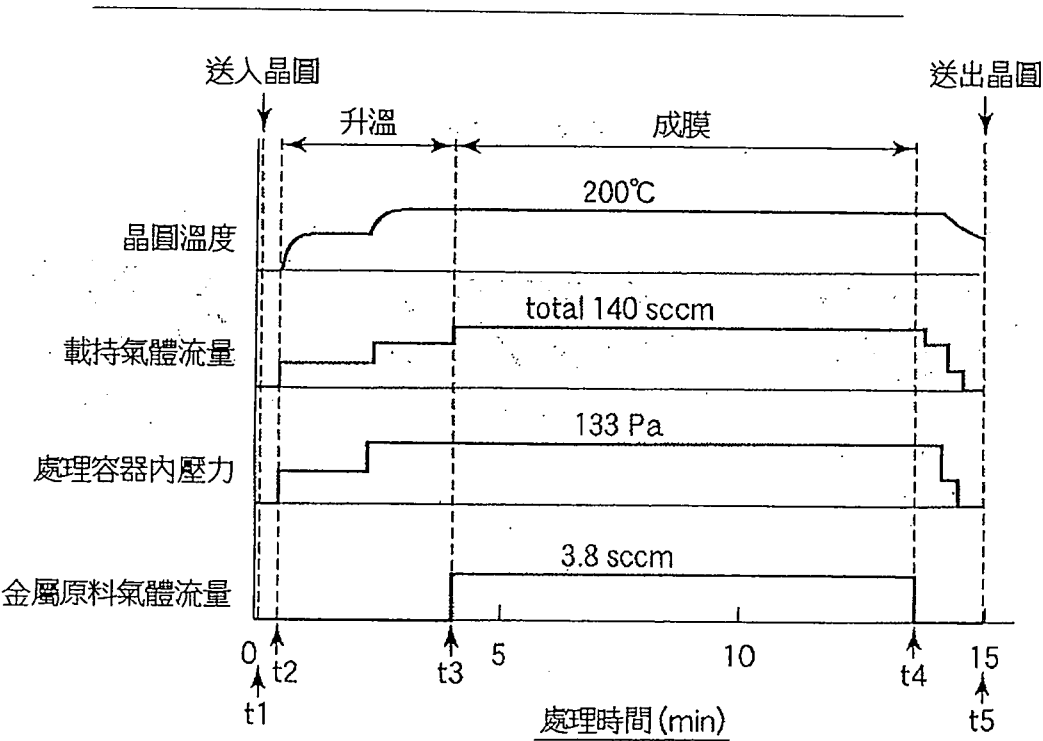


圖 4



比較例

圖 5

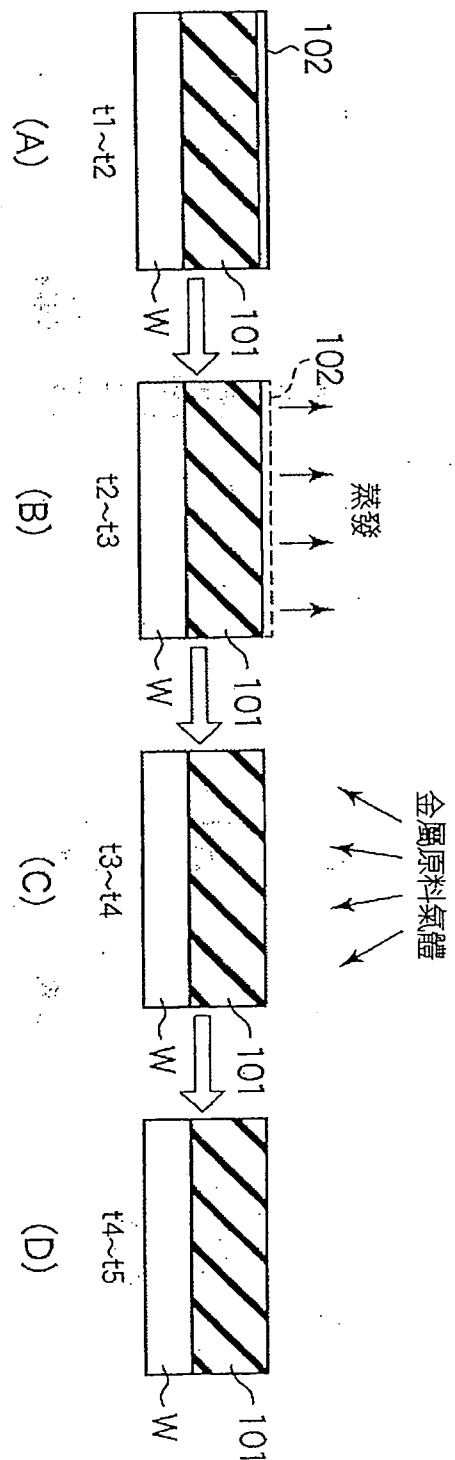


圖 6

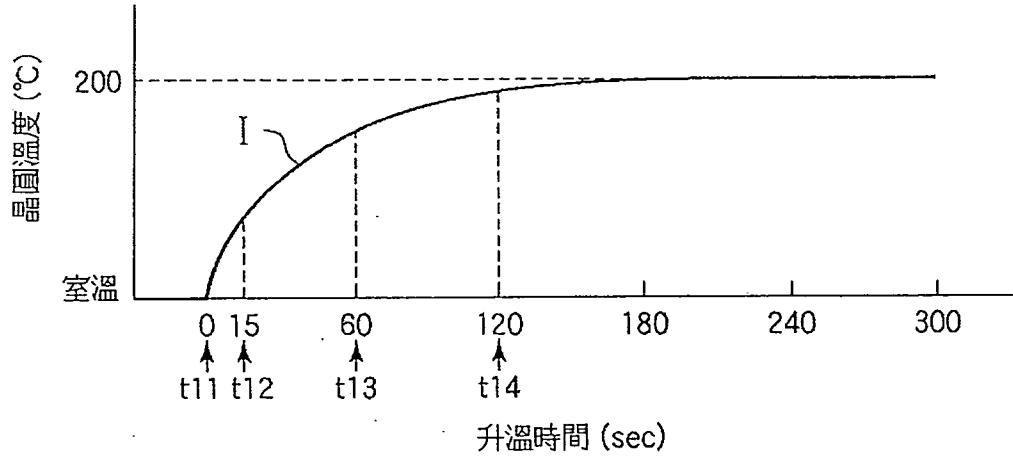


圖 7

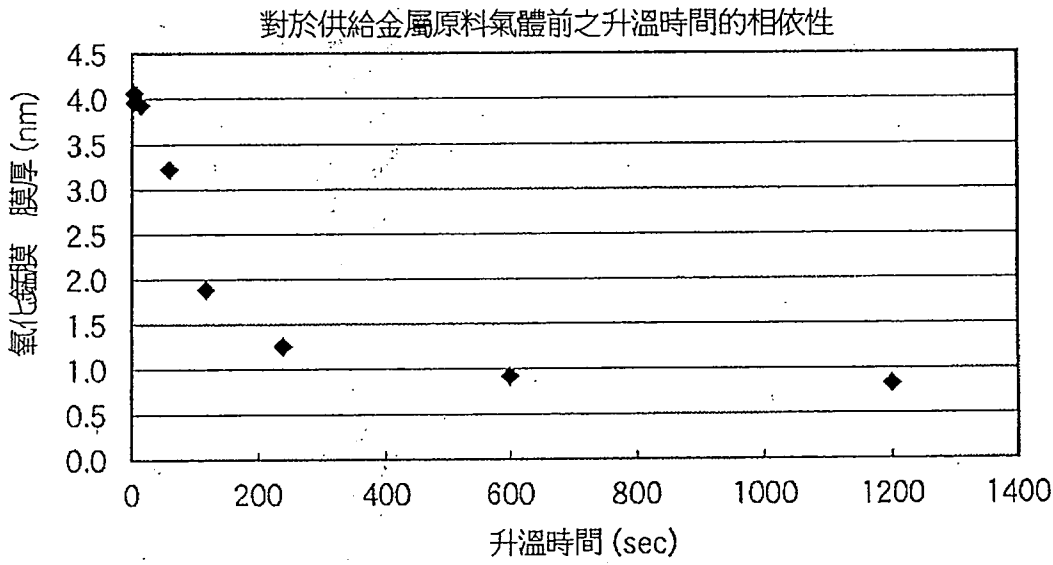


圖 8

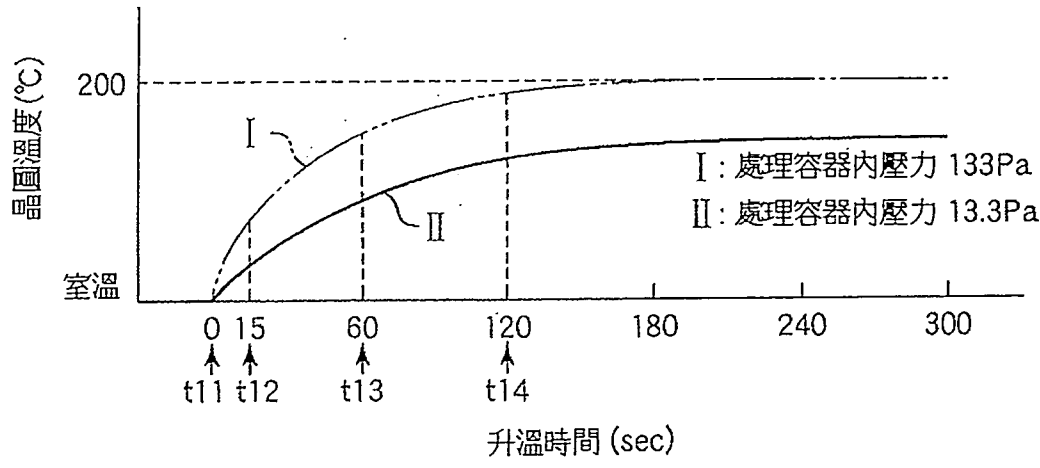


圖 9

圖 10A

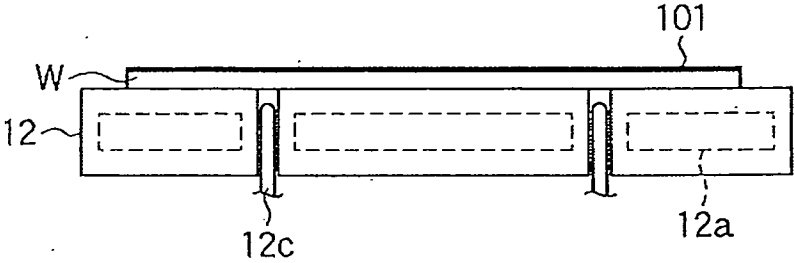


圖 10B

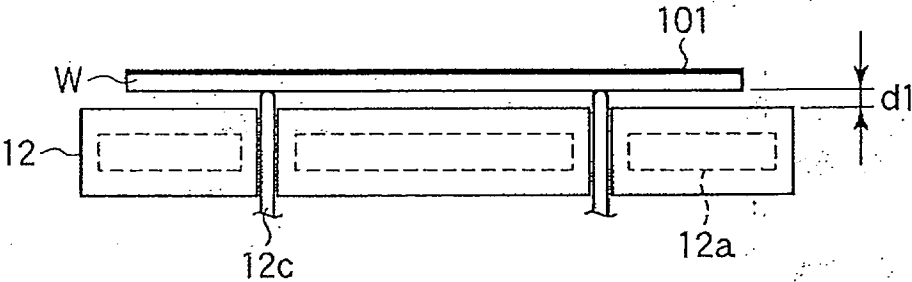


圖 10C

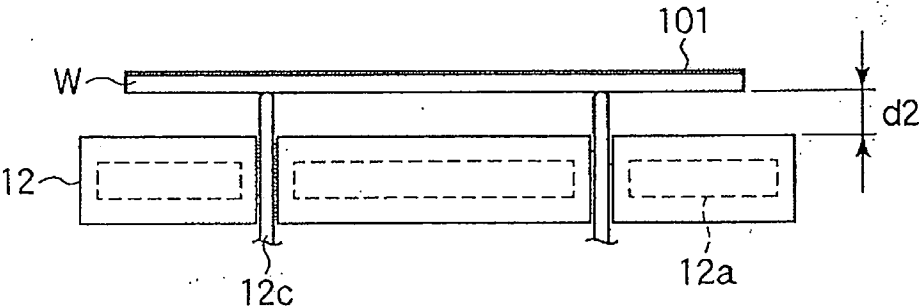
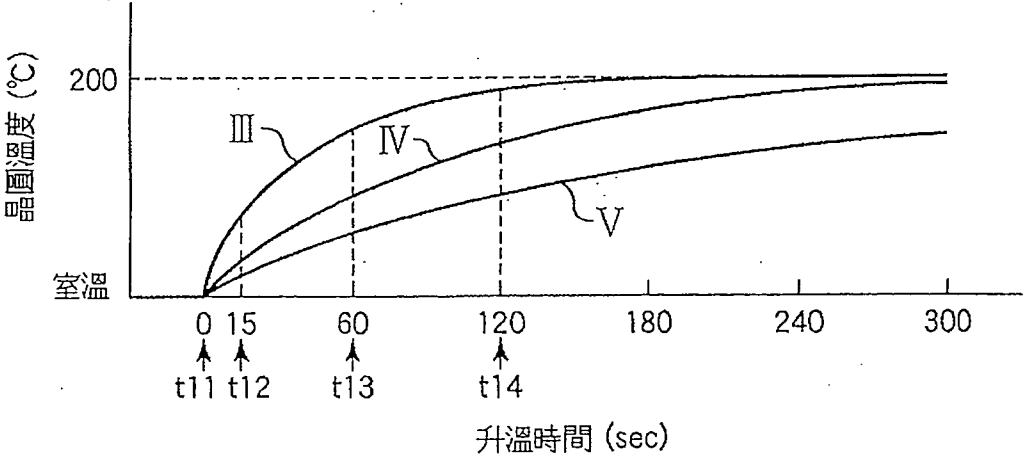


圖 11



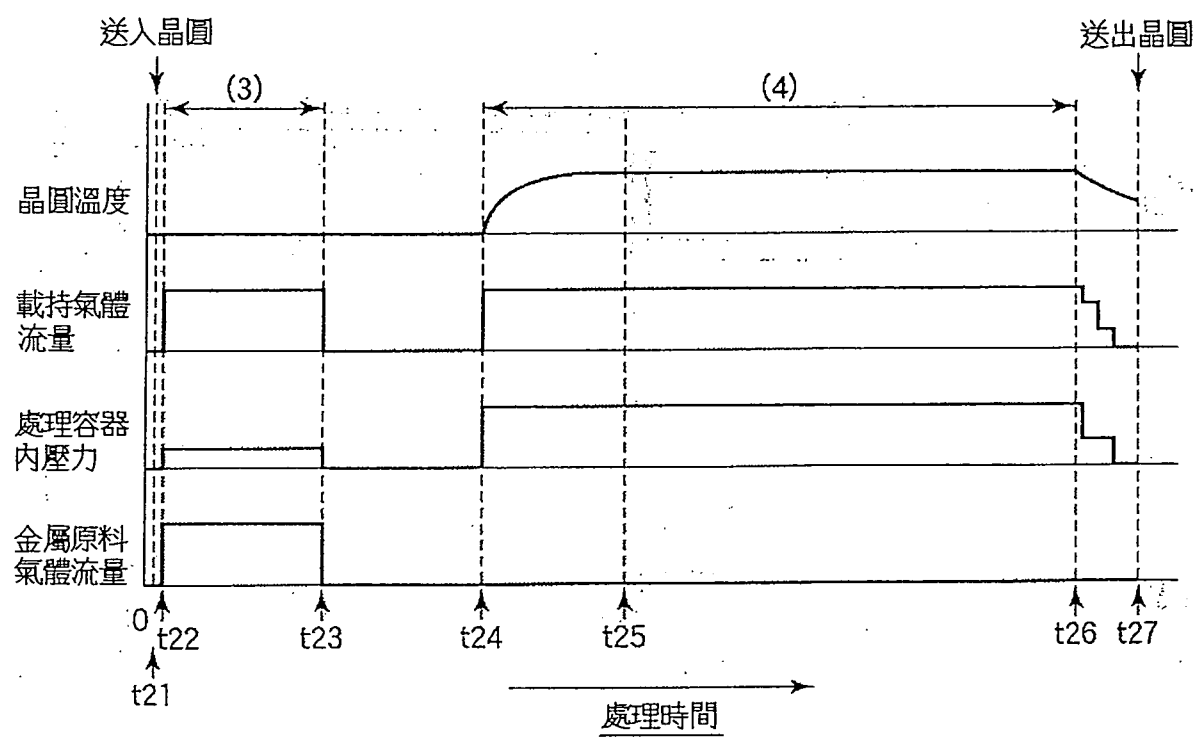


圖 12

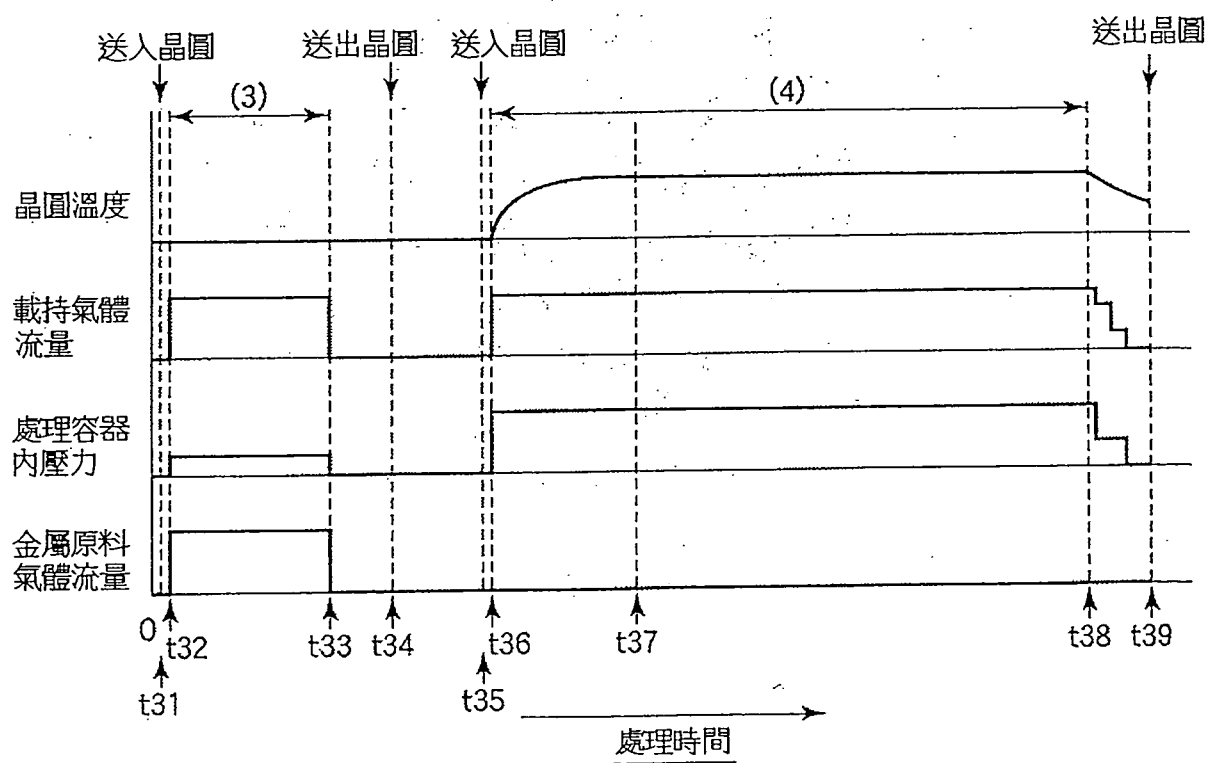


圖 13

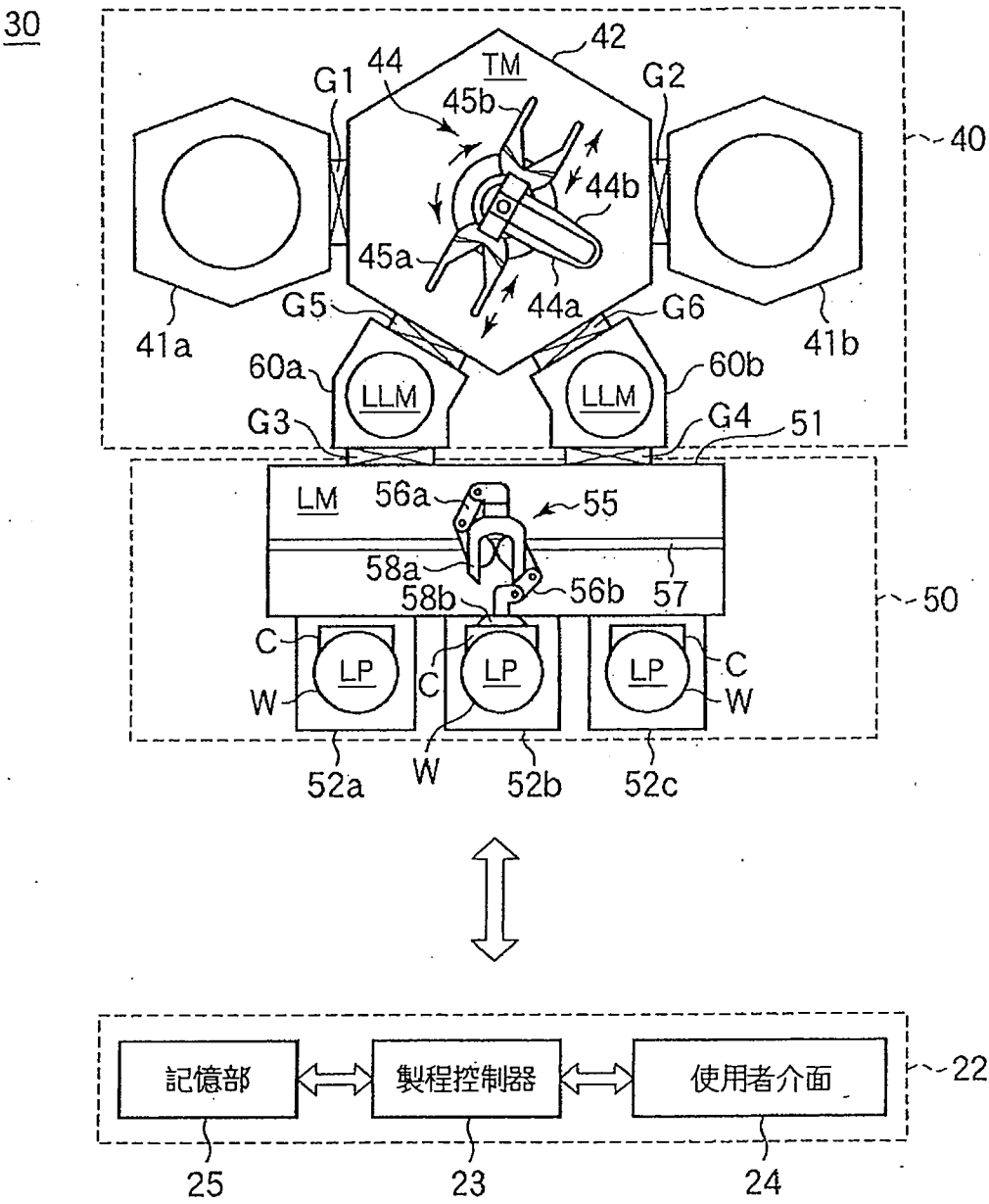


圖 14

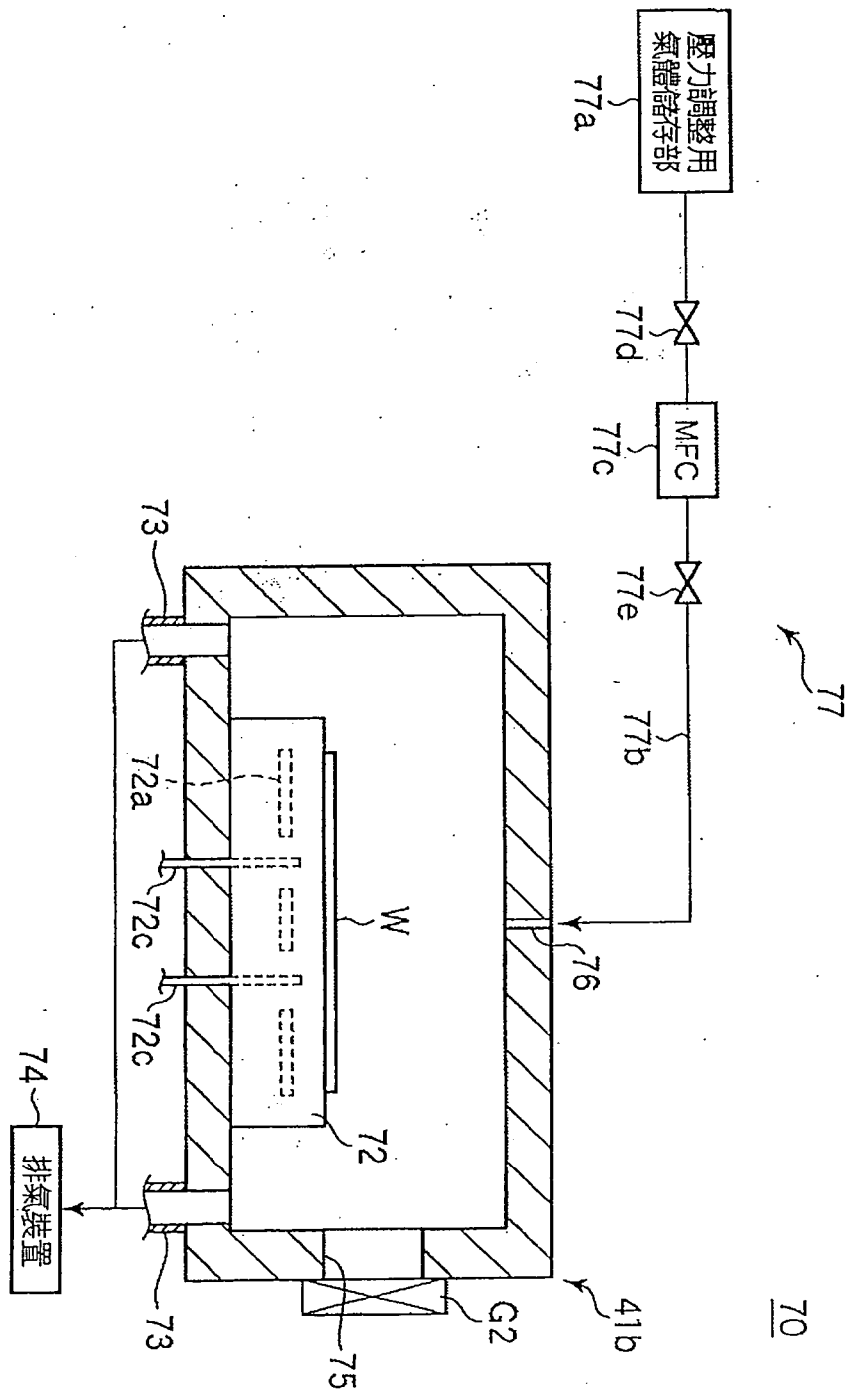


圖 15

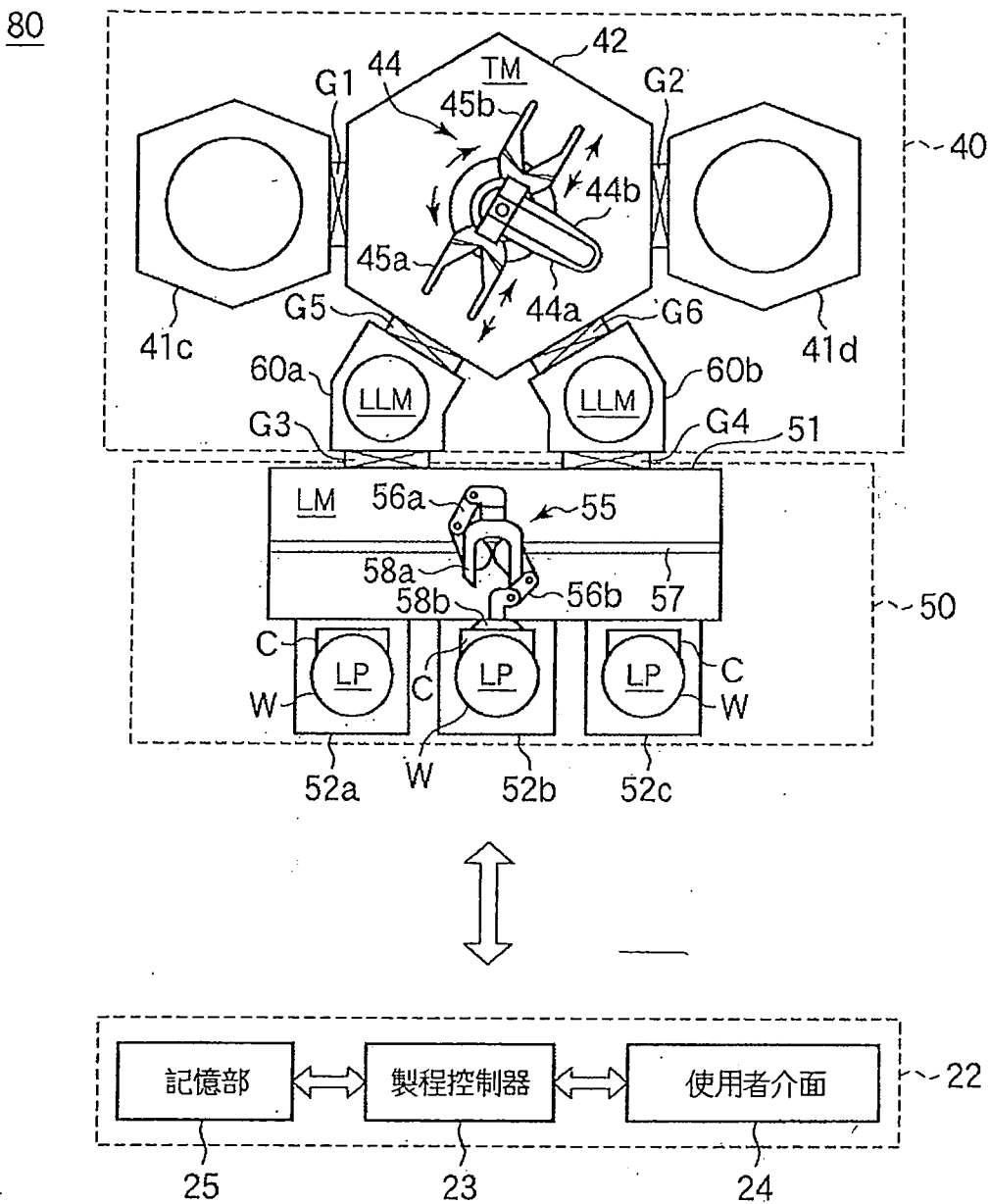


圖 16

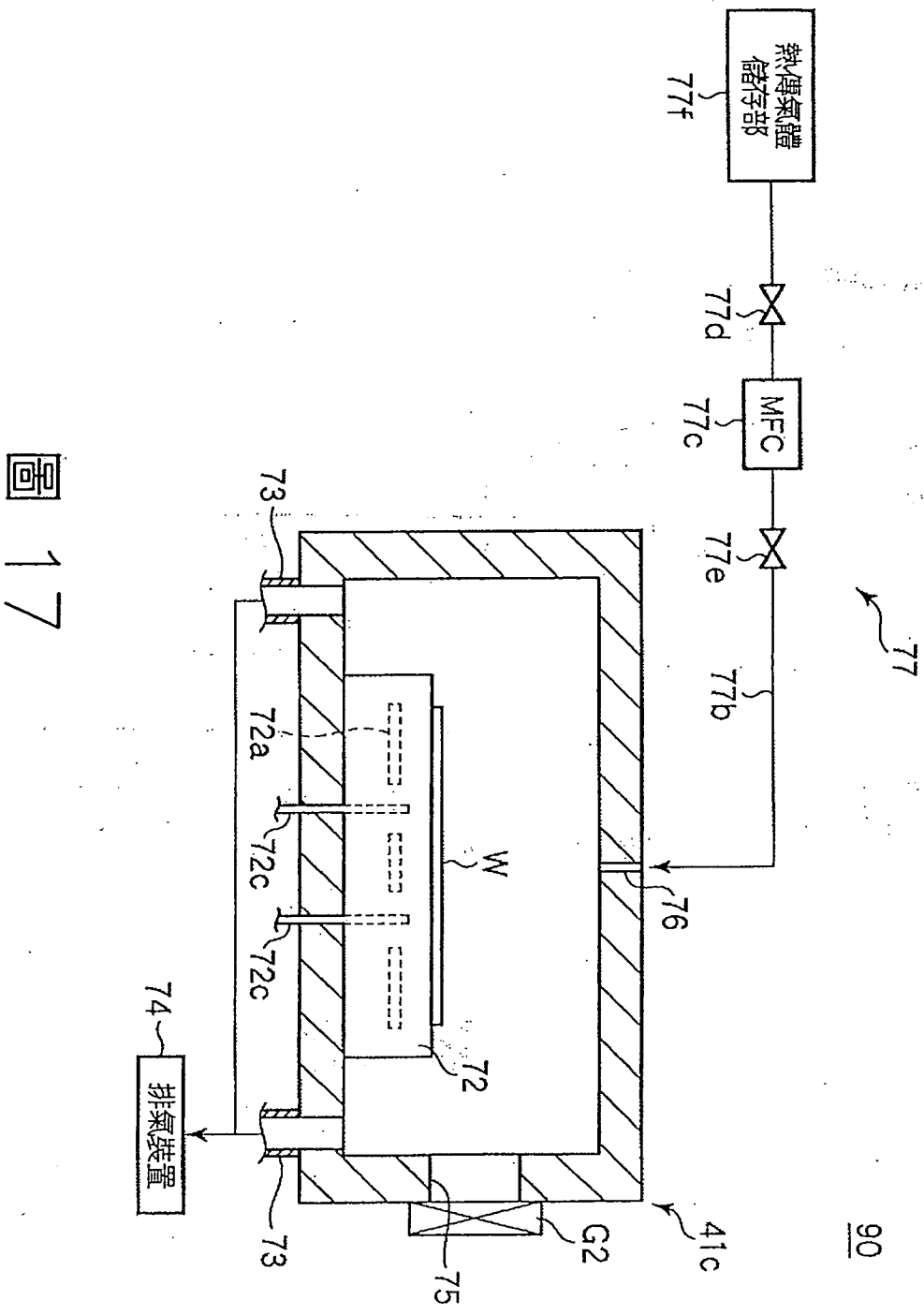


圖 17

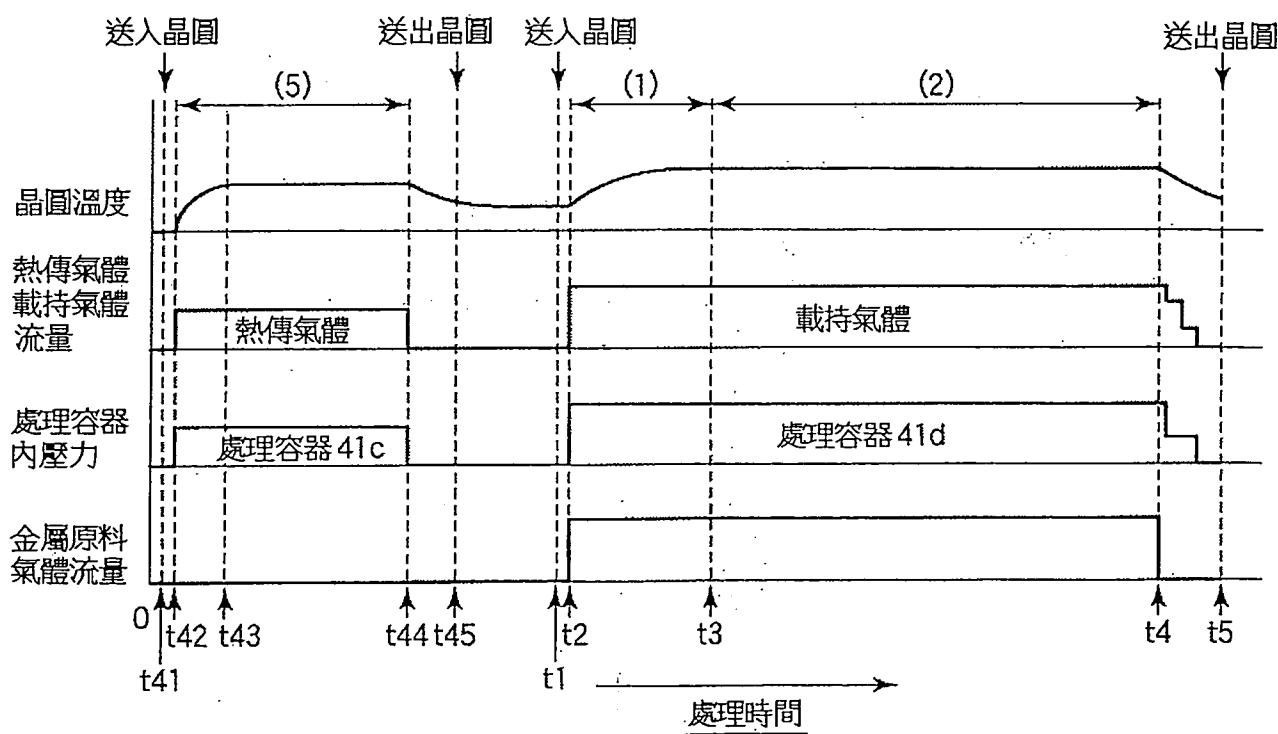


圖 18

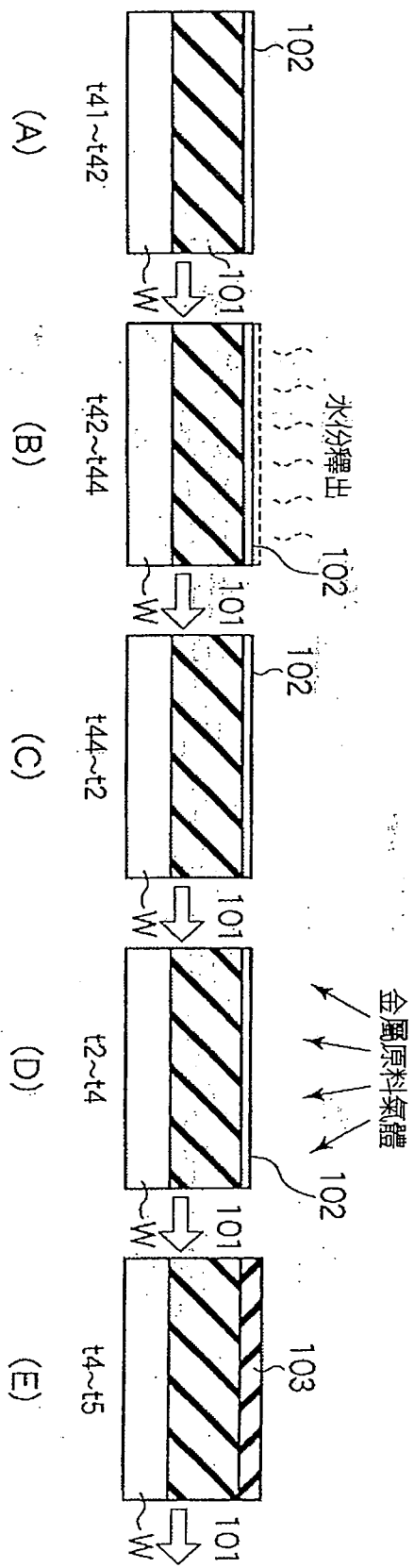


圖 19

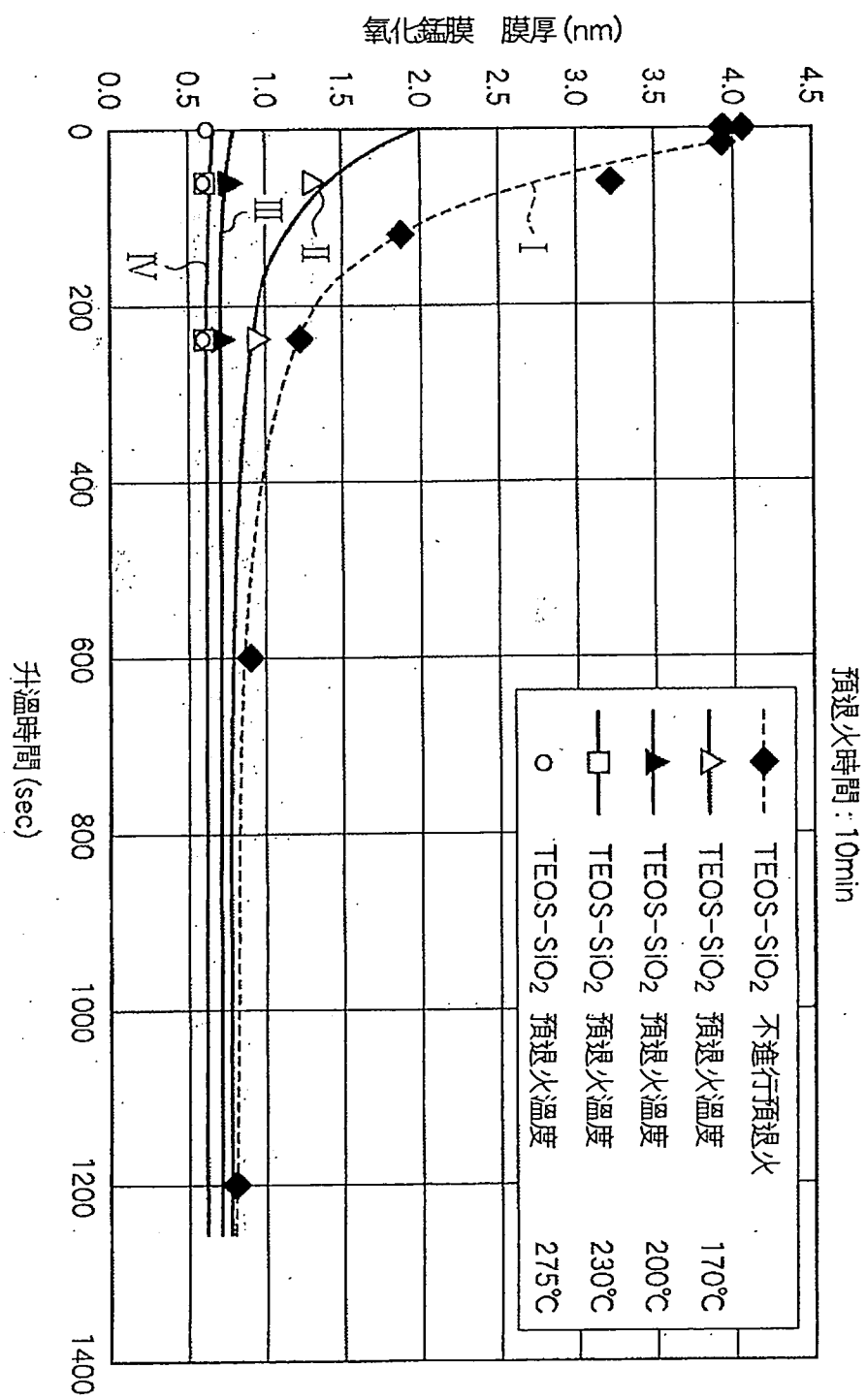


圖 20

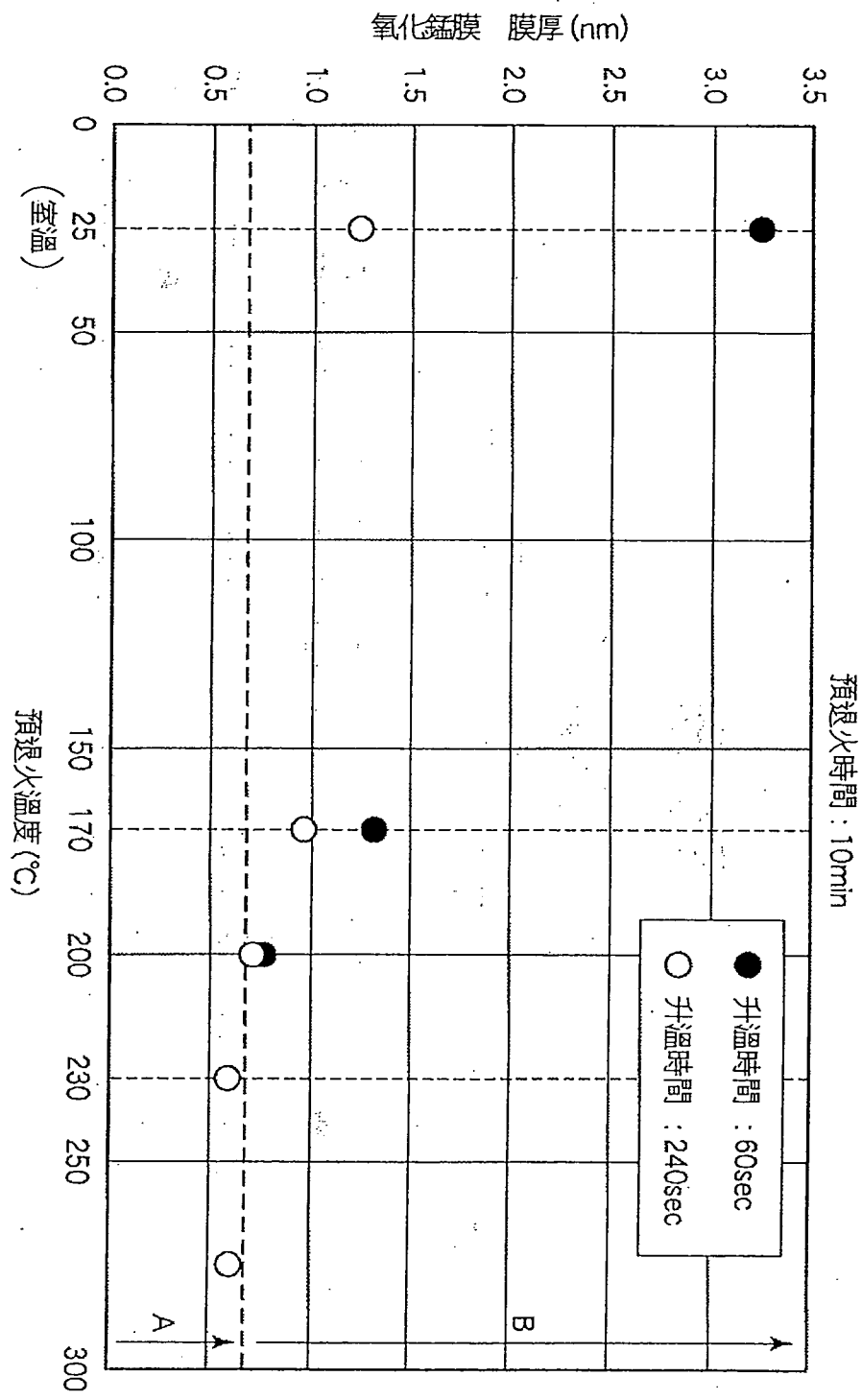


圖 21

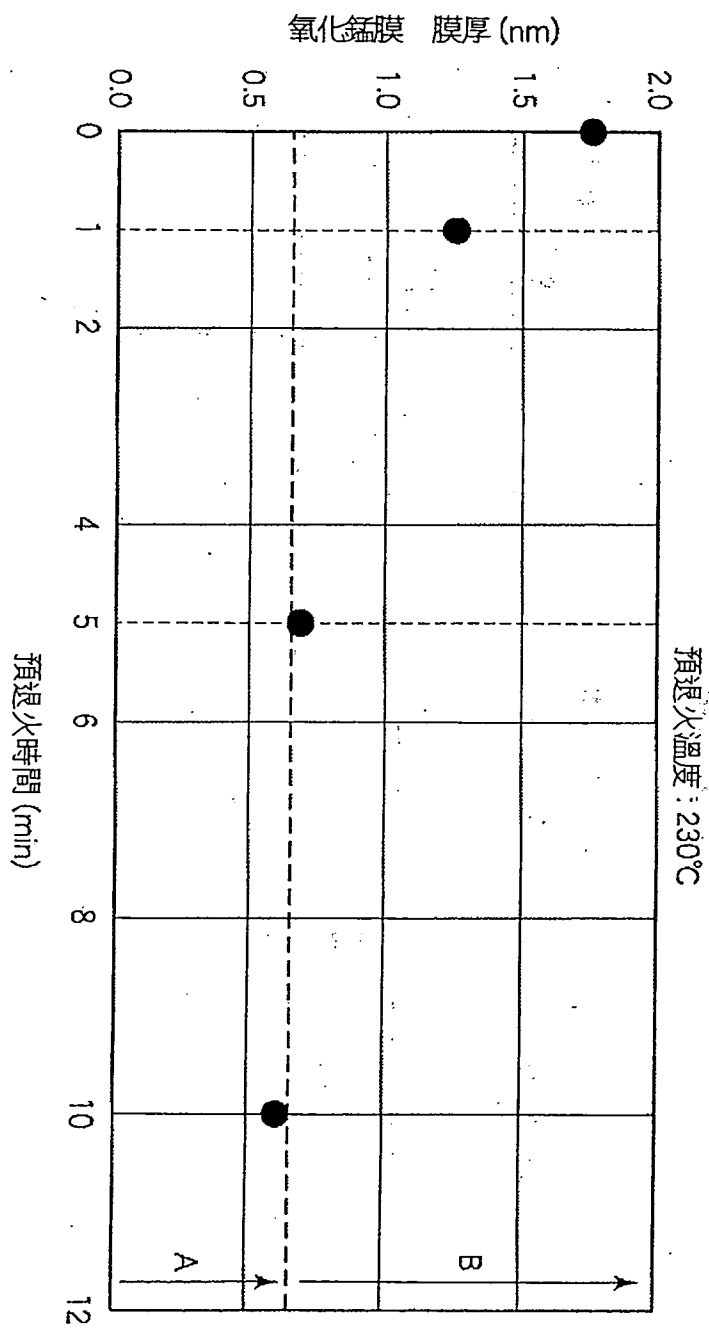


圖 22

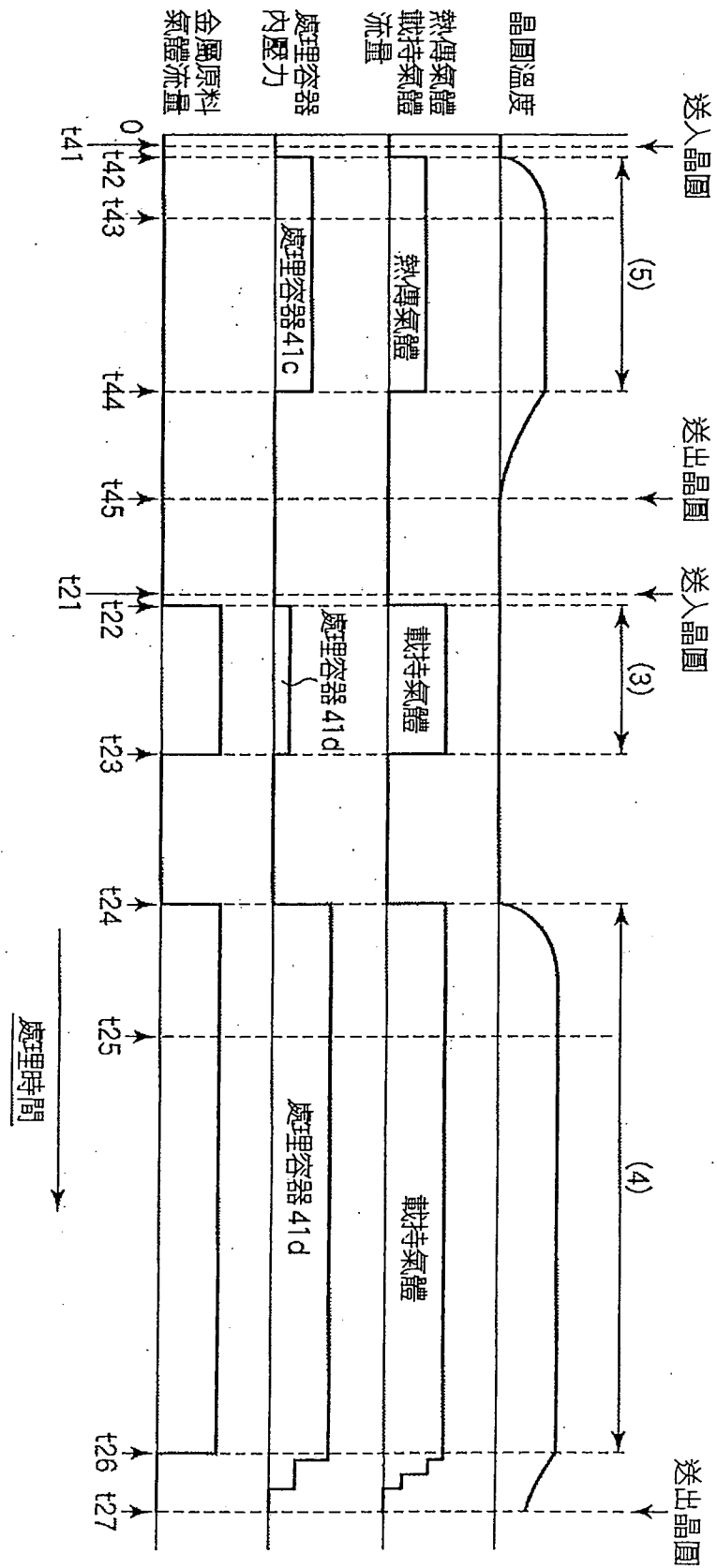


圖 23

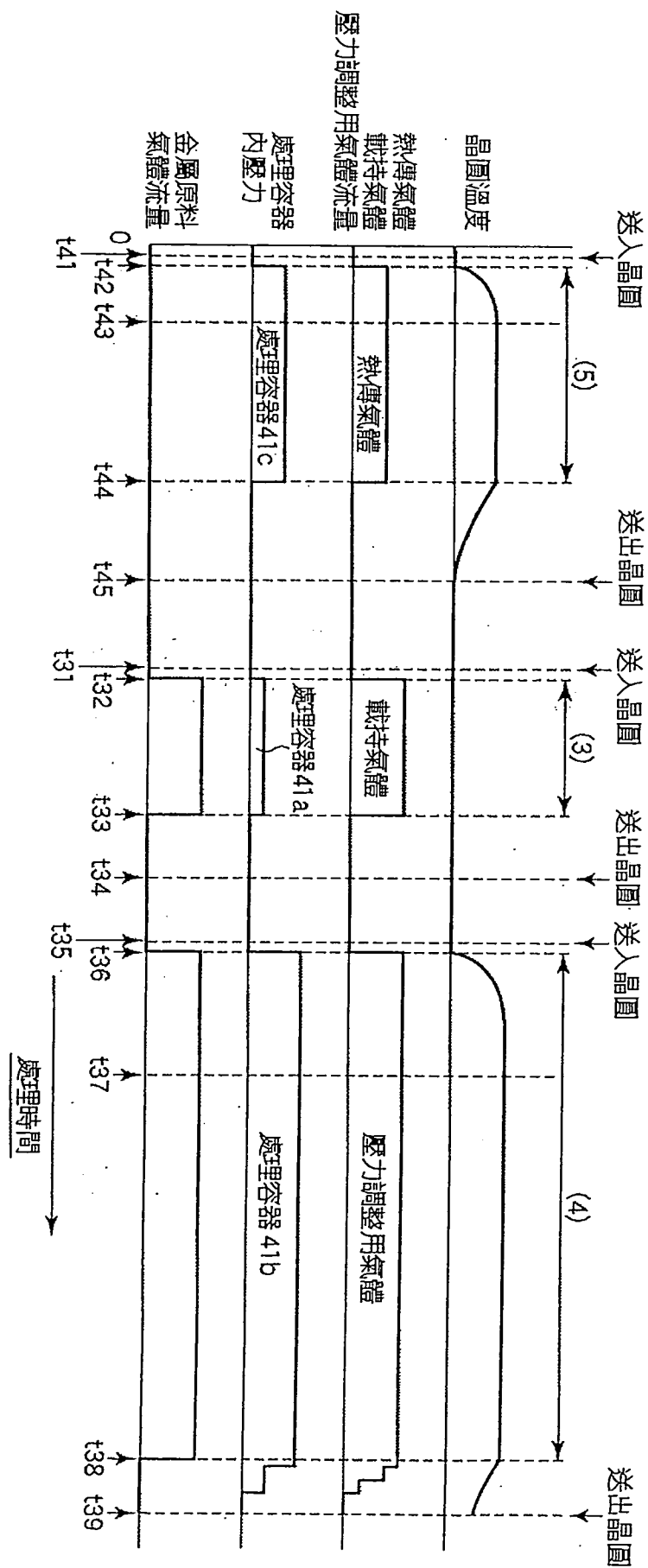


圖 24

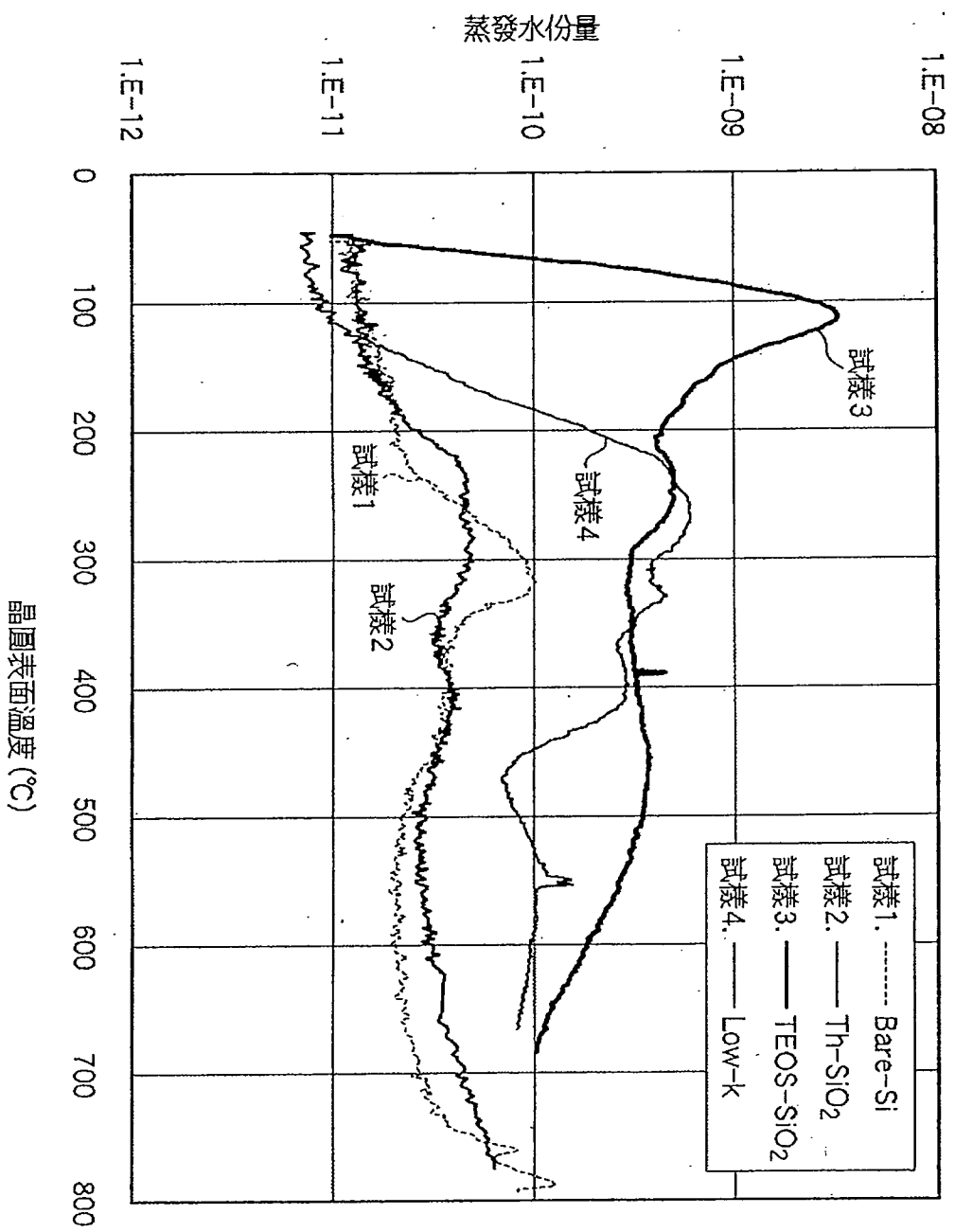


圖 25