



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102543800 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201210032364. 9

G23C 16/455(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 09. 21

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

257076/2006 2006. 09. 22 JP

JP 2006066557 A, 2006. 03. 09, 说明书第 11-56 段, 附图 1-6.

(62) 分案原申请数据

200710153577. 6 2007. 09. 21

US 5654230 A, 1997. 08. 05, 说明书摘要、说明书第 2-5 栏、附图 1.

(73) 专利权人 株式会社日立国际电气

地址 日本东京都

审查员 林少华

(72) 发明人 境正宪 水野谦和 佐佐木伸也

山崎裕久

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈伟

(51) Int. Cl.

H01L 21/67(2006. 01)

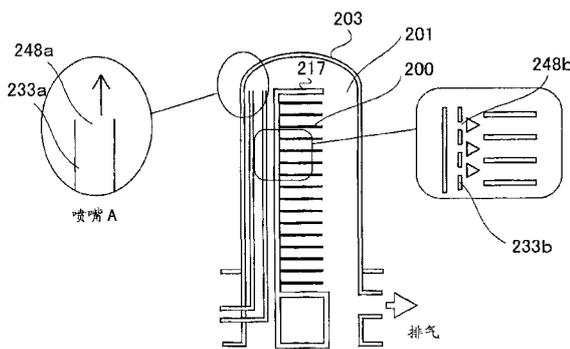
权利要求书2页 说明书9页 附图5页

(54) 发明名称

衬底处理装置、衬底处理方法及半导体装置的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种衬底处理装置、衬底处理方法及半导体装置的制造方法, 衬底处理装置具有以层合的状态收纳多个衬底的处理室、对衬底和处理室内的环境气体进行加热的加热装置、供给热分解的原料气体的第一气体供给装置、供给氧化气体的第二气体供给装置、排出处理室内的环境气体的排出装置、至少对第一、第二气体供给装置及排出装置进行控制的控制部, 第一气体供给装置还具有至少一个向处理室导入原料气体的第一导入口, 第一导入口避开衬底侧而开口, 第二气体供给装置还具有至少一个向处理室导入氧化气体的第二导入口, 第二导入口向着衬底侧开口, 控制部控制第一、第二气体供给装置及排出装置, 以便向处理室交替地供给原料气体和氧化气体并排气, 从而在衬底上生成所需要的膜。



1. 一种衬底处理装置,具有:

反应管,对以层合的状态收纳多个衬底并在下部侧设有内部的环境气体的排出部而构成的处理室进行划分,所述反应管具有侧壁部、形成为圆顶状的顶部以及连接所述侧壁部和所述顶部的连接部;

加热装置,对所述衬底和所述处理室内的环境气体进行加热;

从所述处理室的顶部附近向所述处理室内供给原料气体和惰性气体的第一气体供给装置,所述原料气体在由所述加热装置加热的所述处理室内的环境气体的温度下发生自分解;

向所述处理室内供给氧化气体和惰性气体的第二气体供给装置;

与所述处理室的下部连通,从所述处理室的下部侧排出所述处理室内的环境气体的排出装置;以及

对所述第一气体供给装置、所述第二气体供给装置以及所述排出装置进行控制的控制部,

所述第一气体供给装置具有第一喷嘴,所述第一喷嘴沿着多个所述衬底的层合方向从所述反应管的下部延伸到所述反应管的顶部附近且延伸成面对着所述连接部附近,在其前端部具有向所述处理室内导入所述原料气体和所述惰性气体的第一导入口,所述第一导入口以使得所述原料气体和所述惰性气体主要通过扩散而供给至所述衬底的方式避开收纳于所述处理室内的所述衬底侧的方向并以朝向作为与所述处理室的下部方向相反的方向的顶部方向将所述原料气体和所述惰性气体从所述连接部附近向所述处理室内导入的方式而开口,

所述第二气体供给装置具有第二喷嘴,所述第二喷嘴沿着多个所述衬底的层合方向从所述反应管的下部延伸到所述反应管的顶部附近,且具有向着收纳于所述处理室内的衬底侧的方向而开口并向所述处理室内导入所述氧化气体和所述惰性气体的多个第二导入口,

所述控制部控制所述第一气体供给装置、所述第二气体供给装置以及所述排出装置,以便依次进行从所述第一导入口向所述处理室供给所述原料气体的处理、从所述第一导入口和所述第二导入口向所述处理室供给所述惰性气体的处理、从所述多个第二导入口向所述处理室供给所述氧化气体的处理,从而以所述原料气体和所述氧化气体不相互混合的方式进行供给,在所述衬底上生成所需要的膜。

2. 一种衬底处理方法,其特征在于,

具有如下工序:

以层合的状态将多个衬底收纳在下部侧设有内部的环境气体的排出部而构成的反应管内的处理室中的工序,其中,所述反应管具有侧壁部、形成为圆顶状的顶部以及连接所述侧壁部和所述顶部的连接部;

通过加热装置,对所述衬底和所述处理室内的环境气体进行加热的工序;

通过第一气体供给装置的第一喷嘴的第一导入口将原料气体以使得所述原料气体主要通过扩散而供给至所述衬底的方式避开收纳在所述处理室内的所述衬底侧的方向并以朝向作为与所述处理室的下部方向相反的方向的顶部方向从所述连接部附近向所述处理室内进行供给的工序,所述原料气体在由所述加热装置加热的所述处理室内的环境气体的温度下发生自分解,所述第一喷嘴沿着所述衬底的层合方向从所述处理室的下部延伸到所

述处理室的顶部附近且延伸成面对着所述连接部附近；

从第二气体供给装置的第二喷嘴的多个第二导入口及所述第一导入口向所述处理室导入惰性气体,并且对残留在所述处理室内的原料气体进行排气的工序,所述第二喷嘴沿着多个所述衬底的层合方向从所述反应管的下部延伸到所述反应管的顶部附近,所述第二导入口向着收纳于所述处理室内的衬底侧的方向而开口；

在所述处理室内,从所述第二导入口向朝向收纳在所述处理室内的所述衬底侧的方向供给氧化气体的工序；

对残留在所述处理室内的氧化气体进行排气的工序,  
通过反复进行各工序,在所述衬底上形成所需要的膜。

3. 一种半导体装置的制造方法,其特征在于,

具有如下工序：

以层合的状态将多个衬底收纳在下部侧设有内部的环境气体的排出部而构成的反应管内的处理室中的工序,所述反应管具有侧壁部、形成为圆顶状的顶部以及连接所述侧壁部和所述顶部的连接部；

通过加热装置,对所述衬底和所述处理室内的环境气体进行加热的工序；

通过第一气体供给装置的第一喷嘴的第一导入口将原料气体以使得所述原料气体主要通过扩散而供给至所述衬底的方式避开收纳在所述处理室内的所述衬底侧的方向并以朝向作为与所述处理室的所述下部方向相反的方向的顶部方向从所述连接部附近向所述处理室内进行供给的工序,所述原料气体在由所述加热装置加热的所述处理室内的环境气体的温度下发生自分解,所述第一喷嘴沿着所述衬底的层合方向从所述处理室的下部延伸到所述处理室的顶部附近且延伸成面对着所述连接部附近；

从第二气体供给装置的第二喷嘴的多个第二导入口及所述第一导入口向所述处理室导入惰性气体,并且对残留在所述处理室内的原料气体进行排气的工序,所述第二喷嘴沿着多个所述衬底的层合方向从所述反应管的下部延伸到所述反应管的顶部附近,所述第二导入口向着收纳于所述处理室内的衬底侧的方向而开口；

在所述处理室内,从所述第二导入口向朝向收纳在所述处理室内的所述衬底侧的方向供给氧化气体的工序；

对残留在所述处理室内的氧化气体进行排气的工序,  
通过反复进行各工序,在所述衬底上形成所需要的膜。

## 衬底处理装置、衬底处理方法及半导体装置的制造方法

[0001] 本申请是申请日为 2007 年 9 月 21 日、申请号为 200710153577.6、发明名称为“衬底处理装置”的发明专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及在半导体晶片（以下称为“晶片”）的表面形成所需要的薄膜以制造半导体装置的衬底处理装置和半导体装置的制造方法以及薄膜的形成方法，特别是涉及气体的供给技术。

### 背景技术

[0003] 一般而言，在立式的批处理式衬底处理装置中，通过将多个晶片支承在舟皿（ボート）上，将舟皿插入衬底处理室来提高生产量。并且，在将舟皿插入处理室的状态下使舟皿围绕处理室的轴芯旋转，从而使晶片旋转，由此使原料气体均匀地流向晶片的成膜面，以使成膜的面内膜厚均匀。

### 发明内容

[0004] 但是，即使在通过晶片的旋转而使衬底处理气体均匀地流向晶片表面的情况下，也会发生晶片的面内膜厚不均匀的情况。因此，正寻求一种不论是不是批处理式的衬底处理装置都能够使成膜时的面内膜厚均匀的技术，本发明的目的正是解决这样的课题。

[0005] 为了实现上述目的，本发明提供一种衬底处理装置，该装置具有：以层合的状态收纳多个衬底的处理室；对所述衬底和所述处理室内的环境气体进行加热的加热装置；供给原料气体的第一气体供给装置，所述原料气体在由所述加热装置加热的所述处理室内的环境气体的温度下发生自分解；供给氧化气体的第二气体供给装置；排出所述处理室内的环境气体的排出装置；以及至少对所述第一气体供给装置、所述第二气体供给装置以及所述排出装置进行控制的控制部，所述第一气体供给装置还具有至少一个向所述处理室导入所述原料气体的第一导入口，所述第一导入口避开收纳于所述处理室内的所述衬底侧的方向而开口，所述第二气体供给装置还具有至少一个向所述处理室导入所述氧化气体的第二导入口，所述第二导入口向着收纳于所述处理室内的衬底侧的方向而开口，所述控制部控制所述第一气体供给装置、所述第二气体供给装置以及所述排出装置，以便向所述处理室交替地供给所述原料气体和所述氧化气体并进行排气，从而在所述衬底上生成所需要的膜。

[0006] 根据本发明，不论是不是立式衬底处理装置，都能够发挥能使成膜时的衬底的面内膜厚均匀的极佳效果。

### 附图说明

[0007] 图 1 是利用透视法表示的本发明的一个实施方式的衬底处理装置的概略构成的立体图。

[0008] 图 2 是本发明的一个实施方式的衬底处理装置的衬底处理部的衬底处理系统的

解说图。

[0009] 图 3 是沿图 2 的 A-A 线的剖视图。

[0010] 图 4 是表示本发明的一个实施方式的第一气体供给孔、第二气体供给孔的位置和方向的图。

[0011] 图 5 是比较例的图。

[0012] 图 6 是示出比较例和本发明的面内膜厚不均匀性测定结果的图。

[0013] 图 7 是示出衬底处理后,分别使 N<sub>2</sub> 气体从第一喷嘴、第二喷嘴喷出而测量气体中的微粒的结果的图。

[0014] 图 8 是将金属 Hf 膜浸泡在 Hf 溶液中 100 个小时后的状态图。

[0015] 图 9 是 ALD 成膜时供给气体的顺序图。

[0016] 标号说明

[0017] 126- 舟皿待机部 ;130- 转移室 ;131- 晶片保持部件 ;200- 晶片 ;201- 处理室 ;202- 处理炉 ;203- 反应管 ;207- 加热器 ( 加热装置 ) ;217- 舟皿 ;231- 气体排出管 ;232a- 气体供给管 ;232b- 气体供给管 ;233a- 第一喷嘴 ;233b- 第二喷嘴 ;234- 载气供给管 ;234a- 载气供给管 ;234b- 载气供给管 ;246- 真空泵 ( 排气装置 ) ;248a- 第一气体供给孔 ( 气体导入口 ) ;248b- 第二气体供给孔 ;280- 控制器 ( 控制部 ) 。

## 具体实施方式

[0018] 以下参照附图来说明本发明的一个实施方式。

[0019] 以下根据附图说明本发明的实施方式。图 1 是利用透视法表示的本发明的一个实施方式的衬底处理装置的概略构成的立体图,图 2 是处理装置的衬底处理部的衬底处理系统的解说图,图 3 是沿图 2 的 A-A 线的剖视图。

[0020] 如图 1 所示,在该衬底处理装置 101 中,使用公知的衬底收纳器 ( 以下称为“晶片盒” ( ポット ) ) 110 来作为运送作为衬底的晶片 200 的运送装置。晶片盒 110 由在衬底处理装置 101 的外部移动的工序内运送车运送。在衬底处理装置 101 的箱体 111 的前部设有作为交接台用来交接上述晶片盒 110 的装载舟皿 114,在箱体 111 的前部内具有用于暂时保管上述晶片盒 110 的晶片盒保管架 105、打开使晶片盒 110 的晶片出入口 ( 无图示 ) 开闭的盖子 ( 无图示 ) 的晶片盒开启装置 ( 无图示 )、以及用于运送晶片盒 110 的晶片盒运送装置 118,在箱体 111 的前表面壁设有用于在工序内运送车和装载舟皿 114 之间进行晶片盒 110 的交接的搬入搬出口 ( 无图示 ) 和将该搬入搬出口开闭的前闸门 ( 无图示 ) 。

[0021] 一旦晶片盒 110 从工序内运送车交接到装载舟皿 114,并且晶片盒运送装置 118 移动到装载舟皿 114 的晶片盒接收位置,则由晶片盒运送装置 118 将晶片盒 110 从装载舟皿 114 上取下。然后,晶片盒 110 被自动运送到晶片盒保管架 105 的指定架板 107 上并被暂时保管,或者被直接运送到转移室 130 侧的晶片盒开启装置。

[0022] 转移室 130 是与上述晶片盒运送装置 118 和上述晶片盒保管架 105 的设置部流体隔绝的气密性构造,其设置有由供给风扇和防尘过滤器构成的净化单元 134,以便供给净化后的环境气体或作为惰性气体的洁净空气。转移室 130 的氧浓度为 20ppm 以下,远低于箱体 111 内部 ( 大气环境气体 ) 的氧浓度。

[0023] 晶片转移机构 125 由晶片转移装置 ( 衬底转移装置 ) 125a 和升降该晶片转移装

置 125a 的晶片转移装置升降机（衬底转移装置升降机构）125b 构成。晶片转移装置 125a 构成为通过作为衬底保持体的镊子在晶片盒 110 和舟皿（衬底保持件）217 之间交接晶片 200。

[0024] 晶片盒 110 在其晶片出入口被按压在转移室 130 的正面壁（无图示）的晶片搬入搬出口（无图示）的开口边缘部的状态下，通过晶片盒开启装置的盖子拆装机构将盖子拆下，从而开放晶片盒 110 的晶片出入口。然后，晶片转移装置 125a 通过镊子穿过晶片盒 110 的晶片出入口依次拾取晶片 200，并通过用来调整圆周方向位置的衬底调整装置、即凹口定位装置（无图示）调整以凹口为基准的圆周方向的位置。再然后，将晶片 200 装入设置在转移室 130 舟皿待机部 140 的舟皿 217 中（装料）。

[0025] 舟皿升降机 115 设置于箱体 111 后部的舟皿待机部 140，舟皿 217 被支承在该舟皿升降机 115 上的密封盖 219 上，并从下方侧插入设置于舟皿待机部 140 上方的处理炉 202 的炉口。该处理炉 202 在插入舟皿 217 时以外的时间由作为炉口开闭机构的炉口闸门 147 封闭。

[0026] 当在舟皿 217 上装入事先指定张数的晶片 200 后，由炉口闸门 147 封闭的处理炉 202 的炉口被打开，然后，通过舟皿升降机 115 的上升将保持了晶片 200 组的舟皿 217 搬入处理炉 202 内（装载）。

[0027] 舟皿 217 具有多根晶片保持部件 131 和支承这些晶片保持部件 131 的升降台 132，并构成为在多根晶片保持部件 131 上沿上下方向隔开间隔地分多级设置槽状的支承部 133，并分别使晶片 200 水平插入且支承在该支承部 133 上。若晶片 200 被支承在各支承部 133 上，则多个晶片 200 以使晶片中心对齐的状态沿垂直方向排列。另外，各晶片 200 分别以水平状态被支承部 133 保持。需要说明的是，在舟皿 217 上例如装入 50 张～125 张左右的晶片 200。装载后，在处理炉 202 中对晶片 200 进行任意的衬底处理。衬底处理后，除了利用凹口定位装置的晶片 200 的调整工序外，以与上述相反的顺序将晶片 200 和晶片盒 110 送出到箱体 111 的外部。

[0028] 另外，从上述净化单元 134 喷出的洁净空气流通到凹口定位装置、晶片转移装置 125a 以及位于舟皿待机部 140 的舟皿 217 后，被管道 134a 吸入并排出到箱体 111 的外部，或者循环到作为上述净化单元 134 的吸入侧的一次侧（供给侧），再次由净化单元 134 喷入转移室 130 内。

[0029] 参照图 2 就上述处理炉 202 进行详细说明，加热器 207 作为对处理炉 202 进行加热的加热装置被形成为筒状，反应管 203 作为反应容器用于对作为衬底的晶片 200 进行处理，其设置在加热器 207 内。反应管 203 由石英等耐热性、耐腐蚀性金属形成，在反应管 203 的下端通过凸缘连接而安装有支管 209。

[0030] 支管 209 面向下方开口，以便处理炉 202 的炉口向下方延伸。具体是，上述舟皿 217 被支承在舟皿支承台 218 的中央部，该舟皿支承台 218 安装在上下贯穿上述密封盖 219 的轴心部的旋转轴（无图示）的前端部，旋转轴安装在密封盖 219 的下部，与将密封盖 219 作为固定系统传递旋转驱动力的舟皿旋转机构 267 连接。驱动舟皿旋转机构 267 后，旋转轴进行旋转，舟皿 217 借助于舟皿支承台 218 而旋转，因此，各晶片 200 与供给到反应管 203 内部的处理室 201 中的原料气体、氧化气体的环境气体接触。由此能够得到面内膜厚均匀的环境。

[0031] 参照图 2 至图 6 对原料气体、氧化气体等衬底处理气体供给系统进行说明,向处理室 201 供给多种气体。在本实施例中,作为气体供给管,设有第一气体供给管 232a 和第二气体供给管 232b。如图 2 至图 4 所示,第一气体供给管 232a 连接有第一喷嘴 233a,由此构成第一气体供给装置;第二气体供给管 232b 连接有第二喷嘴 233b,由此构成第二气体供给装置。第一气体供给管 232a 和第二气体供给管 232b 的前端部沿半径方向贯穿上述支管 209 的侧壁,从而配置在对处理室 201 进行划分的反应管 203 的内壁和晶片 200 之间的圆弧形的空间内。上述第一喷嘴 233a 与上述第一气体供给管 232a 的前端部连接成 L 字形,沿着层合在反应管 203 内的晶片 200 的层合方向从反应管 203 的炉口侧、即支管 209 侧向反应管 203 的顶端附近延伸。并且,上述第二喷嘴 233b 与上述第二气体供给管 232b 的前端部连接成 L 字形,沿着反应管 203 的晶片 200 的层合方向从反应管 203 的炉口侧向反应管 203 的顶端附近延伸。在上述第一喷嘴 233a 的前端部设有一个第一气体供给孔 248a,该第一气体供给孔 248a 作为气体导入口用于向上述处理室 201 导入原料气体,在第二喷嘴 233b 上设有多个第二气体供给孔 248b。在通过通常的 CVD 或作为 CVD 的一种的 ALD 成膜时,为了使形成于各晶片 200 的成膜面上的膜的面内膜厚均匀,第一气体供给孔 248a 在避开舟皿 217 的晶片 200 的方向上开口,以便从第一气体供给孔 248a 导入到处理室 201 内的原料气体(原料与载气的混合气体)不会直接向舟皿 217 的各晶片 200 导入。在本实施方式中,第一气体供给孔 248a 面对着形成圆顶状的反应管 203 的顶端部与反应管 203 的侧壁部的连接部附近。另一方面,多个第二气体供给孔 248b 沿上下方向隔开规定间隔地设置,以使氧化气体分别水平地导入舟皿 217 所邻接的晶片 200 之间。第二气体供给孔 248b 的开口面积可以相同,特别是在管道阻力的影响大而对成膜或气体的喷出有影响的情况下,也可以缩小上游侧、即支管 209 侧的第二气体供给孔 248b 的开口面积,并且朝向下游侧开口直径依次扩大,使得第二喷嘴 233b 整体向各晶片 200 之间导入相同流量的衬底处理气体。并且,如图 3 所示,第一喷嘴 233a、第二喷嘴 233b 可以设置成相互接近的状态,也可以隔着处理室 201 的轴心线配置在对称的位置。

[0032] 并且,上述第一气体供给管 232a 与第一载气供给管 234a 合流,在第一气体供给管 232a 上,从上游方向起向着下游侧依次设置有作为流量控制装置(流量控制装置)的第一质量流量控制器(流体流量控制器)240、气化器 242 以及作为开关阀的第一阀 243a,在第一载气供给管 234a 上,在与第一气体供给管 232a 的合流点的上游侧设置有作为开关阀的第二阀 243c,在该第二阀 243c 的上游侧设置有第二质量流量控制器(流量控制装置)241b。

[0033] 并且,第二气体供给管 232b 与用于供给载气的第二载气供给管 234b 合流,在第二气体供给管 232b 上,从上游方向起向着下游侧设置有作为流量控制装置(流量控制装置)的第三质量流量控制器 241a、作为开关阀的第三阀 243b,在第二载气供给管 234b 上,在与第二气体供给管 232b 的合流点的上游侧设置有作为开关阀的第四阀 243d,并且在该第四阀 243d 的上游侧设置有作为流量控制装置(流量控制装置)的第四质量流量控制器 241c。

[0034] 在从第一气体供给管 232a 供给的原料例如是液体的情况下,从第一气体供给管 232a、经过第一质量流量控制器 240、气化器 242 以及第一阀 243a 供给的原料气体与来自第一载气供给管 234a 的载气合流,由载气将其运送至第一喷嘴 233a,并从第一气体供给孔 248a 供给到处理室 201 内。当从第一气体供给管 232a 供给的原料不是液体而是气体的情

况下,将第一质量流量控制器 240 由液体质量流量控制器更换为气体用质量流量控制器。这种情况下不需要气化器 242。

[0035] 从第二气体供给管 232b 供给的气体经由第三质量流量控制器 241a、第三阀 243b 与第二载气供给管 234b 的载气合流,由载气将其运送至第二喷嘴 233b,并从第二气体供给孔 248b 供给到处理室 201。

[0036] 处理室 201 通过作为排气用的排气管的气体排出管 231 经由第五阀 243e 而与作为排出装置的真空泵 246 连接,以便进行真空排气。另外,该第五阀 243e 由开关阀构成,该开关阀能够对阀门进行开关以便对处理室 201 进行真空排气或停止真空排气,而且能够调节阀门开度以便调节处理室 201 内的压力。

[0037] 控制器 280 构成作为控制装置的控制部,该控制器 280 与上述第一质量流量控制器 240、第二至第四质量流量控制器 241b、241a、241c、第一至第五阀 243a、243c、243b、243d、243e、加热器 207、真空泵 246、舟皿旋转机构 267 以及舟皿升降机 115 等的驱动器和机构控制器连接,以便进行第一质量流量控制器 240 以及第二至第四质量流量控制器 241b、241a、241c 的流量调节、第一至第四阀 243a、243c、243b、243d 的开关动作、第五阀 243e 的开关以及压力调节动作、加热器 207 的温度调节和作为排出装置的真空泵 246 的启动·停止、舟皿旋转机构 267 的旋转速度调节、舟皿升降机 115 的升降动作控制,并根据生产方法控制 CVD 成膜或 ALD 成膜。

[0038] 接下来,作为利用 ALD 法的成膜处理的一例,对半导体器件的制造工序之一的、利用 TEMAH 以及  $O_3$  形成  $HfO_2$  膜的情况进行说明。

[0039] 作为 CVD (化学气相沉积) 法之一的 ALD (原子层沉积) 法是在某种成膜条件 (温度、时间等) 下,将用于成膜的至少两种作为原料的反应气体每种交替地供给到衬底上,并以一个原子为单位吸附在晶片 200 的成膜面上,利用表面反应进行成膜的方法。此时,对膜厚的控制是利用供给反应气体的循环次数来进行 (例如,若成膜速度为  $1 \text{ \AA}/\text{循环}$ ,那么要形成  $20 \text{ \AA}$  的膜就要进行 20 循环)。

[0040] 在利用 ALD 法例如形成  $HfO_2$  膜的情况下,原料气体使用 TEMAH ( $Hf [NCH_3C_2H_5]_4$ , 四 (甲基乙基氨基) 铪), 氧化气体使用  $O_3$  (臭氧), 以  $180 \sim 250^\circ\text{C}$  的低温能够进行高质量的成膜。

[0041] < 实施例 1 >

[0042] 首先,如上所述地将晶片 200 装入舟皿 217,并搬入处理室 201。将舟皿 217 搬入处理室 201 后,依次进行后述的三个步骤。

[0043] (步骤 1)

[0044] 在步骤 1 中,使 TEMAH 作为原料气体流入第一气体供给管 232a,使载气 ( $N_2$ ) 流入第一载气供给管 234a。打开第一气体供给管 232a 的第一阀 243a、第一载气供给管 234a 的第三阀 243c 以及气体排出管 231 的第五阀 243e。载气从第一载气供给管 234a 流出,并由第二质量流量控制器 241b 进行流量调节。TEMAH (Tetrakis-Ethyl Methyl Amino Hfium, 四 -N 乙基 -N 甲基氨基铪) 从第一气体供给管 232a 流出,并由作为液体质量流量控制器的第一质量流量控制器 240 进行流量调节后,通过气化器 242 进行气化。然后在下游侧与进行了流量调节的载气混合,并如图 3 所示,从第一喷嘴 233a 的第一气体供给孔 248a 供给到处理室 201 内。成膜时,TEMAH 与载气的混合气体的剩余部分通过气体排出管 231 排出。此

时,第五阀 243e 对开度进行适当的调节,将处理室 201 内维持规定的压力。由第一质量流量控制器 240 控制的 TEMAH 的供给量为  $0.01 \sim 0.1 \text{ g/min}$ ,将晶片 200 暴露在 TEMAH 气体中的时间为  $30 \sim 180$  秒。此时,加热器 207 的温度被设定成使得晶片 200 的温度为  $180 \sim 250^\circ\text{C}$  的范围,例如为  $(250)^\circ\text{C}$ 。TEMAH 由于被供给到处理室 201 内而与晶片 200 上的底膜等表面部分进行表面反应(化学吸附)。

[0045] (步骤 2)

[0046] 供给原料气体后,关闭第一气体供给管 232a 的第一阀 243a,停止供给 TEMAH 气体,将剩余部分排出(净化)。此时,气体排出管 231 的第五阀 243e 保持为打开,处理室 201 内的压力通过作为减压排气装置的真空泵 246 而排气(净化)到  $20\text{Pa}$  以下,从而将残留的 TEMAH 气体从处理室 201 内排出。此时,如果向处理室 201 内供给  $\text{N}_2$  等惰性气体,则能够提高排出残留 TEMAH 气体的效率。

[0047] (步骤 3)

[0048] 使  $\text{O}_3$  流入第二气体供给管 232b,使载气 ( $\text{N}_2$ ) 流入第二载气供给管 234b。打开第二气体供给管 232b 的第三阀 243b 和第二载气供给管 234b 的第四阀 243d。载气从第二载气供给管 234b 流出,并由第四质量流量控制器 241c 调节流量。 $\text{O}_3$  从第二气体供给管 232b 流出,与由第三质量流量控制器 241a 调节了流量的载气混合,并通过载气从第二气体供给孔 248b 供给到处理室 201 内。此时,通过作为排出装置的真空泵 246 继续进行处理室 201 的排气,剩余部分通过气体排出管 231 排出。此时,对第五阀 243e 进行适当的调节,将处理室 201 内维持规定的压力。晶片 200 暴露在  $\text{O}_3$  中的时间为  $10 \sim 120$  秒,设定加热器 207 的温度,使得此时晶片 200 的温度与步骤 1 中的供给 TEMAH 气体时相同,维持在  $180 \sim 250^\circ\text{C}$  的规定温度。通过供给  $\text{O}_3$ ,化学吸附在晶片 200 表面的 TEMAH 的原料和  $\text{O}_3$  进行表面反应,由此在晶片 200 上形成  $\text{HfO}_2$  膜。成膜后,关闭第二气体供给管 232b 的第三阀 243b 和第二载气供给管 234b 的第四阀 243d,并通过真空泵 246 对处理室 201 内的环境气体进行真空排气。通过该排气,排出残留在处理室 201 内的  $\text{O}_3$  用于成膜后的气体,此时若向反应管 203 内供给  $\text{N}_2$  等惰性气体,则能够大幅度提高将  $\text{O}_3$  用于成膜后的残留气体从处理室 201 排出的排气效率。

[0049] 将上述步骤 1 至 3 作为一个循环,反复进行多次该循环,从而在晶片 200 上形成规定膜厚的  $\text{HfO}_2$  膜。

[0050] 在此,图 5 表示比较例。图 5 是在第一喷嘴 233a 和第二喷嘴 233b 上分别设置多个气体供给孔时的比较例的示意图。

[0051] 如图 5 所示,在使多个气体供给孔 248b 分别面对晶片 200 之间的情况下,作为晶片 200 上表面的成膜面的面内均匀性恶化,具有晶片 200 的外周侧厚、中心侧薄的趋势。

[0052] 因此,试验性地对设置了三、四根上述晶片保持部件 131 的舟皿 217 使用了称为环形舟皿的特殊舟皿,但即使这样的舟皿也很难消除面内膜厚不均匀的情况。

[0053] 但是,如图 2 至图 4 所示,通过进行简单的变动,即,只是不使第一气体供给孔 248a 直接导入晶片 200 侧,避开晶片 200 的方向,就得到了各晶片 200 的成膜面内的膜厚均匀的结果。

[0054] 图 6 示出了这样的结果。在图 6 中, TOP、CENTER、BTM 在插入处理室 201 内的舟皿 217 的高度方向上,分别表示上位、中位和下位的晶片 200。如果在比较例(图 5)的情况下

进行成膜, TOP、CENTER、BTM 的晶片 200 的面内膜厚的不均匀性为 6% 左右, 但如果是本实施方式的构成(图 2 至图 4), 则面内膜厚的均匀性分别改善为 2.4%、1.3%、1.3%。因此, 本实施方式的构成非常有助于今后使晶片 200 大口径化的膜厚的面内膜厚均匀。

[0055] <考察>

[0056] 对图 6 的结果的机理进行考察, 首先, Hf(钪) 吸附在作为晶片 200 的吸附面的成膜面上, 然后, 供给作为氧化气体的  $O_3$  以形成  $HfO_3$  膜。该过程对成膜的膜厚均匀性有大的影响的是 TEMAH 的供给。TEMAH 在现有的 250°C 的成膜温度下进行热分解, 通过热分解产生的中间体影响膜厚均匀性。即, 推测该中间体是吸附概率高、成为使均匀性恶化的主要原因的中间体, 附着在晶片 200 的外周部侧。当作为原料气体的 TEMAH 气体窜入邻接的晶片 200 之间时, 虽然沿着该气流膜厚增厚, 但除此以外的部分的膜, 即  $HfO_3$  膜变薄。这种情况在舟皿 217 旋转、晶片 200 进行旋转的状态下和停止的状态下都没有变化。因此, 如以往这样, 只使舟皿 217 旋转很难使成膜的面内膜厚均匀。

[0057] 但是, 如本实施方式所述, 如果使从第一气体供给孔 248a 供给的原料气体的供给方向为避开晶片 200 侧的方向, 则向舟皿 217 的晶片 200 上供给 TEMAH 的方式只有扩散, 很难产生 TEMAH 气体相对各晶片 200 的流动而形成的膜厚差, 其结果是改善了面内膜厚的均匀性。

[0058] 另一方面, 就氧化气体进行研究,  $O_3$  分解成  $O$  和  $O_2$ ,  $O$  与吸附在晶片 200 表面的 TEMAH 中间体进行反应, 形成 Hf-O 键, 但是  $O$  在有 TEMAH 中间体的情况下进行反应, 没有的话不进行反应, 只从处理室 201 排出。因此对面内膜厚的均匀性影响少, 如果大于规定量地向晶片 200 供给, 则会覆盖整个晶片 200 的成膜面。因此, 如图 2 至图 4, 从多个气体供给孔分别向邻接的晶片 200 之间供给氧化气体, 从气体供给孔供给的气流也不会对膜厚的面内均匀性产生影响。并且, 从排出气体的侧面看, 利用 ALD 成膜的情况下, 虽然需要通过排气来净化处理室 201 的环境气体的工序, 以使 TEMAH 气体不会与作为氧化气体的  $O_3$  在气层中混合、反应, 但此时的气体的排出最好用多个第二气体供给孔 248b, 并且使这些第二气体供给孔 248b 分别面对晶片 200 之间。

[0059] 另外, 在本实施方式中, 对第一气体供给孔 248a 的数量为一个, 并使其向避开晶片 200 侧的方向导入原料气体进行了说明, 但是如果使第一气体供给孔 248a 为多个, 并使这些第一气体供给孔 248a 朝向晶片 200 的方向以外的方向, 则也可以使 TEMAH 气体中的原料通过扩散而吸附在各晶片 200 的上表面, 即成膜面上。这样, 通过扩散吸附原料气体, 使各晶片 200 的面内膜厚均匀化。

[0060] <实施例 2>

[0061] 通过利用上述衬底处理装置的 ALD 在由硅形成的晶片 200 上形成  $HfO$  膜时, 反复进行以下 (1) 至 (7) 的循环以形成规定厚度的  $HfO$  膜, 即, (1) 将晶片 200 转移到舟皿 217 上 → (2) 将舟皿 217 插入到环境气体温度升温到 250°C 的处理室 201 中 → (3) 通过作为排出装置的真空泵 246 排出处理室 201 的环境气体(抽真空) → (4) 从第一气体供给孔 248a 供给作为原料气体的 TEMAH 气体和载气的混合气体(三分钟) → (5) 通过  $N_2$  净化(20 秒) 排出处理室内的环境气体 → (6) 从第二气体供给孔 248b 供给作为氧化气体的  $O_3$  气体, 通过吸附在晶片 200 表面的 Hf 和  $O$  的热化学反应形成  $HfO$  膜 → (7) 从处理室 201 中取出舟皿 217。

[0062] 在晶片 200 上,由于 TEMAH 和  $O_3$  交替流动而形成  $HfO_2$  膜。但是,由于作为 ALD 成膜的原料的 TEMAH 从  $120^\circ\text{C}$  起发生自分解,所以在第一喷嘴 233a 的内表面形成金属 Hf 膜,而不是  $HfO_2$  膜,因此,在循环上述 (1) ~ (7) 的过程中,若处理室 201 的  $HfO_2$  的累积膜厚大约为  $0.5\ \mu\text{m}$ ,则通常在比进行定期保养的累积膜厚  $1\ \mu\text{m}$  的指标薄的阶段产生颗粒,会在晶片 200 上产生污染。

[0063] 因此,在进行衬底处理后,若使  $N_2$  气体分别从第一喷嘴 233a、第二喷嘴 233b 喷出,测量气体中的颗粒,则如图 7 所示,用于将 TEMAH 气体供给到处理室 201 中的第一喷嘴 233a 的颗粒有 70000 个,用于供给氧化气体的第二喷嘴 233b 的颗粒有两个。因此,颗粒的原因是第一喷嘴 233a 的附着物,其从第一喷嘴 233a 飞散到处理室 201 内。另外,XPS(X-Ray Energy Dispersive X-Ray Spectrometer,能量分散 X 光分析)的结果显示,形成在晶片 200 上的膜,即  $HfO_2$  的成分为  $Hf : O_2 = 1 : 2$ ,而颗粒的成分组成为  $Hf : O_2 = 30 : 1$ , $O_2$  的成分明显减少。从这点上也能够容易地断定颗粒不与  $O_3$  接触。这样,颗粒的起因是 Hf 充足以及从供给 TEMAH 气体的第一喷嘴 233a 飞散的飞散物,ALD 需要通过 HfO 的定期自动清洗来防止晶片 200 的污染。另外,来自第一喷嘴 233a 的颗粒飞散的原因是由于在成膜的过程中热应力、膜应力发挥作用,所以第一喷嘴 233a 的内表面的膜剥离而形成颗粒。即,推测附着在第一喷嘴 233a 的内表面的膜直接剥离的情况很少,但一旦因温度的上升、下降产生的热发挥作用,则膜和石英的热膨胀率的差或反复的收缩和膨胀,使膜因热应力而破裂,进而从第一喷嘴的内表面剥离。

[0064] 因此,为了清除作为堆积物的金属 Hf 膜,对使用湿式 (WET) 清洗或原位清洗 (蚀刻) 进行了研究。

[0065] 在采用湿式清洗的情况下,清洗液使用 HF (氢氟酸) 和 DIW (Deionized Water, 纯水) 的混合溶液。作为要素试验,在进行原位清洗前,将  $HfO_2$  和第一喷嘴 233a 内的附着物浸润在 HF 溶液中,以验证蚀刻情况。可用目视确认  $HfO_2$  膜被 HF 溶液 (25% HF 溶液) 蚀刻。蚀刻速度为  $1000\ \text{\AA}/\text{min}$ 。但是,如图 8 所示,作为第一喷嘴 233a 内的附着物质的金属 Hf 膜 (也称为富 Hf 膜) 即使在 HF 溶液 (25% HF 溶液) 中浸泡 100 个小时,也还是以黑色的固体状态存在,具有与  $HfO_2$  相比蚀刻速度明显慢的问题。一般来说, HF 溶液中的氢氟酸不能蚀刻 Si、Hf 等金属,而是用于 SiO、HfO 氧化物的蚀刻。因此,考虑将附着在第一喷嘴 233a 内表面的金属 Hf 膜改性为  $HfO_2$  膜,然后通过湿式清洗或原位清洗进行清除。如上所述,蚀刻速度慢的原因是由于附着在第一喷嘴 233a 内的附着物质是富 Hf 膜,因此,为了防止富 Hf 膜堆积在第一喷嘴 233a 上,需要也向第一喷嘴 233a 喷射  $O_3$ ,有意地氧化富 Hf 膜。图 9(a) 表示实施例 1 的通过 ALD 成膜时的第一喷嘴 233a 的气体供给的顺序,图 9(b) 表示将富 Hf 膜氧化的顺序。

[0066] 如图 9 所示,在实施例 1 的顺序中,由于在 TEMAH 喷嘴的内部只有 TEMAH 和净化用的  $N_2$  流动,因此形成富 Hf 膜。并且,在用于供给氧化气体的  $O_3$  喷嘴的内表面没有看到上述的堆积膜。在晶片 200 上 TEMAH 和  $O_3$  交替流动而形成  $HfO_2$  膜。

[0067] 另一方面,在实施例 2 的顺序中,由于使作为原料气体的 TEMAH 气体和作为氧化气体的  $O_3$  交替流向 TEMAH 喷嘴,所以能够抑制富 Hf 膜的形成,取而代之形成  $HfO_2$  膜。

[0068] 以下附注本发明的实施方式。

[0069] 第一实施方式

[0070] 具有：以层合的状态收纳多个衬底的处理室；对上述衬底和上述处理室内的环境气体进行加热的加热装置；供给原料气体的第一气体供给装置，上述原料气体在由上述加热装置加热的上述处理室内的环境气体的温度下自分解；供给氧化气体的第二气体供给装置；将上述处理室内的环境气体排出的排出装置；至少对上述第一气体供给装置、上述第二气体供给装置以及上述排出装置进行控制的控制部，其中，上述第一气体供给装置还具有至少一个向上述处理室导入上述原料气体的第一导入口，上述第一导入口避开收纳于上述处理室内的上述衬底侧的方向而开口，上述第二气体供给装置还具有至少一个向上述处理室导入上述氧化气体的第二导入口，上述第二导入口向着收纳于上述处理室内的衬底侧的方向而开口，上述控制部控制上述第一气体供给装置、上述第二气体供给装置以及上述排出装置，以便向上述处理室交替地供给上述原料气体和上述氧化气体，并进行排气，从而在上述衬底上生成所需要的膜。

[0071] 这里，“层合”限定了在邻接的衬底间隔开规定的空间而配置的晶片的配置状态，“规定的空间”是指热分解后的原料气体能够扩散的程度的间隔。并且，“向处理室交替地供给上述原料气体和上述氧化气体，并进行排气，从而在上述衬底上生成所需要的膜”是指反复交替地进行在向处理室供给原料气体后从处理室排气的工序和在向处理室供给氧化气体后从处理室排气的工序，从而在衬底的成膜面上成膜。

[0072] 通过控制部向第一气体供给装置供给原料气体后，从第一导入口向着避开衬底侧的方向导入原料气体。原料气体在整个处理室内扩散，并在处理室内的环境气体的作用下进行热分解。热分解后的原料面内均匀地分散在各衬底的表面，面内均匀地吸附在衬底的成膜面上。原料气体在各衬底上的吸附结束后，控制部停止向第一气体供给装置供给气体，排出装置将处理室内的环境气体排出，然后通过第二气体供给装置的第二导入口导入氧化气体。氧化气体在与被吸附在衬底的成膜面上的原料发生反应而形成所需要的膜后，通过控制部对排出装置的控制，向处理室的外部排出。控制部反复进行这样的控制，于是在各衬底的成膜面上形成面内分布均匀的规定厚度的膜。

[0073] 另外，在本发明的实施方式中，对应用于批处理式的立式衬底处理装置的方式进行了说明，但不局限于此，本发明也能够应用于卧式、单张式的衬底处理装置。

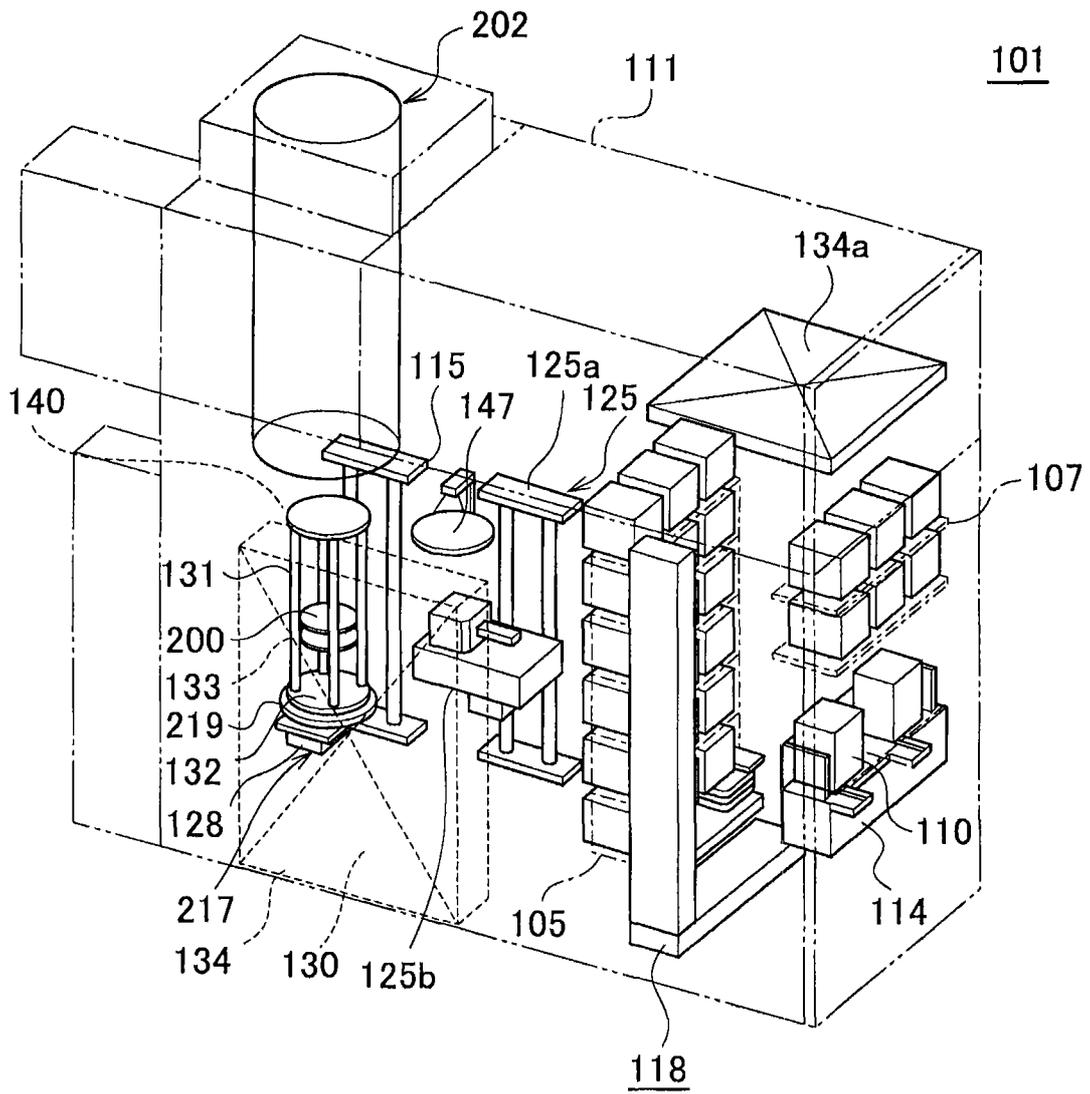


图 1

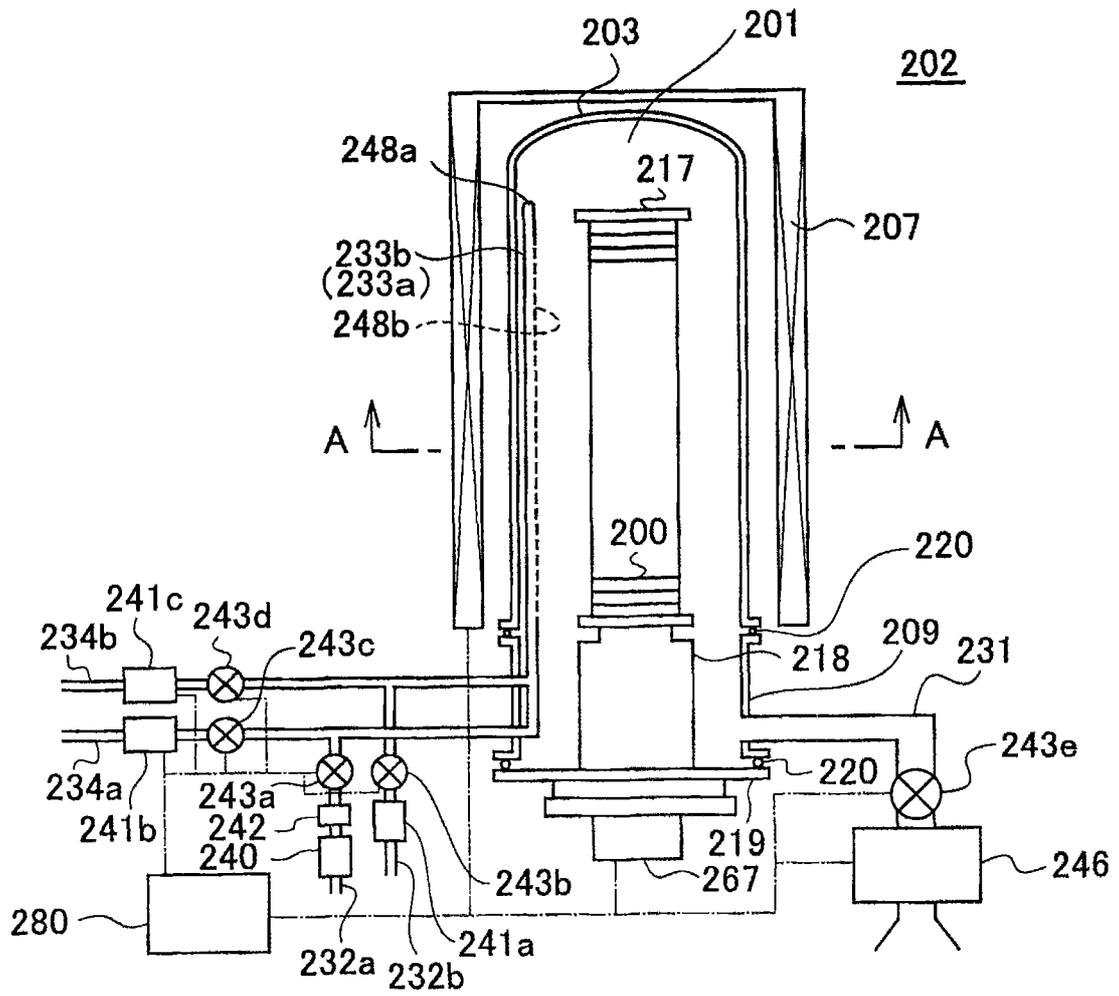


图 2

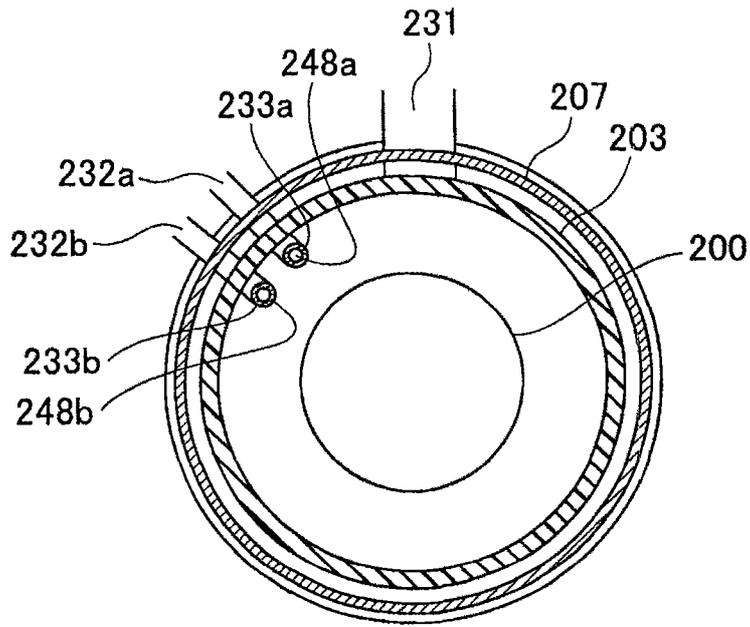


图 3

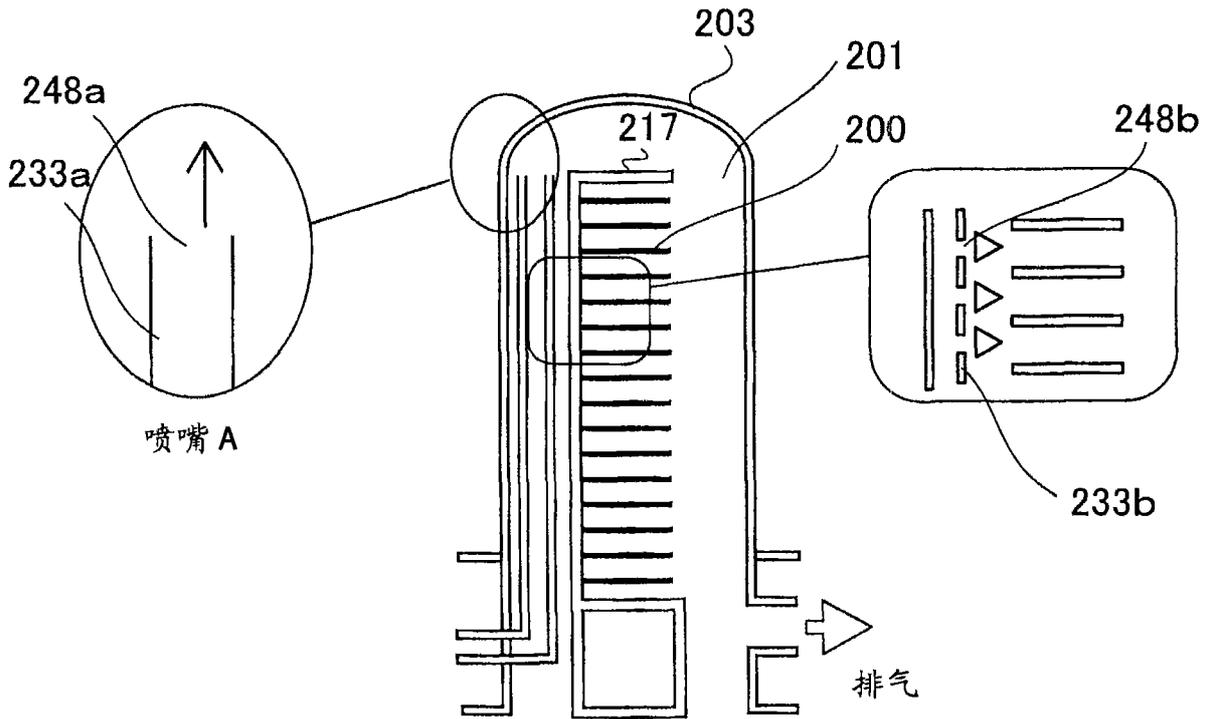


图 4

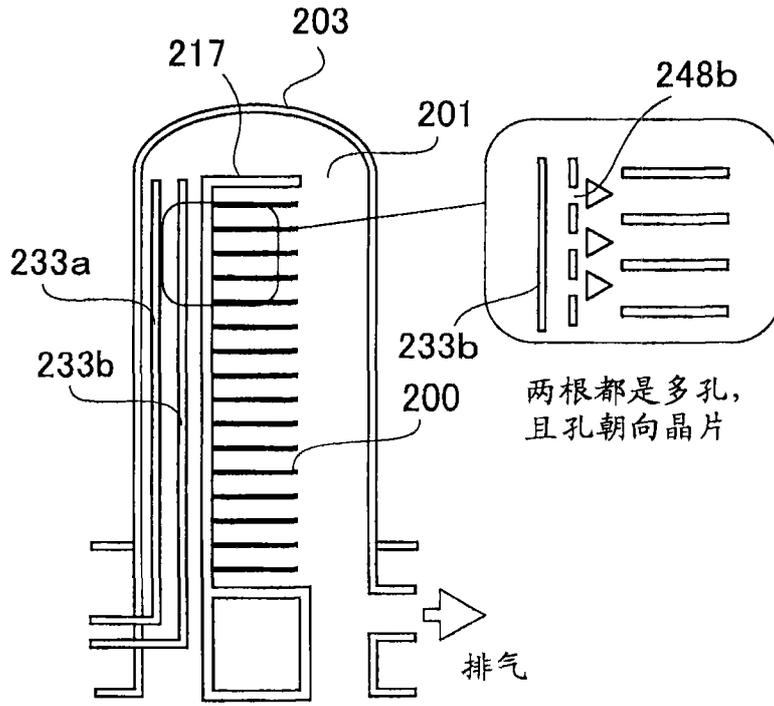


图 5

	比较例	本发明
TOP	6% 前后	2.4%
CENTER	6% 前后	1.3%
BTM	6% 前后	1.3%

图 6

分割方法	结果 (颗粒个数)
从第二喷嘴喷出 N <sub>2</sub> 进行颗粒试验	2
从第一喷嘴喷出 N <sub>2</sub> 进行颗粒试验	70000

图 7

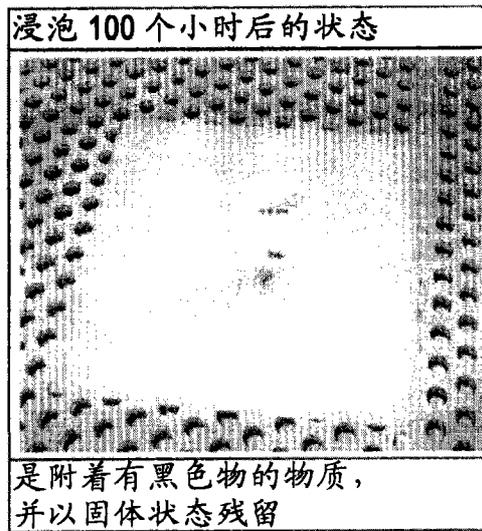


图 8

(a)

实施例 1 气体流动方向					生成物质
晶片上	TEMAH	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	→HfO <sub>2</sub>
TEMAH 喷嘴	TEMAH	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
O <sub>3</sub> 喷嘴	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	→无

(b)

实施例 2 气体流动方向					生成物质
晶片上	TEMAH	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	→HfO <sub>2</sub>
TEMAH 喷嘴	TEMAH	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	→HfO <sub>2</sub>
O <sub>3</sub> 喷嘴	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	→无

不形成富 Hf 膜

图 9