

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4355672号  
(P4355672)

(45) 発行日 平成21年11月4日(2009.11.4)

(24) 登録日 平成21年8月7日(2009.8.7)

(51) Int.Cl.			F I		
<b>H O 1 L</b>	<b>21/316</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 1 L	21/316	X
<b>C 2 3 C</b>	<b>16/44</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C	16/44	A
<b>C 2 3 C</b>	<b>16/452</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C	16/452	
<b>C 2 3 C</b>	<b>16/50</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C	16/50	

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2005-72476 (P2005-72476)	(73) 特許権者	000005902 三井造船株式会社 東京都中央区築地5丁目6番4号
(22) 出願日	平成17年3月15日(2005.3.15)	(74) 代理人	100064621 弁理士 山川 政樹
(65) 公開番号	特開2006-261165 (P2006-261165A)	(74) 代理人	100098394 弁理士 山川 茂樹
(43) 公開日	平成18年9月28日(2006.9.28)	(72) 発明者	村田 和俊 岡山県玉野市玉3丁目1番1号 三井造船株式会社 玉野事業所内
審査請求日	平成19年3月29日(2007.3.29)	(72) 発明者	官武 直正 岡山県玉野市玉3丁目1番1号 三井造船株式会社 玉野事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

成膜対象の基板が載置された成膜チャンバーの内部が排気されて所定の圧力とされた状態にする第1工程と、

前記成膜チャンバーの内部に所定量の第1原料ガスを導入して前記第1原料ガスが前記基板の表面に供給された状態とし、前記基板の表面に前記第1原料ガスからなる吸着層が形成された状態とする第2工程と、

前記第1原料ガスの供給が停止され、前記成膜チャンバーの内部が排気された状態とし、前記成膜チャンバーの内部がパージされた状態とする第3工程と、

前記成膜チャンバーの内部に所定量の第2原料ガスを導入して前記第2原料ガスが前記基板の表面に供給された状態とし、前記吸着層と前記第2原料ガスを構成する材料とから構成された薄膜が、前記基板の表面に形成された状態とする第4工程と

を少なくとも備え、

前記第2工程では、前記成膜チャンバーの内部に不活性ガスのプラズマが生成された状態とすることで、前記成膜チャンバーの内部に供給された前記第1原料ガスが前記プラズマによる作用を受けた状態とする

ことを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 2】

請求項1記載の薄膜形成方法において、

前記第2原料ガスは、前記吸着層を酸化する酸化剤ガスであることを特徴とする薄膜形

10

20

成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、原子層及び分子層単位で金属酸化物などの薄膜を形成する薄膜形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、大きな面積の基板の上に均一な薄膜を再現性よく形成する技術として、原子層成長 (Atomic Layer Deposition: ALD) 法が用いられている (特許文献1, 2, 3, 4 参照)。原子層成長方法は、形成しようとする膜を構成する各元素の原料を基板に交互に供給することにより、原子層単位で薄膜を形成する技術である。原子層成長方法では、各元素の原料を供給している間に1層あるいはn層だけを表面に吸着させ、余分な原料は成長に寄与させないようにしている。これを、成長の自己停止作用という。原子層成長方法では、例えば、300程度の温度で成膜可能であり、ガラス基板の上でも絶縁膜が形成できるなど、適用範囲が広いという特徴を有している。

【0003】

このような特徴を備えた原子層成長方法を実現するための成膜装置は、図3に示すように、気相による膜の成長が行われる成膜チャンバー301と、成膜チャンバー301の内部に配置された加熱機構を備えた基板台302とを備える。また、成膜チャンバー301は、排気管304に連通する真空ポンプ305と、ガス供給機構306を備える。図3に示す処理装置では、まず、処理対象の基板303を基板台302の上に搬入し、成膜チャンバー301を密閉された状態とした後、基板台302の加熱機構により基板303を例えば400に加熱した状態で、ガス供給機構306により所定のガスが基板303の上

【0004】

に供給された状態とする。例えば、酸化シリコンの薄膜を形成する場合、 $\text{SiCl}_4$ などのシリコン原料ガスが、基板303の上

【0005】

に供給された状態とする。このことにより、基板303の上に、1分子層分のシリコン原料が吸着して吸着層が形成された状態となる。次に、シリコン原料ガスの供給を停止して真空ポンプ305により排気し、加えてガス供給機構306によりパージガスを供給し、基板303の表面に吸着した以外のシリコン原料が、成膜チャンバー301の内部より排出された状態とする (パージ)。

【0006】

次に、ガス供給機構306により基板303の上に酸化ガス (酸化剤ガス) が供給された状態とし、基板303の表面に吸着しているシリコン原料を酸化し、1分子層分の酸化シリコン薄膜が基板303の上に形成された状態とする。この後、酸化ガスの供給を停止して真空ポンプ305による排気し、加えてガス供給機構306によりパージガスを供給し、酸化ガスが、成膜チャンバー301の内部より排出された状態とする (パージ)。これらの一連のサイクルと繰り返すことで、ゲート絶縁膜などに用いる酸化シリコンの薄膜が形成された状態としている。

なお、出願人は、本明細書に記載した先行技術文献情報で特定される先行技術文献以外には、本発明に関連する先行技術文献を出願時までに発見するには至らなかった。

【特許文献1】特開平1-179423号公報

【特許文献2】特開平5-160152号公報

【特許文献3】特開2001-172767号公報

【特許文献4】特開2002-353154号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、上述した原子層成長方法では、膜の形成に寄与する原料は、基板の表面に吸

10

20

30

40

50

着した1層分だけであるために、膜の形成速度(成膜速度)が遅いという問題点を有している。例えば、原料供給の過程においても、「原料の輸送」、「輸送された原料の基板表面への物理吸着」、「物理吸着した原料の化学吸着」を経て、吸着層が形成された状態となる。また、吸着層が形成された後、直ちに次のガスの供給は行えず、成膜チャンパー内をパージしてから次のガスの供給が行われる。

#### 【0007】

従って、例えば、吸着層の形成に要する時間が短縮できれば、原子層成長法における成膜速度が向上できる。例えば、 $\text{SiCl}_4$ などの比較的分子量の小さい原料を用いる場合、基板の温度をより高くすれば、より早く吸着層が形成できるようになる。ところが、ガラス基板の上に膜を形成する場合は、高い温度を用いることができないため、吸着速度をあまり速くできない。これに対し、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ や $\text{SiH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ などの比較的分子量の大きな有機シリコン原料を用いれば、より低い温度においても原料分子が基板に吸着しやすく、より早い吸着層の形成が可能となる。

10

#### 【0008】

しかしながら、分子量の大きな原料を用いると、基板の表面のすべての吸着サイトに原料分子が吸着し難いという問題がある。例えば、分子量が大きい原料分子が吸着していると、吸着している原料分子に障害され、これに隣接する吸着サイトに原料分子が吸着し難い状態となる。このため、分子量の大きな原料を用いると、基板のすべての吸着サイトに原料分子が吸着し難い。このような状態では、形成された膜中に未反応の部分が取り込まれて不純物として残存するなど、膜質の劣化を招く。このような状態を解消するために、すべての吸着サイトに分子量の大きい原料分子を吸着させようとする、結果としてより多くの時間を必要とするため、吸着速度(成膜速度)を早くすることができない。

20

#### 【0009】

本発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、原子層成長法を用いた薄膜の形成において、より低温で吸着しやすい分子量の大きな原料を用い、より迅速に良質な膜を形成することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

本発明に係る薄膜形成方法は、成膜対象の基板が載置された成膜チャンパーの内部が排気されて所定の圧力とされた状態にする第1工程と、成膜チャンパーの内部に所定量の第1原料ガスを導入して第1原料ガスが基板の表面に供給された状態とし、基板の表面に第1原料ガスからなる吸着層が形成された状態とする第2工程と、第1原料ガスの供給が停止され、成膜チャンパーの内部が排気された状態とし、成膜チャンパーの内部がパージされた状態とする第3工程と、成膜チャンパーの内部に所定量の第2原料ガスを導入して第2原料ガスが基板の表面に供給された状態とし、吸着層と第2原料ガスを構成する材料とから構成された薄膜が、基板の表面に形成された状態とする第4工程とを少なくとも備え、第2工程では、成膜チャンパーの内部に供給された第1原料ガスがプラズマによる作用を受けた状態とするようにしたものである。第2工程では、第1原料の分子が、プラズマの作用により分解される。

30

#### 【0011】

上記薄膜形成方法において、第2工程では、成膜チャンパーの内部に不活性ガスのプラズマが生成された状態とすることで、成膜チャンパーの内部に供給された第1原料ガスがプラズマによる作用を受けた状態とする。なお、第2原料ガスは、例えば、吸着層を酸化する酸化剤ガスである。

40

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

以上説明したように、本発明では、成膜チャンパーの内部に第1原料ガスが導入されて基板の表面に第1原料ガスからなる吸着層が形成される工程において、成膜チャンパーの内部に供給された第1原料ガスがプラズマによる作用を受けた状態とするようにし、第1原料の分子が、プラズマの作用により分解されるようにした。この結果、本発明によれば

50

、原子層成長法において、より低温で吸着しやすい分子量の大きな原料を用い、より迅速に良質な膜を形成することが可能になるという優れた効果が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態について図を参照して説明する。図1は、本発明の実施の形態における薄膜形成方法を説明するための工程図である。まず、図1(a)に示すように、所定の反応容器の内部にシリコン基板101を固定し、所定の排気機構により反応容器内を2~3Pa程度の圧力とする。なお、シリコン基板101の主表面は、面方位が(100)である。ついで、基板温度300の状態とし、反応容器内にSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>からなる原料ガス111を導入し、シリコン基板101の上に原料ガス111が供給された状態とする。加えて、反応容器の内部にプラズマが生成された状態とし、供給されている原料ガス111がプラズマの作用を受けた状態とする。

10

【0014】

例えば、反応容器に導入された原料ガスのプラズマを生成することで、供給されている原料ガス111がプラズマの作用を受けた状態とすることができる。また、反応容器の内部でアルゴンなどの不活性ガスが生成されている状態とし、ここに原料ガス111が供給された状態とすることで、供給されている原料ガス111がプラズマの作用を受けた状態としてもよい。また、反応容器に原料ガスとともに不活性ガスが導入された状態とし、導入されたこれらのガスのプラズマを生成することで、供給されている原料ガス111がプラズマの作用を受けた状態としてもよい。また、反応容器の他にプラズマが生成されているプラズマ生成室を設け、このプラズマ生成室を通過させた原料ガス111を反応容器内に導入することで、供給されている原料ガス111がプラズマの作用を受けた状態としてもよい。

20

【0015】

上述したように、プラズマの作用を与えることで、原料であるSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>分子が気相中及び基板上で分解されて原料分解成分が生成された状態とし、生成された原料分解成分の分子が吸着して形成された原料分子層(吸着層)102が、シリコン基板101の上に得られた状態とする。原料分子より分子半径が小さくなった原料分解成分の分子が吸着するようになるので、より多くの吸着サイトに対してより迅速に原料の吸着が起こるようになる。この結果、図1に示す薄膜形成方法によれば、シリコン基板101のすべての吸着サイトに対して原料が吸着した状態が、より短い時間で得られるようになる。なお、原料ガス111の供給は、約30秒間行えばよい。

30

【0016】

次に、反応容器内への原料ガス111の導入を停止し、図1(b)に示すように、反応容器内に、例えば窒素ガスなどの不活性ガス112を導入し、不活性ガス112により反応容器内をパージし、シリコン基板101に吸着したもの(原料分子層102)以外の余剰ガスが反応容器から除去された状態とする。パージは、約30秒間行う。また、不活性ガス112の供給は、シリコン基板101の直上から垂直に行う。このとき、反応容器の内部を加熱し、また、不活性ガス112を高温に加熱して供給するなどのことにより、シリコン基板101が300を超える高温に加熱された状態としてもよい。

40

【0017】

次に、図1(c)に示すように、反応容器の内部に例えばH<sub>2</sub>Oやオゾンなどの酸化ガス113を導入し、酸化ガス113がシリコン基板の表面に供給された状態とする。酸化ガス113の供給は、約30秒間行う。このことにより、シリコン基板101の表面に吸着している分子(原料分子層102)が酸化され、図1(c)に示すように、シリコン基板101の表面にシリコン1原子層分の酸化シリコン層103が形成された状態とする。反応容器の内部を加熱し、また、酸化ガス113を高温に加熱して供給するなどのことにより、シリコン基板101が300を超える高温に加熱された状態としてもよい。

【0018】

次に、反応容器の内部を不活性ガス112によってパージし、図1(d)に示すように

50

、シリコン基板101の上に不活性ガス112が供給された状態とし、酸化ガスがシリコン基板101の上より除去された状態とする。パージは、約30秒間行う。次に、図1(e)に示すように、シリコン基板101の上に $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ からなる原料ガス111を供給し、加えて、反応容器の内部にプラズマを生成させた状態とし、酸化シリコン層103の上に新たな原料分子層104が形成された状態とする。この後、図1(b)~図1(e)を用いて説明した工程を例えば20回繰り返すことで、膜厚2nm程度の酸化シリコン膜が形成された状態が得られる。

#### 【0019】

次に、上述した薄膜形成方法を実現するための装置について簡単に説明する。上記薄膜形成方法は、図2に示す成膜装置を用いればよい。図2に示す装置は、気相による膜の成長が行われる成膜チャンバー(反応容器)201と、成膜チャンバー201の内部に配置された加熱機構を備えた基板台202とを備える。また、成膜チャンバー201内には、電源210によりRFが印加される電極211が、基板台202に対向して配置されている。また、成膜チャンバー201は、排気管204に連通する真空ポンプ205と、ガス供給機構206を備える。

10

#### 【0020】

図2に示す処理装置では、まず、処理対象の基板203を基板台202の上に搬入し、成膜チャンバー201を密閉された状態とした後、真空ポンプ205を動作させて成膜チャンバー201の内部を例えば0.1Pa程度にまで排気し、内部に残留するガスを排出する。また、基板台202の加熱機構により、基板203が例えば300℃に加熱された状態とする。

20

#### 【0021】

次に、ガス供給機構206により、原料ガスが基板203の上に供給され、成膜チャンバー201内の圧力が例えば1Pa程度にされた状態とする。この後、電源210を動作させて電極211に例えば500WのRF電力が印加された状態とすることで、成膜チャンバー201内にプラズマが生成された状態とする。また、成膜チャンバー201内に、アルゴンなどの不活性ガスを導入し、この状態で電源210を動作させて電極211に例えば500WのRF電力が印加された状態としてプラズマが生成された後、ガス供給機構206により、原料ガスが基板203の上に供給されるようにしてもよい。また、原料ガスとともに不活性ガスを導入し、この状態で電源210を動作させて電極211に例えば

30

#### 【0022】

次に、電力の供給を停止し、各ガスの供給を停止し、成膜チャンバー201の内部が例えば0.1Pa程度にまで排気され、内部に残留するガスが排出された状態とし、基板203の表面に吸着した以外の原料が、成膜チャンバー201の内部より排出された状態とする(パージ)。このように、図2に示す装置によれば、反応容器の内部にプラズマが生成された状態とし、供給されている原料ガスがプラズマの作用を受けた状態とすることが容易に行える。また、成膜チャンバー(反応容器)以外に、アルゴンなどの不活性ガスのプラズマを生成するプラズマ生成装置を設け、このプラズマ生成装置を通過させた原料ガスを成膜チャンバーに導入することで、成膜チャンバーの内部に供給される原料ガスがプラズマによる作用を受けた状態としてもよい。

40

#### 【0023】

なお、上述では、原料に $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を用いて酸化シリコン層を形成する場合を例に説明したが、これに限るものではなく、本発明は、 $\text{SiH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ などを用いて酸化シリコン層を形成する場合にも適用できることはいうまでもない。また、本発明は、トリメチルアルミニウムやトリエチルアルミニウムなどのアルミニウム原料を用いて酸化アルミニウム層を形成する場合、TDMAHなどのハフニウム原料を用いて酸化ハフニウム層を形成する場合にも適用可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 2 4 】

【 図 1 】 本発明の実施の形態における薄膜形成方法を説明するための工程図である。

【 図 2 】 実施の形態における薄膜形成装置の構成例を概略的に示す構成図である。

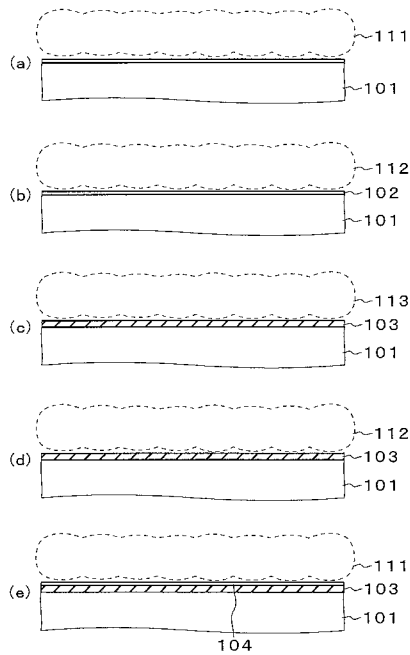
【 図 3 】 従来よりある原子層成長方法を実現するための薄膜形成装置の構成を簡単に示す構成図である。

【 符号の説明 】

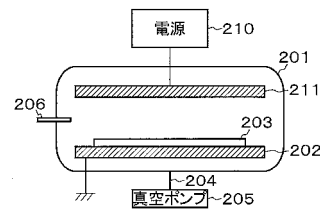
【 0 0 2 5 】

1 0 1 ... シリコン基板、 1 0 2 ... 原料分子層（吸着層）、 1 0 3 ... 酸化シリコン層、 1 0 4 ... 原料分子層、 1 1 1 ... 原料ガス、 1 1 2 ... 不活性ガス、 1 1 3 ... 酸化ガス。

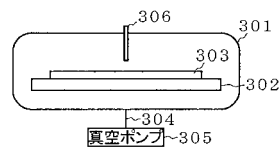
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 服部 望

岡山県玉野市玉3丁目1番1号 三井造船株式会社 玉野事業所内

(72)発明者 鷲尾 圭亮

岡山県玉野市玉3丁目1番1号 三井造船株式会社 玉野事業所内

審査官 宮本 靖史

(56)参考文献 国際公開第2004/011693(WO, A1)

特開2002-367992(JP, A)

特開2004-356612(JP, A)

特開2006-045640(JP, A)

特開2006-169575(JP, A)

特開2005-175408(JP, A)

特表2005-533183(JP, A)

特表2003-536272(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/316

C23C 16/44

C23C 16/452

C23C 16/50