(19) **日本国特許庁(JP)** 

審査請求日

# (12) 特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第4387029号 (P4387029)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月9日(2009.10.9)

(51) Int.Cl. F I

 HO 1 L
 21/31
 (2006.01)
 HO 1 L
 21/31
 B

 C 2 3 C
 16/455
 (2006.01)
 C 2 3 C
 16/455

 HO 1 L
 21/316
 (2006.01)
 HO 1 L
 21/316
 X

平成18年12月26日 (2006.12.26)

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-95503 (P2000-95503) (22) 出願日 平成12年3月30日 (2000.3.30) (65) 公開番号 特開2001-284335 (P2001-284335A) (43) 公開日 平成13年10月12日 (2001.10.12)

(73)特許権者 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

||(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 100090125

弁理士 浅井 章弘

[(72) 発明者 辰巳 徹

茨城県つくば市御幸が丘34番地 日本電

気株式会社シリコンシステム研究所内

|(72)発明者 神力 博

山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロン株式会社 総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】処理ガス供給構造及び成膜処理装置

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

原料ガスと酸化ガスとをシャワーヘッド本体の噴射孔より処理容器内へ個別に導入して被処理体に成膜処理を施す成膜処理装置の処理ガス供給構造において、前記噴射孔を同心状に内周、中周及び外周の少なくとも3つのゾーンに区分し、前記内周ゾーンの噴射孔からは原料ガスを導入し、前記中周ゾーンの噴射孔からは原料ガスと酸化ガスとを個別に導入し、前記外周ゾーンの噴射孔からは酸化ガスを導入させるように構成したことを特徴とする処理ガス供給構造。

#### 【請求項2】

前記中周ゾーンの原料ガス用の噴射孔は、前記内周ゾーンの噴射孔の直径よりも小さな直径である噴射孔を含むことを特徴とする請求項1記載の処理ガス供給構造。

# 【請求項3】

前記中周ゾーンの酸化ガス用の噴射孔の直径は、前記外周ゾーンの噴射孔の直径より小さく設定されることを特徴とする請求項1又は2記載の処理ガス供給構造。

#### 【請求項4】

前記成膜処理は、13.3Pa以下の圧力で行なうことを特徴とする請求項1乃<u>至3の</u>いずれか一項に記載の処理ガス供給構造。

# 【請求項5】

前記原料ガスは、 $Pb(DPM)_2$  と $Zr(t-OC_4H_9)_4$ 、 $Zr(DPM)_4$ 、 $Zr(i-OC_3H_7)_4$ 、 $Zr(C_5H_7O_2)_4$ 、 $Zr(C_5H_6)_4$ 

20

 $O_2$  )  $_4$  よりなる群から選択される 1 つと、及びTi(i-OC $_3$  Н $_7$  )  $_4$  、Ti(i-OC $_3$  Н $_7$  )  $_2$  (DPM)  $_2$  よりなる群から選択される 1 つとからなり、前記酸化ガスはNО $_2$  、О $_2$  、О $_3$  、N $_2$  Оよりなる群から選択される少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の処理ガス供給構造。

# 【請求項6】

原料ガスと酸化ガスとを用いて被処理体に対して成膜処理を施す成膜装置において、真空引き可能になされた処理容器と、前記被処理体を載置する載置台と、前記被処理体を加熱する加熱手段と、請求項1乃至5のいずれか一項に規定する処理ガス供給構造とを備えたことを特徴とする成膜処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

10

20

30

# [0001]

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体ウエハ等に成膜処理を施す成膜処理装置及びこれに用いられる処理ガス供給構造に関する。

## [00002]

## 【従来の技術】

強誘電体メモリ素子は、主としてICカード向けの次世代不揮発メモリとして注目を集め、活発に研究開発がなされている。この強誘電体メモリ素子は、2つの電極の間に強誘電体膜を介在させた強誘電体キャパシタをメモリセルに用いた半導体素子である。強誘電体は[自発分極]、つまり、一度電圧を加えると、電圧をゼロにしても電荷が残っているという特性(ヒステリシス)を持っており、強誘電体メモリ素子はこれを利用した不揮発性メモリである。

このような強誘電体メモリ素子の強誘電体膜としては、 $Pb(Zr_x, Ti_{i-x})O_3$ (以下、PZTという)膜が広く用いられている。

## [0003]

この P Z T 膜は、例えば P b(D P M) $_2$ ( = B i s d i p i v a l o y l m e t h a n a t o l e a d : P b(C  $_{11}$  H  $_{19}$  O  $_2$ ) $_2$ )(以下、 P b 原料とも称す)、 Z r(t - O C  $_4$  H  $_9$ )  $_4$ )( = T e t r a t e r t i a r y b u t o x y z i r c o n i u m(以下、 Z r 原料とも称す)及び T i(i - O C  $_3$  H  $_7$ )  $_4$ )( = T e t r a i s o p r o p o x y t i t a n i u m)(以下、 T i 原料とも称す)よりなる 有機金属原料と、酸化剤として例えば N O  $_2$  とを用いて C V D(C h e m i c a l V a p o r D e p o s i t i o n)装置により、 P b(Z r  $_x$  T i  $_{1-x}$ )O  $_3$  のペロブスカイト構造の結晶膜を形成することにより得られる。尚、 P b は鉛、 Z r はジルコニウム、 T i はチタンをそれぞれ示す。

# [0004]

このPZT膜を、上述のようなCVD法によって成膜する場合、各原料ガスと酸化ガスとをシャワーへッド構造により処理容器内へ個別に導入する。これら各原料ガスと酸化ガスは、この処理容器内にて初めて混合し、処理容器内に置かれた半導体ウエハに供給される。この半導体ウエハは、PZT膜の成長に最適な温度になされているので、供給された原料ガスは酸化ガスと反応を起こし、その結果、半導体ウエハ上にPZT膜が堆積する。尚、上述したような原料ガスと酸化ガスとを処理容器内にて初めて混合するガス供給方法をいわゆるポストミックスと称する。

40

#### [0005]

# 【発明が解決しようとする課題】

ところで、上記PZT膜のヒステリシス特性やリーク特性などの、いわゆる電気的特性を向上させるためには、PZT膜中のPb、Zr及びTiの各組成比、例えばPb/(Zr+Ti)をある特定の範囲内に維持する必要がある。しかしながら、従来の成膜装置及び成膜方法では、PZT膜中のPb、Zr及びTiの各組成比をウエハの面内の全域に亘って均一に維持することはかなり困難であり、特にウエハ周縁部におけるPb濃度の低下が著しかった。このような問題は、特に、半導体ウエハのサイズが6インチ及び8インチか

ら12インチへと大型化するに従って、顕著に現れるであろうことが容易に想像できる。

#### [0006]

半導体デバイスが高密度化、高集積化するに伴って、デザインルールは年々微小化の一途をたどっており、その要求に答えるためには、PZT膜の膜厚をウエハ面内の全域に亘って均一に維持しなければならないのは明白である。

本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、多元素からなる金属酸化物薄膜を化学気相成長法によって成膜するに際し、膜中における各元素の面内組成均一性及び面内膜厚均一性を高く維持することができる処理ガス供給構造及び成膜処理装置を提供することにある。

#### [0007]

# 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、多元素系金属酸化物の原料ガス及びその酸化ガスの供給方法について鋭意研究した結果、プロセス圧力を高真空領域とし、且つ処理ガス供給構造にも工夫を施すことにより、大面積の半導体ウエハ上に各元素の面内組成均一性及び面内膜厚均一性の高い膜を堆積できる、という知見を得ることにより本発明に至ったものである。ここで、そのメカニズムについて記述する。

# [0008]

半導体ウエハ上にPZT膜を堆積する場合、堆積したPZT膜が良好な電気的特性をもつためには、最適な圧力の下で成膜処理を行わなければならない。現在のところ、我々の実験によれば、その最適圧力は、例えば13.3Pa以下であるような高真空の領域であることがわかっている。このような圧力領域で前記成膜処理を行なうに際し、一般的なシャワーへッド(ここで言う一般的なシャワーへッドとは、成膜処理圧力が133Pa~1330Pa以上の粘性流領域で用いられるものを指す)をそのまま適用すると、シャワーへッド内部も比較的高真空に近い、いわば粘性流から外れた圧力領域となる。そのためャワーへッド内部に入った原料ガス、酸化ガスの大部分は、そこから最も近いシャワーへッド本体の噴射孔から、成膜処理容器内部に導入される。一方、ウエハは円形であるので、通常、それに合わせてシャワーへッドも円形になっており、特殊な事情がない限り原料ガスと酸化ガスはシャワーへッドの略中心部分からシャワーへッド内部に供給される。以上のような成膜処理圧力とシャワーへッド形状により、ウエハ上に到達する原料ガスと酸化ガスは、ウエハ中心部において極大となる。

## [0009]

ウエハ上にPZT膜のような酸化膜を成膜処理する場合、酸化ガスは原料ガスの数倍の流量が必要であることが多い。高真空領域で、このようなガス構成により一般的なシャワーヘッドを用いて成膜処理を行なうと、ウエハ中心部においては酸化ガスの分圧が最適分圧よりも高くなり、その分、原料ガスがウエハ周辺部へ排除される格好になる。これにより、ウエハ周辺部では逆に原料ガスの分圧が最適分圧よりも高くなる。ここで言う最適分圧とは、良好な電気的特性を持つPZT膜をウエハ上に堆積させるのに最も適した、原料ガスと酸化ガスの分圧のことである。

## [0010]

ここで、各元素のウエハへの付着係数は、Ti>Pb>Zrとなる傾向があるため、ウエハ周辺部に多く集まったTi原料は、優先的にウエハ周辺部に堆積する。一方、Pbの堆積量はTiの堆積量と相反する(つまり、Tiの多く堆積したところにはPbが少ししか堆積せず、Tiが少しだけ堆積しているところにはPbが多く堆積する)傾向があるのと、TiやZrに比べてPbは、堆積する際に酸化ガスを多く必要とするため、酸化ガスの分圧が比較的高いウエハ中央部に多く堆積する。

以上のような理由から、酸化ガスの偏った分布をつくらないことが重要であり、ひいては、ウエハ上の全域において原料ガス、酸化ガスの分圧が等しくなるように、シャワーヘッドの孔パターンを考慮しなければならない。すなわち、酸化ガスがシャワーヘッド中央部に集中しないような、また、原料ガスが周辺部に排除されないようなシャワーヘッドの孔パターンとしなければならない。

10

20

30

40

ここでは、 P Z T 膜を成膜する際のメカニズムについて述べたが、これに限定されず、同様なメカニズムを持つ B S T 膜( B S T = ( B  $a_x$  , S  $r_{1-x}$  ) T i  $O_3$  )、 S B T 膜( S B T = S r B  $i_s$  T  $a_s$  O 。)等を成膜する場合についても適用できる。

## [0011]

請求項1に規定する発明は、原料ガスと酸化ガスとをシャワーヘッド本体の噴射孔より処理容器内へ個別に導入して被処理体に成膜処理を施す成膜処理装置の処理ガス供給構造において、前記噴射孔を同心状に内周、中周及び外周の少なくとも3つのゾーンに区分し、前記内周ゾーンの噴射孔からは原料ガスを導入し、前記中周ゾーンの噴射孔からは原料ガスと酸化ガスとを個別に導入し、前記外周ゾーンの噴射孔からは酸化ガスを導入させるように構成したものである。

[0012]

これにより、例えば多元素系金属酸化物の原料ガスにより被処理体の表面に形成される膜中の元素組成の面内均一性及び面内膜厚均一性を大幅に向上させることが可能となる。

この場合、請求<u>頃 2 に</u>規定するように、例えば前記中周ゾーンの原料ガス用の噴射孔は、前記内周ゾーンの噴射孔の直径よりも小さな直径である噴射孔を含むことを特徴とする。また請求<u>頃 3 に規</u>定するように、前記中周ゾーンの酸化ガス用の噴射孔の直径は、前記外周ゾーンの噴射孔の直径より小さく設定されることを特徴とする。つまり、成膜処理圧力、処理容器形状、真空排気系の能力等に応じて、原料ガス、酸化ガスの噴射孔の直径を適宜設定することにより、これら原料ガス、酸化ガスが被処理体の表面に均等に到達するようになる。

[0013]

また、例えば請求<u>項4に規</u>定するように、前記成膜処理は、13.3 Pa以下の圧力で行なう。それは、半導体ウエハ上にPZT膜を堆積する場合、堆積したPZT膜が良好な電気的特性をもつためには、最適な圧力の下で成膜処理を行わなければならないが、現在のところ、我々の実験によれば、その最適圧力は、例えば13.3 Pa以下であるような高真空の領域であることがわかっているからである。

また、例えば請求<u>頃 5 に</u>規定するように、前記原料ガスは、 P b ( D P M )  $_2$  と Z r ( t - O C  $_4$  H  $_9$  )  $_4$  、 Z r ( D P M )  $_4$  、 Z r ( i - O C  $_3$  H  $_7$  )  $_4$  、 Z r ( C  $_5$  H F  $_6$  O  $_2$  )  $_4$  よりなる群から選択される 1 つと、及び T i ( i - O C  $_3$  H  $_7$  )  $_4$  、 T i ( i - O C  $_3$  H  $_7$  )  $_2$  ( D P M )  $_2$  よりなる群から選択される 1 つとからなり、前記酸化ガスは N O  $_2$  、 O  $_2$  、 O  $_3$  、 N  $_2$  O よりなる群から選択される少なくとも 1 つである。

[0014]

請求<u>項6に</u>規定する発明は、原料ガスと酸化ガスとを用いて被処理体に対して成膜処理を施す成膜装置において、真空引き可能になされた処理容器と、前記被処理体を載置する 載置台と、前記被処理体を加熱する加熱手段と、請求項1乃至<u>5のいず</u>れか一項に規定する処理ガス供給構造とを備えたことを特徴とする成膜処理装置である。

[0015]

【発明の実施の形態】

以下に、本発明に係る処理ガス供給構造及び成膜処理装置の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。

図 1 は本発明に係る成膜処理装置を示す構成図、図 2 は図 1 中に示す処理ガス供給構造のガス噴射面を示す平面図である。ここでは、材料ガスとして P b(D P M) $_2$ 、 T i(i - O C  $_3$  H  $_7$  ) $_4$  及び Z r ( t - O C  $_4$  H  $_9$  ) $_4$  を用い、これらを混合させて原料ガスとし、また、酸化ガスとして N O  $_2$  ガスを用いて、 P Z T 膜を成膜する場合を例にとって説明する。

[0016]

この処理装置 2 は、図示するように例えばアルミニウムにより筒体状に成形された処理容器 4 を有している。この処理容器 4 の底部 6 の中心部には、給電線挿通孔 8 が形成されると共に周辺部には、真空引きポンプ、例えばターボ分子ポンプ 1 0 及びドライポンプ 1 2

10

20

30

40

10

20

30

40

50

を介設した真空排気系14に接続された排気口16が設けられており、容器内部を真空引き可能としている。この排気口16は、容器底部6に複数個、例えば等間隔で同一円周上に4個程度設けられ、各排気口16は、真空排気系14により共通に連通されている。また、この処理容器4の側壁の一部には、ウエ八搬出入口76が設けられ、ここに真空引き可能になされたロードロック室78との間を連通・遮断する前記ゲートバルブ80を設けている。

#### [0017]

この処理容器 4 内には、非導電性材料、例えばアルミナ製の円板状の載置台 1 8 が設けられ、この載置台 1 8 の下面中央部には下方に延びる中空円筒状の脚部 2 0 が一体的に形成され、この脚部 2 0 の下端は上記容器底部 6 の給電線挿通孔 8 の周辺部に O リング等のシール部材(図示せず)を介在させてボルト等を用いて気密に取り付け固定される。従って、この中空脚部 2 0 内は、外側に開放され、処理容器 4 内に対して気密状態となっている

上記載置台18には、加熱手段として例えば、SiCによりコーティングされたカーボン製の抵抗発熱体22が埋め込まれており、この上面側に載置される被処理体としての半導体ウエハWを所望の温度に加熱し得るようになっている。

#### [0018]

上記抵抗発熱体22には、絶縁された給電用のリード線28が接続され、このリード線28は、処理容器4内に晒すことなく円筒状の脚部20内及び給電線挿通孔8を通って外へ引き出され、開閉スイッチ30を介して給電部32に接続される。尚、ウエハを加熱する加熱手段として上記抵抗発熱体22に代え、ハロゲンランプ等の加熱ランプを用いて加熱するようにしてもよい。

## [0019]

また、処理容器4の天井部には、本発明の特徴とする処理ガス供給構造としてのシャワーへッド構造50が一体的に設けられた天井板51が0リング等のシール部材53を介して気密に取り付けられており、上記シャワーへッド構造50は載置台18の上面の略全面を、或いはこれよりも広く覆うように対向させて設けられ、載置台18との間に処理空間Sを形成している。このシャワーへッド構造50は処理容器4内に成膜用の原料ガスと酸化ガスとをシャワー状にそれぞれに個別に導入するものであり、このシャワーへッド構造50のシャワーへッド本体55の下面のガス噴射面57にはそれぞれのガスを個別に噴出するための多数の噴射孔として、原料ガス用の噴射孔52と酸化ガス用の噴射孔54がそれぞれ形成される。

#### [0020]

このシャワーヘッド本体 5 5 内は、原料ガス用ヘッド空間 5 6 と酸化ガス用ヘッド空間 5 8 とに 2 つに区画分離されている。この原料ガス用ヘッド空間 5 6 に連通するガス導入ポート 6 0 には、原料供給通路 6 2 が接続され、この原料供給通路 6 2 は 3 つの分岐路 6 2 A、 6 2 B、 6 2 Cには、それぞれ例えばマスフローコントローラのような流量制御器 6 4 A、 6 4 B、 6 4 Cが介設されており、それぞれ材料ガスとして所定量の P b( D P M)  $_2$  ガス、 Z r( t - O C  $_4$  H  $_9$  )  $_4$  ガス及び T i(i - O C  $_3$  H  $_7$  )  $_4$  ガスを流すようになっている。従って、これらの 3 種のガスは途中で混合されて原料ガスとなり、原料ガス用ヘッド空間 5 6 内へ導入されるようになっている。尚、上記原料供給通路 6 2 や分岐路 6 2 A、 6 2 B、 6 2 Cには、再固化もしくは再液化防止用のヒータ(図示せず)が設定されている。

# [0021]

また、酸化ガス用ヘッド空間 5 8 は、図示例ではリング形状になされたものが同心円状に複数個形成されており、リング状の各酸化ガス用ヘッド空間 5 8 は連通されて一体化されている。そして、その内の 1 つの、或いは複数の酸化ガス用ヘッド空間 5 8 に連通されるガス導入ポート 6 8 には酸化供給通路 7 0 が接続される。そして、この通路 7 0 にはマスフローコントローラのような流量制御器 7 2 が介設されて、酸化ガスとして所定量の例えばNO2 ガスを流すようになっている。そして、上記原料ガス用ヘッド空間 5 6 は上記各

10

20

30

40

50

原料ガス用の噴射孔52に連通されており、また、酸化ガス用ヘッド空間58は各酸化ガス用の噴射孔54に連通されており、両噴射孔52、54から噴出された原料ガスと酸化ガスとを処理空間Sにて混合して、いわゆるポストミックス状態で供給するようになっている。

# [0022]

ここで、図2も参照して、上記原料ガス用の噴射孔52と酸化ガス用の噴射孔54との配列について詳しく説明する。図2では両噴射孔52、54の配列を概略的に示しており、実際には、シャワーヘッド本体の寸法にもよるが、全体で100~200個程度の噴射孔が設けられる。図中、白丸印は酸化ガス用の噴射孔を表し、斜線丸印は原料ガス用の噴射孔を表しており、また、その直径寸法は概略を示している。原料ガス用の噴射孔52は、直径が比較的大きく、例えば3~7mm程度に設定された大口径噴射孔52Aと、直径が比較的小さく、例えば1~3mm程度に設定された小口径噴射孔52Bとよりなる。また、酸化ガス用の噴射孔54Bとよりなる。

#### [0023]

そして、図2に示すように、シャワーヘッド本体55のガス噴射面57は、便宜上、同心状に内周ゾーン74A、中周ゾーン74B及び外周ゾーン74Cの3つのゾーンにリング状に区分されている。図中の2本の破線X1、X2は各ゾーンの境界線を示し、一点鎖線Y1はこれに投影されたウエハWの寸法を示しており、ガス噴射面の有効面積と略同じ寸法となっている。さて、ここで、図示する如く、中心部の円形の内周ゾーン74A内には、図示例では原料ガス用の4つの大口径噴射孔52Aど小口径噴射孔52B及び酸化ガス用の小口径噴射孔54Bが配置され、すなわち原料ガスと酸化ガスの噴射孔が混在状態で配置されている。そして、リング状の外周ゾーン74C内には、酸化ガス用の大口径噴射孔54Aが配置されている。尚、中周ゾーン74Bには、原料ガス用の大口径噴射孔54Aが配置されている。尚、中周ゾーン74Bには、原料ガス用の噴射孔として、大口径と小口径噴射孔52A、52Bに代えて、これらの中間の大きさの中口径噴射孔を設けてもよい。

# [0024]

このようにして、原料ガスの噴射量は、ヘッド中心部程多くして周辺部に行く程少なくし、外周ゾーンでは供給量はゼロである。これに対して、酸化ガスは上記と反対にし、外周ゾーンで多くして中心側に行く程少なくし、中心ゾーンでは供給量はゼロである。ここで、このシャワーヘッド構造が例えば6インチサイズのウエハWに対応すると仮定すると、内周ゾーン74Aの直径D1は50~60mm程度の範囲内、中周ゾーン74Bの

#### [0025]

次に、以上のように構成された成膜処理装置を用いて行なわれる成膜処理について説明する。

直径D2は100~130mm程度の範囲内に設定するのが好ましい。

まず、真空状態に維持された処理容器4内に、ロードロック室78側からウエハ搬出入口76を介して未処理の半導体ウエハWを搬入し、これを載置台18上に載置する。

そして、抵抗発熱体 2 2 によりウエハWを所定の処理温度に維持すると共に、処理容器 4 内を真空引きして所定の処理圧力に維持しつつ、原料ガスと酸化ガスをシャワーヘッド構造 5 0 から供給して成膜を開始する。

### [0026]

一方、酸化ガス供給通路 7 0 内を流れてきた N O  $_2$  ガスはシャワーヘッド構造 5 0 の同心状に配列した各酸化ガス用ヘッド空間 5 8 に到達し、これよりガス噴射面 5 7 に設けた各酸化ガス用の噴射孔 5 4 から処理空間 S に供給されることになる。このように処理空間 S に噴出された原料ガスと N O  $_2$  ガスは、この処理空間 S で混合されて反応し、ウエハ表面に C V D により、例えば P Z T 膜を堆積することになる。この時の成膜処理条件は、処理温度は 4 0 0 ~ 6 0 0 の範囲内、処理圧力は従来のこの種の処理圧力よりも低い圧力、例えば 1 3 . 3 P a 以下、好ましくは 1 . 3 P a 前後の圧力である。

## [0027]

ここで、本発明にあっては、図 2 に示したように、内周ゾーン 7 4 A においては大口径の原料ガス用の噴射孔 5 2 A から原料ガスのみを流し、中周ゾーン 7 4 B においては大口径及び小口径の原料ガス用の噴射孔 5 2 A 、 5 2 B から原料ガスを流すと共に小口径の酸化ガス用の噴射孔 5 4 A から酸化ガス(N O  $_2$  ガス)を流し、外周ゾーン 7 4 C においては大口径の酸化ガス用の噴射孔 5 4 A から酸化ガスのみを流すようにしたので、ウエハW上に形成される P Z T 膜中の各元素組成の面内均一性、すなわち面内組成均一性の大幅な自上と共に、面内膜厚均一性をも大幅に向上させることが可能となる。このように処理空間の中心側においては原料ガスを多量に流すようにし、そして、周辺に行くに従って期での供給を抑制すると共に周辺に行くに従って逆に酸化ガスの供給を開始して次第にその供給を多くし、更にその周辺を酸化ガスにより完全に囲むようにすることにより、P b (  $Z r_{1-x} T i x$  )O  $_3$  のペロブスカイト構造の酸化物結晶膜の形成において面内組成の分に投入で面内膜厚均一性の極めて良好な P Z T 膜を得ることができた。特に、 P b 濃度の分布は電気的特性において重要であるが、 P Z T 膜中のこの P b 濃度の面内均一性を大幅に向上させることができた。

#### [0028]

図3は従来のシャワーヘッド構造と本発明の処理ガス供給構造としてのシャワーヘッド構造を用いて成膜した時のPZT膜中のPb濃度の分布を示す図、図4は図3中の表をグラフ化したものであってPZT膜中のPb濃度を示すグラフである。また、ウエハは6インチ(15cm)サイズのものを用いた。

このグラフから明らかなように、従来構造の場合には、ウエハ中心から中周において P b 濃度はやや高く、ウエハエッジにおいて急激に低下しており、全体として組成の面内均一性が劣っている。

これに対して、本発明構造の場合には、ウエハの中心からエッジまで Pb 濃度は略一定となっており、従って、組成の面内均一性を大幅に改善できたことが判明した。

## [0029]

本実施例では、6インチサイズのウエハを例にとって説明したが、これに限定されず、図2に示したような内周ゾーン 7 4 A の直径 D 1、中周ゾーン 7 4 B の直径 D 2 は、それぞれ 8 インチ或いは 1 2 インチなどのウエハサイズに対応して同等の比率で大きく設定されるのは勿論である。

また、上記実施例では、シャワーヘッド構造を、内周、中周、外周の3つのゾーン74A、74B、74Cに区画したが、これに限定されず、内周ゾーン74Aと外周ゾーン74Cの2つのゾーンに区画してもよい。この場合には、例えば図2において内周ゾーン74Aをもう少し半径方向外方へ広くし、また、外周ゾーン74Cをもう少し半径方向内方へ広くして2ゾーンにする。この場合にも、図2に示したシャワーヘッド構造の場合と略同様な作用効果を発揮することが可能となる。

また、ここでは、強誘電体膜として P Z T 膜を成膜する場合を例にとって説明したが、これに限定されず他の有機金属材料を用いて成膜する場合、例えば B S T (= (B  $a_x$ , S  $r_{1-x}$ ) T i O  $_3$ ) や S B T (= S r B i  $_2$  T  $a_2$  O  $_9$ ) 等を成膜する場合にも、全て適用できるのは勿論である。また、酸化ガスとしては N O  $_2$  のみならず、他のガス、例えば O  $_2$  等も用いることができる。更に、被処理体としては、半導体ウエハに限定されず、 L C D 基板、ガラス基板等にも適用できるのは勿論である。

10

20

30

40

## [0030]

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の処理ガス供給構造及び成膜処理装置によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。

本発明によれば、例えば多元素系金属酸化物の原料ガスにより被処理体の表面に形成される膜の面内組成均一性及び面内膜厚均一性を大幅に向上させることができる。従って、半導体装置のキャパシタ等に最適な強誘電体膜を形成することができる。

## 【図面の簡単な説明】

- 【図1】本発明に係る成膜処理装置を示す構成図である。
- 【図2】図1中に示す処理ガス供給構造のガス噴射面を示す平面図である。

【図3】従来のシャワーヘッド構造と本発明の処理ガス供給構造であるシャワーヘッド構造を用いて成膜した時のPZT膜中のPb濃度の分布を示す図である。

【図4】図3中の表をグラフ化したものであってPZT膜中のPb濃度を示すグラフである。

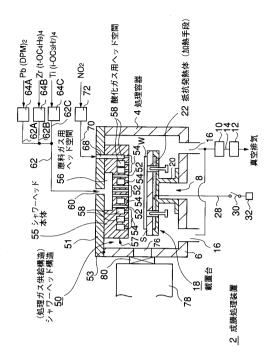
## 【符号の説明】

- 2 処理装置
- 4 処理容器
- 18 載置台
- 22 抵抗発熱体(加熱手段)
- 50 シャワーヘッド構造(処理ガス供給構造)
- 52 原料ガス用の噴射孔
- 5 4 酸化ガス用の噴射孔
- 55 シャワーヘッド本体
- 56 原料ガス用ヘッド空間
- 57 ガス噴射面
- 58 酸化ガス用ヘッド空間
- 74A 内周ゾーン
- 74B 中周ゾーン
- 74C 外周ゾーン
- W 半導体ウエハ(被処理体)

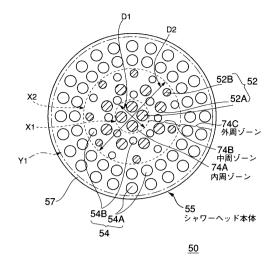
10

20

【図1】



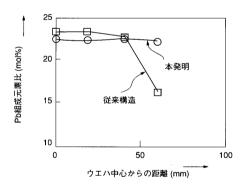
【図2】



【図3】

中心からの距離 (mm)	Pb組成元素比 mol%	
	本発明	従来構造
0	22.5	23.2
20	22.3	23.4
40	22.4	22.8
60	22.2	16.1

【図4】



# フロントページの続き

# (72)発明者 松本 賢治

山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロン株式会社 総合研究所内

# 審査官 今井 拓也

# (56)参考文献 特開2000-087244(JP,A)

特開平02-252239(JP,A)

特開2000-058525(JP,A)

特開2001-077109(JP,A)

特開平11-323560(JP,A)

特開2001-284336(JP,A)

# (58)調査した分野(Int.CI., DB名)

H01L 21/31

C23C 16/455

H01L 21/316