



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105039929 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 11

(21) 申请号 201510217188. X

(22) 申请日 2015. 04. 30

(30) 优先权数据

2014-094683 2014. 05. 01 JP

(71) 申请人 东京毅力科创株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 熊谷武司 尾谷宗之 大久保和哉

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 张会华

(51) Int. Cl.

G23C 16/40(2006. 01)

G23C 16/455(2006. 01)

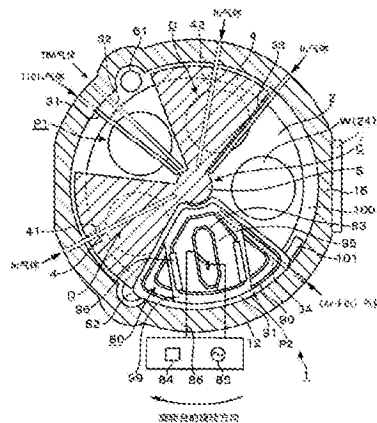
权利要求书2页 说明书14页 附图16页

(54) 发明名称

成膜方法和成膜装置

(57) 摘要

本发明提供成膜方法和成膜装置。该成膜方法包括以下工序:第1原料气体供给工序,向基板上供给含有第1金属元素的第1原料气体;第2原料气体供给工序,向所述基板上供给含有第2金属元素的第2原料气体;以及反应气体供给工序,将含有非金属元素的反应气体等离子体化并供给到所述基板上,生成含有所述第1金属元素以及第2金属元素和所述非金属元素的第3反应生成物,该非金属元素能与所述第1金属元素以及所述第2金属元素进行反应而分别生成第1反应生成物以及第2反应生成物,所述第3反应生成物所含有的所述第1金属元素的混合比率高于所述第2金属元素的混合比率,所述第2反应生成物的结晶温度高于所述第1反应生成物的结晶温度。



1. 一种成膜方法,其中,

该成膜方法包括以下工序:

第1原料气体供给工序,在该第1原料气体供给工序中,向基板上供给含有第1金属元素的第1原料气体;

第2原料气体供给工序,在该第2原料气体供给工序中,向所述基板上供给含有第2金属元素的第2原料气体;以及

反应气体供给工序,在该反应气体供给工序中,将含有非金属元素的反应气体等离子体化并供给到所述基板上,生成含有所述第1金属元素以及所述第2金属元素和所述非金属元素的第3反应生成物,该非金属元素能与所述第1金属元素以及所述第2金属元素进行反应而分别生成第1反应生成物以及第2反应生成物,

所述第3反应生成物所含有的所述第1金属元素的混合比率高于所述第2金属元素的混合比率,所述第2反应生成物的结晶温度高于所述第1反应生成物的结晶温度。

2. 根据权利要求1所述的成膜方法,其中,

所述第1反应生成物与所述第2反应生成物相比加工容易。

3. 根据权利要求2所述的成膜方法,其中,

所述加工是蚀刻加工。

4. 根据权利要求1所述的成膜方法,其中,

所述非金属元素是从由氧、氮、溴以及碳构成的组中选择的任一种元素。

5. 根据权利要求1所述的成膜方法,其中,

所述基板被设定为比所述第1反应生成物的结晶温度低的预定的基板温度。

6. 根据权利要求5所述的成膜方法,其中,

所述第2金属元素是这样的元素:即使由于等离子体化而所述第2反应生成物的结晶温度实质上降低,所述第2反应生成物在所述预定的基板温度下也不会结晶。

7. 根据权利要求1所述的成膜方法,其中,

所述基板载置在旋转台上,

在第1处理区域中同时进行所述第1原料气体供给工序和所述第2原料气体供给工序,

通过使所述旋转台旋转,在所述基板能够移动的第2处理区域中进行所述反应气体供给工序。

8. 根据权利要求7所述的成膜方法,其中,

所述旋转台连续地旋转,连续地交替重复在所述第1处理区域中进行的所述第1原料气体供给工序以及所述第2原料气体供给工序、和在所述第2处理区域中进行的所述反应气体供给工序。

9. 根据权利要求8所述的成膜方法,其中,

所述第1处理区域和所述第2处理区域沿着所述旋转台的旋转方向分开地设置,并且在所述第1处理区域和所述第2处理区域之间设有分离区域,能够向该分离区域供给非活性气体,

在所述第1原料气体供给工序以及所述第2原料气体供给工序与所述反应气体供给工序之间还设有向所述基板上供给所述非活性气体的分离工序。

10. 根据权利要求 1 所述的成膜方法,其中,
从不同的气体供给部件分别供给所述第 1 原料气体和所述第 2 原料气体。
11. 根据权利要求 1 所述的成膜方法,其中,
所述第 1 原料气体是含有 Ti 的 $TiCl_4$ 气体,所述第 2 原料气体是含有 Al 的 TMA 气体,
所述反应气体是氧化气体。
12. 根据权利要求 1 所述的成膜方法,其中,
所述第 3 反应生成物能用作图案形成用的硬掩模。
13. 一种成膜装置,其中,
该成膜装置包括:
处理容器;
旋转台,其设置在该处理容器内,能够载置基板;
第 1 处理区域以及第 2 处理区域,其沿着该旋转台的旋转方向互相分开地设置在该旋转台的上方;
第 1 原料气体供给部以及第 2 原料气体供给部,其为了分别供给种类不同的第 1 原料气体以及第 2 原料气体而设置在该第 1 处理区域内;
反应气体供给部,其为了供给反应气体而设置在所述第 2 处理区域内,该反应气体能与所述第 1 原料气体以及所述第 2 原料气体进行反应而分别生成第 1 反应生成物以及第 2 反应生成物;以及
等离子体产生机构,其用于将所述反应气体等离子体化。
14. 根据权利要求 13 所述的成膜装置,其中,
第 1 原料气体供给部以及所述第 2 原料气体供给部是第 1 原料气体喷嘴以及第 2 原料气体喷嘴,
该第 1 原料气体喷嘴以及第 2 原料气体喷嘴各自具有适合供给所述第 1 原料气体以及第 2 原料气体的喷嘴形状。
15. 根据权利要求 14 所述的成膜装置,其中,
所述第 1 原料气体喷嘴和所述第 2 原料气体喷嘴的喷嘴孔的大小、配置以及分布密度中的至少一者有所不同。

成膜方法和成膜装置

技术领域

[0001] 本发明涉及成膜方法和成膜装置。

背景技术

[0002] 以往,对于利用由等离子体激励 O_2 气体而产生的改性气体对形成于基板表面的金属氧化膜进行改性处理的改性方法,公知有使改性处理时的基板温度从室温成为小于金属氧化膜的结晶温度、之后根据需要使金属氧化膜结晶的金属氧化膜的改性方法。

[0003] 此外,也公知有使改性处理时的基板温度成为金属氧化膜的结晶温度以上、同时进行改性处理和结晶处理的金属氧化膜的改性方法。

发明内容

[0004] 发明要解决的问题

[0005] 但是,成膜的用途并不限于形成电子电路,也存在为了制造图案形成用的硬掩模而进行成膜的情况。在这种情况下,寻求一种形成具有表面粗糙度较小的光滑的表面的膜而不是结晶而表面粗糙化的膜的技术。

[0006] 因此,本发明提供能够形成表面不结晶而表面粗糙度较小的膜的成膜方法和成膜装置。

[0007] 用于解决问题的方案

[0008] 本发明的一实施方式的成膜方法包括以下工序:第1原料气体供给工序,在该第1原料气体供给工序中,向基板上供给含有第1金属元素的第1原料气体;第2原料气体供给工序,在该第2原料气体供给工序中,向所述基板上供给含有第2金属元素的第2原料气体;以及反应气体供给工序,在该反应气体供给工序中,将含有非金属元素的反应气体等离子体化并供给到所述基板上,生成含有所述第1金属元素以及第2金属元素和所述非金属元素的第3反应生成物,该非金属元素能与所述第1金属元素以及所述第2金属元素进行反应而分别生成第1反应生成物以及第2反应生成物,所述第3反应生成物所含有的所述第1金属元素的混合比率高于所述第2金属元素的混合比率,所述第2反应生成物的结晶温度高于所述第1反应生成物的结晶温度。

[0009] 本发明的另一个技术方案的成膜装置包括:处理容器;旋转台,其设置在该处理容器内,能够载置基板;第1处理区域和第2处理区域,其沿着该旋转台的旋转方向互相分开地设置在该旋转台的上方;第1原料气体供给部以及第2原料气体供给部,其为了分别供给种类不同的第1原料气体以及第2原料气体而设置在该第1处理区域内;反应气体供给部,其为了供给反应气体而设置在所述第2处理区域内,该反应气体能与所述第1原料气体以及所述第2原料气体进行反应而分别生成第1反应生成物以及第2反应生成物;以及等离子体产生机构,其用于将所述反应气体等离子体化。

附图说明

[0010] 附图作为本说明书的一部分编入,表示本申请的实施方式,与上述一般的说明和后述实施方式的详细内容一同说明本申请的概念。

[0011] 图 1 是表示本发明的实施方式的成膜装置的一例子的纵剖视图。

[0012] 图 2 ~ 图 3 是表示本发明的实施方式的成膜装置的一例子的横剖视图。

[0013] 图 4 是表示本发明的实施方式的成膜装置的一例子的内部的一部分的分解立体图。

[0014] 图 5 是表示本发明的实施方式的成膜装置的一例子的内部的一部分的纵剖视图。

[0015] 图 6 是表示本发明的实施方式的成膜装置的一例子的内部的一部分的立体图。

[0016] 图 7 是表示本发明的实施方式的成膜装置的一例子的内部的一部分的纵剖视图。

[0017] 图 8 是表示本发明的实施方式的成膜装置的一例子的内部的一部分的俯视图。

[0018] 图 9 是表示本发明的实施方式的成膜装置的一例子的法拉第屏蔽件的立体图。

[0019] 图 10 是表示本发明的实施方式的成膜装置的一例子的法拉第屏蔽件的一部分的立体图。

[0020] 图 11 是表示本发明的实施方式的成膜装置的一例子的侧环的立体图。

[0021] 图 12 是表示本发明的实施方式的成膜方法的一例子的气体流动的示意图。

[0022] 图 13 是表示本发明的实施方式的成膜方法的一例子的等离子体产生的情形的示意图。

[0023] 图 14 是表示本发明的实施例的成膜方法的实施结果的图。

[0024] 图 15 是表示本发明的实施例的成膜方法的实施结果的图。图 15 的 (a) 是以往的成膜方法的实施结果。图 15 的 (b) 是本实施例的成膜方法的实施结果。

[0025] 图 16 是对于本发明的实施例的成膜方法表示 TiAlO 膜中的 Al 量的 TMA 流量依赖性的图。

具体实施方式

[0026] 以下,参照附图说明用于实施本发明的方式。首先,参照图 1 ~ 图 12 说明作为本发明的实施方式的一例子的成膜装置。在下述的详细说明中,为了能够充分地理解本申请,给予了较多的具体的详细说明。但是,不进行这样的详细的说明本领域技术人员就可完成本申请是不言自明的事项。在其他的例子中,为了避免难以理解各种各样的实施方式,并未详细地表示公知的方法、步骤、系统、结构元件。

[0027] (成膜装置)

[0028] 如图 1 和图 2 所示,本发明的实施方式的成膜装置包括俯视形状是大致圆形的真空容器 1 和设于该真空容器 1 内且在该真空容器 1 的中心具有旋转中心的作为载置台的旋转台 2。而且,在该成膜装置中,像之后详细说明的那样构成为利用 ALD 法在例如直径尺寸是 300mm 大小的晶圆 W 的表面层叠反应生成物而形成薄膜,并且对该薄膜进行等离子体改性。此时,在进行等离子体改性的过程中,以不会由于等离子体而薄膜的表面结晶而粗糙化的方式进行成膜工艺,以能够实现该成膜工艺的方式构成成膜装置。以下,对成膜装置的全部进行详细说明。

[0029] 真空容器 1 包括顶板 11 和容器主体 12,其构成为顶板 11 能够相对于容器主体 12 装卸。为了抑制互不相同的处理气体在真空容器 1 内的中心部区域 C 中相互混合,在顶板

11 的上表面侧的中央部连接有用于供给 N_2 (氮) 气体作为分离气体的分离气体供给管 51。在容器主体 12 的上表面的周缘部以环状设有例如 O 形密封圈等密封构件 13。

[0030] 旋转台 2 在其中心部固定于大致圆筒形状的芯部 21, 构成为, 利用与该芯部 21 的下表面连接并且沿铅垂方向延伸的旋转轴 22 绕铅垂轴线、在该例子中是顺时针地旋转自如。在图 1 中, 设有用于使旋转轴 22 绕铅垂轴线旋转的驱动部 23 和用于收纳旋转轴 22 和驱动部 23 的壳体 20。壳体 20 的上表面侧的凸缘部分气密地安装在真空容器 1 的底面部 14 的下表面。此外, 在壳体 20 上连接有用于向旋转台 2 的下方区域供给 N_2 气体作为吹扫气体的吹扫气体供给管 72。真空容器 1 的底面部 14 处的芯部 21 的外周侧以从下方侧接近旋转台 2 的方式形成为环状, 而成为突出部 12a。

[0031] 如图 2 和图 3 所示, 在旋转台 2 的表面部, 沿着旋转方向 (周向) 设有圆形的凹部 24 作为基板载置区域, 该凹部 24 用于载置多张、例如是 5 张作为基板的晶圆 W。设定凹部 24 的直径尺寸和深度尺寸, 以使得在使晶圆 W 落入 (收纳于) 该凹部 24 时, 晶圆 W 的表面和旋转台 2 的表面 (没有载置晶圆 W 的区域) 对齐。在凹部 24 的底面形成有贯通孔 (未图示), 该贯通孔中贯通有用于从下方侧顶起晶圆 W 而使其升降的、例如后述的 3 根升降销。

[0032] 如图 2 和图 3 所示, 在分别与旋转台 2 的凹部 24 的通过区域相对的位置, 在真空容器 1 的周向 (旋转台 2 的旋转方向) 上互相空开间隔地以放射状分别配置有例如由石英构成的 6 根喷嘴 31、32、33、34、41、42。这些各喷嘴 31、32、33、34、41、42 例如分别从真空容器 1 的外周壁朝向中心部区域 C 而与晶圆 W 相对地水平延伸的方式安装。在该例子中, 从后述的输送口 15 观看顺时针地 (向旋转台 2 的旋转方向) 按顺序排列有等离子体产生用气体喷嘴 34、分离气体喷嘴 41、第 1 处理气体喷嘴 31、第 2 处理气体喷嘴 32、分离气体喷嘴 42 以及第 3 处理气体喷嘴 33。如图 1 所示, 为了将从等离子体产生用气体喷嘴 34 喷出来的反应气体等离子体化, 在等离子体产生用气体喷嘴 34 的上方侧设有等离子体产生部 80。之后对该等离子体产生部 80 进行详细说明。

[0033] 处理气体喷嘴 31、32 分别成为第 1 处理气体供给部、第 2 处理气体供给部, 分离气体喷嘴 41、42 分别成为分离气体供给部。特别是由于第 1 处理气体供给部 31 和第 2 处理气体供给部 32 分别供给第 1 原料气体和第 2 原料气体, 因此, 也可以称作第 1 原料气体供给部 31 和第 2 原料气体供给部 32。此外, 由于等离子体产生用气体喷嘴 34 供给与第 1 原料气体以及第 2 原料气体进行反应的反应气体, 因此也可以称作反应气体供给部 34。处理气体喷嘴 33 是为了根据工艺供给氧化气体、氮化气体 (例如氨气) 等反应气体而设置的, 但在本发明的实施方式的成膜方法的成膜工艺中是不需要的, 因此, 该处理气体喷嘴 33 与分离气体喷嘴 41、42 同样供给作为非活性气体的 N_2 气体。

[0034] 另外, 为了能看到等离子体产生用气体喷嘴 34, 图 2 表示拆下了等离子体产生部 80 和后述的壳体 90 后的状态, 图 3 表示安装了这些等离子体产生部 80 和壳体 90 后的状态。此外, 在图 1 中, 用单点划线示意地表示等离子体产生部 80。

[0035] 各喷嘴 31、32、33、34、41、42 经由流量调整阀分别连接于以下的各气体供给源 (未图示)。即, 第 1 处理气体喷嘴 31 与含有作为第 1 金属元素的钛 (Ti) 的第 1 处理气体、例如四氯化钛 ($TiCl_4$) 气体等的供给源相连接。第 2 处理气体喷嘴 32 与含有作为第 2 金属元素的铝 (Al) 的、例如三甲基铝 (TMA) 气体的供给源相连接。第 3 处理气体喷嘴 33 与作为非活性气体的氮 (N_2) 气的供给源相连接。等离子体产生用气体喷嘴 34 与例如氩 (Ar) 气

和氧 (O_2) 气的混合气体的供给源相连接。分离气体喷嘴 41、42 分别与作为分离气体的氮 (N_2) 气的气体供给源相连接。

[0036] 在喷嘴 31、32、33、41、42 的下表面侧,沿着旋转台 2 的半径方向在多处例如等间隔地形成有气体喷出孔 35(参照图 7)。在等离子体产生用气体喷嘴 34 的侧面,以朝向旋转台 2 的旋转方向上游侧(第 2 处理气体喷嘴 32 侧)且下方侧(斜下)的方式沿着该等离子体产生用气体喷嘴 34 的长度方向在多处例如等间隔地形成有气体喷出孔 35(参照图 7)。

[0037] 处理气体喷嘴 31、32 的下方区域分别成为用于使含 Ti 气体和含 Al 气体吸附于晶圆 W 的第 1 处理区域 P1,等离子体产生用气体喷嘴 34 的下方区域成为用于使吸附于晶圆 W 的含 Ti 气体以及含 Al 气体与等离子体化的 O_2 气体进行反应的第 2 处理区域 P2。分离气体喷嘴 41、42 分别用于形成将第 1 处理区域 P1 和第 2 处理区域 P2 分离的分离区域 D。如图 2 和图 3 所示,在该分离区域 D 中的、真空容器 1 的顶板 11 上设有大致扇形的凸状部 4,分离气体喷嘴 41、42 收容在形成于该凸状部 4 的槽部 43 内。因而,为了阻止各处理气体和反应气体相互混合,在分离气体喷嘴 41、42 的靠旋转台 2 的周向两侧的位置配置有作为凸状部 4 的下表面的较低的顶面 44(第 1 顶面),在该顶面 44 的周向两侧配置有比该顶面 44 高的顶面 45(第 2 顶面)。为了阻止各处理气体和反应气体相互混合,凸状部 4 的周缘部(真空容器 1 的外缘侧的部位)以与旋转台 2 的外端面相对、并且与容器主体 12 稍稍分开的方式弯曲成字母 L 形。

[0038] 在此,在第 1 处理区域 P1 中相邻地设有用于向晶圆 W 上供给作为第 1 原料气体的 $TiCl_4$ 气体的处理气体喷嘴 31 和用于向晶圆 W 上供给作为第 2 原料气体的 TMA 气体的处理气体喷嘴 32。在第 1 处理区域 P1 内将 $TiCl_4$ 气体和 TMA 气体同时供给到晶圆 W 上,使两个原料气体吸附在晶圆 W 上。而且,利用在第 2 处理区域 P2 中等离子体化的氧化气体(例如 O_2 气体、 O_3 气体等)使两个原料气体氧化,生成 $TiAlO$ 。这样,本实施方式的成膜装置成为极有利于生成合金膜的结构。

[0039] 另外,第 1 处理气体喷嘴 31 和第 2 处理气体喷嘴 32 可以设为易于分别供给第 1 原料气体和第 2 原料气体的单独的结构。例如也以设为这样的结构:供给 $TiCl_4$ 气体的第 1 处理气体喷嘴 31 与旋转台 2 的旋转速度较快的外侧相对应地在根部较多地设置气体喷出孔 35,供给 TMA 气体的第 2 处理气体喷嘴相反地较多地设置顶端侧的气体喷出孔 35。即使在最终生成物是合金膜的情况下,通过分种类地分别设置含有构成合金的金属元素的原料气体,与利用 1 个处理气体喷嘴供给混合气体相比,也能够与气体的特性相匹配地设定喷嘴形状,能够顺畅地供给适当的原料气体。在此,喷嘴形状包含气体喷出孔 35 的大小(孔径)、配置的位置、分布密度等作为要素,能够与气体的种类、性质相匹配地设定各种要素。

[0040] 此外,喷嘴形状也可以根据形成在晶圆 W 上的膜的膜厚的面内倾向决定分散的气体喷出孔 35 的位置和个数。这样,在从各个气体喷嘴 31、32 供给种类不同的原料气体的情况下,能够考虑到供给的气体的性质、晶圆 W 上的面内膜厚等构成为适当的喷嘴形状。

[0041] 接着,详细说明等离子体产生部 80。等离子体产生部 80 是通过将由金属线构成的天线 83 卷成线圈状而构成的,以与真空容器 1 的内部区域气密地划分开的方式设置在真空容器 1 的顶板 11 上。在该例子中,天线 83 例如由在铜 (Cu) 的表面按顺序实施了镀镍和镀金而成的材质构成。如图 4 所示,在已述的等离子体产生用气体喷嘴 34 的上方侧(详细地讲是从比该喷嘴 34 稍靠旋转台 2 的旋转方向上游侧的位置到比该喷嘴 34 的所述旋转方向

下游侧的分离区域 D 稍靠喷嘴 34 侧的位置) 的顶板 11 上形成有在俯视时以大致扇形开口的开口部 11a。

[0042] 该开口部 11a 形成在从与旋转台 2 的旋转中心向外周侧分开例如 60mm 左右的位置到与旋转台 2 的外缘向外侧分开 80mm 左右的位置的整个范围内。此外,为了不干涉(避开)被设置在真空容器 1 的中心部区域 C 中的后述的迷宫结构部 110, 开口部 11a 的靠旋转台 2 的中心侧的端部以在俯视时沿着该迷宫结构部 110 的外缘的方式凹入成圆弧状。而且,如图 4 和图 5 所示,该开口部 11a 以该开口部 11a 的开口径从顶板 11 的上表面侧朝向下方表面侧去而阶段性地变小的方式在整个周向上形成有例如 3 层的台阶部 11b。如图 5 所示,在这些台阶部 11b 中的最下层的台阶部(口缘部)11b 的上表面,在整个周向上形成有槽 11c,在该槽 11c 内配置有密封构件例如 O 形密封圈 11d。另外,在图 4 中省略图示槽 11c 和 O 形密封圈 11d。

[0043] 也如图 6 所示,在该开口部 11a 上配置有壳体 90,该壳体 90 的上方侧的周缘部在整个周向上以凸缘状水平地伸出而形成凸缘部 90a,并且该壳体 90 的中央部以朝向下方侧的真空容器 1 的内部区域凹入的方式形成。为了使在等离子体产生部 80 中产生的磁场到达真空容器 1 内,该壳体 90 例如由石英等电介质体等导磁体(使磁力透过的材质)构成,如图 10 所示,所述凹入的部分的厚度尺寸 t 例如是 20mm。此外,该壳体 90 构成为,在晶圆 W 位于该壳体 90 的下方时,壳体 90 的靠中心部区域 C 侧的内壁面和晶圆 W 的外缘之间的距离是 70mm,壳体 90 的靠旋转台 2 的外周侧的内壁面和晶圆 W 的外缘之间的距离是 70mm。因而,开口部 11a 的靠旋转台 2 的旋转方向上游侧和下游侧的两个边与该旋转台 2 的旋转中心所成的角度 α 例如是 68° 。

[0044] 在使该壳体 90 落入开口部 11a 内时,凸缘部 90a 和台阶部 11b 中的最下层的台阶部 11b 互相卡定。而且,利用 O 形密封圈 11d 将该台阶部 11b(顶板 11) 和壳体 90 气密地连接。此外,通过利用以沿着开口部 11a 的外缘的方式形成为框状的按压构件 91 将所述凸缘部 90a 在整个周向上朝向下方侧按压,并且利用未图示的螺栓等将该按压构件 91 固定于顶板 11,将真空容器 1 的内部气氛设定为气密。这样将壳体 90 气密地固定于顶板 11 时的该壳体 90 的下表面和旋转台 2 上的晶圆 W 的表面之间的分开尺寸 h 是 4mm ~ 60mm,在该例子中是 30mm。另外,图 6 表示从下方侧观看壳体 90 的图。此外,在图 10 中放大地描画了壳体 90 等的一部分。

[0045] 为了阻止 N_2 气体、 O_3 气体等进入到该壳体 90 的下方区域,壳体 90 的下表面如图 5 ~ 图 7 所示,外缘部在整个周向上向下方侧(旋转台 2 侧)垂直地伸出而形成气体限制用的突起部 92。而且,在由该突起部 92 的内周面、壳体 90 的下表面以及旋转台 2 的上表面围成的区域中,已述的等离子体产生用气体喷嘴 34 收纳于旋转台 2 的旋转方向上游侧。

[0046] 即,由于在壳体 90 的下方区域(等离子体空间 10)中将从等离子体产生用气体喷嘴 34 供给来的气体等离子体化,因此,在 N_2 气体进入到该下方区域时, N_2 气体的等离子体和 O_2 气体(O_3 气体)的等离子体互相进行反应而生成 NO_x 气体。在产生该 NO_x 气体时,真空容器 1 内的构件会腐蚀。因此,为了使 N_2 气体难以进入到壳体 90 的下方区域,在该壳体 90 的下表面侧形成有已述的突起部 92。

[0047] 等离子体产生用气体喷嘴 34 的基端侧(真空容器 1 的侧壁侧)的突起部 92 以沿着该等离子体产生用气体喷嘴 34 的外形的的方式被切成大致圆弧状。突起部 92 的下表面和

旋转台 2 的上表面之间的分开尺寸 d 是 $0.5\text{mm} \sim 4\text{mm}$, 在该例子中是 2mm 。该突起部 92 的宽度尺寸和高度尺寸分别是例如 10mm 和 28mm 。另外, 图 7 表示沿着旋转台 2 的旋转方向剖切真空容器 1 而成的纵剖视图。

[0048] 此外, 在成膜处理过程中, 由于旋转台 2 顺时针地旋转, 因此, N_2 气体随着该旋转台 2 的旋转而欲从旋转台 2 和突起部 92 之间的间隙进入到壳体 90 的下方侧。因此, 为了阻止 N_2 气体经由所述间隙进入到壳体 90 的下方侧, 相对于间隙向壳体 90 的下方侧喷出气体。具体地讲, 如图 5 和图 7 所示, 等离子体产生用气体喷嘴 34 的气体喷出孔 35 以朝向该间隙、即朝向旋转台 2 的旋转方向上游侧且朝向下方的方式配置。如图 7 所示, 等离子体产生用气体喷嘴 34 的气体喷出孔 35 相对于铅垂轴线的定向角度 θ 例如是例如是 45° 左右。

[0049] 在此, 在从壳体 90 的下方 (等离子体空间 10) 侧观看密封顶板 11 和壳体 90 之间的区域的已述的 O 形密封圈 11d 时, 如图 5 所示, 在该等离子体空间 10 和 O 形密封圈 11d 之间, 在整个周向上形成有突起部 92。因此, O 形密封圈 11d 可以说是自等离子体空间 10 隔离, 以便不直接暴露于等离子体。因而, 即使等离子体空间 10 中的等离子体欲扩散到例如 O 形密封圈 11d 侧, 也会经由突起部 92 的下方行进, 因此, 在到达 O 形密封圈 11d 之前等离子体会失活。

[0050] 如图 4 和图 8 所示, 在壳体 90 的内部收纳有上表面侧开口的大致箱形的法拉第屏蔽件 95, 该法拉第屏蔽件 95 由厚度尺寸 k 是 $0.5\text{mm} \sim 2\text{mm}$ 、在该例子中是例如 1mm 左右的作为导电性的板状体 95x (图 9) 的金属板构成并且接地。在该例子中, 法拉第屏蔽件 95 由铜 (Cu) 板或者从下侧起在铜板上镀镍 (Ni) 膜和金 (Au) 膜而成的板材构成。法拉第屏蔽件 95 包括以沿着壳体 90 的底面延伸的方式水平地形成的水平面 95a 和自该水平面 95a 的外周端在整个周向上向上方侧延伸的垂直面 95b, 构成为在从上方侧观看时成为大致六边形。为了从真空容器 1 的上方侧通过绝缘板 94 和壳体 90 确认该真空容器 1 内的等离子体的产生状态 (发光状态), 在该水平面 95a 的大致中央部形成有大致八边形的开口部 98 作为窗部。法拉第屏蔽件 95 利用例如金属板的轧制加工或者通过将金属板的与水平面 95a 的外侧相对应的区域向上方侧弯折而形成。另外, 图 4 简化了法拉第屏蔽件 95, 而且在图 8 中切除垂直面 95b 的一部分地进行了描画。

[0051] 此外, 从旋转台 2 的旋转中心观看法拉第屏蔽件 95 时的右侧和左侧的法拉第屏蔽件 95 的上端缘分别向右侧和左侧水平地伸出而形成支承部 96。而且, 在法拉第屏蔽件 95 和壳体 90 之间设有框状体 99, 该框状体 99 从下方侧支承所述支承部 96, 并且分别支承在壳体 90 的靠中心部区域 C 侧和靠旋转台 2 的外缘部侧的凸缘部 90a。因而, 在将法拉第屏蔽件 95 收纳在壳体 90 的内部时, 法拉第屏蔽件 95 的下表面和壳体 90 的上表面互相接触, 并且利用壳体 90 的凸缘部 90a 隔着框状体 99 支承所述支承部 96。

[0052] 为了取得与载置在该法拉第屏蔽件 95 的上方的等离子体产生部 80 之间的绝缘, 在法拉第屏蔽件 95 的水平面 95a 上层叠有厚度尺寸例如是 2mm 左右的例如由石英构成绝缘板 94。此外, 在水平面 95a 上形成有许多个狭缝 97, 而且在各个狭缝 97 的一端侧和另一端侧分别配置有导电路 97a, 但与等离子体产生部 80 的天线 83 的形状一并详细说明这些狭缝 97 和导电路 97a 的形状、配置布局。另外, 在后述的图 8 和图 10 等中, 省略描画绝缘板 94 和框状体 99。

[0053] 等离子体产生部 80 构成为收纳在法拉第屏蔽件 95 的内侧, 因而, 如图 4 和图 5 所

示,该等离子体产生部 80 以隔着壳体 90、法拉第屏蔽件 95 以及绝缘板 94 面向真空容器 1 的内部(旋转台 2 上的晶圆 W)的方式配置。该等离子体产生部 80 构成为,以天线 83 包围沿旋转台 2 的半径方向延伸的带状体区域的方式将该天线 83 绕铅垂轴线(绕从旋转台 2 朝向等离子体空间 10 垂直地延伸的纵向的轴线)卷绕 3 层,在俯视时成为沿旋转台 2 的半径方向延伸的大致细长的八边形。因而,天线 83 以沿着旋转台 2 上的晶圆 W 的表面延伸的方式配置。

[0054] 天线 83 以其靠中心部区域 C 侧的端部和靠外周侧的端部分别接近壳体 90 的内壁面的方式配置,从而在晶圆 W 位于等离子体产生部 80 的下方时,能够在该晶圆 W 的靠中心部区域 C 侧的端部和旋转台 2 的外缘侧的端部之间的整个范围内照射(供给)等离子体。此外,等离子体产生部 80 的在旋转台 2 的旋转方向上的两端部以互相接近的方式配置,使得壳体 90 的在旋转台 2 的旋转方向上的宽度尺寸变得尽量小。即,为了像已述那样使在等离子体产生部 80 中产生的磁场到达真空容器 1 内,壳体 90 由高纯度的石英构成,并且以在用俯视时成为比天线 83 大的尺寸(石英构件位于天线 83 的下方侧的整个范围)的方式形成。因而,在俯视时的天线 83 的尺寸越大,则需要该天线 83 的下方侧的壳体 90 也变得越大,装置(壳体 90)的成本越高。另一方面,就天线 83 而言,例如在欲缩短旋转台 2 的半径方向尺寸时,具体地讲是在欲将天线 83 配置在靠近中心部区域 C 侧或者旋转台 2 的外缘侧的位置时,被供给到晶圆 W 的等离子体的量在面内有可能变得不均匀。因此,在本发明中,使天线 83 的在旋转台 2 的旋转方向上游侧的部位和下游侧的部位互相接近,从而能够在整个面内向晶圆 W 均匀地供给等离子体,而且在俯视时壳体 90 的尺寸变得尽量小。具体地讲,就俯视天线 83 而得到的细长的八边形而言,其长度方向的尺寸例如是 290mm ~ 330mm,其与所述长度方向正交的方向的尺寸例如是 80mm ~ 120mm。另外,在天线 83 的内部形成有供冷却水流通的流路,但在此省略。

[0055] 天线 83 通过匹配器 84 连接于频率是例如 13.56MHz 和输出功率是例如 5000W 的高频电源 85。图 1、图 3 以及图 4 等中的附图标记 86 是用于将等离子体产生部 80 与匹配器 84 以及高频电源 85 电连接的连接电极。

[0056] 在此,参照图 8 和图 9 详细说明法拉第屏蔽件 95 的狭缝 97。该狭缝 97 用于阻止在等离子体产生部 80 中产生的电场和磁场(电磁场)中的电场成分前往下方的晶圆 W,并且使磁场到达晶圆 W。即,在电场到达晶圆 W 时,有时形成在该晶圆 W 的内部电布线受到电损伤。另一方面,由于法拉第屏蔽件 95 像已述那样由接地的金属板构成,因此,在不形成狭缝 97 时,除了阻断电场之外也会阻断磁场。此外,在天线 83 的下方形成较大的开口部时,不仅使磁场通过,也会使电场通过。因此,为了阻断电场而使磁场通过,形成像以下那样设定了尺寸和配置布局的狭缝 97。

[0057] 具体地讲,如图 8 所示,狭缝 97 分别以沿与天线 83 的卷绕方向正交的方向延伸的方式在整个周向上形成在天线 83 的下方位置。因而,例如在天线 83 的长度方向(旋转台 2 的半径方向)上的区域中,狭缝 97 沿着旋转台 2 的切线方向形成为直线状。此外,在与所述长度方向正交的区域中,狭缝 97 以沿着该长度方向延伸的方式形成。而且,在所述两个区域之间的、天线 83 弯曲的部分,狭缝 97 以与该弯曲部分中的天线 83 的延伸方向正交的方式形成为分别相对于旋转台 2 的周向和半径方向倾斜的朝向。并且,在中心部区域 C 侧和旋转台 2 的外缘部侧,为了争取狭缝 97 的配置区域、即尽量没有间隙地配置狭缝 97,该狭

缝 97 以随着从天线 83 的外周部侧朝向内周部侧行进而宽度尺寸变小的方式形成。因而，狭缝 97 沿着天线 83 的长度方向排列有许多个。

[0058] 在此，像已述那样在天线 83 上连接有频率是 13.56MHz 的高频电源 85，与该频率相对应的波长是 22m。因此，狭缝 97 形成为，该波长的 1/10000 以下左右的宽度尺寸，如图 10 所示宽度尺寸 d1 是 1mm ~ 6mm，在该例子中是 2mm，狭缝 97、97 之间的分开尺寸 d2 是 2mm ~ 8mm，在该例子中是 2mm。此外，如已述的图 8 所示，该狭缝 97 以俯视时长度尺寸 L 是 40mm ~ 120mm、在该例子中分别是 60mm 的方式形成在从与该天线 83 的右端向右侧分开 30mm 左右的位置到与天线 83 的左端向左侧分开 30mm 左右的位置的整个范围内。因而，可以说是在各个狭缝 97 的长度方向的一端侧和另一端侧，以沿着天线 83 的卷绕方向（长度方向）延伸的方式分别形成有成为法拉第屏蔽件 95 的一部分的导电路 97a、97a。换言之，以各个狭缝 97 的长度方向的一端侧和另一端侧各自不开放、即各个狭缝 97 的两端部封闭的方式在法拉第屏蔽件 95 上设有导电路 97a、97a。各个导电路 97a、97a 的宽度尺寸是例如 1mm ~ 4mm 左右，在该例子中是 2mm。就设有这些导电路 97a、97a 的理由而言，以下列举首先形成在天线 83 的内侧区域中的导电路 97a 的例子详细说明。

[0059] 狭缝 97 阻断由天线 83 形成的电磁场中的电场成分，并且使磁场成分通过，因此，为了阻断到达晶圆 W 侧的电场成分，并将磁场成分确保得尽量多，优选的是狭缝 97 形成得尽量长。但是，为了像已述那样尽量减小壳体 90 的在旋转台 2 的旋转方向上的尺寸，天线 83 呈大致细长的八边形，天线 83 的在旋转台 2 的旋转方向上游侧的部位和在旋转台 2 的旋转方向下游侧的部位互相接近。而且，在法拉第屏蔽件 95 的水平面 95a 上的、由该天线 83 包围的区域形成有用于确认等离子体的发光状态的开口部 98。因此，在天线 83 的内侧区域中，很难以能够充分地阻断利用天线 83 形成的电场成分的程度取得狭缝 97 的长度尺寸 L。另一方面，在天线 83 的内侧区域不设置导电路 97a 而争取狭缝 97 的长度尺寸 L 时，电场成分会经由狭缝 97 的开口部漏出到晶圆 W 侧。因此，在本发明中，为了阻断欲经由所述内侧区域漏出到晶圆 W 侧的电场成分，以堵塞各个狭缝 97 的开口部的方式设置导电路 97a。因而，欲从所述内侧区域前往下方的电场成分成为利用导电路 97a 封闭了电力线的状态，能够阻止电场成分进入到晶圆 W 侧。此外，在天线 83 的外周侧也同样设置导电路 97a，阻断欲自该外周侧的狭缝 97 的端部漏出的电场成分。这样，各个狭缝 97 在从上方侧观看时在整个周向上由被接地的导电体包围。

[0060] 在该例子中，在天线 83 的内侧区域中的由导电路 97a 包围的区域（由狭缝 97 的组包围的区域）形成有已述的开口部 98。而且，能够通过该开口部 98 例如通过作业人员目测或者利用未图示的照相机确认真空容器 1 内的等离子体的发光状态。另外，在图 3 中省略了狭缝 97。此外，在图 4 和图 5 等中简化了狭缝 97，但狭缝 97 形成有例如 150 根左右。由以上说明的天线 83 和形成有狭缝 97 以及导电路 97a 的法拉第屏蔽件 95 构成等离子体产生装置。

[0061] 接着，返回到真空容器 1 的各部的说明。如图 2、图 5 以及图 11 所示，在旋转台 2 的外周侧的、比该旋转台 2 稍靠下的位置配置有作为单体的侧环 100。该侧环 100 用于例如在装置的清洗时、使氟类的清洗气体流通而替代各处理气体时保护真空容器 1 的内壁以使其免受该清洗气体。即，可以说在不设置侧环 100 时，在旋转台 2 的外周部和真空容器 1 的内壁之间在整个周向上以环状形成有在横向上形成有气流（排气流）的凹部状的气流通

路。因此,该侧环 100 是为了使真空容器 1 的内壁面尽量不暴露于气流通路而设置于该气流通路的。在该例子中,各分离区域 D 和壳体 90 的外缘侧的区域暴露于该侧环 100 的上方侧。

[0062] 在侧环 100 的上表面的 2 处,以在周向上互相分开的方式形成有排气口 61、62。换言之,在所述气流通路的下方侧形成有两个排气口,在与这些排气口相对应的位置的侧环 100 上形成有排气口 61、62。在将这两个排气口 61、62 中的一者和另一者分别称作第 1 排气口 61 和第 2 排气口 62 时,第 1 排气口 61 在第 1 处理气体喷嘴 31 以及第 2 处理气体喷嘴 32 与比第 1 处理气体喷嘴 31 以及第 2 处理气体喷嘴 32 靠旋转台的旋转方向下游侧的分离区域 D 之间形成在靠分离区域 D 侧的位置。第 2 排气口 62 在等离子体产生用气体喷嘴 34 与比等离子体产生用气体喷嘴 34 靠旋转台的旋转方向下游侧的分离区域 D 之间形成在靠分离区域 D 侧的位置。第 1 排气口 61 用于排出第 1 处理气体和分离气体,第 2 排气口 62 用于除了排出第 2 处理气体和分离气体之外还排出等离子体产生用气体。如图 1 所示,这些第 1 排气口 61 和第 2 排气口 62 分别利用夹设有蝶阀等压力调整部 65 的排气管 63 连接于作为真空排气机构的例如真空泵 64。

[0063] 在此,由于像已述那样在从中心部区域 C 侧到外缘侧的整个范围内形成有壳体 90,因此,对于喷出到比该壳体 90 靠旋转台 2 的旋转方向上游侧的位置的各气体,欲前往第 2 排气口 62 的气流被该壳体 90 限制了。因此,在壳体 90 的外侧的已述的侧环 100 的上表面形成有用于供第 2 处理气体和分离气体流动的槽状的气体流路 101。具体地讲,如图 3 所示,该气体流路 101 在从比壳体 90 的靠旋转台 2 的旋转方向上游侧的端部以例如 60mm 左右靠近第 3 处理气体喷嘴 33 侧的位置到已述的第 2 排气口 62 之间以深度尺寸例如是 30mm 的方式形成成为圆弧状。因而,该气体流路 101 以沿着壳体 90 的外缘延伸而且从上方侧观看时跨该壳体 90 的外缘部的方式形成。该侧环 100 虽省略了图示,但为了使其具有相对于氟类气体的耐腐蚀性,其表面例如由氧化铝等涂敷、或者被石英罩等覆盖。

[0064] 如图 2 所示,在顶板 11 的下表面的中央部设有突出部 5,该突出部 5 自凸状部 4 的靠中心部区域 C 侧的部位伸出而在整个周向上形成为大致环状,并且其下表面形成为与凸状部 4 的下表面(顶面 44)相同的高度。在比该突出部 5 靠旋转台 2 的旋转中心侧的芯部 21 的上方侧配置有迷宫结构部 110,该迷宫结构部 110 用于抑制第 1 处理气体和第 2 处理气体在中心部区域 C 中互相混合。即,根据图 1 可知,由于将壳体 90 形成至靠中心部区域 C 侧的位置,因此,支承旋转台 2 的中央部的芯部 21 为了使其靠旋转台 2 的上方侧的部位避开壳体 90 而形成在靠所述旋转中心侧的位置。因而,可以说在中心部区域 C 侧成为与外缘部侧相比例如处理气体易于相互混合的状态。因此,通过形成迷宫结构部 110,争取气体的流路而防止处理气体相互混合。

[0065] 如图 1 所示,在旋转台 2 和真空容器 1 的底面部 14 之间的空间中设有作为加热机构的加热器单元 7,隔着旋转台 2 将旋转台 2 上的晶圆 W 加热到例如 300℃。此外,如图 1 所示,在加热器单元 7 的侧方侧设有罩构件 71a,覆盖构件 7a 覆盖加热器单元 7 的上方侧。此外,在真空容器 1 的底面部 14 上,在加热器单元 7 的下方侧在整个周向上的多处设有用于吹扫加热器单元 7 的配置空间的吹扫气体供给管 73。

[0066] 如图 2 和图 3 所示,在真空容器 1 的侧壁形成有用于在未图示的外部的输送臂和旋转台 2 之间交接晶圆 W 的输送口 15,该输送口 15 构成为利用闸阀 G 气密地开闭自如。此

外,由于旋转台 2 的凹部 24 在面向该输送口 15 的位置与输送臂之间交接晶圆 W,因此,在旋转台 2 的下方侧的与该交接位置相对应的部位设有用于贯通凹部 24 而自背面抬起晶圆 W 的交接用的升降销和其升降机构(均未图示)。

[0067] 此外,在该成膜装置上设有用于控制装置整体的动作的由计算机构成的控制部 120,在该控制部 120 的存储器内存储有用于进行后述的成膜处理和改性处理的程序。该程序为了执行后述的装置的动作而编有步骤组,其能够自硬盘、光盘、光磁盘、存储卡、软盘等作为存储介质的存储部 121 安装在控制部 120 内。

[0068] (成膜方法)

[0069] 接着,说明采用上述那样的成膜装置进行的本发明的实施方式的成膜方法。另外,本实施方式的成膜方法并不限于利用上述成膜装置来实施,也可以应用于其他的 ALD 装置、利用气体和低温等离子体进行成膜的其他的成膜装置,但为了容易理解,说明利用上述成膜装置进行的成膜方法。

[0070] 首先,在本实施方式的成膜方法中,提供一种能够应用于图案形成用的硬掩模等、加工性良好且形成表面不会结晶而粗糙化的膜的方法。因而,重视的是制造加工性良好的膜,而不是指定了通常的电子电路所采用的膜的种类的成膜。另外,在此,加工性的意思是指加工容易的程度,例如蚀刻加工性的意思是指蚀刻加工的容易程度。

[0071] 一般来讲, TiO_2 膜的蚀刻加工性良好,是适合作为硬掩模的膜。 TiO_2 膜的结晶温度是 $160^{\circ}C$ 左右,在 $60^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$ 左右的低温等离子体的温度设定中,在理论上应该未达到结晶温度,但在等离子体的能量的作用下,实质上有时在成膜时达到结晶温度, TiO_2 膜的表面会结晶,由此表面粗糙化。因此,能够形成良好的膜的条件被限定在狭窄的范围内,会对旋转台的设定旋转速度等产生限制。为了应用于硬掩模,优选的是表面为非晶质的无定形状态,若是无定形状态,则成为膜的表面光滑且加工性优异的膜。因而,最优选的是以无定形状态形成 TiO_2 膜,但采用等离子体的膜的改性也是不可欠缺的情况较多。于是,在利用等离子体时,有可能使 TiO_2 膜的实质的结晶温度下降,形成粗糙化的膜。

[0072] 另一方面, Al_2O_3 膜的结晶温度是 $300^{\circ}C \sim 400^{\circ}C$ 左右,与 TiO_2 膜的结晶温度相比,是其 2 倍~3 倍的温度,是非常高的温度。因此,在本发明的实施方式的成膜方法中,通过混合结晶温度较高的 Al_2O_3 膜,生成 $TiAlO$ 的混合膜,防止表面结晶,形成无定形状态的膜并形成表面光滑的膜。在此, Al_2O_3 膜是蚀刻加工性不甚良好的膜,但通过设为比 TiO_2 膜少的混合比例,能够在维持良好的蚀刻加工性的同时形成无定形状态的合金膜。

[0073] 这样,在本发明的实施方式的成膜方法中,向加工性良好但结晶温度较低的、会在采用等离子体的改性工艺中结晶的 TiO_2 膜中混合加工性较差但结晶温度较高的 Al_2O_3 膜,生成能够在提高结晶温度而防止膜的表面结晶的同时维持良好的加工性的合金膜。

[0074] 以下,说明利用上述成膜装置形成这样的合金膜的方法。

[0075] 首先,将闸阀 G 打开,一边使旋转台 2 间歇地旋转,一边利用未图示的输送臂经由输送口 15 在旋转台 2 上载置例如 5 张晶圆 W。接着,关闭闸阀 G,利用真空泵 64 使真空容器 1 内成为抽真空的状态,并且一边使旋转台 2 顺时针地旋转,一边利用加热器单元 7 将晶圆 W 加热到例如 $60^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$ 左右。由于采用等离子体,因此能够将晶圆 W 的温度设定为比不使用等离子体的工艺低的温度。由此,能够设定为比作为 TiO_2 膜的结晶温度的 $160^{\circ}C$ 左右小的温度,但在等离子体的能量的作用下,实质上具有与将 TiO_2 膜的表面加热到 $160^{\circ}C$ 以

上的情况同样的效果。

[0076] 旋转台 2 的旋转速度根据工艺而有所不同,但例如在形成 TiAlO 膜的情况下,可以设为 30rpm ~ 240rpm 的范围。在旋转速度过慢时,等离子体的照射时间变得过长,膜的损坏有可能变大,而在旋转速度过快时,原料气体并不充分地附着在晶圆 W 上,覆盖性有可能变差。因而,旋转台 2 的旋转速度优选的是设定为等离子体的照射时间不会变得过长且不使覆盖性下降的适当的旋转速度。

[0077] 接着,从处理气体喷嘴 31、32 分别喷出 $TiCl_4$ 气体和 TMA 气体,并且从等离子体产生用气体喷嘴 34 喷出 Ar 气体和 O_2 气体的混合气体。此外,从处理气体喷嘴 33 喷出 N_2 气体。同样,从分离气体喷嘴 41、42 以预定的流量喷出分离气体,也从分离气体供给管 51 和吹扫气体供给管 72、73 以预定的流量喷出 N_2 气体。而且,利用压力调整部 65 将真空容器 1 内调整为预先设定好的处理压力。此外,向等离子体产生部 80 供给高频电力。

[0078] 在第 1 处理区域 P1 中,由于从处理气体喷嘴 31、32 同时供给 $TiCl_4$ 气体和 TMA 气体,因此,这些气体附着于晶圆 W 的表面。另外,原料气体选择含有作为第 1 金属元素的 Ti 的原料气体(处理气体)和含有作为第 2 金属元素的 Al 的原料气体(处理气体)。这些原料气体存在作为 Al 的氧化物的 Al_2O_3 的结晶温度高于作为 Ti 的氧化物的 TiO_2 的结晶温度这样的关系。此外,由于 TiO_2 膜的蚀刻加工性优于 Al_2O_3 膜的蚀刻加工性,因此, TiO_2 膜是主要的,以 TiO_2 膜的混合比率高于 Al_2O_3 膜的混合比率的方式供给。因而,通常以从处理气体喷嘴 31 供给的 $TiCl_4$ 气体的流量多于从处理气体喷嘴 32 供给的 TMA 气体的流量的方式供给,但对于作为最终的生成物的 TiAlO 膜而言,若设定为 Ti 的混合比率多于 Al 的混合比率,则即使 TMA 气体的流量多于 $TiCl_4$ 气体的流量也没有问题。

[0079] 此时,从比壳体 90 靠旋转台 2 的旋转方向上游侧的位置随着例如旋转台 2 的旋转朝向壳体 90 流通来的 N_2 气体欲被该壳体 90 搅乱气流。但是,由于在壳体 90 的外周侧的侧环 100 上形成有气体流路 101,因此, N_2 气体以避免壳体 90 的方式通过该气体流路 101 而被排出。

[0080] 另一方面,从壳体 90 的上游侧朝向壳体 90 流通来的气体中的一部分气体欲进入到壳体 90 的下方。但是,在壳体 90 的下方侧的区域中,突起部 92 以覆盖该区域的方式形成,并且等离子体产生用气体喷嘴 34 的气体喷出孔 35 朝向旋转台 2 的旋转方向上游侧的斜下方。因而,从等离子体产生用气体喷嘴 34 喷出来的等离子体产生用气体冲撞于突起部 92 的下方侧,将欲从上游侧流入的 N_2 气体向该壳体 90 的外侧驱赶。而且,该等离子体产生用气体被突起部 92 向旋转台 2 的旋转方向下游侧推回。此时,通过设置突起部 92,壳体 90 的下方的等离子体空间 10 与真空容器 1 内的其他区域相比成为例如 10Pa 左右正压。由此,也阻止 N_2 气体进入到壳体 90 的下方侧。

[0081] 并且,由于在第 1 处理区域 P1 和第 2 处理区域 P2 之间供给有 N_2 气体,因此,如图 12 所示,以含 Ti 气体以及含 Al 气体与等离子体产生用气体不互相混合的方式排出各气体。此外,由于向旋转台 2 的下方侧供给吹扫气体,因此,欲向旋转台 2 的下方侧扩散的气体被吹扫气体向排气口 61、62 侧推回。

[0082] 此时,在等离子体产生部 80 中,如图 13 中示意地所示,利用从高频电源 85 供给来的高频电力产生电场和磁场。由于像已述那样设有法拉第屏蔽件 95,因此,这些电场和磁场中的电场被该法拉第屏蔽件 95 反射或者吸收(衰减),向真空容器 1 内的到达被阻碍(阻

断)。此外,由于在狭缝 97 的长度方向的一端侧和另一端侧设有导电路 97a、97a,因此,欲从狭缝 97 的长度方向的一端侧和另一端侧绕到晶圆 W 侧的电场被法拉第屏蔽件 95 例如作为热吸收而向晶圆 W 侧的到达被阻碍。另一方面,由于在法拉第屏蔽件 95 上形成有狭缝 97,因此,磁场通过该狭缝 97 经由壳体 90 的底面到达真空容器 1 内。此外,由于在等离子体产生部 80 的侧方侧的法拉第屏蔽件 95(垂直面 95b) 的整个周向上没有形成狭缝 97,因此,电场和磁场不会经过侧方侧绕到下方侧。

[0083] 因而,从等离子体产生用气体喷嘴 34 喷出来的等离子体产生用气体被经由狭缝 97 通过来的磁场活性化,生成例如离子、自由基等等离子体。由于像已述那样以包围沿旋转台 2 的半径方向延伸的带状体区域的方式配置天线 83,因此,该等离子体在天线 83 的下方侧以沿旋转台 2 的半径方向延伸的方式成为大致线状。另外,在图 13 中示意地表示了等离子体产生部 80,示意地较大地描画了等离子体产生部 80、法拉第屏蔽件 95、壳体 90 以及晶圆 W 之间的各尺寸。

[0084] 另一方面,在晶圆 W 的表面中,利用旋转台 2 的旋转在第 1 处理区域 P1 中使 $TiCl_4$ 气体和 TMA 气体吸附,接着在第 2 处理区域 P2 中使吸附在晶圆 W 上的 $TiCl_4$ 气体和 TMA 气体氧化并且进行改性处理,形成 1 层或多层作为薄膜成分的 $TiAlO$ 的分子层而形成反应生成物。具体地讲,通过向晶圆 W 的表面供给被等离子体化了的氧化气体,使吸附于晶圆 W 表面的 Ti 元素和 Al 元素氧化,同时通过等离子体冲撞于晶圆 W 的表面,例如自 $TiAlO$ 膜放出杂质、或者将 $TiAlO$ 膜内的元素再排列而谋求 $TiAlO$ 膜的致密化(高密度化)。此时,若为单独的 TiO_2 膜,则在等离子体的能量的作用下 TiO_2 膜的表面实质上达到结晶温度,产生结晶,但由于混合有结晶温度较高的 Al_2O_3 膜,因此,作为整体的 $TiAlO$ 膜不结晶而保持非晶质状态进行成膜。

[0085] 通过这样继续使旋转台 2 旋转,不使表面发生结晶而按顺序多次地进行含 Ti 气体和含 Al 气体向晶圆 W 表面的吸附、吸附于晶圆 W 表面的含 Ti 气体和含 Al 气体的成分的氧化、以及反应生成物的等离子体改性,层叠无定形状态的反应生成物而形成薄膜。在此,像已述那样在晶圆 W 的内部形成有电布线结构,但由于在等离子体产生部 80 和晶圆 W 之间设有法拉第屏蔽件 95 而阻断了电场,因此,能够抑制对该电布线结构的电损坏。

[0086] (实施例)

[0087] 接着,说明本发明的实施例的成膜方法。

[0088] 图 14 是表示本发明的实施例的成膜方法的实施结果的图。另外,晶圆 W 的温度设定为 $80^{\circ}C$ 。在图 14 中,虚线 A、B、C 分别表示利用分批式的立式热处理炉进行 TiO_2 膜的单膜成膜时的、膜的表面的算术平均粗糙度 R_a 、二次平均粗糙度 R_q 以及最大粗糙度 R_{max} 。立式热处理炉是将 100 张左右的晶圆 W 收容在立式的热处理炉中、一边供给处理气体一边进行热处理而进行成膜的成膜装置。在利用该立式热处理炉在 $150^{\circ}C$ 的温度下进行热处理而形成了 TiO_2 单膜的情况下,算术平均粗糙度 $R_a = 0.220nm$,二次平均粗糙度 $R_q = 0.281nm$,最大粗糙度 $R_{max} = 3.01nm$ 。

[0089] 此外,特性线 D、E、F 表示利用本实施方式的成膜装置形成 TiO_2 单膜的情况下的实施结果。在这种情况下,就算术平均粗糙度 R_a 、二次平均粗糙度 R_q 、最大粗糙度 R_{max} 的任一者而言,在旋转台 2 的旋转速度是 $60rpm \sim 240rpm$ 的范围内均能够形成比虚线 A、B、C 低的光滑的膜。但是,在旋转速度是 $30rpm$ 的情况下,就算术平均粗糙度 R_a 和二次平均粗糙

度 R_q 而言,能够得到表面粗糙度比立式热处理炉低的结果,但就最大粗糙度 R_{max} 而言,粗糙度会远比立式热处理炉大,成为 2 倍左右的数值的粗糙度。存在粗糙度的项目中的、即使 1 处较粗的位置时也不能用作掩模,因此,重要的项目是最大粗糙度 R_{max} 的项目。因而,在利用本实施方式的成膜装置实施以往的成膜方法时,在旋转速度 30rpm 的情况下无法获得良好的结果。

[0090] 另一方面,点 G、H、I 表示本实施例的成膜方法的实施结果。在利用本实施方式的成膜装置将旋转台 2 的旋转速度设为 30rpm 地形成了 $TiAlO$ 膜的情况下,就算算术平均粗糙度 R_a 、二次平均粗糙度 R_q 以及最大平均粗糙度 R_{max} 的全部项目而言,得到了粗糙度比利用立式热处理炉和本实施方式的成膜装置进行的以往的工艺的结果低的良好结果。因而,通过实施本实施例的成膜方法,能够在广阔范围的旋转速度的条件下形成表面光滑的良好 $TiAlO$ 膜。

[0091] 在图 14 中,在利用本实施方式的成膜装置形成 TiO_2 膜的单膜的过程中,在旋转速度 60 ~ 240rpm 的范围内也能得到良好的结果,但在进一步提高晶圆 W 的温度的条件下,有可能出现粗糙度增加的旋转速度的范围。在这样的情况下,只要实施本实施例的成膜方法,就也能够在此广泛范围的条件下形成表面粗糙度较低的良好膜。

[0092] 图 15 是表示将图 14 中的旋转台 2 的旋转速度设定为 30rpm 时的实施结果的图。图 15 的 (a) 是以往的成膜方法的实施结果,图 15 的 (b) 是本实施例的成膜方法的实施结果。

[0093] 在图 15 的 (a) 中,在膜的表面上粗糙度显著,在粗糙度的数据上也是算术平均粗糙度 $R_a = 0.159nm$,二次平均粗糙度 $R_q = 0.271nm$,最大粗糙度 $R_{max} = 6.31nm$ 。

[0094] 另一方面,在图 15 的 (b) 中,膜的表面肌理细腻,在粗糙度的数据上也得到算术平均粗糙度 $R_a = 0.143nm$ 、二次平均粗糙度 $R_q = 0.181nm$ 、最大粗糙度 $R_{max} = 2.62nm$ 这样的结果,就任一个项目而言,粗糙度与以往的成膜方法相比均有所下降。特别是最大粗糙度 R_{max} 能够使粗糙度为一半以下,能够实现大幅度的改善。

[0095] 另外,在该 $TiAlO$ 膜中,Ti 和 Al 的混合比是 $[Ti] : [Al] = 1 : 0.85$,Ti 的混合比率大于 Al 的混合比率。由此,也能够良好地确保膜的加工性。

[0096] 图 16 是表示 $TiAlO$ 膜中的 Al 量的 TMA 流量依赖性的图。横轴表示 TMA 气体的流量,纵轴表示 $TiAlO$ 膜中的 Al 元素相对于 Ti 元素和 Al 元素的合计量的混合比 ($[Al] / ([Ti] + [Al])$)。另外, $TiCl_4$ 气体的流量设为 50sccm。

[0097] 如图 16 所示,TMA 气体的流量在 0sccm ~ 130sccm 的范围内大范围地变化,但在 TMA 气体流量是 20sccm ~ 80sccm 的范围内, $TiAlO$ 膜中的 Al 的混合比率在 41% ~ 45% 之间,在 TMA 气体流量是 80sccm ~ 130sccm 的范围内, $TiAlO$ 膜中的 Al 的混合比率也是 45% ~ 47%,无论流量如何变化,该混合比率控制在 41% ~ 47% 左右的大致恒定的范围内。

[0098] 因而可知,无论 TMA 气体流量的大小如何,都能够实施本实施例的成膜方法。

[0099] 至此,以利用含有金属元素 Ti 的 $TiCl_4$ 气体作为第 1 原料气体、含有金属元素 Al 的 TMA 气体作为第 2 原料气体形成 $TiAlO$ 膜为例进行了说明,但也能够将本发明应用于其他的金属相互间的组合。此外,不仅是氧化膜,只要是氮化膜、溴化膜、碳化膜等非金属元素和合金的组合,就能够将本发明应用于各种组合。

[0100] 采用本发明。能够表面不结晶地形成光滑的膜。

[0101] 本次申请的实施方式应该被看作在所有的方面都是例示,并不是限制性的。实际上能够以多种多样的形态实现上述的实施方式。此外,上述实施方式也可以在不脱离权利要求书和其主旨的情况下以各种各样的形态进行省略、置换、变更。本发明的保护范围意味着包含权利要求书和其等价的意义以及范围内的所有变更。

[0102] 本申请基于 2014 年 5 月 1 日申请的日本特许出愿第 2014 - 094683 号的优先权的利益,该日本申请的全部内容作为参照文献编入于此。

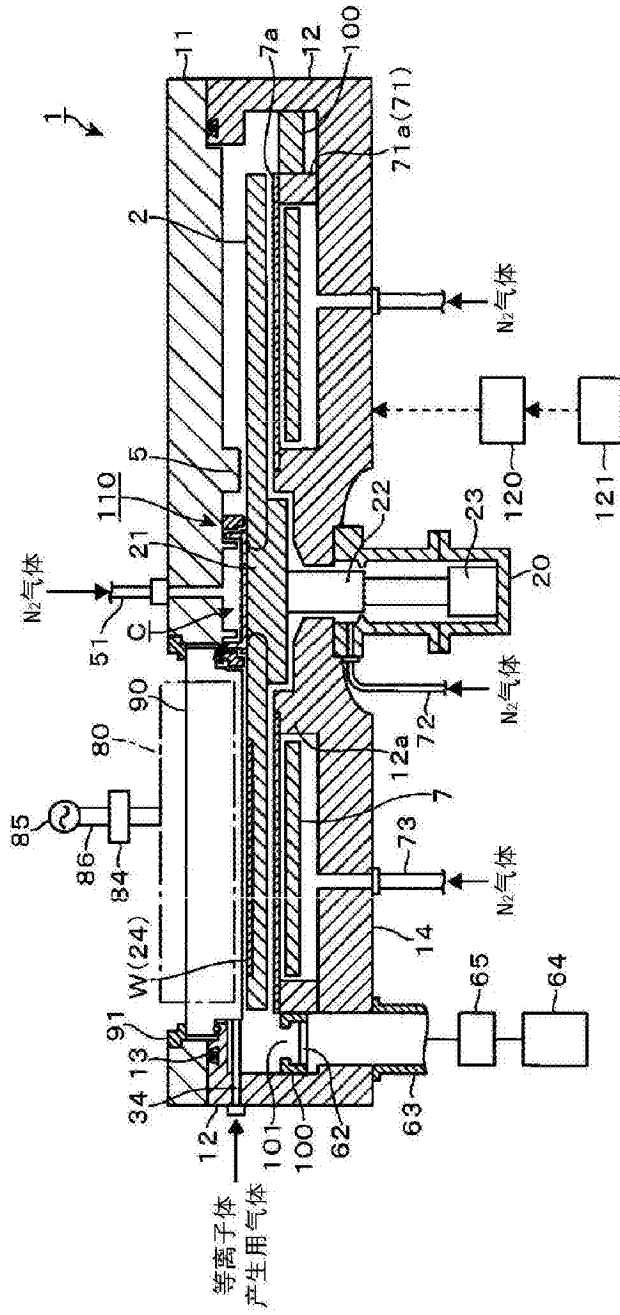


图 1

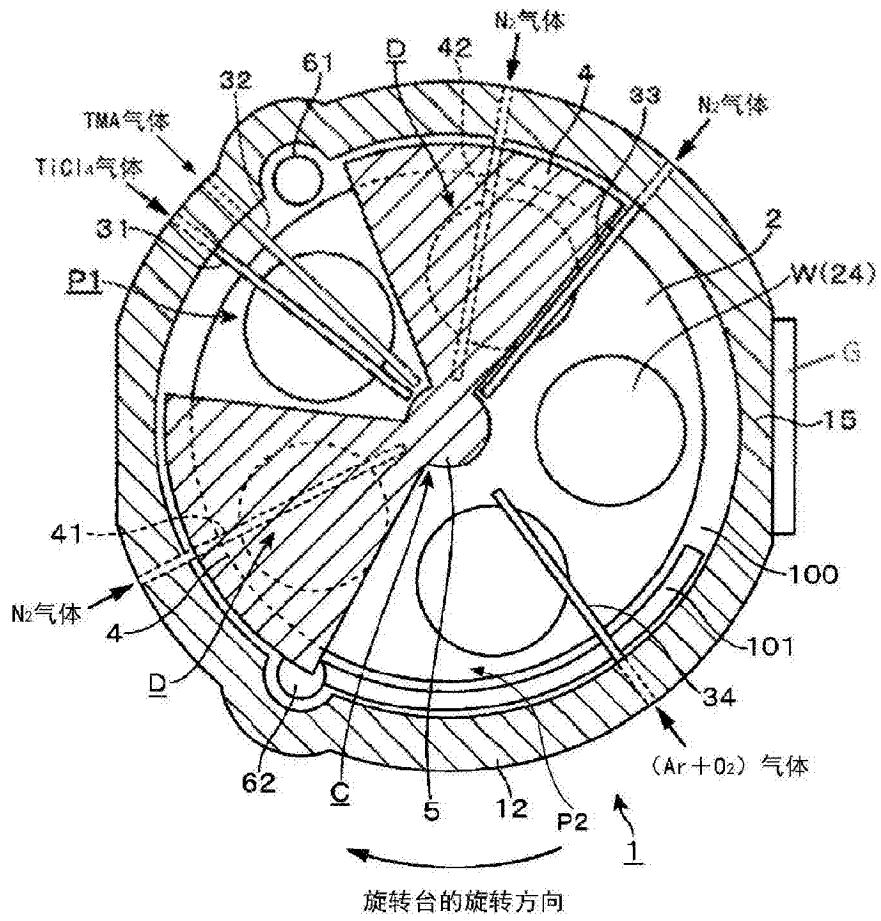


图 2

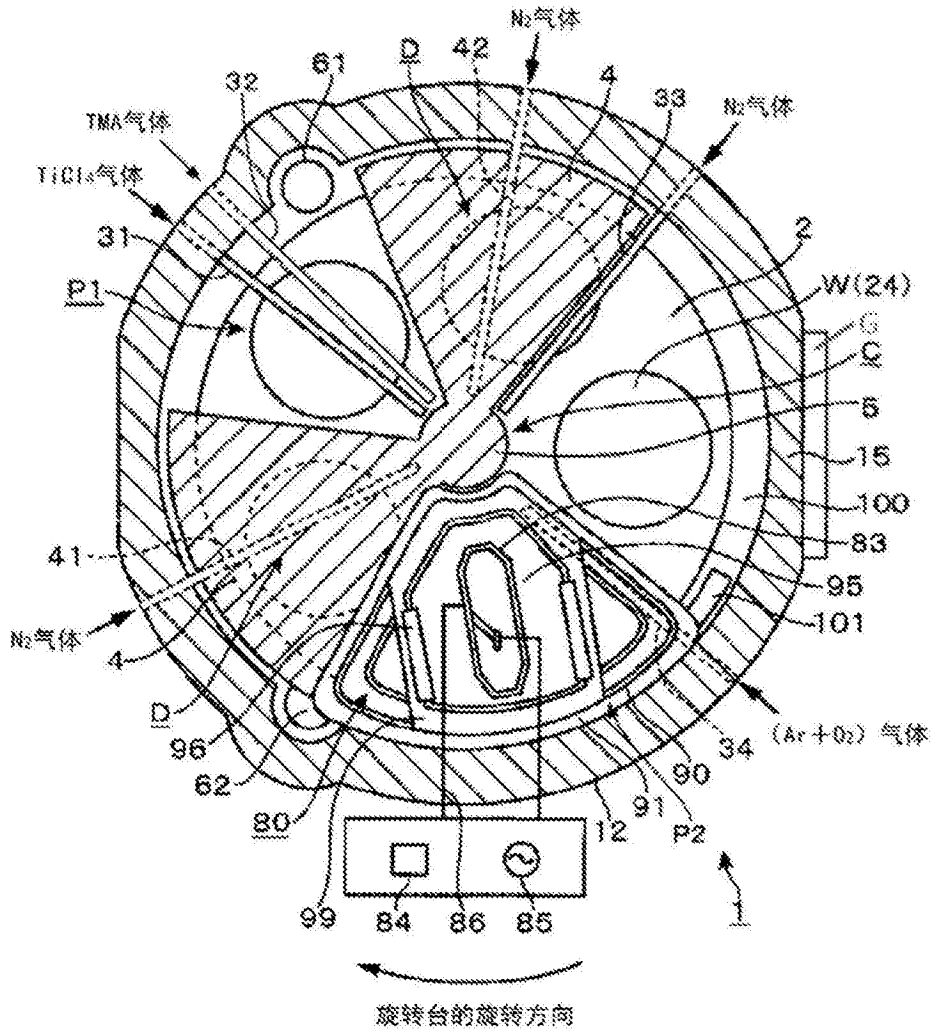


图 3

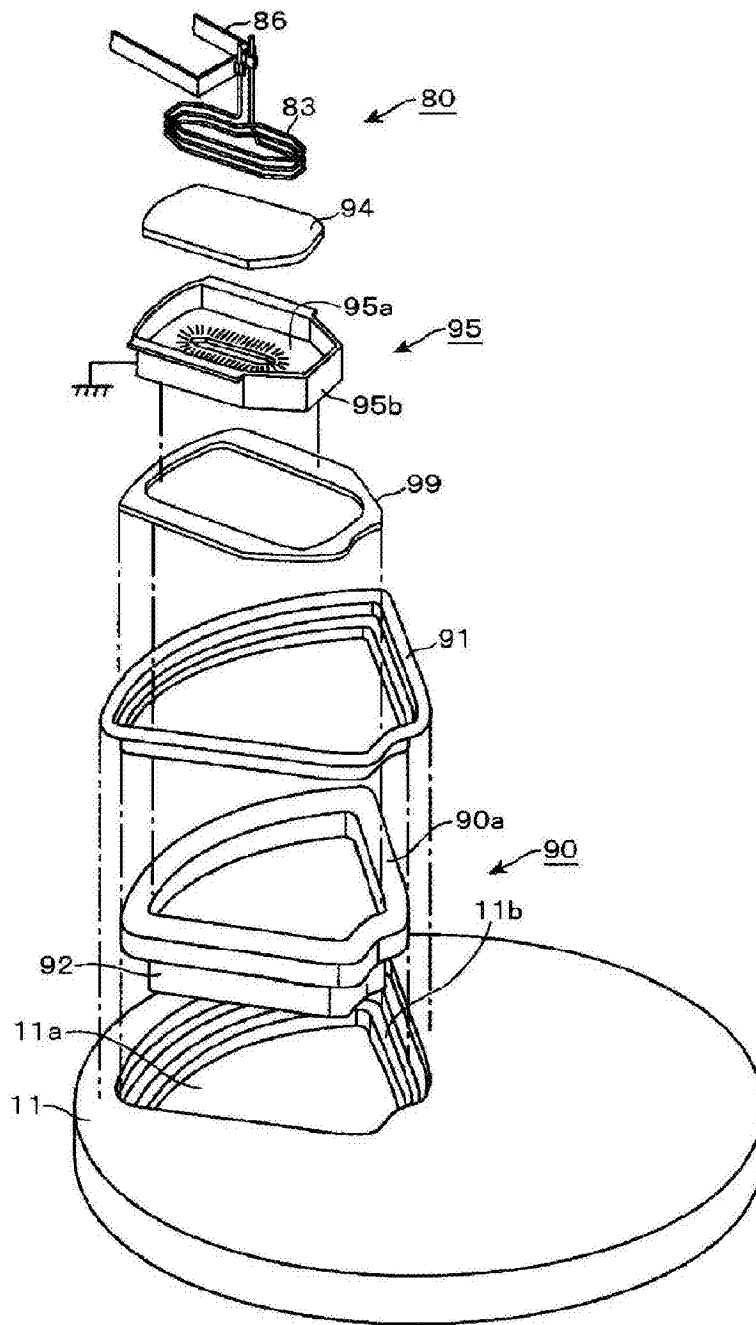


图 4

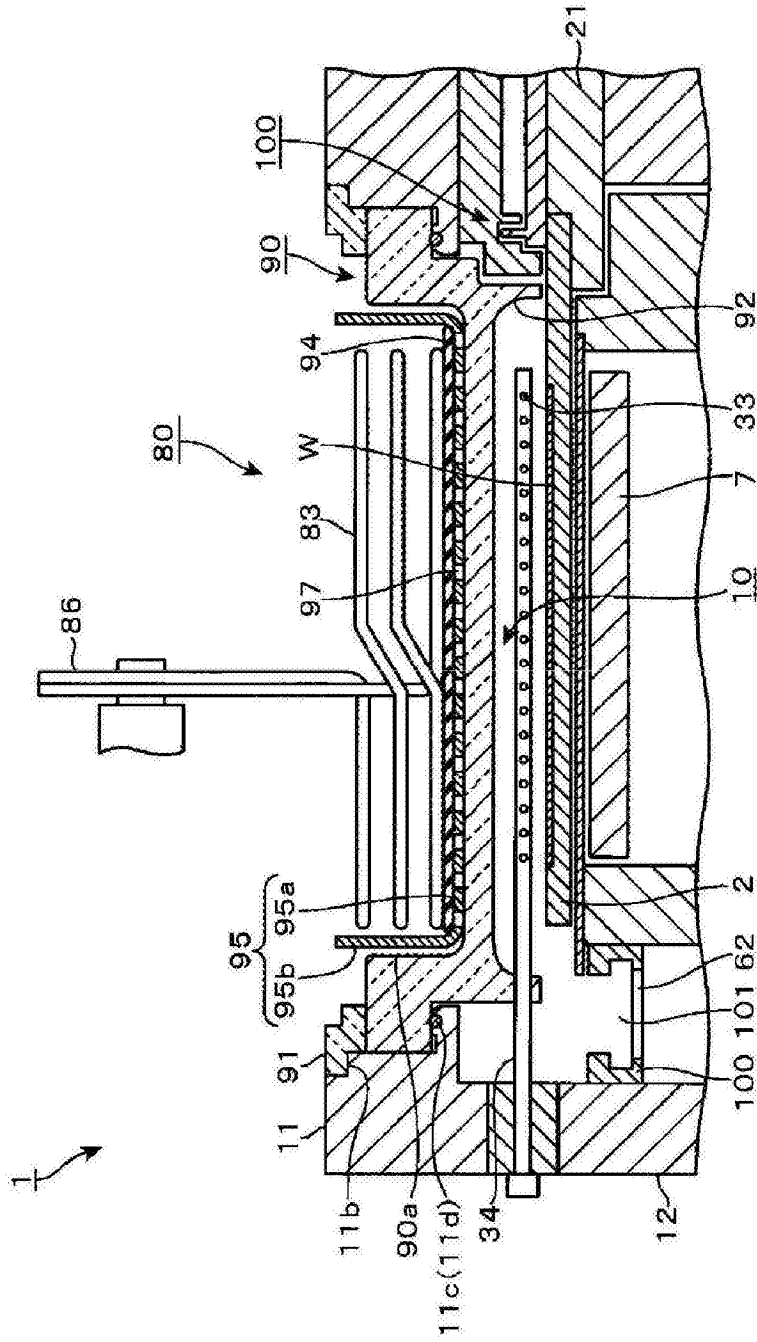


图 5

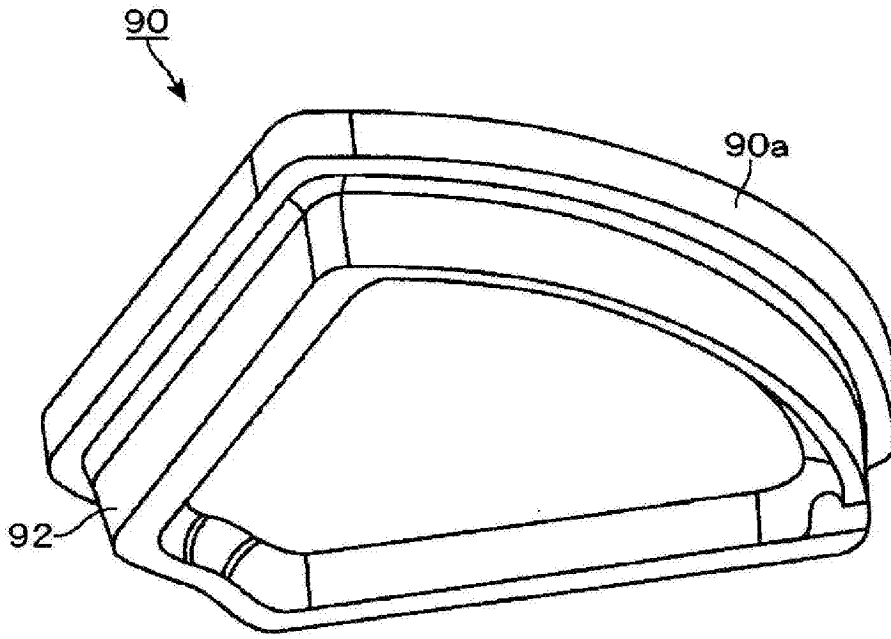


图 6

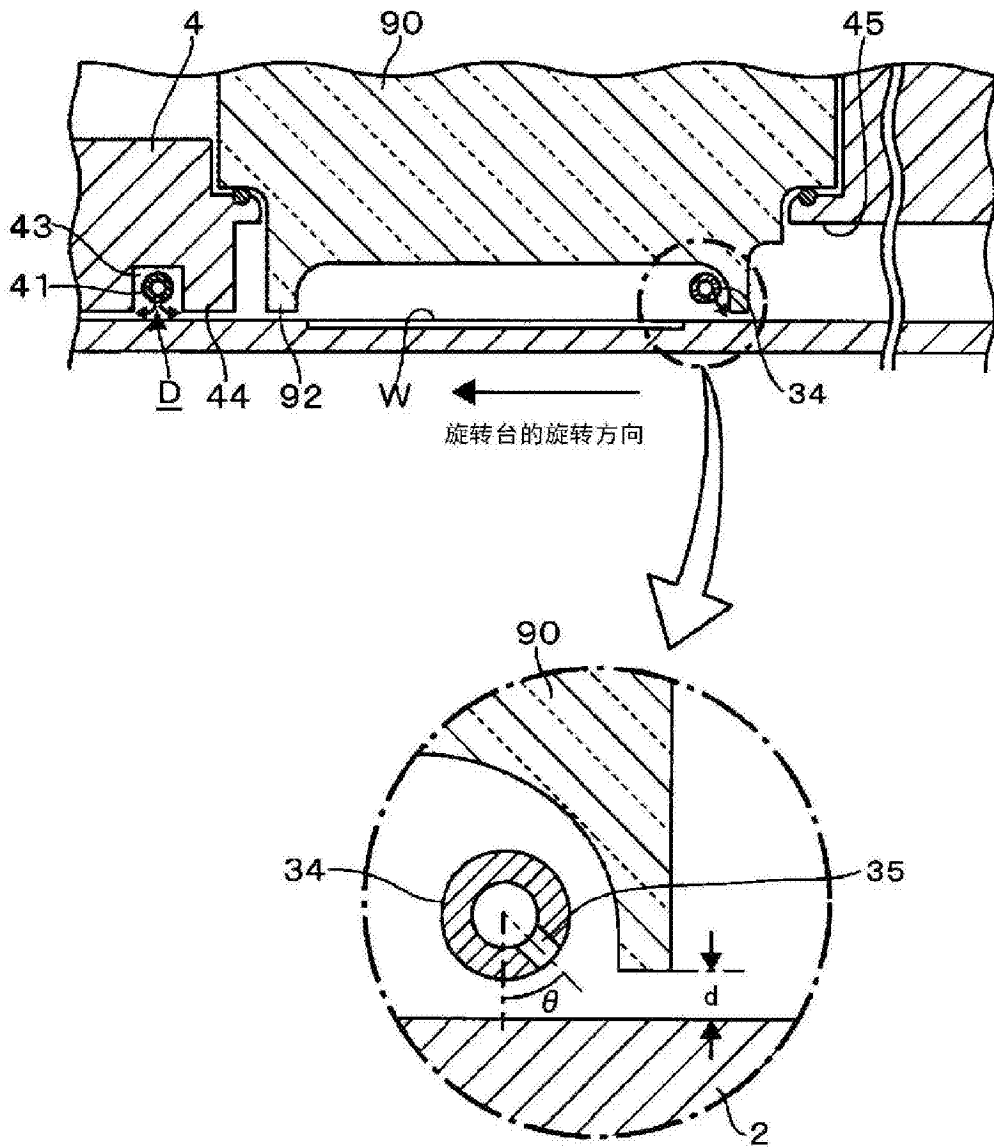


图 7

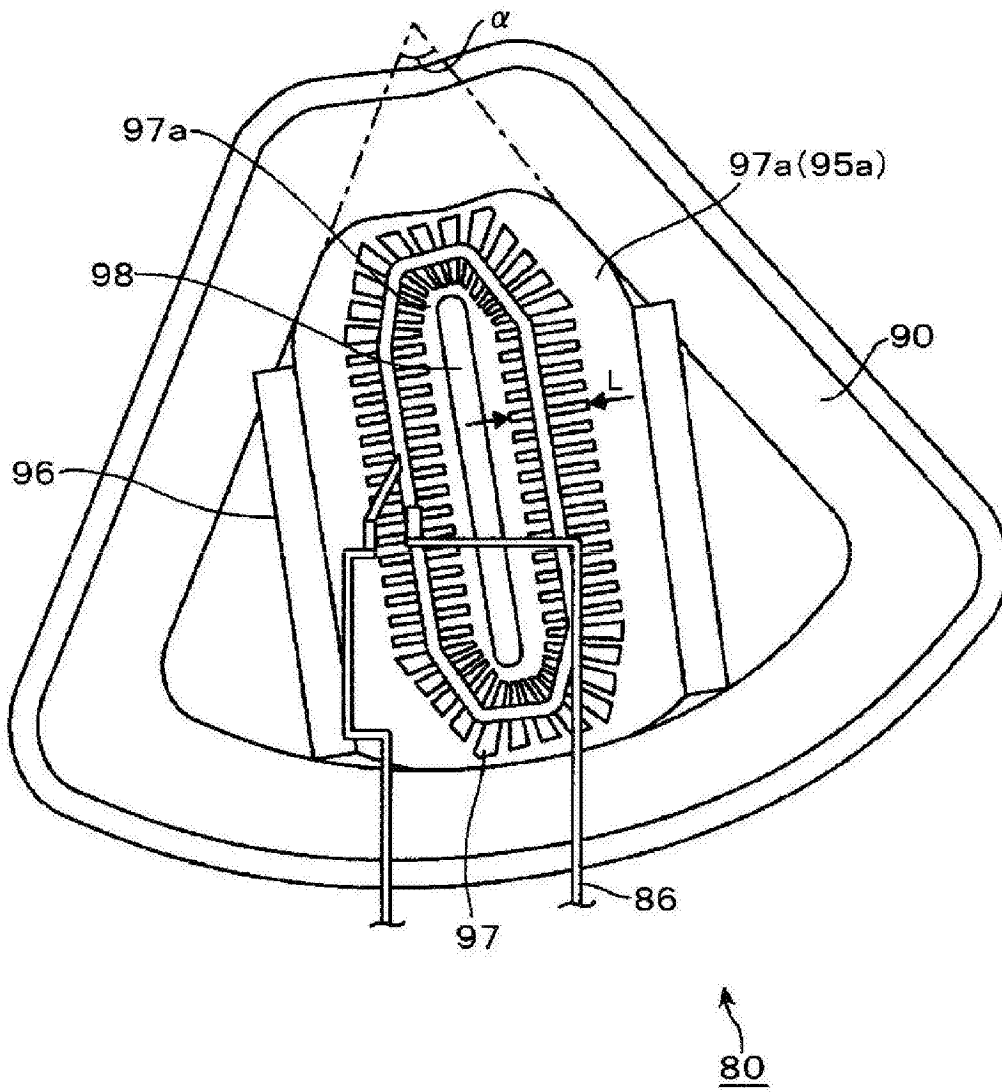


图 8

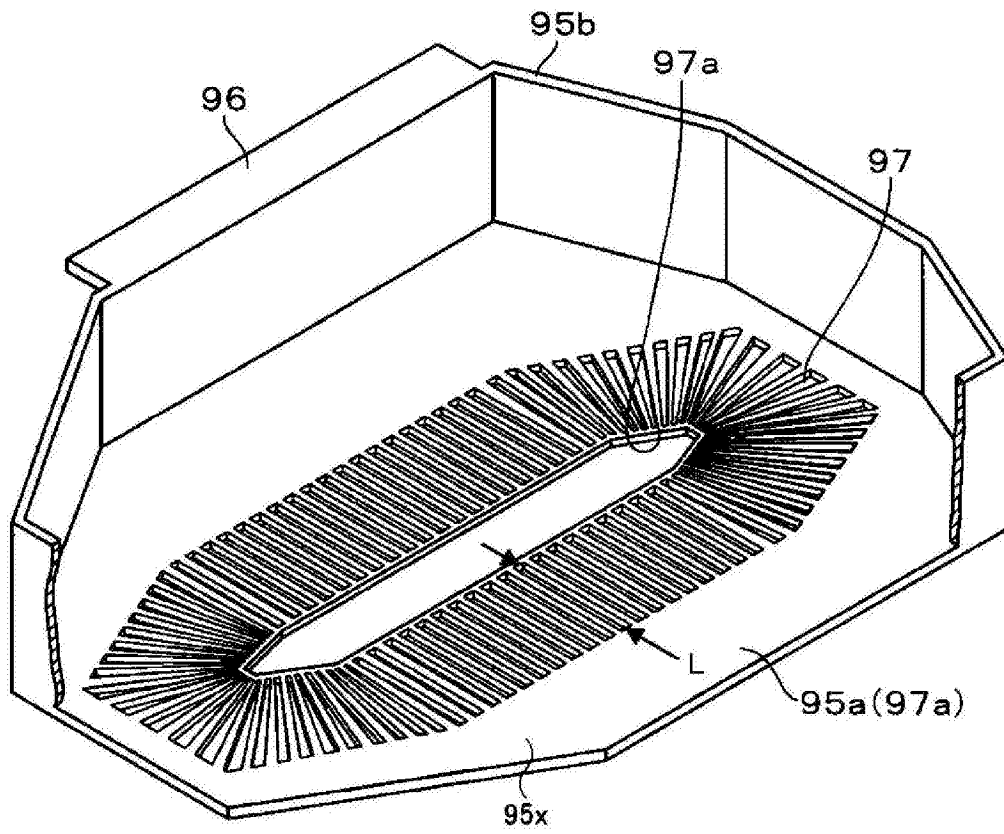


图 9

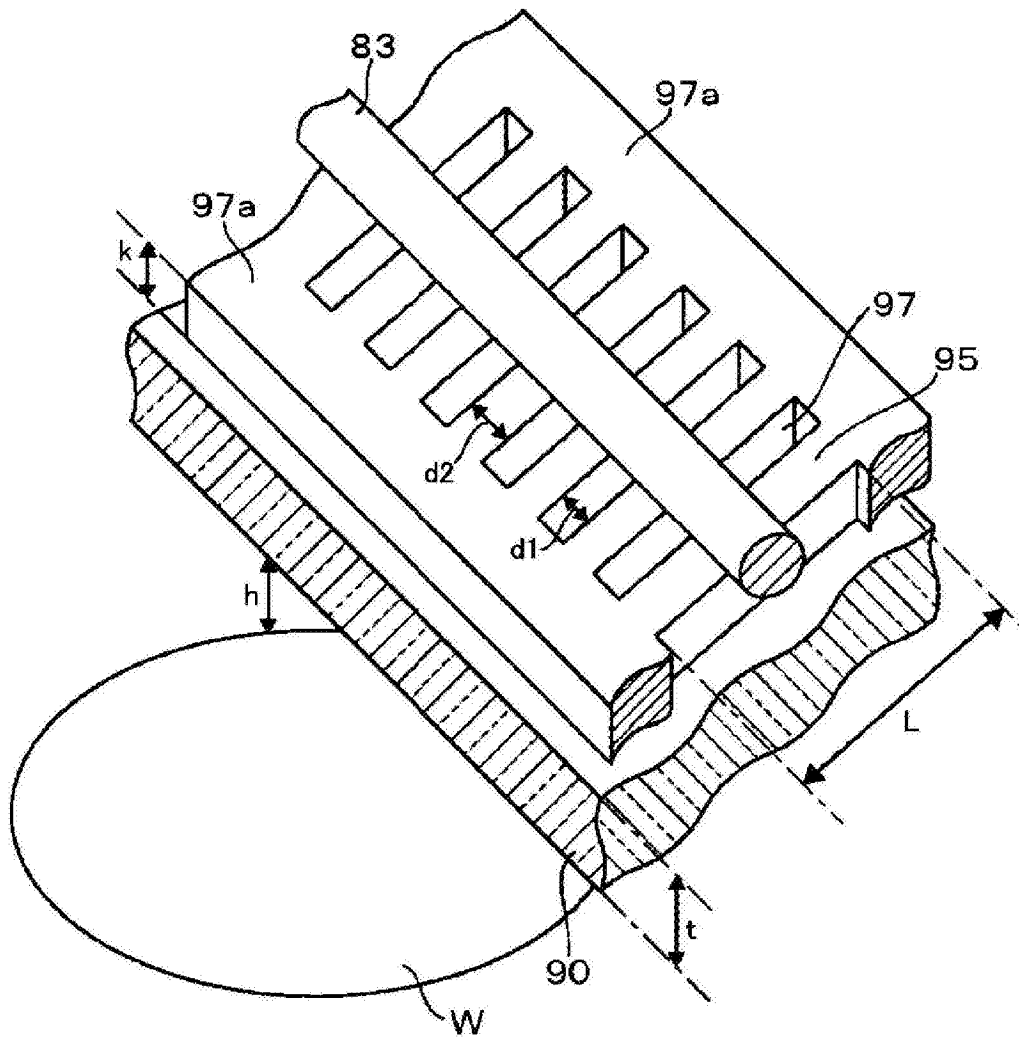


图 10

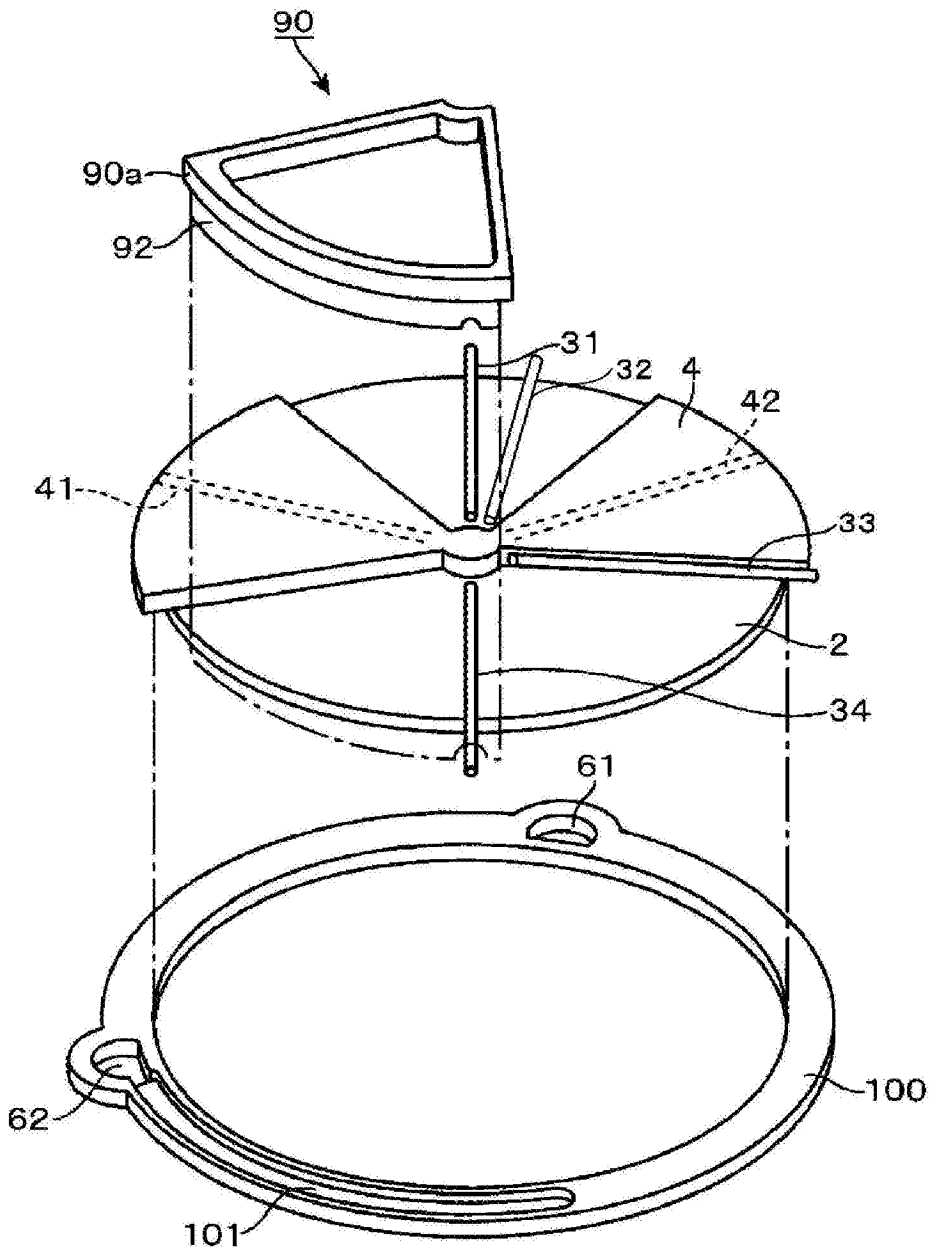


图 11

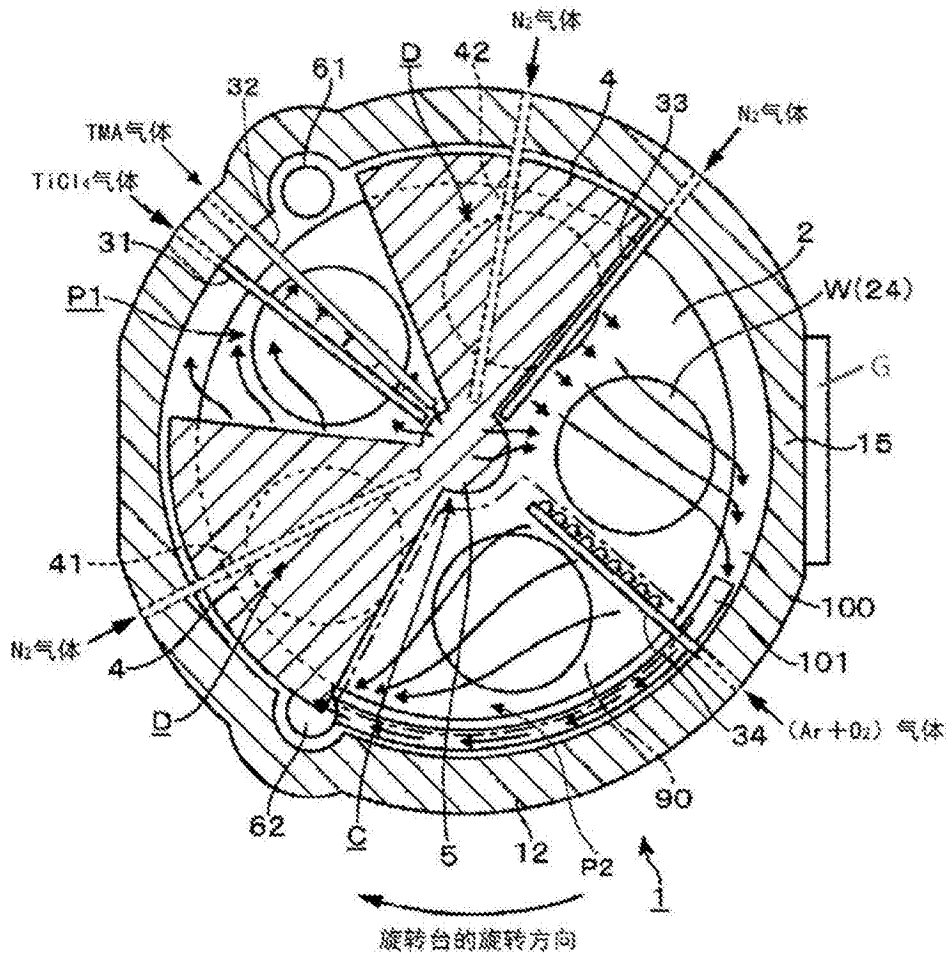


图 12

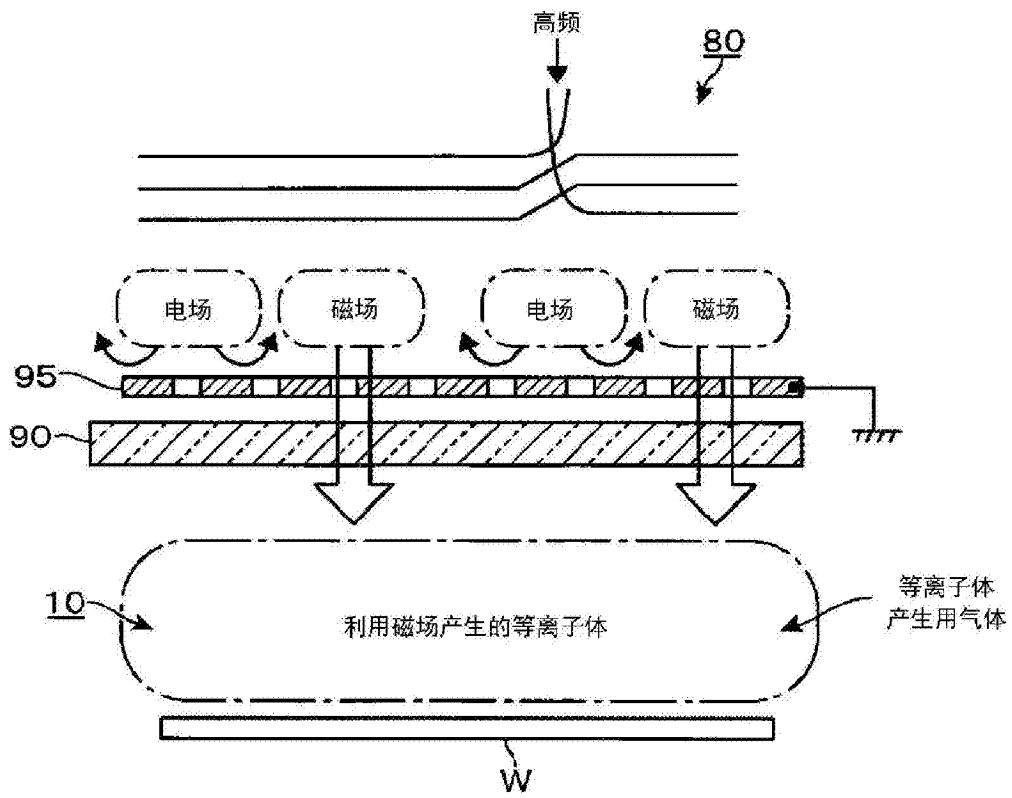


图 13

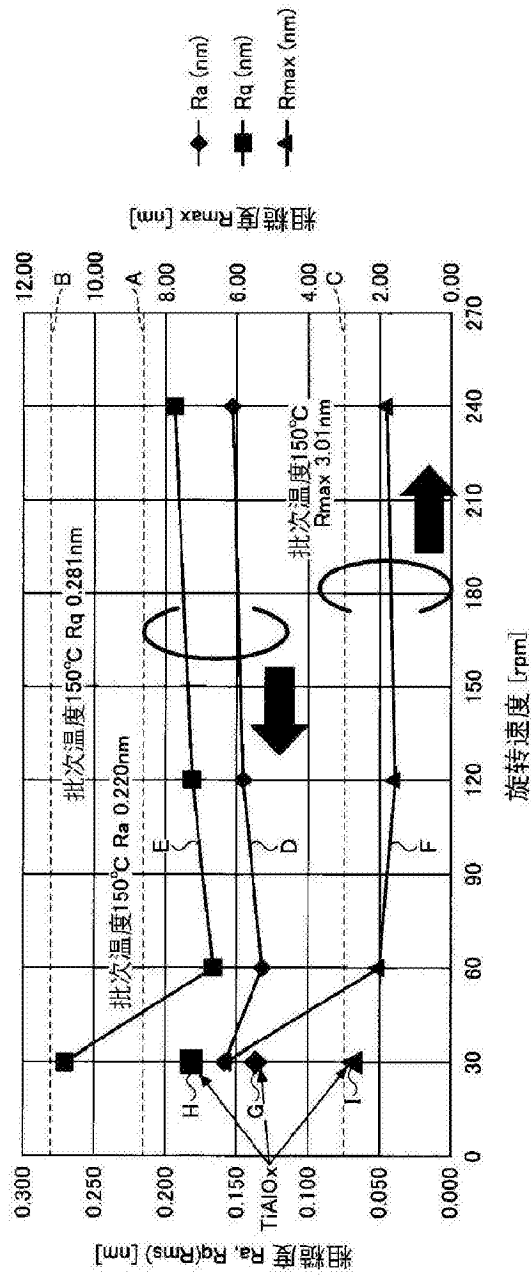


图 14

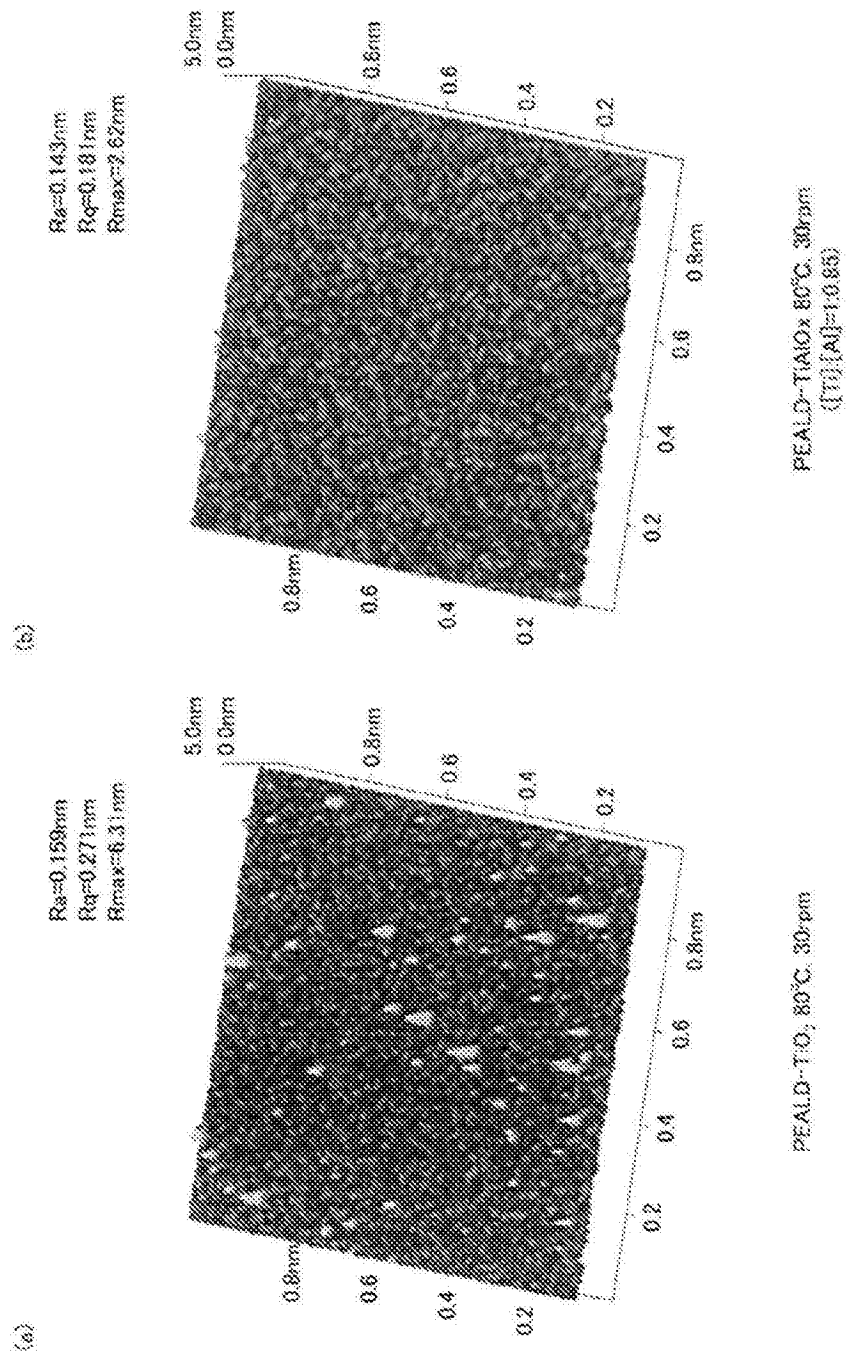


图 15

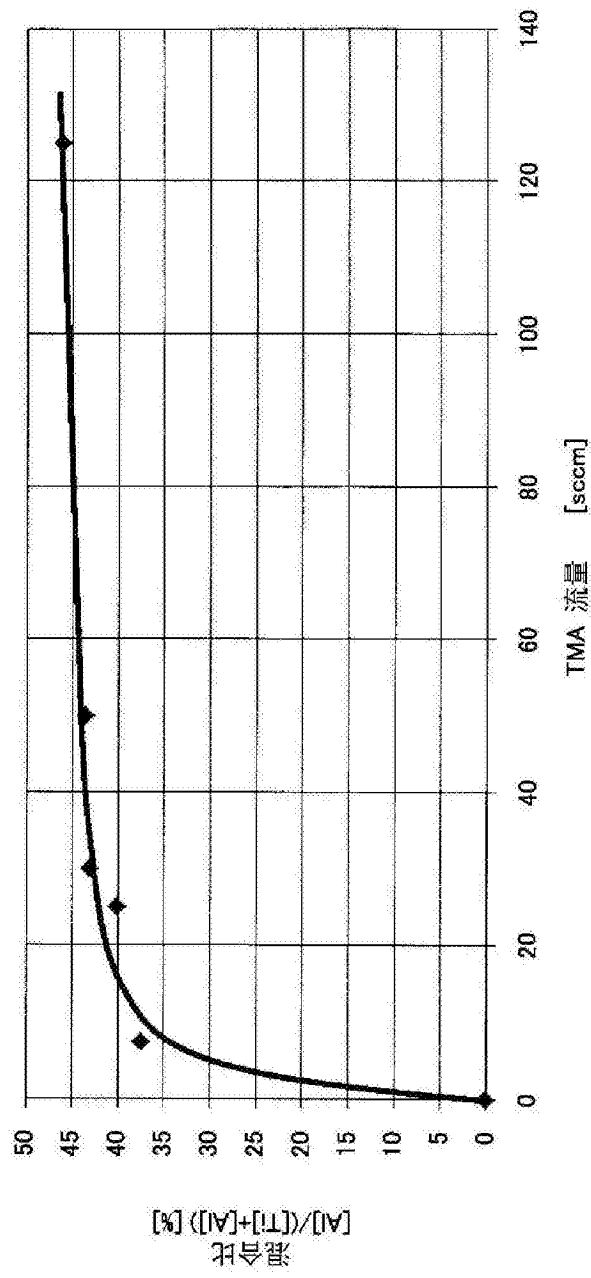


图 16