

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-17354  
(P2014-17354A)

(43) 公開日 平成26年1月30日(2014.1.30)

(51) Int.Cl.

**H01L 21/316 (2006.01)**  
**H01L 21/31 (2006.01)**  
**C23C 16/455 (2006.01)**

F 1

H01L 21/316  
H01L 21/31  
C23C 16/455

X  
C

テーマコード(参考)

4K030  
5F045  
5F058

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願2012-153407 (P2012-153407)

(22) 出願日

平成24年7月9日(2012.7.9)

(71) 出願人

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

100107766

弁理士 伊東 忠重

(74) 代理人

100070150

弁理士 伊東 忠彦

(72) 発明者

池川 寛晃

東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内

(72) 発明者

上西 雅彦

東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内

最終頁に続く

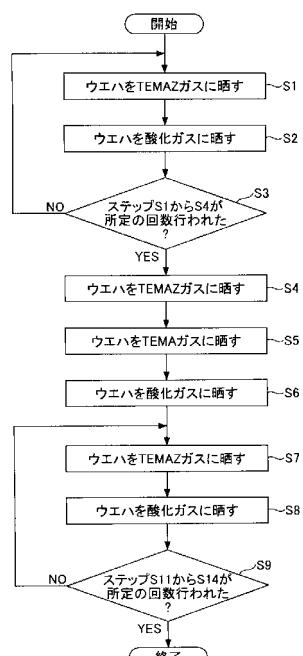
(54) 【発明の名称】成膜方法

## (57) 【要約】

【課題】金属化合物の組成制御性を向上する。

【解決手段】第1の金属を含有する第1の原料ガスに基板を晒し、当該基板を、前記第1の原料ガスと反応する反応ガスに晒すサイクルを1回以上行って第1の金属化合物の膜を前記基板に成膜する第1の成膜ステップと、前記第1の金属化合物の膜が成膜された前記基板を、前記第1の原料ガスに晒し、前記第1の金属化合物の膜に前記第1の金属を吸着させる吸着ステップと、前記第1の金属が吸着された前記基板を、第2の金属を含有する第2の原料ガスに晒し、当該基板を、前記第2の原料ガスと反応する反応ガスに晒すサイクルを1回以上行って第2の金属化合物の膜を前記基板に成膜する第2の成膜ステップとを含む成膜方法により上記の課題が達成される。

【選択図】図3



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

第1の金属を含有する第1の原料ガスに基板を晒し、当該基板を、前記第1の原料ガスと反応する反応ガスに晒す第1のサイクルを行って第1の金属化合物の膜を前記基板に成膜する第1の成膜ステップと、

前記第1の金属化合物の膜が成膜された前記基板を、前記第1の原料ガスに晒し、前記第1の金属化合物の膜に前記第1の原料ガスを吸着させる吸着ステップと、

前記第1の原料ガスが吸着された前記基板を、第2の金属を含有する第2の原料ガスに晒し、当該基板を、前記第2の原料ガスと反応する反応ガスに晒す第2のサイクルを行って第2の金属化合物の膜を前記基板に成膜する第2の成膜ステップと

10 を含む成膜方法。

**【請求項 2】**

前記第2の成膜ステップの後に、前記第1の成膜ステップが再び行われる、請求項1に記載の成膜方法。

**【請求項 3】**

前記第1の成膜ステップ、前記吸着ステップ、及び前記第2の成膜ステップがこの順に繰り返される、請求項1又は2に記載の成膜方法。

**【請求項 4】**

前記第1の成膜ステップにおいて、前記第1のサイクルが1回以上繰り返される、請求項1から3のいずれか一項に記載の成膜方法。

20 【請求項 5】

前記第1の金属がジルコニウムであり、前記第2の金属がアルミニウムである、請求項1から4のいずれか一項に記載の成膜方法。

**【請求項 6】**

前記第1の原料ガスがジルコニウムの有機金属を含み、前記第2の原料ガスがアルミニウムの有機金属を含む、請求項1から5のいずれか一項に記載の成膜方法。

**【請求項 7】**

前記ジルコニウムの有機金属がテトラキス・エチルメチル・アミノジルコニウムであり、前記アルミニウムの有機金属がトリメチル・アルミニウムである、請求項6に記載の成膜方法。

30 【請求項 8】

前記反応ガスが酸素を含む、請求項5から7のいずれか一項に記載の成膜方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、半導体ウエハなどの基板を、互いに反応する2種類以上の反応ガスに交互に曝すことにより、反応生成物による薄膜を成膜する成膜方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

近年、半導体記憶素子中のメモリセルの絶縁層として高誘電率を有する材料が用いられつつある。そのような材料の一つに、酸化ジルコニウム(ZrO)がある。ZrOは、約24から40といった誘電率を有している一方、耐電圧性が低いという問題がある。そこで、ZrOに対してアルミニウム(Al)を添加したZrAlO膜により、高い誘電率と高い耐電圧とを実現することが試みられている(例えば特許文献1及び2)。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0003】**

【特許文献1】国際公開第(WO)2008/108128号公報

【特許文献2】特開2011-18707号公報

**【発明の概要】**

50

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0004】**

3元金属酸化物であるZrAlO膜を成膜する成膜方法として、原子層成膜(ALD)法または分子層成膜(MLD)法と呼ばれる成膜方法が期待されている。この成膜方法によれば、Zr含有ガス及び酸素含有ガスを基板に対し複数回交互に供給してZrO膜を成膜するZrOサイクルと、Al含有ガスと酸素含有ガスとを基板に対し複数回交互に供給してAlO膜を成膜するAlOサイクルとが繰り返し行われ、ZrO膜とAlO膜とが交互に積層されたZrAlO膜を成膜することができる。この場合、Zrに対するAlの組成はZr層に対するAl層の比により決定される。すなわち、ZrOサイクルにより成膜されたZrO膜中のZr層の数と、AlOサイクルにより成膜されたAlO膜中のAl層の数との比により、ZrAlO膜の誘電率及び耐電圧が制御される。

**【0005】**

以上のようにZr層及びAl層の層数比によりAl組成(Al添加量)を制御する場合にはAl添加量を自由に制御できないおそれがある。例えば、ZrAlO膜中のZrO膜中に4層のZr層があり、AlO膜中に1層のAl層がある場合には、実質的に $Zr_{0.8}Al_{0.2}O$ 膜が成膜されていることになり、 $Zr_{0.9}Al_{0.1}O$ 膜を得ることはできない。一方、 $Zr_{0.9}Al_{0.1}O$ 膜を成膜するためにZrAlO膜中に9層のZr層と、1層のAl層とを設けると、ZrO膜とAlO膜との合計膜厚を厚くせざるを得ず、場合によっては、薄いZrAlO膜を得ることができない事態ともなる。

**【0006】**

本発明は、上述の事情に鑑みてなされ、3元金属酸化物の組成制御性が向上される原子層(分子層)成膜方法を提供する。

**【課題を解決するための手段】**

**【0007】**

本発明の一態様によれば、第1の金属を含有する第1の原料ガスに基板を晒し、当該基板を、前記第1の原料ガスと反応する反応ガスに晒すサイクルを1回以上行って第1の金属化合物の膜を前記基板に成膜する第1の成膜ステップと、前記第1の金属化合物の膜が成膜された前記基板を、前記第1の原料ガスに晒し、前記第1の金属化合物の膜に前記第1の金属を吸着させる吸着ステップと、前記第1の金属が吸着された前記基板を、第2の金属を含有する第2の原料ガスに晒し、当該基板を、前記第2の原料ガスと反応する反応ガスに晒すサイクルを1回以上行って第2の金属化合物の膜を前記基板に成膜する第2の成膜ステップと、を含む成膜方法が提供される。

**【発明の効果】**

**【0008】**

本発明の実施形態によれば、金属化合物の組成制御性が向上される原子層(分子層)成膜方法が提供される。

**【図面の簡単な説明】**

**【0009】**

【図1】本発明の実施形態による成膜方法の実施に好適な成膜装置を示す概略側面図である。

**【図2】**図1の成膜装置の概略上面図である。

**【図3】**本発明の実施形態による成膜方法を示すフローチャートである。

【図4】本発明の実施形態による成膜方法の実施に好適な他の成膜装置を示す概略側面図である。

**【図5】**図4の成膜装置の真空容器内の構成を示す概略斜視図である。

**【図6】**図4の成膜装置を示す概略上面図である。

**【図7】**図4の成膜装置の一部断面図である。

**【発明を実施するための形態】**

**【0010】**

以下、添付の図面を参照しながら、本発明の限定的でない例示の実施形態について説明

する。添付の全図面中、同一または対応する部材または部品には、同一または対応する参考符号を付し、重複する説明を省略する。また、図面は、部材又は部品間の相対比を示すことを目的とせず、したがって、具体的な寸法は、以下の限定的でない実施形態に照らし、当業者により決定されるべきものである。

#### 【0011】

##### (成膜装置)

以下、図1及び図2を参照しながら、本発明の実施形態による成膜方法を実施するに好適な成膜装置を説明する。

図1及び図2を参照すると、成膜装置2は、下端が開口された有天井の円筒体状の処理容器4を有している。この処理容器4の全体は、例えば石英により形成されており、この処理容器4内の天井には、石英製の天井板6が設けられて封止されている。また、この処理容器4の下端開口部には、フランジ部8が設けられている。なお、処理容器4の下端にステンレススチール製のマニホールドを設けてもよい。

10

#### 【0012】

処理容器4の下端の開口部を通して、半導体ウエハWが複数段に載置される石英製のウエハポート12が搬入出される。本実施形態において、ウエハポート12の支柱12Aには、例えば50～100枚の直径が300mmのウエハWを略等ピッチで多段に支持するためのスリット(不図示)が形成されている。

#### 【0013】

ウエハポート12は、テーブル16上に石英製の保温筒14を介して載置され、テーブル16は、処理容器4の下端開口部を開閉する例えばステンレススチール製の蓋部18を貫通する回転軸20上に支持される。

20

#### 【0014】

回転軸20の貫通部には例えば磁性流体シール22が設けられ、これにより回転軸20は気密に且つ回転可能に支持されている。また、蓋部18の周辺部と処理容器4の下端部との間には、例えばOリング等よりなるシール部材24が設けられ、これにより処理容器4内が外部雰囲気から隔離されている。

#### 【0015】

回転軸20は、例えばポートエレベータ等の昇降機構(図示せず)に支持されたアーム26の先端に取り付けられ、ウエハポート12及び蓋部18等を一体的に昇降して処理容器4内へ搬入出できる。なお、テーブル16を蓋部18に固定してウエハポート12が回転しないようにしてもよい。

30

#### 【0016】

処理容器4の下部には、例えば酸素(O<sub>2</sub>)ガスを供給するガス供給部28と、例えばテトラキス・エチルメチル・アミノジルコニアム(TEMAZ)ガスを供給するガス供給部30と、トリメチルアルミニウム(TMA)ガスを供給するガス供給部32と、バージガスとして不活性ガス(例えばN<sub>2</sub>ガス)を供給するバージガス供給部34とが設けられている。

#### 【0017】

具体的には、ガス供給部28は、処理容器4の下部側壁を内側へ貫通して上方向へ屈曲されて延びる石英ガラス製のガス分散ノズル38を有している。ガス分散ノズル38には、その長さ方向に沿って複数のガス噴射孔38Aが所定の間隔で形成され、各ガス噴射孔38Aから水平方向に略均一にO<sub>2</sub>ガスが噴射される。

40

#### 【0018】

同様に、ガス供給部30は、処理容器4の下部側壁を内側へ貫通して上方向へ屈曲されて延びる石英ガラス製のガス分散ノズル40を有している。ガス分散ノズル40には、その長さ方向に沿って複数のガス噴射孔40Aが所定の間隔で形成され、各ガス噴射孔40Aから水平方向に略均一にTEMAZガスが噴射される。

#### 【0019】

同様に、ガス供給部32も、処理容器4の下部側壁を内側へ貫通して上方向へ屈曲され

50

て延びる石英ガラス製のガス分散ノズル42を有している。ガス分散ノズル42には、その長さ方向に沿って複数のガス噴射孔42Aが所定の間隔で形成され、各ガス噴射孔42Aから水平方向に略均一にTMAガスが噴射される。

#### 【0020】

バージガス供給部34は、処理容器4の下部側壁を内側へ貫通して上方向へ屈曲されて延びる石英ガラス製のガス分散ノズル44を有している。ガス分散ノズル44には、その長さ方向に沿って複数のガス噴射孔44A(図2参照)が所定の間隔で形成され、各ガス噴射孔44Aから水平方向に略均一にバージガスとしてN<sub>2</sub>ガスが噴射される。

なお、図示の便宜上、各ノズル38、40、42、及び44は処理容器4の下部側壁を貫通しているが、実際にはフランジ部8から挿入されている。

10

#### 【0021】

また、各ノズル38、40、42、及び44には、対応するガス通路48、50、52、及び54が接続されている。ガス通路48は、成膜装置2が配置されるクリーンルームの用役設備としての酸素ガス供給源に接続され、ガス通路54は、用役設備としての窒素ガス供給源に接続されている。

#### 【0022】

ガス通路50は、図示しないTEMAZガス供給源に接続されている。TEMAZガス供給源は、例えばバブラー・タンクと、バブラー・タンクへキャリアガス(例えばN<sub>2</sub>ガス)を供給するキャリアガス供給管とを有している。キャリアガス供給管からバブラー・タンク内へN<sub>2</sub>ガスを供給すると、キャリアガス中にTEMAZの蒸気が取り込まれ、TEMAZ蒸気を含むキャリアガス(便宜上、TEMAZガスという)がガス通路50へ供給される。

20

#### 【0023】

また、ガス通路52は、図示しないTMAガス供給源に接続されている。TMAガス供給源は、例えばバブラー・タンクと、バブラー・タンクへキャリアガス(例えばN<sub>2</sub>ガス)を供給するキャリアガス供給管とを有している。キャリアガス供給管からバブラー・タンク内へN<sub>2</sub>ガスを供給すると、キャリアガス中にTMAの蒸気が取り込まれ、TMA蒸気を含むキャリアガス(便宜上、TMAガスという)がガス通路52へ供給される。

30

#### 【0024】

さらに、各ガス通路48、50、52、及び54には、対応する開閉バルブ48A、50A、52A、及び54Aと、対応する流量制御器48B、50B、52B、及び54Bとが設けられている。これらにより、O<sub>2</sub>ガス、TEMAZガス、TMAガス、N<sub>2</sub>ガスが所定の流量に制御されつつ供給される。

#### 【0025】

一方、処理容器4の側壁の一部には、プラズマ生成部66が形成され、プラズマ生成部66に対向する処理容器4の反対側には、処理容器4を減圧に排気する排気路としての細長い排気口68が形成されている。

#### 【0026】

具体的には、プラズマ生成部66は、処理容器4の側壁に形成された上下に細長い開口70を外側から覆うように、断面凹部形状を有する上下に細長い例えば石英製のプラズマ区画壁72を容器外壁に気密に溶接接合することにより形成されている。プラズマ区画壁72で区画された空間(内部空間)は、処理容器4内に一体的に連通されている。開口70は、ウエハポート12に保持されている全てのウエハWを高さ方向においてカバーできるように上下方向に十分に長く形成されている。なお、開口70の部分に多数のスリットを形成したスリット板を設けるようにしてもよい。

40

#### 【0027】

また、プラズマ区画壁72の両側壁の外側面には、その長さ方向(上下方向)に沿って互いに対向するようにして細長い一対のプラズマ電極74が設けられている。プラズマ電極74にはプラズマ発生用の高周波電源76が給電ライン78を介して接続され、プラズマ電極74に例えば13.56MHzの高周波電圧を印加することにより、プラズマ区画

50

壁 7 2 の内部空間にプラズマが発生され得る。なお、この高周波電圧の周波数は 1 3 . 5 6 M H z に限定されず、他の周波数、例えば 4 0 0 k H z 等であってもよい。

#### 【 0 0 2 8 】

また、処理容器 4 内を上方向に延びていくガス分散ノズル 3 8 は途中で処理容器 4 の半径方向外方へ屈曲され、プラズマ区画壁 7 2 の内部空間の一一番奥（処理容器 4 の中心より一番離れた部分）に位置され、プラズマ区画壁 7 2 の内面に沿って上方に起立されている。したがって、高周波電源 7 6 がオンされている時にガス分散ノズル 3 8 のガス噴射孔 3 8 A から噴射された O<sub>2</sub> ガスは、プラズマ区画壁 7 2 の内部空間で活性化され、処理容器 4 の中心に向けて拡散しつつ流れる。

#### 【 0 0 2 9 】

プラズマ区画壁 7 2 の外側には、これを覆うようにして例えば石英よりなる絶縁保護カバー 8 0 が取り付けられている。絶縁保護カバー 8 0 の内側部分には、図示しない冷媒通路が設けられており、冷却された窒素ガスや冷却水を流すことによりプラズマ電極 7 4 を冷却し得るようになっている。

#### 【 0 0 3 0 】

開口 7 0 に対向する排気口 6 8 には、石英よりなる断面コ字状に成形された排気口カバー部材 8 2 が溶接により取り付けられている。排気口カバー部材 8 2 は、処理容器 4 の側壁に沿って下方に延びており、処理容器 4 の内部が、処理容器 4 の下方のガス出口 8 4 から、圧力調整弁 8 6 や真空ポンプ 8 8 を有する排気装置 9 0 により減圧に排気される。

#### 【 0 0 3 1 】

また、処理容器 4 の外周を囲むように処理容器 4 と、その内部のウエハ W とを加熱する筒体状の加熱部 9 2 が設けられている。また、成膜装置 2 は、例えばコンピュータ等による制御部 9 3 により制御され、具体的には各ガスの供給の開始及び停止、各ガス流量の指示、プロセス圧力やプロセス温度の指示、高周波電源 7 6 のオン・オフ等が制御される。制御部 9 3 は、制御を行うためのコンピュータに読み取り可能なプログラムを記憶する記憶媒体 9 4 を有している。この記憶媒体 9 4 は、フレキシブルディスク、C D ( C o m p a c t D i s c ) 、C D - R O M 、ハードディスク、フラッシュメモリ或いはD V D 等であってよい。

#### 【 0 0 3 2 】

##### ( 成膜方法 )

次に、図 1 から図 3 までを参照しながら、本発明の実施形態による成膜方法を上述の成膜装置 2 において実施する場合を例にとり説明する。まず、例えば 5 0 ~ 1 0 0 枚の直径 3 0 0 m m を有するウエハ W が搭載されたウエハポート 1 2 ( 図 1 ) を予め所定の温度に設定された処理容器 4 内に下方より搬入し、蓋部 1 8 で処理容器 4 の下端開口部を閉じる。次いで、バージガス供給部 3 4 から処理容器 4 内へ N<sub>2</sub> ガスを供給すると共に、圧力調整弁 8 6 及び真空ポンプ 8 8 により、処理容器 4 内を所定のプロセス圧力に維持する。また、加熱部 9 2 への供給電力を増大させてウエハ W を所定のプロセス温度に維持する。

#### 【 0 0 3 3 】

次に、ステップ S 1 ( 図 3 ) において、ガス供給部 3 0 の開閉バルブ 5 0 A を開くことにより処理容器 4 に T E M A Z ガスを供給し、ウエハポート 1 2 に搭載されるウエハ W を T E M A Z ガスに晒す。これにより、ウエハ W の表面に T E M A Z ガス ( 分子 ) が吸着される。

所定の時間が経過した後、ガス供給部 3 0 の開閉バルブ 5 0 A を閉じることにより T E M A Z ガスの処理容器 4 への供給を停止すると、バージガス供給部 3 4 からの N<sub>2</sub> により処理容器 4 内がバージされる。

#### 【 0 0 3 4 】

処理容器 4 内が十分にバージされた後、ガス供給部 2 8 の開閉バルブ 4 8 A を開くことにより処理容器 4 に O<sub>2</sub> ガスを供給すると共に、高周波電源 7 6 ( 図 1 ) からプラズマ電極 7 4 に高周波電力を印加し、プラズマ区画壁 7 2 の内部空間にプラズマを生成する。これにより、活性化された O<sub>2</sub> ガス ( 酸化ガス ) が処理容器 4 内に供給され、ウエハ W が酸

10

20

30

40

50

化ガスに晒される（ステップS2（図3））。このとき、ウエハWの表面に吸着されていたTEMAZガスが、活性化されたO<sub>2</sub>ガスにより酸化され、ZrO膜がウエハWに成膜される。ウエハW表面上のTEMAZガスが十分に酸化した後、ガス供給部28の開閉バルブ48Aを閉じることによりO<sub>2</sub>ガスの処理容器4への供給が停止される。

ステップS1とS2のサイクルが所定の回数行われていない場合（ステップS3：NO）、ステップS1に戻り、ステップS1とS2が繰り返される。一方、このサイクルが所定の回数行われ、所定の膜厚を有するZrO膜（以下、第1のZrO膜という）が成膜された場合には（ステップS3：YES）、ステップS4へ進む。すなわち、ガス供給部30の開閉バルブ50Aを開くことにより処理容器4にTEMAZガスを供給し、ウエハポート12に搭載されるウエハWをTEMAZガスに晒す。これにより、所定の厚さで成膜されている第1のZrO膜上にTEMAZガスが吸着される。  
10

#### 【0035】

所定の時間が経過した後、ガス供給部30の開閉バルブ50Aを閉じることによりTEMAZガスの処理容器4への供給を停止すると、バージガス供給部34からのN<sub>2</sub>により処理容器4内がバージされる。

#### 【0036】

次に、ガス供給部32の開閉バルブ52Aを開くことにより処理容器4にTMAガスを供給し、ウエハポート12に搭載されるウエハWをTMAガスに晒す（ステップS5（図3））。このとき、ウエハWは、ステップS4においてTEMAZガスに晒されたため、ウエハWの（第1のZrO膜の）表面にはTEMAZガスもまた吸着している。TEMAZガスは、下地の第1のZrO膜に対して物理吸着しており、安定に吸着してできないと考えられる。このため、ある程度の量のTEMAZガスは第1のZrO膜の表面から離脱していると考えられる。このときにTMAガスに晒されると、第1のZrO膜の表面には、所定の割合でTEMAZガスとTMAガスの双方が吸着していることとなる。言い換えると、TMAガスの吸着が、吸着しているTEMAZガスにより阻害され（吸着サイトがTEMAZガスにより奪われ）、TMAガスとTEMAZガスとが所定の割合で吸着していることとなる。  
20

次いで、所定の時間が経過した後、開閉バルブ52Aを閉じることによりTMAガスの処理容器4への供給を停止すると、バージガス供給部34からのN<sub>2</sub>により処理容器4内がバージされる。  
30

#### 【0037】

処理容器4内が十分にバージされた後、ガス供給部28の開閉バルブ48Aを開くことにより処理容器4にO<sub>2</sub>ガスを供給すると共に、高周波電源76（図1）からプラズマ電極74に高周波電力を印加し、プラズマ区画壁72の内部空間にプラズマを生成する。これにより、活性化されたO<sub>2</sub>ガス（酸化ガス）が処理容器4内に供給され、ウエハWが酸化ガスに晒される（ステップS6（図3））。このとき、第1のZrO膜の表面に吸着されていたTEMAZガス及びTMAガスが、活性化されたO<sub>2</sub>ガスにより酸化され、ZrA1O膜がウエハW上に成膜される。所定の時間が経過した後、ガス供給部28の開閉バルブ48Aを閉じることによりO<sub>2</sub>ガスの処理容器4への供給が停止され、処理容器4内はN<sub>2</sub>ガスによりバージされる。  
40

次に、ステップS7からステップS9（図3）が行われる。これらのステップは、ステップS1からステップS3に対応しており、これらのステップを行うことにより、ZrA1O膜上に、所定の膜厚を有するZrO膜（以下、第2のZrO膜という）が成膜される。この後、処理容器4内がN<sub>2</sub>ガスでバージされた後にウエハポート12が処理容器4から搬出される。

#### 【0038】

以上説明したように、本実施形態による成膜方法においては、ステップS1及びS2が所定の回数繰り返されて所定の膜厚を有する第1のZrO膜が成膜され、第1のZrO膜上にステップS4からS6までによりZrA1O膜が成膜された後に、ZrA1O膜上にステップS7及びS8が所定の回数繰り返されて所定の膜厚を有する第2のZrO膜が成  
50

膜される。これにより、全体として ZrAlO 膜が得られる。ここで、第 1 の ZrO 膜と第 2 の ZrO 膜との間に ZrAlO 膜の代わりに AlO 膜が成膜されているとすると、全体としての ZrAlO 膜中の Al と Zr の組成比は、AlO 膜の数と ZrO 膜の数との比により決定される。したがって、1 : 2、1 : 3、1 : 4、・・・などの離散的な組成比しか取り得ない。しかしながら、本実施形態によれば、第 1 の ZrO 膜と第 2 の ZrO 膜との間に ZrAlO 膜が成膜されているので、この ZrAlO 膜中の Al と Zr の組成比により、全体としての ZrAlO 膜中の Al 組成を連続的な値で調整することが可能となる。

#### 【0039】

次に、上記の成膜方法を実施するに好適な他の成膜装置について説明する。

10

図 4 は、成膜装置の概略断面であり、図 5 及び図 6 は、真空容器 110 内の構造を説明する図である。図 5 及び図 6 では、説明の便宜上、天板 111 の図示を省略している。

#### 【0040】

図 4 から図 6 までを参照すると、本発明の実施形態による成膜装置 1 は、ほぼ円形の平面形状を有する扁平な真空容器 110 と、この真空容器 110 内に設けられ、真空容器 110 の中心に回転中心を有する回転テーブル 200 と、を備えている。真空容器 110 は、有底の円筒形状を有する容器本体 120 と、容器本体 120 の上面に対して、例えば O リングなどのシール部材 130 (図 4) を介して気密に着脱可能に配置される天板 111 とを有している。

20

#### 【0041】

回転テーブル 200 は、中心部にて円筒形状のコア部 210 に固定され、このコア部 210 は、鉛直方向に伸びる回転軸 220 の上端に固定されている。回転軸 220 は真空容器 110 の底部 140 を貫通し、その下端が駆動部 230 に取り付けられている。駆動部 230 により回転軸 220 ひいては回転テーブル 200 が鉛直軸を中心に回転できる。回転軸 220 及び駆動部 230 は、上面が開口した筒状のケース体 201 内に収納されている。このケース体 201 はその上面に設けられたフランジ部分が真空容器 110 の底部 140 の下面に気密に取り付けられており、ケース体 201 の内部雰囲気が外部雰囲気から隔離される。

#### 【0042】

回転テーブル 200 の表面には、図 5 及び図 6 に示すように回転方向 (周方向) に沿って半導体ウエハ (以下「ウエハ」という) W を載置するための複数 (図示の例では 5 つ) の円形状のウエハ載置部 240 が設けられている。ただし、図 6 では便宜上 1 個のウエハ載置部 240 だけにウエハ W を示す。このウエハ載置部 240 は、ウエハ W の直径 (例えば 300 mm) よりも僅かに例えば 4 mm 大きい内径と、ウエハ W の厚さにほぼ等しい深さとを有している。したがって、ウエハ W をウエハ載置部 240 に載置すると、ウエハ W の表面と回転テーブル 200 の表面 (ウエハ W が載置されない領域) とがほぼ同じ高さになる。

30

#### 【0043】

図 5 及び図 6 に示すように、回転テーブル 200 の上方には、反応ガスノズル 310、分離ガスノズル 420、反応ガスノズル 320、及び分離ガスノズル 410 がこの順に真空容器 110 の周方向に間隔を置いて配列されている。これらのノズル 310、320、410、及び 420 は、それぞれの基端部であるガス導入ポート 31a、32a、41a、及び 42a (図 6) を容器本体 120 の外周壁に固定することにより、真空容器 110 の外周壁から真空容器 110 内に導入され、容器本体 120 の半径方向に沿って回転テーブル 200 に対して平行に伸びている。反応ガスノズル 310、320 には、回転テーブル 200 に向かって下方に開口する複数のガス吐出孔 330 (図 7 参照) が、反応ガスノズル 310、320 の長さ方向に沿って、例えば 10 mm の間隔で配列されている。

40

反応ガスノズル 310 には、三方弁及び流量調整器を介して TEMAZ ガス供給源と TMA ガス供給源 (いずれも不図示) とが接続され、三方弁の切り替えにより、所定の流量で TEMAZ ガスと TMA ガスとが選択的に反応ガスノズル 310 を通して真空容器 11

50

0へ供給される。また、反応ガスノズル320には、オゾン( $O_3$ )ガス供給源(不図示)が開閉バルブ及び流量調整器(ともに不図示)を介して接続され、反応ガスノズル320を通して真空容器110へオゾンガスが供給される。なお、反応ガスノズル310の下方領域を、TEMAZガス及びTMAガスを選択的にウエハWに吸着させるための第1の処理領域P1と言い、反応ガスノズル320の下方領域を、第1の処理領域P1においてウエハWに吸着されたTEMAZガス且つ/又はTMAガスを酸化させる第2の処理領域P2と言う場合がある。

#### 【0044】

また、分離ガスノズル410、420には、回転テーブル200に向かって下方に開口する複数のガス吐出孔42h(図7参照)が、分離ガスノズル410、420の長さ方向に沿って、例えば10mmの間隔で配列されている。また、分離ガスノズル410、420には、ArやHeなどの希ガスや窒素ガスなどの不活性ガスの供給源が開閉バルブ及び流量調整器(ともに不図示)を介して接続されている。本実施形態においては、不活性ガスとして $N_2$ ガスが使用される。

10

#### 【0045】

再び図5及び図6を参照すると、真空容器110内には2つの凸状部400が設けられている。凸状部400は、頂部が円弧状に切断された略扇型の平面形状を有し、本実施形態においては、内円弧が突出部500(後述)に連結し、外円弧が、真空容器110の容器本体120の内周面に沿うように配置されている。なお、反応ガスノズル310から反応ガスノズル320にまで及ぶ、回転テーブル200と同心円状の仮想線に沿った真空容器110の断面図である図7から分かるように、凸状部400は、天板111の裏面に取り付けられている。このため、真空容器110内には、凸状部400の下面である低い天井面440(第2の天井面)と、天板111の下面である、天井面440よりも高い天井面45(第1の天井面)とが存在している。以下の説明においては、低い天井面440と回転テーブル200との間の狭隘な空間を分離空間Hと言う場合がある。また、高い天井面45と回転テーブル200との間の空間のうち、反応ガスノズル310が設けられる空間を参照符号481で表し、反応ガスノズル320が設けられる空間を参照符号482で表す。

20

#### 【0046】

また、図7に示すとおり、凸状部400の周方向中央部には、回転テーブル200の半径方向に沿って延びる溝部430が形成されており、ここに上述の分離ガスノズル420が収容されている。もう一つの凸状部400にも同様に溝部430が形成され、ここに分離ガスノズル410が収容されている。分離ガスノズル420から $N_2$ ガスが供給されると、この $N_2$ ガスは、分離空間Hを通して空間481及び空間482へ向かって流れる。このとき、分離空間Hの容積は空間481及び482の容積よりも小さいため、 $N_2$ ガスにより分離空間Hの圧力を空間481及び482の圧力に比べて高くすることができる。すなわち、空間481及び482の間ににおいて、分離空間Hは圧力障壁を提供することができる。しかも、分離空間Hから空間481及び482へ流れ出る $N_2$ ガスは、第1の処理領域P1へ供給され、凸状部400に向かって流れる3DAMSガスと、第2の領域P2へ供給され、凸状部400に向かって流れる $O_3$ ガスとに対するカウンターフローとして働く。したがって、第1の処理領域P1の3DAMSガスと、第2の領域P2の $O_3$ ガスとを分離空間Hにより確実に分離することができ、よって、真空容器110内において3DAMSガスと $O_3$ ガスとが混合して反応することが抑制される。

30

#### 【0047】

なお、回転テーブル200の上面に対する天井面440の高さh1は、成膜時の真空容器110内の圧力、回転テーブル200の回転速度、供給する分離ガス( $N_2$ ガス)の供給量などを考慮し、分離空間Hの圧力を空間481及び482の圧力に比べて高くするのに適した高さに設定することが好ましい。

40

#### 【0048】

再び図5及び図6を参照すると、天板111の下面には、回転テーブル200を固定す

50

るコア部 210 の外周を囲むように突出部 500 が設けられている。この突出部 500 は、本実施形態においては、凸状部 400 における回転中心側の部位と連続しており、その下面が天井面 440 と同じ高さに形成されている。

#### 【0049】

また、図 6 に示すように、回転テーブル 200 と容器本体の内周面との間ににおいて、空間 481 と連通する第 1 の排気口 610 と、空間 482 と連通する第 2 の排気口 620 とが形成されている。第 1 の排気口 610 及び第 2 の排気口 620 は、図 4 に示すように各々排気管 630 を介して真空排気手段である例えば真空ポンプ 640 に接続されている。なお図 4 中、参照符号 650 は排気管 630 に設けられた圧力調整器を示す。

#### 【0050】

回転テーブル 200 と真空容器 110 の底部 140 との間の空間には、図 4 に示すようにヒータユニット 700 が設けられ、回転テーブル 200 を介して回転テーブル 200 上のウェハ W が、プロセスレシピで決められた温度（例えば 450）に加熱される。回転テーブル 200 の周縁付近の下方側には、回転テーブル 200 の下方の空間へガスが侵入するのを抑えるために、リング状のカバー部材 710 が設けられている。

#### 【0051】

図 4 に示すように、ヒータユニット 700 が配置されている空間よりも回転中心寄りの部位における底部 140 は、回転テーブル 200 の下面の中心部付近におけるコア部 210 に接近するように上方側に突出して突出部 12a をなしている。この突出部 12a とコア部 210 との間は狭い空間になっている。また、底部 140 を貫通する回転軸 220 の貫通孔の内周面と回転軸 220 との隙間が狭くなっている、これら狭い空間はケース体 201 に連通している。そしてケース体 201 にはバージガスである N<sub>2</sub> ガスを狭い空間内に供給してバージするためのバージガス供給管 720 が設けられている。さらに、真空容器 110 の底部 140 には、ヒータユニット 700 の下方において周方向に所定の角度間隔で、ヒータユニット 700 の配置空間をバージするための複数のバージガス供給管 730 が設けられている。さらにまた、ヒータユニット 700 と回転テーブル 200 との間には、ヒータユニット 700 が設けられた領域へのガスの侵入を抑えるために、カバー部材 710 から突出部 12a の上端部との間を周方向に亘って覆う蓋部材 7a が設けられている。蓋部材 7a は例えば石英で作製することができる。

#### 【0052】

バージガス供給管 720 から N<sub>2</sub> ガスを供給すると、この N<sub>2</sub> ガスは、回転軸 220 の貫通孔の内周面と回転軸 220 との隙間と、突出部 12a とコア部 210 との間の隙間とを通して、回転テーブル 200 と蓋部材 7a との間の空間を流れ、第 1 の排気口 610 又は第 2 の排気口 620（図 6）から排気される。また、バージガス供給管 730 から N<sub>2</sub> ガスを供給すると、この N<sub>2</sub> ガスは、ヒータユニット 700 が収容される空間から、蓋部材 7a とカバー部材 710 との間の隙間（不図示）を通して流出し、第 1 の排気口 610 又は第 2 の排気口 620（図 6）から排気される。これら N<sub>2</sub> ガスの流れにより、真空容器 110 の中央下方の空間と、回転テーブル 200 の下方の空間とを通して、空間 481 及び空間 482 内のガスが混合するのを抑制することができる。

#### 【0053】

また、図 4 に示すように、真空容器 110 の天板 111 の中心部には分離ガス供給管 510 が接続されていて、天板 111 とコア部 210 との間の空間 520 に分離ガスである N<sub>2</sub> ガスを供給するように構成されている。この空間 520 に供給された分離ガスは、突出部 500 と回転テーブル 200 との狭い空間 500 を介して回転テーブル 200 のウェハ載置領域側の表面に沿って周縁に向けて吐出される。空間 500 は、分離ガスにより空間 481 及び空間 482 よりも高い圧力に維持され得る。したがって、空間 500 により、第 1 の処理領域 P1 に供給される 3 DMA S ガスと、第 2 の処理領域 P2 に供給される O<sub>3</sub> ガスとが、中心領域 C を通って混合することが抑制される。すなわち、空間 500（又は中心領域 C）は分離空間 H（又は分離領域 D）と同様に機能することができる。

#### 【0054】

10

20

30

40

50

さらに、真空容器 110 の側壁には、図 5 及び図 6 に示すように、外部の搬送アーム 10A (図 6) と回転テーブル 200 との間で基板であるウエハ W の受け渡しを行うための搬送口 150 が形成されている。この搬送口 150 は図示しないゲートバルブにより開閉される。また回転テーブル 200 におけるウエハ 載置領域であるウエハ 載置部 240 はこの搬送口 150 に臨む位置にて搬送アーム 10A との間でウエハ W の受け渡しが行われることから、回転テーブル 200 の下方側において受け渡し位置に対応する部位に、ウエハ 載置部 240 を貫通してウエハ W を裏面から持ち上げるための受け渡し用の昇降ピン及びその昇降機構（いずれも図示せず）が設けられている。

#### 【0055】

また、本実施形態による成膜装置 1 には、図 4 に示すように、装置全体の動作のコントロールを行うためのコンピュータからなる制御部 100 が設けられており、この制御部 100 のメモリ内には、制御部 100 の制御の下に、後述する成膜方法を成膜装置に実施させるプログラムが格納されている。このプログラムは後述の成膜方法を実行するように入ステップ群が組まれてあり、ハードディスク、コンパクトディスク、光磁気ディスク、メモリカード、フレキシブルディスクなどの媒体 102 に記憶されており、所定の読み取り装置により記憶部 101 へ読み込まれ、制御部 100 内にインストールされる。10

#### 【0056】

以上のように構成された成膜装置 1 によれば、本発明の実施形態による成膜方法を以下のように実施できる。まずゲートバルブ（不図示）を開き、搬送アーム 10A により搬送口 150（図 5 及び図 6）を介してウエハ W を回転テーブル 200 のウエハ 載置部 240 内に受け渡す。この受け渡しは、ウエハ 載置部 240 が搬送口 150 に臨む位置に停止したときにウエハ 載置部 240 の底面の貫通孔を介して真空容器 110 の底部側から不図示の昇降ピンが昇降することにより行われる。このようなウエハ W の受け渡しを回転テーブル 200 を間欠的に回転させて行い、回転テーブル 200 の 5 つのウエハ 載置部 240 内に夫々ウエハ W を載置する。20

#### 【0057】

続いてゲートバルブを閉じ、真空ポンプ 640 により真空容器 110 を最低到達真空度まで排気した後、分離ガスノズル 410、420 から分離ガスである N<sub>2</sub> ガスを所定の流量で吐出し、分離ガス供給管 510 及びバージガス供給管 720 からも N<sub>2</sub> ガスを所定の流量で吐出する。これに伴い、圧力調整器 650 により真空容器 110 内を予め設定した処理圧力に調整する。次いで、回転テーブル 200 を時計回りに例えば最大で 240 rpm の回転速度で回転させながら、ヒータユニット 700 によりウエハ W を例えば 250 から 350 までの範囲の温度に加熱する。30

#### 【0058】

この後、反応ガスノズル 310 から真空容器 110 へ T E M A Z ガスを供給するとともに、反応ガスノズル 320 から O<sub>3</sub> ガスを供給する。ただし、これらのガスは分離領域 H (図 4) により分離され、真空容器 110 内で互いに混合することは殆ど無い。

#### 【0059】

T E M A Z ガスと O<sub>3</sub> ガスとが同時に供給される間、回転テーブル 200 の回転によりウエハ W が第 1 の処理領域 P1 を通過すると、ウエハ W が T E M A Z ガスに晒され（ステップ S1 (図 3)）、ウエハ W の表面に T E M A Z ガスが吸着し、第 2 の処理領域 P を通過すると、ウエハ W が O<sub>3</sub> ガスに晒され（ステップ S2 (図 3)）、ウエハ W の表面に吸着した T E M A Z ガスが O<sub>3</sub> ガスにより酸化される。これにより、ウエハ W の表面に ZrO 膜が成膜される。以下、所望の膜厚を有する ZrO 膜が形成されるまで所定の回数だけ回転テーブル 2 を回転し（ステップ S3）、T E M A Z ガスと O<sub>3</sub> ガスとの供給を停止することにより、第 1 の ZrO 膜の成膜を終了する。40

#### 【0060】

次に、反応ガスノズル 320 からオゾンガスを供給することなく（このとき反応ガスノズル 320 から例えば N<sub>2</sub> ガスなどの不活性ガスを供給しても良い）、反応ガスノズル 310 から真空容器 110 へ T E M A Z ガスを供給する。これにより、ウエハ W が T E M A

Zガスに晒され（ステップS4）、ウエハWの表面にTEMAZガスが吸着する。

【0061】

続けて、反応ガスノズル310からTMAガスを供給する。このとき、反応ガスノズル320からは、O<sub>3</sub>ガスも他の反応性ガスも供給しない。ただし、反応ガスノズル320からArやHeなどの希ガスや窒素ガスなどの不活性ガスを流しても良い。ここで、回転テーブル2の回転により第1の処理領域P1をウエハWが通過すると、ウエハW（第1のZrO膜）の表面にTMAガスが吸着する。これにより、第1のZrO膜の表面には、TEMAZガス及びTMAガスが吸着していることとなる。

【0062】

次に、反応ガスノズル310からのTMAガスの供給を停止し、反応ガスノズル320からO<sub>3</sub>ガスを真空容器110（第2の処理領域P2）に供給する。ここで、ウエハWが第2の処理領域P2に至ると、ウエハWがO<sub>3</sub>ガスに晒され（ステップS6（図3））、ウエハWの表面に吸着したTEMAZガス及びTMAガスがO<sub>3</sub>ガスにより酸化される。そして、回転テーブル2の回転によってウエハWが第2の処理領域P2を複数回通過することにより、ウエハWの表面に吸着したほぼ全てのTEMAZガス及びTMAガスが酸化され、ウエハW（第1のZrO膜）の表面全体にZrAlO膜が成膜される。

【0063】

以下、上述の第1のZrO膜の成膜の手順と同様の手順が行われ（ステップS7からS9）、第2のZrO膜が成膜される。この後、真空容器110へのガスの供給が停止され、回転テーブル2の回転が停止され、真空容器110内にウエハWを搬入したときの手順と逆の手順により、真空容器110内からウエハWが搬出される。これにより成膜工程が終了する。

【0064】

以上のとおり、上述の成膜装置1によっても、本発明の実施形態による成膜方法を実施することができる。

【0065】

以上、幾つかの実施形態及び実施例を参照しながら本発明を説明したが、本発明は上述の実施形態及び実施例に限定されることなく、添付の特許請求の範囲に照らし、種々に変形又は変更が可能である。

【0066】

例えば、第2のZrO膜の成膜後、ステップS1（図3）に戻り、第1のZrO膜、ZrAlO膜、及び第2のZrO膜を成膜しても良い。さらに、これを複数回繰り返しても良い。

【0067】

また、成膜装置2において酸素プラズマの代わりにO<sub>3</sub>ガスを用いてもよく、成膜装置1においてO<sub>3</sub>ガスの代わりに酸素プラズマを用いてもよい。この場合、成膜装置1の真空容器110内に、例えば回転テーブル200に略平行かつ互いに略平行な2つの電極と、これらの電極の間に高周波電力を供給する高周波電源と、高周波電源から2つの電極に供給される高周波によりプラズマを生成するため、酸素を含むプラズマ生成ガスを2つの電極の間に供給するガス供給部とを含むプラズマ発生部を配置しても良い。また、反応ガスノズル320とO<sub>2</sub>ガス供給源との間にプラズマ発生源（リモートプラズマ）を配置し、このプラズマ発生源により酸素プラズマを生成しても良い。

【0068】

また、本発明の実施形態による成膜方法は、バッチ式の成膜装置（例えば成膜装置2）や回転テーブル式の成膜装置（例えば成膜装置1）に限らず、例えば枚葉式の成膜装置においても実施することができる。

【0069】

また、TEMAZの代わりに、TDMAZ（テトラキスジメチルアミノジルコニウム）、TDEAZ（テトラキスジエチルアミノジルコニウム）、ZTTB（ジルコニウムテトラターシャリーブトキシド）、及びZr(MMP)<sub>4</sub>（テトラキスマетキシメチルプロポ

10

20

30

40

50

キシジルコニウム)などの有機金属を用いてもよく、TMAの代わりに、TEA(トリエチルアルミニウム)、TEA(テトラエチルアルミニウム)、及びAl(MMP)<sub>3</sub>(トリスメトキシメチルプロポキシアルミニウム)などの有機金属を用いてもよい。

#### 【0070】

また、本発明の実施形態による成膜方法は、ZrAlO膜に限らず、他の3元化合物(3種類の異なる元素を含む化合物)の成膜に適用可能である。例えば、Al、Zr、銅(Cu)、タンタル(Ta)、チタニウム(Ti)、及びハフニウム(Hf)などの金属のうちのいずれか2種類の金属の窒化物又は酸化物の成膜にも本発明の実施形態による成膜方法を適用できる。また、シリコン(Si)及びHfの窒化物(SiHfN)、並びにSi及びAlの酸化物(SiAlO)又は窒化物(SiAlN)の成膜にも本発明の実施形態による成膜方法を適用できる(本明細書においてはSiも金属に含まれるものとする)。

10

#### 【0071】

また、Siの原料として、ジクロロシラン(DCS)、テトラエトキシシラン(TEOS)、テトラメチルシラン(TMDS)、ヘキサクロロジシラン(HCDS)、モノシラン(SiH<sub>4</sub>)、ジシラン(Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、トリクロロシラン(TCS)、ジシリルアミン(DSA)、トリシリルアミン(TSA)、ビスター・シャルブチルアミノシラン(BTBAS)、トリスジメチルアミノシラン(3DMA-S)、テトラキスジメチルアミノシラン(4DMAS)、トリスエチルメチルアミノシラン(TEMASiH)、テトラキスエチルメチルアミノシラン(TEMASi)、テトラキスメトキシメチルプロポキシシラン(Si(MMP)<sub>4</sub>)を用いることができる。

20

#### 【0072】

また、Cuの原料として、銅ヘキサフルオロアセチルアセトネート(Cu(hfac)<sub>2</sub>)、銅アセチルアセトネート(Cu(acac)<sub>2</sub>)、銅ジピバロイルメタネート(Cu(dpm)<sub>2</sub>)、銅ジイソブチリルメタネート(Cu(dibm)<sub>2</sub>)、銅イソブチリルピバロイルメタネート(Cu(ibpm)<sub>2</sub>)、銅ビス6-エチル-2,2-ジメチル-3,5-デカネジオネート(Cu(edmd)<sub>2</sub>)、銅ヘキサフルオロアセチルアセトネートトリメチルビニルシラン(Cu(hfac)TMVS)、および、銅ヘキサフルオロアセチルアセトネート1,5-シクロオクタジエン(Cu(hfac)COD)を用いることができる。

30

#### 【0073】

また、Taの原料として、五塩化タンタル(TaCl<sub>5</sub>)、五フッ化タンタル(TaF<sub>5</sub>)、五臭化タンタル(TaBr<sub>5</sub>)、五ヨウ化タンタル(TaI<sub>5</sub>)、ターシャルブチルイミドトリス(ジエチルアミド)タンタル(Ta(NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(TBDET))、ターシャリーアミルイミドトリス(ジメチルアミド)タンタル(Ta(NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)などを用いることができる。

#### 【0074】

また、Tiの原料として、四塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)、四フッ化チタン(TiF<sub>4</sub>)、四臭化チタン(TiBr<sub>4</sub>)、四ヨウ化チタン(TiI<sub>4</sub>)、テトラキスエチルメチルアミノチタン(Ti[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)]<sub>4</sub>(TEMAT))テトラキスジメチルアミノチタン(Ti[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>(TDMAT))、テトラキスジエチルアミノチタン(Ti[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>(TDEAT))などを用いることができる。

40

#### 【0075】

また、Hfの原料として、TEH(テトラキスエトキシハフニウム)、Zr(OtBt)<sub>4</sub>、HTTB(ハフニウムテトラターシャリーブトキシド)、TDMAH(テトラキスジメチルアミノハフニウム)、TDEAH(テトラキスジエチルアミノハフニウム)、TEMAH(テトラキスエチルメチルアミノハフニウム)、Hf(MMP)<sub>4</sub>(テトラキスメトキシメチルプロポキシハフニウム)などを用いることができる。

#### 【0076】

50

さらに、酸素原料として、O<sub>2</sub> や O<sub>3</sub> だけでなく、水分又は水蒸気 (H<sub>2</sub>O) を含む気體を用いても良い。また、上述の窒化物の窒素原料としては、アンモニア (NH<sub>3</sub>)、ヒドラジン (H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) (その有機化合物を含む)、又は窒素 (N<sub>2</sub>) などを用いても良い。さらにまた、上記の酸素原料及び窒素原料は、プラズマにより活性化して基板に供給しても良い。

### 【0077】

また、3元化合物に限らず、4元化合物の成膜に対しても本発明の実施形態による成膜方法を適用できる。

### 【0078】

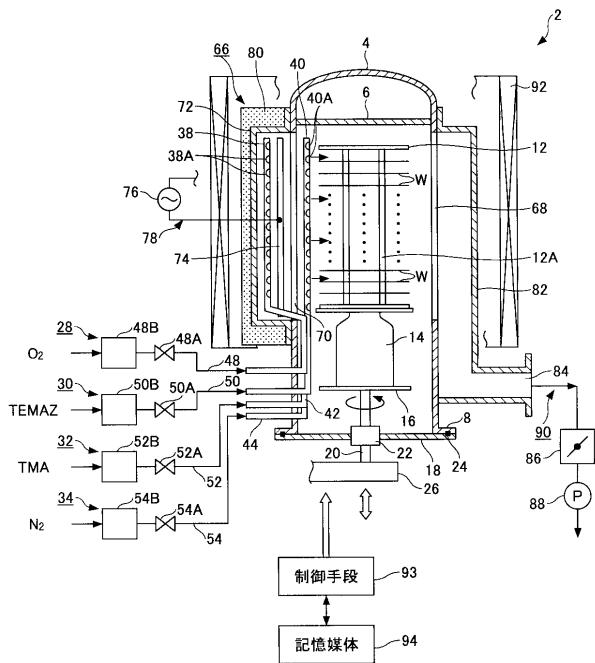
また、成膜装置1において分離ガスとしてN<sub>2</sub>ガスを用い、成膜装置2においてバージガスとしてN<sub>2</sub>ガスを用いたが、N<sub>2</sub>ガスの代わりにHe、Ar等の希ガスを用いてもよい。

### 【符号の説明】

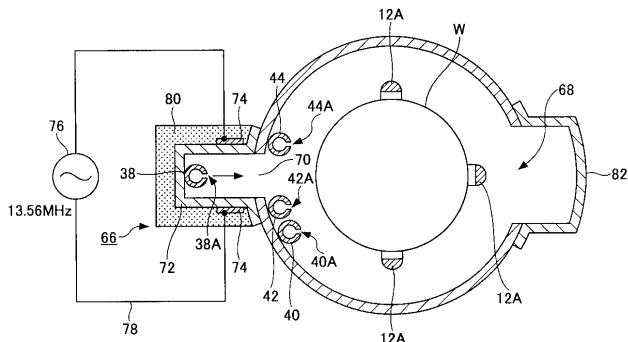
### 【0079】

1, 2 . . . 成膜装置、4 . . . 处理容器、12 . . . ウエハポート、28, 30, 32 . . . ガス供給部、34 . . . バージガス供給部、66 . . . プラズマ生成部、74 . . . プラズマ電極、76 . . . 高周波電源、93 . . . 制御部、200 . . . 回転テーブル、400 . . . 凸状部、500 . . . 突出部、700 . . . ヒータユニット、10A . . . 搬送アーム、111 . . . 天板、120 . . . 容器本体、150 . . . 搬送口、210 . . . コア部、240 . . . ウエハ載置部、310, 320 . . . 反応ガスノズル、410, 420 . . . 分離ガスノズル、430 . . . 溝部、440 . . . (低い)天井面、450 . . . (高い)天井面、510 . . . 分離ガス供給管、610, 620 . . . 排気口、640 . . . 真空ポンプ、C . . . 中心領域、D . . . 分離領域、W . . . ウエハ。  
10  
20

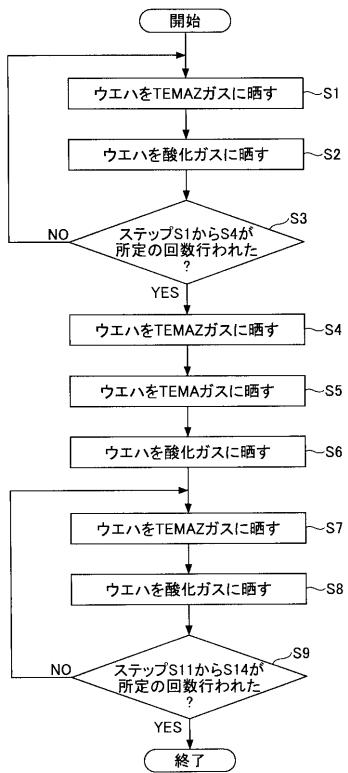
【図1】



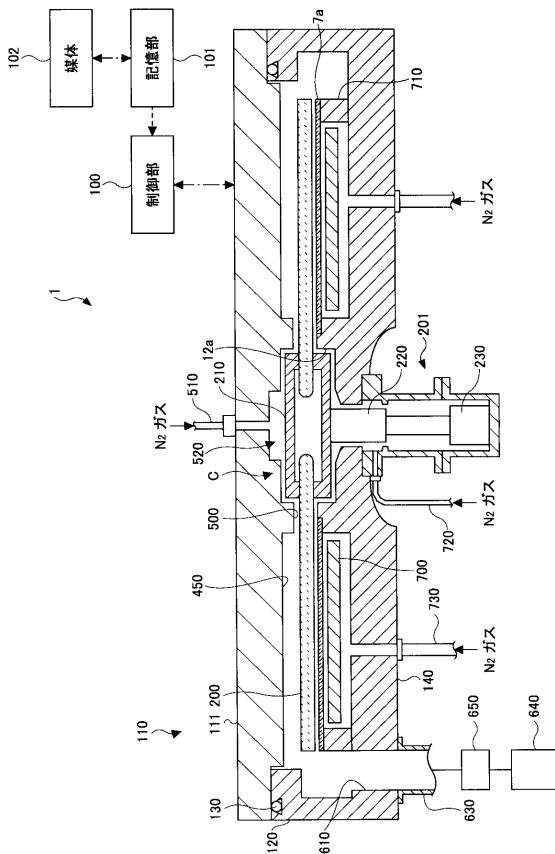
【図2】



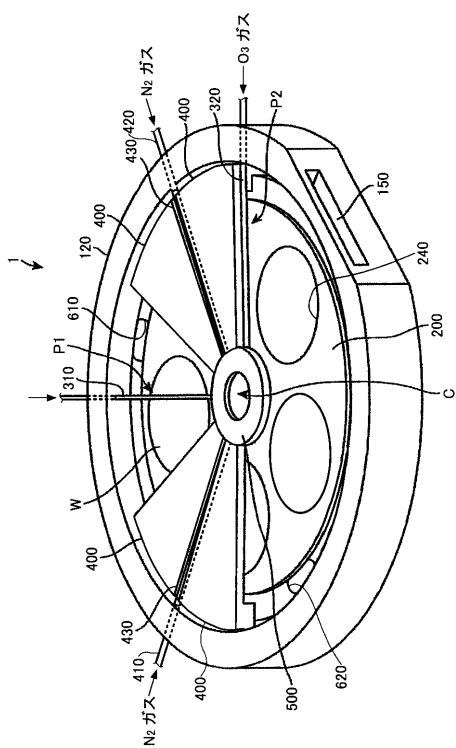
【 义 3 】



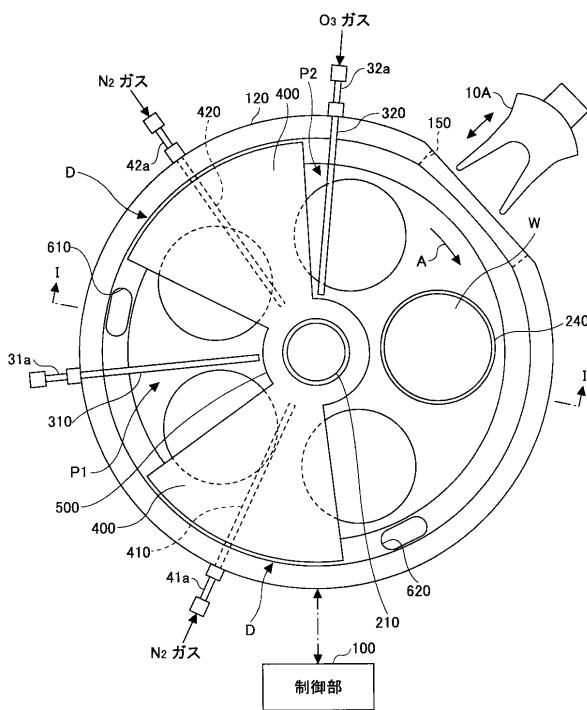
【 図 4 】



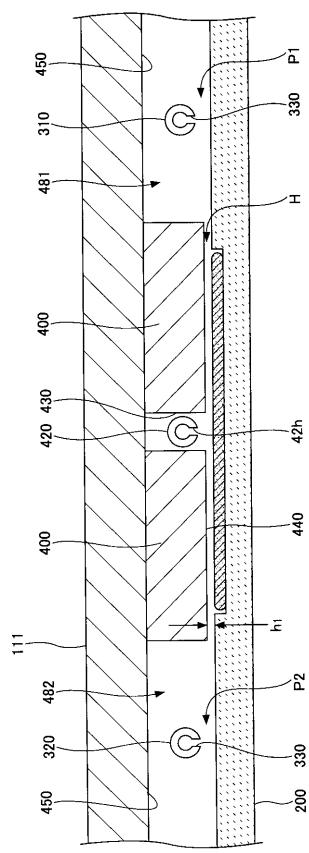
【図5】



【 図 6 】



【 四 7 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 小川 淳

東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内

F ターム(参考) 4K030 AA11 AA14 BA02 BA22 BA42 CA04 CA12 EA03 FA03 GA04

GA06 HA01 KA02 KA04 LA15

5F045 AA04 AA06 AA08 AB31 AC07 AC11 AC15 AC16 AC17 AD08

AE01 BB04 DP19 DP28 DQ05 EC01 EC02 EE19 EF03 EF09

EF20 EH13 EK06

5F058 BA20 BC03 BD05 BF04 BF06 BF27 BF29