

(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.	F I	テーマコード (参考)
<b>H O 1 L 21/316 (2006.01)</b>	H O 1 L 21/316 X	4 K O 3 O
<b>H O 1 L 21/31 (2006.01)</b>	H O 1 L 21/31 C	5 F O 4 5
<b>C 2 3 C 16/455 (2006.01)</b>	C 2 3 C 16/455	5 F O 5 8

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)	(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
(22) 出願日	平成24年7月9日 (2012.7.9)	(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B i z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B i zタワー 東京エレクトロン株式会社内

最終頁に続く

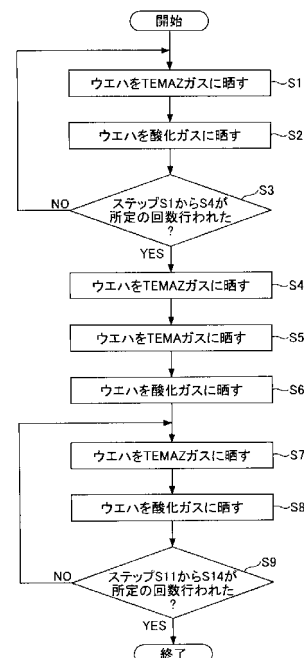
(54) 【発明の名称】 成膜方法

## (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

を含む成膜方法。

10

## 【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 とし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)。

40

## 【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。

10

## 【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<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O膜が成膜されていることになり、Zr<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O膜を得ることはできない。一方、Zr<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>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。

20

## 【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。

30

## 【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。

40

【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

50

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照符号を付し、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。

【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。

【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。

【0016】

処理容器4の下部には、例えば酸素( $O_2$ )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・アミノジルコニウム(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、パージガスとして不活性ガス(例えば $N_2$ ガス)を供給するパージガス供給部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 $O_2$ ガスが噴射される。

【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

10

20

30

40

50

て延びる石英ガラス製のガス分散ノズル 4 2 を有している。ガス分散ノズル 4 2 には、その長さ方向に沿って複数のガス噴射孔 4 2 A が所定の間隔で形成され、各ガス噴射孔 4 2 A から水平方向に略均一に T M A ガスが噴射される。

【 0 0 2 0 】

パージガス供給部 3 4 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 4 4 を有している。ガス分散ノズル 4 4 には、その長さ方向に沿って複数のガス噴射孔 4 4 A ( 図 2 参照 ) が所定の間隔で形成され、各ガス噴射孔 4 4 A から水平方向に略均一にパージガスとして N<sub>2</sub> ガスが噴射される。

なお、図示の便宜上、各ノズル 3 8、4 0、4 2、及び 4 4 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

【 0 0 2 1 】

また、各ノズル 3 8、4 0、4 2、及び 4 4 には、対応するガス通路 4 8、5 0、5 2、及び 5 4 が接続されている。ガス通路 4 8 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 5 4 は、用役設備としての窒素ガス供給源に接続されている。

【 0 0 2 2 】

ガス通路 5 0 は、図示しない T E M A Z ガス供給源に接続されている。T E M A Z ガス供給源は、例えばバブータンクと、バブ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 T E M A Z の蒸気を取り込まれ、T E M A Z 蒸気を含むキャリアガス ( 便宜上、T E M A Z ガスという ) がガス通路 5 0 へ供給される。

20

【 0 0 2 3 】

また、ガス通路 5 2 は、図示しない T M A ガス供給源に接続されている。T M A ガス供給源は、例えばバブータンクと、バブ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 T M A の蒸気を取り込まれ、T M A 蒸気を含むキャリアガス ( 便宜上、T M A ガスという ) がガス通路 5 2 へ供給される。

【 0 0 2 4 】

さらに、各ガス通路 4 8、5 0、5 2、及び 5 4 には、対応する開閉バルブ 4 8 A、5 0 A、5 2 A、及び 5 4 A と、対応する流量制御器 4 8 B、5 0 B、5 2 B、及び 5 4 B とが設けられている。これらにより、O<sub>2</sub> ガス、T E M A Z ガス、T M A 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。

30

【 0 0 2 5 】

一方、処理容器 4 の側壁の一部には、プラズマ生成部 6 6 が形成され、プラズマ生成部 6 6 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 6 8 が形成されている。

【 0 0 2 6 】

具体的には、プラズマ生成部 6 6 は、処理容器 4 の側壁に形成された上下に細長い開口 7 0 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 7 2 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 7 2 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 7 0 は、ウエハポート 1 2 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 7 0 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

【 0 0 2 7 】

また、プラズマ区画壁 7 2 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 7 4 が設けられている。プラズマ電極 7 4 にはプラズマ発生用の高周波電源 7 6 が給電ライン 7 8 を介して接続され、プラズマ電極 7 4 に例えば 1 3 . 5 6 M H z 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  $O_2$  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よりなる制御部 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 等であってもよい。

【 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、パージガス供給部 3 4 から処理容器 4 内へ  $N_2$  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、パージガス供給部 3 4 からの  $N_2$  により処理容器 4 内がパージされる。

【 0 0 3 4 】

処理容器 4 内が十分にパージされた後、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  $O_2$  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  $O_2$  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S 2（図3））。このとき、ウエハWの表面に吸着されていたT E M A Zガスが、活性化されたO<sub>2</sub>ガスにより酸化され、Z r O膜がウエハWに成膜される。ウエハW表面上のT E M A Z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S 1とS 2のサイクルが所定の回数行われていない場合（ステップS 3：N O）、ステップS 1に戻り、ステップS 1とS 2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Z r O膜（以下、第1のZ r O膜という）が成膜された場合には（ステップS 3：Y E S）、ステップS 4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T E M A Zガスを供給し、ウエハポート12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、所定の厚さで成膜されている第1のZ r O膜上にT E M A Zガスが吸着される。

#### 【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T E M A Zガスの処理容器4への供給を停止すると、パージガス供給部34からのN<sub>2</sub>により処理容器4内がパージされる。

#### 【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T M Aガスを供給し、ウエハポート12に搭載されるウエハWをT M Aガスに晒す（ステップS 5（図3））。このとき、ウエハWは、ステップS 4においてT E M A Zガスに晒されたため、ウエハWの（第1のZ r O膜の）表面にはT E M A Zガスもまた吸着している。T E M A Zガスは、下地の第1のZ r O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T E M A Zガスは第1のZ r O膜の表面から離脱していると考えられる。このときにT M Aガスに晒されると、第1のZ r O膜の表面には、所定の割合でT E M A ZガスとT M Aガスの双方が吸着していることとなる。言い換えると、T M Aガスの吸着が、吸着しているT E M A Zガスにより阻害され（吸着サイトがT E M A Zガスにより奪われ）、T M AガスとT E M A Zガスとが所定の割合で吸着していることとなる。

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T M Aガスの処理容器4への供給を停止すると、パージガス供給部34からのN<sub>2</sub>により処理容器4内がパージされる。

#### 【0037】

処理容器4内が十分にパージされた後、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S 6（図3））。このとき、第1のZ r O膜の表面に吸着されていたT E M A Zガス及びT M Aガスが、活性化されたO<sub>2</sub>ガスにより酸化され、Z r A l O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>ガスによりパージされる。

次に、ステップS 7からステップS 9（図3）が行われる。これらのステップは、ステップS 1からステップS 3に対応しており、これらのステップを行うことにより、Z r A l O膜上に、所定の膜厚を有するZ r O膜（以下、第2のZ r O膜という）が成膜される。この後、処理容器4内がN<sub>2</sub>ガスでパ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S 1及びS 2が所定の回数繰り返されて所定の膜厚を有する第1のZ r O膜が成膜され、第1のZ r O膜上にステップS 4からS 6までによりZ r A l O膜が成膜された後に、Z r A l O膜上にステップS 7及びS 8が所定の回数繰り返されて所定の膜厚を有する第2のZ r O膜が成

10

20

30

40

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。

#### 【0041】

20

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の内部雰囲気は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300mm)よりも僅かに例えば4mm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の周方向に間隔をお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に対して平行に延びている。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10mm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。

#### 【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。

#### 【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3DMS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3DMS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3DMS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。

#### 【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。

#### 【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

10

20

30

40

50

るコア部 2 1 0 の外周を囲むように突出部 5 0 0 が設けられている。この突出部 5 0 0 は、本実施形態においては、凸状部 4 0 0 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 4 4 0 と同じ高さに形成されている。

【 0 0 4 9 】

また、図 6 に示すように、回転テーブル 2 0 0 と容器本体の内周面との間において、空間 4 8 1 と連通する第 1 の排気口 6 1 0 と、空間 4 8 2 と連通する第 2 の排気口 6 2 0 とが形成されている。第 1 の排気口 6 1 0 及び第 2 の排気口 6 2 0 は、図 4 に示すように各々排気管 6 3 0 を介して真空排気手段である例えば真空ポンプ 6 4 0 に接続されている。なお図 4 中、参照符号 6 5 0 は排気管 6 3 0 に設けられた圧力調整器を示す。

【 0 0 5 0 】

回転テーブル 2 0 0 と真空容器 1 1 0 の底部 1 4 0 との間の空間には、図 4 に示すようにヒータユニット 7 0 0 が設けられ、回転テーブル 2 0 0 を介して回転テーブル 2 0 0 上のウエハ W が、プロセスレシピで決められた温度（例えば 4 5 0 ）に加熱される。回転テーブル 2 0 0 の周縁付近の下方側には、回転テーブル 2 0 0 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 7 1 0 が設けられている。

【 0 0 5 1 】

図 4 に示すように、ヒータユニット 7 0 0 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 1 4 0 は、回転テーブル 2 0 0 の下面の中心部付近におけるコア部 2 1 0 に接近するように上方側に突出して突出部 1 2 a をなしている。この突出部 1 2 a とコア部 2 1 0 との間は狭い空間になっている。また、底部 1 4 0 を貫通する回転軸 2 2 0 の貫通孔の内周面と回転軸 2 2 0 との隙間が狭くなっていて、これら狭い空間はケース体 2 0 1 に連通している。そしてケース体 2 0 1 にはパージガスである  $N_2$  ガスを狭い空間内に供給してパージするためのパージガス供給管 7 2 0 が設けられている。さらに、真空容器 1 1 0 の底部 1 4 0 には、ヒータユニット 7 0 0 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 7 0 0 の配置空間をパージするための複数のパージガス供給管 7 3 0 が設けられている。さらにまた、ヒータユニット 7 0 0 と回転テーブル 2 0 0 との間には、ヒータユニット 7 0 0 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 7 1 0 から突出部 1 2 a の上端部との間を周方向に亘って覆う蓋部材 7 a が設けられている。蓋部材 7 a は例えば石英で作製することができる。

【 0 0 5 2 】

パージガス供給管 7 2 0 から  $N_2$  ガスを供給すると、この  $N_2$  ガスは、回転軸 2 2 0 の貫通孔の内周面と回転軸 2 2 0 との隙間と、突出部 1 2 a とコア部 2 1 0 との間の隙間とを通して、回転テーブル 2 0 0 と蓋部材 7 a との間の空間を流れ、第 1 の排気口 6 1 0 又は第 2 の排気口 6 2 0（図 6）から排気される。また、パージガス供給管 7 3 0 から  $N_2$  ガスを供給すると、この  $N_2$  ガスは、ヒータユニット 7 0 0 が収容される空間から、蓋部材 7 a とカバー部材 7 1 0 との間の隙間（不図示）を通して流出し、第 1 の排気口 6 1 0 又は第 2 の排気口 6 2 0（図 6）から排気される。これら  $N_2$  ガスの流れにより、真空容器 1 1 0 の中央下方の空間と、回転テーブル 2 0 0 の下方の空間とを通して、空間 4 8 1 及び空間 4 8 2 内のガスが混合するのを抑制することができる。

【 0 0 5 3 】

また、図 4 に示すように、真空容器 1 1 0 の天板 1 1 1 の中心部には分離ガス供給管 5 1 0 が接続されていて、天板 1 1 1 とコア部 2 1 0 との間の空間 5 2 0 に分離ガスである  $N_2$  ガスを供給するように構成されている。この空間 5 2 0 に供給された分離ガスは、突出部 5 0 0 と回転テーブル 2 0 0 との狭い空間 5 0 0 を介して回転テーブル 2 0 0 のウエ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 5 0 0 は、分離ガスにより空間 4 8 1 及び空間 4 8 2 よりも高い圧力に維持され得る。したがって、空間 5 0 0 により、第 1 の処理領域 P 1 に供給される 3 D M A S ガスと、第 2 の処理領域 P 2 に供給される  $O_3$  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 5 0 0（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。

【 0 0 5 4 】

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ステップ群が組み立てられており、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  $N_2$  ガスを所定の流量で吐出し、分離ガス供給管 510 及びパージガス供給管 720 から  $N_2$  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  $O_3$  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  $O_3$  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  $O_3$  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  $O_3$  ガスにより酸化される。これにより、ウエハ W の表面に Z r O 膜が成膜される。以下、所望の膜厚を有する Z r O 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  $O_3$  ガスとの供給を停止することにより、第 1 の Z r O 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  $N_2$  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

50

Z ガスに晒され（ステップ S 4）、ウエハ W の表面に T E M A Z ガスが吸着する。

【 0 0 6 1 】

続けて、反応ガスノズル 3 1 0 から T M A ガスを供給する。このとき、反応ガスノズル 3 2 0 からは、 $O_3$  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 3 2 0 から A r や H e 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 P 1 をウエハ W が通過すると、ウエハ W（第 1 の Z r O 膜）の表面に T M A ガスが吸着する。これにより、第 1 の Z r O 膜の表面には、T E M A Z ガス及び T M A ガスが吸着していることとなる。

【 0 0 6 2 】

次に、反応ガスノズル 3 1 0 からの T M A ガスの供給を停止し、反応ガスノズル 3 2 0 から  $O_3$  ガスを真空容器 1 1 0（第 2 の処理領域 P 2）に供給する。ここで、ウエハ W が第 2 の処理領域 P 2 に至ると、ウエハ W が  $O_3$  ガスに晒され（ステップ S 6（図 3））、ウエハ W の表面に吸着した T E M A Z ガス及び T M A ガスが  $O_3$  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 P 2 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 T E M A Z ガス及び T M A ガスが酸化され、ウエハ W（第 1 の Z r O 膜）の表面全体に Z r A l O 膜が成膜される。

【 0 0 6 3 】

以下、上述の第 1 の Z r O 膜の成膜の手順と同様の手順が行われ（ステップ S 7 から S 9）、第 2 の Z r O 膜が成膜される。この後、真空容器 1 1 0 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 1 1 0 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 1 1 0 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。

【 0 0 6 4 】

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。

【 0 0 6 5 】

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。

【 0 0 6 6 】

例えば、第 2 の Z r O 膜の成膜後、ステップ S 1（図 3）に戻り、第 1 の Z r O 膜、Z r A l O 膜、及び第 2 の Z r O 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。

【 0 0 6 7 】

また、成膜装置 2 において酸素プラズマの代わりに  $O_3$  ガスを用いてもよく、成膜装置 1 において  $O_3$  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 1 1 0 内に、例えば回転テーブル 2 0 0 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 3 2 0 と  $O_2$  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。

【 0 0 6 8 】

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。

【 0 0 6 9 】

また、T E M A Z の代わりに、T D M A Z（テトラキスジメチルアミノジルコニウム）、T D E A Z（テトラキスジエチルアミノジルコニウム）、Z T T B（ジルコニウムテトラターシャリープトキシド）、及び Z r（M M P）<sub>4</sub>（テトラキスメトキシメチルプロボ

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(TMS)、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(4DMA S)、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>)、銅ジイソブチルメタネート(Cu(dibm)<sub>2</sub>)、銅イソブチ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(edmdd)<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、 $O_2$  や  $O_3$  だけでなく、水分又は水蒸気 ( $H_2O$ ) を含む気体を用いても良い。また、上述の窒化物の窒素原料としては、アンモニア ( $NH_3$ )、ヒドラジン ( $H_4N_2$ ) (その有機化合物を含む)、又は窒素 ( $N_2$ ) 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】

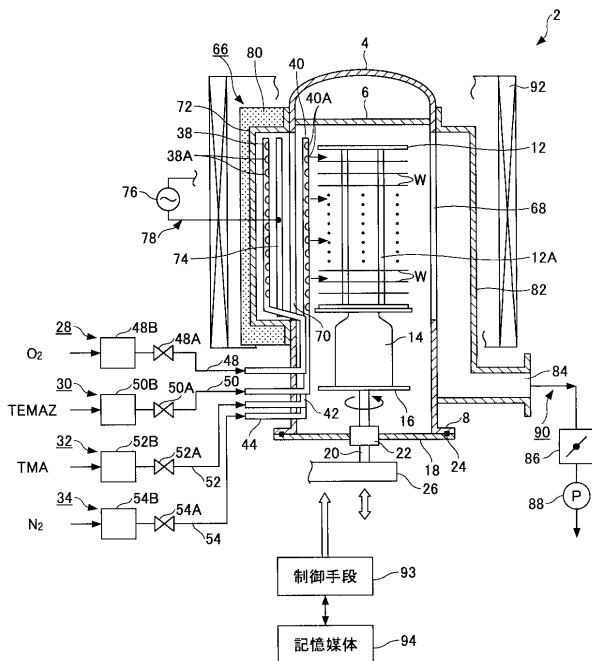
また、成膜装置1において分離ガスとして  $N_2$  ガスを用い、成膜装置2においてパージガスとして  $N_2$  ガスを用いたが、 $N_2$  ガスの代わりに  $He$ 、 $Ar$  等の希ガスを用いてもよい。

#### 【符号の説明】

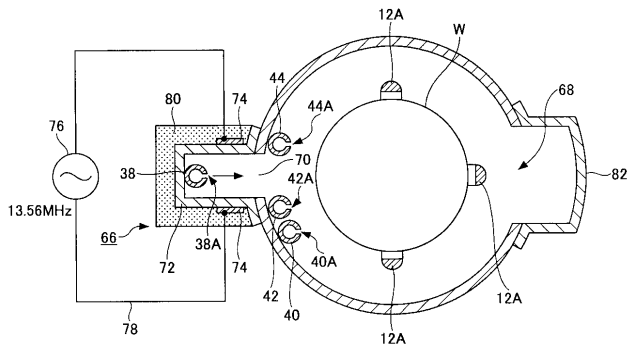
#### 【0079】

1, 2・・・成膜装置、4・・・処理容器、12・・・ウエハポート、28, 30, 32・・・ガス供給部、34・・・パージガス供給部、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。

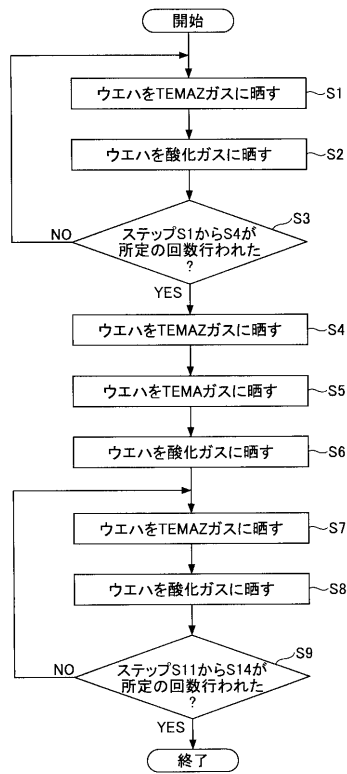
【図1】



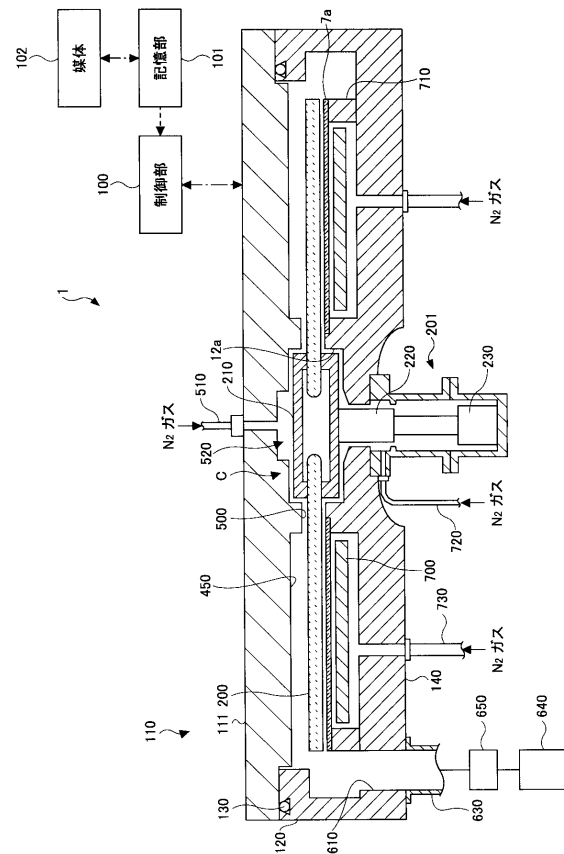
【図2】



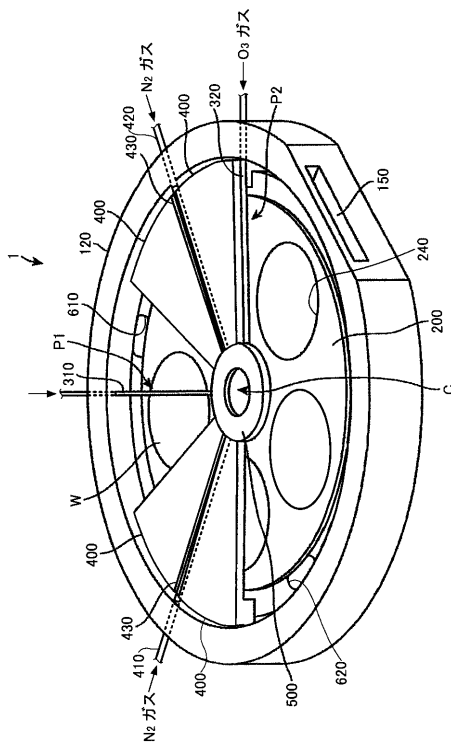
【図 3】



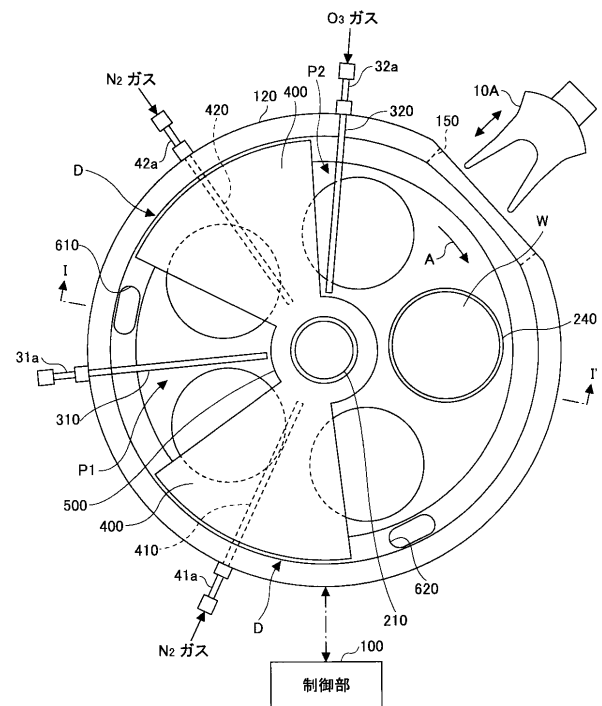
【図 4】



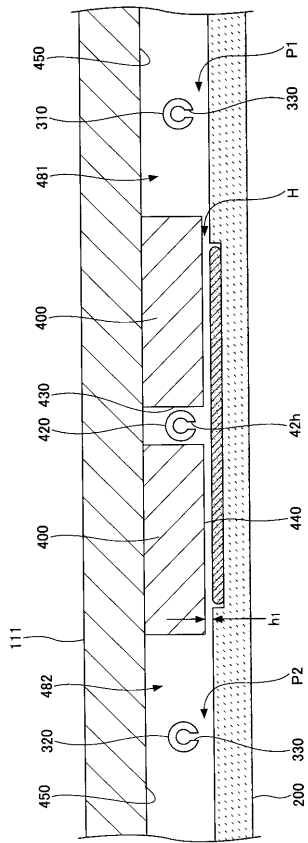
【図 5】



【図 6】



【図 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 B i z 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