



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108660437 B

(45) 授权公告日 2021.04.09

(21) 申请号 201810166993.8

(22) 申请日 2018.02.28

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108660437 A

(43) 申请公布日 2018.10.16

(30) 优先权数据  
2017-062545 2017.03.28 JP

(73) 专利权人 株式会社国际电气  
地址 日本东京都

(72) 发明人 永富佳将 山崎裕久

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256  
代理人 杨宏军 李文屿

(51) Int.Cl.

C23C 16/455 (2006.01)

C23C 16/40 (2006.01)

H01L 21/67 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103966576 A, 2014.08.06

US 2013260566 A1, 2013.10.03

CN 105714275 A, 2016.06.29

CN 103966576 A, 2014.08.06

审查员 钱国庆

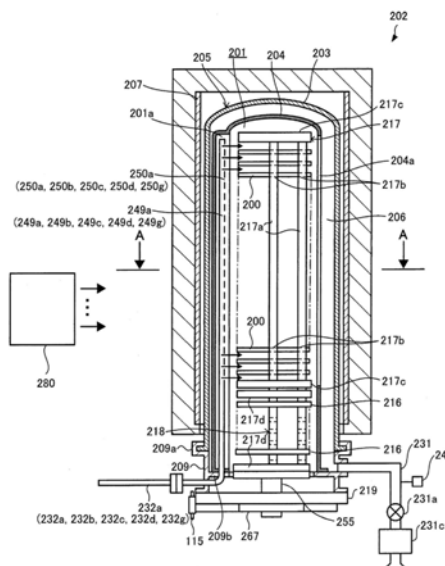
权利要求书2页 说明书12页 附图10页

### (54) 发明名称

半导体器件的制造方法、记录介质及衬底处理装置

### (57) 摘要

本发明涉及半导体器件的制造方法、记录介质及衬底处理装置。能够改善在衬底上形成的膜的阶梯覆盖性能。解决手段为将下述工序依次进行多次从而在衬底上形成金属氧化膜：当向收容有所述衬底的处理室供给含有有机系金属的原料气体与非活性气体的混合气体时，以所述衬底上的所述混合气体的流速成为 $7.8\text{m/秒} \sim 15.6\text{m/秒}$ 的范围内的值、所述混合气体中的所述含有有机系金属的原料气体的分压成为 $0.167 \sim 0.3$ 的范围内的值的方式进行调节并供给的工序；将所述处理室排气的工序；向所述处理室供给含氧气体的工序；和将所述处理室排气的工序。



1. 半导体器件的制造方法,将下述工序依次进行多次从而在衬底上形成金属氧化膜:

(a) 当向收容有所述衬底的处理室供给含有有机系金属的原料气体与非活性气体的混合气体时,以所述衬底上的所述混合气体的流速成为 $7.8\text{m/秒} \sim 15.6\text{m/秒}$ 的范围内的值、所述混合气体中的所述含有有机系金属的原料气体的分压的比例成为 $0.167 \sim 0.3$ 的范围内的值的方式进行调节并供给的工序,

(b) 将所述处理室排气的工序,

(c) 向所述处理室供给含氧气体的工序,和

(d) 将所述处理室排气的工序,

在进行所述(a)~(d)的多次循环之中,从第二次以后的循环起,在(a)中,将所述含有有机系金属的原料气体间歇地供给。

2. 根据权利要求1所述的半导体器件的制造方法,其中,所述衬底在表面上具有图案。

3. 根据权利要求1所述的半导体器件的制造方法,其中,在进行所述(a)~(d)的多次循环之中,至少在一次循环中的所述(a)中,将供给所述混合气体的工序、和停止所述含有有机系金属的气体的供给的工序交替进行多次。

4. 根据权利要求1所述的半导体器件的制造方法,其中,在进行所述(a)~(d)的多次循环之中,从第二次以后的循环起,在所述(a)中,将供给所述混合气体的工序、和停止所述含有有机系金属的气体的供给的工序交替进行多次。

5. 根据权利要求1所述的半导体器件的制造方法,其中,在所述(b)与所述(c)之间,进行向所述处理室供给蚀刻气体的工序、和将所述处理室排气的工序。

6. 根据权利要求5所述的半导体器件的制造方法,其中,所述蚀刻气体为含氯气体。

7. 根据权利要求1所述的半导体器件的制造方法,其中,所述含有有机系金属的原料气体为含有有机系锆的原料气体或含有有机系铪的原料气体中的任一者。

8. 根据权利要求7所述的半导体器件的制造方法,其中,所述含有有机系金属的原料气体、所述非活性气体、所述含氧气体以相对于所述衬底的表面而在水平方向上流动的方式供给。

9. 计算机可读的记录介质,其记录有通过计算机使衬底处理装置执行处理的程序,所述处理是进行下述步骤从而在衬底上形成金属氧化膜:

(a) 当向收容有所述衬底的衬底处理装置的处理室供给含有有机系金属的原料气体与非活性气体的混合气体时,以所述衬底上的所述混合气体的流速成为 $7.8\text{m/秒} \sim 15.6\text{m/秒}$ 的范围内的值、所述混合气体中的所述含有有机系金属的原料气体的分压的比例成为 $0.167 \sim 0.3$ 的范围内的值的方式进行调节并供给的步骤,

(b) 将所述处理室排气的步骤,

(c) 向所述处理室供给含氧气体的步骤,

(d) 将所述处理室排气的步骤,和

在进行(a)~(d)的多次循环之中,从第二次以后的循环起,在(a)中,将所述含有有机系金属的原料气体间歇地供给的步骤。

10. 衬底处理装置,具有:

收容衬底的处理室,

供给系统,其向所述处理室供给含有有机系金属的原料气体、非活性气体、含氧气体,

将所述处理室排气的排气系统，

控制部，其控制所述供给系统、所述排气系统以进行下述处理，从而在所述衬底上形成金属氧化膜：

(a) 当向收容有所述衬底的所述处理室供给所述含有有机系金属的原料气体与所述非活性气体的混合气体时，以所述衬底上的所述混合气体的流速成为 $7.8\text{m/秒} \sim 15.6\text{m/秒}$ 的范围内的值、所述混合气体中的所述含有有机系金属的原料气体的分压的比例成为 $0.167 \sim 0.3$ 的范围内的值的方式进行调节并供给的处理；(b) 将所述处理室排气的处理；(c) 向所述处理室供给含氧气体的处理；(d) 将所述处理室排气的处理；和在进行(a)～(d)的多次循环之中，从第二次以后的循环起，在(a)中，将所述含有有机系金属的原料气体间歇地供给的处理。

11. 根据权利要求10所述的衬底处理装置，具有：

衬底支承部件，其在所述处理室装载并收容多张衬底，

所述供给系统具有含有有机系金属的原料喷嘴，所述含有有机系金属的原料喷嘴沿所述多张衬底的装载方向而在所述处理室内延伸，且在与所述多张衬底相对的高度分别具有气体供给孔。

## 半导体器件的制造方法、记录介质及衬底处理装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及半导体器件的制造方法、记录介质及衬底处理装置。

### 背景技术

[0002] 作为DRAM的电容器绝缘膜,有时使用高介电常数膜(High-k膜)。例如,作为半导体器件(Device)的制造工序的一个工序,存在交替供给原料气体和氧化气体从而在衬底上形成绝缘膜的技术(例如,参见专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2014-168046号公报

### 发明内容

[0006] 发明要解决的课题

[0007] 近年来,随着由器件的微细化引起的单元(cell)面积的缩小,为了确保电容量,需要增大纵横比、并且改善在更深的凹槽中成膜等的阶梯覆盖性能。为了改善阶梯覆盖性能,需要将气体充分地供给至器件下部。但是,若随着纵横比的增大而想要将气体充分地供给至器件下部的话,对于器件上部而言,处理气体的供给变得过多、阶梯覆盖性能得不到改善。为了改善阶梯覆盖性能,需要在将气体充分地供给至器件下部的同时、抑制处理气体向器件上部的供给量。

[0008] 本发明的目的在于,改善在衬底上形成的膜的阶梯覆盖性能。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 根据本发明的一个方案,提供一种技术,将下述工序依次进行多次从而在衬底上形成金属氧化膜:

[0011] 当向收容有所述衬底的处理室供给含有有机系金属的原料气体与非活性气体的混合气体时,以所述衬底上的所述混合气体的流速成为7.8m/秒~15.6m/秒的范围内的值、所述混合气体中的所述含有有机系金属的原料气体的分压成为0.167~0.3的范围内的值的方式进行调节并供给的工序,

[0012] 将所述处理室排气的工序,

[0013] 向所述处理室供给含氧气体的工序,和

[0014] 将所述处理室排气的工序。

[0015] 发明效果

[0016] 根据本发明,能够改善在衬底上形成的膜的阶梯覆盖性能。

### 附图说明

[0017] 图1是用于说明本发明的优选实施方式的衬底处理装置的立式处理炉的概略构成图,表示处理炉部分的纵剖面图。

[0018] 图2是用图1的A-A线剖面图表示图1所示的立式处理炉的处理炉部分的概略横剖面图。

[0019] 图3是用于说明本发明的优选实施方式的衬底处理装置的原料供给系统的概略图。

[0020] 图4是用于说明本发明的优选实施方式的衬底处理装置的控制器的概略图。

[0021] 图5是用于说明使用本发明的优选实施方式的衬底处理装置来制造锆氧化膜的工艺的一个例子的时序图。

[0022] 图6是用于说明使用本发明的优选实施方式的衬底处理装置来制造锆氧化膜的工艺的一个例子的时序图的变形例的图。

[0023] 图7是用于说明使用本发明的优选实施方式的衬底处理装置来制造锆氧化膜的工艺的一个例子的时序图的变形例的图。

[0024] 图8是表示孔图案的一个例子的图。

[0025] 图9是对由本实施例形成的锆氧化膜、和由比较例形成的锆氧化膜的顶部悬突(top overhang)进行比较并表示的图。

[0026] 图10是对由本实施例形成的锆氧化膜、和由比较例形成的锆氧化膜的阶梯覆盖率进行比较并表示的图。

[0027] 附图标记说明

[0028] 200 晶片

[0029] 201 处理室

[0030] 202 处理炉

[0031] 217 晶舟

[0032] 231 排气管

[0033] 280 控制器

## 具体实施方式

[0034] 以下,参照图1~4,更详细地说明本发明的优选实施方式。

[0035] 在下述说明中,作为衬底处理装置的一例,针对在半导体器件的制造工序的一个工序中使用的半导体器件、且使用作为一次对多张衬底进行成膜处理等的批量式的立式装置的衬底处理装置的情况进行说明。

[0036] (处理室)

[0037] 处理炉202具有以中心线垂直的方式纵向配置且被壳体(未图示)固定地支承的作为反应管的立式的处理管(process tube)205。处理管205包括内管204和外管203。内管204及外管203例如由石英( $\text{SiO}_2$ )或碳化硅( $\text{SiC}$ )、石英、碳化硅的复合材料等耐热性高的材料而各自一体成型为圆筒形状。

[0038] 内管204形成为上端封闭、下端开口的圆筒形状。在内管204内形成有处理室201,该处理室201收纳通过作为衬底支承部件的晶舟217而以水平姿势呈多层地层叠的晶片200并对其进行处理。内管204的下端开口构成用于使保持有晶片200群的晶舟217进出的炉口。因此,内管204的内径设定为比保持有晶片200群的晶舟217的最大外径大。外管203为一部分与内管204同心的圆形,其内径大于内管204,形成为上端封闭、下端开口的圆筒形状,以

包围内管204外侧的方式与内管204为同心圆地包覆内管204。外管203的下端部隔着O型圈(未图示)安装于集流管209上部的凸缘209a,被O型圈气密地密封。内管204的下端部搭载于集流管209的内侧的圆形环部209b上。集流管209支承于壳体(未图示),由此处理管205成为被垂直地安装的状态。以下,有时将形成于外管205内的空间称为处理室201。

[0039] (排气单元)

[0040] 在集流管209的侧壁的一部分连接有用将处理室201内的气氛气体排气的排气管231。在集流管209与排气管231的连接部形成有用将处理室201内的气氛气体排出的排气口。排气管231内经由排气口而与由形成于内管204与外管203之间的间隙构成的排气路内连通。由此,能够如后述那样从形成于内管204的排气孔204a的上端到下端均匀地排气。即,能够从载置于晶舟217的多张晶片200全部均匀地进行排气。在排气管231,从上游起依次设有压力传感器245、作为压力调节器的APC(Auto Pressure Controller,自动压力控制器)阀231a、作为真空排气装置的真空泵231c。真空泵231c构成为可真空排气使得处理室201内的压力成为规定压力(真空度)。APC阀231a及压力传感器245与控制器280电连接。控制器280构成为基于由压力传感器245检测到的压力来控制APC阀231a的开度,以使得处理室201内的压力在所期望的定时成为所期望的压力。主要由排气管231、压力传感器245、APC阀231a构成本实施方式的排气单元(排气系统)。也可将真空泵231c包括在排气单元中。

[0041] (衬底支承部件)

[0042] 封闭集流管209的下端开口的密封盖219从垂直方向下侧抵接于集流管209。密封盖219形成为外径与外管203的外径相同或比其大的圆盘形状,借助垂直设于处理管205外部的后述的晶舟升降机115而以水平姿势在垂直方向上升降。

[0043] 作为保持晶片200的衬底保持手段(衬底支承手段)的衬底支承部件即晶舟217垂直地立足于密封盖219上地被支承。晶舟217包括上下一对的端板217c、垂直地设于端板217c之间的多个保持部件217a。端板217c及保持部件217a由例如石英( $\text{SiO}_2$ )或碳化硅( $\text{SiC}$ )、石英、碳化硅的复合材料等耐热性材料构成。在各保持部件217a沿长度方向等间隔地设有多条保持凹槽217b。晶片200的圆周缘分别插入多个保持部件217a上的同一层的保持凹槽217b内,由此将多张晶片200以水平姿势且中心彼此对齐的状态层叠多层地保持。

[0044] 上下一对的辅助端板217d被多个辅助保持部件218支承地设于晶舟217与密封盖219之间。在各辅助保持部件218设有多条保持凹槽。在保持凹槽以水平姿势且为多层的方式填充有由例如石英( $\text{SiO}_2$ )、碳化硅( $\text{SiC}$ )等耐热性材料构成的呈圆板形状的多张隔热板216。

[0045] 在密封盖219的与处理室201相反的一侧设有使晶舟217旋转的旋转机构267。旋转机构267的旋转轴255贯通密封盖219而从下方支承晶舟217。通过使旋转轴255旋转而能够在处理室201内使晶片200旋转。密封盖219被构成为借助作为搬送手段(搬送机构)的晶舟升降机115而在垂直方向上升降,由此能够将晶舟217向处理室201内外搬送。

[0046] (加热器单元)

[0047] 在外管203的外部,以包围外管203的方式设有对处理管205内在其整体范围内均匀地加热或加热成规定的温度分布的、作为加热手段(加热机构)的加热器单元207。加热器单元207被支承于衬底处理装置的壳体(未图示)而呈垂直安装的状态,构成为例如碳加热器等电阻加热器。在处理管205内设有作为温度检测器的温度传感器269。主要由加热器单

元207、温度传感器269构成本实施方式的加热单元(加热系统)。

[0048] (气体供给单元)

[0049] 在内管204的侧壁(与后述的排气孔204a呈180度相反一侧的位置)形成有通道形状的预备室201a,该预备室201a以从内管204的侧壁向内管204的径向外方突出地在垂直方向延伸得较长的方式形成。预备室201a的侧壁构成内管204的侧壁的一部分。此外,预备室201a的内壁构成处理室201的内壁的一部分。在预备室201a的内部,沿着预备室201a的内壁(即处理室201的内壁)设有从预备室201a的内壁的下部向上部沿着晶片200的层叠方向延伸、且向处理室201内供给气体的喷嘴249a、249b、249c、249d、249g。即,喷嘴249a、249b、249c、249d、249g被设置成在排列晶片200的晶片排列区域的侧方的、水平地包围晶片排列区域的区域,沿着晶片排列区域。喷嘴249a、249b、249c、249d、249g构成为L字型的长喷嘴,其水平部设置为贯通集流管209,其垂直部设置为至少从晶片排列区域的一端侧向另一端侧立起。方便起见,图1中记载了1个喷嘴,但实际上如图2所示设有5个喷嘴249a、249b、249c、249d、249g。在喷嘴249a、249b、249c、249d、249g的侧面,在与处理室201内的晶片相对的高度分别设有用于供给气体的许多气体供给孔250a、250b、250c、250d、250g。气体供给孔250a、250b、250c、250d、250g从下部到上部分别具有相同或面积大小上有梯度的开口面积,并且以相同的开口间距设置。

[0050] 贯通集流管209的喷嘴249a、249b、249c、249d、249g的水平部的端部在处理管205的外部分别与作为气体供给管线的气体供给管232a、232b、232c、232d、232g连接。

[0051] 如此,本实施方式的气体供给的方法,经由配置在预备室201a内的喷嘴249a、249b、249c、249d、249g来搬送气体,从分别开口于喷嘴249a、249b、249c、249d、249g的气体供给孔250a、250b、250c、250d、250g在晶片200的附近开始向内管204内喷出气体。

[0052] 在内管204的侧壁、且与喷嘴249a、249b、249c、249d、249g相对的位置,即与预备室201a呈180度相反一侧的位置,沿垂直方向细长地开设有例如狭缝状的作为贯通孔的排气孔204a。处理室201和由形成于内管204与外管203之间的间隙构成的排气路206经由排气孔204a而连通。从而,从喷嘴249a、249b、249c、249d、249g的气体供给孔250a、250b、250c、250d、250g供给到处理室201内的气体经由排气孔204a而流入排气路206内之后,经由排气口流入排气管231内,向处理炉202外排出。此时,从气体供给孔250a、250b、250c、250d、250g供给到处理室201内的晶片200附近的气体向水平方向、即与晶片200的表面平行的方向流动后,经由排气孔204a流入排气路206内。也就是说,处理室201内的气体的主要流动方向为水平方向、即与晶片200的表面平行的方向。通过这样构成,能够向各晶片200均匀地供给气体,具有能够使形成于各晶片200的薄膜的膜厚均匀的效果。排气孔204a不限于构成为狭缝状贯通孔的情况,也可以由多个孔构成。

[0053] 接着,参照图3说明本实施方式的气体供给系统。

[0054] (非活性气体供给系统)

[0055] 在气体供给管232a、232g,从上游侧起依次分别设有作为流量控制装置(流量控制部)的MFC(质量流量控制器)235a、235g及作为开闭阀的阀233a、233g,例如作为非活性气体的氮气( $N_2$ )气体通过气体供给管232a、232g及喷嘴249a、249g被供给到处理室201。主要由喷嘴249a、气体供给管232a、MFC235a和阀233a构成第一非活性气体供给系统。另外,主要由喷嘴249g、气体供给管232g、MFC235g和阀233g构成第二非活性气体供给系统。

[0056] 非活性气体供给系统由第一非活性气体供给系统和第二非活性气体供给系统的任一方或双方构成。根据对衬底的处理不同,可以分别使用两个非活性气体供给系统,但通过使用第一非活性气体供给系统和第二非活性气体供给系统二者,能够对衬底实施均匀的处理。此外,如图2所示,喷嘴249a和喷嘴249g优选是以隔着其它喷嘴的方式配置。通过这样配置,可以提高对晶片200的处理均匀性。

[0057] (含氧气体供给系统)

[0058] 在气体供给管232b,从上游方向起依次设有臭氧生成器即臭氧发生器220、MFC235b及阀233b。在气体供给管232b的前端部连接有上述喷嘴249b。

[0059] 气体供给管232b的上游侧连接于用于供给例如作为氧化气体的氧( $O_2$ )气体(作为含氧气体)的未图示的氧气供给源。供给到臭氧发生器220的 $O_2$ 气体成为作为第一含氧气体的氧化气体即臭氧( $O_3$ )气体,被供给到处理室201内。主要由喷嘴249b、气体供给管232b、MFC235b和阀233b构成第一含氧气体供给系统(也称为第一氧化气体供给系统、第一处理气体供给系统)。可将臭氧发生器220包含在第一含氧气体供给系统中。

[0060] 首先,在气体供给管232b的MFC235b的上游侧连接气体供给管232h,进而在气体供给管232h连接气体供给管232c。在气体供给管232c,从上游方向起依次设有:向作为使 $O_3$ 气体失活的失活机构(除害机构)的臭氧消除器(未图示)排出气体的除害管线即放气管线600c;控制对臭氧消除器的气体供给的开/关的阀601c;阀602c;作为积存气体的气体积存部的气体罐(臭氧储存机构)603c;测定气体罐内的压力的压力传感器604c;MFC235c;阀233c。气流例如是在臭氧发生器220生成的 $O_3$ 气体经由气体供给管232b、232h而通过气体供给管232c被供给到气体罐603c,储存于气体罐603c直到达到规定压力。从气体罐603c,利用MFC235c调节了流量之后,经由阀233c而向处理室201供给 $O_3$ 气体。主要由喷嘴249c、气体供给管232c、MFC235c、阀233c、气体罐603c、压力传感器604c构成第二含氧气体供给系统(也称为第二氧化气体供给系统、第二处理气体供给系统)。根据需要而使用阀601c、阀602c、放气管线600c,将在气体罐603c内的压力达到规定压力以上时产生的多余 $O_3$ 气体从放气管线600c不经由处理室201地排气到臭氧消除器。

[0061] 含氧气体供给系统由第一含氧气体供给系统和第二含氧气体供给系统构成。有时将含氧气体供给系统称为臭氧供给机构。

[0062] (原料气体供给系统)

[0063] 在气体供给管232d设有作为气化装置(气化部)的气化器270d,该气化器270d使液体原料气化而生成作为原料气体(第一原料气体)的气化气体,进而,从气化器270d的下游侧起依次设有阀233d、气体过滤器301d。气化器270d被维持为与所使用的液体原料相应的温度。在气体供给管232d的前端部连接有上述喷嘴249d。通过打开阀233d,在气化器270d内生成的气化气体经由喷嘴249d而供给到处理室201内。主要由喷嘴249d、阀233d、气体供给管232d、气体过滤器301d构成原料气体供给系统(也称为第一原料气体供给系统、第三处理气体供给系统)。也可将气化器270d包括在原料气体供给系统中。

[0064] 也可将后述的液体原料供给系统、载气供给系统包括在原料气体供给系统中。

[0065] (液体原料供给系统)

[0066] 在气体供给管232d的气化器270d的上游从上游侧起依次设有液体原料罐291d、液体流量控制装置(液体质量流量控制器、LMFC)295d、阀293d。送往气化器270d内的液体原料



的供给量(即,在气化器270d内被气化而向处理室201内供给的气化气体的供给流量)被LMFC295d控制。主要由气体供给管232d、LMFC295d、阀293d构成液体原料供给系统(第一液体原料供给系统)。也可将液体原料罐291d包括在液体原料供给系统中。

[0067] (载气供给系统)

[0068] 在气化器270d,从气体供给管232j供给作为载气的非活性气体(例如N<sub>2</sub>气体)。在气体供给管232j设有MFC235j和阀233j。通过用载气将气化器270d生成的气化气体稀释,从而能够调节搭载于晶舟217的晶片200之间的膜厚均匀性等、晶片200之间的晶片200的处理均匀性。主要由气体供给管232j、MFC235j、阀233j构成载气供给系统(第一载气供给系统)。

[0069] 从气体供给管232d例如供给锆原料气体作为含有有机系金属的气体这样的原料气体,即供给含有锆(Zr)元素的气体(含锆气体)作为第一原料气体,并经由LMFC295d、气化器270d、气体过滤器301d、喷嘴249d等而供给到处理室201内。作为含锆气体,例如可使用四(乙基甲基氨基)锆(TEMAZ, Zr[N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>4</sub>)。TEMAZ在常温常压下为液体。液体的TEMAZ作为液体原料,储存在液体原料供给罐291d内。此时,气化器270d被维持为适于TEMAZ的温度,例如维持为加热到120~170℃的状态。

[0070] (控制部)

[0071] 图4表示本实施方式的控制部与各构成的连接例。作为控制部(控制手段)的控制器280构成为具有CPU(Central Processing Unit,中央处理装置)280a和RAM(Random Access Memory,随机存取存储器)280b和存储装置280c、I/O端口280d的计算机。RAM280b、存储装置280c、I/O端口280d构成为经由内部总线280e而能够与CPU280a进行数据交换。在控制器280连接有例如构成触摸面板等的输入输出装置282。

[0072] 存储装置280c由例如闪存、HDD(Hard Disk Drive,硬磁盘驱动器)等构成。在存储装置280c中可读取地存储有控制衬底处理装置的工作的控制程序、记载有后述的衬底处理的步骤、条件等的工艺制程等。工艺制程是以使控制器280执行后述的衬底处理工序中的各步骤、从而能获得规定结果的方式组合得到的,作为程序发挥功能。以下,将该工艺制程、控制程序等统括地简称为程序。需要说明的是,在本说明书中使用程序这一用语时,有时指仅包括工艺制程单独的情况,有时指仅包括控制程序单独的情况,或包括这二者的情况。此外, RAM280b构成为暂时存储可由CPU280a读取的程序、数据等的存储器区域(工作区域)。

[0073] I/O端口280d与MFC235a、235b、235c、235g、阀233a、233b、233c、233d、233g、233h、233j、293d、601c、602c、压力传感器245、604c、APC阀231a、真空泵231c、加热器单元207、温度传感器269、旋转机构267、晶舟升降机115、臭氧发生器220、气化器270d、LMFC295d等连接。

[0074] CPU280a从存储装置280c读取并执行控制程序,并且根据来自输入输出装置282的操作命令的输入等而从存储装置280c读取工艺制程。CPU280a按照所读取的工艺制程的内容,控制基于MFC235a、235b、235c、235g的各种气体的流量调节动作、基于LMFC295d的液体原料的流量控制、阀233a、233b、233c、233d、233g、233h、233j、293d、601c、602c的开闭动作、基于压力传感器604c的气体罐内压力控制动作、APC阀231a的开闭动作及利用APC阀231a进行的基于压力传感器245的压力调节动作、基于温度传感器269的加热器单元207的温度调节动作、真空泵231c的起动及停止、基于旋转机构267的晶舟217的旋转及旋转速度调节动作、基于晶舟升降机115的晶舟217的升降动作等。

[0075] 控制器280通过将存储在外存储装置(例如,磁带、软盘或硬盘等磁盘、CD、DVD等光盘、MO等光磁盘、USB存储器(USB FlashDrive)、存储卡等半导体存储器)283中的上述程序安装在计算机中等来构成。程序向计算机的提供也可以不使用外部存储装置283而使用网络、专用线路等通信手段来进行。存储装置280c、外部存储装置283构成计算机可读的记录介质。以下,也统括地将它们简称为记录介质。在本说明书中使用记录介质这一用语的情况有:仅包括存储装置280c单独的情况、仅包括外部存储装置283单独的情况,或包括上述这二者的情况。

[0076] (衬底处理工序)

[0077] 接下来,作为半导体器件(半导体device)的制造工序的一个工序,参照图5说明使用上述衬底处理装置的处理炉,在衬底上形成绝缘膜、例如作为是高介电常数(High-k)膜的金属氧化膜的锆氧化膜( $ZrO_2$ ,以下也称为ZrO)的顺序例。在以下的说明中,构成衬底处理装置的各部分的动作由控制器280控制。

[0078] 在本说明书中使用“晶片”这一用语的情况包括指“晶片本身”的情况、指“晶片与形成于其表面上的规定的层、膜等的层叠体(集合体)”的情况(即,有时包括形成于表面上的规定的层、膜等在内地称为晶片)。在本说明书中使用“晶片的表面”这一用语的情况包括指“晶片本身的表面(露出面)”的情况、指“形成于晶片上的规定的层、膜等的最外表面、即作为层叠体的晶片的最外表面”的情况。

[0079] 因此,在本说明书中记载为“对晶片供给规定的气体”的情况包括:指“对晶片本身的表面(露出面)直接供给规定的气体”的情况、指“对形成于晶片上的规定的层、膜等,即对作为层叠体的晶片的最外表面供给规定的气体”的情况。

[0080] 在本说明书中使用“衬底”这一用语的情况也与使用“晶片”这一用语的情况同样。

[0081] 说明衬底处理工序。

[0082] 当多张晶片200填充(晶片填充)于晶舟217上时,支承着多张晶片200的晶舟217被晶舟升降机115抬起而搬入(晶舟加载)到处理室201内。在该状态下,密封盖219为将集流管209的下端密封的状态。

[0083] 处理室201内通过真空泵231c而被真空排气,直至成为所期望的压力(真空度)。此时,由压力传感器245测定处理室201内的压力,基于该测定到的压力,APC阀231a被反馈控制(压力调节)。另外,处理室201内被加热器单元207加热成为所期望的温度。此时,为使处理室201内成为所期望的温度分布,基于温度传感器269检测到的温度信息来反馈控制对加热器单元207的通电情况(温度调节)。接着,利用旋转机构267使晶舟217旋转,从而晶片200旋转。

[0084] 真空泵231c至少在对晶片200的处理结束之前的期间维持始终工作的状态。加热器单元207对处理室201内的加热至少在对晶片200的处理完成之前的期间持续进行。基于旋转机构267的晶舟217及晶片200的旋转至少在对晶片200的处理完成之前的期间持续进行。

[0085] 接着,进行将TEMAZ气体和 $O_3$ 气体供给到处理室201内,由此形成作为绝缘膜的ZrO膜的绝缘膜形成工序。在绝缘膜形成工序,依次执行如下的4个步骤。

[0086] (ZrO膜形成工序)

[0087] <步骤S101>

[0088] 步骤S101(参照图5,第一工序、TEMAZ气体供给工序)中,首先,流入TEMAZ气体。打开气体供给管232d的阀233d,经由气化器270d、气体过滤器301d而使TEMAZ气体流到气体供给管232d内。在气体供给管232d内流动的TEMAZ气体利用LMFC295d进行流量调节。流量调节后的TEMAZ气体从喷嘴249d的气体供给孔250d供给到处理室201内,从气体排气管231排出。此时,同时打开阀233j,向非活性气体供给管232j内流入N<sub>2</sub>气体等非活性气体。在非活性气体供给管232j内流动的N<sub>2</sub>气体利用MFC235j进行流量调节。流量调节后的N<sub>2</sub>气体与TEMAZ气体一起被供给到处理室201内,从气体排气管231排出。此外,打开阀233a、233g,从气体供给管232a、232g、喷嘴249a、249g、气体供给孔250a、250g流过N<sub>2</sub>气体等非活性气体。即,对晶片200上供给TEMAZ气体与非活性气体的混合气体。

[0089] 此时,适当调节APC阀231a从而使处理室201内的压力成为例如100~150Pa的范围内的压力。由LMFC295d控制的TEMAZ气体的供给流量设为例如0.5~3g/分钟的范围内的流量。将晶片200暴露于TEMAZ的时间、即气体供给时间(照射时间)设为例如30~120秒间的范围内的时间。像这样,通过尽可能缩短TEMAZ气体的供给时间,能够抑制TEMAZ气体的供给量过多引起的沉积反应、能够形成均匀性优异的膜。此时,加热器单元207的温度设为使得晶片200的温度成为例如180~250℃的范围内的温度这样的温度。

[0090] 对于此时的晶片200上的混合气体的流速而言,以以往的含Zr气体供给时的流速3.9m/秒(N<sub>2</sub>气体供给流量16.1slm,分压0.54)的2倍至4倍左右、优选为3倍左右的范围内流动。这里,晶片200上的混合气体的流速利用模拟算出。通过增加TEMAZ气体供给时的晶片200上的流速、降低混合气体中的TEMAZ气体的分压,由于可降低晶片200上部的过剩供给,因此可抑制阶梯覆盖率劣化。这里,若将晶片上的流速增加4倍以上,则混合气体中的TEMAZ气体的分压降得过低,将难以将气体充分地供给至晶片200下部。

[0091] 即,将TEMAZ气体供给时的晶片200上的混合气体的流速设为例如7.8~15.6m/秒的范围内、优选为11m/秒左右。将此时的N<sub>2</sub>气体供给流量设为例如30.9~55.6slm的范围内、优选为41.5slm左右。将此时的混合气体中的TEMAZ气体的分压设为例如0.167~0.3左右、优选为0.218左右。通过该TEMAZ气体的供给,通过在晶片200上吸附的O与含Zr气体的反应,而使Zr分子吸附于晶片200,在晶片200上形成含Zr层。

[0092] 在本实施方式中,为了使TEMAZ气体供给时的晶片上的流速上升,使喷嘴249d、喷嘴249a及喷嘴249g的气体供给孔250d、250a、250g的各自每一个中流出的气体流量增多,由于使气体流速上升,因此,将可收容在处理室201内的衬底张数(装载张数)设为例如10~125张的范围内、优选为50~60张。喷嘴孔相对于1张衬底而有一个孔开口,因此,通过减少张数,能够使从每一个孔流出的气体流量增多、使气体流速上升。

[0093] 在本工序中,也可将混合气体中的TEMAZ气体的分压固定在规定值(0.167~0.3左右,优选为0.218左右)。通过将本工序中的混合气体中的TEMAZ气体的分压固定于规定值,能够防止由于原料供给过多而导致沉积反应的抑制、能够防止由原料供给不足而导致的成膜速率的降低。此时,与N<sub>2</sub>气体流量增加相应地,作为含Zr气体的TEMAZ气体流量也需要增加N<sub>2</sub>气体流量所增加的部分。但是,若含Zr气体的流量增加过度,则Zr发生沉积反应。即,含Zr气体的流量设为0.1~0.3slm的范围内、优选为0.15slm左右。

[0094] <步骤S102>

[0095] 在步骤S102(参照图5,第二工序)中,关闭阀233d,停止向处理室201内供给TEMAZ

气体。此时,气体排气管231的APC阀231a保持打开的状态,由真空泵231c将处理室201内真空排气,残留在处理室201内的未反应或对形成锆含有层做出贡献后的TEMAZ气体被从处理室201内排气。

[0096] 此时,保持阀233a、233g打开的状态,维持作为非活性气体的 $N_2$ 气体向处理室201内的供给。 $N_2$ 气体作为吹扫气体发挥作用,由此,残留在处理室201内的Zr分子等的未反应或对含Zr层形成做出贡献后的TEMAZ气体从处理室201内被除去,由此进行基于 $N_2$ 气体的气体置换。

[0097] <步骤S103>

[0098] 在步骤S103(参照图5,第三工序、 $O_3$ 气体供给工序)中,从喷嘴249b、249c的气体供给孔250b、250c向处理室201内同时供给 $O_3$ 气体。“同时”是指,只要存在从喷嘴249b、249c的气体供给孔250b、250c都供给的定时即可,供给开始的定时及/或停止供给的定时不需要一定相同。此外,从喷嘴249b的气体供给孔250b供给 $O_3$ 气体的时间与从喷嘴249c的气体供给孔250c供给 $O_3$ 气体的时间也不需要一定相同。

[0099] 具体而言,在除去处理室201内的残留气体后,打开气体供给管232b的阀233b及阀233c,关闭放气管线600c的阀601c、阀602c和阀233h,由此由臭氧发生器220生成的 $O_3$ 气体和储存在气体罐603c的 $O_3$ 气体利用MFC235b、235c进行流量调节,从喷嘴249b、249c的气体供给孔250b、250c供给到处理室201内,被从气体排气管231排气。此外,打开阀233a、233g,从气体供给管232a、232g、喷嘴249a、249g、气体供给孔250a、250g流出 $N_2$ 气体等非活性气体。在S103中可以打开阀233h。

[0100]  $O_3$ 气体流动时,适当调节APC阀231a而使处理室201内的压力为例如50~500Pa的范围内的压力。由MFC235b、235c控制的 $O_3$ 气体的供给流量为例如5~30s1m的范围内的流量。在 $O_3$ 气体中暴露晶片200的时间,即气体供给时间(照射时间)为例如10~300秒范围内的时间。此时的加热器单元207的温度与步骤S101相同,设定为如下温度:晶片200的温度达到150~300℃范围内的温度。通过 $O_3$ 气体的供给,借助吸附于晶片200上的Zr分子与O的反应来形成ZrO层。

[0101] <步骤S104>

[0102] 在步骤S104(参照图5,第四工序),关闭气体供给管232b的阀233b、233c,打开阀233h、阀602c而停止向处理室201内的 $O_3$ 气体供给,使 $O_3$ 气体流向气体罐603c。此时,气体排气管231的APC阀231a保持打开的状态,由真空泵231c将处理室201内真空排气,将残留在处理室201内的未反应或对氧化做出贡献后的 $O_3$ 气体从处理室201内排出。此外,当气体罐603c内的压力达到规定压力后,关闭阀602c、打开阀601c,使多余的 $O_3$ 气体流向放气管线600c。此时,阀233a、233g保持打开的状态,维持将作为非活性气体的 $N_2$ 气体向处理室201内的供给。 $N_2$ 作为吹扫气体发挥作用,由此,将残留在处理室201内的未反应的或对ZrO层形成做出贡献后的 $O_3$ 气体从处理室201内排气。

[0103] 将上述的步骤S101~S104作为一个循环,至少将该循环进行1次以上,由此能够在晶片200上形成规定膜厚的含有锆及氧的高介电常数膜、即ZrO膜。需要说明的是,优选重复多次上述的循环。由此,在晶片200上形成规定膜厚的ZrO膜。

[0104] 形成ZrO膜后,保持非活性气体供给管232a、232g的阀233a、233g打开,向处理室201内流入 $N_2$ 气体。 $N_2$ 气体作为吹扫气体发挥作用,由此,处理室201内被非活性气体吹扫,残

留在处理室201内的气体从处理室201内被除去(吹扫)。然后,处理室201内的气氛被置换为非活性气体,处理室201内的压力恢复至常压(大气压恢复)。

[0105] 然后,利用晶舟升降机115使密封盖219下降,集流管209的下端被打开,并且处理完成的晶片200在保持于晶舟217的状态下从集流管209的下端被搬出至处理管205的外部(晶舟卸载)。然后,处理完成的晶片200从晶舟217取出(晶片取出)。

[0106] 利用以上这样的工序,在晶片200上形成ZrO膜。

[0107] 通过本实施方式,通过增加TEMAZ气体供给时的N<sub>2</sub>气体的流量,能够增加TEMAZ气体供给时的晶片200上的混合气体的流速、降低混合气体中的TEMAZ气体的分压,从而改善阶梯覆盖性能。即,通过增加作为原料气体的含Zr气体供给时的N<sub>2</sub>气体流量、改变流速、分压,从而能够将气体充分地供给至在表面上具有图案的晶片200的下部的同时,抑制处理气体向晶片200表面(上部)的供给,从而能够改善阶梯覆盖性能。

[0108] 以下,对本实施方式的变形例进行说明。

[0109] <变形例1>

[0110] 图6中,在步骤S101的原料气体供给工序(TEMAZ气体供给工序)中,将作为原料气体的TEMAZ气体的供给分开供给。

[0111] 具体而言,至少从第二次循环开始,将TEMAZ气体向处理室201内的供给分开(断续)供给。即,将作为原料气体的TEMAZ气体的供给分为多个步骤进行。将气体供给t1的步骤进行多次,在气体供给t1之间,进行气体停止t2。换言之,当供给TEMAZ气体时,进行暂时停止(中断)TEMAZ气体供给的气体停止t2。再换言之,间歇地进行TEMAZ气体的供给。在该气体停止t2之间,可仅进行真空排气,也可以仅进行吹扫,也可以并用真空排气及吹扫。像这样,通过进行气体供给t1和气体停止t2,能够在气体停止t2将在气体供给t1时产生的副生成物除去。副生成物物理地、或化学地妨碍原料气体与含氧气体之间的反应(主反应),降低主反应的发生概率。对主反应的妨碍通过下述情况发生:副生成物的分压增加而导致原料气体或含氧气体的分压降低、副生成物附着于衬底表面的吸附位点。

[0112] 原料气体的分开供给优选为至少从第二次循环开始进行。如图6所示,存在下述情况:在第一次循环的原料气体的供给前,不供给含氧气体,从而不产生副生成物。像这样,在不产生副生成物的情况下,也可以不将第一次循环分开而进行供给。

[0113] <变形例2>

[0114] 图7中,在步骤S101的原料气体供给工序(TEMAZ气体供给工序,图7中的步骤S201)、与步骤S103的含氧气供给工序(O<sub>3</sub>气体供给工序,图7中的步骤S205)之间,设置供给作为蚀刻气体的盐酸(HCl)气体的蚀刻气体供给工序(HCl气体供给工序,图7中的步骤S203)。

[0115] 具体而言,进行上述TEMAZ气体供给工序(图7,步骤S201)、残留气体除去(图7,步骤S202)、供给少量HCl气体的HCl气体供给工序(图7,步骤S203)、残留气体除去(图7,步骤S204)、O<sub>3</sub>气体供给工序(图7,步骤S205)、残留气体除去(图7,步骤S206),通过将上述步骤S201~步骤S206的循环重复n次,从而在晶片200上形成ZrO膜。在供给含Zr气体后,供给少量的HCl气体,从而将附着在晶片200上部的膜蚀刻。HCl气体从与TEMAZ气体相同的喷嘴249d供给。

[0116] 蚀刻气体为作为清洁气体的氯系气体,作为蚀刻气体,除了HCl气体以外,可使用

氯(Cl<sub>2</sub>)气体、三氯化硼(BCl<sub>3</sub>)气体等。

[0117] <实施例>

[0118] 进行用于确认通过改变原料气体供给时的流速从而改善阶梯覆盖率的效果的评价。在本实施例中,在相对于没有形成图案的衬底而言具有23倍的表面积的图案衬底夹具10的中央部,配置凹槽的深度17.0~18.0μm、凹槽的直径0.40~0.50μm的测试用芯片12,进行ZrO膜成膜,并进行截面观察。图8为示出本评价中所用的孔图案的一个例子的图。

[0119] 在本实施例中,利用上述实施方式中的装置构成、图5的气体供给定时,在测试用芯片12上形成ZrO膜。详细而言,在上述图5的TEMAZ气体供给时,在混合气体的流速10.5~11.5m/秒、N<sub>2</sub>气体流量39.6~43.3slm、混合气体中的TEMAZ气体的分压0.209~0.228的条件下进行成膜。另外,作为比较例,在其他测试用芯片12上,在TEMAZ气体供给时、在混合气体的流速3.5~4.5m/秒、N<sub>2</sub>气体流量14.4~18.5slm、混合气体中的TEMAZ气体的分压0.5~0.64的条件下进行成膜。为了观察由流速带来的变化,将流速、N<sub>2</sub>气体流量、Zr浓度(分压)以外的条件设为相同。

[0120] 图9为将利用本实施例和比较例而分别形成的ZrO膜的顶部悬突进行比较并表示的图。图10为将利用本实施例和比较例而分别形成的ZrO膜的阶梯覆盖率进行比较并表示的图。分别对在测试用芯片12最上部成膜的膜厚U、在凹槽部的上部侧面成膜的膜厚T、和在凹槽部的下部侧面成膜的膜厚B进行测定,以 $U/T \times 100(\%)$ 来计算顶部悬突。另外,以 $B/T \times 100(\%)$ 来计算阶梯覆盖率。

[0121] 如图9及图10所示,由比较例形成的ZrO膜的膜厚U为6.0nm、膜厚T为4.9nm、膜厚B为4.8nm,顶部悬突为122.4%,阶梯覆盖率为97.3%。另一方面,由本实施例形成的ZrO膜的膜厚U为5.3nm,膜厚T为4.8nm,膜厚B为4.8nm,顶部悬突为110.5%,阶梯覆盖率为100.0%。即,在本实施例中,顶部悬突与比较例相比较而言值变小,阶梯覆盖率与比较例相比较而言值变大,是理想的,为100%。即,顶部悬突、阶梯覆盖率均见改善。

[0122] 这表明,对于测试用芯片12内部的分子而言,扩散处于支配地位,而Zr的分子量、扩散速度小,因此重要的是,提高流速,使Zr分子更早地到达晶片200下部。另外,还认为,借助由N<sub>2</sub>气体流量增大而带来的混合气体中的原料气体的分压降低,抑制了向测试用芯片12上部的过剩的供给。

[0123] 即,通过改变原料气体供给时的N<sub>2</sub>气体流量、增加原料气体供给时的晶片上的混合气体的流速、降低混合气体中的原料气体的分压,从而能够在将气体充分地供给至器件下部的同时,抑制处理气体向器件上部的供给,从而改善阶梯覆盖性能。另外确认到,优选的是,在原料气体供给时,通过改变原料气体供给时的N<sub>2</sub>气体流量,而将晶片上的混合气体的流速设为7.8~15.6m/秒左右、将混合气体中的原料气体的分压设为0.167~0.3左右。

[0124] 上述的各实施方式、各变形例、各应用例等可适当组合来使用。而且,本发明不限于上述实施方式、在不脱离其主旨的范围内能够进行各种变更。

[0125] 在上述实施方式中,说明了使用一次处理多张衬底的批量式的立式装置这样的衬底处理装置进行成膜的例子,但本发明不限于此,在使用一次处理1张或数张衬底的单片式衬底处理装置进行成膜时也可合适地适用。此外,在上述实施方式中,说明了使用具有热壁型处理炉的衬底处理装置进行成膜的例子,但本发明不限于此,在使用具有冷壁型处理炉的衬底处理装置进行成膜时也可合适地适用。

[0126] 另外,在上述各实施方式中,作为有机系原料气体,使用作为含Zr气体的TEMAZ气体进行了说明,但不限于此,也可合适地使用四(二乙基氨基)锆( $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ )、四(二甲基氨基)锆( $\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ )、三(二甲基氨基)环戊二烯基锆( $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ )等。此外,本发明在使用含Zr气体以外的情况下也是有效的,只要是有机系原料即可,例如,可合适地使用作为含Hf气体的四乙基甲基氨基铪(TEMAH, $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$ )、四二乙基氨基铪( $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ )、四二甲基氨基铪( $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ )、三(二甲基氨基)环戊二烯基铪( $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ )等。作为本发明优选用于有机系原料的理由之一,可举出有机系原料与无机系原料相比较,配体(Ligand)多,因此分子量变大。

[0127] 另外,在上述实施方式中,作为含氧气体,针对使用作为氧化气体的 $\text{O}_3$ 气体来形成氧化膜的例子进行了说明,但本发明不限于此,也可合适地使用氧( $\text{O}_2$ )、水蒸气( $\text{H}_2\text{O}$ )、过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、一氧化二氮( $\text{N}_2\text{O}$ )等氧化气体。

[0128] 另外,本发明也可以适用于ZrO膜以外的膜种,只要为使用有机系原料的膜种即可。例如,可使用上述原料,形成铪氧化膜(HfO膜)、ZrO膜与HfO膜的复合膜等。

[0129] 另外,作为非活性气体,除了 $\text{N}_2$ 气体以外,可使用Ar气体、He气体、Ne气体、Xe气体等稀有气体。

[0130] 另外,在上述实施方式中,针对将作为有机系原料气体的TEMAZ气体供给至处理室201内的喷嘴设为1根的构成进行了说明,但本发明不限于此,也可适用于立设多更不同高度的喷嘴的构成。

[0131] 另外,在上述实施方式中,针对将作为有机系原料气体的TEMAZ气体供给至处理室201内的喷嘴使用1根、将供给作为含氧气体的 $\text{O}_3$ 气体的喷嘴使用2根、将供给作为非活性气体的 $\text{N}_2$ 气体的喷嘴使用2根的例子进行了说明,但本发明不限于此,能够适当变更。

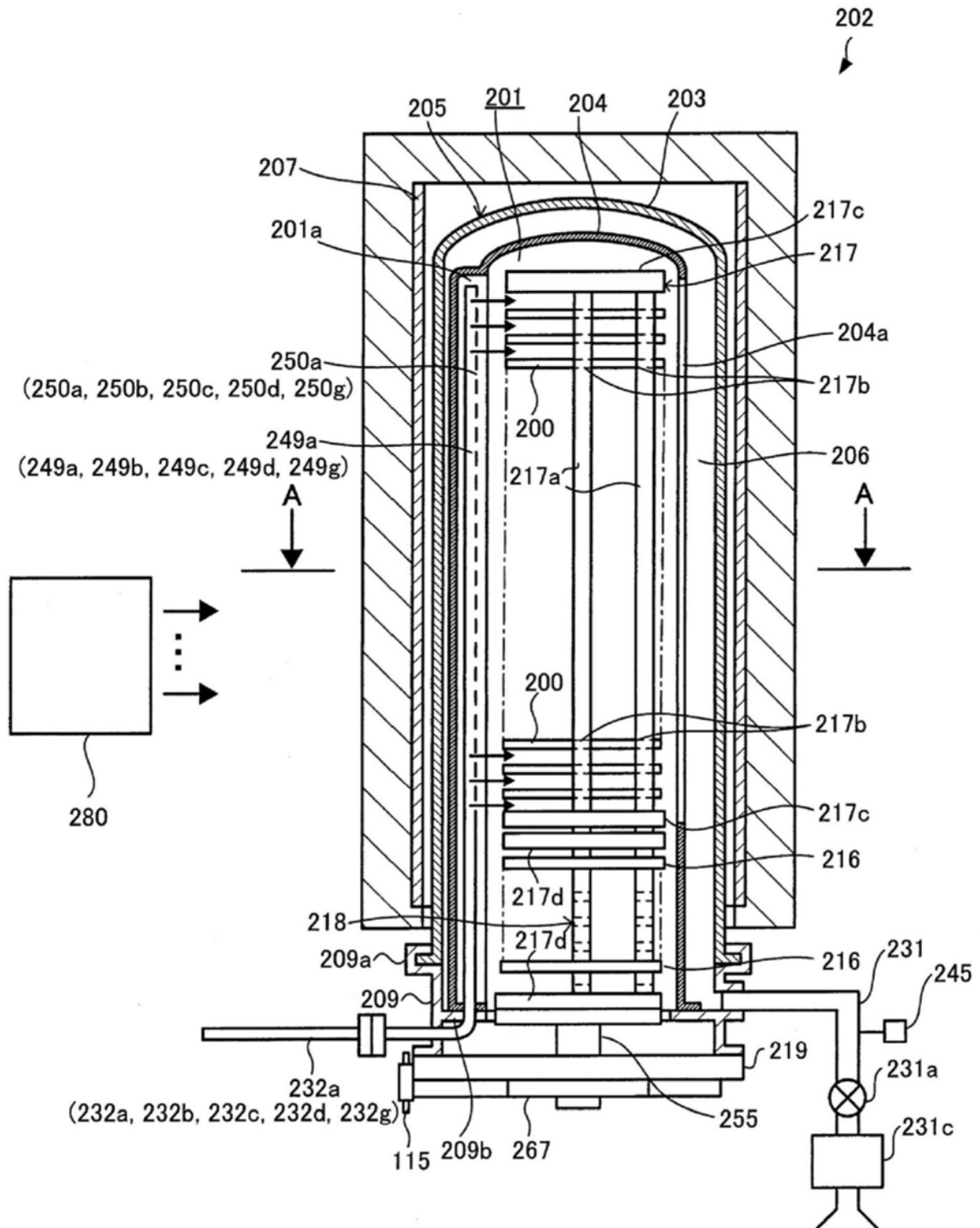


图1



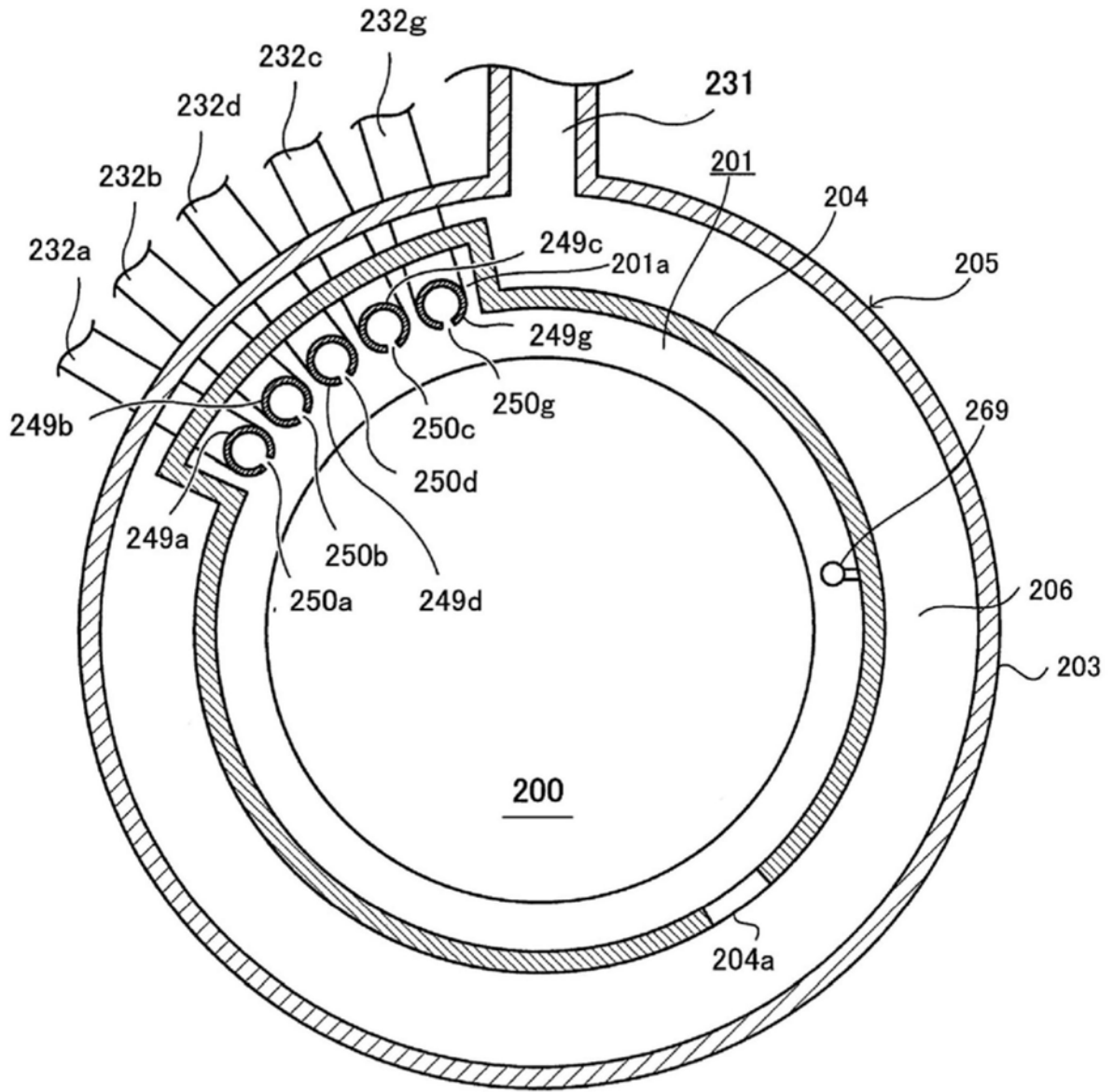


图2

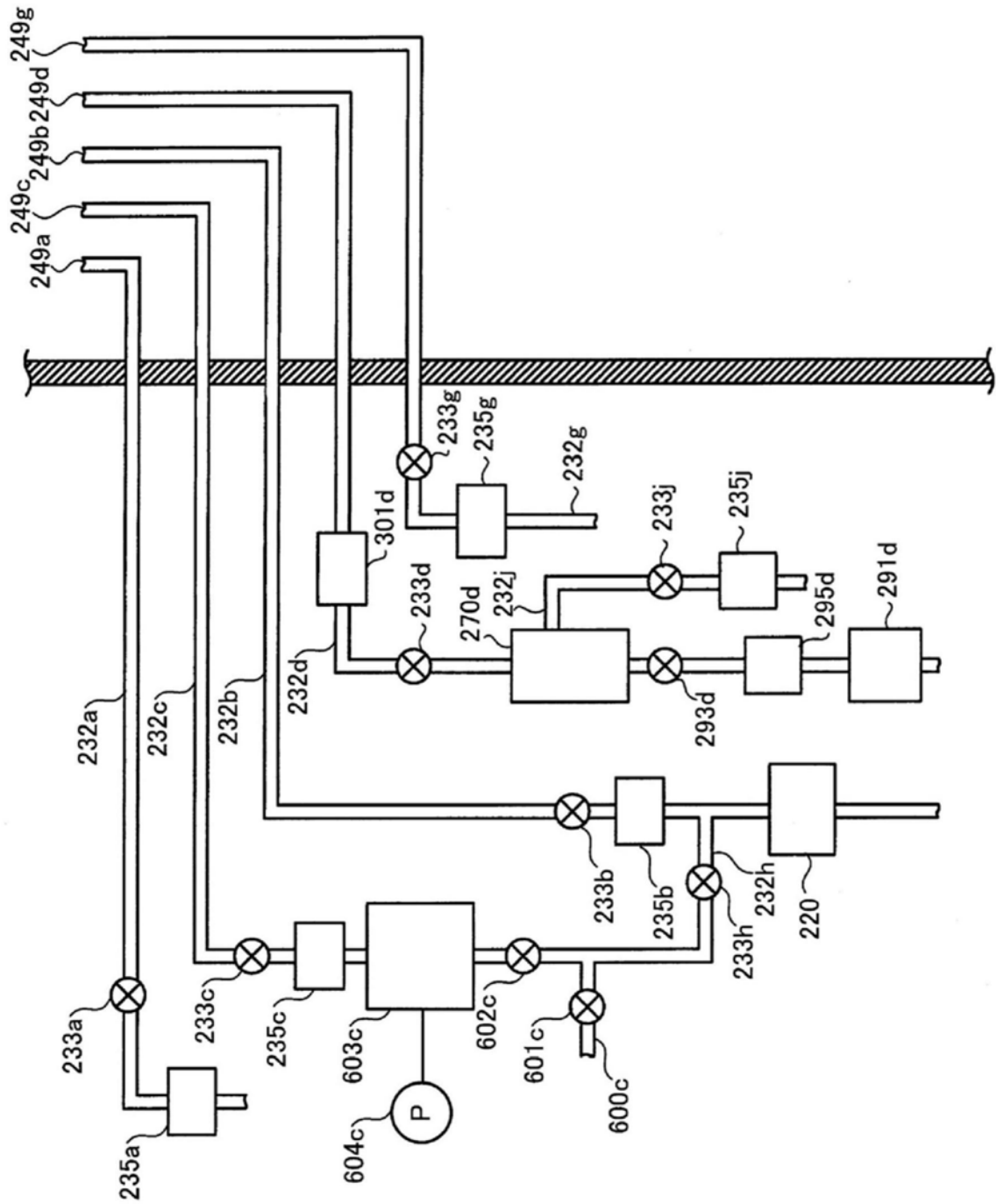


图3

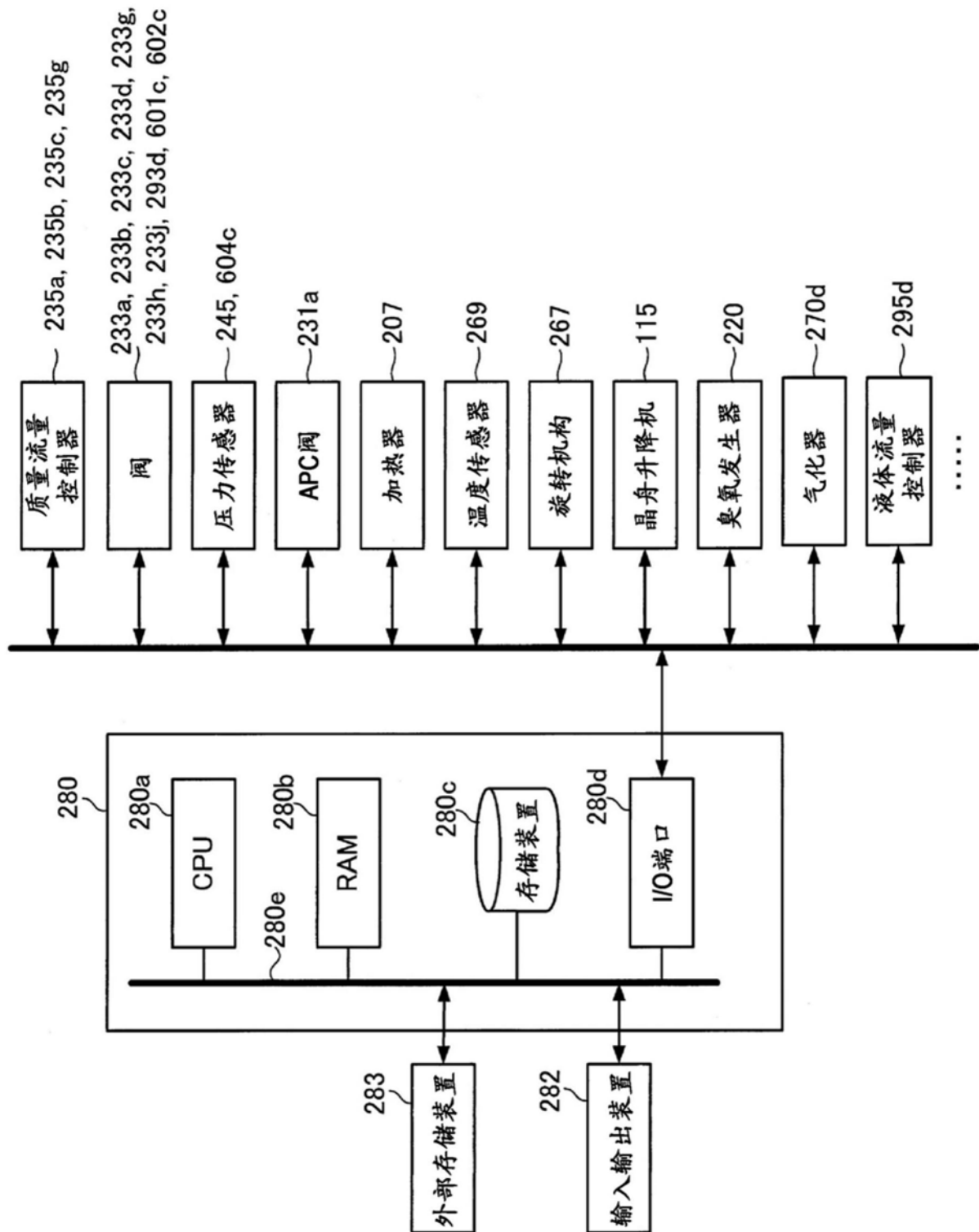


图4

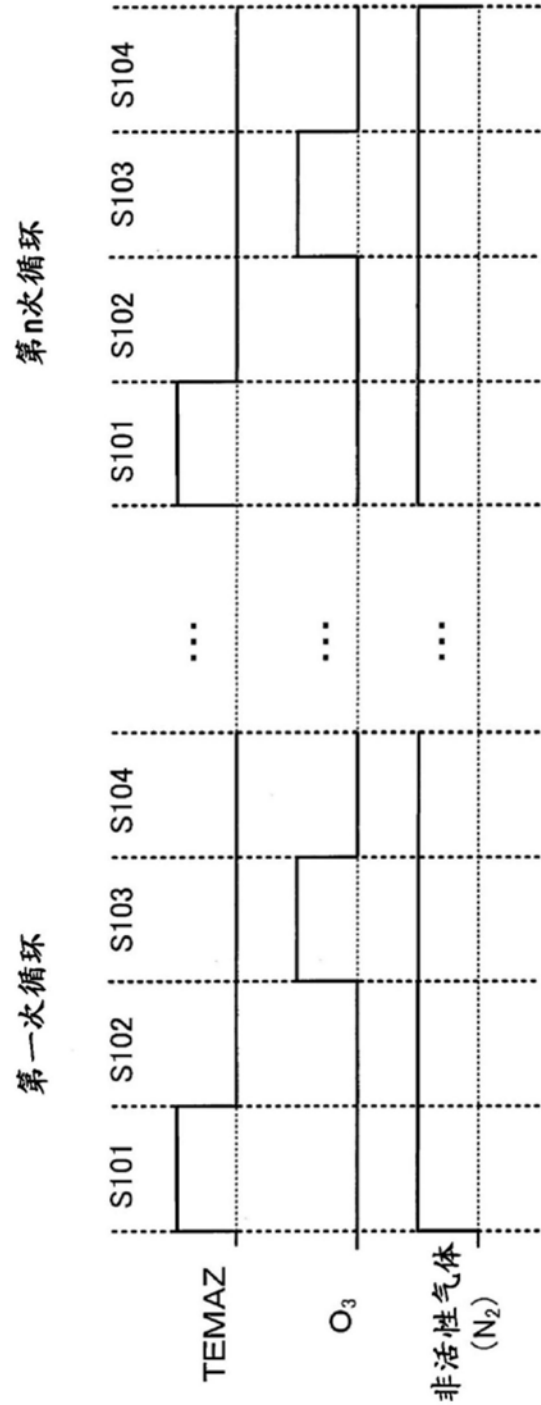


图5

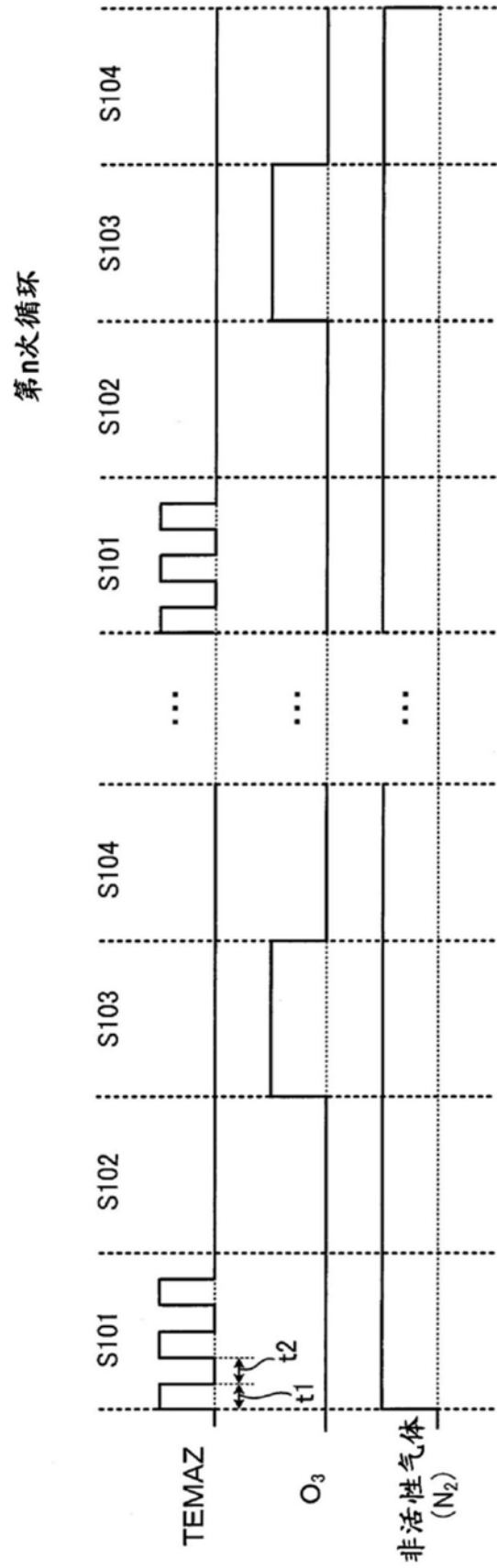


图6

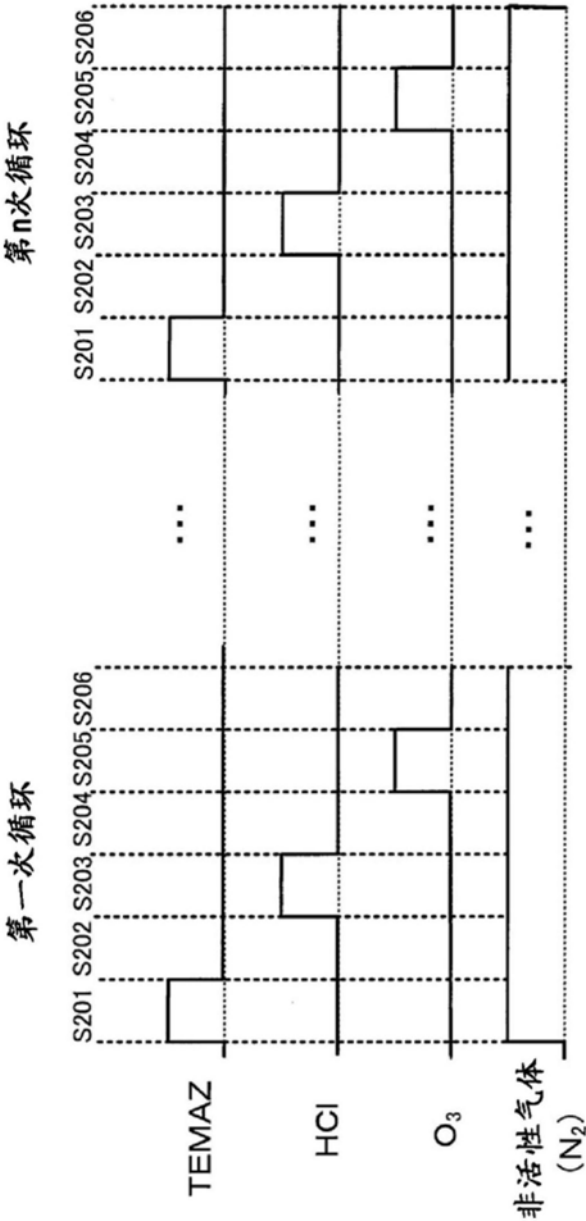


图7

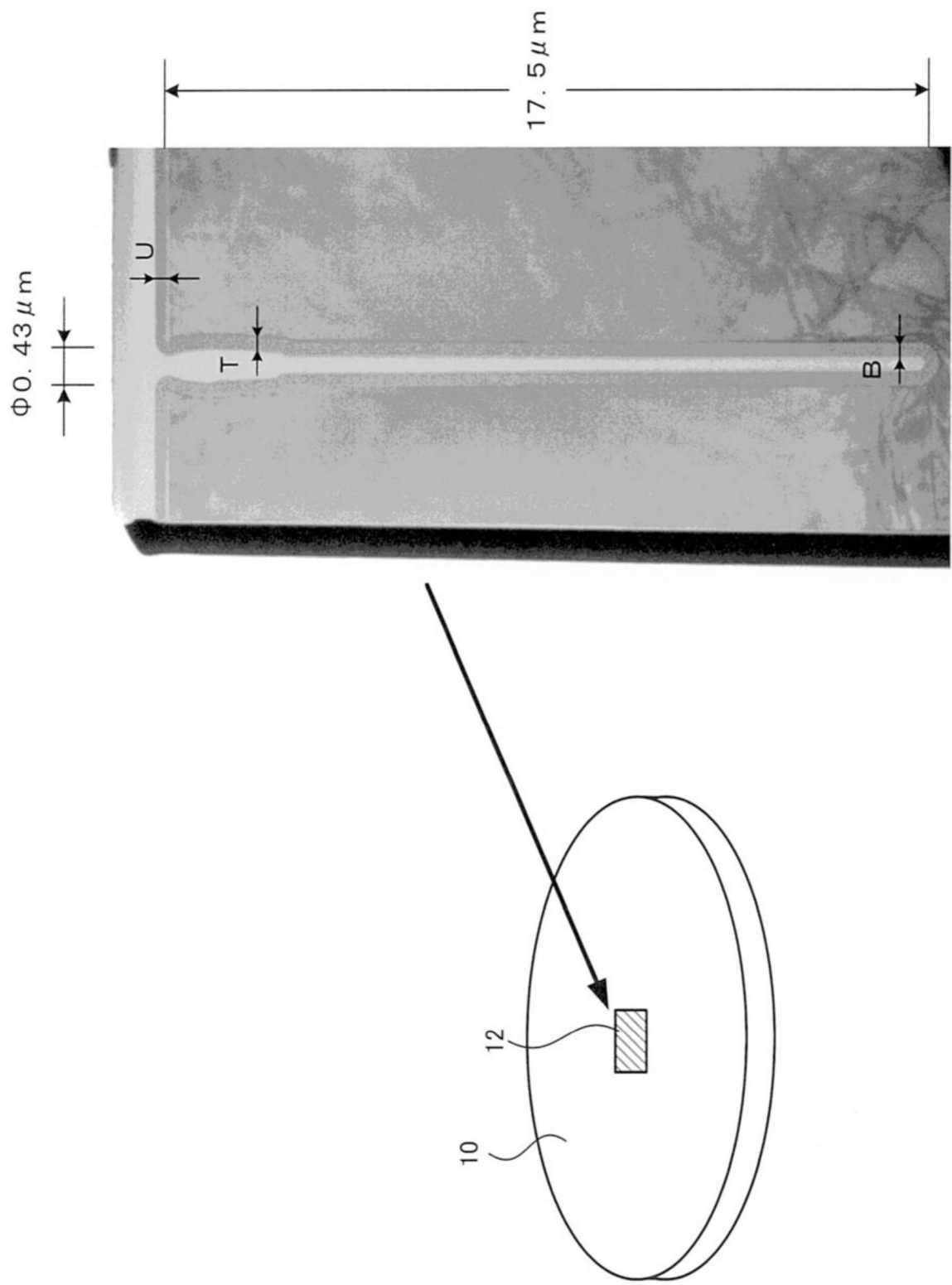


图8

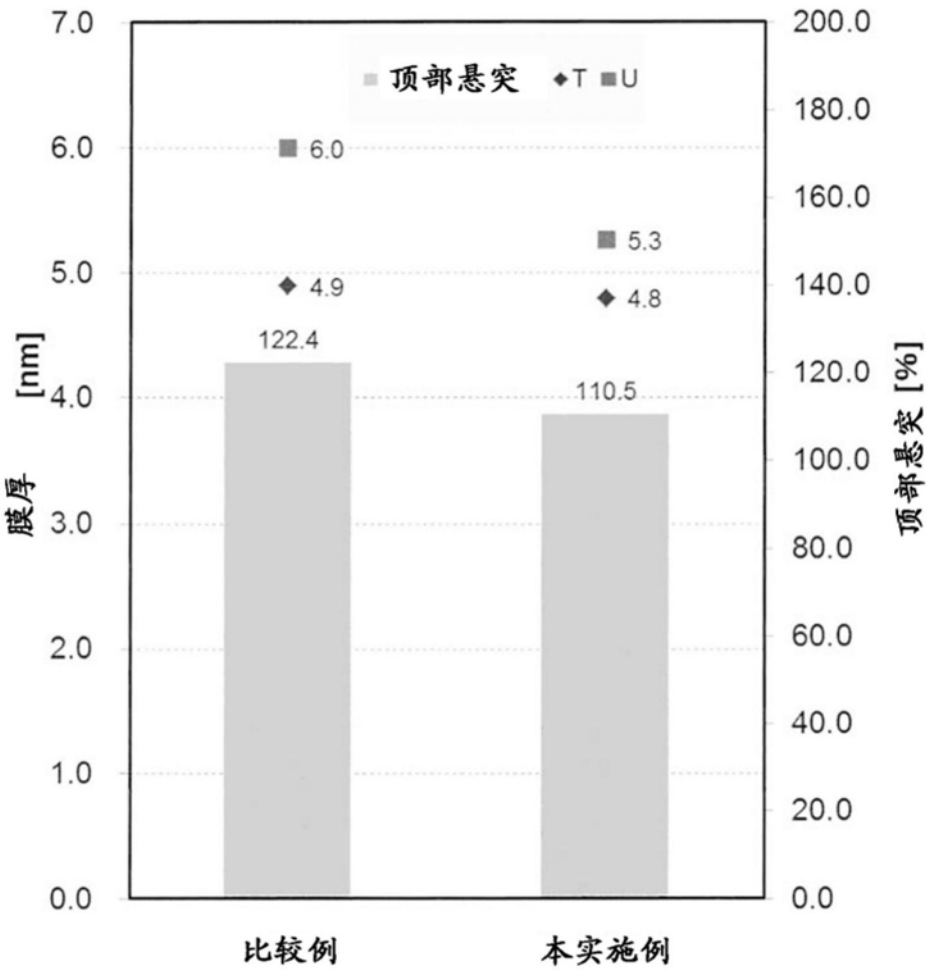


图9



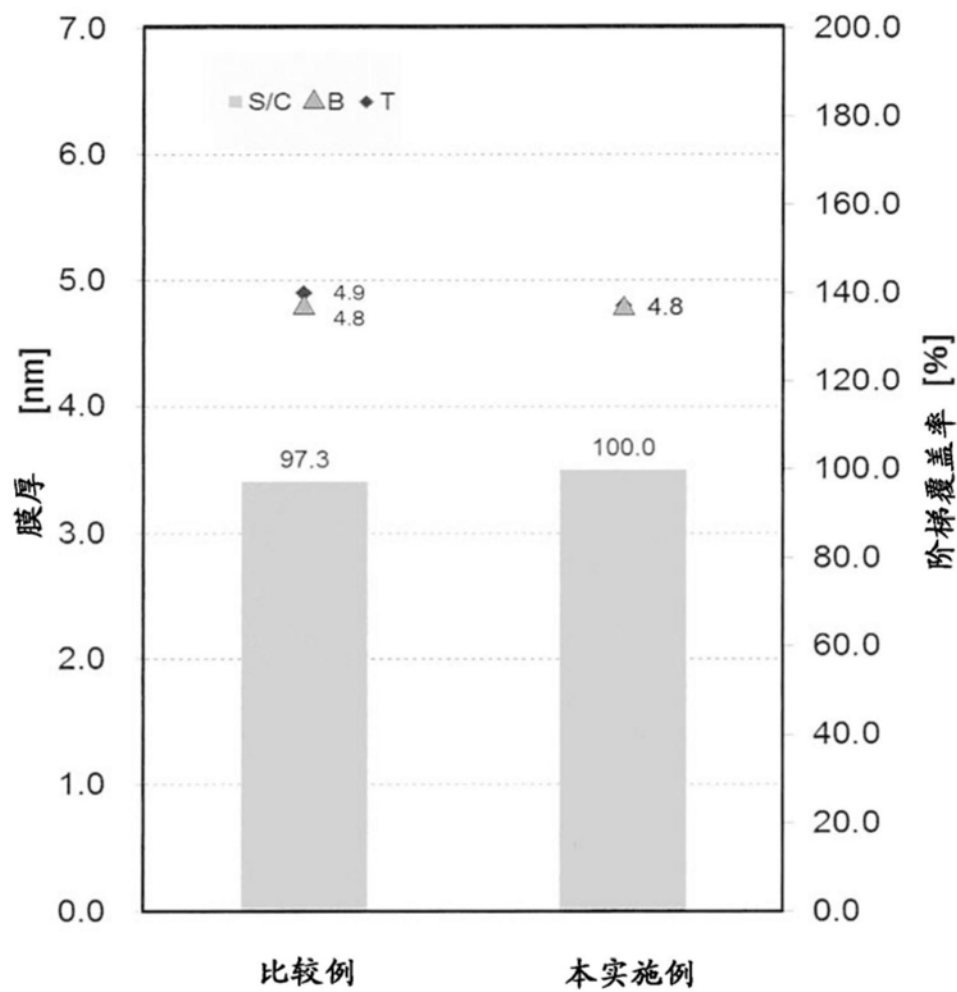


图10