



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101772590 A

(43) 申请公布日 2010. 07. 07

(21) 申请号 200880100433. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 09. 22

C23C 16/448 (2006. 01)

H01L 21/31 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2007-255059 2007. 09. 28 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 01. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/067118 2008. 09. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02009/041397 JA 2009. 04. 02

(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 原正道 五味淳 前川伸次

山本薰 多贺敏

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 李伟 舒艳君

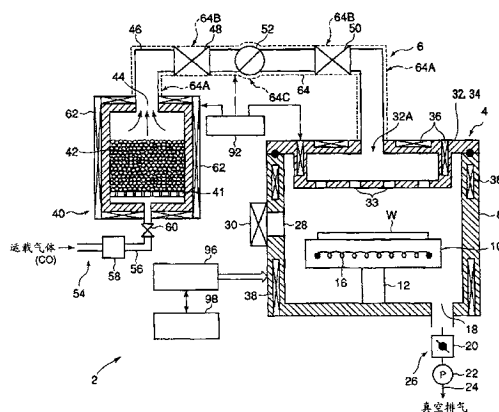
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 3 页

(54) 发明名称

原料气体的供给系统以及成膜装置

(57) 摘要

原料气体供给系统 (6), 对成为减压环境的气体使用系统 (2) 供给原料气体。系统具有: 存留液体原料或者固体原料的原料罐 (40)、一端与原料罐连接而另一端与气体使用系统连接的原料通路 (46)、向原料罐内供给运载气体的运载气体供给机构 (54)、在原料通路的中途设置的开闭阀 (48, 50)、加热原料通路以及开闭阀的加热器 (64)、控制加热器的温度控制部 (92)。原料通路以及上述开闭阀使用具有良好导热性的金属材料形成。



1. 一种原料气体的供给系统,对成为减压环境的气体使用系统供给原料气体,其特征在于,

具备:

存留液体原料或者固体原料的原料罐;

一端与上述原料罐连接、另一端与上述气体使用系统连接的原料通路;

与上述原料罐连接、边进行流量控制边向上述原料罐内供给运载气体的运载气体供给机构;

在上述原料通路的中途设置的开闭阀;

加热上述原料通路以及上述开闭阀的加热器;

控制上述加热器的温度控制部,

上述原料通路以及上述开闭阀分别利用具有良好的导热性的金属材料来形成。

2. 根据权利要求1所述的原料气体的供给系统,其特征在于,多个上述开闭阀设置在上述原料通路的中途。

3. 根据权利要求1所述的原料气体的供给系统,其特征在于,在上述原料通路设有测定上述原料气体的流量的流量计。

4. 根据权利要求1所述的原料气体的供给系统,其特征在于,上述开闭阀具有:

形成有从气体入口到气体出口通过阀口延伸的气体流动区域的阀箱;

以可就位于划定上述阀口的阀座上的方式设置的阀体;

与上述阀体连接的阀棒;

使上述阀棒移动的促动器;

在容许上述阀棒的移动的同时,为了将上述阀棒从上述阀箱内的原料气体的上述流动区域区划开而以覆盖上述阀棒的方式可伸缩地设置的波纹管,

至少上述阀箱以及上述阀体由上述具有良好导热性的金属材料形成。

5. 根据权利要求1所述的原料气体的供给系统,其特征在于,上述加热器由棒状加热器或者面状加热器构成。

6. 根据权利要求1所述的原料气体的供给系统,其特征在于,上述液体原料或者固体原料,在温度低于其分解温度并且蒸汽压力为133Pa以下的条件下使用。

7. 根据权利要求1所述的原料气体的供给系统,其特征在于,上述原料通路的内径为19.05mm以上。

8. 根据权利要求1所述的原料气体的供给系统,其特征在于,上述具有良好导热性的金属材料是从铝、铝合金、铜以及铜合金构成的组中选择出来的一个以上的金属材料。

9. 根据权利要求1所述的原料气体的供给系统,其特征在于,上述液体原料或者固体原料,从由 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 TaCl_5 、TAIMATA(注册商标)以及TBTDET(注册商标)构成的组中选择出来的一个原料。

10. 根据权利要求1所述的原料气体的供给系统,其特征在于,上述气体使用系统是对被处理体形成薄膜的成膜装置主体。

11. 一种成膜装置,用于对被处理体实施成膜处理,其特征在于,具备:

可被真空排气的处理容器;

在上述处理容器内保持上述被处理体的保持机构;

加热上述被处理体的加热机构；
向上述处理容器内导入气体的气体导入部件；
与上述气体导入部件连接的权利要求 1 所述的原料气体的供给系统。

原料气体的供给系统以及成膜装置

技术领域

[0001] 本发明涉及在半导体晶片等被处理体的表面形成薄膜的成膜装置以及向其供给原料气体的供给系统,特别是涉及对将蒸汽压力低且不易蒸发的原料汽化来供给有用的半导体器件用的原料气体的供给系统以及成膜装置。

背景技术

[0002] 一般地,在制造半导体器件时,为了制造所期望的器件,要在半导体晶片上反复进行成膜处理和图案蚀刻处理等各种处理。如今,按照对半导体器件的更高集成化以及高细微化的要求,线幅和孔径都愈加微细化。对于配线材料和嵌入材料,根据各种尺寸的微细化,产生将电阻进一步降低的必要。因此,存在使用电阻非常小且廉价的铜和钨的趋势(例如,JP2000-77365A、JP2000-178734A)。使用铜作为配线材料和嵌入材料时,考虑与其下层的贴合性和金属的散热抑制效果等,一般使用钽金属(Ta)和氮化钽膜(TaN)等作为阻挡层。另一方面,使用钨作为配线材料和嵌入材料时,考虑与其下层的贴合性和金属的散热抑制效果等,一般使用钛膜(Ti)和氮化钛膜(TiN)等作为阻挡层。

[0003] 上述的Ta膜Ti膜或者包含这些金属的膜例如以如下方式形成。首先,例如在存留固体原料的原料罐内进行加热来使上述固体原料升华,形成含有上述金属的原料气体。将所得的原料气体经由从原料罐延伸的配管向成膜装置的处理容器内导入。然后,在通过例如CVD(Chemical Vapor Deposition:化学气相沉积)法使上述薄膜堆积到半导体晶片等的表面上,由此可以对上述膜成膜。此外,在原料是液体的情况下,也可以通过进行发泡等生成原料气体,将所生成的原料气体与运载气体一起流入成膜装置。

[0004] 另外,上述的包含金属的原料气体的蒸汽压力比较低。因此,利用加热促进蒸发,来形成原料气体。此外,所形成的原料气体,例如存在由不锈钢制成的配管内流动期间冷却而再固化的可能性。为了防止该再固化,根据其形状将干式加热器、带状加热器、覆套式电阻加热器、硅橡胶加热器等各种加热器安装在上述配管上。该加热器加热配管整体以及在该配管上设置的各种部件。

[0005] 但是,最近,提出了取代上述的Ti、Ta金属,使用特性更好的金属例如Ru(钌)的方案。以该钌为代表的金属膜是不仅具有作为阻挡层的良好特性,在进行Cu电镀处理时还兼具作为其晶种(seed)膜的功能的很有用的金属膜。

[0006] 含有该Ru金属的原料气体一般通过加热由 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 构成的在室温下为固体(粉末)的原料而使其升华来形成。所形成的含有Ru金属的原料气体通过运载气体被流动到成膜装置,并被导入处理容器内。含有该Ru金属的原料气体,与上述的Ti原料气体和Ta原料气体相比较,蒸汽压力相当低。即,含有Ru金属的原料气体,与上述的Ti原料气体和Ta原料气体相比较,具有不易蒸发的特性。因此,在以上述配管和配管的中途设置的开闭阀所代表的各种部件上充足地设置有加热器。通过利用加热器对在上述配管和配管的中途设置的部件整体地进行加热,原料气体在中途不会再固化。

[0007] 但是,如前所述,上述配管和开闭阀,使用导热率较低的材料例如不锈钢等材料形

成。因此,在加热器与配管和各种部件之间的接触不充分的情况下,或者在加热器的设置分布不均匀的情况下,热传导会变得不充分而可能发生温度分布不均。此时,特别是在温度低的部分,原料气体会再固化或者再液化(对液体原料适用了起泡的情况下)。因此,无法向处理容器内供给充足量的原料气体。进而,固形物附着在配管内,该附着的固形物也会变为产生颗粒的原因。

发明内容

[0008] 本发明着眼于上述的问题点,是为了有效解决上述问题点而发明的技术方案。本发明的目的在于,提供一种原料气体的供给系统以及成膜装置,能够防止在原料气体的流路中途产生低温部分,进而能够抑制原料气体再固化或者再液化。

[0009] 本发明的原料气体的供给系统,对成为减压环境的气体使用系统供给原料气体,其特征在于,具备:存留液体原料或者固体原料的原料罐;一端与上述原料罐连接、另一端与上述气体使用系统连接的原料通路;与上述原料罐连接、边进行流量控制边向上述原料罐内供给运载气体的运载气体供给机构;在上述原料通路的中途设置的开闭阀;加热上述原料通路以及上述开闭阀的加热器;控制上述加热器的温度控制部,上述原料通路以及上述开闭阀分别利用具有良好的导热性的金属材料来形成。

[0010] 根据本发明,使用导热性良好的金属材料来构成从原料罐到气体使用系统的原料通路、和在原料通路上设置的开闭阀。因此,能够防止在原料气体的流路中途产生低温部分,由此能够抑制原料气体再固化或者再液化。因此,能够在高度维持成膜处理的再现性的同时,抑制颗粒的产生。

[0011] 在本发明的原料气体的供给系统中,也可以将多个上述开闭阀设置在上述原料通路的中途。

[0012] 此外,在本发明的原料气体的供给系统中,也可以在上述原料通路上设有测定上述原料气体的流量的流量计。

[0013] 进而,在本发明的原料气体的供给系统中,也可以是上述开闭阀具有:形成有从气体入口到气体出口通过阀口延伸的气体流动区域的阀箱;以可就位于划定上述阀口的阀座上的方式地设置的阀体;与上述阀体连接的阀棒;使上述阀棒移动的促动器;在容许上述阀棒的移动的同时,为了将上述阀棒从上述阀箱内的原料气体的上述流动区域区划开而以覆盖上述阀棒的方式可伸缩地设置的波纹管;至少上述阀箱以及上述阀体由上述具有良好导热性的金属材料形成。

[0014] 进而,在本发明的原料气体的供给系统中,上述加热器也可以由棒状加热器或者面状加热器构成。

[0015] 进而,在本发明的原料气体的供给系统中,上述液体原料或者固体原料,也可以在温度低于其分解温度并且蒸汽压力为 133Pa(1Torr) 以下的条件下使用。

[0016] 进而,在本发明的原料气体的供给系统中,上述原料通路的内径也可以为 19.05mm(3/4 英寸) 以上。

[0017] 进而,在本发明的原料气体的供给系统中,上述具有良好导热性的金属材料也可以是从铝、铝合金、铜以及铜合金构成的组中选择出来的一个以上的金属材料。

[0018] 进而,在本发明的原料气体的供给系统中,上述液体原料或者固体原料,也可以是

从由 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 TaCl_5 、TAIMATA(注册商标)以及 TBTDET(注册商标)构成的组中选择出来的一个原料。

[0019] 进而,在本发明的原料气体的供给系统中,上述气体使用系统也可以是对被处理体形成薄膜的成膜装置主体。

[0020] 本发明的成膜装置,对被处理体实施成膜处理,其特征在于,具备可被真空排气的处理容器;在上述处理容器内保持上述被处理体的保持机构;加热上述被处理体的加热机构;向上述处理容器内导入气体的气体导入部件;是上述的本发明的原料气体的供给系统中的任一个且与上述气体导入部件连接的原料气体的供给系统。

[0021] 利用本发明的原料气体的供给系统以及成膜装置可以发挥如下优异的作用效果。使用具有良好的导热性的金属材料来构成从原料罐到气体使用系统的原料通路和在原料通路上设置的开闭阀。因此,能够防止在原料气体的流路中途产生低温部分,由此能够抑制原料气体再固化或者再液化。因此,能够在高度维持成膜处理的再现性的同时,抑制颗粒的产生。

附图说明

[0022] 图 1 是示意地表示具有本发明的一实施方式的原料气体的供给系统的成膜装置的构成的图。

[0023] 图 2 是表示在原料气体的供给系统使用的开闭阀的构成的一个例子的纵剖图。

[0024] 图 3 是表示成膜用的主要原料的温度与蒸汽压力的关系的曲线图。

[0025] 图 4 是表示在本实施方式使用的原料通路的内径与原料气体的供给量(计算值)的关系的曲线图。

[0026] 图 5 是表示起泡用的原料罐的构成的一个例子的图。

具体实施方式

[0027] 以下,参照附图说明本发明的原料气体的供给系统以及成膜装置的优选实施方式。图 1 是表示具有原料气体的供给系统的成膜装置的示意构成图。图 2 是表示在原料气体的供给系统中使用的开闭阀的一个例子的剖面构成图。在以下说明的实施方式中,对通过将 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 用作固体原料,并将 CO (一氧化碳)用作运载气体,而在作为被处理体的半导体晶片 W 上成膜 Ru 金属膜的例子进行说明。

[0028] 如图 1 所示,本实施方式的成膜装置 2,作为主要的构成要素,具有:对作为被处理体的半导体晶片 W 实际地实施成膜处理的作为气体使用系统的成膜装置主体 4;对该成膜装置主体 4 供给原料气体的原料气体供给系统 6。

[0029] 首先,针对上述成膜装置主体 4 进行说明。该成膜装置主体 4 具有例如由铝合金等构成的筒体状的处理容器 8。在该处理容器 8 内,设有保持作为被处理体的半导体晶片 W 的保持机构 10。具体来说,该保持机构 10 具有从容器底部由支柱 12 立起的圆板状的承载台 14,在该承载台 14 上放置有晶片 W 。此外,在该承载台 14 内设有例如由钨丝等构成的加热机构 16。加热机构 16 以能够加热在承载台 14 上被支承的晶片 W 的方式构成。另外,作为加热单元 16 不限于钨丝等,也可以使用例如加热灯。

[0030] 在该处理容器 8 的底部,设有排气口 18。在排气口 18 连接着真空排气系统 26,该

真空排气系统 26 具有依次设置着压力调整阀 20 以及真空泵 22 的排气通路 24。真空排气系统 26 构成为,能够在处理容器 8 内进行抽真空,并将该处理容器 8 内维持成规定的减压环境。在处理容器 8 的侧壁形成有搬入搬出晶片 W 的开口 28。在开口 28 设有用于气密地开闭开口 28 的闸阀 30。

[0031] 在处理容器 8 的顶部,设有例如作为喷头 32 构成的气体导入部件 34。在气体导入部件 34 的下表面形成有气体喷射孔 33。可经由这种气体导入部件 34,将必要的气体向处理容器 8 内供给。在该喷头 32 的气体入口 32A,连接着上述的原料气体的供给系统 6、存在其他必要气体时的其他气体的供给系统。也存在根据所使用的气体的种类,在该喷头 32 内混合了原料气体和其他气体的情况。此外,还存在原料气体和其他气体分别被导入喷头 32 内,并分别流动而在处理容器 8 内混合的情况。另外,虽然使用喷头 32 作为气体导入部件 34,但是也可以使用单纯的喷嘴等来替代其。

[0032] 此外,在上述喷头 32 以及处理容器 8 的侧壁上分别设有容器侧加热器 36、38。通过容器侧加热器 36、38,喷头 32 以及处理容器 8 的侧壁能够分别维持在规定的温度。

[0033] 接着,针对上述原料气体的供给系统 6 进行说明。首先,原料气体的供给系统 6 具有存留固体原料或者液体原料的原料罐 40。在本实施方式中,在原料罐 40 内储存有固体原料 42。作为固体原料 42,如前所述那样使用 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 。固体原料 42 由于蒸汽压力非常低,因此具有不易蒸发的特性。另外,也可以使用通过起泡等形成原料气体的液体原料来替代上述固体原料 42。

[0034] 设置有原料通路 46,其一端与设置在原料罐 40 的顶部的气体出口 44 连接,而另一端与成膜装置主体 4 的喷头 32 的气体入口 32A 连接。通过原料通路 46,在原料罐 40 产生的原料气体被供给到成膜装置主体 4。在原料通路 46 的中途设置多个开闭阀 48、50 以及配置在两开闭阀 48、50 之间的流量计 52。流量计 52 能够测定在原料通路 46 内流动的原料气体的流量。这样设置两个开闭阀 48、50 的理由是为了使该原料气体的供给系统 6 的维护作业容易进行。但是,并不限于这种构成,也可以在原料通路 46 上仅设置一个开闭阀,或者在原料通路 46 上不设置流量计 52。

[0035] 此外,在上述原料罐 40 设有运载气体供给机构 54,该运载气体供给机构 54 向该原料罐 40 供给被流量控制的运载气体。具体来说,该运载气体供给机构 54 具有用于向上述原料罐 40 供给运载气体的运载气体管 56。运载气体管 56 连接于原料罐 40 的下表面侧。在运载气体管 56 的中途依次设置有质量流量控制器 (mass flow controller) 那样的流量控制器 58 和运载气体开闭阀 60。其结果,可以对运载气体边进行流量控制边将其向原料罐 40 内供给,通过加热固体原料 42 来使固体原料 42 气化,由此形成原料气体。此外,在原料罐 40 的内部设置有运载气体管 56 侧的附近设置有多孔板 41。固体原料 42 被保持在多孔板 41 上。然后,从运载气体管 56 供给的运载气体能够经由在多孔板 41 形成的孔部均匀地被供给到原料罐 40 内。

[0036] 在原料罐 40 上设有用于加热原料罐 40 的罐加热机构 62。罐加热机构 62 以整体覆盖原料罐 40 的方式构成,由此促进了固体原料 42 的气化。另外,使用了罐加热机构 62 的固体原料 42 的加热温度,被设定为不到该原料的分解温度的温度。

[0037] 此外,在原料通路 46、两开闭阀 48、50 以及流量计 52,设有加热原料通路 46、两开闭阀 48、50 以及流量计 52 的加热器 64。通过使用加热器 64 加热原料通路 46、两开闭阀

48、50 以及流量计 52,而防止原料气体再固化。在图 1 所示的例子中,在原料通路 46 上设有通路用加热器 64A,在两开闭阀 48、50 上设有阀用加热器 64B,在流量计 52 上设有流量计用加热器 64C。

[0038] 作为加热器 64(64A ~ 64C) 可以使用带加热器、覆套式电阻加热器、硅橡胶加热器那样的面状加热器、或者筒形加热器那样的棒状加热器,并且形状可以是任意的。

[0039] 作为本发明的一个特征,原料通路 46 以及两开闭阀 48、50 分别使用具有良好的导热性的金属材料形成。另外,优选流量计也使用具有良好的导热性的金属材料形成。具体来说,作为导热性好的金属材料,在本实施方式中,使用铝合金。即,原料通路 46,其整体由铝形成。此外,原料通路 46 的内径设定为 19.05mm(3/4 英寸)以上,使原料气体流动的流导尽可能地变大。另外,如果原料通路 46 的内径小于 19.05mm(3/4 英寸),则流导会变得过小。其结果,无法利用原料通路 46 以充足的量供给蒸汽压力低的原料气体。

[0040] 在本实施方式中,两开闭阀 48、50 也用铝形成。两开闭阀 48、50 都是形成为相同的构造。因此,在此作为代表以一方的开闭阀 48 为例,对开闭阀 48、50 的概略构成,参照图 2 进行说明。

[0041] 如图 2 所示,该开闭阀 48 具备作为具有上述的良好导热性的金属材料的铝制的阀箱 66。在该阀箱 66 内形成有工作空间 68。与该工作空间 68 连通地形成有气体入口 70 和气体出口 72。即,以包含工作空间 68 的方式,从气体入口 70 延伸到气体出口 72 的原料气体的流动区域(原料气体流路)69 被形成于阀箱 66。原料通路 46 的上游侧经由 O 型密封圈等密封部件 74 而气密地连接到该气体入口 70,同样地,原料通路 46 的下游侧经由 O 型密封圈等密封部件 76 而气密地连接到气体出口 72。

[0042] 然后,以面朝工作空间 68 的方式,形成借助阀座 78 划分成环状的阀口 80。阀口与上述气体出口 72 连通。即,原料气体的流动区域(流路)69 通过阀口 80 而在阀箱 66 内延伸。在阀口 80 的工作空间 68 侧,设有可就位于阀座 78 上地构成的大致圆板状的阀体 82。在阀体 82 上连接有阀棒 84。阀棒 84 的基部与促动器 86 连接。促动器 86 构成为能够使阀体 82 向开方向以及闭方向移动。通过被促动器 86 驱动的阀体 82 的移动可以进行阀口 80 的开动作以及闭动作。

[0043] 在阀棒 84 的周围设有可伸缩的波纹管 88。波纹管 88 以围绕阀棒 84 的方式覆盖。这种波纹管 88,容许阀棒 84 的移动,同时将阀棒 84 从该阀箱 84 内的原料气体的流动区域 69 中区划开。就是说,阀棒 84 通过波纹管 88 从原料气体的流动区域 69 被隔断。

[0044] 阀体 78 也由热导电性良好的金属材料(本实施方式中由铝)形成。优选,波纹管 88 以及/或者阀棒 84 也由热导电性良好的金属材料(本实施方式中由铝)形成。当然,在要求波纹管具有足够的强度的情况下,也可以将波纹管 88 用不锈钢形成。

[0045] 如上所述,在本实施方式中,设置有以大致覆盖阀箱 66 的周围的方式形成为面状的阀用加热器 64B。另外,也可以将面状的阀用加热器 64B 以仅覆盖阀箱 66 的表面的一部分的方式设置。此外,作为阀用加热器 64B,也可以使用筒形加热器那样的棒状加热器来替代面状的加热单元。在使用棒状的阀用加热器 64B 时,阀箱 66 用具有良好的导热性的金属材料形成,因此,也可以将一个或者多个棒状阀用加热器 64B 埋入阀箱 66 的适当的地方地设置。

[0046] 同样地,对于原料通路 46,也将面状的通路用加热器 64A 设置在原料通路 46 的表

面整个面上。此外,也可以在原料通路 46 的长度方向上空开适当的间隔,将通路用加热器 64A 设置在原料通路 46。此外,可以将筒形加热器那样的棒状加热器作为通路用加热器 64A 使用。在使用棒状的通路用加热器 64A 的情况下,也可以在原料通路 46 的整个面上埋入通路用加热器 64A。或者,也可以空开适当的间隔地将通路用加热器 64A 埋入原料通路 46。

[0047] 如图 2 所示,在阀箱 66 的一部分设有例如由热电偶构成的温度测定器 90。使用温度测定器 90 可以测定阀箱 66 的温度。另外,在本实施方式中,虽未图示,但是原料罐 40、原料通路 46、流量计 52 以及处理容器 8 上也设置有温度测定器。此外,流量计 52,如例如 JP2004-109111A 等公开的那样,可以使用设置旁路管和在旁路管迂回布置的传感器管,基于在传感器管流动的原料气体的热移动来测量原料气体的流量的模式的流量计。在采用这种构成的情况下,作为流量计 52 的框体、旁路管以及传感器管,可以使用上述的导热性良好的金属材料、例如铝。

[0048] 参照图 1,各温度测定器 90 与温度控制部 92 连接。温度控制部 92 构成为:基于各温度测定器 90 的测定值,对各加热单元、例如罐加热机构 62、通路用加热器 64A、阀用加热器 64B、流量计用加热器 64C 以及容器侧加热器等的温度分别单独地控制。

[0049] 包含该原料气体的供给系统 6 以及成膜装置主体 4 的成膜装置 2 的整体的工作,例如运载气体的供给的开始、停止、流量设定、各加热单元的设定温度的指示等,根据例如来自计算机构成的装置控制部 96 的指令来被控制。使成膜装置 2 工作所必要的程序存储在存储介质 98 中。作为该存储介质 98,也可以由 ROM、RAM 等存储器、硬盘、CD-ROM 那样的盘状记录介质、其他公知的记录介质构成。

[0050] 接着,针对以上构成的成膜装置 2 的动作进行说明。如图 1 所示,在成膜装置 2 的成膜装置主体 4 中,真空排气系统 26 的真空泵 22 持续地被驱动。其结果,处理容器 8 内被抽真空,处理容器 8 内的压力被维持成规定的压力。此外,在承载台 14 上放置的半导体晶片 W 通过加热单元 16 被维持在规定的温度。进而,处理容器 8 的侧壁以及喷头 32 也分别通过容器侧加热器 36、38 被维持在规定的温度。

[0051] 此外,原料气体的供给系统 6 通过罐加热单元 62 和加热器 64 (64A ~ 64C) 预先被加热到规定的温度。然后,当成膜处理开始后,在原料气体的供给系统 6 中,运载气体经由运载气体供给机构 54 的运载气体管 56 向原料罐 40 内边被流量控制边被供给。在原料罐 40 内存留的固体原料 42 被加热而气化,由此产生原料气体。

[0052] 产生的原料气体,与运载气体一起在原料通路 46 内朝向下游侧流去。该原料气体,通过上游侧的开闭阀 48 在流量计 52 内流动。然后,利用流量计 52 监视原料气体的流量。其后,原料气体,在通过了下游侧开闭阀 50 之后,经由喷头 32 向成为减压环境的处理容器 8 内导入。在处理容器 8 内,利用例如 CVD 法在晶片 W 上使 Ru 金属的薄膜成膜。

[0053] 上述那样地作为固体原料 42 的 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$,是蒸汽压力非常低且不易蒸发的原料。此外,如果在原料气体的输送路径的中途还稍微存在温度低的部分,则存在其低温部分原料气体会再固化(或者在液体原料的情况下再液化)的可能性。另外,在现有的原料气体的供给系统中,原料通路和开闭阀的多个部分用导热性差的不锈钢构成。即使在原料通路和开闭阀上设置了加热器,也会存在在加热器的设置上产生疏密,或者局部无法设置加热器的部位。在这种情况下,在原料通路和开闭阀的温度分布上会产生不均匀,从而设定均匀性高的温度分布很困难。其结果,在现有的原料气体的供给系统中,如上所述地产生在温度

低的部分原料气体会再固化（或者再液化）的缺陷。

[0054] 相对于此,根据本实施方式,如上所述原料通路 46、两开闭阀 48、50 以及在必要时流量计 52,分别使用导热性良好的金属材料、例如铝而构成。因此,上述的温度分布的不均匀性被解除,从而能够获得高均匀性的温度分布。具体来说,由于例如在阀箱 66 的一部分仅设置棒状的筒状加热器来作为阀用加热器 64B,阀箱 66 和阀体 82 用具有良好的导热性的金属材料构成,因此来自上述筒状加热器的热高效地传递到开闭阀 48、50 的全体,可以有效地使开闭阀 48、50 内的温度分布均匀化。

[0055] 因此,可以防止在原料气体在原料通路 46 内流下的途中,原料气体会再固化（或者再液化）。因此可以在高度维持成膜处理的再现性的同时,抑制颗粒的产生。另外,通过原料罐 40 以及原料通路 46 的全部路径,加热温度被设定为作为固体原料 42 的 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 不热分解的温度范围,并且,设定为在该温度范围中能够获得充足的原料气体。

[0056] 另外,为了使蒸汽压力低的原料气体多蒸发,优选使处理容器 8 (原料罐 40) 内的压力尽量下降,并且在固体原料 42 不热分解的范围内尽量提高固体原料 42 的温度。在实际的装置例中,设定为:上述处理容器 8 内的工艺压力为 0.1Torr(13.3Pa) 左右,晶片温度 $200 \sim 250^\circ\text{C}$,喷头 32 以及处理容器 8 的侧壁的温度分别为 $75 \sim 80^\circ\text{C}$ 左右。

[0057] 此外,原料罐 40、原料通路 46、两开闭阀 48、50 以及流量计 52 分别均一地被设定为 80°C 。另外,作为原料的 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 的分解温度根据当时的压力而定,大致为 110°C 左右。另外,为了使原料气体不再固化（或者再液化）,必须如上所述那样从原料罐 62 到原料通路 46 的长度方向的整个区域使温度分布均匀化。此外,原料气体随着朝向下游而绝热膨胀。然后,由于该绝热膨胀,从原料气体中夺取了热量。因此,在原料气体不热分解的范围内,从原料罐 62 朝向原料通路 46 (也包含两开闭阀 48、50 以及流量计 52) 的下游侧,温度设定为依次一点点地变高。

[0058] 此外,根据增大对原料气体的流导的观点,优选原料通路 46 的整体长度尽量短。例如可以使原料通路 46 的整体长度为 $1 \sim 2\text{m}$ 左右。实际上,对使用了本实施方式的原料气体的供给系统 6 时的温度分布、和使用了具有现有的不锈钢制的原料通路的原料气体的供给系统时的温度分布进行了测定。含有开闭阀在内原料通路的长度方向上的温度分布的温度差,在现有的供给系统中达到了 7°C 左右,相对于此在本实施方式中可以缩小到 1°C 左右。这样,根据本实施方式可以理解为能够使温度分布沿原料通路 46 的长度方向大幅度地均匀化。

[0059] 在此针对成膜用的主要原料,调查了温度和蒸汽压力的关系,因此在图 3 中示出了其结果。在图 3 所示的曲线图,横轴表示温度,纵轴表示蒸汽压力。图 3 中示出了以 TBTDET (注册商标)、TAIMATA (注册商标)、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 TiCl_4 、 TaCl_5 为原料时的结果。这些原料内,在室温下变为液体的液体原料是 TBTDET 以及 TiCl_4 ,固体原料是 TAIMATA、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 以及 TaCl_5 。

[0060] 另外,TBTDET、TAIMATA,包含作为金属元素的 Ta。此外,加热是以变为各原料的分解温度以下的温度的方式进行。如根据图 3 的曲线图可清楚地理解那样,随着温度从 20°C 开始逐渐上升,各原料的蒸汽压力缓缓上升, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 与其他的原料相比较,蒸汽压力很低,可以说不易气化。例如,在 100°C 的加热状态下, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 的蒸汽压力变为 TiCl_4 的蒸汽压力的 $1/10000$ 左右,TBTDET 的蒸汽压力的 $1/10$ 左右。

[0061] 一般来说 TiCl_4 是蒸汽压力低的原料, TiCl_4 的蒸汽压力在室温下是 1Torr 左右。但是, TiCl_4 的蒸汽压力, 与图 3 所示的其他原料气体的蒸汽压力相比变得非常高。此外, 实用性上来说, 通过将以液体供给的 TiCl_4 用气化器气化, 能够获得充足量的 TiCl_4 气体。另一方面, 上述的本实施方式的原料气体的供给系统 6, 在将上述的 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 那样的蒸汽压力低的材料作为原料使用的情况下是极其有效的。但是, 将其他原料、即 TBTDET、TAIMATA、 TaCl_5 中的任一个作为原料来供给原料气体的情况下、或者曲线图中未记载但供给 $\text{W}(\text{CO})_6$ 的情况下, 也可以很好的使用上述的本实施方式中的原料气体的供给系统 6。

[0062] 各原料, 在比其分解温度低的使用温度区域被加热的同时, 在蒸汽压力优选为 133Pa(1Torr) 以下, 更优选为 13.3Pa(0.1Torr) 以下的条件下使用, 根据以下的理由, 是特别有效的。在本实施方式中, 原料气体的流量控制不使用质量流量控制器那样的流量控制器, 而依存于运载气体的流量控制和原料罐 40 的温度控制来进行。并且, 这是由于在依存于这种流量控制时, 在蒸汽压力高而大量产生原料气体的状态下, 存在原料气体的流量控制实质上变得困难的可能性。另外, 蒸汽压力的下限优选为 $133 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ($1 \times 10^{-5}\text{Torr}$) 左右。这是由于在蒸汽压力低于该值的情况下, 在合理的时间内不能获得足够的膜厚。

[0063] 进而, 调查在本实施方式中使用的原料通路 46 的内径与原料气体的供给量 (计算值) 的关系。在图 4 中示出了该调查结果。在图 4 中示出的曲线图中, 横轴表示原料通路的内径 (英寸), 纵轴表示流量 (a. u.)。另外, 1 英寸是 2.54cm。作为调查时的工艺条件, 原料罐 40 的温度是 75°C , 处理容器 8 内的压力是 0.1Torr, 运载气体 (Ar/CO) 是 10/100sccm。另外, 作为调查时的运载气体, 使用 Ar 和 CO 的混合气体。

[0064] 如图 4 所示, 由于当原料通路 46 的内径从 0.5 英寸左右起逐渐变大时, 流导也逐渐变大, 所以气体的流量也逐渐增大。但是, 从内径为 2 英寸的时候开始, 流量的增加量急剧减少而向饱和状态过渡。依据供给原料气体的过去的经验原则, 用于供给以 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 为代表的蒸汽压力极低的原料气体的原料通路 46 的内径的下限是 3/4 英寸左右。此外, 为了获得饱和量的 0.8 倍以上的原料气体, 优选将原料通路 46 的内径设定为 1.8 英寸以上。但是, 原料通路 46 的内径的上限为 4 英寸, 即使内径增大为其以上也无法期待进一步增加流量。

[0065] 另外, 在上述实施方式中, 针对由固体原料 42 形成原料气体的例子进行了说明。但是不限于此, 也可以使用液体原料, 通过使其起泡等获得原料气体, 将获得的原料气体通过运载气体送出。基于图 5 说明了这种进行起泡的原料罐的构造。图 5 是表示起泡用的原料罐的一个例子的构成图。在图 5 中, 对与图 1 所示的构成部分相同的构成部分标记同一符号, 并省略其说明。

[0066] 在原料罐 40 内存留有液体原料 102。并且, 上述运载气体管 56 贯通原料罐 40 的顶部而延伸进入原料罐 40 内。以运载气体管 56 的顶端部浸渍到在原料罐 40 内存留的液体原料 102 中的方式配置运载气体管 56。运载气体从该运载气体管 56 向原料罐 40 的液体原料 102 中边被流量控制边被供给。这样, 通过运载气体使液体原料 102 起泡, 由此形成原料气体。

[0067] 此外, 在上述实施方式中, 作为原料使用 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 为例进行了说明, 但是不限于此, 也可以将从由 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 TaCl_5 、TAIMATA (注册商标) 以及 TBTDET (注册商标) 构成的组中选择一个作为原料使用。

[0068] 进而,在上述实施方式中,以作为导热率良好的金属材料使用铝为例进行了说明,但是不限于此,也可以将从由铝、铝合金、铜以及铜合金构成的组中选择一个以上作为导热率良好的金属材料使用。进而,在上述的实施方式中,以作为运载气体使用 CO 气体为例进行了说明,但是不限于此,也可以将 Ar、He 等稀有气体、N₂ 等惰性气体作为运载气体使用。

[0069] 进而,在上述实施方式中,以成膜装置主体 4 通过热 CVD 对被处理体实施成膜处理那样地构成为例进行了说明,但是不限于此。对于使用等离子体对被处理体实施成膜处理那样地构成的装置等也可以适用本发明。进而,在上述实施方式中,以将半导体晶片作为被处理体为例进行了说明,但是不限于此,也可以对玻璃基板、LCD 基板、陶瓷基板等适用本发明。

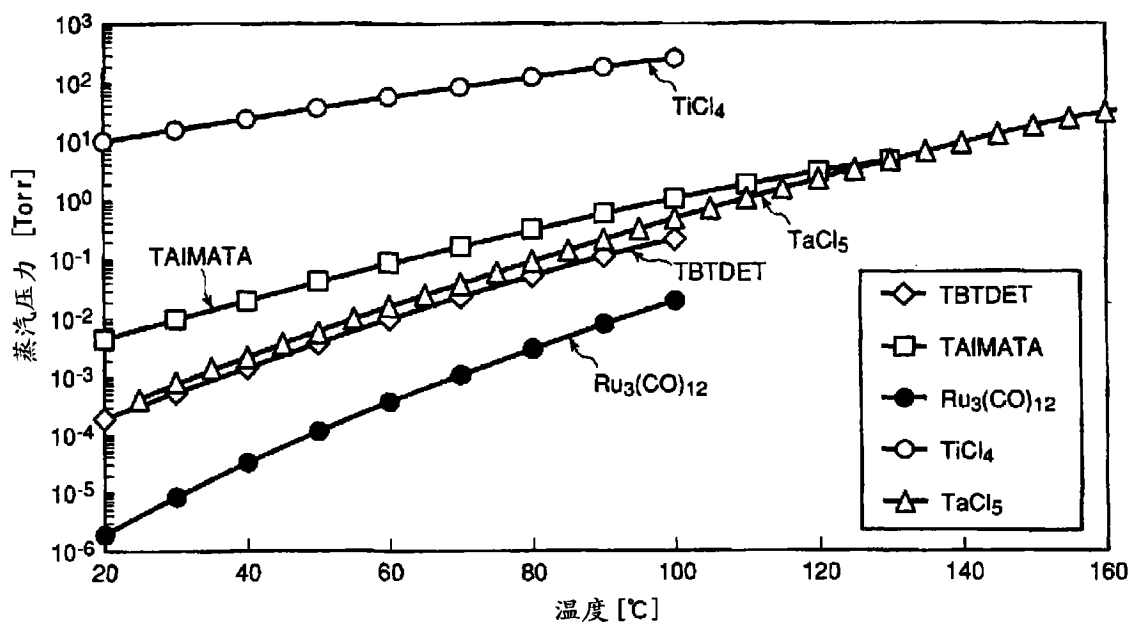


图 3

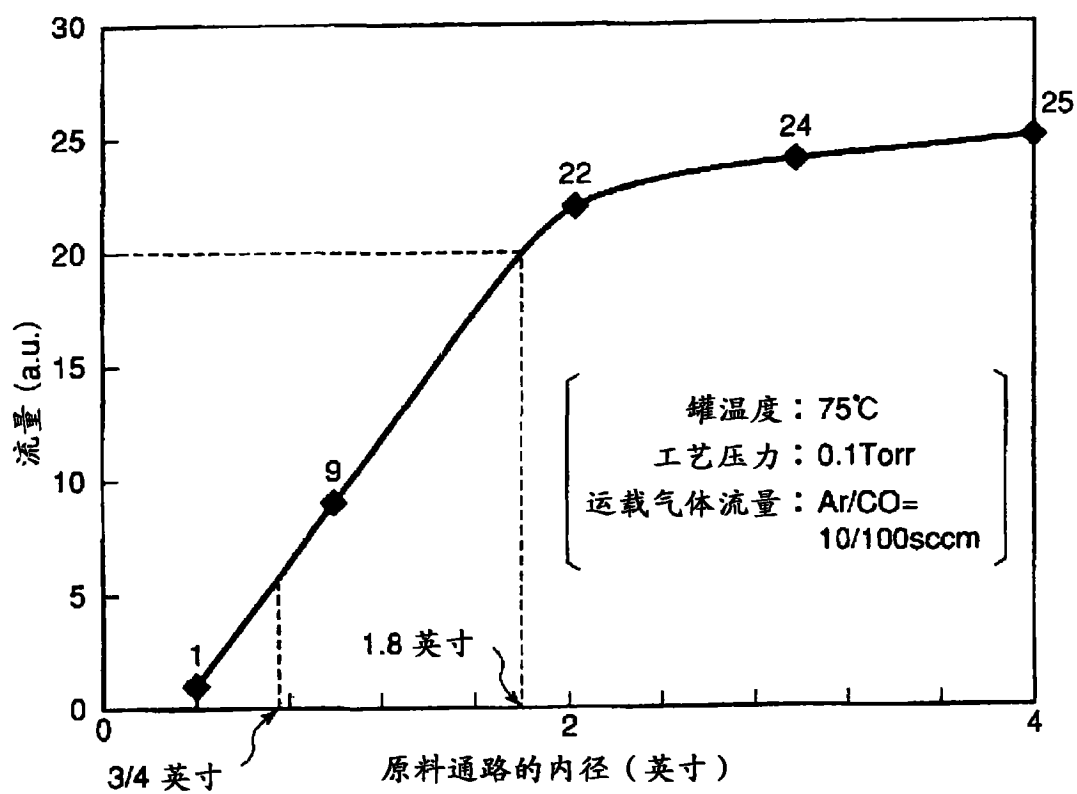


图 4

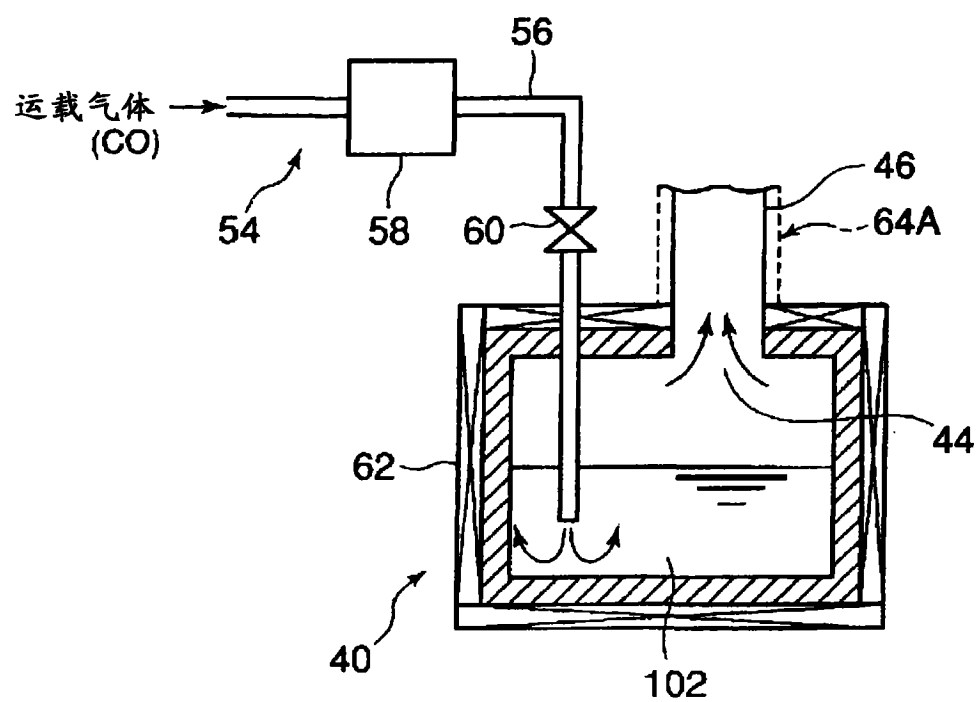


图 5