



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년12월13일

(11) 등록번호 10-2612704

(24) 등록일자 2023년12월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C23C 16/455** (2006.01) **C23C 16/40** (2006.01)  
**H01L 21/02** (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
**C23C 16/45553** (2013.01)  
**C23C 16/401** (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7037095
- (22) 출원일자(국제) 2019년05월27일  
 심사청구일자 2020년12월23일
- (85) 번역문제출일자 2020년12월23일
- (65) 공개번호 10-2021-0012008
- (43) 공개일자 2021년02월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2019/020933
- (87) 국제공개번호 WO 2019/235288  
 국제공개일자 2019년12월12일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2018-108896 2018년06월06일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
 JP2018061007 A\*  
 KR1020150062928 A\*
- \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
 도쿄엘렉트론가부시키가이샤  
 일본 도쿄도 미나토쿠 아카사카 5초메 3반 1고
- (72) 발명자  
 가가야, 무네히토  
 일본 407-0192 야마나시켄 니라사키시 호사카쵸  
 미쯔자와 650 도쿄 엘렉트론 테크놀로지 솔루션즈  
 가부시키가이샤 내
- (74) 대리인  
 장수길, 김성환, 성재동

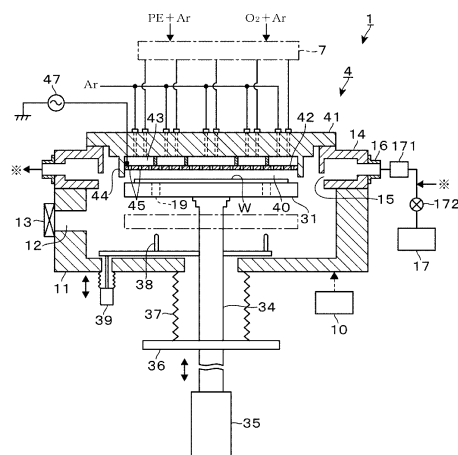
전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 전형태

(54) 발명의 명칭 원자층 성장법을 사용해서 기판 상에 박막을 성막하는 방법, 또는 장치

**(57) 요약**

기판 상에 박막을 성막하는데 있어서, 막 두께의 제어성이 높은 기술을 제공한다. 원자층 성장법을 사용해서 기판 상에 박막을 성막하는 방법이며, 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란인 전구체를 상기 기판에 공급하는 공정을 포함하고, 상기 공정에서의 상기 전구체의 공급 시간은, 상기 기판에의 상기 전구체의 흡착량이 포화에 달하는 시간 미만이다. 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란을 전구체로서 선택하고, 그 공급 시간을 전구체의 흡착량이 포화에 달하는 시간 미만으로 하고 있으므로, 막 두께의 제어성을 높게 할 수 있다.

**대표도 - 도1**

(52) CPC특허분류

*C23C 16/45536* (2013.01)

*H01L 21/0217* (2013.01)

*H01L 21/02219* (2013.01)

*H01L 21/02274* (2013.01)

*H01L 21/0228* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

원자층 성장법을 사용해서 기관 상에 박막을 성막하는 방법이며,

1개의 아미노기를 갖는 아미노실란인 전구체를 상기 기관에 공급하는 공정을 포함하고,

상기 공정에서의 상기 전구체의 공급 시간은, 상기 기관에의 상기 전구체의 흡착량이 포화에 달하는 시간 미만이고,

상기 공정에서는, 상기 기관을 직경 방향으로 동심 형상으로 구획한 복수의 흡착 영역 중 적어도 2개의 상기 흡착 영역의 사이에서, 단위 면적당 상기 전구체의 공급 유량, 공급 시간의 적어도 한쪽이 상이하도록 상기 전구체를 공급하고,

상기 기관은, 상기 전구체가 흡착되는 면에, 히드록시기로 종단된 규소를 포함하고,

상기 원자층 성장법은, 상기 전구체를 공급하는 상기 공정 후, 상기 기관에 흡착된 상기 전구체를 산화하는 산화 가스를 공급하는 공정을 포함하고,

상기 산화 가스는, 플라스마에 의해 활성화된 산소 가스, 또는 오존 가스를 포함하는, 방법.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

원자층 성장법을 사용해서 기관 상에 박막을 성막하는 장치이며,

내부에 기관을 적재하기 위한 적재부가 배치된 처리 용기와,

상기 적재부와 대향하도록 복수의 가스 토출 구멍이 형성된 샤워 플레이트를 구비하는 가스 토출부와,

상기 가스 토출부에 대하여, 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란인 전구체를 공급하는 전구체 공급부와,

상기 가스 토출부에 반응 가스를 공급하는 반응 가스 공급부와,

상기 가스 토출부로부터의 상기 전구체의 토출 시간을, 상기 기관에의 상기 전구체의 흡착량이 포화에 달하는 시간 미만으로 하는 제어 신호를 출력하는 제어부를 구비하고,

상기 가스 토출부에는, 복수의 상기 가스 토출 구멍의 배열 영역을 상기 기관의 직경 방향에 대응시켜서 동심 형상으로 복수로 구획되고, 또한 서로 독립적으로 가스를 토출할 수 있는 복수의 구획 영역이 형성되고,

상기 제어부는, 복수의 상기 구획 영역 중 적어도 2개의 상기 구획 영역의 사이에서, 단위 면적당 상기 전구체의 토출 유량, 토출 시간의 적어도 한쪽을 상이하게 하는 제어 신호를 출력하고,

상기 원자층 성장법은, 상기 제어부가 상기 가스 토출부로부터 상기 전구체를 토출한 후, 상기 기관에 흡착된

상기 전구체를 산화하는 산화 가스인 반응 가스를 토출하도록 하는 제어 신호를 출력함으로써 행해지고,  
상기 기판은, 상기 전구체가 흡착되는 면에, 히트록시기로 중단된 규소를 포함하고,  
상기 산화 가스는, 플라스마에 의해 활성화된 산소 가스, 또는 오존 가스를 포함하는, 장치.

## 청구항 7

삭제

## 청구항 8

제6항에 있어서, 상기 반응 가스를 플라스마화하기 위한 플라스마 생성 기구를 구비하고,  
상기 제어부는, 상기 가스 토출부로부터 상기 반응 가스가 토출되었을 때 상기 플라스마 생성 기구에 의해 상기 반응 가스를 플라스마화하는 제어 신호를 출력하는, 장치.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 개시는, 원자층 성장법을 사용해서 기판 상에 박막을 성막하는 방법, 또는 장치에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 반도체 장치의 제조 공정에서는, 기판인 반도체 웨이퍼(이하, 웨이퍼라고 기재함)에 대하여 박막을 형성하는 방법으로서, 원자 성장법(Atomic Layer Deposition, 이하, 「ALD」라고도 함)에 의한 성막 처리가 알려져 있다. 플라스마를 이용해서 ALD를 실시하는 성막 장치의 일례로서, 처리 용기 내에, 상부 전극을 겸용하는 가스 샤워 플레이트와, 하부 전극을 겸용하는 스테이지를 마련한 성막 장치가 있다.

[0003] 이 성막 장치를 이용한 ALD에서는, 우선, 처리 용기 내에 원료 가스를 공급해서 웨이퍼에 원료 가스를 흡착시킨다. 이어서, 처리 용기 내에 반응 가스를 공급함과 함께, 전극간에 고주파 전력을 인가해서 플라스마를 형성하여 반응 가스를 활성화하여, 반응 가스의 활성화종과 웨이퍼에 흡착된 원료 가스를 반응시킨다. 이 원료 가스 및 반응 가스를 교대로 공급하는 사이클을 복수 반복함으로써, 원하는 막 두께의 박막을 형성할 수 있다. 이 ALD 프로세스에서, 웨이퍼 면 내에서의 막 두께 분포의 제어가 요구되는 경우가 있다.

[0004] 특허문헌 1에는, 알킬아미노실란을 사용해서 질화규소막이나 산화규소막을 성막하는 기술이 기재되어 있다. 이 기술에서는, 기재에 대하여 암모니아 플라스마나 산소 플라스마를 조사한 후, 알킬아미노실란을 공급한다. 이렇게 해서, 기재 표면의 암모니아 라디칼이나 산소 함유 라디칼과 알킬아미노실란을 반응시켜, 질화규소막이나 산화규소막을 성막하고 있다. 또한 특허문헌 1에는, 알킬아미노실란(여기서는 디소프로필아미노실란(DIPAS))의 펄스 공급 시간과, 퇴적 속도의 관계를 나타내는 ALD 포화 곡선이 개시되어 있다.

[0005] 특허문헌 2에는, 제1 금속 원소 및 제2 금속 원소를 포함하는 제3 금속 산화막을 형성하는데 있어서, 제3 금속 산화막의 막 두께 방향에서의 조성의 균일성을 향상시키는 기술이 기재되어 있다. 이 기술에서는, 제1 금속 원소 및 제2 금속 원소 중 조성비가 큰 쪽의 금속 원소를 포함하는 금속 산화막을 포화 모드로 형성하고, 조성비가 작은 쪽의 금속 원소를 포함하는 금속 산화막을 비포화 모드로 형성하고 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2008-258591호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2011-18707호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 본 개시는, 기관 상에 박막을 성막하는데 있어서, 막 두께의 제어성이 높은 기술을 제공한다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 본 개시의 일 양태는,

[0009] 원자층 성장법을 사용해서 기관 상에 박막을 성막하는 방법이며,

[0010] 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란인 전구체를 상기 기관에 공급하는 공정을 포함하고,

[0011] 상기 공정에서의 상기 전구체의 공급 시간은, 상기 기관에의 상기 전구체의 흡착량이 포화에 달하는 시간 미만인 것을 특징으로 한다.

### 발명의 효과

[0012] 본 개시에 의하면, 기관 상에 박막을 성막하는데 있어서, 막 두께의 제어성을 높게 할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 개시의 장치의 제1 실시 형태의 구성을 설명하는 종단 측면도이다.

도 2는 상기 장치에 마련되는 가스 토출부의 구성예를 설명하는 종단 측면도이다.

도 3은 상기 가스 토출부로부터 토출되는 원료 가스의 분압과 기관 상의 위치의 관계의 일례를 도시하는 특성도이다.

도 4는 원료 가스의 도우즈량과 성막 속도의 관계의 일례를 도시하는 특성도이다.

도 5는 원료 가스의 도우즈량과 성막 속도의 관계의 일례를 도시하는 특성도이다.

도 6a는 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란의 구조식이다.

도 6b는 2개의 아미노기를 갖는 아미노실란의 구조식이다.

도 6c는 3개의 아미노기를 갖는 아미노실란의 구조식이다.

도 7은 상기 장치에서 실시되는 성막 방법의 일례를 나타내는 차트 도이다.

도 8은 상기 장치에서의 가스의 공급 상태의 일례를 도시하는 설명도이다.

도 9는 상기 장치에서 성막되는 박막의 일례를 도시하는 종단 측면도이다.

도 10은 상기 장치에서 성막되는 박막의 다른 예를 도시하는 종단 측면도이다.

도 11은 본 개시의 장치의 제2 실시 형태의 구성을 설명하는 종단 측면도이다.

도 12는 본 개시의 장치의 제3 실시 형태의 구성을 설명하는 종단 측면도이다.

도 13은 평가 시험의 결과를 도시하는 특성도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] [제1 실시 형태]

[0015] 본 개시의 장치의 일 실시 형태인 성막 장치(1)에 대해서, 도 1의 종단 측면도를 참조하여 설명한다. 이 성막 장치(1)는, 웨이퍼(W)를 저장해서 처리를 행하는 처리 용기(11) 내에, 원료 가스와 반응 가스를 교대로 복수회 반복해서 공급하여, 원자층 성장법(ALD)을 사용해서 박막을 성막하도록 구성되어 있다. 원료 가스로서는, 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란인 전구체를 포함하는 가스가 사용된다. 이 전구체로서는 디이소프로필아미노실란( $\text{SiH}_3\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ : DIPAS)을 예시할 수 있다. 또한, 반응 가스로서는, 산소( $\text{O}_2$ ) 가스나 오존( $\text{O}_3$ ) 가스 등의 산화 가스를 사용할 수 있다.

[0016] (처리 용기)

[0017] 처리 용기(11)는, 대략 편평한 원형으로 구성되어 있고, 그 측벽에는, 웨이퍼의 반입출구(12)와, 이 반입출구(12)를 개폐하는 게이트 밸브(13)가 마련되어 있다. 반입출구(12)보다도 상부측에는, 처리 용기(11)의 측벽의

일부를 이루는 배기 덕트(14)가 마련되어 있다. 배기 덕트(14)의 내주면에는, 둘레 방향을 따라 신장되는 슬릿상의 개구부(15)가 형성되어 있어, 처리 용기(11)의 배기구를 이룬다. 배기 덕트(14)에는, 배기관(16)의 일단이 접속되어 있고, 배기관(16)의 타단은 압력 조정 기구(171) 및 밸브(172)를 통해서, 진공 펌프로 이루어지는 배기 기구(17)에 접속되어 있다.

[0018] (적재부)

[0019] 처리 용기(11) 내에는 웨이퍼(W)를 수평하게 적재하는 원판 형상의 적재부(31)가 마련되어 있다. 적재부(31)의 내부에는, 웨이퍼(W)를 가열하기 위한 히터와, 접지된 전극판이 매설되어 있다. 히터 및 전극판은 도시를 생략하고 있다.

[0020] 적재부(31)의 하면측 중앙부에는 처리 용기(11)의 저부를 관통하여, 상하 방향으로 신장되는 지지 부재(34)의 상단이 접속되어 있고, 지지 부재(34)의 하단은 승강 기구(35)에 접속되어 있다. 이 승강 기구(35)에 의해, 적재부(31)는, 도 1에 채선으로 나타내는 하방측의 위치와, 동도면에 실선으로 나타내는 상방측의 위치의 사이를 승강할 수 있다. 하방측의 위치는, 반입출구(12)로부터 처리 용기(11) 내에 진입하는 웨이퍼(W)의 반송 기구(도시하지 않음)와의 사이에서 당해 웨이퍼(W)의 전달을 행하기 위한 전달 위치이다. 또한, 상방측의 위치는, 웨이퍼(W)에 대한 성막 처리가 행하여지는 처리 위치이다.

[0021] 도 1 중의 부호 36은 플랜지, 37은 신축 가능한 벨로우즈이다. 또한 동 도면 중의 부호 38은 웨이퍼(W)의 지지 핀이며, 예를 들어 3개 마련되어 있다(도면 중에는 2개만 표시하고 있음). 또한 도 1 중의 부호 39는 지지 핀(38)을 승강시키는 승강 기구이다. 적재부(31)를 전달 위치에 위치시켰을 때, 적재부(31)에 마련되는 관통 구멍(19)을 통해서 지지 핀(38)을 승강시키면, 지지 핀(38)이 적재부(31)의 상면으로부터 돌출 함몰한다. 이 동작에 의해, 적재부(31)와 상기 반송 기구의 사이에서 웨이퍼(W)의 전달을 행할 수 있다.

[0022] (가스 토출부)

[0023] 배기 덕트(14)의 상측에는, 적재부(31)에 적재된 웨이퍼(W)와 대향하도록 가스 토출부(4)가 마련되어 있다. 이 예에서의 가스 토출부(4)는, 처리 용기(11) 내를 상측으로부터 막도록 마련된 천장판 부재(41)와, 천장판 부재(41)의 하면측에 마련된 샤워 플레이트(42)를 구비하고 있다. 샤워 플레이트(42)는, 원판상으로 형성되어, 적재부(31)와 대향하도록 배치된다.

[0024] 천장판 부재(41)와 샤워 플레이트(42)의 사이에는, 편평한 원형의 가스 확산 공간(43)이 형성되어 있다. 샤워 플레이트(42)에는, 가스 확산 공간(43)을 향해서 개구되는 다수의 가스 토출 구멍(45)이 분산해서 형성되어 있다. 이 예에서는, 샤워 플레이트(42)의 주연은, 천장판 부재(41)의 하면으로부터 하방으로 돌출되는 환상 돌기(44)로 지지되어 있다. 이 환상 돌기(44)의 하단부는, 처리 위치에 배치된 적재부(31)의 주연측의 상면에 근접하는 위치까지 돌출되어 있다.

[0025] (구획 영역)

[0026] 또한 가스 토출부(4)에는, 가스 토출 구멍(45)의 배열 영역을, 웨이퍼(W)의 직경 방향에 대응시켜서 동심 형상으로 복수로 구획되고 또한 서로 독립적으로 가스를 토출할 수 있는 복수의 구획 영역이 형성되어 있다. 구체적으로 설명하면, 도 2에 도시한 바와 같이, 가스 확산 공간(43)은, 격벽(46)에 의해, 적재부(31)에 적재된 웨이퍼(W)의 직경 방향에 대응시켜서, 동심원상으로 복수로 구획되어 있다. 즉, 적재부(31)측에서 보면, 샤워 플레이트(42)에서의 다수의 가스 토출 구멍(45)의 배열 영역은, 상기 직경 방향을 향해서 3개의 구획 영역(제1 구획 영역(Z1), 제2 구획 영역(Z2) 및 제3 구획 영역(Z3))으로 구획된다.

[0027] 이하의 설명에서는, 가스 토출부(4)에서의 가스 확산 공간(43)의 구획된 영역도 제1 내지 제3 구획 영역(Z1 내지 Z3)이라고 칭하기로 한다. 이들 제1 내지 제3 구획 영역(Z1 내지 Z3)은, 평면적으로 보아 원형의 샤워 플레이트(42)를 동심원상으로 분할하고 있고, 제1 구획 영역(Z1)은 원 형상, 제2 및 제3 구획 영역(Z2, Z3)은 환상으로 각각 형성되어 있다. 또한, 가스 확산 공간(43) 내는, 완전한 동심원상으로 구획하는 경우에 한정되지 않고, 타원이나 직사각형의 동심형상으로 구획해서 이들 구획 영역(Z1 내지 Z3)을 형성해도 된다.

[0028] (가스 공급부)

[0029] 가스 토출부(4)에는, 원료 가스인 전구체를 공급하는 전구체 공급부(50)와, 반응 가스인  $O_2$  가스를 공급하는 반응 가스 공급부(60)가 마련되어 있다. 이들 전구체 공급부(50)나 반응 가스 공급부(60)로부터는, 각 구획 영역(Z1 내지 Z3)에 대하여, 서로 독립적으로 전구체 및 반응 가스가 공급되도록 되어 있다. 이 예에서는, 가스 토

출부(4)의 천장판 부재(41) 내에, 각 구획 영역(Z1 내지 Z3)에 대하여 전구체 및 반응 가스를 공급하기 위한 처리 가스 공급로(51, 52, 53)가 형성되어 있다. 또한 천장판 부재(41) 내에는, 각 구획 영역(Z1 내지 Z3)에 대하여 퍼지 가스를 공급하기 위한 퍼지 가스 공급로(61, 62, 63)가 형성된다.

- [0030] 도 1 및 도 2에 기재되어 있는 처리 가스 공급로(51, 52, 53), 퍼지 가스 공급로(61, 62, 63)의 개수는 예시이다. 실제로는 제1 내지 제3 구획 영역(Z1 내지 Z3)에는, 적절하게 필요한 개수의 처리 가스 공급로(51, 52, 53) 및 퍼지 가스 공급로(61, 62, 63)가 마련된다.
- [0031] 이들 처리 가스 공급로(51, 52, 53)에는, 공급 제어 기기(7)를 통해서 원료 가스, 반응 가스 및 캐리어 가스가 각각 공급된다. 도 2에 도시한 바와 같이 공급 제어 기기(7)는, 전구체, 반응 가스나 캐리어 가스의 공급로나, 밸브, 매스 플로우 컨트롤러로 이루어지는 유량 조정부 등을 구비하고 있다.
- [0032] 처리 가스 공급로(51, 52, 53)는, 각각 전구체 공급로(541, 542, 543)를 통해서, 전구체(도 1, 도 2 중에 「PE(Precursor of Example)」라고 기재되어 있음)의 공급원(54)에 접속된다. 전구체 공급로(541, 542, 543)에는, 각각 전구체 공급 조작용 밸브(V11, V12, V13), 유량 조정부(M11, M12, M13)가 마련된다. 또한 처리 가스 공급로(51, 52, 53)는, 각각 전구체 공급로(541, 542, 543), 캐리어 가스 공급로(551)를 통해서, 캐리어 가스인 Ar 가스의 공급원(55)에도 접속되어 있다. 캐리어 가스 공급로(551)에는, 캐리어 가스 공급용 밸브(V21, V22, V23), 유량 조정부(M21, M22, M23)가 각각 마련된다.
- [0033] 이것들에 더하여, 처리 가스 공급로(51, 52, 53)는, 각각 반응 가스 공급로(561, 562, 563)를 통해서, 반응 가스( $O_2$  가스)의 공급원(56)에 접속된다. 반응 가스 공급로(561, 562, 563)에는, 각각 반응 가스의 공급 조작용 밸브(V31, V32, V33), 유량 조정부(M31, M32, M33)가 마련된다. 또한, 처리 가스 공급로(51, 52, 53)는, 각각 반응 가스 공급로(561, 562, 563), 캐리어 가스 공급로(552)를 통해서, 캐리어 가스의 공급원(55)에도 접속된다. 캐리어 가스 공급로(552)에는, 각각 캐리어 가스 공급용 밸브(V41, V42, V43), 유량 조정부(M41, M42, M43)가 마련된다.
- [0034] 이 예에서는, 처리 가스 공급로(51, 52, 53), 전구체 공급로(541, 542, 543), 밸브(V11, V12, V13), 유량 조정부(M11, M12, M13) 및 전구체의 공급원(54)에 의해 전구체 공급부(50)가 구성된다. 또한, 처리 가스 공급로(51, 52, 53), 반응 가스 공급로(561, 562, 563), 밸브(V31, V32, V33), 유량 조정부(M31, M32, M33), 반응 가스의 공급원(56)에 의해 반응 가스 공급부(60)가 구성된다.
- [0035] 퍼지 가스 공급로(61, 62, 63)는, 예를 들어 도중에 공급로(553)에 합류하여, 밸브(V5), 매스 플로우 컨트롤러(M5)를 통해서, 퍼지 가스인 Ar 가스의 공급원(55)에 각각 접속되어 있다. 각 밸브 및 유량 조정부는, 후술하는 제어부(10)에 의해 동작이 제어된다.
- [0036] 상술한 구성을 구비하는 공급 제어 기기(7)에서는, 전구체를 웨이퍼(W)에 공급할 때는, 전구체 공급용 밸브(V11, V12, V13)를 개방한다. 반응 가스를 웨이퍼(W)에 공급할 때는, 반응 가스 공급용 밸브(V31, V32, V33)를 개방한다. 캐리어 가스를 웨이퍼(W)에 공급할 때는, Ar 가스 공급용 밸브(V21, V22, V23) 또는 밸브(V41, V42, V43)를 개방한다.
- [0037] 이에 의해, 소정량의 캐리어 가스에 의해 희석된 전구체 또는 반응 가스가, 전구체 공급로(541 내지 543), 처리 가스 공급로(51 내지 53)를 통해서 가스 확산 공간(43)의 제1 내지 제3 구획 영역(Z1 내지 Z3)에 각각 공급된다. 그리고, 샤워 플레이트(42)의 구획 영역(Z1 내지 Z3)에 각각 형성된 가스 토출 구멍(45)으로부터 각각 전구체 또는 반응 가스가 처리 공간(40)에 토출된다.
- [0038] 구획 영역(Z1 내지 Z3)으로부터 토출된 전구체 또는 반응 가스는, 샤워 플레이트(42)의 구획 영역(Z1 내지 Z3)에 대향하는 웨이퍼(W)의 흡착 영역에 공급된다. 즉, 웨이퍼(W)의 면 내의 각 구획 영역(Z1 내지 Z3)과 대향하는 영역에, 직경 방향으로 동심 형상으로 구획한 복수의 흡착 영역이 형성된다.
- [0039] 이 때문에, 가스 토출부(4)측의 제1 내지 제3 구획 영역(Z1 내지 Z3)의 사이에서, 단위 면적당 전구체의 토출 유량을 상이하게 하면, 웨이퍼(W)측의 3개의 흡착 영역의 사이에서, 단위 면적당 공급되는 전구체의 유량(공급 유량)이 상이하게 된다. 또한, 가스 토출부(4)측의 제1 내지 제3 구획 영역(Z1 내지 Z3)의 사이에서, 전구체의 토출 시간을 상이하게 하면, 웨이퍼(W)측의 3개의 흡착 영역의 사이에서, 전구체의 공급 시간이 상이하게 된다.
- [0040] (처리 공간 및 플라스마 생성 기구)
- [0041] 도 1로 돌아가서 설명을 계속한다. 샤워 플레이트(42)의 하면 및 환상 돌기(44)와, 적재부(31)의 상면에 의해



둘러싸인 공간은, 상기 성막 처리가 행하여지는 처리 공간(40)을 이룬다. 또한, 샤워 플레이트(42)는, 적재부(31)의 전극판(도시하지 않음)과 쌍을 이루어, 처리 공간(40)에 용량 결합 플라즈마(CCP: Capacitively Coupled Plasma)를 형성하기 위한 전극판으로서 구성되어 있다. 샤워 플레이트(42)에는 도시하지 않은 정합기를 통해서 고주파 전원(47)이 접속되어 있다. 샤워 플레이트(42)를 통해서 처리 공간(40)에 공급된 가스에 대하여, 고주파 전원(47)으로부터의 고주파 전력이 공급됨으로써, 상기 CCP가 형성된다. 샤워 플레이트(42), 전극판 및 고주파 전원(47)은, 플라즈마 생성 기구를 구성한다. 또한, 샤워 플레이트(42) 대신에 적재부(31)측의 전극판에 고주파 전원(47)을 접속하여, 샤워 플레이트(42)를 접지하는 구성으로 해도 된다.

[0042] (제어부)

[0043] 또한, 성막 장치(1)에는, 컴퓨터로 이루어지는 제어부(10)가 마련되어 있다. 제어부(10)는, 프로그램, 메모리, CPU로 이루어지는 데이터 처리부 등을 구비하고 있다. 프로그램에는, 제어부(10)로부터 성막 장치(1)의 각 부분에 제어 신호를 보내어, 후술하는 성막 처리를 실행할 수 있도록 명령이 내장되어 있다. 구체적으로는, 각 밸브의 개폐 타이밍, 고주파 전원(47)의 온/오프 타이밍, 히터에 의한 웨이퍼(W)의 가열 온도 등이, 상기 프로그램에 의해 제어된다. 이들 프로그램은, 예를 들어 콤팩트 디스크, 하드 디스크, MO(광자기 디스크) 등의 기억 매체에 저장되어 제어부(10)에 인스톨된다.

[0044] 또한, 제어부(10)는, 가스 토출부(4)로부터의 전구체의 토출 시간을, 웨이퍼(W)에의 전구체의 흡착량이 포화에 달하는 시간 미만으로 조정하기 위한 제어 신호를 출력하도록 구성되어 있다. 또한, 제어부(10)는, 가스 토출부(4)의 복수의 구획 영역(Z1 내지 Z3) 중 적어도 2개의 구획 영역의 사이에서, 단위 면적당 전구체의 토출 유량, 토출 시간의 적어도 한쪽을 상이하게 하는 제어 신호를 출력하도록 구성되어 있다. 또한, 제어부(10)는, 가스 토출부(4)로부터 반응 가스인  $O_2$  가스가 토출되었을 때, 플라즈마 생성 기구에 의해,  $O_2$  가스를 플라즈마화하는 제어 신호를 출력하도록 구성되어 있다.

[0045] 본 개시는, 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란인 전구체를 웨이퍼(W)에 공급하는 공정에서, 전구체의 공급 시간을, 웨이퍼(W)에의 전구체의 흡착량이 포화에 달하는 시간(이하, 「포화 흡착 시간」이라고도 함) 미만으로 함으로써, 막 두께의 제어성을 높이는 것이다. 이하에, 본 개시의 개요에 대해서 설명한다.

[0046] (ALD에 의한 실리콘 산화막의 성막)

[0047] 우선, 실리콘 기관인 웨이퍼(W)에 대하여 ALD에 의해 실리콘 산화막을 성막하는 프로세스에서, 웨이퍼(W)의 표면에서 진행되고 있다고 추정되는 반응 기구에 대하여 간단하게 설명한다. 실리콘 기관은, 그 표면(전구체가 흡착되는 면)이, 히드록시기(OH기)로 종단된 규소(Si)를 포함하는 것이다. 전구체인 아미노실란이 공급되면, 아미노실란의 아미노기( $NH_2$ 기, 제1급 아미노기(NHR1기), 제2급 아미노기(NR1R2기)), 본 단락의 설명에서는 R1, R2는 수소 이외의 치환기)와 히드록시기의 수소(H)가 결합해서 탈리한다. 한편, 웨이퍼(W) 표면의 산소(O)와 전구체의 규소(Si)가 결합하여, 전구체가 흡착된다. 이어서, 반응 가스인  $O_2$  가스를 공급해서 플라즈마화하면, 플라즈마에 의해 생성된  $O_2$ 의 활성종에 의해, 웨이퍼(W)에 흡착된 전구체가 산화되어, 실리콘 산화막( $SiO$ )의 분자층이 1층 형성된다. 전구체와 반응 가스를, 교대로 복수회 반복해서 공급함으로써, 목적으로 하는 막 두께를 구비한  $SiO$ 의 박막( $SiO$ 막)이 성막된다. 또한, 반응 가스로서  $O_3$  가스를 사용함과 함께, 플라즈마를 발생시켜서, 전구체의 산화를 행하도록 해도 된다.

[0048] (전구체의 분압과 막 두께의 면내 분포의 관계)

[0049] 도 3은, 웨이퍼(W)의 직경 방향의 위치와, 전구체의 분압의 관계를 모식적으로 도시하는 특성도이다. 도 3 중 횡축은 웨이퍼(W)의 직경 방향의 위치, 종축은 전구체의 분압(p)을 각각 나타내고, 횡축의 0는 웨이퍼(W)의 중심을 나타내고 있다. 퍼지 가스인 Ar을 상시 공급하고, 샤워 플레이트(42)의 전체면으로부터 일정 전압으로, 전구체, 캐리어 가스 및 퍼지 가스의 혼합 가스인 원료 가스가 공급될 때, 분압은 원료 가스 중의 전구체의 농도에 대응한다. 이때, 전구체의 분압은, 원료 가스 중의 전구체나 캐리어 가스의 혼합 비율을 조정함으로써 변화시킬 수 있다.

[0050] ALD에서는, 전구체의 흡착량이 막 두께에 반영된다. 이 때문에, 도 3과 같이, 웨이퍼(W)의 직경 방향에 있어서, 전구체의 분압이 웨이퍼 중앙부에 비해서 주변부에서 커지도록 공급하면, 전구체의 흡착량도 분압에 따라서 변화한다. 그 결과, 원료 가스의 공급 시간을 같게 한 조건 하에서는, 웨이퍼(W)의 직경 방향을 따라 본  $SiO$ 막의 막 두께는, 중앙부보다도 주변부가 큰 것으로 된다. 그러나, 본 개시에서는, 웨이퍼(W)에 포화량의 전구체가 흡착되어버리면, 전구체의 분압이나 공급 시간을 바꾸어도, 막 두께 분포를 크게 변화시키는 것이 곤



란해져서, 제어성이 저하되는 경우가 있다는 지견을 얻었다.

[0051] (전구체의 흡착량의 포화)

[0052] 이 때문에, 본 개시에서는, 전구체의 공급 시간이, 웨이퍼(W)에의 전구체의 흡착량이 포화에 달하는 시간 미만으로 되도록 제어하고 있다. 여기에서 말하는 「포화」란, 전구체가 웨이퍼(W) 표면의 흡착 사이트에 흡착 가능한 최대량을 말한다. 이미 설명한 실리콘 기관의 예에서는, 아미노실란은 실리콘 기관의 표면의 히드록시기(OH기)와 반응해서 흡착되므로, 흡착 사이트는 히드록시기가 된다.

[0053] 또한, 도 4를 참조하여 막 두께의 제어성의 사고 방식에 대해서 설명한다. 이 도면은, 1사이클 중의 전구체의 도우즈량과, 1사이클당 성막 속도의 관계를 모식적으로 도시하는 것이다. 도 4 중 횡축 Dz는 도우즈량, 종축 GPC는 막의 성막 속도( $\text{\AA}/\text{cycle}$ )를 나타내고 있다. 여기서 도우즈량이란, 단위 면적당 전구체의 공급량( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )이다. 도우즈량은, 상기 원료 가스에 포함되는 전구체의 공급 유량(=원료 가스의 공급 유량 $\times$ 원료 가스 중의 전구체의 분압비)이나 공급 시간에 따라 조정된다. 예를 들어 공급 유량이 일정한 경우에는 공급 시간을 길게 하면 도우즈량이 증가하고, 공급 시간이 일정한 경우에는 공급 유량을 많게 하면 도우즈량이 증가한다.

[0054] 도 4에 도시한 바와 같이, 도우즈량이 증가함에 따라서 성막 속도가 상승하는데, 도우즈량이 어떤 양(D1)을 초과하면 성막 속도는 거의 일정해진다. 이때, 웨이퍼(W)의 표면에는, 포화량의 전구체가 흡착된 상태로 되어 있다고 생각된다. 이 때문에, 도우즈량이 D1 이상인 영역에서는, 도우즈량을 증가시켜도 막 두께는 변화하지 않는다. 따라서, 전구체의 도우즈량의 조정에 의해 막 두께를 제어하기 위해서는, 도우즈량이 D1보다 작은 영역에서 조정할 필요가 있다.

[0055] 도 4의 설명으로부터도 알 수 있는 바와 같이, 「포화」로 되어 있는 것은, 1사이클 내의 전구체의 도우즈량을 증가시켜도, 성막 속도가 더 이상 증가하지 않는 상태로부터 실험적으로 확인할 수도 있다.

[0056] 이상으로부터, 본 개시는, 전구체의 공급 시간을, 포화 흡착 시간 미만으로 조정함으로써, 막 두께의 제어성을 확보할 수 있다. 단, 실제의 도우즈량과 GPC의 대응 관계에 있어서는, 완전하게 성막 속도가 일정해지지 않고, 도우즈량의 증가에 대하여 GPC가 계속해서 미소 증가하는 경우도 있을 수 있다. 그래서, 후술하는 평가 시험을 근거로 하여, 전구체의 공급 유량을 일정하게 하고, 공급 시간을 단위 시간 증가시켰을 때의 성막 속도(GPC)의 증가량이  $0.05\text{\AA}/\text{초}$ 가 되는 시간을, 실질적인 「포화 흡착 시간」으로 간주하고 GPC의 미소 증가는 무시해도 된다.

[0057] 다음으로 막 두께의 제어성의 사고 방식에 대해서 설명한다. 도 4 중, Rs는 포화 영역, Ru는 비포화 영역을 각각 나타내고 있으며, 이미 설명한 바와 같이 본 개시에서는 도우즈량이 비포화 영역(Ru)으로 되는 영역에서, 막 두께의 제어를 행한다. 이 때문에, 도 4 중 rc로 나타내는 범위 내에서 도우즈량을 변화시키면, 각 도우즈량에 따른 막 두께가 얻어지게 된다. 따라서, 도우즈량의 조정 범위(rc) 내에서 조정 가능한 막 두께의 제어 폭(이하, 「막 두께 레인지(FT)」라고도 함)이 클수록, 막 두께 조정의 제어성이 양호해진다. 그래서 본 개시에서는, 막 두께 제어의 용이함을 판단하는 지표로서, 막 두께 레인지(FT)가 클수록, 제어성이 양호한 성막 처리라고 평가한다. 도 4에 도시한 바와 같이, 막 두께 레인지(FT)는, 막 두께의 최솟값(Min)과, 최댓값(Max)에 기초하여,  $FT = \text{Max} - \text{Min}$ 에 의해 구할 수 있다.

[0058] (전구체)

[0059] 이때 본 개시는, 제어성이 양호한 전구체로서, 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란을 선택하는 점에 기술적인 포인트를 갖고 있다. 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란이란, 아미노기를 1개만 갖는 아미노실란이며, 2개 이상의 아미노기를 갖는 아미노실란은 포함하지 않는 의미이다. 구체적으로는, 도 6a의 구조식으로 나타내는 바와 같이,  $\text{SiH}_3\text{NR}_1\text{R}_2$ 로 나타내는 것이다. 「R1, R2」는, 수소기, 포화 채식 탄화수소기, 불포화 채식 탄화수소기, 포화 환식 탄화수소기, 방향족 탄화수소기, 할로젠기, 히드록시기, 카르복실기, 에스테르기, 아실기 등을 예시할 수 있다.

[0060] 구체적으로는, 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란으로서,  $\text{SiH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{SiH}_3(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ ,  $\text{SiH}_3(\text{NH}(\text{CH}_3))$ ,  $\text{SiH}_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)$ ,  $\text{SiH}_3(\text{NCH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3))$ ,  $\text{SiH}_3(\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3))$ ,  $\text{SiH}_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)$ ,  $\text{SiH}_3(\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3))$ ,  $\text{SiH}_3(\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2)$ ,  $\text{SiH}_3(\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2)$ ,  $\text{SiH}_3(\text{NHC}(\text{CH}_3)_3)$ 을 예시할 수 있다. 또한, 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란에 포함되는 규소 원자는 1개에 한정되는 것은 아니고, 디이소프로필아미노디실란( $\text{SiH}_3\text{SiH}_2(\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ): DIPADS 등의 아미노디실란이나 아미노트리실란을 사용할 수도 있다.

- [0061] 도 5는, 다른 전구체간에서의 제어성의 차이를 모식적으로 도시하는 것이다. 도 5 중 횡축 Dz는 도우즈량, 종축 GPC는 막의 성막 속도( $\text{\AA}/\text{cycle}$ )이며, 도면 중 PE는 실시예의 전구체, PC(Precursor of Comparative)는 비교예의 전구체를 각각 나타낸다. 실시예의 전구체는, 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란이며, 비교예의 전구체는, 2개 또는 3개의 아미노기를 갖는 아미노실란이다. 여기에서 말하는 2개의 아미노기를 갖는 아미노실란이란, 아미노기를 2개만 갖는 아미노실란을 의미하고 있으며, 3개의 아미노기를 갖는 아미노실란이란, 아미노기를 3개만 갖는 아미노실란을 의미하고 있다.
- [0062] 본 개시에서는, 도 5에 도시한 바와 같이, 전구체의 종류에 따라, 도우즈량의 증가분에 대한 성막 속도의 증가분을 나타내는 곡선의 형상이 크게 다르다는 지견을 얻었다(도 13에 도시하는 실험 결과도 참조). 상기 곡선의 형상은 막 두께의 제어성을 나타내고 있어, 막 두께 레인지(FT)가 크고, 비포화 영역에서의 곡선이 급준할수록, 막 두께의 제어성이 높은 것을 나타내고 있다. 도 5에서, 실시예(PE)의 막 두께 레인지(FTe)는, 비교예(PC)의 막 두께 레인지(FTc)보다도 크고, 비포화 영역의 곡선도 급준하므로, 실시예(PE)의 전구체를 사용함으로써, 막 두께의 제어성이 높아지는 것으로 이해된다.
- [0063] 전구체로서, 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란을 선택함으로써, 2개 이상의 아미노기를 갖는 아미노실란을 사용하는 경우에 비하여 막 두께의 제어성이 양호해지는 이유에 대해서는, 이하와 같이 고찰된다. 도 6b는, 2개의 아미노기를 갖는 아미노실란의 구조식, 도 6c는, 3개의 아미노기를 갖는 아미노실란의 구조식을 각각 나타낸다.
- [0064] ALD에 있어서, 전구체가 웨이퍼(W)에 흡착되는 공정에서는, 복수의 아미노기를 갖는 전구체는, 아미노기가 많으므로, 전구체가 흡착 가능한 흡착 사이트가 잔존하고 있어도, 입체 장애에 의해 흡착할 수 없는 상태로 되기 쉽다. 이에 반해, 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란은, 복수의 아미노기를 갖는 전구체와 비교해서 상대적으로 입체 장애가 작아, 웨이퍼 표면의 히드록시기와의 반응에 수반하는 포화 시의 흡착량이 많을 것으로 추정된다. 이와 같이, 포화 시의 흡착량이 많다는 것은, 비포화 시의 흡착량의 조정 폭이 크다는 것으로, 막 두께의 조정 폭이 커서, 제어성이 높은 것을 시사하고 있다.
- [0065] (성막 장치에서 실시되는 성막 방법)
- [0066] 계속해서, 성막 장치(1)에서 실시되는 본 개시의 성막 방법의 일례에 대해서, 도 7 및 도 8을 참조하여 설명한다. 이 실시 형태의 성막 방법은, 웨이퍼의 주연부의 막 두께가 중앙부보다도 큰 막 두께 분포를 형성하는 조건에서 처리를 행하는 것이다. 도 7의 차트 도는, 처리 용기(11) 내의 각종 가스 공급의 개시 및 정지의 타이밍과, 고주파 전원(47)(플라스마)의 온/오프 타이밍을 나타내고 있다.
- [0067] 우선, 처리 용기(11) 내를 소정의 진공 분위기로 한 상태에서 게이트 밸브(13)를 개방하여, 반송 기구에 의해, 처리 용기(11)에 인접하는 진공 분위기의 반송실로부터, 전달 위치에 위치하는 적재부(31) 상에 웨이퍼(W)를 반송한다. 지지 핀(38)의 승강에 의한 적재부(31)에의 웨이퍼(W)의 전달, 및 반송 기구의 처리 용기(11)로부터의 퇴출을 행하면, 게이트 밸브(13)를 닫고, 적재부(31)를 처리 위치로 상승시켜 처리 공간(40)을 형성한다. 또한, 적재부(31)의 히터에 의해 웨이퍼(W)를 소정의 온도로 가열한다.
- [0068] 이어서, 밸브(V21 내지 V23, V41 내지 V43)를 개방하여, 공급원(55)으로부터, Ar 가스를 처리 공간(40)에 공급한다. 계속해서, 밸브(V11 내지 V13)를 개방하여, 공급원(54)으로부터, 전구체인 DIPAS를, 제1 구획 영역(Z1 내지 Z3)의 가스 토출 구멍(45)을 통해서 처리 공간(40)에 토출한다. 이렇게 해서, 전구체를 웨이퍼(W)에 공급하여, 웨이퍼(W) 표면에 전구체를 흡착시킨다(스텝 S11).
- [0069] 이때의 1사이클(RC)에서의 웨이퍼(W)에의 전구체의 공급 시간은, 이미 설명한 포화 흡착 시간 미만이다. 또한, 가스 토출부(4)에는, 도 7 및 도 8에 도시하는 바와 같이, 원료 가스(전구체 및 Ar 가스)의 공급 유량이 동일한 경우에, 제1 구획 영역(Z1)에의 공급 시간이 가장 짧고, 주연부의 제3 구획 영역(Z3)을 향할수록 공급 시간이 길어지도록 전구체가 공급된다. 이에 의해, 웨이퍼(W)측에서 보면, 제1 구획 영역(Z1)에 대향하는 흡착 영역에의 전구체의 공급 시간이 가장 짧고, 제2 구획 영역(Z2)에 대향하는 흡착 영역, 제3 구획 영역(Z3)에 대향하는 흡착 영역을 향함에 따라서 공급 시간이 길어진다. 도 8은, 긴 화살표가 부여된 구획 영역(Z1 내지 Z3)일수록 공급 시간이 길어, 대향하는 흡착 영역에서의 전구체의 도우즈량이 많아지는 것을 모식적으로 도시하고 있다.
- [0070] 계속해서, 밸브(V11 내지 V13)를 닫아, 웨이퍼(W)에의 전구체의 공급을 정지한다. 계속해서 Ar 가스의 공급을 계속함으로써, 처리 공간(40)에 잔류하고, 웨이퍼(W)에 흡착되지 않은 전구체를 Ar 가스에 의해 퍼지한다(스텝 S12). 이렇게 전구체 공급부(50)는, 전구체의 공급 시간대에는, 캐리어 가스인 Ar 가스와 전구체의 혼합 가스를 공급하고, 전구체의 공급 시간대 이외에는 Ar 가스의 공급을 계속한다. 이에 의해, 처리 가스 공급로(51 내

지 53), 전구체 공급로(541 내지 543), 반응 가스 공급로(561 내지 563)에의 전구체나 반응 가스의 역류가 방지된다.

[0071] 이어서, 밸브(V31 내지 V33)를 개방하여, 반응 가스의 공급원(56)으로부터, 반응 가스를, 제1 내지 제3 구획 영역(Z1 내지 Z3)의 가스 토출 구멍(45)으로부터 처리 공간(40)에 토출함과 함께, 고주파 전원(47)을 온으로 한다. 이때의 반응 가스의 공급 시간은, 예를 들어 도 7에 도시하는 바와 같이, 반응 가스 및 Ar 가스의 공급 유량이 동일한 경우에, 제1 구획 영역(Z1)에의 공급 시간이 가장 짧고, 제3 구획 영역(Z3)을 향할수록 공급 시간이 길어지도록 제어된다. 이렇게 해서, 당해 처리 공간(40)의 반응 가스인  $O_2$  가스를 플라스마화하여, 이 플라스마에 의해, 웨이퍼(W)에 흡착된 전구체가 산화되어, SiO의 층이 반응 생성물로서 형성된다(스텝 S13).

[0072] 그 후, 고주파 전원(47)을 오프로 함과 함께, 밸브(V31 내지 V33)를 닫아, 처리 공간(40)에서의 플라스마의 형성 및 반응 가스의 공급을 정지한다. 계속해서 Ar 가스의 공급을 계속함으로써, 처리 공간(40)에 잔류하고 있는 반응 가스 및 실향한 플라스마의 활성종을 Ar 가스에 의해 퍼지하여, 당해 처리 공간(40)으로부터 제거한다(스텝 S14). 이와 같이, 반응 가스 공급부(60)는, 반응 가스의 공급 시간대에는, 캐리어 가스인 Ar 가스와 반응 가스의 혼합 가스를 공급하고, 반응 가스의 공급 시간대 이외에는 Ar 가스의 공급을 계속하도록 구성되어 있다. 이에 의해, 처리 가스 공급로(51 내지 53), 전구체 공급로(541 내지 543), 반응 가스 공급로(561 내지 563)에의 전구체나 반응 가스의 역류가 방지된다.

[0073] 이어서, 다시 밸브(V11 내지 V13)를 개방하여, 이미 설명한 바와 같이, 웨이퍼(W)에 전구체를 공급하여, 상기 스텝 S11을 행한다. 이들 스텝 S11 내지 S14의 일련의 스텝에 의해 성막의 1사이클(RC)이 실행되고, 이 사이클(RC)이 설정 횟수 반복해서 행해짐으로써, SiO의 층을 웨이퍼(W)의 표면에 적층하여, 소정의 막 두께의 SiO막을 형성한다. 스텝 S11 내지 S14가 설정 횟수 반복되면, 적재부(31)가 하강하고, 처리 용기(11)에의 반입 시와는 역의 수순으로, 웨이퍼(W)의 처리 용기(11)로부터의 반출이 행하여져서, 성막 처리가 종료된다.

[0074] 이상에서의 ALD에 의한 SiO막의 성막 방법은 일례이며, 스텝 S12와 스텝 S13의 사이에, 플라스마화 되어 있지 않은  $O_2$  가스만이 흐르는 스텝을 삽입해도 된다. 이 경우에는, 전구체의 공급→퍼지 가스의 계속 공급→ $O_2$  가스의 공급→ $O_2$  가스의 공급 및 플라스마의 생성에 의한 SiO의 생성→퍼지 가스의 계속 공급에 의해 1개의 성막 사이클이 실시된다.

[0075] 또한, 성막 처리 동안에, 반응 가스인  $O_2$  가스를 상시 공급하는 것이어도 된다. 이 경우에는,  $O_2$  가스, 퍼지 가스를 연속적으로 공급하여, 전구체의 공급→ $O_2$  가스, 퍼지 가스의 계속 공급→플라스마의 생성에 의한 SiO의 생성→ $O_2$  가스, 퍼지 가스의 계속 공급에 의해 1개의 성막 사이클이 실시된다. 이 예에서 전구체의 공급 시에는, 전구체, 캐리어 가스, 퍼지 가스,  $O_2$  가스의 혼합 가스가 원료 가스로 된다. 따라서, 원료 가스 중의 전구체의 분압은, 전구체, 캐리어 가스,  $O_2$  가스의 혼합 비율에 따라 조정할 수 있다.

[0076] (실시 형태의 효과)

[0077] 상술한 실시 형태에서는, 전구체로서 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란을 선택하고, 1사이클 중에서 할당된 전구체의 공급 시간은, 웨이퍼(W)에의 전구체의 흡착량이 포화에 달하는 시간(포화 흡착 시간) 미만으로 설정되어 있다. 이 때문에, 이미 설명한 바와 같이, 도우즈량의 변화분에 대한 막 두께의 변화분을 크게 유지하여, 막 두께의 제어성을 높일 수 있다.

[0078] 또한, 전구체를 공급하는 공정에서는, 웨이퍼(W)의 복수의 흡착 영역 중 적어도 2개의 흡착 영역의 사이에서, 전구체의 공급 시간이 상이하게 설정되어 있다. 이렇게 해서, 도 8에 도시하는 바와 같이, 전구체와 반응 가스는, 웨이퍼(W)의 중앙부가 가장 짧고, 주연부를 향할수록 길어지도록 공급 시간이 제어된다. 이에 의해, 도 9에 도시하는 바와 같이, 웨이퍼 면 내에서, 중앙부에 비하여 주연부의 막 두께가 두꺼운 막 두께 분포를 구비한 SiO막을 형성할 수 있다. 이와 같이, 웨이퍼(W)의 흡착 영역에의 전구체의 공급 시간을 바꿈으로써, 웨이퍼(W)에 공급되는 전구체의 양이 변화한다. 이에 의해, 공급 시간이 긴 영역은 막 두께가 크고, 공급 시간이 짧은 영역은 막 두께가 작아져서, 막 두께 분포의 제어를 행할 수 있다.

[0079] 또한, 전구체를 공급하는 공정에서는, 웨이퍼(W)의 복수의 흡착 영역 중 적어도 2개의 흡착 영역의 사이에서, 공급 시간이 동일한 경우에, 단위 면적당 전구체의 공급 유량이 상이하도록 하여, 막 두께 분포를 제어해도 된다. 이 공급 유량은, 각 구획 영역(Z1 내지 Z3)으로부터 토출되는 가스의 토출 시간이 동일한 경우에, 상기 가스 중의 전구체의 분압(농도)을 변화시킴으로써 조정이 가능하다. 그 결과, 웨이퍼(W)측에서는, 단위 면적당

전구체의 질량 유량[ $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{초}$ ]이 조정된다.

[0080] 또한, 상술한 실시 형태에서의 가스 토출부(4)에는, 가스 토출 구멍(45)의 배열 영역을 웨이퍼(W)의 직경 방향에 대응시켜서 동심 형상으로 복수로 구획되고, 또한 서로 독립적으로 가스를 토출할 수 있는 복수의 구획 영역이 형성되어 있다. 이 때문에, 각 구획 영역에 개별로 전구체를 공급할 수 있으므로, 구획 영역마다 전구체의 토출 유량이나 토출 시간을 독립적으로 제어할 수 있다. 이에 의해, 웨이퍼(W)의 면 내에서, 전구체의 공급 유량이나 공급 시간을 변화시킬 수 있으므로, 박막의 막 두께 분포의 제어가 용이해진다.

[0081] (박막의 다른 예)

[0082] 계속해서, 본 실시 형태의 방법에 의해 형성되는 박막의 막 두께 분포 제어의 다른 예에 대해서, 도 10을 참조하여 설명한다. 이 예의 박막은, 웨이퍼(W) 상에 평탄한 막(S1)과, 웨이퍼(W) 면 내에서, 예를 들어 중앙부의 막 두께가 주변부보다도 두꺼운 막 두께 분포의 막(S2)을 적층한 것이다. 이 예에는, 우선, 웨이퍼(W) 상에 막 두께 분포가 평탄한 막(S1)을 ALD법에 의해 성막한 후(제1 성막 공정), 막 두께 분포가 중앙이 높은 막(S2)을 ALD법에 의해 성막한다(제2 성막 공정). 이들 제1 및 제2 성막 공정에서도, 상술한 성막 장치(1)에 있어서, 전구체의 공급→퍼지→반응 가스의 공급→퍼지로 이루어지는 성막 사이클을 설정 횟수 반복하여, 각각 소정의 막 두께의 SiO막을 성막한다.

[0083] 본 예에서는, 예를 들어 제2 성막 공정에서, 전구체의 공급 스텝에서는, 포화 흡착 시간 미만이 되도록 반응 가스의 공급을 행한다. 제1 성막 공정에서는, 웨이퍼(W)의 복수의 흡착 영역에 대하여, 단위 면적당 전구체의 공급 유량 및 공급 시간을 서로 같게 하도록 전구체를 공급한다. 또한, 예를 들어 반응 가스의 공급 스텝에서도, 웨이퍼(W)의 복수의 흡착 영역에 대하여, 단위 면적당 반응 가스의 공급 유량 및 공급 시간을 서로 같게 하도록 반응 가스를 공급한다. 이에 의해, 웨이퍼(W) 면 내에 균일하게 SiO가 퇴적되어 나가, 평탄한 SiO막이 성막된다.

[0084] 제2 성막 공정에서, 전구체의 공급 스텝에서는, 웨이퍼(W)의 복수의 흡착 영역에 대하여, 단위 면적당 전구체의 공급 유량, 공급 시간의 적어도 한쪽이 상이하도록 전구체를 공급한다. 예를 들어 공급 유량을 바꿀 경우에는, 전구체의 공급 시간이 동일한 경우에 있어서, 제1 구획 영역(Z1)으로부터의 토출 유량을 가장 많이 하고, 제3 구획 영역(Z3)으로부터의 토출 유량을 가장 적게 한다. 또한, 예를 들어 공급 시간을 바꿀 경우에는, 전구체의 공급 유량이 동일한 경우에 있어서, 제1 구획 영역(Z1)으로부터의 토출 시간을 가장 길게 하고, 제3 구획 영역(Z3)으로부터의 토출 시간을 가장 짧게 한다.

[0085] 반응 가스의 공급 스텝에서는, 웨이퍼(W)의 복수의 흡착 영역에 대하여, 예를 들어 단위 면적당 공급 유량 및 공급 시간을, 전구체와 마찬가지로 서로 상이하도록 공급한다. 이렇게 해서 성막된 SiO막은, 도 10에 도시하는 바와 같이, 웨이퍼(W) 상에 평탄한 SiO막(S1)이 형성되고, 그 위에 막 두께 분포가 중앙이 높은 SiO막(S2)이 형성된 것으로 된다.

[0086] 그리고 이때, 전구체로서 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란이 선택되고, 또한 포화 흡착 시간 미만의 공급 시간으로 전구체의 공급을 행하는 구획 영역(Z1 내지 Z3)이 포함되어 있음으로써, 양호한 막 두께의 제어성을 얻을 수 있다.

[0087] 이상에 있어서, 제1 실시 형태에서는, 전구체를 공급하는데 있어서, 웨이퍼(W)의 복수의 흡착 영역 중 적어도 2개의 흡착 영역의 사이에서, 단위 면적당 공급 유량, 공급 시간의 양쪽을 상이하게 해도 된다. 또한, 웨이퍼(W)의 복수의 흡착 영역 중 일부의 흡착 영역에 대해서, 포화 흡착 시간 이상이 되는 공급 시간으로 전구체를 공급해도 된다. 당해 흡착 영역에서는, 최대 막 두께의 박막을 확실하게 성막할 수 있다. 또한, 반응 가스에 대해서는, 반드시 웨이퍼(W)의 복수의 흡착 영역 중 적어도 2개의 흡착 영역의 사이에서, 단위 면적당 공급 유량, 공급 시간의 적어도 한쪽을 상이하게 할 필요는 없다.

[0088] [제2 실시 형태]

[0089] 계속해서, 본 개시의 성막 장치의 제2 실시 형태에 대해서, 도 11을 참조하여 설명한다. 이 실시 형태의 성막 장치(1a)가 제1 실시 형태의 성막 장치(1)와 다른 점은, 가스 토출부(4a)의 가스 확산 공간(43)이 구획되어 있지 않은 것이다. 가스 토출부(4a)의 천장판 부재(41) 내에는, 전구체 및 반응 가스를 공급하기 위한 처리 가스 공급로(5a)와, 퍼지 가스를 공급하기 위한 퍼지 가스 공급로(6a)가 형성된다.

[0090] 처리 가스 공급로(5a)는, 밸브(V1a), 유량 조정부(M1a)를 구비한 전구체 공급로(54a)에 의해, 전구체(PE)의 공급원(54)에 접속된다. 또한, 처리 가스 공급로(5a)는, 전구체 공급로(54a), 캐리어 가스 공급로(55a)에 의해,



캐리어 가스(Ar)의 공급원(55)에 접속된다. 캐리어 가스 공급로(55a)에는, 캐리어 가스 공급용 밸브(V2a), 유량 조정부(M2a)가 각각 마련된다.

[0091] 또한, 처리 가스 공급로(5a)는, 밸브(V3a), 유량 조정부(M3a)를 구비한 반응 가스 공급로(56a)에 의해, 반응 가스( $O_2$ )의 공급원(56)에 접속된다. 또한, 처리 가스 공급로(5a)는, 반응 가스 공급로(56a), 캐리어 가스 공급로(55b)에 의해, 캐리어 가스의 공급원(55)에 접속된다. 캐리어 가스 공급로(55b)에는, 각각 캐리어 가스 공급용 밸브(V4a), 유량 조정부(M4a)가 마련된다.

[0092] 이 예에서는, 처리 가스 공급로(5a), 전구체 공급로(54a), 밸브(V1a), 유량 조정부(M1a) 및 전구체의 공급원(54)에 의해 전구체 공급부(50a)가 구성된다. 또한, 처리 가스 공급로(5a), 반응 가스 공급로(56a), 밸브(V3a), 유량 조정부(M3a), 반응 가스의 공급원(56)에 의해 반응 가스 공급부(60a)가 구성된다. 퍼지 가스 공급로(6a)는, 밸브(V5a), 매스 플로우 컨트롤러(M5a)를 통해서 Ar 가스의 공급원(55)에 각각 접속되어 있다. 각 밸브 및 유량 조정부는, 제어부(10)에 의해 동작이 제어된다. 그 밖의 구성은, 제1 실시 형태의 성막 장치(1)와 마찬가지로이며, 동일한 구성 부재에는 동일한 부호를 부여하고, 설명을 생략한다.

[0093] (성막 장치(1a)에서 실시되는 성막 방법)

[0094] 계속해서, 성막 장치(1a)에서 실시되는 본 개시의 성막 방법의 일례에 대해서 설명한다. 이 실시 형태의 성막 방법은, 예를 들어 막 두께의 두께 방향의 특성의 제어를 행하는 것이다. 제1 실시 형태와 마찬가지로, 처리 용기(11) 내의 적재부(31)에 전달된 웨이퍼(W)에 대하여, 전구체의 공급, 퍼지,  $O_2$  가스를 공급하고,  $O_2$  가스를 플라즈마화해서 반응 생성물을 생성, 퍼지로 이루어지는 성막 사이클을 반복해서 행한다.

[0095] 전구체는 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란이 사용되고, 다수회 실시되는 사이클 중 일부에서, 1사이클 중에서 할당된 전구체의 공급 시간은, 포화 흡착 시간 미만으로 설정된다. 그리고, 예를 들어 미리 설정된 횟수의 사이클을 행한 후, 전구체를 공급하는 스텝에서, 전구체의 공급 유량을 바꾸어, 이미 설명한 성막 사이클을 반복해서 행한다.

[0096] 이에 의해, 전구체의 공급 유량의 변화 전과 변화 후에는, 1사이클당 전구체의 흡착량이 변화하므로, 박막의 두께 방향을 따라 특성(예를 들어 막 밀도)이 변화하는 SiO막을 형성할 수 있다. 이 예에서도, 전구체로서 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란을 선택하고, 1사이클 중에서 할당된 전구체의 공급 시간은, 포화 흡착 시간 미만으로 설정되어 있다. 이 때문에, 두께 방향을 따른 박막의 특성 분포의 제어성을 높일 수 있다.

[0097] [제3 실시 형태]

[0098] 본 개시는, 전구체 및 반응 가스를 교대로 공급하는 사이클을 복수 반복해서 기판에 박막을 형성하는데 있어서, 전구체와 반응 가스를 열에너지에 의해 반응시키는 열 ALD를 실시하는 성막 장치에도 적용 가능하다. 이 실시 형태의 성막 장치(1b)를 도 12에 도시하였다. 이 실시 형태의 성막 장치(1b)가 제2 실시 형태의 성막 장치(1a)와 다른 점은, 반응 가스를 플라즈마화하는 플라즈마 생성 기구가 마련되어 있지 않은 것이다. 이 때문에, 샤워 플레이트(42)에 고주파 전원이 접속되어 있지 않고, 적재부(31)에 전극판이 마련되어 있지 않다. 그 밖의 구성은, 제2 실시 형태의 성막 장치(1a)와 마찬가지로이며, 동일한 구성 부재에는 동일한 부호를 부여하고, 설명을 생략한다.

[0099] (성막 장치(1b)에서 실시되는 성막 방법)

[0100] 이 성막 장치(1b)에서는, 예를 들어 적재부(31)에 마련된 도시하지 않은 가열 기구에 의해, 상시, 전구체와 반응 가스가 반응하는 온도로 웨이퍼(W)를 가열한다. 그리고, 플라즈마를 생성하는 대신에 웨이퍼(W)를 가열해서 ALD를 행하는 것 이외는, 제2 실시 형태의 성막 장치(1a)와 마찬가지로의 성막 방법이 실시된다. 또한, 반응 가스로서  $O_3$  가스를 사용하여, 전구체와  $O_3$  가스를 열에너지에 의해 반응시키도록 해도 된다. 따라서, 처리 용기(11) 내의 적재부(31)에 전달되어, 가열된 웨이퍼(W)에 대하여, 전구체의 공급, 퍼지, 반응 가스를 공급하고, 열에너지에 의한 반응 생성물의 생성, 퍼지로 이루어지는 성막 사이클을 반복하여, 목표 막 두께의 박막을 성막한다.

[0101] 이 예에서도, 전구체로서 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란을 선택하고, 1사이클 중에서 할당된 전구체의 공급 시간은, 포화 흡착 시간 미만으로 설정되어 있다. 이 때문에, 막 두께의 제어성을 높일 수 있다. 또한, 제2 실시 형태와 마찬가지로, 박막의 두께 방향을 따라 특성이 다른 박막을 형성할 수 있다.

[0102] 이상에 있어서, 이 성막 장치(1b)에서는, 가스 토출부(4)에, 제1 실시 형태와 마찬가지로 구획 영역을

형성하고, 적어도 2개의 구획 영역의 사이에서 단위 면적당 전구체의 공급 유량, 공급 시간의 적어도 한쪽을 상이하게 해도 된다. 이 경우에는, 열에너지를 이용한 ALD로, 웨이퍼의 직경 방향에서의 막 두께의 제어성을 높여, 원하는 막 두께 분포를 구비한 박막을 형성할 수 있다.

[0103] 본 개시에 있어서, 성막 대상은 실리콘 기판에 한하지 않고, 예를 들어 SiNH막에 SiNO막을 형성하는 성막 처리에 본 개시의 방법을 적용해도 된다. 이 경우에는, 전구체로서, 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란으로 이루어지는 전구체와, 반응 가스로서, 예를 들어 O<sub>2</sub> 가스 등의 산화 가스를 사용한다. 그리고, SiNH막에 전구체를 흡착시키고, O<sub>2</sub> 가스의 플라즈마화에 의해 얻은 플라즈마 활성화 산소에 의해 전구체를 산화함으로써 SiNO막을 형성한다.

[0104] 또한, 실리콘 기판에 대하여, 전구체로서, 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란으로 이루어지는 전구체와, 반응 가스로서 암모니아(NH<sub>3</sub>) 가스를 사용하여, ALD에 의해 SiN막을 형성하는 경우에도 본 개시의 방법을 적용할 수 있다. 또한, 전구체로서 1개의 할로젠기를 구비한 실란을 사용하고, 전구체가 기판에 공급되는 공정의 전구체 공급 시간을, 포화 흡착 시간 미만으로 하도록 해도 된다.

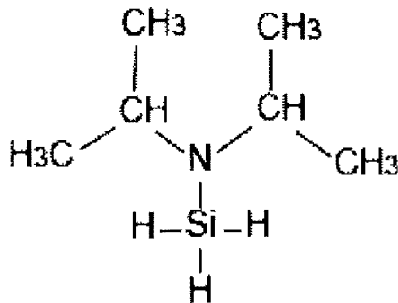
[0105] 금회 개시된 실시 형태는 모든 점에 있어서 예시이며, 제한적인 것이 아니라고 생각되어야 한다. 상기 실시 형태는, 첨부된 청구범위 및 그 주지를 일탈하지 않고, 다양한 형태에서 생략, 치환, 변경되어도 된다.

[0106] (평가 시험)

[0107] 본 개시에 관하여 행하여진 평가 시험에 대해서 설명한다. 상기 도 11에 도시하는 가스 토출부(4a)를 구비한 성막 장치(1a)에 있어서, 전구체로서 후술하는 아미노실란, 반응 가스로서 O<sub>2</sub> 가스를 사용하여, 이미 설명한 ALD 프로세스에 의해 웨이퍼(W)에 SiO막을 성막하였다. 전구체의 공급 유량을 일정하게 하고, 1사이클당 공급 시간을 바꾸었을 때의, SiO막의 성막 속도(GPC: Å/cycle)를 구하였다. 성막 조건은, 압력 2Torr, 웨이퍼(W) 온도 100℃로 하였다.

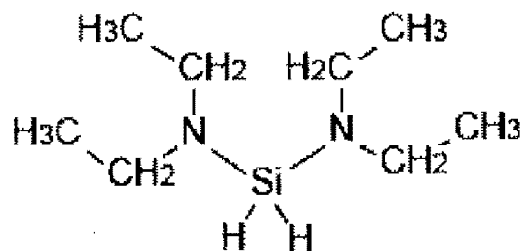
[0108] 실시예(Ex1)로서 DIPAS(화학식 1), 비교예 1(Com1)로서 BDEAS(화학식 2), 비교예 2(Com2)로서 3DMAS(화학식 3)를 사용해서 마찬가지로 평가하였다. 실시예, 비교예 1, 2는 모두 아미노실란이며, DIPAS는 1개의 아미노기, 비교예 1은 2개의 아미노기, 비교예 2는 3개의 아미노기를 각각 갖고 있다.

[0109] [화학식 1]



[0110]

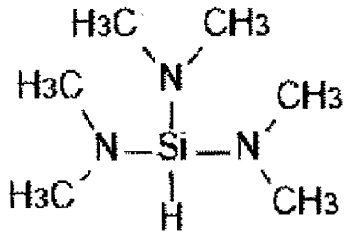
[0111] [화학식 2]



[0112]



[0113] [화학식 3]



[0114]

[0115] 성막 결과를 도 13에 도시하였다. 도 13 중 횡축은 1사이클에서의 공급 시간( $T_s$ ), 종축 GPC는 막의 성막 속도 ( $\text{\AA}/\text{cycle}$ )이며, 실시예는 Ex1, 비교예 1은 Com1, 비교예 2는 Com2로 해서, 각각 데이터를 나타내고 있다.

[0116] 이와 같이, 전구체의 종류에 따라, 공급 시간의 증가분에 대한 성막 속도의 증가분을 나타내는 공급 시간-성막 속도 곡선의 형상이 크게 다른 것이 확인되었다. 또한, 실시예(Ex1)의 곡선은, 가장 형상 변화가 급준해서, 공급 시간의 변화분에 대한 성막 속도의 변화분이 큰 것으로 확인되었다. 이에 의해, 실시예과 같이, 1개의 아미노기를 갖는 아미노실란을 전구체로서 선택함으로써, 아미노기가 복수의 아미노실란을 사용하는 경우에 비하여, 막 두께의 제어성이 높은 것으로 이해된다.

[0117] 또한, 이 도 13의 각 곡선에 의하면, 실시예(Ex1)에서는, 전구체의 공급 시간( $T_s$ )이 0.8 내지 1.2초의 기간에 있어서, 단위 시간당 GPC의 증가분(이하, 「GPC 증가율」이라고 함)은 약  $0.09 \text{\AA}/\text{초}$ 이다. 이에 반해, 비교예 Com1에서는, 공급 시간( $T_s$ )이 0.8 내지 1.2초인 기간의 GPC 증가율은 약  $0.03 \text{\AA}/\text{초}$ 이다. 또한, 비교예 2(Com2)에서는, 공급 시간( $T_s$ )이 0.8 내지 1.2초의 기간에서 GPC 증가율이 약  $0.04 \text{\AA}/\text{초}$ 이다. 이와 같이, 비교예 Com1, Com2에서는, 도우즈량의 증가에 대한 GPC의 증가가 실시예(Ex1)의 절반 이하인 미소 증가 상태로 되어 버린다. 이들 도 13에서의 이들의 데이터로부터, 공급 시간을 단위 시간 증가시켰을 때의 성막 속도의 증가량이  $0.05 \text{\AA}/\text{초}$  이하가 되는 시간을 「기관에의 전구체의 흡착량이 포화에 달하는 시간(포화 흡착 시간) 미만」으로 간주해도 된다.

### 부호의 설명

[0118]

W: 웨이퍼

1: 성막 장치

10: 제어부

11: 처리 용기

31: 적재부

4: 가스 토출부

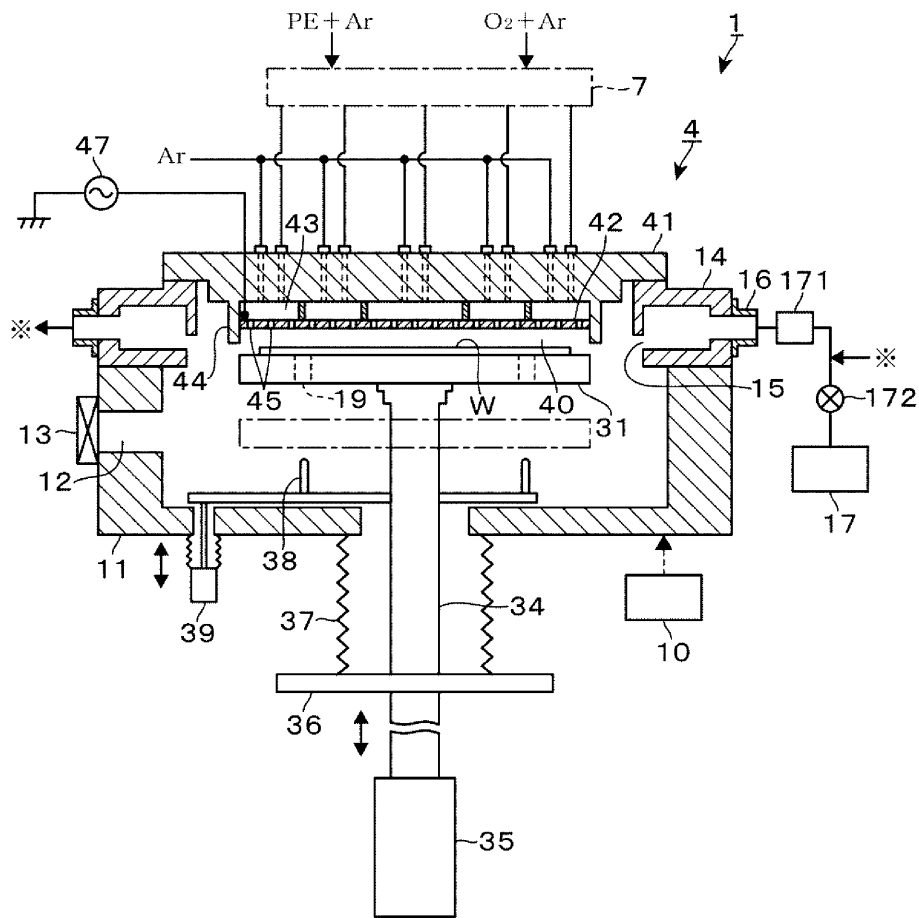
42: 샤워 플레이트

50: 전구체 공급부

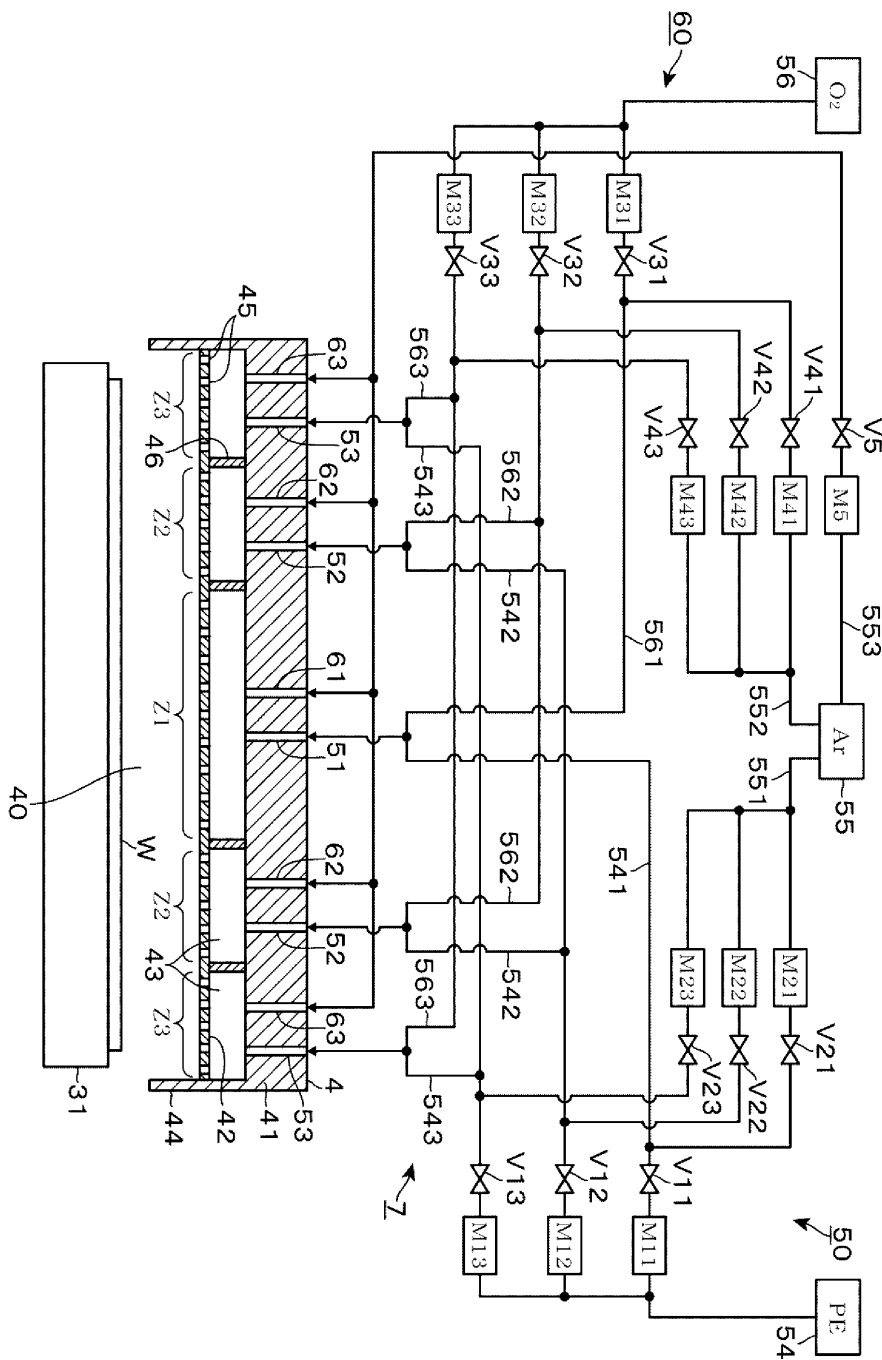
60: 반응 가스 공급부

도면

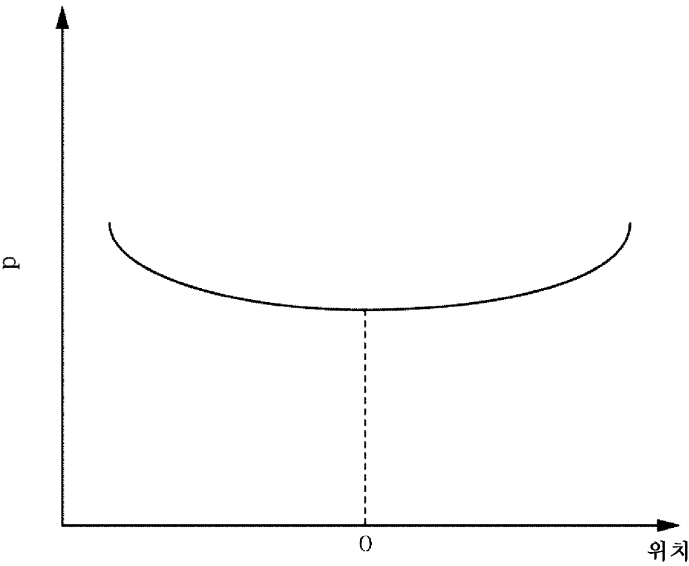
도면1



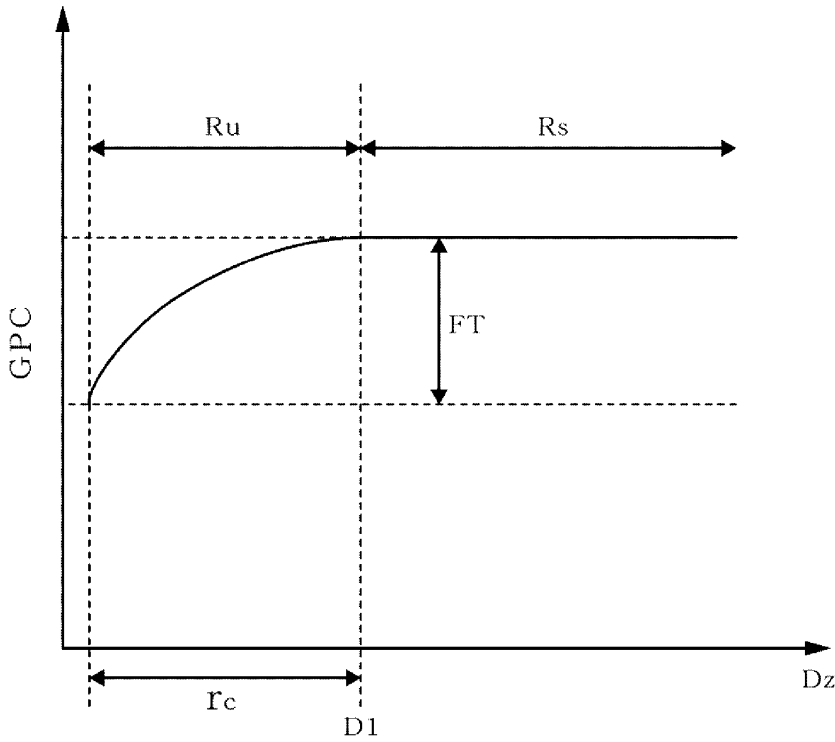
도면2



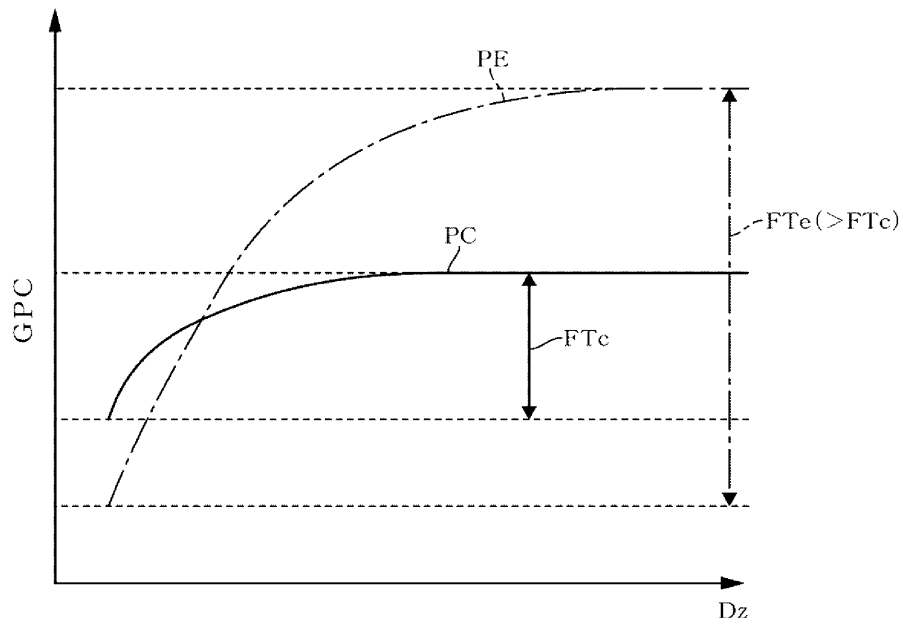
도면3



도면4

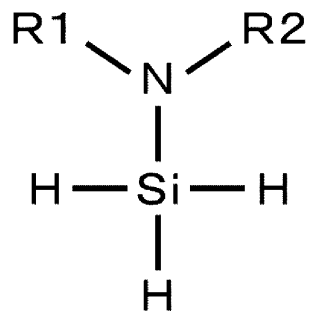


도면5



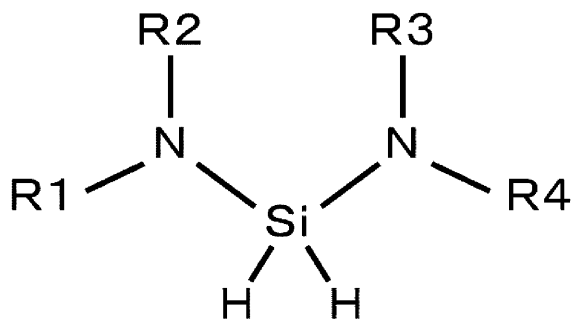
도면6a

PE:



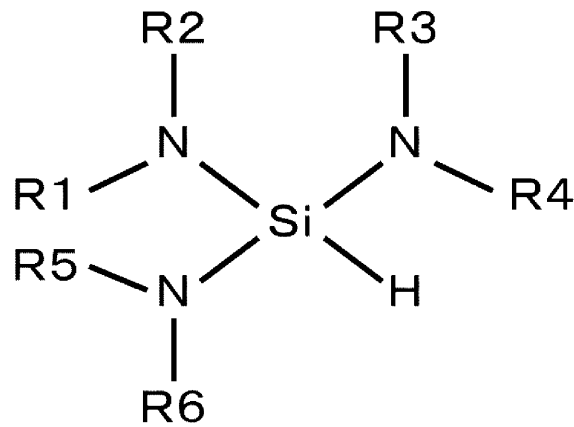
도면6b

PC1:

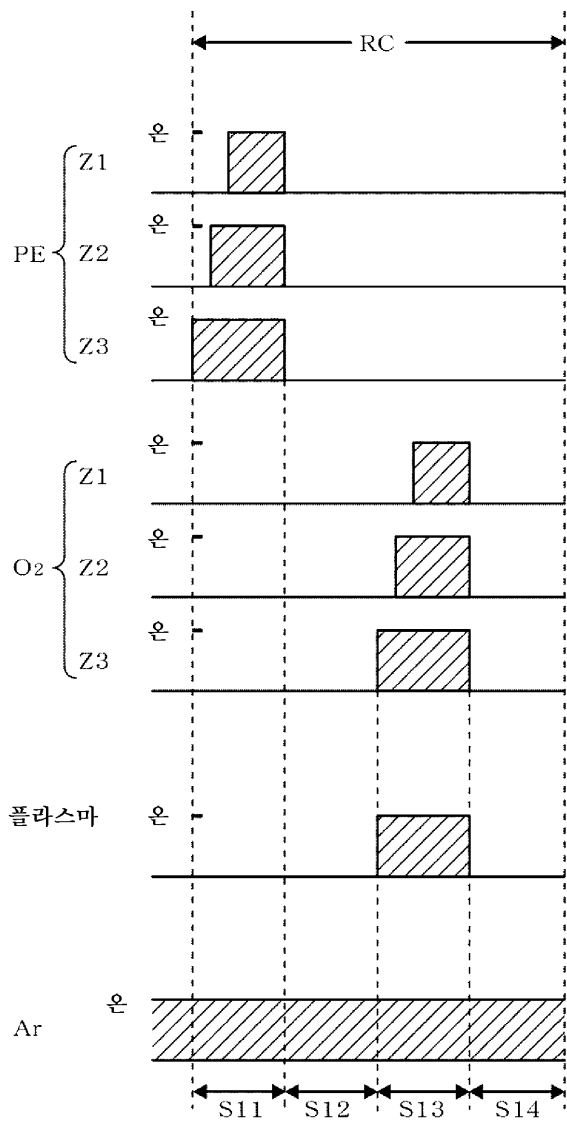


도면6c

PC2:

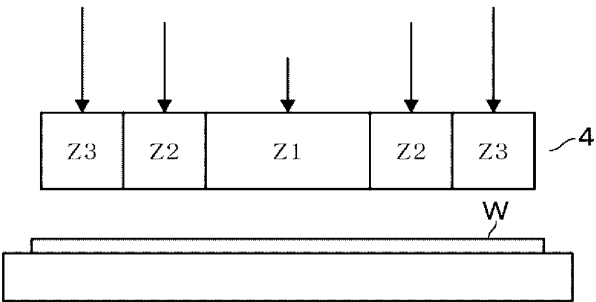


도면7

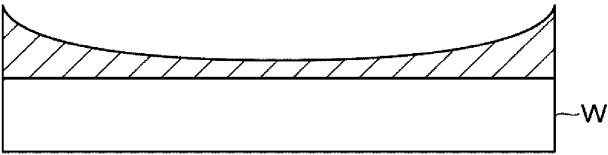




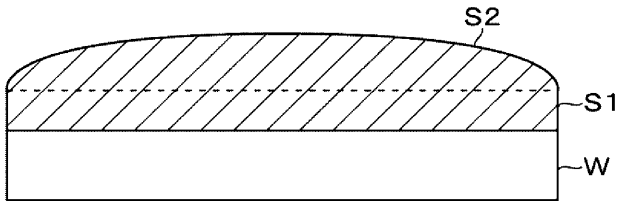
도면8



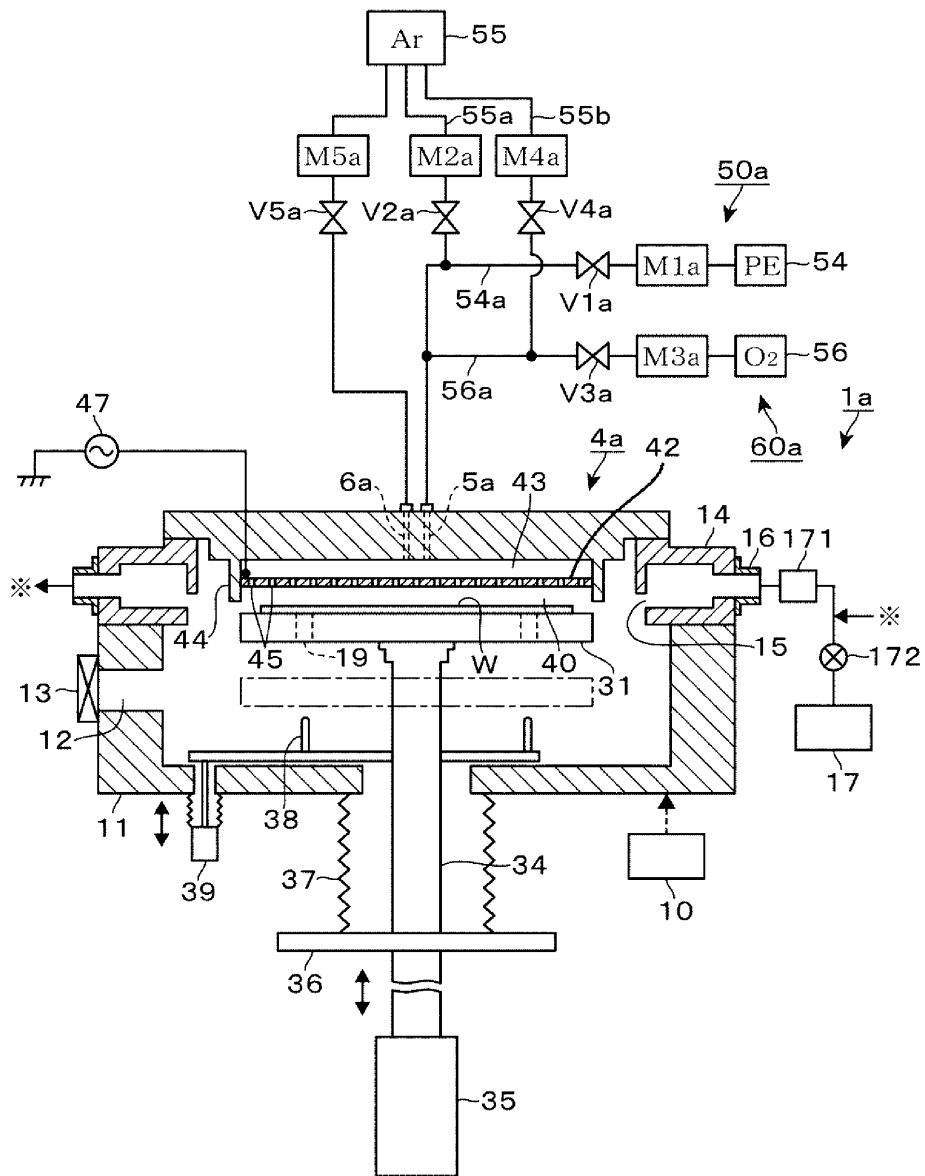
도면9



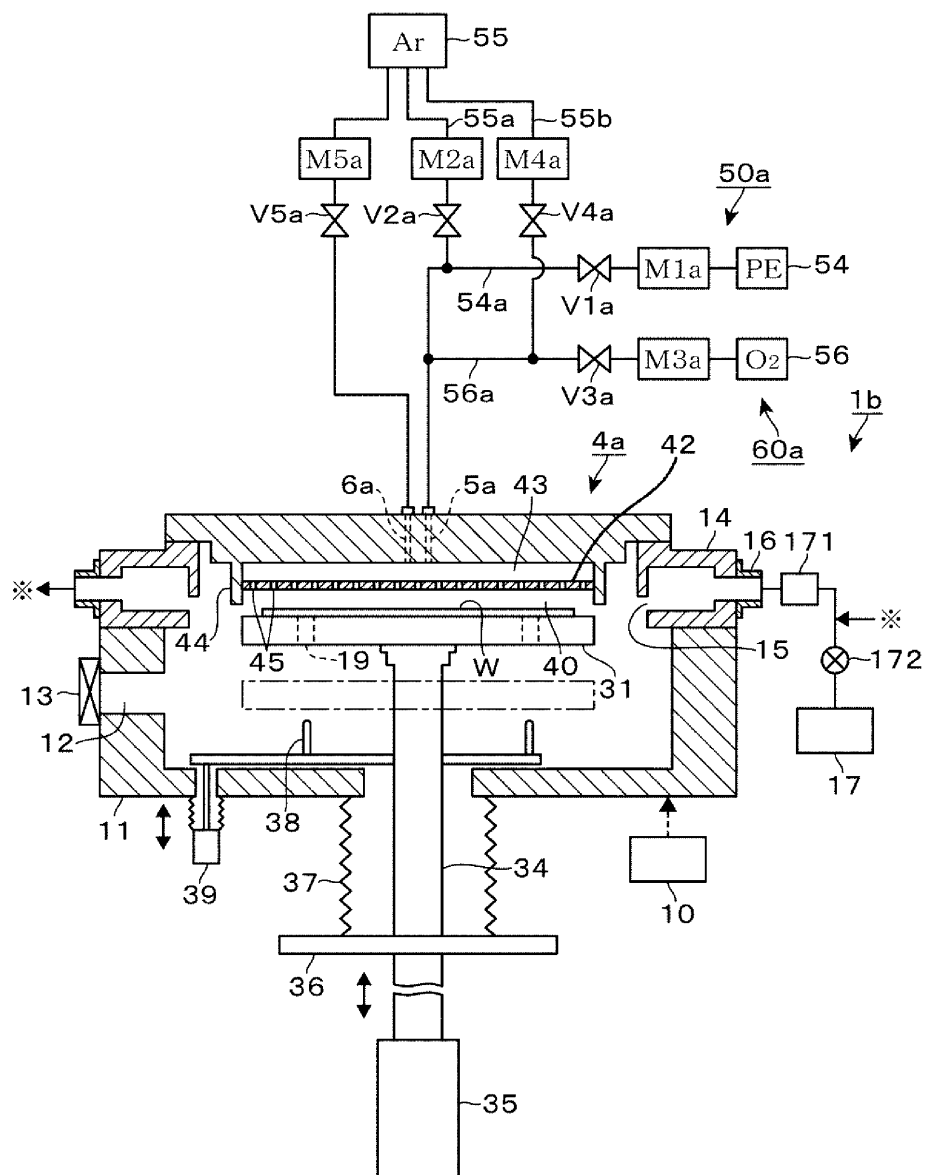
도면10



도면11



도면 12



도면13

