

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4661990号
(P4661990)

(45) 発行日 平成23年3月30日 (2011.3.30)

(24) 登録日 平成23年1月14日 (2011.1.14)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 21/31 (2006.01)

H O 1 L 21/31 B

H O 1 L 21/316 (2006.01)

H O 1 L 21/316 X

C 2 3 C 16/455 (2006.01)

C 2 3 C 16/455

請求項の数 19 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2010-180537 (P2010-180537)
 (22) 出願日 平成22年8月11日 (2010.8.11)
 (62) 分割の表示 特願2009-139575 (P2009-139575)
 の分割
 原出願日 平成21年6月10日 (2009.6.10)
 (65) 公開番号 特開2010-263245 (P2010-263245A)
 (43) 公開日 平成22年11月18日 (2010.11.18)
 審査請求日 平成22年8月12日 (2010.8.12)
 (31) 優先権主張番号 12/147,707
 (32) 優先日 平成20年6月27日 (2008.6.27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-215984 (P2008-215984)
 (32) 優先日 平成20年8月25日 (2008.8.25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000219967
 東京エレクトロン株式会社
 東京都港区赤坂五丁目3番1号
 (74) 代理人 100091513
 弁理士 井上 俊夫
 (72) 発明者 加藤 寿
 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 本間 学
 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 ディップ アントニー
 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】 成膜装置、成膜方法、基板処理装置及び記憶媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

真空容器内にて互いに反応する少なくとも2種類の反応ガスを順番に基板の表面に供給しかつこの供給サイクルを実行することにより反応生成物の層を多数積層して薄膜を形成する成膜装置において、

前記真空容器内に設けられた回転テーブルと、

この回転テーブルに基板を載置するために設けられた基板載置領域と、

前記回転テーブルの回転方向に互いに離れて設けられ、前記回転テーブルにおける基板の載置領域側の面に夫々第1の反応ガス及び第2の反応ガスを供給するための第1の反応ガス供給手段及び第2の反応ガス供給手段と、

前記第1の反応ガスが供給される第1の処理領域と第2の反応ガスが供給される第2の処理領域との雰囲気とを分離するために前記回転方向においてこれら処理領域の間に位置する分離領域と、

前記第1の処理領域と第2の処理領域との雰囲気とを分離するために真空容器内の中心部に位置し、回転テーブルの基板載置面側に分離ガスを吐出する吐出孔が形成された中心部領域と、

前記真空容器内を排気するために当該真空容器に設けられた排気口と、を備え、

前記分離領域は、分離ガスを供給するための分離ガス供給手段と、この分離ガス供給手段から供給された分離ガスが前記回転方向に沿って当該分離領域から処理領域側に流れるための狭隘な空間を回転テーブルとの間に形成するための天井面と、を含み、

前記天井面は、前記真空容器の外縁に向かって前記回転方向に沿った幅が広くなるように構成され、

前記回転テーブルから前記天井面までの高さ寸法が前記第 1 処理領域及び前記第 2 の処理領域の各高さ寸法よりも小さいことを特徴とする成膜装置。

【請求項 2】

前記天井面は、平面方向の形状が扇型に形成されていることを特徴とする請求項 1 記載の成膜装置。

【請求項 3】

前記分離領域において狭溢な空間を形成する天井面は、前記回転テーブルが回転するとき前記回転テーブルの基板載置領域に載置された前記基板の中心が通る経路に対応する円弧に沿って 50 mm 以上の長さを有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の成膜装置。

10

【請求項 4】

前記分離ガス供給手段は、前記真空容器の周壁から前記回転テーブルの回転中心に向かう方向に延び、前記分離領域の両側に位置する前記第 1 の処理領域及び前記第 2 の処理領域を分離する前記分離ガスを供給する分離ガスノズルを含むことを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか一つに記載の成膜装置。

【請求項 5】

前記分離領域は、当該分離領域の天井面から離間すると共に前記容器の周壁から前記回転テーブルの回転中心に向かう方向に延び、分離ガスを供給する分離ガスノズルを含み、前記回転方向に沿って当該分離領域の両側に位置する前記第 1 の領域及び前記第 2 の領域夫々に供給される前記第 1 の反応ガス及び前記第 2 の反応ガスが前記分離領域に入るのを阻止するためのものであることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか一つに記載の成膜装置。

20

【請求項 6】

前記分離領域において、前記回転テーブルの外縁と前記容器の内周面との間に介在するように設けられる部材を更に備え、

当該部材と前記回転テーブルの外縁との間の隙間は、前記第 1 の反応ガス及び前記第 2 の反応ガスが当該隙間に入るのを阻止することができるように設定されていることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか一つに記載の成膜装置。

30

【請求項 7】

前記第 1 の反応ガス供給手段及び前記第 2 の反応ガス供給手段の夫々から前記回転テーブルの回転方向に沿って離間して設けられ、前記回転テーブルにおける基板の載置領域側の面に対して第 3 の反応ガスを供給する第 3 の反応ガス供給手段を更に備えることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか一つに記載の成膜装置。

【請求項 8】

前記第 1 の反応ガス供給手段、前記第 2 の反応ガス供給手段及び前記第 3 の反応ガス供給手段の夫々から前記回転テーブルの回転方向に沿って離間して設けられ、前記回転テーブルにおける基板の載置領域側の面に対して第 4 の反応ガスを供給する第 4 の反応ガス供給手段を更に備えることを特徴とする請求項 7 に記載の成膜装置。

40

【請求項 9】

前記第 1 の反応ガス供給手段及び前記第 2 の反応ガス供給手段から夫々第 1 の反応ガス及び第 2 の反応ガスを基板の表面に供給して第 1 の薄膜を成膜するステップと、前記第 3 の反応ガス供給手段及び前記第 4 の反応ガス供給手段から夫々前記第 3 の反応ガス及び前記第 4 の反応ガスを前記基板の表面に供給して第 2 の薄膜を成膜するステップと、を交互に実行するように制御信号を出力する制御部を更に備えることを特徴とする請求項 8 に記載の成膜装置。

【請求項 10】

前記第 1 の反応ガス供給手段及び前記第 2 の反応ガス供給手段は、夫々前記第 3 の反応ガス供給手段及び前記第 4 の反応ガス供給手段を兼用していることを特徴とする請求項 8

50

または 9 に記載の成膜装置。

【請求項 1 1】

前記中心部領域は、前記回転テーブルの回転中心部と前記真空容器の上面側とにより区画され、分離ガスがパージされることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか一つに記載の成膜装置。

【請求項 1 2】

内部に基板搬送手段が配置された真空搬送室と、この真空搬送室に気密に接続された請求項 1 ないし 1 1 のいずれか一つに記載の成膜装置と、前記真空搬送室に気密に接続され、真空雰囲気と大気雰囲気との間で雰囲気が切り替え可能な予備真空室と、を備えた基板処理装置。

10

【請求項 1 3】

互いに反応する少なくとも 2 種類の反応ガスを順番に基板の表面に供給しかつこの供給サイクルを実行することにより反応生成物の層を多数積層して薄膜を形成する成膜方法において、

前記真空容器内に回転可能に設けられた回転テーブルに基板を載置する工程と、

前記基板が載置された回転テーブルを回転する工程と、

第 1 の反応ガス供給手段から前記回転テーブルへ第 1 の反応ガスを供給する工程と、

前記回転テーブルの回転方向に沿って前記第 1 の反応ガス供給手段から離れた第 2 の反応ガス供給手段から前記回転テーブルへ第 2 の反応ガスを供給する工程と、

前記第 1 の反応ガス供給手段から前記第 1 の反応ガスが供給される第 1 の処理領域と前記第 2 の反応ガス供給手段から前記第 2 の反応ガスが供給される第 2 の処理領域との間に位置する分離領域に設けられた分離ガス供給手段から、前記分離領域の天井面と前記回転テーブルとの間に形成される狭隘な空間の圧力が前記第 1 の処理領域及び前記第 2 の処理領域の圧力よりも高く維持されるように、分離ガスを流す工程と、

20

前記真空容器の中心部に位置する中心部領域に形成される吐出孔から分離ガスを供給する工程と、

前記真空容器を排気する工程と、を含み、

前記分離領域の天井面は、前記真空容器の外縁に向かって前記回転方向に沿った幅が広くなるように構成されていることを特徴とする成膜方法。

【請求項 1 4】

前記排気する工程において、一の排気口から前記第 1 の反応ガスが実質的に専ら排気され、他の排気口から前記第 2 の反応ガスが実質的に専ら排気されることを特徴とする請求項 1 3 に記載の成膜方法。

30

【請求項 1 5】

前記第 1 の反応ガス供給手段及び前記第 2 の反応ガス供給手段の夫々から前記回転テーブルの回転方向に沿って離間して設けられる第 3 の反応ガス供給手段から前記回転テーブルにおける基板の載置領域側の面に対して第 3 の反応ガスを供給する工程を更に含むことを特徴とする請求項 1 3 または 1 4 に記載の成膜方法。

【請求項 1 6】

前記第 1、前記第 2 及び前記第 3 の反応ガス供給手段の夫々から前記回転テーブルの回転方向に沿って離間して設けられる第 4 の反応ガス供給手段から前記回転テーブルにおける基板の載置領域側の面に対して第 4 の反応ガスを供給する工程を更に含むことを特徴とする請求項 1 5 に記載の成膜方法。

40

【請求項 1 7】

前記第 1 の反応ガス供給手段及び前記第 2 の反応ガス供給手段から夫々第 1 の反応ガス及び第 2 の反応ガスを基板の表面に供給して第 1 の薄膜を成膜するステップと、

前記第 3 の反応ガス供給手段及び前記第 4 の反応ガス供給手段から、夫々前記第 3 の反応ガス及び前記第 4 の反応ガスを前記基板の表面に供給して第 2 の薄膜を成膜するステップと、を交互に実行する工程を行うことを特徴とする請求項 1 6 に記載の成膜方法。

【請求項 1 8】

50

前記第 1 の反応ガス供給手段及び前記第 2 の反応ガス供給手段は、夫々前記第 3 の反応ガス供給手段及び前記第 4 の反応ガス供給手段を兼用していることを特徴とする請求項 1 6 または 1 7 に記載の成膜方法。

【請求項 1 9】

真空容器内にて、互いに反応する少なくとも 2 種類の反応ガスを順番に基板に供給するサイクルを実行して反応生成物の層を当該基板上に生成することにより膜を堆積する成膜装置に用いられるプログラムを記憶する記憶媒体であって、

前記プログラムは、請求項 1 3 ないし 1 8 のいずれか一項の成膜方法を前記成膜装置に実施させるステップ群を備えることを特徴とするコンピュータ可読記憶媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、互いに反応する少なくとも 2 種類の反応ガスを順番に基板の表面に供給しかつこの供給サイクルを多数回実行することにより反応生成物の層を多数積層して薄膜を形成する成膜装置、成膜方法、基板処理装置及び成膜方法を実施するプログラムを格納した記憶媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体製造プロセスにおける成膜手法として、基板である半導体ウエハ（以下「ウエハ」という）等の表面に真空雰囲気下で第 1 の反応ガスを吸着させた後、供給するガスを第 2 の反応ガスに切り替えて、両ガスの反応により 1 層あるいは複数層の原子層や分子層を形成し、このサイクルを多数回行うことにより、これらの層を積層して、基板上への成膜を行うプロセスが知られている。このプロセスは、例えば A L D (Atomic Layer Deposition) や M L D (Molecular Layer Deposition) などと呼ばれており、サイクル数に応じて膜厚を高精度にコントロールすることができると共に、膜質の面内均一性も良好であり、半導体デバイスの薄膜化に対応できる有効な手法である。

【0003】

このような成膜方法が好適である例としては、例えばゲート酸化膜に用いられる高誘電体膜の成膜が挙げられる。一例を挙げると、シリコン酸化膜 (SiO_2 膜) を成膜する場合には、第 1 の反応ガス (原料ガス) として、例えばビスターシャルブチルアミノシラン (以下「B T B A S」という) ガス等が用いられ、第 2 の反応ガス (酸化ガス) としてオゾンガス等が用いられる。

【0004】

このような成膜方法を実施する装置としては、真空容器の上部中央にガスシャワーヘッドを備えた枚葉の成膜装置を用いて、基板の中央部上方側から反応ガスを供給し、未反応の反応ガス及び反応副生成物を処理容器の底部から排気する方法が検討されている。ところで上記の成膜方法は、パージガスによるガス置換に長い時間がかかり、またサイクル数も例えば数百回にもなることから、処理時間が長いという問題があり、高スループットで処理できる装置、手法が要望されている。

【0005】

このような背景から、複数枚の基板を真空容器内の回転テーブルに回転方向に配置して成膜処理を行う装置が以下のように既に知られている。特許文献 1 には、扁平な円筒状の真空容器を左右に分離し、左側領域及び右側領域に半円の輪郭に沿って形成された排気口が上向きに排気するように設けられると共に、左側半円の輪郭と右側半円の輪郭の間、つまり真空容器の直径領域には分離ガスの吐出口が形成されている。右側半円領域及び左側半円領域には互いに異なる原料ガスの供給領域が形成され、真空容器内の回転テーブルが回転することでワークピースが右側半円領域、分離領域 D 及び左側半円領域を通過すると共に、両原料ガスは排気口から排気される。そして分離ガスが供給される分離領域 D の天井は原料ガスの供給領域よりも低くなっている。

【0006】

しかしながらこの装置は、分離ガスの吐出口と反応ガスの供給領域との間に上向きの排気口を設け、反応ガスをこの排気口から分離ガスと共に排気する手法を採用しているため、ワークピースに吐出された反応ガスが上向き流となって排気口から吸い込まれるため、パーティクルの巻上げを伴ない、ウエハへのパーティクル汚染を引き起こしやすいという欠点がある。

【0007】

特許文献2には、ウエハ支持部材（回転テーブル）の上に回転方向に沿って4枚のウエハを等距離に配置する一方、ウエハ支持部材と対向するように第1の反応ガス吐出ノズル及び第2の反応ガス吐出ノズルを回転方向に沿って等距離に配置しかつこれらノズルの間にパージノズルを配置し、ウエハ支持部材を水平回転させる構成が記載されている。各ウエハはウエハ支持部材により支持され、ウエハの表面はウエハ支持部材の上面からウエハの厚さだけ上方に位置している。また各ノズルはウエハ支持部材の径方向に伸びるように設けられ、ウエハとノズルとの距離は0.1mm以上であることが記載されている。真空排気はウエハ支持部材の外縁と処理容器の内壁との間から行われる。このような装置によれば、パージガスノズルの下方がいわばエアーカーテンの役割を果たすことで第1の反応ガスと第2の反応ガスとの混合を防止している。

【0008】

しかしながらウエハ支持部材が回転していることもあって、パージガスノズルからのエアーカーテン作用だけではその両側の反応ガスが通過してしまい、特に回転方向上流側から前記エアーカーテン中を拡散してしまうことは避けられない。更にまた第1の反応ガス吐出ノズルから吐出した第1の反応ガスは回転テーブルに相当するウエハ支持部材の中心部を介して容易に第2の反応ガス吐出ノズルからの第2の反応ガス拡散領域に到達してしまう。このように第1の反応ガスと第2の反応ガスとがウエハ上で混合されてしまうと、ウエハ表面に反応生成物が付着し、良好なALD（あるいはMLD）処理ができなくなる。

【0009】

特許文献3には、真空容器内を隔壁により周方向に複数の処理室に分割すると共に、隔壁の下端に対して細隙を介して回転可能な円形の載置台を設けて、この載置台上にウエハを複数配置する構成が記載されている。この装置は、隔壁と載置台あるいはウエハとの間の隙間からプロセスガスが隣の処理室に拡散し、また複数の処理室の間に排気室を設けているので、ウエハがこの排気室を通るときに上流側及び下流側の処理室からのガスが当該排気室にて混合される。このためいわゆるALD方式の成膜手法には適用できない。

【0010】

特許文献4には、円形のガス供給板を周方向に8つに区切り、AsH₃ガスの供給口、H₂ガスの供給口、TMGガスの供給口及びH₂ガスの供給口を90度づつずらして配置し、さらにこれらガス供給口の間に排気口を設け、このガス供給板と対向させてウエハを支持したサセプタを回転させる手法が記載されている。しかしながら、この手法は、2つの反応ガスの分離に対して現実的な手段が何ら開示されておらず、サセプタの中心付近においては勿論のこと、実際には中心付近以外においてもH₂ガスの供給口の配列領域を介して2つの反応ガスが混合されてしまう。更にまたウエハの通過領域と対向する面に排気口を設けると、サセプタ表面からのパーティクルの巻上げなどによりウエハのパーティクル汚染が起りやすいという致命的な問題もある。

【0011】

また特許文献5には、回転テーブルの上方領域を十字に4つの垂直壁で仕切り、こうして仕切られた4つの載置領域にウエハを載置すると共に、ソースガスインジェクタ、反応ガスインジェクタ、パージガスインジェクタを回転方向に交互に配置して十字のインジェクタユニットを構成し、これらインジェクタを前記4つの載置領域に順番に位置させるようにインジェクタユニットを水平回転させかつ回転テーブルの周辺から真空排気する構成が記載されている。しかしながらこのような構成においては、各載置領域にソースガスあるいは反応ガスを供給した後、パージガスノズルにより当該載置領域の雰囲気パージガ

スで置換するために長い時間がかかるし、また一の載置領域から垂直壁を越えて隣接する載置領域にソースガスあるいは反応ガスが拡散して、両ガスが載置領域にて反応するおそれ大きい。

【 0 0 1 2 】

更にまた特許文献 6 (特許文献 7、8) には、ターゲット(ウエハに相当する)に複数のガスを交互に吸着させる原子層 CVD 方法を実施するにあたり、ウエハを載置するサセプタを回転させ、サセプタの上方からソースガスとパージガスとを供給する装置が記載されている。段落 0 0 2 3 から 0 0 2 5 には、チャンバの中心から放射状に隔壁が延びており、隔壁の下に反応ガスまたはパージガスをサセプタに供給するガス流出孔が設けられていること、隔壁からのガス流出孔から不活性ガスを流出させることでガスカーテンを形成することが記載されている。排気に関しては段落 0 0 5 8 に初めて記載され、この記載によると、ソースガスとパージガスとを夫々排気チャンネル 3 0 a、3 0 b から別々に排気するようになっている。このような構成では、パージガスコンパートメントにおいて両側のソースガスコンパートメントにおけるソースガスの混じり合いを避けられず、反応生成物が発生してウエハへのパーティクル汚染が生じる。この特許文献 6 は、解読が困難であり、上述以外の構成については把握が困難である。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 3 】

【 特許文献 1 】 米国特許公報 7 , 1 5 3 , 5 4 2 号 : 図 6 (a)、(b)

20

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 1 - 2 5 4 1 8 1 号公報 : 図 1 及び図 2

【 特許文献 3 】 特許 3 1 4 4 6 6 4 号公報 : 図 1、図 2、請求項 1

【 特許文献 4 】 特開平 4 - 2 8 7 9 1 2 号公報

【 特許文献 5 】 米国特許公報 6 , 6 3 4 , 3 1 4 号

【 特許文献 6 】 特開 2 0 0 7 - 2 4 7 0 6 6 号公報 : 段落 0 0 2 3 ~ 0 0 2 5、0 0 5 8、図 1 2 及び図 1 8

【 特許文献 7 】 米国特許公開公報 2 0 0 7 - 2 1 8 7 0 1 号

【 特許文献 8 】 米国特許公開公報 2 0 0 7 - 2 1 8 7 0 2 号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

30

【 0 0 1 4 】

本発明はこのような事情に基づいて行われたものであり、その目的は、基板の表面に互いに反応する複数の反応ガスを順番に供給して反応生成物の層を多数積層して薄膜を形成するにあたり、高いスループットが得られ、基板上にて複数の反応ガスが混合されることを防止して良好な処理を行うことができる成膜装置、成膜方法及びこの方法を実施するプログラムを格納した記憶媒体を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 5 】

本発明の成膜装置は、真空容器内にて互いに反応する少なくとも 2 種類の反応ガスを順番に基板の表面に供給しかつこの供給サイクルを実行することにより反応生成物の層を多数積層して薄膜を形成する成膜装置において、

40

前記真空容器内に設けられた回転テーブルと、

この回転テーブルに基板を載置するために設けられた基板載置領域と、

前記回転テーブルの回転方向に互いに離れて設けられ、前記回転テーブルにおける基板の載置領域側の面に夫々第 1 の反応ガス及び第 2 の反応ガスを供給するための第 1 の反応ガス供給手段及び第 2 の反応ガス供給手段と、

前記第 1 の反応ガスが供給される第 1 の処理領域と第 2 の反応ガスが供給される第 2 の処理領域との雰囲気とを分離するために前記回転方向においてこれら処理領域の間に位置する分離領域と、

前記第 1 の処理領域と第 2 の処理領域との雰囲気を分離するために真空容器内の中心部

50

に位置し、回転テーブルの基板載置面側に分離ガスを吐出する吐出孔が形成された中心部領域と、

前記真空容器内を排気するために当該真空容器に設けられた排気口と、を備え、

前記分離領域は、分離ガスを供給するための分離ガス供給手段と、この分離ガス供給手段から供給された分離ガスが前記回転方向に沿って当該分離領域から処理領域側に流れるための狭隘な空間を回転テーブルとの間に形成するための天井面と、を含み、

前記天井面は、前記真空容器の外縁に向かって前記回転方向に沿った幅が広くなるように構成され、

前記回転テーブルから前記天井面までの高さ寸法が前記第1処理領域及び前記第2の処理領域の各高さ寸法よりも小さいことを特徴とする。

10

【0019】

また本発明の基板処理装置は、内部に基板搬送手段が配置された真空搬送室と、この真空搬送室に気密に接続された本発明の成膜装置と、前記真空搬送室に気密に接続され、真空雰囲気と大気雰囲気との間で雰囲気が切り替え可能な予備真空室と、を備えたことを特徴とする。

【0020】

更に本発明の成膜方法は、互いに反応する少なくとも2種類の反応ガスを順番に基板の表面に供給しかつこの供給サイクルを実行することにより反応生成物の層を多数積層して薄膜を形成する成膜方法において、

前記真空容器内に回転可能に設けられた回転テーブルに基板を載置する工程と、

前記基板が載置された回転テーブルを回転する工程と、

第1の反応ガス供給手段から前記回転テーブルへ第1の反応ガスを供給する工程と、

前記回転テーブルの回転方向に沿って前記第1の反応ガス供給手段から離れた第2の反応ガス供給手段から前記回転テーブルへ第2の反応ガスを供給する工程と、

前記第1の反応ガス供給手段から前記第1の反応ガスが供給される第1の処理領域と前記第2の反応ガス供給手段から前記第2の反応ガスが供給される第2の処理領域との間に位置する分離領域に設けられた分離ガス供給手段から、前記分離領域の天井面と前記回転テーブルとの間に形成される狭隘な空間の圧力が前記第1の処理領域及び前記第2の処理領域の圧力よりも高く維持されるように、分離ガスを流す工程と、

前記真空容器の中心部に位置する中心部領域に形成される吐出孔から分離ガスを供給する工程と、

前記真空容器を排気する工程と、を含み、

前記分離領域の天井面は、前記真空容器の外縁に向かって前記回転方向に沿った幅が広くなるように構成されていることを特徴とする。

20

30

【0021】

更に他の発明は、真空容器内にて、互いに反応する少なくとも2種類の反応ガスを順番に基板に供給するサイクルを実行して反応生成物の層を当該基板上に生成することにより膜を堆積する成膜装置に用いられるコンピュータプログラムを記憶する記憶媒体であって、

前記プログラムは、本発明の成膜方法を前記成膜装置に実施させるステップ群を備えることを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、基板の表面に、互いに反応する複数の反応ガスを順番に供給しかつこの供給サイクルを多数回実行することにより反応生成物の層を多数積層して薄膜を形成するにあたって、回転テーブルに基板を配置し、第1の反応ガス及び第2の反応ガスを順番に供給して前記供給サイクルを行うようにしているため、高いスループットで成膜処理を行うことができる。そして前記回転方向において第1の反応ガス供給手段と第2の反応ガス供給手段との間に分離ガス供給手段を設けると共に、分離ガス供給手段から供給された分離ガスが前記回転方向に沿って当該分離領域から処理領域側に流れるための狭隘な空間

50

を回転テーブルとの間に形成するための天井面を設けるようにしている。また真空容器の中心部領域から回転テーブルの周縁に向けて分離ガスを吐出している。このため互いに異なる反応ガス同士が混じり合うことを防止でき、良好な成膜処理を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 3 】

【図 1】本発明の実施の形態に係る成膜装置の縦断面を示す図 3 の I - I ' 線断面図である。

【図 2】上記の成膜装置の内部の概略構成を示す斜視図である。

【図 3】上記の成膜装置の横断平面図である。

【図 4】上記の成膜装置における処理領域及び分離領域を示す縦断面図である。

10

【図 5】上記の成膜装置の一部を示す縦断面図である。

【図 6】上記の成膜装置の一部破断斜視図である。

【図 7】分離ガスあるいはパージガスの流れる様子を示す説明図である。

【図 8】上記の成膜装置の一部破断斜視図である。

【図 9】第 1 の反応ガス及び第 2 の反応ガスが分離ガスにより分離されて排気される様子を示す説明図である。

【図 10】分離領域に用いられる凸状部の寸法例を説明するための説明図である。

【図 11】分離領域の他の例を示す縦断面図である。

【図 12】分離領域に用いられる凸状部の他の例を示す縦断面図である。

【図 13】分離ガス供給手段のガス吐出孔の他の例を示す底面図である。

20

【図 14】凸状部の変形例を示す底面図である。

【図 15】本発明の他の実施の形態に係る成膜装置を示す横断平面図である。

【図 16】本発明の更に他の実施の形態に係る成膜装置を示す横断平面図である。

【図 17】本発明の更にまた他の実施の形態に係る成膜装置の内部の概略構成を示す斜視図である。

【図 18】本発明の上記以外の実施の形態に係る成膜装置を示す横断平面図である。

【図 19】本発明の上記以外の実施の形態に係る成膜装置を示す縦断面図である。

【図 20】本発明の成膜装置を用いた基板処理システムの一例を示す概略平面図である。

【図 21】上記の成膜装置の他の例を示す平面図である。

【図 22】上記の他の例における成膜処理の流れを示す模式図である。

30

【図 23】上記の他の例の成膜装置において基板上に成膜される積層膜の一例を示す縦断面図である。

【図 24】上記の他の例の成膜装置の変形例を示す平面図である。

【図 25】A L D 法において薄膜が成膜される様子を示す模式図である。

【図 26】B T B A S ガス及びジイソプロピルアミノシランガスの構造を示す模式図である。

【図 27】本発明の実施例にて得られる特性図である。

【図 28】本発明の実施例にて得られる特性図である。

【図 29】本発明の実施例にて得られる特性図を説明するための説明図である。

【図 30】本発明の実施例にて得られる特性図である。

40

【図 31】本発明の実施例にて得られる特性図である。

【図 32】本発明の実施例にて得られる特性図である。

【図 33】本発明の実施例にて得られる特性図である。

【図 34】本発明の実施例にて得られる特性図である。

【図 35】本発明の実施例にて得られる特性図である。

【図 36】本発明の実施例にて得られる特性図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 4 】

本発明の実施の形態である成膜装置は、図 1（図 3 の I - I ' 線に沿った断面図）に示すように平面形状が概ね円形である扁平な真空容器 1 と、この真空容器 1 内に設けられ、

50

当該真空容器 1 の中心に回転中心を有する回転テーブル 2 と、を備えている。真空容器 1 は天板 1 1 が容器本体 1 2 から分離できるように構成されている。天板 1 1 は、内部の減圧状態により封止部材例えば O リング 1 3 を介して容器本体 1 2 側に押し付けられていて気密状態を維持しているが、天板 1 1 を容器本体 1 2 から分離するときには図示しない駆動機構により上方に持ち上げられる。

【 0 0 2 5 】

回転テーブル 2 は、中心部にて円筒形状のコア部 2 1 に固定され、このコア部 2 1 は、鉛直方向に伸びる回転軸 2 2 の上端に固定されている。回転軸 2 2 は真空容器 1 の底面부를 1 4 を貫通し、その下端が当該回転軸 2 2 を鉛直軸回りにこの例では時計方向に回転させる駆動部 2 3 に取り付けられている。回転軸 2 2 及び駆動部 2 3 は、上面が開口した筒状のケース体 2 0 内に収納されている。このケース体 2 0 はその上面に設けられたフランジ部分が真空容器 1 の底面部 1 4 の下面に気密に取り付けられており、ケース体 2 0 の内部雰囲気と外部雰囲気との気密状態が維持されている。

【 0 0 2 6 】

回転テーブル 2 の表面部には、図 2 及び図 3 に示すように回転方向（周方向）に沿って複数枚例えば 5 枚の基板であるウエハを載置するための円形状の凹部 2 4 が設けられている。なお図 3 には便宜上 1 個の凹部 2 4 だけにウエハ W を描いてある。ここで図 4 は、回転テーブル 2 を同心円に沿って切断しかつ横に展開して示す展開図であり、凹部 2 4 は、図 4 (a) に示すようにその直径がウエハの直径よりも僅かに例えば 4 mm 大きく、またその深さはウエハの厚みと同等の大きさに設定されている。従ってウエハを凹部 2 4 に落とし込むと、ウエハの表面と回転テーブル 2 の表面（ウエハが載置されない領域）とが揃うことになる。ウエハの表面と回転テーブル 2 の表面との間の高さの差が大きいとその段差部分で圧力変動が生じることから、ウエハの表面と回転テーブル 2 の表面との高さを揃えることが、膜厚の面内均一性を揃える観点から好ましい。ウエハの表面と回転テーブル 2 の表面との高さを揃えるとは、同じ高さであるかあるいは両面の差が 5 mm 以内であることをいうが、加工精度などに応じてできるだけ両面の高さの差をゼロに近づけることが好ましい。凹部 2 4 の底面には、ウエハの裏面を支えて当該ウエハを昇降させるための例えば後述する 3 本の昇降ピン（図 8 参照）が貫通する貫通孔（図示せず）が形成されている。

【 0 0 2 7 】

凹部 2 4 はウエハを位置決めして回転テーブル 2 の回転に伴う遠心力により飛び出さないようにするためのものであり、本発明の基板載置領域に相当する部位であるが、基板載置領域（ウエハ載置領域）は、凹部に限らず例えば回転テーブル 2 の表面にウエハの周縁をガイドするガイド部材をウエハの周方向に沿って複数並べた構成であってもよく、あるいは回転テーブル 2 側に静電チャックなどのチャック機構を持たせてウエハを吸着する場合には、その吸着によりウエハが載置される領域が基板載置領域となる。

【 0 0 2 8 】

図 2 及び 3 に示すように真空容器 1 には、回転テーブル 2 における凹部 2 4 の通過領域と各々対向する位置に第 1 の反応ガスノズル 3 1 及び第 2 の反応ガスノズル 3 2 と 2 本の分離ガスノズル 4 1、4 2 とが真空容器 1 の周方向（回転テーブル 2 の回転方向）に互いに間隔をおいて中心部から放射状に伸びている。これら反応ガスノズル 3 1、3 2 及び分離ガスノズル 4 1、4 2 は、例えば真空容器 1 の側周壁に取り付けられており、その基部であるガス導入ポート 3 1 a、3 2 a、4 1 a、4 2 a は当該側壁を貫通している。

【 0 0 2 9 】

ガスノズル 3 1、3 2、4 1、4 2 は図示の例では、真空容器 1 の周壁部から真空容器 1 内に導入されているが、後述する環状の突出部 5 から導入してもよい。この場合、突出部 5 の外周面と天板 1 1 の外表面とに開口する L 字型の導管を設け、真空容器 1 内で L 字型の導管の一方の開口にガスノズル 3 1、（3 2、4 1、4 2）を接続し、真空容器 1 の外部で L 字型の導管の他方の開口にガス導入ポート 3 1 a（3 2 a、4 1 a、4 2 a）を接続する構成を採用することができる。

【 0 0 3 0 】

反応ガスノズル 3 1、3 2 は、夫々第 1 の反応ガスである B T B A S（ビスターシャルブチルアミノシラン）ガスのガス供給源及び第 2 の反応ガスである O_3 （オゾン）ガスのガス供給源（いずれも図示せず）に接続されており、分離ガスノズル 4 1、4 2 はいずれも分離ガスである N_2 ガス（窒素ガス）のガス供給源（図示せず）に接続されている。この例では、第 2 の反応ガスノズル 3 2、分離ガスノズル 4 1、第 1 の反応ガスノズル 3 1 及び分離ガスノズル 4 2 がこの順に時計方向に配列されている。

【 0 0 3 1 】

反応ガスノズル 3 1、3 2 には、下方側に反応ガスを吐出するための吐出孔 3 3 がノズルの長さ方向に間隔を置いて配列されている。また分離ガスノズル 4 1、4 2 には、下方側に分離ガスを吐出するための吐出孔 4 0 が長さ方向に間隔を置いて穿設されている。反応ガスノズル 3 1、3 2 は夫々第 1 の反応ガス供給手段及び第 2 の反応ガス供給手段に相当し、その下方領域は夫々 B T B A S ガスをウエハに吸着させるための第 1 の処理領域 P 1 及び O_3 ガスをウエハに吸着させるための第 2 の処理領域 P 2 となる。

【 0 0 3 2 】

分離ガスノズル 4 1、4 2 は、前記第 1 の処理領域 P 1 と第 2 の処理領域 P 2 とを分離するための分離領域 D を形成するためのものであり、この分離領域 D における真空容器 1 の天板 1 1 には図 2 ~ 図 4 に示すように、回転テーブル 2 の回転中心を中心としかつ真空容器 1 の内周壁の近傍に沿って描かれる円を周方向に分割してなる、平面形状が扇型で下方に突出した凸状部 4 が設けられている。分離ガスノズル 4 1、4 2 は、この凸状部 4 における前記円の周方向中央にて当該円の半径方向に伸びるように形成された溝部 4 3 内に収められている。即ち分離ガスノズル 4 1、（4 2）の中心軸から凸状部 4 である扇型の両縁（回転方向上流側の縁及び下流側の縁）までの距離は同じ長さに設定されている。なお、溝部 4 3 は、本実施形態では凸状部 4 を二等分するように形成されているが、他の実施形態においては、例えば溝部 4 3 から見て凸状部 4 における回転テーブル 2 の回転方向上流側が前記回転方向下流側よりも広くなるように溝部 4 3 を形成してもよい。

【 0 0 3 3 】

従って分離ガスノズル 4 1、4 2 における前記周方向両側には、前記凸状部 4 の下面である例えば平坦な低い天井面 4 4（第 1 の天井面）が存在し、この天井面 4 4 の前記周方向両側には、当該天井面 4 4 よりも高い天井面 4 5（第 2 の天井面）が存在することになる。この凸状部 4 の役割は、回転テーブル 2 との間に第 1 の反応ガス及び第 2 の反応ガスの侵入を阻止してこれら反応ガスの混合を阻止するための狭隘な空間である分離空間を形成することにある。

【 0 0 3 4 】

即ち、分離ガスノズル 4 1 を例にとると、回転テーブル 2 の回転方向上流側から O_3 ガスが侵入することを阻止し、また回転方向下流側から B T B A S ガスが侵入することを阻止する。「ガスの侵入を阻止する」とは、分離ガスノズル 4 1 から吐出した分離ガスである N_2 ガスが第 1 の天井面 4 4 と回転テーブル 2 の表面との間に拡散して、この例では当該第 1 の天井面 4 4 に隣接する第 2 の天井面 4 5 の下方側空間に吹き出し、これにより当該隣接空間からのガスが侵入できなくなることを意味する。そして「ガスが侵入できなくなる」とは、隣接空間から凸状部 4 の下方側空間に全く入り込むことができない場合のみを意味するのではなく、多少侵入はするが、両側から夫々侵入した O_3 ガス及び B T B A S ガスが凸状部 4 内で混じり合わない状態が確保される場合も意味し、このような作用が得られる限り、分離領域 D の役割である第 1 の処理領域 P 1 の雰囲気と第 2 の処理領域 P 2 の雰囲気との分離作用が発揮できる。従って狭隘な空間における狭隘の程度は、狭隘な空間（凸状部 4 の下方空間）と当該空間に隣接した領域（この例では第 2 の天井面 4 5 の下方空間）との圧力差が「ガスが侵入できなくなる」作用を確保できる程度の大きさになるように設定され、その具体的な寸法は凸状部 4 の面積などにより異なるといえる。またウエハに吸着したガスについては当然に分離領域 D 内を通過することができ、ガスの侵入阻止は、気相中のガスを意味している。

【 0 0 3 5 】

一方天板 1 1 の下面には、回転テーブル 2 におけるコア部 2 1 よりも外周側の部位と対向するようにかつ当該コア部 2 1 の外周に沿って突出部 5 が設けられている。この突出部 5 は凸状部 4 における前記回転中心側の部位と連続して形成されており、その下面が凸状部 4 の下面（天井面 4 4）と同じ高さに形成されている。図 2 及び図 3 は、前記天井面 4 5 よりも低くかつ分離ガスノズル 4 1、4 2 よりも高い位置にて天板 1 1 を水平に切断して示している。なお突出部 5 と凸状部 4 とは、必ずしも一体であることに限られるものではなく、別体であってもよい。

【 0 0 3 6 】

凸状部 4 及び分離ガスノズル 4 1（4 2）の組み合わせ構造の作り方については、凸状部 4 をなす 1 枚の扇型プレートの中央に溝部 4 3 を形成してこの溝部 4 3 内に分離ガスノズル 4 1（4 2）を配置する構造に限らず、2 枚の扇型プレートを用い、分離ガスノズル 4 1（4 2）の両側位置にて天板本体の下面にボルト締めなどにより固定する構成などであってもよい。この例では分離ガスノズル 4 1（4 2）は、真下に向けた例えば口径が 0 . 5 mm の吐出孔がノズルの長さ方向に沿って例えば 1 0 mm の間隔をおいて配列されている。また反応ガスノズル 3 1、3 2 についても、真下に向けた例えば口径が 0 . 5 mm の吐出孔がノズルの長さ方向に沿って例えば 1 0 mm の間隔をおいて配列されている。

【 0 0 3 7 】

この例では直径 3 0 0 mm のウエハ W を被処理基板としており、この場合凸状部 4 は、回転中心から 1 4 0 mm 離れた突出部 5 との境界部位においては、周方向の長さ（回転テーブル 2 と同心円の円弧の長さ）が例えば 1 4 6 mm であり、ウエハの載置領域（凹部 2 4）の最も外側部位においては、周方向の長さが例えば 5 0 2 mm である。なお図 4（a）に示すように、当該外側部位において分離ガスノズル 4 1（4 2）の両脇から夫々左右に位置する凸状部 4 の周方向の長さ L でみれば、長さ L は 2 4 6 mm である。

【 0 0 3 8 】

また図 4（a）に示すように凸状部 4 の下面即ち天井面 4 4 における回転テーブル 2 の表面からの高さ h は、例えば 0 . 5 mm から 1 0 mm であってもよく、約 4 mm であると好適である。この場合、回転テーブル 2 の回転数は例えば 1 r p m ~ 5 0 0 r p m に設定されている。分離領域 D の分離機能を確保するためには、回転テーブル 2 の回転数の使用範囲などに応じて、凸状部 4 の大きさや凸状部 4 の下面（第 1 の天井面 4 4）と回転テーブル 2 の表面との高さ h を例えば実験などに基づいて設定することになる。なお分離ガスとしては、N₂ ガスに限られず Ar ガスなどの不活性ガスを用いることができるが、不活性ガスに限らず水素ガスなどであってもよく、成膜処理に影響を与えないガスであれば、ガスの種類に関しては特に限定されるものではない。

【 0 0 3 9 】

真空容器 1 の天板 1 1 の下面、つまり回転テーブル 2 のウエハ載置領域（凹部 2 4）から見た天井面は既述のように第 1 の天井面 4 4 とこの天井面 4 4 よりも高い第 2 の天井面 4 5 とが周方向に存在するが、図 1 では、高い天井面 4 5 が設けられている領域についての縦断面を示しており、図 5 では、低い天井面 4 4 が設けられている領域についての縦断面を示している。扇型の凸状部 4 の周縁部（真空容器 1 の外縁側の部位）は図 2 及び図 5 に示されているように回転テーブル 2 の外端面に対向するように L 字型に屈曲して屈曲部 4 6 を形成している。扇型の凸状部 4 は天板 1 1 側に設けられていて、容器本体 1 2 から取り外せるようになっていることから、前記屈曲部 4 6 の外周面と容器本体 1 2 との間には僅かに隙間がある。この屈曲部 4 6 も凸状部 4 と同様に両側から反応ガスが侵入することを防止して、両反応ガスの混合を防止する目的で設けられており、屈曲部 4 6 の内周面と回転テーブル 2 の外端面との隙間、及び屈曲部 4 6 の外周面と容器本体 1 2 との隙間は、回転テーブル 2 の表面に対する天井面 4 4 の高さ h と同様の寸法に設定されている。この例においては、回転テーブル 2 の表面側領域からは、屈曲部 4 6 の内周面が真空容器 1 の内周壁を構成していると見ることができる。

【 0 0 4 0 】

容器本体 1 2 の内周壁は、分離領域 D においては図 5 に示すように前記屈曲部 4 6 の外周面と接近して垂直面に形成されているが、分離領域 D 以外の部位においては、図 1 に示すように例えば回転テーブル 2 の外端面と対向する部位から底面部 1 4 に亘って縦断面形状が矩形に切り欠かれて外方側に窪んだ構造になっている。この窪んだ部分を排気領域 6 と呼ぶことにすると、この排気領域 6 の底部には図 1 及び図 3 に示すように例えば 2 つの排気口 6 1、6 2 が設けられている。これら排気口 6 1、6 2 は各々排気管 6 3 を介して真空排気手段である例えば共通の真空ポンプ 6 4 に接続されている。なお図 1 中、6 5 は圧力調整手段であり、排気口 6 1、6 2 ごとに設けてもよいし、共通化されていてもよい。排気口 6 1、6 2 は、分離領域 D の分離作用が確実に働くように、平面で見たときに前記分離領域 D の前記回転方向両側に設けられ、各反応ガス（B T B A S ガス及び O_3 ガス）の排気を専用に行うようにしている。この例では一方の排気口 6 1 は第 1 の反応ガスノズル 3 1 とこの反応ガスノズル 3 1 に対して前記回転方向下流側に隣接する分離領域 D との間に設けられ、また他方の排気口 6 1 は、第 2 の反応ガスノズル 3 2 とこの反応ガスノズル 3 2 に対して前記回転方向下流側に隣接する分離領域 D との間に設けられている。

【0041】

排気口の設置数は 2 個に限られるものではなく、例えば分離ガスノズル 4 2 を含む分離領域 D と当該分離領域 D に対して前記回転方向下流側に隣接する第 2 の反応ガスノズル 3 2 との間に更に排気口を設置して 3 個としてもよいし、4 個以上であってもよい。この例では排気口 6 1、6 2 は回転テーブル 2 よりも低い位置に設けることで真空容器 1 の内周壁と回転テーブル 2 の周縁との間の隙間から排気するようにしているが、真空容器 1 の底面部に設けることに限られず、真空容器 1 の側壁に設けてもよい。また排気口 6 1、6 2 は、真空容器 1 の側壁に設ける場合には、回転テーブル 2 よりも高い位置に設けるようにしてもよい。このように排気口 6 1、6 2 を設けることにより回転テーブル 2 上のガスは、回転テーブル 2 の外側に向けて流れるため、回転テーブル 2 に対向する天井面から排気する場合に比べてパーティクルの巻上げが抑えられるという観点において有利である。

【0042】

前記回転テーブル 2 と真空容器 1 の底面部 1 4 との間の空間には、図 1、図 2 及び図 6 に示すように加熱手段であるヒータユニット 7 が設けられ、回転テーブル 2 を介して回転テーブル 2 上のウエハをプロセスレシピで決められた温度に加熱するようになっている。前記回転テーブル 2 の周縁付近の下方側には、回転テーブル 2 の上方空間から排気領域 6 に至るまでの雰囲気とヒータユニット 7 が置かれている雰囲気とを区画するためにヒータユニット 7 を全周に亘って囲むようにカバー部材 7 1 が設けられている。このカバー部材 7 1 は上縁が外側に屈曲されてフランジ形状に形成され、その屈曲面と回転テーブル 2 の下面との間の隙間を小さくして、カバー部材 7 1 内に外方からガスが侵入することを抑えている。

【0043】

ヒータユニット 7 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面部 1 4 は、回転テーブル 2 の下面の中心部付近、コア部 2 1 に接近してその間は狭い空間になっており、また当該底面部 1 4 を貫通する回転軸 2 2 の貫通穴についてもその内周面と回転軸 2 2 との隙間が狭くなっていて、これら狭い空間は前記ケース体 2 0 内に連通している。そして前記ケース体 2 0 にはパージガスである N_2 ガスを前記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 が設けられている。また真空容器 1 の底面部 1 4 には、ヒータユニット 7 の下方側位置にて周方向の複数部位に、ヒータユニット 7 の配置空間をパージするためのパージガス供給管 7 3 が設けられている。

【0044】

このようにパージガス供給管 7 2、7 3 を設けることにより図 7 にパージガスの流れを矢印で示すように、ケース体 2 0 内からヒータユニット 7 の配置空間に至るまでの空間が N_2 ガスでパージされ、このパージガスが回転テーブル 2 とカバー部材 7 1 との間の隙間から排気領域 6 を介して排気口 6 1、6 2 に排気される。これによって既述の第 1 の処理領域 P 1 と第 2 の処理領域 P 2 との一方から回転テーブル 2 の下方を介して他方に B T B

A S ガスあるいは O_3 ガスが回り込むことが防止されるため、このパージガスは分離ガスの役割も果たしている。

【 0 0 4 5 】

また真空容器 1 の天板 1 1 の中心部には分離ガス供給管 5 1 が接続されていて、天板 1 1 とコア部 2 1 との間の空間 5 2 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 に供給された分離ガスは、前記突出部 5 と回転テーブル 2 との狭い隙間 5 0 を介して回転テーブル 2 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ことになる。この突出部 5 で囲まれる空間には分離ガスが満たされているので、第 1 の処理領域 P 1 と第 2 の処理領域 P 2 との間で回転テーブル 2 の中心部を介して反応ガス (B T B A S ガスあるいは O_3 ガス) が混合することを防止している。即ち、この成膜装置は、第 1 の処理領域 P 1 と第 2 の処理領域 P 2 との雰囲気を見分けるために回転テーブル 2 の回転中心部と真空容器 1 1 とにより区画され、分離ガスがパージされると共に当該回転テーブル 2 の表面に分離ガスを吐出する吐出口が前記回転方向に沿って形成された中心部領域 C を備えているといえることができる。なおここでいう吐出口は前記突出部 5 と回転テーブル 2 との狭い隙間 5 0 に相当する。

【 0 0 4 6 】

更に真空容器 1 の側壁には図 2、図 3 及び図 8 に示すように外部の搬送アーム 1 0 と回転テーブル 2 との間で基板であるウエハの受け渡しを行うための搬送口 1 5 が形成されており、この搬送口 1 5 は図示しないゲートバルブにより開閉されるようになっている。また回転テーブル 2 におけるウエハ載置領域である凹部 2 4 はこの搬送口 1 5 に臨む位置にて搬送アーム 1 0 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 2 の下方側において当該受け渡し位置に対応する部位に、凹部 2 4 を貫通してウエハを裏面から持ち上げるための受け渡し用の昇降ピン 1 6 の昇降機構 (図示せず) が設けられる。

【 0 0 4 7 】

またこの実施の形態の成膜装置は、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 1 0 0 が設けられ、この制御部 1 0 0 のメモリ内には装置を運転するためのプログラムが格納されている。このプログラムは後述の装置の動作を実行するようにステップ群が組まれており、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記憶媒体から制御部 1 0 0 内にインストールされる。

【 0 0 4 8 】

次に上述実施の形態の作用について説明する。先ず図示しないゲートバルブを開き、外部から搬送アーム 1 0 により搬送口 1 5 を介してウエハ W を回転テーブル 2 の凹部 2 4 内に受け渡す。この受け渡しは、凹部 2 4 が搬送口 1 5 に臨む位置に停止したときに図 8 に示すように凹部 2 4 の底面の貫通孔を介して真空容器の底部側から昇降ピン 1 6 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 2 を間欠的に回転させて行い、回転テーブル 2 の 5 つの凹部 2 4 内に夫々ウエハ W を載置する。続いて真空ポンプ 6 4 により真空容器 1 内を予め設定した圧力に真空引きすると共に、回転テーブル 2 を時計回りに回転させながらヒータユニット 7 によりウエハ W を加熱する。詳しくは、回転テーブル 2 はヒータユニット 7 により予め例えば 3 0 0 °C に加熱されており、ウエハ W がこの回転テーブル 2 に載置されることで加熱される。ウエハ W の温度が図示しない温度センサにより設定温度になったことを確認した後、第 1 の反応ガスノズル 3 1 及び第 2 の反応ガスノズル 3 2 から夫々 B T B A S ガス及び O_3 ガスを吐出させると共に、分離ガスノズル 4 1、4 2 から分離ガスである N_2 ガスを吐出する。

【 0 0 4 9 】

ウエハ W は回転テーブル 2 の回転により、第 1 の反応ガスノズル 3 1 が設けられる第 1 の処理領域 P 1 と第 2 の反応ガスノズル 3 2 が設けられる第 2 の処理領域 P 2 とを交互に通過するため、B T B A S ガスが吸着し、次いで O_3 ガスが吸着して B T B A S 分子が酸化されて酸化シリコンの分子層が 1 層あるいは複数層形成され、こうして酸化シリコンの分子層が順次積層されて所定の膜厚のシリコン酸化膜が成膜される。

【 0 0 5 0 】

このとき分離ガス供給管 5 1 から分離ガスである N_2 ガスを供給し、これにより中心部領域 C から即ち突出部 5 と回転テーブル 2 の中心部との間から回転テーブル 2 の表面に沿って N_2 ガスが吐出する。この例では反応ガスノズル 3 1、3 2 が配置されている第 2 の天井面 4 5 の下方側の空間に沿った容器本体 1 2 の内周壁においては、既述のように内周壁が切りかかれて広くなっており、この広い空間の下方に排気口 6 1、6 2 が位置しているので、第 1 の天井面 4 4 の下方側の狭隘な空間及び前記中心部領域 C の各圧力よりも第 2 の天井面 4 5 の下方側の空間の圧力の方が低くなる。ガスを各部位から吐出したときのガスの流れの状態を模式的に図 9 に示す。第 2 の反応ガスノズル 3 2 から下方側に吐出され、回転テーブル 2 の表面（ウエハ W の表面及びウエハ W の非載置領域の表面の両方）に当たってその表面に沿って回転方向上流側に向かう O_3 ガスは、その上流側から流れてきた N_2 ガ스에押し戻されながら回転テーブル 2 の周縁と真空容器 1 の内周壁との間の排気領域 6 に流れ込み、排気口 6 2 により排気される。

10

【 0 0 5 1 】

また第 2 の反応ガスノズル 3 2 から下方側に吐出され、回転テーブル 2 の表面に当たってその表面に沿って回転方向下流側に向かう O_3 ガスは、中心部領域 C から吐出される N_2 ガスの流れと排気口 6 2 の吸引作用により当該排気口 6 2 に向かおうとするが、一部は下流側に隣接する分離領域 D に向かい、扇型の凸状部 4 の下方側に流入しようとする。ところがこの凸状部 4 の天井面 4 4 の高さ及び周方向の長さは、各ガスの流量などを含む運転時のプロセスパラメータにおいて当該天井面 4 4 の下方側へのガスの侵入を防止できる寸法に設定されているため、図 4 (b) にも示してあるように O_3 ガスは扇型の凸状部 4 の下方側にはほとんど流入できないかあるいは少し流入したとしても分離ガスノズル 4 1 付近までには到達できるものではなく、分離ガスノズル 4 1 から吐出した N_2 ガスにより回転方向上流側、つまり処理領域 P 2 側に押し戻されてしまい、中心部領域 C から吐出されている N_2 ガスと共に、回転テーブル 2 の周縁と真空容器 1 の内周壁との隙間から排気領域 6 を介して排気口 6 2 に排気される。

20

【 0 0 5 2 】

また第 1 の反応ガスノズル 3 1 から下方側に吐出され、回転テーブル 2 の表面に沿って回転方向上流側及び下流側に夫々向かう B T B A S ガスは、その回転方向上流側及び下流側に隣接する扇型の凸状部 4 の下方側に全く侵入できないかあるいは侵入したとしても第 2 の処理領域 P 1 側に押し戻され、中心部領域 C から吐出されている N_2 ガスと共に、回転テーブル 2 の周縁と真空容器 1 の内周壁との隙間から排気領域 6 を介して排気口 6 1 に排気される。即ち、各分離領域 D においては、雰囲気中を流れる反応ガスである B T B A S ガスあるいは O_3 ガスの侵入を阻止するが、ウエハに吸着されているガス分子はそのまま分離領域つまり扇型の凸状部 4 による低い天井面 4 4 の下方を通過し、成膜に寄与することになる。

30

【 0 0 5 3 】

更にまた第 1 の処理領域 P 1 の B T B A S ガス（第 2 の処理領域 P 2 の O_3 ガス）は、中心部領域 C 内に侵入しようとするが、図 7 及び図 9 に示すように当該中心部領域 C からは分離ガスが回転テーブル 2 の周縁に向けて吐出されているので、この分離ガスにより侵入が阻止され、あるいは多少侵入したとしても押し戻され、この中心部領域 C を通って第 2 の処理領域 P 2 （第 1 の処理領域 P 1 ）に流入することが阻止される。

40

【 0 0 5 4 】

そして分離領域 D においては、扇型の凸状部 4 の周縁部が下方に屈曲され、屈曲部 4 6 と回転テーブル 2 の外端面との間の隙間が既述のように狭くなっているためガスの通過を実質的に阻止している。従って 2 つの分離領域 D によって第 1 の処理領域 P 1 の雰囲気と第 2 の処理領域 P 2 の雰囲気とが完全に分離され、B T B A S ガスは排気口 6 1 に、また O_3 ガスは排気口 6 2 に夫々排気される。この結果、両反応ガスこの例では B T B A S

50

ガス及び O_3 ガスが雰囲気中においてもウエハ上においても混じり合うことがない。なおこの例では、回転テーブル2の下方側を N_2 ガスによりパージしているため、排気領域6に流入したガスが回転テーブル2の下方側を潜り抜けて、例えばガBTBASが O_3 ガスの供給領域に流れ込むといったおそれは全くない。こうして成膜処理が終了すると、各ウエハは搬入動作と逆の動作により順次搬送アーム10により搬出される。

【0055】

ここで処理パラメータの一例について記載しておく、回転テーブル2の回転数は、300mm径のウエハWを被処理基板とする場合例えば1rpm~500rpm、プロセス圧力は例えば1067Pa(8Torr)、ウエハWの加熱温度は例えば350℃、BTBASガス及び O_3 ガスの流量は例えば夫々100sccm及び10000sccm、分離ガスノズル41、42からの N_2 ガスの流量は例えば20000sccm、真空容器1の中心部の分離ガス供給管51からの N_2 ガスの流量は例えば5000sccmである。また1枚のウエハに対する反応ガス供給のサイクル数、即ちウエハが処理領域P1、P2の各々を通過する回数は目標膜厚に応じて変わるが、多数回例えば600回である。

【0056】

上述実施の形態によれば、回転テーブル2の回転方向に複数のウエハWを配置し、回転テーブル2を回転させて第1の処理領域P1と第2の処理領域P2とを順番に通過させていわゆるALD(あるいはMLD)を行うようにしているため、高いスループットで成膜処理を行うことができる。そして前記回転方向において第1の処理領域P1と第2の処理領域P2との間に低い天井面を備えた分離領域Dを設けると共に回転テーブル2の回転中心部と真空容器1とにより区画した中心部領域Cから回転テーブル2の周縁に向けて分離ガスを吐出し、前記分離領域Dの両側に拡散する分離ガス及び前記中心部領域Cから吐出する分離ガスと共に前記反応ガスが回転テーブル2の周縁と真空容器の内周壁との隙間を介して排気されるため、両反応ガスの混合を防止することができ、この結果良好な成膜処理を行うことができるし、回転テーブル2上において反応生成物が生じることが全くないか極力抑えられ、パーティクルの発生が抑えられる。なお本発明は、回転テーブル2に1個のウエハWを載置する場合にも適用できる。

【0057】

また回転テーブルに排気口を設ける構成や、ウエハの載置台を固定しかつ反応ガスノズルを回転させる場合には、排気口と反応ガスノズルとの相対位置関係が刻々と変わるので、排気流が変化して不安定な状態となり、このため第1の反応ガス及び第2の反応ガスが混合される懸念や成膜の均一性が低くなる懸念がある。これに対して上述の実施の形態では、反応ガスノズル31(32)と排気口61(62)との位置関係が固定されていることから、排気流が一定であり、上記のような懸念がなく、安定した成膜処理ができる。

【0058】

本発明で適用される処理ガスとしては、上述の例の他に、DCS[ジクロロシラン]、HCD[ヘキサクロロジシラン]、TMA[トリメチルアルミニウム]、3DMAS[トリスジメチルアミノシラン]、TEMAZ[テトラキスエチルメチルアミノジルコニウム]、TEMHF[テトラキスエチルメチルアミノハフニウム]、 $Sr(THD)_2$ [ストロンチウムビステトラメチルヘプタンジオナート]、 $Ti(MPD)(THD)$ [チタニウムメチルペンタンジオナートビステトラメチルヘプタンジオナート]、モノアミノシランなどを挙げることができる。

【0059】

また前記分離領域Dの天井面44において、前記分離ガスノズル41、42に対して回転テーブル2の回転方向の上流側部位は、外縁に位置する部位ほど前記回転方向の幅が大きいことが好ましい。その理由は回転テーブル2の回転によって上流側から分離領域Dに向かうガスの流れが外縁に寄るほど速いためである。この観点からすれば、上述のように凸状部4を扇型に構成することは得策である。

【0060】

そして前記分離ガス供給ノズル41(42)の両側に各々位置する狭隘な空間を形成す

10

20

30

40

50

る前記第1の天井面44は、図10(a)、(b)に前記分離ガス供給ノズル41を代表して示すように例えば300mm径のウエハWを被処理基板とする場合、ウエハWの中心WOが通過する部位において回転テーブル2の回転方向に沿った幅寸法Lが50mm以上であることが好ましい。凸状部4の両側から当該凸状部4の下方(狭隘な空間)に反応ガスが侵入することを有効に阻止するためには、前記幅寸法Lが短い場合にはそれに応じて第1の天井面44と回転テーブル2との間の距離も小さくする必要がある。更に第1の天井面44と回転テーブル2との間の距離をある寸法に設定したとすると、回転テーブル2の回転中心から離れる程、回転テーブル2の速度が速くなっていくので、反応ガスの侵入阻止効果を得るために要求される幅寸法Lは回転中心から離れる程長くなっていく。

【0061】

このような観点から考察すると、ウエハWの中心WOが通過する部位における前記幅寸法Lが50mmよりも小さいと、第1の天井面44と回転テーブル2との距離をかなり小さくする必要があるため、回転テーブル2を回転したときに回転テーブル2あるいはウエハWと天井面44との衝突を防止するために、回転テーブル2の振れを極力抑える工夫が要求される。更にまた回転テーブル2の回転数が高い程、凸状部4の上流側から当該凸状部4の下方側に反応ガスが侵入しやすくなるので、前記幅寸法Lを50mmよりも小さくすると、回転テーブル2の回転数を低くしなければならず、スループットの面で得策ではない。従って幅寸法Lが50mm以上であることが好ましいが、50mm以下であっても本発明の効果が得られないというものではない。即ち、前記幅寸法LがウエハWの直径の $1/10 \sim 1/1$ であることが好ましく、約 $1/6$ 以上であることがより好ましい。

【0062】

また本発明では、分離ガスノズル41、42の両側に凸状部44が配置されている上述の構成に限らず、図11に示すように凸状部4の内部に分離ガスの通流室47を回転テーブル2の直径方向に伸びるように形成し、この通流室47の底部に長さ方向に沿って多数のガス吐出孔40が穿設される構成を採用してもよい。

【0063】

分離領域Dの天井面44は平坦面に限られるものではなく、図12(a)に示す凹形状に構成してもよいし、図12(b)に示すように凸形状にしてもよく、あるいはまた図12(c)に示すように波形状に構成してもよい。

更にまた分離ガスノズル41(42)のガス吐出孔40については、次のような構成としてもよい。

A. 図13(a)に示すように回転テーブル2の直径に対して斜めに向いた横長のスリットからなる多数のガス吐出孔40を、互いに隣接するものの一部同士が前記直径方向に重なるようにして、当該直径方向に間隔をおいて配置した構成。

B. 図13(b)に示すように多数のガス吐出孔40を蛇行ライン状に配列した構成。

C. 図13(c)に示すように回転テーブル2の周縁側に迫る多数の円弧状のスリットからなるガス吐出孔40を前記直径方向に間隔をおいて配列した構成。

【0064】

更にまた凸状部4の平面形状については、次のような構成としてもよい。

A. 図14(a)に示すように凸状部4を角型例えば長方形に形成した構成。

B. 図14(b)に示すように凸状部4を真空容器1の周縁に向かってラッパ状に広がった形状に形成した構成。

C. 図14(c)に示すように凸状部4を、台形の側縁を外側に膨らませた形状であって、長辺側が真空容器1の周縁側に位置している形状に形成した構成。

D. 図14(d)に示すように、凸状部4を回転テーブル2の回転方向上流側(図14では右側が回転方向上流側に相当する)が真空容器1の周縁に向かって広がっている形状に形成した構成。

ウエハを加熱するための加熱手段としては抵抗発熱体を用いたヒータに限られずランプ加熱装置であってもよく、回転テーブル2の下方側に設ける代わりに回転テーブル2の上方側に設けてもよいし、上下両方に設けてもよい。

【 0 0 6 5 】

ここで処理領域 P 1、P 2 及び分離領域 D の各レイアウトについて上記の実施の形態以外の他の例を挙げておく。図 1 5 は第 2 の反応ガスノズル 3 2 を搬送口 1 5 よりも回転テーブル 2 の回転方向上流側に位置させた例であり、このようなレイアウトであっても同様の効果が得られる。また分離領域 D は、扇型の凸状部 4 を周方向に 2 つに分割し、その間に分離ガスノズル 4 1 (4 2) を設ける構成であってもよいことを既に述べたが、図 1 6 は、このような構成の一例を示す平面図である。この場合、扇型の凸状部 4 と分離ガスノズル 4 1 (4 2) との距離や扇型の凸状部 4 の大きさなどは、分離ガスの吐出流量や反応ガスの吐出流量などを考慮して分離領域 D が有効な分離作用が発揮できるように設定される。

10

【 0 0 6 6 】

上述の実施の形態では、前記第 1 の処理領域 P 1 及び第 2 の処理領域 P 2 は、その天井面が前記分離領域 D の天井面よりも高い領域に相当するものであったが、本発明は、第 1 の処理領域 P 1 及び第 2 の処理領域 P 2 の少なくとも一方は、分離領域 D と同様に反応ガス供給手段の前記回転方向両側にて前記回転テーブル 2 に対向して設けられ、当該回転テーブル 2 との間にガスの侵入を阻止するための空間を形成するようにかつ前記分離領域 D の前記回転方向両側の天井面 (第 2 の天井面 4 5) よりも低い天井面例えば分離領域 D における第 1 の天井面 4 4 と同じ高さの天井面を備えている構成としてもよい。図 1 7 はこのような構成の一例を示すものであり、第 2 の処理領域 (この例では O_3 ガスの吸着領域) P 2 において扇形の凸状部 3 0 の下方側に第 2 の反応ガスノズル 3 2 を配置している。

20

なお第 2 の処理領域 P 2 は、分離ガスノズル 4 1 (4 2) の代わりに第 2 の反応ガスノズル 3 2 を設けた以外は、分離領域 D と全く同様である。

【 0 0 6 7 】

図 1 8 は参考例であり、この例では反応ガスノズル 3 1 (3 2) の両側にも同様の低い天井面を設け、これら天井面を連続させる構成、つまり分離ガスノズル 4 1 (4 2) 及び反応ガスノズル 3 1 (3 2) が設けられる箇所以外は、回転テーブル 2 に対向する領域全面に凸状部 4 を設ける構成としている。この構成は別の見方をすれば、分離ガスノズル 4 1 (4 2) の両側の第 1 の天井面 4 4 が反応ガスノズル 3 1 (3 2) にまで広がった例である。この場合には、分離ガスノズル 4 1 (4 2) の両側に分離ガスが拡散し、反応ガスノズル 3 1 (3 2) の両側に反応ガスが拡散し、両ガスが凸状部 4 の下方側 (狭隘な空間) にて合流するが、これらのガスは分離ガスノズル 3 1 (3 2) と反応ガスノズル 4 2 (4 1) との間に位置する排気口 6 1 (6 2) から排気されることになる。

30

【 0 0 6 8 】

以上の実施の形態では、回転テーブル 2 の回転軸 2 2 が真空容器 1 の中心部に位置し、回転テーブル 2 の中心部と真空容器 1 の上面部との間の空間に分離ガスをパージしているが、本発明は図 1 9 に示すように構成してもよい。図 1 9 の成膜装置においては、真空容器 1 の中央領域の底面部 1 4 が下方側に突出していて駆動部の収容空間 8 0 を形成していると共に、真空容器 1 の中央領域の上面に凹部 8 0 a が形成され、真空容器 1 の中心部において収容空間 8 0 の底部と真空容器 1 の前記凹部 8 0 a の上面との間に支柱 8 1 を介在させて、第 1 の反応ガスノズル 3 1 からの B T B A S ガスと第 2 の反応ガスノズル 3 2 からの O_3 ガスとが前記中心部を介して混ざり合うことを防止している。

40

【 0 0 6 9 】

回転テーブル 2 を回転させる機構については、支柱 8 1 を囲むように回転スリーブ 8 2 を設けてこの回転スリーブ 8 1 に沿ってリング状の回転テーブル 2 を設けている。そして前記収容空間 8 0 にモータ 8 3 により駆動される駆動ギヤ部 8 4 を設け、この駆動ギヤ部 8 4 により、回転スリーブ 8 2 の下部の外周に形成されたギヤ部 8 5 を介して当該回転スリーブ 8 2 を回転させるようにしている。8 6、8 7 及び 8 8 は軸受け部である。また前記収容空間 8 0 の底部にパージガス供給管 7 4 を接続すると共に、前記凹部 8 0 a の側面と回転スリーブ 8 2 の上端部との間の空間にパージガスを供給するためのパージガス供給管 7 5 を真空容器 1 の上部に接続している。図 1 9 では、前記凹部 8 0 a の側面と回転ス

50

リーブ８２の上端部との間の空間にパージガスを供給するための開口部は左右２箇所に記載してあるが、回転スリーブ８２の近傍領域を介してＢＴＢＡＳガスと O_3 ガスとが混じり合わないようにするために、開口部（パージガス供給口）の配列数を設計することが好ましい。

【００７０】

図１９の実施の形態では、回転テーブル２側から見ると、前記凹部８０ａの側面と回転スリーブ８２の上端部との間の空間は分離ガス吐出孔に相当し、そしてこの分離ガス吐出孔、回転スリーブ８２及び支柱８１により、真空容器１の中心部に位置する中心部領域が構成される。

【００７１】

本発明は、２種類の反応ガスを用いることに限られず、３種類以上の反応ガスを順番に基板上に供給する場合にも適用することができる。その場合には、例えば第１の反応ガスノズル、分離ガスノズル、第２の反応ガスノズル、分離ガスノズル、第３の反応ガスノズル及び分離ガスノズルの順番で真空容器１の周方向に各ガスノズルを配置し、各分離ガスノズルを含む分離領域を既述の実施の形態のように構成すればよい。

【００７２】

以上述べた成膜装置を用いた基板処理装置について図２０に示しておく。図１９中、１０１は例えば２５枚のウエハを収納するフープと呼ばれる密閉型の搬送容器、１０２は搬送アーム１０３が配置された大気搬送室、１０４、１０５は大気雰囲気と真空雰囲気との間で雰囲気が切り替え可能なロードロック室（予備真空室）、１０６は、２基の搬送アーム１０７が配置された真空搬送室、１０８、１０９は本発明の成膜装置である。搬送容器１０１は図示しない載置台を備えた搬入搬出ポートに外部から搬送され、大気搬送室１０２に接続された後、図示しない開閉機構により蓋が開けられて搬送アーム１０３により当該搬送容器１０１内からウエハが取り出される。次いでロードロック室１０４（１０５）内に搬入され当該室内を大気雰囲気から真空雰囲気に切り替え、その後搬送アーム１０７によりウエハが取り出されて成膜装置１０８、１０９の一方に搬入され、既述の成膜処理がされる。このように例えば５枚処理用の本発明の成膜装置を複数個例えば２個備えることにより、いわゆるＡＬＤ（ＭＬＤ）を高いスループットで実施することができる。

【００７３】

上記の各例では、第１の反応ガスノズル３１及び第２の反応ガスノズル３２から夫々第１の反応ガスであるＢＴＢＡＳガス及び第２の反応ガスである O_3 ガスを供給してシリコン酸化膜からなる薄膜を成膜する成膜装置や成膜方法について説明したが、本発明は互いに種類の異なる複数の薄膜を連続成膜する場合にも適用でき、例えば２種類の薄膜を交互に積層して多層膜を形成する場合にも適用できる。このような多層膜を成膜するための具体的な成膜装置の構成や成膜方法について、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜とを交互に積層して絶縁膜である積層膜を形成する場合を例に挙げて以下に説明する。

【００７４】

図２１に示すように、第１の反応ガスノズル３１には、このノズル３１のガス導入ポート３１ａを介して第１のガス供給路１１０の一端側が接続されており、この第１のガス供給路１１０の他端側は２本に分岐して、夫々バルブＶ１、Ｖ３及び流量調整部１１１、１１３を介して、夫々第１の反応ガスであるＢＴＢＡＳガスの貯留された第１のガス供給源１２１及び第３のガスであるＤＣＳ（ジクロルシラン、 $Si_2H_2Cl_2$ ）ガスの貯留された第３のガス供給源１２３に接続されている。また、第２の反応ガスノズル３２には、ガス導入ポート３２ａを介して第２のガス供給路１２０の一端側が接続されており、この第２のガス供給路１２０の他端側は同様に２本に分岐して、夫々バルブＶ２、Ｖ４及び流量調整部１１２、１１４を介して、夫々第２の反応ガスである O_3 ガスの貯留された第２のガス供給源１２２及び第４の反応ガスである NH_3 （アンモニア）ガスの貯留された第４のガス供給源１２４に接続されている。そのため、この例では第１の反応ガス供給手段である第１の反応ガスノズル３１及び第２の反応ガス供給手段である第２の反応ガスノズル３２は、夫々第３の反応ガス供給手段及び第４の反応ガス供給手段を兼用していることに

10

20

30

40

50

なる。尚、既述の図 1 に示した成膜装置と同じ構成の部位については説明を省略する。

【 0 0 7 5 】

次に、この成膜装置において多層膜を成膜する成膜方法について説明する。先ず、図 2 2 (a) に示すように、バルブ V 1、V 2 を開放して、既述の例と同様にウエハ W の表面に第 1 の薄膜であるシリコン酸化膜を成膜する。この時、既述のように真空容器 1 内では B T B A S ガスと O₃ ガスとが互いに混じり合わないよう分離領域 D、中心部領域 C 及び回転テーブル 2 の下方領域に N₂ ガスを供給しているので、第 1 の反応ガスノズル 3 1 には B T B A S ガスだけが接触し、第 2 の反応ガスノズル 3 2 には O₃ ガスだけが接触する。従って、各ノズル 3 1、3 2 にはシリコン酸化膜が付着（成膜）しない。尚、この図 2 2 では、バルブ V 1 ~ V 4 について「開」状態を白色、「閉」状態を黒色として描画し

10

【 0 0 7 6 】

次いで、真空容器 1 内及び各ノズル 3 1、3 2 の内部領域から B T B A S ガス及び O₃ ガスが排気されるように、各バルブ V 1、V 2 を閉じると共に、例えば圧力調整手段（バルブ）6 5 により真空容器 1 内を引き切りの状態にする。

続いて、回転テーブル 2 上のウエハ W が所定の温度例えば 3 0 0 となるようにヒータユニット 7 の設定温度を調整する。そして、真空容器 1 内の雰囲気 gas が所定の真空度となるように圧力調整手段（バルブ）6 5 の開度を調整すると共に、図 2 2 (b) に示すように、バルブ V 3、V 4 を開放して各ノズル 3 1、3 2 から夫々 D C S ガス及び N H₃ ガスを所定の流量で供給する。また、各分離領域 D、中心部領域 C 及び回転テーブル 2 の下方領域に N₂ ガスを所定の流量で供給する。

20

【 0 0 7 7 】

そして、回転テーブル 2 の回転を所定の回数例えば 2 0 0 回続けることにより、ウエハ W の表面に D C S ガスが吸着し、次いでこの D C S ガスが N H₃ ガスにより窒化されるプロセスが複数回繰り返されるので、先の成膜処理により成膜されたシリコン酸化膜の上層には、所定の膜厚の第 2 の薄膜である窒化シリコン膜が積層される。この時、同様に D C S ガスと N H₃ ガスとが互いに混じり合わないよう分離領域 D、中心部領域 C 及び回転テーブル 2 の下方領域に N₂ ガスを供給しているので、ノズル 3 1、3 2 には窒化シリコンが付着しない。

続いて、同様に真空容器 1 内及びノズル 3 1、3 2 の内部領域から D C S ガス及び N H₃ ガスが排気されるように、バルブ V 3、V 4 を閉じると共に、圧力調整手段 6 5 により真空容器 1 を引き切りの状態にする。その後、同様に反応ガスを B T B A S ガス及び O₃ ガスに切り替えて、このシリコン窒化膜の上層にシリコン酸化膜を成膜する。

30

こうして図 2 3 に示すように、ウエハ W に、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜が下側からこの順番で積層されたいわゆる O N O 膜と呼ばれる絶縁膜である積層膜 2 0 0 が形成される。この積層膜 2 0 0 は、例えばウエハ W 上に成膜されたゲート絶縁膜の上層に積層されるが、この図 2 3 では省略して示している。

【 0 0 7 8 】

上述の実施の形態によれば、既に詳述したように、各処理領域 P 1、P 2 が分離されているので、B T B A S ガスと O₃ ガスとの混合、及び D C S ガスと N H₃ ガスとの混合を抑えることができ、そのため各ノズル 3 1、3 2 への反応生成物（シリコン酸化膜及びシリコン窒化膜）の生成（付着）を抑えることができ、つまりノズル 3 1、3 2 には反応生成物が実質成膜されない。また、従来の枚葉成膜装置や縦型熱処理装置で A L D により複数種の膜を成膜する場合には、互いに異なる装置を用いる必要があるが、共通の処理容器内に各反応ガスが供給されるので、ノズルに反応生成物が生成してパーティクルの原因となってしまう。一方、上述の実施の形態では、ノズル 3 1、3 2 に成膜が起こらないのでこうした問題がなく、またノズル 3 1、3 2 は回転テーブル 2 上のウエハ W の表面から上方に離間して配置されており、ウエハ W よりも温度が低いので、ノズル 3 1、3 2 には各ガスが吸着しないか、あるいは吸着したとしても成膜に影響がない程度に抑えられるので、各ノズル 3 1、3 2 を種類の異なる反応ガス同士で共通化できる。そのため、設備の費用

40

50

の低廉化、省スペース化及び高スループット化を図ることができる。

【0079】

上記の例では、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜とを交互に積層して積層膜200を形成する例について説明したが、本発明は、これに限られるものではなく、例えば第1の薄膜である酸化ストロンチウム膜(SrO膜)と第2の薄膜である酸化チタン膜(TiO膜)とを交互に積層して積層膜200(STO膜)を形成する場合にも適用できる。このような積層膜200を形成する場合には、例えば図24に示す成膜装置が用いられる。

【0080】

図24に示すように、第1のガス供給源121には、例えば第1の反応ガスとして、チタンソースガス例えばTi(OiPr)₂(THD)₂(チタニウムビスイソプロポキシドビステトラメチルヘプタンジオナト)や、Ti(OiPr)₄(チタニウムテトライソプロポキシド)等のチタンを含む化合物が気体状で供給できるように貯留されている。また、第3のガス供給源123には、例えば第3の反応ガスとして、ストロンチウムソースガス例えばSr(THD)₂(ストロンチウムビステトラメチルヘプタンジオナト)や、Sr(Me₅Cp)₂(ビスペンタメチルシクロペンタジエニエルストロンチウム)等のストロンチウムを含む化合物が気体状で供給できるように貯留されている。

この例においては、ウエハWに吸着した上記の各反応ガスと反応する反応ガスとしてはどちらもO₃ガスが用いられるので、第2の反応ガスノズル32の上流側には、第2の反応ガスであるO₃ガスが貯留された第2のガス供給源122が接続されている。

【0081】

そして、この成膜装置においては、ストロンチウムソースガスとチタンソースガスとを既述のように交互に切り替えると共に、ウエハW上に吸着したこれらの反応ガスに対してO₃ガスを供給することにより、酸化ストロンチウム膜と酸化チタン膜とが交互に積層されて例えば酸化ストロンチウム膜と酸化チタン膜との積層膜200が形成される。この例においても、上記の積層膜200を積層した時と同様の効果が得られる。

【0082】

上記の各例において、互いに種類の異なる膜の積層数としては、3層に限られず、2層あるいは4層以上であっても良い。更に、既述のように、例えばBTBASガス、O₃ガス、DCSガス及びNH₃ガスを供給するノズルを回転テーブル2の周方向にこの順番で個別に設けて、各々のノズルから供給される反応ガス同士が互いに混じり合わないよう

に各々のノズル間に分離領域Dを設けて積層膜200を成膜するようにしても良い。また、処理領域P1にBTBASガス及びDCSガスを夫々供給する2本のノズルを隣接して設けると共に、処理領域P2にO₃ガス及びNH₃ガスを夫々供給する2本のノズルを隣接して設けて、所定の膜厚の薄膜を成膜する度にウエハWに供給する反応ガスを切り替えるようにしても良い。

尚、第1のガス供給路110及び第2のガス供給路120から供給される各反応ガスは、実際には各々の供給路110、120の上流側が例えば複数本に分岐して各々の反応ガスが貯留されたガス供給源に接続されて、これらの複数のガス供給源から供給されるように構成されているが、上記の図21及び図24では必要のないガス供給源については描画を省略している。

【0083】

既述の各例では、酸化シリコン膜を成膜するための反応ガスとして例えばBTBASガスなどを用いたが、以下の実施の形態では、BTBASガスなどよりも好適な反応ガスについて説明する。

始めに、BTBASガスをを用いた上記のALD(MLD)プロセスについて再度述べておく。先ず、図25(a)に示すように、例えば第1の処理領域P1においてウエハW上にBTBASガスが吸着し、次いで同図(b)に示すように、第2の処理領域P2においてO₃ガスによりウエハW上のBTBASガスが酸化され、同図(c)に示すように酸素とBTBASガス中のシリコンとを含む反応生成物がウエハW上に生成すると共に、BTBASガスから不純物例えば有機物が副生成ガスとして脱離していく。そして、この反応

生成物がウェハW上に面内に亘って形成されることによって既述のシリコン酸化膜が成膜され、こうしてBTBASガスの吸着と酸化とが繰り返されることによりシリコン酸化膜が積層されていくことになる。

【0084】

ところで、BTBASは蒸気圧が低く、また図26(a)に示すように、シリコン原子を対称として窒素(N)原子とt-ブチル基(-C(CH₃)₃)とが両側に結合した大きな分子構造であることから、デバイスに使用する箇所やユーザ側の要求などによっては、成膜速度、埋め込み特性及びシリコン酸化膜の膜質の点で、特に有利なガスであるとは言えないかもしれない。そこで、上述の点においてBTBASよりも有利なシリコン酸化膜の成膜用の反応ガスとしてジイソプロピルアミノシランガスを挙げることができる。

10

【0085】

ジイソプロピルアミノシランは、BTBASよりも蒸気圧が高く、また図26(b)から分かるようにBTBASよりも分子が小さい。BTBASは蒸気圧が低いことから、高い処理圧力で、ガス流量を高くできないので、ガスの流量及び処理圧力をあまり高くできないので、速い成膜速度が得られにくい。これに対してジイソプロピルアミノシランは、例えば50における蒸気圧がBTBASの約10倍程度であるため、ガス流量を多くしたり処理圧力を高くしたりできるので、成膜速度が速い。

【0086】

更に図26(a)と図26(b)とを比較して分かるように、BTBASはSi-Hの両側にt-ブチル基が存在するので、ウェハW上にガスが吸着する時にこのt-ブチル基が立体障害になりやすい。これに対してジイソプロピルアミノシランの場合には、こうした立体障害の度合いが小さい。そのためO₃ガスのアタックに対して、ジイソプロピルアミノシランの方がBTBASに比べてシリコンと窒素との間の結合が切れやすい。このような点からも、ジイソプロピルアミノシランを用いる方が速い成膜速度が得られる。また、反応ガス中から有機物や窒化物が速やかに脱離し、膜中の不純物が少なくなるので、良好な電気的特性が得られる。

20

【0087】

また、ジイソプロピルアミノシランは、BTBASよりも分子が小さいためウェハW上に互いに近接して配列され、このためシリコン酸化膜が緻密になる。従って、その後のアニール処理において収縮(シュリンク)が小さくなるので、アニール処理によるパターン倒れを抑えることができる。そして、ジイソプロピルアミノシランは分子が小さいことから、またガス流量を増やしたり処理圧力を高めたりすることができることから、ウェハWの凹部内への埋め込み特性が良好である。

30

【0088】

更に、ジイソプロピルアミノシランガスではウェハWへの反応ガスの吸着が速やかに起こることから、反応ガスの使用量が抑えられる。更にまた、反応ガスの流量や処理圧力を調整することによりウェハWの面内均一性を調整できることから、反応ガスの流量や処理圧力の調整幅が広がることで面内均一性の調整幅も広がる。

【0089】

この反応ガスを用いて成膜処理を行う場合には、例えば回転テーブル2の回転数、処理圧力、ウェハWの加熱温度、反応ガスの流量、O₃ガスの流量及び分離ガスノズル41、42からのN₂ガスの流量は夫々例えば240rpm、2.13kPa(16Torr)、350~500、275sccm、10000sccm、10000sccmに設定される。

40

【実施例】

【0090】

次に、上記のジイソプロピルアミノシランガスを反応ガスとして用いた場合に得られる薄膜の特性について、以下に説明する。

(実施例1：成膜速度確認実験)

先ず、処理ガスとしてBTBASガスとジイソプロピルアミノシランガスとを用いた場

50

合の成膜速度を比較すると共に、ジイソプロピルアミノシランガスを用いた場合において、成膜速度に対するガス流量、処理圧力及び成膜温度の各依存性を確認する実験を行った。実験条件は各実施例 1 - 1 ~ 1 - 9 毎に、以下の表 1 に示す条件で行った。

(表 1)

実験No.	処理圧力 (kPa (Torr))	成膜温度 (℃)	反応ガスの種類	反応ガス流量 (sccm)
実施例1-1	1.07(8)	350	BTBASガス	200
実施例1-2			ジイソプロピル アミノシランガス	100
実施例1-3				200
実施例1-4				275
実施例1-5	1.60(12)			
実施例1-6	2.13(16)			
実施例1-7	1.07(8)	400		
実施例1-8		450		
実施例1-9		500		

10

実施例 1 - 1 は B T B A S ガスを用いた場合に成膜速度が最も高くなる条件で行った実験である。尚、いずれの実施例 1 - 1 ~ 1 - 9 においても回転テーブル 2 の回転数は 2 4 0 r p m とした。

20

【 0 0 9 1 】

この結果、図 2 7 に示すように、B T B A S ガスとジイソプロピルアミノシランガスとを比べると、同じ処理条件ではジイソプロピルアミノシランガスの方が成膜速度が速くなっていた。また、ジイソプロピルアミノシランガスを用いると、ガス流量及び処理圧力のいずれについても B T B A S ガスのほぼ上限値よりも増やすことができ、その増加分に応じて成膜速度が速くなることが分かった。実施例 1 - 6 の条件では、B T B A S ガスよりも 8 0 % 程度速い成膜速度となっていた。また、ジイソプロピルアミノシランガスでは、成膜温度を 3 5 0 ~ 5 0 0 の間で変化させても成膜速度がほとんど変わらなかったことから、ジイソプロピルアミノシランガスはこの温度範囲では安定で熱分解が抑えられて、A L D 法による良好な成膜が行われることが分かった。従って、例えば O₃ ガスにより酸化される前におけるジイソプロピルアミノシランガスの熱分解が抑えられることが分かった。

30

【 0 0 9 2 】

(実施例 2 : 成膜速度確認実験)

次に、上記の実施例 1 よりも更に処理圧力を高めて実験を行った。実験条件を以下の表 2 に示す。

(表 2)

実験No.	処理圧力 (kPa(Torr))	反応ガスの 種類	反応ガス 流量 (sccm)	O ₃ ガスの 流量 (slm)	上部中央か らのN ₂ ガス 流量 (slm)	下部中央 からのN ₂ ガス流量 (slm)
実施例2-1	1.07(8)	BTBASガス	200	10	10	10
実施例2-2	0.53(4)	ジイソプロピ ル アミノシラン ガス	275	6	5	4
実施例2-3	0.80(6)			8	8	7
実施例2-4	1.07(8)			10	10	9
実施例2-5	1.60(12)					
実施例2-6	2.13(16)					
実施例2-7	3.20(24)				15	
実施例2-8	4.27(32)				20	

実施例1-1と同様に、実施例2-1としてBTBASガスの結果を併記する。尚、反応ガスの流量や処理圧力を増やすにあたって、O₃ガスの流量や真空容器1の中央部に対して分離ガス供給管51及びパージガス供給管72から夫々供給する窒素ガスの流量についても増やしてある。また、いずれの実験においても成膜温度は350、回転テーブル2の回転数は240rpmとした。

【0093】

この実験の結果、図28に示すように、反応ガスとしてジイソプロピルアミノシランガスを用いた場合には、4.27kPa(32Torr)もの高圧の条件で成膜処理を行うことができ、その時の成膜速度はBTBASガスを用いた場合の2倍近くまで速くなることが分かった。

【0094】

(実施例3：埋め込み特性確認実験)

次に、ウェハWの表面にアスペクト比(=30)の極めて大きな凹部(開口部)を含むパターン(開口深さ：10μm、開口幅：0.3μm)を形成し、このウェハWに対して薄膜の埋め込み特性を確認する実験を行った。この実験では、図29に示すように、ウェハW上に成膜された薄膜の膜厚について、ウェハWの表面における凹部以外の部位の膜厚を t_T 、凹部の側壁面における膜厚を t_S 、凹部即ち凹底面における膜厚を t_B とした。そして、通常であれば凹部内へは薄膜を埋め込みにくい(膜厚が薄くなる)ことから、凹部以外の膜厚 t_T に対する凹部側壁面の膜厚 t_S 及び凹部底面の膜厚 t_B の割合(側壁膜厚比 $R_S = t_S \div t_T \times 100$ 、底面膜厚比 $R_B = t_B \div t_T \times 100$)を計算して、凹部への埋め込み特性の評価の指標として用いた。この時の実験条件を以下の表3に示す。尚、既述の図29については、凹部や薄膜の各寸法について模式的に示している。

(表3)

実験No.	反応ガスの種類	反応ガス流量 (sccm)	処理圧力 (kPa (Torr))
実施例3-1	BTBASガス	200	1.07(8)
実施例3-2	ジイソプロピル	275	
実施例3-3	アミノシランガス		2.13(16)

また、実施例3-1～3-3の各々について、回転テーブル2の回転数を30、60、120、240rpmとして夫々実験を行った。また、いずれの条件においてもO₃ガスの濃度及び流量は夫々300g/Nm³及び10slm、成膜温度は350とした。

【 0 0 9 5 】

実施例 3 - 1、3 - 2、3 - 3 の結果について、得られた S E M (Scanning Electron Microscope) 画像を読み取って模式的に示した図を夫々図 3 0、図 3 1、図 3 2 に示す。これらの図 3 0、図 3 1、図 3 2 中括弧で示した数字は、各々の回転数毎に算出された上記の膜厚比 R_s 、 R_b であり、凹部以外の部位については 1 0 0 % として示している。また、凹部底面付近における側壁面の膜厚比 R_s についても併記してある。

この結果、実施例 3 - 1 (B T B A S ガス) では回転テーブル 2 の回転数が速くなる程、凹部の側壁面及び凹部底面における膜厚比 R_s 、 R_b が小さくなって埋め込み特性が悪化しており、2 4 0 r p m では 3 8 % 程度まで減少していた。一方、実施例 3 - 2、3 - 3 においても同様の傾向が見られたが、2 4 0 r p m では夫々 5 0 % 及び 5 5 % 程度に留まっていた。そのため、B T B A S ガスよりもジイソプロピルアミノシランガスを用いた方が良好な埋め込み特性が得られることが分かった。また、実施例 3 - 2、3 - 3 の結果から、処理圧力が高くなる程埋め込み特性が向上することが分かった。尚、実施例 3 - 1 の回転数が 3 0 r p m の結果では、凹部の底面側において両側面側から成長した薄膜同士が繋がっていたため、見かけ上底面の膜厚 t_b が厚くなっていた。この時得られた膜厚比 R をまとめたものを図 3 3 に示す。図 3 3 では、得られた膜厚比 R として、側壁膜厚比 R_s 及び底面膜厚比 R_b のうち、小さい方の値をプロットしている。

【 0 0 9 6 】

この時、いずれの実験結果においても回転テーブル 2 の回転数が速くなる程成膜速度が向上していることが分かった。この成膜速度の結果を表 4 に示す。

(表 4 : 成膜速度、単位 : n m / m i n)

回転テーブル 2 の回転数 (rpm)	30	60	120	240
実施例 3 - 1	3.51	6.54	10.44	16.17
実施例 3 - 2	5.35	9.16	14.86	21.28
実施例 3 - 3	5.59	10.14	17.01	30.86

【 0 0 9 7 】

(実施例 4 : ウェットエッチング特性確認実験)

続いて、成膜後の薄膜のウェットエッチング特性を評価した実験について説明する。実施例 4 - 1 ~ 4 - 9 として、既述の実施例 1 と同じ条件にて成膜したシリコン酸化膜について、1 重量 % の希沸酸水溶液に浸析してウェットエッチングレート求めた。尚、参考例 4 - 1、4 - 2 として、夫々 9 5 0 の処理温度にて得られた熱酸化膜及び 7 8 0 にてジクロロシランガスと High Temp. Oxide (N_2O) とを用いた C V D 法により成膜したシリコン酸化膜についての結果を示す。この実験結果を図 3 4 に示す。尚、この図 3 4 では、参考例 4 - 1 の熱酸化膜について得られた値を 1 として各々の結果を規格化した値を示している。

【 0 0 9 8 】

その結果、ジイソプロピルアミノシランガスを用いた場合には、ガス流量及び処理圧力を変化させても、ウェットエッチングレートはほぼ同じであった。一方成膜温度を高くするに従って、ウェットエッチングレートが低くなっていた。この時、ジイソプロピルアミノシランガスを用いることでウェットエッチングレートが B T B A S ガスを用いた結果よりも僅かに大きくなっているが、これは B T B A S ガスを用いて成膜したシリコン酸化膜には不純物として窒素が含まれているため、理想的な組成のシリコン酸化膜よりもウェットエッチング耐性が増しているためだと考えられる。つまり、ジイソプロピルアミノシランガスを用いた場合には、B T B A S ガスを用いる場合よりも膜中の窒素濃度が減少すると言える。

【 0 0 9 9 】

(実施例 5 : アニール処理による収縮量確認実験)

次に、成膜後のシリコン酸化膜がどの程度緻密化しているかを評価する実験を行った。既述のように、反応ガス中に含まれる有機物が大きいと、シリコン酸化膜が疎になり、成膜後のアニール処理によりシリコン酸化膜が大きく収縮（シュリンク）する。このような収縮が大きいと、パターン倒れの原因となるため好ましくない。そこで、実施例 5 - 1 ~ 5 - 9 について既述の実施例 1 と同様にシリコン酸化膜を成膜し、各々のウェハ W に対して窒素雰囲気中で 850 のアニール処理を行ってアニール処理前後における膜厚の収縮率を求めた。この結果を図 35 に示す。尚、参考例 5 - 1 として参考例 4 - 2 と同様に CVD 法により成膜したシリコン酸化膜について得られた結果を示す。

この結果から、ジイソプロピルアミノシランガスを用いることにより、BTBAS ガスを用いるよりも収縮率が減少し、従って緻密なシリコン酸化膜が形成されていることが分かる。

【0100】

（実施例 6：不純物確認実験）

この実験では、成膜後のシリコン酸化膜中に含まれる不純物（水素、窒素、炭素）について、SIMS（二次イオン質量分析法）を用いて膜厚方向において 50 nm の深さに亘って測定した。尚、成膜時の処理圧力及び回転テーブル 2 の回転数は、夫々 1.07 kPa（8 Torr）、240 rpm とした。

この実験の結果、図 36 に示すように、ジイソプロピルアミノシランガスを用いることによって、水素、窒素及び炭素のいずれについても BTBAS ガスを用いた場合よりも減少しており、窒素及び炭素については BTBAS ガスよりも大きく減少していた。また、ジイソプロピルアミノシランガスの場合には、成膜温度を高くするにつれて水素及び窒素については減少量が増えることが分かった。

【0101】

図示や詳細の説明については省略するが、別途行った実験により、ジイソプロピルアミノシランガスを用いることによって、サイクルレート（回転テーブル 2 の回転毎に成膜されるシリコン酸化膜の膜厚）及びウェハ W 内のシリコン酸化膜の面内均一性のいずれについても、BTBAS ガスを用いるよりも向上することが分かった。サイクルレートについては、パッチ式の反応炉を用いた実験の結果、ジイソプロピルアミノシランガスでは BTBAS ガスの 1.34 倍となっていた。

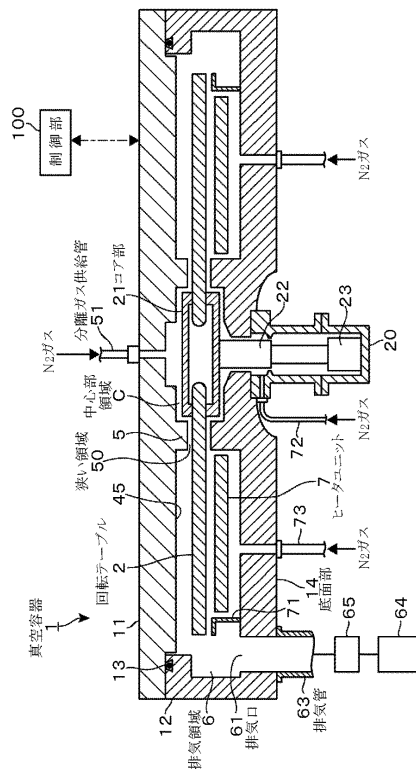
【符号の説明】

【0102】

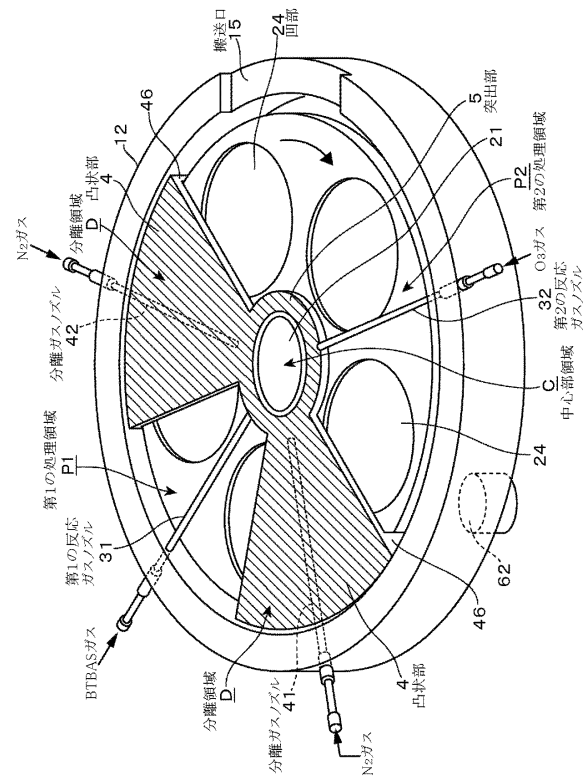
1	真空容器
W	ウェハ
11	天板
12	容器本体
15	搬送口
2	回転テーブル
21	コア部
24	凹部（基板載置領域）
31	第 1 の反応ガスノズル
32	第 2 の反応ガスノズル
P1	第 1 の処理領域
P2	第 2 の処理領域
D	分離領域
C	中心部領域
4	凸状部
41、42	分離ガスノズル
44	第 1 の天井面
45	第 2 の天井面
5	突出部

- 5 1 分離ガス供給管
- 6 排気領域
- 6 1、6 2 排気口
- 7 ヒータユニット
- 7 2 ~ 7 5 パージガス供給管
- 8 1 支柱
- 8 2 回転スリーブ

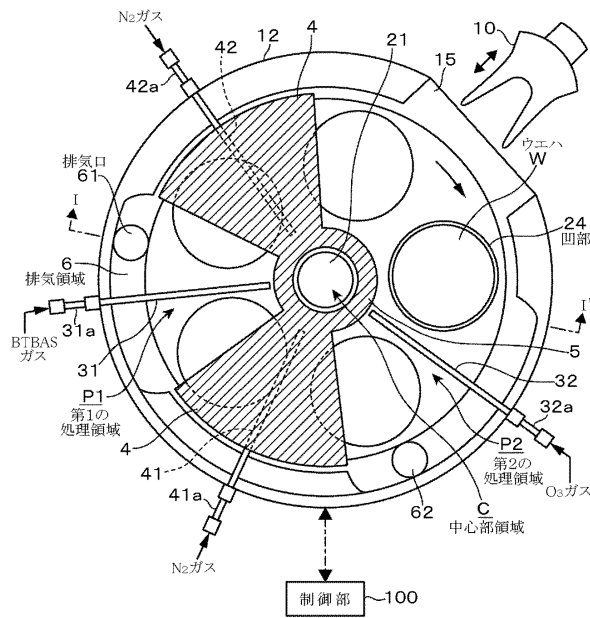
【図 1】



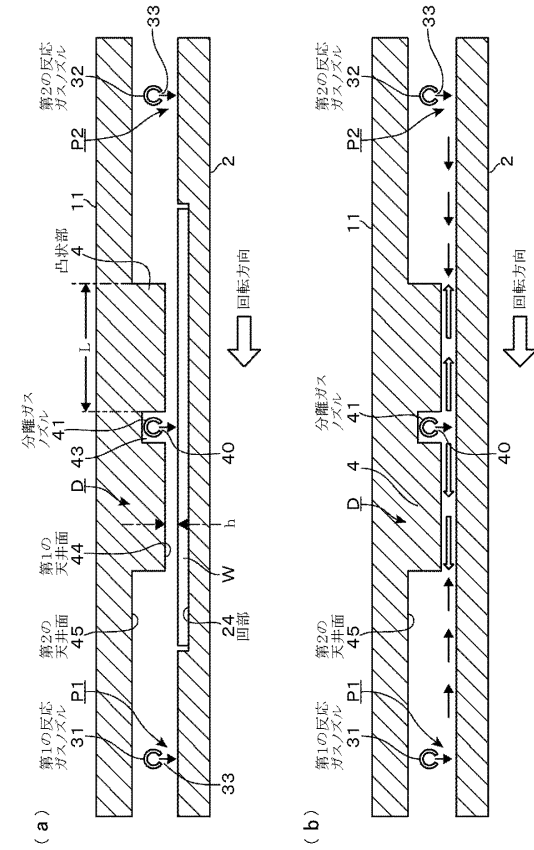
【図 2】



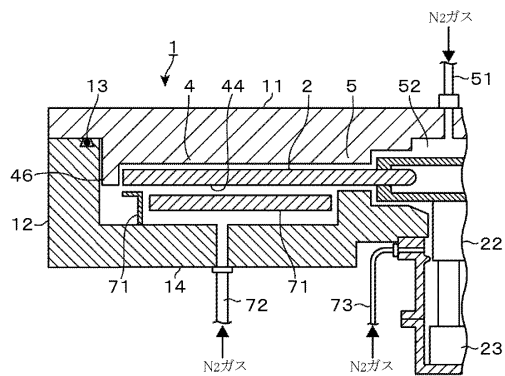
【 図 3 】



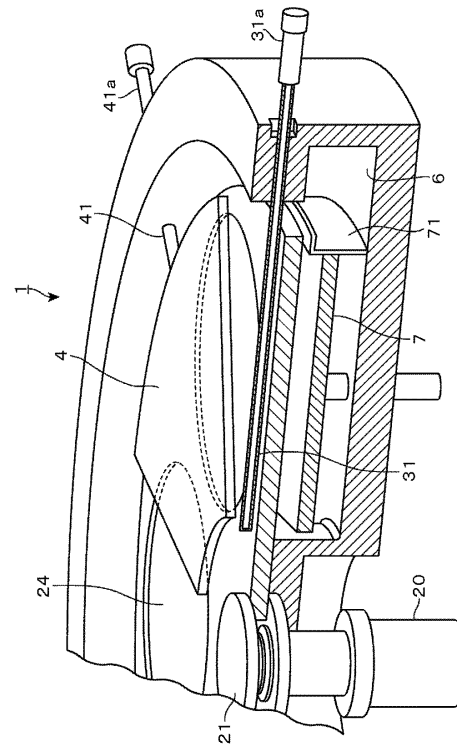
【 図 4 】



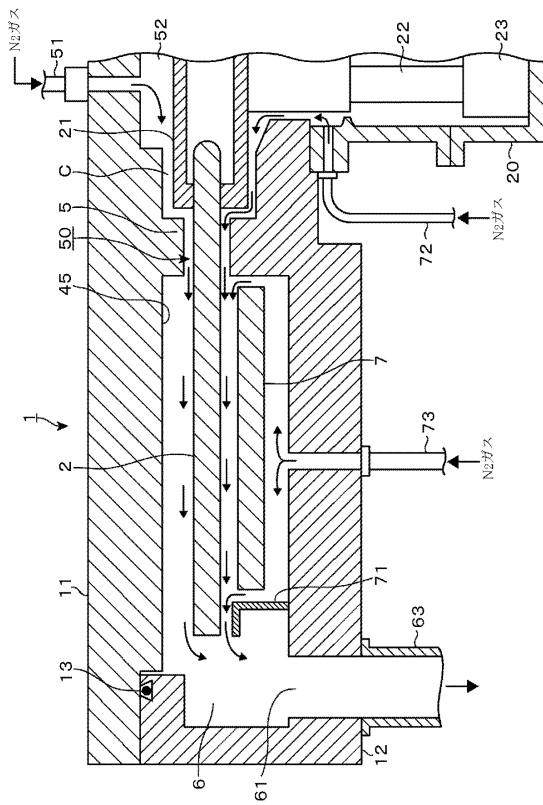
【圖 5】



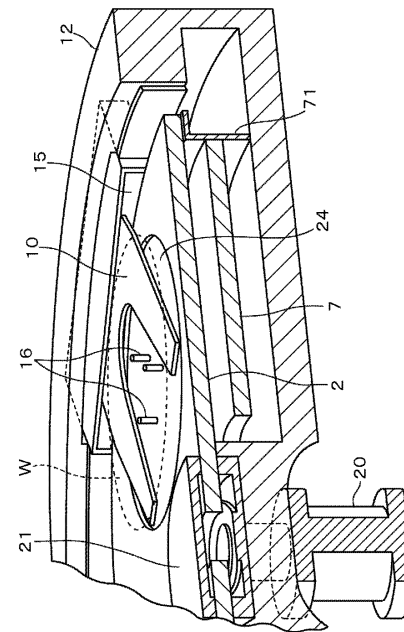
【 図 6 】



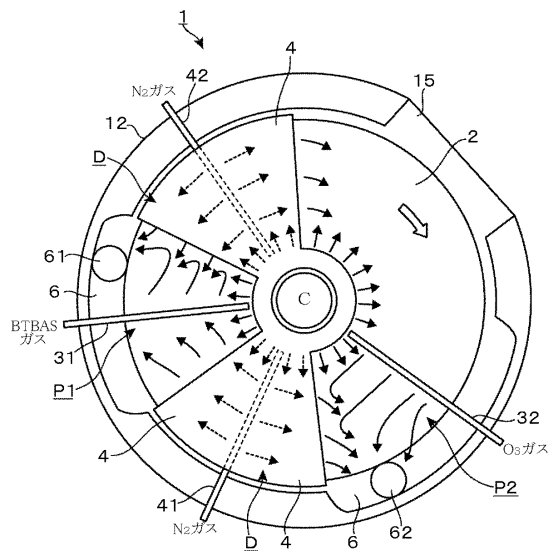
【図 7】



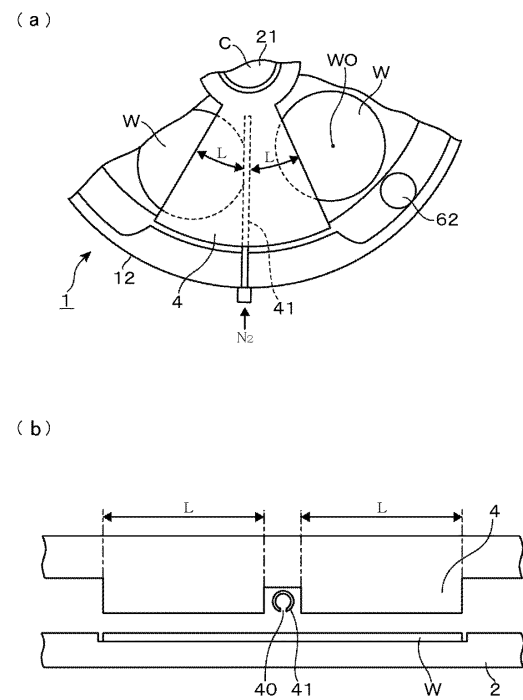
【図 8】



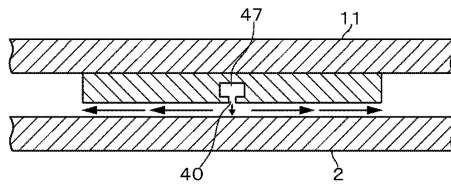
【図 9】



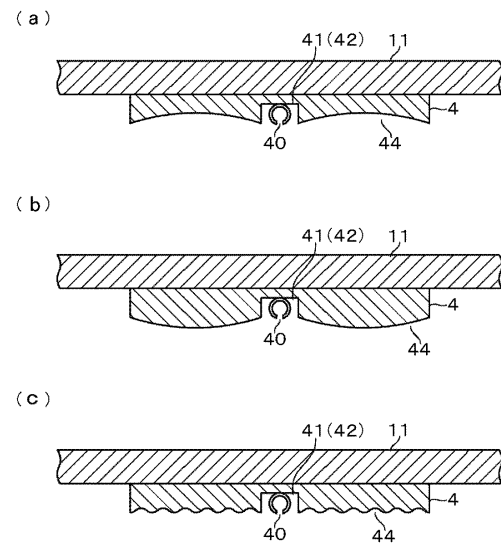
【図 10】



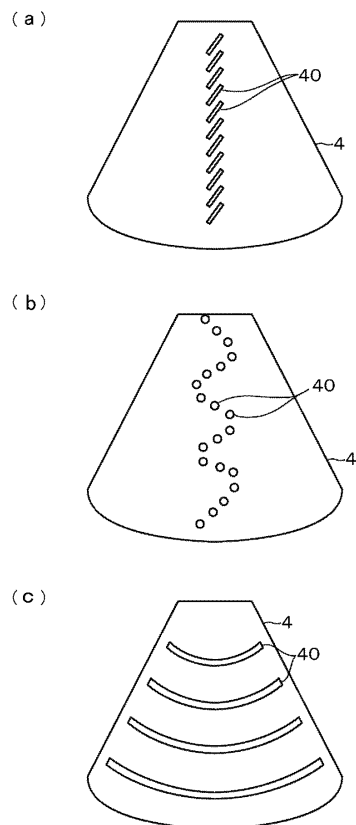
【図 1 1】



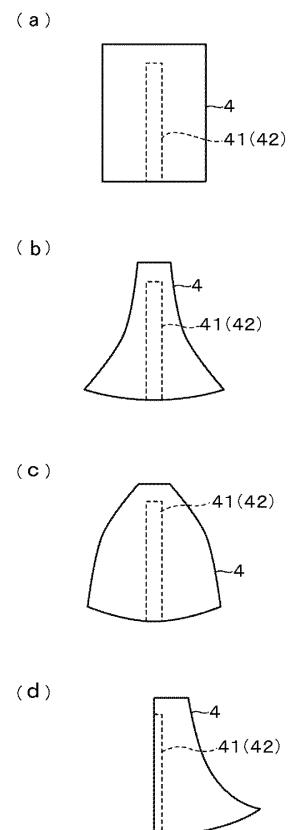
【図 1 2】



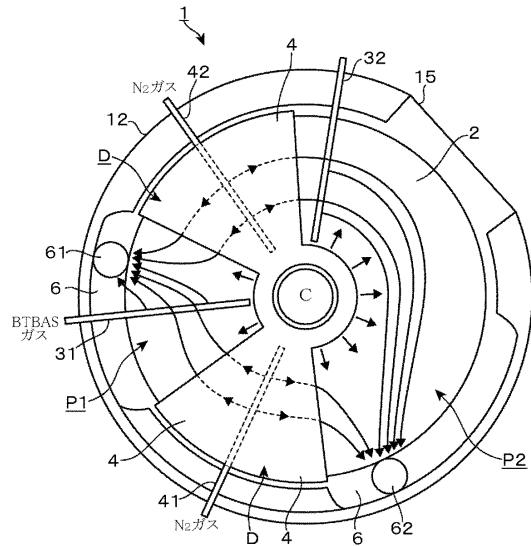
【図 1 3】



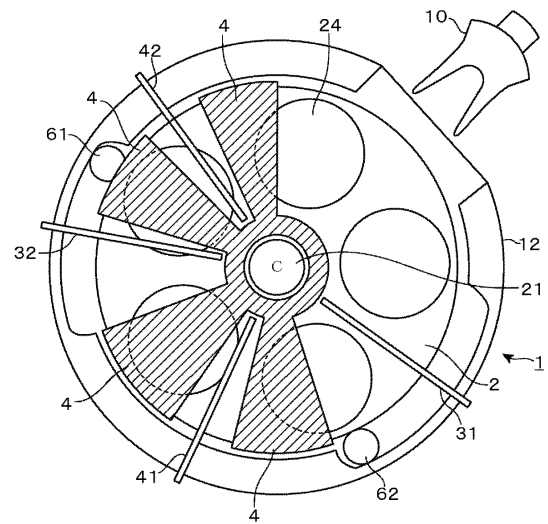
【図 1 4】



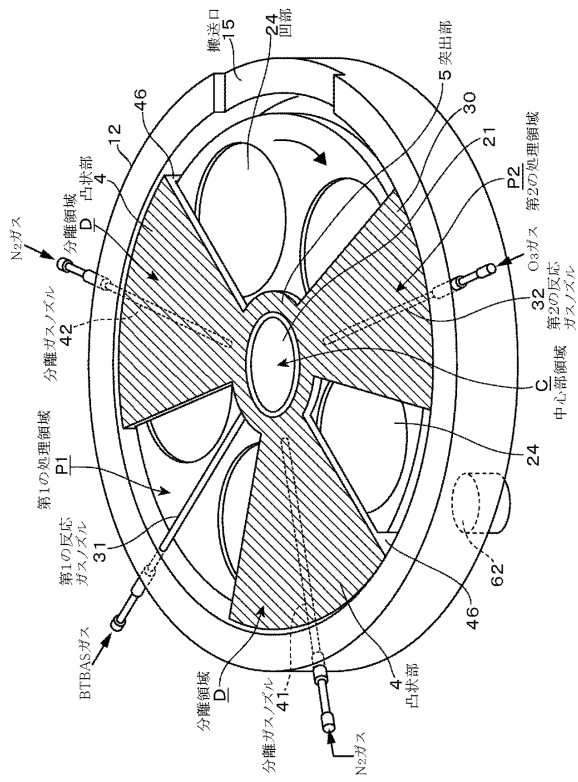
【図15】



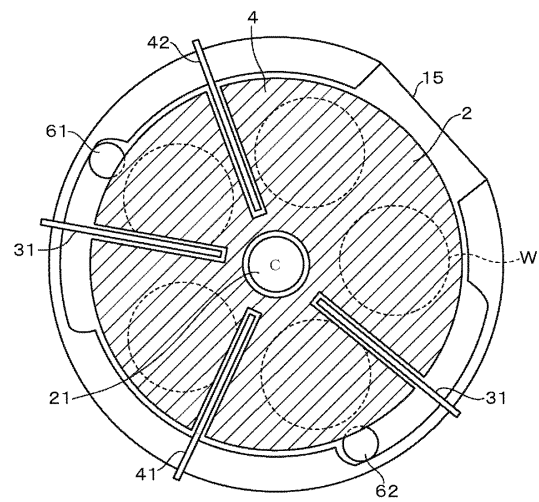
【図16】



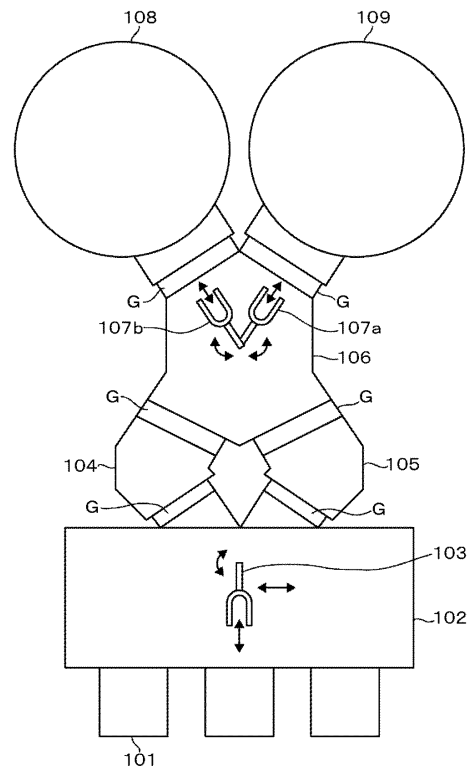
【図17】



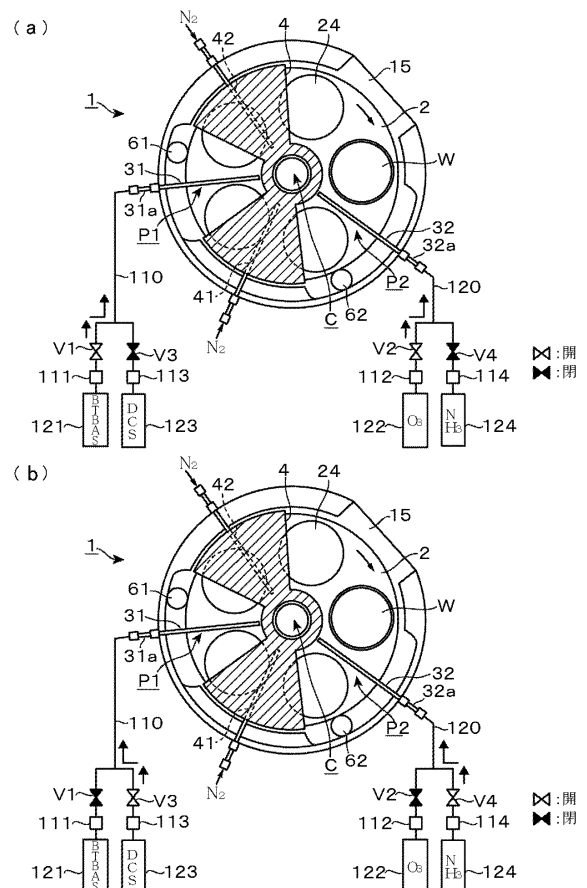
【図18】



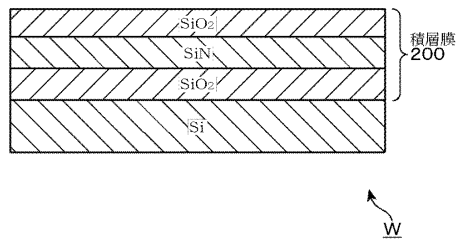
【 図 2 0 】



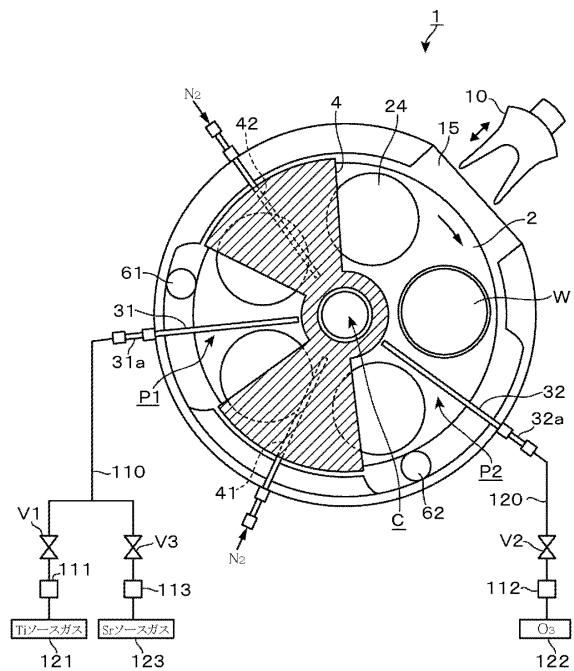
【圖 2 2】



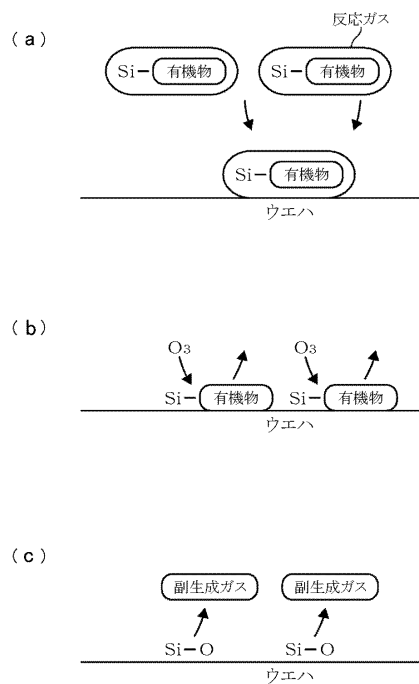
【図 23】



【図 24】

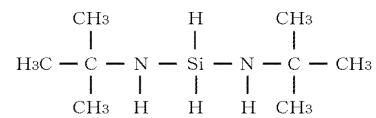


【図 25】

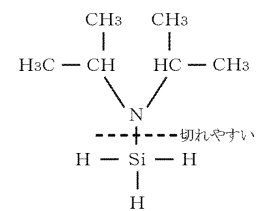


【図 26】

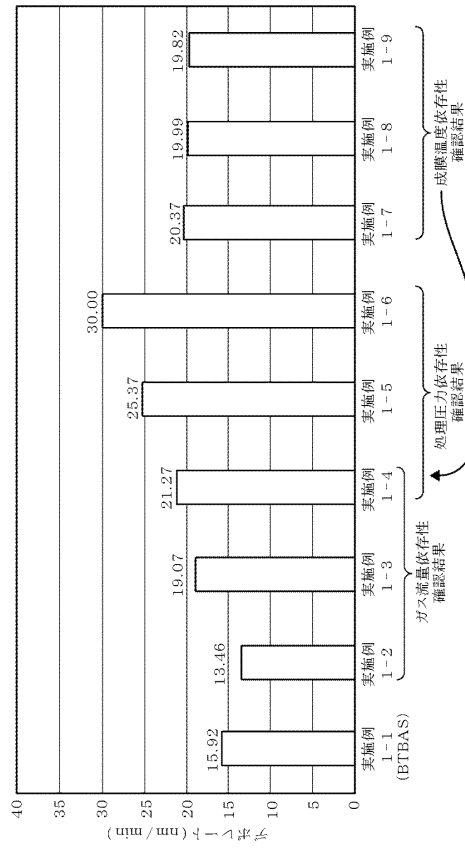
(a) BTBAS



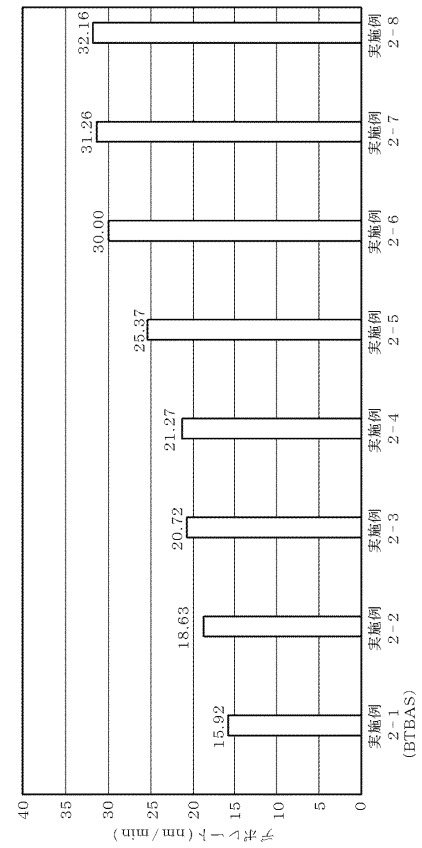
(b) ジイソプロピルアミノシラン



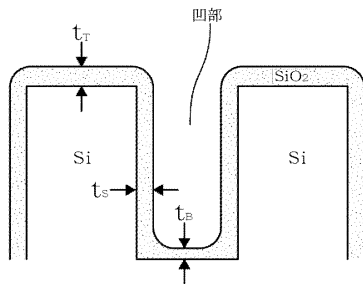
【図 27】



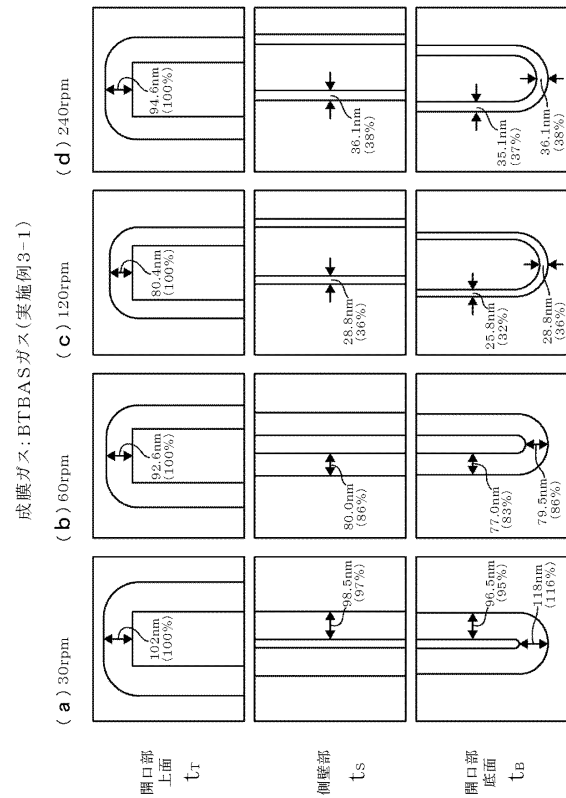
【図 28】



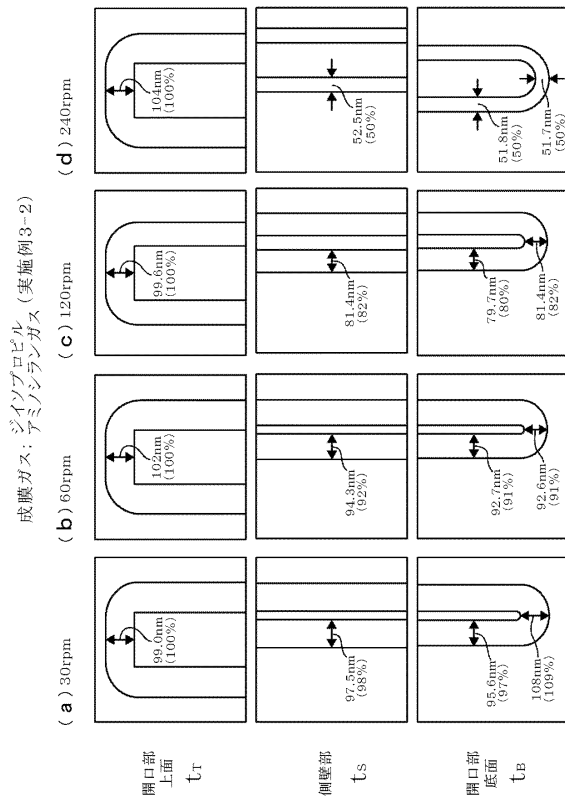
【図 29】



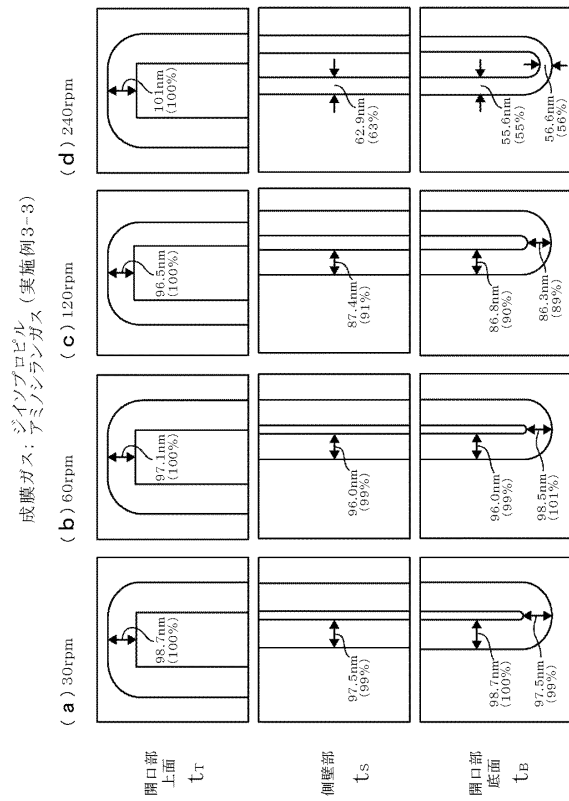
【図 30】



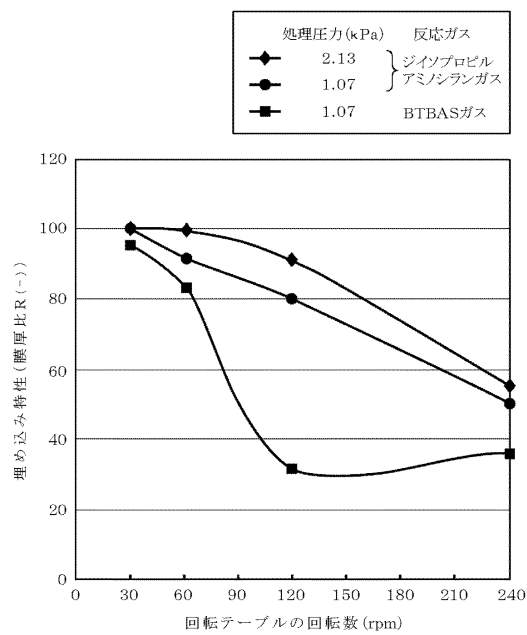
【図 3 1】



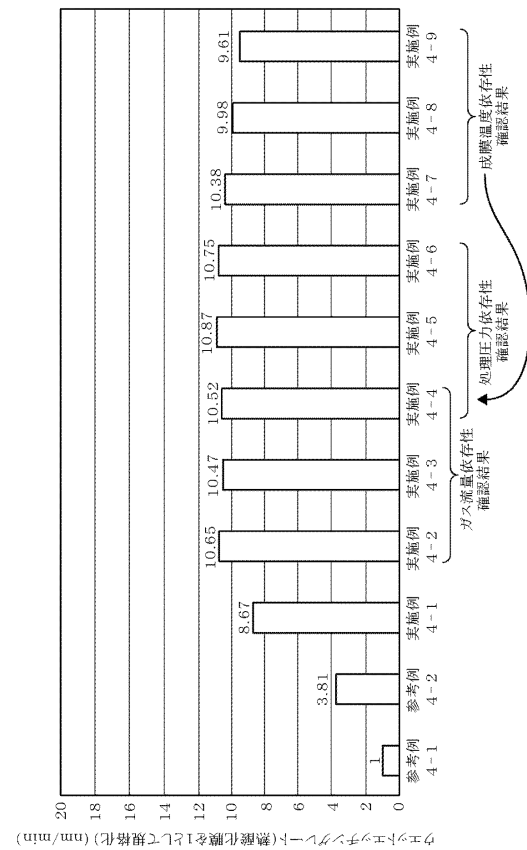
【図 3 2】



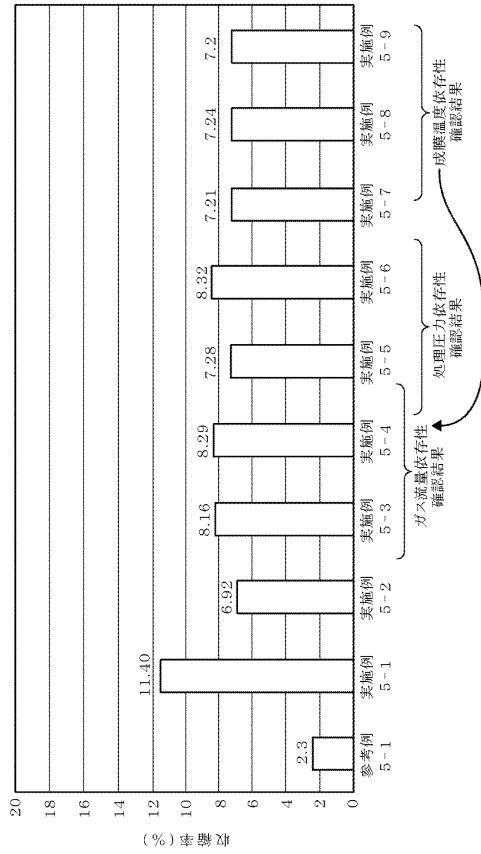
【図 3 3】



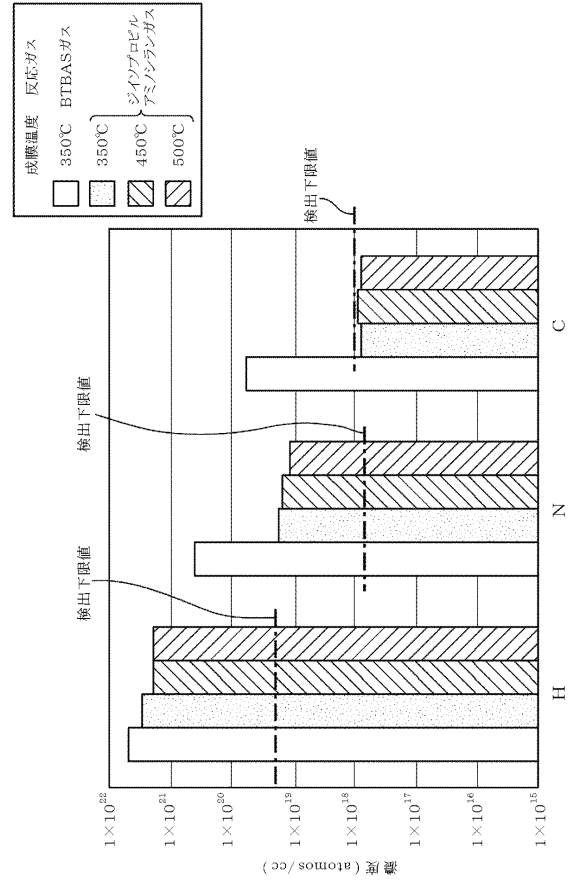
【図 3 4】



【図 35】



【図 36】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2009-56685(P2009-56685)

(32)優先日 平成21年3月10日(2009.3.10)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

審査官 大塚 徹

(56)参考文献 国際公開第2006/065014(WO, A1)

実開昭63-140619(JP, U)

特開2001-068423(JP, A)

特開2007-247066(JP, A)

国際公開第2007/060159(WO, A1)

特開2008-172083(JP, A)

特開昭63-000112(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/205

H01L 21/31

H01L 21/316