

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5306691号
(P5306691)

(45) 発行日 平成25年10月2日(2013.10.2)

(24) 登録日 平成25年7月5日(2013.7.5)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/316 (2006.01)

H O 1 L 21/316 X

H O 1 L 21/8247 (2006.01)

H O 1 L 27/10 4 3 4

H O 1 L 27/115 (2006.01)

H O 1 L 29/78 3 7 1

H O 1 L 21/336 (2006.01)

H O 1 L 21/316 M

H O 1 L 29/788 (2006.01)

H O 1 L 21/318 M

請求項の数 3 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-94501 (P2008-94501)
 (22) 出願日 平成20年4月1日(2008.4.1)
 (65) 公開番号 特開2009-246318 (P2009-246318A)
 (43) 公開日 平成21年10月22日(2009.10.22)
 審査請求日 平成22年12月2日(2010.12.2)

(73) 特許権者 000001122
 株式会社日立国際電気
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 (74) 代理人 110000039
 特許業務法人アイ・ピー・エス
 (72) 発明者 堀田 英樹
 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株
 式会社日立国際電気内
 (72) 発明者 水野 謙和
 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株
 式会社日立国際電気内

審査官 大塚 徹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法、基板処理方法および基板処理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板が収容された処理室に、シリコン元素を含む第1の処理ガスを前記処理室の圧力と前記第1の処理ガスの供給時間とから規定される第1の供給量で供給する第1の供給工程と、前記処理室に酸素元素を含む第2の処理ガスを前記第1の処理ガスと混合しないよう前記処理室の圧力と前記第2の処理ガスの供給時間とから規定される第2の供給量で供給する第2の供給工程と、を1回ずつ含むサイクルを1サイクルとして、このサイクルを1回以上行うことで、所定膜厚のシリコン元素と酸素元素とを含む薄膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法であって、

各サイクルにおける前記第1の供給量および前記第2の供給量はそれぞれ一定の値であり、

前記第1の供給量と前記第2の供給量との供給量比を一定に保ちつつ、前記第1の供給工程と前記第2の供給工程とを所定回数実行し、

所望する前記薄膜中のシリコン元素と酸素元素との組成比の値に応じて、前記第1の供給量と前記第2の供給量との供給量比を55:1に設定する半導体装置の製造方法。

【請求項2】

基板が収容された処理室に、シリコン元素を含む第1の処理ガスを前記処理室の圧力と前記第1の処理ガスの供給時間とから規定される第1の供給量で供給する第1の供給工程と、前記処理室に酸素元素を含む第2の処理ガスを前記第1の処理ガスと混合しないよう前記処理室の圧力と前記第2の処理ガスの供給時間とから規定される第2の供給量で供給

10

20

する第2の供給工程と、を1回ずつ含むサイクルを1サイクルとして、このサイクルを1回以上行うことで、所定膜厚の前記シリコン元素と酸素元素とを含む薄膜を形成する工程を有する基板処理方法であって、

各サイクルにおける前記第1の供給量および前記第2の供給量はそれぞれ一定の値であり、

前記第1の供給量と前記第2の供給量との供給量比を一定に保ちつつ、前記第1の供給工程と前記第2の供給工程とを所定回数実行し、

所望する前記薄膜中のシリコン元素と酸素元素との組成比の値に応じて、前記第1の供給量と前記第2の供給量との供給量比を55:1に設定する基板処理方法。

【請求項3】

基板を収容する処理室と、

シリコン元素を含む第1の処理ガスを前記処理室に供給する第1のガス供給手段と、

酸素元素を含む第2の処理ガスを前記処理室に供給する第2のガス供給手段と、

基板が収容された処理室に、前記第1の処理ガスを前記処理室の圧力と前記第1の処理ガスの供給時間とから規定される第1の供給量で供給する第1の供給工程と、前記処理室に前記第2の処理ガスを前記第1の処理ガスと混合しないよう前記処理室の圧力と前記第2の処理ガスの供給時間から規定される第2の供給量で供給する第2の供給工程と、を1回ずつ含むサイクルを1サイクルとして、このサイクルを1回以上行うことで、所定膜厚のシリコン元素と酸素元素を含む薄膜を形成し、各サイクルにおける前記第1の供給量および前記第2の供給量をそれぞれ一定の値とし、前記第1の供給量と前記第2の供給量との供給量比を一定に保ちつつ、前記第1の供給工程と前記第2の供給工程とを所定回数実行し、所望する前記薄膜中のシリコン元素と酸素元素との組成比の値に応じて、前記第1の供給量と前記第2の供給量との供給量比を55:1に設定するよう前記第1のガス供給手段および前記第2のガス供給手段を制御する制御手段と、を有する基板処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、半導体デバイス製造における、例えばALD(Atomic Layer Deposition)法による酸化膜形成工程等に用いられる半導体装置の製造方法、基板処理方法および基板処理装置に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスの製造方法に関し、特に、ALD法を用いて半導体シリコンウエハに所望の膜形成する行程を備える半導体デバイスの製造方法が知られている。ここで、ALD法とは、ある成膜条件(温度、時間等)の下で、成膜に用いる2種類(またはそれ以上)の原料となるガスを1種類ずつ交互に基板上に供給し、1原子層単位で吸着させ、表面反応を利用して成膜を行う手法である(特許文献1)。

【0003】

【特許文献1】特開2006-269532号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来の技術では、成膜した絶縁膜のリーク電流が大きくなることがあるとの問題が生じることがあった。例えば、フローティングゲート(Floating Gate)構造からなるフラッシュデバイスメモリにおける絶縁性の酸化膜として用いられるSiO₂膜をALD法で形成した場合、そのSiO₂膜は、例えば、HTO(High Temperature Oxidation、高温熱酸化膜)や、熱酸化膜と比較すると、リーク電流が大きくなることがあるとの問題点があった。

【0005】

図 1 には、一般的なフラッシュメモリデバイスの構造の一例が簡略化して示されている。

フラッシュメモリデバイス 500 は、Si 基板 502 に、ソース 504 と、ドレイン 506 と、コントロールゲート (Control Gate) 508 と、SiO₂ 膜 510 と、Si₃N₄ 膜 512 と、SiO₂ 膜 514 と、フローティングゲート (Floating Gate) 516 と、トンネル酸化膜 518 とを有し、SiO₂ 膜 510 と、SiO₂ 膜 514 とは、例えば、ALD 法で形成された絶縁膜であり、絶縁耐圧が大きくリーク電流が小さいことが望ましい。しかしながら、上述のように ALD 法で形成された SiO₂ 膜は、例えば、HTO や、熱酸化膜と比較すると、リーク電流が大きくなることがあるとの問題点があった。

【0006】

本発明の目的は、絶縁膜のリーク電流を抑制することができる半導体装置の製造方法、基板処理方法および基板処理装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一態様によれば、基板が収容された処理室に、シリコン元素を含む第 1 の処理ガスを前記処理室の圧力と前記第 1 の処理ガスの供給時間とから規定される第 1 の供給量で供給する第 1 の供給工程と、前記処理室に酸素元素を含む第 2 の処理ガスを前記第 1 の処理ガスと混合しないよう前記処理室の圧力と前記第 2 の処理ガスの供給時間とから規定される第 2 の供給量で供給する第 2 の供給工程と、を 1 回ずつ含むサイクルを 1 サイクルとして、このサイクルを 1 回以上行うことで、所定膜厚のシリコン元素と酸素元素とを含む薄膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法であって、各サイクルにおける前記第 1 の供給量および前記第 2 の供給量はそれぞれ一定の値であり、前記第 1 の供給量と前記第 2 の供給量との供給量比を一定に保ちつつ、前記第 1 の供給工程と前記第 2 の供給工程とを所定回数実行し、所望する前記薄膜中のシリコン元素と酸素元素との組成比の値に応じて、前記第 1 の供給量と前記第 2 の供給量との供給量比を 55 : 1 に設定する半導体装置の製造方法が提供される。

本発明の他の態様によれば、基板が収容された処理室に、シリコン元素を含む第 1 の処理ガスを前記処理室の圧力と前記第 1 の処理ガスの供給時間とから規定される第 1 の供給量で供給する第 1 の供給工程と、前記処理室に酸素元素を含む第 2 の処理ガスを前記第 1 の処理ガスと混合しないよう前記処理室の圧力と前記第 2 の処理ガスの供給時間とから規定される第 2 の供給量で供給する第 2 の供給工程と、を 1 回ずつ含むサイクルを 1 サイクルとして、このサイクルを 1 回以上行うことで、所定膜厚の前記シリコン元素と酸素元素とを含む薄膜を形成する工程を有する基板処理方法であって、各サイクルにおける前記第 1 の供給量および前記第 2 の供給量はそれぞれ一定の値であり、前記第 1 の供給量と前記第 2 の供給量との供給量比を一定に保ちつつ、前記第 1 の供給工程と前記第 2 の供給工程とを所定回数実行し、所望する前記薄膜中のシリコン元素と酸素元素との組成比の値に応じて、前記第 1 の供給量と前記第 2 の供給量との供給量比を 55 : 1 に設定する基板処理方法が提供される。

本発明のさらに他の態様によれば、基板を収容する処理室と、シリコン元素を含む第 1 の処理ガスを前記処理室に供給する第 1 のガス供給手段と、酸素元素を含む第 2 の処理ガスを前記処理室に供給する第 2 のガス供給手段と、基板が収容された処理室に、前記第 1 の処理ガスを前記処理室の圧力と前記第 1 の処理ガスの供給時間とから規定される第 1 の供給量で供給する第 1 の供給工程と、前記処理室に前記第 2 の処理ガスを前記第 1 の処理ガスと混合しないよう前記処理室の圧力と前記第 2 の処理ガスの供給時間から規定される第 2 の供給量で供給する第 2 の供給工程と、を 1 回ずつ含むサイクルを 1 サイクルとして、このサイクルを 1 回以上行うことで、所定膜厚のシリコン元素と酸素元素を含む薄膜を形成し、各サイクルにおける前記第 1 の供給量および前記第 2 の供給量をそれぞれ一定の値とし、前記第 1 の供給量と前記第 2 の供給量との供給量比を一定に保ちつつ、前記第 1 の供給工程と前記第 2 の供給工程とを所定回数実行し、所望する前記薄膜中のシリコン元

素と酸素元素との組成比の値に応じて、前記第 1 の供給量と前記第 2 の供給量との供給量比を 55 : 1 に設定するよう前記第 1 のガス供給手段および前記第 2 のガス供給手段を制御する制御手段と、を有する基板処理装置が提供される。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、絶縁膜のリーク電流を抑制することができる半導体装置の製造方法、基板処理方法および基板処理装置を提供することができる

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

次に本発明を実施するための最良の形態を図面に基づいて説明する。

10

図 2 及び図 3 には、本発明の実施形態に係る成膜方法に用いられる基板処理装置 1 が示されている。基板処理装置 1 は、半導体製造装置として構成されていて、筐体 101 を有する。

【0010】

筐体 101 の前面側には、図示しない外部搬送装置との間で、基板収納容器として用いられるカセット 100 の授受を行う保持具授受部材として用いられるカセットステージ 105 が設けられている。カセットステージ 105 の後側には昇降手段としてのカセットエレベータ 115 が設けられ、該カセットエレベータ 115 には搬送手段としてのカセット移載機 114 が取り付けられている。また、カセットエレベータ 115 の後側には、カセット 100 の載置手段として用いられるカセット棚 109 が設けられるとともに、カセットステージ 105 の上方にも、予備カセット棚 110 が設けられている。予備カセット棚 110 の上方にはクリーンユニット 118 が設けられ、クリーンエアを前記筐体 101 の内部に流通させるように構成されている。

20

【0011】

筐体 101 の後部上方には、処理炉 202 が設けられ、処理炉 202 の下方には基板として用いられるウエハ 200 を水平姿勢で多段に保持する基板保持手段としてのポート 217 を処理炉 202 に昇降させる昇降手段として用いられるポートエレベータ 121 が設けられている。ポートエレベータ 121 に取り付けられた昇降部材 122 の先端部には、蓋体としてのシールキャップ 219 が取り付けられ、ポート 217 を垂直に支持している。ポートエレベータ 121 とカセット棚 109 との間には、昇降手段として用いられる移載エレベータ 113 が設けられ、移載エレベータ 113 には基板搬送手段として用いられるウエハ移載機 112 が取り付けられている。また、ポートエレベータ 121 の横には、開閉機構を持ち前記処理炉 202 の下面を塞ぐ遮蔽部材として用いられる炉口シャッタ 116 が設けられている。

30

【0012】

ウエハ 200 が装填されたカセット 100 は、図示しない外部搬送装置からカセットステージ 105 にウエハ 200 が上向きの姿勢で搬入され、ウエハ 200 が水平の姿勢になるようカセットステージ 105 で 90°回転させられる。さらに、カセット 100 は、カセットエレベータ 115 の昇降動作、横行動作及びカセット移載機 114 の進退動作、回転動作の協働により前記カセットステージ 105 からカセット棚 109 又は予備カセット棚 110 に搬送される。

40

【0013】

カセット棚 109 にはウエハ移載機 112 の搬送対象となるカセット 100 が収納される移載棚 123 があり、ウエハ 200 が移載に供されるカセット 100 はカセットエレベータ 115、カセット移載機 114 により移載棚 123 に移載される。

【0014】

カセット 100 が移載棚 123 に移載されると、ウエハ移載機 112 の進退動作、回転動作及び移載エレベータ 113 の昇降動作の協働により移載棚 123 から降下状態のポート 217 にウエハ 200 を移載する。

【0015】

50

ポート 2 1 7 に所定枚数のウエハ 2 0 0 が移載されると、ポートエレベータ 1 2 1 によりポート 2 1 7 が処理炉 2 0 2 に挿入され、シールキャップ 2 1 9 により処理炉 2 0 2 が気密に閉塞される。気密に閉塞された処理炉 2 0 2 内では、ウエハ 2 0 0 が加熱されるとともに処理ガスが処理炉 2 0 2 に供給され、ウエハ 2 0 0 に処理がなされる。

【 0 0 1 6 】

ウエハ 2 0 0 への処理が完了すると、ウエハ 2 0 0 は上述した動作と逆の手順により、ポート 2 1 7 から移載棚 1 2 3 のカセット 1 0 0 に移載され、カセット 1 0 0 はカセット移載機 1 1 4 により移載棚 1 2 3 からカセットステージ 1 0 5 に移載され、図示しない外部搬送装置により筐体 1 0 1 の外部に搬出される。なお、炉口シャッタ 1 1 6 は、ポート 2 1 7 が降下状態の際に処理炉 2 0 2 の下面を塞ぎ、外気が処理炉 2 0 2 内に巻き込まれるのを防止している。

10

【 0 0 1 7 】

カセット移載機 1 1 4 等の搬送動作は、制御手段として用いられるコントローラ 2 8 0 により制御される。

【 0 0 1 8 】

図 4 には、処理炉 2 0 2 が示されている。

処理炉 2 0 2 の周辺には、加熱装置（加熱手段）として用いられるヒータ 2 0 7 が設けられ、ヒータ 2 0 7 の内側に、ウエハ 2 0 0 を処理する反応容器として用いられる反応管 2 0 3 が設けられ、反応管 2 0 3 の下端開口は蓋体として用いられるシールキャップ 2 1 9 により、気密部材として用いられるリング 2 2 0 を介して気密に閉塞され、少なくとも、反応管 2 0 3、及びシールキャップ 2 1 9 により、ウエハ 2 0 0 を収納する処理室 2 0 1 を形成している。

20

【 0 0 1 9 】

シールキャップ 2 1 9 にはポート支持台 2 1 8 を介してポート 2 1 7 が立設され、ポート支持台 2 1 8 はポート 2 1 7 を保持する保持体となっている。ポート 2 1 7 にはバッチ処理される複数のウエハ 2 0 0 が水平姿勢で管軸方向に多段に積載される。ヒータ 2 0 7 は処理室 2 0 1 に挿入されたウエハ 2 0 0 を所定の温度に加熱する。

【 0 0 2 0 】

処理室 2 0 1 には、処理室 2 0 1 内のガスを排出する排出部として用いられるガス排気管 2 3 1 が設けられている。ガス排気管 2 3 1 には、第 8 の開閉装置（開閉手段）として用いられる第 8 のバルブ 2 4 3 h と、排気装置（排気手段）として用いられる真空ポンプ 2 4 6 が取り付けられていて、真空ポンプ 2 4 6 によって、処理室 2 0 1 内が真空排気されるようになっている。バルブ 2 4 3 h は、内部に有する弁の開閉により、処理室 2 0 1 内の真空排気を行わせ、また真空排気を停止させるために用いられる。また、バルブ 2 4 3 h 内の開閉弁の開閉度を調整することによって処理室 2 0 1 内の圧力調整をすることが可能であり、第 8 のバルブ 2 4 3 h は、処理室 2 0 1 内の圧力を調整する圧力調整手段としても用いられている。

30

【 0 0 2 1 】

ポート 2 1 7 は、処理室 2 0 1 の略中央部に配置されている。また、ポート 2 1 7 には、図示を省略するポートエレベータ機構が取り付けられていて、このポートエレベータによって、ポート 2 1 7 は反応管 2 0 3 内出入りすることができるようになっている。また、ポート 2 1 7 には、ポート 2 1 7 を回転させる回転装置（回転手段）として用いられるポート回転機構 2 6 7 が取り付けられている。ポート回転機構 2 6 7 を用いてポート 2 1 7 を回転させることで、ポート 2 1 7 に支持されたウエハ 2 0 0 が処理室 2 0 1 内で回転し、ウエハ 2 0 0 の処理が均一なものとなる。

40

【 0 0 2 2 】

処理室 2 0 1 へは複数種類、ここでは 2 種類の処理ガスが供給される。処理室 2 0 1 へ供給される 2 種類の処理ガスは、第 2 の元素である O（酸素）を含む第 2 の処理ガスである O_3 （オゾンガス）と、第 1 の元素である Si（珪素）を含む第 1 の処理ガスとして用いられる TDMA S（ $(SiH(N(CH_3)_2)_3$ 、トリスジメチルアミノシラン）ガ

50

スである。O₃は、反応管203内に設けられた第1のノズル249によって処理室201内に供給され、TDMASは、反応管203内に設けられた第2のノズル250によって処理室201内に供給される。

第1のノズル249は、反応管203の下部より上部にわたりウエハ200の積載方向にそって配置されており、第2の処理ガスを供給する複数の供給孔（不図示）が形成されている。また、第1のノズル249には、第1の処理ガス供給管300が接続されている。

【0023】

第2のノズル250は、例えば第1のノズル249と隣接するように、反応管203の下部より上部にわたりウエハ200に積載方向にそって配置されており、第1の処理ガスを供給する複数の供給孔（不図示）が形成されている。第2のノズル250には、第2のガス供給管302が接続されている。

10

【0024】

第1の処理ガス供給管300には、上流側から順に、オゾン発生装置（オゾン発生手段）として用いられるオゾナイザ290と、第1の流量制御装置（第1の流量制御手段）として用いられる第1のマスフローコントローラ241aと、第1の開閉装置（第1の開閉手段）として用いられる第1のバルブ243aとが設けられていて、オゾナイザ290で発生したO₃が、第1のマスフローコントローラ241a、及び第1のバルブ243aを介して、第1のノズル249に供給される。また、第1の処理ガス供給管300の、第1のバルブ243aと処理室201との間の位置には、第1のキャリアガス供給管306が

20

【0025】

第1のキャリアガス供給管306には、上流側から順に第2の流量制御装置（第2の流量制御手段）として用いられる第2のマスフローコントローラ241bと、第2の開閉装置（第2の開閉手段）として用いられる第2のバルブ243bとが設けられていて、第2のマスフローコントローラ241bと第2のバルブ243bとを介して、処理室201内に、例えば、パージガスとして用いられるN₂（窒素）ガスが供給される。

【0026】

第2の処理ガス供給管302には、上流側から順に第3の流量制御装置（流量制御装置）として用いられる第3のマスフローコントローラ241cと、第3の開閉装置（第3の開閉手段）として用いられる第3のバルブ243cと、第4の開閉装置（第4の開閉手段）として用いられる第4のバルブ243cとが設けられている。また、第3のバルブ243cを覆うように、液体を気化させる気化手段として用いられる気化器294が設けられていて、液体のTDMASが、第3のマスフローコントローラ241cを介して気化器294に供給され、気化器294で気化され、第4のバルブ243dを介して第2のノズル250に供給される。

30

【0027】

また、第2の処理ガス供給管302の第3のバルブ243cと第4のバルブ243dとの間の位置には、第2のキャリアガス供給管308が接続されている。第2のキャリアガス供給管308には、上流側から順に第4の流量制御装置（流量制御手段）として用いられる第4のマスフローコントローラ241dと、第5の開閉装置（開閉手段）として用いられる第5のバルブ243eとが設けられていて、N₂ガスが、第4のマスフローコントローラ241dと第5のバルブ243eとを介して第2の処理ガス供給管302に供給される。

40

【0028】

また、第2の処理ガス供給管302の第3のバルブ243cと第4のバルブ243dとの間の位置であって、第2のキャリアガス供給管308が接続された位置よりも下流側の位置には、ベント管312が接続されている。ベント管312には、第6の開閉装置（開閉手段）として用いられる第6のバルブ243fが設けられていて、第6のバルブ243fが設けられた位置よりも下流側が、ガス排気管231に接続されている。ベント管31

50

2 は、例えば気化器 294 の動作開始直後の気化される量が安定していない TDMAS ガスの排気に用いられる。

【0029】

また、第2の処理ガス供給管302の第4のバルブ243dが設けられた位置よりも下流側には、第3のキャリアガス供給管310が接続されている。第3のキャリアガス供給管310には、上流側から順に第5の流量制御装置（流量制御手段）として用いられる第5のマスフローコントローラ241eと、第7の開閉装置（開閉手段）として用いられる第7のバルブ243gとが設けられていて、N₂ガスが第5のマスフローコントローラ241eと第7のバルブ243gとを介して第2の処理ガス供給管302に供給される。

【0030】

基板処理装置1では、第1～第5のマスフローコントローラ241a、241b、241c、242d、242e、第1～8のバルブ243a、243b、243c、243d、243e、243f、243g、243h、ヒータ207、真空ポンプ246、ポート回転機構267、図中省略のポート昇降機構は、コントローラ280に接続されていて、第1～第5のマスフローコントローラ241a、241b、241c、242d、242eの流量調整、第1～8のバルブ243a、243b、243c、243d、243e、243f、243g、243hの開閉及び圧力調整動作、ヒータ207温度調節、真空ポンプ246の起動・停止、ポート回転機構267の回転速度調節、及びポート昇降機構の昇降動作制御がコントローラ280によって行われる。

【0031】

以上のように構成された基板処理装置1では、ALD法による成膜がなされ、半導体バイスの製造工程の一つとして、第2の処理ガスとして用いられるO₃と、第1の処理ガスとして用いられるTDMASとで、SiO₂（二酸化珪素）膜の成膜がなされる。ここで、ALD（Atomic Layer Deposition）法とは、ある成膜条件（温度、時間等）の下で、成膜に用いる2種類（またはそれ以上）の原料となる処理ガスを1種類ずつ交互に基板上に供給し、1原子層単位で吸着させ、表面反応を利用して成膜を行う手法である。

ALD法ではTDMASと、O₃とを用いて300～600 の低温で高品質の成膜が可能である。また、膜厚制御は、処理ガス供給のサイクル数で制御し、例えば、成膜速度が1 / サイクルとすると、20 の膜を形成する場合、処理を20サイクル行う。

【0032】

図5には、基板処理装置1でなされる、ALD法による成膜の1サイクルのステップが示されている。図5において、L10は、第3のマスフローコントローラ241cによって制御される供給されるTDMASの流量を示し、L12は、第5のマスフローコントローラ241eによって制御される第3のキャリアガス供給管310から第2の処理ガス供給管302に供給されるN₂ガスの流量を示し、L14は、第1のマスフローコントローラ241aによって制御される供給されるO₃ガスの流量を示し、L16は、第2のマスフローコントローラ241bによって制御される第1のキャリアガス供給管306から第2の処理ガス供給管300に供給されるN₂ガスの流量を示し、L18は、第4のマスフローコントローラ241dによって制御される第2のキャリアガス供給管308から、第2の処理ガス供給管302に供給されるN₂ガスの流量を示している。また、L20は、第8のバルブ243hの開閉状態を示している。

【0033】

成膜に先立ち、まず成膜しようとするウエハ200をポート217に装填し、処理室201に搬入する。そして、搬入後、図5に示される6つのステップを順次実行する。このステップは、1サイクルあたり55秒を要する。

【0034】

最初のステップであるステップ1は6秒間なされ、TDMASの流量が1(g/min)に安定するまでの間、TDMASは処理室201内へは供給されず、ベント管312とガス排気管231とを介して、基板処理装置1外に排出される。また、処理室201内が、第

10

20

30

40

50

1のキャリアガス供給管306を介して供給される N_2 ガスと、第2のキャリアガス供給管308とを介して供給される N_2 ガスとによってパージされる。このステップ1では、コントローラ280は、第2のバルブ243b、第3のバルブ243c、第5のバルブ243e、第6のバルブ243f、第7のバルブ243g、及び第8のバルブ243hを、開いた状態となるように制御する。

【0035】

次のステップ2は1秒間なされ、コントローラ280によって第8のバルブ243hが閉じられる。この際、第2のバルブ243b、第3のバルブ243c、第5のバルブ243e、第6のバルブ243f、及び第7のバルブ243gは、開かれた状態が保たれる。

【0036】

次のステップ3は8秒間なされ、処理室201内に1(g/min)のTDMA Sが第2の処理ガス供給管302から供給される。この際、処理室201内の圧力は、3 Torrに制御される。このステップ3においては、TDMA Sガスが逆流することを防止するために、第1のキャリアガス供給管306から、第1の処理ガス供給管300を介して、処理室201内へと N_2 ガスを流すことが望ましい。このステップ3では、コントローラ280は、第2のバルブ243b、第3のバルブ243c、第4のバルブ243d、第5のバルブ243e、及び第7のバルブ243gを開いた状態となるように制御する。

【0037】

次のステップ4は7秒間なされ、第2の処理ガス供給管302から処理室201内へのTDMA Sガスの供給が停止されるとともに、処理室201と第2の処理ガス供給管302内とに残留したTDMA Sガスが、第1のキャリアガス供給管306から供給される N_2 ガスと、第2のキャリアガス供給管308とによって供給される N_2 ガスとによってパージされる。このステップ4では、コントローラ280は、第2のバルブ243b、第5のバルブ243e、第6のバルブ243f、第7のバルブ243g、及び第8のバルブ243hを開いた状態となるように制御する。

【0038】

次のステップ5は30秒間なされ、第1の処理ガス供給管300から処理室201内に6.5(slm)で O_3 が供給される。この際、 O_3 が第2の処理ガス供給管302内に逆流することを防止するため、第3のキャリアガス供給管310からの N_2 ガスを、第2の処理ガス供給管302に供給することが望ましい。この第5のステップでは、コントローラ280は、第1のバルブ243a、第5のバルブ243e、第6のバルブ243f、第7のバルブ243g、及び第8のバルブ243hを開いた状態となるように制御する。

【0039】

次のステップ6は3秒間なされ、第1の処理ガス供給管300からの O_3 ガスの供給が停止され、処理室201内に残留した O_3 ガスと、第1の処理ガス供給管300内に残留した O_3 ガスとが、第1のキャリアガス供給管306から供給された N_2 ガスによってパージされる。この第6のステップでは、コントローラ280は、第2のバルブ243b、第5のバルブ243e、第6のバルブ243f、第7のバルブ243g、及び第8のバルブ243hを開いた状態となるように制御する。

【0040】

以上で説明をしたステップ1～6を1サイクルとし、このサイクルを複数回繰り返すことによりウエハ上に所定膜厚の SiO_2 膜を成膜する。

【0041】

図6には、本発明の発明者らが分析した、基板処理装置1でALD法により成膜された SiO_2 膜の厚さとリーク電流と関係が示されている。より具体的には、処理室201内の高さ方向略中央部で、ALD法で成膜された SiO_2 膜(以下、「ALD酸化膜」とする)と、Poly-Si電極を通して6MV/cmの電圧を印加したときのリーク電流との関係がL30として示されている。また、図6には、高温熱酸化(High Temperature Oxidation)方式を用いて成膜されたHTO酸化膜の膜厚とリーク電流と関係がP10で、熱酸化方式で成膜された熱酸化膜の膜厚とリーク電流との関

10

20

30

40

50

係が P 1 2 で示されている。

【 0 0 4 2 】

L 3 0 で示される S i O₂ 膜の成膜条件は、T D M A S が 1 (g / m i n)、8 秒、3 T o r r で供給され、O₃ が 6 . 5 (s l m)、2 0 0 (g / m³)、3 0 秒である。

【 0 0 4 3 】

図 6 からわかるように、A L D 酸化膜は、膜厚が概ね 6 . 5 n m 以下となるとリーク電流大きくなる傾向がある。また、膜厚が概ね 6 . 5 n m では、A L D 酸化膜に生じるリーク電流が 1 0⁻⁹ (A / c m²) 台であるのに対して、熱酸化膜、H T O 酸化膜の生じるリーク電流は、1 0⁻¹⁰ (A / c m²) 台であり、A L D 酸化膜に生じるリーク電流は、熱酸化膜、H T O 膜に生じるリーク電流と比較して、1 桁程度悪くなっていることがわかる。リーク電流が大きくなると、例えば、フラッシュメモリデバイス (図 1 参照) の絶縁膜等として用いる際に、絶縁膜として機能が損なわれ、電荷を蓄積できなくなる。

10

【 0 0 4 4 】

図 7 には、発明者らが測定した、プロセス条件を変えて成膜した A L D 酸化膜の膜厚とリーク電流との関係が示され、図 8 には、図 7 に膜厚とリーク電流との関係が示される A L D 膜の成膜条件とともに、形成された酸化膜の X P S 分析 (X 線電子分光法) による第 2 の元素としての O と、第 1 の元素としての S i との組成比の分析結果が示されている。図 7 中に示されるデータに付された番号と、図 8 の左端列に示された番号とは対応しており、図 8 に示される各条件で成膜された A L D 膜のデータが図 7 に示されている。なお、図 7 は、図 6 における領域 E 1 0 を拡大して示しており、膜厚 6 n m 付近の膜厚とリーク電流の関係とが示されている。

20

【 0 0 4 5 】

図 7 及び図 8 において、L 3 0 で示される S i O₂ 膜の成膜条件は、成膜温度が 4 5 0 であり、T D M A S が 1 (g / m i n)、8 秒間、3 T o r r で供給され、O₃ が 6 . 5 (s l m)、2 0 0 (g / m³)、3 0 秒で供給される。

P 1 4 の成膜条件は、成膜温度が 4 5 0 であり、T D M A S が 3 (g / m i n)、3 0 秒、3 T o r r で供給され、O₃ が 6 . 5 (s l m)、2 0 0 (g / m³)、3 0 秒で供給される。すなわち、L 3 0 の場合と比較し、T D M A S の流量を増やし、供給時間を長くしている。

P 1 6 の成膜条件は、成膜温度が 4 5 0 であり、T D M A S が 3 (g / m i n)、3 0 秒、3 T o r r で供給され、O₃ が 6 . 5 (s l m)、2 0 0 (g / m³)、7 秒で供給される。すなわち、L 3 0 の場合と比較し、T D M A S の流量を増やし、供給時間を長くすることとわせて、O₃ の供給時間を短縮している。

30

P 1 8 の成膜条件は、成膜温度が 6 0 0 であり、T D M A S が 3 (g / m i n)、3 0 秒、3 T o r r で供給され、O₃ が 6 . 5 (s l m)、2 0 0 (g / m³)、3 0 秒で供給される。すなわち、L 3 0 の場合と比較し、T D M A S の流量を増やし、供給時間を長くするとともに、成膜温度を高くしている。

L 3 2 は、成膜温度を 7 8 0 として成膜された H T O 膜を示し、P 2 0 は、成膜温度を 8 0 0 として成膜された熱酸化膜を示している。

【 0 0 4 6 】

40

以上の分析結果により、T D M A S の供給流量、供給時間を U P することにより、リーク電流を小さくすることが、L 3 0 と P 1 4 との比較からわかる。また、成膜温度を上げるにより、さらにリーク電流を小さくすることができ、P 1 4 と P 1 8 との比較からわかる。

また、T D M A S、3 (g / m i n)、3 0 秒の条件では O₃ の供給時間を、3 0 秒から 7 秒に短縮した方が若干リーク電流は小さくなることが、P 1 4 と P 1 6 との比較からわかる。

【 0 0 4 7 】

図 8 に示される X P S 分析の結果に着目すると、リーク電流が小さい条件ほど O / S i の値が小さくなっている。この結果から膜の組成比を、熱酸化膜の組成比である O / S i

50

= 2.00 に近づけることで、さらにリーク電流を低減することが可能であると発明者らは推察した。図 8 に示される ALD 成膜条件では、 $O/Si > 2.00$ であり、熱酸化膜の組成比である $O/Si = 2.00$ と比較して Si の比率が低い。そこで、発明者らは、 Si の比率を高めるべく、処理温度を上昇させ、 Si を多くするために TDMA S の供給量を多くするとともに、 O を減らすために O_3 の供給量を少なくするとのプロセス条件の変更をして、さらに分析をした。

【0048】

図 9 には、発明者らが、さらにプロセス条件を替えて成膜した ALD 酸化膜の膜厚とリーク電流との関係が示され、図 10 には、図 9 に膜厚とリーク電流との関係が示される ALD 膜の成膜条件とともに、形成された膜の XPS 分析 (X 線電子分光法) により分析された O と Si との組成比とあわせて、膜中における N の濃度が示されている。図 9 中に示されるデータに付された番号と、図 10 の左端列に示された番号とは対応しており、図 10 に示される各条件で成膜された ALD 膜のデータが図 9 に示されている。なお、図 9 は、図 6 における領域 E12 を拡大して示しており、膜厚 6 nm 付近の膜厚とリーク電流の関係とが示されている。

【0049】

図 9 及び図 10 に示すように、ALD 成膜条件の中で、P22 の成膜温度が 550 で、TDMA S を 3 (g/min)、60 秒、9 Torr で供給し、 O_3 を 6.5 (slm)、200 (g/m³)、7 秒で供給するとの条件が、最もリーク電流が小さく、リーク電流が、

10^{-10} (A/cm²) 台まで改善されている。

また、P26 と P30 とに示されるように、 O/Si が熱酸化膜の値である 2.00 よりも小さくなるとリーク電流が悪化している。これは、形成された膜中の N 濃度に関係していると推察される。また、図 10 に示される測定結果より、成膜温度を上昇させ、TDMA S の供給時間を延ばし、 O_3 の照射時間を短縮すると N の濃度が増える傾向にあることを読み取ることができる。

【0050】

図 11 には、TDMA S の供給時間 (照射時間) と膜厚との関係が示され、図 11 (a) には成膜温度が 450 である場合の関係が、図 11 (b) には成膜温度が 550 である場合の関係が示されている。

図 11 (a) に示されるように、成膜温度が 450 である場合は TDMA S の供給時間を照射時間を延ばしても膜厚が飽和傾向にあるのに対して、図 11 (b) に示すように、成膜温度が 550 である場合は、TDMA S の供給時間を増やすことで膜厚が増加する傾向にあることがわかる。即ち、成膜温度が 450 では、ALD のような反応であるのに対して、成膜温度が 550 では、CVD (Chemical Vapor Deposition) のような反応であることがわかる。

【0051】

図 12 には、成膜温度を 550 とし、TDMA S のみを供給した場合に形成される膜の膜厚と、 O_3 のみを供給した場合に形成される膜の膜厚とが示されている。より具体的には、図 12 には、L40 で、TDMA S 供給の後、TDMA S をパージするとのサイクルを繰り返した場合の、繰り返されたサイクルの回数と成膜される膜の膜厚とが示され、L42 で、 O_3 を照射した後、 O_3 をパージするとのサイクルを繰り返した場合の、繰り返されたサイクルの回数と成膜される膜の膜厚とが示されている。

【0052】

図 12 より TDMA S のみを繰り返して供給するシーケンスでは膜が堆積しているものの、 O_3 の供給のみを繰り返すシーケンスでは膜が堆積していない。以上より、CVD 反応は TDMA S 同士の反応であると予想することができる。

【0053】

図 13 には、CVD の予想反応モデルが示されている。

TDMA S の供給時間を増やすと、図 13 (a) に示されるように TDMA S 同士が反

10

20

30

40

50

応し、図 13 (b) に示されるように複数の TDMA S が堆積し、仮に O_3 の供給時間が短かった場合には、図 13 (c) に点線で示すように、下層の TDMA S と O_3 とが十分に反応ができず、N が残留すると考えられる。

【0054】

図 14 には、図 9 及び図 10 に P 24 で示すプロセス条件における TDMA S の供給時の時間と処理炉 202 内の圧力と相関がグラフで示され、図 15 には、図 9 及び図 10 に P 24 で示すプロセス条件における O_3 の供給時間と圧力の相関がグラフで示されている。

図 14 に斜線で示す領域 S 1 と、図 15 に斜線で示す領域 S 2 とは、それぞれが TDMA S の暴露量と、 O_3 の暴露量とを示している。ここで、暴露量とは、圧力と時間と積の総和で算出される値である。ALD 酸化膜の O 元素と Si 元素との組成比を一定に保つには、S 1 で示される TDMA S の暴露量と、S 2 で示される O_3 の暴露量との比を一定に保てば良い。

10

より具体的には、図 14 と図 15 とに示す例では、領域 S 1 と領域 S 2 との面積比は、領域 S 1 の面積 / 領域 S 2 の面積 5.5 となっている。この値が崩れないように TDMA S の分圧、及び照射時間と、 O_3 の分圧、及び照射時間を設定すれば、形成される SiO_2 膜の Si と O との組成を一定に保つことができる。

【0055】

すなわち、基板処理装置 1 では、O 元素を含む O_3 ガスを処理室 201 に供給する工程と、処理室 201 に残留する O_3 ガスを排出する工程と、Si 元素を含む TDMA S ガスを処理室 201 に供給する工程と、処理室 201 に残留する TDMA S ガスを排出する工程と、を含み、これらの各工程を順次、所定回数数実行し、ウエハ 200 表面に SiO_2 膜を形成する成膜方法であって、TDMA S ガスが供給される際の処理室 201 内の圧力と供給時間から規定される TDMA S ガスの暴露量と、 O_3 ガスが供給される際の処理室 201 内の圧力と供給時間から規定される O_3 ガスの暴露量との比率を、例えば、5.5 : 1 にすることで、 SiO_2 膜中の Si 元素と O 元素との組成比である O / Si を、2.04 とする成膜方法がなされる。

20

【0056】

以上の説明では、TDMA S ガスと O_3 ガスとを用いて ALD 法によって膜を形成する例について説明をしたが、例えば、BDEAS ($SiH_2(N(C_2H_5)_2)_2$ 、ビスジメチルアミノシラン) と O_3 ガスとを用いた ALD 法による成膜や、BTBAS ($SiH_2(NH(C_4H_9))_2$) ガスと O_3 ガスとを用いた ALD 法による成膜に等の本発明を適用することができる。

30

【産業上の利用可能性】

【0057】

以上のように、本発明は、例えば、半導体ウエハやガラス基板等に薄膜を形成する場合等に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図 1】フラッシュメモリデバイスの構造の一例を簡略化して示す断面図。

40

【図 2】本発明の実施形態に用いられる基板処理装置を示す斜視図である。

【図 3】本発明の実施形態に用いられる基板処理装置を示す側面透視図である。

【図 4】本発明の実施形態に用いられる処理炉を示す平面図である。

【図 5】図 2 に示される基板処理装置による成膜サイクルを説明するタイミングチャートである。

【図 6】 SiO_2 膜の厚さとリーク電流と関係を示す第 1 のグラフである。

【図 7】 SiO_2 膜の厚さとリーク電流と関係を示す第 2 のグラフである。

【図 8】図 7 に示される膜の成膜条件と、組成比とを示す図表である。

【図 9】 SiO_2 膜の厚さとリーク電流との関係を示す第 3 のグラフである。

【図 10】図 9 に示される膜の成膜条件と、組成比と、含有する N の量とを示す図表であ

50

る。

【図 1 1】T D M A S の供給時間（照射時間）と膜厚との関係を示し、図 1 1（a）は成膜温度が 4 5 0 である場合の関係を示すグラフであり、図 1 1（b）は成膜温度が 5 5 0 である場合の関係を示すグラフである。

【図 1 2】処理室に T D M A S のみを繰り返して供給した場合に形成される膜の膜厚と、 O_3 のみを繰り返して供給した場合に形成される膜の膜厚とを示すグラフである。

【図 1 3】C V D による成膜の予想反応モデルを示す模式図である。

【図 1 4】T D M A S の照射時間と処理炉内の圧力との相関を示すグラフである。

【図 1 5】 O_3 の照射時間と処理炉内の圧力との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

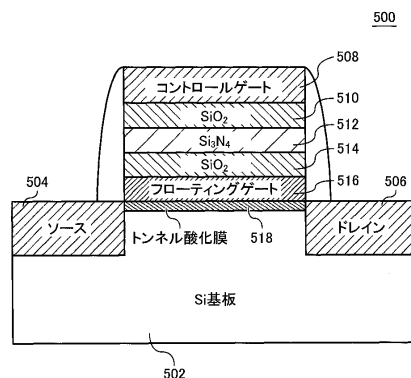
10

【 0 0 5 9 】

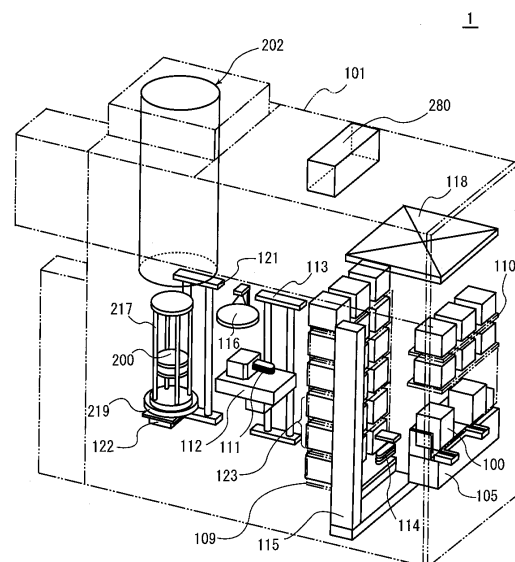
- 1 基板処理装置
- 2 0 0 ウエハ
- 2 0 1 処理室
- 2 3 1 ガス排気管
- 2 4 1 マスフローコントローラ
- 2 4 3 バルブ
- 2 4 6 真空ポンプ
- 2 4 9 第 1 のノズル
- 2 5 0 第 2 のノズル
- 3 0 0 第 1 の処理ガス供給管
- 3 0 2 第 2 の処理ガス供給管

20

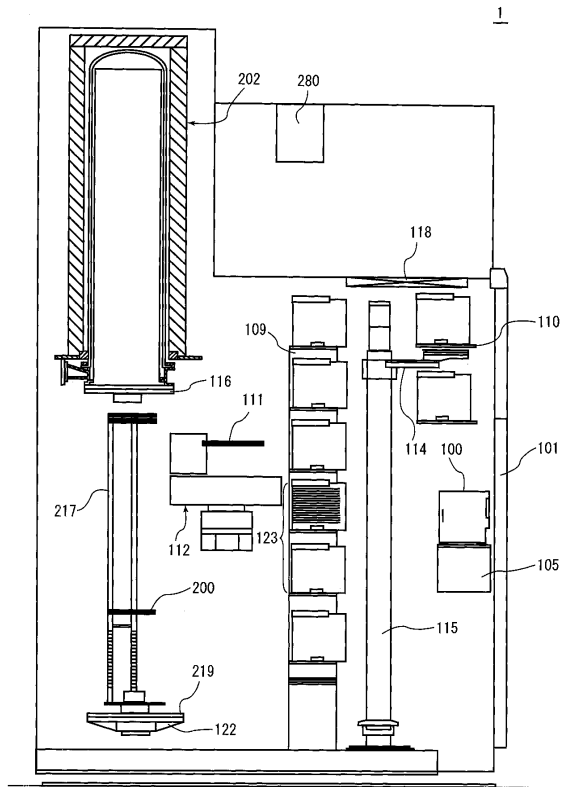
【図 1】



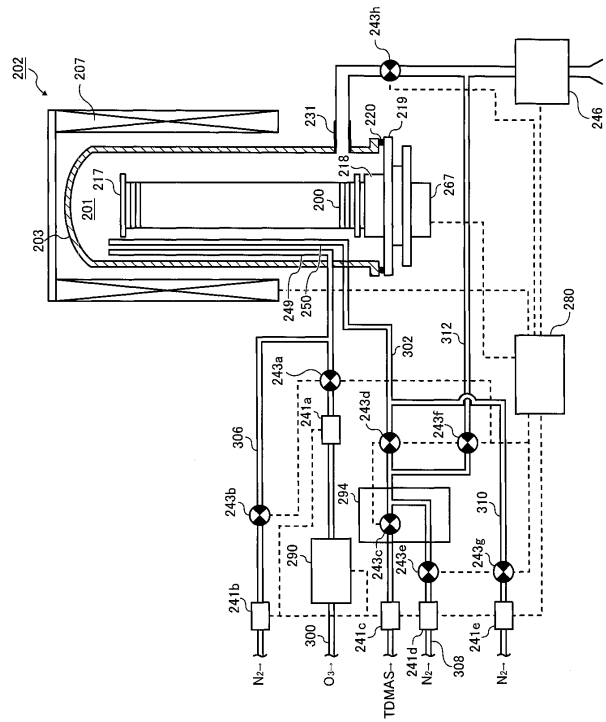
【図 2】



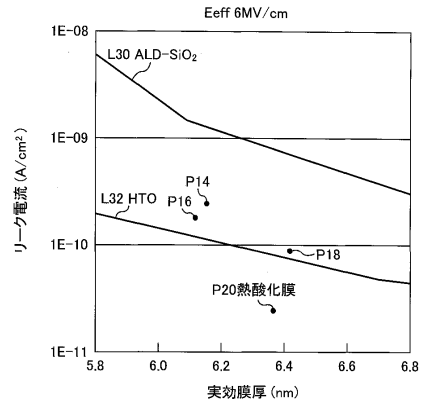
【図3】



【図4】



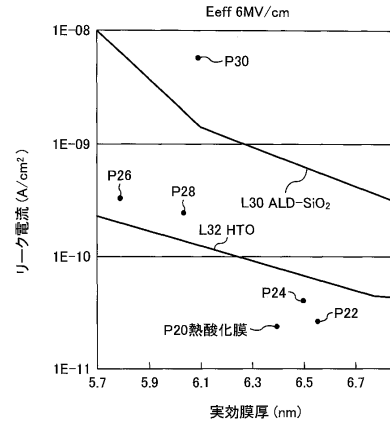
【図 7】



【図 8】

	成膜温度 (°C)	成膜条件	組成比 O/Si
L30	450	TDMAS: 1g/min/8s/3Torr O3: 6.5slm/200g/m³/30s	2.12
P14	450	TDMAS: 3g/min/30s/3Torr O3: 6.5slm/200g/m³/30s	2.10
P16	450	TDMAS: 3g/min/30s/3Torr O3: 6.5slm/200g/m³/7s	2.10
P18	600	TDMAS: 3g/min/30s/3Torr O3: 6.5slm/200g/m³/30s	2.07
L32	780	HTO	2.06
P20	800	熱酸化膜	2.00

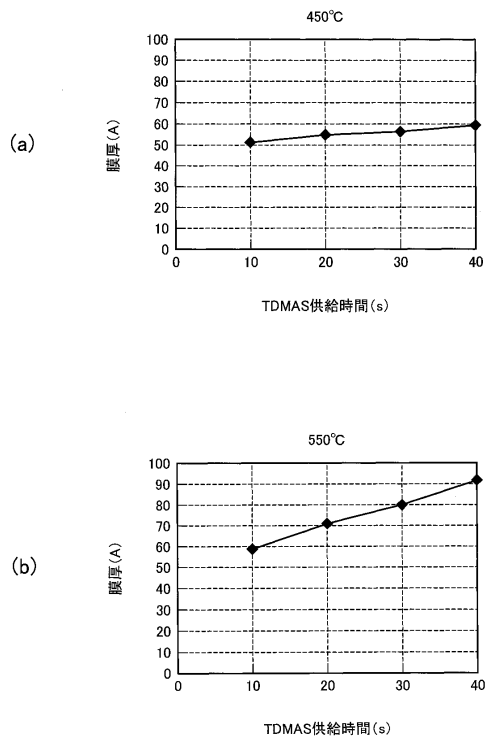
【図 9】



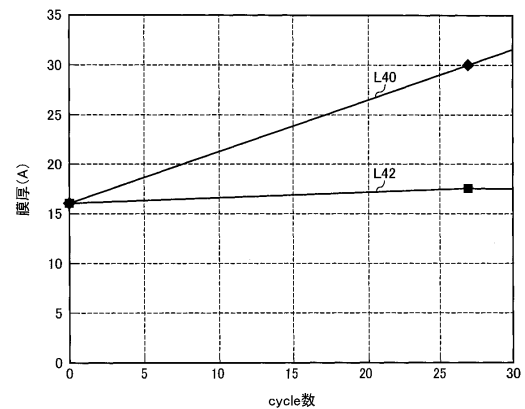
【図 10】

	成膜温度 (°C)	成膜条件	組成比 O/Si	N/Si (Atomic%)
L30	450	TDMAS: 1g/min/8s/3Torr O3: 6.5slm/200g/m³/30s	2.12	0.06
L32	780	HTO	2.06	0.03
P20	800	熱酸化膜	2.00	0
P22	550	TDMAS: 3g/min/60s/9Torr O3: 6.5slm/200g/m³/7s	2.02	1.71
P24	550	TDMAS: 3g/min/40s/9Torr O3: 6.5slm/200g/m³/7s	2.04	1.16
P26	550	TDMAS: 3g/min/40s/9Torr O3: 6.5slm/200g/m³/3s	1.99	2.49
P28	450	TDMAS: 3g/min/40s/9Torr O3: 6.5slm/200g/m³/7s	2.10	0.38
P30	600	TDMAS: 3g/min/40s/9Torr O3: 6.5slm/200g/m³/7s	1.92	5.52

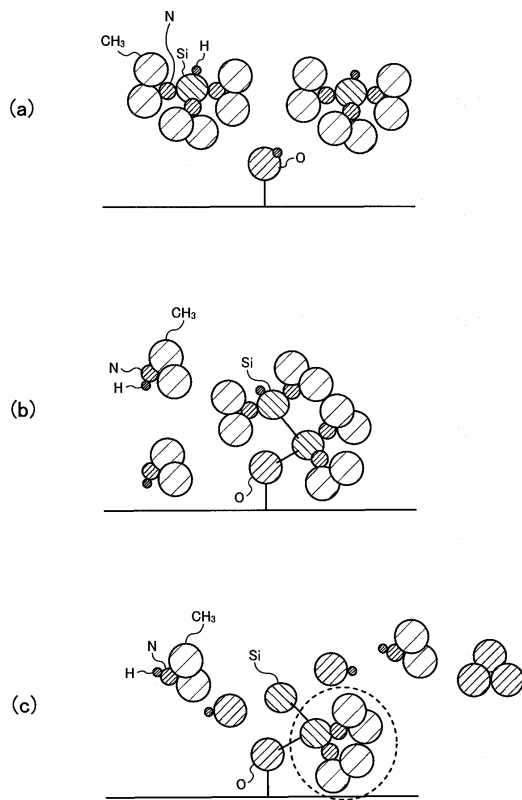
【図 11】



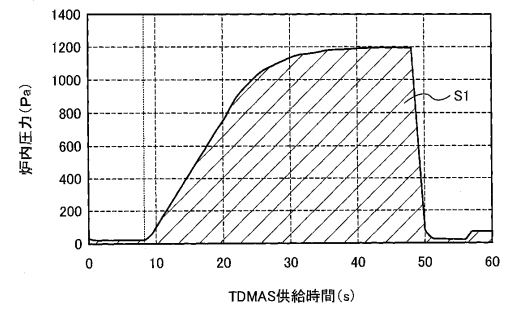
【図 12】



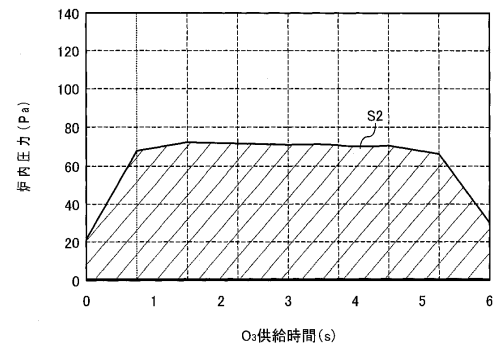
【図 13】



【図 14】



【図 15】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>H 0 1 L 29/792 (2006.01)</i>		H 0 1 L 21/316	S
<i>H 0 1 L 21/318 (2006.01)</i>		H 0 1 L 21/31	B
<i>H 0 1 L 21/31 (2006.01)</i>			

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 3 1 6 3 1 6 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 6 / 0 9 7 5 2 5 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 3 - 2 9 7 8 1 4 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 0 5 3 6 8 3 (J P , A)
 特表 2 0 0 3 - 5 2 6 2 1 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 2 3 5 9 8 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L	2 1 / 3 1 6
H 0 1 L	2 1 / 3 1 8
H 0 1 L	2 1 / 3 1