(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2013-82995
(P2013-82995A)
(43)公開日　平成25年5月9日(2013.5.9)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C23C 16/40	(2006.01)	C23C	16/40		4K030
H01L 21/28	(2006.01)	H01L	21/28	301R	4M104
H01L 21/285	(2006.01)	H01L	21/285	C	
H01L 29/423	(2006.01)	H01L	21/285	301	
H01L 29/49	(2006.01)	H01L	29/58	G	

審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 41 頁）

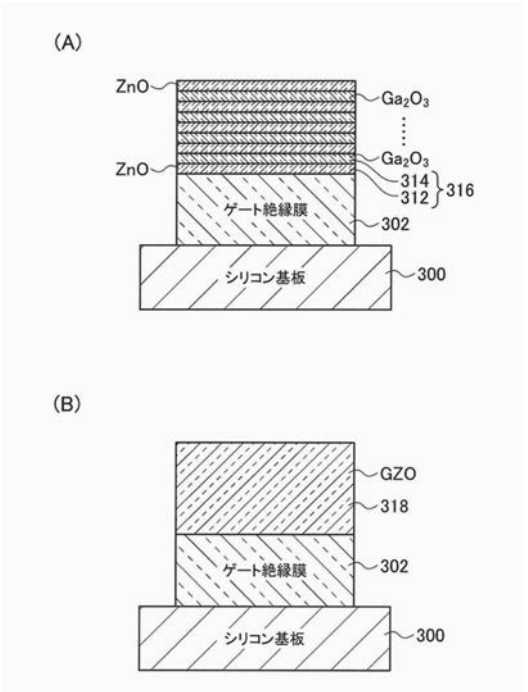
(21)出願番号　特願2012-187753 (P2012-187753)
(22)出願日　平成24年8月28日 (2012.8.28)
(31)優先権主張番号　特願2011-208417 (P2011-208417)
(32)優先日　平成23年9月26日 (2011.9.26)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

(71)出願人　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
(72)発明者　堀井　貞義
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　板谷　秀治
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

Ｆターム(参考)　4K030 AA11 AA14 BA08 BA42 BA47 BB12 CA04 CA12 DA02 FA10 GA04 KA02 KA04 KA23 LA15
4M104 AA01 BB36 BB39 CC05 DD44 DD45 EE03 EE14 GG09 GG14 GG16 HH20

(54)【発明の名称】半導体装置の製造方法、半導体装置および基板処理装置

(57)【要約】　（修正有）
【課題】耐酸化性に優れ、導電性や仕事関数の劣化を防止または抑制できる電極を備えた半導体装置の製造方法、半導体装置および基板処理装置を提供する。
【解決手段】処理室に、表面にゲート絶縁膜３０２またはキャパシタ絶縁膜が形成された基板を搬入する基板搬入工程と、基板上に、導電性酸化膜を含む電極であって、導電性酸化膜の仕事関数を変調する添加剤が添加された電極を形成する電極形成工程と、電極が形成された基板を処理室から搬出する基板搬出工程と、を有する。
【選択図】図５



【特許請求の範囲】
【請求項１】
処理室に、表面にゲート絶縁膜またはキャパシタ絶縁膜が形成された基板を搬入する基板搬入工程と、
前記基板上に、導電性酸化膜を含む電極であって、前記導電性酸化膜の仕事関数を変調する添加剤が添加された電極を形成する電極形成工程と、
前記電極が形成された基板を前記処理室から搬出する基板搬出工程と、
を有する半導体装置の製造方法。
【請求項２】
前記電極形成工程では、前記導電性酸化膜に前記添加剤を添加することにより前記導電性酸化膜の仕事関数を変調させる請求項１に記載の半導体装置の製造方法。
【請求項３】
前記電極形成工程は、
前記基板上に前記導電性酸化膜を形成する導電性酸化膜形成工程と、
前記導電性酸化膜形成工程で形成された前記導電性酸化膜に前記添加剤を添加する添加剤添加工程と、
を有する請求項１に記載の半導体装置の製造方法。
【請求項４】
基板に形成されたゲート絶縁膜またはキャパシタ絶縁膜と、
前記ゲート絶縁膜またはキャパシタ絶縁膜に接して形成された導電性酸化膜を含む電極と、
を備える半導体装置であって、
前記導電性酸化膜には、前記導電性酸化膜の仕事関数を変調する添加剤が含まれる半導体装置。
【請求項５】
収容された表面にゲート絶縁膜またはキャパシタ絶縁膜が形成された基板を収容する処理室と、
前記処理室に複数の原料ガスを供給する原料ガス供給系と、
前記基板を前記複数の原料ガスに曝して、前記基板上に、導電性酸化膜を含む電極であって、前記導電性酸化膜の仕事関数を変調する添加剤が添加された電極を形成するよう前記原料ガス供給系を制御する基板処理装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、半導体装置の製造方法、半導体装置および基板処理装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
ＭＯＳＦＥＴ（Ｍｅｔａｌ－Ｏｘｉｄｅ－Ｓｅｍｉｃｏｎｄｕｃｔｏｒ　Ｆｉｅｌｄ　Ｅｆｆｅｃｔ　Ｔｒａｎｓｉｓｔｏｒ）の高集積化および高性能化に伴い、高誘電率（Ｈｉｇｈ－ｋ）の絶縁膜をゲート絶縁膜に用いた、Ｈｉｇｈ－ｋ／Ｍｅｔａｌゲート構造の適用が検討されている。ＣＭＯＳデバイスにおける、ｐＭＯＳには、仕事関数が４．８～５．１ｅＶ程度の金属膜のゲート電極が望ましく、ＲｕやＰｔが候補に上がっている。
【０００３】
また、ＤＲＡＭ（Ｄｙｎａｍｉｃ　Ｒａｎｄｏｍ　Ａｃｃｅｓｓ　Ｍｅｍｏｒｙ）セルの高集積化にともなうキャパシタ絶縁膜の高誘電率化に従い、ＤＲＡＭのキャパシタ電極材料として、ＴｉＮやＲｕなどが検討されている。通常、ＤＲＡＭのキャパシタ部の電極には、リーク電流低減の観点から高仕事関数を有する電極を用いることが理想であるが、コスト面なども考慮し、安価に成膜できる金属膜で、かつ、絶縁膜とのバンドオフセットが十分に確保できる電極が選択される。たとえば、バンドギャップが広い絶縁膜であるHfO_2膜やZrO_2膜を用いた場合には、仕事関数が４．６ｅＶ程度のＴｉＮが使われる

。一方、バンドギャップが狭いTiO_2やNb_2O_5のような膜にはＴｉＮ膜は使われず、高価ではあるが、５．１ｅＶ程度の高い仕事関数を有するＲｕ、Ｐｔなどの貴金属が候補に挙がっている。

【０００４】

しかしながら、Ｒｕ、Ｐｔなどの貴金属を電極材料として用いた場合、材料が高価であること、また、成膜が非常に難しいことなどの問題があり、実用化には至っていないのが現状である。また、ＮｉやＣｏなど高仕事関数を有する比較的安価な金属膜を電極として、たとえば、キャパシタの下部電極に用いた場合、その上に成膜する絶縁膜を形成する間、酸化雰囲気にさらされるため、酸化されやすいＮｉ膜やＣｏ膜は、絶縁膜になってしまい、その静電容量は、キャパシタ絶縁膜の静電容量と直列接続になってしまい、トータルとしての静電容量の低下に繋がる。また、キャパシタの上部電極やＭＯＳＦＥＴのゲート電極として用いる場合も、その下地には酸素を含む絶縁膜があるため、電極の成膜時にその酸素と高温で触れることにより、Ｎｉ、Ｃｏが酸化されて絶縁膜になってしまい、下部電極の場合と同様に、トータルとしての静電容量の低下やＥＯＴ（等価酸化膜厚）の増大につながる。

【０００５】

特許文献１には、ＮｉもしくはＣｏなどの耐酸化性が低い材料と絶縁膜との間に耐酸化性のあるＴｉＮの薄膜を挿入した積層構造を用いることで、必要な仕事関数および耐酸化性を有する電極を、製造コストを抑えて提供することが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】特開２０１１－１４２２２６号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

しかしながら、本発明者達は、このようにＴｉＮを挿入すると、ＮｉやＣｏの高仕事関数が弱められることを見出した。また、ＴｉＮは耐酸化性はあるものの、その最表面は必ず酸化されるため、やはり静電容量の低下が認められた。

【０００８】

本発明の目的は、耐酸化性に優れ、導電性や仕事関数の劣化を防止または抑制できる電極を備えた半導体装置の製造方法、半導体装置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】

【０００９】

本発明の一態様によれば、

処理室に、表面にゲート絶縁膜またはキャパシタ絶縁膜が形成された基板を搬入する基板搬入工程と、基板上に、導電性酸化膜を含む電極であって、導電性酸化膜の仕事関数を変調する添加剤が添加された電極を形成する電極形成工程と、電極が形成された基板を処理室から搬出する基板搬出工程と、を有する半導体装置の製造方法が提供される。

【００１０】

本発明の他の態様によれば、

基板に形成されたゲート絶縁膜またはキャパシタ絶縁膜と、ゲート絶縁膜またはキャパシタ絶縁膜に接して形成された導電性酸化膜を含む電極と、を備える半導体装置であって、導電性酸化膜には、導電性酸化膜の仕事関数を変調する添加剤が含まれる半導体装置が提供される。

【００１１】

本発明の他の態様によれば、

収容された表面にゲート絶縁膜またはキャパシタ絶縁膜が形成された基板を収容する処理室と、処理室に複数の原料ガスを供給する原料ガス供給系と、基板を複数の原料ガスに

曝して、基板上に、導電性酸化膜を含む電極であって、導電性酸化膜の仕事関数を変調する添加剤が添加された電極を形成するよう前記原料ガス供給系を制御する基板処理装置が提供される。

【発明の効果】

【００１２】

本発明によれば、耐酸化性に優れ、導電性や仕事関数の劣化を防止または抑制できる電極を備えた半導体装置の製造方法、半導体装置および基板処理装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

【図１】図１は、本発明の好ましい第１および第２の実施の形態に係る基板処理装置の有するガス供給系の概略構成図である。

【図２】図２は、本発明の好ましい第１および第２の実施の形態に係る基板処理装置のウエハ処理時における概略断面構成図である。

【図３】図３は、本発明の好ましい第１および第２の実施の形態に係る基板処理装置のウエハ搬送時における概略断面構成図である。

【図４】図４は、本発明の好ましい第１および第２の実施の形態に係る電極形成工程のフロー図である。

【図５】図５は、本発明の好ましい第１の実施の形態に係るゲート電極の概略断面構成図である。（Ａ）は、ゲート絶縁膜上に、複数のＺｎＯ膜と複数のGa_2O_3膜が交互に積層されたラミネート構造の膜が形成された図である。（Ｂ）は、ＺｎＯとGa_2O_3が混ざり合い、ゲート絶縁膜上に、ＺｎＯ中に添加剤としてGa_2O_3を含むＧＺＯ（Ｇａ－ｄｏｐｅｄ　ＺｎＯ）膜が形成された図である。

【図６】図６は、本発明の好ましい第２の実施の形態に係るキャパシタ電極の概略断面構成図である。（Ａ）は、複数のＺｎＯ膜と複数のGa_2O_3膜が交互に積層されたラミネート構造の膜が下部電極として形成された図である。（Ｂ）は、ＺｎＯとGa_2O_3が混ざり合い、ゲート絶縁膜上に、ＺｎＯ中に添加剤としてGa_2O_3を含むＧＺＯ膜が形成された図である。

【図７】図７は、本発明の好ましい第３の実施の形態に係る基板処理装置の処理炉の概略縦断面構成図である。

【図８】図８は、図７に示す処理炉の概略横断面構成図である。

【図９】図９は、本発明の好ましい第３の実施の形態に係る電極形成工程のフロー図である。

【図１０】図１０は、本発明の好ましい第３の実施の形態に係る電極形成工程のタイミングチャートである。

【発明を実施するための形態】

【００１４】

（第１の実施形態）

次に、図面を参照して、本発明の好ましい実施の形態について詳細に説明する。

【００１５】

（１）基板処理装置の構成

まず、本発明の好ましい第１および第２の実施の形態に係る基板処理装置１の構成について、図２、図３を参照しながら説明する。図２は、本発明の好ましい第１および第２の実施の形態に係る基板処理装置１のウエハ処理時における断面構成図であり、図３は、本発明の好ましい第１および第２の実施の形態に係る基板処理装置１のウエハ搬送時における断面構成図である。

【００１６】

（処理室）

図２、３に示すとおり、基板処理装置１は処理容器２０２を備えている。処理容器２０２は、たとえば横断面が円形であり扁平な密閉容器として構成されている。また、処理容器２０２は、たとえばアルミニウム（Ａｌ）やステンレス（ＳＵＳ）などの金属材料によ

り構成されている。処理容器２０２内には、基板としてのシリコンウエハ等のウエハ２００を処理する処理室２０１が形成されている。

【００１７】

（支持台）

処理室２０１内には、ウエハ２００を支持する支持台２０３が設けられている。ウエハ２００が直接触れる支持台２０３の上面には、たとえば、石英（SiO_2）、カーボン、セラミックス、炭化ケイ素（ＳｉＣ）、酸化アルミニウム（Al_2O_3）、又は窒化アルミニウム（ＡｌＮ）などから構成された支持板としてのサセプタ２１７が設けられている。また、支持台２０３には、ウエハ２００を加熱する加熱手段（加熱源）としてのヒータ２０６が内蔵されている。なお、支持台２０３の下端部は、処理容器２０２の底部を貫通している。

【００１８】

（昇降機構）

処理室２０１の外部には、支持台２０３を昇降させる昇降機構２０７ｂが設けられている。この昇降機構２０７ｂを作動させて支持台２０３を昇降させることにより、サセプタ２１７上に支持されるウエハ２００を昇降させることが可能となっている。支持台２０３は、ウエハ２００の搬送時には図３で示される位置（ウエハ搬送位置）まで下降し、ウエハ２００の処理時には図２で示される位置（ウエハ処理位置）まで上昇する。なお、支持台２０３下端部の周囲は、ベローズ２０３ａにより覆われており、処理室２０１内は気密に保持されている。

【００１９】

（リフトピン）

また、処理室２０１の底面（床面）には、たとえば３本のリフトピン２０８ｂが鉛直方向に立ち上がるように設けられている。また、支持台２０３（サセプタ２１７も含む）には、リフトピン２０８ｂを貫通させる貫通孔２０８ａが、リフトピン２０８ｂに対応する位置にそれぞれ設けられている。そして、支持台２０３をウエハ搬送位置まで下降させた時には、図３に示すように、リフトピン２０８ｂの上端部がサセプタ２１７の上面から突出して、リフトピン２０８ｂがウエハ２００を下方から支持するようになっている。また、支持台２０３をウエハ処理位置まで上昇させたときには、図２に示すようにリフトピン２０８ｂはサセプタ２１７の上面から埋没して、サセプタ２１７がウエハ２００を下方から支持するようになっている。なお、リフトピン２０８ｂは、ウエハ２００と直接触れるため、たとえば、石英やアルミナなどの材質で形成することが望ましい。

【００２０】

（ウエハ搬送口）

処理室２０１（処理容器２０２）の内壁側面には、処理室２０１の内外にウエハ２００を搬送するウエハ搬送口２５０が設けられている。ウエハ搬送口２５０にはゲートバルブ２５１が設けられており、ゲートバルブ２５１を開くことにより、処理室２０１内と搬送室（予備室）２７１内とが連通するようになっている。搬送室２７１は搬送容器（密閉容器）２７２内に形成されており、搬送室２７１内にはウエハ２００を搬送する搬送ロボット２７３が設けられている。搬送ロボット２７３には、ウエハ２００を搬送する際にウエハ２００を支持する搬送アーム２７３ａが備えられている。支持台２０３をウエハ搬送位置まで下降させた状態で、ゲートバルブ２５１を開くことにより、搬送ロボット２７３により処理室２０１内と搬送室２７１内との間でウエハ２００を搬送することが可能となっている。処理室２０１内に搬送されたウエハ２００は、上述したようにリフトピン２０８ｂ上に一時的に載置される。なお、搬送室２７１のウエハ搬送口２５０が設けられた側と反対側には、図示しないロードロック室が設けられており、搬送ロボット２７３によりロードロック室内と搬送室２７１内との間でウエハ２００を搬送することが可能となっている。なお、ロードロック室は、未処理もしくは処理済のウエハ２００を一時的に収容する予備室として機能する。

【００２１】

（排気系）
処理室２０１（処理容器２０２）の内壁側面であって、ウエハ搬送口２５０の反対側には、処理室２０１内の雰囲気を排気する排気口２６０が設けられている。排気口２６０には排気チャンバ２６０ａを介して排気管２６１が接続されており、排気管２６１には、処理室２０１内を所定の圧力に制御するＡＰＣ（Ａｕｔｏ Ｐｒｅｓｓｕｒｅ Ｃｏｎｔｒｏｌｌｅｒ）等の圧力調整器２６２、原料回収トラップ２６３、および真空ポンプ２６４が順に直列に接続されている。主に、排気口２６０、排気チャンバ２６０ａ、排気管２６１、圧力調整器２６２、原料回収トラップ２６３、真空ポンプ２６４により排気系（排気ライン）が構成される。

【００２２】
（ガス導入口）
処理室２０１の上部に設けられる後述のシャワーヘッド２４０の上面（天井壁）には、処理室２０１内に各種ガスを供給するガス導入口２１０が設けられている。なお、ガス導入口２１０に接続されるガス供給系の構成については後述する。

【００２３】
（シャワーヘッド）
ガス導入口２１０と処理室２０１との間には、ガス分散機構としてのシャワーヘッド２４０が設けられている。シャワーヘッド２４０は、ガス導入口２１０から導入されるガスを分散させる分散板２４０ａと、分散板２４０ａを通過したガスをさらに均一に分散させて支持台２０３上のウエハ２００の表面に供給するシャワー板２４０ｂと、を備えている。分散板２４０ａおよびシャワー板２４０ｂには、複数の通気孔が設けられている。分散板２４０ａは、シャワーヘッド２４０の上面およびシャワー板２４０ｂと対向するように配置されており、シャワー板２４０ｂは、支持台２０３上のウエハ２００と対向するように配置されている。なお、シャワーヘッド２４０の上面と分散板２４０ａとの間、および分散板２４０ａとシャワー板２４０ｂとの間には、それぞれ空間が設けられており、かかる空間は、ガス導入口２１０から供給されるガスを分散させる第１バッファ空間（分散室）２４０ｃ、および分散板２４０ａを通過したガスを拡散させる第２バッファ空間２４０ｄとしてそれぞれ機能する。

【００２４】
（排気ダクト）
処理室２０１（処理容器２０２）の内壁側面には、段差部２０１ａが設けられている。そして、この段差部２０１ａは、コンダクタンスプレート２０４をウエハ処理位置近傍に保持するように構成されている。コンダクタンスプレート２０４は、内周部にウエハ２００を収容する穴が設けられた１枚のドーナツ状（リング状）をした円板として構成されている。コンダクタンスプレート２０４の外周部には、所定間隔を空けて周方向に配列された複数の排出口２０４ａが設けられている。排出口２０４ａは、コンダクタンスプレート２０４の外周部がコンダクタンスプレート２０４の内周部を支えることができるよう、不連続に形成されている。

【００２５】
一方、支持台２０３の外周部には、ロワープレート２０５が係止している。ロワープレート２０５は、リング状の凹部２０５ｂと、凹部２０５ｂの内側上部に一体的に設けられたフランジ部２０５ａとを備えている。凹部２０５ｂは、支持台２０３の外周部と、処理室２０１の内壁側面との隙間を塞ぐように設けられている。凹部２０５ｂの底部のうち排気口２６０付近の一部には、凹部２０５ｂ内から排気口２６０側へガスを排出（流通）させるプレート排気口２０５ｃが設けられている。フランジ部２０５ａは、支持台２０３の上部外周縁上に係止する係止部として機能する。フランジ部２０５ａが支持台２０３の上部外周縁上に係止することにより、ロワープレート２０５が、支持台２０３の昇降に伴い、支持台２０３と共に昇降されるようになっている。

【００２６】
支持台２０３がウエハ処理位置まで上昇したとき、ロワープレート２０５もウエハ処理

位置まで上昇する。その結果、ウエハ処理位置近傍に保持されているコンダクタンスプレート２０４が、ロワープレート２０５の凹部２０５ｂの上面部分を塞ぎ、凹部２０５ｂの内部をガス流路領域とする排気ダクト２５９が形成されることとなる。なお、このとき、排気ダクト２５９（コンダクタンスプレート２０４およびロワープレート２０５）および支持台２０３によって、処理室２０１内が、排気ダクト２５９よりも上方の処理室上部と、排気ダクト２５９よりも下方の処理室下部と、に仕切られることとなる。なお、コンダクタンスプレート２０４およびロワープレート２０５は、排気ダクト２５９の内壁に堆積する反応生成物をエッチングする場合（セルフクリーニングする場合）を考慮して、高温保持が可能な材料、たとえば、耐高温高負荷用石英で構成することが好ましい。

【００２７】

ここで、ウエハ処理時における処理室２０１内のガスの流れについて説明する。まず、ガス導入口２１０からシャワーヘッド２４０の上部へと供給されたガスは、第１バッファ空間（分散室）２４０ｃを経て分散板２４０ａの多数の孔から第２バッファ空間２４０ｄへと入り、さらにシャワー板２４０ｂの多数の孔を通過して処理室２０１内に供給され、ウエハ２００上に均一に供給される。そして、ウエハ２００上に供給されたガスは、ウエハ２００の径方向外側に向かって放射状に流れる。そして、ウエハ２００に接触した後の余剰なガスは、ウエハ２００外周部に位置する排気ダクト２５９上、すなわち、コンダクタンスプレート２０４上を、ウエハ２００の径方向外側に向かって放射状に流れ、コンダクタンスプレート２０４に設けられた排出口２０４ａから、排気ダクト２５９内のガス流路領域内（凹部２０５ｂ内）へと排出される。その後、ガスは排気ダクト２５９内を流れ、プレート排気口２０５ｃを経由して排気口２６０へと排気される。このようにガスを流すことで、処理室２０１下部、すなわち、支持台２０３の裏面や処理室２０１の底面側へのガスの回り込みが抑制される。

【００２８】

＜ガス供給系＞

続いて、上述したガス導入口２１０に接続されるガス供給系の構成について、図１を参照しながら説明する。図１は、本発明の好ましい第１および第２の実施の形態に係る基板処理装置１の有するガス供給系（ガス供給ライン）の構成図である。

【００２９】

基板処理装置１の有するガス供給系は、常温で液体状態である液体原料を気化する気化部としてのバブラと、バブラにて液体原料を気化させて得た原料ガスを処理室２０１内に供給する原料ガス供給系と、原料ガスとは異なる反応ガスを処理室２０１内に供給する反応ガス供給系と、を有している。さらに、基板処理装置１は、処理室２０１内にパージガスを供給するパージガス供給系と、バブラからの原料ガスを処理室２０１内に供給することなく処理室２０１をバイパスするよう排気するベント（バイパス）系とを有している。以下に、各部の構成について説明する。

【００３０】

＜バブラ＞

処理室２０１の外部には、液体原料としての第１原料（原料Ａ）を収容する第１原料容器（バブラ）２２０ａと、液体原料としての第２原料（原料Ｂ）を供給する第２原料容器（バブラ）２２０ｂが設けられている。バブラ２２０ａ、バブラ２２０ｂは、それぞれ内部に液体原料を収容（充填）可能なタンク（密閉容器）として構成されており、また、第１原料、第２原料をバブリングにより気化させて第１原料ガス、第２原料ガスを生成させる気化部としても構成されている。なお、バブラ２２０ａ、バブラ２２０ｂの周りには、バブラ２２０ａ、バブラ２２０ｂおよび内部の液体原料を加熱するサブヒータ２０６ａが設けられている。第１原料としては、たとえば、Ｚｎ（亜鉛）元素を含む金属液体原料であるＤｉｅｔｈｙｌｚｉｎｃ（$Zn(CH_2CH_3)_2$，ＤＥＺ）が用いられ、第２原料としては、たとえばＧａ（ガリウム）元素を含む金属液体原料であるＴｒｉｍｅｔｈｙｌｇａｌｌｉｕｍ（$(CH_3)_3Ga$，ＴＭＧａ）が用いられる。

【００３１】

バブラ２２０ａ、バブラ２２０ｂには、キャリアガス供給管２３７ａ、キャリアガス供給管２３７ｂがそれぞれ接続されている。キャリアガス供給管２３７ａ、キャリアガス供給管２３７ｂの上流側端部には、図示しないキャリアガス供給源が接続されている。また、キャリアガス供給管２３７ａ、キャリアガス供給管２３７ｂの下流側端部は、それぞれバブラ２２０ａ、バブラ２２０ｂ内に収容した液体原料内に浸されている。キャリアガス供給管２３７ａには、キャリアガスの供給流量を制御する流量制御器としてのマスフローコントローラ（ＭＦＣ）２２２ａと、キャリアガスの供給を制御するバルブｖａ１，ｖａ２が設けられている。キャリアガス供給管２３７ｂには、キャリアガスの供給流量を制御する流量制御器としてのマスフローコントローラ（ＭＦＣ）２２２ｂと、キャリアガスの供給を制御するバルブｖｂ１，ｖｂ２が設けられている。なお、キャリアガスとしては、液体原料とは反応しないガスを用いることが好ましく、たとえばＮ２ガスやＡｒガス等の不活性ガスが好適に用いられる。主に、キャリアガス供給管２３７ａ、ＭＦＣ２２２ａ、バルブｖａ１、ｖａ２により、第１キャリアガス供給系（第１キャリアガス供給ライン）が構成され、主に、キャリアガス供給管２３７ｂ、ＭＦＣ２２２ｂ、バルブｖｂ１、ｖｂ２により、第２キャリアガス供給系（第２キャリアガス供給ライン）が構成される。

【００３２】

上記構成により、バルブｖａ１、ｖａ２、ｖｂ１、ｖｂ２を開き、キャリアガス供給管２３７ａ、キャリアガス供給管２３７ｂからＭＦＣ２２２ａ，２２２ｂで流量制御されたキャリアガスをバブラ２２０ａ、バブラ２２０ｂ内に供給することにより、バブラ２２０ａ、バブラ２２０ｂ内部に収容された第１原料、第２原料をバブリングにより気化させて第１原料ガス、第２原料ガスを生成させることが可能となる。なお、第１原料ガス、第２原料ガスの供給流量は、キャリアガスの供給流量から割り出すことができる。すなわち、キャリアガスの供給流量を制御することにより第１原料ガス、第２原料ガスの供給流量を制御することができる。

【００３３】

＜原料ガス供給系＞

バブラ２２０ａ、バブラ２２０ｂには、バブラ２２０ａ、バブラ２２０ｂ内で生成された第１原料ガス、第２原料ガスを処理室２０１内に供給する第１原料ガス供給管２１３ａ、第２原料ガス供給管２１３ｂがそれぞれ接続されている。第１原料ガス供給管２１３ａ、第２原料ガス供給管２１３ｂの上流側端部は、バブラ２２０ａ、バブラ２２０ｂの上部に存在する空間に連通している。第１原料ガス供給管２１３ａ、第２原料ガス供給管２１３ｂの下流側端部は合流してガス導入口２１０に接続されている。

【００３４】

なお、第１原料ガス供給管２１３ａには、上流側から順にバルブｖａ５，ｖａ３が設けられている。バルブｖａ５はバブラ２２０ａから第１原料ガス供給管２１３ａ内への第１原料ガスの供給を制御するバルブであり、バブラ２２０ａの近傍に設けられている。バルブｖａ３は、第１原料ガス供給管２１３ａから処理室２０１内への第１原料ガスの供給を制御するバルブであり、ガス導入口２１０の近傍に設けられている。また、第２原料ガス供給管２１３ｂには、上流側から順にバルブｖｂ５，ｖｂ３が設けられている。バルブｖｂ５はバブラ２２０ｂから第２原料ガス供給管２１３ｂ内への第２原料ガスの供給を制御するバルブであり、バブラ２２０ｂの近傍に設けられている。バルブｖｂ３は、第２原料ガス供給管２１３ｂから処理室２０１内への第２原料ガスの供給を制御するバルブであり、ガス導入口２１０の近傍に設けられている。バルブｖａ３、バルブｖｂ３、および後述するｖｅ３は、高耐久高速ガスバルブとして構成されている。高耐久高速ガスバルブは、短時間で素早くガス供給の切り替えおよびガス排気ができるように構成された集積バルブである。なお、バルブｖｅ３は、第１原料ガス供給管２１３ａのバルブｖａ３とガス導入口２１０との間の空間、および第２原料ガス供給管２１３ｂのバルブｖｂ３とガス導入口２１０との間の空間を高速にパージしたのち、処理室２０１内をパージするパージガスの導入を制御するバルブである。

【００３５】

上記構成により、バブラ２２０ａ、バブラ２２０ｂにて液体原料を気化させて第１原料ガス、第２原料ガスを発生させるとともに、バルブｖａ５，ｖａ３，ｖｂ５，ｖｂ３を開くことにより、第１原料ガス供給管２１３ａ、第２原料ガス供給管２１３ｂから処理室２０１内へ第１原料ガス、第２原料ガスを供給することが可能となる。主に、第１原料ガス供給管２１３ａ、バルブｖａ５、ｖａ３により第１原料ガス供給系（第１原料ガス供給ライン）が構成され、主に、第２原料ガス供給管２１３ｂ、バルブｖｂ５、ｖｂ３により第２原料ガス供給系（第２原料ガス供給ライン）が構成される。

【００３６】

また、主に、第１キャリアガス供給系、バブラ２２０ａ第１原料ガス供給系により、第１原料供給系（第１原料供給ライン）が構成され、主に、第２キャリアガス供給系、バブラ２２０ｂ、第２原料ガス供給系により、第２原料供給系（第２原料供給ライン）が構成される。そして、第１原料供給系と後述する反応ガス供給系とにより第１の処理ガス供給系が構成され、第２原料ガス供給系により第２の処理ガス供給系が構成される。

【００３７】

＜反応ガス供給系＞

また、処理室２０１の外部には、反応ガスを供給する反応ガス供給源２２０ｃが設けられている。反応ガス供給源２２０ｃには、反応ガス供給管２１３ｃの上流側端部が接続されている。反応ガス供給管２１３ｃの下流側端部は、バルブｖｃ３を介してガス導入口２１０に接続されている。反応ガス供給管２１３ｃには、反応ガスの供給流量を制御する流量制御器としてのマスフローコントローラ（ＭＦＣ）２２２ｃと、反応ガスの供給を制御するバルブｖｃ１，ｖｃ２が設けられている。反応ガスとしては、たとえば水蒸気（H_2O）が用いられる。主に、反応ガス供給源２２０ｃ、反応ガス供給管２１３ｃ、ＭＦＣ２２２ｃ、バルブｖｃ１，ｖｃ２，ｖｃ３により、反応ガス供給系（反応ガス供給ライン）が構成される。

【００３８】

＜パージガス供給系＞

また、処理室２０１の外部には、パージガスを供給するパージガス供給源２２０ｄ，２２０ｅが設けられている。パージガス供給源２２０ｄ，２２０ｅには、パージガス供給管２１３ｄ，２１３ｅの上流側端部がそれぞれ接続されている。パージガス供給管２１３ｄの下流側端部は反応ガス供給管２１３ｃに合流し、バルブｖｃ３を介してガス導入口２１０に接続されている。パージガス供給管２１３ｅの下流側端部は第１原料ガス供給管２１３ａ、第２原料ガス供給管２１３ｂに合流し、バルブｖｅ３を介してガス導入口２１０に接続されている。パージガス供給管２１３ｄ，２１３ｅには、パージガスの供給流量を制御する流量制御器としてのマスフローコントローラ（ＭＦＣ）２２２ｄ，２２２ｅと、パージガスの供給を制御するバルブｖｄ１，ｖｄ２，ｖｅ１，ｖｅ２と、がそれぞれ設けられている。パージガスとしては、たとえばN_2ガスやＡｒガス等の不活性ガスが用いられる。主に、パージガス供給源２２０ｄ，２２０ｅ、パージガス供給管２１３ｄ，２１３ｅ、ＭＦＣ２２２ｄ，２２２ｅ、バルブｖｄ１，ｖｄ２，ｖｃ３，ｖｅ１，ｖｅ２，ｖｅ３により、パージガス供給系（パージガス供給ライン）が構成される。

【００３９】

＜ベント（バイパス）系＞

また、第１原料ガス供給管２１３ａ、第２原料ガス供給管２１３ｂのバルブｖａ３，ｖｂ３よりも上流側には、第１ベント管２１５ａ、第２ベント管２１５ｂの上流側端部がそれぞれ接続されている。また、第１ベント管２１５ａ、第２ベント管２１５ｂの下流側端部は合流して、排気管２６１の圧力調整器２６２よりも下流側であって原料回収トラップ２６３よりも上流側に接続されている。第１ベント管２１５ａ、第２ベント管２１５ｂには、ガスの流通を制御するバルブｖａ４，ｖｂ４がそれぞれ設けられている。

【００４０】

上記構成により、バルブｖａ３，ｖｂ３を閉じ、バルブｖａ４，ｖｂ４を開くことで、第１原料ガス供給管２１３ａ、第２原料ガス供給管２１３ｂ内を流れるガスを、処理室２

０１内に供給することなく、第１ベント管２１５ａ、第２ベント管２１５ｂを介して処理室２０１をバイパスさせ、排気管２６１より処理室２０１外へとそれぞれ排気することが可能となる。主に、第１ベント管２１５ａ、バルブｖａ４により第１ベント系（第１ベントライン）が構成され、主に、第２ベント管２１５ｂ、バルブｖｂ４により第２ベント系（第２ベントライン）が構成される。

【００４１】

なお、バブラ２２０ａ、バブラ２２０ｂの周りには、サブヒータ２０６ａが設けられることは上述した通りだが、この他、キャリアガス供給管２３７ａ、キャリアガス供給管２３７ｂ、第１原料ガス供給管２１３ａ、第２原料ガス供給管２１３ｂ、第１ベント管２１５ａ、第２ベント管２１５ｂ、排気管２６１、処理容器２０２、シャワーヘッド２４０等の周囲にもサブヒータ２０６ａが設けられている。サブヒータ２０６ａはこれらの部材を、たとえば１００℃以下の温度に加熱することで、これらの部材内部での第１原料ガス、第２原料ガスの再液化をそれぞれ防止するように構成されている。

【００４２】

また、反応ガス供給源２２０ｃ、反応ガス供給管２１３ｃ、ＭＦＣ２２２ｃ、バルブｖｃ１，ｖｃ２，ｖｃ３の周囲にもサブヒータ２０６ａが設けられており、反応ガスの再液化を防止するように構成されている。

【００４３】

＜コントローラ＞

なお、基板処理装置１は、基板処理装置１の各部の動作を制御するコントローラ２８０を有している。コントローラ２８０は、ゲートバルブ２５１、昇降機構２０７ｂ、搬送ロボット２７３、ヒータ２０６、サブヒータ２０６ａ、圧力調整器（ＡＰＣ）２６２、真空ポンプ２６４、バルブｖａ１～ｖａ５，ｖｂ１～ｖｂ５，ｖｃ１～ｖｃ３，ｖｄ１～ｖｄ２、ｖｅ１～ｖｅ３、流量コントローラ２２２ａ，２２２ｂ，２２２ｃ，２２２ｄ，２２２ｅ等の動作を制御する。

【００４４】

（２）半導体装置の構造および基板処理工程

次に、本発明の好ましい第１および第２の実施形態に係る半導体装置の構造および当半導体装置の製造工程の一工程として、上述の基板処理装置を用いてウエハ上に薄膜を形成する基板処理工程について説明する。なお、以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作は、コントローラ２８０によって制御される。

【００４５】

ＭＯＳＦＥＴのゲート電極や、ＤＲＡＭのキャパシタ電極等として、純金属として存在する場合は仕事関数が低くても、酸化することにより仕事関数の高い導電性を示す金属を用いる。そうすれば、ＤＲＡＭのキャパシタの下部電極として用いた場合、その上に絶縁膜を形成する際の酸化雰囲気においても導電性、仕事関数などの膜質を劣化させることなく存在することが出来る。また、Ｃｏ、Ｎｉを用いた場合や、ＣｏやＮｉと絶縁膜との間にＴｉＮの薄膜を挿入した場合は、それらが酸化する事によりキャパシタのトータルの静電容量が減少する現象が認められていたが、導電性酸化膜は、既に酸化しており、それを酸化雰囲気に置いても、膜質が変化することは無く、酸化膜として導電性を示すので、キャパシタンスとしてのトータル容量を低下させることがない。また、ＤＲＡＭのキャパシタの上部電極やＭＯＳＦＥＴのゲート電極として用いる場合も、同様に、下地に酸素を含む絶縁膜と接しても導電性、仕事関数などの膜質を劣化させることなく、また、キャパシタンスとしてのトータル容量を減らすことなく、成膜することが出来る。

【００４６】

以下、本発明の好ましい第１の実施形態として、ＭＯＳＦＥＴのゲート電極に導電性酸化膜を使用した場合を説明する。図５（Ａ）に示すように、シリコン基板３００上にＨｆＳｉＯｘからなる高誘電率（Ｈｉｇｈ－ｋ）ゲート絶縁膜３０２を形成し、ゲート絶縁膜３０２上に、膜厚１０ｎｍの複数のＺｎＯ膜３１２と複数のGa_2O_3膜３１４が交互に積層されたラミネート構造の膜３１６を形成している。ＺｎＯ膜３１２を先に成膜して、

ゲート絶縁膜３０２の直上に形成しているのは、ＺｎＯ膜３１２が導電性酸化膜で、Ga_2O_3は仕事関数変調用の添加剤であるからである。また、複数のＺｎＯ膜３１２と複数のＧａ２Ｏ３膜３１４が交互に積層されたラミネート構造をまず作成しているのは、仕事関数変調用の添加剤としてのGa_2O_3をシリコン基板３００の面内で均一に分布させるためである。

【００４７】

そして、その後のＭＯＳＦＥＴの製造工程における熱履歴を経ると、図５（Ｂ）に示すように、ＺｎＯとGa_2O_3が混ざり合い、ＺｎＯ中に添加剤としてGa_2O_3を含むＧＺＯ（Ｇａ－ｄｏｐｅｄ　ＺｎＯ）膜３１８が形成される。ＺｎＯ膜は、酸化膜として導電性を示すので、ＧＺＯ膜３１８は、ＭＯＳＦＥＴのゲート電極として用いた場合に、下地に酸素を含むゲート絶縁膜３０２と接しても導電性、仕事関数などの膜質を劣化させることがない。また、Ga_2O_3を含んでいるので、ゲート絶縁膜３０２にＨｆＳｉＯｘ等からなる高誘電率（Ｈｉｇｈ－ｋ）を用いても、ＧＺＯ膜３１８は、ＭＯＳＦＥＴのゲート電極として十分な仕事関数を有している。たとえば、ＺｎＯ膜の仕事関数は３．３ｅＶであり、ＧａＯ膜の仕事関数は約６ｅＶである。ＧＺＯ膜中に含まれるＺｎＯ膜とＧａＯ膜の組成比を変えることによって、仕事関数を変化させることが可能である。たとえば、ＺｎＯ膜にＧａが５
ａｔ．％添加されたＧＺＯ膜では仕事関数が３．６２ｅＶから４．３７ｅＶへ変化する。また、ＺｎＯ膜にＧａＯ膜を１５％添加されたＧＺＯ膜では仕事関数が５．６６ｅＶへ変化する。

【００４８】

なお、ＺｎＯ膜に代えてインジウムの酸化膜を用いてもよい。また、亜鉛の酸化膜あるいはインジウムの酸化膜に、アルミニウム、錫、ガリウムなどの酸化物のうち、少なくともひとつを添加剤として含む膜をゲート電極として用いてもよい。

【００４９】

なお、ゲート電極としてＭｏ、ＷやＶの酸化膜を用いる場合は、Ｍｏ、ＷやＶの酸化膜は、酸化膜として導電性を示すので、ＭＯＳＦＥＴのゲート電極として用いた場合に、下地に酸素を含むゲート絶縁膜３０２と接しても導電性、仕事関数などの膜質を劣化させることがないばかりでなく、Ｍｏ、ＷやＶの酸化膜は、ゲート絶縁膜３０２にＨｆＳｉＯｘ等からなる高誘電率（Ｈｉｇｈ－ｋ）を用いても、ＭＯＳＦＥＴのゲート電極として十分な仕事関数を有しているので、Ga_2O_3膜等を形成する必要がなく、Ｍｏ、ＷやＶの酸化膜を単層構造で成膜すればよい。

【００５０】

次に、上述の基板処理装置１を用いてＭＯＳＦＥＴのゲート電極を形成する基板処理工程について、図４のフロー図を参照しながら説明する。なお、以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ２８０により制御される。ここでは、複数種の処理ガスを混合させることなく交互にウエハ２００に供給し、ウエハ２００上に薄膜の成膜を行う。このとき、処理ガスの供給回数を制御することにより、形成する薄膜の膜厚を制御することができる。たとえば、成膜速度が０．１ｎｍ／サイクルであれば、２０サイクル実施することで２ｎｍの薄膜を形成できる。

【００５１】

以下では、基板３００としてのウエハ２００上に予め形成されたゲート絶縁膜３０２としてのＨｆＳｉＯｘ膜上に、複数のＺｎＯ膜３１２と複数のGa_2O_3膜３１４が交互に積層されたラミネート構造の膜３１６を形成する工程について説明する。なお、ＺｎＯ膜３１２は、ウエハ２００を収容した処理室２０１内に、第１原料（Ｄｉｅｔｈｙｌｚｉｎｃ（$Zn(CH_2CH_3)_2$，ＤＥＺ））を気化させた第１原料ガスと反応ガス（水蒸気（H_2O）とを交互に供給することにより形成する。また、Ga_2O_3膜３１４は、ウエハ２００を収容した処理室２０１内に、第２原料（Ｔｒｉｍｅｔｈｙｌｇａｌｌｉｕｍ（$(CH_3)_3Ga$，ＴＭＧａ））を気化させた第２原料ガスと反応ガス（水蒸気（H_2O）とを交互に供給することにより形成する。

【００５２】
＜基板搬入工程（Ｓ１）、基板載置工程（Ｓ２）＞
まず、昇降機構２０７ｂを作動させ、支持台２０３を、図３に示すウエハ搬送位置まで下降させる。そして、ゲートバルブ２５１を開き、処理室２０１と搬送室２７１とを連通させる。そして、搬送ロボット２７３により搬送室２７１内から処理室２０１内へ処理対象のウエハ２００を搬送アーム２７３ａで支持した状態で搬入する（ステップＳ１１０）。なお、処理対象のウエハ２００上には、ゲート絶縁膜３０２としてのＨｆＳｉＯｘ膜を予め形成しておく。処理室２０１内に搬入したウエハ２００は、支持台２０３の上面から突出しているリフトピン２０８ｂ上に一時的に載置される。搬送ロボット２７３の搬送アーム２７３ａが処理室２０１内から搬送室２７１内へ戻ると、ゲートバルブ２５１が閉じられる。
【００５３】
続いて、昇降機構２０７ｂを作動させ、支持台２０３を、図２に示すウエハ処理位置まで上昇させる。その結果、リフトピン２０８ｂは支持台２０３の上面から埋没し、ウエハ２００は、支持台２０３上面のサセプタ２１７上に載置される（ステップＳ１２０）。
【００５４】
＜圧力調整工程（Ｓ３）、温度調整工程（Ｓ４）＞
続いて、圧力調整器（ＡＰＣ）２６２により、処理室２０１内の圧力が所定の処理圧力となるように制御する（ステップＳ１３０）。また、ヒータ２０６に供給する電力を調整し、ウエハ２００の表面温度が所定の処理温度となるように制御する（ステップＳ１４０）。なお、温度調整工程（ステップＳ１４０）は、圧力調整工程（ステップＳ１３０）と並行して行うようにしてもよいし、圧力調整工程（ステップＳ１３０）よりも先行して行うようにしてもよい。ここで、所定の処理温度、処理圧力とは、後述するＺｎＯ膜形成工程（ステップＳ１５０）において、ＺｎＯ膜を形成可能な処理温度、処理圧力である。好ましくは、Ｚｎ原料供給工程（ステップＳ１５１）で供給する第１原料ガスが自己分解しない程度の処理温度、処理圧力であって、たとえば５０℃～２００℃であって好適には１００℃であり、たとえば１０Ｐａ～１０００Ｐａであって好適には２０Ｐａである。
【００５５】
なお、基板搬入工程（ステップＳ１１０）、基板載置工程（ステップＳ１２０）、圧力調整工程（ステップＳ１３０）、および温度調整工程（ステップＳ１４０）においては、真空ポンプ２６４を作動させつつ、バルブｖａ３，ｖｂ３を閉じ、バルブｖｄ１，ｖｄ２，ｖｃ３，ｖｅ１，ｖｅ２，ｖｅ３を開くことで、処理室２０１内にＮ２ガスを常に流しておく。これにより、ウエハ２００上へのパーティクルの付着を抑制することが可能となる。
【００５６】
工程ステップＳ１１０～Ｓ１４０と並行して、第１原料としてＺｎ原料であるＤＥＺを気化させて第１原料ガスすなわちＤＥＺガスを生成（予備気化）させておく。すなわち、バルブｖａ１，ｖａ２，ｖａ５を開き、キャリアガス供給管２３７ａからＭＦＣ２２２ａで流量制御されたキャリアガスをバブラ２２０ａ内に供給することにより、バブラ２２０ａ内部に収容された第１原料をバブリングにより気化させて第１原料ガスを生成させておく（予備気化工程）。この予備気化工程では、真空ポンプ２６４を作動させつつ、バルブｖａ３を閉じたまま、バルブｖａ４を開くことにより、ＤＥＺガスを処理室２０１内に供給することなく処理室２０１をバイパスして排気しておく。バブラにてＤＥＺガスを安定して生成させるには所定の時間を要する。このため、本実施形態では、ＤＥＺガスを予め生成させておき、バルブｖａ３，ｖａ４の開閉を切り替えることにより、ＤＥＺガスの流路を切り替える。その結果、バルブの切り替えにより、処理室２０１内へのＤＥＺガスの安定した供給を迅速に開始あるいは停止できるようになり、好ましい。
【００５７】
＜ＺｎＯ膜形成工程（ステップＳ１５０）＞
（Ｚｎ原料（ＤＥＺ）供給工程（ステップＳ１５１））

続いて、真空ポンプ２６４を作動させたまま、バルブｖａ４を閉じ、バルブｖａ３を開いて、処理室２０１内へのＤＥＺガスの供給を開始する。第１原料ガスは、シャワーヘッド２４０により分散されて処理室２０１内のウエハ２００上に均一に供給される。余剰な第１原料ガスは、排気ダクト２５９内を流れ、排気口２６０、排気管２６１へと排気される。このとき処理温度、処理圧力は、ＤＥＺガスが自己分解しない程度の処理温度、処理圧力とされ、ウエハ２００上に予め形成されたゲート絶縁膜３０２としてのＨｆＳｉＯｘ膜上に、Ｚｎ含有層が形成される。

【００５８】

なお、処理室２０１内へのＤＥＺガスの供給時には、反応ガス供給管２１３ｃ内へのＤＥＺガスの侵入を防止するように、また、処理室２０１内におけるＤＥＺガスの拡散を促すように、バルブｖｄ１，ｖｄ２，ｖｃ３は開いたままとし、処理室２０１内にN_2ガスを常に流しておくことが好ましい。

【００５９】

バルブｖａ３を開きＤＥＺガスの供給を開始した後、所定時間が経過したらバルブｖａ３を閉じ、バルブｖａ４を開いて、処理室２０１内へのＤＥＺガスの供給を停止する。

【００６０】

（パージ工程（ステップＳ１５２））

バルブｖａ３を閉じ、ＤＥＺガスの供給を停止した後は、バルブｖｄ１，ｖｄ２，ｖｃ３，ｖｅ１，ｖｅ２，ｖｅ３を開き、処理室２０１内にN_2ガスを供給する。N_2ガスは、シャワーヘッド２４０により分散されて処理室２０１内のウエハ２００上に均一に供給され、排気ダクト２５９内を流れ、排気口２６０、排気管２６１へと排気される。これにより、処理室２０１内に残留している第１原料ガスを除去し、処理室２０１内をN_2ガスによりパージする。

【００６１】

（反応ガス供給工程（ステップＳ１５３））

処理室２０１内のパージが完了したら、バルブｖｃ１，ｖｃ２，ｖｃ３を開いて、処理室２０１内への反応ガス（水蒸気、H_2O）の供給を開始する。H_2Oガスは、シャワーヘッド２４０により分散されて処理室２０１内のウエハ２００上に均一に供給され、ウエハ２００上に予め形成されたＨｆＳｉＯｘ膜上に形成されているＺｎ含有層と反応して、ＨｆＳｉＯｘ膜上にＺｎＯ膜を生成する。余剰なH_2Oガスや反応副生成物は、排気ダクト２５９内を流れ、排気口２６０、排気管２６１へと排気される。バルブｖｃ１，ｖｃ２，ｖｃ３を開き、H_2Oガスの供給を開始した後、所定時間が経過したらバルブｖｃ１，ｖｃ２を閉じ、処理室２０１内へのH_2Oガスの供給を停止する。

【００６２】

なお、処理室２０１内へのH_2Oガスの供給時には、ＤＥＺガス供給管２１３ａ、第２原料ガス供給管２１３ｂ内へのH_2Oガスの侵入を防止するように、また、処理室２０１内におけるH_2Oガスの拡散を促すように、バルブｖｅ１，ｖｅ２，ｖｅ３は開いたままとし、処理室２０１内にN_2ガスを常に流しておくことが好ましい。

【００６３】

（パージ工程（ステップＳ１５４））

バルブｖｃ１，ｖｃ２を閉じ、H_2Oガスの供給を停止した後は、バルブｖｄ１，ｖｄ２，ｖｃ３，ｖｅ１，ｖｅ２，ｖｅ３を開き、処理室２０１内にN_2ガスを供給する。N_2ガスは、シャワーヘッド２４０により分散されて処理室２０１内のウエハ２００上に均一に供給され、排気ダクト２５９内を流れ、排気口２６０、排気管２６１へと排気される。これにより、処理室２０１内に残留しているH_2Oガスや反応副生成物を除去し、処理室２０１内をN_2ガスによりパージする。

【００６４】

（所定回数実施工程（ステップＳ１５５））

以上のＺｎ原料（ＤＥＺ）供給工程（ステップＳ１５１）、パージ工程（ステップＳ１５２）、反応ガス供給工程（ステップＳ１５３）、パージ工程（ステップＳ１５４）を１

サイクルとして、このサイクルを所定回数（ｎ１サイクル）実施することにより、ウエハ２００上に予め形成されたＨｆＳｉＯｘ膜上に、所望膜厚のＺｎＯ膜３１２を形成する。

【００６５】

＜圧力調整工程（ステップＳ１６０）、温度調整工程（ステップＳ１７０）＞

続いて、圧力調整器（ＡＰＣ）２６２により、処理室２０１内の圧力が所定の処理圧力となるように制御する（ステップＳ１６０）。また、ヒータ２０６に供給する電力を調整し、ウエハ２００の表面温度が所定の処理温度となるように制御する（ステップＳ１７０）。なお、温度調整工程（ステップＳ１７０）は、圧力調整工程（ステップＳ１６０）と並行して行うようにしてもよいし、圧力調整工程（ステップＳ１６０）よりも先行して行うようにしてもよい。ここで、所定の処理温度、処理圧力とは、後述するＧａ２Ｏ３膜形成工程（ステップＳ１８０）において、Ga_2O_3膜を形成可能な処理温度、処理圧力である。好ましくは、Ｇａ原料供給工程（ステップＳ１８１）で供給する第２原料ガスが自己分解しない程度の処理温度、処理圧力であって、たとえば５０℃～２００℃であって好適には１００℃であり、たとえば１０Ｐａ～１０００Ｐａであって好適には２０Ｐａである。

【００６６】

なお、圧力調整工程（ステップＳ１６０）～温度調整工程（ステップＳ１７０）と並行して、次のGa_2O_3膜形成工程（ステップＳ１８０）に備えて、第２原料（ＴＭＧａ）を気化させて第２原料ガス（Ｇａ原料）、すなわちＴＭＧａガスを生成（予備気化）させておく。すなわち、バルブｖｂ１，ｖｂ２，ｖｂ５を開き、キャリアガス供給管２３７ｂからＭＦＣ２２２ｂで流量制御されたキャリアガスをバブラ２２０ｂ内に供給することにより、バブラ２２０ｂ内部に収容された第２原料をバブリングにより気化させて第２原料ガスを生成させておく（予備気化工程）。この予備気化工程では、真空ポンプ２６４を作動させつつ、バルブｖｂ３を閉じたまま、バルブｖｂ４を開くことにより、第２原料ガスを処理室２０１内に供給することなく処理室２０１をバイパスして排気しておく。バブラにて第２原料ガスを安定して生成させるには所定の時間を要する。このため、本実施形態では、第２原料ガスを予め生成させておき、バルブｖｂ３，ｖｂ４の開閉を切り替えることにより、第２原料ガスの流路を切り替える。その結果、バルブの切り替えにより、処理室２０１内への第２原料ガスの安定した供給を迅速に開始あるいは停止できるようになり、好ましい。

【００６７】

＜Ga_2O_3膜形成工程（ステップＳ１８０）＞

（Ｇａ原料（ＴＭＧａ）供給工程（ステップＳ１８１））

続いて、真空ポンプ２６４を作動させたまま、バルブｖｂ４を閉じ、バルブｖｂ３を開いて、処理室２０１内への第２原料ガス（Ｇａ原料、ＴＭＧａ）の供給を開始する。ＴＭＧａガスは、シャワーヘッド２４０により分散されて処理室２０１内のウエハ２００上に均一に供給される。余剰なＴＭＧａガスは、排気ダクト２５９内を流れ、排気口２６０、排気管２６１へと排気される。このとき処理温度、処理圧力は、ＴＭＧａガスが自己分解しない程度の処理温度、処理圧力とされ、ウエハ２００上に予め形成されたゲート絶縁膜３０２としてのＨｆＳｉＯｘ膜上に上述のようにして形成されたＺｎＯ膜３１２上に、Ｇａ含有層が形成される。

【００６８】

なお、処理室２０１内へのＴＭＧａガスの供給時には、反応ガス供給管２１３ｃ内へのＴＭＧａガスの侵入を防止するように、また、処理室２０１内におけるＴＭＧａガスの拡散を促すように、バルブｖｄ１，ｖｄ２，ｖｃ３は開いたままとし、処理室２０１内にN_2ガスを常に流しておくことが好ましい。

【００６９】

バルブｖｂ３を開きＴＭＧａガスの供給を開始した後、所定時間が経過したらバルブｖｂ３を閉じ、バルブｖｂ４を開いて、処理室２０１内へのＴＭＧａガスの供給を停止する。

【００７０】
（パージ工程（ステップＳ１８２））
バルブｖｂ３を閉じ、ＴＭＧａガスの供給を停止した後は、バルブｖｄ１，ｖｄ２，ｖｃ３，ｖｅ１，ｖｅ２，ｖｅ３を開き、処理室２０１内にN_2ガスを供給する。N_2ガスは、シャワーヘッド２４０により分散されて処理室２０１内のウエハ２００上に均一に供給され、排気ダクト２５９内を流れ、排気口２６０、排気管２６１へと排気される。これにより、処理室２０１内に残留しているＴＭＧａガスを除去し、処理室２０１内をN_2ガスによりパージする。
【００７１】
（反応ガス供給工程（ステップＳ１８３））
処理室２０１内のパージが完了したら、バルブｖｃ１，ｖｃ２，ｖｃ３を開いて、処理室２０１内への反応ガス（水蒸気、H_2O）の供給を開始する。H_2Oガスは、シャワーヘッド２４０により分散されて処理室２０１内のウエハ２００上に均一に供給され、ウエハ２００上に予め形成されたＨｆＳｉＯｘ膜上に上述のようにして形成されたＺｎＯ膜３１２に形成されているＧａ含有層と反応して、ＺｎＯ膜上にGa_2O_3膜を生成する。余剰なH_2Oガスや反応副生成物は、排気ダクト２５９内を流れ、排気口２６０、排気管２６１へと排気される。バルブｖｃ１，ｖｃ２，ｖｃ３を開き、H_2Oガスの供給を開始した後、所定時間が経過したらバルブｖｃ１，ｖｃ２を閉じ、処理室２０１内へのH_2Oガスの供給を停止する。
【００７２】
なお、処理室２０１内へのH_2Oガスの供給時には、第１原料ガス供給管２１３ａ、第２原料ガス供給管２１３ｂ内へのH_2Oガスの侵入を防止するように、また、処理室２０１内におけるH_2Oガスの拡散を促すように、バルブｖｅ１，ｖｅ２，ｖｅ３は開いたままとし、処理室２０１内にN_2ガスを常に流しておくことが好ましい。
【００７３】
（パージ工程（ステップＳ１８４））
バルブｖｃ１，ｖｃ２を閉じ、H_2Oガスの供給を停止した後は、バルブｖｄ１，ｖｄ２，ｖｃ３，ｖｅ１，ｖｅ２，ｖｅ３を開き、処理室２０１内にN_2ガスを供給する。N_2ガスは、シャワーヘッド２４０により分散されて処理室２０１内のウエハ２００上に均一に供給され、排気ダクト２５９内を流れ、排気口２６０、排気管２６１へと排気される。これにより、処理室２０１内に残留している反応ガスや反応副生成物を除去し、処理室２０１内をN_2ガスによりパージする。
【００７４】
（所定回数実施工程（ステップＳ１８５））
以上のＧａ原料（ＴＭＧａ）供給工程（ステップＳ１８１）、パージ工程（ステップＳ１８２）、反応ガス供給工程（ステップＳ１８３）、パージ工程（ステップＳ１８４）を１サイクルとして、このサイクルを所定回数（ｎ２サイクル）実施することにより、ウエハ２００上に予め形成された予め形成されたゲート絶縁膜３０２としてのＨｆＳｉＯｘ膜上に形成されたＺｎＯ膜３１２膜上に、所望膜厚のGa_2O_3膜３１４を形成する。
【００７５】
＜所定回数実施工程（ステップＳ１９０）＞
上述の圧力調整工程（ステップＳ１３０）～ＺｎＯ膜形成工程（ステップＳ１５０）、圧力調整工程（ステップＳ１６０）～Ga_2O_3膜形成工程（ステップＳ１８０）を１サイクルとして、このサイクルを所定回数（ｎ３サイクル）実施することにより、ウエハ２００上に予め形成されたゲート絶縁膜３０２としてのＨｆＳｉＯｘ膜上に、複数のＺｎＯ膜３１２と複数のGa_2O_3膜３１４が交互に積層されたラミネート構造の膜３１６が形成される。
【００７６】
＜残留ガス除去工程（ステップＳ２００）＞
所定回数実施工程（ステップＳ１９０）を実施することで、複数のＺｎＯ膜３１２と複

数のGa_2O_3膜３１４が交互に積層されたラミネート構造の膜３１６が形成された後、処理室２０１内の真空引きを行い、バルブｖｄ１，ｖｄ２，ｖｃ３，ｖｅ１，ｖｅ２，ｖｅ３を開き、処理室２０１内にN_2ガスを供給する。N_2ガスは、シャワーヘッド２４０により分散されて処理室２０１内に供給され、排気管２６１へと排気される。これにより、処理室２０１内に残留しているガスや反応副生成物を除去し、処理室２０１内をN_2ガスによりパージする。

【００７７】

＜基板搬出工程（ステップＳ２１０）＞

その後、上述した基板搬入工程（ステップＳ１１０）、基板載置工程（ステップＳ１２０）に示した手順とは逆の手順により、所定膜厚の複数のＺｎＯ膜３１２と複数のGa_2O_3膜３１４が交互に積層されたラミネート構造の膜３１６を形成した後のウエハ２００を処理室２０１内から搬送室２７１内へ搬出して、本実施形態にかかる基板処理工程を完了する。

【００７８】

（第２の実施形態）

次に、本発明の好ましい第２の実施形態として、ＤＲＡＭのキャパシタ電極に導電性酸化膜を使用した場合を説明する。図６（Ａ）に示すように、複数のＺｎＯ膜３２２と複数のGa_2O_3膜３２４が交互に積層されたラミネート構造の膜３２６を下部電極として形成している。この上にキャパシタ絶縁膜３４０として、TiO_2膜を形成している。その上に、複数のＺｎＯ膜３３２と複数のGa_2O_3膜３３４が交互に積層されたラミネート構造の膜３３６を上部電極として形成している。複数のＺｎＯ膜３２２と複数のGa_2O_3膜３２４の重ね合わせの順序および複数のＺｎＯ膜３３２と複数のGa_2O_3膜３３４の重ね合わせの順序において、最初と最後がＺｎＯであるのは、ＺｎＯが導電性酸化膜で、Ga_2O_3が仕事関数変調用の添加剤であるからである。また、複数のＺｎＯ膜３２２と複数のGa_2O_3膜３２４が交互に積層されたラミネート構造および複数のＺｎＯ膜３３２と複数のGa_2O_3膜３３４が交互に積層されたラミネート構造をまず作成しているのは、仕事関数変調用の添加剤としてのGa_2O_3をシリコン基板の面内で均一に分布させるためである。

【００７９】

そして、その後のＤＲＡＭの製造工程における熱履歴を経ると、図６（Ｂ）に示すように、ＺｎＯとGa_2O_3が混ざり合い、ＺｎＯ中に添加剤としてGa_2O_3を含むＧＺＯ膜３２８および３３８が形成される。ＺｎＯ膜は、酸化膜として導電性を示すので、ＧＺＯ膜３２８、３３８は、ＤＲＡＭのキャパシタ電極として用いた場合に、酸素を含むキャパシタ絶縁膜３４０と接しても導電性、仕事関数などの膜質を劣化させることがない。また、ＺｎＯ膜は、既に酸化しており、それを酸化雰囲気に置いても、膜質が変化することは無く、酸化膜として導電性を示すので、キャパシタンスとしてのトータル容量を低下させることがない。また、Ga_2O_3を含んでいるので、キャパシタ絶縁膜３４０にTiO_2等からなる高誘電率（Ｈｉｇｈ－ｋ）を用いても、ＧＺＯ膜３２８、３３８は、ＤＲＡＭのキャパシタ電極として十分な仕事関数を有している。なお、ＺｎＯ膜に代えてインジウムの酸化膜を用いてもよい。また、亜鉛の酸化膜あるいはインジウムの酸化膜に、アルミニウム、錫、ガリウムなどの酸化物のうち、少なくともひとつを添加剤として含む膜をキャパシタ電極として用いてもよい。

【００８０】

なお、ＤＲＡＭのキャパシタ電極としてＭｏ、ＷやＶの酸化膜を用いる場合は、Ｍｏ、ＷやＶの酸化膜は、酸化膜として導電性を示すので、ＤＲＡＭのキャパシタ電極として用いた場合に、酸素を含むキャパシタ絶縁膜３４０と接しても導電性、仕事関数などの膜質を劣化させることがなく、また、キャパシタンスとしてのトータル容量を低下させることがないばかりでなく、Ｍｏ、ＷやＶの酸化膜は、キャパシタ絶縁膜３４０にTiO_2等からなる高誘電率（Ｈｉｇｈ－ｋ）を用いても、ＭＯＳＦＥＴのゲート電極として十分な仕事関数を有しているので、Ga_2O_3膜等を形成する必要がなく、後述のように、Ｍｏ、

WやVの酸化膜を単層構造で成膜すればよい。

【００８１】

次に、上述の基板処理装置１を用いてＤＲＡＭのキャパシタ電極を形成する基板処理工程について説明する。

【００８２】

ウエハ２００上に予め形成されたＳｉＯ$_2$等の絶縁膜（図示せず）上に、複数のＺｎＯ膜３２２と複数のＧａ$_2$Ｏ３膜３２４が交互に積層されたラミネート構造の膜３２６を形成する。なお、ＺｎＯ膜３１２は、ウエハ２００を収容した処理室２０１内に、第１原料（Ｄｉｅｔｈｙｌｚｉｎｃ（Ｚｎ（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_2$，ＤＥＺ））を気化させた第１原料ガスと反応ガス（水蒸気（Ｈ$_2$Ｏ）とを交互に供給して形成する。また、Ｇａ$_2$Ｏ$_3$膜３１４は、ウエハ２００を収容した処理室２０１内に、第２原料（Ｔｒｉｍｅｔｈｙｌｇａｌｌｉｕｍ（（ＣＨ$_3$）$_3$）Ｇａ，ＴＭＧａ））を気化させた第２原料ガスと反応ガス（水蒸気（Ｈ$_2$Ｏ）とを交互に供給して形成する。形成方法は、図４を参照して説明した上述の第１の実施形態のＭＯＳＦＥＴのゲート電極の形成方法と同じなので、説明は省略する。

【００８３】

次に、上述の基板処理装置１とは異なる成膜装置（図示せず）で、キャパシタ絶縁膜３４０としてのＴｉＯ$_2$膜を形成する。その後、基板処理装置１を用いて、キャパシタ絶縁膜３４０上に、複数のＺｎＯ膜３３２と複数のＧａ$_2$Ｏ$_3$膜３３４が交互に積層されたラミネート構造の膜３３６を形成する。ラミネート構造の膜３３６の形成方法は、複数種の原料を交互に供給して膜を形成する上述したラミネート構造の膜３２６の形成方法と同じなので、説明は省略する。

【００８４】

なお、上記第１の実施形態では、高誘電率（Ｈｉｇｈ－ｋ）のゲート絶縁膜３０２として、ＨｆＳｉＯｘを用い、上記第２の実施形態では、高誘電率（Ｈｉｇｈ－ｋ）のキャパシタ絶縁膜３４０として、ＴｉＯ$_2$を用いて説明したが、高誘電率（Ｈｉｇｈ－ｋ）のゲート絶縁膜３０２や高誘電率（Ｈｉｇｈ－ｋ）のキャパシタ絶縁膜３４０として、ＨｆＳｉＯｘ、ＨｆＯ$_2$、ＺｒＯ$_2$、ＴｉＯ$_2$、Ｎｂ$_2$Ｏ$_5$、Ｔａ$_2$Ｏ$_5$、ＳｒＴｉＯ、ＢａＳｒＴｉＯ、ＰＺＴ等の高誘電率絶縁膜を用いた場合にも、上述のＭＯＳＦＥＴのゲート電極構造やＤＲＡＭのキャパシタ電極は、適用できる。

【００８５】

（第３の実施形態）

次に、図面を参照して、本発明の好ましい第３の実施形態について詳細に説明する。図７は、本発明の第３の実施形態に係る基板処理装置の処理炉の縦断面図であり、図８は図７に示す処理炉の処理炉の横断面図である。第１および第２の実施形態はゲート電極としてのＧＺＯ膜を形成する基板処理装置として枚葉装置を用いる例が記載されていたが、第３の実施形態は基板処理装置として縦型装置を用いる点で第１および第２の実施形態とは異なる。適用可能な膜種、ガス種等は第１および第２の実施形態と同様である。以下では主に、第１および第２の実施形態とは異なる点について説明する。

【００８６】

（１）処理炉の構成

本実施例に係る処理炉１は、たとえばバッチ式縦型ホットウォール形の処理炉として構成されている。図７に示す様に、処理炉１は反応管２と反応管２を縦方向に支持するマニホールド３とを備えている。反応管２は、たとえば石英（ＳｉＯ2）や炭化シリコン（ＳｉＣ）等の耐熱性を有する非金属材料から構成され、上端が閉塞され、下端が開放された円筒形状となっている。

【００８７】

マニホールド３は、たとえばＳＵＳ等の金属材料から構成され、上端部および下端が開放された円筒形状となっている。反応管２の下端部およびマニホールド３の上端部および下端部の開口部にはそれぞれ環状のフランジが形成されている。又、反応管２の下端部の

フランジとマニホールド３の上端部のフランジとの間には、Ｏリング等の封止部材４が介設され、反応管２とマニホールド３との間が気密に封止される。

【００８８】

反応管２およびマニホールド３の内部には、基板であるウエハ５を複数枚保持する基板保持具としてのボート６が収容される処理室７が画成され、ボート６は、基板保持具昇降機構としてのボートエレベータ８により下方から処理室７内に装入される様になっている。

【００８９】

又、ボート６は、保持体としてのボート支持台９を介してシールキャップ１１上に搭載され、複数枚（たとえば、５０枚～１５０枚程度）のウエハ５を、略水平状態で所定のピッチ間隔をもって多段に保持する様に構成されている。ウエハ５を装填したボート６の最大外径は、反応管２およびマニホールド３の内径よりも小さくなる様になっている。

【００９０】

シールキャップ１１は、たとえばＳＵＳ等の金属からなる円盤状の部材であり、マニホールド３の下端に垂直方向下側から当接される様に構成されており、ボートエレベータ８が上昇した際には、マニホールド３の下端部のフランジとシールキャップ１１との間に介設された封止部材１２により処理室７内が気密に閉塞される。又、ボートエレベータ８によりシールキャップ１１を垂直方向に昇降させることで、ボート６を処理室７内外に搬送可能となっている。

【００９１】

又、シールキャップ１１の下方には回転機構１３が設けられ、回転機構１３の回転軸１４はシールキャップ１１を貫通してボート６に接続されており、処理室７内の気密性を保持した状態でウエハ５が保持されたボート６を回転できる様になっている。ボート６を回転させることで、ウエハ５の処理均一性を向上させることができる。

【００９２】

反応管２の外周には、円筒形状の加熱部としてのヒータ１５が反応管２と同心円状に設けられており、処理室７内に装入されたウエハ５を所定の温度に加熱する様に構成されている。ヒータ１５は、保持板としてのヒータベース１６に垂直に支持されており、ヒータベース１６はマニホールド３に固定されている。

【００９３】

又、反応管２内には、後述する多孔ノズル１７，１８，１９と同様、反応管２の内壁に沿ってＬ字状に形成された温度検出器としての温度センサ２１が設けられている。温度センサ２１により検出された温度情報に基づきヒータ１５への通電具合を調整する事で、処理室７内の温度が所望の温度分布となる。

【００９４】

マニホールド３には、垂直部と水平部とを有するＬ字形状の多孔ノズル１７，１８，１９が設けられている。多孔ノズル１７，１８，１９の垂直部は、処理室７の内壁に沿う様、ウエハ５の積層方向に沿って鉛直方向にそれぞれ配設されている。多孔ノズル１７，１８，１９の水平部は、マニホールド３の側壁をそれぞれ貫通している。

【００９５】

多孔ノズル１７，１８，１９の垂直部の側面には、複数のガス供給口２２，２３，２４が鉛直方向に所定間隔でそれぞれ設けられている。ガス供給口２２，２３，２４は、処理室７の略中心、即ち処理室７内に搬入されたウエハ５の略中心を向く様、積層されたウエハ５の間にそれぞれ開口しており、ガス供給口２２，２３，２４から供給されるガスはそれぞれ処理室７内の略中心に向って噴射される様になっている。なお、ガス供給口２２，２３，２４の開口径は、それぞれ下部から上部に亘って同一であってもよく、下部から上部に向って徐々に大きくなっていてもよい。

【００９６】

なお、多孔ノズル１７は、図８に示す様に多孔ノズル１８，１９と近接する位置に設けられているが、図７中では便宜上、多孔ノズル１７を多孔ノズル１８，１９と対向する紙

面右側の位置に図示している。

【００９７】

多孔ノズル１７の上流端（水平部端）には、水蒸気（H_2O）、オゾン（O_3）、N_2O、酸素（O_2）と水素（H_2）の混合ガス、酸素（O_2）プラズマ等の酸素（Ｏ）含有ガス（酸化剤）として、たとえばH_2Oガスを供給する酸素含有ガス供給管２５が接続されている。酸素含有ガス供給管２５には、上流側から順に、NH_3ガス供給源（図示せず）、流量制御機構であるマスフローコントローラ、開閉弁であるバルブ２７が設けられている。

【００９８】

バルブ２７の下流側には、キャリアガスおよびパージガス、たとえば窒素（N_2）ガス、ヘリウム（Ｈｅ）ガス、ネオン（Ｎｅ）ガス、アルゴン（Ａｒ）ガス等の不活性ガスを供給する不活性ガス供給管２８が接続されている。不活性ガス供給管２８には、上流側から順に、不活性ガス供給源（図示せず）、不活性ガスマスフローコントローラ（図示せず）、バルブ２９が設けられており、バルブ２７を開放し、又バルブ２９を開放することで、マスフローコントローラにより流量制御されたH_2Oガスが不活性ガスと共に処理室７内に供給される様になっている。

【００９９】

又、バルブ２７を閉塞し、バルブ２９を開放することで、パージガスとしての不活性ガスが図示しない不活性ガスマスフローコントローラにより流量制御されて処理室７内に供給される。処理室７内に不活性ガスを供給することで、たとえばH_2Oガスの供給終了後、処理室７内に残留したH_2Oガス等を排除し、又処理室７内に供給された他のガスが酸素含有ガス供給管２５内へと流入するのを防止することができる。なお、パージガスを供給するパージガス供給管と、キャリアガスを供給するキャリアガス供給管とを別に設けてもよい。

【０１００】

なお、酸素含有ガス供給管２５、H_2Oガス供給源（図示せず）、マスフローコントローラ、バルブ２７、不活性ガス供給管２８、不活性ガスマスフローコントローラ（図示せず）、バルブ２９、多孔ノズル１７、ガス供給口２２により処理室７内に酸素含有ガスを供給する酸素含有ガス供給系（酸素含有ガス供給手段）が構成される。又、不活性ガス供給管２８、不活性ガスマスフローコントローラ（図示せず）、酸素含有ガス供給管２５、多孔ノズル１７、ガス供給口２２により処理室７内に不活性ガスを供給する第１不活性ガス供給系（第１不活性ガス供給手段）が構成される。

【０１０１】

又、多孔ノズル１８の上流端（水平部端）には、第１原料としてＺｎ含有原料であるＤＥＺ（Ｄｉｅｔｈｙｌｚｉｎｃ、$Zn(CH_2CH_3)_2$）気化させたＤＥＺガスを供給するＺｎ含有ガス供給管３１が接続されている。なお、本実施例では、液体のＤＥＺ中に窒素（N_2）、ヘリウム（Ｈｅ）ガス、ネオン（Ｎｅ）ガス、アルゴン（Ａｒ）ガス等の不活性ガスを供給することで得られたＤＥＺガスを、キャリアガスと共に処理室７内へと供給するバブリング方式を用いている。

【０１０２】

Ｚｎ含有ガス供給管３１の上流側には、ＤＥＺ容器３２を介してキャリアガスを供給するキャリアガス供給管３３が設けられている。キャリアガス供給管３３には、上流側から順に、キャリアガス供給源（図示せず）、マスフローコントローラ３４、バルブ３５、ＤＥＺ容器３２が設けられている。ＤＥＺ容器３２内にはＤＥＺの液体が貯溜され、キャリアガス供給管３３の下流端はＤＥＺの液体中に浸漬されている。

【０１０３】

Ｚｎ含有ガス供給管３１の上流端は、ＤＥＺ容器３２のＤＥＺ液面上方に配置され、Ｚｎ含有ガス供給管３１の下流側にはバルブ３６が設けられている。又、Ｚｎ含有ガス供給管３１には配管ヒータ３７が設けられ、配管ヒータ３７はＺｎ含有ガス供給管３１を、たとえば５０℃～６０℃程度に保つことが可能となっている。バルブ３５を開放することで

、マスフローコントローラ３４によって流量制御されたキャリアガスがＤＥＺ容器３２内に供給され、ＤＥＺガスが発生し、更にバルブ３６を開放することで、ＤＥＺガスをキャリアガスと共に処理室７内へと供給できる様になっている。

【０１０４】

なお、ＤＥＺ容器３２内は、図示しないヒータにより加熱可能に構成してもよい。ヒータにより加熱温度を調節することで、ＤＥＺガスの生成を促進し、あるいは抑制し、処理室７内へのＤＥＺガスの供給流量を制御することができる。

【０１０５】

又、Ｚｎ含有ガス供給管３１のバルブ３６の上流側には、ガス排気管３８の上流端が接続され、ガス排気管３８の中途部にはバルブ３９が設けられている。ガス排気管３８の下流端は後述する排気管４１のＡＰＣ（Ａｕｔｏ　Ｐｒｅｓｓｕｒｅ　Ｃｏｎｔｒｏｌｌｅｒ）バルブ４２より下流側に接続され、バルブ３９を開放することで、処理室７を介さずにＤＥＺガスを排気できる様になっている。

【０１０６】

又、Ｚｎ含有ガス供給管３１のバルブ３６の下流側には、不活性ガスを供給する不活性ガス供給管４３の下流端が接続されている。不活性ガス供給管４３には、上流側から順に、不活性ガス供給源（図示せず）、不活性ガスマスフローコントローラ（図示せず）、バルブ４４が設けられている。バルブ４４を開放することで、不活性ガスマスフローコントローラにより流量制御されたパージガスとしての不活性ガスが処理室７内に供給可能となっている。処理室７内に不活性ガスを供給することで、たとえばＤＥＺガスの供給終了後、処理室７内に残留したＤＥＺガス等を排除し、又処理室７内に供給された他のガスがＺｎ含有ガス供給管３１内に流入するのを防止することができる。

【０１０７】

なお、キャリアガス供給管３３、キャリアガス供給源（図示せず）、マスフローコントローラ３４、バルブ３５、ＤＥＺ容器３２、Ｚｎ含有ガス供給管３１、バルブ３６、多孔ノズル１８、ガス供給口２３により、処理室７内にＤＥＺガスを供給するＺｎ含有ガス供給系が構成されている。又、不活性ガス供給管４３、不活性ガス供給源（図示せず）、不活性ガスマスフローコントローラ（図示せず）、バルブ４４、Ｚｎ含有ガス供給管３１、多孔ノズル１８、ガス供給口２３により、処理室７内にパージガスとして不活性ガスを供給する不活性ガス供給系が構成される。

【０１０８】

多孔ノズル１９の上流端（水平部端）には、第２原料としてＧａ含有原料であるＴＭＧａ（Ｔｒｉｍｅｔｈｙｌｇａｌｌｉｕｍ、（$(CH_3)_3$）Ｇａ）を気化させたＴＭＧａガスを供給するＧａ含有ガス供給管４５が接続されている。なお、本実施例では、ＤＥＺガスと同様、液体のＴＭＧａ中に不活性ガスを供給することで得られたＴＭＧａガスを、キャリアガスと共に処理室７内へと供給するバブリング方式を用いている。

【０１０９】

Ｇａ含有ガス供給管４５の上流側には、ＴＭＧａ容器４６を介してキャリアガスを供給するキャリアガス供給管４７が設けられている。キャリアガス供給管４７には、上流側から順に、キャリアガス供給源（図示せず）、マスフローコントローラ４８、バルブ４９、ＴＭＧａ容器４６が設けられている。ＴＭＧａ容器４６内にはＴＭＧａの液体が貯溜され、キャリアガス供給管４７の下流端はＴＭＧａの液体中に浸漬されている。

【０１１０】

Ｇａ含有ガス供給管４５の上流端は、ＴＭＧａ容器４６のＴＭＧａ液面上方に配置され、Ｇａ含有ガス供給管４５の下流側にはバルブ５１が設けられている。又、Ｇａ含有ガス供給管４５には第２配管ヒータ５２が設けられ、第２配管ヒータ５２はＧａ含有ガス供給管４５を、たとえば４０℃程度に保つことが可能となっている。バルブ４９を開放することで、マスフローコントローラ４８に流量制御されたキャリアガスがＴＭＧａ容器４６内に供給され、ＴＭＧａガスが発生し、更にバルブ５１を開放することで、ＴＭＧａガスをキャリアガスと共に処理室７内へと供給できる様になっている。

【０１１１】
なお、ＴＭＧａ容器４６内は、図示しないヒータにより加熱可能に構成してもよい。ヒータにより加熱温度を調節することで、ＴＭＧａガスの生成を促進させ、あるいは抑制させ、処理室７内へのＴＭＧａガスの供給流量を制御することができる。
【０１１２】
又、Ｇａ含有ガス供給管４５のバルブ５１の上流側には、ガス排気管５３の上流端が接続され、ガス排気管５３の中途部にはバルブ５４が設けられている。ガス排気管５３の下流端は排気管４１のＡＰＣバルブ４２より下流側に接続され、バルブ５４を開放することで、処理室７を介さずにＴＭＧａガスを排気できる様になっている。
【０１１３】
又、Ｇａ含有ガス供給管４５のバルブの下流側には、不活性ガスを供給する不活性ガス供給管５５の下流端が接続されている。不活性ガス供給管５５には、上流側から順に、不活性ガス供給源（図示せず）、不活性ガスマスフローコントローラ（図示せず）、バルブ５６が設けられている。バルブ５６を開放することで、不活性ガスマスフローコントローラにより流量制御されたパージガスとしての不活性ガスが処理室７内に供給可能となっている。処理室７内に不活性ガスを供給することで、たとえばＴＭＧａガスの供給終了後、処理室７内に残留したＴＭＧａガス等を排除し、又処理室７内に供給された他のガスがＧａ含有ガス供給管４５内に流入するのを防止することができる。
【０１１４】
なお、キャリアガス供給管４７、キャリアガス供給源（図示せず）、マスフローコントローラ４８、バルブ４９、ＴＭＧａ容器４６、Ｇａ含有ガス供給管４５、バルブ５１、多孔ノズル１９、ガス供給口２４により、処理室７内にＴＭＧａガスを供給するＧａ含有ガス供給系が構成されている。又、不活性ガス供給管５５、不活性ガス供給源（図示せず）、不活性ガスマスフローコントローラ（図示せず）、バルブ５６、Ｇａ含有ガス供給管４５、多孔ノズル１９、ガス供給口２４により、処理室７内にパージガスとして不活性ガスを供給する不活性ガス供給系が構成される。
【０１１５】
マニホールド３の側壁には、排気管４１が接続されている。排気管４１には、上流側から順に、処理室７内の圧力を検出する圧力検出器としての圧力センサ５７、圧力調整器としてのＡＰＣバルブ４２、真空排気装置としての真空ポンプ５８が設けられている。
【０１１６】
ＡＰＣバルブ４２は、弁の開閉を行うことで真空排気および排気停止ができ、更に弁の開度の調節が可能な開閉弁である。真空ポンプ５８を作動させつつ、圧力センサ５７により検出された圧力情報に基づき、ＡＰＣバルブ４２の開度を調節することにより、処理室７内を所望の圧力とすることが可能となっている。
【０１１７】
なお、排気管４１、圧力センサ５７、ＡＰＣバルブ４２、真空ポンプ５８により、処理室７内の雰囲気を排気する排気系が構成される。
【０１１８】
又、制御系としてのコントローラ５９は、マスフローコントローラ２６，３４，４８、ＡＰＣバルブ４２、バルブ２７，２９，３５，３６，３９，４４，４９，５１，５４，５６、温度センサ２１、ヒータ１５、圧力センサ５７、真空ポンプ５８、回転機構１３、ボートエレベータ８等に接続され、コントローラ５９によりマスフローコントローラ２６，３４，４８の流量調整動作、バルブ２７，２９，３５，３６，３９，４４，４９，５１，５４，５６の開閉動作、ＡＰＣバルブ４２の開閉動作および圧力調整動作、温度センサ２１の温度検出動作、ヒータ１５の温度調節動作、圧力センサ５７の圧力検出動作、真空ポンプ５８の起動および停止、回転機構１３の回転速度調節、ボートエレベータ８の昇降動作の制御が行われる。
【０１１９】
（２）基板処理工程

次に、本発明の好ましい第３の実施形態に係る半導体装置の製造工程の一工程として、上述の基板処理装置の処理炉を用いて基板としてのウエハ上にＭＯＳＥＦＴのゲート電極を形成する基板処理工程について説明する。なお、以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作は、コントローラ５９によって制御される。ここでは、複数種の処理ガスを混合させることなく交互にウエハ２００に供給し、ウエハ２００上に薄膜の成膜を行う。このとき、処理ガスの供給回数を制御することにより、形成する薄膜の膜厚を制御することができる。例えば、成膜速度が０．１ｎｍ／サイクルであれば、２０サイクル実施することで２ｎｍの薄膜を形成できる。

【０１２０】

以下では、基板としてのウエハ５上に予め形成されたゲート絶縁膜３０２としてのＨｆＳｉＯｘ膜上に、複数のＺｎＯ膜３１２と複数のGa_2O_3膜３１４が交互に積層されたラミネート構造の膜３１６を形成する工程について説明する。なお、ＺｎＯ膜３１２は、ウエハ５を収容した処理室２０１内に、第１原料（Ｄｉｅｔｈｙｌｚｉｎｃ（Ｚｎ（$CH_2CH_3)_2$，ＤＥＺ））を気化させた第１原料ガスと反応ガス（水蒸気（H_2O）とを交互に供給することにより形成する。また、Ga_2O_3膜３１４は、ウエハ５を収容した処理室２０１内に、第２原料（Ｔｒｉｍｅｔｈｙｌｇａｌｌｉｕｍ（$(CH_3)_3$）Ｇａ，ＴＭＧａ））を気化させた第２原料ガスと反応ガス（水蒸気（H_2O）とを交互に供給することにより形成する。

【０１２１】

＜基板搬入工程（ステップＳ３１０）＞

まず、複数枚（たとえば１００枚）のウエハ５を前記ボート６に装填（ウエハチャージ）し、ボート６をボートエレベータ８により上昇させて処理室７内に搬入（ボートロード）する。この時、処理室７内は、シールキャップ１１が封止部材１２を介してマニホールド３の下端を封止することで気密に閉塞される。尚、この状態では、バルブ２９、バルブ４４、バルブ５６を開放し、処理室７内にN_2ガス等の不活性ガスを供給し続けることが望ましい。

【０１２２】

＜圧力調整工程（ステップＳ３２０）、温度調整工程（ステップＳ３３０）＞

続いて、バルブ２９、バルブ４４、バルブ５６を閉塞し、真空ポンプ５８を起動させて処理室７内を排気する。又、ウエハ５が５０℃～２００℃であって、たとえば１００℃となるよう、温度センサ２１による温度情報に基づきヒータ１５への通電具合をフィードバック制御し、処理室７内の温度を調節する。次いで、回転機構１３によりボート６、即ちウエハ５を回転させる。

【０１２３】

尚、上記工程と並行し、バルブ３６を閉塞した状態でバルブ３５を開放し、マスフローコントローラ３４にて流量制御しつつＤＥＺ容器３２内にキャリアガスを供給することで、Ｚｎを含有する液体原料、例えばＤＥＺを気化させたＤＥＺガスを予め生成しておく。この時、真空ポンプ５８を作動させ、バルブ３６を閉塞しつつバルブ３９を開放することで、ＤＥＺガスを処理室７内に供給することなく処理室７をバイパスして排気しておく。

【０１２４】

又この時、バルブ５１を閉塞した状態でバルブ４９を開放し、マスフローコントローラ４８で流量制御しつつ容器４６にキャリアガスを供給することで、Ｇａを含有する液体原料、例えばＴＭＧａを気化させたＴＭＧａガスを予め生成しておく。この時、真空ポンプ５８を作動させ、バルブ５１を閉塞しつつバルブ５４を開放することで、ＴＭＧａガスを処理室７内に供給することなく処理室７をバイパスして排気しておく。

【０１２５】

バブリングによる供給方式では、ＤＥＺガスやＴＭＧａガスが安定して生成される状態となるには所定の時間を要する為、生成初期の段階でＤＥＺガスやＴＭＧａガスの供給が開始されると供給が不安定となってしまう。そこで本実施例では、ＤＥＺガスやＴＭＧａガスを予め生成することで安定供給可能な状態としておき、バルブ３６、バルブ３９、バ

ルブ５１、バルブ５４の開閉を切替えることで、ＤＥＺガスおよびＴＭＧａガスの流路を切替える。これにより、ＤＥＺガスおよびＴＭＧａガスの処理室７内への供給開始および供給停止を安定的且つ迅速に行うことができる。

【０１２６】

次に、処理室７内にてウエハ５上に薄膜を生成する成膜工程が実施される。図９は第３の実施形態の成膜工程におけるシーケンス図を示しており、図１０は第３の実施形態の成膜工程におけるタイミングチャートを示している。

【０１２７】

＜ＺｎＯ膜形成工程（ステップＳ３４０）＞

次にＤＥＺガスとH_2Oガスを処理室７内に供給することにより、ウエハ５上にあらかじめ形成されたゲート絶縁膜としてのＨｆＳｉＯｘ膜上にＺｎＯ膜を形成する。ＺｎＯ膜形成工程では次のステップを順次実行する。

【０１２８】

＜ＤＥＺ供給工程（ステップＳ３４１）＞

ＤＥＺガスをＺｎ含有ガス供給管３１より多孔ノズル１８のガス供給口２３を介して処理室７内にZn含有ガスとしてのＴＭＧａガスを供給する。具体的には、バルブ３９を閉じ、バルブ３６を開けることにより、キャリアガスとともに、Ｚｎ含有ガス供給管３１から気化されたＤＥＺガスの処理室７内への供給を開始する。このとき、ＡＰＣバルブ４２の開度を調整して、処理室７内の圧力を１０Ｐａ～１０００Ｐａの範囲内であって、たとえば２０Ｐａに維持する。ＤＥＺガスの供給流量は、たとえば０．２ｇ／ｍｉｎ～１０ｇ／ｍｉｎの範囲内とする。ＤＥＺガスの供給時間は、たとえば３０秒～３００秒の範囲内とする。所定時間が経過したら、バルブ３６を閉じ、バルブ３９を開け、ＤＥＺガスの供給を停止する。

【０１２９】

処理室７内に供給されたＤＥＺガスは、ウエハ５に供給され、排気管４１から排気される。このとき処理室７内に存在するガスは、ＤＥＺガスならびにN_2ガス等の不活性ガスのみであり、Ｏ含有ガスは存在せず、ウエハ５上にあらかじめ形成されたゲート絶縁膜としてのＨｆＳｉＯｘ膜上にＺｎ含有層が形成される。

【０１３０】

なお、処理室７内にＤＥＺガスを供給する間、酸素含有ガス供給管２５に接続される不活性ガス供給管２８のバルブ２９を開けてN_2ガス等の不活性ガスを流すと、酸素含有ガス供給管２５内にＤＥＺガスが回り込むのを防ぐことができる。また、Ｇａ含有ガス供給管４５に接続される不活性ガス供給管５５のバルブ５６を開けてN_2ガス等の不活性ガスを流すと、Ｇａ含有ガス供給管４５内にＤＥＺガスが回り込むのを防ぐことができる。

【０１３１】

＜パージ工程（ステップＳ３４２）＞

バルブ３６を閉じ、処理室７内へのＤＥＺガスの供給を停止した後は、ＡＰＣバルブ４２を開けて処理室７内の圧力がたとえば１Ｐａ以下となるように排気し、処理室７内に残留しているＤＥＺガスや反応生成物等を排除する。このときN_2ガス等の不活性ガスをキャリアガス供給管２８、４３、５５からそれぞれ処理室７内に供給してパージすると、処理室７内から残留ガスを排除する効果をさらに高めることができる。所定時間経過後、バルブ２９、４４、５６を閉じてパージ工程を終了する。

【０１３２】

＜水蒸気供給工程（ステップＳ３４３）＞

次に、H_2Oガスを酸素含有ガス供給管２５より多孔ノズル１７のガス供給口２２を介して処理室７内に酸素含有ガスとしてのH_2Oガスを供給する。具体的には、バルブ２７およびバルブ２９を開けることにより、N_2ガスと混合しつつ酸素含有ガス供給管２５からH_2Oガスの処理室７内への供給を開始する。このとき、ＡＰＣバルブ４２の開度を調整して、処理室７内の圧力を１０Ｐａ～１０００Ｐａの範囲内であって、たとえば２０Ｐａに維持する。H_2Oガスの供給流量は、たとえば５０ｓｃｃｍ～５００ｓｃｃｍの範囲

内とする。H_2Oガスの供給時間は、たとえば１０秒～１００秒の範囲内とする。所定時間が経過したら、バルブ２７を閉じ、H_2Oガスの供給を停止する。

【０１３３】

処理室７内に供給されたH_2Oガスは、ウエハ５に供給され、排気管４１から排気される。このとき処理室７内に存在するガスは、H_2OガスおよびN_2ガスのみであり、Ｚｎ含有ガスは存在せず、ウエハ５上にあらかじめ形成されたゲート絶縁膜としてのＨｆＳｉＯｘ膜上に形成されたＺｎ含有層と反応してＺｎＯ層が形成される。

【０１３４】

なお、処理室７内にH_2Oガスを供給する間、Ｚｎ含有ガス供給管３１に接続される不活性ガス供給管４３のバルブ４４を開けてN_2ガス等の不活性ガスを流すと、Ｚｎ含有ガス供給管３１内にH_2Oガスが回り込むのを防ぐことができる。また、Ｇａ含有ガス供給管４５に接続される不活性ガス供給管５５のバルブ５６を開けてN_2ガス等の不活性ガスを流すと、Ｇａ含有ガス供給管４５内にH_2Oガスが回り込むのを防ぐことができる。

【０１３５】

＜パージ工程（ステップＳ３４４）＞

バルブ２７を閉じ、処理室７内へのH_2Oガスの供給を停止した後は、ＡＰＣバルブ４２を開けて処理室７内の圧力がたとえば１Ｐａ以下となるように排気し、処理室７内に残留しているH_2Oガスや反応生成物等を排除する。このときN_2ガス等の不活性ガスをキャリアガス供給管２８、４３、５５からそれぞれ処理室７内に供給してパージすると、処理室７内から残留ガスを排除する効果をさらに高めることができる。所定時間経過後、バルブ２９、４４、５６を閉じてパージ工程を終了する。

【０１３６】

＜所定回数実施工程（ステップＳ３４５）＞

上記ステップＳ３４１～ステップＳ３４４を１サイクルとして、このサイクルを所定回数（ｎサイクル）実施することにより、ウエハ５上にあらかじめ形成されたＨｆＳｉＯｘ膜上に、所望膜厚のＺｎＯ膜を形成する。

【０１３７】

＜圧力調整工程（ステップＳ３５０）、温度調整工程（ステップＳ３６０）＞

続いて、バルブ２９、バルブ４４、バルブ５６を閉塞し、真空ポンプ５８を起動させて処理室７内を排気する。又、ウエハ５が５０℃～２００℃であって、たとえば１００℃となるよう、温度センサ２１による温度情報に基づきヒータ１５への通電具合をフィードバック制御し、処理室７内の温度を調節する。圧力調整、温度調整が不要な場合は、ステップＳ３５０、Ｓ３６０を省略して、後述のGa_2O_3膜形成工程（ステップＳ３７０）を行う。

【０１３８】

＜Ga_2O_3膜形成工程（ステップＳ３７０）＞

次にＴＭＧａガスとH_2Oガスを処理室７内に供給することにより、ウエハ５上にあらかじめ形成されたゲート絶縁膜としてのＨｆＳｉＯｘ膜上にＧａＯ膜を形成する。ＧａＯ膜形成工程では次のステップを順次実行する。

【０１３９】

＜ＴＭＧａ供給工程（ステップＳ３７１）＞

ＴＭＧａガスをＧａ含有ガス供給管４５より多孔ノズル１９のガス供給口２４を介して処理室７内にＧａ含有ガスとしてのＴＭＧａガスを供給する。具体的には、バルブ５４を閉じ、バルブ５１を開けることにより、キャリアガスとともに、Ｇａ含有ガス供給管４５から気化されたＴＭＧａガスの処理室７内への供給を開始する。このとき、ＡＰＣバルブ４２の開度を調整して、処理室７内の圧力を１０Ｐａ～１００Ｐａの範囲内であって、たとえば２０Ｐａに維持する。ＴＭＧａガスの供給流量は、たとえば０．２ｇ／ｍｉｎ～１０ｇ／ｍｉｎの範囲内とする。ＴＭＧａガスの供給時間は、たとえば３０秒～３００秒の範囲内とする。所定時間が経過したら、バルブ５１を閉じ、バルブ５６を開け、ＴＭＧａガスの供給を停止する。

【０１４０】
処理室７内に供給されたＴＭＧａガスは、ウエハ５に供給され、排気管４１から排気される。このとき処理室７内に存在するガスは、ＴＭＧａガスならびにN_2ガス等の不活性ガスのみであり、Ｏ含有ガスは存在せず、ウエハ５上にあらかじめ形成されたゲート絶縁膜としてのＨｆＳｉＯｘ膜上にＧａ含有層が形成される。
【０１４１】
なお、処理室７内にＴＭＧａガスを供給する間、酸素含有ガス供給管２５に接続される不活性ガス供給管２８のバルブ２９を開けてN_2ガス等の不活性ガスを流すと、酸素含有ガス供給管２５内にＴＭＧａガスが回り込むのを防ぐことができる。また、Ｚｎ含有ガス供給管３１に接続される不活性ガス供給管４３のバルブ４４を開けてN_2ガス等の不活性ガスを流すと、Ｚｎ含有ガス供給管３１内にＴＭＧａガスが回り込むのを防ぐことができる。
【０１４２】
＜パージ工程（ステップＳ３７２）＞
バルブ５１を閉じ、処理室７内へのＴＭＧａガスの供給を停止した後は、ＡＰＣバルブ４２を開けて処理室７内の圧力がたとえば１Ｐａ以下となるように排気し、処理室７内に残留しているＴＭＧａガスや反応生成物等を排除する。このときN_2ガス等の不活性ガスをキャリアガス供給管２８、４３、５５からそれぞれ処理室７内に供給してパージすると、処理室７内から残留ガスを排除する効果をさらに高めることができる。所定時間経過後、バルブ２９、４４、５６を閉じてパージ工程を終了する。
【０１４３】
＜水蒸気供給工程（ステップＳ３７３）＞
　次に、H_2Oガスを酸素含有ガス供給管２５より多孔ノズル１７のガス供給口２２を介して処理室７内に酸素含有ガスとしてのH_2Oガスを供給する。具体的には、バルブ２７およびバルブ２９を開けることにより、N_2ガスと混合しつつ酸素含有ガス供給管２５からH_2Oガスの処理室７内への供給を開始する。このとき、ＡＰＣバルブ４２の開度を調整して、処理室７内の圧力を１０Ｐａ～１００Ｐａの範囲内であって、たとえば２０Ｐａに維持する。H_2Oガスの供給流量は、たとえば５０ｓｃｃｍ～５００ｓｃｃｍの範囲内とする。H_2Oガスの供給時間は、たとえば１０秒～１００秒の範囲内とする。所定時間が経過したら、バルブ２７を閉じ、H_2Oガスの供給を停止する。
【０１４４】
処理室７内に供給されたH_2Oガスは、ウエハ５に供給され、排気管４１から排気される。このとき処理室７内に存在するガスは、H_2OガスおよびN_2ガスのみであり、Ｇａ含有ガスは存在せず、ウエハ５上にあらかじめ形成されたゲート絶縁膜としてのＨｆＳｉＯｘ膜上に形成されたＧａ含有層と反応してGa_2O_3層が形成される。
【０１４５】
なお、処理室７内にH_2Oガスを供給する間、Ｚｎ含有ガス供給管３１に接続される不活性ガス供給管４３のバルブ４４を開けてN_2ガス等の不活性ガスを流すと、Ｚｎ含有ガス供給管３１内にH_2Oガスが回り込むのを防ぐことができる。また、Ｇａ含有ガス供給管４５に接続される不活性ガス供給管５５のバルブ５６を開けてN_2ガス等の不活性ガスを流すと、Ｇａ含有ガス供給管４５内にH_2Oガスが回り込むのを防ぐことができる。
【０１４６】
＜パージ工程（ステップＳ３７４）＞
バルブ２７を閉じ、処理室７内へのH_2Oガスの供給を停止した後は、ＡＰＣバルブ４２を開けて処理室７内の圧力がたとえば１Ｐａ以下となるように排気し、処理室７内に残留しているH_2Oガスや反応生成物等を排除する。このときN_2ガス等の不活性ガスをキャリアガス供給管２８、４３、５５からそれぞれ処理室７内に供給してパージすると、処理室７内から残留ガスを排除する効果をさらに高めることができる。所定時間経過後、バルブ２９、４４、５６を閉じてパージ工程を終了する。
【０１４７】

＜所定回数実施工程（ステップＳ３７５）＞
上記ステップＳ３７１～ステップＳ３７４を１サイクルとして、このサイクルを所定回数（ｎサイクル）実施することにより、ウエハ５上に形成されたＨｆＳｉＯｘ膜上に、所望膜厚のGa_2O_3膜を形成する。
【０１４８】
＜所定回数実施工程（ステップＳ３８０）＞
ＺｎＯ膜形成工程（ステップＳ３４０）とGa_2O_3膜形成工程（ステップＳ３７０）を所定回数実施することにより、ウエハ５上にあらかじめ形成されたＨｆＳｉＯｘ膜上に、ウエハ５上に予め形成されたゲート絶縁膜としてのＨｆＳｉＯｘ膜上に、複数のＺｎＯ膜と複数のGa_2O_3膜が交互に積層されたラミネート構造のＧＺＯ膜が形成される。
【０１４９】
＜残留ガス除去工程（ステップS３９０）＞
複数のＺｎＯ膜と複数のGa_2O_3膜が交互に積層されたラミネート構造のＧＺＯ膜が形成された後、処理室７内の真空引きを行い、バルブ２９、４４、５６を開き、処理室７内にN_2ガスを供給する。供給されたN_2ガスは排気管４１へと排気される。これにより、処理室７内に残留しているガスや反応副生成物を除去し、処理室７内をN_2ガスによりパージする。
【０１５０】
＜基板搬出工程（ステップＳ４００）＞
その後、上述した基板搬入工程（ステップＳ３１０）に示した手順とは逆の手順により、所定膜厚の複数のＺｎＯ膜と複数のGa_2O_3膜が交互に積層されたラミネート構造のGZO膜を形成した後のウエハ５を処理室７から搬出し、本実施形態に係る基板処理工程（バッチ処理）を完了する。
【０１５１】
第３の実施形態では、縦型装置を用いて基板処理工程を行うことにより、一度に複数枚の基板を処理することが可能となり、スループットを向上させることが可能となる。
【０１５２】
なお、上述の本発明の好ましい第２の実施形態として、ＤＲＡＭのキャパシタ電極に導電性酸化膜を使用した場合においても、第３の実施形態で説明した縦型装置を用いることが可能である。
【０１５３】
（第４の実施形態）
次に、本発明の好ましい第４の実施形態について説明する。第３の実施形態では基板処理装置として縦型装置を用いてゲート電極としてのＧＺＯ膜を形成する例が記載されていたが、第４の実施形態はＧＺＯ膜ではなくモリブデン酸化（ＭｏＯｘ（MoO_3等））膜を形成する点で第３の実施形態とは異なる。ＭｏＯｘ膜はゲート電極もしくはＤＲＡＭのキャパシタ電極として形成される。以下では主に、第３の実施形態と異なる点について説明する。基板処理装置としては第３の実施形態と同様の縦型装置を用いる。第３の実施形態と同様の部分については説明を省略する。
【０１５４】
第３の実施形態と同様に、複数の原料ガスを処理室７内に交互に供給して、ウエハ５上にＭｏＯｘ膜を形成する。モリブデン（Ｍｏ）原料としては、たとえばモリブデニウムヘキサカルボニル（$Mo(CO)_6$）が使用可能であり、酸素含有ガスとしては、たとえばオゾン（O_3）が使用可能である。ここでは、個体である$Mo(CO)_6$をタンクに入れ９０℃に加熱し、タンクの下流に低差圧のマスフローメータを設け、１００～500ｓｃｃｍで流量制御を行い、１～５ｓｌｍのキャリアガス（N_2等）と混合してＭｏガスとして処理室７内に供給する。また、O_3ガスはオゾナイザによりO_2から生成して処理室７内に供給する。このとき、処理室７内は１００℃～１７０℃に加熱する。
【０１５５】
具体的には、次のようなＭｏＯｘ膜形成工程を行う。処理室７内に$Mo(CO)_6$ガス

を供給してウエハ５上にＭｏ含有層が形成される。次に、パージ工程により処理室７に残留するＭｏ（ＣＯ）$_6$ガス等を除去する。さらに、処理室７内に$Ｏ_3$ガスを供給することにより、$Ｏ_3$ガスがＭｏ含有層と反応してウエハ５上にＭｏＯｘ層が形成される。上記のＭｏＯｘ膜形成工程を所定回数（ｎサイクル）実施することにより、ウエハ５上に、所望膜厚のＭｏＯｘ膜を形成する。

【０１５６】

なお、上記では基板処理装置として縦型装置を用いる例について説明したが、他の装置形態であっても適用可能であり、たとえば、第２の実施形態と同様の枚葉装置であっても適用可能である。

【０１５７】

（第５の実施形態）

次に、本発明の好ましい第５の実施形態について説明する。第４の実施形態では、基板処理装置として縦型装置を用いてＭｏＯｘ膜を形成する点では第３の実施形態と同じである。しかし、第４の実施形態では膜を形成する方法として複数種の原料ガスを交互に供給してウエハ５上にあらかじめ形成されたゲート絶縁膜としてのＨｆＳｉＯｘ膜上にＭｏ層を形成し、その後、Ｍｏ層と酸素含有ガスを反応させることによりＭｏＯ層を形成する方法を用いたが、第５の実施形態では、膜を形成する方法として１種あるいは２種の原料ガスを加熱した処理室７内に供給して原料ガスの熱分解反応でＭｏＯｘ膜を堆積する方法を用いる点で異なる。ＭｏＯｘ膜はゲート電極もしくはＤＲＡＭのキャパシタ電極として形成される。以下では主に第４の実施形態と異なる点について説明する。第４の実施形態と同様の部分については説明を省略する。

【０１５８】

第５の実施形態では、処理室７内を１５０～２００℃に加熱した状態で、気化したＭｏ（Ｃｏ）$_6$ガスをキャリアガス（$Ｎ_2$）と混合して供給する。このとき、Ｍｏ（Ｃｏ）$_6$ガスの熱分解反応によりウエハ５上にＭｏＯｘ層が堆積する。所定時間Ｍｏ（Ｃｏ）$_6$ガスを処理室７内に供給することにより、ウエハ５上に、所望膜厚のＭｏＯｘ膜が形成される。

【０１５９】

ここでは、原料ガスとして気化したＭｏ（Ｃｏ）$_6$ガスのみを用いる例について説明したが、気化したＭｏ（Ｃｏ）$_6$ガスと同時に酸素（$Ｏ_2$）を５００ｓｃｃｍ～２ｓｌｍほど供給してもよい。

【０１６０】

上記では基板処理装置として縦型装置を用いる例について説明したが、他の装置形態であっても適用可能であり、たとえば、第２の実施形態と同様の枚葉装置であっても適用可能である。

【０１６１】

り、たとえば、バナジウムオキシトリエトキシド（$ＶＯ（ＯＣ_2Ｈ_5）_3$）等であってもよい。また、上記では基板処理装置として縦型装置を用いる例について説明したが、他の装置形態であっても適用可能であり、たとえば、第２の実施形態と同様の枚葉装置であっても適用可能である。

【０１６２】

（第６の実施形態）

次に、本発明の好ましい第６の実施形態について説明する。第５の実施形態では、基板処理装置として縦型装置を用いて、１種あるいは２種の原料ガスを加熱した処理室７内に供給し原料ガスの熱分解反応で、ＭｏＯｘ膜を形成するが、第６の実施形態では、ＭｏＯｘ膜ではなくバナジウム酸化（ＶｘＯｙ）膜を形成する点で異なる。以下では主に第５の実施形態と異なる点について説明する。第５の実施形態と同様の部分については説明を省略する。

【０１６３】

第６の実施形態では、バナジウム（Ｍｏ）原料としては、たとえば液体原料であるバナ

ジウムオキシトリイソプロポキシド（$C_9H_{21}O_4V$）を用いることができる。ここでは、$C_9H_{21}O_4V$が入ったタンクを約８０℃に加熱し、タンクの下流に低差圧のマスフローメータを設け、１００～５００ｓｃｃｍで流量制御を行い、１～５ｓｌｍのキャリアガス（N_2等）と混合して$C_9H_{21}O_4V$ガスとして処理室７内に供給する。このとき、処理室７内は１００～１７０℃に加熱する。このとき、$C_9H_{21}O_4V$ガスの熱分解反応によりウエハ５上にバナジウム酸化層が堆積する。所定時間$C_9H_{21}O_4V$ガスを処理室７内に供給することにより、ウエハ５上に、所望膜厚のバナジウム酸化膜が形成される。

【０１６４】

なお、上記ではV原料として$C_9H_{21}O_4V$を用いる例について説明したが、他のＶ原料であっても適用可能である。

【０１６５】

（本発明の好ましい態様）

以下に、本発明の好ましい態様について付記する。

【０１６６】

（付記１）

本発明の好ましい一態様によれば、

半導体基板に形成されたゲート絶縁膜またはキャパシタ絶縁膜と、

前記ゲート絶縁膜またはキャパシタ絶縁膜に接して形成された導電性の酸化膜を含む電極と、

を備える半導体装置が提供される。

【０１６７】

（付記２）

本発明の好ましい他の態様によれば、

処理室に、表面にゲート絶縁膜またはキャパシタ絶縁膜が形成された基板を搬入する基板搬入工程と、

前記基板上に、導電性酸化膜を含む電極であって、前記導電性酸化膜の仕事関数を変調する添加剤が添加された電極を形成する電極形成工程と、

前記電極が形成された基板を前記処理室から搬出する基板搬出工程と、

を有する半導体装置の製造方法が提供される。

【０１６８】

（付記３）

付記２の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記電極形成工程は、前記導電性酸化膜に前記添加剤を添加することにより前記導電性酸化膜の仕事関数を変調させる。

【０１６９】

（付記４）

付記３の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記電極形成工程では、前記導電性酸化膜に対する添加剤の量を制御することにより前記導電性酸化膜の仕事関数の変調を制御して所望の仕事関数を得る。

【０１７０】

（付記５）

付記４の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記導電性酸化膜に対して添加剤を５％～１５％添加する。

【０１７１】

（付記６）

付記３の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記電極形成工程は、

前記基板上に前記導電性酸化膜を形成する導電性酸化膜形成工程と、

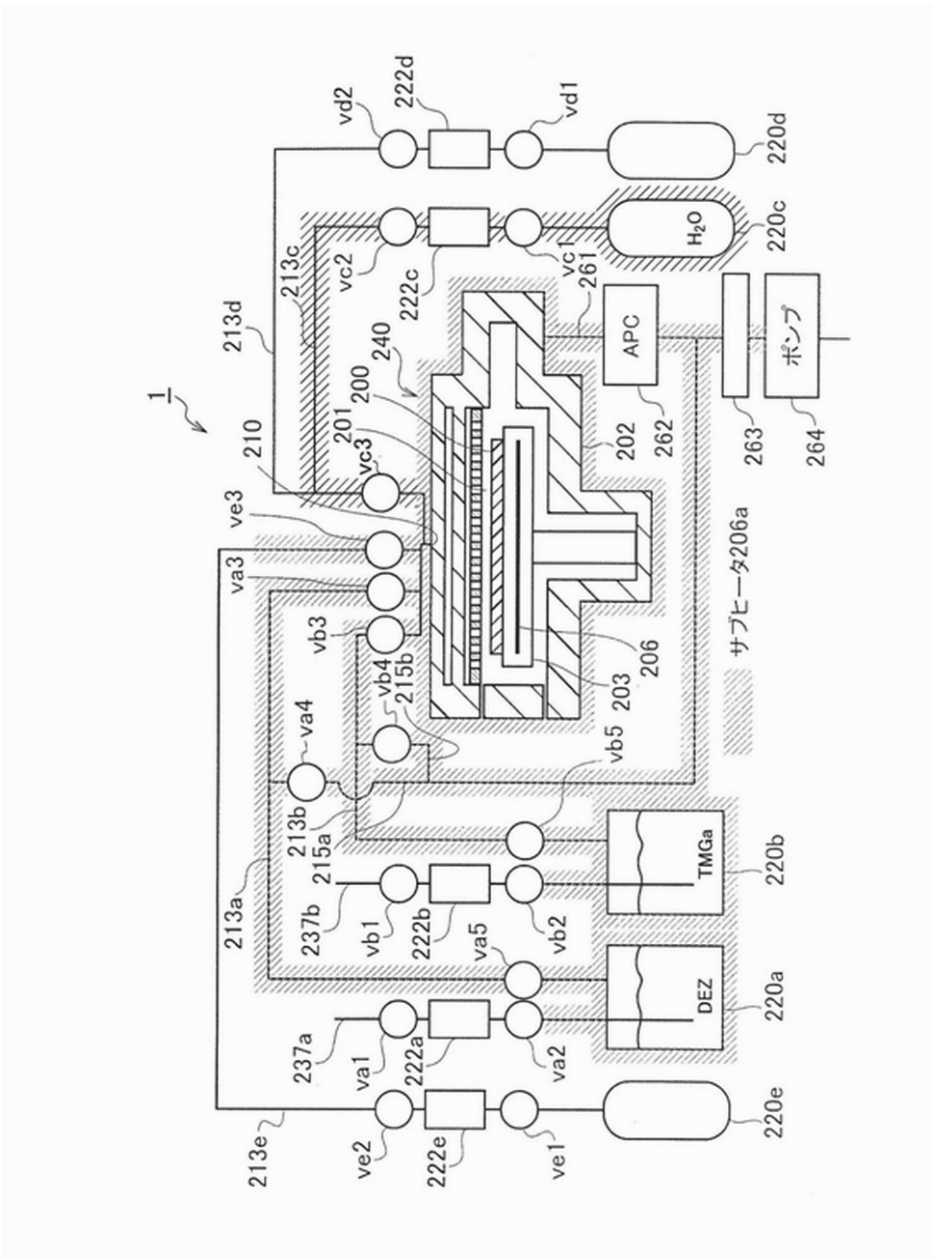
前記導電性酸化膜形成工程で形成された前記導電性酸化膜に前記添加剤を添加する添加

剤添加工程と、
を有する。
【０１７２】
（付記７）
付記６の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、
前記電極形成工程は、前記導電性酸化膜形成工程と、前記添加剤添加工程とを交互に複数回行う。
【０１７３】
（付記８）
付記６の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、
前記導電性酸化膜形成工程では、前記基板を複数種の原料に、互いに混合しないよう交互に曝して前記導電性酸化膜を形成する。
【０１７４】
（付記９）
付記３の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、
前記添加剤は、ガリウム酸化膜、アルミニウム酸化膜、錫酸化膜を含む群より選ばれる少なくとも一つの添加用酸化膜である。
【０１７５】
（付記１０）
付記９の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、
前記添加剤添加工程は、前記基板を、ガリウム含有原料、アルミニウム含有原料、錫含有原料を含む群より選ばれる少なくとも一つの原料と、酸素含有原料に、互いに混合しないよう交互に曝して前記添加用酸化膜を形成する。
【０１７６】
（付記１１）
付記３の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、
前記導電性酸化膜は、亜鉛含有酸化膜またはインジウム含有酸化膜のいずれかである。
【０１７７】
（付記１２）
付記３の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、
前記ゲート絶縁膜または前記キャパシタ絶縁膜は酸化物であって、前記導電性酸化膜は耐酸化性を有し、前記電極工程では、前記ゲート絶縁膜または前記キャパシタ絶縁膜と接触する面に前記導電性酸化膜を形成する。
【０１７８】
（付記１３）
付記３の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、
前記ゲート絶縁膜またはキャパシタ絶縁膜は、ＨｆＳｉＯｘ、HfO_2、ZrO_2、TiO_2、Nb_2O_5、Ta_2O_5、ＳｒＴｉＯ、ＢａＳｒＴｉＯおよびＰＺＴを含む群より選ばれる少なくとも一つの酸化物からなる絶縁膜である。
【０１７９】
（付記１４）
付記３の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、
前記電極はガリウム亜鉛酸化（ＧＺＯ）膜である。
【０１８０】
（付記１５）
付記３の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、
前記導電性酸化膜を含む電極は、予め形成された前記導電性の酸化物からなる膜と仕事関数変調用の添加剤からなる膜との積層膜が熱履歴を経ることによって形成される。
【０１８１】
（付記１６）

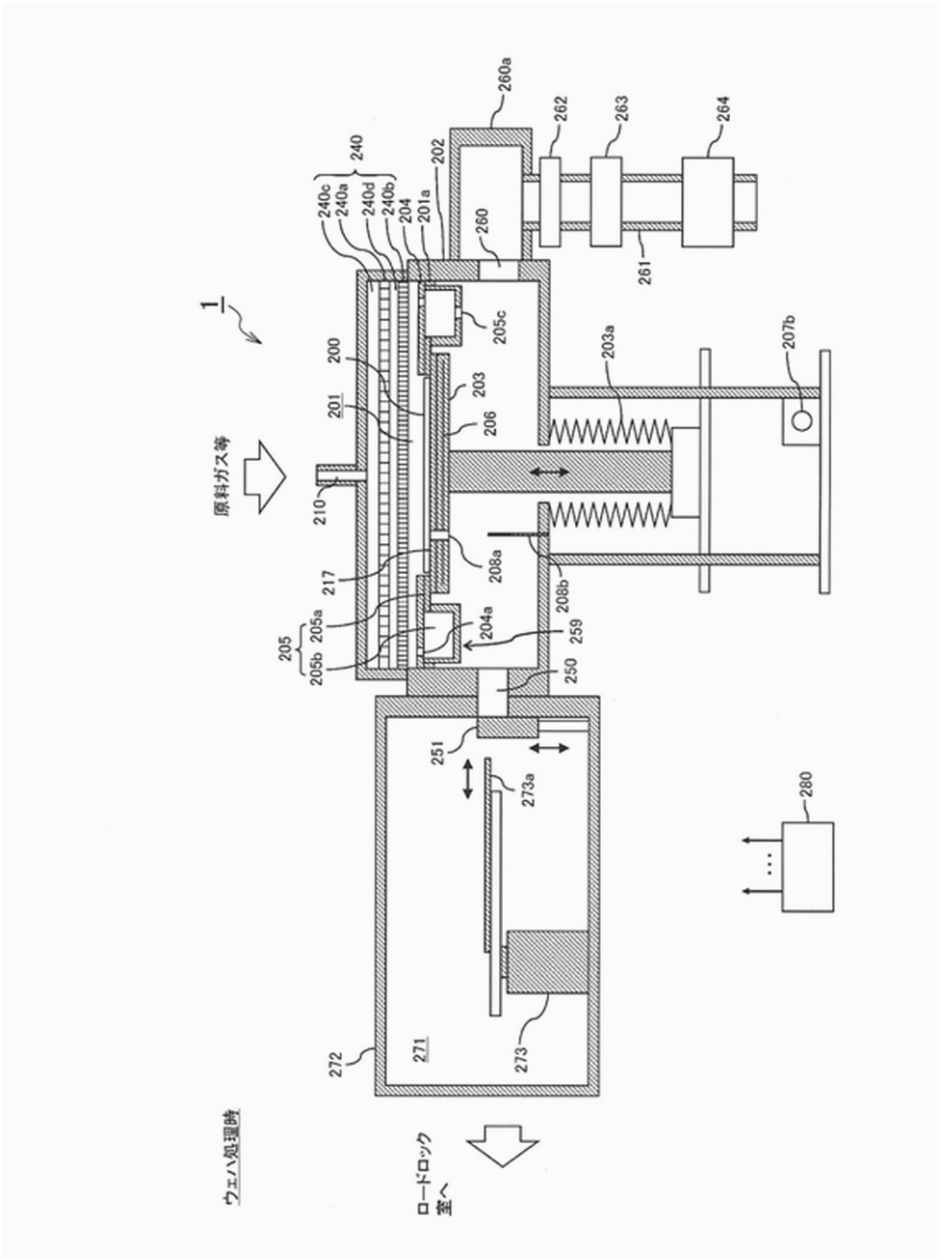
本発明の好ましい他の態様によれば、
処理室に、表面にゲート絶縁膜またはキャパシタ絶縁膜が形成された基板を搬入する基板搬入工程と、
前記基板上に、モリブデン含有酸化膜、タングステン含有酸化膜およびバナジウム含有酸化膜を含む群より選ばれる導電性酸化膜を含む電極を形成する電極形成工程と、
前記電極が形成された基板を前記処理室から搬出する基板搬出工程と、
を有する半導体装置の製造方法が提供される。
【０１８２】
（付記１７）
本発明の好ましい他の態様によれば、
基板に形成されたゲート絶縁膜またはキャパシタ絶縁膜と、
前記ゲート絶縁膜またはキャパシタ絶縁膜に接して形成された導電性酸化膜を含む電極と、
を備える半導体装置であって、
前記導電性酸化膜には、前記導電性酸化膜の仕事関数を変調する添加剤が含まれる半導体装置が提供される。
【０１８３】
（付記１８）
付記１７の半導体装置であって、好ましくは、
前記導電性酸化膜は、亜鉛含有酸化膜またはインジウム含有酸化膜のいずれかである。
【０１８４】
（付記１９）
付記１７の半導体装置であって、好ましくは、
前記添加剤は、ガリウム酸化膜、アルミニウム酸化膜、錫酸化膜を含む群より選ばれる少なくとも一つの添加用酸化膜である。
【０１８５】
（付記２０）
付記１７の半導体装置であって、好ましくは、
前記電極は、ガリウム亜鉛酸化（ＧＺＯ）膜である。
【０１８６】
（付記２１）
付記１７の半導体装置であって、好ましくは、
前記ゲート絶縁膜またはキャパシタ絶縁膜は、酸化物からなる絶縁膜である。
【０１８７】
（付記２２）
付記２１の半導体装置であって、好ましくは、
前記ゲート絶縁膜またはキャパシタ絶縁膜は、ＨｆＳｉＯｘ、HfO_2、ZrO_2、TiO_2、Nb_2O_5、Ta_2O_5、ＳｒＴｉＯ、ＢａＳｒＴｉＯおよびＰＺＴを含む群より選ばれる少なくとも一つの酸化物からなる絶縁膜である。
【０１８８】
（付記２３）
付記２１の半導体装置であって、好ましくは、
前記導電性酸化膜は、耐酸化性膜を含む。
【０１８９】
（付記２４）
付記２３の半導体装置であって、好ましくは、
前記耐酸化性膜は、前記ゲート絶縁膜または前記キャパシタ絶縁膜と接触する面に形成されている。
【０１９０】
（付記２５）

付記２３の半導体装置であって、好ましくは、
前記導電性酸化膜は、耐酸化性膜と前記添加剤から成る。
【０１９１】
（付記２６）
付記２３の半導体装置であって、好ましくは、
前記耐酸化性膜と前記添加用酸化膜は、交互に積層されて前記導電性酸化膜を形成する。
【０１９２】
（付記２７）
付記１７の半導体装置であって、好ましくは、前記導電性酸化膜は、Ｍｏ、ＶまたはＷの金属を酸化することにより得られた導電性酸化膜である。
【０１９３】
（付記２８）
本発明のさらに好ましい他の態様によれば、ＭＯＳ（Ｍｅｔａｌ　Ｏｘｉｄｅ　Ｓｉｌｉｃｏｎ）トランジスタのゲート電極、またはＤＲＡＭ（Ｄｙｎａｍｉｃ　Ｒａｎｄｏｍ　Ａｃｃｅｓｓ　Ｍｅｍｏｒｙ）のキャパシタ電極において、導電性酸化膜を用いる半導体装置が提供される。
【０１９４】
（付記２９）
本発明の好ましい他の態様によれば、
基板に形成されたゲート絶縁膜またはキャパシタ絶縁膜と、
前記ゲート絶縁膜またはキャパシタ絶縁膜に接して形成されたモリブデン含有酸化膜、タングステン含有酸化膜およびバナジウム含有酸化膜を含む群より選ばれる導電性酸化膜を含む電極と、
を備える半導体装置が提供される。
【０１９５】
（付記３０）
本発明の好ましい他の態様によれば、収容された表面にゲート絶縁膜またはキャパシタ絶縁膜が形成された基板を収容する処理室と、
前記処理室に複数の原料ガスを供給する原料ガス供給系と、
前記基板を前記複数の原料ガスに曝して、前記基板上に、導電性酸化膜を含む電極であって、前記導電性酸化膜の仕事関数を変調する添加剤が添加された電極を形成するよう前記原料ガス供給系を制御する基板処理装置が提供される。
【０１９６】
以上、本発明の種々の典型的な実施の形態を説明してきたが、本発明はそれらの実施の形態に限定されない。従って、本発明の範囲は、次の特許請求の範囲によってのみ限定されるものである。
【符号の説明】
【０１９７】
３００　シリコン基板
３０２　ゲート絶縁膜
３１２　ＺｎＯ膜
３１４　Ga_2O_3膜
３１６　ラミネート構造の膜
３１８　ＺｎＯ中に添加剤としてGa_2O_3を含むＧＺＯ膜
３２２、３３２　ＺｎＯ膜
３２４、３３４　Ga_2O_3膜
３２６、３３６　ラミネート構造の膜
３４０　キャパシタ絶縁膜
３２８、３３８　ＺｎＯ中に添加剤としてGa_2O_3を含むＧＺＯ膜

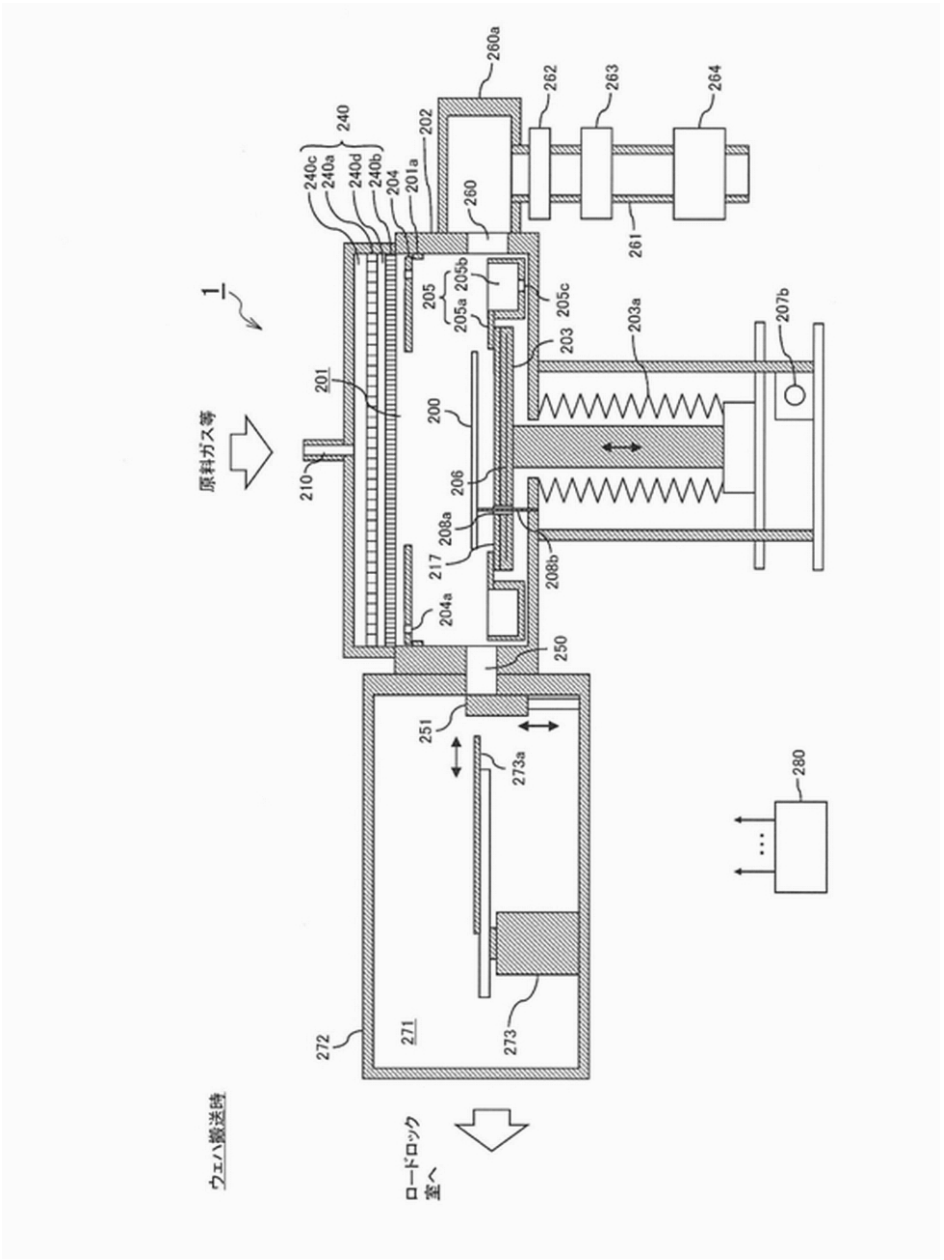
【図１】


1
vd2
222d
vd1
220d
H2O
220c
vc2
222c
vc1
261
213c
213d
240
200
201
APC
ポンプ
202
262
263
264
vc3
210
ve3
va3
vb3
vb4
215b
va4
213b
215a
213a
237b
vb1
222b
va5
vb2
TMGa
220b
DEZ
220a
237a
va1
222a
va2
213e
ve2
222e
ve1
220e
サブヒータ206a
206
203
vb5

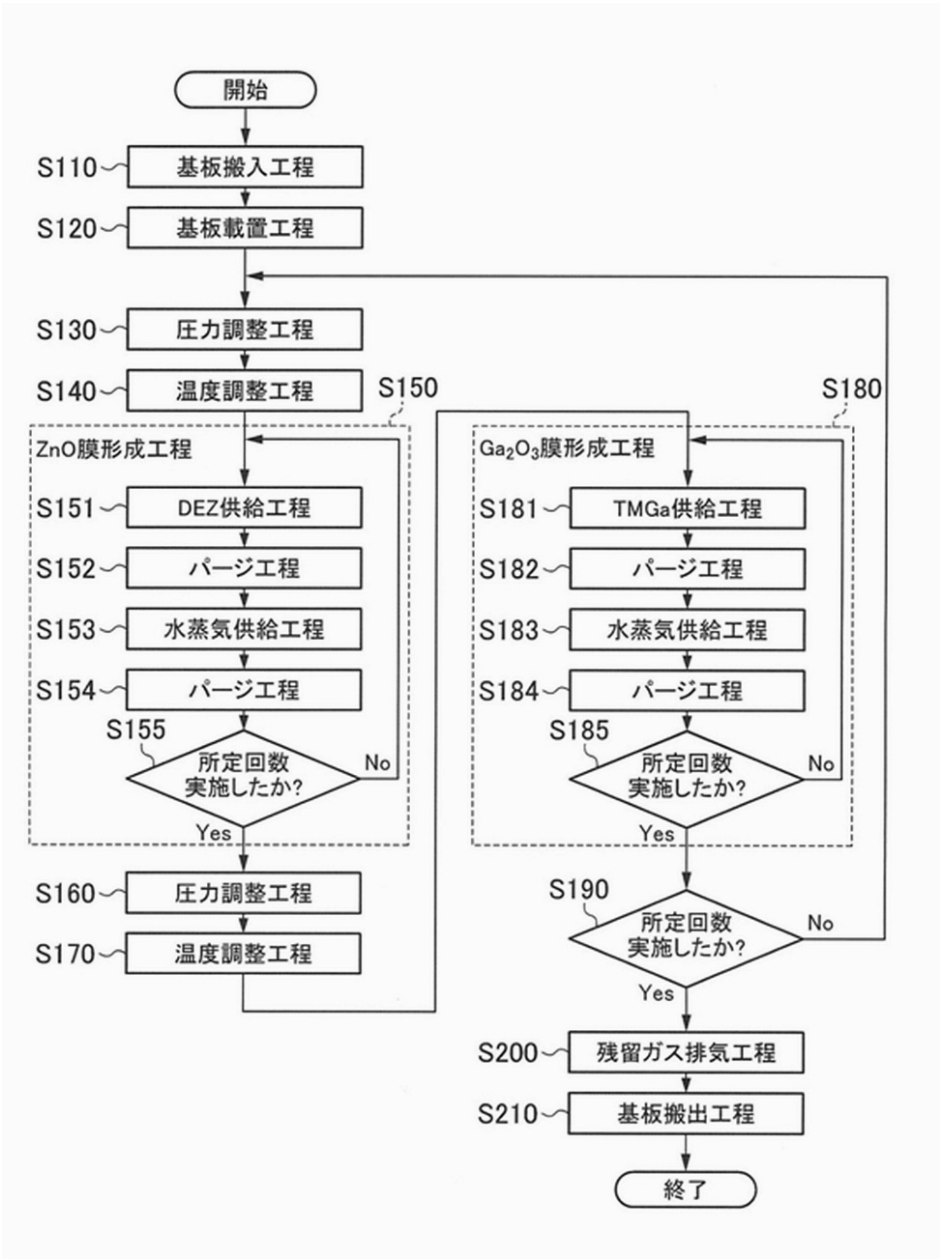
【図２】


260a
262
263
264
240
202
240c
240a
240d
240b
204
201a
260
261
1
205c
203a
207b
200
203
201
206
原料ガス等
210
208a
208b
217
205a
204a
259
205
205b
250
251
273a
280
272
271
273
ウエハ処理時
ロードロック室へ

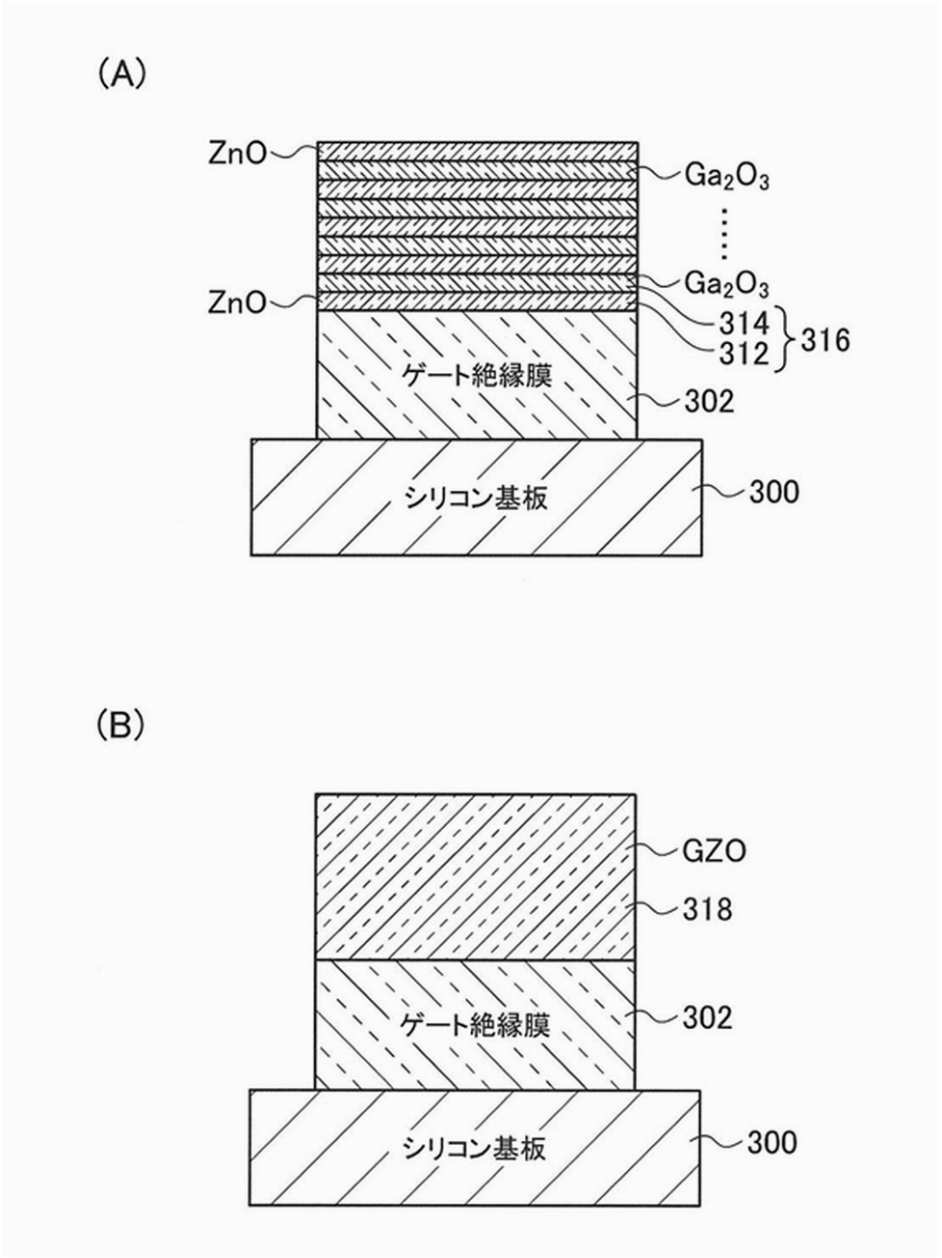
【図３】


260a
262
263
264
240
202
240c
240a
240d
240b
204
201a
260
261
1
205
205b
205a
205c
203
203a
207b
201
200
原料ガス等
210
206
208a
217
208b
204a
250
251
273a
280
272
271
273
ウェハ搬送時
ロードロック室へ

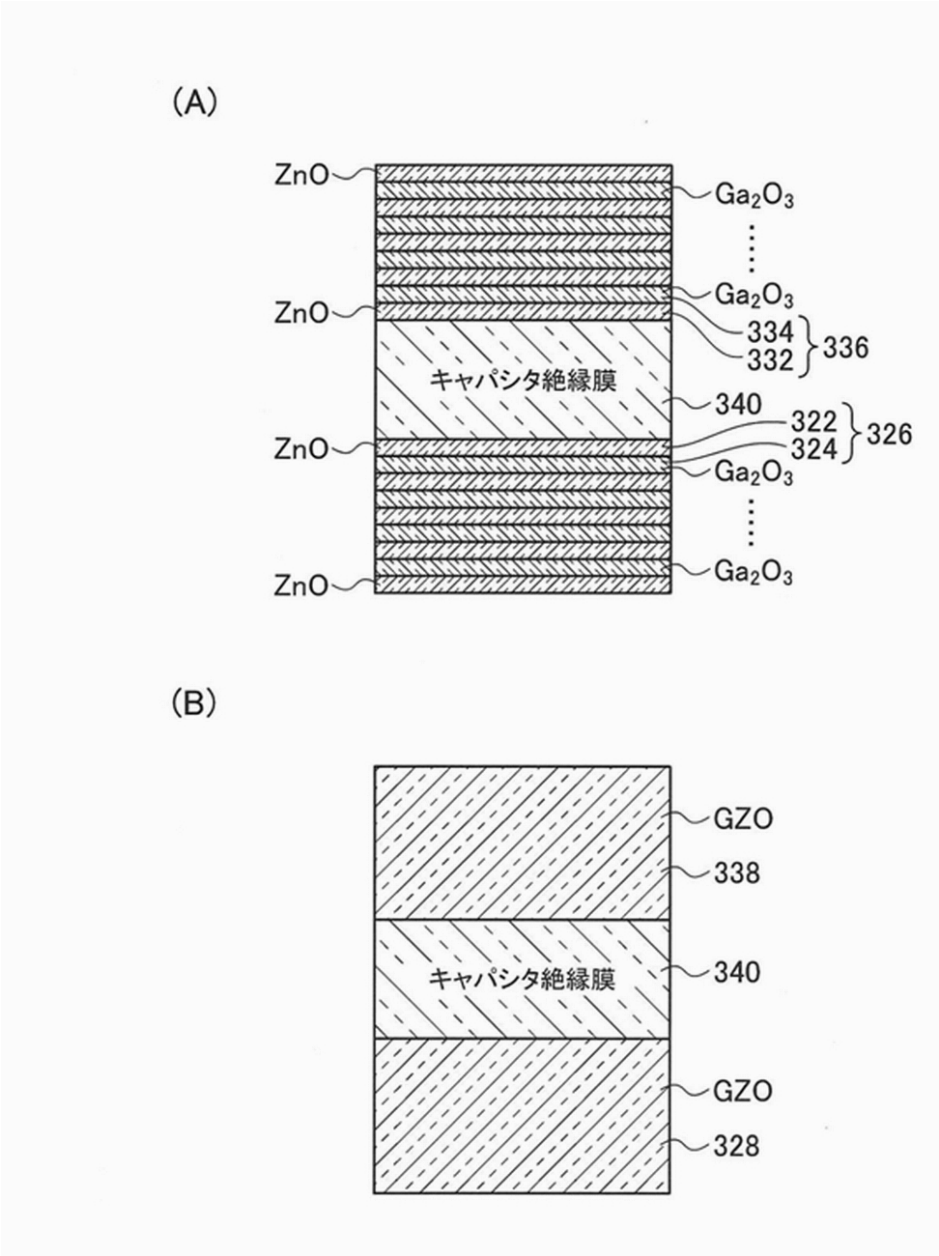
【図４】


開始
S110
基板搬入工程
S120
基板載置工程
S130
圧力調整工程
S140
温度調整工程
S150
ZnO膜形成工程
S151
DEZ供給工程
S152
パージ工程
S153
水蒸気供給工程
S154
パージ工程
S155
所定回数
実施したか?
No
Yes
S160
圧力調整工程
S170
温度調整工程
S180
Ga2O3膜形成工程
S181
TMGa供給工程
S182
パージ工程
S183
水蒸気供給工程
S184
パージ工程
S185
所定回数
実施したか?
No
Yes
S190
所定回数
実施したか?
No
Yes
S200
残留ガス排気工程
S210
基板搬出工程
終了

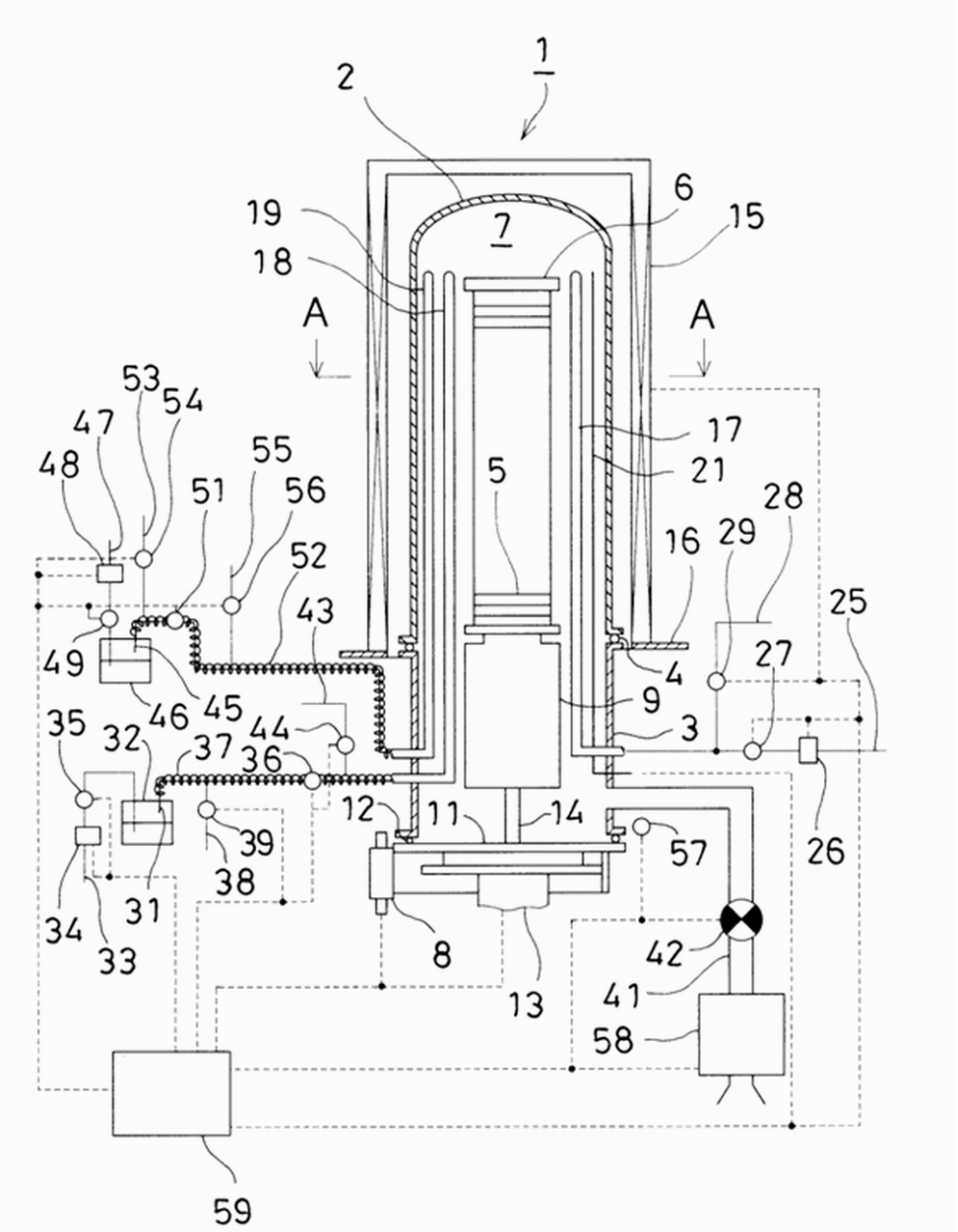
【図５】


(A)
ZnO
Ga_2O_3
ZnO
Ga_2O_3
314
312
316
ゲート絶縁膜
302
シリコン基板
300
(B)
GZO
318
ゲート絶縁膜
302
シリコン基板
300

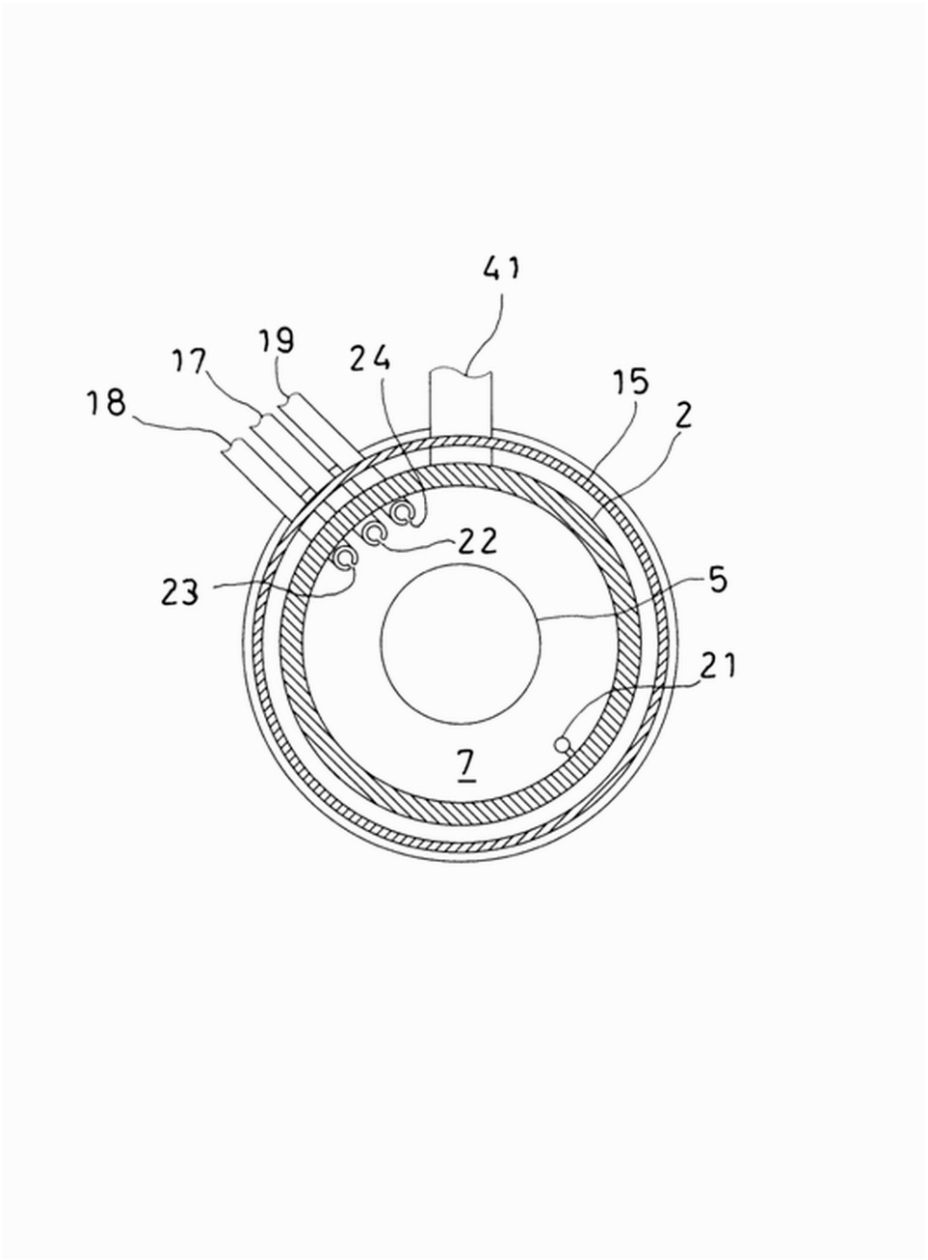
【図６】


(A)
ZnO
ZnO
ZnO
ZnO
Ga_2O_3
Ga_2O_3
Ga_2O_3
334
332
336
キャパシタ絶縁膜
340
322
324
326
(B)
GZO
338
キャパシタ絶縁膜
340
GZO
328

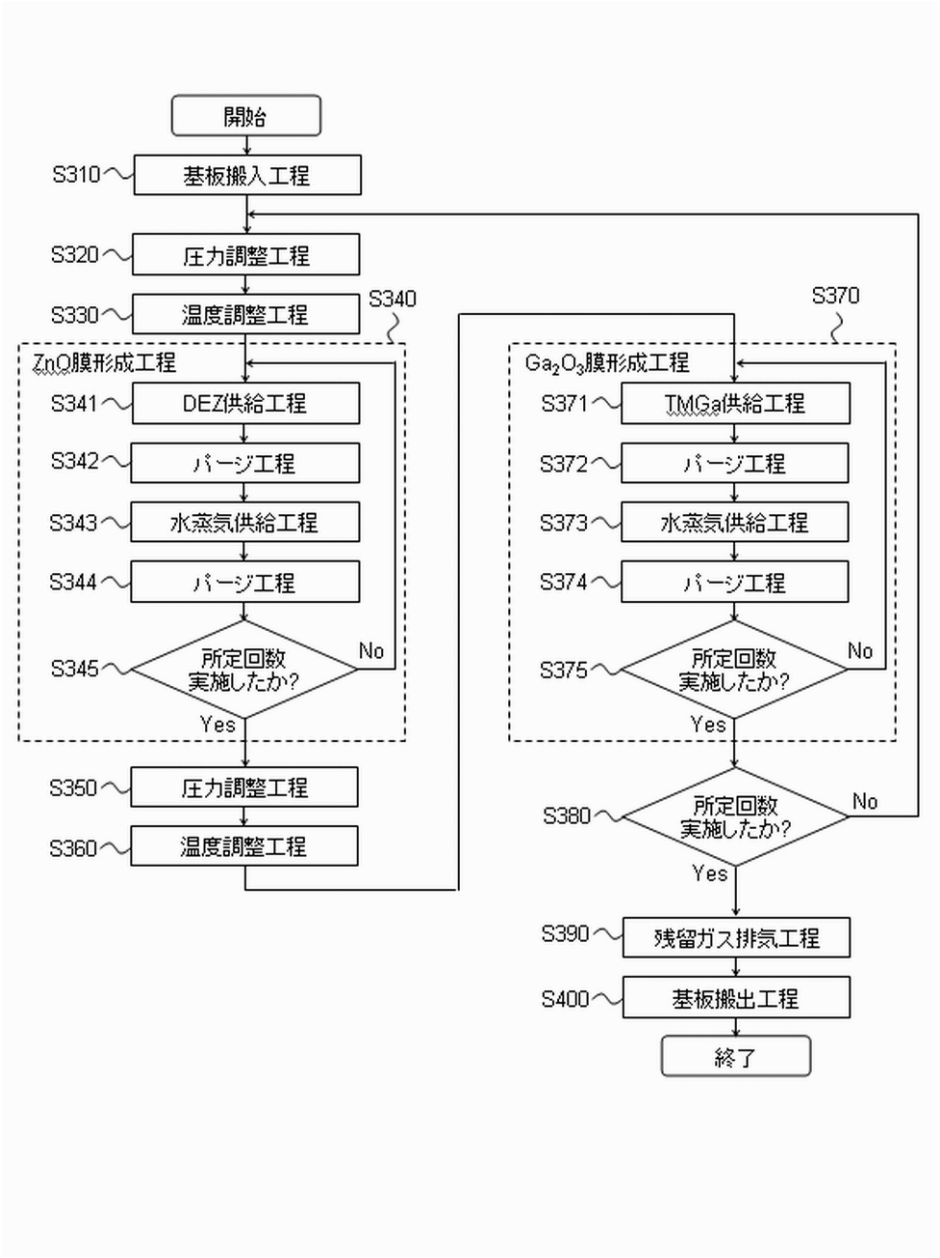
【図７】


1
2
6
15
19
7
18
A
A
53
54
47
48
55
51
56
17
21
5
28
16
29
52
25
43
49
4
27
46
45
9
3
35
32
37
44
36
12
11
14
39
57
26
38
31
34
33
8
42
13
41
58
59

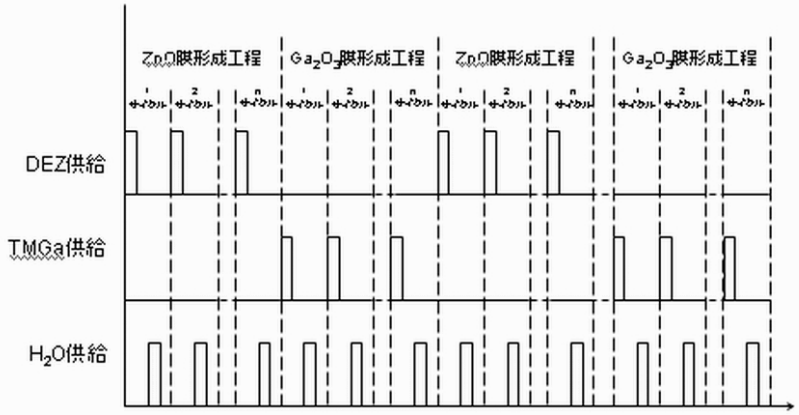
【図８】



【図９】


開始
S310
基板搬入工程
S320
圧力調整工程
S330
温度調整工程
S340
ZnO膜形成工程
S341
DEZ供給工程
S342
パージ工程
S343
水蒸気供給工程
S344
パージ工程
S345
所定回数
実施したか?
No
Yes
S350
圧力調整工程
S360
温度調整工程
S370
Ga2O3膜形成工程
S371
TMGa供給工程
S372
パージ工程
S373
水蒸気供給工程
S374
パージ工程
S375
所定回数
実施したか?
No
Yes
S380
所定回数
実施したか?
No
Yes
S390
残留ガス排気工程
S400
基板搬出工程
終了

【図１０】


ZnO膜形成工程
Ga2O3膜形成工程
ZnO膜形成工程
Ga2O3膜形成工程
1サイクル
2サイクル
nサイクル
DEZ供給
TMGa供給
H2O供給