(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3591218号

(P3591218)

(45)発行日　平成16年11月17日(2004.11.17)　(24)登録日　平成16年9月3日(2004.9.3)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01L 21/31	H01L	21/31	B
C23C 16/40	C23C	16/40	
C23C 16/448	C23C	16/448	
H01L 21/205	H01L	21/205	
H01L 21/316	H01L	21/316	X

請求項の数 13　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平9-130260
(22)出願日　平成9年5月2日(1997.5.2)
(65)公開番号　特開平10-79378
(43)公開日　平成10年3月24日(1998.3.24)
審査請求日　平成13年6月25日(2001.6.25)
(31)優先権主張番号　特願平8-203255
(32)優先日　平成8年7月12日(1996.7.12)
(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６号
(74)代理人　100090125
弁理士　浅井　章弘
(72)発明者　神力　博
山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢６５０　東京エレクトロン株式会社　総合研究所内
(72)発明者　杉浦　正仁
山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢６５０　東京エレクトロン株式会社　総合研究所内

審査官　池渕　立

最終頁に続く

(54)【発明の名称】成膜方法及びその装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

被処理体に金属酸化膜を形成する成膜装置において、真空引き可能になされた処理容器と、この処理容器内に収容される被処理体を載置する載置台と、前記処理容器内に気化状態の金属酸化膜原料を供給する原料供給手段と、前記処理容器内に気化状態のアルコールを供給するアルコール供給手段と、前記処理容器内を真空引きする真空排気系と、前記アルコールの分解を促進するためのアルコール分解触媒と、を備えるように構成したことを特徴とする成膜装置。

【請求項２】

前記金属酸化膜原料は、金属アルコキシドであることを特徴とする請求項１記載の成膜装置。

【請求項３】

前記金属酸化膜は、酸化タンタル、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化ハフニウム、酸化ニオブ、酸化イットリウム、酸化鉛の内、いずれか１つを含むことを特徴とする請求項１または２記載の成膜装置。

【請求項４】

前記アルコール分解触媒は、前記載置台の上方に配置されていることを特徴とする請求項１乃至３のいずれかに記載の成膜装置。

【請求項５】

前記アルコール分解触媒は、金属酸化物よりなることを特徴とする請求項１乃至４のいず

れかに記載の成膜装置。
【請求項６】
前記アルコールと前記金属酸化膜原料とを前記処理容器内へ導入するためのシャワーヘッドを有することを特徴とする請求項１乃至５のいずれかに記載の成膜装置。
【請求項７】
真空状態になされた処理容器内にて被処理体の表面に金属酸化膜を成膜する方法において、金属酸化膜原料とアルコールとを含む真空雰囲気中においてアルコール分解触媒により前記アルコールの分解を促進させつつ前記金属酸化膜を形成するように構成したことを特徴とする成膜方法。
【請求項８】
前記金属酸化膜原料及び前記アルコールは気化状態になされた後にそれぞれ別々の供給系で前記処理容器内へ導入されるようにしたことを特徴とする請求項７記載の成膜方法。
【請求項９】
前記被処理体の処理温度は、２５０～４５０℃の範囲内に設定されていることを特徴とする請求項７または８記載の成膜方法。
【請求項１０】
前記アルコールの添加量は、前記金属酸化膜原料に対して０．１～２０％の範囲内に設定されていることを特徴とする請求項７乃至９のいずれかに記載の成膜方法。
【請求項１１】
前記金属酸化膜原料は、金属アルコキシドであることを特徴とする請求項７乃至１０のいずれかに記載の成膜方法。
【請求項１２】
前記金属酸化膜は、酸化タンタル、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化ハフニウム、酸化ニオブ、酸化イットリウム、酸化鉛の内、いずれか１つを含むことを特徴とする請求項７乃至１１のいずれかに記載の成膜方法。
【請求項１３】
前記金属酸化膜は、それ自体がアルコールの分解を促進するアルコール分解触媒機能を有することを特徴とする請求項７乃至１２いずれかに記載の成膜方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、例えば酸化タンタル等の絶縁膜に適する金属酸化膜の成膜方法及びその装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】
一般に、半導体デバイスを製造するには、半導体ウエハに成膜処理やパターンエッチング処理を繰り返し行なって所望のデバイスを製造するが、中でも成膜技術は半導体デバイスが高密度化及び高集積化するに伴ってその仕様が年々厳しくなっており、例えばデバイス中のキャパシタの絶縁膜やゲート絶縁膜のように非常に薄い酸化膜などに対しても更なる薄膜化が要求され、これと同時に更に高い絶縁性が要求されている。
【０００３】
これらの絶縁膜としては、シリコン酸化膜やシリコンナイトライド膜等を用いることができるが、最近にあっては、より絶縁特性の良好な材料として、金属酸化膜、例えば酸化タンタル（Ta_2O_5）等が用いられる傾向にある。この金属　酸化膜は、薄くても信頼性の高い絶縁性を発揮するが、この金属酸化膜の成膜後に、この表面の改質処理を施すことにより、更に絶縁性を向上させることができることが発見され、特開平２－２８３０２２号公報及び特開平５－２４７６５０号公報等にその技術が開示されている。
【０００４】
この金属酸化膜を形成するには、例えば酸化タンタルを形成する場合を例にとって説明すると、上記公報に開示されているように成膜用の原料として、タンタルの金属アルコキシ

ド（Ｔａ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_5$）を用い、これを窒素ガス等でバブリングしながら供給して半導体ウエハを例えば４００℃程度のプロセス温度に維持し、真空雰囲気下でＣＶＤ（Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）により酸化タンタル膜（Ｔａ$_2$Ｏ$_5$）を積層させている。
そして、必要に応じて更なる絶縁特性の向上を図る場合には、この半導体ウエハを、オゾンを含む雰囲気中に搬入し、大気圧下でこれに水銀ランプから紫外線を照射することにより活性酸素原子を発生させ、この活性酸素原子を用いて上記酸化タンタル膜を改質することにより、一層、特性の良好な絶縁膜を得ている。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、上述のように絶縁膜の特性を向上させることも重要であるが、これと同時に、品質の良好なデバイスを多量に製造する上から生産性、すなわちスループットが大きいことが必要とされる。しかしながら、上述したような成膜工程や改質工程は実施するのにかなりの時間を要し、それ程スループットが良好であるとは言い難い。
例えば、酸化タンタル膜の成膜速度は、僅かに１～２ｎｍ／分程度の成膜レートであり、十分な生産性を上げるために、この成膜レートを大幅に向上させることが大きな課題となっている。
本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、金属酸化膜の成膜レートを向上させることができる成膜方法及びその装置を提供することにある。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、成膜条件について鋭意研究した結果、成膜時にアルコールを微量添加することにより、成膜レートを大幅に改善することができる、という知見を得ることにより本発明に至ったものである。
本発明は、上記問題点を解決するために、被処理体に金属酸化膜を形成する成膜装置において、真空引き可能になされた処理容器と、この処理容器内に収容される被処理体を載置する載置台と、前記処理容器内に気化状態の金属酸化膜原料を供給する原料供給手段と、前記処理容器内に気化状態のアルコールを供給するアルコール供給手段と、前記処理容器内を真空引きする真空排気系と、前記アルコールの分解を促進するためのアルコール分解触媒と、を備えるように構成したものである。

【０００７】

成膜プロセス時には、原料供給手段からは金属酸化膜原料が気化状態で供給され、アルコール供給手段からはアルコールが気化状態で供給され、共に処理容器内に導入される。処理容器内は真空排気系により所定の圧力の真空雰囲気になされており、載置台上の被処理体の表面に金属酸化膜が堆積されて行く。この時、アルコールの直接の作用により、成膜反応が促進され、また、アルコールの分解により水分が生じ、この水分によっても成膜反応が促進され、結果的に、成膜反応を大幅に向上させて成膜レートを大きくすることが可能となる。このようにアルコールが成膜レートを促進する理由は、アルコールの分解により生じた水分が、金属酸化膜原料の分解を促進し、酸化膜形成を高速化するからであると考えられる。

【０００８】

このアルコールは、金属酸化膜原料と別系統の供給手段で供給してもよいし、或いはアルコールと金属酸化膜原料とを混合させて混合液を形成し、これを原料供給手段から混合状態で気化させて処理容器内に導入するようにしてもよい。尚、別系統の供給手段の場合には、アルコールの添加量を、プロセス中においても自由に制御できるのは言うまでもない。また、この時の処理温度は、２５０～４５０℃の範囲内、アルコールの添加量は０．１～２０％の範囲内に設定するのが好ましい。
金属酸化膜原料は、金属アルコキシドを用いることができ、また、堆積される金属酸化膜は、酸化タンタル、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化バリウム、酸化ストロンチウム

の内、いずれか１つを含む。
また、本発明者は、アルコールの成膜促進機能について、更に検討したところ、成膜された膜自体がアルコールを分解するアルコール分解触媒としての機能を発揮して水分の形成を促進していることを見い出した。
従って、処理容器内、例えば載置台の上方にアルコール分解触媒を配置することにより、アルコールの分解が促進されて、成膜を一層促進させることが可能となる。このようなアルコール分解触媒としては、主として金属酸化物を用いることができる。
【０００９】
【発明の実施の形態】
以下に、本発明に係る成膜方法及びその装置の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。
図１は本発明に係る成膜装置を示す概略全体構成図、図２は成膜装置の本体を示す構成図である。ここでは、金属酸化膜として酸化タンタル（Ta_2O_5）を
ＣＶＤにより成膜する場合について説明する。
この成膜装置２は、装置本体４と、これに原料ガスとして金属酸化膜原料を気化状態で供給する原料供給手段６と、成膜レートを向上させるために成膜プロセス時に添加物としてアルコールを気化状態で添加する本発明の特徴とするアルコール供給手段８とにより主に構成される。
【００１０】
この原料供給手段６は、原料として液状の金属酸化膜原料１０、例えば$Ta(OC_2H_5)_5$よりなる金属アルコキシドを貯留する密閉状態の原料タンク１２
を有しており、このタンク１２には加熱ヒータ１４を設けてこの原料１０を流れ易い温度、例えば２０～５０℃程度に加熱している。
この原料タンク１２の気相部には、加圧管１６の先端が上部より導入されており、この加圧管１６にはマスフローコントローラのような流量制御器１８が介設されて、加圧気体として例えばＨｅガスを原料タンク１２内の気相部へ導入し得るようになっている。
【００１１】
また、この原料タンク１２と上記装置本体４の天井部を連絡するようにして例えばステンレス管よりなる原料供給通路２０が設けられており、この通路２０の原料導入口２２はタンク１２内の液体原料中に浸漬させて底部近傍に位置されて、液状の原料を通路２０内に加圧搬送し得るようになっている。
この原料供給通路２０は、装置本体４に向けてその途中に液体流量制御器２４および気化器２６を介設して、気化状態になされた原料ガスを装置本体４へ導入するようになっている。
【００１２】
原料タンク１２から気化器２６までの原料供給通路２０は、液流量が、通常、例えば５ｍｇ／ｍｉｎ程度と非常に少ないために内径が１～２ｍｍ程度の配管を用い、これに対して気化器２６より下流側の通路２０は、ガス状態の原料を流すので内径が大きな、例えば１０～２０ｍｍ程度になされた配管を用いる。そして、この気化器２６よりも下流側の原料供給通路２０には、例えばテープヒータよりなる保温用ヒータ２８が巻回されており、原料ガスの液化温度よりも高く分解温度よりも低い温度、例えば１５０℃～１８０℃の範囲内で保温するようになっている。
また、上記気化器２６には、気化用ガスとして例えばＨｅガスを流量制御器３０により流量制御しつつ供給するようになっている。
【００１３】
一方、アルコール供給手段８は、液状の添加物３２としてアルコールを貯留する密閉状態のアルコールタンク３４を有しており、このタンク３４には加熱ヒータ３６を設けてアルコール３２を加熱することにより、この気化を促進させるようになっている。
このアルコールタンク３４内には、バブリング管３８が導入されてその先端を、アルコール３２内に浸漬させて底部近傍に位置させている。そして、このバブリング管３８には流量制御器４０が介設されており、バブリング気体として例えばO_2ガス或いはN_2ガスを

流量制御しつつ供給することにより、液状の添加物
アルコール３２をバブリングして気化させるようになっている。
【００１４】
そして、このアルコールタンク３４と上記装置本体４の天井部を連絡するようにして例えばステンレス管よりなるアルコール供給通路４２が設けられており、この通路４２の導入口４４はアルコールタンク３４内の気相部に導入され、バブリングによって発生した気化アルコールを装置本体へ搬送し得るようになっている。添加物として用いるアルコールの種類は、特に限定されず、例えばメチルアルコール、エチルアルコールなどの低級アルコールの他、炭素数６以上の高級アルコールも用いることができる。アルコールタンク３４へ供給する加圧気体はO_2ガスやN_2ガスに限らず、例えばＨｅガスやＡｒガス等の不活性ガスを用いてもよいし、アルコールタンク３４の加熱温度は、アルコールの種類にもよるが、例えばメチルアルコールの場合には、２０～３０℃の範囲内に設定するのが好ましい。
【００１５】
一方、上記装置本体４は、図２に示すように例えばアルミニウムにより筒体状に成形された処理容器４６を有している。この処理容器４６の底部４６Ａの中心部には、給電線挿通孔４８が形成されると共に周辺部には、真空引きポンプ、例えばターボ分子ポンプ５０及びドライポンプ５２を介設した真空排気系５４に接続された排気口５６が設けられており、容器内部を真空引き可能としている。この排気口５６は、容器底部４６Ａに複数個、例えば等間隔で同一円周上に４個程度設けられ、各排気口５６は、真空排気系５４により共通に連通されている。
【００１６】
この処理容器４６内には、非導電性材料、例えばアルミナ製の円板状の載置台５８が設けられ、この載置台５８の下面中央部には下方に延びる中空円筒状の脚部６０が一体的に形成され、この脚部６０の下端は上記容器底部４６Ａの給電線挿通孔４８の周辺部にＯリング等のシール部材６２を介在させてボルト６４等を用いて気密に取り付け固定される。従って、この中空脚部６０内は、外側に開放され、処理容器４６内に対して気密状態となっている。
【００１７】
上記載置台５８には、例えば、ＳｉＣによりコーティングされたカーボン製の抵抗発熱体６６が埋め込まれており、この上面側に載置される被処理体としての半導体ウエハＷを所望の温度に加熱し得るようになっている。この載置台５８の上部は、内部に銅などの導電板よりなるチャック用電極６８を埋め込んだ薄いセラミックス製の静電チャック７０として構成されており、この静電チャック７０が発生するクーロン力により、この上面にウエハＷを吸着保持するようになっている。尚、この静電チャック７０の表面にＨｅガスなどのバックサイドガスを流してウエハへの熱伝導性を向上させたり、ウエハ裏面への成膜を防止するようにしてもよい。また、この静電チャック７０に代えてメカニカルクランプを用いるようにしてもよい。
【００１８】
上記抵抗発熱体６６には、絶縁された給電用のリード線７２が接続され、このリード線７２は、処理容器４６内に晒すことなく円筒状の脚部６０内及び給電線挿通孔４８を通って外へ引き出され、開閉スイッチ７４を介して給電部７６に接続される。また、静電チャック７０のチャック用電極６８には、絶縁された給電用のリード線７８が接続され、このリード線７８も処理容器４６内に晒すことなく円筒状の脚部６０内及び給電線挿通孔４８を通って外へ引き出され、開閉スイッチ８０を介して高圧直流電源８２に接続される。尚、ウエハを加熱する手段として上記抵抗発熱体６６に代え、ハロゲンランプ等の加熱ランプを用いて加熱するようにしてもよい。
【００１９】
載置台５８の周辺部の所定の位置には、複数のリフタ孔８４が上下方向に貫通させて設けられており、このリフタ孔８４内に上下方向に昇降可能にウエハリフタピン８６が収容さ

れており、ウエハWの搬入・搬出時に図示しない昇降機構によりリフタピン８６を昇降させることにより、ウエハWを持ち上げたり、持ち下げたりするようになっている。このようなウエハリフタピン８６は、一般的にはウエハ周縁部に対応させて３本設けられる。

【００２０】

また、処理容器４６の天井部には、シャワーヘッド８８が一体的に設けられた天井板９０がOリング等のシール部材９２を介して気密に取り付けられており、上記シャワーヘッド８８は載置台５８の上面の略全面を覆うように対向させて設けられ、載置台５８との間に処理空間Sを形成している。このシャワーヘッド８８は処理容器４６内に成膜用の原料ガス等をシャワー状に導入するものであり、シャワーヘッド８８の下面の噴射面９４にはガスを噴出するための多数の噴射孔９６が形成される。

【００２１】

このシャワーヘッド８８内は、原料ガス用ヘッド空間８８Aとアルコール用ヘッド空間８８Bとに2つに区画されており、原料ガス用ヘッド空間８８Aに連通されるガス導入ポート９８には前記気化器２６から延びる原料供給通路２０を接続して気化状態の金属酸化膜原料を導入するようになっている。また、アルコール用ヘッド空間８８Bに連通されるガス導入ポート１００には前記アルコール供給通路４２を接続して気化状態のアルコールを導入するようになっている。そして、上記噴射孔９６は、原料ガス用ヘッド空間８８Aに連通される原料ガス用噴射孔９６Aとアルコール用ヘッド空間８８Bに連通されるアルコール用噴射孔９６Bの２つの群に分けられており、両噴射孔９６A、９６Bから噴出された原料ガスとアルコールとを処理空間Sにて混合して、いわゆるポストミックス状態で供給するようになっている。尚、ガス供給方式は、このポストミックスに限らず、シャワーヘッド内で両ガスを予め混合させるようにしてもよい。

【００２２】

また、シャワーヘッドの側壁にはこの部分の温度を原料ガスの分解を防止するために、例えば１４０～１７０℃程度に冷却するための冷却ジャケット１０２が設けられており、これに５０～７０℃程度の冷媒、例えば温水を流すようになっている。尚、このシャワーヘッド８８と載置台５８との間の距離は略１０～３０ｍｍ程度に設定されている。

【００２３】

また、処理容器４６の側壁には、壁面を冷却するために例えば冷媒を流す冷却ジャケット１０４が設けられており、これに例えば５０～７０℃程度の温水を冷媒として流し、側面を原料ガスが液化しないで、且つ熱分解しない温度、例えば１４０～１７０℃の範囲内に維持するようになっている。また、この容器４６の側壁の一部には、ウエハ搬出入口１０６が設けられ、ここに真空引き可能になされた例えばロードロック室１０８との間を連通・遮断する前記ゲートバルブGを設けている。尚、図示されていないがパージ用のN_2ガスの供給手段を設けているのは勿論である。

【００２４】

次に、以上のように構成された装置例に基づいて本発明方法について説明する。

まず、真空状態に維持された処理容器４６内に、ロードロック室１０８側からウエハ搬出入口１０６を介して未処理の半導体ウエハWを搬入し、これを載置台５８上に載置して静電チャック７０のクーロン力により吸着保持する。

そして、抵抗発熱体６６によりウエハWを所定のプロセス温度に維持すると共に、処理容器４６内を真空引きして所定のプロセス圧力に維持しつつ、原料ガスとアルコールを供給して成膜を開始する。

【００２５】

原料供給手段６においては、原料タンク１２内に、流量制御されたＨｅガス等の加圧気体を導入することにより、この圧力で液状のＴａ（OC_2H_5）$_5$より

なる金属酸化膜原料１０が液体流量制御器２４により流量制御されつつ原料供給通路２０内を圧送される。この時の加圧気体の供給量は、例えば数１００ＳＣＣMであり、また、液体原料の供給量は、成膜レートにもよるが、例えば数ｍｇ／ｍｉｎ程度と非常に少量である。また、原料タンク１２内の原料１０は加熱ヒータ１４により暖められてその粘性が

低下しているので、比較的スムーズに供給通路２０内を圧送することができる。圧送された液状の原料は、気化器２６にて、例えば２００～５００ＳＣＣＭ程度に流量制御された、Ｈｅガス等の気化用ガスにより気化され、ガス状になって、更に原料供給通路２０を下流側に流れて行き、処理容器４６のシャワーヘッド８８に導入される。この時、下流側の原料供給通路２０は保温用ヒータ２８に所定の温度、例えば１３０℃程度に加熱されているので、原料ガスが再液化することも、或いは熱分解することもなく安定的にシャワーヘッド８８まで流すことができる。シャワーヘッド８８に到達した原料ガスは、原料ガス用ヘッド空間８８Ａに一旦流れ込み、これより噴射面９４に設けた原料ガス用噴射孔９６Ａから処理空間Ｓに供給されることになる。

【００２６】

一方、アルコール供給手段８においては、添加物としてアルコール３２を貯留したアルコールタンク３４内に、流量制御されたN_2ガス或いはO_2ガス等のバブリング気体が導入され、この気体のバブリングによりアルコールが気化されてアルコール供給通路４２内を流れて行く。この時、アルコールタンク３４内のアルコール３２は、加熱ヒータ３６により暖められているので、容易に気化することができる。また、バブリング気体の流量は、成膜レートにもよるが、例えば１～２リットル／ｍｉｎであり、アルコールの添加量は、原料である金属アルコキシドに対して０．１～２０％程度の範囲内に設定する。

アルコール供給通路４２内を流れたガス状のアルコールはシャワーヘッド８８のアルコール用ヘッド空間８８Ｂに到達し、これより噴射面９４に設けたアルコール用の噴射孔９６Ｂから処理空間Ｓに供給されることになる。この場合、アルコールの添加量は、バブリング気体の流量制御を行なう流量制御器４０により、制度良くコントロールすることができる。

【００２７】

このように処理空間Ｓに噴出された原料ガスとガス状のアルコールは、この処理空間Ｓで混合されて反応し、ウエハ表面に、例えば酸化タンタル膜（Ta_2O_5）を堆積し、成膜することになる。

この時、添加されたアルコールの直接の作用により成膜反応が促進され、また、アルコールの分解により水分が生じ、この水分によっても成膜反応が促進され、結果的に、成膜反応を大幅に向上させて成膜レートを大きくすることが可能となる。

この場合、添加物として供給するアルコールの種類は問わず、メチルアルコール、エチルアルコール等の低級アルコールのみならず、高級アルコールを用いてもよい。

【００２８】

図３はプロセス温度と成膜レートの関係を示すグラフであり、実線はアルコールを添加した本発明方法の曲線、波線はアルコールを添加しない従来方法の曲線である。処理条件は、金属アルコキシドに対するアルコールの添加量は２％であり、アルコールとしてはエタノールを用いた。また、プロセス圧力は、０．２～０．３Ｔｏｒｒに設定した。グラフから明かなように波線で示す従来方法の場合には、１ｎｍ／ｍｉｎ前後の成膜レートであるのに対して、本発明のようにアルコールを添加するとプロセス温度にあまり関係なく、１０ｎｍ／ｍｉｎ前後の高い成膜レートを示しており、略１０倍の成膜レートを達成することができた。また、基板のプロセス温度は、２５０～４５０℃の範囲内に設定する。プロセス温度が２５０℃よりも低いと、成膜レートが、極めて遅くなり、十分な生産性が望めなくなるという不都合が生じ、逆に、４５０℃よりも高いと成膜レートが高くなりすぎ、膜厚の均一性が著しく低下する。或いは、基板と酸化膜の界面での熱拡散によって膜質が劣化する。更に、アルコール添加しなくても同等の成膜速度が得られるので、アルコール添加のメリットがなくなる。

【００２９】

また、図４は金属アルコキシドに対するアルコールの添加量と成膜レートの関係を示すグラフである。この時の処理条件は、基板のプロセス温度が４００℃、原料ガスである$Ta(OC_2H_5)_5$の供給量が５ｍｇ／ｍｉｎ、原料ガスとア

ルコールの全流量が２０００ｃｃ、プロセス圧力が０．１２Ｔｏｒｒ、成膜時間が６０ｓｅｃ、アルコールの種類がエタノールである。
グラフから明らかなように、アルコールの添加量を増加する程、成膜レートが大きくなっており、成膜レートを一般に要求される３ｎｍ／ｍｉｎ以上にするためには０．１％以上のアルコールを添加する必要があり、また、添加量が４．０％よりも大きくなると成膜レートが高くなるが、その成膜レートは、図５に示すように次第に飽和する。図５はアルコールの添加量を２０％以上まで多量に添加した時の成膜レートを示すグラフである。このグラフによれば、アルコールの添加量が略１０％の時に成膜レートは略飽和している。そして、膜質を調べた結果、アルコールの添加量を２０％よりも大きくした時に、膜厚の均一性や膜質が急に劣化していた。従って、アルコールの添加量は、０．１～２０％の範囲内に設定する。

【００３０】
バブリング気体として、N_2ガスやＨｅガス等の不活性ガスを用いてもよいが 、O_2ガスを用いることにより、成膜プロセスを高いO_2 分圧下で行うことがで き、それによって成膜レートの向上、及び膜厚の均一性の向上を一層図ることができる。
また、アルコール供給手段８と原料供給手段６を別個に設けることにより、図示しないアルコールタンク３４等でアルコールが蒸発しても、アルコール自体の濃度は変動することはないので、アルコールと原料との混合比は常に精度良く一定に制御することができ、成膜レートが変動することもない。

【００３１】
アルコールを添加するために、ここでは原料ガスの供給系とは別に、アルコールの供給系を設けて両者を処理容器内で、いわゆるポストミックスさせているが、これに限らず、例えば原料タンク１２内に液状の金属酸化膜原料とアルコールとの混合液を貯留しておき、この混合液を気化器２６にて気化させることにより原料ガスと気化アルコールとを混合状態で装置本体４へ供給するようにしてもよい。これによれば、アルコール供給手段８を別途設ける必要がなくなり、また、シャワーヘッド８８の構造も簡単化することが可能となるが、混合液中のアルコールが僅かずつ蒸発して逃げて行くことによって、混合比が変動し、このため僅かではあるが、成膜レートが変動する恐れがある。

【００３２】
このように、アルコールの添加により、成膜レートを大きくできる理由は、成膜したTa_2O_5 自体がアルコールに対して触媒として作用し、アルコールの分解を促進して水分の生成を助けているからである。
また、ここでは、金属酸化膜として酸化タンタルを成膜する場合を例にとって説明したが、これに限定されず、他の金属酸化膜、例えば酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化バリウム、酸化ストロンチウムを形成する場合にも適用でき、原料はそれらの金属の金属アルコキシドを用いる。更に、上記した金属酸化膜以外には、酸化ニオブ、酸化ハフニウム、酸化イットリウム、酸化鉛等を形成する場合にも本発明を適用することができる。すなわち、これらの金属酸化物は、それ自体がアルコール分解触媒として機能することから、成膜レートを向上させることができる。

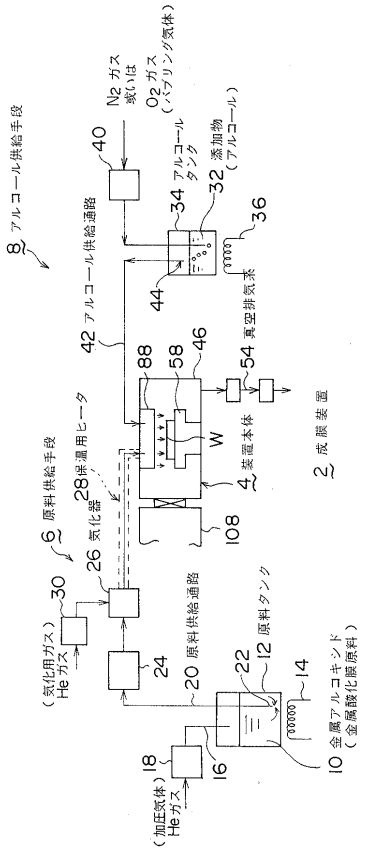
【００３３】
このように成膜した膜自体がアルコールの分解を促進して成膜レートを向上できることから、金属アルコキシドを原料として成膜する場合には、処理容器内に別途、アルコール分解触媒を設置すれば成膜レートを一層向上させることができる。
図６はそのような成膜装置の一例を示す構成図、図７はこの成膜装置に用いるアルコール分解触媒の形状を示す平面図である。

【００３４】
ここでは図１に示す装置構成と同一部分については同一符号を付してある。
図示するように、この成膜装置では、シャワーヘッド８８の下面と載置台５８との間に、アルコール分解触媒１１０を配置してアルコールの分解を積極的に促進し、水分の生成を助けるように構成している。

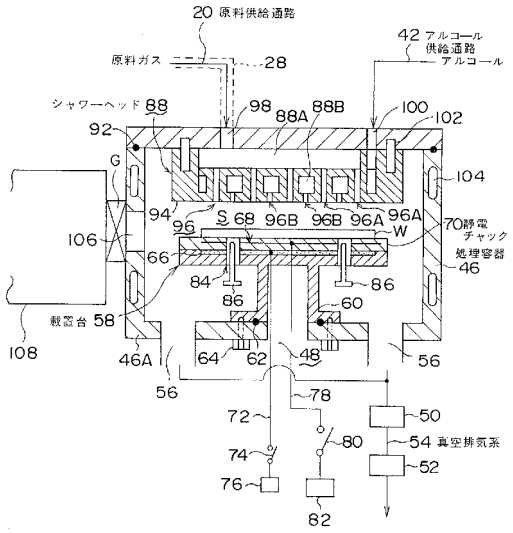
具体的には、このアルコール分解触媒１１０は、図７にも示すようにウエハＷの直径よりも少し大きいリング状の支持リング１１２内に格子状、或いは網目状に線材１１４を縦横に張設して構成される。そして、この支持リング１１２を、支持ロッド１１６を介して、例えばシャワーヘッド８８の下面に固定しており、原料ガスやアルコールの噴射を妨げないようになっている。
このように構成することにより、アルコールがアルコール分解触媒１１０よりなる線材１１０間を通る時に、触媒と接触してアルコールの分解が促進され、より多くの水分が生成されるので、その分、成膜レートを向上させることができる。
【００３５】
このようなアルコール分解触媒１１０としては、金属酸化物、例えばタンタル酸化物の他に、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ストロンチウム、酸化ニオブ、酸化ハフニウム、酸化イットリウム、酸化鉛等を使用できる。また、その他の金属酸化物としては、W_2O_5、Mo_2O_5、Fe_2O_3、ThO_3、Al_2O_3、V_2O_5、ＣｄＯ、VO_2、Cr_2O_3、ＭｎＯ、ＢｅＯ、SiO_2、ＭｇＯ等も触媒として用いることができる。
更には、$SiO-Al_2O_3$等の複合酸化物、白金、或いはＴｉＮ、ＡｌＮ、ＴａＮ等の窒化物も触媒として用いることができる。
【００３６】
尚、ここではアルコール分解触媒を、載置台５８とシャワーヘッド８８との間に設置するようにしたが、これに限定されず、例えばシャワーヘッド８８の内面のアルコールと接触する部分にアルコール分解触媒をコーティングするように設けてもよいし、或いは載置台５８の外周側に例えばリング状に成形したアルコール分解触媒を設置するなどしてもよい。
尚、上記実施例では、被処理体として半導体ウエハに成膜する場合を例にとって説明したが、これに限定されず、例えばガラス基板やＬＣＤ基板等にも成膜する場合にも適用し得る。
【００３７】
【発明の効果】
以上説明したように、本発明の成膜方法及びその装置によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。
金属酸化膜を形成するに際して、アルコール供給手段を設けて、金属酸化膜原料にアルコールを添加して反応させるようにしたので、金属酸化膜の成膜レートを大幅に向上させることができ、従って、スループットも向上させることができる。
また、金属酸化膜原料とアルコールを予め混合させて混合液とし、これを気化させて供給するようにした場合には、アルコール供給手段を設ける必要がないので、装置を複雑化することなく上記した効果を発揮することができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明に係る成膜装置を示す概略全体構成図である。
【図２】成膜装置の本体を示す構成図である。
【図３】プロセス温度と成膜レートとの関係を示す図である。
【図４】金属アルコキシドに対するアルコールの添加量と成膜レートとの関係を示す図である。
【図５】アルコール添加量と成膜レートとの関係を示す図である。
【図６】本発明の他の成膜装置の本体を示す構成図である。
【図７】図６に示す装置に用いるアルコール分解触媒の形状を示す平面図である。
【符号の説明】
２　成膜装置
４　装置本体
６　原料供給手段
８　アルコール供給手段

１０　金属アルコキシド（金属酸化膜原料）
１２　原料タンク
２０　原料供給通路
２４　液体流量制御器
２６　気化器
３２　添加物（アルコール）
３４　アルコールタンク
４２　アルコール供給通路
４６　処理容器
５４　真空排気系
５８　載置台
６６　抵抗発熱体
７０　静電チャック
８８　シャワーヘッド
８８Ａ　原料ガス用ヘッド空間
８８Ｂ　アルコール用ヘッド空間
９６　噴射孔
９６Ａ　原料ガス用噴射孔
９６Ｂ　アルコール用噴射孔
１１０　アルコール分解触媒
Ｗ　半導体ウエハ（被処理体）

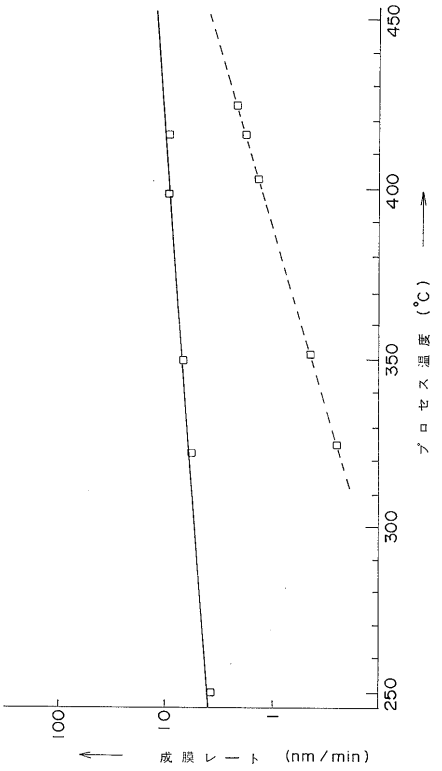
【図１】



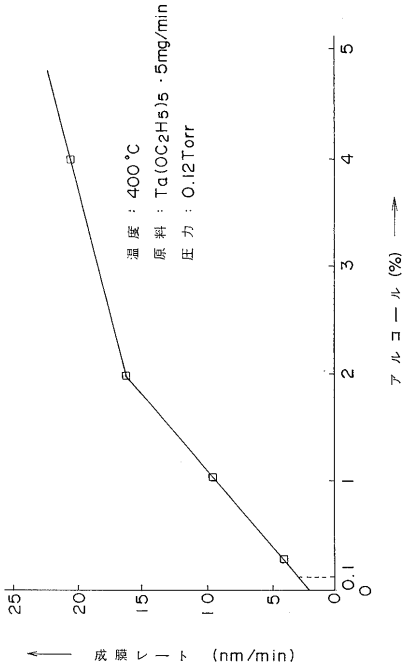
【図２】



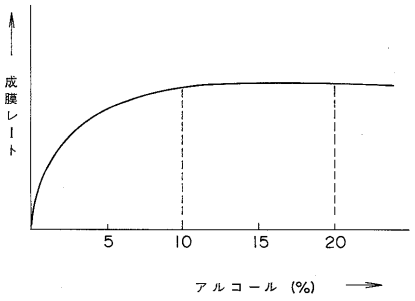
【図３】


プロセス温度（℃）
成膜レート（nm/min）
250
300
350
400
450
100
10
1

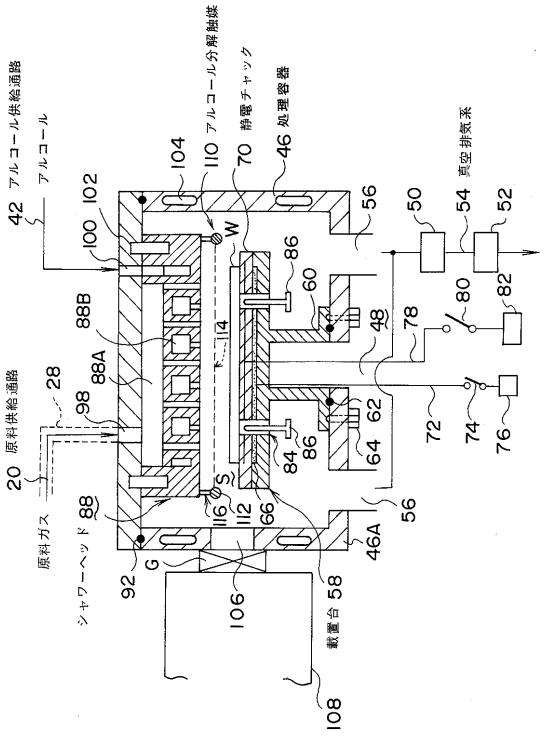
【図４】


温度：400℃
原料：Ta(OC2H5)5・5mg/min
圧力：0.12Torr
アルコール（%）
成膜レート（nm/min）
0
0.1
1
2
3
4
5
25
20
15
10
5

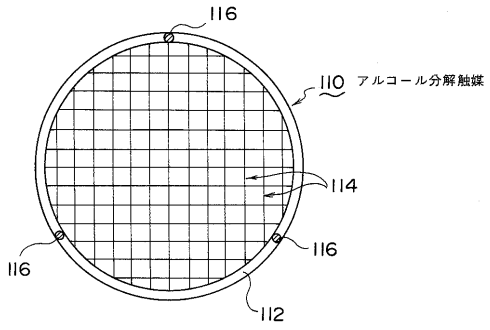
【図５】


成膜レート
アルコール（%）
5
10
15
20

【図６】


アルコール供給通路
アルコール
アルコール分解触媒
静電チャック
処理容器
真空排気系
原料供給通路
原料ガス
シャワーヘッド
載置台
42
100
102
104
110
70
46
56
50
54
52
86
60
48
78
80
82
88B
88A
114
28
98
20
62
64
72
74
76
84
88
116
112
66
46A
92
G
106
58
108

【図７】


116
110 アルコール分解触媒
114
116
116
112

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０６－２８３４３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２７３２１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０８６２７０（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２４７６５０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01L 21/31
H01L 21/205
H01L 21/316
C23C 16/40
C23C 16/448