

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6225842号
(P6225842)

(45) 発行日 平成29年11月8日(2017.11.8)

(24) 登録日 平成29年10月20日(2017.10.20)

(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	
C 2 3 C 16/40	(2006.01)	C 2 3 C 16/40	
C 2 3 C 16/42	(2006.01)	C 2 3 C 16/42	

請求項の数 13 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2014-123514 (P2014-123514)	(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
(22) 出願日	平成26年6月16日(2014.6.16)	(74) 代理人	100091513 弁理士 井上 俊夫
(65) 公開番号	特開2016-4866 (P2016-4866A)	(74) 代理人	100133776 弁理士 三井田 友昭
(43) 公開日	平成28年1月12日(2016.1.12)	(72) 発明者	矢部 和雄 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
審査請求日	平成28年11月21日(2016.11.21)	(72) 発明者	清水 亮 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
		審査官	桑原 清

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜装置、成膜方法、記憶媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

真空容器内に形成された真空雰囲気、テーブルに載置された基板の表面に酸化物の分子層を積層して薄膜を得る成膜装置において、

前記テーブル上にて周方向に配置される第1の領域及び第2の領域に対して当該テーブルを相対的に回転させ、前記基板を第1の領域と第2の領域とに交互に繰り返し位置させる回転機構と、

前記基板に原料を吸着させるために、前記原料を気体の状態で原料ガスとして前記第1の領域に供給する原料ガス供給部と、

前記第1の領域から隔離された処理空間を前記第2の領域に位置する基板の周囲に形成する

10

ために、当該テーブルに対して相対的に昇降する処理空間形成部材と、

前記処理空間に連鎖分解反応を起こす濃度以上の濃度のオゾンを含むオゾン雰囲気を形成するための雰囲気ガスを供給する雰囲気ガス供給部と、

前記オゾン雰囲気にエネルギーを供給してオゾンを強制的に分解させることにより酸素の活性種を発生させ、当該活性種により前記基板の表面に吸着されている原料を酸化して前記酸化物を得るためのエネルギー供給部と、

前記オゾンの分解による前記処理空間の圧力上昇を緩和するために、前記処理空間に接続されるように設けられ、不活性ガスが供給されるバッファ領域と、

前記雰囲気ガスが前記処理空間に供給されるときには当該処理空間に対して前記バッファ領域を区画し、前記オゾンの分解が起きるときには前記処理空間に対して前記バッファ

20

領域を連通させる区画機構と、
を備えることを特徴とする成膜装置。

【請求項 2】

前記区画機構は、前記雰囲気ガスを処理空間に供給した後、前記エネルギー供給部によりエネルギー供給を行う前に、処理空間に対して前記バッファ空間を連通させることを特徴とする請求項 1 記載の成膜装置。

【請求項 3】

前記バッファ領域は、前記処理空間形成部材に設けられ、
前記区画機構は、前記処理空間形成部材を昇降させる昇降機構であり、
前記ステージに対する前記処理空間形成部材の高さによって、前記処理空間に対して前記バッファ領域が区画された状態と、前記処理空間と前記バッファ領域とが連通した状態とが切り替えられることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の成膜装置。

10

【請求項 4】

前記処理空間と前記バッファ領域とは、処理空間形成部材とステージとの隙間を介して連通し、
前記処理空間形成部材及びテーブルのうち的一方には、前記処理空間及び前記隙間を囲み、当該処理空間形成部材の外側からこれら処理空間及び隙間を隔離するための突起が設けられ、
前記処理空間形成部材及びテーブルのうち他方には、前記突起に係合する溝が設けられることを特徴とする請求項 3 記載の成膜装置。

20

【請求項 5】

前記バッファ領域は、ガス流路を介して処理空間に接続され、
前記区画機構は、前記ガス流路に設けられるバルブにより構成されることを特徴とする請求項 1 記載の成膜装置。

【請求項 6】

前記バッファ領域は、前記処理空間を排気する排気路を兼用し、前記区画機構は、前記排気路に設けられるバルブにより構成されることを特徴とする請求項 1 記載の成膜装置。

【請求項 7】

前記エネルギー供給部は、オゾンと化学反応して前記強制的な分解を起こすための反応ガスを前記オゾン雰囲気中に供給する反応ガス供給部により構成され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。

30

【請求項 8】

前記反応ガスは一酸化窒素であることを特徴とする請求項 7 記載の成膜装置。

【請求項 9】

真空容器内に形成された真空雰囲気中、テーブルに載置された基板の表面に酸化物の分子層を積層して薄膜を得る成膜方法において、

前記テーブル上にて周方向に配置される第 1 の領域及び第 2 の領域に対して当該テーブルを相対的に回転させ、前記基板を第 1 の領域と第 2 の領域とに交互に繰り返し位置させる工程と、

前記基板に原料を吸着させるために、前記原料を気体の状態で原料ガスとして第 1 の領域に供給する工程と、

40

前記第 1 の領域から隔離された処理空間を前記第 2 の領域に位置する基板の周囲に形成するために、処理空間形成部材を当該テーブルに対して相対的に昇降させる工程と、

前記処理空間に連鎖分解反応を起こす濃度以上の濃度のオゾンを含むオゾン雰囲気を形成するための雰囲気ガスを供給する工程と、

前記オゾン雰囲気にエネルギーを供給してオゾンを強制的に分解させることにより酸素の活性種を発生させ、当該活性種により前記基板の表面に吸着されている原料を酸化して前記酸化物を得る工程と、

前記オゾンの分解による前記処理空間の圧力上昇を緩和するために設けられるバッファ領域に不活性ガスを供給する工程と、

50

次いで、前記雰囲気ガスが前記処理空間に供給されるときには当該処理空間に対して区画されていた前記バッファ領域を、前記オゾンの分解が起きるときには前記処理空間に対して連通させる工程と、

を備えることを特徴とする成膜方法。

【請求項 10】

前記バッファ領域を処理空間に対して連通させる工程は、前記雰囲気ガス供給工程を行った後、前記エネルギー供給工程を行う前に行うことを特徴とする請求項 9 記載の成膜方法。

【請求項 11】

前記エネルギーの供給は、オゾンと化学反応して前記強制的な分解を起こすための反応ガスを前記オゾン雰囲気に供給することにより行われることを特徴とする請求項 9 または 10 記載の成膜方法。

10

【請求項 12】

前記反応ガスは一酸化窒素であることを特徴とする請求項 11 記載の成膜方法。

【請求項 13】

真空容器内に形成された真空雰囲気中、基板の表面に酸化物の分子層を積層して薄膜を得る成膜装置に用いられるコンピュータプログラムを格納した記憶媒体において、前記コンピュータプログラムは、請求項 9 ないし 12 のいずれか一つに記載の成膜方法を実施するようにステップが組み立てられていることを特徴とする記憶媒体。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、真空雰囲気中で基板に酸化膜を形成する成膜装置、成膜方法及び成膜装置に用いられる記憶媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置の製造工程においては、基板である半導体ウエハ（以下「ウエハ」と言う）に対してその表面を酸化するプロセスが行われる場合がある。特許文献 1 及び特許文献 2 にはこのような酸化を行う技術について記載されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2007 - 251071

【特許文献 2】特開 2013 - 197421

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで前記酸化が行われるプロセスとしては、例えば ALD (Atomic Layer Deposition) が知られており、この ALD を用いてウエハの表面にシリコン酸化物 (SiO_2) などの薄膜を形成する処理が行われる場合がある。このような ALD を行う成膜装置では、その内部が真空雰囲気とされる処理容器（真空容器）内にウエハの載置部が設けられる。そして載置されたウエハに対してシリコンの原料を含む原料ガスの供給と、ウエハに吸着された原料の酸化と、が交互に繰り返し複数回行われる。

40

【0005】

前記原料の酸化は、ウエハに酸素やオゾンなどの酸化ガスを供給したり、水素及び酸素をウエハに供給して酸素ラジカルを発生させたり、真空容器内に酸素によるプラズマを形成することで行われていた。しかし、前記酸化ガスを供給する場合、当該酸化ガスを前記原料と化学反応させるためにウエハを比較的高い温度に加熱する必要がある。また、酸素ラジカルを発生させる場合は当該ラジカルを発生させるために、同様にウエハを比較的高い温度に加熱する必要がある。前記酸素プラズマを用いる場合は、室温であってもウエハ

50

に堆積した原料ガスの成分を酸化することができるが、イオンや電子からなるプラズマ活性種の直進性によって、ウエハのパターンの平面部と側面部とで膜質が異なってしまい、側面部の膜質が平面部の膜質に比べて劣る。そのような理由により、微細なパターンへの適応が困難である。

【0006】

そのために、従来は成膜装置にヒーターなどの加熱機構を設けている。しかしそのように加熱機構を設けることは装置の製造コストや運用コストが嵩むし、ウエハを真空容器に搬入後、当該ウエハが加熱されて所定の温度に達するまで前記原料の酸化を行えないため、処理時間の短縮化が図り難かった。ところで、前記特許文献1においては、上記の酸化が室温にて行える旨が記載されている。しかし、この引用文献1の手法では酸化を行う際の連鎖分解反応によって、処理容器内の処理空間に急激な圧力上昇が起きる。具体的には、反応前の圧力と比べると、処理空間の圧力は20～30倍に増加する。従って、実際に成膜装置へ適用することが困難であった。また、特許文献2には、減圧雰囲気酸素ガス、窒素ガス及び水素ガスを供給して混合することで反応種(原子状酸素)が発生するとしている。しかし、この原子状酸素を生成させるために、各ガスが供給される雰囲気の温度がヒーターにより400～1200とされることから、上記の問題を解決できるものではない。

10

【0007】

本発明はこのような事情の下になされたものであり、その目的は、基板への原料の吸着と、当該原料の酸化とからなるサイクルを繰り返し行って前記基板に酸化膜を成膜するにあたり、基板を加熱する加熱機構を用いずに前記酸化を十分に行い、良好な性質の酸化膜を得ると共に、処理空間の過剰な圧力上昇を防ぐことができる技術を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の成膜装置は、真空容器内に形成された真空雰囲気中で、テーブルに載置された基板の表面に酸化物の分子層を積層して薄膜を得る成膜装置において、

前記テーブル上にて周方向に配置される第1の領域及び第2の領域に対して当該テーブルを相対的に回転させ、前記基板を第1の領域と第2の領域とに交互に繰り返し位置させる回転機構と、

30

前記基板に原料を吸着させるために、前記原料を気体の状態で原料ガスとして前記第1の領域に供給する原料ガス供給部と、

前記第1の領域から隔離された処理空間を前記第2の領域に位置する基板の周囲に形成するために、当該テーブルに対して相対的に昇降する処理空間形成部材と、

前記処理空間に連鎖分解反応を起こす濃度以上の濃度のオゾンを含むオゾン雰囲気を形成するための雰囲気ガスを供給する雰囲気ガス供給部と、

前記オゾン雰囲気にエネルギーを供給してオゾンを強制的に分解させることにより酸素の活性種を発生させ、当該活性種により前記基板の表面に吸着されている原料を酸化して前記酸化物を得るためのエネルギー供給部と、

前記オゾンの分解による前記処理空間の圧力上昇を緩和するために、前記処理空間に接続されるように設けられ、不活性ガスが供給されるバッファ領域と、

40

前記雰囲気ガスが前記処理空間に供給されるときには当該処理空間に対して前記バッファ領域を区画し、前記オゾンの分解が起きるときには前記処理空間に対して前記バッファ領域を連通させる区画機構と、

を備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、処理空間に強制的な分解反応(連鎖的分解反応)を起こすことが可能なオゾン雰囲気を形成し、この分解反応により発生した酸素の活性種を用いて、基板に吸着された原料を酸化している。基板の表面には前記分解反応により極めて短い時間、比較

50

的大きなエネルギーが加わり、前記活性種と原料とが反応するので、基板をヒーターなどの加熱機構により加熱しなくても前記酸化が十分に行われ、良好な性質の酸化膜を得ることができる。そして、前記分解反応が起きるときには、処理空間は不活性ガスが供給されたバッファ領域に連通しているため、処理空間の過度な圧力上昇を抑えることができる。結果として、基板及び処理空間形成部材の破損や劣化を抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の第1の実施形態に係る成膜装置の縦断側面図である。

【図2】前記成膜装置の横断平面図である。

【図3】前記成膜装置に設けられる真空容器内の斜視図である。

10

【図4】前記成膜装置に設けられるカバーの縦断側面図である。

【図5】前記カバーの下方側斜視図である。

【図6】前記カバーによるウエハの酸化処理を示す工程図である。

【図7】前記カバーによるウエハの酸化処理を示す工程図である。

【図8】前記カバーによるウエハの酸化処理を示す工程図である。

【図9】前記カバーによるウエハの酸化処理を示す工程図である。

【図10】前記カバーによるウエハの酸化処理を示す工程図である。

【図11】前記成膜処理時におけるウエハの状態を示す模式図である。

【図12】前記成膜処理時におけるウエハの状態を示す模式図である。

【図13】前記成膜処理時におけるウエハの状態を示す模式図である。

20

【図14】前記成膜処理時におけるウエハの状態を示す模式図である。

【図15】前記成膜処理時におけるウエハの状態を示す模式図である。

【図16】前記成膜処理時におけるウエハの状態を示す模式図である。

【図17】前記成膜装置による成膜処理を示す工程図である。

【図18】前記成膜装置による成膜処理を示す工程図である。

【図19】前記成膜装置による成膜処理を示す工程図である。

【図20】前記成膜装置による成膜処理を示す工程図である。

【図21】前記成膜装置による成膜処理を示す工程図である。

【図22】前記成膜装置による成膜処理を示す工程図である。

【図23】前記成膜装置による成膜処理を示す工程図である。

30

【図24】前記成膜装置による成膜処理を示す工程図である。

【図25】前記成膜装置による成膜処理を示す工程図である。

【図26】前記成膜処理において1枚のウエハの処理工程を示すチャート図である。

【図27】本発明の第2の実施形態に係る成膜装置に設けられるフードの縦断側面図である。

【図28】前記フードによる処理を示す工程図である。

【図29】前記フードによる処理を示す工程図である。

【図30】本発明の第3の実施形態に係る成膜装置に設けられるフードの縦断側面図である。

【図31】前記フードによる処理を示す工程図である。

40

【図32】前記フードによる処理を示す工程図である。

【図33】評価試験の結果を示すグラフ図である。

【図34】評価試験の結果を示すグラフ図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

(第1の実施形態)

本発明の第1の実施形態に係る成膜装置1について、成膜装置1の縦断側面図、横断平面図である図1、図2を参照しながら説明する。この成膜装置1はALDにより、基板であるウエハWに酸化シリコン膜を形成する。成膜装置1は、ウエハWの処理中にその内部が排気され、真空雰囲気とされる真空容器11を備えており、真空容器11は概ね扁平な

50

円形に形成されている。真空容器 11 の内部は、当該真空容器 11 の外部から加熱及び冷却がなされない、即ち室温であり、後述の各反応は室温で進行する。ところで図 1 は、図 2 の状態から後述の回転テーブル 12 が若干回転したときにおける、当該図 2 中の A、A' 間に二点鎖線で示す箇所の断面を示している。図 3 は、真空容器 11 の内部を示す概略斜視図であり、この図 3 も適宜参照する。

【0012】

真空容器 11 内には、水平な円形の回転テーブル 12 が設けられており、回転機構 13 によりその周方向に回転する。この例では図 2、図 3 に矢印で示すように平面視時計回りに回転する。回転テーブル 12 の表面には、その周方向に 6 つの円形の凹部 14 が形成されており、各凹部 14 内にウエハ W が水平に載置される。図中 15 は、凹部 14 に形成された貫通孔である。また、回転テーブル 12 の表面には、各凹部 14 を囲むようにリング状の溝 16 が形成されている。

10

【0013】

真空容器 11 内の底面には、回転テーブル 12 の外側に排気口 17、18 が開口している。排気口 17、18 には夫々排気管 21 の一端が接続され、排気管 21 の他端は、各々排気量調整部 22 を介して排気機構 23 に接続されている。排気機構 23 は、例えば真空ポンプにより構成されている。排気量調整部 22 は例えばバルブを含み、排気口 17、18 からの排気流量を調整し、真空容器 11 内を所望の圧力の真空雰囲気にすることができる。

【0014】

図 2 中、24 は真空容器 11 の側壁に開口したウエハ W の搬送口であり、25 は、搬送口 24 を開閉するゲートバルブである。図 1 中、26 は真空容器の底部に設けられる昇降ピンであり、27 は昇降機構である。昇降機構 27 により、昇降ピン 28 は、搬送口 24 に臨むように位置する凹部 14 の貫通孔 15 を介して、回転テーブル 12 の表面にて突没することができる。それによって、図 2 に示すウエハ W の搬送機構 29 と凹部 14 との間で、ウエハ W の受け渡しを行うことができる。

20

【0015】

図 2 に示すように、回転テーブル 12 上には当該回転テーブル 12 の回転方向に、ガスシャワーヘッド 3A、パージガスノズル 4A、フード 5A、ガスシャワーヘッド 3B、パージガスノズル 4B、フード 5B がこの順に構成されている。上記の排気口 17 は、ガスシャワーヘッド 3A、パージガスノズル 4A から各々供給されるガスを排気できるように、真空容器 11 の周方向に見て、これらガスシャワーヘッド 3A とパージガスノズル 4A との間に開口している。前記排気口 18 は、ガスシャワーヘッド 3B、パージガスノズル 4B から供給されるガスを排気できるように、前記周方向に見て、これらガスシャワーヘッド 3B とパージガスノズル 4A との間に開口している。

30

【0016】

ガスシャワーヘッド 3A、3B は原料ガス供給部であり、互いに同様に構成されている。代表して、図 1 に示すガスシャワーヘッド 3A について説明すると、ガスシャワーヘッド 3A は、真空容器 11 内に設けられるシャワーヘッド本体 31 を備え、シャワーヘッド本体 31 の下面には多数のガス吐出口 32 が開口している。シャワーヘッド本体 31 はその内部に扁平な拡散空間 33 を備えており、拡散空間 33 を拡散したガスが、ガス吐出口 32 からシャワーヘッド本体 31 の下方に位置するウエハ W の表面全体に供給される。図中 34 は、拡散空間 33 から上方へ伸びるガス供給管であり、真空容器 11 の天板の上方へ引き出されて、アミノシランガス供給源 35 に接続されている。

40

【0017】

アミノシランガス供給源 35 は、後述の制御部 10 からの制御信号を受けて、気体の状態の成膜原料であるアミノシラン(アミノシランガス)を、ガス供給管 34 を介して拡散空間 33 に圧送する。前記アミノシランガスとしては、ウエハ W に吸着され、酸化されることにより酸化シリコン膜を形成できるものであればよく、この例では BTBAS(ピスターシャルブチルアミノシラン)ガスが供給される。回転テーブル 12 上におけるガスシ

50

ャワーヘッド3 A、3 Bのシャワーヘッド本体3 1の下方領域(第1の領域)を、アミノシラン吸着領域3 0 A、3 0 Bとする。

【0018】

パージガスノズル4 A、4 Bは互いに同様に構成されており、各々回転テーブル1 2の径方向に伸びている。図2に示すように、パージガスノズル4 A、4 Bにおいては、当該径方向に沿って複数のガス吐出口4 1が下方に開口している。パージガスノズル4 A、4 Bの上流側は、真空容器1 1の側壁の外側へ引き出されて、N₂ガス供給源4 2に各々接続されており、各N₂ガス供給源4 2は、後述の制御部1 0からの制御信号を受けて、N₂ガスをパージガスノズル4 A、4 Bに圧送する。このN₂ガスは、ウエハW表面の余剰のアミノシランをパージする役割を有する。回転テーブル1 2の回転方向に見て、ガスシャワーヘッド3 Aの回転方向下流側からパージガスノズル4 Aの下方に至る当該回転テーブル1 2上の領域を、前記パージが行われるパージ領域4 0 Aとする。また、前記回転方向に見て、ガスシャワーヘッド3 Bの回転方向下流側からパージガスノズル4 Bの下方に至る当該回転テーブル1 2上の領域を、前記パージが行われるパージ領域4 0 Bとする。

【0019】

続いて、フード5 A、5 Bについて説明する。フード5 A、5 Bは互いに同様に構成されており、ここでは代表して図1に示すフード5 Aについて説明する。フード5 Aは、平面視円形の本体部5 1と、流路形成部5 2とを備える。本体部5 1は真空容器1 1内に設けられており、流路形成部5 2は、本体部5 1から上方へ、真空容器1 1の天板を貫くように真空容器1 1の外側へ向かって伸びるように構成される。また真空容器1 1の外側には、区画機構を構成するフード昇降機構5 3が前記流路形成部5 2に接続されて設けられており、流路形成部5 2及び本体部5 1を昇降させる。また、真空容器1 1の外側にて前記流路形成部5 2を囲むようにベローズ5 2 Aが設けられている。ベローズ5 2 Aは、フード5 Aの昇降に応じて伸縮し、真空容器1 1内を真空雰囲気に保持できるように構成される。回転テーブル1 2上における本体部5 1が昇降する領域は、第2の領域を構成する。

【0020】

フード5 Aの縦断側面図、下方側斜視図である図4、図5も夫々参照しながら説明を続ける。なお図4、図5を含む図1以外の各図では、便宜上、フード昇降機構5 3の図示は省略している。本体部5 1の下方の中央部には、例えば扁平な円形の凹部が形成されており、当該凹部は、ウエハWに吸着されたアミノシランの酸化を行うための処理空間5 4を構成する。つまり、本体部5 1は処理空間形成部材である。本体部5 1には、この処理空間5 4の中心部にその一端が開口するように、ガス供給路5 5が設けられている。ガス供給路5 5の他端は流路形成部5 2を上方へと伸び、真空容器1 1の外部に設けられるガス供給管5 6の下流端に接続されている。ガス供給管5 6の上流端は分岐し、バルブV 1、V 2を介して、O₃(オゾン)ガス供給源5 7、エネルギー供給部であるNO(一酸化窒素)ガス供給源5 8に夫々接続されている。

【0021】

本体部5 1の下方において処理空間5 4の外側には、例えば複数の開口部6 1が、当該本体部5 1の周方向に沿って、互いに間隔をおいて開口している。各開口部6 1は、本体部5 1において処理空間5 4の上方に設けられるバッファ領域6 2に接続されており、バッファ領域6 2は、前記ガス供給路5 5を囲む扁平なリング状に形成されている。このバッファ領域6 2にはガス供給路6 3の一端が開口しており、ガス供給路6 3の他端は流路形成部5 2を上方へと伸び、真空容器1 1の外部に設けられるガス供給管6 4の下流端に接続されている。ガス供給管6 4の上流端は、バルブV 3を介してAr(アルゴン)ガス供給源5 9に接続されている。Arガス供給源5 9、O₃ガス供給源5 7及びNO(一酸化窒素)ガス供給源5 8は、後述の制御部1 0からの制御信号に従って、各ガスをガス供給管の下流側に向けて圧送できるように構成される。

【0022】

また、バッファ領域6 2には排気路6 5の一端が開口している。排気路6 5の他端は流

10

20

30

40

50

路形成部 5 2 を上方へと伸び、真空容器 1 1 の外部に設けられる排気管 6 6 の上流端に接続されている。排気管 6 6 の下流端は、排気量調整部 2 2 と同様に構成された排気量調整部 6 7 を介して、既述の排気機構 2 3 に接続されており、当該排気量調整部 6 7 によってバッファ領域 6 2 の排気量が調整される。ところで、図 1 に示すようにガス供給管 5 6、6 4 及び排気管 6 6 は、ベローズ 5 0 を介して夫々流路形成部 5 2 に接続されており、フード 5 A の昇降が妨げられないように構成されている。図 1 以外の図では、ベローズ 5 0 の図示は省略している。

【 0 0 2 3 】

本体部 5 1 には下方側に突出する円環状の突起 6 8 が設けられており、突起 6 8 は、既述の開口部 6 1 及び処理空間 5 4 を囲むように設けられている。本体部 5 1 が下降したとき、この突起 6 8 は回転テーブル 1 2 の溝 1 6 に係合し、処理空間 5 4 を気密に保つことができる。図中、本体部 5 1 における突起 6 8 の内側の底面を 6 9 として示している。また、説明の便宜上、真空容器 1 1 内において処理空間 5 4 の外側を、既述のアミノシランの吸着を行うための吸着空間 6 0 として記載する場合がある。

10

【 0 0 2 4 】

ところで、雰囲気ガス供給部である O_3 ガス供給源 5 7 についてさらに述べておくと、 O_3 ガス供給源 5 7 は、例えば対酸素比率 8 ~ 100 vol. % の O_3 ガスを、処理空間 5 4 に供給することができるように構成される。詳しくは後述するように、この実施形態ではウエハ W が搬入された処理空間 5 4 をオゾン雰囲気とした状態で NO ガスを供給することにより、オゾンを分解させる。この分解は、NO によりオゾンが分解されて酸素のラジカルなどの活性種を発生させ、その活性種が周囲のオゾンを分解させてさらに酸素の活性種を生じさせるように、強制的に起こる連鎖分解反応である。つまり、NO ガスが処理空間 5 4 に供給されるときには、当該処理空間 5 4 の圧力において、前記連鎖分解反応がおきる濃度以上の濃度の O_3 が処理空間 5 4 に存在していることが必要であり、そのような雰囲気ガスを処理空間 5 4 に形成できるように、 O_3 ガス供給源 5 7 から O_3 ガスが供給される。

20

【 0 0 2 5 】

成膜装置 1 は制御部 1 0 を備えており、この制御部 1 0 は例えば図示しない CPU と記憶部とを備えたコンピュータからなる。この制御部 1 0 は、成膜装置 1 の各部に制御信号を送信し、各バルブ V の開閉や排気量調整部 2 2、6 7 による排気流量の調整、各ガス供給源からガス供給管へのガスの供給、昇降機構 2 7 による昇降ピン 2 6 の昇降、回転駆動機構 1 3 による回転テーブル 1 2 の回転、及びフード昇降機構 5 3 によるフード 5 A、5 B の昇降などの各動作を制御する。そして、このような制御信号を出力するために、ステップ (命令) 群が組まれたプログラムが、前記記憶部に記憶されている。このプログラムは、例えばハードディスク、コンパクトディスク、マグネットオプティカルディスク、メモリーカード等の記憶媒体に格納され、そこからコンピュータにインストールされる。

30

【 0 0 2 6 】

この成膜装置 1 による処理の概略を述べると、回転テーブル 1 2 が回転することにより、アミノシラン吸着領域 3 0 A、パージ領域 4 0 A、フード 5 A により処理空間 5 4 が形成される領域、アミノシラン吸着領域 3 0 B、パージ領域 4 0 B、フード 5 B により処理空間 5 4 が形成される領域を順次、ウエハ W が繰り返し移動する。既述のウエハ W へのアミノシランの吸着、ウエハ W 表面の余剰のアミノシランのパージ、ウエハ W に吸着されたアミノシランの酸化 (酸化シリコン層の形成) を一つのサイクルとすると、上記のようにウエハ W が各領域を移動することで、このサイクルが繰り返し、複数回行われる。それによって、ウエハ W に酸化シリコン層が積層され、酸化シリコン膜が形成される。

40

【 0 0 2 7 】

フード 5 A、5 B は互いに同様に、上記のアミノシランの酸化を行う。図 6 ~ 図 1 0 を参照しながら、フード 5 A によるアミノシランの酸化のプロセスについて説明する。これらの図では、フード 5 A の処理空間 5 4 及びバッファ領域 6 2 におけるガスの流れを矢印で示す。また、ガス供給管及び排気管において、ガスが流れている場合には、ガスが流れ

50

ていない場合よりも太く示すと共に、必要に応じてバルブの近傍に開閉状態を示すために開または閉の文字を付す。フード5AによるウエハWの処理時には、排気口17、18からの排気により、真空容器11内の吸着空間60は、例えば1 Torr (0.13×10^3 Pa) ~ 10 Torr (1.3×10^3 Pa)とされる。これは、アミノシランガスからパーティクルが発生せず上記の吸着を行うための圧力であり、この処理例では3 Torr (0.39×10^3 Pa)にされるものとする。

【0028】

回転テーブル12の回転により、パージ領域40Aから移動したウエハWがフード5Aの本体部51の下方に位置すると、回転テーブル12の回転が停止する。このときフード5Aの各バルブV1~V3は閉鎖され、且つ排気量調整部67によるバッファ領域62の排気が停止されている。前記回転テーブル12の回転停止後、当該本体部51が下降し、突起68が回転テーブル12の溝16に進入して、当該溝16に係合する。それによって、本体部51の処理空間54が、吸着空間60から隔離された気密な空間となる。さらに本体部51が下降して、当該本体部51の底面69が回転テーブル12の表面に密着し、処理空間54がバッファ領域62から区画された状態となる(ステップS1、図6)。

10

【0029】

然る後、バルブV1が開かれ、ガス供給路55及び処理空間54に O_3 ガスが供給されて、当該ガス供給路55及び処理空間54の O_3 の濃度が上昇する。この O_3 ガスの供給に並行してバルブV3が開かれ、バッファ領域62にArガスが供給されると共に、排気量調整部67によるバッファ領域62が排気される(ステップS2、図7)。ガス供給路55及び処理空間54の圧力が例えば50 Torrになると、バルブV1が閉じられて、当該ガス供給路55及び処理空間54に O_3 ガスが封入される。このときのガス供給路55及び処理空間54のオゾンの濃度は、後のステップで流路形成部52に処理空間54にNOガスが供給されるときに、既述の連鎖分解反応が発生する限界以上の濃度とされる。また、バッファ領域62の圧力についても、例えば前記処理空間54と同じ50 Torr (6.5×10^3 Pa)とされる。

20

【0030】

然る後、本体部51が若干上昇し、本体部51の底面69が回転テーブル12の表面から浮き上がることで隙間が形成され、この隙間を介して処理空間54とバッファ領域62とが連通する(ステップS3、図8)。このとき突起68は、テーブル12の溝16の底面から浮き上がるが、当該溝16内に収まっており、処理空間54は引き続き吸着空間60から隔離され、気密に保たれる。このように処理空間54とバッファ領域62とを連通させても、バッファ領域62と処理空間54とが互いに同じ圧力であるため、バッファ領域62のArガスの処理空間54への流入、及び処理空間54の O_3 ガスのバッファ領域62への流入が共に抑えられる。つまり、前記隙間が形成されても、 O_3 ガスは処理空間54に封じ込められたままの状態とされ、ガス供給路55及び処理空間54の O_3 ガスの濃度は、上記の連鎖分解反応が発生する限界以上の濃度に保たれる。

30

【0031】

然る後、バルブV2が開かれてNOガスがガス供給路55に供給され、当該ガス供給路55の O_3 と接触し、 O_3 が着火され、既述のように O_3 の強制的な分解反応(燃烧反応)が起こる。ガス供給路55から処理空間54内へと、ごく僅かな時間内に分解が連鎖的に進み、発生した酸素の活性種がウエハW表面に吸着したアミノシランの分子層と反応して、当該アミノシランを酸化する。それによって、酸化シリコンの分子層が形成される。ところで、このオゾンの強制的な連鎖分解は瞬時に進行するため、処理空間54内に急激に活性種の量が増大する。即ち、処理空間54内でガスの急激な膨張が起きることになる。しかし、上記のように処理空間54とバッファ領域62とが連通しているため、そのように膨張したガスはバッファ領域62へと流れ、処理空間54の圧力が過剰になることが防がれる(ステップS4、図9)。

40

【0032】

前記活性種は不安定であるため、発生から例えば数ミリ秒経過すると酸素に変化し、ア

50

ミノシランの酸化が終了する。バルブV 2、V 3が閉じられ、バッファ領域6 2、処理空間5 4、ガス供給路5 5が排気され、残留する酸素が除去される(ステップS 5、図1 0)。然る後、排気量調整部6 7による排気が停止し、本体部5 1が上昇する。本体部5 1の突起6 8が回転テーブル1 2の溝1 6から外れ、それによって突起6 8と溝1 6との係合が解除されて、処理空間5 4が吸着空間6 0に開放される。そして本体部5 1は、図4に示す位置で静止する(ステップS 6)。然る後、回転テーブル1 2が回転し、ウエハWはガスシャワーヘッド3 Bの下方のアミノシラン吸着領域3 0 Bへ向けて移動する。

【0033】

ここで、上記のようにウエハWへのアミノシランの吸着、パージ、前記アミノシランの酸化を1サイクルとしたときの、2回目以降のサイクルにおけるウエハWの表面状態の変化について、図1 1～図1 6の模式図を参照しながら説明する。図1 1は、あるサイクルが開始される直前の状態を示し、図1 2は、ウエハW表面にアミノシラン(B T B A S)の分子7 2が吸着した状態を示している。各図中の7 1は、既にウエハWに形成された酸化シリコン層を構成する分子である。図1 3は、既述の図7のステップS 2で説明したように、処理空間5 4及びガス供給路5 5にオゾンガスが供給された状態を示し、オゾンの分子を7 3で示している。

10

【0034】

図1 4は、その後のステップS 4において、NOガスがガス供給路5 5に供給された瞬間を示している。上記のようにNOとオゾンとが化学反応を起こし、オゾンにエネルギーが与えられ、オゾンが強制的に分解されて酸素の活性種7 4を生じる。そして活性種7 4によりオゾンが強制的に分解され、生じた活性種7 4によりさらにオゾンが分解される。既述のように、この一連の連鎖分解反応は瞬間的に進行して、活性種7 4が発生する(図1 5)。

20

【0035】

そして、このオゾンの連鎖分解反応が起きる処理空間5 4に曝されているアミノシランの分子7 2には、当該連鎖分解反応で放出された熱及び光のエネルギーが加わり、当該分子7 2のエネルギーが瞬間的に上昇して、当該分子7 2の温度が上昇する。そして、このように温度が上昇して活性化されたアミノシランの分子7 2の周囲には、当該分子7 2と反応可能な活性種7 4が存在するので、これら分子7 2と酸素の活性種7 4との反応が起きる。つまりアミノシラン分子7 2が酸化されて、酸化シリコンの分子7 1が生じる(図1 6)。

30

【0036】

このようにオゾンの連鎖分解反応により発生するエネルギーをアミノシランの分子7 2が受けることになるので、背景技術で説明したようなヒーターによるウエハWの加熱を行わなくても、当該アミノシランの酸化を行うことができる。図1 1～図1 6では、2回目以降のサイクルで、アミノシランの分子7 2が酸化される様子を示しているが、1回目のサイクルでも同様に、オゾンの分解によるエネルギーがアミノシランの分子7 2に加わり、当該分子7 2が酸化される。

【0037】

続いて、成膜装置1の全体の動作について図1 7～図2 5を参照しながら説明する。この動作を説明するにあたり、説明の複雑化を防ぐために、回転テーブル1 2に載置されたウエハWについて、時計回りに順番にW 1～W 6の符号を付して示す。また、ウエハW 1～W 6のうち、代表してウエハW 1についての位置、当該位置で受ける処理、処理の順番及び回転テーブル1 2の回転状況をまとめて表したチャートを図2 6に示す。

40

【0038】

図1 7は処理開始前の状態を示している。この状態では、回転テーブル1 2は静止しており、ウエハW 1、W 4が、夫々ガスシャワーヘッド3 A、3 Bの下方のアミノシラン吸着領域3 0 A、3 0 Bに位置し、ウエハW 3、W 6が、夫々フード5 A、5 Bの下方に位置している。この状態から、排気口1 7、1 8による排気が行われると共に、パージガスノズル4 A、4 BからN₂ガスが供給され、真空容器1 1内が、既述のように例えば3 T

50

orrとされる。パージガスノズル4Aから供給される N_2 ガスは、パージ領域40Aを通過し、当該パージ領域40Aに近い排気口17から排気される。パージガスノズル4Bから供給される N_2 ガスは、パージ領域40Bを通過し、当該パージ領域40Bに近い排気口18から排気される。

【0039】

そして、ガスシャワーヘッド3A、3Bからアミノシラン吸着領域30A、30Bに夫々アミノシランガスが供給され、ウエハW1、W4の表面にアミノシランが吸着される(図18、図26中、ステップS11)。ガスシャワーヘッド3A、3BからウエハW1、W4に夫々供給された余剰のアミノシランガスは、ガスシャワーヘッド3A、3Bの近傍の排気口17、18から夫々排気される。

10

【0040】

アミノシラン吸着領域30A、30Bへのアミノシランガスの供給が停止し、回転テーブル12が回転する。ウエハW1、W4はパージ領域40A、40Bへ夫々移動し、その表面の余剰のアミノシランがパージされる(図19、図26中、ステップS12)。回転テーブル12の回転が続けられ、ウエハW6、W3が、アミノシラン吸着領域30A、30Bに夫々位置すると、当該回転が停止し、アミノシラン吸着領域30A、30Bにアミノシランガスが供給され、これらのウエハW3、W6に夫々アミノシランが吸着される(図20)。そして、アミノシラン吸着領域30A、30Bへの各アミノシランガスの供給停止後、回転テーブル12が回転し、ウエハW6、W3が夫々パージ領域40A、40Bに移動して、ウエハW3、W6から余剰のアミノシランがパージされる。然る後、ウエハW1、W4がフード5A、5Bの下方に夫々位置すると共に、ウエハW5、W2がアミノシラン吸着領域30A、30Bに夫々位置すると、回転テーブル12の回転が停止する。

20

【0041】

アミノシラン吸着領域30A、30Bに夫々アミノシランガスが供給され、ウエハW5、W2にアミノシランが吸着される。このアミノシランガスの供給に並行して、フード5A、5Bの下降、各フード5A、5Bの処理空間54への O_3 ガスの供給及びバッファ領域62へのArガスの供給、前記処理空間54とバッファ領域62との連通、処理空間54へのNOガスの供給が順次行われる(図21、図26中、ステップS13)。つまり、図6～図9で説明したステップS1～S4が行われ、連鎖分解反応によりウエハW1、W4に吸着されたアミノシランから酸化シリコン層が形成される。

30

【0042】

然る後、処理空間54及びバッファ領域62の排気、フード5A、5Bの上昇が行われる。つまり、図10に示したステップS5と既述のステップS6(不図示)が行われる。この一連のステップS1～S6が行われる間に、アミノシラン吸着領域30A、30Bにおける各アミノシランガスの供給は停止し、前記フード5A、5Bの上昇後、つまりステップS6終了後に回転テーブル12が回転する(図26中、ステップS14)。この時点において、ウエハW1、W4については既述のサイクルの1回目が終了していることになる。

【0043】

その後、ウエハW5、W2がパージ領域40A、40Bに夫々移動して、余剰のアミノシランがパージされる。そして、ウエハW6、W3がフード5A、5Bの下方に夫々位置すると共に、ウエハW4、W1がアミノシラン吸着領域30A、30Bに夫々位置すると、回転テーブル12の回転が停止する。然る後、既述のステップS1～S6が行われ、ウエハW3、W6に吸着されたアミノシランが酸化される。この酸化処理に並行して、アミノシラン吸着領域30A、30Bにおいてアミノシランガスの供給、当該ガスの供給停止が順に行われ、ウエハW1、W4について、既に成膜された酸化シリコン層上にアミノシランが吸着される(図22、図26中、ステップS15)。つまり、ウエハW1、W4には既述のサイクルの2回目開始され、ウエハW3、W6については1回目のサイクルが終了することになる。

40

【0044】

50

然る後、回転テーブル12が回転し、ウエハW4、W1がパージ領域40A、40Bへ夫々移動し、余剰のアミノシランがパージされる(図26中、ステップS16)。そして、ウエハW5、W2がフード5A、5Bの下方に夫々位置すると共に、ウエハW3、W6がアミノシラン吸着領域30A、30Bに夫々位置すると、回転テーブル12の回転が停止する。そして、ウエハW2、W5についてはステップS1~S6に従って、吸着されたアミノシランの酸化が行われる。このステップS1~S6の実施中に、アミノシラン吸着領域30A、30Bにおけるアミノシランガスの供給、当該ガスの供給停止が順次行われ、ウエハW3、W6にアミノシランが吸着される(図23)。つまり、ウエハW3、W6については既述のサイクルの2回目開始され、ウエハW2、W5については1回目のサイクルが終了する。

10

【0045】

然る後、回転テーブル12が回転し、ウエハW3、W6がパージ領域40A、40Bへ夫々移動し、余剰のアミノシランがパージされる。そして、ウエハW4、W1がフード5A、5Bの下方に夫々位置すると共に、ウエハW2、W5がアミノシラン吸着領域30A、30Bに夫々位置すると、回転テーブル12の回転が停止する。そして、既述のように、各フード5A、5Bの処理空間54へのO₃ガスの供給及びバッファ領域62へのArガスの供給、処理空間54とバッファ領域62との連通、NOガスの供給が順次行われ(図26中、ステップS17)、続いて、処理空間54及びバッファ領域62の排気、フード5A、5Bの上昇が行われる(図26中、ステップS18)。つまり、既述のステップS1~S6が行われ、ウエハW1、W4には酸化シリコン層が積層される。このステップS1~S6の実施中に、アミノシラン吸着領域30A、30Bにおけるアミノシランガスの供給、当該ガスの供給停止が順に行われ、ウエハW2、W5にアミノシランが吸着される(図24)。前記フード5A、5Bの上昇後に回転テーブル12が回転する。つまり、ウエハW2、W5について、既述のサイクルの2回目開始され、ウエハW1、W4については2回目のサイクルが終了したことになる。

20

【0046】

その後、回転テーブル12が回転し、ウエハW2、W5がパージ領域40B、40Aへ夫々移動し、余剰のアミノシランがパージされる。そして、ウエハW3、W6が各々フード5A、5Bの下方に夫々位置すると共に、ウエハW1、W4がアミノシラン吸着領域30A、30Bに夫々位置すると、回転テーブル12の回転が停止する。そして、ウエハW3、W6にはステップS1~S6の酸化処理が行われる。その一方で、ウエハW1、W4には、アミノシランが吸着される(図25)。従って、ウエハW1、W4には既述のサイクルの3回目開始され、ウエハW3、W6については2回目のサイクルが終了したことになる。

30

【0047】

これ以降のウエハWの処理の詳細については省略するが、ウエハW1~W6は、引き続き回転テーブル12の回転によって、アミノシラン吸着領域30Aまたは30B、パージ領域40Aまたは40B、フード5Aまたは5Bの下方を順番に移動し、処理を受ける。その際には、ウエハW1~W6のうち2枚にアミノシランの吸着が行われることに並行して、ウエハW1~W6のうち他の2枚に酸化処理が行われる。そして、各ウエハWについて所定の回数のサイクルが終了し、所望の膜厚の酸化シリコン膜が形成されると、ウエハW1~W6は成膜装置1から搬出される。

40

【0048】

この成膜装置1によれば、既述のようにフード5A、5Bと回転テーブル12とにより構成される処理空間54に比較的高い濃度のオゾン雰囲気を形成し、室温にてこのオゾンをNOガスにより連鎖分解させ、この連鎖分解により生じた活性種によりウエハW表面のアミノシランを酸化させて酸化膜を形成する。後述する評価試験で示すように、このように形成した酸化膜は、ウエハWを加熱して形成した酸化膜と同様の膜質を有している。従って、この成膜装置1には、酸化を行うためにウエハWを加熱するためのヒーターなどを設ける必要が無いので、当該成膜装置1の製造コスト及び運用コストの削減を図ることが

50

できる。また、前記ヒーターによりウエハWが所定の温度になることを待たずに、アミノシランの酸化を行うことができる。従って、成膜処理に要する時間を短縮し、スループットの向上を図ることができる。さらに、比較的小さい容積を有する処理空間54にO₃ガスを封入し、前記連鎖分解反応を行うときには、この処理空間54を不活性ガスが供給されたバッファ領域62に連通させているので、連鎖分解反応が起きる領域が処理空間54に限定される。つまり、処理空間54で急激に膨張したガスをバッファ領域62へと逃がし、処理空間54の圧力上昇を緩和させることができる。従って、前記圧力上昇によるウエハWの破損や劣化を抑えることができる。また、処理空間54を形成するフード5A、5Bについても、ウエハWと同様に破損や劣化を抑えることができる。言い換えれば、フード5A、5Bの耐圧性を高くする必要が無いので、その構成を簡素にすることができ、製造コストの上昇を抑えることができる。また、成膜装置1においては、2枚のウエハWにアミノシランの吸着が行われることに並行して、他の2枚のウエハWに酸化処理が行われる。このように互いに異なる処理が並行して行われるため、装置の生産性を高くすることができる利点がある。

10

【0049】

また、アミノシランガスをウエハWに供給するときは、処理空間54はバッファ領域62から区画されている。つまり処理空間54の容積が小さく抑えられているので、当該処理空間54に供給されるアミノシランガスの濃度の低下を抑えることができる。言い換えれば、ウエハWへアミノシランを吸着させるにあたり、アミノシランガスの濃度を高くする必要がないため、装置の運用コストの上昇を抑えることができる。

20

【0050】

上記の成膜装置1において、処理空間54に開口するガス供給路55は、回転テーブル12に載置されるウエハW表面に対向して設けられる。既述のようにオゾンの分解反応は瞬間的に進行するが、このようにガス供給路55が開口していることで、その僅かな時間内に当該分解反応は処理空間54を上方から下方へ向かって伝搬する。このように反応が伝搬することで、ウエハWは下方へ向かう力を受けて回転テーブル12に押し付けられ、当該回転テーブル12に固定された状態で既述の酸化が行われる。つまり、オゾンの連鎖分解反応による処理空間54の圧力変化によって、ウエハWが回転テーブル12の凹部14から離脱してしまうことを防ぐことができる。

【0051】

また、前記ガス供給路55は、処理空間54の中心部に開口しているため、処理空間54の周方向において、連鎖分解反応により均一性高く圧力上昇が起きる。即ち、特定の箇所偏って大きな圧力が加わることが抑えられるので、フード5A、5Bの破損がより確実に抑えられる。処理空間54の形状は、そのように局所的に圧力が高くなることが防がれるように構成されればよく、既述の例に限られない。例えば上方へ向かって突出する凸レンズ状に処理空間54を構成してもよい。

30

【0052】

上記の処理例では図8のステップS3でフード5A、5Bを上昇させるときに、処理空間54とバッファ領域62とを同じ圧力にし、処理空間54とバッファ領域62との間でガス流が形成されることを抑え、ステップS4におけるNOガスの供給時に処理空間54のO₃ガスの濃度が、より確実に連鎖分解反応が発生する濃度に保たれるようにしている。ただし、このNOガス供給時に処理空間54のオゾン濃度が連鎖分解反応を発生させることができる濃度に保たれれば、処理空間54とバッファ領域62との間でガス流が発生してもよい。つまり、ステップS3のフード5A、5Bの上昇時に、処理空間54とバッファ領域62との圧力が異なってもよい。

40

【0053】

上記の処理例では、前記連鎖分解反応が起きる雰囲気形成のために、ステップS2、S3で処理空間54及びガス供給路55の圧力を50 Torrにしているが、このような圧力に設定することに限られず、連鎖分解反応を起こすことが可能であれば、それよりも低い圧力、例えば20 Torr~30 Torrの圧力であってもよい。このステップS

50

2、S3における処理空間54の圧力が高いほど、連鎖分解反応を起こすために必要な処理空間54及びガス供給路55のオゾンの濃度は低くなる。しかし、前記ステップS2、S3における処理空間54及びガス供給路55の圧力が高いほど、連鎖分解反応時の処理空間54、ガス供給路55及びバッファ領域62の圧力が高くなる。連鎖分解反応時においても、処理空間54、ガス供給路55及びバッファ領域62が大気圧よりも低い雰囲気、即ち真空雰囲気に維持され、フード5A、5B及びウエハWが破損しないように、ステップS2、S3における処理空間54の圧力が設定される。

【0054】

ところで、上記の成膜装置1において、真空容器11内の天井とフード5A、5Bの本体部51の上部との間にバネを設けてもよい。バネは、前記本体部51を回転テーブル12へ付勢し、フード昇降機構53は、このバネの付勢力に抗して、フード5A、5Bを上昇させて、回転テーブル12が回転できるように構成される。そして既述のステップS1～S3では、バネにより本体部51が回転テーブル12に付勢され、回転テーブル12に密着して、吸着空間60から処理空間54が区画される。そして、ステップS4において連鎖分解反応が起きて処理空間54の圧力が上昇すると、その圧力上昇により、前記バネの付勢力に抗してフード5A、5Bが、図9で示したバッファ領域62と処理空間54とが連通する高さに上昇する。このような構成であっても、連鎖分解反応時に処理空間54のガスがバッファ領域62へと拡散することができるので、処理空間54の圧力上昇を緩和させることができる。その後のステップS5の排気時には、図10で示した処理空間54とバッファ領域62とが連通する高さに前記本体部51が位置し、排気終了後のステップS6では回転テーブル12が回転できるように、図4で示した位置に本体部51が位置するように、フード昇降機構53により本体部51が移動される。

【0055】

上記の成膜装置1では、フード5A、5Bを回転テーブル12に対して昇降させることで、処理空間54とバッファ領域62とが連通した状態と、互いに区画された状態とを切り替えているが、回転テーブル12をフード5A、5Bに対して昇降させる昇降機構を設けることで、これら各状態の切り替えを行うようにしてもよい。また、回転テーブル12を回転させず、代わりにガスシャワーヘッド3A、3B、パージガスノズル4A、4B及びフード5A、5Bをテーブル12に対して回転させる回転機構を設けることで、ウエハWを、アミノシラン吸着領域30A、30B、パージ領域40A、40B、フード5A、5Bの下方の間で移動させ、既述の各処理が行われるようにしてもよい。また処理空間54を区画するための突起68については回転テーブル12に設け、溝16についてはフード5A、5Bに設けることで、処理空間54の区画を行うようにしてもよい。

【0056】

上記のステップS3、S4、即ち処理空間54とバッファ領域62とが連通するとき及び連鎖分解反応が起きるときには、バッファ領域62へのArガス供給及びバッファ領域62からの排気が行われず、バッファ領域62にArガスが封入された状態となってもよい。また、バッファ領域62に供給されるガスは不活性ガスであればよく、N₂ガスなどであってもよい。また、NOガスの供給路O3ガスの供給路は、上記の例のように共通化することには限られず、個別に設けてもよい。

【0057】

(第2の実施形態)

続いて第2の実施形態に係る成膜装置について説明する。この成膜装置は、フード5A、5Bの代わりに、図27に示すフード8を備える。このフード8について、フード5A、5Bとの差異点を中心に説明する。このフード8の本体部51には突起68、開口部61及びバッファ領域62が設けられていない。なお、前記突起68が設けられないため、回転テーブル12においては、突起68に係合する溝16が設けられていない。

【0058】

また、フード8に設けられる排気路65の一端は、処理空間54に開口しており、排気路65の他端は、流路形成部52を上方に伸び、真空容器11の外側に設けられる排気管

10

20

30

40

50

81の一端に接続されている。排気管81の他端は、バッファタンク82内のバッファ領域83に開口している。つまり、排気管81を介して処理空間54とバッファ領域83とが連結されている。排気管81には、区画機構を構成するバルブV4が介設されている。また、Arガス供給源57に接続されるガス供給管56の下流端が、前記バッファ領域83に開口している。さらにバッファ領域83には、排気管66の上流端が開口している。図示は省略しているが、このフード8は、フード5A、5Bと同様にフード昇降機構53に接続され、昇降することができる。

【0059】

このフード8の作用について、フード5Aの作用との違いを中心に説明すると、本体部51が下降し、本体部51の底面69が回転テーブル12に密着して、処理空間54が吸着空間60から気密に区画された状態で、フード5Aと同様に処理空間54にO₃ガスが供給されると共に、排気量調整部67によりバッファ領域83が排気される。このときバルブV4は閉鎖され、処理空間54とバッファ領域83とは区画されている。図27は、そのように処理空間54とバッファ領域83とが区画された状態を示している。

【0060】

バッファ領域83及び処理空間54の圧力が、例えば共に50 Torrとなると、処理空間54へのO₃ガスの供給が停止すると共に、バルブV4が開かれ、処理空間54とバッファ領域83とが連通する。処理空間54の圧力がバッファ領域83の圧力と等しいため、第1の実施形態と同様に、バッファ領域83と処理空間54との間でガス流が形成されることが抑えられ、処理空間54のO₃の濃度が、連鎖分解反応を起こすことができる濃度に維持される(図28)。然る後、第1の実施形態のステップS4と同様に、ガス供給路55及び処理空間54にNOガスが供給されて、O₃の連鎖分解反応が起こる(図29)。上記のように処理空間54とバッファ領域83とが連通しているため、処理空間54の反応生成物は、バッファ領域83へと拡散することができるので、処理空間54の圧力上昇が緩和される。

【0061】

その後、バルブV3が閉じられ、バッファ領域83へのArガス供給が停止し、処理空間54、ガス供給路55、排気路65、排気管81、バッファ領域83が排気され、これら各部に残留する反応生成物(酸素)が除去される。然る後、排気量調整部67によりこれら各部の排気が停止し、回転テーブル12が回転できるようにフード8が上昇する。このようなフード8が設けられた第2の実施形態の成膜装置についても各反応が室温で行われ、さらに既述のように処理空間54の圧力上昇を緩和することができるので、第1の実施形態の成膜装置1と同様の効果が得られる。

【0062】

(第3の実施形態)

続いて第3の実施形態の成膜装置について説明する。この成膜装置は、フード8と略同様に構成されたフード9を備えていることを除いて、既述の各成膜装置と同様に構成される。フード9について、図30を参照しながらフード8との差異点を中心に説明する。このフード9は、バッファタンク82に接続されておらず、第2の実施形態でバッファタンク82に接続されていた排気管81の下流端は、バルブV4、排気量調整部67をこの順に介して排気機構23に接続されている。そして、Arガスの供給管56の下流端が、排気管81におけるバルブV4と、排気量調整部67との間に接続されている。

【0063】

このフード9の作用について、フード8の作用との違いを中心に説明すると、本体部51が下降し、その底面69が回転テーブル12に密着して、処理空間54が吸着空間60から気密に区画された状態で、フード8と同様に処理空間54にO₃ガスが供給される。その一方で、Arガス供給源57から排気管81にArガスが供給されると共に、排気量調整部67による排気が行われる(図30)。このときバルブV4は閉鎖され、処理空間54は、排気管81のバルブV4の下流側に対して区画されている。

【 0 0 6 4 】

処理空間 5 4 の圧力が例えば 5 0 T o r r となり、排気管 8 1 のバルブ V 4 の下流側の圧力も例えば 5 0 T o r r となると、処理空間 5 4 への O_3 ガスの供給が停止すると共に、バルブ V 4 が開かれる。それによって、処理空間 5 4 と排気管 8 1 のバルブ V 4 の下流側とが連通する。処理空間 5 4 の圧力が排気管 8 1 のバルブ V 4 の下流側の圧力と等しいため、他の実施形態と同じく、処理空間 5 4 に O_3 が封入され、 O_3 の濃度が、連鎖分解反応を起こすことができる濃度に維持される（図 3 1）。然る後、ガス供給路 5 5 及び処理空間 5 4 に NO ガスが供給されて O_3 の連鎖分解反応が起こる（図 3 2）。上記のように処理空間 5 4 と処理空間 5 4 の反応生成物は、排気管 8 1 へ拡散することができるので、処理空間 5 4 の圧力上昇が緩和される。つまり、この例では、排気管 8 1 のバルブ V 4 の下流側が、第 1 及び第 2 の実施形態におけるバッファ領域の役割を兼ねている。

10

【 0 0 6 5 】

その後、バルブ V 3 が閉じられ、排気管 8 1 への Ar ガス供給が停止し、処理空間 5 4、ガス供給路 5 5、排気路 6 5、排気管 8 1 が排気され、これら各部に残留する反応生成物（酸素）が除去される。然る後、排気量調整部 6 7 によりこれら各部の排気が停止し、回転テーブル 1 2 が回転できるようにフード 9 が上昇する。このようなフード 9 が設けられた第 3 の実施形態の成膜装置についても、第 1 及び第 2 の成膜装置と同様の効果が得られる。

【 0 0 6 6 】

既述の各実施形態では NO とオゾンとの化学反応により、オゾンにエネルギーを供給して既述の連鎖分解反応を開始させているが、この連鎖分解反応が開始されるようにエネルギーを供給することができれば、当該化学反応を起こすことには限られない。例えば、処理空間 5 4 にレーザー光線を照射できるように各フードまたは回転テーブル 1 2 にレーザー光線照射部を設ける。そして、当該レーザー光線の照射によりオゾンにエネルギーを与えて、前記連鎖分解反応を開始させてもよい。また、各フードまたは回転テーブル 1 2 に電極を設け、当該電極に電圧を印加し、放電を起こせるように構成する。この放電のエネルギーを与えることにより、前記連鎖分解反応が開始されるようにしてもよい。ただし、装置の構成を簡素にする観点と、前記放電用の電極を構成する金属がウエハ W に飛散することを防ぐ観点から、上記のような化学反応を起こすことで前記連鎖分解反応を起こすことが好ましい。エネルギーを与えるためのガスとしては、既述の連鎖分解反応が起これば NO ガスを用いることには限られない。

20

30

【 0 0 6 7 】

ところで、例えば上記の成膜装置 1 でアンモニアガス、メタンガス、ジボランガスなどをオゾンガスと共に処理空間 5 4 に供給しておき、そのような状態で NO ガスを処理空間 5 4 に供給してもよい。 O_3 が分解されるときにこれらのガスも分解されてアミノシランと化学反応し、これらのガスを構成する元素がドーブされた酸化シリコン膜を形成することができる。具体的には、アンモニア、メタンガス、ジボランガスを処理空間 5 4 に供給することで、夫々 N（窒素）、C（炭素）、B（ホウ素）がドーブされた酸化シリコン膜を形成することができる。各実施形態でこのようなドーブを行う場合は、処理空間 5 4 を気密に構成した後、NO ガスを処理空間 5 4 に供給するまでに、上記のドーブ用の各ガスを処理空間 5 4 に供給する。このドーブ用の各ガスの供給にあたっては、例えば各フードに設けられるガス供給路 5 5 を用いることができる。

40

【 0 0 6 8 】

上記の実施の形態に適用される原料ガスとしては、上述のように酸化シリコン膜を形成するものに限られない。例えば TMA [トリメチルアルミニウム]、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ト]、Ti (MPD) (THD) [チタニウムメチルペンタンジオナトビステトラメチルヘプタンジオナト]などを用いて、酸化アルミニウム、酸化ハフニウム、酸化ストロンチウム、酸化チタニウムなどを成膜するようにしてもよい。

【 0 0 6 9 】

50

評価試験

本発明に関連して行われた評価試験について説明する。評価試験1として、各実施形態で説明したように、室温で真空容器内の処理空間に各種のガスを供給して、既述のアミノシランの吸着、ウエハW表面のパージ、オゾンの連鎖分解反応によるアミノシランの酸化からなるサイクルを繰り返し行い、ウエハWに酸化シリコン膜を形成した。そして、この装置を用いて形成された酸化シリコン膜をウエットエッチングし、エッチングレートを測定した。この評価試験1においてはウエハWの一端側のエッチングレート、他端側のエッチングレートを夫々測定した。なお、この評価試験1で用いた成膜装置は、各実施形態で説明した成膜装置とは異なり、真空容器に1枚のウエハWを搬入し、当該ウエハWについて処理を行う枚葉式処理装置であり、真空容器内におけるフードの昇降による区画された領域の形成は行われない。

10

【0070】

比較試験1-1として、真空容器内で酸素ガスをプラズマ化できる成膜装置を用いてウエハWに酸化シリコン膜の成膜を行った。より詳しく説明すると、この成膜装置は、評価試験1で用いた装置と同じく真空容器内へ原料ガスの供給を行うことができることに加えて、真空容器内へ供給された酸素をプラズマ化することができる。そして、前記原料ガスの供給と、前記プラズマ化による原料の酸化とを交互に行うことで、前記成膜を行うことができる。この比較試験1-1は、評価試験1と同じく室温で前記酸化を行った。成膜後は評価試験1と同様に酸化シリコン膜のウエットエッチングを行い、エッチングレートを測定した。

20

【0071】

比較試験1-2として、真空容器内のウエハWをヒーターにより所定の温度に加熱しながら、当該ウエハWに前記成膜原料ガスとオゾンガスを交互に繰り返し供給し、ウエハWに酸化シリコン膜を形成した。つまり、この比較試験1-2では、上記のオゾンの連鎖分解反応を行わず、ウエハWを加熱することでウエハWに熱エネルギーを与え、ウエハWに吸着したアミノシランをオゾンにより酸化させている。成膜後は、他の各試験と同様にエッチングレートを測定した。

【0072】

図33は、評価試験1及び各比較試験のエッチングレートの測定結果を示すグラフであり、縦軸が前記エッチングレート(単位: /分)を示している。グラフに示されるように、評価試験1のウエハWについては、一端側のエッチングレートが4.8 /分、他端側のエッチングレートが3.4 /分と、略同様の値となっている。そして、比較試験1-1のエッチングレートは、54.2 /分であり、比較試験1-2のエッチングレートは、4.7 /分であった。つまり、評価試験1のエッチングレートは、同じ室温で処理を行った比較試験1-1のエッチングレートよりも明らかに低く抑えられており、酸化を行うためにヒーターによる加熱を行った比較試験1-2のエッチングレートと略同値である。つまり、評価試験1では、成膜中に加熱を行って形成した酸化シリコン膜と、略同等の膜質を持つ酸化シリコン膜が形成されていることが示された。従ってこの評価試験の結果から、上記の実施形態で説明したように、本発明の手法を用いることで、ヒーターによる加熱を行わなくても良好な膜質を有する酸化シリコン膜を形成できることが示された。

30

40

【0073】

続いて、上記の実施形態に従って処理を行うことで形成される酸化シリコン膜の熱履歴について調べた評価試験2について説明する。この評価試験2では、シリコンからなる複数の基板に、イオンインプランテーションによって各々P(リン)を注入した。このイオンインプランテーションは、2keV、 $1E15\text{ ions/cm}^2$ で行った。そして、前記Pを注入した基板について、上記の評価試験1で用いた成膜装置を使用して酸化シリコン膜の形成を行った。この酸化シリコン膜を形成するにあたり、上記のサイクルは100回行った。また、各サイクルのステップS3では真空容器内の処理空間のオゾン濃度が77.7 vol%となるようにオゾンガスを供給した。そして、酸化シリコン膜の形成後、当該酸化シリコン膜の抵抗値を測定した。また、上記のPを注入した基板の内、前記酸化シリコン

50

膜を形成していないものについては、リファレンスとして互いに異なる温度で5分間加熱処理を行った。加熱処理後、これらリファレンスの抵抗値を測定した。

【0074】

図34は、この評価試験2の結果を示すグラフである。黒く塗りつぶしたプロットがリファレンスの抵抗値であり、白抜きのプロットが成膜装置1で成膜した酸化シリコン膜の抵抗値である。グラフに示されるように上記の酸化シリコン膜の抵抗値は、200で加熱されたリファレンスの抵抗値に相当する。つまり、実施形態で説明したサイクルを1000回行うことは、基板に200の熱を5分間加えることに相当する。即ち、上記の連鎖分解反応によって、基板には熱が加えられており、実施形態で説明したように、このように熱が加えられることにより、既述したようにヒーターなどによって基板を加熱することなく、アミノシランの酸化を行うことができることが推測される。

10

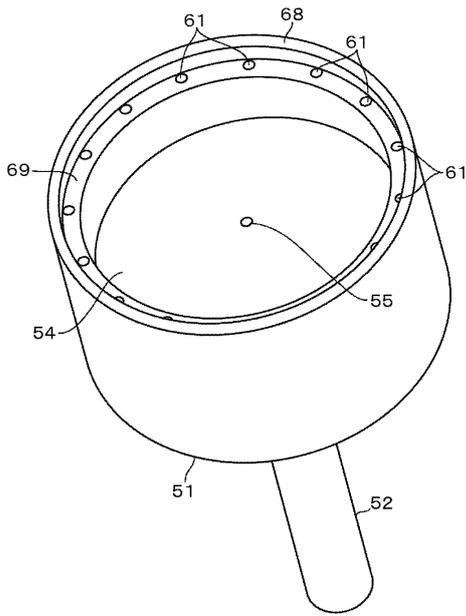
【符号の説明】

【0075】

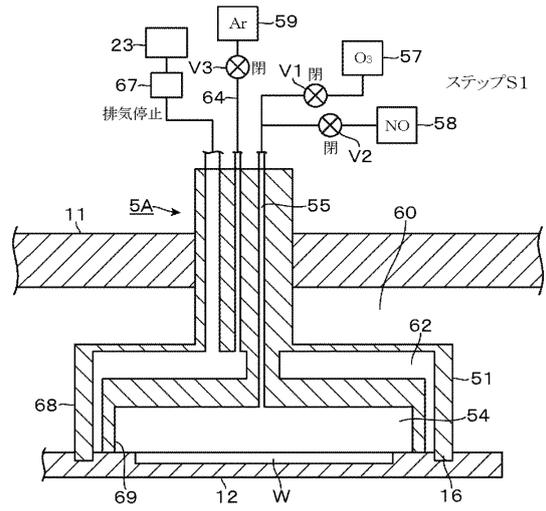
W	ウエハ
1	成膜装置
10	制御部
12	回転テーブル
30A、30B	アミノシラン吸着領域
35	アミノシランガス供給部
40A、40B	パージ領域
5A、5B	フード
51	本体部
54	処理空間
57	O ₃ ガス供給部
58	NOガス供給部
62	パッファ領域
65	Arガス供給部
67	排気量調整部

20

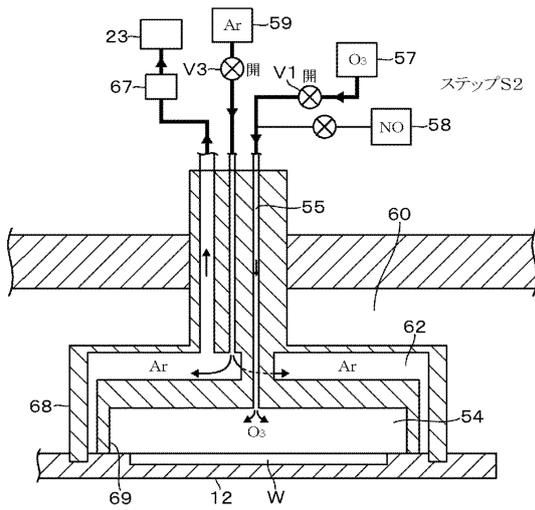
【図5】



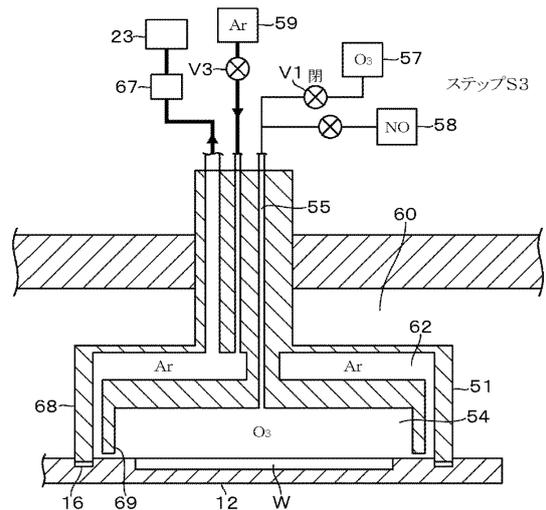
【図6】



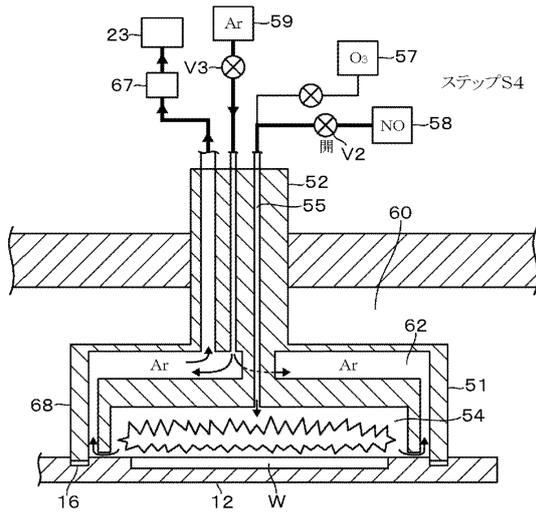
【図7】



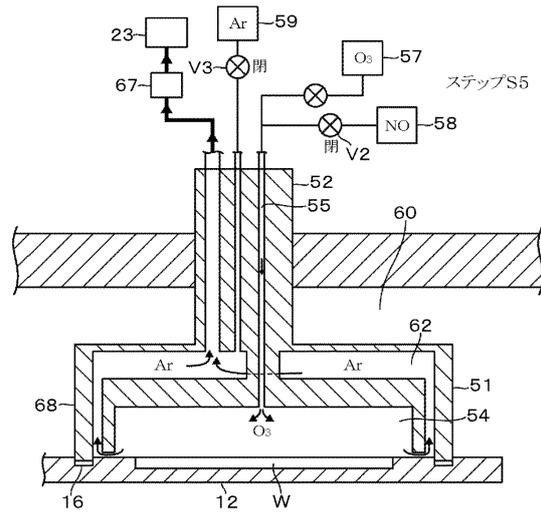
【図8】



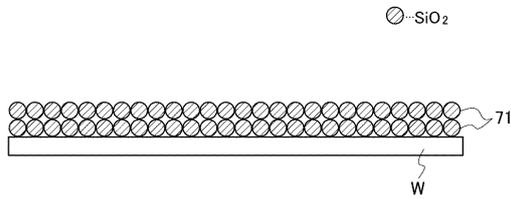
【図9】



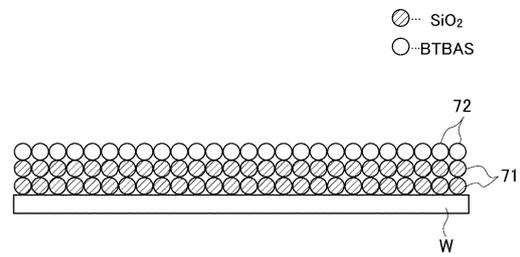
【図10】



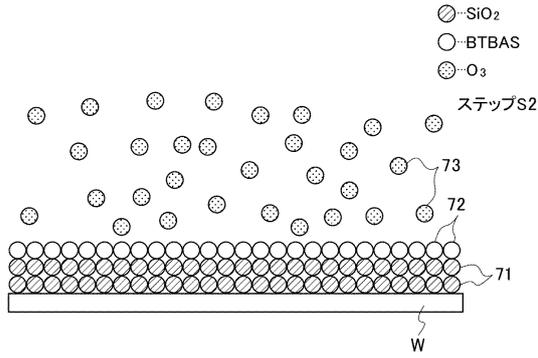
【図11】



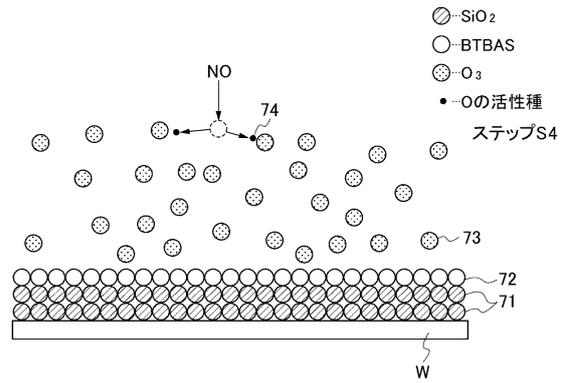
【図12】



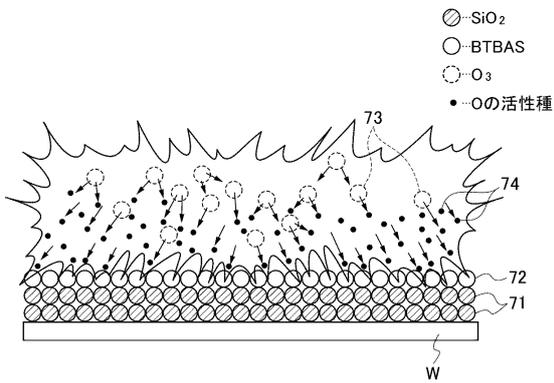
【図13】



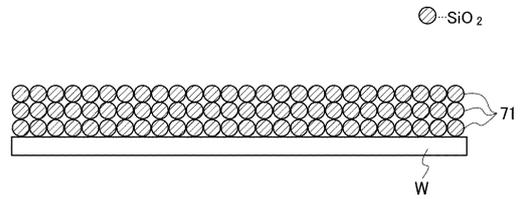
【図14】



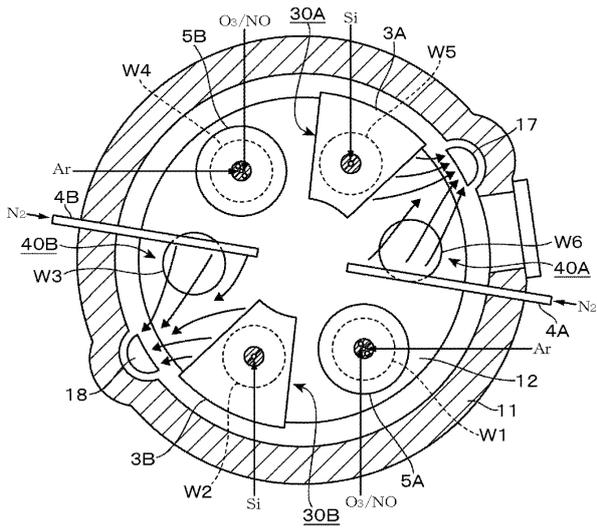
【図15】



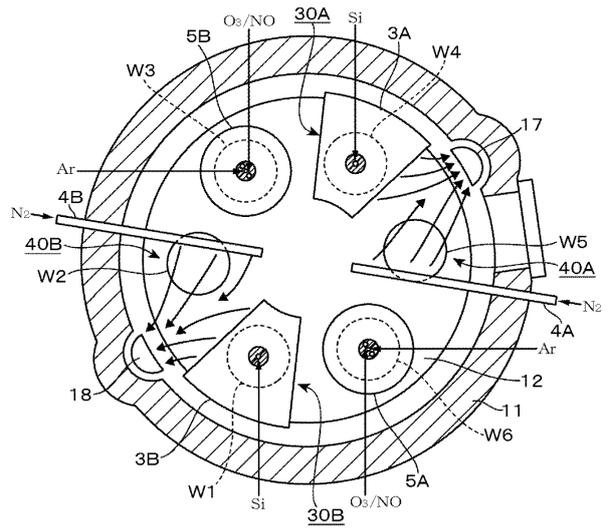
【図16】



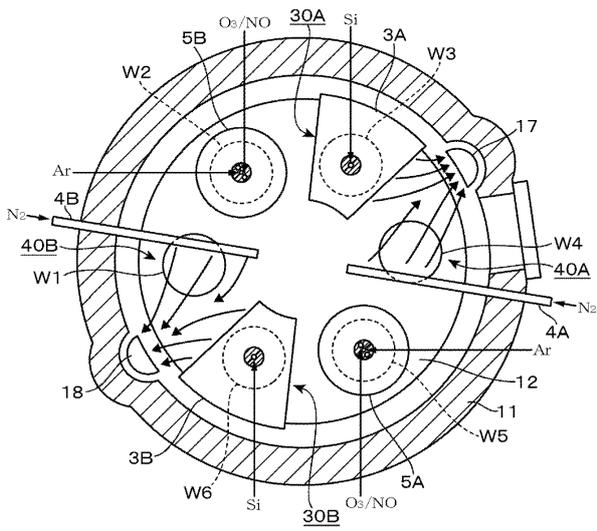
【図 2 1】



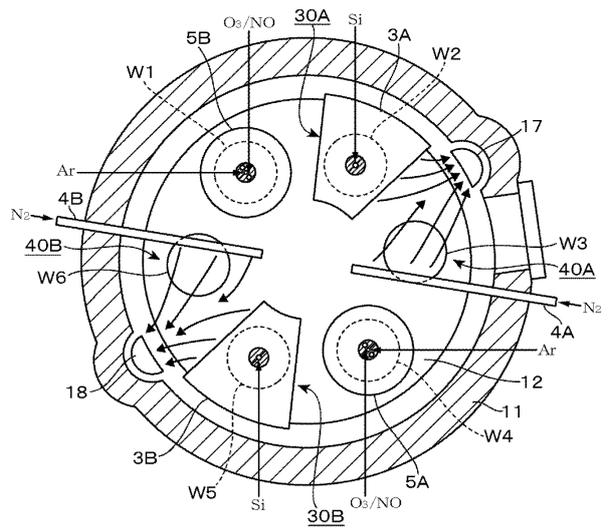
【図 2 2】



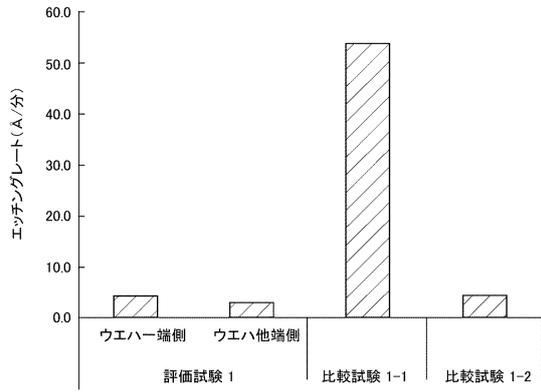
【図 2 3】



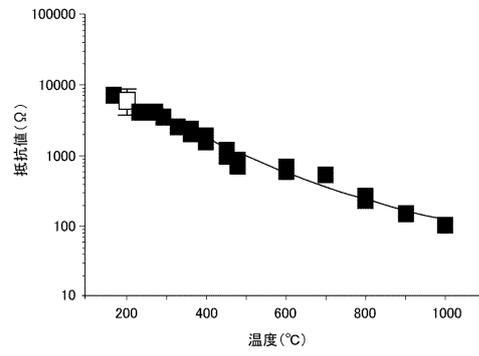
【図 2 4】



【 図 3 3 】



【 図 3 4 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-251071(JP,A)
米国特許出願公開第2003/0207032(US,A1)
特開2006-080474(JP,A)
特開2007-176730(JP,A)
特開昭61-207023(JP,A)
特開2011-222960(JP,A)
特開2006-176838(JP,A)
米国特許出願公開第2004/0052972(US,A1)
特開2012-222024(JP,A)
特開2013-135154(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/31
H01L 21/316
C23C 16/40
C23C 16/42
C23C 16/455