(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3688726号
(P3688726)
(45)発行日　平成17年8月31日(2005.8.31)　(24)登録日　平成17年6月17日(2005.6.17)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
H01L 21/768	H01L 21/90	P
C23C 16/40	C23C 16/40	
H01L 21/31	H01L 21/31	C
H01L 21/316	H01L 21/316	X

請求項の数 2　(全 23 頁)

(21)出願番号　特願平5-164831
(22)出願日　平成5年7月2日(1993.7.2)
(65)公開番号　特開平7-74245
(43)公開日　平成7年3月17日(1995.3.17)
審査請求日　平成12年3月27日(2000.3.27)
(31)優先権主張番号　特願平4-191067
(32)優先日　平成4年7月17日(1992.7.17)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平5-99971
(32)優先日　平成5年4月27日(1993.4.27)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

前置審査

(73)特許権者　000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目１番１号
(74)代理人　100058479
弁理士　鈴江　武彦
(72)発明者　西山　幸男
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　中田　錬平
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　早坂　伸夫
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体装置の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
半導体装置を構成する配線を電気的に隔離する層間絶縁膜のうち少なくとも１層を形成する方法であって、少なくともシリコン、酸素、フッ素を含有する原料ガスを用い、
イオンエネルギーＥ（ｅＶ）とガス圧力Ｐ（Ｔｏｒｒ）との関係が
$$P \geqq 5\times10^{-4},\ P \leqq 10^{-1}\times10^{-E/45}$$
を満たし、
イオンエネルギーＥ（ｅＶ）とプラズマ密度Ｄ（／ｃｍ^3）との関係が
$$D \geqq 2\times10^{11}\times10^{-E/45}$$（ただし、１０≦Ｅ）
を満たす条件で、プラズマＣＶＤ法により、フッ素を含むシリコン酸化膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。
【請求項２】
前記イオンエネルギーＥが１００ｅＶ以下であることを特徴とする請求項１記載の半導体装置の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は半導体装置及びその製造方法に関し、特に配線を隔離するための絶縁膜の形成方法に関する。
【０００２】

【従来の技術】
半導体装置においては、素子配線を電気的に隔離するための絶縁膜が用いられている。従来、この絶縁膜としては、熱酸化法によりＳｉ基板を酸化して形成されたSiO_2膜、またはシランやテトラエトキシシラン（ＴＥＯＳ）などのガスを原料として減圧または常圧の化学的気相成長法により形成されたSiO_2膜がおもに使われている。特に、Ａｌ配線の絶縁には、４００℃程度の低温で形成できることから、ＴＥＯＳとO_2を用いたプラズマＣＶＤによるSiO_2膜が用いられている。

【０００３】
ところで、近年、素子の微細化に伴い信号伝達の遅延が懸念されるようになってきた。これは、素子の微細化に伴い配線間の間隔が狭くなることによって、配線間の容量が増大し、信号の伝達が遅延してしまう問題である。この信号伝達の遅延は、半導体装置の高速動作を妨げ、半導体装置の性能向上を妨げる要因の一つになる。このため、配線の間に介在する絶縁膜の誘電率をできるだけ低下させることが必要である。

【０００４】
従来のプラズマＣＶＤ法により形成されるSiO_2膜の比誘電率は、４．０～５．０であることがわかっている。そこで、SiO_2の誘電率を下げるために、SiO_2中にＦを導入する試みがなされている。

【０００５】
例えば、SiO_2中にイオン注入法によりＦを打ち込むことにより、SiO_2の誘電率が低下することが知られている（特開平２－７７１２７号公報）。しかし、この方法ではＦのドーズ量を1×10^{19}原子cm^{-3}以上にする必要があり、長時間を要するという問題がある。しかも、SiO_2中のＦを安定化させるためには６００℃以上で熱処理する必要があり、Ａｌ配線上の絶縁膜としては使用できない。

【０００６】
また、$FSi(OC_2H_5)_3$とH_2Oとを用いた室温ＣＶＤ法が試みられている（Ｔ．Ｈｏｍｍａ ｅｔ ａｌ．，ＩＥＥＥ ＩＥＤＭ，ｐｐ．２８９（１９９１））。しかし、この方法では、SiO_2中のＦ濃度を制御することが困難であり、しかも形成されたSiO_2膜の吸湿性が非常に高いという問題がある。

【０００７】
さらに、ケイフッ化水素酸（H_2SiF_6）の過飽和水溶液に硼酸水溶液などを添加し、以下のような反応で成膜する方法が知られている。

【０００８】
$$H_2SiF_6 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 6HF$$
この方法では、SiO_2膜中に５ｍｏｌ％のＦが含まれ、その比誘電率は熱酸化SiO_2膜の３．９に比べても小さくなることが報告されている（特開平３－９７２４７号公報）。しかし、この方法では、SiO_2中のＦ濃度を制御することが困難であり、しかもSiO_2の成長速度が１ｎｍ／ｍｉｎ程度と非常に遅いという問題がある。

【０００９】
なお、SiO_2膜の誘電率及び吸湿性については全く議論していないが、ソースガスとしてテトラエトキシシラン（ＴＥＯＳ）、O_2及びNF_3を用い、SiO_2膜のステップ・カバレージを改善する方法が知られている（Ｐｒｏｃ．２ｎｄ Ｉｎｔ’ｌ ＵＬＳＩ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｔｅｃｈ． Ｓｙｍｐ．ＥＣＳ Ｐｒｏｃ．（１９８９））。

【００１０】
【発明が解決しようとする課題】
以上のように、素子の微細化に伴って配線間の間隔が狭くなると、配線間の容量が増大して信号遅延が生じるという問題がある。そこで、SiO_2中にＦを導入することにより絶縁膜の誘電率を下げることが試みられているが、従来はSiO_2中にＦを制御性よく導入すること、及びフッ素添加SiO_2膜の吸湿性を改善することが困難であった。

【００１１】
本発明の目的は、従来のプラズマＣＶＤで成膜されたSiO_2膜に比べ誘電率が低く、か

つ吸湿性の低いSiO_2膜を制御性よく形成できる方法を提供することにある。

【００１３】

【課題を解決するための手段と作用】

本発明の実施形態に係る半導体装置の製造方法は、半導体装置を構成する配線を電気的に隔離する層間絶縁膜のうち少なくとも１層を形成する方法であって、少なくともシリコン、酸素、フッ素を含有する原料ガスを用い、イオンエネルギーＥ（ｅＶ）とガス圧力Ｐ（Ｔｏｒｒ）との関係が

$$P \geqq 5\times10^{-4},\ P \leqq 10^{-1}\times10^{-E/45}$$

を満たし、イオンエネルギーＥ（ｅＶ）とプラズマ密度Ｄ（／ｃｍ^3）との関係が

$$D \geqq 2\times10^{11}\times10^{-E/45}\ (\text{ただし、}10 \leqq E)$$

を満たす条件で、プラズマＣＶＤ法により、フッ素を含むシリコン酸化膜を形成することを特徴とするものである。

【００１９】

本発明の実施形態において、Ｆを構成元素として含む有機シランガスは、Ｓｉ－Ｆ結合を有するものが好ましく、例えば$FSi(OC_2H_5)_3$などが挙げられる。Ｆを構成元素として含む有機シランガスは、単独で用いてもよい。また、Ｆを構成元素として含む有機シランガスと、酸化剤ガス、Ｆを構成元素として含む他の化合物ガス及びＮを構成元素として含むガスのうち少なくとも１種とを併用してもよい。

【００２０】

酸化剤ガスとしては、O_2、N_2Oなどが挙げられる。

【００２１】

Ｆを構成元素として含む他の化合物ガスとしては、NF_3、CF_4、ClF_3、SiF_4、SiH_3F、SiH_2F_2、$SiHF_3$などが挙げられる。

【００２２】

Ｎを構成元素として含むガスとしては、$HSi(N(CH_3)_2)_3$、$Si(N(CH_3)_2)_4$、$(CH_3)_3SiN_3$、NH_3、N_2、ＮＯ、N_2Oなどが挙げられる。これらのうち特に、Ｓｉ－Ｎ結合を有するシラン化合物が好ましい。

【００２３】

また、ＦとＮを構成元素として含むガス例えば$FSi(N(CH)_2)_3$等の有機シランガスを用いてもよい。

【００２４】

この方法により形成されるシリコン酸化膜中のＦ濃度は３ａｔ％以上であることが好ましい。また、Ｎを構成元素として含むガスを併用した場合、シリコン酸化膜中のＮ濃度は１ａｔ％以上であることが好ましい。

【００２５】

この方法により形成されるSiO_2膜は低い誘電率を有する。これは、SiO_2中にＦが添加されてＳｉ－Ｆ結合が形成されると、Ｓｉ－Ｏ網目構造が分断され、密度が低下する結果、誘電率が低下するためであると考えられる。このため、配線間の容量を低下でき、信号遅延を抑制して素子の高速動作を達成できる。また、成膜ガスの流量を制御することにより、SiO_2中のＦ濃度を容易に制御できる。

【００２６】

また、SiO_2膜中にＦとＮを添加すると、Ｓｉ－Ｆ結合とＳｉ－Ｎ結合が同時に形成されるため、SiO_2膜中に密度の低い部分と緻密な部分とが形成されると考えられる。したがって、誘電率が低下し、かつ吸湿性の少ない膜を形成することができる。また、Ｎの代わりにＣを用いても同様の効果がある。

【００２７】

また、ソースガスとしてＦを構成元素として含む有機シランを用い、異なる周波数の複数の高周波でプラズマを発生させてＦ添加SiO_2膜を成膜すれば、ＲＦ電力を下げることによりＦ濃度が増加するため、荷電粒子によるゲート破壊の問題が生じにくい。しかも、吸湿性もより低下させることができる。

【００２８】
さらに、少なくともシリコン、酸素、フッ素を含有する原料ガスを用い、イオンエネルギーＥ（ｅＶ）とガス圧力Ｐ（Ｔｏｒｒ）との関係が
$P \geqq 5 \times 10^{-4}$、$P \leqq 10^{-1} \times 10^{-E/45}$
を満たし、イオンエネルギーＥ（ｅＶ）とプラズマ密度Ｄ（／ｃｍ^3）との関係が
$D \geqq 2 \times 10^{11} \times 10^{-E/45}$（ただし$10 \leqq E$、なお$E \leqq 100$であることが好ましい）
を満たす条件で、プラズマＣＶＤ法により、フッ素を含むシリコン酸化膜を形成すれば、より一層Ｆ添加SiO_2膜の吸湿性を低下させることができる。
【００２９】
これは、前記の条件を満たすプラズマ中では活性なＦラジカルやＣラジカルが多く存在し、水との反応サイトとなるシリコン酸化膜中のＳｉダングリングボンドの密度が10^{17}ｃｍ$^{-3}$以下と減少するためである。
【００３０】
【実施例】
以下、本発明の実施例を説明する。
【００３１】
参照例１
図１に、本参照例で用いられた平行平板型プラズマＣＶＤ装置を示す。図１において、チャンバー１１内のガスはポンプ１２により排気され、チャンバー１１内へ石英ノズル１３からそれぞれ反応ガスが導入される。チャンバー１１内部には平板型の電極１４、１５が互いに平行に設置されている。電極１４にはマッチングボックスを介して高周波電源１６が接続されている。電極１５は接地されている。電極１５上にＳｉ基板１０が載せられる。
【００３２】
ソースガスとしてＴＥＯＳ、O_2およびNF_3ガスを用い、多層配線の層間絶縁膜を形成した例を、図２（ａ）～（ｃ）に示す工程断面図を参照して説明する。
【００３３】
まず、Ｓｉ基板１０を電極１５上にセットし、抵抗加熱ヒータにより４００℃に加熱する。ソースガスとして、ＴＥＯＳ（テトラエトキシシラン）を５０ｓｃｃｍ、O_2を５００ｓｃｃｍ、NF_3ガスを０～５００ｓｃｃｍの流量でチャンバー１１内に同時に導入し、圧力を５Ｔｏｒｒに設定する。電極１４に１３．５６ＭＨｚのＲＦ電力を導入して放電させる。こうして、図２（ａ）に示すように、Ｓｉ基板２１上に５００ｎｍのSiO_2膜２２を堆積する。
【００３４】
次に、図２（ｂ）に示すように、ＤＣマグネトロンスパッタリングにより４００ｎｍのＡｌ膜を成膜し、パターニングして幅５００ｎｍ×高さ４００ｎｍの１層目のＡｌ配線２３を形成する。その後、図２（ｃ）に示すように、前記と同じ成膜方法で８００ｎｍのSiO_2膜２４を成膜する。さらに、前記と同様に４００ｎｍのＡｌ膜を成膜し、パターニングして２層目のＡｌ配線２５を形成した後、前記と同じ成膜方法で８００ｎｍのSiO_2膜２６を成膜する。
【００３５】
図３にNF_3の流量を１５０ｓｃｃｍに設定して成膜されたSiO_2膜の赤外吸収スペクトルを示す。この赤外吸収スペクトルには、１０８０ｃｍ$^{-1}$、８１０ｃｍ$^{-1}$、４５０ｃｍ$^{-1}$にＳｉ－Ｏ結合に由来するピーク、約９４０ｃｍ$^{-1}$にＳｉ－Ｆ結合に由来するピークが観察された。この結果から、Ｓｉ－Ｆ結合を含むSiO_2膜が成膜されていることがわかる。
【００３６】
図４に、NF_3ガスの流量を種々変化させて形成されたSiO_2膜について、NF_3ガスの流量と９４０ｃｍ$^{-1}$に観察されるＳｉ－Ｆ吸収ピーク面積との関係を示す。この図から、NF_3ガスの流量が多くなるほど、膜中のＳｉ－Ｆ結合が多くなることがわかる。また

、NF_3 ガスの流量を種々変化させて形成されたSiO_2 膜中のＦを定量したところ、NF_3 ガスの流量が５０ｓｃｃｍではＦ濃度は約２ａｔ％、１００ｓｃｃｍでは約３ａｔ％、１５０ｓｃｃｍでは約４ａｔ％、２００ｓｃｃｍでは約５ａｔ％であった。

【００３７】

また、NF_3 ガスの流量を種々変化させて形成されたSiO_2 膜と０．１mm^2 程度にパターニングされたＡｌ膜とで構成されるＭＯＳキャパシタのＣ－Ｖ特性を測定し、SiO_2 膜の比誘電率を求めた。図５に、SiO_2 膜中のＦ濃度とSiO_2 膜の比誘電率との関係を示す。この図から、SiO_2 膜中にＦを導入することにより、誘電率を低下させる効果があることがわかる。ただし、SiO_2 膜中のＦ濃度とSiO_2 膜の吸湿性との関係を示す図６から明らかなように、SiO_2 膜中のＦ濃度が高くなると、SiO_2 膜の吸湿性が増加する傾向がある。

【００３８】

図７に、SiO_2 膜中のＦ濃度とＭＯＳキャパシタに一定電圧（電界強度３ＭＶ／ｃｍ）を印加した時のリーク電流との関係を示す。図７からわかるように、Ｆ濃度が５ａｔ％以下のSiO_2 膜は、Ｆが添加されていないSiO_2 膜に比べて、リーク電流が減少している。

【００３９】

以上のように、Ｆ濃度が５ａｔ％以下の場合には、SiO_2 の誘電率が低下しかつリーク電流が少なくなる。

【００４０】

ソースガスとして、ＴＥＯＳ、O_2 およびNF_3 の代わりに、SiH_4 を５０ｓｃｃｍ、N_2Oを５００ｓｃｃｍ、NF_3 を０～５００ｓｃｃｍの流量で導入し、成膜圧力を１Ｔｏｒｒとした以外は、前記と同様の方法でSiO_2 膜を得た。このSiO_2 膜中のＦ濃度が５ａｔ％以下の場合には、誘電率が低下し、かつリーク電流が少ないことが確認された。

【００４１】

この他、ＴＥＯＳの代わりに、$HSi(OC_2H_5)_3$、$H_2Si(C_4H_9)_2$ などの有機シランガスを用いてもよい。また、NF_3 の代わりに、CF_4、ClF_3、SiF_4 などのＦを含む化合物ガスを用いてもよい。

【００４２】

ソースガスとして、ＴＥＯＳ、O_2 およびNF_3 の代わりに、$FSi(OC_2H_5)_3$ を５０ｓｃｃｍ、O_2 を５００ｓｃｃｍの流量で導入し、成膜圧力を１Ｔｏｒｒとした以外は、前記と同様の方法でSiO_2 膜を得た。このSiO_2 膜中のＦ濃度は５ａｔ％、このSiO_2 膜の比誘電率は約３．４であり、かつリーク電流が少ないことが確認された。この場合、O_2 の流量を制御するか、または放電電力を制御することによっても、SiO_2 膜中のＦ濃度を制御できる。

【００４３】

また、Ｆを含まない有機シランガスにＦを含む有機シランガスを添加し、この混合ガスを用いてもよい。例えば、ソースガスとして$FSi(OC_2H_5)_3$、O_2 およびＴＥＯＳを用いても上記効果と同様な効果が得られる。この場合、$FSi(OC_2H_5)_3$ とＴＥＯＳとの流量比を変えることにより、SiO_2 膜中のＦ濃度を容易に制御できる。

【００４４】

また、酸化剤であるO_2 を導入しなくとも、$FSi(OC_2H_5)_3$ ガスのみ、またはこれにＴＥＯＳを添加したガスのいずれを用いても、Ｓｉ－Ｆ結合を持つSiO_2 膜を成膜でき、同様な効果が得られる。

【００４５】

この他、$FSi(OC_2H_5)_3$ の代わりに、SiH_3F、SiH_2F_2、$SiHF_3$ などのＦを含む無機シランガスを用いてもよい。

【００４６】

参照例２

図８を参照して、Ｆが添加されたＳｉO_2とＦが添加されていないＳｉO_2とを積層する方法を説明する。このような積層構造の絶縁膜を形成すれば、吸湿を極力抑えることができ、金属配線の信頼性を向上できる。

【００４７】

図８（ａ）に示すように、Ｓｉ基板８１上に、８００ｎｍのＢＰＳＧ膜（ｂｏｒｏｐｈｏｓｐｈｏｓｉｌｉｃａｔｅ　ｇｌａｓｓ）８２、その上に幅５００ｎｍ×高さ４００ｎｍのＡｌ配線８３を順次形成する。

【００４８】

図８（ｂ）に示すように、ソースガスとしてＴＥＯＳおよびO_2を用い、Ｆが添加されていないＳｉO_2膜８４を１００ｎｍ成膜する。その上に、参照例１と同様にソースガスとしてＴＥＯＳ、O_2およびNF_3を用い、Ｆが添加されたＳｉO_2膜８５を５００ｎｍ成膜する。その後、ソースガスとしてＴＥＯＳおよびO_2を用い、Ｆが添加されていないＳｉO_2膜８６を１００ｎｍ成膜する。

【００４９】

図８（ｃ）に示すように、レジストを塗布して露光・現像した後、ドライエッチングによりＡｌ配線８３上のＳｉO_2膜に開孔８７を形成する。

【００５０】

図８（ｄ）に示すように、開孔部８７に、WF_6とSiH_4を用いた選択ＣＶＤ法によりＷ８８を埋め込む。その後、スパッタリング法によりＡｌ膜を形成し、パターニングしてＡｌ配線８９を形成する。その後、図８（ｂ）と同様な工程により、Ｆが添加されていないＳｉO_2膜８１０を１００ｎｍ、Ｆが添加されたＳｉO_2膜８１１を５００ｎｍ、Ｆが添加されていないＳｉO_2膜８１２を１００ｎｍ成膜する。

【００５１】

Ｆが添加されていないＳｉO_2膜は、Ｆが添加されたＳｉO_2膜に比べて、吸湿性が小さい。このため、図８（ｄ）の半導体装置では金属配線が吸湿された水分と接触しにくくなり、信頼性の低下を防止できる。

【００５２】

参照例３

図１と同様な平行平板型プラズマＣＶＤ装置を用い、ソースガスとしてＨＳｉ（Ｎ（CH_3）$_2$）$_3$ガス、ＦＳｉ（OC_2H_5）$_3$ガス、O_2ガスを用い、図２と同様に多層配線の層間絶縁膜を形成した例を説明する。

【００５３】

まず、Ｓｉ基板１０を電極１５上にセットし、抵抗加熱ヒーターにより４００℃に加熱する。ソースガスとして、ＦＳｉ（OC_2H_5）$_3$ガスを５０ｓｃｃｍ、O_2を５００ｓｃｃｍ、およびＨＳｉ（Ｎ（CH_3）$_2$）$_3$を０～３００ｓｃｃｍの流量で反応容器１１に同時に導入し、成膜圧力を５Ｔｏｒｒに設定する。電極１４に１３．５６ＭＨｚのＲＦ電力を印加し、ソースガスをプラズマ化して成膜する。こうして、Ｓｉ基板２１上にＦ、Ｎを含む５００ｎｍのＳｉO_2膜を堆積した（図２（ａ））。

【００５４】

次に、図２（ｂ）に示すように、ＤＣマグネトロンスパッタリングにより４００ｎｍのＡｌ膜を成膜し、パターニングして幅５００ｎｍ×高さ４００ｎｍの１層目のＡｌ配線２３を形成する。

【００５５】

その後、図２（ｃ）に示すように、前記と同じソースガスを用いて、８００ｎｍのＳｉO_2膜２４を成膜する。前記と同様に、４００ｎｍのＡｌ膜を成膜し、パターニングして２層目のＡｌ配線２５を形成する。さらに、前記と同じソースガスを用い、８００ｎｍのＳｉO_2膜２６を成膜する。

【００５６】

図９（ａ）は、ＨＳｉ（Ｎ（CH_3）$_2$）$_3$ガスの流量とＳｉO_2膜中のＮとＦの濃度との関係を示す特性図である。ＨＳｉ（Ｎ（CH_3）$_2$）$_3$ガスの流量が増すと、Ｎ濃度は

増すがＦ濃度は変わらない。

【００５７】

図９（ｂ）は、ＨＳｉ（Ｎ（CH_3）$_2$）$_3$ ガスの流量とSiO_2 膜の比誘電率との関係を示す特性図である。ＨＳｉ（Ｎ（CH_3）$_2$）$_3$ ガスが０ｓｃｃｍの場合は、比誘電率は３．４であるが、Ｎの濃度が増えることにより、膜の密度は徐々に上がり比誘電率は上昇する。

【００５８】

図９（ｃ）は、ＨＳｉ（Ｎ（CH_3）$_2$）$_3$ ガスの流量とSiO_2 膜の吸湿性との関係を示す特性図である。この図のようにSiO_2 膜にＮを導入することにより、吸湿性を低下させる効果があることが分かった。

【００５９】

以上の図から、ＨＳｉ（Ｎ（CH_3）$_2$）$_3$ ガスの流量を１００ｓｃｃｍとすることにより、比誘電率が３．５、かつ吸湿性のないＦ、Ｎを含有したSiO_2 が成膜できる。

【００６０】

なお、ＨＳｉ（Ｎ（CH_3）$_2$）$_3$ ガスの代わりに、他のＮを構成元素として含むシランガス、例えばＳｉ（Ｎ（CH_3）$_2$）$_4$ 、（CH_3）$_3$ SiN_3 などの有機シランガスを用いてもよい。また、ＦＳｉ（OC_2H_5）$_3$ ガス等の有機シランガスの代わりに、Ｆを構成元素として含む無機シランガス、例えばSiH_3F、SiH_2F_2、$SiHF_3$、SiF_4 などを用いてもよい。さらに、O_2 ガスの代わりに、他の酸化剤ガス、例えばN_2O、O_3 などを用いてもよい。

【００６１】

また、ＨＳｉ（Ｎ（CH_3）$_2$）$_3$ ガスとＦＳｉ（OC_2H_5）$_3$ ガスの代わりに、NH_3 を５０ｓｃｃｍ、ＦＳｉ（OC_2H_5）$_3$ ガスを５０ｓｃｃｍの流量で導入し、前記と温度、圧力が同じ条件でSiO_2 を得た。この場合も、比誘電率が３．５、かつ吸湿性のないＦ、Ｎを含有したSiO_2 が成膜できる。

【００６２】

また、ＨＳｉ（Ｎ（CH_3）$_2$）$_3$ ガスとＦＳｉ（OC_2H_5）$_3$ ガスの代わりに、ＨＳｉ（Ｎ（CH_3）$_2$）$_3$ ガスを１００ｓｃｃｍ、NF_3 ガスを５０ｓｃｃｍの流量で導入し、前記と温度、圧力が同じ条件でSiO_2 を得た。この場合も、比誘電率が３．５、かつ吸湿性のないＦ、Ｎを含有したSiO_2 が成膜できる。NF_3 ガスの代わりに、CF_4、ClF_3 などのＦを構成元素として含む化合物ガスを用いても同様の効果がある。

【００６３】

参照例４

図１０に示すホットウォール型のバッジ式熱ＣＶＤ装置を用い、ソースガスとしてNH_3 ガス、ClF_3 ガス、SiH_4 ガス、O_2 ガスを用いた例について説明する。

【００６４】

図１０に示すように、石英チューブ４１の排気口４２ａの下流に排気ポンプ４２ｂが接続されており、抵抗加熱ヒーター４３が石英チューブ４１の周囲に配置されている。石英チューブ４１内には石英ボート４５が設置されており、この石英ボート４５上にＳｉ基板１０がガスの流れ方向に並べられている。Ｓｉ基板１０はヒーター４３により、６００～７００℃に加熱可能となっている。一方、チューブ４１の排気口４２ａと反対側の管口部には、ソースガスを導入するための石英ノズル４６が設けられている。

【００６５】

次に、この装置を用いてゲート電極上に熱ＣＶＤ酸化膜を形成する例を説明する。図１１は、その工程断面図である。この場合、比誘電率が３．５かつ吸湿性のないＦ、Ｎを含有したSiO_2 が成膜できる。

【００６６】

まず、図１１（ａ）に示すようにＳｉ基板５１上に素子分離領域５２を形成し、ゲート酸化膜５３、ポリＳｉゲート５４、不純物ドーピング層５５を形成した後に、SiO_2 膜５６を３００ｎｍ成膜する。ここで、各ガスの流量は、NH_3 ガス１０００ｓｃｃｍ、Ｃｌ

F_3 ガス１００ｓｃｃｍ、SiH_4 ガス５００ｓｃｃｍ、O_2 ガス１００ｓｃｃｍであり、成膜温度は７００℃、成膜圧力は０．４Ｔｏｒｒとする。

【００６７】

次に、図１１（ｂ）に示されるように、ＢＰＳＧ膜５７を５００ｎｍ形成し、８５０℃でメルトリフローし、その後に前記と同じ方法によりSiO_2 膜５８を３００ｎｍ成膜する。本参照例によれば、ゲートと上層配線（図示せず）間の容量が減少し、信号伝達の遅延が改善される。

【００６８】

なお、ClF_3 ガスの代わりに、他のＦを構成元素として含む化合物ガス、例えばNF_3、CF_4 などを用いてもよい。また、SiH_4 ガスの代わりに、他のシランガス、例えばＴＥＯＳ、$HSi(OC_2H_5)_3$、$H_2Si(C_4H_9)_2$ などの有機シランガスを用いても同様な効果が得られる。

【００６９】

また、NH_3 ガス、ClF_3 ガス、SiH_4 ガス、O_2 ガスの代わりに、Ｎを構成元素として含むシランガス、例えば$HSi(N(CH_3)_2)_3$、$Si(N(CH_3)_2)_4$、$(CH_3)_3SiN_3$ など、Ｆを構成元素として含むシランガス、例えばSiH_3F、SiH_2F_2、$SiHF_3$、SiF_4、$FSi(OC_2H_5)_3$ など、酸化剤ガスとしてO_2 ガスの混合ガスを用いても同様の効果がある。

【００７０】

また、NH_3 ガスを５０ｓｃｃｍ、$FSi(OC_2H_5)_3$ ガスを５０ｓｃｃｍ、O_2 ガスを５０ｓｃｃｍの流量で導入し、前記と温度、圧力が同じ条件でSiO_2 を得た。この場合、比誘電率が３．５、かつ吸湿性のないＦ、Ｎを含有したSiO_2 が成膜できる。

【００７１】

さらに、$HSi(N(CH_3)_2)_3$ ガスを１００ｓｃｃｍ、ClF_3 ガスを５０ｓｃｃｍ、O_2 ガスを５０ｓｃｃｍの流量で導入し、前記と温度、圧力が同じ条件でSiO_2 を得た。この場合、比誘電率が３．５、かつ吸湿性のないＦ、Ｎを含有したSiO_2 が成膜できる。ClF_3 ガスの代わりに、CF_4、NF_3 などのＦを構成元素として含む化合物ガスを用いても同様の効果がある。

【００７２】

参照例５

図１２に示すコールドウォール型枚葉式の熱ＣＶＤ装置を用い、ソースガスとしてNF_3 ガス、ＴＥＯＳガス、N_2O ガスを用いた例について説明する。

【００７３】

図１２に示すように、反応容器６１には、無声放電により酸素をオゾン化するオゾナイザー６２ａが接続されており、NF_3、N_2O をオゾナイザー６２ａに導入し、N_2O の酸素をオゾン化し、ガス導入管６２ｂを通じて反応容器６１に導入することができる。６２ｃ、６２ｄはそれぞれ$FSi(OC_2H_5)_3$、$HSi(N(CH_3)_2)_3$ を導入するためのガス導入管であり、６４は排気ポンプである。この容器６１内には試料台６３が設置されており、この内部にはヒーター６３ａが埋設されている。

【００７４】

まず、ガス流量をNF_3 ガス２００ｓｃｃｍ、ＴＥＯＳガス１００ｓｃｃｍ、N_2O ガス１０００ｓｃｃｍとする。さらに、基板をヒーター６３ａにより温度３５０℃で加熱し、成膜圧力を５Ｔｏｒｒとする。こうして、成膜したSiO_2 膜はリフロー形状を示し、比誘電率が３．５、かつ吸湿性のないＦ、Ｎを含有したSiO_2 を成膜できる。

【００７５】

この場合、NF_3 ガスの代わりに、他のＦを構成元素とする化合物ガス、例えばCF_4、ClF_3 などを用いても同様の効果がある。

【００７６】

上記参照例３～５において、本発明者が鋭意研究した結果、Ｎを含んだSiO_2 膜を形成する場合、成膜装置としては、図１のような平行平板型プラズマＣＶＤ装置を用いて、

さらにソースガスとしては、Ｓｉ－Ｎ結合が化合物中に含まれているＮを構成元素として含むシランガス、例えばＨＳｉ（Ｎ（CH_3）$_2$）$_3$、Ｓｉ（Ｎ（CH_3）$_2$）$_4$、（CH_3）$_3$ SiN_3 などを用いることにより、より比誘電率の低いかつより吸湿性のないＳｉO_2 膜が得られることを確認した。この理由は、Ｓｉ－Ｎ結合を含んでいるソースガスを用いれば、プラズマによりソースガスの解離が進んでも、形成されるＳｉO_2 膜中にＮが残る確率が高くなるからであると思われる。

【００７７】

図１３（ａ）および（ｂ）はそれぞれＮを構成元素として含むシランガスとしてＨＳｉ（Ｎ（CH_3）$_2$）$_3$ を用いた場合に形成されるＳｉO_2 膜の特性図である。

【００７８】

例えばＦの濃度が５ａｔ％であるＳｉO_2 膜の比誘電率を３．８以下にしようとすると、図１３（ａ）に示されるようにＳｉO_2 膜中に含まれるＮの濃度は１５ａｔ％以下であることが望ましい。また、図７（ｂ）に示されるように、ＳｉO_2 膜中のＮの濃度が２．９ａｔ％以上であれば、吸湿性のないＳｉO_2 膜が形成されることがわかった。

【００７９】

本発明によれば、酸化シリコン膜中にＮの濃度が１ａｔ％以上であれば吸湿性の少ないＳｉO_2 膜を形成することができる。またＦの濃度が３ａｔ％以上であれば、誘電率の低いＳｉO_2 膜を形成することができる。

【００８０】

参照例６

図１４に、本参照例で用いられた、異なる２つの周波数で励起可能な平行平板型プラズマＣＶＤ装置の概略図を示す。図１４において、チャンバー１１内のガスはポンプ１２により排気され、チャンバー１１内へ石英ノズル１３からそれぞれ反応ガスが導入される。チャンバー１１内部には平板型の電極１４、１５が互いに平行に設置されている。電極１４には、マッチングボックス１７を介して１３．５６ＭＨｚの高周波電源１６、及びローパスフィルター１８を介して４００ｋＨｚの高周波電源１９が接続されている。電極１５は接地されている。電極１５上にＳｉ基板１０が載せられる。

【００８１】

この装置を用いてＳｉO_2 膜を形成する方法について説明する。Ｓｉ基板１０を、電極１５上に載置して、抵抗加熱ヒーターにより４００℃加熱する。次に、ソースガスとして、ＦＳｉ（OC_2H_5）$_3$、O_2 を用い、それぞれ石英ノズル１３からＦＳｉ（OC_2H_5）$_3$ を１０ｓｃｃｍ、O_2 を２０ｓｃｃｍの流量で同時に導入し、圧力を５Ｔｏｒｒとする。電極１４に、１３．５６ＭＨｚ、０．８６Ｗ／cm^2 及び４００ｋＨｚ、１．１４Ｗ／cm^2 という異なる２つの高周波を印加し、２周波励起プラズマを発生させてＳｉO_2 膜を堆積する。

【００８２】

赤外吸収スペクトルによりＦが５ａｔ％含まれるＳｉO_2 膜が成膜されていることが分かった。また、このＦ添加ＳｉO_2 膜の比誘電率は、３．４と低いことが分かった。ＳｉO_2 膜中のＦ濃度は、ソースガスの流量比、圧力、基板温度、ＲＦ電力で制御できることが分かった。また、ＳｉO_2 膜中のＦ濃度が増加すると、比誘電率が低下する傾向があることが分かった。

【００８３】

比較のために、ソースガスは同じであるが、１３．５６ＭＨｚ、０．８６Ｗ／cm^2 の高周波のみを印加してＳｉO_2 膜を堆積した。上記方法により堆積した２種のＦ添加ＳｉO_2 膜について、１週間大気に暴露（温度２５℃、湿度５０％）した後、赤外吸収スペクトルを測定して、吸湿性を調べた結果を図１５に示す。図１５より、いずれの場合でもＦ濃度の増加に伴って吸湿性は増加する傾向がある。ただし、同じＦ含有量のＳｉO_2 膜どうしで比較すると、２周波励起により堆積されたＳｉO_2 膜の吸湿性が明らかに小さいことが分かる。

【００８４】

また、ソースガスとしてＦＳｉ（OC_2H_5）$_3$、O_2を用いた場合と、ソースガスとしてＴＥＯＳ、O_2、NF_3を用いた場合とについて、比較検討した。図１６に、それぞれのソースガスを用いた場合の、１３．５６ＭＨｚのＲＦ電力とSiO_2膜中のＦ濃度との関係を示す。ソースガスとしてＴＥＯＳ、O_2、NF_3を用いた場合には、印加するＲＦ電力を下げると、添加されるＦ濃度が減少する。したがって、一定のＦ濃度を保持するためには、ＲＦパワーを高くする必要がある。しかし、ＲＦパワーを高くすると、荷電粒子によるゲート破壊の問題が発生する。一方、ソースガスとしてＦＳｉ（OC_2H_5）$_3$、O_2を用いた場合には、ＲＦ電力を下げるとＦ濃度が増加するため、容易にSiO_2膜中のＦ濃度を高めることができる。したがって、荷電粒子によるゲート破壊の問題が生じにくい。

【００８５】

以上のように、ソースガスとしてＦＳｉ（OC_2H_5）$_3$、O_2を用い、２周波励起すれば、荷電粒子によるゲート破壊の問題を引き起こすことなく、低誘電率かつ低吸湿性のSiO_2膜が得られる。

【００８６】

なお、ＦＳｉ（OC_2H_5）$_3$の代わりに、$F_2Si(OC_2H_5)_2$などのＦを含む有機シランガスを用いても、前記と同様な効果を得ることができる。

【００８７】

実施例１

図１７に、本実施例で用いられたプラズマＣＶＤ装置の概略図を示す。この装置は、Ａｌ合金製チャンバー１０１、石英製放電管１０２と真空ポンプ１０３より構成されている。ソースガスは、石英製放電管１０２の一端に設けられたノズル１０４と、チャンバー１０１内に設けられたリング状ノズル１０５から導入される。チャンバー１０１の圧力は、ガス排気口に設置されたコンダクタンスバルブ１０６と真空ポンプ１０３により任意に設定できる。石英製放電管１０２内には、図１８に示すダブルループ状の放電アンテナ１０７が設けられている。この放電アンテナ１０７の一端にはマッチングボックスを介してＲＦ電源１０８が接続されて、他端は接地されている。電磁コイル１０９は、放電管１０２に４００ガウスの均一磁場を与える。電磁コイル１０９による磁界は、放電管１０２内では均一であるが、チャンバー１０１内では発散するような勾配を持っている。Ｓｉ基板１０は、放電管１０２から約５ｃｍ離れた支持台１１０上に載置される。支持台１１０は加熱機構と直流及び交流電圧を印加できる機構を有し、Ｓｉ基板１０に任意の温度と基板バイアスを与えることができる。

【００８８】

この装置を用いてSiO_2膜を形成する方法について説明する。Ｓｉ基板１０を支持台１１０上に乗せ、基板温度を２００℃に保ち、基板に２０Ｖの電位を印加する。ソースガスとしてＴＥＯＳ、O_2、NF_3を用い、ノズル１０４からO_2を１０ｓｃｃｍ、NF_3を１０ｓｃｃｍの流量で、リング状ノズル１０５からＴＥＯＳを５ｓｃｃｍの流量で同時に導入し、放電アンテナ１０７に１３．５６ＭＨｚ、１０００ＷのＲＦを印加し、電磁コイル１９により放電管１０２内に４００ガウスの一様な磁場を作る。成膜圧力は５ｍＴｏｒｒとする。この結果、放電管１０２内部にはヘリコン波が発生し、放電管１０２の内部に高密度のプラズマが生成する。

【００８９】

この条件では、基板バイアスが２０Ｖ、プラズマポテンシャルが３０Ｖであり、イオンエネルギーは１０ｅＶである。プラズマ状態をラングミュア・プローブを用いてモニターすると、圧力５ｍＴｏｒｒでＳｉ基板１０上でのプラズマ密度は３．５×10^{11}ａｔｏｍ／cm^3（イオン化率０．２％）であった。また、Ｓｉ酸化膜の堆積速度は、２０ｎｍ／ｍｉｎであった。

【００９０】

得られたSiO_2膜の赤外吸収スペクトルは、図３と同様であった。すなわち、Ｓｉ－Ｏに由来する吸収が、１０８０cm^{-1}、８１０cm^{-1}、４５０cm^{-1}に観察され、Ｓｉ－Ｆ

に由来する吸収が９４０ｃｍ$^{-1}$に観察された。また、３２００～３８００ｃｍ$^{-1}$におけるＨ－ＯＨ、Ｓｉ－ＯＨに由来する吸収は全くみられなかった。このSiO_2膜について、Ｆ濃度は３ａｔ％であり、比誘電率は３．６と低いことが分かった。

【００９１】

得られたSiO_2膜を１週間大気に暴露（温度２５℃、湿度５０％）した後、赤外吸収スペクトルを測定したところ、３２００～３８００ｃｍ$^{-1}$におけるＨ－ＯＨ、Ｓｉ－ＯＨに由来する吸収の増加は全く認められなかった。

【００９２】

この方法でも、NF_3流量を変化させることにより、SiO_2膜のＦ濃度及び誘電率を制御できることが分かった。また、NF_3ガスの代わりに、CF_4、C_2F_6、$FSi(OC_2H_5)_3$、$F_2Si(OC_2H_5)_2$などのガスを用いても同様の効果を得ることができる。Ｆ濃度を増加するためには、特に$FSi(OC_2H_5)_3$とNF_3、CF_4などのガスとを組み合わせる方法が有効である。

【００９３】

さらに、本実施例の方法により成膜されたSiO_2膜中のＦ濃度と吸湿性との関係を図１９に示す。本実施例の方法を用いた場合には、Ｆ濃度が８ａｔ％まで増加しても、吸湿性の増加は見られなかった。

【００９４】

実施例２

図２０に、本実施例で用いられたプラズマＣＶＤ装置の概略図を示す。図２０において、チャンバー１１内のガスはポンプ１２により排気され、チャンバー１１内へ石英ノズル１３から反応ガスが導入される。チャンバー１１内部には平板型の電極１４、１５が互いに平行に設置されている。電極１４にはマッチングボックスを介して高周波電源１６が接続されている。電極１５は接地されている。電極１５上にＳｉ基板１０が載せられる。また、放電領域に４００ガウスの磁場を印加できる永久磁石または電磁磁石１２０を備えている。

【００９５】

この装置を用いてSiO_2膜を形成する方法について説明する。Ｓｉ基板１０を、電極１５上にセットして、抵抗加熱ヒーターにより４００℃に保つ。ソースガスとして、ＴＥＯＳ、O_2およびNF_3を用い、ノズル１３からＴＥＯＳを５ｓｃｃｍ、O_2を１０ｓｃｃｍ、NF_3を１０ｓｃｃｍの流量で同時に導入し、電極に１３．５６ＭＨｚ、５００ＷのＲＦを印加し、放電させSiO_2膜を堆積する。この時、磁場により電子がドリフト運動し、Ｓｉ基板上でのｒ効果により２次電子が増加してイオン化を促進する。

【００９６】

この条件では、基板バイアスが１０Ｖ、プラズマポテンシャルが５０Ｖであり、イオンエネルギーは－４０ｅＶである。プラズマ状態をモニターすると、圧力５ｍＴｏｒｒでＳｉ基板２０上でのプラズマ密度は１．８×１０^{11}ａｔｏｍ／ｃｍ^3（イオン化率０．１％）であった。また、SiO_2膜の堆積速度は、１００ｎｍ／ｍｉｎであった。赤外吸収スペクトルから、得られたSiO_2膜には、Ｆが３ａｔ％含まれていることが分かった。また、このSiO_2膜の比誘電率は、３．６と低いことが分かった。

【００９７】

得られたSiO_2膜を１週間大気に暴露（温度２５℃、湿度５０％）した後、赤外吸収スペクトルを測定したところ、波数３２００～３８００ｃｍ$^{-1}$におけるＨ－ＯＨ、Ｓｉ－ＯＨに由来する吸収の増加は認められなかった。

【００９８】

更に、NF_3流量、ソースガスの種類を変化させることにより、堆積膜中のＦ濃度、誘電率を制御できることが分かった。

【００９９】

実施例３

図２１は、本実施例において用いられた、電子線励起プラズマ（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｂ

ｅａｍ Ｅｘｃｉｔｅｄ Ｐｌａｓｍａ；ＥＢＥＰ）ＣＶＤ装置の概略構成図である。この装置は大きく分けて３室の真空容器より構成される。すなわち、放電によりプラズマを発生させるための真空容器２０６と、真空容器２０６で発生したプラズマより電子を引き出し加速する真空容器２０５と、及び真空容器２０５で加速された電子の照射により反応性ガスを電離・活性化しプラズマを発生させ、Ｓｉ基板１０に絶縁膜を成膜させるための真空容器２０１とで構成される。

【０１００】

真空容器２０６の一端には電極２１２が設けられている。電極２１２の中央部にはガス導入口２１３が設けられ、放電用ガス２１４が導入される。ガス導入口２１３の周囲には熱電子放出材料２２１が設けられている。真空容器２０６と真空容器２０５との間は電極２１１で仕切られている。電極２１１はコイル２１６を備えており、その中央部にはオリフィス２１８が設けられている。真空容器２０５と真空容器２０１との間は電極２１１で仕切られている。電極２１１はコイル２１５を備えており、その中央部にはオリフィス２１８が設けられている。

【０１０１】

Ｓｉ基板１０は支持台２０３に支持される。支持台２０３は加熱機構を備え、電源に接続されており、Ｓｉ基板１０に任意の温度及びバイアスを与えることができる。ソースガス２２０はガス導入口２１９より真空容器２０１に導入され、排気口２０４より排気される。排気口２０４はコンダクタンスを制御でき、真空容器２０１に任意の圧力を与えることができる。

【０１０２】

この成膜装置を用い、SiO_2 膜を形成する方法について説明する。Ｓｉ基板１０を支持台２０３に載せて４００℃に加熱する。真空容器２０１内は約10^{-5}Ｔｏｒｒの真空度となるように排気する。ソースガスとして、ＴＥＯＳを５～１０ｓｃｃｍ、O_2 を１０～３０ｓｃｃｍ、NF_3 を５～２０ｓｃｃｍの流量でガス導入口２１９より導入する。排気口２０４のコンダクタンスを制御して、真空容器２０１内の圧力を０．５ｍＴｏｒｒとする。支持台２０３に－８０Ｖの電位を印加する。真空容器２０６及び真空容器２０５から、加速された電子線を例えば１００ｅＶのエネルギー、１０Ａの電流で真空容器２０１に導入し、ソースガスを電離・活性化しプラズマを発生させる。

【０１０３】

この条件では、基板バイアスが－８０Ｖ、プラズマポテンシャルが１０Ｖであり、イオンエネルギーは－７０ｅＶである。プラズマ状態をモニターすると、圧力０．５ｍＴｏｒｒでプラズマ密度3×10^{10}ａｔｏｍ／ｃｍ^3（イオン化率０．２％）であった。

【０１０４】

この方法により、フッ素濃度が３ａｔ％、比誘電率が３．６のフッ素添加SiO_2 膜を形成できる。得られたSiO_2 膜を１週間大気に暴露した後、赤外吸収スペクトルを測定したところ、成膜直後と同様であった。特に、Ｈ－ＯＨ、Ｓｉ－ＯＨの振動を示す３２００～３８００ｃｍ$^{-1}$の領域での吸収が見られないことから、１週間大気暴露に対して安定なフッ素添加SiO_2 膜が得られることが判明した。さらに、１週間の大気暴露後において、比誘電率も成膜直後と同様であることがわかった。

【０１０５】

次に、他の反応ガスを用い、同様にして大気暴露に対して安定なフッ素添加SiO_2 膜の成膜方法について説明する。

【０１０６】

反応ガスとしてＦＳｉ（OC_2H_5）$_3$ を１０ｓｃｃｍ、O_2 を４０ｓｃｃｍの流量で導入し、基板バイアスを－７０Ｖとした以外は前記と同様にして、フッ素添加SiO_2 膜を成膜した。この方法によって形成された膜を調べたところ、膜中フッ素濃度が３ａｔ％、比誘電率が３．６のフッ素添加SiO_2 膜であることが判明した。この膜を１週間大気暴露して、赤外吸収スペクトル及び比誘電率を調べたところ、変化がみられず、成膜直後と同様であることがわかった。なお、ＳｉＦ（C_2H_5）$_3$ 及びO_2 に、F_2 ガスを０～１

０００ｓｃｃｍ導入することにより膜中フッ素濃度を１０ａｔ％程度まで変化させることができる。このようにフッ素濃度を変化させても、大気暴露に対して安定なフッ素添加SiO_2膜が得られる。Ｓｉを含む類似のガスとして$SiF_n(C_2H_5)_{4-n}$（ｎ＝１～３）を用いた場合、膜中フッ素濃度及び比誘電率に差異は生じるが、大気暴露に対して安定なフッ素添加SiO_2膜が得られる。

【０１０７】

また、SiH_4を１０ｓｃｃｍ、O_2を４０ｓｃｃｍ、CF_4を１０ｓｃｃｍの流量で導入し、基板バイアスを－７０Ｖとした以外は前記と同様にして、フッ素添加SiO_2膜を成膜した。これらのソースガスを用いても、大気暴露に対して安定なフッ素添加SiO_2膜を形成することができる。その他、Ｓｉを含むソースガスとして、SiF_4、$SiCl_4$、SiH_2Cl_2、Si_2H_8などを用いても、前記と同様の効果が得られる。

【０１０８】

以上の実施例に基づいて、フッ素添加SiO_2膜の比誘電率及び吸湿性について議論し、好適なフッ素添加SiO_2膜が得られる条件を検討する。

【０１０９】

まず、図２２に示すように、SiO_2膜の比誘電率は、形成方法によらずにSiO_2膜中のＦ濃度で決まることが分かった。

【０１１０】

一方、SiO_2膜の吸湿性は、形成方法に大きく依存する。すなわち、通常の平行平板型プラズマＣＶＤにより形成されたフッ素添加SiO_2膜では、例えば図６に示されるように、Ｆ濃度の増加にしたがって吸湿量が増加する。これに対して、実施例１～３のような方法で形成されたフッ素添加SiO_2膜では、例えば図１９に示されるように、８ａｔ％のＦ濃度まで吸湿性がほとんどない。

【０１１１】

そこで、実施例１～３の方法において、印加電力、圧力、基板バイアスを変えてフッ素添加SiO_2膜を成膜した。そして、１週間大気放置した後にも吸湿性を示されないフッ素添加SiO_2膜を得るのに好適な、イオンエネルギー、プラズマ密度、圧力の条件を求めた。この結果を図２３及び図２４に斜線部として表示する。図２３及び図２４において、ＥＢＥＰは電子線励起プラズマＣＶＤ装置による結果である。図２３に示すように、イオンエネルギーＥ（ｅＶ）とプラズマ密度Ｄ（／ｃｍ^3）との関係については、$D=2\times10^{11}\times10^{-E/45}$で表される直線より上の領域（ただし、１０≦Ｅ）が好適である。図２４に示すように、イオンエネルギーＥ（ｅＶ）とガス圧力Ｐ（Ｔｏｒｒ）との関係については、$P=5\times10^{-4}$で表される直線より上でかつ$P=10^{-1}\times10^{-E/45}$で表される直線より下の領域（ただし、１０≦Ｅ）が好適である。例えば、実施例１～３において、圧力５ｍＴｏｒｒ、イオンエネルギー２０ｅＶ、プラズマ密度10^{11}ａｔｏｍ／ｃｍ^{3}の条件でＦ添加SiO_2膜を形成すれば、吸湿性を非常に小さくできる。これに対して、通常の平行平板型プラズマＣＶＤにおいて、圧力５Ｔｏｒｒ、イオンエネルギー５０ｅＶ、プラズマ密度10^9ａｔｏｍ／ｃｍ^{3}の条件でＦ添加SiO_2膜を形成すれば、吸湿性が非常に大きくなる。

【０１１２】

さらに、Ｆ添加SiO_2膜の化学構造と、その物性との関係について詳細に検討する。ここで、赤外吸収スペクトルからもわかるように、SiO_2膜中のＦは、プラズマの形成方法によらず、Ｓｉに結合した形で存在する。また、図２５にＦ濃度の異なる３種のSiO_2膜のラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトルには、６００ｃｍ$^{-1}$近傍に３員環$(-Si-O-)_3$に由来するピークが、５００ｃｍ$^{-1}$近傍に４員環$(-Si-O-)_4$に由来するピークが認められる。図２５に示されるように、SiO_2中のＦ濃度が増加するのに伴い、３員環に起因するピーク強度が減少し、４員環に起因するピーク強度が増加している。

【０１１３】

SiO_2膜中のＦ濃度が増加すると、比誘電率が低下する理由は以下のように考えられる

。SiO_2 膜中のＦ濃度が増加すると、Ｓｉ－Ｆ結合が増加し、３員環が減少する結果、SiO_2 膜の密度が減少し、比誘電率が低下すると考えられる。このような効果は、SiO_2 膜の形成方法に依存せず、SiO_2 膜中のＦ濃度だけで決定される。

【０１１４】

また、SiO_2 膜の形成方法に応じて吸湿性が変化する理由は次のように考えられる。図２６にＦ無添加SiO_2 膜及び３ａｔ％Ｆ添加SiO_2 膜について、SiO_2 膜の形成方法と、ＥＳＲ（電子サイクロトン共鳴）分析により測定したＳｉダングリングボンド密度及び吸湿性との関係を示す。Ｓｉダングリングボンドでは、以下に示す反応機構によりH_2Oがトラップされるため、吸湿性と相関関係があると考えられる。

【０１１５】

$$2Si\cdot + H_2O \rightarrow Si-OH + Si-H$$

通常の平行平板型プラズマＣＶＤで成膜した場合には、３ａｔ％Ｆ添加SiO_2 膜のほうがＦ無添加SiO_2 膜よりも、Ｓｉダングリングボンド密度も吸湿性もともに高くなっている。すなわち、ダイグリングボンドの増加により水との反応が起こりやすくなる。しかも、Ｆ濃度の増加にともなって環構造が広がっていることから、水が拡散しやすくなっている。したがって、通常の平行平板型プラズマＣＶＤで成膜したSiO_2 膜は、Ｆ濃度の増加とともに吸湿性が増加する。

【０１１６】

これに対して、実施例１～３のように図２３及び図２４の条件を満たす範囲で成膜した場合には、３ａｔ％Ｆ添加SiO_2 膜のほうがＦ無添加SiO_2 膜よりも、Ｓｉダングリングボンド密度も吸湿性もともに低くなっている。特に、Ｓｉダングリングボンド密度は$10^{16}/cm^3$ 以下である。さらに、図２３及び図２４の条件を満たす範囲で成膜したSiO_2 膜について、Ｆ濃度と、Ｓｉダングリングボンド密度及び吸湿性との関係を図２７に示す。図２７から明らかなように、Ｆ濃度が高くなるにつれて、Ｓｉダングリングボンド密度は減少する。そして、Ｆ濃度が１～８ａｔ％の範囲では、Ｆ添加SiO_2 膜の吸湿性は非常に小さい。このようにＳｉダングリングボンド密度が減少する理由は、図２３及び図２４に示した範囲でＦ添加SiO_2 膜を堆積すると、イオン化率が高いために活性なＦラジカルが多く存在し、これがＳｉダングリングボンドと反応するためである。なお、Ｆ濃度８ａｔ％以上で吸湿性が高くなるのは、Ｓｉダングリングボンドは少ないが、環構造の広がりの影響が非常に大きくなるためである。

【０１１７】

以上で考察したように、図２３及び図２４の条件を満たす範囲で成膜すれば、ソースガスの種類によらず、低誘電率と低吸湿性とを兼ね備えたＦ添加SiO_2 膜を得ることができる。

【０１１８】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、誘電率が低く、かつ吸湿性が非常に低いSiO_2 膜を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図１】　本発明の参照例１で用いられたプラズマＣＶＤ装置の構成図。

【図２】　（ａ）～（ｃ）は本発明の参照例１における半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図。

【図３】　本発明の参照例１において成膜されたＳｉ－Ｆ結合を含むSiO_2 膜の赤外吸収スペクトル図。

【図４】　NF_3 ガスの流量と$940cm^{-1}$に観察されるＳｉ－Ｆ吸収ピーク面積との関係を示す特性図。

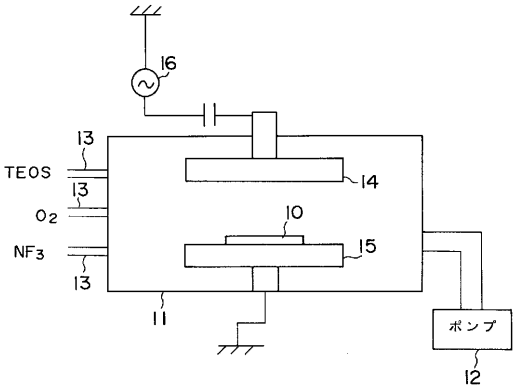
【図５】　SiO_2 膜中のＦ濃度とSiO_2 膜の比誘電率との関係を示す特性図。

【図６】　SiO_2 膜中のＦ濃度とSiO_2 膜の吸湿性との関係を示す特性図。

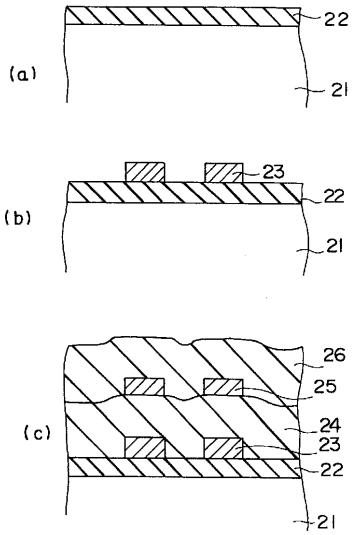
【図７】　SiO_2 膜中のＦ濃度とＭＯＳキャパシタに一定電圧を印加した時のリーク電流との関係を示す特性図。

【図８】　（ａ）～（ｄ）は本発明の参照例２における半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図。
【図９】　（ａ）～（ｃ）は本発明の参照例３で成膜されたSiO_2膜の特性図。
【図１０】　本発明の参照例４で用いられた成膜装置の構成図。
【図１１】　（ａ）及び（ｂ）は本発明の参照例４における半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図。
【図１２】　本発明の参照例５で用いられた成膜装置の構成図。
【図１３】　（ａ）及び（ｂ）は本発明の参照例５で成膜されたSiO_2膜の特性図。
【図１４】　本発明の参照例６で用いられた成膜装置の構成図。
【図１５】　SiO_2膜中のＦ濃度とSiO_2膜の吸湿性との関係を示す特性図。
【図１６】　ＲＦ電力とSiO_2膜中のＦ濃度との関係を示す特性図。
【図１７】　本発明の実施例１で用いられた成膜装置の構成図。
【図１８】　本発明の実施例１で用いられた成膜装置の放電アンテナの斜視図。
【図１９】　本発明の実施例１で成膜されたSiO_2膜中のＦ濃度と吸湿性との関係を示す特性図。
【図２０】　本発明の実施例２で用いられた成膜装置の構成図。
【図２１】　本発明の実施例３で用いられた成膜装置の構成図。
【図２２】　SiO_2膜中のＦ濃度とSiO_2膜の比誘電率との関係を示す特性図。
【図２３】　イオンエネルギーとプラズマ密度との関係において、吸湿性の良好なSiO_2膜が得られる条件を示す特性図。
【図２４】　イオンエネルギーと圧力との関係において、吸湿性の良好なSiO_2膜が得られる条件を示す特性図。
【図２５】　本発明の実施例１～３で成膜されたSiO_2膜のラマンスペクトル図。
【図２６】　SiO_2膜の成膜方法に応じた、Ｓｉダングリングボンド密度及びSiO_2膜の吸湿性を示す特性図。
【図２７】　本発明の実施例１～３で成膜されたSiO_2膜について、SiO_2膜中のＦ濃度とＳｉダングリングボンド密度及びSiO_2膜の吸湿性との関係を示す特性図。
【符号の説明】
２１…Ｓｉ基板、２２、２４、２６…Ｆが添加されたSiO_2膜、２３、２５…Ａｌ配線、８１…Ｓｉ基板、８２…ＢＰＳＧ膜、８３、８９…Ａｌ配線、８４、８６、８１０、８１２…Ｆが添加されていないSiO_2膜、８５、８１１…Ｆが添加されたSiO_2膜、８７…開孔、８８…Ｗ、４１…石英チューブ、４２ａ…排気口、４２ｂ…真空ポンプ、４３…抵抗加熱ヒーター、４５…石英ボート、５１…Ｓｉ基板、５２…素子分離SiO_2、５３…ゲート酸化膜、５４…ポリＳｉゲート、５５…不純物拡散層、５６…Ｎを含むSiO_2膜、５７…ＢＰＳＧ膜、５８…Ｎを含むSiO_2膜、６１…反応容器、６２ａ…オゾナイザー、６２ｂ…ガス導入管、６２ｃ…ガス導入管、６２ｄ…ガス導入管、６３…試料台、６３ａ…抵抗加熱ヒーター、６４…排気ポンプ、１０１…チャンバー、１０２…放電管、１０３…真空ポンプ、１０４…ノズル、１０５…リング状ノズル、１０６…コンダクタンスバルブ、１０７…放電アンテナ、１０８…ＲＦ電源、１０９…電磁コイル、１１０…支持台、２０１、２０５、２０６…真空容器、２０３…支持台、２０４…排気口、２１１、２１２…電極、２１３…ガス導入口、２１４…放電用ガス、２１５、２１６、２１７…コイル、２１８…オリフィス、２１９…ガス導入口、２２０…ソースガス、２２１…熱電子放出材料、２２４～２２８…電源。

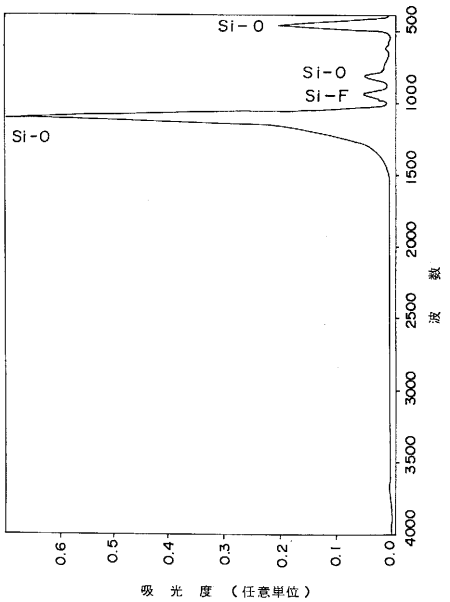
【図１】


16
13
TEOS
13
O2
NF3
13
14
10
15
11
ポンプ
12

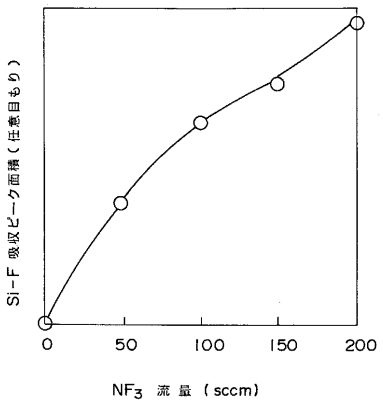
【図２】


(a)
22
21
(b)
23
22
21
(c)
26
25
24
23
22
21

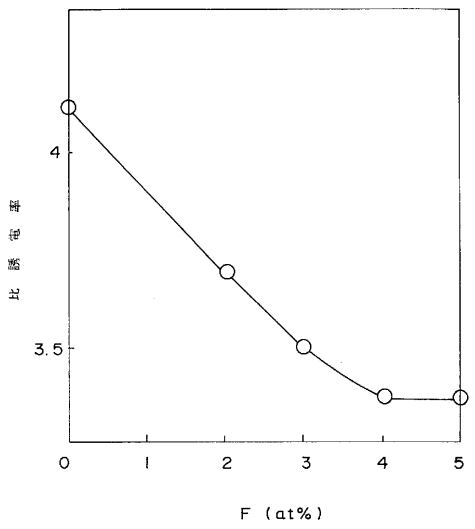
【図３】


Si-O
Si-O
Si-F
Si-O
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
波数
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
吸光度（任意単位）

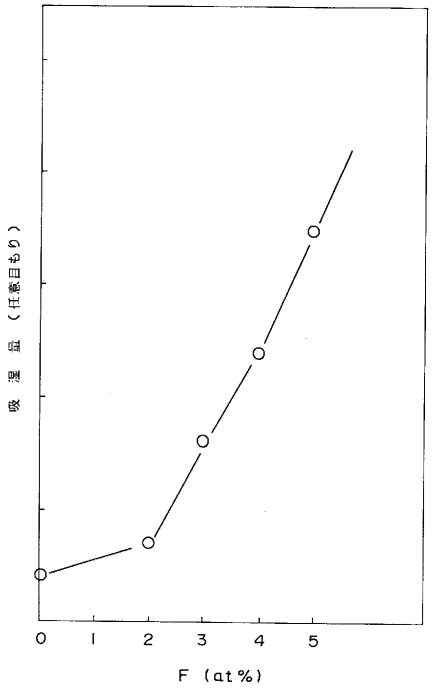
【図４】


Si-F 吸収ピーク面積（任意目もり）
0
50
100
150
200
NF3 流量（sccm）

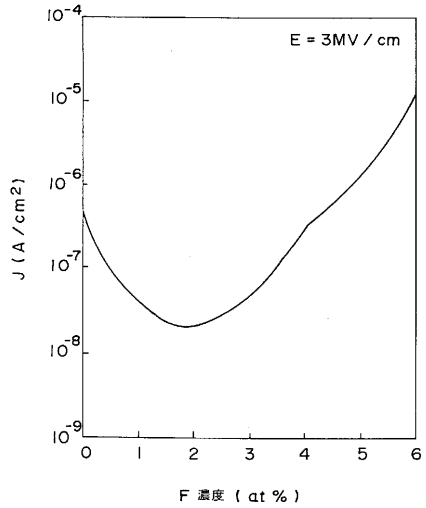
【図５】


比誘電率
4
3.5
0
1
2
3
4
5
F (at%)

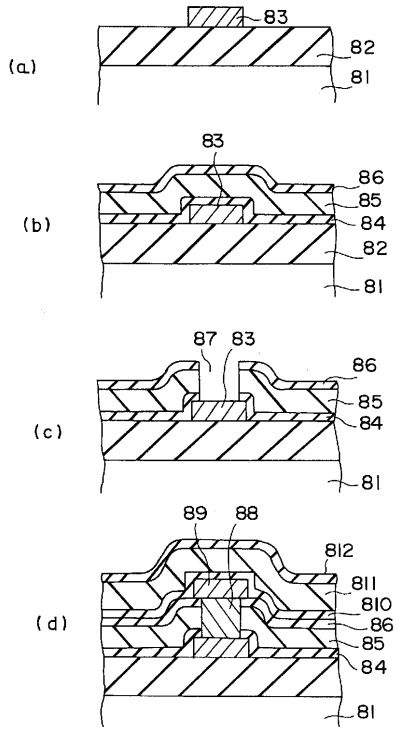
【図６】


吸湿量（任意目もり）
0
1
2
3
4
5
F (at%)

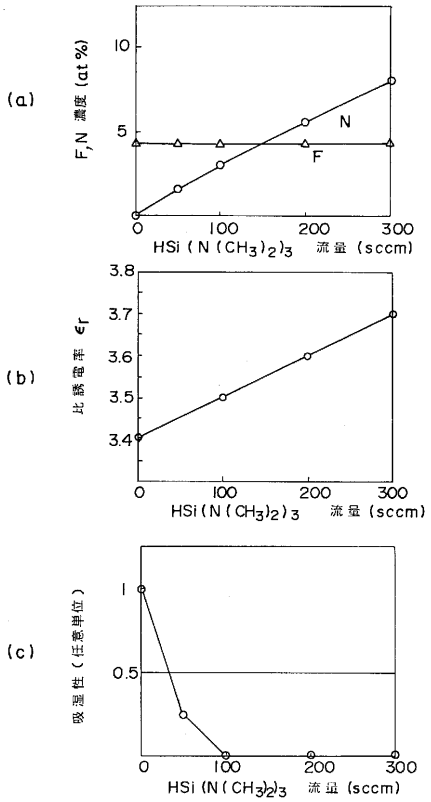
【図７】


E = 3MV / cm
J (A / cm2)
10-4
10-5
10-6
10-7
10-8
10-9
0
1
2
3
4
5
6
F 濃度 (at %)

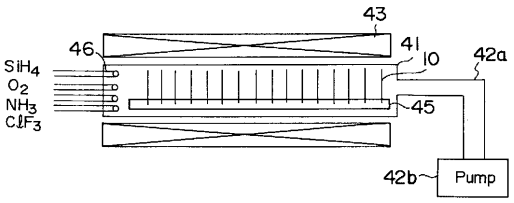
【図８】


(a)
83
82
81
(b)
83
86
85
84
82
81
(c)
87
83
86
85
84
81
(d)
89
88
812
811
810
86
85
84
81

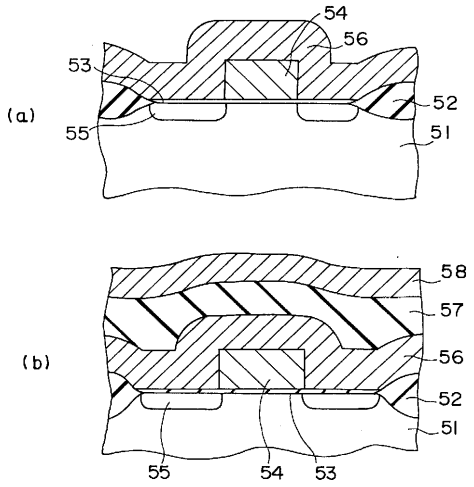
【図９】



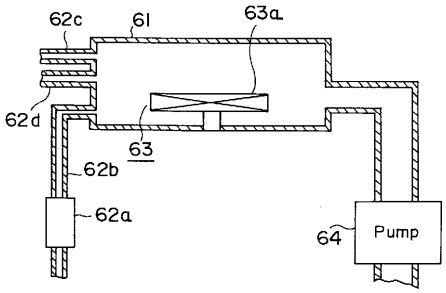
【図１０】



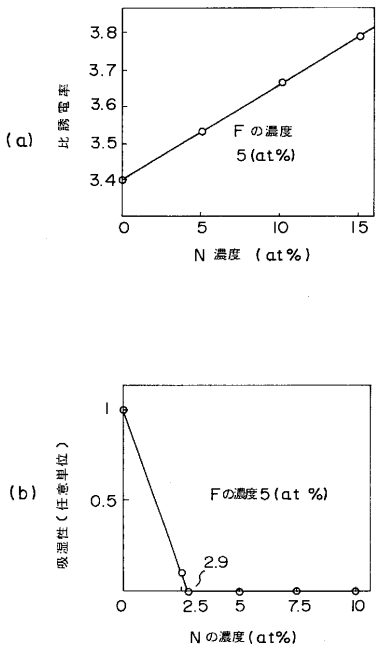
【図１１】



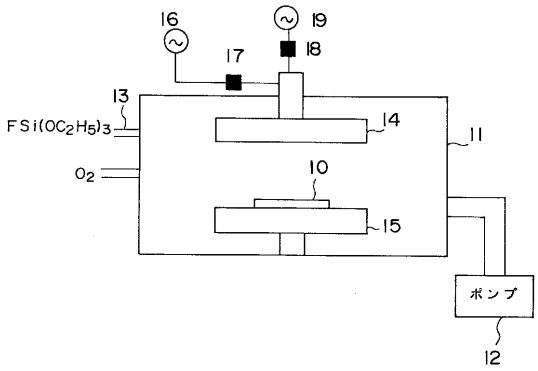
【図１２】



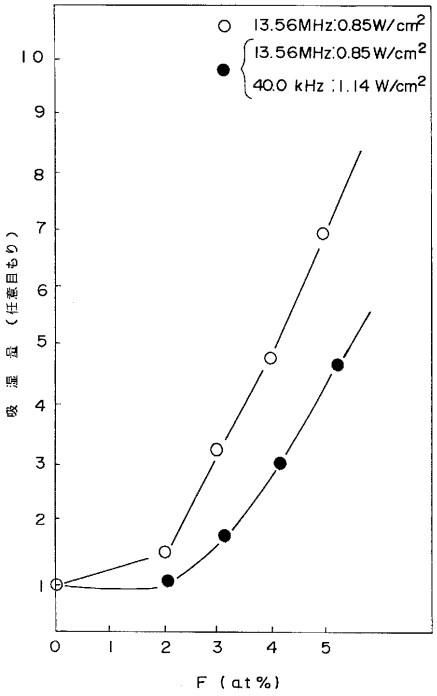
【図１３】



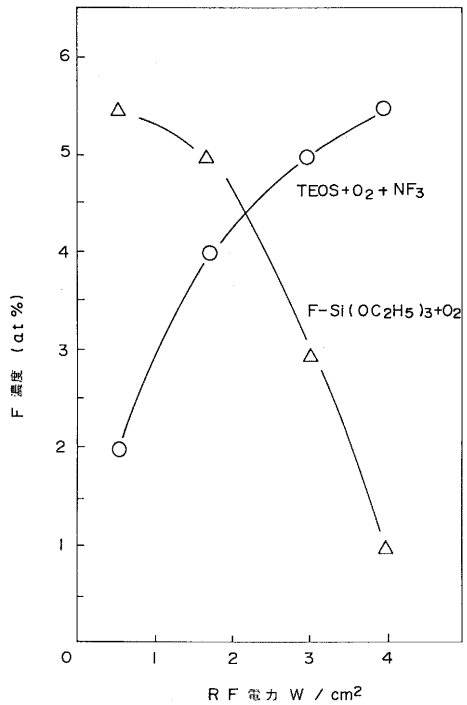
【図１４】



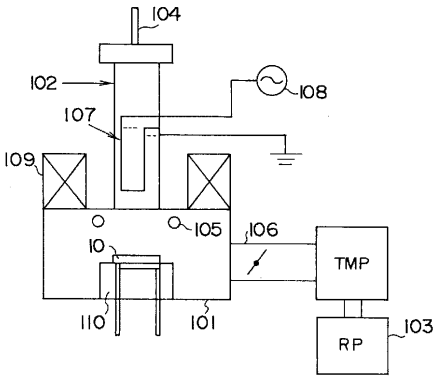
【図１５】



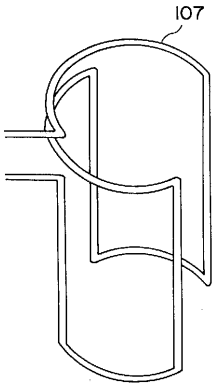
【図１６】



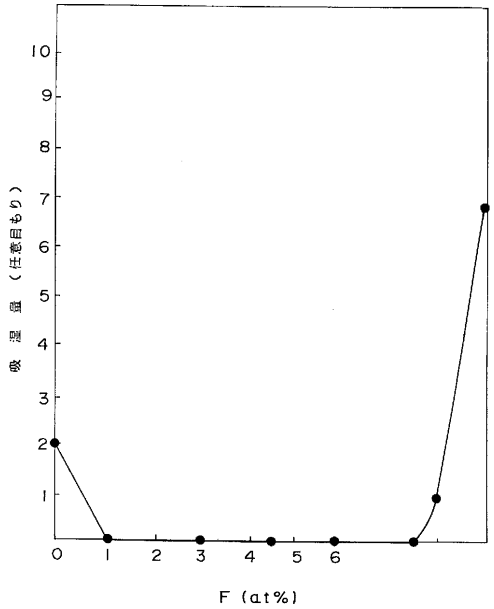
【図１７】



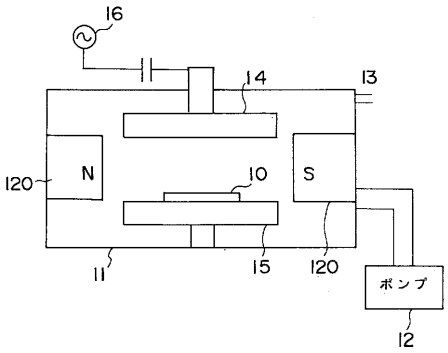
【図１８】



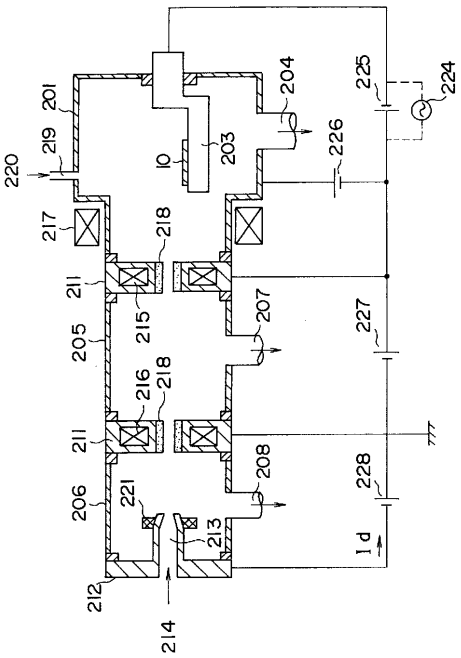
【図１９】



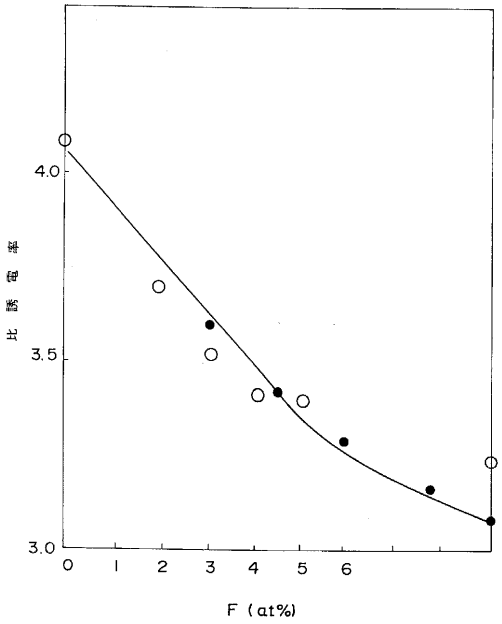
【図２０】



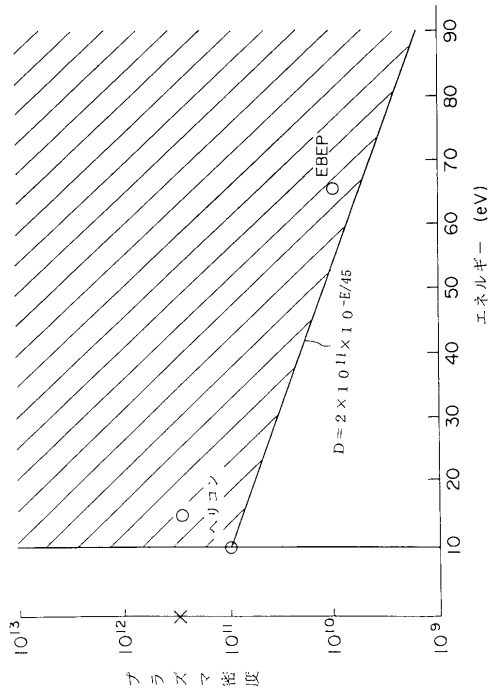
【図２１】



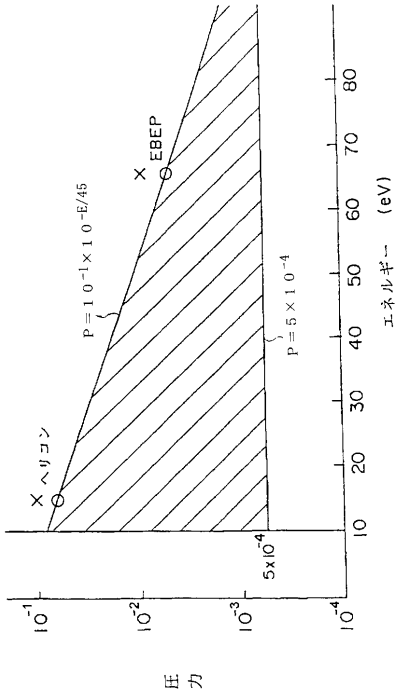
【図２２】



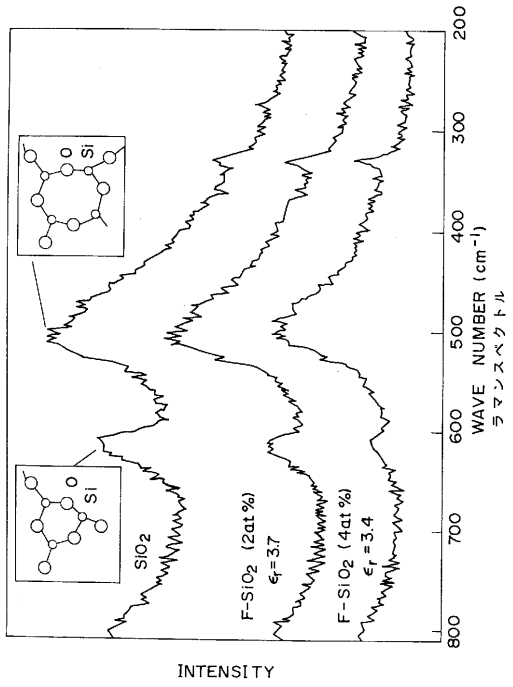
【図２３】



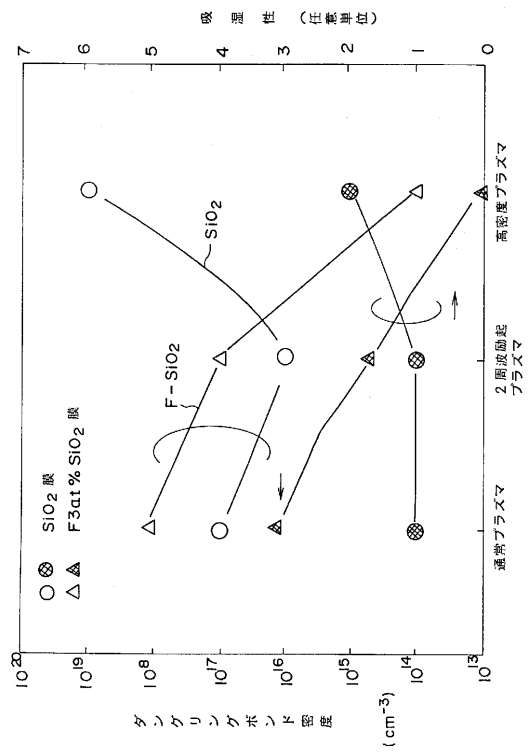
【図２４】



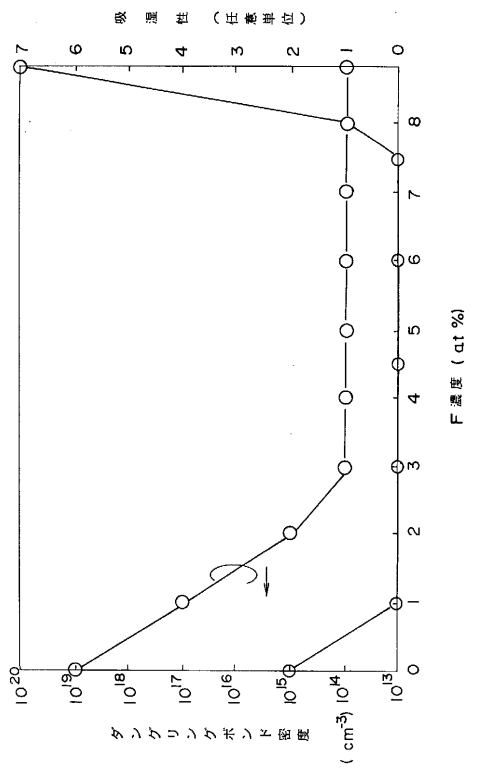
【図２５】



【図２６】


吸湿性（任意単位）
ダングリングボンド密度
(cm⁻³)
SiO₂
F-SiO₂
SiO₂ 膜
F3at%SiO₂ 膜
通常プラズマ
2周波励起プラズマ
高密度プラズマ

【図２７】


吸湿性（任意単位）
ダングリングボンド密度
(cm⁻³)
F濃度（at%）

フロントページの続き

(72)発明者　岡野　晴雄
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　青木　利一郎
神奈川県川崎市幸区堀川町７２番地　株式会社東芝堀川町工場内
(72)発明者　永松　貴人
神奈川県川崎市幸区堀川町７２番地　株式会社東芝堀川町工場内
(72)発明者　佐藤　明美
神奈川県川崎市幸区堀川町７２番地　株式会社東芝堀川町工場内
(72)発明者　豊崎　正男
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝多摩川工場内
(72)発明者　伊藤　仁
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内

審査官　松本　貢

(56)参考文献　特開平０４－３６０５３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２６８７３０（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０７７１２７（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０９２４２３（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２８３８７３（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１３５７３６（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２１８１３０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２３７４５６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２２０５２７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－０２７１２３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
H01L 21/768
C23C 16/40
H01L 21/31
H01L 21/316