

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-510263
(P2015-510263A)

(43) 公表日 平成27年4月2日(2015.4.2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/318 (2006.01)	HO 1 L 21/318 B	4 K O 3 O
C 2 3 C 16/42 (2006.01)	C 2 3 C 16/42	5 F O 4 5
HO 1 L 21/314 (2006.01)	HO 1 L 21/314 A	5 F O 5 8
HO 1 L 21/316 (2006.01)	HO 1 L 21/316 X	
HO 1 L 21/31 (2006.01)	HO 1 L 21/318 C	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-554825 (P2014-554825)
 (86) (22) 出願日 平成25年1月24日 (2013.1.24)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年9月24日 (2014.9.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/022977
 (87) 国際公開番号 W02013/112727
 (87) 国際公開日 平成25年8月1日 (2013.8.1)
 (31) 優先権主張番号 61/591, 230
 (32) 優先日 平成24年1月26日 (2012.1.26)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 13/472, 282
 (32) 優先日 平成24年5月15日 (2012.5.15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 513014695
 ノベラス・システムズ・インコーポレーテッド
 NOVELLUS SYSTEMS INCORPORATED
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州94538
 フレモント, クッシング・パークウェイ, 4650
 (74) 代理人 110000028
 特許業務法人明成国際特許事務所
 (72) 発明者 ラボイエ・エイドリアン
 アメリカ合衆国 オレゴン州97062
 チュアラチン, サウスウエスト・チュアラチン・ロード, 11795

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線を用いたコンフォーマルな膜蒸着の方法

(57) 【要約】

【解決手段】窒化ケイ素 (SiN) 材料、及び、SiCN (SiNCとも表記する) 膜、SiON膜及びSiONC膜などの炭素含有及び/又は酸素含有膜を含む他のケイ素含有膜を基板上に形成する方法を記載する。様々な実施形態において、この方法は、1つ又は複数の反応物質の電磁放射線を用いた活性化を含む。ある実施形態において、たとえば、この方法は、気相アミン共反応物質の紫外線 (UV) 活性化を含む。この方法を用いて、約400 未満の温度でSiN膜及びSiCN膜などのケイ素含有膜を蒸着することができる。

【選択図】 図6

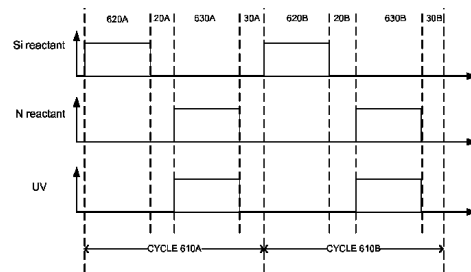


Fig. 6

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応チャンバに基板を提供する工程と、1回又は複数回の蒸着サイクルを実行してケイ素含有膜を蒸着する工程と、を備える方法であって、

各サイクルは、

(a) 窒素含有反応物質の気相流に前記基板を曝露し、

(b) ケイ素含有反応物質の気相流に前記基板を曝露し、

(c) 前記窒素含有反応物質の気相流に紫外線を照射するとともに、前記ケイ素含有反応物質の気相流には紫外線を照射しない

方法。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、

前記基板は、ケイ素含有前駆物質の気相流に曝露される間に、前記窒素含有反応物質の気相流に曝露される、方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の方法であって、

前記基板は、ケイ素含有前駆物質の気相流に曝露される間には、前記窒素含有反応物質の気相流に曝露されない、方法。

【請求項 4】

請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の方法であって、

前記反応チャンバ内で、前記窒素含有反応物質の気相流に紫外線が照射される、方法。

20

【請求項 5】

請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の方法であって、

前記チャンバの上流で、前記窒素含有反応物質の気相流に紫外線が照射される、方法。

【請求項 6】

請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載の方法であって、

前記ケイ素含有反応物質は、シラン、ハロシラン、アミノシラン及びこれらの混合物からなる群から選択される、方法。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の方法であって、

前記ケイ素含有反応物質は、ケイ素及びアミノ基の部位に炭素含有置換基を有するアミノシランである、方法。

30

【請求項 8】

請求項 1 から請求項 7 のいずれか一項に記載の方法であって、

前記窒素含有反応物質は、アンモニア、ヒドラジン、アミン及びこれらの混合物からなる群から選択される、方法。

【請求項 9】

請求項 1 から請求項 8 のいずれか一項に記載の方法であって、

前記ケイ素含有膜は、SiN、SiCN、SiON又はSiONCからなる群から選択される、方法。

40

【請求項 10】

請求項 9 に記載の方法であって、

前記ケイ素含有膜はSiCNである、方法。

【請求項 11】

反応チャンバに基板を提供する工程と、1回又は複数回の蒸着サイクルを実行してケイ素含有膜を蒸着する工程と、を備える方法であって、

各サイクルでは、

(a) 遠隔プラズマ源を用いて、窒素含有反応物質の気相流を活性化し、

(b) 前記活性化された窒素含有反応物質に前記基板を曝露し、

(c) ケイ素含有反応物質の気相流に前記基板を曝露する

50

方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 1 に記載の方法であって、

前記基板は、ケイ素含有前駆物質の気相流に曝露される間に、前記窒素含有反応物質の気相流に曝露される、方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 1 に記載の方法であって、

前記基板は、ケイ素含有前駆物質の気相流に曝露される間には、前記窒素含有反応物質の気相流に曝露されない、方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 1 から請求項 1 3 のいずれか一項に記載の方法であって、

前記ケイ素含有反応物質は、シラン、ハロシラン、アミノシラン及びこれらの混合物からなる群から選択される、方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 4 に記載の方法であって、

前記ケイ素含有反応物質は、ケイ素及びアミノ基の部位に炭素含有置換基を有するアミノシランである、方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 1 から請求項 1 5 のいずれか一項に記載の方法であって、

前記窒素含有反応物質は、アンモニア、ヒドラジン、アミン及びこれらの混合物からなる群から選択される、方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 1 から請求項 1 6 のいずれか一項に記載の方法であって、

前記ケイ素含有膜は、 SiN 、 $SiCN$ 、 $SiON$ 又は $SiONC$ からなる群から選択される、方法。

【請求項 1 8】

請求項 1 1 から請求項 1 7 のいずれか一項に記載の方法であって、

前記ケイ素含有膜は $SiCN$ である、方法。

【請求項 1 9】

半導体ウエハ上に窒化ケイ素膜を蒸着する装置であって、

(a) 反応チャンバと、

(b) 紫外線源と、

(c) 反応物質入口と、

(d) 前記反応チャンバ内に窒素含有反応物質の気相流を流入させる命令と、前記反応チャンバ内にケイ素含有反応物質の気相流を流入させる命令と、前記窒素含有反応物質の気相流に紫外線を照射するとともに、前記ケイ素含有反応物質の気相流には紫外線を照射しない命令と、を有する制御部と

を備える装置。

【請求項 2 0】

請求項 1 9 に記載の装置であって、

前記反応チャンバ内で、前記窒素含有反応物質の気相流に紫外線が照射される、装置。

【請求項 2 1】

請求項 1 9 に記載の装置であって、

前記チャンバの上流で、前記窒素含有反応物質の気相流に紫外線が照射される、装置。

【請求項 2 2】

請求項 1 9 から請求項 2 1 のいずれか一項に記載の装置であって、

ケイ素含有前駆物質の気相流が流れる間に、前記窒素含有反応物質の気相流が流される、装置。

【請求項 2 3】

請求項 1 9 から請求項 2 1 のいずれか一項に記載の装置であって、

10

20

30

40

50

ケイ素含有前駆物質の気相流が流れる間には、前記窒素含有反応物質の気相流が流れない、装置。

【請求項 2 4】

半導体ウエハ上に窒化ケイ素膜を蒸着する装置であって、

(a) 反応チャンバと、

(b) 前記反応チャンバに対して遠隔のプラズマ源と、

(c) 反応物質入口と、

(d) 前記遠隔プラズマチャンバ内に窒素含有反応物質の気相流を流入させる命令と、前記遠隔プラズマ発生装置から前記反応チャンバ内に活性化窒素含有種を流入させる命令と、前記反応チャンバ内にケイ素含有反応物質の気相流を流入させる命令と、を有する制御部と

10

を備える装置。

【請求項 2 5】

請求項 2 4 に記載の装置であって、

ケイ素含有前駆物質の気相流が流れる間に、前記窒素含有反応物質の気相流が流される、装置。

【請求項 2 6】

請求項 2 5 に記載の方法であって、

ケイ素含有前駆物質の気相流が流れる間には、前記窒素含有反応物質の気相流が流れない、装置。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

[クロスリファレンス]

本出願は、「紫外線を用いたコンフォーマルな膜蒸着の方法 (METHODS FOR UV-ASSISTED CONFORMAL FILM DEPOSITION)」の名称で 2 0 1 2 年 1 月 2 6 日に出願された米国仮特許出願 No. 61/591,230 及び 2 0 1 2 年 5 月 1 5 日に出願された米国特許出願 No. 13/472,282 に対して、優先権を主張するものであり、前記両出願の内容は、参照することにより本明細書に組み込まれる。

【0 0 0 2】

30

本発明は、一般的に、S i N 材料、S i C N 材料及び S i C 材料などのケイ素含有材料の基板上への形成に関する。より具体的には、本発明は、半導体基板上へのケイ素含有膜の形成に関する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

窒化ケイ素 (S i N) 薄膜は、特有な物理的、化学的及び機械的性質を有し、このため、種々の用途で、特に半導体デバイスに、たとえば、拡散バリア、ゲート絶縁物質、側壁スペーサ、封入層、トランジスタにおける歪み膜などに、用いられている。S i N 膜における一つの問題は、比較的高温で膜形成が行われることである。たとえば、F E O L (Front End of Line) 用途において、S i N 膜は、通常、反応器内でジクロロシランとアンモニアとを用いて、7 5 0 より高い温度で化学蒸着 (C V D : Chemical Vapor Deposition) によって蒸着される。しかし、S i N 膜は、後段の半導体製造工程でも用いられ、また、デバイスの寸法は縮小し続けているため、たとえば、6 0 0 未満といった、より低い温度で S i N 膜を形成する要求が高まっている。

40

【発明の概要】

【0 0 0 4】

窒化ケイ素 (S i N) 材料、及び、S i C N (S i N C と表記する) 膜、S i O N 膜及び S i O N C 膜などの炭素含有及び / 又は酸素含有膜を含む他のケイ素含有膜を基板上に形成する方法を記載する。様々な実施形態において、この方法は、1 つ又は複数の反応物質の電磁放射線を用いた活性化を含む。ある実施形態において、たとえば、この方法は

50

、気相アミン共反応物質の紫外線（UV）活性化を含む。この方法を用いて、約400未満の温度でSiN膜及びSiCN膜などのケイ素含有膜を蒸着することができる。

【0005】

本発明の上述並びにその他の特徴及び利点を、関連する図面を参照して、以下に詳述する。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】蒸着工程の例における各フェーズの進行を時系列で示す説明図。

【図2】蒸着工程の例における各フェーズの進行を時系列で示す説明図。

【0007】

【図3】ケイ素含有膜を形成するための処理フローの例を示す工程図。

【図4】ケイ素含有膜を形成するための処理フローの例を示す工程図。

【0008】

【図5】SiN膜を形成する処理フローの一例を示す工程図。

【0009】

【図6】SiN蒸着工程の例における各フェーズの進行を時系列で示す説明図。

【図7】SiN蒸着工程の例における各フェーズの進行を時系列で示す説明図。

【図8】SiN蒸着工程の例における各フェーズの進行を時系列で示す説明図。

【図9】SiN蒸着工程の例における各フェーズの進行を時系列で示す説明図。

【図10】SiN蒸着工程の例における各フェーズの進行を時系列で示す説明図。

【図11】SiN蒸着工程の例における各フェーズの進行を時系列で示す説明図。

【図12】SiN蒸着工程の例における各フェーズの進行を時系列で示す説明図。

【図13】SiN蒸着工程の例における各フェーズの進行を時系列で示す説明図。

【0010】

【図14】CFD処理ステーションの一例を示す構成図。

【0011】

【図15】マルチステーション型処理ツールの一例を示す概略図。

【発明を実施するための形態】

【0012】

概要：

本発明は、SiN膜、SiCN膜及びSiC膜などのケイ素含有膜の、特に、半導体基板上への形成に関する。本明細書に記載する方法は、低温で膜を蒸着する工程を含む。

【0013】

定義：

本明細書においては、別段の指定がない限り、以下の定義を適用する。

【0014】

「ケイ素含有反応物質」は、SiN、SiCN、SiC又はその他のケイ素含有材料の形成に用いられる試薬である単一試薬又は試薬混合物であって、この試薬は少なくとも1つのケイ素化合物を含有する。ケイ素化合物は、たとえば、シラン、ハロシラン又はアミノシランでもよい。シランは、水素及び/又は炭素基を含有するが、ハロゲンを含有しない。シランの例としては、シラン(SiH_4)と、ジシラン(Si_2H_6)と、メチルシラン、エチルシラン、イソプロピルシラン、*t*-ブチルシラン、ジメチルシラン、ジエチルシラン、ジ-*t*-ブチルシラン、アリルシラン、*sec*-ブチルシラン、テキシルシラン、イソアミルシラン、*t*-ブチルジシラン、ジ-*t*-ブチルジシラン等のオルガノシランと、が挙げられる。ハロシランは、少なくとも1つのハロゲン基を含有するものであって、水素及び/又は炭素基を含有するものでも含有しないものでもよい。ハロシランの例としては、ヨードシラン、プロモシラン、クロロシラン及びフルオロシランが挙げられる。ハロシラン、特にフルオロシランは、ケイ素材料をエッチング可能な反応性ハロゲン化合物種を形成することができるが、本明細書に記載する特定の実施形態においては、プラズマ照射の際にケイ素含有反応物質が存在しない。クロロシランの具体例としては、テトラ

10

20

30

40

50

クロロシラン (SiCl_4)、トリクロロシラン (HSiCl_3)、ジクロロシラン (H_2SiCl_2)、モノクロロシラン (ClSiH_3)、クロロアリルシラン、クロロメチルシラン、ジクロロメチルシラン、クロロジメチルシラン、クロロエチルシラン、*t*-ブチルクロロシラン、ジ-*t*-ブチルクロロシラン、クロロイソプロピルシラン、クロロ-*sec*-ブチルシラン、*t*-ブチルジメチルクロロシラン、テキシルジメチルクロロシラン等が挙げられる。アミノシランは、ケイ素原子に結合される少なくとも1つの窒素原子を含むものであって、水素、酸素、ハロゲン及び炭素を含有するものでもよい。アミノシランの例としては、モノアミノシラン、ジアミノシラン、トリアミノシラン及びテトラアミノシラン(それぞれ $\text{H}_3\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ 、 $\text{H}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{NH}_2)_3$ 及び $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$)とともに、*t*-ブチルアミノシラン、メチルアミノシラン、*tert*-ブチルシランアミン、ビス(ターシャルブチルアミノ)シラン ($\text{SiH}_2(\text{NHC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (BTBAS))、*tert*-ブチルシリルカルバメート、 $\text{SiH}(\text{CH}_3) - (\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ 、 $\text{SiHCl} - (\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ 、 $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH})_3$ 等の置換モノアミノシラン、置換ジアミノシラン、置換トリアミノシラン及び置換テトラアミノシランが挙げられる。アミノシランの別の例としては、トリシリルアミン ($\text{N}(\text{SiH}_3)_3$)がある。

【0015】

「窒素含有反応物質」は、少なくとも1つの窒素を含有するものであって、たとえば、アンモニアと、ヒドラジンと、メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、*t*-ブチルアミン、ジ-*t*-ブチルアミン、シクロプロピルアミン、*sec*-ブチルアミン、シクロブチルアミン、イソアミルアミン、2-メチルブタン-2-アミン、トリメチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジエチルイソプロピルアミン、ジ-*t*-ブチルヒドラジン等のアミン(炭素を持つアミン)とともに、アニリン、ピリジン及びベンジルアミンのような芳香族含有アミンが挙げられる。アミンは、第一級アミンでも、第二級アミンでも、第三級アミンでも、第四級アミン(たとえば、テトラアルキルアンモニウム化合物)でもよい。窒素含有反応物質は、窒素以外のヘテロ原子を含有するものであってもよく、たとえば、ヒドロキシルアミン、*t*-ブチルオキシカルボニルアミン及び*t*-ブチルヒドロキシルアミンも窒素含有反応物質である。

【0016】

「プラズマ」は、反応チャンパ内で点火されるプラズマ、又は、離れたところで点火された後に反応チャンパ内に送られるプラズマを意味する。プラズマは、本明細書に記載される反応物質を含むものでもよく、また、たとえば、キャリアガス又は水素ガスのような反応種等、他の化学物質を含むものでもよい。プラズマ照射の際に反応チャンパ内に反応物質及びその他の化学物質が存在するものでもよいし、又は、反応物質が存在するチャンパ内に遠隔プラズマを流入させるようにしてもよいし、及び/又は、離れたところで反応物質及び/又はキャリアガスに点火してプラズマを生成して反応チャンパ内に送るようにしてもよい。「プラズマ」は、誘導結合プラズマやマイクロ波の表面波プラズマなどの、技術的に実現可能であることが知られている任意のプラズマを含むものである。当業者には自明のことであるが、将来的な技術の進歩にともなって、今はまだ開発されていないがいずれ開発されるであろうプラズマ生成技術も本発明の範囲内であると考えられる。

【0017】

「熱的に除去可能な基」は、約200 から約550 の間の温度で揮発性成分に分解される、窒素含有反応物質及びケイ素含有反応物質の片側又は両側の部分(moiety)を意味する。本明細書では、この温度範囲で脱離反応を起こす、第二級及び第三級炭素基などの非限定的な例を説明する。当業者には自明のことであるが、他の基は、他の機構により本明細書で説明するように熱分解する。たとえば、*t*-ブチルオキシカルボニル(*t*-BOC又は「BOC」)基は、この基の*t*-ブチル部分がイソブチレンを形成するとともに、分解により二酸化炭素を形成する脱離機構によって熱分解する。したがって、熱的に除去可能な基は、特定の機構又は特定の機構の組み合わせに限定されるものではない。所定の温度範囲下で基が分解されて少なくとも1つの揮発性成分を生成する限り、熱分解可能

な基であるとみなすことができる。たとえば、所定の条件群下において、*t*-ブチルエチルアミンは、エチル基が残る一方で、*t*-ブチル基が熱分解してイソブチレンを形成する。したがって、熱分解生成物はイソブチレンとエチルアミンである。当業者には自明のことであるが、成分の揮発性は、ある程度は、その成分が生成される反応条件に応じて決まる。たとえば、加熱及び低圧条件下において、イソブチレンは揮発性であり、反応チャンバから除去されるものでもよい。これは、たとえば、一般的には揮発性成分であるアンモニアが基板表面上に吸着されるケイ素含有反応物質と反応を起こすのに対して、イソブチレンは吸着された反応物質と反応しないためである。

【0018】

方法：

本明細書では、SiN膜及びSiCN膜やSiC膜などの他のケイ素含有誘電体膜を形成する方法を説明する。特定の実施形態において、紫外線で活性化されるコンフォーマルな膜蒸着を用いて、ケイ素含有膜が形成される。Si₃N₄膜及び酸素及び/又は炭素を含有するケイ素含有膜などの他のSiN膜を蒸着することができる。実施形態はCFDを含むものであるが、本明細書に記載される方法はCFDに限定されるものではない。他の適当な方法として、ALD、PEALD、CVD、PECVD及びプラズマ環状化学気相成長法(PECCVD)が含まれる。CFDを用いて膜を形成する方法は、2011年4月11日に出願された米国特許出願番号13/084,399に記載されており、この出願は、参照することによって、あらゆる目的で本明細書に組み込まれる。ここでは、CFDに関して簡単に説明する。

【0019】

半導体デバイスの製造は、通常、集積製造工程で非平面状基板の上に1つ又は複数の薄膜を蒸着させる処理を含む。集積工程の一部の態様において、コンフォーマルな薄膜の蒸着が有用である。たとえば、次のイオン注入工程において低濃度ドーブのソース領域及びドレイン領域を保護するためのスペーサ層として働くように、窒化ケイ素膜を、持ち上げたゲートスタックの上面に蒸着させるようにしてもよい。

【0020】

スペーサ層蒸着工程において、化学蒸着(CVD)処理を利用して、非平面状基板の上に窒化ケイ素膜を形成して、その後、異方性エッチングを行ってスペーサ構造を形成するようにしてもよい。ただし、ゲートスタック間の距離が減少するにつれて、CVD気相反応の物質輸送制限により「ブレッドローフィング(bread-loafing)」蒸着効果が生じる可能性がある。この効果によって、通常、ゲートスタックの上面における堆積厚が増大するとともに、ゲートスタックの底面隅における堆積厚が減少する。さらに、一部のダイはデバイス密度が異なる領域を有するため、ウエハ表面にわたる物質輸送効果により、ダイ内において、及び、ウエハ内において、膜厚が変動する結果となり得る。このような膜厚変動によって、ある領域ではオーバーエッチングに、別の領域ではアンダーエッチングになる可能性がある。これにより、デバイス性能が低下し、及び/又は、ダイ収率が低下する可能性がある。

【0021】

これらの問題に対処する一部のアプローチは、原子層堆積法(ALD: atomic layer deposition)を含むものである。熱的に活性化された気相反応を利用して膜を蒸着するCVD処理とは対照的に、ALD処理は、表面媒介型の堆積反応を利用して層ごとに膜を蒸着する。ALD処理の一例を挙げれば、表面活性部位集団を含む基板表面を、第1の反応物質(A)の気相分布に曝露させる。反応物質Aの一部の分子は、反応物質Aの化学吸着種及び物理吸着種を含む濃縮相を基板表面上に形成するものでもよい。次に、反応器を減圧にして、気相及び物理吸着された反応物質Aを除去して、化学吸着種のみを残す。次に、第2の膜反応物質(B)を反応器に導入すると、反応物質Bの一部の分子が基板表面に吸着する。基板に熱エネルギーを与えると、反応物質Aと反応物質Bの吸着分子間の表面反応が活性化されて、膜層を形成する。最後に、反応器を減圧にして、反応副生成物と未反応の反応物質Bと除去し、ALDサイクルを終了する。追加のALDサイクルを実行し

10

20

30

40

50

て、膜厚を増大させるようにしてもよい。プラズマ若しくは他のエネルギー手段を、基板の加熱と組み合わせて用いることによって、又は、基板の加熱の代わりに用いることによって、反応物質 A と反応物質 B との間の反応を促進させるものでもよい。

【0022】

反応物質の注入工程における曝露時間と反応物質の付着係数とに応じて、各 ALD サイクルが、たとえば、0.5 オングストローム ~ 3 オングストロームの厚さの膜層を蒸着させるものでもよい。したがって、数ナノメートル以上の厚さの膜を蒸着させる場合には、ALD 処理は時間があかかる。さらに、一部の反応物質では、コンフォーマルな膜の蒸着には長い曝露時間が必要であり、これによって、ウエハのスルーputタイムが低下する恐れがある。

10

【0023】

コンフォーマルな膜は、平面状基板にも蒸着可能である。たとえば、交互に異なる種類の膜を配列した平面状スタックから、リソグラフィ・パターンニング用の反射防止層を形成するようにしてもよい。このような反射防止膜は、約 100 ~ 1000 オングストロームの厚さであるため、ALD 処理に比べて CVD 処理のほうが適している。ただし、このような反射防止膜は、CVD 処理で通常与えられるウエハ内の厚さ変動に対する許容量よりも厚さ変動に対する許容量が低い場合がある。たとえば、600 オングストロームの厚さの反射防止膜では、許容量が 3 オングストローム未満の厚さ範囲となる場合もある。

【0024】

本明細書に記載する様々な実施形態には、CFD を用いて、SiN 膜、SiCN 膜、SiC 膜、SiO 膜、SiON 膜、SiOCN 膜及び他のケイ素含有膜を蒸着させる実施形態がある。一般に、CFD では、ケイ素含有膜を形成する反応の前に、1 つまたは複数の反応物質を完全にパージすることが難しい。たとえば、プラズマ（又はその他の活性化エネルギー）を照射する際に、1 つまたは複数の反応物質が気相内に存在する可能性がある。したがって、ALD 処理で説明される処理工程の 1 つ又は複数の処理工程が、CFD 処理の例では、短縮されたり、又は、削除されたりすることもある。さらに、一部の実施形態において、堆積反応のプラズマ活性化の結果、熱的に活性化された反応と比べて、蒸着温度が低くなり、集積工程の熱収支が抑制される可能性がある。

20

【0025】

図 1 は、たとえば、不活性ガス流、反応物質 A、反応物質 B、及び、エネルギー源がいつオンにされたかなど、様々な処理パラメータに関して、CFD 処理 100 における典型的な各フェーズの進行を時系列で示す。図 1 では、2 つの蒸着サイクル 110A 及び 110B を示す。当業者には自明のことであるが、この CFD 処理では、所望の厚さの膜を蒸着するために、任意の適当な数の蒸着サイクルを実行すればよい。CFD 処理パラメータの例としては、以下に限定されるものではないが、不活性種及び反応種の流量、プラズマ出力及び周波数、紫外線波長、持続時間及び強度、基板温度及び処理ステーションの圧力が挙げられる。

30

【0026】

「CFD サイクル」の概念は、本明細書における様々な実施形態の議論に関係する。一般に、サイクルは、表面堆積反応を一回実行するのに必要な最小の操作群である。1 サイクルの結果、基板表面上に少なくとも部分的な膜層が生成される。典型的には、CFD サイクルは、基板表面に各反応物質を供給して吸着させ、次に、吸着された反応物質を反応させて部分的な膜層を形成するために必要な工程のみを含む。このサイクルは、反応物質の 1 つ又は副生成物を掃引（スイープ）する、及び / 又は、蒸着される部分的な膜を処理するような特定の補助工程を備えるものでもよい。一般に、1 サイクルには、1 つの特有な一連操作のみが含まれる。たとえば、1 サイクルは、以下の操作を含むものでもよい。(i) 反応物質 A を供給し / 吸着させる、(ii) 反応物質 B を供給し / 吸着させる、(iii) 反応チャンバから B をスイープする、及び、(iv) 活性化させることにより、A と B との表面反応を促進させて、表面上に部分的な膜層を形成する。

40

【0027】

50

図1に示すように、処理100のすべてのフェーズの間中、不活性ガスを流し続ける。反応物質Aの曝露フェーズ120Aにおいて、基板の露出表面が飽和するまで、制御された流量で処理ステーションに反応物質Aを供給する。反応物質Aは、任意の適当な堆積反応物質であればよく、たとえば、窒素含有反応物質である。図1に示す実施形態において、反応物質Aは、蒸着サイクル110A及び110Bを通して連続的に流される。気相反応を防ぐために膜前駆物質（反応物質）の曝露を別々に行う典型的なALD処理とは異なり、CFD処理の一部の実施形態において、反応物質A及びBは気相で混ざっていてもよい。反応物質Aの供給を開始し、供給を安定化させて基板を曝露させ、その後、供給を停止して、最後に反応器から除去するALD処理と比較して、処理ステーションに反応物質Aを連続的に供給することにより、反応物質Aの供給開始及び流量安定化にかかる時間を短縮する、又は、なくすることができる。図1に示す実施形態では、反応物質Aの曝露フェーズ120Aにおける反応物質Aの流量は一定の流量に設定されているが、当然のことながら、本発明の範囲内で、流量を変動させる等、反応物質Aの流量を任意の適当な流量とすることができる。一部の実施形態において、反応物質Aの曝露フェーズ120Aの持続時間は、反応物質Aに対する基板表面の飽和時間を超えるものであってもよい。たとえば、図1の実施形態では、反応物質Aの曝露フェーズ120Aには、反応物質Aの飽和後曝露時間130が含まれる。必要に応じて、反応物質Aの曝露フェーズ120Aにおいて、制御された流量の不活性ガスを流すようにしてもよい。不活性ガスの例としては、以下に限定されるものではないが、窒素、アルゴン及びヘリウムが挙げられる。処理ステーションの圧力及び/又は温度制御をやすくするために、液体反応物質の蒸発を促進するために、反応物質をより速く供給するために、及び/又は、処理ステーション及び/又は処理ステーション配管から処理ガスを除去するためのスイープガスとして用いられるように、不活性ガスを供給するようにしてもよい。

10

20

【0028】

図1に示す実施形態の反応物質Bの曝露フェーズ140Aにおいて、基板の露出表面が飽和するまで、制御された流量で処理ステーションに反応物質Bを供給する。この例では、反応物質Bは、たとえば、ケイ素含有反応物質でもよい。図1に示す実施形態では、反応物質Bの曝露フェーズ140Aにおける反応物質Bの流量は一定の流量に設定されているが、当然のことながら、本発明の範囲内で、流量を変動させる等、反応物質Bの流量を任意の適当な流量とすることができる。さらに、当然のことながら、反応物質Bの曝露フェーズ140Aにおける持続時間も任意の適当な持続時間に設定可能である。一部の実施形態において、反応物質Bの曝露フェーズ140Aの持続時間は、反応物質Bに対する基板表面の飽和時間を超えるものであってもよい。たとえば、図1の実施形態では、反応物質Bの曝露フェーズ140Aには、反応物質Bの飽和後曝露時間150が含まれる。

30

【0029】

一部の実施形態において、表面に吸着された種Bが基板表面上で不連続な島状に点在する場合があります。この場合には、反応物質Bの表面飽和は難しい。様々な表面条件により、基板表面上における反応物質の核形成及び飽和が遅くなる可能性がある。たとえば、吸着された反応物質A及び/又はBにおいて放出されたりガンド（配位子）によって、一部の表面活性部位が阻害されて、反応物質Bをそれ以上吸着させることができなくなる場合があります。したがって、一部の実施形態において、反応物質Bの曝露フェーズ140Aの間中、処理ステーションへの反応物質の流量を調整する、及び/又は、反応物質Bの流れを離散的に脈動させることにより、反応物質Bの連続的な吸着層を提供するようにしてもよい。この方法では、一定流量の場合と比べて、反応物質Bを節約できる一方で、表面吸着及び脱離処理に余分な時間がかかる。さらに、あるいは、代わりに、一部の実施形態では、連続した反応物質Bの曝露の間に、1つ又は複数のスイープフェーズを設けるようにしてもよい。

40

【0030】

一部の実施形態において、活性化の前に、スイープフェーズ160Aで、気相反応物質Bを処理ステーションから除去するようにしてもよい。処理ステーションをスイープ（掃

50

引)することにより、反応物質Bがプラズマ活性化に対して不安定な場合に、又は、不要な種が形成される可能性がある場合に、気相反応を防ぐことができる。さらに、処理ステーションをスweepすることにより、膜内に残り膜の品質を低下させる恐れのある表面吸着リガンドを除去することができる。スweepガスの例としては、以下に限定されるものではないが、アルゴン、ヘリウム及び窒素が挙げられる。図1に示す実施形態において、不活性ガスの連続流が、スweepフェーズ160Aにおけるスweepガスとして機能する。一部の実施形態において、スweepフェーズ160Aは、処理ステーションを減圧にする1つ又は複数の減圧サブフェーズを備えるものでもよい。あるいは、当然のことながら、一部の実施形態では、スweepフェーズ160Aを省略することも可能である。

【0031】

スweepフェーズ160Aの持続時間は、任意の適当な持続時間でよい。一部の実施形態において、1つ又は複数のスweepガスの流量を増大させることによって、スweepフェーズ160Aの持続時間を短くするようにしてもよい。たとえば、種々の反応物質の熱力学的特性及び/又は処理ステーション及び/又は処理ステーション配管の幾何学的特性に応じてスweepガスの流量を調整して、スweepフェーズ160Aの持続時間を変更するようにしてもよい。非限定的な一例として、スweepガスの流量を調整することによって、スweepフェーズの持続時間を最適化するようにしてもよい。これにより、蒸着サイクルタイムを削減でき、基板スループットを向上させることができる。

【0032】

図1に示す実施形態の活性化フェーズ180Aでは、エネルギーを与えて、表面に吸着された反応物質Aと反応物質Bとの間の表面反応を活性化させる。たとえば、プラズマは、反応物質Aの気相分子を直接的に又は間接的に活性化させて、反応物質Aのラジカルを形成することができる。このようなラジカルが表面に吸着された反応物質Bと相互作用することにより、膜形成表面反応が生じる。別の例として、紫外線(UV)照射により、反応物質Aの気相分子を直接的に又は間接的に活性化させて、反応物質Aのラジカルを形成し、表面に吸着された反応物質Bと相互作用させるようにしてもよい。

【0033】

様々な実施形態において、活性化フェーズ180Aは、直接(in-situ)プラズマ、遠隔プラズマ、紫外線照射、可視光照射及びマイクロ波照射の1つ又は複数を含むものでもよい。活性化フェーズ180Aは、蒸着サイクル110Aの最後のフェーズであり、図1の実施形態では、これに続いて、蒸着サイクル110Bが実施される。蒸着サイクル110Bは、反応物質Aの曝露フェーズ120Bで開始され、B曝露フェーズ140B、スweepフェーズ160B及びプラズマ活性化フェーズ180Bがこれに続く。

【0034】

一部の実施形態において、活性化フェーズ180Aで形成されるプラズマは、基板表面のすぐ上方で形成されるものでもよい。この場合には、プラズマ密度を高めることができ、反応物質Aと反応物質Bとの間の表面反応速度を増大させることができる。たとえば、2枚の容量結合プレートを用いて低圧ガスに高周波(RF: radio frequency)場を印加することによって、CFD処理用のプラズマを生成することができる。任意の適当なガスを用いてプラズマを形成可能である。この例では、アルゴンやヘリウムなどの不活性ガスを、反応物質A、すなわち、窒素含有反応物質と共に用いて、プラズマを形成するようにしてもよい。RF場によってプレート間でガスをイオン化することによりプラズマを点火して、プラズマ放電領域において自由電子を形成する。これらの電子は、RF場によって加速されて、気相の反応物質分子に衝突するものでもよい。このような電子が反応物質分子に衝突すると、蒸着処理に関与するラジカル種が形成される。当然のことながら、RF場は、任意の適当な電極を介して結合されるものでもよい。電極の非限定的な例として、処理ガス分配シャワーヘッド及び基板支持台座が挙げられる。当然のことながら、RF場をガスに容量結合させる方法以外の1つ又は複数の適当な方法でCFD処理用のプラズマを形成するものでもよい。

【0035】

10

20

30

40

50

一部の実施形態において、活性化フェーズ180Aで形成されるプラズマは、遠隔プラズマ源によって形成されるものでもよい。一部の実施形態において、遠隔プラズマ源からの活性種は、基板を収容するチャンバに導入されて反応物質と相互作用するものでもよい。一部の実施形態において、これらの活性種は、イオン、電子、ラジカル及び高エネルギー分子を含む。一部の実施形態において、チャンバに導入される活性種は、チャンバに導入される前の再結合により、イオン及び/又は電子をほとんど持たないラジカルを含む。一部の実施形態において、イオンフィルタを用いるようにしてもよい。遠隔プラズマ源に供給されて活性種を与えるガスの例としては、アルゴン、ヘリウム、アンモニア、水素及び酸素が挙げられる。

【0036】

一部の実施形態において、活性化フェーズ180Aは、紫外線源からの照射への曝露を含むものでもよい。広帯域紫外線源及び狭帯域紫外線源を含む任意の適当な紫外線源を用いることができる。たとえば、紫外線に曝露させることにより、蒸着処理に關与するラジカル種を形成するようにしてもよい。一部の実施形態において、紫外線源は、1つ以上の反応物質を励起するように、又は、反応を活性化するように選択された1つ又は複数の波長の光を放出するものでもよい。一部の実施形態において、反応物質が反応チャンバ内にある場合に、紫外線に曝露するようにしてもよい。たとえば、紫外線源をチャンバ内に載置するようにしてもよいし、チャンバの外側に載置するようにしてもよい。紫外線が窓(ウィンドウ)を透過して反応物質に到達するようにしてもよい。別の実施形態において、チャンバに反応物質を導入する前に、紫外線に曝露するようにしてもよい。たとえば、チャンバに注入される前に紫外線照射に反応物質を曝露させて、ラジカル及び/又は他の活性種をチャンバに導入するようにしてもよい。これらの実施形態において、活性化フェーズ180Aは、反応物質曝露フェーズと同時に実施されるものでもよいし、反応物質曝露フェーズに重なるように実施されるものでもよい。このような処理の例を、後述する。

【0037】

一部の実施形態において、活性化フェーズ180Aは、可視光源からの照射への曝露を含むものでもよい。たとえば、蒸着処理に關与するラジカル種を形成するようにしてもよい。一部の実施形態において、可視光源は、1つ以上の反応物質を励起するように、又は、反応を活性化するように選択された1つ又は複数の波長の光を放出するものでもよい。一部の実施形態において、反応物質が反応チャンバ内にある場合に、可視光に曝露するようにしてもよい。たとえば、光源をチャンバ内に載置するようにしてもよいし、チャンバの外側に載置するようにしてもよい。可視光が窓を透過して反応物質に到達するようにしてもよい。別の実施形態において、チャンバに反応物質を導入する前に、反応物質を励起する可視光に曝露するようにしてもよい。たとえば、チャンバに注入する前に反応物質を照射に曝露して、ラジカル及び/又は他の活性種をチャンバに導入するようにしてもよい。これらの実施形態において、活性化フェーズ180Aは、反応物質曝露フェーズと同時に実施されるものでもよいし、反応物質曝露フェーズに重なるように実施されるものでもよい。このような処理の例を、後述する。

【0038】

一部の実施形態において、活性化フェーズ180Aは、マイクロ波照射への曝露を含むものでもよい。たとえば、蒸着処理に關与するラジカル種を形成するようにしてもよい。一部の実施形態において、マイクロ波源は、1つ以上の反応物質を励起するように、又は、反応を活性化するように選択された1つ又は複数の波長で光を放出するものでもよい。一部の実施形態において、反応物質が反応チャンバ内にある場合に、マイクロ波に曝露するようにしてもよい。たとえば、マイクロ波源をチャンバ内に載置するようにしてもよいし、チャンバの外側に載置するようにしてもよい。マイクロ波が窓を透過して反応物質に到達するようにしてもよい。別の実施形態において、チャンバに反応物質を導入する前に、反応物質を励起するマイクロ波に曝露するようにしてもよい。たとえば、チャンバに注入する前に反応物質を照射に曝露して、ラジカル及び/又は他の活性種をチャンバに導入するようにしてもよい。これらの実施形態において、活性化フェーズ180Aは、反応物

10

20

30

40

50

質曝露フェーズと同時に実施されるものでもよいし、反応物質曝露フェーズに重なるように実施されるものでもよい。このような処理の例を、後述する。

【0039】

一部の実施形態において、活性化フェーズ180Aは、上述した活性化モードの1つまたは複数を含むものでもよい。活性化フェーズ180Aの持続時間は、任意の適当な持続時間であればよい。一部の実施形態において、活性化フェーズ180Aの持続時間を、活性化されたラジカルがすべての露出基板表面及び吸着質と相互作用するのに必要な時間を超える時間として、基板表面上に連続膜を形成するようにしてもよい。たとえば、図1に示す実施形態では、活性化フェーズ180Aには、飽和後曝露時間190が含まれる。

【0040】

一部の実施形態において、活性化エネルギー曝露時間を延ばすこと、及び/又は、複数の曝露フェーズを実施することにより、蒸着膜のバルク部分及び/又は表面近傍部分の反応後処理を行うようにしてもよい。一つの実施形態において、表面汚染を削減することによって、反応物質Aを吸着する表面の準備を行うようにしてもよい。たとえば、ケイ素含有反応物質と窒素含有反応物質との反応から形成される窒化ケイ素膜が、次段の反応物質の吸着に抗する表面を有するようにしてもよい。窒化ケイ素表面をプラズマ又は他の活性化エネルギーで処理することにより、水素結合を形成し、次段の吸着及び反応を容易にするようにしてもよい。プラズマ処理に加え、このような処理には、電磁波放射処理、熱処理（たとえば、焼きなまし又は高温パルス）などが含まれる。このような処理のうち任意の処理を単独で実行するものでもよいし、又は、プラズマ処理を含む他の処理と組み合わせ

10

20

【0041】

ある特定の実施形態において、紫外線処理をプラズマ処理とを併用するようにしてもよい。これら2つの処理は、同時に行ってもよいし、連続的に行ってもよい。連続的に行う場合には、いずれの処理を先に行ってもよい。同時に行う場合には、別々の発生源（たとえば、プラズマ用にRF電源、また、紫外線用にランプ）を用いるものでもよいし、副生成物として紫外線を発生させるヘリウムプラズマのような単一の発生源を用いるものでもよい。

30

【0042】

一部の実施形態において、プラズマ又は他の活性化エネルギーのパラメータを変更することによって、膜応力、誘電率、屈折率、エッチング速度等の膜特性を調整するようにしてもよい。

【0043】

本明細書で説明する多くの実施例では2つの反応物質（A及びB）が用いられているが、当然のことながら、本発明の範囲内で任意の適当な数の反応物質を用いることができる。一部の実施形態において、単一の反応物質と表面反応に対してプラズマエネルギーを供給するための不活性ガスをを用いるようにしてもよい。あるいは、複数の反応物質を用いて、膜を蒸着させる実施形態でもよい。たとえば、一部の実施形態において、ケイ素含有反応物質と1つ若しくは複数の窒素含有反応物質との反応により、又は、1つ若しくは複数のケイ素含有反応物質と単一の窒素含有反応物質との反応により、又は、複数のケイ素含有反応物質と複数の窒素含有反応物質との反応により、窒化ケイ素膜を形成するものでもよい。

40

【0044】

図2は、たとえば、不活性ガス流、反応物質A、反応物質B、及び、エネルギー源がいつオンにされたかなど、様々な処理パラメータに関して、処理200における各フェーズの進行の別の例を時系列で示す。図2では、2つの蒸着サイクル210A及び210Bを

50

示す。当業者には自明のことであるが、この処理では、所望の厚さの膜を蒸着するために、任意の適当な数の蒸着サイクルを実行すればよい。処理パラメータの例としては、以下に限定されるものではないが、不活性種及び反応種の流量、プラズマ出力及び周波数、紫外線波長、強度、持続時間、基板温度及び処理ステーションの圧力が挙げられる。

【0045】

図2に示すように、処理200のすべてのフェーズの間中、不活性ガスを流し続ける。ただし、他の実施形態において、不活性ガスを流し続けなくてもよい。反応物質Aの曝露フェーズ220Aにおいて、基板の露出表面が飽和するまで、制御された流量で処理ステーションに反応物質Aを供給する。反応物質Aは、任意の適当な堆積反応物質であればよく、たとえば、ケイ素含有反応物質である。図2に示す実施形態では、反応物質Aの曝露フェーズ220Aにおける反応物質Aの流量は一定の流量に設定されているが、当然のことながら、本発明の範囲内で、流量を変動させる等、反応物質Aの流量を任意の適当な流量とすることができる。一部の実施形態において、反応物質Aの曝露フェーズ220Aの持続時間は、反応物質Aに対する基板表面の飽和時間を超えるものであってもよい。たとえば、図2の実施形態では、反応物質Aの曝露フェーズ220Aには、反応物質Aの飽和後曝露時間230が含まれる。必要に応じて、反応物質Aの曝露フェーズ220Aにおいて、制御された流量の不活性ガスを流すようにしてもよい。不活性ガスの例としては、以下に限定されるものではないが、窒素、アルゴン及びヘリウムが挙げられる。処理ステーションの圧力及び/又は温度制御をやすくするために、液体反応物質の蒸発を促進するために、反応物質をより速く供給するために、及び/又は、処理ステーション及び/又は処理ステーション配管から処理ガスを除去するためのスイープガスとして用いられるように、不活性ガスを供給するようにしてもよい。

10

20

【0046】

一部の実施形態において、B曝露フェーズ240Aの前に、スイープフェーズ260Aで、気相反応物質Aを処理ステーションから除去するようにしてもよい。処理ステーションをスイープすることにより、基板表面上に吸着されていない反応物質Aをパージすることができる。スイープガスの例としては、以下に限定されるものではないが、アルゴン、ヘリウム及び窒素が挙げられる。図2に示す実施形態において、不活性ガスの連続流が、スイープフェーズ260Aにおけるスイープガスとして機能する。一部の実施形態において、スイープガスは、スイープフェーズの間だけ供給されるものでもよい。一部の実施形態において、スイープフェーズ260Aは、処理ステーションを減圧にする1つ又は複数の減圧サブフェーズを備えるものでもよい。あるいは、当然のことながら、一部の実施形態では、スイープフェーズ260Aを省略することも可能である。

30

【0047】

図2に示す実施形態の反応物質Bの曝露フェーズ240Aにおいて、基板の露出表面が飽和するまで、制御された流量で処理ステーションに反応物質Bを供給する。この例では、反応物質Bは、たとえば、窒素含有反応物質でもよい。図2に示す実施形態では、反応物質Bの曝露フェーズ240Aにおける反応物質Bの流量は一定の流量に設定されているが、当然のことながら、本発明の範囲内で、流量を変動させる等、反応物質Bの流量を任意の適当な流量とすることができる。さらに、当然のことながら、反応物質Bの曝露フェーズ240Aにおける持続時間も任意の適当な持続時間に設定可能である。一部の実施形態において、反応物質Bの曝露フェーズ240Aの持続時間は、反応物質Bに対する基板表面の飽和時間を超えるものであってもよい。たとえば、図2の実施形態では、反応物質Bの曝露フェーズ240Aには、反応物質Bの飽和後曝露時間250が含まれる。

40

【0048】

図2に示す実施形態の活性化フェーズ280Aでは、エネルギーを与えて、表面に吸着された反応物質Aと反応物質Bとの間の表面反応を活性化させる。たとえば、プラズマは、反応物質Bの気相分子を直接的に又は間接的に活性化させて、反応物質Bのラジカルを形成することができる。このようなラジカルが表面に吸着された反応物質Aと相互作用することにより、膜形成表面反応が生じる。別の例として、紫外線(UV)照射により、反

50

応物質 B の気相分子を直接的に又は間接的に活性化させて、反応物質 B のラジカルを形成し、表面に吸着された反応物質 A と相互作用させるようにしてもよい。図 2 に示す B 曝露フェーズ 240 A は活性化フェーズ 280 A の前に終了しているが、一部の実施形態において、この 2 つのフェーズが重なるように実行するものでもよい。様々な実施形態において、活性化フェーズ 280 A は、上述したように、直接 (in-situ) プラズマ、遠隔プラズマ、紫外線照射、可視光照射及びマイクロ波照射の 1 つ又は複数を含むものでもよい。

【0049】

活性化フェーズ 280 A の持続時間は、任意の適当な持続時間であればよい。一部の実施形態において、活性化フェーズ 280 A の持続時間を、活性化されたラジカルがすべての露出基板表面及び吸着質と相互作用するのに必要な時間を超える時間として、基板表面上に連続膜を形成するようにしてもよい。たとえば、図 2 に示す実施形態では、活性化フェーズ 280 A には、飽和後曝露時間 290 が含まれる。

10

【0050】

図 2 の実施形態では、活性化フェーズ 280 A の後に、スイープフェーズ 270 A が実施される。一部の実施形態において、スイープフェーズ 270 A において、気相反応物質 B を処理ステーションから除去するようにしてもよい。処理ステーションをスイープすることにより、気相反応物質 B のみでなく、不要な副生成物及び / 又は汚染物質をパージすることができる。スイープガスの例としては、以下に限定されるものではないが、アルゴン、ヘリウム及び窒素が挙げられる。図 2 に示す実施形態において、不活性ガスの連続流が、スイープフェーズ 270 A におけるスイープガスとして機能する。ただし、スイープガスは他の方法で供給されるものでもよい。スイープフェーズ 270 A は、処理ステーションを減圧にする 1 つ又は複数の減圧サブフェーズを備えるものでもよい。あるいは、当然のことながら、一部の実施形態では、スイープフェーズ 270 A を省略することも可能である。スイープフェーズ 270 A は、蒸着サイクル 210 A の最後のフェーズであり、図 2 の実施形態では、これに続いて、蒸着サイクル 210 B が実施される。蒸着サイクル 210 B は、反応物質 A の曝露フェーズ 220 B で開始され、スイープフェーズ 260 B、B 曝露フェーズ 240 B、プラズマ活性化フェーズ 280 B 及びスイープフェーズ 270 B がこれに続く。

20

【0051】

図 3 は、一実施形態の方法の概要を示す処理フロー図 300 である。305 で、反応チャンパに基板を提供する。310 で、必要に応じて、熱浸漬 (サーマルソーク) を実施して、基板を所望の温度まで加熱するようにしてもよい。一つの実施形態において、本明細書で説明する方法のうち任意の方法を用いて、基板を約 50 ~ 約 550 に、より具体的には、約 300 ~ 約 450 に、たとえば、約 350 ~ 約 400 に加熱する。次に、315 で、チャンパに 1 つ又は複数のケイ素含有前駆物質を供給する。一部の実施形態において、工程 415 で、ケイ素含有反応物質に加えて、(たとえば、酸化ケイ素又は酸窒化ケイ素の蒸着のための) 酸化剤及び / 又は (たとえば、窒化ケイ素又は酸窒化ケイ素の蒸着のための) 窒素含有前駆物質などの共反応物質を供給するようにしておよ。基板表面上に、1 つ又は複数のケイ素含有前駆物質が、たとえば、化学吸着や物理吸着によって、吸着されるものでもよい。320 で、必要に応じて、パージ操作を行い、基板表面上に吸着された物質を残すようにしてもよい。325 で、紫外線エネルギーで、表面に結合した分子を活性化することができる。様々な実施形態において、1 つ又は複数の表面に結合したケイ素含有反応物質及び表面に結合した共反応物質と紫外線エネルギーが相互作用するものでもよい。一部の実施形態において、1 つ又は複数の反応物質上の 1 つ又は複数のリガンドと相互作用するように、紫外線波長又は紫外線波長領域を選択するようにしてもよい。紫外線照射の結果、SiN、SiC、SiO₂、SiCN、SiON 又は SiONC など、所望のケイ素含有膜を形成する反応が活性化される。たとえば、炭素含有ケイ素前駆物質及び窒素含有共反応物質を用いて、SiCN を形成するようにしてもよい。酸素含有及び炭素含有ケイ素前駆物質及び窒素含有共反応物質を用いて、SiONC を形

30

40

50

成するようにしてもよい。一部の実施形態において、共反応物質は、SiOを蒸着するのに利用可能な酸化剤でもよい。たとえば、酸素含有及び炭素含有ケイ素前駆物質及び酸化剤を用いて、酸化ケイ素を形成するようにしてもよい。処理300は、続いて、必要に応じて、330で、パージを行って、SiN、SiO₂、SiCN、SiON、SiONC又はその他の膜の層のみを基板上に残すようにしてもよい。工程315~330を繰り返して、所望の厚さの膜を形成するようにしてもよい。

【0052】

特定の実施形態において、工程325において、紫外線エネルギーに加えて、又は、紫外線エネルギーに代えて、他のエネルギー源を用いるようにしてもよい。たとえば、工程325において、紫外線照射をプラズマと共に用いるようにしてもよい。一部の実施形態において、紫外線照射の代わりに、又は、紫外線照射に加えて、マイクロ波照射及び/又は可視光照射を用いるようにしてもよい。

10

【0053】

図4は、一実施形態の方法の概要を示す処理フロー図400である。405チャンバに基板を提供する。410で、必要に応じて、上述したような熱浸漬を行う。次に、415で、チャンバに1つ又は複数のケイ素含有前駆物質を供給する。基板表面上に、1つ又は複数の前駆物質が、たとえば、化学吸着や物理吸着によって、吸着されるものでもよい。処理400は、続いて、420で、必要に応じて、パージを行って、基板上に吸着物質の層を残すようにしてもよい。様々な実施形態において、この相は、表面に結合したケイ素含有反応物質を含むものでもよい。425で、紫外線波長エネルギーを用いて、共反応物質前駆物質又は前駆物質流を活性化するようにしてもよい。たとえば、反応チャンバ内で、又は、反応チャンバの上流で、気相において窒素含有反応物質及び/又は酸化剤を活性化するようにしてもよい。一部の実施形態において、表面吸着ケイ素含有反応物質と気相共反応物質の両方を活性化させるようにしてもよい。紫外線照射の結果、SiN、SiCN、SiC、SiO、SiON又はSiONCなど、所望のケイ素含有膜を形成する反応が活性化される。処理400は、続いて、必要に応じて、430で、パージを行って、SiN、SiCN、SiC、SiO、SiON、SiONC又はその他のケイ素含有膜の層のみを基板上に残すようにしてもよい。工程415~430を繰り返して、所望の厚さの膜を形成するようにしてもよい。

20

【0054】

図5は、ケイ素含有膜を形成するための特定の実施形態における処理フローの例を示す。当然のことながら、図5に示すような処理によって、用いられる特定のケイ素含有反応物質と窒素含有反応物質とに応じて、SiCN膜、SiONC膜及びSiON膜を形成することができる。SiONC膜及びSiON膜を形成する場合には、工程515で、窒素含有反応物質に加えて、酸素含有共反応物質を用いるようにしてもよい。さらに、図5に示すような処理によって、工程515で、たとえば、窒素含有反応物質の代わりに酸素含有反応物質を用いることによりSiOを形成することができる。酸素含有共反応物質の例としてO₂が挙げられる。

30

【0055】

処理500が開始されると、まず505で、チャンバに基板が提供される。この基板は、ケイ素含有膜が基板上に必要とされる任意の適当な基板でよい。たとえば、この基板は、半製品の集積回路、フラッシュメモリ又は相変化メモリ基板でもよい。提供される基板は、裸ケイ素基板等の裸基板でもよいし、1つ又は複数の層が蒸着された基板でもよい。SiN又はその他のケイ素含有膜が蒸着されるべき表面は、たとえば、ケイ素、ポリシリコン、銅、チタン、タングステン、二酸化ケイ素又はゲルマニウム アンチモン テルル (GST) 合金でもよいし、これらを含むものでもよい。一部の実施形態において、表面は、1つ又は複数の凸部フィーチャ又は凹部フィーチャを有するものでもよい。1つ又は複数の凸部フィーチャのアスペクト比は、たとえば、2:1~10:1でもよい。510で、ケイ素含有反応物質に基板を曝露させる。一部の実施形態において、工程510は非プラズマ処理である。一部の実施形態では、たとえば、約5ツール~50ツールの間の第

40

50

1の圧力まで反応器を加圧するようにしてもよい。特定の実施形態において、工程510の間の圧力は、約20トルである。所望の実施形態において、この範囲外の圧力を用いるようにしてもよい。ケイ素含有反応物質が、基板表面上に吸着される。表面上に所望量のケイ素含有反応物質を吸着後、ケイ素含有反応物質流を停止するようにしてもよい(図示しない)。515で、1つ又は複数の窒素含有反応物質に基板を曝露させる。520で、気相に窒素含有反応物質が存在する間に、活性エネルギーを与えて、基板上にSiN膜又はその他のケイ素含有及び窒素含有膜を形成する。様々な実施形態において、窒素含有反応物質は、(たとえば、図1の反応物質Aのように)処理の間ずっと連続的に流されるものでもよいし、(たとえば、図2の反応物質Bのように)断続的に流されるものでもよい。前者の場合、一部の実施形態において、工程520を断続的に実行するものでもよい。一方、後者の場合、一部の実施形態において、窒素含有反応物質が存在しない間も、エネルギー源をオンのままにしておくものでもよい。

10

【0056】

様々な実施形態において、工程520は、直接(in-situ)プラズマ、遠隔プラズマ、紫外線照射、可視光照射及びマイクロ波照射の1つ又は複数を含むものでもよい。

【0057】

たとえば、一部の実施形態において、工程520は、基板表面の上方に直接プラズマを直接形成するようにしてもよい。これにより、プラズマ密度が高まり、反応物質間の表面反応速度が増大する。たとえば、2枚の容量結合プレートを用いて、低圧ガスに高周波(RF)場を印加することにより、プラズマを生成するものでもよい。任意の適当なガスを用いて、プラズマを形成するようにしてもよい。RF場によってプレート間でガスをイオン化することによりプラズマを点火して、プラズマ放電領域において自由電子を形成する。これらの電子は、RF場によって加速されて、気相の反応物質分子に衝突するものでもよい。このような電子が反応物質分子に衝突すると、蒸着処理に關与するラジカル種が形成される。当然のことながら、RF場は、任意の適当な電極を介して結合されるものでもよい。電極の非限定的な例として、処理ガス分配シャワーヘッド及び基板支持台座が挙げられる。当然のことながら、RF場をガスに容量結合させる方法以外の1つ又は複数の適当な方法でプラズマを形成するものでもよい。

20

【0058】

一部の実施形態において、520で、遠隔生成されたプラズマ又は下流プラズマにより、活性化エネルギーのすべて又は一部を提供するようにしてもよい。一部の実施形態において、遠隔プラズマ源からの活性種は、基板を収容するチャンバに導入されて反応物質と相互作用するものでもよい。一部の実施形態において、これらの活性種は、イオン、電子、ラジカル及び高エネルギー分子を含む。一部の実施形態において、チャンバに導入される活性種は、チャンバに導入される前の再結合により、イオン及び/又は電子をほとんど持たないラジカルを含む。一部の実施形態において、遠隔プラズマ発生装置に窒素含有反応物質又はその他の共反応物質を提供することによって、工程515の前に、工程520を実行するようにしてもよい。たとえば、遠隔プラズマ源にアンモニア共反応物質を供給して、SiN膜、SiCN膜、SiOCN膜及びSiON膜を形成するようにしてもよい。別の例として、遠隔プラズマ源に酸素を供給して、SiO膜、SiOCN膜及びSiON膜を形成するようにしてもよい。

30

40

【0059】

一部の実施形態において、工程520は、紫外線源からの照射への曝露を含むものでもよい。広帯域紫外線源及び狭帯域紫外線源を含む任意の適当な紫外線源を用いることができる。たとえば、紫外線に曝露させることにより、蒸着処理に關与するラジカル種を形成するようにしてもよい。一部の実施形態において、紫外線源は、1つ以上の反応物質を励起するように、又は、反応を活性化するように選択された1つ又は複数の波長の光を放出するものでもよい。一部の実施形態において、窒素含有反応物質が反応チャンバ内にある場合に、紫外線に曝露するようにしてもよい。たとえば、紫外線源をチャンバ内に載置するようにしてもよいし、チャンバの外側に載置するようにしてもよい。紫外線が窓を透過

50

して反応物質に到達するようにしてもよい。別の実施形態において、チャンバに窒素含有反応物質を導入する前に、紫外線に曝露するようにしてもよい。たとえば、チャンバに注入される前に紫外線照射に反応物質を曝露させて、ラジカル及び/又は他の活性種をチャンバに導入するようにしてもよい。

【0060】

様々な実施形態において、紫外線照射は、共反応物質又はその他の種を活性化するように選択される広帯域紫外線でも狭帯域紫外線でもよい。たとえば、アンモニア並びに第一級アミン、第二級アミン及び第三級アミンを活性化するために利用可能な波長は、約240nm未満でもよく、酸素を活性化するために利用可能な波長は約300nm未満でもよい。強度の例としては、広帯域源の場合には、紫外線領域全体にわたって、約0.5W/cm²でもよく、また、単一の波長エキシマの場合には、約10mW/cm²でもよい。

10

【0061】

一部の実施形態において、工程520は、可視光源からの照射への曝露を含むものでもよい。たとえば、蒸着処理に關与するラジカル種を形成するようにしてもよい。一部の実施形態において、可視光源は、1つ以上の反応物質を励起するように、又は、反応を活性化するように選択された1つ又は複数の波長の光を放出するものでもよい。一部の実施形態において、窒素含有反応物質が反応チャンバ内にある場合に、可視光に曝露するようにしてもよい。たとえば、光源をチャンバ内に載置するようにしてもよいし、チャンバの外側に載置するようにしてもよい。可視光が窓を透過して反応物質に到達するようにしてもよい。別の実施形態において、チャンバに反応物質を導入する前に、窒素含有反応物質を励起する可視光に曝露するようにしてもよい。たとえば、チャンバに注入する前に反応物質を照射に曝露して、ラジカル及び/又は他の活性種をチャンバに導入するようにしてもよい。

20

【0062】

一部の実施形態において、工程520は、マイクロ波照射への曝露を含むものでもよい。たとえば、蒸着処理に關与するラジカル種を形成するようにしてもよい。一部の実施形態において、マイクロ波源は、1つ以上の反応物質を励起するように、又は、反応を活性化するように選択された1つ又は複数の波長で光を放出するものでもよい。一部の実施形態において、窒素含有反応物質が反応チャンバ内にある場合に、マイクロ波に曝露するようにしてもよい。たとえば、マイクロ波源をチャンバ内に載置するようにしてもよいし、チャンバの外側に載置するようにしてもよい。マイクロ波が窓を透過して反応物質に到達するようにしてもよい。別の実施形態において、チャンバに反応物質を導入する前に、窒素含有反応物質を励起するマイクロ波に曝露するようにしてもよい。たとえば、チャンバに注入する前に反応物質を照射に曝露して、ラジカル及び/又は他の活性種をチャンバに導入するようにしてもよい。

30

【0063】

一部の実施形態において、反応器内の圧力を周期的に変化させて、工程510の間の圧力よりも工程515及び/又は工程520の間の圧力が低くなるようにする。たとえば、これらの工程の間の圧力は、約1トール～約5トールでもよく、たとえば、2トールである。一部の実施形態において、工程520の後で、窒素含有反応物質の流れを停止するようにしてもよい(図示しない)。一部の実施形態において、ケイ素含有反応物質及び/又は窒素含有反応物質をパージするようにしてもよい。工程510～520を1回又は複数回繰り返すことにより、SiN層又はその他のケイ素含有層を堆積させるようにしてもよい。これらの工程を繰り返して、一つの実施形態において、約1nm～約100nmの厚さの、また、別の実施形態において、約5nm～約50nmの厚さの、さらに別の実施形態において、約5nm～約30nmの厚さの、コンフォーマルな層を基板上に形成する。

40

【0064】

一つの実施形態において、本明細書で説明する方法のうち任意の方法を用いて、基板を約50～約550に、より具体的には、約300～約450に、たとえば、約350～約400に加熱する。一つの実施形態において、蒸着の間ずっと、基板を加熱

50

する。別の実施形態において、蒸着の間、又は、焼きなましのような蒸着工程の後で、基板を周期的に加熱する。

【0065】

図6～図13は、たとえば、ケイ素含有前駆物質流、窒素含有反応物質及び紫外線源の強度などの様々な処理パラメータに関して、1つ又は2つのSiN蒸着サイクルの進行の例を時系列で示す。不活性ガス流など、他に存在する可能性のあるパラメータは、説明を容易にするために省略してある。図6～図13では、主にSiN膜に関して説明するが、当然のことながら、窒素含有反応物質に加えて、又は、窒素含有反応物質に代えて、他の反応物質を用いて、たとえば、SiO₂、SiCN又はSiONCを形成することができる。同様に、当然のことながら、図6～図13に示すような処理によって、用いられる特定のケイ素含有反応物質及び窒素含有反応物質に応じて、SiCN膜、SiOCN膜及びSiON膜を形成することができる。また、図6～図13では、紫外線エネルギーに関して説明するが、当然のことながら、紫外線エネルギーに加えて、又は、紫外線エネルギーに代えて、上述したような1つ又は複数の他のエネルギー源を用いることができる。

10

20

30

40

50

【0066】

特定の実施形態において、ケイ素含有反応物質は紫外線透過性であり、窒素含有反応物質は紫外線で活性化されるものでもよい。特定の他の実施形態において、ケイ素含有反応物質は、紫外線で活性化可能なりガンドを含むものでもよい。たとえば、約240nm未満の波長を持つ紫外線照射でNH₃を活性化可能であり、また、約240nm未満の紫外線照射でO₂含有リガンドを活性化可能である。約200nm未満の波長を持つ紫外線照射でSiH₄及びこの誘導体の大部分を活性化可能である。

【0067】

まず、図6は、2つのサイクル610A及び610Bを示し、各サイクルで、SiN層が蒸着される。蒸着サイクル610Aは、フェーズ620Aで開始されて、ケイ素含有反応物質を流す。図6に示す実施形態では、フェーズ620Aにおけるケイ素含有反応物質の流量は一定の流量に設定されているが、当然のことながら、流量を変動させる等、図に示す任意の反応物質の流量を任意の適当な流量とすることができる。必要に応じてパージフェーズ20Aをフェーズ620Aの後に実施する。フェーズ630Aで、窒素含有反応物質をチャンバに流入させる。また、このフェーズの間に、紫外線の照射を開始して、チャンバ内の気相分子及び/又は表面結合分子を紫外線に曝露させ、活性化させるようにしてもよい。特に、気相の窒素含有反応物質を紫外線照射により活性化できる。図6に示す実施形態では紫外線の強度は一定であるが、当然のことながら、紫外線を変動させたり脈動させたりすることも可能である。さらに、一部の実施形態において、紫外線照射は、窒素含有反応物質を流すのと時間的に重なっていてもよいし、窒素含有反応物質を流す前に若しくは流した後に開始又は終了するようにしてもよい。サイクル610Aは、必要に応じて実施されるパージフェーズ30Aで終了する。第2のサイクル610Bは、フェーズ620B及び630B、並びに、必要に応じて実施されるパージフェーズ20B及び30Bを含む。

【0068】

図7は、2つのサイクル710A及び710Bを示し、サイクル710Aは、フェーズ720Aとそれに続くフェーズ730Aとを含み、サイクル710Bは、フェーズ720Bとそれに続くフェーズ730Bとを含む。フェーズ720A及び720Bでは、ケイ素含有反応物質と窒素含有反応物質とを流すが、紫外線は照射されない。特に図示はしていないが、一部の実施形態において、これらのフェーズの後で必要に応じてパージフェーズを実施するようにしてもよい。窒素含有反応物質は、フェーズ730A及びフェーズ730Bでも流され続け、これらのフェーズでは紫外線も照射される。

【0069】

図8は、一実施形態の2つのサイクル810A及び810Bを示し、サイクル810Aのフェーズ820Aとサイクル810Bのフェーズ820Bとにおいて、それぞれチャンバ内でケイ素含有反応物質を流す間に紫外線が照射される。紫外線により、表面に結合し

たケイ素含有分子を活性化できる。一部の実施形態において、ケイ素含有反応物質を流すことと紫外線照射を始めることとの間に遅れがあっても構わない。パージ操作 20 A 及び 20 B を、必要に応じて、それぞれフェーズ 820 A 及び 820 B の後で、かつ、フェーズ 830 A 及び 830 B でチャンパに窒素含有反応物質を流入させる前に、行うようにしてもよい。各サイクルを必要に応じて行われるパージ操作 30 A 又は 30 B で終了するようにしてもよい。

【0070】

図 9 は、一実施形態の 2 つのサイクル 910 A 及び 910 B を示し、各サイクルの持続時間の間、紫外線が照射され続ける。各サイクルでは、ケイ素含有反応物質を流し（サイクル 910 A ではフェーズ 920 A で、サイクル 910 B ではフェーズ 920 B ）、必要に応じて、次にパージフェーズを実施し（サイクル 910 A ではフェーズ 20 A で、サイクル 910 B ではフェーズ 20 B ）、窒素含有反応物質を流し（サイクル 910 A ではフェーズ 930 A で、サイクル 910 B ではフェーズ 930 B ）、必要に応じて、次にパージフェーズを実施する（サイクル 910 A ではフェーズ 30 A で、サイクル 910 B ではフェーズ 30 B ）。一部の実施形態において、サイクル 910 A 及び 910 B の一部の期間で、たとえば、必要に応じて行われるパージフェーズが実施される場合にはその間、紫外線の照射を停止するようにしてもよい。

【0071】

図 10 は、一実施形態の 2 つのサイクル 1010 A 及び 1010 B を示し、紫外線照射で活性化された後に、窒素含有反応物質が反応チャンパに導入される。蒸着サイクル 1010 A では、ケイ素含有反応物質を流し（フェーズ 1020 A ）、必要に応じて、次にパージフェーズ 20 A を実施する。その後、紫外線で活性化された窒素含有反応物質をチャンパに流入させると（フェーズ 1030 A ）、チャンパ内で、表面に結合されたケイ素含有反応物質と反応して、SiN 層を形成する。必要に応じて、次にパージフェーズ 30 A を実施して、サイクル 1010 A を終了するようにしてもよい。蒸着サイクル 1010 B は、フェーズ 1020 B 及び 1030 B、並びに、必要に応じて実施されるパージフェーズ 20 B 及び 30 B を含む。

【0072】

図 11 及び図 12 は、ケイ素含有反応物質を流すことと、窒素含有反応物質を流すことと、紫外線に曝露することとを連続的に行う蒸着処理の 3 段階サイクルの例を示す。まず、図 11 は、蒸着サイクル 1110 A を示し、このサイクルは、フェーズ 1120 A でケイ素含有反応物質を流すことにより開始される。この後に、必要に応じて、パージ 20 A が続く。次に、フェーズ 1140 A で、紫外線源がオンにされて、少なくとも表面に結合されたケイ素含有反応物質が紫外線に曝露される。フェーズ 1140 A の後にも、必要に応じてパージフェーズ 40 A が続く。次に、フェーズ 1130 A で、窒素含有反応物質を反応器に流入させて、活性化された表面結合ケイ素含有反応物質と反応させることにより、SiN が形成される。このサイクルは、このフェーズの後に終了するようにしてもよいし、必要に応じて実施されるパージフェーズ 30 A の後に終了するようにしてもよい。追加のサイクルを実施して、所望の厚さの SiN 膜を蒸着させるようにしてもよい。

【0073】

図 12 は、蒸着サイクル 1210 を示し、このサイクルは、フェーズ 1220 A で、ケイ素含有反応物質を流すことにより開始され、必要に応じてこれにパージ 20 A が続く。次に、フェーズ 1230 A で、窒素含有反応物質を反応器に流入させ、必要に応じてパージ 30 A がこれに続く。フェーズ 1240 A で、これらの反応物質を紫外線に曝露させて、反応を活性化し、SiN を形成する。表面に結合されたケイ素含有反応物質及び窒素含有反応物質のいずれかまたは両方を活性化できる。一部の実施形態において、必要に応じて行われるパージ 30 A を実施せずに、フェーズ 1240 A の間に、気相の窒素含有反応物質が存在するようにしてもよい。紫外線照射後に、必要に応じてパージ 40 A を実施して、SiN 材料の固体層を残し、サイクル 1210 A を終了する。必要に応じて、追加のサイクルを実施して、所望の厚さの膜を蒸着させるようにしてもよい。一部の実施形態に

10

20

30

40

50

において、紫外線曝露フェーズは、フェーズ1230Aの後に行うのに加えて、フェーズ1220Aの後でフェーズ1230の前（たとえば、図11のように）にも行うようにしてもよい。

【0074】

図13は、一実施形態における進行を時系列で示し、フェーズ1320Aでは、紫外線照射の下でケイ素含有反応物質と窒素含有反応物質とを共に流す。たとえば、ケイ素含有反応物質が紫外線透過性であり、窒素含有反応物質が活性化されるものでもよい。この場合には、ケイ素含有反応物質上でラジカルが生成されることによって蒸着される。フェーズ1320Aの後に、必要に応じてパージフェーズ20Aを行い、サイクル1310Aを終了するようにしてもよい。1つ又は複数の追加のサイクルを実施するようにしてもよい。

10

【0075】

反応物質：

上述したように、ケイ素含有反応物質の例としては、シラン、ハロシラン又はアミノシランが挙げられる。シランは、水素及び/又は炭素基を含有するが、ハロゲンを含有しない。シランの例としては、シラン(SiH_4)と、ジシラン(Si_2H_6)と、メチルシラン、エチルシラン、イソプロピルシラン、*t*-ブチルシラン、ジメチルシラン、ジエチルシラン、ジ-*t*-ブチルシラン、アリルシラン、*sec*-ブチルシラン、テキシルシラン、イソアミルシラン、*t*-ブチルジシラン、ジ-*t*-ブチルジシラン等のオルガノシランと、が挙げられる。ハロシランは、少なくとも1つのハロゲン基を含有するものであって、水素及び/又は炭素基を含有するものでも含有しないものでもよい。ハロシランの例としては、ヨードシラン、プロモシラン、クロロシラン及びフルオロシランが挙げられる。ハロシラン、特にフルオロシランは、ケイ素材料をエッチング可能な反応性ハロゲン化合物種を形成することができるが、本明細書に記載する特定の実施形態においては、プラズマ照射の際にケイ素含有反応物質が存在しない。クロロシランの具体例としては、テトラクロロシラン(SiCl_4)、トリクロロシラン(HSiCl_3)、ジクロロシラン(H_2SiCl_2)、モノクロロシラン(ClSiH_3)、クロロアリルシラン、クロロメチルシラン、ジクロロメチルシラン、クロロジメチルシラン、クロロエチルシラン、*t*-ブチルクロロシラン、ジ-*t*-ブチルクロロシラン、クロロイソプロピルシラン、クロロ-*sec*-ブチルシラン、*t*-ブチルジメチルクロロシラン、テキシルジメチルクロロシラン等

が挙げられる。アミノシランは、ケイ素原子に結合される少なくとも1つの窒素原子を含むものであって、水素、酸素、ハロゲン及び炭素を含有するものでもよい。アミノシランの例としては、モノアミノシラン、ジアミノシラン、トリアミノシラン及びテトラアミノシラン(それぞれ $\text{H}_3\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ 、 $\text{H}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{NH}_2)_3$ 及び $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$)とともに、*t*-ブチルアミノシラン、メチルアミノシラン、*tert*-ブチルシランアミン、ビス(ターシャルブチルアミノ)シラン($\text{SiH}_2(\text{NHC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (BTBAS))、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン及びケイ素とアミノ基の両方を炭素で置換した他の同様の化合物、*tert*-ブチルシリルカルバメート、 $\text{SiH}(\text{CH}_3) - (\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ 、 $\text{SiHCl} - (\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ 、 $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH})_3$ 等の置換モノアミノシラン、置換ジアミノシラン、置換トリアミノシラン及び置換テトラ

アミノシランが挙げられる。アミノシランの別の例としては、トリシリルアミン($\text{N}(\text{SiH}_3)_3$)がある。様々な実施形態において、ケイ素含有反応物質は、紫外線透過性のあるものでもよいし、ないものでもよい。紫外線透過性のケイ素含有反応物質が用いられる場合には、たとえば、図5、6~7及び9~13に関して上述したように、紫外線照射によって活性化される窒素含有共反応物質が存在する際に照射されるように紫外線曝露のタイミングを調節する。

20

30

40

【0076】

任意の適当な窒素含有反応物質を用いることができる。一つの実施形態において、アンモニア、ヒドラジン、アミン及びこれらの混合物からなる群から、窒素含有反応物質が選択される。一部の実施形態において、窒素含有反応物質は、気相中で紫外線によって活性

50

化することができる。例としては、 NH_3 、 NR_3 、 NR_2H 及び NRH_2 、 N_2 及びフォーミングガス(N_2/H_2)が挙げられる。

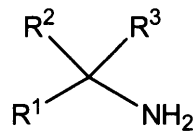
【0077】

一つの実施形態において、窒素含有反応物質は、C1～C10のアルキルアミンのいずれか又はC1～C10のアルキルアミンの混合物を含む。一つの実施形態において、C1～C10のアルキルアミンは、第一級アルキルアミン又は第二級アルキルアミンである。一つの実施形態において、C1～C10のアルキルアミンは、第一級アルキルアミンである。一つの実施形態において、C1～C10のアルキルアミンは、式Iに従うものである。

【0078】

10

【化1】



I

【0079】

ここで、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立であり、H又はC1～C3のアルキルである。あるいは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうち2つは、それらが結合する炭素原子と共に、C3～C7のシクロアルキルを形成し、 R^1 、 R^2 及び R^3 の残りの1つは、H又はC1～C3のアルキルである。一つの実施形態において、C1～C10のアルキルアミンは、その窒素に直接結合される第二炭素又は第三炭素を有する。一つの実施形態において、C1～C10のアルキルアミンは、イソプロピルアミン、シクロプロピルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、シクロブチルアミン、イソアミルアミン、2-メチルブタン-2-アミン及びテキシルアミン(2,3-ジメチルブタン-2-アミン)からなる群から選択される。一つの実施形態において、式IのC1～C10のアルキルアミンにおいて、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれC1～C3のアルキルである。一つの実施形態において、C1～C10のアルキルアミンは、tert-ブチルアミン(TBA)である。TBAを用いることができる。

20

30

【0080】

一つの実施形態において、生成されたSiN膜は、不要な炭素を含有する。このように膜内に炭素が存在する結果、漏電が生じる可能性があり、ある誘電体バリア用途で膜を使えなくする可能性がある。炭素の含量は変動するが、一つの実施形態においては、約10% (重量パーセント)の炭素含量では高すぎると考えられる。本明細書に記載する方法は、SiN膜内の不要な炭素に対処するものである。本明細書に記載する方法によって、炭素含量が2%未満の、一つの実施形態では炭素含量が1%未満の、別の実施形態では炭素含量が0.5%未満の、SiN膜を生成する。一つの実施形態において、炭素残量の削減は、FTIRスペクトルで容易に観測可能である。ただし、当業者に周知の他の分析手法を用いて、これらの範囲の炭素含量を測定するようにしてもよい。

40

【0081】

一つの実施形態において、窒素含有反応物質は、熱的に除去可能な基を有するものでもよい。熱的に除去可能な基は、約200 から約550 の間の温度で揮発性成分に分解される基である。たとえば、第二炭素基及び特定の第三炭素基は、この温度範囲で脱離反応を起こすものでもよい。特定の例において、t-ブチル基は、この温度範囲で分解されてイソブチレンを形成する。たとえば、t-ブチルアミンを加熱することにより、脱離反応を起こして、イソブチレンとアンモニアを形成する。別の例として、t-ブトキシカルボニル基(t-BOC)も、熱的に、たとえば、約150 で分解し、イソブチレンと、二酸化炭素と、t-BOC基が結合されるラジカルと、を形成する。たとえば、t-ブチ

50

ルカルバメートは、熱分解して、イソブチレンアンモニアと二酸化炭素とを形成する。

【0082】

約200 ~ 約550 に基板を加熱することにより、このような基を分解して、それに含有される炭素を放出させて、SiN膜の炭素含量を削減することができる。反応物質が基板上に吸着され、プラズマを用いて、反応物質がSiN材料に変換される。基板を加熱することにより、残った炭素基を除去することができる。蒸着工程全体にわたって加熱を行う、又は、周期的に加熱を行うことにより、熱的に除去可能な基を分解することができる。一つの実施形態において、約200 ~ 約550 に基板を加熱する。別の実施形態において、約350 ~ 約550 に基板を加熱する。また別の実施形態において、約450 ~ 約550 に基板を加熱する。さらに別の実施形態において、約450 ~ 約500 に基板を加熱する。一つの実施形態において、たとえばTBAを用いる場合には、約1秒間~約30秒間、又は、約1秒間~約20秒間、又は、約1秒間~約10秒間、約450 ~ 約500 にSiN膜を加熱するようにしてもよい。ある温度閾値において特定の熱的に除去可能な基を分解することができるが、より高い温度にして、分解率を増大させる、及び/又は、焼きなましを行い、SiN膜の特性を向上させるようにしてもよい。

10

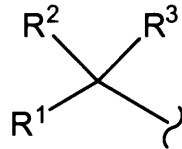
【0083】

上述したように、熱的に除去可能な基は、第二炭素又は第三炭素官能性を有するものでもよい。ケイ素含有反応物質と窒素含有反応物質のいずれか又は両方が、同一の又は異なる熱的に除去可能な基を備えるものでもよい。一つの実施形態において、熱的に除去可能な基は、式IIに従うものである。

20

【0084】

【化2】



II

30

【0085】

ここで、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立であり、H又はC1~C3のアルキルである。あるいは、R¹、R²及びR³のうち2つは、それらが結合する炭素原子と共に、C3~C7のシクロアルキルを形成し、R¹、R²及びR³の残りの1つは、H又はC1~C3のアルキルである。ここで、熱的に除去可能な各基は、窒素含有反応物質の一部の場合には、窒素含有反応物質の窒素又は酸素に結合し、ケイ素含有反応物質の一部の場合には、ケイ素含有反応物質のケイ素、窒素又は酸素に結合する。一つの実施形態において、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立であり、C1~C3のアルキルである。一つの実施形態において、熱的に除去可能な基は、t-ブチル基である。

40

【0086】

装置：

本発明の別の態様は、本明細書に記載する方法を実施するように構成される装置である。適切な装置は、本発明に従って、処理操作を実施するためのハードウェアと、処理操作を制御するための指示を有するシステム制御部と、を備える。

【0087】

当然のことながら、上述した実施例の一つ又は複数において、任意の適当な処理ステーションを用いることができる。たとえば、図14は、CFD処理ステーション2300の概略を示す図である。分かりやすくするために、CFD処理ステーション2300を、低圧環境を維持する処理チャンバ本体2302を備えるスタンドアロン型の処理ステーショ

50

ンとして例示する。ただし、当然のことながら、共通の低圧処理ツール環境に、複数のCFD処理ステーション2300を備えるようにしてもよい。図14に示す実施形態では処理ステーションは一つであるが、当然のことながら、ある実施形態において、処理ツール内に複数の処理ステーションを備えるようにしてもよい。たとえば、図15は、マルチステーション型の処理ツール2400の実施形態を示す。さらに、当然のことながら、ある実施形態において、以下に詳細に説明するものを含めてCFD処理ステーション2300の1つ又は複数のハードウェアパラメータを、1つ又は複数のコンピュータ制御部によってプログラマ的に調整するようにしてもよい。

【0088】

CFD処理ステーション2300は、処理ガスを分配シャワーヘッド2306に供給するための反応物質供給システム2301と流体連結される。反応物質供給システム2301は、処理ガスを混合して、及び/又は、処理ガスを調整して、シャワーヘッド2306に供給するための混合容器2304を備える。一つ又は複数の混合容器入口弁2320により、混合容器2304への処理ガスの導入を制御するようにしてもよい。

10

【0089】

一部の反応物質を、次の処理ステーションへの供給時に気化するまで、液体の形態で保存するようにしてもよい。たとえば、図14の装置は、混合容器2304に供給すべき液体反応物質を気化する蒸発ポイント2303を備える。一部の実施形態において、蒸発ポイント2303は、加熱気化器でもよい。このような気化器で生成される反応物質の飽和蒸気を下流側の供給配管で濃縮するようにしてもよい。濃縮された反応物質がこれと混合できないガスに曝露されると、微粒子が形成される可能性がある。このような微粒子は、配管を詰まらせて、弁操作を妨げ、基板を汚染する等の可能性がある。このような問題に対処する一部のアプローチは、供給配管をスweepする、及び/又は、供給配管を減圧にすることによって、残留する反応物質を除去するものである。ただし、供給配管をスweepすることにより、処理ステーションのサイクルタイムが増大し、処理ステーションのスループットを低下させる。したがって、一部の実施形態において、蒸発ポイント2303の下流側の供給配管をヒートトレースする。いくつかの例では、混合容器2304もヒートトレースする。非限定的な一例として、蒸発ポイント2303の下流側の配管は、混合容器2304において約100 から約150 に広がる温度上昇プロファイルを有する。

20

30

【0090】

一部の実施形態において、液体反応物質を液体注入器で気化する。たとえば、液体注入器は、混合容器の上流側のキャリアガス流内に液体反応物質をパルス状に注入するものでもよい。一つの実施形態において、液体注入器により高圧側から低圧側に液体をフラッシングさせることによって、反応物質を気化させる。別の実施形態において、液体注入器により液体を噴霧して分散微液滴を形成し、次にこの分散微液滴を加熱供給配管で気化する。当然のことながら、小さな液滴は大きな液滴よりも速く気化できるため、液体注入と気化完了との間の遅れを抑制できる。気化が速く行われることにより、蒸発ポイント2303から下流側の配管の長さを短くすることができる。一つの実施形態において、液体注入器は、混合容器2304に直接取り付けられる。別の実施形態において、液体注入器は、シャワーヘッド2306に直接取り付けられる。

40

【0091】

一部の実施形態において、蒸発ポイント2303の上流側に液体流量制御装置を設置して、気化されて、処理ステーション1300に供給される液体の質量流を制御する。たとえば、液体流量制御装置(LFC: liquid flow controller)は、LFCの下流側に配置される熱質量流量計(MFM: mass flow meter)を備える。MFMと電氣的に通信する比例・積分・微分(PID: proportional-integral-derivative)制御器によって与えられるフィードバック制御信号に応じて、LFCのプランジャー値が調整される。ただし、フィードバック制御を利用して液体流量を安定化させるためには、1秒以上の時間がかかることがある。これにより、液体反応物質を添加する時間が延びる可能性がある。したが

50

って、一部の実施形態において、フィードバック制御モードと直接制御モードとの間でLFCを動的に切り替える。一部の実施形態において、LFCとPID制御器の検知管の動作を停止させることによって、フィードバック制御モードから直接制御モードに、LFCを動的に切り替える。

【0092】

シャワーヘッド2306は、基板2312に向かって処理ガスを分配する。図14に示す実施形態において、基板2312は、シャワーヘッド2306の下方に配置され、図示されるように台座1308上に載置される。当然のことながら、シャワーヘッド2306は、任意の適当な形状でよく、処理ガスを基板2312に分配する任意の数および配置のポートを備えるものでもよい。

10

【0093】

一部の実施形態において、シャワーヘッド2306の下方に微小容積2307が存在する。処理ステーションの全容積というよりも微小容積内でCFD処理を行うことによって、反応物質の曝露及びスweep時間を減少させる、CFD処理条件(たとえば、圧力や温度等)を変更する時間を削減する、処理ステーションのロボティクスの処理ガスへの曝露を抑制する、等が可能になる。微小容積の大きさの例としては、以下に限定されるものではないが、0.1リットル~2リットルの間の容積が挙げられる。

【0094】

一部の実施形態において、台座2308を上昇または降下させることによって、基板2312を微小容積2307に曝露させる、及び/又は、微小容積2307の体積を変化させるようにしてもよい。たとえば、基板移動フェーズにおいて、台座2308を降下させて、基板2312を台座2308上に載置することができる。CFD処理フェーズの際に、台座2308を上昇させて、基板2312を微小容積2307内に位置させる。一部の実施形態において、微小容積2307は、基板2312と台座2308の一部とを完全に内包し、CFD処理の間、フローインピーダンスの高い領域を形成する。

20

【0095】

CFD処理の一部の期間中に、必要に応じて、台座2308を降下及び/又は上昇させて、微小容積2307内における処理圧力や反応物質濃度等を変更するようにしてもよい。CFD処理の間、処理チャンバ本体2302を基底圧力に維持する一つの実施形態において、台座2308を降下させることによって、微小容積2307を減圧することができる。処理チャンバの容積に対する微小容積の割合の例としては、以下に限定されるものではないが、1:500~1:10の間の容積比が挙げられる。当然のことながら、一部の実施形態において、適当なコンピュータ制御部を用いて、台座の高さをプログラマ的に調整することができる。

30

【0096】

別の実施形態において、台座2308の高さを調整することによって、CFD処理におけるプラズマ活性化及び/又は処理サイクルの間のプラズマ密度を変えることができる。CFD処理フェーズが終わると、次の基板移動フェーズの間、台座2308を降下させて、台座2308から基板2312を取り外すことができるようにする。

【0097】

本明細書では、微小容積を変化させる例として、高さ調整可能な台座に言及したが、当然のことながら、一部の実施形態において、台座2308に対してシャワーヘッド2306の位置を調整して、微小容積2307の体積を変更するようにしてもよい。さらに、当然のことながら、台座2308及び/又はシャワーヘッド2306の鉛直方向の位置を任意の適当な機構で変えるようにしてもよい。当業者には当然のことながら、このような機構としては、たとえば、油圧、空気圧、パネ機構、ソレノイド等が含まれる。一部の実施形態において、台座2308は、たとえば、基板表面に垂直な軸に沿って回転機構を備え、基板2312の方向を回転させるようにしてもよい。当然のことながら、一部の実施形態において、このように例示される調整のうち1つ又は複数を、1つ又は複数の適当なコンピュータ制御部によって、プログラマ的に実行するようにしてもよい。

40

50

【0098】

図14に示す実施形態に戻り、シャワーヘッド2306と台座1308とは、RF電力供給部2314及び照合ネットワーク2316と電氣的に通信して、プラズマに電力を供給する。一部の実施形態において、処理ステーションの圧力、ガス濃度、RF源の電力、RF源の周波数及びプラズマ出力パルスのタイミングのうち1つ又は複数を制御することにより、プラズマエネルギーが制御される。たとえば、RF電力供給部2314及び照合ネットワーク2316を任意の適当な電力で作動させて、所望のラジカル種の組成を有するプラズマを形成させることができる。適当な電力の例としては、以下に限定されるものではないが、100W~5000Wの電力が挙げられる。同様に、RF電力供給部2314は、任意の適当な周波数のRF電力を供給することができる。一部の実施形態において、RF電力供給部2314は、互いに独立に高周波RF電源と低周波RF電源とを制御するように構成されるものでもよい。低周波RF周波数の例としては、以下に限定されるものではないが、50kHz~500kHzの周波数が挙げられる。高周波RF周波数の例としては、以下に限定されるものではないが、1.8MHz~2.45GHzの周波数が挙げられる。当然のことながら、任意の適当なパラメータを離散的に又は連続的に調節して、表面反応にプラズマエネルギーを供給するようにしてもよい。非限定的な一例において、プラズマ出力を断続的にパルス状に変化させ、連続的に電力供給されるプラズマと比べて、基板表面とのイオン衝撃を減少させることができる。

10

【0099】

一部の実施形態において、1つ又は複数のプラズマモニタによりin situ(その場)でプラズマをモニターする。一つの実施形態において、1つ又は複数の電圧、電流センサ(たとえば、VIプローブ)によって、プラズマ出力をモニターする。別の実施形態において、1つ又は複数の発光分光(OES)センサによって、プラズマ密度及び/又は処理ガス濃度を測定する。一部の実施形態において、このようなin situ(その場)プラズマモニタからの測定値に基づいて、1つ又は複数のプラズマパラメータをプログラムの調整する。たとえば、OESセンサをフィードバックループで用いて、プラズマ出力をプログラムの制御するようにしてもよい。当然のことながら、一部の実施形態において、他のモニタを用いて、プラズマ及び他の処理特性をモニターするようにしてもよい。このようなモニタとしては、以下に限定されるものではないが、赤外(IR)モニタ、音響モニタ及び圧カトランスデューサが挙げられる。

20

30

【0100】

一部の実施形態において、入出力制御(IOC:input/output control)シーケンシング命令によりプラズマを制御する。たとえば、プラズマ処理フェーズのためのプラズマ条件を設定する命令を、CFD処理レシピの対応するプラズマ活性レシピフェーズに含むようにしてもよい。一部の実施形態において、処理レシピフェーズを順次配列させて、CFD処理フェーズのすべての命令が、処理フェーズと同時に実行されるようにしてもよい。当然のことながら、プラズマ生成の態様は、プラズマ処理フェーズを引き延ばす可能性がある、特徴的な過渡時間及び/又は安定化時間を有するものでもよい。言い換えれば、このような時間遅延は予測可能である。このような時間遅延には、所定の出力設定で、プラズマを照射する時間及びプラズマを安定化する時間が含まれるものでもよい。

40

【0101】

一部の実施形態において、ヒータ2310を用いて、台座2308の温度制御をするようにしてもよい。さらに、一部の実施形態において、バタフライ弁2318で、CFD処理ステーション2300の圧力制御を行うようにしてもよい。図14に示すように、バタフライ弁2318は、(図示しない)下流側真空ポンプによって与えられる真空をスロットル調整する。ただし、一部の実施形態において、CFD処理ステーション2300に導入される1つ又は複数のガスの流量を変化させることによって、処理ステーション2300の圧力制御を調節するようにしてもよい。

【0102】

上述したように、1つ又は複数の処理ステーションをマルチステーション型処理ツール

50

に備えるようにしてもよい。図15は、搬入（インバウンド）ロードロック2402と搬出（アウトバウンド）ロードロック2404とを備えるマルチステーション型処理ツール2400の概略図を示す。搬入ロードロック2402と搬出ロードロック2404のいずれか片方又は両方が遠隔プラズマ源を備えるものでもよい。ロボット2406は、大気圧において、ポッド2408によって積載されたカセットから搬入ロードロック2402に、大気ポート2410を介して、ウエハを移動するように構成される。ロボット2406により搬入ロードロック2402内の台座2412上にウエハが置かれると、大気ポート2410が閉じて、ロードロックがポンプダウンされる。搬入ロードロック2402が遠隔プラズマ源を備える場合には、処理チャンバ2414に導入される前に、ロードロックにおいて、ウエハが遠隔プラズマ処理を受けるようにしてもよい。さらに、搬入ロードロック2402においてウエハも同様に加熱して、たとえば、水分と吸着されたガスを除去するようにしてもよい。次に、処理チャンバ2414へのチャンバ搬送ポート2416が開き、（図示しない）他のロボットが、反応器内にウエハを入れて、処理を行う反応器の図示される第1のステーションの台座上にウエハを載置する。図15に示す実施形態はロードロックを備えているが、当然のことながら、一部の実施形態において、処理ステーション内に直接ウエハを入れるようにしてもよい。

10

【0103】

図15に示す実施形態において、図示される処理チャンバ2414は、1～4の番号をふられた4つの処理ステーションを備える。各ステーションは、加熱台座（ステーション1では2418で示す）と、ガス管入口と、を備える。当然のことながら、一部の実施形態において、各処理ステーションは、異なる目的を持つものでもよいし、複数の目的を持つものでもよい。たとえば、一部の実施形態において、CFD処理モードとPECD処理モードとの間で処理ステーションを切り替え可能としてもよい。さらに、又は、代わりに、一部の実施形態において、処理チャンバ2414は、1対又は複数対のCFD及びPECD処理ステーションの組み合わせを備えるものでもよい。またさらに、一部の実施形態において、処理チャンバ2414は、1つ又は複数の紫外線硬化ステーション又は遠隔プラズマ処理ステーションを備えるものでもよい。図示される処理チャンバ2414は4つのステーションを備えるが、当然のことながら、本発明に従う処理チャンバは、任意の適当な数のステーションを備えるものでもよい。たとえば、一部の実施形態において、処理チャンバは、5つ以上のステーションを備えるものでもよく、別の実施形態において、処理チャンバは、3つ以下のステーションを備えるものでもよい。

20

30

【0104】

さらに、処理チャンバ2414内でウエハを移動させるウエハ取扱いシステム2490を図15に示す。一部の実施形態において、ウエハ取扱いシステム2490は、異なる処理ステーション間で、及び/又は、処理ステーションとロードロックとの間で、ウエハを移動させることができる。当然のことながら、任意の適当なウエハ取扱いシステムを用いることができる。非限定的な例として、ウエハ回転式コンベヤ及びウエハ取扱いロボットが挙げられる。さらに、処理ツール2400の処理条件とハードウェア状態とを制御するために用いられるシステム制御部2450を図15に示す。システム制御部2450は、1つ又は複数の記憶装置2456と、1つ又は複数の大容量記憶装置2454と、1つ又は複数のプロセッサ2452と、を備えるものでもよい。プロセッサ2452は、CPU又はコンピュータ、アナログ及び/又はデジタル入出力接続、ステップングモータ制御ボード等を備えるものでもよい。

40

【0105】

一部の実施形態において、システム制御部2450は、処理ツール2400の動作のすべてを制御する。システム制御部2450は、大容量記憶装置2454に格納されて、記憶装置2456にロードされ、プロセッサ2452上で実行されるシステム制御ソフトウェア2458を実行する。システム制御ソフトウェア2458は、タイミング、ガス混合物、チャンバ及び/又はステーション圧力、チャンバ及び/又はステーション温度、ウエハ温度、目標出力レベル、RF出力レベル、基板台座、チャック及び/又はサセプタ位置

50

、及び、処理ツール 2400 によって実行される特定処理用の他のパラメータを制御するための命令を備えるものでもよい。システム制御ソフトウェア 2458 は、任意の適当な構成を備えるものでもよい。たとえば、種々の処理ツールの処理を実行するために必要な処理ツールの構成要素の動作を制御するために、様々な処理ツール構成要素サブルーチン又は制御オブジェクトが書き込まれるようにしてもよい。システム制御ソフトウェア 2458 は、任意の適当なコンピュータ読み取り可能なプログラム言語によってコード化されるものでもよい。

【0106】

一部の実施形態において、システム制御ソフトウェア 2458 は、上述した様々なパラメータを制御するための入出力制御 (I O C) シーケンシング命令を備えるものでもよい。たとえば、CFD 処理の各フェーズは、システム制御部 2450 により実行される 1 つ又は複数の命令を備えるものでもよい。CFD 処理フェーズのための処理条件を設定する命令が、対応する CFD レシピフェーズに含まれるようにしてもよい。一部の実施形態において、CFD レシピフェーズを順次配列して、CFD 処理フェーズ用のすべての命令が処理フェーズと同時に実行されるようにしてもよい。

10

【0107】

一部の実施形態において、システム制御部 2450 と関係する大容量記憶装置 2454 及び / 又は記憶装置 2456 上に格納される他のコンピュータソフトウェア及び / 又はプログラムを用いるようにしてもよい。このためのプログラムまたはプログラム部分の例には、基板位置決めプログラム、処理ガス制御プログラム、圧力制御プログラム、ヒーター制御プログラム及びプラズマ制御プログラムが含まれる。

20

【0108】

基板位置決めプログラムは、台座 2418 上に基板を載置して、基板と処理ツール 2400 の他の部分との間の間隔を制御するために用いられる処理ツール構成要素用のプログラムコードを備えるものでもよい。

【0109】

処理ガス制御プログラムは、ガス組成と流量とを制御するためのコード、及び、必要に応じて、蒸着前に 1 つ又は複数の処理ステーションにガスを流入させて、処理ステーション内の圧力を安定化させるためのコードを備えるものでもよい。圧力制御プログラムは、たとえば、処理ステーションの排出システムにおけるスロットルバルブや処理ステーションに流入するガス流量等を調整することによって、処理ステーション内の圧力を制御するためのコードを備えるものでもよい。

30

【0110】

ヒーター制御プログラムは、基板を加熱するために用いられる加熱装置に供給される電流を制御するためのコードを備えるものでもよい。あるいは、ヒーター制御プログラムは、基板への熱伝導ガス (たとえば、ヘリウム) の供給を制御するようにしてもよい。

【0111】

プラズマ制御プログラムは、1 つ又は複数の処理ステーションにおいて処理電極に印加される RF 出力レベルを設定するためのコードを備えるものでもよい。

【0112】

一部の実施形態において、システム制御部 2450 に関連するユーザインタフェースを備えるものでもよい。ユーザインタフェースは、ディスプレイスクリーン、装置及び / 又は処理条件のグラフィックソフトウェア・ディスプレイ、並びに、ポインティングデバイス、キーボード、タッチスクリーン、マイク等のユーザ入力装置を備えるものでもよい。

40

【0113】

一部の実施形態において、システム制御部 2450 により調節されるパラメータは、処理条件に関係するものでもよい。非限定的な例として、処理ガスの組成及び流量、温度、圧力、プラズマ条件 (たとえば、RF バイアス電力レベル)、圧力、温度等が挙げられる。これらのパラメータは、ユーザインタフェースを用いて入力可能なレシピの形でユーザに提供されるものでもよい。

50

【0114】

システム制御部2450のアナログ及び/又はデジタル入力接続によって、様々な処理ツールセンサから、処理をモニタリングするための信号を提供するようにしてもよい。処理を制御するための信号を、処理ツール2400のアナログ及びデジタル出力接続に出力するようにしてもよい。モニタリング可能な処理ツールセンサの非限定的な例として、質量流量制御装置、(圧力計等の)圧力センサ、熱電対等が挙げられる。これらのセンサから得られるデータと共に、適切にプログラミングされたフィードバック及び制御アルゴリズムを用いて、処理条件を維持するようにしてもよい。

【0115】

システム制御部2450は、上述した蒸着処理を実現するためのプログラム命令を提供するものでもよい。プログラム命令は、直流電力レベル、RFバイアス電力レベル、圧力、温度等、種々の処理パラメータを制御するものでもよい。命令は、パラメータを制御して、本明細書に記載する様々な実施形態に従って積層膜のin situ(その場)蒸着の操作を行うようにしてもよい。

10

【0116】

システム制御部は、一般的に、1つ又は複数の記憶装置と、命令を実行することによって、本発明に従う方法を装置が実施するように構成される1つ又は複数のプロセッサと、を備える。本発明に従う処理操作を制御するための命令を含むマシン読み取り可能な媒体をシステム制御部に連結させるようにしてもよい。

【0117】

実施例：

本明細書に記載する実施形態に従う紫外線及び遠隔プラズマを用いる方法によって、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン及び窒素反応物質を反応させて、ケイ素含有膜を形成した。紫外線ランプをそれぞれ有する4つのステーションを備える紫外線硬化装置を用いた。処理シーケンスを以下に示す。

20

【0118】

紫外線ALD：ステーション1及び3(紫外線ランプはオフ)でビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン曝露、ステーション2及び4で紫外線を用いてNH₃曝露。シーケンス：ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン曝露 パージ パージ 次のステーションへ紫外線を用いてNH₃曝露 パージ 次のステーションへ。ステーション1及び3において、一般的なビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン曝露時間は20秒で、キャリア(Ar)1slmに対する流量は2ml/分であった。ステーション1及び3において、ウエハの浸漬時間は60秒であった。膜は、SiNを含有すると共に、SiNCピークの幅から考えると、Cが存在する可能性が高い。有意な量のN-H及びSi-Hの両方が存在していた。

30

【0119】

遠隔プラズマALD：ステーション3及び4でビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン曝露、ステーション1及び2で遠隔プラズマを用いてNH₃(+Ar)曝露。すべてのステーションで紫外線ランプはオフ。アストロン(20秒曝露)を用いて、遠隔で、1slmのNH₃/5slmのArによりNH_xラジカルを生成。シーケンス：ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン曝露 パージ 2つのステーションへ 遠隔プラズマNH₃ パージ 2つのステーションへ。ステーション3及び4におけるウエハの浸漬時間は60秒であった。膜は主にSiN膜であり、炭素を含有する場合もある。Si-H結合は存在しなかった。RP時間を(20秒から)5秒に短縮しても、膜の厚さや膜の品質に影響はなかった。

40

【0120】

パターン形成方法/装置：

本明細書に記載する装置/プロセスを、たとえば、半導体デバイス、ディスプレイ、LED、太陽光発電パネル等の製作又は製造用のリソグラフパターン形成ツールまたはプロセスと共に用いるようにしてもよい。必ずではないが、一般的に、このようなツール/プ

50

プロセスを、共有の製造施設で共に用いる又は実施するようにしてもよい。膜のリソグラフィパターン形成は、通常、以下の工程の一部または全部を備える。多くの利用可能なツールを用いて、各工程を実行することができる。(1) スピン式(回転式)ツール又はスプレー式ツールを用いて、ワークピース、すなわち、基板の上にフォトリソグを塗布する。(2) ホットプレート、炉又は紫外線硬化ツールを用いて、フォトリソグを硬化させる。(3) ウエハステッパ等のツールを用いて、フォトリソグに可視光、紫外線又はX線を照射する。(4) ウェットベンチ等のツールを用いて、レジストを現像して、選択的にレジストを除去することにより、パターン化する。(5) ドライエッチングツールまたはプラズマ支援エッチングツールを用いて、レジストパターンを下層の膜又はワークピースに転写する。(6) RF又はマイクロ波プラズマレジストストリッパ等のツールを用いて、レジストを除去する。一つの実施形態において、本明細書に記載する方法を用いて、SiN膜が形成される。たとえば、本明細書に記載する目的のうちの一つにSiN膜を用いる。さらに、方法は、上述した1つ又は複数の工程(1)~(6)を含む。

【 図 1 】

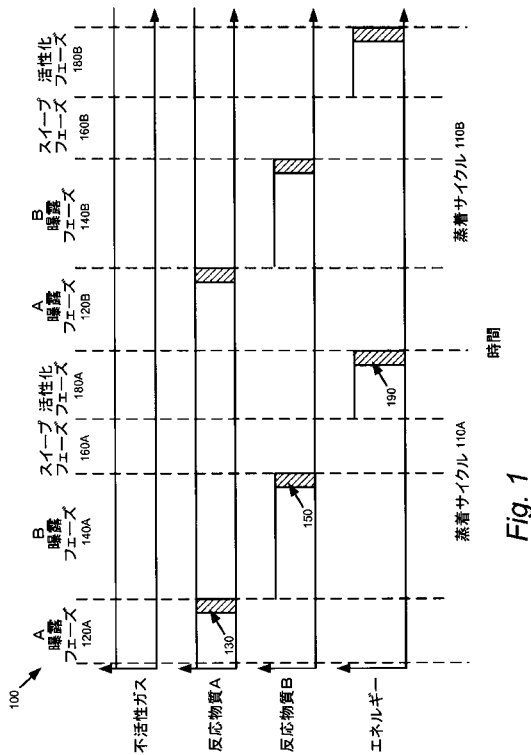


Fig. 1

【 図 2 】

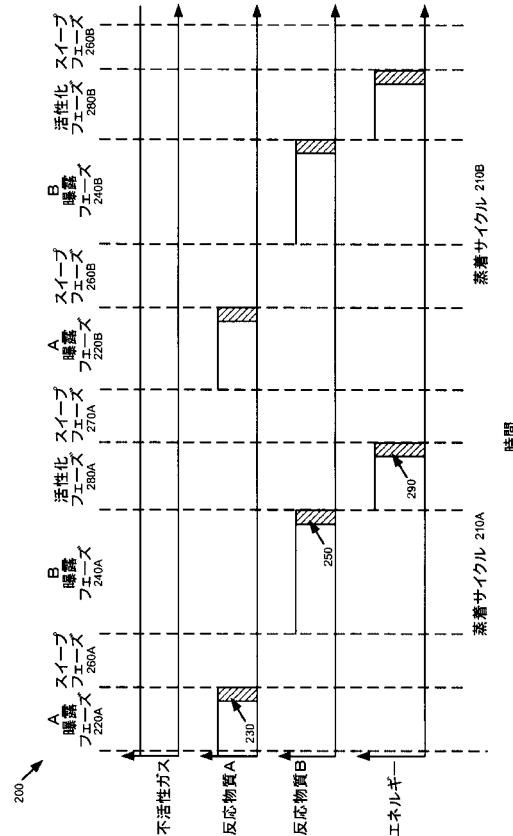


Fig. 2

【 図 3 】

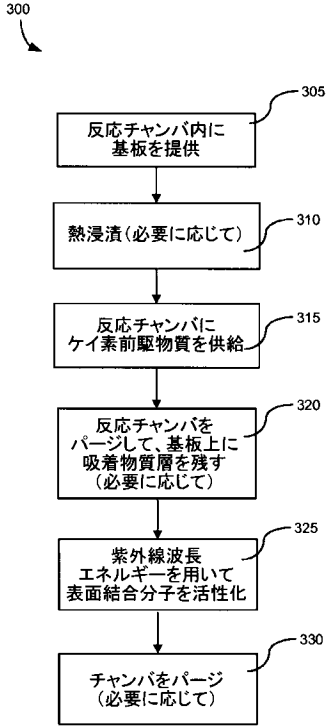


Fig. 3

【 図 4 】

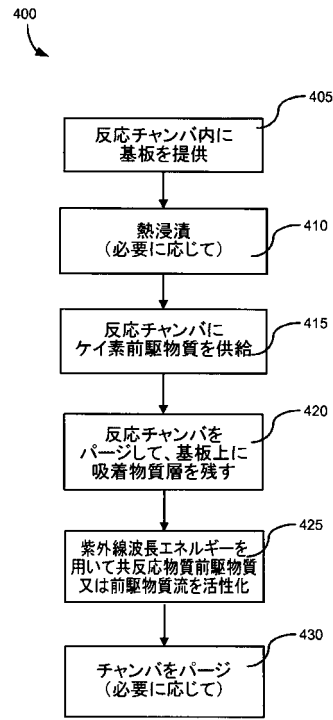


Fig. 4

【 図 5 】

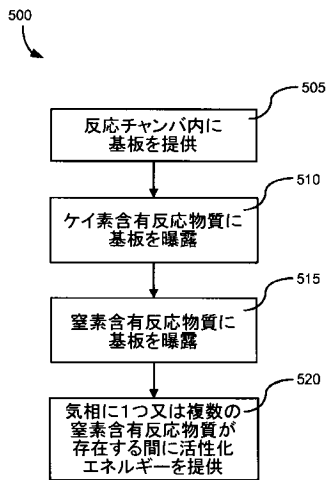


Fig. 5

【 図 6 】

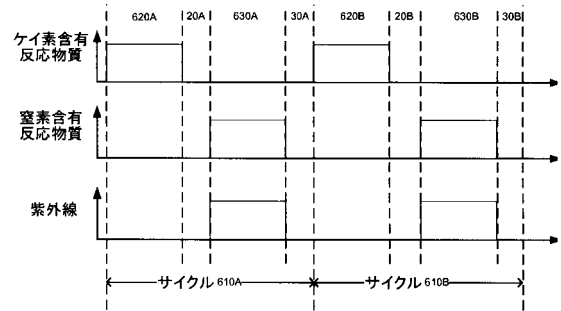


Fig. 6

【 図 7 】

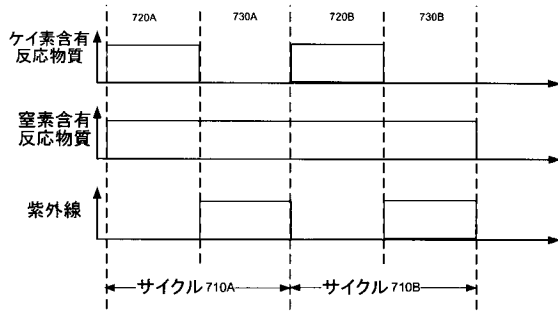


Fig. 7

【 図 8 】

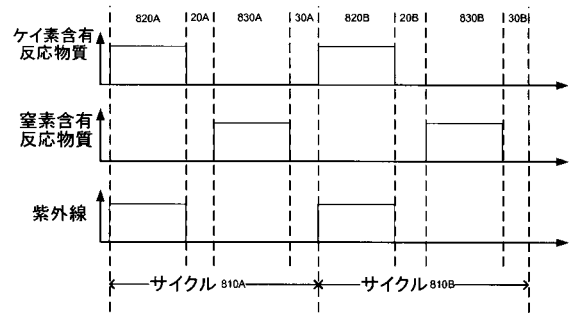


Fig. 8

【 図 9 】

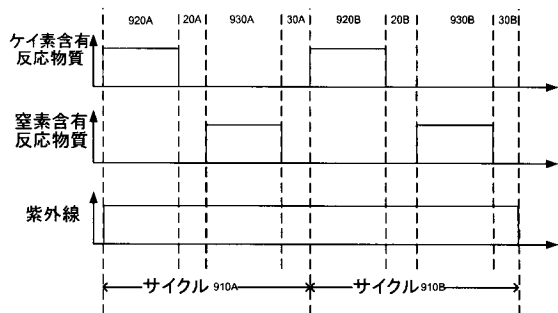


Fig. 9

【 図 10 】

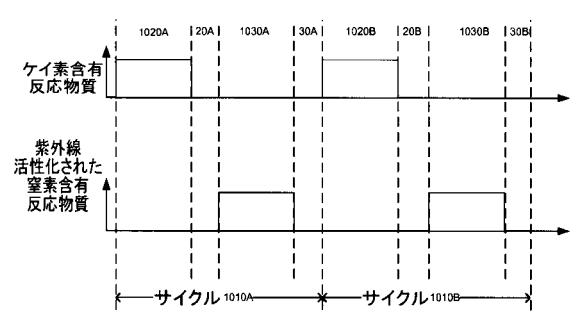


Fig. 10

【 図 1 1 】

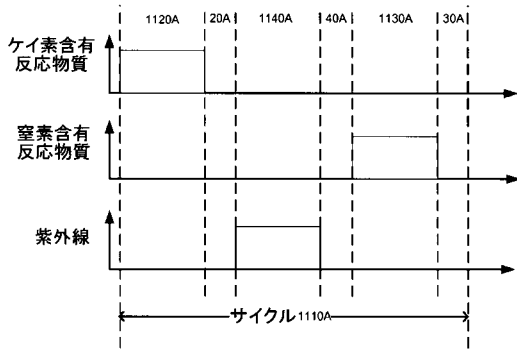


Fig. 11

【 図 1 2 】

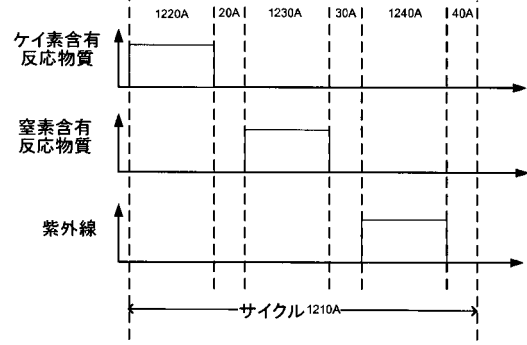


Fig. 12

【 図 1 3 】

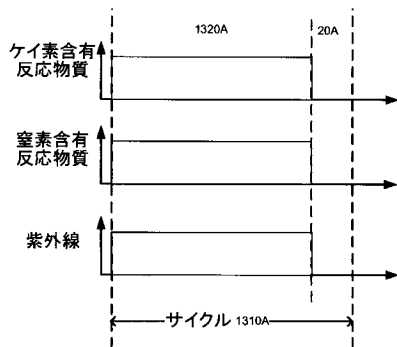


Fig. 13

【 図 1 4 】

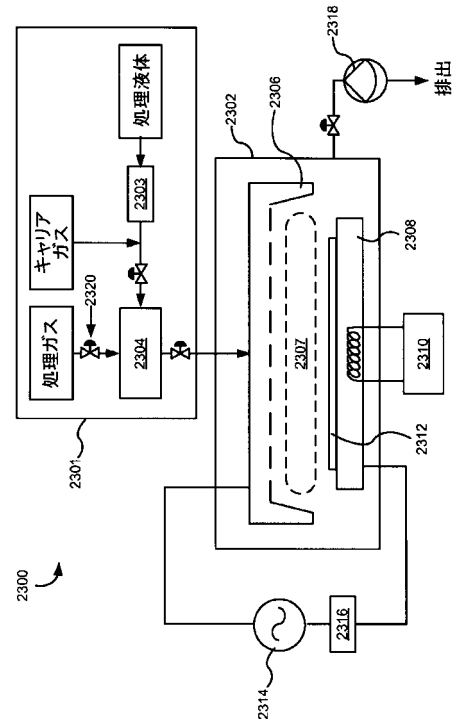


Fig. 14

【 図 15 】

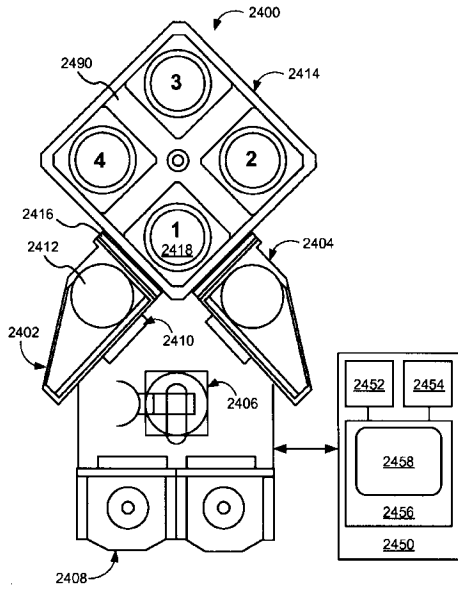




Fig. 15

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2013/022977
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01L 21/318(2006.01)i, H01L 21/205(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L 21/318; H01L 21/365; C23C 16/36; H01L 21/31; C10J 1/00; H01L 21/471		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: silicon, nitrogen, dielectric, insulation, isolation, ultraviolet, remote plasma, purge, aminosilane		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005-0159017 A1 (JIN-GYUN KIM et al.) 21 July 2005 See abstract, paragraphs [0011], [0030]-[0040], claims 8-12, and figure 1.	1-5, 11-14, 19-26
Y		15
Y	EP 2278046 A1 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) 26 January 2011 See abstract, and claims 1, 11.	15
A	US 2011-0014798 A1 (ABHIJIT BASU MALLICK et al.) 20 January 2011 See abstract, paragraphs [0020]-[0023], and claims 1-9.	1-5, 11-15, 19-26
A	US 2005-0233553 A1 (MICHAEL KOUNTZ et al.) 20 October 2005 See abstract, paragraphs [0028]-[0035], claims 1-17, and figures 1-2.	1-5, 11-15, 19-26
A	US 2006-0286818 A1 (YAXIN WANG et al.) 21 December 2006 See claims 1-8, and figure 2.	1-5, 11-15, 19-26
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 27 May 2013 (27.05.2013)		Date of mailing of the international search report 27 May 2013 (27.05.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer CHOI, Sang Won  Telephone No. 82-42-481-8291

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US2013/022977

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 7,10
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 7, 10 are unclear, since they refer to one of claims which are not drafted in accordance with PCT Rule 6.4(a).

3. Claims Nos.: 6, 8-9, 16-18
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2013/022977

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005-0159017 A1	21.07.2005	KR 10-0560654 B1	16.03.2006
		KR 10-2005-0072959 A	13.07.2005
		US 7488694 B2	10.02.2009
EP 2278046 A1	26.01.2011	AT 437252 T	15.08.2009
		DE 602006007906 D1	03.09.2009
		EP 1724373 A1	22.11.2006
		EP 1724373 B1	22.07.2009
		EP 2110459 A1	21.10.2009
		EP 2110459 B1	08.08.2012
		EP 2264218 A1	22.12.2010
		EP 2264218 B1	14.11.2012
		JP 2007-051363 A	01.03.2007
		JP 2010-147485 A	01.07.2010
		JP 2011-040741 A	24.02.2011
		JP 2013-042177 A	28.02.2013
		JP 4680832 B2	11.05.2011
		JP 4824823 B2	30.11.2011
		KR 10-0822154 B1	15.04.2008
		KR 10-2006-0118358 A	23.11.2006
		KR 10-2008-0005331 A	11.01.2008
		KR 10-2011-0036715 A	08.04.2011
		KR 10-2012-0056813 A	04.06.2012
		KR 10-2012-0135894 A	17.12.2012
		TW 200702481 A	16.01.2007
		TW 1305236 B	11.01.2009
		US 2006-0258173 A1	16.11.2006
		US 2009-0069588 A1	12.03.2009
		US 2011-0165346 A1	07.07.2011
		US 7875556 B2	25.01.2011
		US 7932413 B2	26.04.2011
		US 8288577 B2	16.10.2012
US 8383849 B2	26.02.2013		
US 2011-0014798 A1	20.01.2011	CN 101418438 A	29.04.2009
		EP 2053143 A2	29.04.2009
		EP 2053143 A3	02.09.2009
		JP 2009-111382 A	21.05.2009
		KR 10-1042788 B1	20.06.2011
		KR 10-2009-0040870 A	27.04.2009
		SG 152183 A1	29.05.2009
		TW 200927979 A	01.07.2009
		US 2009-0104755 A1	23.04.2009
		US 7867923 B2	11.01.2011
		US 8242031 B2	14.08.2012
US 2005-0233553 A1	20.10.2005	AU 2003-279751 A1	23.04.2004
		AU 2003-279751 A8	23.04.2004
		US 7638413 B2	29.12.2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2013/022977

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		WO 2004-032196 A2	15.04.2004
US 2006-0286818 A1	21.12.2006	CN 101199044 A0	11.06.2008
		JP 2008-547199 A	25.12.2008
		KR 10-2008-0006019 A	15.01.2008
		TW 200704819 A	01.02.2007
		TW 1343952 B	21.06.2011
		US 2009-111284 A1	30.04.2009
		US 7473655 B2	06.01.2009
		WO 2006-138103 A2	28.12.2006
		WO 2006-138103 A3	16.08.2007

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	H 0 1 L 21/31	B
	H 0 1 L 21/31	C

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, T M), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI , NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72) 発明者 バラダラジャン・バドリ
 アメリカ合衆国 オレゴン州 9 7 0 0 7 ビーバートン, サウスウエスト・ハート・ロード, 1 6
 6 7 5

(72) 発明者 ヘンリー・ジョン
 アメリカ合衆国 オレゴン州 9 7 0 6 8 ウエスト・リン, マイルズ・ドライブ, 2 1 3 3 0

(72) 発明者 ハウスマン・デニス
 アメリカ合衆国 オレゴン州 9 7 0 3 4 レイク・オスウィーゴ, レイカリッジ・ドライブ, 1 6
 9 5 1

F ターム(参考) 4K030 AA06 AA09 AA13 BA29 BA35 BA40 BA41 EA01 FA01 FA08
 FA15 HA01 KA41 LA02 LA15
 5F045 AA08 AA09 AA12 AA13 AA15 AB32 AB33 AB34 AC03 AC05
 AC07 AC11 AC12 AC15 AC16 AC17 AD07 AD08 BB07 DP03
 EE08 EE19 EH01 EH13 EH18 EK07
 5F058 BA20 BC02 BC08 BC10 BC11 BC12 BF04 BF05 BF07 BF08
 BF23 BF24 BF27 BF29 BF30 BF37