

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3701626号
(P3701626)

(45) 発行日 平成17年10月5日(2005. 10. 5)

(24) 登録日 平成17年7月22日(2005. 7. 22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I
H O 1 L 21/316	H O 1 L 21/316 X
C 2 3 C 16/505	C 2 3 C 16/505
H O 1 L 21/768	H O 1 L 21/90 J
// H O 1 L 21/31	H O 1 L 21/31 B

請求項の数 15 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2002-127388 (P2002-127388)	(73) 特許権者	390002761
(22) 出願日	平成14年4月26日(2002. 4. 26)		キヤノン販売株式会社
(65) 公開番号	特開2003-234346 (P2003-234346A)		東京都港区港南2丁目16番6号
(43) 公開日	平成15年8月22日(2003. 8. 22)	(73) 特許権者	391007873
審査請求日	平成14年11月1日(2002. 11. 1)		株式会社半導体プロセス研究所
(31) 優先権主張番号	特願2001-372299 (P2001-372299)		千葉県市川市二俣717番地30号 アベ
(32) 優先日	平成13年12月6日(2001. 12. 6)		ックスビル4階
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100091672
			弁理士 岡本 啓三
		(72) 発明者	塩谷 喜美
			東京都港区港南2-13-29 株式会社
			半導体プロセス研究所内
		(72) 発明者	西本 裕子
			東京都港区港南2-13-29 株式会社
			半導体プロセス研究所内
			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】

第1の電極及び該第1の電極に対向する第2の電極のうち前記第2の電極に、表面に銅膜を主とする配線又は電極が露出した基板を保持する工程と、

アルキル化合物と、酸素含有ガスとを含む成膜ガスを前記第1の電極と第2の電極の間に供給し、ガス圧力を1 Torr以下に調整する工程と、

前記第1及び第2の電極のうち何れかーに周波数1 MHz以上の高周波電力を供給して前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記銅膜を主とする配線又は電極を覆うバリア絶縁膜を成膜する工程とを有し、

前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記銅膜を主とする配線又は電極を覆うバリア絶縁膜を成膜する工程の少なくとも初期に、前記成膜ガスにアンモニアガス又は窒素ガスを加えることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】

第1の電極及び該第1の電極に対向する第2の電極のうち前記第2の電極に、表面に銅膜を主とする配線又は電極が露出した基板を保持する工程と、

アルキル化合物と、酸素含有ガスと、He又はArのうち少なくとも何れかーからなる希釈ガスとを含む成膜ガスを前記第1の電極と第2の電極の間に供給し、ガス圧力を1 Torr以下に調整する工程と、

前記第1及び第2の電極のうち何れかーに周波数1 MHz以上の高周波電力を供給して前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記銅膜を主とする配線又は電極を覆うバリア

10

20

ア絶縁膜を成膜する工程とを有し、

前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記銅膜を主とする配線又は電極を覆うバリア絶縁膜を成膜する工程の少なくとも初期に前記希釈ガスの流量を増やすことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 3】

前記希釈ガスは H e であり、前記アルキル化合物に対する前記希釈ガスの流量比は 8 以上であることを特徴とする請求項 2 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】

第 1 の電極及び該第 1 の電極に対向する第 2 の電極のうち前記第 2 の電極に、表面に銅膜を主とする配線又は電極が露出した基板を保持する工程と、

10

アルキル化合物と、酸素含有ガスと、H e からなる希釈ガスとを含む成膜ガスを前記第 1 の電極と第 2 の電極の間に供給し、ガス圧力を 1 Torr 以下に調整する工程と、

前記第 1 及び第 2 の電極のうち何れかーに周波数 1 M H z 以上の高周波電力を供給して前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記銅膜を主とする配線又は電極を覆うバリア絶縁膜を成膜する工程とを有し、

前記アルキル化合物に対する前記希釈ガスの流量比は 8 以上であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

第 1 の電極及び該第 1 の電極に対向する第 2 の電極のうち前記第 2 の電極に、表面に銅膜を主とする配線又は電極が露出した基板を保持する工程と、

20

アルキル化合物と、酸素含有ガスとを含む成膜ガスを前記第 1 の電極と第 2 の電極の間に供給し、ガス圧力を 1 Torr 以下に調整する工程と、

前記第 1 及び第 2 の電極のうち何れかーに周波数 1 M H z 以上の高周波電力を供給して前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記銅膜を主とする配線又は電極を覆うバリア絶縁膜を成膜する工程とを有し、

前記バリア絶縁膜を成膜する工程において、成膜ガスの圧力を低い圧力から 1 Torr まで徐々に上昇させながら成膜することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 6】

第 1 の電極及び該第 1 の電極に対向する第 2 の電極のうち前記第 2 の電極に、表面に銅膜を主とする配線又は電極が露出した基板を保持する工程と、

30

アルキル化合物と、酸素含有ガスとを含む成膜ガスを前記第 1 の電極と第 2 の電極の間に供給し、ガス圧力を 1 Torr 以下に調整する工程と、

前記第 1 及び第 2 の電極のうち何れかーに周波数 1 M H z 以上の高周波電力を供給して前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記銅膜を主とする配線又は電極を覆うバリア絶縁膜を成膜する工程とを有し、

前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記銅膜を主とする配線又は電極を覆うバリア絶縁膜を成膜する工程において、成膜初期から途中まではガス圧力を 1 Torr 以下に保持して成膜し、途中から前記バリア絶縁膜の成膜が終了するまで前記ガス圧力を 1 Torr よりも高い圧力にして成膜することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 7】

40

第 1 の電極及び該第 1 の電極に対向する第 2 の電極のうち前記第 2 の電極に、表面に銅膜を主とする配線又は電極が露出した基板を保持する工程と、

アルキル化合物と、酸素含有ガスとを含む成膜ガスを前記第 1 の電極と第 2 の電極の間に供給し、ガス圧力を 1 Torr 以下に調整する工程と、

前記第 1 及び第 2 の電極のうち何れかーに周波数 1 M H z 以上の高周波電力を供給して前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記銅膜を主とする配線又は電極を覆うバリア絶縁膜を成膜する工程とを有し、

前記第 1 及び第 2 の電極のうち何れかーに高周波電力を供給して前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記基板表面を覆うバリア絶縁膜を形成する工程の初期だけ、前記第 1 及び第 2 の電極のうち何れかーに高周波電力を供給するほかに、他方の前記電極に周

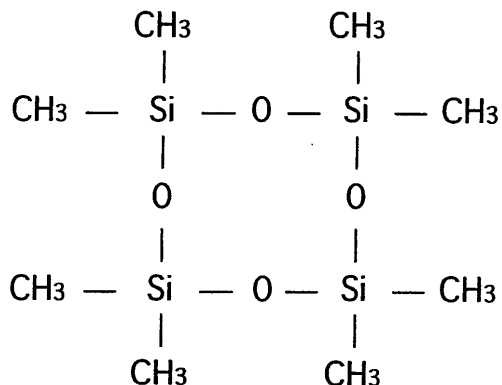
50

波数 50 kHz 以上、1 MHz 未満の低周波電力を供給することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 8】

前記アルキル化合物は、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO： $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ）、オクタメチルシクロテトラシロキサン（OMCTS）

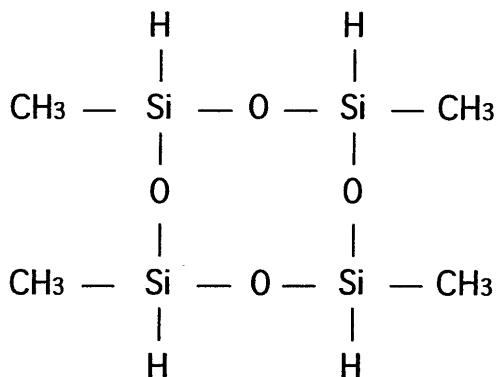
【化 1】



10

）、テトラメチルシクロテトラシロキサン（TMCTS）

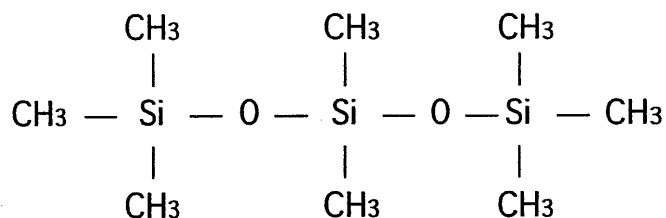
【化 2】



20

）、又はオクタメチルトリシロキサン（OMTS）

【化 3】



30

）のうち何れかーであることを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法。

40

【請求項 9】

前記アルキル化合物は、モノメチルシラン（ $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ ）、ジメチルシラン（ $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ ）、トリメチルシラン（ $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ ）、又はテトラメチルシラン（ $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ）のうち何れかーであるメチルシランのうち何れかーであることを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】

前記アルキル化合物は、O-Si-O 結合を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】

50

前記 O - Si - O 結合を有する化合物は、 $\text{CH}_3\text{-O-Si(CH}_3)_2\text{-O-CH}_3$ であることを特徴とする請求項 10 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 12】

前記酸素含有ガスは、 O_2 、 N_2O 、 H_2O 又は CO_2 のうち何れか一であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】

前記酸素含有ガスは N_2O であり、アルキル化合物に対するその流量比は 8 以下であることを特徴とする請求項 12 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】

前記成膜ガスは、ハイドロカーボンを含むことを特徴とする請求項 1 乃至 13 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。 10

【請求項 15】

前記ハイドロカーボンは、メタン(CH_4)、アセチレン(C_2H_2)、又はエチレン(C_2H_4)のうち何れか一であることを特徴とする請求項 14 記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置の製造方法に関し、より詳しくは、プラズマ CVD 法により銅配線を被覆するバリア絶縁膜を形成する半導体装置の製造方法に関する。 20

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体集積回路装置の高集積度化、高密度化とともに、データ転送速度の高速化が要求されている。このため、RC ディレイの小さい低誘電率を有する絶縁膜(以下、低誘電率絶縁膜と称する。)が用いられている。

【0003】

一方、配線材料に関して、従来のアルミニウム(Al)から電気抵抗の低い銅(Cu)配線に変わりつつある。

【0004】

このため、銅配線の上に層間絶縁膜として低誘電率絶縁膜を形成しているが、銅配線を形成した後、低誘電率絶縁膜を形成する際又はその後の工程で、400 乃至 450 程度のアニールが行われる。また、デバイスの動作中には層間絶縁膜に高い電界がかかる。従って、熱や電界による低誘電率絶縁膜への銅の拡散を防止するため、低誘電率絶縁膜と銅配線の間にバリア絶縁膜を挟んでいる。 30

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、バリア絶縁膜は緻密ではあるが、比誘電率が高い。なかでも、SiC 系のバリア絶縁膜は比誘電率が 5 程度と比較的低いが、比誘電率 2.8、膜厚 500 nm の低誘電率絶縁膜に対して比誘電率 5 のバリア絶縁膜の膜厚を 100 nm とした場合、層間絶縁膜全体の比誘電率は 3.02 と大きくなってしまう。 40

【0006】

このため、バリア絶縁膜の膜厚を 50 nm 程度に薄くすることが試みられているが、銅の拡散防止能力が低下してしまう。

【0007】

本発明は、上記の従来例の問題点に鑑みて創作されたものであり、銅の拡散を防止できる緻密性を維持しつつ、さらに低い比誘電率のバリア絶縁膜を形成することができる半導体装置の製造方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、第 1 の発明は、半導体装置の製造方法に係り、第 1 の電極及 50

び該第1の電極に対向する第2の電極のうち前記第2の電極に、表面に銅膜を主とする配線又は電極が露出した基板を保持する工程と、アルキル化合物と、酸素含有ガスとを含む成膜ガスを前記第1の電極と第2の電極の間に供給し、ガス圧力を1 Torr以下に調整する工程と、前記第1及び第2の電極のうち何れかーに周波数1 MHz以上の高周波電力を供給して前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記銅膜を主とする配線又は電極を覆うバリア絶縁膜を成膜する工程とを有し、前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記銅膜を主とする配線又は電極を覆うバリア絶縁膜を成膜する工程の少なくとも初期に、前記成膜ガスにアンモニアガス又は窒素ガスを加えることを特徴とし、

第2の発明は、半導体装置の製造方法に係り、第1の電極及び該第1の電極に対向する第2の電極のうち前記第2の電極に、表面に銅膜を主とする配線又は電極が露出した基板を保持する工程と、アルキル化合物と、酸素含有ガスと、He又はArのうち少なくとも何れかーからなる希釈ガスとを含む成膜ガスを前記第1の電極と第2の電極の間に供給し、ガス圧力を1 Torr以下に調整する工程と、前記第1及び第2の電極のうち何れかーに周波数1 MHz以上の高周波電力を供給して前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記銅膜を主とする配線又は電極を覆うバリア絶縁膜を成膜する工程とを有し、

10

前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記銅膜を主とする配線又は電極を覆うバリア絶縁膜を成膜する工程の少なくとも初期に前記希釈ガスの流量を増やすことを特徴とし、

第3の発明は、第2の発明の半導体装置の製造方法に係り、前記希釈ガスはHeであり、前記シリコン含有有機化合物に対するその流量比は8以上であることを特徴とし、

20

第4の発明は、半導体装置の製造方法に係り、第1の電極及び該第1の電極に対向する第2の電極のうち前記第2の電極に、表面に銅膜を主とする配線又は電極が露出した基板を保持する工程と、アルキル化合物と、酸素含有ガスと、Heからなる希釈ガスとを含む成膜ガスを前記第1の電極と第2の電極の間に供給し、ガス圧力を1 Torr以下に調整する工程と、前記第1及び第2の電極のうち何れかーに周波数1 MHz以上の高周波電力を供給して前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記銅膜を主とする配線又は電極を覆うバリア絶縁膜を成膜する工程とを有し、前記アルキル化合物に対する前記希釈ガスの流量比は8以上であることを特徴とし、

第5の発明は、半導体装置の製造方法に係り、第1の電極及び該第1の電極に対向する第2の電極のうち前記第2の電極に、表面に銅膜を主とする配線又は電極が露出した基板を保持する工程と、アルキル化合物と、酸素含有ガスとを含む成膜ガスを前記第1の電極と第2の電極の間に供給し、ガス圧力を1 Torr以下に調整する工程と、前記第1及び第2の電極のうち何れかーに周波数1 MHz以上の高周波電力を供給して前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記銅膜を主とする配線又は電極を覆うバリア絶縁膜を成膜する工程とを有し、前記バリア絶縁膜を成膜する工程において、成膜ガスの圧力を低い圧力から1 Torrまで徐々に上昇させながら成膜することを特徴とし、

30

第6の発明は、半導体装置の製造方法に係り、第1の電極及び該第1の電極に対向する第2の電極のうち前記第2の電極に、表面に銅膜を主とする配線又は電極が露出した基板を保持する工程と、アルキル化合物と、酸素含有ガスとを含む成膜ガスを前記第1の電極と第2の電極の間に供給し、ガス圧力を1 Torr以下に調整する工程と、前記第1及び第2の電極のうち何れかーに周波数1 MHz以上の高周波電力を供給して前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記銅膜を主とする配線又は電極を覆うバリア絶縁膜を成膜する工程とを有し、前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記銅膜を主とする配線又は電極を覆うバリア絶縁膜を成膜する工程において、成膜初期から途中まではガス圧力を1 Torr以下に保持して成膜し、途中から前記バリア絶縁膜の成膜が終了するまで前記ガス圧力を1 Torrよりも高い圧力にして成膜することを特徴とし、

40

第7の発明は、半導体装置の製造方法に係り、第1の電極及び該第1の電極に対向する第2の電極のうち前記第2の電極に、表面に銅膜を主とする配線又は電極が露出した基板を保持する工程と、アルキル化合物と、酸素含有ガスとを含む成膜ガスを前記第1の電極と第2の電極の間に供給し、ガス圧力を1 Torr以下に調整する工程と、前記第1及び第2

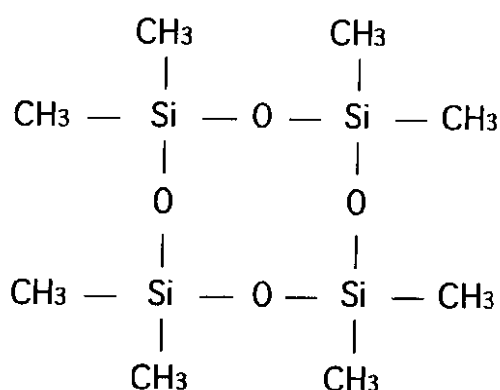
50

の電極のうち何れかーに周波数 1 MHz 以上の高周波電力を供給して前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記銅膜を主とする配線又は電極を覆うバリア絶縁膜を成膜する工程とを有し、前記第 1 及び第 2 の電極のうち何れかーに高周波電力を供給して前記成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、前記基板表面を覆うバリア絶縁膜を形成する工程の初期だけ、前記第 1 及び第 2 の電極のうち何れかーに高周波電力を供給するほかに、他方の前記電極に周波数 50 kHz 以上、1 MHz 未満の低周波電力を供給することを特徴とし

、
第 8 の発明は、第 1 乃至第 7 の発明の何れかーの半導体装置の製造方法に係り、前記アルキル化合物は、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO: $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS:

【0009】

【化 4】

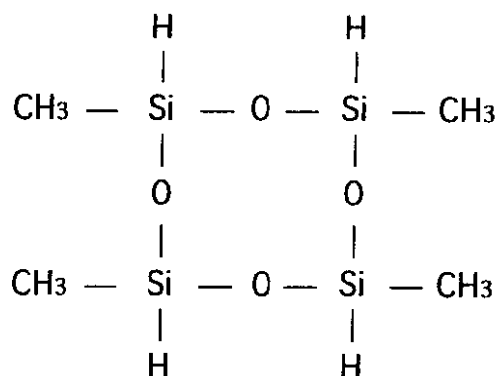


【0010】

)、テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS:

【0011】

【化 5】

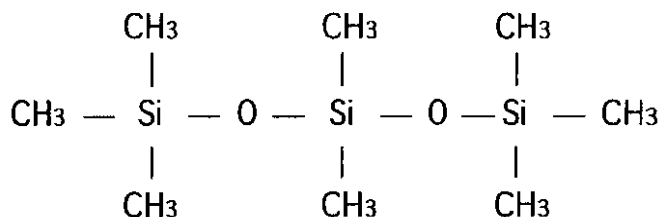


【0012】

)、又はオクタメチルトリシロキサン (OMTS:

【0013】

【化 6】



10

【0014】

）のうち何れかであることを特徴とし、

第9の発明は、第1乃至第7の発明の何れか一の半導体装置の製造方法に係り、前記アルキル化合物は、モノメチルシラン（ $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ ）、ジメチルシラン（ $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ ）、トリメチルシラン（ $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ ）、又はテトラメチルシラン（ $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ）のうち何れか

20

であるメチルシランのうち何れかであることを特徴とし、

第10の発明は、第1乃至第7の発明の何れか一の半導体装置の製造方法に係り、前記アルキル化合物は、 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 結合を有する化合物であることを特徴とし、

第11の発明は、第10の発明の半導体装置の製造方法に係り、前記 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 結合を有する化合物は、 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_3$ であることを特徴とし、

第12の発明は、第1乃至第7の発明の何れか一の半導体装置の製造方法に係り、前記酸素含有ガスは、 O_2 、 N_2O 、 H_2O 又は CO_2 のうち何れかであることを特徴とし、

第13の発明は、第12の発明の半導体装置の製造方法に係り、前記酸素含有ガスは N_2O であり、アルキル化合物に対するその流量比は8以下であることを特徴とし、

第14の発明は、第1乃至第13の発明の何れか一の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスは、ハイドロカーボンを含むことを特徴とし、

30

第15の発明は、第14の発明の半導体装置の製造方法に係り、前記ハイドロカーボンは、メタン（ CH_4 ）、アセチレン（ C_2H_2 ）、又はエチレン（ C_2H_4 ）のうち何れかであることを特徴としている。

【0015】

以下に、上記本発明の構成に基づく作用について説明する。

【0016】

この発明では、アルキル化合物と、酸素含有ガスとを含む成膜ガスを第1の電極と第2の電極の間に供給し、ガス圧力を1 Torr以下に調整し、その後、第1及び第2の電極のうち何れかーに周波数1 MHz以上の高周波電力を供給して成膜ガスをプラズマ化し、反応させて銅配線を被覆するバリア絶縁膜を形成している。

40

【0017】

高周波電力のみでプラズマ化した成膜ガスを用いることにより、低い比誘電率を達成できるとともに、少なくとも成膜初期に成膜ガスの圧力を1 Torr以下にすることにより銅の拡散を防止し得るに十分な絶縁膜の緻密性を維持することができる。

【0018】

低い比誘電率を維持しつつ、緻密性を向上させるために、この発明では、さらに、成膜ガスの圧力を低い圧力から1 Torrまで徐々に上昇させながら成膜し、又はアンモニア（ NH_3 ）や窒素（ N_2 ）を少なくとも成膜初期に成膜ガスに加え、又はHe或いはArのうち少なくとも何れかーからなる希釈ガスを含む成膜ガスを用い、或いは少なくとも成膜初

50

期に希釈ガスの流量を増大させて用い、また、成膜初期に低周波のバイアス電力を印加している。

【0019】

また、バリア絶縁膜上に形成した低い比誘電率の絶縁膜のエッチング材に対するエッチング選択性を高めるためにさらにハイドロカーบอนを加えている。

【0020】

以上のように、本発明によれば、銅の拡散を防止するのに十分な緻密性を維持しつつ、さらに低い比誘電率のバリア絶縁膜を形成することができる。

【0021】

【発明の実施の形態】

10

以下に、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

(本発明の実施の形態である成膜方法に用いるプラズマCVD装置の説明)

図1は、本発明の実施の形態に係る半導体装置の製造方法に用いられる平行平板型のプラズマCVD装置101の構成を示す側面図である。

このプラズマCVD装置101は、プラズマガスにより被成膜基板21上にバリア絶縁膜を形成する場所である成膜部101Aと、成膜ガスを構成する複数のガスの供給源を有する成膜ガス供給部101Bとから構成されている。

【0022】

成膜部101Aは、図1に示すように、減圧可能なチャンバ1を備え、チャンバ1は排気配管4を通して排気装置6と接続されている。排気配管4の途中にはチャンバ1と排気装置6の間の導通/非導通を制御する開閉バルブ5が設けられている。チャンバ1にはチャンバ1内の圧力を監視する不図示の真空計などの圧力計測手段が設けられている。

20

【0023】

チャンバ1内には対向する一対の上部電極(第1の電極)2と下部電極(第2の電極)3とが備えられ、上部電極2に周波数13.56MHzの高周波電力を供給する高周波電力供給電源(RF電源)7が接続され、下部電極3に周波数380kHzの低周波電力を供給する低周波電力供給電源8が接続されている。これらの電源7、8のうち少なくとも高周波電力供給電源7から上部電極2に高周波電力を供給して、成膜ガスをプラズマ化する。上部電極2、下部電極3及び電源7、8が成膜ガスをプラズマ化するプラズマ生成手段を構成する。

30

【0024】

なお、下部電極3には、周波数380kHzのみならず、周波数50kHz乃至1MHzの低周波電力を印加することができるし、また、下部電極3に対向する上部電極2には、周波数13.56MHzのみならず、周波数1MHz以上の高周波電力を印加してもよい。さらに、図1では上部電極2に高周波電源が接続され、下部電極3に低周波電源が接続されているが、高周波電源7は上部電極2に限らず、上部電極2又は下部電極3の何れかに接続され、かつ低周波電源8は下部電極3に限らず、他の電極に接続されていれば、この発明の目的を達成することができる。

【0025】

上部電極2は成膜ガスの分散具を兼ねている。上部電極2には複数の貫通孔が形成され、下部電極3との対向面における貫通孔の開口部が成膜ガスの放出口(導入口)となる。この成膜ガスの放出口は成膜ガス供給部101Bと配管9aで接続されている。また、場合により、上部電極2には図示しないヒータが備えられることもある。成膜中に上部電極2を温度凡そ100程度に加熱しておくことにより、成膜ガスの反応生成物からなるパーティクルが上部電極2に付着するのを防止するためである。

40

【0026】

下部電極3は被成膜基板21の保持台を兼ね、また、保持台上の被成膜基板21を加熱するヒータ12を備えている。

【0027】

成膜ガス供給部101Bには、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO: $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}$

50

(CH_3)₃)等のシロキサン結合を有するアルキル化合物の供給源と、一般式 $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$ ($n = 0$ 乃至 3)で表されるメチルシランの供給源と、 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 結合を有するアルキル化合物の供給源と、メタン(CH_4)、アセチレン(C_2H_2)やエチレン(C_2H_4)などのハイドロカーボン(C_mH_n)の供給源と、酸素(O_2)、一酸化二窒素(N_2O)、水(H_2O)、二酸化炭素(CO_2)の酸素含有ガスの供給源と、アンモニア(NH_3)の供給源と、 He 又は Ar (不活性ガス)のうち少なくとも何れか一からなる希釈ガスの供給源と、同じく不活性ガスである窒素(N_2)の供給源とが設けられている。

【0028】

これらのガスは適宜分岐配管9b乃至9i及びこれらすべての分岐配管9b乃至9iが接続された配管9aを通して成膜部101Aのチャンバ1内に供給される。分岐配管9b乃至9iの途中に流量調整手段11a乃至11hや、分岐配管9b乃至9iの導通/非導通を制御する開閉手段10b乃至10n, 10p乃至10rが設置され、配管9aの途中に配管9aの閉鎖/導通を行う開閉手段10aが設置されている。また、 N_2 ガスを流通させて分岐配管9b乃至9g内の残留ガスをパージするため、 N_2 ガスの供給源と接続された分岐配管9iとその他の分岐配管9b乃至9gの間の導通/非導通を制御する開閉手段10s乃至10xが設置されている。なお、 N_2 ガスは、分岐配管9b乃至9g内のほかに、配管9a内及びチャンバ1内の残留ガスをパージするために用いる。また、 N_2 ガスは成膜ガスとして用いる。

【0029】

以上のような成膜装置101によれば、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)等のシロキサン結合を有するアルキル化合物の供給源と、一般式 $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$ ($n = 0$ 乃至 3)で表されるメチルシランの供給源と、 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 結合を有するアルキル化合物の供給源と、ハイドロカーボン(C_mH_n)の供給源と、酸素(O_2)、一酸化二窒素(N_2O)、水(H_2O)、二酸化炭素(CO_2)の酸素含有ガスの供給源と、アンモニア(NH_3)の供給源と、 He 又は Ar (不活性ガス)のうち少なくとも何れか一からなる希釈ガスの供給源と、同じく不活性ガスである窒素(N_2)の供給源とを備え、さらに成膜ガスをプラズマ化するプラズマ生成手段2、3、7、8を備えている。

【0030】

これにより、以下に説明するプラズマCVD法により、低誘電率を有し、かつ緻密で、銅の拡散を抑制し得るバリア絶縁膜を形成することができる。

【0031】

次に、本発明に用いるバリア絶縁膜の成膜ガスである、シロキサン結合を有するアルキル化合物、メチルシラン、 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 結合を有するアルキル化合物などのアルキル化合物、及びハイドロカーボンについて説明する。

【0032】

代表例として以下に示すものを用いることができる。

【0033】

(i)シロキサン結合を有するアルキル化合物

ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO : $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)

構造式

【0034】

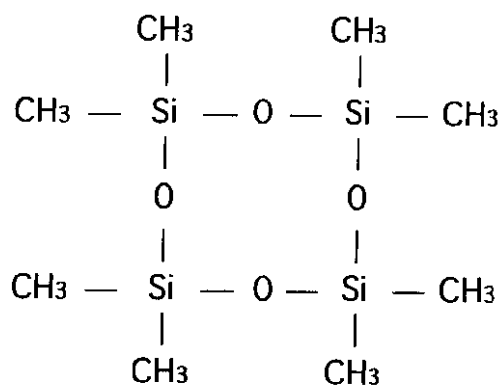
【化7】

10

20

30

40



10

【 0 0 3 5 】

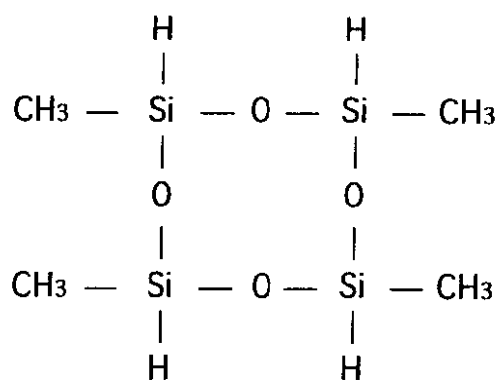
テトラメチルシクロテトラシロキサン (T M C T S)

構造式

【 0 0 3 6 】

【 化 8 】

20



30

【 0 0 3 7 】

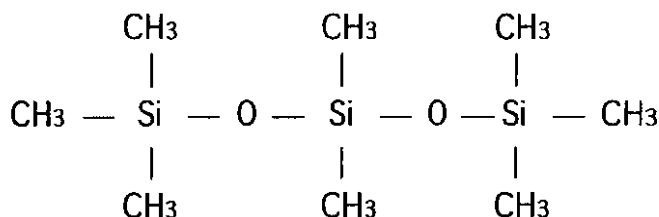
オクタメチルトリシロキサン (O M T S)

構造式

【 0 0 3 8 】

【 化 9 】

40



10

【0039】

(ii) メチルシラン ($\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$: $n = 0$ 乃至 3)

モノメチルシラン ($\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$)

ジメチルシラン ($\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$)

トリメチルシラン ($\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$)

テトラメチルシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)

(iii) O - Si - O 結合を有するアルキル化合物

$\text{CH}_3\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-CH}_3$ の構造式を有する化合物

(iv) ハイドロカーボン (C_mH_n)

メタン (CH_4)

アセチレン (C_2H_2)

エチレン (C_2H_4)

(本発明の実施の形態である成膜方法の説明)

次に、この発明の実施の形態である、特に有効なガスの組み合わせや、有効な成膜条件の組み合わせを用いた成膜方法について、図2(a)、(b)、図3(a)、(b)及び図4(a)乃至(f)を参照して説明する。

20

30

【0040】

これらの図面は、成膜ガスを構成する各ガスのチャンバ1内への導入のタイミング、成膜の際のガス流量やガス圧力の条件、及び成膜の際に平行平板型の2つの電極に印加する高周波電力又は低周波電力の印加方法について示すチャートである。

【0041】

そのうち、図2(a)乃至(c)、図3(a)、(b)は、少なくともアルキル化合物と、酸素含有ガスとから構成される成膜ガスによりシリコン含有絶縁膜を成膜する方法のチャートである。

【0042】

図2(a)では、チャンバ1内に導入した成膜ガスの圧力を1 Torr 以下に調整し、上部電極2又は下部電極3の何れかーに高周波電力を印加して成膜ガスをプラズマ化する。図2(b)では、図2(a)に対して成膜ガスの圧力を低い圧力から1 Torr まで徐々に上昇させながら成膜することが異なる。図2(c)では、図2(a)に対してチャンバ1内に導入した成膜ガスの圧力を、成膜初期の一定の期間だけ1 Torr 以下に調整し、一定の期間を経過後に1 Torr よりも高い圧力に調整することが異なる。図3(a)では、図2(a)に対して上部電極2又は下部電極3の何れかーに高周波電力を印加するほかに、さらに成膜初期の一定の期間だけ他の電極に低周波電力を印加することが異なる。図3(b)では、図2(a)に対して成膜ガスのうち酸素含有ガスの流量を、成膜初期の一定の期間だけ多くし、一定期間の経過後に少なくすることが異なる。

40

50

【0043】

また、以下に説明する図4(a)乃至図4(f)では、図中に示すガスを他のガスに添加して用いることを前提として、当該ガスの添加条件のみを記載している。

【0044】

図4(a)乃至(c)は、希釈ガスを含む成膜ガスにより成膜する場合のチャートである。

【0045】

図4(a)では、通常の流量の希釈ガスを加えている。図4(b)では、図4(a)に対して希釈ガスの流量を多くしていることが異なる。図4(c)では、図4(a)に対して希釈ガスの流量を、成膜初期の一定の期間だけ多くし、一定期間の経過後に少なくすることが異なる。

10

【0046】

図4(d)、(e)は、アンモニアガス又は窒素ガスのうちの少なくとも何れか一を含む成膜ガスにより成膜する場合のチャートである。

【0047】

図4(d)では、成膜中の全期間を通してアンモニアガス又は窒素ガスを加えている。図4(e)では、図4(d)に対してアンモニアガス又は窒素ガスのうちの少なくとも何れか一を成膜初期の一定の期間だけ供給することが異なる。

図4(a)乃至図4(f)と他のガスとの組み合わせの方法は以下の(i)乃至(h)である。(i)図2(b)、図3(a)又は図3(b)と、図4(a)乃至図4(f)の何れか一とを組み合わせることができる。また、(k)図2(b)、図3(a)又は図3(b)と、図4(a)乃至図4(c)の何れか一とを組み合わせたと、図4(d)乃至図4(e)の何れか一とを組み合わせることができる。さらに、(h)(k)の各組み合わせと、図4(f)とを組み合わせることができる。

20

【0048】

高周波電力のみでプラズマ化した成膜ガスを用いることにより、低い比誘電率を達成できるとともに、少なくとも成膜初期に成膜ガスの圧力を1 Torr以下にすることにより銅の拡散を防止し得るに十分な絶縁膜の緻密性を維持することができる。

【0049】

また、成膜ガスの圧力を低い圧力から1 Torrまで徐々に上昇させながら成膜することにより、銅膜を主とする配線又は電極により近い部分では緻密な膜が得られ、遠くなるにつれて低誘電率の膜が得られる。

30

【0050】

さらに、アンモニア(NH_3)や窒素(N_2)を少なくとも成膜初期に成膜ガスに加え、又はHeからなる希釈ガスを含む成膜ガスを用い、或いは少なくとも成膜初期に希釈ガスの流量を増大させて用い、また、成膜初期に低周波のバイアス電力を印加することにより、緻密性を向上させることができる。

【0051】

また、ハイドロカーボンを加えることにより、バリア絶縁膜の上に形成した低誘電率膜のエッチング材に対するエッチング耐性を向上させることができる。

40

【0052】

以上のように、上記のチャートにしたがってこの発明が適用されるプラズマCVD法により成膜することで、銅の拡散を十分に阻止できる程度に緻密で、かつ低い比誘電率を有するバリア絶縁膜を形成することができる。

【0053】

次に、上記プラズマCVD装置を用いてこの発明が適用される半導体装置の製造方法により種々の成膜条件で形成されたシリコン含有絶縁膜の比誘電率及びリーク電流を調査した結果について説明する。

【0054】

(1) 第1実施例

50

試料は、成膜前処理により銅膜の表面酸化膜を除去した後、銅膜の上にシリコン含有絶縁膜を形成した。シリコン含有絶縁膜は、プラズマCVD法により以下の成膜条件で形成された。

【0055】

(成膜前処理)

(i) 処理ガス: NH_3

ガス流量: 500 sccm

ガス圧力: 1 Torr

(ii) プラズマ化条件:

周波数: 13.56 MHz

電力: 100 W

時間: 10 秒

(iii) 基板加熱温度: 375

(成膜条件 I)

(i) 成膜ガス条件

HMDSO 流量: 50 sccm

N_2O 流量: 400 sccm

He 流量: 400 sccm

ガス圧力: 1 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz) PRF: 250 W

低周波電力(380KHz) PLF: 0 W

(iii) 基板加熱温度: 375

(iv) 成膜されたシリコン含有絶縁膜

膜厚: 100 nm

比誘電率: 2.89

(アニール条件)

温度: 450

処理期間: 4 時間

比誘電率の測定では、電極面積 0.0226 cm^2 を有する水銀プローブをシリコン含有絶縁膜の表面に接触させ、直流バイアス電圧に 1 MHz の小信号電圧を重ねて水銀プローブに印加した。比誘電率は測定された C-V 特性から換算して求めた。

【0056】

また、リーク電流及び絶縁破壊耐性の測定では、銅膜を接地するとともに、水銀プローブに負の電圧を印加する。

【0057】

リーク電流及び絶縁破壊耐性を測定した結果を図5及び図6に示す。図5及び図6は上記試料について、シリコン含有絶縁膜を挟む水銀プローブと銅膜との間に流れるリーク電流及び絶縁破壊耐性を調査したグラフである。図5はシリコン含有絶縁膜の成膜直後に調査した結果で、図6はシリコン含有絶縁膜の成膜後、かつ上記の条件でアニールした後に調査した結果である。

【0058】

図5の縦軸は対数目盛で表したリーク電流密度 (A / cm^2) を示し、横軸は線形目盛で表したシリコン含有絶縁膜にかかる電界強度 (MV / cm) を示す。なお、横軸の負の符号は負の電位を加えることを表している。図6も同様である。

【0059】

図5及び図6に示すように、リーク電流は $-1 \text{ MV} / \text{cm}$ のとき $10^{-10} \text{ A} / \text{cm}^2$ に近く、電界強度の全測定範囲においてアニール後でもアニール前に比べてほとんど変動がなかった。

【0060】

10

20

30

40

50

図中、電界強度が -4 MV/cm 乃至 -5 MV/cm の間でリーク電流が急激に立ち上がっているのは、電界によるシリコン含有絶縁膜の絶縁破壊が起こっていることを表している。アニール後に絶縁破壊が起こる電界強度が多少下がっているが、その電界強度は -4 MV/cm 以上であり、絶縁膜自体の絶縁破壊耐性に近く、銅の拡散が抑制されていることを示している。

【0061】

なお、上記では、アルキル化合物としてシロキサン結合を有する HMDSO を用いているが、上記した他のシロキサン結合を有するアルキル化合物、例えばシロキサン結合を有するオクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS) 又はテトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS) 又はオクタメチルトリシロキサン (OMTS) や、メチルシラン (10
 $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$; $n = 0$ 乃至 3) や、 O-Si-O 結合を有するアルキル化合物を用いることも可能である。

【0062】

(2) 第2実施例

試料は、第1実施例と同じく成膜前処理により銅膜の表面酸化膜を除去した後、銅膜の上にシリコン含有絶縁膜を形成した。シリコン含有絶縁膜は、プラズマ CVD 法により以下の成膜条件で形成された。

【0063】

試料は、シリコン含有絶縁膜は、プラズマ CVD 法により以下の成膜条件で形成された。なお、成膜前処理条件及びアニール条件は第1実施例と同じである。 (20

【0064】

(成膜条件II)

(i) 成膜ガス条件

HMDSO 流量: 50 sccm

N_2O 流量: 400 sccm

He 流量: 400 sccm

ガス圧力: 0.5 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力 (13.56 MHz) PRF: 250 W

低周波電力 (380 KHz) PLF: 0 W (30

(iii) 基板加熱温度: 375

(iv) 成膜されたシリコン含有絶縁膜

膜厚: 100 nm

比誘電率: 3.47

比誘電率とリーク電流の測定は第1実施例と同じように行った。

【0065】

測定結果によれば比誘電率は上記したように 3.47 であった。

【0066】

次に、リーク電流を測定した結果を図7及び図8に示す。図7及び図8は上記試料について、シリコン含有絶縁膜を挟む水銀プローブと銅膜との間に流れるリーク電流を調査したグラフである。図7はシリコン含有絶縁膜の成膜直後に調査した結果で、図8はシリコン含有絶縁膜の成膜後、かつアニール後に調査した結果である。 (40

【0067】

図7の縦軸は対数目盛で表したリーク電流密度 (A/cm^2) を示し、横軸は線形目盛で表したシリコン含有絶縁膜にかかる電界強度 (MV/cm) を示す。図8も同様である。

【0068】

図7及び図8に示すように、リーク電流は成膜直後に電界強度 -1 MV/cm のとき 10^{-9} A/cm^2 以下で、電界強度の全測定範囲においてアニール後でもアニール前に比べてほとんど変動がなかった。

【0069】

また、シリコン含有絶縁膜の絶縁破壊が起こる電界強度も - 4 MV / cm 乃至 - 5 MV / cm の間にあり、第 1 実施例と同様に銅の拡散が抑制されていることを示している。

【 0 0 7 0 】

(3) 第 3 実施例

試料は、第 1 実施例と同じく成膜前処理により銅膜の表面酸化膜を除去した後、銅膜の上にシリコン含有絶縁膜を形成した。シリコン含有絶縁膜は、プラズマ CVD 法により以下の成膜条件で形成された。

【 0 0 7 1 】

(成膜条件 III)

(i) 成膜ガス条件

HMDSO 流量 : 5 0 sccm

N₂O 流量 : 4 0 0 sccm

He 流量 : 4 0 0 sccm

NH₃ 流量 : 2 0 0 sccm

ガス圧力 : 1 . 0 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力 (13.56MHz) PRF : 2 5 0 W

低周波電力 (380KHz) PLF : 0 W

(iii) 基板加熱温度 : 3 7 5

(iv) 成膜されたシリコン含有絶縁膜

膜厚 : 1 0 0 nm

比誘電率 : 3 . 7

比誘電率とリーク電流の測定は第 1 実施例と同じように行った。

【 0 0 7 2 】

測定結果によれば、比誘電率は上記したように 3 . 7 であった。

【 0 0 7 3 】

次に、リーク電流を測定した結果を図 9 及び図 10 に示す。図 9 及び図 10 は上記試料について、シリコン含有絶縁膜を挟む水銀プローブと銅膜との間に流れるリーク電流を調査したグラフである。図 9 はシリコン含有絶縁膜の成膜直後に調査した結果で、図 10 はシリコン含有絶縁膜の成膜後、かつアニール後に調査した結果である。

【 0 0 7 4 】

図 9 の縦軸は対数目盛で表したリーク電流密度 (A / cm²) を示し、横軸は線形目盛で表したシリコン含有絶縁膜にかかる電界強度 (MV / cm) を示す。図 10 も同様である。

【 0 0 7 5 】

図 9 及び図 10 に示すように、リーク電流は成膜直後に電界強度 - 1 MV / cm のとき 10^{-9} A / cm² で、アニール後に - 4 MV / cm の前後で多少減少した以外アニール前に比べてほとんど変動がなかった。

【 0 0 7 6 】

また、シリコン含有絶縁膜の絶縁破壊が起こる電界強度も - 4 MV / cm 乃至 - 5 MV / cm の間にあり、第 1 及び第 2 実施例と同様に銅の拡散が抑制されていることを示している。

【 0 0 7 7 】

(4) 第 4 実施例

図 11 及び図 12 を参照して本発明の第 4 実施例について説明する。

【 0 0 7 8 】

図 11 は成膜ガスのガス圧力 (P) に対する成膜した絶縁膜の比誘電率 (k) の変化の様子と、それらのガス圧力 (P) 及び比誘電率 (k) に対する絶縁膜のアニール後の絶縁破壊耐性の関係とについて示すグラフである。また、図 12 は成膜した絶縁膜の銅に対するバリア性について示すグラフである。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 9 】

まず、この調査に用いた試料 S 1 乃至 S 4 の作成条件について説明する。成膜前処理条件と成膜後のアニール条件は第1実施例と同じである。成膜条件は以下の通りである。

(成膜条件 IV)

(i) 成膜ガス条件

H M D S O 流量 : 5 0 sccm

N₂O 流量 : 4 0 0 sccm

ガス圧力 : パラメータ (0.5、0.75、1.0、1.5 Torr、それぞれ試料 S 1 乃至 4 に対応)

(ii) プラズマ化条件

高周波電力 (13.56MHz) P R F : 2 5 0 W

低周波電力 (380KHz) P L F : 0 W

(iii) 基板加熱温度 : 3 7 5

(iv) 成膜されたシリコン含有絶縁膜

膜厚 : 1 0 0 nm

比誘電率 : 図 1 1 を参照。

比誘電率の測定はアニール前に第 1 実施例と同じように行った。また、絶縁破壊耐性の測定は第 1 実施例のリーク電流の測定方法と同じ方法に従って行った。また、成膜した絶縁膜の銅に対するバリア性の調査は S I M S (Secondary Ion Mass Spectroscopy) により行った。

【 0 0 8 0 】

図 1 1 は成膜ガスのガス圧力 (P) に対する成膜した絶縁膜の比誘電率 (k) の変化の様子と、それらのガス圧力 (P) 及び比誘電率 (k) に対する絶縁膜のアニール後の絶縁破壊耐性の関係とについて示すグラフである。

【 0 0 8 1 】

図 1 1 において、縦軸は線形目盛で表した比誘電率 (k) を示し、横軸は線形目盛で表した成膜ガスのガス圧力 (p) (Torr) を示す。また、測定点を ○ 印で示す。この場合、○ 印の中の ● 印はアニール後の絶縁破壊耐性試験で測定数 5 個に対して 5 個とも破壊しなかったことを示し、同じく × 印は測定数 5 個に対して全数破壊したことを示す。また、○ 印は測定数 5 個に対して 1 個乃至 2 個破壊したことを示す。なお、絶縁膜への電圧印加の初期から絶縁膜に電流が流れたものを破壊とし、絶縁耐圧がアニール後に低下したが、ある程度の大きさを有している試料は破壊としなかった。このことは以下の第 5 乃至第 1 0 実施例でも同じである。

【 0 0 8 2 】

図 1 1 に示す結果によれば、ガス圧力 (P) が大きくなるにつれて比誘電率 (k) が低下する。そして、ガス圧力 (P) が 1 . 0 Torr 以下で絶縁破壊耐性を有し、1 . 5 Torr で絶縁破壊耐性がなくなった。

【 0 0 8 3 】

また、図 1 2 は成膜した絶縁膜の銅に対するバリア性の調査結果について示すグラフである。アニール前後の絶縁膜中の銅の分布を S I M S により調査したものである。

【 0 0 8 4 】

図 1 2 において、縦軸は対数目盛で表した絶縁膜中の銅の濃度 (任意単位) を示し、横軸は線形目盛で表した絶縁膜表面から測った絶縁膜中の測定箇所 (nm) を示す。

【 0 0 8 5 】

図 1 2 に示す結果によれば、何れの試料 S 1 乃至 S 4 もアニール前から絶縁膜中に銅が含まれているが、これは絶縁膜の成膜時に銅が混入したものと考えられる。従って、この図 1 2 からはアニール前後での絶縁膜中の銅の含有量の変化を観察することが重要である。

【 0 0 8 6 】

この観点から観察すると、特に、試料 S 3 に関し、絶縁破壊耐性試験では破壊したものはなかったが、絶縁膜中への銅の拡散が見られた。一方、試料 S 1、S 2 ではアニール後も銅の拡散がほとんど見られなかった。即ち、試料 S 1、S 2 はバリア性を有することを

10

20

30

40

50

示している。

【0087】

(5) 第5実施例

図13を参照して本発明の第5実施例について説明する。

【0088】

図13は成膜ガス中の N_2O ガス流量に対する成膜した絶縁膜の比誘電率(k)の変化の様子と、 N_2O ガス流量及び比誘電率(k)に対する絶縁膜のアニール後の絶縁破壊耐性の関係とについて示すグラフである。

【0089】

まず、この調査に用いた試料S5乃至S9の作成条件について説明する。成膜前処理条件及びアニール条件は第1実施例と同じである。成膜条件は以下の通り。 10

(成膜条件V)

(i) 成膜ガス条件

HMDSO流量: 50 sccm

N_2O 流量: パラメータ

(100、200、400、600、800 sccmとし、それぞれ試料S5乃至9に対応する。)

He流量: 400 sccm

ガス圧力(P): 1 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz)PRF: 250 W

低周波電力(380KHz)PLF: 0 W

(iii) 基板加熱温度: 375

(iv) 成膜されたシリコン含有絶縁膜

膜厚: 100 nm

比誘電率: 図13を参照。

比誘電率の測定はアニール前に第1実施例と同じように行った。また、絶縁破壊耐性の測定は第1実施例のリーク電流の測定方法と同じ方法に従って行った。

【0090】

図13は成膜ガスの N_2O ガス流量(sccm)に対する成膜した絶縁膜の比誘電率(k)の変化の様子と、それらの N_2O ガス流量及び比誘電率(k)に対する絶縁膜のアニール後の絶縁破壊耐性の関係とについて示すグラフである。図13において、縦軸は線形目盛で表した比誘電率(k)を示し、横軸は線形目盛で表した成膜ガス中の N_2O ガス流量(sccm)を示す。 30

【0091】

図13に示す結果によれば、 N_2O ガス流量が大きくなるにつれて比誘電率(k)が低下し、およそ400 sccmより大きくなると N_2O ガス流量が大きくなるにつれて逆に比誘電率(k)が増大する。そして、 N_2O ガス流量が400 sccm以下で絶縁破壊耐性を有し、600 sccmで絶縁破壊耐性がなくなった。

【0092】

(6) 第6実施例

図14を参照して本発明の第6実施例について説明する。

【0093】

図14は成膜ガスのHeガス流量に対する成膜した絶縁膜の比誘電率(k)の変化の様子と、Heガス流量及び比誘電率(k)に対する絶縁膜のアニール後の絶縁破壊耐性の関係とについて示すグラフである。

【0094】

まず、この調査に用いた試料S10乃至S14の作成条件について説明する。成膜前処理条件及びアニール条件は第1実施例と同じである。成膜条件は以下の通り。

(成膜条件VI)

10

20

30

40

50

(i) 成膜ガス条件

HMDSO 流量 : 50 sccm

N₂O 流量 : 400 sccm

He 流量 : パラメータ (100、200、400、600、800 sccm、それぞれ試料 S10 乃至 14 に対応)

ガス圧力 (P) : 1 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力 (13.56MHz) PRF : 250 W

低周波電力 (380KHz) PLF : 0 W

(iii) 基板加熱温度 : 375

(iv) 成膜されたシリコン含有絶縁膜

膜厚 : 100 nm

比誘電率 : 図 14 を参照。

比誘電率の測定はアニール前に第 1 実施例と同じように行った。また、絶縁破壊耐性の測定は第 1 実施例のリーク電流の測定方法と同じ方法に従って行った。

【 0095 】

図 14 は成膜ガス中の He ガス流量に対する成膜した絶縁膜の比誘電率 (k) の変化の様子と、それらの He ガス流量及び比誘電率 (k) に対する絶縁膜のアニール後の絶縁破壊耐性の関係とについて示すグラフである。

【 0096 】

図 14 において、縦軸は線形目盛で表した比誘電率 (k) を示し、横軸は線形目盛で表した成膜ガス中の He ガス流量 (sccm) を示す。

【 0097 】

図 14 に示す結果によれば、He ガス流量が大きくなるにつれて比誘電率 (k) が漸増する。そして、He ガス流量が 400 sccm 以下で絶縁破壊耐性がなく、400 sccm を越えると絶縁破壊耐性を有するようになった。

【 0098 】

(7) 第 7 実施例

図 15 を参照して本発明の第 7 実施例について説明する。

【 0099 】

図 15 は成膜ガスの N₂O ガス流量に対する成膜した絶縁膜の比誘電率 (k) の変化の様子と、N₂O ガス流量及び比誘電率 (k) に対する絶縁膜のアニール後の絶縁破壊耐性の関係とについて示すグラフである。第 5 実施例 (図 13) と異なるところは成膜ガス中に NH₃ を含む点である。

【 0100 】

まず、この調査に用いた試料 S15 乃至 S19 の作成条件について説明する。成膜前処理条件及びアニール条件は第 1 実施例と同じである。成膜条件は以下の通り。

(成膜条件 VII)

(i) 成膜ガス条件

HMDSO 流量 : 50 sccm

N₂O 流量 : パラメータ (100、200、400、600、800 sccm、それぞれ試料 S15 乃至 19 に対応)NH₃ 流量 : 100 sccm

He 流量 : 400 sccm

ガス圧力 (P) : 1 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力 (13.56MHz) PRF : 250 W

低周波電力 (380KHz) PLF : 0 W

(iii) 基板加熱温度 : 375

(iv) 成膜されたシリコン含有絶縁膜

膜厚：100 nm

比誘電率：図15を参照。

比誘電率の測定はアニール前に第1実施例と同じように行った。また、絶縁破壊耐性の測定は第1実施例のリーク電流の測定方法と同じ方法に従って行った。

【0101】

図15は成膜ガス中の N_2O ガス流量に対する成膜した絶縁膜の比誘電率(k)の変化の様子と、それらの N_2O ガス流量及び比誘電率(k)に対する絶縁膜のアニール後の絶縁破壊耐性の関係とについて示すグラフである。

【0102】

図15において、縦軸は線形目盛で表した比誘電率(k)を示し、横軸は線形目盛で表した成膜ガス中の N_2O ガス流量(sccm)を示す。 10

【0103】

図15に示す結果によれば、 N_2O ガス流量が大きくなるにつれて比誘電率(k)が低減していき、400乃至600 sccmから逆に漸増する。そして、全ての試料S15乃至S19について絶縁破壊耐性を有する。

【0104】

(8) 第8実施例

図16を参照して本発明の第8実施例について説明する。

【0105】

図16は成膜ガス中の NH_3 ガス流量に対する成膜した絶縁膜の比誘電率(k)の変化の様子と、 NH_3 ガス流量及び比誘電率(k)に対する絶縁膜のアニール後の絶縁破壊耐性の関係とについて示すグラフである。 20

【0106】

まず、この調査に用いた試料S20乃至S24の作成条件について説明する。成膜前処理条件及びアニール条件は第1実施例と同じである。成膜条件は以下の通り。

(成膜条件VIII)

(i) 成膜ガス条件

HMDSO流量：50 sccm

N_2O 流量：400 sccm

NH_3 流量：パラメータ(50、100、200、400、600 sccm、それぞれ試料S20乃至S24に対応) 30

ガス圧力(P)：1 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz)PRF：250 W

低周波電力(380KHz)PLF：0 W

(iii) 基板加熱温度：375

(iv) 成膜されたシリコン含有絶縁膜

膜厚：100 nm

比誘電率：図16を参照。

比誘電率の測定はアニール前に第1実施例と同じように行った。また、絶縁破壊耐性の測定は第1実施例のリーク電流の測定方法と同じ方法に従って行った。 40

【0107】

図16は成膜ガス中の NH_3 ガス流量に対する成膜した絶縁膜の比誘電率(k)の変化の様子と、それらの NH_3 ガス流量及び比誘電率(k)に対する絶縁膜のアニール後の絶縁破壊耐性の関係とについて示すグラフである。

【0108】

図16において、縦軸は線形目盛で表した比誘電率(k)を示し、横軸は線形目盛で表した成膜ガス中の NH_3 ガス流量(sccm)を示す。

【0109】

図16に示す結果によれば、 NH_3 ガス流量50 sccmでおよそ3となり、以降 NH_3 ガス流 50

量が増えてくるにつれて比誘電率 (k) が急激に増大していき、400 sccm からほぼ一定の値 (およそ5程度) に落ち着いた。そして、全ての試料 S20 乃至 S24 について絶縁破壊耐性を有する。

【0110】

(9) 第9実施例

以上の第4乃至第8の実施例からわかったことは、比誘電率が高いほど絶縁破壊耐性が高い。このため、第4乃至第8の実施例の絶縁膜単層では、比誘電率を低く、かつ絶縁破壊耐性を高くという要求に応えることは難しい。この要求に対しては、比誘電率が高いが絶縁破壊耐性に優れた絶縁膜と比誘電率は低い絶縁破壊耐性が低い絶縁膜とを少なくとも積層した2層以上の絶縁膜とすることが適している。この場合、特に、比誘電率を低く、かつ絶縁破壊耐性を高くという要求に十分に應えるためには、絶縁破壊耐性に優れた絶縁膜を薄く、比誘電率が低い絶縁膜を厚くすることが好ましい。

10

【0111】

このような主旨に沿って行った本発明の第9実施例の実験結果について、図17乃至図20を参照して説明する。

【0112】

第9実施例において第4乃至第8実施例と異なるところは、銅を被覆する下地膜 (□印) とその上の主絶縁膜 (○印) の2層の絶縁膜を成膜している点である。下地膜の膜厚を10 nm とし、主絶縁膜の膜厚を90 nm とした。この実施の形態では2層の絶縁膜全体の絶縁破壊耐性を調査した。

20

【0113】

図17に、ガス圧力 P を変化させて作成した下地膜の種類 (L1 乃至 L3) を示し、併せてガス圧力 P と比誘電率の関係を示す。図18に、N₂O ガス流量を変化させて作成した下地膜の種類 (L4、L5) を示し、併せて N₂O ガス流量と比誘電率の関係を示す。図19に、ガス圧力 P を変化させて作成した主絶縁膜の種類 (U1 乃至 U3) を示し、併せてガス圧力 P と比誘電率の関係を示す。図20に、図17及び図18の下地膜と図19の主絶縁膜とを組み合わせた2層の絶縁膜 (S25 乃至 S31) の絶縁破壊耐性を調査した結果を示す。

【0114】

図17は成膜ガスのガス圧力 (P) に対する成膜した下地膜の比誘電率 (k) の変化の様子について示すグラフである。図17において、縦軸は線形目盛で表した比誘電率 (k) を示し、横軸は線形目盛で表した成膜ガスのガス圧力 (P) (Torr) を示す。

30

【0115】

まず、この調査に用いた試料 L1 乃至 L3 の作成条件について説明する。成膜前処理条件及びアニール条件は第1実施例と同じである。成膜条件は以下の通り。

(成膜条件 IX)

(i) 成膜ガス条件

HMDSO 流量 : 50 sccm

N₂O 流量 : 400 sccm

He 流量 : 400 sccm

40

ガス圧力 (P) : 0.5, 1.0, 1.5 Torr

(L1 は 0.5 Torr、L2 は 1.0 Torr、L3 は 1.5 Torr である。)

(ii) プラズマ化条件

高周波電力 (13.56 MHz) PRF : 250 W

低周波電力 (380 KHz) PLF : 0 W

(iii) 基板加熱温度 : 375

(iv) 成膜されたシリコン含有絶縁膜 (下地膜)

膜厚 : 10 nm

比誘電率 : 図17を参照。

比誘電率の測定はアニール前に第1実施例と同じように行った。

50

【 0 1 1 6 】

図 1 7 に示す結果によれば、ガス圧力 P の増大するにつれて比誘電率も増大する。ガス圧力 0 . 5 Torr で比誘電率はおよそ 3 . 5 となり、1 . 0 Torr でおよそ 2 . 9 となり、1 . 5 Torr でおよそ 2 . 7 となった。

【 0 1 1 7 】

図 1 8 は成膜ガス中の N₂O ガス流量に対する成膜した下地膜の比誘電率 (k) の変化の様子について示すグラフである。図 1 8 において、縦軸は線形目盛で表した比誘電率 (k) を示し、横軸は線形目盛で表した成膜ガス中の N₂O ガス流量 (sccm) を示す。

【 0 1 1 8 】

まず、この調査に用いた試料 L 4 乃至 L 5 の作成条件について説明する。成膜前処理条件 10
及びアニール条件は第 1 実施例と同じである。成膜条件は以下の通り。

(成膜条件 X)

(i) 成膜ガス条件

H M D S O 流量 : 5 0 sccm

N₂O 流量 : 1 0 0 、 4 0 0 sccm

(L 4 は 1 0 0 sccm、L 5 は 4 0 0 sccm である。)

H e 流量 : 4 0 0 sccm

ガス圧力 (P) : 1 . 0 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力 (13.56MHz) P R F : 2 5 0 W

20

低周波電力 (380KHz) P L F : 0 W

(iii) 基板加熱温度 : 3 7 5

(iv) 成膜されたシリコン含有絶縁膜 (下地膜)

膜厚 : 1 0 n m

比誘電率 : 図 1 8 を参照。

比誘電率の測定はアニール前に第 1 実施例と同じように行った。

【 0 1 1 9 】

図 1 8 に示す結果によれば、N₂O ガス流量 1 0 0 sccm で比誘電率はおよそ 3 . 1 となり、4 0 0 sccm でおよそ 2 . 9 となった。

【 0 1 2 0 】

30

図 1 9 は成膜ガスのガス圧力 P に対する成膜した主絶縁膜の比誘電率 (k) の変化の様子について示すグラフである。図 1 9 において、縦軸は線形目盛で表した比誘電率 (k) を示し、横軸は線形目盛で表した成膜ガスのガス圧力 (Torr) を示す。

【 0 1 2 1 】

まず、この調査に用いた試料 U 1 乃至 U 3 の作成条件について説明する。成膜前処理条件 40
及びアニール条件は第 1 実施例と同じである。成膜条件は以下の通り。

(成膜条件 XI)

(i) 成膜ガス条件

H M D S O 流量 : 5 0 sccm

N₂O 流量 : 4 0 0 sccm

40

H e 流量 : 4 0 0 sccm

ガス圧力 (P) : 0 . 5 , 1 . 0 , 1 . 5 Torr

(U 1 は 0 . 5 Torr、U 2 は 1 . 0 Torr、U 3 は 1 . 5 Torr である。)

(ii) プラズマ化条件

高周波電力 (13.56MHz) P R F : 2 5 0 W

低周波電力 (380KHz) P L F : 0 W

(iii) 基板加熱温度 : 3 7 5

(iv) 成膜されたシリコン含有絶縁膜 (主絶縁膜)

膜厚 : 9 0 n m

比誘電率 : 図 1 9 を参照。

50

比誘電率の測定はアニール前に第1実施例と同じように行った。

【0122】

図19に示す結果によれば、主絶縁膜に関し、ガス圧力0.7 Torrで比誘電率はおよそ3.1となり、1.0 Torrでおよそ2.9となり、1.5 Torrでおよそ2.7となった。

【0123】

次に、主絶縁膜(U1乃至U3)と種々の下地膜(L1乃至L5)とを組み合わせた2層の絶縁膜(S25乃至S31)に関し、取得した絶縁破壊耐性について説明する。S25はL1+U1の組み合わせ、S26はL1+U2の組み合わせ、S27はL1+U3の組み合わせ、S28はL2+U3の組み合わせ、S29はL3+U2の組み合わせ、S30はL4+U3の組み合わせ、S31はL5+U3の組み合わせである。

10

【0124】

図20は、試料S25乃至S31について取得した絶縁破壊耐性を示すグラフである。横軸は線形目盛りで表した下地膜の比誘電率、縦軸は線形目盛りで表した主絶縁膜の比誘電率である。絶縁破壊耐性の測定は第1実施例のリーク電流の測定方法と同じ方法に従って行った。

【0125】

図20によれば、S29のみが絶縁破壊耐性が十分でなく、それ以外の試料は十分な絶縁破壊耐性をもつ。ここで、下地膜の比誘電率に関しては、S29のみが2.7と低く、他の試料は2.9以上である。また、主絶縁膜の比誘電率に関しては、S27、S28、S30、S31が2.7と低く、他の試料は2.9以上ある。言い換えれば、下地膜の比誘電率が低いと、主絶縁膜の比誘電率の大きさにかかわらず、絶縁破壊耐性が低下する傾向にある。即ち、下地膜の膜質によって絶縁破壊耐性が決まっていることを示しており、2層の絶縁膜の絶縁破壊耐性を向上させるためには下地膜の比誘電率をある程度高くする必要がある。

20

【0126】

この結果から、比誘電率を低く、かつ絶縁破壊耐性を高くという要求に応えるためには、下地膜の比誘電率をある程度高くしてできるだけ薄く形成し、かつ主絶縁膜の比誘電率をできるだけ下げて層間絶縁膜として必要な膜厚となるように形成することが好ましい。

【0127】

以上、実施の形態によりこの発明を詳細に説明したが、この発明の範囲は上記実施の形態に具体的に示した例に限られるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲の上記実施の形態の変更はこの発明の範囲に含まれる。

30

【0128】

例えば、第1の実施の形態では、シロキサン結合を有するアルキル化合物としてヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)を用いているが、上記した他のシロキサン結合を有するアルキル化合物、例えばオクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)、テトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS)又はオクタメチルトリシロキサン(OMTS)を用いることも可能である。

【0129】

また、第1の実施の形態では、酸素含有ガスとして一酸化二窒素(N_2O)を用いているが、その代わりに酸素(O_2)、水(H_2O)又は二酸化炭素(CO_2)の何れか一を用いてもよい。

40

【0130】

さらに、上記第1乃至第3実施例では、ハイドロカーบอนを有するガスを用いていないが、メタン(CH_4)や、アセチレン(C_2H_2)を加えてもよい。

【0131】

また、上記実施の形態のシロキサン結合を有するアルキル化合物を用いずに、その代わりにメチルシランや、O-Si-O結合を有するアルキル化合物を用いることもできる。

【0132】

この場合、メチルシランとして、モノメチルシラン($SiH_3(CH_3)$)、ジメチルシラン(SiH

50

$2(\text{CH}_3)_2$)、トリメチルシラン($\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$)、又はテトラメチルシラン($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)のうち何れか一を用い得る。 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 結合を有するアルキル化合物として、 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_3$ の構造式を有する化合物を用い得る。

【0133】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、アルキル化合物と、酸素含有ガスとを含む成膜ガスを第1の電極と第2の電極の間に供給し、ガス圧力を1 Torr以下に調整し、その後、第1及び第2の電極のうち何れか一に周波数1 MHz以上の高周波電力を供給して成膜ガスをプラズマ化し、反応させて銅配線を被覆するバリア絶縁膜を形成している。

【0134】

高周波電力のみでプラズマ化した成膜ガスを用いることにより、低い比誘電率を達成できるとともに、少なくとも成膜初期に成膜ガスの圧力を1 Torr以下にすることにより銅の拡散を防止し得るに十分な絶縁膜の緻密性を維持することができる。

【0135】

さらに、成膜ガスの圧力を低い圧力から1 Torrまで徐々に上昇させながら成膜し、又はアンモニア(NH_3)や窒素(N_2)を含む成膜ガスを用い、又はアンモニア(NH_3)や窒素(N_2)を成膜初期に成膜ガスに加え、又はHe或いはArのうち少なくとも何れか一からなる希釈ガスを含む成膜ガスを用い、又は希釈ガスを含み、かつその流量を増大させた成膜ガスを用い、また、成膜初期に低周波のバイアス電力を印加することにより低い比誘電率を維持しつつさらに緻密性を向上させることができる。

【0136】

また、ハイドロカーบอนを加えることにより、低い比誘電率の絶縁膜のエッチング材に対するエッチングの選択性を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態である半導体装置の製造方法に用いられるプラズマCVD装置の構成を示す側面図である。

【図2】(a)乃至(c)は、本発明の実施の形態である、特に有効なガスの組み合わせや、有効な成膜条件の組み合わせを用いた成膜方法について示すチャート(その1)である。

【図3】(a)、(b)は、本発明の実施の形態である、特に有効なガスの組み合わせや、有効な成膜条件の組み合わせを用いた成膜方法について示すチャート(その2)である。

【図4】(a)乃至(f)は、本発明の実施の形態である、特に有効なガスの組み合わせや、有効な成膜条件の組み合わせを用いた成膜方法について示すチャート(その3)である。

【図5】本発明の第1実施例である成膜方法により成膜条件Iで作成された、成膜直後のシリコン含有絶縁膜のリーク電流の特性を示すグラフである。

【図6】本発明の第1実施例である成膜方法により成膜条件Iで作成された、成膜直後、かつアニール後のシリコン含有絶縁膜のリーク電流の特性を示すグラフである。

【図7】本発明の第2実施例である成膜方法により成膜条件IIで作成された、成膜直後のシリコン含有絶縁膜のリーク電流の特性を示すグラフである。

【図8】本発明の第2実施例である成膜方法により成膜条件IIで作成された、成膜直後、かつアニール後のシリコン含有絶縁膜のリーク電流の特性を示すグラフである。

【図9】本発明の第3実施例である成膜方法により成膜条件IIIで作成された、成膜直後のシリコン含有絶縁膜のリーク電流の特性を示すグラフである。

【図10】本発明の第3実施例である成膜方法により成膜条件IIIで作成された、成膜直後、かつアニール後のシリコン含有絶縁膜のリーク電流の特性を示すグラフである。

【図11】本発明の第4実施例である成膜方法により成膜条件IVで作成された絶縁膜に關し、成膜ガスのガス圧力(P)に対する比誘電率(k)の変化の様子と、それらのガス圧力(P)及び比誘電率(k)に対する絶縁膜のアニール後の絶縁破壊耐性の関係とについ

10

20

30

40

50

て示すグラフである。

【図 1 2】本発明の第 4 実施例である成膜方法により成膜条件 IV で作成された絶縁膜の銅に対するバリア性について示すグラフである。

【図 1 3】本発明の第 5 実施例である成膜方法により成膜条件 V で作成された絶縁膜に関し、成膜ガス中の N_2O ガス流量に対する比誘電率 (k) の変化の様子と、 N_2O ガス流量及び比誘電率 (k) に対する絶縁膜のアニール後の絶縁破壊耐性の関係とについて示すグラフである。

【図 1 4】本発明の第 6 実施例である成膜方法により成膜条件 VI で作成された絶縁膜に関し、成膜ガスの He ガス流量に対する比誘電率 (k) の変化の様子と、He ガス流量及び比誘電率 (k) に対する絶縁膜のアニール後の絶縁破壊耐性の関係とについて示すグラフである。

10

【図 1 5】本発明の第 7 実施例である成膜方法により成膜条件 VII で作成された絶縁膜に関し、成膜ガスの N_2O ガス流量に対する比誘電率 (k) の変化の様子と、 N_2O ガス流量及び比誘電率 (k) に対する絶縁膜のアニール後の絶縁破壊耐性の関係とについて示すグラフである。

【図 1 6】本発明の第 8 実施例である成膜方法により成膜条件 VIII で作成された絶縁膜に関し、成膜ガス中の NH_3 ガス流量に対する比誘電率 (k) の変化の様子と、 NH_3 ガス流量及び比誘電率 (k) に対する絶縁膜のアニール後の絶縁破壊耐性の関係とについて示すグラフである。

【図 1 7】本発明の第 9 実施例である成膜方法により成膜条件 IX で作成された 2 層の絶縁膜のうちの下地膜に関し、その種類と成膜ガスのガス圧力 (P) に対する比誘電率 (k) の変化の様子について示すグラフである。

20

【図 1 8】本発明の第 9 実施例である成膜方法により成膜条件 X で作成された 2 層の絶縁膜のうちの下地膜に関し、その種類と成膜ガス中の N_2O ガス流量に対する比誘電率 (k) の変化の様子について示すグラフである。

【図 1 9】本発明の第 9 実施例である成膜方法により成膜条件 XI で作成された 2 層の絶縁膜のうちの主絶縁膜に関し、その種類と成膜ガスのガス圧力に対する比誘電率 (k) の変化の様子について示すグラフである。

【図 2 0】本発明の第 9 実施例である成膜方法により成膜条件 IX, X, XI で作成された下地膜と主絶縁膜とを組み合わせた 2 層の絶縁膜に関し、下地膜と主絶縁膜の比誘電率 (k) に対するアニール後の絶縁破壊耐性の関係について示すグラフである。

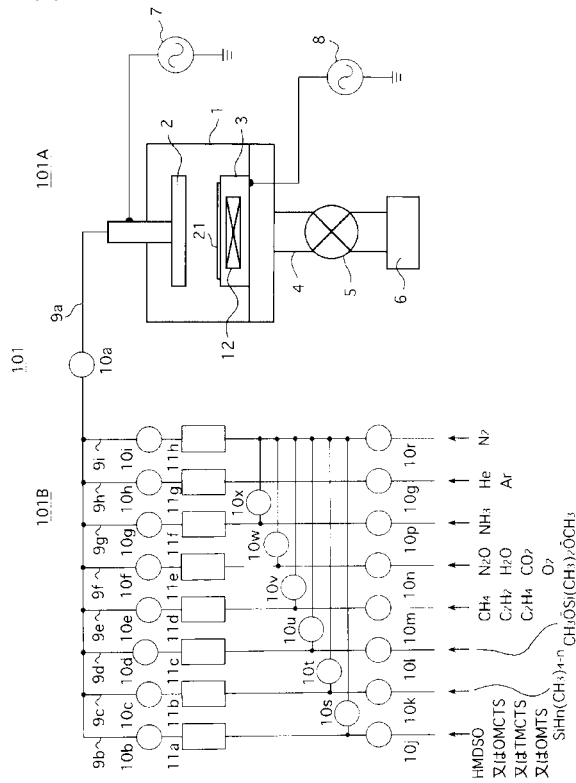
30

【符号の説明】

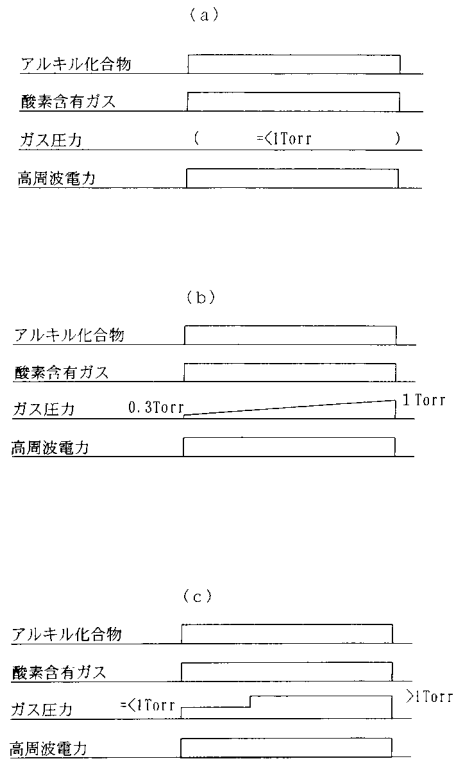
- 1 チャンバ
- 2 上部電極
- 3 下部電極
- 4 排気配管
- 5 バルブ
- 6 排気装置
- 7 高周波電力供給電源 (RF 電源)
- 8 低周波電力供給電源
- 9 a 配管
- 9 b ~ 9 i 分岐配管
- 10 a ~ 10 n, 10 p ~ 10 x 開閉手段
- 11 a ~ 11 h 流量調整手段
- 12 ヒータ
- 101 成膜装置
- 101 A 成膜部
- 101 B 成膜ガス供給部

40

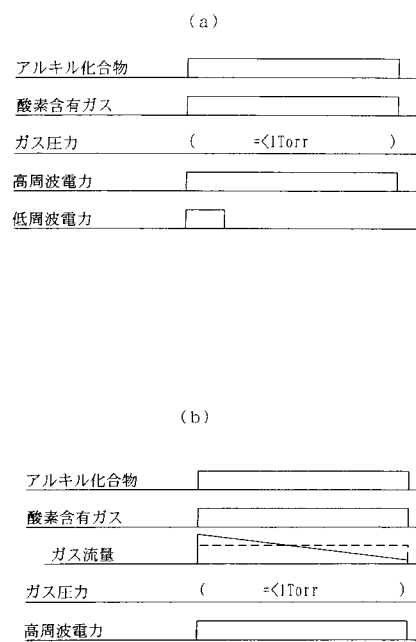
【図 1】



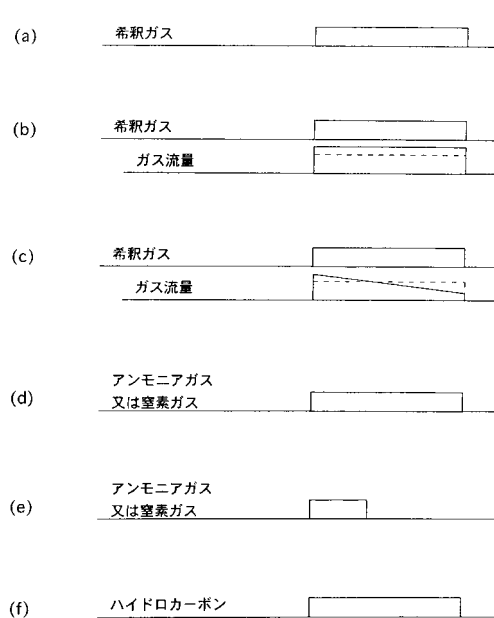
【図 2】



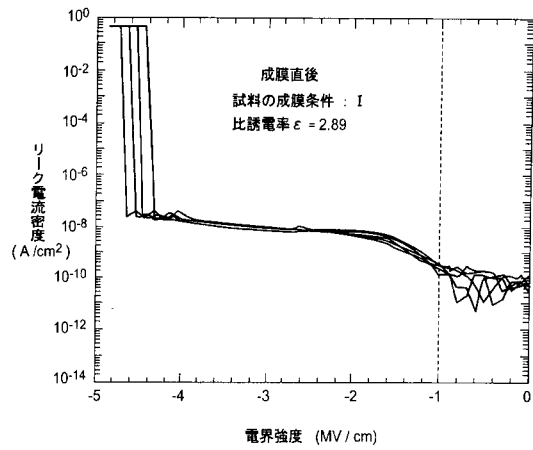
【図 3】



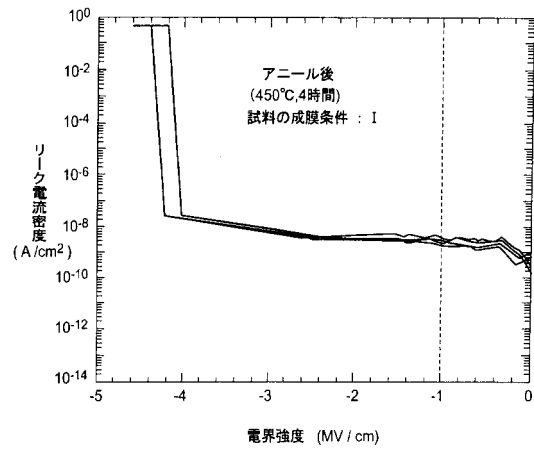
【図 4】



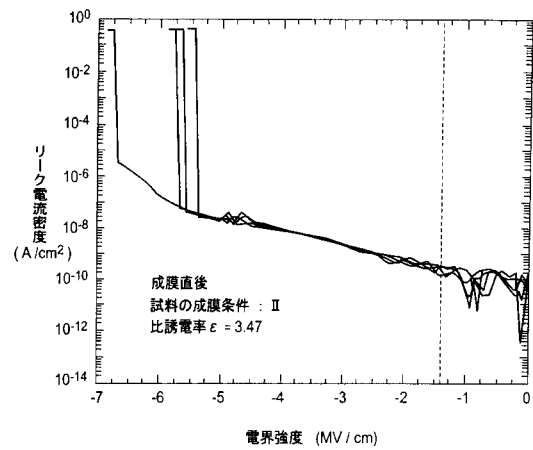
【図 5】



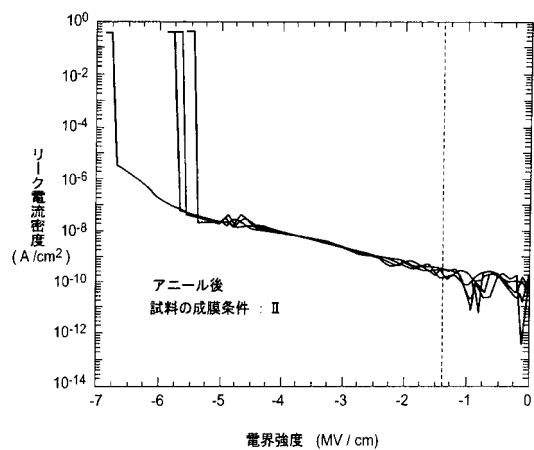
【図 6】



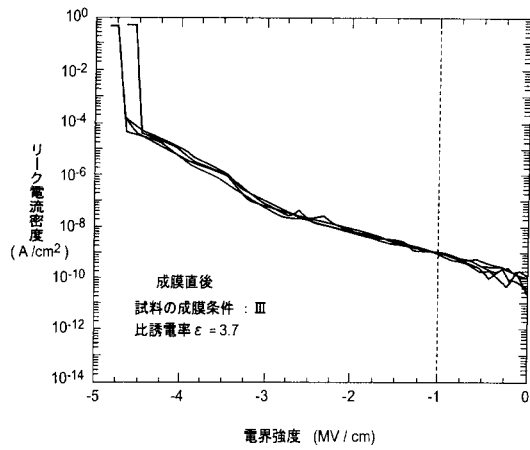
【図 7】



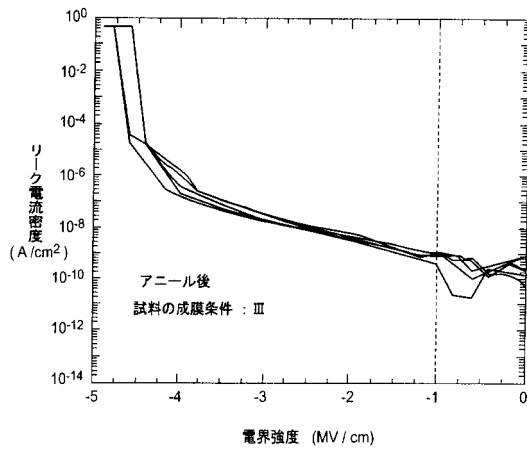
【図 8】



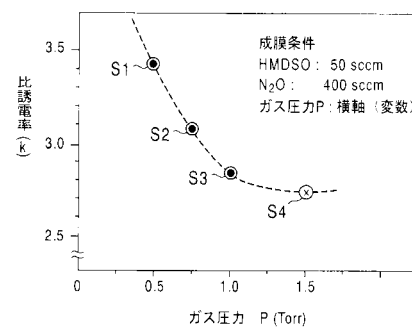
【図 9】



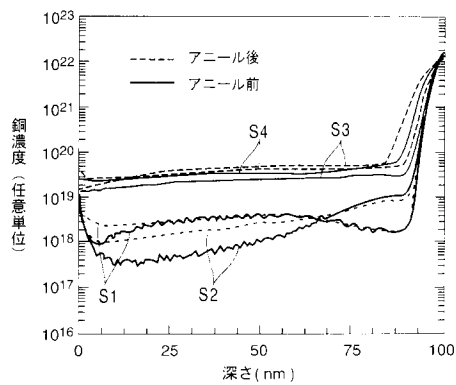
【図 10】



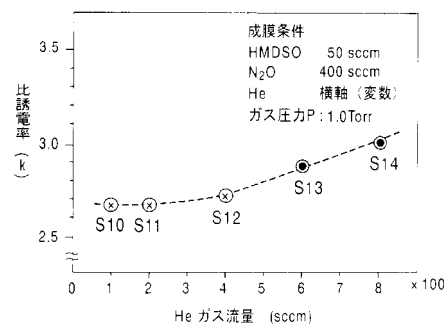
【図 11】



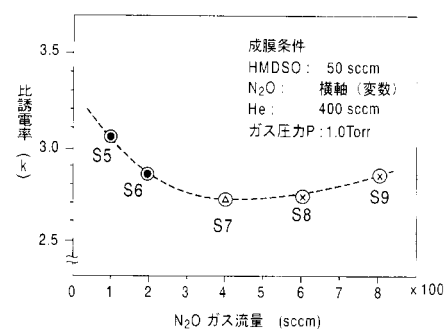
【図 12】



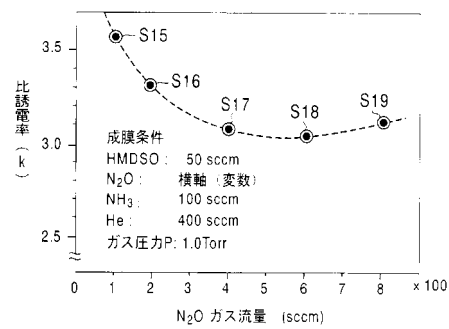
【図 14】



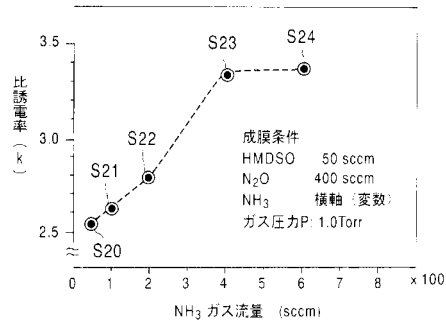
【図 13】



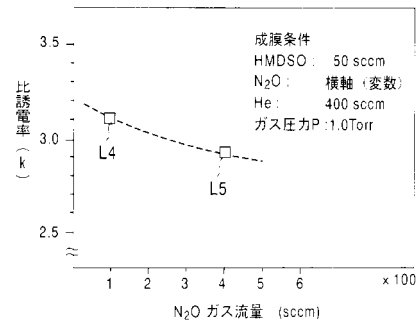
【図 15】



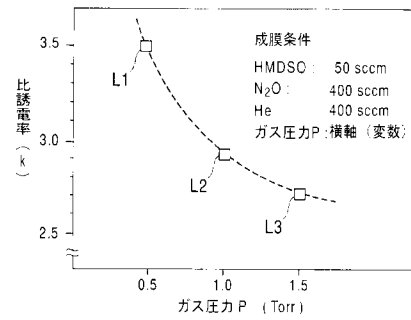
【図 16】



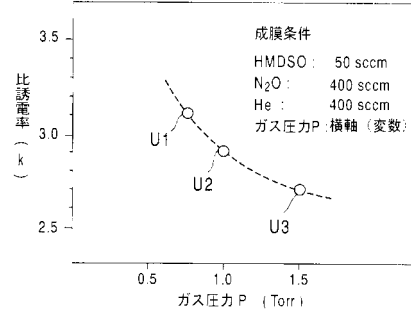
【図 18】



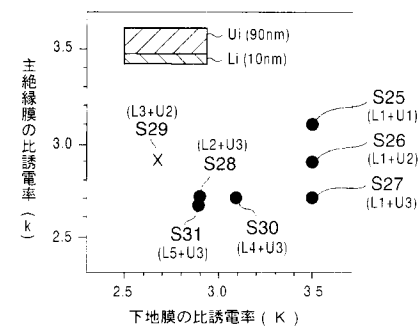
【図 17】



【図 19】



【図 20】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 智美

東京都港区三田 3 - 1 1 - 2 8 キヤノン販売株式会社内

(72)発明者 前田 和夫

東京都港区港南 2 - 1 3 - 2 9 株式会社半導体プロセス研究所内

審査官 田中 永一

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 3 2 6 2 7 9 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 3 3 2 5 5 0 (J P , A)

特開平 7 - 2 1 1 7 1 2 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 3 4 9 0 8 3 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 3 2 6 2 2 4 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 1 6 0 6 2 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 8 3 8 1 0 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 1 0 0 1 4 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

H01L 21/312

H01L 21/314

H01L 21/316

H01L 21/318

H01L 21/31

H01L 21/768

C23C 16/505