

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4506677号
(P4506677)

(45) 発行日 平成22年7月21日 (2010. 7. 21)

(24) 登録日 平成22年5月14日 (2010. 5. 14)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 L 21/31 (2006. 01)	H O 1 L 21/31 C
C 2 3 C 16/52 (2006. 01)	C 2 3 C 16/52
H O 1 L 21/318 (2006. 01)	H O 1 L 21/318 B

請求項の数 19 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2006-4192 (P2006-4192)	(73) 特許権者	000219967
(22) 出願日	平成18年1月11日 (2006. 1. 11)		東京エレクトロン株式会社
(65) 公開番号	特開2006-287195 (P2006-287195A)		東京都港区赤坂五丁目3番1号
(43) 公開日	平成18年10月19日 (2006. 10. 19)	(74) 代理人	100090125
審査請求日	平成18年1月11日 (2006. 1. 11)		弁理士 浅井 章弘
(31) 優先権主張番号	特願2005-70034 (P2005-70034)	(72) 発明者	長谷部 一秀
(32) 優先日	平成17年3月11日 (2005. 3. 11)		東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	岡田 充弘
			東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内
		(72) 発明者	金 探虎
			東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜方法、成膜装置及び記憶媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

被処理体に対して不純物が添加されたシリコン窒化膜よりなる薄膜を形成するための成膜装置において、

真空引き可能になされた縦型の筒体状の処理容器と、

前記被処理体を複数段に保持して前記処理容器内に挿脱される保持手段と、

前記処理容器の外周に設けられる加熱手段と、

シラン系ガスよりなる原料ガスと添加される不純物を含む原料ガスとを混合させて混合ガスを形成する混合タンク部と、

前記混合タンク部からの混合ガスを前記処理容器内へ供給する混合ガスノズル部と、

前記混合ガスと反応する窒化ガスよりなる反応性ガスを前記処理容器内へ供給する反応性ガスノズル部と、

前記処理容器の側壁に沿って設けられて、反応性ガスをプラズマにより活性化するための活性化手段と、

前記シラン系ガスを50～2000 s c c mの範囲内で供給し、前記不純物を含む原料ガスを1～15 s c c mの範囲内で供給すると共に、前記混合ガスと前記反応性ガスとを交互に且つ間欠的に前記処理容器内へ供給するように前記混合ガスと前記反応性ガスの供給を制御する制御手段と、

を備えたことを特徴とする成膜装置。

【請求項 2】

10

20

被処理体に対して不純物が添加されたシリコン窒化膜よりなる薄膜を形成するための成膜装置において、

真空引き可能になされた縦型の筒体状の処理容器と、

前記被処理体を複数段に保持して前記処理容器内に挿脱される保持手段と、

前記処理容器の外周に設けられる加熱手段と、

シラン系ガスよりなる原料ガスを流すために途中に開閉弁が介設されたガス通路と、

添加される不純物を含む原料ガスを流すために途中に開閉弁が介設されたガス通路と、

前記各ガス通路の下流側を共通に結合することにより形成される混合ガス通路と、

前記各ガス通路の内の少なくともガス供給量の多い方のガス通路に介設されるガス貯留タンク部と、

前記混合ガス通路からの混合ガスを前記処理容器内へ供給する混合ガスノズル部と、

前記混合ガスと反応する窒化ガスよりなる反応性ガスを流すために途中に開閉弁が介設されたガス通路と、

該ガス通路からの前記反応性ガスを前記処理容器内へ供給する反応性ガスノズル部と、

前記処理容器の側壁に沿って設けられて、反応性ガスをプラズマにより活性化するための活性化手段と、

前記シラン系ガスを $50 \sim 2000 \text{ sccm}$ の範囲内で供給し、前記不純物を含む原料ガスを $1 \sim 15 \text{ sccm}$ の範囲内で供給すると共に、前記各開閉弁を開閉させて前記混合ガスと前記反応性ガスとを交互に且つ間欠的に前記処理容器内へ供給するように前記混合ガスと前記反応性ガスの供給を制御する制御手段と、

を備えたことを特徴とする成膜装置。

【請求項 3】

前記各原料ガスを流す前記各ガス通路には開閉弁が設けられると共に、前記混合ガスを流す混合ガス通路には開閉弁が設けられ、前記制御手段は、前記各原料ガスを流す前記各ガス通路に設けられた前記開閉弁と前記混合ガス通路に設けられた前記開閉弁とを互いに開閉状態が逆になるように制御することを特徴とする請求項 1 記載の成膜装置。

【請求項 4】

前記活性化手段は、前記処理容器に一体的に組み込まれていることを特徴とする請求項 3 記載の成膜装置。

【請求項 5】

前記反応性ガスノズル部は、前記処理容器の長さ方向に沿って延びると共に、所定の間隔を隔てて複数のガス噴射孔が形成された分散ノズルを有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の成膜装置。

【請求項 6】

前記混合ガスノズル部は、前記処理容器の長さ方向に沿って延びると共に、所定の間隔を隔てて複数のガス噴射孔が形成された分散ノズルを有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の成膜装置。

【請求項 7】

前記複数の原料ガス中には、供給量が他の原料ガスの供給量の $1/100$ 以下である微量供給用原料ガスが含まれていることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の成膜装置。

【請求項 8】

前記反応性ガスは、窒化ガスまたは酸化ガスであることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の成膜装置。

【請求項 9】

前記窒化ガスは、アンモニア $[\text{NH}_3]$ 、窒素 $[\text{N}_2]$ 、一酸化二窒素 $[\text{N}_2\text{O}]$ 、一酸化窒素 $[\text{NO}]$ よりなる群より選択される 1 以上のガスであることを特徴とする請求項 8 記載の成膜装置。

【請求項 10】

前記複数の原料ガスは、シラン系ガスと添加用ガスとを含むことを特徴とする請求項 1

10

20

30

40

50

乃至 9 のいずれか一項に記載の成膜装置。

【請求項 11】

前記シラン系ガスは、ジクロロシラン (DCS)、ヘキサクロロジシラン (HCD)、モノシラン [SiH_4]、ジシラン [Si_2H_6]、ヘキサメチルジシラザン (HMDS)、テトラクロロシラン (TCS)、ジシリルアミン (DSA)、トリシリルアミン (TSA)、ビスターシャルブチルアミノシラン (BTBAS) よりなる群より選択される 1 以上のガスであることを特徴とする請求項 10 記載の成膜装置。

【請求項 12】

前記添加用ガスは、 BCl_3 、 B_2H_6 、 BF_3 、 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ よりなる群より選択される 1 以上のボロン含有ガスであることを特徴とする請求項 10 または 11 記載の成膜装置。

【請求項 13】

真空引き可能になされて被処理体を複数枚収容することができる縦型の筒体状の処理容器内に、シラン系ガスよりなる原料ガスと添加される不純物を含む原料ガスと窒化ガスよりなる反応性ガスとを供給して被処理体の表面に不純物が添加されたシリコン窒化膜よりなる薄膜を形成する成膜方法において、

前記シラン系ガスを $50 \sim 2000 \text{ sccm}$ の範囲内で供給し、前記不純物を含む原料ガスを $1 \sim 15 \text{ sccm}$ の範囲内で供給して両ガスを混合タンク部内で混合させて混合ガスを形成し、前記混合ガスと前記反応性ガスとを交互に且つ間欠的に前記処理容器内へ供給すると共に、前記処理容器の側壁に沿って形成した凹部状の領域で前記反応性ガスをプラズマによって活性化するようにしたことを特徴とする成膜方法。

【請求項 14】

真空引き可能になされて被処理体を複数枚収容することができる縦型の筒体状の処理容器内に、シラン系ガスよりなる原料ガスと添加される不純物を含む原料ガスと窒化ガスよりなる反応性ガスとを供給して被処理体の表面に不純物が添加されたシリコン窒化膜よりなる薄膜を形成する成膜方法において、

前記シラン系ガスを $50 \sim 2000 \text{ sccm}$ の範囲内で供給し、前記不純物を含む原料ガスを $1 \sim 15 \text{ sccm}$ の範囲内で供給すると共に、前記原料ガスの内の少なくとも前記不純物を含む原料ガスを供給途中にて一時的にガス貯留タンク部に貯留する工程と、

前記ガス貯留タンク部から供給する前記原料ガスと前記シラン系ガスよりなる原料ガスとを供給途中のガス通路にて混合させて混合ガスを形成すると共に、前記混合ガスと前記反応性ガスとを交互に且つ間欠的に前記処理容器内へ供給する工程と、

前記処理容器の側壁に沿って形成した凹部状の領域で前記反応性ガスをプラズマによって活性化する工程と、

を有するようにしたことを特徴とする成膜方法。

【請求項 15】

前記複数の原料ガス中には、供給量が他の原料ガスの供給量の $1/100$ 以下である微量供給用原料ガスが含まれていることを特徴とする請求項 13 乃至 14 のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項 16】

前記反応性ガスは、窒化ガスまたは酸化ガスであることを特徴とする請求項 13 乃至 15 のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項 17】

前記複数の原料ガスは、シラン系ガスと添加用ガスとを含むことを特徴とする請求項 13 乃至 16 のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項 18】

真空引き可能になされた縦型の筒体状の処理容器と、

被処理体を複数段に保持して前記処理容器内に挿脱される保持手段と、

前記処理容器の外周に設けられる加熱手段と、

シラン系ガスよりなる原料ガスと添加される不純物を含む原料ガスとを混合させて混合

10

20

30

40

50

ガスを形成する混合タンク部と、

前記混合タンク部からの混合ガスを前記処理容器内へ供給する混合ガスノズル部と、

前記混合ガスと反応する窒化ガスよりなる反応性ガスを前記処理容器内へ供給する反応性ガスノズル部と、

前記処理容器の側壁に沿って設けられて、反応性ガスをプラズマにより活性化するための活性化手段と、

装置全体の動作を制御する制御手段とを有する成膜装置を用いて前記被処理体の表面に不純物が添加されたシリコン窒化膜よりなる薄膜を形成するに際して、

前記シラン系ガスを50～2000sccmの範囲内で供給し、前記不純物を含む原料ガスを1～15sccmの範囲内で供給して両ガスを前記混合タンク部内で混合させて混合ガスを形成し、前記混合ガスと前記反応性ガスとを交互に且つ間欠的に前記処理容器内へ供給すると共に、前記処理容器の側壁に沿って形成した凹部状の領域で前記反応性ガスをプラズマによって活性化するように前記成膜装置を制御するためのプログラムを記憶することを特徴とする記憶媒体。

10

【請求項19】

真空引き可能になされた縦型の筒体状の処理容器と、

被処理体を複数段に保持して前記処理容器内に挿脱される保持手段と、

前記処理容器の外周に設けられる加熱手段と、

シラン系ガスよりなる原料ガスを流すために途中に開閉弁が介設されたガス通路と、

添加される不純物を含む原料ガスを流すために途中に開閉弁が介設されたガス通路と、

前記各ガス通路の下流側を共通に結合することにより形成される混合ガス通路と、

前記各ガス通路の内の少なくともガス供給量の多い方のガス通路に介設されるガス貯留タンク部と、

20

前記混合ガス通路からの混合ガスを前記処理容器内へ供給する混合ガスノズル部と、

前記混合ガスと反応する窒化ガスよりなる反応性ガスを流すために途中に開閉弁が介設されたガス通路と、

該ガス通路からの前記反応性ガスを前記処理容器内へ供給する反応性ガスノズル部と、

前記処理容器の側壁に沿って設けられて、反応性ガスをプラズマにより活性化するための活性化手段と、

装置全体の動作を制御する制御手段とを有する成膜装置を用いて前記被処理体の表面に不純物が添加されたシリコン窒化膜よりなる薄膜を形成するに際して、

30

前記シラン系ガスを50～2000sccmの範囲内で供給し、前記不純物を含む原料ガスを1～15sccmの範囲内で供給すると共に、前記原料ガスの内の少なくとも前記不純物を含む原料ガスを供給途中にて一時的に前記ガス貯留タンク部に貯留する工程と、

前記ガス貯留タンク部から供給する前記原料ガスと前記シラン系ガスよりなる原料ガスとを供給途中の前記ガス通路にて混合させて混合ガスを形成すると共に、前記混合ガスと前記反応性ガスとを交互に且つ間欠的に前記処理容器内へ供給する工程と、

前記処理容器の側壁に沿って形成した凹部状の領域で前記反応性ガスをプラズマによって活性化する工程と、

を行なうように前記成膜装置を制御するためのプログラムを記憶することを特徴とする記憶媒体。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体ウエハ等の被処理体に薄膜を形成する成膜方法、成膜装置及びこれをコンピュータ制御するプログラムを記憶するための記憶媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、半導体集積回路を製造するためにはシリコン基板等よりなる半導体ウエハに対して、成膜処理、エッチング処理、酸化処理、拡散処理、改質処理、自然酸化膜の除去処

50

理等の各種の処理が行なわれる。これらの処理を特許文献 1 等に記載されている縦型の、いわゆるバッチ式の熱処理装置にて行う場合には、まず、半導体ウエハを複数枚、例えば 25 枚程度収容できるカセットから、半導体ウエハを縦型のウエハポートへ移載してこれに多段に支持させる。このウエハポートは、例えばウエハサイズにもよるが 30 ~ 150 枚程度のウエハを載置できる。このウエハポートは、排気可能な処理容器内にその下方より搬入（ロード）された後、処理容器内が気密に維持される。そして、処理ガスの流量、プロセス圧力、プロセス温度等の各種のプロセス条件を制御しつつ所定の熱処理が施される。

【0003】

ここで半導体製造工程における絶縁膜等について注目すると、一般的には、この絶縁膜に関しては SiO_2 膜が主として用いられていた。しかし、最近にあっては、半導体集積回路の更なる高集積化、高微細化の要請が強くなっている。このような状況下において、耐酸化膜、不純物の拡散防止膜、ゲート素子のサイドウォール膜等の絶縁膜としてシリコン窒化膜（ Si_3N_4 膜）が用いられている（特許文献 1）。また同様な目的で、ボロン窒化膜（BN 膜）も注目されている。このシリコン窒化膜等は、不純物の拡散係数が低く、且つ酸化バリア性が高いことから、上述したような絶縁膜として非常に適しており、その製造方法は、例えば筒体状の縦型の反応炉内に DCS（ジクロロシラン）ガスと NH_3 ガスとを交互に繰り返し流して分子レベルの薄い膜を繰り返し堆積させることによって所望の膜厚のシリコン窒化膜を得るようになっている。

【0004】

ところで、前述したような高集積化や高微細化の要請に加えて、今日においては動作速度の高速化も更に要請されている。この場合、上記したシリコン窒化膜等は、誘電率が比較的高いことから、寄生容量が多く発生して電子の移動度を抑制したり、或いは電荷蓄積型のセンサに用いた場合には寄生容量によるバックグラウンドレベルの増加などの不都合が生じてきた。

そこで、不純物としてボロン（B）を添加して形成したシリコン窒化膜が、上記不純物の拡散係数や酸化バリア性を先のシリコン窒化膜と同等に維持しつつ、誘電率を非常に小さくして寄生容量を大幅に抑制することが可能な絶縁膜として提案されている（特許文献 2）。

【0005】

【特許文献 1】特開平 6 - 275608 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 6801 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、上述のように複数種類の原料ガスを用いて成膜を行う場合、膜質の特性を高く維持するには、各元素の組成比が所望する組成比となるようにコントロールすることが重要である。そして、原料ガスの一部となる添加ガス等の供給量は、堆積膜の主成分となる元素を含む原料ガスの供給量に対して非常に少ないのが一般的である。このように供給量の少ない添加ガス等を上述したような縦長の反応炉へ供給した場合、各ガス種のウエハ面に対する吸着力の違いや、各ガス種の供給流量の違いに起因して特にウエハの配列方向、すなわち面間方向において堆積膜の元素組成比に大きな変動が生じてしまって組成比の均一性が劣化する、といった問題があった。

【0007】

そこで、上記添加ガスのように供給量が非常に少ないガスを反応炉内に導入する場合、添加ガスの供給量をウエハの配列方向に沿って均一化させるために、縦長の反応炉に沿ってガスノズルを設け、このノズルに所定の間隔で設けた多数のガス噴射孔より上記添加ガスを噴射するようにしたり、或いは供給時間を短くして単時間当たりの供給量を多くする試みもなされている。しかし、この場合には、添加ガスの流れ方向の上流側に位置するガス噴射孔からの噴射量が、ガス流の下流側に位置するガス噴射孔からの供給量も多くなる

傾向にあり、しかも各ガス噴射孔からの噴射量を均一化させるように最適化することも非常に困難であり、上記した問題点を十分に解決するに至っていない。

【0008】

更に、上記添加ガスのような供給量が非常に少ないガスを不活性な希釈ガスで希釈して全体流量を多くし、この希釈ガスを反応炉内へ供給することも考えられるが、この場合には希釈ガスの追加に伴って添加ガスの分圧が低下することから、その分、吸着速度も低下してしまい、この場合にも上記問題点を十分に解決することはできない。

本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、処理容器の高さ方向において添加ガスのような供給量が少ないガスを均一に分散させて供給するようにし、もって形成される薄膜中の元素の組成比を均一化させることが可能な成膜方法、成膜装置及び記憶媒体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

請求項1に係る発明は、被処理体に対して不純物が添加されたシリコン窒化膜よりなる薄膜を形成するための成膜装置において、真空引き可能になされた縦型の筒体状の処理容器と、前記被処理体を複数段に保持して前記処理容器内に挿脱される保持手段と、前記処理容器の外周に設けられる加熱手段と、シラン系ガスよりなる原料ガスと添加される不純物を含む原料ガスとを混合させて混合ガスを形成する混合タンク部と、前記混合タンク部からの混合ガスを前記処理容器内へ供給する混合ガスノズル部と、前記混合ガスと反応する窒化ガスよりなる反応性ガスを前記処理容器内へ供給する反応性ガスノズル部と、前記処理容器の側壁に沿って設けられて、反応性ガスをプラズマにより活性化するための活性化手段と、前記シラン系ガスを50～2000sccmの範囲内で供給し、前記不純物を含む原料ガスを1～15sccmの範囲内で供給すると共に、前記混合ガスと前記反応性ガスを交互に且つ間欠的に前記処理容器内へ供給するように前記混合ガスと前記反応性ガスの供給を制御する制御手段と、を備えたことを特徴とする成膜装置である。

【0010】

このように、成膜用の複数の異なる原料ガスを予め混合タンク部内で混合させることによって均一化した混合ガスを形成し、この混合ガスを処理容器内へ供給するようにしたので、形成される薄膜中の面間方向における元素の組成比を均一化させることができる。

【0011】

請求項2に係る発明は、被処理体に対して不純物が添加されたシリコン窒化膜よりなる薄膜を形成するための成膜装置において、真空引き可能になされた縦型の筒体状の処理容器と、前記被処理体を複数段に保持して前記処理容器内に挿脱される保持手段と、前記処理容器の外周に設けられる加熱手段と、シラン系ガスよりなる原料ガスを流すために途中に開閉弁が介設されたガス通路と、添加される不純物を含む原料ガスを流すために途中に開閉弁が介設されたガス通路と、前記各ガス通路の下流側を共通に結合することにより形成される混合ガス通路と、前記各ガス通路の内の少なくともガス供給量の多い方のガス通路に介設されるガス貯留タンク部と、前記混合ガス通路からの混合ガスを前記処理容器内へ供給する混合ガスノズル部と、前記混合ガスと反応する窒化ガスよりなる反応性ガスを流すために途中に開閉弁が介設されたガス通路と、該ガス通路からの前記反応性ガスを前記処理容器内へ供給する反応性ガスノズル部と、前記処理容器の側壁に沿って設けられて、反応性ガスをプラズマにより活性化するための活性化手段と、前記シラン系ガスを50～2000sccmの範囲内で供給し、前記不純物を含む原料ガスを1～15sccmの範囲内で供給すると共に、前記各開閉弁を開閉させて前記混合ガスと前記反応性ガスを交互に且つ間欠的に前記処理容器内へ供給するように前記混合ガスと前記反応性ガスの供給を制御する制御手段と、を備えたことを特徴とする成膜装置である。

【0012】

この場合、例えば請求項3に規定するように、前記各原料ガスを流す前記各ガス通路には開閉弁が設けられると共に、前記混合ガスを流す混合ガス通路には開閉弁が設けられ、前記制御手段は、前記各原料ガスを流す前記各ガス通路に設けられた前記開閉弁と前記混

10

20

30

40

50

合ガス通路に設けられた前記開閉弁とを互いに開閉状態が逆になるように制御する。

また例えば請求項 4 に規定するように、前記活性化手段は、前記処理容器に一体的に組み込まれている。

また例えば請求項 5 に規定するように、前記反応性ガスノズル部は、前記処理容器の長さ方向に沿って延びると共に、所定の間隔を隔てて複数のガス噴射孔が形成された分散ノズルを有する。

【 0 0 1 3 】

また例えば請求項 6 に規定するように、前記混合ガスノズル部は、前記処理容器の長さ方向に沿って延びると共に、所定の間隔を隔てて複数のガス噴射孔が形成された分散ノズルを有する。

また例えば請求項 7 に規定するように、前記複数の原料ガス中には、供給量が他の原料ガスの供給量の $1 / 100$ 以下である微量供給用原料ガスが含まれている。

また例えば請求項 8 に規定するように、前記反応性ガスは、窒化ガスまたは酸化ガスである。

【 0 0 1 4 】

また例えば請求項 9 に規定するように、前記窒化ガスは、アンモニア $[NH_3]$ 、窒素 $[N_2]$ 、一酸化二窒素 $[N_2O]$ 、一酸化窒素 $[NO]$ よりなる群より選択される 1 以上のガスである。

また例えば請求項 10 に規定するように、前記複数の原料ガスは、シラン系ガスと添加用ガスとを含む。

また例えば請求項 11 に規定するように、前記シラン系ガスは、ジクロロシラン (DCS) 、ヘキサクロロジシラン (HCD) 、モノシラン $[SiH_4]$ 、ジシラン $[Si_2H_6]$ 、ヘキサメチルジシラザン $(HMDS)$ 、テトラクロロシラン (TCS) 、ジシリルアミン (DSA) 、トリシリルアミン (TSA) 、ビスターシャルブチルアミノシラン $(BTBAS)$ よりなる群より選択される 1 以上のガスである。

また例えば請求項 12 に規定するように、前記添加用ガスは、 BCl_3 、 B_2H_6 、 BF_3 、 $B(CH_3)_3$ よりなる群より選択される 1 以上のボロン含有ガスである。

【 0 0 1 5 】

請求項 13 に係る発明は、真空引き可能になされて被処理体を複数枚収容することができる縦型の筒体状の処理容器内に、シラン系ガスよりなる原料ガスと添加される不純物を含む原料ガスと窒化ガスよりなる反応性ガスとを供給して被処理体の表面に不純物が添加されたシリコン窒化膜よりなる薄膜を形成する成膜方法において、前記シラン系ガスを $50 \sim 2000 \text{ sccm}$ の範囲内で供給し、前記不純物を含む原料ガスを $1 \sim 15 \text{ sccm}$ の範囲内で供給して両ガスを混合タンク部内で混合させて混合ガスを形成し、前記混合ガスと前記反応性ガスとを交互に且つ間欠的に前記処理容器内へ供給すると共に、前記処理容器の側壁に沿って形成した凹部状の領域で前記反応性ガスをプラズマによって活性化するようにしたことを特徴とする成膜方法である。

【 0 0 1 6 】

請求項 14 に係る発明は、真空引き可能になされて被処理体を複数枚収容することができる縦型の筒体状の処理容器内に、シラン系ガスよりなる原料ガスと添加される不純物を含む原料ガスと窒化ガスよりなる反応性ガスとを供給して被処理体の表面に不純物が添加されたシリコン窒化膜よりなる薄膜を形成する成膜方法において、前記シラン系ガスを $50 \sim 2000 \text{ sccm}$ の範囲内で供給し、前記不純物を含む原料ガスを $1 \sim 15 \text{ sccm}$ の範囲内で供給すると共に、前記原料ガスの内の少なくとも前記不純物を含む原料ガスを供給途中にて一時的にガス貯留タンク部に貯留する工程と、前記ガス貯留タンク部から供給する前記原料ガスと前記シラン系ガスよりなる原料ガスとを供給途中のガス通路にて混合させて混合ガスを形成すると共に、前記混合ガスと前記反応性ガスとを交互に且つ間欠的に前記処理容器内へ供給する工程と、前記処理容器の側壁に沿って形成した凹部状の領域で前記反応性ガスをプラズマによって活性化する工程と、を有するようにしたことを特

10

20

30

40

50

徴とする成膜方法である。

【 0 0 1 7 】

この場合、例えば請求項 1 5 に規定するように、前記複数の原料ガス中には、供給量が他の原料ガスの供給量の $1 / 1 0 0$ 以下である微量供給用原料ガスが含まれている。

また例えば請求項 1 6 に規定するように、前記反応性ガスは、窒化ガスまたは酸化ガスである。

また例えば請求項 1 7 に規定するように、前記複数の原料ガスは、シラン系ガスと添加用ガスを含む。

【 0 0 1 8 】

請求項 1 8 に係る発明は、真空引き可能になされた縦型の筒体状の処理容器と、被処理体を複数段に保持して前記処理容器内に挿脱される保持手段と、前記処理容器の外周に設けられる加熱手段と、シラン系ガスよりなる原料ガスと添加される不純物を含む原料ガスとを混合させて混合ガスを形成する混合タンク部と、前記混合タンク部からの混合ガスを前記処理容器内へ供給する混合ガスノズル部と、前記混合ガスと反応する窒化ガスよりなる反応性ガスを前記処理容器内へ供給する反応性ガスノズル部と、前記処理容器の側壁に沿って設けられて、反応性ガスをプラズマにより活性化するための活性化手段と、装置全体の動作を制御する制御手段とを有する成膜装置を用いて前記被処理体の表面に不純物が添加されたシリコン窒化膜よりなる薄膜を形成するに際して、前記シラン系ガスを $5 0 \sim 2 0 0 0 \text{ s c c m}$ の範囲内で供給し、前記不純物を含む原料ガスを $1 \sim 1 5 \text{ s c c m}$ の範囲内で供給して両ガスを前記混合タンク部内で混合させて混合ガスを形成し、前記混合ガスと前記反応性ガスを交互に且つ間欠的に前記処理容器内へ供給すると共に、前記処理容器の側壁に沿って形成した凹部状の領域で前記反応性ガスをプラズマによって活性化するように前記成膜装置を制御するためのプログラムを記憶することを特徴とする記憶媒体である。

【 0 0 1 9 】

請求項 1 9 に係る発明は、真空引き可能になされた縦型の筒体状の処理容器と、被処理体を複数段に保持して前記処理容器内に挿脱される保持手段と、前記処理容器の外周に設けられる加熱手段と、シラン系ガスよりなる原料ガスを流すために途中に開閉弁が介設されたガス通路と、添加される不純物を含む原料ガスを流すために途中に開閉弁が介設されたガス通路と、前記各ガス通路の下流側を共通に結合することにより形成される混合ガス通路と、前記各ガス通路の内の少なくともガス供給量の多い方のガス通路に介設されるガス貯留タンク部と、前記混合ガス通路からの混合ガスを前記処理容器内へ供給する混合ガスノズル部と、前記混合ガスと反応する窒化ガスよりなる反応性ガスを流すために途中に開閉弁が介設されたガス通路と、該ガス通路からの前記反応性ガスを前記処理容器内へ供給する反応性ガスノズル部と、前記処理容器の側壁に沿って設けられて、反応性ガスをプラズマにより活性化するための活性化手段と、装置全体の動作を制御する制御手段とを有する成膜装置を用いて前記被処理体の表面に不純物が添加されたシリコン窒化膜よりなる薄膜を形成するに際して、前記シラン系ガスを $5 0 \sim 2 0 0 0 \text{ s c c m}$ の範囲内で供給し、前記不純物を含む原料ガスを $1 \sim 1 5 \text{ s c c m}$ の範囲内で供給すると共に、前記原料ガスの内の少なくとも前記不純物を含む原料ガスを供給途中にて一時的に前記ガス貯留タンク部に貯留する工程と、前記ガス貯留タンク部から供給する前記原料ガスと前記シラン系ガスよりなる原料ガスとを供給途中の前記ガス通路にて混合させて混合ガスを形成すると共に、前記混合ガスと前記反応性ガスを交互に且つ間欠的に前記処理容器内へ供給する工程と、前記処理容器の側壁に沿って形成した凹部状の領域で前記反応性ガスをプラズマによって活性化する工程と、を行なうように前記成膜装置を制御するためのプログラムを記憶することを特徴とする記憶媒体である。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 0 】

本発明に係る成膜方法、成膜装置及び記憶媒体によれば、次のように優れた作用効果を

発揮することができる。

成膜用の複数の異なる原料ガスを予め混合タンク部内、或いは混合ガス通路内で混合させることによって均一化した混合ガスを形成し、この混合ガスを処理容器内へ供給するようにしたので、形成される薄膜中の面間方向における元素の組成比を均一化させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下に、本発明に係る成膜方法、成膜装置及び記憶媒体の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。

図1は本発明の係る成膜装置の一例を示す縦断面構成図、図2は成膜装置（加熱手段は省略）を示す横断面構成図、図3は各種のガスの供給のタイミングとRF（高周波）の印加のタイミングを示すタイミングチャートである。尚、ここでは原料ガスとしてシラン系ガスとボロン含有ガスとを用い、具体的には上記シラン系ガスとしてジクロロシラン（DCS）を用い、ボロン含有ガスとしてBCl₃ガスを用いる。また反応性ガスとしては、窒化ガスであるアンモニアガス（NH₃）を用い、上記NH₃ガスをプラズマにより活性化して不純物としてボロンの含有（ドーピング）されたボロン含有シリコン窒化膜（SiBN）を成膜する場合を例にとって説明する。従って、ここでは上記ボロン含有ガスは、添加ガスとしても用いられることになる。

【0022】

図示するように、プラズマを形成することができるこの成膜装置2は、下端が開口された有天井の円筒体状の処理容器4を有している。この処理容器4の全体は、例えば石英により形成されており、この処理容器4内の天井には、石英製の天井板6が設けられて封止されている。また、この処理容器4の下端開口部には、例えばステンレススチールにより円筒体状に成形されたマニホールド8がOリング等のシール部材10を介して連結されている。

上記処理容器4の下端は、上記マニホールド8によって支持されており、このマニホールド8の下方より多数枚の被処理体としての半導体ウエハWを多段に載置した保持手段としての石英製のウエハポート12が昇降可能に挿脱自在になされている。本実施例の場合において、このウエハポート12の支柱12Aには、例えば50～100枚程度の直径が300mmのウエハWを略等ピッチで多段に支持できるようになっている。

【0023】

このウエハポート12は、石英製の保温筒14を介してテーブル16上に載置されており、このテーブル16は、マニホールド8の下端開口部を開閉する例えばステンレススチール製の蓋部18を貫通する回転軸20上に支持される。

そして、この回転軸20の貫通部には、例えば磁性流体シール22が介設され、この回転軸20を気密にシールしつつ回転可能に支持している。また、蓋部18の周辺部とマニホールド8の下端部には、例えばOリング等よりなるシール部材24が介設されており、処理容器4内のシール性を保持している。

【0024】

上記した回転軸20は、例えばポートエレベータ等の昇降機構（図示せず）に支持されたアーム26の先端に取り付けられており、ウエハポート12及び蓋部18等を一体的に昇降して処理容器4内へ挿脱できるようになされている。尚、上記テーブル16を上記蓋部18側へ固定して設け、ウエハポート12を回転させることなくウエハWの処理を行うようにしてもよい。

上記マニホールド8には、反応性ガスとしてNH₃ガスを供給するための反応性ガスノズル部28と、複数の成膜用の原料ガスを混合して形成された混合ガスを供給するための混合ガスノズル部30と、N₂ガス等の不活性ガスを供給するためのガスノズル32とが、それぞれ設けられている。具体的には、上記反応性ガスノズル部28は、上記マニホールド8の側壁を内側へ気密に貫通して上方向へ屈曲されて容器内の天井板6の近傍まで延びる石英管よりなる分散ノズル34を有している。この分散ノズル34には、その長

さ方向に沿って複数（多数）のガス噴射孔 3 4 A が所定の間隔を隔てて形成されており、各噴射孔 3 4 A から水平方向に向けて略均一に NH_3 ガスを噴射できるようになっている。

【 0 0 2 5 】

また、上記混合ガスノズル部 3 0 は、上記反応性ガスノズル部 2 8 と同様に上記マニホールド 8 の側壁を内側へ気密に貫通して上方向へ屈曲されて容器内の天井板 6 の近傍まで延びる石英管よりなる分散ノズル 3 6 を有している。この分散ノズル 3 6 には、その長さ方向に沿って複数（多数）のガス噴射孔 3 6 A が所定の間隔を隔てて形成されており、各噴射孔 3 6 A から水平方向に向けて略均一に後述するような混合ガスを噴射できるようになっている。

10

【 0 0 2 6 】

また上記反応性ガスノズル部 2 8 は、ガス通路 4 0 を介して反応性ガスとして NH_3 ガスを貯留する反応性ガス源、すなわち NH_3 ガス源 4 2 に接続されている。このガス通路 4 0 には、マスフローコントローラのような流量制御器 4 0 A 及び開閉弁 4 0 B が下流側に向けて順次介設されており、必要に応じて流量制御しつつ NH_3 ガスを流し得るようになっている。

また不活性ガス用の上記ガスノズル 3 2 は、ガス通路 4 4 を介して不活性ガス源である N_2 ガス源 4 6 に接続されている。

このガス通路 4 4 には、マスフローコントローラのような流量制御器 4 4 A 及び開閉弁 4 4 B が下流側に向けて順次介設されており、必要に応じて流量制御しつつパージガスとして例えば N_2 ガスを流し得るようになっている。

20

【 0 0 2 7 】

また上記混合ガスノズル部 3 0 には、途中に開閉弁 4 8 A が介設された混合ガス通路 4 8 が接続されており、この混合ガス通路 4 8 の上流側は本発明の特徴とする所定の容量（容積）の混合タンク部 5 0 に接続されている。そして、この混合タンク部 5 0 からは、図示例では 2 本のガス通路 5 6、5 8 が延びており、これらのガス通路 5 6、5 8 の上流側は、成膜用の原料ガス源としてここでは 2 つの原料ガス源、すなわち DCS ガス源 5 2 と BCl_3 ガス源 5 4 とにそれぞれ接続されている。そして、上記各ガス通路 5 6、5 8 には、マスフローコントローラのような流量制御器 5 6 A、5 8 A 及び開閉弁 5 6 B、5 8 B が下流側に向けてそれぞれ順次介設されており、必要に応じて流量制御しつつ DCS ガスと BCl_3 ガスとを混合タンク部 5 0 に向けてそれぞれ流して混合ガスを形成できるようになっている。ここで上記混合タンク部 5 0 の容積は、上記両ガスが均一に混合されるような大きさに設置され、例えば両ガスのそれぞれの流量にもよるが、ここでは例えば 4 リットル程度に設定されている。

30

【 0 0 2 8 】

そして、上記 NH_3 ガス、 DCS ガス、 BCl_3 ガス、 N_2 ガス等の各ガスの供給、供給停止、ガス流量の制御及び後述する高周波のオン・オフ制御等は例えばコンピュータ等よりなる制御手段 6 0 により行われる。そして、この制御手段 6 0 は、上記制御の他にこの装置全体の動作も制御し、この制御手段 6 0 はこの制御を行うために用いられるプログラムを記憶するための例えばフラッシュメモリやフロッピディスク等よりなる記憶媒体 6 2 を有している。

40

【 0 0 2 9 】

一方、上記処理容器 4 の側壁の一部には、プラズマを発生させて窒化ガスを活性化させる活性化手段 6 6 がその高さ方向に沿って形成されると共に、この活性化手段 6 6 に対向する反対側の容器側壁には、この内部雰囲気真空排気するために処理容器 4 の側壁を、例えば上下方向へ削りとることによって形成した細長い排気口 6 8 が設けられている。具体的には、上記活性化手段 6 6 は、上記処理容器 4 の側壁を上下方向に沿って所定の幅で削りとることによって上下に細長い開口 7 0 を形成し、この開口 7 0 をその外側より覆うようにして断面凹部状になされた上下に細長い例えば石英製のプラズマ区画壁 7 2 を容器外壁に気密に溶接接合することにより形成されている。これにより、この処理容器 4 の側

50

壁の一部を凹部状に外側へ窪ませることにより一側が処理容器 4 内へ開口されて連通された活性化手段 6 6 が一体的に形成されることになる。すなわちプラズマ区画壁 7 2 の内部空間は、上記処理容器 4 内に一体的に連通された状態となっている。上記開口 7 0 は、ウエハポート 1 2 に保持されている全てのウエハ W を高さ方向においてカバーできるように上下方向に十分に長く形成されている。

【 0 0 3 0 】

そして、上記プラズマ区画壁 7 2 の両側壁の外側面には、その長さ方向（上下方向）に沿って互いに対向するようにして細長い一對のプラズマ電極 7 4 が設けられると共に、このプラズマ電極 7 4 にはプラズマ発生用の高周波電源 7 6 が給電ライン 7 8 を介して接続されており、上記プラズマ電極 7 4 に例えば 1 3 . 5 6 M H z の高周波電圧を印加することによりプラズマを発生し得るようになっている。尚、この高周波電圧の周波数は 1 3 . 5 6 M H z に限定されず、他の周波数、例えば 4 0 0 k H z 等を用いてもよい。

10

そして、上記処理容器 4 内を上方向に延びていく上記反応性ガスノズル部 2 8 の分散ノズル 3 4 は途中で処理容器 4 の半径方向外方へ屈曲されて、上記プラズマ区画壁 7 2 内の一番奥（処理容器 4 の中心より一番離れた部分）に位置され、この一番奥の部分に沿って上方に向けて起立させて設けられている。従って、高周波電源 7 6 がオンされている時に上記分散ノズル 3 4 のガス噴射孔 3 4 A から噴射されたアンモニアガスはここで活性化されて処理容器 4 の中心に向けて強制的に流すようになっている。

【 0 0 3 1 】

そして上記プラズマ区画壁 7 2 の外側には、これを覆うようにして例えば石英よりなる絶縁保護カバー 8 0 が取り付けられている。また、この絶縁保護カバー 8 0 の内側部分には、図示しない冷媒通路が設けられており、冷却された窒素ガス等の冷媒を流すことにより上記プラズマ電極 7 4 を冷却し得るようになっている。

20

そして上記プラズマ区画壁 7 2 の開口 7 0 の外側近傍、すなわち開口 7 0 の外側（処理容器 4 内）の一侧には、上記混合ガスノズル部 3 0 の分散ノズル 3 6 が起立させて設けられており、この分散ノズル 3 6 に設けた各ガス噴射孔 3 6 A より処理容器 4 の中心方向に向けてシラン系ガスである D C S ガスと B C l₃ ガスとの混合ガスを噴射し得るようになっている。

【 0 0 3 2 】

また、上記開口 7 0 に対向させて設けた排気口 6 8 には、これを覆うようにして石英よりなる断面コ字状に成形された排気口カバー部材 8 2 が溶接により取り付けられている。この排気口カバー部材 8 2 は、上記処理容器 4 の側壁に沿って上方に延びており、処理容器 4 の上方のガス出口 8 4 より図示しない真空ポンプ等を介した真空排気系により真空引きされる。そして、この処理容器 4 の外周を囲むようにしてこの処理容器 4 及びこの内部のウエハ W を加熱する筒体状の加熱手段 8 6 が設けられている。

30

【 0 0 3 3 】

次に、以上のように構成された成膜装置を用いて原子レベルの厚さの薄膜を繰り返し積層形成する成膜方法（A L D : A t o m i c L a y e r e d D e p o s i t i o n）について説明する。ここでは成膜処理として、ウエハ表面に低温で間欠的にプラズマを用いて不純物としてボロン（B）が含有されたボロン含有シリコン窒化膜（S i B N）を形成する場合を例にとって説明する。すなわち、本発明方法では、2つの原料ガスである D C S ガスと B C l₃ ガスとを混合タンク部 5 0 内で混合して混合ガスを形成し、この混合ガスと反応性ガスであるアンモニアガスとを交互に処理容器内に供給すると共に、上記アンモニアガスをプラズマにより活性化させるようにしている。

40

【 0 0 3 4 】

まず、常温の多数枚、例えば 5 0 ~ 1 0 0 枚の 3 0 0 m m サイズのウエハ W が載置された状態のウエハポート 1 2 を予め所定の温度になされた処理容器 4 内にその下方より上昇させてロードし、蓋部 1 8 でマニホール 8 の下端開口部を閉じることにより容器内を密閉する。

そして処理容器 4 内を真空引きして所定のプロセス圧力に維持すると共に、加熱手段 8

50

6への供給電力を増大させることにより、ウエハ温度を上昇させてプロセス温度を維持する。これと同時に、原料ガス源であるDCSガス源52とBCl₃ガス源54とから両原料ガスをそれぞれ流量制御しつつ流してこれらのガスを混合タンク部50内にて混合して混合ガスを形成し、そして、この混合ガスと反応性ガス源であるNH₃ガス源42からのNH₃ガスとを交互に且つ間欠的に処理容器4内へ供給し、回転しているウエハポート12に支持されているウエハWの表面にボロン含有シリコン窒化膜(SiBN)を形成する。この際、NH₃ガスを単独で供給する時に、全供給時間に亘って、或いは全供給時間の一部において高周波電源(RF電源)76をオンしてプラズマを立てるようにする。

【0035】

具体的には、NH₃ガスは分散ノズル34の各ガス噴射孔34Aから水平方向へ噴射され、また、DCSガスとBCl₃ガスとの混合ガスは分散ノズル36の各ガス噴射孔36Aから水平方向へ噴射され、上記各ガスが反応してボロン含有シリコン窒化膜(SiBN)が形成される。この場合、上記各ガスは、連続的に供給されるのではなく、図3に示すように互いにタイミングをずらして供給する。そして、タイミングをずらしたガス同士は、間に間欠期間(パージ期間)90を挟んで交互に間欠的に繰り返し供給され、ボロン含有シリコン窒化膜の薄膜を一層ずつ繰り返し積層する。すなわち、混合ガスが供給されるとこの混合ガスがウエハ表面に吸着し、次にNH₃ガスが供給されると上記ウエハ表面に吸着している混合ガスが窒化されて分子レベル、或いは原子レベルの厚さの薄いSiBN膜が形成され、この薄膜形成操作が繰り返し行われる。また間欠期間90においては真空引きが継続されて容器内に残留するガスを排除している。そして、NH₃ガスを単独で流す時には、図3(C)に示すようにRF電源がオンされてプラズマが立てられて、供給されるNH₃ガスを活性化して活性種等が作られ、反応(分解)が促進される。

【0036】

この場合、NH₃ガスの供給期間の全期間に亘ってRF電源をオンしてもよいし、図3(C)に示すようにNH₃ガスの供給開始から所定の時間tが経過した後に、RF電源をオンするようにしてもよい。この所定の時間tとはNH₃ガスの流量が安定するまでの時間であり、例えば5秒程度である。このように、NH₃ガスの流量が安定化した後にRF電源をオンすることにより、ウエハWの面間方向(高さ方向)における活性種の濃度均一性を向上できる。また間欠期間90では、不活性ガスであるN₂ガスを処理容器4内へ供給して残留ガスを排除するようにしてもよいし(不活性ガスパージ)、或いは、全てのガスの供給を停止したまま真空引きを継続して行うことにより(バキュームとも称す)、処理容器4内の残留ガスを排除するようにしてもよい。更には、間欠期間90の前半はバキュームを行い、後半は不活性ガスパージを行うようにしてもよい。

【0037】

この場合、吸着工程である混合ガスの供給期間T1は10秒程度、反応工程(窒化工程)である単独のNH₃ガスの供給期間T2は10秒程度、パージ期間である間欠期間90の長さT3は5~15秒程度、RF電源のオン時間T4は5秒程度であるが、これらの各時間は単に一例を示したに過ぎず、この数値に限定されない。通常、1サイクルによって形成される膜厚は1.1~1.3 /サイクル程度であるので、目標膜厚が例えば700であるならば、600サイクル程度繰り返し行うことになる。

【0038】

ここで上記成膜処理のプロセス条件について説明すると、DCSガスの流量は50~2000 sccmの範囲内、例えば1000 sccm(1slm)であり、BCl₃ガスの流量は1~15 sccmの範囲内、例えば2 sccmであり、NH₃ガスの流量は500~5000 sccmの範囲内、例えば1000 sccmである。このように、ここではBCl₃ガスの流量は、DCSガスの流量と比較して非常に少ない。またプロセス温度はCVD成膜処理よりも低い温度であり、具体的には300~700の範囲内、好ましくは550~630の範囲内である。このプロセス温度が300よりも低いと、反応が生ぜずにほとんど膜が堆積せず、また700よりも高い場合には、膜質の劣るCV

10

20

30

40

50

Dによる堆積膜が形成されてしまうのみならず、前工程ですでに形成されている金属膜等に熱的ダメージを与えてしまう。

【0039】

またプロセス圧力は 13 Pa (0.1 Torr) \sim 1330 Pa (10 Torr) の範囲内、好ましくは 40 Pa (0.3 Torr) \sim 266 Pa (2 Torr) の範囲内であり、例えば吸着工程では 1 Torr 、プラズマを用いる窒化工程では 0.3 Torr である。プロセス圧力が 13 Pa よりも小さい場合には、成膜レートが実用レベル以下になり、また 1330 Pa よりも大きい場合には、プラズマが十分に立たなくなってしまう。

【0040】

このように、2つの原料ガスであるDCSガスと BCl_3 ガスとを予め混合タンク部50内で均一に混合して混合ガスを形成し、この混合ガスを間欠的に供給するようにしているので、希釈ガスを用いなくても供給量の少ない BCl_3 ガスを処理容器4内の高さ方向において略均一に分散させることができる。従って、形成されるSiBN膜の薄膜中の元素の組成比をウエハの載置位置によらずに均一化させることができる。この場合、DCSガスの供給量に対して BCl_3 ガスの供給量は遥かに少ない微量供給用原料ガス（添加用ガス）となるので、このように一方の原料ガスの供給量が他方の原料ガスの供給量より遥かに少ない時に、上述のように両ガスを予め均一混合して供給することにより、供給量の少ない原料ガスを他方の供給量の多い原料ガスに随伴させて処理容器4内の高さ方向に均一的に分散させることができるので、形成される薄膜中の元素の組成比を一層均一化させることができる。

【0041】

ここで、微量供給用の原料ガスである BCl_3 ガスの供給量が、他方の原料ガスであるDCSガスの供給量よりも $1/100$ 以下である時に、上記したような膜中の元素の組成比の均一化改善効果を一層発揮することができる。

また微量供給用原料ガスである BCl_3 ガスをウエハ表面に吸着させる際に、吸着量は BCl_3 ガスの分圧に依存するが、希釈ガスを用いることなく容器内の高さ方向に均一に供給することができるので、その BCl_3 ガスの分圧を希釈ガスを用いた場合と比較して高く維持してウエハ表面への吸着を促進させることができる。この結果、1サイクル当たりの成膜レートを維持したまま、1サイクルに要する時間を短縮化して、そのスループットを向上させることができる。例えば実験の結果、従来の成膜方法では BCl_3 ガスをウエハ表面に十分に吸着させるのに要する時間は15秒程度要したが、本発明方法によれば、その時間は2～3秒まで縮めることができた。この結果、従来方法では1サイクルに30秒程度を要したが、本発明方法では8秒まで短縮することができ、スループットを向上させることが確認できた。

【0042】

また混合タンク部50内にて混合ガスを形成する場合には、各ガス通路56及び58に介設した開閉弁56B及び58Bを成膜処理が開始された後に、共に常時“開”状態にしてDCSガスと BCl_3 ガスとを成膜処理が完了するまでの複数サイクルに亘って連続的に混合タンク部50内へ導入するようにして常時混合ガスを形成するようにしてもよいし、或いは混合ガスを処理容器4内へ供給する時に開閉される開閉弁48Aが“閉”状態の時に両開閉弁56B及び58Bを“開”状態にして混合ガスを形成し、開閉弁48Aが“開”状態で混合ガスを供給する時に両開閉弁56B、58Bを“閉”状態にするようにしてもよい。すなわち、この場合には両開閉弁56B、58Bと開閉弁48Aとは、互いに開閉状態が逆になるように制御される。

【0043】

尚、上記実施例では原料ガスとしてDCSガスと BCl_3 ガスとを用いたが、これに炭化水素ガスを原料ガスとして加えて、全部で3種類の原料ガスを用いるようにしてもよい。この場合には、炭化水素ガスとして例えばエチレン(C_2H_4)を用いることができ、具体的には、エチレンガス源がガス通路を介して混合タンク部50に接続され、エチレンガスを上記DCSガス及び BCl_3 ガスと同期しつつ流量制御して混合タンク部5

10

20

30

40

50

0に流すことになる。この3種類の原料ガスを用いた時には、膜中に炭素がドーブされるので薄膜としてSiBCN膜が形成されることになる。

【0044】

また、ここではNH₃ガスをプラズマにより活性化させるようにして用いたが、NH₃ガスを活性化させないで用いるようにしてもよい。この場合には、反応性が少し劣化するので、プロセス温度を少し上げて反応を促進させるようにするのが好ましい。

このようにプラズマを用いない場合には、プラズマを立てるための部材、例えばプラズマを形成する高周波電源76やプラズマ電極74や活性化手段66等は不要になって、上記成膜装置2から取り除かれるのは勿論である。

また図1に示す装置例では、混合ガスを供給するノズルとして多数のガス噴射孔36Aが形成された分散ノズル36を用いたが、これに限定されず、ガスノズル32と同様に一直線上になされた、いわゆるストレート管やL字状に屈曲された、いわゆるL字管等を用いることができる。このようなストレート管やL字管を用いた場合には、混合ガスは処理容器4内の下部から、或いは上部から供給されることになるので、排気口68は、処理容器4の上部、或いは下部に設けるようにして混合ガスが処理容器4内の高さ方向に沿って十分に流れるように構成する。

【0045】

また上記図1に示す装置例においては、混合タンク部50内で2つの原料ガス、すなわちBCl₃とDCSとを混合させるようにしたが、これに限定されず、上記両ガスをガス通路の途中で合流させて混合させるようにしてもよい。この場合には、少なくとも供給量の多い方のガスを流すガス通路にガス貯留タンク部を設けて一時的にガスを貯め込むようにし、必要時に多量のガスを短時間で供給できるようにしておく。このような原料ガス供給系の変形例を図4に示す。図4は原料ガス供給系の変形例を示す部分拡大図であり、図1に示す構成部分と同一構成部分については同一参照符号を付している。

【0046】

図4(A)に示す場合には、上述したように混合タンク部50(図1参照)を設けなくて、上記原料ガス源52、54から延びる各ガス通路56、58であって各開閉弁56B、58Bの下流側に、それぞれガス貯留タンク部102、104を介設している。そして、ガス貯留タンク部102、104の更に下流側の各ガス通路56、58に、出口側の開閉弁56C、58Cをそれぞれ介設している。上記ガス通路56、58は、その下流側で互いに結合されて混合ガス通路48に連絡している。この場合、上記出口側の開閉弁56C、58Cは、制御手段60により同期して同時に開閉制御される。ここで上記DCS側のガス貯留タンク部102は、DCSガスの流量が多いので、そのタンク容量を大きく設定し、例えば先の混合タンク部50と同じ程度の容量とする。

【0047】

これに対して、他方のBCl₃側のガス貯留タンク部104は、BCl₃ガスの流量が上記DCSガスよりもかなり少ないので、そのタンク容量は小さくて済み、例えば0.05リットル程度に設定する。

この場合には、上記したように、出口側の開閉弁56C、58Cを同時に開閉制御することにより、各ガス貯留タンク部102、104内で一時的に貯留されていたDCSガスとBCl₃ガスとが各ガス通路56、58内を同時に流れてきて混合ガス通路48にて混合され、処理容器4内へ間欠的に供給することができる。この結果、図1に示した装置例と同様な作用効果を発揮することができる。

【0048】

また図4(B)に示す装置例は、図4(A)に示す装置例から、ガス貯留タンク部104と、この上流側の開閉弁58Aを省略した構成を示す。この場合もBCl₃ガスの流量が、他方のDCSガスの流量よりも遥かに少ないことから、上記ガス貯留タンク部104を省略した構成であっても、混合ガス通路48内にて少量のBCl₃ガスを多量のDCSガス中に均一に混合させて供給することができる。

【0049】

10

20

30

40

50

また上記実施例では、原料ガスの一種であるシラン系ガスとしてDCSガスをを用いたが、これに限定されず、ジクロロシラン(DCS)、ヘキサクロロジシラン(HCD)、モノシラン[SiH₄]、ジシラン[Si₂H₆]、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、テトラクロロシラン(TCS)、ジシリルアミン(DSA)、トリシリルアミン(TSA)、ビスターシャルブチルアミノシラン(BTBAS)よりなる群より選択される1以上のガスをを用いることができる。

【0050】

また、上記実施例では、原料ガスの一種であるボロン含有ガスとしてBCl₃ガスをを用いたが、これに限定されず、BCl₃、B₂H₆、BF₃、B(CH₃)₃よりなる群より選択される1以上のガスをを用いることができる。

10

また、上記実施例では、反応性ガスである窒化ガスとしてNH₃ガスをを用いたが、これに限定されず、アンモニア[NH₃]、窒素[N₂]、一酸化二窒素[N₂O]、一酸化窒素[NO]よりなる群より選択される1以上のガスをを用いることができる。

【0051】

また更に、ここでは成膜装置2として、プラズマを形成する活性化手段66を処理容器4に一体的に組み込んだ装置例について説明したが、これに限定されず、この活性化手段66を処理容器4とは別体で設け、NH₃ガスを処理容器4の外で予め活性化(いわゆるリモートプラズマ)、その活性化NH₃ガスを処理容器4内へ供給するようにしてもよい。

また、上記実施例では形成される薄膜の種類としてSiBN膜やSiBCN膜を形成する場合を例にとって説明したが、これに限定されず、例えばBCN膜(炭素含有ボロン窒化膜)を形成する場合にも本発明方法を適用することができる。この場合には、ボロン含有ガスと炭化水素ガスが原料ガスとなって両ガスが混合されることになる。

20

【0052】

更に本発明は、処理容器内へ導入する前に混合しても問題も生じない複数の原料ガスをを用いて成膜処理を行う場合には、全て適用することができ、例えば反応性ガスとして酸化ガス、例えばO₂ガスをを用いて成膜処理する場合にも本発明を適用することができる。

また被処理体としては、半導体ウエハに限定されず、ガラス基板やLCD基板等にも本発明を適用することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】本発明に係る成膜装置の一例を示す縦断面構成図である。

【図2】成膜装置(加熱手段は省略)を示す横断面構成図である。

【図3】各種のガスの供給のタイミングとRF(高周波)の印加のタイミングを示すタイミングチャートである。

【図4】原料ガス供給系の変形例を示す部分拡大図であり、

【符号の説明】

【0054】

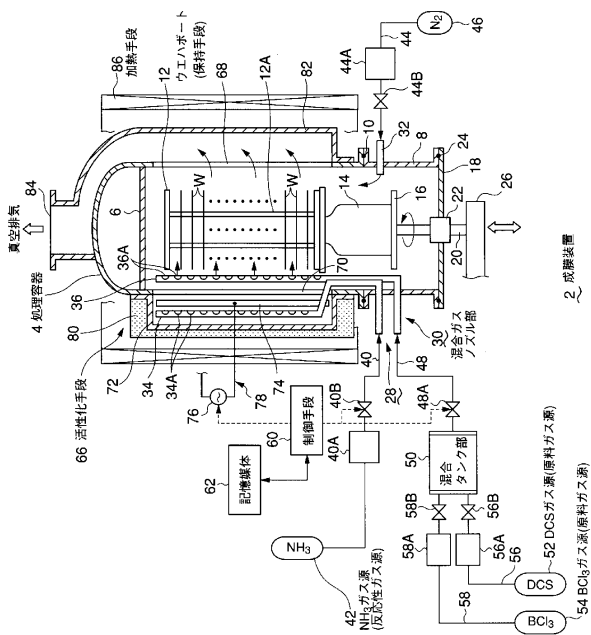
- 2 成膜装置
- 4 処理容器
- 12 ウエハポート(供給手段)
- 28 反応性ガスノズル部
- 30 混合ガスノズル部
- 42 NH₃ガス源(反応性ガス源)
- 48 混合ガス通路
- 50 混合タンク部
- 52 DCSガス源(原料ガス源)
- 54 BCl₃ガス源
- 56, 58 ガス通路

40

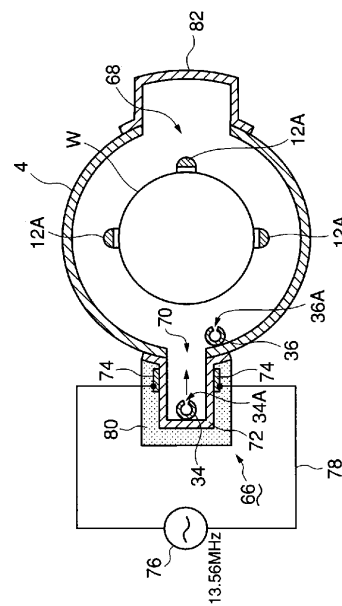
50

- 5 6 C , 5 8 C 開閉弁
 6 0 制御手段
 6 2 記憶媒体
 6 6 活性化手段
 7 4 プラズマ電極
 7 6 高周波電源
 8 6 加熱手段
 1 0 2 , 1 0 4 ガス貯留タンク部
 W 半導体ウエハ (被処理体)

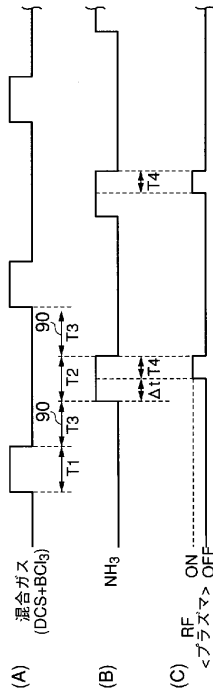
【 図 1 】



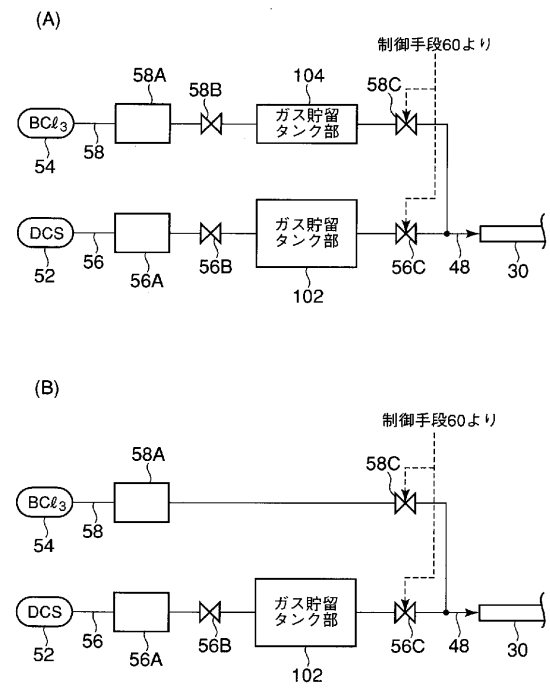
【 図 2 】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 李 丙勲

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 周 保華

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内

審査官 山本 雄一

(56)参考文献 特開2004-343017(JP,A)

特開2004-134466(JP,A)

特開平05-051747(JP,A)

特開昭62-062529(JP,A)

特開平06-314660(JP,A)

特開昭62-156822(JP,A)

特開2000-058527(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/31

H01L 21/205

H01L 21/318

C23C 16/00-16/56