

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3549193号
(P3549193)

(45) 発行日 平成16年8月4日(2004.8.4)

(24) 登録日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51) Int. Cl.⁷

F I

H O 1 L 21/316

H O 1 L 21/316 X

C 2 3 C 16/02

C 2 3 C 16/02

C 2 3 C 16/40

C 2 3 C 16/40

H O 1 L 21/302

H O 1 L 21/302 2 O 1 A

請求項の数 11 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2001-1759 (P2001-1759)	(73) 特許権者	390002761 キヤノン販売株式会社 東京都港区港南2丁目16番6号
(22) 出願日	平成13年1月9日(2001.1.9)	(73) 特許権者	391007873 株式会社半導体プロセス研究所 千葉県市川市二俣717番地30号 アペックスビル4階
(65) 公開番号	特開2001-345306 (P2001-345306A)	(74) 代理人	100091672 弁理士 岡本 啓三
(43) 公開日	平成13年12月14日(2001.12.14)	(72) 発明者	前田 和夫 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
審査請求日	平成13年1月9日(2001.1.9)	(72) 発明者	鈴木 摂 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
(31) 優先権主張番号	特願2000-98262 (P2000-98262)		
(32) 優先日	平成12年3月31日(2000.3.31)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】被成膜面の改質方法及び半導体装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

オゾン含有ガスと、テトラエチルオルソシリケート又はシロキササン結合を有するシリコン含有ガスのうち何れか一を用いた熱的気相成長により、被堆積基板の被成膜面上に絶縁膜を形成する前の前記被成膜面に、アンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガス、又は水溶液を接触させる工程と、
次いで、過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を前記被成膜面に接触させる工程とを有することを特徴とする被成膜面の改質方法。

【請求項2】

前記被成膜面には、熱酸化により形成された、若しくは熱的気相成長により形成された、或いはプラズマ励起気相成長により形成されたシリコン酸化膜、又は熱的気相成長により形成された、或いはプラズマ励起気相成長により形成されたシリコン窒化膜のうち何れか一が露出していることを特徴とする請求項1記載の被成膜面の改質方法。

【請求項3】

前記被成膜面には、前記シリコン酸化膜又はシリコン窒化膜のうち何れか一のほかに、半導体層又は金属層のうち何れか一が露出していることを特徴とする請求項2記載の被成膜面の改質方法。

【請求項4】

前記アミンは、化学式 NR_nH_{3-n} ($n = 1, 2, 3$, R:アルキル基) を有する化合物で

10

20

あることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか一に記載の被成膜面の改質方法。

【請求項 5】

前記アミノ化合物は、化学式 RNH_2 (R:有機基) を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか一に記載の被成膜面の改質方法。

【請求項 6】

被堆積基板の被成膜面に、アンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガス、又は水溶液を接触させる工程と、
次いで、過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を前記被成膜面に接触させる工程と、
次いで、前記被成膜面上に、オゾン含有ガスと、テトラエチルオルソシリケート又はシロキサン結合を有するシリコン含有ガスのうち何れか一を用いた熱的化学気相成長により、前記絶縁膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

10

【請求項 7】

シリコン窒化膜の被成膜面に過酸化水素水を接触させる工程と、
次いで、前記被成膜面上に、オゾン含有ガスと、テトラエチルオルソシリケート又はシロキサン結合を有するシリコン含有ガスのうち何れか一を用いた熱的化学気相成長により、絶縁膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 8】

NO_2^- 及び NO_3^- を含む水溶液を準備する工程と、
次いで、前記水溶液の保温温度及び保温時間を調整して前記水溶液中の NO_2^- 及び NO_3^- のイオン濃度を調整することにより、該水溶液に接触させたシリコン酸化膜の被成膜面に形成する絶縁膜の成膜レートを予め調整する工程と、
次いで、シリコン酸化膜の被成膜面に前記水溶液を接触させる工程と、
次いで、前記被成膜面上にオゾン含有ガスと、テトラエチルオルソシリケート又はシロキサン結合を有するシリコン含有ガスのうち何れか一を用いた熱的化学気相成長により、絶縁膜を形成する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

20

【請求項 9】

前記水溶液中の NO_2^- 及び NO_3^- のうち NO_2^- のイオン濃度が 150 ppm 以上となり、 NO_3^- のイオン濃度が 25 ppm 以上となるように前記水溶液の保温温度及び保温時間を調整することを特徴とする請求項 8 記載の半導体装置の製造方法。

30

【請求項 10】

前記水溶液として、アンモニア (NH_3) と過酸化水素 (H_2O_2) と純水 (H_2O) とを含む混合溶液を用いることを特徴とする請求項 8 又は 9 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】

前記水溶液として、硝酸 (HNO_3) を添加したものをを用い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。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

40

本発明は、被成膜面の改質方法及び半導体装置の製造方法に関し、より詳しくは、特に酸素 (O_2) 中にオゾン (O_3) を含むオゾン含有ガスとテトラエチルオルソシリケート (Tetraethyl Orthosilicate: TEOS) とを含んだ反応ガス (以下、 $O_3/TEOS$ 反応ガスと記す。) を用いた熱的化学気相成長法 (熱 CVD 法) により成膜する前に被成膜面への成膜における下地依存性 (以下、表面依存性と称することもある。) を改善する被成膜面の改質方法及びこの改質方法を用いた半導体装置の製造方法に関する。下地依存性とは、被成膜面に成長させる CVD 膜の成膜が被成膜面の化学的な性質によって成長レート等に関して影響を受けることをいう。

【0002】

【従来の技術】

50

近年、半導体装置の超高密度化及び多層配線化に伴い、表面の平坦性、凹部埋め込み性及び段差被覆性（ステップカバレッジ性）に優れ、かつ水分や不純物の透過を抑制する絶縁膜の成膜技術の開発が要望されている。これらの要求を満たす絶縁膜の成膜技術として、 O_3 / TEOS 反応ガスを用いた CVD 法により成膜する方法がある。この場合、 O_3 濃度が高いほど優れた膜質が得られる。

【0003】

一方、その成膜状態は被成膜面の状態に強く依存し、このような下地依存性の影響は O_3 濃度が低い (Low O_3) 条件下ではみられないが、 O_3 濃度が高い (High O_3) 成膜条件下で顕著に現れる。

なお、以下、 O_3 濃度が高い O_3 / TEOS 反応ガスを High O_3 / TEOS 反応ガスと称し、この反応ガスを用いた CVD 法により成膜された二酸化シリコン膜を High O_3 / TEOS SiO_2 膜と称する。 O_3 濃度が低い O_2 / TEOS 反応ガスを Low O_3 / TEOS 反応ガスと称し、この反応ガスを用いた CVD 法により成膜された二酸化シリコン膜を Low O_3 / TEOS SiO_2 膜と称する。さらに、すべての O_3 濃度を含む O_3 / TEOS 反応ガスを用いた CVD 法により成膜された二酸化シリコン膜を単に O_3 / TEOS SiO_2 膜と称する。

【0004】

図 16 は下地依存性の影響により異常成長した状態を示す断面図である。

従来、このような下地依存性を消去するため、図 17 (a) 乃至 (d) に示すような方法が採られている。同図中、図 16 と同じものには同じ符号を付している。即ち、

(i) 被成膜面にプラズマ照射する方法 (図 17 (a))、
 (ii) 被成膜面をプラズマ CVD SiO_2 膜で覆う方法 (図 17 (b))、
 (iii) High O_3 / TEOS CVD SiO_2 膜の成膜前に下地層として Low O_3 / TEOS CVD SiO_2 膜を形成する方法 (図 17 (c))、
 (iv) 薄い膜厚の Low O_3 / TEOS CVD SiO_2 膜を形成し、その表面をプラズマ照射した後、High O_3 / TEOS CVD SiO_2 膜を形成する方法 (図 17 (d))

などがある。なお、上記 (iii) と (iv) は、Low O_3 / TEOS CVD SiO_2 膜と High O_3 / TEOS CVD SiO_2 膜の二重層を用いることとなる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来例の被成膜面の改質方法では、それぞれ以下のような問題がある。即ち、

(i) プラズマ照射による改質方法では、下地依存性の抑制効果が現れる条件にばらつきがあった。このため、プラズマによる改質条件はすべての被成膜基板表面について共通化及び標準化できるというわけではなく、その都度最適化が必要であった。しかもプラズマ照射のために、プラズマ CVD 装置が別途必要である。

【0006】

(ii) 被成膜面をプラズマ CVD SiO_2 膜被覆によって改質する方法では、プラズマ CVD による成膜条件によっては High O_3 / TEOS CVD SiO_2 膜との適合性が優れた膜が得られ、従って、その膜を下地膜として被成膜基板表面を覆えば優れた膜質の High O_3 / TEOS CVD SiO_2 膜が得られる。しかし、プラズマ CVD SiO_2 膜は、本質的に段差被覆性が悪く、微細パターン化には適していない。また、プラズマ CVD 装置が別途必要である。

【0007】

(iii) Low O_3 / TEOS CVD SiO_2 膜被覆による改質方法では、Low O_3 / TEOS CVD SiO_2 膜は High O_3 / TEOS CVD SiO_2 膜と極めて相性がよく、表面依存性を消去できる。しかし、Low O_3 / TEOS CVD SiO_2 膜は等方的な成膜特性を有する上に、この場合の下地膜としては

10

20

30

40

50

少なくとも100nmの膜厚が必要である。従って、微細パターンには不向きである。

【0008】

一方、Low O₃ / TEOS CVD SiO₂ 膜の代わりに、低圧下でのO₃ / TEOS CVD SiO₂ 膜を下地として用い、表面依存性を消去する方法も試みられている。しかし、これは本質的にはLow O₃ / TEOS CVD SiO₂ 膜と同等であり、同様な理由で微細パターンには向いていない。

(iv) Low O₃ / TEOS CVD SiO₂ 膜被覆とその後のプラズマ照射による改質方法では、工程が複雑になる。

【0009】

このように、従来の被成膜面の改質方法では、総じて狭く且つ深い凹部を埋め込むことにあまり適していない。従って、高密度化が要求される今日、CVD法による成膜を用いて膜質の優れた層間絶縁膜やカバー絶縁膜を得るとともに、特に狭くて深い凹部を埋め込む方法が望まれている。

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、プラズマ照射或いは高温加熱、真空中の処理等の付加的なエネルギーを用いることなく、極めて簡単な手法により被成膜面への成膜に対する下地依存性をほぼ完全に消去することができる被成膜面の改質方法及びこの改質方法を用いた半導体装置の製造方法を提供するものである。

【0010】

上記課題を解決するため、請求項1記載の発明は、被成膜面の改質方法に係り、オゾン含有ガスと、テトラエチルオルソシリケート又はシロキサン結合を有するシリコン含有ガスのうち何れか一とを用いた熱的化学気相成長により、被堆積基板の被成膜面上に絶縁膜を形成する前の前記被成膜面に、アンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガス、又は水溶液を接触させる工程と、次いで、過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を前記被成膜面に接触させる工程とを有することを特徴とし、

請求項2記載の発明は、請求項1記載の被成膜面の改質方法に係り、前記被成膜面には、熱酸化により形成された、若しくは熱的化学気相成長により形成された、或いはプラズマ励起化学気相成長により形成されたシリコン酸化膜、又は熱的化学気相成長により形成された、或いはプラズマ励起化学気相成長により形成されたシリコン窒化膜のうち何れか一が露出していることを特徴とし、

請求項3記載の発明は、請求項2記載の被成膜面の改質方法に係り、前記被成膜面には、前記シリコン酸化膜又はシリコン窒化膜のうち何れか一のほかに、半導体層又は金属層のうち何れか一が露出していることを特徴とし、

請求項4記載の発明は、請求項1乃至3の何れか一に記載の被成膜面の改質方法に係り、前記アミンは、化学式 NR_nH_3-n ($n=1, 2, 3$, R:アルキル基)を有する化合物であることを特徴とし、

請求項5記載の発明は、請求項1乃至3の何れか一に記載の被成膜面の改質方法に係り、前記アミノ化合物は、化学式 RNH_2 (R:有機基)を有する化合物であることを特徴としている。

【0011】

請求項6記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、被堆積基板の被成膜面に、アンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガス、又は水溶液を接触させる工程と、次いで、過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を前記被成膜面に接触させる工程と、次いで、前記被成膜面上に、オゾン含有ガスと、テトラエチルオルソシリケート又はシロキサン結合を有するシリコン含有ガスのうち何れか一とを用いた熱的化学気相成長により、前記絶縁膜を形成することを特徴とし、

請求項7記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、シリコン窒化膜の被成膜面に過酸化水素水を接触させる工程と、次いで、前記被成膜面上に、オゾン含有ガスと、テトラエチルオルソシリケート又はシロキサン結合を有するシリコン含有ガスのうち何れか一とを

10

20

30

40

50

用いた熱的化学気相成長により、絶縁膜を形成することを特徴とし、
請求項 8 記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、 NO_2^- 及び NO_3^- を含む水溶液を準備する工程と、次いで、前記水溶液の保温温度及び保温時間を調整することにより、前記水溶液中の NO_2^- 及び NO_3^- のイオン濃度を調整する工程と、次いで、シリコン酸化膜の被成膜面に前記水溶液を接触させる工程と、次いで、前記被成膜面上にオゾン含有ガスと、テトラエチルオルソシリケート又はシロキサン結合を有するシリコン含有ガスのうち何れか一とを用いた熱的化学気相成長により、絶縁膜を形成する工程を有することを特徴とし、

請求項 9 記載の発明は、請求項 8 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記水溶液中の NO_2^- 及び NO_3^- のうち NO_2^- のイオン濃度が 150 ppm 以上となり、 NO_3^- のイオン濃度が 25 ppm 以上となるように前記水溶液の保温温度及び保温時間を調整することを特徴とし、

10

請求項 10 記載の発明は、請求項 8 又は 9 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法に係り、前記水溶液として、アンモニア (NH_3) と過酸化水素 (H_2O_2) と純水 (H_2O) とを含む混合溶液を用いることを特徴とし、

請求項 11 記載の発明は、請求項 10 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記水溶液として、硝酸 (HNO_3) を添加したものをを用いることを特徴としている。

【0012】

以下に、上記本発明の構成により奏される作用・効果を説明する。

本発明の被成膜面の改質方法においては、被成膜面にアンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガス、又は水溶液を接触させ、続いて、被成膜面に過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を接触させている。

20

【0013】

即ち、アンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガスや水溶液は被成膜面に露出しているシリコン酸化膜やシリコン窒化膜に対してエッチング作用を有している。このようにしてエッチングされたシリコン酸化膜やシリコン窒化膜の表面は化学的に活性化状態となり、続いて、この活性化被成膜面に過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を接触させることにより、被成膜面は容易に酸化され、被成膜面に薄い酸化膜を形成することができる。

30

【0014】

本願発明者の調査によれば、上記のように、被成膜面としてのシリコン窒化膜等の表面をエッチング後に酸化処理により新たに極めて薄い酸化膜が形成されると、その被成膜面上に $\text{High O}_3/\text{TEOS CVD SiO}_2$ 膜を形成した場合、被成膜面と極めて相性がよく、下地依存性を示さないことが確認された。しかしながら、シリコン窒化膜は非常に安定な化合物であって、室温付近では容易に酸化されず、酸素を用いた熱酸化法では、1000 付近の高温下での熱処理を要する。このような高温処理は、被成膜基板を構成する半導体装置の構造を破壊してしまうため用いることはできない。

【0015】

この発明によれば、被成膜面に対してエッチングしてまず化学的に活性化した後に、続いて被成膜面を酸化している。このため、室温付近という低温で被成膜面の酸化が可能であり、これにより容易に下地依存性を消去することができる。

40

特に、アンモニア、或いはヒドラジン化合物を含む水溶液は表面張力が小さく、またガスを用いる場合には特に狭く且つ深い凹部内にも改質材が行き渡って、そのような微細な凹部内の下地依存性を消去することが可能である。

【0016】

従って、上記のようにして下地依存性を消去した被成膜面に熱 CVD 法等により成膜した場合、表面荒れやポイド等のない膜質の優れた層間絶縁膜やカバー絶縁膜を成膜速度の低下をきたすことなく形成することができるとともに、狭く且つ深い凹部を完全に埋め込むことができる。

50

なお、調査の結果、更に次のことが明らかとなった。

1 被成膜面がシリコン窒化膜の表面である場合には、該表面を過酸化水素水に曝すだけでも、絶縁膜の下地依存性が消去される。

2 被成膜面がシリコン酸化膜である場合、該表面を NO_2^- 及び NO_3^- のいずれかを含む水溶液に曝すだけで、絶縁膜の下地依存性が消去される。

特に、2の場合、上記 NO_2^- 及び NO_3^- は、アンモニア(NH_3)と過酸化水素(H_2O_2)と純水(H_2O)とを含む混合溶液内で自然に生成することができる。この場合、下地依存性を消去するのに有効な NO_2^- 及び NO_3^- 濃度は、アンモニア(NH_3)、過酸化水素(H_2O_2)、及び純水(H_2O)を混合して上記混合溶液を準備した後、該混合溶液を所定温度で所定時間保温することにより調整することができる。10
或いは、これに代えて、硝酸(HNO_3)が添加された水溶液を用いても、上記 NO_2^- 及び NO_3^- を生成することができる。この場合、添加する硝酸(HNO_3)の濃度を調整することにより、下地依存性を消去するのに有効な NO_2^- 及び NO_3^- の濃度を所望に調節することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】

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。

(この発明に至った経過及びこの発明の原理)

本発明に至った経過、及びこの発明の原理について説明する。

被成膜面としてシリコン酸化膜(SiO_2 膜等)やシリコン窒化膜(化学式 Si_3N_4 膜等で表されるが、以下 Si_3N 膜と略称することもある。)等の表面に成膜した場合、成膜状態は被成膜基板の被成膜面の状態に強く依存し、その成膜は異常成長を示す。例えば、シリコン酸化膜やシリコン窒化膜等の露出した被成膜面に種々の製法で成膜されるもののうち、熱酸化膜、 O_3/TEOS 反応ガスとの適合性が得られていないプラズマCVD膜、又は減圧熱CVD法により成膜された下地絶縁膜の表面に成膜する場合に、下地絶縁膜表面の化学的な性質による影響を強く受けて、形成膜のポーラス化や表面荒れが生じたり、成膜速度の低下が生じたりする。20

【0018】

これらのシリコン酸化膜やシリコン窒化膜の表面は、空气中即ち湿度の存在するクリーンルーム内においては、放置により H_2O の吸着或いはOH基による水和状態が存在し、その表面は化学的に不活性な状態となり、また親水性を示す。これが、High O_3/TEOS NSG膜(NSG膜とはリンやボロン等の不純物を含まないシリコン酸化膜のことをいう。)の形成において、油性を示す O_3/TEOS 反応ガスの中間的な反応生成物のスムーズかつ均一な表面への吸着及びそれによる均一な成膜や埋め込み性、或いは均一な流動性を阻害する要因となっている。30

【0019】

従って、成膜時に被成膜面に中間生成物の吸着サイトを増加させ、均一な吸着を促進すれば、異常な成膜現象を抑制することができると考えられる。

従来の被成膜面の改質処理のうち、プラズマ照射においては、表面の水分等がプラズマ照射と熱により除去されるとともに、被成膜面を形成する絶縁膜中に欠陥が導入され、かつ被成膜面に微小な表面凹凸が形成される。この絶縁膜中の欠陥及び微小な表面凹凸が O_3/TEOS 反応ガスの中間的生成物の表面吸着サイトとして働くと考えられる。40

【0020】

下地層としてLow O_3/TEOS CVD SiO_2 膜を用いる改質方法の場合も、Low O_3/TEOS CVD SiO_2 膜はHigh O_3/TEOS CVD SiO_2 膜と比較して膜質が劣り、膜中に多くの欠陥を含み、これらの欠陥が中間生成物の吸着サイトとなり、中間生成物の均一な吸着を促進していると考えられる。

被成膜面を形成する熱酸化膜、或いは熱CVD法によるシリコン酸化膜或いはシリコン窒化膜は、極めて膜質に優れ熱的に安定であり、膜中に多くの欠陥を含まない。これらの表面に化学的にシリコン酸化膜を形成しようとしても、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜は50

化学的に安定であって、その直接酸化には1000 程度の高温を要する。

【0021】

ところで、無機及び有機のアルカリ水溶液がこれらのシリコン酸化膜、シリコン窒化膜の表面を溶解してエッチング作用をすることは良く知られている。これらのエッチング材によりエッチングされた被成膜面は、化学的に活性であり、かつ微小な凹凸或いはエッチング孔を生じている。これらの多量のエッチング孔が形成されている状態をポーラスな状態と呼ぶ。このような表面はエッチング孔により表面積が増大し、また化学的に活性であるので、酸化剤によって容易に酸化され、表面に極めて薄い酸化層を形成し得ると考えられる。

【0022】

このように化学的に形成されたシリコン酸化膜は、膜中に多くの欠陥を含み、かつその表面はポーラスとなると考えられる。これらの膜中の欠陥及び微小な表面の凹凸が $O_3 / TEOS$ 反応ガスの中間的生成物の表面吸着サイトとして働き、中間生成物の均一な表面吸着を促進して、 $High O_3 / TEOS CVD SiO_2$ 膜の成膜を促進し、下地依存性を完全に消去させて、シリコン基板表面に成膜した場合と全く同一の成長速度、膜質を保持して膜形成を行うことができた。

【0023】

この発明に用い得る改質材として用いるエッチング材と酸化剤を以下に列挙し、簡単に説明する。

(エッチング材)

この発明では、エッチング材として、無機又は有機のアルカリである、アンモニア(NH_3)やヒドラジン($(NH_2)_2$)、或いはアミノ基($-NH_2$)をベースとする化合物を用いる。エッチング材として無機又は有機のアルカリを用いる理由は、シリコン酸化膜やシリコン窒化膜の種類によらずエッチングレートがほぼ同じとすることができること、表面依存性を完全に解消できることのためである。これに対して、フッ素系のエッチング材を用いた場合、シリコン窒化膜のエッチングレートに比較してシリコン酸化膜のエッチングレートが極端に速いこと、特にシリコン酸化膜からなる被成膜面の表面依存性を解消することが困難なことのためである

(a) アンモニア(NH_3)

常温で気体である。その水溶液は、アンモニア水 $NH_3 \cdot H_2O$ となる。なお、以下の説明では、便宜上、アンモニア水を水酸化アンモニウム NH_4OH と称する場合もある。

また、水酸化アンモニウムの誘導体として、化学式 $NH_nR_{4-n}(OH)$ ($n=1\sim 4$, R : アルキル基)で示される化合物を用いることができる。例えば、上記化学式において、 $n=2$ とし、 R を CH_3 とした場合、水酸化ジメチルアンモニウム($N(CH_3)_2H_2OH$)である。

【0024】

(b) ヒドラジン($(NH_2)_2$)

常温で液体である。水溶液はヒドラジン - 水和物($N_2H_4H_2O$, N_2H_5OH)となり、アルカリとなる。ヒドラジンの誘導体として、 $(NR_2)_2$ (R は CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 等のアルキル基や、アリール基(ベンゼン核を含む)など)を用いることができる。なお、 R が CH_3 の場合、ジメチルヒドラジン $N_2(CH_3)_4$ である。

【0025】

(c) アミン

アンモニアの水素原子がアルキル基、アリール基(ベンゼン核を含む)など有機基(R)で置換された化合物であり、有機アルカリに属する。

アミンとして、 NR_nH_{3-n} ($n=1, 2, 3$)などを用いることができる。

(d) アミノ化合物

アミノ基($-NH_2$)を有する有機化合物である。

【0026】

10

20

30

40

50

アミノ化合物として、アミノベンゼン（アニリン）（ $C_6H_5NH_2$ ）、アミノフェノール（ $C_6H_4NH_2OH$ ）などを用いることができる。

これらのエッチング材（a）～（d）における共通点はアルカリとしての特徴を有していることと、水溶液或いは溶液として用いることができることとであり、シリコン酸化物やシリコン窒化物の被成膜面において吸着し、優れた濡れ性を示すことである。従って、この発明のエッチング材は上記（a）～（d）の具体例に限られず、このような性質を有するものであれば、この発明のエッチング材として用いることができる。

（酸化剤）

この発明では、酸化剤として、過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を用いる。

（a）過酸化水素

常温で液体である。乖離して水（ H_2O ）と発生期の酸素（ O ）を生ずる。強い酸化剤として知られている。

【0027】

（b）オゾン

常温で気体である。乖離して酸素分子（ O_2 ）と発生期の酸素原子（ O ）を生ずる。また、水に溶解してオゾン水となり、酸化剤として用いることができる。

（c）硝酸（ HNO_3 ）及び硫酸（ H_2SO_4 ）

ともに常温で液体であり、濃度の高いものは酸化性を示す。また、亜硝酸（ HNO_2 ）、亜硫酸（ H_2SO_3 ）も酸化剤として用いることができる。

【0028】

これらの酸化剤（a）～（c）における共通点は、気相或いは溶液中で酸化剤としての特徴を有していることと、ガス、水溶液或いは溶液として用いることができることと、シリコン酸化物やシリコン窒化物の被成膜面において吸着し、優れた濡れ性を示し、かつ生成したシリコン酸化物を溶解しないことである。従って、この発明の酸化剤は上記（a）～（c）の具体例に限られず、このような性質を有するものであれば、この発明の酸化剤として用いることができる。

なお、以下の説明では、上記したエッチング材や酸化剤のことを表面改質液と言う場合もある。

（第1の実施の形態）

次に、本発明の第1の実施の形態に係る被成膜面の改質方法及びこの改質方法を用いた半導体装置の製造方法について説明する。

【0029】

図1は本発明の実施の形態の被成膜面の改質方法及びこの改質方法を用いた半導体装置の製造方法を示すフローチャートであり、図2（a）乃至（d）は本発明の実施の形態の被成膜面の改質方法及び半導体装置の製造方法を示す断面図である。

まず、シリコンからなる半導体基板11上に下地層12を形成する。下地層12としてシリコン酸化膜を形成する場合は、半導体基板11を酸化炉内に入れ、酸素雰囲気中で約1100に加熱する。これにより、図2（a）に示すように、半導体基板11表面が酸化し、 SiO_2 からなる熱酸化膜（下地層）12が形成される。

【0030】

また、下地層12としてシリコン窒化膜を形成する場合は、シリコンからなる半導体基板11を減圧CVD装置内に入れ、ジクロールシラン（ SiH_2Cl_2 ）とアンモニア（ NH_3 ）からなる反応ガスを用いて、約750で減圧CVD法を用いてシリコン窒化膜（下地層）12を形成する。

これらのシリコン酸化膜やシリコン窒化膜が成膜のための下地層12となり、下地層12の表面が被成膜面12aとなる。これらが被成膜基板102を構成する。なお、熱酸化膜或いはシリコン窒化膜12上に配線が形成される場合があるが、この場合配線を含む全体が被成膜基板102を構成する。

【0031】

10

20

30

40

50

なお、この下地層 12 への成膜工程は、プラズマ CVD 法、低圧 CVD 法などを用いてもよい。

形成された直後の下地層 12 の表面では、図 3 (a) 或いは図 4 (a) に示すように、シリコン酸化膜或いはシリコン窒化膜の両者ともに空気 (湿気を含む) と接触して水和し、化学的に不活性な状態にある。

【 0 0 3 2 】

次に、図 2 (b) に示すように、被成膜基板 102 をアンモニア水からなるエッチング材、又は $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ の混合溶液からなるエッチング材に浸漬する。このとき、下地層 12 の表面はアンモニアによってエッチングされ、表層に多孔質な層であるポーラス層 13 が形成される。ポーラス層 13 中ではシリコンのダングリングボンドが多数形成されている。このような下地層 12 の表面の状態を図 3 (b) 或いは図 4 (b) に示す。

10

【 0 0 3 3 】

さらに、被成膜基板 102 を水洗した後、図 2 (c) に示すように、過酸化水素水 (酸化剤) に浸漬する。これにより、下地層の表層に存在するポーラス層 13 中のシリコンのダングリングボンドと酸素が結びつき、即ちポーラス層 13 が酸化され、下地層 12 の表面はシリコン酸化物からなる極めて薄い層 14 で被覆される。このときの下地層 12 の表面の状態を図 3 (c) 或いは図 4 (c) に示す。

【 0 0 3 4 】

次に、被成膜基板 102 を水洗した後、被成膜面 12 a を加熱、スピン乾燥などにより乾燥させるか、イソプロピルアルコール蒸気中で残留水分を除去すると、表面改質処理が終了する。

20

上記改質処理に引き続き、被成膜基板 102 を成膜装置 (不図示) の反応チャンバに容れ、成膜ガスとして $\text{High O}_3 / \text{TEOS}$ 成膜ガスを反応チャンバ内に送り出す。そして、被成膜基板 102 を 400 乃至 500 の温度範囲で加熱し、 O_3 と TEOS を熱的に反応させる。所定の時間、その状態を保持すると、図 2 (d) に示すように、下地層 12 上に $\text{High O}_3 / \text{TEOS CVD SiO}_2$ 膜 15 が形成される。

【 0 0 3 5 】

図 5 は、アンモニア水溶液による表面処理と酸化剤による表面処理とを別々に行う 2 ステップ処理を行った試料について、エッチング材であるアンモニア水溶液の NH_3 濃度に対する $\text{High O}_3 / \text{TEOS CVD SiO}_2$ 膜の成長速度を示すグラフである。下地層として被成膜面にシリコン窒化膜 (SiN 膜) が露出しているものを用いた。縦軸は線形目盛りで表した成長速度比 (%) を示し、横軸は対数目盛りで表した NH_3 濃度 ($\text{wt} \%$) を示す。なお、成長速度比は、表面依存性のないシリコン単結晶基板上での成長速度 60 nm/min を基準としている。比較のため、 NH_3 のみの表面処理を行い、酸化剤による表面処理を行わないで、 $\text{High O}_3 / \text{TEOS CVD SiO}_2$ 膜を成膜した場合の成長速度比についても調査した。印はそのような表面処理を行った試料の成長速度比を示す。印は NH_3 のみの表面処理を行い、酸化剤による表面処理を行わない試料であって、その代わりに成膜前に O_2 中に $8 \text{ mol} \%$ の O_3 を含む雰囲気中で温度約 450 に加熱し、 150 秒間の表面酸化を行った試料についての成長速度比を示す。

30

40

【 0 0 3 6 】

図 5 に示すように、アンモニア濃度 $0.05 \text{ wt} \%$ から $1.0 \text{ wt} \%$ の広い範囲で、 $\text{High O}_3 / \text{TEOS CVD SiO}_2$ 膜の成長速度比は 100% に近い値を示している。一方、印の試料では、約 60% であり、印の試料では約 87% とかなり改善されている。

このことは、表面処理のうちアンモニア水によるエッチング処理だけでなく、続いて過酸化水素水或いはオゾン雰囲気中での酸化処理を行うことが、 $\text{High O}_3 / \text{TEOS CVD SiO}_2$ 膜の成膜に対する表面依存性の除去に有効であることを示すものである。図 5 に示すように、この発明の表面処理を適用した試料のうち、アンモニアの濃度 $0.1 \text{ wt} \%$ 以下のアンモニア水溶液で表面処理を行ったものが、特に好ましい。これによ

50

り、ボイドのない、表面が滑らかなHigh O₃ / TEOS CVD SiO₂ 膜を形成することができた。

【0037】

次に、2ステップの表面改質処理のうち、1ステップ目の表面改質処理の改質剤としてアンモニア水のみを用いる代わりにアンモニア水と過酸化水素水との混合液を用いて表面改質処理を行った場合についても調査した。

表面改質剤として、過酸化水素水の濃度を4wt%一定とし、アンモニア水中のアンモニア濃度を0.1乃至1.6wt%の間で変化させたものを用いた。

【0038】

図6はその結果を示すグラフである。図6の縦軸は線形目盛りで表した成長速度比(%)を示し、横軸は対数目盛りで表したNH₃濃度(wt%)を示す。なお、成長速度比は、表面依存性のないシリコン単結晶基板上での成長速度60nm/minを基準としている。

10

比較のため、シリコン酸化膜(SiO₂膜)上でHigh O₃ / TEOS CVD SiO₂膜を成膜した場合の成長速度比(印)とシリコン窒化膜(SiN膜)上で同じく成膜した場合の成長速度比(印)について調査した。

【0039】

図6に示すように、印及び印の試料ともに、アンモニア濃度0.05wt%から1.0wt%を超える広い範囲で、High O₃ / TEOS CVD SiO₂膜の成長速度比は100%に近い値を示している。これにより、ボイドのない、表面が滑らかなHigh O₃ / TEOS CVD SiO₂膜を形成することができた。

20

なお、NH₃のみの表面処理も、酸化剤による表面処理もともに行わないで、High O₃ / TEOS CVD SiO₂膜を成膜した場合の成長速度比についても調査したが、熱酸化膜上で約40%であり、シリコン窒化膜上で約60%であった。

【0040】

以上のように、本発明の第1の実施の形態では、下地層12のシリコン酸化膜或いはシリコン窒化膜が露出する被成膜面を改質したのちに、O₃ / TEOS反応ガスを用いた成膜を行っているので、形成されたHigh O₃ / TEOS CVD SiO₂膜13の流動性、平坦性、埋め込み性、段差被覆性(ステップカバーリッジ性)を向上することができる。

30

【0041】

特に、被成膜面をシリコン酸化物からなる化学的に安定な層14により被覆しているので、改質効果を維持することが可能となる。即ち、被成膜面12aの改質を行った後に、被成膜基板102を10日以上空气中に放置し、その後に、High O₃ / TEOS CVD SiO₂膜13を形成しても、形成されたHigh O₃ / TEOS CVD SiO₂膜13の流動性、平坦化性、埋め込み性、段差被覆性を維持できた。

【0042】

(第2の実施の形態)

次に、本発明の第2の実施の形態に係る被成膜面の改質方法及びこの改質方法を用いた半導体装置の製造方法について説明する。

40

上記第1の実施の形態では、(アルカリによるエッチング)+(酸化剤による酸化)という2ステップの表面改質処理が行われた(図1参照)。そして、この2ステップの表面改質処理は、下地層がシリコン酸化膜である場合、及び下地層がシリコン窒化膜の場合の両方の場合に有効であった。

しかしながら、下地層がシリコン酸化膜か、或いはシリコン窒化膜の何れかから成る場合は、以下に述べる1ステップ処理も有効である。以下、この1ステップ処理について説明する。なお、以下の説明では、第1の実施の形態で定義した文言については、改めて定義することはない。

【0043】

(下地層がシリコン窒化膜である場合)

50

この場合について、図7(a)乃至図7(c)を参照しながら説明する。

まず最初に、図7(a)に示すように、被堆積基板102を準備する。この被堆積基板102は、シリコンから成る半導体基板11上にシリコン窒化膜12(下地層)を形成して成る。また、このシリコン窒化膜12の表面が、被成膜面12aとなる。この窒化膜12は公知の成膜方法により成膜されるが、その一例としては、ジクロールシラン(SiH_2Cl_2)とアンモニア(NH_3)からなる反応ガスを用いる減圧CVD法が挙げられる。この場合の窒化膜12の成膜温度は、例えば、約750である。

次いで、図7(b)に示すように、被堆積基板102を過酸化水素水(酸化剤)中に浸漬する。これにより、被成膜面12aが過酸化水素水に曝され、被成膜面12aが改質される。この場合の表面改質条件は、次の通りである。

【0044】

- ・過酸化水素水濃度・・・1.0～5.0wt%
- ・過酸化水素水温度・・・60～80
- ・処理時間・・・10～20分

この条件に従って表面を改質した場合、成長速度比は105～106%となった。

表面を改質した後は、被堆積基板102を水洗する。その後、被成膜面12aを加熱、スピン乾燥などにより乾燥させるか、又は、イソプロピルアルコール蒸気中で残留水分を除去する。ここまでの工程により、表面改質処理が終了する。

次に、図7(c)に示すように、被成膜基板102を成膜装置の反応チャンバ(図示せず)に入れ、High O_3 / TEOS 成膜ガスを反応チャンバ内に送り出す。そして、被成膜基板102を400乃至500の温度範囲で加熱し、 O_3 とTEOSとを熱的に反応させる。この状態を所定の時間保持することにより、図7(c)に示されるような、High O_3 / TEOS CVD SiO_2 膜15が形成される。

図13(a)は、下地層がシリコン窒化膜である場合の、上記1ステップ処理を示すフローチャートである。

【0045】

図8は、特に表面改質条件が次の場合における、過酸化水素水濃度と成長速度比との関係について示すグラフである。

- ・過酸化水素水温度・・・80
- ・処理時間10分

なお、成長速度比は、表面依存性のないシリコン単結晶基板上での成長速度60nm/minを基準としている。図8に示されるように、過酸化水素水の濃度が1.7～5wt%の範囲で、処理後の成長速度比がシリコン単結晶基板上での値(100%)より大きくなり、105%程度となる。このことは、シリコン窒化膜12の被成膜面12aの表面依存性が完全に消去されたことを表す。

この1ステップ処理によれば、第1の実施の形態で必要とした(アルカリによるエッチング)なるステップを必要としないので、表面改質処理の工程が簡略化される。

【0046】

(下地層がシリコン酸化膜である場合)

この場合について、図9(a)乃至図9(c)を参照しながら説明する。

この場合は、まず最初に、図9(a)に示すように、被堆積基板102を準備する。この被堆積基板102は、シリコンから成る半導体基板11上にシリコン酸化膜12(下地層)を形成して成る。シリコン酸化膜12は、例えば、半導体基板11を酸化炉(図示せず)内に入れ、酸素雰囲気中で約1100に加熱することにより形成される。これに代えて、公知の熱CVD法やプラズマCVD法でシリコン酸化膜12を形成しても良い。

次いで、図9(b)に示すように、被堆積基板102を $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ の混合溶液から成る表面改質液中に浸漬する(以下の説明で表面改質液と言う場合には、この $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 混合溶液を指すものとする)。これにより、被成膜面12aがこの表面改質液に曝され、被成膜面12aが改質される。この場合の表面改質条件や改質効果については後述する。

10

20

30

40

50

【0047】

表面を改質した後は、被堆積基板102を水洗する。その後、被成膜面12aを加熱、スピン乾燥などにより乾燥させるか、又は、イソプロピルアルコール蒸気中で残留水分を除去する。ここまでの工程により、表面改質処理が終了する。

次に、図9(c)に示すように、被成膜基板102を成膜装置の反応チャンバ(図示せず)に容れ、High O_3 / TEOS 成膜ガスを反応チャンバ内に送り出す。そして、被成膜基板102を400乃至500の温度範囲で加熱し、 O_3 とTEOSとを熱的に反応させる。この状態を所定の時間保持することにより、図9(c)に示されるような、High O_3 / TEOS CVD SiO_2 膜15が形成される。

【0048】

図10は、上記表面改質液として、アンモニア水(30wt%)と過酸化水素水(30wt%)と純水との容積比が1:1:5のもの(表面改質液A)及び1:10:50のもの(表面改質液B)を用いた場合の、保温時間と成長速度比との関係を示すグラフである。なお、ここで保温時間とは、上記表面改質液を調整した後、すなわちアンモニア水、過酸化水素水、及び純水を混合した後、該表面改質液を80に保温していた時間のことである。また、この表面改質液A及びBを用いた場合における処理時間は10分である。

【0049】

図10より分かるように、表面改質液の調整直後はシリコン酸化膜12に対する表面依存性が解消されておらず、成長速度比は60%に留まっている。この値は、未処理のシリコン酸化膜12が示す値と同一である。このように、表面改質液調整直後においては、改質効果が不安定となっている。

しかし、液温を80に保ったまま1時間が経過すると、処理後の成長速度比は100%に増加し、その後は100%以上の値を示す。

これは、アンモニア濃度が比較的高い表面改質液中では、アンモニアが過酸化水素により酸化され、表面改質液中に亜硝酸イオン(NO_2^-)及び硝酸イオン(NO_3^-)が自然に生成され、これらの硝酸系イオン(NO_2^- 、 NO_3^-)が表面依存性の消去に有効であるためである。

この1ステップ処理は、それを行うために特別な設備を必要とせず、既存する標準的なウエハ洗浄設備のみで行うことができるので、既存の工程に容易に導入することができる。

図13(b)は、この1ステップ処理を示すフローチャートである。

【0050】

ところで、上においては、表面改質液中の硝酸系イオン(NO_2^- 、 NO_3^-)が表面依存性の消去に有効であることを述べた。これを裏付ける第1乃至第3の調査結果について以下に説明する。

(第1の調査結果)

この調査では、80で6時間保温された上記表面改質液Aに対し、顕微FTIR(Fourier Transform Infrared Absorption Spectroscopy)によりそのスペクトルが測定された。測定されたスペクトルと標準スペクトルとを比較したところ、非揮発性の液中物質は硝酸アンモニウム(NH_4NO_3)であり、液中に硝酸系イオンが生成されていることが明らかとなった。

【0051】

(第2の調査結果)

この調査では、アンモニア水(30wt%)と過酸化水素水(30wt%)と純水との容積比が1:3:15である表面改質液に対して、その80での保温時間と、液中の硝酸系イオンの濃度との関係が測定された。この測定にはイオン・クロマトグラフが用いられた。この調査結果を図11に示す。

図11に示されるように、1時間の保温によって、数100ppmの硝酸系イオンが液中に生成されているが、液中で生成されている硝酸系イオンは、 NO_3^- よりもその前駆物質である亜硝酸イオン(NO_2^-)の濃度の方が高い。

ここで、図10に示した成長速度比の増加と、図11に示した硝酸系イオンの増加とがよ

10

20

30

40

50

く対応していることに注意されたい。従って、 NO_2^- 及び NO_3^- のいずれか又は両方が、絶縁膜の下地依存性を消去するのに有効であることが分かる。

また、図 1 1 に示されるように、表面改質液中の硝酸系イオン (NO_2^- 、 NO_3^-) の濃度は、該表面改質液を調整後、該表面改質液を所定温度で所定時間保温することにより調節することができる。

【0052】

(第3の調査結果)

この調査では、表面改質液中に意図的に硝酸を添加した場合の、該硝酸の濃度と成長速度比との関係が測定された。なお、表面改質液としては、アンモニア水 (30 wt%) と過酸化水素水 (30 wt%) と純水との容積比が 1 : 4 : 20 であり、調整後時間があまり経過していないものが用いられた。また、この調査における表面改質条件は次の通りである。

- ・表面改質液温度・・・80
- ・処理時間・・・10分

【0053】

この調査結果を図 1 2 に示す。図 1 2 の横軸は、添加した硝酸 (HNO_3) の濃度を対数目盛で表すものである。また、図 1 2 には、比較のために、調整直後の表面改質液で表面改質処理した場合の値を併記してある。この調整直後の表面改質液には、アンモニア水 (30 wt%) と過酸化水素水 (30 wt%) と純水との容積比が 1 : 4 : 20 であり、調整後時間があまり経過してらず、液中に硝酸系イオンが殆ど含まれていないものが用いられた。

図 1 2 より、ほぼ 500 ppm の硝酸の添加によって、容積比が 1 : 4 : 20 という中程度のアンモニア濃度の表面改質液であっても、表面改質液調整直後にシリコン酸化膜 1 2 の表面依存性を消去するのに極めて有効であることが分かる。

【0054】

このように、表面改質液への硝酸の添加は、表面改質液調整直後の改質効果の不安定性を取り除くことができる。

加えて、硝酸を意図的に添加するので、表面改質液中のアンモニア濃度が低くても、添加する硝酸の濃度を調整することにより、表面改質液中に所望の濃度の硝酸系イオン (NO_2^- 、 NO_3^-) を生成することができる。これにより、表面改質液中のアンモニア濃度のマージンを著しく広くすることができる。たとえば、アンモニア水 (30 wt%) と過酸化水素水 (30 wt%) と純水との容積比が 1 : 40 : 200 という極めてアンモニア濃度の低い表面改質液であっても、シリコン酸化膜 1 2 の表面依存性を解消することができる。

下記は、硝酸を意図的に添加する場合における、好適な表面改質条件の一例である。

- ・表面改質液中のアンモニア濃度範囲・・・0.1 ~ 5.0 wt%
- ・表面改質液中の硝酸 (HNO_3) の濃度範囲・・・500 ~ 2000 PPM
- ・表面改質液温度・・・60 ~ 80
- ・処理時間 10 ~ 20 分

この条件に従って表面改質を行った場合、成長速度比は 103 ~ 108% となった。

【0055】

以上説明したように、本発明の第 2 の実施の形態では、下地層がシリコン窒化膜の場合とシリコン酸化膜の場合の各々について、1 ステップ処理で表面改質処理を行っている。従って、表面改質をするのに 2 ステップを要する第 1 の実施の形態と比較して、本実施形態では、表面改質処理を簡略化することができる。

【0056】

【実施例】

(第 1 の実施例)

以下、第 1 の実施例について図 1 4 を参照しながら説明する。この実施例では、シリコン基板 2 1 上にゲート酸化膜 2 2 を形成し、その上に例えば多結晶シリコンからなるゲート

10

20

30

40

50

配線 23 a, 23 b が形成され、さらにその上にシリコン窒化膜 24 が形成されているような被成膜基板 103 に、本発明の第 1 の実施の形態である被成膜面の改質方法を適用している。

【0057】

図 14 に示すように、多結晶シリコンからなるゲート配線 23 a、23 b を形成した後に、減圧 CVD 法により、ジクロールシラン及びアンモニアからなる反応ガスを用いて、750 で約 150 nm のシリコン窒化膜 (Si₃N₄ 膜) を形成し、下地層 24 とした。

次に、被成膜基板 102 の被成膜面をエッチング材に曝してエッチングし、さらに酸化剤に曝して酸化し、表面改質した。表面改質のための条件としては、エッチング材としてアンモニア水溶液を用い、濃度を 0.05 wt% から 1 wt% の範囲で変化させ、処理温度は 80、処理時間を 10 分間とした。次いで、水洗の後、濃度 4 wt%、温度 80 の過酸化水素水に浸漬し、被成膜面を酸化した。これにより、シリコン酸化物からなる化学的に安定な薄い層 (下地層) 25 が形成される。

【0058】

次いで、改質された下地層 24、25 の表面に膜厚 600 nm の High O₃ / TEOS CVD SiO₂ 膜 26 を形成した。High O₃ / TEOS CVD SiO₂ 膜 26 の成膜条件のうち、O₃ / TEOS の混合ガスからなる成膜ガス中のオゾン濃度を、O₂ 中の O₃ 濃度 8 mol% の所謂高濃度とし、被成膜基板 103 の加熱温度を 450 とした。

図 14 に示すように、ゲート配線 23 a、23 b 等の凹凸を有する被成膜面に対して、本実施例の被成膜面の改質方法を用いた処理を行った後に、High O₃ / TEOS 成膜ガスを用いた CVD 法により成膜することにより、ゲート配線 23 a、23 b 等の凹凸を被覆してボイドのない、埋め込み性及び段差被覆性に優れた High O₃ / TEOS CVD SiO₂ 膜 26 を形成することができた。

(第 2 の実施例)

次に、第 2 の実施例について図 15 (a) を参照しながら説明する。この実施例では、幅が狭く、かつ深い溝が存在しているような被成膜面に本発明の第 1 の実施の形態を適用している。比較のため、本発明の改質処理を行わないで下地層に成膜した比較例を図 15 (b) に示す。

【0059】

図 15 (a) は被成膜面を改質処理した後に、High O₃ / TEOS CVD SiO₂ 膜 36 を形成したときの断面図であり、図 15 (b) は被成膜面を改質処理せずに、High O₃ / TEOS CVD SiO₂ 膜 37 を形成したときの断面図である。なお、図 15 (b) において、図 15 (a) と同じものには図 15 (a) と同じ符号を付している。

図 15 (a) に示すように、シリコンからなる半導体基板 31 に、幅が約 0.1 μm で、深さが約 0.6 μm の溝 32 を形成し、この溝 32 を有する半導体基板 31 表面に第 1 の実施例と同様な条件で SiO₂ からなる熱酸化膜 33, 34 を形成して下地層とした。以上が被成膜基板 104 を構成する。

【0060】

そして、その下地層の表面に High O₃ / TEOS CVD SiO₂ 膜 36、37 を形成して、その埋め込み性、及びステップカバーリッジ性について調べた。

下地層の表面の改質処理のうち第 1 のステップの改質材として、第 1 の実施例と異なり、アンモニア水と過酸化水素水の混合溶液を用いた。その混合溶液を温度 50 ~ 80 に加熱し、この中に被成膜基板 104 を 10 分間浸漬した。

【0061】

次いで、第 2 のステップの酸化処理には、濃度約 4 wt% の過酸化水素水を用い、液温を 80 とし、このなかに被成膜基板 104 を約 10 分間浸漬した。これにより、熱酸化膜 33, 34 の表層にシリコン酸化膜 (下地層) 35 が形成される。

10

20

30

40

50

また、High O_3 / TEOS CVD SiO_2 膜36、37の成膜条件は、オゾン濃度や被成膜基板104の加熱温度を第1の実施例と同じとした。

【0062】

図15(a)より、本実施例の被成膜面の改質方法を用いた改質処理を行った試料では、ポイドのない、表面が平坦化されたHigh O_3 / TEOS CVD SiO_2 膜36が形成されていることがわかる。

それに対して、表面改質処理をせずにHigh O_3 / TEOS CVD SiO_2 膜37を形成したときでは、図15(b)のように、ポイド38が生じたり、膜37の表面が波うち、平坦な膜とすることができないことがわかる。

【0063】

以上のように、エッチング処理と酸化処理の2ステップ処理により、溝32等の非常に狭い凹部領域を有する下地層33、34の表面改質を行うと、溝32に対するHigh O_3 / TEOS CVD SiO_2 膜36の埋め込み性、カバーレッジ性を向上させることができる。

なお、上記実施の形態では、被成膜面に形成する絶縁膜として、High O_3 / TEOS SiO_2 膜を用いているが、他のシリコン含有有機化合物(例えば、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)等のシロキサンやトリメトキシシラン(TMS)等のアルコキシシランなど)と酸化性ガス(例えば、 O_2 、 O_3 、NO、 N_2O など)の組み合わせにより成膜した絶縁膜を用いてもよい。

【0064】

また、被成膜面に形成する絶縁膜としては、被成膜面と極めて相性が SiO_2 膜のほかに、PSG(Phosphosilicate glass)膜、BSG(Borosilicate glass)膜又はBPSG(Borophosphosilicate glass)膜のうちいずれかを用いてもよい。PSG膜を成膜する場合の成膜ガスとしては、 O_3 とTEOSとTMP(Trimethylphosphite: $P(OCH_3)_3$)又はTMOP(Trimethylphosphate: $PO(OCH_3)_3$)との混合ガスが用いられる。また、BSG膜を成膜する場合の成膜用ガスとしては、 O_3 とTEOSとTMB(Trimethylborate: $B(OCH_3)_3$)との混合ガスをを用が用いられる。更に、BPSG膜を成膜する場合の成膜用ガスとしては、 O_3 とTEOSとTMBとTMP又はTMOPとの混合ガスが用いられる。

【0065】

また、上記実施例の改質処理のときに、被成膜基板102、103、104に超音波やメガソニックを加えながら改質処理を行うと更に改質効果を向上させることができる。また、処理溶液をポンプで循環させて、被成膜面に溶液を衝突させることでも処理効果を向上させることができる。

【0066】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、被成膜面にアンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガス、又は水溶液を接触させ、続いて、被成膜面に過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を接触させている。

【0067】

即ち、被成膜面に対してエッチングしてまず化学的に活性化した後に、続いて被成膜面を酸化している。このため、室温付近という低温で被成膜面の酸化が可能であり、これにより容易に下地依存性を消去することができる。

特に、アンモニア、或いはヒドラジン化合物を含む水溶液は表面張力が小さく、またガスを用いる場合には特に狭く且つ深い凹部内にも改質材が行き渡って、そのような微細な凹部内の下地依存性を消去することが可能である。

【0068】

従って、上記のようにして下地依存性を消去した被成膜面に熱CVD法等により成膜した

10

20

30

40

50

場合、表面荒れやボイド等のない膜質の優れた層間絶縁膜やカバー絶縁膜を成膜速度の低下をきたすことなく形成することができるとともに、狭く且つ深い凹部を完全に埋め込むことができる。

また、被成膜面がシリコン窒化膜の表面である場合は、該表面を過酸化水素水に曝すだけで、絶縁膜の下地依存性を消去することができる。

そして、被成膜面がシリコン酸化膜である場合は、該表面を NO_2^- 及び NO_3^- のいずれかを含む水溶液に曝すだけで、絶縁膜の下地依存性を消去することができる。

これにより、デバイスの微細化、高密度化を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態の下地表面改質方法を示すフローチャートである。 10

【図2】(a)乃至(d)は、本発明の第1の実施の形態の下地表面改質方法を示す断面図である。

【図3】(a)乃至(c)は、本発明の第1の実施の形態の一連の改質処理工程における SiO_2 膜からなる下地層表面の状態を示す図である。

【図4】(a)乃至(c)は、本発明の第1の実施の形態の一連の改質処理工程における SiN 膜からなる下地層表面の状態を示す図である。

【図5】本発明の第1の実施の形態の下地表面改質方法における、改質処理の有無による被成膜面へのCVD膜の成長速度の比較調査結果を示すグラフである。

【図6】本発明の第1の実施の形態の下地表面改質方法における、下地層の種類による被成膜面へのCVD膜の成長速度の比較調査結果を示すグラフである。 20

【図7】(a)乃至(c)は、本発明の第2の実施の形態において、下地表面がシリコン窒化膜である場合の下地表面改質方法を示す断面図である。

【図8】本発明の第2の実施の形態において、下地表面がシリコン窒化膜である場合、 H_2O_2 濃度と成長速度比との関係について示す断面図である。

【図9】(a)乃至(c)は、本発明の第2の実施の形態において、下地表面がシリコン酸化膜である場合の下地表面改質方法を示す断面図である。

【図10】本発明の第2の実施の形態において、下地表面がシリコン酸化膜である場合、表面改質液として、アンモニア水(30wt%)と過酸化水素水(30wt%)と純水との容積比が1:1:5のものと1:10:50のものをを用いた場合の、保温時間と成長速度比との関係を示すグラフである。 30

【図11】本発明の第2の実施の形態において、表面改質液の80度の保温時間と、液中の硝酸系イオンの濃度との関係を示すグラフである。

【図12】本発明の第2の実施の形態において、下地表面がシリコン酸化膜である場合、表面改質液中に意図的に硝酸を添加した場合の、該硝酸の濃度と成長速度比との関係を示すグラフである。

【図13】(a)は、本発明の第2の実施の形態において、下地層がシリコン窒化膜である場合の表面改質処理を示すフローチャートであり、(b)は、下地層がシリコン酸化膜である場合の表面改質処理を示すフローチャートである。

【図14】本発明の第1の実施例の下地表面改質方法を示す断面図である。

【図15】(a)は本発明の第2の実施例の下地表面改質方法を示す断面図であり、(b)は下地表面を改質処理せずに成膜したときの比較例を示す断面図である。 40

【図16】従来例に係る被成膜面へのCVD膜の成膜後の状態を示す断面図である。

【図17】(a)乃至(d)は、従来例に係る被成膜面の改質処理方法について示す断面図である。

【符号の説明】

11、21、31 半導体基板、

12 下地層、

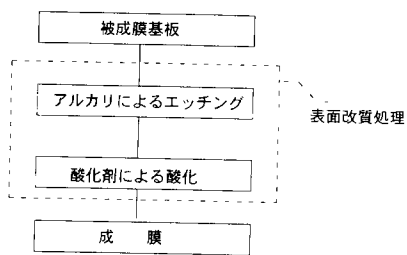
12a 被成膜面、

13 ポーラス層

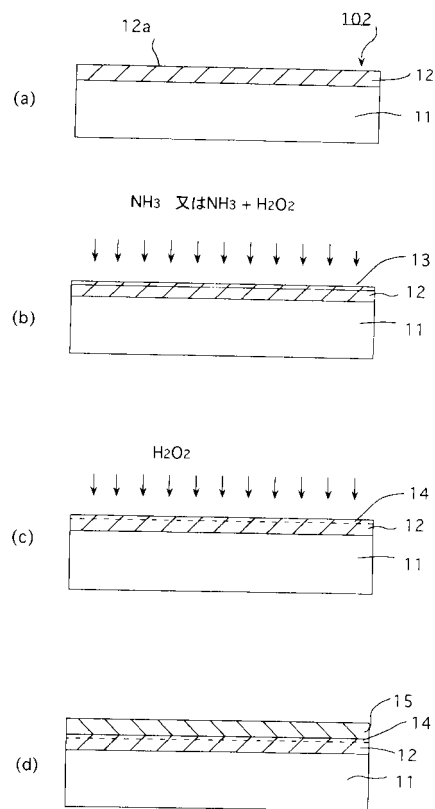
14、25、34、35 シリコン酸化膜(下地層)

- 15 O₃ / TEOS SiO₂ 膜 (絶縁膜)、
- 24 シリコン窒化膜 (下地層)、
- 32 溝、
- 34 熱酸化膜、
- 102、103、104 被成膜基板。

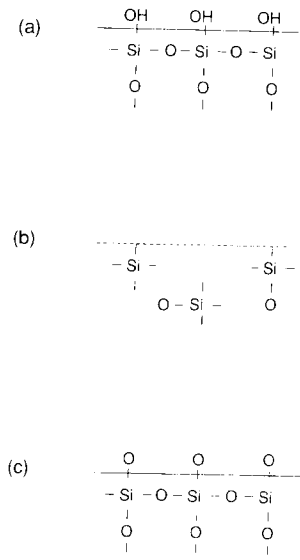
【図1】



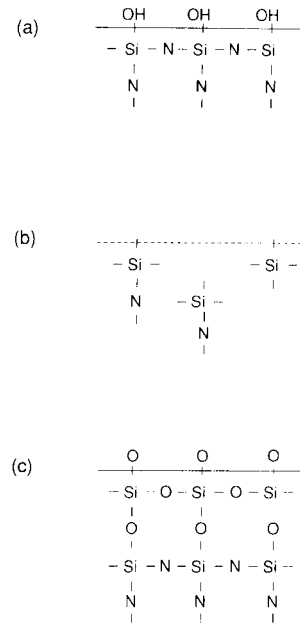
【図2】



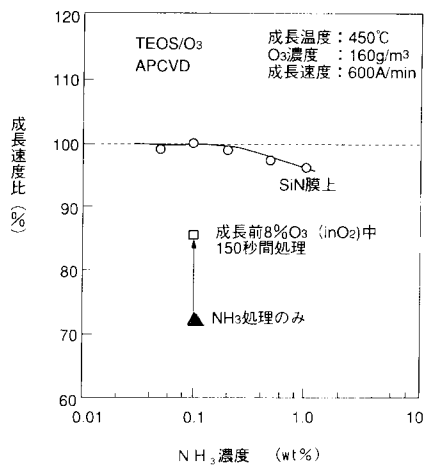
【 図 3 】



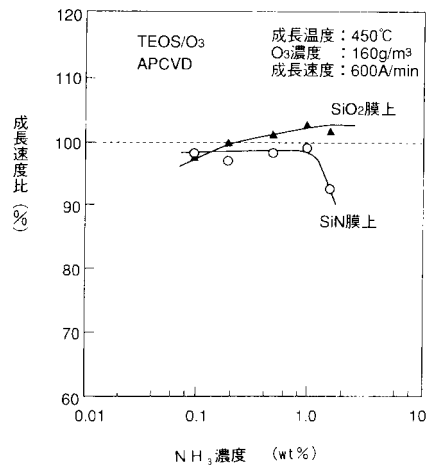
【 図 4 】



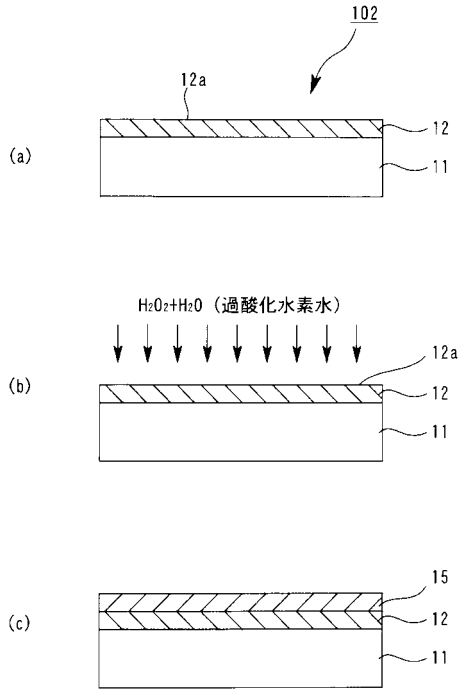
【 図 5 】



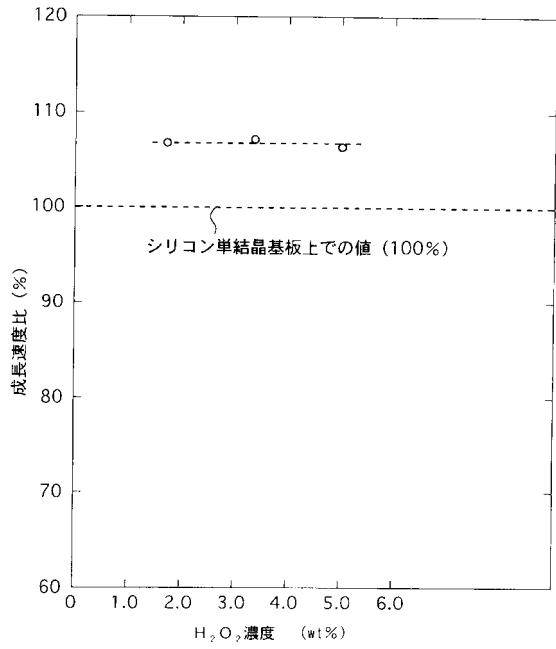
【 図 6 】



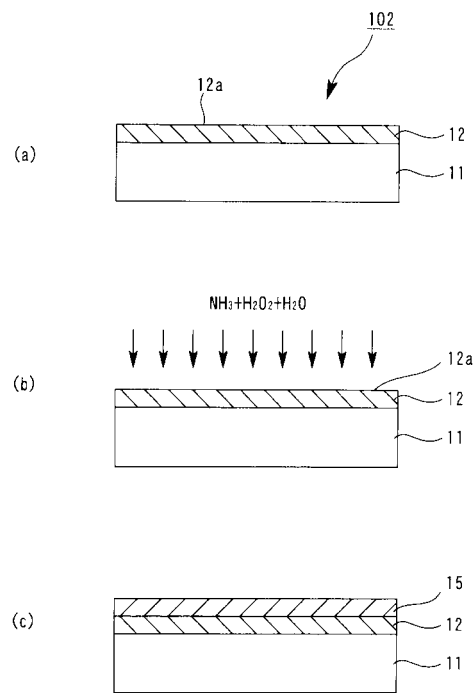
【 図 7 】



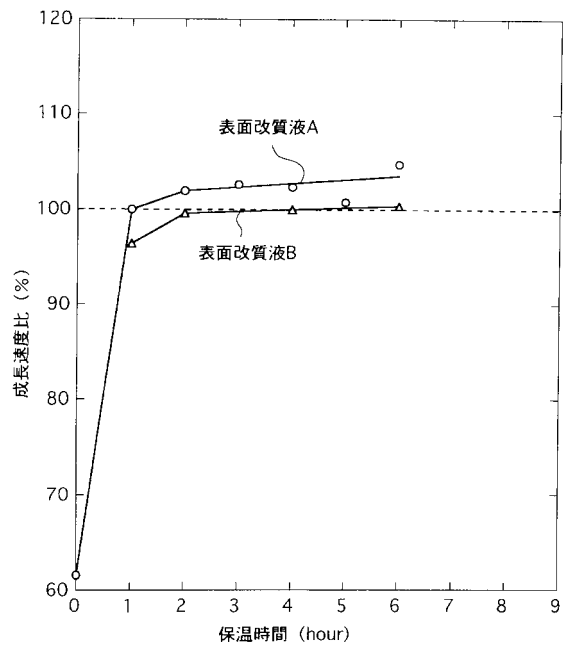
【 図 8 】



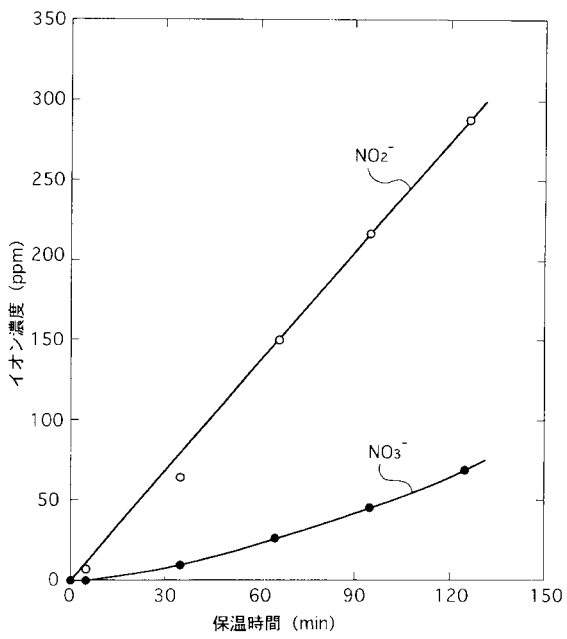
【 図 9 】



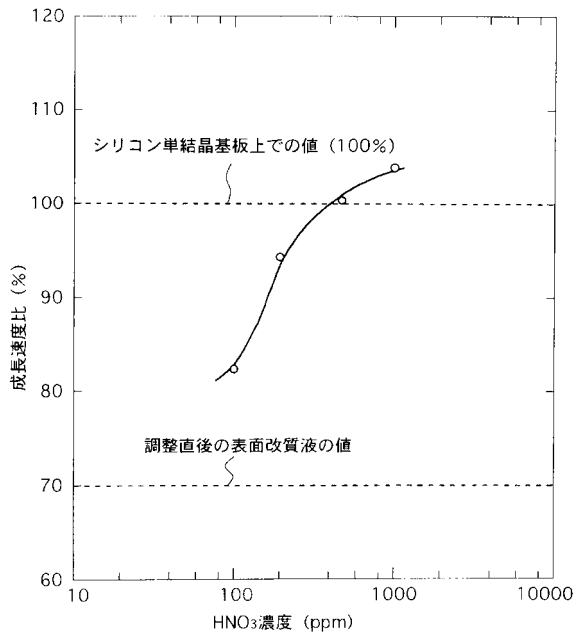
【 図 10 】



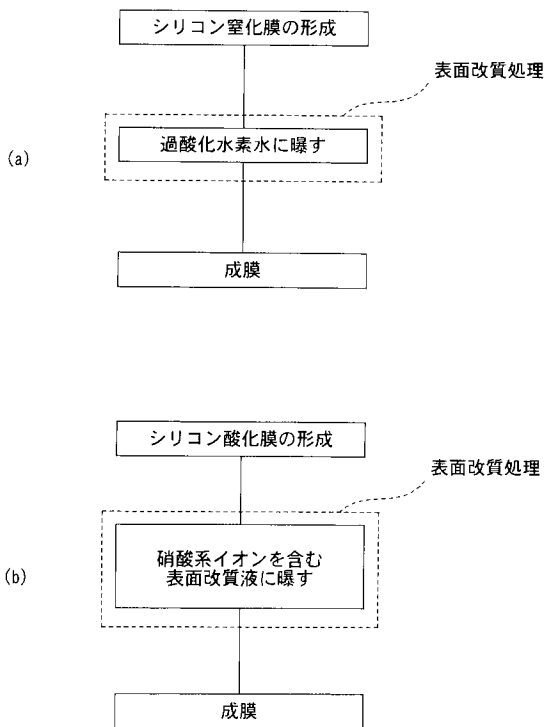
【 図 1 1 】



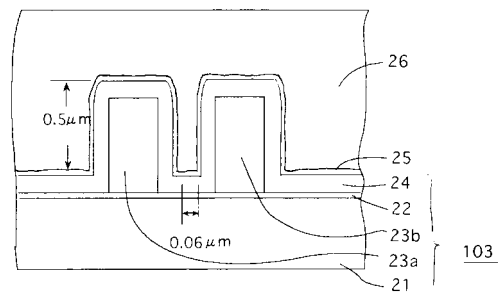
【 図 1 2 】



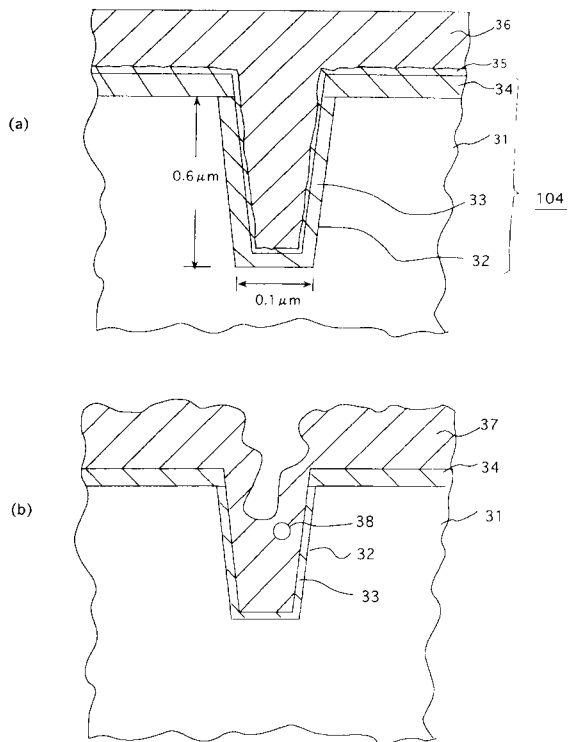
【 図 1 3 】



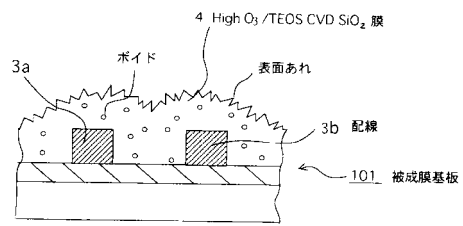
【 図 1 4 】



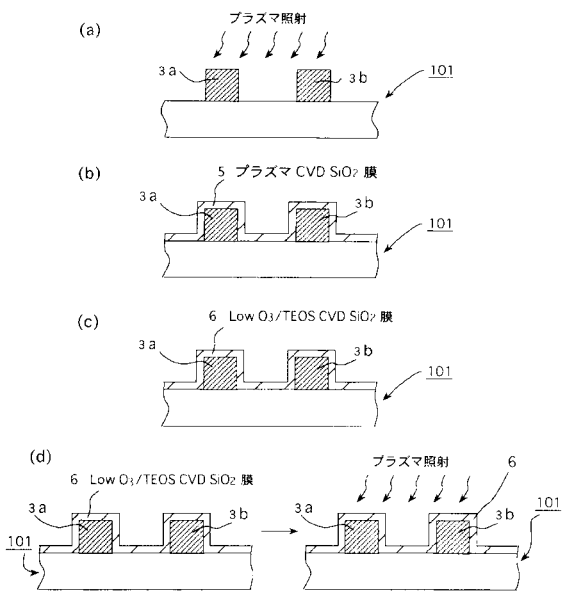
【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



フロントページの続き

- (72)発明者 安住 孝芳
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
- (72)発明者 佐々木 清隆
東京都港区三田3 - 1 1 - 2 8 キヤノン販売株式会社内

審査官 酒井 英夫

- (56)参考文献 特開平07 - 058100 (JP, A)
特開平06 - 283508 (JP, A)
特開平06 - 267939 (JP, A)
特開平07 - 050295 (JP, A)
特開2001 - 176868 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
H01L 21/316,21/304,21/306