

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-504867

(P2012-504867A)

(43) 公表日 平成24年2月23日(2012.2.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/318 (2006.01)	HO 1 L 21/318 B	4 K O 3 O
HO 1 L 21/314 (2006.01)	HO 1 L 21/314 A	5 F O 5 8
C 2 3 C 16/42 (2006.01)	C 2 3 C 16/42	
C 2 3 C 16/50 (2006.01)	C 2 3 C 16/50	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2011-530086 (P2011-530086)  
 (86) (22) 出願日 平成21年8月26日 (2009. 8. 26)  
 (85) 翻訳文提出日 平成23年5月16日 (2011. 5. 16)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/055073  
 (87) 国際公開番号 W02010/039363  
 (87) 国際公開日 平成22年4月8日 (2010. 4. 8)  
 (31) 優先権主張番号 12/243, 375  
 (32) 優先日 平成20年10月1日 (2008. 10. 1)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390040660  
 アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド  
 APPLIED MATERIALS, INCORPORATED  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95054 サンタ クララ パウアーズ アベニュー 3050  
 (74) 代理人 100109726  
 弁理士 園田 吉隆  
 (74) 代理人 100101199  
 弁理士 小林 義教

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ケイ素系膜又は炭化ケイ素系膜を形成する方法

(57) 【要約】

窒化ケイ素系誘電体層を堆積する方法が提供される。該方法は、ケイ素前駆体及びラジカル窒素前駆体を堆積チャンバーに導入することを含む。前記ケイ素前駆体は、N-Si-H結合、N-Si-Si結合及び/又はSi-Si-H結合を有する。前記ラジカル窒素前駆体は、内包酸素を実質的に含まない。前記ラジカル窒素前駆体は、堆積チャンバーの外で発生させる。前記ケイ素前駆体及び前記ラジカル窒素前駆体は、相互作用して前記窒化ケイ素系誘電体層を形成する。

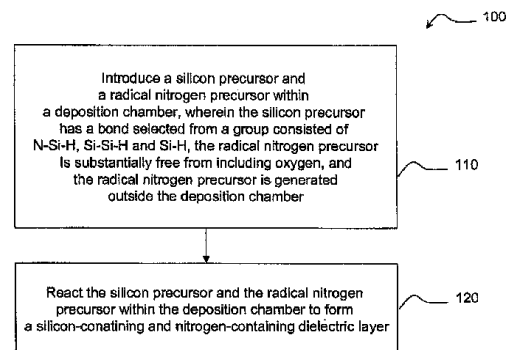


FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

窒化ケイ素系誘電体層を堆積する方法であって、

ケイ素前駆体及びラジカル窒素前駆体を堆積チャンバーに導入することを含み、ここで、前記ケイ素前駆体は、N - Si - H結合、N - Si - Si結合及びSi - Si - H結合からなる群から選択される結合を有し、前記ラジカル窒素前駆体は、内包酸素を実質的に含まず、前記ラジカル窒素前駆体は、堆積チャンバーの外で発生させ、

前記ケイ素前駆体及び前記ラジカル窒素前駆体を相互作用させて前記窒化ケイ素系誘電体層を形成することを含む方法。

## 【請求項 2】

前記ケイ素前駆体が、直鎖ポリシラン、ジアミノシラン、トリシリルアミン、ビス(ジエチルアミノ)シラン、シクロペンタシラン、 $N(SiH_3)_3$ 、及びノ又はラダーポリシランからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記ラジカル窒素前駆体が、N、NH、及び $NH_2$ からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

ラジカル不活性気体前駆体をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記ラジカル不活性気体前駆体が、ラジカルアルゴン(Ar)である、請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記ケイ素前駆体及び前記ラジカル窒素前駆体を相互作用させることが、約 - 10 と約 100 の間の工程温度を有する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記窒化ケイ素系誘電体層が、窒化ケイ素層である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

遠隔プロセスシステムにおいて前記ラジカル窒素前駆体を発生させることをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

窒化ケイ素系誘電体層を堆積する方法であって、

ケイ素前駆体及びラジカル窒素前駆体を堆積チャンバーに導入することを含み、ここで、前記ケイ素前駆体は、式 $SiH_nX_{4-n}$ を有し、nは、1~4の数であり、Xは、ハロゲンであり、前記ケイ素前駆体は、Si - X結合より弱いSi - H結合を有し、前記ラジカル窒素前駆体は、内包酸素を実質的に含まず、前記ラジカル窒素前駆体は、堆積チャンバーの外で発生させ、

前記ケイ素前駆体及び前記ラジカル窒素前駆体を相互作用させて前記窒化ケイ素系誘電体層を形成することを含む方法。

## 【請求項 10】

前記ケイ素前駆体が、シランである、請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記ラジカル窒素前駆体が、N、NH、及び $NH_2$ からなる群から選択される、請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 12】

ラジカル不活性気体前駆体をさらに含む、請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 13】

前記ラジカル不活性気体前駆体が、ラジカルアルゴン(Ar)である、請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 14】

前記ケイ素前駆体及び前記ラジカル窒素前駆体を相互作用させることが、約 - 10 と

10

20

30

40

50

約 100 の間の工程温度を有する、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 15】

前記窒化ケイ素系誘電体層が、窒化ケイ素層である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 16】

遠隔プロセスシステムにおいて前記ラジカル窒素前駆体を発生させることをさらに含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 17】

炭化ケイ素系誘電体層を堆積する方法であって、

有機ケイ素前駆体及びラジカル不活性気体前駆体を堆積チャンバーに導入することを含み、ここで、前記有機ケイ素前駆体は、C - Si - H 結合及び C - Si - Si 結合からなる群から選択される結合を有し、前記ラジカル不活性気体前駆体は、内包酸素を実質的に含まず、前記ラジカル不活性気体前駆体は、堆積チャンバーの外で発生させ、

前記有機ケイ素前駆体及び前記ラジカル不活性気体前駆体を相互作用させて炭化ケイ素系誘電体層を形成することを含む方法。

【請求項 18】

前記有機ケイ素前駆体が、炭化ケイ素 (SiC) 層を形成するために提供され、アルキルシラン、架橋アルキルシラン、環式アルキルシラン、及び環式アルキルジシランからなる群から選択される、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記有機ケイ素前駆体が、酸炭化ケイ素 (SiOC) 層を形成するために提供され、直鎖ポリアルキルシラン、環式アルコキシジシラン、アルコキシシラン、アルコキシジシラン、及びポリアミノシランからなる群から選択される、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 20】

前記有機ケイ素前駆体が、炭窒化ケイ素 (SiCN) 層を形成するために提供され、環式アミノシラン、トリアミノシラン、ジアミノシラン、及び / 又はトリシリルアミンからなる群から選択される、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 21】

前記ラジカル不活性気体前駆体が、ラジカルアルゴン (Ar) である、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 22】

前記有機ケイ素前駆体及び前記ラジカル不活性気体前駆体を相互作用させることが、約 10 と約 100 の間の工程温度を有する、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 23】

前記炭化ケイ素系誘電体層が、炭化ケイ素層である、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 24】

遠隔プロセスシステムにおいて前記ラジカル不活性気体前駆体を発生させることをさらに含む、請求項 17 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、窒化ケイ素系誘電体層又は炭化ケイ素系誘電体層を形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体素子形状は、数十年前のそれらの導入以来、サイズが劇的に減少してきた。現代の半導体製造装置は、250nm、180nm及び65nmフィーチャサイズの素子を日常的に製造しており、さらに小さな形状の素子を製作するために新しい装置が開発され導入されつつある。しかし、より小さなサイズは、素子要素が密接に機能しなければならず、これによって、クロストーク及び寄生容量を含めた電氣的干渉の可能性が増加し得ることを意味する。

【0003】

10

20

30

40

50

電氣的干渉の程度を減少させるために、誘電体絶縁材料が、素子要素、金属線、及び他のデバイスフィーチャ ( device feature ) の間のギャップ、トレンチ、及び他のスペースを充てんするために使用される。誘電体材料は、デバイスフィーチャ間のスペースにおけるそれらの形成の容易さ、及びそれらの低い誘電率 ( 即ち、「k 値」) のために選択される。より低い k 値の誘電体は、クロストーク及び RC 時間遅延を最小化すること、並びに素子の全体の電力消費を減少させることにより役立っている。従来の誘電体材料には、酸化ケイ素が含まれ、これは、従来の CVD 技術により堆積された場合、4.0 及び 4.2 の間の平均 k 値を有する。

#### 【0004】

従来の CVD 酸化ケイ素の k 値は、多くの素子構造に許容されるが、減少し続けるサイズ及び増加し続ける素子要素の密度のために、半導体製造業者は、より低い k 値の誘電体材料を探し続けている。1つの手法は、フッ素を酸化ケイ素にドーブして、約 3.4 から約 3.6 の低い誘電率のフッ素ドーブ酸化ケイ素膜 ( 即ち、「FSG」膜) を製作することである。もう1つは、多孔質の低 k 膜を形成するための水素シルセスキオキサン ( HSQ ) のような高流動性前駆体で基板をコートするスピノングラス技術の開発である。

#### 【0005】

さらに、窒化ケイ素膜及び炭化ケイ素膜も、浅いトレンチ分離部 ( shallow trench isolation )、金属層相互接続又は他の半導体構造などの種々の半導体構造における電氣的絶縁に使用されている。窒化ケイ素膜及び炭化ケイ素膜は、CVD 技術によって形成され得る。従来の窒化ケイ素膜及び炭化ケイ素膜は、550 などの高温で形成される。550 CVD 法は、半導体構造内に形成されるウェル及び / 又はドーパント領域プロファイルに悪影響を与えるサーマルバジェット ( thermal budget ) を有する。

#### 【0006】

したがって、窒化ケイ素系膜又は炭化ケイ素系膜を堆積する既存方法に対する改善が望まれる。

#### 【発明の概要】

#### 【0007】

本発明の実施形態は、窒化ケイ素系誘電体層又は炭化ケイ素系層を形成するために、約 100 以下などの低い工程温度下で有機ケイ素及び / 又はケイ素前駆体と相互作用するラジカル窒素含有前駆体及び / 又はラジカル不活性気体前駆体を発生させるために遠隔プラズマシステム ( RPS ) を使用する、既知の製法にまさる利益を提供する方法に係る。例えば、窒化ケイ素系層を形成するために使用されるケイ素前駆体は、N-Si-H 結合、N-Si-Si 結合及び / 又は Si-H 結合を有する。炭化ケイ素系層を形成するために使用される有機ケイ素前駆体は、C-Si-H 結合及び / 又は C-Si-Si 結合を有する。ラジカル窒素含有前駆体及び / 又はラジカル不活性気体前駆体は、内包酸素を実質的に含まないので、本方法は、窒化ケイ素系層又は炭化ケイ素系層を望ましく形成し得る。

#### 【0008】

一実施形態は、窒化ケイ素系誘電体層を堆積するための方法を提供する。本方法は、ケイ素前駆体及びラジカル窒素前駆体を堆積チャンパーに導入することを含む。ケイ素前駆体は、N-Si-H 結合、N-Si-Si 結合及び / 又は Si-Si-H 結合を有する。ラジカル窒素前駆体は、内包酸素を実質的に含まない。ラジカル窒素前駆体は、堆積チャンパーの外で発生させる。ケイ素前駆体及びラジカル窒素前駆体は、相互作用して窒化ケイ素系誘電体層を形成する。

#### 【0009】

別の実施形態は、窒化ケイ素系誘電体層を堆積する方法を提供する。本方法は、ケイ素前駆体及びラジカル窒素前駆体を堆積チャンパーに導入することを含む。ケイ素前駆体は、式  $SiH_n X_{4-n}$  を有し、n は 1 ~ 4 の数であり、X はハロゲンである。ケイ素前駆体は、Si-X 結合より弱い Si-H 結合を有する。ラジカル窒素前駆体は、内包酸素を

10

20

30

40

50

実質的に含まない。ラジカル窒素前駆体は、堆積チャンバーの外で発生させる。ケイ素前駆体及びラジカル窒素前駆体は、相互作用して窒化ケイ素系誘電体層を形成する。

【0010】

別の実施形態は、炭化ケイ素系誘電体層を堆積する方法を提供する。本方法は、有機ケイ素前駆体及びラジカル不活性気体前駆体を堆積チャンバーに導入することを含む。有機ケイ素前駆体は、C-Si-H結合及びC-Si-Si結合からなる群から選択される結合を有する。ラジカル不活性気体前駆体は、内包酸素を実質的に含まない。ラジカル不活性気体前駆体は、堆積チャンバーの外で発生させる。有機ケイ素前駆体及びラジカル不活性気体前駆体は、相互作用して炭化ケイ素系誘電体層を形成する。

【0011】

本発明のこれら及び他の実施形態が、その利点及び特徴の多くとともに、以下の説明及び添付図面と併せてより詳細に記載される。しかし、本発明は、示された厳密な配置及び手段に限定されないことを理解されたい。

【0012】

本発明の性質及び利点のさらなる理解は、同様の参照数字が、類似の成分を参照するために、いくつかの図面を通して使用されている、本明細書の残余部分及び図面への参照によって実現することができる。場合によっては、サブレーベルは、参照数字に関連しており、複数の類似成分の1つを示すハイフンを追う。既存のサブレーベルに詳述することなく参照数字が参照される場合、全てのこのような複数の類似成分を意味するよう意図されている。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明による基板の上に窒化ケイ素系誘電体層を形成する例示的な方法を示したフローチャートであり；

【図2】本発明による基板の上に炭化ケイ素系誘電体層を形成する例示的な方法を示したフローチャートであり；

【図3】本発明の例示的なプロセスシステムの概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明は、窒化ケイ素系誘電体層又は炭化ケイ素系誘電体層を形成する方法に関する。実施形態において、本方法は、窒化ケイ素系誘電体層又は炭化ケイ素系誘電体層を形成するために、約100以下などの低い工程温度下で有機ケイ素及び/又はケイ素前駆体と相互作用するラジカル窒素含有前駆体及び/又はラジカル不活性気体前駆体を発生させるために遠隔プラズマシステム(RPS)を使用する。窒化ケイ素系誘電体層を形成するために使用されるケイ素前駆体は、N-Si-H結合、N-Si-Si結合及び/又はSi-H結合を有する。炭化ケイ素系誘電体層を形成するために使用される有機ケイ素前駆体は、C-Si-H結合及び/又はC-Si-Si結合を有する。Si-H又はSi-Siの弱く且つ/又は不安定な結合によって、ラジカルSiが形成され、ラジカル窒素又はラジカル炭素と相互作用して、窒化ケイ素系又は炭化ケイ素系誘電体層を形成するようにSi-N又はSi-C結合を形成し得る。加えて、ラジカル窒素含有前駆体及び/又はラジカル不活性気体前駆体は、内包酸素を実質的に含まず、本方法は、窒化ケイ素系又は炭化ケイ素系誘電体層を望ましく形成し得る。

【0015】

図1は、本発明による基板の上に窒化ケイ素系誘電体層を形成する例示的な方法を示したフローチャートである。例示的方法100は、それに対して追加のステップ(示されていない)を追加することもできる非網羅的な一連のステップを含む。当業者は、多くの変形物、変更、及び代替物を認識されよう。実施形態において、方法100は、ケイ素前駆体及びラジカル窒素前駆体を堆積チャンバー内に導入することを含み、ここで、ケイ素前駆体は、N-Si-H、N-Si-Si、及びSi-Hからなる群から選択される結合を有し、ラジカル窒素前駆体は、内包酸素元素を実質的に含まず、ラジカル窒素前駆体は、堆

10

20

30

40

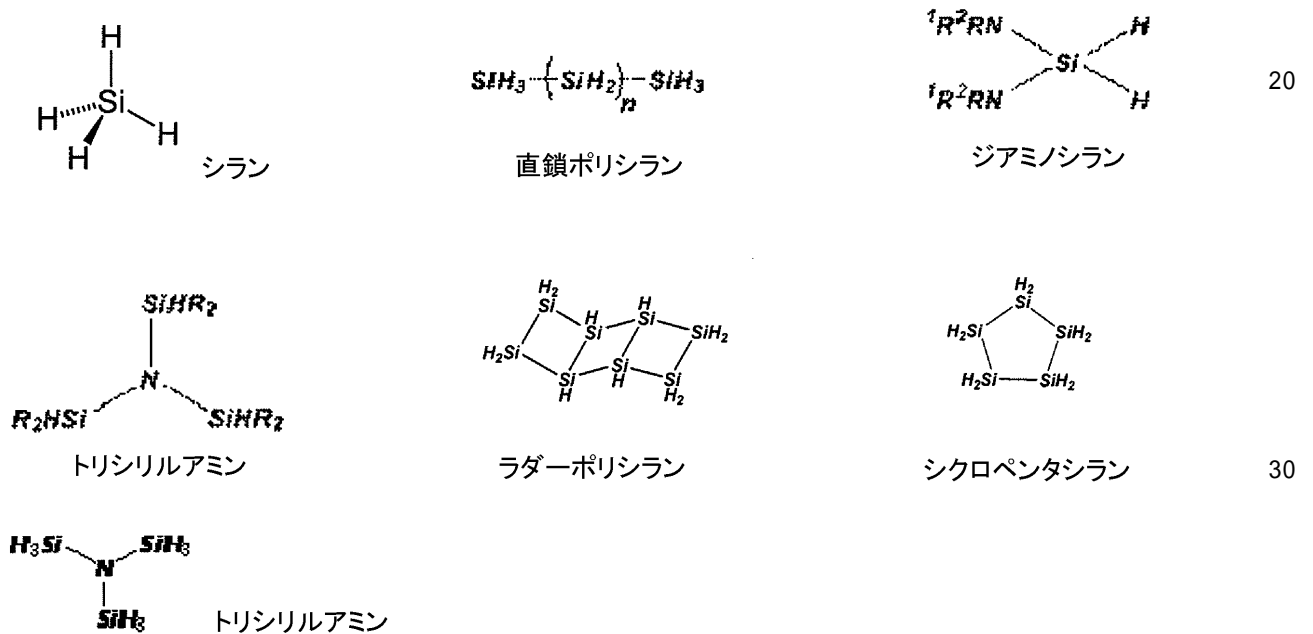
50

積チャンパー外で発生させる（製法110）。ケイ素前駆体及びラジカル窒素前駆体は、堆積チャンパー内で相互作用してケイ素含有及び窒素含有誘電体層を形成する（製法120）。窒化ケイ素系誘電体層は、例えば、窒化ケイ素層又は酸窒化ケイ素層であり得る。実施形態において、ケイ素前駆体及びラジカル窒素前駆体は、堆積チャンパー内で相互作用し、ここで、ケイ素前駆体は、式  $\text{SiH}_n\text{X}_{4-n}$  を有し、ここで、 $n$  は1~4の数であり、 $X$  はハロゲンであり、ケイ素前駆体は、 $\text{Si}-\text{X}$  結合より弱い  $\text{Si}-\text{H}$  結合を有する。

【0016】

ケイ素前駆体は、 $\text{N}-\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{Si}-\text{Si}$ 、及び  $\text{Si}-\text{H}$  からなる群から選択される結合を有する。例えば、ケイ素前駆体は、シラン、直鎖ポリシラン（ジシラン、トリシラン及び高級同族体）、環式ポリシラン（シクロペンタシラン及びラダーポリシランなど）、ジアミノシラン（ここで、 $\text{R}1$  及び  $\text{R}2$  は、メチル、エチル、及び高級同族体などのアルキル基及び/又は水素である）、トリシリルアミン（ここで、 $\text{R}$  は、メチル、エチル、及び高級同族体などのアルキル基及び/又は水素である）、トリシリルアミン、 $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$  であってよい。

【化1】



【0017】

実施形態において、ケイ素前駆体は、堆積チャンパーへのその導入前又は導入中にキャリアガスと混合することができる。キャリアガスは、窒化ケイ素層又は酸窒化ケイ素層の形成に有害に干渉しない不活性な気体である。キャリアガスの例には、いくつかある気体の中で特にヘリウム、ネオン、アルゴン、及び水素が含まれ得る。例えば、ケイ素前駆体は、室温のケイ素前駆体を通して、約600から約2400 sccmの流速でケイ素化合物（気体又は液体）をヘリウムと混合して、約800 mgmから約1600 mgmの速度で、チャンパーへの前駆体の流れを提供することによって、堆積チャンパーに導入することができる。

【0018】

ラジカル窒素前駆体は、堆積チャンパーの外で発生させることができる。例えば、ラジカル窒素前駆体は、より安定な出発原料をプラズマに曝露することによって反応性種を発生する遠隔プラズマ生成システム（RPS）で発生させることができる。例えば、出発原料は、分子アンモニア（ $\text{NH}_3$ ）及び/又は窒素（ $\text{N}_2$ ）を含む混合物であってよい。R

PSからのプラズマへのこの出発原料の曝露は、分子アンモニアの一部が、約 - 10 及び約 100 の間の温度においてケイ素前駆体の Si - Si 及び / 又は Si - H 結合を望ましく置換して基板表面上に流動性誘電体を形成し得る、極めて反応性に富むラジカル種の N、NH 及び / 又は NH<sub>2</sub> のラジカルに解離する原因となる。ラジカル窒素前駆体は、内包酸素を実質的に含まないので、本方法は、窒化ケイ素系誘電体層を望ましく形成し得る。実施形態において、窒素前駆体は NH<sub>3</sub> であるが、NO<sub>x</sub> ではない。

#### 【0019】

ラジカル窒素前駆体は、例えば、N、NH 及び / 又は NH<sub>2</sub>、並びに他のラジカル窒素前駆体及び前駆体の組合せであってよい。ラジカル N、NH、及び / 又は NH<sub>2</sub> は、反応性であり、不安定で弱い結合形成である Si - H 及び / 又は Si - Si 結合を攻撃する。次いで、ラジカル N、NH、及び / 又は NH<sub>2</sub> は、Si ラジカルと結合して、Si - H 及び Si - Si 結合より安定している Si - N、Si - NH 及び / 又は Si - NH<sub>2</sub> 結合を形成する。Si - N、Si - NH 及び / 又は Si - NH<sub>2</sub> 結合を形成することによって、窒化ケイ素系層又は酸窒化ケイ素系層が、基板の上に望ましく堆積され得る。実施形態において、Ar、クリプトン (Kr)、及び / 又はキセノン (Xe) などのラジカル不活性気体前駆体を堆積チャンパーに導入して、Si - H 及び / 又は Si - Si 結合を攻めたてて、Si - H 及び / 又は Si - Si 結合を破壊し、Si ラジカルを形成する。Si ラジカルは、N、NH 及び / 又は NH<sub>2</sub> ラジカルに反応性であり、Si - N、Si - NH 及び / 又は Si - NH<sub>2</sub> を形成する。したがって、ラジカル不活性気体前駆体は、望ましくは、ケイ素前駆体及びラジカル窒素含有前駆体が、基板の上に堆積された窒化ケイ素層又は酸窒化ケイ素層を形成する助けとなり得る。

#### 【0020】

実施形態において、方法 100 は、窒化ケイ素系膜を酸化ケイ素系膜に変換し得る、任意の酸素含有環境内のアニール工程を含まない。例えば、方法 100 は、窒化ケイ素系膜を酸化ケイ素系膜に変換し得る蒸気アニール工程を含まない。酸素含有アニール工程を含まないことによって、窒化ケイ素系膜を望ましく得ることができる。

#### 【0021】

図 2 は、本発明による、基板の上に炭化ケイ素系誘電体層を形成するための例示的な方法を示したフローチャートである。例示的な方法 200 は、それに対して追加のステップ (示されていない) を追加することもできる非網羅的な一連のステップを含む。当業者は、多くの変形物、変更、及び代替物を認識されよう。実施形態において、方法 200 は、有機ケイ素前駆体及びラジカル不活性気体前駆体を堆積チャンパー内に導入することを含んでよく、ここで、有機ケイ素前駆体は、C - Si - H 及び C - Si - Si からなる群から選択される結合を有し、ラジカル不活性気体前駆体は、内包酸素を実質的に含まず、ラジカル不活性気体前駆体を、堆積チャンパーの外で発生させる (製法 210)。実施形態において、ラジカル不活性気体前駆体は、酸素基を有さない。有機ケイ素前駆体及びラジカル不活性気体前駆体は、堆積チャンパー内で相互作用して炭化ケイ素系誘電体層を形成する (製法 220)。炭化ケイ素系誘電体層は、例えば、炭化ケイ素 (SiC) 層、酸炭化ケイ素 (SiOC) 層、又は炭窒化ケイ素 (SiCN) 層であってよい。

#### 【0022】

有機ケイ素前駆体は、C - Si - H、C - Si - Si からなる群から選択される結合を有する。例えば、炭化ケイ素 (SiC) 膜を形成するための有機ケイ素前駆体は、アルキルシラン (ここで、R は、メチル、エチル、及び高級同族体などのアルキル基及び / 又は水素である)、架橋アルキルシラン (ここで、R は、メチル、エチル、及び高級同族体などのアルキル基及び / 又は水素である)、環式アルキルシラン (ここで、R は、メチル、エチル、及び高級同族体などのアルキル基及び / 又は水素である)、及び / 又は環式アルキルジシラン (ここで、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は、メチル、エチル、及び高級同族体などのアルキル基である) であってよい。酸炭化ケイ素 (SiOC) を形成する実施形態について、有機ケイ素前駆体は、例えば、直鎖ポリアルコキシシラン (ここで、R は、メトキシ、エトキシ及び高級同族体などのアルコキシ基である)、環式アルコキシジシラン (ここで、R

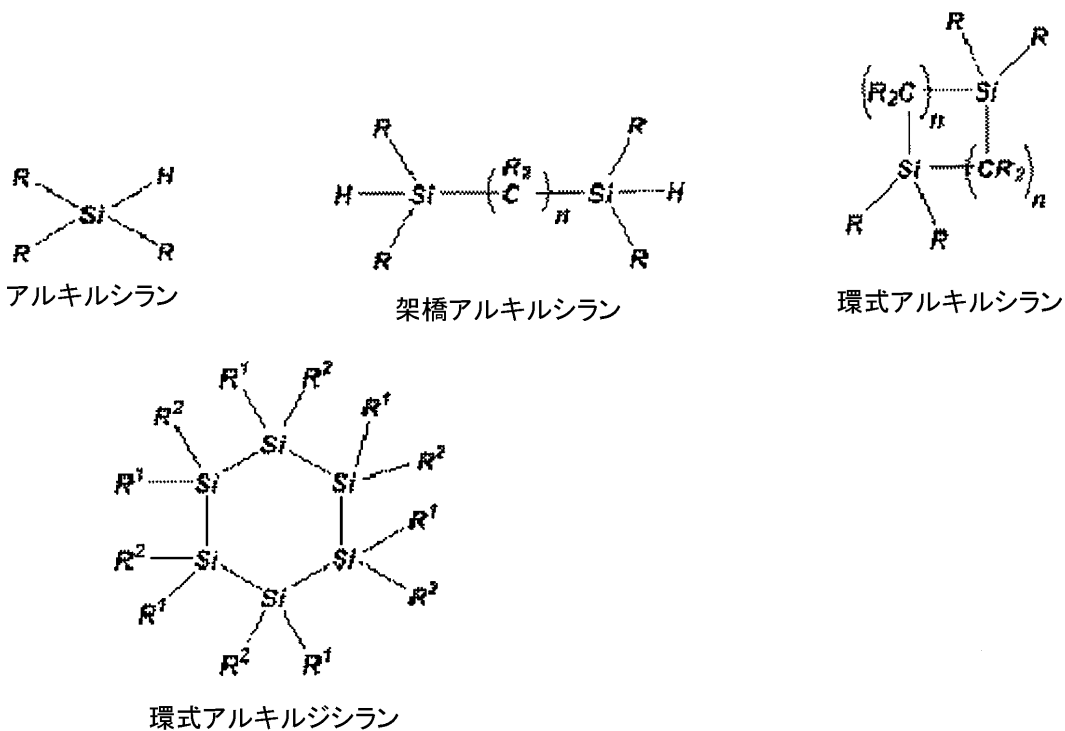
1 及び R 2 は、メトキシ、エトキシ及び高級同族体などのアルコキシ基である)、アルコキシシラン(ここで、R は、メトキシ、エトキシ及び高級同族体などのアルコキシ基である)、アルコキシジシラン(ここで、R 1 及び R 2 は、メトキシ、エトキシ及び高級同族体などのアルコキシ基である)、及び / 又はポリアミノシラン(ここで、R は、メトキシ、エトキシ及び高級同族体などのアルコキシ基である)であってよい。炭窒化ケイ素(SiCN)膜を形成する実施形態について、有機ケイ素前駆体は、例えば、環式アルキルアミノシラン(ここで、R は、メチル、エチル、及び高級同族体などのアルキル基及び / 又は水素である)、トリアミノシラン(ここで、R 1 及び R 2 は、メチル、エチル、及び高級同族体などのアルキル基である)、ジアミノシラン(ここで、R 1 及び R 2 は、メチル、エチル、及び高級同族体などのアルキル基である)、及び / 又はトリシリルアミン(ここで、R は、メチル、エチル、及び高級同族体などのアルキル基である)であってよい。

10

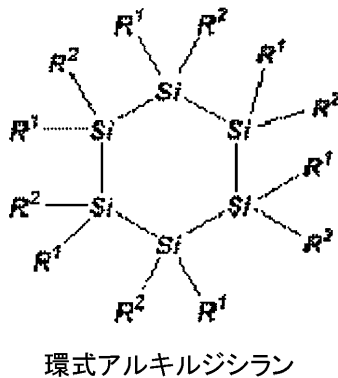
【0023】

SiC膜について：

【化2】



20

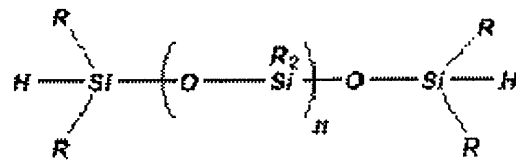


30

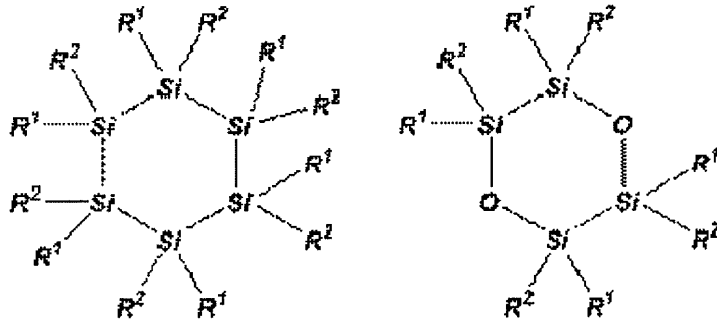
SiOC膜について：



【化3】



直鎖ポリアルコキシシラン



環式アルコキシシラン

10

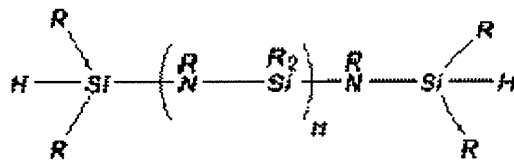


アルコキシシラン



アルコキシジシラン

20

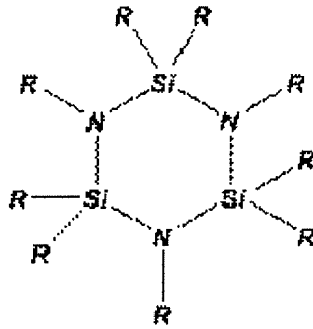


ポリアミノシラン

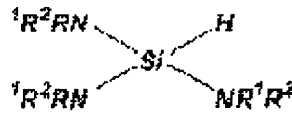
30

SiCN膜について：

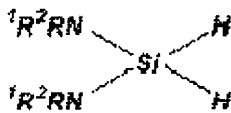
## 【化4】



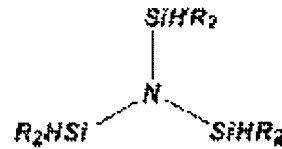
環式アミノシラン



トリアミノシラン



ジアミノシラン



トリシリルアミン

10

20

## 【0024】

実施形態において、有機ケイ素前駆体は、堆積チャンパーへの導入前又は導入中にキャリアガスと混合することができる。キャリアガスは、炭化ケイ素系誘電体層の形成に干渉することが実質的にない不活性な気体であってよい。キャリアガスの例には、いくつかのガスの中で特にヘリウム、ネオン、アルゴン、及び水素が含まれ得る。例えば、有機ケイ素前駆体は、室温の有機ケイ素前駆体を通して、約600から約2400 s c c mの流速で有機ケイ素化合物（気体又は液体）をヘリウムと混合して、約800 m g mから約1600 m g mの速度で、チャンパーへの前駆体の流れを提供することによって、堆積チャンパーに導入することができる。

## 【0025】

ラジカル不活性気体前駆体は、堆積チャンパーの外で発生させることができる。例えば、ラジカル不活性気体前駆体は、より安定な出発原料をプラズマに曝露することによってボンバード種 (b o m b a r d s p e c i e s) を発生する遠隔プラズマ生成システム (R P S) で発生させることができる。例えば、出発原料は、Ne、Ar、Kr及び/又はXeを含む気体であってよい。R P Sからのプラズマへのこの出発原料の曝露は、不活性気体の一部が、有機ケイ素前駆体のSi-Si及び/又はSi-H結合を望ましく攻めたてて互いに反応性であるC-Siラジカルを形成し得るボンバード種であるNe、Ar、Kr及び/又はXeラジカルに解離する原因となる。実施形態において、C-Siラジカルは、約-10及び約100の間の温度で相互作用して基板表面上に流動性誘電体材料を形成し得る。ラジカル不活性気体前駆体は、内包酸素元素を実質的に含まないので、本方法は、炭化ケイ素系誘電体層を望ましく形成し得る。

## 【0026】

ラジカル不活性気体前駆体は、例えば、Ne、Ar、Kr及び/又はXe、並びに他のラジカル不活性気体前駆体及び前駆体の組合せであってよい。Ne、Ar、Kr、及び/又はXeラジカルを堆積チャンパーに導入して、Si-H及び/又はSi-Si結合を攻めたてて、Si-H及び/又はSi-Si結合を破壊し、C-Siラジカルを形成する。気体前駆体のC-Siラジカルは、互いに反応性でありC-Si-Hi及び/又はC-Si-Si結合を形成する。したがって、ラジカル不活性気体前駆体は、有機ケイ素前駆体ラジカルが、基板上にSiC層、SiOC層又はSiCN層を形成できるように、Si-H及び/又はSi-Si結合を望ましく破壊し得る。

30

40

50

## 【0027】

図3は、本発明の例示的なプロセスシステムの概略断面図である。図3において、システム300は、前駆体が化学的に相互作用し基板302上に流動性誘電体膜を堆積する堆積チャンバー301を含む。基板302（例えば、200mm、300mm、400mmなどの直径の半導体基板ウェーハ）は、回転式基板台304上に配置することができ、これは、上下に直動させて、基板302を上位置する前駆体分配システム306により近く又はより遠ざけて位置づけることができる。台304は、約1rpmから約2000rpm（例えば10rpmから約120rpm）の回転速度で基板302を回転し得る。台304は、前駆体分配システム306のサイドノズル308からの距離に、例えば、約0.5mmから約100mmに、基板302を上下に直動し得る。

10

## 【0028】

前駆体分配システム306は、2つの異なる長さの1つをそれぞれ有する、複数の放射状に分配されたサイドノズル308を含む。実施形態において、サイドノズル308は堆積チャンバー301の壁の周囲に分配された開口の環を場合によって残してよい。前駆体は、これらの開口を通してチャンバー301に流れ得る。

## 【0029】

前駆体分配システム306は、基板台304の中心と同軸であり得る円錐状トップバッフル310を含み得る。流路312は、バッフル310の中心を貫通して、バッフル310の表面に向けて外側を流れる前駆体と異なる組成を有する前駆体又はキャリアガスを供給することができる。

20

## 【0030】

バッフル310の外側の表面は、堆積チャンバー301の上に位置する相互作用性種発生システム（示されていない）からの相互作用性前駆体を方向付ける導管314で囲むことができる。導管314は、1つの末端開口がバッフル310の外側の表面と接続され、反対の末端が反応性種発生システム（標識付けしていない）と接続されている、まっすぐな円管であってよい。反応性種発生システムは、より安定な出発原料をプラズマに曝露することによって反応性種を発生させる遠隔プラズマ生成システム（RPS）であってよい。反応性種発生システムで発生した反応性種は、室温においてさえも他の堆積前駆体としばしば極めて反応性に富むため、それらは、他の堆積前駆体と混合する前に、導管314を分離された気体混合物で運び、バッフル310によって反応チャンバー301中に分散させることができる。

30

## 【0031】

実施形態において、システム300は、堆積チャンバー301のドーム316の周囲に巻かれたRFコイル（示されていない）も含み得る。これらのコイルは、堆積チャンバー301中に誘導結合プラズマを引き起こして、反応性種前駆体及び他の前駆体の反応性を望ましく増強し、基板上に流動性の誘電体膜を堆積し得る。例えば、バッフル310によりチャンバー301中に導入された反応性ラジカル窒素並びにチャンネル312及び/又は1つ又は複数のサイドノズル308から導入された有機ケイ素前駆体を含む気体流は、RFコイルによって上記の基板302と相互作用し得る。ラジカル窒素及び有機ケイ素前駆体は、低温においてさえもプラズマ中で急速に相互作用して、基板302の表面上に流動性誘電体膜を形成する。

40

## 【0032】

基板表面自体を、台304によって回転させて、堆積膜の均一性を望ましく達成することができる。回転平面は、ウェーハ堆積表面の平面と平行であってよく、又は2つの平面は、部分的にずれていてよい。平面がずれている場合、基板302の回転は、堆積表面上のスペースにおいて流体乱流を発生し得る揺れを引き起こし得る。状況によっては、この乱流も、基板表面上に堆積される誘電体膜の均一性を望ましく増強し得る。台304は、それが動く際に台上の適所にウェーハを保持するための真空チャックを引き起こす陥凹及び/又は他の構造を含んでもよい。チャンバー301中の一般的な堆積圧力は、約0.05 Torrから約200 Torrの全チャンバー圧力（例えば、1 Torr）であり、真

50

空チャックがウェーハを適所に保持するのに適する。

【0033】

台の回転は、堆積チャンバー301の下に位置し、台304を支持している軸320に回転的に接続されている電動機318によって作動させることができる。軸320は、堆積チャンバーの下の冷却/加熱システムから台304に冷却液及び/又は電線を通す内部チャンネル(示されていない)を含むことができる。これらのチャンネルは、基板302に均一な冷却及び/又は加熱を提供するために台304の中心から周縁部まで伸びていてもよい。それらは、軸320及び基板台304が回転し、且つ/又は直動する場合に、機能するよう形づくることができる。例えば、冷却システムは、台304が回転している時に、誘電体膜の堆積の間、約100以下の基板302の温度を維持するよう機能し得る。

10

【0034】

システム300は、ドーム316の上に位置する照射システム322を含み得る。照射システム322からのランプ(示されていない)は、基板302上の堆積膜を焼くか又はアニールするために基板302を照射することができる。ランプは、膜の前駆体又は堆積膜における反応を高めるために、堆積の間、作動させることができる。ドーム316の少なくとも頂部は、ランプから放射された光の一部を透過し得る半透明材料で作られている。

【0035】

一連の値が提供される場合、その範囲の上限及び下限の間のそれぞれの中間の値は、文脈により明らかに他に指示されていない限り、下限の単位の10分の1まで、同様に明確に開示されていることを理解されたい。任意の記載された値の間の各々のより小さな範囲、又は記載された範囲における中間の値、及びその記載された範囲における任意の他の記載された又は中間の値は、本発明に包含される。これらのより小さな範囲の上限及び下限は、独立に、範囲に含まれ又は排除されてよく、より小さな範囲に、いずれかの限度が含まれる、いずれの限度も含まれない、又はいずれの限度も含まれる各々の範囲は、記載された範囲における任意の特に排除される限度を別として、同様に本発明に包含される。記載された範囲が限度の一方又は両方を含む場合、それらの含まれた限度のいずれか又は両方を排除する範囲も本発明に含まれる。

20

【0036】

本明細書及び添付の特許請求の範囲で使用される単数形の「a」、「an」、及び「the」は、文脈により明らかに他に指示されていない限り、複数の指示物を含む。したがって、例えば、「製法(a process)」への参照は、複数のこのような製法(processes)を含むことができ、「ノズル(the nozzle)」への参照は、1つ又は複数のノズル(nozzles)及び当業者に知られているその同等物への参照を含むことができ、以下同様である。

30

【0037】

同様に、本明細書及び以下の特許請求の範囲に使用される場合、用語「含む(comprise)」、「含んでいる(comprising)」、「含む(include)」、「含んでいる(including)」、及び「含む(includes)」は、記載された特徴、整数、成分、又はステップの存在を明記するよう意図されているが、それらは、1つ又は複数の他の特徴、整数、成分、ステップ、又はグループの存在又は追加を排除しない。

40

【 図 1 】

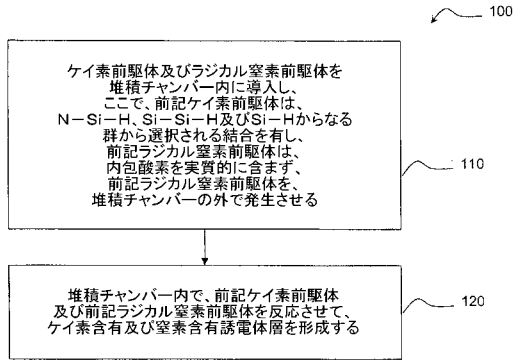


FIG. 1

【 図 2 】

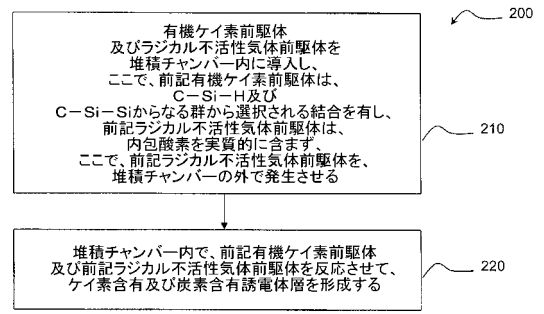


FIG. 2

【 図 3 】

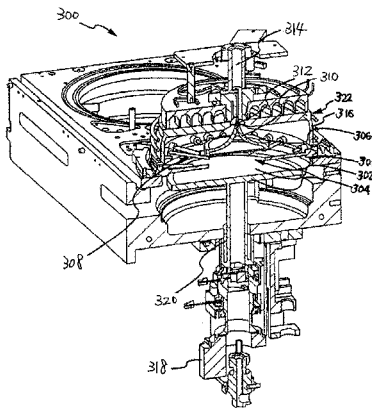




FIG. 3

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/US2009/055073</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01L 21/205(2006.01); H01L 21/31(2006.01);</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L 21/205; C23C 16/34; H01L 21/20; H01L 21/31; H01L 21/469		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models (Chinese Patents and application for patent)		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: "silicon nitride", "precursor"		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2006-0286776 A1 (RANISH et al.) 21 December 2006 See paragraphs [0010], [0051]-[0057], [0062] & [0073]	1-16 17-24
A	US 2006-0228903 A1 (MCSWINEY et al.) 12 October 2006 See abstract; figures 3-7; page 2; claims 1-26	1-24
A	US 6503557 B1 (JORET) 07 January 2003 See column 6; claim 1	1-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 09 APRIL 2010 (09.04.2010)		Date of mailing of the international search report <b>12 APRIL 2010 (12.04.2010)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer CHOI, Jeong Sik Telephone No. 82-42-481-8501 

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2009/055073**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
US 2006-0286776 A1	21. 12. 2006	JP 2009-516906 A	23. 04. 2009		
		KR 10-2008-0027859 A	28. 03. 2008		
		US 2006-0286774 A1	21. 12. 2006		
		US 2006-0286775 A1	21. 12. 2006		
		US 2006-0286819 A1	21. 12. 2006		
		US 2006-0286820 A1	21. 12. 2006		
		US 7601652 B2	13. 10. 2009		
		US 7648927 B2	19. 01. 2010		
		US 7651955 B2	26. 01. 2010		
		WO 2007-002040 A2	04. 01. 2007		
		WO 2007-002040 A3	04. 01. 2007		
		US 2006-0228903 A1	12. 10. 2006	None	
		US 6503557 B1	07. 01. 2003	CN 1195694 C0	06. 04. 2005
CN 1201023 A0	09. 12. 1998				
EP 0857700 A1	12. 08. 1998				
EP 0857700 B1	23. 04. 2003				
JP 10-309777 A	24. 11. 1998				
KR 10-0498219 B1	30. 09. 2005				
US 6114043 A1	05. 09. 2000				

## フロントページの続き

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

(72)発明者 マリック, アブヒジット, バス

アメリカ合衆国 カリフォルニア 94306, パロ アルト, アルマ ストリート 2637

(72)発明者 ネマニ, シュリニヴァス, デイ.

アメリカ合衆国 カリフォルニア 94087, サニーヴェール, ファーン リッジ コート 504

Fターム(参考) 4K030 AA06 AA13 AA16 BA37 BA40 BA41 BA44 CA04 CA12 FA04

FA10 GA06 JA10

5F058 BC08 BC20 BF04 BF08 BF23 BF27 BF30