

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 12 月 9 日(09.12.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/140529 A1

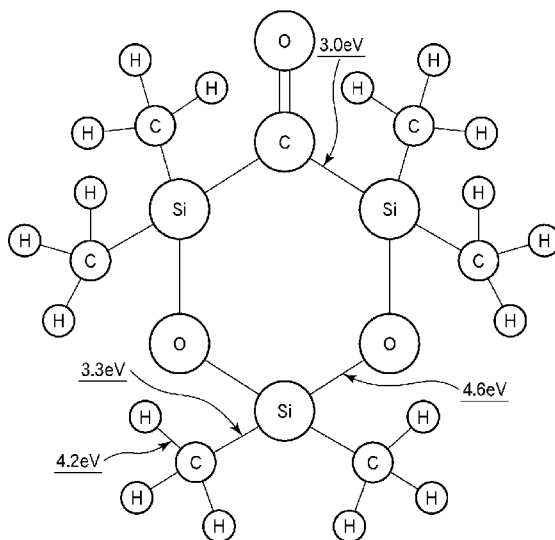
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/316 (2006.01) *C23C 16/42* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/058984
- (22) 国際出願日: 2010 年 5 月 27 日(27.05.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-134278 2009 年 6 月 3 日(03.06.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社(TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 康 松潤 (KANG Song Yun) [KR/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP).
- (74) 代理人: 高山 宏志(TAKAYAMA Hiroshi); 〒1020093 東京都千代田区平河町一丁目 7 番 2 0 号 平河町辻田ビル 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: STARTING MATERIAL FOR USE IN FORMING SILICONE OXIDE FILM AND METHOD FOR FORMING SILICONE OXIDE FILM USING SAME

(54) 発明の名称: シリコン酸化膜用成膜原料およびそれを用いたシリコン酸化膜の成膜方法

[図2]



(57) Abstract: Disclosed is a starting material for use in forming a silicone oxide film on a substrate by the CVD method, comprising a siloxane compound having a carbonyl group, wherein the material is decomposed by applying energy, thereby releasing CO and producing a product having no dangling bond in the chemical structure, and the product contributes to the formation of the film. As a result, a silicon oxide film having a favorable step coverage is formed.

(57) 要約: CVD法により基板上にシリコン酸化膜を成膜するにあたり、カルボニル基を有するシロキサン系化合物からなり、エネルギーが与えられることにより分解してCOが脱離し、化学構造上ダングリングボンドが存在しない生成物が生成され、その生成物が成膜に寄与するシリコン酸化膜用成膜原料を用いる。これにより、良好なステップカバレッジでシリコン酸化膜が成膜される。

WO 2010/140529 A1



NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, 添付公開書類:

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

シリコン酸化膜用成膜原料およびそれを用いたシリコン酸化膜の成膜方法 技術分野

[0001] 本発明は、化学蒸着（CVD）法により基板上にシリコン酸化膜を成膜するためのシリコン酸化膜用成膜原料およびそれを用いたシリコン酸化膜の成膜方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造においては、層間絶縁膜等としてシリコン酸化膜が多用されている。このようなシリコン酸化膜の形成方法としては有機シラン系のガスであるTEOS（テトラエチルオルソシリケート）と酸化剤とを用いてCVDにより成膜する方法が知られている。最近ではTEOSを用いたプラズマCVDにより良好な膜質のシリコン酸化膜が形成されており、特に、マイクロ波プラズマCVDにより熱酸化膜と同等な膜質が得られるに至っている。このため、このような技術を、従来CVDでは適用が困難とされてきたゲート絶縁膜へ適用することも検討されている。

[0003] しかしながら、近時、半導体デバイスの微細化や高集積化にともない、アスペクト比が高い凹部にシリコン酸化膜を形成するケースが増加しており、TEOSを用いたCVDではステップカバレッジが悪く、このような高アスペクト比の凹部に成膜することが困難であるという問題点がある。

[0004] TEOSを用いたCVDにより良好なステップカバレッジを得る技術として、特開2007-42884号公報（特許文献1）には、処理容器内に被処理体を載置し、この処理容器内にTEOSガスと酸素ガスと水素ガスとを導入し、処理容器内を減圧雰囲気下でTEOSガスの分解温度よりも低い温度で加熱することにより、TEOSガスの気相中での分解を抑えつつTEOSガスを被処理体上に吸着させ、その後吸着されたTEOSを分解させてシリコン酸化膜を形成する方法が提案されている。

[0005] しかしながら、TEOSはその中に存在するC-C結合が切れやすく、活性なダングリングボンドが残りやすいため、本質的に付着しやすい。このため、上記特許文献1に示すような手法をとっても、ステップカバレッジの向上には限界がある。したがって、CVD法によってより良好なステップカバレッジでシリコン酸化膜を形成することができる成膜原料が求められている。

発明の概要

[0006] 本発明の目的は、CVD法により基板上にシリコン酸化膜を成膜する際に良好なステップカバレッジを得ることができるシリコン酸化膜用成膜原料およびそれを用いたシリコン酸化膜の成膜方法を提供することにある。

[0007] 本発明者は、上記課題を解決すべく検討を重ねた結果、以下の(1)および(2)の点を見出し、本発明を完成するに至った。

(1) アスペクト比が大きい凹部に高ステップカバレッジでシリコン酸化膜を形成するためには、付着係数の小さい、すなわち付着しにくい成膜原料を用いる必要があること。

(2) 成膜原料として、カルボニル基を有するシロキサン系化合物からなり、成膜処理の際にCOが脱離し、さらにCOの脱離によって生成した生成物が、化学構造上ダングリングボンドが存在しないものとなるような化合物を用いれば、脱離したCOが成膜表面を覆って表面反応がブロックされるとともに、生成物に活性な部分が存在せず安定であるため、生成物が成膜表面に付着し難くなること。

[0008] 本発明の第1の観点によれば、化学蒸着法により基板上にシリコン酸化膜を成膜するためのシリコン酸化膜用成膜原料であって、カルボニル基を有するシロキサン系化合物からなり、エネルギーが与えられることにより分解してCOが脱離し、化学構造上ダングリングボンドが存在しない生成物が生成され、その生成物が成膜に寄与する、シリコン酸化膜用成膜原料が提供される。

[0009] 上記本発明の第1の観点に係る成膜原料において、シリコン酸化膜用成膜

原料としては環状シロキサン骨格の一部にカルボニル基が入り込んだ構造を有するものを用いることができる。具体的には、環状シロキサンを構成するSiの一部をカルボニル基で置換した構造を有してもよいし、環状シロキサンを構成するOの一部をカルボニル基で置換した構造を有してもよいし、環状シロキサンを構成するSiとOとの間の一部にカルボニル基が入り込んだ構造を有してもよいし、環状シロキサンを構成するSiにカルボニル基を介してアルキル基が結合した構造を有してもよい。また、環状シロキサンを構成するSiにカルボニル基を有する基が結合した構造を有してもよい。

[0010] 本発明の第2の観点によれば、処理容器内に被処理基板を配置し、前記処理容器内に上記第1の観点のシリコン酸化膜用成膜原料と酸化剤とを導入し、前記シリコン酸化膜用成膜原料にエネルギーを与えてCOを脱離させて成膜表面に付着させ、COが脱離して生成された化学構造上ダングリングボンドが存在しない成膜に寄与する生成物と酸化剤との反応により被処理基板上にシリコン酸化膜を成膜するシリコン酸化膜の成膜方法が提供される。

[0011] 上記本発明の第2の観点に係る成膜装置において、前記エネルギーは前記処理容器内にプラズマを生成することにより与えられるようにすることができる。前記プラズマはマイクロ波により生成されることが好ましく、具体的には、前記プラズマは平面アンテナから放射されたマイクロ波によって形成されることが好ましい。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明のシリコン酸化膜用成膜原料の成膜の際の状態を示す模式図である。

[図2]本発明のシリコン酸化膜用成膜原料の構造例とその主要部の結合エネルギーを示す模式図である。

[図3]図2のシリコン酸化膜用成膜原料からCOが脱離する状態を示す模式図である。

[図4]本発明のシリコン酸化膜用成膜原料の製造方法の一例を説明するための図である。

[図5]本発明のシリコン酸化膜成膜方法を実施するためのRLSAマイクロ波プラズマ処理装置を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、添付図面を参照して本発明について具体的に説明する。

本発明に係るシリコン酸化膜用成膜原料は、化学蒸着（CVD）法により基板上にシリコン酸化膜を成膜するためのものである。

[0014] CVD法においては、処理容器内に被処理基板を配置し、処理容器内にシリコン酸化膜用成膜原料ガスと酸化剤（例えば O_2 ）とを供給し、エネルギーを与えることによりシリコン酸化膜成膜用原料を分解して基板上にシリコン酸化膜を成膜する。CVDとしては熱エネルギーによりシリコン酸化膜用成膜原料ガスを分解する熱CVDでもよいが、良好な膜質を得る観点からは、プラズマエネルギーによりシリコン酸化膜用成膜原料を分解するプラズマCVDが好ましい。プラズマCVDの中では低電子温度で高プラズマ密度が得られるマイクロ波プラズマCVDが好ましい。

[0015] 本発明においては、成膜原料として、カルボニル基を有するシロキサン系化合物からなり、エネルギーが与えられることにより分解してCOが脱離し、化学構造上ダングリングボンドが存在しない生成物が生成され、その生成物が成膜に寄与するものが用いられる。

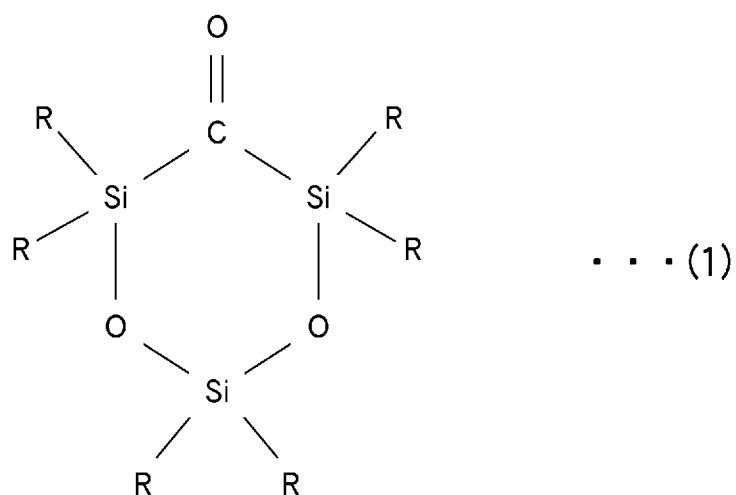
[0016] このような化合物は、脱離したCOが成膜表面を覆って表面反応がブロックされるとともに、COが脱離して生成された成膜に寄与する生成物は、活性な部分が存在せず安定であるため、生成物が成膜表面に付着し難くなる。このため、図1に示すように、成膜表面1にアスペクト比が大きい凹部2がある場合でも、凹部2内の内壁の表面はCOにより表面反応がブロックされ、かつCOが脱離して生成された生成物は活性な部分が存在しない安定な化合物であるため、生成物は凹部2の壁部に付着せずに凹部2の内部に入り込み、酸化剤である O_2 と反応してシリコン酸化膜が堆積する。このように、本発明に係る成膜原料においては、成膜に寄与する、COが脱離して生成された生成物の付着係数が低く、アスペクト比の高い凹部2の内部にも入り込む

ため良好なステップカバレッジでシリコン酸化膜を成膜することができる。

[0017] アスペクト比が10の凹部に高カバレッジで膜を形成するためには、計算上付着係数 γ が 2.5×10^{-4} 以下であることが必要であるという結果が報告されているが、成膜原料として従来のTEOSを用いる場合には、エネルギーが与えられることにより優先的にC-C結合が切れて活性なダングリングボンドが残るため、付着係数が大きいものとなり、アスペクト比10の凹部に必要な $\gamma \leq 2.5 \times 10^{-4}$ は全く満たし得ない。また、単にCOが脱離して凹部の内壁表面を覆っただけで生成物にダングリングボンドが残存している場合、およびCOの脱離がなく分解生成物にダングリングボンドが存在しない場合には、ある程度付着係数を低下させることができるが、 $\gamma \leq 2.5 \times 10^{-4}$ を満たすことは困難である。これに対して、本発明に係る成膜原料では、COによる表面ブロック効果とCO脱離後の生成物が安定である効果の両方により、低い付着係数を実現してアスペクト比が10以上でも良好なステップカバレッジでシリコン酸化膜を成膜することができる。

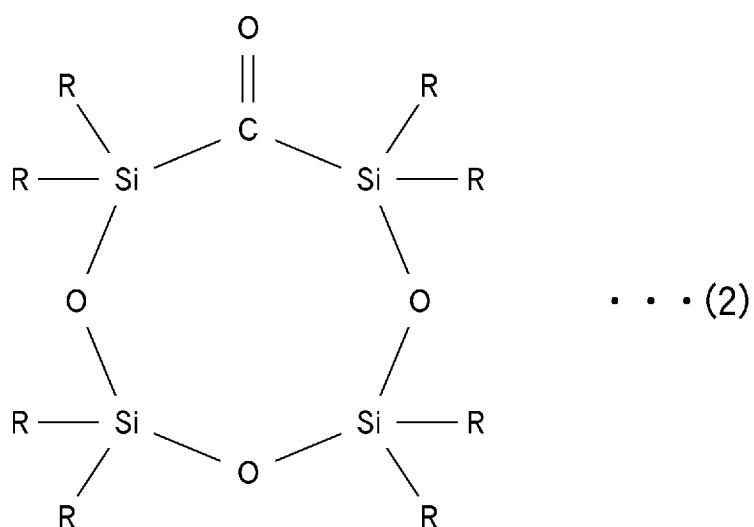
[0018] 本発明に係るシリコン酸化膜成膜用原料を構成する具体的な化合物としては、環状シロキサンの骨格の一部にカルボニル基が入り込んだ構造を挙げることができる。例えば、以下の構造式(1)に示すような、環状シロキサンのOの一部をカルボニル基に置換したような構造とすることができる。

[化1]



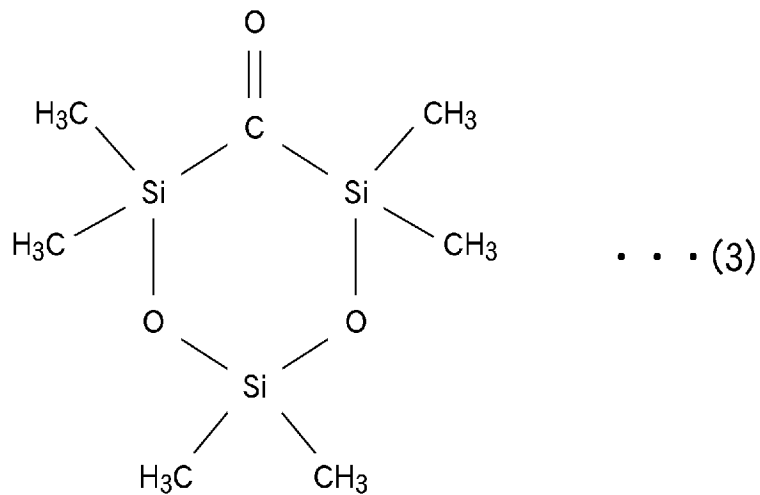
ただし、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基を示す。アルキル基の炭素数は1～4が好ましい。また、上記構造式(1)では環状骨格が三量体の例を示すが、四量体以上であってもよい。四量体の例を下記の構造式(2)に示す。

[化2]



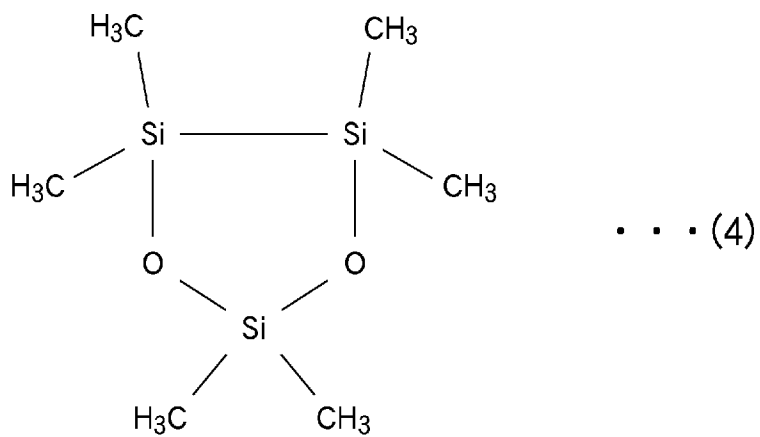
[0019] 上記構造式（１）において、Rがメチル基である化合物は以下の構造式（３）となる。

[化3]



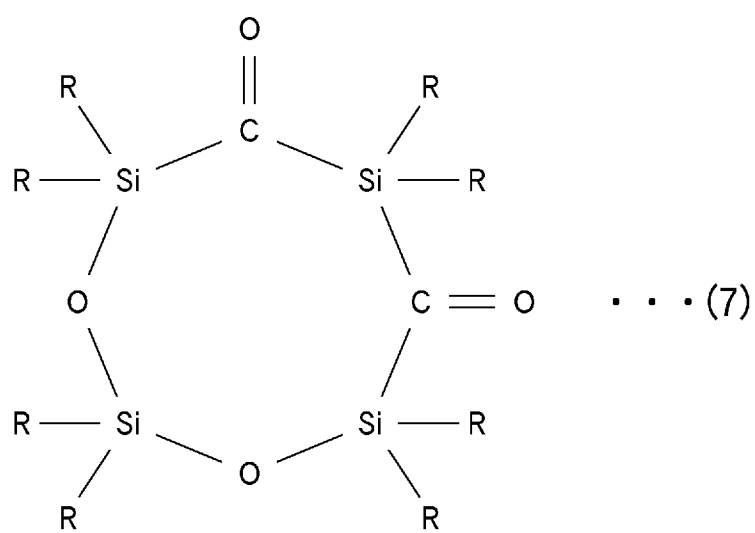
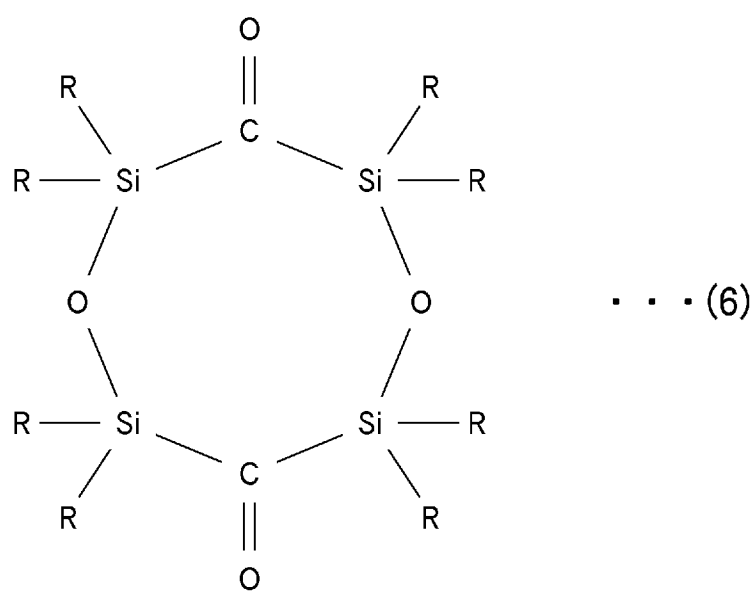
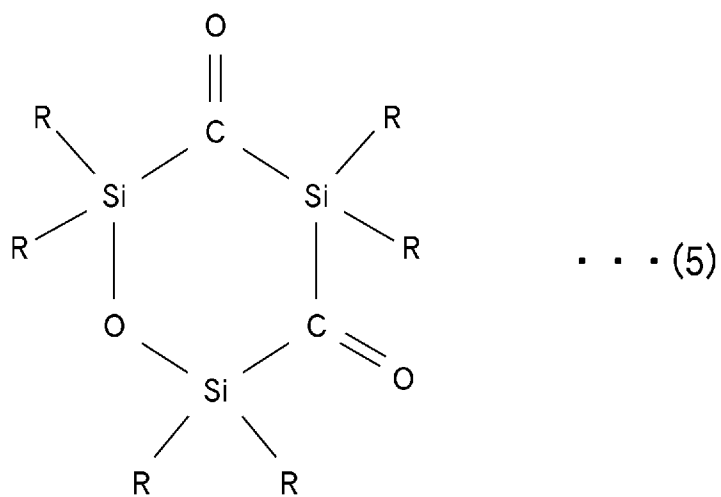
構造式（３）の化合物の各結合の結合エネルギーを図２に示す。図２に示すように、Ｓｉとカルボニル基のＣの結合エネルギーは３．０ｅＶ、ＳｉとＯの結合エネルギーは４．６ｅＶ、Ｓｉとメチル基のＣの結合エネルギーは３．３ｅＶ、メチル基のＣとＨの結合エネルギーは４．２ｅＶである。したがって、結合エネルギーの最も小さいＳｉとカルボニル基のＣとの間で結合が切れやすく、図３に示すように、ＣＯが優先的に脱離する。そして、脱離後の生成物は以下の構造式（４）に示すように、化学構造上ダングリングボンドの存在しない安定な化合物となる。

[化4]



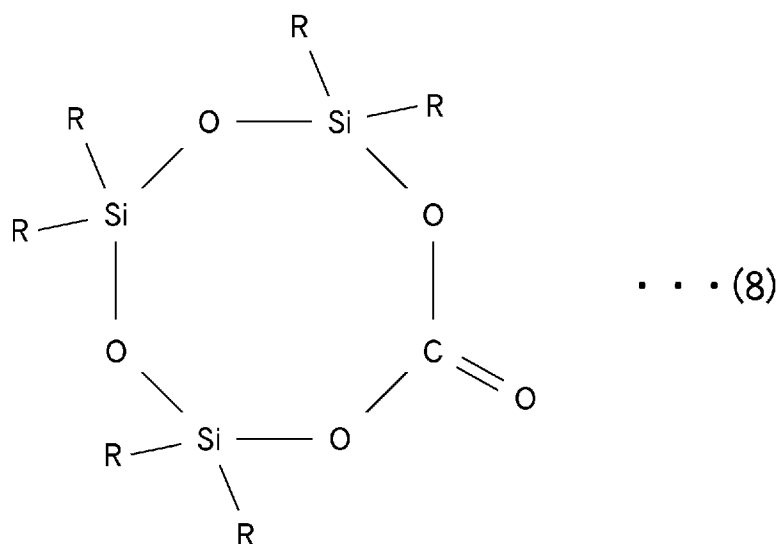
[0020] カルボニル基は成膜原料を構成する化合物の1分子中1個に限らず、例えば、以下の構造式(5)、(6)、(7)に示すように2個であってもよく、3個以上であってもよい。

[化5]



[0021] 環状シロキサンの骨格の一部にカルボニル基が入り込んだ構造としては、下記の構造式（８）に示すように、環状シロキサンのＳｉの一部をカルボニル基に置換したような構造とすることもできる。この場合に、カルボニル基のＣと環状シロキサンのＯとの結合エネルギーは３．５ e Vと他の結合の結合エネルギーよりも小さく、やはりカルボニル基のＣＯが優先的に脱離し、ＣＯが脱離した後のＯとＯとが結合して化学構造上ダングリングボンドの存在しない安定な化合物となる。

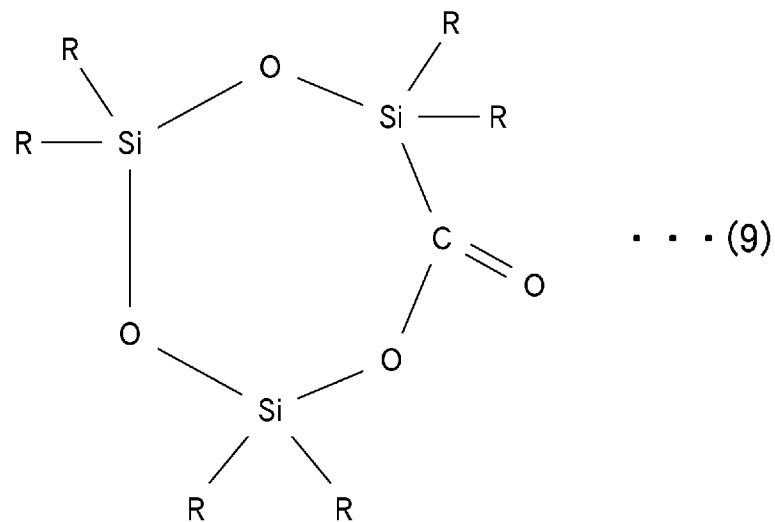
[化6]



[0022] また、下記の構造式（９）に示すように環状シロキサンのＳｉとＯとの間にカルボニル基が入り込んだような構造とすることもできる。この場合にもカルボニル基のＣと環状シロキサンのＳｉの結合エネルギーおよびカルボニル基のＣと環状シロキサンのＯとの結合エネルギーは上述のように低いので、やはりカルボニル基のＣＯが優先的に脱離し、ＣＯが脱離した後のＳｉとＯとが結合して化学構造上ダングリングボンドの存在しない安定な化合物と

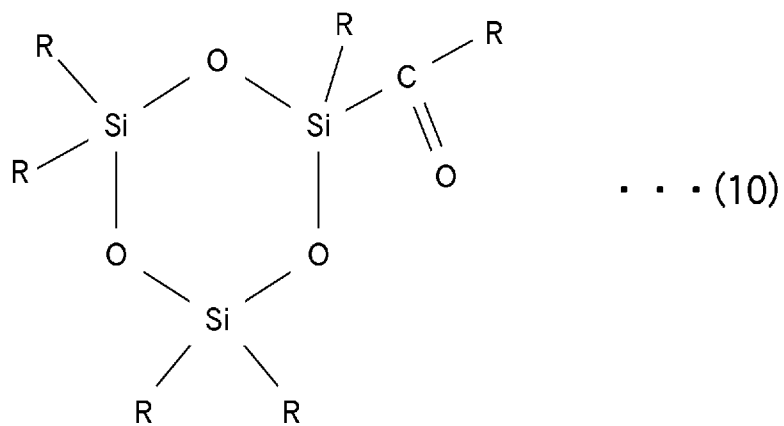
なる。

[化7]



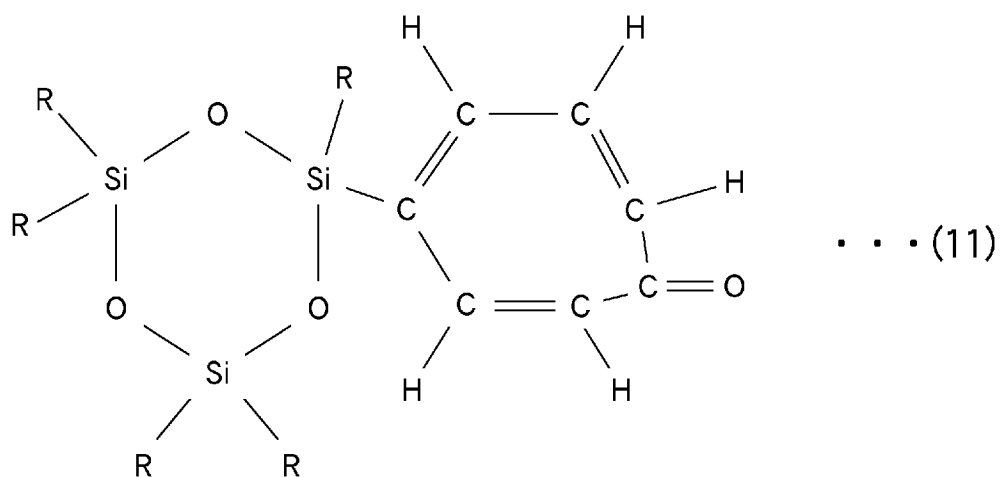
[0023] さらに、下記の構造式（10）に示すように、環状シロキサンを構成するSiにカルボニル基を介してアルキル基が結合したような構造とすることもできる。この場合にもカルボニル基のCと環状シロキサンのSiの結合エネルギーは上述のように3.0 eVと低く、またカルボニル基のCとアルキル基のCとの結合エネルギーも3.4 eVと低いので、やはりカルボニル基のCOが優先的に脱離し、COが脱離した後のSiとアルキル基とが結合して化学構造上ダングリングボンドの存在しない安定な化合物となる。

[化8]



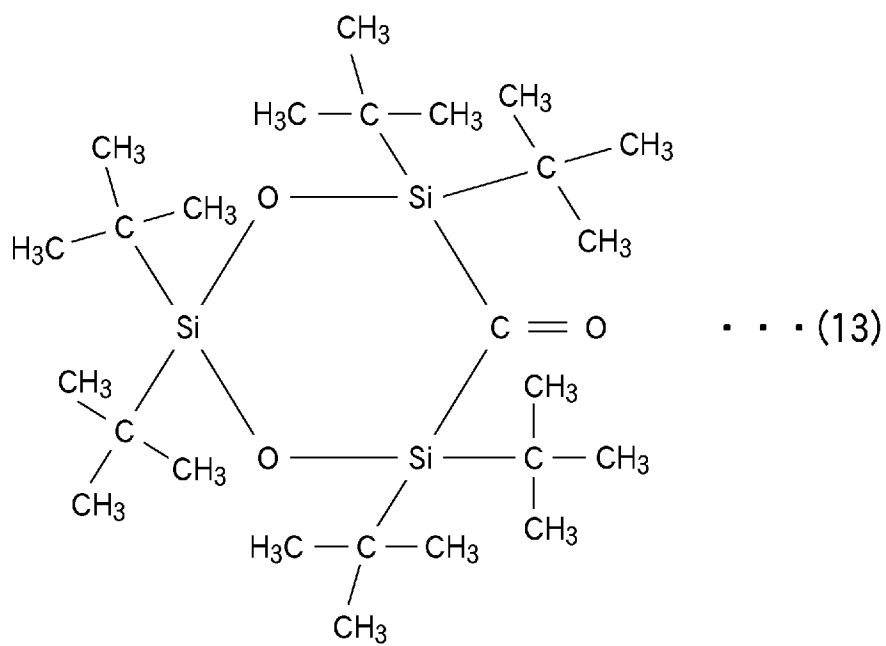
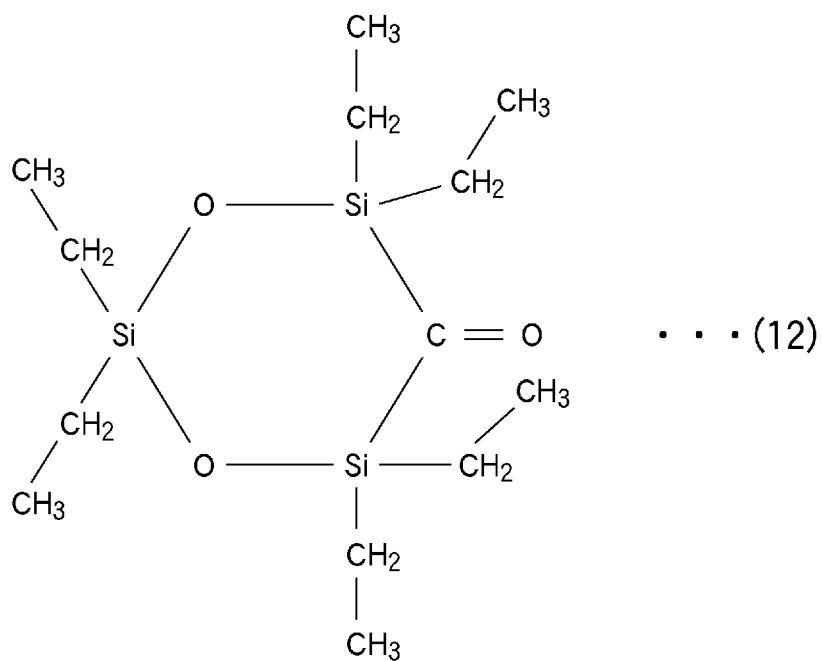
[0024] さらにまた、下記の構造式（１１）に示すように、環状シロキサンを構成するSiにカルボニル基を有する基が結合した構造とすることもできる。この場合にもやはりカルボニル基のCOが優先的に脱離し、脱離した後のC同士が結合して化学構造上ダングリングボンドの存在しない安定な化合物となる。

[化9]



[0025] なお、上記構造式（１）において、Rがメチル基以外の例として、エチル基の例、およびターシャリブチル基の例をそれぞれ以下の構造式（１２）および（１３）に示す。

[化10]



[0026] 本発明の成膜原料を構成する化合物は、適宜のシロキサン系化合物に所定の操作を加えた後、COを反応させること等により製造することができる。例えば、上記構造式(3)に示す化合物は、図4に示すように、ヘキサメチルトリシロキサンにCl₂を反応させてジクロロヘキサメチルトリシロキサンとした後、Naにより脱塩素処理を行って、Clが結合していたSi同士を結合させて環状骨格を形成し、その後Pt触媒を用いてCOを反応させることにより製造することができる。

[0027] 本発明に係る成膜原料を用いて成膜を行うことにより、脱離したCOが成膜表面を覆って表面反応がブロックされるとともに、COが脱離して生成された成膜に寄与する生成物に活性な部分が存在せず安定であるため、生成物が成膜表面に付着し難くなる。このため、成膜表面にアスペクト比が大きい凹部が存在する場合でも、凹部内の内壁の表面はCOにより表面反応がブロックされ、生成物は活性な部分が存在しない安定な化合物であるため、生成物は凹部の壁部に付着せずに凹部の内部に入り込み、酸化剤であるO₂と反応してシリコン酸化膜が堆積する。このため良好なステップカバレッジでシリコン酸化膜を成膜することができる。

[0028] 次に、本発明のシリコン酸化膜成膜用原料を用いてCVDによりシリコン酸化膜を成膜する成膜方法の実施形態について説明する。

ここでは、CVD成膜装置として、複数のスロットを有する平面アンテナであるRLSA(Radial Line Slot Antenna; ラジアルラインスロットアンテナ)にて処理室内にマイクロ波を導入してプラズマを発生させるRLSAマイクロ波プラズマCVD成膜装置を用いてシリコン酸化膜を形成する例について説明する。

[0029] 図5は、このようなRLSAマイクロ波プラズマCVD装置を示す断面図である。マイクロ波プラズマCVD成膜装置100は、気密に構成されたアルミニウムまたはステンレス鋼等の金属材料からなる略円筒状の接地されたチャンバ(処理容器)11を有しており、その中で被処理基板である半導体ウエハ(以下単にウエハと記す)Wにシリコン酸化膜が成膜される。チャン

バ１１の上部には、処理空間にマイクロ波を導入するためのマイクロ波導入部３０が設けられている。

[0030] チャンバ１１内には被処理体であるウエハＷを水平に支持するためのサセプタ１２が、チャンバ１１の底部中央に立設された筒状の支持部材１３により支持された状態で設けられている。

[0031] サセプタ１２の内部には、温度調整用のヒータ１５が埋設されている。ヒータ１５にはヒータ用電源１６が接続され、ヒータ１５はこの電源１６から給電されて発熱し、サセプタ１２を介してウエハＷを所定温度に加熱するようになっている。サセプタ１２には、ウエハＷを支持して昇降させるための３本のウエハ支持ピン（図示せず）がサセプタ１２の表面に対して突没可能に設けられている。

[0032] チャンバ１１の底部には排気管２５が接続されており、この排気管２５には自動圧力制御バルブおよび高速真空ポンプ等を含む排気装置２６が接続されている。そしてこの排気装置２６を作動させることによりチャンバ１１内が排気され、チャンバ１１内が所定の真空度まで高速に減圧することが可能となっている。また、チャンバ１１の側壁には、ウエハＷの搬入出を行うための搬入出口７０と、この搬入出口７０を開閉するゲートバルブ７１とが設けられている。

[0033] マイクロ波導入部３０は、サセプタ１２の側から順に、マイクロ波透過板２８、平面アンテナ３１、遅波材３３を有している。これらは、シールド部材３４、押えリング３６およびアップパープレート２９によって覆われ、環状の押えリング３５で固定されている。マイクロ波導入部３０が閉じられた状態においては、チャンバ１１の上端とアップパープレート２９とがシールド部材（図示せず）によりシールされた状態となるとともに、後述するようにマイクロ波透過板２８を介してアップパープレート２９に支持された状態となる。

[0034] マイクロ波透過板２８は、誘電体、例えば石英や Al_2O_3 、 AlN 、サファイヤ、 SiN 等のセラミックスからなり、マイクロ波を透過しチャンバ１１内の処理空間に導入するマイクロ波導入窓として機能する。マイクロ波透

過板 28 の下面（サセプタ 12 側）は平坦状に限らず、マイクロ波を均一化してプラズマを安定化させるため、例えば凹部や溝を形成してもよい。このマイクロ波透過板 28 は、マイクロ波導入部 30 の外周下方に環状に配備されたアッププレート 29 の内周面の突部 29 a により、シールド部材（図示せず）を介して気密状態で支持されている。したがって、チャンバ 11 内を気密に保持することが可能となる。

[0035] 平面アンテナ 31 は、円板状をなしており、マイクロ波透過板 28 の上方位置において、シールド部材 34 の内周面に係止されている。この平面アンテナ 31 は、例えば表面が金または銀メッキされた銅板またはアルミニウム板からなり、マイクロ波などの電磁波を放射するための多数のスロット孔 31 a が所定のパターンで貫通して形成され、RLSA を構成している。

[0036] 遅波材 33 は、真空よりも大きい誘電率を有しており、平面アンテナ 31 の上面に設けられている。この遅波材 33 は、例えば、石英、セラミックス、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂やポリイミド系樹脂のような誘電体により構成されており、真空中ではマイクロ波の波長が長くなることから、マイクロ波の波長を短くしてプラズマを調整する機能を有している。なお、平面アンテナ 31 とマイクロ波透過板 28 との間、また、遅波材 33 と平面アンテナ 31 との間は、それぞれ密着させても離間させてもよい。

[0037] シールド部材 34 には、冷却水流路 34 a が形成されており、そこに冷却水を通流させることにより、シールド部材 34、遅波材 33、平面アンテナ 31、マイクロ波透過板 28 を冷却するようになっている。なお、シールド部材 34 は接地されている。

[0038] シールド部材 34 の中央には、開口部 34 b が形成されており、この開口部 34 b には導波管 37 が接続されている。この導波管 37 の端部には、マッチング回路 38 を介してマイクロ波発生装置 39 が接続されている。これにより、マイクロ波発生装置 39 で発生した、例えば周波数 2.45 GHz のマイクロ波が導波管 37 を介して上記平面アンテナ 31 へ伝搬されるようになっている。マイクロ波の周波数としては、8.35 GHz、1.98 G

H_z等を用いることもできる。

[0039] 導波管 37 は、上記シールド部材 34 の開口部 34b から上方へ延出する断面円形状の同軸導波管 37a と、この同軸導波管 37a の上端部にモード変換器 40 を介して接続された水平方向に延びる矩形導波管 37b とを有している。矩形導波管 37b と同軸導波管 37a との間のモード変換器 40 は、矩形導波管 37b 内を TE モードで伝播するマイクロ波を TEM モードに変換する機能を有している。同軸導波管 37a の中心には内導体 41 が延在しており、内導体 41 は、その下端部において平面アンテナ部材 31 の中心に接続固定されている。これにより、マイクロ波は、同軸導波管 37a の内導体 41 を介して平面アンテナ部材 31 へ放射状に効率よく均一に伝播される。

[0040] チャンバ 11 内のサセプタ 12 とマイクロ波導入部 30 との間には、シリコン酸化膜用成膜原料ガスを導入するためのシャワープレート 51 が水平に設けられている。このシャワープレート 51 は、格子状に形成されたガス流路 52 と、このガス流路 52 に形成された多数のガス吐出孔 53 とを有しており、格子状のガス流路 52 の間は空間部 54 となっている。このシャワープレート 51 のガス流路 52 にはチャンバ 11 の外側に延びる配管 55 が接続されている。この配管 55 には、シリコン酸化膜用成膜原料ガス供給源 56 が接続されている。配管 55 には流量制御用のマスフローコントローラ 57 およびその前後に設けられた一対のバルブ 58 が設けられている。シリコン酸化膜用成膜原料ガスとしては、上述したようなカルボニル基を有するシロキサン系化合物が用いられる。シリコン酸化膜用成膜原料が常温で液体である場合には、バブリングや加熱、気化器による気化等の適宜の方法で気化させて供給する。

[0041] 一方、チャンバ 11 のシャワープレート 51 の上方位置には、リング状のプラズマガス導入部材 60 がチャンバ壁に沿って設けられており、このプラズマガス導入部材 60 には内周に多数のガス吐出孔が設けられている。このプラズマガス導入部材 60 には、配管 61 が接続されており、配管 61 は A

r ガス配管 6 2 および O₂ ガス配管 6 3 に分岐しており、それぞれ A r ガス供給源 6 4 および O₂ ガス供給源 6 5 に接続されている。A r ガス配管 6 2 には流量制御用のマスフローコントローラ 6 6 およびその前後に設けられた一対のバルブ 6 7 が設けられている。また、O₂ ガス配管 6 3 には流量制御用のマスフローコントローラ 6 8 およびその前後に設けられた一対のバルブ 6 9 が設けられている。A r ガス供給源 6 4 からチャンバ 1 1 内に導入された A r ガスは、マイクロ波導入部 3 0 を介してチャンバ 1 1 内に導入されたマイクロ波によりプラズマ化され、このプラズマが O₂ ガス供給源 6 5 からチャンバ 1 1 内に導入された O₂ ガスをプラズマ化するとともに、プラズマはシャワープレート 5 1 の空間部 5 4 を通過しシャワープレート 5 1 のガス吐出孔 5 3 から吐出されたシリコン酸化膜用成膜原料ガスに作用する。

[0042] マイクロ波プラズマ CVD 成膜装置 1 0 0 の各構成部は、制御部 8 0 により制御されるようになっている。制御部 8 0 はコンピュータで構成され、演算処理を行うコントローラ（マイクロプロセッサ）、オペレータがマイクロ波プラズマ CVD 装置 1 0 0 の各構成部を管理するためにコマンドの入力操作等を行うキーボードや、装置 1 0 0 の稼働状況を可視化して表示するディスプレイ等からなるユーザーインターフェース、さらに、マイクロ波プラズマ CVD 成膜装置 1 0 0 で実行される各種処理をコントローラの制御にて実現するための制御プログラムや、処理条件に応じてエッチング装置 1 0 0 の各構成部に処理を実行させるためのプログラムすなわち処理レシピが格納された記憶部が接続されている。処理レシピは記憶媒体に記憶された状態で格納されている。記憶媒体はハードディスクのような固定的なものであってもよいし、半導体メモリー、CDROM、DVD 等の可搬性のものであってもよい。さらに、他の装置から、例えば専用回線を介してレシピを適宜伝送させるようにしてもよい。そして、必要に応じて、ユーザーインターフェースからの指示等にて任意のレシピを呼び出してコントローラに実行させることで、マイクロ波プラズマ CVD 成膜装置 1 0 0 での処理が行われる。

[0043] 次に、以上のように構成されたマイクロ波プラズマ CVD 成膜装置 1 0 0

を用いて実施される本実施形態に係る成膜方法について説明する。

[0044] まず、ヒータ 15 によりサセプタ 12 を所定温度に加熱しておき、ウエハ W をチャンバ 11 内に搬入し、サセプタ 12 上に載置する。この状態で、ウエハ W を例えば 100～400℃に加熱し、チャンバ 11 内の圧力が 1.33～1330 Pa (10 Torr～100 Torr) になるようにその中を排気した後、Ar ガス供給源 64 からチャンバ 11 内に Ar ガスを導入しつつ、マイクロ波発生装置 39 からのマイクロ波を、マッチング回路 38 を経て導波管 37 に導き、矩形導波管 37b、モード変換器 40、および同軸導波管 37a を順次通過させて内導体 41 を介して平面アンテナ 31 に供給し、平面アンテナ部材 31 のスロット孔 31a からマイクロ波透過板 28 を介してチャンバ 11 内に放射させる。マイクロ波は、矩形導波管 37b 内では TE モードで伝搬し、この TE モードのマイクロ波はモード変換器 40 で TEM モードに変換されて、同軸導波管 37a 内を平面アンテナ部材 31 に向けて伝搬されていき、平面アンテナ部材 31 から透過板 28 を経てマイクロ波がチャンバ 11 に放射され、このマイクロ波によりチャンバ 11 内で電磁界が形成されて、プラズマ生成ガスである Ar ガスがプラズマ化する。そして、O₂ ガス供給源 65 からチャンバ 11 内に導入された O₂ ガスが Ar プラズマによりプラズマ化するとともに、このプラズマがシャワープレート 51 の空間部 54 を通過しシャワープレート 51 のガス吐出孔 53 から吐出されたシリコン酸化膜用成膜原料ガスに作用する。

[0045] シリコン酸化膜用成膜原料としては、上述したように、カルボニル基を有するシロキサン系化合物からなり、エネルギーが与えられることにより分解して CO が脱離し、CO が脱離して生成された成膜に寄与する生成物が化学構造上ダングリングボンドが存在しないものとなる化合物を用いるので、プラズマエネルギーにより CO が脱離し、脱離後の成膜に寄与する生成物は化学構造上ダングリングボンドが存在しないものとなる。

[0046] このため、上述の図 1 に示すように、成膜表面 1 にアスペクト比が大きい凹部 2 がある場合でも、シリコン酸化膜用成膜原料から脱離した CO が凹部

2の内壁の表面を覆って表面反応をブロックするとともに、脱離後の生成物は活性部分であるダングリングボンドが存在しない安定な化合物であるため、この生成物は付着係数が低く、凹部2の内壁に付着せずに凹部2の内部に入り込む。このため、脱離後の生成物とプラズマ化した O_2 ガスとの反応がアスペクト比の高い凹部2の内部でも生じてステップカバレッジの良好なシリコン酸化膜（ SiO_2 膜）の成膜が実現される。

[0047] この成膜の際に形成されるプラズマは、マイクロ波が平面アンテナ31の多数のスロット孔32から放射されることにより、略 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{12} / cm^3$ の高密度で、かつウエハW近傍では、略1.5 eV以下の低電子温度プラズマとなる。このため、下地にダメージを与えることなく良質のシリコン酸化膜を成膜することができる。

[0048] なお、本発明は、上記実施形態に限定されることなく種々変形可能である。例えば、上記実施形態ではシリコン酸化膜の成膜装置として、RLSAMマイクロ波プラズマCVD成膜装置を用いたが、これに限らず、誘導結合型プラズマCVD成膜装置や容量結合型（平行平板型）プラズマCVD成膜装置等、他のプラズマCVD成膜装置を用いてもよいし、プラズマCVD成膜装置に限らず、プラズマエネルギーを用いずに熱エネルギーのみを用いる熱CVD成膜装置を用いてもよい。また、酸化剤としては O_2 ガスに限らず、 H_2O 、 O_3 等他のガスであってもよい。また、プラズマ生成ガスとしてArガスを用いたが、He等他のガスを用いてもよいし、プラズマ生成ガスを用いずに、成膜原料ガスと酸化剤のみを用いてもよい。

[0049] さらに、被処理基板としては、半導体ウエハに限らず例えば液晶表示装置用基板に代表されるFPD用基板等の他の基板であってもよい。

請求の範囲

- [請求項1] 化学蒸着法により基板上にシリコン酸化膜を成膜するためのシリコン酸化膜用成膜原料であって、カルボニル基を有するシロキサン系化合物からなり、エネルギーが与えられることにより分解してCOが脱離し、化学構造上ダングリングボンドが存在しない生成物が生成され、その生成物が成膜に寄与する、シリコン酸化膜用成膜原料。
- [請求項2] 環状シロキサンの骨格の一部にカルボニル基が入り込んだ構造を有する、請求項1に記載のシリコン酸化膜用成膜原料。
- [請求項3] 環状シロキサンを構成するSiの一部をカルボニル基で置換した構造を有する、請求項2に記載のシリコン酸化膜用成膜原料。
- [請求項4] 環状シロキサンを構成するOの一部をカルボニル基で置換した構造を有する、請求項2に記載のシリコン酸化膜用成膜原料。
- [請求項5] 環状シロキサンを構成するSiとOとの間の一部にカルボニル基が入り込んだ構造を有する、請求項2に記載のシリコン酸化膜用成膜原料。
- [請求項6] 環状シロキサンを構成するSiにカルボニル基を介してアルキル基が結合した構造を有する、請求項2に記載のシリコン酸化膜用成膜原料。
- [請求項7] 環状シロキサンを構成するSiにカルボニル基を有する基が結合した構造を有する、請求項2に記載のシリコン酸化膜用成膜原料。
- [請求項8] 処理容器内に被処理基板を配置することと、
前記処理容器内に、カルボニル基を有するシロキサン系化合物からなり、エネルギーが与えられることにより分解してCOが脱離し、化学構造上ダングリングボンドが存在しない生成物が生成され、その生成物が成膜に寄与する、シリコン酸化膜用成膜原料と、酸化剤とを導入することと、
前記シリコン酸化膜用成膜原料にエネルギーを与えてCOを脱離させ、それにより生成された化学構造上ダングリングボンドが存在しな

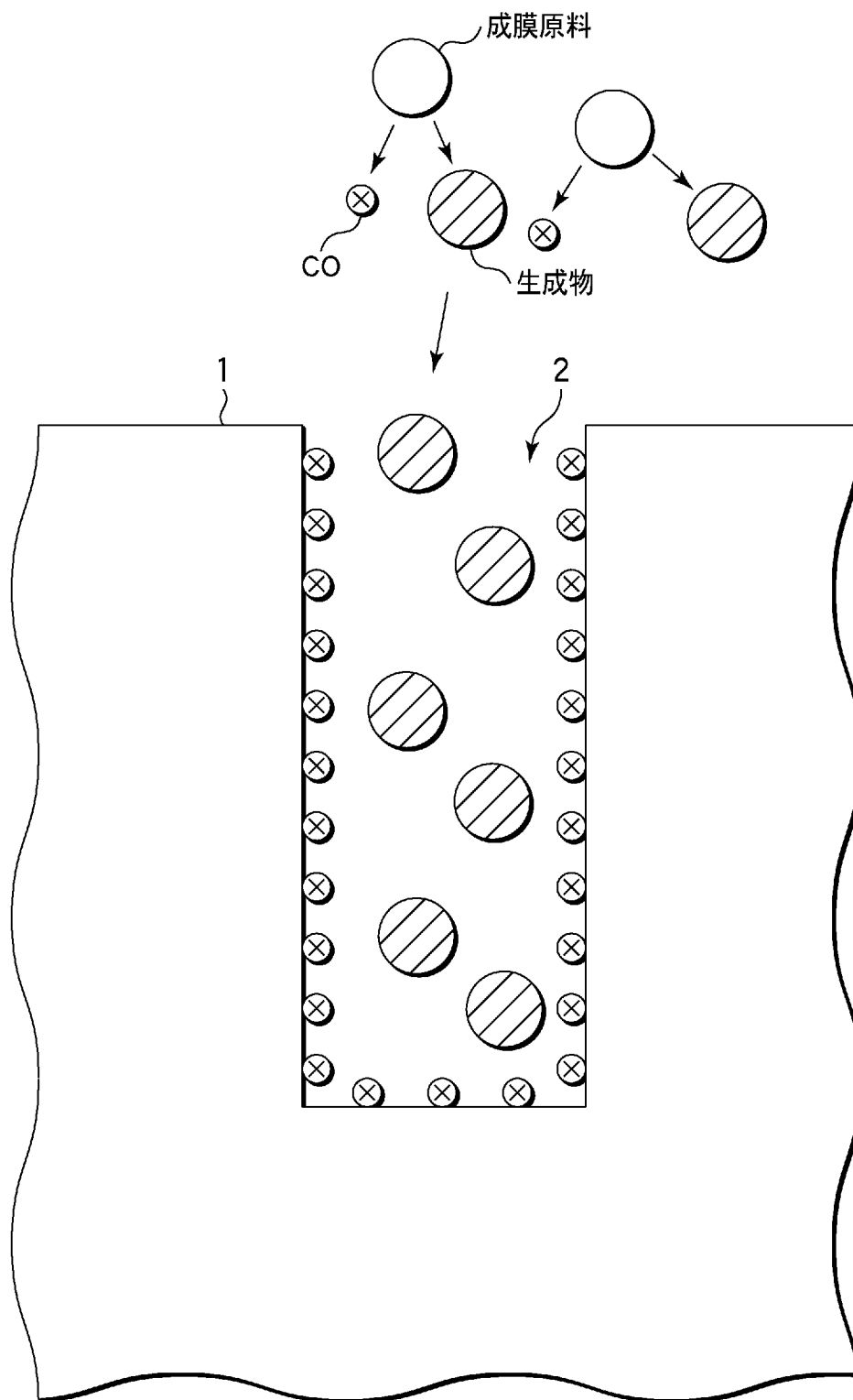
い生成物を成膜表面に付着させ、その生成物と酸化剤との反応により被処理基板上にシリコン酸化膜を成膜する、シリコン酸化膜の成膜方法。

[請求項9] 前記エネルギーは前記処理容器内にプラズマを生成することにより与えられる、請求項8に記載のシリコン酸化膜の成膜方法。

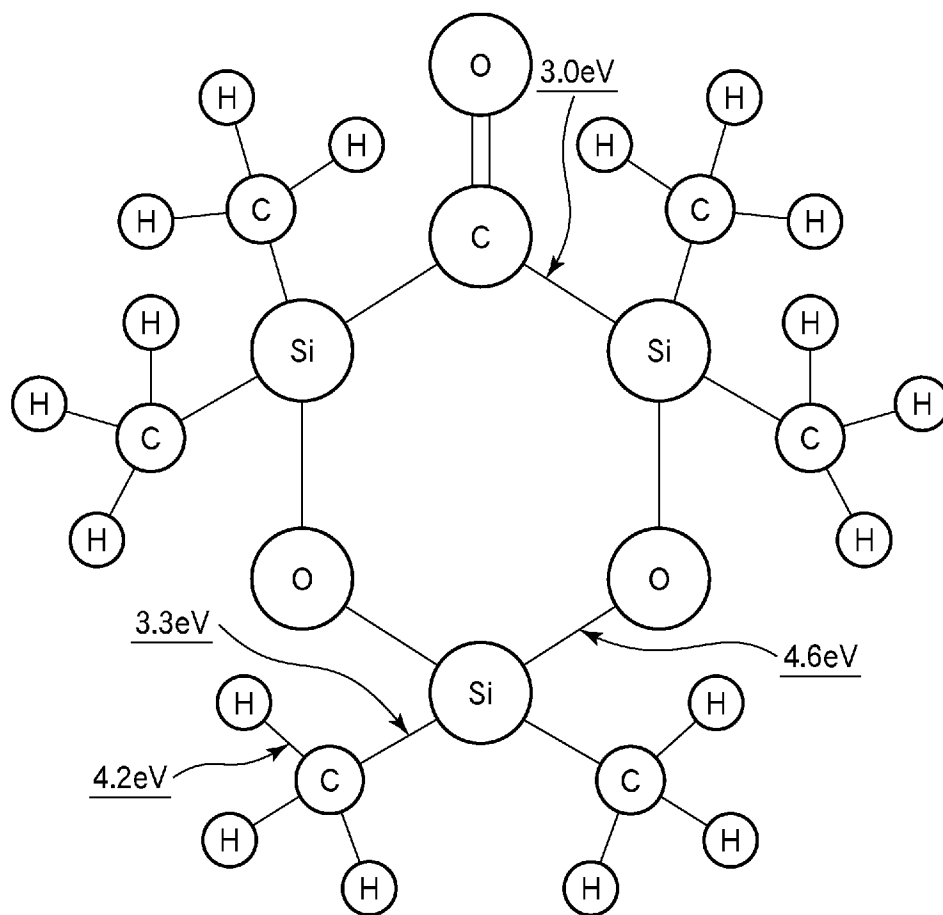
[請求項10] 前記プラズマはマイクロ波により生成される、請求項9に記載のシリコン酸化膜の成膜方法。

[請求項11] 前記プラズマは平面アンテナから放射されたマイクロ波によって形成される、請求項10に記載のシリコン酸化膜の成膜方法。

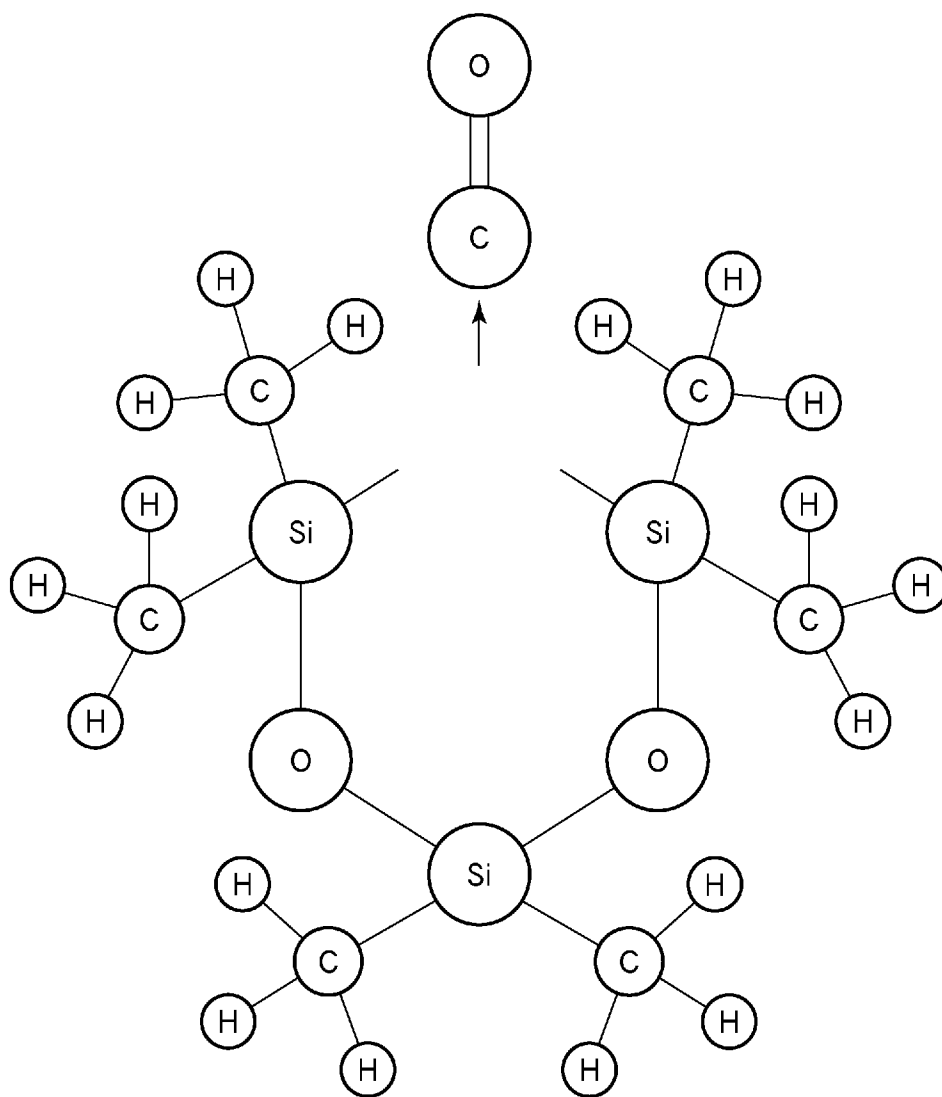
[図1]



[図2]

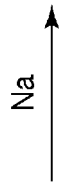
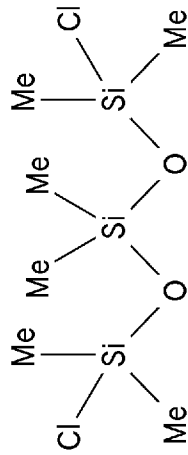
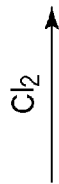
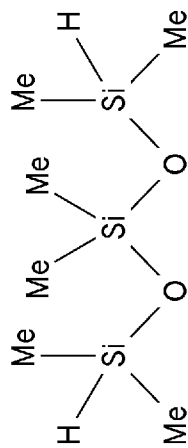


[図3]

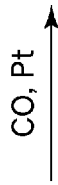
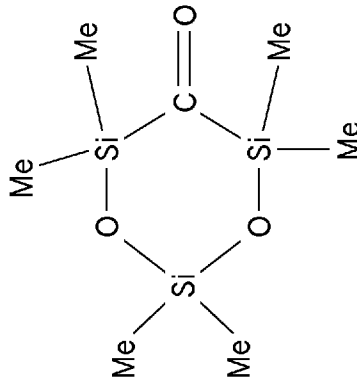
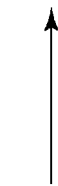
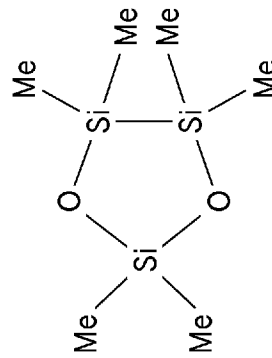


[図4]

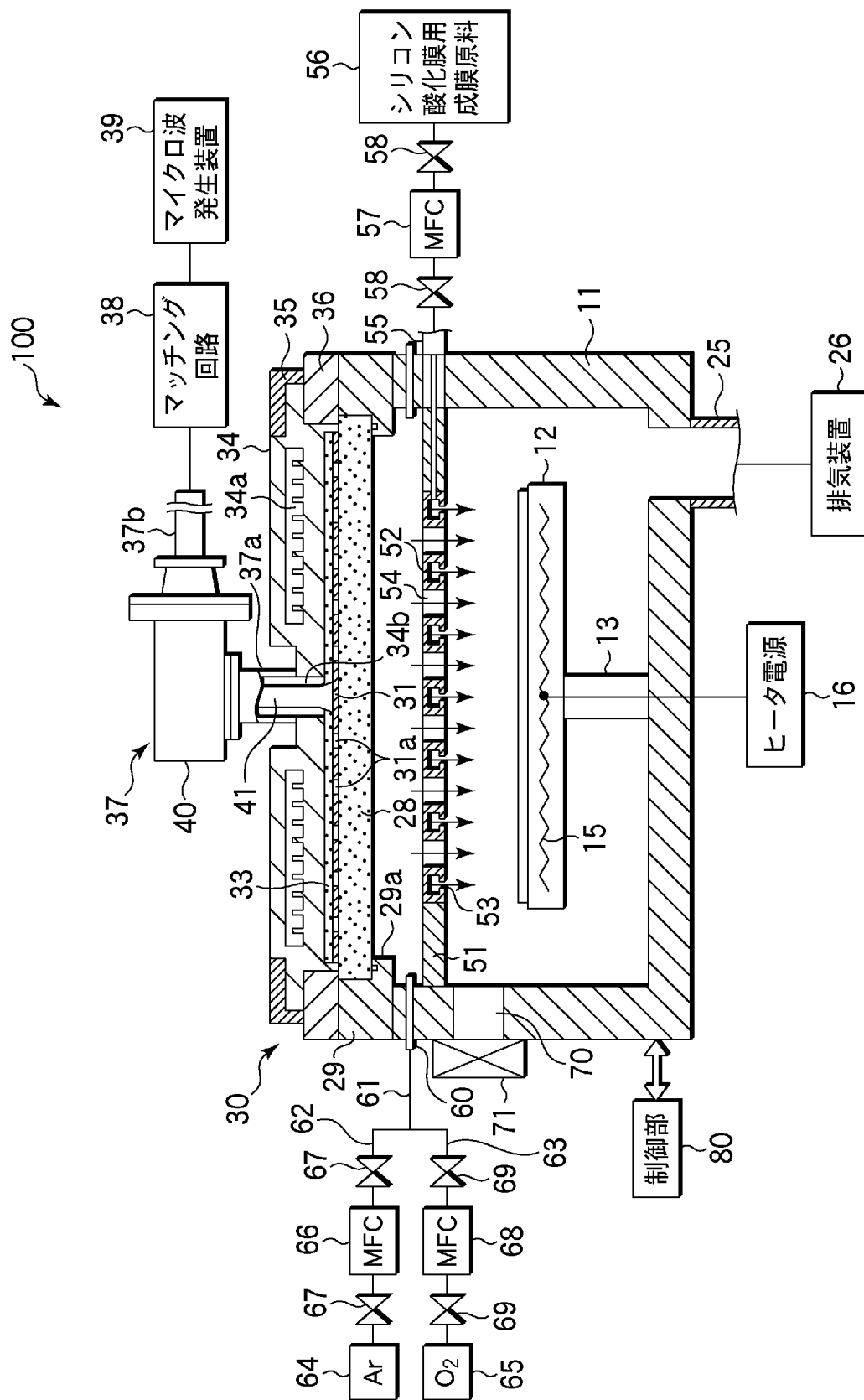
ヘキサメチルトリスロキサン



ジクロロヘキサメチルトリスロキサン



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/316(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/316, C23C16/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-318067 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 06 December 2007 (06.12.2007), paragraphs [0009] to [0138] & WO 2007/018268 A1	1-11
A	JP 2005-252012 A (Advanced LCD Technologies Development Center Co., Ltd.), 15 September 2005 (15.09.2005), paragraphs [0015] to [0103] (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 August, 2010 (17.08.10)

Date of mailing of the international search report
31 August, 2010 (31.08.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058984

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-279643 A (Dow Corning Corp.) , 20 October 1998 (20.10.1998) , paragraphs [0058] to [0102] & US 5789516 A & US 5789516 A & EP 870774 A3	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. H01L21/316(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/316, C23C16/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-318067 A（独立行政法人物質・材料研究機構）2007.12.06, 【0009】～【0138】 & WO 2007/018268 A1	1 - 1 1
A	JP 2005-252012 A（株式会社 液晶先端技術開発センター） 2005.09.15, 【0015】～【0103】（ファミリーなし）	1 - 1 1
A	JP 10-279643 A（ダウ・コーニング・コーポレーション）1998.10.20, 【0058】～【0102】 & US 5789516 A & US 5789516 A & EP 870774 A3	1 - 1 1

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

今井 淳一

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1

4 R

9 0 5 5