

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5383501号
(P5383501)

(45) 発行日 平成26年1月8日(2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日(2013.10.11)

(51) Int.Cl.

H01L 21/265 (2006.01)

F 1

H01L 21/265

F

請求項の数 11 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2009-541642 (P2009-541642)
 (86) (22) 出願日 平成19年12月18日 (2007.12.18)
 (65) 公表番号 特表2010-514166 (P2010-514166A)
 (43) 公表日 平成22年4月30日 (2010.4.30)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2007/087894
 (87) 國際公開番号 WO2008/077020
 (87) 國際公開日 平成20年6月26日 (2008.6.26)
 審査請求日 平成22年10月18日 (2010.10.18)
 (31) 優先権主張番号 60/870,575
 (32) 優先日 平成18年12月18日 (2006.12.18)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 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 バウアーズ 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】低エネルギーの高用量ヒ素、リン、ホウ素注入ウェハの安全な取り扱い

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板処理方法であって、処理チャンバ内に配置される膜にドーパントを注入するステップと、注入された該膜を酸素含有プラズマにさらして、注入された該膜上に酸化物層を形成すると共に注入された該膜を大気中の酸素にさらす前に該膜中に該ドーパントをトラップするステップと、注入された該膜を該酸素含有プラズマと別に水素含有プラズマにさらすステップと、
を含む、方法。

【請求項 2】

該ドーパントが、ヒ素、リン、ホウ素、及びこれらの組み合わせからなる群より選ばれる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

該酸素含有プラズマが、酸素ガスから生成される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

注入する該ステップとさらす該ステップが、同一処理チャンバ内で行われる、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

該プラズマが、容量結合ソースによって生成され、該プラズマが該容量結合ソースに加えて誘導結合プラズマソースによって生成される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

該プラズマが、誘導結合ソースによって生成される、請求項 4 記載の方法。

【請求項 7】

注入された該膜を水素含有プラズマにさらす該ステップが、注入する該ステップ後と酸素含有プラズマにさらす該ステップ前に行われ、水素含有プラズマにさらす該ステップと酸素含有プラズマにさらす該ステップが、複数回行われる、請求項1に記載の方法。

【請求項 8】

注入された該膜を水素含有プラズマにさらす該ステップが、注入する該ステップ後と酸素含有プラズマにさらす該ステップ後に行われ、水素含有プラズマにさらす該ステップと酸素含有プラズマにさらす該ステップが、複数回行われる、請求項1に記載の方法。 10

【請求項 9】

該酸化物層の上にキャッピング層を堆積させるステップであって、該キャッピング層が、炭素層、シリコン層、酸化シリコン層、窒化シリコン層、炭化シリコン層、有機層、及びこれらの組み合わせからなる群より選ばれる、前記ステップを更に含み、注入する該ステップ後であってさらす該ステップの前に該膜をエッチングするステップであって、余分なドーパントを除去し、注入された該層を NF_3 から形成されるプラズマにさらす工程を含む、前記ステップを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

基板処理方法であって、

処理チャンバ内に配置される膜にドーパントを注入するステップと、

注入された該膜が大気中の酸素にさらされる前に該ドーパントの注入された膜の上にキャッピング層を堆積させるステップであって、該キャッピング層が、炭素層、シリコン層、酸化シリコン層、窒化シリコン層、炭化シリコン層、有機層、及びこれらの組み合わせからなる群より選ばれる、前記ステップと、

注入する該ステップ後であって堆積させる該ステップ前に該膜をエッチングするステップであって、余分なドーパントを除去し、注入された該層を NF_3 から形成されるプラズマにさらす工程を含む、前記ステップと、

を含む、方法。

【請求項 11】

注入する該ステップと堆積させる該ステップが、同一処理チャンバ内で行われる、請求項1に記載の方法。 30

【発明の詳細な説明】

【発明の背景】

【0001】

発明の分野

[0001] 本発明の実施形態は、一般的には、半導体製造プロセスの分野に関し、より具体的には、ヒ素、リン、又はホウ素で注入された基板の取り扱いをより安全にする方法に関する。

【0002】

関連技術の説明

[0002] 集積回路は、基板（例えば、半導体ウエハ）上に形成される百万を超えるマイクロ電界効果型トランジスタ（例えば、相補型金属酸化半導体（CMOS）電界効果型トランジスタ）を含み、回路内で様々な機能を行うように協調することができるものである。

CMOSトランジスタは、基板内に形成されるソース領域とドレイン領域の間に配置されるゲート構造を備えている。ゲート構造は、一般に、ゲート電極とゲート誘電体層を備えている。ゲート電極は、ゲート誘電体層の下のドレイン領域とソース領域の間に形成されるチャンネル領域において荷電キャリアの流れを制御するようにゲート誘電体層の上に配置される。

【0003】

[0003] イオン注入プロセスは、典型的には、基板内にイオンを注入するとともにドープ

10

20

30

40

50

するのに用いられ、基板上に所要の形状と濃度でゲートとソースドレイン構造を形成する。イオン注入プロセス中、異なるプロセスガス或いはガス混合物を用いて、ヒ素、リン、又はホウ素のようなイオン源化学種を与えることができる。特に、ヒ素は、水分にさらされる場合に反応して、以下の反応によって酸化ヒ素とアルシンガスを生成する。

【0004】

【化1】



【0005】

10

[0004]アルシンガスは、可燃性でもある非常に有害なガスである。高用量（即ち、約 $1 \times 10^{16} \text{ l/cm}^2$ 以上）のドーパントと低注入エネルギー（即ち、約2kV）が加えられる場合、ドーパント用量は層スタックに深く注入しない。従って、より多くのドーパントが層スタックの表面近くに或いは表面に存在し、チャンバから取り除くに当たり水分にさらされることになる。表面近くにあるヒ素が反応して、アルシンガスを形成することは望ましいことではない。

【0006】

[0005]それ故、ドーパントが注入された後に形成する毒性化合物を防止する方法が求められている

【発明の概要】

20

【0007】

[0006]本発明は、一般的には、注入プロセス後の有害ガス形成を防止する方法を含む。基板に配置された膜に注入される場合、ある種のドーパントは、水分にさらされる場合に反応して、有害ガス及び/又は可燃性ガスを形成する。一実施形態において、ドーパントは、最初に基板上に形成される膜に注入され、次に注入された膜が酸素含有ガスにさらされて、酸化物保護層を形成する。酸化物層は、膜が注入されたチャンバと同一チャンバ内で形成されることになる。

【0008】

[0007]他の実施形態において、基板処理法は、処理チャンバ内に配置される膜にドーパントを注入するステップと、注入された膜を酸素含有プラズマにさらして、注入された膜上に酸化物層を形成すると共に注入された膜を大気中の酸素にさらす前に膜の中にドーパントをトラップするステップとを含む。

30

【0009】

[0008]他の実施形態において、ドーパントを最初に基板上に形成される膜に注入し、次に注入された膜の上にキャッピング層を堆積させることができる。キャッピング層は、膜を注入した同一チャンバ内で堆積させることができる。

【0010】

[0009]他の実施形態において、基板処理法は、処理チャンバ内で基板上に配置される膜にドーパントを注入するステップと、注入された膜を大気中の酸素にさらす前にドーパントの注入された膜の上にキャッピング層を堆積させるステップであって、キャッピング層が、炭素層、シリコン層、酸化シリコン層、窒化シリコン層、炭化シリコン層、有機層、及びこれらの組み合わせからなる群より選ばれる、前記ステップとを含む。

40

【0011】

[0010]他の実施形態において、基板処理法は、処理チャンバ内で基板上に配置された膜にドーパントを注入するステップと、注入された膜を大気中の酸素にさらす前にNF₃から形成されるプラズマで注入された膜をエッチングすることによって余分なドーパントを除去するステップとを含む。

【図面の簡単な説明】

【0012】

[0011]本発明の上記特徴が詳細に理解され得るように、上で簡単にまとめた本発明のよ

50

り具体的な説明は、その一部が添付の図面に示される実施形態によって参照することができる。しかしながら、添付の図面は、本発明の典型的な実施形態のみを示すので、本発明の範囲を制限するものと考えられるべきでなく、本発明は他の等しく効果的な実施形態を許容してもよいことは留意されるべきである。

【図1A】図1Aは、本発明の実施に適切なプラズマイオン注入ツールを示す一実施形態である。

【図1B】図1Bは、本発明の実施に適切なプラズマイオン注入ツールを示す一実施形態である。

【図2】図2は、本発明の一実施形態のドーパント酸化物形成プロセスのための方法を示すプロセスダイアグラムである。 10

【図3】図3は、本発明の一実施形態のインサイチュキャッピングプロセスのための方法を示すプロセスダイアグラムである。

【図4】図4は、経時アルシンガス形成を示すグラフである。

【0013】

[0016]理解を図るために、可能なところでは同じ参照番号を用いて、各図に共通な同じ構成要素を示している。一つの実施形態の構成要素と特徴部は更に繰り返すことなく他の実施形態にも便宜的に組み込まれてもよいことは企図されることである。

【0014】

[0017]しかしながら、添付の図面は、本発明の例示的実施形態のみを示すので、本発明の範囲を制限するものと考えられるべきでなく、本発明は他の等しく効果的な実施形態を許容することは留意されるべきである。 20

【詳細な説明】

【0015】

[0018]本発明は、注入プロセス後に有害ガスの形成を防止する方法を記載する。図1Aは、本発明の一実施形態のイオン注入と、酸化物層形成と、キャッピング層形成を実施するのに用いることができるプラズマリアクタ100を示す図である。本発明を実施するのに適合させることができる一つの適切なリアクタは、カリフォルニア州サンタクララのAppled Materials社から入手可能なP3iTTMリアクタである。本発明を実施するのに適合させることができる他のリアクタは、2006年12月8日に出願の米国特許出願第11/608,357号に記載され、この開示内容は本願明細書に全体で援用されている。本明細書に記載される方法が他の製造業者からのものを含む、他の適当に適合されたプラズマリアクタにおいて実施されてもよいことは企図される。 30

【0016】

[0019]プラズマリアクタ100は、プロセス領域104を封入する底部124、最上部126、側壁122を持つチャンバ本体102を含んでいる。基板支持アセンブリ128は、チャンバ本体102の底部124から支持され、処理のために基板106を受容するよう適合される。ガス分配プレート130は、基板支持アセンブリ128に面しているチャンバ本体102の最上部126に結合される。ポンプポート132は、チャンバ本体102の中に画成され、真空ポンプ134に結合される。真空ポンプ134は、スロットルバルブ136を通じてポンプポート132に結合される。ガス源152は、ガス分配プレートに結合されて、基板106上で行われるプロセスに対してガス状前駆化合物を供給する。 40

【0017】

[0020]図1Aに示されるリアクタ100は、更に、図1Bの透視図に最適に示されるプラズマ源190を含んでいる。プラズマ源190は、互いに交差して(或いは図1Bに示される例示的実施形態のように互いに直交して)配置されたチャンバ本体102の最上部126の外側の上に取り付けられた一対の分離した外部再入可能コンジット140、140'を含んでいる。第一外部コンジット140は、チャンバ本体102内のプロセス領域104の第一側面に、最上部126に形成される開口198を通じて結合される第一終端140aを有している。第二終端140bは、プロセス領域104の第二側面に結合され 50

る開口 196 を有している。第二再入可能コンジット 140b は、プロセス領域 104 の第三側面に結合される開口 194 を有する第一終端 140a' とプロセス領域 104 の第四側面に開口 192 を有する第二終端 140b' を有している。一実施形態において、第一と第二の外部再入可能コンジット 140、140' は互いに直交するように構成され、それによってチャンバ本体の最上部 126 の周囲に約 90 度間隔で配置された各外部再入可能コンジット 140、140' の両端 140a、140a'、140b、140b' を与える。外部再入可能コンジット 140、140' の直交形状 (configuration) は、プロセス領域全体に一様に配分されるプラズマ源を可能にする。第一と第二の外部再入可能コンジット 140、140' は、プロセス領域 104 に一様なプラズマ分布を与えるように用いられる他の分配として構成されてもよいことは企図される。

10

【0018】

[0021] 磁気的に透過性のドーナツ状コア 142、142' が外部再入可能コンジット 140、140' の対応するコンジットの一部を取り囲んでいる。導電性コイル 144、144' は、それぞれのインピーダンス整合回路或いは素子 148、148' を通してそれぞれの RF プラズマ源の電力発生器 146、146' に結合される。各々の外部再入可能コンジット 140、140' は、それぞれの外部再入可能コンジット 140、140' の両端 140a、140b (また 140a'、140b') の間に別の連続する電気的通路をさえぎる絶縁環状リング 150、150' によってそれぞれさえぎられる、中空導電管である。基板表面におけるイオンエネルギーは、インピーダンス整合回路或いは素子 156 を通して基板支持アセンブリ 128 に結合される RF プラズマバイアス電力発生器によって制御される。

20

【0019】

[0022] 図 1A に戻って、プロセスガス源 152 から供給されるガス状化合物を含むプロセスガスは、上にあるガス分配プレート 130 を通じてプロセス領域 104 に導入される。RF 源のプラズマ電力 146 は、電力供給器 142、144 からコンジット 140 内に供給されるガスに結合され、これは外部再入可能コンジット 140 とプロセス領域 104 を含む第一閉鎖ドーナツ状通路内に循環するプラズマ電流を生成する。また、RF 源の電力 146' は、その他の電力供給器 142'、144' から第二コンジット 140' におけるガスに結合されることになり、これは第一ドーナツ状通路を横断する (例えば、直交する) 第二閉鎖ドーナツ状通路に循環するプラズマ電流を生成する。第二ドーナツ状通路は、第二外部再入可能コンジット 140' とプロセス領域 104 を含んでいる。各々の通路のプラズマ電流は、相互に同じでもよく、わずかにオフセットしてもよいそれぞれの RF 源の電力発生器 146、146' の周波数で発振 (例えば、逆方向に) する。

30

【0020】

[0023] 一実施形態において、プロセスガス源 152 は、基板 106 に注入されるイオンを与えるのに用いることができる別の異なるプロセスガスを与える。プロセスガスの適切な例としては、特に、B₂H₆、BF₃、SiH₄、SiF₄、PH₃、P₂H₅、PO₃、PF₃、PF₅ 及び CF₄ が挙げられる。各プラズマ源電力生成器 146、146' の電力は、これらの合わせた効果が効率的にプロセスガス源 152 から供給されるプロセスガスを解離するとともに基板 106 の表面に所要のイオンのフラックスを生成するように作動させる。RF プラズマのバイアス電力生成器 154 の電力は、プロセスガスから解離されたイオンエネルギーが基板表面に向けて加速され且つ所要のイオン濃度で基板 106 の最上面の下に所要の深さで注入される選択レベルに制御される。相対的に低い RF 電力、例えば、約 50 eV 未満で、相対的に低いプラズマイオンエネルギーが得られる場合がある。低いイオンエネルギーで解離されたイオンは、基板表面から約 0 オングストローム ~ 約 100 オングストロームの浅い深さに注入されることになる。代わりに、高い RF 電力、例えば、約 50 eV を超える電力から与えられ生成される高いイオンエネルギーで解離されたイオンは、基板表面からの深さが実質的に 100 オングストロームを超える深さの基板に注入されることになる。

40

【0021】

50

[0024] 制御された R F プラズマ源電力と R F プラズマバイアス電力の組み合わせは、処理チャンバ 100 において十分な運動量と所要のイオン分布を持つガス混合物中のイオンを解離する。イオンは基板表面に向けてバイアスされ駆動され、それによって所要のイオン濃度と分布と基板表面からの深さで基板にイオンが注入される。更に、供給されるプロセスガスからの制御されたイオンエネルギーと異なる種類のイオン種は、基板 106 内に注入されるイオンを促進させ、基板 106 上のゲート構造とソースドレイン領域のような所要のデバイス構造が形成される。

【 0 0 2 2 】

[0025] 図 2 は、注入プロセス後のドーパント酸化物層を形成する方法 200 を示すプロセス流れ図である。方法 200 は、ドーパントが基板上に形成される膜に注入されるステップ 202 から始まる。用語の膜は、基板上に積み重ねることができる一つ以上の物質層を包含する一般用語である。一実施形態において、ドーパントはヒ素を含む。他の実施形態において、ドーパントは、リンを含む。更に他の実施形態において、ドーパントは、ホウ素を含む。

【 0 0 2 3 】

[0026] ドーパントが層スタックに注入された後、方法はステップ 204 で継続し、ここで、注入（例えば、ドープ）された層が酸素含有ガスにさらされる。層が注入された同一チャンバ内でインサイチュでさらされてもよい。ドープされた層を持つ基板は、注入後にチャンバ内に残ったままであり、ドーパントと反応して有害或いは可燃性のガスを形成することができる水分にドーパントがさらされないことを確実にする。一実施形態において、注入された（例えば、ドープされた）層は、大気、従って水分に層をさらすことなく別のチャンバ内の酸素含有ガスにさらすことができる。

【 0 0 2 4 】

[0027] 注入された層を酸素含有ガスにさらすことにより、酸素が反応して、ステップ 206 で注入された膜の表面上に酸化物を形成する。酸化物は、ドーパント及び／又は注入された膜の酸化物でもよい。用いることができる適切な酸素含有ガスは、原子状酸素 (O)、酸素 (O₂)、オゾン (O₃)、一酸化窒素 (N₂O)、酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO₂)、五酸化二窒素 (N₂O₅)、これらのプラズマ、これらのラジカル、これらの誘導体、これらの組み合わせ、又は他の適切な酸素源を含む。酸素含有ガスは、プラズマに点火されてもよい。一実施形態において、酸素含有ガスは、注入と同一の処理チャンバ内で点火される。他の実施形態において、プラズマは、遠隔で点火され、チャンバに分配される。プラズマは、容量ソース及び／又は誘導ソースによって生成させることができる。

【 0 0 2 5 】

[0028] 一実施形態において、注入された層は、水素含有ガスにさらされてもよい。注入された層は、酸素含有ガスにさらす前に或いは後に水素含有ガスにさらされてもよい。一実施形態において、水素含有ガスは、水素ガスを含む。水素含有ガスにさらし、酸素含有ガスにさらすことが、複数回繰り返される。水素含有ガスは、プラズマに点火されてもよい。一実施形態において、水素含有ガスは、注入と同一処理チャンバ内で点火される。他の実施形態において、プラズマは、遠隔で点火され、チャンバに分配される。プラズマは、容量ソース及び／又は誘導ソースによって生成させることができる。水素含有ガスにさらし、酸素含有ガスにさらすことは、同一処理チャンバ内であるが別の間隔で行われてもよい。

【 0 0 2 6 】

[0029] 一実施形態において、キャッピング層は、注入された層上に形成される酸化物層の上に堆積されてもよい。キャッピング層は、炭素層、シリコン層、酸化シリコン層、窒化シリコン層、炭化シリコン層、有機層、及びこれらの組み合わせからなる群より選ばれてもよい。キャッピング層は、注入と同一の処理チャンバ内で酸化物層の上に堆積されてもよい。一実施形態において、キャッピング層は、大気、従って、水分に層をさらすことなく別のチャンバ内で堆積させることができる。キャッピング層は、アニールの後に除去

10

20

30

40

50

することができる。

【0027】

[0030] なお他の実施形態において、注入された層をガスにさらして、余分なドーパントを除去することができる。余分なドーパントを除去することによって、ドーパントは、活性化することができず、従って、水素化物の形成を低減させることができる。一実施形態において、ガスは、エッチングガスを含んでもよい。他の実施形態において、ガスはNF₃を含んでもよい。余分なドーパントの除去は、注入と同一の処理チャンバ内で行うことができる。一実施形態において、余分なドーパントの除去は、大気、従って、水分に層をさらすことなく別のチャンバ内で行うことができる。

【0028】

[0031] 酸化物層の形成、キャッピング層の形成、余分なドーパントの除去は、どのような組み合わせでも用いることができる。一実施形態において、酸化物層が形成され、キャッピング層は形成されず、余分なドーパントは除去されない。他の実施形態において、キャッピング層は形成され、酸化物層は形成されず、余分なドーパントは除去されない。他の実施形態において、余分なドーパントは除去されるが、酸化物層もキャッピング層も形成されない。他の実施形態において、酸化物層とキャッピング層は形成されるが、余分なドーパントは除去されない。他の実施形態において、酸化物層は形成され、余分なドーパントは除去されるが、キャッピング層は形成されない。他の実施形態において、キャッピング層は形成され、余分なドーパントは除去されるが、酸化物層は形成されない。更に、上記酸化物層形成、キャッピング層形成、余分なドーパントの除去とのいかなる組み合わせでも水素含有ガスにさらすことが行われてもよい。

【0029】

[0032] 酸化物層の形成において、酸素含有ガスは、約300sccm～約450sccmの流量でチャンバに供給することができる。他の実施形態において、酸素含有ガスの流量は450sccm以上であってもよい。酸化物層は、注入された膜を約15ミリトル～約300ミリトルのチャンバ圧で3秒～10秒間さらすことによってチャンバ内で形成される。酸素含有ガスは、キャリアガスと同時にチャンバに流される。キャリアガスの流量は、約50sccmであってもよい。キャリアガスは、不活性ガスを含んでもよい。一実施形態において、キャリアガスはアルゴンを含む。

【0030】

[0033] 図3は、注入プロセス後にキャッピング層を形成する方法300を示すプロセス流れ図である。方法300は、ドーパントが基板上に形成される膜内に注入されるステップ302から始まる。ドーパントは上記のようなものである。

【0031】

[0034] ドーパントが膜に注入された後、方法は、ステップ306においてドープされた層スタックの上にキャッピング層を堆積するのに用いることができるガスが供給されるステップ304に続く。キャッピング層は層が注入された同一チャンバ内でインサイチュ堆積されてもよい。同一チャンバ内で注入された基板をインサイチュキャッピングすることによって、ドーパントと反応して有害或いは可燃性のガスを形成することができる、水分にドーパントがさらされないことを確実にする。

【0032】

[0035] キャッピング層は、化学気相堆積(CVD)プロセスによって堆積させることができる。用いることができる一つの具体的なCVDプロセスは、プラズマ増強型化学気相堆積(PECVD)を含む。キャッピング層には、シリコン、酸素、窒素、炭素、これらの組み合わせが含まれてもよい。チャンバに導入することができる適切なガスには、シリコン含有ガス、上記の酸素含有ガス、窒素含有ガス、炭素含有ガスが含まれる。一実施形態において、キャッピング層は、シリコン層を備える。他の実施形態において、キャッピング層は、酸化シリコン層を備える。また他の実施形態において、キャッピング層は、窒化シリコン層を備える。なお他の実施形態において、キャッピング層は炭化シリコン層を備える。

10

20

30

40

50

【0033】

[0036] キャッピング層を形成するのに適切なシリコンガスの例としては、アミノシラン、アミノジシラン、シリルアジド、シリルヒドラジン、又はこれらの誘導体が挙げられる。シリコンガスのいくつかの特定の例としては、ビス(*t*er*t*ブチルアミノ)シラン (B T B A S) 或いは (^tBu(H)N)₂SiH₂)、ヘキサクロロジシラン (H C D 或いは Si₂C₁₆)、テトラクロロシラン (SiC₁₄)、ジクロロシラン (H₂SiC₁₂)、1,2-ジエチル-テトラキス(ジエチルアミノ)ジシラン ((CH₂CH₃((CH₃CH₂)₂N)₂Si)₂)、1,2-ジクロロテトラキス(ジエチルアミノ)ジシラン ((C₁((CH₃CH₂)₂N)₂Si)₂)、ヘキサキス(N-ピロリジニオ)ジシラン ((C₄H₉N)₃Si)₂)、1,1,2,2-テトラクロロビス(ジ(トリメチルシリル)アミノ)ジシラン、((C₁₂((CH₃)₃Si)₂N)Si)₂)、1,1,2,2-テトラクロロビス(ジイソプロピルアミノ)ジシラン、((C₁₂((C₃H₇)₂N)Si)₂)、1,2-ジメチルテトラキス(ジエチルアミノ)ジシラン ((CH₃(CH₃CH₂N)₂Si)₂)、トリス(ジメチルアミノ)シランアジド ((CH₃)₂N)₃SiN₃)、トリス(メチルアミノ)シランアジド ((CH₃(H)N)₃SiN₃)、2,2-ジメチルヒドラジンジメチルシラン ((CH₃)₂(H)Si)(H)NN(CH₃)₂)、トリシリルアミン ((SiH₃)₃N 或いは T S A)、及びヘキサキス(エチルアミノ)ジシラン ((EtHN)₃Si)₂)、これらのラジカル、これらのプラズマ、これらの誘導体、又はこれらの組み合わせが挙げられる。用いることができる他の適切なシリコンガスには、ビス(*t*er*t*ブチルアミノ)シラン (B T B A S) 或いは (^tBu(H)N)₂SiH₂) 或いはヘキサクロロジシラン (H C D 或いは Si₂C₁₆) のような一つ以上のSi-N結合或いはSi-C₁結合を有する化合物が含まれる。10 20

【0034】

[0037] 上記の好ましい結合構造を有するシリコンガスは、以下の化学式を有する。

- (I) R₂NSi(R'₂)Si(R'₂)NR₂ (アミノジシラン)、
- (II) R₃SiN₃ (シリルアジド)、又は
- (III) R'₃SiNRNR₂ (シリルヒドラジン)

[0038] 上記化学式において、RとR'はハロゲン、一つ以上の二重結合を有する有機基、一つ以上の三重結合を有する有機基、脂肪族アルキル基、環状アルキル基、芳香族基、有機シリル基、アルキルアミノ基、又はN或いはSiを含有する環状基、又はこれらの組み合わせの群より独立して選ばれる一つ以上の官能基であってもよい。特定の官能基には、クロロ(-C₁)、メチル(-CH₃)、エチル(-CH₂CH₃)、イソプロピル(-CH(CH₃)₂)、*t*er*t*ブチル(-C(CH₃)₃)、トリメチルシリル(-Si(CH₃)₃)、ピロリジン、又はこれらの組み合わせが含まれる。30

【0035】

[0039] 適切なシリコンガスのその他の例としては、シリルアジド R₃SiN₃ とシリルヒドラジン類のガス R₃SiNRNR₂、R基のいかなる組み合わせも有する直鎖及び環状が挙げられる。R基は、H又はメチル、エチル、プロピル、ブチル等 (C_xH_y) のいかなる有機官能基であってもよい。Siに結合したR基は、必要により、他のアミノ基N H₂又はNR₂であってもよい。特定のシリルアジド化合物の例としては、トリメチルシリルアジド ((CH₃)₃SiN₃) (ペンシルバニア州ブリストルにあるU n i t e d C h e m i c a l T e c h n o l o g i e s 社から入手可能である) 及びトリ(ジメチルアミン)シリルアジド ((CH₃)₂N)₃SiN₃) が挙げられる。特定のシリルヒドラジン化合物の例は、1,1-ジメチル-2-ジメチルシリルヒドラジン ((CH₃)₂HSiNHN(CH₃)₂) である。他の実施形態において、シリコン-窒素ガスは、(R₃Si)₃N、(R₃Si)₂NN(SiR₃)₂ 及び (R₃Si)NN(SiR₃) の少なくとも一つであってもよく、ここで、Rは、各々独立して水素又はアルキル、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、又はこれらの組み合わせである。適切なシリコン-窒素ガスの例としては、トリシリルアミン ((H₃Si)₃N)、(H₃Si)₂NN(SiH₃)₂、(H₃Si)NN(SiH₃)、又はこれらの誘導体が挙げられる。40 50

【0036】

[0040] 適切な窒素ガスの例としては、アンモニア (NH_3)、ヒドラジン (N_2H_4)、有機アミン、有機ヒドラジン、有機ジアジン(例えば、メチルジアジン($(\text{CH}_3\text{C})\text{N}\text{NH}$))、シリルアジド、シリルヒドラジン、アジ化水素 (HN_3)、シアン化水素 (HCN)、原子状窒素 (N)、窒素 (N_2)、フェニルヒドラジン、アゾ-tert-ブタン、エチルアジド、これらの誘導体、又はこれらの組み合わせを含む。有機アミンには、 $\text{R}_x\text{NH}_{3-x}$ を含み、ここで、 R は、各々独立してアルキル基又はアリール基であり、 x は、1、2 又は 3 である、が含まれる。有機アミンの例としては、トリメチルアミン ($(\text{CH}_3)_3\text{N}$)、ジメチルアミン ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}$)、メチルアミン ($(\text{CH}_3)\text{NH}_2$)、トリエチルアミン ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$)、ジエチルアミン ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$)、エチルアミン ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{NH}_2$)、tertブチルアミン ($(\text{CH}_3)_3\text{C}\text{NH}_2$)、これら誘導体、又はこれらの組み合わせが挙げられる。有機ヒドラジンには、 $\text{R}_x\text{N}_2\text{H}_{4-x}$ 、ここで、 R は、各々独立してアルキル基又はアリール基であり、 x は、1、2、3、又は 4 である、が含まれる。有機ヒドラジンの例としては、メチルヒドラジン ($(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{H}_3$)、ジメチルヒドラジン ($(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2$)、エチルヒドラジン ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{N}_2\text{H}_3$)、ジエチルヒドラジン ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}_2\text{H}_2$)、tertブチルヒドラジン ($(\text{CH}_3)_3\text{C}\text{N}_2\text{H}_3$)、ジtertブチルヒドラジン ($(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_2$)、これらのラジカル、これらのプラズマ、これらの誘導体、又はこれらの組み合わせが挙げられる。

【0037】

[0041] 炭素源には、有機シラン、エチル、プロピル、ブチルのアルキル、アルケン、アルキンが含まれる。このような炭素源には、メチルシラン (CH_3SiH_3)、ジメチルシラン ($(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$)、エチルシラン ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiH}_3$)、メタン (CH_4)、エチレン (C_2H_4)、エチノ (C_2H_2)、プロパン (C_3H_8)、プロペン (C_3H_6)、ブチノ (C_4H_6) 等が含まれる。

【0038】

[0042] キャッピング層の形成ガスは、キャリアガスとともにチャンバに供給することができる。一実施形態において、アルゴンがキャリアガスとして用いられ、約 300 sccm の流量で供給することができる。RF 電力は、CVD 中、約 200 ワット～約 2000 ワットで供給することができる。

【0039】

[0043] 一実施形態において、二酸化シリコン層は、シランガスを 15 sccm で、酸素ガスを約 50 sccm～約 60 sccm で、アルゴンガスを約 300 sccm で流し、約 200 ワットの RF 電力を印加することによって注入された膜の上に堆積させることができる。堆積は、約 1 分～約 2 分の間行われ、約 50 オングストローム～60 オングストロームの厚さの二酸化シリコンのキャッピング層を堆積させる。必要により、キャッピング層は、方法 200 を用いて形成される酸化物層の上にも堆積させることができる。

【0040】

[0044] ステップ 308 において、キャッピング層は、更に処理する前に除去される。インサイチュ堆積された酸化物層又はキャッピング層は、後の処理中に除去されてもよく、ドーパントが有害及び/又は可燃性のガスを生成することから低減させ更に/又は防止するのに充分な厚さでなければならない。しかしながら、酸化物層或いはキャッピング層は、また、例えば、余分の処理時間を加えたり、層スタックに損傷を与えることなく、例えば、ストリッピングプロセスによって、容易に除去し得るのに充分薄くなければならない。

【0041】

[0045] 表 I は、2 kV の注入電力と $1 \times 10^{16} \text{ 1/cm}^2$ の用量レベルでドーパントとしてヒ素を用いて注入された五つの異なる基板に対するデータである。各基板に対して、異なる曝露/キャッププロセスが行われた。

【0042】

10

20

30

40

50

【表1】

表I

基板	注入電力	ドーパント	暴露/キャッピング	ドーパント酸化物/キャッピング層の厚さ		
				1日目	3日目	5日目
1	2kV	As	なし	34.85 オング ストローム		42.65 オング ストローム
2	2kV	As	10秒 O_2 (プラズマなし)	37.38 オング ストローム		36.75 オング ストローム
3	2kV	As	3秒 O_2 プラズマ (バイアスなし)	51.19 オング ストローム		56.19 オング ストローム
4	2kV	As	7秒 O_2 プラズマ (バイアス無し)	47.15 オング ストローム	47.57 オング ストローム	49.93 オング ストローム
5	2kV	As	3秒 SiH_2/O_2 プラズマ (バイアスなし)	56.73 オング ストローム		59.52 オング ストローム

【0043】

[0046] 基板1に対して、注入後インサイチュ曝露は行われていない。ヒ素が水分にさらされる場合、アルシンガスと共に酸化ヒ素層が当然形成する。酸化ヒ素層は、最初の日に34.85 オングストロームの厚さまで形成され、その厚さは5日目までに42.65 オングストロームまで増加した。

【0044】

[0047] 基板2に対して、注入された膜は、プラズマに当てる事なく十秒間酸素ガスにさらした。酸化ヒ素の層は、37.38 オングストロームの厚さまで形成された。厚さは5日目までに36.75 オングストロームに低減された。生成されるアルシンガスの量は検出できなかった。

【0045】

[0048] 基板3に対して、注入された膜は、バイアスを加えることなく3秒間酸素プラズマにさらした。酸化ヒ素の層は、51.19 オングストロームの厚さまで形成された。厚さは5日までに56.19 オングストロームまで増加した。生成されるアルシンガスの量は検出できなかった。

【0046】

[0049] 基板4に対して、注入された膜は、バイアスを加えることなく、7秒間酸素プラズマにさらした。酸化ヒ素の層は、47.15 オングストロームの厚さまで形成され、三日目までに47.57 オングストロームに増加し、五日目までに49.93 オングストロームまで増加した。生成されるアルシンガスの量は検出できなかった。

【0047】

[0050] 基板5に対して、二酸化シリコンの層は、 SiH_2 と O_2 のプラズマを3秒間導入することによって注入された膜の上に堆積された。二酸化シリコンの層は56.73 オングストロームの厚さまで形成された。五日目までに厚さは59.52 オングストロームまで増加した。生成されるアルシンガスの量は検出できなかった。

【0048】

[0051] 基板1-4に対するアルシンの発生を図4に示される。図4からわかるように、インサイチュで形成される酸化物層を持たない基板1は、最初に多量のアルシンガスを酸化物層に加えて形成させる。他方、基板2-4は、形成を可能にするアルシンガスの量が非常に少ない。上記のように、基板2-4は、層が注入されるのと同一のチャンバ内でインサイチュで酸素にさらされるので、水分にさらされる際にアルシンガスを生成するのに利用し得るヒ素が非常に少ない。ヒ素がほとんど形成されないことから、基板2-4は取り扱いが非常に安全である。

【0049】

10

20

30

40

50

[0052] インサイチュでドーパントが注入される膜を酸化し更に / 又はインサイチュでドーパントが注入される膜の上にキャッピング層を堆積させると、層スタックを水分にさらす際に生成されることになる毒性及び / 又は可燃性のガスの量が低減する。注入と酸化 (或いはキャッピング) のステップは、基板が注入と酸化 / キャッピングプロセスの間で真空を維持する限り、別のチャンバ内で行われてもよいことも企図されることである。

【0050】

[0053] 上記は、本発明の実施形態に関するものであるが、本発明の他の多くの実施形態が本発明の基本的範囲から逸脱することなく構成されてもよく、本発明の範囲は以下の特許請求の範囲によって決定される。

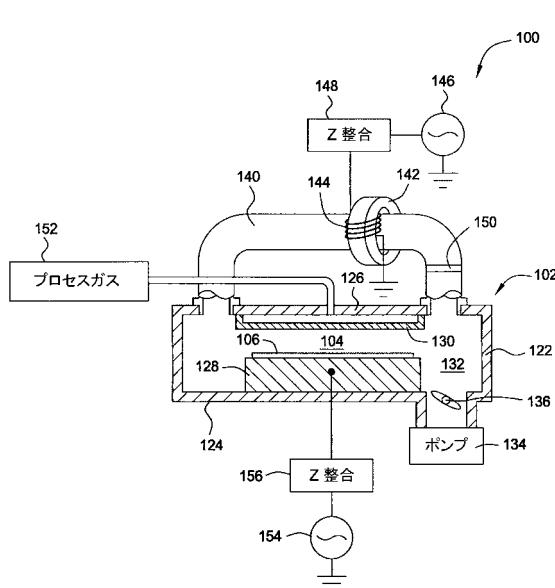
【符号の説明】

【0051】

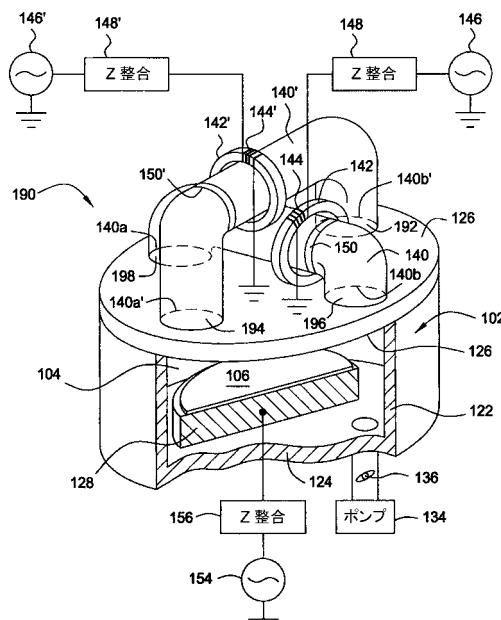
100 ... プラズマリアクタ、102 ... チャンバ本体、104 ... プロセス領域、106 ... 基板、122 ... 側壁、124 ... 底部、126 ... 最上部、128 ... 基板支持アセンブリ、130 ... ガス分配プレート、132 ... ポンプポート、134 ... 真空ポンプ、136 ... スロットルバルブ、140、140' ... 外部再入可能コンジット、140a ... 第一端、140b ... 第二端、142、142' ... ドーナツ状コア、144、144' ... 導電性コイル、146 ... R F 源プラズマ電力、150、150' ... 絶縁環状コイル、152 ... プロセスガス、154 ... R F プラズマバイアス電力生成器、190 ... プラズマ源、192 ... 開口、196 ... 開口。

10

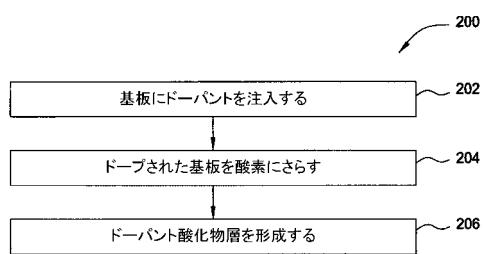
【図1A】



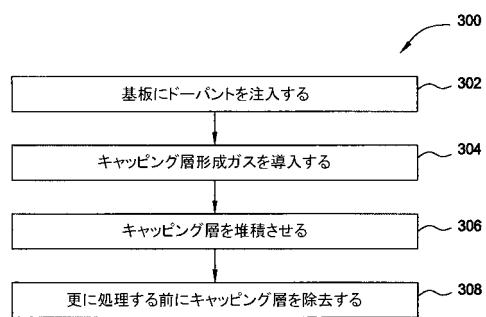
【図1B】



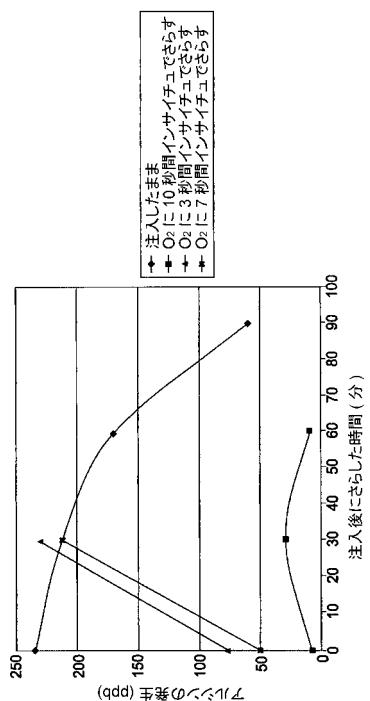
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 フォード, マジード エー。
アメリカ合衆国, カリフォルニア州, サニーベイル, シエラトン ドライヴ 640

(72)発明者 ヴェライカル, マノージ
アメリカ合衆国, カリフォルニア州, サニーベイル, ナンバー 127, サンタ フェ
テラス 250

(72)発明者 サンタナム, カルティク
アメリカ合衆国, カリフォルニア州, フレモント, キャメロン ヒルズ ドライヴ 438
44

審査官 岩本 勉

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2006 / 0205192 (US, A1)
特開 2003 - 282473 (JP, A)
特開平 11 - 031665 (JP, A)
特開平 05 - 006864 (JP, A)
特開 2001 - 085392 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21 / 265