

(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.

H 0 1 L 21/265 (2006.01)

F I

H 0 1 L 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) 国際出願番号 PCT/US2007/087894  
 (87) 国際公開番号 W02008/077020  
 (87) 国際公開日 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, I  
 NCORPORATED  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95  
 054 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、ホウ素注入ウエ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。

10

20

## 【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  $\text{NF}_3$  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み、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 10】

基板処理方法であって、

処理チャンバ内の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、

20

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  $\text{NF}_3$  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 10 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

40

[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側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パ

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ニングスを生成する。

【 0 0 0 4 】

【 化 1 】



【 0 0 0 5 】

10

[0004]アルシニングスは、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  $2 \text{ kV}$ ）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、アルシニングスを形成することは望ましいことではない。

【 0 0 0 6 】

[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

【 0 0 0 7 】

[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。

【 0 0 0 8 】

[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

【 0 0 0 9 】

[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。

【 0 0 1 0 】

[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

【 0 0 1 1 】

[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  $\text{NF}_3$  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 】

【 0 0 1 2 】

[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 1 A】図 1 A 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 1 B】図 1 B 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。

【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。

【 0 0 1 3 】

[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。

【 0 0 1 4 】

[0017]しかしながら、添付の図面は、本発明の例示的实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。

【詳細な説明】

【 0 0 1 5 】

[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 1 A 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 1 0 0 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 Applied Materials 社から入手可能な P 3 i <sup>T</sup> M 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、2 0 0 6 年 1 2 月 8 日に出願の米国特許出願第 1 1 / 6 0 8 , 3 5 7 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。

【 0 0 1 6 】

[0019]プラズマリアクタ 1 0 0 は、プロセス領域 1 0 4 を封入する底部 1 2 4、最上部 1 2 6、側壁 1 2 2 を持つチャンバ本体 1 0 2 を含んでいる。基板支持アセンブリ 1 2 8 は、チャンバ本体 1 0 2 の底部 1 2 4 から支持され、処理のために基板 1 0 6 を受容するように適合される。ガス分配プレート 1 3 0 は、基板支持アセンブリ 1 2 8 に面しているチャンバ本体 1 0 2 の最上部 1 2 6 に結合される。ポンプポート 1 3 2 は、チャンバ本体 1 0 2 の中に画成され、真空ポンプ 1 3 4 に結合される。真空ポンプ 1 3 4 は、スロットルバルブ 1 3 6 を通じてポンプポート 1 3 2 に結合される。ガス源 1 5 2 は、ガス分配プレートに結合されて、基板 1 0 6 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。

【 0 0 1 7 】

[0020]図 1 A に示されるリアクタ 1 0 0 は、更に、図 1 B の透視図に最適に示されるプラズマ源 1 9 0 を含んでいる。プラズマ源 1 9 0 は、互いに交差して(或いは図 1 B に示される例示的实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 1 0 2 の最上部 1 2 6 の外側の上部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 1 4 0、1 4 0' を含んでいる。第一外部コンジット 1 4 0 は、チャンバ本体 1 0 2 内のプロセス領域 1 0 4 の第一側面に、最上部 1 2 6 に形成される開口 1 9 8 を通じて結合される第一終端 1 4 0 a を有している。第二終端 1 4 0 b は、プロセス領域 1 0 4 の第二側面に結合され

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パ本体の最上部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樣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に一樣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]磁氣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氣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

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、 $B_2H_6$ 、 $BF_3$ 、 $SiH_4$ 、 $SiF_4$ 、 $PH_3$ 、 $P_2H_5$ 、 $PO_3$ 、 $PF_3$ 、 $PF_5$ 及び $CF_4$ 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50eV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50eV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RFプラズマ源電力とRF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。

【0022】

[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。

【0023】

[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、ドーブ）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。ドーブ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、ドーブされた）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。

【0024】

[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(O<sub>2</sub>)、オゾン(O<sub>3</sub>)、一酸化窒素(N<sub>2</sub>O)、酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)、五酸化二窒素(N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、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。

【0025】

[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。

【0026】

[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。

【 0 0 2 7 】

[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 $\text{NF}_3$ 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。

【 0 0 2 8 】

[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。

【 0 0 2 9 】

[0032]酸化物層の形成において、酸素含有ガスは、約 $300\text{ sccm}$ ～約 $450\text{ sccm}$ 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 $450\text{ sccm}$ 以上であってもよい。酸化物層は、注入された膜を約 $15\text{ ミリトール}$ ～約 $300\text{ ミリトール}$ のチャンバ圧で $3\text{ 秒}$ ～ $10\text{ 秒間}$ 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 $50\text{ sccm}$ 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。

【 0 0 3 0 】

[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。

【 0 0 3 1 】

[0034]ドーパントが膜に注入された後、方法は、ステップ306においてドーパ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。

【 0 0 3 2 】

[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

## 【 0 0 3 3 】

[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(*tert*ブチルアミノ)シラン( $\text{BTBAS}$ ) 10 或いは( $^t\text{Bu}(\text{H})\text{N})_2\text{SiH}_2$ )、ヘキサクロロジシラン( $\text{HCD}$  或いは  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ )、テトラクロロシラン( $\text{SiCl}_4$ )、ジクロロシラン( $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ )、1,2-ジエチル-テトラキス(ジエチルアミノ)ジシラン( $(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N})_2\text{Si})_2$ )、1,2-ジクロロテトラキス(ジエチルアミノ)ジシラン( $(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N})_2\text{Si})_2$ )、ヘキサキス(*N*-ピロリジニオ)ジシラン( $(\text{C}_4\text{H}_9\text{N})_3\text{Si})_2$ )、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、( $(\text{Cl}_2)(\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{N})\text{Si})_2$ )、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、( $(\text{Cl}_2)(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N})\text{Si})_2$ )、1,2-ジメチルテトラキス(ジエチルアミノ)ジシラン( $(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N})_2\text{Si})_2$ )、トリス(ジメチルアミノ)シランアジド( $(\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{SiN}_3$ )、トリス(メチルアミノ)シランアジド( $(\text{CH}_3(\text{H})\text{N})_3\text{SiN}_3$ )、2,2-ジメチルヒドラジンジメチルシラン( $(\text{CH}_3)_2(\text{H})\text{Si}(\text{H})\text{NN}(\text{CH}_3)_2$ )、トリシリルアミン( $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  或いは  $\text{TSA}$ )、及びヘキサキス(エチルアミノ)ジシラン( $(\text{EtHN})_3\text{Si})_2$ )、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(*tert*ブチルアミノ)シラン( $\text{BTBAS}$  或いは( $^t\text{Bu}(\text{H})\text{N})_2\text{SiH}_2$ ) 或いはヘキサクロロジシラン( $\text{HCD}$  或いは  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ) のような一つ以上の  $\text{Si}-\text{N}$  結合 20 或いは  $\text{Si}-\text{Cl}$  結合を有する化合物が含まれる。

## 【 0 0 3 4 】

[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)  $\text{R}_2\text{NSi}(\text{R}')_2\text{Si}(\text{R}')_2\text{NR}_2$  (アミノジシラン)、

(II)  $\text{R}_3\text{SiN}_3$  (シリルアジド)、又は

(III)  $\text{R}'_3\text{SiNRRNR}_2$  (シリルヒドラジン)

[0038] 上記化学式において、 $\text{R}$  と  $\text{R}'$  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  $\text{N}$  或いは  $\text{Si}$  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( $-\text{Cl}$ )、メチル( $-\text{CH}_3$ )、エチル( $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ )、イソプロピル( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )、*tert*ブチル( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )、トリメチルシリル( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )、ピロリジン、又はこれらの組み合わせが含まれる。

## 【 0 0 3 5 】

[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  $\text{R}_3\text{SiN}_3$  とシリルヒドラジン類のガス  $\text{R}_3\text{SiNRRNR}_2$ 、 $\text{R}$  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。 $\text{R}$  基は、 $\text{H}$  又はメチル、エチル、プロピル、ブチル等( $\text{C}_x\text{H}_y$ ) のいかなる有機官能基であってもよい。 $\text{Si}$  に結合した  $\text{R}$  基は、必要により、他のアミノ基  $\text{NH}_2$  又は  $\text{NR}_2$  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( $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ ) (ペンシルバニア州プリストルにある *United Chemical Technologies* 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( $(\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{SiN}_3$ ) 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( $(\text{CH}_3)_2\text{HSiNHNN}(\text{CH}_3)_2$ ) である。他の実施形態において、シリコン-窒素ガスは、( $\text{R}_3\text{Si})_3\text{N}$ 、( $\text{R}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{SiR}_3)_2$  及び ( $\text{R}_3\text{Si})\text{NN}(\text{SiR}_3)_2$  の少なくとも一つであってもよく、ここで、 $\text{R}$  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( $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ )、( $\text{H}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{SiH}_3)_2$ 、( $\text{H}_3\text{Si})\text{NN}(\text{SiH}_3)_2$ 、又はこれらの誘導体が挙げられる。

## 【 0 0 3 6 】

[0040]適切な窒素ガスの例としては、アンモニア ( $\text{NH}_3$ )、ヒドラジン ( $\text{N}_2\text{H}_4$ )、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 ( $\text{HN}_3$ )、シアン化水素 ( $\text{HCN}$ )、原子状窒素 ( $\text{N}$ )、窒素 ( $\text{N}_2$ )、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。

10

## 【 0 0 3 7 】

[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 ( $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ )、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 ( $\text{CH}_4$ )、エチレン ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、エチン ( $\text{C}_2\text{H}_2$ )、プロパン ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )、プロペン ( $\text{C}_3\text{H}_6$ )、ブチン ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ) 等が含まれる。

20

## 【 0 0 3 8 】

[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。

30

## 【 0 0 3 9 】

[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。

## 【 0 0 4 0 】

[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 / 又は防止させるのに十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。

40

## 【 0 0 4 1 】

[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。

## 【 0 0 4 2 】

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、アルシニング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、プラズマに当てること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。生成されるアルシニング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。生成されるアルシニング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。生成されるアルシニング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。生成されるアルシニング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ニング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ニング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じ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ニング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。

【 0 0 5 0 】

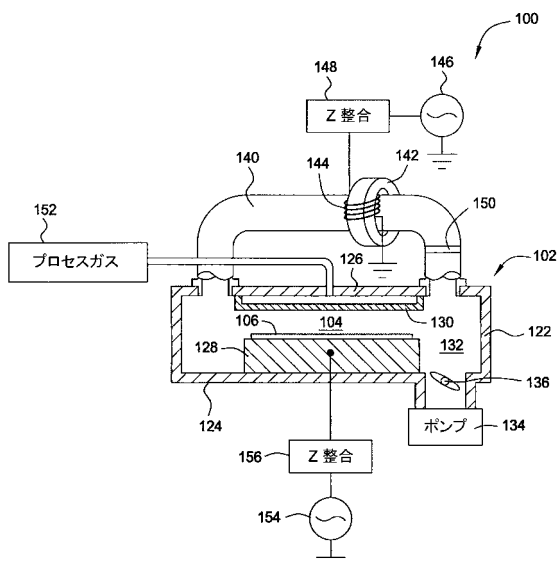
[0053] 上記は、本発明の実施形態に関するものであるが、本発明の他の多くの実施形態が本発明の基本的範囲から逸脱することなく構成されてもよく、本発明の範囲は以下の特許請求の範囲によって決定される。

【 符号の説明 】

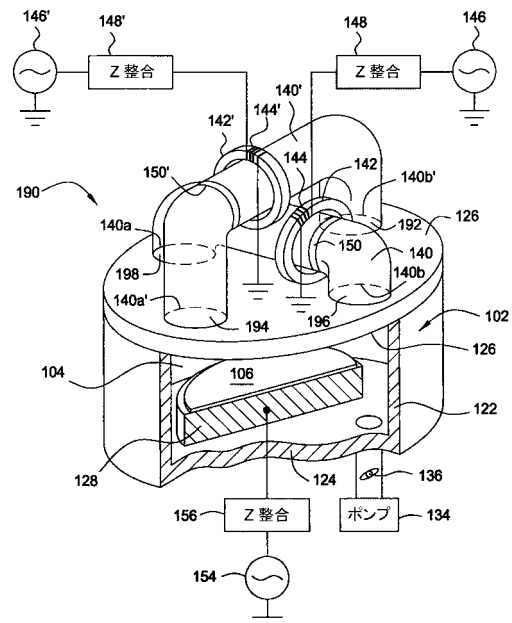
【 0 0 5 1 】

1 0 0 ... プラズマリアクタ、1 0 2 ... チャンバ本体、1 0 4 ... プロセス領域、1 0 6 ... 基板、1 2 2 ... 側壁、1 2 4 ... 底部、1 2 6 ... 最上部、1 2 8 ... 基板支持アセンブリ、1 3 0 ... ガス分配プレート、1 3 2 ... ポンプポート、1 3 4 ... 真空ポンプ、1 3 6 ... スロットバルブ、1 4 0、1 4 0' ... 外部再入可能コンジット、1 4 0 a ... 第一端、1 4 0 b ... 第二端、1 4 2、1 4 2' ... ドーナツ状コア、1 4 4、1 4 4' ... 導電性コイル、1 4 6 ... R F 源プラズマ電力、1 5 0、1 5 0' ... 絶縁環状コイル、1 5 2 ... ガス源、1 5 4 ... R F プラズマバイアス電力生成器、1 9 0 ... プラズマ源、1 9 2 ... 開口、1 9 6 ... 開口。

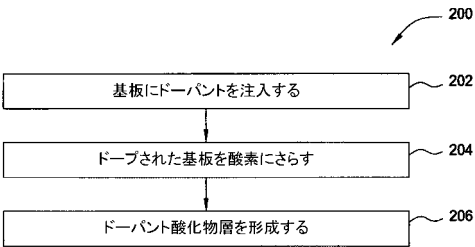
【 図 1 A 】



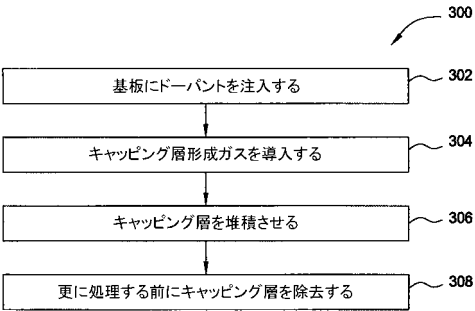
【 図 1 B 】



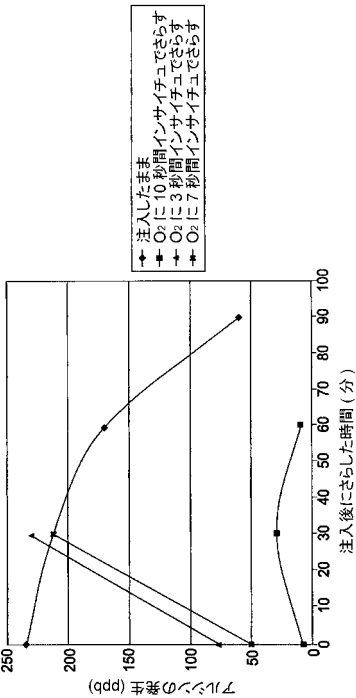
【図 2】



【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, サニーヴェイル, シェラトン 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, サニーヴェイル, 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