

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4893729号
(P4893729)

(45) 発行日 平成24年3月7日(2012.3.7)

(24) 登録日 平成24年1月6日(2012.1.6)

(51) Int.Cl.			F I		
HO 1 L	21/316	(2006.01)	HO 1 L	21/316	X
HO 1 L	21/31	(2006.01)	HO 1 L	21/31	C
C 2 3 C	16/42	(2006.01)	C 2 3 C	16/42	
C 2 3 C	16/36	(2006.01)	C 2 3 C	16/36	

請求項の数 18 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2008-309157 (P2008-309157)	(73) 特許権者	000219967 東京エレクトロン株式会社 東京都港区赤坂五丁目3番1号
(22) 出願日	平成20年12月3日(2008.12.3)	(74) 代理人	100090125 弁理士 浅井 章弘
(62) 分割の表示	特願2006-4191 (P2006-4191) の分割	(72) 発明者	周 保華 東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i zタワー 東京エレクトロン株式会社内
原出願日	平成18年1月11日(2006.1.11)	(72) 発明者	長谷部 一秀 東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i zタワー 東京エレクトロン株式会社内
(65) 公開番号	特開2009-65203 (P2009-65203A)	審査官	今井 淳一
(43) 公開日	平成21年3月26日(2009.3.26)		
審査請求日	平成20年12月3日(2008.12.3)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-66340 (P2005-66340)		
(32) 優先日	平成17年3月9日(2005.3.9)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜方法、成膜装置及び記憶媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数枚の被処理体が収容されて真空引き可能になされた処理容器内に、シラン系ガスと窒化ガスと炭化水素ガスとを供給して前記被処理体の表面にSiCN薄膜を形成する成膜方法において、

前記シラン系ガスと炭化水素ガスの2種類のガスの同時供給と前記窒化ガスの供給とを間欠的に且つ交互に行うようにすると共にプラズマを用いないで前記薄膜を形成したことを特徴とする成膜方法。

【請求項2】

複数枚の被処理体が収容されて真空引き可能になされた処理容器内に、窒化ガスとボロン含有ガスと炭化水素ガスとを供給して前記被処理体の表面にBCN薄膜を形成する成膜方法において、

前記ボロン含有ガスと炭化水素ガスの2種類のガスの同時供給と前記窒化ガスの供給とを間欠的に且つ交互に行うようにしたことを特徴とする成膜方法。

【請求項3】

前記炭化水素ガスの供給時と前記窒化ガスの供給時との間の間欠期間には、前記処理容器内は不活性ガスパージされていること及び/又は全てのガスの供給が停止されて真空引きされていることを特徴とする請求項1又は2記載の成膜方法。

【請求項4】

複数枚の被処理体が収容されて真空引き可能になされた処理容器内に、シラン系ガスと

窒化ガスとボロン含有ガスと炭化水素ガスとを供給して前記被処理体の表面に薄膜を形成する成膜方法において、

前記シラン系ガスとボロン含有ガスの2種類のガスを短時間だけ同時供給する第1工程と、

前記窒化ガスを短時間だけ供給してSiBN薄膜を形成する第2工程と、

前記シラン系ガスと炭化水素ガスの2種類のガスを短時間だけ同時供給する第3工程と、

前記窒化ガスを短時間だけ供給してSiCN薄膜を形成する第4工程とを、

前記第1工程と前記第2工程と前記第3工程と前記第4工程の順序に従って1回、または複数回繰り返すようにしたことを特徴とする成膜方法。

10

【請求項5】

前記シラン系ガスの供給時と前記窒化ガスの供給時との間の間欠期間には、前記処理容器内は不活性ガスパーズされていること及び/又は全てのガスの供給が停止されて真空引きされていることを特徴とする請求項4記載の成膜方法。

【請求項6】

前記薄膜の成膜時の温度は、300～700の範囲内であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項7】

前記薄膜の成膜時の圧力は、13Pa(0.1Torr)～13300Pa(100Torr)の範囲内であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載の成膜方法。

20

【請求項8】

前記シラン系ガスは、ジクロロシラン(DCS)、ヘキサクロロジシラン(HCD)、モノシラン[SiH₄]、ジシラン[Si₂H₆]、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、テトラクロロシラン(TCS)、ジシリルアミン(DSA)、トリシリルアミン(TSA)、ピスターシャルブチルアミノシラン(BTBAS)よりなる群より選択される1以上のガスであることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項9】

前記窒化ガスは、アンモニア[NH₃]、窒素[N₂]、一酸化二窒素[N₂O]、一酸化窒素[NO]よりなる群より選択される1以上のガスであることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載の成膜方法。

30

【請求項10】

前記ボロン含有ガスは、BCl₃、B₂H₆、BF₃、B(CH₃)₃よりなる群より選択される1以上のガスであることを特徴とする請求項2、4、5のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項11】

前記炭化水素ガスは、アセチレン、エチレン、メタン、エタン、プロパン、ブタンよりなる群より選択される1以上のガスであることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか一項に記載の成膜方法。

40

【請求項12】

被処理体に対して所定の薄膜を形成するための成膜装置において、

真空引き可能になされた縦型の筒体状の処理容器と、

前記被処理体を複数段に保持して前記処理容器内に挿脱される保持手段と、

前記処理容器の外周に設けられる加熱手段と、

前記処理容器内へシラン系ガスを供給するシラン系ガス供給手段と、

前記処理容器内へ窒化ガスを供給する窒化ガス供給手段と、

前記処理容器内へ炭化水素ガスを供給する炭化水素ガス供給手段と、

前記シラン系ガスと炭化水素ガスの2種類のガスの同時供給と前記窒化ガスの供給とを間欠的に且つ交互に行うようにすると共にプラズマを用いずに前記薄膜を形成するよう

50

に制御する制御手段と、
を備えたことを特徴とする成膜装置。

【請求項 1 3】

被処理体に対して所定の薄膜を形成するための成膜装置において、
真空引き可能になされた縦型の筒体状の処理容器と、
前記被処理体を複数段に保持して前記処理容器内に挿脱される保持手段と、
前記処理容器の外周に設けられる加熱手段と、
前記処理容器内へ窒化ガスを供給する窒化ガス供給手段と、
前記処理容器内へボロン含有ガスを供給するボロン含有ガス供給手段と、
前記処理容器内へ炭化水素ガスを供給する炭化水素ガス供給手段と、
前記ボロン含有ガスと炭化水素ガスの 2 種類のガスの同時供給と前記窒化ガスの供給と
を間欠的に且つ交互に行うように制御する制御手段と、
を備えたことを特徴とする成膜装置。

10

【請求項 1 4】

被処理体に対して所定の薄膜を形成するための成膜装置において、
真空引き可能になされた縦型の筒体状の処理容器と、
前記被処理体を複数段に保持して前記処理容器内に挿脱される保持手段と、
前記処理容器の外周に設けられる加熱手段と、
前記処理容器内へシラン系ガスを供給するシラン系ガス供給手段と、
前記処理容器内へ窒化ガスを供給する窒化ガス供給手段と、
前記処理容器内へボロン含有ガスを供給するボロン含有ガス供給手段と、
前記処理容器内へ炭化水素ガスを供給する炭化水素ガス供給手段と、
前記シラン系ガスとボロン含有ガスの 2 種類のガスを短時間だけ同時供給する第 1 工程、
前記窒化ガスを短時間だけ供給して SiBN 薄膜を形成する第 2 工程、前記シラン系ガスと炭化水素ガスの 2 種類のガスを短時間だけ同時供給する第 3 工程及び前記窒化ガスを
短時間だけ供給して SiCN 薄膜を形成する第 4 工程とを前記第 1 工程と前記第 2 工程と
前記第 3 工程と前記第 4 工程の順序に従って 1 回、または複数回繰り返し行うように制御
する制御手段と、
を備えたことを特徴とする成膜装置。

20

【請求項 1 5】

前記活性化手段は、前記処理容器に一体的に組み込まれていることを特徴とする請求項
1 2 乃至 1 4 のいずれか一項に記載の成膜装置。

30

【請求項 1 6】

複数枚の被処理体が収容されて真空引き可能になされた処理容器内に、シラン系ガスと
窒化ガスと炭化水素ガスとを供給すると共にプラズマを用いずに前記被処理体の表面に
SiCN 薄膜を形成するようにした成膜装置を用いて薄膜を形成するに際して、
前記シラン系ガスと炭化水素ガスの 2 種類のガスの同時供給と前記窒化ガスの供給とを
間欠的に且つ交互に行うように前記成膜装置を制御するプログラムを記憶することを特徴
とする記憶媒体。

40

【請求項 1 7】

複数枚の被処理体が収容されて真空引き可能になされた処理容器内に、窒化ガスとボロ
ン含有ガスと炭化水素ガスとを供給して前記被処理体の表面に BCN 薄膜を形成するよう
にした成膜装置を用いて薄膜を形成するに際して、
前記ボロン含有ガスと炭化水素ガスの 2 種類のガスの同時供給と前記窒化ガスの供給と
を間欠的に且つ交互に行うように前記成膜装置を制御するプログラムを記憶することを特
徴とする記憶媒体。

【請求項 1 8】

複数枚の被処理体が収容されて真空引き可能になされた処理容器内に、シラン系ガスと
窒化ガスとボロン含有ガスと炭化水素ガスとを供給して前記被処理体の表面に薄膜を形成
するようにした成膜装置を用いて薄膜を形成するに際して、

50

前記シラン系ガスとボロン含有ガスの2種類のガスを短時間だけ同時供給する第1工程と、

前記窒化ガスを短時間だけ供給してSiBN薄膜を形成する第2工程と、

前記シラン系ガスと炭化水素ガスの2種類のガスを短時間だけ同時供給する第3工程と、

前記窒化ガスを短時間だけ供給してSiCN薄膜を形成する第4工程とを、

前記第1工程と前記第2工程と前記第3工程と前記第4工程の順序に従って1回、または複数回繰り返し行うように前記成膜装置を制御するプログラムを記憶することを特徴とする記憶媒体。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体ウエハ等の被処理体に薄膜を形成する成膜方法、成膜装置及びこの成膜装置をコンピュータ制御するプログラムを記憶する記憶媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、半導体集積回路を製造するためにはシリコン基板等よりなる半導体ウエハに対して、成膜処理、エッチング処理、酸化処理、拡散処理、改質処理、自然酸化膜の除去処理等の各種の処理が行なわれる。これらの処理を特許文献1等に開示されている縦型の、いわゆるバッチ式の熱処理装置にて行う場合には、まず、半導体ウエハを複数枚、例えば25枚程度収容できるカセットから、半導体ウエハを縦型のウエハポートへ移載してこれに多段に支持させる。このウエハポートは、例えばウエハサイズにもよるが30~150枚程度のウエハを載置できる。このウエハポートは、排気可能な処理容器内にその下方より搬入(ロード)された後、処理容器内が気密に維持される。そして、処理ガスの流量、プロセス圧力、プロセス温度等の各種のプロセス条件を制御しつつ所定の熱処理が施される。

20

【0003】

ここで上記半導体集積回路の特性を向上させる要因の1つとして、集積回路中の絶縁膜の特性を向上させることは重要である。上記集積回路中の絶縁膜としては、一般的にはSiO₂、PSG(Phospho Silicate Glass)、P(プラズマ)-SiO、P(プラズマ)-SiN、SOG(Spin On Glass)、Si₃N₄(シリコン窒化膜)等が用いられる。そして、特にシリコン窒化膜は、絶縁特性がシリコン酸化膜より比較的良好なこと、及びエッチングストップ膜や層間絶縁膜としても十分に機能することから多用される傾向にある。また同様な理由でボロン窒化膜も用いられる傾向にある。

30

【0004】

半導体ウエハの表面に上述したようなシリコン窒化膜を形成するには、成膜ガスとしてモノシラン(SiH₄)やジクロルシラン(SiH₂Cl₂)やヘキサクロロジシラン(Si₂Cl₆)、ピスターシャルブチルアミノシラン(BTBAS)等のシラン系ガスを用いて熱CVD(CheMical Vapor Deposition)により成膜する方法が知られている。具体的には、シリコン窒化膜を堆積する場合には、SiH₂Cl₂+NH₃(特許文献1参照)或いはSi₂Cl₆+NH₃等のガスの組み合わせで熱CVDによりシリコン窒化膜を形成している。

40

そして、上記絶縁膜の誘電率を小さくするためにシリコン窒化膜に不純物として例えばボロン(B)を添加して絶縁膜を形成するようにした提案もなされている(特許文献2)。

【0005】

ところで、最近にあっては半導体集積回路の更なる高集積化及び高微細化の要求が強くなされており、回路素子の特性の向上を目的として半導体集積回路の製造工程における熱履歴も低減化することが望まれている。このような状況下において、縦型の、いわゆるバ

50

ッチ式の縦型の処理装置においても、ウエハをそれ程の高温に晒さなくても目的とする処理が可能なることから、原料ガス等を間欠的に供給しながら原子レベルで1層～数層ずつ、或いは分子レベルで1層～数層ずつ繰り返し成膜する方法が知られている(特許文献3、4等)。このような成膜方法は一般的にはALD(Atomic Layer Deposition)と称されている。

【0006】

ここで従来の成膜方法としては、シラン系ガスであるジクロロシラン(以下、「DCS」とも称す)と窒化ガスであるNH₃ ガスとを用いてシリコン窒化膜(SiN)を形成している。具体的には、処理容器内に、DCSとNH₃ ガスとを交互に間欠的に供給し、NH₃ ガスを供給する時にRF(高周波)を印加してプラズマを立て、窒化反応を促進するようにしている。この場合、DCSを処理容器内へ供給することにより、ウエハ表面上にDCSが分子レベルで一層、或いは複数層吸着し、そして余分なDCSを不活性ガスパージ、或いは真空引きで排除した後、NH₃ を供給してプラズマを立てることによって低温での窒化を促進して窒化膜を形成し、この一連の工程を繰り返し行っている。

【0007】

【特許文献1】特開平6-275608号公報

【特許文献2】特開平2-93071号公報

【特許文献3】特開平6-45256号公報

【特許文献4】特開平11-87341号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところで、上述したような絶縁膜を形成した後、この上に別の薄膜を形成する場合には、上記絶縁膜の表面が有機物やパーティクル等の汚染物が付着している可能性があるため、この汚染物を除去する目的で、上記半導体ウエハを希フッ酸等のクリーニング液に浸漬させて上記絶縁膜の表面をエッチングすることによりこの表面を非常に薄く削り取り、これにより上記汚染物を除去するクリーニング処理が行われる場合がある。

しかしながら、この場合、上記絶縁膜を例えば760 程度の高温の熱CVDで成膜した場合には、このような高温の熱CVDで形成した絶縁膜のクリーニング時のエッチングレートはかなり小さいので、クリーニング時にこの絶縁膜が過度に削り取られることがなく、膜厚の制御性が良い状態でクリーニング処理を行うことができるが、下地層に耐熱性の低い薄膜が形成されている場合には、高温の熱CVD処理を採用できない。

【0009】

これに対して、上記絶縁膜を例えば400 程度の低い温度でALD成膜した場合には、このような低温で形成した絶縁膜のクリーニング時のエッチングレートはかなり大きいので、クリーニング時にこの絶縁膜が過度に削り取られる場合が発生し、クリーニング処理時の膜厚の制御性が劣ってしまう、といった問題があった。またこのシリコン窒化膜は前述したようにエッチングストップ膜や層間絶縁膜等の絶縁膜として使用する場合もあるが、この場合にはエッチングレートを十分に小さくする必要があり、従来の成膜方法では、この要請に十分に応えることはできなかった。

本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、比較的低温で成膜してもクリーニング時のエッチングレートを比較的小さくでき、もってクリーニング時の膜厚の制御性を向上させることができ、且つエッチングストップ膜や層間絶縁膜等の絶縁膜として十分機能する絶縁膜を形成することができる成膜方法、成膜装置及び記憶媒体を提供することにある。尚、本発明は、本出願人が先に出願した特願2002-381826(特開2003-282566号公報)に開示した発明の改良発明である。

【課題を解決するための手段】

【0011】

請求項1に係る発明は、複数枚の被処理体が収容されて真空引き可能になされた処理容

10

20

30

40

50

器内に、シラン系ガスと窒化ガスと炭化水素ガスを供給して前記被処理体の表面にSiCN薄膜を形成する成膜方法において、前記シラン系ガスと炭化水素ガスの2種類のガスの同時供給と前記窒化ガスの供給とを間欠的に且つ交互に行うようにすると共にプラズマを用いないで前記薄膜を形成したことを特徴とする成膜方法である。

このように、上記シラン系ガスと炭化水素ガスの2種類のガスの同時供給と前記窒化ガスの供給とを間欠的に且つ交互に行うようにしてSiCN膜(シリコン・カーボン窒化膜)を形成するようにしたので、比較的低温で成膜してもクリーニング時のエッチングレートを比較的小さくでき、もってクリーニング時の膜厚の制御性を向上させることができ、且つエッチングストップ膜や層間絶縁膜等の絶縁膜として十分機能する絶縁膜を形成することができる。

10

【0012】

請求項2に係る発明は、複数枚の被処理体が収容されて真空引き可能になされた処理容器内に、窒化ガスとボロン含有ガスと炭化水素ガスを供給して前記被処理体の表面にBCN薄膜を形成する成膜方法において、前記ボロン含有ガスと炭化水素ガスの2種類のガスの同時供給と前記窒化ガスの供給とを間欠的に且つ交互に行うようにしたことを特徴とする成膜方法である。

このように、上記ボロン含有ガスと炭化水素ガスの2種類のガスの同時供給と前記窒化ガスの供給とを間欠的に且つ交互に行うようにしてBCN膜(ボロン・カーボン窒化膜)を形成するようにしたので、比較的低温で成膜してもクリーニング時のエッチングレートを比較的小さくでき、もってクリーニング時の膜厚の制御性を向上させることができ、且つエッチングストップ膜や層間絶縁膜等の絶縁膜として十分機能する絶縁膜を形成することができる。

20

【0013】

この場合、例えば請求項3に規定するように、前記炭化水素ガスの供給時と前記窒化ガスの供給時との間の間欠期間には、前記処理容器内は不活性ガスパージされていること及び/又は全てのガスの供給が停止されて真空引きされている。

【0014】

請求項4に係る発明は、複数枚の被処理体が収容されて真空引き可能になされた処理容器内に、シラン系ガスと窒化ガスとボロン含有ガスと炭化水素ガスを供給して前記被処理体の表面に薄膜を形成する成膜方法において、前記シラン系ガスとボロン含有ガスの2種類のガスを短時間だけ同時供給する第1工程と、前記窒化ガスを短時間だけ供給してSiBN薄膜を形成する第2工程と、前記シラン系ガスと炭化水素ガスの2種類のガスを短時間だけ同時供給する第3工程と、前記窒化ガスを短時間だけ供給してSiCN薄膜を形成する第4工程とを、前記第1工程と前記第2工程と前記第3工程と前記第4工程の順序に従って1回、または複数回繰り返し行うようにしたことを特徴とする成膜方法である。

30

【0015】

このように、上記シラン系ガスとボロン含有ガスの2種類のガスを短時間だけ同時供給する第1工程と、上記窒化ガスを短時間だけ供給してSiBN薄膜を形成する第2工程と、上記シラン系ガスと炭化水素ガスの2種類のガスを短時間だけ同時供給する第3工程と、上記窒化ガスを短時間だけ供給してSiCN薄膜を形成する第4工程とを、上記順序に従って1回、または複数回繰り返し行うようにしてSiBN膜(シリコン・ボロン窒化膜)とSiCN膜(シリコン・カーボン窒化膜)との積層構造を形成するようにしたので、比較的低温で成膜してもクリーニング時のエッチングレートを比較的小さくでき、もってクリーニング時の膜厚の制御性を向上させることができ、且つエッチングストップ膜や層間絶縁膜等の絶縁膜として十分機能する絶縁膜を形成することができる。

40

【0016】

この場合、例えば請求項5に規定するように、前記シラン系ガスの供給時と前記窒化ガスの供給時との間の間欠期間には、前記処理容器内は不活性ガスパージされていること及び/又は全てのガスの供給が停止されて真空引きされている。

また例えば請求項6に規定するように、前記薄膜の成膜時の温度は、300 ~ 700

50

の範囲内である。

【0017】

また例えば請求項7に規定するように、前記薄膜の成膜時の圧力は、 13 Pa (0.1 Torr) \sim 13300 Pa (100 Torr)の範囲内である。

また例えば請求項8に規定するように、前記シラン系ガスは、ジクロロシラン (DCS)、ヘキサクロロジシラン (HCD)、モノシラン [SiH_4]、ジシラン [Si_2H_6]、ヘキサメチルジシラザン (HMDS)、テトラクロロシラン (TCS)、ジシリルアミン (DSA)、トリシリルアミン (TSA)、ビスターシャルブチルアミノシラン (BTBAS)よりなる群より選択される1以上のガスである。

【0018】

また例えば請求項9に規定するように、前記窒化ガスは、アンモニア [NH_3]、窒素 [N_2]、一酸化二窒素 [N_2O]、一酸化窒素 [NO]よりなる群より選択される1以上のガスである。

また例えば請求項10に規定するように、前記ボロン含有ガスは、 BCl_3 、 B_2H_6 、 BF_3 、 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ よりなる群より選択される1以上のガスである。

また例えば請求項11に規定するように、前記炭化水素ガスは、アセチレン、エチレン、メタン、エタン、プロパン、ブタンよりなる群より選択される1以上のガスである。

【0020】

請求項12に係る発明は、被処理体に対して所定の薄膜を形成するための成膜装置において、真空引き可能になされた縦型の筒体状の処理容器と、前記被処理体を複数段に保持して前記処理容器内に挿脱される保持手段と、前記処理容器の外周に設けられる加熱手段と、前記処理容器内へシラン系ガスを供給するシラン系ガス供給手段と、前記処理容器内へ窒化ガスを供給する窒化ガス供給手段と、前記処理容器内へ炭化水素ガスを供給する炭化水素ガス供給手段と、前記シラン系ガスと炭化水素ガスの2種類のガスの同時供給と前記窒化ガスの供給とを間欠的に且つ交互に行うようにすると共にプラズマを用いないで前記薄膜を形成するように制御する制御手段と、を備えたことを特徴とする成膜装置である。

【0021】

請求項13に係る発明は、被処理体に対して所定の薄膜を形成するための成膜装置において、真空引き可能になされた縦型の筒体状の処理容器と、前記被処理体を複数段に保持して前記処理容器内に挿脱される保持手段と、前記処理容器の外周に設けられる加熱手段と、前記処理容器内へ窒化ガスを供給する窒化ガス供給手段と、前記処理容器内へボロン含有ガスを供給するボロン含有ガス供給手段と、前記処理容器内へ炭化水素ガスを供給する炭化水素ガス供給手段と、前記ボロン含有ガスと炭化水素ガスの2種類のガスの同時供給と前記窒化ガスの供給とを間欠的に且つ交互に行うように制御する制御手段と、を備えたことを特徴とする成膜装置である。

【0022】

請求項14に係る発明は、被処理体に対して所定の薄膜を形成するための成膜装置において、真空引き可能になされた縦型の筒体状の処理容器と、前記被処理体を複数段に保持して前記処理容器内に挿脱される保持手段と、前記処理容器の外周に設けられる加熱手段と、前記処理容器内へシラン系ガスを供給するシラン系ガス供給手段と、前記処理容器内へ窒化ガスを供給する窒化ガス供給手段と、前記処理容器内へボロン含有ガスを供給するボロン含有ガス供給手段と、前記処理容器内へ炭化水素ガスを供給する炭化水素ガス供給手段と、前記シラン系ガスとボロン含有ガスの2種類のガスを短時間だけ同時供給する第1工程、前記窒化ガスを短時間だけ供給して SiBN 薄膜を形成する第2工程、前記シラン系ガスと炭化水素ガスの2種類のガスを短時間だけ同時供給する第3工程及び前記窒化ガスを短時間だけ供給して SiCN 薄膜を形成する第4工程とを前記第1工程と前記第2工程と前記第3工程と前記第4工程の順序に従って1回、または複数回繰り返し行うように制御する制御手段と、を備えたことを特徴とする成膜装置である。

【0023】

10

20

30

40

50

この場合、例えば請求項 15 に規定するように、前記活性化手段は、前記処理容器に一体的に組み込まれている。

【0024】

請求項 16 に係る発明は、複数枚の被処理体が収容されて真空引き可能になされた処理容器内に、シラン系ガスと窒化ガスと炭化水素ガスを供給すると共にプラズマを用いずに前記被処理体の表面に SiCN 薄膜を形成するようにした成膜装置を用いて薄膜を形成するに際して、前記シラン系ガスと炭化水素ガスの 2 種類のガスの同時供給と前記窒化ガスの供給とを間欠的に且つ交互に行うように前記成膜装置を制御するプログラムを記憶することを特徴とする記憶媒体である。

請求項 17 に係る発明は、複数枚の被処理体が収容されて真空引き可能になされた処理容器内に、窒化ガスとボロン含有ガスと炭化水素ガスを供給して前記被処理体の表面に BCN 薄膜を形成するようにした成膜装置を用いて薄膜を形成するに際して、前記ボロン含有ガスと炭化水素ガスの 2 種類のガスの同時供給と前記窒化ガスの供給とを間欠的に且つ交互に行うように前記成膜装置を制御するプログラムを記憶することを特徴とする記憶媒体である。

【0025】

請求項 18 に係る発明は、複数枚の被処理体が収容されて真空引き可能になされた処理容器内に、シラン系ガスと窒化ガスとボロン含有ガスと炭化水素ガスを供給して前記被処理体の表面に薄膜を形成するようにした成膜装置を用いて薄膜を形成するに際して、前記シラン系ガスとボロン含有ガスの 2 種類のガスを短時間だけ同時供給する第 1 工程と、前記窒化ガスを短時間だけ供給して SiBN 薄膜を形成する第 2 工程と、前記シラン系ガスと炭化水素ガスの 2 種類のガスを短時間だけ同時供給する第 3 工程と、前記窒化ガスを短時間だけ供給して SiCN 薄膜を形成する第 4 工程とを、前記第 1 工程と前記第 2 工程と前記第 3 工程と前記第 4 工程の順序に従って 1 回、または複数回繰り返し行うように前記成膜装置を制御するプログラムを記憶することを特徴とする記憶媒体である。

【発明の効果】

【0026】

本発明に係る成膜方法、成膜装置及びこれをコンピュータ制御するプログラムを記憶する記憶媒体によれば、比較的低温で成膜してもクリーニング時のエッチングレートを比較的小さくでき、もってクリーニング時の膜厚の制御性を向上させることができ、且つエッチングストップ膜や層間絶縁膜等の絶縁膜として十分機能する絶縁膜を形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下に、本発明に係る成膜方法、成膜装置及び記憶媒体の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。

図 1 は本発明の係る成膜装置の一例を示す縦断面構成図、図 2 は成膜装置（加熱手段は省略）を示す横断面構成図である。尚、ここではシラン系ガスとしてジクロロシラン（DCS）を用い、窒化ガスとしてアンモニアガス（NH₃）を用い、ボロン含有ガスとして BCl₃ ガスを用い、炭化水素ガスとして C₂H₄ ガス（エチレンガス）を用い、上記 NH₃ ガスをプラズマにより活性化して炭素含有の各種膜を成膜する場合を例にとって説明する。またここでは後述する本発明方法の各実施例で用いられる全てのガス供給手段について説明するが、実施例によっては用いないガス種もあり、そのような実施例を行う場合には当該ガスのガス供給手段は不要になるのは勿論である。

【0028】

図示するように、プラズマを形成することができるこの成膜装置 2 は、下端が開口された有天井の円筒体状の処理容器 4 を有している。この処理容器 4 の全体は、例えば石英により形成されており、この処理容器 4 内の天井には、石英製の天井板 6 が設けられて封止されている。また、この処理容器 4 の下端開口部には、例えばステンレススチールにより

10

20

30

40

50

円筒体状に成形されたマニホールド 8 が Oリング等のシール部材 10 を介して連結されている。尚、ステンレス製のマニホールド 8 を設けず、全体を円筒体状の石英製の処理容器で構成した装置もある。

上記処理容器 4 の下端は、上記マニホールド 8 によって支持されており、このマニホールド 8 の下方より多数枚の被処理体としての半導体ウエハ W を多段に載置した保持手段としての石英製のウエハポート 12 が昇降可能に挿脱自在になされている。本実施例の場合において、このウエハポート 12 の支柱 12 A には、例えば 50 ~ 100 枚程度の直径が 300 mm のウエハ W を略等ピッチで多段に支持できるようになっている。

【0029】

このウエハポート 12 は、石英製の保温筒 14 を介してテーブル 16 上に載置されており、このテーブル 16 は、マニホールド 8 の下端開口部を開閉する例えばステンレススチール製の蓋部 18 を貫通する回転軸 20 上に支持される。

そして、この回転軸 20 の貫通部には、例えば磁性流体シール 22 が介設され、この回転軸 20 を気密にシールしつつ回転可能に支持している。また、蓋部 18 の周辺部とマニホールド 8 の下端部には、例えば Oリング等よりなるシール部材 24 が介設されており、処理容器 4 内のシール性を保持している。

上記した回転軸 20 は、例えばポートエレベータ等の昇降機構（図示せず）に支持されたアーム 26 の先端に取り付けられており、ウエハポート 12 及び蓋部 18 等を一体的に昇降して処理容器 4 内へ挿脱できるようになされている。尚、上記テーブル 16 を上記蓋部 18 側へ固定して設け、ウエハポート 12 を回転させることなくウエハ W の処理を行うようにしてもよい。

【0030】

このマニホールド 8 には、処理容器 4 内の方へプラズマ化される窒化ガスとして、例えばアンモニア (NH_3) ガスを供給する窒化ガス供給手段 28 と、成膜ガスであるシラン系ガスとして例えば DCS (ジクロロシラン) ガスを供給するシラン系ガス供給手段 30 と、ボロン含有ガスとして例えば BCl_3 ガスを供給するボロン含有ガス供給手段 32 と、炭化水素ガスとして例えば C_2H_4 (エチレン) ガスを供給する炭化水素ガス供給手段 34 と、パージガスとして不活性ガス、例えば N_2 ガスを供給するパージガス供給手段 36 とが設けられる。具体的には、上記窒化ガス供給手段 28 は、上記マニホールド 8 の側壁を内側へ貫通して上方向へ屈曲されて延びる石英管よりなるガス分散ノズル 38 を有している。このガス分散ノズル 38 には、その長さ方向に沿って複数（多数）のガス噴射孔 38 A が所定の間隔を隔てて形成されており、各ガス噴射孔 38 A から水平方向に向けて略均一にアンモニアガスを噴射できるようになっている。

【0031】

また同様に上記シラン系ガス供給手段 30 も、上記マニホールド 8 の側壁を内側へ貫通して上方向へ屈曲されて延びる石英管よりなるガス分散ノズル 40 を有している。このガス分散ノズル 40 には、その長さ方向に沿って複数（多数）のガス噴射孔 40 A が所定の間隔を隔てて形成されており、各ガス噴射孔 40 A から水平方向に向けて略均一にシラン系ガスである DCS ガスを噴射できるようになっている。また同様にボロン含有ガス供給手段 32 も、上記マニホールド 8 の側壁を内側へ貫通して上方向へ屈曲されて延びる石英管よりなるガス分散ノズル 42 を有している。このガス分散ノズル 42 には、上記シラン系ガスのガス分散ノズル 40 と同様にその長さ方向に沿って複数（多数）のガス噴射孔 42 A (図 2 参照) が所定の間隔を隔てて形成されており、各ガス噴射孔 42 A から水平方向に向けて略均一に BCl_3 ガスを噴射できるようになっている。

【0032】

また同様に炭化水素ガス供給手段 34 も、上記マニホールド 8 の側壁を内側へ貫通して上方向へ屈曲されて延びる石英管よりなるガス分散ノズル 44 を有している。このガス分散ノズル 44 には、上記シラン系ガスのガス分散ノズル 40 と同様にその長さ方向に沿って複数（多数）のガス噴射孔 44 A (図 2 参照) が所定の間隔を隔てて形成されており、各ガス噴射孔 44 A から水平方向に向けて略均一に C_2H_4 ガスを噴射できるようにな

10

20

30

40

50

っている。

【0033】

尚、前述したように、これらの4つのガス種の内、後述する成膜処理に不要なガスがある場合には、そのような成膜処理をする時、そのガス供給手段は成膜装置に設けなくてよいのは勿論である。また同様に上記パージガス供給手段36は、上記マニホール8の側壁を貫通して設けたガスノズル46を有している。上記各ノズル38、40、42、44、46には、それぞれのガス通路48、50、52、54、56が接続されている。そして、各ガス通路48、50、52、54、56には、それぞれ開閉弁48A、50A、52A、54A、56A及びマスフローコントローラのような流量制御器48B、50B、52B、54B、56Bが介設されており、NH₃ガス、DCSガス、BCl₃ガス、C₂H₄ガス及びN₂ガスをそれぞれ流量制御しつつ供給できるようになっている。これらの各ガスの供給、供給停止、ガス流量の制御及び後述する高周波のオン・オフ制御等は例えばコンピュータ等よりなる制御手段60により行われる。またこの制御手段60は、上記制御に加え、この装置全体の動作も制御する。そして、この制御手段60は、上記制御を行うためのプログラムが記憶されているフロッピディスクやフラッシュメモリ等よりなる記憶媒体62を有している。

10

【0034】

一方、上記処理容器4の側壁の一部には、その高さ方向に沿ってプラズマを発生させて窒化ガスを活性化させる活性化手段66が形成されると共に、この活性化手段66に対向する処理容器4の反対側には、この内部雰囲気真空排気するために処理容器4の側壁を、例えば上下方向へ削りとることによって形成した細長い排気口68が設けられている。具体的には、上記活性化手段66は、上記処理容器4の側壁を上下方向に沿って所定の幅で削りとることによって上下に細長い開口70を形成し、この開口70をその外側より覆うようにして断面凹部状になされた上下に細長い例えば石英製のプラズマ区画壁72を容器外壁に気密に溶接接合することにより形成されている。これにより、この処理容器4の側壁の一部を凹部状に外側へ窪ませることにより一側が処理容器4内へ開口されて連通された活性化手段66が一体的に形成されることになる。すなわちプラズマ区画壁72の内部空間は、上記処理容器4内に一体的に連通された状態となっている。上記開口70は、ウエハポート12に保持されている全てのウエハWを高さ方向においてカバーできるように上下方向に十分に長く形成されている。

20

30

【0035】

そして、上記プラズマ区画壁72の両側壁の外側面には、その長さ方向(上下方向)に沿って互いに対向するようにして細長い一对のプラズマ電極74が設けられると共に、このプラズマ電極74にはプラズマ発生用の高周波電源76が給電ライン78を介して接続されており、上記プラズマ電極74に例えば13.56MHzの高周波電圧を印加することによりプラズマを発生し得るようになっている。尚、この高周波電圧の周波数は13.56MHzに限定されず、他の周波数、例えば400kHz等を用いてもよい。

そして、上記処理容器4内を上方向に延びていく窒化ガス用のガス分散ノズル38は途中で処理容器4の半径方向外方へ屈曲されて、上記プラズマ区画壁72内の一番奥(処理容器4の中心より一番離れた部分)に位置され、この一番奥の部分に沿って上方に向けて起立させて設けられている。従って、高周波電源76がオンされている時に上記ガス分散ノズル38のガス噴射孔38Aから噴射されたアンモニアガスはここで活性化されて処理容器4の中心に向けて拡散しつつ流れるようになっている。

40

【0036】

そして上記プラズマ区画壁72の外側には、これを覆うようにして例えば石英よりなる絶縁保護カバー80が取り付けられている。また、この絶縁保護カバー80の内側部分には、図示しない冷媒通路が設けられており、冷却された窒素ガスや冷却水を流すことにより上記プラズマ電極74を冷却し得るようになっている。

そして上記プラズマ区画壁72の開口70の外側近傍、すなわち開口70の外側(処理容器4内)には、上記シラン系ガス用のガス分散ノズル40とボロン含有ガス用のガス分

50

散ノズル42と炭化水素ガス用のガス分散ノズル44とがそれぞれ起立させて設けられており、各ノズル40、42、44に設けた各ガス噴射孔40A、42A、44Aより処理容器4の中心方向に向けてシラン系ガスと BCl_3 ガスと C_2H_4 ガスとをそれぞれ噴射し得るようになっている。

【0037】

一方、上記開口70に対向させて設けた排気口68には、これを覆うようにして石英よりなる断面コ字状に成形された排気口カバー部材82が溶接により取り付けられている。この排気口カバー部材82は、上記処理容器4の側壁に沿って上方に延びており、処理容器4の上方のガス出口84より図示しない真空ポンプ等を介した真空排気系により真空引きされる。そして、この処理容器4の外周を囲むようにしてこの処理容器4及びこの内部のウエハWを加熱する筒体状の加熱手段86が設けられている。

10

【0038】

次に、以上のように構成された成膜装置2を用いて行なわれるプラズマによる本発明の成膜方法（いわゆるALD成膜）について説明する。

<成膜方法の第1実施例>

まず、本発明方法の第1実施例について説明する。

図3は本発明の成膜方法の第1実施例における各種ガスの供給のタイミングとRF（高周波）の印加タイミングを示すタイミングチャートである。この第1実施例では、シラン系ガス（DCS）と窒化ガス（ NH_3 ）とボロン含有ガス（ BCl_3 ）と炭化水素ガス（ C_2H_4 ）を用いて半導体ウエハ上にSiBCN薄膜を形成する。すなわち、この第1実施例では、上記シラン系ガスとボロン含有ガスと炭化水素ガスの3種類のガスの同時供給と前記窒化ガスの供給とを間欠的に且つ交互に行うようにする。

20

まず、常温の多数枚、例えば50～100枚の300mmサイズのウエハWが載置された状態のウエハポート12を予め所定の温度になされた処理容器4内にその下方より上昇させてロードし、蓋部18でマニホールド8の下端開口部を閉じることにより容器内を密閉する。

【0039】

そして処理容器4内を真空引きして所定のプロセス圧力に維持すると共に、加熱手段86への供給電力を増大させることにより、ウエハ温度を上昇させてプロセス温度を維持する。上記DCSガスをシラン系ガス供給手段30から供給し、 BCl_3 ガスをボロン含有ガス供給手段32から供給し、 C_2H_4 ガスを炭化水素ガス34から供給し、そして、 NH_3 ガスを窒化ガス供給手段28から供給する。具体的には、図3に示すように、DCSガスと BCl_3 ガスと C_2H_4 ガスの3種類のガスの同時供給と、 NH_3 ガスの供給とを間欠的に且つ交互に行うようにする。これにより、回転しているウエハポート12に支持されているウエハWの表面にSiBCN薄膜を形成する。この際、 NH_3 ガスを単独で供給する時に、全供給時間に亘って、或いは全供給時間の一部において高周波電源（RF電源）62をオンしてプラズマを立てるようにする。尚、図3（E）では NH_3 ガスの供給開始から所定時間経過してから高周波を印加するようにしている。

30

【0040】

具体的には、 NH_3 ガスはガス分散ノズル38の各ガス噴射孔38Aから水平方向へ噴射され、また、DCSガスはガス分散ノズル40の各ガス噴射孔40Aから水平方向へ噴射され、また BCl_3 はガス分散ノズル42の各ガス噴射孔42Aから水平方向へ噴射され、また C_2H_4 ガスはガス分散ノズル44の各ガス噴射孔44Aから水平方向へ噴射され、各ガスが反応してSiBCN薄膜が形成される。この場合、上記各ガスは、連続的に供給されるのではなく、図3に示すようにDCS、 BCl_3 及び C_2H_4 ガスは同じタイミングで間欠的に、パルス状に供給する。 NH_3 ガスは上記3種類のガスの供給からタイミングをずらして上記3種のガスの供給停止の時に供給する。そして、タイミングをずらしたガス同士は、間に間欠期間（パージ期間）90を挟んで交互に間欠的に繰り返し供給され、SiBCN薄膜を一層ずつ繰り返し積層する。すなわち、図3（A）、図3（C）及び図3（D）に示すように、DCSと BCl_3 と C_2H_4 とは常に同

40

50

時に、共通のタイミングで間欠的に供給される。これに対して、図3(B)に示すように NH_3 は上記DCS、 BCl_3 、 C_2H_4 ガスの供給休止期間の略中央にて単独で供給される。また間欠期間90においては真空引きが継続されて容器内に残留するガスを排除している。そして、 NH_3 ガスを単独で流す時には、図3(E)に示すようにRF電源がオンされてプラズマが立てられて、供給される NH_3 ガスを活性化して活性種等が作られ、反応(分解)が促進される。

【0041】

この場合、 NH_3 ガスの供給期間の全期間に亘ってRF電源をオンしてもよいし、図3(B)及び図3(E)に示すように NH_3 ガスの供給開始から所定の時間 t が経過した後に、RF電源をオンするようにしてもよい。この所定の時間 t とは NH_3 ガスの流量が安定するまでの時間であり、例えば5秒程度である。このように、 NH_3 ガスの流量が安定化した後にRF電源をオンすることにより、ウエハWの面間方向(高さ方向)における活性種の濃度均一性を向上できる。また間欠期間90では、不活性ガスである N_2 ガスを処理容器4内へ供給して残留ガスを排除するようにしてもよいし(不活性ガスパージ)、或いは、全てのガスの供給を停止したまま真空引きを継続して行うことにより(バキュームとも称す)、処理容器4内の残留ガスを排除するようにしてもよい。更には、間欠期間90の前半はバキュームを行い、後半は不活性ガスパージを行うようにしてもよい。

【0042】

この場合、吸着工程であるDCS、 BCl_3 及び C_2H_4 ガスの供給期間 T_1 は10秒程度、反応工程(窒化工程)である単独の NH_3 ガスの供給期間 T_2 は20秒程度、パージ期間である間欠期間90の長さ T_3 は5~15秒程度、RF電源のオン時間 T_4 は10秒程度であるが、これらの各時間は単に一例を示したに過ぎず、この数値に限定されない。通常、1サイクルによって形成される膜厚は1.1~1.3/サイクル程度であるので、目標膜厚が例えば700であるならば、600サイクル程度繰り返し行うことになる。上記のように成膜処理を行うことにより、形成されるSiBCN薄膜の誘電率を非常に低くでき、且つそのドライエッチング時のエッチング耐性を大幅に向上させることができる。

その理由は、次のように考えられる。すなわち、一般的にはシリコン窒化膜(SiN)にボロンを添加するとエッチング耐性は劣化するが、上記実施例のように、更に NH_3 ガスの供給時にプラズマで NH_3 ガスを活性化させると窒化が促進される結果、Si-H結合が減少してエッチング耐性の強いSi-N結合が増加するからであると考えられる。

【0043】

また、上記のように、シリコン窒化膜を成膜する際に、炭化水素ガスとして例えば C_2H_4 ガスを処理容器8内へ供給することにより、ウエハ表面に形成される膜中に炭素成分が含有された状態となる。このように、膜中に炭素成分が含有されると、従来の成膜温度、例えば760程度よりも低い温度、例えば550で成膜したにもかかわらず、この表面のクリーニング処理時やエッチング処理時に用いられる希フッ酸に対するエッチングレートを小さくでき、この結果、クリーニング処理時にこの薄膜が過度に削り取られることを防止して、この膜厚の制御性を向上させることが可能となる。またエッチングストッパ膜や層間絶縁膜としての機能も十分に果すことができる。

【0044】

またDCSガスを間欠的に供給して間欠期間 T_3 を間欠的に設けるようにしているため、各間欠期間 T_3 の直前で成膜されたSiBCN膜の表面が間欠期間 T_3 で改質されて膜質が向上するので、エッチングレートを一層抑制することができる。この間欠処理時の原子レベルの作用は次のように考えられる。すなわち、炭素原子を含有するSiBCN膜の成膜時には、この薄膜の最表面にDCSガス中の付着乃至堆積時に脱離できなかったCl原子が活性化状態で結合しているが、DCSガスの供給が停止される間欠期間 T_3 を設けることで、この間欠期間 T_3 において C_2H_4 ガスや NH_3 ガス中のC原子やN原子

10

20

30

40

50

が上記薄膜最表面のC 1原子と置換されて膜中のC 1成分が減少し、結果的にエッチングレートを抑制でき、特にC₂H₄ガスを用いることにより膜中に取り込まれるC原子の量が増加することとなるのでエッチングレートを一層抑制することが可能となる。

またシリコン窒化膜にボロンと炭素を添加すると、入れない場合と比較して成膜レートが20～30%程度上げることができる。この理由は、炭素の添加によりウエハ表面に対するボロンの吸着が促進されるからである、と考えられる。

【0045】

ここで上記成膜処理のプロセス条件について説明すると、DCSガスの流量は50～2000sccmの範囲内、例えば1000sccm(1slm)であり、NH₃ガスの流量は500～5000sccmの範囲内、例えば1000sccmであり、BCl₃ガスの流量は1～15sccmの範囲内、例えば4sccmであり、C₂H₄ガスの流量は200～2000sccmの範囲内、例えば500sccmである。ここでC₂H₄ガスの流量はDCSガスの流量の3倍以下である。その理由は、炭化水素ガスであるC₂H₄ガスの流量が過度に多過ぎると、膜質が急激に低下する、という不都合が生ずるからである。

【0046】

またプロセス温度はCVD成膜処理よりも低い温度であり、具体的には300～700の範囲内、好ましくは550～630の範囲内である。このプロセス温度が300よりも低いと、反応が生ぜずほとんど膜が堆積せず、また700よりも高い場合には、膜質の劣るCVDによる堆積膜が形成されてしまうのみならず、前工程ですでに形成されている金属膜等に熱的ダメージを与えてしまう。

またプロセス圧力は13Pa(0.1Torr)～13300Pa(100Torr)の範囲内、好ましくは40Pa(0.3Torr)～266Pa(2Torr)の範囲内であり、例えば吸着工程では1Torr、プラズマを用いる窒化工程では0.3Torrである。ここでプロセス圧力が13Paよりも小さい場合には、成膜レートが実用レベル以下になってしまう。またプロセス圧力が13300Paまでは、ウエハWに対する反応は吸着反応が主流であるので、膜質が良好な薄膜を高い成膜速度で安定的に堆積させることができ、良好な結果を得ることができる。

しかし、プロセス圧力が13300Paよりも大きくなると、反応形態が吸着反応から気相反応へ移行してこの気相反応が主流となり、この結果、膜厚の面間及び面内均一性が低下するのみならず、気相反応に起因するパーティクルが急激に増大するので好ましくない。

【0047】

<成膜方法の第2実施例>

次に本発明の成膜方法の第2実施例について説明する。

図4は本発明の成膜方法の第2実施例における各種ガスの供給のタイミングとRF(高周波)の印加タイミングを示すタイミングチャートである。

この第2実施例ではシラン系ガス(DCS)と窒化ガス(NH₃)と炭化水素ガス(C₂H₄)を用いて半導体ウエハ上にSiCN薄膜(炭素含有シリコン窒化膜)を形成する。すなわち、この第2実施例では、上記シラン系ガスと炭化水素ガスの2種類のガスの同時供給と前記窒化ガスの供給とを間欠的に且つ交互に行うようにする。

【0048】

この第2実施例は、先の図3に示す1実施例においてボロン含有ガスであるBCl₃ガスの供給を全く行わないようにして成膜を行った方法に対応するものであり、膜中にはボロン(B)が添加されていない。従って、この第2実施例を行う場合には、図1に示す成膜装置において、ボロン含有ガス供給手段32は不要となる。尚、この第2実施例のプロセス条件は、ボロン含有ガスに関する条件を除き、先の第1実施例の場合と同じである。

この第2実施例の場合にも、シリコン窒化膜中に炭素成分が含有されることになるので、第1実施例の場合と同様に、従来の成膜温度、例えば760程度よりも低い温度、例

10

20

30

40

50

えば550 で成膜したにもかかわらず、この表面のクリーニング処理時やエッチング処理時に用いられる希フッ酸に対するエッチングレートを小さくでき、この結果、クリーニング処理時にこの薄膜が過度に削り取られることを防止して、この膜厚の制御性を向上させることが可能となる。またエッチングストップ膜や層間絶縁膜としての機能も十分に果たすことができる。

【0049】

<成膜方法の第3実施例>

次に本発明の成膜方法の第3実施例について説明する。

図5は本発明の成膜方法の第3実施例における各種ガスの供給のタイミングとRF（高周波）の印加タイミングを示すタイミングチャートである。

この第3実施例では窒化ガス（ NH_3 ）とボロン含有ガスと炭化水素ガス（ C_2H_4 ）を用いて半導体ウエハ上にBCN薄膜（炭素含有ボロン窒化膜）を形成する。すなわち、この第3実施例では、上記ボロン含有ガスと炭化水素ガスの2種類のガスの同時供給と上記窒化ガスの供給とを間欠的に且つ交互に行うようにする。

【0050】

この第3実施例は、先の図3に示す第1実施例においてシラン系ガスであるDCSガスの供給を全く行わないようにして成膜を行った方法に対応するものであり、膜中にはSi（シラン）が添加されていない。従って、この第3実施例を行う場合には、図1に示す成膜装置において、シラン系ガス供給手段30は不要となる。尚、この第3実施例のプロセス条件は、シラン系ガスに関する条件を除き、先の第1実施例の場合と同じである。

この第3実施例の場合には、化学的性質がシリコンに似たボロンを用いてボロン窒化膜を形成しており、このボロン窒化膜中に炭素成分が含有されることになるので、第1実施例の場合と同様に、従来の成膜温度、例えば760 程度よりも低い温度、例えば550 で成膜したにもかかわらず、この表面のクリーニング処理時やエッチング処理時に用いられる希フッ酸に対するエッチングレートを小さくでき、この結果、クリーニング処理時にこの薄膜が過度に削り取られることを防止して、この膜厚の制御性を向上させることが可能となる。またエッチングストップ膜や層間絶縁膜としての機能も十分に果たすことができる。

【0051】

<成膜方法の第4実施例>

次に本発明の成膜方法の第4実施例について説明する。

図6は本発明の成膜方法の第4実施例における各種ガスの供給のタイミングとRF（高周波）の印加タイミングを示すタイミングチャート、図7は第4実施例で形成される薄膜の積層構造の一例を示す断面図である。

この第4実施例ではシラン系ガス（DCS）と窒化ガス（ NH_3 ）とボロン含有ガス（ BCl_3 ）と炭化水素ガス（ C_2H_4 ）を用いて半導体ウエハ上に図7に示すようにSiBN薄膜92とSiCN薄膜94の繰り返し積層構造を形成する。尚、上記SiBN薄膜92とSiCN薄膜94は、少なくとも共に一層形成すればよい。すなわち、この第4実施例では、上記シラン系ガスとボロン含有ガスの2種類のガスを短時間だけ同時供給する第1工程と、上記窒化ガスを短時間だけ供給してSiBN薄膜を形成する第2工程と、上記シラン系ガスと炭化水素ガスの2種類のガスを短時間だけ同時供給する第3工程と、上記窒化ガスを短時間だけ供給してSiCN薄膜を形成する第4工程とを、上記順序に従って1回、または複数回繰り返し行うようにする。

【0052】

この第4実施例は、先の図3に示す第1実施例において炭化水素ガスである C_2H_4 ガスの供給を全く行わない成膜方法の1サイクルと図4に示す第2実施例の成膜方法の1サイクルとを連結（連続）して新たな1サイクルとし、この新たな1サイクルを1回、或いは複数回繰り返すようにして成膜を行った方法である。図7は3サイクルの処理を行った時の状態を示している。尚、この第4実施例のプロセス条件は、炭化水素ガスに関する条件を除いた先の第1実施例と先の第2実施例の場合と同じである。

この第4実施例の場合には、図7に示すように、SiBN薄膜92とSiCN薄膜94とが交互に1回、または複数層重ねられた積層構造となるので、積層構造全体から見ればSiBCN薄膜と似た特性を示すことになる。

【0053】

この第4実施例の場合にも、シリコン窒化膜中に炭素成分やボロン成分が含有されることになるので、第1実施例の場合と同様に、従来の成膜温度、例えば760程度よりも低い温度、例えば550で成膜したにもかかわらず、この表面のクリーニング処理時やエッチング処理時に用いられる希フッ酸に対するエッチングレートを小さくでき、この結果、クリーニング処理時にこの薄膜が過度に削り取られることを防止して、この膜厚の制御性を向上させることが可能となる。またエッチングストップ膜や層間絶縁膜としての機能も十分に果すことができる。また、ボロン元素も含有されるので、そのエッチング耐性を一層向上させることができる。

10

【0054】

<各実施例の評価>

次に、上記第1乃至第3実施例を用いて各薄膜を形成して評価を行ったので、その評価結果について説明する。

図8は第1乃至第3実施例により形成された各薄膜のエッチングレートの評価結果を示すグラフである。ここでは、第1～第3実施例を用いて形成した薄膜としてSiBCN薄膜、SiCN薄膜及びBCN薄膜の各エッチングレートをそれぞれ示しており、併せて炭素(C)成分を含まない各薄膜のエッチングレートもそれぞれ基準として併記している。この評価を行うときの成膜温度は550であり、エッチング液としては1%の希釈フッ化水素水を用いた。

20

【0055】

図8から明らかのように、各膜中に炭素成分を入れた膜種の場合には、炭素成分を入れない膜種よりも全てエッチングレートを低下させることができ、膜質の改善を図れることが確認できた。例えばSiBCN薄膜はSiBN薄膜に対して13.8%改善することができ、SiCN薄膜はSiN薄膜に対して6.8%改善することができ、BCN薄膜はBN薄膜に対して4.8%改善することができ、これにより炭素を含有させることの有用性を確認することができた。

【0056】

上記各第1乃至第4実施例にあっては、プラズマによりNH₃ガスを活性化させて反応を促進させたが、NH₃ガスを活性化させないようにしてもよい。この場合には、プラズマを用いないことによるエネルギーの低下を補償するためにプロセス温度を少し上げて成膜処理を行うようにする。

30

また上記各実施例では、炭化水素ガスとしてはエチレンガスを用いたが、これに限定されず、アセチレン、エチレン、メタン、エタン、プロパン、ブタンよりなる群より選択される1または2以上のガスを用いることができる。

【0057】

また上記各実施例では、シラン系ガスとしてDCSガスをを用いたが、これに限定されず、ジクロロシラン(DCS)、ヘキサクロロジシラン(HCD)、モノシラン[SiH₄]、ジシラン[Si₂H₆]、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、テトラクロロシラン(TCS)、ジシルアミン(DSA)、トリシルアミン(TSA)、ピスターシャルブチルアミノシラン(BTBAS)よりなる群より選択される1以上のガスを用いることができる。

40

【0058】

また、上記各実施例では、窒化ガスとしてNH₃ガスをを用いたが、これに限定されず、アンモニア[NH₃]、窒素[N₂]、一酸化二窒素[N₂O]、一酸化窒素[NO]よりなる群より選択される1以上のガスを用いることができる。

また、上記各実施例では、ボロン含有ガスとしてBCl₃ガスをを用いたが、これに限定されず、BCl₃、B₂H₆、BF₃、B(CH₃)₃よりなる群より選択され

50

る 1 以上のガスを用いることができる。

また被処理体としては、半導体ウエハに限定されず、ガラス基板や LCD 基板等にも本発明を適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 9 】

【図 1】本発明の係る成膜装置の一例を示す縦断面構成図である。

【図 2】成膜装置を示す横断面構成図である。

【図 3】本発明の成膜方法の第 1 実施例における各種ガスの供給のタイミングと RF（高周波）の印加タイミングを示すタイミングチャートである。

【図 4】本発明の成膜方法の第 2 実施例における各種ガスの供給のタイミングと RF（高周波）の印加タイミングを示すタイミングチャートである。

【図 5】本発明の成膜方法の第 3 実施例における各種ガスの供給のタイミングと RF（高周波）の印加タイミングを示すタイミングチャートである。

【図 6】本発明の成膜方法の第 4 実施例における各種ガスの供給のタイミングと RF（高周波）の印加タイミングを示すタイミングチャートである。

【図 7】第 4 実施例で形成される薄膜の積層構造の一例を示す断面図である。

【図 8】第 1 乃至第 3 実施例により形成された各薄膜のエッチングレートの評価結果を示すグラフである。

【符号の説明】

【 0 0 6 0 】

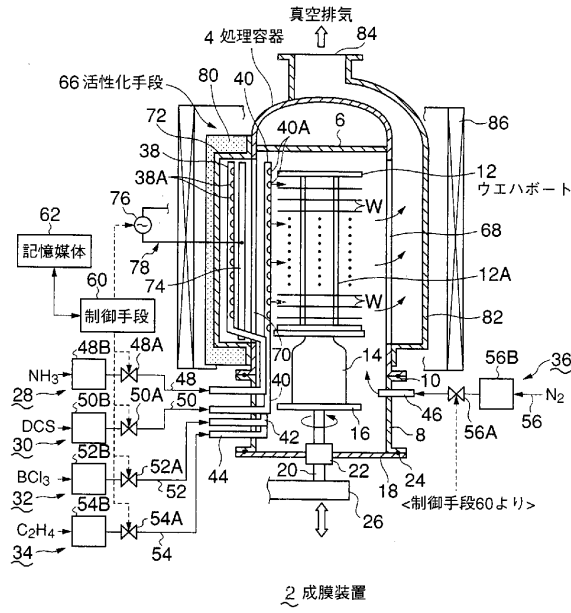
- 2 成膜装置
- 4 処理容器
- 12 ウエハポート（保持手段）
- 28 窒化ガス供給手段
- 30 シラン系ガス供給手段
- 32 ボロン含有ガス供給手段
- 34 炭化水素ガス供給手段
- 38, 40, 42, 44 ガス分散ノズル
- 60 制御手段
- 62 記憶媒体
- 66 活性化手段
- 74 プラズマ電極
- 76 高周波電源
- 86 加熱手段
- W 半導体ウエハ（被処理体）

10

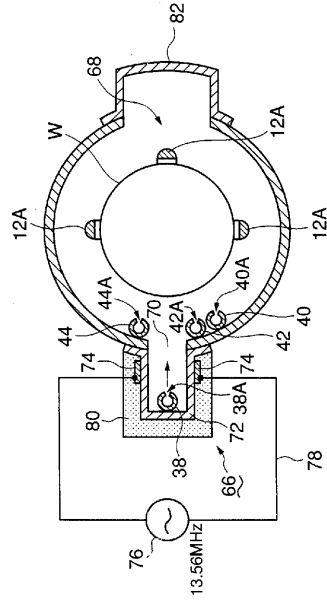
20

30

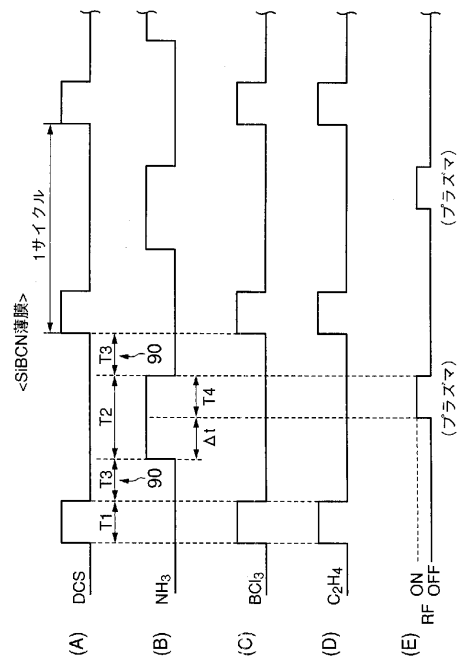
【図1】



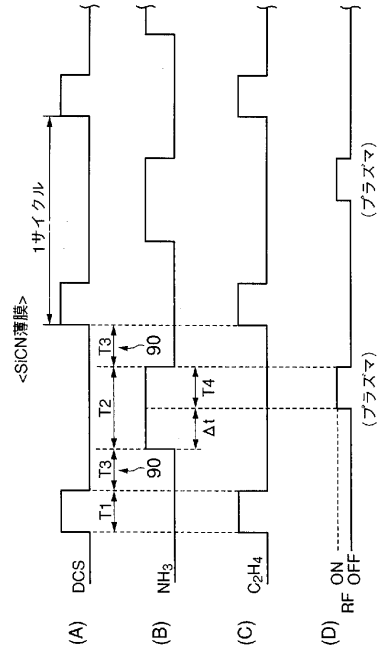
【図2】



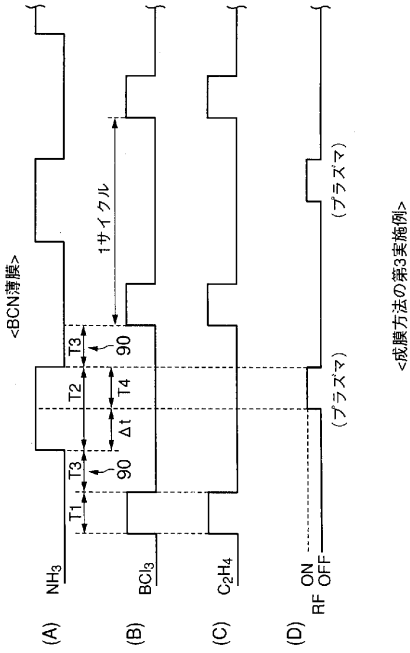
【図3】



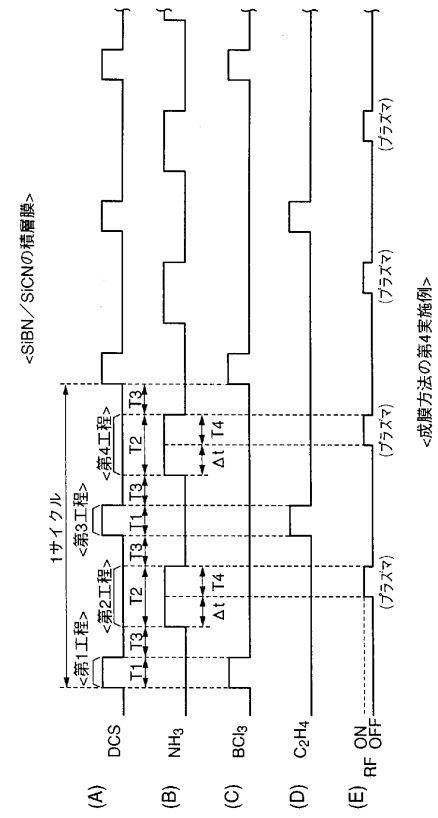
【図4】



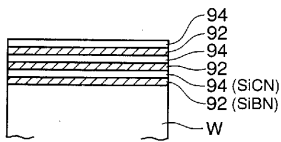
【図5】



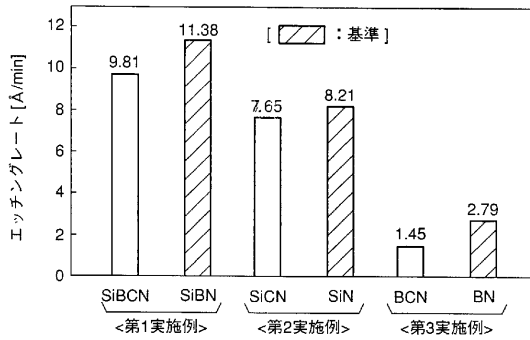
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005-039189(JP,A)
特開2004-228601(JP,A)
国際公開第2004/105083(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L	21/316
C23C	16/36
C23C	16/42
H01L	21/31