

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7655712号
(P7655712)

(45)発行日 令和7年4月2日(2025.4.2)

(24)登録日 令和7年3月25日(2025.3.25)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 L 21/316 (2006.01)

H 0 1 L 21/316 X

C 2 3 C 16/42 (2006.01)

C 2 3 C 16/42

請求項の数 17 外国語出願 (全34頁)

(21)出願番号	特願2020-162249(P2020-162249)	(73)特許権者	519237203
(22)出願日	令和2年9月28日(2020.9.28)		エーエスエム・アイピー・ホールディング
(65)公開番号	特開2021-61397(P2021-61397A)		グ・ペー・フェー
(43)公開日	令和3年4月15日(2021.4.15)		オランダ・1 3 2 2・アーペー・アルメ
審査請求日	令和5年9月14日(2023.9.14)		ール・フェルステルカーストラート・8
(31)優先権主張番号	62/909,766	(74)代理人	100108453
(32)優先日	令和1年10月2日(2019.10.2)		弁理士 村山 靖彦
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100188558
前置審査			弁理士 飯田 雅人
		(74)代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
		(72)発明者	オレリー・クロダ
			オランダ・1 3 2 2・アーペー・アルメ
			ール・フェルステルカーストラート・8
		(72)発明者	深澤 篤毅

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 周期的プラズマ増強堆積プロセスによって形状選択的な酸化シリコン膜を形成する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

周期的プラズマ増強堆積プロセスによって形状選択的な酸化シリコン膜を形成する方法であって、前記方法は、

一つまたは複数の水平面および一つまたは複数の垂直面を備える非平面基材を反応チャンバー内へ供給することと、

前記非平面基材を、シリコン成分、炭素成分、および水素成分を含む気相反応物質と接触させることと、

前記非平面基材を、酸素前駆体および不活性ガスを含むガスから生成されるプラズマから生成される反応種と接触させることと、

前記非平面基材の前記垂直面上に選択的に酸化シリコン膜を形成することと、を含み、

前記非平面基材の前記垂直面上の前記酸化シリコン膜の選択的な堆積は、前記非平面基材の前記水平面上の前記酸化シリコン膜よりも高い炭素含有量を含む、方法。

【請求項 2】

前記気相反応物質は、前記シリコン成分、前記炭素成分、および前記水素成分から本質的になる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記気相反応物質は、アルキルシラン、アリアルシラン、またはアラルキルシランのうちの少なくとも一つを含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記気相反応物質は、窒素成分または酸素成分のうちの少なくとも一つをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記気相反応物質は、アルキルアルコキシシランまたはアルキルアミノシランのうちの少なくとも一つを含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記不活性ガスは、アルゴン、窒素、またはヘリウムのうちの少なくとも一つを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記酸素前駆体は、分子状酸素 (O_2)、二酸化炭素 (CO_2)、または亜酸化窒素 (N_2O) のうちの少なくとも一つを含む、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 8】

前記プラズマは、平行平板電極構成を使用して生成され、複数のイオンは、実質的に垂直方向に前記基材に向かって下向きに異方的に加速される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記気相反応物質は、前記非平面基材の前記垂直面と前記非平面基材の前記水平面の両方の上に化学吸着され、前記非平面基材上に前記気相反応物質の最大で単層を形成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記非平面基材の前記垂直面上の前記酸化シリコン膜は、シリコンオキシカーバイド、または炭素ドーパ酸化シリコンを含む、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 11】

前記非平面基材の前記垂直面上の前記酸化シリコン膜は、前記非平面基材の前記水平面上の前記酸化シリコン膜よりも低いエッチング速度を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記非平面基材を、水素ガスおよび不活性ガスを含むガスから生成されるプラズマから生成される別の反応種と接触させることをさらに含み、前記別の反応種は、前記非平面基材の前記垂直面上の前記酸化シリコン膜に対して前記非平面基材の前記水平面上の前記酸化シリコン膜を選択的に除去する、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

30

前記非平面基材の前記垂直面上の前記酸化シリコン膜に対して前記非平面基材の水平面上の前記酸化シリコン膜を選択的に除去するために、前記非平面基材をエッチャントと接触させることをさらに含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

前記非平面基材の前記水平面上に形成される前記酸化シリコン膜の厚さと比較して、前記非平面基材の垂直面上に形成される前記酸化シリコン膜の厚さの場合、形状選択性は 50 % より大きい、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記周期的プラズマ増強堆積プロセスはプラズマ増強原子層堆積を含む、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 16】

前記プラズマ増強原子層堆積は、単位堆積サイクルの 1 回または複数回の繰り返しを含み、単位堆積サイクルは、

前記非平面基材を前記気相反応物質と接触させることと、

過剰な気相反応物質および反応副生成物をパージすることと、

前記非平面基材を前記反応種と接触させることと、

過剰な反応種および全ての反応副生成物をパージすることと、を含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記単位堆積サイクルは、前記非平面基材を、水素ガスおよび不活性ガスを含むガスが

50

ら生成されるプラズマから生成される別の反応種と接触させることをさらに含む、請求項16に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、概ね、周期的プラズマ増強堆積プロセスによって形状選択的な酸化シリコン膜を形成する方法、および非平面基材の水平面上に選択的に、または非平面基材の垂直面上に選択的に、のいずれかで酸化シリコン膜を形成する特定の方法に関する。本開示はまた、概ね、形状選択的な周期的プラズマ増強堆積プロセス、例えばプラズマ増強原子層堆積（PEALD）プロセス、および周期的プラズマ増強化学気相堆積（PECVD）プロセスに関する。

10

【背景技術】

【0002】

半導体デバイス技術の分野では、半導体集積回路の製造中に酸化シリコン膜が利用される場合がある。例えば、酸化シリコン膜は、半導体デバイス構造、例えば、トランジスタ、メモリセル、ロジックデバイス、メモリアレイ等の製造中に、絶縁材料として利用されることができる。

【0003】

一般的な酸化シリコン膜堆積プロセスでは、例えば、基材を約400を超えて温度に加熱し、続いて基材をオルトケイ酸テトラエチル（TEOS）蒸気に曝して、基材の表面上に二酸化シリコンの層を堆積させることができる。このような一般的な酸化シリコン膜堆積方法は、基材の表面全体に比較的均一な酸化シリコン膜を堆積させることができ、すなわち、酸化シリコン膜は、基材の形状全体に比較的均一な厚さを有する。

20

【0004】

しかし、次世代テクノロジーノードの場合、形状選択性を有する酸化シリコンを形成すること、例えば非平面基材の第二の平面に対して非平面基材の第一の平面に選択性を有する非平面基材表面上に酸化シリコン膜を形成する能力を提供することが有益な場合がある。

【0005】

したがって、方法は形状選択的な酸化シリコン膜を形成するために、特に非平面基材の水平面上に選択的に酸化シリコン膜を形成するか、または非平面基材の垂直面上に選択的に酸化シリコン膜を形成するかのいずれかのために望ましい。

30

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示の少なくとも一つの実施形態によれば、周期的プラズマ増強堆積プロセスによって形状選択的な酸化シリコン膜を形成する方法が提供される。方法は、一つまたは複数の水平面および一つまたは複数の垂直面を備える非平面基材を反応チャンバー内に供給することと、非平面基材を、シリコン成分、炭素成分、および水素成分を含む気相反応物質と接触させることと、非平面基材を、酸素前駆体および希ガスを含むガスから生成されるプラズマから生成される反応種と接触させることと、非平面基材の水平面上に選択的に、または非平面基材の垂直面上に選択的に、のいずれかに酸化シリコン膜を形成することと、を含む。

40

【0007】

本開示の実施形態はまた、周期的プラズマ増強堆積プロセスによって形状選択的な酸化シリコン膜を形成する方法を含む。方法は、一つまたは複数の水平面および一つまたは複数の垂直面を備える非平面基材を反応チャンバー内に供給することと、非平面基材を、シリコン成分、炭素成分、および水素成分を含む少なくとも気相反応物質を含む第一のガスから生成される第一の反応種と接触させることと、非平面基材を、少なくとも酸素前駆体および希ガスを含む第二のガスから生成される第二の反応種と接触させることと、非平面基材の水平面上に選択的に、または非平面基材の垂直面上に選択的に、のいずれかに酸化

50

シリコン膜を形成することと、を含む。

【 0 0 0 8 】

本開示の実施形態はまた、プラズマ増強原子層堆積プロセスによって非平面基材上に形状選択的な酸化シリコン膜を形成する方法を含む。方法は、非平面基材を、シリコン成分、炭素成分、および水素成分を含む気相反応物質と接触させることと、非平面基材を少なくとも酸素イオンを含む複数のイオンと接触させることと、複数のイオンは基材の水平面に実質的に垂直な方向で基材に衝突する、接触させることと、酸化シリコン膜を非平面基材の垂直面に対して非平面基材の水平面上に選択的に堆積させることと、を含む。

【 0 0 0 9 】

先行技術を超えて達成される本発明および利点を要約する目的で、本発明のいくつかの特定の目的および利点が本明細書において上記に説明されている。当然のことながら、必ずしもこうした目的または利点の全てが本発明の任意の特定の実施形態によって達成されなくてもよいことが理解されるべきである。それ故に、例えば本明細書に教示又は示唆する通り、一つの利点又は一群の利点を達成又は最適化する状態で、本明細書で教示又は示唆されうる通りの他の目的又は利点を必ずしも達成することなく、本発明が具体化又は実行されてもよいことを当業者は認識するであろう。

【 0 0 1 0 】

これらの実施形態の全ては、本明細書に開示する本発明の範囲内であることが意図されている。当業者には、これらの及び他の実施形態は、添付の図面を参照して、以下のある特定の実施形態の詳細な説明から容易に明らかとなり、本発明は、開示されるいかなる特定の実施形態にも限定されない。

【 0 0 1 1 】

本明細書は、本発明の実施形態と見なされるものを特に指摘し、明確に主張して、特許請求の範囲で結論付けるが、本開示の実施形態の利点は、添付の図面と併せて読むと、本開示の実施形態のある例の記載からより容易に解明する場合がある。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】図 1 は、本開示の周期的プラズマ増強堆積方法を実行するために利用されることができる例示的装置の概略図である。

【図 2】図 2 は、本開示の実施形態による P E A L D プロセスによって形状選択的な酸化シリコン膜を形成するための例示的なプロセスを含むプロセスフロー図である。

【図 3】図 3 は、本開示の実施形態による形状選択的な酸化シリコン膜を形成するための P E A L D プロセスの例示的な単位堆積サイクルである。

【図 4】図 4 は、本開示の実施形態による周期的 P E C V D プロセスによって形状選択的な酸化シリコン膜を形成するための例示的なプロセスを含むプロセスフロー図である。

【図 5】図 5 は、本開示の実施形態による形状選択的な酸化シリコン膜を形成する周期的な P E C V D プロセスの例示的な単位堆積サイクルである。

【図 6】図 6 は、本開示の実施形態による形状選択的な酸化シリコン膜を形成する周期的な P E C V D プロセスの別の例示的な単位堆積サイクルである。

【図 7】図 7 は、本開示の実施形態による形状選択的な酸化シリコン膜を形成する周期的な P E C V D プロセスの別の例示的な単位堆積サイクルである。

【図 8】図 8 A および 8 B は、本開示の実施形態による形状選択的な酸化シリコン形成の前および後の例示的な非平面基材であり、酸化シリコン膜は、非平面基材の垂直面に対して非平面基材の水平面上に選択的に形成される。

【図 9】図 9 A および 9 B は、本開示の実施形態による酸化シリコン膜の形状選択的な形成後の例示的な非平面基材の走査形トンネル電子顕微鏡 (S T E M) 画像であり、酸化シリコン膜は、垂直面に対して水平面上の堆積に選択的である。

【図 1 0】図 1 0 は、本開示の実施形態による例示的な形状選択的な P E A L D プロセスの単位堆積サイクルの数の増加に伴う、水平および垂直の両方の酸化シリコン膜厚の変化である。

10

20

30

40

50

【図 1 1】図 1 1 は、本開示の実施形態による P E A L D プロセスによって形状選択的な酸化シリコン膜を形成するための例示的なプロセスを含むプロセスフロー図である。

【図 1 2】図 1 2 は、プラズマ接触時間に対する例示的な酸化シリコン膜のエッチング厚さを表すデータである。

【図 1 3】図 1 3 は、本開示の実施形態による形状選択的な酸化シリコン膜を形成するための P E A L D プロセスの例示的な単位堆積サイクルである。

【図 1 4】図 1 4 は、本開示の実施形態による周期的プラズマ増強堆積および選択的エッチングとの組み合わせによって形状選択的な酸化シリコン膜を形成するための例示的なプロセスを示すプロセスフロー図である。

【図 1 5】図 1 5 A および 1 5 B は、本開示の実施形態による酸化シリコン組成物の形状制御による酸化シリコン膜の形状選択的な堆積後の例示的な非平面基材であり、およびその後、酸化シリコン膜をエッチャントと接触させることにより、垂直面上に配置される酸化シリコン膜に対して水平面上に配置される酸化シリコン膜を選択的に除去した例示的な非平面基材である。

10

【発明を実施するための形態】

【0013】

当然のことながら、図内の要素は、単純化および明瞭化のために例示されていて、必ずしも実寸に比例して描かれていない。例えば、図内の要素のうちの幾つかの寸法は、本開示の例示された実施形態の理解の向上を助けるために他の要素に対して相対的に誇張されている場合がある。

20

【0014】

ある特定の実施形態及び実施例を以下に開示するが、それらは、本発明が具体的に開示する本発明の実施形態及び / 又は用途、ならびにその明白な変更及び均等物を超えて拡大することは、当業者により理解されるであろう。それ故に、開示された本発明の範囲は、以下に記載の特定の開示された実施形態によって限定されるべきではないことが意図される。

【0015】

本明細書で使用する用語「形状選択的な」は、非平面の第二の平面に対する非平面の第一の平面の選択性を有し、非平面基材上に材料の膜を形成すること、すなわち、第二の平面上の材料の厚さに比べて第一の平面上により厚い材料を形成することを指すことができる。

30

【0016】

さらに、形状選択的なプロセスの「選択性」は、非平面基材の第一の平面上に形成される材料の、第一の平面および第二の平面上に形成される材料の合わせた量に対する比として表現されることができる。例えば、水平面選択的なプロセスについて、形状選択的なプロセスが、非平面基材の水平面上に 10 ナノメートルの材料および非平面基材の垂直面上に 1 ナノメートルの材料を形成する場合、形状選択的なプロセスは 90 % の選択性を有すると考えられる。別の例として、垂直面選択的なプロセスについて、形状選択的なプロセスが、非平面基材の垂直面上に 10 ナノメートルの材料および非平面基材の水平面上に 1 ナノメートルの材料を形成する場合、形状選択的なプロセスは 90 % の選択性を有すると考えられる。

40

【0017】

本明細書で使用する用語「基材」は、使用される場合がある、またはその上にデバイス、回路もしくはフィルムが形成される場合がある、あらゆる下層材料または複数の下層材料を指してもよい。

【0018】

本明細書で使用する用語「ガス」は、蒸気または気化した固体および / または液体を意味し、単一の気体または気体の混合物によって構成されることができる。

【0019】

本明細書で使用する用語「反応種」は、ガスのプラズマ励起によって生成される一つま

50

たは複数の種を指す場合があり、イオン、ラジカル、および励起種を含むことができるが、これらに限定されない。

【0020】

本明細書で使用する用語「酸化シリコン膜」は、少なくとも一つのシリコン成分および酸素成分を含む材料の膜を指してもよい。用語「酸化シリコン膜」は、少なくともシリコン成分および酸素成分に加えて、炭素成分、窒素成分、および水素成分を含む別の成分を含むことができるが、これに限定されない。例えば、酸化シリコン膜は、二酸化シリコン (SiO_2)、亜酸化シリコン (SiO_x) (式中、 x は2未満の場合がある)、シリコンオキシカーバイド、またはドーパ酸化シリコンを含んでもよい。

【0021】

本明細書で使用する用語「膜」及び「薄膜」は、本明細書に開示される方法により堆積させた任意の連続的又は非連続的な構造体及び材料を指すことができる。「膜」および「薄膜」としては、例えば、2D材料、ナノラミネート、ナノロッド、ナノチューブ、またはナノ粒子、または平坦な部分的な若しくは完全な分子層、または部分的な若しくは完全な原子層、または原子および/若しくは分子のクラスター、を挙げることができる。「膜」および「薄膜」は、ピンホールを有する材料または層を含み得るが、それでも少なくとも部分的に連続している。

【0022】

本明細書で使用する用語「周期的プラズマ増強堆積プロセス」は、一つまたは複数の繰り返す単位堆積サイクル、具体的には単位堆積サイクルの複数の連続する繰り返しを含む気相堆積プロセスを指し、単位堆積サイクルはプラズマから生成された一つまたは複数の反応種の使用を含む。

【0023】

本明細書で使用する「プラズマ増強原子層堆積」(PEALD)は、堆積サイクル、好ましくは複数の連続堆積サイクルが反応チャンバー内で行われる気相堆積プロセスを指すことができる。典型的には、各単位堆積サイクルの間、前駆体は、堆積表面(例えば、基材表面または以前に堆積させた下地表面、例えば、以前のPEALDサイクルを用いて堆積させた材料)に化学吸着され、別の前駆体と容易に反応しない単層またはサブ単層を形成する(すなわち、自己制御反応)。その後、化学吸着した前駆体を堆積表面上で所望の材料に変換するのに使用するために、一つまたは複数の前駆体から生成されるプラズマによって生成される反応種はその後反応チャンバー内に導入される、または反応チャンバー内で生成されることができる。さらに、各単位堆積サイクル中にパージ工程を利用して、化学吸着された前駆体の変換後に、過剰な前駆体および反応種を反応チャンバーから除去する、ならびに/または過剰な反応物質、反応種および/もしくは反応副生成物を反応チャンバーから除去することができる。

【0024】

本明細書で使用する「周期的プラズマ増強化学気相堆積」(周期的PECVD)は、堆積サイクル、好ましくは複数の連続堆積サイクルが反応チャンバー内で行われる気相堆積プロセスを指すことができる。通常、各単位堆積サイクル中に、一つまたは複数の反応種は、RFパワーまたは二つ以上のRFパワーのパルスのいずれかの連続的な印加によるプラズマによって生成されることができる。PEALDプロセスとは対照的に、周期的なPECVDプロセスは通常、気相反応物質の化学吸着とそれに続く化学吸着分子層の望ましい材料への変換を用いない。周期的プラズマ増強化学気相堆積も、パルスプラズマ増強化学気相堆積と呼ばれる場合がある。

【0025】

本明細書で使用する用語「水平面」は、本質的に水平に延在する基材の平面を指すことができ、本質的に水平は、水平方向から約30度以内、または約15度以内、またはさらに5度以内の基材の平面を含むことができる。

【0026】

本明細書で使用する用語「垂直面」は、本質的に垂直に延在する基材の平面を指すこと

10

20

30

40

50

ができ、本質的に垂直は、垂直方向から約 30 度以内、または約 15 度以内、またはさらに 5 度以内の基材の平面を含むことができる。

【0027】

本開示の実施形態を通じて多くの例示的な材料が与えられており、例示的な材料のそれぞれに与えられる化学式は限定的であると解釈されるべきではなく、与えられる非限定的な例示的な材料はある例示的な化学量論によって限定されるべきではないことに留意されたい。

【0028】

本明細書では、用語「上に (on)」または「上に (over)」は、相対的位置関係を説明するために使用されることができることが理解されるであろう。別の要素もしくは層は言及した層上に直接存在してもよく、または別の層 (中間層) もしくは要素はその間に介在されてもよく、または層が言及した層上に配置されてもよいが言及した層の表面上を完全には覆わない。したがって、用語「直接」が個別に使用されていない限り、用語「上に (on)」または「上に (over)」は相対的概念であると解釈されるであろう。これと同様に、用語「下に (under)」、「下に (underlying)」、または「下方に (below)」は、相対的概念であると解釈されるであろう。

【0029】

本開示の実施形態は、周期的プラズマ増強堆積プロセスによって形状選択的な酸化シリコン膜を形成する方法を含むことができる。具体的には、本明細書に開示の形状選択的な堆積方法は、非平面基材の第二の平面に対して非平面基材の第一の平面上に酸化シリコン膜を選択的に形成することができる。例えば、酸化シリコン膜は、基材の垂直面に対して基材の水平面上に選択的に形成されることができる (「水平面選択プロセス」)。あるいは、酸化シリコン膜は、基材の水平面に対して基材の垂直面上に選択的に形成されることができる (「垂直面選択プロセス」)。

【0030】

本開示の実施形態は、直接的な形状選択的な堆積プロセスによって、垂直面に対して水平面上に酸化シリコン膜を形成するための形状選択的な形成プロセスを提供することができる。さらに、本開示の実施形態は、酸化シリコン膜特性の形状制御による酸化シリコン膜の堆積により、水平面に対して垂直面上に酸化シリコン膜を形成するための形状選択的な形成プロセスを提供することができ、堆積させた酸化シリコン膜は、非平面基材の水平面上に配置される酸化シリコン膜を選択的に除去することができるエッチャントと接触することができる。

【0031】

次世代半導体デバイスプロセスは、酸化シリコン膜の非共形的な形状選択的な堆積を望む場合がある。例えば、基材の水平面、例えばトレンチ構造の水平面上に選択的に形成される酸化シリコン膜は、例えば、プラズマエッチングに対する選択的な酸化シリコン膜のエッチング耐性により、犠牲エッチングマスクとして利用されることができる。

【0032】

非共形的な形状選択的な膜堆積は、多くの方法によって示されている。例えば、共形的な酸化シリコンの堆積および湿式化学エッチングの組み合わせが研究されており、酸化シリコン膜の堆積は、基材の垂直面上、例えばトレンチ構造の側壁上に低品質の膜を得るように調整される。このような実施例では、非平面基材の水平面上の酸化シリコン膜と比較して、非平面基材の垂直面上の酸化シリコン膜の非常に高いエッチング速度により、垂直酸化シリコン膜はエッチャントによって選択的に除去されることができる。

【0033】

さらに、非共形的な形状選択的な膜の堆積は、成長阻害剤または成長促進剤のいずれかの利用によって現れる。しかし、成長阻害剤 / 促進剤の使用は、望ましい選択性を得るために必要な化学ウェットエッチング工程を追加する結果、処理される基材のスループットを減少させる。さらに、処理コストは、抑制剤 / 促進剤の化学物質のコストおよび対象となる平面の活性化 / 抑制に到達するために必要な最適化期間の経費のために増加する可能性

10

20

30

40

50

がある。

【 0 0 3 4 】

本開示の形状選択的な形成プロセスは、R F パワーをパルス化し、二つ以上の前駆体を反応チャンバーに連続的に供給するための適切なハードウェアで構成される、P E A L D 装置または P E C V D 装置に関連する反応チャンバー内で実行されてもよい。本開示のいくつかの実施形態では、形状選択的な酸化シリコン膜の形成に利用される反応チャンバーは、異方性プラズマ、すなわち、励起された種がランダムな方向に移動する等方性プラズマとは対照的に、少なくともイオン化された種が実質的に均一な方向に加速されるプラズマを供給することができる。いくつかの実施形態では、形状選択的な酸化シリコン膜を形成するために利用される反応チャンバーは、プラズマ、例えば二つの電極のうちの一つに R F パワーを印加することにより励起される容量結合プラズマ (C C P) を発生させることができる。さらにいくつかの実施形態では、誘導結合プラズマ (I C P)、電子サイクロトロン共鳴 (E C R) プラズマ、マイクロ波表面プラズマ、ヘリコン波プラズマ等をプラズマとして使用してもよく、バイアス電圧は、プラズマと電極間の D C バイアスを増加させるために、必要に応じて電極間に印加される。

10

【 0 0 3 5 】

非限定的な例として、非平面基材が二つの電極に平行に配置される二つの電極間に電圧を印加することによって、プラズマ励起ガスの衝撃を調整することにより、形状選択的な酸化シリコン膜の形成が可能になる。プラズマは、高い自由電子含有量 (約 5 0 %) を有する部分的にイオン化されたガスであり、平行電極間に A C 電圧を印加することによってプラズマが励起される場合、イオンはプラズマシースと下部電極との間に発生するセルフ D C バイアス (V_{DC}) によって加速される。加速されたイオンは、基材の水平面に実質的に垂直な方向、すなわち下部電極の水平面に垂直な方向 (イオン入射方向) で、下部電極上に配置される非平面基材を照射する。プラズマの衝撃は、プラズマ密度またはイオンの運動エネルギーによって表されることができる。プラズマ密度は、主に反応チャンバー内の圧力および R F パワーを調整することにより調整されることができる (圧力をより低くかつ R F パワーをより高くすると、プラズマ密度はより高くなる)。プラズマ密度はまた、D C バイアス電圧または A C 電圧を印加して、イオンが追従するように設定される低い周波数 (例えば、1 M H z 未満) で調整されることができる。

20

【 0 0 3 6 】

本開示の周期的プラズマ増強堆積プロセスは、単位堆積サイクルの 1 回または複数回の繰り返しにより、形状選択的な酸化シリコン膜を形成することができ、単位堆積サイクルは、プラズマからの反応種の生成を含むことができる。非限定的な例として、堆積サイクルは、好適な装置、例えば図 1 に例示する装置 1 0 0 を使用して実行されてもよい。例えば、図 1 は、本発明のいくつかの実施形態で使用可能な、以下に記載のシーケンスを行うようにプログラムされた制御装置と望ましくは一体化した例示的な P E A L D 装置 1 0 0 の概略図である。この図において、反応チャンバー 1 0 3 の内部 1 1 1 (反応領域) に一対の導電性平板電極 1 0 4、1 0 2 を互いに平行に対向させて設け、一方の側に R F パワー (例えば 1 3 . 5 6 M H z または 2 7 M H z) 1 2 0 を印加し、他方の側 1 1 2 を電氣的に接地することによって、プラズマが電極間で励起される。下部ステージ 1 0 2 (下部電極) には温度調節器が設けられており、その上に配置される基材 1 0 1 の温度は所定の温度で一定に保持される。上部電極 1 0 4 はシャワーヘッドプレートとしても機能し、反応物質ガス (および希ガス) ならびに前駆体ガスはそれぞれガスライン 1 2 1 およびガスライン 1 2 2 を通って、そしてシャワーヘッドプレート 1 0 4 を通って反応チャンバー 1 0 3 内に導入される。

30

40

【 0 0 3 7 】

さらに、反応チャンバー 1 0 3 内には、排気ライン 1 0 7 を有する円形ダクト 1 1 3 が設けられており、これを通して反応チャンバー 1 0 3 の内部 1 1 1 内のガスが排気される。さらに、希釈ガスは、ガスライン 1 2 3 を通って反応チャンバー 1 0 3 内に導入される。さらに、反応チャンバー 1 0 3 の下方に配置される搬送チャンバー 1 0 5 には、搬送チ

50

チャンバー 105 の内部 116 (搬送区域) を経由して反応チャンバー 103 の内部 111 内にシールガスを導入するためのシールガスライン 124 が設けられ、反応区域と搬送区域とを分離するための分離プレート 114 が設けられている (ウェーハを搬送チャンバー 105 内に搬送および搬送チャンバー 105 から搬送するのに通過するゲートバルブはこの図から省略されている)。搬送チャンバーはまた排気ライン 106 を備える。いくつかの実施形態では、多元素膜の堆積および表面処理は同じ反応空間内で行われるため、基材を空気または他の酸素含有雰囲気気に曝すことなく全ての工程が連続的に行われることができる。いくつかの実施形態では、ガスを励起するために遠隔プラズマ装置を使用することができる。

【0038】

10

本開示のいくつかの実施形態では、周期的プラズマ増強堆積プロセスを利用して、形状選択的な酸化シリコン膜を形成することができ、このようなプロセスは、プラズマ増強原子層堆積 (PEALD)、または周期的プラズマ増強化学気相堆積 (周期的 PECVD) を含むことができる。簡潔に述べると、非平面基材またはワークピースは、反応チャンバー内に配置され、堆積温度に加熱され、交互に繰り返される表面反応、すなわち単位堆積サイクルの 1 回または複数回の繰り返しによって行われる。いくつかの実施形態では、各単位堆積サイクル (すなわち、PEALD サイクルまたは周期的 PECVD サイクル) は、少なくとも二つの異なるフェーズを含む。

【0039】

20

第一のフェーズでは、気相反応物質または気相反応物質から生成されるプラズマは、反応チャンバー内に供給されることができ、非平面基材表面と接触する。この反応物質またはプラズマ生成反応種は、本明細書では「シリコン前駆体」、「シリコン含有前駆体」、「シリコン反応物質」、または「シリコン反応種」とも呼ばれ、例えば、気相反応物質、またはシリコン成分、炭素成分、および水素成分を含む気相反応物質から生成されるプラズマを含むことができる。

【0040】

30

本開示のいくつかの実施形態では、シリコン反応物質は、本質的にシリコン成分、炭素成分、および水素成分からなる。いくつかの実施形態では、シリコン反応物質はアルキルシラン、例えば、ジメチルシラン、トリメチルシラン、テトラメチルシラン、ジエチルシラン、トリエチルシラン、テトラエチルシラン、*t*-ブチルシラン (およびその誘導体)、または二つのシリコン原子を含むシリコン反応物質、例えばヘキサメチルジシラン、を含むことができる。いくつかの実施形態では、シリコン反応物質はアリールシラン、例えば、フェニルシラン、ジフェニルシラン、トリフェニルシラン、テトラフェニルシラン、ジベンジルシラン、トリベンジルシラン、またはテトラベンジルシラン、を含むことができる。いくつかの実施形態では、シリコン反応物質はアラルキルシラン、例えば、トリメチル- (3-メチルフェニル) シラン、またはジメチル (4-メチルフェニル) シラン、を含むことができる。

【0041】

40

本開示のいくつかの実施形態では、シリコン反応物質は窒素成分または酸素成分のうちの少なくとも一つをさらに含むことができる。例えば、シリコン反応物質は、アルキルアルコキシシランまたはアルキルアミノシランのうちの少なくとも一つを含むことができる。いくつかの実施形態では、シリコン反応物質はアルキルアルコキシシラン、例えば、メチルトリメトキシシラン、エトキシ (トリメチル) シラン、ジエチル-メチル-エトキシシラン、エチル (ジメチル) -エトキシシラン、*tert*-ブチル-トリエトキシシラン、またはブチル (トリメトキシ) シラン、を含むことができる。いくつかの実施形態では、シリコン反応物質はアルキルアミノシラン、例えばトリス (ジメチルアミノ) エチルシラン、を含むことができる。

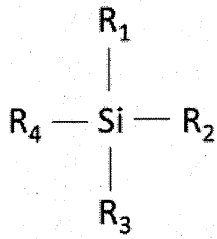
【0042】

いくつかの実施形態では、シリコン反応物質は、以下の式 (I)、

【0043】

50

【化 1】



(I)

10

【 0 0 4 4 】

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は、シリコン、炭素、および水素を含むことができ、ならびに R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 のうちの少なくとも一つは水素でもシリコンでもなく、ならびに R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は酸素も、窒素も、ハロゲンも含まない) によって表されることができる。

【 0 0 4 5 】

20

いくつかの実施形態では、シリコン反応物質は、以下の式 (I I - I V)、

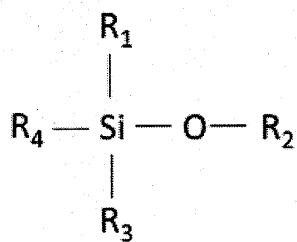
【 0 0 4 6 】

30

40

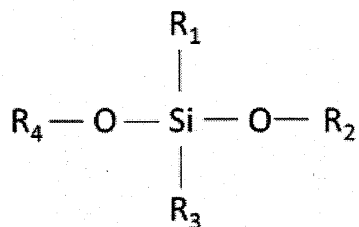
50

【化 2】



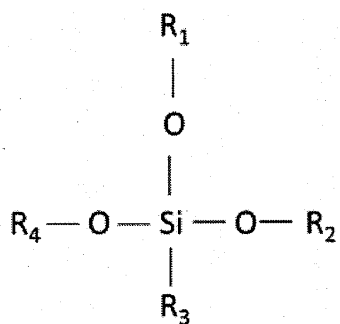
(I I)

10



(I I I)

20



(I V)

30

【 0 0 4 7 】

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は、シリコン、炭素、および水素を含むことができ、ならびに少なくとも R_3 は水素でもシリコンでもなくてよく、ならびに R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は酸素も、窒素も、ハロゲンも含まない) によって表されることができる。

【 0 0 4 8 】

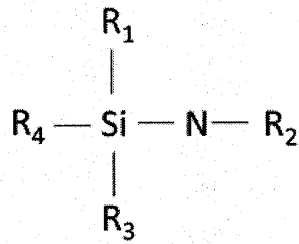
いくつかの実施形態では、シリコン反応物質は、以下の式 (V - V I I) 、

【 0 0 4 9 】

40

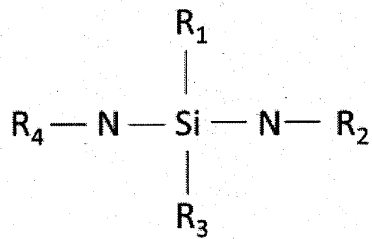
50

【化 3】



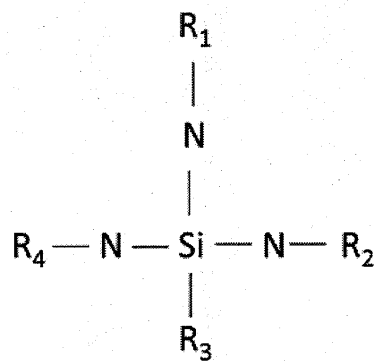
(V)

10



(VI)

20



(VII)

30

【0050】

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は、シリコン、炭素、および水素を含むことができ、ならびに少なくとも R_3 は水素でもシリコンでもなくてもよく、ならびに R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は酸素も、窒素も、ハロゲンも含まない)によって表されることができる。

【0051】

第二のフェーズでは、反応種を含む第二の反応物質が供給され、シリコン反応物質を酸化シリコン膜に変換することができる。本開示のいくつかの実施形態では、第二の反応物質は酸素前駆体および希ガスを含むガスから生成されるプラズマから生成される反応種を含むことができる。

40

【0052】

いくつかの実施形態では、酸素前駆体は、分子状酸素(O_2)、二酸化炭素(CO_2)、または亜酸化窒素(N_2O)のうちの少なくとも一つを含むことができる。いくつかの実施形態では、希ガスは、アルゴン、窒素、またはヘリウムの中の少なくとも一つを含む。いくつかの実施形態では、希ガスの酸素前駆体に対する流量比は、1より大きい、または2より大きい、またはさらに3より大きくてもよい。

【0053】

50

酸素前駆体のみから成るガスから生成されるプラズマは、一般的に等方性であり、電界によって影響を受けないおよび実質的にランダムな方向に横断する、酸素ラジカルを主に含む。本開示の実施形態は、酸素前駆体および希ガスを含むガスからプラズマを生成し、その結果、生成されたプラズマは、電界によって影響される場合があるイオンが豊富である可能性があり、特に複数のイオンは、実質的に垂直方向に非平面基材に向かって下向きに異方的に加速され、基材の水平面に実質的に垂直な方向、すなわち堆積装置の下部電極の水平面に垂直な方向に非平面基材に照射または衝突する。例えば、イオン入射方向は、図1の装置100の下部電極102に対して実質的に垂直であってもよい。本開示のこのような実施形態では、イオン衝突率、すなわち複数のイオンが非平面基材に影響を与える割合は、非平面の垂直面と比較して非平面基材の水平面上でより大きく、その結果、基材の垂直面と比較して基材の水平面上に酸化シリコン膜の形状選択的な堆積をもたらす。さらに、水平面および垂直面に影響するイオン衝突率の違いは、酸化シリコン膜の組成の形状制御をもたらすことができ、すなわち、水平面上の酸化シリコン膜の組成は、垂直面上の酸化シリコン膜の組成と異なってもよく、これは非平面基材の水平面上に配置される酸化シリコン膜の選択的エッチングにより、垂直面選択的な酸化シリコン膜を可能にすることができる。

10

【0054】

水平面選択的な酸化シリコン形成プロセス

本開示のいくつかの実施形態では、周期的プラズマ増強堆積プロセスによる形状選択的な酸化シリコン膜を形成する方法は、非平面基材の垂直面に対して非平面基材の水平面上に選択的に酸化シリコン膜を形成することを含むことができ、すなわち非平面基材の垂直面上に形成されることができる酸化シリコン材料の厚さと比較して、酸化シリコン材料のより厚い厚さを非平面基材の水平面上に形成することができる。

20

【0055】

本開示のいくつかの実施形態では、水平面選択的な酸化シリコン形成プロセスは、垂直面に対して水平面上に選択的に酸化シリコン膜を直接堆積させることにより達成されることができる。いくつかの実施形態では、本開示の水平面選択的な酸化シリコン堆積プロセスは、周期的プラズマ増強堆積プロセス、例えば、プラズマ増強原子層堆積（PEALD）プロセス、または周期的プラズマ増強化学気相堆積（周期的PECVD）プロセスを含むことができる。

30

【0056】

したがって、本開示の実施形態は、周期的プラズマ増強堆積プロセスによって形状選択的な酸化シリコン膜を形成するための方法を含むことができる。方法は、一つまたは複数の水平面および一つまたは複数の垂直面を備える非平面基材を反応チャンバー内に供給することと、非平面基材を、シリコン成分、炭素成分、および水素成分を含む気相反応物質と接触させることと、非平面基材を、酸素前駆体および希ガスを含むガスから生成されるプラズマから生成される反応種と接触させることと、非平面基材の水平面上に選択的に、または非平面基材の垂直面上に選択的に、のいずれかに酸化シリコン膜を形成することと、を含む。

【0057】

本開示の実施形態はまた、プラズマ増強原子層堆積プロセスによって非平面基材上に形状選択的な酸化シリコン膜を形成する方法を含む。方法は、非平面基材を、シリコン成分、炭素成分、および水素成分を含む気相反応物質と接触させることと、非平面基材を、少なくとも酸素イオンを含む複数のイオンと接触させることと、複数のイオンは非平面基材の水平面に実質的に垂直な方向で基材に衝突する、接触させることと、酸化シリコン膜を非平面基材の垂直面に対して非平面基材の水平面上に選択的に堆積させることと、を含む。

40

【0058】

水平方向に選択的な酸化シリコン膜を形成するために利用されることができる周期的プラズマ増強堆積プロセスの非限定的な例の実施形態は、プラズマ増強原子層堆積（PEA

50

L D)である。簡単に説明すると、基材またはワークピースを反応チャンバー内に配置し、交互に繰り返される表面反応を行う。いくつかの実施形態では、自己制御 P E A L D サイクルの繰り返しにより、酸化シリコン膜が形成されることができる。

【 0 0 5 9 】

水平方向に選択的な酸化シリコン膜を形成するための例示的な P E A L D プロセスは、図 2 を参照して例示される。例示的な P E A L D プロセス 2 0 0 は、二つのフェーズを含むことができる。第一のフェーズは、基材をシリコン成分、炭素成分、および水素成分を含む気相反応物質と接触させることを含み、第二のフェーズは、基材をプラズマから生成された反応種と接触させることを含む。

【 0 0 6 0 】

より詳細に、図 2 を参照すると、例示的なプロセス 2 0 0 は、基材を反応チャンバー内に供給することと、基材を好適な堆積温度に加熱することを含むプロセスブロック 2 1 0 によって開始することができる。

【 0 0 6 1 】

いくつかの実施形態では、基材は、半導体材料、誘電体材料、および金属材料を含む、一つまたは複数の材料および材料表面を含むことができるが、これらに限定されない。例えば、基材は半導体材料、例えばシリコン (S i)、ゲルマニウム (G e)、ゲルマニウムスズ (G e S n)、シリコンゲルマニウム (S i G e)、シリコンゲルマニウムスズ (S i G e S n)、炭化ケイ素 (S i C)、または I I I - V 族の半導体材料を含むことができるが、これらに限定されない。

【 0 0 6 2 】

本開示のいくつかの実施形態では、基材は、高アスペクト比の形体、例えばトレンチ構造、垂直ギャップ形体、および/またはフィン構造を含むパターン形成された非平面基材を含むことができる。用語「ギャップ形体」は、基材の表面から垂直に延在する対向する傾斜した側壁もしくは二つの突起の間、または基材の表面内に垂直に延在するくぼみの対向する傾斜した側壁の間、に配置される開口部またはキャビティを指すことができ、このようなギャップ形体は、水平面と垂直面の両方を含む「垂直ギャップ形体」と呼ばれる場合がある。いくつかの実施形態では、垂直なギャップ形体は、2 : 1 より大きい、または 5 : 1 より大きい、または 1 0 : 1 より大きい、または 2 5 : 1 より大きい、または 5 0 : 1 より大きい、またはさらに 1 0 0 : 1 よりも大きいアスペクト比 (高さ : 幅) を有することができる、この例で使用される場合、「より大きい」は、ギャップ形体の高さにおいてより長い距離を指す。

【 0 0 6 3 】

いくつかの実施形態では、上に堆積が望まれる基材は、反応チャンバー内に装填される。いくつかの実施形態では、反応チャンバーは、半導体デバイス構造の形成において様々な異なるプロセスが実行されるクラスターツールの一部を形成することができる。いくつかの実施形態では、フロー型反応器が利用されてもよい。いくつかの実施形態では、シャワーヘッドタイプの反応器が利用されてもよい。いくつかの実施形態では、空間分割反応器が利用されてもよい。いくつかの実施形態では、大量製造可能枚葉式 P E A L D 反応器が利用されてもよい。他の実施形態では、複数の基材を含むバッチ式反応器が利用されてもよい。バッチ式 P E A L D 反応器が使用される実施形態については、基材の数は、1 0 ~ 2 0 0 の範囲、または 5 0 ~ 1 5 0 の範囲、またはさらに 1 0 0 ~ 1 3 0 の範囲であってもよい。

【 0 0 6 4 】

いくつかの実施形態では、必要に応じて、基材の露出した表面を前処理して、P E A L D プロセスの第一フェーズと反応する反応部位を供給することができる。いくつかの実施形態では、別個の前処理工程は必要ない。いくつかの実施形態では、例えば、基材表面を前処理プラズマに曝すことにより、基材を前処理して所望の表面終端を得る。

【 0 0 6 5 】

本開示のいくつかの実施形態では、反応チャンバー内に配置される基材は、例示的な P

10

20

30

40

50

PEALDプロセス200(図2)の後続の周期的堆積ステージ205のために所望の堆積温度に加熱されてもよい。例えば、基材は、約600 未満、または約550 未満、または約500 未満、または約450 未満、または約400 未満、または約350 未満、または約300 未満、またはさらに約250 未満の基材堆積温度に加熱されてもよい。本開示のいくつかの実施形態では、例示的なプラズマ増強原子層堆積プロセス200の間の基材堆積温度は、約150 ~ 約600 の間であってもよい。

【0066】

基材の温度を制御することに加えて、反応チャンバー内の圧力はまた、所望の酸化シリコン膜の堆積を可能にするように調整されることができる。いくつかの実施形態では、反応チャンバー内の圧力を調整することにより、占有密度およびプラズマ内で生成される反応種の性質も制御されることができる。したがって、いくつかの実施形態では、例示的なPEALDプロセス200の間の反応チャンバー内の圧力は、150パスカルを超える、または300パスカルを超える、または450パスカルを超える、または600パスカルを超える、またはさらに800パスカルを超える圧力に調節されることができる。例えば、いくつかの実施形態では、例示的なPEALDプロセス200の間の反応チャンバー内の圧力は、150パスカル~800パスカルの間で調節されてもよい。

10

【0067】

基材の温度が所望の堆積温度に設定されると、反応チャンバー内の圧力が必要に応じて調整され、例示的なプロセス200は、反応チャンバーに一つまたは複数の堆積ガスを供給することを含むことができる周期的な堆積ステージ205によって継続することができ、堆積ガスは、気相反応物質、パージガス、キャリアガス、およびプラズマから反応種を生成するために利用されるガスを含むことができる。

20

【0068】

簡単に説明すると、周期的堆積ステージ205の第一のフェーズでは、気相反応物質はシリコン成分、炭素成分、および水素成分を含み、「シリコン前駆体」は、反応チャンバー内に「パルス」されてもよく、用語「パルス」は、所定の時間、反応物質を反応チャンバー内に供給することを含むと理解することができる。用語「パルス」は、パルスの長さも持続時間も制限しないが、パルスは任意の長さの時間とすることができる。いくつかの実施形態では、シリコン前駆体に加えて、ガス混合物は、例示的なPEALDプロセス100の周期的堆積ステージ205の間に連続的に反応チャンバーに供給されることができる。いくつかの実施形態では、ガス混合物は、PEALDプロセス200の第二ステージの間に利用される反応種の生成のためのガス混合物の両方を含むことができ、また、過剰な反応物質、反応種、および反応副生成物を反応チャンバーから除去するためのパージガスとして利用されることができる。

30

【0069】

より詳細には、例示的なPEALDプロセス200の周期的堆積ステージ205は、基材を、シリコン成分、炭素成分、および水素成分含む気相反応物質、すなわちシリコン前駆体と接触させることを含むプロセスブロック220によって継続することができる。

【0070】

いくつかの実施形態では、シリコン前駆体が最初に基材に供給されてもよい。最初の表面終端後、必要に応じてまたは望ましい場合、シリコン前駆体パルスは基材に供給されてもよい。いくつかの実施形態によれば、シリコン前駆体は、キャリアガス流と共に反応チャンバーに供給されてもよい。いくつかの実施形態では、シリコン前駆体は、基材の表面と反応する揮発性シリコン種を含むことができる。シリコン前駆体パルスは、基材表面を自己飽和させて、シリコン前駆体パルスの過剰成分がこのプロセスによって形成される分子層とさらに反応しないようにすることができる。

40

【0071】

シリコン前駆体パルスは、好ましくは、気相反応物質として供給される。種がプロセス条件下で十分な蒸気圧を示し、種を基材表面に十分な濃度で輸送して、露出した表面を飽和させる場合、シリコン前駆体ガスは、本開示の目的のために「揮発性」と見なされても

50

よい。

【 0 0 7 2 】

本開示のいくつかの実施形態では、気相反応物質は、本質的にシリコン成分、炭素成分、および水素成分からなる。いくつかの実施形態では、気相反応物質は、本明細書に以前記載したように、アルキルシラン、アリールシラン、アラルキルシラン、アルキルアルコキシシラン、またはアルキルアミノシランを含んでもよい。

【 0 0 7 3 】

本開示のいくつかの実施形態では、シリコン前駆体は、反応チャンバー内へ約 0 . 0 5 秒 ~ 約 5 . 0 秒、または約 0 . 1 秒 ~ 約 3 秒、またはさらに約 0 . 2 秒 ~ 約 1 . 0 秒の間パルスされてもよい。いくつかの実施形態では、シリコン前駆体は、0 . 1 秒未満、またはさらに 0 . 0 5 秒未満の間、反応チャンバー内にパルスされてもよい。さらに、基材とシリコン前駆体との接触の間、シリコン前駆体の流量は、1 0 0 0 s c c m 未満、または 5 0 0 s c c m 未満、または 1 0 0 s c c m 未満、または 5 0 s c c m 未満、またはさらに 5 s c c m 未満とすることができる。さらに、基材とシリコン前駆体との接触の間、シリコン前駆体の流量は、約 5 ~ 5 0 s c c m、または約 5 0 ~ 1 0 0 s c c m、または約 1 0 0 ~ 約 1 0 0 0 s c c m の範囲とすることができる。

【 0 0 7 4 】

分子層が基材表面上に吸着するのに十分な時間の後、過剰なシリコン前駆体を反応チャンバーから除去してもよい。いくつかの実施形態では、過剰な反応物質および反応物質の副生成物がある場合、それらを反応チャンバーから拡散またはパージするのに十分な時間、キャリアガス、パージガス、またはガス混合物を流し続けながら、過剰なシリコン前駆体は気相のシリコン前駆体の流れを停止させることによってパージされてもよい。いくつかの実施形態では、過剰なシリコン前駆体は、例示的な P E A L D プロセス 2 0 0 の周期的堆積フェーズ 2 0 5 全体を通して流れることができる一つまたは複数の不活性ガス、例えば、窒素、ヘリウム、またはアルゴンを用いてパージされてもよい。

【 0 0 7 5 】

いくつかの実施形態では、シリコン前駆体は、約 0 . 1 秒 ~ 約 6 0 秒、または約 0 . 3 秒 ~ 約 3 0 秒、またはさらに約 0 . 3 秒 ~ 約 1 0 秒の間、反応チャンバーからパージされてもよい。シリコン前駆体の供給および除去は、例示的な P E A L D プロセス 2 0 0 の第一または「シリコンフェーズ」と考えられることができる。

【 0 0 7 6 】

過剰なシリコン前駆体および全ての反応副生成物の反応チャンバーのパージが完了すると、例示的な P E A L D プロセス 2 0 0 の周期的堆積ステージ 2 0 5 は、基材を酸素前駆体および希ガスを含むガスから生成されるプラズマから生成される反応種と接触させることを含むプロセスブロック 2 3 0 によって第二のフェーズを継続することができる。

【 0 0 7 7 】

いくつかの実施形態では、酸素前駆体は、分子状酸素 (O_2)、二酸化炭素 (CO_2)、または亜酸化窒素 (N_2O) のうちの少なくとも一つを含むことができる。いくつかの実施形態では、希ガスは、アルゴン、窒素、またはヘリウムのうちの少なくとも一つを含む。いくつかの実施形態では、希ガスの酸素前駆体に対する反応チャンバー内への流量比は、1 より大きい、または 2 より大きい、またはさらに 3 より大きくてもよい。前記のように、プラズマ (「酸素系プラズマ」) は、少なくとも酸素イオンを含むイオンが豊富に含まれてもよく、また実質的に垂直方向に基材に向かって下向きに異方的に複数のイオンを加速することができる平行平板電極構成を使用して生成されてもよい。

【 0 0 7 8 】

いくつかの実施形態では、酸素系プラズマは、RF パワーを約 5 0 W ~ 約 1 0 0 0 W、または約 1 0 0 W ~ 約 5 0 0 W、または約 1 0 0 W ~ 約 3 0 0 W 印加することによって生成されることができる。いくつかの実施形態では、プラズマはその場で生成されてもよいが、別の実施形態では、プラズマは遠隔で生成されてもよい。いくつかの実施形態では、シャワーヘッド反応器が利用され、プラズマは下部電極 (すなわち、基材が上に配置され

10

20

30

40

50

ているサセブタ)と上部電極(すなわち、シャワーヘッドプレート)との間で生成される。

【0079】

いくつかの実施形態では、プラズマから生成される反応種は、約0.1秒~約1.2秒、または0.5秒~約5.0秒、またはさらに0.5秒~約2.0秒の間、基材に接触することができる。いくつかの実施形態では、プラズマから生成される反応種は、1秒未満、または0.5秒未満、またはさらに0.1秒未満の間、基材に接触してもよい。

【0080】

以前に吸着した分子層を完全に飽和させ、酸素系プラズマパルスと反応させるのに十分な期間の後、全ての過剰な反応物質および反応副生成物を反応チャンバーから除去することができる。気相反応物質の除去、すなわちシリコン前駆体の除去と同様に、この工程は、反応種の生成を停止させ、不活性ガスを流し続けることを含むことができる。不活性ガス流は、過剰な反応種および揮発性反応副生成物が反応チャンバーから拡散しパージされるのに十分な時間、流れてもよい。例えば、パージプロセスは、約0.1秒~約10秒、または約0.1秒~約4.0秒、またはさらに約0.1秒~約0.5秒の間、利用されてもよい。併せて、酸素系プラズマの供給および除去は、図2の例示的な窒化シリコンPEALDプロセス200における第二の、反応種フェーズを表す。

【0081】

基材が気相シリコン前駆体と交互に順次接触し、酸素前駆体および希ガスを含むガスから生成される反応種と接触する方法は、単位堆積サイクルを構成することができる。本開示のいくつかの実施形態では、例示的なPEALDプロセス200は、1回または複数回単位堆積サイクルを繰り返すことを含むことができる。例えば、例示的なPEALDプロセス200の周期的堆積ステージ205は、PEALDプロセス200が継続するかまたは終了するかを判断する決定ゲート240を継続してもよい。プロセスブロックの決定ゲート240は、堆積された酸化シリコン膜の厚さに基づいて判断され、例えば、酸化シリコン膜の厚さが所望のデバイス構造に対して不十分である場合、PEALDプロセス200はプロセスブロック220に戻り、基材をシリコン前駆体と接触させ(プロセスブロック220)そして基材を反応種と接触させる(プロセスブロック230)プロセスが1回または複数回繰り返されることことができる。酸化シリコン膜が所望の厚さに堆積されると、例示的なPEALDプロセス200は、プロセスブロック250によって終了してもよく、酸化シリコン膜は半導体デバイス構造を形成するための追加のプロセスを受けてもよい。

【0082】

PEALDサイクルは、本明細書では一般的にシリコンフェーズで始まると言及されているが、他の実施形態では、サイクルは反応種フェーズが始まってもよいことが考えられる。当業者は、第一の前駆体相が一般的に前のサイクルの最後のフェーズによって残された終端と反応することを認識するであろう。したがって、反応種がPEALDサイクルの第一のフェーズである場合、反応物質が基材表面上に予め吸着されることも反応チャンバー内に存在することもないが、その後のサイクルでは、反応種フェーズはシリコンフェーズに効果的に追従する。いくつかの実施形態では、一つまたは複数の異なるPEALDサイクルは堆積プロセスにおいて提供される。

【0083】

本開示の水平方向に選択的なPEALDプロセスの非限定的な例示的な単位堆積サイクルの別の概要が、図3を参照して例示される。図3に例示するように、横軸は時間パラメータを表すが、必ずしも個々のプロセスの実際の時間長を表すものではなく、縦軸はガスフローおよびRFパワーのオン状態またはオフ状態を表し、各パラメータの縦軸上の高いレベルはオン状態を表すが、各ラインの縦軸は関連するパラメータの実際の量を必ずしも表すとは限らず、縦軸の各ラインの最低レベルはオフ状態、すなわちガスフローがゼロ、またはRFパワーが供給されていないことを表す。

【0084】

簡潔に述べると、単位堆積サイクルの第一の期間310(すなわち、前駆体パルス期間)では、シリコン前駆体は、希ガスおよび酸素前駆体の流れと共に反応チャンバー内にパ

10

20

30

40

50

ルスされる場合がある。この第一の期間 3 1 0 では、シリコン前駆体は、基材の非平面上に化学吸着して最大で単層を形成することができる。第二の期間 3 2 0（すなわち、パージ期間）では、シリコン前駆体のフローが停止され、希ガスおよび酸素前駆体のフローは続き、過剰なシリコン前駆体および全ての反応副生成物を反応チャンバーからパージする。第三の期間 3 3 0（すなわち、R F パルス期間）では、酸素前駆体および希ガスのフローが反応チャンバー内に続き、R F パワーのパルスがガスに供給されてプラズマを励起し、ならびに化学吸着シリコン前駆体と反応してそれにより酸化シリコン膜を形成する反応種を生成する。第四の期間 3 4 0（すなわち、パージ期間）では、R F パワーはオフ状態であり、希ガスおよび酸素前駆体のフローが続き、それにより過剰反応種および全ての反応副生成物を反応チャンバーからパージする。

10

【 0 0 8 5 】

水平方向に選択的な酸化シリコン膜を形成するために利用されることができる周期的プラズマ増強堆積プロセスの別の非限定的な例の実施形態は、周期的プラズマ増強化学気相堆積（周期的 P E C V D）である。簡潔に述べると、非平面基材またはワークピースは反応チャンバー内に配置され、1 回または複数回の周期的 P E C V D 堆積サイクルを受けることができる。

【 0 0 8 6 】

水平方向に選択的な酸化シリコン膜を形成するための例示的な周期的 P E C V D プロセスは、図 4 を参照して例示される。例示的な周期的 P E C V D プロセス 4 0 0 は、二つのフェーズを含むことができる。第一のフェーズは、基材をシリコン成分、炭素成分、および水素成分を含む気相反応物質から生成される第一の反応種と接触させることを含み、第二のフェーズは、基材を酸素前駆体および希ガスを含むガスから生成される第二の反応種と接触させることを含む。

20

【 0 0 8 7 】

より詳細に、図 4 を参照すると、例示的なプロセス 4 0 0 は、基材を反応チャンバー内に供給することと、基材を好適な堆積温度に加熱することを含むプロセスブロック 4 1 0 によって開始することができる。

【 0 0 8 8 】

本開示のいくつかの実施形態では、基材は、本明細書で以前に開示の材料および形状を含むことができ、特に、一つまたは複数の水平面および一つまたは複数の垂直面を備える非平面基材を含む。さらに、反応チャンバーは、本明細書に以前に記載の反応チャンバー（および関連装置）のいずれかを含んでもよく、特に異方性プラズマを生成するための平行平板電極構成を備えるプラズマ強化化学気相堆積（P E C V D）反応チャンバーおよび関連装置を含んでもよい。

30

【 0 0 8 9 】

本開示のいくつかの実施形態では、反応チャンバー内に配置される基材は、例示的な周期的 P E C V D プロセス 4 0 0（図 4）の後続の周期的堆積ステージ 4 0 5 のために所望の堆積温度に加熱されてもよい。例えば、基材は、約 6 0 0 未満、または約 5 5 0 未満、または約 5 0 0 未満、または約 4 5 0 未満、または約 4 0 0 未満、または約 3 5 0 未満、または約 3 0 0 未満、またはさらに約 2 5 0 未満の基材温度に加熱されてもよい。本開示のいくつかの実施形態では、例示的な周期的 P E C V D プロセス 3 0 0 の間の基材温度は、約 1 5 0 ～約 6 0 0 の間であってもよい。

40

【 0 0 9 0 】

基材の温度を制御することに加えて、反応チャンバー内の圧力はまた、所望の酸化シリコン膜の堆積を可能にするように調整されることができる。いくつかの実施形態では、反応チャンバー内の圧力を調整することにより、占有密度およびプラズマ内で生成される反応種の性質も制御されることができる。したがって、いくつかの実施形態では、例示的な周期的 P E C V D プロセス 4 0 0 の間の反応チャンバー内の圧力は、1 5 0 パスカルを超える、または 3 0 0 パスカルを超える、または 4 5 0 パスカルを超える、または 6 0 0 パスカルを超える、またはさらに 8 0 0 パスカルを超える圧力に調節されることができる。

50

例えば、いくつかの実施形態では、例示的な周期的PECVDプロセス400の間の反応チャンバー内の圧力は、150パスカル～800パスカルの間で調節されてもよい。

【0091】

基材の温度が望ましい堆積温度に設定され、反応チャンバー内の圧力が所望通りに調整されると、例示的プロセス400は、基材をプラズマから生成される第一の反応種と接触させることと、基材をプラズマから生成される第二の反応種と接触させることとを含むことができる周期的堆積ステージ405によって継続することができる。

【0092】

より詳細には、例示的な周期的PECVDプロセス400の周期的堆積ステージ405は、基材を、シリコン成分、炭素成分、および水素成分含む気相反応物質、すなわちシリコン前駆体から生成される第一の反応種と接触させることを含むプロセスブロック420によって継続することができる。

10

【0093】

いくつかの実施形態では、第一の反応種は、少なくとも、シリコン成分、炭素成分、および水素成分を含む気相反応物質から生成される複数の反応種を含んでもよい。例えば、気相反応物質は、本明細書において以前に開示の全てのシリコン前駆体を含むことができ、アルキルシラン、アリアルシラン、アラルキルシラン、アルキルアルコキシシラン、またはアルキルアミノシランを含むことができるが、これらに限定されない。

【0094】

本開示のいくつかの実施形態では、第一の反応種は、約0.05秒～約5.0秒、または約0.1秒～約3秒、またはさらに約0.2秒～約1.0秒の間、非平面基材に接触することができる。さらに、基材と第一の反応種との接触中、気相反応物質の流量は、1000sccm未満、または500sccm未満、または100sccm未満、または50sccm未満、またはさらに5sccm未満とすることができる。

20

【0095】

例示的な周期的なPECVDプロセス400の周期的堆積ステージ405は、基材を酸素前駆体および希ガスを含むガスから生成される第二の反応種と接触させることを含むプロセスブロック430によって継続することができる。いくつかの実施形態では、酸素前駆体は、分子状酸素(O_2)、二酸化炭素(CO_2)、または亜酸化窒素(N_2O)のうちの少なくとも一つを含むことができ、および希ガスは、アルゴン、窒素、またはヘリウムの中の少なくとも一つを含むことができる。

30

【0096】

いくつかの実施形態では、第二の反応種はプラズマから生成されることができ、約0.1秒～約12秒、または0.5秒～約5.0秒、またはさらに0.5秒～約2.0秒の間、基材に接触することができる。いくつかの実施形態では、プラズマから生成される第二の反応種は、1秒未満、0.5秒未満、またはさらに0.1秒未満の間、基材に接触してもよい。

【0097】

基材が第一の反応種と接触し、第二の反応種と接触する方法は、単位堆積サイクルを構成することができる。本開示のいくつかの実施形態では、例示的な周期的PECVDプロセス400は、1回または複数回単位堆積サイクルを繰り返すことを含むことができる。例えば、例示的な周期的PECVDプロセス400の周期的堆積ステージ405は、周期的PECVDプロセス400が継続するかまたは終了するかを判断する決定ゲート440を継続してもよい。プロセスブロックの決定ゲート440は、堆積された酸化シリコン膜の厚さに基づいて判断され、例えば、酸化シリコン膜の厚さが所望のデバイス構造に対して不十分である場合、周期的PECVDプロセス400はプロセスブロック420に戻り、基材を第一の反応種と接触させ(プロセスブロック420)そして基材を第二の反応種と接触させる(プロセスブロック430)プロセスが1回または複数回繰り返されることができる。酸化シリコン膜が所望の厚さに堆積されると、例示的な周期的PECVDプロセス400は、プロセスブロック450によって終了してもよく、酸化シリコン膜は半導

40

50

体デバイス構造を形成するための追加のプロセスを受けてもよい。

【0098】

図4の例示的な周期的PECVDプロセス400は、最初に基材を第一の反応種と接触させ、その後に基材を第二の反応種と接触させるとして例示されているが、当然のことながら、基材を反応種に接触させる全ての交互のシーケンスは、本開示の周期的PECVDプロセスで利用されることができる。例えば、いくつかの実施形態では、第一の反応種および第二の反応種の両方は、単位堆積サイクル内で同時に基材に接触してもよい。別の実施例として、いくつかの実施形態では、第二の反応種は基材に接触し、その後、続いて単位堆積サイクル内で基材を第一の反応種と接触させることができる。いくつかの実施形態では、基材は第一の反応種と繰り返し接触し、その後、続いて基材を単位堆積サイクル内で1回または複数回第二の反応種と接触させることができる。あるいは、基材は第二の反応種と繰り返し接触し、その後、続いて基材を単位堆積サイクル内で1回または複数回第一の反応種と接触させることができる。いくつかの実施形態では、パージサイクルは、本明細書に前述のように、基材を反応種と接触させた後でもよい。

10

【0099】

本開示の水平方向に選択的な周期的PECVDプロセスの非限定的な例示的な単位堆積サイクルの別の概要が、図5を参照して例示される。図5に例示するように、図3を参照して記載すると、横軸は時間パラメータを表し、縦軸はオン状態またはオフ状態を表す。

【0100】

簡潔に述べると、単位堆積サイクルの第一の期間510（すなわち、堆積期間）では、希ガスおよび酸素前駆体は、RFパワーを連続供給する間、シリコン前駆体のパルスと共に反応チャンバー内に流れることができる。第二の520、第三の530、および第四の540の期間（すなわち、パージ期間）では、希ガスおよび酸素前駆体の流れがRFパワーの連続的な供給と共に維持される間、シリコン前駆体の流れがオフ状態であることができる。

20

【0101】

したがって、いくつかの実施形態では、単位堆積サイクルは、同時に基材を第一の反応種および第二の反応種と接触させることと、過剰な第一の反応種および第二の反応種ならびに全ての反応副生成物をパージすることと、を含む。このような実施形態では、第一の反応種および第二の反応種は、1秒未満、または0.5秒未満、または0.1秒未満の間、非平面基材に接触してもよい。いくつかの実施形態では、非平面基材と第一および第二の反応種との短時間の接触により、非平面基材の上部水平面に対して形状選択的な酸化シリコン膜の堆積が生じる場合があり、例えば、下側の水平面、すなわちトレンチ構造の底面および垂直面、つまりトレンチの側壁に堆積した材料と比較した場合、より多くの材料がトレンチ構造の上側の水平面に堆積する。

30

【0102】

本開示の例示的な水平方向に選択的な周期的PECVDプロセスの別の例示的な単位堆積サイクルが、図6を参照して例示される。図6に例示するように、図3を参照して記載すると、横軸は時間パラメータを表し、縦軸はオン状態またはオフ状態を表す。

【0103】

簡潔に述べると、単位堆積サイクルの第一の期間610（すなわち、堆積期間）では、希ガスは、酸素前駆体のパルスと共に反応チャンバー内に流れることができる。さらに、第一の期間610では、シリコン前駆体は、二つ以上の不連続のパルスによって反応チャンバー内に導入されてもよく、RFパワーは不連続のパルスとして印加されてもよい。単位堆積サイクルの第二の期間620（すなわち、パージ期間）では、希ガスの流れが反応チャンバー内に維持され、それにより反応チャンバーをパージする間、酸素前駆体流、シリコン前駆体流、およびRFパワーは、オフ状態であってもよい。単位堆積サイクルの第三の期間630（すなわち、処理期間）では、希ガスの流れが増加し、すなわち、選択された時間の間増加し、RFパワーの不連続パルスが希ガスに印加され、それにより希ガスの励起種を生成することができる。いくつかの実施形態では、希ガスの励起種、例えば、ア

40

50

ルゴンイオンまたはヘリウムイオンを使用して、非平面基材の水平面の縁に配置される過剰の酸化シリコン膜堆積物を除去することができる。第四の期間 6 4 0（すなわち、パージ期間）では、酸素前駆体流、シリコン前駆体流、および R F パワーがオフ状態である間、希ガスの流れを以前の流れレベルまで減少させることができる。

【 0 1 0 4 】

したがって、いくつかの実施形態では、単位堆積サイクルは、同時に基材を第一の反応種および第二の反応種と接触させることと、過剰な第一の反応種および過剰な第二の反応種ならびに全ての反応副生成物をパージすることと、基材を希ガスから生成される第三の反応種、すなわち、希ガスのプラズマ励起と接触させることと、反応チャンバーから過剰な第三の反応種および全ての反応副生成物をパージすることと、を含むことができる。このような実施形態では、酸化シリコン膜は、非平面基材の垂直面に対して非平面基材の水平面上に選択的に堆積されることができる。

10

【 0 1 0 5 】

本開示の例示的な水平方向に選択的な周期的 P E C V D プロセスの別の例示的な単位堆積サイクルは、図 7 を参照して例示される。図 7 に例示するように、図 3 を参照して記載すると、横軸は時間パラメータを表し、縦軸はオン状態またはオフ状態を表す。

【 0 1 0 6 】

簡潔に述べると、単位堆積サイクルの第一の期間 7 1 0（すなわち、堆積期間）では、希ガスは、シリコン前駆体の二つ以上のパルスと共に、希ガスを反応チャンバー内に流すことができる。さらに、第一の期間 7 1 0 の間、R F パワーの不連続パルスはガスに印加されることができる。このような実施形態では、シリコン、炭素、および水素を含む膜は、基材の水平面上にスパッタリング効果によって堆積されてもよい。第二の期間 7 2 0（すなわち、パージ期間）では、希ガス流は維持されてもよく、シリコン前駆体流および R F パワーはオフ状態であってもよい。第三の期間 7 3 0（すなわち、酸化期間）では、酸素前駆体パルスが R F パワーの不連続のパルスと共に反応チャンバーに供給される間、希ガス流は維持されてもよい。いくつかの実施形態では、第三の期間 7 3 0 は、以前にスパッタ堆積させた膜を酸化し、それによって酸化シリコン膜を形成することができる酸素系プラズマを生成することができる。第四の期間 7 4 0（すなわち、パージ期間）では、酸素前駆体流、シリコン前駆体流、および R F パワーがオフ状態である間、希ガスの流れは維持されることができる。

20

30

【 0 1 0 7 】

したがって、いくつかの実施形態では、単位堆積サイクルは、基材を第一の反応種と接触させることと、基材を希ガスを含むガスから生成される第四の反応種と接触させることと、反応チャンバーから全ての反応種および反応副生成物をパージすることと、基材を第二の反応種と接触させることと、反応チャンバーから全ての反応種および反応副生成物をパージすることと、を含むことができる。このような実施形態では、酸化シリコン膜は、非平面基材の垂直面に対して非平面基材の水平面上に選択的に堆積されることができる。

【 0 1 0 8 】

本開示の実施形態の非限定的な例として、図 8 A ~ B は、形状選択的な酸化シリコン形成前（図 8 A）および形状選択的な酸化シリコン形成後（図 8 B）の例示的な非平面基材の概略断面図を例示し、酸化シリコン膜は非平面基材の垂直面に対して非平面基材の水平面上に選択的に形成される。

40

【 0 1 0 9 】

より詳細には、図 8 A は、非平面基材 8 0 0 の概略断面図を例示する。非平面基材は、本明細書で前記の全ての材料および形状を含むことができ、特定の実施形態では、非平面基材 8 0 0 はシリコン基材を含むことができる。非平面基材 8 0 0 は、一つまたは複数の水平面 8 0 4 および一つまたは複数の垂直面 8 0 6 を備えることができるいくつかのトレンチ構造 8 0 2（「垂直ギャップ形体」）を含むことができる。

【 0 1 1 0 】

図 8 B は、水平面および垂直面上に形状選択的な酸化シリコンを形成した後の非平面基

50

材 8 0 0 の概略断面図を例示する。図 8 B に例示のように、酸化シリコン膜 8 0 8 は、上記の P E A L D プロセスまたは周期的 P E C V D プロセスのいずれかを利用して非平面基材 8 0 0 上に堆積されてもよい。この特定の例では、酸化シリコンは、水平面選択的なプロセスによって形成され、したがって、酸化シリコン膜 8 0 8 は、非平面基材 8 0 0 の垂直面上に配置される酸化シリコン膜 8 1 2 よりも厚い厚さを有する非平面基材 8 0 0 の水平面上に配置される酸化シリコン膜 8 1 0 を備えることができる。

【 0 1 1 1 】

本明細書で以前開示したように、形状選択的なプロセスの「選択性」は、非平面基材の第一の平面上に形成される材料の、第一の平面および第二の平面上に形成される材料の合計量に対する割合として表されることができる。水平面選択的なプロセスのこの例では、選択性は、水平面に配置される酸化シリコン膜の厚さを、水平面上および垂直面上の両方に配置される酸化シリコン膜の厚さの合計と比較した百分率比として計算されることができる。したがって、本開示のいくつかの実施形態では、非平面基材の垂直面上の堆積と比較すると、非平面基材の水平面上の堆積の場合、形状選択性は、50%を超える、または60%を超える、または70%を超える、または80%を超える、または90%を超える、またはさらに100%に等しい場合がある。

10

【 0 1 1 2 】

本開示の実施形態の別の非限定的な例として、図 9 A ~ B は、酸化シリコン膜の形状選択的な形成後の例示的な非平面基材の走査形トンネル電子顕微鏡 (S T E M) 画像を例示し、酸化シリコン膜は、垂直面に対して水平面上の堆積に選択的である。

20

【 0 1 1 3 】

より詳細には、図 9 A ~ B の非平面の形状選択的な酸化シリコン膜は、シリコン前駆体としてヘキサメチルジシラン、酸素前駆体として分子状酸素 (O_2)、および希ガスとしてアルゴン利用する P E A L D プロセスによって、約 250 の堆積温度で堆積された。

【 0 1 1 4 】

図 9 A は、非平面シリコン基材 9 0 0 と、非平面基材の水平面上に配置される酸化シリコン膜 9 0 2 と、非平面基材の垂直面上に配置される酸化シリコン膜 9 0 4 と、を例示する。この非限定的な例では、P E A L D プロセスの単位堆積サイクルを 500 サイクル繰り返して、図 9 A に例示する酸化シリコン膜の厚さを得た。図 9 A の検査は、水平面上に配置される酸化シリコン膜 9 0 2 が約 7 ナノメートルの厚さを有し、垂直面上に配置される酸化シリコン膜 9 0 4 が約 3 ナノメートルの厚さを有し、70%の選択性を有する水平面選択的なプロセスになることを例示する。

30

【 0 1 1 5 】

図 9 B は、別の非平面シリコン基材 9 0 6 と、非平面基材の水平面上に配置される酸化シリコン膜 9 0 8 と、非平面基材の垂直面上に配置される酸化シリコン膜 9 1 0 と、を例示する。この非限定的な例では、P E A L D プロセスの単位堆積サイクルを 1000 サイクル繰り返して、図 9 B に例示する酸化シリコン膜の厚さを得た。図 9 B の検査は、水平面上に配置される酸化シリコン膜 9 0 8 が約 11 ナノメートルの厚さを有し、垂直面上に配置される酸化シリコン膜 9 1 0 が約 3.5 ナノメートルの厚さを有し、75%の選択性を有する水平面選択的なプロセスになることを例示する。

40

【 0 1 1 6 】

本発明の実施形態の別の非限定的な例として、図 10 は、例示的な形状選択的な P E A L D の単位堆積サイクルの数の増加に伴う、水平および垂直の両方の酸化シリコン膜厚の変化を示す。より詳細には、この例の形状選択的な P E A L D プロセスは、水平面選択的なプロセスであり、すなわち、垂直面上に堆積される酸化シリコン膜の厚さと比較して、より厚い酸化シリコン膜が水平面上に堆積される。この例示的な P E A L D プロセスでは、シリコン前駆体はヘキサメチルジシランであり、酸素前駆体は分子状酸素 (O_2) であり、および希ガスはアルゴンであり、ならびに堆積温度は約 250 である。図 10 の別の検査は、水平面上に配置される酸化シリコン膜が、垂直面上に配置される酸化シリコン膜よりもかなり厚いことを例示する。例えば、500 回の堆積サイクル後に堆積される酸

50

化シリコン膜は、水平方向で約 7 ナノメートルの厚さおよび垂直方向で約 3 ナノメートルの厚さを有し、70%の選択性となる。別の例として、1000回の堆積サイクル後に堆積される酸化シリコン膜は、水平方向で約 11 ナノメートルの厚さおよび垂直方向で 3.5 ナノメートルの厚さを有し、75%の選択性となる。

【0117】

垂直面選択的な酸化シリコン形成プロセス

本開示のいくつかの実施形態では、周期的プラズマ増強堆積プロセスによる形状選択的な酸化シリコン膜を形成する方法は、非平面基材の水平面に対して非平面基材の垂直面上に選択的に酸化シリコン膜を形成することを含むことができ、すなわち非平面基材の水平面上に形成されることができる酸化シリコン材料の厚さと比較して、酸化シリコン材料のより厚い厚さを非平面基材の垂直面上に形成することができる。

10

【0118】

本開示のいくつかの実施形態では、垂直方向に選択的な酸化シリコン形成プロセスは、水平面上に配置される酸化シリコン膜の選択的エッチングと共に、以前開示した形状選択的な堆積方法を利用して達成されることができる。

【0119】

いくつかの実施形態では、垂直面選択的なプロセスは、周期的プラズマ増強堆積、例えばプラズマ増強原子層堆積 (PEALD)、または周期的プラズマ増強化学気相堆積 (周期的 PECVD) によって、形状選択的な酸化シリコン膜を形成することによって達成されることができる。いくつかの実施形態では、周期的プラズマ増強堆積は、非平面基材の水平面上に配置される酸化シリコン膜の周期的エッチングを含むことができる。いくつかの実施形態では、酸化シリコン膜を、堆積後にエッチャントと接触させることができる。

20

【0120】

いくつかの実施形態では、非平面基材の垂直面上に酸化シリコン膜を選択的に形成することは、非平面基材水平面の水平面上のシ酸化シリコン膜の炭素含有量と比較して、非平面基材の垂直面上により高い炭素含有量を有する酸化シリコン膜を堆積させること、すなわち、酸化シリコン膜堆積の形状組成制御を含む。酸素前駆体および希ガスを含むガスから生成される異方性酸素系プラズマを利用することに加えて、シリコン成分、炭素成分、および水素成分を含むシリコン前駆体を利用することにより、酸化シリコン膜堆積の形状組成制御を可能にすることができる。

30

【0121】

酸化シリコン膜堆積の形状組成制御の非限定的な例として、周期的プラズマ増強堆積プロセスの単位堆積サイクルは、非平面面上にシリコン前駆体を化学吸着させることと、最大でシリコン前駆体の単層を形成することと、続いて、非平面基材を、実質的に垂直方向に基材に向かって下向きに加速される複数のイオンを含む異方性プラズマと接触させることと、を含むことができる。イオン入射方向が非平面基材の水平面に実質的に垂直であるため、より多くのイオンが、垂直面に対して非平面基材の水平面に照射または衝突する。したがって、吸着されるシリコン種とイオンの反応は、垂直面に比べて水平面上で大きくなり、それにより、垂直面上に堆積される膜の完全な変質が達成されず、その結果、垂直面上に配置される酸化シリコン膜にかなりの炭素含有量が保持される。

40

【0122】

したがって、いくつかの実施形態では、形状選択的な堆積プロセスは、非平面基材の水平面上の酸化シリコン膜よりも高い炭素含有量を含む酸化シリコン膜を非平面基材の垂直面上に堆積させることができる。例えば、垂直面上に配置される酸化シリコン膜は、シリコンオキシカーバイド、または炭素ドーブ酸化シリコンを含むことができる。堆積させた酸化シリコン膜のエッチング速度は、堆積させた酸化シリコン膜中の炭素の濃度に応じて異なる可能性がある。例えば、いくつかの実施形態では、非平面基材の垂直面上の酸化シリコン膜は、非平面基材の水平面上の酸化シリコン膜よりも低いエッチング速度を有する場合がある。

【0123】

50

形状組成制御による堆積させた酸化シリコン膜のエッチング速度の差を利用して、垂直面上に配置される酸化シリコン膜に対して水平面上に配置される酸化シリコン膜を選択的に除去することができる。いくつかの実施形態では、水平面上に配置される酸化シリコン膜は、非平面基材を水素ガスおよび希ガスを含むガスから生成されるプラズマから生成される別の反応種と接触させることを含むことができる別のプロセス工程を追加することにより、周期的プラズマ増強堆積プロセス中に選択的に除去されることができる。いくつかの実施形態では、水平面上に配置される酸化シリコン膜は、基材を堆積後にエッチャントに接触させることにより選択的に除去され、非平面基材の垂直面上の酸化シリコン膜に対して非平面基材の水平面上の酸化シリコン膜を選択的に除去することができる。いくつかの実施形態では、周期的堆積サイクル中の水平面上の酸化シリコンの選択的な除去は、基材を堆積後にエッチャントと接触させることと組み合わせられてもよい。

10

【0124】

例示的な周期的プラズマ増強堆積プロセスは、非平面基材の水平面上に配置される酸化シリコン膜を選択的に除去し、それにより垂直面選択的なプロセスを提供する一つまたは複数の周期的エッチング工程を含むP E A L Dプロセスを含むことができる。

【0125】

より詳細には、図11は、非平面基材の水平面上の酸化シリコン膜を選択的に除去する周期的エッチング工程を含む例示的なP E A L Dプロセス1100を例示する。例示的なP E A L Dプロセス1100は、非平面基材を反応チャンバー内に供給することと、基材を好適な堆積温度に加熱することと、を含むプロセスブロック1110によって開始することができる。プロセスブロック1100は、プロセスブロック210（図2）と同一であってもよく、したがって簡潔にするためこのプロセスの詳細を繰り返さない。

20

【0126】

例示的なP E A L Dプロセス1100は、周期的堆積エッチングステージ1105によって継続してもよい。いくつかの実施形態では、周期的堆積エッチング1105は、基材をシリコン成分、炭素成分、および水素成分を含む気相反応物質と接触させることを含むプロセスブロック1120を用いて開始することができる。プロセスブロック1120は、プロセスブロック220（図2）と同一であってもよく、したがって簡潔にするためこのプロセスの詳細を繰り返さない。周期的堆積エッチングステージ1105は、基材を、酸素前駆体および希ガスを含むガスから生成されるプラズマから生成される反応種と接触させることを含むプロセスブロック1130を継続してもよい。プロセスブロック1130は、プロセスブロック230（図2）と同一であってもよく、したがって簡潔にするためこのプロセスの詳細を繰り返さない。プロセスブロック1120および1130は、例示的なP E A L Dプロセス1100では総じて「周期的堆積工程」と呼ばれることができる。

30

【0127】

周期的堆積エッチングステージ1105は、基材を、水素ガスおよび希ガスを含むガスから生成されるプラズマから生成される別の反応種と接触させることを含むプロセスブロック1140を継続してもよい。プロセスブロック1140は、例示的なP E A L Dプロセス1100では「周期的エッチング工程」と呼ばれることができる。いくつかの実施形態では、別の反応種は、非平面基材の垂直面上の酸化シリコン膜に対して非平面基材の水平面上の酸化シリコン膜を選択的に除去する。

40

【0128】

本開示のいくつかの実施形態では、周期的エッチング工程（プロセスブロック1140）用のプラズマを生成するために用いられるガスは、水素ガスおよび希ガスを含むことができる。いくつかの実施形態では、希ガスは、アルゴン、窒素、またはヘリウムのうちの少なくとも一つを含むことができる。いくつかの実施形態では、希ガスの水素ガスに対する反応チャンバー内への流量比は、2より大きい、または3より大きい、またはさらに4より大きくてもよい。

【0129】

50

いくつかの実施形態では、酸化シリコン膜を選択的にエッチングするために利用される別の反応種は、水素ガスおよび希ガスを含むガスへのRFパワーの印加によって生成されることができる。例えば、ガスに印加されるRFパワーは、500W未満、または300W未満、100W未満、または500W～50Wであることができる。

【0130】

いくつかの実施形態では、別の反応種は、平行平板電極構成を用いることによって異方性プラズマから生成されることができ、異方性プラズマは、実質的に垂直方向に基材に向かって下向きに加速される複数のイオンを含むことができる。プラズマの異方性の性質により、非平面基材の垂直面と比較して非平面基材の水平面上でイオン衝突率が高くなる可能性があり、その結果、基材の垂直面と比較して基材の水平面上で酸化シリコン膜が選択的にエッチングされる。

10

【0131】

本開示のいくつかの実施形態では、別の反応種は、5秒未満、または3秒未満、またはさらに1秒未満の間、非平面基材に接触することができる。いくつかの実施形態では、別の反応種は、0.05秒～1秒間、非平面基材に接触することができる。

【0132】

周期的エッチング工程（プロセスブロック1140）の後、反応チャンバーをパージして、任意の過剰な反応種および全ての副生成物を除去することができる。いくつかの実施形態では、反応チャンバーは、約0.1秒～約10秒、または約0.3秒～約5秒、またはさらに約0.3秒～約1秒の間、パージされてもよい。

20

【0133】

非限定的な例として、図12は、プラズマ曝露時間（秒）に対する酸化シリコン膜のエッチングされる厚さ（ナノメートル）を示すエリプソメトリーデータを例示する。例えば、希ガスはアルゴンを含んでもよく、反応チャンバー圧力は約350パスカルであってもよく、基材温度は約450℃であってもよく、およびRFパワーは約100Wであってもよい。図12の検査は、30秒間のプラズマ露光時間で約0.4ナノメートルの酸化シリコン膜がエッチングされる（エッチング速度0.8ナノメートル/分）場合、および60秒間のプラズマ露光時間で約0.7ナノメートルの酸化シリコンがエッチングされる（エッチング速度0.7ナノメートル/分）場合を例示する。

【0134】

例示的なPEALDプロセス1100（図11）の周期的堆積エッチングステージ1105は、PEALDプロセス1100が継続するかまたは終了するかを判断する決定ゲート1150を継続してもよい。プロセスブロックの決定ゲート1150は、非平面基材上に形成された酸化シリコン膜の厚さに基づいて判断され、例えば、酸化シリコン膜の厚さが所望のデバイス構造に対して不十分である場合、PEALDプロセス1100はプロセスブロック1120に戻り、非平面基材をシリコン前駆体と接触させ（プロセスブロック1120）、非平面基材を反応種と接触させ（プロセスブロック1130）、基材を水素ガスから生成される反応種と接触させ（プロセスブロック1140）ことができ、およびユニットサイクルは1回または複数回繰り返されるることができる。

30

【0135】

当然のことながら、基材をシリコン前駆体と（プロセスブロック1120）、反応種と（プロセス1130）、および別の反応種と（プロセスブロック1140）接触させるシーケンスは、全ての可能な順序で実行されることができる。さらに、一つまたは複数のプロセスブロックは、後続のプロセスブロックを実行する前に1回または複数回繰り返されてもよい。酸化シリコン膜が所望の厚さに形成されると、例示的なPEALDプロセス1100は、プロセスブロック1160によって終了してもよく、酸化シリコン膜は半導体デバイス構造を形成するための追加のプロセスを受けてもよい。

40

【0136】

本開示の垂直方向に選択的な周期的PEALDプロセスの非限定的な例示的な単位堆積サイクルの別の概要が、図13を参照して例示される。図13に例示するように、図3を

50

参照して記載すると、横軸は時間パラメータを表し、縦軸はオン状態またはオフ状態を表す。

【 0 1 3 7 】

簡潔に述べると、第一の期間 1 3 1 0（すなわち、シリコン前駆体パルス期間）では、希ガスおよび酸素前駆体は、シリコン前駆体のパルスと共に反応チャンバー内に流れ込むことができ、シリコン前駆物質は、非平面基材の表面上に化学吸着することができる。第二の期間 1 3 2 0（すなわち、パージ期間）では、希ガスおよび酸素前駆体の流れは、残りのパラメータがオフ状態である間に反応チャンバーをパージするよう維持されていることができる。第三の期間 1 3 3 0（すなわち、RF パワー期間）では、希ガスおよび酸素前駆体の流れが維持されることができ、RF パワーのパルスがガスに印加されて、化学吸着シリコンと反応して酸化シリコン膜を形成することができる少なくとも酸素イオン含むプラズマを形成することができる。第四の期間 1 3 4 0（すなわち、パージ期間）では、全てのパラメータがオフ状態であってもよく、反応チャンバーは全ての反応種および副生成物を真空ポンプに排出することによってパージされてもよい。第五の期間 1 3 5 0（すなわち、エッチング期間）では、水素ガスのパルスおよび希ガスのパルスが反応チャンバーに供給され、RF パワーパルスはガスに印加されて、水平面上の酸化シリコン膜を選択的にエッチングする異方性プラズマを形成することができる。第六の期間 1 3 6 0（すなわち、パージ期間）では、全てのパラメータがオフ状態であることができ、反応チャンバーは全ての反応種および副生成物を真空ポンプに排出することによってパージされることができる。いくつかの実施形態では、反応チャンバーのパージを支援するために、期間 1 3 4 0 および期間 1 3 6 0 の間、希ガス流は維持されることができる。

【 0 1 3 8 】

垂直面選択的な酸化シリコン形成プロセスの別の非限定的な例は、酸化シリコン膜の形状堆積を含み、堆積後、続いて酸化シリコン膜をエッチャントと接触させて垂直面上の酸化シリコン膜に対して水平面上の酸化シリコン膜を選択的に除去する。

【 0 1 3 9 】

より詳細に、図 1 4 は、基材を反応チャンバー内に供給することと、基材を好適な堆積温度に加熱することを含むプロセスブロック 1 4 1 0 によって開始することができる例示的な垂直方向に選択的なプロセス 1 4 0 0 を例示する。プロセスブロック 1 4 1 0 は、プロセスブロック 2 1 0（図 2）またはプロセスブロック 4 1 0（図 4）と同一であってもよく、したがって簡潔にするためこのプロセスの詳細を繰り返さない。例示的な垂直方向に選択的なプロセス 1 4 0 0 は、（図 2 の例示的な P E A L D プロセスの）周期的堆積ステージ 2 0 5、（図 4 の例示的な周期的 P E C V D プロセスの）周期的堆積ステージ 4 0 5、または（図 1 1 の例示的な P E A L D プロセス 1 1 0 0 の）周期的堆積エッチングステージ 1 1 0 5、を含むことができる周期的プラズマ増強堆積プロセスによって継続することができ、これらの全ては以前に詳細に説明されており、したがって簡潔にするために繰り返さない。

【 0 1 4 0 】

本開示の実施形態による記載の酸化シリコン膜を堆積するために使用される周期的プラズマ増強堆積方法は、本明細書に前記したように、酸化シリコン膜の形状組成制御をさらに含むことができる。したがって、いくつかの実施形態では、垂直面上に配置される酸化シリコン膜の炭素成分は、水平面上に配置される酸化シリコン膜の炭素成分よりも多くてもよい。炭素含有量のこのような差異は、垂直面および水平面上に配置される酸化シリコン膜のエッチング速度の差異をもたらす、すなわち、酸化シリコン膜のエッチング速度は、垂直面上で低く、エッチング速度の差異は非平面基材の水平面上に配置される酸化シリコン膜を選択的に除去することに利用されることができる。

【 0 1 4 1 】

したがって、例示的な垂直方向に選択的な酸化シリコン形成プロセス 1 4 0 0 は、非平面基材の垂直面上に配置される酸化シリコン膜に対して非平面基材の水平面上に配置される酸化シリコン膜を選択的に除去するために酸化シリコン膜をエッチャントと接触させる

ことを含むプロセスブロック 1 4 2 0 によって継続することができる。いくつかの実施形態では、酸化シリコン膜の選択的エッチングは、非平面基材の垂直面上に配置される酸化シリコン膜の厚さを維持しながら、非平面基材の水平面上に配置される酸化シリコン膜を完全に除去することができる。

【 0 1 4 2 】

本開示のいくつかの実施形態では、エッチャントは、湿式化学エッチャントまたはプラズマ系エッチャントを含むことができる。いくつかの実施形態では、湿式化学エッチャントはフッ化水素酸 (H F)、例えば希釈フッ化水素酸 (1 : 1 0 0) を含むことができる。いくつかの実施形態では、プラズマ系エッチャントは、フッ素系化学物質 (例えば、 C F ₄、 S F ₆)、塩素系化学物質 (例えば、 C l ₂、 B C l ₃)、または本明細書に以前に

10

【 0 1 4 3 】

本開示のいくつかの実施形態では、水平面に配置される酸化シリコン膜のエッチング速度に対する垂直面に堆積される酸化シリコン膜のエッチング速度の比率は、 2 より大きい、または 3 より大きい、または 5 より大きい、またはさらに 1 0 より大きいことができる。非限定的な例として、本開示の実施形態に従って堆積される酸化シリコン膜は、非平面基材の垂直面上の酸化シリコン膜と比べて非平面基材の水平面上で 2 0 0 % を超えるエッチング速度、すなわち、水平の酸化シリコンと垂直の酸化シリコンとの間のウェットエッチング速度比 (W E R R) が 2 より大きい、を有することができる。

20

【 0 1 4 4 】

本開示の実施形態の非限定的な例として、図 1 5 A ~ B は、酸化シリコン組成物の形状制御による酸化シリコン膜の形状選択的な堆積後の例示的な非平面基材 (図 1 5 A)、およびその後、酸化シリコン膜をエッチャントと接触させることにより、垂直面上に配置される酸化シリコン膜に対して水平面上に配置される酸化シリコン膜を選択的に除去した例示的な非平面基材 (図 1 5 B) を例示する。

【 0 1 4 5 】

より詳細には、図 1 5 A は、非平面基材 1 5 0 0 を例示し、基材 1 5 0 0 の非平面の表面上に配置される本開示の実施形態によって堆積された酸化シリコン膜 1 5 1 0 である。酸化シリコン膜は、水平面 1 5 2 0 上に配置される、より厚い酸化シリコン膜と、垂直面 1 5 3 0 上に配置される、より薄い酸化シリコン膜とを含む。さらに、垂直面 1 5 3 0 上に配置される酸化シリコン膜は、水平面 1 5 2 0 上に配置される酸化シリコン膜と比較してより高い炭素濃度を有することができ、したがって、垂直の酸化シリコン膜 1 5 3 0 は、水平の酸化シリコン膜 1 5 2 0 よりも低いエッチング速度を有することができる。

30

【 0 1 4 6 】

図 1 5 B は、エッチャント、例えば湿式化学エッチャントまたは異方性プラズマエッチャントと接触した後の酸化シリコン膜を例示する。図 1 5 B に示すように、垂直面上に配置される酸化シリコン膜 1 5 3 0 が実質的な厚さを維持しながら、非平面基材 1 5 0 0 の水平面上に配置される酸化シリコン膜は選択的に除去されており、それによって垂直面選択的な酸化シリコン形成がもたらされる。

40

【 0 1 4 7 】

本明細書で以前開示したように、形状選択的なプロセスの「選択性」は、非平面基材の第一の平面上に形成される材料の、第一の平面および第二の平面上に形成される材料の合計量に対する割合として表されることができる。垂直面選択的なプロセスのこの例では、選択性は、垂直面上に配置される酸化シリコン膜の厚さを、水平面上および垂直面上の両方に配置される酸化シリコン膜の厚さの合計と比較した百分率比として計算されることができる。したがって、本開示のいくつかの実施形態では、非平面基材の水平面上に配置される酸化シリコン膜の形成と比較すると、非平面基材の垂直面上に配置される酸化シリコン膜の形成の場合、形状選択性は、 5 0 % を超える、または 6 0 % を超える、または 7 0 % を超える、または 8 0 % を超える、または 9 0 % を超える、またはさらに 1 0 0 % に等

50

しい場合がある。

【 0 1 4 8 】

上に記載した本開示の例示的实施形態は、添付の特許請求の範囲及びその法的等価物により定義される、本発明の実施形態の単なる例であるため、これらの実施形態によって本発明の範囲は限定されない。いかなる同等の実施形態も、本発明の範囲内にあることを意図している。実際に、記載した要素の代替の有用な組み合わせなど、本明細書に示し記載したものに加えて、本開示の様々な改変が、説明から当業者に明らかとなってもよい。このような改変及び実施形態もまた、添付の特許請求の範囲に入ると意図される。

【 符号の説明 】

【 0 1 4 9 】

1 0 0	P E A L D 装置	10
1 0 1	基材	
1 0 2	下部ステージ	
1 0 3	反応チャンバー	
1 0 4	上部電極	
1 0 5	搬送チャンバー	
1 0 6、1 0 7	排気ライン	
1 1 1	反応チャンバーの内部	
1 1 2	反応チャンバーの他方の側	
1 1 3	円形ダクト	20
1 1 4	分離プレート	
1 2 0	R F パワー	
1 2 1、1 2 2、1 2 3	ガスライン	
1 2 4	シールガスライン	
2 0 0	P E A L D プロセス	
2 0 5	周期的堆積ステージ	
3 0 0	周期的 P E C V D プロセス	
3 1 0、5 1 0、6 1 0、7 1 0	単位堆積サイクルの第一の期間	
3 2 0、5 2 0、6 2 0、7 2 0	単位堆積サイクルの第二の期間	
3 3 0、5 3 0、6 3 0、7 3 0	単位堆積サイクルの第三の期間	30
3 4 0、5 4 0、6 4 0、7 4 0	単位堆積サイクルの第四の期間	
4 0 0	周期的 P E C V D プロセス	
4 0 5	周期的堆積ステージ	
8 0 0	非平面基材	
8 0 2	トレンチ構造	
8 0 4	水平面	
8 0 6	垂直面	
8 0 8	酸化シリコン膜	
8 1 0	水平面上に配置される酸化シリコン膜	
8 1 2	垂直面上に配置される酸化シリコン膜	40
9 0 0	非平面シリコン基材	
9 0 2	水平面上に配置される酸化シリコン膜	
9 0 4	垂直面上に配置される酸化シリコン膜	
9 0 6	非平面シリコン基材	
9 0 8	水平面上に配置される酸化シリコン膜	
9 1 0	垂直面上に配置される酸化シリコン膜	
1 1 0 0	P E A L D プロセス	
1 1 0 5	周期的堆積エッチング	
1 3 1 0	第一の期間	
1 3 2 0	第二の期間	50

- 1 3 3 0 第三の期間
- 1 3 4 0 第四の期間
- 1 3 5 0 第五の期間
- 1 3 6 0 第六の期間
- 1 4 0 0 垂直方向に選択的なプロセス
- 1 5 0 0 非平面基材
- 1 5 1 0 酸化シリコン膜
- 1 5 2 0 水平面
- 1 5 3 0 垂直面

【図面】

10

【図 1】

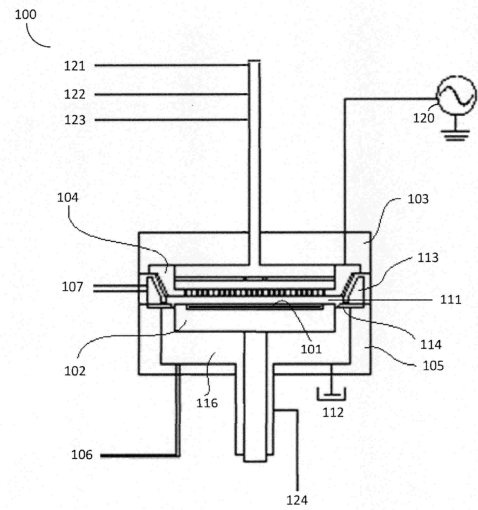


図 1

【図 2】

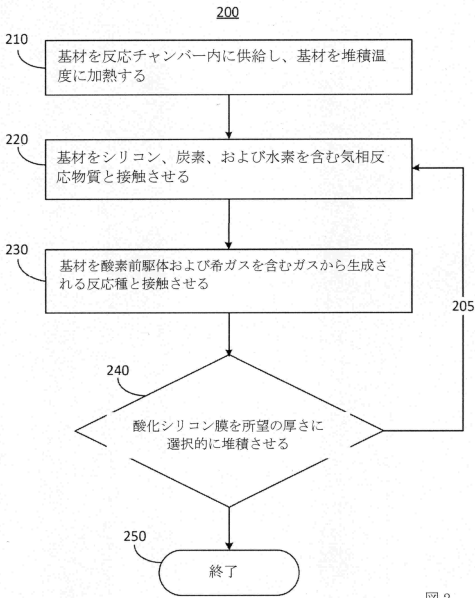


図 2

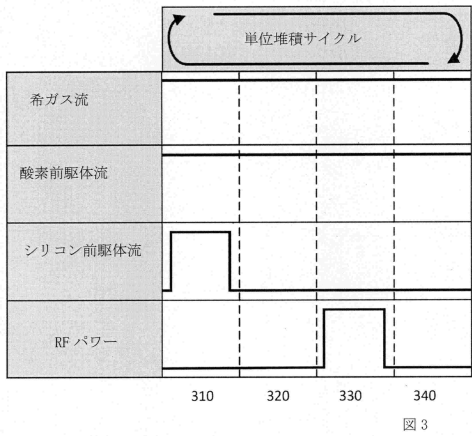
20

30

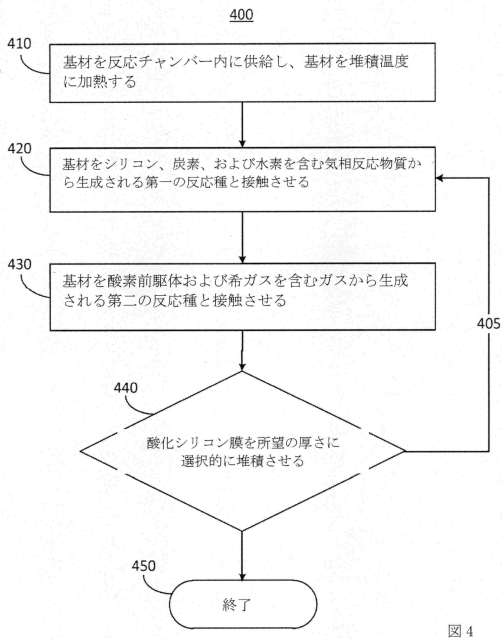
40

50

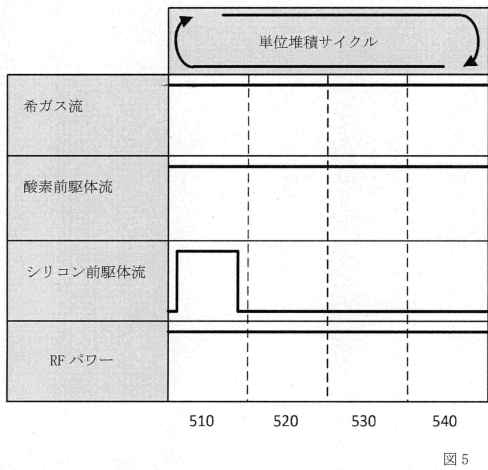
【図 3】



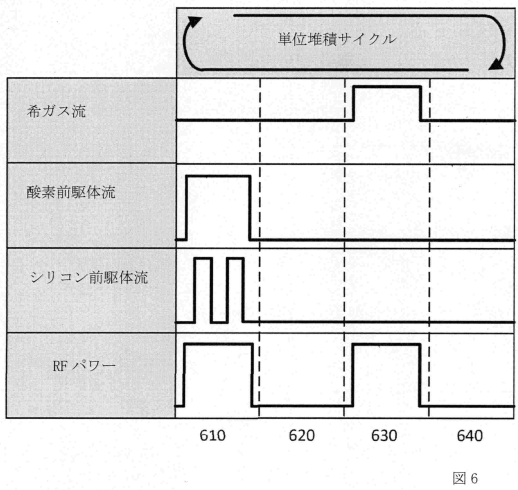
【図 4】



【図 5】



【図 6】



10

20

30

40

50

【図 7】

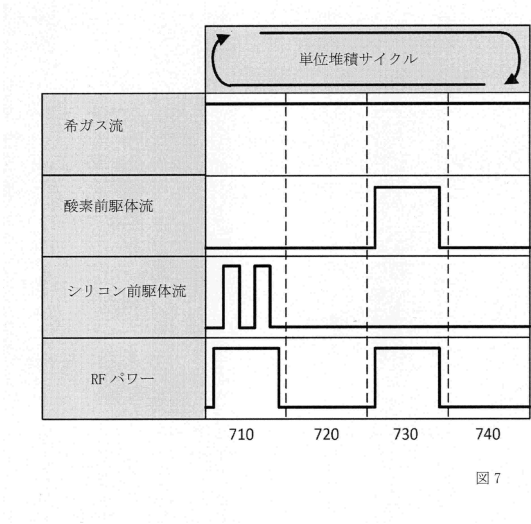


図 7

【図 8】

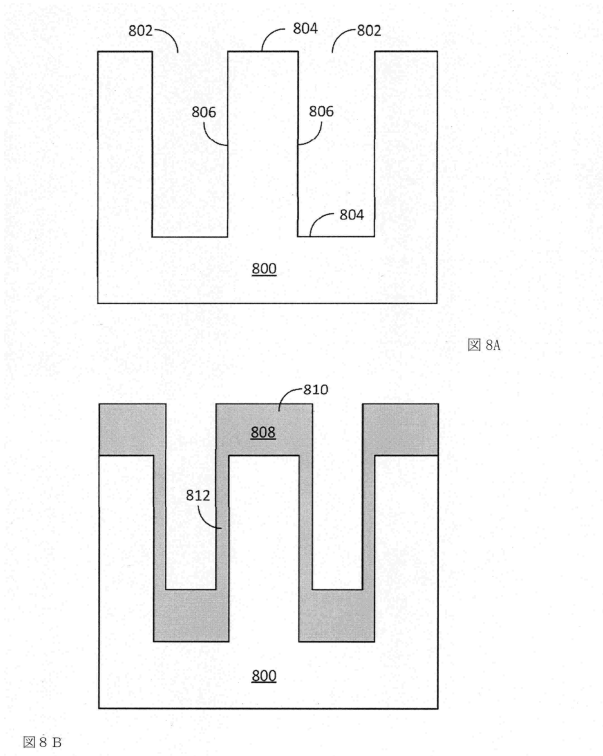


図 8A

図 8 B

【図 9】

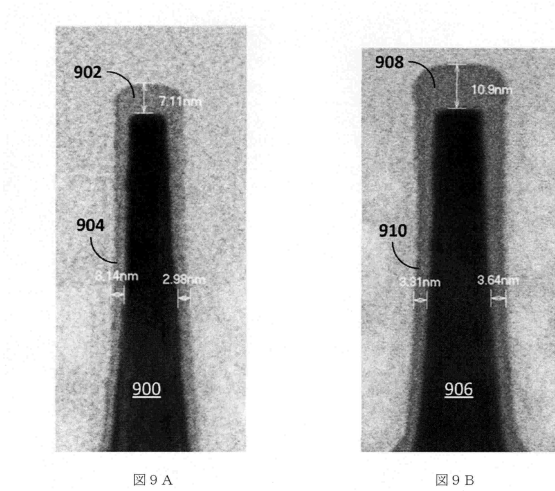


図 9 A

図 9 B

【図 10】

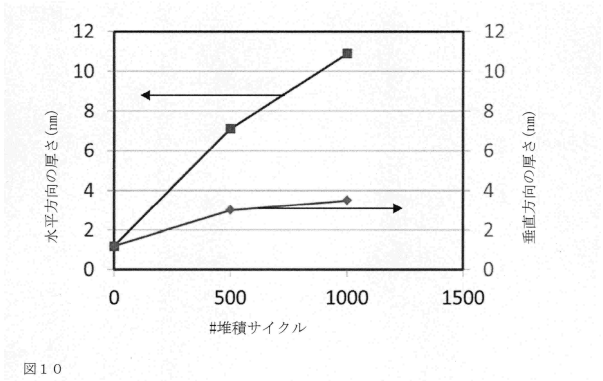


図 10

【図 1 1】

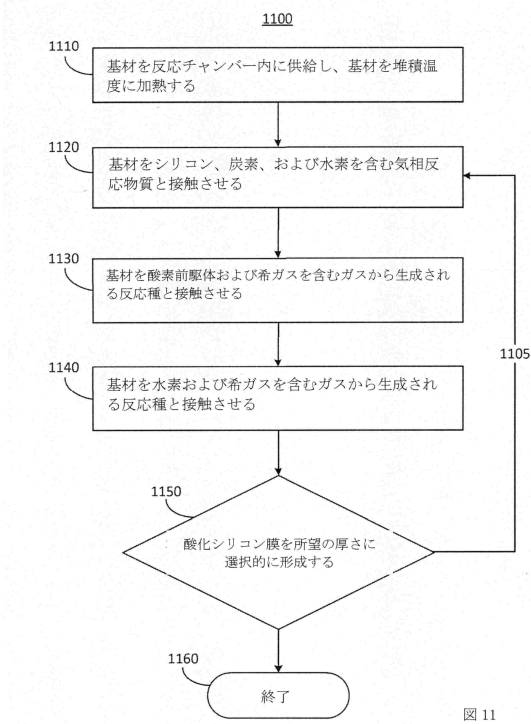


図 11

【図 1 2】

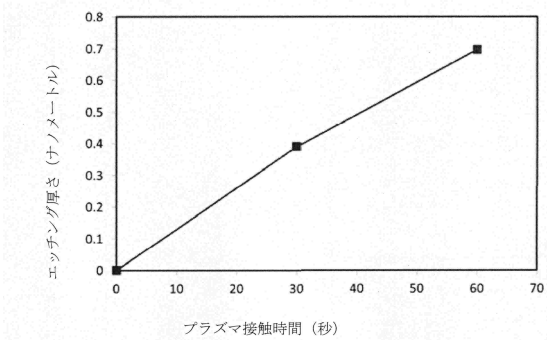


図 1 2

10

【図 1 3】

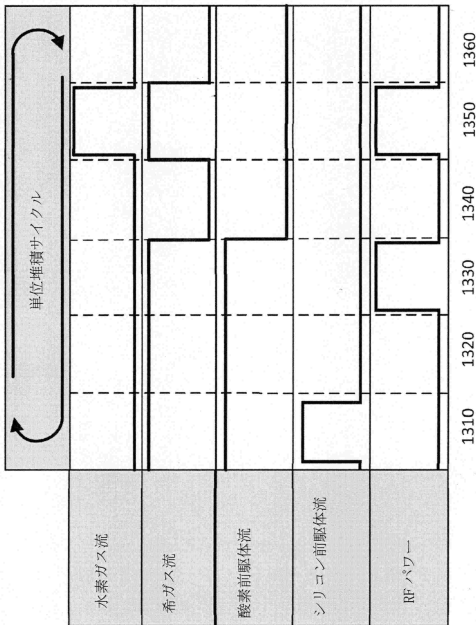


図 13

【図 1 4】

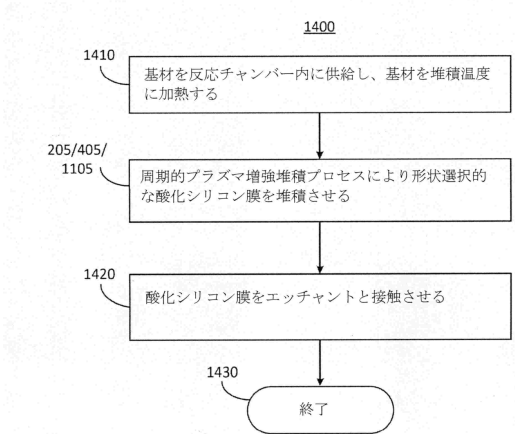


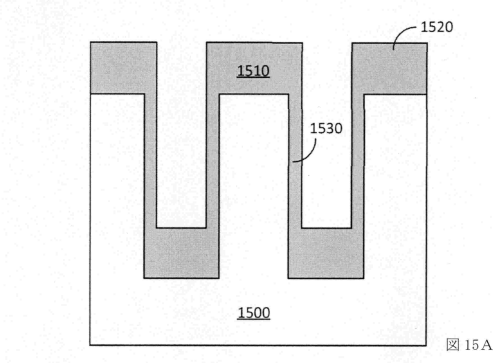
図 1 4

30

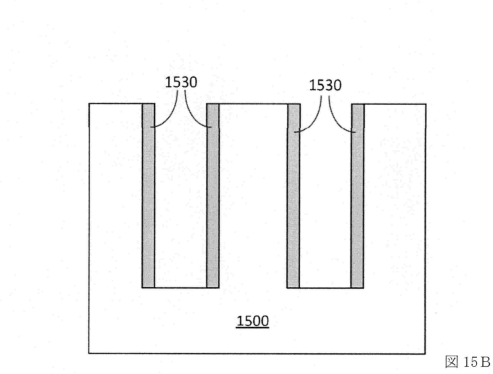
40

50

【 図 15 】



10



20

30

40

50

フロントページの続き

オランダ・１３２２・アーペー・アルメール・フェルステルカーストラート・８

審査官 宇多川 勉

(56)参考文献 米国特許出願公開第２０１８／０１５１３４６（ＵＳ，Ａ１）

米国特許第０６８４６７４５（ＵＳ，Ｂ１）

米国特許出願公開第２０１８／０２２３４２９（ＵＳ，Ａ１）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)

H 0 1 L 2 1 / 3 1 6

C 2 3 C 1 6 / 4 2