

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-159212

(P2015-159212A)

(43) 公開日 平成27年9月3日(2015.9.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 21/205 (2006.01)	H O 1 L 21/205	4 K O 3 O
H O 1 L 21/31 (2006.01)	H O 1 L 21/31 B	5 F O 4 5
H O 1 L 21/316 (2006.01)	H O 1 L 21/316 X	5 F O 5 8
H O 1 L 21/318 (2006.01)	H O 1 L 21/318 C	
C 2 3 C 16/42 (2006.01)	C 2 3 C 16/42	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-33686 (P2014-33686)
 (22) 出願日 平成26年2月25日 (2014.2.25)

(71) 出願人 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
 (74) 代理人 100095407
 弁理士 木村 満
 (72) 発明者 柿本 明修
 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
 F ターム (参考) 4K030 AA03 AA06 AA10 AA11 AA14
 AA17 AA18 BA27 BA29 BA35
 BA37 CA04 FA01 FA10 HA01
 JA10 KA41

最終頁に続く

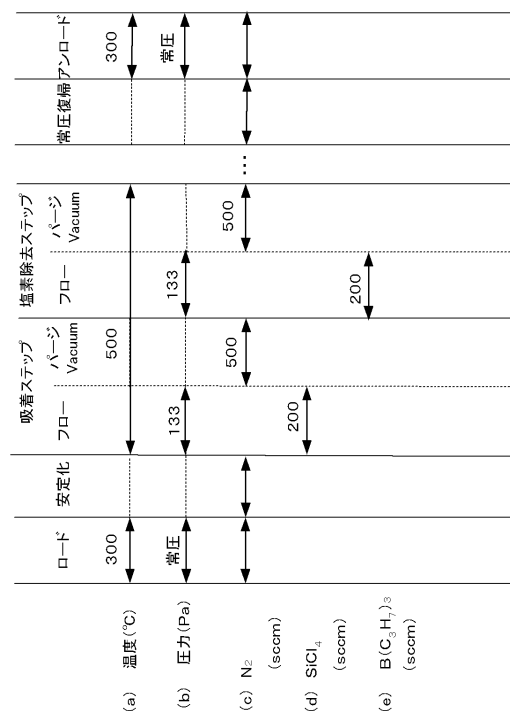
(54) 【発明の名称】 カーボンを含むシリコン膜の形成方法、及び、形成装置

(57) 【要約】

【課題】不純物の少ないカーボンを含むシリコン膜の形成方法、及び、形成装置を提供する。

【解決手段】カーボンを含むシリコン膜の形成方法は、吸着ステップと塩素除去ステップとを備えている。吸着ステップでは、半導体ウエハが収容された反応室内にテトラクロロシランを供給して活性化させ、活性化したテトラクロロシランと半導体ウエハとを反応させて半導体ウエハにシリコン吸着物を吸着させる。塩素除去ステップでは、反応室内にトリイソプロピルボロンを供給して活性化させ、活性化したトリイソプロピルボロンとシリコン吸着物とを反応させてシリコン吸着物に含まれる塩素を除去する。そして、この吸着ステップと塩素除去ステップとを、この順に複数回繰り返す。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

被処理体が収容された反応室内に少なくとも 1 つの塩素基を持ったシリコンソースガスを供給して活性化させ、該活性化したシリコンソースガスと前記被処理体とを反応させて当該被処理体にシリコン吸着物を吸着させる吸着ステップと、

前記反応室内にアルキル金属ガスを供給して活性化させ、該活性化したアルキル金属ガスと前記シリコン吸着物とを反応させて当該シリコン吸着物に含まれる塩素を除去する塩素除去ステップと、

を備え、

前記吸着ステップと前記塩素除去ステップとを、この順に複数回繰り返す、ことを特徴とするカーボンを含むシリコン膜の形成方法。

10

【請求項 2】

前記塩素除去ステップでは、前記アルキル金属ガスに、トリメチルボロン、トリエチルボロン、トリプロピルボロン、または、トリイソプロピルボロンを用いる、ことを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンを含むシリコン酸化膜の形成方法。

【請求項 3】

前記吸着ステップでは、前記シリコンソースガスに、ジクロロシラン、トリクロロシラン、モノクロロシラン、テトラクロロシラン、ヘキサクロロジシラン、または、オクタクロロトリシランを用いる、ことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のカーボンを含むシリコン酸化膜の形成方法。

20

【請求項 4】

前記塩素除去ステップでは、前記反応室内を 200 ～ 600 に設定する、ことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のカーボンを含むシリコン酸化膜の形成方法。

【請求項 5】

前記塩素除去ステップを実行した後、前記反応室にプラズマにより活性化された水素ガスを供給し、前記シリコン吸着物に含まれる塩素をさらに除去するプラズマ処理ステップを、さらに備え、

前記吸着ステップと、前記塩素除去ステップと、前記プラズマ処理ステップとを、この順に複数回繰り返す、ことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のカーボンを含むシリコン膜の形成方法。

30

【請求項 6】

前記塩素除去ステップを実行した後、前記反応室に酸素を供給して活性化させ、該活性化した酸素と前記シリコン吸着物とを反応させて当該シリコン吸着物に酸素を含ませる酸素供給ステップを、さらに備え、

前記吸着ステップと、前記塩素除去ステップと、前記酸素供給ステップとを、この順に複数回繰り返す、ことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のカーボンを含むシリコン膜の形成方法。

【請求項 7】

前記酸素供給ステップを実行した後、前記反応室に窒素を供給して活性化させ、該活性化した窒素と前記シリコン吸着物とを反応させて当該シリコン吸着物に窒素を含ませる窒素供給ステップを、さらに備え、

前記吸着ステップと、前記塩素除去ステップと、前記酸素供給ステップと、前記窒素供給ステップとを、この順に複数回繰り返す、ことを特徴とする請求項 6 に記載のカーボンを含むシリコン膜の形成方法。

40

【請求項 8】

被処理体を収容する反応室と、

前記反応室内に少なくとも 1 つの塩素基を持ったシリコンソースガスを供給するシリコンソースガス供給手段と、

前記反応室内にアルキル金属ガスを供給するアルキル金属ガス供給手段と、

50

装置の各部を制御する制御手段と、を備え、
前記制御手段は、

前記シリコンソースガス供給手段を制御して前記反応室内にシリコンソースガスを供給させ、前記反応室内に収容された被処理体にシリコン吸着物を吸着し、前記アルキル金属ガス供給手段を制御して前記反応室内にアルキル金属ガスを供給させ、前記シリコン吸着物とに含まれる塩素を除去する、
処理を複数回繰り返す、ことを特徴とするカーボンを含むシリコン膜の形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンを含むシリコン膜の形成方法、及び、形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

カーボンを含むシリコン膜、例えば、シリコンカーバイド（SiC）膜の形成方法として、例えば、特許文献1には、被処理体にテトラクロロシラン（SiCl₄）とトリメチルアルミニウム（Al（CH₃）₃）とを交互に供給してSiC膜を形成することができるALD（Atomic Layer Deposition）法が提案されている（例えば、特許文献1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】米国特許出願公開第2012/0177841号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、特許文献1の方法で形成されたSiC膜には、その膜中に多くの不純物（Al）が残ってしまうという問題がある。このため、不純物の少ないカーボンを含むシリコン膜の形成方法が求められている。

【0005】

本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、不純物の少ないカーボンを含むシリコン膜の形成方法、及び、形成装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するため、本発明の第1の観点に係るカーボンを含むシリコン膜の形成方法は、

被処理体が収容された反応室内に少なくとも1つの塩素基を持ったシリコンソースガスを供給して活性化させ、該活性化したシリコンソースガスと前記被処理体とを反応させて当該被処理体にシリコン吸着物を吸着させる吸着ステップと、

前記反応室内にアルキル金属ガスを供給して活性化させ、該活性化したアルキル金属ガスと前記シリコン吸着物とを反応させて当該シリコン吸着物に含まれる塩素を除去する塩素除去ステップと、

を備え、

前記吸着ステップと前記塩素除去ステップとを、この順に複数回繰り返す、ことを特徴とする。

【0007】

前記塩素除去ステップでは、前記アルキル金属ガスに、例えば、トリメチルボロン、トリエチルボロン、トリプロピルボロン、または、トリイソプロピルボロンを用いる。

前記吸着ステップでは、前記シリコンソースガスに、例えば、ジクロロシラン、トリクロロシラン、モノクロロシラン、テトラクロロシラン、ヘキサクロロジシラン、または、オクタクロロトリシランを用いる。

前記塩素除去ステップでは、例えば、前記反応室内を200 ～ 600 に設定する。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

前記塩素除去ステップを実行した後、前記反応室にプラズマにより活性化された水素ガスを供給し、前記シリコン吸着物に含まれる塩素をさらに除去するプラズマ処理ステップを、さらに備え、

前記吸着ステップと、前記塩素除去ステップと、前記プラズマ処理ステップとを、この順に複数回繰り返してもよい。

【 0 0 0 9 】

前記塩素除去ステップを実行した後、前記反応室に酸素を供給して活性化させ、該活性化した酸素と前記シリコン吸着物とを反応させて当該シリコン吸着物に酸素を含ませる酸素供給ステップを、さらに備え、

前記吸着ステップと、前記塩素除去ステップと、前記酸素供給ステップとを、この順に複数回繰り返してもよい。

【 0 0 1 0 】

前記酸素供給ステップを実行した後、前記反応室に窒素を供給して活性化させ、該活性化した窒素と前記シリコン吸着物とを反応させて当該シリコン吸着物に窒素を含ませる窒素供給ステップを、さらに備え、

前記吸着ステップと、前記塩素除去ステップと、前記酸素供給ステップと、前記窒素供給ステップとを、この順に複数回繰り返してもよい。

【 0 0 1 1 】

本発明の第 2 の観点に係るカーボンを含むシリコン膜の形成装置は、

被処理体を収容する反応室と、

前記反応室内に少なくとも 1 つの塩素基を持ったシリコンソースガスを供給するシリコンソースガス供給手段と、

前記反応室内にアルキル金属ガスを供給するアルキル金属ガス供給手段と、

装置の各部を制御する制御手段と、を備え、

前記制御手段は、

前記シリコンソースガス供給手段を制御して前記反応室内にシリコンソースガスを供給させ、前記反応室内に収容された被処理体にシリコン吸着物を吸着し、前記アルキル金属ガス供給手段を制御して前記反応室内にアルキル金属ガスを供給させ、前記シリコン吸着物とに含まれる塩素を除去する、

処理を複数回繰り返す、ことを特徴とする。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、不純物の少ないカーボンを含むシリコン膜の形成方法、及び、形成装置を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 3 】

【 図 1 】 本発明の実施の形態の処理装置を示す図である。

【 図 2 】 図 1 の制御部の構成を示す図である。

【 図 3 】 S i C 膜の形成方法を説明する図である。

【 図 4 】 半導体ウエハ表面での反応を説明する図である。

【 図 5 】 本発明の他の実施の形態の S i C 膜の形成方法を説明する図である。

【 図 6 】 本発明の他の実施の形態の処理装置を示す図である。

【 図 7 】 本発明の S i O C 膜の形成方法を説明する図である。

【 図 8 】 本発明の S i O C N 膜の形成方法を説明する図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明の実施の形態に係るカーボンを含むシリコン膜の形成方法、及び、形成装置について説明する。本実施の形態では、カーボンを含むシリコン膜の形成方法、及び、形成装置として、シリコンカーバイド膜 (S i C 膜) の形成方法、及び、形成装置を例に

10

20

30

40

50

説明する。また、SiC膜の形成装置として、バッチ式の縦型処理装置を用いる場合を例に説明する。図1に本実施の形態の処理装置の構成を示す。

【0015】

図1に示すように、処理装置1は、長手方向が垂直方向に向けられた反応管2を備えている。反応管2は、内管2aと、内管2aを覆うとともに内管2aと所定の間隔を有するように形成された有天井の外管2bとから構成された二重管構造を有する。内管2aと外管2bの側壁は、図1に矢印で示すように、複数の開口を有している。内管2a及び外管2bは、耐熱及び耐腐食性に優れた材料、例えば、石英により形成されている。

【0016】

反応管2の一側方には、反応管2内のガスを排気するための排気部3が配置されている。排気部3は、反応管2に沿って上方に延びるように形成され、反応管2の側壁に設けられた開口を介して、反応管2と連通する。排気部3の上端は、反応管2の上部に配置された排気口4に接続されている。この排気口4には図示しない排気管が接続され、排気管には図示しないバルブや後述する真空ポンプ127などの圧力調整機構が設けられている。この圧力調整機構により、外管2bの一方の側壁側（ソースガス供給管8）から供給されたガスが、内管2a、外管2bの他方の側壁側、排気部3、排気口4を介して、排気管に排気され、反応管2内が所望の圧力（真空度）に制御される。

【0017】

反応管2の下方には、蓋体5が配置されている。蓋体5は、耐熱及び耐腐食性に優れた材料、例えば、石英により形成されている。また、蓋体5は、後述するポートエレベータ128により上下動可能に構成されている。そして、ポートエレベータ128により蓋体5が上昇すると、反応管2の下方側（炉口部分）が閉鎖され、ポートエレベータ128により蓋体5が下降すると、反応管2の下方側（炉口部分）が開口される。

【0018】

蓋体5の上には、ウエハポート6が載置されている。ウエハポート6は、例えば、石英により形成されている。ウエハポート6は、半導体ウエハWが垂直方向に所定の間隔をおいて複数枚、収容可能に構成されている。なお、蓋体5の上部に、反応管2の炉口部分から反応管2内の温度が低下することを防止する保温筒や、半導体ウエハWを収容するウエハポート6を回転可能に載置する回転テーブルを設け、これらの上にウエハポート6を載置してもよい。これらの場合、ウエハポート6に収容された半導体ウエハWを均一な温度に制御しやすくなる。

【0019】

反応管2の周囲には、反応管2を取り囲むように、例えば、抵抗発熱体からなる昇温用ヒータ7が設けられている。この昇温用ヒータ7により反応管2の内部が所定の温度に加熱され、この結果、反応管2の内部に収容された半導体ウエハWが所定の温度に加熱される。

【0020】

反応管2の下端近傍の側面には、反応管2（外管2b）内にソースガスを供給するソースガス供給管8が挿通されている。ソースガスは、被処理体にソース（Si）を吸着させるSiソースであり、後述する吸着ステップで用いられる。Siソースとしては、少なくとも1つの塩素基を持ったシリコン源、例えば、ジクロロシラン（ SiH_2Cl_2 ）、トリクロロシラン（ SiHCl_3 ）、モノクロロシラン（ SiH_3Cl ）、テトラクロロシラン（ SiCl_4 ）、ヘキサクロロジシラン（ Si_2Cl_6 ）、オクタクロロトリシラン（ Si_3Cl_8 ）を用いることができる。本例では、テトラクロロシランが用いられている。

【0021】

ソースガス供給管8には、垂直方向の所定間隔ごとに供給孔が設けられており、供給孔から反応管2（外管2b）内にソースガスが供給される。このため、図1に矢印で示すように、ソースガスが垂直方向の複数箇所から反応管2内に供給される。

【0022】

10

20

30

40

50

また、反応管 2 の下端近傍の側面には、反応管 2 (外管 2 b) 内にアルキル金属を供給するアルキル金属供給管 9 が挿通されている。ここで、アルキル金属とは、アルキル基に金属が結合した化合物をいい、例えば、金属がボロン (B) の場合、トリメチルボロン ($B(C_1H_3)_3$)、トリエチルボロン ($B(C_2H_5)_3$)、トリプロピルボロン ($B(C_3H_7)_3$)、トリイソプロピルボロン ($B(C_3H_7)_3$) 等が挙げられる。アルキル金属は、吸着されたソースの塩素をアルキル基に置き換え、後述する塩素除去工程で用いられる。本例では、トリイソプロピルボロンが用いられている。

【 0 0 2 3 】

また、反応管 2 の下端近傍の側面には、反応管 2 (外管 2 b) 内に希釈ガス及びパージガスとしての窒素 (N_2) を供給する窒素ガス供給管 11 が挿通されている。

10

【 0 0 2 4 】

ソースガス供給管 8、アルキル金属供給管 9、窒素ガス供給管 11 は、後述するマスフローコントローラ (MFC : Mass Flow Controller) 125 を介して、図示しないガス供給源に接続されている。

【 0 0 2 5 】

また、反応管 2 内には、反応管 2 内の温度を測定する、例えば、熱電対からなる温度センサ 122、及び、反応管 2 内の圧力を測定する圧力計 123 が複数本配置されている。

【 0 0 2 6 】

また、処理装置 1 は、装置各部の制御を行う制御部 100 を備えている。図 2 に制御部 100 の構成を示す。図 2 に示すように、制御部 100 には、操作パネル 121、温度センサ 122、圧力計 123、ヒータコントローラ 124、MFC 125、バルブ制御部 126、真空ポンプ 127、ポートエレベータ 128 等が接続されている。

20

【 0 0 2 7 】

操作パネル 121 は、表示画面と操作ボタンとを備え、オペレータの操作指示を制御部 100 に伝え、また、制御部 100 からの様々な情報を表示画面に表示する。

【 0 0 2 8 】

温度センサ 122 は、反応管 2 内及び排気管内などの各部の温度を測定し、その測定値を制御部 100 に通知する。

圧力計 123 は、反応管 2 内及び排気管内などの各部の圧力を測定し、その測定値を制御部 100 に通知する。

30

【 0 0 2 9 】

ヒータコントローラ 124 は、昇温用ヒータ 7 を個別に制御するためのものであり、制御部 100 からの指示に応答して、昇温用ヒータ 7 に通電してこれらを加熱し、また、昇温用ヒータ 7 の消費電力を個別に測定して、制御部 100 に通知する。

【 0 0 3 0 】

MFC 125 は、ソースガス供給管 8、アルキル金属供給管 9、窒素ガス供給管 11 等の各配管に配置され、各配管を流れるガスの流量を制御部 100 から指示された量に制御するとともに、実際に流れたガスの流量を測定して、制御部 100 に通知する。

【 0 0 3 1 】

バルブ制御部 126 は、各配管に配置され、各配管に配置された弁の開度を制御部 100 から指示された値に制御する。

40

真空ポンプ 127 は、排気管に接続され、反応管 2 内のガスを排気する。

【 0 0 3 2 】

ポートエレベータ 128 は、蓋体 5 を上昇させることにより、ウエハポート 6 (半導体ウエハ W) を反応管 2 内にロードし、蓋体 5 を下降させることにより、ウエハポート 6 (半導体ウエハ W) を反応管 2 内からアンロードする。

【 0 0 3 3 】

制御部 100 は、レジビ記憶部 111 と、ROM (Read Only Memory) 112 と、RAM (Random Access Memory) 113 と、I / Oポート (Input/Output Port) 114 と、CPU (Central Processing Unit) 115 と、これらを相互に接続するバス 116 とから

50

構成されている。

【0034】

レシピ記憶部111には、セットアップ用レシピと複数のプロセス用レシピとが記憶されている。処理装置1の製造当初は、セットアップ用レシピのみが格納される。セットアップ用レシピは、各処理装置に応じた熱モデル等を生成する際に実行されるものである。プロセス用レシピは、ユーザが実際に行う熱処理（プロセス）毎に用意されるレシピであり、反応管2への半導体ウエハWのロードから、処理済みの半導体ウエハWをアンロードするまでの、各部の温度の変化、反応管2内の圧力変化、各種のガスの供給の開始及び停止のタイミングと供給量などを規定する。

【0035】

ROM112は、EEPROM（Electrically Erasable Programmable Read Only Memory）、フラッシュメモリ、ハードディスクなどから構成され、CPU115の動作プログラム等を記憶する記録媒体である。

RAM113は、CPU115のワークエリアなどとして機能する。

【0036】

I/Oポート114は、操作パネル121、温度センサ122、圧力計123、ヒータコントローラ124、MFC125、バルブ制御部126、真空ポンプ127、ポートエレベータ128等に接続され、データや信号の入出力を制御する。

【0037】

CPU115は、制御部100の中枢を構成し、ROM112に記憶された制御プログラムを実行する。また、CPU115は、操作パネル121からの指示に従って、レシピ記憶部111に記憶されているレシピ（プロセス用レシピ）に沿って、処理装置1の動作を制御する。すなわち、CPU115は、温度センサ122、圧力計123、MFC125等に反応管2内及び排気管内などの各部の温度、圧力、流量等を測定させ、この測定データに基づいて、ヒータコントローラ124、MFC125、バルブ制御部126、真空ポンプ127等に制御信号等を出し、上記各部がプロセス用レシピに従うように制御する。

バス116は、各部の間で情報を伝達する。

【0038】

次に、以上のように構成された処理装置1を用いたSiC膜の形成方法について、図3に示すレシピ（タイムシーケンス）を参照して説明する。本実施の形態のSiC膜の形成方法では、ALD法により、半導体ウエハW上にシリコンSiCを形成する。

【0039】

図3に示すように、本実施の形態では、半導体ウエハWにソース（Si）を吸着させる吸着ステップと、吸着したソースに含まれる塩素（Cl）を除去する塩素除去ステップと、を複数回、例えば、100サイクル実行する（繰り返す）ことにより、半導体ウエハW上に所望厚のSiC膜が形成される。また、図3に示すように、本実施の形態では、Siソースガスとしてテトラクロロシラン（ SiCl_4 ）、アルキル金属としてトリイソプロピルボロン（ $\text{B}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ ）、希釈ガスとして窒素（ N_2 ）を用いている。

【0040】

なお、以下の説明において、処理装置1を構成する各部の動作は、制御部100（CPU115）により制御されている。また、各処理における反応管2内の温度、圧力、ガスの流量等は、前述のように、制御部100（CPU115）がヒータコントローラ124（昇温用ヒータ7）、MFC125（ソースガス供給管8等）、バルブ制御部126、真空ポンプ127を制御することにより、図3に示すレシピに従った条件に設定される。

【0041】

まず、昇温用ヒータ7により反応管2内を所定のロード温度、例えば、図3（a）に示すように、300℃に維持する。次に、半導体ウエハWを収容したウエハポート6を蓋体5上に載置する。そして、ポートエレベータ128により蓋体5を上昇させ、半導体ウエハW（ウエハポート6）を反応管2内にロードする（ロード工程）。

10

20

30

40

50

【0042】

続いて、半導体ウエハWにソースを吸着する吸着ステップを実施する。まず、昇温用ヒータ7により反応管2内を所定の温度、例えば、図3(a)に示すように、500に設定する。また、窒素ガス供給管11から反応管2内に所定量の窒素を供給するとともに、反応管2内のガスを排出し、反応管2を所定の圧力、例えば、図3(b)に示すように、133Pa(1Torr)に設定する(安定化工程)。

【0043】

ここで、反応管2内の温度は、200~600とすることが好ましく、350~550にすることがより好ましい。かかる範囲の温度にすることにより、形成されるSiC膜の膜質や膜厚均一性等を向上させることができるためである。

10

【0044】

反応管2内の圧力は、0.133Pa(0.001Torr)~13.3kPa(100Torr)にすることが好ましい。かかる範囲の圧力にすることにより、半導体ウエハWとSiとの反応を促進することができるためである。反応管2内の圧力は、13.3Pa(0.1Torr)~1330Pa(10Torr)にすることがさらに好ましい。かかる範囲の圧力にすることにより、反応管2内の圧力制御が容易になるためである。

【0045】

次に、半導体ウエハWにSiを吸着させる吸着ステップを実行する。吸着ステップでは、ソースガス供給管8からSiソースとしてのテトラクロロシラン(SiCl₄)を反応管2内に、例えば、図3(d)に示すように、200sccm供給する(フロー工程)。

20

【0046】

反応管2内に供給されたSiCl₄は、反応管2内で加熱されて活性化する。このため、反応管2内にSiCl₄が供給されると、半導体ウエハWと活性化されたSiが反応し、図4(a)に示すように、半導体ウエハWにSiが吸着する。

【0047】

半導体ウエハWに所定量のSiが吸着すると、ソースガス供給管8からのSiCl₄の供給を停止する。そして、反応管2内のガスを排出するとともに、窒素ガス供給管11から反応管2内に窒素を反応管2内に、例えば、図3(c)に示すように、500sccm供給して、反応管2内のガスを反応管2外に排出する(バージ、Vacuum工程)。

【0048】

30

次に、塩素除去ステップを実行する。まず、塩素除去ステップでは、昇温用ヒータ7により反応管2内を所定の温度、例えば、図3(a)に示すように、500に設定する。また、窒素ガス供給管11から反応管2内に所定量の窒素を供給するとともに、反応管2内のガスを排出し、反応管2を所定の圧力、例えば、図3(b)に示すように、133Pa(1Torr)に設定する。次に、図3(e)に示すように、アルキル金属供給管9からアルキル金属としてトリイソプロピルボロン(B(C₃H₇)₃)を反応管2内に、例えば、図3(e)に示すように、200sccm供給する(フロー工程)。

【0049】

反応管2内に供給されたB(C₃H₇)₃は、反応管2内で加熱されて活性化する。このため、反応管2内にB(C₃H₇)₃が供給されると、吸着したSiのCl接合(Si-Cl)を切断し、図4(b)に示すように、吸着したソースに含まれる塩素(Cl)を除去する。

40

【0050】

ここで、アルキル金属としてトリイソプロピルボロンを用いているので、図4(b)に示すように、ボロンがBCl₃という高い蒸気圧をもつ物質に変化し、膜外に排出される。排出されるBCl₃は、特許文献1で排出されるAlCl₃よりも蒸気圧が高く、形成されるSiC膜中に残留しにくい。このため、特許文献1のように不純物が含まれにくく、不純物の少ないSiC膜を形成することができる。

【0051】

吸着したソースに含まれる塩素が除去されると、アルキル金属供給管9からのB(C₃

50

H₇)₃の供給を停止する。そして、反応管2内のガスを排出するとともに、例えば、図3(c)に示すように、窒素ガス供給管11から反応管2内に所定量の窒素を供給して反応管2内のガスを反応管2外に排出する(パージ、Vacuum工程)。

【0052】

これにより、吸着ステップと塩素除去ステップとからなるALD法の1サイクルが終了する。続いて、再び、図4(c)に示すように、吸着ステップから始まるALD法の1サイクルを開始する。そして、このサイクルを所定回、例えば、100回繰り返す。これにより、半導体ウエハWに所望厚のSiC膜が形成される。

【0053】

半導体ウエハWに所望厚のSiC膜が形成されると、昇温用ヒータ7により反応管2内を所定のロード温度、例えば、図3(a)に示すように、300に維持するとともに窒素ガス供給管11から反応管2内に所定量の窒素を供給して反応管2内を窒素でサイクルパージして常圧へと戻す(常圧復帰工程)。次に、ポートエレベータ128により蓋体5を下降させることにより、半導体ウエハWをアンロードする(アンロード工程)。

【0054】

以上説明したように、本実施の形態によれば、半導体ウエハWにテトラクロロシランを吸着させた後、トリイソプロピルボロンを供給してソースに含まれる塩素を除去するステップを複数回実施しているので、不純物の少ないSiC膜を形成することができる。

【0055】

なお、本発明は、上記の実施の形態に限られず、種々の変形、応用が可能である。以下、本発明に適用可能な他の実施の形態について説明する。

【0056】

上記実施の形態では、吸着ステップと塩素除去ステップとを1サイクルとして繰り返す場合を例に本発明を説明したが、例えば、図5に示すように、SiC膜に含まれる塩素をさらに除去するプラズマ処理ステップを加えてもよい。プラズマ処理ステップでは、図5(a)及び図5(b)に示すように、反応管2内を500、40Pa(0.3Torr)に維持した状態で、図5(f)に示すように、反応管2内にプラズマにより活性化された水素ガス(Ar/H₂ガス)を供給する。この場合、プラズマ処理ステップで反応管2内に供給される活性化された水素ガスにより、SiC膜中に含まれる塩素がさらに除去され、より不純物の少ないSiC膜を形成することができる。

【0057】

このようなプラズマ処理を行う場合には、例えば、図6に示すような処理装置1を用いることができる。処理装置1では、反応管2の排気部3が配置されている反応管2の一方の反対側に、プラズマ発生部20が設けられている。プラズマ発生部20は、一対の電極21等を備えており、一対の電極21間にAr/H₂ガス供給管10が挿通されている。一対の電極21は、図示しない高周波電源、整合器等に接続されている。そして、一対の電極21間に高周波電源から整合器を介して高周波電力を印加することにより、一対の電極21間に供給された水素ガス(H₂)をプラズマ励起(活性化)させ、プラズマ発生部20から反応管2内に供給される。また、水素ガス(H₂)の活性化としては、触媒、UV、熱、磁力等を用いてもよい。

【0058】

上記実施の形態では、カーボンを含むシリコン膜としてSiC膜を用いた場合を例に本発明を説明したが、カーボンを含むシリコン膜はSiC膜に限定されるものではない。カーボンを含むシリコン膜は、シリコン膜にカーボンを含むものであればよく、例えば、炭素添加シリコン酸化膜(SiOC膜)、炭素添加シリコン酸窒化膜(SiOCN膜)であってもよい。

【0059】

図7にSiOC膜の形成方法を説明するためのレシピ(タイムシーケンス)を示す。図7に示すように、SiOC膜の形成方法では、前述のSiC膜の形成方法における吸着ステップと、塩素除去ステップと、形成されたSiC膜に酸素を供給する酸素供給ステップ

10

20

30

40

50

と、を所定回、例えば、100回繰り返す。酸素供給ステップでは、図7(a)及び図7(b)に示すように、反応管2内を500、40Pa(0.3Torr)に維持した状態で、図7(f)に示すように、反応管2内に酸素(O_2)を500sccm供給する。これにより、SiC膜中に酸素が導入され、半導体ウエハWにSiOC膜が形成される。このように、不純物の少ないSiC膜を用いてSiOC膜を形成しているので、不純物の少ないカーボンを含むシリコン膜を形成することができる。

【0060】

図8にSiOCN膜の形成方法を説明するためのレシピ(タイムシーケンス)を示す。図8に示すように、SiOCN膜の形成方法では、前述のSiOC膜の形成方法における吸着ステップと、塩素除去ステップと、酸素供給ステップと、形成されたSiOC膜に窒素を供給する窒素供給ステップと、を所定回、例えば、100回繰り返す。窒素供給ステップでは、図8(a)及び図8(b)に示すように、反応管2内を500、40Pa(0.3Torr)に維持した状態で、図8(g)に示すように、反応管2内にアンモニア(NH_3)を500sccm供給する。これにより、SiOC膜中に窒素が導入され、半導体ウエハWにSiOCN膜が形成される。このように、不純物の少ないSiOC膜を用いてSiOCN膜を形成しているので、不純物の少ないカーボンを含むシリコン膜を形成することができる。

10

【0061】

上記実施の形態では、Siソースとしてテトラクロロシランを用いた場合を例に本発明を説明したが、Siソースは、少なくとも1つの塩素基を持ったシリコン源であればよく、例えば、ジクロロシラン(SiH_2Cl_2)、トリクロロシラン($SiHCl_3$)、モノクロロシラン(SiH_3Cl)、ヘキサクロロジシラン(Si_2Cl_6)、オクタクロロトリシラン(Si_3Cl_8)であってもよい。

20

【0062】

上記実施の形態では、アルキル金属としてトリイソプロピルボロンを用いた場合を例に本発明を説明したが、アルキル金属は、吸着されたソースの塩素をアルキル基に置換可能なものであればよく、例えば、トリメチルボロン($B(CH_3)_3$)、トリエチルボロン($B(C_2H_5)_3$)、トリプロピルボロン($B(C_3H_7)_3$)であってもよい。また、金属は、その金属塩化物の蒸気圧が高いものであればよく、ボロンに限定されるものではない。

30

【0063】

上記実施の形態では、反応管2内の温度を500とした場合を例に本発明を説明したが、例えば、触媒、UV、磁力等により処理ガスを活性化させることにより、反応管2内の温度を低くしてもよい。

【0064】

上記実施の形態では、吸着ステップと塩素除去ステップとを1サイクルとして、このサイクルを100回繰り返した場合を例に本発明を説明したが、例えば、50サイクルのように、サイクル数を少なくしてもよい。また、200サイクルのように、サイクル数を多くしてもよい。この場合にも、サイクル数に応じて、例えば、Siソースの供給量等を調整することにより、不純物の少ないSiC膜を形成することができる。

40

【0065】

上記実施の形態では、処理ガス供給時に処理ガスのみを供給する場合を例に本発明を説明したが、例えば、処理ガス供給時に希釈ガスとしての窒素を供給してもよい。この場合、処理時間の設定等が容易になる。希釈ガスとしては、不活性ガスであることが好ましく、窒素の他に、例えば、ヘリウム(He)、ネオン(Ne)、アルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)が適用できる。

【0066】

本実施の形態では、処理装置1として、二重管構造のバッチ式の処理装置の場合を例に本発明を説明したが、例えば、単管構造のバッチ式の処理装置に本発明を適用することも可能である。また、バッチ式の横型処理装置や枚葉式の処理装置に本発明を適用すること

50

も可能である。

【 0 0 6 7 】

本発明の実施の形態にかかる制御部 1 0 0 は、専用のシステムによらず、通常のコンピュータシステムを用いて実現可能である。例えば、汎用コンピュータに、上述の処理を実行するためのプログラムを格納した記録媒体（フレキシブルディスク、C D - R O M（Compact Disc Read Only Memory）など）から当該プログラムをインストールすることにより、上述の処理を実行する制御部 1 0 0 を構成することができる。

【 0 0 6 8 】

そして、これらのプログラムを供給するための手段は任意である。上述のように所定の記録媒体を介して供給できる他、例えば、通信回線、通信ネットワーク、通信システムなどを介して供給してもよい。この場合、例えば、通信ネットワークの掲示板（B B S：Bulletin Board System）に当該プログラムを掲示し、これをネットワークを介して提供してもよい。そして、このように提供されたプログラムを起動し、O S（Operating System）の制御下で、他のアプリケーションプログラムと同様に実行することにより、上述の処理を実行することができる。

10

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 9 】

本発明は、カーボンを含むシリコン膜の形成方法、及び、カーボンを含むシリコン膜の形成装置に有用である。

20

【符号の説明】

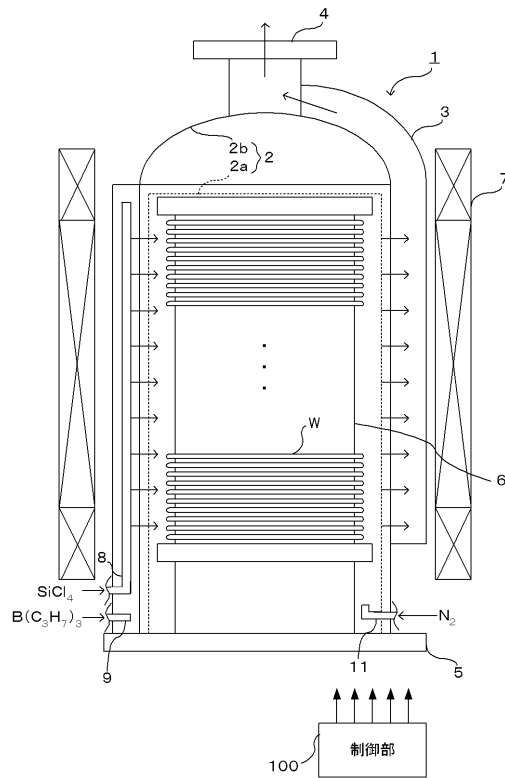
【 0 0 7 0 】

- 1 処理装置
- 2 反応管
- 2 a 内管
- 2 b 外管
- 3 排気部
- 4 排気口
- 5 蓋体
- 6 ウエハポート
- 7 昇温用ヒータ
- 8 ソースガス供給管
- 9 アルキル金属供給管
- 1 1 窒素ガス供給管
- 1 0 0 制御部
- 1 1 1 レシピ記憶部
- 1 1 2 R O M
- 1 1 3 R A M
- 1 1 4 I / O ポート
- 1 1 5 C P U
- 1 1 6 バス
- 1 2 1 操作パネル
- 1 2 2 温度センサ
- 1 2 3 圧力計
- 1 2 4 ヒータコントローラ
- 1 2 5 M F C
- 1 2 6 バルブ制御部
- 1 2 7 真空ポンプ
- 1 2 8 ポートエレベータ
- W 半導体ウエハ

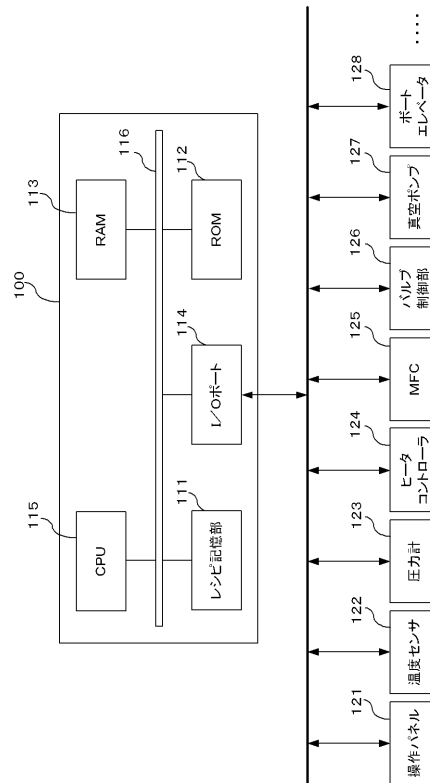
30

40

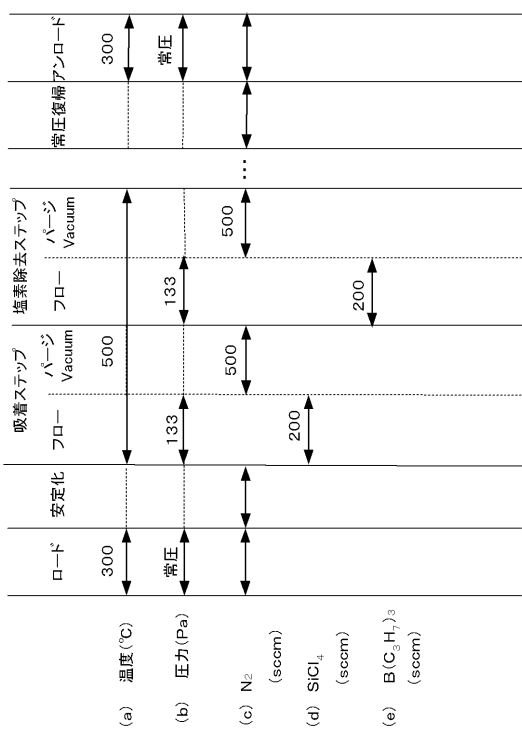
【 図 1 】



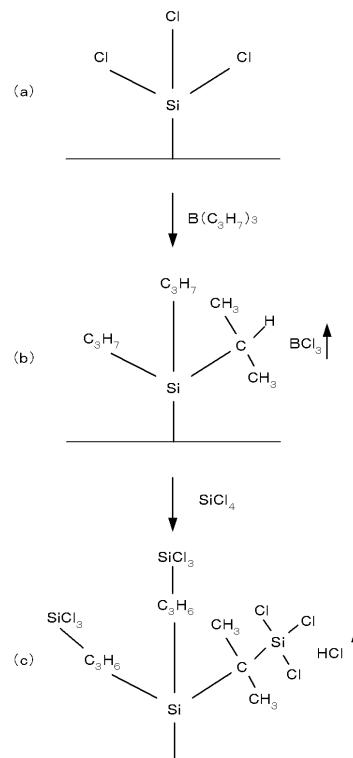
【 図 2 】



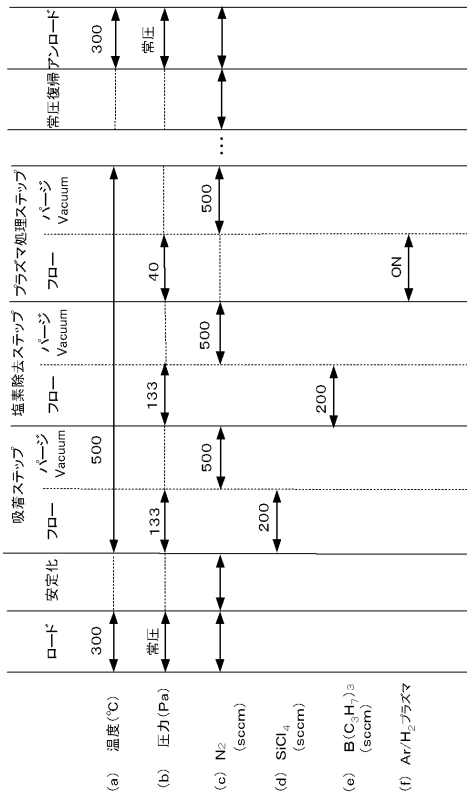
【 図 3 】



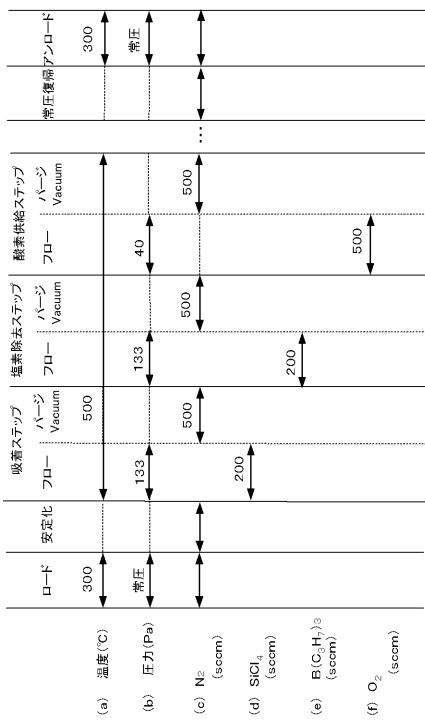
【 図 4 】



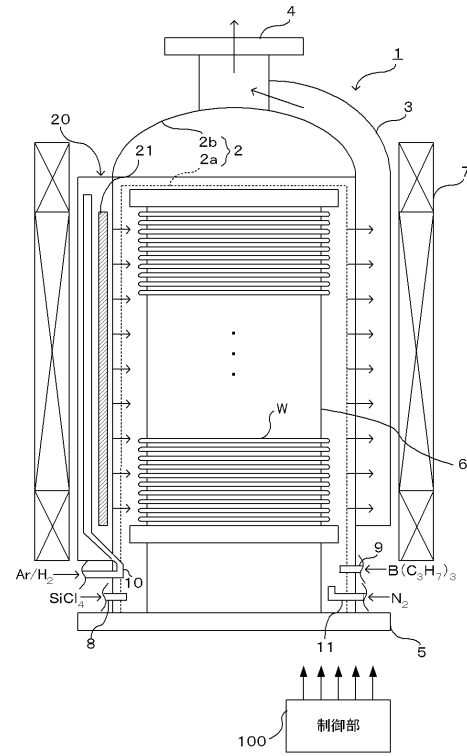
【図 5】



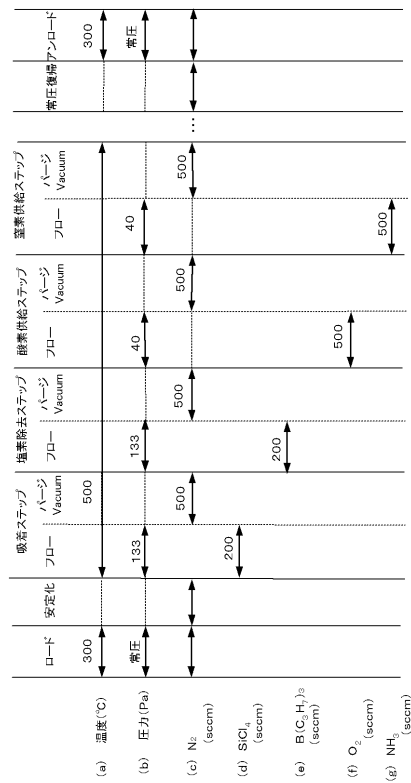
【図 7】



【図 6】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 2 3 C 16/455 (2006.01) C 2 3 C 16/455

F ターム(参考) 5F045 AA06 AA15 AB06 AB31 AC03 AC05 AC07 AC08 AC14 AC15
AC16 AC17 AD06 AD07 AD08 AD09 AD10 AE19 AE21 AE23
BB14 DP19 EE13 EE19 EF02 EF03 EF09 EH12 EK06
5F058 BC02 BC03 BC04 BC11 BC12 BD04 BD05 BD06 BD15 BD16
BF04 BF24 BF27 BF29 BF30