

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6562629号
(P6562629)

(45) 発行日 令和1年8月21日 (2019.8.21)

(24) 登録日 令和1年8月2日 (2019.8.2)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 L 21/31 (2006.01)	H O 1 L 21/31 C
H O 5 H 1/46 (2006.01)	H O 5 H 1/46 L
H O 1 L 21/316 (2006.01)	H O 5 H 1/46 M
H O 1 L 21/318 (2006.01)	H O 1 L 21/316 X
C 2 3 C 16/515 (2006.01)	H O 1 L 21/318 B

請求項の数 21 外国語出願 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-262248 (P2014-262248)	(73) 特許権者	592010081
(22) 出願日	平成26年12月25日 (2014.12.25)		ラム リサーチ コーポレーション
(65) 公開番号	特開2015-144268 (P2015-144268A)		LAM RESEARCH CORPOR
(43) 公開日	平成27年8月6日 (2015.8.6)		ATION
審査請求日	平成29年12月21日 (2017.12.21)		アメリカ合衆国, カリフォルニア 945
(31) 優先権主張番号	14/144, 107		38, フレモント, クッシング パークウ
(32) 優先日	平成25年12月30日 (2013.12.30)		エイ 4650
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	110000028
			特許業務法人明成国際特許事務所
		(72) 発明者	ジェームズ・エス・・シムズ
			アメリカ合衆国 オレゴン州97223
			タイガード, サウスウエスト・ミッシェル
			・コート, 13537

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パルスプラズマ暴露を伴うプラズマ原子層堆積

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体基板の表面上のギャップを満たす方法であって、

(a) その中に前記半導体基板を有する反応チャンバに気相の第1の反応物を導入し、
前記第1の反応物を前記半導体基板の表面上に吸着させ、

(b) 前記第1の反応物の流れが停止した後に、前記反応チャンバをパージし、

(c) 前記第1の反応物が前記半導体基板の表面上に吸着される間に、気相の第2の反応物を前記反応チャンバに導入し、

(d) 前記半導体基板の表面上における前記第1の反応物と前記第2の反応物との間の表面反応を促して、前記ギャップを縁取る膜層を形成させるために、パルスプラズマであるプラズマに前記半導体基板の表面を暴露し、

(e) 前記プラズマを消滅させ、

(f) 前記反応チャンバをパージすること、

動作 (a) から動作 (f) までを繰り返すことを備え、動作 (d) の一度目の繰り返しは、動作 (d) の二度目の繰り返しとは異なるパルス周波数およびデューティサイクルの少なくともいずれか一方で実施される、方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、

前記半導体基板の表面をプラズマに暴露する動作中におけるプラズマパルスの周波数は、25 Hz から 5000 Hz の間である、方法。

10

20

【請求項 3】

請求項 2 に記載の方法であって、
前記プラズマパルスの周波数は、1 0 0 H z から 5 0 0 H z の間である、方法。

【請求項 4】

請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の方法であって、
堆積される前記膜層は、シリコン窒化物膜層又はシリコン炭窒化物膜層である、方法。

【請求項 5】

請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の方法であって、
堆積される前記膜層は、酸化物である、方法。

【請求項 6】

請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載の方法であって、
動作 (c) 及び動作 (d) は、少なくとも部分的に、同時に発生する、方法。

【請求項 7】

請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記プラズマは、容量結合プラズマ又は誘導結合プラズマである、方法。

【請求項 8】

請求項 1 から請求項 7 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記プラズマは、R F プラズマ発生器を使用して生成される、方法。

【請求項 9】

請求項 1 から請求項 8 のいずれか一項に記載の方法であって、
プラズマ電力は、5 0 W / ステーションから 2 5 0 0 W / ステーションの間である、方法。

【請求項 1 0】

請求項 1 から請求項 9 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記ギャップの側壁の中間部分におけるウェットエッチング速度 (WE_m) と、前記ギャップの頂部におけるウェットエッチング速度 (WE_t) 及び / 又は前記ギャップの底部におけるウェットエッチング速度 (WE_b) との比は、0 . 2 5 から 3 の間である、方法。

【請求項 1 1】

請求項 1 から請求項 1 0 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記ギャップ内の中間部分に形成される膜層は、膜厚方向に測定されたときに、1 / 分から 2 5 / 分の間のウェットエッチング速度を示す、方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 から請求項 1 1 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記ギャップの側壁における平均の炭素：シリコン比は、少なくとも 0 . 4 である、方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 から請求項 1 2 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記膜層の組成は、前記膜層の全体を通じて均一である、方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 から請求項 1 3 のいずれか一項に記載の方法であって、更に、
動作 (a) から動作 (f) までを繰り返すことを備え、動作 (d) の一度目の繰り返しは、動作 (d) の二度目の繰り返しとは異なる R F 電力で実施される、方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 から請求項 1 4 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記パルスプラズマは、オン状態とオフ状態との間でパルス化される、方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 から請求項 1 4 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記パルスプラズマは、少なくとも第 1 の電力状態と第 2 の電力状態との間でパルス化され、前記第 1 の電力状態の最中に供給される電力は、前記第 2 の電力状態の最中に供給

10

20

30

40

50

される電力とは異なり、前記第 1 の電力状態及び前記第 2 の電力状態のいずれも、オフ状態に対応しない、方法。

【請求項 17】

基板上に膜を堆積させるための装置であって、
反応チャンバと、
気相の反応物を前記反応チャンバに供給するための入口と、
パルスプラズマを前記反応チャンバに提供するためのプラズマ発生器と、
コントローラであって、

(a) 気相の第 1 の反応物を前記反応チャンバに導入するための命令と、

(b) 気相の第 2 の反応物を前記反応チャンバに導入するための命令と、

(c) 前記基板の表面上における前記第 1 の反応物と前記第 2 の反応物との間の表面反応を促して、前記膜を形成させるために、前記第 1 の反応物の前記気相の流れが停止したときにパルスプラズマを定期的に打ち出して、前記基板の表面をパルスプラズマに暴露するための命令と、

を有するコントローラと、を備え、前記コントローラは、動作 (a) から動作 (c) まですを繰り返すための命令を有し、前記コントローラは、動作 (c) の一度目の繰り返しを動作 (c) の二度目の繰り返しとは異なるパルス周波数、及び / 又はデューティサイクルで実施するための命令を有する、装置。

【請求項 18】

請求項 17 に記載の装置であって、

前記コントローラは、動作 (c) の最中に 25 Hz から 5000 Hz の間の周波数で プラズマをパルス化させるための命令を有する、装置。

【請求項 19】

請求項 18 に記載の装置であって、

前記コントローラは、動作 (c) の最中に 100 Hz から 500 Hz の間の周波数で 前記プラズマをパルス化させるための命令を有する、装置。

【請求項 20】

請求項 17 から請求項 19 のいずれか一項に記載の装置であって、

前記コントローラは、動作 (b) 及び動作 (c) を少なくとも部分的に同時に実施するための命令を有する、装置。

【請求項 21】

請求項 17 から請求項 20 のいずれか一項に記載の装置であって、

前記コントローラは、動作 (c) を 5 % から 95 % の間のプラズマデューティサイクル で実施するための命令を有する、装置。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

【関連出願の相互参照】

本出願は、2013 年 12 月 30 日に出願された、発明の名称を「PLASMA ENHANCED ATOMIC LAYER DEPOSITION WITH PULSED PLASMA EXPOSURE (パルスプラズマ暴露を伴うプラズマ原子層堆積)」とする米国特許出願第 14 / 144, 107 号に基づく優先権を主張する。

【0002】

集積回路の製造は、数多くの多様な処理工程を含む。頻繁に利用される動作の 1 つは、シリコン基板上又はシリコン基板内にパターン形成された特徴間のギャップに誘電体膜を堆積させることである。膜を堆積させるこのような方法の 1 つは、プラズマ原子層堆積 (PEALD) を通じて行われる。このタイプの方法では、共形 (コンフォーマル) 膜を堆積させるために、幾つかの動作が周期的になされる。通常、PEALD プロセスは、(a) 第 1 の反応物を反応チャンバに投入する工程と、(b) 反応チャンバをパージする工程と、(c) 第 2 の反応物を流し込む工程と、(d) 反応チャンバの中で連続波プラズマを

引き起こす工程と、(e)プラズマを消滅させ、反応チャンバをパージする工程とを含む。基板表面上への前駆体の供給/吸着の性質ゆえに、PEALDプロセスの1回のサイクルは、その結果として材料の単層を堆積させる。これらの動作は、更なる単層を堆積させて、所望の膜厚に到達させるために、何度かにわたって繰り返されてよい。

【発明の概要】

【0003】

本明細書における幾つかの実施形態は、半導体上又はその他の基板上に共形膜を堆積させる技術に関する。本明細書における実施形態の一態様では、半導体基板表面上のギャップを満たすための方法が提供される。この方法は、(a)その中に基板を有する反応チャンバに気相の第1の反応物を導入し、第1の反応物を基板表面上に吸着させ、(b)第1の反応物の流れが停止した後に、反応チャンバをパージし、(c)第1の反応物が基板表面上に吸着される間に、気相の第2の反応物を反応チャンバに導入し、(d)基板表面上における第1の反応物と第2の反応物との間の表面反応を促して、ギャップを縁取る膜層を形成させるために、パルスプラズマであるプラズマに基板表面を暴露し、(e)プラズマを消滅させ、(f)反応チャンバをパージすることを含む。

【0004】

一部の実施形態では、基板表面をプラズマに暴露する最中におけるプラズマパルスの周波数は、約25Hzから約5000Hzの間である。プラズマパルスの周波数は、約100Hzから約500Hzの間であってもよい。場合によっては、プラズマパルスの周波数は、少なくとも約25Hzであり、例えば、少なくとも約50Hz、又は少なくとも約1000Hz、又は少なくとも約1000Hzである。開示される方法にしたがって、様々な異なるタイプの膜が堆積されてよい。一部の実装形態では、堆積される膜は、シリコン窒化物膜又はシリコン炭窒化物膜である。膜は、場合によっては、酸化物膜であってもよい。

【0005】

場合によっては、動作(c)及び動作(d)は、少なくとも部分的に、同時に発生する。様々なタイプのプラズマが使用されてよい。一部の実施形態では、プラズマは、容量結合プラズマ又は誘導結合プラズマであってもよい。プラズマは、RFプラズマ発生器を使用して生成されてよい。一部の実装形態では、プラズマ電力は、約50W/ステーションから約2500W/ステーションの間であってもよい。

【0006】

開示される方法は、均一に高品質の膜の堆積を実現する。一部の実施形態では、ギャップの側壁の中間部分におけるウェットエッチング速度(WE_m)と、ギャップの頂部におけるウェットエッチング速度(WE_t)及び/又はギャップの底部におけるウェットエッチング速度(WE_b)との比が、約0.25から約3の間である。ギャップ内の中間部分に形成される膜は、垂直方向に測定されたときに、約1/分から約25/分の間のウェットエッチング速度を示すだろう。ギャップの側壁における平均の炭素：シリコン比は、少なくとも約0.4であってもよく、例えば、少なくとも約0.5又は約0.6であってもよい。この比較的高い炭素：シリコン比は、側壁で見られる比較的低いウェットエッチング速度に寄与する。様々な実施形態において、膜の組成は、膜全体を通じて実質的に均一である。

【0007】

一部の実施形態では、方法は、更に、動作(a)から動作(f)までを繰り返すことを含む。場合によっては、動作(d)の一度目の繰り返しが、動作(d)の二度目の繰り返しとは異なるパルス周波数で実施される。或いは又は加えて、動作(d)の一度目の繰り返しが、動作(d)の二度目の繰り返しとは異なるデューティサイクルで実施されてよい。更には、動作(d)の一度目の繰り返しが、動作(d)の二度目の繰り返しとは異なるRF電力で実施されてよい。

【0008】

開示される実施形態では、パルスプラズマが使用される。場合によっては、プラズマは、オン状態とオフ状態との間でパルス化される。その他の場合では、プラズマは、少なく

10

20

30

40

50

とも第 1 の電力状態と第 2 の電力状態との間でパルス化されてよく、第 1 の電力状態の最中に供給される電力は、第 2 の電力状態の最中に供給される電力とは異なる。

【 0 0 0 9 】

開示される実施形態の更なる一態様では、基板上に膜を堆積させるための装置が提供される。該装置は、反応チャンバと、気相の反応物を反応チャンバに供給するための入口と、パルスプラズマを反応チャンバに提供するためのプラズマ発生器と、コントローラとを含み、該コントローラは、(a) 気相の第 1 の反応物を反応チャンバに導入するための命令と、(b) 気相の第 2 の反応物を反応チャンバに導入するための命令と、(c) 基板表面上における第 1 の反応物と第 2 の反応物との間の表面反応を促して、膜を形成させるために、第 1 の反応物の気相の流れが停止したときにパルスプラズマを定期的に打ち出して、基板表面を該パルスプラズマに暴露するための命令とを有する。

10

【 0 0 1 0 】

一部の実施形態では、コントローラは、動作 (c) の最中に約 2 5 H z から約 5 0 0 0 H z の間の周波数でプラズマをパルス化するための命令を有する。コントローラは、動作 (b) 及び動作 (c) を少なくとも部分的に同時に実施するための命令を有してよい。コントローラは、また、動作 (c) を約 5 % から約 9 5 % の間のプラズマデューティサイクルで実施するための命令も有してよい。場合によっては、コントローラは、動作 (a) から動作 (c) までを繰り返すための命令を有してよく、このときに、コントローラは、動作 (c) の一度目の繰り返しを、動作 (c) の二度目の繰り返しとは異なるパルス周波数、及び / 又はデューティサイクル、及び / 又は R F 電力で実施するための命令も有する。

20

【 0 0 1 1 】

関係する図面を参照にして、以下で、これらの及びその他の特徴が説明される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1 A】溝内の様々な位置に堆積された膜中に存在する種の原子濃度を示すグラフである。

【図 1 B】溝内の様々な位置に堆積された膜中に存在する種の原子濃度を示すグラフである。

【図 1 C】溝内の様々な位置に堆積された膜中に存在する種の原子濃度を示すグラフである。

30

【図 1 D】溝内の様々な位置に堆積された膜中に存在する種の原子濃度を示すグラフである。

【 0 0 1 3 】

【図 1 E】プラズマパルスサイクルの最中に、様々なプラズマ特性が時間とともにどのように変化するかを示す様々なグラフである。

【 0 0 1 4 】

【図 2 A】開示される特定の実施形態にしたがってプラズマ原子層堆積方法を通じて基板上に膜を堆積させるための方法を示すフローチャートである。

【図 2 B】開示される特定の実施形態にしたがってプラズマ原子層堆積方法を通じて基板上に膜を堆積させるための方法を示すフローチャートである。

40

【 0 0 1 5 】

【図 3】開示される特定の実施形態にしたがった、基板上に膜を堆積させるための装置を示す概略図である。

【 0 0 1 6 】

【図 4】開示される特定の実施形態にしたがった、基板上に膜を堆積させるためのマルチツール半導体処理装置を示す図である。

【 0 0 1 7 】

【図 5 A】その上に従来の膜を堆積された溝の、堆積されたままの状態を示す断面図である。

50

【図 5 B】その上に従来の膜を堆積された溝の、エッチング動作後の状態を示す断面図である。

【 0 0 1 8 】

【図 5 C】図 5 A 及び図 5 B に示された従来の膜の様々な部分におけるエッチング速度を示す表である。

【 0 0 1 9 】

【図 6 A】開示される方法にしたがってその上に新規の膜を堆積された溝の、堆積されたままの状態を示す断面図である。

【図 6 B】開示される方法にしたがってその上に新規の膜を堆積された溝の、エッチング動作後の状態を示す断面図である。

10

【 0 0 2 0 】

【図 6 C】図 6 A 及び図 6 B に示された新規の膜の様々な部分におけるエッチング速度を示す表である。

【 0 0 2 1 】

【図 7 A】連続波プラズマによって堆積された膜中の炭素：シリコン比を色で示す面密度地図である。

【図 7 B】パルスプラズマによって堆積された膜中の炭素：シリコン比を色で示す面密度地図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 2 】

20

本出願では、「半導体ウエハ」、「ウエハ」、「基板」、「ウエハ基板」、及び「部分的に製作された集積回路」という用語が、区別なく使用される。当業者になれば、「部分的に製作された集積回路」という用語が、集積回路製作における数多くの段階のうちの任意の段階にあるシリコンウエハを指しえることが理解される。半導体デバイス産業において使用されるウエハ又は基板は、一般に、200mm、300mm、又は450mmの直径を有する。以下の詳細な説明は、本発明が、ウエハ上で実行に移されることを想定している。しかしながら、本発明は、この限りではない。被加工物は、様々な形状、サイズ、及び材料であってよい。本発明の利点を活用しえるその他の被加工物には、半導体ウエハに加えて、プリント回路基板などの様々な物品がある。

【 0 0 2 3 】

30

以下の詳細な説明では、提示される実施形態の完全な理解を与えるために、数々の具体的詳細が述べられる。開示される実施形態は、これらの具体的詳細の一部又は全部を伴わずとも実施されえる。また、開示される実施形態を不必要に不明瞭にしないように、周知のプロセス動作の詳細な説明は省かれている。開示される実施形態は、具体的な実施形態との関連のもとで説明されるが、これは、開示される実施形態を制限することを意図していないことが理解される。

【 0 0 2 4 】

半導体デバイスの製造は、通常は、集積製作プロセスにおいて非平坦な基板上に1枚以上の薄い膜を堆積させることを伴う。集積プロセスの幾つかの態様では、基板の表面形状に適合する薄い膜を堆積させることが有用だろう。例えば、低濃度でドーパされたソース領域及びドレイン領域を後続のイオン注入プロセスから保護するためのスペーサ層として機能させるために、隆起したゲートスタック上にシリコン窒化物膜が堆積されてよい。

40

【 0 0 2 5 】

スペーサ層を堆積させるプロセスでは、非平坦な基板上にシリコン窒化物膜を形成するために、化学気相成長(CVD)プロセスが使用されてよく、形成されたシリコン窒化物膜は、次いで、スペーサ構造を形成するために、異方エッチングを施される。しかしながら、ゲートスタック間の距離が短くなるにつれて、CVD気相反応の質量移送の限界ゆえに、「ブレッドローフィング」成膜効果が生じる恐れがある。このような効果は、通常、ゲートスタックの上面に厚い膜を堆積させるとともに、ゲートスタックの底部の隅に薄い膜を堆積させる。更に、ダイによっては、領域ごとにデバイス密度が異なるかもしれず、

50

したがって、ウエハ表面における質量輸送効果によって、ダイ内及びウエハ内において膜厚のばらつきが生じる恐れがある。このような膜厚のばらつきは、エッチングが過剰な領域と、エッチングが不十分な領域とを生じる恐れがある。これは、デバイス性能及び／又はダイ歩留まりの低下を招く恐れがある。CVDプロセスに関連して生じる更なる問題は、高アスペクト比の特徴内に共形膜を形成することが、多くの場合は不可能であることである。或る種の状況では、特徴は、基板の表面内に陥凹したギャップであり、例えば、基板上に堆積された1枚以上の膜内のギャップである。特徴のアスペクト比は、特徴の深さ対幅の比として定義される。デバイス寸法が縮小を続けるにつれて、アスペクト比は増加し、CVDプロセスは、そのような特徴を適切に満たすことができなくなる。

【0026】

10

これらの問題に対処するための手法の幾つかは、原子層堆積(ALD)を伴う。膜を堆積させるために、熱的に活性化された気相反応が使用されるCVDプロセスとは対照的に、ALDプロセスは、層ごとに膜を堆積させるために、表面介在性の成膜反応を使用する。ALDプロセスの一例では、表面活性部位が集まっている基板表面が、第1の膜前駆体(P1)の気相分布に暴露される。P1の化学吸着種及びP1の物理吸着分子などのP1の分子の一部は、基板表面の上に凝縮相を形成させえる。リアクタは、次いで、気相と物理吸着P1とを除去して化学吸着種のみを残留させるために、排気される。次いで、第2の前駆体(P2)の分子の一部が基板表面に吸着するように、リアクタにP2が導入される。リアクタは、今度は非結合P2を除去するために、再び排気されてよい。続いて、基板に提供される熱エネルギーが、吸着分子P1とP2との間における表面反応を活性化させて、膜層を形成する。最後に、リアクタは、反応副生成物と、場合によっては未反応のP1及びP2とを除去するために排気されて、ALDサイクルを終了させる。膜の厚みを増すために、更なるALDサイクルが含まれてもよい。

20

【0027】

前駆体投入工程の暴露時間及び前駆体の付着係数に応じ、各ALDサイクルは、一例では約0.5 から約3 の間の厚さの膜層を堆積させるだろう。

【0028】

平坦な基板には、共形膜も堆積されてよい。例えば、交互の膜タイプを有する平坦なスタックから、リソグラフィパターンニング用途のための反射防止層が形成されてよい。このような反射防止層は、おおよそ100 から1000 の厚さであってよく、これは、低速のALDプロセスを高速のCVDプロセスよりも非魅力的にしている。しかしながら、このような反射防止層は、ウエハ内における厚さのばらつきに対する耐性も、多くのCVDプロセスによって提供されえるよりも低いだろう。例えば、厚さが600 の反射防止層が耐えられる厚さ範囲は、3 未満だろう。

30

【0029】

一部の実装形態では、共形膜堆積(CFD)プロセスが利用されてよい。CFDを使用して膜を形成するための方法は、あらゆる目的のために本明細書に組み込まれる2011年4月11日に出願された整理番号第13/084,399号の米国特許出願に記載されている。ALDプロセスと同様に、CFDプロセスは、層ごとに膜を堆積させるために、表面介在性の成膜反応を使用する。総じて、CFDプロセスは、膜形成反応前に1種以上の反応物を完全にパージすることに頼らない。例えば、プラズマ(又はその他の活性化エネルギー)を打ち出すときに、1種以上の反応物が気相内に存在していてよい。したがって、代表的なCFDプロセスでは、ALDプロセスで説明されたプロセス工程の1つ以上が短縮又は排除されてよい。更に、一部の実施形態では、プラズマによる成膜反応の活性化は、反応が熱的に活性化される場合よりも成膜温度が低く、これは、統合プロセスの熱収支を低減させる可能性がある。本明細書における実施形態は、プラズマ助長ALDプロセス及びCFDプロセスの両方を含む。

40

【0030】

従来のPEALDプロセスは、結果として、厚さが実質的に均一な共形膜を堆積させる。しかしながら、これらの膜は、厚さは均一ではあるが、品質は均一ではない。多くの場

50

合、陥凹した特徴の側壁上に堆積される膜は、特徴の頂部の近く又は特徴の底部に堆積される膜よりも低品質である。この品質の低さは、特徴の頂部の近く又は特徴の底部における膜と比べて特徴の側壁にある膜の酸化及びウェットエッチング速度が増加することから明らかである。

【 0 0 3 1 】

図 1 A ~ 図 1 D は、従来の P E A L D 方法にしたがった、基板上の溝内に堆積される膜の組成に関するオージェ分析データを示している。これらの各図において、x 軸は、基板上的様々な場所に関する。「頂部」は、陥凹した特徴の頂部近くのフィールド領域内の位置を言い、「側部 1 / 2」は、側壁を半ばまで上がったところの位置を言い、「側部 1 / 4」は、側壁を 4 分の 1 まで上がった（特徴の頂部よりも底部に近い）ところの位置を言う。y 軸は、関心を持たれている元素（図 1 A におけるシリコン、図 1 B における窒素、図 1 C における炭素、及び図 1 D における酸素）の原子濃度に関する。

【 0 0 3 2 】

とりわけ興味深いのは、図 1 D である。図 1 D は、膜内の酸素の濃度が、フィールド領域内でよりも側壁場所でのほうがずっと高いことを示している。膜は、堆積後に反応チャンバから取り出され、多くの場合、そこで大気条件に曝される。密度が低い膜、及びその他の低品質の膜は、高密度で高品質の膜よりも多量の水分及びその他の大気汚染物質を吸収する。したがって、膜に組み込まれる酸素の量が、膜の品質に対応している。図 1 D では、側壁に組み込まれた酸素（約 2 3 % から約 2 7 % の酸素）が、フィールド領域に組み込まれた酸素（約 4 % の酸素）よりも大幅に多かったことが明らかである。これは、膜の品質が、フィールド領域でよりも側壁上でのほうがずっと劣っていたことを示している。

【 0 0 3 3 】

図 1 A から図 1 D には、「R B S」値への言及も含まれる。これらは、オージェ分析を検証するために実施されるラザフォード後方散乱データに対応している。R B S データは、特徴の頂部にある膜のみに関する。

【 0 0 3 4 】

様々な膜 / 特徴場所におけるシリコン炭窒化物膜のウェットエッチング速度に関する更なるデータが、以下の実験の項で提供される。簡潔にまとめると、従来の方式で堆積された膜の場合は、1 0 0 : 1 の水 : H F におけるウェットエッチング速度が、特徴の頂部でよりも特徴の側壁でずっと高く、これは、特徴の底部では更に高かった。したがって、従来の P E A L D 方法は、均一な厚さを実現する一方で、堆積させる膜の品質又は組成の膜は均一ではないことが明らかである。

【 0 0 3 5 】

従来の P E A L D 方法が、プラズマ暴露 / 変換工程中に連続波プラズマを利用するのに対し、本明細書における実施形態は、この変換動作中にプラズマがパルス化される（例えば、R F 電力が何度もオンオフ切り替えされる又はそれ以外のやり方で調整される）方法に関する。従来の P E A L D 方法も、「パルスプラズマ」方法として説明されることがあるが、これらの従来のパルスと、現実形態のパルスとの間には、明確な線引きがなされるべきである。具体的には、従来の P E A L D 方法は、プラズマ暴露 / 変換工程中に 1 つのパルス（プラズマのオン及びプラズマのオフ）を使用する。P E A L D プロセスは、周期的であり、プラズマ暴露工程は、成膜プロセス中に幾度かにわたって繰り返されるので、人によっては、これらの従来のプロセスをパルスプラズマプロセスと呼ぶかもしれない。しかしながら、これらの従来の方法は、現説明との関わりのもとでは、「パルスプラズマ」を使用しているとは見なされない。パルスプラズマと見なされるためには、プラズマは、1 回のプラズマ暴露 / 変換動作中に複数回にわたってオンオフ切り替えされる又はそれ以外のやり方で調整される必要がある。例えば、プラズマの高周波数 R F 電力が、オン状態とオフ状態との間で切り替えられてよい。別の例では、R F 電力は、パルス中にオフ切り替えされるのではなく、低減されてよい。例えば、高周波数 R F 電力パルスは、パルスがオンのときは高周波数 R F 電力の 1 0 0 % であってよく、パルスがオフのときは高周波数 R F 電力の 5 0 % R であってよい。加えて又は或いは、プラズマの高周波数 R F 電力

は、オンオフ切り替えされる代わりに一定の期間にわたって増加されて、次いで、一定の期間にわたって低減されてよい。プラズマパルスは、総じて非常に短く、パルス周波数がおおよそ約100Hzから約500Hzであるが、この範囲外の値が使用されてもよい。開示される方法にしたがって作成される膜は、側壁において、従来の方法で堆積される膜と比べてずっと高い品質を示す。側壁における、この膜品質の向上は、堆積された膜が全体としていっそう均一な品質を有することを意味する。

【0036】

理論又は作用メカニズムに縛られることは望まないが、従来のPEALD方法では、イオンの指向性ゆえに、特徴の側壁と特徴のその他の領域との間に膜品質の差が生じると考えられる。基板がプラズマに暴露されるときは、プラズマ内に存在するイオンが実質的に直線状に移動して、基板の表面にぶつかる。これらのイオンは、(1種以上の)前駆体材料を変換させるエネルギーを提供しえる。特徴は陥凹しており、イオンは実質的に直線状に移動するので、基板に衝突するイオンの密度は、特徴の側壁と比べて特徴のフィールド領域の近く及び底部でずっと高くなる。これは、特徴の頂部の近く及び特徴の底部の膜を選択的に高密度にし、側壁上の膜をあまり高密度でない状態で残すだろう。更に、側壁にイオンがぶつかることによって供給されるエネルギーも、やはり陥凹した特徴の幾何学形状ゆえに、特徴のその他の部分にイオンがぶつかることによって供給されるエネルギーとは異なる。これは、側壁においてその他の領域とは異なる反応が生じる事態をもたらす恐れがある。パルスプラズマの使用は、イオンの指向性を抑制し、その結果、基板上のイオン衝突密度/エネルギーを更に均一にするとともに、膜品質を更に均一にするだろう。

【0037】

やはり理論又は作用メカニズムに縛られることは望まないが、場所による膜品質の差は、プラズマ内のイオン対ラジカル比が原因でも生じると考えられる。プラズマをパルス化すると、異なる量、比、及びタイプのイオン及び中性子が実現されえる。これは、いっそう均一な品質の膜を形成するのに役立つだろう。

【0038】

プラズマがパルス化されるときは、幾つかの異なる処理レジームが実現されえる。これらのレジームは、図1Eを参照にして、以下で説明される。図1Eは、一部の実装形態において、プラズマパルスサイクル中に、様々な処理特性及びプラズマ特性が時間とともにどのように変化するかを示している。1つのプラズマパルスサイクルは、プラズマ電力を1回オンオフ切り替えする(又はオフオン切り替えする)ことを含む。RFプラズマを引き起こすために使用される電力が、図1Eに示されている。プラズマ電力は、オン期間中は活発的に印加されるが、オフ期間中は印加されない。オン期間及びオフ期間は、更に、オン切り替えレジーム、定常状態レジーム、オフ切り替えレジーム、及びグロー後終期レジームを含む特定の処理レジームに分けられる。プラズマが現時点で経ているプラズマサイクル処理レジームがいずれであるかに基づいて、電子エネルギー、電子密度、陽イオン束、陰イオン束、及びプラズマ電位が変化する。

【0039】

オン切り替えサイクルは、プラズマ電力の印加を受けて開始する。この期間は、一部の実施形態では、おおよそ約10μsから約500μsにわたって持続してよい。プラズマ内の電子エネルギーは、プラズマ電力が印加されるときに跳ね上がり、次いで速やかに降下し始める。この期間中は、電子の密度が上昇する。プラズマは、イオンと、電子と、ラジカルとを含むのが一般的である。電荷のバランスをとるために、プラズマ内には、正帯電イオンのほうが負帯電イオンよりも多く存在する。これは、陽イオンが、プラズマ内に存在する唯一の正帯電種であるのに対し、負帯電種には、陰イオン及び電子の両方が含まれるからである。更に、電氣的に陰性のプラズマを含む多くのプラズマが、電氣的に陽性のエッジ/シース領域を有する。陽イオンの密度が陰イオンの密度よりも大きいゆえに、及びプラズマシースが電氣的に陽性であるゆえに、プラズマが活性化されている間における基板表面への陰イオン束は非常に低い(例えば、実質的にゼロである)。図1Eに戻ると、プラズマ電位は、プラズマ電力が印加されるときに跳ね上がり、次いで降下し始める。

プラズマシースは、オン切り替え処理レジーム中に形成され、プラズマが引き起こされるのに伴って変化するだろう。

【 0 0 4 0 】

定常状態処理レジーム中は、オン切り替えレジーム中でよりも電子エネルギーが低く、電子エネルギー及び電子密度の両方がほぼ一定している。このレジーム中は、陽イオン束及び陰イオン束も一定であり、陽イオン束が高く、陰イオン側が非常に低い（例えば、実質的にゼロである）。プラズマ電位は、ほぼ定常であり、オン切り替えレジーム中でよりも定常状態レジーム中でのほうが低い。プラズマシースは、定常状態処理レジーム中は定常状態の形で振動しているだろう。

【 0 0 4 1 】

オフ切り替え処理レジームは、プラズマ電力がオフに切り替えられたらすぐに開始する。この期間中は、電子エネルギー、電子密度、陽イオン束、及びプラズマ電位が全て降下し始める。プラズマシースは、オフ切り替えレジーム中における電子密度の低下とともに崩壊するだろう。着目すべきは、この処理レジーム中に、陰イオン束が上昇することである。上記のように、多くのプラズマは、電氣的に陽性のエッジ領域を有する。プラズマから陰イオンを抽出するためには、陰イオンが脱出することを可能にするのに十分な長い期間にわたって電場の方向を逆転させることによって、このエッジ領域を変化させることが望ましい。電場を逆転させるためには、電子電流を吸収させる必要がある。この電流は、連続波プラズマの場合について言うのと、非常に多量である。しかしながら、この電流は、電子密度の減少とともに減少する。パルスプラズマが使用されるときは、電子密度は、オフ切り替えレジーム中に速やかに減少し、グロー後終期レジーム中は低いままにとどまる。これらのレジーム中における低い電子密度は、電場の方向を逆転させること、及びプラズマから陰イオンを抽出することを大幅に容易にする。このようにすれば、理論又は作用メカニズムに縛られることは望まないが、パルスプラズマ成膜に関連して見られる膜品質の向上は、1つには、成膜プロセスへの陰イオンの参加が増えたことによるものとして説明されえる。

【 0 0 4 2 】

オフ切り替えレジーム後に経る次の処理レジームは、グロー後終期レジームである。この期間中は、プラズマ電力、電子エネルギー、電子密度、陽イオン束、及びプラズマ電位が非常に低く、場合によってはゼロである。電子密度は非常に低く、例えば、熱電子の平均エネルギーに近い。イオン束密度も同様に低く、基板の表面に到達する陽イオンはほぼ無いに等しい。上記のように、しかしながら、この期間中も、基板の表面に向かう陰イオン束はあるだろう。場合によっては、このグロー後終期レジーム中は、プラズマ電位がゼロ、又はひいては負であるかもしれない。

【 0 0 4 3 】

膜品質の差について考えられるもう1つの説明は、膜の副生成物が、なかでも特に側壁などの様々な場所で、選択的に埋没するかもしれないことである。パルスプラズマの使用は、これらの副生成物が更に効果的に膜から取り除かれることを可能にし、こうして、更に均一な品質の膜が形成されえる。

【 0 0 4 4 】

パルスプラズマは、その他の目的のために、その他の状況でも使用されてきた。例えば、堆積される膜の共形性を向上させるために、プラズマ化学気相成長プロセス中に、プラズマがパルス化されてよい。このパルスPECVDプロセスは、発明の名称を「METHOD FOR IMPROVING PROCESS CONTROL AND FILM CONFORMALITY OF PECVD FILM (PEALD膜のプロセス制御及び膜共形性を向上させるための方法)」としてその全体を本明細書に組み込まれる米国特許第7,745,346号において、更に議論及び説明されている。しかしながら、ALD方法及びCFD方法は、元来非常に共形性の膜を堆積させる方法であり、この状況では、期待される利益がほぼ又は全くないだろうゆえに、当業者がこれらのパルスプラズマ方法をALD/CFDプロセスに適用する可能性は、あまり高くないと考えられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

本明細書における実施形態の多くは、S i N膜又はS i C N膜を堆積させる観点から論じられているが、実施形態は、この限りではない。その他の場合では、堆積される膜が、酸化物（例えばシリコン酸化物又は金属酸化物）であってよい。これらの各タイプの膜は、従来の連続波プラズマ処理方法にしたがって堆積されたときに、側壁上における膜の品質が劣る事態に見舞われる。特定の実施形態では、堆積される膜は、例えば炭素、ホウ素、リン、窒素などによってドーブされてよい。

【 0 0 4 6 】

図2Aは、開示される様々な実施形態にしたがった、品質が均一の膜を堆積させる方法のフローチャートを示している。方法200は、陥凹した特徴を有する基板を反応チャンバに入れる動作202から開始する。動作204では、第1の反応物が反応チャンバに投入される。反応物は、陥凹した特徴を含む基板の表面上に吸着する。堆積される膜がシリコンを含有する場合は、第1の反応物は、通常、シリコン含有反応物である。堆積される膜が金属を含有する場合は、第1の反応物は、一般的に、金属含有反応物である。次に、動作206では、反応チャンバがパージされる。一部の実施形態では、パージは、反応チャンバを非反応性ガスでスweepすることを含む。或いは又は加えて、パージは、ポンプによって反応チャンバを排気することを含んでいてよい。この場合は、例えば、ポンプによる排気時における反応チャンバ内の圧力は、反応物の供給時よりも大幅に低くなる。このパージ動作206の目的は、反応チャンバから第1の反応物の全部を又は実質的に全部を取り除くことにある。一部の実施形態では、パージ/スweepの完全性が低くてよく、この場合は、第1の反応物の一部のみが反応チャンバから取り除かれる。最適なパージ条件は、所望の膜特性に依存してよい。別途明記されない限り、本明細書で説明されるスweep又はパージは、部分的、完全、又は実質的に完全であってよい。特定の実装形態では、このパージ/スweepが起きなくてよい。次に、動作208では、第2の反応物が反応チャンバに流し込まれる。第2の反応物は、多くの場合、窒素含有反応物、炭素含有反応物、及び/又は酸素含有反応物である。

【 0 0 4 7 】

第1の反応物及び第2の反応物は、それぞれが複数の反応物の混合であってもよい。一例では、第2の反応物は、酸素及び亜酸化窒素の両方を含んでいてよい。2種以上の反応物が同時に反応チャンバに供給される場合は、それらの反応物は、供給前に（例えば別の混合容器の中で）、又は供給後に（例えば反応チャンバ自体の中で）混合されてよい。

【 0 0 4 8 】

動作210では、反応チャンバの中でパルスプラズマが引き起こされ、該プラズマに基板表面が暴露される。パルスの周波数は、比較的高く、例えば、おおよそ約100Hzから約500Hzである。パルスプラズマ暴露動作210は、従来の連続波プラズマプロセスにおいて通常使用されるよりも長い持続時間を有していてよい。様々な実施形態において、動作208及び動作210は、少なくとも部分的に、同時に起きる。場合によっては、210においてプラズマが引き起こされる前に、208において第2の反応物が反応チャンバに事前に流し込まれてよい。具体的な一例では、第2の反応物が、連続的に提供される。その他の実施形態では、動作208及び動作210は、同時に開始する。代替の実施形態では、第2の反応物は、208において反応チャンバに流し込まれ、次いで、動作210においてパルスプラズマが引き起こされる前に反応チャンバからスweep/パージされる。しかしながら、場合によっては、このパージが起きなくてよい。

【 0 0 4 9 】

次に、動作212において、プラズマが消滅し、反応チャンバがパージされる。動作206におけるパージに関して言及されたように、これは、反応チャンバスweepすること及び/又はポンプによって排気することを含んでいてよい。場合によっては、このスweep/パージは、随意であってよく、ただし、プラズマ処理後におけるこのようなパージの使用は、高品質の膜の形成を促すのに役立つと考えられる。動作204から動作212までは、一般的に、その結果として材料の単層を堆積させるが、しかしながら、特定の実施

形態では、堆積されるのが材料の単層未満であってよい。これらの工程は、点線で示されるように、所望の厚さの膜を成長させるために、複数回にわたって繰り返されてよい。

【0050】

上述のように、プラズマ特性は、堆積される膜に対してかなりの影響を有する可能性がある。多くの実施形態では、プラズマは、容量結合プラズマである。しかしながら、例えば誘導結合プラズマのように、その他のタイプのプラズマが使用されてもよい。RFプラズマ発生器、DCプラズマ発生器、マイクロ波プラズマ発生器などの、様々なタイプのプラズマ発生器が使用されてよい。プラズマは、直接的なプラズマ（すなわち反応チャンバの中で生成されたプラズマ）、又は遠隔生成されたプラズマのいずれかであってよい。

【0051】

現在製造されている高周波数RF電力発生器によって、プラズマの高周波数RF電力は、約75Hzから約500Hzの間でパルス化されてよい。これらの発生器は、15%未満のデューティサイクル又は500Hzを超えるパルス周波数ではプラズマを維持することができない。これよりも高い周波数及び低いデューティサイクルが可能な発生器が入手可能になれば、デューティサイクルが更に減少したパルスPEALDプロセスの使用によって、膜の更なる向上が観察されるだろう。しかしながら、パルス周波数の増加及びデューティサイクルの減少に伴って、プラズマの高周波数RF電力は、少なくとも反応種を生成するのに十分な長さにわたってオンでなければならなくなる。反応種が生成されなければ、パルスPEALDによる利益は実現されないだろう。

【0052】

供給されるプラズマ電力は、約50W/ステーションから約2500W/ステーションの間であってよく、例えば、直径が300mmのウエハの場合は、約75W/ステーションから約500W/ステーションの間であってよい。これらの値は、様々な基板サイズに応じ、その基板の面積に基づいて線形に増減されてよい。例えば、300mmウエハの場合の100W/ステーションは、450mmウエハの場合の255W/ステーションに相当するだろう。

【0053】

RFプラズマが使用される場合は、RF周波数は、低周波数(LF)成分（例えば、約250kHzから約400kHz）及び/又は高周波数(HF)成分（例えば、約13.56MHz又は約27MHz）を含んでいてよい。特定の実施形態では、LF周波数が含まれることによって、ステップカバレッジ（段差被覆性）が望ましくない低下を見せる。したがって、特定の実施形態では、供給されるRFは、HF周波数のみを含む。

【0054】

デューティサイクルは、パルスプラズマ暴露段階のうちでプラズマが引き起こされる相対的な時間に関する。例えば、周波数が500Hzでありデューティサイクルが15%であるパルスの場合は、1つのパルス期間が2msであり、RF電力は、1.7msにわたってオフであるとともに、0.3msにわたってオンである。一部の実施形態では、デューティサイクルは、約5%から約95%の間である。場合によっては、デューティサイクルは、約5%から約50%の間又は約5%から約15%の間であり、例えば約10%である。各プラズマパルスの持続時間はかなり短く、プラズマパルスの周波数は比較的高い。場合によっては、プラズマパルス周波数は、約25Hzから約5000Hzの間であり、例えば約100Hzから約500Hzの間である。場合によっては、パルス周波数は、約1000Hz以下であり、例えば約500Hz以下である。これらの又はその他の場合では、パルス周波数は、約25Hz以上であり、例えば約50Hz以上又は約100Hz以上である。プラズマ暴露動作全体の持続時間は、連続波プラズマPEALDプロセスの場合よりも高くてもよい。場合によっては、パルスプラズマ暴露の持続時間は、約0.05秒から約2秒の間であり、例えば、約0.05秒から約1秒の間、又は約0.1秒から約0.5秒の間である。

【0055】

特定の実施形態では、プラズマパルス特性は、時間とともに変化してよい。例えば、パ

10

20

30

40

50

ルス周波数及びノ又はデューティサイクルは、第1の一連の成膜サイクルと、第2の一連の成膜サイクルとの間で変化してよい。一部の実施形態では、パルス周波数が、後のほうのサイクルで増加又は減少してよい。これらの又はその他の場合では、デューティサイクルが、後のほうのサイクルで増加又は減少してよい。その他のプラズマ特性が、成膜プロセス内において時間とともに変化してもよい。例えば、RF電力値、RF周波数、プラズマ生成ガスなどが、成膜プロセス中に変更されてよい。

【0056】

図2Bは、成膜中にプラズマ条件が変更される場合の、基板上に膜を堆積させる方法のフローチャートを示している。方法250は、動作252から開始し、該動作では、本明細書で説明されるように、第1のプラズマ条件一式を有するパルスプラズマを用いた成膜プロセスを使用して、1枚以上の膜層が堆積される。次に、方法250は、動作254に続き、該動作では、第2のプラズマ条件一式を有するパルスプラズマを用いた成膜プロセスを使用して、1枚以上の追加の膜層が堆積される。第1のプラズマ条件一式と、第2のプラズマ条件一式とは、異なっていてよい。上記のように、動作252と動作254との間では、パルス周波数、デューティサイクル、RF電力、RF周波数、プラズマを生成するために使用されるガスの組成又は流量などのプラズマ特性の1つ以上が異なっていてよい。プラズマ特性の変更は、必要に応じて膜を微調整するのに役立つだろう。

【0057】

開示される実施形態は、特定の反応物に限定されず、以下で、反応物の例が挙げられる。

【0058】

特定の実施形態では、堆積される膜は、シリコン含有膜である。これらの場合では、シリコン含有反応物は、例えば、シラン、ハロシラン、又はアミノシランであってよい。シランは、水素及びノ又は炭素基を含むが、ハロゲンは含まない。シランの例には、シラン(SiH_4)、ジシラン(Si_2H_6)、並びにメチルシラン、エチルシラン、イソプロピルシラン、*t*-ブチルシラン、ジメチルシラン、ジエチルシラン、ジ-*t*-ブチルシラン、アリルシラン、*sec*-ブチルシラン、テキシルシラン、イソアミルシラン、*t*-ブチルジシラン、ジ-*t*-ブチルジシラン、オルトケイ酸テトラエチル(テトラエトキシシラン、すなわち TEOS としても知られる)などの有機シランがある。ハロシランは、少なくとも1つのハロゲン基を含み、水素及びノ又は炭素基を含んでいても含んでいなくてもよい。ハロシランの例は、イオドシラン、プロモシラン、クロロシラン、及びフルオロシランである。ハロシラン、なかでも特にフルオロシランは、シリコン材料をエッチングすることができる反応性ハロゲン化合物種を形成しえるが、本明細書で説明される特定の実施形態では、プラズマが打ち出されるときに、シリコン含有反応物は存在していない。具体的なクロロシランは、テトラクロロシラン(SiCl_4)、トリクロロシラン(HSiCl_3)、ジクロロシラン(H_2SiCl_2)、モノクロロシラン(ClSiH_3)、クロロアリルシラン、クロロメチルシラン、ジクロロメチルシラン、クロロジメチルシラン、クロロエチルシラン、*t*-ブチルクロロシラン、ジ-*t*-ブチルクロロシラン、クロロイソプロピルシラン、クロロ-*sec*-ブチルシラン、*t*-ブチルジメチルクロロシラン、テキシルジメチルクロロシランなどである。アミノシランは、シリコン原子に結合された少なくとも1つの窒素原子を含むが、水素、酸素、ハロゲン、及び炭素を含んでいてもよい。アミノシランの例は、モノ-、ジ-、トリ-、及びテトラ-アミノシラン(それぞれ、 $\text{H}_3\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ 、 $\text{H}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{NH}_2)_3$ 、及び $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ である)、並びに例えば*t*-ブチルアミノシラン、メチルアミノシラン、*tert*-ブチルシランアミン、ビス(第三ブチルアミノ)シラン($\text{SiH}_2(\text{NHC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (BTBAS))、*tert*-ブチルカルバミン酸シリル、 $\text{SiH}(\text{CH}_3) - (\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ 、 $\text{SiHCl} - (\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ 、 $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH})_3$ などの、置換されたモノ-、ジ-、トリ-、及びテトラ-アミノシランである。アミノシランの更なる例は、トリシリルアミン($\text{N}(\text{SiH}_3)_3$)である。

【0059】

その他の場合では、堆積される膜は、金属を含む。形成されえる金属含有膜の例には、アルミニウム、チタン、ハフニウム、タンタル、タングステン、マンガン、マグネシウム、ストロンチウムなどの酸化物及び窒化物、並びに元素金属の膜がある。前駆体の例としては、金属アルキルアミン、金属アルコキシド、金属アルキルアミド、金属ハロゲン化物、金属 - ジケトナート、金属カルボニル、有機金属などが挙げられる。適切な金属含有前駆体は、膜に組み込まれることが望ましい金属を含む。例えば、タンタル含有層は、ペンタキス（ジメチルアミド）タンタルをアンモニア又は別の還元剤と反応させることによって堆積されてよい。利用されえる金属含有前駆体の更なる例としては、トリメチルアルミニウム、テトラエトキシチタン、テトラキス - ジメチル - アミドチタン、テトラキス - ジエチルアミド - チタン、チタンイソプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、四塩化チタン、ビス（メチル - 5 - シクロペンタジエニル）ジメチルハフニウム、ビス（メチル - 5 - シクロペンタジエニル）メトキシメチルハフニウム、ハフニウム（IV）tert - ブトキシド、テトラキス（ジメチルアミド）ハフニウム（IV）、ハフニウムテトラキス（エチルメチルアミド）、ビス（シクロペンタジエニル）マンガン、ビス（n - プロピルシクロペンタジエニル）マンガン、タンタル（V）エトキシド、tris（ジエチルアミド）（tert - ブチルイミド）タンタル（V）、ビス（tert - ブチルイミノ）ビス（ジメチルアミノ）タングステン（VI）、タングステンヘキサカルボニルなどが挙げられる。

10

【0060】

特定の実装形態では、酸素含有反応物が使用される。酸素含有反応物の例には、酸素、オゾン、亜酸化窒素、一酸化窒素、二酸化窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化硫黄、二酸化イオン、水、酸素含有炭化水素（ $C_xH_yO_z$ ）などがある。

20

【0061】

一部の実施形態では、堆積される膜は窒素を含み、窒素含有反応物が使用される。窒素含有反応物は、少なくとも1つの窒素を含み、例えば、アンモニア、並びにヒドラジン、並びにメチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、t - ブチルアミン、ジ - t - ブチルアミン、シクロプロピルアミン、sec - ブチルアミン、シクロブチルアミン、イソアミルアミン、2 - メチルブタン - 2 - アミン、トリメチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジエチルイソプロピルアミン、ジ - t - ブチルヒドラジンなどのアミン（例えばアミンを持つ炭素）、並びにアニリン、ピリジン、及びベンジルアミンなどの芳香族含有アミンが挙げられる。アミンは、第1級、第2級、第3級、又は第4級（例えばテトラアルキルアンモニウム化合物）であってよい。窒素含有反応物は、窒素以外のヘテロ原子を含むことができ、例えば、ヒドロキシルアミン、t - ブチルオキシカルボニルアミン、及びN - t - ブチルヒドロキシルアミンが窒素含有反応物である。

30

【0062】

本明細書で提供される教示内容を与えられることによって当業者にとって明らかになる又は容易に認識可能になるような、その他の前駆体が使用されてもよい。

【0063】

開示される実施形態は、陥凹した特徴内の膜の品質を均一にするのに有益であることを期待される。しかしながら、上記の方法は、その他のタイプの基板（例えば、平坦な基板又は突出した特徴を有する基板）上に膜を堆積させるために使用されてもよい。陥凹していないこれらのタイプの基板の場合は、側壁の品質の向上及び膜全体の均一性の向上は、それほど大きくは必要とされないだろう。

40

【0064】

一部の実施形態では、基板は、約6：1以下のアスペクト比を有する1つ以上の陥凹特徴を含む。このアスペクト比は、陥凹特徴の深さ対幅として定義される。その他の場合では、特徴のアスペクト比は、更に高くてもよい。

【0065】

成膜プロセス中における反応チャンバの温度は、約150 から約550 の間であってよく、例えば、約250 から約550 の間であってよい。この温度は、前駆体を変

50

換するためにプラズマエネルギーではなく熱エネルギー（例えば > 700 ）が使用されるときに必要とされるよりも、大幅に低い。

【0066】

成膜プロセス中における反応チャンバの圧力は、約1トールから約10トールの間又は約3トールから約7トールの間であってよく、例えば、約6トールであってよい。

【0067】

従来の連続波プロセスと比較して、開示されるパルスプラズマ実施形態は、低い成膜速度を示すのが一般的である。

【0068】

開示される方法は、また、結果として、比較的引張性の又は中立性の応力を有する非常に低いウェットエッチング速度の膜を堆積させる。これに対して、従来の方法は、結果として、低いウェットエッチング速度を有する圧縮性の膜を堆積させる、又は非常に高いウェットエッチング速度を有する引張性の膜を堆積させるのが一般的である。従来の連続波プラズマの場合は、異なるレベルのRF電力を使用することによって、ウェットエッチング速度を変化させることができる。RF電力のレベルが高いと（例えば、約6500W/ステーション）、低いウェットエッチング速度を有する高圧縮性の膜が得られる。RF電力のレベルが低いと（例えば、約500W/ステーション）、圧縮性が低い/より引張性の膜が得られるが、これらの膜は、極めて高いウェットエッチング速度を有する。これに対して、開示されるパルスプラズマ方法によって作成される膜は、中立性の応力に非常に近く、場合によっては、僅かに引張性の応力を有する。同時にまた、これらの膜は、非常に低いウェットエッチング速度を示し、これは、多くの場合、連続波プラズマによって高いRF電力で実現可能であったよりも低い速度である。一部の実施形態では、側壁の中間部分における、堆積されたままの状態の膜のウェットエッチング速度は、約1 / 分から約25 / 分の間であってよく、例えば、約1 / 分から約10 / 分の間であってよい。これらの値は、なかでも特に、堆積される膜が炭素ドーピングシリコン窒化物膜である場合に関係がある。堆積された膜を特徴付ける別の方法は、堆積された膜のうちの異なる部分におけるウェットエッチング速度を比較する内部ウェットエッチング速度比を吟味することである。例えば、特徴の側壁の中間部分におけるウェットエッチング速度（ WE_m ）が、特徴の底部におけるウェットエッチング速度（ WE_b ）及び/又は特徴の頂部におけるウェットエッチング速度（ WE_t ）と比較されてよい。膜のこれらの場所は、図5A及び図5Bに示されており、以下で更に説明される。一部の実施形態では、 WE_m/WE_b 及び/又は WE_m/WE_t は、約0.25から約3の間であり、例えば、約0.25から約2の間、又は約0.25から約1の間である。連続波プラズマの場合は、これらの比は、総じてずっと高く、例えば、約5から約10の間、又はそれよりも大きい。堆積されたままの状態の膜の応力は、ばらつきが大きいと考えられ、例えば、応力は、約500MPaの引張性から約2GPaの圧縮性までに及ぶだろう。

【0069】

装置

パルスプラズマ処理は、プラズマの高周波数RF電力及び/又は低周波数RF電力をパルス化することができる高周波数RF発生器を使用して、既存の半導体処理機器によって実施することができる。具体的には、カリフォルニア州のフリーモント市のLam Research Corporationから市販されているVector（商標）リアクタなどのリアクタが、パルスPEALDに使用されてよい。こうして、最小のハードウェア変更によって、膜の改善がなされる。

【0070】

開示される方法の実施に適した装置は、プロセス動作を実現するためのハードウェアと、本発明にしたがったプロセス動作を制御するための命令を有するシステムコントローラを含むのが一般的である。例えば、一部の実施形態では、ハードウェアは、1つのプロセスツールに含まれる1つ以上のPEALDプロセスステーションを含んでいてよい。

【0071】

図3は、開示される実施形態を実施するために使用されえる代表的な装置のブロック図を提供している。図に示されるように、リアクタ300は、リアクタのその他のコンポーネントを取り囲むプロセスチャンバ324を含み、該チャンバは、例えば接地されたヒータブロック320と連携して機能するシャワーヘッド314を含むコンデンサタイプのシステムによって生成されるプラズマを収容する働きをする。シャワーヘッド314には、整合回路網306に接続された高周波数RF発生器304、及び低周波数RF発生器302が接続されている。これらのRF発生器は、本明細書で説明されるようにプラズマをパルス化することができる。整合回路網306によって供給される電力及び周波数は、例えば400Wから700Wの総合エネルギーのように、プロセスガスからプラズマを生成するのに十分である。本発明の一実施形態では、HFRF発生器及びLFRF発生器の両方が使用される。代表的なプロセスでは、高周波数RF成分は、通常は約2MHzから約60MHzの間であり、好ましい一実施形態では約13.56MHz又は約2MHzである。低周波数LF成分は、一般的に約250kHzから約400kHzであり、特定の一実施形態では約350kHzである。

【0072】

リアクタ内では、ウエハ台座318が基板316を支える。台座は、成膜反応及び/又はプラズマ処理反応の最中及び合間に基板を保持する及び移送するために、チャック、フォーク、又はリフトピンを含むのが一般的である。チャックは、静電チャック、機械的チャック、又は業界及び/若しくは研究での使用のために入手可能であるその他の様々なタイプのチャックであってよい。

【0073】

プロセスガスは、入口312を通じて導入される。複数のソースガスライン310が、分岐管308に接続されている。ガスは、事前に混合されていてもされていなくてもよい。プロセスの成膜段階及びプラズマ処理段階の最中に正しいプロセスガスが供給されることを保証するために、適切な弁メカニズム及び質量流量制御メカニズムが利用される。(1種以上の)化学的前駆体が液体状で供給される場合は、液体流量制御メカニズムが利用される。液体は、次いで、成膜チャンバに到達する前に、その気化点よりも高い温度に加熱された分岐管を通して移送される間に気化されて、その他のプロセスガスと混合されてよい。

【0074】

プロセスガスは、出口322を通じてチャンバ300から出て行く。通常は、真空ポンプ326(例えば、1段階式若しくは2段階式の機械的乾燥ポンプ、及び/又はターボ分子ポンプ)が、絞り弁又は振り子弁などの閉ループ制御式の流量制限機器によって、プロセスガスをリアクタから抜き出してリアクタ内を適度に低い圧力に維持する。

【0075】

本発明は、複数ステーションの又は単独ステーションのツールにおいて実行に移されてよい。具体的な実施形態では、4ステーション成膜方式を有する300mm Novellus Vector(商標)ツール、又は6ステーション成膜方式を有する200mm Sequel(商標)ツールが使用される。必要とされる全ての成膜及び処理が完了するまで、成膜処理後ごとに及び/若しくは成膜後のプラズマアニール処理後ごとにウエハをインデックス送りすること、又はウエハをインデックス送りする前に、1つのステーションにおいて複数の成膜及び処理を行うことが可能である。いずれの場合も、膜応力は同じであることが示されている。ただし、1つのステーションにおいて複数の成膜/処理を行うほうが、成膜ごとに及び/又は処理ごとにインデックス送りが続くよりも、ずっと速やかである。

【0076】

図4は、入室ロードロック2402及び退室ロードロック2404を伴うマルチステーション処理ツール2400の一実施形態の概略図を示している。これらのロードロックは、そのいずれか一方又は両方が、遠隔プラズマソースを含んでいてよい。大気圧にあるロボット2406は、ポッド2408を通じて取り込まれたカセットから、大気ポート24

10

20

30

40

50

10を通じて入室ロードロック2402内へウエハを移動させるように構成される。ロボット2406によって入室ロードロック2402内の台座2412の上にウエハが載せられると、大気ポート2410は閉じられ、ロードロックはポンプ排気される。入室ロードロック2402が遠隔プラズマソースを含む場合は、ウエハは、処理チャンバ2414に導入される前に、ロードロックの中で遠隔プラズマ処理を受けてよい。更に、ウエハは、例えば水分及び吸着ガスを除去するために、入室ロードロック2402の中で加熱もされてよい。次に、処理チャンバ2414へのチャンバ搬送ポート2416が開かれ、別のロボット（不図示）が処理のためにウエハをリアクタ内に示された第1のステーションの台座の上に載せる。図4に描かれた実施形態は、ロードロックを含むが、実施形態によっては、ウエハがプロセスステーションに直接入れられてもよいことがわかる。

10

【0077】

図に示された処理チャンバ2414は、4つのプロセスステーションを含み、これらのステーションは、図4に示された実施形態では、1から4の数字を振られている。各ステーションは、加熱された台座（ステーション1の場合は2418で示されている）と、ガスライン入口とを有する。一部の実施形態では、各プロセスステーションが、異なるすなわち複数の目的を有してよいことがわかる。図に示された処理チャンバ2414は、4つのステーションを含むが、本開示にしたがった処理チャンバは、任意の数のステーションを有してよいことが理解される。例えば、処理チャンバは、実施形態によっては5つ以上のステーションを有してよく、実施形態によっては3つ以下のステーションを有してよい。

20

【0078】

図4は、また、処理チャンバ2414内でウエハを移送するためのウエハ取り扱いシステム2490の一実施形態も描いている。一部の実施形態では、ウエハ取り扱いシステム2490は、様々なプロセスステーションの間で、及び/又はプロセスステーションとロードロックとの間でウエハを移送してよい。任意の適切なウエハ取り扱いシステムが利用されてよいことがわかる。非限定的な例として、ウエハ回転棚及びウエハ取り扱いロボットが挙げられる。図4は、また、プロセスツール2400のプロセス条件及びハードウェア状態を制御するために利用されるシステムコントローラ2450の一実施形態も示している。システムコントローラ2450は、1つ以上のメモリ装置2456と、1つ以上の大容量記憶装置2454と、1つ以上のプロセッサ2452とを含んでいてよい。プロセ

30

【0079】

一部の実施形態では、システムコントローラ2450は、プロセスツール2400の全ての活動を制御する。システムコントローラ2450は、大容量記憶装置2454に記憶され、メモリ装置2456に取り込まれ、プロセッサ2452上で実行されるシステム制御ソフトウェア2458を実行する。システム制御ソフトウェア2458は、プロセスツール2400によって実施される特定のプロセスの、タイミング、ガスの混合、チャンバ及び/又はステーションの圧力、チャンバ及び/又はステーションの温度、パージの条件及びタイミング、ウエハの温度、RF電力レベル、RF周波数、基板、台座、チャック、及び/又は支持台の位置、並びにその他のパラメータを制御するための命令を含んでいてよい。システム制御ソフトウェア2458は、任意の適切なやり方で構成されてよい。例えば、開示される方法にしたがった様々なプロセスツールプロセスを実行に移すために必要とされるプロセスツールコンポーネントの動作を制御するために、様々なプロセスツールコンポーネントサブルーチン又は制御オブジェクトが記述されてよい。システム制御ソフトウェア2458は、任意の適切なコンピュータ読み取り可能プログラミング言語でコード化されてよい。

40

【0080】

一部の実施形態では、システム制御ソフトウェア2458は、上述された様々なパラメータを制御するための入力/出力制御（I/O C）順序付け命令を含んでいてよい。例えば

50

、 P E A L D プロセスの各段階は、システムコントローラ 2 4 5 0 によって実行するための 1 つ以上の命令を含んでいてよい。 P E A L D プロセス段階についてのプロセス条件を設定するための命令は、対応する P E A L D レシピ段階に含められてよい。一部の実施形態では、 P E A L D レシピ段階は、 P E A L D プロセス段階のための全ての命令がそのプロセス段階と同時進行的に実行されるように順序付けられてよい。

【 0 0 8 1 】

一部の実施形態では、システムコントローラ 2 4 5 0 に関係付けられた大容量記憶装置 2 4 5 4 及び / 又はメモリ装置 2 4 5 6 に記憶されたその他のコンピュータソフトウェア及び / 又はプログラムが利用されてよい。これを目的としたプログラム又はプログラムセクションの例として、基板位置決めプログラム、プロセスガス制御プログラム、圧力制御プログラム、ヒータ制御プログラム、及びプラズマ制御プログラムが挙げられる。

10

【 0 0 8 2 】

基板位置決めプログラムは、基板を台座 2 4 1 8 に搭載するために及び基板とプロセスツール 2 4 0 0 のその他のパーツとの間の間隔を制御するために使用されるプロセスツールコンポーネントのためのプログラムコードを含んでいてよい。

【 0 0 8 3 】

プロセスガス制御プログラムは、ガス組成及び流量を制御するための、並びに随意としてプロセスステーション内の圧力を安定化させるために成膜前に 1 つ以上のプロセスステーションにガスを流し込むための、コードを含んでいてよい。圧力制御プログラムは、例えば、プロセスステーションの排気システムにおける絞り弁やプロセスステーションに入るガスの流れなどを調整することによってプロセスステーション内の圧力を制御するための、コードを含んでいてよい。

20

【 0 0 8 4 】

ヒータ制御プログラムは、基板を加熱するために使用される加熱ユニットへの電流を制御するためのコードを含んでいてよい。或いは、ヒータ制御プログラムは、基板への熱伝達ガス（ヘリウムなど）の供給を制御してよい。

【 0 0 8 5 】

プラズマ制御プログラムは、 1 つ以上のプロセスステーションにおいてプロセス電極に印加される R F 電力レベル及び暴露時間を設定するためのコードを含んでいてよい。プラズマ制御プログラムは、プラズマ暴露 / 変換動作中にプラズマデューティサイクル及びプラズマパルス周波数を制御するためのコードも含んでいてよい。

30

【 0 0 8 6 】

一部の実施形態では、システムコントローラ 2 4 5 0 に関係付けられたユーザインターフェースがあつてよい。ユーザインターフェースとしては、ディスプレイ画面、装置及び / 又はプロセス条件のグラフィックソフトウェア表示、並びに位置指示装置、キーボード、タッチ画面、マイクなどのユーザ入力装置が挙げられる。

【 0 0 8 7 】

一部の実施形態では、システムコントローラ 2 4 5 0 によって調整されるパラメータが、プロセス条件に関するものであつてよい。非限定的な例として、プロセスガス組成及び流量、温度、圧力、プラズマ条件（ R F バイアス電力レベルなど）、圧力、温度などが挙げられる。これらのパラメータは、ユーザインターフェースを用いて入力されえるレシピの形でユーザに提供されてよい。

40

【 0 0 8 8 】

プロセスを監視するための信号が、システムコントローラ 2 4 5 0 のアナログ及び / 又はデジタル入力接続によって、様々なプロセスツールセンサから提供されてよい。プロセスを制御するための信号は、プロセスツール 2 4 0 0 のアナログ及びデジタル出力接続に載せて出力されてよい。監視されえるプロセスツールセンサの非限定的な例として、質量流量コントローラ、圧力センサ（圧力計など）、熱電対などが挙げられる。プロセス条件を維持するために、これらのセンサからのデータとともに、適切にプログラムされたフィードバックアルゴリズム及び制御アルゴリズムが使用されてよい。

50

【 0 0 8 9 】

システムコントローラ 2 4 5 0 は、上述された成膜プロセスを実行に移すためのプログラム命令を提供してよい。プログラム命令は、D C 電力レベル、R F 電力レベル、R F バイアス電力レベル、R F 周波数、プラズマパルス周波数、圧力、温度などの、多岐にわたるプロセスパラメータを制御してよい。これらの命令は、本明細書で説明される様々な実施形態にしたがって膜スタックの *i n - s i t u* 堆積を動作させるために、パラメータを制御してよい。

【 0 0 9 0 】

上述された様々なハードウェア及び方法の実施形態は、半導体デバイス、ディスプレイ、L E D、光起電性パネルなどの製造又は生産のために、リソグラフィパターンニングのツールの又はプロセスと併せて使用されてよい。このようなツール／プロセスは、必ずしもそうとは限らないが、通常は、共通の製造設備において併せて使用又は実施される。

【 0 0 9 1 】

膜のリソグラフィパターンニングは、通常は、(1) スピンオンツール又は噴き付けツールを使用して、その上にシリコン窒化物を形成された例えば基板などの被加工物上にフォトレジストを塗布する工程、(2) 加熱板又は加熱炉又はその他の適切な硬化ツールを使用して、フォトレジストを硬化させる工程、(3) ウエハステッパなどのツールによって、可視光又は紫外線又は X 線にフォトレジストを暴露する工程、(4) レジストを選択的に除去してパターンニングするために、ウェットベンチ又は噴き付け現像器などのツールを使用して、レジストを現像する工程、(5) ドライ式又はプラズマ式のエッチングツールを使用することによって、レジストパターンをその下の膜又は被加工物に転写する工程、並びに(6) R F 又はマイクロ波プラズマレジスト剥ぎ取り器などのツールを使用して、レジストを除去する工程の、一部又は全部を含み、各工程は、考えられる幾つかのツールによってそれぞれ実施される。一部の実施形態では、フォトレジストを塗布する前に、アッシング可能なハードマスク層(非結晶質炭素層)及び別の適切なハードマスク(反射防止層など)が堆積されてよい。

【 0 0 9 2 】

本明細書で説明された構成及び／又は手法は、例示的な性質のものであり、これらの具体的な実施形態又は実施例は、多数のヴァリエーションが可能であるゆえに、限定的な意味ではとらえられない。本明細書で説明された具体的なルーチン又は方法は、任意の数の処理戦略の 1 つ以上を表わしてよい。したがって、例示された様々な行為は、例示された順序で、その他の順序で、又は平行して実施されてよく、場合によっては省略されてよい。同様に、上述のプロセスは、順序を変更されてよい。

【 0 0 9 3 】

本開示の対象内容は、本明細書で開示される様々なプロセス、システム、構成、その他の特徴、機能、行為、及び／又は特性の、新規の及び非自明のあらゆる組み合わせ及び部分組み合わせ、並びにそれらのあらゆる均等物を含む。

【 0 0 9 4 】

実験

実験結果は、開示されるプロセスが、均一な高品質の膜を実現するために使用されえることを示している。図 5 A と図 5 B、及び図 6 A と図 6 B は、半導体基板上の溝内に堆積されたシリコン炭窒化物膜の、堆積されたままの状態の、及び 1 0 0 : 1 の水 : H F の中で 9 0 秒間にわたってエッチングした後における断面図を示している。図 5 C 及び図 6 C は、図 5 A と図 5 B、及び図 6 A と図 6 B に示された膜のエッチング特性に関する表をそれぞれ示している。

【 0 0 9 5 】

図 5 A は、成膜されたままの状態の従来の膜を示している。図 5 B は、エッチング後における同じ膜を示している。図 5 C は、特徴の側部におけるエッチング速度が、特徴の頂部におけるエッチング速度よりも大幅に高かったことを示しており、この特徴の頂部におけるエッチング速度は、特徴の底部におけるエッチング速度よりも高かった。この場合は

、特徴の側壁におけるエッチング速度は、特徴の底部におけるエッチング速度のおおよそ10倍であった。したがって、側壁における膜が特徴のその他の領域における膜よりもずっと低品質であることが明らかである。

【0096】

図6Aは、開示される方法にしたがってパルスプラズマによって堆積された膜の、堆積されたままの状態を示している。この場合は、プラズマは、約500Hzの周波数でパルス化された。図6Bは、この同じ膜の、エッチング後を示している。図6Cは、図6A及び図6Bに示された膜のウェットエッチング速度に関する。着目すべきは、側壁におけるウェットエッチング速度が従来よりも大幅に低いこと、及び膜の様々な部分におけるウェットエッチング速度の均一性が大幅に向上したことである。

10

【0097】

図7A及び図7Bは、連続波プラズマによって堆積された膜(図7A)及びパルスプラズマによって堆積された膜(図7B)の、STEM-EEL解析によって測定された炭素及びシリコンについての相対的な面密度地図を示している。これらの図は、堆積された膜の様々な部分におけるC:S i比を示すことを目的として色で示されている。2枚の膜の側壁を比較すると、パルスプラズマによる膜は、連続波プラズマによって用意された膜よりも高いC:S i比を有することが明らかである。この高い側壁C:S i比は、パルスプラズマ膜によって成膜された特徴の側壁で観察される低いウェットエッチング速度と矛盾しない。特定の実施形態では、膜の側壁は、(側壁の実質的に垂直な部分において、図に応じてSTEM-EEL解析にしたがって又は同等な解析にしたがって測定された、平均で、)少なくとも約0.4又は約0.5又は約0.6のC:S i比を有する。図7Aに示された例では、パルスプラズマによる膜の平均の側壁C:S i比が約0.65である一方で、図7Bにおける連続波による膜は、約0.35の平均側壁C:S i比を有する。

20

適用例1: 半導体基板表面上のギャップを満たす方法であって、

(a) その中に前記基板を有する反応チャンバに気相の第1の反応物を導入し、前記第1の反応物を前記基板表面上に吸着させ、

(b) 前記第1の反応物の流れが停止した後に、前記反応チャンバをパージし、

(c) 前記第1の反応物が前記基板表面上に吸着される間に、気相の第2の反応物を前記反応チャンバに導入し、

(d) 前記基板表面上における前記第1の反応物と前記第2の反応物との間の表面反応を促して、前記ギャップを縁取る膜層を形成させるために、パルスプラズマであるプラズマに前記基板表面を暴露し、

30

(e) 前記プラズマを消滅させ、

(f) 前記反応チャンバをパージすること、
を備える方法。

適用例2: 適用例1に記載の方法であって、

前記基板表面をプラズマに暴露する前記動作中における前記プラズマパルスの周波数は、約25Hzから約5000Hzの間である、方法。

適用例3: 適用例2に記載の方法であって、

前記プラズマパルスの周波数は、約100Hzから約500Hzの間である、方法。

40

適用例4: 適用例1から請求項3のいずれか一項に記載の方法であって、

前記堆積される膜は、シリコン窒化物膜又はシリコン炭窒化物膜である、方法。

適用例5: 適用例1から請求項3のいずれか一項に記載の方法であって、

前記堆積される膜は、酸化物である、方法。

適用例6: 適用例1から請求項5のいずれか一項に記載の方法であって、

前記動作(c)及び前記動作(d)は、少なくとも部分的に、同時に発生する、方法。

適用例7: 適用例1から請求項6のいずれか一項に記載の方法であって、

前記プラズマは、容量結合プラズマ又は誘導結合プラズマである、方法。

適用例8: 適用例1から請求項7のいずれか一項に記載の方法であって、

前記プラズマは、RFプラズマ発生器を使用して生成される、方法。

50

適用例 9：適用例 1 から請求項 8 のいずれか一項に記載の方法であって、
プラズマ電力は、約 50 W / ステーションから約 2500 W / ステーションの間である、
方法。

適用例 10：適用例 1 から請求項 9 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記ギャップの側壁の中間部分におけるウェットエッチング速度 (WE_m) と、前記ギャップの頂部におけるウェットエッチング速度 (WE_t) 及び / 又は前記ギャップの底部
におけるウェットエッチング速度 (WE_b) との比は、約 0.25 から約 3 の間である、
方法。

適用例 11：適用例 1 から請求項 10 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記ギャップ内の中間部分に形成される膜は、垂直方向に測定されたときに、約 1 /
分から約 25 / 分の間のウェットエッチング速度を示す、方法。

10

適用例 12：適用例 1 から請求項 11 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記ギャップの側壁における平均の炭素：シリコン比は、少なくとも約 0.4 である、
方法。

適用例 13：適用例 1 から請求項 12 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記膜の組成は、前記膜全体を通じて実質的に均一である、方法。

適用例 14：適用例 1 から請求項 13 のいずれか一項に記載の方法であって、更に、
前記動作 (a) から前記動作 (f) までを繰り返すことを備え、前記動作 (d) の一度
目の繰り返しは、前記動作 (d) の二度目の繰り返しとは異なるパルス周波数で実施され
る、方法。

20

適用例 15：適用例 1 から請求項 14 のいずれか一項に記載の方法であって、更に、
前記動作 (a) から前記動作 (f) までを繰り返すことを備え、前記動作 (d) の一度
目の繰り返しは、前記動作 (d) の二度目の繰り返しとは異なるデューティサイクルで実
施される、方法。

適用例 16：適用例 1 から請求項 15 のいずれか一項に記載の方法であって、更に、
前記動作 (a) から前記動作 (f) までを繰り返すことを備え、前記動作 (d) の一度
目の繰り返しは、前記動作 (d) の二度目の繰り返しとは異なる RF 電力で実施される、
方法。

適用例 17：適用例 1 から請求項 16 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記パルスプラズマは、オン状態とオフ状態との間でパルス化される、方法。

30

適用例 18：適用例 1 から請求項 16 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記パルスプラズマは、少なくとも第 1 の電力状態と第 2 の電力状態との間でパルス化
され、前記第 1 の電力状態の最中に供給される電力は、前記第 2 の電力状態の最中に供給
される電力とは異なり、前記第 1 の電力状態及び前記第 2 の電力状態のいずれも、オフ状
態に対応しない、方法。

適用例 19：基板上に膜を堆積させるための装置であって、
反応チャンバと、

気相の反応物を前記反応チャンバに供給するための入口と、
パルスプラズマを前記反応チャンバに提供するためのプラズマ発生器と、

コントローラであって、

40

(a) 気相の第 1 の反応物を前記反応チャンバに導入するための命令と、

(b) 気相の第 2 の反応物を前記反応チャンバに導入するための命令と、

(c) 前記基板表面上における前記第 1 の反応物と前記第 2 の反応物との間の表面反
応を促して、前記膜を形成させるために、前記第 1 の反応物の前記気相の流れが停止した
ときにパルスプラズマを定期的に打ち出して、前記基板表面をパルスプラズマに暴露する
ための命令と、

を有するコントローラと、

を備える装置。

適用例 20：適用例 19 に記載の装置であって、

前記コントローラは、前記動作 (c) の最中に約 25 Hz から約 5000 Hz の間の周

50

波数で前記プラズマをパルス化させるための命令を有する、装置。

適用例 2 1：適用例 2 0 に記載の装置であって、

前記コントローラは、前記動作 (c) の最中に約 1 0 0 H z から約 5 0 0 H z の間の周波数で前記プラズマをパルス化させるための命令を有する、装置。

適用例 2 2：適用例 1 9 から請求項 2 1 のいずれか一項に記載の装置であって、

前記コントローラは、前記動作 (b) 及び前記動作 (c) を少なくとも部分的に同時に実施するための命令を有する、装置。

適用例 2 3：適用例 1 9 から請求項 2 2 のいずれか一項に記載の装置であって、

前記コントローラは、前記動作 (c) を約 5 % から約 9 5 % の間のプラズマデューティサイクルで実施するための命令を有する、装置

適用例 2 4：適用例 1 9 から請求項 2 3 のいずれか一項に記載の装置であって、

前記コントローラは、前記動作 (a) から前記動作 (c) までを繰り返すための命令を有し、前記コントローラは、前記動作 (c) の一度目の繰り返しを前記動作 (c) の二度目の繰り返しとは異なるパルス周波数、及び / 又はデューティサイクル、及び / 又は R F 電力で実施するための命令を有する、装置。

10

【図 1 A】

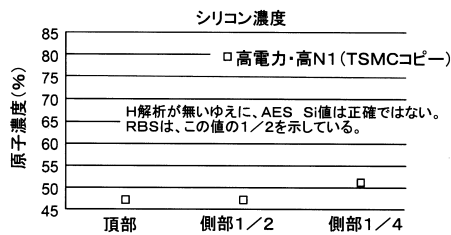


FIG. 1A

【図 1 C】

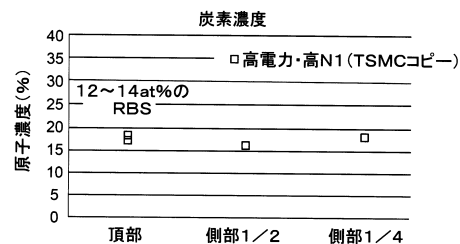


FIG. 1C

【図 1 B】

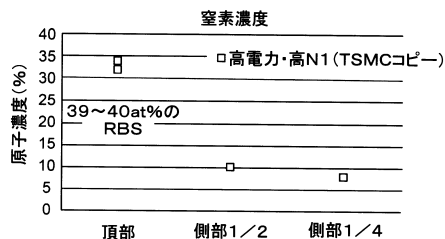


FIG. 1B

【図 1 D】

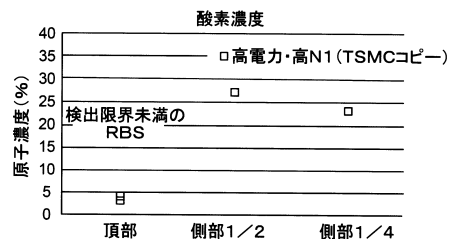


FIG. 1D

【図 1 E】

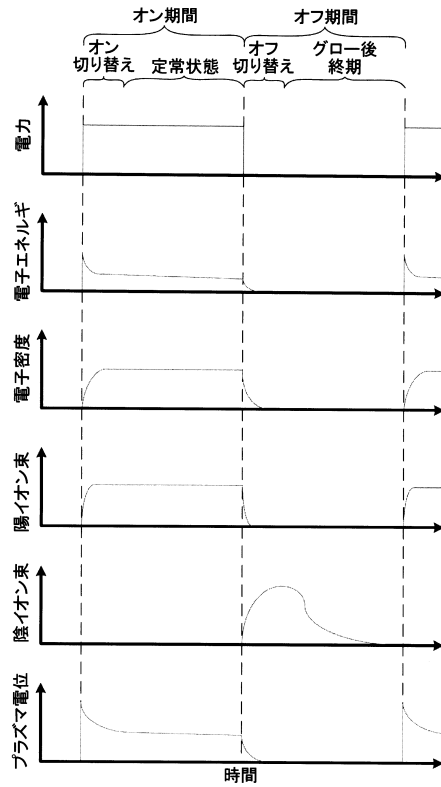


FIG. 1E

【図 2 A】

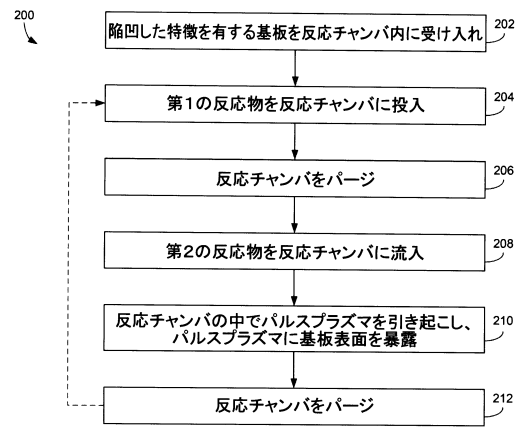


FIG. 2A

【図 2 B】

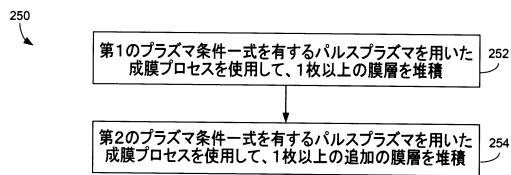


FIG. 2B

【図 3】

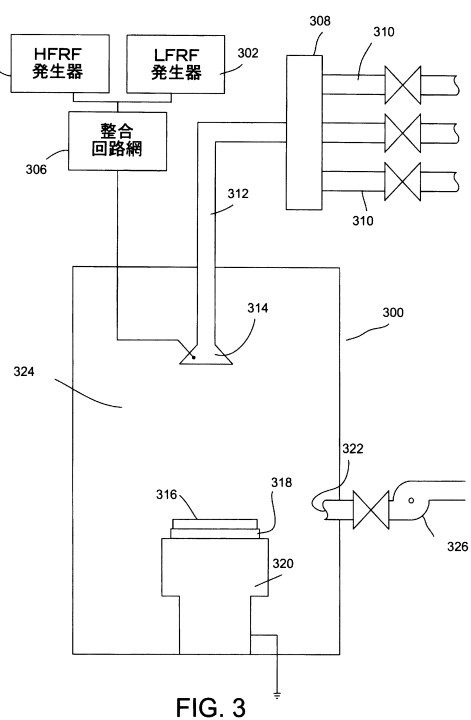


FIG. 3

【図 4】

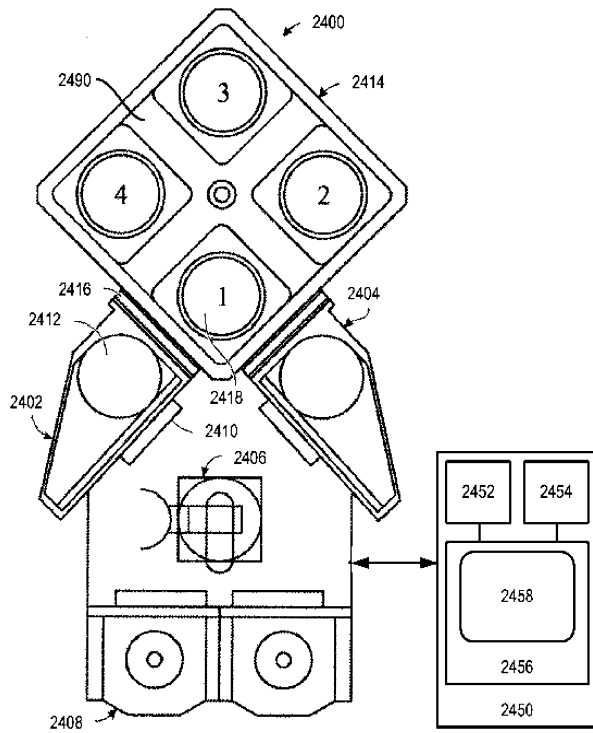


FIG. 4

【図 5 A】

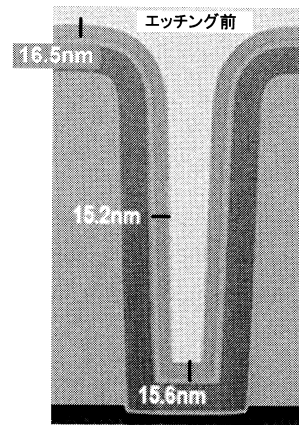


FIG. 5A

【図 5 B】

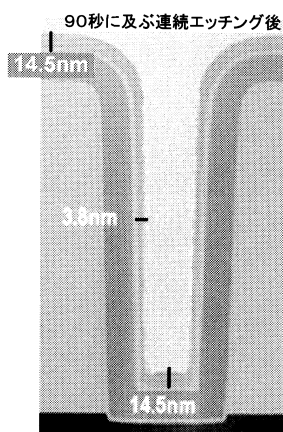


FIG. 5B

【図 6 A】

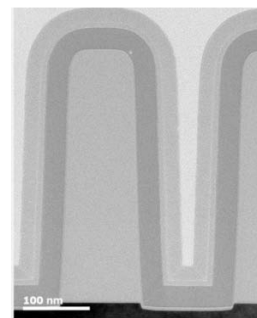


FIG. 6A

【図 6 B】

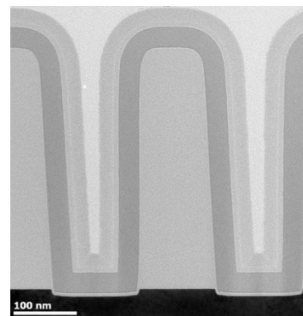


FIG. 6B

【図 5 C】

位置	90秒のエッチング速度 (Å/分)
頂部	13
側部	76
底部	7.3

FIG. 5C

【図 6 C】

位置	90秒のエッチング速度 (Å/分)
頂部	7
側部	3.9
底部	7

FIG. 6C

【図 7 A】

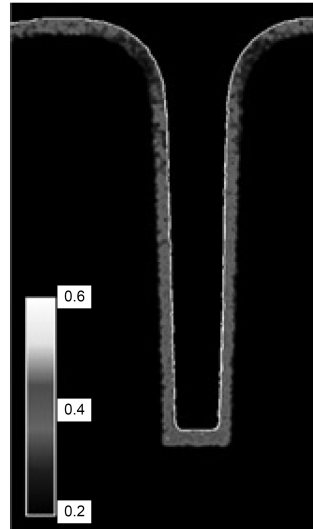


FIG. 7A

【図 7 B】

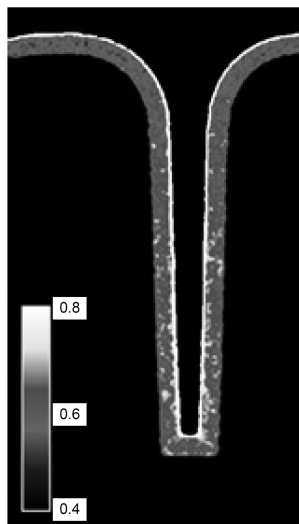


FIG. 7B

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 2 3 C	16/455 (2006.01)	C 2 3 C 16/515
C 2 3 C	16/42 (2006.01)	C 2 3 C 16/455
		C 2 3 C 16/42

(72)発明者 ジョン・ヘンリー
 アメリカ合衆国 オレゴン州 9 7 0 6 8 ウエスト・リン, マイルズ・ドライブ, 2 1 3 3 0

(72)発明者 キャスリン・エム・ケルフナー
 アメリカ合衆国 オレゴン州 9 7 2 0 9 ポートランド, ノースウェスト・エベレット・ストリート, 2 0 8 1, アパートメント 3 0 3

(72)発明者 サティシュ・バブ・エス・ブイ・ジャンジャム
 アメリカ合衆国 オレゴン州 9 7 3 2 2 アルバニー, ノックス・ビュート・ロード・イースト, 3 8 4 7, アパートメント 3 0 1

(72)発明者 シェーン・タン
 アメリカ合衆国 オレゴン州 9 7 0 6 8 ウエスト・リン, ベニントン・コート, 1 9 7 6 3

審査官 長谷川 直也

(56)参考文献 特表 2 0 1 0 - 5 3 9 7 3 0 (J P , A)
 特表 2 0 1 2 - 5 0 6 6 4 0 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 0 2 / 0 1 5 3 1 0 1 (U S , A 1)
 特表 2 0 1 0 - 5 3 0 1 2 7 (J P , A)
 特表 2 0 0 8 - 5 2 2 4 0 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 3 0 6 0 9 3 (J P , A)
 特開 2 0 1 3 - 1 9 6 8 2 2 (J P , A)
 特開 2 0 1 3 - 2 4 0 0 4 2 (J P , A)
 特開 2 0 1 3 - 1 0 2 1 3 0 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 1 9 8 7 5 6 (U S , A 1)
 米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 0 7 4 8 4 4 (U S , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 H 0 1 L 2 1 / 0 2、2 1 / 2 0 5、2 1 / 3 1 - 2 1 / 3 2、
 2 1 / 3 6 5、2 1 / 4 6 9 - 2 1 / 4 7 5、2 1 / 8 6、
 H 0 5 H 1 / 0 0 - 1 / 5 4、
 C 2 3 C 1 6 / 0 0 - 1 6 / 5 6