

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 12 月 2 日 (02.12.2004)

PCT

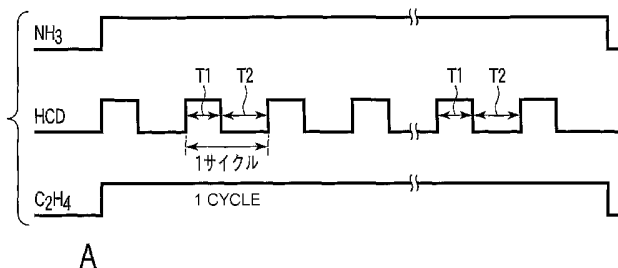
(10) 国際公開番号
WO 2004/105115 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/318, 21/205 [JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007311
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 21 日 (21.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-148332 2003 年 5 月 26 日 (26.05.2003) JP
特願2004-045508 2004 年 2 月 20 日 (20.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED)
- (72) 発明者; および
- (73) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 加藤 寿 (KATO, Hitoshi) [JP/JP]. 福島 講平 (FUKUSHIMA, Kohei) [JP/JP]. 米澤 雅人 (YONEZAWA, Masato) [JP/JP]. 平賀 潤哉 (HIRAGA, Junya) [JP/JP].
- (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外 (SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1000013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許綜合法律事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

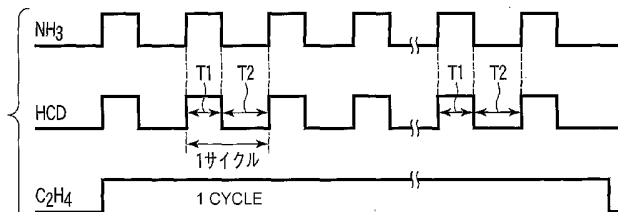
/ 続葉有 /

(54) Title: CVD METHOD FOR FORMING SILICON NITRIDE FILM

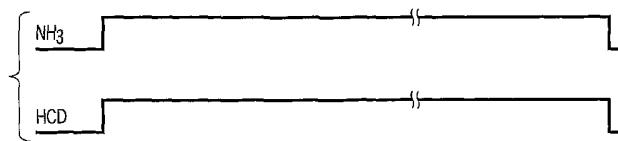
(54) 発明の名称: シリコン窒化膜を形成する CVD 方法



A



B



C

(57) Abstract: A CVD method for forming a silicon nitride film comprises a step wherein while exhausting air from a process chamber (8) in which a substrate (W) to be processed is placed, a silane gas (HCD) and ammonia gas (NH₃) are supplied into the chamber and a silicon nitride film is formed on the substrate by CVD. This silicon nitride film-forming step comprises a first period during when the silane gas (HCD) is supplied into the process chamber and a second period during when the supply of the silane gas is suspended, and the first period alternates with the second period.

(57) 要約: シリコン窒化膜を形成する CVD 方法は、被処理基板 (W) を収納した処理室 (8) 内を排気しながら、前記処理室内にシラン系ガス (HCD) とアンモニアガス (NH₃) とを供給し、CVDにより前記被処理基板上に前記シリコン窒化膜を形成する工程を含む。前記シリコン窒化膜を形成する工程は、前記処理室 (8) 内に前記シラン系ガス (HCD) を供給する第 1 期間と、前記シラン系ガスの供給を停止する第 2 期間とを交互に具備する。



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

シリコン窒化膜を形成するCVD方法

技術分野

本発明は被処理基板上にシリコン窒化膜を形成するためのCVD方法及び装置に関する。

背景技術

半導体デバイス中の絶縁膜として、 SiO_2 、PSG (Phospho Silicate Glass)、P (プラズマCVDで形成された) -SiO 、P (プラズマCVDで形成された) -SiN 、SOG (Spin On Glass)、 Si_3N_4 (シリコン窒化膜) 等が使用される。特にシリコン窒化膜は、絶縁特性がシリコン酸化膜より比較的良ること、及びエッチングストップ膜としても十分に機能することから多用される傾向にある。

半導体ウエハの表面に上述のようなシリコン窒化膜を形成する方法として、シリコンソースガスとしてモノシラン (SiH_4)、ジクロルシラン ($\text{DCS: SiH}_2\text{Cl}_2$)、ヘキサクロロジシラン ($\text{HCD: Si}_2\text{Cl}_6$)、ビスターシヤルブチルアミノシラン ($\text{BTBAS: SiH}_2(\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9))_2$) 等のシラン系ガスを用いて、熱CVD (Chemical Vapor Deposition) により成膜する方法が知られている。例えば、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3$ (特開平2-93071号公報参照) 或いは $\text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{NH}_3$ 等のガスの組み合わせで熱CVDによりシリコン窒化膜を形成する。

半導体デバイスの更なる高微細化及び高集積化に伴って、上述のような絶縁膜も更なる薄膜化が必要となっている。熱CVDの成膜処理時の温度に関しても、絶縁膜の下側にすでに形成される各種の膜の電気的特性を維持する必要から、より低温化が進んでいる。この点に関して、例えばシリコン窒化膜を熱CVDにより堆積する場合、従来は760℃程度の高温でこのシリコン窒化膜の堆積を行っている。しかし、最近では600℃程度まで温度を下げ、熱CVDにより堆積する場合もある。

半導体デバイスを形成する場合、導電膜や上述のような絶縁膜を相互に積層し、パターンエッチングを行いながら多層構造とする。絶縁膜を形成した後に、この上に別の薄膜を形成する場合、上記絶縁膜の表面が有機物やパーティクル等の汚染物が付着している可能性がある。このため、必要に応じて、この汚染物を除去する目的で、クリーニング処理を行う。この場合、半導体ウェハを希フッ酸等のクリーニング液に浸漬させて絶縁膜の表面をエッチングする。これにより、絶縁膜の表面を非常に薄く削り取り、汚染物を除去する。

上記絶縁膜を例えば760℃程度の高温でCVD成膜した場合、絶縁膜のクリーニング時のエッチングレートはかなり小さくなる。このため、クリーニング時にこの絶縁膜が過度に削り取られることがなく、膜厚の制御性が良い状態でクリーニング処理を行うことができる。これに対して、上記絶縁膜を例えば600℃程度の低い温度でCVD成膜した場合、絶縁膜のクリーニング時のエッチングレートはかなり大きく

なる。このため、クリーニング時にこの絶縁膜が過度に削り取られる場合が発生し、クリーニング処理時の膜厚の制御性が劣ってしまう。

また、シリコン窒化膜は前述したようにエッチングストップ膜として使用する場合もある。この場合、シリコン窒化膜のエッチングレートを十分に小さくする必要がある。しかし、従来の成膜方法では、この要請に十分に応えることはできない。

発明の開示

本発明は、比較的低温で成膜してもクリーニング時のエッチングレートを比較的小さくでき、クリーニング時の膜厚の制御性を向上させることができ、且つエッチングストップ膜としても十分機能することができるシリコン窒化膜を形成するための方法及び装置を提供することを目的とする。

本発明の第1の視点は、シリコン窒化膜を形成するCVD方法であって、

被処理基板を収納した処理室内を排気しながら、前記処理室内にシラン系ガスとアンモニアガスとを供給し、CVDにより前記被処理基板上に前記シリコン窒化膜を形成する工程を具備し、ここで、前記シリコン窒化膜を形成する工程は、前記処理室内に前記シラン系ガスを供給する第1期間と、前記シラン系ガスの供給を停止する第2期間とを交互に具備する。

本発明の第2の視点は、シリコン窒化膜を形成するCVD方法であって、

被処理基板を収納した処理室内を排気しながら、前記処理室内にシラン系ガスとアンモニアガスと炭化水素ガスとを供給し、CVDにより前記被処理基板上に前記シリコン窒化膜を形成する工程を具備し、ここで、前記シリコン窒化膜を形成する工程は、前記処理室内に前記シラン系ガスを供給する第1期間と、前記シラン系ガスの供給を停止する第2期間とを交互に具備する。

第1及び第2の視点において、前記第1期間は、前記第2期間以下の長さを有することができる。例えば、前記第1期間は、15～60秒の範囲内に設定され、前記第2期間は、30～180秒の範囲内に設定される。

第1及び第2の視点において、前記シリコン窒化膜を形成する工程は、前記処理室内に前記アンモニアガスを供給する第3の期間と、前記アンモニアガスの供給を停止する第4の期間とを交互に具備することができる。

第2の視点において、前記シリコン窒化膜を形成する工程は、前記アンモニアガスを供給する第3の期間と、前記アンモニアガスの供給を停止する第4の期間とを交互に具備すると共に、前記処理室内に前記炭化水素ガスを供給する第5の期間と、前記炭化水素ガスの供給を停止する第6の期間とを交互に具備することができる。前記被処理基板はシリコン表面を有する場合、前記シリコン窒化膜を形成する工程は、前記シラン系ガス及び前記炭化水素ガスの少なくとも一方を最初に供給することが望ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の実施の形態に係る C V D 装置を示す断面図。

図 2 A、B、C は、本発明の第 1 及び第 2 実施形態及び従来技術に係るガス供給パターンを夫々示すタイミングチャート。

図 3 A は、第 1 及び第 2 実施形態に関し、ガス供給パターンに対するシリコン窒化膜のエッチングレートの依存性を示すグラフ。

図 3 B は、第 1 実施形態に関し、 NH_3 ガス流量に対するシリコン窒化膜のエッチングレートの依存性を示すグラフ。

図 4 A、B は、本発明の第 3 実施形態及びその変更例に係るガス供給パターンを示すタイミングチャート。

図 5 は、本発明の第 4 実施形態に係るガス供給パターンを示すタイミングチャート。

図 6 A は、第 4 実施形態に関し、堆積期間の長さに対するシリコン窒化膜のエッチングレートの依存性を示すグラフ。

図 6 B は、第 4 実施形態に関し、改質期間の長さに対するシリコン窒化膜のエッチングレートの依存性を示すグラフ。

図 7 A、B、C、D は、本発明の第 5、第 6、第 7、及び第 8 実施形態に係るガス供給パターンを夫々示すタイミングチャート。

図 8 は、第 5 乃至第 8 実施形態に関し、ガス供給パターンに対するシリコン窒化膜のエッチングレートの依存性を示すグラフ。

図 9 は、第 5 実施形態に関し、プロセス圧力に対するシリ

コン窒化膜のエッチングレートの依存性を示すグラフ。

図 10 は、第 5 実施形態に関し、間欠期間圧力に対するシリコン窒化膜のエッチングレートの依存性を示すグラフ。

図 11 は、第 5 乃至第 8 実施形態に関し、ガス供給パターンとシリコン窒化膜の膜厚の面内均一性との関係を示すグラフ。

発明を実施するための最良の形態

本発明者等は、本発明の開発の過程で、シリコン窒化膜をクリーニングする際のエッチングレートについて研究した。その結果、シリコン窒化膜中に炭素成分を積極的に含有させることにより、クリーニング時のエッチングレートを小さく抑制することができる、ということを見出した。また、炭素成分の有無に関わらず、シリコン窒化膜のシリコンソースガスであるシラン系ガスを間欠的に供給することにより、クリーニング時のエッチングレートを小さく抑制することができる、ということを見出した。なお、本発明は、特開 2003-282566（2003 年 10 月 3 日）に開示の発明の改良発明である。

以下に本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。なお、以下の説明において、略同一の機能及び構成を有する構成要素については、同一符号を付し、重複説明は必要な場合にのみ行う。

図 1 は、本発明の実施の形態に係る CVD 装置を示す断面図である。この CVD 装置 2 は、シラン系ガス（シリコンソースガス）から実質的になる第 1 ガスと、窒化ガスから実質

的になる第2ガスと、炭化水素ガスから実質的になる第3ガスと、を同時に供給し、シリコン窒化膜を形成するように構成される。一例として、例えばヘキサクロロジシラン ($\text{HCD} : \text{Si}_2\text{Cl}_6$) と NH_3 を用いてシリコン窒化膜を堆積する際に、炭化水素ガスを供給して膜中に炭素成分を含有させる。

図1に示すように、CVD装置2は、筒体状の石英製の内筒4と、その外側に所定の間隙10を介して同心円状に配置した石英製の外筒6と、よりなる2重管構造の処理室8を有する。処理室8の外側は、加熱ヒータ等の加熱手段12と断熱材14とを備えた加熱カバー16により覆われる。加熱手段12は断熱材14の内面に全面に亘って配設される。なお、本実施の形態において、処理室8の内筒4の内径は240mm程度、高さは1300mm程度の大きさであり、処理室8の容積は略110リットル程度である。

処理室8の下端は、例えばステンレススチール製の筒体状のマニホールド18によって支持される。内筒4の下端は、マニホールド18の内壁より内側へ突出させたリング状の支持板18Aにより支持される。被処理基板である半導体ウエハWを多段に載置した石英製のウエハボート20が、マニホールド18の下方から、処理室8に対してロード／アンロードされる。本実施の形態の場合において、ウエハボート20には、例えば100～150枚程度の直径が200mmのウエハが略等ピッチで多段に支持可能となる。なお、ウエハWのサイズ及び収容枚数はこれに限定されず、例えば直径30

0 mm のウエハに対しても適用できる。

ウエハポート 20 は、石英製の保温筒 22 を介して回転テーブル 24 上に載置される。回転テーブル 24 は、マニホールド 18 の下端開口部を開閉する蓋部 26 を貫通する回転軸 28 上に支持される。回転軸 28 の貫通部には、例えば磁性流体シール 30 が介設され、回転軸 28 が気密にシールされた状態で回転可能に支持される。また、蓋部 26 の周辺部とマニホールド 18 の下端部には、例えばＯリング等よりなるシール部材 32 が介設され、処理室 8 内のシール性が保持される。

回転軸 28 は、例えばポートエレベータ等の昇降機構 34 に支持されたアーム 36 の先端に取り付けられる。昇降機構 34 により、ウエハポート 20 及び蓋部 26 等が一体的に昇降される。マニホールド 18 の側部には、内筒 4 と外筒 6 との間隙 10 の底部から処理室 8 内の雰囲気気排出する排気口 38 が形成される。排気口 38 には、真空ポンプ等を介設した真空排気部 39 が接続される。

マニホールド 18 の側部には、内筒 4 内に所定の処理ガスを供給するためのガス供給部 40 が配設される。具体的には、ガス供給部 40 は、シラン系ガス供給系 42 と、窒化ガス供給系 44 と、炭化水素ガス供給系 46 とを含む。各ガス供給系 42、44、46 は、マニホールド 18 の側壁を貫通して設けられた直線状のガスノズル 48、50、52 を夫々有する。

各ガスノズル 48、50、52 にはマスフローコントロー

ラのような流量制御器 54、56、58 を夫々介設したガス流路 60、62、64 が夫々接続される。ガス流路 60、62、64 は、シラン系ガス、窒化ガス、炭化水素ガスを夫々流量制御しつつ供給できるように構成される。ここで、例えばシラン系ガス（シリコンソースガス）として HCD ガスが使用され、窒化ガスとしては NH_3 ガスが使用され、そして、炭化水素ガスとしてはエチレン（ C_2H_4 ）ガスが使用される。

また、ガス供給部 40 は、パージガスを供給するパージガス供給系 72 を含む。パージガス供給系 72 は、マスフローコントローラのような流量制御器 74 を夫々介設したガス流路 76 によって、マニホールド 18 の側部に接続される。パージガスとしては、例えば、 N_2 等の不活性ガスが使用される。

次に、以上のように構成された装置を用いて行なわれる本発明の実施の形態に係る CVD 方法について説明する。なお、以下に述べる方法（ガスの供給及び停止を含む）は、予め CPU 5 の記憶部 5s に予め記憶された、CVD 処理の処理レシピ、例えば、形成されるシリコン窒化膜の膜厚に応じて行うことができる。記憶部 5s にはまた、処理ガス流量とシリコン窒化膜の膜厚との関係が予め制御データとして記憶される。従って、CPU 5 は、これらの記憶された処理レシピや制御データに基づいて、ガス供給部 40 等を制御することができる。

まず、CVD 装置がウエハをロードしていない待機状態に

ある時は、処理室 8 内をプロセス温度、例えば 500℃程度に維持する。一方、多数枚、例えば 100 枚のウエハ W を搭載した常温のウエハボート 20 を、処理室 8 内にその下方より上昇させて処理室 8 内にロードする。そして、蓋部 26 でマニホールド 18 の下端開口部を閉じることにより処理室 8 内を密閉する。

次に、処理室 8 内を真空引きして所定のプロセス圧力に維持すると共に、ウエハ温度を成膜用のプロセス温度に上昇させる。温度安定後、所定のシラン系ガスである HCD ガスと、窒化ガスであるアンモニアガスと、炭化水素ガスであるエチレンガスを、夫々流量制御しつつガス供給部 40 の各ノズル 48、50、52 から供給する。この際、以下に述べる実施形態に係るガス供給パターンを使用し、シリコン窒化膜を形成する。

< 第 1 及び第 2 実施形態 >

図 2 A、B、C は、本発明の第 1 及び第 2 実施形態及び従来技術に係るガス供給パターンを夫々示すタイミングチャートである。図 2 A、B に示すように、シラン系ガスである HCD ガスは連続的に供給するのではなく、供給と供給の停止とを繰り返すようにして間欠的に供給する。具体的には、第 1 実施形態では、図 2 A に示すように、NH₃ ガスと C₂H₄ ガスとを共に連続的に供給する。第 2 実施形態では、図 2 B に示すように、C₂H₄ ガスは連続的に供給するのに対して、NH₃ ガスは上記 HCD ガスと同期させて間欠的に供給する。第 1 及び第 2 実施形態の場合、HCD ガスと NH₃ ガスとが

同時に供給される 1 回の同時供給期間（堆積期間） T_1 において、ウエハ W の表面に、炭素の含有されたシリコン窒化膜を堆積する。また、HCD ガスの供給の停止が行われる 1 回の間欠期間（改質期間） T_2 において、直前に堆積されたシリコン窒化膜の改質を行う。

即ち、堆積期間 T_1 と改質期間 T_2 とが交互に繰り返されて炭素の含有されたシリコン窒化膜が多層に形成される。ここで、1 回の堆積期間 T_1 と 1 回の改質期間 T_2 とが 1 サイクルとして定義され、堆積すべき目標とする膜厚に応じてサイクル数が定められる。プロセス条件としては、プロセス温度は 600°C で一定であり、プロセス圧力は同時供給期間 T_1 では 2.7 Pa (0.2 Torr)、改質期間 T_2 では 5.32 Pa (4 Torr) である。また堆積期間 T_1 は例えば 30 秒程度で、改質期間 T_2 は例えば 60 秒程度である。

このように、シリコン窒化膜を成膜する際に、炭化水素ガスとして例えば C_2H_4 ガスを処理容器 8 内へ供給することにより、ウエハ表面に形成されるシリコン窒化膜中に炭素成分が含有された状態となる。これにより、従来の成膜温度、例えば 760°C 程度よりも低い温度、例えば 600°C で成膜したにもかかわらず、シリコン窒化膜の表面のクリーニング処理時やエッチング処理時に用いられる希フッ酸に対するエッチングレートを小さくできる。その結果、クリーニング処理時にシリコン窒化膜が過度に削り取られることを防止して、この膜厚の制御性を向上させることが可能となる。また、シリコン窒化膜がエッチングストップ膜としての機能も十分に

果することができるようになる。

更に、本第 1 及び第 2 実施形態では、H C D ガスを間欠的に供給することにより、改質期間 T 2 が設けられる。各改質期間 T 2 の直前で成膜されたシリコン窒化膜の表面は、改質期間 T 2 で改質されて膜質が向上する。これにより、シリコン窒化膜のエッチングレートを一層抑制することができる。この改質処理時の原子レベルの作用は次のように考えられる。

即ち、炭素原子を含有するシリコン窒化膜の成膜時には、この薄膜の最表面に H C D ガス中の堆積時に脱離できなかった C 1 原子が活性化状態で結合する。H C D ガスの供給が停止される改質期間 T 2 において、C₂H₄ ガスや N H₃ ガス中の C 原子や N 原子が上記薄膜最表面の C 1 原子と置換されて膜中の C 1 成分が減少し、結果的にエッチングレートが低下する。特に、C₂H₄ ガスを用いた場合には、シリコン窒化膜中に取り込まれる C 原子の量が増加することとなるのでエッチングレートを一層抑制することが可能となる。

また、H C D ガス等のガスを間欠的に供給すると、アンモニアや H C D やエタン等の各ガスを全て同時に長時間連続的に流す場合よりも、ガス使用量を節約できる。更に、この場合、膜厚の面間及び面内均一性も向上させることが可能となる。

[実験：ガス供給パターン依存性]

次に、第 1 及び第 2 実施形態に関して、図 1 図示の C V D 装置 2 を使用して行った実験について説明する。ここで、図 2 A、B に示す第 1 及び第 2 実施形態及び図 2 C に示す従来

技術に係るガス供給パターンを使用してシリコン窒化膜を形成し、そのエッチングレートを評価した。

第1及び第2実施形態に夫々係る実施例E11、E21において、プロセス温度は600℃、NH₃ガスの流量は600 sccm、HCDガスの流量は20 sccm、C₂H₄ガスの流量は600 sccmとした。図2A、Bにおける堆積期間T1は30秒、改質期間T2は60秒とした。堆積期間T1のプロセス圧力は27 Pa（0.2 Torr）、改質期間T2のプロセス圧力は532 Pa（4 Torr）とした。実施例E11及びE21においては、このような条件下で、炭素を含有するシリコン窒化膜を形成した。

従来技術に係る比較例C1において、プロセス温度は600℃、プロセス圧力は27 Pa（0.2 Torr）、NH₃ガスの流量は600 sccm、HCDガスの流量は20 sccmとした。ここで、C₂H₄ガスは供給せず、NH₃ガス及びHCDガスを連続的に供給した。比較例C1においては、このような条件下で、炭素を含有しないシリコン窒化膜を形成した。

このようにして形成した、実施例E11、E21、比較例C1による膜をエッチング液に浸漬してエッチングした。エッチング液は0.1% HF溶液（99.9%はH₂O）、エッチング温度は室温、エッチング時間は30秒とした。

図3Aは、この実験によって得られた、実施例E11、E21、比較例C1による膜のエッチングレートを比較して示すグラフである。図3Aに示すように、比較例C1の場合に

は、エッチングレートは 3.41 nm/min と非常に大きな値となった。これに対して、第1実施形態に係る実施例 E 1 1 の場合は 0.97 nm/min 、第2実施形態に係る実施例 E 2 1 の場合は 0.60 nm/min であった。即ち、実施例 E 1 1、E 2 1 では、比較例 C 1 に比べてエッチングレートをかなり抑制できた。

なお、実施例 E 1 1 と比較して、実施例 E 2 1 の場合の方がよりエッチングレートを抑制できた理由は、次のようなものと考えられる。即ち、第2実施形態に係る実施例 E 2 1 では、改質期間 T 2 の時に NH_3 ガス及び HCD ガスの供給を停止して C_2H_4 ガスのみを供給する。この場合、改質時の C_2H_4 ガスの分圧がその分大きくなり、シリコン窒化膜の最表面の C 1 原子と C_2H_4 ガスの炭素成分との置換がより効率的に行われる。その結果、シリコン窒化膜中の炭素含有量が増加してエッチングレートを一層抑制することができる。

[実験： NH_3 ガス流量依存性]

NH_3 ガスの流量に対するシリコン窒化膜のエッチングレートの依存性を検討するために、第1実施形態に係るガス供給パターンを使用して追加実験を行った。ここで、第1実施形態に係る実施例 E 1 2 として、 NH_3 ガスの流量を 100 sccm に減少させてシリコン窒化膜を形成し、そのエッチングレートを評価した。他のプロセス条件及びエッチング条件は図 3 A に関して述べたものと同じとした。

図 3 B は、この実験によって得られた、実施例 E 1 2 による膜のエッチングレートを、上記の実施例 E 1 1 (NH_3 ガス

スの流量が 600 sccm)、比較例 C1 による膜のエッチングレートと比較して示すグラフである。図 3B に示すように、NH₃ ガスの流量を 600 sccm (実施例 E11) から 100 sccm (実施例 E12) に減少させることにより、エッチングレートは 0.97 nm/min から 0.75 nm/min まで低下した。このため、NH₃ ガスを減少させるのはある程度は有効であるが、第 2 実施形態のガス供給パターン程には有効ではないことが判明した。

[その他の検討事項]

堆積期間 T1 及び改質期間 T2 の長さについて検討を行った結果、以下のことが判明した。即ち、堆積期間 T1 の好ましい範囲は 15 秒～60 秒、より好ましい範囲は 15 秒～30 秒である。堆積期間 T1 が 15 秒よりも短いと、シリコン窒化膜が十分に堆積しないばかりか、目標とする膜厚を得るまでに長時間を要してしまい、スループットの上から現実的ではない。一方、堆積期間 T1 が 60 秒よりも長くなると、シリコン窒化膜中に取り込まれる C1 元素が多くなってこの改質処理を十分に行うことができない。

一方、改質期間 T2 の長さは、堆積期間 T1 の長さ以上の長さに設定することが好ましい。具体的には、改質期間 T2 の好ましい範囲は 30 秒～180 秒、より好ましい範囲は 30 秒～60 秒である。改質期間 T2 が 30 秒よりも短いと、NH₃、HCD 及び C₂H₄ ガスが十分に除去できない、或いは改質処理を十分に行うことができない等の問題が生じる。一方、改質期間 T2 が 180 秒よりも長くなると、1 サイク

ルが長くなり、スループットの上から現実的ではない。

更に、プロセス温度について検討を行った結果、以下のことが判明した。プロセス温度の好ましい範囲は450～600℃である。プロセス温度が600℃よりも高くなると、このシリコン窒化膜の成膜に先行してウエハWに形成されていた各種の薄膜に熱的ダメージを与える恐れがある。一方、450℃よりも低いと、シリコン窒化膜を熱CVDにより十分に成膜できなくなってしまう。

<第3実施形態>

図4A、Bは、本発明の第3実施形態及びその変更例に係るガス供給パターンを示すタイミングチャートである。図4Aに示す第3実施形態において、NH₃ガスを連続的に供給し、炭化水素ガスであるC₂H₄ガスを、HCDガスの間欠供給に同期させて間欠供給する。図4Bに示す第3実施形態の変更例において、NH₃ガスを連続的に供給し、炭化水素ガスであるC₂H₄ガスを、HCDガスの間欠供給と逆のサイクルで間欠供給する。即ち、図4Bでは、改質期間T₂にC₂H₄ガスを供給し、堆積期間T₁にC₂H₄ガスの供給を停止する。

<第1乃至第3実施形態の共通事項>

第1乃至第3実施形態において、炭化水素ガスとしてC₂H₄（エチレン）が例示される。この点に関し、炭化水素ガスとして、アセチレン、エチレン、メタン、エタン、プロパン、ブタンよりなる群より選択される1または2以上のガスを用いることができる。例えば、炭化水素ガスとしてエタン

を用いる場合には、これを 500～1000℃程度に予備加熱した後処理容器 8 内へ供給するのが好ましい。

< 第 4 実施形態 >

第 1 乃至第 3 実施形態にあつては、エッチングレートを抑制するため、シリコン窒化膜の成膜時に、例えば C_2H_4 ガスよりなる炭化水素ガスを流してシリコン窒化膜中に炭素成分を含有させる。この点に関し、下記のように、炭化水素ガスを流すことなく、シラン系ガスを間欠供給することによってシリコン窒化膜を成膜するようにしても、エッチングレートを抑制することができる。

図 5 は、本発明の第 4 実施形態に係るガス供給パターンを示すタイミングチャートである。図 5 に示すように、ここでは炭素水素ガスは用いておらず、アンモニアガスを連続的に供給すると共に、シラン系ガスとして例えば HCD ガスを間欠的に供給する。この場合、両ガスの同時供給期間が堆積期間 T_1 となり、 HCD ガスの供給が停止されて NH_3 ガスのみを流す間欠期間が改質期間 T_2 となる。なお、このような成膜処理は、図 1 に示す成膜装置において、炭化水素ガス供給系 46 を完全に遮断しておけば、容易に実現することができる。

この第 4 実施形態の場合には、シリコン窒化膜中には炭素原子が含有されない。しかし、堆積期間 T_1 で堆積された薄いシリコン窒化膜が、その直後の改質期間 T_2 で NH_3 ガスにより改質されて最表面の C 1 元素が N 元素により置換される。これにより、最終的に形成されるシリコン窒化膜のエッ

チングレートを抑制することができる。

[実験：堆積期間依存性]

次に、第4実施形態に関して、図1図示のCVD装置2を使用して行った実験について説明する。ここで、図5に示す第4実施形態及び図2Cに示す従来技術に係るガス供給パターンを使用してシリコン窒化膜を形成し、そのエッチングレートを評価した。

第4実施形態に係る実施例E41、E42、E43において、プロセス温度は600℃、NH₃ガスの流量は900 sccm、HCDガスの流量は30 sccmとした。図5における改質期間T2は60秒で一定とし、堆積期間T1は実施例E41、E42、E43において夫々異なる値60秒、30秒、15秒とした。堆積期間T1のプロセス圧力は27 Pa (0.2 Torr)、改質期間T2のプロセス圧力は532 Pa (4 Torr)とした。

従来技術に係る比較例C1において、プロセス温度は600℃、プロセス圧力は27 Pa (0.2 Torr)、NH₃ガスの流量は600 sccm、HCDガスの流量は20 sccmとした。ここで、C₂H₄ガスは供給せず、NH₃ガス及びHCDガスを連続的に供給した。即ち、この比較例C1は、図3Aに関して述べた比較例C1と同一のものである。

このようにして形成した、実施例E41、E42、E43、比較例C1による膜をエッチング液に浸漬してエッチングした。エッチング液は0.1% HF溶液 (99.9%はH₂O)、エッチング温度は室温、エッチング時間は30秒とし

た。

図 6 A は、この実験によって得られた、実施例 E 4 1、E 4 2、E 4 3、比較例 C 1 による膜のエッチングレートを比較して示すグラフである。図 6 A に示すように、比較例 C 1 の場合には、エッチングレートは 3.41 nm/min と非常に大きな値となった。これに対して、実施例 E 4 1（堆積期間 T 1 が 60 秒）の場合には、エッチングレートが 3.1 nm/min と、比較例 C 1 よりも僅かに低下した（少し効果が現れた）。実施例 E 4 2、E 4 3（堆積期間 T 1 が 30 秒、15 秒）の場合には、エッチングレートが夫々 2.28 nm/min 、及び 1.8 nm/min とかなり低下した（大きな効果が得られた）。従って、シリコン窒化膜のエッチングレートを従来技術の場合よりも十分に抑制するためには、堆積期間 T 1 の長さを 30 秒以下に設定するのが好ましいことが判明した。

[実験：改質期間依存性]

改質期間 T 2 の長さに対するシリコン窒化膜のエッチングレートの依存性を検討するために、第 4 実施形態に係るガス供給パターンを使用して追加実験を行った。ここで、第 4 実施形態に係る実施例 E 4 4 として、堆積期間 T 1 は 30 秒、改質期間 T 2 は 180 秒とした。他のプロセス条件及びエッチング条件は図 6 A に関して述べたものと同じとした。

図 6 B は、この実験によって得られた、実施例 E 4 4 による膜のエッチングレートを、上記の実施例 E 4 2（堆積期間 T 1 が 30 秒、改質期間 T 2 が 60 秒）、比較例 C 1 による

膜のエッチングレートと比較して示すグラフである。図 6 B に示すように、実施例 E 4 2（改質期間 T 2 が 6 0 秒）のエッチングレートが 2. 2 8 n m / m i n であったのに対して、実施例 E 4 4（改質期間 T 2 が 1 8 0 秒）のエッチングレートが 2. 1 6 n m / m i n であった。即ち、改質期間 T 2 を 6 0 秒から 1 8 0 秒に増加させても、エッチングレートはそれ程変化しなかった。

以上の実験結果から、シリコン窒化膜のエッチングレートを従来技術よりも十分に抑制するためには、堆積期間 T 1 の長さを 3 0 秒以下に設定し、且つ改質期間 T 2 の長さを 6 0 秒以上に設定するのが好ましいことが判明した。

< 第 5 乃至第 8 実施形態 >

上述のように、第 1 乃至第 4 実施形態では、少なくともシラン系ガスである H C D ガスを間欠的に供給し、他のガスであるアンモニアガスと炭化水素ガスであるエチレンの内の少なくとも一方を連続的に供給する。代わりに、アンモニアガスと、シラン系ガスと、炭化水素ガスの全てのガスを夫々間欠的に（パルス状に）供給するようにしてもよい。この場合、第 5 乃至第 8 実施形態に示すように、ガス供給の 1 サイクルの中で、シラン系ガス及び炭化水素ガスの少なくとも一方を最初に供給する。

図 7 A、B、C、D は、本発明の第 5、第 6、第 7、及び第 8 実施形態に係るガス供給パターンを夫々示すタイミングチャートである。

具体的には、図 7 A に示す第 5 実施形態では、3 種類の各

ガスの供給時期、即ち供給のタイミングは互いに異なったタイミングに設定される。即ち、まずHCDガスを供給し、次にNH₃ガスを供給し、最後にC₂H₄ガスを供給する、という1サイクルを複数回連続的に行う。1回（1パルス）のガスの供給期間T₃は例えば1分程度に設定される。隣り合う他のガスの供給期間との間の間欠期間T₄は例えば0.5分程度に設定される。

従って、この第5実施形態の場合には、1サイクルの長さは4.5分程度である。上記間欠期間が膜の改質期間となり、また成膜の全期間に亘って処理容器内が真空引きされるのは、先に第1乃至第4実施形態で説明した内容と同様である。上記間欠期間（改質期間）には、上記3種類の全てのガスの供給を停止した状態で真空引きだけ継続するようにことができる。代わりに、上記間欠期間（改質期間）には、3種類の全てのガスの供給を停止すると共に不活性ガスとして例えばN₂ガスのみを供給した状態で真空引きだけ継続することができる。この点は、以下の第6乃至第8実施形態においても同様である。

図7Bに示す第6実施形態では、アンモニアガスの供給期間とC₂H₄ガスの供給期間は同じタイミングに設定されて、同期して供給される。即ち、まずHCDガス供給し、次にNH₃ガスとC₂H₄ガスとを同時に供給する、という1サイクルを複数回連続的に行う。1回（1パルス）のガスの供給期間T₃は例えば1分程度に設定される。間欠期間T₄は例えば0.5分程度に設定される。従って、第6実施形態の場合

合には、1 サイクルの長さは3分程度である。

図7Cに示す第7実施形態では、HCDガスの供給期間と C_2H_4 ガスの供給期間は同じタイミングに設定されて、同期して供給される。即ち、まずHCDガスと C_2H_4 ガスを同期させて同時に供給し、次に NH_3 ガスを供給する、という1サイクルを複数回連続的に行う。1回（1パルス）のガスの供給期間 T_3 は例えば1分程度に設定される。間欠期間 T_4 は例えば0.5分程度に設定される。従って、第7実施形態の場合には、1サイクルの長さは3分程度である。

図7Dに示す第8実施形態では、3種類の各ガスの供給期間、即ち供給のタイミングは互いに異なったタイミングに設定される。まずHCDガスを供給し、次に C_2H_4 ガスを供給し、最後に NH_3 ガスを供給する、という1サイクルを複数回連続的に行う。第8実施形態では、 C_2H_4 ガスと NH_3 ガスとの供給順序が図7Aに示す第5実施形態の場合とは逆となっている。1回（1パルス）のガスの供給期間 T_3 は例えば1分程度に設定される。隣り合う他のガスの供給期間との間の間欠期間 T_4 は例えば0.5分程度に設定される。従って、第8実施形態の場合には、1サイクルの長さは4.5分程度である。

第5乃至第8実施形態において、ガス供給の1サイクルの中で最初にHCDガスを単独で、或いは C_2H_4 ガスと同時に流し、その後に NH_3 ガスを流す。この理由は、もし、仮に NH_3 ガスを先に流すとウエハ面で耐薬品性の弱い（エッチングされ易い）N-Si結合が形成されるからである。こ

れを防止するために、少なくとも先にHCDガスを流し、或いはC₂H₄ガスと同時に流すことにより、耐薬品性の強い（エッチングされ難い）Si-C結合を形成する。即ち、シリコン表面を有する被処理基板に対しては、Cを含む処理ガスを最初に供給し、シリコン表面にSi-C結合を形成することにより、これを保護する。

[実験：ガス供給パターン依存性]

次に、第5乃至第8実施形態に関して、図1図示のCVD装置2を使用して行った実験について説明する。ここで、図7A～Dに示す第5乃至第8実施形態及び図2Cに示す従来技術に係るガス供給パターンを使用してシリコン窒化膜を形成し、そのエッチングレートを評価した。

第5乃至第8実施形態に夫々係る実施例E51、E61、E71、E81において、プロセス温度は500℃、NH₃ガスの流量は600sccm、HCDガスの流量は20sccm、C₂H₄ガスの流量は600sccmとした。図7A～Dにおける供給期間T3は30秒、間欠期間T4は60秒とした。成膜時の実行サイクル数は50回とした。各ガス供給時即ち供給期間T3のプロセス圧力は0.6Torr（80Pa）とした。間欠期間T4では、全てのガスの供給を停止して真空引きだけを行った（0.002～0.004Torrのベース圧）。

従来技術に係る比較例C2、C3において、NH₃ガスの流量は600sccm、HCDガスの流量は20sccmとした。ここで、C₂H₄ガスは供給せず、NH₃ガス及びH

C D ガスを連続的に供給した。プロセス圧力は比較例 C 2、C 3 において夫々異なる値 80 Pa (0.6 Torr)、27 Pa (0.2 Torr) とした。プロセス温度は比較例 C 2、C 3 において夫々異なる値 500℃、600℃ とした。

このようにして形成した、実施例 E 5 1、E 6 1、E 7 1、E 8 1、比較例 C 2、C 3 による膜をエッチング液に浸漬してエッチングした。エッチング液は 0.1% HF 溶液 (99.9% は H₂O)、エッチング温度は室温、エッチング時間は 1 分とした。

図 8 は、この実験によって得られた、実施例 E 5 1、E 6 1、E 7 1、E 8 1、比較例 C 2、C 3 による膜のエッチングレートを比較して示すグラフである。図 8 に示すように、実施例 E 5 1、E 6 1、E 7 1、E 8 1 の各エッチングレートは、夫々 0.61 nm/min、0.76 nm/min、0.25 nm/min、0.46 nm/min であった。これらの値は、比較例 C 2、C 3 による膜のエッチングレート 1.96 nm/min、1.04 nm/min よりもかなり低いものであった。即ち、実施例 E 5 1、E 6 1、E 7 1、E 8 1 では、比較例 C 2、C 3 に比べて膜質が改善された。特に、第 7 及び第 8 実施形態に係る実施例 E 7 1、E 8 1 のエッチングレートは共に 0.5 nm/min 以下であって非常に小さく、顕著な膜質の改善が確認された。

従って、3 種類の全てのガスを間欠的にパルス状に供給するようにしても、シリコン窒化膜の表面が改質されて膜質が向上し、エッチングレートを一層抑制できることが判明した。

[実験：プロセス圧力依存性]

ガス供給時のプロセス圧力に対するシリコン窒化膜のエッチングレートの依存性を検討するために、第5実施形態に係るガス供給パターンを使用して追加実験を行った。ここで、第5実施形態に係る実施例E52として、ガス供給時のプロセス圧力は1.0 Torr (133 Pa) とした。他のプロセス条件及びエッチング条件は図8に関して述べたものと同じとした。

図9は、この実験によって得られた、実施例E52による膜のエッチングレートを、上記の実施例E51（ガス供給時のプロセス圧力が0.6 Torr (80 Pa)）、比較例C2による膜のエッチングレートと比較して示すグラフである。図9に示すように、実施例E51（プロセス圧力が0.6 Torr）のエッチングレートが0.61 nm/minであったのに対して、実施例E52（プロセス圧力が1.0 Torr）のエッチングレートが0.73 nm/minであった。従って、エッチングレートは、ガス供給時のプロセス圧力に対する依存性は少なく、この圧力を1 Torr以下に設定しておれば、膜質を十分に改善できることが判明した。

[実験：間欠期間圧力依存性]

間欠期間T4の圧力に対するシリコン窒化膜のエッチングレートの依存性を検討するために、第5実施形態に係るガス供給パターンを使用して追加実験を行った。ここで、第5実施形態に係る実施例E53として、間欠期間T4では、不活性ガスであるN₂ガスを供給しつつ真空引きを行って処理室

内を 0.6 Torr に設定した。他のプロセス条件及びエッチング条件は図 8 に関して述べたものと同じとした。

図 10 は、この実験によって得られた、実施例 E 53 による膜のエッチングレートを、上記の実施例 E 51（間欠期間 T4 で真空引きのみ（0.002～0.004 Torr のベース圧）、比較例 C2 による膜のエッチングレートと比較して示すグラフである。図 10 に示すように、実施例 E 51（間欠期間 T4 で真空引きのみ）のエッチングレートが 0.61 nm/min であったのに対して、実施例 E 53（間欠期間 T4 で N₂ 供給及び真空引き）のエッチングレートが 0.60 nm/min であった。従って、間欠期間 T4 における圧力（N₂ 供給）はエッチングレートに影響を与えないことが判明した。換言すると、間欠期間 T4 には、単に真空引きのみを行えばよく、不活性ガス（N₂ ガス）を供給する必要が必ずしもない。

[実験：膜厚の面内均一性]

更に、第 5 乃至第 8 実施形態に係るガス供給パターンとシリコン窒化膜の膜厚の面内均一性との関係について評価を行った。ここで、上記の実施例 E 51、E 61、E 71、E 81 及び比較例 C2 によるシリコン窒化膜の膜厚を、ウエハボートの上部、中央部、及び下部の各ウエハ位置について測定した。

図 11 は、この実験によって得られた、実施例 E 51、E 61、E 71、E 81 及び比較例 C2 によるシリコン窒化膜の膜厚を示すグラフである。図 11 において、「TOP」、

「CTR」、及び「BTM」は、夫々ウエハボードの上部、中央部、及び下部の各ウエハ位置を示す。図11から明らかなように、膜厚面内均一性に関して、実施例E51、E61、E71、E81の全てにおいて、比較例C2よりも良好な結果（面内の膜厚差が小さい）が得られた。なお、膜厚の面間均一性についても調べた結果、実施例E51、E61、E71、E81の全てにおいて、比較例C2よりも良好な結果（面間の膜厚差が小さい）が得られた。

なお、第5乃至第8実施形態に関する上記実験において、シリコン窒化膜のエッチングレートの評価するため、エッチング液として0.1% HF 溶液（99.9%は H_2O ）を用いた。これに代えて、濃度が高い1.0% HF 溶液（99%は H_2O ）を用いてシリコン窒化膜のエッチングする実験も行った。その結果、比較例C2（プロセス温度が500℃）による膜のエッチングレートが14.0 nm/minであったのに対して、実施例E51による膜のエッチングレートが0.65 nm/minと非常に小さいものであった。即ち、エッチング液を上記のように代えても第5乃至第8実施形態が有効であることが確認された。なお、第5乃至第8実施形態における供給期間T3や間欠期間T4は単に一例を示したに過ぎず、説明で用いた値に特に限定されない。

<第1乃至第8実施形態の共通事項>

また、以上の各実施形態では、シリコン窒化膜を形成するため、シラン系ガスとしてヘキサクロロジシラン（HCD）を用いた場合が例示される。この点に関し、シリコン窒化膜

を形成するためのシラン系ガスとしては、ヘキサクロロジシラン (HCD)、モノシラン (SiH_4)、ジシラン (Si_2H_6)、ジクロロシラン (DCS)、ヘキサエチルアミノジシラン、ヘキサメチルジシラザン (HMD S)、テトラクロロシラン (TCS)、ジシリルアニン (DSA)、トリシリルアミン (TSA)、及びビスターシャルブチルアミノシラン (BTBAS) からなる群より選択される 1 または 2 以上のガスを用いることができる。

また、以上の各実施形態では、CVD 装置として縦型のバッチ式の装置が例示される。しかし、本発明は、横型のバッチ式の CVD 装置、或いは被処理基板を 1 枚ずつ処理する枚葉式の CVD 装置にも適用することができる。また、被処理基板に関し、本発明は、半導体ウエハ以外のガラス基板や LCD 基板等にも適用することができる。

請 求 の 範 囲

1. シリコン窒化膜を形成するCVD方法であって、

被処理基板を収納した処理室内を排気しながら、前記処理室内にシラン系ガスとアンモニアガスとを供給し、CVDにより前記被処理基板上に前記シリコン窒化膜を形成する工程を具備し、ここで、前記シリコン窒化膜を形成する工程は、前記処理室内に前記シラン系ガスを供給する第1期間と、前記シラン系ガスの供給を停止する第2期間とを交互に具備する。

2. 請求の範囲1に記載の方法において、

前記第1期間は、前記第2期間以下の長さを有する。

3. 請求の範囲1に記載の方法において、

前記シリコン窒化膜を形成する工程は、前記アンモニアガスを、前記第1及び第2期間に亘って前記処理室内に連続的に供給する工程を具備する。

4. 請求の範囲1に記載の方法において、

前記シリコン窒化膜を形成する工程は、前記処理室内に前記アンモニアガスを供給する第3の期間と、前記アンモニアガスの供給を停止する第4の期間とを交互に具備する。

5. 請求の範囲4に記載の方法において、

前記第3の期間は前記第2期間とオーバーラップする。

6. 請求の範囲4に記載の方法において、

前記第3の期間は前記第1期間とオーバーラップする。

7. 請求の範囲1に記載の方法において、

前記シリコン窒化膜を形成する工程は、前記処理室内に炭

化水素ガスを供給する工程を具備する。

8. 請求の範囲 7 に記載の方法において、

前記シリコン窒化膜を形成する工程は、前記炭化水素ガスを、前記第 1 及び第 2 期間に亘って前記処理室内に連続的に供給する工程を具備する。

9. 請求の範囲 7 に記載の方法において、

前記シリコン窒化膜を形成する工程は、前記処理室内に前記炭化水素ガスを供給する第 5 の期間と、前記炭化水素ガスの供給を停止する第 6 の期間とを交互に具備する。

10. 請求の範囲 9 に記載の方法において、

前記第 5 の期間は前記第 2 期間とオーバーラップする。

11. 請求の範囲 9 に記載の方法において、

前記第 5 の期間は前記第 2 期間とオーバーラップする。

12. 請求の範囲 7 に記載の方法において、

前記シリコン窒化膜を形成する工程は、前記アンモニアガスを、前記第 1 及び第 2 期間に亘って前記処理室内に連続的に供給する工程を具備する。

13. 請求の範囲 12 に記載の方法において、

前記シリコン窒化膜を形成する工程は、前記炭化水素ガスを、前記第 1 及び第 2 期間に亘って前記処理室内に連続的に供給する工程を具備する。

14. 請求の範囲 12 に記載の方法において、

前記シリコン窒化膜を形成する工程は、前記処理室内に前記炭化水素ガスを供給する第 5 の期間と、前記炭化水素ガスの供給を停止する第 6 の期間とを交互に具備する。

15. 請求の範囲14に記載の方法において、

前記第5の期間は前記第2期間とオーバーラップする。

16. 請求の範囲14に記載の方法において、

前記第5の期間は前記第1期間とオーバーラップする。

17. 請求の範囲7に記載の方法において、

前記シリコン窒化膜を形成する工程は、前記処理室内に前記アンモニアガスを供給する第3の期間と、前記アンモニアガスの供給を停止する第4の期間とを交互に具備する。

18. 請求の範囲17に記載の方法において、

前記第3の期間は前記第2期間とオーバーラップする。

19. 請求の範囲17に記載の方法において、

前記第3の期間は前記第1期間とオーバーラップする。

20. 請求の範囲17に記載の方法において、

前記シリコン窒化膜を形成する工程は、前記炭化水素ガスを、前記第1乃至第4の期間に亘って前記処理室内に連続的に供給する工程を具備する。

21. 請求の範囲17に記載の方法において、

前記シリコン窒化膜を形成する工程は、前記処理室内に前記炭化水素ガスを供給する第5の期間と、前記炭化水素ガスの供給を停止する第6の期間とを交互に具備する。

22. 請求の範囲20に記載の方法において、

前記第3の期間は前記第2期間とオーバーラップする。

23. 請求の範囲22に記載の方法において、

前記第3の期間は前記第2期間内に含まれる。

24. 請求の範囲22に記載の方法において、

前記第 5 の期間は前記第 2 期間とオーバーラップする。

25. 請求の範囲 22 に記載の方法において、

前記第 5 の期間は前記第 1 期間とオーバーラップする。

26. 請求の範囲 21 に記載の方法において、

前記シリコン窒化膜を形成する工程は、前記シラン系ガス、前記アンモニアガス、及び前記炭化水素ガスの供給を停止し、前記処理室内を真空排気する工程を更に具備する。

27. 請求の範囲 26 に記載の方法において、

前記処理室内を真空排気する際、前記処理室内に不活性ガスを供給する。

28. 請求の範囲 21 に記載の方法において、

前記被処理基板はシリコン表面を有し、前記シリコン窒化膜を形成する工程は、前記シラン系ガス及び前記炭化水素ガスの少なくとも一方を最初に供給する。

29. 請求の範囲 1 に記載の方法において、

前記シリコン窒化膜を形成する工程において、処理圧力は 133 Pa (1 Torr) 以下に設定される。

30. 請求の範囲 1 に記載の方法において、

前記シリコン窒化膜を形成する工程において、処理温度は 450 ~ 600 °C の範囲内に設定される。

31. 請求の範囲 1 に記載の方法において、

前記第 1 期間は、15 ~ 60 秒の範囲内に設定される。

32. 請求の範囲 1 に記載の方法において、

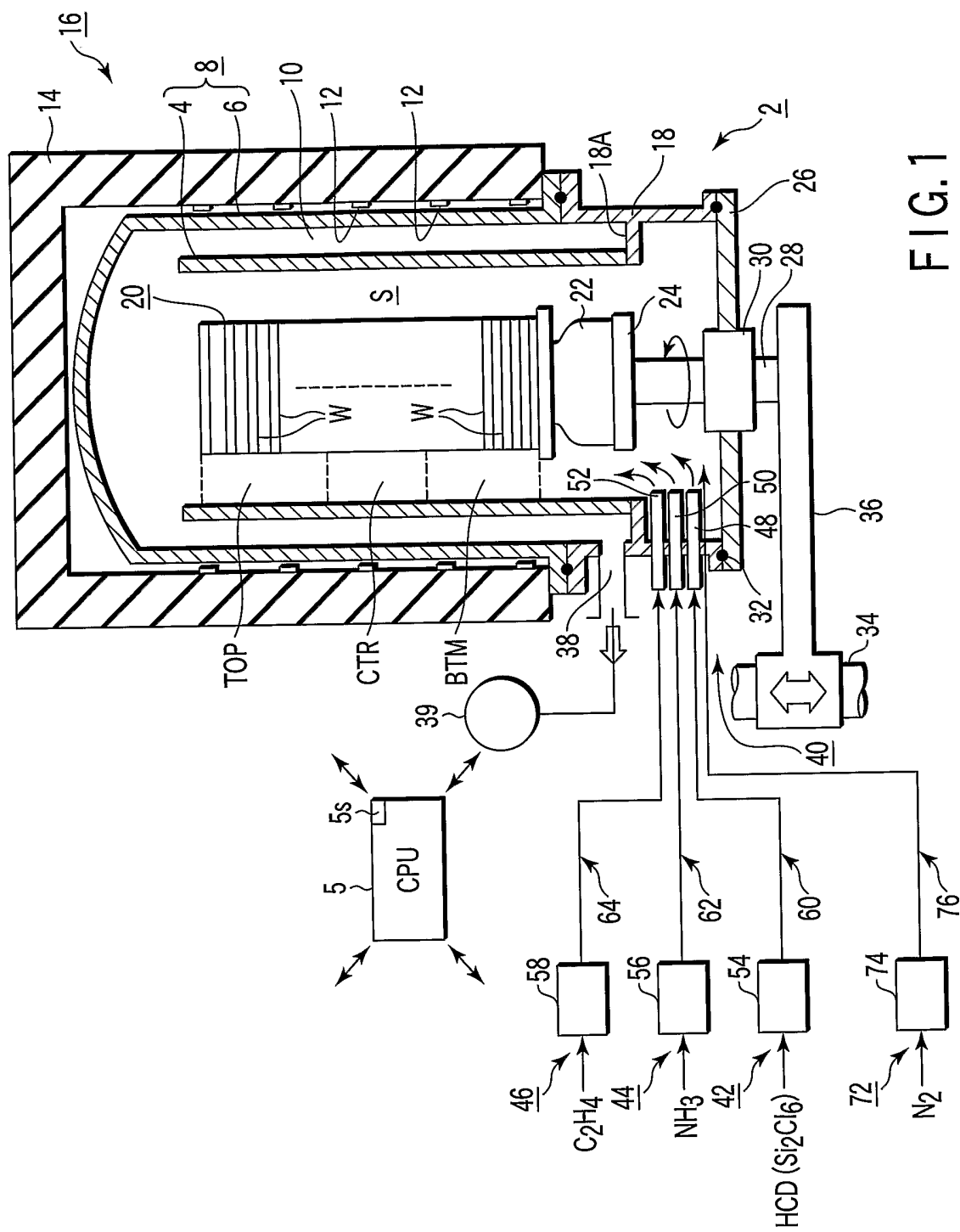
前記第 2 期間は、30 ~ 180 秒の範囲内に設定される。

33. 請求の範囲 1 に記載の方法において、

前記シラン系ガスは、ヘキサクロロジシラン、モノシラン、ジシラン、ジクロロシラン、ヘキサエチルアミノジシラン、ヘキサメチルジシラザン、テトラクロロシラン、ジシリルアニン、トリシリルアミン、ビスターシャルブチルアミノシランからなる群から選択される 1 以上のガスである。

34. 請求の範囲 1 に記載の方法において、

前記炭化水素ガスは、アセチレン、エチレン、メタン、エタン、プロパン、ブタンからなる群から選択される 1 以上のガスである。



2/8

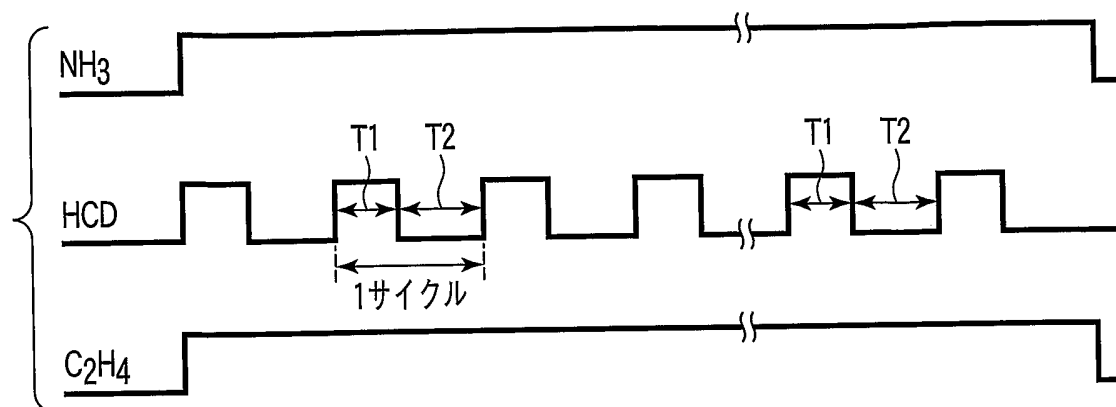


FIG. 2A

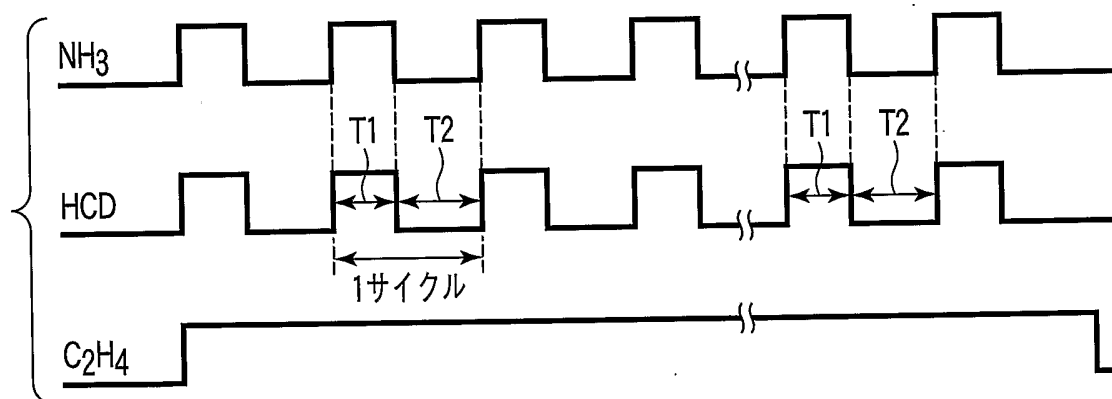


FIG. 2B

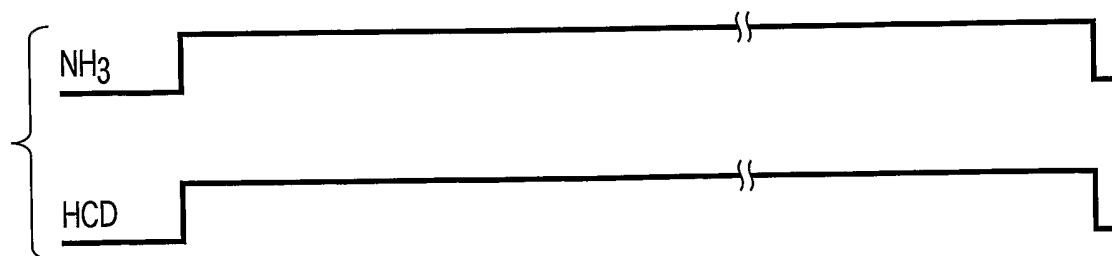


FIG. 2C

3/8

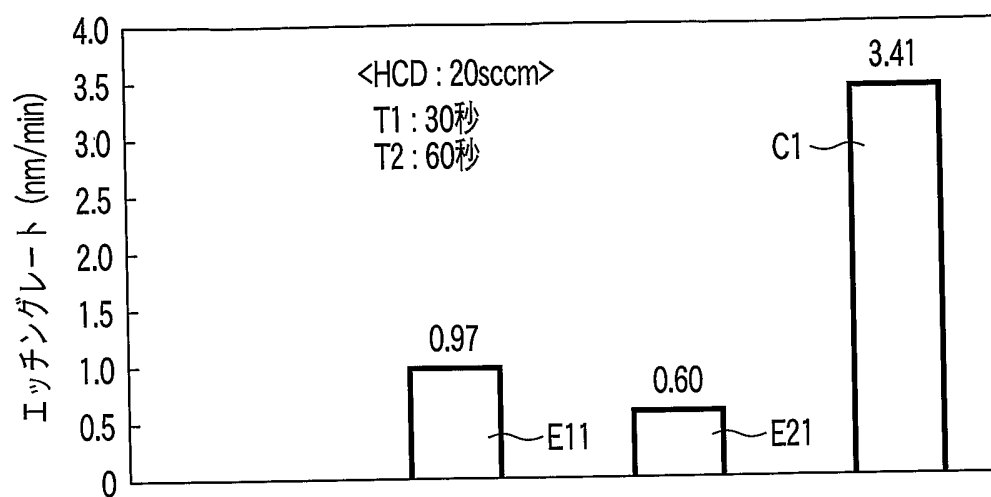


FIG. 3A

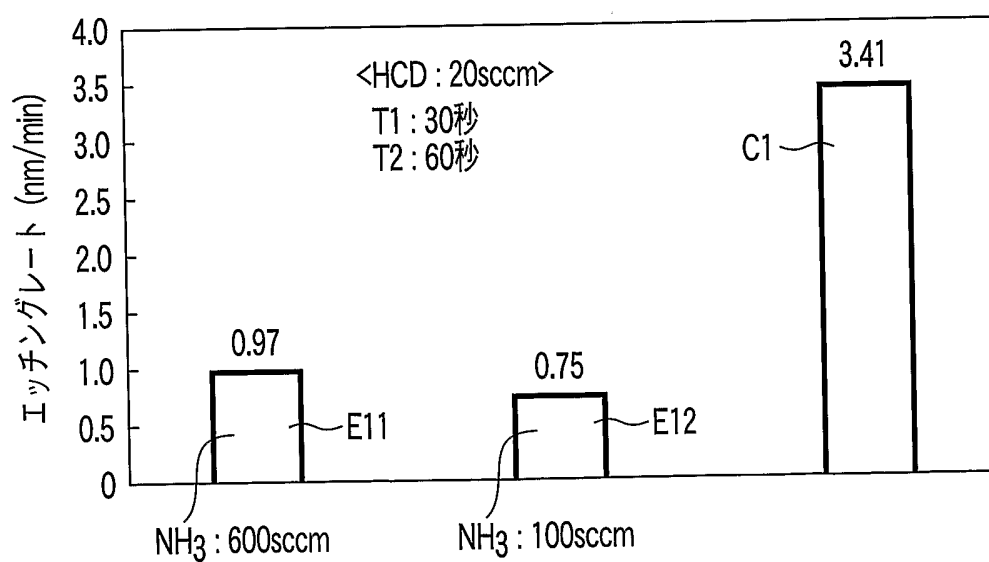


FIG. 3B

4/8

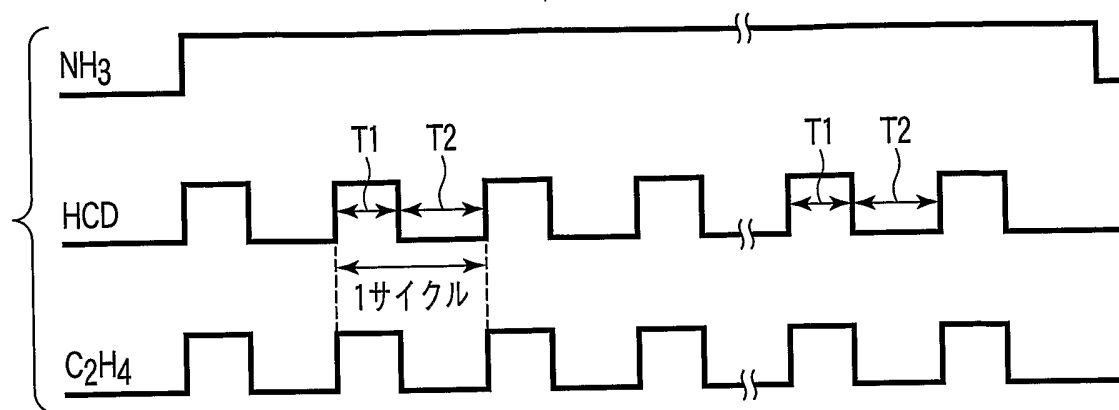


FIG. 4A

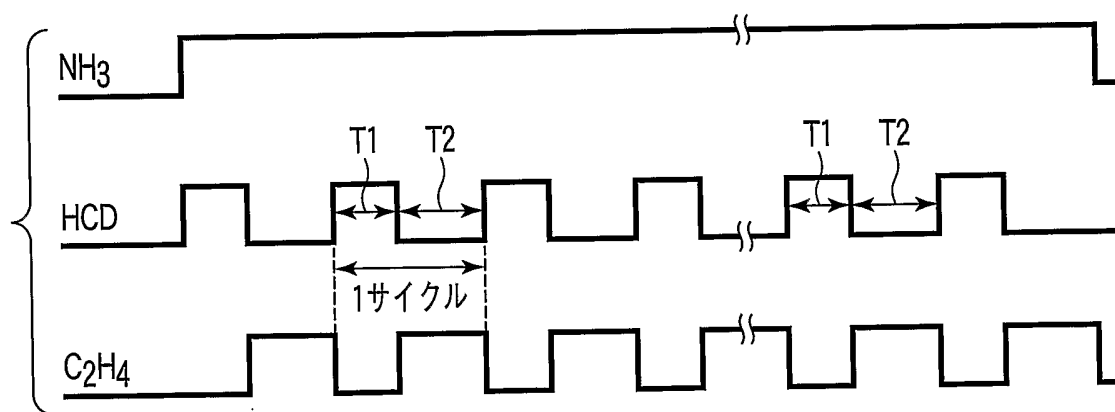


FIG. 4B

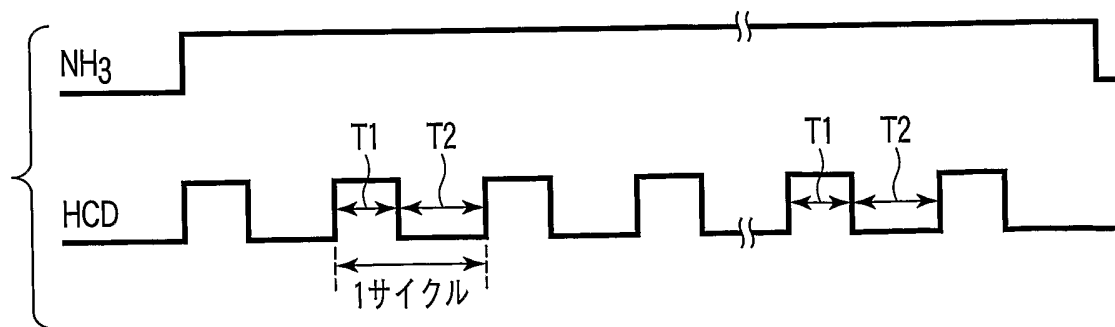


FIG. 5

5/8

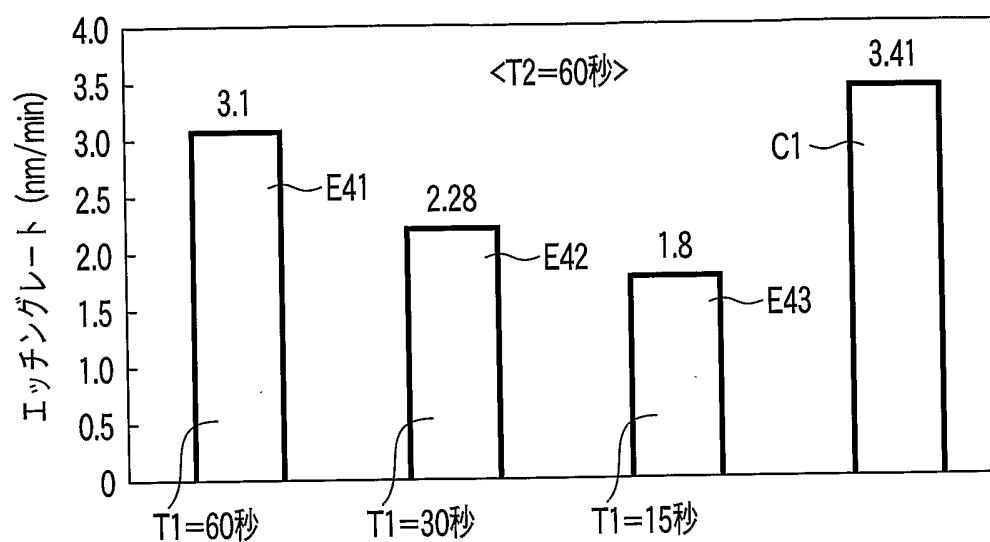


FIG. 6A

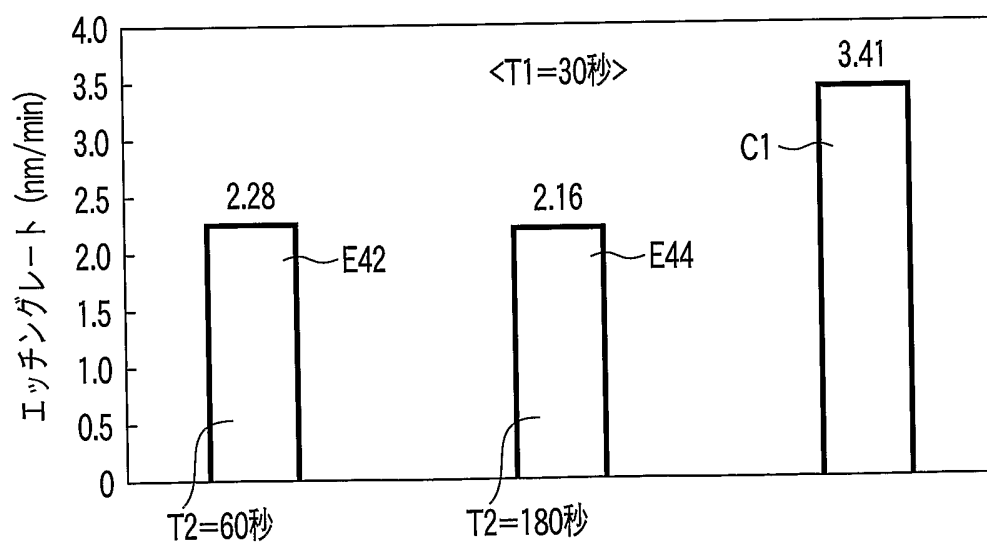
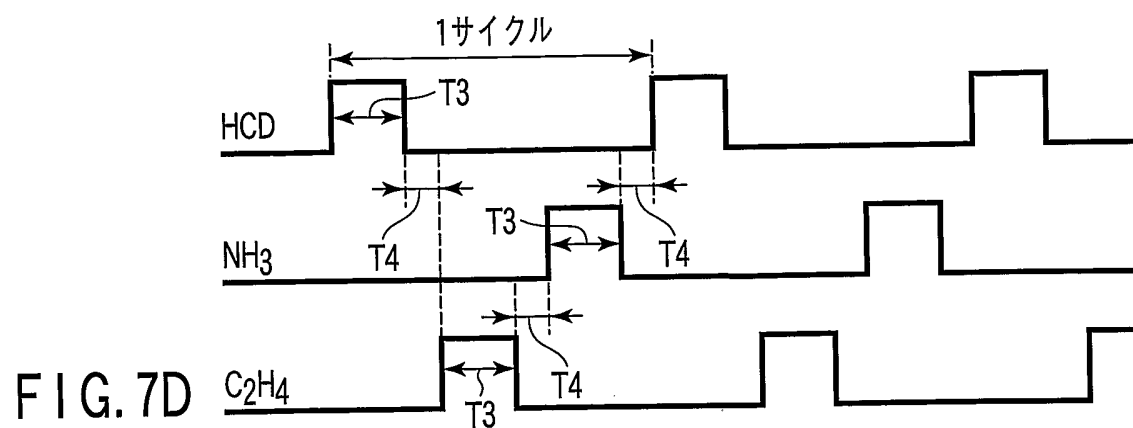
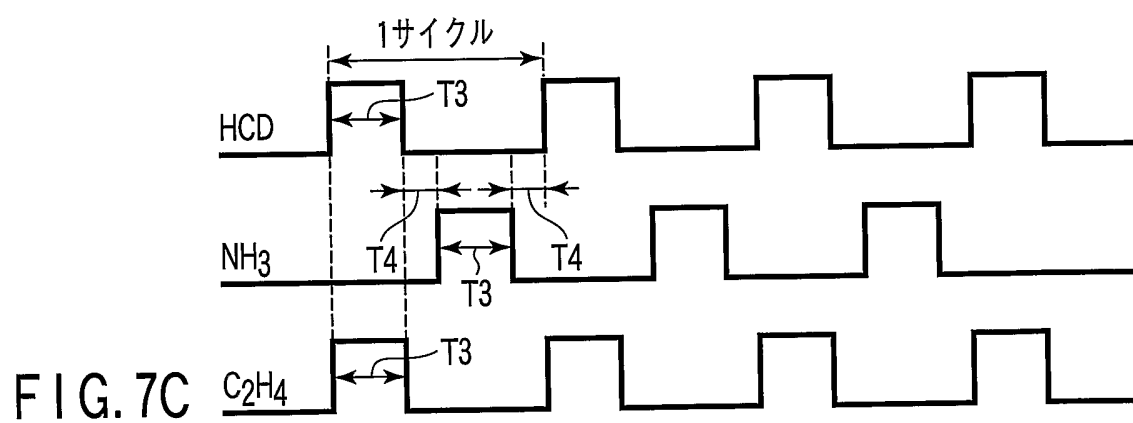
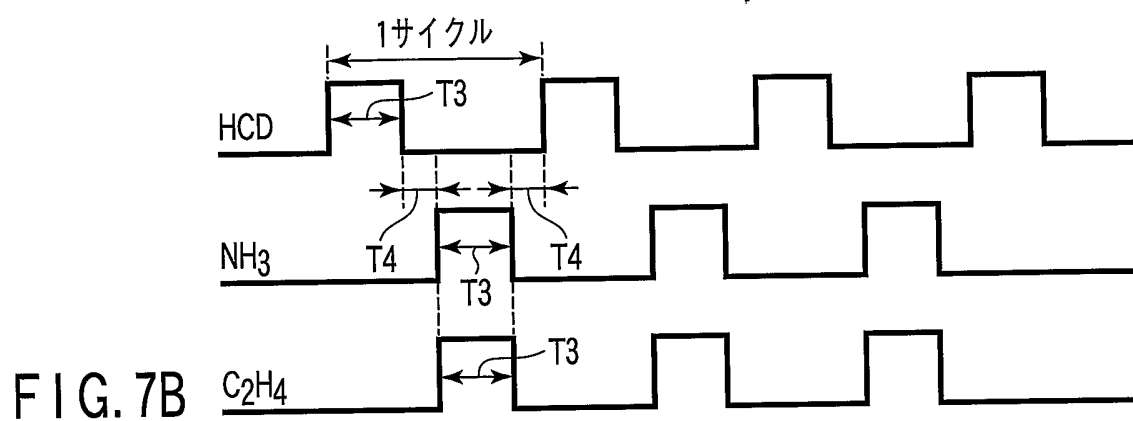
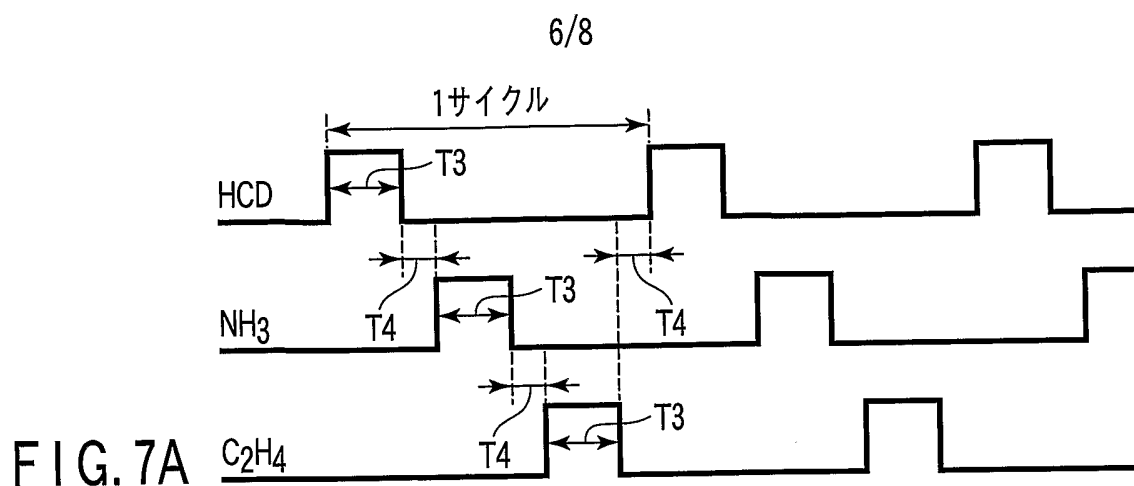


FIG. 6B



7/8

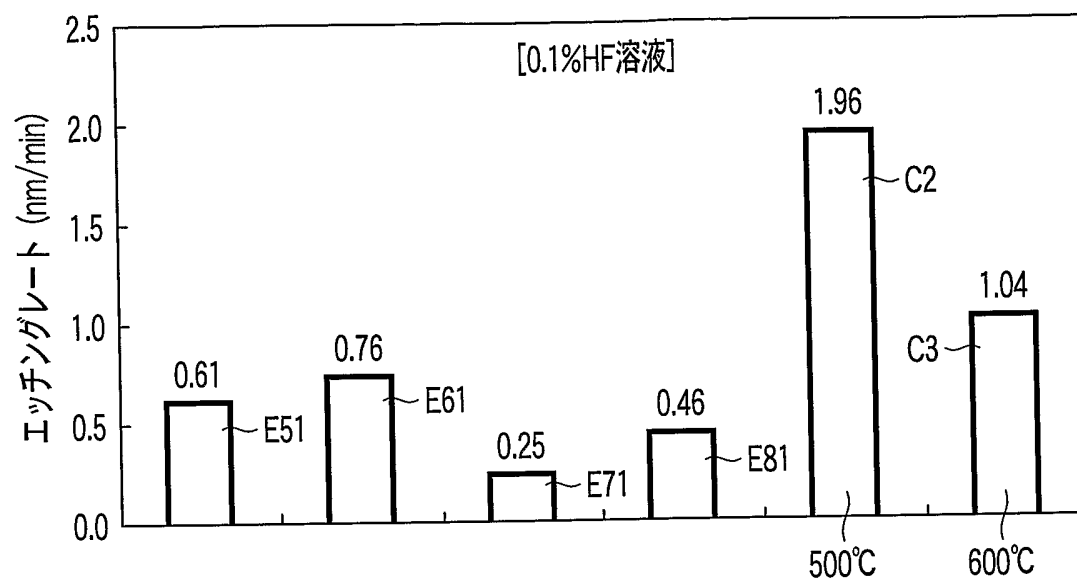


FIG. 8

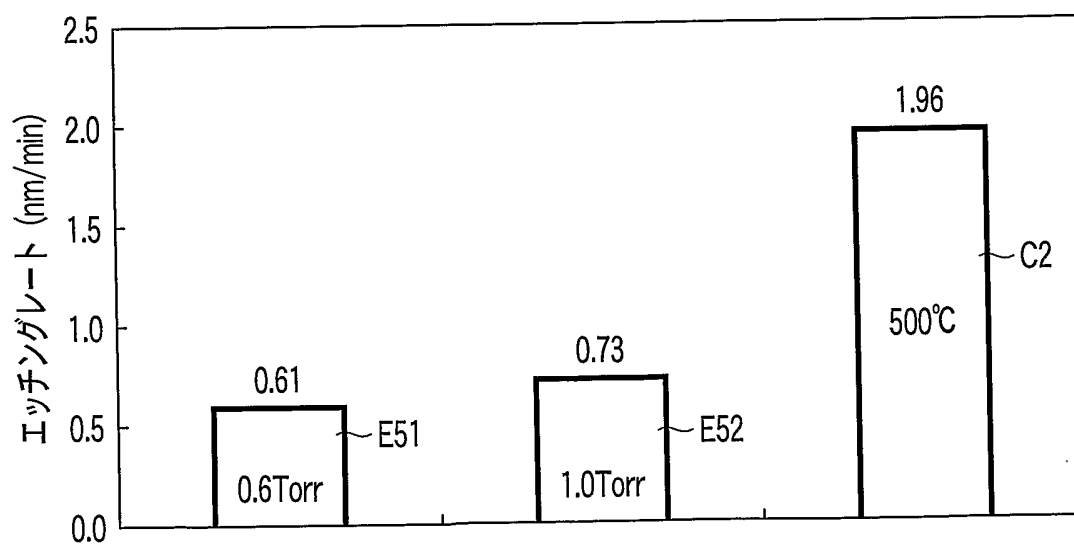


FIG. 9

8/8

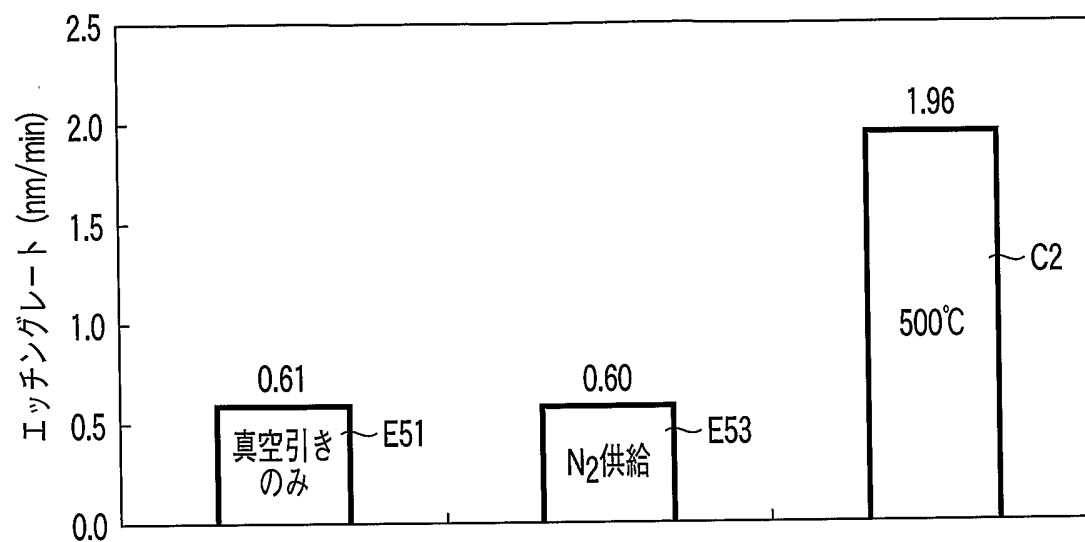


FIG. 10

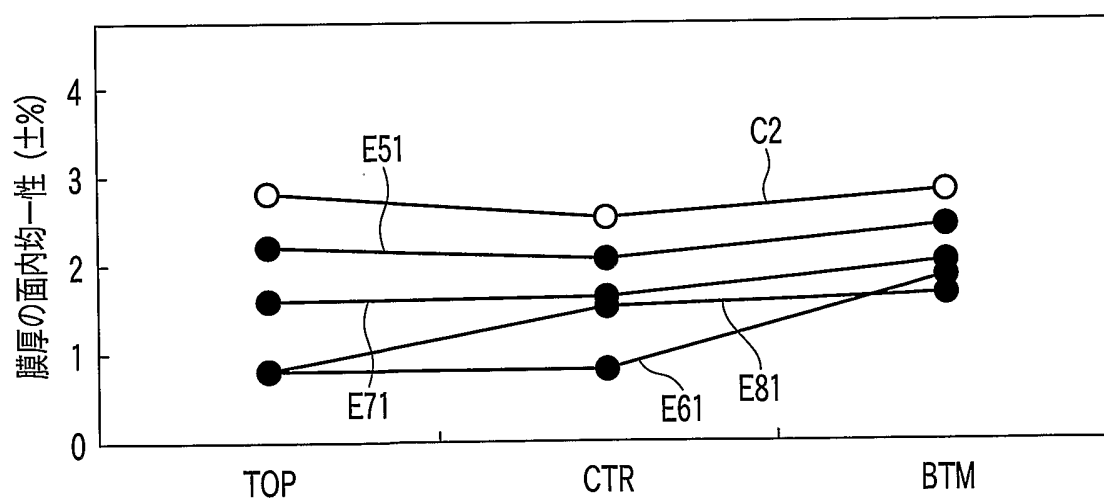


FIG. 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01L21/318, 21/205

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01L21/312-21/318, 21/205

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 1-195277 A (Fujitsu Ltd.), 07 August, 1989 (07.08.89), Claims; page 3, upper left column, lines 9 to 17; Fig. 2 (Family: none)	1-3, 29, 33
X	JP 4-42931 A (Fujitsu Ltd.), 13 February, 1992 (13.02.92), Page 2, lower left column, line 19 to lower right column, line 19; Fig. 2 (Family: none)	1, 2, 4, 6, 29, 31, 33

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 July, 2004 (02.07.04)

Date of mailing of the international search report
20 July, 2004 (20.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007311

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-93071 A (Toshiba Corp.), 03 April, 1990 (03.04.90), Claims; page 2, upper right column, line 15 to lower left column, line 6, lower right column, line 1 to lower right column, line 9; Figs. 2, 3 (Family: none)	1-5, 33
X	JP 6-275608 A (Tokyo Electron Ltd.), 30 September, 1994 (30.09.94), Claims; column 5, line 16 to column 5, line 47; column 6, line 41 to column 7, line 4; Figs. 1, 2 & US 5503875 A	1-4, 6, 29, 33
A	JP 2001-168092 A (Toshiba Corp.), 22 June, 2001 (22.06.01), & US 2002/0024119 A1	1-34
A	JP 2002-305242 A (Canon Sales Co., Inc.), 18 October, 2002 (18.10.02), & US 2002/0151175 A1	1-34

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/318, 21/205

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/312 - 21/318, 21/205

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P. 1-195277 A (富士通株式会社) 1989.08.07, 請求の範囲, 第3頁左上欄第9行~第17行, 第2図 (ファミリーなし)	1-3, 29, 33
X	J P. 4-42931 A (富士通株式会社) 1992.02.13, 第2頁左下欄第19行~右下欄第19行, 第2図 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6, 29, 31, 33

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.07.2004

国際調査報告の発送日

20.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 永一

4 R

9539

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2-93071 A (株式会社東芝) 1990.04.03, 請求の範囲, 第2頁右上欄第15行~左下欄第6行, 第2頁右下欄第1行~右下欄第9行, 第2図及び第3図 (ファミリーなし)	1-5, 33
X	JP 6-275608 A (東京エレクトロン株式会社) 1994.09.30, 請求の範囲, 第5欄第16行~第5欄第47行, 第6欄第41行~第7欄第4行, 図1及び図2 & US 5503875 A	1-4, 6, 29, 33
A	JP 2001-168092 A (株式会社東芝) 2001.06.22 & US 2002/0024119 A1	1-34
A	JP 2002-305242 A (キャノン販売株式会社) 2002.10.18 & US 2002/0151175 A1	1-34