(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3576188号
(P3576188)
(45)発行日　平成16年10月13日(2004.10.13)　(24)登録日　平成16年7月16日(2004.7.16)

(51)Int.Cl.[7]	F I
H01L 21/31	H01L 21/31
C23C 16/50	C23C 16/50
H01L 21/205	H01L 21/205

請求項の数 4　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願平5-239145
(22)出願日　平成5年8月31日(1993.8.31)
(65)公開番号　特開平7-74162
(43)公開日　平成7年3月17日(1995.3.17)
審査請求日　平成12年8月28日(2000.8.28)

(73)特許権者　000153878
株式会社半導体エネルギー研究所
神奈川県厚木市長谷３９８番地
(73)特許権者　591084986
トッキ株式会社
東京都中央区銀座７丁目１５番５号
(72)発明者　深田　武
神奈川県厚木市長谷３９８番地　株式会社半導体エネルギー研究所内
(72)発明者　坂間　光範
神奈川県厚木市長谷３９８番地　株式会社半導体エネルギー研究所内
(72)発明者　川野　篤
神奈川県厚木市長谷３９８番地　株式会社半導体エネルギー研究所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】気相反応装置および気相反応方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
対向する第１及び第２の電極と、
前記第１及び第２の電極間に基板を電極面と直角に配置する手段と、
前記第１の電極と前記第２の電極とにそれぞれ高周波電力を供給する手段とを有する気相反応装置であって、
前記第１の電極と第２の電極とに供給される高周波電力の位相差をＸ度（Ｘは任意の数）とした後、位相差を（Ｘ±１８０）度とすることを特徴とする気相反応装置。
【請求項２】
対向する第１及び第２の電極と、
前記第１及び第２の電極間に基板を電極面と直角に配置する手段と、
前記第１の電極と前記第２の電極とにそれぞれ高周波電力を供給する手段と、
前記第１及び第２の電極間にパルス放電を生じさせる手段とを有する気相反応装置であって、
前記第１の電極と第２の電極とに供給される高周波電力の位相差をＸ度（Ｘは任意の数）とした後、位相差を（Ｘ±１８０）度とすることを特徴とする気相反応装置。
【請求項３】
第１及び第２の電極間に放電を起こし、気相反応を生じさせる方法であって、
前記第１及び第２の電極間に基板を電極面と直角に配置し、
位相差がＸ度（Ｘは任意の数）になるように前記第１の電極と第２の電極とにそれぞれ高

周波電力を供給し、
位相差が（Ｘ±１８０）度になるように前記第１の電極と第２の電極とにそれぞれ高周波電力を供給することを特徴とする気相反応方法。
【請求項４】
請求項３において、
前記第１及び第２の電極間で間欠的に放電させることを特徴とする気相反応方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、気相反応装置の構成、および気相反応方法に関する。さらに本発明は、気相反応により、薄膜を形成する技術に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来より気相反応により薄膜を形成する技術が知られている。特に、平行平板型に構成された電極の一方の電極上（一般に接地電位側）にガラス基板等を配置し、電極間に高周波（例えば１３．５６ＭＨｚ）を加えることで、気相反応を起こし、基板表面に半導体膜や絶縁膜を形成する技術が広く知られている。
【０００３】
一方、図１および図２および図３に示すような構成を有した気相反応装置が知られている。図１のＡ－Ａ’で切った断面図が図２であり、図２のＢ－Ｂで切った断面が図３である。即ち、図１に示す装置を上面から見た断面が図２であり、図１に示す装置を紙面右側あるいは紙面左側から見た断面が図３である。
【０００４】
以下において、この気相反応装置（一般にＣＶＤ装置、あるいはプラズマＣＶＤ装置といわれる）の構成について説明する。図１に示す気相反応装置は、真空容器１１内に一対の電極１４と１５を備えている。そしてガス導入系から導入される反応性気体をこの一対の電極間において行われる高周波放電によってプラズマ気相反応させ、成膜を行うものである。
【０００５】
成膜が行われる基板は、基板ホルダー２５に保持されている。基板は図１の２３、２４で示されるように、上下に２枚を１組として保持される。また図２、図３に示すように、基板は複数枚が平行に配置されている。そして基板ホルダー２５はアルミやステンレス等の導体、あるいは石英、セラミック等の絶縁体で構成され、枠構造を有している。
【０００６】
反応性気体やキャリアガスさらには添加ガスは、ガス供給系１２より図２に示す基板ホルダー２５上部のスリット２７から基板ホルダー内に導入され、一対の電極１４、１５間に形成される放電空間に導かれる。ガス供給系より導入されるガスは、図１～図３のｙ方向に示す向きに従って図３の２８で示されるように流れていく。この際に、基板ホルダーの内部で行われる気相反応によって、基板表面に薄膜が形成される。
【０００７】
また、不要になった反応性気体は排気系１３より排気される。排気系１３には真空ポンプ２２が設けられている。
【０００８】
一対の電極１４、１５には、２つの高周波電源２０、２１より位相が互いに１８０度ずれた位相差をもった高周波が整合器１７、１８を介して加えられる。位相制御は、位相差制御器１９により行われる。
【０００９】
また、基板を加熱する必要がある場合は、赤外線ランプ（図示せず）によって、基板ホルダー２５を加熱し、基板を間接的に加熱する。
【００１０】

以上において説明した気相反応装置は、以下の特徴を有している。
・基板が一対の電極間に垂直に複数配置されるので、複数の基板を同時に処理することができる。
・気相反応が枠で囲まれた構造を有する基板ホルダー内で行われるので、反応室内部に反応生成物がパーティクルとして残存する問題を低減できる。
【００１１】
本発明者らは、上記の気相反応装置で数々の成膜実験を行い、以下の実験事実を得た。なお基板の大きさは４００ｍｍ×３００ｍｍのガラス基板を用い、ｘ方向が４００ｍｍ、ｙ方向が３００ｍｍとなるように配置した。
【００１２】
図４、図５に示すのは、図１に示す装置を用いて成膜実験を行った結果の膜厚分布を示すものである。図４の横軸と図５の縦軸に示すのは、成膜速度（ｇｒｏｗｔｈ　ｒａｔｅ）であるが、所定の時間（例えば成膜時間）を乗ずれば膜厚として比較することができる。即ち図４の横軸と図５縦軸は、成膜される膜厚として評価することができる。また、図４の縦軸と図５の横軸は、図１～３に示されるｘ及びｙで示される座標を示す。この座標は、原点をガラス基板の角の部分にとったものである。従って、この座標と膜厚の関係を見ることで膜厚分布を評価することができる。
【００１３】
図４の白丸印は、２つの基板（３００ｍｍ幅が２枚で６００ｍｍ幅になる）のｙ方向における膜厚分布を示すものである。（図３の黒丸印のプロット点については後述する）
【００１４】
図５の白丸印、白四角印には、上下それぞれの基板の中央部分におけるｘ方向（４００ｍｍ幅）における膜厚分布を示すものである。（図５の黒丸印、黒四角印については後述する）
【００１５】
図５において、白丸印で示されるのは、図１に示される上側の基板（ｕｐｐｅｒ　ｓｕｂｓｔｒａｔｅ）　のｘ方向の膜厚分布であり、白四角印で示されるのは、下側の基板（ｌｏｗｅｒ　ｓｕｂｓｔｒａｔｅ）　のｘ方向の膜厚分布である。図５において、白丸印のプロット点と白四角印のプロット点とでは、その形状が似ているが、その絶対値が異なっている。これは、図４の白丸印のプロット点を見れば分かるように、図１のｙ方向にいくに従って、膜厚が薄くなることに関係する。即ち、図５の白丸印と白四角印は、上側の基板の膜厚が下側の基板に比較して厚く成膜されてしまうことを示している。
【００１６】
なお、図４、図５に示す膜厚分布は、図２に示す平行に複数配置された基板全てにおいて同様である。即ち上下一組として配置された複数組の基板全てにおいて、図４、図５に示すような膜厚分布が観察された。
【００１７】
図４、図５から明らかなように、図１～図３に示すような構成を有する気相反応装置においては、成膜される膜厚の不均一性という問題が存在する。即ち、一対の電極間に電極とその面が垂直になるように基板を配置し、電極間において放電を起こすことによって成膜を行う気相反応装置は、
・反応性気体の移動方向（図１でいうｙ方向）における膜厚分布の不均一性
・電極間方向（図１でいうｘ方向）における膜厚分布の不均一性
とが問題となる。
【００１８】
また、この不均一性の問題は、それぞれ不均一にする原因が独立であることが判明している。即ち、電極間方向（図１～図３でいうとｘ方向）における膜厚分布の不均一性と、反応性気体の移動方向（図１～図３でいうとｙ方向）における膜厚分布の不均一性とは、それぞれ独立した原因によるものであることが判明している。
【００１９】

〔発明が解決しようとする課題〕
本発明は、一対の電極間に電極と垂直に基板を配置し、該基板の表面に薄膜の成膜を行う構成において、成膜される薄膜の膜厚分布の不均一性を解決することを目的とする。具体的には、下記の２点の問題を解決することを目的とする。
１．電極間方向における膜厚の不均一性を解決する。
２．反応性気体の移動方向における膜厚の不均一性を解決する。
【００２０】
〔課題を解決するための手段〕
本発明は、一対の電極間に少なくとも１枚の基板が基板面を電極面に対して垂直にして配置された気相反応装置において、下記の２点を主要な発明の構成とする。
・一対の電極間に供給する高周波電力を間欠放電（パルス放電）とする。
・それぞれの電極に供給する高周波電力に少なくとも２つの位相差を非同時に与えて気相反応させる。
【００２１】
それぞれの電極に供給する高周波電力に少なくとも２つの位相差を非同時に与えて気相反応させる動作の例を以下に示す。
（１）まず一対の電極にＸ度の位相差でもって高周波電力を供給する。
ここで、Ｘ度は任意の角度である。このＸ度の位相差でもって高周波電力を供給する時間は、任意である。
（２）上記（１）の動作に続いて、（Ｘ±１８０）度の位相差でもって、一対の電極に高周波電力を供給する。
【００２２】
例えば、Ｘ＝０度であれば、上記（１）に示す動作過程において、一対の電極に同相（位相差０）で高周波電力を供給し、次の動作過程（上記（２）の動作過程に相当する）において、一対の電極に１８０度の位相差で高周波電力を供給すればよい。
【００２３】
また、Ｘ＝－９０度（２７０度）であれば、上記（１）の動作過程において、一対の電極に－９０度の位相差で高周波電力を供給し、次の動作過程において、一対の電極に９０度の位相差で高周波電力を供給すればよい。
【００２４】
この（１）の動作過程と位相差と（２）の動作過程の位相差との差は、１８０度であることが好ましいが、±２０％範囲で許容することができる。
【００２５】
上記（１）と（２）の動作過程は、以下（ａ）　～（ｂ）　に示すような組み合わせでもって実施される。
（ａ）　始めに（１）の動作を所定の時間行い、引き続いて（２）の動作を所定の時間行う。この際において、それぞれの動作時間は、同じ場合もあるし、異なる場合もある。
（ｂ）　（１）の動作と（２）の動作とを交互に繰り返して行う。
（ｃ）　所定時間内において、（１）の動作時間と（２）の動作時間との割合が一定の比率になるようにする。
【００２６】
例えば、高周波電力を供給する時間の総計が３０分間の場合において、（１）の動作時間と（２）の動作時間の割合との比率を１：２とする場合、
・（１）の動作時間を１０分とし、（２）の動作時間を２０分とする。
・（１）の動作時間を１分として、（２）の動作時間を２分とする。そして、交互に１０回この動作を繰り返す。
・（１）の動作を１ｍｓｅｃとし、（２）の動作を２ｍｓｅｃとする。そして、交互にこの動作を６００回繰り返す。
といいった動作モードが考えられる。
【００２７】

また、位相差放電の組み合わせの方法としては、２種類の位相差の組み合わせに限られるものではない。例えば、０度の位相差、１８０度の位相差、６０度の位相差、２４０度の位相差、での放電を１分づつ行い、計４分間の気相反応を行うこともできる。

【００２８】

また、位相差が連続的に変化させる方法を採用してもよい。例えば、一対の電極に加えられる高周波電力の位相差が放電開始時に０度であり、放電終了時に３６０度である１つのサイクルを考える。この場合、始めは位相差０つまり同位相であるが、徐々に１度，２度，３度と位相差がずれていき、３６０度の位相差すなわち０度で同位相の戻る。

【００２９】

実際には、上記のサイクル（位相差が０度～３６０度まで変化するのを１サイクルとする）が多数回繰り返されて気相反応が行われる。

【００３０】

上記構成を実現する方法としては、以下のような構成を考えることができる。一方の電極の電極に供給さえる高周波電力と他方の電極に供給される高周波電力との周波数を僅かに異ならせて気相反応をさせる。このようにすると、それぞれの高周波電力の位相差が除々に変化していき、位相差を連続して変化させる場合と同様な効果を得ることができる。この高周波電力の周波数の違いは、２０％程度以下であることが望ましい。

【００３１】

本発明においては、一対の電極間に電磁エネルギーを供給し、高周波放電を生じさせるものであるが、高周波の周波数は、特に限定されるものではない。また、気相反応によって、薄膜の成膜を行うことが極めて有効であり、膜厚分布の良好な薄膜形成を行うことができる。しかし、これは気相反応が均一に行われていることでもあるので、この気相反応方法を利用して気相エッチングを行うことも有効である。

【００３２】

【作用】

放電を間欠的に行うこと（一般にパルス放電という）によって、反応性気体の有効利用を計り、反応性気体の流れる方向における気相反応の均一性を高めることができる。特に、気相反応によって成膜を行う場合には、反応性気体の流れる方向における膜厚分布を著しく向上させることができる。

【００３３】

一対の電極間に加えられる高周波エネルギーの位相差を少なくとも２つ用い、その第１の位相差をＸ度、第２の位相差を（Ｘ±１８０）度とすることによって、電極間方向における気相反応の均一性を向上させることができる。特に、気相反応によって、成膜を行う場合には、電極間方向における膜厚分布を著しく改善することができる。

【００３４】

【実施例】

〔実施例１〕

本実施例では、図１に示すプラズマＣＶＤ装置において、ｙ方向の膜厚分布を改善する例を示す。本実施例においては、図１に示すプラズマＣＶＤ装置において、図６にそのブロック図を示すような放電系を採用したこと特徴とする。

【００３５】

本実施例は、一対の電極１４、１５から反応空間（一対の電極間に形成される）に対して行われる放電をパルス放電とするものである。

【００３６】

このために、図６に示すパルス発振器からの信号を用いて、２つの高周波電源からの高周波をパルス発振させる。図６に示す放電系以外の構成は、図１～図３に示すのと同様である。

【００３７】

図６に示す放電系を用いると、高周波電源をパルス放電させるための基準パルスをパルス発生器で行ない、その信号によって２台の高周波電源をパルス放電させることができる。

２台の高周波電源から発振される高周波電力の位相差は、位相信号発生器によって制御される。また、電極（１４または１５）と高周波電源との間には整合器があるため、電極上における位相差が制御値からずれる可能性がある。従って、整合器の出口のところでの位相差を位相信号発生器にフィードバックさせて、位相制御を行う構成としている。

【００３８】

パルス発生器は、高周波電源をパルス駆動するためのものである。パルス発生器によって、どの様な高周波電力が出力されるかを図７に示す。パルス発生器からの信号によって、高周波電源がＯＮ，ＯＦＦされ、パルス状に高周波電力が一対の電極に印加される。

【００３９】

このシステムでは、－１０Ｖがパルス発生器から出力された場合に、高周波電源がＯＮ状態になる。この様子を図７に示す。また、本実施例においては、一対の電極１４と１５に供給される高周波電力の位相差は１８０度に固定してある。

【００４０】

成膜に当たっては、図１～図３に示すように、ガラス基板（４００ｍｍ×３００ｍｍ）を２枚一組で配置し、計１２枚の基板に同時に成膜する構成とした。

【００４１】

以下に成膜条件を示す。

反応性基体　　SiH_4　／NH_3　＝２００／１０００ｓｃｃｍ
高周波電力　　４ｋＷ（１３．５６ＭＨｚ）×２
位相差　　１８０度
パルス周波数　１００Ｈｚ（ｄｕｔｙ比５０％）
加熱温度　　３５０℃

上記成膜条件は、図７に示すような放電形態において、放電時間を５ｍｓｅｃとして、休止時間を５ｍｓｅｃとした場合である。この放電形態は、ｄｕｔｙ比が５０％のパルス放電を１００Ｈｚの繰り返し周波数、あるいはパルス周波数で行ったものといえる。ｄｕｔｙ比とは、（放電時間／（放電時間＋休止時間））を示すものである。例えば、パルス周波数１００Ｈｚでｄｕｔｙ比を１０％としたパルス放電の場合は、１ｍｓｅｃの放電と９ｍｓｅｃの休止とを繰り返す放電形態となる。

【００４２】

上記条件により成膜されたｙ方向の膜厚分布を図４の黒丸印で示す。図４を見れば明らかなように、ｙ方向の膜厚分布は大きく改善することができる。

【００４３】

また上記条件において成膜を行った際のｘ方向の膜厚分布を図５の白四角印と黒四角印とで示す。図４に示すようにｙ方向の膜厚分布のバラツキが改善されたことを反映して、上側の基板と下側の基板とで、ほとんど同じ膜厚分布を示している。しかし、図５に示すｘ方向の波打った膜厚分布は改善されていない。

【００４４】

上記ようにパルス放電とすることで、ｙ方向の膜厚分布の改善、即ち反応性気体の流れる方向における膜厚分布の改善が得られることが分かる。一方ｘ方向、即ち反応性気体の流れる方向と垂直な方向における膜厚分布は、ほとんど改善されないことが分かる。

【００４５】

以上のことから、以下のことが結論される。

１．パルス放電は、反応性気体の流れる方向における膜厚分布を改善し、この方向における平坦な膜厚分布を実現するのに大きな効果がある。

２．パルス放電は、反応性気体の流れる方向と垂直な方向における膜厚分布には、ほとんど影響を与えない。

【００４６】

〔パルス放電の作用効果について〕

以下において、パルス放電の作用効果について考察する。まず、図１～図３に示す装置において、ｙ方向の膜厚分布が図４の白丸印で示されるようになる現象について考察する。

図１～図３に示す装置においては、反応性気体がガス導入系１２から図２のスリット２７で示される部分を通して、反応室内に導入される。そして、反応室内をｙ方向に移動しながら、排気系１３から排気される。

【００４７】

この際反応性気体は、基板表面に沿う方向で移動していき、一対の電極１４、１５から印加される高周波によってプラズマ化（一般に活性化といわれる）され、基板表面に薄膜として堆積されていく。この際、反応空間（電極間の空間）において、反応性気体は図８に示されるような様子で減少していくと考えられる。即ち、反応性気体が移動していくに従って、徐々に膜として堆積する分、反応性気体の残量は減少していくものと考えられる。また換言すれば、薄膜に寄与する反応性気体の成分は、図７に示すように移動に従って徐々に減少していくと考えられる。

【００４８】

この結果、図４の白丸印で示されるように、ｙ方向に向かって徐々に成膜速度（膜厚に対応する）が低下した分布が得られるものと考えられる。例えば、前述のように反応性気体としてSiH_4　とNH_3　を用い、その流量を２００／１０００ｓｃｃｍとした場合、反応性気体が反応空間を通り過ぎるのは、約２秒と計算されるが、この約２秒の間に反応性気体は徐々に消費されていき、結果として図４の白丸印で示されるような成膜速度が観察されると考えられる。

【００４９】

ここでパルス放電を行った場合について考察する。パルス放電を行った場合、所定時間内において反応性気体に電磁エネルギーが供給され、その後所定時間放電が停止し、その間は電磁エネルギーの供給が停止する。この放電が停止している間は反応性気体の消費はほとんどされない。従って、単純に考えても反応性気体の消費率は約５０％減少する。

【００５０】

以上の考察から、図４の白丸印で示される膜厚分布が改善されることが理解される。しかし、上記の理由のみによって、図４の黒丸印で示されるようにｙ方向（反応性気体の流れる方向）の膜厚分布が改善されると考えにくい。

【００５１】

そこで以下のようなことが考えられる。連続放電においては、成膜空間中に形成される大きな粒子（クラスタ状の粒子）がつぎつぎに成長しその多くがパーティクル（塵）となる。このパーティクルは、成膜に直接寄与せずに消費される。一方、パルス放電（間欠放電）を行った場合には、大きな粒子が形成される時間が制限されるので、パーティクルとして消費される反応性気体の損失が少なく、成膜に寄与する原料成分が多くなるものと考えられる。従って、ｙ方向に反応性気体が移動していっても反応性気体の損失が少なく、図４の黒丸印で示すような均一な膜厚分布が得られるものと考えられる。

【００５２】

また、パルス放電によって膜として堆積しやすい短寿命のラジカルの生成率が低下し、相対的に長寿命のラジカルの数が多くなるので、先に消費されてしまう短寿命のラジカル成分の影響を抑制することができ、結果として、図４の黒丸印で示されるような平坦な膜厚分布が得られるものと考えることもできる。

【００５３】

本実施例においては、放電時間を５ｍｍｓｅｃ、休止時間を５ｍｓｅｃとして、ｄｕｔｙ比を５０％、周波数１００Ｈｚのパルス放電としたが。ｄｕｔｙ比や周波数を他の値としてもよい。さらには、放電間隔と休止間隔とが変化するようなパルス放電形態を採用してもよい。また成膜される薄膜も特に制限されるものではなく、一般にプラズマ気相法で成膜される薄膜の形成に適用することができる。即ち、反応性気体としては、SiH_4　やNH_3　に限定されるものではなく、公知の反応性気体を利用することができる。また、公知のエッチング用の反応性気体を利用すれば、エッチングも可能である。

【００５４】

〔実施例２〕

本実施例は、実施例１に示したパルス放電によって、成膜される膜のステップカバレージ（段差被覆性）が改善されることに関する。一般にプラズマＣＶＤ法で薄膜を成膜する場合、ステップカバレージが問題となる。

【００５５】

例えば、図１～図３に示すプラズマＣＶＤ装置においても同様の問題がある。以下において、図１～図３に示すプラズマＣＶＤ装置を用い、窒化珪素膜を形成した例について以下に説明する。

【００５６】

まず成膜条件について説明する。

圧力　　１５ｍＴｏｒｒ
高周波電力　　５００Ｗ（１３．５６ＭＨｚ）×２
反応性気体　　SiH_4　／NH_3　＝２７／２６３ｓｃｃｍ
位相差　　１８０度
加熱温度　　３５０℃

【００５７】

上記成膜条件によって、ガラス基板上に形成された島状のタンタルのパターン（以下アイランドという）に５０００Åの厚さに窒化珪素膜を成膜した模式図を図９に示す。図９（Ａ）には、ガラス基板９１上に形成された厚さ３０００Åのタンタルのアイランド９２の表面を覆って窒化珪素膜９３を成膜した場合の状態が示されている。

【００５８】

図９（Ａ）に示すように、アイランド９２を覆って形成された窒化珪素膜９３は、アイランド端部９４において、そのステップカバレージ（段差被覆性）が非常に悪くなる。

【００５９】

一般にステップカバレージは、成膜圧力が高いと良くなり、成膜圧力が低いと悪くなる傾向がある。これは、成膜圧力が高いと、分子やラジカルの平均自由工程が短くなるので、アイランドの側面にも分子やラジカルが入り込みやすくなり、被覆性が改善されるからである。逆に、成膜圧力が低いと、分子やラジカルの平均自由工程が長くなるので、アイランドの側面に分子やラジカルが入り込みにくくなり、ステップカバレージは悪化する。

【００６０】

以上の議論から、成膜圧力を高くすることによって、ステップカバレージを改善する方法が考えられる。しかしながら、上記成膜条件において成膜圧力を１５ｍＴｏｒｒから１００ｍＴｏｒｒとして成膜実験を行ってみても、ステップカバレージはそれほど改善されないことが確認されている。

【００６１】

そこで、以下の成膜条件によって成膜を行ったところ、図９（Ｂ）に示すように、良好なステップカバレージを実現できることが確認された。

圧力　　１００ｍＴｏｒｒ
高周波波力　　５００Ｗ（１３．５６ＭＨｚ）×２
反応性気体　　SiH_4　／NH_3　＝２７／２６３ｓｃｃｍ
位相差　　１８０度
加熱温度　　３５０℃
パルス周波数　１００Ｈｚ（ｄｕｔｙ比５０％）

【００６２】

上記の成膜条件で得られた窒化珪素膜のステップカバレージが良好であった理由は、以下のように考えられる。

【００６３】

パルス放電を行うことによって、被膜形成物表面のイオンシースが間欠的に消滅する状態が実現されるので、イオンシースによってプラズマ空間から被形成面に向かって加速されるイオンが少なくなり、結果としてラジカルの回り込みを高めることができる。

【００６４】

即ち、成膜圧力を低くし、しかもパルス放電を行うことによって、ラジカルが図９に示すアイランド９２の端部側面に回り込む状態が実現されるので、ステップカバレージが改善されると考えることができる。

【００６５】

また、成膜圧力を１５ｍＴｏｒｒとしたままでパルス放電（パルス周波数１００Ｈｚ、ｄｕｔｙ比５０％）を行った場合にも、図９（Ｂ）程の顕著なステップカバレージの改善は得られなかったが、かなり良好なステップカバレージを得ることができた。このような効果が得られたのは、パルス放電によって、ラジカルがアイランド９２の端部側面に回り込む為と考えられる。

【００６６】

〔実施例３〕

本実施例は、図１～図３のｘ方向における膜厚分布の不均一性を改善する構成に関する。まず、図１～図３に示す装置において、図６に示す放電系を使用し、一対の電極１７と１８とに加えられる高周波電力の位相差を０～２７０度の間で変化させた場合の、ｘ方向における珪素薄膜の膜厚分布を図１０に示す。この際の成膜条件を以下に示す。

反応性気体　　SiH_4　＝３００ｓｃｃｍ
高周波電力　　５００Ｗ（１３．５６ＭＨｚ）×２
加熱温度　　２５０℃
成膜圧力　　１０ｍＴｏｒｒ
パルス周波数　１００Ｈｚ（ｄｕｔｙ比５０％）

【００６７】

図１０において、φは位相差を表し、ｕｐｐｅｒ　ｓｕｂｓｔｒａｔｅ　は上側の基板、ｌｏｗｅｒ　ｓｕｂｓｔｒａｔｅ　は下側の基板を示す。基板は、４００ｍｍ×３００ｍｍのものを用い、図１～図３に示すように、２枚を１組として縦に並べて基板ホルダー２５に配置される。

【００６８】

図１０を見るれば明らかなように、上側の基板２３（図１参照）と下側の基板（図１参照）とで、ほとんど同じ膜厚分布となっている。これは、パルス放電の効果によるものと考えられる。

【００６９】

さらに図１０見ると、一対の電極１４と１５とに加えられる高周波電力の位相差を変化させることで、膜厚分布の形状が位相差に従ってシフトする様子が分かる。

【００７０】

また、上記成膜条件において、位相差を０度にして５分間成膜を行い、次に位相差を１８０度にして５分間の成膜を行った場合のｘ方向の膜厚分布を図１１に示す。図１１を見ればわかるように、０度の位相差と１８０度の位相差とを組み合わせることにより、ｘ方向、即ち電極間方向における均一な膜厚分布を得られることが分かる。

【００７１】

ここでは、位相差を０度にして所定時間の成膜を行い、つぎに位相差を１８０度にして同じ所定時間の成膜を行った例を示した。しかし、例えばパルス周波数１００Ｈｚのパルス放電を行う場合において、ｎ回目のパルスの時を０度の位相差とし、ｎ＋１回目のパルスを１８０度の位相差とし、さらにｎ＋２回目のパルスを０度の位相差とする、という様にパルスの繰り返しに応じてそれぞれの位相差で交互に放電を行う方法でも同様な効果を得ることができる。また、所定時間内において、０度の位相差の放電と１８０度位相差の放電とが同じ回数になるようにパルス放電を行うのでもよい。

【００７２】

また、それぞれの位相差における放電時間、あるいは回数（パルス放電の回数）を異ならせて、より平坦な膜厚分布が得られるようにしてもよい。例えば、図１１の白または黒の三角印で示される膜厚分布は、中央部でやや盛り上がっている。これは四角印で示される位相差１８０度の場合の影響が大きいものと考えることができる。そこで、丸印で示され

る位相差０度の放電時間（成膜時間）を長くすることで、より平坦な膜厚分布を期待することができる。例えば、所定時間内のパルス放電の回数の割合を、位相差１８０度：位相差０度＝９：１０とすることによって、さらに平坦な膜厚分布を得ることができる。

【００７３】

以上のように一対の電極に加えられる高周波電力の位相差を異ならせた成膜条件を組み合わせることにより、電極間方向における膜厚分布を改善することができる。

【００７４】

一方、電極間方向に垂直な方向（図１でいうとｙ方向）における膜厚分布には、一対の電極に加えられる高周波電力の位相差を変化させても、ほとんどその影響は見られない。

【００７５】

このことから、上記一対の電極に加えられる高周波電力の位相差を変化させる手法は、当該電極間方向における膜厚分布を独立に制御できるものであり、その分布を大きく改善できることが結論される。

【００７６】

当然、上記の効果は、パルス放電を行わない場合でも得ることができる。この場合、図１～図３のｙ方向の膜厚分布が図４の白丸印で示されるように悪化するだけで、ｘ方向の膜厚分布は平坦とすることができる。例えば、パルス放電を行わずに図１１に示す様な成膜を行った場合、白の三角印のプロット点と黒の三角印のプロット点とは平坦な膜厚分布を示すが、上下の基板で膜厚が異なることになるので、それらのプロット点で示される曲線の位置は異なることによる。これは、他の丸印や四角印においても同様である。この場合、その曲線の形を保ったままで、その位置がずれることになる。

【００７７】

〔実施例４〕

本実施例は、実施例３の構成において、位相差φを＋９０度と－９０度とした場合の例である。位相差以外の成膜条件を以下に示す。

【００７８】

（成膜条件）

反応性気体　　SiH_4　　３００ｓｃｃｍ
高周波電力　　５００Ｗ（１３．５６ＭＨｚ）×２
加熱温度　　２５０℃
成膜圧力　　１０ｍＴｏｒｒ
パルス周波数　１００Ｈｚ（ｄｕｔｙ比５０％）

【００７９】

図１２に示すように、上記成膜条件において、＋９０度位相差の場合と－９０度の位相差の場合とでは、そのｘ方向における膜厚分布が波打っている。そこで、＋９０度の位相差で５分間の成膜を行い、－９０度の位相差で５分間の成膜を行った場合の膜厚分布を三角印で示す。

【００８０】

図１２から分かるように、＋９０度と－９０度とで、同じ時間ずつ成膜を行うことによって、膜厚分布が改善されることが分かる。

【００８１】

〔実施例５〕

本実施例は、実施例３の構成において、位相差を０度と１８０度とし、以下の条件で窒化珪素膜を成膜した例である。

【００８２】

（成膜条件）

反応性気体　　SiH_4　／NH_3　＝５００／１５００ｓｃｃｍ
高周波電力　　４ｋＷ（１３．５６ＭＨｚ）×２
成膜圧力　　３０ｍＴｏｒｒ
加熱温度　　３５０℃

パルス周波数　１００Ｈｚ（ｄｕｔｙ　比５０％）

【００８３】

図１３において、黒と白の三角印で示されているのは、０度の位相差で１０分間の成膜を行い、引続いて１８０度の位相差で５分間の成膜を行った場合のｘ方向の膜厚分布（正確には成膜速度）を示すものである。図１３を見れば明らかなように、位相差による成膜速度の違いを反映させて成膜時間を異ならせることによって、ｘ方向における平坦な膜厚分布を得ることができる。

【００８４】

また、０度のパルス放電の回数と１８０度の放電回数との比率と２：１とすることによっても同様の効果を得ることができる。

【００８５】

〔実施例６〕

本実施例３～５においては、異なる位相差の成膜を連続して行うことによって、平坦な膜厚分布が実際に得られた。そこで、本実施例においては、この位相差を変化させる手法をさらに改良した例について説明する。

【００８６】

実施例１に示したように、パルス放電を行うことによって、反応性気体の流れる方向における膜厚分布を改善することができる。このパルス放電というのは、例えば、１０ｍｓｅｃ放電し、１０ｍｓｅｃ放電を休止し、また１０ｍｓｅｃ放電し、といったサイクルを繰り返す放電方法である。

【００８７】

一方、実施例３～５においては、特定の位相差で５分間成膜し、つぎに別の特定の位相差で５分間成膜することによって、電極間方向における膜質を著しく改善した例を示した。本実施例は、パルス放電の仕方を改良することによって、実施例３～５に示すのと同様な効果を得る構成に関する。

【００８８】

図１４（Ａ），（Ｂ）に本実施例の放電形態を示す。図１４（Ａ），（Ｂ）に示すのは、パルス周波数が１００Ｈｚ、ｄｕｔｙ比が５０％の場合、即ち放電時間と休止時間とが同じであるが、放電形態が違う場合である。

【００８９】

即ち、図１４（Ａ）に示すのは、１０ｍｓｅｃの放電と１０ｍｓｅｃの休止とを交互に繰り返す場合において、０度の位相差の放電と、１８０度の位相差の放電とを繰り返して行う例である。また、図１４（Ｂ）に示すのは、１０ｍｓｅｃの放電と１０ｍｓｅｃの休止とを交互に繰り返す場合において、０度の位相差の放電と１８０度の位相差の放電とを２回づつ交互に繰り返す場合の例である。

【００９０】

いずれの場合にしても、０度の位相差の放電と１８０度の位相差の放電とを同じ時間行う場合と同様な効果を得ることができる。

【００９１】

図１４に示すのは、パルス周波数が１００Ｈｚ、ｄｕｔｙ比が５０％の場合の例である。しかし、他の値のパルス周波数やｄｕｔｙ比を選ぶこともできる。例えば、パルス周波数が１０Ｈｚ、ｄｕｔｙ比を１０％とした場合は、放電時間が７０ｍｓｅｃ、放電休止時間が３０ｍｓｅｃとなる。

【００９２】

また、図１３に示すように、それぞれの位相差での成膜時間を異ならせなければならない場合は、それぞれの位相差における放電回数の割合を異ならせればよい。例えば、図１３に示す場合は、位相差０度で１０分間成膜を行い、つぎに位相差１８０度で５分間成膜を行うことによって、図１のｘ方向における膜厚分布を改善される例であるが、このような場合は、図１５に示すように、放電回数を（０度の位相差の場合）：（１８０度の位相差の場合）＝２：１となるように制御すればよい。

【００９３】
また、（０度の位相差での放電時間）：（１８０度の位相差での放電時間）＝２：１となるようにしてもよい。例えば、０度の位相差で１０秒放電し、１８０度の位相差で５秒放電する、そしてこのサイクルを繰り返す、といった放電形態を採用してもよい。
【００９４】
〔実施例７〕
本実施例は、一対の電極に加えられる高周波電力の周波数を異ならせることで、自動的に位相差を変化させる構成に関する。
【００９５】
ここで、珪素膜を成膜するとして、一対の電極に印加される高周波電力の位相差を０度として５分間成膜をし、さらに１８０度として５分間成膜をし、さらに位相差が９０度で５分間成膜をし、２７０度（－９０度）で５分間成膜した場合を考える。
【００９６】
当然成膜された珪素膜は電極間方向に均一性の良いものとなる。従って、０度と１８０度、１０度と１９０度、２０度と２００度、３０度と２１０度・・・・・・・・３５０度（－１０度）と８０度、といった組み合わせで成膜を行っても電極間方向の均一性は改善されることになる。
【００９７】
そこで、図１に示すような気相反応装置において、一対の電極間に少しだけ異なる周波数の高周波電力を加えた場合を考える。このような場合、２つの周波数の違いが僅か（２０％以下）であることが重要である。なぜならば、周波数が異なりすぎると、その位相差を議論することができないからである。
【００９８】
まず、反応開始時（高周波電力印加開始時）において、２つの高周波電力の位相はそろっているものとする。時間が経過していくと、２つの高周波電力はその位相が徐々にずれていき、その位相差は０度～９０度～１８０度～２７０度～０度といったサイクルを繰り返すことになる。
【００９９】
この一つのサイクルの中で、０度と１８０度、９０度と２７０度（－９０度）、といった位相差の違いが１８０度である組み合わせを考えることができる。この組み合わせについて考察すると、この組み合わせのそれぞれにおいて、当該電極間方向における膜厚分布の均一化が図れることが理解される。従って、上記一つのサイクルの間で膜厚分布の均一化を図ることができる。そして、このサイクルが繰り返されることによって、電極間方向に均一な膜厚分布を有する薄膜を形成することができる。ただし、上記のような成膜ができるのは、図１１や図１２で示されるような、１８０度異なる位相差で同じ時間成膜を行うことによって、電極間方向における膜厚分布を均一にできる場合である。
【０１００】
具体的には、図１に示す気相反応装置において、一方の電極に１３．５６ＭＨｚの高周波電力を加え、他方の電極に１３．５５ＭＨｚの高周波電力を加えれば上記作用効果を得ることがでる。即ち、２つに周波数の違いによって、一対の電極間に加えられる高周波電力の位相差が０度～３６０度まで除々に変化してき、この１サイクルにおいて、電極間方向における均一な膜厚分布を実現でき、さらにこのサイクルを繰り返すことによって、上記作用効果実現できる。
【０１０１】
本実施例においては、２つの高周波電力の位相を制御する必要はない。また、実際には上記のサイクルが多数回繰り返されるから、放電開始時に位相差０から出発する必要もない。また、上記構成にパルス放電を組み合わせることは、反応性気体の流れる方向における膜厚分布を改善するのに効果がある。
【０１０２】
〔実施例８〕

本実施例は、電極間方向（電界方向ともいう）と反応性気体が流れる方向を同一とした場合の例である。本実施例の構成を図１６に示す。図１６に示されるように、一対の電極１４と１５の間に基板２３が平行に配置された基板ホルダー２５が配置されている。この基板ホルダー２５は、図２及び図３に示すのとその基本的な構成は同じである。即ち、一対の電極１４、１５と複数の基板の関係は、図１～３の場合と同様である。ただ異なるのは、基板ホルダー２５の上側と下側には、反応性気体が通るようにスリットが設けられていることである。

【０１０３】

放電は、一対の電極１４と１５との間で行われる。一対の電極１４と１５のそれぞれには、１３．５６ＭＨｚの高周波電源２０と２１が接続されている。また図示はしないが、電源系は図６に示すのと同様な構成を有しており、パルス放電、さらには電極１４と１５とに位相差をもたせた放電を行うことができる。勿論、一対の電極１４と１５に加えられる高周波電力の周波数を異ならせることもできる。

【０１０４】

図１６に示す構成においては、電極１４と１５がメッシュ構造になっている。反応性気体はガス供給系１２から供給され、メッシュ電極１４を通して反応空間（ここには基板ホルダー２５が設けられている）に到達し、プラズマ気相反応が行われる。そして不要となった反応性気体は真空ポンプ２２が設けられた排気系１３より排気される。なお、反応空間とは、一対の電極１４と１５との間の放電が行われる空間のことである。

【０１０５】

図１６に示す構成を採用した場合には、電極間方向、即ち電界の方向と反応性気体が流れる方向とが同一の方向となる。

従って、

（１）　反応性気体の流れる方向における膜厚分布の均一化を得られる。

（２）　電極間方向における膜厚分布の均一化を得られる。

といった効果を相乗して得ることができる。

【０１０６】

【効果】

一対の電極間に基板面を垂直に配置した気相成膜装置において、

（１）　パルス放電を行うことによって、反応性気体の流れる方向における膜厚分布を改善することができる。

（２）　位相差放電を行うことによって、電極間方向における膜厚分布を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】実施例の構成を示す。

【図２】実施例の構成を示す。

【図３】実施例の構成を示す。

【図４】膜厚分布を示す。

【図５】膜厚分布を示す。

【図６】実施例の放電系を示す。

【図７】パルス放電の状態を示す。

【図８】反応空間における反応性気体の残量を示す。

【図９】スッテプカバレージの状態を示す。

【図１０】膜厚分布を示す。

【図１１】膜厚分布を示す。

【図１２】膜厚分布を示す。

【図１３】膜厚分布を示す。

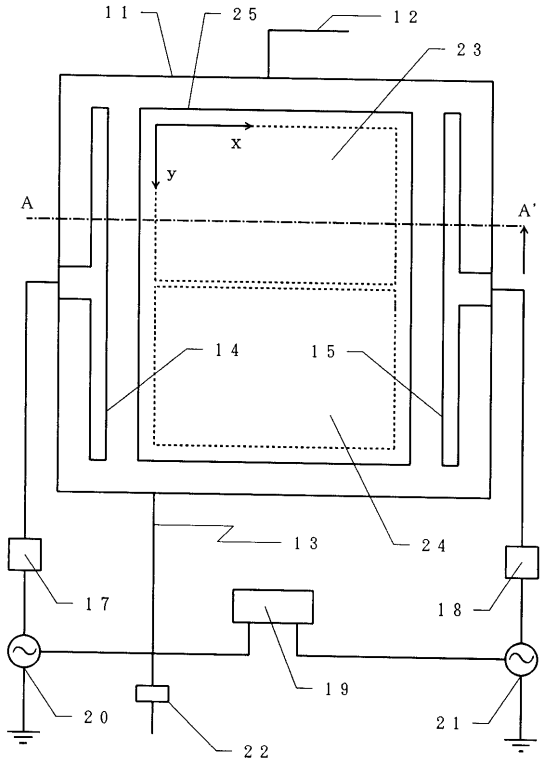
【図１４】パルス放電の状態を示す。

【図１５】パルス放電の状態を示す。

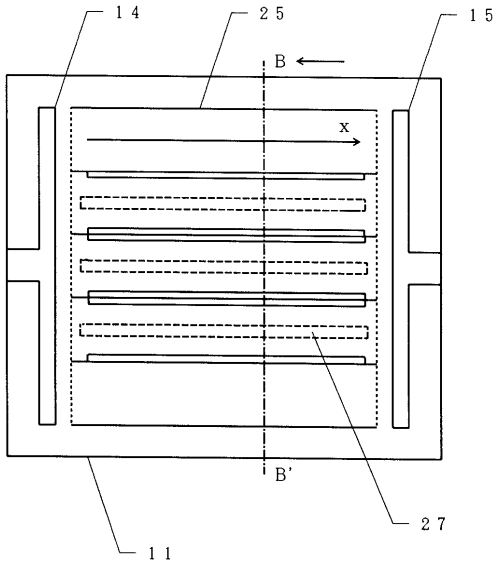
【図１６】実施例の構成を示す。

【符号の説明】
１１・・・・真空容器
１２・・・・ガス導入系
１３・・・・排気系
１４・・・・電極
１５・・・・電極
１７・・・・整合器
１８・・・・整合器
１９・・・・位相制御器
２０・・・・高周波電源
２１・・・・高周波電源
２２・・・・真空ポンプ
２３・・・・基板
２４・・・・基板
２５・・・・基板ホルダー
２７・・・・スリット

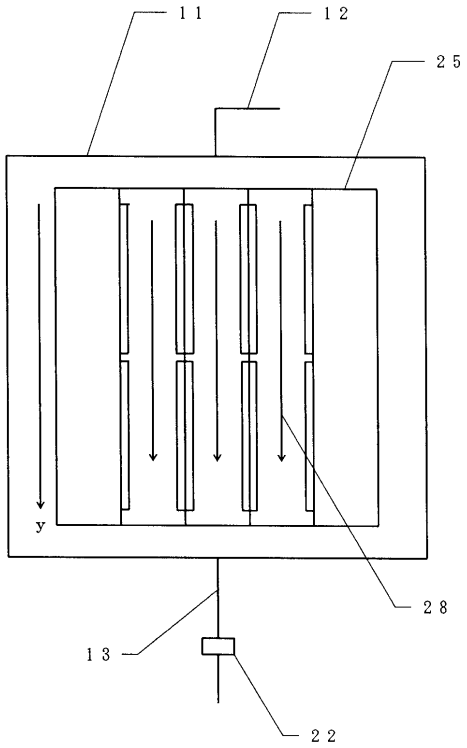
【図１】



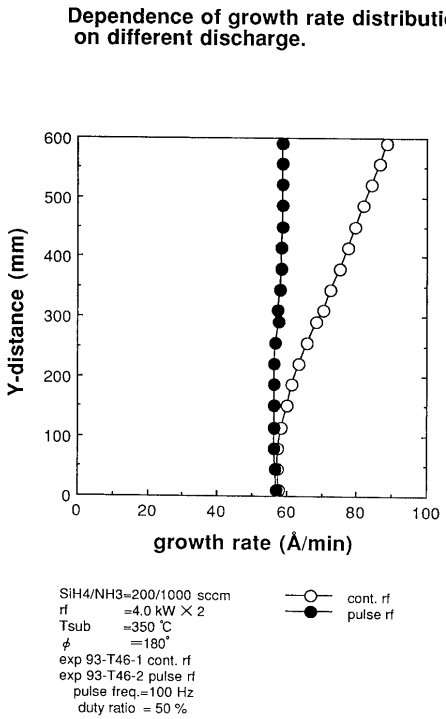
【図２】



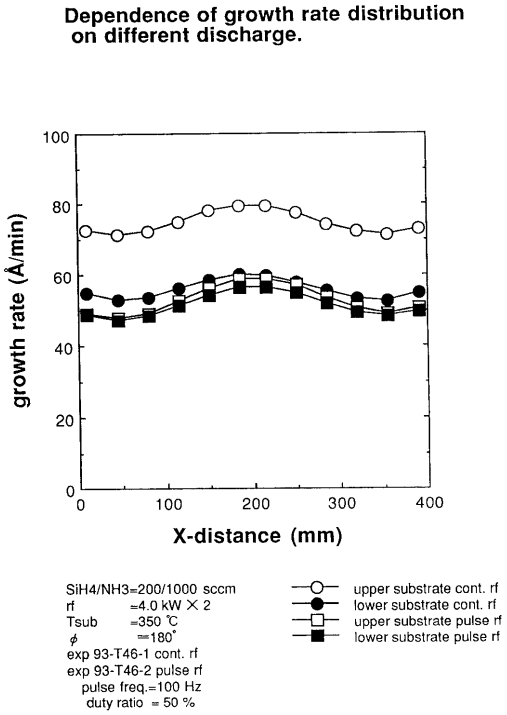
【図３】


１１
１２
２５
２８
１３
２２
y

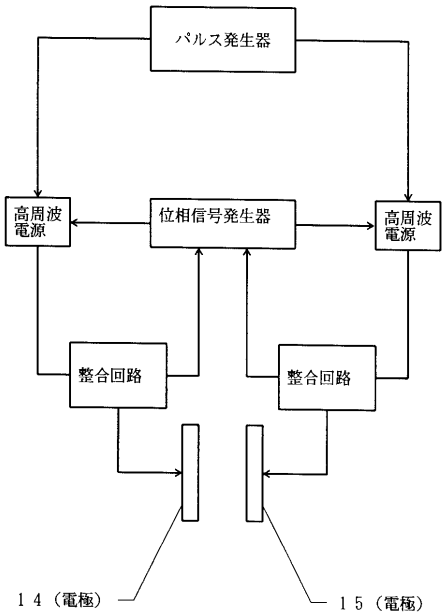
【図４】


Dependence of growth rate distribution on different discharge.
Y-distance (mm)
growth rate (Å/min)
SiH4/NH3=200/1000 sccm
rf =4.0 kW × 2
Tsub =350 ℃
φ =180°
exp 93-T46-1 cont. rf
exp 93-T46-2 pulse rf
pulse freq.=100 Hz
duty ratio = 50 %
cont. rf
pulse rf

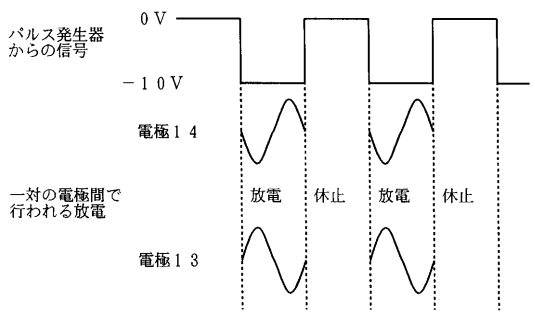
【図５】


Dependence of growth rate distribution on different discharge.
growth rate (Å/min)
X-distance (mm)
SiH4/NH3=200/1000 sccm
rf =4.0 kW × 2
Tsub =350 ℃
φ =180°
exp 93-T46-1 cont. rf
exp 93-T46-2 pulse rf
pulse freq.=100 Hz
duty ratio = 50 %
upper substrate cont. rf
lower substrate cont. rf
upper substrate pulse rf
lower substrate pulse rf

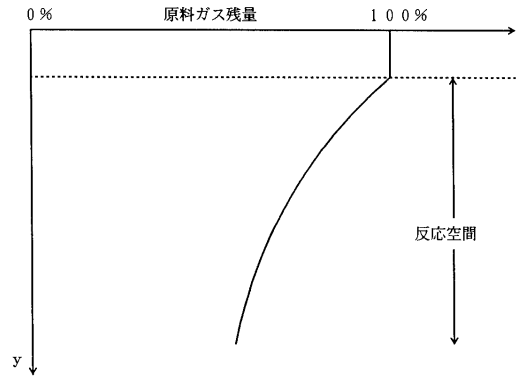
【図６】


パルス発生器
高周波電源
位相信号発生器
高周波電源
整合回路
整合回路
１４（電極）
１５（電極）

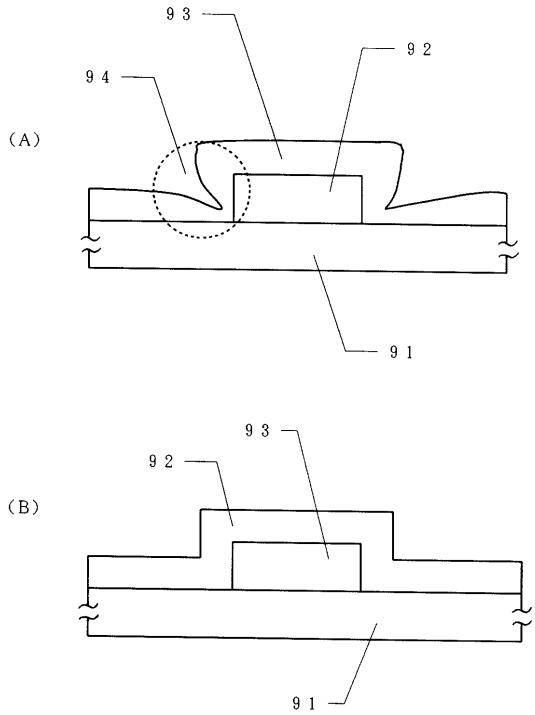
【図７】



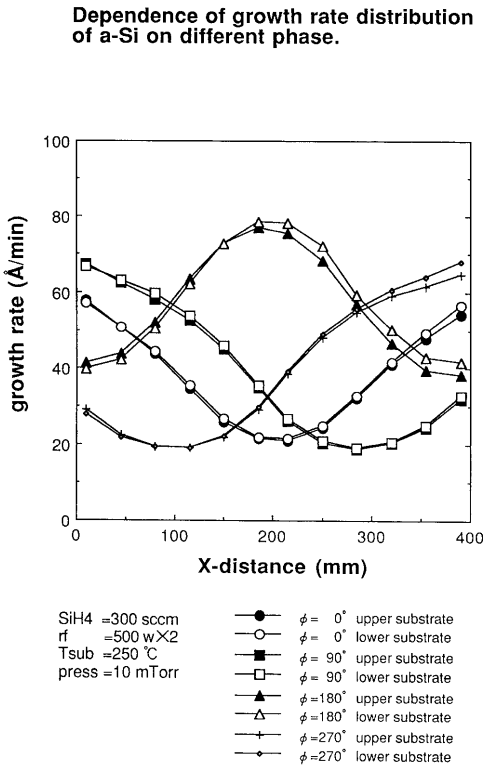
【図８】



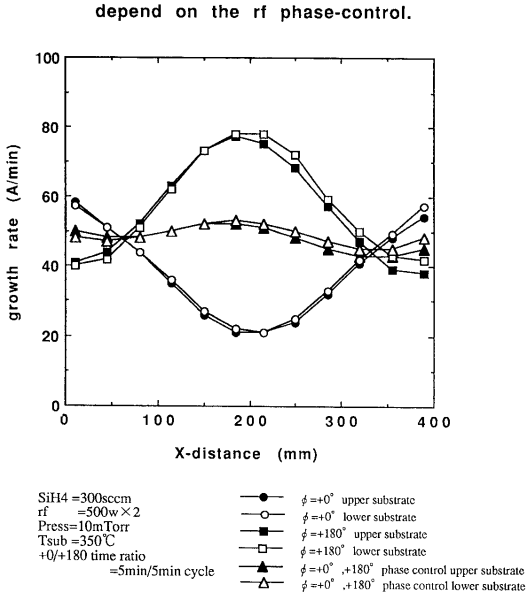
【図９】



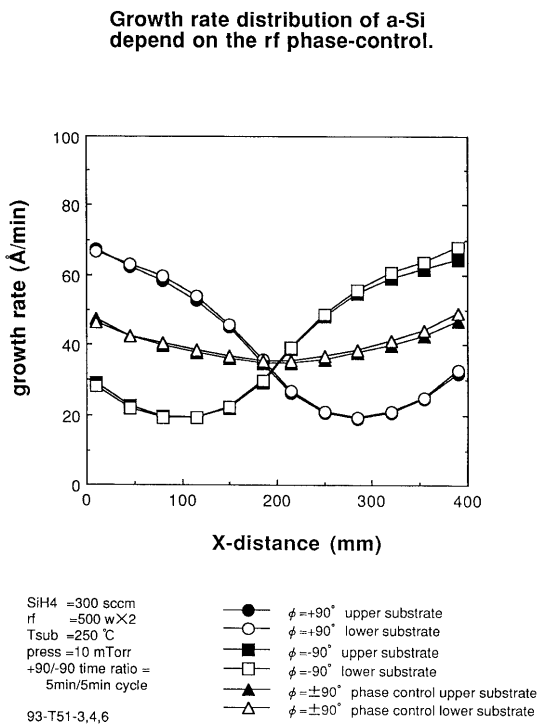
【図１０】



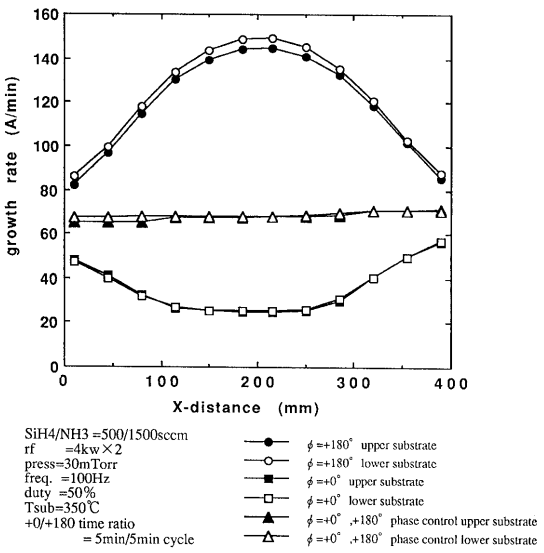
【図１１】



【図１２】



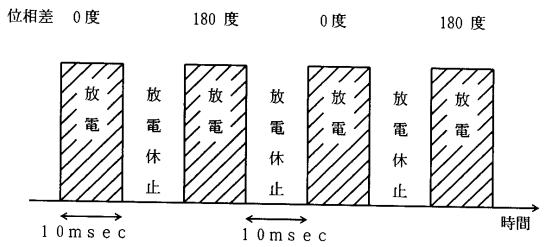
【図１３】



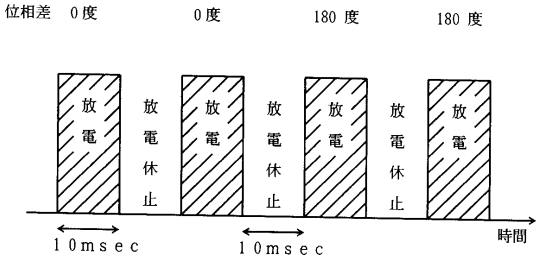
注）φ=0°,180° phase control データについては、
0° を10min,180° を5minの計15minでの成膜結果。
(0° の成膜時間が180° の成膜時間の2倍)

【図１４】

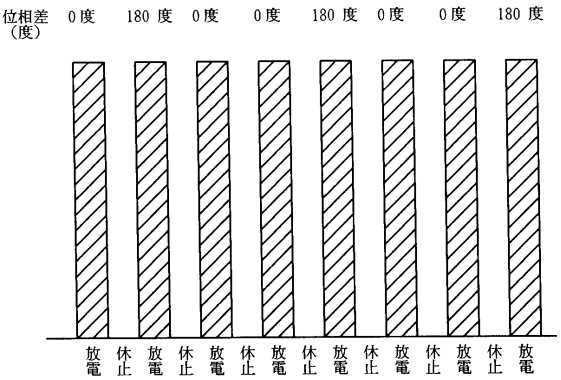
（A）



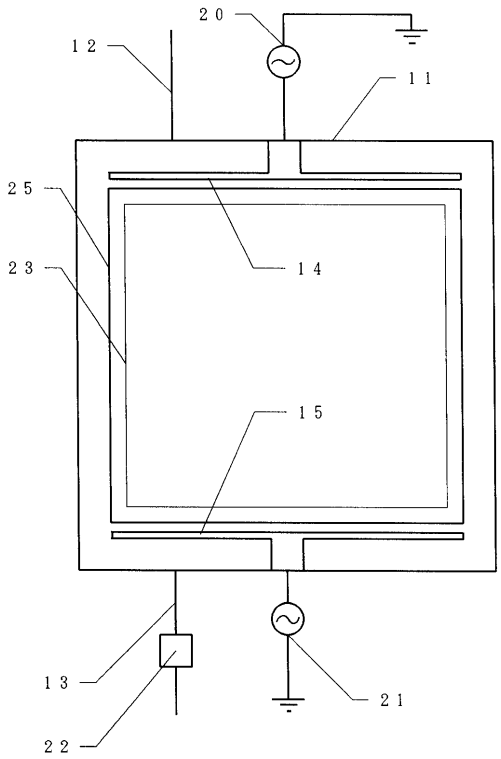
（B）



【図１５】



【図１６】



フロントページの続き

(72)発明者　柳　雄二
新潟県長岡市東高見２丁目２番３１号　トッキ株式会社長岡工場内
(72)発明者　神保　敏浩
新潟県長岡市東高見２丁目２番３１号　トッキ株式会社長岡工場内

審査官　池渕　立

(56)参考文献　特開昭６３－０４２１１５（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３４７２７９（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１２９２４３（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１２９２４４（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１９０５００（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２４８４５８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１２５６２６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１３１３７４（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３５９５１５（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３１５０９８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
H01L 21/205
H01L 21/31
C23C 16/50