

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-246129

(P2009-246129A)

(43) 公開日 平成21年10月22日(2009.10.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 21/318 (2006.01)	H O 1 L 21/318 B	4 K O 3 O
C 2 3 C 16/42 (2006.01)	C 2 3 C 16/42	4 M 1 O 4
H O 1 L 21/28 (2006.01)	H O 1 L 21/28 L	5 F O 3 3
H O 1 L 21/768 (2006.01)	H O 1 L 21/90 C	5 F O 5 8
H O 1 L 23/522 (2006.01)	H O 1 L 21/90 K	5 F 1 4 O
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-90714 (P2008-90714)
 (22) 出願日 平成20年3月31日 (2008.3.31)

(71) 出願人 000219967
 東京エレクトロン株式会社
 東京都港区赤坂五丁目3番1号
 (74) 代理人 100099944
 弁理士 高山 宏志
 (72) 発明者 鴻野 真之
 東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i
 zタワー 東京エレクトロン株式会社内
 (72) 発明者 西田 辰夫
 東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i
 zタワー 東京エレクトロン株式会社内
 (72) 発明者 中西 敏雄
 東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i
 zタワー 東京エレクトロン株式会社内

最終頁に続く

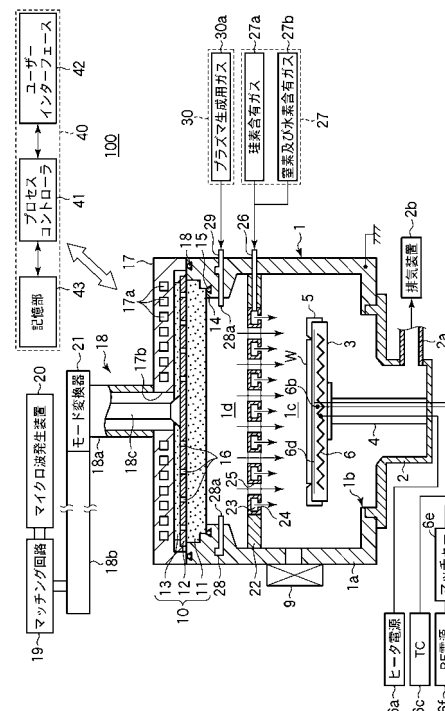
(54) 【発明の名称】 プラズマCVD窒化珪素膜の成膜方法及び半導体集積回路装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 N—H結合を減少させることができ、N—H結合の量とS i—H結合の量とを合計した総膜中水素量を減らすことが可能なプラズマCVD窒化珪素膜の成膜方法を提供すること。

【解決手段】 処理容器1内に、珪素含有ガスと、窒素及び水素含有ガスとを導入する工程と、マイクロ波を処理容器1内に放射し、処理容器1内に導入された珪素含有ガス及び窒素及び水素含有ガスをプラズマ化する工程と、プラズマ化された珪素含有ガス及び窒素及び水素含有ガスを、被処理基板Wの表面上に供給し、被処理基板Wの表面上に窒化珪素膜を成膜する工程と、を備え、窒化珪素膜の成膜条件を、処理温度を300℃以上600℃以下、珪素含有ガスと窒素及び水素含有ガスとの流量比を0.005以上0.015以下、マイクロ波パワーを0.5W/cm²以上2.045W/cm²以下、処理圧力を133.3Pa以上13333Pa以下とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マイクロ波励起プラズマを用いたプラズマ C V D 窒化珪素膜の成膜方法であって、
処理容器内に、珪素含有ガスと、窒素及び水素含有ガスとを導入する工程と、
マイクロ波を前記処理容器内に放射し、前記処理容器内に導入された前記珪素含有ガス
及び前記窒素及び水素含有ガスをプラズマ化する工程と、
前記プラズマ化された前記珪素含有ガス及び前記窒素及び水素含有ガスを、被処理基板
の表面上に供給し、この被処理基板の表面上に窒化珪素膜を成膜する工程と、を備え、
前記窒化珪素膜の成膜条件を、処理温度を 3 0 0 °C 以上 6 0 0 °C 以下、珪素含有ガスと
窒素及び水素含有ガスとの流量比を 0 . 0 0 5 以上 0 . 0 1 5 以下、マイクロ波パワーを
0 . 5 W / c m ² 以上 2 . 0 4 5 W / c m ² 以下、処理圧力を 1 3 3 . 3 P a 以上 1 3 3
3 3 P a 以下とすることを特徴とするプラズマ C V D 窒化珪素膜の成膜方法。

10

【請求項 2】

前記窒化珪素膜を堆積する工程における前記処理容器内の処理圧力を、1 3 3 . 3 P a
以上 4 0 0 P a 以下とすることを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマ C V D 窒化珪素膜
の成膜方法。

【請求項 3】

前記窒素及び水素含有ガスがアンモニアであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2
に記載のプラズマ C V D 窒化珪素膜の成膜方法。

【請求項 4】

前記珪素含有ガスがジシランであることを特徴とする請求項 3 に記載のプラズマ C V D
窒化珪素膜の成膜方法。

20

【請求項 5】

前記マイクロ波が、平面アンテナを介して前記処理容器内に放射されることを特徴とす
る請求項 1 に記載のプラズマ C V D 窒化珪素膜の成膜方法。

【請求項 6】

絶縁膜上に、この絶縁膜とは異なる物質を含むエッチングストッパを形成する工程と、
前記エッチングストッパの上方に、このエッチングストッパとは異なる物質を含む層間
絶縁膜を形成する工程と、

前記層間絶縁膜上に、この層間絶縁膜とは異なる物質を含むハードマスクを形成する工
程と、

30

前記ハードマスクをエッチングマスクに用いて、前記層間絶縁膜に、溝又は孔を形成す
る工程と、を具備し、

前記エッチングストッパ及び前記ハードマスクの少なくともいずれか一方が窒化珪素膜
であり、

前記窒化珪素膜の成膜条件を、処理温度を 3 0 0 °C 以上 6 0 0 °C 以下、珪素含有ガスと
窒素及び水素含有ガスとの流量比を 0 . 0 0 5 以上 0 . 0 1 5 以下、マイクロ波パワーを
0 . 5 W / c m ² 以上 2 . 0 4 5 W / c m ² 以下、処理圧力を 1 3 3 . 3 P a 以上 1 3 3
3 3 P a 以下とすることを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項 7】

半導体基板上に、この半導体基板と絶縁され、上部にキャップ層を備えたゲート電極を
形成する工程と、

前記ゲート電極をマスクに用いて、ソース／ドレイン領域形成用の不純物を前記半導体
基板内に導入する工程と、

前記ゲート電極の側壁上に、側壁スペーサを形成する工程と、を具備し、

前記キャップ層及び前記側壁スペーサの少なくともいずれか一方が窒化珪素膜であり、

前記窒化珪素膜の成膜条件を、処理温度を 3 0 0 °C 以上 6 0 0 °C 以下、珪素含有ガスと
窒素及び水素含有ガスとの流量比を 0 . 0 0 5 以上 0 . 0 1 5 以下、マイクロ波パワーを
0 . 5 W / c m ² 以上 2 . 0 4 5 W / c m ² 以下、処理圧力を 1 3 3 . 3 P a 以上 1 3 3
3 3 P a 以下とすることを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

50

【請求項 8】

半導体基板上に、この半導体基板と絶縁されたゲート電極を形成する工程と、
前記ゲート電極をマスクに用いて、ソース／ドレイン領域形成用の不純物を前記半導体基板内に導入する工程と、

前記半導体基板上に、前記ゲート電極を被覆し、前記ゲート電極下の前記半導体基板の部分にストレスを与えるストレスライナーを形成する工程と、を具備し、

前記ストレスライナーが窒化珪素膜であり、

前記窒化珪素膜の成膜条件を、処理温度を 300°C 以上 600°C 以下、珪素含有ガスと窒素及び水素含有ガスとの流量比を 0.005 以上 0.015 以下、マイクロ波パワーを $0.5\text{ W}/\text{cm}^2$ 以上 $2.045\text{ W}/\text{cm}^2$ 以下、処理圧力を 133.3 Pa 以上 1333 Pa 以下とすることを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、半導体集積回路装置における絶縁膜や保護膜として使用されるプラズマ CVD 窒化珪素膜を成膜するプラズマ CVD 窒化珪素膜の成膜方法と半導体集積回路装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

窒化珪素膜は、半導体集積回路装置における絶縁膜や保護膜等として使用されている。このような窒化珪素膜は、例えば、原料ガスとしてシラン (SiH_4) などのシリコン含有化合物のガスと、窒素ガスやアンモニア等の窒素含有化合物のガスとを使用した減圧プラズマ CVD 法を用いることで成膜できることが知られている。減圧プラズマ CVD 法は、通常、処理圧力を 1000 mTorr (133.3 Pa) 以下として成膜処理するプラズマ CVD 法である。

20

【0003】

シランガスと窒素ガスとを使用した減圧プラズマ CVD 法を用いて窒化珪素膜を成膜すると、 Si-H 結合は発生するものの、 N-H 結合が少ない膜が得られる。その代わり、窒素ガスがアンモニアガスよりも分解し難いために、制御が難しく、また、膜中に過剰 Si が発生しやすい、という事情を抱えている。

30

【0004】

対して、シランガスとアンモニアガスとを使用した減圧プラズマ CVD 法では、窒素ガスを使用する場合に比較して反応が起りやすく、制御性も良い。しかしながら、窒化珪素膜中に Si-H 結合に加えて多量の N-H 結合が含有されてしまい、 Si-H 結合の量と N-H 結合の量とを合計した総膜中水素量が、窒素ガスを使用して成膜された窒化珪素膜に比較して多くなりやすい、という事情を持つ。

【0005】

窒化珪素膜中の総膜中水素量が多くなると、膜中から水素が抜け出すことで発生する空孔が発生する確率が高まる。膜中に空孔が発生すると、例えば、電子トラップとなり、膜質の劣化を早め、半導体集積回路装置の寿命に大きな影響を及ぼす。

40

【0006】

また、特許文献 1 には、窒化珪素膜中の水素濃度が、半導体デバイスの特性、例えば、トランジスタの閾値等を左右する一要因となることが記載されている。

【0007】

特に、特許文献 1 においては、制御ゲート上に形成された窒化珪素膜中の水素濃度を、 $1.5 \times 10^{21} \text{ atoms}/\text{cm}^3 \sim 2.6 \times 10^{21} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ の範囲に制御しなければ、不揮発性メモリセルの閾値変動の抑制が困難であることが記載されている。

【特許文献 1】特開 2006-173479 号公報

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1には窒化珪素膜中の水素濃度が記載されているが、水素濃度が、Si-H結合に由来する水素濃度であるのか、N-H結合に由来する水素濃度であるのか、両者を合計した水素濃度であるのか一切明らかにしていない。

【0009】

そもそも特許文献1に記載された窒化珪素膜は減圧CVD法を用いて成膜された熱CVD窒化珪素膜である。熱CVD窒化珪素膜はストイキオメトリが0.75の窒化珪素膜(Si₃N₄膜)である。特許文献1に記載された窒化珪素膜は、プラズマCVD法を用いて成膜されたプラズマCVD窒化珪素膜ではない。

10

【0010】

対して、プラズマCVD窒化珪素膜はストイキオメトリが処理条件によって変化する窒化珪素膜(SiN_x膜)である。プラズマCVD窒化珪素膜のストイキオメトリの一例は0.8以上である。このようなプラズマCVD窒化珪素膜は、熱CVD窒化珪素膜に比較して、Si-H結合やN-H結合が生じやすく、両者を合計した総膜中水素量が、熱CVD窒化珪素膜に比較して多くなりやすい傾向がある。

【0011】

この発明は、N-H結合を減少させることができ、N-H結合の量とSi-H結合の量とを合計した総膜中水素量を減らすことが可能なプラズマCVD窒化珪素膜の成膜方法と、この成膜方法を用いた半導体集積回路装置の製造方法とを提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題を解決するために、この発明の第1の態様に係るプラズマCVD窒化珪素膜の成膜方法は、マイクロ波励起プラズマを用いたプラズマCVD窒化珪素膜の成膜方法であって、処理容器内に、珪素含有ガスと、窒素及び水素含有ガスとを導入する工程と、マイクロ波を前記処理容器内に放射し、前記処理容器内に導入された前記珪素含有ガス及び前記窒素及び水素含有ガスをプラズマ化する工程と、前記プラズマ化された前記珪素含有ガス及び前記窒素及び水素含有ガスを、被処理基板の表面上に供給し、この被処理基板の表面上に窒化珪素膜を成膜する工程と、を備え、前記窒化珪素膜の成膜条件を、処理温度を300℃以上600℃以下、珪素含有ガスと窒素及び水素含有ガスとの流量比を0.005以上0.015以下、マイクロ波パワーを0.5W/cm²以上2.045W/cm²以下、処理圧力を133.3Pa以上13333Pa以下とする。

30

【0013】

この発明の第2の態様に係る半導体集積回路装置の製造方法は、絶縁膜上に、この絶縁膜とは異なる物質を含むエッチングストッパを形成する工程と、前記エッチングストッパの上方に、このエッチングストッパとは異なる物質を含む層間絶縁膜を形成する工程と、前記層間絶縁膜上に、この層間絶縁膜とは異なる物質を含むハードマスクを形成する工程と、前記ハードマスクをエッチングマスクに用いて、前記層間絶縁膜に、溝又は孔を形成する工程と、を具備し、前記エッチングストッパ及び前記ハードマスクの少なくともいずれか一方が窒化珪素膜であり、前記窒化珪素膜の成膜条件を、処理温度を300℃以上600℃以下、珪素含有ガスと窒素及び水素含有ガスとの流量比を0.005以上0.015以下、マイクロ波パワーを0.5W/cm²以上2.045W/cm²以下、処理圧力を133.3Pa以上13333Pa以下とする。

40

【0014】

この発明の第3の態様に係る半導体集積回路装置の製造方法は、半導体基板上に、この半導体基板と絶縁され、上部にキャップ層を備えたゲート電極を形成する工程と、前記ゲート電極をマスクに用いて、ソース/ドレイン領域形成用の不純物を前記半導体基板内に導入する工程と、前記ゲート電極の側壁上に、側壁スペーサを形成する工程と、を具備し、前記キャップ層及び前記側壁スペーサの少なくともいずれか一方が窒化珪素膜であり、前記窒化珪素膜の成膜条件を、処理温度を300℃以上600℃以下、珪素含有ガスと窒

50

素及び水素含有ガスとの流量比を0.005以上0.015以下、マイクロ波パワーを0.5W/cm²以上2.045W/cm²以下、処理圧力を133.3Pa以上1333Pa以下とする。

【0015】

この発明の第4の態様に係る半導体集積回路装置の製造方法は、半導体基板上に、この半導体基板と絶縁されたゲート電極を形成する工程と、前記ゲート電極をマスクに用いて、ソース／ドレイン領域形成用の不純物を前記半導体基板内に導入する工程と、前記半導体基板上に、前記ゲート電極を被覆し、前記ゲート電極下の前記半導体基板の部分にストレスを与えるストレスライナーを形成する工程と、を具備し、前記ストレスライナーが窒化珪素膜であり、前記窒化珪素膜の成膜条件を、処理温度を300℃以上600℃以下、珪素含有ガスと窒素及び水素含有ガスとの流量比を0.005以上0.015以下、マイクロ波パワーを0.5W/cm²以上2.045W/cm²以下、処理圧力を133.3Pa以上1333Pa以下とする。

【発明の効果】

【0016】

この発明によれば、N-H結合を減少させることができ、N-H結合の量とSi-H結合の量とを合計した総膜中水素量を減らすことが可能なプラズマCVD窒化珪素膜の成膜方法と、この成膜方法を用いた半導体集積回路装置の製造方法とを提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、適宜添付図面を参照して本発明の実施の形態について具体的に説明する。

【0018】

(第1の実施形態)

図1は、この発明の第1の実施形態に係るプラズマCVD窒化珪素膜の成膜方法に利用することが可能なプラズマCVD装置の一例を示す断面図である。

【0019】

図1に示すように、プラズマCVD装置100は、複数のスロットを有する平面アンテナであるRLSA(Radial Line Slot Antenna; ラジアルラインスロットアンテナ)にて、処理チャンバー(処理容器)1内にマイクロ波を放射して、プラズマを発生させるRLSAマイクロ波プラズマCVD装置として構成されている。

【0020】

プラズマCVD装置100は、気密に構成され、接地された略円筒状の処理チャンバー(処理容器)1を有している。処理チャンバー1の中で、被処理基板である半導体ウエハW上に、プラズマCVD窒化珪素膜が成膜される。処理チャンバー1の底壁1aの略中央部には円形の開口部1bが形成されており、底壁1aにはこの開口部1bと連通し、下方に向けて突出する排気室2が設けられている。

【0021】

処理チャンバー1の内部には、ウエハWを水平に支持するためのAlN等のセラミックスからなるサセプタ(基板支持台)3が設けられている。サセプタ3は、排気室2の底部中央から上方に延びる円筒状のAlN等のセラミックスからなる支持部材4により支持されている。サセプタ3の外縁部にはウエハWをガイドするためのガイドリング5が設けられている。サセプタ3には抵抗加熱型のヒータ6が埋め込まれており、このヒータ6はヒータ電源6aから給電されることによりサセプタ3を加熱し、サセプタ3の熱でウエハWを加熱する。サセプタ3には熱電対6bが埋設されている。サセプタ3は、熱電対6bが検出した温度信号に基づいて、温度コントローラ(TC)6cにより、例えば、室温から1000℃までの範囲で温度制御される。また、サセプタ3には下部電極6dが埋め込まれており、マッチャー6eを介してRF電源6fに接続されている。

【0022】

排気室2は排気管2aに接続され、排気管2aには真空ポンプを含む排気装置2bが接続されている。排気装置2bは、ターボ分子ポンプ等の真空ポンプおよび圧力制御バルブ

10

20

30

40

50

等を備えており、処理チャンバー１の内部を所定の減圧雰囲気を設定する。

【００２３】

処理チャンバー１の側壁部分には、ゲートバルブ９が設けられている。ゲートバルブ９を開閉することにより、処理チャンバー１は外界と連通されたり、外界から気密に遮断されたりする。ウエハＷは、ゲートバルブ９を介して処理チャンバー１の内部に搬入出される。

【００２４】

処理チャンバー１の上部は開口部となっており、開口部を塞ぐようにマイクロ波導入部１０が気密に配置される。マイクロ波導入部１０は、サセプタ３の側から順に、マイクロ波透過板１１、平面アンテナ部材１２、遅波材１３を備えている。

10

【００２５】

マイクロ波透過板１１は、処理チャンバー１上部の開口部に設けられた環状の支持部１４上に、シール部材１５を介して気密に配置される。マイクロ波透過板１１は、マイクロ波を透過する誘電体、例えば、石英や Al_2O_3 、 AlN 等のセラミックスから構成される。

【００２６】

平面アンテナ部材１２は、マイクロ波透過板１１の上方に設けられ、処理チャンバー１の開口部の上端に係止されている。平面アンテナ部材１２は、例えば、表面が金または銀メッキされた銅板、又はアルミニウム板から構成され、マイクロ波を放射するための多数のスロット孔１６が所定のパターンで貫通して形成されている。スロット孔１６は、例えば、図２に示すように一対の長溝状をなす。典型的には隣接するスロット孔１６どうしが、Ｔ字状に配置され、Ｔ字状に配置されたスロット孔１６が複数個、同心円状に配置される。スロット孔１６の長さや配列間隔は、マイクロ波の波長（ λ_g ）に応じて決定され、例えば、スロット孔１６の間隔は、 $\lambda_g/4$ から λ_g となるように配置される。なお、図２においては、同心円状に形成された隣接するスロット孔１６どうしの間隔を、“ Δr ”で示している。スロット孔１６の形状は、例えば、円形状、円弧状等の形状であってもよい。スロット孔１６の配置についても、特に同心円状に限定されるものではなく、例えば、螺旋状、放射状に配置することもできる。

20

【００２７】

遅波材１３は、平面アンテナ部材１２の上に設けられる。遅波材１３は、真空よりも大きい誘電率を有する誘電体、例えば、石英、 Al_2O_3 等のセラミックス、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂やポリイミド系樹脂から構成され、真空中ではマイクロ波の波長が長くなることから、マイクロ波の波長を短くしてプラズマを調整する機能を有している。なお、平面アンテナ部材１２とマイクロ波透過板１１との間、及び平面アンテナ部材１２と遅波材１３との間は、それぞれ密着させてもよいし、離間させてもよい。

30

【００２８】

処理チャンバー１の上方には、平面アンテナ部材１２、及び遅波材１３を覆うように、カバー１７が設けられている。カバー１７は平面アンテナと扁平導波管とを形成し、マイクロ波が外に漏れないように、処理チャンバー１の上面上に、シール部材１８を介して配置される。カバー１７は、例えば、アルミニウムやステンレス鋼等の金属材料から構成され、内部には冷却水流路１７ａが形成される。冷却水を冷却水流路１７ａに流すことでカバー１７、遅波材１３、平面アンテナ１２、及びマイクロ波透過板１１がそれぞれ冷却され、カバー１７、遅波材１３、平面アンテナ１２、及びマイクロ波透過板１１の変形及び破損が防止される。なお、カバー１７は、アンテナ、処理チャンバーを介して接地されている。

40

【００２９】

カバー１７の上壁の中央には開口部１７ｂが形成されている。開口部１７ｂには導波管１８が接続されている。導波管１８の端部には、モード変換器２１、矩形導波管が接続され、マッチング回路１９を介してマイクロ波発生装置２０が接続される。マイクロ波発生装置２０は、例えば、周波数２．４５ＧＨＺのマイクロ波を発生させる。発生されたマイ

50

クロ波は、導波管 18 を介して平面アンテナ部材 12 へ伝搬される。マイクロ波の周波数としては、2.45 GHz、8.35 GHz、1.98 GHz 等も用いることができる。

【0030】

導波管 18 は、カバー 17 の開口部 17b から上方へ延出する断面円形状の同軸導波管 18a と、同軸導波管 18a の中心に延在し、平面アンテナ部材 12 の中心に接続固定される内導体 18c と、同軸導波管 18a の上端部にモード変換器 21 を介して接続された水平方向に延びる矩形導波管 18b とを有している。モード変換器 21 は、矩形導波管 18b 内を TE モードで伝搬するマイクロ波を、TEM モードに変換して、内導体 18c を介して平面アンテナ部材 12 へ放射状に効率よく均一に伝播される。

【0031】

処理チャンバー 1 内の、サセプタ 3 とマイクロ波導入部 10 との間には、処理ガスを導入するためのシャワープレート 22 が水平に設けられている。シャワープレート 22 は、図 3 に示すように、格子状のガス流路 23 と、格子状のガス流路 23 に形成された多数のガス吐出孔 24 とを有している。格子状のガス流路 23 の間は空間部 25 となっており、ガス吐出孔 24 はガス流路 23 のサセプタ 3 側に形成されている。ガス流路 23 には処理チャンバー 1 の外側に延びるガス供給管 26 が接続される。ガス供給管 26 は、プラズマ処理のための処理ガスを供給するガス供給部 27 に接続される。

【0032】

ガス供給部 27 は、処理ガスとして、珪素含有ガスを供給する珪素含有ガス供給源 27a と、窒素及び水素含有ガスを供給する窒素及び水素含有ガス供給源 27b とを備えている。ガス供給部 27 は、これらの処理ガスを、ガス供給管 26、格子状のガス流路 23、及格子状のガス流路 23 のサセプタ 3 側に形成されたガス吐出孔 24 を介して所定の流量で処理チャンバー 1 の内部のうち、シャワーヘッド 22 とサセプタ 3 との間の空間 1c へ供給する。珪素含有ガスの一例はジシランであり、窒素及び水素含有ガスの一例はアンモニアである。

【0033】

シャワープレート 22 とマイクロ波導入部 10 との間の処理チャンバー 1 の側壁には、環状のプラズマ生成用ガス導入部 28 が設けられている。プラズマ生成用ガス導入部 28 は、処理チャンバー 1 の内部に向かってプラズマ生成用ガスを吐出する吐出孔 28a を複数備えている。プラズマ生成用ガス導入部 28 には、プラズマ生成用ガスを供給するガス供給管 29 に接続され、ガス供給管 29 は、プラズマ生成用ガスを供給するガス供給部 30 に接続される。

【0034】

ガス供給部 30 は、プラズマ生成用ガスを供給するプラズマ生成用ガス供給源 30a を備えている。ガス供給部 30 は、プラズマ生成用ガスを、ガス供給管 29、ガス導入部 28、及び吐出孔 28a を介して所定の流量で処理チャンバー 1 の内部のうち、シャワーヘッド 22 とマイクロ波導入部 10 との間の空間 1d へ供給する。プラズマ生成用ガスの一例はアルゴンである。

【0035】

空間 1d に供給されたプラズマ生成用ガスは、マイクロ波導入部 10 を介して空間 1d に導入されたマイクロ波によりプラズマ化される。プラズマ化されたガスは、シャワープレート 22 の空間部 25 を通過して空間 1c に供給され、空間 1c において、シャワープレート 22 のガス吐出孔 24 から吐出された処理ガスをプラズマ化する。

【0036】

プラズマ CVD 装置 100 の各構成部は、制御部 40 によって制御される。制御部 40 は、CPU を備えたプロセスコントローラ 41 と、プロセスコントローラ 41 に接続されたユーザーインターフェース 42 及び記憶部 43 とを備えている。ユーザーインターフェース 42 は、工程管理者がプラズマ CVD 装置 100 を管理するためにコマンドの入力操作等を行なうキーボードや、プラズマ CVD 装置 100 の稼働状況を可視化して表示するディスプレイ等を備えている。記憶部 43 は、プラズマ CVD 装置 100 で実行される各

10

20

30

40

50

種処理をプロセスコントローラ41の制御にて実現するための制御プログラム（ソフトウェア）や処理条件データ等が記録されたレシピを格納する。任意のレシピは、必要に応じ、ユーザーインターフェース42からの指示等にて記憶部43から呼び出され、プロセスコントローラ41において実行される。プロセスコントローラ41がレシピを実行することで、プラズマCVD装置100は、プロセスコントローラ41の制御のもと、所望の処理を行う。レシピは、コンピュータ読み取り可能な記憶媒体、例えば、CD-ROM、ハードディスク、フレキシブルディスク、フラッシュメモリなどに格納された状態のものを利用したり、あるいは、他の装置から、例えば、専用回線を介して随時伝送させてオンラインで利用したりすることも可能である。

【0037】

このように構成されたプラズマCVD装置100は、例えば、以下のような手順でプラズマCVD法によりウェハW表面上に窒化珪素膜を堆積することができる。

【0038】

まず、ゲートバルブ9を開にしてウェハWを処理チャンバー1の内部に搬入し、サセプタ3上に載置する。

【0039】

次に、ガス供給部30からプラズマ生成用ガスを、吐出孔28aを介して処理チャンバー1のうち、空間1d内に導入しつつ、マイクロ波発生装置20からのマイクロ波を、マッチング回路19を経て、矩形導波管18b、モード変換器21、及び同軸導波管18aを順次通過させ、内導体18cを介して平面アンテナ部材12に供給する。平面アンテナ部材12に供給されたマイクロ波は、平面アンテナ部材12のスロット孔16から透過板11を介して処理チャンバー1のうち、空間1d内に放射される。プラズマ生成ガスは、放射されたマイクロ波により励起されてプラズマ化される。マイクロ波励起プラズマは、マイクロ波が多数のスロット孔16から放射されることにより、例えば、略 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{12} / \text{cm}^3$ の高密度で2eV以下の低電子温度プラズマとなる。プラズマ化されたガスは、シャワーヘッド22の空間部25を通過して空間1cに供給される。

【0040】

次に、処理ガス供給部27から処理ガスを、ガス供給管26、格子状のガス流路23、及格子状のガス流路23のサセプタ3側に形成されたガス吐出孔24を介して所定の流量で処理チャンバー1の内部のうち、空間1c内に供給する。処理ガスは、格子状の空間部25を通過してきたプラズマ化されたガスにより励起されてプラズマ化される。ウェハW近傍では、例えば、略1.5eV以下の低電子温度プラズマとなる。このようにして形成されたプラズマは、下地膜へのイオン等によるプラズマダメージが少ないものである。そして、プラズマ中で処理ガスの解離が進み、例えば、SiH、NHなどの活性種の反応によって、窒化珪素 SiN_x （ここで、xは必ずしも化学量論的に決定されず、処理条件により異なる値をとる）の薄膜が堆積される。

【0041】

図1に示すプラズマCVD装置100を用いてプラズマCVD窒化珪素膜を成膜し、成膜されたプラズマCVD窒化珪素膜中の水素量（Si-H結合、N-H結合、及びSi-H結合とN-H結合との合計）の、処理温度依存性、珪素含有ガス流量依存性、マイクロ波パワー依存性、及び処理圧力依存性を、それぞれ測定した。この測定において使用した珪素含有ガスはジシラン、窒素及び水素含有ガスはアンモニアである。プラズマCVD窒化珪素膜の膜質の分析には、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）を用い、N-H結合に由来するスペクトルの強度、及びSi-H結合に由来するスペクトルの強度から、N-H結合の量、及びSi-H結合の量を求めた。また、求められたN-H結合の量とSi-H結合の量とを合計することにより総膜中水素量（total H）を求めた。

【0042】

図4は水素量の処理温度依存性を示す図で、図4Aは処理条件を、図4Bは水素量と処理温度との関係を示している。

【0043】

図4Aに示すように、処理条件は、処理温度をパラメータ（図中“—”で示す）とし、ジシラン（ Si_2H_6 ）とアンモニア（ NH_3 ）との流量比を“ $5\text{ sccm}/500\text{ sccm}=0.01$ ”、マイクロ波パワーを $1.023\text{ W}/\text{cm}^2$ （ 2 kW ）、処理圧力を 950 mTorr とした。このような処理条件において、処理温度を 300°C から 600°C まで 100°C ずつ変化させた。処理温度は、本例ではサセプタ3の加熱温度とした。

【0044】

図4Bに示すように、処理温度を 300°C から 400°C に変化させると、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合の量は緩やかな上昇傾向を示したのに対し、 $\text{N}-\text{H}$ 結合の量は大きく減少した。 $\text{Si}-\text{H}$ 結合と $\text{N}-\text{H}$ 結合との合計値（以下総膜中水素量（ Total H ）という）は、処理温度が 300°C の場合に比較して 400°C の場合のほうが大きく減少した。これは、供給律速領域のため $\text{N}-\text{H}$ が取り込まれ難くなる、と考えられる。

10

【0045】

さらに、処理温度を 400°C から 500°C に変化させると、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合の量は、反対に大きな減少傾向を示し、 $\text{N}-\text{H}$ 結合の量は緩やかに増加した。総膜中水素量は、 $\text{N}-\text{H}$ 結合の量が緩やかに増加した反面、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合の量が $\text{N}-\text{H}$ 結合の増加量を上回る量で減少したため、処理温度が 400°C の場合に比較して 500°C の場合のほうが減少した。

【0046】

さらに、処理温度を 500°C から 600°C に変化させると、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合の量は、引き続き減少傾向を示した。 $\text{N}-\text{H}$ 結合の量は、ほぼ変化がなく、飽和する傾向を示した。総膜中水素量は、処理温度が 500°C の場合に比較して 600°C の場合のほうが減少した。これは、反応律速領域のため反応が進まず、 $\text{N}-\text{H}$ が多く取り込まれない、と考えられる。このように、 400°C 以下では供給律速で、 400°C を超えると反応律速と考えられる。

20

【0047】

総膜中水素量は、処理温度を高くするに連れて減少する傾向を示し、ほぼ処理温度が 300°C 以上 600°C 以下で 10^{22} （ atoms/cc ）のオーダーから、 10^{21} （ atoms/cc ）のオーダーまで減らすことが可能であることが確認された。

【0048】

図5は水素量の珪素含有ガス流量依存性を示す図で、図5Aは処理条件を、図5Bは水素量と珪素含有ガス流量との関係を示している。

30

【0049】

図5Aに示すように、珪素含有ガス、本例ではジシラン（ Si_2H_6 ）の流量をパラメータ（図中“—”で示す）とし、処理温度（サセプタ3の温度）を 500°C 、アンモニア（ NH_3 ）の流量を 1000 sccm 、マイクロ波パワーを $1.023\text{ W}/\text{cm}^2$ （ 2 kW ）、処理圧力を 1000 mTorr とした。このような処理条件において、ジシランの流量を 5 sccm 、 10 sccm 、 12.5 sccm 、及び 15 sccm と変化させ、ジシランとアンモニアとの流量比を 0.005 、 0.01 、 0.0125 、 0.015 と変化させた。

【0050】

図5Bに示すように、流量比を 0.005 から 0.01 に変化させると、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合の量は低いままほぼ変化しなかったのに対し、 $\text{N}-\text{H}$ 結合の量は減少傾向を示した。総膜中水素量は、流量比が 0.005 の場合に比較して 0.01 の場合のほうが減少した。

40

【0051】

さらに、流量比が 0.0125 、 0.015 となるようにジシランの割合を高め、アンモニアの割合を低くしていくと、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合の量は低いままほぼ変化しないが、 $\text{N}-\text{H}$ 結合の量は、引き続き減少傾向を示した。総膜中水素量は、流量比が 0.01 の場合に比較して 0.025 の場合のほうが減少し、同じく流量比が 0.125 の場合に比較して 0.015 のほうが減少した。

【0052】

このように、処理ガス中のジシランの割合を高め、アンモニアの割合を低くしていくと

50

、S i－H結合の量はほぼ変化しないものの、N－H結合の量を減少でき、総膜中水素量を 1×10^{22} (atoms/cc) のオーダー以下に減らすことが可能であることが確認された。これは、供給律速領域にもっていけるから、と考えられる。

【0053】

図6は水素量のマイクロ波パワー依存性を示す図で、図6Aは処理条件を、図6Bは水素量とマイクロ波パワーとの関係を示している。

【0054】

図6Aに示すように、マイクロ波パワーをパラメータ（図中“－”で示す）とし、処理温度（サセプタ3の温度）を 500°C 、ジシラン（ Si_2H_6 ）の流量とアンモニア（ NH_3 ）の流量との流量比を $5.5\text{ sccm}/1000\text{ sccm}=0.0055$ 、処理圧力を 1000 mTorr とした。このような処理条件において、マイクロ波パワーを $0.511\text{ W}/\text{cm}^2$ （1kW）、 $1.023\text{ W}/\text{cm}^2$ （2kW）、 $1.534\text{ W}/\text{cm}^2$ （3kW）と変化させた。

【0055】

図6Bに示すように、マイクロ波パワーを $0.511\text{ W}/\text{cm}^2$ （1kW）、 $1.023\text{ W}/\text{cm}^2$ （2kW）、 $1.534\text{ W}/\text{cm}^2$ （3kW）と高めていくと、S i－H結合の量は低いままほぼ変化しない代わりに、N－H結合の量が減少することが判明した。総膜中水素量は、マイクロ波パワーを $0.511\text{ W}/\text{cm}^2$ （1kW）、 $1.023\text{ W}/\text{cm}^2$ （2kW）、 $1.534\text{ W}/\text{cm}^2$ （3kW）、…と高めていくことで減少する。

【0056】

このように、マイクロ波パワーを、実用的には、 $0.5\text{ W}/\text{cm}^2$ 以上 $2.045\text{ W}/\text{cm}^2$ （4kW）以下の範囲で、マイクロ波パワーを高めていくと、S i－H結合の量は低いままほぼ変化しないものの、N－H結合の量を減少でき、総膜中水素量を、 1.4×10^{22} (atoms/cc) のオーダー以下に減らすことが可能であることが確認された。これは、パワーを上げることで、プラズマ密度が上がり、より反応が進むため、と考えられる。

【0057】

図7は水素量の処理圧力依存性を示す図で、図7Aは処理条件を、図7Bは水素量と処理圧力との関係を示している。

【0058】

図7Aに示すように、処理圧力をパラメータ（図中“－”で示す）とし、処理温度（サセプタ3の温度）を 600°C 、ジシラン（ Si_2H_6 ）の流量とアンモニア（ NH_3 ）の流量との流量比を $5\text{ sccm}/500\text{ sccm}=0.01$ 、マイクロ波パワーを $1.023\text{ W}/\text{cm}^2$ （2kW）とし、処理圧力を 250 mTorr 、 1000 mTorr 、 2000 mTorr 、 3000 mTorr と変化させた。

【0059】

図7Bに示すように、通常の減圧プラズマCVD法と同じように、チャンバー1内の処理圧力を 1000 mTorr （ 133.3 Pa ）以下とした場合には、N－H結合がS i－H結合よりも優勢であることが判明した。これは供給律速である。具体的には、図1に示したプラズマCVD装置100を用いると、処理圧力が 1000 mTorr 以下の場合には、N－H結合の量が $9 \times 10^{21}\text{ atoms/cc}$ 以上のオーダーとなるのに対して、S i－H結合の量は $1 \times 10^{21}\text{ atoms/cc}$ 以下のオーダーにとどまる。総膜中水素量は、 $9 \times 10^{21}\text{ atoms/cc}$ 以上のオーダーである。

【0060】

対して、処理圧力を、 1000 mTorr 以上に上げてくるとS i－H結合が急激に増加するが、反対にN－H結合も急激に減少しだす傾向があることが判明した。これは反応律速である。しかも、N－H結合の減少分のほうが、S i－H結合の増加分より大きい。このため、両者の量を合計した総膜中水素量が減少に転じだす傾向が見いだされた。

【0061】

さらに、処理圧力を上げていくと、アンモニアガスを使用して成膜したプラズマCVD窒化珪素膜であっても、N-H結合の量とSi-H結合の量とを均衡させることができる。また、処理圧力が、おおよそ1800mTorr (239.9Pa) 付近でN-H結合の量とSi-H結合の量とが均衡する。このときの総膜中水素量は、 8×10^{21} atoms/ccのオーダー（本例では、おおよそ 8.4×10^{21} atoms/ccのオーダー）まで、さらに減少している。

【0062】

さらに、処理圧力を1800mTorr以上に上げると、アンモニアガスを使用して成膜したプラズマCVD窒化珪素膜であっても、N-H結合の量がSi-H結合の量よりも少なくなるプラズマCVD窒化珪素膜を得ることができた。

10

【0063】

例えば、本例では、処理圧力を2000mTorr (266.6Pa) とすると、N-H結合の量が 3×10^{21} atoms/ccのオーダーで、Si-H結合の量が 5×10^{21} atoms/ccのオーダーのプラズマCVD窒化珪素膜を得ることができた。このときの総膜中水素量は、 8×10^{21} atoms/ccのオーダーまで、さらに減少している。

【0064】

処理圧力を2000mTorr以上に上げると、N-H結合の減少傾向が続くが、Si-H結合の増加分が鈍化することが判明した。つまり、増加していたSi-H結合が飽和しだす。N-H結合の減少傾向が続きつつ、Si-H結合が飽和する、ということは、つまり、総膜中水素量を、さらに減少させることができる、ということである。本例では、処理圧力を3000mTorr (400Pa) とすると、N-H結合の量が 1×10^{21} atoms/ccのオーダーまで減少するが、Si-H結合の量が 5×10^{21} atoms/ccのオーダーでほとんど変化しなかった。このときの総膜中水素量は、 6×10^{21} atoms/ccのオーダーまで引き続き減少する。

20

【0065】

さらに、総膜中水素量は、例えば、ジシラン (Si_2H_6) の流量とアンモニア (NH_3) の流量との流量比をSi-H結合の量が少なくなるように変える（流量比増大）、及び／又はマイクロ波パワーを上げると、 6×10^{21} atoms/cc以下に、減少させることができる。プラズマCVD窒化珪素膜は、膜中のSi-H結合がより少ない方がなお良い。

30

【0066】

このようなプラズマCVD窒化珪素膜の成膜方法によれば、窒化珪素膜を成膜する処理ガスである窒素含有ガスとして、窒素と水素とを含むガス、例えば、アンモニアガスを使用した、としても、処理圧力を1000mTorr (133.3Pa) 以上とすることで、窒化珪素膜の膜中Si-H結合の量と膜中N-H結合の量とを合計した総膜中水素量が 8.4×10^{21} atoms/cc以下にできる低水素量のプラズマCVD窒化珪素膜を得ることができる。

【0067】

ちなみに、処理圧力を1000mTorr以上とすることで、N-H結合の減少傾向を継続させつつ、Si-H結合については飽和させることができる傾向がある限り、処理圧力の上限は、例えば、100Torr (13333Pa) 以下で良い。好ましくは10Torr (1333Pa) 以下である。

40

【0068】

さらに、珪素含有ガスと窒素及び水素含有ガスとの流量比を0.01以上0.015以下とする、及び／又はマイクロ波パワーを W/cm^2 以上 $2.045W/\text{cm}^2$ 以下とすると、膜中のSi-H結合がより少ないプラズマCVD窒化珪素膜を得ることができる。

【0069】

しかも、本例の成膜方法に従って成膜されたプラズマCVD窒化珪素膜は、窒素と水素とを含むガスを使用して成膜するので、例えば、窒素ガスのみを用いてプラズマCVD窒

50

化珪素膜を成膜する場合に比較して反応が起りやすく、制御性も良い。そのうえ、窒素と水素とを含むガスを使用して成膜されるプラズマCVD窒化珪素膜でありながらも、N-H結合の量を減らすことができる。さらにはN-H結合の量をSi-H結合の量以下とすることもできる。このことから、窒素と水素とを含むガスを使用して成膜されるプラズマCVD窒化珪素膜において懸念点であった、N-H結合が多量に含有されやすい、という事情も解消することもできた。このようなプラズマCVD窒化珪素膜の総膜中水素量の範囲を述べるならば、N-H結合の量とSi-H結合の量との合計値以下Si-H結合の量以上の範囲である。総膜中水素量が上記範囲にあれば、総膜中水素量が少ないプラズマCVD窒化珪素膜を得ることができる。

【0070】

総膜中水素量が少ないプラズマCVD窒化珪素膜では、膜中から水素が抜け出すことで発生する空孔が発生する確率が低くなる。よって、電子トラップが発生する確率が減り、膜質が劣化し難く、長い期間にわたって良い膜質を保つことができる、信頼性の高いプラズマCVD窒化珪素膜となる。このようなプラズマCVD窒化珪素膜は、半導体集積回路装置への適用に有利である。

【0071】

このように、本発明方法を用いて低温で形成されたプラズマCVD窒化珪素膜によれば、N-H結合を減少させることができ、N-H結合の量とSi-H結合の量とを合計した総膜中水素量を減らすことが可能なプラズマCVD窒化珪素膜の成膜方法を提供できる。

【0072】

(第2の実施形態)

さらに、N-H結合の量とプラズマCVD窒化珪素膜の膜質との関係を調べてみた。膜質を示す指標には、エッチャントとして弗酸溶液を用いたときのエッチングレートを利用した。エッチングレートの算出には、エリプソメトリ法によりエッチング前の膜厚とエッチング終了後の膜厚との差を求め、単位時間当たりのエッチング量を算出するようにした。

【0073】

図8は、プラズマCVD窒化珪素膜(SiN_x)、減圧CVD窒化珪素膜(Si_3N_4)、熱酸化珪素膜(SiO_2)、プラズマCVD酸化珪素膜(SiO_x)、CVD酸化珪素膜($\text{TEOS}-\text{SiO}_2$)それぞれの弗酸溶液に対するエッチングレートを示す図である。

【0074】

図8に示すように、プラズマCVD窒化珪素膜、本例ではマイクロ波プラズマCVD窒化珪素膜(1)、(2)が本実施形態に係る成膜方法に従って成膜された膜である。この膜には、N-H結合の量が 10^{22} atoms/ccオーダーの膜(1)と、 10^{21} atoms/ccオーダーの膜(2)との2種類を用意した。また、減圧CVD窒化珪素膜(3)、熱酸化珪素膜(4)、プラズマCVD酸化珪素膜(5)、CVD酸化珪素膜(6)は、それぞれ既存の成膜方法に従って成膜された膜である。これらの膜(3)乃至(6)は、膜(1)及び(2)に対する比較例として示されている。

【0075】

膜(3)乃至(6)については、減圧CVD窒化珪素膜(3)が、純水で希釈した弗酸溶液(0.5%)に対して、エッチングレートが 2.86 A/min (0.286 nm/min)であり、最も弗酸溶液に対するエッチング耐性が良い。エッチング耐性は、以下、熱酸化珪素膜(4)、プラズマCVD酸化珪素膜(5)、CVD酸化珪素膜(6)となり、比較例の中では、CVD酸化珪素膜(6)が最も弗酸溶液に対して良くエッチングされることが理解される。

【0076】

膜(1)はN-H結合の量が 10^{22} atoms/ccオーダーのプラズマCVD窒化珪素膜である。膜(1)は、弗酸溶液(0.5%)に対するエッチングレートが 37.87 A/min (3.787 nm/min)であり、プラズマCVD酸化珪素膜(5)のエ

10

20

30

40

50

エッチングレート 40.35 A/min (4.035 nm/min) よりも弗酸溶液に対するエッチング耐性が良い、という結果を得ることができた。しかし、膜 (1) の弗酸溶液に対するエッチング耐性は、減圧 CVD 窒化珪素膜 (3) のそれには及ばない。

【0077】

また、膜 (2)、即ち、N-H 結合の量が 10^{21} atoms/cc オーダー、本例では $3.43 \times 10^{21} \text{ atoms/cc}$ のプラズマ CVD 窒化珪素膜については、弗酸溶液 (0.5%) に対するエッチングレートが 0.77 A/min (0.077 nm/min) であり、減圧 CVD 窒化珪素膜 (3) のエッチングレート 2.86 A/min (0.286 nm/min) よりも一桁、弗酸溶液に対するエッチング耐性が良い、という結果を得ることができた。

10

【0078】

このように、N-H 結合の量が 10^{21} atoms/cc オーダー以下のプラズマ CVD 窒化珪素膜は、減圧 CVD 窒化珪素膜 (3) よりも弗酸溶液に対するエッチング耐性が良い。このような性質を持つ膜は、例えば、次に説明するような半導体集積回路装置の内部構造体への適用に有利である。

【0079】

(適用例 1)

適用例 1 は、N-H 結合の量が 10^{21} atoms/cc オーダー以下のプラズマ CVD 窒化珪素膜を、エッチングストップパ及びハードマスクに利用した例である。

【0080】

20

図 9A 乃至図 9C は適用例 1 に係る半導体集積回路装置の製造方法を主要な製造工程順に示す断面図である。

【0081】

まず、図 9A に示すように、半導体ウエハ (図示せず) 上に、例えば、層間絶縁膜のような絶縁膜 201 を形成する。次いで、絶縁膜 201 上に、エッチングストップパ 202 を形成する。エッチングストップパ 202 にはプラズマ窒化珪素膜が利用され、このプラズマ窒化珪素膜の成膜条件は、上述したように処理温度を 300°C 以上 600°C 以下、好ましくは 500°C 以下の低温で、珪素含有ガス、例えばジシランと窒素及び水素含有ガス、例えばアンモニアとの流量比を 0.005 以上 0.015 以下、マイクロ波パワーを 0.5 W/cm^2 以上 2.045 W/cm^2 以下、処理圧力を 133.3 Pa 以上 13333 Pa 以下とする。好ましくは、 1333 Pa 以下とする。このような成膜条件とすることにより、N-H 結合の量が 10^{21} atoms/cc オーダー以下のプラズマ CVD 窒化珪素膜を用いたエッチングストップパ 202 を形成することができる。次いで、エッチングストップパ 202 上に、層間絶縁膜 203 を形成する。層間絶縁膜 203 には、例えば、酸化珪素膜よりも誘電率が低い周知の低誘電率絶縁膜が用いられて良い。次いで、層間絶縁膜 203 上に、ハードマスク 204 を形成する。ハードマスク 204 には、エッチングストップパ 202 と同様に、プラズマ窒化珪素膜が利用される。また、ハードマスク 204 となるプラズマ窒化珪素膜の成膜条件は、エッチングストップパ 202 と同様に、処理温度を 300°C 以上 600°C 以下、好ましくは 500°C 以下の低温で、珪素含有ガス、例えばジシランと窒素及び水素含有ガス、例えばアンモニアとの流量比を 0.005 以上 0.015 以下、マイクロ波パワーを 0.5 W/cm^2 以上 2.045 W/cm^2 以下、処理圧力を 133.3 Pa 以上 13333 Pa 以下とする。好ましくは、 1333 Pa 以下とする。このような成膜条件とすることにより、N-H 結合の量が 10^{21} atoms/cc オーダー以下のプラズマ CVD 窒化珪素膜を用いたハードマスク 202 を形成することができる。次いで、ハードマスク 204 上に、ホトレジストからなるマスクパターン、例えば、配線材料を埋め込むための溝や、配線どうしを接続するための孔に対応した開孔を持つマスクパターン 205 を形成する。

30

40

【0082】

次いで、図 9B に示すように、マスクパターン 205 をマスクに用いて、ハードマスク 204 をエッチングする。

50

【0083】

次いで、図9Cに示すように、マスクパターン205を除去した後、ハードマスク204をエッチングのマスクに用いて層間絶縁膜203をエッチングし、層間絶縁膜203に、配線材料を埋め込むための溝、又は配線どうしを接続するための孔206を形成する。層間絶縁膜203のエッチングは、エッチングストッパ202が露出するまで続けられ、エッチングストッパ202が露出したところでエッチング速度が低下し、事実上、エッチングは停止する。

【0084】

低温で、N-H結合の量が 10^{21} atoms/ccオーダー以下のプラズマCVD窒化珪素膜はエッチング耐性があるので、エッチングを停止させるためのエッチングストッパ202や、層間絶縁膜203等の半導体集積回路の内部構造体を加工する際にエッチングのマスクとして用いられるハードマスク204等に好適である。

【0085】

また、上記プラズマCVD窒化珪素膜のエッチング耐性は、図8に示したように、減圧プラズマCVD窒化珪素膜(Si_3N_4)よりも良いので、減圧プラズマCVD窒化珪素膜をエッチングストッパ202やハードマスク204に用いた場合に比較して、膜厚をさらに薄くすることもできる。エッチングストッパ202やハードマスク204の膜厚を薄くできると、例えば、成膜時間やエッチング時間を短縮することでき、スループットの向上に役立つ。また、半導体集積回路装置のうち、垂直方向の内部構造体を薄くすることができるので、今後さらに進展すると考えられる半導体集積回路装置の多層構造化にも有利になる。

【0086】

なお、適用例1においては、エッチングストッパ202及びハードマスク204の双方に実施形態に係るプラズマCVD窒化珪素膜を用いたが、双方に用いる必要は必ずしもなく、いずれか一方に用いるようにしても良い。

【0087】

(適用例2)

適用例2は、N-H結合の量が 10^{21} atoms/ccオーダー以下のプラズマCVD窒化珪素膜を、セルフアラインコンタクト構造におけるキャップ層及び側壁スペーサに利用した例である。

【0088】

図10A乃至図10Dは適用例2に係る半導体集積回路装置の製造方法を主要な製造工程順に示す断面図である。

【0089】

図10Aに示すように、半導体ウエハW(本例ではシリコンウエハ)を熱酸化し、ゲート絶縁膜301となる熱酸化珪素膜を形成し、ゲート絶縁膜301となる熱酸化珪素膜上に、ゲート電極302となる、例えば、導電性のポリシリコン膜を形成する。次いで、ゲート電極302となるポリシリコン膜上に、キャップ層303を形成する。キャップ層303には、実施形態に係るプラズマCVD窒化珪素膜が用いられ、成膜条件は、処理温度を 300°C 以上 600°C 以下、好ましくは 500°C 以下の低温で、珪素含有ガス、例えばジシランと窒素及び水素含有ガス、例えばアンモニアとの流量比を0.005以上0.015以下、マイクロ波パワーを $0.5\text{W}/\text{cm}^2$ 以上 $2.045\text{W}/\text{cm}^2$ 以下、処理圧力を 133.3Pa 以上 13333Pa 以下とする。好ましくは、 1333Pa 以下とする。このような成膜条件とすることにより、N-H結合の量が 10^{21} atoms/ccオーダー以下のプラズマCVD窒化珪素膜を用いたキャップ層303を形成することができる。次いで、キャップ層303上に、ホトレジストからなる図示せぬゲートパターンを形成し、ゲートパターンをマスクに用いて、キャップ層303、ポリシリコン膜、熱酸化膜を順次エッチングして、上部にキャップ層303を備えたゲート電極302を形成する。次いで、ゲート電極302をマスクに用いて、ウエハW内に、ウエハWとは異なる導電型のソース/ドレイン領域304形成用の不純物を導入する。

【0090】

次に、図10Bに示すように、ソース／ドレイン領域304及びゲート電極302上に、側壁スペーサ305となる絶縁膜を形成する。側壁スペーサ305となる絶縁膜には、実施形態に係るプラズマCVD窒化珪素膜が用いられ、成膜条件は、処理温度を300℃以上600℃以下、好ましくは500℃以下の低温で、珪素含有ガス、例えばジシランと窒素及び水素含有ガス、例えばアンモニアとの流量比を0.005以上0.015以下、マイクロ波パワーを0.5W/cm²以上2.045W/cm²以下、処理圧力を133.3Pa以上1333Pa以下とする。好ましくは、1333Pa以下とする。次いで、側壁スペーサ305となる絶縁膜を異方性エッチングし、キャップ層303及びゲート電極302の側壁上に側壁スペーサ305を形成する。このようにして、N-H結合の量が 10^{21} atoms/ccオーダー以下のプラズマCVD窒化珪素膜を用いた側壁スペーサ305を形成することができる。

10

【0091】

次に、図10Cに示すように、キャップ層303、ソース／ドレイン領域304、側壁スペーサ305上に、層間絶縁膜306を形成する。層間絶縁膜306には、例えば、酸化珪素膜よりも誘電率が低い周知の低誘電率絶縁膜が用いられて良い。次いで、層間絶縁膜306上に、ホトレジストからなるソース／ドレイン領域304に達するコンタクト孔パターン（図示せず）を形成し、コンタクト孔パターンをマスクに用いて、層間絶縁膜306をエッチングし、コンタクト孔307を形成する。本例のコンタクト孔307は、キャップ層303及び側壁スペーサ305上にかかっており、コンタクト孔307は、ゲート電極302を被覆するキャップ層303及び側壁スペーサ305、即ち、ゲート電極302間の空間に対して自己整合的に形成される、いわゆる、セルフアラインコンタクト構造である。

20

【0092】

次に、図10Dに示すように、コンタクト孔307を導電物308で埋め込むことで、適用例2に係る構造体が形成される。

【0093】

このように、本発明の方法で、低温で形成したN-H結合の量が 10^{21} atoms/ccオーダー以下のプラズマCVD窒化珪素膜はエッチング耐性が良いので、コンタクト孔307を、ゲート電極302間の空間に対して自己整合的に形成する際の、ゲート電極302上を被覆するキャップ層303や、側壁スペーサ305にも好適である。

30

【0094】

（第3の実施形態）

さらに、N-H結合の量とプラズマCVD窒化珪素膜のストレスとの関係を調べてみた。ストレスの測定には、KLA-Tencor社製FLX-2320を用いた。

【0095】

図11は、プラズマCVD窒化珪素膜のストレスとN-H結合の量との関係を示す図である。

【0096】

図11に示すように、N-H結合の量が 10^{22} atoms/ccオーダーのプラズマCVD窒化珪素膜、本例では、 1.32×10^{22} atoms/ccのプラズマCVD窒化珪素膜のストレスは、1496MPaの引張ストレスを持つ。

40

【0097】

反対に、N-H結合の量が 10^{21} atoms/ccオーダーのプラズマCVD窒化珪素膜、本例では、 3.43×10^{21} atoms/ccのプラズマCVD窒化珪素膜のストレスは、-1099MPaの圧縮ストレスを持つ。

【0098】

このように、プラズマCVD窒化珪素膜からN-H結合の量が減るにつれて、膜のストレスは、引張ストレスから圧縮ストレスの方向にシフトする傾向が確認された。

【0099】

50

さらに、プラズマCVD窒化珪素膜を、窒化用の処理ガスとして窒素及び水素含有ガス（例えば、アンモニアガス）を用いて成膜した場合と、窒化用の処理ガスとして水素を含まない窒素ガスを用いて成膜した場合とで、成膜された膜の段差被覆性を調べてみた。

【0100】

図12はアンモニアガスを用いて成膜したプラズマCVD窒化珪素膜の段差被覆性を示す断面図、図13は窒素ガスを用いて成膜したプラズマCVD窒化珪素膜の段差被覆性を示す断面図である。なお、図13は参考例である。

【0101】

図12に示すように、窒素及び水素含有ガス、本例ではアンモニアガスを用いて成膜したプラズマCVD窒化珪素膜400_{NH₃}は、段差側面上の膜厚（Side）と段差上面上の膜厚（Top）との比“Side/Top”が約91%であり、段差底面上の膜厚（Btm）と段差上面上の膜厚（Top）との比“Btm/Top”が約97%であり、おおそ90%以上の段差被覆率を得ることができた。なお、本例における成膜条件は、処理温度400℃、ジシランとアンモニアとの流量比5sccm/500sccm、マイクロ波パワー1.023W/cm²（2kW）、処理圧力1000mTorrである。

【0102】

対して、図13に示すように、窒素ガスを用いて成膜したプラズマCVD窒化珪素膜400_{N₂}は、比“Side/Top”が約30%であり、比“Btm/Top”が約38%であり、段差被覆率は、おおむね30～40%であった。なお、本例における成膜条件は、処理温度500℃、ジシランと窒素との流量比1sccm/1200sccm、マイクロ波パワー1.023W/cm²（2kW）、処理圧力20mTorrである。

【0103】

このように、この発明の実施形態に係る低温で成膜したプラズマCVD窒化珪素膜は、窒化用の処理ガスとして窒素及び水素含有ガスを用いることで、窒化用の処理ガスとして窒素ガスを用いる場合に比較して、段差被覆性を良好にできることが確認された。このような段差被覆性の測定結果から、第1の実施形態においても述べたが、プラズマCVD窒化珪素膜を、窒素及び水素含有ガスを使用して成膜することで、例えば、窒素ガスのみを用いてプラズマCVD窒化珪素膜を成膜する場合に比較して反応が起りやすく、制御性も良くなるということを、改めて確認することができた。

【0104】

このように、プラズマCVD窒化珪素膜を、窒素及び水素含有ガスを使用して成膜すると、段差被覆性が良く、また、N-H結合の量を 10^{22} atoms/ccオーダー以上から 10^{21} atoms/ccオーダー以下へ減らしていくことで、膜のストレスに、引張ストレス及び圧縮ストレスのいずれかを選択して与えることができる。さらに、N-H結合の量が 10^{21} atoms/ccオーダー以下であるプラズマCVD窒化珪素膜は、膜のストレスとして引張ストレス、又は圧縮ストレスのいずれかを選択することができる。このような性質を持つ膜は、例えば、次に説明するような半導体集積回路装置の内部構造体への適用に有利である。

【0105】

（適用例3）

適用例3は、この発明の実施形態に係るプラズマCVD窒化珪素膜を、トランジスタのチャンネルにストレスを与え、電荷の移動度を改善するストレスライナーに利用した例である。

【0106】

図14A及び図14Bは適用例3に係る半導体集積回路装置の製造方法を主要な製造工程順に示す断面図である。

【0107】

図14Aに示すように、半導体ウエハW（本例ではシリコンウエハ）の表面を熱酸化し、ゲート絶縁膜401となる熱酸化珪素膜を形成し、ゲート絶縁膜401となる熱酸化珪素膜上に、ゲート電極402となる、例えば、導電性のポリシリコン膜を形成する。次い

で、ゲート電極402となるポリシリコン膜上に、ホトレジストからなる図示せぬゲートパターンを形成し、ゲートパターンをマスクに用いて、ポリシリコン膜、熱酸化膜を順次エッチングしてゲート電極402を形成する。次いで、ゲート電極402をマスクに用いて、ウェハW内に、ウェハWとは異なる導電型のソース／ドレイン領域403形成用の不純物を導入する。

【0108】

次に、図14Bに示すように、ソース／ドレイン領域403及びゲート電極402上に、ストレスライナー404を形成する。ストレスライナー404となる絶縁膜には、実施形態に係るプラズマCVD窒化珪素膜が用いられ、成膜条件は、処理温度を300℃以上600℃以下、好ましくは、500℃以下の低温で珪素含有ガス、例えばジシランと窒素及び水素含有ガス、例えばアンモニアとの流量比を0.005以上0.015以下、マイクロ波パワーを0.5W/cm²以上2.045W/cm²以下、処理圧力を133.3Pa以上1333Pa以下とする。好ましくは、1333Pa以下とする。このような成膜条件とすることでN-H結合の量が10²¹atoms/ccオーダー以下のプラズマCVD窒化珪素膜を用いたストレスライナー404を形成することができる。

【0109】

N-H結合の量が10²¹atoms/ccオーダー以下のプラズマCVD窒化珪素膜は、図11に示したように、引張ストレス、又は圧縮ストレスのいずれかのストレスを選択して持たせることができる。例えば、N-H結合の量が1×10²²atoms/ccに限りなく近い場合には、おおよそ1250MPaの引張ストレスを与えることができ、N-H結合の量を、おおよそ6.5×10²¹atoms/cc以下とすると、反対に圧縮ストレスを与えることができる。例えば、N-H結合の量が3.43×10²¹atoms/ccの場合には、おおよそ-1099MPaの圧縮ストレスを与えることができる。

【0110】

このように、N-H結合の量を10²¹atoms/ccオーダー以下に制御したプラズマCVD窒化珪素膜を、ストレスライナー404に用いることで、チャンネルに引張ストレスを与えること、又はチャンネルに圧縮ストレスを与えることのいずれかを選択することができる。

【0111】

例えば、プラズマCVD窒化珪素膜中のN-H結合の量を6.5×10²¹atoms/ccを超え1×10²²atoms/cc未満にした場合には、ストレスライナー404は引張ストレスを持つので、チャンネルに引張ストレスを与えることができる。チャンネルに引張ストレスを与えると、電子の移動度が向上するので、Nチャンネル型のMOSFET又はMISFETに有効に適用することができる。

【0112】

また、例えば、プラズマCVD窒化珪素膜中のN-H結合の量を6.5×10²¹atoms/cc未満とした場合には、ストレスライナー404は反対に圧縮ストレスを持つようになり、チャンネルに圧縮ストレスを与えることができる。チャンネルに圧縮ストレスを与えると、反対に正孔の移動度が向上するので、Pチャンネル型のMOSFET又はMISFETに有効に適用することができる。

【0113】

チャンネルに圧縮ストレスを与える場合には、プラズマCVD窒化珪素膜中のN-H結合の量は6.5×10²¹atoms/cc未満であれば良い。10²⁰atoms/ccオーダーでも良く、下限はない。ただし、あえて下限を設定するならば、1×10²⁰atoms/cc以上であろう。

【0114】

また、この発明の実施形態に係るプラズマCVD窒化珪素膜は、窒化用の処理ガスとして窒素及び水素含有ガス、例えば、アンモニアを使用するので段差被覆性が良い。例えば、図12を参照して説明したように、おおよそ90%以上の段差被覆率を得ることができ

10

20

30

40

50

る。このような膜は、ストレスライナーへの適用に好適である。例えば、ストレスライナーの段差被覆性が悪いと、ストレスライナーのうち、ゲート電極上の部分が特に厚くなってしまい、ゲート電極の高さが増して半導体ウエハ表面上の凹凸が大きくなりやすい。これは、例えば、ゲート電極間を層間絶縁膜で埋め込み難くなる、という事情を招く。しかしながら、ストレスライナーを、段差被覆率が良い、例えば、90%以上の段差被覆率を持つ膜で形成すると、ストレスライナーのうち、ゲート電極上の部分が特に厚くなってしまふような事情が解消される。よって、半導体ウエハ表面上の凹凸が大きくなることを抑制でき、例えば、ゲート電極間を層間絶縁膜で埋め込み易くなる、という利点も得ることができる。

【0115】

以上、この発明を、いくつかの実施形態を参照して述べたが、この発明は上記実施形態に限られるものではなく、種々の変形が可能である。

【0116】

例えば、珪素含有ガスとしてジシランを使用した、ジシランの他、シランやTSA等も使用することができる。また、窒素及び水素含有ガスとしてはアンモニアを使用した、窒素と水素とを含有し、かつ、珪素含有ガスとともに供給することで窒化珪素膜を成膜できるものであれば使用することが可能である。

【0117】

また、上記実施形態では、プラズマCVD装置として、マイクロ波プラズマCVD装置を例示したが、プラズマCVD装置であれば、マイクロ波プラズマCVD装置に限られることもない。

【0118】

また、上記実施形態では、マイクロ波プラズマCVD装置として、シャワーヘッド型のマイクロ波プラズマCVD装置を例示したが、シャワーヘッド型以外のマイクロ波プラズマCVD装置も利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0119】

【図1】この発明の第1の実施形態に係るプラズマCVD窒化珪素膜の成膜方法に使用されるプラズマCVD装置の一例を示す概略断面図

【図2】平面アンテナ部材の一例を示す平面図

【図3】シャワーヘッドの一例を示す平面図

【図4】水素量の処理温度依存性を示す図

【図5】水素量の珪素含有ガス流量依存性を示す図

【図6】水素量のマイクロ波パワー依存性を示す図

【図7】水素量の処理圧力依存性を示す図

【図8】薄膜のエッチングレートを示す図

【図9】適用例1に係る半導体集積回路装置の製造方法を主要な製造工程順に示す断面図

【図10】適用例2に係る半導体集積回路装置の製造方法を主要な製造工程順に示す断面図

【図11】プラズマCVD窒化珪素膜のストレスとN-H結合の量との関係を示す図

【図12】アンモニアガスを用いて成膜したプラズマCVD窒化珪素膜の段差被覆性を示す断面図

【図13】窒素ガスを用いて成膜したプラズマCVD窒化珪素膜の段差被覆性を示す断面図

【図14】適用例3に係る半導体集積回路装置の製造方法を主要な製造工程順に示す断面図

【符号の説明】

【0120】

1…処理チャンバー（処理容器）、2…排気室、3…サセプタ（基板支持台）、4…支持部、5…ガイドリング、6…ヒータ、7…バッフルプレート、8…支柱、9…ゲートバ

10

20

30

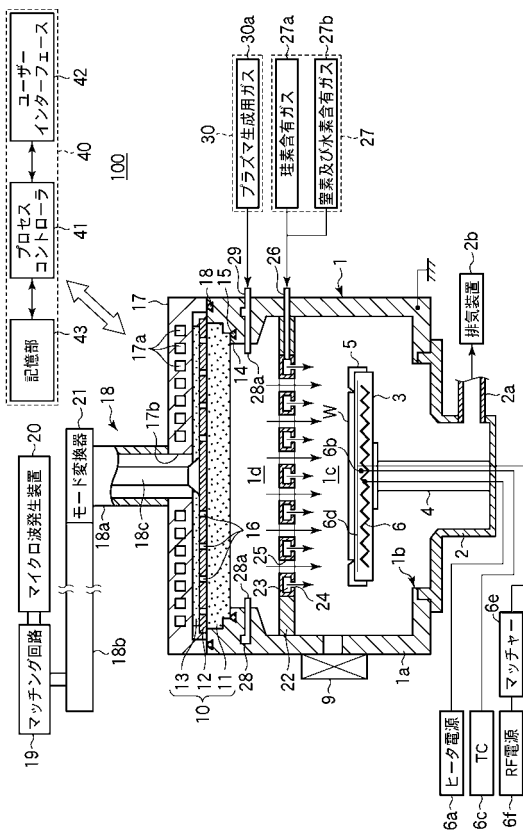
40

50

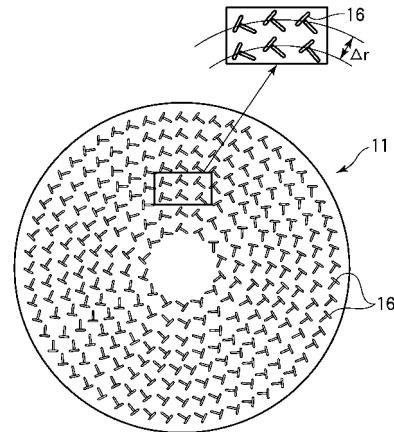
ルブ、10…マイクロ波導入部、11…マイクロ波透過板、12…平面アンテナ部材、13…遅波材、14…環状の支持部、15…シール部材、16…スロット孔、17…シールドカバー、18…導波管、19…マッチング回路、20…マイクロ波発生装置、21…モード変換器、22…シャワーヘッド、23…ガス流路、24…ガス吐出孔、25…空間部、26…ガス供給管、27…ガス供給部、28…プラズマ生成用ガス導入部、29…ガス供給管、30…ガス供給部、40…制御部、41…プロセスコントローラ、42…ユーザーインターフェース、43…記憶部、100…プラズマCVD装置、201…絶縁膜、202…エッチングストップ、203…層間絶縁膜、204…ハードマスク、205…ホットレジスト、206…溝又は孔、301…ゲート絶縁膜、302…ゲート電極、303…キャップ層、304…ソース／ドレイン領域、305…側壁スペーサ、306…層間絶縁膜、307…コンタクト孔、308…導電物、401…ゲート絶縁膜、402…ゲート電極、403…ソース／ドレイン領域、404…ストレスライナー。

10

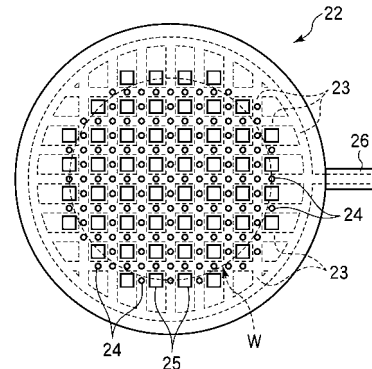
【図 1】



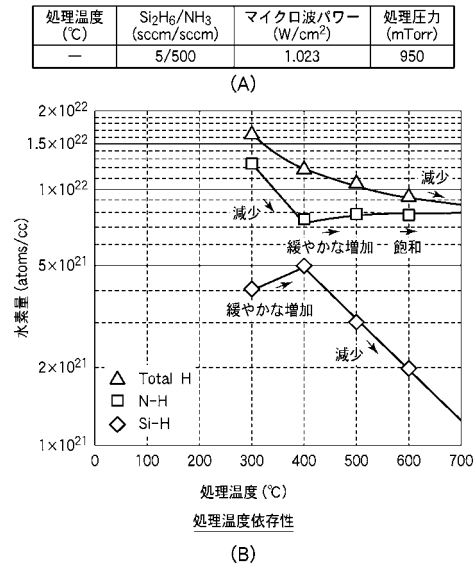
【図 2】



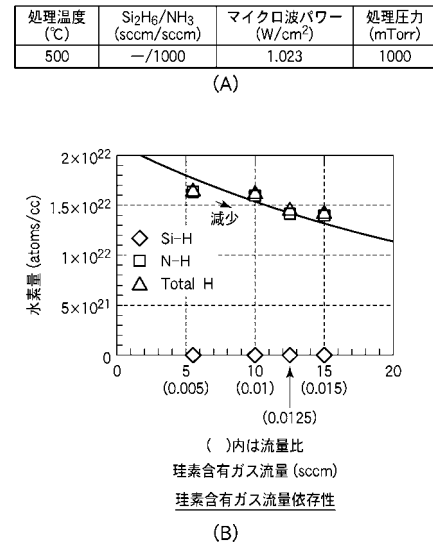
【図 3】



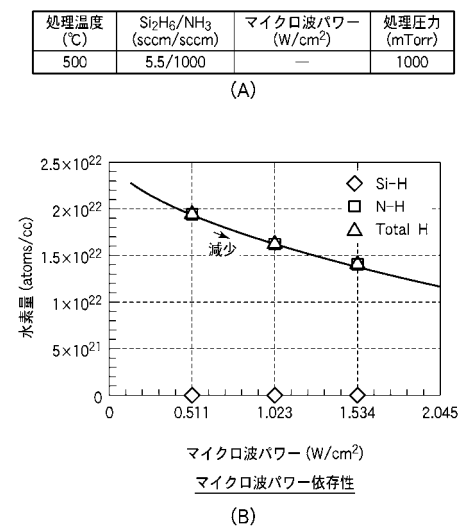
【図 4】



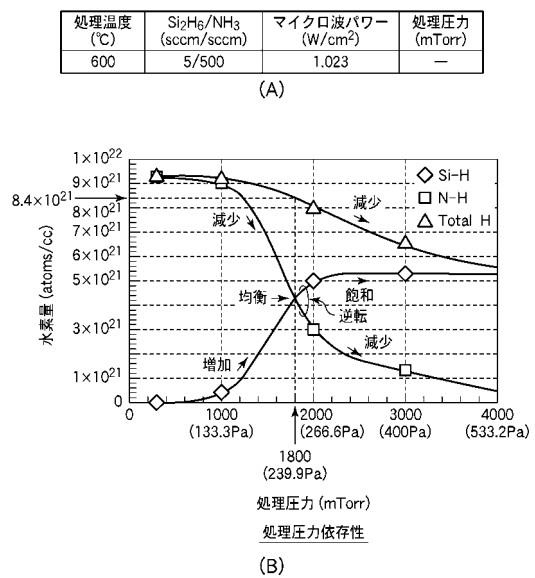
【図 5】



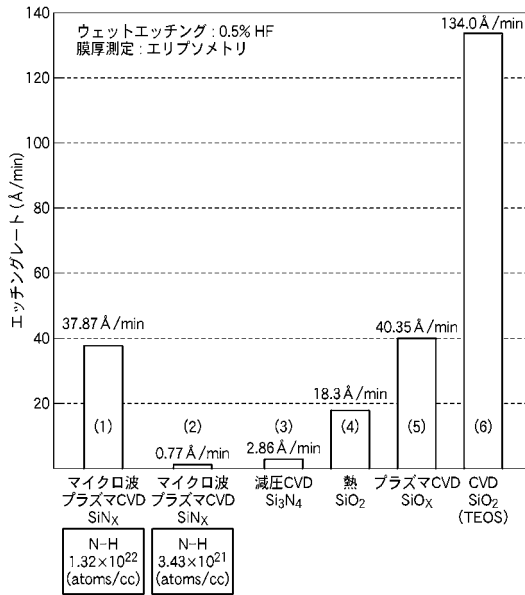
【図 6】



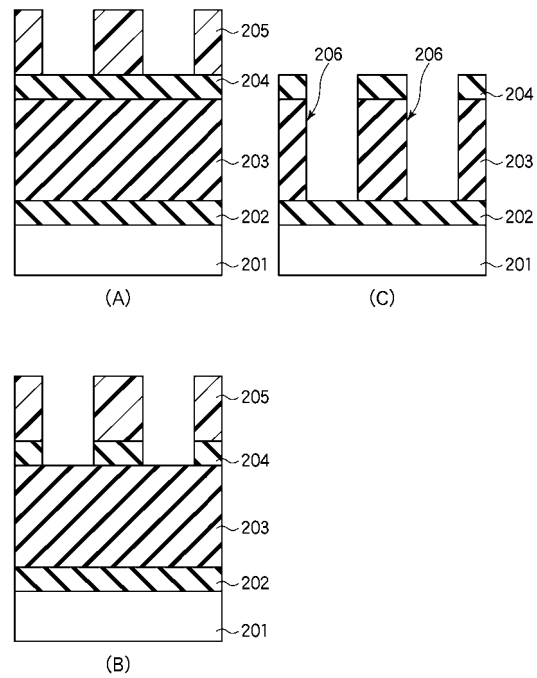
【図 7】



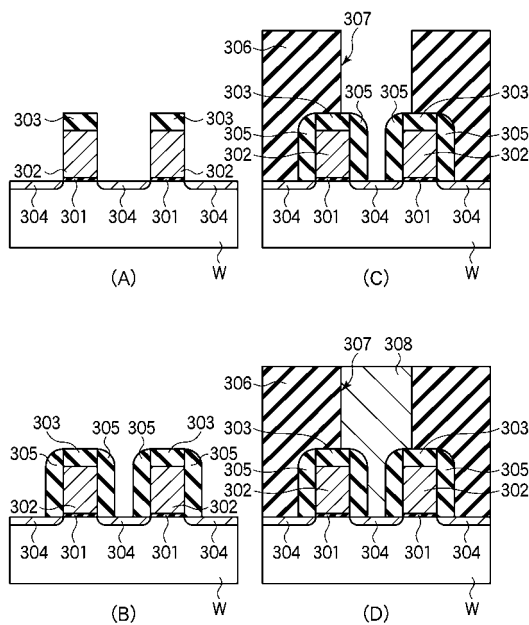
【図 8】



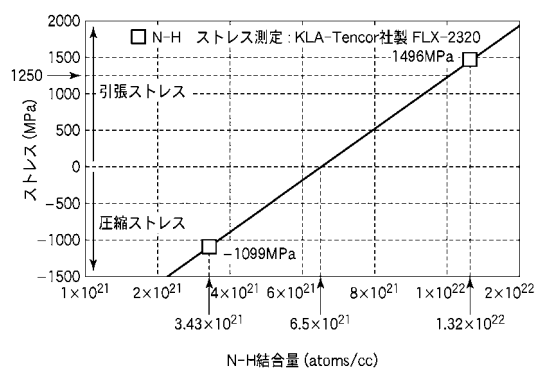
【図 9】



【図 10】

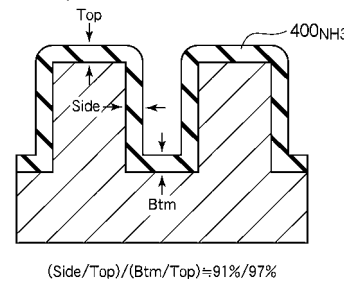


【図 11】

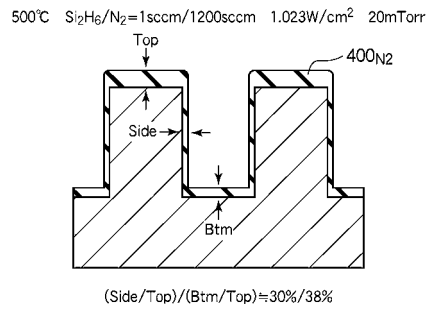


【図 12】

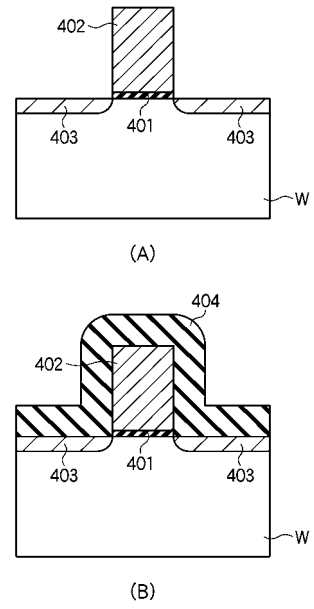
400°C Si₂H₆/NH₃=5sccm/500sccm 1.023W/cm² 1000mTorr



【図 13】



【図 14】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 L 29/78 (2006.01)		H O 1 L 21/90	A	
H O 1 L 21/336 (2006.01)		H O 1 L 29/78	3 O 1 N	
		H O 1 L 29/78	3 O 1 P	
		H O 1 L 29/78	3 O 1 Y	

F ターム (参考)	4K030	AA06	AA13	BA40	BB12	CA04	FA01	JA06	JA09	JA10	JA16
		KA30	LA15								
	4M104	AA01	BB01	CC05	DD04	DD06	EE05	EE09	EE17	GG09	GG10
	5F033	HH04	QQ09	QQ16	QQ25	QQ28	QQ35	QQ37	RR06	RR20	SS01
		SS02	SS15	TT08	VV06	WW03	WW05	WW06	WW07	XX19	
	5F058	BA20	BC08	BF08	BF23	BF30	BF37	BF38	BF39		
	5F140	AA01	AC28	BA01	BE07	BF01	BF04	BG08	BG14	BG22	BG52
		BG53	BJ27	BK27	CC08						