

(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2017-139297

(P2017-139297A)

(43) 公開日 平成29年8月10日(2017.8.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01L 21/318 (2006.01)</b>	H01L 21/318 B	4K030
<b>H01L 21/31 (2006.01)</b>	H01L 21/31 C	5F045
<b>C23C 16/42 (2006.01)</b>	C23C 16/42	5F058
<b>C23C 16/455 (2006.01)</b>	C23C 16/455	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2016-18292 (P2016-18292)  
 (22) 出願日 平成28年2月2日 (2016.2.2)

(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 100091513  
 弁理士 井上 俊夫  
 (74) 代理人 100133776  
 弁理士 三井田 友昭  
 (72) 発明者 吹上 紀明  
 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 辛川 孝行  
 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

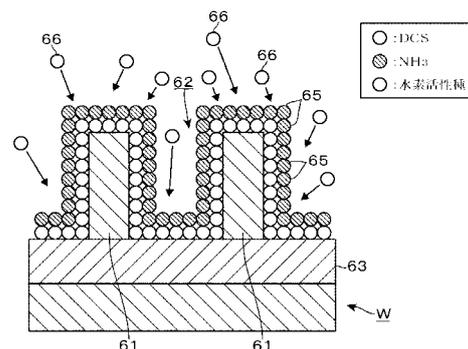
(54) 【発明の名称】 成膜方法及び成膜装置

(57) 【要約】

【課題】 基板の表面へのダメージを抑えると共に、基板の表面に対して高い被覆性を有するように膜質が良好なシリコン窒化膜を成膜する技術を提供すること。

【解決手段】 真空容器内において基板にシリコン窒化膜を成膜するにあたり、前記基板にシリコン原料のガスを供給して吸着させる第1の工程と、次いで、アンモニアガスをプラズマ化されない状態で前記基板に供給して物理吸着させる第2の工程と、然る後、水素ガスを含むプラズマ形成用ガスをプラズマ化して得られた活性種を前記基板に供給し、前記基板に吸着されたアンモニアと前記シリコン原料とを反応させて反応生成物の層を形成する第3の工程と、前記第1の工程と、前記第2の工程と、前記第3の工程とからなるサイクルを複数回繰り返し、前記反応生成物の層を堆積させて前記シリコン窒化膜を成膜する工程と、を備えるように処理を行う。

【選択図】 図9



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

真空容器内において基板にシリコン窒化膜を成膜する成膜方法について、  
前記基板にシリコン原料のガスを供給して吸着させる第 1 の工程と、  
次いで、アンモニアガスをプラズマ化されない状態で前記基板に供給して物理吸着させる第 2 の工程と、  
然る後、プラズマを形成するための水素ガスを含むプラズマ形成用ガスをプラズマ化して得られた活性種を前記基板に供給し、前記基板に物理吸着されたアンモニアと前記シリコン原料とを反応させて反応生成物の層を形成する第 3 の工程と、  
前記第 1 の工程と、前記第 2 の工程と、前記第 3 の工程とからなるサイクルを複数回繰り返り、前記反応生成物の層を堆積させて前記シリコン窒化膜を成膜する工程と、  
を備えることを特徴とする成膜方法。

10

**【請求項 2】**

前記シリコン窒化膜は、前記基板の表面に炭素膜のパターンが露出した基板に、当該炭素膜を被覆するように形成されることを特徴とする請求項 1 記載の成膜方法。

**【請求項 3】**

前記第 2 の工程は、前記アンモニアガスを物理吸着させるために前記基板を 150 ~ 650 に加熱する工程を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の成膜方法。

**【請求項 4】**

前記真空容器内に設けられる回転テーブルに前記基板を載置して当該基板を公転させる工程を含み、

20

前記第 1 の工程は、前記回転テーブル上の前記基板の通過領域における第 1 の処理部に前記シリコン原料のガスを供給する工程を含み、

前記第 2 の工程は、前記基板の通過領域において前記第 1 の処理部に対して前記回転テーブルの回転方向下流側に位置する第 2 の処理部に前記アンモニアガスをプラズマ化されない状態で供給する工程を含み、

前記第 3 の工程は、前記基板の通過領域において前記第 2 の処理部に対して前記回転テーブルの回転方向下流側に位置する第 3 の処理部に前記活性種を供給する工程を含み、

前記第 1 の処理部に対して前記第 2 の処理部及び前記第 3 の処理部を、ガスの混合を抑えるために分離する工程を備えることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 つに記載の成膜方法。

30

**【請求項 5】**

基板にシリコン窒化膜を成膜する装置において、  
真空容器内に設けられ、基板を公転させるための回転テーブルと、  
前記回転テーブル上の基板の通過領域にシリコン原料のガスを供給するための第 1 の処理部と、

前記第 1 の処理部に対して前記回転テーブルの回転方向下流側に位置すると共に前記第 1 の処理部とは、ガスの混合を抑えるために分離され、前記基板の通過領域にアンモニアガスをプラズマ化されない状態で供給して当該基板に物理吸着させるための第 2 の処理部と、

40

前記第 2 の処理部に対して前記回転テーブルの回転方向下流側に位置すると共に前記第 1 の処理部とはガスの混合を抑えるために分離され、前記基板の通過領域にプラズマを形成するための水素ガスを含むプラズマ形成用ガスをプラズマ化して得られる活性種を供給するための第 3 の処理部と、を備えたことを特徴とする成膜装置。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、基板にシリコン窒化膜を形成する成膜方法及び成膜装置に関する。

**【背景技術】**

50

## 【0002】

半導体製造工程において、ホールや溝などのパターンが形成された下地膜を被覆するように、基板にSiN（窒化シリコン）膜を形成する成膜処理が行われる場合がある。特許文献1には、そのようにSiN膜の成膜を行う成膜装置について記載されている。この成膜装置によれば、回転テーブル上に載置された基板が当該回転テーブルの回転によって、シリコンを含む原料ガスが供給される領域と、原料ガスを窒化するための窒化ガスがプラズマ化されて供給される領域と、を交互に繰り返し通過することで基板にSiN膜が形成される。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

10

## 【0003】

【特許文献1】WO2013-137115号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

ところで上記の下地膜としては、例えばSOC膜と呼ばれる、炭素を主成分とする炭素膜が用いられる場合がある。しかし、そのように下地膜が炭素膜である場合、上記の窒化ガスとしてアンモニア(NH<sub>3</sub>)ガスを用い、当該NH<sub>3</sub>ガスをプラズマ化して処理を行うと、上記の炭素膜が比較的大きくエッチングされ、膜減り(膜厚の減少)が起きてしまう。このエッチングを防ぐために、プラズマ化したNH<sub>3</sub>ガスの代わりにプラズマ化した窒素(N<sub>2</sub>)ガスを用いて処理を行うことが考えられる。しかし、N<sub>2</sub>ガスがプラズマ化することで得られる活性種は比較的速く失活するため、当該活性種の多くが炭素膜のホール及び溝の下部側に到達しないおそれがある。その場合、パターンを形成する炭素膜の側壁に形成されるSiN膜について、当該側壁の上部側の膜厚に比べると下部側の膜厚が小さくなってしまふ。このように、パターンが形成された炭素膜上にSiN膜を成膜するにあたり、良好なステップカバレッジを得ることが難しかった。

20

## 【0005】

本発明はこのような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、基板の表面へのダメージを抑えると共に、基板の表面に対して高い被覆性を有するように、膜質が良好なシリコン窒化膜を成膜する技術を提供することである。

30

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明の成膜方法は、真空容器内において基板にシリコン窒化膜を成膜する成膜方法について、

前記基板にシリコン原料のガスを供給して吸着させる第1の工程と、

次いで、アンモニアガスをプラズマ化されない状態で前記基板に供給して物理吸着させる第2の工程と、

然る後、プラズマを形成するための水素ガスを含むプラズマ形成用ガスをプラズマ化して得られた活性種を前記基板に供給し、前記基板に物理吸着されたアンモニアと前記シリコン原料とを反応させて反応生成物の層を形成する第3の工程と、

40

前記第1の工程と、前記第2の工程と、前記第3の工程とからなるサイクルを複数回繰り返す、前記反応生成物の層を堆積させて前記シリコン窒化膜を成膜する工程と、

を備えることを特徴とする。

## 【0007】

本発明の成膜装置は、基板にシリコン窒化膜を成膜する装置において、

真空容器内に設けられ、基板を公転させるための回転テーブルと、

前記回転テーブル上の基板の通過領域にシリコン原料のガスを供給するための第1の処理部と、

前記第1の処理部に対して前記回転テーブルの回転方向下流側に位置すると共に前記第1の処理部とは、ガスの混合を抑えるために分離され、前記基板の通過領域にアンモニア

50

ガスをプラズマ化されない状態で供給して当該基板に物理吸着させるための第2の処理部と、

前記第2の処理部に対して前記回転テーブルの回転方向下流側に位置すると共に前記第1の処理部とはガスの混合を抑えるために分離され、前記基板の通過領域にプラズマを形成するための水素ガスを含むプラズマ形成用ガスをプラズマ化して得られる活性種を供給するための第3の処理部と、を備えたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、シリコン原料のガスを基板に吸着させた後、アンモニアガスをプラズマ化されないように基板に供給して物理吸着させる。その後、水素ガスをプラズマ化した活性種を基板に供給する。それによって、膜質が良好なシリコン窒化膜を、基板の表面に対して比較的高い被覆性を有するように形成することができ、さらに基板の表面へのダメージを抑えることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の成膜方法を実施するための成膜装置の概略縦断側面図である。

【図2】前記成膜装置の横断平面図である。

【図3】前記成膜装置に設けられるガス給排気ユニットの縦断側面図である。

【図4】前記ガス給排気ユニットの下面図である。

【図5】前記成膜装置に設けられるガス供給ユニットの概略図である。

20

【図6】成膜処理中のウエハの表面を示す模式図である。

【図7】成膜処理中のウエハの表面を示す模式図である。

【図8】成膜処理中のウエハの表面を示す模式図である。

【図9】成膜処理中のウエハの表面を示す模式図である。

【図10】成膜処理中のウエハの表面を示す模式図である。

【図11】評価試験の結果を示すグラフ図である。

【図12】評価試験の結果を示すグラフ図である。

【図13】評価試験の結果を示すグラフ図である。

【図14】評価試験で成膜されたウエハの概略縦断側面図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の実施の形態に係る成膜装置1について、図1の縦断側面図、図2の横断平面図を夫々参照しながら説明する。この成膜装置1は、基板である半導体ウエハ（以下、ウエハと記載する）Wの表面に、ALD（Atomic Layer Deposition）によってSiN膜を形成する。なお、本明細書では、窒化シリコンについてSi及びNの化学量論比に関わらずSiNと記載する。従ってSiNという記載には、例えばSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が含まれる。

【0011】

図中11は扁平な概ね円形の真空容器（処理容器）であり、側壁及び底部を構成する容器本体11Aと、天板11Bとにより構成されている。図中12は、真空容器11内に水平に設けられる円形の回転テーブルである。図中12Aは、回転テーブル12の裏面中央部を支持する支持部である。図中13は回転機構であり、成膜処理中において支持部12Aを介して回転テーブル12を、その周方向に平面視時計回りに回転させる。図中Xは、回転テーブル12の回転軸を表している。

40

【0012】

回転テーブル12の上面には、回転テーブル12の周方向（回転方向）に沿って5つの円形の凹部14が設けられており、各凹部14にウエハWが収納される。つまり、回転テーブル12の回転によって公転するように、各ウエハWは回転テーブル12に載置される。図1中15はヒーターであり、真空容器11の底部において同心円状に複数設けられ、上記の回転テーブル12に載置されたウエハWを加熱する。図2中16は真空容器11の側壁に開口したウエハWの搬送口であり、図示しないゲートバルブによって開閉自在に構

50

成される。図示しない基板搬送機構により、ウエハWは搬送口16を介して、真空容器11の外部と凹部14内との間で受け渡される。

【0013】

上記の回転テーブル12上には、ガス給排気ユニット2と、プラズマ形成ユニット3と、ガス供給ユニット4Aとが、回転テーブル12の回転方向上流側に向かい、当該回転方向に沿ってこの順に設けられている。なお、図2に点線で表示している4Bは、後述の評価試験を行うための試験用装置に搭載したガス供給ユニットを示している。ガス供給ユニット4Bの構成については後述する。この発明の実施の形態で説明する成膜装置1にはガス供給ユニット4Bは設けられていないものとするが、ガス供給ユニット4Bが設けられていてもよい。

10

【0014】

以下、ガス給排気ユニット2について、縦断側面図である図3及び下面図である図4も参照しながら説明する。ガス給排気ユニット2は、平面視、回転テーブル12の中心側から周縁側に向かうにつれて回転テーブル12の周方向に広がる扇状に形成されており、ガス給排気ユニット2の下面は、回転テーブル12の上面に近接すると共に対向している。

【0015】

ガス給排気ユニット2の下面には、原料ガス吐出口21、排気口22及びパージガス吐出口23が開口している。原料ガス吐出口21は、ガス給排気ユニット2の下面の周縁部よりも内側の扇状領域24に多数、分散して配設されている。この原料ガス吐出口21は、成膜処理時における回転テーブル12の回転中に、SiN膜を形成するためのSi(シリコン)を含む原料ガスであるDCS(ジクロロシラン)ガスを下方にシャワー状に吐出して、ウエハWの表面全体に供給する。なお、原料ガスとしてはDCSに限られず、例えばHCD(六塩化二ケイ素)を用いてもよい。

20

【0016】

この扇状領域24においては、回転テーブル12の中心側から回転テーブル12の周縁側に向けて、3つの区域24A、24B、24Cが設定されており、区域24Aに設けられる原料ガス吐出口21、区域24Bに設けられる吐出口21、区域24Cに設けられる原料ガス吐出口21の夫々に独立してDCSガスを供給できるように、ガス給排気ユニット2には互いに区画されたガス流路25A、25B、25Cが設けられている。各ガス流路25A、25B、25Cの下流端は、各々上記の原料ガス吐出口21として構成されている。

30

【0017】

そして、ガス流路25A、25B、25Cの各上流側は、各々配管を介してDCSガスの供給源26に接続されており、各配管にはバルブ及びマスフローコントローラにより構成されるガス供給機器27が介設されている。ガス供給機器27によって、DCSガス供給源26から供給されるDCSガスの各ガス流路25A、25B、25Cへの給断及び流量が制御される。なお、後述するガス供給機器27以外の各ガス供給機器も、ガス供給機器27と同様に構成され、下流側へのガスの給断及び流量を制御する。

【0018】

続いて、上記の排気口22、パージガス吐出口23について各々説明する。図の理解を容易にするために、図4では排気口22及びパージガス吐出口23に多数のドットを付して示している。排気口22及びパージガス吐出口23は、扇状領域24を囲むと共に回転テーブル12の上面に向かうように、ガス給排気ユニット2の下面の周縁部に環状に開口されており、パージガス吐出口23が排気口22の外側に位置している。回転テーブル12上における排気口22の内側の領域は、ウエハWの表面へのDCSの吸着が行われる第1の処理部である原料ガス吸着領域R1を構成する。パージガス吐出口23は、回転テーブル12上にパージガスとしてAr(アルゴン)ガスを吐出する。吸着領域R1の外部における後述するプラズマ形成領域R2では窒化が行われる。この窒化の制御性を向上させる目的から、吸着領域R1とプラズマ形成領域R2を分離するパージガスとしては、このArガスのようにN(窒素)の成分を含まないガスを用いることが好ましい。

40

50

## 【 0 0 1 9 】

成膜処理中において、原料ガス吐出口 2 1 からの原料ガスの吐出、排気口 2 2 からの排気及びパージガス吐出口 2 3 からのパージガスの吐出が共に行われる。それによって、図 3 中に矢印で示すように回転テーブル 1 2 へ向けて吐出された原料ガス及びパージガスは、回転テーブル 1 2 の上面を排気口 2 2 へと向かい、当該排気口 2 2 から排気される。このようにパージガスの吐出及び排気が行われることにより、原料ガス吸着領域 R 1 の雰囲気は外部の雰囲気から分離され、当該原料ガス吸着領域 R 1 に限定的に原料ガスを供給することができる。即ち、原料ガス吸着領域 R 1 に供給される D C S ガスと、後述するようにプラズマ形成ユニット 3 及びガス供給ユニット 4 A によって原料ガス吸着領域 R 1 の外部に供給される各ガス及びガスの活性種と、が混合されることを抑えることができるので、後述するようにウエハ W に A L D による成膜処理を行うことができる。また、このパージガスはそのように雰囲気を分離する役割の他にも、ウエハ W に過剰に吸着した D C S ガスを当該ウエハ W から除去する役割も有する。

10

## 【 0 0 2 0 】

図 3 中、2 3 A、2 4 A は、各々ガス給排気ユニット 2 に設けられる互いに区画されたガス流路であり、上記の原料ガスの流路 2 5 A ~ 2 5 C に対しても各々区画されて設けられている。ガス流路 2 3 A の上流端は、上記の排気口 2 2 に接続されている。ガス流路 2 3 A の下流端は排気装置 2 8 に接続されており、この排気装置 2 8 によって、排気口 2 2 から排気を行うことができる。また、ガス流路 2 4 A の下流端は、上記のパージガス吐出口 2 3 に接続されており、ガス流路 2 4 A の上流端は A r ガスの供給源 2 9 に接続されている。ガス流路 2 4 A と A r ガス供給源 2 9 とを接続する配管には、ガス供給機器 2 0 が介設されている。

20

## 【 0 0 2 1 】

続いて、プラズマ形成ユニット 3 について、図 1 を参照して説明する。プラズマ形成ユニット 3 は、プラズマ形成用ガスを回転テーブル 1 2 上に供給すると共に、このプラズマ形成用ガスにマイクロ波を供給して、回転テーブル 1 2 上にプラズマを発生させる。プラズマ形成ユニット 3 は、上記のマイクロ波を供給するためのアンテナ 3 1 を有しており、当該アンテナ 3 1 は、誘電体板 3 2 と金属製の導波管 3 3 とを含む。

## 【 0 0 2 2 】

誘電体板 3 2 は、平面視回転テーブル 1 2 の中心側から周縁側に向かうにつれて広がる概ね扇状に形成されている。真空容器 1 1 の天板 1 1 B には上記の誘電体板 3 2 の形状に対応するように、概ね扇状の貫通口が設けられており、当該貫通口の下端部の内周面は貫通口の中心部側へと若干突出して、支持部 3 4 を形成している。上記の誘電体板 3 2 はこの貫通口を上側から塞ぎ、回転テーブル 1 2 に対向するように設けられており、誘電体板 3 2 の周縁部は支持部 3 4 に支持されている。

30

## 【 0 0 2 3 】

導波管 3 3 は誘電体板 3 2 上に設けられており、回転テーブル 1 2 の径方向に沿って延在する内部空間 3 5 を備える。図中 3 6 は、導波管 3 3 の下部側を構成するスロット板であり、誘電体板 3 2 に接するように設けられ、複数のスロット孔 3 6 A を有している。導波管 3 3 の回転テーブル 1 2 の中心側の端部は塞がれており、回転テーブル 1 2 の周縁部側の端部には、マイクロ波発生器 3 7 が接続されている。マイクロ波発生器 3 7 は、例えば、約 2 . 4 5 G H z のマイクロ波を導波管 3 3 に供給する。

40

## 【 0 0 2 4 】

また、プラズマ形成ユニット 3 は、誘電体板 3 2 の下面側にプラズマ形成用ガスを各々供給する第 1 のガス吐出口 4 1 と、第 2 のガス吐出口 4 2 と、を備えている。これらガス吐出口 4 1、4 2 は、上記の誘電体板 3 2 の支持部 3 4 に、例えば真空容器 1 1 の周方向に沿って夫々複数設けられており、第 1 のガス吐出口 4 1 は、回転テーブル 1 2 の中心側から周縁部側に向かってプラズマ形成用ガスを吐出し、第 2 のガス吐出口 4 2 は、回転テーブル 1 2 の周縁部側から中心側に向かって各々プラズマ形成用ガスを吐出する。上記の導波管 3 3 に供給されたマイクロ波は、スロット板 3 6 のスロット孔 3 6 A を通過して誘

50

電体板 3 2 に至り、この誘電体板 3 2 の下方に吐出されたプラズマ形成用ガスに供給されて、誘電体板 3 2 の下方領域に限定的にプラズマが形成される。このプラズマが形成される領域は第 3 の処理部をなし、R 2 として図 2 に示している。

【 0 0 2 5 】

また、プラズマ形成用ガスとしては、 $H_2$ （水素）ガスが用いられる。図中 4 3 は  $H_2$  ガスの供給源であり、第 1 のガス吐出口 4 1 及び第 2 のガス吐出口 4 2 は、ガス供給機器 4 4 を備えた配管系 4 0 を介して  $H_2$  ガス供給源 4 3 に各々接続されている。この配管系 4 0 は、ガス供給源 4 3 から各ガス吐出口 4 1、4 2 への  $H_2$  ガスの給断及び流量を各々制御できるように構成されている。

【 0 0 2 6 】

続いて、ガス供給ユニット 4 A について、概略図である図 5 を用いて説明する。ガス供給ユニット 4 A は、プラズマ形成ユニット 3 と略同様に構成されている。ただし、ガス供給ユニット 4 A においてはアンテナ 3 1 へのマイクロ波の供給が行われず、従って、ガス供給ユニット 4 A の下方ではプラズマの形成が行われない。また、ガス供給ユニット 4 A のガス吐出口 4 1、4 2 からはガスの吐出が行われず、代わりにガス供給ユニット 4 A は、棒状のガスノズル 4 5、4 6 を当該ガス供給ユニット 4 A の回転方向上流側、回転方向下流側に夫々備えている。

【 0 0 2 7 】

ガスノズル 4 5、4 6 は真空容器 1 1 の外側から中心部へ向けて、回転テーブル 2 上を当該回転テーブル 2 の径方向に沿って延出されている。そして、これらのガスノズル 4 5、4 6 には、延出方向に沿って複数の吐出口 4 7 が互いに間隔をおいて設けられている。ガスノズル 4 5 の吐出口 4 7 は回転方向下流側に向けて、ガスノズル 4 6 の吐出口 4 7 は回転方向上流側に向けて夫々開口しており、ガスノズル 4 5、4 6 の基端側（真空容器 1 1 の外側）から供給されたガスを、ガス供給ユニット 4 A の下方に供給することができる。

【 0 0 2 8 】

図中 4 8 は  $NH_3$  ガスの供給源である。ガス供給ユニット 4 A のガスノズル 4 5 及びガスノズル 4 6 は、ガス供給機器 4 9 を備えた配管系 5 0 を介して  $H_2$  ガス供給源 4 3 及び  $NH_3$  ガス供給源 4 8 に接続されている。この配管系 5 0 は、 $H_2$  ガス供給源 4 3 からガスノズル 4 5 へのガスの給断及び流量、 $H_2$  ガス供給源 4 3 からガスノズル 4 6 へのガスの給断及び流量、 $NH_3$  ガス供給源 4 8 からガスノズル 4 5 へのガスの給断及び流量、 $NH_3$  ガス供給源 4 8 からガスノズル 4 6 へのガスの給断及び流量を、夫々個別に制御できるように構成されている。

【 0 0 2 9 】

ところでプラズマ形成ユニット 3、ガス供給ユニット 4 A について補足しておく、これらのユニットでは既述したガス給排気ユニット 2 で行われるようなパージガスの供給及び排気が行われない。従って、成膜処理中にプラズマ形成領域 R 2、ガス供給ユニット 4 A の下方領域の各雰囲気は互いに分離されていない。また、回転テーブル 1 2 上においてガス供給ユニット 4 A の下方側は、ウエハ W に  $NH_3$  ガスを供給して物理吸着させるための第 2 の処理部をなす。

【 0 0 3 0 】

また、図 2 に示すように、回転テーブル 1 2 の外側の下方で、真空容器 1 1 の底部には排気口 5 1 が開口しており、この排気口 5 1 には排気装置 5 2 が接続されている。排気装置 5 2 による排気口 5 1 からの排気量は調整自在であり、この排気量に応じた圧力の真空雰囲気は真空容器 1 1 内に形成される。上記のガス供給ユニット 4 A から吐出された各ガスは、排気口 5 1 から排気される。また、プラズマ形成ユニット 3 により吐出されると共にプラズマ化され、その後失活したガスも、排気口 5 1 から除去される。

【 0 0 3 1 】

図 1 に示すように成膜装置 1 には、コンピュータからなる制御部 1 0 が設けられており、制御部 1 0 にはプログラムが格納されている。このプログラムについては、成膜装置 1 の各部に制御信号を送信して各部の動作を制御し、後述の成膜処理が実行されるようにス

10

20

30

40

50

トップ群が組まれている。具体的には、回転機構 1 3 による回転テーブル 1 2 の回転数、各ガス供給機器による各ガスの流量及び給断、各排気装置 2 8、5 2 による排気量、マイクロ波発生器 3 7 からのアンテナ 3 1 へのマイクロ波の給断、ヒーター 1 5 への給電などが、プログラムによって制御される。ヒーター 1 5 への給電の制御は、即ちウエハ W の温度の制御であり、排気装置 5 2 による排気量の制御は、即ち真空容器 1 1 内の圧力の制御である。このプログラムは、ハードディスク、コンパクトディスク、光磁気ディスク、メモリカードなどの記憶媒体から制御部 1 0 にインストールされる。

#### 【 0 0 3 2 】

以下、成膜装置 1 による成膜処理について、ウエハ W の縦断側面の模式図である図 6 ~ 図 1 0 も適宜参照しながら説明する。図 6 は成膜処理を行う直前のウエハ W を示しており、その表面には背景技術の項目で述べた S O C 膜と呼ばれる炭素を主成分とする炭素膜 6 1 が形成されている。つまり、ウエハ W の表面には炭素膜 6 1 が露出している。そして、この炭素膜 6 1 にはホール及び溝からなるパターン 6 2 が形成されている。図中 6 3 は、炭素膜 6 1 の下層膜である。

10

#### 【 0 0 3 3 】

この図 6 に示したウエハ W を 5 枚、基板搬送機構によって回転テーブル 1 2 の各凹部 1 4 に搬送した後、ウエハ W の搬送口 1 6 に設けられるゲートバルブを閉鎖して、真空容器 1 1 内を気密にする。凹部 1 4 に載置されたウエハ W は、ヒーター 1 5 によって、後述するようにアンモニアがウエハ W に供給されたときに物理吸着される温度になるように加熱される。この温度は、例えば 1 5 0 ~ 6 5 0 であり、好ましくは 4 5 0 ~ 6 5 0 である。そして排気口 5 1 からの排気によって、真空容器 1 1 内が所定の圧力の真空雰囲気とされると共に、回転テーブル 1 2 が例えば 1 0 r p m ~ 3 0 r p m で回転する。

20

#### 【 0 0 3 4 】

さらに、ガス給排気ユニット 2 においては、ガス吐出口 2 1、2 4 から原料ガスである D C S ガス、パージガスである A r ガスが夫々所定の流量で吐出されると共に、排気口 2 2 から排気が行われる。また、プラズマ形成ユニット 3 においては、第 1 のガス吐出口 4 1、第 2 のガス吐出口 4 2 から各々所定の流量で H<sub>2</sub> ガスであるプラズマ形成用ガスが吐出されると共に、マイクロ波発生器 3 7 からマイクロ波が供給されて、プラズマ形成領域 R 2 にプラズマが形成される。さらに、ガス供給ユニット 4 A においては、ガスノズル 4 5、4 6 から N H<sub>3</sub> ガス及び H<sub>2</sub> ガスの混合ガスが吐出される。

30

#### 【 0 0 3 5 】

回転テーブル 1 2 が回転することにより、ウエハ W が原料ガス吸着領域 R 1 に位置すると、シリコンを含む原料ガスとして例えば上記の D C S ガスが当該ウエハ W の表面に供給されて吸着される。図 7 では、この吸着された D C S ガスの分子を 6 4 として示している。引き続き回転テーブル 1 2 が回転して、ウエハ W が原料ガス吸着領域 R 1 の外側へ向けて移動し、ウエハ W の表面にパージガスが供給され、吸着された余剰の D C S ガスが除去される。

#### 【 0 0 3 6 】

そして、ウエハ W は原料ガス吸着領域 R 1 の外側に移動し、ガス供給ユニット 4 A の下方領域に至ると、ウエハ W の表面にはガス供給ユニット 4 A から供給される N H<sub>3</sub> ガスの分子が物理吸着される。図 8 では、このように物理吸着された N H<sub>3</sub> の分子を 6 5 として示している。上記のようにプラズマはプラズマ形成領域 R 2 に限定的に形成されるため、ここでウエハ W に供給される N H<sub>3</sub> ガスは、プラズマ化されていない状態の N H<sub>3</sub> ガスである。

40

#### 【 0 0 3 7 】

さらに回転テーブル 1 2 が回転して、ウエハ W がプラズマ形成領域 R 2 に移動すると、プラズマを構成する水素ガスの活性種 ( 図 9 中 6 6 として表示 ) がウエハ W の表面に接触して、ウエハ W に物理吸着された N H<sub>3</sub> ガスと D C S ガスとが反応し、図 1 0 に示すようにウエハ W の表面の炭素膜 6 1 を被覆するように、S i N からなる薄層 6 7 が形成される。なお、上記のようにウエハ W に N H<sub>3</sub> は物理吸着しているため、活性種の接触前において

50

は、ウエハW表面で $\text{NH}_3$ とDCSとの化学反応は起きておらず、ウエハWに供給された水素の活性種的作用によって物理吸着された $\text{NH}_3$ にエネルギーが与えられてDCSと反応し、SiNが形成されると考えられる。

【0038】

そして、回転テーブル12が回転し、ウエハWはプラズマ形成領域R2から、原料ガス吸着領域R1に向けて再度移動する。この後もウエハWは、原料ガス吸着領域R1、ガス供給ユニット4Aの下方領域、プラズマ形成領域R2を順に繰り返し移動する。それによって、DCSガスの吸着、 $\text{NH}_3$ ガスの物理吸着、 $\text{H}_2$ ガスから生じた活性種の供給によるSiNの薄層67の形成からなる一連の工程がウエハWに対して繰り返し行われ、形成された薄層67が堆積される。そのように薄層67が堆積することによって、SiN膜が形成されると共にSiN膜の膜厚が増加する。

10

【0039】

そして、所望の膜厚のSiN膜が形成されると、例えばガス給排気ユニット2における各ガスの吐出及び排気と、プラズマ形成ユニット3における各ガスの供給及びマイクロ波の供給と、ガス供給ユニット4Aにおける各ガスの吐出と、が各々停止して成膜処理が終了する。成膜処理後のウエハWは、搬送機構によって成膜装置1から搬出される。なお、このように形成されたSiN膜は、例えばこの成膜処理後にエッチングによってその形状が加工され、下層膜63をエッチングするためのマスクとして用いられる。

【0040】

上記の成膜装置1を用いた成膜処理によれば、DCSガスをウエハWの表面に吸着させた後、プラズマ化していない $\text{NH}_3$ ガスをウエハWに物理吸着させ、ウエハWの表面を $\text{H}_2$ ガスの活性種と接触させることにより、DCSと $\text{NH}_3$ とを反応させてSiNの薄層を形成し、当該薄層を積層してSiN膜を形成している。このように物理吸着された $\text{NH}_3$ ガスを活性化させることで窒化を行うため、多量の $\text{NH}_3$ ガスの活性種が存在する雰囲気ウエハWを曝す必要が無いので、炭素膜61がエッチングされて当該炭素膜61の膜厚が減少することを抑えることができる。また、プラズマ形成用ガスの活性種として、生成されてから失活するまでの時間が比較的短い $\text{N}_2$ ガスの活性種を用いる必要が無いため、SiN膜による下地膜の被覆性を高くすることができる。後述の評価試験で示すように、このプラズマ形成用ガスの活性種として $\text{H}_2$ ガスの活性種が用いられているので、SiN膜の膜質を良好なものとするすることができる。膜質が良好とは、具体的には膜中に不純物が少なく、膜が緻密な構造を持つことである。膜質を良好なものとするので、エッチング時にSiN膜の形状を良好にすることができる。

20

30

【0041】

ところで、ウエハWの温度を650よりも高い温度にし、ウエハWに吸着されたDCSとウエハWに供給した $\text{NH}_3$ ガスとを化学反応させてSiN膜を形成する、つまり活性種的作用によらずにSiN膜を形成する処理と比べても、上記の成膜装置1における処理は、SiN膜の膜質を良好なものとするすることができる。これは、活性種が物理吸着された $\text{NH}_3$ に作用する際に、ウエハW表面に存在する不純物を叩き出し、ウエハW表面から除去するためであると考えられる。

なお、上記の例ではプラズマ形成用ガスとして $\text{H}_2$ ガスを単独で用いているが、Arガス、 $\text{NH}_3$ ガス、 $\text{N}_2$ ガス、Heガスなどの他のガスと $\text{H}_2$ ガスとの混合ガスをプラズマ形成用ガスとして用いてもよい。

40

【0042】

(評価試験)

以下、本発明に関連して行われた評価試験について説明する。

評価試験1

先ず、評価試験1で用いられた試験用の成膜装置について、発明の実施の形態で述べた成膜装置1との差異点を説明すると、試験用の成膜装置には図2に示したガス供給ユニット4Bが、回転テーブル12の周方向に見てガス給排気ユニット2とガス供給ユニット4との間に設けられていることが挙げられる。ガス供給ユニット4Bはプラズマ形成ユニット

50

3と同様に構成されているが、試験中はこのガス供給ユニット4Bによるプラズマの形成を行わず、ガス供給ユニット4Bについては他のユニットから各ガスが供給されている時間帯において、当該ガス供給ユニット4Bに設けられるガス吐出口41、42からH<sub>2</sub>ガスの供給を行った。

#### 【0043】

また、試験用の成膜装置では、プラズマ形成ユニット3にH<sub>2</sub>ガスを供給する配管系について成膜装置1と異なっている。試験用の成膜装置1では、ガス供給ユニット4Bのガス吐出口41、プラズマ形成ユニット3のガス吐出口41に各々接続される配管の上流側は合流して第1の合流管を形成し、この第1の合流管の上流側がガス供給機器44を介してH<sub>2</sub>ガスの供給源43に接続されている。そして、ガス供給ユニット4Bのガス吐出口42、プラズマ形成ユニット3のガス吐出口42に各々接続される配管の上流側が合流して第2の合流管をなし、この第2の合流管の上流側がガス供給機器44を介してH<sub>2</sub>ガスの供給源43に接続されている。つまり、第1の合流管、第2の合流管へ供給されるH<sub>2</sub>ガスの流量が各々制御される。

10

#### 【0044】

評価試験1では、上記の試験用の成膜装置を用いて、発明の実施形態と同様にSiN膜の成膜処理を行った。成膜処理中のウエハWの温度は450℃、真空容器11内の圧力は267Pa(2Torr)、マイクロ波発生器37への供給電力は2500Wに設定した。また第1の合流管、第2の合流管へ各々供給する水素ガスの流量は3000sccm、ガスノズル45、46へ各々供給する水素ガスの流量は1000sccm、ガスノズル45、46へ各々供給するNH<sub>3</sub>ガスの流量は45sccm、ガス給排気ユニット2へ供給するDCSガスの流量は1200sccmとして各々設定した。成膜処理後、ウエハWに形成されたSiN膜をエッチングし、エッチングレートを測定した。このエッチングレートは膜質の指標であり、小さいほど膜質が良好であることを示す。

20

#### 【0045】

##### 比較試験1

この比較試験1では、上記の試験用の成膜装置の第1の合流管、第2の合流管の上流側を各々H<sub>2</sub>ガスの供給源43の代わりにAr(アルゴン)ガスの供給源に接続して成膜処理を行った。つまり、プラズマ形成領域R2において、H<sub>2</sub>ガスの活性種の代わりにArガスの活性種をウエハWに供給し、ウエハWに物理吸着したNH<sub>3</sub>ガスが励起されるように処理を行った。比較試験1では、このように供給するガスの種類が異なることを除いて、評価試験1と同様にSiN膜の成膜を行い、然る後SiN膜のエッチングレートを測定した。

30

#### 【0046】

図11の棒グラフは、評価試験1、比較試験1の結果を各々示している。グラフに示されるようにエッチングレートは、評価試験1が3.2 /分、比較試験1が4.1 /分であり、評価試験1のSiN膜の膜質の方が、比較試験1のSiN膜の膜質よりも良好であった。これは、DCS上に物理吸着したNH<sub>3</sub>ガスを、Arガスの活性種よりもH<sub>2</sub>ガスの活性種の方がより励起しやすく、SiとNとの間により強固な結合を形成できるためであると考えられる。また、H<sub>2</sub>ガスの活性種によってSiN膜の改質効果が得られたものと考えられる。この評価試験1の結果により、本発明の効果が確認された。

40

#### 【0047】

##### 評価試験2

この評価試験2については、評価試験1で用いた成膜装置とは異なる試験用の成膜装置を用いて実験を行っており、この試験用の成膜装置は、ウエハWを1枚ずつ処理する。評価試験2-1として試験用の成膜装置の真空容器内にウエハWを収納し、ウエハWの温度を485℃とし、真空容器内の圧力が267Pa(2Torr)になるように排気を行った。そして、真空容器内のウエハWに対してALDによるSiN膜の成膜を行った。具体的には、DCSガスの供給、パージガスの供給、NH<sub>3</sub>ガスの供給、パージガスの供給、プラズマ化したArガスの供給をこの順番で実施するサイクルを200回繰り返して成膜を

50

行った。1サイクルにおいて、 $\text{NH}_3$ ガスの供給とプラズマ化したArガスの供給との間におけるパージガスの供給は12秒間行い、他の各ガス供給については6秒間行った。成膜後にウエハWの膜厚を測定した。

【0048】

評価試験2-2として、1回のサイクルにおける $\text{NH}_3$ ガスの供給時間を30秒にしたことを除いて、評価試験2-1と同様の条件でウエハWにSiN膜を成膜し、膜厚を測定した。評価試験2-3として、プラズマ化したArガスの供給を行う代わりにプラズマ化していない状態のArガスの供給を行ったことを除いて、評価試験2-1と同様の条件でウエハWにSiN膜を成膜し、膜厚を測定した。

【0049】

図12の棒グラフは、評価試験2-1~2-3において各々測定されたSiN膜の膜厚を示しており、評価試験2-1の膜厚は39.0、評価試験2-2の膜厚は64.5、評価試験2-3の膜厚は6.3であった。このように評価試験2-1に比べて1サイクル中における $\text{NH}_3$ ガスの供給時間が長い評価試験2-2では膜厚が大きい。また、プラズマの活性種の供給が行われていない評価試験2-3については、プラズマの活性種の供給が行われる評価試験2-1、2-2よりも膜厚が小さい。この評価試験2の結果から、発明の実施の形態で説明したように、ウエハWに供給された $\text{NH}_3$ ガスはウエハW表面のDCSと化学反応しておらず物理吸着している状態であり、プラズマの活性種の作用によって当該化学反応が起きて成膜が行われることが推測される。即ち、この評価試験2からは、適切な条件を設定することで、DCSガスが供給されたウエハWに $\text{NH}_3$ ガスの物理吸着を行うことができることが確認された。

【0050】

評価試験3

評価試験3として評価試験1で説明した試験用の成膜装置を用いてウエハWにSiNの成膜処理を複数回行った。各成膜処理において、ウエハWの温度は450、真空容器11内の圧力は267Pa(2Torr)、マイクロ波発生器37の出力は2500Wに設定した。そして、各成膜処理ではプラズマ形成領域R2にプラズマ形成用ガスとして、 $\text{NH}_3$ ガスと他のガスとの混合ガスを供給しており、他のガスについては成膜処理毎に変更した。具体的には他のガスとして $\text{H}_2$ ガス、ArガスまたはHe(ヘリウム)ガスを用いた。プラズマ形成領域R2に供給される $\text{NH}_3$ ガスの流量は750sccm、プラズマ形成領域R2に供給される他のガスの流量は4000sccmになるように調整されている。

【0051】

成膜後、他のガスとして $\text{H}_2$ ガスを用いた複数のウエハWのうちの一つについてはアニール処理を行わずにエッチングを行い、他の一つについてはアニール処理を行った後にエッチングを行った。他のガスとしてArガス、Heガスを各々用いたウエハWについても、 $\text{H}_2$ ガスを用いて処理したウエハWと同様にアニール処理無しでのエッチング、アニール処理後のエッチングを行い、エッチング後にSiN膜のエッチングレートを測定した。

【0052】

図13のグラフは、使用されたガスごとにアニールが行われた場合、アニールが行われていない場合における各エッチングレートを示している。 $\text{H}_2$ ガスが使用されたウエハWについて、アニールが行われた場合、アニールが行われていない場合でエッチングレートは、夫々6.2/分、2.7/分である。Arガスが使用されたウエハWについて、アニールが行われた場合、アニールが行われていない場合でエッチングレートは、夫々7.4/分、3.2/分である。Heガスが使用されたウエハWについて、アニールが行われた場合、アニールが行われていない場合でエッチングレートは、夫々7.5/分、3.8/分である。つまり、アニールを行った場合及びアニールを行わない場合のいずれも、プラズマ形成用ガスとして $\text{H}_2$ ガスを使用したウエハWのエッチングレートは、プラズマ形成用ガスとしてArガスまたはHeガスを使用したウエハWのエッチングレートよりも低い。つまり、この評価試験3からは、プラズマ形成用ガスとして $\text{H}_2$ ガスを用いることでSiN膜の膜質が高くなることが確認され、本発明の効果が示された。

## 【 0 0 5 3 】

## 評価試験 4

参考試験である評価試験 4 について示す。この評価試験 4 では評価試験 1 と略同様に構成された成膜装置を用いて SiN 膜の成膜を行った。ただし、ガス供給ユニット 4 A、4 B では Ar ガス及び NH<sub>3</sub> ガスの混合ガスを供給しており、また、プラズマ形成ユニット 3 では、プラズマ形成用ガスとして H<sub>2</sub> ガスの代わりに N<sub>2</sub> ガスと Ar ガスとの混合ガスを供給した。成膜処理中の回転テーブル 1 2 の回転数は 3 0 r p m、真空容器 1 1 内の圧力は 2 6 7 P a ( 2 T o r r )、マイクロ波発生器 3 7 への供給電力は 2 5 0 0 W に設定した。ウエハ W の温度は 4 3 5 に設定した。つまり、この評価試験 4 では、NH<sub>3</sub> ガスをウエハ W に物理吸着させ、Ar ガス及び N<sub>2</sub> ガスの活性種を用いて当該 NH<sub>3</sub> ガスが励起されるように処理を行った。

10

## 【 0 0 5 4 】

上記のように成膜処理されたウエハ W の縦断側面を示す画像を SEM ( 走査型電子顕微鏡 ) によって取得した。図 1 4 は、取得された画像を模式図として表したものである。この図 1 4 に示されるように、炭素膜 6 1 上には各部の膜厚が比較的均一性高い SiN 膜 6 8 が形成されていた。つまり、パターンを形成する炭素膜 6 1 の側壁の上部側と下部側との間における SiN 膜 6 8 の膜厚差が抑えられている。また、炭素膜 6 1 は十分な膜厚を有していた。つまり、炭素膜 6 1 のエッチングが抑えられていた。発明の実施の形態のように H<sub>2</sub> ガスをプラズマ化した活性種によって処理を行う場合も、この評価試験 4 と同様にウエハ W に物理吸着された NH<sub>3</sub> が励起して SiN 膜を形成する。即ち、用いられる活性種の種類は異なるが、この評価試験 4 と同様の機序により SiN 膜が形成されることになるので、図 1 4 に示すような良好な被覆性を有する SiN 膜 6 8 を形成することができると考えられる。

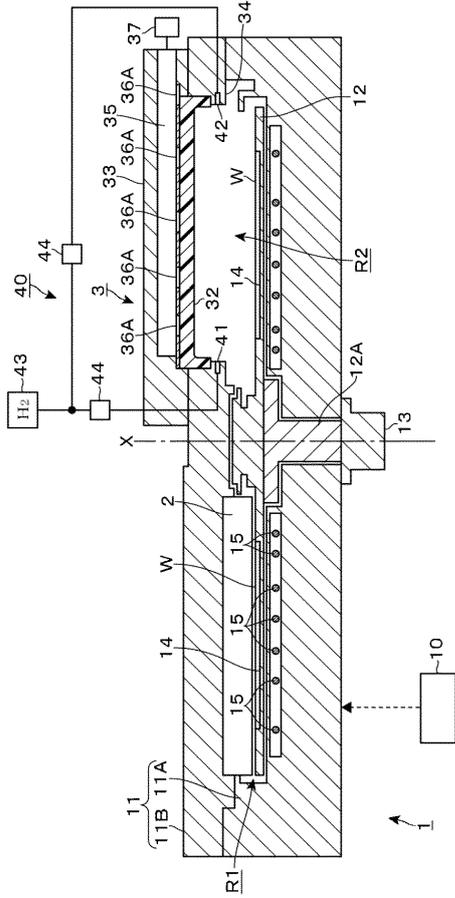
20

## 【 0 0 5 5 】

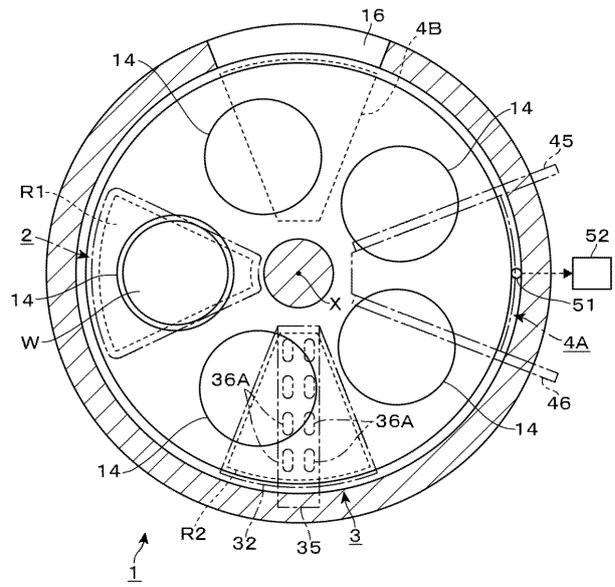
W	ウエハ
R 1	原料ガス吸着領域
R 2	プラズマ形成領域
1	成膜装置
1 1	真空容器
1 2	回転テーブル
2	給排気ユニット
3	プラズマ形成ユニット
4 A	ガス供給ユニット
6 6	活性種

30

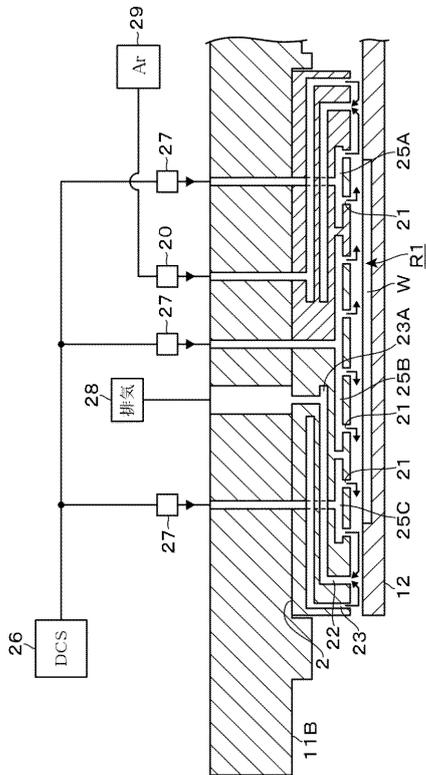
【 図 1 】



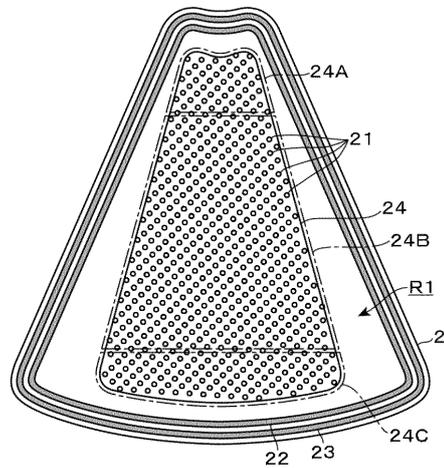
【 図 2 】



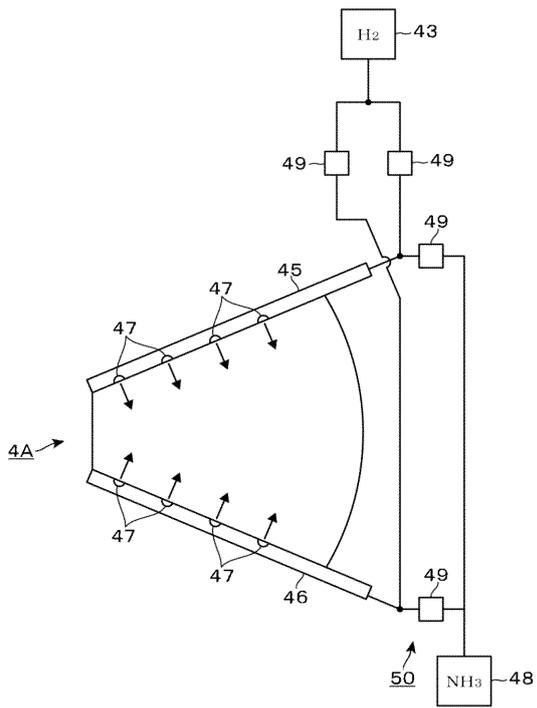
【 図 3 】



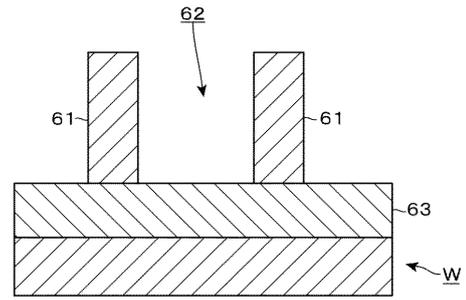
【 図 4 】



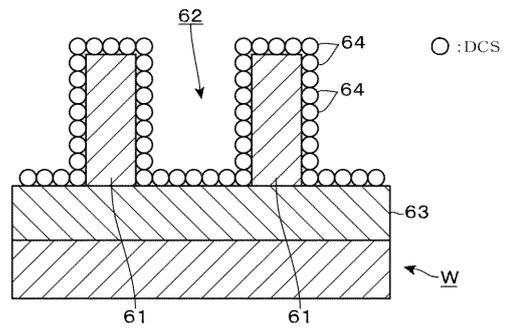
【 図 5 】



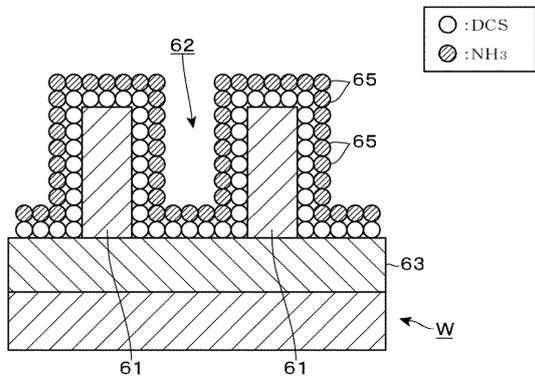
【 図 6 】



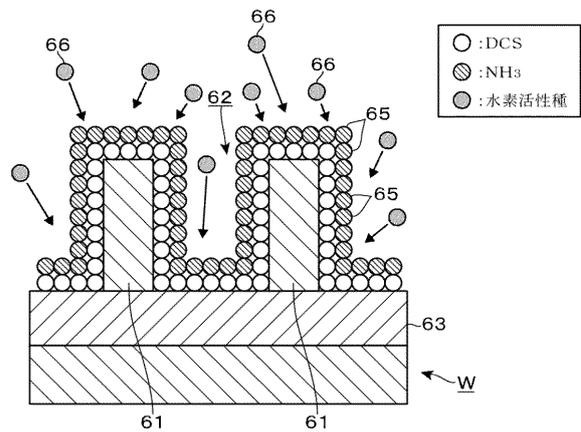
【 図 7 】



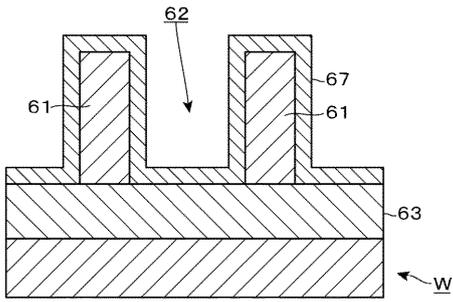
【 図 8 】



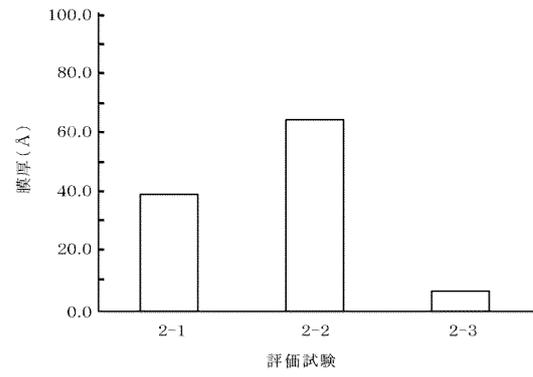
【 図 9 】



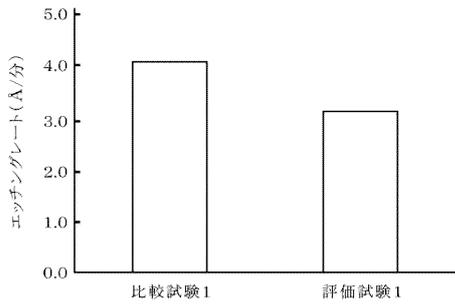
【図 1 0】



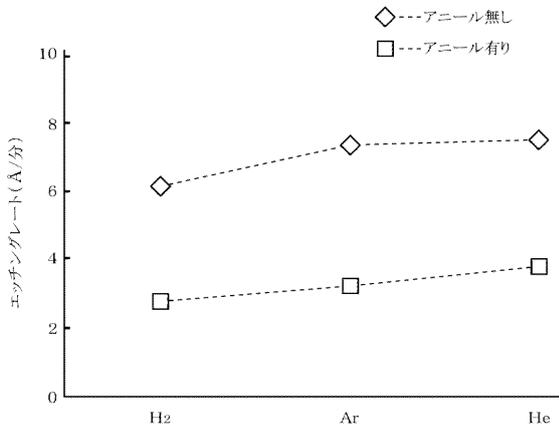
【図 1 2】



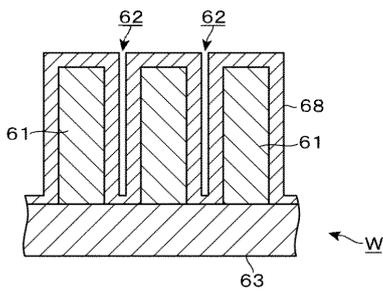
【図 1 1】



【図 1 3】



【図 1 4】



## フロントページの続き

- (72)発明者 鎌田 豊弘  
東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内
- (72)発明者 栗林 昭博  
東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内
- (72)発明者 小山 峻史  
東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内
- (72)発明者 小川 淳  
東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内

Fターム(参考) 4K030 AA03 AA06 AA13 AA17 BA40 CA12 EA04 EA11 FA01 GA04  
HA01 JA10 LA15  
5F045 AA09 AA15 AC05 AC12 AC16 AD05 AD06 AD07 AD08 AD09  
AD10 DP15 DP27 EE19  
5F058 BC08 BD10 BF08 BF22 BF30 BF37