

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6824717号  
(P6824717)

(45) 発行日 令和3年2月3日(2021.2.3)

(24) 登録日 令和3年1月15日(2021.1.15)

(51) Int.Cl.			F I		
HO 1 L	21/314	(2006.01)	HO 1 L	21/314	A
HO 1 L	21/205	(2006.01)	HO 1 L	21/205	
C 2 3 C	16/42	(2006.01)	C 2 3 C	16/42	
C 2 3 C	16/02	(2006.01)	C 2 3 C	16/02	
HO 1 L	21/20	(2006.01)	HO 1 L	21/20	

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2016-239716 (P2016-239716)	(73) 特許権者	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
(22) 出願日	平成28年12月9日(2016.12.9)	(74) 代理人	100096389 弁理士 金本 哲男
(65) 公開番号	特開2018-98304 (P2018-98304A)	(74) 代理人	100101557 弁理士 萩原 康司
(43) 公開日	平成30年6月21日(2018.6.21)	(74) 代理人	100167634 弁理士 扇田 尚紀
審査請求日	令和1年10月21日(2019.10.21)	(72) 発明者	加藤 大輝 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	東雲 秀司 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】 S i C膜の成膜方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

被処理体に S i C 膜を A L D 法により形成する成膜方法であって、  
活性化ガスをプラズマ化した活性化ガスプラズマにより、前記被処理体の表面を活性化させる活性化工程と、

表面が活性化された前記被処理体に、一般式  $R S i X ^ 1 _ 3$  または  $R S i H C l X ^ 2$  (式中、R は不飽和結合を有する有機基、 $X ^ 1$  は H、F、Cl、Br 及び I から選択され、 $X ^ 2$  は Cl、Br 及び I から選択される) で表される前駆体を含む原料ガスを供給し S i C 膜を形成する膜形成工程と、を含むことを特徴とする成膜方法。

【請求項2】

前記前駆体は、ビニルトリクロロシランまたはビニルシランであることを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。

【請求項3】

前記活性化ガスは、水素ガス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】

被処理体に S i C 膜を熱 C V D により形成する成膜方法であって、  
前記被処理体に、C 原子と S i 原子により形成された3員環を有する前駆体を含む原料ガスを供給し S i C 膜を形成する膜形成工程、を含むことを特徴とする成膜方法。

【請求項5】

10

20

前記前駆体は、一般式  $C_2H_4SiX_2$  または  $CH_2Si_2X_4$  (式中、XはH、F、Cl、Br及びIから選択される) で表されることを特徴とする請求項4に記載の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、被処理体にSiC膜を形成する成膜方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスの製造工程においては、半導体基板の表面に形成されたトレンチやホールなどの開口部に、種々の目的で膜が埋め込まれる。一例を挙げると、例えば特許文献1には、素子間を分離するにあたり、トレンチにシリコン酸化膜やシリコン窒化膜を埋め込むことが開示されている。また、例えば特許文献2には、ホールパターンの反転を行うため、ホールにポリシロキサン組成物膜を埋め込むことが開示されている。

10

【0003】

一方、近年の半導体デバイスの微細化に伴い、上述した開口部への埋め込み膜として、シリコンカーバイド(SiC)膜が所望されている。

【0004】

SiC膜の成膜方法としては、従来、種々の方法が用いられている。例えばCVD(Chemical Vapor Deposition)法では、成膜対象の基板を加熱しつつ、反応室内にカーボン含有ガス及びシリコン含有ガスなどの原料ガスを供給し、当該カーボン含有ガス及びシリコン含有ガスを熱分解させ基板上で反応させることで、SiC膜を基板上に形成する。

20

【0005】

また、例えばALD(Atomic Layer Deposition)法では、成膜対象の基板を加熱しつつ、反応室内へのシリコン含有前駆体の供給、反応室内のパーズ、反応室内へのカーボン含有前駆体の供給、反応室内のパーズというサイクルを繰り返すことで、原子層を一層ずつ堆積し、SiC膜を基板上に形成する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2000-306992号公報

【特許文献2】国際公開WO2016/031563号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、成膜対象の基板にデバイスが形成されている場合、そのデバイスを保護するため、低温、例えば400以下での成膜処理が求められている。しかしながら、上述した従来のCVD法やALD法では、700~1000若しくはそれ以上の高温で成膜処理が行われるため、基板上のデバイスを損傷させるおそれがある。

【0008】

このように、SiC膜を適切に形成する方法はいまだ確立されていないのが現状である。

40

【0009】

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、被処理体にSiC膜を適切に形成することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記の目的を達成するため、本発明者が鋭意検討した結果、活性化ガスプラズマにより被処理体の表面を活性化し、その後、特定の構造を有する前駆体を含む原料ガスを供給することにより低温であってもSiC膜が形成されることが分かった。

50

## 【0011】

本発明は、かかる知見に基づいてなされたものであり、本発明は、被処理体にSiC膜をALD法により形成する成膜方法であって、活性化ガスをプラズマ化した活性化ガスプラズマにより、前記被処理体の表面を活性化させる活性化工程と、表面が活性化された前記被処理体に、一般式 $RSiX^1_3$ または $RSiHClX^2$ （式中、Rは不飽和結合を有する有機基、 $X^1$ はH、F、Cl、Br及びIから選択され、 $X^2$ はCl、Br及びIから選択される）で表される前駆体を含む原料ガスを供給しSiC膜を形成する膜形成工程と、を含むことを特徴としている。

## 【0012】

前記前駆体は、ビニルトリクロロシランまたはビニルシランであることが好ましい。

10

## 【0013】

前記活性化ガスは、水素ガスであることが好ましい。

## 【0014】

別な観点による本発明は、被処理体にSiC膜を熱CVDにより形成する成膜方法であって、前記被処理体にC原子とSi原子により形成された3員環を有する前駆体を含む原料ガスを供給しSiC膜を形成する膜形成工程、を含むことを特徴としている。

## 【0015】

前記前駆体は、一般式 $C_2H_4SiX_2$ または $CH_2Si_2X_4$ （式中、XはH、F、Cl、Br及びIから選択される）で表されることが好ましい。

## 【発明の効果】

20

## 【0016】

本発明によれば、被処理体にSiC膜を適切に形成することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0017】

【図1】本発明の第1の実施形態にかかる成膜装置を概略的に示した縦断面図である。

【図2】図1の成膜装置が成膜対象とする基板の一例を示す図である。

【図3】図1の成膜装置での成膜処理を説明するフローチャートである。

【図4】図1の成膜装置での成膜処理を説明するタイミングチャートである。

【図5】本発明者らが行ったシミュレーションの説明図である。

【図6】SiC基板の表面を活性化させない場合に、前駆体を該表面に結合させるのに必要なエネルギーを示す図である。

30

【図7】SiC表面を活性化させるのに必要なエネルギーを示す図である。

【図8】前駆体としての通常の直鎖状の分子を、活性化されたSiC基板表面に結合させるのに必要なエネルギーを示す図である。

【図9】SiC基板との表面反応によりジメチルシランを活性化しジメチルシランラジカルを得るのに必要なエネルギーを示す図である。

【図10】メチルシランラジカルを、活性化されたSiC基板表面に結合させるのに必要なエネルギーを示す図である。

【図11】前駆体としての多員環構造を含むSiC系分子を、活性化されたSiC基板表面に結合させるのに必要なエネルギーを示す図である。

40

【図12】前駆体としての直鎖状の不飽和結合を有するSiC系分子を、活性化されたSiC基板表面に結合させるのに必要なエネルギーを説明する図である。

【図13】ビニルトリクロロシランを用いて成膜されたSiC膜の表面にビニルトリクロロシランを結合させるのに必要なエネルギーを説明する図である。

【図14】ビニルトリクロロシランを用いて成膜されたSiC膜の表面を活性化させるのに必要なエネルギーを示す図である。

【図15】本発明の第2の実施形態にかかる成膜装置を概略的に示した縦断面図である。

【図16】本発明の第2の実施形態で前駆体として用いることを検討した、多員環構造を含むSiC系分子の構造を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

50

## 【0018】

以下、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、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

## 【0019】

(第1の実施形態)

図1は、本発明の第1の実施形態にかかる成膜装置を概略的に示した縦断面図である。図2は、図1の成膜装置が成膜対象とする基板の一例を示す図である。

図1の成膜装置1は、被処理体としての基板WにSiC膜をALD法により形成し、より具体的には、プラズマエンハンスドALD(PEALD)によりSiC膜を基板Wに形成する。基板Wは、図2(A)に示すように、半導体基板F1の上にタングステン膜やシリコン酸化膜(SiO<sub>2</sub>膜)等の下層膜F2が形成され、さらにその上に図2(B)に示すように、SiCの単層膜F3が形成された基板である。成膜装置1は、上記SiCの単層膜F3上に成膜を行い、これにより図2(C)に示すように、所定の厚さのSiC膜F4を下層膜F2上に形成するものである。

10

## 【0020】

この成膜装置1は、有底で上方が開口した略円筒状の処理容器10と、処理容器10内に設けられた、基板Wを載置する載置台11と、を有している。処理容器10は、接地線12により電氣的に接続されて接地されている。また、処理容器10の内壁は、例えば表面に耐プラズマ性の材料からなる溶射被膜が形成されたライナ(図示せず)により覆われている。

20

## 【0021】

載置台11は、例えば窒化アルミ(AlN)等のセラミックスにより形成されており、その表面には導電性材料による被膜(図示せず)が形成されている。載置台11の下面は、導電性材料により形成された支持部材13により支持され、且つ電氣的に接続されている。支持部材13の下端は、処理容器10の底面により支持され、且つ電氣的に接続されている。そのため、載置台11は処理容器10を介して接地されており、後述する上部電極30と対をなす下部電極として機能する。なお、下部電極の構成としては、本実施の形態の内容に限定されるものではなく、例えば載置台11内に金属メッシュなどの導電性部材を埋め込んで構成してもよい。

30

## 【0022】

載置台11には、電気ヒータ20が内蔵されており、載置台11に載置される基板Wを所定の温度に加熱することができる。また、載置台11には、基板Wの外周部を押圧して載置台11上に固定するクランプリング(図示せず)や、処理容器10の外部に設けられた図示しない搬送機構との間で基板Wを受け渡すための昇降ピン(図示せず)が設けられている。

## 【0023】

下部電極である載置台11の上方であって処理容器10の内側面には、略円盤状に形成された上部電極30が当該載置台11に対向して平行に設けられている。換言すれば、上部電極30は、載置台11上に載置された基板Wに対向して配置されている。上部電極30は、例えばニッケル(Ni)などの導電性の金属により形成されている。

40

## 【0024】

上部電極30には、当該上部電極30を厚み方向に貫通する複数のガス供給孔30aが形成されている。また、上部電極30の外周縁部全周には、上方に突出する突出部30bが形成されている。即ち、上部電極30は、有底で上部が開口した略円筒形状を有している。上部電極30は、この突出部30bの外側面が処理容器10の内側面と所定の距離だけ離間するように、処理容器10の内径よりも小さく、且つ上部電極30における載置台11に対向する面が、例えば平面視において載置台11上の基板Wの全面を覆うように、基板Wよりも大きな径を有している。突出部30bの上端面には、略円盤状の蓋体31が接続され、当該蓋体31と上部電極30とで囲まれた空間によりガス拡散室32が形成さ

50

れている。蓋体 3 1 も、上部電極 3 0 と同様に、ニッケルなどの導電性の金属により形成されている。なお、蓋体 3 1 と上部電極 3 0 とは、一体に構成されていてもよい。

#### 【 0 0 2 5 】

蓋体 3 1 上面の外周部には、当該蓋体 3 1 の外方に向けて突出する係止部 3 1 a が形成されている。係止部 3 1 a の下面は、処理容器 1 0 の上端部に支持された、円環状の支持部材 3 3 により保持されている。支持部材 3 3 は、例えば石英などの絶縁材料により形成されている。そのため、上部電極 3 0 と処理容器 1 0 とは電氣的に絶縁されている。また、蓋体 3 1 の上面には、電気ヒータ 3 4 が設けられている。この電気ヒータ 3 4 により、蓋体 3 1 及び当該蓋体 3 1 に接続された上部電極 3 0 を所定の温度に加熱することができる。

10

#### 【 0 0 2 6 】

ガス拡散室 3 2 には、蓋体 3 1 を貫通してガス供給管 5 0 が接続されている。ガス供給管 5 0 には、図 1 に示すように処理ガス供給源 5 1 が接続されている。処理ガス供給源 5 1 から供給された処理ガスは、ガス供給管 5 0 を介してガス拡散室 3 2 に供給される。ガス拡散室 3 2 に供給された処理ガスは、ガス供給孔 3 0 a を通じて処理容器 1 0 内に導入される。この場合、上部電極 3 0 は、処理容器 1 0 内に処理ガスを導入するシャワープレートとして機能する。

#### 【 0 0 2 7 】

本実施の形態における処理ガス供給源 5 1 は、SiC 膜の成膜用の原料ガスとして、ピニトリクロロシランを前駆体とするガスを供給する原料ガス供給部 5 2 と、基板 W の表面を活性化させるための活性化ガスとして例えば H<sub>2</sub> (水素) ガスを供給する活性化ガス供給部 5 3 と、プラズマ生成用の希ガスを供給する希ガス供給部 5 4 を有している。希ガス供給部 5 4 から供給される希ガスとしては、例えば Ar (アルゴン) ガスが用いられる。また、処理ガス供給源 5 1 は、パージ用の N<sub>2</sub> (窒素) ガスを供給するパージガス供給部 5 5 を有している。さらに、処理ガス供給源 5 1 は、各ガス供給部 5 2、5 3、5 4、5 5 とガス拡散室 3 2 との間にそれぞれ設けられたバルブ 5 6 と、流量調整機構 5 7 を有している。ガス拡散室 3 2 に供給される各ガスの流量は、流量調整機構 5 7 によって制御される。

20

#### 【 0 0 2 8 】

蓋体 3 1 には、当該蓋体 3 1 を介して上部電極 3 0 に高周波電力を供給してプラズマを生成するための高周波電源 6 0 が整合器 6 1 を介して電氣的に接続されている。高周波電源は、例えば 1 0 0 k H z ~ 1 0 0 M H z の周波数の高周波電力が出力可能であるように構成されている。整合器 6 1 は、高周波電源 6 0 の内部インピーダンスと負荷インピーダンスをマッチングさせるものであり、処理容器 1 0 内にプラズマが生成されているときに、高周波電源 6 0 の内部インピーダンスと負荷インピーダンスとが見かけ上一致するように作用する。

30

#### 【 0 0 2 9 】

処理容器 1 0 の底面には、処理容器 1 0 内を排気する排気機構 7 0 が排気管 7 1 を介して接続されている。排気管 7 1 には、排気機構 7 0 による排気量を調節する調節弁 7 2 が設けられている。したがって、排気機構 7 0 を駆動することにより、排気管 7 1 を介して処理容器 1 0 内の雰囲気気を排気し、処理容器 1 0 内を所定の真空度まで減圧することができる。

40

#### 【 0 0 3 0 】

以上の成膜装置 1 には、制御部 1 0 0 が設けられている。制御部 1 0 0 は、例えばコンピュータであり、プログラム格納部 ( 図示せず ) を有している。プログラム格納部には、電気ヒータ 2 0、3 4 や流量調整機構 5 7、高周波電源 6 0、整合器 6 1、排気機構 7 0 及び調節弁 7 2 などの各機器を制御して、成膜装置 1 を動作させるためのプログラムも格納されている。

#### 【 0 0 3 1 】

なお、上記のプログラムは、例えばコンピュータ読み取り可能なハードディスク ( H D

50

)、フレキシブルディスク(FD)、コンパクトディスク(CD)、マグネットオプティカルディスク(MO)、メモリーカードなどのコンピュータに読み取り可能な記憶媒体に記録されていたものであって、その記憶媒体から制御部100にインストールされたものであってもよい。

#### 【0032】

本実施の形態にかかる成膜装置1は以上のように構成されている。次に、本実施の形態にかかる成膜装置1における、基板W上へのSiC膜の成膜処理について説明する。図3及び図4は、成膜装置1での成膜処理を説明するフローチャート及びタイミングチャートである。

#### 【0033】

成膜処理にあたっては、先ず、図3に示すように、処理容器10内に基板Wが搬入され、載置台11上に載置されて保持される(ステップS1)。

基板Wが載置台11に保持されると、排気機構70により処理容器10内が排気され気密に保持され、それと共に、ガスの供給及び基板Wの加熱が開始される(ステップS2)。

#### 【0034】

具体的には、処理ガス供給源51から、H<sub>2</sub>ガス、Arガス、N<sub>2</sub>ガスがそれぞれ所定の流量で処理容器10内に供給される。この際、H<sub>2</sub>ガスの流量は概ね1~10000sccm、Arガスの流量は概ね1~1000sccm、N<sub>2</sub>ガスの流量は概ね1~1000sccmとなるように各流量調整機構57が制御される。また、処理容器10内の圧力が、例えば13~1330Paとなるように、調節弁72の開度が制御される。

また、各電気ヒータ20、34等により、上部電極30、載置台11上の基板Wが、例えば400に加熱及び維持される。

#### 【0035】

次いで、基板Wの表面を活性化する(ステップS3)。具体的には、高周波電源60により上部電極30に高周波電力を印加する。これにより、処理容器10内に供給されたH<sub>2</sub>ガスは、上部電極30と下部電極として機能する載置台11との間でプラズマ化され、H、Arのラジカルによるプラズマが生成される。そして、Hラジカルのプラズマすなわち活性化プラズマにより、基板Wの表面が活性化される。

#### 【0036】

この活性化の完了後は、高周波電源60による上部電極30への印加を停止すると共に、図4に示すように、N<sub>2</sub>ガスの供給を維持したまま、H<sub>2</sub>ガス、Arガスの供給を停止し、N<sub>2</sub>ガスにより処理容器10内をパージする(ステップS4)。

#### 【0037】

パージ後、新しいSiCの単層膜が形成される(ステップS5)。具体的には、パージ後、図4に示すように、N<sub>2</sub>ガスの供給を維持したまま、ビニルトリクロロシランを前駆体として含む原料ガスを処理容器10内へ供給する。この際、原料ガスの流量は概ね1~100sccm、N<sub>2</sub>ガスの流量は概ね1~10000sccmとなるように各流量調整機構57が制御される。また、処理容器10内の圧力が、例えば13~1330Paとなるように、調節弁72の開度が制御される。

新しいSiCの単層膜の形成後、図4に示すように、N<sub>2</sub>ガスの供給を維持したまま、原料ガスの供給を停止し、N<sub>2</sub>ガスにより処理容器10内をパージする(ステップS6)。

#### 【0038】

上記ステップS3~S6の操作を繰り返すことにより所定膜厚のSiC膜を基板Wの下層膜上に形成することができる。

基板Wへの成膜処理が終了すると、処理容器10から基板Wが搬出される。そして、処理容器10内に新たな基板Wが搬入され、この一連の基板Wへの成膜処理が繰り返し行われる。

#### 【0039】

10

20

30

40

50

以上のように、本実施形態では、ALD法を用いて低温でSiC膜を成膜する際に、(1) Hラジカルのプラズマにより基板Wの表面を活性化し、(2) 原料ガスとしてビニルトリクロロシランのガスを、表面が活性化された基板Wに供給し、上記表面にSiC膜を形成する。この手法は、本発明者らが行ったシミュレーション解析による知見に基づくものである。

#### 【0040】

本発明者らは、ALD法を用い低温でSiC膜を成膜するにあたり、まず、前駆体として、直鎖状の不飽和結合を含むSiC系分子、多員環構造を含むSiC系分子、不飽和結合も多員環構造も含まない通常の直鎖状のSiC系分子のいずれかを用いて、低温の基板Wの表面を活性化させない状態で成膜が可能であるか、シミュレーションを行い検討した。

10

#### 【0041】

図5は、本発明者らが行ったシミュレーションの説明図である。

本発明者らは、SiC膜の成膜が可能であるか検討するため、SiC基板の表面と上述の前駆体が結合するのに必要なエネルギーをシミュレーションにより計算した。このシミュレーションを含む以下のSiC基板の表面反応に係るシミュレーションでは、SiC基板の表面を図5に示すようにC(炭素)原子に結合されたSi(シリコン)原子がHで終端された構造(CSi-H構造)で代表させた。

#### 【0042】

図6は、SiC基板の表面を活性化させない場合に、前駆体を該表面に結合させるのに必要なエネルギーを説明する図である。

20

SiC基板を表面処理しない場合すなわち活性化させない場合において、図示するように、前駆体として上記通常の直鎖状のSiC系分子であるジメチルシラン( $(CH_3)_2SiH_2$ )を用い、該前駆体をSiC基板表面に結合/吸着させるとき、遷移状態を経る必要がある。この原系から該遷移状態に至る活性化エネルギーすなわちこの前駆体をSiC基板表面に結合させるためのエネルギーとして3.35 eVが必要である。しかし、このエネルギーは、400 Kの基板温度で表面反応を得るための閾値、すなわち400 Kの基板温度でALD法によりSiC膜を成膜するための閾値である0.75 eVより非常に高い。

前駆体として、直鎖状の不飽和結合を含むSiC系分子または多員環構造を含むSiC系分子を用いる場合も同様である。

30

したがって、上述の前駆体を用いてSiC膜を成膜するにはSiC基板表面を活性化させる必要があると考えられる。

#### 【0043】

次に、本発明者らは、活性化ガスプラズマとしてHラジカルのプラズマを用いてSiC基板表面を活性化できるか検討した。

図7は、SiC表面を活性化させるのに必要なエネルギーを示す図である。

図示するように、Hラジカルのプラズマを用いてSiC基板表面を活性化させるには、具体的には、SiC基板表面にSiのダングリングボンドを形成するには、遷移状態を経る必要がある。この遷移状態に至る活性化エネルギーすなわちHラジカルプラズマによりSiC基板表面を活性化させるのに必要なエネルギーは0.03 eVである。このエネルギーは、400 Kの基板温度で表面反応を得るための閾値である0.75 eVより極めて低い。

40

したがって、Hラジカルのプラズマを用いて400 KのSiC基板表面を活性化させることができる。

#### 【0044】

次いで、本発明者らは、前駆体として、直鎖状の不飽和結合を含むSiC系分子、多員環構造を含むSiC系分子、不飽和結合も多員環構造も含まない通常の直鎖状のSiC系分子のいずれかを用いて、SiC基板の活性化された表面にSiC膜を成膜が可能であるか検討した。

50

## 【0045】

図8は、前駆体としての上記通常のSiC系分子を、活性化されたSiC基板表面に結合させるのに必要なエネルギーを説明する図である。

前駆体として上記通常の直鎖状のSiC系分子であるジメチルシランを用い、活性化されたSiC基板表面に上記前駆体を結合/吸着させるとき、遷移状態を経る必要がある。この原系から該遷移状態に至る活性化エネルギーすなわちこの前駆体をSiC基板表面に結合させるためのエネルギーとして1.13 eVが必要である。しかし、このエネルギーは、400の基板温度でALD法によりSiC膜を成膜するための閾値である0.75 eVより高い。

したがって、ジメチルシランを用いてSiC膜を成膜するのは難しいものと考えられる

10

## 【0046】

ただし、SiC基板との表面反応によりジメチルシランを活性化し、活性化して得られるジメチルシランラジカルを、活性化されたSiC表面に結合させ成膜できる可能性があるため、この点を次に検討した。

## 【0047】

図9は、SiC基板との表面反応によりジメチルシランを活性化しジメチルシランラジカルを得るのに必要なエネルギーを説明する図である。

上述のようにジメチルラジカルを得るには図の遷移状態を経る必要がある。この遷移状態に至る活性化エネルギーすなわちSiC基板との表面反応によりジメチルシランラジカルを得るのに必要なエネルギーは0.32 eVである。このエネルギーは、400の基板温度で表面反応を得るための閾値である0.75 eVより低い。

20

したがって、400のSiC基板との表面反応によりジメチルシランを活性化しジメチルシランラジカルを得ることができる。

## 【0048】

図10は、ジメチルシランラジカルを、活性化されたSiC基板表面に結合させるのに必要なエネルギーを説明する図である。

シミュレーション結果によれば、図示するように、400の基板温度があれば、活性化されたSiC基板表面にジメチルシランラジカルを結合させることができる。

## 【0049】

したがって、図9及び図10を用いて説明したように、400の基板温度であれば、SiC基板との表面反応によりジメチルシランを活性化し、活性化して得られるジメチルシランラジカルを、活性化されたSiC基板表面に結合させ成膜することができる。

30

しかし、この方法は、活性サイトを2つ消費するため、効率的な成膜方法とは言えない。

## 【0050】

図11は、前駆体としての多員環構造を含むSiC系分子を、活性化されたSiC基板表面に結合させるのに必要なエネルギーを説明する図である。

前駆体として、Si原子とC原子を含む4員環構造を有するSiC系分子であるC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiCl<sub>2</sub>を用い、活性化されたSiC基板表面に上記前駆体を結合/吸着させるとき、遷移状態を経る必要がある。この原系から該遷移状態に至る活性化エネルギーすなわちこの前駆体をSiC基板表面に結合させるためのエネルギーとして1.05 eVが必要である。しかし、このエネルギーは、400の基板温度でALD法によりSiC膜を成膜するための閾値である0.75 eVより高い。

40

したがって、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiCl<sub>2</sub>を用いてSiC膜を成膜するのは難しいものと考えられる。

## 【0051】

また、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiCl<sub>2</sub>を活性化し、活性化して得られるラジカルを、活性化されたSiC基板表面に結合させ成膜できると考えられるが、ジメチルシランラジカルを用いる場合と同様、この方法は、活性サイトを2つ消費するため、効率的な成膜方法

50

とは言えない。

3員環以上の多員環構造を有するSiC系分子であれば、上述の点は、4員環構造を有するSiC系分子と同様である。

【0052】

図12は、前駆体としての直鎖状の不飽和結合を有するSiC系分子を、活性化されたSiC基板表面に結合させるのに必要なエネルギーを説明する図である。

シミュレーション結果によれば、図示するように、400の基板温度があれば、遷移状態を経ずに、活性化されたSiC基板表面に前駆体としてのビニルトリクロロシラン( $C_2H_3SiCl_3$ )を結合させることができる。

したがって、ビニルトリクロロシランを用いれば、400という低温のSiC基板の活性化された表面上にSiC膜を成膜することができる。

【0053】

また、図示するように、ビニルトリクロロシランが活性化されたSiC基板表面に結合すると、結合した表面に炭素の活性サイト(ラジカルサイト)が形成される。

そうすると、低い障壁エネルギー0.33eVで表面再構成が起こり、上記ラジカルサイトがSiC基板表面のSi原子のダングリングボンドに置き換えられる。言い換えると、ビニルトリクロロシランが結合したSi原子と隣接する、水素終端されたSi原子であって、ビニルトリクロロシランが結合しておらず活性化されていない原子があれば、このSi原子はビニルトリクロロシランの結合により形成されたラジカルサイトにより活性化される。このラジカルサイトにより活性化されたSi原子にビニルトリクロロシランが結合していくので、ビニルトリクロロシランの結合が連鎖的に起こる。この連鎖反応は、ラジカル同士が出合い再結合することで停止する。これにより、SiC基板表面全体にビニルトリクロロシランの単層膜が形成される。

つまり、ビニルトリクロロシランを前駆体として用いることで、活性化されたSiC基板表面と前駆体とが連鎖反応で結合するため、SiC膜を速く成膜することができる。

なお、上記表面再構成は短時間で起こるため、吸着されたビニルトリクロロシランに、更にビニルトリクロロシランが吸着する可能性、すなわち多層吸着が起きる可能性は極めて低い。

【0054】

次に、本発明者らは、前駆体としてビニルトリクロロシランを用いSiC基板の活性化された表面にSiC膜を1層成膜した後に、2層目の成膜が制限されるか、つまり、前駆体としてビニルトリクロロシランを用いた場合に自己制御性(self-limiting)が保たれるか検討した。

【0055】

図13は、ビニルトリクロロシランを用いて成膜されたSiC膜の表面にビニルトリクロロシランを結合させるのに必要なエネルギーを説明する図である。

該必要なエネルギーを計算するシミュレーションでは、ビニルトリクロロシランを用いて成膜されたSiC膜の表面を、図示するように、C原子に結合されたSi原子がCl(塩素)原子で終端された構造(CSi-Cl構造)で代表させた。

【0056】

ビニルトリクロロシランを用いて成膜されたSiC膜の表面(以下、CSi-Cl構造表面)に前駆体としてのビニルトリクロロシランを結合/吸着させるとき、遷移状態を経る必要がある。原系から該遷移状態に至る活性化エネルギーすなわちこの前駆体をCSi-Cl構造表面に結合させるためのエネルギーとして2.75eVが必要である。しかし、このエネルギーは、400の基板温度で表面反応を得るための閾値である0.75eVより極めて高い。

したがって、前駆体としてビニルトリクロロシランを用いた場合、自己制御性を保つことができる。

【0057】

また、本発明者らは、前駆体としてビニルトリクロロシランを用いSiC基板の活性化

10

20

30

40

50

された表面に成膜された SiC 膜の表面を活性化可能であるか検討した。

【0058】

図14は、ビニルトリクロロシランを用いて成膜された SiC 膜の表面を活性化させるのに必要なエネルギーを示す図である。

図示するように、Hラジカルのプラズマを用いて C Si - Cl 構造表面を活性化させるには、具体的には、Si原子とSi原子を表面終端する Cl 原子との結合を切断するには、遷移状態を経る必要がある。この遷移状態に至る活性化エネルギーすなわちHラジカルプラズマにより C Si - Cl 構造表面を活性化させるのに必要なエネルギーは 0.59 eV である。このエネルギーは、400 の基板温度で表面反応を得るための閾値である 0.75 eV より低い。

10

したがって、400 の基板温度においてHラジカルのプラズマを用いて C Si - Cl 構造表面を活性化させることができる。よって、基板表面をHラジカルプラズマで活性化させ前駆体としてビニルトリクロロシランを用いて成膜することによって、必要に応じて SiC 膜を多層化し所望の膜厚にすることができる。

【0059】

以上の知見から、本実施形態では、(1) Hラジカルのプラズマにより基板Wの表面を活性化し、(2) 原料ガスとしてビニルトリクロロシランのガスを、表面が活性化された基板Wに供給している。これにより、低い基板温度であっても、基板Wの表面に SiC 膜を形成することができる。

【0060】

なお、基板Wの表面の活性化は、Hラジカルのプラズマではなく、Ar、He(ヘリウム)、N<sub>2</sub>のプラズマによって行ってもよい。

20

【0061】

また、前駆体は、ビニルトリクロロシランに代えてビニルシランであってもよい。また、前駆体は、これらに限られず、一般式 R Si X<sup>1</sup><sub>3</sub> または R Si H Cl X<sup>2</sup> (式中、Rは直鎖状の不飽和結合を有する有機基、X<sup>1</sup>はH、F、Cl、Br及びIから選択され、X<sup>2</sup>はCl、Br及びIから選択される)で表されるものであればよい。

【0062】

以上の説明は、SiC膜についてのものであるが、本実施形態の成膜方法は、GeC膜やGeSiC膜といった他の炭化膜の成膜にも適用することができる。

30

【0063】

なお、GeC膜やGeSiC膜のALD前駆体には、SiC膜のものとは異なる、不飽和結合を有する鎖状の有機化合物から成るものが用いられる。

例えば、GeC膜のALD前駆体には、一般式 R Ge X<sup>1</sup><sub>3</sub> または R Ge H Cl X<sup>2</sup> (式中、Rは直鎖状の不飽和結合を有する有機基、X<sup>1</sup>はH、F、Cl、Br及びIから選択され、X<sup>2</sup>はCl、Br及びIから選択される)で表されるものが用いられる。

GeSiC膜のALD前駆体には、例えば、一般式 R Si X<sup>1</sup><sub>2</sub> Ge X<sup>2</sup><sub>3</sub>、R Ge X<sup>1</sup><sub>2</sub> Si X<sup>2</sup><sub>3</sub> (式中、Rは直鎖状の不飽和結合を有する有機基、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>はH、F、Cl、Br及びIから選択される)で表されるものが用いられる。

【0064】

(第2の実施形態)

図15は、本発明の第2の実施形態にかかる成膜装置を概略的に示した縦断面図である。

40

図の成膜装置2は、基板WにSiC膜を熱CVD法により形成する。

【0065】

成膜装置2の載置台11は、図1の載置台11と略同一であるが、プラズマを発生させないので下部電極を構成する必要がないため、接地されていなくてもよい。

【0066】

成膜装置2の処理容器10は、図1の処理容器10と略同一であるが、プラズマを発生させないので、符号30で示される部材は上部電極としては機能せずシャワープレートと

50

してのみ機能する。また、蓋体 31 と接地部とを絶縁する必要がないため支持部材 33 は絶縁材料で形成しなくてもよい。さらに、原料ガスを加熱する必要がなければ電気ヒータ 34 は設けなくてもよい。蓋体 31 には、図 1 のものとは異なり、高周波電源 60 等は接続されていない。

#### 【0067】

成膜装置 2 の処理ガス供給源 51 は、SiC 膜の成膜用の原料ガスとして、C 原子と Si 原子により形成された 3 員環を有する  $C_2H_4SiH_2$  を前駆体とするガスを供給する原料ガス供給部 52 と、パージ用の  $N_2$  ガスを供給するパージガス供給部 55 を有している。さらに、処理ガス供給源 51 は、各ガス供給部 52、55 とガス拡散室 32 との間にそれぞれ設けられたバルブ 56 と、流量調整機構 57 を有している。ガス拡散室 32 に供給される各ガスの流量は、流量調整機構 57 によって制御される。

10

#### 【0068】

成膜装置 2 での成膜処理にあたっては、先ず、処理容器 10 内に基板 W が搬入され、載置台 11 上に載置されて保持される。

基板 W が載置台 11 に保持されると、排気機構 70 により処理容器 10 内が排気され気密に保持される。それと共に処理ガス供給源 51 から、 $C_2H_4SiH_2$  ガス、 $N_2$  ガスがそれぞれ所定の流量で処理容器 10 内に供給される。この際、 $C_2H_4SiH_2$  ガスの流量は概ね  $1 \sim 100 \text{ sccm}$ 、 $N_2$  ガスの流量は概ね  $1 \sim 10000 \text{ sccm}$  となるように各流量調整機構 57 が制御される。また、処理容器 10 内の圧力が、例えば  $13 \sim 1330 \text{ Pa}$  となるように、調節弁 72 の開度が制御される。

20

#### 【0069】

それと共に、電気ヒータ 20 等により、載置台 11 上の基板 W を、例えば  $400$  に加熱及び維持する。次いで高周波電源 60 により上部電極 30 に高周波電力を印加する。これにより、基板 W の表面上に SiC 膜が形成される。

基板 W への成膜処理が終了すると、処理容器 10 から基板 W が搬出される。そして、処理容器 10 内に新たな基板 W が搬入され、この一連の基板 W への成膜処理が繰り返し行われる。

#### 【0070】

以上のように、本実施形態では、原料ガスとして 3 員環を有する  $C_2H_4SiH_2$  のガスを基板 W に供給し、 $400$  に加熱された基板 W 上に SiC 膜を熱 CVD 法により形成する。この手法は、本発明者らが行ったシミュレーション解析による知見に基づくものである。

30

#### 【0071】

本実施形態で用いる前駆体として、直鎖状の不飽和結合を含む SiC 系分子、多員環構造を含む SiC 系分子、不飽和結合も多員環構造も含まない通常の直鎖状の SiC 系分子を検討した。図 16 は、本実施形態で前駆体として用いることを検討した、多員環構造を含む SiC 系分子の構造を示す図である。

#### 【0072】

直鎖状の不飽和結合も多員環構造も含まない通常の直鎖状の SiC 系分子であるジエチルシラン、ジメチルシランを前駆体として用い、CVD 法により基板上にこれらの分子を堆積させるには、Si 原子に結合している 2 つの  $H_2$  原子を水素分子 ( $H_2$ ) として脱離させる必要がある。この脱離には、ジエチルシラン、ジメチルシランそれぞれにおいて、 $2.78 \text{ eV}$ 、 $2.81 \text{ eV}$  が必要である。しかし、これらのエネルギーは、 $400$  の基板温度で CVD 法により SiC 膜を成膜するための閾値である  $1.74 \text{ eV}$  より高い。

40

したがって、ジエチルシランまたはジメチルシランを前駆体として用いて CVD 法により SiC 膜を成膜することは難しい。

#### 【0073】

直鎖状の不飽和結合を有する SiC 系分子であるビニルトリクロロシラン、 $CH_2=CH-CH=CH-SiCl_3$  またはエチルトリクロロシランを前駆体として用い、CVD 法により基板上にこれらの分子を堆積させるには、不飽和結合を切断させる必要がある

50

。この切断には、ビニルトリクロロシラン、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{SiCl}_3$ 、エチニルトリクロロシランそれぞれにおいて、 $2.47 \text{ eV}$ 、 $2.12 \text{ eV}$ が必要である。しかし、これらのエネルギーは、 $400$  の基板温度でCVD法によりSiC膜を成膜するための閾値である $1.74 \text{ eV}$ より高い。

したがって、ビニルトリクロロシラン、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{SiCl}_3$ またはエチニルトリクロロシランを前駆体として用いてCVD法によりSiC膜を成膜することは難しい。

【0074】

また、C原子とSi原子により形成された多員環を有するSiC系分子であって図16 (A) ~ (C) の構造を有する分子を前駆体として用い、CVD法により基板上にこれらの分子を堆積させるには、各分子のC原子間の結合またはSi原子とC原子との間の結合を切断する必要がある。

10

【0075】

図16 (A) の6員環構造の分子( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}_2$ )において、C原子間の結合またはSi原子とC原子との間の結合を切断するには、 $3.40 \sim 3.49 \text{ eV}$ のエネルギーが必要である。

図16 (B) の4員環構造の分子( $\text{C}_3\text{H}_6\text{SiCl}_2$ )において、C原子間の結合またはSi原子とC原子との間の結合を切断するには、それぞれ $2.41 \text{ eV}$ と $2.56 \text{ eV}$ のエネルギーが必要である。

図16 (C) の3員環構造の分子( $\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_2$ )において、C原子間の結合またはSi原子とC原子との間の結合を切断するには、それぞれ $1.46 \text{ eV}$ と $1.49 \text{ eV}$ のエネルギーが必要である。

20

また、 $400$  の基板温度でCVD法によりSiC膜を成膜するための閾値が $1.74 \text{ eV}$ である。

【0076】

したがって、図16 (A) 及び図16 (B) の構造を有する分子を前駆体として用い、CVD法によりSiC膜を製膜することは難しいが、図16 (C) の3員環構造を有する分子( $\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_2$ )を前駆体として用いることによって、 $400$  という低温であってもSiC基板上にSiC膜を熱CVD法により成膜することができる。

【0077】

以上の知見から、本実施形態では、C原子とSi原子により形成された3員環を有する $\text{C}_2\text{H}_4\text{SiH}_2$ のガスを基板Wに供給し、 $400$  に加熱された基板W上にSiC膜を熱CVD法により形成する。

30

【0078】

なお、前駆体は、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{SiH}_2$ に限られず、一般式 $\text{C}_2\text{H}_4\text{SiX}_2$ または $\text{CH}_2\text{Si}_2\text{X}_4$  (式中、XはH、F、Cl、Br及びIから選択される) で表されるものであればよい。

【0079】

以上の説明は、SiC膜についてのものであるが、本実施形態の成膜方法は、GeC膜やGeSiC膜といった他の炭化膜の成膜にも適用することができる。

40

【0080】

なお、GeC膜やGeSiC膜のCVD前駆体には、SiC膜のものとは異なる、3員環を有する有機化合物から成るものが用いられる。

例えば、GeSiC膜のCVD前駆体には、C原子とGe原子により形成された3員環を有する有機化合物、例えば、一般式 $\text{C}_2\text{H}_4\text{SiX}_2$ または $\text{CH}_2\text{Si}_2\text{X}_4$  (式中、XはH、F、Cl、Br及びIから選択される) で表されるものが用いられる。

GeSiC膜のCVD前駆体には、C原子とSi原子またはGe原子とにより形成された3員環を有する有機化合物であって、一般式 $\text{C}_2\text{H}_4\text{SiX}^1_2\text{GeX}^2_2$  (式中、 $\text{X}^1$ 及び $\text{X}^2$ はそれぞれH、F、Cl、Br及びIから選択される) で表されるものが用いられる。

50

【0081】

なお、以上の実施の形態は、平坦な下層膜上に形成されたSiCの単層膜の上に成膜を行いSiC膜の平坦膜を形成する場合だけでなく、トレンチやホールを有する下層膜に対し形成されたSiCの単層膜上にSiC膜を埋め込む場合等にも適用することができる。なお、平坦膜のSiC膜は、例えばエッチングのストップ材や反射防止膜など、種々の用途に用いることができる。

【産業上の利用可能性】

【0082】

本発明は、基板表面に成膜処理を行う基板処理装置に適用できる。

【符号の説明】

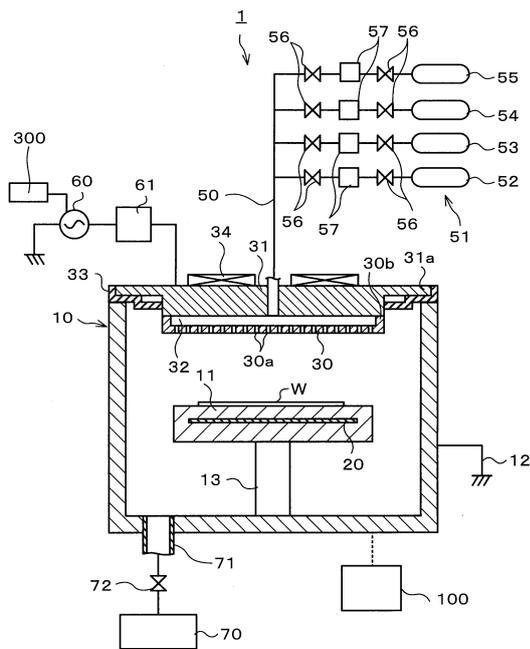
10

【0083】

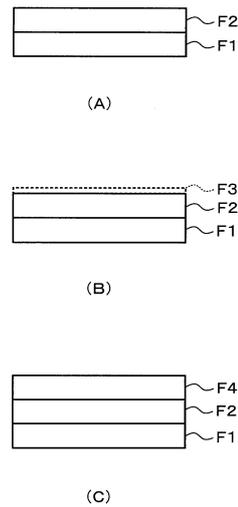
- 1, 2 ... 成膜装置
- 10 ... 処理容器
- 11 ... 載置台
- 20 ... 電気ヒータ
- 30 ... 上部電極
- 30a ... ガス供給孔
- 50 ... ガス供給管
- 51 ... 処理ガス供給源
- 52 ... 原料ガス供給部
- 53 ... 活性化ガス供給部
- 60 ... 高周波電源

20

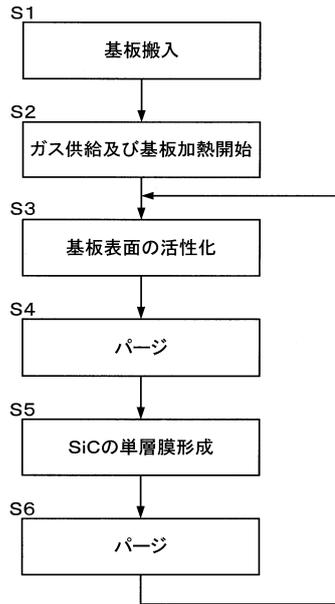
【図1】



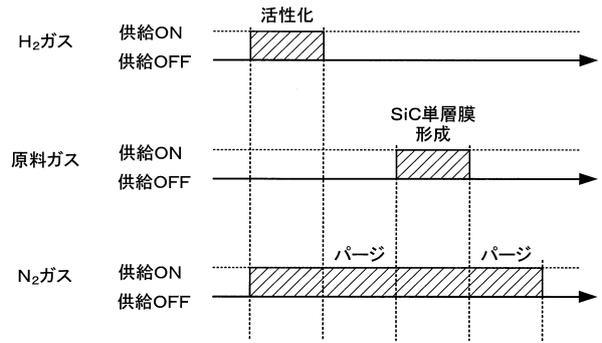
【図2】



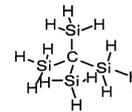
【 図 3 】



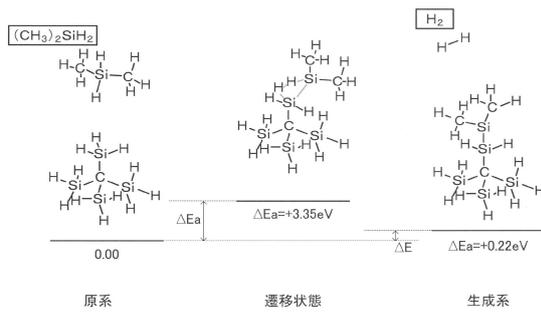
【 図 4 】



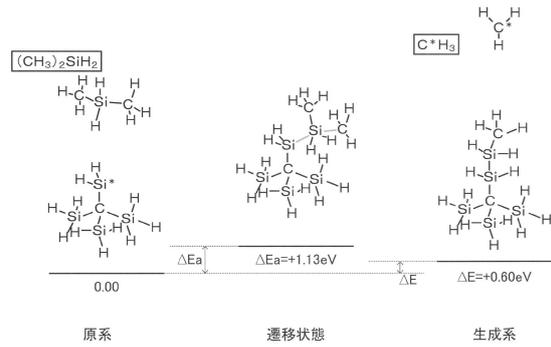
【 図 5 】



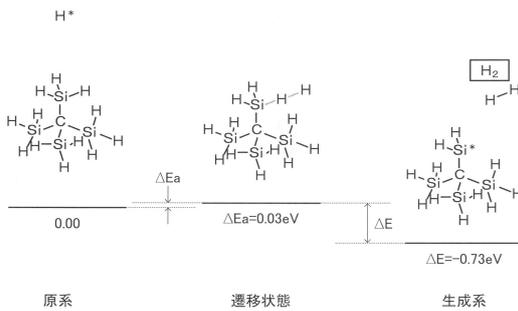
【 図 6 】



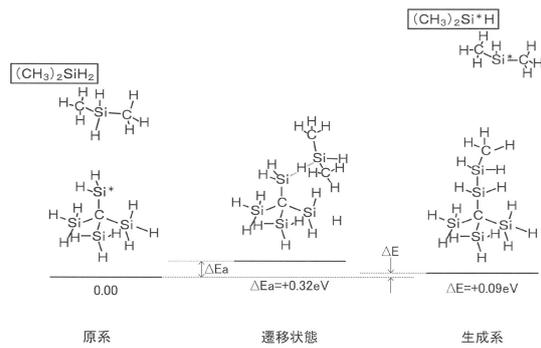
【 図 8 】



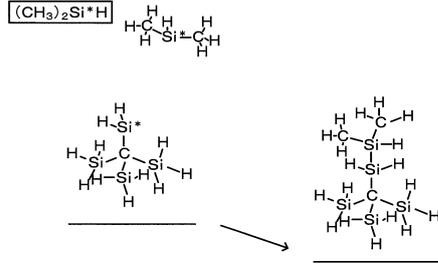
【 図 7 】



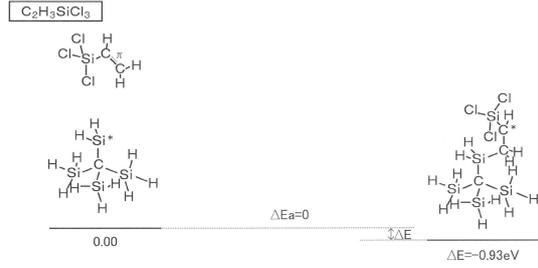
【 図 9 】



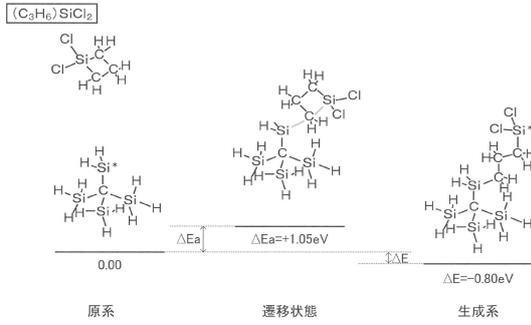
【図10】



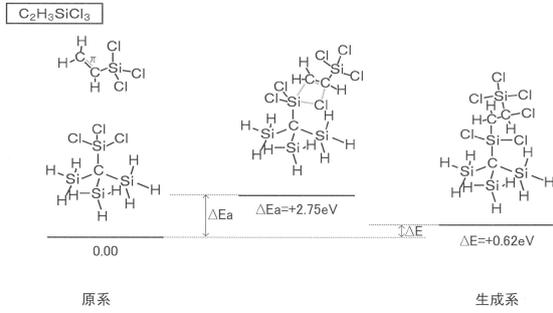
【図12】



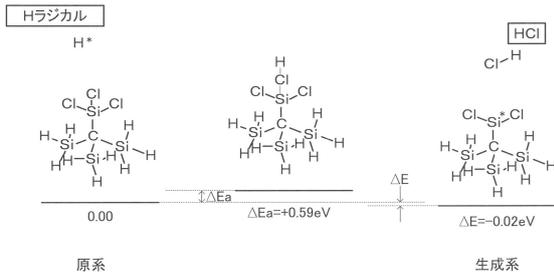
【図11】



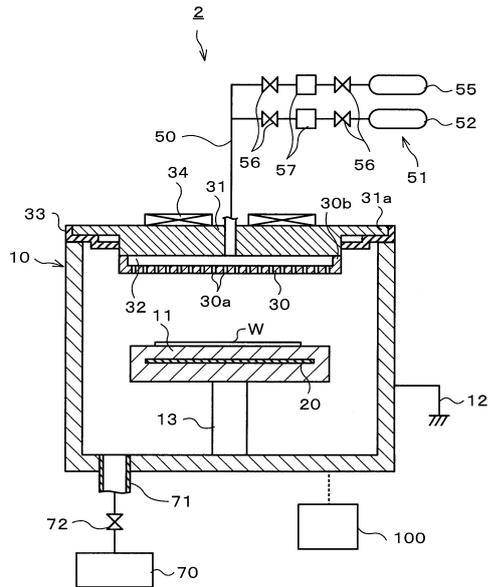
【図13】



【図14】



【図15】



【 16 】



(A)



(B)



(C)

---

フロントページの続き

(72)発明者 柏木 勇作

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

審査官 正山 旭

(56)参考文献 特開平3 - 101123 (JP, A)  
特開平2 - 67720 (JP, A)  
特開平5 - 267190 (JP, A)  
特開平1 - 234314 (JP, A)  
特開平2 - 82615 (JP, A)  
特開2016 - 174141 (JP, A)  
特開2014 - 143416 (JP, A)  
特表2019 - 507956 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/314  
C23C 16/02  
C23C 16/42  
H01L 21/20  
H01L 21/205