

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6956592号
(P6956592)

(45) 発行日 令和3年11月2日(2021.11.2)

(24) 登録日 令和3年10月7日(2021.10.7)

(51) Int.Cl.		F I			
H O 1 L 21/316	(2006.01)	H O 1 L	21/316	S	
H O 1 L 21/31	(2006.01)	H O 1 L	21/31	B	
C 2 3 C 16/24	(2006.01)	H O 1 L	21/316	X	
C 2 3 C 16/42	(2006.01)	C 2 3 C	16/24		
C 2 3 C 16/455	(2006.01)	C 2 3 C	16/42		

請求項の数 17 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-210435 (P2017-210435)
 (22) 出願日 平成29年10月31日(2017.10.31)
 (65) 公開番号 特開2019-83271 (P2019-83271A)
 (43) 公開日 令和1年5月30日(2019.5.30)
 審査請求日 令和2年6月15日(2020.6.15)

(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
 (74) 代理人 100099944
 弁理士 高山 宏志
 (72) 発明者 高 京碩
 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 島 裕巳
 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 木鎌 英司
 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】 シリコン酸化膜を形成する方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリコン酸化膜とシリコン窒化膜が露出した被処理面にシリコン酸化膜を形成する方法であって、

シリコン酸化膜とシリコン窒化膜が露出した被処理面を有する被処理体を減圧下の処理容器内に配置された状態とする第1工程と、

前記シリコン酸化膜と前記シリコン窒化膜が露出した被処理面に犠牲膜となるスペーサポリシリコン膜を成膜する第2工程と、

次いで、前記被処理体に熱エネルギーと酸素ラジカルおよび水素ラジカルを供給し、これらにより前記スペーサポリシリコン膜のSi-Si結合をSi-O結合で置換する置換反応を生じさせ、前記スペーサポリシリコン膜をシリコン酸化膜に置換する第3工程とを有する、方法。

【請求項2】

前記第3工程は、前記被処理体を800~900の範囲の温度に加熱しつつ、酸素ガスおよび水素ガスを供給することにより、酸素ラジカルおよび水素ラジカルを生成し、前記酸素ラジカルおよび前記水素ラジカルにより、前記スペーサポリシリコン膜を前記シリコン酸化膜に置換する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記第2工程は、前記処理容器内にシリコン原料ガスを供給してCVDにより前記スペーサポリシリコン膜を成膜する、請求項1または請求項2に記載の方法。

10

20

【請求項 4】

前記第 2 工程は、前記シリコン原料ガスとして塩素含有シラン系ガス、シラン系ガス、またはアミノシラン系ガスを用いて行われる、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記第 3 工程の後、置換により形成された前記シリコン酸化膜の上に、膜厚調整用シリコン酸化膜を成膜する第 4 工程をさらに有する、請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記第 4 工程は、シリコン原料ガスと酸化種とを交互に供給する A L D により前記膜厚調整用シリコン酸化膜を成膜する、請求項 5 に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記第 4 工程は、前記被処理体を 7 0 0 ~ 7 5 0 に加熱しつつ、酸素ガスおよび水素ガスを供給することにより生成された酸素ラジカルおよび水素ラジカルを酸化種として用いる、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記第 4 工程は、酸化種としてオゾンガスを用いる、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

前記第 4 工程は、シリコン原料ガスとして、塩素含有シラン系ガスを用いる、請求項 6 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 0】

シリコン酸化膜とシリコン窒化膜が露出した被処理面は、前記被処理体としての 3 D - N A N D 型不揮発性半導体装置を形成する半導体ウエハにおいて、前記シリコン酸化膜と犠牲膜としての前記シリコン窒化膜の積層膜に積層方向に形成されたメモリホールに露出する前記積層膜の表面であり、前記被処理面に形成されるシリコン酸化膜は、ブロッキングオキシサイド膜である、請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 1 1】

シリコン酸化膜とシリコン窒化膜が露出した被処理面にシリコン酸化膜を形成する装置であって、

前記シリコン酸化膜とシリコン窒化膜が露出した被処理面を有する被処理体を収容する処理容器と、

30

前記処理容器内に所定のガスを供給するガス供給部と、

前記処理容器内を加熱する加熱機構と、

前記処理容器内を排気して減圧状態とする排気機構と、

前記ガス供給部、前記加熱機構、および前記排気機構を制御する制御部と

を具備し、

前記制御部は、

前記被処理体が前記処理容器内に配置された状態で、前記処理容器内を所定の減圧下に保持し、

前記シリコン酸化膜と前記シリコン窒化膜が露出した被処理面にシリコン原料ガスを用いて犠牲膜となるスペーサポリシリコン膜を成膜し、

40

次いで、前記被処理体に熱エネルギーと酸素ラジカルおよび水素ラジカルを供給し、これらにより前記スペーサポリシリコン膜の Si - Si 結合を Si - O 結合で置換する置換反応を生じさせ、前記スペーサポリシリコン膜をシリコン酸化膜に置換するように、前記ガス供給部、前記加熱機構、および前記排気機構を制御する、装置。

【請求項 1 2】

前記制御部は、前記スペーサポリシリコン膜をシリコン酸化膜に置換する際に、前記被処理体を 8 0 0 ~ 9 0 0 の範囲の温度に加熱しつつ、酸素ガスおよび水素ガスを供給することにより、酸素ラジカルおよび水素ラジカルを生成し、前記酸素ラジカルおよび前記水素ラジカルにより、前記スペーサポリシリコン膜が前記シリコン酸化膜に置換するように制御する、請求項 1 1 に記載の装置。

50

【請求項 1 3】

前記制御部は、前記スパーサポリシリコン膜を成膜する際に、前記シリコン原料ガスとして塩素含有シラン系ガス、シラン系ガス、またはアミノシラン系ガスを供給してCVDにより成膜するように制御する、請求項 1 1 または請求項 1 2 に記載の装置。

【請求項 1 4】

前記制御部は、前記スパーサポリシリコン膜をシリコン酸化膜に置換した後、シリコン原料ガスと、酸化種とを交互に供給するALDにより膜厚調整用シリコン酸化膜を成膜するように制御する、請求項 1 1 から請求項 1 3 のいずれか 1 項に記載の装置。

【請求項 1 5】

前記制御部は、前記膜厚調整用シリコン酸化膜を成膜する際に、前記被処理体を700 ~ 750 に加熱しつつ、酸素ガスおよび水素ガスを供給することにより酸素ラジカルおよび水素ラジカルを生成させ、前記酸化種として用いるように制御する、請求項 1 4 に記載の装置。

10

【請求項 1 6】

前記ガス供給部は、前記膜厚調整用シリコン酸化膜を成膜する際に、前記酸化種としてオゾンガスを供給する、請求項 1 4 に記載の装置。

【請求項 1 7】

コンピュータ上で動作し、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜が露出した被処理面にシリコン酸化膜を形成する装置を制御するためのプログラムが記憶された記憶媒体であって、前記プログラムは、実行時に、請求項 1 から請求項 1 0 のいずれかの方法が行われるように、コンピュータに前記装置を制御させる、記憶媒体。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコン酸化膜およびシリコン窒化膜が露出した被処理面上へシリコン酸化膜を形成する方法および装置に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、3D-NAND型不揮発性半導体装置の製造過程においては、シリコン酸化膜(SiO₂膜)とシリコン窒化膜(SiN膜)を多層積層した積層膜を形成し、積層方向にメモリホール(チャネルホール)を形成し、メモリホール内にSiO₂膜、SiN膜、SiO₂膜をCVDやALD等により順に形成し、さらにポリシリコン膜を形成した後、メモリホールの中央部をSiO₂膜で埋めることによりチャネル部を形成する。その後、積層膜の積層方向にトレンチを形成した後、そのトレンチを介してSiN膜をウエットエッチングにより除去し、SiN膜を除去した後のスペースにTiN膜を介してゲート電極となるタンゲステン膜を埋め込み、トレンチ内をSiO₂膜等で埋め込む(例えば特許文献1の段落0199~0210、図17参照)。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2017-117977号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、近時、半導体素子のデザインルールがますます微細化されており、メモリホールが形成されたSiO₂膜とSiN膜の積層膜の表面に、CVDやALDによりSiO₂膜を形成する場合、薄く均一な膜を形成することが求められている。

【0005】

しかし、SiO₂膜とSiN膜の積層膜の表面にCVDやALDによりSiO₂膜を形成する場合には、積層膜中のSiO₂膜の表面にサブオキサイド(グロウンオキサイド)

50

が形成され、SiN膜よりもインキュベーションタイムが長くなるため、積層膜の表面に形成されるSiO₂膜は、積層膜のSiO₂膜部分で薄く、SiN膜部分で厚くなり、SiO₂膜を薄く均一な膜厚で形成することは困難である。

【0006】

したがって、本発明は、シリコン酸化膜およびシリコン窒化膜が露出した被処理面上へ、薄くかつ均一な膜厚のシリコン酸化膜を形成することができる技術を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するため、本発明の第1の観点は、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜が露出した被処理面にシリコン酸化膜を形成する方法であって、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜が露出した被処理面を有する被処理体を減圧下の処理容器内に配置された状態とする第1工程と、前記シリコン酸化膜と前記シリコン窒化膜が露出した被処理面に犠牲膜となるスペーサポリシリコン膜を成膜する第2工程と、次いで、前記被処理体に熱エネルギーと酸素ラジカルおよび水素ラジカルを供給し、これらにより前記スペーサポリシリコン膜のSi-Si結合をSi-O結合で置換する置換反応を生じさせ、前記スペーサポリシリコン膜をシリコン酸化膜に置換する第3工程とを有する、方法を提供する。

【0008】

前記第3工程は、前記被処理体を800~900の範囲の温度に加熱しつつ、酸素ガスおよび水素ガスを供給することにより、酸素ラジカルおよび水素ラジカルを生成し、前記酸素ラジカルおよび前記水素ラジカルにより、前記スペーサポリシリコン膜を前記シリコン酸化膜に置換するものであってよい。

【0009】

前記第2工程は、前記処理容器内にシリコン原料ガスを供給してCVDにより前記スペーサポリシリコン膜を成膜することにより行うことができる。前記第2工程は、前記シリコン原料ガスとして塩素含有シラン系ガス、シラン系ガス、またはアミノシラン系ガスを用いて行うことができる。

【0010】

前記第3工程の後、置換により形成された前記シリコン酸化膜の上に、膜厚調整用シリコン酸化膜を成膜する第4工程をさらに有してもよい。前記第4工程は、シリコン原料ガスと酸化種とを交互に供給するALDにより前記膜厚調整用シリコン酸化膜を成膜してよい。この場合に、前記被処理体を700~750に加熱しつつ、酸素ガスおよび水素ガスを供給することにより生成された酸素ラジカルおよび水素ラジカルを酸化種として用いることができる。また、酸化種としてオゾンガスを用いることもできる。前記第4工程において、シリコン原料ガスとして塩素含有シラン系ガスを用いることができる。

【0011】

シリコン酸化膜とシリコン窒化膜が露出した被処理面は、前記被処理体としての3D-NAND型不揮発性半導体装置を形成する半導体ウエハにおいて、前記シリコン酸化膜と犠牲膜としての前記シリコン窒化膜の積層膜に積層方向に形成されたメモリホールに露出する前記積層膜の表面であり、前記被処理面に形成されるシリコン酸化膜は、ブロッキングゲオキサイド膜とすることができる。

【0012】

本発明の第2の観点は、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜が露出した被処理面にシリコン酸化膜を形成する装置であって、前記シリコン酸化膜とシリコン窒化膜が露出した被処理面を有する被処理体を収容する処理容器と、前記処理容器内に所定のガスを供給するガス供給部と、前記処理容器内を加熱する加熱機構と、前記処理容器内を排気して減圧状態とする排気機構と、前記ガス供給部、前記加熱機構、および前記排気機構を制御する制御部とを具備し、前記制御部は、前記被処理体が前記処理容器内に配置された状態で、前記処理容器内を所定の減圧下に保持し、前記シリコン酸化膜と前記シリコン窒化膜が露出した被処理面にシリコン原料ガスを用いて犠牲膜となるスペーサポリシリコン膜を成膜し、次

10

20

30

40

50

いで、前記被処理体に熱エネルギーと酸素ラジカルおよび水素ラジカルを供給し、これらにより前記スペーサポリシリコン膜のSi-Si結合をSi-O結合で置換する置換反応を生じさせ、前記スペーサポリシリコン膜をシリコン酸化膜に置換するように、前記ガス供給部、前記加熱機構、および前記排気機構を制御する装置を提供する。

【0013】

本発明の第3の観点は、コンピュータ上で動作し、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜が露出した被処理面にシリコン酸化膜を形成する装置を制御するためのプログラムが記憶された記憶媒体であって、前記プログラムは、実行時に、上記第1の観点の方法が行われるように、コンピュータに前記装置を制御させる記憶媒体を提供する。

【発明の効果】

10

【0014】

本発明によれば、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜が露出した被処理面に最初にスペーサポリシリコン膜を成膜し、それをシリコン酸化膜に置換するので、サブオキサイド（グロウンオキサイド）の生成が抑制され、薄くかつ均一な膜厚のシリコン酸化膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の一実施形態に係るシリコン酸化膜を形成する方法が適用される3D-NAND型不揮発性半導体装置の製造工程を示す工程断面図である。

【図2】本発明の一実施形態に係るシリコン酸化膜を形成する方法が適用される3D-NAND型不揮発性半導体装置の製造工程を示す工程断面図である。

20

【図3】本発明の一実施形態に係るシリコン酸化膜を形成する方法を示すフローチャートである。

【図4】本発明の一実施形態に係るシリコン酸化膜を形成する方法を示す工程断面図である。

【図5】本発明の一実施形態に係るシリコン酸化膜を形成する方法の温度フローチャートの例を示す図である。

【図6】SiO₂膜とSiN膜の表面に、ALDによりブロッキングオキサイド膜となるSiO₂膜を直接形成した場合の状態を示す断面図である。

【図7】本発明に係るシリコン酸化膜を形成する方法を行うことができる処理装置の第1の例を示す縦断面図である。

30

【図8】本発明に係るシリコン酸化膜を形成する方法を行うことができる処理装置の第1の例を示す水平断面図である。

【図9】図7の装置の内管に形成される排気口の形状例を示す図である。

【図10】本発明に係るシリコン酸化膜を形成する方法を行うことができる処理装置の第2の例を示す縦断面図である。

【図11】本発明に係るシリコン酸化膜を形成する方法を行うことができる処理装置の第2の例を示す水平断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、添付図面を参照して本発明の実施形態について説明する。

40

【0017】

<シリコン酸化膜の形成方法の適用例>

まず、本発明の一実施形態に係るシリコン酸化膜を形成する方法の適用例について説明する。図1は、本発明の一実施形態に係るシリコン酸化膜を形成する方法が適用される3D-NAND型不揮発性半導体装置の製造工程を示す工程断面図である。

【0018】

図1(a)は、半導体基板（シリコン基板）10上に絶縁膜であるSiO₂膜12および犠牲膜であるSiN膜14を多層積層して積層体を形成した後、積層方向に半導体基板10まで貫通するメモリホール20が形成された状態の被処理体である半導体ウエハWを

50

示す。

【0019】

この状態で、メモリホール20に露出するSiO₂膜12およびSiN膜14の被処理面に、本実施形態のシリコン酸化膜であるブロッキングオキサイド膜21を形成する(図1(b))。

【0020】

ブロッキングオキサイド膜21の形成に引き続き、SiN膜からなる電荷蓄積22、SiO₂膜からなるトンネル酸化膜23、ポリシリコンからなるチャネルボディ24を形成し、メモリホール20の中央に残存したホール部分にコア絶縁膜25を埋め込み、メモリ部30を形成する(図1(c))。

10

【0021】

次いで、積層方向にトレンチ40を形成し、トレンチ40を介して犠牲膜であるSiN膜をエッチング除去し(図2(a))、次いでSiN膜をエッチング除去したスペースに、ブロッキングAl₂O₃膜およびバリア膜となるTiN膜(いずれも図示せず)を形成した後、ゲート電極となるタングステン膜41を埋め込み(図2(b))、トレンチ40内にシリコン酸化膜42を埋め込む(図2(c))。

【0022】

<ブロッキングオキサイド膜の形成方法>

次に、上記3D-NAND型不揮発性半導体装置の製造工程において実施される、本発明の一実施形態に係るシリコン酸化膜(ブロッキングオキサイド膜)を形成する方法について説明する。ブロッキングオキサイド膜は、犠牲膜であるSiN膜14をウエットエッチングにより除去する際に、SiN膜からなる電荷蓄積22がエッチングされることを防止するためのものである。

20

【0023】

図3は、本発明の一実施形態に係るシリコン酸化膜(ブロッキングオキサイド膜)を形成する方法を示すフローチャート、図4はその際の工程断面図である。

【0024】

最初に、図1(a)の構造を有するウエハWを処理容器内に配置する(ステップ1)。処理容器内は減圧状態とされる。

【0025】

次に、メモリホール20のSiO₂膜12とSiN膜14の露出面にスペーサポリシリコン膜(犠牲膜)43を成膜する(ステップ2、図4(a))。

30

【0026】

スペーサポリシリコン膜43の成膜は、CVDにより行うことが好ましい。CVDによる成膜は、処理容器内にウエハWを配置し、ウエハWを所定温度に加熱しつつ処理容器内を真空状態にし、処理容器内にSi原料ガスを供給することにより行われる。Si原料ガスに加えて、りん(P)やボロン(B)等のドーパガスを供給してもよい。

【0027】

Si原料としては、ジクロロシラン(DCS; SiH₂Cl₂)、モノクロロシラン(MCS; SiClH₃)、トリクロロシラン(TCS; SiHCl₃)、シリコンテトラクロライド(STC; SiCl₄)、ヘキサクロロジシラン(HCD; Si₂Cl₆)等の塩素含有シラン系化合物、モノシラン(SiH₄)、ジシラン(Si₂H₆)等のシラン系化合物、トリスジメチルアミノシラン(TDMAS)、ブチルアミノシラン(BAS)、ピスターシャリブチルアミノシラン(BTBAS)、ジメチルアミノシラン(DMAS)、ビスジメチルアミノシラン(BDMAS)、ジイソプロピルアミノシラン(DIPAS)等のアミノシラン系化合物を用いることができる。これらの中ではHCD、DCS、TDMASが好ましい。

40

【0028】

このときの温度は、例えばHCDの場合は、600~760、例えば680が好ましい。DCSの場合は、600~760、例えば600が好ましい。TDMASの場合

50

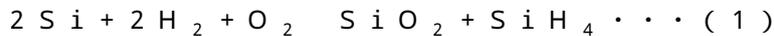
合は、600～760、例えば630が好ましい。また、圧力は0.5～10 Torr (66.7～1333 Pa)が好ましい。

【0029】

このスペーサポリシリコン膜43の膜厚は、次工程の置換反応が十分行える程度の薄い膜である必要があり、1～4nm程度の厚さであることが好ましい。

【0030】

次に、スペーサポリシリコン膜を熱エネルギーならびに酸素ラジカル(O^*)および水素ラジカル(H^*)により SiO_2 膜に置換する(ステップ3)。このとき、熱エネルギー、および O^* 、 H^* により、以下の(1)式に示す置換反応が生じ、ポリシリコン膜が SiO_2 膜に置換されると考えられる。



すなわち、熱エネルギーと O^* および H^* を利用して、 $Si-Si$ の結合を $Si-O$ で置換する。具体的には、好ましくは、処理容器内の圧力を0.5～10 Torr (66.7～1333 Pa)にし、ウエハWを800～900という高温に加熱して熱エネルギーを与えつつ、 O_2 ガスおよび H_2 ガスを供給することにより、低圧ラジカル酸化(LPRO)の原理で O^* および H^* を生成させ、図4(b)に示すように、スペーサポリシリコン膜43に供給することにより、熱エネルギーとラジカルによってスペーサポリシリコン膜43中で上記(1)式が生じ、スペーサポリシリコン膜43の一部が SiO_2 に置換されて置換 SiO_2 膜44が形成されるとともに、 SiH_4 ガスが生成される。以上の反応が継続し、最終的には、図4(c)のように、スペーサポリシリコン膜43の全体が置換 SiO_2 膜44となる(置換 SiO_2 膜44の形成)。このとき、置換 SiO_2 膜44は、スペーサポリシリコン膜43よりも多少増膜する。例えば厚さ3nmのスペーサポリシリコン膜43は、厚さ5nm程度の置換 SiO_2 膜44となる。

【0031】

実際に、厚さ3nmのスペーサポリシリコン膜を成膜し、上記手法にて置換処理を行った後、SIMSにより元素分析を行った結果、ポリシリコン膜がほぼ完全に SiO_2 膜に置換されていることが確認された。

【0032】

次に、膜厚調整用 SiO_2 膜45を成膜する(ステップ4、図4(d))。膜厚調整用 SiO_2 膜45は、ブロッキングオキサイド膜21の膜厚を調整するためのものであり、ALDで成膜することが好ましい。すなわち、スペーサポリシリコン膜43は、完全に SiO_2 膜に置換させる観点および膜厚調整を可能にする観点から薄く形成し、スペーサポリシリコン膜43を置換反応により置換 SiO_2 膜44とした後、不足している膜厚を膜厚調整用 SiO_2 膜45で補って所定厚さのブロッキングオキサイド膜21を形成する。

【0033】

ALDにより膜厚調整用 SiO_2 膜45を成膜する際には、処理容器内に、 Si 原料ガスと、酸化種を含む酸化剤とを、パーズを挟んで交互に供給し、 Si 原料の吸着と酸化処理を繰り返す。パーズは処理容器内に Ar ガスのような希ガスや N_2 ガス等の不活性ガスを供給することにより、従前の工程の残留ガスを処理容器から排出する工程である。

【0034】

この際のALDによる成膜は、以下の2種類の手法を用いることができる。第1の手法としては、低圧ラジカル酸化(LPRO)を用いるものであり、第2の手法としては、酸化剤としてオゾン(O_3)ガスを用いるものである。

【0035】

第1の手法は、 O_2 ガスおよび H_2 ガスを700～750の高温でラジカル化して酸素ラジカル(O^*)および水素ラジカル(H^*)を生成しこれらを酸化剤として用いるものである。このとき、 O_2 ガス流量/(O_2 ガス+ H_2 ガス流量)が50～90%が好ましい。第1の手法では、膜質が良好な SiO_2 膜を形成することができ、良好なウエットエッチング耐性を得ることができる。

【0036】

10

20

30

40

50

第2の手法は、酸化剤として O_3 ガスを用いて600～650で SiO_2 膜を形成するものであり、水素を用いないので膜中水素が少ない SiO_2 膜を得ることができ、ウェットエッチング耐性は第1の手法による SiO_2 膜よりは劣るものの、ドライエッチング耐性が高く、その後の工程にドライエッチングを含む場合は有利である。

【0037】

上記第1の手法および第2の手法とも、圧力は1～10 Torr (133～1333 Pa)が好ましく、膜厚は20nm以下が好ましい。また、Si原料としては、塩素含有シラン系化合物、シラン系化合物、アミノシラン系化合物を用いることができ、これらの中では塩素含有シラン系化合物が好ましい。塩素含有シラン系化合物としては、DCS、MCS、TCS、STC、HCDを用いることができる。これらの中では、HCDが好ましい。

10

【0038】

なお、置換 SiO_2 膜44の厚さがブロッキングオキサイド膜21として十分な厚さの場合には、置換 SiO_2 膜44のみでブロッキングオキサイド膜21を形成することができ、膜厚調整用 SiO_2 膜45は不要である。

【0039】

以上のステップ1～4によりブロッキングオキサイド膜21が形成されるが、この際のステップ2～4の温度フローチャートの例を図5に示す。図5(a)はステップ4で第1の手法をとった場合、図5(b)はステップ4で第2の手法をとった場合を示す。ステップ2～4は温度変化があるが、*in-situ*で行うことが好ましい。

20

【0040】

図6に示す従来技術のように、 SiO_2 膜12と SiN 膜14の表面に、ALDによりブロッキングオキサイド膜となる SiO_2 膜50を直接形成した場合には、 SiO_2 膜12にサブオキサイド(グロウンオキサイド)51が形成されるため、 SiO_2 膜12のインキュベーションタイムが SiN 膜14よりも長くなるため、形成される SiO_2 膜50の膜厚は、 SiO_2 膜12部分で薄く、 SiN 膜14部分で厚くなり、 SiO_2 膜50を薄く均一な膜厚で形成することは困難である。

【0041】

これに対して、本実施形態では、最初に、 SiO_2 膜12と SiN 膜14の表面にスペーサポリシリコン膜43を成膜するので、グロウンオキサイドが生成されることなく、薄く均一な膜形成を行うことができる。そして、このスペーサポリシリコン膜43を高温で O^* および H^* によるラジカル処理を行って、ポリシリコン(Si)から SiO_2 への置換反応を生じさせるので、薄く均一な膜厚を保ったまま置換 SiO_2 膜44を形成することができる。この置換 SiO_2 膜44および必要に応じてALD等で形成される膜厚調整用 SiO_2 膜45により形成されたブロッキングオキサイド膜21は、所望の薄い膜厚で均一に形成することができる。

30

【0042】

また、膜厚調整用 SiO_2 膜45を用いることにより、スペーサポリシリコン膜43を極力薄く形成して確実に SiO_2 膜に置換した上で、所望の膜厚のブロッキングオキサイド膜21を形成することができる。

40

【0043】

<処理装置>

次に、上記実施形態に係るシリコン酸化膜(ブロッキングオキサイド膜)を形成する方法を実施するための処理装置について説明する。

【0044】

[処理装置の第1の例]

まず、ステップ4を上記第1の手法により行うことができる処理装置の第1の例について説明する。図7は処理装置の第1の例を示す縦断面図、図8はその水平断面図である。

【0045】

本例の処理装置100はホットウォールタイプの成膜装置である加熱炉として構成され

50

ており、外管 101 a および内管 101 b からなる二重管構造の反応管として構成された有天井をなす処理容器 101 を有している。この処理容器 101 の全体は、例えば石英により形成されている。処理容器 101 の内管 101 b の中には、50 ~ 150 枚のウエハ W が多段に載置された石英製のウエハポート 105 が配置される。処理容器 101 の外側には、下面側が開口する概略円筒型の本体部 102 が設けられており、本体部 102 の内壁面には、周方向に亘ってヒーターを有する加熱機構 152 が設けられている。本体部 102 はベースプレート 112 に支持されている。

【0046】

処理容器 101 の外管 101 a の下端開口部には、例えばステンレススチールにより円筒体状に成形されたマニホール 103 が Oリング等のシール部材（図示せず）を介して

10

【0047】

上記マニホール 103 は処理容器 101 の外管 101 a を支持しており、このマニホール 103 の下方から、ウエハポート 105 が、処理容器 101 の内管 101 b 内に挿入される。マニホール 103 の底部は蓋部 109 により閉止されるようになっている。

【0048】

ウエハポート 105 は、石英製の保温筒 107 に載置されており、保温筒 107 には蓋部 109 を貫通して回転軸 110 が取り付けられており、回転軸 110 はモータ等の回転駆動機構 113 により回転可能となっている。これにより、回転駆動機構 113 により、保温筒 107 を介してウエハポート 105 を回転可能となっている。なお、保温筒 107

20

を上記蓋部 109 側へ固定して設け、ウエハポート 105 を回転させることなくウエハ W の処理を行うようにしてもよい。

【0049】

処理装置 100 は、各種ガスを供給するガス供給機構 120 を有している。ガス供給機構 120 は、HCD ガスを供給する HCD ガス供給源 121、O₂ ガスを供給する O₂ ガス供給源 122、H₂ ガスを供給する H₂ ガス供給源 123、不活性ガスである N₂ ガスを供給する N₂ ガス供給源 125 を有している。HCD ガスの代わりに、DCS ガス、TDMA S ガスを用いてもよい。

【0050】

HCD ガス供給源 121 には、配管 126 が接続され、配管 126 には、マニホール 103 および処理容器 101 の内管 101 b の側壁を貫通して内管 101 b 内で上方向へ屈曲されて垂直に伸びる石英製のガス分散ノズル 127 が接続されている。O₂ ガス供給源 122 には、配管 128 が接続され、配管 128 には、マニホール 103 および内管 101 b の側壁を貫通して内管 101 b 内で上方向へ屈曲されて垂直に伸びる石英製のガス分散ノズル 129 が接続されている。H₂ ガス供給源 123 には、配管 130 が接続され、配管 130 には、マニホール 103 および内管 101 b の側壁を貫通して内管 101 b 内で上方向へ屈曲されて垂直に伸びる石英製のガス分散ノズル 131 が接続されている。N₂ ガス供給源 125 には、配管 134 が接続され、配管 134 には、マニホール 103 および内管 101 b の側壁を貫通して処理容器 101 内に至る直線状をなす石英製のガスノズル 135 が接続されている。

30

40

【0051】

配管 126 には、開閉バルブ 126 a およびその上流側にマスフローコントローラのような流量制御器 126 b が設けられている。また、配管 128、130、134 にも同様に、それぞれ開閉バルブ 128 a、130 a、134 a、および流量制御器 128 b、130 b、134 b が設けられている。

【0052】

ガス分散ノズル 127、129、および 131 の垂直部分には、ウエハポート 105 のウエハ支持範囲に対応する上下方向の長さ亘って、各ウエハ W に対応して複数のガス吐出孔 127 a、129 a、および 131 a が所定の間隔で形成されている（図 7 ではガス吐出孔 131 a のみ図示）。これにより、各ガス吐出孔 127 a、129 a、および 13

50

1 a から水平方向に処理容器 1 0 1 に向けて略均一にガスを吐出することができる。

【 0 0 5 3 】

処理容器 1 0 1 の内管 1 0 1 b の、ガス分散ノズル 1 2 7、1 2 9、1 3 1 の配置位置に対向する部分には、処理容器 1 0 1 内を真空排気するための排気口 1 4 7 が設けられている。図 9 (a) に示すように、この排気口 1 4 7 はウエハポート 1 0 5 に対応して上下に細長く形成されている。一方、処理容器 1 0 1 の外管 1 0 1 a には、排気口 1 4 7 近傍部分に排気ポート 1 1 1 が形成されており、排気ポート 1 1 1 には、処理容器 1 0 1 を排気するための排気管 1 4 9 が接続されている。排気管 1 4 9 には、処理容器 1 0 1 内の圧力を制御する圧力制御バルブ 1 5 0 および真空ポンプ等を含む排気装置 1 5 1 が接続されており、排気装置 1 5 1 により排気管 1 4 9 を介して処理容器 1 0 1 内が排気される。なお、図 9 (a) の長孔形状の排気口 1 4 7 の代わりに、図 9 (b) のようなスリット形状の排気口 1 4 7 a、図 9 (c) のような孔形状の排気口 1 4 7 b を設けてもよい。

10

【 0 0 5 4 】

この処理容器 1 0 1 およびその内部のウエハ W は、上述した本体部 1 0 2 の内側の加熱機構 1 5 2 に給電されることにより、所定温度に加熱される。

【 0 0 5 5 】

処理装置 1 0 0 は制御部 1 6 0 を有している。制御部 1 6 0 は、処理装置 1 0 0 の各構成部、例えばバルブ類、流量制御器であるマスフローコントローラ、昇降機構等の駆動機構、加熱機構 1 5 2 等を制御する。制御部 1 6 0 は、CPU を有する主制御部と、入力装置、出力装置、表示装置、および記憶装置を有している。記憶装置には、処理装置 1 0 0 で実行される処理を制御するためのプログラム、すなわち処理レシピが格納された記憶媒体がセットされ、主制御部は、記憶媒体に記憶されている所定の処理レシピを呼び出し、その処理レシピに基づいて処理装置 1 0 0 に所定の処理を行わせるように制御する。

20

【 0 0 5 6 】

次に、上記第 1 の例の処理装置 1 0 0 を用いた、 SiO_2 膜 (ブロッキングオキサイド膜) を形成する方法について説明する。

【 0 0 5 7 】

成膜に際しては、制御部 1 6 0 において記憶媒体に記憶された処理レシピに基づいて以下のように行われる。

【 0 0 5 8 】

最初に、大気雰囲気において、図 1 (a) に示す構造を有するウエハ W を複数枚、例えば 5 0 ~ 1 5 0 枚ウエハポート 1 0 5 に搭載し、そのウエハポート 1 0 5 を処理装置 1 0 0 内の処理容器 1 0 1 内に下方から挿入することにより、複数のウエハ W を処理容器 1 0 1 の内管 1 0 1 b 内に收容する。そして、蓋部 1 0 9 でマニホール 1 0 3 の下端開口部を閉じることにより処理容器 1 0 1 内の空間を密閉空間とする。

30

【 0 0 5 9 】

次いで、処理容器 1 0 1 内を排気装置 1 5 1 により排気して圧力を 1 ~ 1 0 Torr (1 3 3 ~ 1 3 3 3 Pa) の範囲の所定の圧力に制御しつつ、 N_2 ガス供給源 1 2 5 から処理容器 1 0 1 内に不活性ガスである N_2 ガスを供給し、所定の減圧状態の N_2 ガス雰囲気として、加熱機構 1 5 2 によりウエハ W の温度を 6 0 0 ~ 7 6 0 の範囲の所定の温度、例えば 6 8 0 に昇温する。

40

【 0 0 6 0 】

ウエハ W の温度が所定の温度に達した時点で、 N_2 ガスの供給を継続したまま、HCD ガス供給源 1 2 1 から配管 1 2 6、ガス分散ノズル 1 2 7 を介して、ガス吐出孔 1 2 7 a から HCD ガスをウエハ W の表面に沿って供給して、CVD によりウエハ W の SiO_2 膜および SiN 膜の表面にスペーサポリシリコン膜を形成する。

【 0 0 6 1 】

次に、処理容器 1 0 1 内に N_2 ガスを供給して処理容器 1 0 1 内をパージし、加熱機構 1 5 2 によりウエハ W 温度を 8 0 0 ~ 9 0 0 の範囲の所定温度まで上昇させた後、 O_2 ガス供給源 1 2 2 および H_2 ガス供給源 1 2 3 から、それぞれ配管 1 2 8、ガス分散ノズル

50

129、および配管130、ガス分散ノズル131を介して O_2 ガスおよび H_2 ガスをウエハWに供給し、800～900の高温によりLPROの原理で O^* および H^* を生成し、熱エネルギーとこれらラジカルにより、スパーサポリシリコン膜を SiO_2 膜(置換 SiO_2 膜)に置換する。

【0062】

次に、処理容器101内を N_2 ガスでパージし、処理容器内101内に N_2 ガスを供給したままの状態、ウエハ温度を700～750の範囲の所定温度に制御し、HCDガス供給源121から配管126、分散ノズル127を介して、ガス吐出孔127aからHCDガスをウエハWの表面に沿って供給してウエハWの表面に吸着させ、次いでHCDガスの供給を停止して N_2 ガスにより処理容器101内をパージした後、 O_2 ガス供給源122および H_2 ガス供給源123から、それぞれ配管128、ガス分散ノズル129、および配管130、ガス分散ノズル131を介して O_2 ガスおよび H_2 ガスをウエハWに供給し、 O^* および H^* を生成させて、吸着したSiを低圧ラジカル酸化(LPRO)させ、次いで O_2 ガスおよび H_2 ガスを停止して N_2 ガスにより処理容器101内をパージする、といった動作を所定回数繰り返して、ALDにより置換 SiO_2 膜の上に、膜厚調整用 SiO_2 膜を所定の厚さで形成する。これにより、置換 SiO_2 膜と膜厚調整用 SiO_2 膜とからなるブロッキングオキサイド膜が形成される。

10

【0063】

以上の処理が終了後、処理容器101内を N_2 ガスによりパージし、次いで、処理容器101内を大気圧に戻して、ウエハポート105を下方へ搬出する。

20

【0064】

本例の処理装置によれば、上記ステップ2～4までを*in-situ*で行うことができるので、良質なブロッキングオキサイド膜を生産性良く形成することができる。また、膜厚調整用 SiO_2 膜は成膜温度が700～750と高いので、高品質でウエットエッチング耐性の高い膜とすることができる。

【0065】

[処理装置の第2の例]

次に、ステップ4を上記第2の手法により行うことができる処理装置の第2の例について説明する。図10は処理装置の第2の例を示す縦断面図、図11はその水平断面図である。

30

【0066】

本例の処理装置100は、基本構成は第1の例の処理装置100と同様に構成されているが、第1の例の処理装置100のガス供給機構120とは異なる構成のガス供給機構120を有している。ガス供給機構120は、ガス供給機構120の構成を全て有する他、 O_3 ガス供給源171、 O_3 ガス供給源171に接続される配管172、配管172に接続され、マニホールド103および内管101bの側壁を貫通して処理容器101内で上方向へ屈曲されて垂直に延びる石英製のガス分散ノズル173とをさらに有する。ガス分散ノズル173の垂直部分には、ウエハポート105のウエハ支持範囲に対応する上下方向の長さ亘って、各ウエハWに対応して複数のガス吐出孔173aが所定の間隔で形成されている。配管172には、開閉バルブ172aおよびその上流側にマスフローコントローラのような流量制御器172bが設けられている。他の構成は処理装置100と同じであるから説明を省略する。

40

【0067】

次に、上記第2の例の処理装置100を用いた、 SiO_2 膜(ブロッキングオキサイド膜)を形成する方法について説明する。

【0068】

本例においては、置換 SiO_2 膜の形成までは、処理装置100と全く同様に行われる。

【0069】

膜厚調整用 SiO_2 膜の形成においては、処理容器101内を N_2 ガスでパージし、処

50

理容器 101 内に N_2 ガスを供給したままの状態、ウエハ温度を 600 ~ 650 の範囲の所定温度に制御し、HCD ガス供給源 121 から配管 126、分散ノズル 127 を介して、ガス吐出孔 127a から HCD ガスをウエハ W の表面に沿って供給してウエハ W の表面に吸着させ、次いで HCD ガスの供給を停止して N_2 ガスにより処理容器 101 内をパージした後、 O_3 ガス供給源 171 から配管 172 およびガス分散ノズル 173 を介して O_3 ガスをウエハ W に供給し、吸着した Si を酸化させ、次いで O_3 ガスを停止して N_2 ガスにより処理容器 101 内をパージする、といった動作を所定回数繰り返して、ALD により置換 SiO_2 膜の上に、膜厚調整用 SiO_2 膜を所定の厚さで形成する。これにより、置換 SiO_2 膜と膜厚調整用 SiO_2 膜とからなるブロッキングオキサイド膜が形成される。

10

【0070】

以上の処理が終了後、処理容器 101 内を N_2 ガスによりパージし、次いで、処理容器 101 内を大気圧に戻して、ウエハポート 105 を下方へ搬出する。

【0071】

本例の処理装置によれば、上記ステップ 2 ~ 4 までを *in-situ* で行うことができるので、良質なブロッキングオキサイド膜を生産性良く形成することができる。また、膜厚調整用 SiO_2 膜は、第 1 の例の場合よりも成膜温度が低いのでウエットエッチング耐性は第 1 の例の処理装置の場合よりも劣るが、膜中の H の量を第 1 の例よりも少なくできるので、ドライエッチング耐性を高くすることができる。

【0072】

<他の適用>

以上、本発明の実施の形態について説明したが、この発明は、上記の実施形態に限定されることはなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変形可能である。

20

【0073】

例えば、上記実施の形態では、3D-NAND 型不揮発性半導体装置を形成する際に、 SiO_2 膜と SiN 膜の積層膜に形成されたメモリホールの SiO_2 膜と SiN 膜の露出面にブロッキングオキサイド膜を形成する場合に本発明を適用した例を示したが、これに限らず、 SiO_2 膜と SiN 膜の表面に均一に SiO_2 膜を形成する場合であれば適用可能である。

【0074】

また、上記実施の形態では、膜厚調整用 SiO_2 膜を ALD により形成した例を示したが、ALD に限らず CVD 等の他の方法で形成してもよい。

30

【0075】

さらに、上記実施の形態では、処理装置として縦型のバッチ式装置を適用した例について示したが、これに限らず、横型のバッチ式装置、枚葉装置、回転テーブルの上に複数枚の被処理体を載せて処理を行うセミバッチ式装置を用いることもできる。

【符号の説明】

【0076】

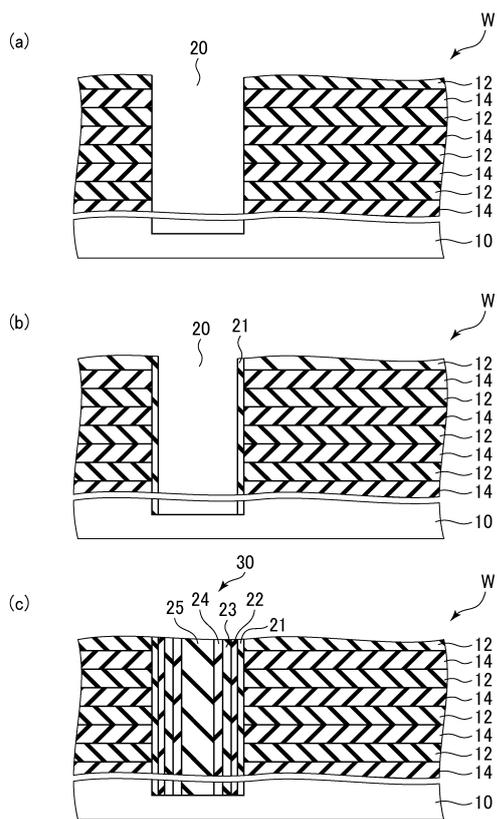
- 10 ; 半導体基板
- 12 ; SiO_2 膜
- 14 ; SiN 膜
- 21 ; ブロッキングオキサイド膜
- 43 ; スペースポリシリコン膜 (犠牲膜)
- 44 ; 置換 SiO_2 膜
- 45 ; 膜厚調整用 SiO_2 膜
- 100, 100 ; 処理装置
- 101 ; 処理容器
- 101a ; 外管
- 101b ; 内管
- 102 ; 本体部

40

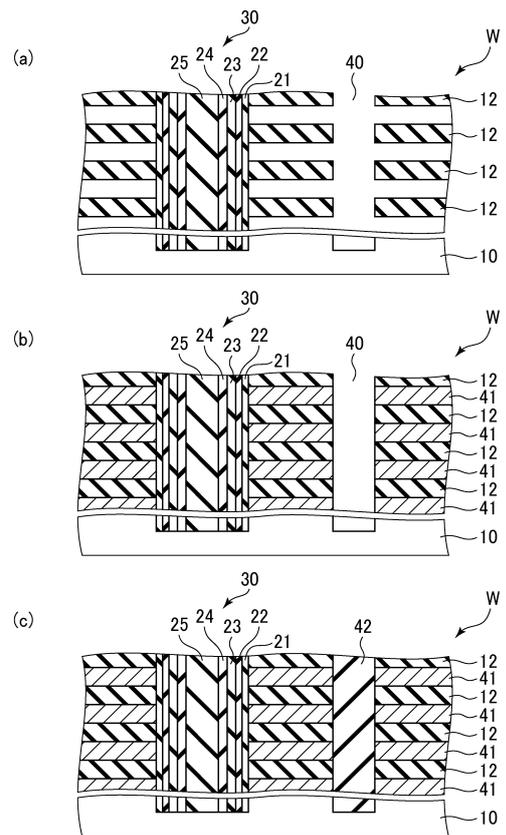
50

- 1 2 0 , 1 2 0 ; ガス供給機構
- 1 4 7 , 1 4 7 a , 1 4 7 b ; 排気口
- 1 5 1 ; 排気装置
- 1 5 2 ; 加熱機構
- 1 6 0 ; 制御部
- W ; 半導体ウエハ (被処理体)

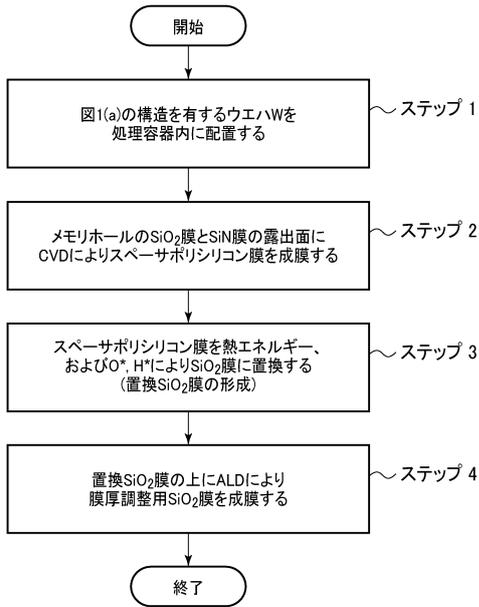
【 図 1 】



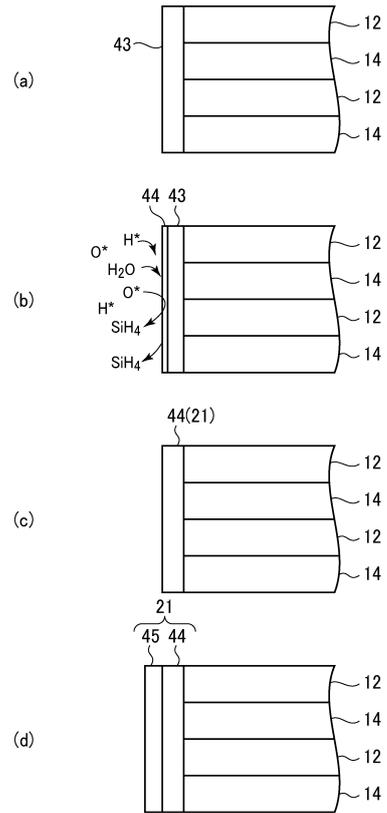
【 図 2 】



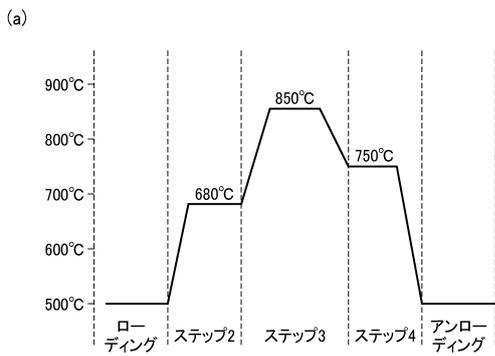
【図3】



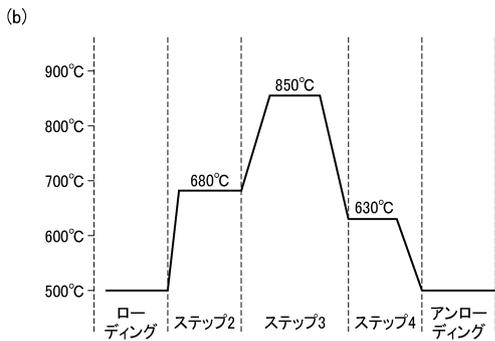
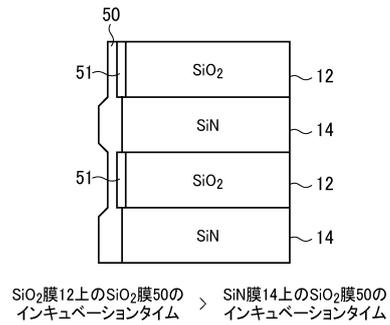
【図4】



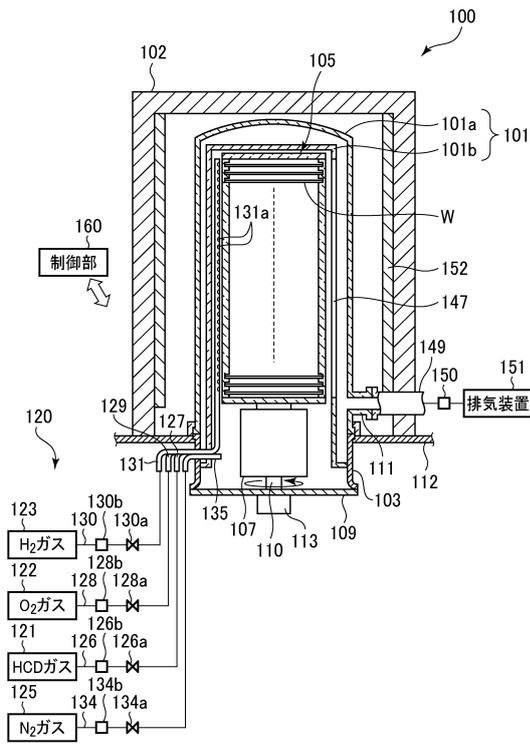
【図5】



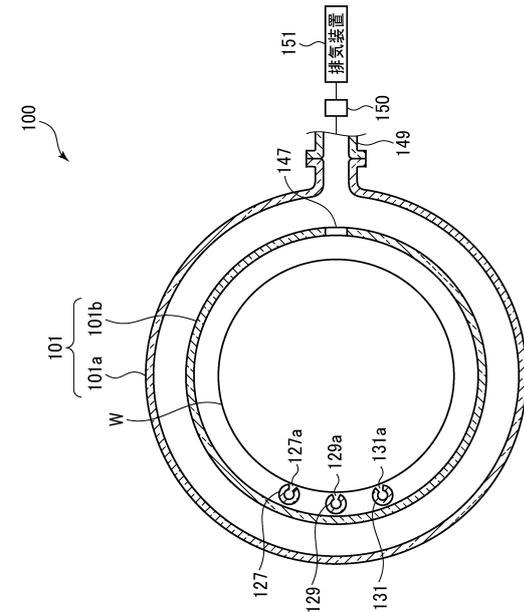
【図6】



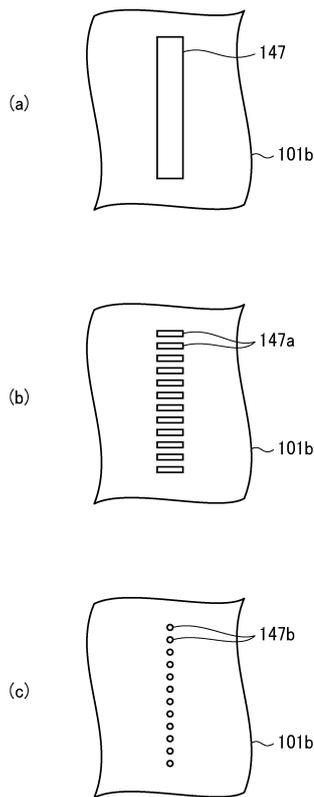
【図7】



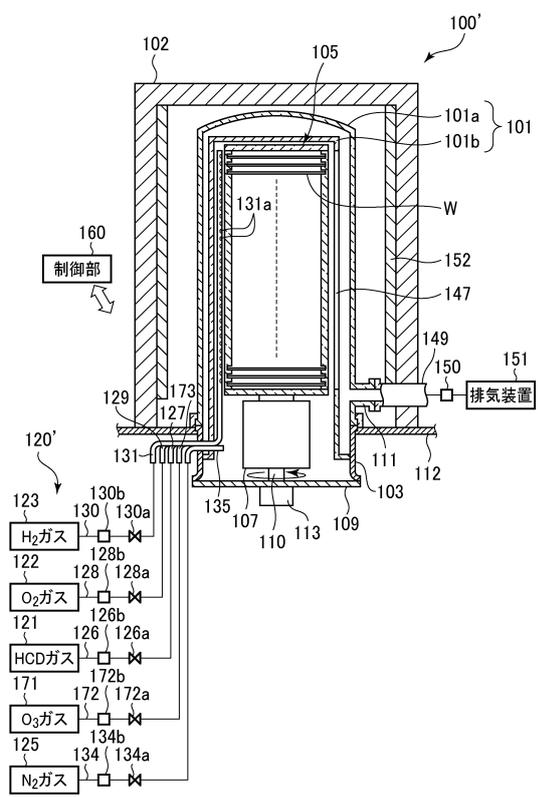
【図8】



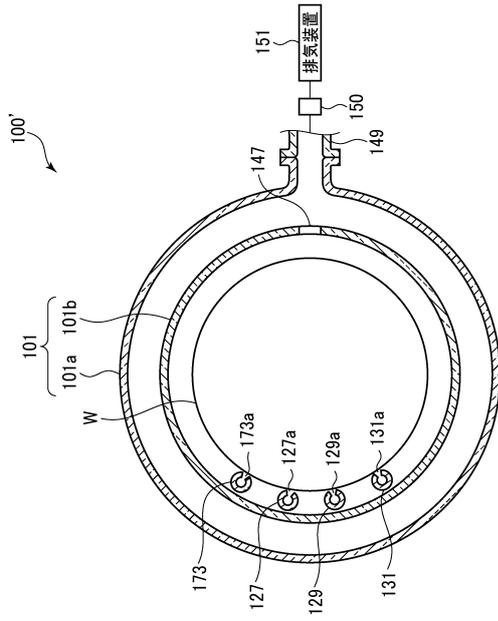
【図9】



【図10】



【 図 1 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 2 3 C	16/56 (2006.01)	C 2 3 C 16/455
H 0 1 L	27/11582 (2017.01)	C 2 3 C 16/56
H 0 1 L	21/336 (2006.01)	H 0 1 L 27/11582
H 0 1 L	29/788 (2006.01)	H 0 1 L 29/78 3 7 1
H 0 1 L	29/792 (2006.01)	H 0 1 L 27/11568
H 0 1 L	27/11568 (2017.01)	

- (72)発明者 鈴木 啓介
 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 菱屋 晋吾
 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

審査官 佐藤 靖史

- (56)参考文献 米国特許第09305849 (US, B1)
 特開2002-353214 (JP, A)
 特開2017-085165 (JP, A)
 特開2014-187393 (JP, A)
 特開2006-351689 (JP, A)
 米国特許出願公開第2017/0062456 (US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-----------------|
| H 0 1 L | 2 1 / 3 1 6 |
| H 0 1 L | 2 1 / 3 1 |
| C 2 3 C | 1 6 / 2 4 |
| C 2 3 C | 1 6 / 4 2 |
| C 2 3 C | 1 6 / 4 5 5 |
| C 2 3 C | 1 6 / 5 6 |
| H 0 1 L | 2 7 / 1 1 5 8 2 |
| H 0 1 L | 2 1 / 3 3 6 |
| H 0 1 L | 2 7 / 1 1 5 6 8 |