

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6873007号  
(P6873007)

(45) 発行日 令和3年5月19日(2021.5.19)

(24) 登録日 令和3年4月22日(2021.4.22)

(51) Int.Cl.	F I
<b>H O 1 L 21/318 (2006.01)</b>	H O 1 L 21/318 B
<b>H O 1 L 21/31 (2006.01)</b>	H O 1 L 21/31 C
<b>C 2 3 C 16/42 (2006.01)</b>	C 2 3 C 16/42
<b>C 2 3 C 16/455 (2006.01)</b>	C 2 3 C 16/455
<b>C 2 3 C 16/50 (2006.01)</b>	C 2 3 C 16/50

請求項の数 20 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-154741 (P2017-154741)	(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29年8月9日(2017.8.9)	(74) 代理人	100107766 弁理士 伊東 忠重
(65) 公開番号	特開2019-33228 (P2019-33228A)	(74) 代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦
(43) 公開日	平成31年2月28日(2019.2.28)	(72) 発明者	加藤 寿 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
審査請求日	令和2年2月3日(2020.2.3)	(72) 発明者	高橋 豊 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】 シリコン窒化膜の成膜方法及び成膜装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板の表面上にシリコン窒化膜を成膜するシリコン窒化膜の成膜方法であって、  
 基板の表面に塩素ラジカルを吸着させ、塩素を含有するガスが前記基板の表面にコンフォーマルに吸着するような吸着阻害領域を形成する工程と、  
 前記吸着阻害領域が形成された前記基板の表面にシリコン及び塩素を含有する原料ガスを吸着させる工程と、  
 前記原料ガスが吸着した前記基板の表面に、プラズマにより活性化された窒化ガスを供給してシリコン窒化膜を堆積させる工程と、を有するシリコン窒化膜の成膜方法。

【請求項2】

前記吸着阻害領域を形成する工程は、前記原料ガスを吸着させる工程及び前記シリコン窒化膜を堆積させる工程よりも長時間行われる請求項1に記載のシリコン窒化膜の成膜方法。

【請求項3】

前記塩素ラジカルは、リモートプラズマ装置を用いて生成される請求項1又は2に記載のシリコン窒化膜の成膜方法。

【請求項4】

前記活性化された窒化ガスは誘導結合型プラズマにより活性化される請求項1乃至3のいずれか一項に記載のシリコン窒化膜の成膜方法。

【請求項5】

前記基板には凹凸パターンが形成され、前記吸着阻害領域は、前記原料ガスが前記凹凸パターンの形状に沿ってコンフォーマルに吸着するように形成される請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のシリコン窒化膜の成膜方法。

【請求項 6】

前記凹凸パターンはトレンチ又はビアを含み、前記吸着阻害領域は、前記原料ガスが前記トレンチ又はビアの深さ方向においてコンフォーマルに吸着するように形成される請求項 5 に記載のシリコン窒化膜の成膜方法。

【請求項 7】

前記吸着阻害領域を形成する工程、前記原料ガスを吸着させる工程及び前記シリコン窒化膜を堆積させる工程を 1 サイクルとし、該 1 サイクルが複数サイクル繰り返される請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載のシリコン窒化膜の成膜方法。

10

【請求項 8】

前記吸着阻害領域を形成する工程と前記原料ガスを吸着させる工程との間、及び前記原料ガスを吸着させる工程と前記シリコン窒化膜を堆積させる工程との間に、前記基板の表面にパージガスを供給する工程を更に有する請求項 7 に記載のシリコン窒化膜の成膜方法。

【請求項 9】

1 回目の前記吸着阻害領域を形成する工程の前に、前記基板の表面にプラズマにより活性化された窒化ガスを供給して前記基板の表面を窒化する工程を更に有する請求項 8 に記載のシリコン窒化膜の成膜方法。

20

【請求項 10】

前記基板は、処理室内に設けられた回転テーブルの表面上の周方向に沿って載置され、前記回転テーブルに前記塩素ラジカルを供給可能な塩素ラジカル吸着領域、前記回転テーブルに前記パージガスを可能な第 1 のパージ領域、前記回転テーブルに前記原料ガスを供給可能な原料ガス吸着領域、前記回転テーブルに前記パージガスを供給可能な第 2 のパージ領域、前記回転テーブルに前記活性化された窒化ガスを供給可能な窒化領域が前記回転テーブルの前記周方向に沿って前記回転テーブルの上方に設けられ、

前記塩素ラジカル吸着領域で前記塩素ラジカル、前記第 1 及び第 2 のパージ領域で前記パージガスを供給し、前記原料ガス吸着領域で前記原料ガス、前記窒化領域で前記活性化された窒化ガスを供給しない状態で前記回転テーブルを第 1 の所定回数回転させて前記吸着阻害領域を形成する工程を実施し、

30

前記塩素ラジカル吸着領域で前記塩素ラジカル、前記第 1 及び第 2 のパージ領域で前記パージガス、前記原料ガス吸着領域で前記原料ガス、前記窒化領域で前記活性化された窒化ガスを供給した状態で前記回転テーブルを第 2 の所定回数回転させて前記原料ガスを吸着させる工程及び前記シリコン窒化膜を堆積させる工程を実施する請求項 8 又は 9 に記載のシリコン窒化膜の成膜方法。

【請求項 11】

前記第 1 の所定回数は、前記第 2 の所定回数以上である請求項 10 に記載のシリコン窒化膜の成膜方法。

【請求項 12】

前記第 2 の所定回数は 1 回である請求項 10 又は 11 に記載のシリコン窒化膜の成膜方法。

40

【請求項 13】

前記吸着阻害領域の大きさは、前記第 1 の所定回数により調整される請求項 10 乃至 12 のいずれか一項に記載のシリコン窒化膜の成膜方法。

【請求項 14】

前記塩素ラジカル吸着領域、前記第 1 のパージ領域、前記原料ガス吸着領域、前記第 2 のパージ領域及び前記窒化領域は前記回転テーブルの回転方向に沿って配置されている請求項 10 乃至 13 のいずれか一項に記載のシリコン窒化膜の成膜方法。

【請求項 15】

50

前記塩素ラジカルは、シャワーヘッドにより供給される請求項 10 乃至 14 のいずれか一項に記載のシリコン窒化膜の成膜方法。

【請求項 16】

前記窒化ガスはアンモニア含有ガスである請求項 1 乃至 15 のいずれか一項に記載のシリコン窒化膜の成膜方法。

【請求項 17】

前記原料ガスはジクロロシランである請求項 1 乃至 16 のいずれか一項に記載のシリコン窒化膜の成膜方法。

【請求項 18】

処理室と、

該処理室内に設けられ、表面上に基板を載置可能な基板載置領域を有する回転テーブルと、

該回転テーブル上に回転方向に沿って所定領域に設けられ、前記回転テーブル上に塩素ラジカルを供給可能な塩素ラジカル供給領域と、

前記回転テーブル上であって、該塩素ラジカル供給領域の前記回転方向における下流側に設けられ、前記回転テーブル上にシリコン及び塩素を含有する原料ガスを供給可能な原料ガス供給領域と、

前記回転テーブル上であって、該原料ガス供給領域の前記回転方向における下流側に設けられ、前記回転テーブル上に活性化された窒化ガスを供給可能な窒化ガス供給領域と、

前記塩素ラジカル供給領域において前記回転テーブル上に前記塩素ラジカルを供給するとともに、前記原料ガス供給領域における前記原料ガス及び前記窒化ガス供給領域における前記活性化された窒化ガスの供給を停止させて前記回転テーブルを第 1 の所定回数回転させる塩素ラジカル吸着工程と、前記塩素ラジカル供給領域において前記回転テーブル上に前記塩素ラジカルを供給するとともに、前記原料ガス供給領域において前記原料ガス及び前記窒化ガス供給領域において前記活性化された窒化ガスを前記回転テーブルに供給して前記回転テーブルを第 2 の所定回数回転させる成膜工程と、を交互に実行する制御を行う制御手段と、を有する成膜装置。

【請求項 19】

前記塩素ラジカル供給領域に前記塩素ラジカルを供給可能なリモートプラズマ装置と、

前記窒化ガス供給領域に前記活性化された窒化ガスを供給可能な誘導型プラズマ発生装置と、を有する請求項 18 に記載の成膜装置。

【請求項 20】

前記制御手段は、前記第 1 の所定回数が前記第 2 の所定回数以上となるように前記回転テーブルの回転を制御する請求項 18 又は 19 に記載の成膜装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコン窒化膜の成膜方法及び成膜装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、表面に微細凹部が形成された被処理基板に、成膜しようとする窒化膜を構成する元素と塩素とを含有する成膜原料ガスを吸着させる吸着工程と、吸着された成膜原料ガスを窒化活性種により窒化させる窒化工程とを繰り返して微細凹部内に窒化膜を形成する窒化膜の形成方法において、窒化工程は、窒化活性種として  $\text{NH}^*$  活性種および  $\text{N}^*$  活性種を生成し、これらの濃度をコントロールすることにより、微細凹部内で成膜原料ガスが吸着する領域を変化させる窒化膜の形成方法が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0003】

かかる窒化膜の形成方法では、成膜段階に先立って、窒化工程を  $\text{NH}^*$  活性種を主体として行い、コンフォーマルな窒化膜を形成する初期成膜段階を行い、その後、窒化工程に

10

20

30

40

50

において、 $N^*$  活性種の濃度が高い状態から連続的に $N^*$  活性種の濃度を減少させ、微細凹部の底部から窒化膜を成長させる成膜段階を行う。これにより、トレンチ底部から窒化膜をボトムアップ成長させ、その後 $NH^*$  活性種が高い状態でコンフォーマルな成長へと制御し、微細トレンチ内部にポイドやシームが形成されることなく窒化膜を埋め込むことができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2017-92098号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上述の特許文献1に記載の窒化膜の形成方法では、成膜の段階に応じて $NH^*$  活性種及び $N^*$  活性種の濃度を变化させる必要があるため、成膜中のガスの供給制御が難しい場合がある。

【0006】

また、特許文献1に記載のようなボトムアップ成膜の他、基板の表面の形状に沿ったコンフォーマルな窒化膜のみを形成したい場合もあり、そのような要請に対応できる窒化膜の成膜方法が期待されている。

【0007】

20

そこで、本発明は、基板の表面形状に沿ったコンフォーマルなシリコン窒化膜を形成することができるシリコン窒化膜の成膜方法及び成膜装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するため、本発明の一態様に係るシリコン窒化膜の成膜方法は、基板の表面上にシリコン窒化膜を成膜するシリコン窒化膜の成膜方法であって、

基板の表面に塩素ラジカルを吸着させ、塩素を含有するガスが前記基板の表面にコンフォーマルに吸着するような吸着阻害領域を形成する工程と、

前記吸着阻害領域が形成された前記基板の表面にシリコン及び塩素を含有する原料ガスを吸着させる工程と、

30

前記原料ガスが吸着した前記基板の表面に、プラズマにより活性化された窒化ガスを供給してシリコン窒化膜を堆積させる工程と、を有する。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、基板の表面形状に沿ったコンフォーマルなシリコン窒化膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の実施形態に係る成膜装置を示す概略断面図である。

【図2】本発明の実施形態に係る成膜装置の真空容器内の構成を示す概略斜視図である。

40

【図3】本発明の実施形態に係る成膜装置の真空容器内の構成を示す概略平面図である。

【図4】本発明の実施形態に係る成膜装置の回転テーブルの同心円に沿った真空容器の概略断面図である。

【図5】本発明の実施形態に係る成膜装置の別の概略断面図である。

【図6】本発明の実施形態に係る成膜装置に設けられるプラズマ発生源を示す概略断面図である。

【図7】本発明の実施形態に係る成膜装置に設けられるプラズマ発生器を示す他の概略断面図である。

【図8】本発明の実施形態に係る成膜装置に設けられるプラズマ発生器を示す概略上面図である。

50

【図 9】本発明の実施形態に係る成膜装置の一例を示す概略平面図である。

【図 10】本発明の実施形態に係る成膜装置における第 3 の処理領域 P 3 を説明するための一部断面図である。

【図 11】シャワーヘッド部の下面の一例を示した平面図である。

【図 12】本発明の実施形態に係る成膜方法の一例の一連の工程を示した図である。

【図 13】本発明の実施形態に係るシリコン窒化膜の成膜方法のシーケンスの一例を示した図である。

【図 14】実施例 1 ~ 3 に係るシリコン窒化膜の成膜方法のシーケンスを説明するための図である。

【図 15】実施例 1 ~ 3 に係るシリコン窒化膜の成膜方法の実施結果を説明するための図である。

10

【図 16】実施例 1 ~ 3 に係るシリコン窒化膜の成膜方法の実施結果を示した SEM 画像である。

【図 17】本実施形態に係るシリコン窒化膜の成膜方法と従来のシリコン窒化膜の成膜方法により得られたシリコン窒化膜の膜質の比較結果を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、図面を参照して、本発明を実施するための形態の説明を行う。

【0012】

[成膜装置]

20

まず、本発明の実施形態に係る成膜装置について説明する。図 1 から図 3 までを参照すると、本実施形態に係る成膜装置は、ほぼ円形の平面形状を有する扁平な真空容器 1 と、真空容器 1 内に設けられ、真空容器 1 の中心に回転中心を有する回転テーブル 2 と、を備えている。真空容器 1 は、内部に収容したウエハの表面上に成膜処理を行うための処理室である。真空容器 1 は、有底の円筒形状を有する容器本体 1 2 と、容器本体 1 2 の上面に対して、例えば Oリングなどのシール部材 1 3 (図 1) を介して気密に着脱可能に配置される天板 1 1 とを有している。

【0013】

回転テーブル 2 は、中心部にて円筒形状のコア部 2 1 に固定され、このコア部 2 1 は、鉛直方向に伸びる回転軸 2 2 の上端に固定されている。回転軸 2 2 は真空容器 1 の底部 1 4 を貫通し、下端が回転軸 2 2 (図 1) を鉛直軸回りに回転させる駆動部 2 3 に取り付けられている。回転軸 2 2 及び駆動部 2 3 は、上面が開口した筒状のケース体 2 0 内に収納されている。ケース体 2 0 はその上面に設けられたフランジ部分が真空容器 1 の底部 1 4 の下面に気密に取り付けられており、ケース体 2 0 の内部雰囲気と外部雰囲気との気密状態が維持されている。

30

【0014】

回転テーブル 2 の表面部には、図 2 及び図 3 に示すように回転方向(周方向)に沿って複数(図示の例では 5 枚)の基板である半導体ウエハ(以下「ウエハ」という) W を載置するための円形状の凹部 2 4 が設けられている。なお、図 3 には便宜上 1 個の凹部 2 4 だけにウエハ W を示す。この凹部 2 4 は、ウエハ W の直径よりも僅かに例えば 4 mm 大きい内径と、ウエハ W の厚さにほぼ等しい深さとを有している。したがって、ウエハ W が凹部 2 4 に収容されると、ウエハ W の表面と回転テーブル 2 の表面(ウエハ W が載置されない領域)とが同じ高さになる。凹部 2 4 の底面には、ウエハ W の裏面を支えてウエハ W を昇降させるための例えば 3 本の昇降ピンが貫通する貫通孔(いずれも図示せず)が形成されている。

40

【0015】

図 2 及び図 3 は、真空容器 1 内の構造を説明するための図であり、説明の便宜上、天板 1 1 の図示を省略している。図 2 及び図 3 に示すように、回転テーブル 2 の上方には、各々例えば石英からなる反応ガスノズル 3 1、反応ガスノズル 3 2、反応ガスノズル 3 3、及び分離ガスノズル 4 1、4 2 が真空容器 1 の周方向(回転テーブル 2 の回転方向(図 3

50

の矢印A))に互いに間隔をおいて配置されている。図示の例では、後述の搬送口15から時計回り(回転テーブル2の回転方向)に、分離ガスノズル41、反応ガスノズル31、分離ガスノズル42、反応ガスノズル32及び反応ガスノズル33がこの順番で配列されている。これらのノズル31、32、33、41、42は、各ノズル31、32、33、41、42の基端部であるガス導入ポート31a、32a、33a、41a、42a(図3)を容器本体12の外周壁に固定することにより、真空容器1の外周壁から真空容器1内に導入され、容器本体12の半径方向に沿って回転テーブル2に対して水平に伸びるように取り付けられている。

#### 【0016】

本実施形態においては、図3に示されるように、反応ガスノズル31は、配管110及び流量制御器120などを介して、原料ガスの供給源130に接続されている。反応ガスノズル32は、配管111及び流量制御器121などを介して、窒化ガスの供給源131に接続されている。更に、反応ガスノズル33は、配管112及び流量制御器122などを介して、塩素ガス( $Cl_2$ )の供給源132に接続されている。分離ガスノズル41、42は、いずれも不図示の配管及び流量制御バルブなどを介して、分離ガスの供給源(図示せず)に接続されている。分離ガスとしては、ヘリウム(He)やアルゴン(Ar)などの希ガスや窒素( $N_2$ )ガスなどの不活性ガスを用いることができる。本実施形態では、Arガスを用いる例を挙げて説明する。

#### 【0017】

反応ガスノズル31、32、33には、回転テーブル2に向かって開口する複数のガス吐出孔35が、反応ガスノズル31、32、33の長さ方向に沿って、例えば10mmの間隔で配列されている。反応ガスノズル31の下方領域は、原料ガスをウエハWに吸着させるための第1の処理領域P1となる。反応ガスノズル32の下方領域は、第1の処理領域P1においてウエハWに吸着した原料ガスを窒化する窒化ガスを供給し、窒化物の分子層を生成する第2の処理領域P2となる。なお、窒化物の分子層が、成膜される窒化膜を構成する。但し、第2の処理領域P2における窒化ガスの供給は、ウエハWが回転テーブル2上に載置され、ウエハWに原料ガスが未だ供給されていない初期段階でも行われ、この場合には、ウエハWの表面を窒化することになる。反応ガスノズル33の下方領域は、第2の処理領域P2において生成した反応生成物(窒化膜)又は窒化されたウエハWに塩素ラジカルを供給し、ウエハWの表面に吸着阻害領域を形成する第3の処理領域P3となる。ここで、第1の処理領域P1は、原料ガスを供給する領域であるので、原料ガス供給領域P1と呼んでもよいこととする。同様に、第2の処理領域P2は、原料ガスと反応して窒化物を生成可能な窒化ガスを供給する領域であるので、窒化ガス供給領域P2と呼んでもよいこととする。また、第3の処理領域P3は、塩素ラジカルを供給する領域であるので、塩素ラジカル供給領域P3と呼んでもよいこととする。

#### 【0018】

なお、第3の処理領域P3の周辺、例えば上方又は側方には、プラズマ発生器90が設けられる。また、第2の処理領域P2の上方には、プラズマ発生器80が設けられる。図3において、プラズマ発生器80、90は、破線で簡略化して示されている。プラズマ発生器90は、塩素ラジカルを生成するためのリモートプラズマ発生装置から構成される。一方、プラズマ発生器80は、特に種類は問わないが、例えば、ICP(Inductively Coupled Plasma、誘導結合型)プラズマ発生装置から構成されてもよい。なお、プラズマ発生器80、90の詳細については後述する。

#### 【0019】

なお、原料ガスとしては、シリコン及び塩素を含有するガスが選択される。例えば、窒化シリコン( $SiN$ )膜を成膜する場合には、ジクロロシラン( $DCS$ 、 $SiH_2Cl_2$ )等のシリコン及び塩素を含有するガスが選択される。なお、原料ガスは、シリコン及び塩素を含有するガスであれば、種々のガスが用いられてよい。例えば、ジクロロシランの他、用途に応じて、モノクロロシラン( $SiH_3Cl$ )、トリクロロシラン( $SiHCl_3$ )、ヘキサクロロジシラン( $Si_2Cl_6$ )等のクロロシラン系ガスを用いてもよい。

10

20

30

40

50

DCSは、そのようなシリコン及び塩素を含有するガスの一例として挙げられている。

【0020】

また、窒化ガスとしては、一般的にはアンモニア( $\text{NH}_3$ )含有ガスが選択される。その他、窒化ガスをプラズマにより活性化して供給する場合には、窒素( $\text{N}_2$ )含有ガスが選択される場合もある。なお、窒化ガスは、アンモニアの他、Ar等のキャリアガスを含んでもよい。

【0021】

第3の反応ノズル33から供給される塩素ラジカルは、第1の反応ガスノズル31から供給される原料ガスがウエハWに吸着するのを阻害する吸着阻害領域をウエハの表面上に形成する役割を有する。本実施形態に係る成膜装置及び成膜方法においては、吸着阻害領域を広い領域に形成し、原料ガスがウエハWの表面にコンフォーマルに、均一に吸着するように制御する。なお、本実施形態に係る成膜方法の詳細については後述する。また、図2及び図3においては、水平に延びるノズルが第3の反応ノズル33として示されているが、第3の反応ノズル33は、シャワーヘッドとして構成されてもよい。図2及び図3においては、第3の反応ノズル33が水平に延びるノズルとして構成された例について説明し、シャワーヘッドとして構成された場合については後述する。

【0022】

図2及び図3を参照すると、真空容器1内には2つの凸状部4が設けられている。凸状部4は、分離ガスノズル41、42とともに分離領域Dを構成するため、後述のとおり、回転テーブル2に向かって突出するように天板11の裏面に取り付けられている。また、凸状部4は、頂部が円弧状に切断された扇型の平面形状を有し、本実施形態においては、内円弧が突出部5(後述)に連結し、外円弧が、真空容器1の容器本体12の内周面に沿うように配置されている。

【0023】

図4は、反応ガスノズル31から反応ガスノズル32まで回転テーブル2の同心円に沿った真空容器1の断面を示している。図示のとおり、天板11の裏面に凸状部4が取り付けられているため、真空容器1内には、凸状部4の下面である平坦な低い天井面44(第1の天井面)と、この天井面44の周方向両側に位置する、天井面44よりも高い天井面45(第2の天井面)とが存在する。天井面44は、頂部が円弧状に切断された扇型の平面形状を有している。また、図示のとおり、凸状部4には周方向中央において、半径方向に伸びるように形成された溝部43が形成され、分離ガスノズル42が溝部43内に収容されている。もう一つの凸状部4にも同様に溝部43が形成され、ここに分離ガスノズル41が収容されている。また、高い天井面45の下方の空間に反応ガスノズル31、32がそれぞれ設けられている。これらの反応ガスノズル31、32は、天井面45から離間してウエハWの近傍に設けられている。なお、図4に示すように、高い天井面45の下方の右側の空間481に反応ガスノズル31が設けられ、高い天井面45の下方の左側の空間482に反応ガスノズル32が設けられる。

【0024】

また、凸状部4の溝部43に収容される分離ガスノズル41、42には、回転テーブル2に向かって開口する複数のガス吐出孔42h(図4参照)が、分離ガスノズル41、42の長さ方向に沿って、例えば10mmの間隔で配列されている。

【0025】

天井面44は、狭い空間である分離空間Hを回転テーブル2に対して形成している。分離ガスノズル42の吐出孔42hからArガスが供給されると、このArガスは、分離空間Hを通して空間481及び空間482へ向かって流れる。このとき、分離空間Hの容積は空間481及び482の容積よりも小さいため、Arガスにより分離空間Hの圧力を空間481及び482の圧力に比べて高くすることができる。すなわち、空間481及び482の間に圧力の高い分離空間Hが形成される。また、分離空間Hから空間481及び482へ流れ出るArガスが、第1の領域P1からの第1の反応ガスと、第2の領域P2からの第2の反応ガスとに対するカウンターフローとして働く。したがって、第1の領域P

10

20

30

40

50

1からの第1の反応ガスと、第2の領域P2からの第2の反応ガスとが分離空間Hにより分離される。よって、真空容器1内において第1の反応ガスと第2の反応ガスとが混合し、反応することが抑制される。

【0026】

なお、回転テーブル2の上面に対する天井面44の高さh1は、成膜時の真空容器1内の圧力、回転テーブル2の回転速度、供給する分離ガス(Arガス)の供給量などを考慮し、分離空間Hの圧力を空間481及び482の圧力に比べて高くするのに適した高さに設定することが好ましい。

【0027】

一方、天板11の下面には、回転テーブル2を固定するコア部21の外周を囲む突出部5(図2及び図3)が設けられている。この突出部5は、本実施形態においては、凸状部4における回転中心側の部位と連続しており、その下面が天井面44と同じ高さに形成されている。

【0028】

先に参照した図1は、図3のI-I'線に沿った断面図であり、天井面45が設けられている領域を示している。一方、図5は、天井面44が設けられている領域を示す断面図である。図5に示すように、扇型の凸状部4の周縁部(真空容器1の外縁側の部位)には、回転テーブル2の外端面に対向するようにL字型に屈曲する屈曲部46が形成されている。この屈曲部46は、凸状部4と同様に、分離領域Dの両側から反応ガスが侵入することを抑制して、両反応ガスの混合を抑制する。扇型の凸状部4は天板11に設けられ、天板11が容器本体12から取り外せるようになってい

【0029】

ることから、屈曲部46の外周面と容器本体12との間には僅かに隙間がある。屈曲部46の内周面と回転テーブル2の外端面との隙間、及び屈曲部46の外周面と容器本体12との隙間は、例えば回転テーブル2の上面に対する天井面44の高さと同様の寸法に設定されている。

容器本体12の内周壁は、分離領域Dにおいては図4に示すように屈曲部46の外周面と接近して垂直面に形成されているが、分離領域D以外の部位においては、図1に示すように例えば回転テーブル2の外端面と対向する部位から底部14に亘って外方側に窪んでいる。以下、説明の便宜上、概ね矩形の断面形状を有する窪んだ部分を排気領域と記す。具体的には、第1の処理領域P1に連通する排気領域を第1の排気領域E1と記し、第2及び第3の処理領域P2、P3に連通する領域を第2の排気領域E2と記す。これらの第1の排気領域E1及び第2の排気領域E2の底部には、図1から図3に示すように、それぞれ、第1の排気口610及び第2の排気口620が形成されている。第1の排気口610及び第2の排気口620は、図1に示すように各々排気管630を介して真空排気手段である例えば真空ポンプ640に接続されている。また、真空ポンプ640と排気管630との間に、圧力制御器650が設けられる。

【0030】

なお、図2及び図3に示されるように、第2の処理領域P2と第3の処理領域P3との間に分離領域Hは設けられていないが、図3においては、プラズマ発生器80、90として示された領域に、回転テーブル2上の空間を仕切る筐体が設けられる。これにより、第2の処理領域P2と第3の処理領域P3との空間は仕切られる。なお、この点の詳細は後述する。

【0031】

回転テーブル2と真空容器1の底部14との間の空間には、図1及び図5に示すように加熱手段であるヒータユニット7が設けられ、回転テーブル2を介して回転テーブル2上のウエハWが、プロセスレシピで決められた温度(例えば400)に加熱される。回転テーブル2の周縁付近の下方側には、回転テーブル2の上方空間から排気領域E1、E2に至るまでの雰囲気とヒータユニット7が置かれている雰囲気とを区画して回転テーブル2の下方領域へのガスの侵入を抑えるために、リング状のカバー部材71が設けられている(図5)。このカバー部材71は、回転テーブル2の外縁部及び外縁部よりも外周側を

10

20

30

40

50

下方側から臨むように設けられた内側部材 7 1 a と、この内側部材 7 1 a と真空容器 1 の内壁面との間に設けられた外側部材 7 1 b と、を備えている。外側部材 7 1 b は、分離領域 D において凸状部 4 の外縁部に形成された屈曲部 4 6 の下方にて、屈曲部 4 6 と近接して設けられ、内側部材 7 1 a は、回転テーブル 2 の外縁部下方（及び外縁部よりも僅かに外側の部分の下方）において、ヒータユニット 7 を全周に亘って取り囲んでいる。

【 0 0 3 2 】

ヒータユニット 7 が配置されている空間よりも回転中心寄りの部位における底部 1 4 は、回転テーブル 2 の下面の中心部付近におけるコア部 2 1 に接近するように上方側に突出して突出部 1 2 a をなしている。この突出部 1 2 a とコア部 2 1 との間は狭い空間になっており、また底部 1 4 を貫通する回転軸 2 2 の貫通穴の内周面と回転軸 2 2 との隙間が狭く、これら狭い空間はケース体 2 0 に連通している。そしてケース体 2 0 にはパージガスである Ar ガスを狭い空間内に供給してパージするためのパージガス供給管 7 2 が設けられている。また真空容器 1 の底部 1 4 には、ヒータユニット 7 の下方において周方向に所定の角度間隔で、ヒータユニット 7 の配置空間をパージするための複数のパージガス供給管 7 3 が設けられている（図 5 には一つのパージガス供給管 7 3 を示す）。また、ヒータユニット 7 と回転テーブル 2 との間には、ヒータユニット 7 が設けられた領域へのガスの侵入を抑えるために、外側部材 7 1 b の内周壁（内側部材 7 1 a の上面）から突出部 1 2 a の上端部との間を周方向に亘って覆う蓋部材 7 a が設けられている。蓋部材 7 a は例えば石英で作製することができる。

【 0 0 3 3 】

また、真空容器 1 の天板 1 1 の中心部には分離ガス供給管 5 1 が接続されていて、天板 1 1 とコア部 2 1 との間の空間 5 2 に分離ガスである Ar ガスを供給するように構成されている。この空間 5 2 に供給された分離ガスは、突出部 5 と回転テーブル 2 との狭い隙間 5 0 を介して回転テーブル 2 のウエハ載置領域側の表面に沿って周縁に向けて吐出される。空間 5 0 は分離ガスにより空間 4 8 1 及び空間 4 8 2 よりも高い圧力に維持され得る。したがって、空間 5 0 により、第 1 の処理領域 P 1 に供給される原料ガスと第 2 の処理領域 P 2 に供給される窒化ガスとが、中心領域 C を通って混合することが抑制される。すなわち、空間 5 0（又は中心領域 C）は分離空間 H（又は分離領域 D）と同様に機能することができる。

【 0 0 3 4 】

さらに、真空容器 1 の側壁には、図 2、図 3 に示すように、外部の搬送アーム 1 0 と回転テーブル 2 との間で基板であるウエハ W の受け渡しを行うための搬送口 1 5 が形成されている。この搬送口 1 5 は図示しないゲートバルブにより開閉される。また回転テーブル 2 におけるウエハ載置領域である凹部 2 4 はこの搬送口 1 5 に対向する位置にて搬送アーム 1 0 との間でウエハ W の受け渡しが行われることから、回転テーブル 2 の下方側において受け渡し位置に対応する部位に、凹部 2 4 を貫通してウエハ W を裏面から持ち上げるための受け渡し用の昇降ピン及びその昇降機構（いずれも図示せず）が設けられている。

【 0 0 3 5 】

次に、図 6 から図 8 までを参照しながら、プラズマ発生器 8 0 について説明する。図 6 は、回転テーブル 2 の半径方向に沿ったプラズマ発生器 8 0 の概略断面図であり、図 7 は、回転テーブル 2 の半径方向と直交する方向に沿ったプラズマ発生器 8 0 の概略断面図であり、図 8 は、プラズマ発生器 8 0 の概略を示す上面図である。図示の便宜上、これらの図において一部の部材を簡略化している。

【 0 0 3 6 】

図 6 を参照すると、プラズマ発生器 8 0 は、高周波透過性の材料で作製され、上面から窪んだ凹部を有し、天板 1 1 に形成された開口部 1 1 a に嵌め込まれるフレーム部材 8 1 と、フレーム部材 8 1 の凹部内に収容され、上部が開口した略箱状の形状を有するファラデー遮蔽板 8 2 と、ファラデー遮蔽板 8 2 の底面上に配置される絶縁板 8 3 と、絶縁板 8 3 の上方に支持され、略八角形の上面形状を有するコイル状のアンテナ 8 5 とを備える。

【 0 0 3 7 】

天板 11 の開口部 11 a は複数の段部を有しており、そのうちの一つの段部には全周に亘って溝部が形成され、この溝部に例えば O - リングなどのシール部材 81 a が嵌め込まれている。一方、フレーム部材 81 は、開口部 11 a の段部に対応する複数の段部を有しており、フレーム部材 81 を開口部 11 a に嵌め込むと、複数の段部のうちの一つの段部の裏面が、開口部 11 a の溝部に嵌め込まれたシール部材 81 a と接し、これにより、天板 11 とフレーム部材 81 との間の気密性が維持される。また、図 6 に示すように、天板 11 の開口部 11 a に嵌め込まれるフレーム部材 81 の外周に沿った押圧部材 81 c が設けられ、これにより、フレーム部材 81 が天板 11 に対して下方に押し付けられる。このため、天板 11 とフレーム部材 81 との間の気密性がより確実に維持される。

【 0038 】

フレーム部材 81 の下面は、真空容器 1 内の回転テーブル 2 に対向しており、その下面の外周には全周に亘って下方に（回転テーブル 2 に向かって）突起する突起部 81 b が設けられている。突起部 81 b の下面は回転テーブル 2 の表面に近接しており、突起部 81 b と、回転テーブル 2 の表面と、フレーム部材 81 の下面とにより回転テーブル 2 の上方に空間（以下、第 3 の処理領域 P3）が画成されている。なお、突起部 81 b の下面と回転テーブル 2 の表面との間隔は、分離空間 H（図 4）における天井面 11 の回転テーブル 2 の上面に対する高さ h1 とほぼ同じであって良い。

【 0039 】

また、この第 2 の処理領域 P2 には、突起部 81 b を貫通した反応ガスノズル 32 が延びている。反応ガスノズル 32 には、本実施形態においては、図 6 に示すように、窒化ガスが充填される窒化ガス供給源 131 が、流量制御器 121 を介して配管 111 により接続されている。窒化ガスは、例えば、アンモニア（ $\text{NH}_3$ ）を含有するガスであってもよく、具体的には、アンモニア（ $\text{NH}_3$ ）とアルゴン（ $\text{Ar}$ ）の混合ガスであってもよい。流量制御器 121 により流量制御された窒化ガスが、プラズマ発生器 80 で活性化され、所定の流量で第 2 の処理領域 P2 に供給される。なお、アンモニアとアルゴンの混合ガスが窒化ガスとして用いられる場合、アンモニアとアルゴンは別々に供給されてもよいが、図 6 においては、説明の便宜上、混合ガスの状態で反応ガスノズル 32 に供給された状態を例示している。

【 0040 】

反応ガスノズル 32 には、その長手方向に沿って所定の間隔（例えば 10 mm）で複数の吐出孔 35 が形成されており、吐出孔 35 から上述の塩素ガスが吐出される。吐出孔 35 は、図 7 に示すように、回転テーブル 2 に対して垂直な方向から回転テーブル 2 の回転方向の上流側に向かって傾いている。このため、反応ガスノズル 32 から供給されるガスは、回転テーブル 2 の回転方向と逆の方向に、具体的には、突起部 81 b の下面と回転テーブル 2 の表面との間の隙間に向かって吐出される。これにより、回転テーブル 2 の回転方向に沿ってプラズマ発生器 80 よりも上流側に位置する天井面 45 の下方の空間から反応ガスや分離ガスが、第 2 の処理領域 P2 内へ流れ込むのが抑止される。また、上述のとおり、フレーム部材 81 の下面の外周に沿って形成される突起部 81 b が回転テーブル 2 の表面に近接しているため、反応ガスノズル 32 からのガスにより第 2 の処理領域 P2 内の圧力を容易に高く維持することができる。これによっても、反応ガスや分離ガスが第 2 の処理領域 P2 内へ流れ込むのが抑止される。

【 0041 】

このように、フレーム部材 81 は、第 2 の処理領域 P2 を周囲から分離するための役割を担っている。よって、本発明の実施形態に係る成膜装置は、プラズマ発生器 80 とともに、第 2 の処理領域 P2 を区画するため、フレーム部材 81 を備えているものとする。

【 0042 】

ファラデー遮蔽板 82 は、金属などの導電性材料から作製され、図示は省略するが接地されている。図 8 に明確に示されるように、ファラデー遮蔽板 82 の底部には、複数のスリット 82 s が形成されている。各スリット 82 s は、略八角形の平面形状を有するアンテナ 85 の対応する辺とほぼ直交するように延びている。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 3 】

また、ファラデー遮蔽板 8 2 は、図 7 及び図 8 に示すように、上端の 2 箇所において外側に折れ曲がる支持部 8 2 a を有している。支持部 8 2 a がフレーム部材 8 1 の上面に支持されることにより、フレーム部材 8 1 内の所定の位置にファラデー遮蔽板 8 2 が支持される。

## 【 0 0 4 4 】

絶縁板 8 3 は、例えば石英ガラスにより作製され、ファラデー遮蔽板 8 2 の底面よりも僅かに小さい大きさを有し、ファラデー遮蔽板 8 2 の底面に載置される。絶縁板 8 3 は、ファラデー遮蔽板 8 2 とアンテナ 8 5 とを絶縁する一方、アンテナ 8 5 から放射される高周波を下方へ透過させる。

10

## 【 0 0 4 5 】

アンテナ 8 5 は、平面形状が略八角形となるように銅製の中空管（パイプ）を例えば 3 重に巻き回すことにより形成される。パイプ内に冷却水を循環させることができ、これにより、アンテナ 8 5 へ供給される高周波によりアンテナ 8 5 が高温に加熱されるのが防止される。また、アンテナ 8 5 には立設部 8 5 a が設けられており、立設部 8 5 a に支持部 8 5 b が取り付けられている。支持部 8 5 b により、アンテナ 8 5 がファラデー遮蔽板 8 2 内の所定の位置に維持される。また、支持部 8 5 b には、マッチングボックス 8 6 を介して高周波電源 8 7 が接続されている。高周波電源 8 7 は、例えば 1 3 . 5 6 M H z の周波数を有する高周波を発生することができる。

## 【 0 0 4 6 】

このような構成を有するプラズマ発生器 8 0 によれば、マッチングボックス 8 6 を介して高周波電源 8 7 からアンテナ 8 5 に高周波電力を供給すると、アンテナ 8 5 により電磁界が発生する。この電磁界のうちの電界成分は、ファラデー遮蔽板 8 2 により遮蔽されるため、下方へ伝播することはできない。一方、磁界成分はファラデー遮蔽板 8 2 の複数のスリット 8 2 s を通して第 3 の処理領域 P 3 内へ伝播する。この磁界成分により、反応ガスノズル 3 3 から所定の流量比で第 2 の処理領域 P 2 に供給される窒化ガスが活性化される。

20

## 【 0 0 4 7 】

次に、本実施形態に係る成膜装置のプラズマ発生器 9 0 について説明する。

## 【 0 0 4 8 】

図 9 は、プラズマ発生器 8 0、9 0 を搭載した本発明の実施形態に係る成膜装置の上面図である。プラズマ発生器 9 0 は、リモートプラズマ発生装置として構成されている。

30

## 【 0 0 4 9 】

図 6 乃至 8 で説明したアンテナ 8 5 を用いた誘導型プラズマ発生装置（ICP、Inductively Coupled Plasma）8 0 は、高いプラズマ強度でプラズマを発生させるのに有効であり、イオン化された窒化ガスと、ラジカル化された窒化ガスの双方を発生させても良い場合には、有効に機能する。しかしながら、塩素イオンは不要であり、塩素ラジカルのみが必要な場合には、リモートプラズマ発生装置の方が適している。即ち、リモートプラズマ発生装置は、真空容器 1 の外部でプラズマによる塩素の活性化を行うため、寿命が短いイオン化した塩素は真空容器 1 内又はウエハ W に到達する前に死活し、寿命の長いラジカル化した塩素のみがウエハ W に供給される。これにより、真空容器 1 内で直接的にプラズマを発生させる ICP プラズマ発生装置よりも弱く活性化された塩素ラジカルが殆どを占める活性化された塩素ガスをウエハ W に供給することができる。本実施形態に係るプラズマ発生器 9 0 には、イオン化した塩素を殆どウエハ W に供給せず、塩素ラジカルを供給することが可能なプラズマ発生装置を用いる。リモートプラズマ発生装置は、そのようなプラズマ発生装置の一例である。但し、プラズマ発生器 9 0 は、リモートプラズマ発生装置に限定される訳ではなく、塩素イオンをあまり発生させることなく塩素ラジカルを主に発生させることができれば、種々のプラズマ発生装置を用いることができる。

40

## 【 0 0 5 0 】

図 1 0 は、プラズマ発生器 9 0 を含む本実施形態に係る成膜装置の断面図である。

50

## 【 0 0 5 1 】

図 1 0 に示されるように、プラズマ発生器 9 0 は、第 3 の処理領域 P 3 において、回転テーブル 2 に対向して設けられる。プラズマ発生器 9 0 は、プラズマ生成部 9 1 と、ガス供給管 9 2 と、シャワーヘッド部 9 3 と、配管 9 4 とを備えている。なお、シャワーヘッド部 9 3 は、塩素ガス吐出部の一例であり、例えば、シャワーヘッド部 9 3 の代わりに、ガスノズルが用いられてもよい。

## 【 0 0 5 2 】

プラズマ生成部 9 1 は、ガス供給管 9 2 から供給された塩素ガスをプラズマ源により活性化する。プラズマ源としては、塩素ガスをラジカル化することが可能であれば、特に限定されるものではない。プラズマ源としては、例えば誘導結合型プラズマ ( I C P : Inductively Coupled Plasma )、容量結合型プラズマ ( C C P : Capacitively Coupled Plasma )、表面波プラズマ ( S W P : Surface Wave Plasma ) を用いることができる。

10

## 【 0 0 5 3 】

ガス供給管 9 2 は、その一端がプラズマ生成部 9 1 と接続されており、プラズマ生成部 9 1 に塩素ガスを供給する。ガス供給管 9 2 の他端は、例えば開閉バルブ及び流量調整器を介して塩素ガスが貯留された塩素ガス供給源 1 3 2 と接続されている。

## 【 0 0 5 4 】

シャワーヘッド部 9 3 は、配管 9 4 を介してプラズマ生成部 9 1 と接続されており、プラズマ生成部 9 1 で活性化されたフッ素含有ガスを真空容器 1 内に供給する部分である。シャワーヘッド部 9 3 は、扇型の平面形状を有し、扇型の平面形状の外縁に沿うように形成された押圧部材 9 5 によって下方側に向かって周方向に亘って押圧される。また、押圧部材 9 5 が図示しないボルト等により天板 1 1 に固定されることにより、真空容器 1 の内部雰囲気が気密状態とされる。天板 1 1 に固定されたときのシャワーヘッド部 9 3 の下面と回転テーブル 2 の上面との間隔は、例えば 0 . 5 mm から 5 mm 程度とすることができる。

20

## 【 0 0 5 5 】

シャワーヘッド部 9 3 には、回転テーブル 2 の角速度の違いに対応して回転中心側で少なく、外周側で多くなるように複数のガス吐出孔 9 3 a が設けられている。複数のガス吐出孔 9 3 a の個数としては、例えば数十～数百個とすることができる。また、複数のガス吐出孔 9 3 a の直径としては、例えば 0 . 5 mm から 3 mm 程度とすることができる。シャワーヘッド部 9 3 に供給された活性化された塩素ガスは、ガス吐出孔 9 3 a を通って回転テーブル 2 とシャワーヘッド部 9 3 との間の空間に供給される。

30

## 【 0 0 5 6 】

図 1 1 は、シャワーヘッド部 9 3 の下面の一例を示した平面図である。図 1 1 に示されるように、下方突出面 9 3 c は、扇形のシャワーヘッド部 9 3 の下面 9 3 b の外周に沿うように、帯状に設けられてもよい。これにより、周方向に均一に第 3 の処理領域 P 3 の外周側の圧力の低下を防止することができる。また、ガス吐出孔 9 3 a は、シャワーヘッド部 9 3 の下面 9 3 b の周方向の中央に、半径方向に延在するように設けられてもよい。これにより、回転テーブル 2 の中心側から外周側に分散させて塩素ガスを供給することができる。

40

## 【 0 0 5 7 】

このように、リモートプラズマ発生装置として構成されたプラズマ発生器 9 0 を用いて塩素ラジカルをウエハ W に供給してもよい。

## 【 0 0 5 8 】

なお、リモートプラズマ発生装置は、図 9 乃至図 1 1 に示したようなシャワーヘッド部 9 3 を有する構造に限らず、図 2、3 に示した反応ガスノズル 3 3 を用いた構造であってもよい。この場合には、例えば、プラズマ生成部 9 1 を、容器本体 1 2 の外側の側面に設け、外側面側から反応ガスノズル 3 3 に塩素ラジカルを供給する構造としてもよい。

## 【 0 0 5 9 】

また、本実施形態による成膜装置には、図 1 に示すように、装置全体の動作のコントロ

50

ールを行うためのコンピュータからなる制御部 100 が設けられており、この制御部 100 のメモリ内には、制御部 100 の制御の下に、後述する成膜方法を成膜装置に実施させるプログラムが格納されている。このプログラムは後述の成膜方法を実行するようにステップ群が組み立てられており、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、フレキシブルディスクなどの媒体 102 に記憶されており、所定の読み取り装置により記憶部 101 へ読み込まれ、制御部 100 内にインストールされる。

#### 【0060】

更に、制御部 100 は、後述する本発明の実施形態に係る成膜方法を実行するための制御も行う。

#### 【0061】

##### [シリコン窒化膜の成膜方法]

次に、図 12 を用いて、本発明の実施形態に係るシリコン窒化膜の成膜方法について上述の成膜装置を用いて行う場合を例にとり説明する。図 12 は、本発明の実施形態に係る成膜方法の一例の一連の工程を示した図である。

#### 【0062】

図 12 (a) は、本実施形態に係るシリコン窒化膜の成膜方法のプラズマ改質工程の一例を示した図である。

#### 【0063】

本実施形態では、ウエハ W としてシリコンウエハを使用することとし、そのシリコンウエハの表面には、図 12 (a) に示すように、トレンチ T が形成されている。ウエハ W の表面にトレンチ T が形成されていることは、本実施形態に係るシリコン窒化膜の成膜方法において必須ではないが、説明の容易のため、ウエハ W の表面にトレンチ T が形成されている例を挙げて説明する。但し、本実施形態に係るシリコン窒化膜の成膜方法は、平坦面も含め、種々のパターンが形成されているウエハ W に適用することができる。

#### 【0064】

また、反応ガスノズル 31 からジクロロシラン ( $\text{DCS}$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) とキャリアガスである窒素ガスとが供給され、反応ガスノズル 32 から窒化ガスとしてアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) とアルゴンの混合ガスが供給され、シャワーヘッド部 93 から塩素含有ガスとして塩素とアルゴンの混合ガスが供給される例を挙げて説明する。但し、ジクロロシランのキャリアガスである窒素ガス、窒化ガス及び塩素ガスとともに供給されるアルゴンガスは、いずれも不活性ガスで反応に寄与している訳ではないので、以後の説明では、特に言及しないこととする。また、窒化ガスは、プラズマ発生器 80 で生成される ICP プラズマにより活性化 (プラズマ化) され、塩素含有ガスはプラズマ発生器 90 で生成されるリモートプラズマによりラジカル化されて供給されていることとする。

#### 【0065】

先ず、図 1 乃至図 11 において説明した成膜装置において、図示しないゲートバルブを開き、外部から搬送アーム 10 (図 3) により搬送口 15 (図 2 及び図 3) を介してウエハ W を回転テーブル 2 の凹部 24 内に受け渡す。この受け渡しは、凹部 24 が搬送口 15 に臨む位置に停止したときに凹部 24 の底面の貫通孔を介して真空容器 1 の底部側から不図示の昇降ピンが昇降することにより行われる。このようなウエハ W の受け渡しを、回転テーブル 2 を間欠的に回転させて行い、回転テーブル 2 の 5 つの凹部 24 内に夫々ウエハ W を載置する。

#### 【0066】

続いてゲートバルブを閉じ、真空ポンプ 640 により到達可能真空度にまで真空容器 1 内を排気した後、分離ガスノズル 41、42 から分離ガスである Ar ガスを所定の流量で吐出し、分離ガス供給管 51 及びパージガス供給管 72、73 から Ar ガスを所定の流量で吐出する。これに伴い、圧力制御手段 650 (図 1) により真空容器 1 内を予め設定した処理圧力に制御する。次いで、回転テーブル 2 を時計回りに例えば 10 rpm の回転速度で回転させながらヒータユニット 7 によりウエハ W を例えば 400 に加熱する。回転テーブル 2 の回転速度は、用途に応じて種々の回転速度に設定することができる。また

10

20

30

40

50

、プラズマ発生器 80、90も作動させる。

【0067】

この後、反応ガスノズル32（図2及び図3）から活性化された窒化ガスを供給し、ウエハWの表面のプラズマ改質を開始する。トレンチTの内面も含めて、ウエハWの表面はプラズマ窒化され、改質される。なお、最初のプラズマ改質工程は、ウエハWの表面が十分に窒化されるまで回転テーブル2を所定回転数回転させ、改質された段階で終了し、窒化ガスの供給を一旦停止する。回転テーブル2は、ウエハWを載置した状態でそのまま回転を継続する。

【0068】

なお、図12(a)のプラズマ改質工程は必須ではなく、必要に応じて行うようにしてよい。図12(a)のプラズマ改質工程を行わない場合には、分離ガスを供給して回転テーブル2を回転させてから、図12(a)を行うことなく図12(b)を実施すればよい。また、図12(a)のプラズマ改質工程を所定時間行ったら、反応ガスノズル32からの窒化ガスの供給を停止させ、一旦プラズマ改質を停止させてから図12(b)の工程に入るようにする。即ち、プラズマ改質工程を行う場合も行わない場合も、図12(b)の工程に入る際には反応ガスノズル32からの窒化ガスの供給は停止させるようにする。

【0069】

図12(b)は、塩素ラジカル吸着工程の一例を示した図である。上述のように、塩素ラジカル吸着工程は、活性化された窒化ガスの供給を停止させた状態で行う。塩素ラジカル吸着工程では、シャワーヘッド部93から塩素ラジカルが供給された状態で、回転テーブル2を所定回転数回転させ、トレンチTを含むウエハWの表面に塩素ラジカルを吸着させる。塩素ラジカル吸着工程においては、分離ガスノズル41、42から分離ガスであるアルゴンの供給は行われているが、反応ガスノズル31から原料ガスであるジクロロシランの供給は行われず、反応ガスノズル32から窒化ガスであるアンモニアの供給も行われない状態が維持される。

【0070】

塩素ラジカルは、塩素を含有するジクロロシランに対して吸着阻害効果を有するため、ジクロロシランの吸着を抑制する。そして、塩素ラジカル吸着工程においては、このような吸着阻害効果を有する塩素ラジカルがトレンチTの底面付近を含めて全体に薄く行き渡るまで吸着させ、ジクロロシランがウエハWの表面の形状に沿ってコンフォーマルに吸着するような吸着阻害領域を形成するようにする。即ち、塩素ラジカルは必ずしもウエハWの表面にコンフォーマルに吸着していなくてもよいが、次にジクロロシランが供給されたときに、偏ったジクロロシランの吸着が抑制され、ウエハWの表面全体にコンフォーマルに吸着するように吸着阻害領域を形成するようにする。

【0071】

このような吸着阻害領域の広さの調整は、塩素ラジカルの供給時間を調整することにより行う。本実施形態に係る成膜装置の場合には、回転テーブル2を何回回転させる間塩素ラジカル吸着工程を継続して行うかを調整することにより、容易に塩素ラジカル吸着工程の時間を調整することができる。即ち、塩素ラジカル吸着工程を継続的に実施する回転テーブル2の回転数を多く設定すれば、塩素ラジカルはトレンチTの底面付近まで吸着して吸着阻害領域が広範囲に形成されるし、回転テーブル2の回転数を少なくすれば塩素ラジカルの吸着範囲は狭くなる。吸着阻害領域を広範囲に形成すると、ジクロロシランはコンフォーマルに吸着し易くなるが、吸着が阻害されているので、成膜速度は低下するというマイナス面もある。よって、塩素ラジカル吸着工程の時間が適切な長さとなるように調整することが好ましい。回転テーブル2の回転速度が10rpmの場合、例えば、3回～5回転継続して塩素ラジカル吸着工程を実施すると、ジクロロシランの吸着がコンフォーマルになる。

【0072】

図12(c)は、原料ガス吸着工程の一例を示した図である。原料ガス吸着工程においては、シリコン及び塩素を含有する原料ガスがウエハWの表面に供給される。即ち、反応

10

20

30

40

50

ガスノズル31から、ジクロロシランを供給する。これにより、原料ガスであるジクロロシランがウエハWの表面に吸着する。このとき、吸着阻害領域が比較的広い範囲に形成されているため、原料ガスであるジクロロシランは、薄く、ウエハWの表面の形状に沿ってコンフォーマルに吸着する。即ち、トレンチTの内面に沿って薄くジクロロシランが吸着する。

#### 【0073】

図12(d)は、窒化工程の一例を示した図である。窒化工程においては、ジクロロシランが吸着したウエハWの表面に窒化ガスであるアンモニアが供給される。即ち、反応ガスノズル32から窒化ガスが供給され、プラズマ発生器80により活性化された窒化ガスがウエハWの表面に供給される。活性化されたアンモニアは、ジクロロシランと反応して反応生成物である窒化シリコンの分子層がウエハWの表面に堆積する。ジクロロシランがウエハWの表面形状に沿ってコンフォーマルに吸着しているため、コンフォーマルにシリコン窒化膜の分子層が堆積する。

10

#### 【0074】

ここで、反応ガスノズル31からの原料ガスの供給と、反応ガスノズル32からの窒化ガスの供給は、同時に開始してもよい。図2、3、9に示される通り、回転テーブル2を時計回りに回転させれば、ウエハWは塩素ラジカル供給領域P3を通過した後は原料ガス供給領域P1に到達し、その後窒化ガス供給領域P2に到達するので、同時に原料ガスと窒化ガスの供給を開始しても、原料ガス吸着工程の後に窒化工程が実施されることになるからである。

20

#### 【0075】

ここで、窒化工程では、プラズマにより活性化された窒化ガスが供給されるため、シリコン窒化膜の改質も同時に行われているが、堆積するシリコン窒化膜の分子層が薄いため、プラズマがトレンチTの奥まで到達し、プラズマ改質を均一に行うことができる。よって、改質が十分に行われた良質なシリコン窒化膜を成膜することができる。

#### 【0076】

なお、図12(c)、(d)に示す原料ガス吸着工程及び窒化工程の間、塩素ラジカルの供給は停止させてもよいし、停止させなくてもよいが、次の塩素ラジカル吸着工程にスムーズに入る観点からは、停止させないことが好ましい。図12(b)に示した塩素ラジカル吸着工程は、回転テーブル2を複数回回転させて所定時間継続的に行うのに対し、図12(c)、(d)の原料ガス吸着工程及び窒化工程は、回転テーブル2を1回転だけさせて行う。つまり、図2、3、9で示した配置の場合、回転テーブル2上のウエハWは、第3の処理領域P3で塩素ラジカルを供給された後、第1の処理領域P1で原料ガスを供給され、第2の処理領域P2でウエハWの表面に吸着した原料ガスが窒化されてSiN膜の分子層がウエハW上に堆積された後、すぐまた第3の処理領域P3に突入して塩素ラジカルが供給される。よって、塩素ラジカルの供給を停止させることなく、図12(b)~(d)のシーケンスを連続的に行うことが可能である。

30

#### 【0077】

なお、図12(c)、(d)の原料ガス吸着工程及び窒化工程において、原料ガスが窒化されることにより、NH<sub>2</sub>構造の水素基で終端し、原料ガスに対して吸着サイトが形成される。その後、図12(b)の塩素ラジカル吸着工程で塩素ラジカルが供給されると、NH<sub>2</sub>構造のH基がCl基に置換される。上述のように、原料ガスが塩素を含有するガスであり、塩素同士は吸着しないため、塩素で終端化された箇所には原料ガスが吸着しない。このようにして、Cl基で終端された箇所は吸着阻害基として機能し、原料ガスの吸着を阻害する。なお、塩素ラジカルは、最初の1回転目でウエハWの表面及び窪みパターンの上部には容易に到達するので多く吸着するが、窪みパターンの下部及び底部には到達し難いので、トレンチTの奥にまで塩素ラジカルを到達させるためには、更に回転テーブル2を回転させる必要がある。そのため、本実施形態に係るシリコン窒化膜の成膜方法では、塩素ラジカルと分離ガスのみを供給する時間を原料ガス及び活性化された窒化ガスを供給する時間を長くし、薄くてトレンチTの形状にコンフォーマルなシリコン窒化膜層を堆

40

50

積させている。そして、このような薄くてコンフォーマルなシリコン窒化膜を成膜することにより、図12(d)の窒化工程において、プラズマにより活性化された窒化ガスがトレンチTの底面付近の奥まで到達するとともに、膜厚が薄いためプラズマ改質の効果を高めることができ、良質なシリコン窒化膜を成膜することができる。

【0078】

このように、図12(b)~(d)の工程を繰り返して継続して行うことにより、トレンチT内にトレンチTの表面形状にコンフォーマルなシリコン窒化膜が堆積してゆく。吸着阻害基である塩素ラジカルの影響で、デポジションレートは通常の成膜よりも高くないが、トレンチTの開口を塞がず、プラズマ改質が十分になされた高品質なシリコン窒化膜を成膜することができる。

10

【0079】

図12(e)は、プラズマ改質工程の一例を示した図である。図12(e)のプラズマ改質工程では、反応ガスノズル32からプラズマ発生器80により活性化された窒化ガスをSiN膜に供給し、SiN膜のプラズマ改質を行う。この工程は、図12(a)で行ったプラズマ改質工程と同じ動作を行うが、堆積したシリコン窒化膜の改質を目的としている点で、図12(a)のプラズマ改質工程と異なっている。シリコン窒化膜の窒化が不十分な場合には、プラズマにより活性化された窒化ガスを供給することにより、シリコン窒化膜の窒化が十分に行われ、高密度で緻密な高品質のシリコン窒化膜を成膜することができる。上述のように、プラズマ改質工程は、プラズマにより活性化された窒化ガスと分離ガスのみを供給し、原料ガス及び塩素ラジカルは供給しない状態で行う。プラズマ改質工程により、トレンチTの内面も含めて、ウエハWの表面はプラズマ窒化され、改質されることになる。なお、プラズマ改質工程は、図12(a)のプラズマ改質工程と同様、必要に応じて行うようにすればよく、必須ではない。但し、更に高品質のシリコン窒化膜を得るためには、実施することが好ましい。

20

【0080】

成膜が終了したら、総てのガスの供給及びプラズマ発生器80、90を停止させるとともに回転テーブル2の回転を停止させる。そして、ウエハWの搬入時と逆の手順で、回転テーブル2を間欠的に回転及び停止させ、昇降ピンでウエハWを持ち上げ、真空容器1からウエハWを順次搬出する。ウエハWの表面には、コンフォーマルで高品質なシリコン窒化膜が成膜されている。

30

【0081】

このように、本実施形態に係るシリコン窒化膜の成膜方法によれば、ウエハWの表面形状に沿ったコンフォーマルで高品質のシリコン窒化膜を成膜することができる。図12においては、トレンチT内にシリコン窒化膜を成膜する例を挙げて説明したが、ウエハWの表面の形状は問わず、平坦面を含めた種々のパターン形状に対し、コンフォーマルで高品質の成膜を行うことが可能である。多様化する半導体製造プロセスにおいて、トレンチやビア等の窪みパターンへの埋め込み成膜の他、平坦面を含む種々のパターンの表面形状に沿ったコンフォーマルで良質な成膜を行う要請は多く存在し、本実施形態に係るシリコン窒化膜の成膜方法及び成膜装置及びは、そのようなコンフォーマルな成膜の要請に応えるものであり、種々の用途に適用可能である。

40

【0082】

図13は、本発明の実施形態に係るシリコン窒化膜の成膜方法のシーケンスの一例を示した図である。図13において、横軸が時間軸、縦軸は供給するガスの種類とプラズマのオン/オフを示している。図13においては、0~5サイクルのシーケンスが示されている。

【0083】

時刻t0~t1は、図12(a)に示したプラズマ改質工程のシーケンスである。プラズマ改質工程においては、反応ガスノズル32からアンモニア(NH<sub>3</sub>)含有ガスが供給され、プラズマ発生器80がオンとされている。よって、時刻t0~t1では、NH<sub>3</sub>プラズマが供給されている。

50

## 【 0 0 8 4 】

時刻  $t_1 \sim t_6$  は、回転テーブル 2 の 1 回転目のシーケンスを示している。回転テーブル 2 の 1 回転目では、塩素ラジカル吸着工程が行われる。塩素ラジカル吸着工程では、塩素ラジカルがプラズマ発生器 90 により供給される。よって、1 サイクル目では、塩素 ( $Cl_2$ ) プラズマはオンであり、塩素ラジカルが供給される。その他、パージガスとして窒素 ( $N_2$ ) ガス又は Ar ガスが供給される。図 13 においては、パージガスとして窒素 ( $N_2$ ) ガスが供給されている例が示されているので、パージガスとして窒素ガスが供給されている例を挙げて説明する。

## 【 0 0 8 5 】

時刻  $t_1 \sim t_6$  において、トレンチ T 等のパターン形状を含むウエハ W の表面に塩素ラジカルが吸着する。なお、図 13 のシーケンスにおいては、ウエハ W に供給されるガスの順番でシーケンスが示されている。即ち、1 サイクル目の時刻  $t_1 \sim t_6$  において、シャワーヘッド部 93 から塩素ラジカル、分離ガスノズル 41、42 から窒素ガスは停止すること無く供給されているが、図 13 のシーケンスは、実際にウエハ W の表面にガスが供給された時系列で示してある。よって、ウエハ W に塩素ラジカルが供給されるのはウエハ W がシャワーヘッド部 93 の真下を通過する時刻  $t_1 \sim t_2$  の間であるし、ウエハ W に窒素ガスが供給されるのは、ウエハ W が分離領域 D の真下を通過する時刻  $t_2 \sim t_3$  の間と時刻  $t_4 \sim t_5$  の間の時間のみである。つまり、図 13 に示したシーケンスは、回転テーブル式の成膜装置だけでなく、処理室内にウエハ W を設置して処理室内に供給するガスを時系列的に切り替えて供給する成膜装置にも適用可能なシーケンスとなっている。

## 【 0 0 8 6 】

時刻  $t_6 \sim t_{11}$  は 2 サイクル目、時刻  $t_{11} \sim t_{16}$  は 3 サイクル目であるが、いずれも 1 サイクル目と同じシーケンスとなっている。このように、塩素ラジカル吸着工程を複数サイクル繰り返すことにより、図 12 (b) で説明したように、塩素ラジカルがトレンチ T の奥まで到達し、原料ガスのコンフォーマルな吸着が可能な状態となる。

## 【 0 0 8 7 】

時刻  $t_{16} \sim t_{21}$  は、4 サイクル目であり、塩素ラジカル吸着工程を 1 回実施した後、原料ガス吸着工程及び窒化工程を連続して 1 回実施するシーケンスである。時刻  $t_{16} \sim t_{17}$  で 3 サイクル目に引き続いて塩素ラジカル吸着工程が行われ、時刻  $t_{17} \sim t_{18}$  で分離領域 D をウエハ W が通過した後、時刻  $t_{18} \sim t_{19}$  でウエハ W が第 1 の処理領域 P1 を通過し、原料ガスである DCS (ジクロロシラン) が供給され、ウエハ W の表面に吸着する。この時、ウエハ W の表面には吸着障害領域が形成されているため、DCS はウエハ W の表面形状にコンフォーマルに全体的に均一に薄く吸着する。時刻  $t_{19} \sim t_{20}$  で分離領域 D の真下を通過した後、時刻  $t_{20} \sim t_{21}$  においてウエハ W は第 2 の処理領域 P2 の真下を通過する。第 2 の処理領域 P2 では、反応ガスノズル 32 からアンモニア含有ガスが供給され、プラズマ発生器 80 でイオン化及びラジカル化されたアンモニアプラズマがウエハ W の表面に供給される。ウエハ W の表面上でジクロロシランとアンモニアが反応し、反応生成物であるシリコン窒化膜の分子層が薄く堆積する。ジクロロシランの吸着がコンフォーマルであるので、シリコン窒化膜の分子層もウエハ W の表面形状にコンフォーマルに薄く形成される。また、ジクロロシランの吸着層が薄いため、アンモニアプラズマの改質効果が十分に発揮され、シリコン窒化膜は高密度で緻密な膜となる。このようにして、ウエハ W の表面形状にコンフォーマルであり、かつ高品質なシリコン窒化膜がウエハ W の表面上に形成される。

## 【 0 0 8 8 】

時刻  $t_{21} \sim t_{26}$  は、5 サイクル目であり、1 サイクル目と同じシーケンスを繰り返す。この後、2 ~ 4 サイクル目を繰り返すことにより、塩素ラジカル吸着工程、原料ガス吸着工程、窒化工程を順次繰り返すこととなり、コンフォーマルで高品質なシリコン窒化膜がウエハ W の表面に堆積してゆく。そして、所望の膜厚に到達したら、シーケンスを終了する。また、必要に応じて、時刻  $t_0 \sim t_1$  に示したプラズマ改質工程を実施し、更なるシリコン窒化膜の品質の向上を図るようにしてもよい。

## 【 0 0 8 9 】

このように、本実施形態に係るシリコン窒化膜の成膜方法によれば、シリコン及び塩素を含有する原料ガスに対して吸着阻害基となる塩素ラジカルを吸着基の上に広く吸着させ、原料ガスの吸着がコンフォーマルになるようにするとともに1回の吸着量を低下させ、プラズマ改質効果を十分に発揮させつつ原料ガスを窒化することにより、ウエハWの表面形状にコンフォーマルで高品質なシリコン窒化膜を成膜することができる。

## 【 0 0 9 0 】

また、図13においては、塩素ラジカル吸着工程を4回実施した後に原料ガス吸着工程及び窒化工程を1回実施するシーケンスを説明したが、塩素ラジカル吸着工程と原料ガス吸着工程及び窒化工程との回数比又は時間比は、用途に応じて種々の設定とすることができる。

10

## 【 0 0 9 1 】

また、原料ガスは、シリコン及び塩素を含有するガスであれば、種々のガスを用いることができる。例えば、ジクロロシランの他、用途に応じて、モノクロロシラン( $\text{SiH}_3\text{Cl}$ )、トリクロロシラン( $\text{SiHCl}_3$ )、ヘキサクロロジシラン( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ )等の種々のクロロシラン系ガスを用いてもよいことは、上述の通りである。窒化ガスも、アンモニア又は窒素を含有し、プラズマによる活性化により原料ガスを窒化してシリコン窒化膜を反応生成物として堆積できれば、種々の窒化ガスを用いることができる。塩素含有ガスも、塩素ラジカルにより吸着阻害領域をウエハWの表面上に形成できれば、種々の塩素含有ガスを用いることができる。

20

## 【 0 0 9 2 】

なお、図12及び13で説明したシーケンスは、上述の成膜装置の制御部100がガス供給時間、タイミング、プラズマ発生器80、90の動作等を制御することにより実行することができる。本実施形態に係る成膜装置によれば、回転テーブル2を回転させ、ガスの供給パターンを変化させるとともに、その状態で回転テーブル2を何回回転させるかでガスの供給時間等も制御できるため、図12、13のシーケンスも容易に実現することができるとともに各ガスの吸着量を容易に制御することができるため、本実施形態に係るシリコン窒化膜の成膜方法を好適に実施することができる。

## 【 0 0 9 3 】

## 〔実施例〕

次に、本実施形態に係るシリコン窒化膜の成膜方法及び成膜装置の実施例について説明する。

30

## 【 0 0 9 4 】

成膜装置としては、上述の回転テーブル式の成膜装置を用いた。プロセス条件としては、ウエハWの加熱温度が400、真空容器1内の圧力が0.75 Torr、回転テーブル2の回転速度を10rpmに設定した。分離ガスとしては窒素ガスを用い、分離ガスノズル41、42からは1000sccm、中心部上方の分離ガス供給管51からは1000sccm、中心部下方のパージガス供給管72からは400sccm、ヒータユニット7の下方のパージガス供給管73からは200sccmの流量で供給した。処理ガスとしては、反応ガスノズル31からは、DCSを1000sccm、キャリアガスとして窒素ガスを500sccm供給した。また、反応ガスノズル32からは、アルゴンとアンモニアの混合ガスを、それぞれ2000sccm(2000/2000sccm)の流量で、ICPプラズマのプラズマ発生器80により活性化して供給した。また、シャワーヘッド部93からは、アルゴンと塩素の混合ガスをそれぞれ4000sccm、5sccmの流量でリモートプラズマによりラジカル化して供給した。

40

## 【 0 0 9 5 】

図14は、実施例1~3に係るシリコン窒化膜の成膜方法のシーケンスを説明するための図である。図14(a)は、実施例1に係るシリコン窒化膜の成膜方法のシーケンスを示した図である。図14(a)に示されるように、実施例1に係るシリコン窒化膜の成膜方法では、1回転目で塩素ラジカル吸着工程、原料ガス吸着工程及び窒化工程を総て行っ

50

た状態で、2回転目で塩素ラジカル吸着工程のみを行い、3回転目で1回転目と同じく塩素ラジカル吸着工程、原料ガス吸着工程及び窒化工程を総て行き、4回転目で2回転目と同様に塩素ラジカル吸着工程のみを行い、5回転目で1回転目、3回転目と同様に塩素ラジカル吸着工程、原料ガス吸着工程及び窒化工程を総て行う、というように、塩素ラジカル吸着工程、原料ガス吸着工程及び窒化工程を総て行うサイクルと、塩素ラジカル吸着工程のみを行うサイクルを交互に繰り返した。別の言い方をすると、塩素ラジカル吸着工程2回に対し、原料ガス吸着工程及び窒化工程を1回行うシーケンスである。

【0096】

図14(b)は、実施例2に係るシリコン窒化膜の成膜方法のシーケンスを示した図である。図14(b)に示されるように、実施例2に係るシリコン窒化膜の成膜方法では、10  
1回転目で塩素ラジカル吸着工程、原料ガス吸着工程及び窒化工程を総て行った状態で、2~4回転目で塩素ラジカル吸着工程のみを3回転連続して行き、5回転目で1回転目と同様に塩素ラジカル吸着工程、原料ガス吸着工程及び窒化工程を総て行う。5回転目の後は、2~4回転目と同じシーケンスが行われることになる。つまり、2回転目をスタートと考えれば、塩素ラジカル吸着工程のみを連続して3サイクル行った後、塩素ラジカル吸着工程、原料ガス吸着工程及び窒化工程を総て行う1サイクルを行う、というシーケンスである。別の言い方をすると、塩素ラジカル吸着工程4回に対し、原料ガス吸着工程及び窒化工程を1回行うシーケンスである。

【0097】

図14(c)は、実施例2に係るシリコン窒化膜の成膜方法のシーケンスを示した図である。図14(c)に示されるように、実施例3に係るシリコン窒化膜の成膜方法では、20  
1回転目で塩素ラジカル吸着工程、原料ガス吸着工程及び窒化工程を総て行った状態で、2~6回転目で塩素ラジカル吸着工程のみを5回転連続して行き、7回転目で1回転目と同様に塩素ラジカル吸着工程、原料ガス吸着工程及び窒化工程を総て行う。7回転目の後は、2~6回転目と同じシーケンスが行われることになる。つまり、2回転目をスタートと考えれば、塩素ラジカル吸着工程のみを連続して5サイクル行った後、塩素ラジカル吸着工程、原料ガス吸着工程及び窒化工程を総て行う1サイクルを行う、というシーケンスである。別の言い方をすると、塩素ラジカル吸着工程6回に対し、原料ガス吸着工程及び窒化工程を1回行うシーケンスである。

【0098】

このような3通りのシーケンスを用いて、実施例1~3に係るシリコン窒化膜の成膜方法を実施した。なお、上述のシーケンスを300サイクル実施した。30

【0099】

図15は、実施例1~3に係るシリコン窒化膜の成膜方法の実施結果を説明するための図である。図15(a)は、各トレンチの位置を説明するための図である。図15(a)に示されるように、トレンチの上端の間のウエハWの平坦面をなす部分をTOPとし、トレンチの上端の側面をTOP-R、トレンチの深さ方向の真中よりも上側寄りの箇所をTOP-S、トレンチの底面近くの箇所をBTMとした。

【0100】

図15(b)は、実施例1~3に係るシリコン窒化膜の成膜方法の実施結果を示した図である。図15(b)において、横軸は塩素ラジカルのみ供給したサイクル数を示し、サイクル数1回が実施例1、サイクル数3回が実施例2、サイクル数5回が実施例3に相当する。また、図15(b)における縦軸は膜厚(nm)と、膜厚の最大値と最小値の差の範囲(nm)を示している。40

【0101】

図15(b)に示されるように、塩素ラジカルのみ供給したサイクル数が1回の実施例1の場合では、BTMの膜厚が最も厚く約23nmであり、TOP-S、TOP-R、TOPとトレンチ内の上方に移動するにつれて、膜厚が減少していることが分かる。つまり、実施例1においては、ややボトムアップ的な成膜が行われたことが分かる。膜厚が最大のBTM(約23nm)と最小のTOP(約12nm)との差も、10nm程度ある(右50

側のRangeの目盛)。

【0102】

一方、塩素ラジカルのみ供給したサイクル数が3回の実施例2の場合では、BTMの膜厚が最も厚く、TOP-S、TOP-R、TOPとトレンチ内の上方に移動するにつれて、膜厚が減少している傾向は実施例1と同様であるが、各位置同士の膜厚差が減少していることが分かる。膜厚は、最大のBTMでも約15nmであり、最小のTOPで約8nmとなっている。つまり、実施例2においては、かなりコンフォーマルな成膜が行われたことが分かる。膜厚が最大のBTM(約15nm)と最小のTOP(約8nm)との差も7nm程度となり、10nm程度あった実施例1よりも膜厚差の小さいコンフォーマルな成膜がなされたことが分かる。

10

【0103】

また、塩素ラジカルのみ供給したサイクル数が5回の実施例3の場合では、BTM、TOP-S、TOP-R、TOPの膜厚が総て約10nmとなっており、膜厚差が殆ど無いことが分かる。膜厚が最大のBTM(約10.5nm)と最小のTOP(約8.5nm)との差も2nm程度となり、トレンチの上下で膜厚差が殆ど無いコンフォーマルな成膜がなされたことが分かる。

【0104】

このように、塩素ラジカル吸着工程の時間を長くすればする程、コンフォーマルな成膜が可能となる。しかしながら、図15(b)に示される通り、同一サイクル数(同一時間)に成膜される膜厚も小さくなるので、生産性は若干低下することになる。よって、塩素ラジカル吸着工程のサイクル数、又は継続時間は、コンフォーマルな成膜を行う必要性と、生産性との間で、用途に応じて適宜バランスを考慮して定めることが好ましい。

20

【0105】

図16は、実施例1~3に係るシリコン窒化膜の成膜方法の実施結果を示したSEM画像である。図16(a)は実施例1、図16(b)は実施例2、図16(c)は実施例3の実施結果をそれぞれ示している。

【0106】

図16(c)に示されるように、塩素ラジカル吸着工程のサイクル数の最も多い実施例3の成膜結果が最もトレンチの形状に沿ったコンフォーマルな成膜となっている。

【0107】

一方、図16(b)に示されるように、塩素ラジカル吸着工程のサイクル数が中間の最も少ない実施例2においても、相当にトレンチの形状に沿ったコンフォーマルな成膜となっていることが分かる。

30

【0108】

図16(a)に示されるように、塩素ラジカル吸着工程のサイクル数の最も少ない実施例1の成膜結果は、図16(b)、(c)と比較すると、コンフォーマル度はやや低下している。しかしながら、全体としてはトレンチの形状に沿っており、トレンチの開口を塞ぐこと無く成膜がなされており、通常の成膜と比較すると、コンフォーマルな成膜がなされていると言える。

【0109】

このように、本実施例に係るシリコン窒化膜の成膜方法によれば、ウエハWの表面形状に沿ったコンフォーマルなシリコン窒化膜の成膜が可能であることが示された。また、塩素ラジカル吸着工程のサイクル数、継続時間の調整により、コンフォーマル度を調整でき、用途に応じた成膜を行うことが可能であることが示された。

40

【0110】

図17は、塩素ラジカル吸着工程を有する本実施形態に係るシリコン窒化膜の成膜方法と、塩素ラジカル吸着工程を有しない従来のシリコン窒化膜の成膜方法により得られたシリコン窒化膜の膜質を比較した結果を示した図である。

【0111】

図17において、横軸は、成膜時のウエハWの温度、回転テーブル2の回転速度、プラ

50

ズマ発生器 90 の有無及び塩素ラジカル供給の有無の条件を示している。縦軸は、左側がシリコン窒化膜をエッチングしたときのエッチングレート (nm/min) を示し、右側が膜密度 (g/cm<sup>3</sup>) を示している。なお、棒グラフがエッチングレートを示し、折れ線グラフが膜密度を示す。最も左側の棒グラフはシリコン窒化膜のエッチングレートを示した比較例であり、左から 2 番目と 3 番目の棒グラフが従来の成膜方法による結果を示し、右から 1 番目と 2 番目が本実施形態に係る成膜方法の結果を示す。

【0112】

図 17 の横軸に記載されている通り、従来の成膜方法では塩素ラジカルが供給されず、回転テーブル 2 の回転速度は 10 rpm と 5 rpm の 2 通りについて成膜を実施した。また、本実施形態においては、リモートプラズマにより生成した塩素ラジカルを 5 sccm の流量で供給し、回転テーブル 2 の回転速度が 10 rpm と 5 rpm の 2 通りについて成膜を実施した。

10

【0113】

棒グラフに示される通り、エッチングレートについては、回転速度 10 rpm、5 rpm の双方において、本実施形態に係るシリコン窒化膜の成膜方法により成膜されたシリコン窒化膜のエッチングレートが明らかに小さく、エッチングされ難い高品質の成膜がなされていることが分かる。

【0114】

また、折れ線グラフに示される通り、膜密度についても、回転速度 10 rpm、5 rpm の双方において右側の方が高くなり、本実施形態に係る成膜方法により成膜されたシリコン窒化膜の密度の方が、従来の成膜方法により成膜されたシリコン窒化膜よりも密度が高いことが分かる。即ち、高密度で緻密な成膜がなされており、従来よりも高品質なシリコン窒化膜が得られていることが示された。

20

【0115】

このように、図 17 から、本実施形態に係るシリコン窒化膜の成膜方法及び成膜装置によれば、エッチングされ難く、緻密で高品質なシリコン窒化膜を成膜することが可能であることが示された。

【0116】

なお、本実施形態及び本実施例において、塩素ラジカル吸着工程が複数サイクルに対して原料ガス吸着工程及び窒化工程が 1 サイクルの例を挙げて説明したが、塩素ラジカル吸着工程のサイクル数が原料ガス吸着工程及び窒化工程のサイクル数を上回っていれば、生産性を考慮して、原料ガス吸着工程及び窒化工程を複数サイクルとすることも可能である。但し、コンフォーマル度を重視する場合には、塩素ラジカル吸着工程複数回に対し、原料ガス吸着工程及び窒化工程は 1 回であることが好ましい。

30

【0117】

以上、本発明の好ましい実施形態及び実施例について詳説したが、本発明は、上述した実施形態及び実施例に制限されることはなく、本発明の範囲を逸脱することなく、上述した実施形態及び実施例に種々の変形及び置換を加えることができる。

【符号の説明】

【0118】

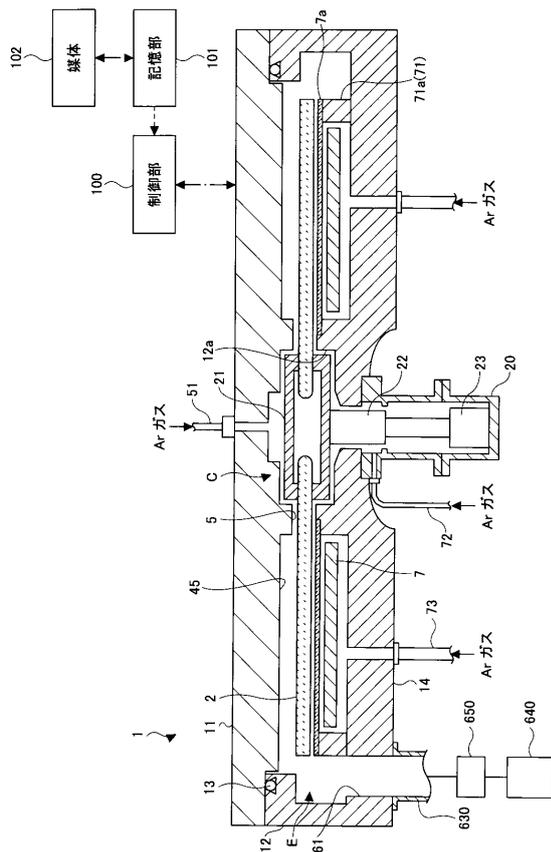
- 1 真空容器
- 2 回転テーブル
- 4 凸状部
- 5 突出部
- 7 ヒータユニット
- 11 天板
- 12 容器本体
- 15 搬送口
- 24 凹部
- 31 ~ 33 反応ガスノズル

40

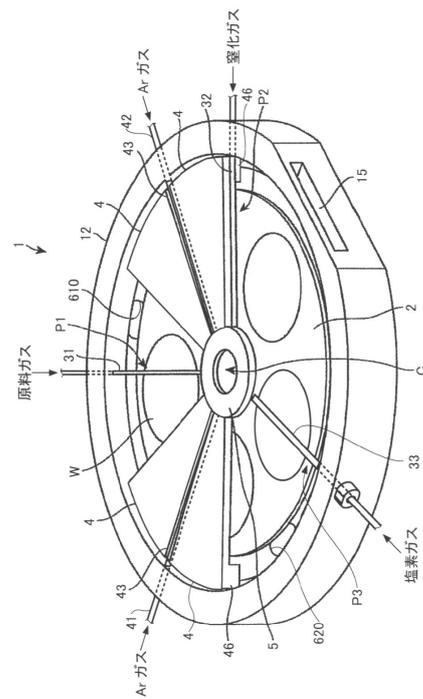
50

- 4 1、4 2 分離ガスノズル
- 8 0、9 0 プラズマ発生器
- 9 1 プラズマ生成部
- 9 3 シャワーヘッド部
- 1 3 0 ~ 1 3 2 ガス供給源
- P 1 ~ P 3 処理領域
- W ウエハ

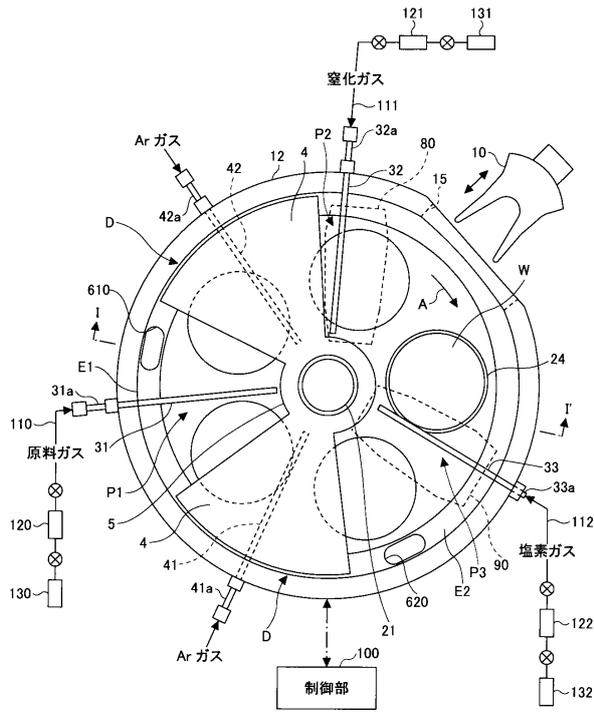
【図 1】



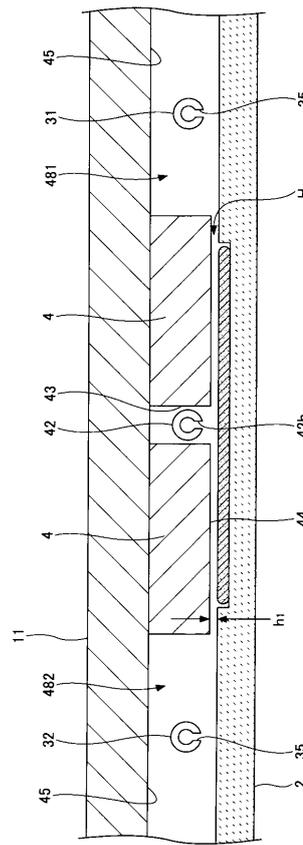
【図 2】



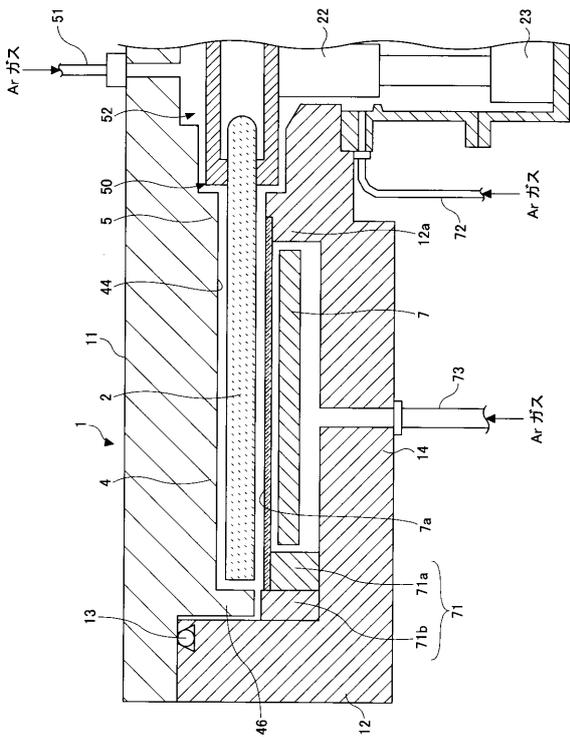
【図3】



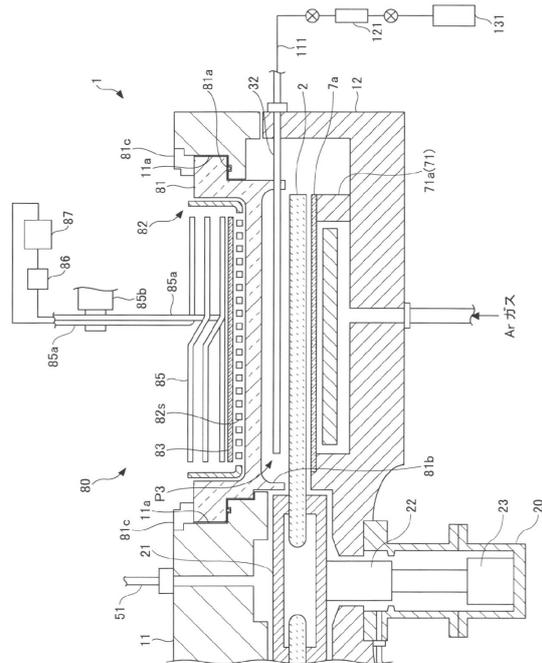
【図4】



【図5】

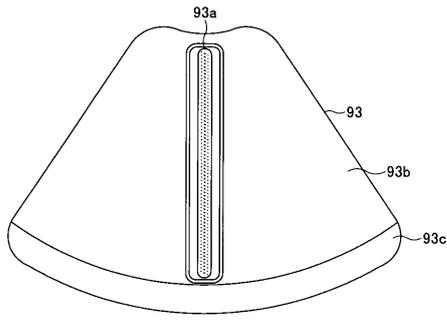


【図6】

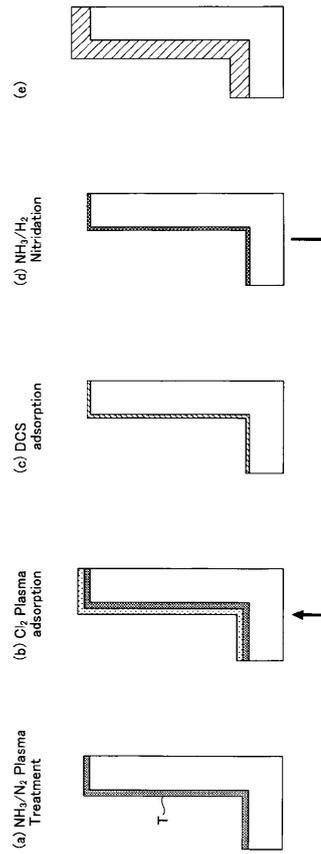




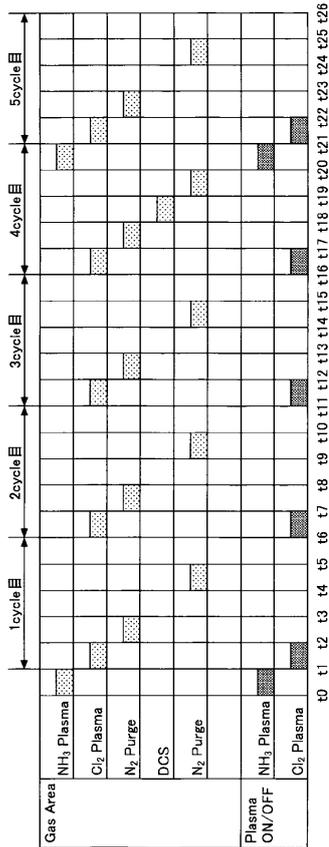
【 図 1 1 】



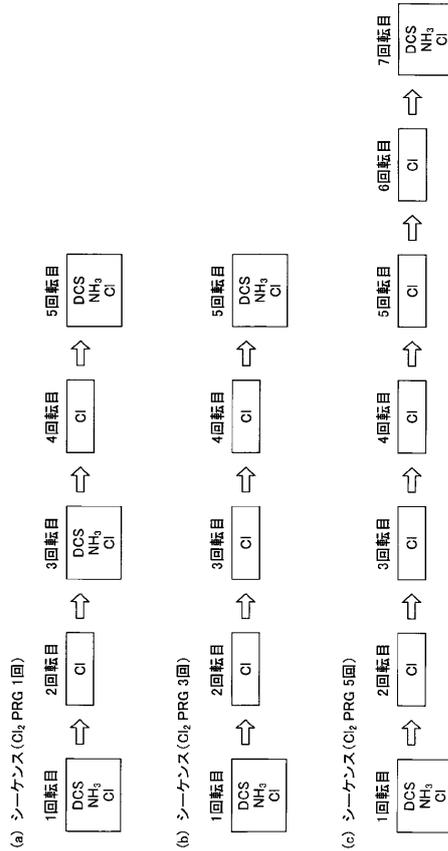
【 図 1 2 】



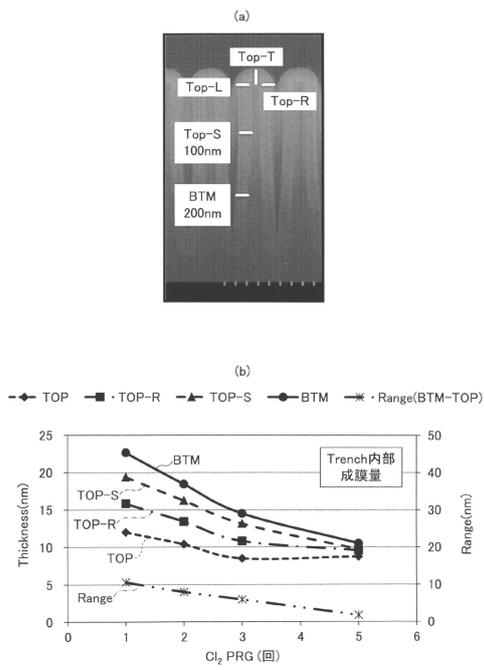
【 図 1 3 】



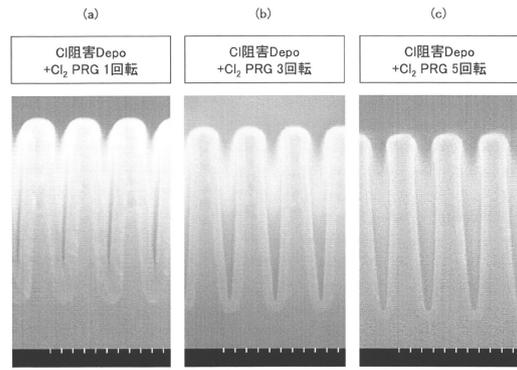
【 図 1 4 】



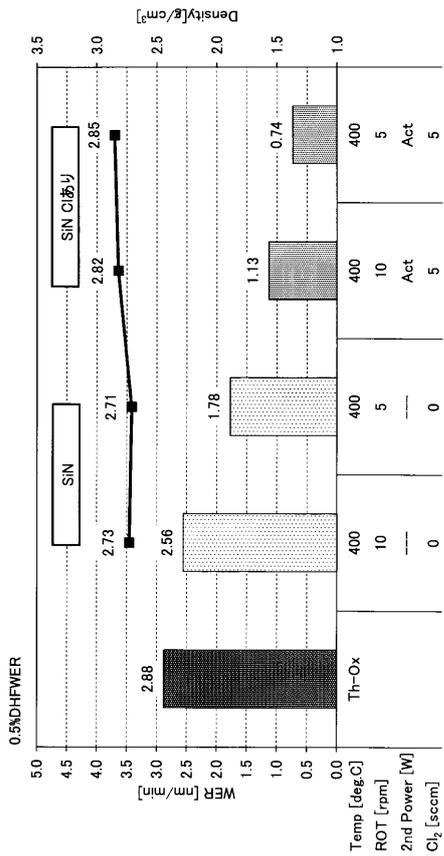
【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 5 H 1/46 (2006.01) H 0 5 H 1/46 L

(72)発明者 久保 万身  
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 鈴木 智之

(56)参考文献 特開2015-180768(JP,A)  
特開2017-112258(JP,A)  
特開2004-006699(JP,A)  
特開2012-222024(JP,A)  
特開2018-137369(JP,A)

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