

(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2005-26244

(P2005-26244A)

(43) 公開日 平成17年1月27日(2005.1.27)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H01L 21/318	H01L 21/318	4K030
C23C 16/36	C23C 16/36	5F058
C23C 16/44	C23C 16/44	A

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-186525 (P2003-186525)	(71) 出願人	501444305 中山 弘 大阪府大阪市平野区平野東一丁目8-40-805
(22) 出願日	平成15年6月30日 (2003. 6. 30)	(71) 出願人	591006003 株式会社トリケミカル研究所 山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217
		(74) 代理人	100079005 弁理士 宇高 克己
		(72) 発明者	中山 弘 大阪府大阪市平野区平野東一丁目8-40-805

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜形成方法、膜、及び素子

(57) 【要約】

【課題】例えば、エッチングストップ層として用いられるSiとCとNを含む組成の膜、特にSiとCとNとを任意の割合で含む膜を形成できる技術を提供することである。

【解決手段】例えば、エッチングストップ層として用いられるSiとCとNとを含む組成の膜を設ける方法であって、

加熱された加熱体を有する反応室内にアミノシリコン化合物の蒸気を存在させることにより、反応室内に配置された基体上にSiとCとNとを含む組成の膜を設ける膜形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Si と C と N とを含む組成の膜を設ける方法であって、加熱体を有する反応室内にアミノシリコン化合物の蒸気を存在させることにより、反応室内に配置された基体上に Si と C と N とを含む組成の膜を設けることを特徴とする膜形成方法。

【請求項 2】

Si の原子数と C の原子数と N の原子数との比 Si : C : N を X : Y : Z とした場合に X が 0 . 0 0 0 0 0 0 1 ~ 9 9 . 9 9 9 9 9 9 9、Y が 0 . 0 0 0 0 0 0 1 ~ 9 9 . 9 9 9 9 9 9 9、Z が 0 . 0 0 0 0 0 0 1 ~ 9 9 . 9 9 9 9 9 9 9 (X + Y + Z = 1 0 0) の範囲で Si と C と N とを含む組成の膜を設ける方法であって、
温度が 8 0 0 以上の加熱体を有する反応室内にアミノシリコン化合物の蒸気を存在させることにより、反応室内に配置された基体上に前記 Si と C と N とを含む組成の膜を設けることを特徴とする膜形成方法。

10

【請求項 3】

Si と C と N とを任意の割合で含む混合膜を設ける方法であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 の膜形成方法。

【請求項 4】

化学気相成長方法により膜が形成されることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 いずれかの膜形成方法。

20

【請求項 5】

加熱体は融点が 1 2 0 0 以上の遷移金属の群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の金属元素からなることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 いずれかの膜形成方法。

【請求項 6】

加熱体が W , T a の中から選ばれる一つ又は二つ以上のものからなることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 いずれかの膜形成方法。

【請求項 7】

膜が形成される基体は 8 0 0 以下の温度で保持されることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 6 いずれかの膜形成方法。

【請求項 8】

アミノシリコン化合物は $SiR_x(NR'_2)_{4-x}$ (但し、R は H 又はアルキル基、R' はアルキル基、x は 0 から 3 までの整数) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 7 いずれかの膜形成方法。

30

【請求項 9】

アミノシリコン化合物がテトラキスジメチルアミノシラン、トリスジメチルアミノシラン、ビスジメチルアミノシラン、ジメチルアミノシランの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 8 いずれかの膜形成方法。

【請求項 10】

アミノシリコン化合物の蒸気以外にも水素ガスが加熱体を有する反応室内に導入されることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 9 いずれかの膜形成方法。

40

【請求項 11】

表面保護膜として用いられる Si と C と N とを含む組成の膜を設ける方法であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 10 いずれかの膜形成方法。

【請求項 12】

エッチングストップ層として用いられる Si と C と N とを含む組成の膜を設ける方法であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 11 いずれかの膜形成方法。

【請求項 13】

イオンストップ層として用いられる Si と C と N とを含む組成の膜を設ける方法であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 11 いずれかの膜形成方法。

【請求項 14】

50

請求項 1 ~ 請求項 1 3 いずれかの膜形成方法によって形成されてなることを特徴とする Si と C と N とを含む組成の膜。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 請求項 1 3 いずれかの膜形成方法によって形成されてなる膜が設けられてなることを特徴とする素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、Si と C と N とを含む組成の膜を形成する為の膜形成方法および得られた膜や素子に関する。

10

【0002】

【発明が解決しようとする課題】

近年、ULSI の配線間の層間絶縁膜は、従来の SiO₂ 膜から低誘電率膜へと変わりつつある。ところで、半導体多層構造の作成過程ではエッチング加工が必要不可欠であるが、このエッチング反応を止めるストッパ層を層間絶縁膜中に設けることがある。当然、このエッチングストッパ層も従来の SiN 膜より誘電率が低い膜が要求される。

【0003】

ところで、最近、C と Si と N とを含む膜は、SiN 膜より誘電率が低く、低誘電率膜との密着性も SiN 膜より高く、より良好なエッチングストッパ層となることが判明して来た。

20

【0004】

しかしながら、Si と C と N とを含む膜の作成技術は稚拙なものであった。

例えば、(CH₃)₄Si と NH₃ とを用い、プラズマ化学気相成長 (P-CVD) 方法により作成する手段が提案されているに過ぎなかった。

【0005】

ところで、この技術は、原料が 2 元系であることによる問題点がある。かつ、膜中の Si と C と N との組成を制御することが困難であった。更には、膜中の炭素 (C) や窒素 (N) が分解・酸化・燃焼していることも指摘されている。このようなことから、上記技術は、現実には、採用されることが無かった。

【0006】

そして、膜中の炭素 (C) や窒素 (N) が分解・酸化・燃焼についての検討が行われている中に、その理由は、プラズマ CVD は分解効率が高すぎるが故であることが判って来た。

30

【0007】

そこで、プラズマのパワーを下げる工夫がなされたものの、未だ、再現性が悪く、プラズマ CVD では、確実に狙った組成の膜の実現が困難であった。

【0008】

更には、ナノテクノロジー、マイクロマシーンが特に期待され、この分野の技術進展が目覚ましい今日、C と Si と N とを含む薄膜は、その堅さと安定性の点から、従来の半導体分野のみならず、微細加工技術 (素子の表面保護膜、表面コーティング) などの広範囲な分野に応用できるであろうと予想されるに至った。

40

【0009】

従って、本発明が解決しようとする第 1 の課題は、Si と C と N とを含む組成の膜、特に Si と C と N とを任意の割合で含む膜を形成できる技術を提供することである。

本発明が解決しようとする第 2 の課題は、Si と C と N とを含む組成の膜、特に Si と C と N とを任意の割合で含む膜を CVD で形成できる技術を提供することである。

本発明が解決しようとする第 3 の課題は、Si と C と N とを含む組成の膜、特に Si と C と N とを任意の割合で含む狙い通りの混合膜を再現性良く形成できる技術を提供することである。

【0010】

50

【課題を解決するための手段】

前記の課題は、SiとCとNとを含む組成の膜を設ける方法であって、加熱体を有する反応室内にアミノシリコン化合物の蒸気を存在させることにより、反応室内に配置された基体上にSiとCとNとを含む組成の膜を設けることを特徴とする膜形成方法によって解決される。

【0011】

特に、Siの原子数とCの原子数とNの原子数との比Si:C:NをX:Y:Zとした場合にXが0.0000001~99.9999999、Yが0.0000001~99.9999999、Zが0.0000001~99.9999999 (X+Y+Z=100)の範囲でSiとCとNとを含む組成の膜を設ける方法であって、
10
温度が800以上の加熱体を有する反応室内にアミノシリコン化合物の蒸気を存在させることにより、反応室内に配置された基体上に前記SiとCとNとを含む組成の膜を設けることを特徴とする膜形成方法によって解決される。

【0012】

そして、上記膜形成方法によれば、SiとCとNとを任意の割合で含む混合膜が再現性良く得られる。

【0013】

本発明において、加熱体は融点が1200以上の遷移金属の群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の金属元素を用いて構成されたものが好ましい。例えば、W, Ta, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Ptの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の金属元素を含む材料で構成されたものが好ましい。中でもW及び/又はTaを含む材料で構成されたものが好ましい。そして、このような加熱体は、好ましくは800~3000に加熱であるが、更に好ましくは1500以上である。尚、2500以下であることが好ましい。勿論、このような温度に加熱しても加熱体は溶融しないことが前提となる。そして、このような加熱体は、膜を形成しようとする基体から1cm以上離れて設置されていることが好ましい。特に、2cm以上、更には10cm以上離れて配置されていることが好ましい。尚、上限値は200cm、すなわち200cm以下であることが好ましい。特に、100cm以下、更には30cm以下しか離れていないことが好ましい。又、膜が形成される基体は800以下、中でも200以下の温度に保持されていることが好ましい。下限値に格
20
30
別な制約は無いが、必要以上に低くする必要は無い。この点から、室温以上であれば良い。すなわち、本発明によれば、基体を高温に保持しなくてもSi-C-N膜をCVDにより形成できるのである。この点において、耐熱性が余り無い、或いは高温を避けなければならない基体に対してもSi-C-N膜を形成できることは大きな意義が有る。例えば、半導体素子などの電子素子にSi-C-N膜を設ける技術としては極めて好都合である。

【0014】

本発明において用いられるアミノシリコン化合物は、特に、 $SiR_x(NR'_2)_{4-x}$ (但し、RはH又はアルキル基、R'はアルキル基、xは0から3までの整数)で表される化合物である。中でも、テトラキスジメチルアミノシラン($Si(NMe_2)_4$)、トリスジメチルアミノシラン($HSi(NMe_2)_3$)、ビスジメチルアミノシラン($H_2Si(NMe_2)_2$)、ジメチルアミノシラン(H_3SiNMe_2)は好ましいものである。
40

【0015】

本発明は、基本的には、アミノシリコン化合物物の蒸気が反応室内に導入される。しかしながら、他にも、例えば水素ガス、窒素ガス、或いは不活性ガスが導入されても良い。特に、水素ガスの導入は好ましい。

【0016】

そして、上記膜形成方法によって得られた膜は、SiとCとNとを含む組成の膜である。これは、特に、表面保護膜として用いられる。中でも、エッチングストップ層やイオンストップ層として用いられる。このような点から、この膜は半導体などの電子素子に特に設
50

けられる。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明になる膜形成方法は、SiとCとNとを含む組成の膜を設ける方法であって、加熱体を有する反応室内にアミノシリコン化合物の蒸気を存在させることにより、反応室内に配置された基体上にSiとCとNとを含む組成の膜を設ける方法である。特に、Siの原子数とCの原子数とNの原子数との比Si:C:NをX:Y:Zとした場合にXが0.000001~99.9999999、Yが0.0000001~99.9999999、Zが0.0000001~99.9999999 (X+Y+Z=100)の範囲でSiとCとNとを含む組成の膜を設ける方法であって、温度が800以上の加熱体を有する反応室内にアミノシリコン化合物の蒸気を存在させることにより、反応室内に配置された基体上に前記SiとCとNとを含む組成の膜を設ける方法である。この膜形成方法はCVDによるものである。そして、SiとCとNとを任意の割合で含む混合膜を得る方法である。

10

【0018】

本発明において、加熱体は融点が1200以上の遷移金属の群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の金属元素を用いて構成される。例えば、W, Ta, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Ptの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の金属元素を含む材料で構成される。中でも、W及び/又はTaを含む材料で構成されたものである。

20

【0019】

本発明において、加熱体は、好ましくは800~3000に加熱される。特に、1500以上に加熱される。そして、特に、2500以下である。そして、このような加熱体は、膜を形成しようとする基体から1cm以上離れて設置されている。特に、2cm以上、更には10cm以上離れて配置されている。尚、上限値は200cm、すなわち200cm以下である。特に、100cm以下、更には30cm以下である。

【0020】

本発明において、膜が形成される基体は800以下、中でも200以下の温度に保持される。下限値に格別な制約は無いが、必要以上に低くする必要は無い。この点から、室温以上である。

30

【0021】

本発明において用いられるアミノシリコン化合物は、特に、 $SiR_x(NR'_2)_{4-x}$ (但し、RはH又はアルキル基、R'はアルキル基、xは0から3までの整数)で表される化合物である。中でも、テトラキスジメチルアミノシラン($Si(NMe_2)_4$)、トリスジメチルアミノシラン($HSi(NMe_2)_3$)、ビスジメチルアミノシラン($H_2Si(NMe_2)_2$)、ジメチルアミノシラン(H_3SiNMe_2)である。

【0022】

本発明は、基本的には、アミノシリコン化合物の蒸気が反応室内に導入される。しかしながら、他にも、例えば水素ガス、窒素ガス、或いは不活性ガスが導入されても良い。特に、水素ガスが導入される

40

上記方法によって得られた膜は、表面保護膜として用いられる。特に、エッチングストップ層として用いられる。或いは、イオンストップ(イオンの通り抜けを遮断)層として用いられる。このような特徴から、上記方法によって得られた膜は、半導体などの電子素子に設けられる。

以下、具体的な実施例を挙げて説明する。

【0023】

【実施例1】

図1のCVD装置を用いた。尚、図1の装置は化学気相成長方法により膜が形成される装置であり、1は反応室、2は加熱体(Ta製フィラメント)、3は基板台、4は基板、5は原料(アミノシリコン化合物)容器、6は原料ガス導入機構、7は流量制御器、8はパ

50

イブである。

【0024】

先ず、原料ガス導入機構6により(HSi(NMe₂)₃)を反応室1内に送り込んだ。そして、成長時のトリシメチルアミノシラン分圧は20Paとなるようにした。基板4としてN型Si(001)を用いた。そして、基板温度は室温で保持した。加熱体2は、電流を流して、1800に保持されている。

【0025】

そして、トリシメチルアミノシランが加熱体により作用を受け、加熱体2から20cm離れた位置にセットされている基板4上に堆積し、薄膜が形成された。

【0026】

この薄膜は、0.096μm厚で、Si-C-Nの組成のアモルファスなものであった。そして、この膜に、一般的な層間絶縁膜(低誘電率膜)のドライエッチングガスによるエッチングを施したところ、低誘電率膜と比較してエッチング速度が3倍以上遅いものであった。すなわち、良好なエッチングストップ膜であることが判る。

更に、誘電率もSiNより低いことも判った。

又、有機基を含むSiO系誘電膜との密着性もSiN膜より優れているものであった。

【0027】

【実施例2】

実施例1において、加熱体として、Ta製フィラメントの代わりにW製フィラメントを用いた以外は同様に行った。

【0028】

その結果、得られた薄膜もSi-C-Nの組成のアモルファスなものであった。

そして、この膜に、一般的な層間絶縁膜(低誘電率膜)のドライエッチングガスによるエッチングを施したところ、低誘電率膜と比較してエッチング速度が3倍以上遅いものであった。すなわち、良好なエッチングストップ膜であることが判る。

更に、誘電率もSiNより低いことも判った。

又、有機基を含むSiO系誘電膜との密着性もSiN膜より優れているものであった。

【0029】

【比較例1,2】

実施例1,2において、加熱体を発熱させずに行なった。但し、基板4を400に加熱した。

しかし、基板4上には膜が形成されなかった。

【0030】

【実施例3】

実施例1において、HSi(NMe₂)₃の代わりにH₂Si(NMe₂)₂を用いた以外は同様に行った。

【0031】

その結果得られた薄膜もSi-C-Nの組成のアモルファスなものであった。

そして、この膜に、一般的な層間絶縁膜(低誘電率膜)のドライエッチングガスによるエッチングを施したところ、低誘電率膜と比較してエッチング速度が3倍以上遅いものであった。すなわち、良好なエッチングストップ膜であることが判る。

更に、誘電率もSiNより低いことも判った。

又、有機基を含むSiO系誘電膜との密着性もSiN膜より優れているものであった。

【0032】

【実施例4】

実施例1において、HSi(NMe₂)₃の代わりにH₃SiNMe₂を用いた以外は同様に行った。

【0033】

その結果得られた薄膜もSi-C-Nの組成のアモルファスなものであった。

そして、この膜に、一般的な層間絶縁膜(低誘電率膜)のドライエッチングガスによるエ

10

20

30

40

50

エッチングを施したところ、低誘電率膜と比較してエッチング速度が3倍以上遅いものであった。すなわち、良好なエッチングストップ膜であることが判る。

更に、誘電率もSiNより低いことも判った。

又、有機基を含むSiO系誘電膜との密着性もSiN膜より優れているものであった。

【0034】

【実施例5】

実施例1において、HSi(NMe₂)₃の代わりにSi(NMe₂)₄を用いた以外は同様に行った。

【0035】

その結果得られた薄膜もSi-C-Nの組成のアモルファスなものであった。

10

そして、この膜に、一般的な層間絶縁膜(低誘電率膜)のドライエッチングガスによるエッチングを施したところ、低誘電率膜と比較してエッチング速度が3倍以上遅いものであった。すなわち、良好なエッチングストップ膜であることが判る。

更に、誘電率もSiNより低いことも判った。

又、有機基を含むSiO系誘電膜との密着性もSiN膜より優れているものであった。

【0036】

【実施例6】

実施例1において、反応室1内に5sccmの流量でH₂を更に送り込んだ以外は同様に行った。

【0037】

20

その結果得られた薄膜もSi-C-Nの組成のアモルファスなものであった。但し、実施例1のもの比べると、C、Nの比率は低いものであった。

そして、この膜に、一般的な層間絶縁膜(低誘電率膜)のドライエッチングガスによるエッチングを施したところ、低誘電率膜と比較してエッチング速度が3倍以上遅いものであった。すなわち、良好なエッチングストップ膜であることが判る。

更に、誘電率もSiNより低いことも判った。

又、有機基を含むSiO系誘電膜との密着性もSiN膜より優れているものであった。

【0038】

【実施例7】

実施例1において、加熱体の温度を1500に設定した以外は同様に行った。

30

【0039】

その結果得られた薄膜もSi-C-Nの組成のアモルファスなものであった。

そして、この膜に、一般的な層間絶縁膜(低誘電率膜)のドライエッチングガスによるエッチングを施したところ、低誘電率膜と比較してエッチング速度が3倍以上遅いものであった。すなわち、良好なエッチングストップ膜であることが判る。

更に、誘電率もSiNより低いことも判った。

又、有機基を含むSiO系誘電膜との密着性もSiN膜より優れているものであった。

【0040】

【実施例8】

実施例1において、加熱体の温度を2500に設定した以外は同様に行った。

40

【0041】

その結果得られた薄膜もSi-C-Nの組成のアモルファスなものであった。

そして、この膜に、一般的な層間絶縁膜(低誘電率膜)のドライエッチングガスによるエッチングを施したところ、低誘電率膜と比較してエッチング速度が3倍以上遅いものであった。すなわち、良好なエッチングストップ膜であることが判る。

更に、誘電率もSiNより低いことも判った。

又、有機基を含むSiO系誘電膜との密着性もSiN膜より優れているものであった。

【0042】

【発明の効果】

エッチングストップとかイオンストップ或いは表面保護膜として用いられるSiとCとN

50

とを含む組成の膜を再現性良く形成できる。

【図面の簡単な説明】

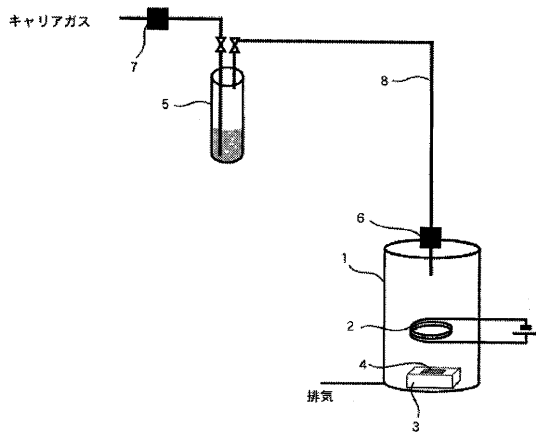
【図1】本発明になる膜形成装置（CVD）全体の概略図

【符号の説明】

- 1 反応室
- 2 加熱体
- 3 基板ホルダ
- 4 基板
- 5 原料容器
- 6 原料ガス導入機構
- 7 流量制御器
- 8 パイプ

10

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 町田 英明

山梨県北都留郡上野原町上野原 8 1 5 4 - 2 1 7 株式会社トリケミカル研究所内

(72)発明者 下山 紀男

山梨県北都留郡上野原町上野原 8 1 5 4 - 2 1 7 株式会社トリケミカル研究所内

Fターム(参考) 4K030 AA13 AA17 BA41 KA25

5F058 BA10 BA20 BC10 BD13 BF02 BF06 BF27 BH10 BJ02