

(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2004-47956
(P2004-47956A)

(43) 公開日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 21/318	H O 1 L 21/318	4 K O 3 O
C 2 3 C 16/34	C 2 3 C 16/34	5 F O 5 8
C 2 3 C 16/44	C 2 3 C 16/44	A
C 2 3 C 16/452	C 2 3 C 16/452	

審査請求 未請求 請求項の数 32 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-118789 (P2003-118789)	(71) 出願人	390019839 三星電子株式会社
(22) 出願日	平成15年4月23日 (2003. 4. 23)		大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞 4 1 6
(31) 優先権主張番号	2002-022516	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(32) 優先日	平成14年4月24日 (2002. 4. 24)	(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	安 宰永 大韓民国京畿道城南市盆唐區長安洞 (番地なし) 長安タウン建築アパートメント 1 0 4 棟 4 0 1 號
		(72) 発明者	李 相忍 大韓民国京畿道水原市八達區梅灘 2 洞 1 2 1 1 番地 韓国 1 次 アパートメント 1 0 4 棟 7 0 6 號

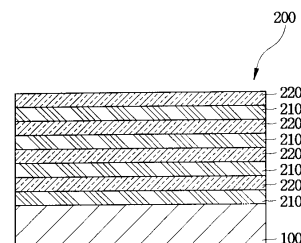
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層ナノラミネート構造を有する半導体装置の絶縁膜及びその形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高温湿式ケミカル工程に対するエッチング特性を向上させて誘電率を減少させられる半導体装置の絶縁膜及びその形成方法を提供する。また、本発明は工程中 BN 薄膜からボロンのアウト・ディフュージョンを防止または最少化できる Si N x / BN 薄膜が交代で積層された多層ナノラミネート構造の絶縁膜及びその形成方法を提供する。

【解決手段】 本発明は半導体装置に用いられる新規の絶縁膜及びその製造方法を開示する。本発明の絶縁膜は各々コントロールされて所望する厚さを有する、交代で積層されたボロンナイトライド薄膜 2 2 0 とシリコンナイトライド薄膜 2 1 0 とからなる多層ナノラミネート構造を有し、(a) シリコンナイトライド薄膜をウェーハ 1 0 0 上に蒸着する段階と；(b) シリコンナイトライド膜上にボロンナイトライド膜を形成する段階と；(c) 段階(a) 及び(b) を交代で繰り返して多層ナノラミネート薄膜 2 0 0 を形成する段階と；により形成される。



【選択図】 図 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一つの表面に沿って下側及び上側部分を備えた絶縁膜を備えたウェーハを含み、前記絶縁膜はシリコンナイトライド薄膜層及びボロンナイトライド薄膜層が交代で積層されていることを特徴とする半導体装置。

【請求項 2】

各前記シリコンナイトライド薄膜層の厚さは、シリコンナイトライド単原子層の厚さ以上、200 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。

【請求項 3】

各前記ボロンナイトライド薄膜層の厚さは、ボロンナイトライド単原子層の厚さ以上、200 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。 10

【請求項 4】

前記ウェーハの表面に隣接した薄膜層は、シリコンナイトライド薄膜であることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。

【請求項 5】

前記絶縁層の下側及び上側部分をなす薄膜層は、シリコンナイトライド薄膜で形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。

【請求項 6】

前記絶縁膜は、ボロンナイトライド薄膜層により分離された少なくとも 2 個のシリコンナイトライド薄膜層からなることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。 20

【請求項 7】

前記絶縁膜は、少なくとも 2 個のシリコンナイトライド薄膜層と少なくとも 2 個のボロンナイトライド薄膜層とからなることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。

【請求項 8】

各前記シリコンナイトライド薄膜層は、25 ~ 35 のシリコンナイトライド単原子層の順次蒸着からなることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。

【請求項 9】

各前記ボロンナイトライド薄膜層は、35 ~ 45 のボロンナイトライド単原子層の順次蒸着からなることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。

【請求項 10】

各前記シリコンナイトライド薄膜層は、均一な厚さを有することを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。 30

【請求項 11】

各前記ボロンナイトライド薄膜層は、均一な厚さを有することを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。

【請求項 12】

半導体素子の少なくとも一つの表面上に絶縁膜を形成する方法において、
(a) 半導体ウェーハの表面上にシリコンナイトライド膜を形成する段階と；
(b) 既に形成された前記シリコンナイトライド膜上にボロンナイトライド膜を形成する段階と；
(c) 前記段階 (a) 及び (b) を交代で繰り返してウェーハの表面上に多層ナノラミネート薄膜を形成する段階と；
を含むことを特徴とする半導体装置の絶縁膜形成方法。 40

【請求項 13】

各前記シリコンナイトライド薄膜及び各前記ボロンナイトライド薄膜は、原子層蒸着法を利用して各々シリコンナイトライドまたはボロンナイトライド蒸着サイクルを所定回数反復進行して形成することを特徴とする請求項 12 に記載の半導体装置の絶縁膜形成方法。

【請求項 14】

各前記シリコンナイトライド薄膜を形成するために用いられる蒸着サイクル数は 25 ~ 35 回であって、各前記ボロンナイトライド薄膜を形成するために用いられる蒸着サイクル 50

数は35～45回であることを特徴とする請求項13に記載の半導体装置の絶縁膜形成方法。

【請求項15】

前記蒸着サイクルの間、ウェーハの温度は400ないし600で維持されて、蒸着圧力は1torrないし3torrで維持されることを特徴とする請求項13に記載の半導体装置の絶縁膜形成方法。

【請求項16】

前記シリコンナイトライド膜及び前記ボロンナイトライド膜は、インサイチュで順次に蒸着されることを特徴とする請求項13に記載の半導体装置の絶縁膜形成方法。

【請求項17】

各前記シリコンナイトライド膜を形成するための蒸着サイクルは、シリコンSiを含有した第1シリコンナイトライド工程ガスを前記ウェーハを含むチャンバに注入して前記第1シリコンナイトライド工程ガスの少なくとも一部分を前記ウェーハの表面上に吸着させる第1段階と；

非活性の第2シリコンナイトライド工程ガスをチャンバに注入してチャンバをパージし、吸着されない第1シリコンナイトライド工程ガスを排気させる第2段階と；

窒素(reactive nitrogen entity)を含有した第3シリコンナイトライド工程ガスを前記チャンバに注入して前記ウェーハ表面上に吸着された前記第1シリコンナイトライド工程ガスと反応させる第3段階と；

非活性の第4シリコンナイトライド工程ガスを前記チャンバに注入してチャンバをパージし、反応せずに残っている第3シリコンナイトライド工程ガスと反応副産物とを排気させる第4段階と；

を含むことを特徴とする請求項13に記載の半導体装置の絶縁膜形成方法。

【請求項18】

前記第1シリコンナイトライド工程ガスは、 SiH_2Cl_2 、 $SiCl_4$ 、 Si_2Cl_6 、及び SiH_4 ガスを含有するグループから選択されることを特徴とする請求項17に記載の半導体装置の絶縁膜形成方法。

【請求項19】

前記第2及び第4シリコンナイトライド工程ガスは、Ar、He、及び N_2 ガスを含有するグループから各々選択されることを特徴とする請求項17に記載の半導体装置の絶縁膜形成方法。

【請求項20】

第3シリコンナイトライド工程ガスは、 NH_3 または N_2H_4 ガスのうちのひとつから選択されるか、またはラジカル形態の N_2 及び H_2 の混合ガスまたはラジカル形態の NH_3 または N_2H_4 ガスから選択されることを特徴とする請求項17に記載の半導体装置の絶縁膜形成方法。

【請求項21】

各前記ボロンナイトライド膜を形成するための蒸着サイクルは、ボロンを含有した第1ボロンナイトライド工程ガスを前記ウェーハを含むチャンバに注入して少なくとも前記第1ボロンナイトライド工程ガスの一部分を既に蒸着された前記シリコンナイトライド膜の表面上に吸着させる第1段階と；

非活性の第2ボロンナイトライド工程ガスを前記チャンバに注入してチャンバをパージし、吸着されない第1ボロンナイトライド工程ガスを排気させる第2段階と；

窒素(reactive nitrogen entity)を含有した第3ボロンナイトライド工程ガスを前記チャンバに注入して前記シリコンナイトライド膜上に吸着された前記第1ボロンナイトライド工程ガスと反応させる第3段階と；

非活性の第4ボロンナイトライド工程ガスを前記チャンバに注入してチャンバをパージし、反応せずに残っている第3ボロンナイトライド工程ガスと反応副産物とを排気させる第4段階と；

を含むことを特徴とする請求項13に記載の半導体装置の絶縁膜形成方法。

10

20

30

40

50

【請求項 2 2】

前記第 1 ボロンナイトライド工程ガスは、 BCl_3 、 BBr_3 、 B_2H_6 、及び BF_3 を含むグループから選択されることを特徴とする請求項 2 1 に記載の半導体装置の絶縁膜形成方法。

【請求項 2 3】

前記第 2 及び第 4 ボロンナイトライド工程ガスは、 Ar 、 He 、及び N_2 ガスを含むグループから各々選択されることを特徴とする請求項 2 1 に記載の半導体装置の絶縁膜形成方法。

【請求項 2 4】

前記第 3 ボロンナイトライド工程ガスは、 NH_3 または N_2H_4 ガスのうちのひとつから選択されるか、またはラジカル形態の N_2 及び H_2 の混合ガスまたはラジカル形態の NH_3 ガスまたは N_2H_4 ガスから選択されることを特徴とする請求項 2 1 に記載の半導体装置の絶縁膜形成方法。 10

【請求項 2 5】

少なくとも一つの表面に沿って絶縁膜を備えたウェーハを含む半導体装置において、前記絶縁膜は、

- (a) 半導体ウェーハの表面上にシリコンナイトライド薄膜を形成する工程と；
 - (b) 既に形成された前記シリコンナイトライド薄膜上にボロンナイトライド薄膜を形成する工程と；
 - (c) 前記工程 (a) 及び (b) を交代で繰り返して遂行して前記ウェーハの表面上に多層ナノラミネート薄膜を形成する工程と； 20
- により形成されていることを特徴とする半導体装置。

【請求項 2 6】

各前記シリコンナイトライド薄膜及び各前記ボロンナイトライド薄膜は、原子層蒸着 (ALD) 工程を利用して各々シリコンナイトライド蒸着サイクル及びボロンナイトライド蒸着サイクルを所定回数繰り返して形成されることを特徴とする請求項 2 5 に記載の半導体装置。

【請求項 2 7】

各前記シリコンナイトライド薄膜を形成するために用いられる蒸着サイクル数は 2 5 ~ 3 5 回であって、各前記ボロンナイトライド薄膜を形成するために用いられる蒸着サイクル数は 3 5 ~ 4 5 回であることを特徴とする請求項 2 6 に記載の半導体装置。 30

【請求項 2 8】

前記蒸着サイクルの間、ウェーハの温度は 4 0 0 ないし 6 0 0 で維持されて、蒸着圧力は 1 t o r r ないし 3 t o r r で維持されることを特徴とする請求項 2 5 に記載の半導体装置。

【請求項 2 9】

前記シリコンナイトライド薄膜及び前記ボロンナイトライド薄膜は、インサイチュで順次蒸着されることを特徴とする請求項 2 5 に記載の半導体装置。

【請求項 3 0】

各前記シリコンナイトライド薄膜を形成するための蒸着サイクルは、 40

シリコン (Si) を含有した第 1 シリコンナイトライド工程ガスを前記ウェーハを含んだチャンバ内に注入して前記第 1 シリコンナイトライド工程ガスの少なくとも一部分を前記ウェーハの表面上に吸着させる段階と；

非活性の第 2 シリコンナイトライド工程ガスをチャンバに注入して前記チャンバをパージし、吸着されない第 1 シリコンナイトライド工程ガスを排気させる段階と；

窒素 (reactive nitrogen entity) を含有した第 3 シリコンナイトライド工程ガスをチャンバに注入して前記ウェーハの表面上に吸着された第 1 シリコンナイトライド工程ガスと反応させる段階と；

非活性の第 4 シリコンナイトライド工程ガスをチャンバに注入して前記チャンバをパージし、反応せずに残っている第 3 シリコンナイトライド工程ガス及び反応副産物を排気させ 50

る段階と；を含み、

各前記ボロンナイトライド薄膜を形成するための蒸着工程は、

ボロン(B)を含有した第1ボロンナイトライド工程ガスを前記ウェーハを含んだチャンバ内に注入して前記第1ボロンナイトライド工程ガスの少なくとも一部分を既に蒸着されたシリコンナイトライド薄膜の表面上に吸着させる段階と；非活性の第2ボロンナイトライド工程ガスをチャンバに注入して前記チャンバをパージし、吸着されない第1ボロンナイトライド工程ガスを排気させる段階と；

窒素(reactive nitrogen entity)を含有した第3ボロンナイトライド工程ガスをチャンバに注入して前記シリコンナイトライド薄膜上に吸着された第1ボロンナイトライド工程ガスと反応させる段階と；

非活性の第4シリコンナイトライド工程ガスをチャンバに注入して前記チャンバをパージし、反応せずに残っている第3ボロンナイトライド工程ガス及び反応副産物を排気させる段階と；

を含むことを特徴とする請求項25に記載の半導体装置。

【請求項31】

各前記シリコンナイトライド薄膜層は、実際に均一な厚さを有し、各前記ボロンナイトライド薄膜層は実際に均一な厚さを有することを特徴とする請求項25に記載の半導体装置。

【請求項32】

各前記シリコンナイトライド薄膜を形成するのに用いられる蒸着サイクル数は25~35回であって、各前記ボロンナイトライド薄膜を形成するのに用いられる蒸着サイクル数は35~45回であることを特徴とする請求項25に記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は半導体装置の基板上に形成された絶縁膜に係り、さらに具体的には湿式エッチング特性を改善して、低誘電定数を維持するシリコンナイトライド膜及びボロンナイトライド膜からなる多層ナノラミネート構造を有する誘電膜に関する。また、本発明は原子層蒸着法(ALD)を利用して多層ナノラミネート薄膜を蒸着する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ボロンナイトライド(BN:boron nitride)膜は蒸着条件によって2.2ないし5程度の低い誘電率(dielectric constant)を有するので誘電率7のシリコンナイトライド(SiNx:silicon nitride)膜に比べて寄生キャパシタンス(parasitic capacitance)が減少して伝達遅延(propagation delay)を減少させられる。また、BN膜はCMP(chemical mechanical polishing)スラリーに対する優秀な耐性(mechanical resistance)そして酸化膜及び窒化膜に対する優秀なRIE(reactive ion etching)選択比などの特性を有する。それゆえ、半導体技術にBN膜の低誘電物質及びCMP停止層としての適用が研究されてきた。

【0003】

しかし、BN膜は半導体の下部膜との接着不良そして熱処理工程後BN膜内のボロンのアウト・ディフュージョン(out-diffusion)等によって薄膜の安全性が落ちるためにその適用範囲が制限された。また、BN膜は大部分PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)方式を利用して形成するためにステップカバレッジ特性が劣悪であった。

【0004】

最近にはBN膜を原子層蒸着(atomic layer deposition)方式を利用して蒸着することによって、優秀なステップカバレッジ及び均一度(uniform

10

20

30

40

50

ity) 特性を確保することができるのみならず 200 ないし 250 の低温でコンフォーマルな化学量論のボロンナイトライド (conformal stoichiometric boron nitride) を蒸着することができた。

【0005】

しかし、前記したような ALD 方法で蒸着された BN 膜は、空気中の水分によっても容易に加水分解されて、硫酸ベース (H₂SO₄ base) の高温湿式ケミカル工程のあいだ容易にエッチングされる特性を有し、また耐酸化性 (oxidation resistance) などがよくない問題点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前記したような従来技術の問題点を解決するためのものであって、高温湿式ケミカル工程に対するエッチング特性を向上させて誘電率を減少させられる SiN_x/BN 薄膜の多層ナノラミネート構造を有する半導体装置の絶縁膜及びその形成方法を提供することにある。

【0007】

また、本発明は工程中 BN 薄膜からボロンのアウト・ディフュージョンを防止または最少化できる、SiN_x/BN 薄膜が交代で積層された多層ナノラミネート構造の絶縁膜及びその形成方法を提供することにその目的がある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

このような目的を達成するために本発明は、ウェーハの表面上にシリコンナイトライド膜とボロンナイトライド膜とが交代で積層された多層ナノラミネート構造を有する半導体装置の絶縁膜を提供することを特徴とする。

【0009】

前記シリコンナイトライド膜の厚さは、シリコンナイトライド膜の単原子層厚さ以上、200 以下であって、前記ボロンナイトライド膜の厚さは前記ボロンナイトライド膜の単原子層厚さ以上、200 以下であり、前記多層ナノラミネート構造において、シリコンナイトライド膜は前記構造の最下層、または最下層及び最上層に形成することが望ましい。

【0010】

また、本発明はウェーハ上にシリコンナイトライド膜を形成する段階と；既に形成された前記シリコンナイトライド膜上にボロンナイトライド膜を形成する段階と；所定回数ほどシリコンナイトライド膜とボロンナイトライド膜とが繰り返して蒸着される時まで、前記シリコンナイトライド膜を形成する段階とボロンナイトライド膜を形成する段階とを交代で繰り返して多層ナノラミネート薄膜を形成する段階と；を含む半導体装置の絶縁膜形成方法を提供することを特徴とする。

【0011】

前記シリコンナイトライド膜及びボロンナイトライド膜は、原子層蒸着法を利用してインサイチュで蒸着サイクルを所定回数、望ましくは各々 25 ~ 35 回及び 35 ~ 45 回繰り返して進めて形成する。前記薄膜蒸着工程は 400 ないし 600 のウェーハ温度と 1

【0012】

各シリコンナイトライド膜を形成するための蒸着サイクルは、シリコンを含有した第 1 シリコンナイトライド工程ガスを前記ウェーハを含んだチャンバに注入して前記ウェーハの表面上に吸着させる第 1 段階と；第 2 シリコンナイトライド工程ガスを前記チャンバに注入して前記チャンバをパージし、反応せずに残っている第 1 シリコンナイトライド工程ガスを排気させる第 2 段階と；反応性窒素 (reactive nitrogen ent

10

20

30

40

50

ページし、反応せずに残っている第3シリコンナイトライド工程ガスと反応副産物とを排気させる第4段階と；を含む。

【0013】

前記シリコンナイトライド薄膜蒸着工程において、第1シリコンナイトライド工程ガスとして SiH_2Cl_2 、 SiCl_4 、 Si_2Cl_6 及び SiH_4 ガスを含む複数のグループが用いられ、前記第2及び第4シリコンナイトライド工程ガスとして望ましくは不活性ガス(substantially inert gas)または N_2 ガスが用いられ、第3シリコンナイトライド工程ガスとしては NH_3 または N_2H_4 ガスのうちの一つが用いられるか、または N_2 ガス及び H_2 ガスの混合ガス、 NH_3 ガスまたは N_2N_4 ガスがラジカル形態で用いられる。

10

【0014】

各ボロンナイトライド膜層を形成するための蒸着サイクルは、ボロンを含有した第1ボロンナイトライド工程ガスを前記ウェーハを含んだチャンバに注入して既に形成された前記シリコンナイトライド薄膜の表面上に吸着させる第1段階と；第2ボロンナイトライド工程ガスを前記チャンバに注入して前記チャンバをページし、反応せずに残っている前記第1ボロンナイトライド工程ガスを排気させる第2段階と；反応性窒素(reactive nitrogen entity)を含有した第3ボロンナイトライド工程ガスを前記チャンバに注入して前記シリコンナイトライド薄膜の表面上に吸着された前記第1ボロンナイトライド工程ガスの一部分と反応させる第3段階と；第4ボロンナイトライド工程ガスを前記チャンバに注入して前記チャンバをページし、反応せずに残っている第3ボロンナイトライド工程ガスと反応副産物とを排気させる第4段階と；を含む。

20

【0015】

前記ボロンナイトライド薄膜蒸着工程において、前記第1ボロンナイトライド工程ガスとしては BCl_3 、 BBr_3 、 B_2H_6 及び BF_3 ガスを含む複数のグループが用いられ、前記第2及び第4ボロンナイトライド工程ガスとしては望ましくは不活性ガスまたは N_2 ガスが用いられ、第3ガスとしては NH_3 または N_2H_4 ガスのうちの一つが用いられるか、または N_2 ガス及び H_2 ガスの混合ガス、 NH_3 ガスまたは N_2H_4 ガスがラジカル形態で用いられる。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに具体的に説明するために本発明による実施例を添付図面を参照しながら説明する。

30

図1は、本発明の実施例による SiN_x/BN が交代で積層された多層ナノラミネート薄膜構造を有する半導体装置の絶縁膜の断面構造を概略的に示したものである。図1を参照すると、本発明の半導体装置の誘電膜等に用いられる絶縁膜はウェーハ100の表面上に非晶質シリコンナイトライド膜(amorphous SiN_x)210と非晶質ボロンナイトライド膜(amorphous BN)220とが交代で反復積層されて、多層ナノラミネート薄膜200を形成する。

【0017】

本発明の SiN_x/BN が交代で積層された多層ナノラミネート薄膜200は、リモートプラズマ原子層蒸着法(RP-ALD、remote plasma atomic layer deposition)を利用して次のような順序で繰り返して蒸着される。まず前記ウェーハ100上に第1 SiN_x 膜210を蒸着するためのサイクルを一定回数ほど進めて、続いて第1 BN 膜220を蒸着するためのサイクルを一定回数ほど進め、以後前記 SiN_x 膜210及び BN 膜220の蒸着工程を交代で繰り返して遂行することによって SiN_x/BN が交代で積層された多層ナノラミネート薄膜200を形成することである。

40

【0018】

図2及び図3は、本発明の SiN_x/BN のナノラミネート薄膜において、 SiN_x 膜を蒸着するサイクル数 m と BN 膜を蒸着するサイクル数 n とによる高温湿式エッチング工程

50

を利用した半導体素子のエッチング率及び誘電率の変化を各々示したグラフである。

【0019】

図2は、高温湿式ケミカル工程、例えば硫酸沸騰 (H_2SO_4 boiling) に対する $SiNx/BN$ のナノラミネート薄膜のエッチング率を示したグラフである。図2において、ライン“(a)”は量 ($m+n$) (ここで、 m は $SiNx$ 膜を蒸着するための蒸着サイクル数であって、 n は BN 膜を蒸着するための蒸着サイクル数である) が6ないし7程度の範囲にある特性を有する点を連結した軌跡であって、ライン“(b)”は量 ($m+n$) が35ないし40程度の範囲にある点の軌跡であり、ライン“(c)”は量 ($m+n$) が70ないし80程度の範囲にある点の軌跡である。そして、各ライン(a)、(b)、(c)上の比 (ratio) は各 BN 膜を蒸着するのに必要なサイクル数 “ n ” に対する $SiNx$ 膜を蒸着するのに必要なサイクル数 “ m ” の比、すなわち $m:n$ を各々意味する。

10

【0020】

図2を参照すると、 SiN 膜を蒸着するためのサイクル数 m と BN 膜を蒸着するためのサイクル数 n との合計 ($m+n$) に対する SiN 膜を蒸着するためのサイクル数 m の比率 ($m/(m+n)$) (水平軸) が1に近づくにつれて高温湿式ケミカル工程に対するエッチング率が急激に減少することが分かる。このように $SiNx$ 膜の蒸着サイクル数 m が増加することによってエッチング率が減少するが、このような現象から硫酸沸騰にエッチングされない $SiNx$ 膜が BN 膜の安全性を向上させることが分かる。

【0021】

また、 $m/(m+n)$ の比 (ratio) が同一な条件においては、 SiN 膜及び BN 膜の蒸着サイクル数の合計 ($m+n$)、すなわち全体蒸着サイクル数が増加することによって $SiNx/BN$ のナノラミネート薄膜の高温湿式ケミカル工程に対するエッチング率が減少することが分かる。

20

【0022】

図3は、 $SiNx$ 膜の蒸着サイクル数 m と BN 膜の蒸着サイクル数 n との合計 ($m+n$) に対する SiN 膜の蒸着サイクル数 m の他の比 ($m/(m+n)$) において、 $SiNx/(SiNx+BN)$ のサイクル数の比の関数で $SiNx/BN$ のナノラミネート薄膜の誘電率を示したグラフである。図3に表示された比 (ratio) は $SiNx$ 膜を蒸着するのに必要な蒸着サイクル数と BN 膜を蒸着するのに必要な蒸着サイクル数との比、すなわち $m:n$ を意味する。

30

【0023】

図3を参照すると、比 ($m/(m+n)$) が減少するにつれて $SiNx/BN$ のナノラミネート薄膜の誘電率は漸次減少して、比 ($m/(m+n)$) が同一な条件においては $SiNx$ 膜及び BN 膜のサイクル数の合計 ($m+n$) が増加することによって誘電率が減少することが分かる。

【0024】

それゆえ、図2及び図3から、 $SiNx$ 膜のサイクル数 m と BN 膜のサイクル数 n とを適正に設定して本発明の $SiNx/BN$ が交代で形成された多層ナノラミネート薄膜200を蒸着すれば、湿式エッチングケミカル工程に対する所望の低いエッチング率と所望の低い誘電率とを得ることができる。例えば $m:n=30:40$ においてナノラミネート薄膜は4.6の低誘電定数 (図3) 及び硫酸沸騰に対する2/min以下のエッチング率 (図2) を有するようになる。

40

【0025】

図4は、本発明の $SiNx$ 膜のサイクル数 m と BN 膜のサイクル数 n との比すなわち、 $m:n$ が $30:40$ である $SiNx/BN$ が交代で積層された複数のナノラミネート薄膜ALD $SiNx/BN$ と LPCVD 法により蒸着された複数の $SiNx$ 膜 LP $SiNx$ との RIE エッチング率を比較したグラフである。図4を参照すると、 $C_4F_8/Ar/O_2$ のエッチング条件と $C_5F_8/CH_2F_2/Ar/CO/O_2$ のエッチング条件とにおいて LPCVD $SiNx$ 膜よりも本発明の ALD $SiNx/BN$ のナノラミネート

50

薄膜の方が各々20%及び16%、RIEエッチング率が改善されることを示す。CH₄のエッチング条件においては、本発明のナノラミネート薄膜のエッチング率がLP-SiNx膜に比べてすこし改善されたことを示す。

【0026】

図5は、本発明のアニーリング前後の本発明のSiNx/BNナノラミネート薄膜と単一のALD BN膜との、バイアス電圧とキャパシタンスとの相関関係を示すカーブである。図5において、“A”は単一のALD BN膜のキャパシタンス-電圧(C-V)カーブを示したものであって、“B”はALD工程により形成された単一のALD SiNx/BN膜の単一ナノラミネート薄膜のC-Vカーブである。図5に示したC-VカーブA及びBは本発明のALD工程により形成された単一のALD SiNx/BNナノラミネート薄膜とALD BN薄膜とを誘電膜にする各々のMOSキャパシタで各々測定したものである。C-VカーブA及びBのうち、点線は各々熱処理前の前記二薄膜のC-Vカーブであって、実線は各々850の温度で60分間熱処理した後のC-Vカーブを示す。

10

【0027】

図5を参照すると、単一のALD BN薄膜に対するカーブAの点線と実線とを比較すると、熱処理後C-Vカーブが相当にシフトされたことを示す。これは熱処理工程のあいだALD BN膜内に存在する過剰ボロン(excess boron)がアウト・ディフュージョンされたことを意味する。

【0028】

これとは異に、本発明のSiNx/BNのナノラミネート薄膜に対するカーブBの点線と実線とを比較すると、ボロンのアウト・ディフュージョンが抑制されて熱処理後にもC-Vカーブがシフトされなかったことを示す。

20

【0029】

図6及び図7は、本発明の実施例によるリモートプラズマ原子層蒸着法(RP-ALD)を利用してSiNx膜とBN膜とを各々蒸着するための工程ガスの供給シーケンスを示した図である。

【0030】

まず、図6を参照してSiNx薄膜層をRP-ALD方法で蒸着する方法を説明すれば次のとおりである。

膜蒸着チャンバの圧力をポンプを用いて大気圧以下に維持する。SiNx膜が蒸着される少なくとも一つの表面を備えたウェーハ、例えば単結晶シリコン基板を200ないし750の温度で加熱されたチャンバにローディングして、SiNx膜を蒸着するためのシリコンナイトライド蒸着サイクルを一定回数ほど進める。

30

【0031】

SiNx薄膜層を蒸着するための各サイクルは、次のような4段階工程を含む。(a)第1段階は、例えばSiH₂Cl₂、SiCl₄、Si₂Cl₆、またはSiH₄のようなシリコンSiを含有した第1シリコンナイトライド工程ガスを一定分圧で、一定時間チャンバに注入して、ウェーハ表面上に十分な量の第1シリコンナイトライド工程ガスを吸着させて十分に飽和させる。(b)第2段階は、チャンバをパージするために第2シリコンナイトライド工程ガス、例えばAr、He等のような不活性ガスまたはN₂ガスをチャンバに注入する。第2段階は実際に第1シリコンナイトライド工程ガスがチャンバからすべて排気されてチャンバ内に反応ガスまたは反応副産物が存在しないときまで続く。前記チャンバは前記第1ステップを遂行するのに用いられた低い分圧で維持される。

40

【0032】

(c)次に、第3段階は、反応性窒素(reactive nitrogenity)を含有した第3シリコンナイトライド工程ガス、例えばNH₃またはN₂H₄などの反応ガスを一定分圧で、一定時間チャンバに注入してウェーハの表面上に既に吸着されている第1シリコンナイトライド工程ガスと十分に反応させてシリコン原子(Si)及び窒素原子(N)を含むSiNx単原子層(monolayer)を形成する。このとき、第3段階において、前記第3シリコンナイトライド工程ガスとして、NH₃ガスまたはN

50

H_4 ガスの代わりに、 NH_3 または N_2H_4 ガス、または N_2 ガスと H_2 ガスとの混合ガスをラジカル (radical) 形態で用いることもできる。(d) 第4段階は、チャンバをパージするための第4シリコンナイトライド工程ガス、例えば Ar、He 等のような不活性ガスまたは N_2 ガスをチャンバに注入する。第4段階は実際に第3シリコンナイトライド工程ガスがすべてチャンバから排気されてこれ以上反応ガスまたは HCl 等のような反応副産物が存在しないときまで続く。前記チャンバは第3段階を遂行するために用いられた低い分圧を維持するようになる。

【0033】

本発明の実施例では各々第1及び第3段階の後第2段階及び第4段階でのみパージガスを注入して反応または吸着されずに残っている第1及び第3シリコンナイトライド工程ガスとガス反応副産物とを排気させたが、他の実施例として4ステップサイクル始終パージガスを注入することもできる。第1及び第3段階の間は第1及び第3シリコンナイトライド工程ガスがチャンバへのガスフロー (gas flow) に各々追加されて、反面第2及び第4段階の間はパージガスのみをチャンバに流して第2及び第4ステップにおける反応性ガス及びガス反応物を排気させる。

10

【0034】

前記したように SiN_x 単原子層の蒸着工程は分離された4段階工程を含む。前記単原子層を蒸着するための4段階工程を繰り返して遂行して所定厚さを有する SiN_x 膜 210 を形成する。各完全な4段階工程はここで定義したように1 SiN_x サイクルを構成する。すなわち、ウェーハの表面上に所望の厚さの SiN_x 薄膜 (図1の210) を得るためには SiN_x 単原子層を蒸着するために所定回数のサイクルを順次に繰り返す。1サイクル当たり ALD 方式により蒸着される SiN_x 単原子層は実際に一定の厚さを有するので、特別な SiN_x 薄膜 210 の精密な厚さ調節が可能である。

20

【0035】

次に、図7を参照して、前記ボロンナイトライド薄膜層を蒸着する方法を説明すれば次のとおりである。

前記 BN 膜を蒸着するための完全な1サイクルも4段階工程を含む。(a) 第1段階では、例えば BCl_3 、 BBr_3 、 B_2H_6 、 BF_3 のような、ボロン B を含有した第1ボロンナイトライド工程ガスを一定分圧で、一定時間チャンバに注入してウェーハの表面上に既に蒸着された SiN_x 薄膜 210 の表面上に十分な量の第1ボロンナイトライド工程ガスを吸着させて十分に飽和させる。(b) 第2段階では、チャンバをパージさせるための第2ボロンナイトライド工程ガス、例えば Ar、He 等のような不活性ガスまたは N_2 ガスをチャンバに注入する。第2段階は第1ボロンナイトライド工程ガスが実際にチャンバからすべて排気されてこれ以上反応ガス及び反応副産物が存在しないときまで続く。前記チャンバは第1段階で用いられた低い分圧を維持するようになる。

30

【0036】

(c) 第3段階では、窒素 (reactive nitrogen entity) を含有した第3ボロンナイトライド工程ガス、例えば NH_3 または N_2H_4 等のような反応ガスを一定分圧で、一定時間チャンバに注入して SiN_x 薄膜の表面上に既に吸着されている第1ボロンナイトライド工程ガスと反応させて、ボロン原子 (B) 及び窒素原子 (N) を含む BN 単原子層を形成する。このとき、第3段階において、前記第3ガスとして NH_3 または N_2H_4 の代わりに、 N_2 と H_2 との混合ガス、または NH_3 または N_2H_4 ガスをラジカル (radical) 形態で用いることもできる。(d) 最後に、第4段階においては、チャンバをパージさせるための第4ボロンナイトライド工程ガス、例えば Ar、He 等のような不活性ガスまたは N_2 ガスをチャンバに注入する。第4段階は第3ボロンナイトライド工程ガスがチャンバから完全に排気されてこれ以上の反応ガス及び HCl 等のような反応副産物が存在しないときまで続く。前記チャンバは第3段階を遂行するために用いられた低い分圧を維持するようになる。

40

【0037】

本発明の実施例においては、第2段階及び第4段階でのみパージガスを注入して第1及び

50

第3段階の後に各々残っているかまたは吸着されない第1及び第3ボロンナイトライド工程ガスを排気させた。他の実施例として、パージガスが4段階サイクルのあいだ始終注入されうる。第1及び第3ステップの間、第1及び第3ボロンナイトライド工程ガスが各々チャンバへのガスフローに追加されるが、第2及び第4ステップの間はパージガスのみチャンバに流れるようにして第2及び第4ステップにおける反応ガス及び反応副産物を排気させる。

【0038】

前記したようにBN単原子層の蒸着工程は、分離された4段階工程を含み、各単原子層を蒸着するための4段階工程を繰り返して用いて所定厚さを有するBN薄膜220をSiNx薄膜210上に形成する。各完全な4ステップ蒸着工程はここで定義されたように一つのBNサイクルを構成する。すなわち、BN単原子層を蒸着するための所定回数の蒸着サイクルが順次に繰り返されて、既に蒸着されたSiNx薄膜層上に所定厚さのBN薄膜(図1の220)を得るようになる。1サイクル当たりALD方式により蒸着されるBN単原子層は実際に一定の厚さを有するので、特別なBN薄膜220の精密な厚さ調節が可能である。

10

【0039】

したがって、各SiNx薄膜210を蒸着するための蒸着工程は、複数の4段階SiNx蒸着サイクルを含み、各BN薄膜220を蒸着するための蒸着工程は複数の4段階BN蒸着サイクルを含み、前記蒸着工程を繰り返して進めて図1に示したようにウェーハ100上に各々所定厚さを有するSiNx/BN薄膜が交代で形成された多層ナノラミネート薄膜200を形成する。

20

【0040】

前記SiNx/BNが交代で積層された多層ナノラミネート薄膜200において、各SiNx薄膜のサイクル数mは、望ましくは25~35回、例えば30回が望ましくて、BN膜のサイクル数nは35~45回、例えば40回が望ましい。すなわち、図1の所定厚さの各SiNx薄膜210を形成するために、望ましくは図6のサイクルを30回繰り返して遂行して、図1の所定厚さの各BN薄膜220を形成するために、望ましくは図7のサイクルを40回繰り返して遂行する。そして、各SiNx薄膜210の厚さはSiNx単原子層(一つの蒸着サイクルにより形成された)の厚さ以上であって、200以下であることが望ましい。各BN薄膜220の厚さはBN単原子層(一つの蒸着サイクルにより形成された)の厚さ以上であって、200以下であることが望ましい。

30

【0041】

本発明の実施例において、交代で積層されたSiNx/BN薄膜からなる多層ラミネート薄膜200を形成するためのSiNx薄膜210及びBN薄膜220を交代で蒸着する工程は、適した蒸着チャンバ内でインサイチュで遂行される。チャンバの大きさ(volume)は約7リットル程度であって、ウェーハの温度は大体400ないし600で維持され、蒸着圧力は1torrないし3torrである。

【0042】

また、本発明のSiNx/BNの多層ナノラミネート薄膜200において、多層ナノラミネート薄膜200の最下層膜としてSiNx膜を形成するか、または最下層及び最上層としてSiNx膜を形成することが望ましい。それゆえ第1BN薄膜下部のウェーハ表面上に第1SiNx薄膜が形成されてバリア層の役割を有することによって、BN膜からのボロンのアウト・ディフュージョンを抑制することができる。

40

【0043】

【発明の効果】

前記したような本発明によると、半導体素子の誘電膜として用いられる絶縁膜をSiNx膜とBN膜とが交代で積層された多層ナノラミネート薄膜構造で形成することによって湿式エッチング特性を向上させることができるのみならず低誘電定数を得ることができて伝達遅延特性を改善させることができる利点がある。また、BN膜からのボロンのアウト・ディフュージョンを最少化したりまたは防止したりして薄膜の安全性を確保することがで

50

きる利点がある。

【 0 0 4 4 】

前記では本発明の望ましい実施例を参照して説明したが、該技術分野の熟練した当業者は特許請求の範囲に記載された本発明の思想及び領域から外れない範囲内で本発明を多様に修正及び変更させることができることを理解することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】本発明の実施例による $S i N x / B N$ が交代で積層された多層ナノラミネート構造を有する絶縁膜の断面構造図である。

【 図 2 】本発明の $S i N x / B N$ が交代で積層されたナノラミネート薄膜において、 $S i N x$ 蒸着サイクル数及び $B N$ 蒸着サイクル数による高温湿式ケミカル工程を利用した半導体装置のエッチング率の変化を示す図面である。 10

【 図 3 】本発明の $S i N x / B N$ が交代で積層されたナノラミネート薄膜において、 $S i N x$ 蒸着サイクル数及び $B N$ 蒸着サイクル数による高温湿式ケミカル工程を利用した半導体装置の誘電率の変化を示す図面である。

【 図 4 】本発明の $S i N x / B N$ が交代で積層されたナノラミネート薄膜と $L P C V D$ 法により蒸着された $S i N x$ 膜との $R I E$ エッチング率を示す図面である。

【 図 5 】熱処理工程前後の $A L D$ $B N$ 膜と本発明の $S i N x / B N$ が交代で積層されたナノラミネート薄膜との、バイアス電圧に対するキャパシタンスカーブを示す図面である。

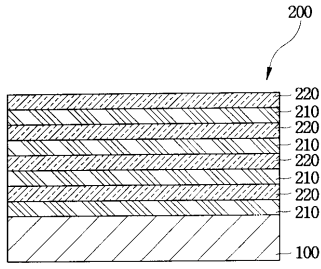
【 図 6 】本発明の $S i N x / B N$ が交代で積層された多層ナノラミネート構造の絶縁膜を形成するための工程において、基板上に $S i N x$ 膜を蒸着するための多様なシリコンナイトライド工程ガスの供給シーケンスを示す図面である。 20

【 図 7 】本発明の $S i N x / B N$ が交代で積層された多層ナノラミネート構造の絶縁膜を形成するための工程において、 $S i N x$ 膜上に $B N$ 膜を蒸着するための多様なボロンナイトライド工程ガスの供給シーケンスを示す図面である。

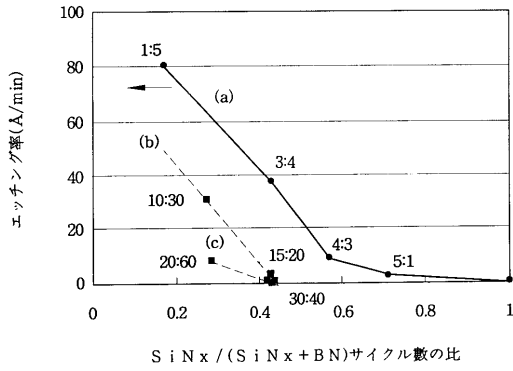
【 符号の説明 】

- | | |
|-------|---------------------------|
| 1 0 0 | ウェーハ |
| 2 0 0 | 多層ナノラミネート薄膜 |
| 2 1 0 | シリコンナイトライド膜 ($S i N x$) |
| 2 2 0 | ボロンナイトライド膜 ($B N$) |

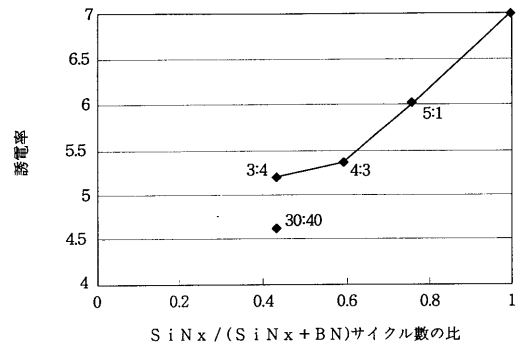
【図1】



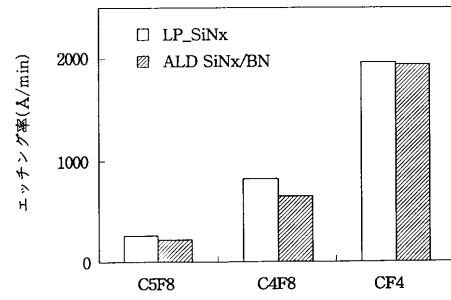
【図2】



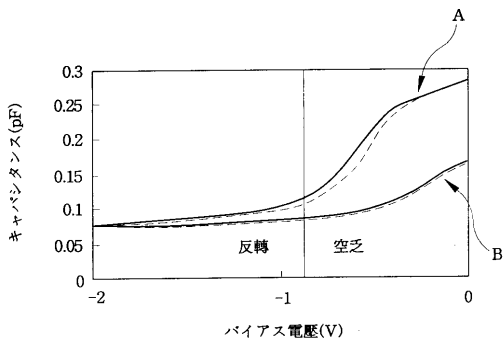
【図3】



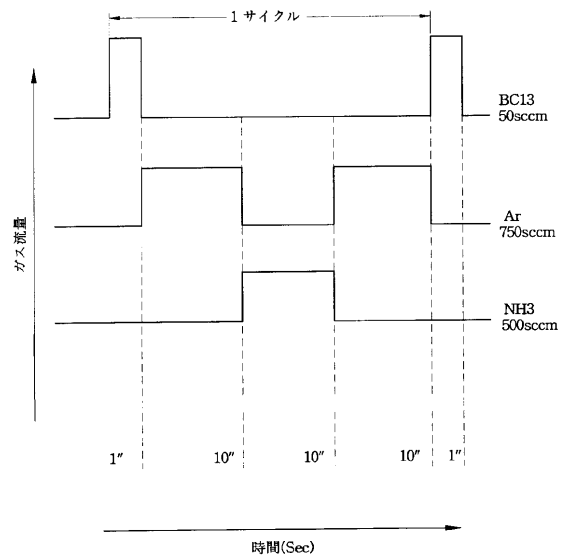
【図4】



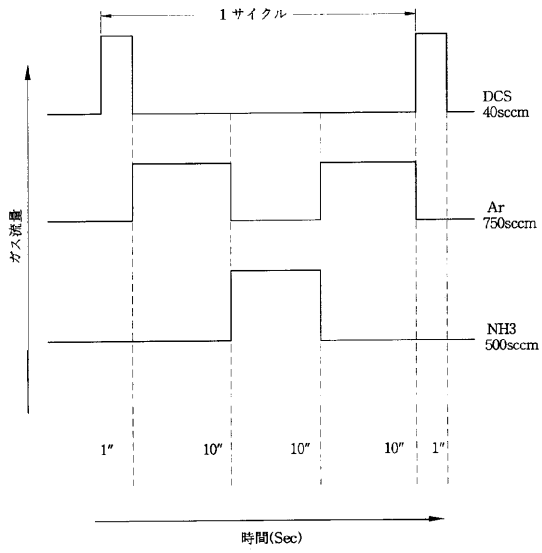
【図5】



【図6】



【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 ヒュグ 庸宇

大韓民国京畿道龍仁市水枝邑(番地なし) 三星5次アパートメント523棟1605號

(72)発明者 金 永錫

大韓民国京畿道水原市八達區榮通洞1028-7番地

(72)発明者 姜 晩錫

大韓民国京畿道水原市八達區網浦洞683番地 網浦マウル現代2次アイパーク201棟1304號

Fターム(参考) 4K030 AA03 AA04 AA06 AA07 AA13 BA39 BA40 BB12 CA04 EA00

EA08 EA12 JA09 JA10

5F058 BA05 BA20 BD02 BD12 BF04 BF17 BF22 BF24 BJ02