

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2022-65560  
(P2022-65560A)

(43)公開日 令和4年4月27日(2022.4.27)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 21/318 (2006.01)	H 0 1 L 21/318	B 4 K 0 3 0
H 0 1 L 21/31 (2006.01)	H 0 1 L 21/31	C 5 F 0 4 5
C 2 3 C 16/42 (2006.01)	C 2 3 C 16/42	5 F 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全16頁)

(21)出願番号	特願2020-174227(P2020-174227)	(71)出願人	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	令和2年10月15日(2020.10.15)	(74)代理人	100107766 弁理士 伊東 忠重
		(74)代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦
		(72)発明者	加藤 良裕 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内
		(72)発明者	鈴木 順也 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内

最終頁に続く

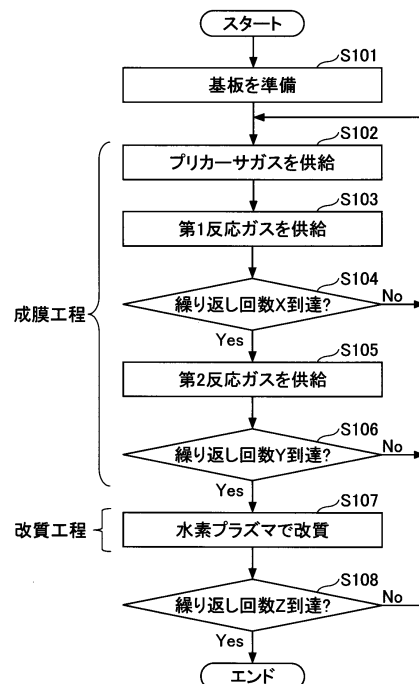
(54)【発明の名称】 基板処理方法及び基板処理装置

(57)【要約】

【課題】生成される膜の組成を調整可能な基板処理方法及び基板処理装置を提供する。

【解決手段】基板に対してシリコン、炭素、ハロゲンを含む原料ガスを供給する工程と、前記基板に対して第1反応ガスを供給する工程とを含むサイクルを少なくとも1回以上繰り返して前記基板に膜を形成する工程と、前記基板を水素含有ガスのプラズマに曝露し、前記基板に形成された前記膜を改質する工程と、を有する、基板処理方法。

【選択図】図2



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

基板に対してシリコン、炭素、ハロゲンを含む原料ガスを供給する工程と、前記基板に対して第 1 反応ガスを供給する工程とを含むサイクルを少なくとも 1 回以上繰り返して前記基板に膜を形成する工程と、  
前記基板を水素含有ガスのプラズマに曝露し、前記基板に形成された前記膜を改質する工程と、を有する、基板処理方法。

**【請求項 2】**

前記基板に膜を形成する工程と前記膜を改質する工程とを含むサイクルを少なくとも 1 回以上繰り返す、  
請求項 1 に記載の基板処理方法。

10

**【請求項 3】**

前記基板に膜を形成する工程は、  
前記基板に対して前記原料ガスを供給する工程と、前記基板に対して前記第 1 反応ガスを供給する工程とを含むサイクルを少なくとも 1 回以上繰り返す工程と、  
前記基板に対して前記第 1 反応ガスとは異なる第 2 反応ガスを供給する工程と、を有する、  
請求項 1 または請求項 2 に記載の基板処理方法。

**【請求項 4】**

前記基板に膜を形成する工程は、  
前記基板に対して前記原料ガスを供給する工程と、前記基板に対して前記第 1 反応ガスを供給する工程とを含むサイクルを少なくとも 1 回以上繰り返す工程と、  
前記基板に対して前記第 1 反応ガスとは異なる第 2 反応ガスを供給する工程と、を含むサイクルを少なくとも 1 回以上繰り返す、  
請求項 3 に記載の基板処理方法。

20

**【請求項 5】**

前記第 1 反応ガスは、窒素含有ガスであり、  
前記第 2 反応ガスは、酸素含有ガスである、  
請求項 3 または請求項 4 に記載の基板処理方法。

**【請求項 6】**

前記膜を改質する工程のプラズマは、リモートプラズマを含む、  
請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の基板処理方法。

30

**【請求項 7】**

前記膜を改質する工程は、前記基板に膜を形成する工程における前記原料ガスを供給する工程と前記第 1 反応ガスを供給する工程とを含むサイクルを繰り返す回数に対する前記膜を改質する工程の頻度と、前記基板に形成される前記膜の組成との相関に基づいて、前記頻度を選択する、  
請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の基板処理方法。

**【請求項 8】**

前記膜を改質する工程は、前記膜を改質する工程におけるプラズマ出力と、前記基板に形成される前記膜の組成との相関に基づいて、前記プラズマ出力を選択する、  
請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項に記載の基板処理方法。

40

**【請求項 9】**

前記膜を改質する工程は、前記膜を改質する工程におけるプラズマ処理時間と、前記基板に形成される前記膜の組成との相関に基づいて、前記プラズマ処理時間を選択する、  
請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか 1 項に記載の基板処理方法。

**【請求項 10】**

処理容器と、  
前記処理容器内に設けられ、基板を載置する載置部と、  
前記処理容器内にガスを供給するガス供給部と、

50

プラズマを発生させるための高周波電源と、  
制御部と、を備え、  
前記制御部は、  
前記載置部に載置された前記基板に対して、前記ガス供給部からシリコン、炭素、ハロゲンを含む原料ガスを供給する工程と、前記基板に対して前記ガス供給部から第1反応ガスを供給する工程とを含むサイクルを少なくとも1回以上繰り返して前記基板に膜を形成する工程と、  
前記ガス供給部から供給される水素含有ガス及び前記高周波電源を用いて前記水素含有ガスのプラズマを生成し、前記基板を前記水素含有ガスのプラズマに曝露し、前記基板に形成された前記膜を改質する工程と、を実行する、基板処理装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、基板処理方法及び基板処理装置に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスの微細化に伴いゲートやコンタクトのスペーサとしての用途などで、低誘電率かつウェットエッチング耐性の高い絶縁膜の成膜方法が知られている。

【0003】

特許文献1には、基板を収容した処理容器内にCVD反応が生じる条件下で所定元素含有ガスを供給することで、前記基板上に所定元素含有層を形成する工程と、前記処理容器内に炭素含有ガスを供給することで、前記所定元素含有層の上に炭素含有層を形成して前記所定元素および炭素を含む層を形成する工程と、前記処理容器内に窒素含有ガスを供給することで、前記所定元素および炭素を含む層を窒化して炭窒化層を形成する工程と、を1セットとしてこのセットを所定回数行うことで所定厚さの炭窒化層を形成する工程と、前記処理容器内に酸素含有ガスを供給することで、前記所定厚さの炭窒化層を酸化して酸炭窒化層を形成する工程と、を1サイクルとして、このサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に所定膜厚の酸炭窒化膜を形成する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法が開示されている。

20

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許2011-238894号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

一の側面では、本開示は、生成される膜の組成を調整可能な基板処理方法及び基板処理装置を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するために、一の態様によれば、基板に対してシリコン、炭素、ハロゲンを含む原料ガスを供給する工程と、前記基板に対して第1反応ガスを供給する工程とを含むサイクルを少なくとも1回以上繰り返して前記基板に膜を形成する工程と、前記基板を水素含有ガスのプラズマに曝露し、前記基板に形成された前記膜を改質する工程と、を有する、基板処理方法が提供される。

40

【発明の効果】

【0007】

一の側面によれば、生成される膜の組成を調整可能な基板処理方法及び基板処理装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

50

## 【 0 0 0 8 】

【 図 1 】 基板処理装置の構成例を示す概略図の一例。

【 図 2 】 本実施例に係る基板処理装置における動作の一例を示すフローチャート。

【 図 3 】 本実施例に係る基板処理装置における動作の他の一例を示すフローチャート。

【 図 4 】 改質工程の頻度と絶縁膜の組成との関係を示すグラフの一例。

【 図 5 】 改質工程の頻度及び R F パワーと絶縁膜の組成との関係を示すグラフの一例。

【 図 6 】 改質工程の頻度と絶縁膜の比誘電率及び膜密度との関係を示すグラフの一例。

【 図 7 】 改質工程の頻度及び R F パワーと絶縁膜の比誘電率及び膜密度との関係を示すグラフの一例。

【 発明を実施するための形態 】

10

## 【 0 0 0 9 】

以下、図面を参照して本開示を実施するための形態について説明する。各図面において、同一構成部分には同一符号を付し、重複した説明を省略する場合がある。

## 【 0 0 1 0 】

〔 基板処理装置 〕

本実施例に係る基板処理装置 1 0 0 について、図 1 を用いて説明する。図 1 は、基板処理装置 1 0 0 の構成例を示す概略図の一例である。基板処理装置 1 0 0 は、減圧状態の処理容器内で A L D ( Atomic Layer Deposition ) 法によりウエハ ( 基板 ) W に絶縁膜 ( 例えば、 S i C N 膜、 S i O C N 膜 ) を成膜する装置である。

## 【 0 0 1 1 】

20

図 1 に示されるように、基板処理装置 1 0 0 は、処理容器 1 と、載置台 2 と、シャワーヘッド 3 と、排気部 4 と、ガス供給機構 5 と、 R F 電力供給部 8 と、制御部 9 とを有している。

## 【 0 0 1 2 】

処理容器 1 は、アルミニウム等の金属により構成され、略円筒状を有している。処理容器 1 は、ウエハ W を収容する。処理容器 1 の側壁にはウエハ W を搬入又は搬出するための搬入出口 1 1 が形成され、搬入出口 1 1 はゲートバルブ 1 2 により開閉される。処理容器 1 の本体の上には、断面が矩形状をなす円環状の排気ダクト 1 3 が設けられている。排気ダクト 1 3 には、内周面に沿ってスリット 1 3 a が形成されている。排気ダクト 1 3 の外壁には、排気口 1 3 b が形成されている。排気ダクト 1 3 の上面には、絶縁体部材 1 6 を介して処理容器 1 の上部開口を塞ぐように天壁 1 4 が設けられている。排気ダクト 1 3 と絶縁体部材 1 6 との間はシールリング 1 5 で気密に封止されている。区画部材 1 7 は、載置台 2 ( およびカバー部材 2 2 ) が後述する処理位置へと上昇した際、処理容器 1 の内部を上下に区画する。

30

## 【 0 0 1 3 】

載置台 2 は、処理容器 1 内でウエハ W を水平に支持する。載置台 2 は、ウエハ W に対応した大きさの円板状に形成されており、支持部材 2 3 に支持されている。載置台 2 は、 A l N 等のセラミックス材料や、アルミニウムやニッケル合金等の金属材料で形成されており、内部にウエハ W を加熱するためのヒータ 2 1 が埋め込まれている。ヒータ 2 1 は、ヒータ電源 ( 図示せず ) から給電されて発熱する。そして、載置台 2 の上面の近傍に設けられた熱電対 ( 図示せず ) の温度信号によりヒータ 2 1 の出力を制御することで、ウエハ W が所定の温度に制御される。載置台 2 には、上面の外周領域及び側面を覆うようにアルミナ等のセラミックスにより形成されたカバー部材 2 2 が設けられている。

40

## 【 0 0 1 4 】

載置台 2 の底面には、載置台 2 を支持する支持部材 2 3 が設けられている。支持部材 2 3 は、載置台 2 の底面の中央から処理容器 1 の底壁に形成された孔部を貫通して処理容器 1 の下方に延び、その下端が昇降機構 2 4 に接続されている。昇降機構 2 4 により載置台 2 が支持部材 2 3 を介して、図 1 で示す処理位置と、その下方の二点鎖線で示すウエハ W の搬送が可能な搬送位置との間で昇降する。支持部材 2 3 の処理容器 1 の下方には、鏝部 2 5 が取り付けられており、処理容器 1 の底面と鏝部 2 5 の間には、処理容器 1 内の雰囲気

50

を外気と区画し、載置台 2 の昇降動作にともなって伸縮するペローズ 2 6 が設けられている。

【 0 0 1 5 】

処理容器 1 の底面の近傍には、昇降板 2 7 a から上方に突出するように 3 本 ( 2 本のみ図示 ) のウエハ支持ピン 2 7 が設けられている。ウエハ支持ピン 2 7 は、処理容器 1 の下方に設けられた昇降機構 2 8 により昇降板 2 7 a を介して昇降する。ウエハ支持ピン 2 7 は、搬送位置にある載置台 2 に設けられた貫通孔 2 a に挿通されて載置台 2 の上面に対して突没可能となっている。ウエハ支持ピン 2 7 を昇降させることにより、搬送機構 ( 図示せず ) と載置台 2 との間でウエハ W の受け渡しが行われる。

【 0 0 1 6 】

シャワーヘッド 3 は、処理容器 1 内に処理ガスをシャワー状に供給する。シャワーヘッド 3 は、金属製であり、載置台 2 に対向するように設けられており、載置台 2 とほぼ同じ直径を有している。シャワーヘッド 3 は、処理容器 1 の天壁 1 4 に固定された本体部 3 1 と、本体部 3 1 の下に接続されたシャワープレート 3 2 とを有している。本体部 3 1 とシャワープレート 3 2 との間にはガス拡散空間 3 3 が形成されており、ガス拡散空間 3 3 には処理容器 1 の天壁 1 4 及び本体部 3 1 の中央を貫通するようにガス導入孔 3 6 が設けられている。シャワープレート 3 2 の周縁部には下方に突出する環状突起部 3 4 が形成されている。環状突起部 3 4 の内側の平坦面には、ガス吐出孔 3 5 が形成されている。載置台 2 が処理位置に存在した状態では、載置台 2 とシャワープレート 3 2 との間に処理空間 3 8 が形成され、カバー部材 2 2 の上面と環状突起部 3 4 とが近接して環状隙間 3 9 が形成される。

【 0 0 1 7 】

排気部 4 は、処理容器 1 の内部を排気する。排気部 4 は、排気口 1 3 b に接続された排気配管 4 1 と、排気配管 4 1 に接続された真空ポンプや圧力制御バルブ等を有する排気機構 4 2 とを有する。処理に際しては、処理容器 1 内のガスがスリット 1 3 a を介して排気ダクト 1 3 に至り、排気ダクト 1 3 から排気配管 4 1 を通って排気機構 4 2 により排気される。

【 0 0 1 8 】

ガス供給機構 5 は、処理容器 1 内に処理ガスを供給する。ガス供給機構 5 は、プリカーサガス供給源 5 1 a、第 1 反応ガス供給源 5 2 a、第 2 反応ガス供給源 5 3 a、水素ガス供給源 5 4 a を有する。

【 0 0 1 9 】

プリカーサガス供給源 5 1 a は、ガス供給ライン 5 1 b を介してプリカーサガス ( 原料ガス ) を処理容器 1 内に供給する。プリカーサガスとして、少なくともハロゲン基を有するシリコンプリカーサを用いる。また、プリカーサガスとして、シリコン、炭素、及びハロゲンを含むプリカーサを用いる。また、プリカーサガスとして、少なくともハロゲン基とアルキル基を有するシリコンプリカーサを用いる。シリコンプリカーサのハロゲンは、例えば、C l、F、B r、I の少なくとも 1 つを含んでよい。例えば、図 1 に示す例において、以下の構造式で表される 1, 1, 3, 3 - テトラクロロ - 1, 3 - ジシラシクロブタン ( C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C l<sub>4</sub>S i<sub>2</sub> ) を用いる。

【 0 0 2 0 】

10

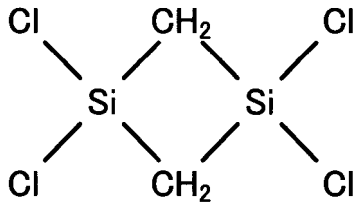
20

30

40

50

## 【化 1】



10

## 【0021】

ガス供給ライン 5 1 b には、上流側から流量制御器 5 1 c 及びバルブ 5 1 d が介設されている。ガス供給ライン 5 1 b のバルブ 5 1 d の下流側は、ガス供給ライン 5 7 を介してガス導入孔 3 6 に接続されている。プリカーサガス供給源 5 1 a から供給されるプリカーサガスは処理容器 1 内に供給される。プリカーサガス供給源 5 1 a から処理容器 1 へのプリカーサガスの供給及び停止は、バルブ 5 1 d の開閉により行われる。

## 【0022】

第 1 反応ガス供給源 5 2 a は、ガス供給ライン 5 2 b を介して第 1 反応ガスを処理容器 1 内に供給する。第 1 反応ガスとして、窒化ガス（窒素含有ガス）を用いる。窒化ガスは、例えば、アンモニア  $\text{NH}_3$ 、ヒドラジン  $\text{N}_2\text{H}_4$ 、モノメチルヒドラジン  $\text{CH}_3(\text{NH})\text{NH}_2$  等を用いることができる。図 1 に示す例において、第 1 反応ガス（窒化ガス）として、 $\text{NH}_3$  を用いる。

20

## 【0023】

ガス供給ライン 5 2 b には、上流側から流量制御器 5 2 c 及びバルブ 5 2 d が介設されている。ガス供給ライン 5 2 b のバルブ 5 2 d の下流側は、ガス供給ライン 5 7 を介してガス導入孔 3 6 に接続されている。第 1 反応ガス供給源 5 2 a から供給される第 1 反応ガスは処理容器 1 内に供給される。第 1 反応ガス供給源 5 2 a から処理容器 1 への第 1 反応ガスの供給及び停止は、バルブ 5 2 d の開閉により行われる。

30

## 【0024】

第 2 反応ガス供給源 5 3 a は、ガス供給ライン 5 3 b を介して第 2 反応ガスを処理容器 1 内に供給する。第 2 反応ガスとして、酸化ガス（酸素含有ガス）を用いる。酸化ガスは、例えば、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、IPA（イソプロピルアルコール）等を用いることができる。図 1 に示す例において、第 2 反応ガス（酸化ガス）として、 $\text{H}_2\text{O}$  を用いる。

## 【0025】

ガス供給ライン 5 3 b には、上流側から流量制御器 5 3 c 及びバルブ 5 3 d が介設されている。ガス供給ライン 5 3 b のバルブ 5 3 d の下流側は、ガス供給ライン 5 7 を介してガス導入孔 3 6 に接続されている。第 2 反応ガス供給源 5 3 a から供給される第 2 反応ガスは処理容器 1 内に供給される。第 2 反応ガス供給源 5 3 a から処理容器 1 への第 2 反応ガスの供給及び停止は、バルブ 5 3 d の開閉により行われる。

40

## 【0026】

水素ガス供給源 5 4 a は、ガス供給ライン 5 4 b を介して水素含有ガスを処理容器 1 内に供給する。図 1 に示す例において、水素含有ガスとして、 $\text{H}_2$  を用いる。

## 【0027】

ガス供給ライン 5 4 b には、上流側から流量制御器 5 4 c 及びバルブ 5 4 d が介設されている。ガス供給ライン 5 4 b のバルブ 5 4 d の下流側は、ガス供給ライン 5 7 を介してガス導入孔 3 6 に接続されている。水素ガス供給源 5 4 a から供給される水素含有ガスは処理容器 1 内に供給される。水素ガス供給源 5 4 a から処理容器 1 への水素含有ガスの供給及び停止は、バルブ 5 4 d の開閉により行われる。

50

## 【0028】

キャリアガス/パージガス供給源55a, 56aは、ガス供給ライン55b, 56bを介してキャリアガス/パージガスを処理容器1内に供給する。キャリアガス/パージガスは、例えば、He、Ne、Ar、Kr、Xe、N<sub>2</sub>等を用いることができる。図1に示す例において、キャリアガス/パージガスとして、Arを用いる。

## 【0029】

ガス供給ライン55b, 56bには、上流側から流量制御器55c, 56c及びバルブ55d, 56dが介設されている。ガス供給ライン55b, 56bのバルブ55d, 56dの下流側は、ガス供給ライン57を介してガス導入孔36に接続されている。キャリアガス/パージガス供給源55a, 56aから供給されるキャリアガス/パージガスは処理容器1内に供給される。キャリアガス/パージガス供給源55a, 56aから処理容器1へのキャリアガス/パージガスの供給及び停止は、バルブ55d, 56dの開閉により行われる。

10

## 【0030】

また、基板処理装置100は、容量結合プラズマ装置であって、載置台2が下部電極となり、シャワーヘッド3が上部電極となる。下部電極となる載置台2は、コンデンサ(図示せず)を介して接地されている。

## 【0031】

上部電極となるシャワーヘッド3は、RF電力供給部8によって高周波電力(以下、「RFパワー」ともいう。)が印加される。RF電力供給部8は、給電ライン81、整合器82及び高周波電源83を有する。高周波電源83は、高周波電力を発生する電源である。高周波電力は、プラズマの生成に適した周波数を有する。高周波電力の周波数は、例えば450kHz~100MHzの範囲内の周波数である。高周波電源83は、整合器82及び給電ライン81を介してシャワーヘッド3の本体部31に接続されている。整合器82は、高周波電源83の出力リアクタンスと負荷(上部電極)のリアクタンスを整合させるための回路を有する。なお、RF電力供給部8は、上部電極となるシャワーヘッド3に高周波電力を印加するものとして説明したが、これに限られるものではない。下部電極となる載置台2に高周波電力を印加する構成であってもよい。

20

## 【0032】

制御部9は、例えばコンピュータであり、CPU(Central Processing Unit)、RAM(Random Access Memory)、ROM(Read Only Memory)、補助記憶装置等を備える。CPUは、ROM又は補助記憶装置に格納されたプログラムに基づいて動作し、基板処理装置100の動作を制御する。制御部9は、基板処理装置100の内部に設けられていてもよく、外部に設けられていてもよい。制御部9が基板処理装置100の外部に設けられている場合、制御部9は、有線又は無線等の通信手段によって、基板処理装置100を制御できる。

30

## 【0033】

〔基板処理装置を用いた成膜処理〕

基板処理装置100の動作の一例について、図2を用いて説明する。図2は、本実施例に係る基板処理装置100における動作の一例を示すフローチャートである。ここでは、基板処理装置100は、ウエハWにSiOCN膜を成膜する。

40

## 【0034】

ステップS101において、ウエハWを準備する。まず、図1に示す基板処理装置100の処理容器1内にウエハWを搬入する。具体的には、載置台2を搬送位置に下降させた状態でゲートバルブ12を開く。続いて、搬送アーム(図示せず)によりウエハWを、搬入出口11を介して処理容器1内に搬入し、ヒータ21により所定温度(例えば、200~500)に加熱された載置台2上に載置する。続いて、載置台2を処理位置まで上昇させ、排気機構42により処理容器1内を所定の真空度まで減圧する。減圧後、制御部9はバルブ55d, 56dを開く。キャリアガス/パージガス供給源55a, 56aからArガスが供給される。これにより、処理容器1内は所定の圧力で安定する。

50

## 【 0 0 3 5 】

次に、制御部 9 は、ウエハ W に SiOCN 膜を成膜する成膜工程 ( S 1 0 2 ~ S 1 0 6 ) を行う。

## 【 0 0 3 6 】

ステップ S 1 0 2 において、Ar ガスの供給を維持しつつ、ウエハ W にプリカーサガスを供給する。制御部 9 はバルブ 5 1 d を開く。プリカーサガス供給源 5 1 a から処理空間 3 8 内にプリカーサガスが供給される。これにより、プリカーサがウエハ W の表面に吸着され、ウエハ W の表面にプリカーサの吸着層が形成される。所定時間が経過すると、制御部 9 はバルブ 5 1 d を閉じる。これにより、処理空間 3 8 内の余剰のプリカーサガス等は、Ar ガスによりパージされる。所定のパージ時間が経過すると、制御部 9 の処理はステップ S 1 0 3 に進む。

10

## 【 0 0 3 7 】

ステップ S 1 0 3 において、Ar ガスの供給を維持しつつ、ウエハ W に第 1 反応ガス ( 窒化ガス ) を供給する。制御部 9 はバルブ 5 2 d を開く。第 1 反応ガス供給源 5 2 a から処理空間 3 8 内に第 1 反応ガス ( 窒化ガス ) が供給される。これにより、ウエハ W の表面の吸着された吸着層が窒化される。即ち、ウエハ W の表面の吸着されたプリカーサのハロゲン基 ( Cl ) が窒化ガス ( NH<sub>3</sub> ) のアミノ基 ( NH<sub>2</sub> ) と置換される。所定時間が経過すると、制御部 9 はバルブ 5 2 d を閉じる。これにより、処理空間 3 8 内の余剰の第 1 反応ガス等は、Ar ガスによりパージされる。所定のパージ時間が経過すると、制御部 9 の処理はステップ S 1 0 4 に進む。

20

## 【 0 0 3 8 】

ステップ S 1 0 4 において、制御部 9 は、ステップ S 1 0 2 からステップ S 1 0 3 に示す処理を 1 サイクルとして、サイクル数が所定の繰り返し回数 X に到達したか否かを判定する。繰り返し回数 X に到達していない場合 ( S 1 0 4 ・ No )、制御部 9 の処理はステップ S 1 0 2 に戻り、ステップ S 1 0 2 からステップ S 1 0 3 のサイクルを繰り返す。繰り返し回数 X に到達すると ( S 1 0 4 ・ Yes )、ステップ S 1 0 4 のカウンタをリセットして、制御部 9 の処理はステップ S 1 0 5 に進む。

## 【 0 0 3 9 】

ステップ S 1 0 5 において、Ar ガスの供給を維持しつつ、ウエハ W に第 2 反応ガス ( 酸化ガス ) を供給する。制御部 9 はバルブ 5 3 d を開く。第 2 反応ガス供給源 5 3 a から処理空間 3 8 内に第 2 反応ガス ( 酸化ガス ) が供給される。これにより、ウエハ W の表面の吸着層が酸化される。即ち、ウエハ W の表面の吸着されたプリカーサのハロゲン基 ( Cl ) が酸化ガス ( H<sub>2</sub>O ) のヒドロキシ基 ( OH ) と置換される。所定時間が経過すると、制御部 9 はバルブ 5 3 d を閉じる。これにより、処理空間 3 8 内の余剰の第 2 反応ガス等は、Ar ガスによりパージされる。所定のパージ時間が経過すると、制御部 9 の処理はステップ S 1 0 6 に進む。

30

## 【 0 0 4 0 】

ステップ S 1 0 6 において、制御部 9 は、ステップ S 1 0 2 からステップ S 1 0 5 に示す処理を 1 サイクルとして、サイクル数が所定の繰り返し回数 Y に到達したか否かを判定する。繰り返し回数 Y に到達していない場合 ( S 1 0 6 ・ No )、制御部 9 の処理はステップ S 1 0 2 に戻り、ステップ S 1 0 2 からステップ S 1 0 5 のサイクルを繰り返す。繰り返し回数 Y に到達すると ( S 1 0 6 ・ Yes )、ステップ S 1 0 6 のカウンタをリセットして、制御部 9 の処理はステップ S 1 0 7 に進む。

40

## 【 0 0 4 1 】

ステップ S 1 0 7 において、Ar ガスの供給を維持しつつ、ウエハ W に成膜された絶縁膜 ( SiOCN 膜 ) を水素プラズマで改質する。制御部 9 はバルブ 5 4 d を開く。水素ガス供給源 5 4 a から処理空間 3 8 内に水素ガスが供給される。また、制御部 9 は、高周波電源 8 3 により、上部電極に高周波電力 ( RF ) を印加して、処理空間 3 8 にプラズマを生成する。なお、高周波電源 8 3 から上部電極に印加される電力 ( RF 電力 ) は、例えば 1 0 W ~ 2 0 0 0 W とし、印加時間 ( RF 時間 ) は、例えば 0 . 1 s e c ~ 1 0 . 0 s e c

50



とする。ウエハWを水素含有ガスのプラズマに曝露することにより、ウエハWに成膜されたSiOCN膜が改質される。所定時間が経過すると、制御部9は上部電極へのRFの印加を停止して、バルブ54dを閉じる。これにより、処理空間38内の余剰の水素ガス等は、Arガスによりパージされる。所定のパージ時間が経過すると、制御部9の処理はステップS108に進む。

【0042】

改質工程では、ウエハWの表面に形成された絶縁膜(SiOCN膜)を水素プラズマに暴露することにより、絶縁膜中のCH<sub>3</sub>基やNH<sub>2</sub>基といった弱い結合を切ったり、CH<sub>x</sub>やNH<sub>x</sub>のHと水素ラジカルが反応しH<sub>2</sub>として除去するなどして出来た未結合手が新たにSi-O-Si, Si-C-Si, Si-N-Siといった結合を形成する。これにより、膜質がより強固な膜とすることができる。換言すれば、絶縁膜(SiOCN膜)のウェットエッチング耐性を向上させることができる。

10

【0043】

ステップS108において、制御部9は、ステップS102からステップS107に示す処理を1サイクルとして、サイクル数が所定の繰り返し回数Zに到達したか否かを判定する。繰り返し回数Zに到達していない場合(S108・No)、制御部9の処理はステップS102に戻り、ステップS102からステップS107のサイクルを繰り返す。繰り返し回数Zに到達すると(S108・Yes)、ステップS108のカウンタをリセットして、図2に示す制御部9の処理を終了する。

【0044】

図2に示す絶縁膜の成膜方法によれば、シリコンプリカーサ(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>)のハロゲン基(Cl)が窒化ガス(NH<sub>3</sub>)のアミノ基(NH<sub>2</sub>)と置換されることで成膜が進む。これにより、シリコンプリカーサのアルキル基のCが絶縁膜中に取り込まれる。また、窒化において、窒素含有ガスによるプラズマを必要としない。このため、窒化の際にプラズマによるCの脱離を抑制することができる。したがって、高濃度のCを含む絶縁膜(SiOCN膜)を成膜することができる。また、ALD法によって、成膜するため、カバレッジよく成膜することができる。

20

【0045】

基板処理装置100の動作の他の一例について、図3を用いて説明する。図3は、本実施例に係る基板処理装置100における動作の他の一例を示すフローチャートである。ここでは、基板処理装置100は、ウエハWにSiCN膜を成膜する。

30

【0046】

ステップS201において、ウエハWを準備する。まず、図1に示す基板処理装置100の処理容器1内にウエハWを搬入する。具体的には、載置台2を搬送位置に下降させた状態でゲートバルブ12を開く。続いて、搬送アーム(図示せず)によりウエハWを、搬入出口11を介して処理容器1内に搬入し、ヒータ21により所定温度(例えば、200~500)に加熱された載置台2上に載置する。続いて、載置台2を処理位置まで上昇させ、排気機構42により処理容器1内を所定の真空度まで減圧する。減圧後、制御部9はバルブ55d, 56dを開く。キャリアガス/パージガス供給源55a, 56aからArガスが供給される。これにより、処理容器1内は所定の圧力で安定する。

40

【0047】

次に、制御部9は、ウエハWにSiCN膜を成膜する成膜工程(S202~S204)を行う。

【0048】

ステップS202において、Arガスの供給を維持しつつ、ウエハWにプリカーサガスを供給する。制御部9はバルブ51dを開く。プリカーサガス供給源51aから処理空間38内にプリカーサガスが供給される。これにより、プリカーサがウエハWの表面に吸着され、ウエハWの表面にプリカーサの吸着層が形成される。所定時間が経過すると、制御部9はバルブ51dを閉じる。これにより、処理空間38内の余剰のプリカーサガス等は、Arガスによりパージされる。所定のパージ時間が経過すると、制御部9の処理はステッ

50

ブ S 2 0 3 に進む。

【 0 0 4 9 】

ステップ S 2 0 3 において、Ar ガスの供給を維持しつつ、ウエハ W に第 1 反応ガス（窒化ガス）を供給する。制御部 9 はバルブ 5 2 d を開く。第 1 反応ガス供給源 5 2 a から処理空間 3 8 内に第 1 反応ガス（窒化ガス）が供給される。これにより、ウエハ W の表面の吸着された吸着層が窒化される。即ち、ウエハ W の表面の吸着されたプリカーサのハロゲン基（Cl）が窒化ガス（NH<sub>3</sub>）のアミノ基（NH<sub>2</sub>）と置換される。所定時間が経過すると、制御部 9 はバルブ 5 2 d を閉じる。これにより、処理空間 3 8 内の余剰の第 1 反応ガス等は、Ar ガスによりパージされる。所定のパージ時間が経過すると、制御部 9 の処理はステップ S 2 0 4 に進む。

10

【 0 0 5 0 】

ステップ S 2 0 4 において、制御部 9 は、ステップ S 2 0 2 からステップ S 2 0 3 に示す処理を 1 サイクルとして、サイクル数が所定の繰り返し回数 X に到達したか否かを判定する。繰り返し回数 X に到達していない場合（S 2 0 4 ・ No）、制御部 9 の処理はステップ S 2 0 2 に戻り、ステップ S 2 0 2 からステップ S 2 0 3 のサイクルを繰り返す。繰り返し回数 X に到達すると（S 2 0 4 ・ Yes）、ステップ S 2 0 4 のカウンタをリセットして、制御部 9 の処理はステップ S 2 0 5 に進む。

【 0 0 5 1 】

ステップ S 2 0 5 において、Ar ガスの供給を維持しつつ、ウエハ W に成膜された SiCN 膜を水素プラズマで改質する。制御部 9 はバルブ 5 4 d を開く。水素ガス供給源 5 4 a から処理空間 3 8 内に水素ガスが供給される。また、制御部 9 は、高周波電源 8 3 により、上部電極に高周波電力（RF）を印加して、処理空間 3 8 にプラズマを生成する。なお、高周波電源 8 3 から上部電極に印加される電力（RF 電力）は、例えば 10 W ~ 2000 W とし、印加時間（RF 時間）は、例えば 0.1 sec ~ 10.0 sec とする。ウエハ W を水素含有ガスのプラズマに曝露することにより、ウエハ W に成膜された SiCN 膜が改質される。所定時間が経過すると、制御部 9 は上部電極への RF の印加を停止して、バルブ 5 4 d を閉じる。これにより、処理空間 3 8 内の余剰の水素ガス等は、Ar ガスによりパージされる。所定のパージ時間が経過すると、制御部 9 の処理はステップ S 2 0 6 に進む。

20

【 0 0 5 2 】

改質工程では、ウエハ W の表面に形成された絶縁膜（SiCN 膜）を水素プラズマに暴露することにより、絶縁膜中の CH<sub>3</sub> 基や NH<sub>2</sub> 基といった弱い結合を切ったり、CH<sub>x</sub> や NH<sub>x</sub> の H と水素ラジカルが反応し H<sub>2</sub> として除去するなどして出来た未結合手が新たに Si-C-Si, Si-N-Si といった結合を形成する。これにより、膜質がより強固な膜とすることができる。換言すれば、絶縁膜（SiCN 膜）のウェットエッチング耐性を向上させることができる。

30

【 0 0 5 3 】

ステップ S 2 0 6 において、制御部 9 は、ステップ S 2 0 2 からステップ S 2 0 5 に示す処理を 1 サイクルとして、サイクル数が所定の繰り返し回数 Z に到達したか否かを判定する。繰り返し回数 Z に到達していない場合（S 2 0 6 ・ No）、制御部 9 の処理はステップ S 2 0 2 に戻り、ステップ S 2 0 2 からステップ S 2 0 5 のサイクルを繰り返す。繰り返し回数 Z に到達すると（S 2 0 6 ・ Yes）、ステップ S 2 0 6 のカウンタをリセットして、図 2 に示す制御部 9 の処理を終了する。

40

【 0 0 5 4 】

図 3 に示す絶縁膜の成膜方法によれば、シリコンプリカーサ（C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>）のハロゲン基（Cl）が窒化ガス（NH<sub>3</sub>）のアミノ基（NH<sub>2</sub>）と置換されることで成膜が進む。これにより、シリコンプリカーサのアルキル基の C が絶縁膜中に取り込まれる。また、窒化において、窒素含有ガスによるプラズマを必要としない。このため、窒化の際にプラズマによる C の脱離を抑制することができる。したがって、高濃度の C を含む絶縁膜（SiCN 膜）を成膜することができる。また、ALD 法によって、成膜するため、カ

50

バレッジよく成膜することができる。

【0055】

次に、改質工程の頻度と絶縁膜の組成との関係について、図4を用いて説明する。図4は、改質工程の頻度と絶縁膜の組成との関係を示すグラフの一例である。ここでは、プリカーサガスとして $C_2H_4Cl_4Si_2$ 、窒化ガスとして $NH_3$ 、酸化ガスとして $H_2O$ 、水素ガスとして $H_2$ 、キャリアガス/パージガスとして $Ar$ とし、図2に示すフローに従って温度450にて所望の膜厚となるまで絶縁膜( $SiOCN$ 膜)の成膜を行った際の膜組成を示す。

【0056】

図2に示すフローにおいて、繰り返し回数 $X$ は、プリカーサを供給する工程(S102)および窒化ガスを供給する工程(S103)を1サイクルとして、 $X$ サイクル毎に酸化ガスを供給する工程(S105)を行うことを示している。即ち、 $X$ は、酸化ガスを供給する工程(S105)の頻度を示す。また、繰り返し回数 $X$ 及び繰り返し回数 $Y$ の積 $X * Y$ は、プリカーサを供給する工程(S102)および窒化ガスを供給する工程(S103)を1サイクルとして、 $X * Y$ サイクル毎に改質工程(S107)を行うことを示している。即ち、 $X * Y$ は、改質工程(S107)の頻度を示す。

10

【0057】

図4では、 $X = 1$ として、改質工程(S107)の頻度( $X * Y$ )と絶縁膜の組成を示す。「non-plasma」では、水素プラズマによる改質を行わなかった場合の絶縁膜の組成を示す。「Low P-H<sub>2</sub>」では、水素プラズマによる改質を64サイクルに1回の頻度で行った場合の絶縁膜の組成を示す。「Mid P-H<sub>2</sub>」では、水素プラズマによる改質を16サイクルに1回の頻度で行った場合の絶縁膜の組成を示す。「High P-H<sub>2</sub>」では、水素プラズマによる改質を4サイクルに1回の頻度で行った場合の絶縁膜の組成を示す。「HH P-H<sub>2</sub>」では、水素プラズマによる改質を1サイクルに1回の頻度で行った場合の絶縁膜の組成を示す。

20

【0058】

図4に示すように、水素プラズマによる改質の頻度を調整することにより、絶縁膜の組成を調整することができる。例えば、水素プラズマによる改質頻度を高くする( $X * Y$ を小さくする)ことにより、Cの割合が減少し、Oの割合を増加させることができる。また、水素プラズマによる改質頻度を低くする( $X * Y$ を大きくする)ことにより、Cの割合が増大し、Oの割合を減少させることができる。なお、「non-plasma」においては、Oの割合が「Low P-H<sub>2</sub>」よりも高くなっている。これは、水素プラズマによる改質がされていない絶縁膜は、粗な膜となっており、処理容器1はウエハWを搬出して大気空間に曝した際、絶縁膜が自然酸化したことによるものである。

30

【0059】

次に、改質工程のRFパワーと絶縁膜の組成との関係について、図5を用いて説明する。図5は、改質工程の頻度及びRFパワーと絶縁膜の組成との関係を示すグラフの一例である。なお、図5において、「non-plasma」、「Low P-H<sub>2</sub>」、「Mid P-H<sub>2</sub>」、「High P-H<sub>2</sub>」、「HH P-H<sub>2</sub>」は、図4の場合と同様である。また、「Low P-H<sub>2</sub>」では、RFパワーを200W及び500Wとした際の絶縁膜の組成を示す。「Mid P-H<sub>2</sub>」では、RFパワーを100W、200W及び500Wとした際の絶縁膜の組成を示す。「High P-H<sub>2</sub>」では、RFパワーを100W及び200Wとした際の絶縁膜の組成を示す。「HH P-H<sub>2</sub>」では、RFパワーを200Wとした際の絶縁膜の組成を示す。

40

【0060】

このように、水素プラズマによる改質工程におけるRFパワーを調整することにより、絶縁膜の組成を調整することができる。例えば、RFパワーを高くすることにより、Cの割合が減少し、Oの割合を増加させることができる。また、RFパワーを低くすることにより、Cの割合が増大し、Oの割合を減少させることができる。

【0061】

50

また、水素プラズマによる改質工程における処理時間を調整することにより、絶縁膜の組成を調整することができる。例えば、処理時間を長くすることにより、Cの割合が減少し、Oの割合を増加させることができる。また、処理時間を短くすることにより、Cの割合が増大し、Oの割合を減少させることができる。

【0062】

次に、誘電率と膜密度との関係について、図6及び図7を用いて説明する。図6は、改質工程の頻度と絶縁膜の比誘電率及び膜密度との関係を示すグラフの一例である。図7は、改質工程の頻度及びRFパワーと絶縁膜の比誘電率及び膜密度との関係を示すグラフの一例である。比誘電率kの値を黒丸で示し、膜密度を棒グラフで示している。なお、図6及び図7において、「non-plasma」、「Low P-H<sub>2</sub>」、「Mid P-H<sub>2</sub>」、「High P-H<sub>2</sub>」、「HH P-H<sub>2</sub>」は、図4の場合と同様である。図7において、RFパワーは、図5の場合と同様である。

10

【0063】

図6及び図7に示すように、水素プラズマによる改質工程によって、誘電率を制御する効果がみられる。また、水素プラズマによる改質工程によって、膜密度の向上効果がみられる。従って、本発明に関わる開示によれば、生成される膜の組成を調整可能することで、誘電率を制御しつつ、膜密度を高密度化することでウェットエッチング耐性の高い絶縁膜を成膜することができる。

【0064】

なお、図2に示すSiOCN膜を成膜する場合を例に説明したが、図3に示すSiCN膜を成膜する場合においても同様である。

20

【0065】

以上、基板処理装置100による基板処理方法について説明したが、本開示は上記実施形態等に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本開示の要旨の範囲内において、種々の変形、改良が可能である。

【0066】

基板処理装置100は、容量結合プラズマを生成するものとして説明したが、プラズマの生成機構は、これに限られるものではない。例えば、リモートプラズマであってもよい。

【0067】

また、改質工程の頻度と、ウエハWに成膜される絶縁膜の組成との相関関係を予め求めておき、要求される絶縁膜の組成及び相関関係に基づいて、改質工程の頻度を選択してもよい。また、改質工程のRFパワー（プラズマ出力）と、ウエハWに成膜される絶縁膜の組成との相関関係を予め求めておき、要求される絶縁膜の組成及び相関関係に基づいて、改質工程のRFパワー（プラズマ出力）を選択してもよい。また、改質工程の処理時間（プラズマ処理時間）と、ウエハWに成膜される絶縁膜の組成との相関関係を予め求めておき、要求される絶縁膜の組成及び相関関係に基づいて、改質工程の処理時間（プラズマ処理時間）を選択してもよい。

30

【0068】

図2に示すフローにおいて、第1反応ガスが窒化ガスであり、第2反応ガスが酸化ガスであるものとして説明したが、これに限られるものではない。第1反応ガスが酸化ガスであり、第2反応ガスが窒化ガスであってもよい。また、第1反応ガス及び第2反応ガスはその他のガスであってもよい。また、図3に示すフローにおいて、第1反応ガスが窒化ガスであるものとして説明したが、これに限られるものではない。第1反応ガスが酸化ガスであってもよい。また、第1反応ガスはその他のガスであってもよい。

40

【0069】

また、図2及び図3に示すフローにおいて、水素プラズマによる改質頻度（図2においてX\*Y、図3においてX）は一定であるものとして説明したが、これに限られるものではない。例えば、水素プラズマによる改質頻度を徐々に低くしてもよい。また、水素プラズマによる改質頻度を徐々に高くしてもよい。また、水素プラズマによる改質頻度を変えずに、サイクル毎にRF電力及び/又はRF時間を徐々に小さく（短く）してもよい。また

50

、水素プラズマによる改質頻度を変えずに、サイクル毎にRF電力及び/又はRF時間を徐々に大きく(長く)してもよい。また、改質頻度の変更とサイクル毎のRF電力及び/又はRF時間の変更を組み合わせてもよい。

【0070】

これにより、生成される膜の組成を膜厚方向に調整可能とすることができる。例えば、生成される膜の表面付近は緻密化されウェットエッチング耐性が向上するとともに、膜の内側は誘電率を低くするといった制御が可能となる。

【符号の説明】

【0071】

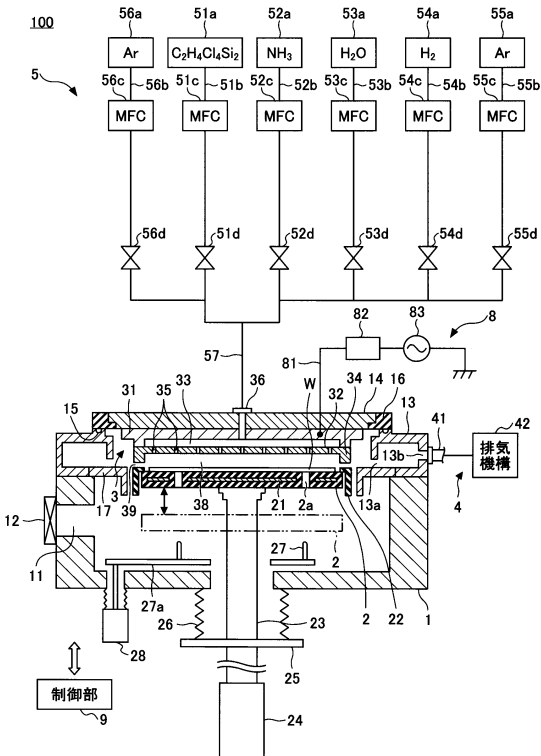
- 1 処理容器
- 2 載置台
- 3 シャワーヘッド
- 4 排気部
- 5 ガス供給機構
- 8 RF電力供給部
- 9 制御部
- 51a プリカーサガス供給源
- 52a 第1反応ガス供給源
- 53a 第2反応ガス供給源
- 54a 水素ガス供給源
- 55a, 56a キャリアガス/パージガス供給源
- 100 基板処理装置
- W ウエハ(基板)

10

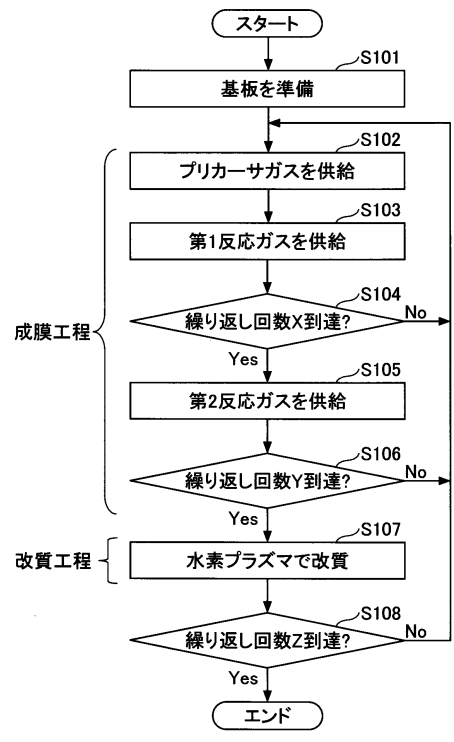
20

【図面】

【図1】



【図2】

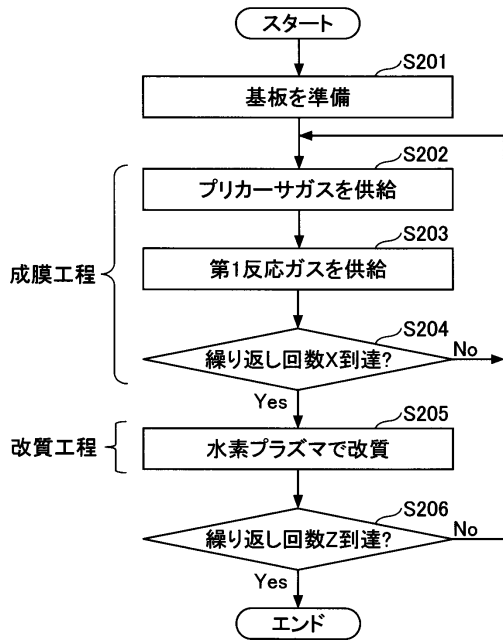


30

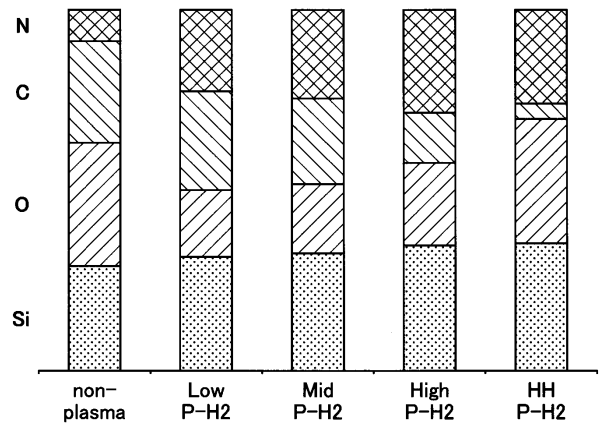
40

50

【 図 3 】



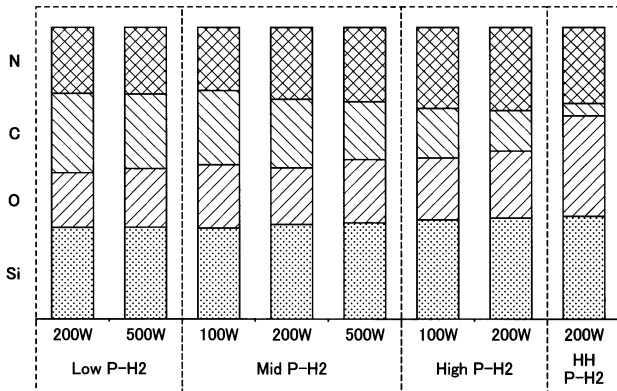
【 図 4 】



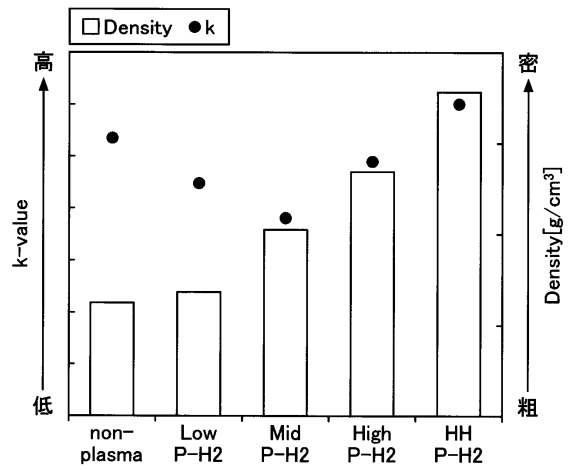
10

20

【 図 5 】



【 図 6 】

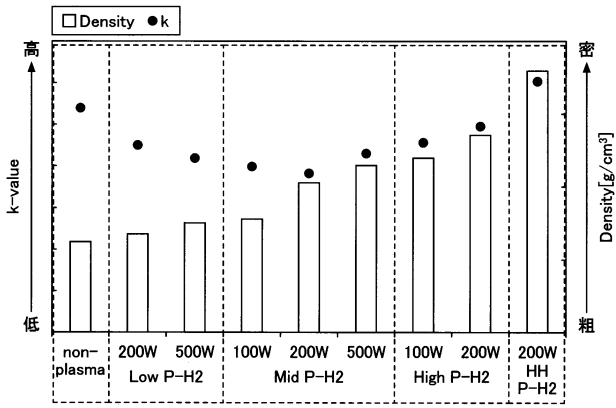


30

40

50

【 図 7 】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 敏夫  
山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内

(72)発明者 下村 晃司  
山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内

Fターム(参考) 4K030 AA03 AA06 AA09 AA13 AA14 AA17 BA48 CA12 DA08 EA01  
FA01 LA15  
5F045 AA08 AA15 AB31 AC07 AC11 AC12 AC15 AC16 AC17 DP03  
EB09 EE19 EF05 EH05 EH14 EH18 EK07 HA11  
5F058 BA20 BC08 BC10 BF07 BF27 BF29 BF30 BF37 BH16