

(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2009-152303

(P2009-152303A)

(43) 公開日 平成21年7月9日(2009.7.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/316 (2006.01)	HO 1 L 21/316 A	5 F 0 5 8
HO 1 L 21/318 (2006.01)	HO 1 L 21/318 A	5 F 1 4 0
HO 1 L 29/78 (2006.01)	HO 1 L 21/316 M	
	HO 1 L 29/78 3 O 1 G	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2007-327529 (P2007-327529)
 (22) 出願日 平成19年12月19日(2007.12.19)

(71) 出願人 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100090538
 弁理士 西山 恵三
 (74) 代理人 100096965
 弁理士 内尾 裕一
 (72) 発明者 鈴木 伸昌
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 Fターム(参考) 5F058 BA01 BA20 BD01 BD04 BD05
 BD06 BD12 BD13 BD15 BD16
 BE10 BF73 BF74 BF78 BJ01
 5F140 AA19 AA24 AA39 BA01 BD01
 BD04 BD06 BE03 BE05 BE07
 BE08 BE09

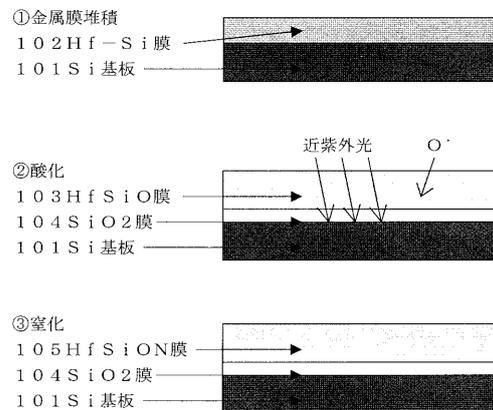
(54) 【発明の名称】 絶縁膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】高誘電率ゲート絶縁膜としての使用に適し、低EOTと低界面準位が両立できる絶縁膜を形成する。

【解決手段】Si基板101の上にスパッタによりHf-Si膜102を形成する第1工程と、Hf-Si膜を酸化してHfSiO膜103を形成する第2工程と、HfSiO膜を窒化してHfSiON膜105を形成する第3工程を含む。第2工程において、Hf-Si膜を酸化する際にHf-Si膜に近紫外光を照射し、Si基板の表層部を酸化してSiO₂膜104を形成する。近紫外光の波長は220~380nmである。近紫外光の光源として、Kr₂エキシマランプ、KrFエキシマランプ、XeClエキシマランプまたはXeFエキシマランプを用いる。第2工程では、プラズマ励起、光励起またはオゾン供給を用いて活性化された酸素を用いてHf-Si膜を酸化する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコン基板の上に絶縁膜を形成する方法であって、
シリコン基板の上に金属膜を形成する第 1 の工程と、
前記金属膜を酸化して金属と酸素とを含む膜を形成する第 2 の工程と、を含み、
前記第 2 の工程において、前記金属膜を酸化する際に該金属膜に近紫外光を照射し、前記シリコン基板の表層部を酸化して前記酸化シリコン膜を形成することを特徴とする、絶縁膜の形成方法。

【請求項 2】

前記第 2 の工程で形成された金属と酸素とを含む膜を窒化して金属と酸素と窒素とを含む膜を形成する第 3 の工程を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の絶縁膜の形成方法。

10

【請求項 3】

前記金属は、Hf、Al、La、Zr、Ta及びYの少なくとも1つであることを特徴とする、請求項 1 ~ 2 のいずれか一項に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項 4】

前記金属膜は、前記金属に加えてシリコンをも含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項 5】

前記近紫外光の波長は220 ~ 380 nmであることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の絶縁膜の形成方法。

20

【請求項 6】

前記近紫外光の光源として、Kr₂エキシマランプ、KrFエキシマランプ、XeClエキシマランプ及びXeFエキシマランプの少なくとも1つを用いることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項 7】

前記第 2 の工程で前記金属膜を活性化された酸素を用いて酸化することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項 8】

前記活性化された酸素は、プラズマ励起、光励起及びオゾン供給の少なくとも1つを用いて活性化されたものであることを特徴とする、請求項 7 に記載の絶縁膜の形成方法。

30

【請求項 9】

前記第 1 工程で前記金属膜をスパッタにより形成することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の絶縁膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、絶縁膜の形成方法に関するものであり、とくに半導体装置における高誘電率ゲート絶縁膜としての使用に適する絶縁膜の形成方法に関する。

【背景技術】

40

【0002】

半導体基板上に形成される殆どの高集積回路(LSI)の基本デバイスの1つである金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ(MOSFET)は、半導体に形成されるソース領域、ドレイン領域及びチャネル領域と、ゲート絶縁膜と、ゲート電極とから成る。ゲート電極にしきい値電圧(V_{th})以上の電圧が印加されることにより、ソース領域 - ドレイン領域間のチャネル領域に電流が流れ、トランジスタがOFFからONに切り換えられる。

【0003】

LSIの動作性能の向上のため、LSIのデザインルールを縮小する必要がある。デザインルールの縮小、即ちトランジスタにおけるゲート長(GL)の減少に伴って、ゲート

50

絶縁膜としてのゲート酸化膜の厚さ (t_{ox}) も減少させる必要がある ($t_{ox} = 0.018GL$)。これは、シリコン基板とゲート電極との間を高いキャパシタンスに維持するためである。

【0004】

ゲート酸化膜の薄膜化に伴い、1nm(3分子層程度)以下の物理膜厚が要求される SiO_2 膜は、リーク電流が増加するためゲート酸化膜として使用できない。

【0005】

そのため、 SiO_2 膜を誘電率が高い新たな誘電材料に取って替え、キャパシタンスを低下させることなくリーク電流の少ない厚い膜を使用する必要がある。

【0006】

高誘電率(High-k)のゲート絶縁膜には、例えば、次のような材料からなるものが例示される。本発明において、高誘電率(High-k)を有する材料とは、 SiO_2 の比誘電率 $\epsilon_r = 3.9$ よりも高い比誘電率を有する材料をいう。すなわち、 HfO_2 、 $HfON$ 、 $HfSiO$ 、 $HfSiON$ 、 $HfAlO$ 、 $HfAlON$ 、 LaO_2 、 $LaON$ 、 $LaAlO_3$ 、 $LaAlON$ 、 ZrO_2 、 $ZrON$ 、 $ZrSiO$ 、 $ZrSiON$ などである。

【0007】

High-kゲート絶縁膜の形成方法としては、特許文献1に記載されるような有機金属材料を使ったCVD法や、原子層堆積(ALD)法、スパッタ法などが検討されている。この中で、形成されるゲート絶縁膜への炭素不純物の混入が少ない点で、スパッタ法が有利である。

【0008】

ここで、最も実用に近いHigh-kゲート絶縁膜である $HfSiON$ 膜の、スパッタ法を用いた形成プロセスの一例を、図4を用いて説明する。図4において、501は Si 基板、502は Hf 単独金属膜若しくは $Hf-Si$ 混合金属膜、503は $HfSiO$ 膜、504は SiO_2 膜、505は $HfSiON$ 膜である。

【0009】

まず、熱酸化工程では、洗浄した Si 基板501上に熱酸化法により1~2nm厚の SiO_2 膜504を形成する。次に、金属膜堆積工程では、 SiO_2 膜504の上に、 Hf 単独金属膜若しくは $Hf-Si$ 混合金属膜502をスパッタ法により堆積する。次に、酸化工程では、活性化された酸素を用いた Hf 単独金属膜若しくは $Hf-Si$ 混合金属膜502の酸化を行い、 $HfSiO$ 膜503を形成する。その後、窒化工程では、プラズマ窒化により $HfSiO$ 膜503中に窒素を導入し、 $HfSiON$ 膜505を形成する。金属膜502を酸化する工程において、 Hf 原子が SiO_2 膜504中に拡散してシリケート層が形成され、最終的に低誘電率の SiO_2 膜504は初期よりも薄膜化し、高誘電率の $HfSiON$ 膜505が形成される。その結果、初期 SiO_2 膜厚から導出されるよりも等価酸化膜厚(EOT)の小さい膜が形成されるのである。ここで等価酸化膜厚(EOT)とは、高誘電率(High-k)膜の物理的な厚さを、 SiO_2 膜と等価な電氣的膜厚に換算した値のことをいう。

【0010】

しかし、初期 SiO_2 膜504を1.2nm以下にすることは難しく、 Hf の SiO_2 膜504中への拡散にも限界があるために、最終的に下地 SiO_2 膜504の膜厚を十二分に薄くすることが難しく、更にEOTを低減する事は困難であった。

【0011】

この $HfSiON$ 膜505下の SiO_2 膜504の薄膜化を実現する方法として、図5に示されるように、金属膜502の堆積を行う前の熱酸化を行わず、 Si 基板501上に直接金属膜502をスパッタ法により堆積する方法がある。

【0012】

まず、金属膜堆積工程では、 Si 基板501上に Hf を含む金属膜としての $Hf-Si$ 混合金属膜502をスパッタ法により堆積させる。次に、酸化工程では、活性化された酸

10

20

30

40

50

素を用いた H f - S i 混合金属膜 5 0 2 の酸化を行い、H f S i O 膜 5 0 3 を形成する。その後、窒化工程では、プラズマ窒化により H f S i O 膜 5 0 3 中に窒素を導入し、H f S i O N 膜 5 0 5 を形成する。金属膜 5 0 2 の酸化の際に、下地の S i 基板 5 0 1 の表層部も酸化され、初期 S i O₂ 膜 5 0 4 を形成しておく図 4 の方法と比較して、極めて薄い S i O₂ 膜 5 0 4 が形成される。その結果、等価酸化膜厚 (E O T) の極めて小さい膜が得られる。

【特許文献 1】特開 2 0 0 4 - 1 4 0 2 9 2 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

しかしながら、熱酸化膜を用いず S i 基板 5 0 1 上にスパッタにより金属膜 5 0 2 を直接形成する図 5 の H i g h - k ゲート絶縁膜形成方法においては、充分低い E O T が得られる反面、次のような問題点があった。すなわち、H f S i O N 膜 5 0 5 の下の S i O₂ 膜 5 0 4 が薄すぎるために、良好な S i O₂ / S i 界面が形成されず、界面準位が増加する場合があった。

【 0 0 1 4 】

本発明は、以上のような技術的課題に鑑みて、高誘電率ゲート絶縁膜としての使用に適し、低 E O T と低界面準位が両立できる絶縁膜を形成することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、上記の目的を達成するものとして、次のような絶縁膜の形成方法が提供される。すなわち、この方法は、シリコン基板の上に絶縁膜を形成する方法であって、シリコン基板の上に金属膜を形成する第 1 の工程と、前記金属膜を酸化して金属と酸素とを含む膜を形成する第 2 の工程と、を含む。この方法は、前記第 2 の工程において、前記金属膜を酸化する際に該金属膜に近紫外光を照射し、前記シリコン基板の表層部を酸化して前記酸化シリコン膜を形成することを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

本発明の一態様においては、前記方法は、前記第 2 の工程で形成された金属と酸素とを含む膜を窒化して金属と酸素と窒素とを含む膜を形成する第 3 の工程を含む。本発明の一態様においては、前記金属は、H f、A l、L a、Z r、T a 及び Y の少なくとも 1 つである。本発明の一態様においては、前記金属膜は、前記金属に加えてシリコンをも含む。

【 0 0 1 7 】

本発明の一態様においては、前記近紫外光の波長は 2 2 0 ~ 3 8 0 n m である。本発明の一態様においては、前記近紫外光の光源として、K r₂ エキシマランプ、K r F エキシマランプ、X e C l エキシマランプ及び X e F エキシマランプの少なくとも 1 つを用いる。

【 0 0 1 8 】

本発明の一態様においては、前記第 2 の工程で前記金属膜を活性化された酸素を用いて酸化する。本発明の一態様においては、前記活性化された酸素は、プラズマ励起、光励起及びオゾン供給の少なくとも 1 つを用いて活性化されたものである。本発明の一態様においては、前記第 1 工程で前記金属膜をスパッタにより形成する。

【発明の効果】

【 0 0 1 9 】

本発明によれば、高誘電率ゲート絶縁膜としての使用に適し、低 E O T と低界面準位が両立できる絶縁膜の形成が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 0 】

以下、図面を参照しながら、本発明による絶縁膜の形成方法の実施形態を詳細に説明する。

【 0 0 2 1 】

10

20

30

40

50

図1は、本発明による絶縁膜の形成方法の一実施形態を説明するための工程断面図である。また、図2は、本発明による絶縁膜の形成方法の実施に使用される装置の模式的断面図である。これらの図において、101はシリコン基板すなわちSi基板、102は金属膜としてのHf単独金属膜若しくはHfとSiとの混合金属膜(Hf-Si膜)である。103は金属と酸素とを含む膜としての金属と酸素とシリコンとを含む膜としてのHfSiO膜(Hfシリケート膜)、104は酸化シリコン膜すなわちSiO₂膜である。105は金属と酸素と窒素とを含む膜としての金属と酸素と窒素とシリコンとを含む膜としてのHfSiON膜(窒化Hfシリケート膜)である。また、111は酸化処理室、112は基板支持体、113はガス導入手段、114は排気手段、115は誘電体管、116は電力供給手段、117は光透過窓、118は近紫外光照明系である。

10

【0022】

絶縁膜は、HfSiON膜105とSiO₂膜104とにより形成される。ここで、SiO₂膜104が存在することで、界面特性が向上し、絶縁膜の電気的絶縁性が高められる。但し、SiO₂膜104は、HfSiON膜105より比誘電率が小さいので、SiO₂膜104の膜厚はHfSiON膜105の膜厚より小さくするのが好ましい。SiO₂/Si界面特性を向上させ低界面準位を得るためにはSiO₂膜104の膜厚は0.3nm以上であるのが好ましく、絶縁膜のEOTを低く維持するためにはSiO₂膜104の膜厚は0.9nm以下であるのが好ましい。

【0023】

まず、金属膜堆積工程(シリコン基板の上に金属膜を形成する第1の工程)では、洗浄したSi基板101の上にシリコンを含む金属膜としてのHf-Si膜102をスパッタ法により堆積形成する。スパッタ法によれば、炭素不純物等の不純物の混入が少ない金属膜を形成することができる。

20

【0024】

次に、酸化工程(金属膜を酸化して金属とシリコンと酸素とを含む膜を形成する第2の工程)では、近紫外光をHf-Si膜102に向けて照射しながら、活性化された酸素を用いてHf-Si膜102の酸化を行い、HfSiO膜103を形成する。近紫外光はHf-Si膜102等の金属膜を透過するので、Si基板101の表層部が近紫外光により励起される。従って、酸化工程では、Hf-Si膜102の酸化と共に、Si基板101の表層部の酸化も促進され、十分低い界面準位を有するSiO₂膜104が形成される。活性化された酸素としては、たとえばプラズマ励起、光励起及びオゾン供給の少なくとも1つを用いて活性化されたものを用いることができる。

30

【0025】

その後、窒化工程(金属と酸素とを含む膜を窒化して金属と酸素と窒素とを含む膜を形成する第3の工程)では、プラズマ窒化によりHfSiO膜103中に窒素を導入し、HfSiON膜105を形成する。

【0026】

以下、酸化工程につき、使用される装置の構成を含めて、詳細に説明する。まず、Hf-Si膜102付のSi基板101を基板支持体112上に載置し、所要の温度に加熱する。ガス導入手段113を介してO₂などの酸化性ガスを酸化処理室111内に導入し、排気手段114の実効排気速度を制御し酸化処理室111内を一定の圧力に維持する。近紫外光照明系118から発せられた近紫外光を光透過窓117を通してHf-Si膜102に向けて照射する。電力供給手段116から誘電体管115を通して酸化処理室111内に電力を供給することによりプラズマを発生させ、酸化性ガスを励起し、活性化された酸素を基板近傍に供給する。活性化された酸素によりHf-Si膜102が酸化されてHigh-k膜の一種であるHfSiO膜103が形成されると共に、Si基板101の表層部も酸化され、良好な界面を有するSiO₂膜104が制御性良く形成される。

40

【0027】

酸化工程で照射される近紫外光の波長は220~380nmであるのが好ましい。この近紫外光は、Hf-Si膜などの金属膜更には形成されつつあるHfSiO膜などの金属

50

と酸素とを含む膜に吸収されずに、大部分がSiに吸収されるので、シリコン基板の表層部に効率よく酸化シリコン膜を形成することができる。このような近紫外光の光源としては、Kr₂エキシマランプ、KrFエキシマランプ、XeClエキシマランプ及びXeFエキシマランプが例示される。これらの光源は複数種類を併用しても良い。

【0028】

本発明においては、金属として、Hf、Al、La、Zr、Ta及びYの少なくとも1つを用いることができる。本発明においては、金属膜は、上記金属からなるものの他に、これらの金属とシリコンとを含む膜であってもよい。

【0029】

本発明においては、絶縁膜を構成する金属と酸素とを含む膜としては、上記HfSiO膜やZrSiO膜のような金属シリケート膜、更にはHfO₂膜やLaO₂膜やZrO₂やHfAlO膜やLaAlO₃膜のような金属酸化膜が例示される。また、絶縁膜を構成する金属と酸素と窒素とを含む膜としては、上記のHfSiON膜やZrSiON膜のような窒化金属シリケート膜、更にはHfON膜やHfAlON膜やLaON膜やLaAlON膜やZrON膜などの金属酸化窒化膜が例示される。

10

【0030】

図3に、本発明による絶縁膜の形成方法を用いて、HfSiON膜及びSiO₂膜からなる絶縁膜を図1の実施形態に従って形成した場合の、SiO₂膜厚(下地酸化膜厚)の近紫外光照度依存性の一例を示す。このデータは次のようにして得られたものである。

【0031】

Si基板101上の金属膜102として、Si含有率30原子%のHf-Si混合金属をスパッタ法を用いて0.5nm厚に堆積したものを使用した。酸化処理時の基板温度は300に制御した。酸化性ガスとしてO₂を用い、これを流量1slmで供給した。酸化処理装置内は200Paの圧力に維持した。近紫外光源として308nm付近に発光ピークを有するXeClエキシマランプを用いた。酸素の活性化には表面波干渉プラズマ(SIP)を用い、中性酸素ラジカルを基板近傍に供給した。酸化時間は1分間に固定した。近紫外光照度は10~100mW/cm²の範囲で変化させた。

20

【0032】

その結果、SiO₂膜厚は、高照度領域で飽和傾向が見られるものの、近紫外光照度を変化させることにより下地SiO₂膜厚を0.3~0.7nmの範囲で制御可能であることが分かった。

30

【0033】

以上のことから、酸化工程において金属膜を透過する近紫外光を照射することにより、基板表層部に良好な界面を有するSiO₂膜を所望の膜厚に制御性良く形成することが可能になり、低EOTと共に低界面準位のHigh-k絶縁膜の形成が可能である。

【実施例】

【0034】

以下実施例を挙げて本発明による絶縁膜の形成方法をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0035】

40

[実施例1]

本実施例は、図1及び図2の実施形態に従って実施し、Hf-Si混合金属膜からHfSiON膜を形成した。基板101として、直径200mmのP型単結晶Si基板を使用した。

【0036】

まず、基板101の表面をRCA洗浄により洗浄し、不純物や、自然酸化膜の除去を行った。

【0037】

次に、基板101を図示しないRFマグネトロン方式のスパッタ装置内に搬送した。なおスパッタ装置のターゲットにはHf及びSiを用いた。まず、基板101をスパッタ装

50

置内に搬送した後、スパッタ装置内の排気を行い 5.5×10^{-4} Paまで減圧した。また、基板101を加熱手段により加熱し、300 に保持した。これらにより、金属膜102の堆積中に金属膜102を酸化させる虞のある酸素や水分などをスパッタ装置外へと排気した。続いて、スパッタ装置内に5 s c c mの流量でArガスを導入し、スパッタ装置内を0.2 Paに保持した。続いて、それぞれのターゲットに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、ターゲットを構成するHf原子及びSi原子のスパッタを行った。それぞれのターゲットにおいてスパッタされたHf原子及びSi原子は、ターゲットに対向する位置に支持された基板101に向けて飛び、基板101上に堆積された。この処理によって、膜厚1 nmのHf及びSiからなる金属膜(Hf-Si膜)102が形成された。このとき堆積形成された膜中のSiの組成比は約30原子%であった。

10

【0038】

次に、クラスター装置を構成する酸化装置の酸化処理室111内へと膜102付の基板101を搬送し、酸化処理を行った。酸素の活性化には、表面波励起プラズマを用いた。ガス導入手段113を介して、1 s l mの流量で O_2 ガスを導入した。さらに酸化処理室111内の圧力を250 Paに保持した。このとき、基板101の温度は、基板101を支持すると共に基板101を加熱可能なヒータを内蔵するステージすなわち基板支持体112によって300 に保持された。XeClエキシマランプを用いた近紫外光照明系118からの近紫外光を光透過窓117を通して金属膜102上で $50 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の照度で照射した。その後、2.45 GHzのマイクロ波をアンテナを含む電力供給手段116から放射し、装置内外を真空隔離する誘電体管115を介して酸化処理室内に導入し表面波プラズマを生成した。かくして励起された酸素プラズマによって、基板101上のHf及びSiからなる金属膜102の酸化を行い、HfSiO膜103を形成した。この際、XeClエキシマランプ118からの近紫外光は、Hf-Si膜102及び形成されつつあるHfSiO膜103を透過し下地の基板101の表層部のSiを励起し、その酸化が促進されて良好な界面を有する SiO_2 膜104が形成された。

20

【0039】

次に、形成されたHfSiO膜103を窒化する為、表面波励起プラズマにより窒素プラズマを発生する図示しないプラズマ装置内に基体を搬送した。なお、前記スパッタ装置とプラズマ装置とは、複数の工程を連続で行う為のクラスター装置を構成するモジュールの一つであり、各装置間で基板を搬送するエリアは常時高真空に保持された。このため、コスパッタ処理から窒化処理までの間、コスパッタされたHf及びSiが装置内に残存する酸素などにより酸化され難い雰囲気内に基板が保持された。

30

【0040】

プラズマ装置において、200 s c c mの流量で N_2 ガスを導入した。プラズマ装置内の圧力を30 Paに保持した。このとき、基板101は、基板101を支持すると共に基板を加熱可能なヒータを内蔵するステージによって200 に保持された。その後、2.45 GHzのマイクロ波を図示しないアンテナから放射し、装置内外を隔離する図示しない誘電体を介してプラズマ装置内に導入し表面波プラズマを生成した。かくして励起された窒素プラズマによって、HfSiO膜103の窒化を行った。

【0041】

かくして形成した膜をTEMにより断面観察したところ、シリコン基板101上に膜厚約0.6 nmの薄い酸化シリコン膜104が形成され、更にその上に膜厚1.6 nmのHfSiON膜105が形成されていることが確認された。更に、XPSにより窒化されたHfシリケート膜105に含まれる窒素濃度を測定したところ、約11原子%の窒素が膜中に導入されていることが確認された。電気特性を測定したところ、EOT1.02 nm、リーク電流密度 $2.3 \text{ E}^{-4} \text{ A} / \text{cm}^2$ の十分低い良好な結果が得られた。

40

【0042】

[実施例2]

本実施例は、図1及び図2の実施形態に従って実施し、Hf単独金属膜からHfSiON膜を形成した。基板101として、直径200 mmのP型単結晶Si基板を使用した。

50

【0043】

まず、基板101の表面をRCA洗浄により洗浄し、不純物や、自然酸化膜の除去を行った。

【0044】

次に、基板101を図示しないRFマグネトロン方式のスパッタ装置内に搬送した。なおスパッタ装置のターゲットにはHfのみを用いた。まず、基板101をスパッタ装置内に搬送した後、スパッタ装置内の排気を行い 3.0×10^{-4} Paまで減圧した。また、基板101を加熱手段により加熱し、300 に保持した。これらにより、金属膜102の堆積中に金属膜102を酸化させる虞のある酸素や水分などをスパッタ装置外へと排気した。続いて、スパッタ装置内に10 s c c mの流量でArガスを導入し、スパッタ装置内を0.2 Paに保持した。続いて、ターゲットに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、ターゲットを構成するHf原子のスパッタを行った。ターゲットにおいてスパッタされたHf原子は、ターゲットに対向する位置に支持された基板101に向けて飛び、基板101上に堆積された。この処理によって、膜厚0.7 nmのHfからなる金属膜(Hf膜)102が形成された。

10

【0045】

次に、クラスター装置を構成する酸化装置の酸化処理室111内へと膜102付の基板101を搬送し、酸化処理を行った。酸素の活性化には、表面波励起プラズマを用いた。ガス導入手段113を介して、1 s l mの流量で O_2 ガスを導入した。さらに酸化処理室111内の圧力を200 Paに保持した。このとき、基板101の温度は、基板101を支持すると共に基板101を加熱可能なヒータを内蔵するステージすなわち基板支持体112によって450 に保持された。XeClエキシマランプを用いた近紫外光照明系118からの近紫外光を光透過窓117を通して金属膜102上で100 mW/cm²の照度で照射した。その後、2.45 GHzのマイクロ波をアンテナを含む電力供給手段116から放射し、装置内外を真空隔離する誘電体管115を介して酸化処理室内に導入し表面波プラズマを生成した。かくして励起された酸素プラズマによって、基板101上のHf膜102の酸化を行い、HfSiO膜103を形成した。この際、XeClエキシマランプ118からの近紫外光は、Hf膜102及び形成されつつあるHfSiO膜103を透過し下地の基板101の表層部のSiを励起し、その酸化が促進されて良好な界面を有するSiO₂膜104が形成された。

20

30

【0046】

次に、形成されたHfSiO膜103を窒化する為、表面波励起プラズマにより窒素プラズマを発生する図示しないプラズマ装置内に基体を搬送した。なお、前記スパッタ装置とプラズマ装置とは、複数の工程を連続で行う為のクラスター装置を構成するモジュールの一つであり、各装置間で基板を搬送するエリアは常時高真空に保持された。このため、スパッタ処理から窒化処理までの間、スパッタされたHfが装置内に残存する酸素などにより酸化され難い雰囲気内に基板が保持された。

【0047】

プラズマ装置において、400 s c c mの流量で N_2 ガスを導入した。プラズマ装置内の圧力を40 Paに保持した。このとき、基板101は、基板101を支持すると共に基板を加熱可能なヒータを内蔵するステージによって200 に保持された。その後、2.45 GHzのマイクロ波を図示しないアンテナから放射し、装置内外を隔離する図示しない誘電体を介してプラズマ装置内に導入し表面波プラズマを生成した。かくして励起された窒素プラズマによって、HfSiO膜103の窒化を行った。

40

【0048】

かくして形成した膜をTEMにより断面観察したところ、シリコン基板101上に膜厚約0.6 nmの薄い酸化シリコン膜104が形成され、更にその上に膜厚1.5 nmのHfSiON膜105が形成されていることが確認された。更に、XPSにより窒化されたHfシリケート膜105に含まれる窒素濃度を測定したところ、約9原子%の窒素が膜中に導入されていることが確認された。電気特性を測定したところ、EOT0.95 nm,

50

リーク電流密度 $8.1 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ の十分低い良好な結果が得られた。

【0049】

[実施例3]

本実施例は、図1及び図2の実施形態に従って実施し、La-Al混合金属膜からLaAlO膜を形成した。基板101として、直径200mmのP型単結晶Si基板を使用した。

【0050】

まず、基板101の表面をRCA洗浄により洗浄し、不純物や、自然酸化膜の除去を行った。

【0051】

次に、基板101を図示しないRFマグネトロン方式のスパッタ装置内に搬送した。なおスパッタ装置のターゲットにはLa及びAlを用いた。まず、基板101をスパッタ装置内に搬送した後、スパッタ装置内の排気を行い $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した。また、基板101を加熱手段により加熱し、250℃に保持した。これらにより、金属膜102の堆積中に金属膜102を酸化させる虞のある酸素や水分などをスパッタ装置外へと排気した。続いて、スパッタ装置内に10sccmの流量でArガスを導入し、スパッタ装置内を0.2Paに保持した。続いて、それぞれのターゲットに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、ターゲットを構成するLa原子及びAl原子のスパッタを行った。それぞれのターゲットにおいてスパッタされたLa原子及びAl原子は、ターゲットに対向する位置に支持された基板101に向けて飛び、基板101上に堆積された。この処理によって、膜厚0.8nmのLa及びAlからなる金属膜(La-Al膜)102が形成された。このとき堆積形成された金属膜102中のAlの組成比は35原子%であった。

【0052】

次に、クラスター装置を構成する酸化装置の酸化処理室111内へと膜102付の基板101を搬送し、酸化処理を行った。酸素の活性化には、表面波励起プラズマを用いた。ガス導入手段113を介して、1slmの流量でO₂ガスを導入した。さらに酸化処理室111内の圧力を200Paに保持した。このとき、基板101の温度は、基板101を支持すると共に基板101を加熱可能なヒータを内蔵するステージすなわち基板支持体112によって300℃に保持された。Kr₂エキシマランプを用いた近紫外光照明系118からの近紫外光を光透過窓117を通して金属膜102上で40mW/cm²の照度で照射した。その後、2.45GHzのマイクロ波をアンテナを含む電力供給手段116から放射し、装置内外を真空隔離する誘電体管115を介して酸化処理室内に導入し表面波プラズマを生成した。かくして励起された酸素プラズマによって、基板101上のLa-Al膜102の酸化を行い、LaAlO膜103を形成した。この際、Kr₂エキシマランプ118からの近紫外光は、La-Al膜102及び形成されつつあるLaAlO膜103を透過し下地の基板101の表層部のSiを励起し、その酸化が促進されて良好な界面を有するSiO₂膜104が形成された。

【0053】

かくして形成した膜をTEMにより断面観察したところ、シリコン基板101上に膜厚約0.5nmの薄い酸化シリコン膜104が形成され、更にその上に膜厚1.5nmのLaAlO膜103が形成されていることが確認された。電気特性を測定したところ、EOT0.87nm、リーク電流密度 $5.5 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ の十分低い良好な結果が得られた。

【0054】

[実施例4]

本実施例は、図1及び図2の実施形態に従って実施し、Zr-Si混合金属膜からZrSiO膜を形成した。基板101として、直径200mmのP型単結晶Si基板を使用した。

【0055】

まず、基板101の表面をRCA洗浄により洗浄し、不純物や、自然酸化膜の除去を行

10

20

30

40

50

った。

【0056】

次に、基板101を図示しないRFマグネトロン方式のスパッタ装置内に搬送した。なおスパッタ装置のターゲットにはZr及びSiを用いた。まず、基板101をスパッタ装置内に搬送した後、スパッタ装置内の排気を行い 2.3×10^{-4} Paまで減圧した。また、基板101を加熱手段により加熱し、300 に保持した。これらにより、金属膜102の堆積中に金属膜102を酸化させる虞のある酸素や水分などをスパッタ装置外へと排気した。続いて、スパッタ装置内に5 s c c mの流量でArガスを導入し、スパッタ装置内を0.2 Paに保持した。続いて、それぞれのターゲットに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、ターゲットを構成するZr原子及びSi原子のスパッタを行った。それぞれのターゲットにおいてスパッタされたZr原子及びSi原子は、ターゲットに対向する位置に支持された基板101に向けて飛び、基板101上に堆積された。この処理によって、膜厚0.7 nmのZr及びSiからなる金属膜(Zr-Si膜)102が形成された。このとき堆積形成された金属膜102中のSiの組成比は30原子%であった。

10

【0057】

次に、クラスター装置を構成する酸化装置の酸化処理室111内へと膜102付の基板101を搬送し、酸化処理を行った。酸素の活性化には、表面波励起プラズマを用いた。ガス導入手段113を介して、1 s l mの流量でO₂ガスを導入した。さらに酸化処理室111内の圧力を250 Paに保持した。このとき、基板101の温度は、基板101を支持すると共に基板101を加熱可能なヒータを内蔵するステージすなわち基板支持体112によって300 に保持された。XeClエキシマランプを用いた近紫外光照明系118からの近紫外光を光透過窓117を通して金属膜102上で50 mW/cm²の照度で照射した。その後、2.45 GHzのマイクロ波をアンテナを含む電力供給手段116から放射し、装置内外を真空隔離する誘電体管115を介して酸化処理室内に導入し表面波プラズマを生成した。かくして励起された酸素プラズマによって、基板101上のZr-Si膜102の酸化を行い、ZrSiO膜103を形成した。この際、XeClエキシマランプ118からの近紫外光は、Zr-Si膜102及び形成されつつあるZrSiO膜103を透過し下地の基板101の表層部のSiを励起し、その酸化が促進されて良好な界面を有するSiO₂膜104が形成された。

20

【0058】

かくして形成した膜をTEMにより断面観察したところ、シリコン基板101上に膜厚約0.5 nmの薄い酸化シリコン膜104が形成され、更にその上に膜厚1.3 nmのZrSiO膜103が形成されていることが確認された。電気特性を測定したところ、EOT0.85 nm, リーク電流密度 4.3×10^{-2} A/cm²の十分低い良好な結果が得られた。

30

【0059】

[実施例5]

本実施例は、図1及び図2の実施形態に従って実施し、Zr単独金属膜からZrSiO膜を形成した。基板101として、直径200 mmのP型単結晶Si基板を使用した。

【0060】

まず、基板101の表面をRCA洗浄により洗浄し、不純物や、自然酸化膜の除去を行った。

40

【0061】

次に、基板101を図示しないRFマグネトロン方式のスパッタ装置内に搬送した。なおスパッタ装置のターゲットにはZrのみを用いた。まず、基板101をスパッタ装置内に搬送した後、スパッタ装置内の排気を行い 2.0×10^{-4} Paまで減圧した。また、基板101を加熱手段により加熱し、300 に保持した。これらにより、金属膜102の堆積中に金属膜102を酸化させる虞のある酸素や水分などをスパッタ装置外へと排気した。続いて、スパッタ装置内に10 s c c mの流量でArガスを導入し、スパッタ装置内を0.2 Paに保持した。続いて、それぞれのターゲットに高周波電圧を印加してプラ

50

ズマを生成し、ターゲットを構成するZr原子のスパッタを行った。ターゲットにおいてスパッタされたZr原子は、ターゲットに対向する位置に支持された基板101に向けて飛び、基板101上に堆積された。この処理によって、膜厚0.5nmのZrからなる金属膜(Zr膜)102が形成された。

【0062】

次に、クラスター装置を構成する酸化装置の酸化処理室111内へと膜102付の基板101を搬送し、酸化処理を行った。酸素の活性化には、表面波励起プラズマを用いた。ガス導入手段113を介して、1slmの流量でO₂ガスを導入した。さらに酸化処理室111内の圧力を200Paに保持した。このとき、基板101の温度は、基板101を支持すると共に基板101を加熱可能なヒータを内蔵するステージすなわち基板支持体112によって450℃に保持された。XeClエキシマランプを用いた近紫外光照明系118からの近紫外光を光透過窓117を通して金属膜102上で80mW/cm²の照度で照射した。その後、2.45GHzのマイクロ波をアンテナを含む電力供給手段116から放射し、装置内外を真空隔離する誘電体管115を介して酸化処理室内に導入し表面波プラズマを生成した。かくして励起された酸素プラズマによって、基板101上のZr膜102の酸化を行い、ZrSiO₂膜103を形成した。この際、XeClエキシマランプ118からの近紫外光は、Zr膜102及び形成されつつあるZrSiO₂膜103を透過し下地の基板101の表層部のSiを励起し、その酸化が促進されて良好な界面を有するSiO₂膜104が形成された。

10

【0063】

かくして形成した膜をTEMにより断面観察したところ、シリコン基板101上に膜厚約0.6nmの薄い酸化シリコン膜104が形成され、更にその上に膜厚1.3nmのZrSiO₂膜103が形成されていることが確認された。電気特性を測定したところ、EOT0.83nm, リーク電流密度7.8E-2A/cm²の十分低い良好な結果が得られた。

20

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図1】本発明による絶縁膜の形成方法の一実施形態を説明するための工程断面図である。

【図2】本発明による絶縁膜の形成方法の実施に使用される装置の模式的断面図である。

30

【図3】本発明による絶縁膜の形成方法を用いて絶縁膜を形成した場合の下地酸化膜厚の近紫外光照度依存性の一例を示すグラフである。

【図4】従来の高誘電率ゲート絶縁膜の形成工程の一例を説明するための工程断面図である。

【図5】従来の高誘電率ゲート絶縁膜の形成工程の他の例を説明するための工程断面図である。

【符号の説明】

【0065】

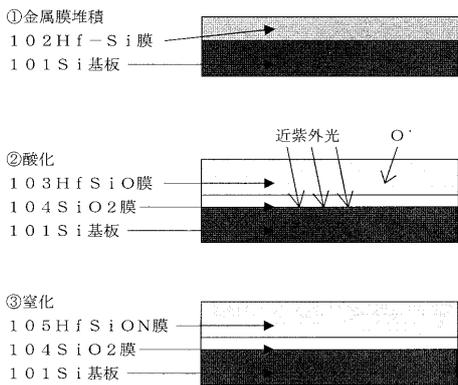
101, 501 Si基板
 102, 502 金属膜
 103, 503 金属シリケート膜
 104, 504 SiO₂膜
 105, 505 窒化金属シリケート膜
 111 酸化処理室
 112 基板支持体
 113 ガス導入手段
 114 排気手段
 115 誘電体管
 116 電力供給手段
 117 光透過窓

40

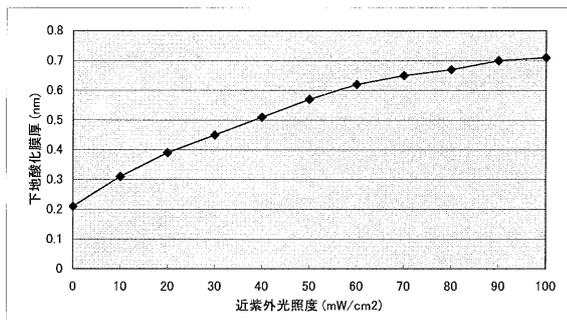
50

1 1 8 近紫外光照明系

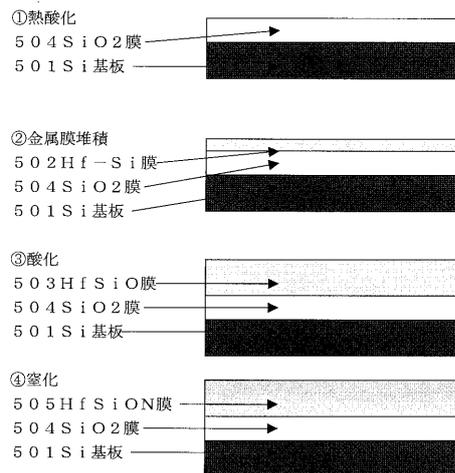
【 图 1 】



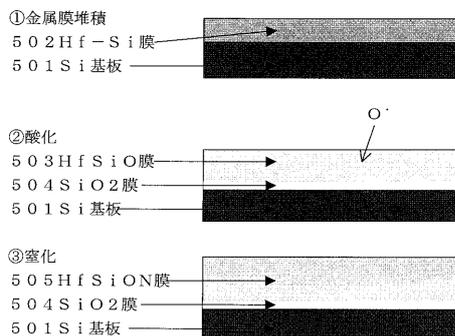
【 图 3 】



【 图 4 】



【 图 5 】



【 図 2 】

