(12)公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-87960 (P2004-87960A)

(43) 公開日 平成16年3月18日 (2004.3.18)

(51) Int.C1. ⁷	FI		テーマコード(参考)
HO1L 21/8234	HO1L 27/08	102C	5 F O 4 8
HO1L 21/316	HO1L 21/316	S	5 F O 5 8
HO1L 27/088			

審査請求 未請求 請求項の数 10 OL (全 12 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2002-249205 (P2002-249205) 平成14年8月28日 (2002.8.28)	(71) 出願人	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番					
		 (74)代理人	100091340					
			弁理士	高橋	敬四郎			
		(74)代理人	10010588	7				
			弁理士	来山	幹雄			
		(72)発明者	堀 充明					
			神奈川県	川崎市	中原区	上小田	中4丁	目1番
			1 号 a 士通株式会社内					
		Fターム (参	考) 5F048	AA07	AC01	BB05	BB11	BB16
				BC06	BG14	DA25		
			5F058	BA06	BC02	BE03	BE10	BF62
				BJ 10				

(54) 【発明の名称】半導体装置の製造方法

(57)【要約】

(19) 日本国特許庁(JP)

【課題】一旦形成した第1の厚さのゲート絶縁膜を除去 し、そこに第1の厚さより薄い第2の厚さを有し、高品 質の第2のゲート絶縁膜を形成することのできる半導体 装置の製造方法を提供する。

【解決手段】半導体装置の製造方法は、(a)半導体基 板表面の複数の領域に第1の厚さの第1のゲート絶縁膜 を形成する工程と、(b)前記複数の領域の一部におい て、前記第1のゲート絶縁膜を除去すると共に、自然酸 化膜の生成を許す工程と、(c)前記半導体基板を還元 性雰囲気中で加熱し、前記工程(b)で生成した自然酸 化膜を選択的に還元、除去する工程と、(d)前記工程 (c)の後、前記複数の領域の一部において、半導体基 板表面に第1の厚さより薄い第2の厚さの第2のゲート 絶縁膜を形成する工程と、を含む。

【選択図】 図4



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 半 導 体 基 板 表 面 の 複 数 の 領 域 に 第 1 の 厚 さ の 第 1 の ゲ ー ト 絶 縁 膜 を 形 成 す る 工 程 と 、

(b) 前記 複数の 領域の一部において、 前記 第 1 のゲート 絶縁 膜を除去すると共に、 自然 酸化 膜の生成を許す工程と、

(c)前記半導体基板を還元性雰囲気中で加熱し、前記工程(b)で生成した自然酸化膜 を選択的に還元、除去する工程と、

(d)前記工程(c)の後、前記複数の領域の一部において、半導体基板表面に第1の厚 さより薄い第2の厚さの第2のゲート絶縁膜を形成する工程と、

を含む半導体装置の製造方法。

【請求項2】

さらに、

(e)前記工程(d)の後、前記複数の領域の他の一部において、前記第1のゲート絶縁 膜または前記第2のゲート絶縁膜を除去すると共に、自然酸化膜の生成を許す工程と、 (f)前記工程(e)の後、前記半導体基板を還元性雰囲気中で加熱し、前記工程(e) で生成した自然酸化膜を選択的に還元、除去する工程と、 (g)前記複数の領域の他の一部において、半導体基板表面に第1の厚さ、および第2の 厚さより薄い第3の厚さの第3のゲート絶縁膜を形成する工程と、 を含む請求項1記載の半導体装置の製造方法。 【請求項3】 前 記 選 択 的 還 元 、 除 去 は 、 前 記 ゲ ー ト 絶 縁 膜 に 対 す る エ ッ チ レ ー ト を 1 / 2 以 下 に 保 っ て 行われる請求項1または2記載の半導体装置の製造方法。 【請求項4】 前 記 選 択 的 還 元 、 除 去 は 、 前 記 ゲ ー ト 絶 縁 膜 に 対 す る エ ッ チ レ ー ト を 約 1 / 8 以 下 に 保 っ て行われる請求項1または2記載の半導体装置の製造方法。 【請求項5】 前 記 還 元 性 雰 囲 気 は 、 水 素 雰 囲 気 ま た は 水 素 を 含 む 混 合 ガ ス 雰 囲 気 で あ る 請 求 項 1 ~ 4 の いずれか1項記載の半導体装置の製造方法。 【請求項6】 前記還元性雰囲気の圧力は100torr以下、前記加熱の温度は900 ~1050 の範囲内である請求項1~5のいずれか1項記載の半導体装置の製造方法。 【請求項7】 前記自然酸化膜の選択的還元、除去の後、前記半導体基板を大気に触れさせることなく、 次の ゲート 絶 縁 膜 が 形 成 さ れ る 請 求 項 1 ~ 6 の い ず れ か 1 項 記 載 の 半 導 体 装 置 の 製 造 方 法 【請求項8】 前記 ゲート 絶 縁 膜 形 成 工 程 は 、 初 め に 酸 化 膜 形 成 工 程 を 含 む 請 求 項 1 ~ 7 の い ず れ か 1 項 記載の半導体装置の製造方法。 【請求項9】 前 記 ゲ ー ト 絶 縁 膜 形 成 工 程 は 、 そ の 後 の 酸 化 膜 窒 化 工 程 を 含 む 請 求 項 8 記 載 の 半 導 体 装 置 の製造方法。 【請求項10】 前 記 半 導 体 基 板 は シ リ コ ン 基 板 で あ り 、 前 記 ゲ ー ト 絶 縁 膜 は シ リ コ ン 酸 化 膜 、 ま た は シ リ コン酸化窒化膜であり、前記自然酸化膜はSPM、SC1、SC2、オゾン水の少なくと もいずれか1つの薬液処理による酸化膜を含み、前記ゲート絶縁膜形成工程は熱酸化工程 を含む請求項1~9のいずれか1項記載の半導体装置の製造方法。 【発明の詳細な説明】 $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ 【発明の属する技術分野】

50

40

10

20

(3) 本発明は、半導体装置の製造方法に関し、特に厚さが異なる複数種類のゲート絶縁膜を有 する半導体装置の製造方法に関する。 【従来の技術】 絶縁ゲート型電界効果トランジスタにおいて、絶縁ゲート膜は重要な役割を果たす。酸化 シリコンで絶縁ゲート膜を形成する場合、高品質の酸化シリコン膜とするため、ゲート酸 化 膜 は 熱 酸 化 で 形 成 し て い る 。 し か し な が ら 、 ゲ ー ト 酸 化 膜 の 品 質 は 、 そ の 形 成 方 法 の み によって定まるものではなく、酸化前のシリコン基板の結晶性も影響を与えることが知ら 特開平8-321443号公報は、シリコンウエハを水素雰囲気中で1200 、1時間 アニールすることにより、シリコンウエハの表面平端性を改善し、極薄酸化膜の耐圧向上 、製造歩留まりの向上を図ることを提案している。 特開 平 7 - 3 3 5 6 6 1 号 公 報 は 、 ゲ ー ト 酸 化 膜 を 形 成 す る 前 処 理 と し て 、 7 0 0 t o r r以下の減圧水素雰囲気中1100 以下のアニールを行ない、シリコン格子内の酸素を 外方拡散させ、結晶欠陥を完全性の高いシリコン結晶格子に変えることを提案している。 以上のアニールを行うと、結晶欠陥の一種であるスリップラインを発生させる 可能性が大きい旨が教示されている。 特開平9-232325号公報は、ゲート酸化膜作成直前に、水素を含む雰囲気中、95 - ~ 1 2 0 0 で 1 ~ 6 0 秒 の アニ ー ル を 行 い 、 不 純 物 酸 素 を 外 方 拡 散 し 、 酸 化 膜 耐 圧 を向上することを提案している。 ロジック回路、ロジック メモリー混載回路等を有する半導体装置において、入出力回路 と内部回路とで異なる電源電圧を用いる場合がある。このような場合、印加される電圧に 応じてゲート絶縁膜の厚さを異ならせている。 又、内部回路内でも、トランジスタの目的に応じてゲート絶縁膜の厚さを異ならせる場合 がある。高速動作が求められるトランジスタにおいてはゲート絶縁膜を薄くし、低消費電 極を求められるトランジスタにおいては、相対的に厚いゲート絶縁膜を用いること等が提 案されている。 図 5 (A) ~ (F) は、 2 種類の厚さの異なるゲート絶縁膜を有する半導体装置の製造方 法を概略的に示す。 図 5 (A) に示すように、シリコン基板 5 0 の表面に素子分離用トレンチを形成し、酸化 シリコン等の絶縁層を堆積し、トレンチ以外の表面に堆積した絶縁膜を化学機械研磨(C M P) 等により除去することにより、シャロートレンチアイソレーション(S T I) 5 1 図5(B)に示すように、シリコン基板50の表面を熱酸化し、STI51で囲まれた活

10

20

40

30

性領域表面に、第1の厚さゲート絶縁膜52を形成する。第1の厚さのゲート絶縁膜52 は、厚さの異なるゲート絶縁膜の中、相対的に厚いゲート絶縁膜である。 [0010]

図5(C)に示すように、基板表面上にレジスト層を形成し、相対的に薄いゲート絶縁膜 を形成する活性領域を露出する開口を形成する。形成されたレジストパターン54をマス クとし、露出された第1のゲート絶縁膜52をフッ酸水溶液等で除去する。レジストパタ ーン54で覆われたゲート絶縁膜52はそのまま残る。

 $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix}$

[0002]

れている。

[0004]

1 2 0 0

0

[0005]

[0006]

[0007]

 $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 8 \end{bmatrix}$

を形成する。 [0009]

図5(D)に示すように、酸化膜除去工程及びその後の薬液処理において、薬液57と接 50

触するシリコン表面に、自然酸化膜58が形成される。 なお、本明細書において「自然酸化膜」は、シリコン基板等を空気中等に放置した場合等 に 表 面 に 形 成 さ れ る 低 密 度 な シ リ コ ン 酸 化 膜 及 び 薬 液 処 理 等 に よ り シ リ コ ン 表 面 に 形 成 さ れる低密度のシリコン酸化膜を意味する。自然酸化膜は、熱酸化等により形成した高品質 の酸化膜と較べ結晶性が不完全であり、密度が低い。 [0012]図5(E)に示すように、必要に応じてフッ酸水溶液59で表面を処理し、自然酸化膜5 8 を除去する。自然酸化膜は容易にフッ酸水溶液に溶解するため、先に形成したゲート絶 縁膜52の厚さをほとんど減させずに、自然酸化膜をエッチングできる。 10 図5(F)に示すように、露出したシリコン基板50の表面を熱酸化し、第1の厚さより も薄い第2の厚さのゲート酸化膜61を形成する。なお、この熱酸化工程において、第1 の厚さゲート酸化膜52も若干その厚さを増加させる。このようにして、厚さの異なる2 種類のゲート絶縁膜を形成する。 図5(E)に示す自然酸化膜除去を行わずに、薄いゲート酸化膜を形成すると、得られる ゲート酸化膜は自然酸化膜を含んだものとなる。自然酸化膜は薄い膜であり、その後に形 成されるゲート絶縁膜が自然酸化膜に較べ十分厚いものであれば、自然酸化膜の与える影 響は小さい。しかし、近年ゲート絶縁膜も薄くすることが要求され、典型的には1.5n m以下のゲート絶縁膜が要求されている。 20 [0015]自然酸化膜の厚さがが1nmあり、作成するゲート酸化膜が1.5nmとすると、自然酸 化膜が最終的ゲート絶縁膜に与える影響は大きい。自然酸化膜が形成された表面にそのま まゲート絶縁膜を形成すると、得られるゲート絶縁膜の品質が、自然酸化膜に起因して大 きく劣化してしまう。 [0016]図5(E)に示すように、フッ酸水溶液で自然酸化膜を除去すれば、自然酸化膜による影 響 は 低 減 す る こ と が で き る 。 し か し 、 洗 浄 後 絶 縁 膜 成 膜 ま で 、 大 気 中 に 基 板 を 保 持 す る と 新 た な 酸 化 が 生 じ る 。 洗 浄 か ら 成 膜 ま で の 時 間 管 理 が 必 要 で あ り 、 待 ち 時 間 が 変 化 す る と 出来上りゲート絶縁膜の膜厚もバラツキが大きくなる。 30 ゲート酸化膜に欠陥がある場合等、自然酸化膜を除去するフッ酸水溶液の処理を行なうと 、 ゲート酸化膜 5 2 にピンホール 6 0 が生じることがある。 ピンホール 6 0 が発生すると そこに形成される絶縁ゲート型トランジスタの特性は著しく損なわれる。 [0018] 【発明が解決しようとする課題】 以上説明したように、厚さの異なる2種類以上のゲート絶縁膜を有する半導体装置を高信 頼性、高性能を保って安定性良く製造することは容易ではなかった。 [0019]本発明の目的は、厚さの異なるゲート絶縁膜を有する半導体装置を、信頼性高く製造する 40 ことのできる半導体装置の製造方法を提供することである。 本 発 明 の 他 の 目 的 は 、 厚 さ の 異 な る 複 数 種 類 の ゲ ー ト 絶 縁 膜 を 形 成 し 、 相 対 的 に 薄 い ゲ ー ト絶縁膜も高品質で十分なゲート耐圧を有するものとすることのできる半導体装置の製造 方法を提供することである。 [0020]本発明のさらに他の目的は、一旦形成した第1の厚さのゲート絶縁膜を除去し、そこに第 1の厚さより薄い第2の厚さを有し、高品質の第2のゲート絶縁膜を形成することのでき る半導体装置の製造方法を提供することである。 $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 2 & 1 \end{bmatrix}$ 【課題を解決するための手段】 50

本発明の1観点によれば、(a)半導体基板表面の複数の領域に第1の厚さの第1のゲート絶縁膜を形成する工程と、(b)前記複数の領域の一部において、前記第1のゲート絶縁膜を除去すると共に、自然酸化膜の生成を許す工程と、(c)前記半導体基板を還元性雰囲気中で加熱し、前記工程(b)で生成した自然酸化膜を選択的に還元、除去する工程と、(d)前記工程(c)の後、前記複数の領域の一部において、半導体基板表面に第1 の厚さより薄い第2の厚さの第2のゲート絶縁膜を形成する工程と、を含む半導体装置の製造方法が提供される。

[0022]

【発明の実施の形態】

図1(A)に示すように、シリコン基板10の表面を薬液11で処理することが種々の場 10 合に必要である。薬液11としては、例えばレジスト層剥離や金属汚染の除去に用いられ る硫酸と過酸化水素の混合溶液(SPM)、パーティクル除去等に用いられるアンモニア と過酸化水素と水の混合溶液(SC1)、金属除去等に用いられる塩酸と過酸化水素と水 の混合溶液(SC2)、酸化膜除去等に用いられるフッ酸水溶液(HF)等がある。 【0023】

SPM、SC1、SC2の薬液処理は、目的に応じてその順序を入れ替え、複数種類を行 なうことが一般的である。このような薬液処理により、シリコン基板表面には、低密度で 結晶性の低い自然酸化膜が形成される。

 $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 2 & 4 \end{bmatrix}$

図1(C)に示すように、シリコン基板10の表面の自然酸化膜12を除去するため、水 20 素雰囲気中の熱処理を行なうことが有効である。

本発明者は、薬液処理により自然酸化膜を生成させ、その後20torrの減圧水素雰囲 気中で1000 、10秒間の熱処理を行うことにより、酸化膜の厚さがどのように変化 するかを調べた。比較のため、1nmの厚さの熱酸化膜も形成し、同様の水素雰囲気熱処 理を行なった。

[0025]

なお、 膜厚測定は全て空気中で単波長エリプソメーターを用いて行った。従って、シリコン基板が空気に接触することにより自然酸化膜が形成されることは避けようがない。 【 0 0 2 6 】

図1(D)は、測定の結果を示す。図中白抜きの棒グラフは、始めに形成された酸化膜の 30 厚さを示す。SPMの薬液処理を行った後の自然酸化膜は、厚さ約1nmである。熱酸化 膜も厚さ約1nmに形成した。SC1の薬液処理を行った後の自然酸化膜の厚さは、約0 .6nmである。SC2の薬液処理を行った後の自然酸化膜の厚さは、約0.55nmで ある。HF処理を行った後の自然酸化膜の厚さは、約0.25nmである。 【0027】

なお、シリコン基板を空気中に放置すると表面には自然酸化膜が成長する。上述の薬液処 理を行った半導体基板をその後空気中に放置すると、薬液処理による自然酸化膜に加えて 、さらに空気中放置による自然酸化膜が成長するであろう。

【0028】

図中右側に示したハッチングを付した棒グラフは、水素雰囲気熱処理を行った後の酸化膜 40 の厚さを示す。水素雰囲気熱処理後の酸化膜は、SPM処理後の自然酸化膜においては約 0.1nmとなった。SC1、SC2の薬液処理後の自然酸化膜もほぼ同様の厚さに減少 した。HF処理後の自然酸化膜は約0.25nmと薄かったが、水素雰囲気熱処理後の酸 化膜も他の場合よりやや薄い。

[0029]

薬液処理後の自然酸化膜を水素雰囲気中熱処理を行うことにより、ほぼ大部分の自然酸化 膜は除去されることが判った。水素雰囲気中熱処理後も、約0.1 nmの自然酸化膜があ るが、この自然酸化膜は、薬液処理によって生じたものの残りか、空気に接触することに より新たに生成されたものかは判断できない。後者であれば、自然酸化膜はほぼ完全に除 去できることになるが、前者の可能性も否定できないので、以下前者として解析を進める

【 0 0 3 0 】

熱酸化により形成した厚さ約1 n m のシリコン酸化膜は、水素雰囲気熱処理により厚さ約0.05 n m 減少したが、そのほとんどの厚さが残っている。水素雰囲気中熱処理は、自然酸化膜に対して選択的なエッチングであることが判る。

(6)

【0031】

H F 薬液処理による自然酸化膜の水素雰囲気中熱処理によるエッチ量は約0.15 n m で あり、熱酸化膜のエッチ量約0.05 n m は、その約1/3であり、多くとも1/2 以下 である。S C 1, S C 2 の薬液処理による自然酸化膜の水素雰囲気中熱処理によるエッチ 量は、約0.5 n m であり、熱酸化膜のエッチ量約0.05 n m は、その約1/10であ り、多くとも1/8 以下である。S P M 薬液処理による自然酸化膜の水素雰囲気中熱処理 によるエッチ量は約0.9 n m であり、熱酸化膜のエッチ量約0.05 n m は、その約1 /18 であり、多くとも1/16以下である。

【 0 0 3 2 】

図1(D)に示す結果から、水素雰囲気熱処理が自然酸化膜を選択的に除去し、かつ熱酸 化膜をほぼそのまま残すのに有効な処理であることが判る。特にレジスト除去にSPMの 薬液処理を行い、その後SC1,SC2の薬液処理を行なった場合、水素雰囲気中熱処理 により、薬液処理による自然酸化膜はほぼ完全に除去し、熱酸化膜に対するエッチ量は1 /8以下に抑えることが可能である。

[0033]

水素雰囲気熱処理の温度を変えた時、その効果がどのように変化するかを調べた。 図1(E)は、SPM薬液処理により生じた自然酸化膜に対し、種々の温度で水素雰囲気 熱処理を行った結果を示す。水素雰囲気の圧力は20torrに固定し、処理時間は10 秒間に固定し、熱処理温度を変えた時の残存する自然酸化膜の厚さを測定した結果を示す 。始めに形成されている自然酸化膜の厚さは、約1nmである。

【0034】

熱処理温度は、750 ~1100 の範囲で変化させた。750 から温度を向上させていくと、900 で残存する自然酸化膜の厚さが大きく減少し、1050 までほぼ同様の結果が続く。温度を1100 に昇温すると、残存する自然酸化膜の厚さはかえって増大している。この結果からは、水素雰囲気熱処理の温度は、約900 ~1050 で行なうことが好ましいと判る。

[0035]

水素雰囲気熱処理を行ったシリコン基板表面は、ダングリングボンドが水素終端され、大気による酸化が起こり難い状態と考えられる。長時間空気中放置による自然酸化膜への影響を調べた。

【 0 0 3 6 】

図2(A)に示すように、シリコン基板10上に自然酸化膜12が形成された状態で、大気中に放置し、酸化膜の厚さがどのように変化をするかを調べた。なお、水素雰囲気熱処理は、20torrの水素雰囲気中1000、10秒間行った。

【 0 0 3 7 】

図2(B)は、酸化膜の膜厚変化を示すグラフである。縦軸が酸化膜の膜厚を単位nmで 示し、横軸が大気中放置の時間長を単位hour(時間)で示す。

SPM処理した基板表面の酸化膜は、当初より約1nmと厚い。大気中に放置すると、酸 化膜の厚さは徐々にではあるがさらに増大する。HF処理した基板表面の酸化膜は、当初 約0.25nmであり、時間経過と共に増加している。HF処理は、基板表面のダングリ ングボンドを水素終端させる機能があるが、耐酸化性が破れやすい状態であると考えられ る。

[0038]

水素雰囲気熱処理を行った基板表面の酸化膜は、当初厚さ約0.1nmであり、長時間大 気中に放置しても酸化膜の増加は極めてわずかである。これは、基板表面のダングリング 50

10

(7)

ボンドが水素終端され、大気中の酸素によって酸化され難い状態を保っていることを示す と考えられる。HF処理の基板表面と比べても、酸化膜の膜厚増加は極めて緩やかである [0039]基板表面に800 の水蒸気酸化により約7nmの相対的に厚膜のゲート絶縁膜を形成し 、 相 対 的 に 薄 膜 の ゲ ー ト 絶 縁 膜 を 形 成 す る 領 域 で ゲ ー ト 絶 縁 膜 を 除 去 し (図 5 (A) ~ (D) に示す工程に対応)、続いて水素雰囲気熱処理を行い、約1.2 nmの相対的に薄膜 の ゲート 絶 縁 膜 を 形 成 す る 処 理 を 行 っ た 。 そ の 後 ゲート 電 極 を 作 成 し 、 相 対 的 に 薄 膜 の ゲ ート絶縁膜成膜処理における水素雰囲気熱処理による影響を調べた。なお、比較のため、 自然酸化膜除去を行なわなかった場合、HF処理を行った場合(図5(E)に対応)も測 定した。 [0040]図 2 (C) は、用いたサンプルの構成を概略的に示す。シリコン基板 1 0 の上に相対的に 厚膜のゲート絶縁膜13が形成され、その上にゲート電極14が形成されている。 $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 4 & 1 \end{bmatrix}$ 図2(D)は、測定結果を示すグラフである。横軸は破壊に致るまでに流れた電荷量QB Dの対数を示し、縦軸の累積不良率を示す。 HF処理を行ったサンプルにおいては、電荷 量QBDが低い領域で起こるBモード不良が多くなっている。水素雰囲気熱処理を行った サンプルにおいては、処理無しのサンプルとほぼ同等のBモード不良率となっている。こ の結果から、HF処理を行うとBモード不良を発生し易いが、水素雰囲気熱処理を行うと 、 厚 膜 部 の ゲ ー ト 絶 縁 膜 に 対 し て 悪 影 響 を 与 え な い こ と が 判 る 。 $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 4 & 2 \end{bmatrix}$ 従って、半導体装置の信頼性を劣化させることなく、薄膜のゲート絶縁膜成膜領域の酸化 膜を除去でき、薄膜ゲート絶縁膜を制御性高く成膜することが可能となる。薬液処理等の 工程、大気中保持等によって形成された自然酸化膜を水素雰囲気熱処理で除去するので、 酸化前の基板状態を一定にでき、安定した薄膜ゲート絶縁膜を形成できる。自然酸化膜の 膜厚を無視でき、洗浄から絶縁膜成膜までの時間管理を従来よりも緩和できる。 [0043]図3(A)、(B)に示すように、水素雰囲気熱処理の前及び後において、原子間力顕微 鏡(AFM)を用い、シリコン表面の平坦性を観察した。図3(A)が処理前の基板表面 を概略的に示し、平坦性を示すRMSは約0.263nmであった。 [0044]図3(B)は、水素雰囲気熱処理後の基板表面の状態を概略的に示し、平坦性を表わすR MSは0.073nmであった。平坦性を示すRMSは、水素雰囲気熱処理により1/3 以下に低下していることが判る。すなわち、基板表面は水素雰囲気熱処理により大きく平 坦化される。 【0045】 又、 一 旦 厚 膜 の ゲ ー ト 絶 縁 膜 を 成 膜 し 、 厚 膜 ゲ ー ト 絶 縁 膜 の 一 部 を 除 去 し 、 処 理 を 行 っ た 場合と処理を行なわなかった場合の両方において、薄膜ゲート絶縁膜を形成し、ゲート電 極、ソース/ドレイン領域を形成し、その特性を調べた。 [0046]図 3 (C) に示すように、シリコン基板 1 0 表面には薄膜のゲート絶縁膜 1 5 が形成され その上に多結晶シリコンのゲート電極16が形成されている。ゲート電極の両側には、 ソース/ドレイン領域17が形成されている。このようなトランジスタを形成した後、相 互コンダクタンスを測定した。 [0047]図3(D)は、測定結果を示すグラフである。縦軸は相互コンダクタンスを単位nm・S で示し、横軸は膜厚換算の実効ゲート電圧を単位MV/cmで示す。実線p1は、水素雰 囲気熱処理を行なった場合の特性を示し、破線p2は、水素雰囲気熱処理を行なわなかっ た場合の特性を示す。相互コンダクタンスは、水素雰囲気熱処理を行うことにより大幅に

10

20

30

40

増大していることが判る。すなわち、ゲート電圧の単位変化により、より大きなドレイン 電流変化が水素雰囲気熱処理を行ったサンプルにおいて得られている。相互コンダクタン スの向上は、最大40%に及んでいる。 [0048]以 上 の 実 験 結 果 か ら 、 膜 厚 の 異 な る ゲ ー ト 絶 縁 膜 を 形 成 す る た め 、 ゲ ー ト 絶 縁 膜 の 一 部 を 一旦除去し、薄いゲート絶縁膜をさらに形成する際、水素雰囲気熱処理を行うことにより 、特性の向上を図れることが判る。 [0049]なお、上述の実験においては、水素雰囲気熱処理をランプアニールにより行ったが、炉で 行うことも可能であろう。炉でアニール処理を行なう場合、熱処理時間は長くすることが 必要であろう。水素雰囲気の圧力は、100torr以下が好ましい。熱処理温度は10 50 以下と相対的に低く、熱処理時間もランプアニールの場合10秒程度と短くてよい 。 炉 ア ニ ー ル を 用 い た 場 合 に も 、 加 熱 時 間 は 比 較 的 短 い 時 間 で す む 。 こ の た め 、 水 素 雰 囲 気熱処理によりシリコン基板中の不純物プロファイルを変化させてしまう問題は少ないで あろう。 [0050]以下、上述の実験結果を考慮した実施例による半導体装置の製造方法を説明する。 図4(A)に示すように、シリコン基板20の表面に、素子分離用トレンチを形成し、酸 化シリコン等を埋め込んでSTI素子分離領域21を形成する。素子分離領域21により 、活性領域AR1、AR2が画定されている。 $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 5 & 1 \end{bmatrix}$ 図4(B)に示すように、800 の水蒸気(ウェット)酸化により、基板20表面に厚 さ約7 n m の相対的に厚いゲート絶縁膜22を形成する。 図4(C)に示すように、基板表面にレジスト層を形成し、露光現像して活性領域AR2 を開口するレジストパターン24を作成する。レジストパターン24をマスクとし、活性 領域AR2上の酸化膜22をフッ酸水溶液により除去する。 図4(D)に示すように、薬液27によりレジストパターン24を除去する。レジスト除 去用の薬液は、例えばSPMである。さらに、SC1、SC2等の薬液処理を行う。薬液 27により、活性領域AR2表面上に、自然酸化膜28が形成される。 [0053]図 4 (E) に示すように、 2 0 t o r r の水素ガス 1 0 0 % 雰囲気中で基板 2 0 を 1 0 0 で10秒間加熱し、水素雰囲気熱処理を行なう。水素雰囲気29により、活性領域A 0 R 2 上の自然酸化膜 2 8 は除去される。この時、先に形成したゲート絶縁膜 2 2 の膜減り はたかだか 0 . 0 5 n m で あ り 、 活 性 領 域 A R 2 に お い て は 、 自 然 酸 化 膜 の ほ ぼ 全 体 が 除 去され、自然酸化膜が一部残存したとしてもその膜厚はたかだか約0.1nmである。 [0054]自然酸化膜が残存するとした場合も、熱酸化膜に対するエッチレート比は少なくとも1/ 2以下、 H F 処理以外なら1 / 8以下、 S P M 処理なら1 / 1 6以下である。 [0055]図4(F)に示すように、水素雰囲気熱処理を行った処理室と同一の処理室内、又は真空 を 破 ら ず に 基 板 を 搬 送 で き る 処 理 室 内 に お い て 乾 燥 (ド ラ イ) 酸 素 雰 囲 気 中 で 相 対 的 に 薄 いゲート絶縁膜31の形成を行なう。酸化シリコン膜の形成をドライ熱酸化で行った後、 窒化性雰囲気、例えばN₂O、NO等のガス雰囲気中で窒化処理を行なう。 [0056]導入された窒素が、酸化シリコン膜 3 1 をマイグレートし、基板 2 0 との界面近傍に酸化 窒化シリコン膜又は窒化シリコン膜を形成する。このようにして、活性領域AR2に厚さ 約 1 . 2 n m の 相 対 的 に 薄 い ゲ ー ト 絶 縁 膜 を 形 成 す る 。 相 対 的 に 薄 い ゲ ー ト 絶 縁 膜 に 窒 素 を導入するのは、ゲート電極中の不純物の影響を防止するためであるが、他の手段を採用

(8)

し、窒素導入を省略することもできる。

50

10

20

30

[0057]

図 4 (G) に示すように、多結晶シリコン層を厚さ約 1 5 0 n m 成 膜 し、所望のゲート電 極幅でパターニングする。ゲート電極をマスクとし、エクステンション領域のイオン注入 を行なう。サイドウォールスペーサを形成した後、再び不純物イオン注入を行い、高濃度 ソース / ドレイン領域36を作成する。その後、ゲート電極を層間絶縁膜38で覆う。な お、ゲート、ソース、ドレインに対しそれぞれ引き出し電極G、S、Dを形成する。 [0058]

このようにして、厚さの異なる2種類のゲート絶縁膜を有する半導体装置を形成すること ができる。

なお、以上の説明においては、2種類のゲート絶縁膜を有する半導体装置を形成したが、 10 3種類のゲート絶縁膜を有する半導体装置を形成することもできる。この場合は、図4(A)~(F)に示す工程により、厚いゲート絶縁膜と中位の厚さのゲート絶縁膜を形成し 、図4(C)~(F)に示す工程を繰り返し、さらに薄いゲート絶縁膜を形成する。この ようにして3種類のゲート絶縁膜を形成した後、ゲート電極、エクステンション領域、側 壁酸化膜、ソース/ドレイン領域、層間絶縁膜の形成を行い、図4(H)に示す構成を得 る。

[0059]

 $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 6 & 0 \end{bmatrix}$

ゲート絶縁膜の一部を除去する工程において、レジスト除去およびそれに引き続く表面処 理の薬液処理を行うが、薬液処理後に水素雰囲気熱処理を行うことにより、薬液処理によ る悪影響を防止することができる。さらに、水素雰囲気熱処理により、基板表面が平坦化 され、ゲート耐圧の向上を図ることができる。

20

薬液処理として、SPM、SC1、SC2、HFを説明したが、オゾン水による処理を行 う場合も同様である。

- な お 、 始 め に 形 成 す る ゲ ー ト 絶 縁 膜 の 成 膜 前 に 、 同 様 の 水 素 雰 囲 気 熱 処 理 を 行 な っ て も よ い。なお、水素雰囲気熱処理の条件は、残存させるゲート絶縁膜に大きな影響を与えない 範囲内で自由に選択することができる。水素雰囲気の代りに、水素を含む雰囲気を用いて もよい。例えば、窒素やアルゴン等のガスで水素を希釈した雰囲気を用いてもよい。 [0061]
- 水 素 雰 囲 気 熱 処 理 を 行 っ た 後 、 薄 い ゲ ー ト 絶 縁 膜 を 形 成 し た が 、 水 素 雰 囲 気 熱 処 理 後 の 酸 30 化膜は、図2(B)に示すように時間的に極めて安定である。従って、大気に暴露した後 、その後の工程を行なうことも可能であろう。最も薄いゲート絶縁膜は、窒化酸化膜で形 成したが、窒化酸化膜中の窒素の分布は種々選択することができる。窒素の導入方法に関 しても種々選択することが可能である。

[0062]

最も薄いゲート絶縁膜を、先ず熱酸化により酸化シリコン膜を形成し、この酸化シリコン 膜に窒素を導入することにより形成したが、プラズマ酸化やラジカル酸化による酸化膜を 用いることも可能であろう。又、窒素を含まない酸化膜を用いることも可能であろう。 $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 6 & 3 \end{bmatrix}$

高誘 電 率 (ハ イ K) 材 料 と し て 知 ら れ る 高 誘 電 率 を 有 す る 膜 を ゲ ー ト 絶 縁 膜 又 は そ の 一 部 40 として用いることも可能であろう。同一活性領域内に、ゲート絶縁膜の厚さが異なる2つ 以上の素子を形成してもよい。

[0064]

その他種々の変更、改良、組合わせが可能なことは当業者に自明であろう。

[0065]

【発明の効果】

以 上 説 明 し た よ う に 、 本 発 明 に よ れ ば 、 厚 さ が 異 な る 2 種 類 以 上 の ゲ ー ト 絶 縁 膜 を 安 定 性 良く、高信頼性、高性能を保ちつつ形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明者が行った実験を説明するための概略断面図及びグラフである。

【図2】本発明者が行った実験を説明するための概略断面図及びグラフである。 【図3】本発明者が行った実験を説明するための概略断面図及びグラフである。 【図4】本発明の実施例による半導体装置の製造方法を示す概略断面図である。 【図5】従来の技術による半導体装置の製造方法を概略的に示す断面図である。 【符号の説明】 1 0 シリコン基板 1 1 薬 液 12 自然酸化膜 13 厚膜ゲート絶縁膜 ゲート電極 14 15 ゲート絶縁膜 1 6 ゲート電極 17 ソース / ドレイン領域 20 シリコン基板 2 1 STI素子分離領域 AR 活性領域 22 (厚膜)ゲート絶縁膜 24 レジストパターン 27 薬 液 29 水素雰囲気 3 1 (薄膜)ゲート絶縁膜 33 ゲート電極 34 エクステンション領域 35 側壁酸化膜 ソース / ドレイン領域 36 38 層間絶縁膜 S ソース電極 G ゲート電極 D ドレイン電極

10



【図2】

(11)



【図3】



【図4】





