

(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2008-288620

(P2008-288620A)

(43) 公開日 平成20年11月27日(2008.11.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 L 21/318 (2006.01)</b>	HO 1 L 21/318 C	5 F 0 5 8
	HO 1 L 21/318 A	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2008-222163 (P2008-222163)	(71) 出願人	000219967 東京エレクトロン株式会社
(22) 出願日	平成20年8月29日 (2008. 8. 29)		東京都港区赤坂五丁目3番1号
(62) 分割の表示	特願2004-506074 (P2004-506074) の分割	(74) 代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦
原出願日	平成15年5月15日 (2003. 5. 15)	(72) 発明者	松山 征嗣 京都府京都市南区吉祥院清水町17-1-304
(31) 優先権主張番号	特願2002-141654 (P2002-141654)	(72) 発明者	菅原 卓也 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン株式会社内
(32) 優先日	平成14年5月16日 (2002. 5. 16)	(72) 発明者	尾▲崎▼ 成則 兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 東京エレクトロン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

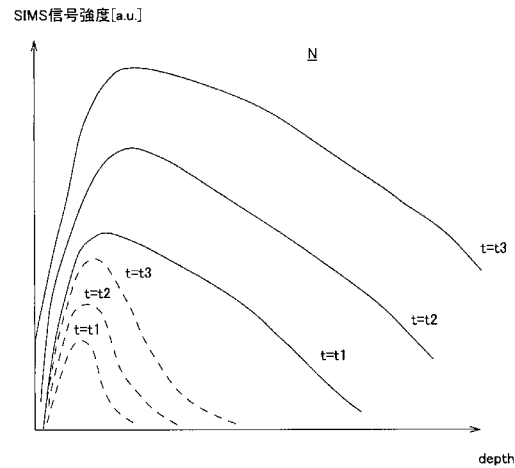
(54) 【発明の名称】 基板処理方法

(57) 【要約】

【課題】膜中における窒素原子の分布を最適化できる酸化膜の窒化方法を提供する

【解決手段】基板処理方法は、1 nmを超える厚さの酸化膜を有するシリコン基板を処理容器内に準備する工程と、前記処理容器内にArと窒素を供給して、該処理容器内にプラズマを形成する工程と、前記酸化膜を、前記プラズマ中において励起された窒素ラジカルあるいは窒素イオンに曝露し、前記酸化膜中に窒素原子を導入する工程と、を備え、前記酸化膜中に窒素原子を導入する工程は、前記処理容器内が60 Pa以下の処理圧力下で前記酸化膜を前記窒素ラジカル又は窒素イオンに曝露することにより、窒素を前記酸化膜に導入することを特徴とする。

【選択図】 図4



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

1 nm を超える厚さの酸化膜を有するシリコン基板を処理容器内に準備する工程と、前記処理容器内に Ar と窒素を供給して、該処理容器内にプラズマを形成する工程と、前記酸化膜を、前記プラズマ中において励起された窒素ラジカルあるいは窒素イオンに曝露し、前記酸化膜中に窒素原子を導入する工程と、を備え、

前記酸化膜中に窒素原子を導入する工程は、前記処理容器内が 60 Pa 以下の処理圧力下で前記酸化膜を前記窒素ラジカル又は窒素イオンに曝露することにより、窒素を前記酸化膜に導入することを特徴とする基板処理方法。

## 【請求項 2】

シリコン基板表面に 1 nm を超える厚さの酸化膜を形成する工程と、前記酸化膜上に Ar と窒素を供給して前記酸化膜上にプラズマを生成する工程と、前記酸化膜を、マイクロ波プラズマ中において励起された窒素ラジカルあるいは窒素イオンに曝露し、前記酸化膜中に窒素原子を導入する工程と、を含み、

前記酸化膜中に窒素原子を導入する工程は、60 Pa 以下の処理圧力で前記酸化膜を前記窒素ラジカル又は窒素イオンに曝露することにより窒素を前記酸化膜に導入することを特徴とする基板処理方法。

## 【請求項 3】

前記窒素を導入する工程は、前記酸化膜の厚さが 1.6 nm 超えであり前記処理圧力が 30 Pa 以下で実行されることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の基板処理方法。

## 【請求項 4】

前記窒素を導入する工程は、前記シリコン基板の温度が 550 以下で実行されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のうち、いずれか一項記載の基板処理方法。

## 【請求項 5】

前記プラズマは、平面アンテナによりマイクロ波を供給して前記酸化膜上に生成されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のうち、いずれか一項記載の基板処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は一般に基板処理方法に係り、特にシリコン基板表面に形成された酸化膜の窒化方法に関する。

## 【0002】

微細化技術の進展により、今日では 0.1 μm を切るゲート長の超微細化半導体装置の製造が可能になりつつある。

## 【0003】

かかる超微細化半導体装置において、ゲート長の短縮に伴って半導体装置の動作速度を向上させようとする、ゲート絶縁膜の厚さをスケーリング則に従って減少させる必要がある。例えばゲート絶縁膜として従来の熱酸化膜を使った場合、ゲート絶縁膜の厚さを従来の 1.7 nm 以下に減少させる必要がある。しかし、酸化膜の厚さをこのように減少させると、トンネル効果により酸化膜を通して流れるゲートリーク電流が増大してしまう。

## 【0004】

このため、従来より、ゲート絶縁膜として従来のシリコン酸化膜の代わりに Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> あるいは ZrO<sub>2</sub> などの高誘電体膜を使うことが検討されている。しかし、これらの高誘電体膜は半導体技術において従来から使われてきているシリコン酸化膜とは性質が大きく異なっており、これらの高誘電体膜をゲート絶縁膜として使うためには、解決しなければならない課題が数多く残っている。

## 【0005】

これに対し、シリコン窒化膜は従来の半導体プロセスで使われてきた材料であり、しかもシリコン酸化膜の 2 倍の比誘電率を有するため、次世代の高速半導体装置のゲート絶縁膜として有望な材料である。

10

20

30

40

50

## 【背景技術】

## 【0006】

従来より、シリコン窒化膜は層間絶縁膜上にプラズマCVD法により形成されるのが一般的であった。しかし、このようなCVD窒化膜は一般にリーク電流が大きく、ゲート絶縁膜としては不相当であった。このため、従来より窒化膜をゲート絶縁膜に使う試みはなされていない。

## 【0007】

これに対し、最近ではマイクロ波励起されたArあるいはKrのような希ガスプラズマ中に窒素あるいは窒素と水素、あるいはNH<sub>3</sub>ガスのような窒素を含んだガスを導入し、NラジカルあるいはNHラジカルを発生させ、シリコン酸化膜表面を窒化して酸窒化膜に変換する技術が提案されている。このようにして形成された酸窒化膜は、酸化膜換算膜厚が小さく、しかも熱酸化膜に匹敵する、あるいはそれを凌ぐリーク電流特性を有し、次世代高速半導体装置のゲート絶縁膜として有望であると考えられている。このようにして形成された酸窒化膜は化学的にも安定で、酸窒化膜上に高誘電体膜を形成した場合でも、前記酸窒化膜中を通して生じる高誘電体膜中の金属元素の拡散、およびかかる拡散による高誘電体膜とシリコン基板との間の反応を抑制することができる。また、シリコン基板表面をかかすマイクロ波プラズマにより直接に窒化する技術も提案されている。

10

## 【0008】

ところで、従来酸化膜中に窒素を導入する方法として、窒素雰囲気中における熱処理や窒素イオンの注入が知られているが、このような方法では、導入された窒素原子は主としてシリコン基板と酸化膜との界面近傍に濃集することが知られている。その結果、このような従来の酸窒化膜をMOSトランジスタのゲート絶縁膜に使った場合には、界面準位形成によるしきい値電圧の変動や、移動度の劣化などの問題が発生してしまう。

20

## 【0009】

同様な理由から、NラジカルあるいはNHラジカル処理により形成された酸窒化膜の場合でも、膜中における窒素原子の分布を適切に制御しないと、所望の半導体装置の特性向上が得られないばかりか、かえって特性の劣化を引き起こしてしまう。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

そこで、本発明は上記の問題点を解決した、新規で有用な基板処理方法を提供することを概括的課題とする。

30

## 【0011】

本発明のより具体的な課題は、膜中における窒素原子の分布を最適化できる酸化膜の窒化方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

本発明の他の課題は、

シリコン基板表面に酸化膜を形成する工程と、

前記酸化膜を、マイクロ波プラズマ中において励起された窒素ラジカルあるいは窒素イオンに曝露し、前記酸化膜中に窒素原子を導入する工程とよりなることを特徴とする基板処理方法を提供することにある。

40

## 【0013】

本発明によれば、酸化膜をマイクロ波励起された窒素ラジカルで窒化処理する際に、酸化膜の初期膜厚に応じて処理圧を選択することにより、リーク電流特性をはじめとする最適な特性を有する酸窒化膜を得ることができる。

## 【0014】

本発明のその他の課題および特徴は、以下に図面を参照しながら行う本発明の詳細な説明より明らかとなる。

## 【産業上の利用可能性】

50

## 【 0 0 1 5 】

本発明によれば、酸化膜を、平面アンテナを介して導入されるマイクロ波によって励起された窒素ラジカルで窒化処理する際に、酸化膜の初期膜厚に応じて処理圧を選択することにより、リーク電流特性をはじめとする最適な特性を有する酸化窒化膜を得ることができる。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 1 6 】

本発明の発明者は、本発明の基礎となる研究において酸化膜を、Arガスプラズマにより励起された窒素ラジカルにより窒化処理する実験を行っていたところ、膜中における窒素原子の分布が、窒化処理条件、特に処理圧力および処理時間により大きく変化することを見出した。

10

## 【 0 0 1 7 】

そこで、本発明は上記の知見に基づいて、膜中における窒素原子の分布を最適化できる酸化膜の窒化方法を提供することにある。

## [ 第 1 実施例 ]

図 1 は、本発明で使われるプラズマ基板処理装置 10 の概略的構成を示す。

## 【 0 0 1 8 】

図 1 を参照するに、プラズマ基板処理装置 10 はプロセス空間 11 A 中に被処理基板 W を保持する基板保持台 12 が形成された処理容器 11 を有し、処理容器 11 は排気ポート 11 B において排気される。

20

## 【 0 0 1 9 】

前記処理容器 11 上には前記基板保持台 12 上の被処理基板 W に対応して開口部が形成されており、前記開口部は、アルミナ等の低損失セラミックよりなる天板 13 により塞がれている。さらに天板 13 の下には、前記被処理基板 W に対面するように、ガス導入路とこれに連通する多数のノズル開口部とを形成された、ガスリング 14 が形成されている。

## 【 0 0 2 0 】

前記天板 14 はマイクロ波窓を形成し、前記天板 13 の上部には、ラジアルラインスロットアンテナあるいはホーンアンテナ等の平面マイクロ波アンテナ 15 が形成されている。

## 【 0 0 2 1 】

動作時には、前記処理容器 11 内部の処理空間は前記排気ポート 11 A を介して排気することにより所定の処理圧に設定され、前記ガスリング 14 から Ar や Kr 等の不活性ガスと共に酸化ガスや窒化ガスが導入される。

30

## 【 0 0 2 2 】

さらに前記アンテナ 15 から周波数が数 GHz、例えば 2.45 GHz のマイクロ波を導入することにより、前記処理容器 11 中において被処理基板 W の表面に高密度マイクロ波プラズマを励起する。プラズマを、アンテナを介して導入されたマイクロ波により励起することにより、図 1 の基板処理装置ではプラズマの電子温度が低く、被処理基板 W や処理容器 11 内壁の損傷が回避できる。また、形成されたラジカルは被処理基板 W の表面に沿って径方向に流れ、速やかに排気されるため、ラジカルの再結合が抑制され、効率的で非常に一様な基板処理が、550 以下の低温において可能になる。

40

## 【 0 0 2 3 】

図 2 A ~ 2 C は、図 1 の基板処理装置 10 を使った本発明の一実施例による基板処理プロセスを示す。

## 【 0 0 2 4 】

図 2 A を参照するに、シリコン基板 21 を前記被処理基板 W として前記基板処理装置 10 の処理容器 11 中に導入し、前記ガスリング 14 から Kr と酸素の混合ガスを導入し、これをマイクロ波プラズマ励起することにより原子状酸素 O\* を形成する。かかる原子状酸素 O\* により前記シリコン基板 21 の表面を処理することにより、図 2 B に示すように、シリコン基板 21 の表面に厚さが 1.6 nm のシリコン酸化膜 22 を形成する。このよ

50

うにして形成されたシリコン酸化膜 22 は、400 程度の非常に低い基板温度で形成されたにもかかわらず、700 以上の高温で形成された熱酸化膜に匹敵するリーク電流特性を有する。あるいは、前記シリコン酸化膜 22 は熱酸化膜であってもよい。

【0025】

次に図 2 C の工程において図 1 の基板処理装置 10 において前記処理容器 11 中に Ar と窒素の混合ガスを供給し、基板温度を 400 に設定してマイクロ波を供給することによりプラズマを励起する。

【0026】

図 2 C の工程では、処理容器 11 の内圧を 5 ~ 7 Pa に設定し、Ar ガスを例えば 1000 SCCM の流量で、また窒素ガスを例えば 40 SCCM の流量で供給する。その結果、前記シリコン酸化膜 22 の表面が窒化され、シリコン酸窒化膜 22 A に変換される。

10

【0027】

図 3 は、このように窒化処理された酸窒化膜 22 A 中における、酸素原子および窒素原子の分布を示す SIMS プロファイルを示す。

【0028】

図 3 を参照するに、酸窒化膜 22 A とシリコン基板 21 との界面は約 1.6 nm の深さに位置しており、前記酸窒化膜 22 A 中において窒素原子は膜厚方向中央部において濃度が最大になっているのがわかる。また図 3 の結果は、前記酸窒化膜 22 A 中において前記窒素原子は膜表面およびその直下部分を除き、ほぼ全体に分布していることを示している。これは、前記酸窒化膜 22 A とシリコン基板 21 との界面近傍にも、実質的な量の窒素原子が存在することを意味する。

20

【0029】

図 3 中には、前記図 2 C の工程を同じ条件下、ただし処理圧を 60 ~ 130 Pa に変化させて行った場合の、前記酸窒化膜 22 A 中における窒素原子の分布が破線でさらに示されている。

【0030】

図 3 を再び参照するに、このように図 2 C の窒化処理を高い処理圧で行った場合には、酸窒化膜 22 A 中に取り込まれる窒素原子の数は処理圧が低い場合と比較して減少し、膜中の窒素濃度も減少する。特にこのように窒化処理を高い処理圧で行った場合には、酸窒化膜 22 A とシリコン基板 21 との界面近傍において窒素濃度は検出限界以下であり、殆ど存在していないのがわかる。

30

【0031】

このように、図 2 C の酸化膜の窒化処理工程を高い処理圧で行うことにより、前記酸窒化膜 22 A 中における窒素原子の分布を浅い部分に限定することが可能になり、このような酸窒化膜 22 A をゲート絶縁膜に使った MOS トランジスタにおいて、窒素原子が酸窒化膜 22 A 中、シリコン基板 21 との界面近傍に存在することによるキャリア移動度の低下やしきい値電圧の変動などの問題を解消することが可能になる。

【0032】

図 4 は、図 2 C の窒化処理を 60 ~ 130 Pa の高い処理圧で行った場合（破線）と 5 ~ 7 Pa の低い処理圧で行った場合（実線）について、膜中における窒素原子の分布の時間変化を示す図である。

40

【0033】

図 4 を参照するに、処理圧が高い場合、酸窒化膜 22 A 中における窒素原子の侵入深さは限られており、従って 60 Pa を超える高い処理圧での窒化処理は、非常に薄い、例えば膜厚が 1 nm 以下の酸化膜の一部にのみ窒素を導入するのに適しているのに対し、処理圧が低い場合には、窒素原子は酸窒化膜全体に分布し、従って 60 Pa 以下の低い処理圧での窒化処理は比較的厚い、例えば膜厚が 1 nm を超える酸化膜を一様に窒化するのに適していることがわかる。

【0034】

図 3, 4 の結果は、図 2 C の窒化処理の際に処理圧を高くすると電子温度が下がるため

50

プラズマ中で形成された窒素イオンが基板方向に加速されにくく、基板に到達する前に失活してしまうため基板を窒化する確率が低くなるのに対し、処理圧を低く設定した場合は電子温度が上がるために窒素イオンが基板方向に加速され、活性の状態で基板に到達しやすくなるために窒化が行われやすくなる事情を反映しているものと考えられる。

【0035】

図5は、本発明方法で形成された酸窒化膜をゲート絶縁膜に用いたn型MOSキャパシタのリーク特性を示す。酸窒化膜の形成方法としては、膜厚が1.6nmの酸化膜に対して図2Cの窒化処理を60~130Paの高い処理圧で様々な時間行った場合と、5~7Paの低い処理圧で様々な時間行った場合の二通りの方法が用いられている。縦軸はゲート電圧-1.8Vにおけるゲートリーク電流密度 $J_g$ を示し、横軸は酸化膜換算膜厚 $T_{ox}$ を示す。

10

【0036】

ただし図5中、破線は高い処理圧での結果を、実線は低い処理圧での結果を示す。

【0037】

図5を参照するに、前記低い処理圧で図2Cの窒化処理を行った場合、酸化膜中に窒素原子が侵入することで酸化膜換算膜厚 $T_{ox}$ がほぼ1.4nmまで減少し、しかもリーク電流の増加が抑制されるが、窒化処理を長く継続すると図中にxで示すポイントにおいてターンアラウンド現象が生じ、リーク電流が減少を開始するとともに、酸化換算膜厚 $T_{ox}$ が増加をはじめめる。これは酸窒化膜12A形成の際の酸化膜12中への大規模な窒素原子の侵入に伴い、膜中の酸素原子がシリコン基板中に侵入を開始し、結果的に酸窒化膜12Aの物理的な膜厚が増大してしまうことによるものと考えられる。このようなシリコン基板中への酸素原子の侵入は、酸窒化膜12Aとシリコン基板12との間の界面を劣化させる。図2Cの工程において酸化膜12中に窒素を導入して酸窒化膜12Aを形成する場合には、前記ターンアラウンドポイント直前の状態を実現することにより、酸窒化膜12Aの膜質を損なうことなく、その酸化膜換算膜厚 $T_{ox}$ を最小化することが可能になる。

20

【0038】

一方、前記図2Cの窒化処理を高い処理圧で実行した場合には、膜中に取り込まれる窒素原子の量が少ないため、図5中に破線で示すように酸化膜換算膜厚の減少はわずかであるが、酸化膜換算膜厚の減少に伴うリーク電流の増加はさらに抑制される。すなわち、図5中、破線で示すカーブの勾配は、実線で示すカーブの勾配よりも緩くなっている。

30

【0039】

そこで、図6に示すように許容されるリーク電流の値を-1.8V電圧印加時において $1A/cm^2$ とすると、図2Bの状態での酸化膜の膜厚、すなわち矢印Aで示す初期膜厚が例えば1.45nm以下である場合、5~7Paでの窒化処理により窒素原子を導入した場合には、リーク電流値が前記許容範囲を超えてしまうのがわかる。

【0040】

図6の例では、矢印Bで示す酸化膜12の初期膜厚が約1.6nmである場合にターンアラウンドポイント直前でのリーク電流密度が、前記窒化処理を5~7Paの低圧で行った場合に許容限界値とほぼ等しい値になっている。このことから、前記酸化膜12の初期膜厚が約1.6nm以下の場合には、前記窒化処理を5~7Paの低圧で行った場合にはリーク電流が前記許容値を超えてしまい、前記窒化処理はこのような低い処理圧ではなく60~130Paの高い処理圧で行うのが好ましいと結論される。

40

【0041】

前記窒化処理を60~130Paの圧力範囲で実行した場合には、換算膜厚の減少に伴うリーク電流増大の割合が小さいため、初期膜厚が1.6nm未満であってもリーク電流値が $1A/cm^2$ 以下の要件を満足することができる。

【0042】

一方、前記酸化膜の初期膜厚が1.6nmを超えている場合には、図2Cの窒化処理工程において処理圧を30Paよりも低く、好ましくは5~7Paの範囲に設定するのが好ましい。

50

## 【0043】

このように、酸化膜の窒化処理の際、本発明によれば酸化膜の初期膜厚の値に応じて窒化処理の際の処理圧を選択することにより、得られる酸窒化膜のリーク電流値を所望の許容範囲内に収めることが可能になる。

## 【0044】

以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明は上記の特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した要旨内において様々な変形・変更が可能である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0045】

【図1】本発明で使われるマイクロ波プラズマ基板処理装置の構成を示す図である。

【図2】(A)～(C)は図1の基板処理装置を使って実行されるシリコン基板の酸化処理および酸化膜の窒化処理を示す図である。

【図3】本発明の一実施例で得られた酸窒化膜中における窒素原子の分布を示す図である。

【図4】図3の酸窒化膜中における窒素原子の分布の時間変化を示す図である。

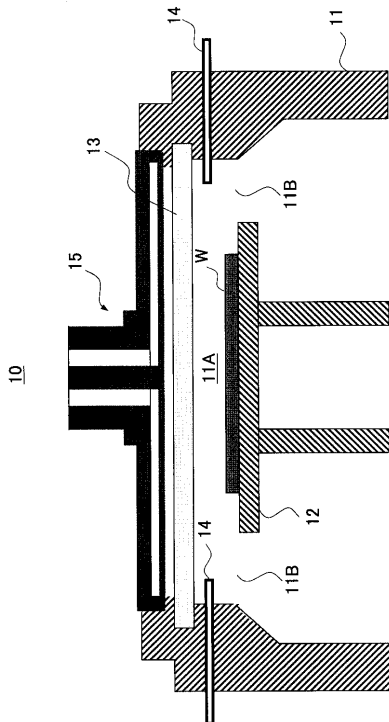
【図5】本実施例における酸化膜の窒化処理に伴うリーク電流と酸化膜換算膜厚との関係を示す図である。

【図6】本実施例における酸化膜の窒化処理に伴うリーク電流と酸化膜換算膜厚との関係を示す別の図である。

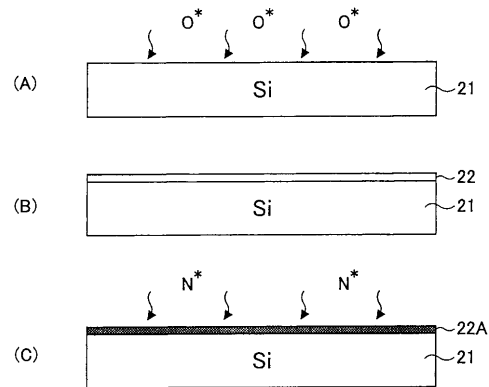
10

20

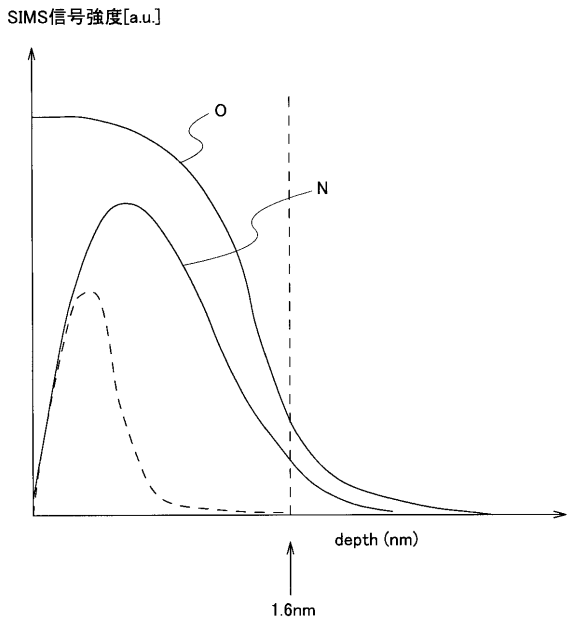
【図1】



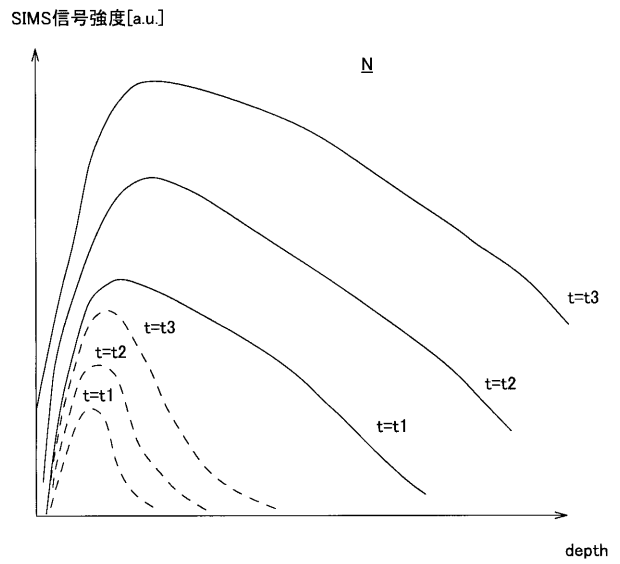
【図2】



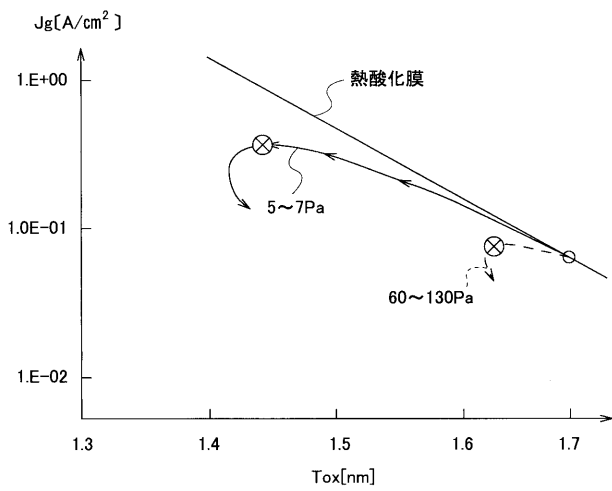
【 図 3 】



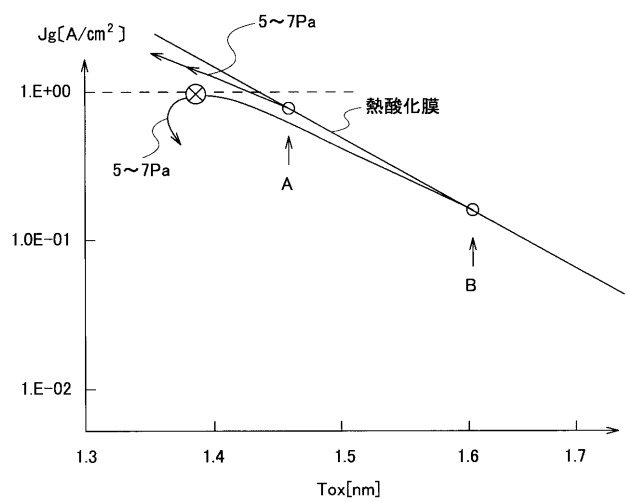
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】





---

フロントページの続き

(72)発明者 中西 敏雄

兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 佐々木 勝

兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 東京エレクトロン株式会社内

Fターム(参考) 5F058 BA20 BC11 BD04 BD15 BF55 BF60 BF73 BF74 BG02 BG03  
BG10 BJ01