

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5291467号  
(P5291467)

(45) 発行日 平成25年9月18日(2013.9.18)

(24) 登録日 平成25年6月14日(2013.6.14)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 L 21/316 (2006.01)	HO 1 L 21/316	A
HO 1 L 21/31 (2006.01)	HO 1 L 21/31	A
HO 1 L 21/336 (2006.01)	HO 1 L 29/78	3 O 1 G
HO 1 L 29/78 (2006.01)	HO 1 L 21/76	L
HO 1 L 21/76 (2006.01)		

請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-537495 (P2008-537495)	(73) 特許権者	000219967
(86) (22) 出願日	平成19年9月27日(2007.9.27)		東京エレクトロン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/068754		東京都港区赤坂五丁目3番1号
(87) 国際公開番号	W02008/041599	(74) 代理人	100099944
(87) 国際公開日	平成20年4月10日(2008.4.10)		弁理士 高山 宏志
審査請求日	平成22年8月5日(2010.8.5)	(72) 発明者	小林 岳志
(31) 優先権主張番号	特願2006-267741 (P2006-267741)		兵庫県尼崎市扶桑町1-8 東京エレクトロンAT株式会社内
(32) 優先日	平成18年9月29日(2006.9.29)	(72) 発明者	北川 淳一
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		兵庫県尼崎市扶桑町1-8 東京エレクトロンAT株式会社内
		(72) 発明者	壁 義郎
			兵庫県尼崎市扶桑町1-8 東京エレクトロンAT株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマ酸化処理方法、記憶媒体、及び、プラズマ処理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プラズマ処理装置の処理室内に、表面がシリコンで構成され表面に凹凸形状のパターンを有する被処理体を搬入することと、

処理ガスが酸素と水素を含み、処理ガス中の酸素の割合が20%以上で、かつ400Pa以上667Pa以下の処理圧力の条件で、前記処理室内にプラズマを形成することと、前記プラズマにより、前記被処理体の表面のシリコンを酸化してシリコン酸化膜を形成することと、

を含む、プラズマ酸化処理方法。

【請求項2】

前記処理ガス中の酸素の割合が25%以上である、請求項1に記載のプラズマ酸化処理方法。

【請求項3】

前記処理ガス中の水素の割合が0.1~10%の割合である、請求項1または請求項2に記載のプラズマ酸化処理方法。

【請求項4】

シリコン酸化膜を形成する際の被処理体の温度が200~800である、請求項1から請求項3のいずれか1項に記載のプラズマ酸化処理方法。

【請求項5】

前記プラズマは、前記処理ガスが、複数のスロットを有する平面アンテナにより前記処

理室内に導入されるマイクロ波によって励起されて形成されるマイクロ波励起プラズマである、請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載のプラズマ酸化処理方法。

【請求項 6】

前記被処理体の前記凹凸形状のパターンは、その凹凸が疎な領域と密な領域とが形成されている、請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載のプラズマ酸化処理方法。

【請求項 7】

コンピュータ上で動作し、処理容器を有するプラズマ処理装置を制御するプログラムが記憶された記憶媒体であって、

前記プログラムは、実行時に、請求項 1 から請求項 6 のいずれかのプラズマ酸化処理方法が行われるように、コンピュータに前記プラズマ処理装置を制御させる、記憶媒体。

10

【請求項 8】

被処理体が収容される処理室と、  
前記処理室内に酸素と水素を含む処理ガスを供給する処理ガス供給機構と、  
前記処理室内を真空排気する排気機構と、  
前記処理室に前記処理ガスのプラズマを生成させるプラズマ生成機構と、  
請求項 1 から請求項 6 のいずれかのプラズマ酸化処理方法に規定する条件により、表面がシリコンで構成され表面に凹凸形状のパターンを有する被処理体の表面を酸化してシリコン酸化膜を形成するように制御する制御部と、  
を備えた、プラズマ処理装置。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラズマ酸化処理方法に関し、詳細には、例えば、各種半導体装置の製造過程で絶縁膜としてのシリコン酸化膜を形成する場合などに適用可能なプラズマ酸化処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

各種半導体装置の製造過程では、例えばトランジスタのゲート絶縁膜として  $\text{SiO}_2$  などのシリコン酸化膜の形成が行なわれている。このようなシリコン酸化膜を形成する方法としては、酸化炉や RTP (Rapid Thermal Process) 装置を用いる熱酸化処理と、プラズマ処理装置を用いるプラズマ酸化処理に大別される。例えば、熱酸化処理の一つである酸化炉によるウエット酸化処理では、800 以上の温度にシリコン基板を加熱し、酸素と水素を燃焼させて水蒸気 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) を生成する WVG (Water Vapor Generator) 装置を用いて  $\text{H}_2\text{O}$  酸化雰囲気曝露することによりシリコン表面を酸化させてシリコン酸化膜を形成する。

30

【0003】

一方、プラズマ酸化処理としては、ラジアルラインスロットアンテナにより処理室内にマイクロ波を導入してプラズマを生成させるプラズマ処理装置を用いてプラズマ酸化処理を行なうことにより、シリコン酸化膜を形成する方法が提案されている (例えば、特開 2001-160555 号公報)。

40

【0004】

熱酸化処理は、良質なシリコン酸化膜を形成できる方法であると考えられている。それに対して、プラズマ酸化処理の場合には、形成されるシリコン酸化膜の膜質にばらつきがみられ、例えば、シリコン酸化膜中の Si と O の量が化学量論的比率から外れていたり、膜中の Si ダングリングボンドによる Si-O 結合の欠損が多く存在したりするなど、熱酸化処理の場合には生じない問題が指摘されている。

【0005】

また、プラズマ酸化処理の場合、被処理体表面に形成されたライン & スペースなどのパターンに疎密がある場合には、パターンが疎の部位と密の部位とでシリコン酸化膜の形成速度に差が生じてしまい、均一な膜厚でシリコン酸化膜を形成することができない。シリ

50

コン酸化膜の膜厚が部位により異なると、これを絶縁膜として用いる半導体装置の信頼性を低下させる一因になる。

【発明の開示】

【0006】

本発明の目的は、半導体装置に優れた電気的特性を付与できる、Si-O結合の欠損の少ない良質な膜質を有し、かつ凹凸形状のパターンの疎密による膜厚の依存性が少なく、均一な膜厚でシリコン酸化膜を形成することが可能なプラズマ酸化処理方法を提供することにある。

【0007】

本発明の第1の観点によれば、プラズマ処理装置の処理室内に、表面がシリコンで構成され表面に凹凸形状のパターンを有する被処理体を搬入することと、処理ガスが酸素と水素を含み、処理ガス中の酸素の割合が20%以上で、かつ400Pa以上667Pa以下の処理圧力の条件で、前記処理室内にプラズマを形成することと、前記プラズマにより、前記被処理体の表面のシリコンを酸化してシリコン酸化膜を形成することと、を含む、プラズマ酸化処理方法が提供される。

10

【0008】

上記第1の観点において、前記処理ガス中の酸素の割合が25%以上であることが好ましい。さらに、前記処理ガス中の水素の割合が0.1~10%の割合であってもよい。

また、シリコン酸化膜を形成する際の被処理体の温度を200~800とすることができる。

20

さらに、前記プラズマは、前記処理ガスが、複数のスロットを有する平面アンテナにより前記処理室内に導入されるマイクロ波によって励起されて形成されるマイクロ波励起プラズマが好ましい。

また、前記被処理体の前記凹凸形状のパターンは、その凹凸が疎な領域と密な領域とが形成されているものとすることができる。

【0009】

本発明の第2の観点によれば、コンピュータ上で動作し、処理容器を有するプラズマ処理装置を制御するプログラムが記憶された記憶媒体であって、前記プログラムは、実行時に、上記第1の観点のプラズマ酸化処理方法が行われるように、コンピュータに前記プラズマ処理装置を制御させる、記憶媒体が提供される。

30

【0010】

本発明の第3の観点によれば、被処理体が収容される処理室と、前記処理室内に酸素と水素を含む処理ガスを供給する処理ガス供給機構と、前記処理室内を真空排気する排気機構と、前記処理室に前記処理ガスのプラズマを生成させるプラズマ生成機構と、上記第1の観点のプラズマ酸化処理方法で規定する条件により、表面がシリコンで構成され表面に凹凸形状のパターンを有する被処理体の表面を酸化してシリコン酸化膜を形成するように制御する制御部と、を備えた、プラズマ処理装置が提供される。

【0011】

本発明によれば、優れた膜質のシリコン酸化膜を形成することができる。したがって、本発明の方法により得られたシリコン酸化膜を半導体装置の絶縁膜として使用することにより良好な電気的特性を得ることができる。

40

また、本発明のシリコン酸化膜の形成方法では、被処理体表面に形成された凹凸形状のパターンの疎密に影響されることなく、均一な膜厚でシリコン酸化膜を形成できる。このため、これを絶縁膜として用いる半導体装置の信頼性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明方法の実施に適したプラズマ処理装置の一例を示す概略断面図。

【図2】平面アンテナ板の構造を示す図面。

【図3】ウェットエッチングによるエッチング量の比較結果を示すグラフ。

【図4A】プラズマ酸化処理の際の酸素濃度とシリコン酸化膜のエッチングレートとの関

50

係を示すグラフ。

【図4B】プラズマ酸化処理の際の圧力とシリコン酸化膜のエッチングレートとの関係を示すグラフ。

【図5A】プラズマ酸化処理の際の酸素濃度とシリコン酸化膜のESR分析によるE'との関係を示すグラフ。

【図5B】プラズマ酸化処理の際の圧力とシリコン酸化膜のESR分析によるE'との関係を示すグラフ。

【図6】XPS分析による膜中のO/Si比率の比較結果を示すグラフ。

【図7】TZDB試験の結果を示すグラフ。

【図8】疎密のあるパターンが形成されたウエハ表面付近の縦断面を示す模式図。

【図9】圧力と疎密比との関係を示すグラフ。

【図10】プラズマ中の酸素の割合と疎密比との関係を示すグラフ。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、図面を参照しながら、本発明の好ましい形態について説明する。

図1は、本発明のシリコン酸化膜の形成方法の実施に適したプラズマ処理装置の一例を模式的に示す断面図である。このプラズマ処理装置は、複数のスロットを有する平面アンテナ、特にRLSA(Radial Line Slot Antenna; ラジアルラインスロットアンテナ)にて処理室内にマイクロ波を導入してプラズマを発生させることにより、高密度かつ低電子温度のマイクロ波プラズマを発生させ得るRLSAマイクロ波プラズマ処理装置として構成されており、例えば、トランジスタのゲート絶縁膜をはじめとする各種半導体装置における絶縁膜の形成に好適に用いられる。

【0014】

このプラズマ処理装置100は、気密に構成され、接地された略円筒状のチャンパー1を有している。チャンパー1の底壁1aの略中央部には円形の開口部10が形成されており、底壁1aにはこの開口部10と連通し、下方に向けて突出する排気室11が設けられている。

【0015】

チャンパー1内には被処理基板である半導体ウエハ(以下、「ウエハ」と記す)Wを水平に支持するためのAlN等のセラミックスからなるサセプタ2が設けられている。このサセプタ2は、排気室11の底部中央から上方に延びる円筒状のAlN等のセラミックスからなる支持部材3により支持されている。サセプタ2の外縁部にはウエハWをガイドするためのガイドリング4が設けられている。また、サセプタ2には抵抗加熱型のヒータ5が埋め込まれており、このヒータ5はヒータ電源6から給電されることによりサセプタ2を加熱して、その熱で被処理体であるウエハWを加熱する。このとき、例えば室温から800℃までの範囲で処理温度が制御可能となっている。なお、チャンパー1の内周には、石英からなる円筒状のライナー7が設けられている。また、サセプタ2の外周側には、チャンパー1内を均一排気するため、多数の排気孔8aを有する石英製のバッフルプレート8が環状に設けられ、このバッフルプレート8は、複数の支柱9により支持されている。

【0016】

サセプタ2には、ウエハWを支持して昇降させるためのウエハ支持ピン(図示せず)がサセプタ2の表面に対して突没可能に設けられている。

【0017】

チャンパー1の側壁には環状をなすガス導入部材15が設けられており、均等にガス放射孔が形成されている。このガス導入部材15にはガス供給系16が接続されている。ガス導入部材はシャワー状に配置してもよい。このガス供給系16は、例えばArガス供給源17、O<sub>2</sub>ガス供給源18、H<sub>2</sub>ガス供給源19を有しており、これらのガスが、それぞれガスライン20を介してガス導入部材15に至り、ガス導入部材15のガス放射孔からチャンパー1内に均一に導入される。ガスライン20の各々には、マスフローコントローラ21およびその前後の開閉バルブ22が設けられている。なお、Arガスに代えて他

10

20

30

40

50

の希ガス、例えばKr、He、Ne、Xeなどのガスをを用いてもよく、また、後述するように希ガスは含まなくてもよい。

【0018】

上記排気室11の側面には排気管23が接続されており、この排気管23には高速真空ポンプを含む排気装置24が接続されている。そしてこの排気装置24を作動させることによりチャンパー1内のガスが、排気室11の空間11a内へ均一に排出され、排気管23を介して排気される。これによりチャンパー1内を所定の真空度、例えば0.133Paまで高速に減圧することが可能となっている。

【0019】

チャンパー1の側壁には、プラズマ処理装置100に隣接する搬送室(図示せず)との間でウエハWの搬入出を行うための搬入出口25と、この搬入出口25を開閉するゲートバルブ26とが設けられている。

10

【0020】

チャンパー1の上部は開口部となっており、この開口部の周縁部に沿ってリング状の支持部27が設けられている。この支持部27に誘電体、例えば石英や $Al_2O_3$ 等のセラミックスからなり、マイクロ波を透過するマイクロ波透過板28がシール部材29を介して気密に設けられている。したがって、チャンパー1内は気密に保持される。

【0021】

マイクロ波透過板28の上方には、サセプタ2と対向するように、円板状の平面アンテナ板31が設けられている。この平面アンテナ板31はチャンパー1の側壁上端に係止されている。平面アンテナ板31は、例えば8インチサイズのウエハWに対応する場合には、直径が300~400mm、厚みが1~数mm(例えば1mm)の導電性材料からなる円板である。具体的には、例えば表面が銀または金メッキされた銅板またはアルミニウム板からなり、多数のマイクロ波放射孔32(スロット)が所定のパターンで貫通して形成された構成となっている。ニッケル板やステンレス鋼板であってもよい。

20

【0022】

マイクロ波放射孔32は、例えば図2に示すように長い形状をなすものが対をなし、典型的には対をなすマイクロ波放射孔32同士が「T」字状に配置され、これらの対が複数、同心円状に配置されている。マイクロ波放射孔32の長さや配列間隔は、マイクロ波の波長( $\lambda$ )に応じて決定され、例えばマイクロ波放射孔32の間隔は、 $\lambda/4$ 、 $\lambda/2$ または $\lambda$ となるように配置される。なお、図2においては、同心円状に形成された隣接するマイクロ波放射孔32同士の間隔を $r$ で示している。また、マイクロ波放射孔32は、円形状、円弧状等の他の形状であってもよい。さらに、マイクロ波放射孔32の配置形態は特に限定されず、同心円状のほか、例えば、螺旋状、放射状に配置することもできる。

30

【0023】

この平面アンテナ板31の上面には、真空よりも大きい誘電率を有する誘電体材料、例えば石英からなる遅波材33が設けられている。遅波材33は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミドなどの樹脂で構成されていてもよい。この遅波材33は、真空中ではマイクロ波の波長が長くなることから、マイクロ波の波長を短くしてプラズマを調整する機能を有している。なお、平面アンテナ板31とマイクロ波透過板28との間、また、遅波材33と平面アンテナ板31との間は、それぞれ密着または離間させて配置することができる。

40

【0024】

チャンパー1の上面には、これら平面アンテナ板31および遅波材33を覆うように、例えばアルミニウムやステンレス鋼、銅等の金属材料からなるシールド蓋体34が設けられている。シールド蓋体34は導波路の一部として機能し、マイクロ波を放射状に均一に伝播させる。チャンパー1の上面とシールド蓋体34とはシール部材35によりシールされている。シールド蓋体34には、冷却水流路34aが形成されており、そこに冷却水を通流させることにより、シールド蓋体34、遅波材33、平面アンテナ板31、マイクロ波

50

透過板 28 を冷却するようになっている。なお、シールド蓋体 34 は接地されている。

【0025】

シールド蓋体 34 の上壁の中央には開口部 36 が形成されており、この開口部には導波管 37 が接続されている。この導波管 37 の端部には、マッチング回路 38 を介してマイクロ波発生装置 39 が接続されている。これにより、マイクロ波発生装置 39 で発生した例えば周波数 2.45 GHz のマイクロ波が導波管 37 を介して上記平面アンテナ板 31 へ伝播されるようになっている。なお、マイクロ波の周波数としては、8.35 GHz、1.98 GHz 等を用いることもできる。

【0026】

導波管 37 は、上記シールド蓋体 34 の開口部 36 から上方へ延出する断面円形状の同軸導波管 37a と、この同軸導波管 37a の上端部にモード変換器 40 を介して接続された水平方向に延びる矩形導波管 37b とを有している。矩形導波管 37b と同軸導波管 37a との間のモード変換器 40 は、矩形導波管 37b 内を TE モードで伝播するマイクロ波を TEM モードに変換する機能を有している。同軸導波管 37a の中心には内導体 41 が延在しており、この内導体 41 の下端部は、平面アンテナ板 31 の中心に接続固定されている。これにより、マイクロ波は、同軸導波管 37a の内導体 41 を介して平面アンテナ板 31 へ均一に効率よく伝播される。

【0027】

プラズマ処理装置 100 の各構成部は、CPU を備えたプロセスコントローラ 50 に接続されて制御される構成となっている。プロセスコントローラ 50 には、工程管理者がプラズマ処理装置 100 を管理するためにコマンドの入力操作等を行うキーボードや、プラズマ処理装置 100 の稼働状況を可視化して表示するディスプレイ等からなるユーザーインターフェース 51 が接続されている。

【0028】

また、プロセスコントローラ 50 には、プラズマ処理装置 100 で実行される各種処理をプロセスコントローラ 50 の制御にて実現するための制御プログラム（ソフトウェア）や処理条件データ等が記録されたレシピが格納された記憶部 52 が接続されている。

【0029】

そして、必要に応じて、ユーザーインターフェース 51 からの指示等にて任意のレシピを記憶部 52 から呼び出してプロセスコントローラ 50 に実行させることで、プロセスコントローラ 50 の制御下で、プラズマ処理装置 100 での所望の処理が行われる。また、前記制御プログラムや処理条件データ等のレシピは、コンピュータ読み取り可能な記憶媒体、例えば CD-ROM、ハードディスク、フレキシブルディスク、フラッシュメモリなどに格納された状態のものを利用したり、あるいは、他の装置から、例えば専用回線を介して随時伝送させてオンラインで利用したりすることも可能である。

【0030】

このように構成されたプラズマ処理装置 100 は、800 以下好ましくは 500 以下の低い温度でもダメージフリーなプラズマ処理により、良質な膜を形成できるとともに、プラズマ均一性に優れており、プロセスの均一性を実現することができる。

【0031】

このプラズマ処理装置 100 は、前記のようにトランジスタのゲート絶縁膜としてのシリコン酸化膜を形成する場合や、半導体装置の製造過程で素子分離技術として利用されているシャロートレンチアイソレーション（Shallow Trench Isolation; STI）におけるトレンチ内に酸化膜を形成する場合などに、好適に利用可能なものである。

【0032】

プラズマ処理装置 100 によるトレンチの酸化処理について説明する。まず、ゲートバルブ 26 を開にして搬入出口 25 からトレンチが形成されたウエハ W をチャンバー 1 内に搬入し、サセプタ 2 上に載置する。

【0033】

そして、ガス供給系 16 の Ar ガス供給源 17 および O<sub>2</sub> ガス供給源 18 から、Ar ガ

10

20

30

40

50

スおよび $O_2$ ガスを所定の流量でガス導入部材15を介してチャンバー1内に導入し、所定の処理圧力に維持する。この際の条件としては、処理ガス中の酸素の割合が20%以上であればよく、例えば25~100%が好ましく、50~100%がより好ましく、75~100%が望ましい。このように、処理ガス中の酸素の割合を調節することにより、プラズマ中の酸素イオンや酸素ラジカルの量を制御することができる。したがって、シリコン表面に例えば凹凸、溝などのパターンが存在する場合でも、酸素ガスの分圧を調節することで、凹部の奥に到達する酸素イオンや酸素ラジカルの量を調節できるので、均一な膜厚でシリコン酸化膜を形成することができる。

#### 【0034】

処理ガスの流量は、Arガス：0~3000mL/min、 $O_2$ ガス：10~500mL/minの範囲から、全ガス流量に対する酸素の割合が上記値となるように選択することができる。

10

#### 【0035】

また、Arガス供給源17および $O_2$ ガス供給源18からのArガスおよび $O_2$ ガスに加え、 $H_2$ ガス供給源19から $H_2$ ガスを所定比率で導入することもできる。 $H_2$ ガスを供給することにより、プラズマ酸化処理における酸化レートを向上させることができる。これは、 $H_2$ ガスを供給することでOHラジカルが生成され、これが酸化レート向上に寄与するためである。この場合、 $H_2$ ガスの割合は、処理ガス全体の量に対して0.1~10%となるようにすることが好ましく、0.1~5%がより好ましく、0.1~2%が望ましい。

20

#### 【0036】

また、チャンバー内処理圧力は、400Pa以上例えば400Pa以上1333Pa以下が好ましく、400Pa以上667Pa以下がより好ましい。

また、処理温度は200~800の範囲から選択でき、400~500が好ましい。

#### 【0037】

次いで、マイクロ波発生装置39からのマイクロ波を、マッチング回路38を経て導波管37に導く。マイクロ波は、矩形導波管37b、モード変換器40、および同軸導波管37aを順次通って平面アンテナ板31に供給され、平面アンテナ板31からマイクロ波透過板28を経てチャンバー1内におけるウエハWの上方空間に放射される。マイクロ波は、矩形導波管37b内ではTEモードで伝播し、このTEモードのマイクロ波はモード変換器40でTEMモードに変換されて、同軸導波管37a内を平面アンテナ板31に向けて伝播されていく。この際、マイクロ波発生装置39のパワー密度は0.41~4.19W/cm<sup>2</sup>、パワーは0.5~5kWとすることが好ましい。

30

#### 【0038】

平面アンテナ板31からマイクロ波透過板28を経てチャンバー1に放射されたマイクロ波によりチャンバー1内で電磁界が形成され、Arガス、 $O_2$ ガス等がプラズマ化し、このプラズマによりウエハWに形成された凹部内に露出したシリコン表面を酸化する。このマイクロ波プラズマは、マイクロ波が平面アンテナ板31の多数のマイクロ波放射孔32から放射されることにより、略 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{12} / \text{cm}^3$ あるいはそれ以上の高密度のプラズマとなり、その電子温度は、0.5~2eV程度、プラズマ密度の均一性は、±5%以下である。したがって、低温かつ短時間で酸化処理を行って薄く均一な酸化膜を形成することができ、しかも酸化膜へのプラズマによるダメージが小さく、良質なシリコン酸化膜を形成できるというメリットがある。

40

#### 【0039】

このように、400Pa以上1333Pa以下の処理圧力、処理ガス中の酸素の割合が20%以上の条件でプラズマ酸化処理を行なうことにより、被処理体表面に形成された凹凸形状のパターンの疎密に影響されることなく、優れた膜質のシリコン酸化膜を形成することができる。したがって、この方法により得られたシリコン酸化膜を絶縁膜として使用する半導体装置に良好な電気的特性を付与できる。

50

## 【0040】

次に、本発明の効果を確認した試験結果について説明を行なう。

図3は、下記の条件A～条件Dでシリコン表面にシリコン酸化膜を6nmの膜厚で形成した後、希フッ酸(HF:H<sub>2</sub>O=1:100)溶液に10秒間浸漬してウェットエッチング処理をした場合のシリコン酸化膜の膜厚の減少量(T<sub>ox</sub>)を測定した結果を示している。ここで、条件A、条件Bは比較方法であり、条件Cは本発明方法である。また、条件Dは、熱酸化方法(参考)である。

## 【0041】

<条件A>・・・低酸素・低圧力プラズマ酸化処理

Ar流量：500mL/min(sccm)

O<sub>2</sub>流量：5mL/min(sccm)

H<sub>2</sub>流量：0mL/min(sccm)

O<sub>2</sub>ガス比率：約1%

処理圧力：133.3Pa(1Torr)

マイクロ波パワー：2750W

マイクロ波パワー密度：2.3W/cm<sup>2</sup>

処理温度：400

処理時間：360秒

10

## 【0042】

<条件B>・・・低酸素・低圧力・H<sub>2</sub>添加プラズマ酸化処理

Ar流量：500mL/min(sccm)

O<sub>2</sub>流量：5mL/min(sccm)

H<sub>2</sub>流量：5mL/min(sccm)

O<sub>2</sub>ガス比率：約1%

処理圧力：133.3Pa(1Torr)

マイクロ波パワー：2750W

マイクロ波パワー密度：2.3W/cm<sup>2</sup>

処理温度：400

処理時間：55秒

20

## 【0043】

<条件C>・・・高酸素・高圧力・H<sub>2</sub>添加プラズマ酸化処理

Ar流量：120mL/min(sccm)

O<sub>2</sub>流量：37mL/min(sccm)

H<sub>2</sub>流量：3mL/min(sccm)

O<sub>2</sub>ガス比率：約23%

処理圧力：666.5Pa(5Torr)

マイクロ波パワー：2750W

マイクロ波パワー密度：2.3W/cm<sup>2</sup>

処理温度：400

処理時間：444秒

30

40

## 【0044】

<条件D>・・・WVG熱酸化

処理温度：950

## 【0045】

図3より、高酸素・高圧力・H<sub>2</sub>添加の条件Cでシリコン酸化膜を形成した本発明方法の場合、比較方法である低酸素・低圧力の条件Aや、低酸素・低圧力・H<sub>2</sub>添加の条件Bに比べ、希フッ酸によるエッチング量が小さく、条件Dの熱酸化処理の次にシリコン酸化膜の膜質が緻密で良好であることが示された。

## 【0046】

また、下記の条件でO<sub>2</sub>ガス比率と処理圧力を変化させてシリコン表面にプラズマ酸化

50



処理を行ない、シリコン酸化膜を 8 nm の膜厚で形成した。その後、希フッ酸 (HF : H<sub>2</sub>O = 1 : 100) に 10 秒間浸漬してウェットエッチング処理をした後、ウェットエッチングの前後でシリコン酸化膜の膜厚の減少量 (T<sub>ox</sub>; エッチング量) を測定した。その結果を表 1 に示す。また、図 4 A に O<sub>2</sub> ガス比率 (酸素濃度) と T<sub>ox</sub> から換算したエッチングレートとの関係を、図 4 B に処理圧力と結果を T<sub>ox</sub> から換算したエッチングレートとの関係を示す。

【0047】

<条件 E>

Ar 流量 : 990、750 または 500 mL/min (sccm)

O<sub>2</sub> 流量 : 10、250、または 500 mL/min (sccm)

H<sub>2</sub> 流量 : 0 mL/min (sccm)

O<sub>2</sub> ガス比率 : 約 1%、約 25%、約 50%

処理圧力 : 13.3 (0.1 Torr)、133.3 (1 Torr) または 666.5 Pa (5 Torr)

マイクロ波パワー : 4000 W

マイクロ波パワー密度 : 3.35 W/cm<sup>2</sup>

処理温度 : 800

処理時間 : 30 ~ 500 秒

【0048】

【表 1】

圧力 [Pa]	エッチング量 [nm]		
	酸素 1%	酸素 25%	酸素 50%
13.3	2.38	2.43	2.52
133.3	2.25	2.18	2.00
666.5	2.01	1.91	—

【0049】

表 1 および図 4 A、4 B より、高酸素濃度 (25%、50%)、高圧 (666.5 Pa) で形成されたシリコン酸化膜であるほど、エッチング量が小さくなっており、シリコン酸化膜の緻密性が高いことが確認された。

【0050】

また、上記条件 E のプラズマ酸化処理によって形成されたシリコン酸化膜について、ESR (電子スピン共鳴) 分析装置により膜中の Si-O 結合の欠損量 E' を測定した。その結果を表 2 に示す。また、図 5 A に、O<sub>2</sub> ガス比率 (酸素濃度) とシリコン酸化膜の ESR 分析による E' との関係を、図 5 B に処理圧力とシリコン酸化膜の ESR 分析による E' との関係を示す。

【0051】

10

20

30

40

【表 2】

圧力 [Pa]	Si-O欠損量 E' [spins/cm <sup>3</sup> ]		
	酸素 1%	酸素 25%	酸素 50%
13.3	$1.2 \times 10^{17}$	$6.7 \times 10^{16}$	$5.6 \times 10^{16}$
133.3	検出限界以下	検出限界以下	検出限界以下
666.5	検出限界以下	検出限界以下	検出限界以下

10

## 【0052】

表 2 および図 5 A、5 B から、処理圧力が高い (666.5 Pa) 場合には、Si-O 結合の欠損量 E' が検出限界である約  $5 \times 10^{16}$  [spins/cm<sup>3</sup>] 以下となっており、膜中の欠陥が少なく良好な膜質であることが確認された。

## 【0053】

次に、図 6 は、前記条件 A ~ 条件 D の酸化処理によって形成されたシリコン酸化膜について、膜中の「酸素/シリコン比率 (O/Si 比率)」を XPS 分析装置 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy Analysis) により計測した結果を示している。なお、図 6 の縦軸は、条件 D の WVG 熱酸化処理により形成されたシリコン酸化膜の O/Si 比率を基準にして規格化した値である。

20

## 【0054】

図 6 より、高酸素・高圧力・H<sub>2</sub> 添加の条件 C でシリコン酸化膜を形成した本発明方法の場合、比較方法である低酸素・低圧力の条件 A や、低酸素・低圧力・H<sub>2</sub> 添加の条件 B に比べ、O/Si 比率が条件 D の熱酸化処理に近く、シリコン酸化膜の膜質が良好であることが示された。なお、処理ガス中に H<sub>2</sub> を添加しなかった場合でも同様の結果が得られた。

## 【0055】

次に、図 7 は、前記条件 A ~ 条件 D の酸化処理によって形成されたシリコン酸化膜について、絶縁膜信頼性評価試験 (TZDB 試験) を実施した結果である。なお、TZDB 測定対象のシリコン酸化膜の膜厚 (T<sub>ox</sub>) は 6 nm、面積 (S) は 5 mm<sup>2</sup>、測定箇所 (N) は 112 ポイントとした。

30

## 【0056】

図 7 より、高酸素・高圧力・H<sub>2</sub> 添加の条件 C でシリコン酸化膜を形成した本発明方法の場合、歩留り [合格基準 C + (15 Ebd)] が比較方法である低酸素・低圧力の条件 A や、低酸素・低圧力・H<sub>2</sub> 添加の条件 B に比べて格段に高く、条件 D の熱酸化処理に近い結果になっていることがわかる。この結果から、高酸素・高圧力・H<sub>2</sub> 添加の条件 C で形成したシリコン酸化膜は、絶縁耐性に優れていることが確認された。なお、処理ガス中に H<sub>2</sub> を添加しなかった場合でも同様の結果が得られた。

40

## 【0057】

次に、本発明のシリコン酸化膜の形成方法を、疎密を持つパターンが形成されたシリコン表面の酸化膜形成に適用した例について説明を行なう。図 8 は、条件 A ~ 条件 C のプラズマ酸化処理によって、パターン 110 を有するシリコン基板 101 の表面に酸化膜 111 を形成した後のウエハ W の要部の断面構造を模式的に示したものである。

## 【0058】

この試験では、前記条件 A ~ 条件 C でプラズマ酸化処理を行なった。各条件でシリコン酸化膜を形成後、パターンが疎な部分のトップ膜厚 a、側部膜厚 b および底部膜厚 c 並びにパターンが密な部分の側部膜厚 b' および底部膜厚 c' を、それぞれ測定した。その結

50

果を表3に示した。

【0059】

【表3】

	条件A		条件B		条件C	
	疎部	密部	疎部	密部	疎部	密部
トップ膜厚 (nm)	6.1	—	6.2	—	7.3	—
側部膜厚 (nm)	6.4	5.5	5.9	4.3	7.3	8.0
側部疎密比 (%)	85.9		72.9		109.6	
底部膜厚 (nm)	5.7	3.9	5.3	3.2	6.8	6.3
底部疎密比 (%)	68.4		60.4		92.6	

疎密比(%) = 密部膜厚 / 疎部膜厚 × 100

【0060】

表3の疎密比は、密部の膜厚と疎部の膜厚との比を表すものであり、これが100%に近いほど、疎密による膜厚差が小さいこととなる。表3に示すように、約23%の高酸素濃度、666.5Paの高圧力条件でプラズマ酸化処理を行なった条件C（本発明方法）では、ArとO<sub>2</sub>のガス系における約1%の低酸素濃度、133.3Paの低圧力条件でプラズマ酸化処理を行なった条件Aや、ArとO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>のガス系における約1%の低酸素濃度、133.3Paの低圧力条件でプラズマ酸化処理を行なった条件Bと比較して、ウエハWの表面のパターン構造における疎密による膜厚差が少ないシリコン酸化膜を形成できることが確認できた。具体的には、パターンが疎な部分（疎部）の酸化膜111の膜厚（図8の符号b、c）と、パターンが密な部分（密部）の酸化膜111の膜厚（図8の符号b'、c'）との膜厚差を改善できることが示された。なお、パターンの凹部の深さと開口幅との比（アスペクト比）は2であった。

【0061】

表3の結果に基づいて、圧力と疎密比との関係を図9に示し、酸素割合と疎密比との関係を図10に示す。これらの図から圧力が400Pa以上、酸素の割合が20%以上で、疎密比が90%以上となり、密部と疎部の膜厚差が小さくなることが確認された。

【0062】

なお、本発明は上記実施形態に限定されることはなく、種々の変形が可能である。例えば図1では、RLSA方式のプラズマ処理装置100を例に挙げたが、例えばリモートプラズマ方式、ICPプラズマ方式、ECRプラズマ方式、表面反射波プラズマ方式、マグネトロンプラズマ方式等のプラズマ処理装置であってもよい。

【0063】

また、本発明は、図8に例示されるような凹凸形状のパターンに沿って高品質な酸化膜形成をする必要性が高いアプリケーション、例えばSTIにおけるトレンチ内部の酸化膜形成やトランジスタのポリシリコンゲート電極側壁の酸化膜形成などに適用できる。また、凹凸が形成されて部位により面方位が相違するシリコン表面例えばフィン構造や溝ゲート構造の3次元トランジスタの製造過程でゲート絶縁膜等としてのシリコン酸化膜を形成する場合にも、本発明を適用可能である。さらに、トランジスタのゲート絶縁膜の形成、フラッシュメモリーなどのトンネル酸化膜の形成などにも適用可能である。また、凹凸はトレンチに限らず、例えばホールであってもよい。

【0064】

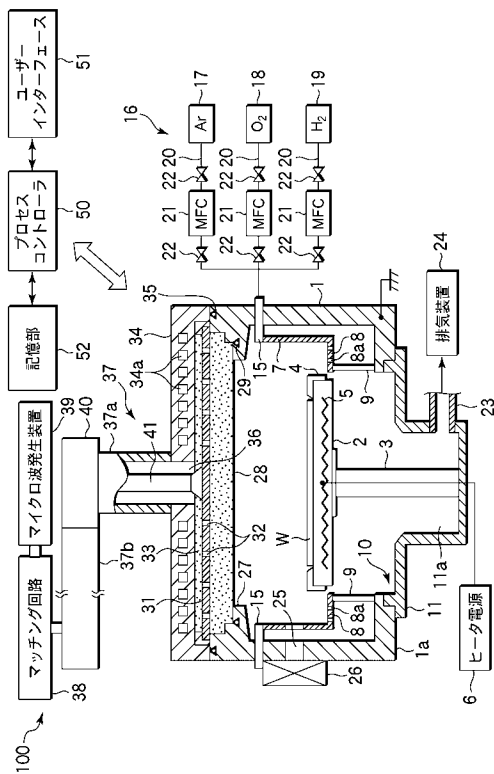
さらに、上記実施形態では、絶縁膜としてシリコン酸化膜を形成する方法に関して述べたが、本発明方法により形成されたシリコン酸化膜をさらに窒化処理してシリコン酸窒化膜(SiON膜)を形成することもできる。この場合、窒化処理の方法は問わないが、例えばArガスとN<sub>2</sub>ガスを含む混合ガスを用いてプラズマ窒化処理をすることが好ましい。

【産業上の利用可能性】

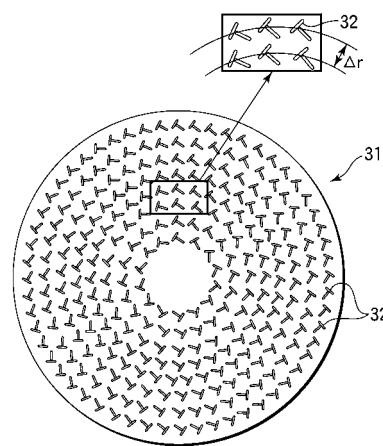
【0065】

本発明は、各種半導体装置の製造において、シリコン酸化膜を形成する場合などに好適に利用することができる。

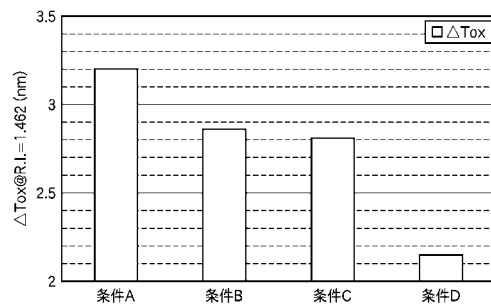
【図1】



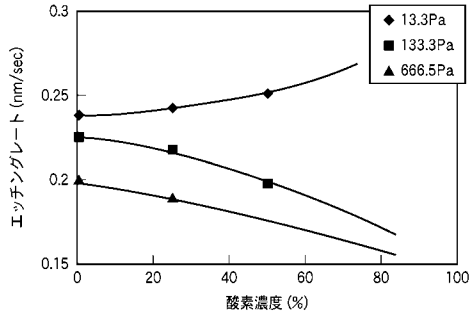
【図2】



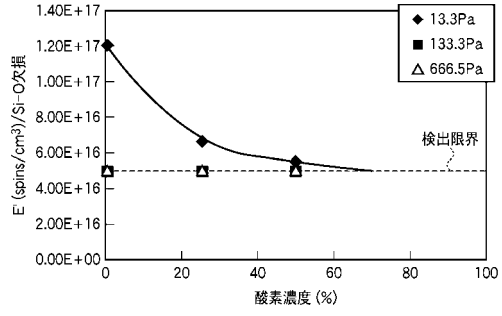
【図3】



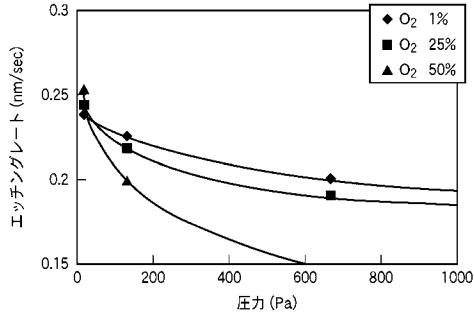
【 図 4 A 】



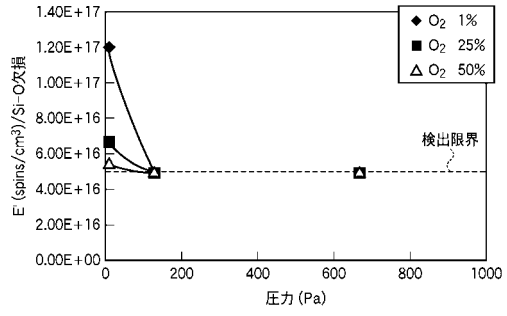
【 図 5 A 】



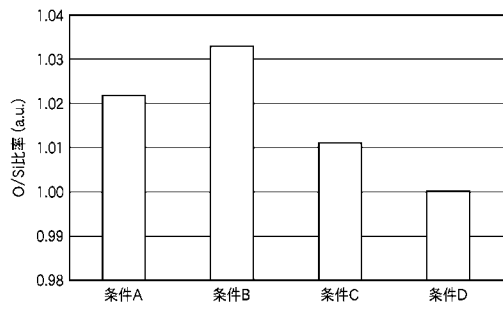
【 図 4 B 】



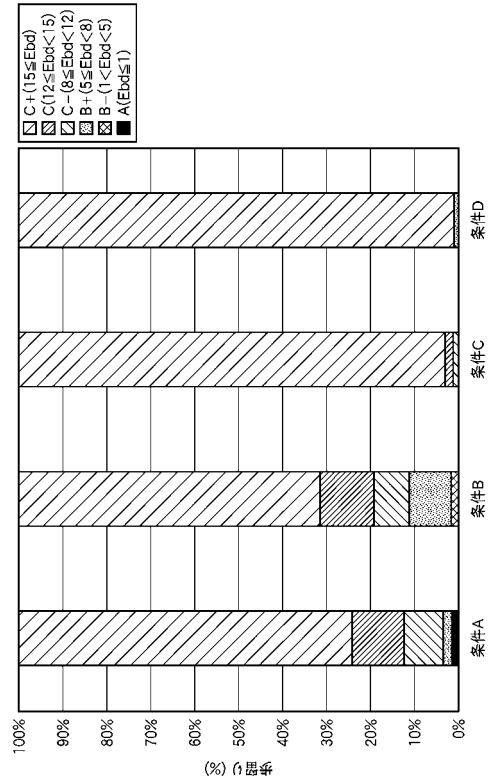
【 図 5 B 】



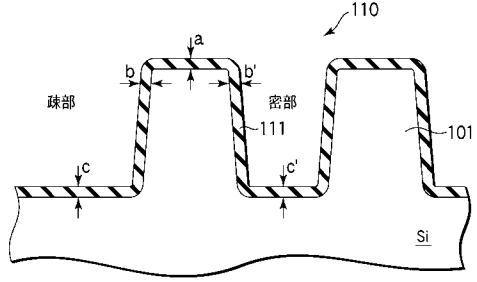
【 図 6 】



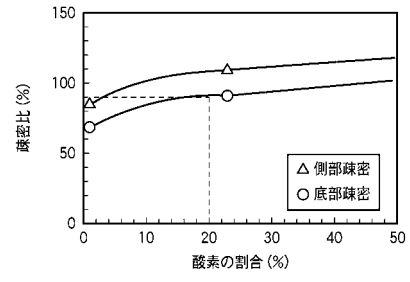
【 図 7 】



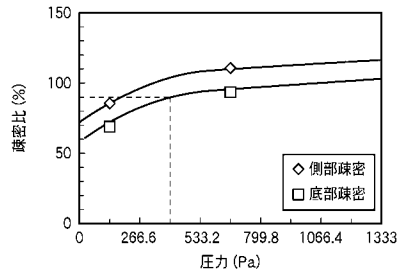
【図8】



【図10】



【図9】



---

フロントページの続き

(72)発明者 塩澤 俊彦  
兵庫県尼崎市扶桑町1 - 8 東京エレクトロンAT株式会社内

審査官 大塚 徹

(56)参考文献 特開平11 - 145131 (JP, A)  
特表2004 - 535077 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L 21/316  
H01L 21/31