(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125705 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/318 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057958

(22) 国際出願日: 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-081989 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社(TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高槻 浩一(TAKATSUKI Koichi) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢６５０ 東京エレクトロンＡＴ株式会社内 Yamanashi (JP). 山崎 和良(YAMAZAKI Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢６５０ 東京エレクトロンＡＴ株式会社内 Yamanashi (JP). 野口 秀幸(NOGUCHI Hideyuki) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢６５０ 東京エレクトロンＡＴ株式会社内 Yamanashi (JP). 田村 大輔(TAMURA Daisuke) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢６５０ 東京エレクトロンＡＴ株式会社内 Yamanashi (JP). 齊藤 智博(SAITO Tomohiro) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢６５０ 東京エレクトロンＡＴ株式会社内 Yamanashi (JP).

(74) 代理人: 渡邊 和浩, 外(WATANABE Kazuhiro et al.); 〒2520231 神奈川県相模原市中央区相模原２丁目１３番２号 服部相模原ビル７０３ Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

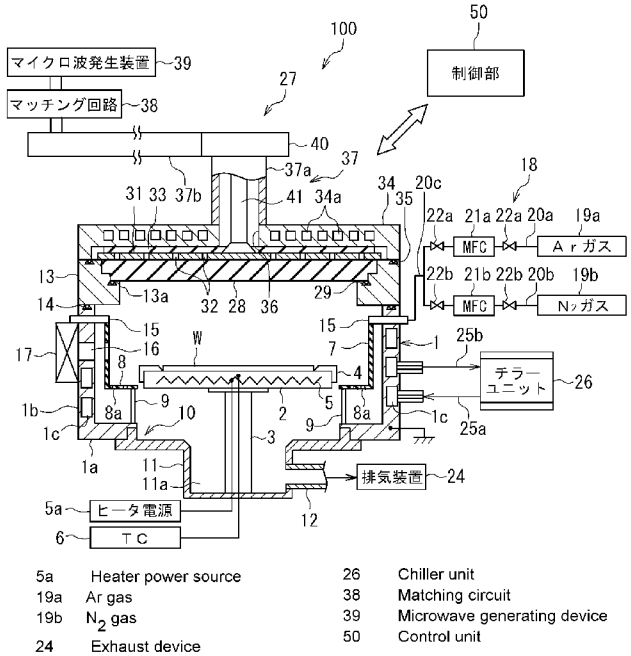
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) **Title**: PLASMA NITRIDING TREATMENT METHOD AND PLASMA NITRIDING TREATMENT DEVICE.

(54) 発明の名称 : プラズマ窒化処理方法及びプラズマ窒化処理装置

[図1]



(57) **Abstract**: Treatment gas containing nitrogen gas and rare gas is introduced into a treatment container (1) of a plasma nitriding treatment device (100) such that the flow amount is within a range of 1.5(mL/min)/L-13(mL/min)/L, with the flow amount being the total flow amount of treatment gas per 1L volume of the treatment container [mL/min(sccm)]. Nitrogen-containing plasma is generated inside the treatment container (1), and nitriding treatment is continually implemented whilst a wafer (W) is exchanged. It is preferable that the volume flow rate ratio of the nitrogen gas and the rare gas (nitrogen gas/rare gas) is in the range of 0.05-0.8.

(57) 要約: プラズマ窒化処理装置１００の処理容器１に、窒素ガスと希ガスを含む処理ガスの流量を、処理容器の容積１Ｌ当りの処理ガスの合計流量［ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）］として１．５（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以上１３（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以下の範囲内になるように導入し、処理容器１内に窒素含有プラズマを生成させ、ウエハＷを交換しながら連続して窒化処理する。窒素ガスと希ガスとの体積流量比（窒素ガス／希ガス）は０．０５以上０．８以下の範囲内とすることが好ましい。

WO 2011/125705 A1

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： プラズマ窒化処理方法及びプラズマ窒化処理装置

技術分野

[0001] 本発明は、プラズマ窒化処理方法及びプラズマ処理装置に関する。

背景技術

[0002] プラズマを利用して成膜等の処理を行なうプラズマ処理装置は、例えば、シリコンや化合物半導体から作製される各種半導体装置、液晶表示装置（ＬＣＤ）に代表されるＦＰＤ（フラット・パネル・ディスプレイ）などの製造過程で使用されている。このようなプラズマ処理装置においては、処理容器内の部品として、石英などの誘電体を材質とするパーツが多用されている。例えば、複数のスロットを有する平面アンテナによって処理容器内にマイクロ波を導入してプラズマを発生させるマイクロ波励起プラズマ処理装置が知られている。このマイクロ波励起プラズマ処理装置では、平面アンテナまで導かれたマイクロ波を石英製のマイクロ波透過板（天板あるいは透過窓と呼ばれることもある）を介して処理容器内の空間に導入することにより、処理ガスと反応させて高密度プラズマを生成させる構成となっている（例えば、特許文献１）。

[0003] ところで、各種半導体装置やＦＰＤ等の製品を製造する際には、製品管理上許容される処理結果の面間均一性（基板と基板と間の均一性）及びパーティクル数の基準値（許容パーティクル数）が設定されている。そのため、処理結果の面間均一性の向上及びパーティクル数の低減を図ることは製品の歩留りを向上させる上で極めて重要である。ここで、「処理結果の面間均一性」とは、例えば、同一のプラズマ処理装置を用い、被処理体表面のシリコンを窒化処理するプラズマ窒化処理においては、処理対象である複数の基板間で窒化膜の膜厚や窒素ドーズ量などのばらつきが一定の範囲内であることを意味する。しかし、あるプラズマ処理装置を用い、プラズマ窒化処理を複数の被処理体に対して繰り返し実施していく間に、窒素ドーズ量の面間均一性

が悪くなり、また、処理装置から発生するパーティクル数が増加し、前記基準値を超えてしまうことがある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００８－３４５７９号公報（図１など）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、同一の処理容器内で複数の被処理体に対して連続的にプラズマ窒化処理を行っても、窒素ドーズ量の面間均一性が維持され、かつ処理装置からのパーティクルの発生を抑制できるプラズマ窒化処理方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、プラズマ処理装置において、複数の被処理体に対してプラズマ窒化処理を繰返す間に面間均一性が悪くなると共に処理装置からのパーティクル数が増加していく現象について、その原因究明を行った。その結果、処理条件によってプラズマ処理装置内の部材（例えば石英部材）の表面状態が変化し、それが面間均一性の悪化とパーティクルの発生に深く関与しているとの知見を得た。本発明は、このような知見に基づいて完成されたものである。

[0007] すなわち、本発明のプラズマ窒化処理方法は、プラズマ処理装置の処理容器内に、窒素ガスと希ガスを含む処理ガスの流量を、処理容器の容積１Ｌ当りの処理ガスの合計流量［ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）］として１．５（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以上１３（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以下の範囲内になるように導入し、前記処理容器内に窒素含有プラズマを生成させ、該窒素含有プラズマにより、酸素含有膜を有する被処理体を交換しながら、複数の被処理体の酸素含有膜に対して窒化処理を行うものである。

[0008] 本発明のプラズマ窒化処理方法は、前記窒素ガスと希ガスとの体積流量比（窒素ガス／希ガス）が、０．０５以上０．８以下の範囲内であることが好

ましい。この場合、前記窒素ガスの流量が、４．７ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）以上２２５ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）以下の範囲内であり、かつ、前記希ガスの流量が、９５ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）以上２７５ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）以下の範囲内であることがより好ましい。

[0009] また、本発明のプラズマ窒化処理方法は、前記処理容器内の圧力が１．３Ｐａ以上１３３Ｐａ以下の範囲内であることが好ましい。

[0010] また、本発明のプラズマ窒化処理方法は、前記プラズマ窒化処理における１枚の被処理体に対する処理時間が１０秒以上３００秒以下であることが好ましい。

[0011] また、本発明のプラズマ窒化処理装置方法において、前記プラズマ処理装置は、

上部に開口を有する前記処理容器と、

前記処理容器内に配置され、被処理体を載置する載置台と、

前記載置台に対向して設けられ、前記処理容器の開口を塞ぐとともにマイクロ波を透過させる透過板と、

前記透過板より外側に設けられ、前記処理容器内にマイクロ波を導入するための複数のスロットを有する平面アンテナと、

前記処理容器内にガス供給装置から窒素ガスと希ガスを含む処理ガスを導入するガス導入部と、

前記処理容器内を減圧排気する排気装置と、

を備えており、

前記窒素プラズマは、前記処理ガスと、前記平面アンテナにより前記処理容器内に導入されるマイクロ波と、によって形成されるマイクロ波励起プラズマであることが好ましい。

[0012] また、本発明のプラズマ窒化処理方法は、前記マイクロ波のパワー密度が、前記透過板の面積あたり０．６Ｗ／ｃｍ^{2}以上２．５Ｗ／ｃｍ^{2}以下の範囲内であることが好ましい。

[0013] また、本発明のプラズマ窒化処理方法は、処理温度が、前記載置台の温度

として、２５℃（室温）以上６００℃以下の範囲内であることが好ましい。

[0014] また、本発明のプラズマ処理装置は、

上部に開口を有する前記処理容器と、

前記処理容器内に配置され、被処理体を載置する載置台と、

前記載置台に対向して設けられ、前記処理容器の開口を塞ぐとともにマイクロ波を透過させる透過板と、

前記透過板より外側に設けられ、前記処理容器内にマイクロ波を導入するための複数のスロットを有する平面アンテナと、

前記処理容器内にガス供給装置から窒素ガスと希ガスを含む処理ガスを導入するガス導入部と、

前記処理容器内を減圧排気する排気装置と、

前記処理容器内で被処理体に対してプラズマ窒化処理を行うように制御する制御部と、を備えたプラズマ窒化処理装置であって、前記制御部は、

前記処理容器内を前記排気装置により排気して所定の圧力に減圧するステップ、

前記処理容器内に前記ガス供給装置から前記窒素ガスと希ガスを含む処理ガスを、前記処理容器の容積１Ｌ当りの処理ガスの合計流量［ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）］として１．５（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以上１３（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以下の範囲内で前記ガス導入部を介して導入するステップ、

前記処理容器内に前記マイクロ波を前記平面アンテナ及び前記透過板を介して導入して、前記処理容器内に窒素含有プラズマを生成させるステップ、及び

前記窒素含有プラズマにより、酸素含有膜を有する被処理体の該酸素含有膜を窒化処理するステップ、

を実行させるものである。

[0015] 本発明のプラズマ窒化処理方法は、窒素ガスと希ガスを含む処理ガスの総流量を１．５（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以上１３（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以下の範囲内になるように処理容器に導入する。これにより、被処理体の間での処理

の均一性（面間均一性）を向上させることができ、且つ、処理容器内の石英部材の酸化を抑制し、処理容器内でのパーティクルの発生を効果的に抑制できる。また、上記総流量で処理することによって、異なる種類のウエハ間でのメモリ効果による窒素ドーズ量の変動も抑制できる。従って、パーティクル発生が少なく、信頼性の高いプラズマ窒化処理を実現できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明のプラズマ窒化処理方法の実施に適したプラズマ窒化処理装置の構成例を示す概略断面図である。

[図2]平面アンテナの構造を示す図面である。

[図3]制御部の構成を示す説明図である。

[図4]プラズマ窒化処理における石英部材の表面の変化を説明する図面である。

[図5]図４に続く石英部材の表面の状態を説明する図面である。

[図6]図５に続く石英部材の表面の状態を説明する図面である。

[図7]図６に続く石英部材の表面の状態を説明する図面である。

[図8]実験例１における小流量条件１－Ａで形成したシリコン窒化膜の窒素ドーズ量と、そのウエハ間での均一性の結果を示す図面である。

[図9]実験例１における大流量条件１－Ｂで形成したシリコン窒化膜の窒素ドーズ量と、そのウエハ間での均一性の結果を示す図面である。

[図10]実験例１における大流量条件１－Ｃで形成したシリコン窒化膜の窒素ドーズ量と、そのウエハ間での均一性の結果を示す図面である。

[図11]実験例２におけるウエハの処理枚数とパーティクル数の関係を示す図面である。

[図12]実験例３において形成したシリコン窒化膜の窒素ドーズ量とそのウエハ面内での均一性を示す図面である。

[図13]実験例４において、小流量条件と大流量条件でのプラズマ窒化処理後の透過板の状態を比較した図面である。

[図14]第１のレシピによるプラズマコンディショニングの前後のウエハ表面

のコンタミネーション量の測定結果を示すグラフである。

[図15]第１のレシピによるプラズマコンディショニングの前後のウエハ裏面のコンタミネーション量の測定結果を示すグラフである。

[図16]第２のレシピによるプラズマコンディショニングの前後のウエハ表面のコンタミネーション量の測定結果を示すグラフである。

[図17]第２のレシピによるプラズマコンディショニングの前後のウエハ裏面のコンタミネーション量の測定結果を示すグラフである。

[図18]第３のレシピによるプラズマコンディショニング後のウエハ表面及び裏面のコンタミネーション量の測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の一実施の形態に係るプラズマ窒化処理方法について図面を参照して詳細に説明する。まず、図１～３を参照しながら、本発明のプラズマ窒化処理方法に利用可能なプラズマ窒化処理装置の構成について説明する。図１はプラズマ窒化処理装置１００の概略構成を模式的に示す断面図である。また、図２は、図１のプラズマ窒化処理装置１００の平面アンテナを示す平面図であり、図３はプラズマ窒化処理装置１００の制御系統の構成を説明する図面である。

[0018] プラズマ窒化処理装置１００は、複数のスロット状の孔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）にて処理容器にマイクロ波を導入して処理容器内でプラズマを発生させるＲＬＳＡマイクロ波プラズマ処理装置として構成されている。これにより、プラズマ窒化処理装置１００においては、高密度かつ低電子温度のマイクロ波励起プラズマを発生させ得る。プラズマ窒化処理装置１００では、例えば１×１０^{10}～５×１０^{12}／ｃｍ^{3}のプラズマ密度で、かつ０．７～２ｅＶの低電子温度を有するプラズマによる処理が可能である。従って、プラズマ窒化処理装置１００は、各種半導体装置の製造過程において、酸化珪素膜やシリコンを窒化して窒化酸化珪素膜（ＳｉＯＮ膜）や窒化珪素膜（ＳｉＮ膜）等を形成する目的で好適に利用できる。

[0019] プラズマ窒化処理装置１００は、主要な構成として、被処理体である半導体ウエハ（以下、単に「ウエハ」と記す）Ｗを収容する処理容器１と、処理容器１内でウエハＷを載置する載置台２と、処理容器１内にガスを導入するガス供給装置１８に接続されたガス導入部１５と、処理容器１内を減圧排気するための排気装置２４と、処理容器１の上部に設けられ、処理容器１内にマイクロ波を導入してプラズマを生成するプラズマ生成手段としてのマイクロ波導入装置２７と、これらプラズマ窒化処理装置１００の各構成部を制御する制御部５０と、を備えている。なお、被処理体（ウエハＷ）というときは、その表面に成膜された各種薄膜、例えばポリシリコン層や、酸化珪素膜等も含む意味で用いる。また、ガス供給装置１８は、プラズマ窒化処理装置１００の構成部分に含めてもよいし、構成部分に含めずに外部のガス供給装置をガス導入部１５に接続して使用する構成としてもよい。

[0020] 処理容器１は、接地された略円筒状の容器により形成されている。処理容器１の容積は適宜調整可能であるが、本実施の形態では例えば５５Ｌの容積を有している。なお、処理容器１は角筒形状の容器により形成してもよい。処理容器１は、上部が開口しており、アルミニウム等の材質からなる底壁１ａと側壁１ｂとを有している。側壁１ｂの内部には、熱媒体流路１ｃが設けられている。

[0021] 処理容器１の内部には、被処理体であるウエハＷを水平に載置するための載置台２が設けられている。載置台２は、例えばＡＩＮ、Al_2O_3等のセラミックスにより構成されている。その中でも特に熱伝導性の高い材質例えばＡＩＮが好ましく用いられる。この載置台２は、排気室１１の底部中央から上方に延びる円筒状の支持部材３により支持されている。支持部材３は、例えばＡＩＮ等のセラミックスにより構成されている。

[0022] また、載置台２には、その外縁部または全面をカバーし、かつウエハＷをガイドするためのカバー部材４が設けられている。このカバー部材４は、環状に形成され、載置台２の載置面及び／または側面をカバーしている。カバー部材４によって、載置台２とプラズマの接触を遮断し、載置台２がスパッ

タリングされることを防止して、ウエハWへの不純物の混入防止を図ることができる。カバー部材４は、例えば石英、単結晶シリコン、ポリシリコン、アモルファスシリコン、窒化珪素等の材質で構成され、これらの中でもプラズマとの相性がよい石英がもっとも好ましい。また、カバー部材４を構成する前記材質は、アルカリ金属、金属などの不純物の含有量が少ない高純度のものが好ましい。

[0023] また、載置台２には、抵抗加熱型のヒータ５が埋め込まれている。このヒータ５は、ヒータ電源５ａから給電されることにより載置台２を加熱して、その熱で被処理体であるウエハWを均一に加熱する。

[0024] また、載置台２には、熱電対（ＴＣ）６が配備されている。この熱電対６によって温度計測を行うことにより、ウエハWの加熱温度を例えば室温から９００℃までの範囲で制御可能になっている。

[0025] また、載置台２には、ウエハWを処理容器１内に搬入する際にウエハWの受け渡しに用いるウエハ支持ピン（図示せず）が設けられている。各ウエハ支持ピンは、載置台２の表面に対して突没可能に設けられている。

[0026] 処理容器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、載置台２の外周側には、処理容器１内で均一な排気を実現するため、多数の排気孔８ａを有する石英製の環状のバッフルプレート８が設けられている。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。

[0027] 処理容器１の底壁１ａの略中央部には、円形の開口部１０が形成されている。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。この排気室１１には、排気管１２が接続されており、この排気管１２は排気装置２４に接続されている。このようにして、処理容器１内を真空排気できるように構成されている。

[0028] 処理容器１の上部は開口している。処理容器１の上部には、開閉機能（Ｌｉｄとしての機能）を有し、枠状をしたプレート１３が配置されている。枠状をなすプレート１３の内周は、内側（処理容器１内の空間）へ向けて突出

し、環状の支持部１３ａを形成している。この支持部１３ａと処理容器１との間は、シール部材１４を介して気密にシールされている。

[0029] 処理容器１の側壁１ｂには、プラズマ窒化処理装置１００と、これに隣接する搬送室（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１６と、この搬入出口１６を開閉するゲートバルブ１７とが設けられている。

[0030] また、処理容器１の側壁１ｂには、環状をなすガス導入部１５が設けられている。このガス導入部１５は、希ガスや窒素ガスを供給するガス供給装置１８に接続されている。なお、ガス導入部１５はノズル状またはシャワー状に設けてもよい。

[0031] ガス供給装置１８は、ガス供給源と、配管（例えば、ガスライン２０ａ、２０ｂ、２０ｃ）と、流量制御装置（例えば、マスフローコントローラ２１ａ、２１ｂ）と、バルブ（例えば、開閉バルブ２２ａ、２２ｂ）とを有している。ガス供給源としては、例えば希ガス供給源１９ａ及び窒素ガス供給源１９ｂを有している。なお、ガス供給装置１８は、上記以外の図示しないガス供給源として、例えば処理容器１内の雰囲気を置換する際に用いるパージガス供給源等を有していてもよい。

[0032] 図１では、希ガス供給源１９ａからＡｒガスが供給される構成となっている。希ガスとしては、他に例えばＫｒガス、Ｘｅガス、Ｈｅガスなどを用いることができる。希ガスの中でも、Ａｒガスは、経済性に優れている点で特に好ましい。

[0033] 希ガス及び窒素ガスは、ガス供給装置１８の希ガス供給源１９ａ及び窒素ガス供給源１９ｂから、それぞれガスライン（配管）２０ａ，２０ｂを介して供給される。ガスライン２０ａ及び２０ｂは、ガスライン２０ｃにおいて合流し、このガスライン２０ｃに接続されたガス導入部１５から処理容器１内に導入される。各ガス供給源に接続する各々のガスライン２０ａ，２０ｂには、それぞれマスフローコントローラ２１ａ，２１ｂおよびその前後に配備された一組の開閉バルブ２２ａ，２２ｂが設けられている。このようなガ

ス供給装置１８の構成により、供給されるガスの切替えや流量等の制御が出来るようになっている。

[0034] 排気装置２４は、例えばターボ分子ポンプなどの高速真空ポンプを備えている。前記のように、排気装置２４は、排気管１２を介して処理容器１の排気室１１に接続されている。処理容器１内のガスは、排気室１１の空間１１ａ内へ均一に流れ、排気装置２４を作動させることにより、さらに空間１１ａから排気管１２を介して外部へ排気される。これにより、処理容器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。

[0035] 処理容器１の側壁１ｂ内に形成された熱媒体流路１ｃが形成されている。この熱媒体流路１ｃには、熱媒体導入管２５ａ及び熱媒体排出管２５ｂを介して、チラーユニット２６が接続されている。チラーユニット２６は、所定の温度に調節した熱媒体を熱媒体流路１ｃに流通させることにより、処理容器１の側壁１ｂを温度調節している。

[0036] 次に、マイクロ波導入装置２７の構成について説明する。マイクロ波導入装置２７は、主要な構成として、透過板２８、平面アンテナ３１、遅波材３３、金属製カバー部材３４、導波管３７、マッチング回路３８およびマイクロ波発生装置３９を備えている。マイクロ波導入装置２７は、処理容器１内に電磁波（マイクロ波）を導入してプラズマを生成させるプラズマ生成手段である。

[0037] マイクロ波を透過させる機能を有する透過板２８は、プレート１３において内周側に突出した支持部１３ａ上に配備されている。透過板２８は、誘電体、例えば石英等の材質で構成されている。この透過板２８と支持部１３ａとの間は、Ｏリング等のシール部材２９を介して気密にシールされている。したがって、処理容器１内は気密に保持される。

[0038] 平面アンテナ３１は、透過板２８の上方（処理容器１の外側）において、載置台２と対向するように設けられている。平面アンテナ３１は、円板状をなしている。なお、平面アンテナ３１の形状は、円板状に限らず、例えば四

角板状でもよい。この平面アンテナ３１は、プレート１３の上端に係止されている。

[0039] 平面アンテナ３１は、例えば表面が金または銀メッキされた銅板、アルミニウム板、ニッケル板およびそれらの合金などの導電性部材で構成されている。平面アンテナ３１は、マイクロ波を放射する多数のスロット状のマイクロ波放射孔３２を有している。マイクロ波放射孔３２は、所定のパターンで平面アンテナ３１を貫通して形成されている。

[0040] 個々のマイクロ波放射孔３２は、例えば図２に示すように、細長い長方形状（スロット状）をなしている。そして、典型的には隣接するマイクロ波放射孔３２が「Ｌ」字状に配置されている。また、このように所定の形状（例えばＬ字状）に組み合わせて配置されたマイクロ波放射孔３２は、さらに全体として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（λｇ）に応じて決定される。例えば、マイクロ波放射孔３２の間隔は、λｇ／４～λｇとなるように配置される。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どうしの間隔をΔｒで示している。なお、マイクロ波放射孔３２の形状は、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、放射状等に配置することもできる。

[0041] 平面アンテナ３１の上面（平面アンテナ３１と金属製カバー部材３４との間で形成される偏平導波路）には、真空よりも大きい誘電率を有する遅波材３３が設けられている。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。遅波材３３の材質としては、例えば石英、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、ポリイミド樹脂などを用いることができる。なお、平面アンテナ３１と透過板２８との間、また、遅波材３３と平面アンテナ３１との間は、それぞれ接触させても離間させてもよいが、接触させることが好ましい。

[0042] 処理容器１の上部には、これら平面アンテナ３１および遅波材３３を覆うように、金属製カバー部材３４が設けられている。金属製カバー部材３４は、例えばアルミニウムやステンレス鋼等の金属材料によって構成されている。金属製カバー部材３４と平面アンテナ３１によって、偏平導波路が形成され、マイクロ波を処理容器１内に均一に供給できるようになっている。プレート１３の上端と金属製カバー部材３４とは、シール部材３５によりシールされている。また、金属製カバー部材３４の壁体の内部には、流路３４ａが形成されている。この流路３４ａは、図示しない配管によってチラーユニット２６に接続されている。流路３４ａにチラーユニット２６から冷却水などの熱媒体を通流させることにより、金属製カバー部材３４、遅波材３３、平面アンテナ３１および透過板２８を冷却できるようになっている。なお、金属製カバー部材３４は接地されている。

[0043] 金属製カバー部材３４の上壁（天井部）の中央には、開口部３６が形成されており、この開口部３６には導波管３７が接続されている。導波管３７の他端側には、マッチング回路３８を介してマイクロ波を発生するマイクロ波発生装置３９が接続されている。

[0044] 導波管３７は、上記金属製カバー部材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。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。

[0045] 同軸導波管３７ａの中心には内導体４１が延在している。この内導体４１は、その下端部において平面アンテナ３１の中心に接続固定されている。このような構造により、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３１と金属製カバー部材３４とにより形成される偏平導波路へ放射状に効率よく均一に伝播される。

[0046] 以上のような構成のマイクロ波導入装置２７により、マイクロ波発生装置３９で発生したマイクロ波が導波管３７を介して平面アンテナ３１へ伝播さ

れ、さらにマイクロ波放射孔３２（スロット）から透過板２８を介して処理容器１内に導入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、例えば２．４５ＧＨｚが好ましく用いられ、他に８．３５ＧＨｚ、１．９８ＧＨｚ等を用いることもできる。

[0047] プラズマ窒化処理装置１００の各構成部は、制御部５０に接続されて制御される構成となっている。制御部５０は、典型的にはコンピュータであり、例えば図３に示したように、ＣＰＵを備えたプロセスコントローラ５１と、このプロセスコントローラ５１に接続されたユーザーインターフェース５２および記憶部５３を備えている。プロセスコントローラ５１は、プラズマ窒化処理装置１００において、例えば温度、圧力、ガス流量、マイクロ波出力などの処理条件に関係する各構成部（例えば、ヒータ電源５ａ、ガス供給装置１８、排気装置２４、マイクロ波発生装置３９など）を統括して制御する制御手段である。

[0048] ユーザーインターフェース５２は、工程管理者がプラズマ窒化処理装置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、プラズマ窒化処理装置１００の稼働状況を可視化して表示するディスプレイ等を有している。また、記憶部５３には、プラズマ窒化処理装置１００で実行される各種処理をプロセスコントローラ５１の制御にて実現するための制御プログラム（ソフトウエア）や処理条件データ等が記録されたレシピなどが保存されている。

[0049] そして、必要に応じて、ユーザーインターフェース５２からの指示等にて任意のレシピを記憶部５３から呼び出してプロセスコントローラ５１に実行させることで、プロセスコントローラ５１による制御のもとでプラズマ窒化処理装置１００の処理容器１内で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、ＤＶＤ、ブルーレイディスクなどに格納された状態のものを利用できる。さらに、前記レシピを他の装置から例えば専用回線を介して伝

送させて利用することも可能である。

[0050] このように構成されたプラズマ窒化処理装置１００では、例えば室温（２５℃程度）以上６００℃以下の低温でウエハWへのダメージフリーなプラズマ処理を行うことができる。また、プラズマ窒化処理装置１００は、プラズマの均一性に優れていることから、大口径のウエハWに対しても良好な面内均一性及び面間均一性を実現できる。

[0051] 次に、ＲＬＳＡ方式のプラズマ窒化処理装置１００を用いたプラズマ窒化処理の一般的な手順について説明する。まず、ゲートバルブ１７を開にして搬入出口１６からウエハWを処理容器１内に搬入し、載置台２上に載置する。次に、処理容器１内を減圧排気しながら、ガス供給装置１８の希ガス供給源１９ａおよび窒素ガス供給源１９ｂから、希ガスおよび窒素ガスを所定の流量でそれぞれガス導入部１５を介して処理容器１内に導入する。このようにして、処理容器１内を所定の圧力に調節する。また、チラーユニット２６により、所定の温度に調節した熱媒体を熱媒体流路１ｃに流通させて処理容器１の側壁１ｂを所定の温度に温度調節する。

[0052] 次に、マイクロ波発生装置３９から所定の周波数、例えば２．４５ＧＨｚのマイクロ波を、マッチング回路３８を介して導波管３７に導く。導波管３７に導かれたマイクロ波は、矩形導波管３７ｂおよび同軸導波管３７ａを順次伝播し、内導体４１を介して平面アンテナ３１に供給される。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３１に向けて伝播されていく。そして、マイクロ波は、平面アンテナ３１に貫通形成されたスロット状のマイクロ波放射孔３２から透過板２８を介して処理容器１内においてウエハWの上方空間に放射される。

[0053] 平面アンテナ３１から透過板２８を経て処理容器１内に放射されたマイクロ波により、処理容器１内で電磁界が形成され、希ガスおよび窒素ガス等の処理ガスがプラズマ化する。このようにして生成するマイクロ波励起プラズマは、マイクロ波が平面アンテナ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１×１０^{10}～５×１０^{12}／ｃｍ^{3}の高密度で、かつウエハW近傍では、略１．２ｅＶ以下の低電子温度プラズマとなる。

[0054] プラズマ窒化処理装置１００で実施されるプラズマ窒化処理の条件は、制御部５０の記憶部５３にレシピとして保存しておくことができる。そして、プロセスコントローラ５１がそのレシピを読み出してプラズマ窒化処理装置１００の各構成部、例えばガス供給装置１８、排気装置２４、マイクロ波発生装置３９、ヒータ電源５ａなどへ制御信号を送出することにより、所望の条件でのプラズマ窒化処理が実現する。

[0055] ＜プラズマ窒化処理の条件＞

ここで、プラズマ窒化処理装置１００において行なわれるプラズマ窒化処理の好ましい条件について説明を行う。本実施の形態のプラズマ窒化処理では、下記の条件の中で、特に処理ガスの流量と流量比率が重要であり、これらを考慮することによって処理容器１内の酸素を効率よく排除し、窒素ドーズ量の面間均一性及びパーティクルの発生原因を除去できる。

[0056] ［処理ガス］

処理ガスとしては、N_2ガスとＡｒガスを使用することが好ましい。窒素ガスと希ガスを含む処理ガスの流量を処理容器１の容積１Ｌ当りの処理ガスの合計流量［ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）］として１．５（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以上１３（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以下の範囲内になるようにする。これにより処理容器１内の酸素を効率よく排除し、プラズマ窒化処理装置１００における窒素ドーズ量の面間均一性及びパーティクルの発生原因を除去できる。処理ガスの総流量が１．５（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌより少ないと、処理容器１内からの酸素の排出が進まず、ウエハWを繰り返し処理する間に処理容器１内のパーツ（特に天板等の石英部材）が酸化されて応力剥離してパーティクル発生原因となる。一方、処理ガスの総流量が１３（ｍＬ／ｍｉｎ）/Ｌを超えると、同様に酸素の排出が出来ないので石英部材が酸化されてパーティクル発生の原因になる。なお、総流量の単位［（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ］は、処理容器１の容積１Ｌ当りの処理ガスの合計流量［ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）］

を意味している。例えば、処理容器１の容積が５５Ｌである場合、処理ガスの合計流量は、８２．５ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）以上７１５ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）以下となる。この場合、N_2ガスの流量は、例えば４．７ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）以上２２５ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）以下の範囲内であることが好ましい。また、Ａｒガスの流量は、例えば９５ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）以上２７５ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）以下の範囲内であることが好ましい。

[0057] 全処理ガス中に含まれるN_2ガスとＡｒガスとの体積流量比（N_2ガス／Ａｒガス）は、プラズマの窒化力を強くして処理容器１内のパーツ（特に石英部材）の酸化を抑制し、パーティクル原因となることを防止する観点から、例えば０．０５以上０．８以下の範囲内が好ましく、０．２以上０．８以下の範囲内がより好ましい。

[0058] ［処理圧力］

処理圧力は、プラズマの窒化力を強くする観点から、１．３Ｐａ以上１３３Ｐａ以下の範囲内に設定することが好ましく、１．３Ｐａ以上５３．３Ｐａ以下の範囲内がより好ましい。処理圧力が１．３Ｐａ未満では、下地膜へのダメージがあり、１３３Ｐａを超えると、十分な窒化力が得られず、処理容器１内の石英部材の酸化を抑制してパーティクル原因を排除する効果が低くなる。

[0059] ［処理時間］

処理時間は、例えば１０秒以上３００秒以下に設定することが好ましく、３０秒以上１８０秒以下に設定することがより好ましい。処理容器１の容積１Ｌ当りの処理ガスの合計流量［ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）］として１．５（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以上１３（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以下の範囲内で生成した窒素含有プラズマによる酸素の除去効果はある程度の時間までは処理時間に比例して大きくなるが、処理時間が長くなりすぎると頭打ちになり、スループットが低下する。従って、所望の酸素排出効果が得られる範囲で、出来るだけ処理時間を短く設定することが好ましい。

[0060] ［マイクロ波パワー］

プラズマ窒化処理におけるマイクロ波のパワー密度は、安定かつ均一に窒素プラズマを生成させるとともに、処理容器１内の温度を低めに誘導して熱応力により生じる石英部材（例えば透過板２８）からのパーティクルを低減する観点から、例えば０．６Ｗ／ｃｍ^{2}以上２．５Ｗ／ｃｍ^{2}以下の範囲内とすることが好ましい。なお、本発明においてマイクロ波のパワー密度は、透過板２８の面積１ｃｍ^{2}あたりのマイクロ波パワーを意味する。

[0061] ［処理温度］

処理温度（ウエハWの加熱温度）は、処理容器１内の温度を低めに誘導して熱応力により生じる石英部材（例えば透過板２８）からのパーティクルを低減する観点から、載置台２の温度として、例えば２５℃（室温程度）以上６００℃以下の範囲内とすることが好ましく、１００℃以上５００℃以下の範囲内に設定することがより好ましい。処理温度を低くすると、窒素ドーズ量は低下する。しかし、処理ガスの流量を、処理容器１の容積１Ｌ当りの処理ガスの合計流量［ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）］として１．５（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以上１３（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以下の範囲内と大流量にすることによって、温度低下による窒化ドーズの低下を抑制して高ドーズで窒化処理することができる。

[0062] ［チラー温度］

プラズマ窒化処理の間、プラズマによるチャンバの熱の増加をチラーユニット２６から処理容器１の側壁１ｂ及び金属製カバー部材３４の流路３４ａへ供給する熱媒体により冷却する。その温度は、処理容器１内の温度を低めに誘導して熱応力により生じる石英部材（例えば透過板２８）表面からのパーティクルを低減する観点から、例えば５℃以上２５℃以下の範囲内に設定することが好ましく、１０℃以上１５℃以下の範囲内に設定することがより好ましい。

[0063] 以上のプラズマ窒化処理の条件は、制御部５０の記憶部５３にレシピとして保存しておくことができる。そして、プロセスコントローラ５１がそのレ

シピを読み出してプラズマ窒化処理装置１００の各構成部、例えばガス供給装置１８、排気装置２４、マイクロ波発生装置３９、ヒータ電源５ａなどへ制御信号を送出することにより、所望の条件でのプラズマ窒化処理が実現する。

[0064] ＜作用＞

図４～図７は、プラズマ窒化処理装置１００の処理容器１内で、プラズマ窒化処理を行った際の石英部材（例えば透過板２８）の表面の状態変化を示している。プラズマ窒化処理装置１００の処理容器１内で、プラズマ窒化処理を行なうと、透過板２８などの石英部材の表面が窒素プラズマに曝される。そのため、石英部材の表面でSiO_2が窒化されてＳｉＯＮとなり、さらに窒化が進み、図４に示すように、石英部材の表面に薄いＳｉＮ層１０１が形成される。

[0065] 図４の状態で、多数枚のウエハWに対して連続的にプラズマ窒化処理を続けていくと、例えば図５に示したように、プラズマ窒化処理装置１００の処理容器１内に存在する酸素が励起されて原子状酸素（Ｏ*）となり、その原子状酸素（Ｏ*）が処理容器１内に拡散し、透過板２８などの石英部材の表面を酸化する。処理容器１内で酸素が増加していく要因としては、処理対象のウエハWの表面に、酸素を放出しやすい酸素含有膜（例えば二酸化珪素膜、金属酸化膜、金属シリコン酸化膜等）が存在している場合を挙げることができる。酸素含有膜、例えばSiO_2膜を窒素プラズマで窒化すると酸素と窒素が置換し、該膜中から酸素原子（Ｏ*）が追い出され、それが処理容器１内に放出され、石英部材の表面が酸化される。また、ウエハWに付着した大気中の水分など、処理容器１の外部から持ち込まれた酸素によっても、同様に石英部材の表面の酸化が生じる。また、１枚のウエハWに対する処理時間が短い場合、ウエハWから放出された酸素が排気ガスとともに排出されず、少しずつ処理容器１内に残留し、ウエハWの処理枚数が増えるに従い、処理容器１内に蓄積しやすくなる。

[0066] 上記のような機構の酸化が進むと、図６に示すように、処理容器１内の透

過板２８などの石英部材の表面に形成されたＳｉＮ層１０１の表面が酸化されて窒化酸化珪素層（ＳｉＯＮ層）１０２が形成される。つまり、石英部材の表面付近は、内部から表面側へ、SiO_2／ＳｉＮ／ＳｉＯＮの層構成となる。なお、プラズマ励起のためのマイクロ波パワーが小さい場合は、窒化力が低下するので、相対的に酸素の影響力が強まり、酸素による石英部材の酸化が進みやすくなる。

[0067] 図６に示すようにＳｉＯＮ層１０２が形成された状態で、多数のウエハＷに対してプラズマ窒化処理を続けていく間に、熱応力が加わると、ＳｉＯＮ層１０２とＳｉＮ層１０１との熱膨張率の違いによりＳｉＯＮ層１０２にクラックが生じ、図７に示すようにＳｉＯＮ層１０２が剥離する。これが、パーティクルＰの原因であると考えられる。

[0068] 本実施の形態のプラズマ窒化処理方法では、処理容器１の容積１Ｌ当りの処理ガスの合計流量［ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）］として、１．５（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以上１３（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以下の範囲内になるように大流量の処理ガスを処理容器１に導入し、排気装置２４によって排気しながらプラズマ窒化処理を行う。これにより、ウエハＷから放出された酸素原子（酸素ラジカル）、酸素イオンや、処理容器１内に付着若しくは滞留している酸素源を速やかに処理容器１外へ排出させることができる。その結果、処理容器１内でプラズマ窒化処理を繰り返し実施しても、常に石英部材の表面を図４に示す状態（ＳｉＮ層１０１が形成された状態）に維持することができる。つまり、大流量の処理ガスの導入と排気により、処理容器１内から石英部材等の表面の酸化の原因となる、酸素原子（酸素ラジカル）、酸素イオンや、処理容器１内に存在する酸素源を排出し、ＳｉＯＮ層１０２の形成を抑制することで、熱応力による剥離が生じ難い状態を維持する。従って、上記のように石英部材の表面が剥離してパーティクル原因となる現象を未然に防止できる。

[0069] また、上記石英部材からのＳｉＯＮ層１０２の剥離は、主に熱応力によって生じるため、処理容器１内の温度を低めに誘導することにより、パーティ

クル発生をより確実に低減できる。このような観点から、例えば処理温度（載置台２のヒータ５によるウエハWの加熱温度）、マイクロ波発生装置３９で発生させるマイクロ波のパワー、チラーユニット２６のよる熱媒体の温度を低めに設定することが有効である。この場合、処理容器１内の温度が低下すると、窒化レートも低下する傾向があるが、上記のとおり処理ガスの流量を大流量にしておくことによって、窒化レートの極端な低下を回避できる。すなわち、処理容器１の温度低下による窒化レートの低下を処理ガスの流量増加によって補うことができる。

[0070] また、処理容器１内で、処理ガスの流量を、処理容器１の容積１Ｌ当りの処理ガスの合計流量［ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）］として、１．５（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以上１３（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以下の範囲内の大流量にすることによって、処理されたウエハWから発生したガスが、１枚の処理毎に処理容器１内から排出されやすくなる。そのため、次に処理されるウエハWに、前のウエハWから発生したガスが影響することを排除できるので、ウエハW間の処理の均一性が大幅に改善する。

[0071] 次に、本発明の基礎となった実験結果について説明する。

実験例１：

図１のプラズマ窒化処理装置１００と同様の構成の装置を用い、下記の小総流量の窒化条件１－Ａ、大総流量の窒化条件１－Ｂ及び１－Ｃで、それぞれ２５枚のウエハWに対して繰り返しプラズマ窒化処理を実施した。ウエハWは表面にシリコン酸化膜を有するものを使用した。プラズマ窒化処理後の酸化膜付ウエハに対して、シリコン酸化膜中の窒素ドーズ量を測定し、ウエハ間での窒素ドーズ量の均一性を評価した。小総流量の窒化条件１－Ａの結果を図８に、大総流量の窒化条件１－Ｂの結果を図９に、大総流量の窒化条件１－Ｃの結果を図１０に示した。図８～図１０において、横軸はウエハ番号を示しており、向かって左側の縦軸は、ウエハW上の９箇所の平均窒素ドーズ量を示しており、向かって右側の縦軸は、均一性の指標であるＲａｎｇｅ／２Ａｖｅ．（％）［すなわち、（窒素ドーズ量の最大値－窒素ドーズ量

の最小値）／（２×平均窒素ドーズ量）、の百分率］を示している。

[0072] ＜窒化条件１－Ａ＞

処理圧力；２０Ｐａ

Ａｒガス流量；６０ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

N_2ガス流量；２０ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

総流量；８０ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

マイクロ波の周波数：２．４５ＧＨｚ

マイクロ波パワー：１５００Ｗ（パワー密度０．７６Ｗ／ｃｍ^2）

処理温度：５００℃

処理時間：９０秒

ウエハ径：３００ｍｍ

処理容器容積：５５Ｌ（小総流量：１．４５（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ）

[0073] ＜窒化条件１－Ｂ＞

処理圧力；２０Ｐａ

Ａｒガス流量；２５５ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

N_2ガス流量；７０ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

総流量；３２５ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

マイクロ波の周波数：２．４５ＧＨｚ

マイクロ波パワー：１５００Ｗ（パワー密度０．７６Ｗ／ｃｍ^2）

処理温度：５００℃

処理時間：９０秒

ウエハ径：３００ｍｍ

処理容器容積：５５Ｌ（大総流量：５．９１（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ）

[0074] ＜窒化条件１－Ｃ＞

処理圧力；２０Ｐａ

Ａｒガス流量；１９５ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

N_2ガス流量；１３０ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

総流量；３２５ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

マイクロ波の周波数：２．４５ＧＨｚ

マイクロ波パワー：２０００Ｗ（パワー密度１．０１Ｗ／ｃｍ^2）

処理温度：５００℃

処理時間：９０秒

ウエハ径：３００ｍｍ

処理容器容積：５５Ｌ（大総流量：５．９１（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ）

[0075] 図８～図１０に示したように、平均窒素ドーズ量（黒ひし形のプロット）は、小総流量の条件１－Ａ（図８）よりも、大総流量の条件１－Ｂ（図９）、条件１－Ｃ（図１０）の方が上回っていた。また、Ｒａｎｇｅ／２Ａｖｅ．（白四角のプロット）に関しては、ウエハ間の比較で、小総流量の条件１－Ａ（図８）が３．８００％、大総流量の条件１－Ｂ（図９）が２．３３８％であり、大総流量の条件１－Ｃ（図１０）が１．５９６％であった。大総流量の条件１－Ｂ（図９）、条件１－Ｃ（図１０）の方がウエハ間での窒素ドーズ量のばらつきが少なく、ウエハ間での処理の均一性（面間均一性）が高いことが確認された。従って、プラズマ窒化処理において、小総流量の条件１－Ａに比べ、大総流量の条件１－Ｂ、１－Ｃの方が窒素ドーズ量のウエハ間での均一性が優れていることが確認された。

[0076] 実験例２：

図１のプラズマ窒化処理装置１００と同様の構成の装置を用い、下記の窒化条件２－Ａ及び窒化条件２－Ｂでそれぞれ約３０，０００枚のダミーウエハに対して繰り返しプラズマ窒化処理を行うランニング試験を実施した。ダミーウエハとしては、表面にシリコン酸化膜を有するものを使用した。プラズマ窒化処理後のダミーウエハに対して、パーティクルカウンタでパーティクル数を計測した。その結果を図１１に示した。なお、窒化条件２－Ａは、相対的に処理ガスの流量が小流量であり、窒化条件２－Ｂは、相対的に処理ガスの流量が大流量である。

[0077] ＜窒化条件２－Ａ＞

処理圧力；２０Ｐａ

Ａｒガス流量；４８ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

N_2ガス流量；３２ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

総流量；８０ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

マイクロ波の周波数：２．４５ＧＨｚ

マイクロ波パワー：１５００Ｗ（パワー密度０．７６Ｗ／ｃｍ^2）

処理温度：５００℃

処理時間：９０秒

ウエハ径：３００ｍｍ

処理容器容積：５５Ｌ（小総流量：１．４５（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ）

[0078] ＜窒化条件２－Ｂ＞

処理圧力；２０Ｐａ

Ａｒガス流量；２７１ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

N_2ガス流量；５４ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

総流量；３２５ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

マイクロ波の周波数：２．４５ＧＨｚ

マイクロ波パワー：１５００Ｗ（パワー密度０．７６Ｗ／ｃｍ^2）

処理温度：５００℃

処理時間：９０秒

ウエハ径：３００ｍｍ

処理容器容積：５５Ｌ（大総流量：５．９１（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ）

[0079] 図１１に示したように、小総流量の窒化条件２－Ａでは、プラズマ窒化処理を実施することによって、１５０００枚前後からパーティクル数が大幅に増加した。一方、大総流量の窒化条件２－Ｂでは、約３００００枚の処理が終了した時点でもパーティクル数の増加はほとんど生じなかった。これは、大総流量の窒化条件２－Ｂでは、処理容器内で発生する酸素が速やかに排出されて処理容器内にとどまらないため、石英部材等の酸化が抑制され、パーティクル原因となるＳｉＯＮ層が形成されにくいためであると考えられる。従って、大総流量のプラズマ窒化処理によって、処理容器内で発生するパー

ティクルを効果的に低減できることが確認できた。

[0080] 実験例３：

次に、マイクロ波パワーを１０００Ｗ（透過板１ｃｍ^{2}当りのパワー密度（以下、「パワー密度」と記す）；０．５Ｗ／ｃｍ^2）から２０００Ｗ（パワー密度；１．０Ｗ／ｃｍ^2）まで１００Ｗずつ段階的に変化させた以外は実験例２の条件２－Ｂと同様にして、表面に６ｎｍのＳｉＯ$_2$膜を有するウエハ２５枚に対して、それぞれプラズマ窒化処理を行った。そして、ＳｉＯ$_2$膜中への窒素ドーズ量と、そのウエハ面内でのＲａｎｇｅ／２Ａｖｅ．（％）を評価した。その結果を図１２に示した。マイクロ波パワーが１２００Ｗ（パワー密度０．６Ｗ／ｃｍ^2）以上２０００Ｗ（パワー密度；１．０Ｗ／ｃｍ^2）以下の範囲内では、窒素ドーズ量のウエハ内の均一性（面内均一性）が良好であった。

[0081] 実験例４：

図１のプラズマ窒化処理装置１００と同様の構成の装置を用い、実験例２と同様の条件２－Ａ、条件２－Ｂで、表面にＳｉＯ$_2$膜を有する多数のウエハに対して、連続してプラズマ窒化処理を行うランニング試験を実施した。条件２－Ａで約３０，０００枚弱、条件２－Ｂで約８５，０００枚弱のウエハＷを処理した。その後、透過板２８の表面付近の断面を電子顕微鏡により確認するとともに、エネルギー分散型Ｘ線分析装置（ＥＤＳ）により同部位の元素存在比を分析した。その結果を図１３に示した。

[0082] 図１３から、小総流量の条件２－Ａの場合、ＥＤＳ分析による窒素の存在深さが０．２μｍであった。この深さ範囲には酸素を含むため、約３０，０００枚弱の処理枚数で透過板２８の表面にＳｉＯＮ層が形成されていることが確認された。これは、酸化膜を窒化した際、膜から放出された酸素が透過板２８の表面を酸化させたためであると考えられる。

[0083] 一方、条件２－Ｂの場合、ＥＤＳ分析による窒素の存在深さが１μｍであった。この深さ範囲には酸素を含まないため、約８５，０００枚弱のウエハを処理した後でも、ＳｉＮ層が維持されていることが確認された。従って、

大総流量の条件２－Ｂによるプラズマ窒化処理を行うことにより、処理枚数が８５，０００枚に達しても、処理容器１内の石英部材表面にパーティクル発生原因となるＳｉＯＮ層の形成を抑制できることが確認できた。

[0084] 以上のように、本実施の形態のプラズマ窒化処理方法によれば、窒素ガスと希ガスを含む処理ガスを、処理容器１の容積１Ｌ当りの処理ガスの合計流量［ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）］として１．５（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以上１３（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以下の範囲内になるように処理容器１内に導入する。これによって、処理容器１内の石英部材表面の酸化を抑制し、処理容器１内でのパーティクルの発生を効果的に抑制できるとともに、ウエハWの間での処理の均一性を確保することができる。従って、プラズマ窒化処理装置１００において、パーティクル発生の少ない信頼性の高いプラズマ窒化処理を実現できる。

[0085] 次に、本発明のプラズマ窒化処理方法と組み合わせて実施することが可能な前処理としてのプラズマコンディショニング方法について説明する。このプラズマコンディショニング方法は、パーティクルや、コンタミネーション（金属元素、アルカリ金属元素などによる汚染）を低減するために、プラズマ窒化処理装置１００の処理容器１内のコンディショニングを行う方法に関する。従来、プラズマ窒化処理装置１００の立ち上げ（スタートアップ）時や、分解、パーツ交換等のメンテナンスを行った後には、共通の条件によるプラズマコンディショニングを実施していた。従来のプラズマコンディショニングでは、処理容器１内で酸素プラズマ及び窒素プラズマを生成させていた。このプラズマコンディショニングには、例えば１３～１４時間程度を要していた。しかし、処理容器１内の状態にかかわらず、一律に同じ条件、同じ時間でプラズマコンディショニングを行っていたため、装置のダウンタイムが長くなり、また、長時間のプラズマ照射によって、処理容器１内のパーツ（例えば透過板２８）の寿命を縮めるという弊害もあった。

[0086] そこで、プラズマコンディショニングのレシピを見直し、処理容器１内の状態（特に、コンタミネーションレベル）に応じて、３段階のプラズマコン

ディショニングレシピ（第１～第３のレシピ）を準備した。第１のレシピは、プラズマ窒化処理装置１００の立ち上げ（スタートアップ）に実施するものである。第２のレシピは、比較的大掛かりなメンテナンス後に実施するものである。ここで、比較的大掛かりなメンテナンスとしては、例えば載置台２の交換や、載置台２の取り外しを伴うメンテナンスを行った場合を挙げることができる。第３のレシピは、比較的軽微なメンテナンスを実施した後に行うものである。ここで、比較的軽微なメンテナンスとしては、例えば透過板２８の交換、排気装置２４のターボ分子ポンプの交換、ゲートバルブ１７のＯリングや弁体の交換等を挙げることができる。

[0087] 第１から第３のレシピの内容を例示する。第１のレシピ＞第２のレシピ＞第３のレシピの順にプラズマコンディショニングの程度が高く、第１のレシピによれば、従来のプラズマコンディショニングと同じ内容で最も徹底した内容でプラズマコンディショニングが行われる。

[0088] ［第１のレシピ］

以下の高圧酸化コンディショニング、低圧酸化コンディショニング、ウエハレス直射コンディショニング、及び窒化コンディショニングの順に実施される。プラズマコンディショニングに要する時間は、合計で１３～１４時間程度である。なお、本明細書において、「高圧」、「低圧」の語は、あくまでも真空条件での圧力の違いを区別するために相対的な意味で用いる。以下に各コンディショニングのプロセス条件を示す。

[0089] ＜高圧酸化コンディショニング＞

処理圧力；４００Ｐａ

マイクロ波の周波数：２．４５ＧＨｚ

マイクロ波パワー：３８００Ｗ（パワー密度；１．９５Ｗ／ｃｍ^2）

Ａｒガス流量；２００ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

H_2ガス流量；２０ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

O_2ガス流量；８０ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

処理温度：５００℃

処理時間・回数：６０秒×１０サイクル

使用ウエハ：３枚

[0090] ＜低圧酸化コンディショニング＞

処理圧力；６７Ｐａ

マイクロ波の周波数：２．４５ＧＨｚ

マイクロ波パワー：３２００Ｗ（パワー密度；１．６４Ｗ／ｃｍ^2）

Ａｒガス流量；２００ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

H_2ガス流量；２０ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

O_2ガス流量；８０ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

処理温度：５００℃

処理時間・回数：６０秒×３０サイクル

使用ウエハ：１０枚

[0091] ＜ウエハレス直射コンディショニング＞

処理圧力；６７Ｐａ

マイクロ波の周波数：２．４５ＧＨｚ

マイクロ波パワー：３２００Ｗ（パワー密度；１．６４Ｗ／ｃｍ^2）

Ａｒガス流量；２００ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

H_2ガス流量；２０ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

O_2ガス流量；８０ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

処理温度：５００℃

処理時間・回数：６０秒×１０サイクル

使用ウエハ：なし

[0092] ＜窒化コンディショニング＞

処理圧力；２０Ｐａ

マイクロ波の周波数：２．４５ＧＨｚ

マイクロ波パワー：２０００Ｗ（パワー密度；１．０Ｗ／ｃｍ^2）

Ａｒガス流量；４８ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

N_2ガス流量；３２ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

処理温度：５００℃

処理時間・回数：６０秒×１０サイクル

使用ウエハ：５枚

[0093] ［第２のレシピ］

以下のウエハレス直射コンディショニングを実施した後、高圧酸化コンディショニングと低圧酸化コンディショニングとを交互に繰り返し、その後、窒化コンディショニングを実施する。プラズマコンディショニングに要する時間は、合計で７～８時間程度である。以下に各コンディショニングのプロセス条件を示す。

[0094] ＜ウエハレス直射コンディショニング＞

処理圧力；６７Ｐａ

マイクロ波の周波数：２．４５ＧＨｚ

マイクロ波パワー：３２００Ｗ（パワー密度；１．６４Ｗ／ｃｍ^2）

Ａｒガス流量；２００ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

H_2ガス流量；２０ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

O_2ガス流量；８０ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

処理温度：５００℃

処理時間・回数：６０秒×３０サイクル

使用ウエハ：なし

[0095] ＜高圧酸化コンディショニング＞

処理圧力；４００Ｐａ

マイクロ波の周波数：２．４５ＧＨｚ

マイクロ波パワー：３８００Ｗ（パワー密度；１．９５Ｗ／ｃｍ^2）

Ａｒガス流量；２００ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

H_2ガス流量；２０ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

O_2ガス流量；８０ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

処理温度：５００℃

処理時間：６０秒／１サイクル

[0096] ＜低圧酸化コンディショニング＞

処理圧力；６７Ｐａ

マイクロ波の周波数：２．４５ＧＨｚ

マイクロ波パワー：３２００Ｗ（パワー密度；１．６４Ｗ／ｃｍ^2）

Ａｒガス流量；２００ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

H_2ガス流量；２０ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

O_2ガス流量；８０ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

処理温度：５００℃

処理時間・回数：６０秒／１サイクル

[0097] 高圧酸化コンディショニングと低圧酸化コンディショニングは、１枚のウエハを使用して３０サイクルを交互に繰返す。

[0098] ＜窒化コンディショニング＞

処理圧力；２０Ｐａ

マイクロ波の周波数：２．４５ＧＨｚ

マイクロ波パワー：２０００Ｗ（パワー密度；１．０Ｗ／ｃｍ^2）

Ａｒガス流量；４８ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

N_2ガス流量；３２ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

処理温度：５００℃

処理時間・回数：６０秒×５０サイクル

使用ウエハ：１枚

[0099] ［第３のレシピ］

以下のウエハレス直射コンディショニングを実施した後、窒化コンディショニングのみを実施する。プラズマコンディショニングに要する時間は、合計で２～３時間程度である。以下に各コンディショニングのプロセス条件を示す。

[0100] ＜ウエハレス直射コンディショニング＞

処理圧力；２０Ｐａ

マイクロ波の周波数：２．４５ＧＨｚ

マイクロ波パワー：２０００Ｗ（パワー密度；１．０Ｗ／ｃｍ^2）

Ａｒガス流量；４８ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

N_2ガス流量；３２ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

処理温度：５００℃

処理時間・回数：６０秒×３０サイクル

使用ウエハ：なし

[0101] ＜窒化コンディショニング＞

処理圧力；２０Ｐａ

マイクロ波の周波数：２．４５ＧＨｚ

マイクロ波パワー：２０００Ｗ（パワー密度；１．０Ｗ／ｃｍ^2）

Ａｒガス流量；４８ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

N_2ガス流量；３２ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）

処理温度：５００℃

処理時間・回数：６０秒×５０サイクル

使用ウエハ：１枚

[0102] 次に、上記の第１～第３のレシピによってプラズマコンディショニングを行い、プラズマコンディショニングの前後のウエハWのコンタミネーション量を測定した。コンタミネーション量の測定は、Ａｌ、Ｃｕ、Ｎａ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｋについて行った。図１４及び図１５は、第１のレシピの場合であり、図１４はウエハWの表面、図１５はウエハWの裏面についてのコンタミネーション量の測定結果を示している。同様に、図１６及び図１７は、第２のレシピの場合であり、図１６はウエハWの表面、図１７はウエハWの裏面についてのコンタミネーション量の測定結果を示している。さらに、図１８は、第３のレシピの場合であり、プラズマコンディショニング後のウエハWの表面及び裏面のコンタミネーション量の測定結果を示している。この実験では、コンタミネーション量の基準値を、10×10^{10}［ａｔｏｍｓ／ｃｍ^2］に設定した。

[0103] 図１４～図１８を参照すると、第２のレシピ（図１６及び図１７）、第３

のレシピ（図１８）によるプラズマコンディショニングによって、ウエハWの表面並びに裏面のコンタミネーション量が、いずれも基準値を下回っていた。つまり、第２のレシピ、第３のレシピによるプラズマコンディショニングによって、第１のレシピのプラズマコンディショニングの場合（図１４及び図１５）と同レベルまでコンタミネーション量を低減できていることが確認できた。プラズマコンディショニングに必要な時間は、第１のレシピのプラズマコンディショニングの時間を１００とすると、第２のレシピでは４１（つまり、１／２以下）、第３のレシピでは１９（約１／５）まで短縮することができた。つまり、処理容器１内のコンタミネーションレベルに応じて第１～第３のレシピのいずれかを選択することによって、プラズマコンディショニング時間を短縮できるため、プラズマ窒化処理装置１００のダウンタイムを短くし、生産効率を高めることが可能になった。また、プラズマコンディショニング時間を短縮できることにより、処理容器１内の消耗パーツに対するプラズマ照射時間を削減できるので、例えば透過板２８等の石英部材の寿命を長期化できるようになった。

[0104] 以上のプラズマコンディショニング方法を、前処理方法として、本発明のプラズマ窒化処理方法と組み合わせて実施することにより、パーティクル量及びコンタミネーション量の低減を図ることが可能になる。従って、パーティクル汚染やコンタミネーションが極力抑制された半導体プロセスが実現し、信頼性の高い半導体装置の提供が可能なる。また、プラズマ処理装置において、本プラズマコンディショニングを行った後、プラズマ窒化処理をすることによってスループットの向上が可能である。

[0105] 以上、本発明の実施の形態を例示の目的で詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に制約されることはない。当業者は本発明の思想及び範囲を逸脱することなく多くの改変を成し得、それらも本発明の範囲内に含まれる。例えば、上記実施の形態では、ＲＬＳＡ方式のプラズマ窒化処理装置１００を使用したが、他の方式のプラズマ処理装置を用いてもよく、例えば平行平板方式、電子サイクロトロン共鳴（ＥＣＲ）プラズマ、マグネトロンプラズ

マ、表面波プラズマ（ＳＷＰ）等の方式のプラズマ処理装置を利用してもよい。

[0106] また、上記実施の形態では、半導体ウエハを被処理体とするプラズマ窒化処理を例に挙げて説明したが、被処理体としての基板は、例えばＦＰＤ（フラットパネルディスプレー）用の基板や太陽電池用基板などでもよい。

[0107] 本国際出願は、２０１０年３月３１日に出願された日本国特許出願２０１０－８１９８９号に基づく優先権を主張するものであり、当該出願の全内容をここに援用する。

符号の説明

[0108] １…処理容器、２…載置台、３…支持部材、５…ヒータ、１２…排気管、１５…ガス導入部、１６…搬入出口、１７…ゲートバルブ、１８…ガス供給装置、１９ａ…希ガス供給源、１９ｂ…窒素ガス供給源、２４…排気装置、２８…透過板、２９…シール部材、３１…平面アンテナ、３２…マイクロ波放射孔、３７…導波管、３７ａ…同軸導波管、３７ｂ…矩形導波管、３９…マイクロ波発生装置、５０…制御部、５１…プロセスコントローラ、５２…ユーザーインターフェース、５３…記憶部、１００…プラズマ窒化処理装置、Ｗ…ウエハ（半導体基板）

請求の範囲

[請求項1] プラズマ処理装置の処理容器内に、窒素ガスと希ガスを含む処理ガスの流量を、処理容器の容積１Ｌ当りの処理ガスの合計流量［ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）］として１．５（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以上１３（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以下の範囲内になるように導入し、前記処理容器内に窒素含有プラズマを生成させ、該窒素含有プラズマにより、酸素含有膜を有する被処理体を交換しながら、複数の被処理体の酸素含有膜に対して窒化処理を行うプラズマ窒化処理方法。

[請求項2] 前記窒素ガスと希ガスとの体積流量比（窒素ガス／希ガス）が、０．０５以上０．８以下の範囲内である請求項１に記載のプラズマ窒化処理方法。

[請求項3] 前記窒素ガスの流量が、４．７ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）以上２２５ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）以下の範囲内であり、かつ、前記希ガスの流量が、９５ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）以上２７５ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）以下の範囲内である請求項２に記載のプラズマ窒化処理方法。

[請求項4] 前記処理容器内の圧力が１．３Ｐａ以上１３３Ｐａ以下の範囲内である請求項１に記載のプラズマ窒化処理方法。

[請求項5] 前記プラズマ窒化処理における１枚の被処理体に対する処理時間が１０秒以上３００秒以下である請求項１に記載のプラズマ窒化処理方法。

[請求項6] 前記プラズマ処理装置は、

上部に開口を有する前記処理容器と、

前記処理容器内に配置され、被処理体を載置する載置台と、

前記載置台に対向して設けられ、前記処理容器の開口を塞ぐとともにマイクロ波を透過させる透過板と、

前記透過板より外側に設けられ、前記処理容器内にマイクロ波を導入するための複数のスロットを有する平面アンテナと、

前記処理容器内にガス供給装置から窒素ガスと希ガスを含む処理ガスを導入するガス導入部と、

前記処理容器内を減圧排気する排気装置と、

を備えており、

前記窒素プラズマは、前記処理ガスと、前記平面アンテナにより前記処理容器内に導入されるマイクロ波と、によって形成されるマイクロ波励起プラズマである請求項１に記載のプラズマ窒化処理方法。

[請求項7] 前記マイクロ波のパワー密度が、前記透過板の面積あたり０．６Ｗ／ｃｍ^{2}以上２．５Ｗ／ｃｍ^{2}以下の範囲内である請求項６に記載のプラズマ窒化処理方法。

[請求項8] 処理温度が、前記載置台の温度として、２５℃（室温）以上６００℃以下の範囲内である請求項６に記載のプラズマ窒化処理方法。

[請求項9] 上部に開口を有する前記処理容器と、

前記処理容器内に配置され、被処理体を載置する載置台と、

前記載置台に対向して設けられ、前記処理容器の開口を塞ぐとともにマイクロ波を透過させる透過板と、

前記透過板より外側に設けられ、前記処理容器内にマイクロ波を導入するための複数のスロットを有する平面アンテナと、

前記処理容器内にガス供給装置から窒素ガスと希ガスを含む処理ガスを導入するガス導入部と、

前記処理容器内を減圧排気する排気装置と、

前記処理容器内で被処理体に対してプラズマ窒化処理を行うように制御する制御部と、を備えたプラズマ窒化処理装置であって、前記制御部は、

前記処理容器内を前記排気装置により排気して所定の圧力に減圧するステップ、

前記処理容器内に前記ガス供給装置から前記窒素ガスと希ガスを含む処理ガスを、前記処理容器の容積１Ｌ当りの処理ガスの合計流量［

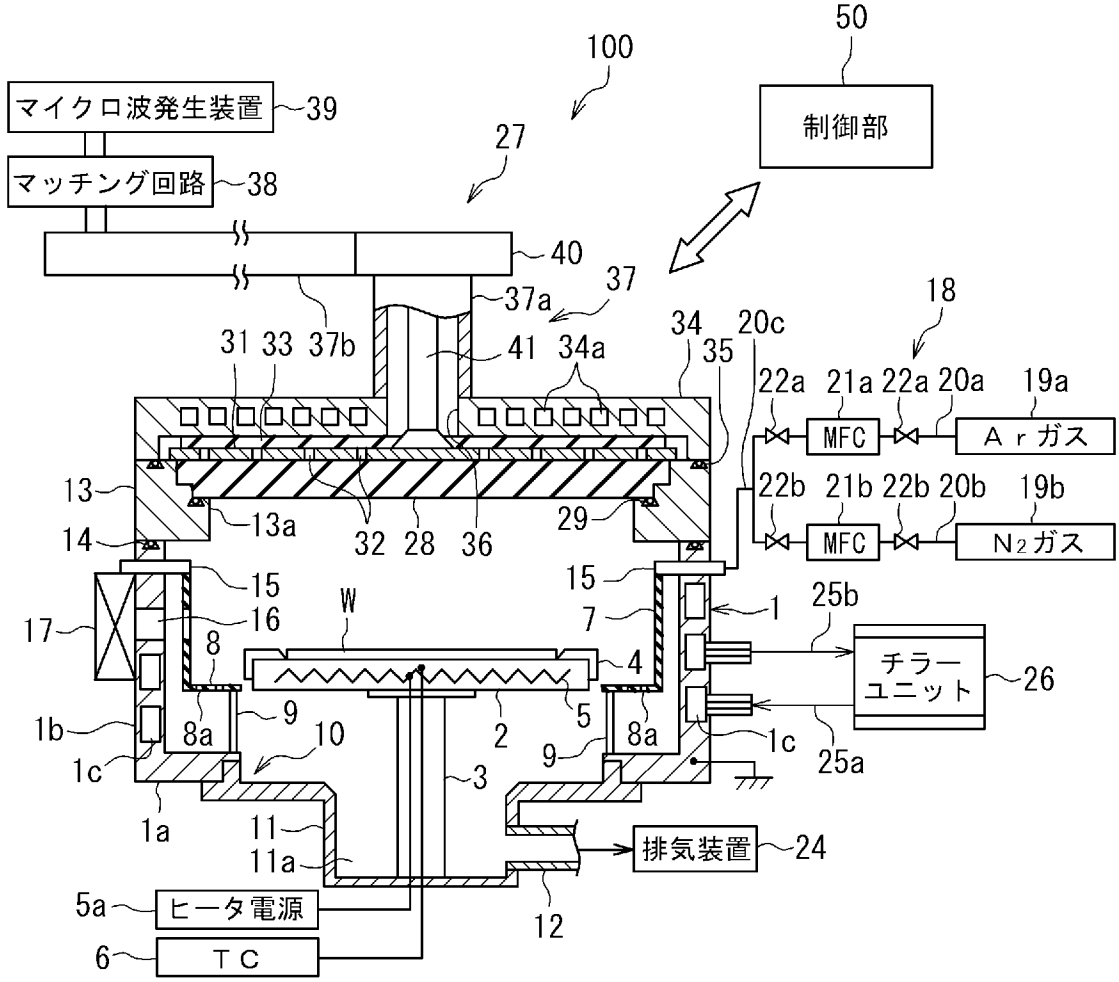
ｍＬ／ｍｉｎ（ｓｃｃｍ）］として１．５（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以上１３（ｍＬ／ｍｉｎ）／Ｌ以下の範囲内で前記ガス導入部を介して導入するステップ、

前記処理容器内に前記マイクロ波を前記平面アンテナ及び前記透過板を介して導入して、前記処理容器内に窒素含有プラズマを生成させるステップ、及び

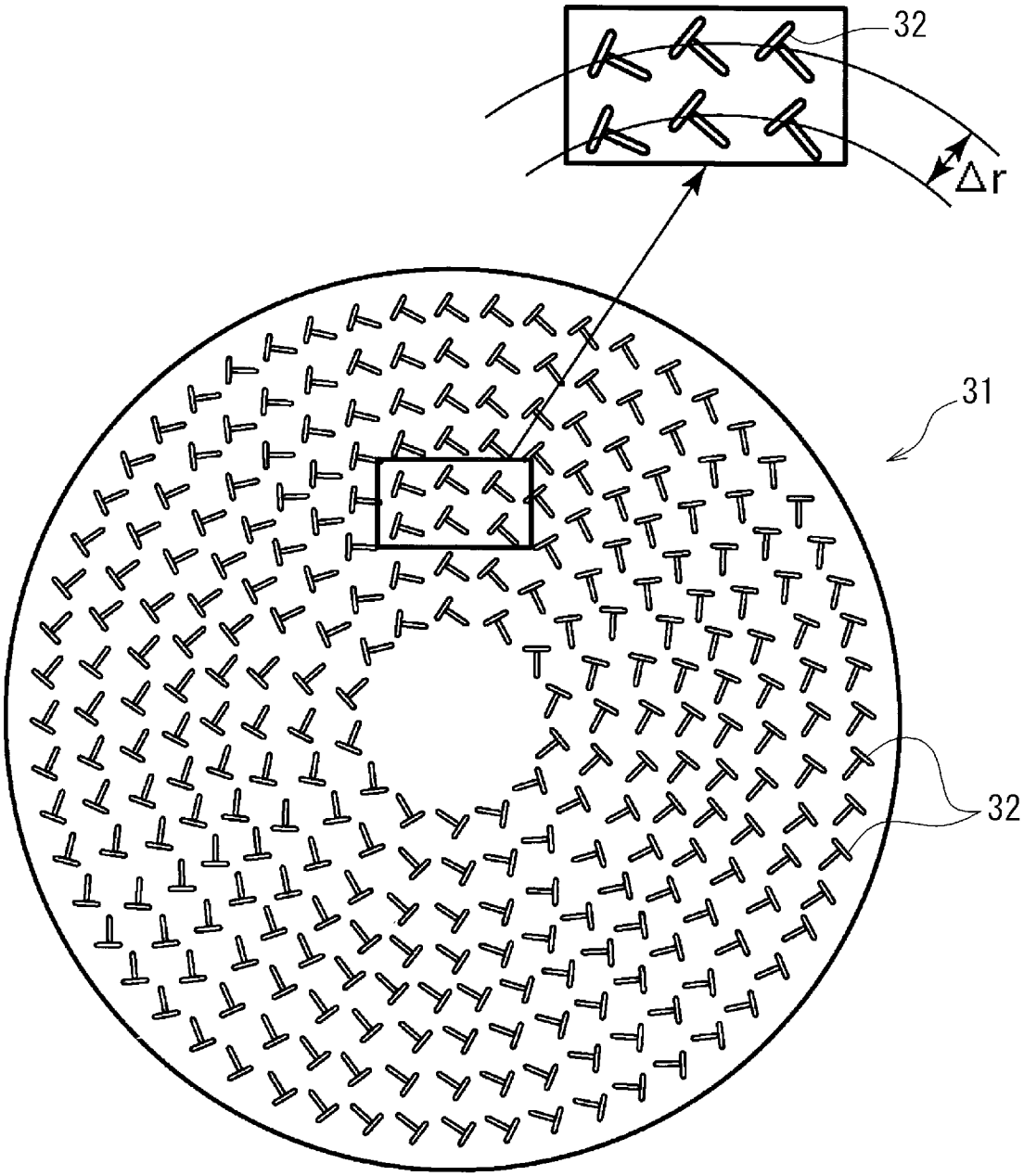
前記窒素含有プラズマにより、酸素含有膜を有する被処理体の該酸素含有膜を窒化処理するステップ、

を実行させるものであるプラズマ窒化処理装置。

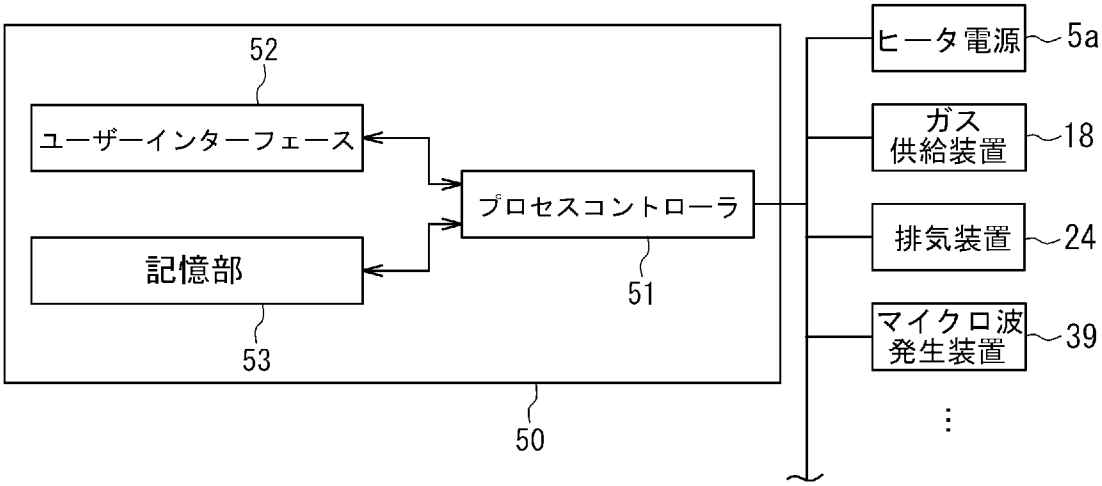
[図1]


50
100
制御部
マイクロ波発生装置
39
27
マッチング回路
38
40
37
37a
18
31
33
37b
41
34a
34
35
20c
22a
21a
22a
20a
19a
MFC
Ａｒガス
13
13a
32
28
36
29
22b
21b
22b
20b
19b
MFC
N2ガス
14
15
15
W
1
25b
17
16
7
8
4
チラー
ユニット
26
1b
8a
9
10
2
5
8a
9
1c
25a
1c
3
1a
11
11a
排気装置
24
5a
ヒータ電源
12
6
ＴＣ

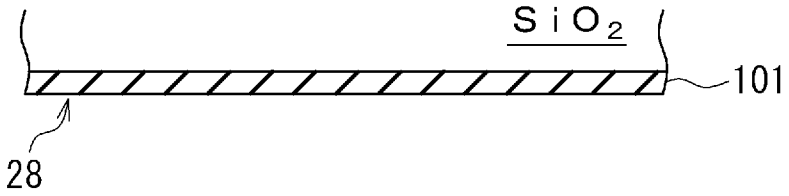
[図2]


32
Δr
31
32

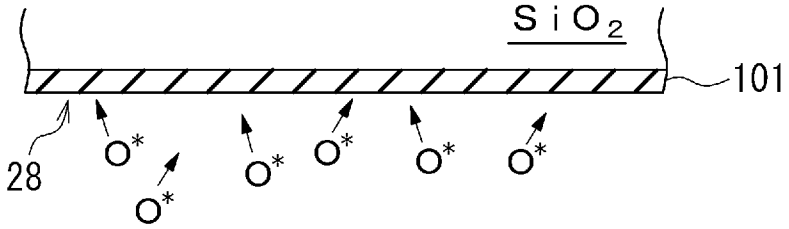
[図3]


52
ユーザーインターフェース
プロセスコントローラ
記憶部
51
53
50
ヒータ電源
5a
ガス
供給装置
18
排気装置
24
マイクロ波
発生装置
39

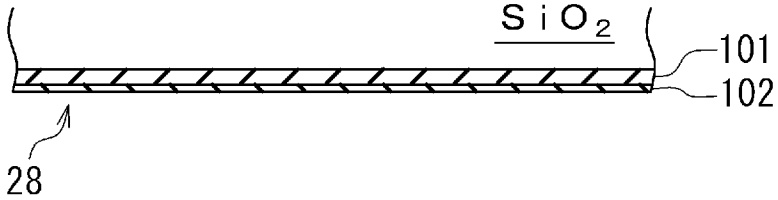
[図4]



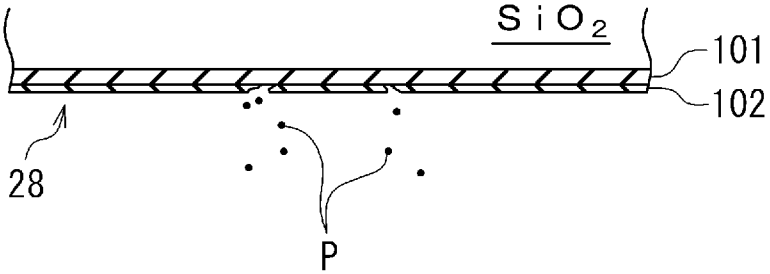
[図5]



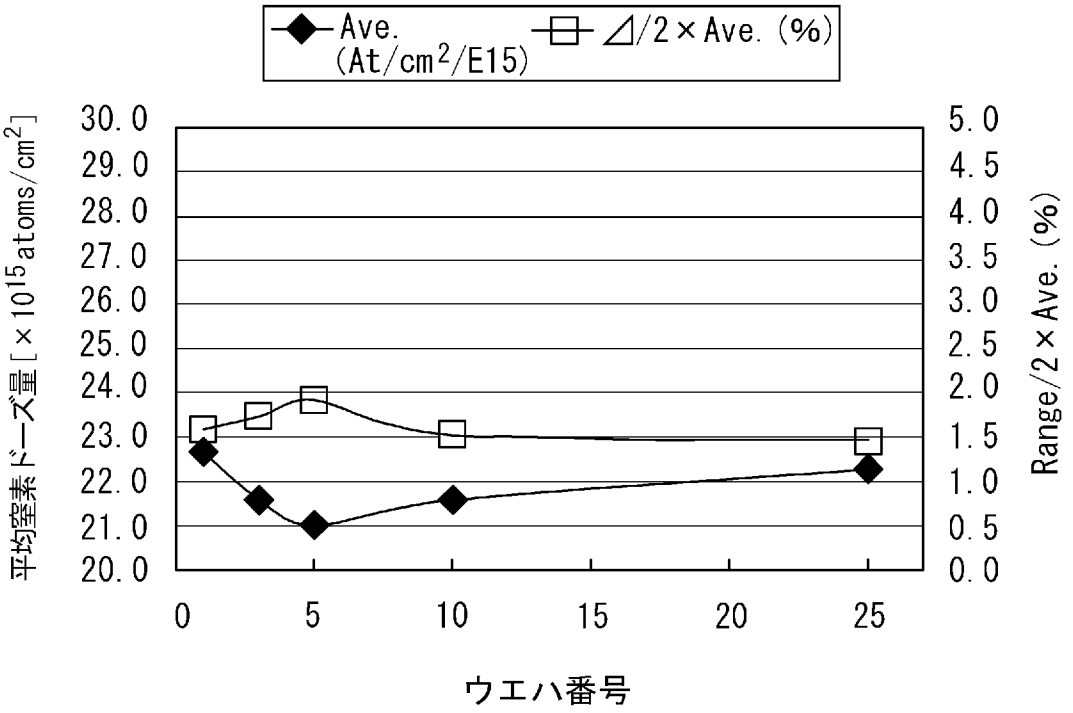
[図6]



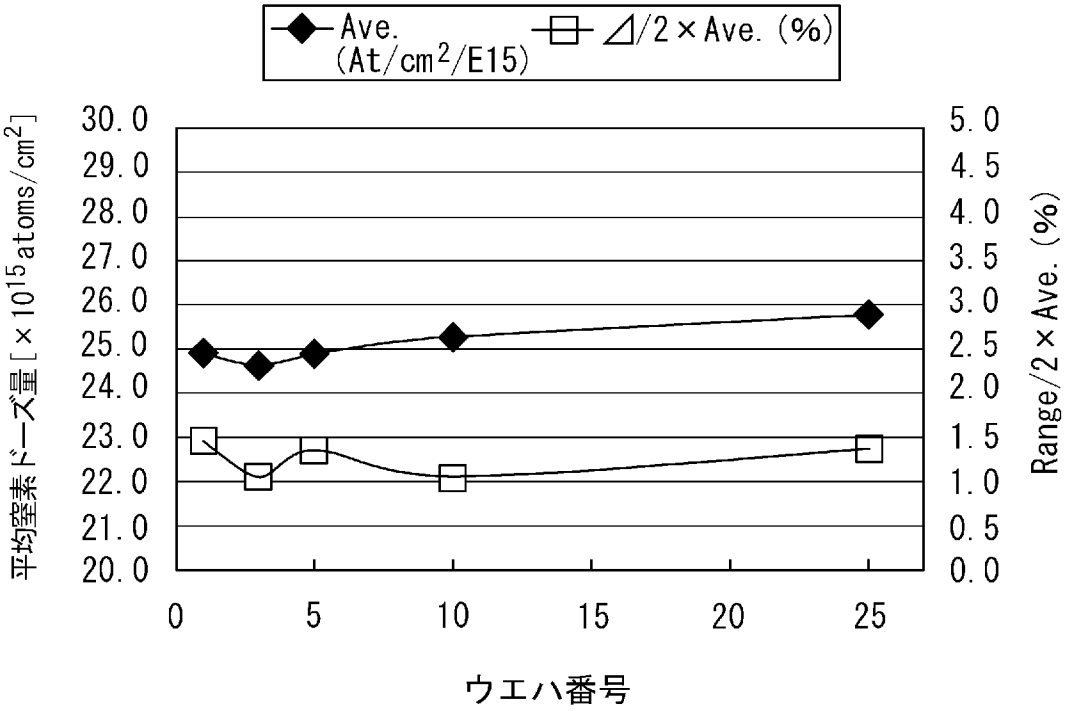
[図7]



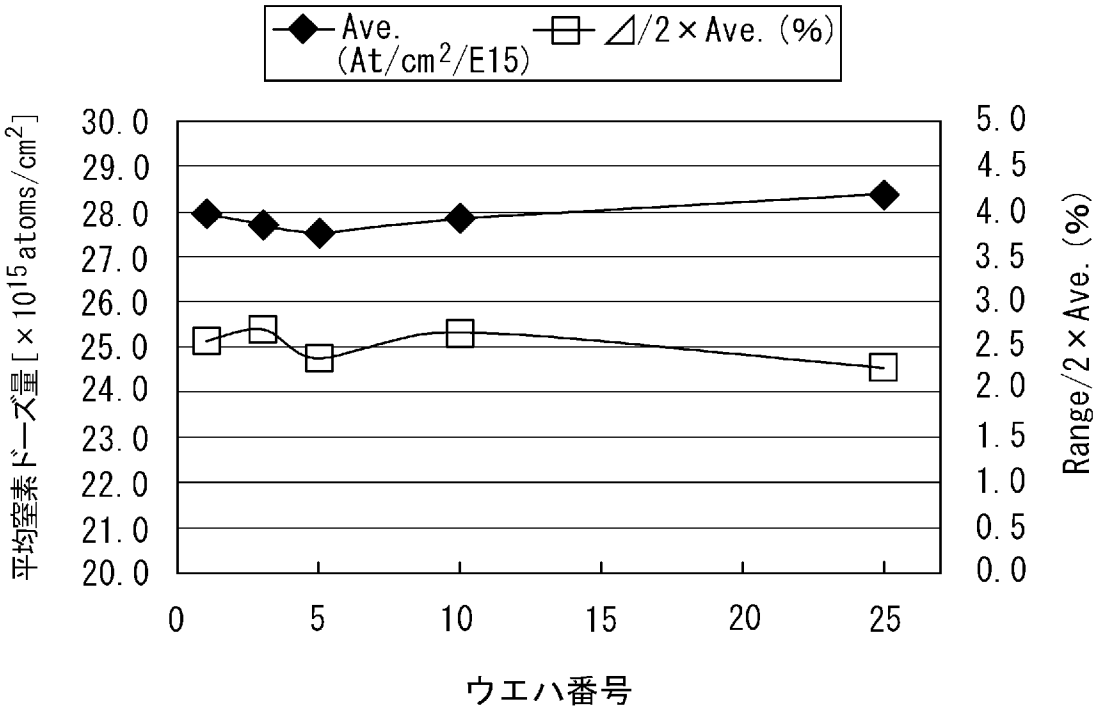
[図8]


Ave.
(At/cm2/E15)
⊿/2×Ave.(%)
平均窒素ドーズ量[×10^15atoms/cm^2]
Range/2×Ave.(%)
30.0
29.0
28.0
27.0
26.0
25.0
24.0
23.0
22.0
21.0
20.0
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
ウエハ番号

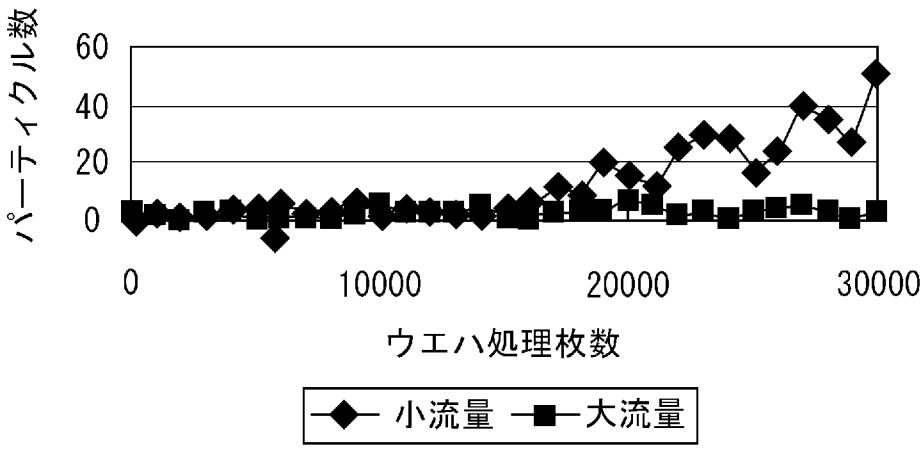
[図9]


Ave.
(At/cm2/E15)
⊿/2×Ave.(%)
平均窒素ドーズ量[×10^15atoms/cm^2]
Range/2×Ave.(%)
30.0
29.0
28.0
27.0
26.0
25.0
24.0
23.0
22.0
21.0
20.0
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
ウエハ番号

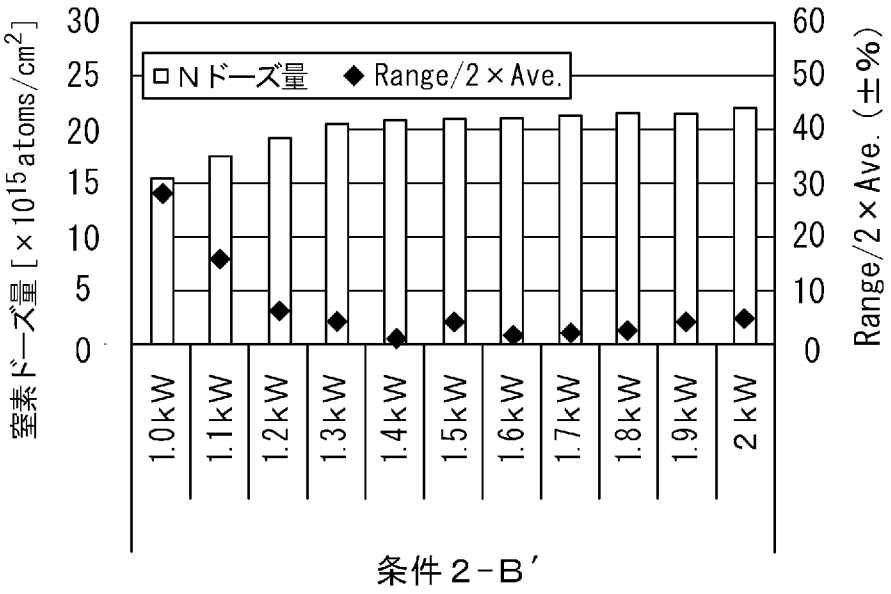
[図10]


Ave. (At/cm2/E15)
⊿/2×Ave.(%)
平均窒素ドーズ量[×10^15 atoms/cm^2]
Range/2×Ave.(%)
30.0
29.0
28.0
27.0
26.0
25.0
24.0
23.0
22.0
21.0
20.0
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
ウエハ番号

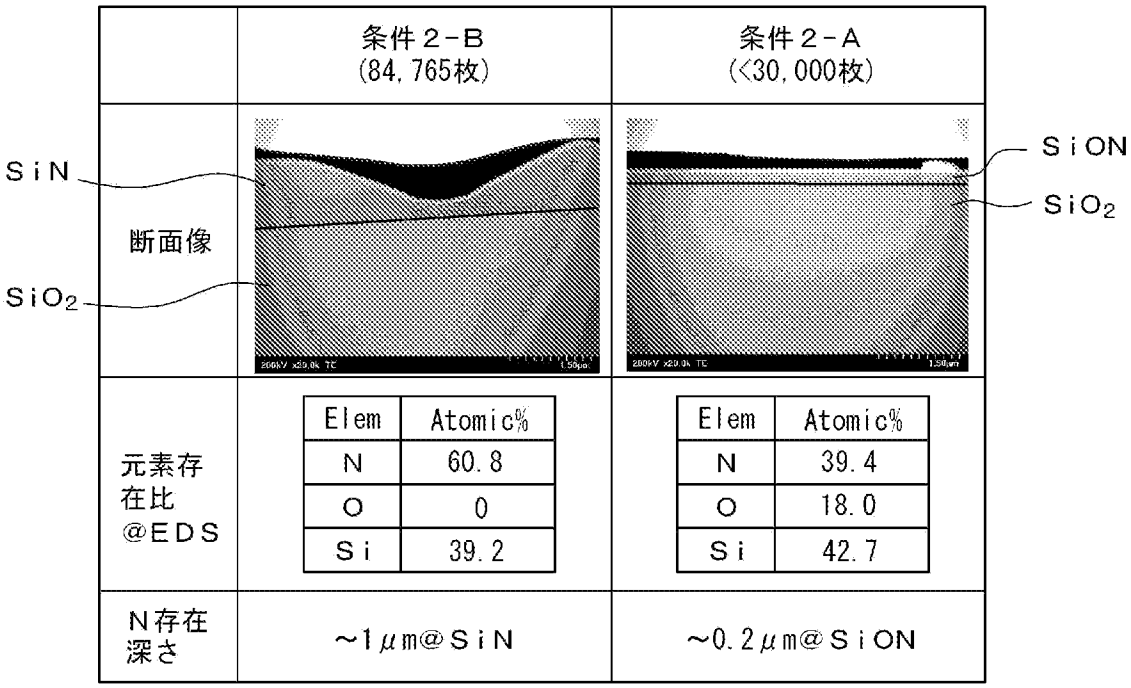
[図11]


パーティクル数
60
40
20
0
0
10000
20000
30000
ウエハ処理枚数
小流量
大流量

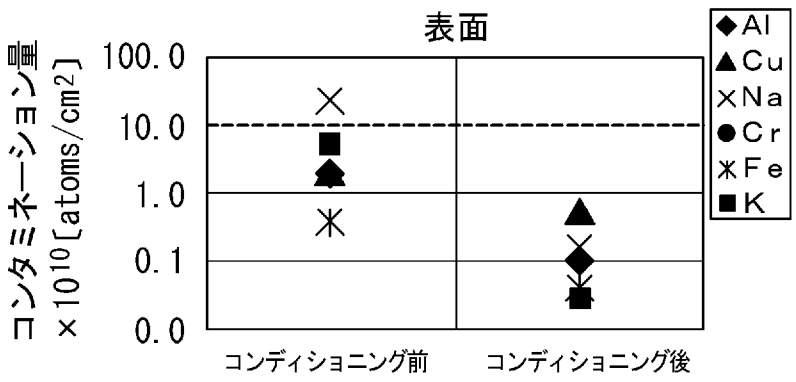
[図12]


窒素ドーズ量［×10^15 atoms/cm^2］
Range/2×Ave.（±%）
□Nドーズ量
◆Range/2×Ave.
30
25
20
15
10
5
0
60
50
40
30
20
10
0
1.0kW
1.1kW
1.2kW
1.3kW
1.4kW
1.5kW
1.6kW
1.7kW
1.8kW
1.9kW
2kW
条件2-B'

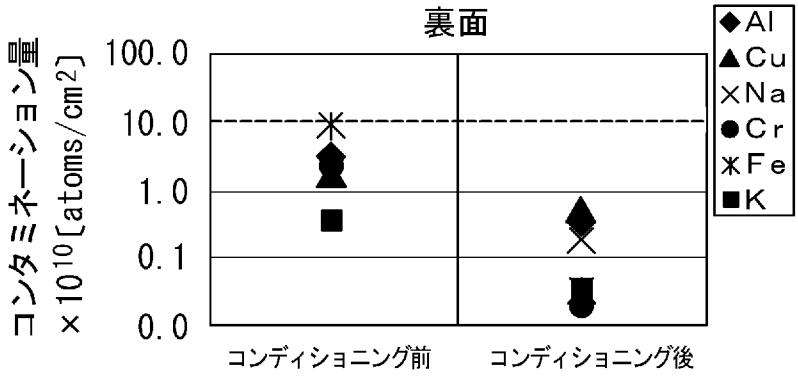
[図13]


条件2-B
(84,765枚)
条件2-A
(<30,000枚)
SiN
SiO2
断面像
SiON
SiO2
元素存在比@EDS
Elem Atomic%
N 60.8
O 0
Si 39.2
Elem Atomic%
N 39.4
O 18.0
Si 42.7
N存在深さ
~1μm@SiN
~0.2μm@SiON

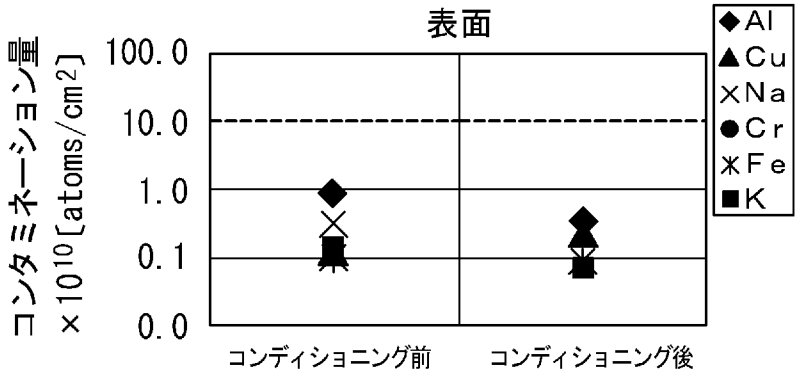
[図14]


表面
コンタミネーション量
×10^10［atoms/cm2］
100.0
10.0
1.0
0.1
0.0
◆Al
▲Cu
×Na
●Cr
✳Fe
■K
コンディショニング前
コンディショニング後

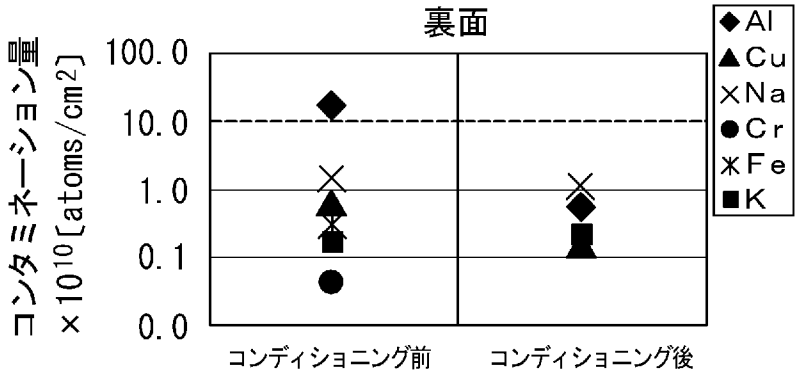
[図15]



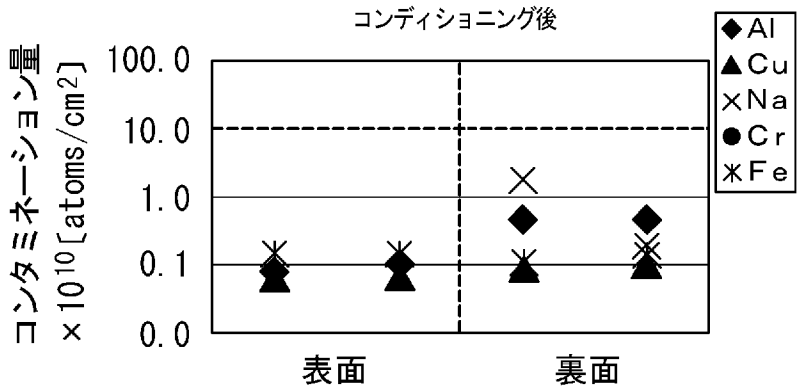
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/057958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/318(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L21/318

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-034579 A (Tokyo Electron Ltd.), 14 February 2008 (14.02.2008), paragraphs [0018] to [0078]; fig. 1 to 4, 11, 12 & US 2008/0025899 A1	1-9
A	WO 2008/081724 A1 (Tokyo Electron Ltd.), 10 July 2008 (10.07.2008), paragraphs [0028] to [0031]; fig. 1 to 3, 5, 6, 8 & US 2010/0323531 A	1-9
A	JP 2008-147678 A (Tokyo Electron Ltd.), 26 June 2008 (26.06.2008), paragraphs [0024] to [0107]; fig. 3, 4, 11 & US 2006/0046503 A1 & WO 2003/088345 A1	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 June, 2011 (08.06.11)	21 June, 2011 (21.06.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/057958

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-272547 A (Tokyo Electron Ltd.), 19 November 2009 (19.11.2009), paragraphs [0018] to [0046]; fig. 1 & WO 2009/136606 A1	1-9
A	JP 2010-050462 A (Tokyo Electron Ltd.), 04 March 2010 (04.03.2010), paragraphs [0024] to [0089]; fig. 3, 4, 7, 10 & US 2004/0142577 A1 & EP 1361605 A1 & WO 2002/058130 A1	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０５７９５８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/318(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/318

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2008-034579 A (東京エレクトロン株式会社) 2008.02.14, 段落【0018】－【0078】, 図 1-4, 11, 12 & US 2008/0025899 A1	1-9
A	WO 2008/081724 A1 (東京エレクトロン株式会社) 2008.07.10, 段落[0028]-[0031], 図 1-3, 5, 6, 8 & US 2010/0323531 A	1-9
A	JP 2008-147678 A (東京エレクトロン株式会社) 2008.06.26, 段落【0024】－【0107】, 図 3, 4, 11 & US 2006/0046503 A1 & WO 2003/088345 A1	1-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０８．０６．２０１１	２１．０６．２０１１

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｒ　３７６０
宮本　靖史
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2009-272547 A (東京エレクトロン株式会社) 2009.11.19, 段落【0018】－【0046】,図1 & WO 2009/136606 A1	1-9
A	JP 2010-050462 A (東京エレクトロン株式会社) 2010.03.04, 段落【0024】－【0089】,図3,4,7,10 & US 2004/0142577 A1& EP 1361605 A1 & WO 2002/058130 A1	1-9