

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 21/30 (2006.01)

H01L 21/31 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310115486.5

[45] 授权公告日 2006年9月13日

[11] 授权公告号 CN 1275295C

[22] 申请日 2003.11.26

[21] 申请号 200310115486.5

[30] 优先权

[32] 2002.11.27 [33] JP [31] 343855/2002

[71] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 北川英夫 铃木伸昌 内山信三

审查员 朱永全

[74] 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

代理人 杨宏军

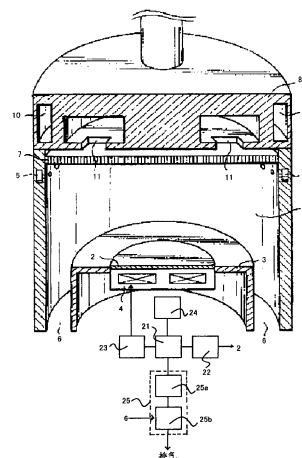
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 8 页

[54] 发明名称

表面氮化方法

[57] 摘要

提供一种在短处理时间内生成能够充分减小氧化硅薄膜与硅基板界面的氮浓度且提高氧化硅膜中的氮浓度、减少损伤的高品位的氧氮化硅薄膜的表面改质方法。在利用等离子体对被处理基体的表面进行改质的方法中，其特征在于，该方法具有以下将被处理基体的温度调节至 200℃ 以上、400℃ 以下的步骤；向等离子体处理室内导入含有氮原子的气体或含有氮原子的气体与惰性气体的混合气的步骤；将上述等离子体处理室内的压力调节至 13.3Pa 以上的步骤；在上述等离子体处理室内生成等离子体的步骤；以及以 10eV 以下的能量使上述等离子体中的离子入射到上述被处理基体中的步骤。



1. 一种表面氮化方法，该方法是利用等离子体对被处理基体的表面进行氮化的方法，其特征在于，该方法中具有以下几个步骤：

5 将被处理基体的温度调节至 200℃以上、400℃以下的步骤；

向等离子体处理室内导入含有氮原子的气体或含有氮原子的气体与惰性气体的混合气的步骤；

将上述等离子体处理室内的压力调节至 13.3 Pa 以上、399Pa 以下的步骤；

10 在上述等离子体处理室内生成等离子体的步骤；以及

以 10 eV 以下的能量使上述等离子体中的离子入射到上述被处理基体中的步骤。

2. 权利要求 1 中记载的方法，其特征在于，上述温度调节步骤中，将上述被处理基体的温度调节至 200℃以上、300℃以下。

15 3. 权利要求 1 中记载的方法，其特征在于，上述导入步骤中，作为含氮原子的气体，导入 N_2 、 NH_3 或 N_2H_4 。

4. 权利要求 1 中记载的方法，其特征在于，上述导入步骤中，作为惰性气体，导入 He、Ne、Ar、Kr、Xe。

20 5. 权利要求 1 中记载的方法，其特征在于，上述压力调节步骤中，将上述所定压力设定为 26.6 Pa 以上、399 Pa 以下。

6. 权利要求 1 中记载的方法，其特征在于，上述入射步骤中，所入射的上述离子的离子能量的平均值，在 7 eV 以下。

25 7. 权利要求 1 中记载的方法，其特征在于，上述生成步骤中，作为上述等离子体，可以生成表面波等离子体、表面波干涉等离子体或 RLSA 等离子体。

8. 一种采用下述方法对 MOSFET 的栅绝缘膜的表面进行氮化的方法，所说方法是利用等离子体对被处理基体的表面进行氮化的方法，其特征在于，该方法中具有以下几个步骤：

将被处理基体的温度调节至 200℃以上、400℃以下的步骤；

向等离子体处理室内导入含有氮原子的气体或含有氮原子的气体与惰性气体的混合气的步骤;

将上述等离子体处理室内的压力调节至 13.3 Pa 以上、399Pa 以下的步骤;

5 在上述等离子体处理室内生成等离子体的步骤; 以及

以 10 eV 以下的能量使上述等离子体中的离子入射到上述被处理基体中的步骤。

表面氮化方法

5 技术领域

本发明涉及半导体制造方法，特别是涉及利用微波表面波等离子体，以高品位、高速地对被处理基体进行改质的方法。本发明适用于例如形成氧氮化硅薄膜。

10 背景技术

近年来，随着半导体装置的微细化，在厚度在 3 nm 以下的栅绝缘膜上使用氧氮化硅薄膜。氧氮化硅薄膜的比电容率高，具有抑制漏电流的效果和防止硼从栅电极扩散的效果，其优良的特性倍受注目。

氧氮化硅薄膜的制造方法有两种，一种是先形成硅热氧化薄膜后导入氮气的方法，另一种是采用直接 CVD（化学气相沉积）法在硅基板上形成氧氮化硅薄膜的方法，但从与硅基板的界面的电学性质方面考虑，前一种方法是有利的。另外，关于对氧化硅薄膜进行氮化处理的方法，正在研究热处理和等离子体处理等。

采用热处理的氧氮化硅薄膜制法中，提出例如在一氧化氮气氛中将晶片加热数小时的方法（第 62 届应用物理学会学术讲演会讲演预稿集；No.2, 630 页），该方式是对氧化硅薄膜进行热氮化的方法。由于热氮化要求 800℃ ~ 1000℃ 的高温，故氮气容易在氧化硅薄膜中移动，到达氧化硅薄膜与硅的界面。由于氮气在氧化硅薄膜和硅中扩散的难易程度不同，故蓄积在氧化硅薄膜与硅的界面处。因此，采用热氮化的氧化硅薄膜中的纵深方向上的氮浓度分布，局限于硅与氧化硅薄膜的界面处。另外，作为采用热处理的氧氮化硅薄膜制法的其他例子，特开平 6-140392 号公报中公开了使用 NH₃ 的氮化方法。

采用等离子体处理的氧氮化硅薄膜制法中，提出一种使用远距等

离子体 (Remote Plasma)、充分减少氮等离子体中的氮离子, 仅将氮活性种输送给晶片, 从而将氧化硅薄膜氮化的方法 (第 62 届应用物理学会学术讲演会讲演预稿集; No.2, 631 页)。该方式是利用反应性高的中性活性种, 可以在比较低的 400℃ 左右的温度下将氧化硅薄膜氮化。或是将反应容器保持在高压, 或是将等离子体发生部与晶片极大地分离, 从而减少等离子体中的氮离子, 仅利用氮活性种。采用远距等离子体处理的氧化硅薄膜中的纵深方向上的氮浓度分布, 可以是象表面那样大, 在硅与氧化硅薄膜的界面处减小。

另外, 还已知使用来自等离子体的离子的氮化方法 (特开平 10-173187 号公报)。该方法是以 50 eV 以下的能量使离子入射, 获得在依赖于离子能量的深度内具有峰的氮在纵深方向上的浓度分布。

这些以往的氧化硅薄膜的氮化方法中, 存在一些问题, 对于超薄氧化膜尚达不到实用的程度。

例如, 在热氮化处理中, 由于氧化硅薄膜与硅的界面处的氮浓度高, 会发生晶体管的通道 (channel) 的移动度降低等元件特性恶化的问题。另外, 由于氧化硅薄膜表面的氮浓度低, 栅电极的硼会扩散到氧化硅薄膜中, 引起漏电流增大等问题。

远距等离子体处理中, 由于与等离子体中的氮离子同为必要的氮的中性活性种也减少, 因此得不到足够的氮的中性活性种, 从而使处理时间非常长。另外, 氧化硅薄膜中的纵深方向上的氮浓度分布, 随着深度的增加而急剧减少, 因此, 难以提高氮的表面密度。进而, 如果要想导入足够量的氮, 则必须在高温下进行, 由于氮扩散至很深的位置, 故不能以高浓度形成浅的氮化层。

采用离子的氮化中, 如果在低压力、低温的条件下进行处理, 就会在硅热氧化膜中残留有损伤, 漏电流和硼扩散阻止性能劣化。虽然损伤在高温下复原, 但在高温处理下氮发生扩散, 从而不能形成浅的氮化层。另外, 如果以数十 eV 的高能量射入离子, 则由于离子被注入到很深的位置, 而不能适应 3 nm 以下的超薄氧化膜的氮化。

本发明的目的在于, 解决这些以往技术的问题, 提供这样一种表

面改质方法，该方法可在短时间内生成一种充分减小氧化硅薄膜与硅基板界面的氮浓度、且提高氧化硅薄膜中的氮浓度、减少损伤的高品位的氮化硅薄膜。

5 发明内容

作为本发明之一的表面改质方法，是利用等离子体对被处理基体的表面进行改质的方法，其特征在于，该方法中具有将被处理基体的温度调节至 200℃ 以上、400℃ 以下的步骤；向等离子体处理室内导入含有氮原子的气体或含有氮原子的气体与惰性气体的混合气的步骤；
10 将上述等离子体处理室内的压力调节至 13.3 Pa 以上的步骤；在上述等离子体处理室内生成等离子体的步骤；以及以 10 eV 以下的能量使上述等离子体中的离子入射到上述被处理基体中的步骤。上述温度调节步骤中，也可以将上述被处理基体的温度调节至 200℃ 以上、300℃ 以下。上述导入步骤中，作为含氮原子的气体，也可以导入 N₂、
15 NH₃ 或 N₂H₄。上述导入步骤中，作为惰性气体，也可以导入 He、Ne、Ar、Kr、Xe。上述压力调节步骤中，也可以将上述所定压力设定为 26.6 Pa 以上、399 Pa 以下。上述入射步骤中，所入射的上述离子的离子能量的平均值，也可以在 7 eV 以下。上述生成步骤中，作为上述
20 等离子体，可以生成表面波等离子体、表面波干涉等离子体或 RLSA 等离子体。

作为本发明的另一发明的表面改质方法，也可以采用上述方法对 MOSFET 的栅绝缘膜的表面进行改质。

本发明的其他目的或其他的特征，参照以下附图以及根据所说明的优选实施例而变得清晰。

25

附图说明

图 1 为作为本发明一个实施例的微波表面波干涉等离子体处理装置的简要剖面立体图。

图 2 为示出被处理基体上形成的氧化硅薄膜中的纵深方向上的氮

浓度分布的曲线图。

图 3 为示出入射到被处理基体中的离子能量分布的压力依赖性的曲线图。

图 4 为示出压力与氮浓度分布峰深度的关系的曲线图。

5 图 5 为示出采用 XPS 测定的 N1s 峰的因基板温度而引起的变化的曲线图。

图 6 为图 1 所示微波表面波干涉等离子体处理装置的变化例的简要剖面立体图。

图 7 为可适用于图 1 所示微波表面波干涉等离子体处理装置的载
10 置台的升降机构的简要框图。

图 8 为可适用于图 1 所示微波表面波干涉等离子体处理装置的气体混合比调整机构的简要框图。

具体实施方式

15 参照图 1 详细地说明本发明的一个实施方案的微波表面波干涉等离子体处理装置。图 1 中，1 为等离子体处理室，2 为被处理基体，3 为用于保持被处理基体 2 的被处理基体载置台，4 为加热器，5 为处理用气体导入装置，6 为排气口，8 为用于将微波导入等离子体处理室 1 中的有槽的无端环状波导管，11 为在无端环状波导管 8 中每隔微波管内波长的 1/2 或 1/4 设置的槽，7 为用于将微波导入等离子体处
20 理室 1 内的电介质窗，10 为在无端环状波导管内设置的冷却水路。等离子体处理室 1 内壁和电介质窗 7 为石英的，这样就不会有金属污染被处理基体 2 的可能性。考虑到内置加热器 4 的热传导和金属污染，被处理基体载置台 3 为以氮化铝作为主要成分的陶瓷。

25 在等离子体处理中，在冷却水路 10 中流过冷却水，将无端环状波导管 8 冷却至室温。另外，利用加热器 4 对被处理基体载置台 3 进行加热。将表面上带有厚度在 3 nm 以下的超薄氧化硅薄膜的被处理基体 2 运送并载置到被处理基体载置台 3 上。被处理基体 2 的运送，可以使用图中未示出的负载闭锁 (load lock) 室在真空中进行，也可

以在大气压下并在氮气或惰性气体气氛中进行。

然后，借助具有本技术领域公知的压力调节阀 25a 和真空泵（例如坚山制作所制）25b 的排气系统 25，对等离子体处理室 1 内抽真空。等离子体处理室 1 内的压力，可以采用下述方法来调节：控制部 21 5 一边使真空泵 25b 运转，一边控制通过阀的开启程度来调节处理室 1 内压力的压力调节阀 25a（例如 VAT 制的带有压力调节功能的闸门阀和 MKS 制排气节流阀（throttle valve）），以使用于检测处理室 1 内压力的压力传感器 24 达到所规定的值。

接着，借助处理用气体导入装置 5，将含有氮气的气体（例如 N_2 、 NO 、 NO_2 、 NH_3 、 N_2H_4 ）或含有氮气的气体与惰性气体（例如 He、Ne、Ar、Xe、Kr）的混合气导入等离子体处理室 1 内。处理气体导入装置 5 除了具有气体源、供给路以外，如图 8 所示，还具有本技术领域公知的流量调节阀等，可以将所希望的流量导入到处理室 1 内。即，惰性气体和氮气的流量，可以使用连接到控制部 21 上的、用于 15 调节气体质量流量的质量流量控制器（例如 MKS 制）等的质量流量控制器 27 和用于向等离子体处理室 1 中供给或停止供给气体的阀 28 来调节。控制部 21 通过指示质量流量控制器 27 达到所希望的质量流量，向等离子体处理室 1 中供给所希望混合比的气体。当完全不流过某气体时，就将阀 28 关闭。由于惰性气体没有反应性，故对氧化硅 20 薄膜没有不良影响，而且由于容易电离，故可增加等离子体密度并提高氮化处理速度。

然后，调节排气系统 25 中设置的传导阀（conductance valve）等压力调节阀 25a，以便将等离子体处理室 1 内的压力保持一定。

然后，借助无端环状波导管 8 和电介质 7，将来自图中未示出的微波电源的微波供给到等离子体处理室 1 内，使其在等离子体处理室 25 1 内产生等离子体。被导入无端环状波导管 8 内的微波，被分配成左右两束，具有比自由空间还要长的管内波长并被传送，通过电介质 7 由槽 11 被导入等离子体处理室 1 内，作为表面波在电介质 7 的表面上传送。该表面波在相邻的槽间干涉，形成电场。由该电场生成等离

子体。由于等离子体发生部的电子温度和电子密度高，因此可以高效率地将氮离解。另外，一旦离开等离子体发生部，则电子温度急速降低。等离子体中的氮离子被扩散并输送到被处理基体 2 附近，受到被处理基体 2 表面上发生的离子层的加速，与被处理基体 2 冲撞。经过
5 所规定的时间后，停止微波电源，并停止氮气，对等离子体处理室 1 内抽真空，然后将被处理基体 2 运送到等离子体处理室 1 外。由于受到等离子体的加热，被处理基体 2 的温度由初期温度上升。温度的上升由入射到基板中的离子的能量和个数来决定。

为了达到 10V 以下的非常低的鞘电压 (sheath voltage)，且将等
10 离子体密度维持在可实用的数值，最适宜的方法是使超高密度的片状等离子体扩散到下游。本方法中最适宜使用的等离子体源是微波表面波等离子体，具体地可以举出表面波等离子体、表面波干涉等离子体、RLSA 等离子体等，也可以是其他的等离子体源，例如微波等离子体、诱导结合等离子体、容量结合等离子体、磁控管等离子体、ECR 等离
15 子体、NLD 等离子体等，只要达到 10V 以下的鞘电位和可实用的等离子体密度，就可以用于本方法。

离子能量可以采用压力、等离子体发生方法来调整。例如，如果提高压力，则离子能量降低，如果降低压力，则离子能量增大。另外，一般来说，使其产生等离子体的高频的频率越高，离子能量越低。
20 例如，有报告称，上述诱导结合等离子体、容量结合等离子体中，在迄今为止的市售的装置中，入射离子能量为 10~20V。使用这种等离子体源の場合，氮进入到很深的位置，从而不能获得特性良好的栅绝缘膜。

其次，对使用上述装置进行氮化的氧化硅薄膜进行分析的结果，
25 获得了如下一些发现，该结果在以下进行详细叙述。

当采用 SIMS 测定被处理基体表面的氧化硅薄膜中氮浓度的处理压力依赖性时，如图 2 所示，可以看出，氮化深度和氮化量极大地依赖于压力。应予说明，为了便于理解，图 2 是将彩图附在本申请中。

另外，图 3 示出在相同装置中向基板入射的离子入射能量分布的

压力依赖性的测定结果。应予说明，与图 2 同样，图 3 也是将彩图附在本申请中。由图 3 看出，分布随着压力的上升而移动到低能量侧，进而使入射离子量降低，与图 2 所示的 SIMS 的结果很好地相对应。即，本方法中，可以得出通过氮离子的注入来使氧化硅薄膜氮化的结论。13.3 Pa 的离子能量分布形变大，含有大量的高能量成分，相应地，氮浓度分布也形变大，被注入到深处的成分变多。压力在 39.9 Pa 以上时，入射离子能量分布的高能量成分消失。这被认为是由于高压使平均自由行程变短，在等离子体发生部生成的高能量粒子由于碰撞而丧失能量。

图 3 所示的入射离子能量分布图示出直到 13.3 Pa 的测定结果。在 13.3 Pa 下处理的栅绝缘膜虽然程度轻，但发现有稍微劣化的倾向。此时的入射离子能量的平均值为 7eV，分布的大部分进入到 10eV 当中，但也发现一部分以高于 10eV 的能量入射的离子。随着压力的提高，10eV 以上的离子减少，随之膜特性也变得良好。

另外，由图 3 可看出，在 26.6 Pa 下，通过提高压力来减少离子的高能量成分。虽然在 13.3 Pa 下稍微残留有 10eV 以上能量的成分，但在 26.6 Pa 以上时，10 eV 以上的成分降低至检测极限以下。根据这一事实，可以说更优选 26.6 Pa 以上。

图 4 示出将氮浓度达到最大时的深度相对于压力绘制而成的图。氮浓度达到最大时的深度，在处理压力为 399 Pa 下，变浅至 0.4 nm 左右，也可以是膜厚 1 nm 左右的栅氧化膜，可以将硅/氧化硅薄膜界面的氮浓度保持在很低的水平。另外，对于厚的膜，在低压力的条件下可以对应。应予说明，在 399 Pa 以上的压力下，不能维持稳定的表面波等离子体的放电。

其次，图 5 示出使用 XPS 考察氮原子的结合状态对基板温度依赖性的结果。此处，为了便于理解，图 5 是将彩图附在本申请中。可以看出，基板温度在 200℃ 以下时，在氮的 1s 谱中观测到 Si-N-O₂ 和 Si₃-N 2 种结合状态，而且 Si₃-N 峰的宽度较宽。另一方面，基板温度在 200℃ 以上时，仅观测到 Si₃-N 的结合状态，而且 Si₃-N

峰的宽度变窄。可以认为， $\text{Si}_3\text{-N}$ 键是一种以完全氮化物 Si_3N_4 观测到的结合状态，是氮与硅的稳定的结合状态。另一方面， Si-N-O_2 键是将 SiO_2 的 Si-O 键切断、N侵入而形成的不稳定的结合状态，是通过离子入射的损伤（damage）而形成的结合状态。另外，在200
5 $^\circ\text{C}$ 以下的 $\text{Si}_3\text{-N}$ 峰的宽度较宽，也反映出由于离子入射而使结晶状态紊乱。由以上的结果看出，由于氮离子的入射而被导入的损伤，通过在200 $^\circ\text{C}$ 以上的温度下进行处理就可以复原。

其次，考察氮的扩散。可以看出，氧化硅薄膜中的氮原子的扩散活化能，也取决于氧化硅薄膜的膜质量，但根据本发明人等的实验，
10 为0.7~2 eV。总之，可以看出，还依赖于氧化硅薄膜中的氮浓度梯度和处理时间，但只要将被处理基体2的温度维持在低于大约400 $^\circ\text{C}$ ，就可以大体上忽视扩散，更优选的是，只要将被处理基体2的温度维持在300 $^\circ\text{C}$ 以下，氧化硅薄膜中注入的氮就可以保留在该处。

由以上的结果看出，通过将被处理基体2的温度保持在200~400
15 $^\circ\text{C}$ ，可以不使氮扩散到氧化硅薄膜中，且可以得到退火效果。由于被处理基体2受到加热器4和氮离子照射的加热，因此必须将氮化处理前的被处理基体2设定为适宜的温度，以使被处理基体2的温度在氮化处理结束时达到200 $^\circ\text{C}$ 以上、400 $^\circ\text{C}$ 以下。

被处理基体2的温度可以直接地（例如使其直接接触热电偶等）
20 或者间接地（例如通过在载置台3中埋设温度计来测定载置台3的温度，或是利用辐射热测定被处理基体2的温度等）进行测定。本发明中，温度计并不妨碍使用直接接触被处理基体2进行温度测定的热电偶等，但直接接触一般会成为污染的原因。温度控制机构是由控制部21、温度计22、加热器4（的加热丝）以及与控制部21相连接的电
25 源23构成。控制部21控制向加热器4的通电，以使温度计22测定的被处理基体2的温度为200 $^\circ\text{C}$ ~400 $^\circ\text{C}$ 。

另外，在13.3 Pa以下的压力下，由于高能量离子的存在而在深处被氮化，因此希望在其以上的压力下进行处理。

实施例

实施例 1

以图 1 所示的微波表面波干涉等离子体处理装置为例, 说明本发明的第一实施例。首先, 用加热器 4 将被处理基体载置台 3 加热至 200
5 °C, 将表面上带有 2 nm 厚氧化硅薄膜的被处理基体 2 运送至被处理基体载置台 3 上进行载置。其次, 借助排气系统 25, 将等离子体处理室 1 内抽真空至 1 Pa。接着, 借助处理用气体导入装置 5, 将 500 sccm 氮气导入等离子体处理室 1 内。其次, 调整排气系统 25 中设置的传导阀等压力调节阀 25a, 将等离子体处理室 1 内的压力保持在 133 Pa。

10 另外, 借助无端环状波导管 8 和电介质 7, 将来自图中未示出的微波电源的 1.5 kW 的微波供给到等离子体处理室 1 内, 使等离子体处理室 1 内产生等离子体。经过 3 分钟后, 停止微波电源, 停止氮气, 对等离子体处理室 1 内抽真空至 1 Pa 以下, 然后将被处理基体 2 运送至等离子体处理室 1 外。被处理基体 2 的温度被等离子体加热, 达到
15 270°C。

采用 SIMS 测定被处理基体 2 表面的氧化硅薄膜中的氮浓度时发现, 氮浓度在 0.5 nm 深处具有高峰, 从那里开始急剧减少, 在处于 2
20 nm 深处的氧化硅薄膜与硅的界面处, 氮浓度为 0.4 at% 以下。从 SIMS 的测定原理考虑, 认为实际上的氧化硅薄膜与硅的界面处的氮浓度比该数值还要低。另外, 采用 XPS 测定时, 氮浓度约为 5 at%, 氮的结合状态仅观测到 $\text{Si}_3\text{-N}$ 键。另外, 利用椭圆仪测定的结果, 光学的氧化膜换算膜厚为 2.1 nm, 均匀性为 3.0%。

实施例 2

25 以图 1 的微波表面波干涉等离子体处理装置为例, 说明本发明的第二实施例。首先, 用加热器 4 将被处理基体载置台 3 加热至 200°C, 将表面上带有 2 nm 厚氧化硅薄膜的被处理基体 2 运送至被处理基体载置台 3 上进行载置。然后, 借助排气系统 25, 将等离子体处理室 1 内抽真空至 1 Pa。然后, 借助处理用气体导入装置 5, 以 500 sccm 的

流量将氮气导入等离子体处理室 1 内。然后，调整排气系统 25 中设置的传导阀等压力调节阀 25a，将等离子体处理室 1 内的压力保持在 26.6 Pa。

另外，借助无端环状波导管 8 和电介质 7，将来自图中未示出的微波电源的 1.5 kW 的微波供给到等离子体处理室 1 内，使等离子体处理室 1 内产生等离子体。经过 15 秒钟后，停止微波电源，停止氮气，对等离子体处理室 1 内抽真空至 1 Pa 以下，然后将被处理基体 2 运送至等离子体处理室 1 外。被处理基体 2 的温度被等离子体加热，达到 300℃。

采用 SIMS 测定被处理基体 2 表面的氧化硅薄膜中的氮浓度时发现，氮浓度在 0.7 nm 深处具有高峰，从那里开始急剧减少，在处于 2 nm 深处的氧化硅薄膜与硅的界面处，氮浓度为 1 at% 以下。从 SIMS 的测定原理考虑，认为实际上的氧化硅薄膜与硅的界面处的氮浓度比该数值还要低。另外，采用 XPS 测定时，氮浓度约为 5 at%，氮的结合状态仅观测到 $\text{Si}_3\text{-N}$ 键。另外，利用椭圆仪测定的结果，光学的氧化膜换算膜厚为 2.5 nm，均匀性为 3.5%。

实施例 3

以图 1 所示的微波表面波干涉等离子体处理装置为例，说明本发明的第三实施例。本实施例的目的在于，通过向含有氮的气体中添加惰性气体，使等离子体密度上升 2~3 倍，从而在短时间内效率良好地进行氮化处理。

利用图 1 所示的微波表面波干涉等离子体处理装置，如下地进行等离子体处理。首先，用加热器 4 将被处理基体载置台 3 加热至 150℃，将表面上带有 2 nm 厚氧化硅薄膜的被处理基体 2 运送至被处理基体载置台 3 上进行载置。然后，借助排气系统 25，将等离子体处理室 1 内抽真空至 1 Pa 的压力。接着，借助处理用气体导入装置 5，将 50 sccm 氮气、450 sccm 氩气导入等离子体处理室 1 内。其次，调整排气系统 25 中设置的传导阀等压力调节阀 25a，将等离子体处理室 1

内的压力保持在 133 Pa。

另外，借助无端环状波导管 8 和电介质 7，将来自图中未示出的微波电源的 1.5 kW 的微波供给到等离子体处理室 1 内，使等离子体处理室 1 内产生等离子体。经过 3 分钟后，停止微波电源，停止氮气和氩气，对等离子体处理室 1 内抽真空至 1 Pa 以下，然后将被处理基体 2 运送至等离子体处理室 1 外。被处理基体 2 的温度被等离子体加热，上升至 280℃。

采用 SIMS 测定被处理基体 2 表面的氧化硅薄膜中的氮浓度时发现，氮浓度在 0.5 nm 深处具有高峰，从那里开始急剧减少，在处于 2 nm 深处的氧化硅薄膜与硅的界面处，氮浓度为 0.5 at% 以下。从 SIMS 的测定原理考虑，认为实际上的氧化硅薄膜与硅的界面处的氮浓度比该数值还要低。另外，采用 XPS 测定时，氮浓度约为 9 at%，氮的结合状态仅观测到 $\text{Si}_3\text{-N}$ 键。另外，利用椭圆仪测定的结果，光学的氧化膜换算膜厚为 2.2 nm，均匀性为 2.7%。

15

实施例 4

以图 1 所示的微波表面波干涉等离子体处理装置为例，说明本发明的第四实施例。本实施例的目的在于，通过增大微波电力，使等离子体密度上升 2~3 倍，从而在短时间内效率良好地进行氮化处理。

利用图 1 所示的微波表面波干涉等离子体处理装置，如下地进行等离子体处理。首先，用加热器 4 将被处理基体载置台 3 加热至 150℃，将表面上带有 2 nm 厚氧化硅薄膜的被处理基体 2 运送至被处理基体载置台 3 上进行载置。其次，借助排气系统 25，将等离子体处理室 1 内抽真空至 1 Pa 的压力。接着，借助处理用气体导入装置 5，将 500 sccm 氮气和氩气导入等离子体处理室 1 内。其次，调整排气系统 25 中设置的传导阀等压力调节阀 25a，将等离子体处理室 1 内的压力保持在 133 Pa。

25

另外，借助无端环状波导管 8 和电介质 7，将来自图中未示出的微波电源的 3.0 kW 的微波供给到等离子体处理室 1 内，使等离子体

处理室 1 内产生等离子体。经过 3 分钟后，停止微波电源，停止氮气，对等离子体处理室 1 内抽真空至 1 Pa 以下，然后将被处理基体 2 运送至等离子体处理室 1 外。被处理基体 2 的温度被等离子体加热，上升至 270℃。

- 5 采用 SIMS 测定被处理基体 2 表面的氧化硅薄膜中的氮浓度时发现，氮浓度在 0.5 nm 深处具有高峰，从那里开始急剧减少，在处于 2 nm 深处的氧化硅薄膜与硅的界面处，氮浓度为 0.5 at% 以下。从 SIMS 的测定原理考虑，认为实际上的氧化硅薄膜与硅的界面处的氮浓度比该数值还要低。另外，采用 XPS 测定时，氮浓度约为 8 at%，氮的结合状态仅观测到 $\text{Si}_3\text{-N}$ 键。另外，利用椭圆仪测定的结果，光学的氧化膜换算膜厚为 2.2 nm，均匀性为 3.8%。
- 10

实施例 5

- 以图 1 所示的微波表面波干涉等离子体处理装置为例，说明本发明的第五实施例。本实施例的目的在于，通过将被处理基体载置台 3 设置于等离子体附近，使等离子体的电子温度实际上几乎不发生变化，而仅使等离子体密度上升，从而在短时间内效率良好地进行氮化处理。
- 15

- 利用图 1 所示的微波表面波干涉等离子体处理装置，如下地进行等离子体处理。首先，用加热器 4 将被处理基体载置台 3 加热至 100℃，将表面上带有 2 nm 厚氧化硅薄膜的被处理基体 2 运送至被处理基体载置台 3 上进行载置。其次，使被处理基体载置台 3 移动至运送位置的 5 cm 上，设置在距电介质 7 向下 5 cm 处的位置。
- 20

- 图 7 示出一例被处理基体载置台 3 的升降机构。该图中，29 为与控制部 21 连接并被控制的、可使载置台 3 升降移动的升降机构，30 为载置台 3 上固定的、随着升降机构 29 上下移动的支持棒、31 为检测载置台 3 的位置的上下位置检测器。升降机构 29 通过图中未示出的内置的气压驱动旋转机上安装的齿轮的旋转来使支持棒 30 上下移动。上下位置检测器 31 可以利用例如本技术领域公知的电位差计。
- 25

控制部 21 控制着升降机构 29, 以使上下位置检测器 31 所检测的载置台 3 的上下位置达到所希望的位置。

然后, 借助排气系统 25, 将等离子体处理室 1 内抽真空。接着, 借助处理用气体导入装置 5, 将 500 sccm 氮气导入等离子体处理室 1 内。其次, 调整排气系统 25 中设置的传导阀等压力调节阀 25a, 将等离子体处理室 1 内的压力保持在 133 Pa。

另外, 借助无端环状波导管 8 和电介质 7, 将来自图中未示出的微波电源的 1.5 kW 的微波供给到等离子体处理室 1 内, 使等离子体处理室 1 内产生等离子体。经过 1 分钟后, 停止微波电源, 停止氮气, 对等离子体处理室 1 内抽真空至 1 Pa 以下, 然后将被处理基体 2 运送至等离子体处理室 1 外。被处理基体 2 的温度被等离子体加热上升至 210°C。

采用 SIMS 测定被处理基体 2 表面的氧化硅薄膜中的氮浓度时发现, 氮浓度在 0.6 nm 深处具有高峰, 从那里开始急剧减少, 在处于 2 nm 深处的氧化硅薄膜与硅的界面处, 氮浓度为 0.5 at% 以下。从 SIMS 的测定原理考虑, 认为实际上的氧化硅薄膜与硅的界面处的氮浓度比该数值还要低。另外, 采用 XPS 测定时, 氮浓度约为 7 at%, 氮的结合状态仅观测到 $\text{Si}_3\text{-N}$ 键。另外, 利用椭圆仪测定的结果, 光学的氧化膜换算膜厚为 2.1 nm, 均匀性为 5.6%。

20

实施例 6

以图 6 所示的微波表面波干涉等离子体处理装置为例, 说明本发明的第六实施例。本实施例的目的在于, 通过在被处理基体载置台上进一步设置用于控制被处理基体 2 的温度的机构, 对被处理基体 2 的温度进行控制, 缓解等离子体处理中的温度上升, 将被处理基体 2 的温度保持在实际上不使氮扩散且能够获得退火效果的温度。图 6 中, 9 为用于控制被处理基体载置台 3 的温度的热介质流路。12 为使被处理基体载置台 3 与被处理基体 2 之间发生静电吸附力的双极式吸附电极。在被处理基体载置台 3 的表面上, 具有将氮供给口 13 与其连通

的 100 μm 深的凹陷部。此外，与图 1 相同的部件上所示的相同参照编号，省略其说明。

利用图 6 所示的微波表面波干涉等离子体处理装置，如下地进行等离子体处理。在热介质流路 9 中流过热介质，将被处理基体载置台 3 的温度保持在 200 $^{\circ}\text{C}$ ，将表面上带有 2 nm 厚氧化硅薄膜的被处理基体 2 运送至被处理基体载置台 3 上进行载置。向双极式吸附电极 12 施加来自图中未示出的直流高压电源的 $\pm 200\text{V}$ 电压，将被处理基体 2 吸附到被处理基体载置台 3 上。

其次，由氮供给口 13 向被处理基体载置台 3 的表面凹陷部填充氮。氮的压力为 800 Pa。其次，利用图中未示出的装置使被处理基体载置台 3 移动至电介质窗 7 向下 5 cm 的位置。

其次，借助排气系统 25，将等离子体处理室 1 内抽真空。接着，借助处理用气体导入装置 5，将 500 sccm 氮气导入等离子体处理室 1 内。其次，调整排气系统 25 中设置的传导阀等压力调节阀 25a，将等离子体处理室 1 内的压力保持在 133 Pa。

另外，借助无端环状波导管 8 和电介质 7，将来自图中未示出的微波电源的 1.5 kW 的微波供给到等离子体处理室 1 内，使等离子体处理室 1 内产生等离子体。经过 3 分钟后，停止微波电源，停止氮气和氮气，对等离子体处理室 1 内抽真空至 1 Pa 以下，然后停止吸附电极 12 的高压电，将被处理基体 2 运送至等离子体处理室 1 外。被处理基体 2 的温度被等离子体加热，上升至约 220 $^{\circ}\text{C}$ 。

采用 SIMS 测定被处理基体 2 表面的氧化硅薄膜中的氮浓度时发现，氮浓度在 0.5 nm 深处具有高峰，从那里开始急剧减少，在处于 2 nm 深处的氧化硅薄膜与硅的界面处，氮浓度为 0.4 at% 以下。从 SIMS 的测定原理考虑，认为实际上的氧化硅薄膜与硅的界面处的氮浓度比该数值还要低。另外，采用 XPS 测定时，氮浓度约为 5 at%，氮的结合状态仅观测到 $\text{Si}_3\text{-N}$ 键。另外，利用椭圆仪测定的结果，光学的氧化膜换算膜厚为 2.1 nm，均匀性为 6.0%。

如上所述，根据本发明，可以提供一种使从被处理基体表面至所

希望深度的所希望物质的浓度增加,从而在短时间内进行高品位的表面改质的表面改质方法。

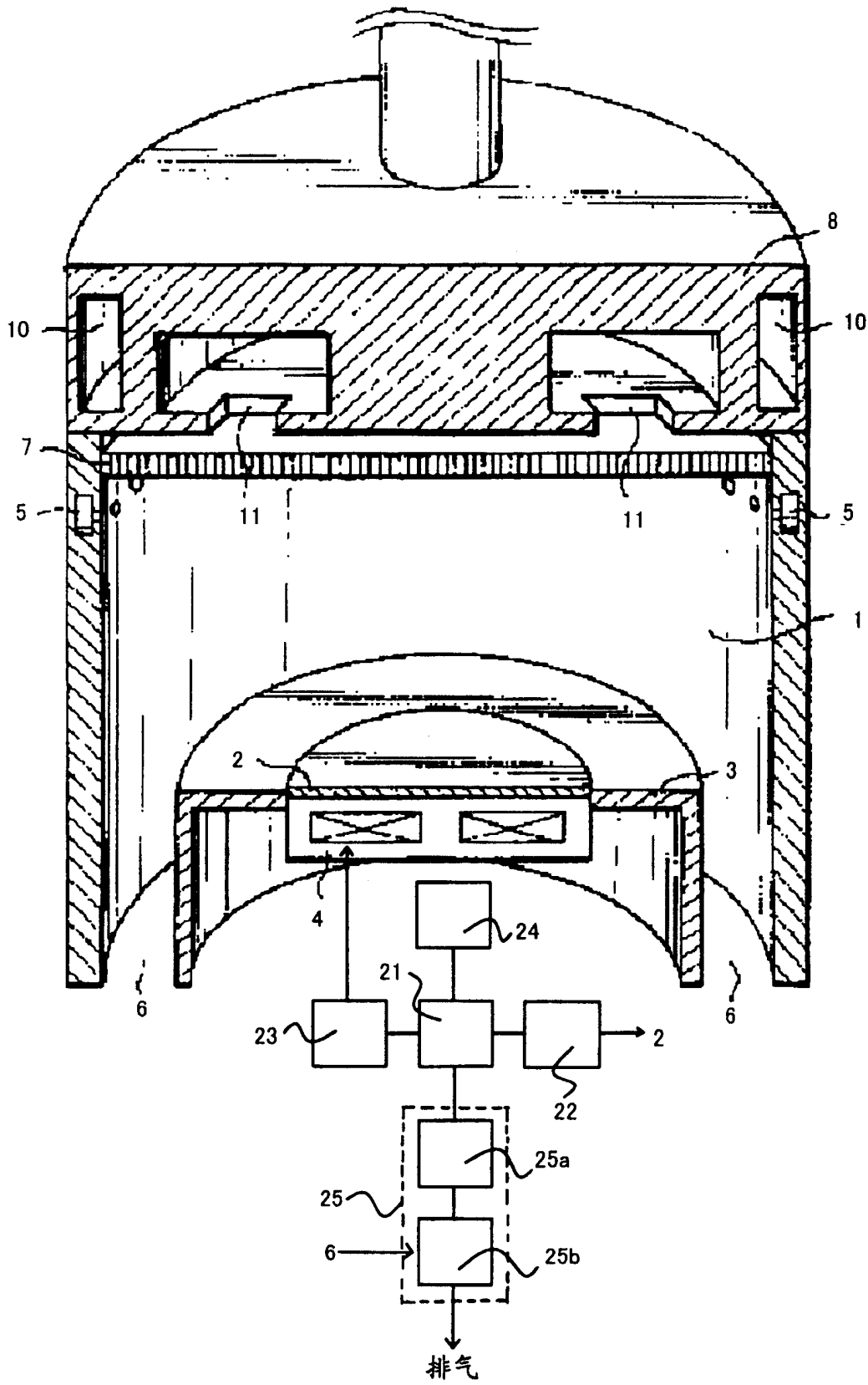


图 1

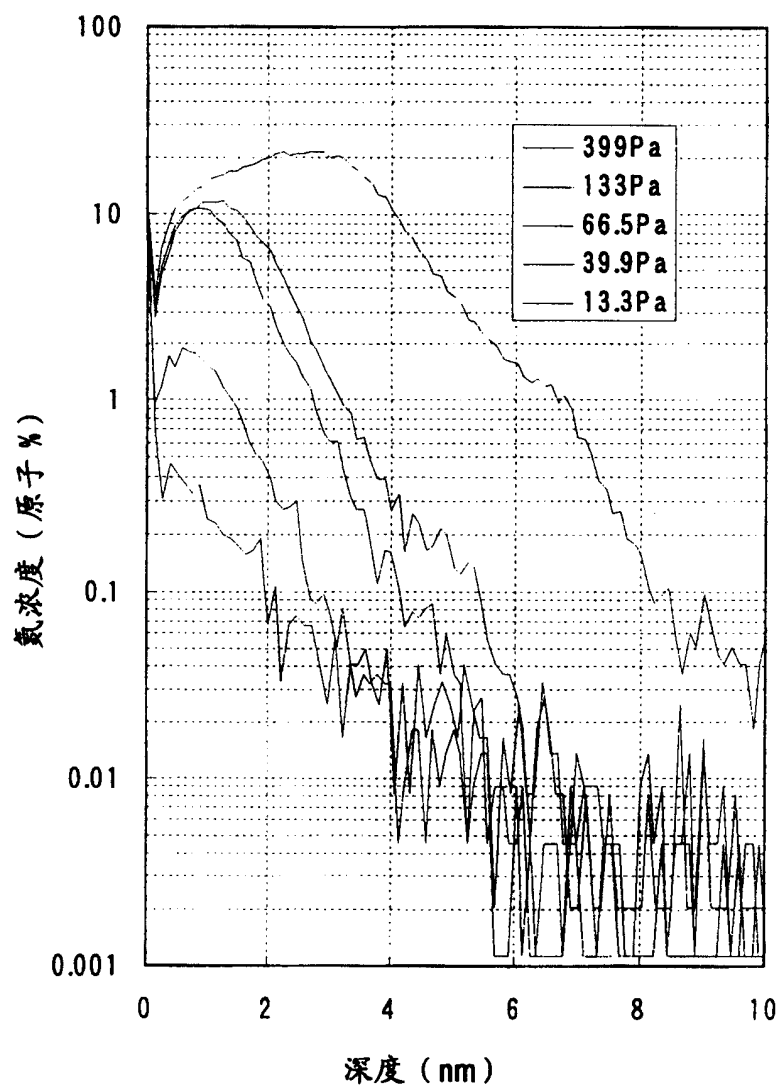


图 2

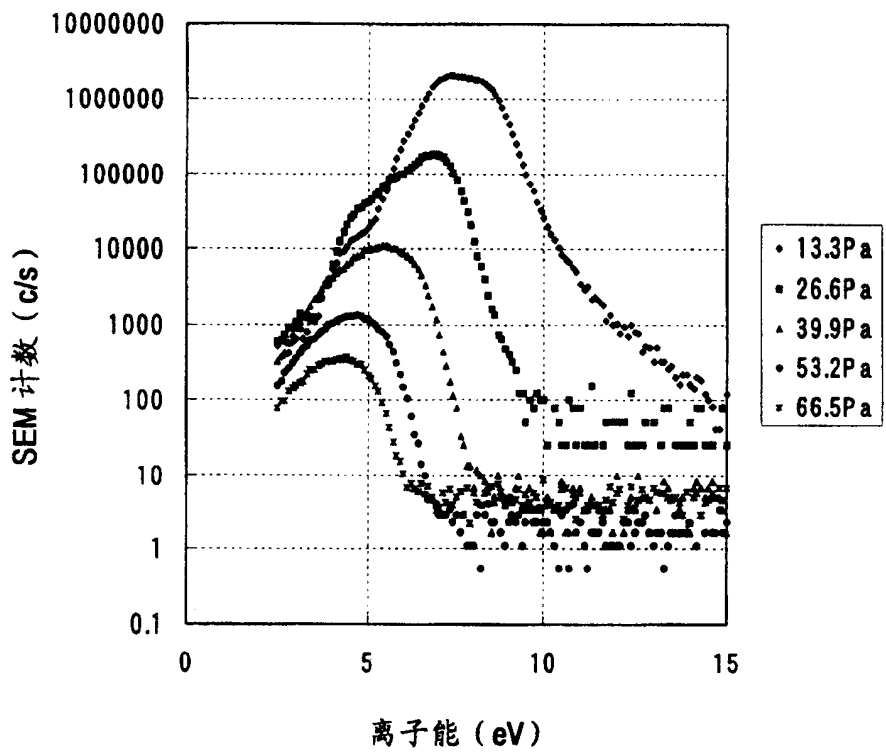


图 3

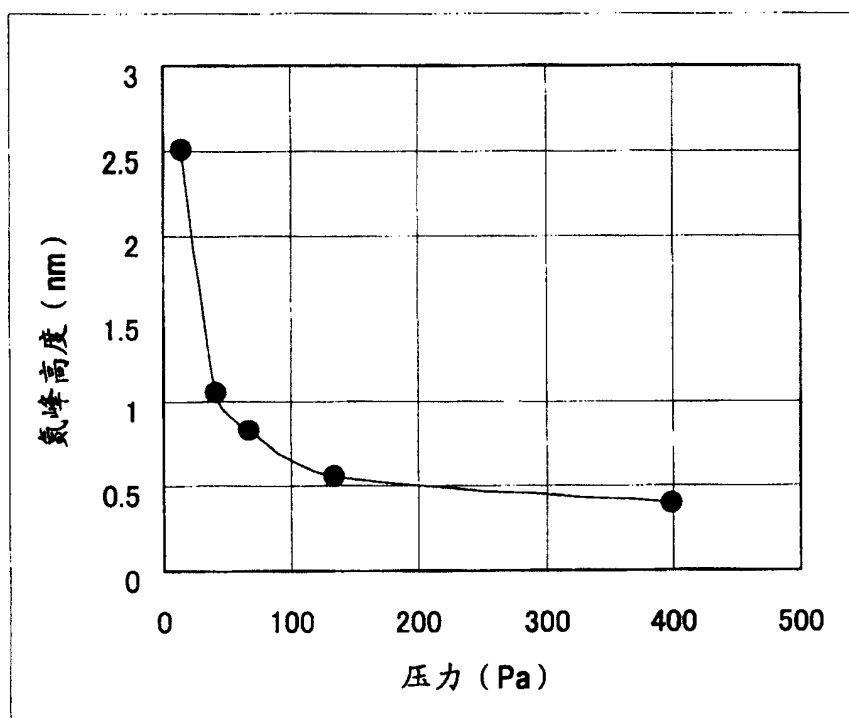


图 4

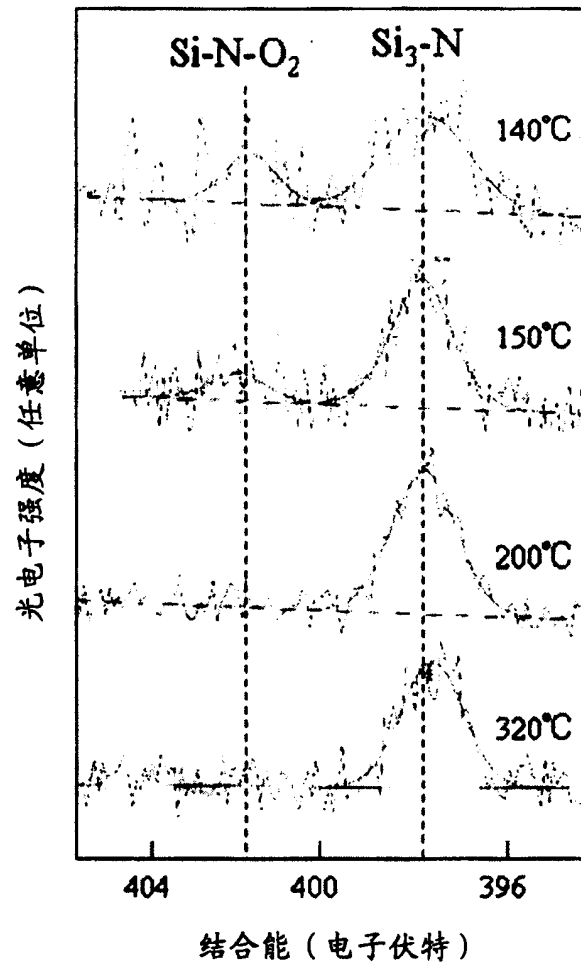


图 5

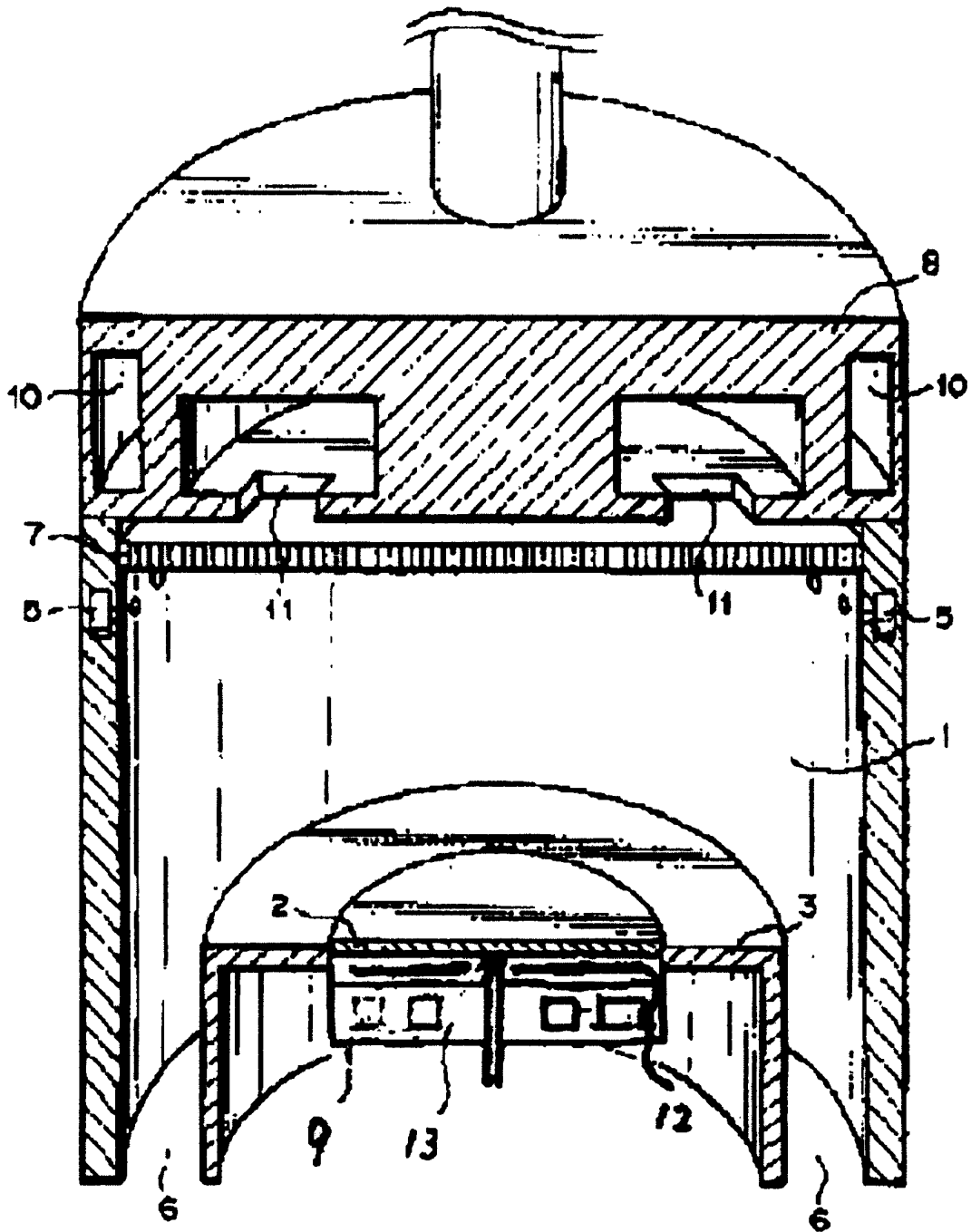


图 6

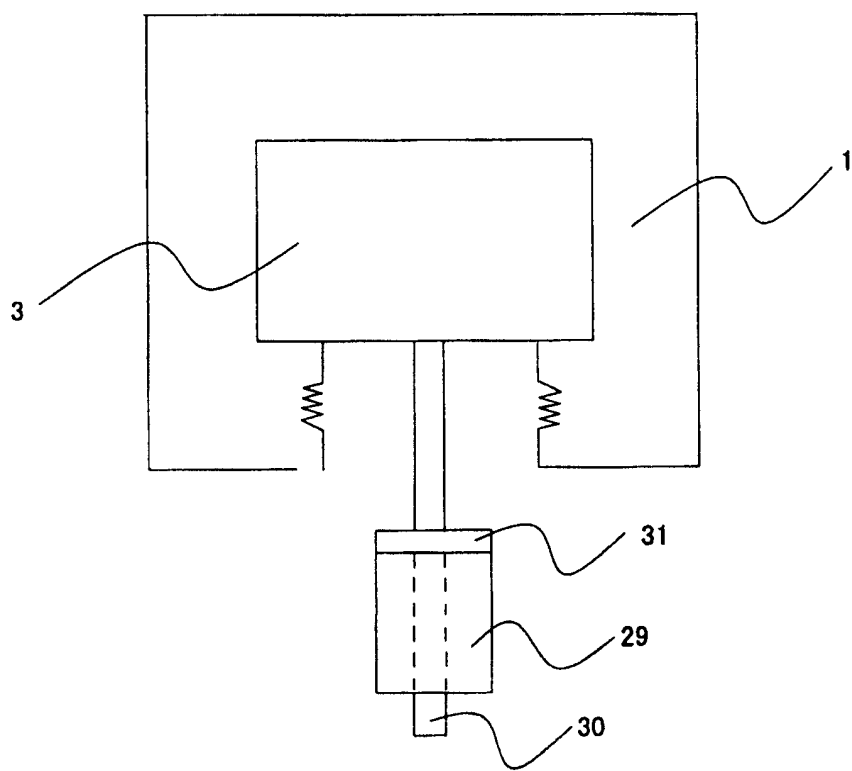


图 7

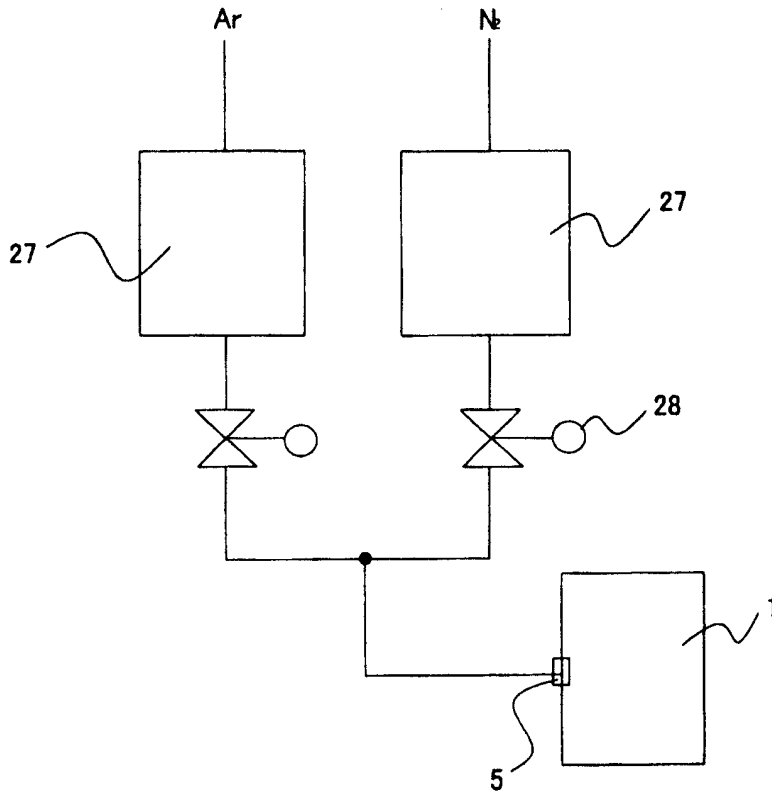


图 8