

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2003年10月30日 (30.10.2003)

PCT

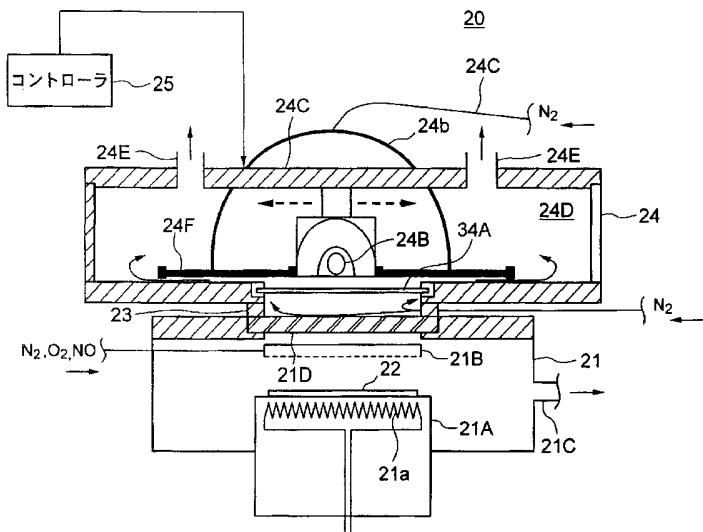
(10)国際公開番号
WO 03/090268 A1

- (51)国際特許分類: H01L 21/304, 21/316, 21/318
 (21)国際出願番号: PCT/JP03/05032
 (22)国際出願日: 2003年4月21日 (21.04.2003)
 (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2002-117930 2002年4月19日 (19.04.2002) 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]; 〒107-8481 東京都港区赤坂五丁目3番6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): 青山 真太郎 (AOYAMA,Shintaro) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県 莩崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロンAT株式会社内 Yamanashi (JP). 井下田 真信 (IGETA,Masanobu) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県 莩崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロンAT株式会社内 Yamanashi (JP). 神力 博 (SHINRIKI,Hiroshi) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県 莩崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロンAT株式会社内 Yamanashi (JP).
- (74)代理人: 須山 佐一 (SUYAMA,Saichi); 〒101-0046 東京都 千代田区神田多町2丁目1番地 神田東山ビル Tokyo (JP).
- (81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF TREATING SUBSTRATE AND PROCESS FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54)発明の名称: 基板処理方法および半導体装置の製造方法



25...CONTROLLER

WO 03/090268 A1

(57) Abstract: A method of treating a substrate surface so as to form an oxynitride film on a surface of silicon substrate. The surface of silicon substrate is irradiated with ultraviolet rays in the absence of oxygen to thereby remove carbon from the surface of silicon substrate. Thereafter, NO gas is fed onto the surface of silicon substrate in an ultraviolet radical substrate treating unit, and an ultraviolet source is operated so that the NO gas is activated by ultraviolet rays whose wavelength is greater than 145 nm but not greater than 192 nm. Thus, direct oxynitriding of the surface of silicon substrate is carried out.

(57)要約: シリコン基板表面に、酸窒化膜を形成するための基板表面処理方法である。酸素の非存在下にシリコン基板表面に紫外線を照射して前記シリコン基板表面の炭素を除去する。しかる後、前記シリコン基板表面に、紫外光ラジカル基板処理装置中においてNOガスを供給し、紫外光源を駆動することにより前記NOガスを

[続葉有]



DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

基板処理方法および半導体装置の製造方法

5 技術分野

本発明は半導体装置に係り、さらに詳細には、基板上に実質的に非常に薄く、特性のすぐれた絶縁膜を形成するための基板処理方法、かかる絶縁膜を使った半導体装置の製造方法に関する。

10 背景技術

今日の超高速半導体装置では、微細化プロセスの進歩とともに、0.1 μ m以下のゲート長の形成が可能になりつつある。一般に微細化とともに半導体装置の動作速度は向上するが、このように非常に微細化された半導体装置では、ゲート絶縁膜の膜厚を、微細化によるゲート長の短縮に伴って、スケーリング則に従って減少させる必要がある。しかしゲート長が0.1 μ m以下になると、ゲート絶縁膜の厚さも従来のシリコン熱酸化膜を使った場合、1~2 nm、あるいはそれ以下に設定する必要があるが、このように非常に薄いゲート絶縁膜ではトンネル電流が増大し、その結果ゲートリーコン電流が増大する問題を回避することができない。

このような事情から、従来のものより比誘電率がシリコン熱酸化膜のものよりもはるかに高く、このため実際の膜厚が大きくてもシリコン熱酸化膜に換算した場合の膜厚が小さいTa₂O₅やAl₂O₃、ZrO₂、HfO₂、さらにはZrSiO₄あるいはHfSiO₄のような高誘電体材料をゲート絶縁膜に対して適用することが提案されている。

ところで、かかる高誘電体膜をゲート絶縁膜を使った半導体装置では、

高誘電体膜を直接にシリコン基板上に形成した方が、絶縁膜のシリコン熱酸化膜換算実効膜厚を減少させるためには好ましい。しかし、このように高誘電体膜をシリコン基板上に直接に形成した場合には、高誘電体膜から金属元素がシリコン基板中に拡散してしまい、チャネル領域においてキャリアの散乱の問題が生じる。

一方、チャネル領域中のキャリアモビリティーを向上させる観点からは、高誘電体ゲート酸化膜とシリコン基板との間に、1 nm以下、好ましくは0.8 nm以下の厚さのきわめて薄いベース酸化膜を介在させるのが好ましい。かかる非常に薄いベース酸化膜は、シリコン基板表面を一様に覆う必要があり、また界面準位等の欠陥を形成しないことが要求される。

そのため従来より、薄いゲート酸化膜はシリコン基板の急速熱酸化(RTO)処理により形成されるのが一般的である。ここで、熱酸化膜を所望の1 nm以下の厚さに形成しようとすると、膜形成時の処理温度を低下させる必要がある。しかし、このように低温で形成された熱酸化膜は界面準位等の欠陥を含みやすく、高誘電体ゲート酸化膜のベース酸化膜としては不適当である。

このような事情から、本発明の発明者は、ベース酸化膜の形成に、低いラジカル密度のもとで高品質の酸化膜が低い成膜速度で形成できる紫外光励起酸素ラジカル(UV-O₂ラジカル)基板処理装置を使うことを先に提案した(特開2002-100627号参照)。

発明の開示

図22は、従来のUV-O₂ラジカル基板処理装置10の概略的な構成を示す。図22を参照するに、基板処理装置100は被処理基板102を減圧環境下で保持する処理容器101を有し、前記被処理基板10

2 はヒーター 101a を有する保持台 101A 上に保持される。さらに前記処理容器 101 中には前記保持台 101A 上の被処理基板 22 に対向するようにシャワー ヘッド 101B が設けられ、前記シャワー ヘッド 101B には酸素ガス、O₂、N₂O、NO あるいはこれらの混合物よりなる酸化ガスが供給される。

前記シャワー ヘッド 101B は石英など紫外光に対して透明な材料より形成され、さらに前記処理容器 101 には石英などの紫外光を透過させる窓 101C が前記保持台 101A 上の被処理基板 102 を露出するよう形成される。また前記窓 101C の外側には前記窓 101C の面に沿って移動可能な紫外光源 103 が形成される。

図 21 の処理容器 101 中にシリコン基板を前祝被処理基板 102 として導入し、処理容器 101 の内部を排気・減圧した後酸素などの酸化ガスを導入し、前記紫外光源 103 を駆動して前記酸化ガス中に活性なラジカル O* を形成する。かかる紫外線活性化ラジカルは露出されたシリコン基板 102 の表面を酸化し、その結果前記シリコン基板 102 の表面に 0.4 ~ 0.8 nm 程度の非常に薄い酸化膜が形成される。

図 22 の基板処理装置 100 では、前記紫外光源 103 を前記光学窓 101C に沿って移動させることにより、前記酸化膜を一様な厚さに形成することができる。

このようにして形成された酸化膜は UV-O₂ 酸化処理で形成されているため、Zhang 他 (Zhang, J-Y, et al.; Appl. Phys. Lett. 71 (20), 17 November 1997, pp. 2964-2966) が報告しているように界面準位等の欠陥が少なく、高誘電電体ゲート絶縁膜の下のベース酸化膜として好適である。

先にも説明したように、高誘電電体ゲート絶縁膜の下のベース酸化膜は非常に薄い必要があり、UV-O₂ ラジカル基板処理装置を使って、0.

8 nm程度の厚さのベース酸化膜が実現されている。

一方、従来より、原子間結合価数が大きく、いわば「剛性の高い」シリコン単結晶基板表面に直接に、原子間結合価数の小さい、いわば「剛性の低い」金属酸化膜を形成すると、シリコン基板と金属酸化膜の界面が力学的に不安定になり欠陥を発生させる可能性が指摘されている。この問題を回避するために、シリコン基板と金属酸化膜との界面に窒素を1原子層分導入した酸窒化層を遷移層として形成することが提案されている。また、高誘電体ゲート絶縁膜のベース酸化膜として、このように酸窒化膜を形成することは、高誘電体ゲート絶縁膜中の金属元素あるいは酸素とシリコン基板を構成するシリコンとの相互拡散を抑制し、電極からドーパントの拡散を抑制するのにも有効と考えられる。このような酸窒化層を形成するにあたり、酸化膜表面をマイクロ波励起リモートプラズマにより窒化する技術が提案されている（G. Lucovsky, Y. Wu, H. Niimi, V. Misra, and J. C. Phillips; Appl. Phys. Lett. 74(14), 5 April 1999, pp.2005-2007 及び特開2002-100627号実施例9参照）。

一方、従来から行われているシリコン熱酸化膜によるゲート酸化膜の形成において、酸化膜を成長させる前のシリコン基板表面の有機物汚染の影響による熱酸化膜膜質の劣化への影響が指摘されだして久しい。(たとえば、S. R. Kasi and M. Liehr; J. Vac. Sci. Technol. A 10(4), Jul/Aug 1992, pp. 795-801) ゲート絶縁膜の薄膜化に伴ないその影響を考慮してプロセスを行なうことがさらに重要性を増すであろう事は想像に難くない。

しかし、このようなマイクロ波を使った窒化工程では、一般に $1 \cdot 3 \times 10^{-1} \sim 1 \cdot 33 \times 10^{-4}$ Pa ($10^{-3} \sim 10^{-6}$ Torr) 程度の非常に高い真空度が要求される。このような非常に高い真空度で窒化処理を行う場合には、処理容器中に残存する酸素や水分などの微量の不純

物に起因する影響が無視できなくなり、窒化処理の際に酸化膜を増膜させてしまうおそれがある。このように酸窒化処理の際に酸化膜が増膜してしまうと、高誘電体ゲート絶縁膜を使う効果は相殺されてしまう。このように非常に薄い酸化膜を安定に、再現性良く、しかも通常の半導体
5 プロセスで使われる程度の容易に到達可能な真空中で、しかも酸化による増膜を伴うことなく窒化するのは、非常に困難であった。

そこで、本発明は上記の課題を解決した、新規で有用な基板処理方法を提供する。本発明のより具体的な課題は、シリコン基板上に、非常に薄い酸窒化膜を、有機物汚染の影響を排除して直接に、安定して、再現
10 性良く形成できる基板処理方法を提供することにある。

本発明の基板処理方法は、本質的に紫外線不活性ガス雰囲気下でシリコン基板表面に紫外線を照射することによる、該表面から、炭素を除去する工程を有することを特徴とする。前記の炭素除去工程は、紫外線照射されるべきシリコン基板は、常温から加熱されながら、行われること
15 を特徴とする。

減圧雰囲気下で、前記の炭素除去工程のための紫外線照射は行われることを特徴とする。前記の紫外線不活性ガスは窒素ガスである。

紫外線照射されているシリコン基板が、常温から加熱される、最高温度は450°Cである。

シリコン基板表面を照射する紫外線は、波長150～270nmである。
20

前記基板処理方法において、シリコン基板表面を照射する紫外線の光源は、誘導体バリア放電管、水銀ランプまたは重水素ランプを挙げることができる。

本発明の他の基板処理方法は、前記基板処理方法において、酸素の非
25 存在下にシリコン基板表面から炭素を除去する工程と、前記シリコン基

板表面に酸窒化膜を形成する工程とを具備することを特徴とする。

前記基板処理方法において、前記シリコン基板表面に酸窒化膜を形成する工程の例として、窒素及び酸素の存在下に紫外線を照射する工程を挙げることができる。

5 本発明の更に他の基板処理方法は、本質的に紫外線不活性ガス雰囲気下でシリコン基板表面に紫外線を照射することによる、該表面から、炭素を除去する工程と、前記シリコン基板表面に、本質的に紫外線不活性ガス雰囲気下で紫外線を照射することにより、酸窒化膜を形成する工程を具備することを特徴とする。

10 前記基板処理方法において、酸窒化膜を形成する工程は、窒素及び酸素の存在下で紫外線を照射する工程である。

本発明の更に他の基板処理方法は、本質的に紫外線不活性ガス雰囲気下でシリコン基板表面に紫外線を照射することによる、該表面から、炭素を除去する工程と、前記シリコン基板表面に、NOガスを供給する工程と、前記NOガスを紫外線光により励起し、前記シリコン基板表面上に酸窒化膜を形成する工程を具備することを特徴とする基板処理方法である。前記基板処理方法において、前記紫外線光は、145～192nmの波長を有する。前記基板処理方法において、前記紫外線光は、約172nmの波長を有するのが好ましい。

15 20 前記基板処理方法において、前記紫外光は、キセノンを封入した誘電体バリア放電管により形成される紫外光を用いるのが好ましい。

ことが好ましい。炭素除去工程は、450℃を超えない基板温度で行われることが好ましい。

酸窒化膜形成工程は、450～550℃の範囲の基板温度で行われることが好ましい。

酸窒化膜形成工程は、200秒以下の時間で行われることこそが好ま

しい。

酸窒化膜形成工程は、 $1.33 \sim 1.33 \times 10^{-3}$ Pa の範囲の処理圧で実行されることこそが好ましい。

前記基板処理方法において、酸窒化膜形成工程に先だって、シリコン基板表面の自然酸化膜を除去することこそが好ましい。

本発明の半導体装置の製造方法は、本質的に紫外線不活性ガス雰囲気下でシリコン基板表面に紫外線を照射することによる、該表面から、炭素を除去する工程と、前記シリコン基板表面に、NOガスを供給する工程と、前記NOガスを紫外線光により励起し、前記シリコン基板表面上に酸窒化膜を形成する工程と、前記酸窒化膜上に高誘導体膜を形成する工程と、前記高誘導体膜上にゲート電極を形成する工程とを具備することを特徴とする。

前記半導体装置の製造方法において、紫外線光は、 $145 \sim 192$ nmの波長を有することが好ましい。

紫外線光は、 172 nmの波長を有することが好ましい。

前記半導体装置の製造方法において、前記紫外光は、 172 nmの波長を有することが好ましい。

本発明によれば、シリコン表面の有機物汚染の影響を排除し、酸窒化の工程を行うことが可能になる。その際、有機物汚染によって引き起こされる膜厚不安定、窒素濃度不安定、窒素深さプロファイル不安定をなくすることが可能であり、酸窒化膜を安定に、再現性良く形成することが可能になる。また本発明はさらに従来の酸化膜形成に応用可能な技術である。

25 図面の簡単な説明

図1は、本発明で使われる基板処理装置の構成を示す垂直断面図であ

る。

図 2 は、本実施形態に係る基板処理方法を施したシリコン基板の原子間力顕微鏡（A F M）像である。

図 3 は、本実施形態に係る基板処理装置を含むクラスタ型処理装置の
5 平面図である。

図 4 は、本実施形態に係る基板処理方法を施したシリコン基板試料について X P S 分析を行い、光電子スペクトルを求めた結果である。

図 5 は、様々な処理によるシリコン基板表面からの炭素除去効果を示したグラフである。

10 図 6 は、本実施形態に係る基板処理方法を施した場合の膜厚と酸化時間との関係を示すグラフである。

図 7 は、本発明で使われる X P S 法による膜厚決定を説明する図である。

15 図 8 は、本発明で使われる X P S 法による膜厚決定を説明する別の図である。

図 9 は、図 1 の基板処理装置によりシリコン基板表面を酸化した場合に出現する停留現象を示す図である。

図 10 は、その（A）、（B）が、図 1 の基板処理装置により行なわれるシリコン基板表面の酸化処理の様子を概略的に示す図である。

20 図 11 は、その（A）、（B）が、本発明の第 1 の実施の形態において、シリコン基板表面に形成された酸化膜を U V - N O 窒化処理した場合の膜厚分布を示す図である。

図 12 は、その（A）、（B）が、本発明の第 1 の実施の形態において、シリコン基板表面に U V - N O 窒化処理により直接に酸窒化膜を形成した場合の膜厚分布を示す図である。

図 13 は、その（A）、（B）が、本発明の第 1 の実施の形態による、

UV-N₂O窒化処理によるシリコン基板表面上への酸窒化膜形成のカイネティックスを示す図である。

図14は、その(A)、(B)が、本発明の第1の実施の形態による、UV-N₂O窒化処理によるシリコン基板表面上への酸窒化膜形成のカイネティックスを示す別の図である。
5

図15は、その(A)、(B)が、本発明の第1の実施の形態による、UV-N₂O窒化処理によるシリコン基板表面上への酸窒化膜形成のカイネティックスを示すさらに別の図である。

図16は、N₂分子の様々な励起状態におけるポテンシャルカーブを
10示す図である。

図17は、紫外光源の例を示す図である。

図18は、その(A)～(C)が、本発明の第2実施例による半導体装置の製造工程を説明する図である。

図19は、その(D)、(E)が、本発明の第2実施例による半導体
15装置の製造工程を説明する図である。

図20は、(A)、(B)は、本発明の第2の実施の形態において、シリコン基板表面にUV-N₂O窒化処理により直接に酸窒化膜を形成した場合の膜厚分布を示す図である。

図21は、第1の実施形態に係るNOガス処理で膜中に取り込まれる
20窒素濃度をXPSの検出角90°および30°で測定したもの、およびXPSによる検出角90°の測定と検出角30°の測定の比(30°/90°)を取ったグラフである。

図22は、従来のUV-O₂酸化処理装置の構成を示す垂直断面図である。

(第 1 の実施の形態)

以下、本発明の第 1 の実施の形態について説明する。本発明においては、シリコン基板表面に UV-N₂処理を施すことにより、シリコン基板表面の炭素を除去する。次いで、前記シリコン基板表面に UV-NOラジカル処理を施すことにより、直接酸窒化膜を形成する。図 1 は本発明において使われる UV ラジカル基板処理装置（以下、単に「基板処理装置」という。）20 の構成を示す垂直断面図であり、図 2 は UV-N₂ 処理の炭素除去効果を示す、シリコン基板の原子間力顕微鏡（AFM）像であり、図 3 は本実施形態に係る基板処理装置 20 を含むクラスタ型処理装置 60 の平面図である。

図 1 に示したように、前記基板処理装置 20 は被処理基板 22 を保持する保持台 21 A を有する処理容器 21 を含み、前記処理容器 21 中には前記保持台 21 A 上の被処理基板 22 に対向して石英等の紫外光を透過させる材料よりなるシャワー ヘッド 21 B が配設されている。前記処理容器 21 は排気口 21 C を介して排気され、一方前記シャワー ヘッド 21 B に外部のガス源から酸素ガスや NO ガスが供給される。前記処理容器 21 にはさらに前記シャワー ヘッド 21 B の上方に前記シャワー ヘッド 21 B およびその下の被処理基板 22 を露出するように、石英などの紫外線を透過する材料よりなる光学窓 21 D が配設されている。前記保持台 21 A 中には前記被処理基板 22 を加熱するヒーター 21 a が配設されている。

さらに前記処理容器 21 上には、前記光学窓 21 D に対応して設けられた結合部 23 を介して紫外光露光装置 24 が配設されている。前記紫外光露光装置 24 は、前記光学窓 21 D に対応した石英光学窓 24 A と、前記石英光学窓 24 A および光学窓 21 D を介して紫外光を前記被処理基板 22 上に照射する紫外光源 24 B とを含み、前記紫外光源 24 B は

ロボット 2 4 C により図 1 中に矢印で示すように、前記光学窓 2 4 A に平行な方向に移動可能に保持されている。

図示の例では、前記紫外光源 2 4 B は、前記移動方向に対して略直角に延在するように設けられた線状の光源よりなる。かかる線状の光源としては、本発明では例えば波長が 1 7 2 nm のエキシマランプを用いる。
5

また図 1 の構成では、前記紫外光源 2 4 B により形成された紫外線が前記光学窓 2 1 D を介して前記処理容器 2 1 中に導入されるに先立って空気中の酸素により吸収されてしまうのを回避するため、前記結合部 2
3 には外部のガス源（図示せず）より N₂ などの不活性ガスがライン 2
10 3 A を介して供給され、前記不活性ガスは前記紫外光露光装置 2 4 の光学窓 2 4 A の取り付け部に形成された隙間を通して前記紫外光露光装置 2 4 中の空間 2 4 D に流入する。

さらに前記紫外光源 2 4 B の駆動に伴い、前記紫外光源 2 4 B の直下に大気中の酸素が巻き込まれ流入するのを抑制するため、紫外光源 2 4
15 B の両側面に遮蔽板 2 4 F を設け、さらに前記遮蔽板 2 4 F の下において、前記紫外光源 2 4 B に対向する光学窓 2 4 A と遮蔽板 2 4 F との間に形成される高さがせいぜい 1 mm 程度の狭い領域に、ライン 2 4 b を介して N₂ などの不活性ガスが供給される。

この領域には、前記ライン 2 3 A からの不活性ガスも供給され、その結果、この領域において紫外光を吸収する酸素が効果的に排除される。
20

前記遮蔽板 2 4 F 下の領域を通過した不活性ガスは前記空間 2 4 D に流れ出し、さらに前記紫外光露光装置 2 4 中に形成された排気口 2 4 E を通って外部に排出される。

図 1 の基板処理装置では、前記紫外光露光装置 2 4 において前記ロボット 2 4 C により前記紫外光源 2 4 B の移動・走査を制御することができ、前記被処理基板 2 2 の表面に紫外線活性化酸化窒化処理により酸窒
25

化を形成する際に、紫外線露光照射量を制御することにより膜厚の分布を制御することが可能になる。前記ロボット 24C はコンピュータなどの制御装置 25 により制御される。また、前記制御装置 25 は前記紫外光源 24B の駆動をも制御する。

5 以下、本実施形態に係る基板処理方法の手順について説明する。本実施形態に係る基板の処理方法を実施するには、シリコン基板に対して炭素除去処理を行う。炭素除去処理を行うには、図 1 の基板処理装置 20 を使用し、この基板処理装置 20 内で酸素の非存在下において炭素除去処理を行う。

10 具体的には、窒素ガスを用いて処理容器 21 内の空気を窒素ガスを置換することにより処理容器 21 内に酸素の存在しない環境を形成した上でシリコン基板上の炭素を除去する。すなわち、基板処理装置 20 の処理容器 21 内の保持台 21A 上に被処理基板としてのシリコン基板を載置し、処理容器 21 を密閉した上でシリコン基板を加熱し、処理容器 21 内を減圧窒素ガスで満たす。この状態で紫外線ランプを点灯させ、駆動させることによりシリコン基板表面の炭素を除去する。

具体的には、処理されるべきシリコン基板 22 を、ヒーター 21a を備える基板保持台 21A の上に、図 1 に示されるように、常温で載置する。排気口 21C から排気し、窒素ガス雰囲気にして、紫外線光源 24 で紫外線を照射しながら、ヒーター 21a により加熱する。この間、常温で処理室へ導入されたシリコン基板はヒーター加熱温度に向かって徐々に昇温される。シリコン基板上の炭素化合物は、紫外線照射のエネルギーにより容易に低分子化され基板が昇温されることにより飛散気化し排気されて容易に除去される。N₂雰囲気下で紫外線が照射される時の実際の基板の温度は、450°C 以下で行うことが好適である。

Technical Report of IEICE., SDM2002-189(2002-10)の記事によると、

450°C以上になると炭素はシリコンと反応し、SiC形成速度が急速に高まるために、このように、450°C以下で処理することが好適である。

然し乍ら、次の工程、シリコン基板表面に、紫外線を照射することにより、酸窒化膜を形成する工程では、450°C以上の温度でも好適である。膜質を良好にするには、高温の方がよい。従って、デバイス要求を考慮して、700～750°Cの処理温度が好適である。ここでは、数秒で膜質のよい、実質的に薄い酸窒化膜が、緻密に安定して形成される。ここで、シリコン基板の加熱源として赤外線ランプなどを用いて炭素除去工程と成膜工程の温度を別々に精密に制御して工程をすすめることもできる。

また、700～750°Cの成膜工程と前記450°C以下の炭素除去工程を同一の処理沿う室内で両立させる方法について述べると以下のようである。

室温で処理室内に挿入されたシリコン基板を加熱された基板保持台に載置する前に基板の挿入位置で基板保持台から離れたところでただちに窒素減圧雰囲気下（望ましくは数10mTorr）で紫外線照射装置を駆動する。基板保持台からの輻射と窒素ガスによる伝熱による基板昇温は比較的ゆっくりであるため450°Cになる前に基板表面の炭素化合物は紫外線により低分子化され減圧雰囲気下容易に飛散気化し排気される。しかる後シリコン基板を加熱された基板保持台に載置して所望の酸窒化膜形成工程を行う。窒素の圧力はガスによる伝熱を低く抑え炭素化合物の拡散を助けるため低く抑えることが重要である。

以下、炭素の除去効果を炭素除去工程に続く高温のArアニールによるシリコン表面の粗さによって示す。

図2(A)～(C)は、HF処理(DHF洗浄処理)により自然酸化

膜を除去されたシリコン基板 22 を図 1 の基板処理装置 20 に被処理基板として導入し、前記シャワー ヘッド 21B に窒素ガスを供給し、前記紫外光源 24B を駆動することにより UV-N₂ 処理を行い、あるいは前記シャワー ヘッド 21B に酸素ガスを供給し、前記紫外光源 24B を駆動することにより UV-O₂ 処理を行い、さらに Ar 雰囲気中 117 5 °C, 1060 Pa で 90 秒間熱処理を行った場合の基板表面を示す原子間力顕微鏡 (AFM) 像である。

ただし図 2 (A) は比較例であり、シリコン基板 22 を DHF 洗浄処理後、基板処理装置 20 で処理することなく平坦化処理を行った場合を 10 示す。一方図 2 (B) は、前記シリコン基板を前記基板処理装置 20 中において、約 2.66 Pa (2×10^{-2} Torr) の圧力下、450 °C の基板温度において酸素ガスを前記シャワー ヘッド 21B から 150 SCCM の流量で導入し、これを前記紫外光源 24B を駆動して 5 分間処理を行なった結果を示す。さらに図 2 (C) は、図 2 (B) と同様な処理 15 を、前記シャワー ヘッド 21B から酸素ガスの代わりに窒素ガスを導入して行なった結果を示す。

ただし、図 2 (A) ~ (C) の実験では、前記熱処理は、図 3 に示すような基板処理装置 20 を、真空搬送路 61 を介して赤外線ランプ加熱装置を含む急速熱処理 (RTP) 室 62 に結合したクラスタ構成の基板 20 処理装置において行っている。図 3 を参照するに、前記基板処理装置 20 は、さらに前記真空搬送路 61 に結合した基板搬入／搬出モジュール 63 および冷却モジュール 64 を含んでいる。

再び図 2 (A) ~ (C) を参照するに、図 2 (A)、(B) では基板表面に島状の突起せる欠陥が多数形成されているのに対し、図 2 (C) 25 ではこのような欠陥が全く存在していないことがわかる。また図 2 (C) の AFM 像では、シリコン基板 22 表面が [110] 方向に微傾斜して

おり、この微傾斜に伴い、 2×1 原子テラスおよび 1×2 原子テラスを画成する 2 つのドメインが交互に並び单原子ステップを 1 原子層ステップが形成しているのが見える。前記 2×1 原子テラスおよび 1×2 原子テラスにおいては、再構築したシリコン（100）表面のシリコン原子 5 はダイマー列を形成していることが知られている。隣接するテラス間でシリコン原子ダイマーの方向が直交しているため、ステップ端の持つエネルギーが小さいか大きいかによりステップの線がストレートになったりジクザクになったりしている。

図 2 (A)、(B) の試料について表面粗さを測定したところ、平均 10 表面粗さ R_{ms} はそれぞれ 2.09 nm および 1.27 nm 、最大凹凸振幅 PV はそれぞれ 16.1 nm および 11.7 nm に達することがわかった。これに対し、図 2 (C) の試料では、平均表面粗さ R_{ms} はわずかに 0.113 nm 、また最大凹凸振幅 PV も 1.33 nm まで減少していることが示された。

15 図 4 (A) ~ (C) はそれぞれ図 2 (A) ~ (C) の試料について XPS 分析を行い、 C_{1s} 軌道および S_{2p} 軌道からの光電子スペクトルを求めた結果を示す。

図 4 (A) を参照するに、 C_{1s} 軌道に対応する光電子の大きなピークは分析装置へ搬送時に基板表面に吸着した大気中の炭化水素に起因するものであるが、このピークに部分的に重なって、図中に矢印で示したように、SiC 結合の存在により生じた C_{1s} ピークのケミカルシフトが観測される。同様なケミカルシフトは図 4 (B) のスペクトルにおいても生じているが、図 2 (C) の試料に対応する図 4 (C) ではスペクトルはシャープで、この試料では SiC 結合は形成されていないことがわかる。

このようなことから、図 4 (A)、(B) で見られる島状の突起せる

欠陥は、SiCであると結論される。このようなSiCは、シリコン基板表面に吸着していた大気中の炭化水素などの有機物に由来する炭素原子が、熱処理の際にシリコン基板中のシリコン原子と反応することにより生成したものと考えられる。

5 先の図2(A)～(C)の結果は、このようにシリコン基板表面にSiC欠陥が存在している場合に基板表面の表面粗さが急増することを示しているが、これは、SiC欠陥がシリコン基板表面においてシリコン原子の動きをピニングしており、その結果、シリコン原子の表面に沿った移動が妨げられていること、またこのようなSiC欠陥を除去することにより、シリコン原子は通常の半導体プロセスで使われるような温度圧力条件においても自由に移動し、原子層ステップが形成されることを示している。

以上の結果から紫外線照射による炭化化合物除去の効果は酸素中で行なうよりも窒素中で行なった方が良い事が示された。従来、吸着した炭素化合物除去するためにはラジカル酸化種などによって有機物を酸化しCO₂やH₂Oにして表面から除去する方法が考えられている。本実験の示すところでは有機物の酸化種との反応によっては完全には炭素を表面から脱離させることはできない。酸化種はシリコン表面をも酸化するため酸化されてできた炭素化合物の一部はシリコン酸化膜の中に一部取り込まれて残ってしまう事が予想される。一方窒素中で紫外線照射した場合、大きな有機分子は紫外線のエネルギーで分解され低分子化され、減圧化で加熱される事によりシリコン表面から有効に脱離させられるものと考えられる。この際シリコン基板が酸化されないようにシリコン基板処理雰囲気は充分に酸素分圧を落として行なう事が重要である。

25 図5は、様々な処理によるシリコン基板表面からの炭素除去効果をGC Massスペクトルにより得た結果を示したものである。図5を参照

するに、炭素除去処理を行なわない場合、8インチ径のシリコン基板表面には、1200ng程度の有機物が付着しているのに対し、オゾン、酸素あるいは窒素による処理によりある程度除去することができる事がわかる。このうち、窒素を使った処理が最も効果的で、15秒間の処理で残留有機物量を350ng程度まで、また30秒間の処理で200ng程度まで減らせることがわかる。以下の表1は、炭素の様々な結合のエネルギーを示す。

【表1】

化学結合	波長 (nm)
C=N	約 150
C=O	160
C=C	200
C-F	270
C-H	300
C-C	330
C-O	350
C-Cl	400
C-N	440
C-Br	470

10 表1を参照するに、先に説明したように図1の基板処理装置20において紫外光源24Bとして波長が172nmの紫外光源を使うことにより、C=N結合以外のほとんど全ての炭素結合を切ることができる。また波長が254nmの水銀ランプを使った場合、二重結合以外の全ての炭素結合を切るのに十分なエネルギーが得られることがわかる。概ね2
15 70nm以下の波長の紫外光を照射することにより、シリコン基板表面に付着した炭化水素系の高分子吸着物を低分子化することができ、基板表面からの離脱を促進することが可能になる。

図6は、図1のUVラジカル基板処理装置20を使ってシリコン基板22表面にシリコン酸化膜を、基板温度を450°Cに設定し、前記シャ

ワーヘッド 2 1 B に酸素ガスを供給し、紫外光照射強度および酸素ガス流量あるいは酸素分圧を様々に変化させながら形成した場合の、膜厚と酸化時間との関係を示す。ただし図 2 の実験ではラジカル酸化に先立つてシリコン基板 2 2 表面の自然酸化膜を除去し、また場合によっては基板表面に残留する炭素化合物の紫外光による分解反応により除去し、さらに Ar 雰囲気中、約 950 °C における高温熱処理を行うことにより、基板表面を平坦化している。また前記紫外光源 2 4 B としては、波長が 172 nm のエキシマランプを使った。

図 6 を参照するに、系列 1 のデータは、紫外光照射強度を紫外光源 2 4 B の窓面における基準強度 (50 mW/cm^2) の 5 % に設定し、プロセス圧を 665 mPa (5 m Torr) 、酸素ガス流量を 30 SCCM に設定した場合の酸化時間と酸化膜厚との関係を、系列 2 のデータは紫外光強度をゼロに設定し、プロセス圧を 133 Pa (1 Torr) 、酸素ガス流量を 3 SLM に設走した場合の酸化時間と酸化膜厚との関係を示す。

また系列 3 のデータは紫外光強をゼロに設定し、プロセス圧を 2.66 Pa (20 m Torr) 、酸素ガス流量を 150 SCCM に設定した場合の酸化時間と酸化膜厚との関係を示し、系列 4 のデータは紫外光照射強度を 100 % 、すなわち前記基準強度に設定し、プロセス圧を 2.66 Pa (20 m Torr) 、酸素ガス流量を 150 SCCM に設定した場合の酸化時間と酸化膜厚との関係を示す。さらに系列 5 のデータは紫外光基準強度の 20 % に設定し、プロセス圧を 2.66 Pa (20 m Torr) 、酸素ガス流量を 150 SCCM に設定した場合の酸化時間と酸化膜厚との関係を示し、系列 6 のデータは、紫外光照射強度を基準照射強度の 20 % に設定し、プロセス圧を約 67 Pa (0.5 Torr) 、酸素ガス流量を 0.5 SLM に設定した場合の酸化時間と酸化膜厚との関係を示す。

さらに系列 7 のデータは、紫外光照射強度を基準強度の 20 % に設定し、

プロセス圧を 665 Pa (5 Torr) に、酸素ガス流量を 2 SLM に設定した場合の酸化時間と酸化膜厚との関係を、系列 8 のデータは、紫外光照射強度を基準強度の 5 % に設定し、プロセス圧を 2.66 Pa (20 m Torr)，酸素ガス流量を 150 SCCM に設定した場合の酸化時間と酸化膜厚との関係を示す。図 6 の実験において、酸化膜の膜厚は XPS 法により求めているが、このように 1 nm を下回る非常に薄い酸化膜の膜厚を求める統一された方法は現時点では存在しない。

そこで本発明の発明者は、図 7 に示す観測された Si_{2p} 軌道の XPS スペクトルに対してバックグラウンド補正及び 3/2 スピン状態と 1/2 スpin 状態との分離補正を行い、その結果得られた図 8 に示す $\text{Si}_{2p}^{3/2}$ XPS スペクトルをもとに、Lu 他 (Z. H. Lu, et. al.; Appl. Phys. Lett. 71(19), 10 November 1997, pp. 2764-2766) の教示に従って、式 (1) および係数を使って酸化膜の膜厚 d を求めた。

$$d = \lambda \sin \alpha \cdot 1/n [I^{x+}/(\beta I^{0+}) + 1] \quad (1)$$

$$\lambda = 2.96$$

$$\beta = 0.75$$

ただし式 (1) において α は XPS スペクトルの検出角であり、図示の例では 30° に設定されている。また式 1 中、 I^{x+} は酸化膜に対応するスペクトルピークの積分強度 ($I^{1+} + I^{2+} + I^{3+} + I^{4+}$) であり、図 8 中、102 ~ 104 eV のエネルギー領域において見られるピークに対応している。一方 I^{0+} は 100 eV 近傍のエネルギー領域に対応した、シリコン基板に起因するスペクトルピークの積分強度に対応する。

再び図 6 を参照するに、紫外光照射パワー、従って形成される酸素ラジカル密度が小さい場合 (系列 1, 2, 3, 8) には、最初は酸化膜の

酸化膜厚が 0 nm であったものが、酸化時間と共に酸化膜厚が徐々に増加し続けるのに対し、紫外光照射パワーを基準強度の 20 % 以上に設定した系列 4、5、6、7 では、図 9 に概略的に示すように酸化膜成長が成長開始後、およそ 0.4 nm の膜厚に到達した時点で停留し、ある 5 程度の停留時間が経過した後、急激に成長が再開されるのが認められる。

図 6 あるいは図 9 からは、シリコン基板表面の酸化処理において、0.4 nm 前後の膜厚の非常に薄い酸化膜を、安定して形成できることが分かる。

また、図 13 に見られるように、かかる停留時間がある程度継続することから、形成される酸化膜は、一様な厚さを有することがわかる。すなわち、本発明によれば、約 0.4 nm の厚さの酸化膜をシリコン基板上に、一様な厚さに形成することが可能になる。

図 10 (A)、(B) は、かかるシリコン基板上への薄い酸化膜の形成過程を概略的に示す。これらの図では、シリコン (100) 基板上の 15 構造を極めて単純化していることに注意すべきである。

図 10 (A) を参照するに、シリコン基板表面には、シリコン原子一個あたり 2 個の酸素原子が結合し、1 原子層の酸素層が形成されている。この代表的な状態では、基板表面のシリコン原子は基板内部の 2 つのシリコン原子と基板表面の二つの酸素原子により配位され、サブオキサイドを形成している。

これに対し、図 10 (B) の状態ではシリコン基板最上部のシリコン原子は 4 つの酸素原子により配位されており、安定な Si⁴⁺ の状態をとる。これが理由で図 10 (A) の状態では速やかに酸化が進み、図 10 (B) の状態になって酸化が停留するものと考えられる。図 10 (B) の状態における酸化膜の厚さは約 0.4 nm であり、これは図 6 において観測される停留状態における酸化膜厚と良く一致する。

図 8 の X P S スペクトルにおいて、酸化膜厚が 0. 1 n m あるいは 0. 2 n m の場合に 1 0 1 ~ 1 0 4 e V のエネルギー範囲において見られる低いピークが図 1 0 (A) のサブオキサイドに対応し、酸化膜厚が 0. 3 n m を超えた場合にこのエネルギー領域に表れるピークが Si⁴⁺ に起因するもので、1 原子層を超える酸化膜の形成を表しているものと考えられる。

図 1 0 (B) の状態からさらに酸化を継続すると、酸化膜の厚さは再び増大する。

図 1 1 (A) は、このようにしてシリコン基板上に 0. 4 n m の厚さに形成された酸化膜を、引き続き図 1 の基板処理装置 2 0において、前記シャワーヘッド 2 1 B に NO ガスを供給することにより酸窒化した場合の、エリプソメトリにより求めた膜厚分布を示す。また以下の表 2 は、図 1 1 (A) の基板において中心部および周辺部の実際の膜厚を、先に説明した X P S 法により検出角を 90° に設定して求めた結果を示す。ただし酸窒化処理は、NO ガスを前記シャワーヘッド 2 1 B に 2 0 0 S C C M の流量で供給し、前記処理容器 2 1 の内圧を 3. 9 9 P a (0. 0 3 Torr) に維持しながら、紫外光源 2 4 B を前記基準強度で 3 分間駆動することにより、行っている。基板温度は 4 5 0 °C に設定している。

【表 2】

	90° 中心	90° 周辺
Si ⁰⁺	89.45	88.13
Si ⁴⁺	10.55	11.87
Si ⁴⁺ /Si ⁰⁺	0.117943	0.134687
膜厚 (n m)	0.49	0.49

20

図 1 1 (A) および表 2 を参照するに、酸窒化処理後における膜厚は、基板中心部および周辺部のいずれにおいても 0. 4 3 ~ 0. 4 9 n m で

あり、当初の膜厚である約 0.4 nm からほとんど変化していないことがわかる。また、このようにして処理された酸化膜について XPS 分析により窒素の検出を試みたが、窒素原子からのシグナルは検出されなかった。これは、上記の酸窒化処理では、前記酸化膜の窒化は全く進行していないことを意味している。

図 1 1 (B) は、同様な条件でシリコン基板表面に酸化膜を 0.7 nm の厚さに形成した場合の、エリプソメトリで求めた酸窒化処理後の膜厚分布を、また以下の表 2 は、XPS 法で検出角を 90° に設定して求めた実際の膜厚を、基板中心部および周辺部について示す。

10 【表 3】

	90° 中心	90° 周辺
Si ⁰⁺	83.49	88.88
Si ⁴⁺	16.51	16.12
Si ⁴⁺ /Si ⁰⁺	0.197748	0.192179
膜厚 (nm)	0.69	0.68

図 1 1 (B) および表 3 を参考するに、この場合にも酸窒化処理後における膜厚は、基板中心部および周辺部のいずれにおいても 0.69 ~ 0.68 nm であり、当初の膜厚である約 0.7 nm からほとんど変化していないことがわかる。このようにして処理された酸化膜について、XPS 分析により窒素の検出を試みたが、窒素原子からのシグナルは検出されなかった。表 3 の結果および先の表 2 の結果から、シリコン基板表面に既に形成されている酸化膜の UV ラジカル NO 処理による酸窒化処理では、酸化膜の膜厚が小さくても、膜中に窒素を導入することはできないことがわかる。

これに対し、図 1 2 (A) は、図 1 の基板処理装置 20 において、自然酸化膜を除去した Si 基板を直接に UV ラジカル - NO 処理した場合

にシリコン基板 22 表面に形成された膜について、エリプソメトリにより求めた膜厚分布を、また表 4 は、このようにして得られた膜の、基板中心部および周辺部における膜厚を、XPS 法により検出角を 90° に設定して求めた結果を示す。ただし図 11 (A) の実験では、図 1 の基板処理装置 20においてシャワー ヘッド 21B に NO ガスを 200 S C CM の流量で供給し、処理容器 21 の内圧を先の場合と同様に 3.99 Pa (0.05 Torr) に維持しながら、紫外光源 24B を前記基準強度で 3 分間駆動することにより、行っている。基板温度は 450 °C に設定している。

10 【表 4】

	90° 中心	90° 周辺	
Si ⁰⁺	86.81	86.92	(0.05 Torr)
Si ⁴⁺	13.2	13.07	
Si ⁴⁺ /Si ⁰⁺	0.152056	0.150368	
膜厚 (nm)	0.55	0.54	

図 12 (A) を参照するに、シリコン基板表面にはほぼ一様な膜厚の膜が形成されており、表 4 より、その膜厚は、基板中心部においても周辺部においても、約 0.5 nm 程度であることがわかる。

15 また図 12 (B) は、前記酸窒化処理を、NO ガスの流量を 1 SLM に設定し、665 Pa (5 Torr) の圧力下、紫外光源 24B を前記基準強度で 1 分間駆動して行った場合の、エリプソメトリによる膜厚分布を示す。さらに以下の表 5 は、このようにして得られた膜について、基板中心部および周辺部において、検出角を 90° に設定して行なった X 20 P S 法による膜厚測定の結果を示す。

【表 5】

	90° 中心	90° 周辺	
Si ⁰⁺	87.78	87.57	(5 Torr)
Si ⁴⁺	12.22	12.42	
Si ⁴⁺ /Si ⁰⁺	0.139212	0.141829	
膜厚 (nm)	0.50	0.51	

図 1 2 (B) を参照するに、この場合にも基板表面における形成された膜の膜厚分布はほぼ一様であることがわかり、表 5 より、その膜厚は、
 5 基板中心部においても周辺部においても、約 0.5 nm であることがわかる。

以下の表 6 は、図 1 2 (A) の実験により得られた膜について、XPS 法により元素分析を行なった結果を示す。

【表 6】

10

	at %				
	中心 90°	周辺 30°	中心 90°	周辺 30°	(0.03 Torr)
O _{1s}	67.23	63	66.88	66.13	
N _{1s}	11.18	10.19	9.13	9.63	
Si _{2p}	21.59	26.81	23.99	24.23	

15

表 6 を参照するに、このようにして形成された膜では、O_{1s} 軌道に対応するシグナル、N_{1s} 軌道に対応するシグナル、および Si_{2p} 軌道に対応するシグナルが観測され、検出角を 90° に設定した測定では、基板中心部において酸素原子濃度が 67.23%、窒素原子濃度が 11.18%、シリコン原子濃度が 21.59% であることが確証された。また基板周辺部においても、酸素原子濃度が 66.88%、窒素原子濃度が 9.13%，シリコン原子濃度が 23.99% であるのが確認された。すなわち、このようにして形成された膜は、窒素を含んだ、酸窒化膜で

あることが確認された。

同様に、以下の表 7 は、図 12 (B) の実験により得られた膜について、XPS 法により元素分析を行なった結果を示す。

【表 7】

	at %				
	中心		周辺		
	90°	30°	90°	30°	(5 Torr)
O _{1s}	67.3	63.84	67.2	64.2	
N _{1s}	11.66	10.36	11.44	10.43	
Si _{2p}	21.04	25.8	21.37	25.36	

5

表 7 を参照するに、このようにして形成された膜においても、O_{1s} 軌道に対応するシグナル、N_{1s} 軌道に対応するシグナル、および Si_{2p} 軌道に対応するシグナルが観測され、検出角を 90° に設定した測定では、基板中心において酸素原子濃度が 67.3%、窒素原子濃度が 11.

10 66%、シリコン原子濃度が 21.04% であることが確認された。また基板周辺においても、酸素原子濃度が 67.2%、窒素原子濃度が 11.44%、シリコン原子濃度が 21.37% であり、膜中の組成が先の表 6 の場合よりも均一になっているのが確認された。すなわち、この場合にも組成が一様な酸窒化膜がシリコン基板表面に形成されている。

15 ところで前記表 7 において XPS スペクトルの検出角を 30° に設定して行った測定では、基板中心部および周辺部とも、窒素濃度が 90° の検出角で測定した場合よりもやや減少しているのが見られる。検出角を浅く設定した測定では、酸窒化膜の下部において放出された光電子によるシグナルは膜中を斜めに通過する際に減衰を受けるので、主に膜上部の組成が検出されると考えられる。従って、この表 7 の結果は、このようにして形成された酸窒化膜中において、窒素原子は、シリコン基板との界面近傍において比較的濃集していることを示している。同様な傾

向は、表 6 の基板中心部での分析結果においても見られている。

次に、このようなシリコン基板表面の UV-N₂O 处理による酸窒化膜形成のカイネティクスについて説明する。

図 13 (A)、(B) は、図 1 の基板処理装置 20 において、前記 5 シャワー ヘッド 21 B に N₂O ガスを 200 S C C M の流量で供給し、処理圧力を 3.99 Pa (30 m Torr) に維持しながら 450 °C において前記紫外光源 24 B を前記基準照射量で駆動し、駆動時間を様々に変化させた場合における、酸窒化膜の膜厚および膜中の窒素濃度をそれぞれ示す。

図 13 (A) を参照するに、前記酸窒化膜の膜厚は時間とともに増大するが、約 0.5 nm の膜厚に達した時点で、先に図 6 および図 9 で説明したのと同様な膜成長の停留現象が生じていることがわかる。また図 13 (A) 中には、このような窒化処理の際に前記紫外光源 24 B を駆動しなかった場合をも示している。

この場合には、図 13 (A) からわかるように、酸窒化膜の成長は全く生じていない。

一方、図 13 (B) からは、酸窒化処理を開始した直後においては X 20 PS 分析の検出角を 30° に設定した場合の窒素濃度が、検出角を 90° に設定した場合よりも小さく現れ、窒素は酸窒化膜とシリコン基板との界面近傍に濃集していることがわかる。また図 13 (B) からは、酸窒化処理を継続することにより、この膜厚方向における窒素分布の不均一は徐々に解消することがわかる。

図 13 (B) の結果は、窒化処理開始直後には窒素濃度の高い酸窒化膜が形成されるが、時間とともに膜中の窒素濃度が減少しており、膜成長機構が時間と共に、徐々に酸化反応主体に移行していることがわかる。処理開始から約 200 秒後には、窒素濃度の膜厚方向への不均一は解消

している。

図14（A）、（B）は、それぞれ図13（A）、（B）に対応する図であり、前記酸窒化処理を、前記紫外光源24Bの駆動パワーを前記基準強度の20%に設定して行なった場合を示すが、先の図13（A）、5（B）と同様な結果が得られている。すなわち、膜成長の停留現象が、酸窒化膜の膜厚が約0.5nmに達した時点で生じており、また膜成長の初期には高い窒素濃度の酸窒化膜が形成され、窒素原子が酸窒化膜とシリコン基板との界面近傍に濃集していることがわかる。

これに対し図15（A）、（B）は、シリコン基板表面の同様な酸窒化処理を、基板温度を550°Cに設定して実行した場合の膜厚と処理時間との関係、および膜中における窒素濃度の分布と処理時間の関係とをそれぞれ示す。

まず図15（B）を参照するに、XPS分析の際の検出角を90°に設定した場合でも30°に設定した場合でも膜中に取り込まれている窒素原子の濃度は図13（B）あるいは図14（B）の場合よりも実質的に少なく、従って形成されている酸窒化膜は、より酸化膜に近い組成を有していることがわかる。これは、おそらく酸窒化処理の際の基板温度を550°Cに設定したため、処理容器21中に残存する酸素による酸化作用が促進されたことに起因するものと考えられる。

20 また図15（A）では形成された酸窒化膜が酸化膜により近い組成を有しているため、膜成長の停留が、図6および図9で説明した酸化膜の膜厚停留現象が生じる0.4nmにより近い、0.46nm前後の膜厚において生じているものと考えられる。

なお、本発明では酸窒化膜の膜厚を、先に説明した式（1）およびこれに付随するパラメータを使って求めているが、これは酸化膜について導かれた式であり、酸窒化膜の場合、光電子の脱出深さの効果により、

膜厚値が多少大きく算出されている可能性がある。いずれにせよ、本発明で形成される酸化膜は、2原子層程度に制御された膜厚を有するものと考えられる。

次に、図1の基板処理装置20をシリコン基板の酸窒化処理に適用する場合の、紫外光源24Bの選択について説明する。

図16はNO分子の様々な励起状態におけるポテンシャルカーブを示す。（たとえばJ. S. Chang/R. M. Hobson/市川寿美/金田輝夫 共著「電離気体の原子・分子過程」東京電機大学出版局〔1982年〕を参照されたい。）

NO分子の紫外光による光遷移では、基底状態から励起状態A^{2Σ⁺}、B^{2Π_r}、C^{2Π}、D^{2Σ⁺}、E^{2Σ⁺}への遷移に伴う吸収帯の存在が知られており、それぞれ227 nm、218 nm、192 nm、188 nm、165 nm以上の光波長で遷移が可能である。一方、原子状酸素(O_{3p})と原子状窒素(N_{4s}⁰)を励起可能な波長域は、図16から192 nmと145 nmの間であることがわかる。

すなわち、145 nm以下の光波長でNO分子を減起することにより、原子状酸素と原子状の窒素とを発生させることが可能である。一方、光波長が前記145 nmよりも短くなるとラジカル酸素(O_{1D})が励起されはじめるので、基板処理の際に酸化反応が主体になると考えられる。

このような事情で、図1の基板処理装置20においてシリコン基板表面に酸窒化膜を形成するためには、前記紫外光源24Bとして、192～145 nmの範囲の波長の紫外光を形成できる光源を使うのが好ましい。

図1の基板処理装置20を枚葉式の半導体製造プロセスに適用することを考えると、このような光源24Bは随時点灯および消灯が可能なものであるのが好ましい。現在、このような随時点灯および消灯が可能で、

しかも鋭いスペクトルを有する紫外光源として、波長が 308 nm、222 nm、172 nm、146 nm、および 126 nm のエキシマランプが、商業的に入手可能である。このうち、上記の条件を満たすランプは波長が 172 nm のものと 146 nm のものに限られる。このうち、
5 波長が 146 nm のエキシマランプは 13 nm 程度の半値幅を有し、このためスペクトルの一部が 145 nm 以下となり、ランプの状態や個体差如何によつては、酸素ラジカルの励起が生じないとも限らない。このようなことから、図 1 の基板処理装置 20 にて紫外光源 24B として市販のエキシマランプを使う場合には、172 nm の波長のものを使うの
10 が好ましい。

図 17 は、このような 172 nm の紫外光を発生するエキシマランプ（誘電体バリア放電管）41 の概略的構成を示す（特開平 7-196303 号公報あるいは特開平 8-85861 号公報を参照）。

図 17 を参照するにエキシマランプ 41 は、内側管 42 と外側管 43 とを含む二重円筒形容器を有し、前記内側石英管 42 と外側石英管 43 との間の空間 47 には、Xe ガスが 33.25 kPa (250 Torr) の圧力で封入されている。さらに前記内側石英管 42 の内側面にはアルミニウム薄膜電極 45 が形成されており、さらに前記外側石英管 43 の外側にはメッシュ状の電極 44 が形成されている。また前記空間 47 の軸方向端部にはゲッタ室 48 が形成されており、前記ゲッタ室 48 にはゲッタ 46 が配設されている。前記エキシマランプ 41 は前記電極 44 と電極 45 との間に電源 50 により交流電圧を印加することにより、自在に点灯消灯を制御することができる。

このようなエキシマランプとしては、例えばウシオ電機（株）より市販されている形式 UER 20-172、あるいはホヤショット（株）より市販されている形式 HES 1703S のものを使うことができる。勿

論、前記紫外光源は上記のエキシマランプに限定されるものではなく、他に低圧水銀ランプや、場合によってはエキシマレーザを使うことも可能である。

以下、上記の紫外線照射下で行なうNOガス処理において、膜中に取り込まれる窒素濃度をXPSによる検出角90°および30°で測定したもの、およびXPSによる検出角90°の測定と検出角30°の測定の比(30°/90°)を取ったものを図20(A)、(B)に示した。この実験では真空に引かれたカセット室内(図3の63)に保持されたシリコン基板が、保持されている時間をいろいろに変えて搬送室(61)を通り反応室(20)に運ばれUV-NOによる酸窒化処理をおこなっている。真空に引ききられたカセット室内にはカセットの上下機構などが具備されているためこれらの機械系より放出される有機成分は長時間保持によりシリコン基板汚染の原因となり易い。図20から明らかのようにシリコン基板を投入してすぐに成膜したウェハと3時間から24時間カセット室内保持を行なって成膜したものを比較すると明らかに窒素濃度の上昇傾向と比(30°/90°)に減少傾向が認められた。このようにカセット室内による保持により成膜特性が変化してしまうことはデバイス製造工程上影響が甚大である。とくに(30°/90°)の比が小さくなつた酸窒化膜は窒素が膜内部に存在する傾向にあり、界面に偏析しやすい。この特性はゲート絶縁膜の界面特性に大きな影響を与えると考えられているためプロセスには安定して同じ特性を供給する能力が期待される。通常に複数枚のウェハで構成されるロットを処理するのに2~3時間の保持時間は考えておかなければならぬ。

しかしながら24時間の保持により強制汚染させられたウェハでも図20のプロットにもあるようにUV-N₂の前処理を行なつた後にUV-NOの酸窒化の処理を行なつたものでは、濃度、比(30°/90°)

ともに保持時間無しのシリコン基板でプロットされた値に近いところに回復させられている事がわかる。これは吸着した有機分子が除去された状態でプロセスしているためと推測される。

(第 2 の実施形態)

5 図 1 8 (A) ~図 1 9 (E) は、本発明の第 3 実施例による半導体装置の製造工程を示す。図 1 8 (A) を参照するに、不純物元素をイオン注入して作られた拡散領域 3 1 a と 3 1 b を有するシリコン基板 3 1 が絶縁層 3 5 と 3 6 に開けられた穴 3 7 により露出されている、自然酸化膜を除去されたシリコン基板 3 1 の露出面 3 1 C は図 1 の基板処理装置 10 2 0において、先に説明した条件下において、波長が 1 7 2 n m の紫外光により UV-N O 处理を施され、その結果図 1 8 (B) に示すように前記シリコン基板 3 1 の表面には、先に説明した成膜停留現象により、膜厚が約 0. 5 n m の S i O N 膜 3 2 が一様に形成される。

次に図 1 8 (C) の工程において前記 S i O N 膜 3 2 上に C V D 法により Z r S i O x や H f S i O x 、あるいは Z r O 2 や H f O 2 、 T a 2 O 5 、 A l 2 O 3 などの高誘電体膜 3 3 を堆積する。

さらに図 1 9 (D) の工程においてこのようにして形成された高誘電体膜 3 3 上に金属電極層 3 4 を堆積し、これを図 1 9 (E) の工程において電極のエッチング処理することにより金属ゲート電極 3 4 G を形成 20 する。本実施例において、図 1 8 (A) の UV-N O 酸化工程は、 5 5 0 °C を超えない温度で行なうのが好ましく、その際の処理圧力は 1. 3 3 ~ 1. 3 3 × 1 0 - 3 P a に設定するのが好ましい。

以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明はかかる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の要旨 25 内において様々な変形や変更が可能である。

産業上の利用可能性

本発明によれば、酸素の非存在下にシリコン基板表面に紫外線を照射することにより、シリコン基板表面の炭素を除去することができ、有機物汚染の影響を排除して安定して酸窒化膜を形成することが可能である。

- 5 また酸窒化膜形成で示された安定な成膜は同様に酸化膜の形式でも行うことができる。

請求の範囲

1. 本質的に紫外線不活性ガス雰囲気下でシリコン基板表面に紫外線を照射することによる、該表面から、炭素を除去する工程を有することを特徴とする基板処理方法。
5
2. 前記の炭素除去工程は、紫外線照射されるべきシリコン基板を加熱しながら、行われることを特徴とする請求項1記載の基板処理方法。
3. 減圧雰囲気下で、前記の炭素除去工程のための紫外線照射は行われることを特徴とする請求項1記載の基板処理方法。
- 10 4. 前記の紫外線不活性ガスは窒素ガスであることを特徴とする請求項1～3のいずれか記載の基板処理方法。
5. 紫外線照射されているシリコン基板が加熱される最高温度は、450℃であることを特徴とする請求項2～4のいずれか記載の基板処理方法。
- 15 6. シリコン基板表面を照射する紫外線は、波長150～270nmであることを特徴とする請求項1～5のいずれか記載の基板処理方法。
7. シリコン基板表面を照射する紫外線の光源は、誘導体バリア放電管、水銀ランプまたは重水素ランプのいずれかであることを特徴とする請求項1～6のいずれか記載の基板処理方法。
- 20 8. 本質的に紫外線不活性ガス雰囲気下でシリコン基板表面に紫外線を照射することによる、該表面から、炭素を除去する工程と、
前記シリコン基板表面に、本質的に紫外線不活性ガス雰囲気下で紫外線を照射することにより、酸窒化膜を形成する工程を具備することを特徴とする基板処理方法。
- 25 9. 前記の酸窒化膜を形成する工程は、窒素及び酸素の存在下で紫外線を照射する工程であることを特徴とする請求項8記載の基板処理方法。

10. 本質的に紫外線不活性ガス雰囲気下でシリコン基板表面に紫外線を照射することによる、該表面から、炭素を除去する工程と、

前記シリコン基板表面に、NOガスを供給する工程と、

前記NOガスを紫外線光により励起し、前記シリコン基板表面上に酸5 壓化膜を形成する工程を具備することを特徴とする基板処理方法。

11. 前記紫外線光は、145 nm～192 nmの波長を有することを特徴とする請求項10記載の基板処理方法。

12. 前記紫外線光は、約172 nmの波長を有することを特徴とする請求項10あるいは11記載の基板処理方法。

10 13. 前記紫外線光は、キセノン封入誘導体バリア放電管により形成されることを特徴とする請求項10あるいは11記載の基板処理方法。

14. 前記酸塗化膜は、約0.5 nmの厚さに形成されることを特徴とする請求項10記載の基板処理方法。

15 15. 前記の炭素除去工程は、450°Cを超えない基板温度で行われることを特徴とする請求項10～14のいずれか記載の基板処理方法。

16. 前記の酸塗化膜形成工程は、450～550°Cの範囲の基板温度で行われることを特徴とする請求項10～15のいずれか記載の基板処理方法。

17. 前記の酸塗化膜形成工程は、200秒以下の時間で行われること20 を特徴とする請求項10～16のいずれか記載の基板処理方法。

18. 前記の酸塗化膜形成工程は、 $1.33 \sim 1.33 \times 10^{-3}$ Paの範囲の処理圧で実行されることを特徴とする請求項10～17のいずれか記載の基板処理方法。

19. 前記の酸塗化膜形成工程に先だって、前記のシリコン基板表面の25 自然酸化膜を除去することを特徴とする請求項10～18のいずれか記載の基板処理方法。

20. 本質的に紫外線不活性ガス雰囲気下でシリコン基板表面に紫外線を照射することによる、該表面から、炭素を除去する工程と、

前記シリコン基板表面に、NOガスを供給する工程と、

前記NOガスを紫外線光により励起し、前記シリコン基板表面上に酸

5 窒化膜を形成する工程と、

前記酸窒化膜上に高誘導体膜を形成する工程と、

前記高誘導体膜上にゲート電極を形成する工程とを具備することを特徴とする半導体装置の製造方法。

21. 前記紫外線光は、145nm～192nmの波長を有することを

10 特徴とする請求項20記載の半導体装置の製造方法。

22. 前記紫外線光は、172nmの波長を有することを特徴とする請求項20あるいは21記載の半導体装置の製造方法。

23. 本質的に紫外線不活性ガス雰囲気下でシリコン基板表面に紫外線を照射することによる、該表面から、炭素を除去する工程と、

15 前記シリコン基板表面に、紫外線光を照射し、前記シリコン基板表面上に酸化膜を形成する工程を具備することを特徴とする基板処理方法。

FIG. 1

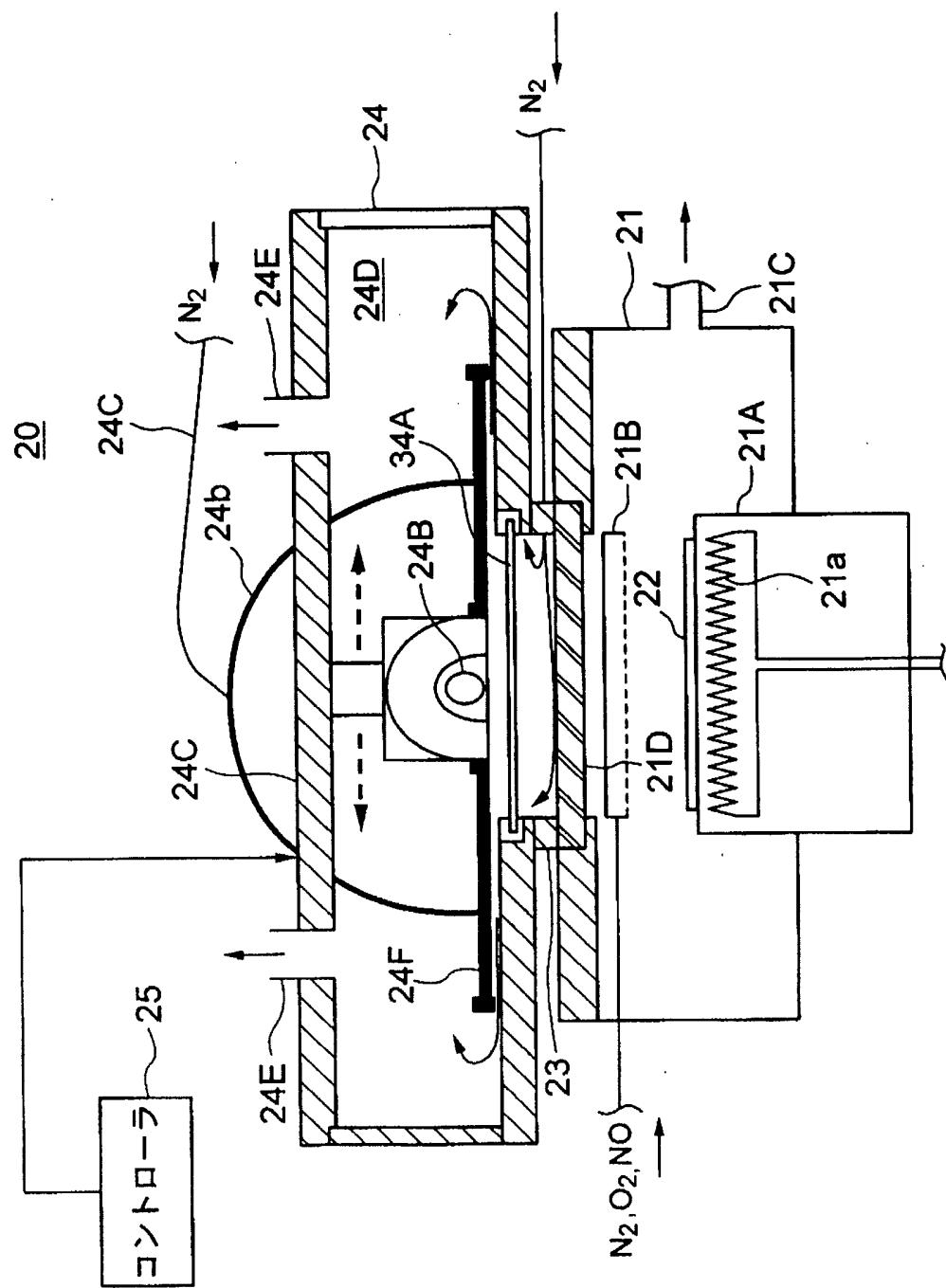


FIG. 2A

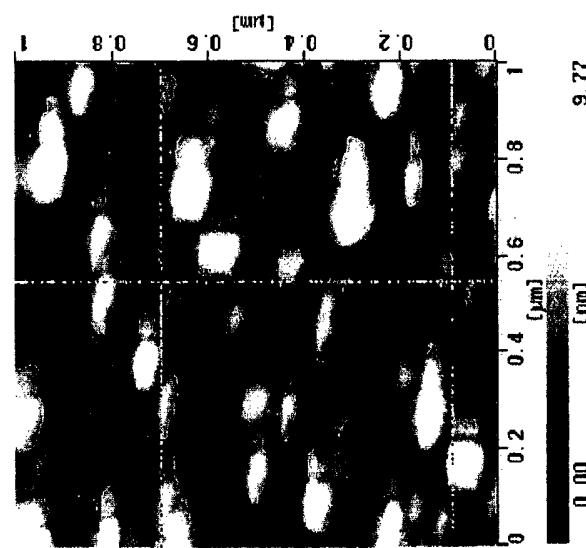


FIG. 2B

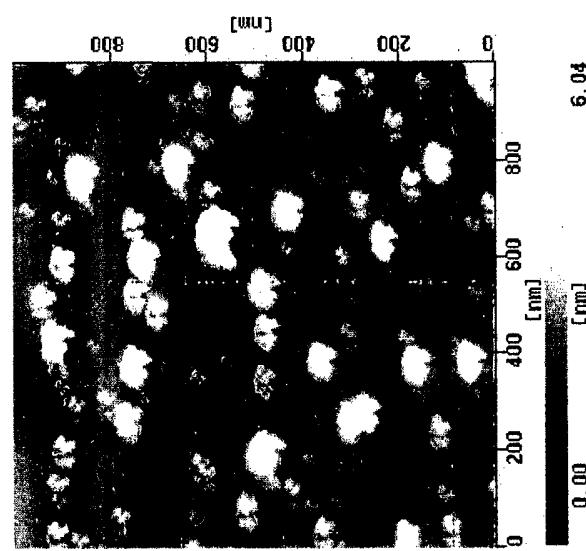


FIG. 2C

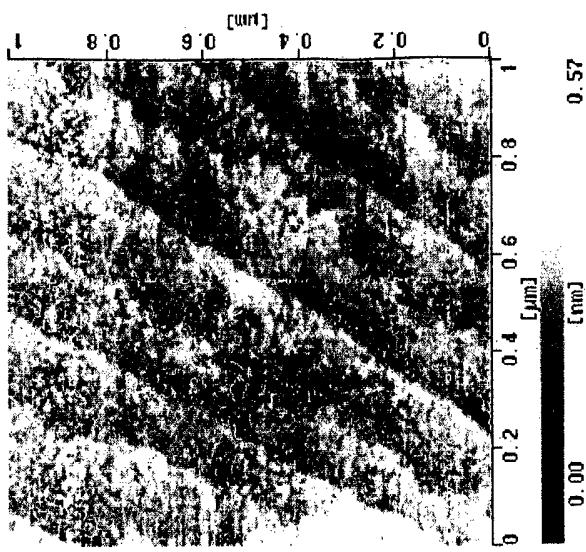


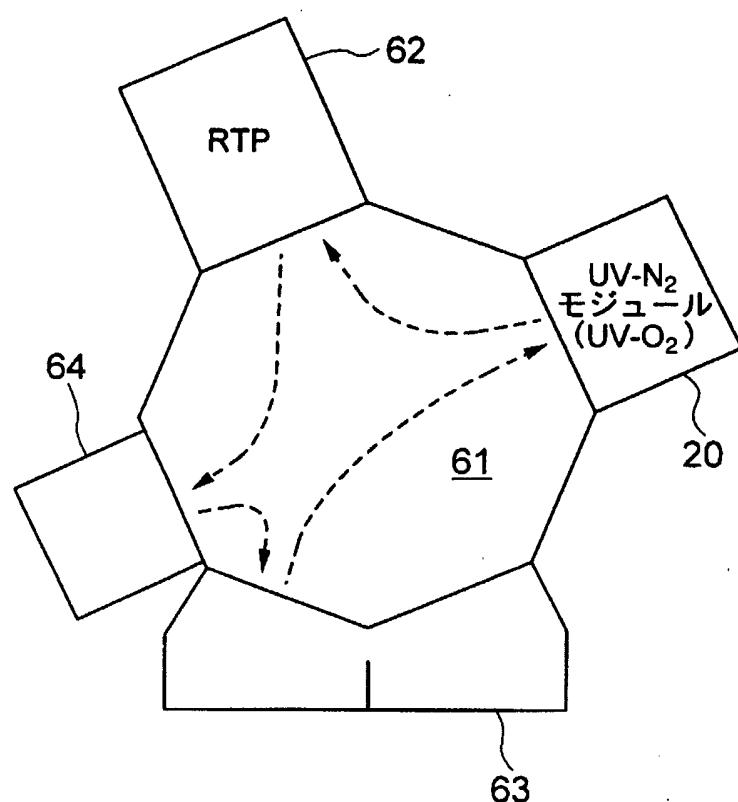
FIG. 360

FIG. 4A FIG. 4B FIG. 4C

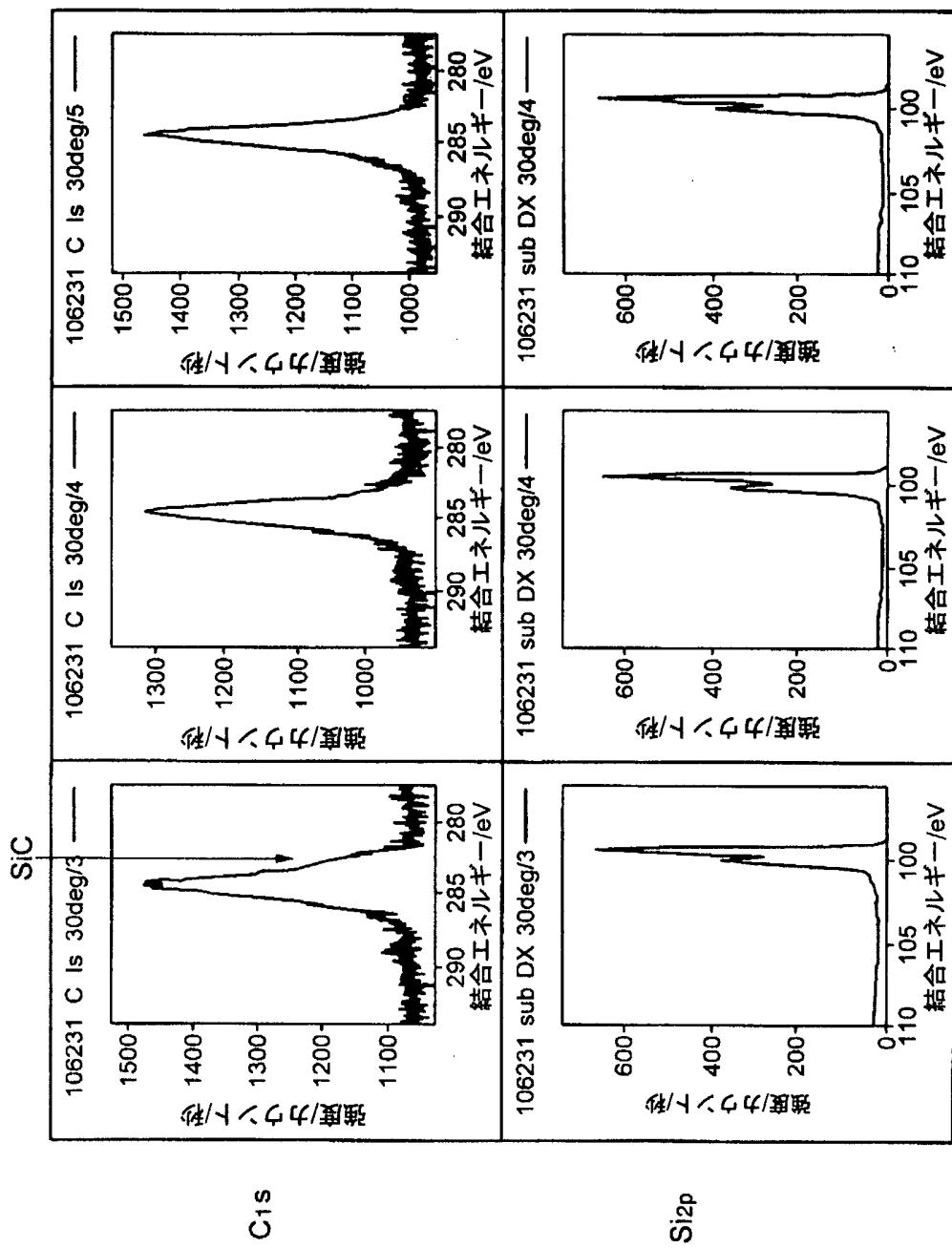


FIG. 5

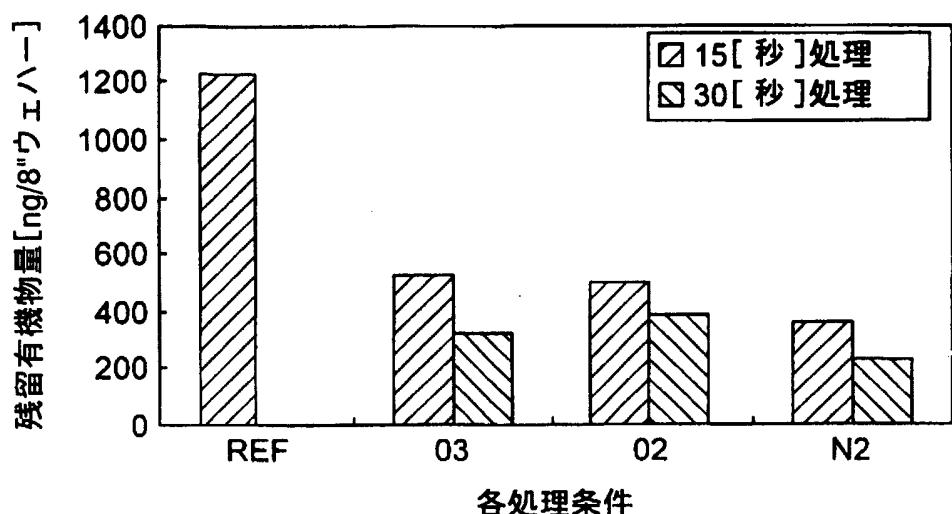


FIG. 6

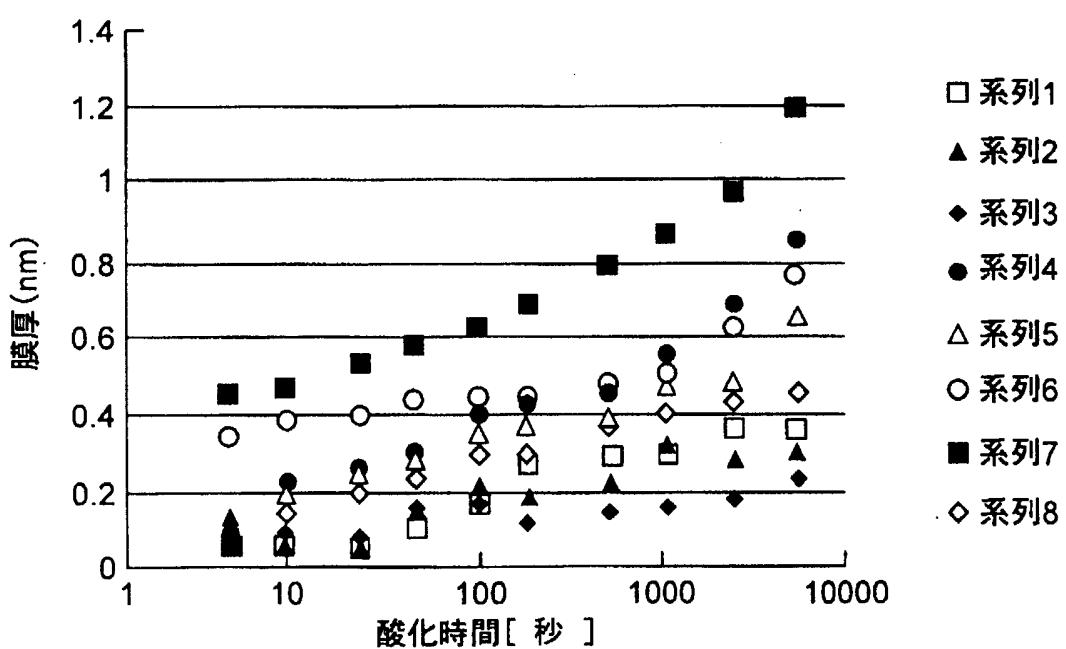


FIG. 7

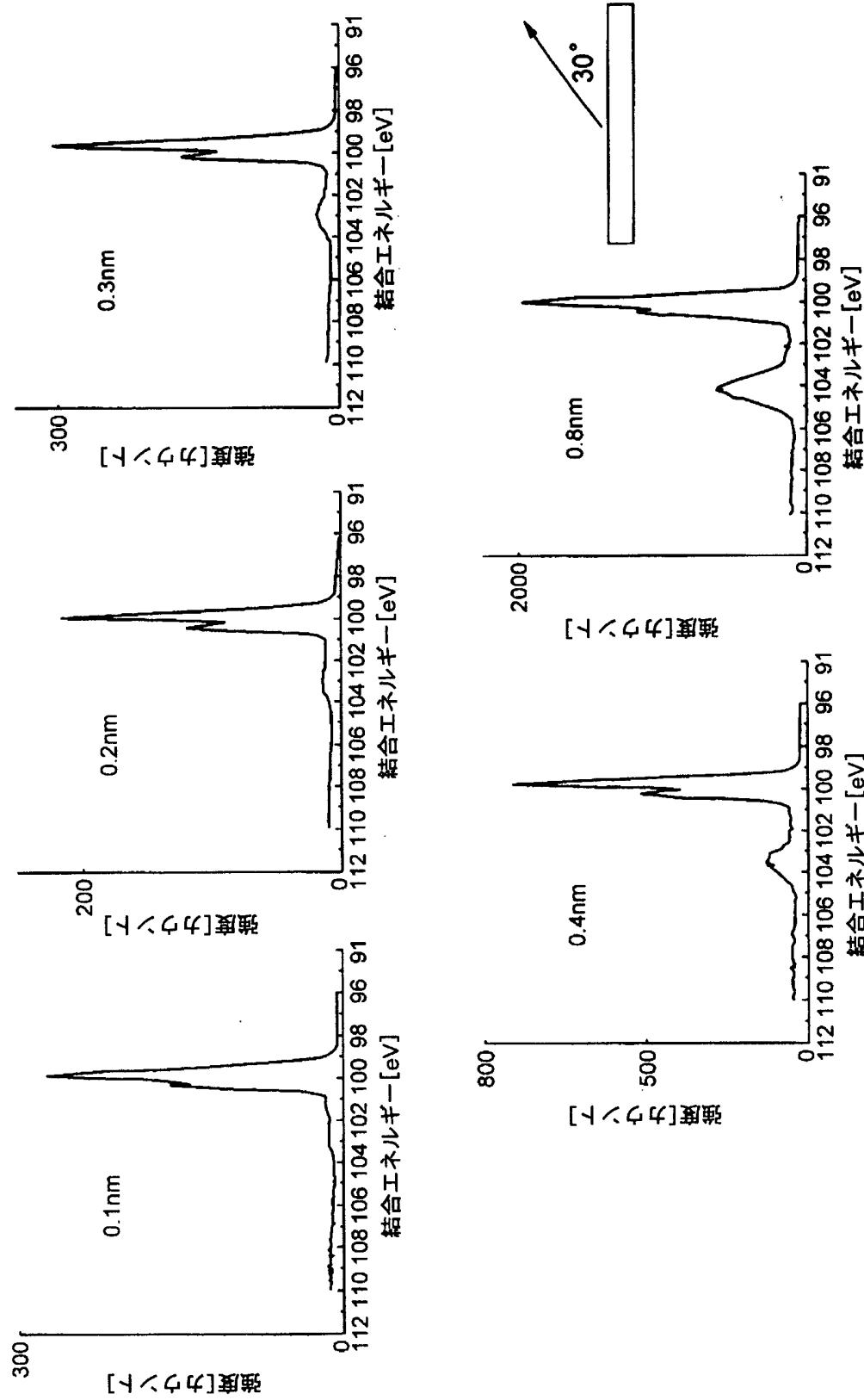


FIG. 8

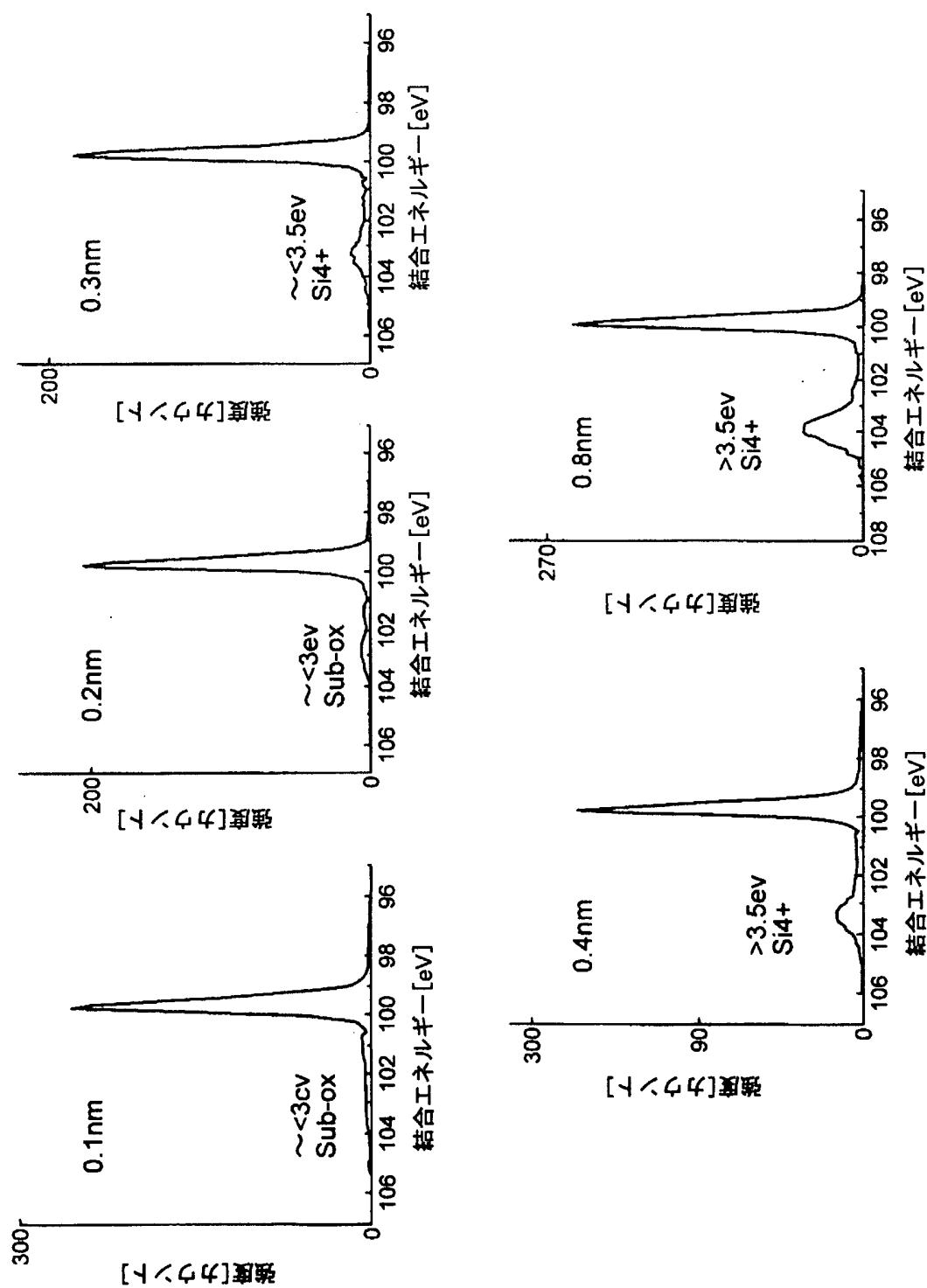


FIG. 9

酸化膜厚

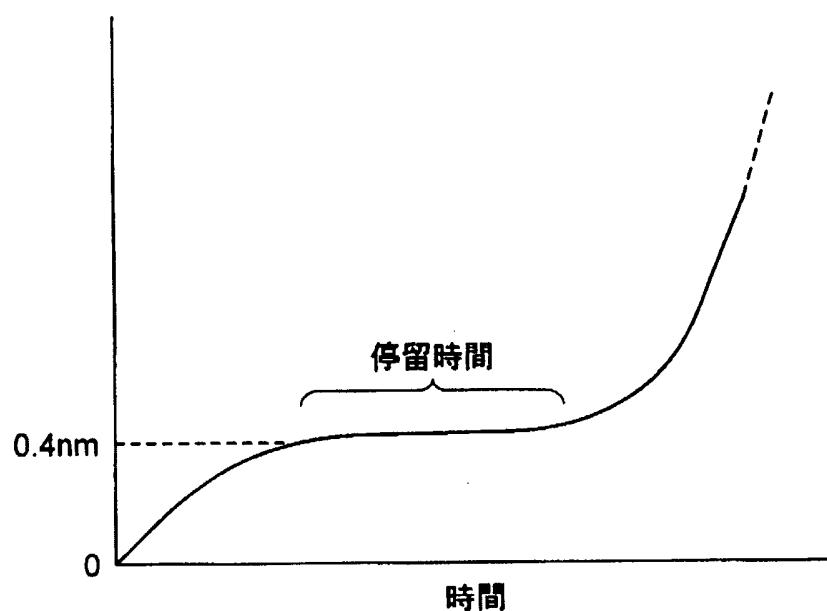


FIG. 10A

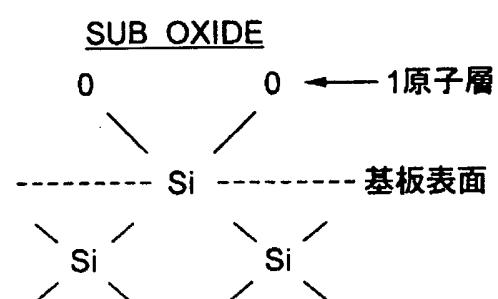


FIG. 10B

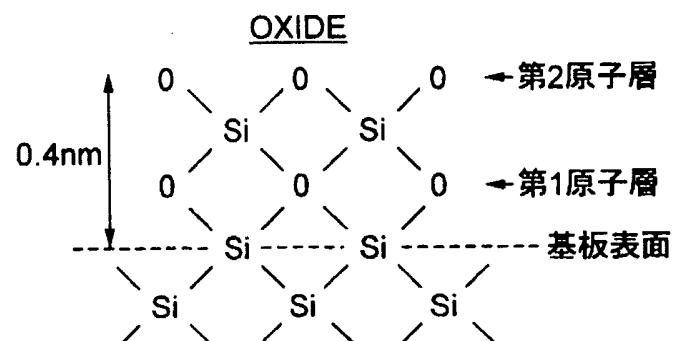


FIG. 11A

6.34	6.29	6.18	6.31	6.4
7.54	6.34	6.18	6.31	6.4
6.29	7.2			
7.2				
			10.37%	
				Avg. 6.549

FIG. 11B

8.75	8.81	8.83	8.86	8.77
9.46	8.85	8.83	8.86	8.77
8.89	9.27			
9.27				
			3.95%	
				Avg. 6.549

FIG. 12A

6.84	6.73	6.7	6.77	6.82
7.19	6.74	6.7	6.77	6.82
6.76	7.04			
7.04				
			3.52%	
				Avg. 6.848

FIG. 12B

7.02	7.13	7.14	7.19	7.03
7.24	7.14	7.14	7.19	7.03
7.15	7.2			
7.2				
			1.53%	
				Avg. 7.141

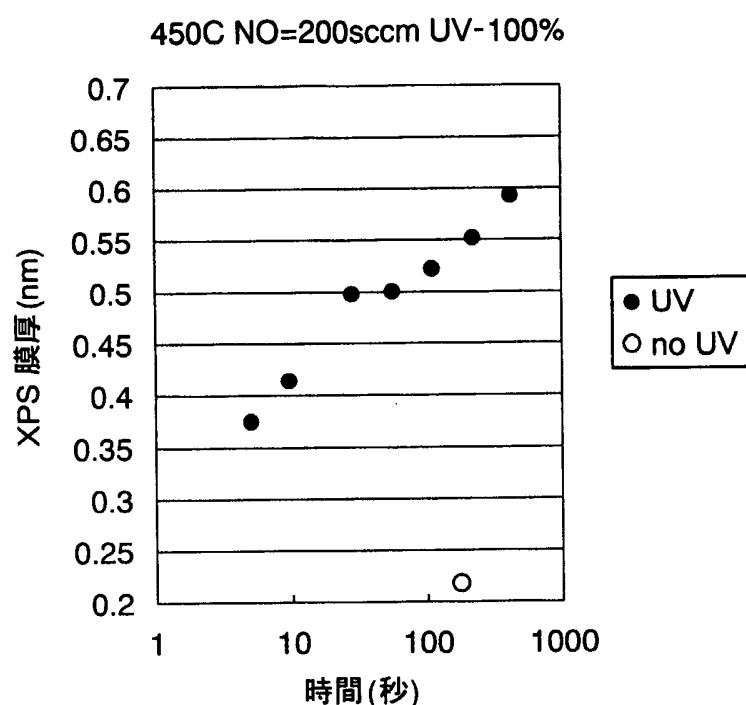
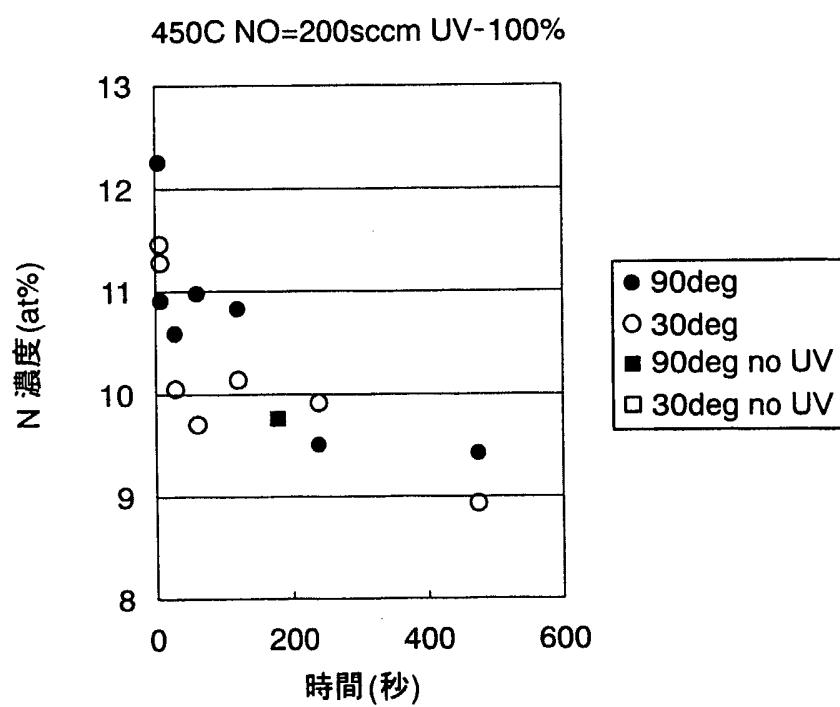
FIG. 13A**FIG. 13B**

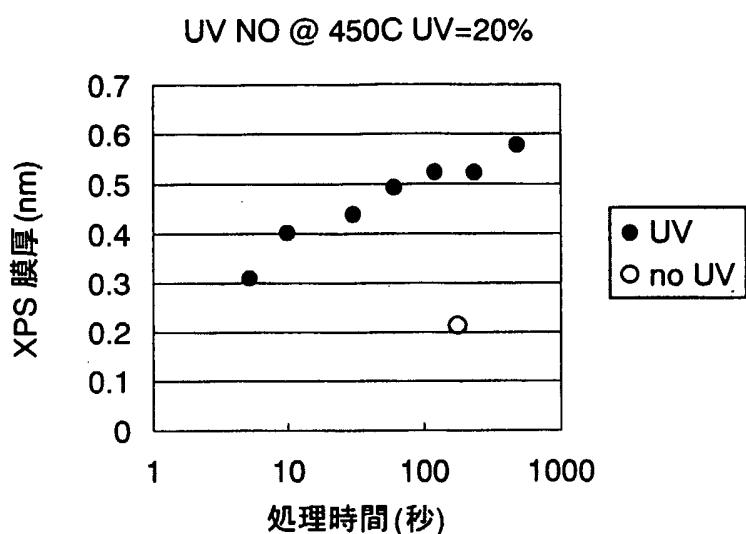
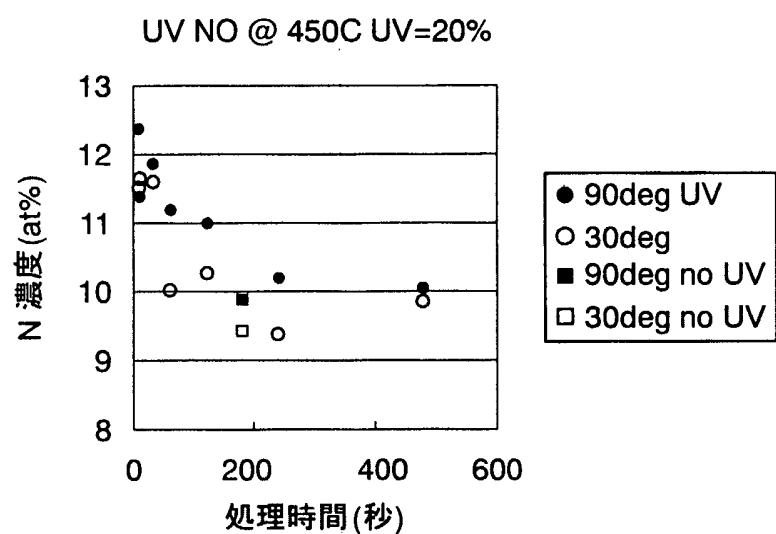
FIG. 14A**FIG. 14B**

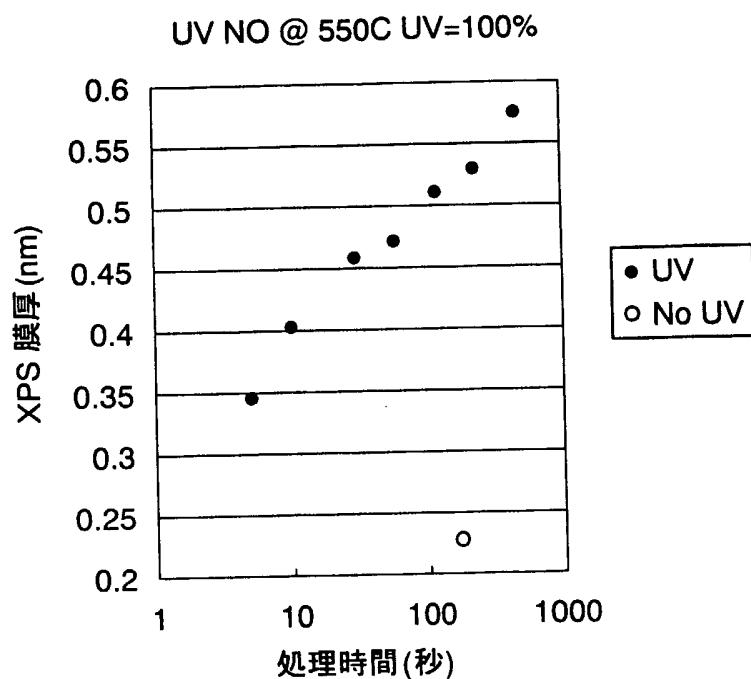
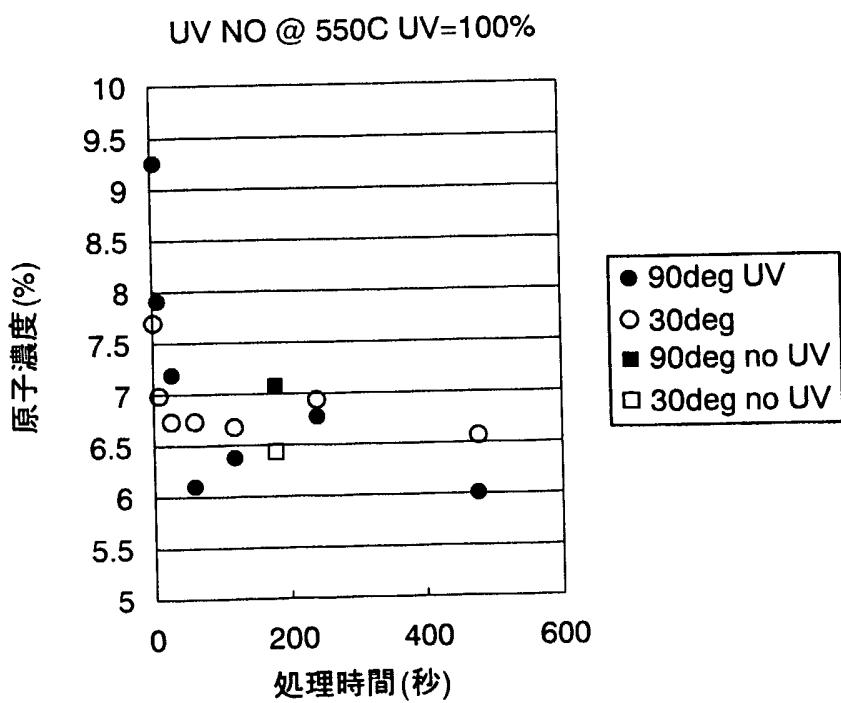
FIG. 15A**FIG. 15B**

FIG. 16

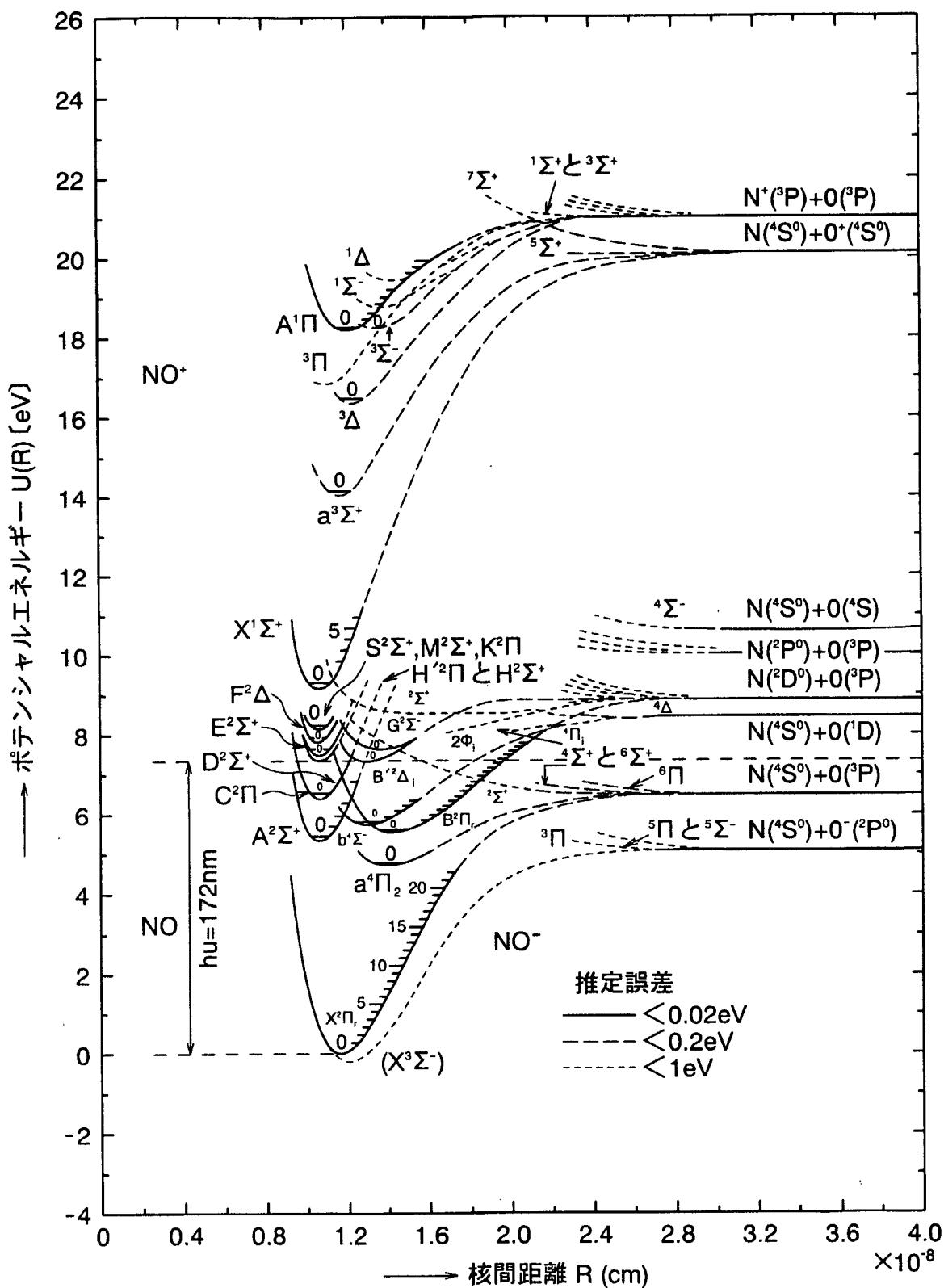


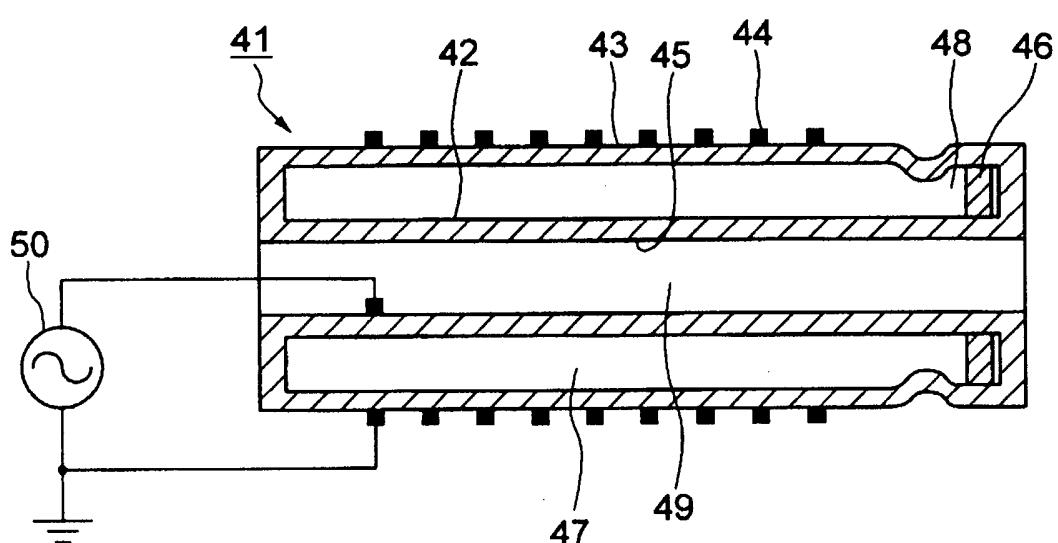
FIG. 17

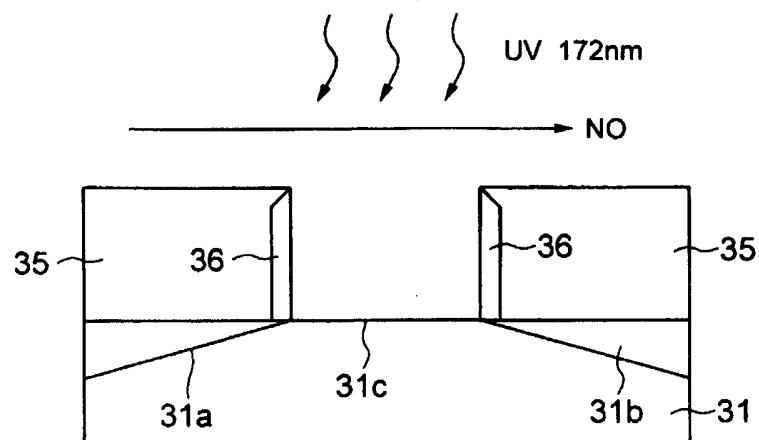
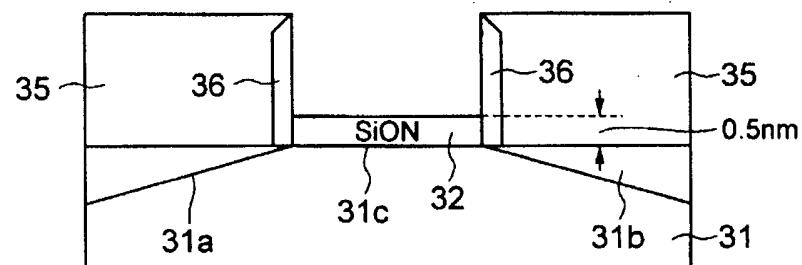
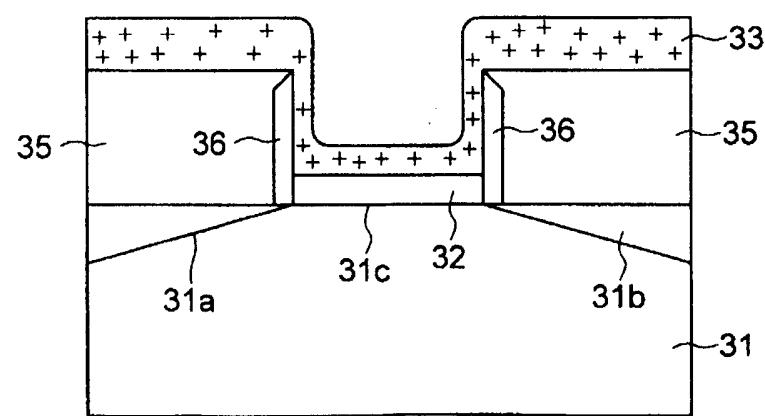
FIG. 18A**FIG. 18B****FIG. 18C**

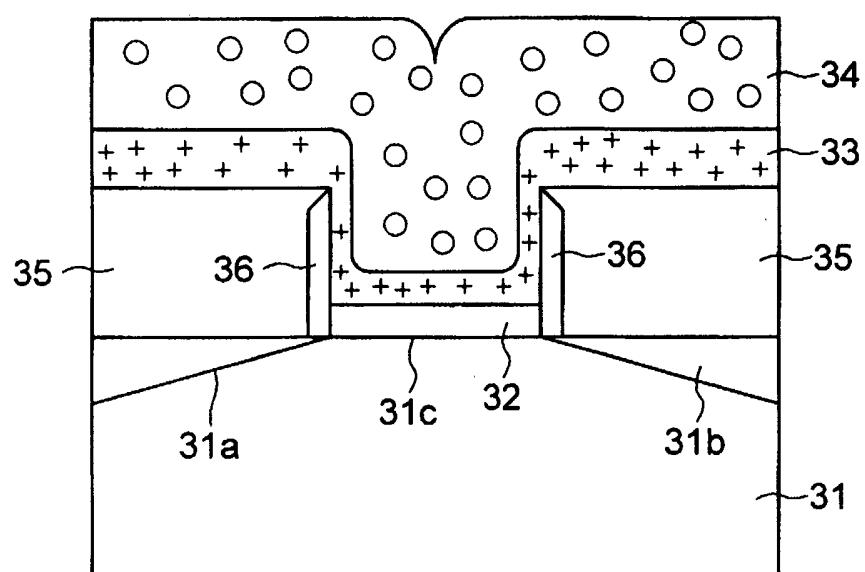
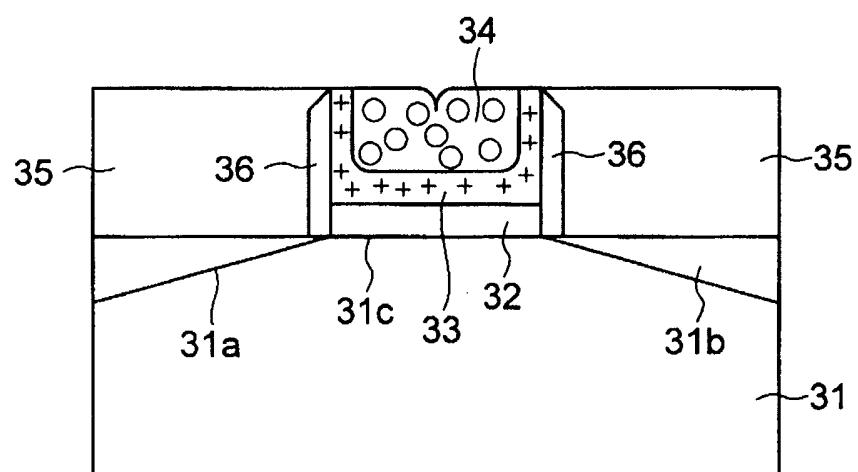
FIG. 19D**FIG. 19E**

FIG. 20A

7.09	7.88		7.05
7.28	7.27	7.31	
7.05	7.35	7.09	7.35
7.38	7.32	7.32	
8.15	7.72	8.0	
7.90%			Avg. 7.402

FIG. 20B

7.26	7.56		7.22
7.24	7.35	7.24	
7.31	7.39	7.13	7.37
7.29	7.35	7.24	7.23
7.53	7.54	7.56	
2.93%			Avg. 7.342

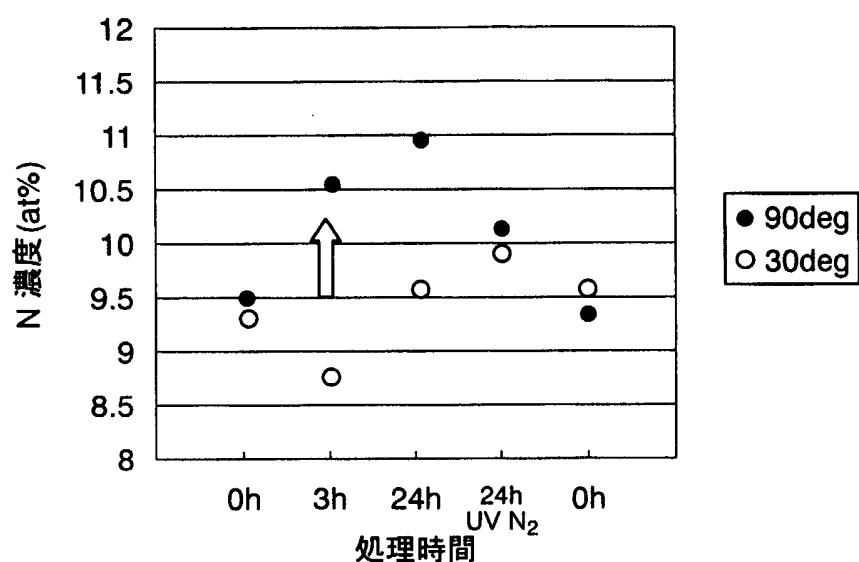
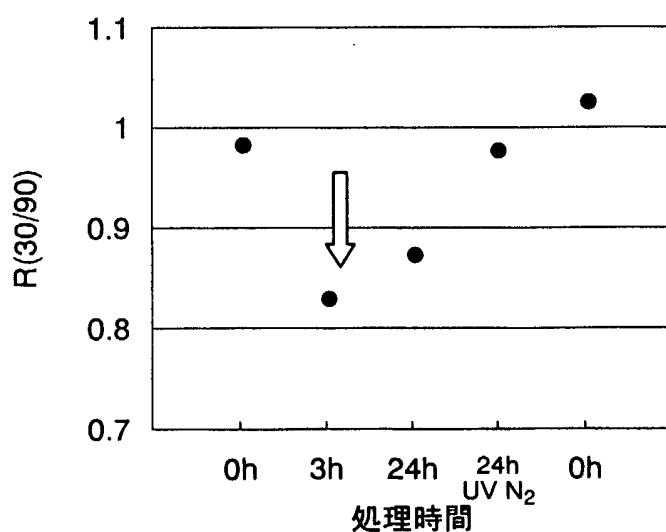
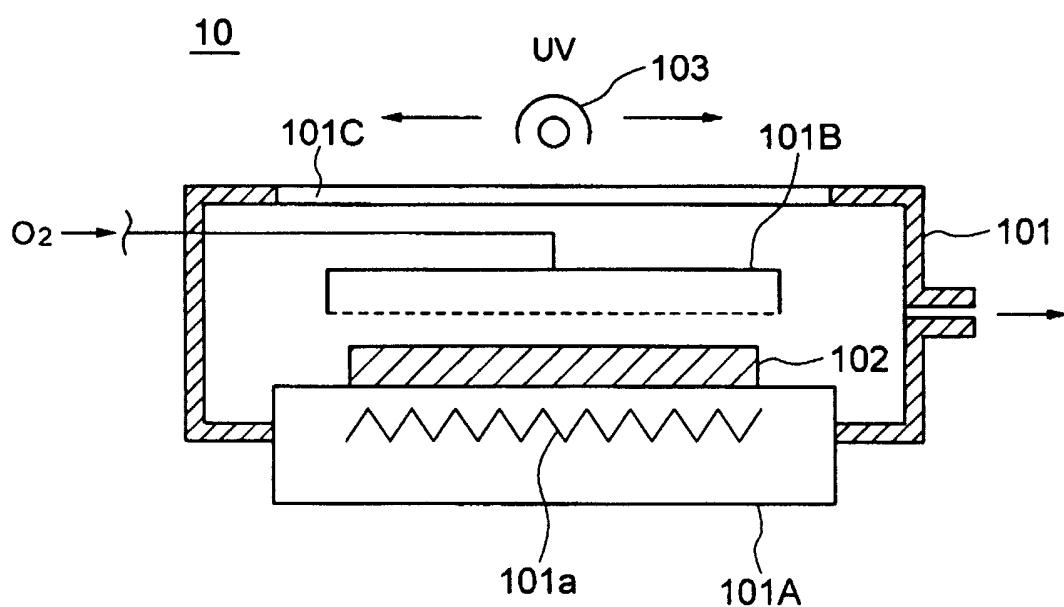
FIG. 21A**FIG. 21B**

FIG. 22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01L21/304, 21/316, 21/318

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)

Int.Cl⁷ H01L21/304, 21/312-21/318

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

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.
X	JP 4-196533 A (Kawasaki Steel Corp.), 16 July, 1992 (16.07.92), Claims (Family: none)	1, 4 <u>6-14, 19-23</u>
Y	JP 2002-100627 A (Tokyo Electron Ltd.), 05 April, 2002 (05.04.02), Claims; column 13, line 9 to column 14, line 30 & WO 02/09166 A1	6-14, 19-23
P, X	JP 2002-217155 A (Mitsubishi Electric Corp.), 02 August, 2002 (02.08.02), Claims (Family: none)	1-4

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 document 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 09 July, 2003 (09.07.03)	Date of mailing of the international search report 22 July, 2003 (22.07.03)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05032

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-1206 A (Hitachi Electronics Engineering Co., Ltd.), 07 January, 2003 (07.01.03), Claims (Family: none)	1

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/05032

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁷ H01L21/304, 21/316, 21/318

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. Cl⁷ H01L21/304, 21/312 - 21/318

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 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003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 請求の範囲の番号
X	J P 4-196533 A (川崎製鉄株式会社) 1992. 07. 16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4 <u>6-14, 19-23</u>
Y	J P 2002-100627 A (東京エレクトロン株式会社) 2002. 04. 05, 特許請求の範囲, 第13欄第9行-第14欄第30行 & WO 02/09166 A1	6-14, 19-23

 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 09. 07. 03	国際調査報告の発送日 2207.03
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） 田中 永一 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3469 4R 9539

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 請求の範囲の番号
P X	J P 2 0 0 2 - 2 1 7 1 5 5 A (三菱電機株式会社) 2 0 0 2 . 0 8 . 0 2 , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
P X	J P 2 0 0 3 - 1 2 0 6 A (日立電子エンジニアリング株式会社) 2 0 0 3 . 0 1 . 0 7 , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1