

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5221121号
(P5221121)

(45) 発行日 平成25年6月26日 (2013. 6. 26)

(24) 登録日 平成25年3月15日 (2013. 3. 15)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 L 21/318 (2006. 01)
 HO 1 L 21/316 (2006. 01)
 HO 1 L 21/336 (2006. 01)
 HO 1 L 29/78 (2006. 01)

HO 1 L 21/318 C
 HO 1 L 21/316 A
 HO 1 L 21/316 C
 HO 1 L 21/316 P
 HO 1 L 21/318 A

請求項の数 10 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-336730 (P2007-336730)
 (22) 出願日 平成19年12月27日 (2007. 12. 27)
 (65) 公開番号 特開2009-158782 (P2009-158782A)
 (43) 公開日 平成21年7月16日 (2009. 7. 16)
 審査請求日 平成22年12月7日 (2010. 12. 7)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100094112
 弁理士 岡部 譲
 (74) 代理人 100096943
 弁理士 臼井 伸一
 (74) 代理人 100101498
 弁理士 越智 隆夫
 (74) 代理人 100107401
 弁理士 高橋 誠一郎
 (74) 代理人 100106183
 弁理士 吉澤 弘司
 (74) 代理人 100128668
 弁理士 齋藤 正巳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁膜の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコン基板の上に絶縁膜を形成する方法であって、前記絶縁膜は金属シリケート膜を含んでなり、前記方法は、

前記シリコン基板の表層部を酸化してシリコン酸化膜を形成する第1の工程と、

前記シリコン酸化膜の表面に金属イオンを含まない希ガスイオンを照射して前記シリコン酸化膜の前記シリコン基板には到達しない表層部を Si - O 結合の切断された結合欠陥が生じている反応促進層とする第2の工程と、

非酸化性雰囲気中において前記反応促進層の上に金属膜を堆積する第3の工程と、

前記金属膜を酸化すると共に前記金属膜から前記シリコン酸化膜へと金属を拡散させ金属シリケート膜を形成する第4の工程と、
 を含むことを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項 2】

前記第4の工程の後、更に前記金属シリケート膜を窒化する第5の工程を有することを特徴とする、請求項1に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項 3】

前記第5の工程の窒化はラジカル窒化によりなされることを特徴とする、請求項2に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項 4】

前記イオンの入射エネルギーは、2 e V 以上且つ 20 e V 以下であることを特徴とする

10

20

、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項 5】

前記イオンは希ガスイオンまたは窒素、酸素もしくはそれらの化合物のイオンであることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項 6】

前記第 3 の工程はスパッタによりなされることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項 7】

前記第 2 の工程により、前記反応促進層が金属シリケート膜とされることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の絶縁膜の形成方法。

10

【請求項 8】

前記第 4 の工程の酸化はラジカル酸化によりなされることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項 9】

前記反応促進層の形成は表面波干渉プラズマにより行うことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項 10】

シリコン基板の上に絶縁膜を形成する方法であって、前記絶縁膜は金属シリケート膜を含んでなり、前記方法は、

前記シリコン基板の表層部を酸化してシリコン酸化膜を形成する第 1 の工程と、

20

前記シリコン酸化膜の表面に金属イオンを含まない希ガスイオンまたは窒素若しくは酸素若しくはそれらの化合物のイオンを、2 e V 以上 20 e V 以下の入射エネルギーで照射して、前記シリコン酸化膜の前記シリコン基板には到達しない表層部を Si - O 結合の切断された結合欠陥が生じている反応促進層とする第 2 の工程と、

非酸化性雰囲気中において前記反応促進層の上に金属膜を堆積する第 3 の工程と、

前記金属膜を酸化すると共に前記金属膜から前記シリコン酸化膜へと金属を拡散させ金属シリケート膜を形成する第 4 の工程と、
を含むことを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、絶縁膜の形成方法に関するものであり、とくに半導体装置における高誘電率ゲート絶縁膜としての使用に適する絶縁膜の形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、LSI のデザインルールの微細化にともない、ゲート絶縁膜の酸化膜換算膜厚 (EOT) の薄膜化が進み、例えば国際半導体技術ロードマップ (ITRS) では、2008 年に 1 nm 以下の EOT の達成が必要であるとされている。しかし、半導体装置のゲート絶縁膜の材料として従来用いられてきた SiO₂ 又は SiON を上記膜厚程度まで薄膜化すると、膜の絶縁性が急激に低下し、リーク電流が極めて大きくなる。これは、絶縁膜厚が数分子層分に相当するまで薄くなり、直接トンネル電流が急激に増加する為である。一方、近年急速に普及した携帯電子機器では、バッテリー駆動時間を長くするため、素子の消費電力を可能な限り小さくする事が求められている。そのため、従来用いられてきた SiO₂ 膜又は SiON 膜に代わり、金属酸化物などの高誘電率絶縁膜 (所謂 High - k 膜) の導入が検討されている。High - k 膜は、高い誘電率を有しているので物理膜厚を厚くしても SiO₂ 膜と同等の EOT を得ることが可能となり、且つ、物理膜厚が厚いためリーク電流を低く抑える事が可能である。

40

【0003】

High - k 膜の材料としては、現在、窒化ハフニウムシリケート (HfSiON) が、最も実用化に近いと言われている。HfSiON 膜の成膜方法としては、有機金属材料

50

を使ったCVD法、原子層堆積法(ALD法)、スパッタ法などが検討されているが、炭素不純物の混入が少ない点で、スパッタ法が有利である。

【0004】

ここで、スパッタ法を用いたHfSiON膜の形成プロセスの一例を、図6を用いて説明する。図6において、101はSi基板、102はSiO₂膜、105は金属Hf膜、107はHfSiO₂膜、108はHfSiON膜である。まず、洗浄したSi基板101上に熱酸化法により薄いSiO₂膜102を形成し、その上にHf原子をスパッタ法により堆積させて金属Hf膜105を形成する。次に、熱酸化或いは酸素プラズマ等を用いたラジカル酸化を行う。これにより、金属Hf膜105が酸化されて酸素が導入されると共に、金属Hf膜105中のHf原子がSiO₂膜102中に拡散し且つSiO₂膜102中のSi原子が金属Hf膜105中に拡散する。かくして、金属シリケート膜すなわちHfSiO₂膜107が形成される。これにより、低比誘電率のSiO₂膜102の膜厚は減少する。その後、窒素プラズマ等を用いたラジカル窒化を行うことで、HfSiO₂膜107が窒化されて窒素が導入され、HfSiON膜108が形成される。HfSiON膜108の比誘電率が高いこと、及びSiO₂膜102の膜厚が減少したことから、HfSiON膜108及びSiO₂膜102からなるEOTの小さい絶縁膜が形成される。

10

【0005】

ところで、上記の方法には、Hfの拡散の制御が難しく、所要の膜厚を持つ絶縁膜を生産性良く形成することが困難であるという問題があった。即ち、特開2002-314074号公報(特許文献1)に開示されている如く、拡散促進のため高温で熱酸化を行うと、下地のSi基板が酸化されてSiO₂膜の膜厚が大幅に増加し、EOTを低減する事は困難であった。また、RTA(Rapid Thermal Annealing)やフラッシュランプアニールを用いても、拡散の制御は容易ではなかった。高真空雰囲気での酸化は、膜厚制御しながら拡散させる事が可能であったが、処理に時間がかかりすぎ、スループットが低いという問題点があった。逆に低温でラジカル酸化を施すと、拡散は非常に緩やかであるため、短時間の酸化処理を行った場合、酸化後にも厚いSiO₂膜が残り、EOTの小さい膜の形成が困難であった。また、Hfの拡散が少ないため、出来上がった膜がHfSiON膜ではなく耐熱性の低いHfON膜となり、後工程のアニール処理で結晶化が起り、リーク電流が増加するという問題点もあった。また、酸化時間を長くすると、拡散は進行するが、酸素原子の方が先にSi基板まで到達してしまい、SiO₂膜厚が増加するという問題点があった。

20

30

【0006】

一方、特許第3746968号公報(特許文献2)には、シリコン基板の表面にシリコン酸化膜を形成し、該シリコン酸化膜の表面にシリコン窒化膜を形成し、該シリコン窒化膜の表面に高誘電率膜を形成する方法が開示されている。ここでは、シリコン窒化膜を形成する際に、シリコン酸化膜を窒素プラズマに暴露している。しかし、この窒素プラズマ暴露は、シリコン酸化膜の表面を窒化することで、絶縁膜として残留するシリコン窒化膜を形成するものであって、このシリコン窒化膜はシリコン酸化膜と高誘電率膜とを分離している。

40

【特許文献1】特開2002-314074号公報

【特許文献2】特許第3746968号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

以上の様に、High-k膜の成膜においては、Hfの制御が難しく、所要の膜厚を持つ絶縁膜を生産性良く形成することが困難であるという問題があった。

【0008】

本発明は、以上のような技術的課題に鑑みて、Hf等の金属の拡散の制御が容易で、所要の膜厚を持つ絶縁膜を生産性良く形成することが可能な絶縁膜の形成方法を提供することを目的とするものである。

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によれば、上記の目的を達成するものとして、シリコン基板の上に絶縁膜を形成する方法であって、前記絶縁膜は金属シリケート膜を含んでなり、前記方法は、

前記シリコン基板の表層部を酸化してシリコン酸化膜を形成する第1の工程と、

前記シリコン酸化膜の表面に金属イオンを含まない希ガスイオンを照射して前記シリコン酸化膜の前記シリコン基板には到達しない表層部をSi-O結合の切断された結合欠陥が生じている反応促進層とする第2の工程と、

非酸化性雰囲気中において前記反応促進層の上に金属膜を堆積する第3の工程と、

前記金属膜を酸化すると共に前記金属膜から前記シリコン酸化膜へと金属を拡散させ金属シリケート膜を形成する第4の工程と、

を含むことを特徴とする絶縁膜の形成方法が提供される。

また、本発明によれば、上記の目的を達成するものとして、

シリコン基板の上に絶縁膜を形成する方法であって、前記絶縁膜は金属シリケート膜を含んでなり、前記方法は、

前記シリコン基板の表層部を酸化してシリコン酸化膜を形成する第1の工程と、

前記シリコン酸化膜の表面に金属イオンを含まない希ガスイオンまたは窒素若しくは酸素若しくはそれらの化合物のイオンを、2 eV以上20 eV以下の入射エネルギーで照射して、前記シリコン酸化膜の前記シリコン基板には到達しない表層部をSi-O結合の切断された結合欠陥が生じている反応促進層とする第2の工程と、

非酸化性雰囲気中において前記反応促進層の上に金属膜を堆積する第3の工程と、

前記金属膜を酸化すると共に前記金属膜から前記シリコン酸化膜へと金属を拡散させ金属シリケート膜を形成する第4の工程と、

を含むことを特徴とする絶縁膜の形成方法が提供される。

【0010】

本発明の一態様においては、前記方法は、前記第4の工程後、更に前記金属シリケート膜を窒化する第5の工程を有する。

【0011】

本発明の一態様においては、前記イオンの入射エネルギーは、2 eV以上且つ20 eV以下である。本発明の一態様においては、前記イオンは希ガスイオンまたは窒素または酸素及びそれらの化合物のイオンである。

【0012】

本発明の一態様においては、前記第2の工程はスパッタ法によりなされる。本発明の一態様においては、前記第2の工程により、前記反応促進層が金属シリケート膜とされる。本発明の一態様においては、前記第4の工程の酸化はラジカル酸化によりなされる。本発明の一態様においては、前記第5の工程の窒化はラジカル窒化によりなされる。

【発明の効果】

【0013】

本発明は、第1の工程と第2の工程との間にシリコン酸化膜の表面にイオンを照射してシリコン酸化膜の表層部をSi-O結合の切断された反応促進層とする工程を有する。これにより、金属の拡散の制御が容易になり、所要の膜厚を持つ絶縁膜を生産性良く形成することが可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、図面を参照しながら、本発明による絶縁膜の形成方法の実施形態を詳細に説明する。

【0015】

図1は、本発明の第一の実施形態を説明するための工程断面図である。ここで、101はシリコン基板であるSi基板、102はシリコン酸化膜であるSiO₂膜、103は照

10

20

30

40

50

射されるイオン、104はイオン照射により形成された反応促進層、105は金属膜である金属Hf膜、をそれぞれ示している。また、106は金属シリケート膜であるHfSiO_x膜、107は金属シリケート膜であるHfSiO₂膜、108は窒化金属シリケート膜であるHfSiON膜、をそれぞれ示している。

【0016】

絶縁膜は、HfSiON膜108と、該HfSiON膜108及びSi基板101の間の残留シリコン酸化膜とにより形成される。ここで、残留シリコン酸化膜が存在することで、界面特性が向上し、絶縁膜の電氣的絶縁性が高められる。但し、残留シリコン酸化膜は、窒化金属シリケート膜104より比誘電率が小さいので、残留シリコン酸化膜の膜厚は、窒化金属シリケート膜104の膜厚より小さくするのが好ましい。例えば、窒化金属シリケート膜104の膜厚は1.0~2.0nmであり、残留シリコン酸化膜105の膜厚は0.5~1.0nmである。シリコン基体101は、例えば(100)面方位を有する単結晶シリコンからなり、さらにリンがドーパされ、抵抗値が0.1・cmから10・cmまでの範囲に制御されたもの等を使用することができる。なお、本発明においては、シリコン基体101は、上記の例に限らず、膜が堆積される表面にシリコン原子が露出しているものであれば、上記以外の異なる面方位、ドーパント及び抵抗値を有するものであっても良い。また、例えば、シリコン以外の材料からなる基材上に、エピタキシャル法によりシリコンを成長させた物などであっても良い。

【0017】

まず、洗浄したSi基板101上に熱酸化法により薄いSiO₂膜102を形成する。この段階で形成されるシリコン酸化膜すなわちSiO₂膜102を、初期シリコン酸化膜(初期酸化膜)すなわち初期SiO₂膜という。SiO₂膜102の膜厚は、たとえば1.0~2.0nmである。次に、SiO₂膜102の表面にイオン103を照射し、これによりSiO₂膜102の表層部に結合欠陥を生じさせる。このSiO₂膜102の一部である表層部を反応促進層104と呼ぶ。イオン103の入射エネルギーは、SiO₂膜102の表層部内のSi-O結合を切断して結合欠陥を生じさせるに十分であり、且つ反応促進層104がSi基板101まで到達しないように、選択される。このようなイオン103の入射エネルギーは、たとえば2eV以上且つ20eV以下である。次に、結合欠陥が導入された反応促進層104の上に非酸化性雰囲気中で金属Hf膜105をスパッタ法により堆積させる。金属Hf膜105の堆積の際に、SiO₂膜102の反応促進層104の部分では、基板温度を高温にしなくても、Hf原子とSiO₂とが容易に混合し、酸素含有量が少ないHfSiO_x膜106が形成される。ここで、xは0<x<2である。次に、金属Hf膜105及びHfSiO_x膜106に対して酸化処理としての酸素プラズマ等を用いたラジカル酸化を行い、化学量論組成比に近いHfSiO₂膜107を形成する。このラジカル酸化を用いることで、金属Hf膜105及びHfSiO_x膜106を低温で酸化することができる。

【0018】

上記工程後、HfSiO₂膜107に対して窒化処理としての窒素プラズマ等を用いたラジカル窒化を行い、HfSiON膜108を形成し、該HfSiON膜108を絶縁膜として使用する。このラジカル窒化を用いることで、HfSiO₂膜107を低温で窒化することができる。

【0019】

尚、本実施形態では、酸化処理のみを施したHfSiO₂膜107を絶縁膜として使用することもできる。この場合、最後の窒化処理は施さなくてもよい。

【0020】

金属Hf膜を酸化する工程において、Hf原子は反応促進層104より下のSiO₂膜102の部分へと更に拡散し、最終的に残留する低誘電率のSiO₂膜102の部分すなわち残留SiO₂膜の膜厚は、イオン照射を行わない場合と比較して大幅に薄膜化する。残留SiO₂膜の膜厚は、たとえば0.5~1.0nmとすることができる。その結果、HfSiON膜108の比誘電率が小さいことと併せて、よりEOTの小さい絶縁膜が形成され

10

20

30

40

50

るのである。

【0021】

反応促進層104を形成するためのイオン照射方法は、以下の通りである。20 eV以下という低い入射エネルギーでのイオン照射は、通常のイオン注入装置では困難である。そのため、電子温度が制御されたプラズマ中にSiO₂膜102付のSi基板101を挿入し、基板-プラズマ間のシース電位により加速されたイオンを用いるのが最も簡便且つ信頼性の高い方法である。そして、電子温度は、プラズマ生成方法や投入する高周波電力、処理圧力などの外部パラメータにより、制御する事が可能である。

【0022】

図2に、表面波干渉プラズマを用いた場合の、シース電位の圧力依存性の一例を示す。N₂が100%の放電では、圧力を0.1 Torrと0.5 Torrとの間で変化させる事で、5~9 Vのシース電位を制御する事が出来る。また、Heを90%添加した放電では、圧力を0.1 Torrと1.0 Torrとの間で変化させる事で、5~14 Vのシース電位を制御する事が可能となる。なお、Heを90%添加したN₂プラズマにおいても、イオン種はN⁺とN₂⁺とが混合されたものであり、He⁺イオンはほとんど存在しない事が確認されている。図2のデータを取得するために用いた装置では、シース電位は14 Vまでしか制御出来なかったが、プラズマ発生方法などを変更する事で、20 Vというシース電位は容易に達成する事が可能である。

【0023】

次に、反応促進層104を形成するのに適するイオン種及び入射エネルギーについて述べる。まず、イオン種については、膜中に不要な不純物元素を打ち込まない、という観点から、希ガス(He, Ne, Ar, Kr, Xe)イオン、並びに、窒素、酸素及びそれらの化合物の分子イオンのみに限定される。窒素、酸素及びそれらの化合物の分子イオンとしては、N⁺、N₂⁺、O⁺、O₂⁺、NO⁺、N₂O⁺、NO₂⁺が例示される。Si及び金属たとえばHfなども、膜構成元素であるため、可能性はある。しかし、これらの元素は、単体または酸化/窒化物でプラズマを形成することが容易ではなく、現実的ではない。更に、SiまたはHfのイオンを入射させた場合、反応促進層の形成のみならず、膜の堆積も起る。そのため、物理膜厚が増加してしまい、EOTの小さい膜を形成するという当初の目的を達成する事が困難になりがちである。

【0024】

図3に、シース電位とイオン注入深さとの関係を示す。図は、N₂プラズマ中にSiO₂膜102付のSi基板101を挿入する事で、SiO₂膜102中へのN⁺及びN₂⁺のイオン注入を行った結果である。注入深さは、SIMSを用いて計測して得られるピーク濃度の1/10になる深さとして、定義している。図3より、シース電位が増加すると共に注入深さも増加し、N⁺の場合、シース電位が約20 Vで注入深さが2 nmに達する事が分かる。また、N⁺よりN₂⁺イオンの方が注入深さが深くなるという結果が示されている。

【0025】

図4に、各入射イオンエネルギーで起る反応を、様々なイオン種について整理した結果を示す。この結果は、図3に示した実験結果の他に、半経験的分子軌道法による分子動力学シミュレーションやモンテカルロ法によるイオン注入シミュレーションを用い、反応形態を予測したものである。図4では、イオン種として、N⁺、N₂⁺、He⁺、Ne⁺、Ar⁺を示している。

【0026】

まず、N⁺は、反応性が非常に高いため、1 eVという低エネルギーにおいても、Si-Oの結合を切断して挿入される反応が起る。更に、5 eVという低エネルギーでO原子の弾き出しが起る。一方で、N⁺は、反応性が高く、注入イオンは表面近傍に止まりやすいため、注入深さが2 nmに達するエネルギーは、図示したイオン種の中で最も高い。

【0027】

次に、N₂⁺は、N⁺に比べると反応性が低いため、Si-O結合の切断やO原子の弾き

10

20

30

40

50

出しなどの反応が起る閾値エネルギーは、 N^+ より高い値となる。

【0028】

N_2^+ の場合は小さいながらも反応性が多少あるが、希ガスの場合は反応性はない。そこで、希ガスの場合の結合切断や弾き出しの閾値は、 N_2^+ より更に高い値となる。一方、イオンの到達深さは、被照射物である SiO_2 膜102を構成する Si 原子や O 原子に近い質量のイオンで最も浅くなり、それより重いイオン或いは軽いイオンほど、注入深さが深くなる。そのため、 Ne^+ の注入深さが最も浅く、 $Ne < Ar < Kr$ の順に深くなっていく。また、 He^+ は、質量が軽く且つイオンのサイズも小さいため、その注入深さは極めて深くなる。

【0029】

これらの結果を整理した図4を用いて、イオン種及びエネルギーについての反応促進層104の形成の適性を示せば、以下の様になる。

【0030】

先ず、 N^+ 及び N_2^+ は、入射エネルギーの許容幅すなわち $Si-O$ 結合の切断や O 原子の弾き出しを生ずる入射エネルギー範囲が広く、好適である。入射エネルギー許容幅が最も広いのは N^+ であるが、 N^+ の場合には、反応性が高く SiO_2 膜102中に窒素が残留しやすいことに注意を要する。一方、 N_2^+ の場合は、 N^+ よりややエネルギー許容幅は狭いが、 $Si-O$ 結合を切断した後の N_2^+ は N_2 分子として気相に脱離しやすいため、 SiO_2 膜102中の窒素量を抑制したい場合は、こちらを用いる方が好ましい。

【0031】

図4中には O^+ 及び O_2^+ が記載されていないが、それはこれらのイオンを生成するための酸素プラズマ照射が好ましくないと考えられるからであり、その理由は以下の通りである。酸素イオン照射のため酸素プラズマを発生させると、イオンよりはるかに多量の酸素ラジカルが発生する。これらの酸素ラジカルは、 SiO_2 膜102中を容易に拡散して Si 基板101まで到達し、その表層部を酸化し、かくして SiO_2 膜厚を増加させる。その結果、反応促進層104が形成される前に SiO_2 膜厚が大幅に増加してしまうのである。そして、 SiO_2 膜厚の増加量は初期 SiO_2 膜102の膜厚に依存し、この初期酸化膜厚が2nm以下の場合に急激に増大する。そのため、初期酸化膜厚2nm以下であることが多い実際での使用には、好ましくはない。

【0032】

NO^+ 、 N_2O^+ 、 NO_2^+ の結果もまた、図4中には示されていないが、これらのイオンは、酸素イオンとは違って好適である。その理由は、これらのイオンが、 O_2/N_2 混合ガスのプラズマで生成され、活性な酸素ラジカルの生成量が少ないからである。 NO^+ 、 N_2O^+ 、 NO_2^+ は、分子サイズも大きいので、 N_2^+ に近い効果が得られると期待される。

【0033】

希ガスイオンに関しては、 N^+ や N_2^+ と比較して、エネルギー許容幅が狭い。特に、 He^+ では、注入深さが深いため、 SiO_2 膜102の表層部のみに反応促進層を導入する事が出来る入射イオンエネルギー条件はないと言って良い。一方、 Ne^+ や Ar^+ では、10～15eV程度の入射イオンエネルギーを用いる事で、好適な反応促進層104の形成が可能である。図4には示していないが、 Kr^+ 及び Xe^+ でも同様の効果を得る事が出来る。

【0034】

図5に、図1の工程に従い但しイオン照射を行わずに、熱処理（熱酸化1，2）またはプラズマ酸化により初期 SiO_2 膜を形成し、 $HfSiON$ 膜の形成までを行った場合に、得られたEOTの初期酸化膜厚に対する依存性を、実線で示した。条件により多少の違いはあるが、初期酸化膜厚を薄くする事で、目標である $EOT = 1nm$ を達成しようとすると、約0.5nmの初期酸化膜厚が必要になると推定される。しかし、現在、この膜厚で高品質な SiO_2 膜を得る事は容易ではない。

【0035】

このように、EOTが思ったように減少しない原因を調査するため、TEMを用いてH

10

20

30

40

50

f SiON膜の断面観察を行い、HfSiON膜及びSiO₂膜の膜厚を測定した。その結果、SiO₂膜の膜厚減少量は、熱酸化の場合で約0.6nm、プラズマ酸化の場合で約0.3nmであった。これらの結果から、SiO₂中へのHfの拡散は予想外に小さく、HfSiON膜の下には厚いSiO₂膜が残留し、これがEOTを増加させている原因である事が分かった。しかし、より酸化を強める方向で条件を変化させても、EOTの顕著な減少は見られなかった。これは、Hfの拡散よりも、酸素原子がSi基板まで拡散し、Si基板を酸化する反応の方が早い事を示している。

【0036】

一方、図1の工程に従い、イオン照射を行って、HfSiON膜108の形成までを行った場合に、得られたEOTの初期酸化膜厚に対する依存性を、破線で示した。本発明によれば、SiO₂膜の膜厚減少量を1nmまたはそれ以上まで増やす事が出来、その結果、図5に破線で示す如く、比較的厚い初期酸化膜を用いても、十分EOTの小さい膜を得る事が可能となる。また、約1nmの初期酸化膜厚で、EOT=1nmが達成可能である。

10

【0037】

先にも述べた通り、図3に示したイオン注入深さは、注入された原子の濃度がピークの1/10になる深さを示している。実際に金属拡散を増速させるほど多量の結晶欠陥が導入されるのは、ピーク濃度の1/2程度の深さまでであると推定され、その深さは濃度が1/10になる深さの約60%程度の深さである。そこで、最もシース電位の低い条件では、ミキシングされる深さ(多量の結晶欠陥が導入される深さ)は0.9nm前後となる。また、熱酸化等の酸化処理により更に0.3nm程度SiO₂膜の膜厚が減少する。その結果、初期酸化膜厚が1nm程度であれば、EOT=1nmを達成する事が可能となる。

20

【実施例】

【0038】

以下、実施例を挙げて本発明による絶縁膜の形成方法をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0039】

[実施例1]

本発明の第1の実施例として、初期膜厚1.8nmのSiO₂膜102の表面にイオン照射工程で窒素プラズマを照射して、SiO₂膜102の表層部を反応促進層104とした例を示す。本実施例では、イオン照射工程で、図2のデータを取得した装置であるところの表面波干渉プラズマ処理装置を使用した。

30

【0040】

まず、第1の工程として、Si基板101を洗浄して自然酸化膜を除去した後、RTP装置を用いてSi基板101の表層部を酸化して、膜厚1.8nmのSiO₂膜102を形成した。

【0041】

次に、SiO₂膜102付のSi基板101をプラズマ処理室内に導入し、温度100に設定した基板支持台上に設置した。そして、真空容器に500sccmのN₂ガスを導入し、圧力を60Paに調整し、3000Wの高周波電力を印加して、N⁺及びN₂からなる窒素プラズマを発生させた。この窒素プラズマに、SiO₂膜102の表面を30秒間連続して曝すことで、入射エネルギー10eVでのイオン照射工程を行った。これにより、SiO₂膜102の表層部(厚さ0.7nm)が反応促進層104とされた。

40

【0042】

次に、第2の工程として、SiO₂膜102付のSi基板101を真空中に保持したまま金属Hf成膜室に移動させ、スパッタ法により、非酸化性雰囲気中で金属Hf膜105を厚さ0.8nmに堆積した。これにより、反応促進層104へと金属Hfが拡散して、HfSiO_x膜106が形成された。

【0043】

50

次に、第3の工程として、膜105, 106, 102付のSi基板101を真空中に保持したままプラズマ酸化処理室に移動させ、温度300に設定した基板支持台上に設置した。そして、真空容器に1000 sccmのO₂ガスを導入し、圧力を100 Paに調整し、3000 Wの高周波電力を印加して、酸素プラズマを発生させた。この酸素プラズマに金属Hf膜105を5秒間連続して曝した。これによるラジカル酸化で、膜105、106がHfSiO₂膜107に転化した。

【0044】

次に、第4の工程として、膜107, 102付のSi基板101をプラズマ窒化処理室内に導入し、温度300に設定した基板支持台上に設置した。そして、真空容器に200 sccmのN₂ガスを導入し、圧力を25 Paに調整し、3000 Wの高周波電力を印加して、窒素プラズマを発生させた。この窒素プラズマにHfSiO₂膜107を30秒間連続して曝した。これによるラジカル窒化で、HfSiO₂膜107がHfSiON膜108に転化した。

【0045】

その後、1000で5秒間のアニールを行い、ゲート電極を形成して、本発明サンプルを作成し、そのMOSキャパシタ特性を測定した。

【0046】

比較のために、上記イオン照射工程を行わなかったこと以外は同様にして比較サンプルを作成し、そのMOSキャパシタ特性を測定した。

【0047】

その結果、EOTの値は、イオン照射工程を行って得られた本発明サンプルでは約1.4 nmであったのに対し、イオン照射工程を行わなかった比較サンプルでは約1.7 nmであった。以上のように、スパッタにより金属Hf膜を形成する前に窒素プラズマ照射を行う事で、EOTは約0.3 nm減少し、本発明の有効性が確認された。

【0048】

[実施例2]

本発明の第2の実施例として、初期膜厚1.4 nmのSiO₂膜102の表面にイオン照射工程で窒素プラズマを照射して、SiO₂膜102の表層部を反応促進層104とした例を示す。本実施例では、イオン照射工程で、図2のデータを取得した装置であるところの表面波干渉プラズマ処理装置を使用した。

【0049】

まず、第1の工程として、Si基板101を洗浄して自然酸化膜を除去した後、RTA装置を用いてSi基板101の表層部を酸化して、膜厚1.4 nmのSiO₂膜102を形成した。

【0050】

次に、SiO₂膜102付のSi基板101をプラズマ処理室内に導入し、温度100に設定した基板支持台上に設置した。そして、真空容器に200 sccmのN₂ガスを導入し、圧力を25 Paに調整し、3000 Wの高周波電力を印加して、N⁺及びN₂⁺からなる窒素プラズマを発生させた。この窒素プラズマに、SiO₂膜102の表面を5秒間連続して曝すことで、入射エネルギー10 eVでのイオン照射工程を行った。これにより、SiO₂膜102の表層部(厚さ0.5 nm)が反応促進層104とされた。

【0051】

次に、第2の工程として、SiO₂膜102付のSi基板101を真空中に保持したまま金属Hf成膜室に移動させ、スパッタ法により、非酸化性雰囲気中で金属Hf膜105を厚さ0.5 nmに堆積した。これにより、反応促進層104へと金属Hfが拡散して、HfSiO_x膜106が形成された。

【0052】

次に、第3の工程以降を実施例1と同様にして行い、本発明サンプルを作成し、そのMOSキャパシタ特性を測定した。

【0053】

10

20

30

40

50

比較のために、上記イオン照射工程を行わなかったこと以外は同様にして比較サンプルを作成し、そのMOSキャパシタ特性を測定した。

【0054】

その結果、EOTの値は、イオン照射工程を行って得られた本発明サンプルでは約1.2nmであったのに対し、イオン照射工程を行わなかった比較サンプルでは約1.5nmであった。以上のように、スパッタにより金属Hf膜を形成する前に窒素プラズマ照射を行う事で、EOTは約0.3nm減少し、初期膜厚1.4nmのSiO₂膜102の場合にも本発明の有効性が確認された。

【0055】

[実施例3]

本発明の第3の実施例として、初期膜厚1.8nmのSiO₂膜102の表面にイオン照射工程でNeプラズマを照射して、SiO₂膜102の表層部を反応促進層104とした例を示す。本実施例では、イオン照射工程で、図2のデータを取得した装置であるところの表面波干渉プラズマ処理装置を使用した。

【0056】

まず、第1の工程として、Si基板101を洗浄して自然酸化膜を除去した後、RTP装置を用いてSi基板101の表層部を酸化して、膜厚1.8nmのSiO₂膜102を形成した。

【0057】

次に、SiO₂膜102付のSi基板101をプラズマ処理室内に導入し、温度100に設定した基板支持台上に設置した。そして、真空容器に100sccmのNeガスを導入し、圧力を10Paに調整し、3000Wの高周波電力を印加して、Neプラズマを発生させた。このNeプラズマに、SiO₂膜102の表面を10秒間連続して曝すことで、入射エネルギー15eVでのイオン照射工程を行った。これにより、SiO₂膜102の表層部(厚さ0.8nm)が反応促進層104とされた。

【0058】

次に、第2の工程として、SiO₂膜102付のSi基板101を真空中に保持したまま金属Hf成膜室に移動させ、スパッタ法により、非酸化性雰囲気中で金属Hf膜105を厚さ0.8nmに堆積した。これにより、反応促進層104へと金属Hfが拡散して、HfSiO_x膜106が形成された。

【0059】

次に、第3の工程以降を実施例1と同様にして行い、本発明サンプルを作成し、そのMOSキャパシタ特性を測定した。

【0060】

比較のために、上記イオン照射工程を行わなかったこと以外は同様にして比較サンプルを作成し、そのMOSキャパシタ特性を測定した。

【0061】

その結果、EOTの値は、イオン照射工程を行って得られた本発明サンプルでは約1.5nmであったのに対し、イオン照射工程を行わなかった比較サンプルでは約1.7nmであった。以上のように、スパッタにより金属Hf膜を形成する前に窒素プラズマ照射を行う事で、EOTは約0.2nm減少し、イオン照射工程でNeプラズマを用いる場合にも本発明の有効性が確認された。

【0062】

[実施例4]

本発明の第4の実施例として、初期膜厚1.4nmのSiO₂膜102の表面にイオン照射工程でNeプラズマを照射して、SiO₂膜102の表層部を反応促進層104とした例を示す。本実施例では、イオン照射工程で、図2のデータを取得した装置であるところの表面波干渉プラズマ処理装置を使用した。

【0063】

まず、第1の工程として、Si基板101を洗浄して自然酸化膜を除去した後、RTP

10

20

30

40

50

装置を用いてSi基板101の表層部を酸化して、膜厚1.4nmのSiO₂膜102を形成した。

【0064】

次に、SiO₂膜102付のSi基板101をプラズマ処理室内に導入し、温度100に設定した基板支持台上に設置した。そして、真空容器に200sccmのNeガスを導入し、圧力を25Paに調整し、3000Wの高周波電力を印加して、Neプラズマを発生させた。このNeプラズマに、SiO₂膜102の表面を15秒間連続して曝すことで、入射エネルギー15eVでのイオン照射工程を行った。これにより、SiO₂膜102の表層部(厚さ0.6nm)が反応促進層104とされた。

【0065】

次に、第2の工程として、SiO₂膜102付のSi基板101を真空中に保持したまま金属Hf成膜室に移動させ、スパッタ法により、非酸化性雰囲気中で金属Hf膜105を厚さ0.5nmに堆積した。これにより、反応促進層104へと金属Hfが拡散して、HfSiO_x膜106が形成された。

【0066】

次に、第3の工程以降を実施例1と同様にして行い、本発明サンプルを作成し、そのMOSキャパシタ特性を測定した。

【0067】

比較のために、上記イオン照射工程を行わなかったこと以外は同様にして比較サンプルを作成し、そのMOSキャパシタ特性を測定した。

【0068】

その結果、EOTの値は、イオン照射工程を行って得られた本発明サンプルでは約1.3nmであったのに対し、イオン照射工程を行わなかった比較サンプルでは約1.5nmであった。以上のように、スパッタにより金属Hf膜を形成する前に窒素プラズマ照射を行う事で、EOTは約0.2nm減少し、初期膜厚1.4nmのSiO₂膜102で、イオン照射工程でNeプラズマを用いる場合にも本発明の有効性が確認された。

【0069】

[実施例5]

本発明の第5の実施例として、初期膜厚1.8nmのSiO₂膜102の表面にイオン照射工程でArプラズマを照射して、SiO₂膜102の表層部を反応促進層104とした例を示す。本実施例では、イオン照射工程で、図2のデータを取得した装置であるところの表面波干渉プラズマ処理装置を使用した。

【0070】

まず、第1の工程として、Si基板101を洗浄して自然酸化膜を除去した後、RTP装置を用いてSi基板101の表層部を酸化して、膜厚1.8nmのSiO₂膜102を形成した。

【0071】

次に、SiO₂膜102付のSi基板101をプラズマ処理室内に導入し、温度100に設定した基板支持台上に設置した。そして、真空容器に100sccmのArガスを導入し、圧力を10Paに調整し、3000Wの高周波電力を印加して、Arプラズマを発生させた。このArプラズマに、SiO₂膜102の表面を20秒間連続して曝すことで、入射エネルギー15eVでのイオン照射工程を行った。これにより、SiO₂膜102の表層部(厚さ0.7nm)が反応促進層104とされた。

【0072】

次に、第2の工程として、SiO₂膜102付のSi基板101を真空中に保持したまま金属Hf成膜室に移動させ、スパッタ法により、非酸化性雰囲気中で金属Hf膜105を厚さ0.5nmに堆積した。これにより、反応促進層104へと金属Hfが拡散して、HfSiO_x膜106が形成された。

【0073】

次に、第3の工程以降を実施例1と同様にして行い、本発明サンプルを作成し、そのM

10

20

30

40

50

OSキャパシタ特性を測定した。

【0074】

比較のために、上記イオン照射工程を行わなかったこと以外は同様にして比較サンプルを作成し、そのMOSキャパシタ特性を測定した。

【0075】

その結果、EOTの値は、イオン照射工程を行って得られた本発明サンプルでは約1.6nmであったのに対し、イオン照射工程を行わなかった比較サンプルでは約1.7nmであった。以上のように、スパッタにより金属Hf膜を形成する前に窒素プラズマ照射を行う事で、EOTは約0.1nm減少し、イオン照射工程でArプラズマを用いる場合にも本発明の有効性が確認された。

10

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図1】本発明の第一の実施形態を説明するための工程断面図である。

【図2】イオン照射工程での圧力及びガス組成の変化によるシース電位の変化の例を示す図である。

【図3】イオン照射工程でのイオン注入深さのシース電位依存性の測定結果を示す図である。

【図4】イオン照射工程で使用する様々なイオンとSiO₂膜との反応形態の入射イオンエネルギー依存性を示す図である。

【図5】本発明及び従来例における初期酸化膜厚と絶縁膜のEOTとの関係を示す図である。

20

【図6】従来のスパッタ法を用いたHfSiON膜の形成プロセスの一例を示す工程断面図である。

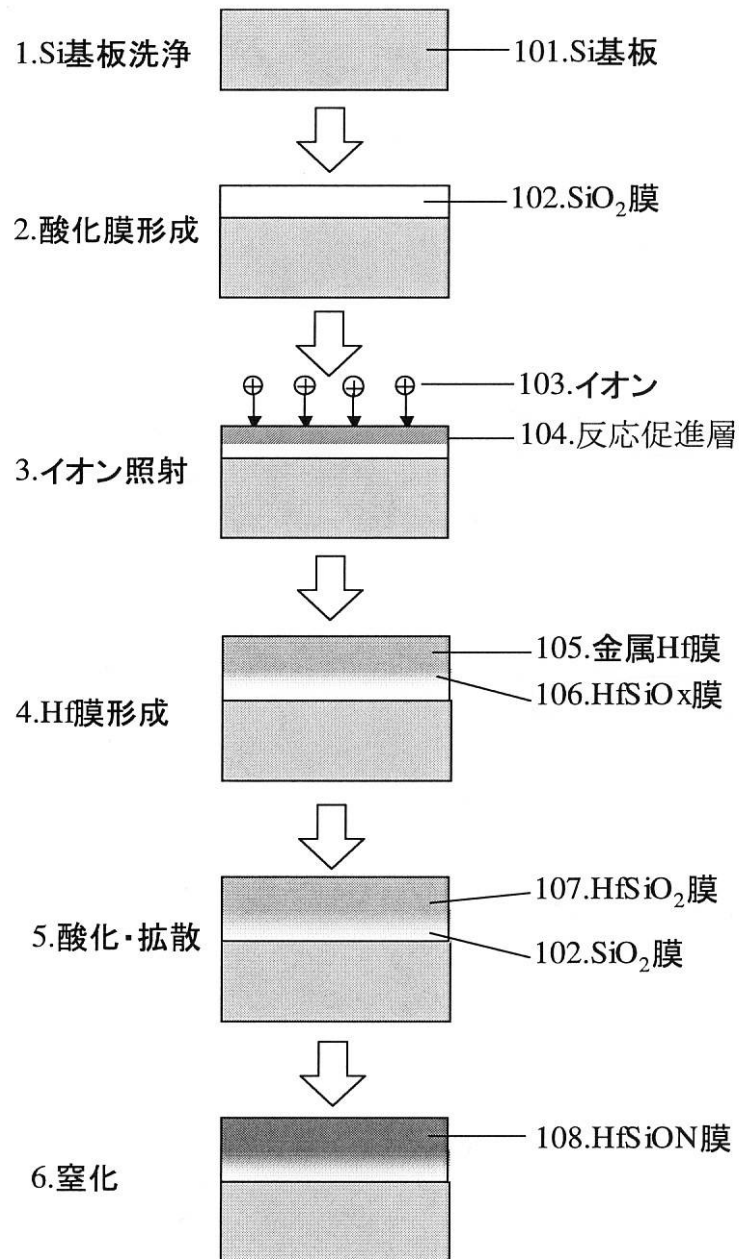
【符号の説明】

【0077】

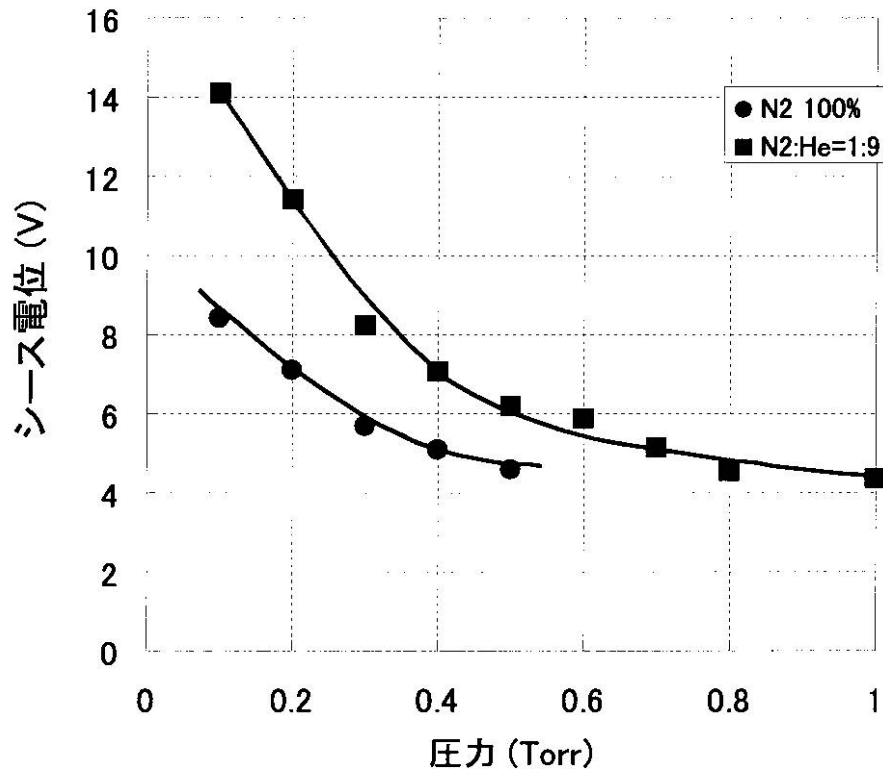
- 101 Si基板
- 102 SiO₂膜
- 103 イオン
- 104 反応促進層
- 105 金属Hf膜
- 106 HfSiO_x膜
- 107 HfSiO₂膜
- 108 HfSiON膜

30

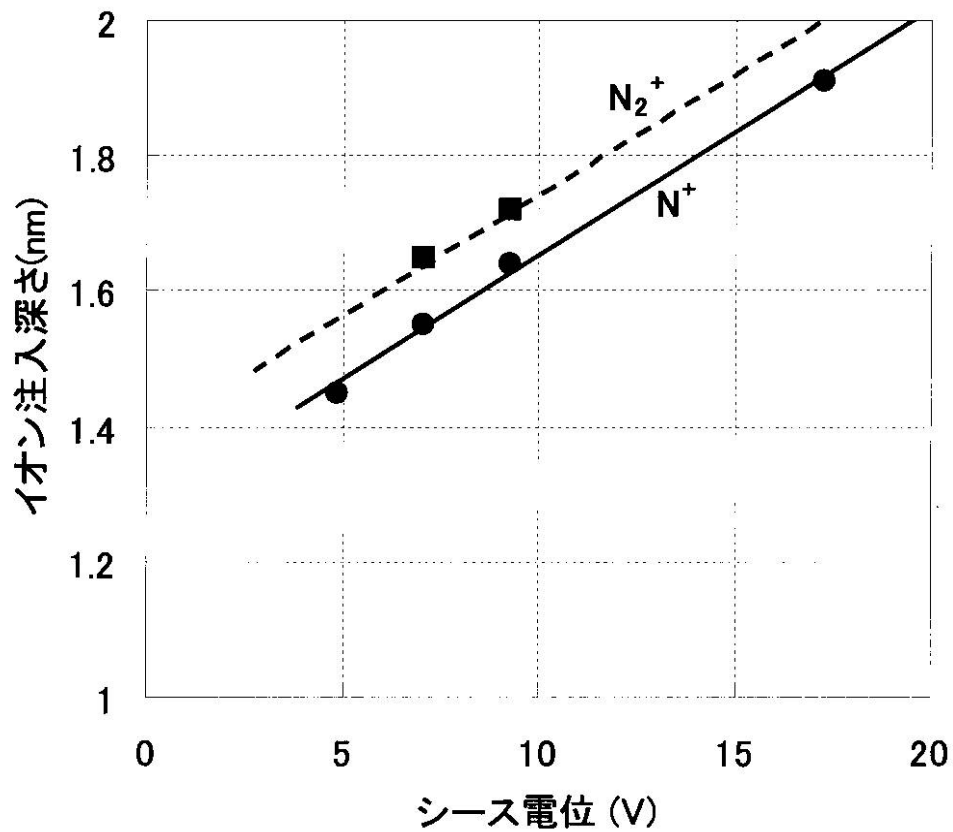
【図 1】



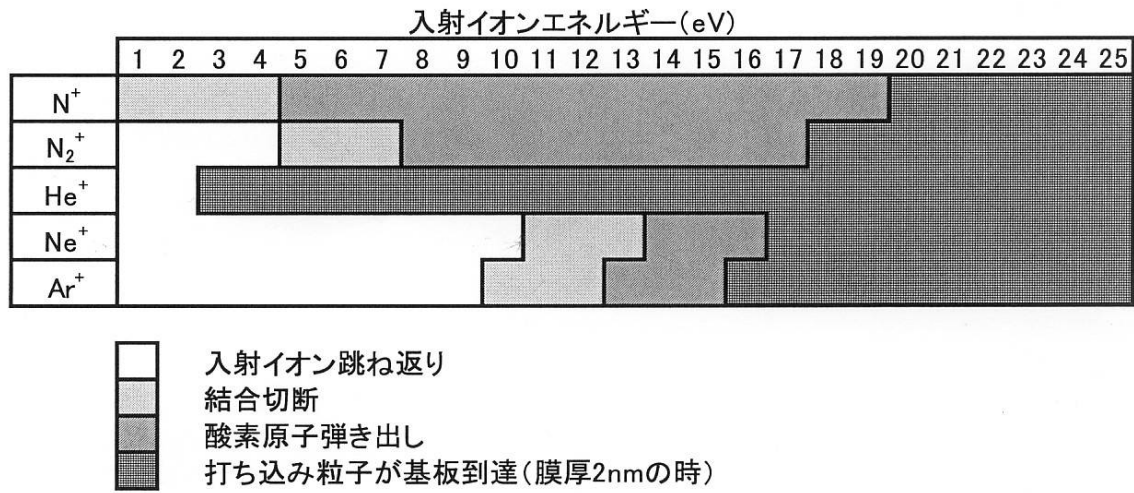
【図 2】



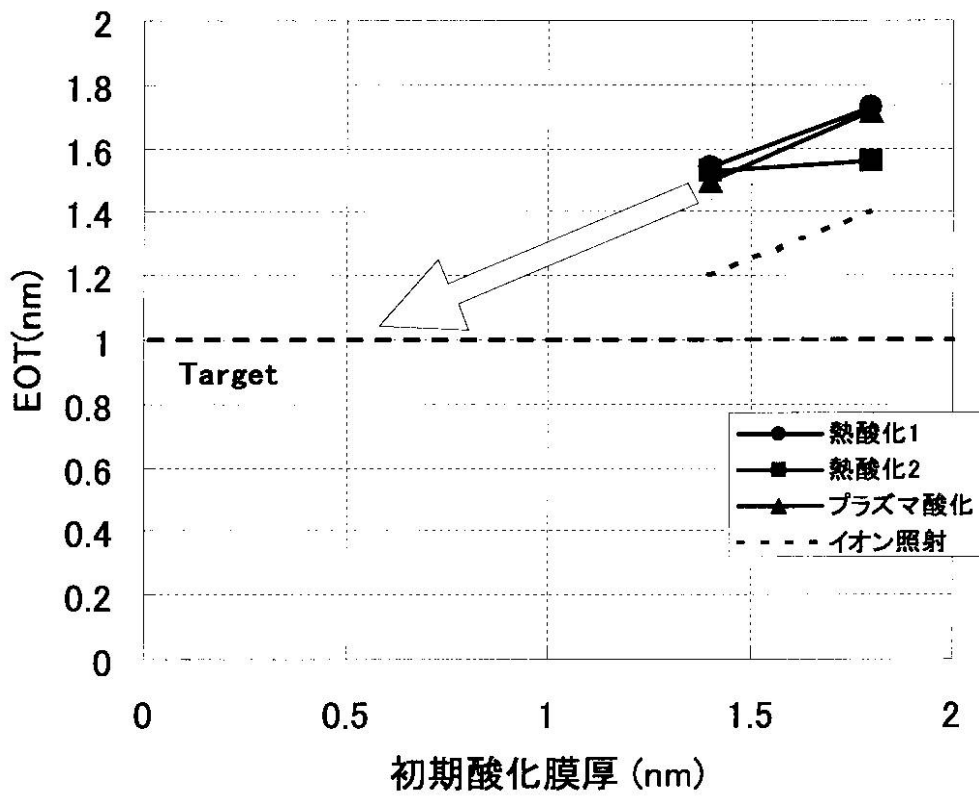
【図 3】



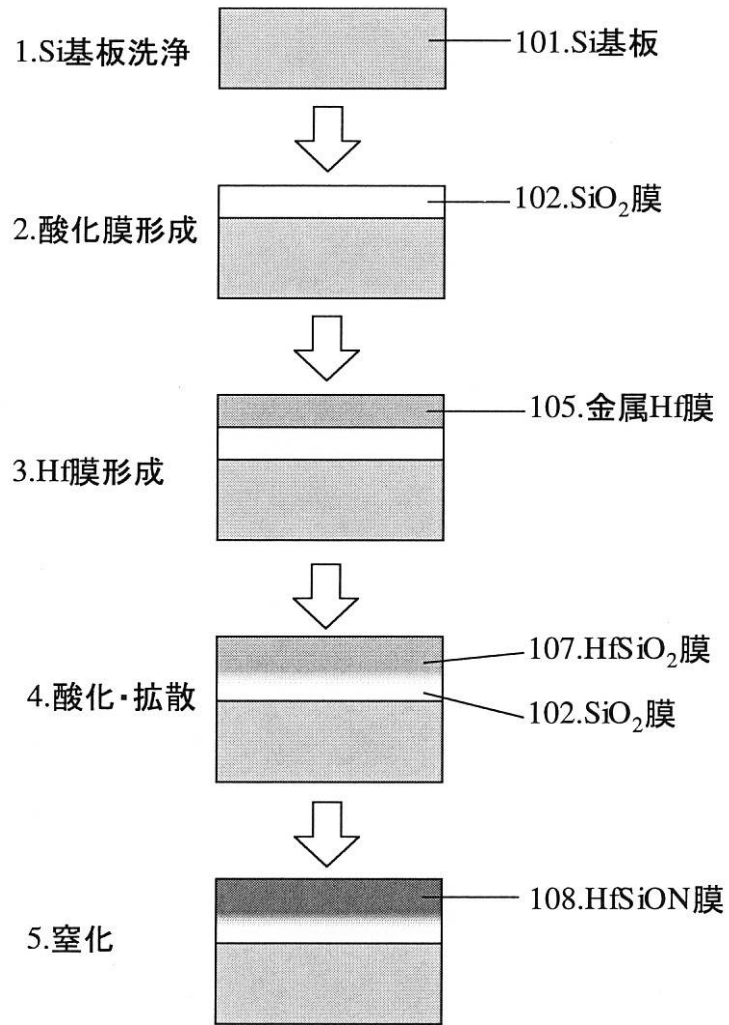
【図4】



【図5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 29/78 3 0 1 G

(73)特許権者 000227294

キヤノンアネルバ株式会社
神奈川県川崎市麻生区栗木 2 - 5 - 1

(74)代理人 100094112

弁理士 岡部 譲

(74)代理人 100096943

弁理士 臼井 伸一

(74)代理人 100101498

弁理士 越智 隆夫

(74)代理人 100107401

弁理士 高橋 誠一郎

(74)代理人 100106183

弁理士 吉澤 弘司

(74)代理人 100128668

弁理士 齋藤 正巳

(74)代理人 100134393

弁理士 木村 克彦

(74)代理人 100174230

弁理士 田中 尚文

(72)発明者 北川 英夫

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 北野 尚武

神奈川県川崎市麻生区栗木 2 - 5 - 1 キヤノンアネルバ株式会社内

審査官 大塚 徹

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 7 / 1 0 6 6 6 0 (W O , A 1)

特開 2 0 0 5 - 3 1 1 0 6 1 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 4 / 0 0 8 5 4 4 (W O , A 1)

特開 2 0 0 2 - 3 1 4 0 7 4 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 2 2 2 9 7 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L 2 1 / 3 1 6

H 0 1 L 2 1 / 3 1 8