

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2004年03月26日；特願2004-093870

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種於大氣壓附近之壓力條件下形成氧氮化膜或氮化膜之氧氮化膜或氮化膜之形成方法，其形成裝置，使用該等形成方法或形成裝置製造之氧氮化膜及氮化膜，以及形成有該等氧氮化膜或氮化膜之基材。

【先前技術】

通常，作為半導體元件之一般構成，例如電晶體之構成如下：於基板上形成閘極電極、閘極絕緣膜、源極電極、汲極電極、鈍化膜(保護膜)等。此處，作為基板(被處理物)使用矽晶圓或玻璃基板等，作為電極使用Al等金屬或多晶矽等，作為含有鈍化膜之層間絕緣體，使用氮化矽、氧化矽、碳化矽等。

又，作為上述閘極絕緣膜，主要使用矽氧化膜，但隨著元件尺寸之微細化、動作速度之高速化等之高特性化，討論下述研究：於閘極絕緣膜中採用介電率大於氧化矽膜(介電率3.9)之氮化矽膜(介電率7.9)或二氧化鈺(HfO_2)、以及其矽酸鹽與鋁酸鹽($\text{Hf}(\text{鈺})\text{-Si-O}$ 及 Hf-Al-O 混合系)或該等中摻雜氮者(介電率係根據組合而有所不同)。

於專利文獻1中，揭示有薄膜形成裝置，其具備有：串聯配置包含線狀電漿產生部、導入反應氣體之導入部的線狀電漿CVD裝置，藉由線狀光線煉合由該電漿CVD成膜之薄膜之煉合部、以電漿處理經過煉合之薄膜表面的線狀電漿處理裝置；藉由此薄膜形成裝置，可消除非晶矽表面之雜

質，再現性良好地獲得優良元件。

然而，藉由電漿CVD或CVD法等通常之成膜法成膜之氮化矽膜，有其膜中多存有電子或空穴陷阱，缺乏可靠性之問題。又，必須穩定形成均勻且數nm左右之氮化矽膜，但先前方法中存有難以再現性良好地成膜均勻膜厚的問題。

因此，本發明者已提出申請矽晶圓之氮化處理方法以及其裝置(參照專利文獻2)，該處理方法係於矽晶圓表面之氮化矽膜形成中，形成在膜中之電子或空穴陷阱較少之氮化矽膜者。

以下列舉關於上述技術之文獻例。

1)日本專利特開2002-100578號公報

2)日本專利特開2002-324795號公報

根據上述專利文獻2揭示之發明，係可於大氣壓附近之壓力下，使處理氣體之電漿接觸於矽晶圓從而於矽晶圓表面形成氮化矽膜，可於低溫下更有效率地執行膜形成步驟之系統。

然而，氮化膜及氧氮化膜之形成並非限於矽晶圓，亦可廣泛適用於高介電率絕緣體、氮化物半導體等。本發明者等積極研究之結果，解析最佳氮化膜及氧氮化膜之形成方法。

【發明內容】

本發明係鑒於如此之問題而成者，其目的在於提供一種氧氮化膜或氮化膜之形成方法、以及其形成裝置，該方法係於常壓下，與氮化反應之氮化時間、氮化溫度無依存性，

並且可低溫·高速氮化形成均勻之氧氮化膜或氮化膜者。

又，本發明之目的在於提供一種氧氮化膜及氮化膜、以及形成該等氧氮化膜及氮化膜之基材，上述氧氮化膜及氮化膜係藉由於大氣壓附近之壓力下形成低溫·高速氮化且裝置特性優良之氧氮化膜或氮化膜的氧氮化膜或氮化膜之形成方法所製造者。

本發明之氧氮化膜及氮化膜之形成方法，其特徵在於：於大氣壓附近之300 Torr以上壓力下，作為上限值較好是1000 Torr壓力下，考慮到易產生放電方面更好是500~800 Torr壓力下，於對向之一對電極之至少一側對向面設置固體介電體，使藉由於該一對對向電極間導入氮氣且施加電場所獲得之電漿接觸於被處理物，於該被處理物表面形成氧氮化膜或氮化膜。

本發明之氧氮化膜及氮化膜之形成方法，其特徵在於：藉由發光分析觀測之氮活性種中，於 $N_2(H.I.R.)$ 及/或 $N_2(2^{nd} p.s.)$ 活性種支配性出現之壓力下，於對向之一對電極之至少一側對向面設置固體介電體，使藉由於該一對對向電極間導入氮氣且施加電場所獲得之電漿接觸於被處理物，於該被處理物表面形成氧氮化膜或氮化膜。

作為更好之具體態樣，於形成氧氮化膜之情形時，由於上述氮氣含有0.2%以下且多於1 ppm之氧或氧化物，因此可產生裝置特性優良之氧氮化膜。該情形之含有0.2%以下且多於1 ppm之氧化物之氮氣，因其係所謂通用之高純度氮氣，且不需要混合稀有氣體或調整成分等，從而易於使用。

尤其好的是含有0.1%以下且多於1 ppm之氧化物之氮氣。

作為更好之具體態樣，於形成氮化膜之情形時，上述氮氣係含有1 ppm以下之氧或氧化物之高純度氮氣。進而，若包含於氮氣之氧或氧化物為1 ppb以下，則可形成優良之氮化膜。氧化物係例如 NO_x 、 CO_2 、 H_2O 等。

作為更好之具體態樣，上述電漿係於藉由發光分析觀測之氮活性種中， $\text{N}_2(2^{\text{nd}} \text{ p.s.})$ 及/或 $\text{N}_2(\text{H.I.R.})$ 活性種。又，上述電漿係於藉由發光分析觀測之氮活性種中，僅是中性活性種。於大氣壓附近不會引起電漿損害之氮活性種係 $\text{N}_2(2^{\text{nd}} \text{ p.s.})$ 或 $\text{N}_2(\text{H.I.R.})$ 活性種，藉由該等氮活性種於支配性壓力下成膜，可於包含室溫之低溫下以較快成膜速度形成鍵結均勻且優良之氮化膜。

作為更好之具體態樣，上述大氣壓附近之壓力係300 Torr以上之壓力。又，該300 Torr以上之壓力係於發光分析觀測之氮活性種中， $\text{N}_2(\text{H.I.R.})$ 或 $\text{N}_2(2^{\text{nd}} \text{ p.s.})$ 活性種支配性出現之壓力，又，該壓力係 $\text{N}_2(2^{\text{nd}} \text{ p.s.})$ 活性種多於 $\text{N}_2(1^{\text{st}} \text{ p.s.})$ 出現之壓力。氮活性種係可藉由於支配性壓力下成膜 $\text{N}_2(2^{\text{nd}} \text{ p.s.})$ 或 $\text{N}_2(\text{H.I.R.})$ 活性種，從而於包含室溫之低溫下以較快成膜速度形成鍵結均勻且優良之氮化膜。

又，於使用本發明之氧氮化膜及氮化膜之形成方法成膜氧氮化膜或氮化膜之情形時，可藉由上述壓力下成膜，從而於包含室溫之低溫下以較快成膜速度形成介電特性優良且洩漏電流特性極好之氧氮化膜或氮化膜。

上述固體介電體，較好是例如由金屬氧化物或金屬氮化

物等之燒結陶瓷形成之介電體。更好是包含實質上未含有氧化物之氮化物，例如氮化鋁 AlN 、氮化矽 Si_3N_4 或氮化硼 BN 之任一者之介電體。若使用由如此之實質上未含有氧化物之氮化物所形成的固體介電體，則關於包含或添加於氮氣之氧化物量，基於來自固體介電體之氧化物污染的該等氧化物量性變動可防患於未然，可藉由加減包含或添加於氮氣之氧化物量，易於調整有助於形成氧氮化膜或氮化膜時之氧化物量。

上述電漿，更好是於上述對向電極間之放電空間外之擴散區域中接觸於上述被處理物之遠距型。其原因在於確認到下述情形：於擴散區域中， $\text{N}_2(\text{H.I.R.})$ 以及 $\text{N}_2(2^{\text{nd}}\text{p.s.})$ 活性種會支配性出現。又，亦可較好的是使上述對向電極間之放電空間中產生之電漿，直接接觸於被處理物之直接型。雖然直接型中無法確認 $\text{N}_2(\text{H.I.R.})$ 活性種，但 $\text{N}_2(2^{\text{nd}}\text{p.s.})$ 活性種會支配性出現。

作為更好之具體態樣，上述氮活性種至少含有 $\text{N}_2(2^{\text{nd}}\text{p.s.})$ 或 $\text{N}_2(\text{H.I.R.})$ 之任一者。

又，上述被處理物之表面溫度為 50°C 以上，較好是 100°C 以上，亦無需加熱至特別高之(例如，超過 1000°C)高溫。

又，本發明之氧氮化膜或氮化膜之形成裝置，其特徵在於：具備

於至少一側對向面設置固體介電體之一對對向電極，於該一對對向電極間導入含有 0.2% 以下之氧或氧化物之氮氣的機構，於該電極間施加電場(亦可為交替脈衝電場，亦可

為正弦波電場)之機構，以及使由該電場獲得之電漿接觸於被處理物之機構。

作為更好之具體態樣，於形成氮化膜之情形時，上述氮氣係含有1 ppm以下之氧或氧化物之高純度氮氣。又，於形成氧氮化膜之情形時，上述氮氣係含有0.2%以下且多於1 ppm之氧或氧化物之氮氣。

作為更好之具體態樣，上述電漿係於發光分析觀測之氮活性種中， $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 及/或 $N_2(\text{H.I.R.})$ 活性種支配性出現之電漿。

又，上述大氣壓附近之壓力較好是300 Torr以上之壓力。

進而，使上述電漿接觸於被處理物之機構，較好是使對向電極間產生之電漿，於該對向電極間之放電空間外之擴散區域接觸於上述被處理物之遠距型。

又，本發明係關於一種藉由上述氧氮化膜及氮化膜之形成方法或其形成裝置製造之氧氮化膜及氮化膜以及形成有該等氧氮化膜或氮化膜之基材。

藉由本發明，可於大氣壓附近之壓力下，藉由與氮化時間·氮化溫度無依存性之氮化反應，且低溫·高速氮化形成均勻之氮化膜。

又，可於大氣壓附近之壓力下，形成低溫·高速氮化且介電特性以及洩漏電流特性優良之氧氮化膜。

又，可觀測產生電漿實現最佳成膜條件。

【實施方式】

本發明係提供一種以常壓電漿法產生之氮電漿之解析方

法，以及根據藉由本氮電漿解析方法獲得之知識的氮化膜形成方法及氧氮化膜形成方法。依照下述順序說明。

1. 氮電漿之解析方法

發光分析(OES)

氮活性種之評價

2. 藉由氮電漿之氮化方法

氮化膜之形成方法

構造評價

氮化之動力學(氮化時間・溫度)

氧氮化膜之形成方法

構造評價、介電特性評價

高壓力下之Si氮化機構

因本發明係使用藉由與先前(參照專利文獻2)發明相同之大氣壓附近之壓力條件下的氮電漿法，形成氧氮化膜或氮化膜之氮化處理方法，故藉由常壓下進行具有下述優點。又，就與上述先前技術之關連加以簡單說明。

圖1係表示氮電漿中之壓力效果的圖。

如圖1所示，藉由低壓力 $10^{-4} \sim 10^{-8}$ Torr下實行之ECR電漿法以及RF電漿法之成膜中，因壓力較低故氮難以進入，易產生氮損傷。對此，大氣壓附近之常壓下實行之本發明之氮電漿法中，由於增加氮活性種量因此可抑制氮損傷以及促進氮化。又，因電漿中之離子種類減少，故降低電漿造成之損傷。

圖2係表示本發明之氮化膜形成方法以及氧氮化膜形成

方法之適用領域之一例的圖。

圖2中之中央部概視化地表示上述先前發明中揭示之氮化Si(SiN、SiON)。本發明不僅含有該氮化Si(SiN、SiON)技術，而且根據本氮電漿之解析方法，構築使用氮氣之氮化製程。又，藉由本發明之氮化膜形成方法以及氧氮化膜形成方法，可嚴格控制氮化製程，故如圖2中之左側方塊所示，可適用於例如MOS電晶體之高介電率絕緣體等氧化物(例如 ZrO_2 、 HfO_2)中微量摻雜氮N之情形，或如圖2中之右側方塊所示，可適用於例如形成發光二極體之氮化物半導體(例如 GaN 、 InN 、 AlN)之情形。

[氮電漿之解析方法]

本發明係一種方法，其係藉由常壓電漿法，於大氣壓附近之壓力下，於對向之一對電極之至少一側對向面設置固體介電體，於該一對對向電極間導入氮氣，使藉由於該電極間施加脈衝狀電場所獲得之氮氣電漿接觸於氮化對象物，而於該氮化對象物上形成氮化膜或摻雜氮。

作為使電漿接觸於矽晶圓之方法，存有(1)直接型，其於對向電極間產生之電漿放電空間內配置作為被處理物之氮化對象物，使電漿接觸於該氮化對象物；(2)遠距型，其於放電空間外之擴散區域使對向電極間產生之電漿接觸於被處理物。

圖3係說明藉由直接觀察電漿產生部分之直接電漿方式之氮電漿發光分析方法的圖。

於圖3中，氮電漿發光分析裝置10D，其具備有於對向面

設置固體介電體之一對放電電極11，於對向之放電電極11間施加交替電場(例如脈衝狀電場)之電源12，供給氮氣之氮氣供給部13，以面向藉由施加脈衝狀電場產生於放電電極11間之電漿14之方式配置探針15a且檢測電漿化之氮氣之發光強度以及波長之光譜檢測器15。以改變壓力條件於任意壓力下進行氮電漿發光分析之方式，於腔室內設置有該氮電漿發光分析裝置10D。

圖4係表示使用上述氮電漿發光分析裝置10D，以直接電漿方式觀測壓力45 Torr下產生之氮電漿之氮電漿發光之光譜分析結果的圖，並且是擴大其波長700~950(nm)部分的圖。縱軸表示發光強度(kcps)，橫軸表示波長(nm)。如圖4之虛線包圍之部分所示，可於壓力45 Torr之較高真空度、即低壓區域產生之氮電漿中，確認原子狀氮N之激發種之出現。

圖5係於除壓力外之相同條件下，僅改變壓力條件且以直接電漿方式觀測壓力450 Torr下產生之氮電漿的氮電漿發光之光譜分析結果中，將波長700~950(nm)部分重疊於上述圖4所示之壓力45 Torr下產生之氮電漿之氮電漿發光之光譜分析結果表示的圖。

如同圖所示，可確認下述情形：於壓力45 Torr下產生之氮電漿中，出現於波長820 nm附近之原子狀氮N之發光峰值，其於壓力450 Torr下產生之氮電漿中未出現。

圖6係表示使用上述氮電漿發光分析裝置10D，以直接電漿方式觀測壓力500 Torr、且放電電極11之施加電壓3.3 kV

下產生之氮電漿的氮電漿發光之光譜分析結果的圖。

圖6中，係於壓力500 Torr下之觀測，縱軸表示發光強度(kcps)，橫軸表示波長(nm)。於波長300~400 nm附近，支配性地觀測到稱為 N_2 第二·正·系統(2^{nd} positive system，以下記述為 2^{nd} p.s.)之電漿化之氮氣 $N_2(2^{nd}$ p.s.)。該 $N_2(2^{nd}$ p.s.)係於 N_2 電漿中，與下述 N_2 赫爾曼·紅外·系統(Herman's infrared system，以下記述為H.I.R.)共同作為大氣壓非平衡電漿，於大氣壓附近增大之氮活性種。

對此，圖7係包含圖4所示之波長範圍外之範圍部分，表示圖4所示之以直接電漿方式觀測壓力45 Torr下產生之氮電漿之氮電漿發光之光譜分析結果的圖。

如同圖所示，可確認下述情形：於壓力45 Torr之情形時，波長300~400 nm附近之電漿化之氮氣 $N_2(2^{nd}$ p.s.)的發光強度大小本身，與藉由上述圖6所示之壓力500 Torr之氮電漿發光之光譜分析結果的波長300~400 nm附近之電漿化之氮氣 $N_2(2^{nd}$ p.s.)的發光強度大小相比，位數不同地減少至較小值。

又，圖7中亦可確認於波長600~900 nm附近發現下述 $N_2(1^{st}$ p.s.)。

本發明係一種方法，其特徵在於：著眼於電漿之氮活性種，特別是 N_2 (H.I.R.)及/或 $N_2(2^{nd}$ p.s.)於支配性條件下形成氮化膜及氧氮化膜。因此，以下就根據氮電漿發光分析之氮活性種之比較，藉由圖12加以詳細敘述。

圖8係說明觀察未直接觀察電漿產生部分(電極內部)而吹

出之氮電漿本身之藉由遠距電漿方式之氮電漿發光分析方法的圖。

於與圖3中說明之藉由直接電漿方式之氮電漿發光分析方法之情形相同的裝置構成部分，附有同一符號。

於圖8中，氮電漿發光分析裝置10R，其具備有於對向面設置固體介電體之一對放電電極11，於對向之放電電極11間施加交替電場(例如脈衝狀電場)之電源12，供給氮氣之氮氣供給部13，以面向產生於放電電極11間之電漿14之出口之方式設置探針15a且檢測電漿化之氮氣之發光強度以及波長的光譜檢測器15。以改變壓力條件於任意壓力下進行氮電漿發光分析之方式，於腔室內設置有該氮電漿發光分析裝置10R。

圖9係表示使用上述氮電漿發光分析裝置10R，以遠距電漿方式觀測壓力500 Torr、放電電極11之施加電壓3.3 kV、氮氣流量5 升/分鐘之條件下產生之氮電漿的氮電漿發光之光譜分析結果圖。縱軸表示發光強度(kcps)，橫軸表示波長(nm)。

如圖9所示，於波長400 nm附近支配性觀測到作為中性活性種之 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ ，於波長600~900 nm附近支配性觀測到作為中性活性種之 $N_2(\text{H.I.R.})$ 。就該 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 以及 $N_2(\text{H.I.R.})$ ，以下藉由圖12加以敘述。僅於藉由遠距電漿方式觀察之自電極內部吹出之氮電漿時，雖然作為中性活性種之 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 以及 $N_2(\text{H.I.R.})$ 成為支配性之理由並非明確，但藉由直接電漿方式觀察之電極內部放電區域中激發

之較多電漿重複衝突，且使藉由遠距電漿方式觀察自電極內部吹出擴散時，認為某距離中殘留結果上所需之氮活性種。

再者，圖9之藉由遠距電漿方式觀測之氮電漿發光之光譜分析結果中的縱軸之發光強度(kcps)值，低於圖6之藉由直接電漿方式觀測之氮電漿發光之光譜分析結果中的縱軸之發光強度(kcps)值，其原因在於遠距電漿方式與直接電漿方式之觀測方式不同，該情形時，並非表示作為中性活性種之 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 本身量會減少。

圖10係比較說明 N_2 電漿發光與He/ N_2 電漿發光之光譜分析結果的圖，圖10(a)表示藉由RF電漿法之He/ N_2 電漿發光，圖10(b)表示藉由常壓脈衝電漿法之 N_2 電漿發光，該常壓脈衝電漿法係使用藉由施加脈衝狀電場所獲得之電漿者。縱軸表示發光強度(kcps)，橫軸表示波長(nm)。

圖10(b)可使用例如圖8之氮電漿發光分析裝置10R觀測。圖10(a)係藉由RF電漿法之He/ N_2 電漿發光，該RF電漿法係使用先前通常使用之稀有氣體(此處為He)產生電漿者。圖10(a)之a.、b.、c.分別表示依據He濃度不同的He/ N_2 電漿發光之光譜分析結果，圖中上方所示之a.之光譜分析結果He濃度較高，以b.、c.順序He濃度降低。使用如圖10(a)之a.所示之高濃度稀有氣體(He)產生電漿之RF電漿法中，出現氮離子 N_2^+ 、 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 、 $N_2(1^{st} \text{ p.s.})$ 。圖10(a)之c.係稀有氣體(He)濃度極低接近純氮之RF電漿法之電漿發光。如上所述，藉由RF電漿法或ECR電漿法之所謂減壓電漿法

的成膜中，因壓力較低故氮難以進入易產生氮缺損。又，因產生電漿損害的低壓下之成膜，故無法提高產量或膜質。進而，因使用稀有氣體故產生稀有氣體管理或成本增加不適合之一般問題外，使用RF電漿法或ECR電漿法之減壓電漿法產生之電漿中，於觀測氮活性種之情形時，幾乎不會產生作為本發明著眼之氮電漿之中性活性種的 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 以及 $N_2(\text{H.I.R.})$ ，特別是 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 。

如圖10(a)所示，該情形與a、b、c分別表示之He/ N_2 比(He濃度)不同無關，He/ N_2 電漿係於波長300~400 nm附近支配性觀測 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 、於波長600~900 nm附近支配性觀測稱為 N_2 第一·正·系統($1^{st} \text{ positive system}$ ，以下記述為 1^{st} p.s.)之電漿化之氮氣 $N_2(1^{st} \text{ p.s.})$ ，亦可理解下述情形：波長300~400 nm附近觀測之 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ ，其於稀有氣體(He)濃度極低接近純氮狀態下明顯減少。進而，圖10(a)中*表示He信號，使用圖10(a)之高濃度稀有氣體(He)之a.中，於其波長430 nm附近出現 N_2 離子 N_2^+ 發光。該 N_2 離子 N_2^+ 於基板形成氮化膜或氮化膜之情形時，與作為中性活性種之 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 以及 $N_2(\text{H.I.R.})$ 相比具有電性能量份衝突時之衝擊增大，故造成電漿損害。又，使用圖10(a)之高濃度稀有氣體(He)之a.中，於波長430 nm附近出現之 N_2 離子 N_2^+ 發光，其於改變He/ N_2 比降低稀有氣體(He)濃度之b、c.中，其發光強度大小極低，但如上所述 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 發光強度大小亦變低。

對此，於圖10(b)之使用藉由施加脈衝狀電場獲得之電漿

的脈衝電漿法中，支配性觀測到 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 以及 $N_2(\text{H.I.R.})$ ，幾乎無法觀測到 N_2 離子 N_2^+ 。

如比較藉由圖 10(a)之 RF 電漿法之 He/ N_2 電漿發光與藉由圖 10(b)之脈衝電漿法之 N_2 電漿發光所明示，先前通常使用之圖 10(a)之減壓電漿法(亦稱為真空電漿法)中，於產生之氮電漿中支配性觀測到 $N_2(1^{st} \text{ p.s.})$ ，圖 10(b)之脈衝電漿法中，於產生之氮電漿中支配性觀測到 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 以及 $N_2(\text{H.I.R.})$ 。藉此，為獲得作為氮電漿之中性活性種之 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 以及 $N_2(\text{H.I.R.})$ ，事實上僅藉由 RF 電漿法或 ECR 電漿法之減壓電漿法較為困難，使用藉由本發明之大氣壓附近之壓力下進行之交替電場的電漿法才可實現。

圖 11 係說明源自發光光譜之圖，亦係氮分子之電位能量 (eV) 圖。

作為氮活性種，可觀測 $N_2(1^{st} \text{ p.s.})$ 、 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 以及 $N_2(\text{H.I.R.})$ ，各種遷移狀態係如圖 11 箭頭所示。藉由減壓下之 ECR 電漿法、RF 電漿法產生之電漿之氮活性種係 $N_2(1^{st} \text{ p.s.})$ ，先前之 ECR 電漿法、RF 電漿法中，該 $N_2(1^{st} \text{ p.s.})$ 係作為氮電漿用於成膜等。對此，本發明中，使用於平行平板電極施加脈衝狀電場於大氣壓附近壓力下產生電漿之脈衝電漿法。藉由該脈衝電漿法產生之大氣壓非平衡電漿，其係作為活躍的中性氮激發種之 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 、 $N_2(\text{H.I.R.})$ ，使用該 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 、 $N_2(\text{H.I.R.})$ 作為氮電漿。

圖 12 係表示氮電漿之發光分析結果圖，表示有氮活性種以及氮離子 N_2^+ 之放電壓力依存性。縱軸表示發光強度

(kcps)，橫軸表示氮壓力(Torr)，於放電電極之脈衝頻率10 kHz、氮氣流量1.5升/分鐘之條件下增加氮壓力之情形之觀測例。圖12中，a.表示氮離子 N_2^+ 之發光強度壓力依存性、b.表示 $N_2(1^{st} \text{ p.s.})$ 之發光強度壓力依存性、c.表示 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 之發光強度壓力依存性、d.表示 $N_2(\text{H.I.R.})$ 之發光強度壓力依存性。

如圖12所示，於接近真空之低壓下，產生氮離子 N_2^+ 同時產生氮活性種之 $N_2(1^{st} \text{ p.s.})$ 以及 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 之氮電漿，不會產生氮活性種之 $N_2(\text{H.I.R.})$ 之氮電漿。

若增加氮壓力，則 $N_2(1^{st} \text{ p.s.})$ 以及氮離子 N_2^+ 會逐漸減少，於氮壓力500(Torr)附近無法觀測兩者之發光強度(kcps)。又， $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 係即使增加氮壓力，發光強度(kcps)亦幾乎不變化，以氮壓力400(Torr)附近為界限時，急劇增強發光強度(kcps)。

另一方面，於接近真空之低壓下，若增加氮壓力則未產生之 $N_2(\text{H.I.R.})$ 會逐漸增加，於大氣壓附近之氮壓力500(Torr)附近下產生之氮電漿，其幾乎全量成為作為中性氮活性種之 $N_2(\text{H.I.R.})$ 以及 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 。如圖12所明示，於氮壓力300(Torr)附近 $N_2(1^{st} \text{ p.s.})$ 與 $N_2(\text{H.I.R.})$ 之生成量發生逆轉。

考慮到該等情形，認為於藉由先前之ECR電漿法或RF電漿法之減壓電漿法中，使用低壓下產生之 $N_2(1^{st} \text{ p.s.})$ 作為氮電漿。對此，於本發明之大氣壓附近之壓力下進行之脈衝電漿中，具有下述特徵：使用大氣壓附近之氮壓力300(Torr)

進而500(Torr)附近成為支配性之 N_2 (H.I.R.)以及 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 作為氮電漿。

圖13係比較說明 N_2 電漿發光與He/ N_2 電漿發光之放電壓力依存性的圖，圖13(a)表示藉由RF電漿法之He/ N_2 電漿發光之壓力依存性，圖13(b)表示藉由脈衝電漿法之 N_2 電漿發光之壓力依存性。圖13(b)與圖12係同一圖。

圖13(a)係藉由RF電漿法之He/ N_2 電漿發光，該RF電漿法係使用稀有氣體(此處為He)低壓下產生氮電漿者。如圖13(a)所示，藉由He/ N_2 電漿發光產生之氮電漿，其跨越觀測壓力全部區域僅產生 $N_2(1^{st} \text{ p.s.})$ ，幾乎不會產生氮活性種為中性活性種之 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 以及 N_2 (H.I.R.)之氮電漿。應著眼於下述情形：He/ N_2 電漿中，即使接近大氣壓之壓力下，只要採用RF電漿法，就可支配性產生 $N_2(1^{st} \text{ p.s.})$ 。

如與圖13(b)相比明示，於本發明之大氣壓附近壓力下進行之脈衝電漿法中，於大氣壓附近之氮壓力300(Torr)進而500(Torr)附近，可支配性產生 N_2 (H.I.R.)以及 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 。

如此，於氮電漿解析結果中，電極間之放電區域係藉由直接方式之電漿觀察(參照圖3～圖7)實現，又，自電極內部吹出之擴散區域係藉由遠距方式之電漿觀察(圖8～圖10)實現。

本發明之特徵在於：大氣壓附近之壓力下進行之脈衝電漿法中，採用使用自電極內部吹出之存在於擴散區域之電漿的遠距型，將於該擴散區域支配性之 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 以及 N_2 (H.I.R.)作為氮電漿，用於氧氮化膜或氮化膜之形成中。

再者，將使用 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 為支配性之存在於放電區域之電漿的直接型，用於氧氮化膜或氮化膜之形成中。作為更好之態樣，可使用 500(Torr) 以上之壓力下自電極內部吹出之存在於擴散區域之電漿的遠距型，且使用純度較高之氮氣，藉此產生圖 12 所示之 $N_2(\text{H.I.R.})$ 以及 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 。

圖 14 係表示氮活性種之 N_2^+ 之氮壓力依存性的圖。如圖 14 所示，於 500(Torr) 以上之壓力下，可降低與電漿損害有關之氮離子 N_2^+ 之發生。

又，因於接近大氣壓之壓力下進行氮化，故氮易於混入被處理物，即易於摻雜。

進而，如圖 14 所示，由於氮離子 N_2^+ 造成之電漿損害與氮壓力(Torr)有關，於氮壓力 500(Torr) 下不會生成氮離子 N_2^+ 種，故考慮到降低電漿損害之方面，具有下述效果：於 500(Torr) 以上之壓力下，使用本遠距型或直接型脈衝電漿法，利用支配性出現之 $N_2(\text{H.I.R.})$ 及/或 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 活性種。

以下，根據圖式詳細說明本發明之氮化膜形成裝置以及氧氮化膜形成裝置之一實施形態。

圖 15 係概視性地表示本實施形態之氧氮化膜形成裝置之構成的圖，圖 15(a) 係其立體圖，圖 15(b) 係其剖面圖。

本實施形態之氮化膜形成裝置以及氧氮化膜形成裝置，其係對應於供給之氮氣純度而適當區分之名稱，基本上採用同一構成。於供給之氣體適用僅包含作為氧源之超微量(例如 1 ppm 以下) O_2 、水(H_2O)或氧化物之氮氣之情形時，稱為氮化膜形成裝置，於適用含有多於該超微量(例如 1 ppm)

且為0.2%以下之 O_2 、水(H_2O)或氧化物之氮氣之情形時，稱為氮化膜形成裝置。本氮化膜形成裝置，其藉由於下述氮化膜形成裝置之氮氣供給部安裝選擇吸著 O_2 、 H_2O 或氧化物的過濾器實現。以下，以氮化膜形成裝置為代表加以說明。

於圖15中，氮化膜形成裝置20係使用藉由遠距型之脈衝電漿方法，於作為晶圓、電子基板等被處理物之基板30上形成氮化膜之裝置，其具備有於對向面設置幾乎未含有氧化物之固體介電體21a、22a的一對平行平板放電電極21、22，於對向之放電電極21、22間施加交替電場(例如脈衝狀電場)之電源23，供給氮氣之氮氣供給部24，作為反應容器之腔室26以及進行排氣之泵27。又，25係於放電電極21、22間產生之電漿，圖中，自放電電極21、22間之極板間上方，自氮氣供給部24供給於電極內部(極板間)之氮氣，係藉由脈衝狀電場電漿化，自極板間下方面向放電電極21、22下方吹出。該氮化膜形成裝置20之反應部設置於腔室26內。於圖15(b)中，基板30上形成氮化膜時，暫時以氮氣淨化腔室26內，例如保持於500 Torr進行氮化處理。

基板30載置於晶圓盤31上，晶圓盤31係藉由移動機構32移動，以可均勻處理基板30全面之方式構成。再者，移動機構之構成為：移動代替晶圓盤31設置放電電極21、22之頭側。再者，作為移動機構32，藉由使用可任意調整搬送帶等輸出速度者，可如下所述改變暴露於氮電漿之氮化時間，控制形成膜厚。進而，晶圓盤31亦可具有用於加熱基

板30之加熱機構。該情形時，作為藉由晶圓盤31之基板30之加熱溫度，較好是50℃以上，更好是100℃以上。如此，加熱基板30產生之氧氮化膜中，可實現對於被處理物(基材)之氮之穩定性鍵結，即使自腔室26取出生成氧氮化膜之基板30而移至大氣環境中後，亦可防止不穩定鍵結之氮置換為氧，可抑制其後進行之氧化。

氧氮化膜形成裝置20，其將自氮氣供給部24供給之氮氣吹入作為被處理物之基板30表面，電源23於放電電極21、22施加脈衝狀電場電漿化氮氣，吹入基板30表面。

[大氣壓]

氧氮化膜形成裝置20係於大氣壓附近壓力下進行處理。所謂大氣壓附近之壓力，係指易於調整壓力且使用於放電電漿處理之裝置簡單的300～1000 Torr(約 $3.999 \times 10^4 \sim 13.33 \times 10^4$ Pa)之壓力，特別好的是作為中性活性種之 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 以及 $N_2(\text{H.I.R.})$ 成為支配性(參照圖12)，且消除由於氮離子 N_2^+ 種造成之電漿損害的500 Torr(約 6.665×10^4 Pa)以上之壓力(參照圖14)。又，為避免產生異常放電且使其穩定，較好是800 Torr以下。

又，亦可加熱形成氧氮化膜之基板30表面，亦可保持為室溫。通常考慮對基板之損害、成膜速度、覆蓋性、膜厚等，適宜設定基板30之溫度，但如下所述藉由本實施形態之氧氮化膜形成裝置20形成之氧氮化膜，其幾乎未依存於氮化時間・溫度，以均勻且極短時間成膜氧氮化膜，亦可藉由中性活性種 $N_2(\text{H.I.R.})$ 及/或 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 之生成量或氮

化時間控制成膜厚度。進而，因無電漿損害本身，故氮化時間或氮化溫度之條件與先前之成膜方法相比特別寬鬆。本實施形態中，氮化溫度使用室溫 $\sim 500^{\circ}\text{C}$ 。

[氮氣]

作為本發明之氧氮化膜形成中之氮氣，使用氮氣99.9998 $\sim$ 99.9999%之高純度氮氣。氮氣以外之成分，係極微量包含於上述高純度氮氣中之 O_2 或水(H_2O)。然而，藉由實驗判明下述情形：本實施形態之氧氮化膜之形成方法，為於大氣壓附近之500 Torr以上之高壓力下成膜而使用上述高純度氮氣，且將腔室26內壓力調整為大氣壓附近之壓力，但此時，因暫時將腔室26內排氣為高真空後導入多量氮氣淨化腔室26內，故形成本氧氮化膜時，即使將腔室26內排氣為高真空，亦可存在有殘存之適量 O_2 或 H_2O 等氧化物。藉由實驗亦可發現下述情形：即使使用上述高純度氮氣將腔室26內壓力調整為大氣壓附近之500 Torr以上之高壓力下之情形時，腔室26內之氧氮化膜形成裝置20之系中，分壓下含有極少量(例如，數mTorr)作為雜質之水(H_2O)。

上述高純度氮氣，於使用氮氣與稀有氣體之混合氣體的先前之熱氮化法中稱為高純度氮氣，因並非實施特別處理之氮氣故可易於導入。即，無需調整氮氣與稀有氣體之混合條件，僅使用上述高純度氮氣即可，不需對用以形成氧氮化膜之 H_2O 或 O_2 進行管理調整。如下所述，儘管直接使用上述高純度氮氣，亦可獲得介電特性或洩漏電流特性極優良且均勻之SiON膜。如此，直接使用無需調整混合比之高

純度氮氣，具有降低成本且易實施之效果。

[放電電極]

放電電極21、22係由鐵、銅、鋁等金屬單體，不銹鋼、黃銅等合金，金屬間化合物等所構成。各電極之至少電極對向面為了防止電弧放電，故電極間距離為固定且配置有固體介電體。作為固體介電體，可使用一般之氧化鋁或玻璃、聚四氟乙烯、聚對苯二甲酸乙二醇酯等塑料，使該等複層化者等各種之物。更好是氮化鋁AlN、氮化矽Si₃N₄、氮化硼BN等。該介電體層厚度較好是0.01~4 mm左右。固體介電體21a、22a較好是比介電率為2以上(25℃環境下，以下相同)。又，亦可使用陶瓷或樹脂等板狀物、薄板狀物、薄膜狀物，覆蓋電極之外周圍。本實施形態使用氮化鋁AlN作為固體介電體21a、22a。

於放電電極21、22間，自電源23施加包含高頻、微波之交流波，脈衝波以及該等組合波形等之電壓而產生電漿，較好是施加脈衝狀電壓。電源23中形成之脈衝狀電壓較好是內脈衝型，例如圖16(a)所示之電壓上升時間、下降時間為10 μs以下，較好是1 μs以下，電場強度10~1000 kV/cm左右，較好是50~1000 kV/cm，頻率為0.5 kHz~1 MHz，持續時間為0.5~200 μs，關閉時間為0.5~1000 μs，較好是0.5~500 μs。改變施加於電極之電壓或脈衝頻率，調整形成氮化膜之處理速度。

施加上述電壓之電極間距離為0.1~5 mm，較好是考慮放電均勻性為5 mm以下，使用存在於放電區域之電漿的直接

型之情形時，較好是0.5~2 mm，使用自電極內部吹出之存在於擴散區域之電漿的遠距型之情形時，較好是0.1~2 mm。又，電流密度為10~5000 mA/cm²，較好是50~500 mA/cm²。脈衝狀電壓波形，除可使用圖示之內脈衝型外，還可使用圖16(b)所示之方形波型、變調型等適宜波形。又，圖16中列舉電壓施加為正負之反覆者，但亦可使用於正或負任一極性側施加電壓之所謂片波狀波形。又，亦可使用雙極型波形。

自電源23輸出之脈衝狀電壓波形並非限定於此處列舉之波形，脈衝上升時間越短越有效進行電漿產生時之氣體電離。若脈衝上升時間超過100 μs則放電狀態易移行至電弧變得不穩定，無法期待藉由脈衝電壓之高密度電漿狀態。又，上升時間越早越好，但具有常壓下產生電漿程度之大小之電場強度，且產生上升時間較早之電場的裝置中存有制約，現實中難以實現未滿40 ns之上升時間的脈衝電場。上升時間更好是50 ns~5 μs。再者，此處所述之上升時間，其係指電壓變化連續為正之時間。

又，較好是脈衝狀電壓之下降時間亦急速，較好是與上升時間相同之100 μs以下，本實施形態中使用之圖16(a)之脈衝狀電壓中，將上升時間與下降時間設定為大致相同時間。進而，亦可使用脈衝波形、上升時間、頻率不同之脈衝進行調變。脈衝狀電壓之頻率較好是0.5 kHz~1 MHz。若未滿0.5 kHz，則因電漿密度較低故處理中較耗時，若超過1 MHz則超過500 Torr之高壓力下之放電中，存有根據電

極大小、構成必須調整整合等投入電力與反射電力之情形。更好是1 kHz以上，藉由施加如此之高頻率脈衝電壓，可大大提高電漿處理之處理速度。對於頻率之上限並未加以特別限定，亦可為常用之13.56 MHz、試驗中使用之500 MHz之高頻率帶。若考慮易取得與負荷之整合性或安裝性，則較好是500 MHz以下，藉由施加如此之脈衝電壓可大為提高處理速度。

又，脈衝狀電壓之脈衝持續時間較好是0.5~200 μs ，其原因在於：當未滿0.5 μs 時放電不穩定，當超過200 μs 時易移行至電弧放電。更好是3 μs ~200 μs 。此處，所謂一個脈衝之持續時間，其於圖16中以t表示，指包含ON、OFF反覆之脈衝電壓中之連續脈衝之時間。

可適宜決定圖16所示之脈衝狀放電電壓大小，但於本實施形態中，可將電極間之電場強度設定為10~1000 kV/cm之範圍，更好是20~300 kV/cm。設定為該範圍內，其原因在於：當電場強度未滿10 kV/cm時處理較耗時，當超過1000 kV/cm時易產生電弧放電。又，亦可於施加脈衝狀電壓中重疊直流。

[Si材料]

本實施形態之處理材料(被處理物)係矽晶圓30，藉由本發明之電漿處理之氮化膜形成中，矽晶圓表面溫度與上述晶圓盤31之加熱溫度有關，較好是50℃以上，更好是100℃以上。再者，當然亦可使用矽晶圓外之被處理物作為材料。

[遠距型]

如上述圖12之發光分析所示，因本實施形態之氧氮化膜形成裝置20使用大氣壓附近之氮壓力500(Torr)以上時產生之 N_2 (H.I.R.)以及 N_2 (2nd p.s.)作為氮電漿，故採用如圖8以及圖9中說明之使用自電極內部吹出之存在於擴散區域之電漿的遠距型。

遠距型中，使如圖15所示對向之放電電極21、22間產生的電漿導入配置於放電空間外之矽晶圓30接觸。

又，該遠距型係可列舉延長固體介電體形成電漿誘導噴嘴，吹向配置於放電空間外之矽晶圓之方法等，可使用安裝於平行平板型電極與其各電極板之矽晶圓30側緣部之長尺型噴嘴(再者，於圖15(b)中省略圖示)、安裝於同軸圓筒型電極與其各電極板之矽晶圓30側緣部之圓筒型噴嘴的組合。再者，噴嘴前端之材質未必是上述固體介電體，只要與上述電極絕緣就可為金屬等。

該等中，通過具有氣體吹出口噴嘴之固體介電體，將對向電極間產生之電漿噴附於矽晶圓之方法，因下述原因故其係減輕對矽晶圓造成電性熱負擔之較好方法：矽晶圓30直接暴露於高密度電漿空間之情形較少，僅向矽晶圓表面之作為目的之部位搬送電漿狀態之氣體，形成氧氮化膜。進而，亦可於被處理基材之矽晶圓側施加偏壓。

再者，於藉由本發明之電漿處理形成氧氮化膜中，為提高膜質，較好是於產生電漿不久後至放電穩定期間進行預備放電，其後接觸於被處理材料。

又，基於防止矽晶圓或形成中之氧氮化膜接觸於大氣中

之濕潤空氣或其他雜質方面，必須於惰性氣體環境內進行處理，因此，除使用將上述電漿接觸於矽晶圓形成氮化膜之裝置外，亦可使用下述裝置：如圖15(b)之腔室26所示例如覆蓋該裝置本身，附加於惰性氣體環境中保持電漿與矽晶圓之接觸部附近之機構的裝置。再者，作為該惰性氣體，亦可充滿未結合稀有氣體等之氣且未含有氧之氣體，圖15(b)中以自氣體供給部24至電極間周圍之腔室26內供給氮之方式構成，但供給至電極間周圍之腔室26內之氣體，只要未含有氧之氣體，就不會限定作為稀有氣體或導入電極板間之氣體的氮。

又，作為搬送矽晶圓之機構，可使用搬送輸送帶、搬送機器人等搬送系。

以下，就如上所述構成之本實施形態之氮化膜形成裝置20之動作加以說明。

如圖15所示，自氣體供給部24向所對向之放電電極21、22間供給氮氣濃度為99.9998～99.9999%之高純度氮氣，於藉由包含AlN之固定介電體21a、22a覆蓋之放電電極21、22間自電源23施加脈衝狀電壓產生輝光放電，導入放電電極21、22間之氮氣被電漿化，自放電電極21、22下方之氣體噴出口吹向矽晶圓基板30之表面。

經過電漿化之氮氣，其係於擴散區域壓力300(Torr)、特別是500(Torr)以上時產生之 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 以及 $N_2(\text{H.I.R.})$ 為支配性之中性活性種。藉由該 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 以及 $N_2(\text{H.I.R.})$ 與源自極微量包含於高純度氮氣之 O_2 或水分(H_2O)等之氧化物，於

矽晶圓30之基板表面形成優質矽氧氮化膜。如下所述，該氧氮化膜係以短時間完成氧氮化，以所期望之膜厚(例如1.6 nm)直接停止成膜。又，該氧氮化膜之膜質良好，均勻性亦較為優良。因此，由於作成利用量子構造之量子裝置，故特別有效。

使用本發明之脈衝電場之大氣壓附近下之放電中，完全無需使用為於RF電漿法中產生穩定電漿所需之稀有氣體，可於電極間大氣壓下直接產生放電，可於藉由更單純化之電極構造、放電順序之大氣壓電漿裝置以及處理手法，於室溫等低溫下實現高速處理。又，亦可藉由脈衝頻率、電壓、電極間隔等之參數，調整與氧氮化膜形成有關之參數。

此處，本實施形態中，藉由供給上述高純度氮氣形成氧氮化膜，但無需完全改變圖13之構成，只要將供給之氣體改變為僅含有作為氧源之超微量(例如1 ppm以下) O_2 或 H_2O 等氧化物之氮氣，就可形成良好之氮化膜。

氮氣係僅含有作為氧源較好是1 ppb以下之氧或氧化物之高純度氮氣，可於氧氮化膜形成裝置20之氮氣供給部24或來自該氮氣供給部24之氮氣導入路徑中安裝選擇吸著 H_2O 或 O_2 之過濾器，藉此簡單實現。

[實施例1]

使用上述構成之氧氮化膜形成裝置20，設定壓力為500 Torr、氮氣流量為10 升/分鐘、施加電壓為3.36 kV、脈衝頻率為30 kHz、氮化時間為30秒～10分鐘、氮化溫度為室溫～500℃、處理基板為p-型(111)Si，進行實驗。又，設定

氧氮化膜形成裝置20之放電電極21、22之寬度L為20 mm，放電電極21、22之氣體流路方向之高度為15 mm，放電電極21、22間之距離為1 mm，自放電電極21、22之吹出口(設置噴嘴時為其噴嘴前端，或電極板之處理基板側緣部兼有噴嘴時為其緣部)至處理基板為止之距離為5 mm。以下說明此時之實驗結果。

如上述圖9所述，藉由遠距型之自電極內部吹出之存在於擴散區域的電漿時，作為中性活性種之 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 以及 $N_2(\text{H.I.R.})$ 成為支配性之理由並未明確，但於電極內部之放電區域激發較多電漿重複衝突並且自吹出口擴散時，認為於某距離中殘留結果上所需之氮活性種。因此，自放電電極21、22之吹出口至處理基板為止之距離，其作為生成良好氧氮化膜之條件較為重要。本實施例中，於上述氧氮化膜形成裝置20之構成條件中，設定自放電電極21、22之吹出口至處理基板為止之距離為5 mm，氮氣流量為2~10升/分鐘。因此，若可獲得將距離以及氣體流量作為參數之擴散區域中的氮電漿空間分佈之詳細實驗結果，則可形成更精密之氧氮化膜。

本實施例係因使用上述遠距型氧氮化膜形成裝置20，於大氣壓附近之500 Torr以上之高壓力下使用99.9998~99.9999%之高純度氮氣進行成膜，故即使於僅含有極少量 O_2 之環境中亦可形成氧與氮共存之氧氮化膜。本實施例中，雖然使用作為極微量包含於6 σ (6ナイン)高純度氮氣之雜質的氧化物，但即使是使用作為雜質之氧化物態樣，亦因

氧氮化膜形成裝置20本身之成膜製程優良，故而其結果可形成至今尚未存在之高介電率·低洩漏電流之優良特性的氧氮化膜。再者，以下就定量討論氮氣與氧化物之緩和條件之結果加以敘述。

圖17係說明Si基板之氮化條件的圖，圖17(a)表示氮電漿照射前之Si表面之高速電子線繞射像。此處，如可自圖17(a)之高速電子線繞射像所理解，作為處理材料(被處理物)使用之Si基板(矽晶圓30)表面，使用無自然氧化膜狀態者。

又，圖17(b)表示當於暫時將腔室26內排氣為高真空後導入多量氮氣淨化腔室26內實行腔室26內之壓力調整時，將腔室26內排氣為高真空後導入氮氣前，存在於背壓 9×10^{-10} Torr之腔室26中之殘留氣體的分析結果。該情形時，如圖17(b)所示，設置氧氮化膜形成裝置20之腔室26中，僅殘留有 O_2 為 4.99×10^{-8} (Pa)、即 3.74×10^{-10} Torr， H_2O 為 5×10^{-7} (Pa)、即 3.75×10^{-10} Torr。

使用氧氮化膜形成裝置20，於大氣壓附近之500 Torr以上之較高壓力下，使用僅含有作為氧源之超微量(例如1 ppm以下) O_2 或水(H_2O)或氧化物的氮氣，形成氮化膜。完全無需改變圖15之構成，只需將供給之氣體改變為100%氮氣就可形成良好氮化膜。此處，藉由於氧氮化膜形成裝置20之氮氣供給部24中安裝選擇吸著 H_2O 或 O_2 之過濾器，可簡單實現100%氮氣。

圖18係表示藉由本實施例之裝置以及方法以氮化溫度 350°C 、氮化時間10 min之成膜條件下形成於Si基板的氮化

膜之X線光電子分光(XPS)測定結果圖。縱軸表示峰值強度(a.u.)，橫軸表示鍵結能量(eV)。圖18(a)表示Si之窄譜測定結果，圖18(b)表示N之窄譜測定結果。

圖18所示之XPS測定結果，其係高純度氮氣(99.9998%)通過高純度氣體過濾器，將氧化源(H_2O 、 O_2)設為1 ppb以下之情形時的實驗例。

藉由將高純度氮氣(99.9998%)中之氧化源(H_2O 、 O_2)設為1 ppb以下，如圖18(a)所示，鍵結能量102(eV)附近存有源自Si-N鍵結之峰值，根據此情形可確定形成有 Si_3N_4 氮化膜。

可判明藉由更詳細分析形成之氮化膜係氮化膜($\text{Si}_3\text{N}_{3.5}\text{O}_{0.7}$)。

圖19係表示藉由本實施例之裝置以及方法成膜之氮化膜之深度方向之鍵結狀態圖，圖19(a)表示Si之窄譜測定結果，圖19(b)表示N之窄譜測定結果。藉由X線光電子分光測定者，縱軸表示峰值強度，橫軸表示鍵結能量(eV)。圖19中，表示複數之峰值曲線中，表示各峰值曲線之部分係自圖中之上部依次靠向下部，則自成膜之氮化膜表面側越接近Si基板側。峰值曲線之最下方係Si基板。本例中因並未實質上含有氧化源(H_2O 、 O_2)(氧化源在1 ppb以下)，故不會出現 SiO_2 引起之峰值。又，如圖19(b)所明示，可確認Si-N鍵結係均勻分佈於氮化膜之深度方向。

繼而，就藉由本實施例之裝置以及方法成膜之氮化膜之裝置特性加以說明。

圖20係表示藉由本實施形態之裝置以及方法，將氮化溫

度分別設為不同之室溫(RT)、350°C、500°C，氮化時間為10 min之成膜條件下形成之氮化膜之各個介電特性的圖。

圖20係施加頻率10 kHz之電壓時之上述氮化膜容量($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)-施加電壓(V)的測定結果。

如同圖所示之C-V特性測定所示，即使氮化溫度與b.室溫(RT)、c.350°C、d.500°C不同，任何情形時對於a.理論曲線(Ideal curve)，實驗值b.~d.亦可獲得沿理論曲線a.之裝置特性。

圖21係關於氮化膜之洩漏電流特性之比較圖。

如圖21所示，氮化溫度與室溫(RT)、350°C、500°C不同，藉由本實施例之裝置以及方法，藉由脈衝電漿法之常壓電漿法(AP Plasma)生成之膜厚1.8 nm之氮化膜，與藉由低壓CVD法(LPCVD)生成之膜厚3.0 nm之直接氮化膜(Si_3N_4)、或藉由使用自由基管之RF電漿法(RF Plasma)生成之膜厚2.1 nm之直接氮化膜(SiN)相比，儘管其膜厚較薄，亦可成為洩漏電流以1~2位數降低，電性特性(絕緣性)優良者。

再者，雖然現在解析為何洩漏電流會如此大幅降低，但期望通過以下洩漏電流之解析考察。

圖22係說明洩漏電流之直接通道電流之解析圖。

作為洩漏電流之傳導機構列舉之洩漏電流效果，可眾所周知有(1)Pool-Frenkel放出電流、(2)肖特基放出電流、(3)F-N通道電流以及(4)直接通道電流。本發明者等自理論值與實驗結果，推測僅與藉由(4)直接通道電流之洩漏電流有關。可將上述(1)~(3)之洩漏電流稱為質量較差之洩漏電

流，(4)直接通道電流係稱為理想絕緣膜時出現之洩漏電流，考慮到該等情形，藉由本實施例之裝置以及方法形成之氮化膜具有作為絕緣膜之理想特性。上述(4)直接通道電流係與Wentzel-Kramers-Brillouin式近似，可推測有效質量 m^* 之增加與藉由(4)直接通道電流之洩漏電流有關。

圖23係表示藉由本實施例之裝置以及方法，於大氣壓附近之壓力500 Torr、氮化溫度350°C、氮化時間10 min之成膜條件下形成之膜厚1.8 nm之氮化膜之施加電壓(V)-洩漏電流(A/cm²)之測定結果圖。該情形時，儘管大氣壓附近之500 Torr進而常壓附近下，實驗值(Experimental Curve)係與上述Wentzel-Kramers-Brillouin式近似之模擬值(simulated Curve)幾乎一致。自該情形，可認為藉由本實施例之裝置以及方法形成之氮化膜增大表示電子運動之有效質量 m^* 。

如此，其係介電特性優良且具有大幅降低洩漏電流之優良特性的氮化膜，並且根據即存之方法以及裝置，易於實施下述情形等：其成膜製程藉由本實施例之裝置以及方法易形成於Si基板等，可低於先前之低溫下之大氣壓下實施且易聯機化。

藉由本氮化膜形成方法以及裝置製造之氮化膜，因其具有先前之氮化膜不具有之洩漏電流特性等裝置特性，或具有先前之氮化膜無法達成之近似於理論值的優良特性，故期待新穎用途。

圖24係說明藉由本實施例之裝置以及方法成膜之Si氮化之動力學圖，圖24(a)表示氮化膜厚(nm)之氮化溫度(°C)依

存，圖 24(b)表示氮化膜厚(nm)之氮化時間(min)依存。

如圖 24(a)所示，於氮化時間 10 min 條件下，觀測氮化溫度為 25°C、300°C、500°C 之 3 處。其結果明白於各觀測溫度中氮化膜厚為 1~2 nm 即可飽和，確認氮化反應幾乎與氮化溫度無依存關係。

又，如圖 24(b)所示，於氮化溫度 350°C 條件下，觀測氮化時間為 0.5 min、3 min、10 min 之 3 處。其結果明白於各觀測時間中氮化膜厚為 1~2 nm 附近即可飽和，確認氮化反應幾乎與氮化時間無依存關係。

因此，於氮化膜生成中，考慮作為中性活性種之 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 以及 $N_2(\text{H.I.R.})$ 之哪一個有助於氮化膜生成，就生成之膜厚控制可能性以及氮化膜之電性特性(絕緣性)，藉由圖 25 以及圖 26 加以說明。

圖 25 係表示氮化溫度 350°C、氮化時間 10 min、氮氣壓力在 50~700 Torr 變化之情形時，氮化膜之膜厚-壓力特性、以及作為中性活性種之 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 之發光強度-壓力特性圖。於該情形時，自構造評價(X線光電子分光測定)算出之生成之氮化膜組合係 $Si_3N_{3.5}O_{0.7}$ 。

如圖 25 所示，於 400~700 Torr 之壓力範圍中，氮化膜之膜厚表示 1.6 nm 之固定值，於 50~400 Torr 壓力範圍內隨著壓力減少降低。對於該壓力之氮化膜之膜厚變化，其與發光分析觀測之作為中性活性種之 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 的發光強度-壓力特性之中性活性種 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 的發光強度變化一致，可判明中性活性種 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 有助於大氣壓附近之氮化反應。

圖 26 係表示改變氮氣壓力之情形之氮化膜之膜厚-氮化溫度特性圖。

如圖 26 以及上述圖 24 所示，可判明下述情形：只要相同之氮氣壓力大小，則生成之氮化膜之膜厚與氮化溫度就無依存關係，可藉由相同之反應機構形成氮化膜。

其結果，可判明下述情形：藉由氮氣壓力大小控制中性活性種 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 之生成量，藉此可意圖控制所生成之氮化膜之膜厚。

又，關於氮化膜之電性特性(絕緣性)，如圖 20 之氮化膜之情形時說明般，氮化溫度與室溫(RT)、 350°C 、 500°C 不同，其容量-電壓特性(C-V)大致一致，又，如圖 21 之氮化膜之情形時說明般，儘管氮化溫度不同施加電壓-洩漏電流特性(I-V)亦一致，自上述情形可理解與氮化溫度無依存關係之情形。

其結果，如藉由圖 24 說明般，氮化反應與氮化溫度幾乎無依存關係，根據氮氣壓力大小，控制中性活性種 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 之生成量，藉此可意圖控制所生成之氮化膜之電性特性(絕緣性)。

另一方面，圖 27、圖 28 係藉由脈衝電漿法之常壓電漿法(AP Plasma)與 RF 電漿法(RF Plasma)，對比表示上述 500 Torr 之壓力、 350°C 之氮化溫度形成氮化膜之情形時的氮化時間與所生成之氮化膜厚度之關係圖。再者，圖 27 與圖 28 係除橫軸之氮化時間刻度為線形或對數不同外，表示同一資料者。

於圖 27、圖 28 中，常壓電漿法與 RF 電漿法，均可藉由其氮化時間之變化控制約 1 nm 之膜厚範圍，雖然常壓電漿法依存於其氮化時間之膜厚變化與 RF 電漿法依存於氮化時間之膜厚變化相比更為激烈，但因其變化在 0.1 min 至 10 min 之時間範圍內，故可易於控制。並且，藉由常壓電漿法依存於氮化時間的膜厚變化區域與 RF 電漿法之依存於氮化時間的膜厚變化區域相比，其膜厚較薄。

因此，如圖 27、圖 28 所示，即使對於 RF 電漿法，常壓電漿法以相同的氮氣壓力、相同的氮化溫度，可以短時間形成更薄之氮化膜。

其結果，藉由中性活性種 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 之生成量以氮氣壓力大小保持一定而控制氮化時間，從而可意圖控制所生成之氮化膜之膜厚。

繼而，圖 29 係藉由常壓電漿法 (AP Plasma) 與 RF 電漿法 (RF Plasma) 對比表示氮化膜之膜厚與基板溫度之關係者。

圖 29 表示：於常壓電漿法中，於上述 500 Torr 之壓力、氮化時間 10 min 之成膜條件下，於 RT~500°C 範圍內改變基板溫度之溫度 (氮化溫度) 所形成之各氮化膜之膜厚。又，於 RF 電漿法中，表示於壓力 1×10^{-5} Torr 之壓力、氮化時間 60 min 之成膜條件下，於 RT~500°C 範圍內改變基板溫度之溫度 (氮化溫度) 所形成之各氮化膜之膜厚。

藉由常壓電漿法生成之氮化膜之膜厚並不依據其氮化溫度，對於獲得固定膜厚之氮化膜，藉由 RF 電漿法生成之氮化膜之膜厚係根據其氮化溫度大小有所不同，其膜厚係於

大致 1 nm 範圍內變動。

因此，生成藉由常壓電漿法生成之氮化膜之情形時，可不依據基板溫度之溫度(氮化溫度)生成固定膜厚之氮化膜。

如上說明，控制生成之膜厚之情形時，於藉由本實施形態之常壓電漿法中，中性活性種 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 生成量以氮氣壓力大小加以控制，控制其氮化時間，從而可易於控制所希望之膜厚，即控制生成之氮化膜之電性特性(絕緣性)。

再者，於說明中，使用圖 30 所示之裝置，進行與本發明對比之藉由 RF 電漿法之氧氮化膜及氮化膜之生成。

於圖 30 中，RF 電漿氮化膜形成裝置 50，係於反應室 51 內具備有設置被處理物之基板 52 之平臺 53，用於使施加 RF 高頻所導入之氣體自由基化之自由基管 54，且其構成為：於自由基管 54 連接有氣體供給源(氮氣)55，反應室 51 中連接有用於將該反應室設為低壓之泵(例如渦輪分子泵；TMP)56。

圖 31 係藉由如此構成之 RF 電漿氮化膜形成裝置 50 與上述說明之本發明之氮化膜形成裝置，於室溫 $\sim 500^{\circ}\text{C}$ 之特定氮化溫度範圍內，於作為被處理物之基板(p-型(111)Si)上形成氮化膜之情形的比較表。

如此，根據本發明之氮化膜形成裝置，與 RF 電漿氮化膜形成裝置 50 相比，可在大氣壓附近之壓力下以極短處理時間(氮化時間)，形成氮化膜。

若總結藉由本實施例之裝置以及方法形成之氮化膜特徵，則為如下所述。

如構造評價(XPS)所示，藉由通過高純度氣體過濾器供給

高純度氮氣，將氧化源(H_2O 、 O_2)設為1 ppb以下，形成氮化膜 $\text{Si}_3\text{N}_{3.5}\text{O}_{0.7}$ 。又，可確認形成之Si-N鍵結均勻分佈於氮化膜之深度方向之情形。

又，如Si氮化之動力學所示，氮化反應與氮化時間・氮化溫度無依存關係，且氮化膜厚為1~2 nm時飽和結束氮化，故可實行低溫・高速氮化。

氮化時間之大幅縮短，可提高製程步驟之時間效率。

又，可形成1.6 nm之完全氮化膜，且其氮化膜厚1.6 nm時停止反應，例如與貼附CVD膜製程組合，可擴大以量子裝置為首的新材料。

例如，考慮到可嚴格控制氮化製程，如上述圖2中之左側方塊所示，可於例如MOS電晶體之高介電率絕緣體等氧化物(例如 ZrO_2 、 HfO_2)中微量摻雜氮N。又，與含有Ca、In、Al等之成膜氣體一起使用本氮電漿，如上述圖2中之右側方塊所示，可使氮化物半導體膜(例如CaN、InN、AlN)成膜。

[實施例2]

[氮氣與氧化物之混合條件]

繼而，於本發明之氧氮化膜及氮化膜之形成方法以及裝置中，藉由於導入電極板間之氮氣中混入的 O_2 添加量(於導入之氮氣中所含的自氣體供給部24供給之 O_2 流量)之關係，說明氮氣與氧化物之混合條件。

圖32係表示將導入電極板間之氮氣流量固定設為10 slm，對應於混入之 O_2 添加量生成之氧氮化膜之介電特性的圖。以壓力成為500 Torr之方式，調節排氣量。

如圖 32 之 C-V 特性測定所示，將高純度 N_2 氣體之 C-V 特性曲線 a. 作為基準，若對於其氮氣逐步添加氧氣，則對應於其添加量之增加，如 C-V 特性曲線 b. ~ e. 所示，可知特性曲線之遲滯曲線之寬度變窄。

另一方面，圖 33 係表示對於氮氣之氧氣添加量與圖 32 所示之 C-V 特性曲線之遲滯特性的平帶移動(平帶電壓移動)之關係，對於氮氣之氧氣添加量與圖 32 所示之遲滯特性之遲滯寬度之關係圖。

如圖 33 所示，C-V 特性曲線之遲滯特性之平帶移動，其於氮氣中幾乎未添加氧氣之氧添加量為 0 ~ 2 sccm 之區域中，偏向施加電壓之負電壓側飽和，若氧添加量超過 2 sccm，則 C-V 特性曲線之遲滯特性之平帶移動開始遷移(移位)至施加電壓之正電壓側。

對此，可判明下述情形：C-V 特性曲線之遲滯寬度，其於氮氣中幾乎未添加氧氣之氧添加量為 0 ~ 2 sccm 之區域中，C-V 特性曲線之遲滯寬度增大之狀態下飽和，但氧添加量為 2 ~ 3.5 sccm 之區域中，C-V 特性曲線之遲滯寬度減少，氧添加量大於 3.5 sccm 之區域中以減少狀態飽和。

藉此，若氧添加量增加則較好是縮小 C-V 特性曲線之遲滯曲線寬度，相反，若增加氧添加量則 C-V 特性曲線之遲滯特性之平帶移動產生遷移(移位)，導致其值對於施加電壓之正電壓側之偏差增大。

因此，可判明下述情形：若考慮生成之氧氮化膜之 C-V 特性，則其遲滯特性之遲滯寬度減少，平帶移動未偏向任

一正負側，較好是於氮氣中添加5.5 sccm氧氣之狀態，若優先考慮氧氮化膜之C-V特性，則較好是於氮氣中添加極少量之氧氣。

圖34係表示對應於混入於導入電極板間之氮氣之 O_2 添加量的絕緣電壓(介電電壓)與洩漏電流之關係圖。

藉由圖34判明下述情形：若逐步增加對於氮氣之氧氣添加量，則洩漏電流減少，圖中雖未圖示，但過量添加並非較好。

O_2 添加量為5.5 sccm時獲得之氧氮化膜組成，自XPS計算為 $Si_3N_{1.2}O_{4.3}$ 。

因此，考慮控制洩漏電流之情形時，可判明高純度氮氣未必較好。

其次，亦考慮與上述洩漏電流之關係，進而說明對導入電極板間之氮氣的氧氣添加。

圖35係表示於導入之氮氣中未混入氧氣之情形時，以直接電漿方式觀測之氮電漿發光之光譜分析結果圖。

圖36係表示於導入之氮氣中僅添加1.5 sccm氧氣之情形時，以直接電漿方式觀測之氮電漿發光之光譜分析結果圖。

圖35與36中，縱軸均表示發光強度(a.u.)，橫軸均表示波長(nm)，支配性觀測 $N_2(2^{nd}p.s.)$ 之波長300~400 nm附近之波長200~350(nm)部分。

圖35所示之氮氣中未混入氧氣之情形時，於波長300~350(nm)部分支配性觀測經過電漿化之氮氣 $N_2(2^{nd}p.s.)$ 。對此，圖36所示之氮氣中添加1.5 sccm氧氣之情形時，與圖35

所示之氮氣中未混入氧氣之情形相同，於波長300～350(nm)部分，支配性觀測經過電漿化之氮氣 $N_2(2^{nd}p.s.)$ 。進而，氮氣中添加1.5 sccm氧氣之情形時，於波長200～300 nm部分，可確認氮氣中未混入氧氣之情形無法確認之源自NO- γ 的發光之產生。

自該情形，藉由確認NO- γ 之產生狀態，可判明確認導入電極板間之氮氣中是否混入有氧氣。

因此，對於氮氣之氧氣添加量分別改變之情形，分別以直接電漿方式觀測。

圖37係根據該變化之氧氣添加量之每個氮電漿發光之光譜分析結果，表示氧氣添加量與 $N_2(2^{nd}p.s.)$ 以及NO- γ 之各個發光強度之關係圖。圖37中，縱軸表示 $N_2(2^{nd}p.s.)$ 之發光強度(Mcps)以及NO- γ 發光強度(kcps)，橫軸表示氧氣添加量(sccm)。

該情形時， $N_2(2^{nd}p.s.)$ 之發光強度(Mcps)為未混入氧氣之情形時為2.0 Mcps，但隨著開始混入(添加)氧氣發光強度減少，添加0.5 sccm之氧氣後，圖示之氧氣添加量雖至3 sccm為止，但其後即使增加氧氣添加量，亦可判明 $N_2(2^{nd}p.s.)$ 之發光強度(Mcps)飽和為固定值(該情形時，為0.7 Mcps)。對此，可判明下述情形：NO- γ 發光於未混入氧氣之情形時幾乎無法檢測，隨著開始混入(添加)氧氣，發光強度增加，圖示之氧氣添加量雖至3 sccm為止，但添加3.0 sccm之氧氣後，即使增加氧氣添加量，NO- γ 之發光強度(kcps)飽和為固定值(該情形時，為2.2 kcps)。

藉此，可判明當氧氣添加量分別超過特定添加量時， $N_2(2^{nd}p.s.)$ 之發光強度以及NO- γ 發光強度(kcps)均與氧氣添加量無依存性。

因此，於Si基板之氮化溫度 $350^{\circ}C$ 、氮化時間10 min之固定成膜條件下，分別改變對於氮氣之氧氣添加量所形成之薄膜，進行構造評價(XPS)。

圖38係關於分別改變對於該氮氣之氧氣添加量所形成之薄膜，表示氧氣添加量與Si2p鍵結能量之關係圖。

該情形時，可判明氧氣添加量為0~1.5 sccm為止，形成之薄膜Si2p鍵結能量於102.0 eV中固定，對此當氧氣添加量超過1.5 sccm時，形成之薄膜Si2p鍵結能量開始增加，當氧氣添加量超過3.5 sccm左右時，形成之薄膜Si2p鍵結能量於103.2 eV附近開始飽和。

但是，若著眼於該Si2p鍵結能量之值，則對應於氧氣添加量0~1.5 sccm之Si2p鍵結能量之102.0 eV，其相當於氮化膜 $Si_3N_{3.5}O_{0.7}$ 之鍵結能量，對應於Si2p鍵結能量開始飽和後之氧氣添加量5.5 sccm之Si2p鍵結能量之103.2 eV，氧氣添加量相當於氮化膜 $Si_3N_{1.2}O_{4.3}$ 之鍵結能量。

藉此，可判明下述情形：提高(增加)氧氮化膜之氧比率時，因NO- γ 發光增加以及飽和傾向與氧比率(氧氣添加量)之增加以及飽和舉動一致，故目視該NO- γ 發光之電漿條件下根據NO- γ 發光強度進行氮化處理，藉此形成氮化膜以及氧氮化膜時，可獲得與控制混入氮氣之氧氣添加量相同之效果。

因此，即使氮氣中未含有作為雜質之極微量氧化物之情形時，或必須考慮來自配於電極之固體介電體含有之氧化物的污染之情形時，亦可根據NO- γ 發光強度，正確控制氧氣添加量。

藉由本發明之氮化膜形成方法以及氧氮化膜形成方法，考慮到嚴格控制氮化製程，如上述圖2中之左側方塊所示，可於例如MOS電晶體之高介電率絕緣體等氧化物(例如 ZrO_2 、 HfO_2)中微量摻雜氮N。若與 ZrO_2 、 HfO_2 等之成膜一起使用本氮電漿，則可形成膜中含有氮、即摻雜氮之薄膜。又，即使成膜較薄之氧化膜表面反覆進行本氮電漿處理之步驟，膜中亦含有氮。前者係於薄膜表面摻雜氮，後者係於膜中摻雜氮。可藉由貼附CVD膜製程，實行該步驟。

[產業上之可利用性]

本發明係廣泛利用於使用氮化膜、氧氮化膜之半導體表面控制，使用氮摻雜之MOS電晶體、氮化物半導體、進而發光元件、光盤、通信裝置等之使用氮化膜以及氧氮化膜之用途中。

【圖式簡單說明】

圖1係表示氮電漿中之壓力效果圖。

圖2係表示本發明之氮化膜形成方法以及氧氮化膜形成方法之適用領域之一例的圖。

圖3係說明藉由直接方式之氮電漿發光分析方法圖。

圖4係表示圖3中觀測之氮電漿發光之光譜分析結果圖。

圖5係重疊表示壓力45 Torr、壓力450 Torr下產生之氮電

漿中分別藉由直接電漿方式觀測之氮電漿發光之光譜分析結果圖。

圖6係表示圖3中觀測之氮電漿發光之光譜分析結果圖。

圖7係包含圖4所示之波長範圍外之範圍部分表示圖4所示之氮電漿發光之光譜分析結果圖。

圖8係說明藉由遠距方式之氮電漿發光分析方法的圖。

圖9係表示圖6中觀測之氮電漿發光之光譜分析結果圖。

圖10(a)、10(b)係比較說明 N_2 電漿發光與 He/N_2 電漿發光之光譜分析結果圖。

圖11係說明源自氮活性種之發光光譜圖。

圖12係表示氮電漿之發光分析結果圖。

圖13(a)、13(b)係比較說明 N_2 電漿發光與 He/N_2 電漿發光之放電壓力依存性的圖。

圖14係表示氮活性種之 N_2^+ 之氮壓力依存性的圖。

圖15(a)、15(b)係概視表示本實施形態之氮化膜形成裝置之構成的圖。

圖16(a)、16(b)係表示自電源輸出之脈衝狀電壓波形圖。

圖17(a)、17(b)係說明Si基板之氮化條件的圖。

圖18(a)、18(b)係表示藉由本實施形態之裝置以及方法成膜之氮化膜之X線光電子分光測定結果圖。

圖19(a)、19(b)係表示藉由本實施形態之裝置以及方法成膜之氮化膜之深度方向鍵結狀態圖。

圖20係表示氮化溫度不同之成膜條件下形成之氮化膜之各種介電特性的圖。

圖 21 係關於氮化膜之洩漏電流特性的比較圖。

圖 22 係說明直接通道電流之解析圖。

圖 23 係表示藉由本實施例之裝置以及方法形成之膜厚 1.8 nm 之氮化膜之施加電壓(V)-洩漏電流(A/cm²)-測定結果圖。

圖 24(a)、24(b)係說明藉由本實施形態之裝置以及方法成膜之 Si 氮化動力學的圖。

圖 25 係表示改變氮氣壓力時之氮化膜之膜厚-壓力特性、以及作為中性活性種之 N₂(2nd p.s.)之發光強度-壓力特性圖。

圖 26 係表示改變氮氣壓力時之氮化膜之膜厚-氮化溫度特性圖。

圖 27 係以常壓電漿法與 RF 電漿法對比表示氮化時間與所產生之氮化膜厚度之關係圖。

圖 28 係改變刻度表示圖 27 的圖。

圖 29 係以常壓電漿法與 RF 電漿法對比表示氮化膜之膜厚與基板溫度之關係圖。

圖 30 係 RF 電漿氮化膜形成裝置之構成圖。

圖 31 係形成 RF 電漿氮化膜形成裝置與本發明之氮化膜形成裝置之氧氮化膜之情形的比較表。

圖 32 係表示對應於導入電極板間之氮氣中混入之 O₂ 添加量產生之氧氮化膜之介電特性圖。

圖 33 係表示對於氮氣之氧氣添加量與 C-V 特性曲線之遲滯特性之平帶移動之關係、對於氮氣之氧氣添加量與遲滯

特性之遲滯寬度之關係圖。

圖34係表示相應導入電極板間之氮氣中混入之 O_2 添加量的絕緣電壓(介電電壓)與洩漏電流之關係圖。

圖35係表示於所導入之氮氣中未混入氧氣之情形時以直接電漿方式觀測之氮電漿發光之光譜分析結果圖。

圖36係表示於所導入之氮氣中添加氧氣時以直接電漿方式觀測之氮電漿發光之光譜分析結果圖。

圖37係根據每個該改變之氧氣添加量的氮電漿發光之光譜分析結果，表示氧氣添加量與 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 以及 $NO-\gamma$ 各發光強度之關係圖。

圖38係關於分別改變對於該氮氣之氧氣添加量所形成之膜，表示氧氣添加量與 $Si2p$ 鍵結能量之關係圖。

【主要元件符號說明】

10D, 10R	氮電漿發光分析裝置
11, 21, 22	放電電極
12, 23	電源
13, 24	氮氣供給部
14, 25	電漿
15	檢測器
15a	探針
20	氧氮化膜形成裝置
21a, 22a	固體介電體
26	腔室
27, 56	泵

30	基板
31	晶圓盤
32	移動機構
50	RF電漿氮化膜形成裝置
51	反應室
52	基板
53	平臺
54	自由基管
55	氣體供給源

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種氮化膜以及氧氮化膜之形成方法，其與氮化反應之氮化時間、氮化溫度無依存性，且可低溫、高速氮化形成均勻之氮化膜以及氧氮化膜。

於壓力300(Torr)以上之壓力下，於對向之一對電極之至少一側對向面設置固體介電體，於該一對對向電極間導入含有0.2%以下之氧化物的氮氣，將藉由施加電場所獲得之 $N_2(2^{nd} \text{ p.s.})$ 或 $N_2(\text{H.I.R.})$ 活性種電漿接觸於被處理物，從而於該被處理物表面形成氮化膜/氧氮化膜。

六、英文發明摘要：

十一、圖式：

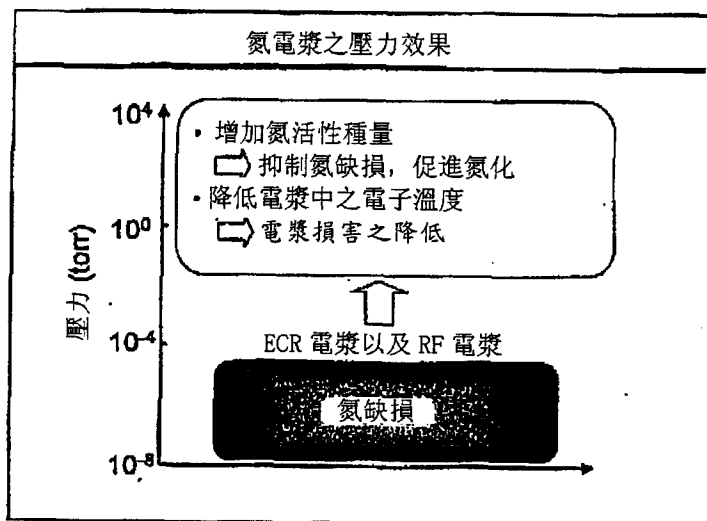


圖 1

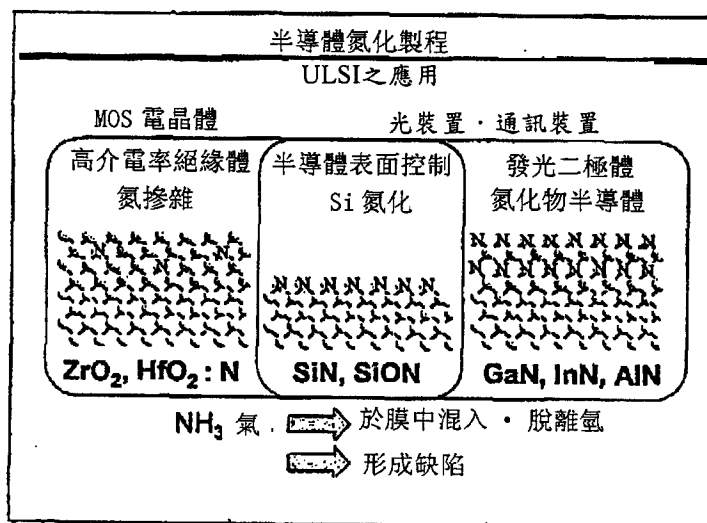


圖 2

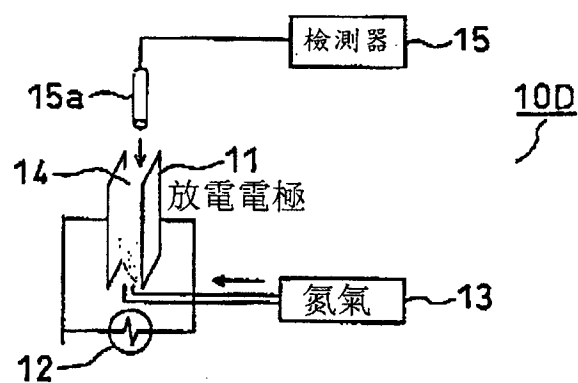


圖 3

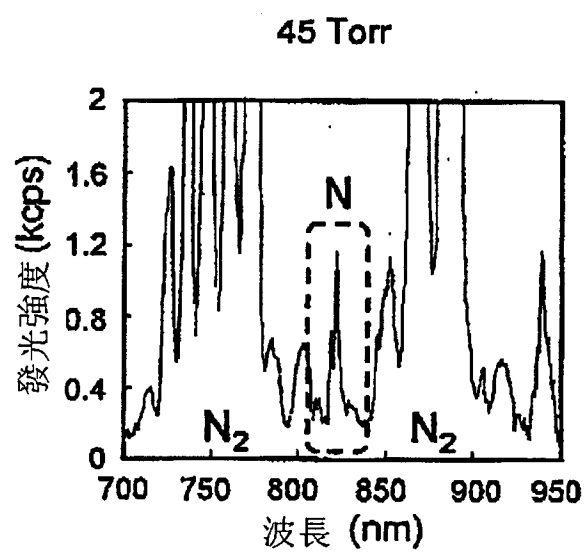


圖 4

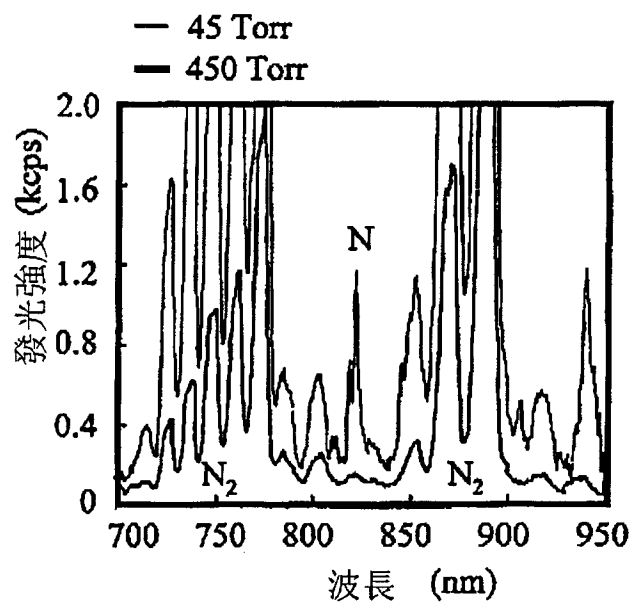


圖 5

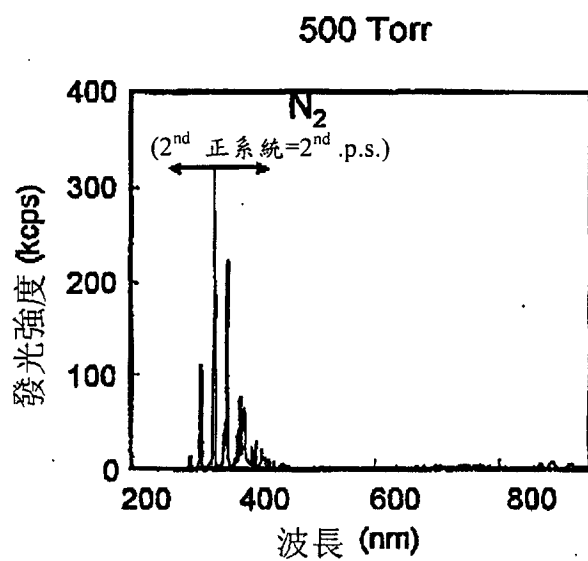


圖 6

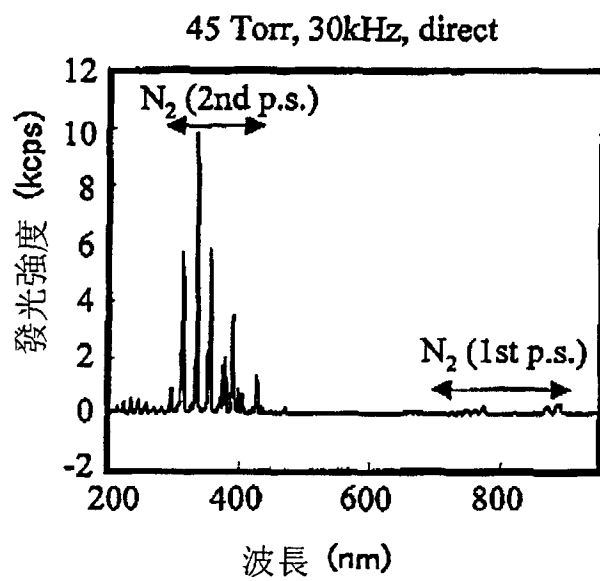


圖 7

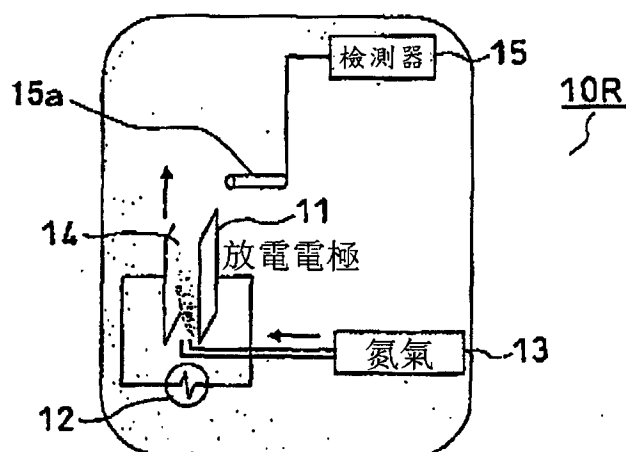


圖 8

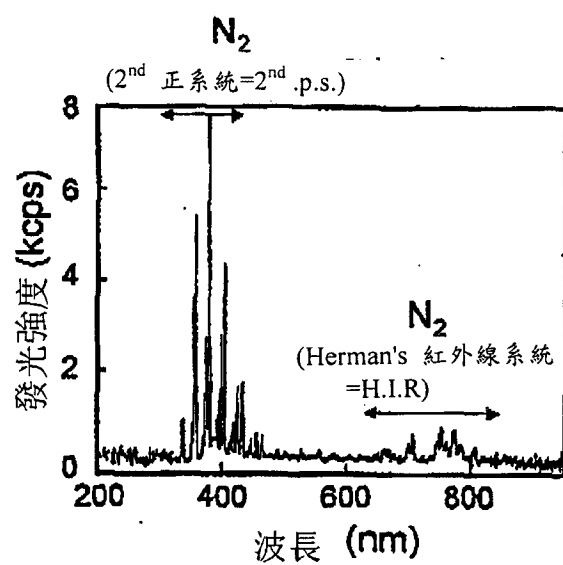
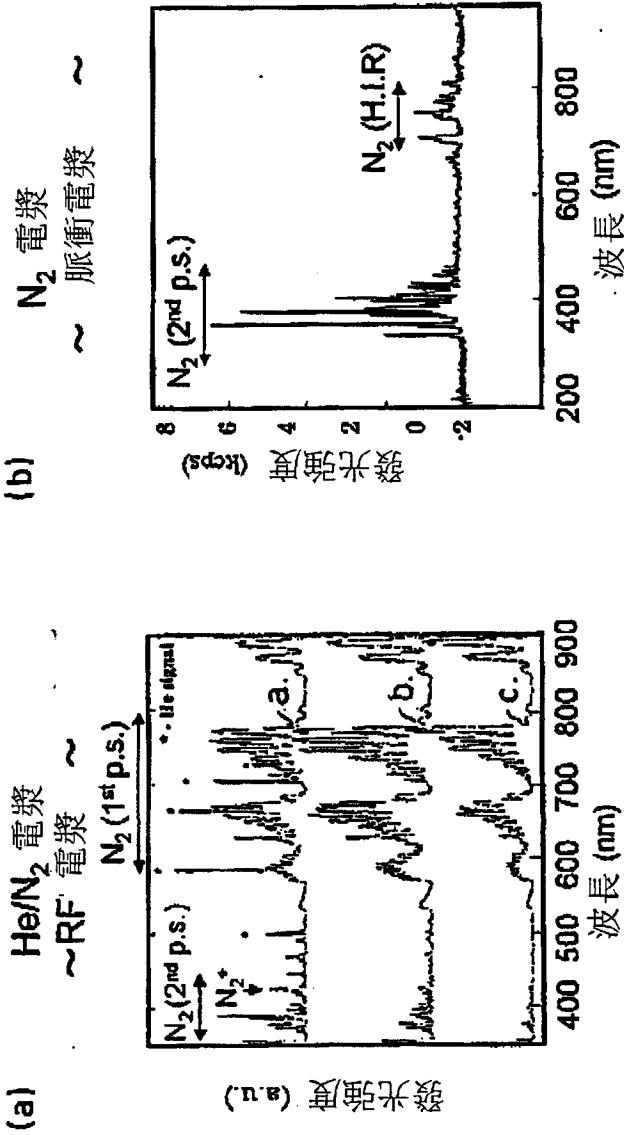
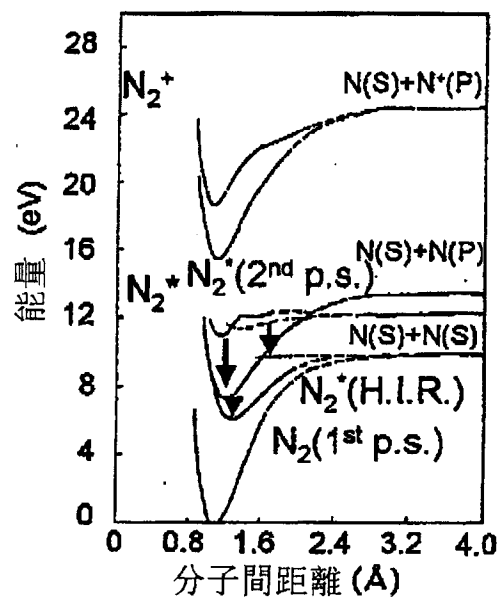


圖 9



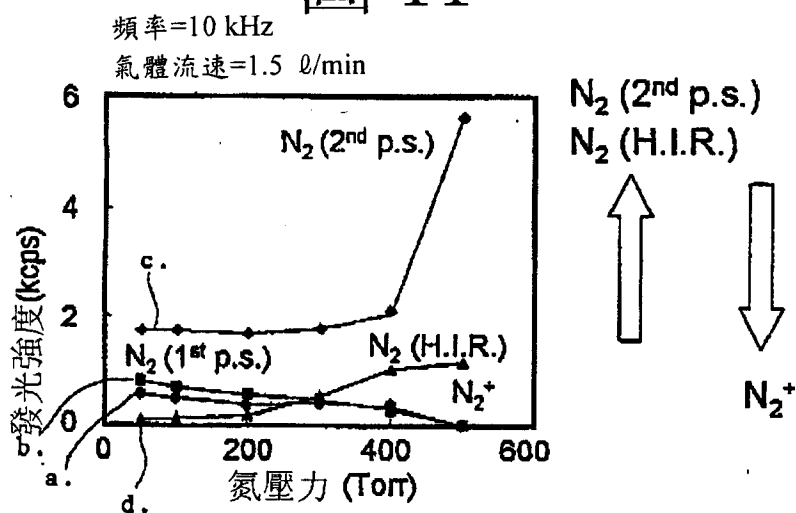
H. Nami et al., J. Appl. Phys. 91, 48, (2002)

圖 10



A. N. Wright and C. A. Winkler, Active nitrogen
(Academic, New York, 1968)

圖 11



7/28

圖 12

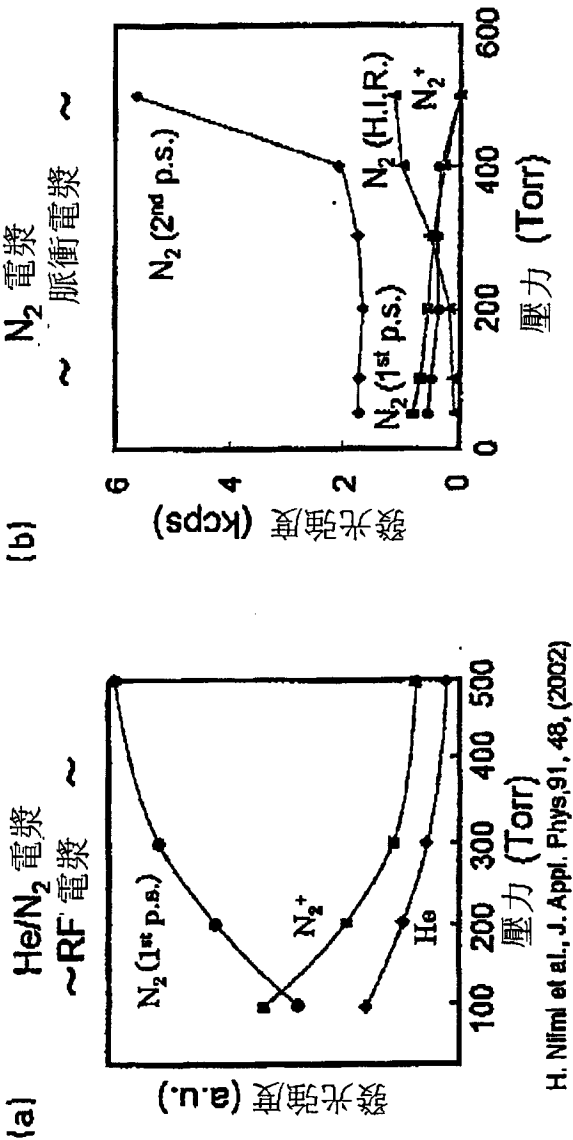


圖 13

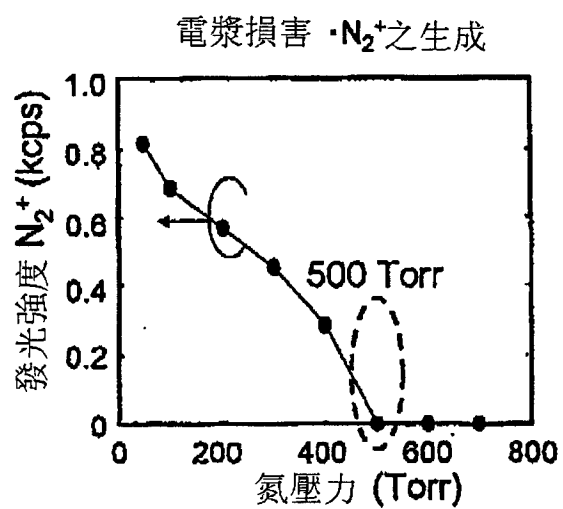


圖 14

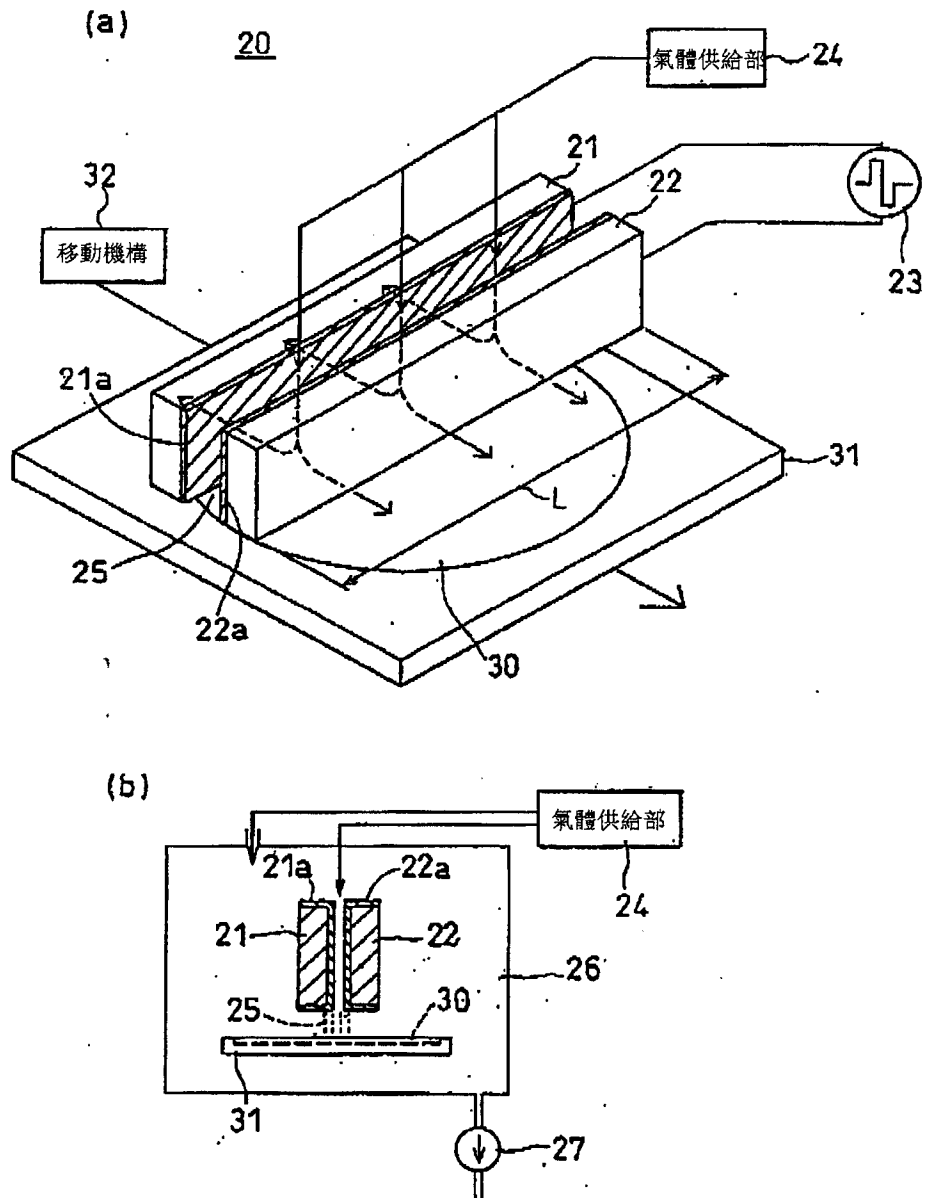


圖 15

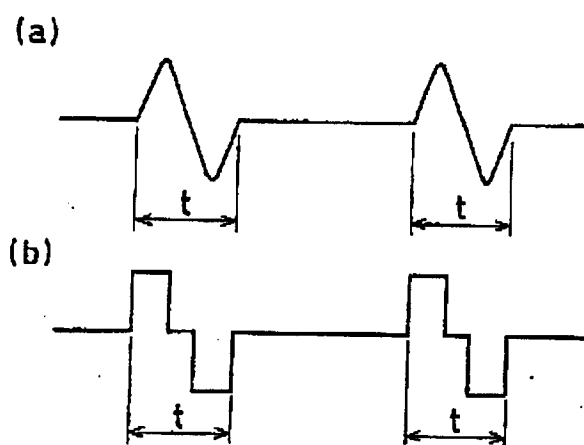


圖 16

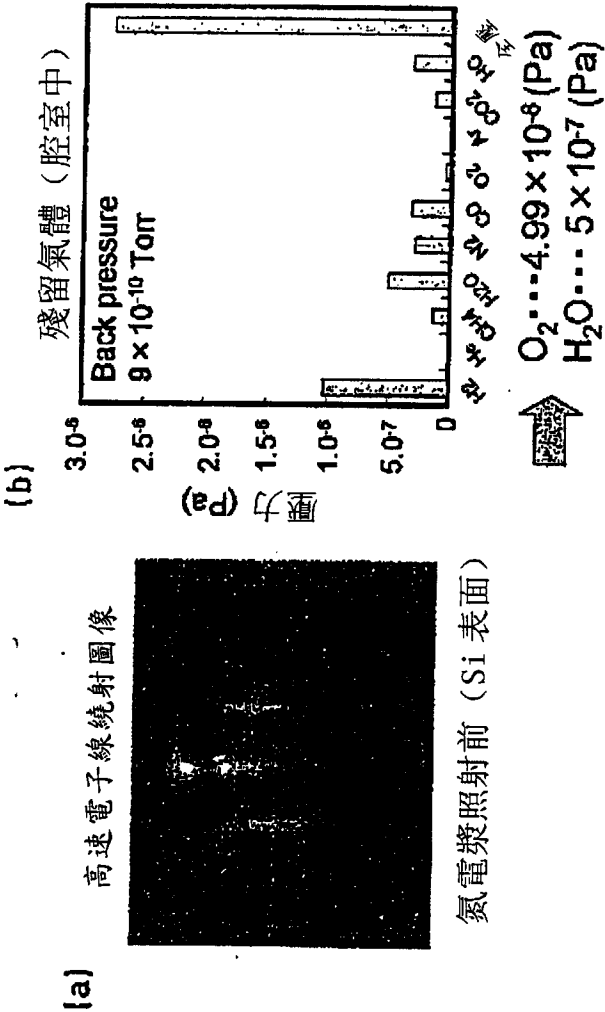
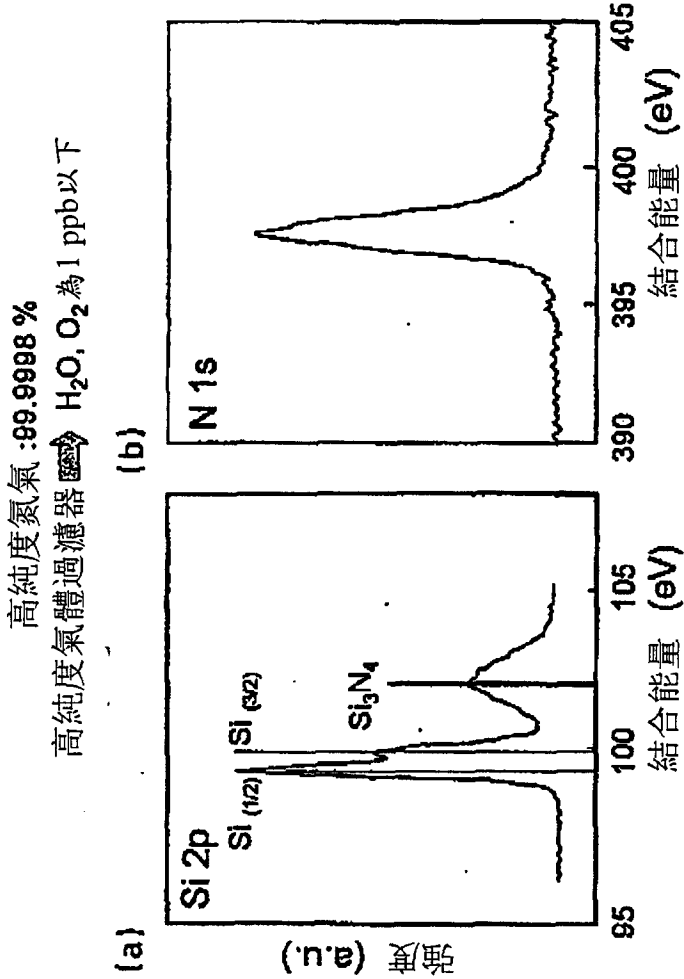


圖 17



氮化膜 (Si₃N₄, O_{0.7}) 之形成

圖 18

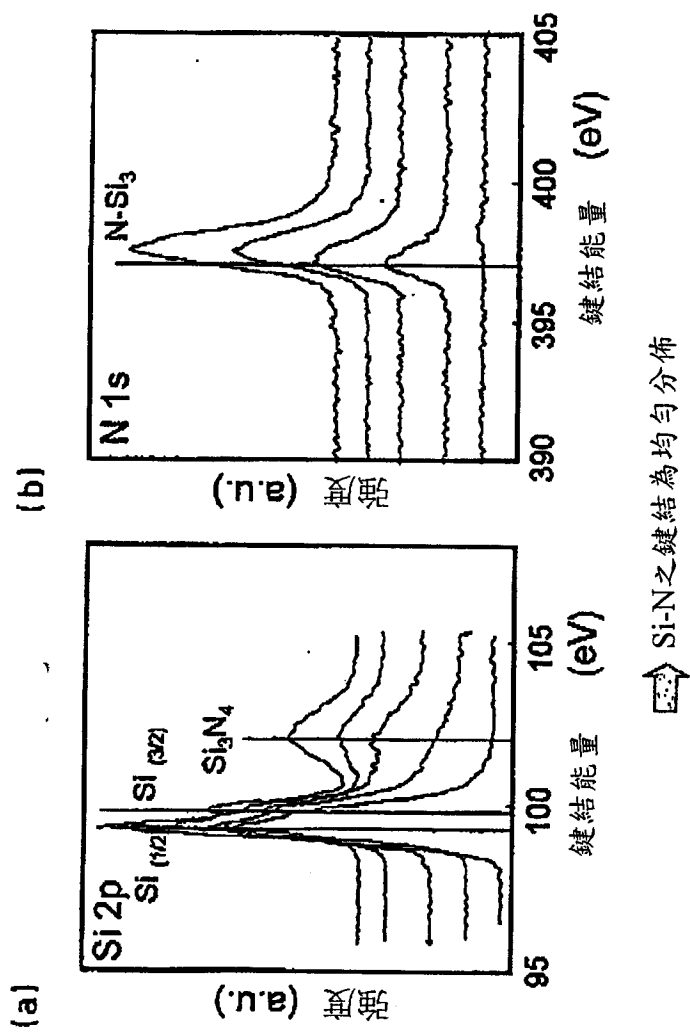


圖 19

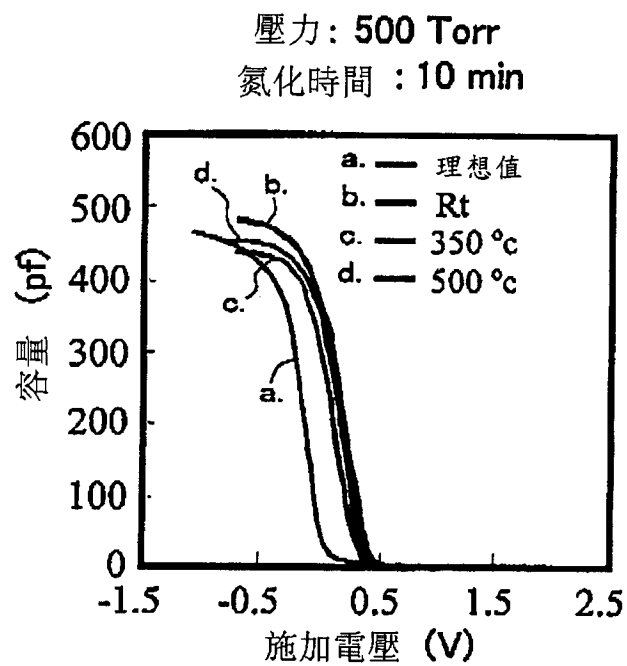


圖 20

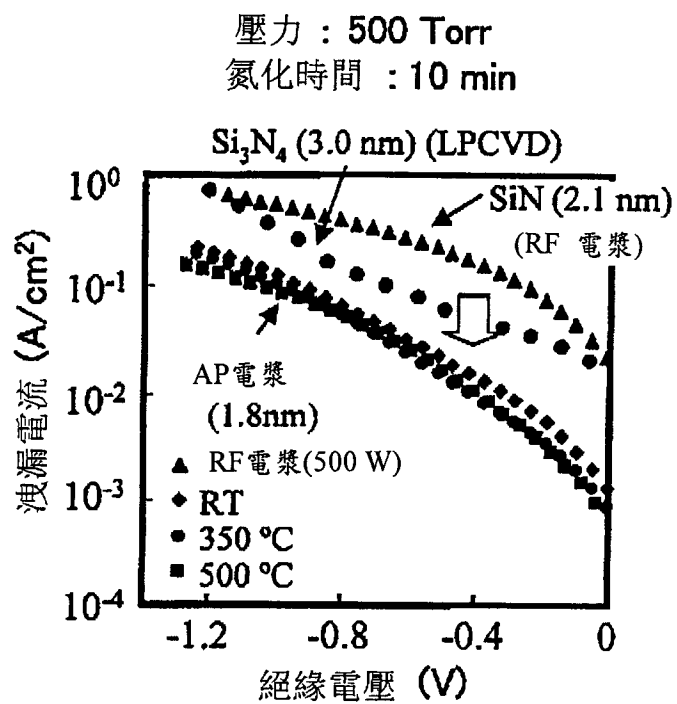


圖 21

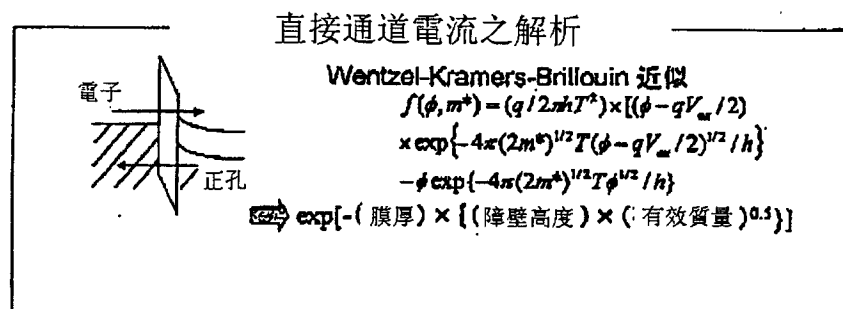
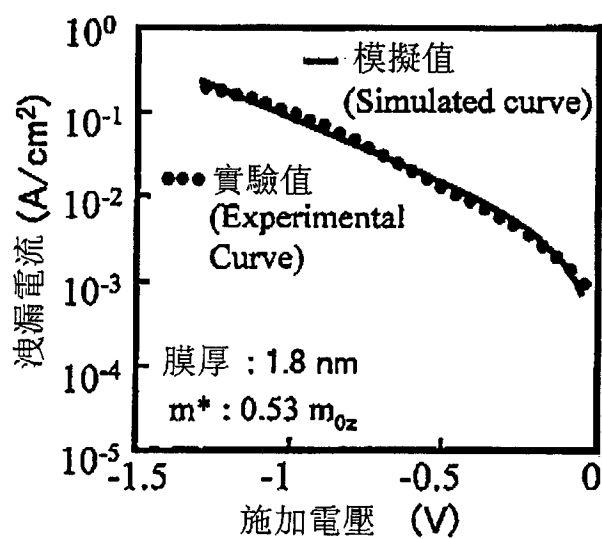


圖 22

壓力 : 500 Torr
 氮化溫度 : 350°C
 氮化時間 : 10 min



17/28

圖 23

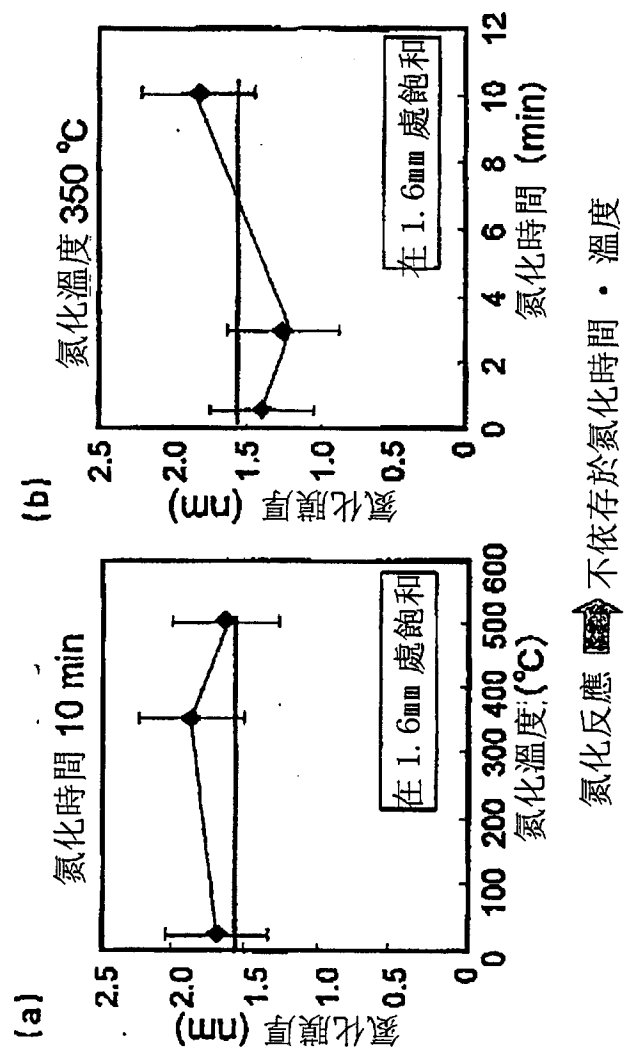


圖 24

氮化溫度：350°C

氮化時間：10 min

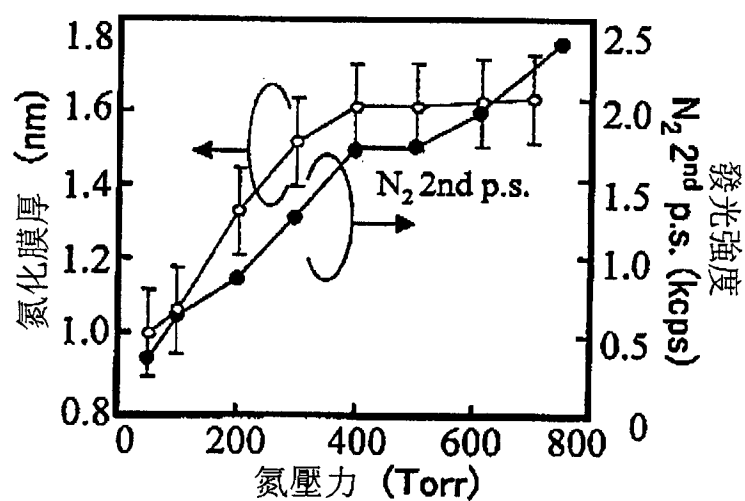


圖 25

氮化時間：10 min

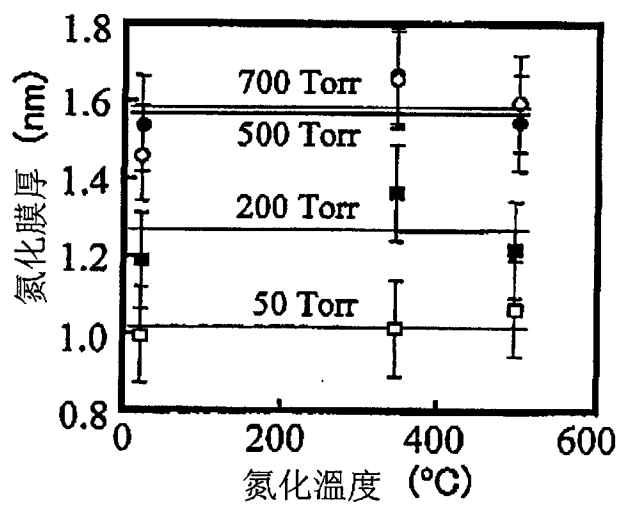


圖 26

壓力 : 500 Torr
氮化溫度 : 350°C

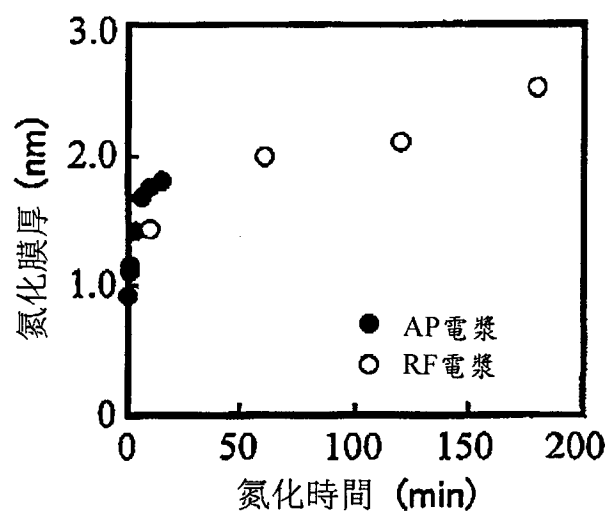


圖 27

壓力 : 500 Torr
氮化溫度 : 350°C

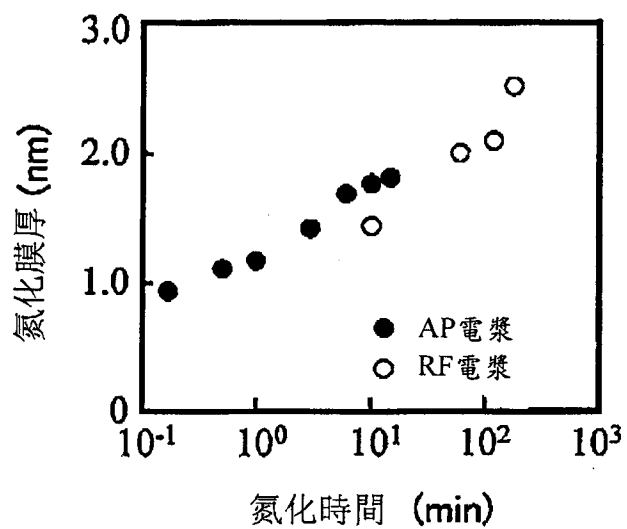


圖 28

常壓電漿(AP電漿)：壓力：500 Torr

氮化時間：10 min

RF電漿：壓力： 1×10^{-5} Torr

氮化時間：60 min

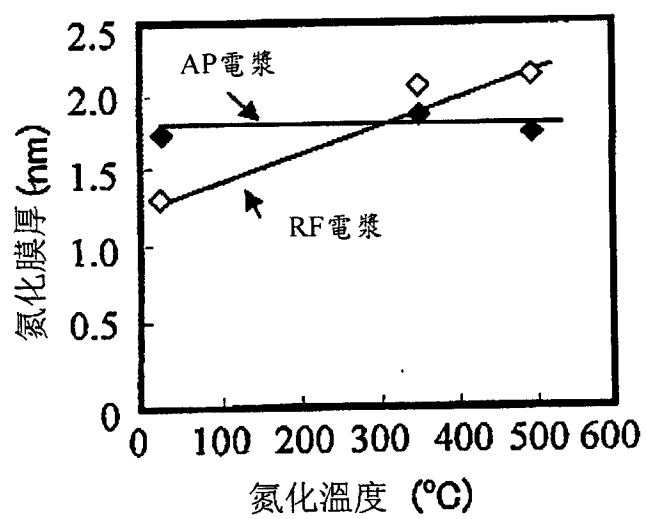


圖 29

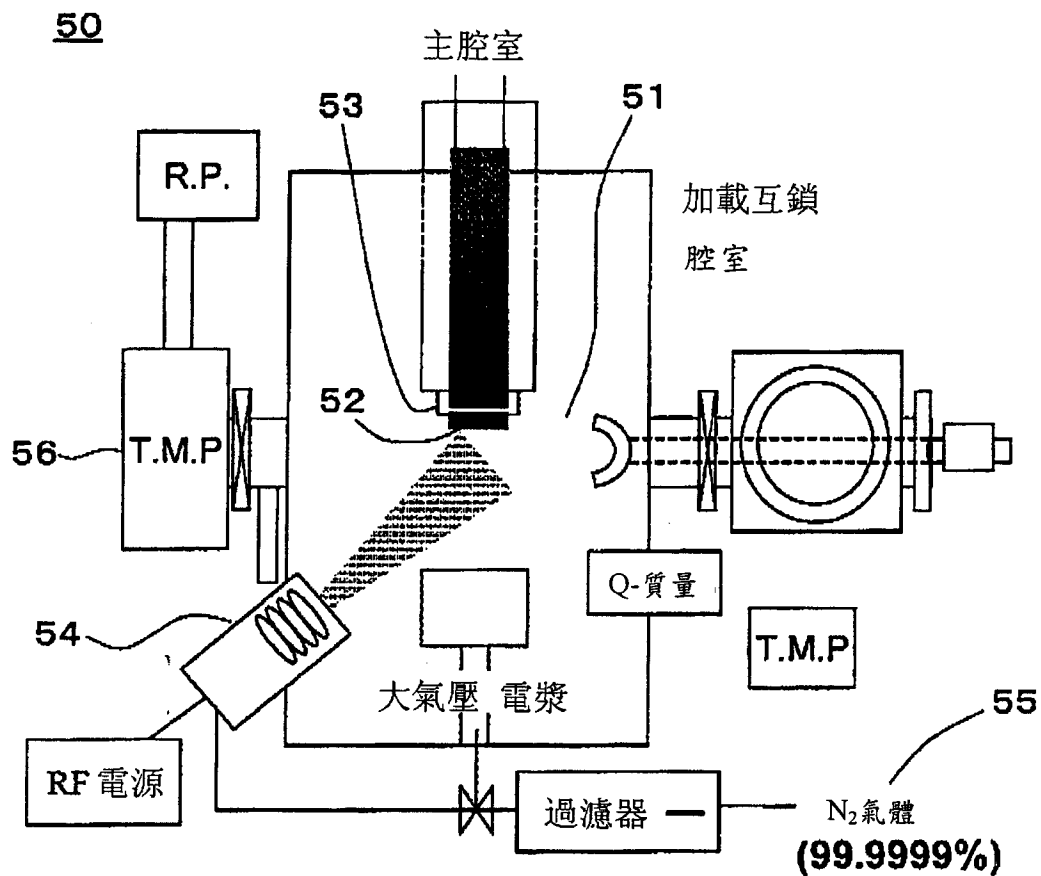


圖 30

基板	Si (111)
氮化溫度	室溫 ~ 500°C
RF 電漿	
壓力	1.0×10^{-5} Torr
氮化時間	10 分 ~ 180 分
大氣壓電漿	
壓力	500 Torr
氮化時間	10 秒 ~ 15 分

圖 31

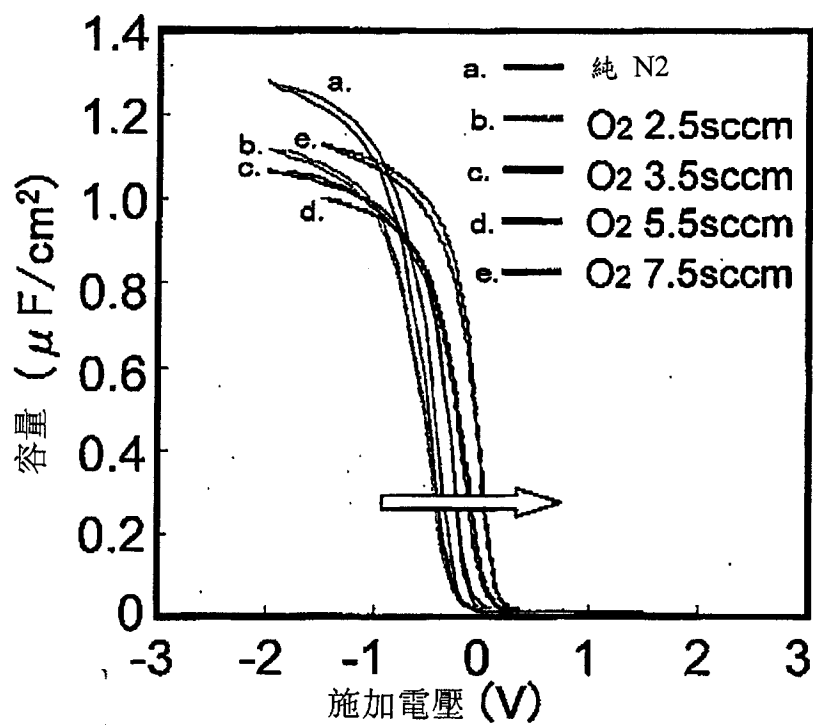


圖 32

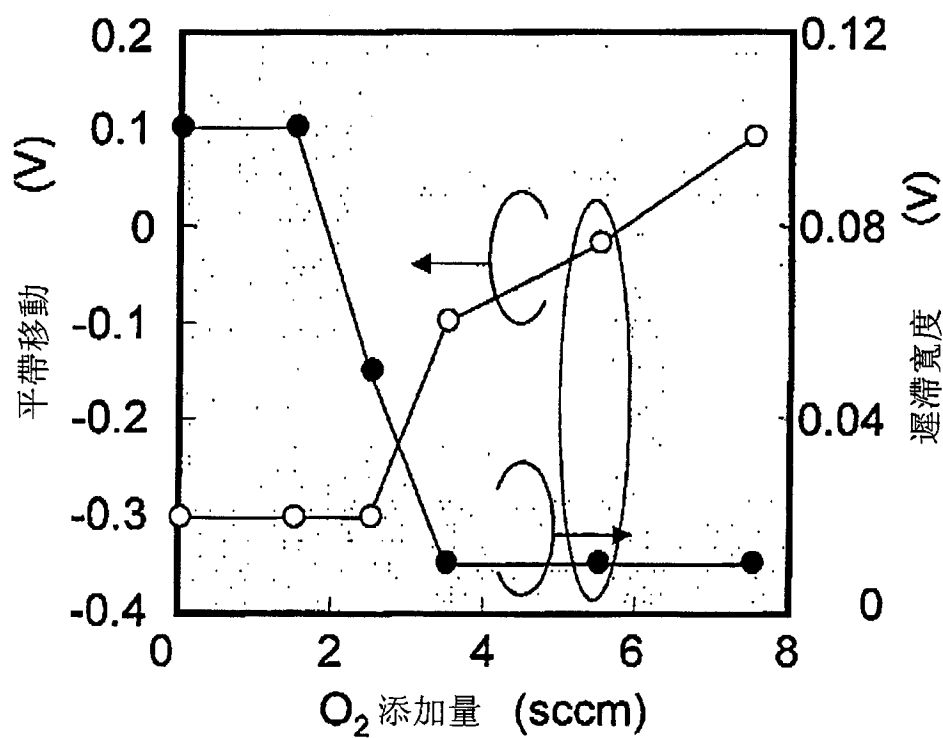
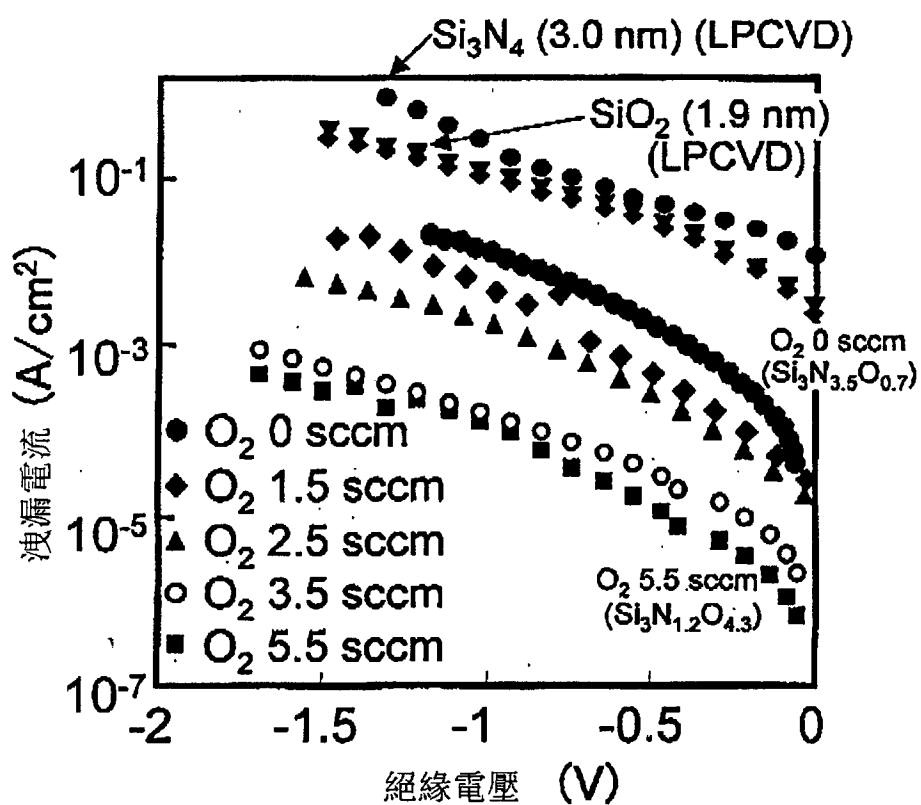


圖 33



參考：K, Muraoka 等人，J. Appl phys. 94, 2038

圖 34

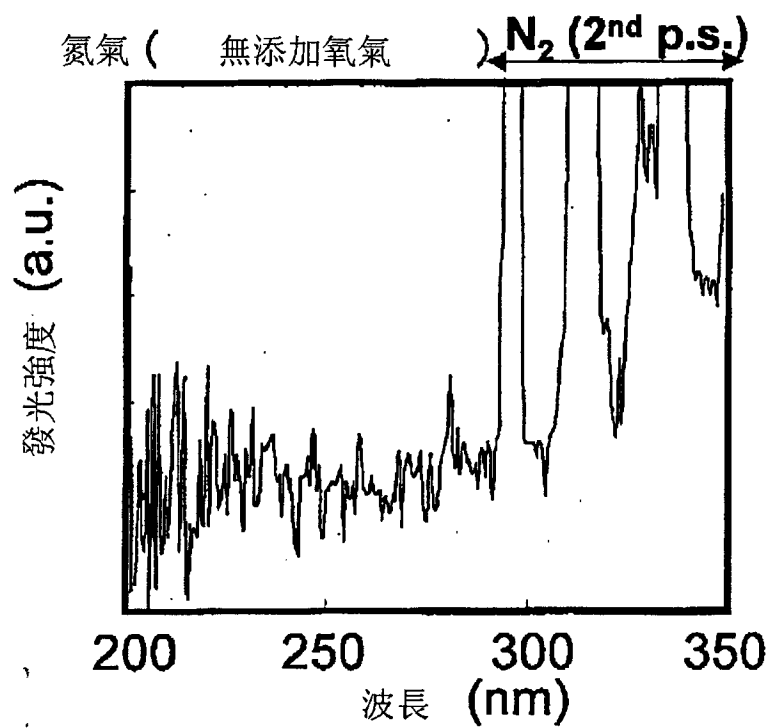


圖 35

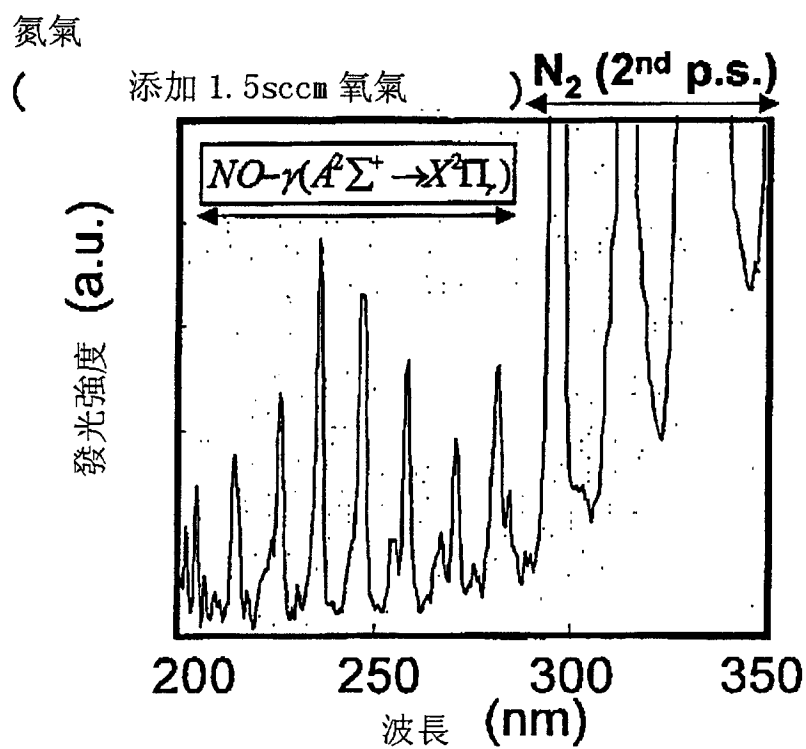


圖 36

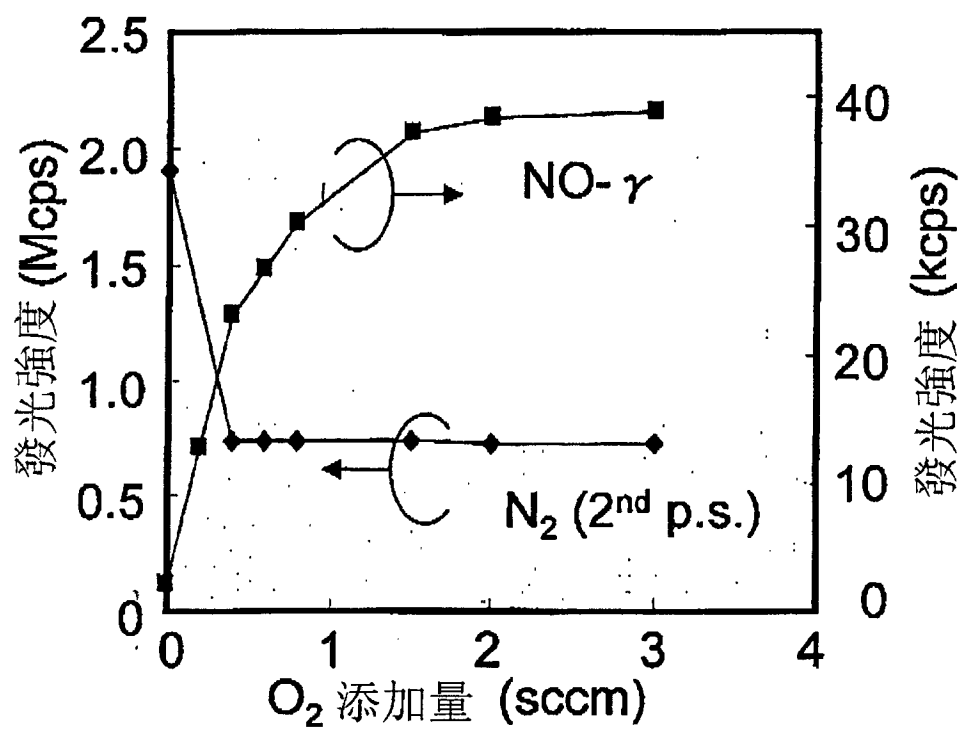


圖 37

氮化溫度 : 350°C

氮化時間 : 10min

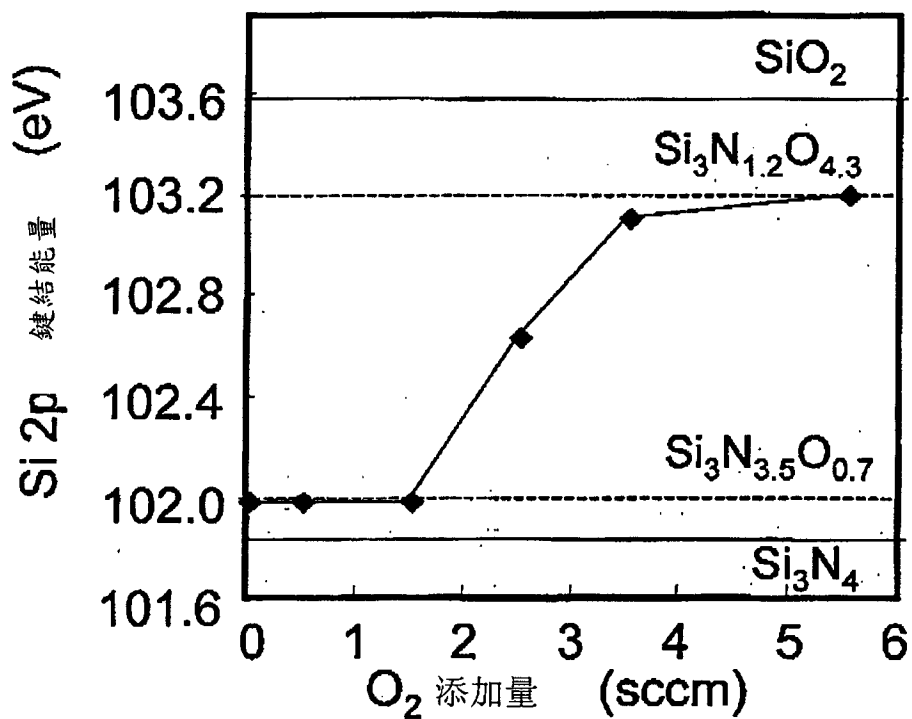


圖 38

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (15) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

20	氧氮化膜形成裝置
21, 22	放電電極
21a, 22a	固體介電體
23	電源
24	氣體供給部
25	電漿
26	腔室
27	泵
30	基板
31	晶圓盤
32	移動機構

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

發明專利說明書

中文說明書替換頁(97年9月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：094109411

※ 申請日期：94.03.25

※IPC 分類：H01L

一、發明名稱：(中文/英文)

氧氮化膜及氮化膜之形成方法、形成裝置、氧氮化膜、氮化膜及基材

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商積水化學工業股份有限公司

SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

大久保 尚武

OHKUBO, NAOTAKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪市北區西天滿2丁目4-4

4-4, NISHITEMMA 2-CHOME, KITA-KU, OSAKA-SHI, OSAKA

530-8565, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

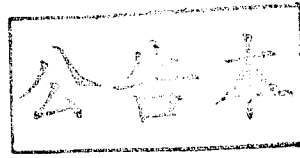
三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 藤村 紀文
FUJIMURA, NORIFUMI
2. 早川 龍馬
HAYAKAWA, RYOMA
3. 北田 裕也
KITAHATA, HIROYA
4. 上原 剛
UEHARA, TSUYOSHI
5. 屋良 卓也
YARA, TAKUYA

國 籍：(中文/英文)

- 1.-5.均日本 JAPAN

**十、申請專利範圍：**

1. 一種氧氮化膜之形成方法，其特徵在於：於大氣壓附近之壓力下，於對向之一對電極之至少一側對向面設置固體介電體，於該一對對向電極間導入含有多於1 ppm且為0.2%以下之氧或氧化物的氮氣，使藉由施加電場獲得之電漿接觸於被處理物，於該被處理物表面形成氧氮化膜，該電漿係發光分析觀測之氮活性種中 $N_2(H.I.R.)$ 及/或 $N_2(2^{nd} p.s.)$ 活性種支配性出現者。
2. 一種氮化膜之形成方法，其特徵在於：於大氣壓附近之壓力下，於對向之一對電極之至少一側對向面設置固體介電體，於該一對對向電極間導入含有1 ppm以下之氧或氧化物的氮氣，使藉由施加電場獲得之電漿接觸於被處理物，於該被處理物表面形成氮化膜，該電漿係發光分析觀測之氮活性種中 $N_2(H.I.R.)$ 及/或 $N_2(2^{nd} p.s.)$ 活性種支配性出現者。
3. 如請求項1之氧氮化膜之形成方法，其中上述大氣壓附近之壓力係300 Torr以上之壓力。
4. 如請求項2之氮化膜之形成方法，其中上述大氣壓附近之壓力係300 Torr以上之壓力。
5. 如請求項1或3之氧氮化膜之形成方法，其中獲得上述電漿之大氣壓附近之氣體環境，係發光分析觀測時觀測源自NO- γ 之發光的氣體環境。
6. 如請求項1或3之氧氮化膜之形成方法，其中上述電漿係發光分析觀測之氮活性種中，僅為中性活性種者。

7. 如請求項2或4之氮化膜之形成方法，其中上述電漿係發光分析觀測之氮活性種中，僅為中性活性種者。
8. 如請求項1或3之氧氮化膜之形成方法，其中上述電漿係於上述對向電極間之放電空間外之擴散區域，接觸於上述被處理物。
9. 如請求項2或4之氮化膜之形成方法，其中上述電漿係於上述對向電極間之放電空間外之擴散區域，接觸於上述被處理物。
10. 如請求項1或3之氧氮化膜之形成方法，其中上述固體介電體係實質上未含有氧化物之介電體。
11. 如請求項2或4之氮化膜之形成方法，其中上述固體介電體係實質上未含有氧化物之介電體。
12. 如請求項1或3之氧氮化膜之形成方法，其中上述被處理物之表面溫度為50°C以上，較好是100°C以上。
13. 如請求項2或4之氮化膜之形成方法，其中上述被處理物之表面溫度為50°C以上，較好是100°C以上。
14. 如請求項2或4之氮化膜之形成方法，其中上述氮氣係較好至少含有1 ppb以下之氧或氧化物之高純度氮氣。
15. 一種氧氮化膜，係使對含有多於1 ppm且為0.2%以下之氧或氧化物的氮氣施加電場所獲得之電漿接觸於被處理物，而形成於該被處理物表面者，該電漿係發光分析觀測之氮活性種中 N_2 (H.I.R.)及/或 N_2 (2nd p.s.)活性種支配性出現者。
16. 一種氮化膜，其係使對含有1 ppm以下、更好是1 ppb以下

之氧或氧化物的氮氣施加電場所獲得之電漿接觸於被處理物，而形成於該被處理物表面者，該電漿係發光分析觀測之氮活性種中 $N_2(\text{H.I.R.})$ 及/或 $N_2(2^{\text{nd}} \text{ p.s.})$ 活性種支配性出現者。

17. 一種表面具有氧氮化膜之基材，該氧氮化膜係藉由與對含有多於1 ppm且為0.2%以下之氧或氧化物的氮氣施加電場所獲得之電漿接觸而形成者，該電漿係發光分析觀測之氮活性種中 $N_2(\text{H.I.R.})$ 及/或 $N_2(2^{\text{nd}} \text{ p.s.})$ 活性種支配性出現者。

18. 一種表面具有氮化膜之基材，該氮化膜係藉由與對含有1 ppm以下、更好是1 ppb以下之氧或氧化物的高純度氮氣施加電場所獲得之電漿接觸而形成者，該電漿係發光分析觀測之氮活性種中 $N_2(\text{H.I.R.})$ 及/或 $N_2(2^{\text{nd}} \text{ p.s.})$ 活性種支配性出現者。

19. 一種氧氮化膜之形成裝置，其特徵在於：具備有

於至少一側對向面設置未含有氧化物之固體介電體的一對對向電極；於該一對對向電極間導入含有多於1 ppm且為0.2%以下之氧或氧化物之氮氣的機構；於該電極間施加電場之機構以及使藉由該電場獲得之電漿接觸於被處理物之機構，該電漿係發光分析觀測之氮活性種中 $N_2(\text{H.I.R.})$ 及/或 $N_2(2^{\text{nd}} \text{ p.s.})$ 活性種支配性出現者。

20. 一種氮化膜形成裝置，其特徵在於：具備有

於至少一側對向面設置未含有氧化物之固體介電體的一對對向電極；於該一對對向電極間導入含有1 ppm以下

之氧或氧化物之氮氣的機構；於該電極間施加電場之機構以及使藉由該電場獲得之電漿接觸於被處理物之機構，該電漿係發光分析觀測之氮活性種中 $N_2(H.I.R.)$ 及/ $N_2(2^{nd} p.s.)$ 活性種支配性出現者。

21. 如請求項19之氧氮化膜之形成裝置，其中使上述電漿接觸於被處理物之機構，係使產生於上述對向電極間之放電空間的電漿直接接觸於被處理物之直接型。
22. 如請求項20之氮化膜形成裝置，其中使上述電漿接觸於被處理物之機構，係使產生於上述對向電極間之放電空間的電漿直接接觸於被處理物之直接型。
23. 如請求項19之氧氮化膜之形成裝置，其中使上述電漿接觸於被處理物之機構，係使產生於上述對向電極間之放電空間的電漿，於該對向電極間之放電空間外之擴散區域接觸於上述被處理物之遠距型。
24. 如請求項20之氮化膜形成裝置，其中使上述電漿接觸於被處理物之機構，係使產生於上述對向電極間之放電空間的電漿，於該對向電極間之放電空間外之擴散區域接觸於上述被處理物之遠距型。
25. 如請求項23之氧氮化膜之形成裝置，其中於上述遠距型中，於擴散區域使電漿接觸於被處理物之機構，係具備有吹出口噴嘴，該吹出口噴嘴係形成於上述固體介電體，使產生於上述對向電極間之電漿導向配置於該對向電極間之放電空間外之該被處理物。
26. 如請求項24之氮化膜形成裝置，其中於上述遠距型中，

於擴散區域使電漿接觸於被處理物之機構，係具備有吹出口噴嘴，該吹出口噴嘴係形成於上述固體介電體，使產生於上述對向電極間之電漿導向配置於該對向電極間之放電空間外之該被處理物。