

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5166297号  
(P5166297)

(45) 発行日 平成25年3月21日(2013.3.21)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 L 21/316 (2006.01)	H O 1 L 21/316 A
H O 1 L 21/31 (2006.01)	H O 1 L 21/31 E
H O 1 L 21/8247 (2006.01)	H O 1 L 21/316 S
H O 1 L 27/115 (2006.01)	H O 1 L 27/10 4 3 4
H O 1 L 21/336 (2006.01)	H O 1 L 29/78 3 7 1
請求項の数 12 (全 26 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2009-11027(P2009-11027)	(73) 特許権者	000219967
(22) 出願日	平成21年1月21日(2009.1.21)		東京エレクトロン株式会社
(65) 公開番号	特開2010-171128(P2010-171128A)		東京都港区赤坂五丁目3番1号
(43) 公開日	平成22年8月5日(2010.8.5)	(73) 特許権者	504171134
審査請求日	平成24年1月18日(2012.1.18)		国立大学法人 筑波大学
特許法第30条第1項適用 2008年9月2日社団法人応用物理学会発行の「2008年秋季 第69回応用物理学会学術講演会 講演予稿集」No. OおよびNo. 2に発表		(74) 代理人	100115118
			弁理士 渡邊 和浩
		(74) 代理人	100107559
			弁理士 星宮 勝美
		(72) 発明者	壁 義郎
			東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i z タワー 東京エレクトロン株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】酸化珪素膜の形成方法、半導体メモリ装置の製造方法およびコンピュータ読み取り可能な記憶媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

被処理体の表面に露出したシリコンをプラズマ密度が  $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{12} / \text{cm}^3$  の高密度プラズマによってプラズマ酸化処理し、酸化珪素膜を形成する第1の酸化処理工程と、

前記酸化珪素膜を、さらに熱酸化処理する第2の酸化処理工程と、  
を備え、

前記第2の酸化処理工程後の酸化珪素膜の目標膜厚が、4nm以上10nm以下の範囲内であるとともに、前記第1の酸化処理工程では、前記目標膜厚の70%以上98%以下の範囲内の膜厚で前記酸化珪素膜を形成し、前記第2の酸化処理工程では、前記目標膜厚に達するまで増膜させることを特徴とする酸化珪素膜の形成方法。

【請求項2】

前記第1の酸化処理工程の処理圧力が、6.7Pa以上267Pa以下の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の酸化珪素膜の形成方法。

【請求項3】

前記第1の酸化処理工程では、希ガスと酸素ガスと水素ガスと含有する処理ガスによりプラズマを生成させ、前記処理ガスの全流量に対して前記酸素ガスの流量比率が0.2%以上10%以下の範囲内であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の酸化珪素膜の形成方法。

【請求項4】

前記第１の酸化処理工程における処理温度が、２００以上６００以下の範囲内であることを特徴とする請求項１から請求項３のいずれか１項に記載の酸化珪素膜の形成方法。

【請求項５】

前記第１の酸化処理工程は、複数の孔を有する平面アンテナにより処理容器内にマイクロ波を導入して処理ガスのプラズマを生成させるプラズマ処理装置において行うことを特徴とする請求項１から請求項４のいずれか１項に記載の酸化珪素膜の形成方法。

【請求項６】

前記第２の酸化処理工程は、酸化雰囲気において被処理体を８００以上１１００以下の範囲内の温度に加熱して行うことを特徴とする請求項１から請求項５のいずれか１項に記載の酸化珪素膜の形成方法。

10

【請求項７】

前記第２の酸化処理工程では、ウエット熱酸化処理を行うことを特徴とする請求項１から請求項６のいずれか１項に記載の酸化珪素膜の形成方法。

【請求項８】

前記酸化珪素膜が、半導体メモリ装置のトンネル酸化膜であることを特徴とする請求項１から請求項７のいずれか１項に記載の酸化珪素膜の形成方法。

【請求項９】

前記酸化珪素膜が、半導体メモリ装置において、フローティングゲート電極とコントロールゲート電極との間を絶縁するための絶縁膜であることを特徴とする請求項１から請求項７のいずれか１項に記載の酸化珪素膜の形成方法。

20

【請求項１０】

前記酸化珪素膜が、半導体装置の素子領域を区画する素子分離膜であることを特徴とする請求項１から請求項７のいずれか１項に記載の酸化珪素膜の形成方法。

【請求項１１】

シリコン層上に、トンネル酸化膜を介して電荷蓄積層とゲート電極が形成されてなる半導体メモリ装置の製造方法であって、

前記トンネル酸化膜を、請求項１から請求項７のいずれか１項に記載の酸化珪素膜の形成方法により形成することを特徴とする半導体メモリ装置の製造方法。

【請求項１２】

30

コンピュータ上で動作する制御プログラムが記憶されたコンピュータ読み取り可能な記憶媒体であって、

前記制御プログラムは、実行時に、被処理体に対して所定の処理を行うための複数の処理チャンバを有する処理システムにおいて、被処理体の表面に露出したシリコンをプラズマ密度が  $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{12} / \text{cm}^3$  の高密度プラズマによってプラズマ酸化処理し、酸化珪素膜を形成する第１のステップと、前記酸化珪素膜を、酸化雰囲気中で熱酸化処理する第２のステップと、を含み、前記第２のステップ後の酸化珪素膜の目標膜厚が、４ｎｍ以上１０ｎｍ以下の範囲内であるとともに、前記第１のステップでは、前記目標膜厚の７０％以上９８％以下の範囲内の膜厚で前記酸化珪素膜を形成し、前記第２のステップでは、前記目標膜厚に達するまで増膜させる酸化珪素膜の形成方法が行なわれるように、コンピュータに前記処理システムを制御させるものであることを特徴とするコンピュータ読み取り可能な記憶媒体。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、酸化珪素膜の形成方法、半導体メモリ装置の製造方法およびコンピュータ読み取り可能な記憶媒体に関する。

【背景技術】

【０００２】

50

半導体装置の一種であるフラッシュメモリは、セルのサイズが小さく大容量化が可能であるとともに、衝撃耐性にも優れているため、近年急速に需要が拡大している。フラッシュメモリの代表的な方式として、コントロールゲート電極とフローティング電極の間にONO(Oxide-Nitride-Oxide)構造の絶縁膜を形成し、コントロールゲート電極と対をなすフローティングゲート電極に電子を注入したり、除去したりすることにより、データの書込み、消去を行う方式のものが知られている。

【0003】

また、フラッシュメモリには、SONOS(Silicon-Oxide-Nitride-Oxide-Silicon)型やMONOS(Metal-Oxide-Nitride-Oxide-Silicon)型と呼ばれる積層構造を有するものが知られている。これらのタイプのフラッシュメモリでは、二酸化珪素膜(Oxide)に挟まれた窒化珪素膜(Nitride)を電荷蓄積層として情報の保持が行われる。つまり、半導体基板(Silicon)とコントロールゲート電極(SiliconまたはMetal)との間に電圧を印加することによって、電荷捕獲層の窒化珪素膜に電子を注入してデータを保存したり、窒化珪素膜に蓄積された電子を除去したりして、データの保存と消去を行っている。

【0004】

フラッシュメモリは、記憶媒体として上記のように優れた特性を有しているが、データの書き込み回数に制限があるという問題がある。フラッシュメモリのトンネル酸化膜は、電荷蓄積層(上記フローティングゲート電極や窒化珪素膜など)に注入した電荷を保持するために、絶縁性を長期間維持することが必要である。しかし、電圧を印加してトンネル酸化膜に電子を通過させるデータ書き込み動作や消去動作が数十万回も繰り返されるうちに、トンネル酸化膜が劣化してリーク電流が増加し(SILC; Stress Induced Leakage Current)、絶縁膜としての機能が低下していく。このようなトンネル酸化膜の劣化によって、フラッシュメモリの製品寿命に制約が生じ、信頼性を低下させる一因になっていた。

【0005】

トンネル酸化膜は、通常、シリコン表面を酸化処理することによって形成される二酸化珪素膜である。シリコンを酸化する方法としては、一般にWVG(Water Vapor Generator)を使用した熱酸化やISSG(In-Situ Steam Generation)に代表される熱ラジカル酸化などの熱酸化と、プラズマを利用して酸化を行うプラズマ酸化とが知られているが、トンネル酸化膜の場合、フラッシュメモリに高い信頼性を与える目的で、高品質な絶縁膜である熱酸化膜(熱ラジカル酸化膜を含む)が用いられている。熱酸化膜は、シリコン表面を800以上の高温で熱酸化することにより形成される。しかし、熱酸化膜を使用しても、データ書き込み動作や消去動作を繰り返す間にトンネル酸化膜の劣化が進むため、その改善が求められていた。

【0006】

特許文献1では、ゲート絶縁膜の絶縁性能を向上させてリーク電流の低減を図るため、絶縁膜に酸素プラズマによる改質処理を行った後、熱アニールによる改質処理を行う方法が提案されている(特許文献1)。しかし、この特許文献1は、CVD法によって形成された絶縁膜を改質の対象とするものである。一般にCVD法により得られた酸化珪素膜に比べて、シリコンを熱酸化して得られた熱酸化膜は、緻密で、格段に高品質であるため、熱酸化膜の性質をさらに向上させることについては、これまでほとんど注意が払われてこなかった。

【0007】

絶縁膜の信頼性を示す指標として、TDDB(絶縁膜経時破壊)から得られる二つのパラメータが知られている。一つは、絶縁膜に電気ストレスを与えて絶縁破壊するまでの総電荷量で表すQbd特性であり、もう一つは、電気ストレスに対する電圧シフト量を表すRd特性(劣化速度)である(非特許文献1)。フラッシュメモリのトンネル酸化膜としての信頼性を評価する上でも、上記二つのパラメータを考慮する必要があると考えられる

10

20

30

40

50

。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2004-356528号(特許請求の範囲など)

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Z. Lu, et al., IWDTF, 123(2008)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0010】

本発明者らは、トンネル酸化膜として使用される酸化珪素膜の信頼性について、上記二つのパラメータを基準に評価した。その結果、後記実施例に示したように、Rd特性に関して、熱酸化膜はプラズマ酸化膜よりも優れている反面、Qbd特性に関して、熱酸化膜よりもプラズマ酸化膜が優れていることに着目した。つまり、熱酸化膜とプラズマ酸化膜において、Qbd特性とRd特性がトレードオフの関係にあるが、Qbd特性とRd特性を両立させた酸化珪素膜を形成できれば、トンネル酸化膜として使用した場合にフラッシュメモリの信頼性をさらに高めることが可能である、という着想を得た。

【0011】

したがって、本発明の目的は、優れたQbd特性とRd特性を兼ね備えた良質な酸化珪素膜を形成する方法を提供し、もって信頼性の高い半導体デバイスを提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題を解決するため、本発明の第1の観点に係る酸化珪素膜の形成方法は、被処理体の表面に露出したシリコンをプラズマ密度が $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{12} / \text{cm}^3$ の高密度プラズマによってプラズマ酸化処理し、酸化珪素膜を形成する第1の酸化処理工程と、前記酸化珪素膜を、さらに熱酸化処理する第2の酸化処理工程と、を備え、前記第2の酸化処理工程後の酸化珪素膜の目標膜厚が、4nm以上10nm以下の範囲内であるとともに、前記第1の酸化処理工程では、前記目標膜厚の70%以上98%以下の範囲内の膜厚で前記酸化珪素膜を形成し、前記第2の酸化処理工程では、前記目標膜厚に達するまで増膜させることを特徴とする。

30

【0013】

本発明の酸化珪素膜の形成方法において、前記第1の酸化処理工程の処理圧力が、6.7Pa以上267Pa以下の範囲内であることが好ましい。

【0014】

また、本発明の酸化珪素膜の形成方法において、前記第1の酸化処理工程は、希ガスと酸素ガスと水素ガスと含有する処理ガスによりプラズマを生成させ、前記処理ガスの全流量に対して前記酸素ガスの流量比率が0.2%以上10%以下の範囲内であることが好ましい。

40

【0015】

また、本発明の酸化珪素膜の形成方法において、前記第1の酸化処理工程における処理温度が、200以上600以下の範囲内であることが好ましい。

【0017】

また、本発明の酸化珪素膜の形成方法において、前記第1の酸化処理工程は、複数の孔を有する平面アンテナにより処理容器内にマイクロ波を導入して処理ガスのプラズマを生成させるプラズマ処理装置において行うことが好ましい。

【0018】

また、本発明の酸化珪素膜の形成方法において、前記第2の酸化処理工程は、酸化雰囲気

50

気において 800 以上 1100 以下の範囲内の温度に加熱して行うことが好ましい。

【0019】

また、本発明の酸化珪素膜の形成方法において、前記第2の酸化処理工程では、ウェット熱酸化処理を行うことが好ましい。

【0020】

また、本発明の酸化珪素膜の形成方法において、前記酸化珪素膜が、半導体メモリ装置のトンネル酸化膜であることが好ましい。

【0021】

また、本発明の酸化珪素膜の形成方法は、前記酸化珪素膜が、半導体メモリ装置においてフローティングゲート電極とコントロールゲート電極との間を絶縁するための絶縁膜であることが好ましい。

10

【0022】

また、本発明の酸化珪素膜の形成方法において、前記酸化珪素膜が、半導体装置の素子領域を区画する素子分離膜であることが好ましい。

【0023】

本発明の第2の観点に係る半導体メモリ装置の製造方法は、シリコン層上に、トンネル酸化膜を介して電荷蓄積層とゲート電極が形成されてなる半導体メモリ装置の製造方法であって、

前記トンネル酸化膜を、上記第1の観点の酸化珪素膜の形成方法により形成する。

【0024】

20

本発明の第3の観点のコンピュータ読み取り可能な記憶媒体は、コンピュータ上で動作する制御プログラムが記憶されたコンピュータ読み取り可能な記憶媒体であって、前記制御プログラムは、実行時に、被処理体に対して所定の処理を行うための複数の処理チャンバを有する処理システムにおいて、被処理体の表面に露出したシリコンをプラズマ密度が  $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{12} / \text{cm}^3$  の高密度プラズマによってプラズマ酸化処理し、酸化珪素膜を形成する第1のステップと、前記酸化珪素膜を、酸化雰囲気中で熱酸化処理する第2のステップと、を含み、前記第2のステップ後の酸化珪素膜の目標膜厚が、4nm以上10nm以下の範囲内であるとともに、前記第1のステップでは、前記目標膜厚の70%以上98%以下の範囲内の膜厚で前記酸化珪素膜を形成し、前記第2のステップでは、前記目標膜厚に達するまで増膜させる酸化珪素膜の形成方法が行なわれるように、コンピュータに前記処理システムを制御させるものである。

30

【発明の効果】

【0025】

本発明の酸化珪素膜の形成方法によれば、シリコンをプラズマ酸化処理して酸化珪素膜を形成した後、さらに熱酸化処理することにより、優れたQbd特性とRd特性を兼ね備えた良質な酸化珪素膜を形成することができる。本発明方法によって形成された酸化珪素膜は、不純物やダングリングボンド等の欠陥が少なく、電気的ストレスが繰り返し加えられるアプリケーションに有利に利用できる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

40

【図1】基板処理システムの概略構成を示す平面図である。

【図2】本発明方法の実施に適したプラズマ処理装置の一例を示す概略断面図である。

【図3】平面アンテナの構造を示す図面である。

【図4】制御部の構成例を示す説明図である。

【図5】本発明方法の実施に適した熱酸化処理装置の一例を示す概略断面図である。

【図6】本発明の一実施の形態に係る酸化珪素膜の形成方法の手順の概略を示すフローチャートである。

【図7】本発明の一実施の形態に係る酸化珪素膜の形成方法の主要な工程を説明する説明図である。

【図8】試験例1のTDB試験におけるV-t曲線を示すグラフ図面である。

50

【図 9】試験例 1 の T D D B 試験における Q b d 測定の結果を示すグラフ図面である。

【図 10】S i O<sub>2</sub> 表面および S i O<sub>2</sub> / S i 界面の平均粗さ ( R M S ) を示すグラフ図面である。

【図 11】酸化珪素膜の膜厚とウエットエッチングレートとの関係を示すグラフ図面である。

【図 12】S I S u R 法における R M S 変化量 ( R M S ) の注入電荷量 ( Q i n j ) 依存性を示すグラフ図面である。

【図 13】S I S u R 法における R M S 変化量 ( R M S ) の定電流ストレス ( C C S ) 依存性を示すグラフ図面である。

【図 14】試験例 2 における Q b d 測定の結果を示すグラフ図面である。

10

【図 15】試験例 2 における S I L C 測定の結果を示すグラフ図面である。

【図 16】試験例 3 における V - t 曲線を示すグラフ図面である。

【図 17】試験例 3 における Q b d 試験の結果を示すグラフ図面である。

【図 18】本発明方法を適用可能な半導体メモリ装置の構成例を示す概略断面図である。

【図 19】本発明方法を適用可能な別の半導体メモリ装置の構成例を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 7 】

[ 第 1 の実施の形態 ]

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。まず、図 1 を参照しながら本発明の実施の形態に係る絶縁膜の形成方法が行われる基板処理システムについて説明を行う。図 1 は、例えば基板としての半導体ウエハ ( 以下、単に「ウエハ」と記す ) W に対し、例えばプラズマ酸化処理および熱酸化処理を行なうように構成された基板処理システム 2 0 0 を示す概略構成図である。この基板処理システム 2 0 0 は、マルチチャンバ構造のクラスツールとして構成されている。

20

【 0 0 2 8 】

基板処理システム 2 0 0 は、主要な構成として、ウエハ W に対して各種の処理を行う 4 つのプロセスモジュール 1 0 0 a , 1 0 0 b , 1 0 1 a , 1 0 1 b と、これらのプロセスモジュール 1 0 0 a , 1 0 0 b , 1 0 1 a , 1 0 1 b に対してゲートバルブ G 1 を介して接続された真空側搬送室 1 0 3 と、この真空側搬送室 1 0 3 にゲートバルブ G 2 を介して接続された 2 つのロードロック室 1 0 5 a , 1 0 5 b と、これら 2 つのロードロック室 1 0 5 a , 1 0 5 b に対してゲートバルブ G 3 を介して接続されたローダーユニット 1 0 7 とを備えている。

30

【 0 0 2 9 】

4 つのプロセスモジュール 1 0 0 a , 1 0 0 b , 1 0 1 a , 1 0 1 b は、ウエハ W に対して同じ内容の処理を行うものであってもよいし、あるいはそれぞれ異なる内容の処理を行うものであってもよい。本実施の形態では、プロセスモジュール 1 0 0 a , 1 0 0 b では、ウエハ W のシリコンをプラズマ酸化して酸化珪素膜を形成するプラズマ酸化処理を行い、プロセスモジュール 1 0 1 a , 1 0 1 b では、プラズマ酸化により形成された酸化珪素膜をさらに熱酸化処理できるように構成されている。

40

【 0 0 3 0 】

真空引き可能に構成された真空側搬送室 1 0 3 には、プロセスモジュール 1 0 0 a , 1 0 0 b , 1 0 1 a , 1 0 1 b やロードロック室 1 0 5 a , 1 0 5 b に対してウエハ W の受け渡しを行う第 1 の基板搬送装置としての搬送装置 1 0 9 が設けられている。この搬送装置 1 0 9 は、互いに対向するように配置された一对の搬送アーム部 1 1 1 a , 1 1 1 b を有している。各搬送アーム部 1 1 1 a , 1 1 1 b は同一の回転軸を中心として、屈伸及び旋回可能に構成されている。また、各搬送アーム部 1 1 1 a , 1 1 1 b の先端には、それぞれウエハ W を載置して保持するためのフォーク 1 1 3 a , 1 1 3 b が設けられている。搬送装置 1 0 9 は、これらのフォーク 1 1 3 a , 1 1 3 b 上にウエハ W を載置した状態で、プロセスモジュール 1 0 0 a , 1 0 0 b , 1 0 1 a , 1 0 1 b 間、あるいはプロセスモ

50

ジュール１００ａ，１００ｂ，１０１ａ，１０１ｂとロードロック室１０５ａ，１０５ｂとの間でウエハＷの搬送を行う。

【００３１】

ロードロック室１０５ａ，１０５ｂ内には、それぞれウエハＷを載置する載置台１０６ａ，１０６ｂが設けられている。ロードロック室１０５ａ，１０５ｂは、真空状態と大気開放状態を切り替えられるように構成されている。このロードロック室１０５ａ，１０５ｂの載置台１０６ａ，１０６ｂを介して、真空側搬送室１０３と大気側搬送室１１９（後述）との間でウエハＷの受け渡しが行われる。

【００３２】

ローダーユニット１０７は、ウエハＷの搬送を行う第２の基板搬送装置としての搬送装置１１７が設けられた大気側搬送室１１９と、この大気側搬送室１１９に隣接配備された３つのロードポートＬＰと、大気側搬送室１１９の他の側面に隣接配備され、ウエハＷの位置測定を行なう位置測定装置としてのオリエンタ１２１とを有している。

【００３３】

大気側搬送室１１９は、例えば窒素ガスや清浄空気をダウフローさせる循環設備（図示省略）を備え、クリーンな環境が維持されている。大気側搬送室１１９は、平面視矩形形状をなしており、その長手方向に沿ってガイドレール１２３が設けられている。このガイドレール１２３に搬送装置１１７がスライド移動可能に支持されている。つまり、搬送装置１１７は図示しない駆動機構により、ガイドレール１２３に沿ってＸ方向へ移動可能に構成されている。この搬送装置１１７は、上下２段に配置された一対の搬送アーム部１２５ａ，１２５ｂを有している。各搬送アーム部１２５ａ，１２５ｂは屈伸及び旋回可能に構成されている。各搬送アーム部１２５ａ，１２５ｂの先端には、それぞれウエハＷを載置して保持する保持部材としてのフォーク１２７ａ，１２７ｂが設けられている。搬送装置１１７は、これらのフォーク１２７ａ，１２７ｂ上にウエハＷを載置した状態で、ロードポートＬＰのウエハカセットＣＲと、ロードロック室１０５ａ，１０５ｂと、オリエンタ１２１との間でウエハＷの搬送を行う。

【００３４】

ロードポートＬＰは、ウエハカセットＣＲを載置できるようになっている。ウエハカセットＣＲは、複数枚のウエハＷを同じ間隔で多段に載置して収容できるように構成されている。

【００３５】

オリエンタ１２１は、図示しない駆動モータによって回転される回転板１３３と、この回転板１３３の外周位置に設けられ、ウエハＷの周縁部を検出するための光学センサ１３５とを備えている。

【００３６】

以上のような構成を有する基板処理システム２００においては、以下の手順でウエハＷに対するプラズマ酸化処理、ＣＶＤ処理およびプラズマ改質処理が行われる。まず、大気側搬送室１１９の搬送装置１１７のフォーク１２７ａ，１２７ｂのいずれかをを用い、ロードポートＬＰのウエハカセットＣＲより１枚のウエハＷが取り出され、オリエンタ１２１で位置合わせした後、ロードロック室１０５ａ（または１０５ｂ）に搬入される。ウエハＷが載置台１０６ａ（または１０６ｂ）に載置された状態のロードロック室１０５ａ（または１０５ｂ）では、ゲートバルブＧ３が閉じられ、内部が真空状態に減圧排気される。その後、ゲートバルブＧ２が開放され、真空側搬送室１０３内の搬送装置１０９のフォーク１１３ａ，１１３ｂによってウエハＷがロードロック室１０５ａ（または１０５ｂ）から運び出される。

【００３７】

搬送装置１０９によりロードロック室１０５ａ（または１０５ｂ）から運び出されたウエハＷは、まず、プロセスモジュール１００ａ，１００ｂのいずれかに搬入され、ゲートバルブＧ１を閉じた後でウエハＷに対してプラズマ酸化処理が行われる。

【００３８】

10

20

30

40

50

次いで、前記ゲートバルブ G 1 が開放され、酸化珪素膜が形成されたウエハ W が搬送装置 109 によりプロセスモジュール 100 a (または 100 b) から真空状態のままプロセスモジュール 101 a, 101 b のいずれか片方に搬入される。そして、ゲートバルブ G 1 を閉じた後でウエハ W に対して熱酸化处理が行われる。

#### 【0039】

次いで、前記ゲートバルブ G 1 が開放され、酸化珪素膜が形成されたウエハ W が搬送装置 109 によりプロセスモジュール 101 a (または 101 b) から真空状態のまま搬出され、ロードロック室 105 a (または 105 b) に搬入される。そして、前記とは逆の手順でロードポート LP のウエハカセット CR に処理済みのウエハ W が収納され、基板処理システム 200 における 1 枚のウエハ W に対する処理が完了する。なお、基板処理システム 200 における各処理装置の配置は、効率的に処理を行うことができる配置であれば、いかなる配置構成でもよい。さらに、基板処理システム 200 におけるプロセスモジュールの数は 4 つに限らず、5 つ以上であってもよい。

#### 【0040】

図 2 は、プロセスモジュール 100 a, 100 b を構成するプラズマ処理装置 100 の概略構成を模式的に示す断面図である。また、図 3 は、図 2 のプラズマ処理装置 100 の平面アンテナを示す平面図である。

#### 【0041】

プラズマ処理装置 100 は、複数のスロット状の孔を有する平面アンテナ、特に R L S A (Radial Line Slot Antenna; ラジアルラインスロットアンテナ) にて処理容器内にマイクロ波を導入することにより、高密度かつ低電子温度のマイクロ波励起プラズマを発生させ得る R L S A マイクロ波プラズマ処理装置として構成されている。プラズマ処理装置 100 では、 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{12} / \text{cm}^3$  のプラズマ密度で、かつ 0.7 ~ 2 eV の低電子温度を有するプラズマによる処理が可能である。従って、プラズマ処理装置 100 は、各種半導体装置の製造過程において、シリコンを酸化して酸化珪素膜 (SiO<sub>2</sub> 膜) を形成する目的で好適に利用できる。

#### 【0042】

プラズマ処理装置 100 は、主要な構成として、気密に構成された処理容器 1 と、処理容器 1 内にガスを供給するガス供給装置 18 と、処理容器 1 内を減圧排気するための、真空ポンプ 24 を備えた排気機構と、処理容器 1 の上部に設けられ、処理容器 1 内にマイクロ波を導入するマイクロ波導入機構 27 と、これらプラズマ処理装置 100 の各構成部を制御する制御部 50 と、を備えている。

#### 【0043】

処理容器 1 は、接地された略円筒状の容器により形成されている。なお、処理容器 1 は角筒形状の容器により形成してもよい。処理容器 1 は、アルミニウム等の金属またはその合金からなる底壁 1 a と側壁 1 b とを有している。

#### 【0044】

処理容器 1 の内部には、被処理体であるウエハ W を水平に支持するための載置台 2 が設けられている。載置台 2 は、熱伝導性の高い材質例えば AlN 等のセラミックスにより構成されている。この載置台 2 は、排気室 11 の底部中央から上方に延びる円筒状の支持部材 3 により支持されている。支持部材 3 は、例えば AlN 等のセラミックスにより構成されている。

#### 【0045】

また、載置台 2 には、その外縁部をカバーし、ウエハ W をガイドするためのカバーリング 4 が設けられている。このカバーリング 4 は、例えば石英、AlN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiN 等の材質で構成された環状部材である。

#### 【0046】

また、載置台 2 には、温度調節機構としての抵抗加熱型のヒータ 5 が埋め込まれている。このヒータ 5 は、ヒータ電源 5 a から給電されることにより載置台 2 を加熱して、その熱で被処理基板であるウエハ W を均一に加熱する。



## 【 0 0 4 7 】

また、載置台 2 には、熱電対 ( T C ) 6 が配備されている。この熱電対 6 によって載置台 2 の温度計測を行うことにより、ウエハ W の加熱温度を例えば室温から 9 0 0 までの範囲で制御可能となっている。

## 【 0 0 4 8 】

また、載置台 2 には、ウエハ W を支持して昇降させるためのウエハ支持ピン ( 図示せず ) が設けられている。各ウエハ支持ピンは、載置台 2 の表面に対して突没可能に設けられている。

## 【 0 0 4 9 】

処理容器 1 の内周には、石英からなる円筒状のライナー 7 が設けられている。また、載置台 2 の外周側には、処理容器 1 内を均一排気するため、多数の排気孔 8 a を有する石英製のバッフルプレート 8 が環状に設けられている。このバッフルプレート 8 は、複数の支柱 9 により支持されている。

10

## 【 0 0 5 0 】

処理容器 1 の底壁 1 a の略中央部には、円形の開口部 1 0 が形成されている。底壁 1 a にはこの開口部 1 0 と連通し、下方に向けて突出する排気室 1 1 が設けられている。この排気室 1 1 には、排気管 1 2 が接続されており、この排気管 1 2 を介して真空ポンプ 2 4 に接続されている。

## 【 0 0 5 1 】

処理容器 1 の上部には、中央部が開口した環状の蓋枠 1 3 が接合されている。開口の内周は、内側 ( 処理容器内空間 ) へ向けて突出し、環状の支持部 1 3 a を形成している。

20

## 【 0 0 5 2 】

処理容器 1 の側壁 1 b には、環状をなすガス導入部 1 5 が設けられている。このガス導入部 1 5 は、酸素含有ガスやプラズマ励起用ガスを供給するガス供給装置 1 8 に接続されている。なお、ガス導入部 1 5 はノズル状またはシャワー状に設けてもよい。

## 【 0 0 5 3 】

また、処理容器 1 の側壁 1 b には、プラズマ処理装置 1 0 0 と、これに隣接する搬送室 1 0 3 との間で、ウエハ W の搬入出を行うための搬入出口 1 6 と、この搬入出口 1 6 を開閉するゲートバルブ G 1 とが設けられている。

## 【 0 0 5 4 】

ガス供給装置 1 8 は、ガス供給源 ( 例えば、不活性ガス供給源 1 9 a、酸素含有ガス供給源 1 9 b、水素ガス供給源 1 9 c ) と、配管 ( 例えば、ガスライン 2 0 a、2 0 b、2 0 c ) と、流量制御装置 ( 例えば、マスフローコントローラ 2 1 a、2 1 b、2 1 c ) と、バルブ ( 例えば、開閉バルブ 2 2 a、2 2 b、2 2 c ) とを有している。なお、ガス供給装置 1 8 は、上記以外の図示しないガス供給源として、例えば処理容器 1 内雰囲気置換する際に用いるパージガス供給源等を有していてもよい。

30

## 【 0 0 5 5 】

不活性ガスとしては、例えば N<sub>2</sub> ガスや希ガスなどを用いることができる。希ガスとしては、例えば Ar ガス、Kr ガス、Xe ガス、He ガスなどを用いることができる。これらの中でも、経済性に優れている点で Ar ガスを用いることが特に好ましい。また、酸素含有ガスとしては、例えば酸素ガス ( O<sub>2</sub> )、水蒸気 ( H<sub>2</sub>O )、一酸化窒素 ( NO )、一酸化二窒素 ( N<sub>2</sub>O ) などを用いることができる。

40

## 【 0 0 5 6 】

不活性ガス、酸素含有ガスおよび水素ガスは、ガス供給装置 1 8 の不活性ガス供給源 1 9 a、酸素含有ガス供給源 1 9 b および水素ガス供給源 1 9 c から、それぞれガスライン 2 0 a、2 0 b、2 0 c を介してガス導入部 1 5 に至り、ガス導入部 1 5 から処理容器 1 内に導入される。なお、水素ガスは必要に応じて供給される。各ガス供給源に接続する各々のガスライン 2 0 a、2 0 b、2 0 c には、マスフローコントローラ 2 1 a、2 1 b、2 1 c およびその前後の 1 組の開閉バルブ 2 2 a、2 2 b、2 2 c が設けられている。このようなガス供給装置 1 8 の構成により、供給されるガスの切替えや流量等の制御が出来

50

るようになっている。

【0057】

排気機構は、真空ポンプ24と、図示しない配管を備えている。真空ポンプ24は、例えばターボ分子ポンプなどの高速真空ポンプなどを備えている。前記のように、真空ポンプ24は、排気管12を介して処理容器1の排気室11に接続されている。処理容器1内のガスは、排気室11の空間11a内へ均一に流れ、さらに空間11aから真空ポンプ24を作動させることにより、排気管12を介して外部へ排気される。これにより、処理容器1内を所定の真空度、例えば0.133Paまで高速に減圧することが可能となっている。

【0058】

次に、マイクロ波導入機構27の構成について説明する。マイクロ波導入機構27は、主要な構成として、透過板28、平面アンテナ31、遅波材33、カバー部材34、導波管37、マッチング回路38およびマイクロ波発生装置39を備えている。

【0059】

マイクロ波を透過させる透過板28は、蓋枠13において内周側に張り出した支持部13a上に配備されている。透過板28は、誘電体、例えば石英や $Al_2O_3$ 、 $AlN$ 等のセラミックスから構成されている。この透過板28と支持部13aとの間は、シール部材29を介して気密にシールされている。したがって、処理容器1内は気密に保持される。

【0060】

平面アンテナ31は、透過板28の上方において、載置台2と対向するように設けられている。平面アンテナ31は、円板状をなしている。なお、平面アンテナ31の形状は、円板状に限らず、例えば四角板状でもよい。この平面アンテナ31は、蓋枠13の上端に係止されている。

【0061】

平面アンテナ31は、例えば表面が金または銀メッキされた銅板またはアルミニウム板から構成されている。平面アンテナ31は、マイクロ波を放射する多数のスロット状のマイクロ波放射孔32を有している。マイクロ波放射孔32は、所定のパターンで平面アンテナ31を貫通して形成されている。

【0062】

個々のマイクロ波放射孔32は、例えば図3に示すように、細長い長形状（スロット状）をなしている。そして、典型的には隣接するマイクロ波放射孔32が「T」字状に配置されている。また、このように所定の形状（例えばT字状）に組み合わせて配置されたマイクロ波放射孔32は、さらに全体として同心円状に配置されている。

【0063】

マイクロ波放射孔32の長さや配列間隔は、マイクロ波の波長（ $g$ ）に応じて決定される。例えば、マイクロ波放射孔32の間隔は、 $g/4 \sim g$ となるように配置される。なお、図3においては、同心円状に形成された隣接するマイクロ波放射孔32どうしの間隔を $r$ で示している。なお、マイクロ波放射孔32の形状は、円形状、円弧状等の他の形状であってもよい。さらに、マイクロ波放射孔32の配置形態は特に限定されず、同心円状のほか、例えば、螺旋状、放射状等に配置することもできる。

【0064】

平面アンテナ31の上面には、真空よりも大きい誘電率を有する遅波材33が設けられている。この遅波材33は、真空中ではマイクロ波の波長が長くなることから、マイクロ波の波長を短くしてプラズマを調整する機能を有している。遅波材33の材質としては、例えば石英、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、ポリイミド樹脂などを用いることができる。

【0065】

なお、平面アンテナ31と透過板28との間、また、遅波材33と平面アンテナ31との間は、それぞれ接触させても離間させてもよいが、接触させることが好ましい。

【0066】

10

20

30

40

50

処理容器 1 の上部には、これら平面アンテナ 3 1 および遅波材 3 3 を覆うように、カバー部材 3 4 が設けられている。カバー部材 3 4 は、例えばアルミニウムやステンレス鋼等の金属材料によって形成されている。このカバー部材 3 4 と平面アンテナ 3 1 とで偏平導波路が形成されている。蓋枠 1 3 の上端とカバー部材 3 4 とは、シール部材 3 5 によりシールされている。また、カバー部材 3 4 の内部には、冷却水流路 3 4 a が形成されている。この冷却水流路 3 4 a に冷却水を通流させることにより、カバー部材 3 4、遅波材 3 3、平面アンテナ 3 1 および透過板 2 8 を冷却できるようになっている。なお、カバー部材 3 4 は接地されている。

【 0 0 6 7 】

カバー部材 3 4 の上壁（天井部）の中央には、開口部 3 6 が形成されており、この開口部 3 6 には導波管 3 7 が接続されている。導波管 3 7 の他端側には、マッチング回路 3 8 を介してマイクロ波を発生するマイクロ波発生装置 3 9 が接続されている。

【 0 0 6 8 】

導波管 3 7 は、上記カバー部材 3 4 の開口部 3 6 から上方へ延出する断面円形状の同軸導波管 3 7 a と、この同軸導波管 3 7 a の上端部にモード変換器 4 0 を介して接続された水平方向に延びる矩形導波管 3 7 b とを有している。モード変換器 4 0 は、矩形導波管 3 7 b 内を T E モードで伝播するマイクロ波を T E M モードに変換する機能を有している。

【 0 0 6 9 】

同軸導波管 3 7 a の中心には内導体 4 1 が延在している。この内導体 4 1 は、その下端部において平面アンテナ 3 1 の中心に接続固定されている。このような構造により、マイクロ波は、同軸導波管 3 7 a の内導体 4 1 を介してカバー部材 3 4 と平面アンテナ 3 1 とで形成される偏平導波路へ放射状に効率よく均一に伝播され、平面アンテナ 3 1 のマイクロ波放射孔（スロット）3 2 より処理容器内に導入されて、プラズマが生成される。

【 0 0 7 0 】

以上のような構成のマイクロ波導入機構 2 7 により、マイクロ波発生装置 3 9 で発生したマイクロ波が導波管 3 7 を介して平面アンテナ 3 1 へ伝搬され、さらに透過板 2 8 を介して処理容器 1 内に導入されるようになっている。なお、マイクロ波の周波数としては、例えば 2 . 4 5 G H z が好ましく用いられ、他に 8 . 3 5 G H z、1 . 9 8 G H z 等を用いることもできる。

【 0 0 7 1 】

プラズマ処理装置 1 0 0 の各構成部は、制御部 5 0 に接続されて制御される構成となっている。制御部 5 0 は、コンピュータを有しており、例えば図 4 に示したように、C P U を備えたプロセスコントローラ 5 1 と、このプロセスコントローラ 5 1 に接続されたユーザーインターフェース 5 2 および記憶部 5 3 を備えている。プロセスコントローラ 5 1 は、プラズマ処理装置 1 0 0 において、例えば温度、圧力、ガス流量、マイクロ波出力などのプロセス条件に関係する各構成部（例えば、ヒータ電源 5 a、ガス供給装置 1 8、真空ポンプ 2 4、マイクロ波発生装置 3 9 など）を統括して制御する制御手段である。

【 0 0 7 2 】

ユーザーインターフェース 5 2 は、工程管理者がプラズマ処理装置 1 0 0 を管理するためにコマンドの入力操作等を行うキーボードや、プラズマ処理装置 1 0 0 の稼働状況を可視化して表示するディスプレイ等を有している。また、記憶部 5 3 には、プラズマ処理装置 1 0 0 で実行される各種処理をプロセスコントローラ 5 1 の制御にて実現するための制御プログラム（ソフトウェア）や処理条件データ等が記録されたレシピが保存されている。

【 0 0 7 3 】

そして、必要に応じて、ユーザーインターフェース 5 2 からの指示等にて任意のレシピを記憶部 5 3 から呼び出してプロセスコントローラ 5 1 に実行させることで、プロセスコントローラ 5 1 の制御下、プラズマ処理装置 1 0 0 の処理容器 1 内で所望の処理が行われる。また、前記制御プログラムや処理条件データ等のレシピは、コンピュータ読み取り可能な記憶媒体、例えば C D - R O M、ハードディスク、フレキシブルディスク、フラッシュ

10

20

30

40

50

ュメモリ、DVD、ブルーレイディスクなどに格納された状態のものを利用したり、あるいは、他の装置から、例えば専用回線を介して随時伝送させてオンラインで利用したりすることも可能である。

【0074】

このように構成されたプラズマ処理装置100では、600以下の低温で下地層等へのダメージフリーなプラズマ処理を行うことができる。また、プラズマ処理装置100は、プラズマの均一性に優れていることから、例えば300mm径以上の大型のウエハWに対してもウエハWの面内で処理の均一性を実現できる。

【0075】

図5は、プロセスモジュール101a, 101bを構成する熱酸化処理装置の概略構成を示す断面図である。この熱酸化処理装置101は、制御性がよい短時間加熱が可能な装置であり、例えばウエハWに形成した薄膜等を、酸化性ガス雰囲気下で800~1100程度の高温領域で、短時間で熱酸化処理可能がRTP(Rapid Thermal Process)装置として用いることができる。

【0076】

図5において、符号71は、円筒状の処理容器であり、この処理容器71の下方には下部発熱ユニット72が着脱可能に設けられ、また、処理容器71の上方には、下部発熱ユニット72と対向するように上部発熱ユニット74が着脱可能に設けられている。下部発熱ユニット72は、水冷ジャケット73の上面に複数配列された加熱手段としてのタングステンランプ76を有している。同様に、上部発熱ユニット74は、水冷ジャケット75と、その下面に複数配列された加熱手段としてのタングステンランプ76とを有している。なお、ランプとしては、タングステンランプ76に限らず、例えば、ハロゲンランプ、Xeランプ、水銀ランプ、フラッシュランプ等でもよい。このように、処理容器71内において互いに対向して配備された各タングステンランプ76は、図示しない電源に接続されており、そこからの電力供給量を制御部50により調節することで、発熱量を制御できるようになっている。

【0077】

下部発熱ユニット72と上部発熱ユニット74との間には、ウエハWを支持するための支持部77が設けられている。この支持部77は、ウエハWを処理容器71内の処理空間に保持した状態で支持するためのウエハ支持ピン77aと、処理中にウエハWの温度を計測するためのホットライナー78を支持するライナー設置部77bを有している。また、支持部77は、図示しない回転機構と連結されており、支持部77を全体として鉛直軸廻りに回転させる。これにより、処理中にウエハWが所定速度で回転し、熱処理の均一化が図られる。

【0078】

処理容器71の下方には、パイロメーター81が配置されており、熱処理中にホットライナー78からの熱線を、ポート81aおよび光ファイバー81bを介してパイロメーター81で計測することにより、間接的にウエハWの温度を把握できるようになっている。なお、直接ウエハWの温度を計測するようにしてもよい。

【0079】

また、ホットライナー78の下方には、下部発熱ユニット72のタングステンランプ76との間に石英部材79が介在配備されており、図示のように前記ポート81aは、この石英部材79に設けられている。なお、ポート81aを複数配備することも可能である。さらに、ウエハWの上方にも、上部発熱ユニット74のタングステンランプ76との間に石英部材80aが介在配備されている。また、ウエハWを囲繞するように、処理容器71の内周面にも石英部材80bが配設されている。なお、ウエハWを支持して昇降させるためのリフターピン(図示せず)が、ホットライナー78を貫通して設けられており、ウエハWの搬入出に使用される。

【0080】

下部発熱ユニット72と処理容器71との間、および上部発熱ユニット74と処理容器

10

20

30

40

50

7 1 との間には、それぞれシール部材（図示せず）が介在されており、処理容器 7 1 内は気密状態となる。

また、処理容器 7 1 の側部には、ガス導入管 8 2 に接続されたガス供給装置 8 3 が配備されており、図示しない流量制御装置によって、処理容器 7 1 の処理空間内に、例えば  $O_2$  ガス、 $NO$ 、 $N_2O$ 、 $H_2O$ （ $O_2$  と  $H_2$  から水蒸気ジェネレータで生成させる）などの酸化性ガスや、必要に応じてさらに希ガスなどの不活性ガスや、 $N_2$ 、 $H_2$  等を導入できるようにになっている。また、処理容器 7 1 の下部には、排気管 8 4 が設けられており、図示しない真空ポンプ等の排気装置により、処理容器 7 1 内を減圧できるように構成されている。

#### 【0081】

10

熱酸化処理装置 1 0 1 の各構成部も、プラズマ処理装置 1 0 0 と同様に、制御部 5 0 に接続されて制御される構成となっている。そして、ユーザーインターフェース 5 2 からの指示等にて任意のレシピを記憶部 5 3 から呼び出してプロセスコントローラ 5 1 に実行させることで、プロセスコントローラ 5 1 の制御下で、熱酸化処理装置 1 0 1 での熱酸化処理が行われる。例えば、プロセスコントローラ 5 1 によって下部発熱ユニット 7 2 と上部発熱ユニット 7 4 に設けられた各タングステンランプ 7 6 への電力供給量を制御することにより、ウエハ W の加熱速度や加熱温度を調節できる。また、ガス供給装置 8 3 から処理容器 7 1 内へ供給される酸化性ガスの流量や比率を調節できる。

#### 【0082】

次に、基板処理システム 2 0 0 において行われる、トンネル酸化膜としての酸化珪素膜の形成方法について図 6 および図 7 を参照しながら説明する。図 6 は、酸化珪素膜の成膜手順の流れを示すフロー図であり、図 7 は、その主要な工程を説明する工程図である。

20

#### 【0083】

本実施の形態の酸化珪素膜の形成方法は、例えば図 6 に示したステップ S 1 からステップ S 5 の手順により実施される。まず、図 6 のステップ S 1 では、真空側搬送室 1 0 3 内の搬送装置 1 0 9 により、処理対象のウエハ W をプラズマ処理装置（例えばプロセスモジュール 1 0 0 a または 1 0 0 b）に搬入する。

#### 【0084】

次に、ステップ S 2 では、図 7（a）に示したように、ウエハ W のシリコン層 5 0 1 の表面をプラズマ酸化処理する。これにより、図 7（b）に示したように、シリコン層 5 0 1 の上に酸化珪素膜 5 0 3 が形成される。プラズマ酸化処理の手順と条件は、以下のとおりである。

30

#### 【0085】

##### [ プラズマ酸化処理の手順 ]

まず、プラズマ処理装置 1 0 0 の処理容器 1 内を減圧排気しながら、ガス供給装置 1 8 の不活性ガス供給源 1 9 a、酸素含有ガス供給源 1 9 b および必要に応じて水素ガス供給源 1 9 c から、 $Ar$  ガス、 $O_2$  ガスおよび必要に応じて  $H_2$  ガスを所定の流量でそれぞれガス導入部 1 5 を介して処理容器 1 内に導入する。このようにして、処理容器 1 内を所定の圧力に調節する。処理ガスに水素を含めることにより、酸化レートを高めることができるので有利である。

40

#### 【0086】

次に、マイクロ波発生装置 3 9 で発生させた所定周波数例えば 2 . 4 5 G H z のマイクロ波を、マッチング回路 3 8 を介して導波管 3 7 に導く。導波管 3 7 に導かれたマイクロ波は、矩形導波管 3 7 b および同軸導波管 3 7 a を順次通過し、内導体 4 1 を介して平面アンテナ 3 1 に供給される。つまり、マイクロ波は、矩形導波管 3 7 b 内では T E モードで伝搬し、この T E モードのマイクロ波はモード変換器 4 0 で T E M モードに変換されて、同軸導波管 3 7 a を介してカバー部材 3 4 と平面アンテナ 3 1 とにより構成される偏平導波路を伝搬していく。そして、マイクロ波は、平面アンテナ 3 1 に貫通形成されたスロット状のマイクロ波放射孔 3 2 から透過板 2 8 を介して処理容器 1 内におけるウエハ W の上方空間に放射される。この際のマイクロ波出力は、例えば 2 0 0 m m 径以上のウエハ W

50

を処理する場合には、1000W以上4000W以下の範囲から目的に応じて選択することができる。

【0087】

平面アンテナ31から透過板28を経て処理容器1に放射されたマイクロ波により、処理容器1内で電磁界が形成され、ArガスおよびO<sub>2</sub>ガス（さらに必要に応じてH<sub>2</sub>ガスがそれぞれプラズマ化する。この励起されたプラズマは、マイクロ波が平面アンテナ31の多数のマイクロ波放射孔32から放射されることにより、略 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{12} / \text{cm}^3$ の高密度で、かつウエハW近傍では、略1.2eV以下の低電子温度を有する。このようにして形成されるプラズマは、下地膜へのイオン等によるプラズマダメージがない。そして、プラズマ中の活性種O<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンやO(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>)ラジカル作用によりウエハWにプラズマ酸化処理が行われる。すなわち、ウエハW表面のシリコンが酸化されることにより、Si-O結合が形成されて酸化珪素膜が形成される。

10

【0088】

[プラズマ酸化処理条件]

プラズマ酸化処理の処理ガスとしては、希ガスと酸素含有ガスとを含むガスを用いることが好ましい。希ガスとしてはArガスを、酸素含有ガスとしてはO<sub>2</sub>ガスを、それぞれ使用することが好ましい。このとき、全処理ガスに対するO<sub>2</sub>ガスの体積流量比率(O<sub>2</sub>ガス流量/全処理ガス流量の百分率)は、プラズマ中の活性種としてO<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンやO(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>)ラジカルを優勢にする観点から、0.2%以上10%以下の範囲内とすることが好ましく、0.5%以上3%以下の範囲内とすることがより好ましい。また、全処理ガスに対するH<sub>2</sub>ガスの体積流量比率(H<sub>2</sub>ガス流量/全処理ガス流量の百分率)は、プラズマ酸化処理のレートを高める観点から、0.2%以上10%以下の範囲内とすることが好ましく、0.2%以上2%以下の範囲内とすることがより好ましい。

20

【0089】

プラズマ酸化処理では、例えばArガスの流量は500mL/min(sccm)以上5000mL/min(sccm)以下の範囲内、O<sub>2</sub>ガスの流量は0.5mL/min(sccm)以上1000mL/min(sccm)以下の範囲内から、H<sub>2</sub>ガスの流量は0.5mL/min(sccm)以上100mL/min(sccm)以下の範囲内から、上記流量比になるように設定することが好ましい。

【0090】

また、処理圧力は、プラズマ中の活性種としてO<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンおよびO(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>)ラジカルを優勢にする観点から、6.7Pa以上267Pa以下の範囲内が好ましく、6.7Pa以上133Pa以下の範囲内がより好ましい。プラズマ酸化処理における処理圧力が267Paを超えると、プラズマ中の酸化活性種としてラジカルが支配的になるため、酸化レートが低下するとともに、Si/SiO<sub>2</sub>界面の平坦性が得られにくくなる。

30

【0091】

また、マイクロ波のパワー密度は、プラズマ中で活性種のO<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンやO(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>)ラジカルを効率よく生成させる観点から、0.51W/cm<sup>2</sup>以上2.56W/cm<sup>2</sup>以下の範囲内とすることが好ましい。なお、マイクロ波のパワー密度は、透過板28の面積1cm<sup>2</sup>あたりに供給されるマイクロ波パワーを意味する(以下、同様である)。例えば200mm径以上のウエハWを処理する場合には、マイクロ波パワーを1000W以上5000W以下の範囲内とすることが好ましい。

40

【0092】

また、ウエハWの加熱温度は、載置台2の温度として、例えば200以上600以下の範囲内とすることが好ましく、400以上600以下の範囲内に設定することがより好ましい。

【0093】

以上の条件は、制御部50の記憶部53にレシピとして保存されている。そして、プロセスコントローラ51がそのレシピを読み出してプラズマ処理装置100の各構成部例えばガス供給装置18、真空ポンプ24、マイクロ波発生装置39、ヒータ電源5aなどへ

50

制御信号を送出することにより、所望の条件でプラズマ酸化処理が行われる。

【0094】

以上のプラズマ酸化処理工程でウエハWのシリコン層501に形成される酸化珪素膜503の膜厚 $T_1$ は、最終的な目標膜厚から、後に行われる熱酸化処理工程での増膜分を差し引いた膜厚とすることが好ましい。すなわち、膜厚 $T_1$ は、目標膜厚の70%~98%の範囲内とすることが好ましく、80%~95%の範囲内とすることがより好ましい。酸化珪素膜503の膜厚 $T_1$ が、目標膜厚の70%未満では、プラズマ酸化による界面平坦化の効果が十分に得られない可能性があり、膜厚 $T_1$ が目標膜厚の98%超の場合には、熱酸化処理による膜質の改善効果が十分に得られない場合がある。

【0095】

次に、ステップS3では、酸化珪素膜503が形成されたウエハWを熱酸化処理装置101（プロセスモジュール101aまたは101b）に移送する。この移送は、真空側搬送室103内の搬送装置109によって真空状態のまま実施される。次に、ステップS4では、図7（c）に示したように、酸化珪素膜503に対して熱酸化処理を実施する。熱酸化処理装置101を用いて行われる熱酸化処理の手順および条件は、以下のとおりである。

【0096】

[熱酸化処理の手順]

まず、熱酸化処理装置101において、処理容器71内のウエハ支持部77にウエハWをセットした後、気密な空間を形成する。次いで、プロセスコントローラ51の制御の下、図示しない電源から所定の電力を下部発熱ユニット72および上部発熱ユニット74の各タングステンランプ76の発熱体（図示省略）に供給してオン（入）にすると、各発熱体が発熱し、発生した熱線が石英部材79および石英部材80aを通過してウエハWに至り、レシピに基づく条件（昇温レート、加熱温度、ガス流量など）でウエハWが上下から急速に加熱される。ウエハWを加熱しながら、ガス供給装置83から所定の流量で $O_2$ ガス等の酸素含有ガスを導入するとともに、図示しない排気装置を作動させて排気管84から排気を行うことにより、処理容器71内を減圧状態の酸化雰囲気とする。

【0097】

熱酸化処理の間は、図示しない回転機構により支持部77を全体として鉛直軸廻り、つまり水平方向に例えば80rpmの回転速度で回転させることにより、ウエハWを回転させる。その結果、ウエハWへの供給熱量の均一性が確保される。また、熱処理中にはホットライナー78の温度をパイロメーター81により計測し、間接的にウエハWの温度を計測できる。パイロメーター81により計測された温度データは、プロセスコントローラ51にフィードバックされ、レシピにおける設定温度との間に差がある場合には、タングステンランプ76への電力供給が調節される。

【0098】

熱処理が終了した後は、下部発熱ユニット72および上部発熱ユニット74のタングステンランプ76をオフ（切）にするとともに、処理容器71内に、図示しないパージポートより窒素等のパージガスを流し込みつつ排気管84から排気してウエハWを冷却した後、搬出する。

【0099】

[熱酸化処理の条件]

熱酸化処理の酸素含有ガスとしては、処理容器71内で酸化雰囲気を形成できるガスであれば特に制約はないが、例えば $O_2$ ガス、NOガス、 $N_2O$ ガス、 $H_2O$ （水蒸気）などが好ましく、これらに不活性ガスとしてのAr等の希ガスや、 $N_2$ 、 $H_2$ 等を混入してもよい。本発明方法では、特に $H_2O$ を用いるウェット熱酸化処理がTDD特性（RdおよびQbd）の改善効果が大きいので望ましい。このとき、酸素含有ガスの流量は0.5mL/min（sccm）以上1000mL/min（sccm）以下の範囲内で設定することができる。

【0100】

また、処理圧力は、 $10\text{ Pa}$ 以上 $20,000\text{ Pa}$ 以下の範囲内が好ましく、 $12\text{ Pa}$ 以上 $18,000\text{ Pa}$ 以下の範囲内がより好ましい。

#### 【0101】

また、ウエハWの加熱温度は、パイロメーター81の計測温度として、例えば $800$ 以上 $1100$ 以下の範囲内とすることが好ましく、 $900$ 以上 $1100$ 以下の範囲内に設定することがより好ましい。

#### 【0102】

以上の条件は、制御部50の記憶部53にレシピとして保存されている。そして、プロセスコントローラ51がそのレシピを読み出して熱酸化処理装置101の各構成部例えばガス供給装置83、真空ポンプ24、下部発熱ユニット72および上部発熱ユニット74  
(タングステンランプ76)などへ制御信号を送出することにより、所望の条件で熱酸化処理が行われる。

#### 【0103】

ステップS4の熱酸化処理により、図7(d)に示したように、膜厚 $T_2$ で酸化珪素膜505が形成される。この膜厚 $T_2$ は、目標膜厚であり、 $T_2 > T_1$ である。膜厚 $T_2$ は、フラッシュメモリ素子のトンネル酸化膜としての用途の場合、 $4\text{ nm}$ 以上 $10\text{ nm}$ 以下とすることが好ましく、 $4\text{ nm}$ 以上 $8\text{ nm}$ 以下とすることがより好ましい。

#### 【0104】

以上のように酸化珪素膜505を形成した後、ステップS5で真空搬送室103内の搬送装置109により処理済のウエハWを熱酸化処理装置101(プロセスモジュール101aまたは101b)から搬出し、前記手順でロードポートLPのウエハカセットCRに収納する。

#### 【0105】

次に、本発明の基礎となった実験データについて説明する。

#### 試験例1:

以下に示す成膜方法で成膜した酸化珪素膜をゲート絶縁膜として用い、p型シリコンの(100)面上にポリシリコン電極を形成したMOSキャパシタ[アクティブサイズ(ゲート面積) $2 \times 2\text{ }\mu\text{m}$ ]を製造し、定電流ストレス $0.1\text{ A/cm}^2$ 、測定点56箇所  
で絶縁膜経時破壊(TDD)試験を行い、Rd特性およびQbd特性を測定した。また、成膜した酸化珪素膜の物理的性質についても調べた。

#### 【0106】

方法P:シリコン基板をプラズマ酸化して酸化珪素膜(P-Ox膜)を形成した。

- ・処理時間 $100$ 秒;膜厚 $8.5\text{ nm}$

方法Th:シリコン基板を熱酸化して酸化珪素膜(Th-Ox膜)を形成した。

- ・処理時間 $420$ 秒;膜厚 $8.5\text{ nm}$

方法TP:シリコン基板を熱酸化後、酸化珪素膜をプラズマ酸化処理して酸化珪素膜(TP-Ox膜)を形成した。

- ・熱酸化 $420$ 秒(膜厚 $8.5\text{ nm}$ )

- ・プラズマ酸化 $100$ 秒(膜厚 $0.5\text{ nm}$ )

方法PT:シリコン基板をプラズマ酸化処理して形成した酸化珪素膜を、熱酸化処理して酸化珪素膜(PT-Ox膜)を形成した。

- ・プラズマ酸化 $100$ 秒(膜厚 $8.5\text{ nm}$ )

- ・熱酸化 $30$ 秒(膜厚 $0.5\text{ nm}$ )

#### 【0107】

##### [プラズマ酸化条件]

図2と同様の構成のプラズマ処理装置を使用した。

Arガス流量; $500\text{ mL/min (sccm)}$

O<sub>2</sub>ガス流量; $5\text{ mL/min (sccm)}$

H<sub>2</sub>ガス流量; $5\text{ mL/min (sccm)}$

流量百分率(O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>);約1%



処理圧力；133 Pa

載置台2の温度；400

マイクロ波パワー；2750 W

マイクロ波パワー密度；1.4 W/cm<sup>2</sup>（透過板の面積1 cm<sup>2</sup>あたり）

#### 【0108】

##### [熱酸化条件]

水蒸気ジェネレータ(WVG)付きファーンネスを使用した。

O<sub>2</sub>ガス流量；900 mL/min (sccm)

H<sub>2</sub>ガス流量；450 mL/min (sccm)

処理圧力；15000 Pa

処理温度；950

10

#### 【0109】

図8は、0.1 A/cm<sup>2</sup>で定電流ストレスを加えた場合のV<sub>g</sub>の電荷ストレス依存性(V-t測定)の結果を示しており、横軸は電圧ストレスによる注入電荷量(Q<sub>inj</sub>)である。また、R<sub>d</sub>特性を図中に記載した。PT-Ox膜はTh-Ox膜と同等に低く優れたR<sub>d</sub>特性を示す一方で、P-Ox膜およびTP-Ox膜はPT-Ox膜やTh-Ox膜よりもR<sub>d</sub>が高かった。

#### 【0110】

図9は、Q<sub>b</sub>d測定の結果であり、縦軸はワイブルプロット、横軸はQ<sub>b</sub>d値である。また、図中のmの値は、プロットの傾きを示している。図9から、Q<sub>b</sub>d特性は、PT-Ox膜、P-Ox膜、Th-Ox膜、TP-Ox膜の順に優れており、特にPT-Ox膜はTh-Ox膜やP-Ox膜よりも優れたQ<sub>b</sub>d特性を示した。一方、TP-Ox膜は、Th-Ox膜、P-Ox膜よりもQ<sub>b</sub>d特性が悪化していた。

20

#### 【0111】

このように、プラズマ酸化と熱酸化の組み合わせでも、処理順序によって電気的特性に大きな違いが生じており、プラズマ酸化処理で形成した酸化珪素膜に熱酸化処理を行った場合、R<sub>d</sub>特性やQ<sub>b</sub>d特性を改善する効果が得られた。

#### 【0112】

また、ワイブルプロットの傾きmは、PT-Ox膜とP-Ox膜が共に7.7と急峻で良好な傾きを示しており、Q<sub>b</sub>dのばらつきが少ない酸化珪素膜であることが確認できた。

30

#### 【0113】

また、図10は、上記方法で形成された酸化珪素膜(SiO<sub>2</sub>)の表面および酸化珪素膜(SiO<sub>2</sub>)とSiとの界面の原子間力顕微鏡(AFM)による平均粗さ(RMS)を示している。この図10から、PT-Ox膜のSiO<sub>2</sub>表面およびSiO<sub>2</sub>/Si界面は、Th-Ox膜のSiO<sub>2</sub>表面およびSiO<sub>2</sub>/Si界面よりも格段に平坦であり、P-Ox膜と同等の界面平坦性を示すことが確認された。この結果は、図9のワイブルプロットの分布(傾きm)の結果と整合していた。

#### 【0114】

図11は、上記方法で成膜された酸化珪素膜について希フッ酸(DHF；HF：H<sub>2</sub>O = 1：300)を用いてウエットエッチングした結果を示している。P-Ox膜は、Th-Ox膜に比べてエッチングレートが速かった。一方、PT-Ox膜はTh-Ox膜と近似しており、特に界面から4 nm以内の領域では、二つの膜のエッチングレートはほぼ同等であった。この結果は、プラズマ酸化膜が熱処理によって緻密に改質された可能性を示唆している。

40

#### 【0115】

図12および図13は、SISuR法[Stress Induced etched oxide Surface Roughness method；K. Yamabe, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 38, L1453 (1999) 参照]に従い、酸化珪素膜の半分までエッチングした露出面のストレス前後の平均粗さ(R

50

MS) の変化量 (ストレス後 RMS - ストレス前 RMS) を示している。図 12 は、 $10^{-3} \text{ A/cm}^2$  の定電流ストレスにおける RMS 変化量の注入電荷量 ( $Q_{inj}$ ) 依存性を示し、図 13 は、注入電荷量 ( $Q_{inj}$ ) が  $1 \text{ C/cm}^2$  であるときの RMS 変化量の定電流ストレス (CCS) 依存性を示している。図 12 および図 13 より、エッチング露出面の粗さは、ストレス後に増加していることから、ストレスによってトラップサイトが形成されたことがわかる。しかし、PT-Ox 膜の RMS 変化量は、Th-Ox 膜に比べて明らかに小さく、ストレスによる影響を受けにくいことがわかった。また、図 10 に示した  $\text{SiO}_2$  表面および  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面の結果と図 12 および図 13 の SISR 法の結果とは同様の傾向を示していることから、 $\text{SiO}_2$  表面や  $\text{SiO}_2$  界面の平坦性は酸化珪素膜のダメージを制御する上で重要な要素であることが判明した。

10

#### 【0116】

酸化珪素膜の絶縁破壊には、二つの成分が関与していると考えられる。一つは、絶縁膜全体が平均的に劣化する「平均成分」であり、もう一つは、絶縁膜が局所的に劣化する「変動成分」である。平均成分の評価は、V-t 測定 (図 8 参照) において現れる直線領域の傾き ( $R_d$ ) の大小によって判断が可能であり、 $R_d$  の値が小さいほど劣化の進行が遅く、耐久性に優れた膜になる。一方、変動成分は、 $\text{SiO}_2$  表面や  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面の粗さに依存すると考えられ、平坦であるほど変動成分が小さく、耐久性に優れた膜になる。従って、 $R_d$  の値が小さく、かつ、 $\text{SiO}_2$  表面や  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面が平坦な酸化珪素膜を作成できれば、優れた絶縁特性を持つはずである。本発明方法では、プラズマ酸化処理して形成した酸化珪素膜に熱酸化処理を行うことによって、熱酸化処理による酸化珪素膜の全体的な膜質の改善と、プラズマ酸化処理による  $\text{SiO}_2$  表面や  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  界面の平坦性の改善とを両立させることができた。つまり、本発明方法により、熱酸化処理による平均成分の改善の優位性と、プラズマ酸化処理による変動成分の改善の優位性を兼ね備えた酸化珪素膜を形成できた。

20

#### 【0117】

以上に示した結果において、PT-Ox 膜では、通常のプラズマ処理 (方法 P) と同等の平坦な  $\text{SiO}_2$  表面、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面を維持しながら、膜中のトラップサイトの生成は、Th-Ox 膜よりも抑制されていた。従って、プラズマ酸化処理して形成した酸化珪素膜に熱酸化処理を行うことによって、緻密で耐久性に優れた信頼性の高い酸化珪素膜を形成できることが確認された。

30

#### 【0118】

試験例 2 :

試験例 1 において、酸化珪素膜の膜厚を  $5.5 \text{ nm}$  とした以外は、試験例 1 と同様にして P-Ox 膜、Th-Ox 膜および TP-Ox 膜を形成した。なお、PT-Ox 膜では、プラズマ酸化処理して形成した膜厚  $4.5 \text{ nm}$  + 熱酸化処理して形成した膜厚  $1.0 \text{ nm}$  の酸化珪素膜とした。そして、MOS キャパシタ [アクティブサイズ (ゲート面積)  $2 \times 2 \mu\text{m}$ ] を製造し、定電流ストレス  $0.5 \text{ A/cm}^2$ 、測定点 56 箇所での絶縁膜経時破壊 (TDDB) 試験を行い、試験例 1 と同様に  $Q_{bd}$  特性を測定した。

#### 【0119】

図 14 に示すとおり、膜厚が  $5.5 \text{ nm}$  と薄くした場合でも、 $Q_{bd}$  特性は試験例 1 と同様の傾向であった (ここでは、結果のみ図示する)。

40

#### 【0120】

また、P-Ox 膜、Th-Ox 膜および TP-Ox 膜について、定電流ストレス (CCS) を加え (注入電荷量は  $1 \text{ C/cm}^2$  とした)、初期リーク電流 ( $J_{\text{Fresh}}$ ) が  $10^{-7} \text{ A/cm}^2$  に達する電圧における SILC (Stress Induced Leakage Current;  $J_{\text{SILC}}$ ) を測定した。図 15 に示すとおり、SILC は、PT-Ox 膜が最も低く、Th-Ox 膜、P-Ox 膜の順に高くなっており、PT-Ox 膜は、Th-Ox 膜よりも 30% も低い値を示した。以上の結果から、プラズマ酸化処理して形成した酸化珪素膜に熱酸化処理を行うことによって形成される酸化珪素膜は、熱酸化処理により形成した酸化珪素膜に比べて、優れた  $Q_{bd}$  特性および SILC 特性を有するこ

50

とが確認できた。

# 【 0 1 2 1 】

試験例 3 :

プラズマ酸化処理により形成した酸化珪素膜に、異なる条件での熱処理（熱酸化処理を含む）を組み合わせ、酸化珪素膜を形成し、試験例 1 と同様に MOS キャパシタを作成し、電気的特性の評価を行った。目標膜厚はいずれも 8 nm とし、熱処理における昇温、降温のタイミングは条件を揃えて行った。

# 【 0 1 2 2 】

成膜方法 P : シリコン基板を 103 秒間プラズマ酸化処理して酸化珪素膜 ( P - O x 膜 ) を形成した。

10

成膜方法 PN : シリコン基板を 103 秒間プラズマ酸化処理した後、30 秒間 N<sub>2</sub> アニール処理して酸化珪素膜 ( PN - O x 膜 ) を形成した。

成膜方法 PD : シリコン基板を 93 秒間プラズマ酸化処理した後、30 秒間ドライ酸化処理して酸化珪素膜 ( PD - O x 膜 ) を形成した。

成膜方法 PW : シリコン基板を 83 秒間プラズマ酸化処理した後、30 秒間ウェット酸化処理して酸化珪素膜 ( PW - O x 膜 ) を形成した。

# 【 0 1 2 3 】

[ プラズマ酸化条件 ]

試験例 1 と同様の条件とした。

# 【 0 1 2 4 】

20

[ N<sub>2</sub> アニール条件 ]

減圧アニール装置を使用した。

N<sub>2</sub> ガス流量 ; 1350 mL / min ( s c c m )

処理圧力 ; 15000 Pa

処理温度 ; 950

# 【 0 1 2 5 】

[ ドライ酸化条件 ]

O<sub>2</sub> ガス流量 ; 1350 mL / min ( s c c m )

処理圧力 ; 15000 Pa

処理温度 ; 950

30

# 【 0 1 2 6 】

[ ウェット酸化条件 ]

水蒸気ジェネレータ付きファーンズを使用した。

O<sub>2</sub> ガス流量 ; 900 mL / min ( s c c m )

H<sub>2</sub> ガス流量 ; 450 mL / min ( s c c m )

処理圧力 ; 15000 Pa

処理温度 ; 950

# 【 0 1 2 7 】

図 16 は、 V g の電荷ストレス依存性を示しており、横軸は電圧ストレスによる注入電荷量 ( V - t 測定 ) である。 PW - O x 膜は最も優れた R d 特性 ( R d = 0 . 0060 V · cm<sup>2</sup> / C ) を示し、次に、 PD - O x 膜 ( R d = 0 . 0091 V · cm<sup>2</sup> / C ) 、さらに P - O x 膜 ( R d = 0 . 0116 V · cm<sup>2</sup> / C ) 、 PN - O x 膜 ( R d = 0 . 0156 V · cm<sup>2</sup> / C ) の順であった。

40

# 【 0 1 2 8 】

図 17 は、 Q b d 特性の結果であり、縦軸はワイブルプロット、横軸は Q b d 値である。図 17 から、 Q b d 特性は、 PW - O x 膜、 PD - O x 膜、 P - O x 膜 / PN - O x 膜 ( ほぼ同じ ) の順に優れていた。

# 【 0 1 2 9 】

以上の結果から、プラズマ酸化処理後に、ウェット酸化処理またはドライ酸化処理を行うことにより酸化珪素膜の耐久性が高まり、膜を長寿命化できるが、 N<sub>2</sub> アニールでは効

50

果がないことが判明した。これは、 $N_2$ アニールよりも熱酸化の方がプラズマ酸化膜の改質効果が大きいこと、並びに $N_2$ アニールでは、 $Si-OH$ 結合、 $Si-H$ 結合などの弱い結合からH原子の脱離が生じ、結合欠損サイトが増加してトラップサイトが増加したことが原因であると考えられる。また、熱酸化処理の中でも、ウェット酸化が特に好ましいことが判明した。これは、膜中のトラップサイトに $-OH$ が結合して、結合欠損を減少させたためと考えられる。なお、酸化珪素膜の耐久性を向上させる効果は、ウェット酸化の一種であるISSGによる熱ラジカル酸化でも同様に得られる。

#### 【0130】

以上のように、プラズマ酸化処理後に熱酸化処理を行うことにより、Qbd特性とRd特性を両立させて酸化珪素膜の寿命を長期化できることが確認された。従って、本発明方法によって形成された酸化珪素膜は、不純物やダングリングボンド等の欠陥が少なく、電気的ストレスが繰り返し加えられるアプリケーション、例えばフラッシュメモリ等の半導体メモリ装置におけるトンネル酸化膜やフローティングゲート電極・コントロールゲート電極間の絶縁用の酸化珪素膜、パワートランジスタ、パワーMOSFETなどのパワーデバイス（電力用半導体素子）におけるゲート絶縁膜等の用途に好ましく利用できる。

#### 【0131】

また、本発明方法により形成されるシリコン酸化膜は、フラッシュメモリ素子のトンネル酸化膜として利用できる。例えば、図18に示したようなSONOS構造の半導体メモリ装置300のトンネル酸化膜として好適に利用できる。この半導体メモリ装置300は、半導体層としてのp型のシリコン基板201と、このp型のシリコン基板201上に積層形成されたトンネル酸化膜211と、第1の窒化珪素膜212と、第2の窒化珪素膜213と、第3の窒化珪素膜214と、ブロック酸化珪素膜215と、さらにその上に積層されたコントロールゲート電極216とを備えている。このうち、第1の窒化珪素膜212、第2の窒化珪素膜213、第3の窒化珪素膜214は、主に電荷を蓄積する領域としての窒化珪素膜積層体202aを形成している。また、シリコン基板201には、ゲート電極216の両側に位置するように、表面から所定の深さでn型拡散層である第1のソース・ドレイン204および第2のソース・ドレイン205が形成され、両者の間はチャネル形成領域206となっている。なお、図18における符号220は、半導体メモリ装置300の素子領域を区画する二酸化珪素( $SiO_2$ )からなる素子分離膜である。そして、トンネル酸化膜211の形成に本発明方法を適用することにより、電気的ストレスを繰り返し加えても耐久性に優れたトンネル酸化膜211が得られるので、半導体メモリ装置300に高い信頼性を付与することができる。

#### 【0132】

また、本発明方法により形成されるシリコン酸化膜は、例えば図19に示したようなフローティングゲート構造の半導体メモリ装置301のトンネル酸化膜としても好適に利用できる。この半導体メモリ装置301は、半導体層としてのp型のシリコン基板201と、このp型のシリコン基板201上に積層形成されたトンネル酸化膜221と、フローティングゲート電極222と、ONO構造をなす酸化珪素膜223、窒化珪素膜224および酸化珪素膜225と、さらにその上に積層されたコントロールゲート電極226を備えている。また、シリコン基板201には、表面から所定の深さでn型拡散層である第1のソース・ドレイン204および第2のソース・ドレイン205が形成され、両者の間はチャネル形成領域206となっている。図19における符号220は、半導体メモリ装置301の素子領域を区画する二酸化珪素( $SiO_2$ )からなる素子分離膜である。そして、トンネル酸化膜221の形成に本発明方法を適用することにより、電気的ストレスを繰り返し加えても耐久性に優れたトンネル酸化膜221が得られるので、半導体メモリ装置301に高い信頼性を付与することができる。

#### 【0133】

ここでは代表的な手順の一例を挙げて、本発明方法を半導体メモリ装置300の製造に適用した例について説明を行う。まず、LOCOS(Local Oxidation of Silicon)法やSTI(Shallow Trench Isolation)

10

20

30

40

50

n) 法などの手法で素子分離膜 220 が形成されたシリコン基板 201 を準備し、その表面に、例えば本発明方法によってトンネル酸化膜 211 を形成する。

【0134】

次に、トンネル酸化膜 211 の上に、プラズマ CVD 法によって第 1 の窒化珪素膜 212、第 2 の窒化珪素膜 213 および第 3 の窒化珪素膜 214 を順次形成する。

【0135】

次に、第 3 の窒化珪素膜 214 の上に、ブロック酸化珪素膜 215 を形成する。このブロック酸化珪素膜 215 は、例えば CVD 法によって形成することができる。さらに、ブロック酸化珪素膜 215 の上に、例えば CVD 法によってポリシリコン層や金属層、あるいは金属シリサイド層などを成膜してコントロールゲート電極 216 となる電極層を形成する。

10

【0136】

次に、フォトリソグラフィ技術を用い、パターン形成したレジストをマスクとして、前記電極層、ブロック酸化珪素膜 215 ~ トンネル酸化膜 211 をエッチングすることにより、パターン形成されたコントロールゲート電極 216 と複数の絶縁膜を有するゲート積層構造体が得られる。次に、ゲート積層構造体の両側に隣接するシリコン表面に n 型不純物を高濃度にイオン注入し、第 1 のソース・ドレイン 204 および第 2 のソース・ドレイン 205 を形成する。このようにして、図 18 に示した構造の半導体メモリ装置 300 を製造できる。

【0137】

20

なお、本発明方法を適用可能な半導体メモリ装置は、図 18 および図 19 の構成に限るものではない。

【0138】

また、本発明方法は、Si/SiO<sub>2</sub> 界面を平坦化する効果が大きく電気的ストレスへの耐久性に優れた酸化珪素膜を形成できるので、例えば図 19 に示したような構成の半導体メモリ装置 301 において、ポリシリコンなどからなるフローティングゲート電極 222 とコントロールゲート電極 226 との間を絶縁する ONO 構造の一部である酸化珪素膜 223 の形成にも好ましく適用できる。

【0139】

さらに、半導体メモリ装置に限らず、各種半導体デバイスにおける素子分離膜（一例として、図 18、図 19 における素子分離膜 220 を参照）の形成にも、本発明方法を適用することが可能であり、その場合も優れた Si/SiO<sub>2</sub> 界面の制御性が期待できる。

30

【0140】

また、本発明方法は、半導体メモリ装置のトンネル酸化膜の形成に限らず、例えばパワートランジスタ、パワー MOSFET などのパワーデバイス（電力用半導体素子）におけるゲート絶縁膜等の形成にも適用できる。

【0141】

以上、本発明の実施の形態を述べたが、本発明は上記実施の形態に制約されることなく、種々の変形が可能である。例えば、上記実施の形態では、プラズマ酸化処理に RLSA 方式のマイクロ波プラズマ処理装置を用いたが、例えば ICP プラズマ方式、ECR プラズマ方式、表面反射波プラズマ方式、マグネトロンプラズマ方式等の他の方式のプラズマ処理装置を用いることができる。また、熱酸化処理についても、枚葉方式の熱酸化処理装置に限らず、他の方式の熱酸化処理装置例えばバッチ式の熱酸化炉、枚葉式またはバッチ式の熱ラジカル酸化装置等を用いることが可能である。

40

【符号の説明】

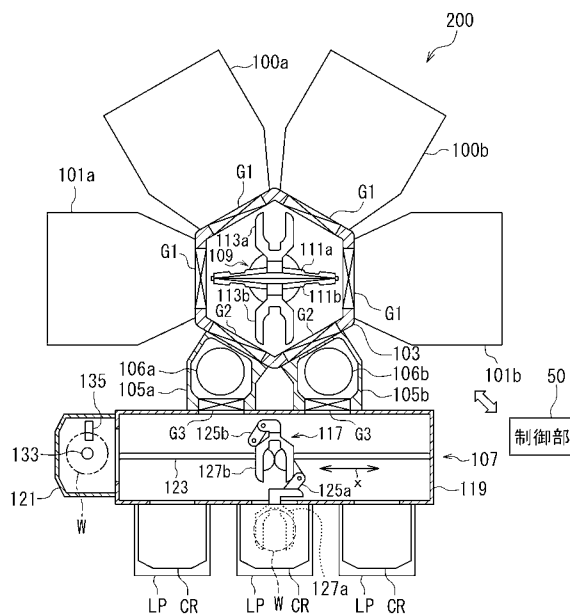
【0142】

1 ... 処理容器、2 ... 載置台、3 ... 支持部材、5 ... ヒータ、12 ... 排気管、15 ... ガス導入部、16 ... 搬入出口、18 ... ガス供給装置、19 a ... 不活性ガス供給源、19 b ... 酸素含有ガス供給源、19 c ... 水素ガス供給源、24 ... 真空ポンプ、28 ... 透過板、29 ... シール部材、31 ... 平面アンテナ、32 ... マイクロ波放射孔、37 ... 導波管、37 a ... 同軸

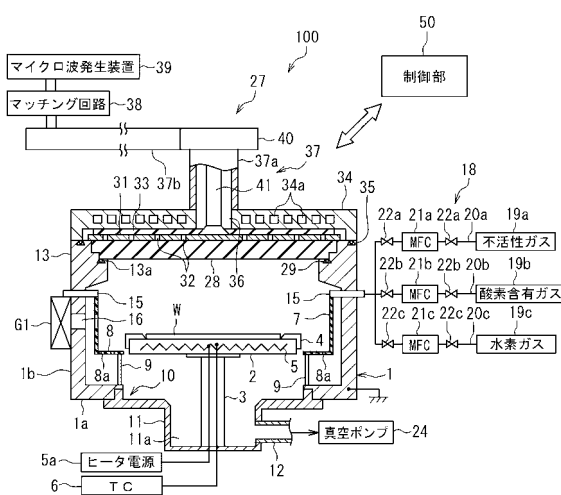
50

導波管、３７ｂ…矩形導波管、３９…マイクロ波発生装置、５０…制御部、５１…プロセスコントローラ、５２…ユーザーインターフェース、５３…記憶部、１００…プラズマ処理装置、１０１…熱酸化処理装置、２００…基板処理システム、５０１…シリコン層、５０３、５０５…酸化珪素膜、W…半導体ウエハ（基板）

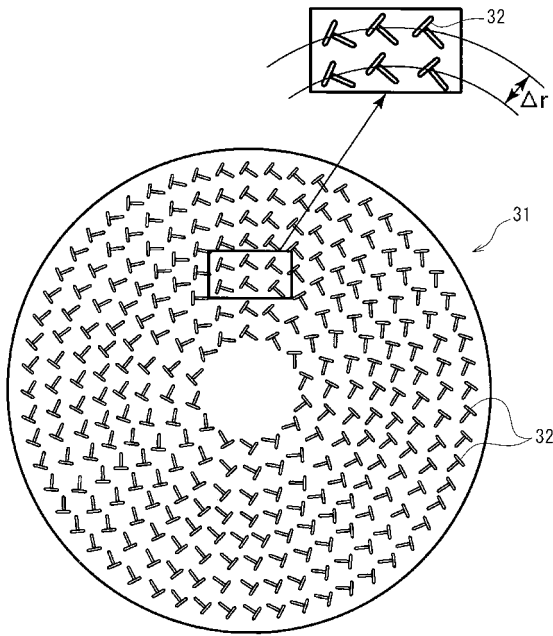
【 図 1 】



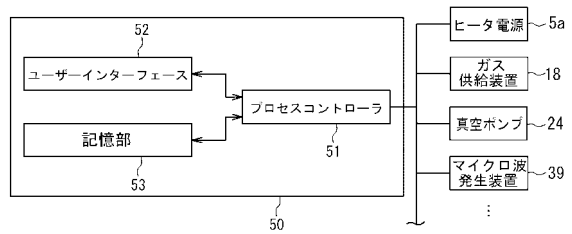
【圖 2】



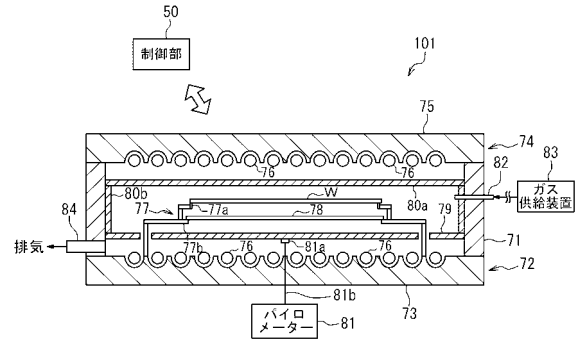
【図3】



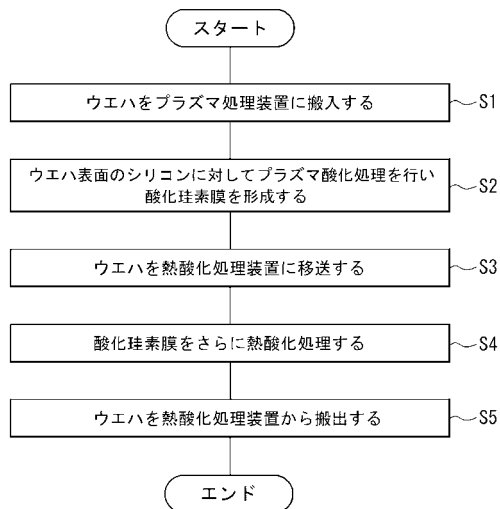
【図4】



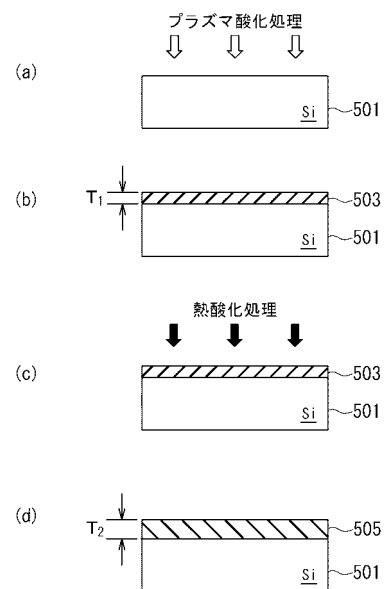
【図5】



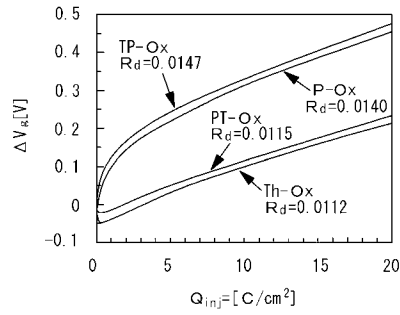
【図6】



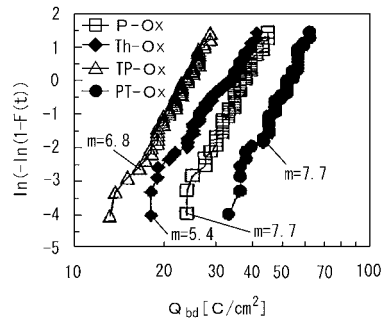
【図7】



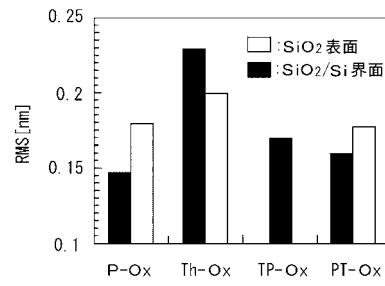
【図 8】



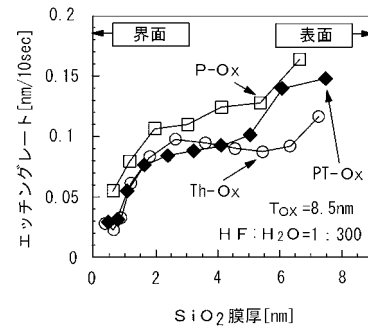
【図 9】



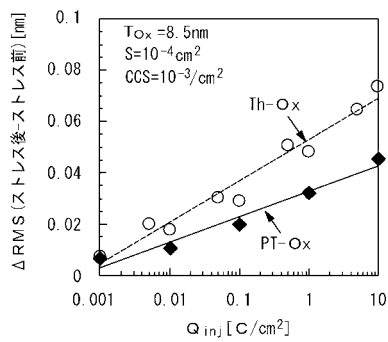
【図 10】



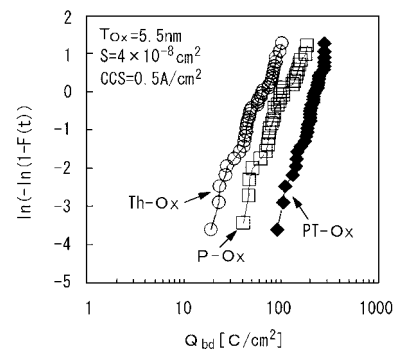
【図 11】



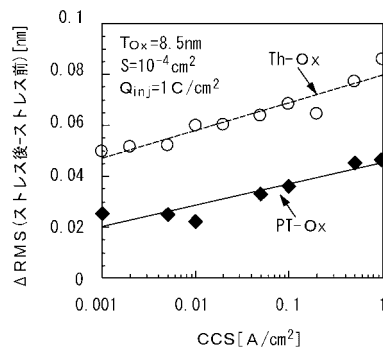
【図 12】



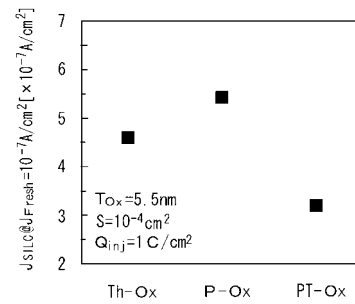
【図 14】



【図 13】

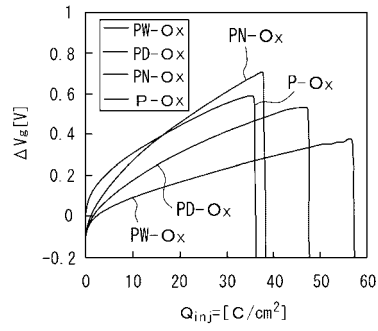


【図 15】

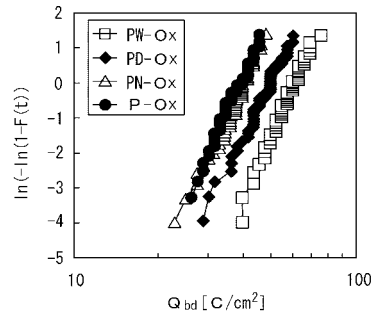




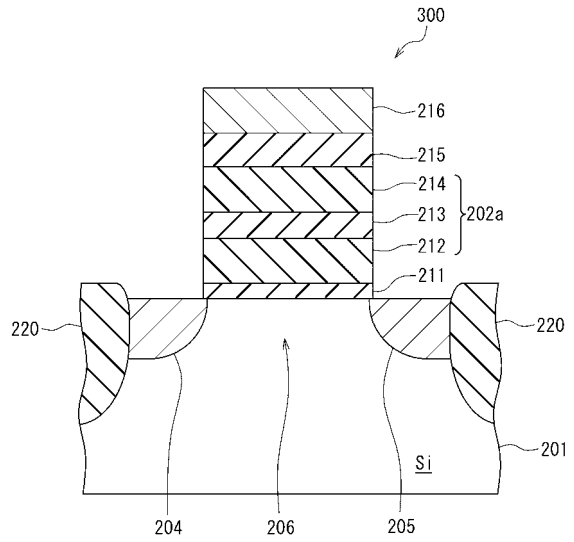
【図 16】



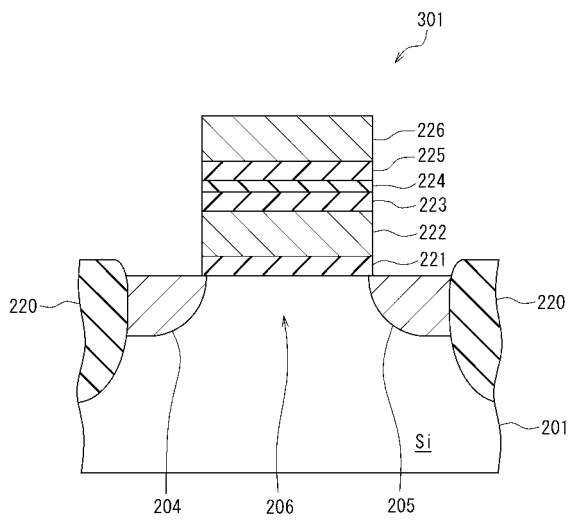
【図 17】



【図 18】



【図 19】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H 0 1 L 29/788 (2006.01)

H 0 1 L 29/792 (2006.01)

(72)発明者 北川 淳一

東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i zタワー 東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 山部 紀久夫

茨城県つくば市天王台一丁目1番1 国立大学法人筑波大学内

審査官 萩原 周治

(56)参考文献 特開昭51-125698(JP,A)

特開昭50-150373(JP,A)

特開2006-190877(JP,A)

特開2000-235975(JP,A)

特開平09-092639(JP,A)

特開平09-223752(JP,A)

特開2008-277844(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 21/31-21/32

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/336

H 0 1 L 21/8239-21/8247

H 0 1 L 27/10-27/115

H 0 1 L 29/788-29/792