(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3805825号

(P3805825)

(45)発行日　平成18年8月9日(2006.8.9)　(24)登録日　平成18年5月19日(2006.5.19)

(51)Int.Cl.		F I		
H01L 21/316	(2006.01)	H01L	21/316	S
H01L 21/8247	(2006.01)	H01L	29/78	371
H01L 29/792	(2006.01)	H01L	27/10	434
H01L 29/788	(2006.01)	H01L	29/78	301G
H01L 27/115	(2006.01)			

請求項の数 7　(全 14 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-61140
(22)出願日　平成8年3月18日(1996.3.18)
(65)公開番号　特開平9-148461
(43)公開日　平成9年6月6日(1997.6.6)
審査請求日　平成15年3月18日(2003.3.18)
(31)優先権主張番号　特願平7-240003
(32)優先日　平成7年9月19日(1995.9.19)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目１番１号
(74)代理人　100058479
弁理士　鈴江　武彦
(72)発明者　冨田　寛
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　高橋　護
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　小澤　良夫
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内

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】

内部の雰囲気が９００℃以上に維持された水蒸気雰囲気である処理容器中で基体を加熱する工程と、前記基体を前記処理容器から不活性ガス雰囲気中へ搬出して、前記基体を最高降温速度１５℃／ｓｅｃ以上で６００℃以下まで冷却する工程とを具備し、前記基体表面に絶縁膜を形成することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項２】

前記基体を加熱する工程は、内部の雰囲気が９００℃以上に維持された水蒸気雰囲気となっている処理容器内に前記基体を投入して行う請求項１記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項３】

前記基体を最高昇温速度２５℃／ｓｅｃ以上で加熱する請求項１記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項４】

前記水蒸気雰囲気は、水蒸気濃度が９００℃において約９０ｐｐｂ～約１％であり、１０００℃において約１ｐｐｍ～約５％であり、１１００℃において約２０ｐｐｍ～約１０％である条件を満たす請求項１記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項５】

処理容器内において基体を１００℃～６００℃の特定の温度に保持する状態で前記処理容器内に水蒸気を導入する工程と、前記基体を９００℃以上の特定温度まで最高昇温速度２５℃／ｓｅｃ以上で加熱する工程と、前記基体を最高降温速度１５℃／ｓｅｃ以上で６

００℃以下まで冷却する工程とを具備し、前記基体表面に絶縁膜を形成することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項６】

内部の雰囲気が９００℃以上に維持された水蒸気雰囲気である処理容器中で基体を加熱して、前記基体の表面に第１の絶縁膜を形成する工程と、前記基体を前記処理容器から不活性ガス及び水蒸気を含む雰囲気中へ搬出して、前記第１の絶縁膜と基体との界面に形成される第２の絶縁膜の厚さを制限するように、前記基体を降温速度１５℃／ｓｅｃ以上で６００℃以下まで冷却する工程とを具備することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項７】

処理容器内において基体を１００℃～６００℃の特定の温度に保持する工程と、前記処理容器内に希釈ガスにより希釈された水蒸気雰囲気を形成する工程と、前記基体を９００℃以上の温度に加熱して、前記基体の表面に第１の絶縁膜を形成する工程と、前記第１の絶縁膜と基体との界面に形成される第２の絶縁膜の厚さを制限するように、前記基体を降温速度１５℃／ｓｅｃ以上で６００℃以下まで冷却する工程とを具備することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フラッシュメモリのトンネル酸化膜及びトランジスタのゲート酸化膜等に利用される絶縁膜の形成方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

近年、ＤＲＡＭ、ＳＲＡＭ等の汎用メモリとは別に、電源を切っても情報が残り、10^6回以上でも情報の書き換えが可能であり、しかも大容量化に適したメモリであるＥＥＰＲＯＭ（フラッシュメモリ）の需要が高まっている。このフラッシュメモリの信頼性は、トンネル酸化膜と呼ばれる厚さ１０ｎｍ以下のシリコン酸化膜（絶縁膜）の信頼性と非常に関係が深い。したがって、フラッシュメモリの信頼性は、シリコン酸化膜の信頼性評価項目である（１）絶縁破壊寿命、（２）電荷トラップ量、（３）ストレスリーク量の三つの異なる電気的な特性に大きく影響される。これらのうち一つの特性が劣るだけでデバイスとして充分な機能を果たすことができない。

【０００３】

このように、フラッシュメモリには、上記三つの信頼性を同時に確保する必要があるが、従来のシリコン基板の熱酸化膜では、すべての信頼性を満足することはできない。例えば、従来のシリコン基板の熱酸化膜において、絶縁破壊寿命を長くすること、および電荷トラップ量を低減することを達成した報告はあるが、ストレスリーク量を飛躍的に低減することを達成した報告はなされていない。

【０００４】

さらに、トランジスタのゲート酸化膜を例に挙げれば、ホットキャリア注入による素子特性の変動が起こる問題がある。ホットキャリア注入とは、トランジスタのチャネル内の電子がチャネルに沿った方向の電界からエネルギーを得てホットになり、ゲート酸化膜中に注入される現象であり、酸化膜中に電荷トラップを発生させたり、酸化膜／基板界面に界面準位を発生させ、トランジスタの閾値変動やｇｍ劣化を引き起こす問題がある。

【０００５】

一方、トンネル酸化膜の形成方法について言えば、例えば、従来の縦型拡散炉で厚さ５～１０ｎｍ程度の酸化膜を形成する場合、８５０℃の温度において酸化された、いわゆる乾燥酸素雰囲気（ドライ酸化雰囲気）による酸化膜よりも、水蒸気雰囲気で酸化された、いわゆる水蒸気雰囲気（ウエット酸化雰囲気）工程による酸化膜の方が、長い絶縁破壊寿命を示すことが報告されている。さらに、ストレスリークの発生量についても、乾燥酸素雰囲気による酸化膜よりも、水蒸気雰囲気による酸化膜の方が抑えられることが報告されている。しかしながら、電荷トラップ密度については、水蒸気雰囲気による酸化膜よりも、

乾燥酸素雰囲気による酸化膜の方が、低減されるという結果が数多く報告されている。このように、上記三つの信頼性を同時に確保できるシリコン熱酸化膜およびそれを形成する方法は報告されていない。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

上述のように、シリコン熱酸化膜自体では、三つの信頼性を同時に確保することができないので、現在、シリコン熱酸化膜に窒素を導入したシリコンオキシナイトライド膜をトンネル酸化膜として用いることが行われている。シリコンオキシナイトライド膜は、ストレスリーク量を低減することができ、しかもシリコン熱酸化膜自体が有する長い絶縁破壊寿命および電荷トラップ量の低減を満たすので、同時に上記三つの信頼性を達成することができる膜である。

【０００７】

しかしながら、このシリコンオキシナイトライド膜は、シリコン熱酸化膜に窒素を導入するため、窒素を含まないシリコン酸化膜とは電流－電圧（Ｉ－Ｖ）特性が異なってしまう。また、窒素導入量によりデバイス動作特性が変動するので問題が生じる。さらに、三つの信頼性は、下地となるシリコン熱酸化膜自体の信頼性によって左右されるため、現実には下地のシリコン熱酸化膜の膜質を三つの信頼性すべての点で今以上に向上させる必要がある。

【０００８】

本発明はかかる点に鑑みてなされたものであり、絶縁破壊寿命が長く、界面準位および電荷トラップ量の発生を低減化でき、しかも高電界ストレス時のストレスリーク発生量を飛躍的に低減化できる絶縁膜の形成方法を提供することを目的とする。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

本発明は、内部の雰囲気が９００℃以上に維持された水蒸気雰囲気である処理容器中で基体を加熱する工程と、前記基体を前記処理容器から不活性ガス雰囲気中へ搬出して、前記基体を最高降温速度１５℃／ｓｅｃ以上で６００℃以下まで冷却する工程とを具備し、前記基体表面に絶縁膜を形成することを特徴とする絶縁膜の形成方法を提供する。

【００１３】

さらに、本発明は、処理容器内において基体を約１００℃～約６００℃の特定の温度に保持する状態で前記処理容器内に水蒸気を導入する工程と、前記基体を約９００℃以上の特定温度まで最高昇温速度約２５℃／ｓｅｃ以上で加熱する工程と、前記基体を最高降温速度約１５℃／ｓｅｃ以上で約６００℃以下まで冷却する工程とを具備し、前記基体表面に絶縁膜を形成することを特徴とする絶縁膜の形成方法を提供する。

【００１４】

本発明の形成方法においては、薄い絶縁膜を高温反応で形成するために、水蒸気を不活性ガスで希釈することが好ましい。このようにすることにより、厚さ１０ｎｍ以下の絶縁膜を１１００℃の高温においても短時間で形成することができる。また、希釈度としては、枚葉プロセスの処理時間を考慮すると１～５０％であることが好ましい。

【００１５】

本発明の形成方法において、本発明にかかる絶縁膜を形成するためには、四つの成膜条件、すなわち酸化ガス雰囲気、基体の酸化温度、昇温速度、降温速度が重要であることか分かった。

【００１６】

そこで、本発明の形成方法においては、基体を投入する雰囲気を約９００℃以上に設定している。これは、温度が約９００℃未満であると、３つの電気特性のうち、特にストレスリーク量が増大してしまうからである。また、基体を約６００℃まで冷却する際の最高降温速度を約１５℃／ｓｅｃ以上に設定している。これは、最高降温速度が約１５℃／ｓｅｃ未満であると、３つの電気特性のうち、特にストレスリーク量と絶縁破壊寿命が劣化してしまうからである。また、基体を約９００℃まで加熱する際の最高昇温速度を約２５℃

／ｓｅｃ以上に設定している。これは、最高昇温速度が約２５℃／ｓｅｃ未満であると、昇温時に９００℃以下の低温で形成される酸化膜（低温酸化膜）の膜厚が大きくなり、実効的に高温で形成される酸化膜（高温酸化膜）の膜厚が小さくなるからである。

【００１７】

本発明において、基体としては、シリコン基板（単結晶シリコン基板、ポリシリコン基板、アモルファスシリコン基板）またはこれらシリコン材料からなる膜を表面に有する基板、特にＳＯＩ（Silicon On Insulator）基板、エピタキシャルシリコン基板等を用いることができる。なお、本発明の絶縁膜は、伝導帯の電子伝導用絶縁膜および価電子帯のホール伝導用絶縁膜を含む。

【００１８】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、絶縁膜の三つの電気的特性、すなわち長い絶縁破壊寿命、少ない電荷トラップ量、少ないストレスリーク量を同時に満足するために必要な成膜条件を詳細に検討し、形成された絶縁膜の膜厚方向の構造変化を光電子分光法（ＸＰＳ）で解析した。

【００１９】

例えば、絶縁膜としてシリコン熱酸化膜を用い、その酸素１ｓピーク（Ｏ１ｓ）の状態を分析した結果、基体と絶縁膜との界面（基体表面）から膜厚方向に酸素の結合状態が変化していることが分かった。特に、界面から厚さ１ｎｍ以内の絶縁膜中の領域においては、従来の絶縁膜の構造と大きく異なっており、この領域における膜構造の違いが上記三つの電気特性に強く依存することが分かった。

【００２０】

特に、基体界面から厚さ１ｎｍ程度以内の絶縁膜中の領域が従来の絶縁膜の構造と大きく異なり、この膜構造の違いが上記３つの電気特性に強く依存することが分かった。図１（Ａ）に本発明にかかる高温ウエット工程により形成された酸化膜（高温ウエット酸化膜）の基体表面から厚さ１ｎｍの部分についてのＸＰＳ測定におけるＯ１ｓスペクトルを示す。また、図１（Ｂ）に従来のドライ工程により形成された酸化膜（ドライ酸化膜）の基体表面から厚さ１ｎｍの部分についてのＸＰＳ測定におけるＯ１ｓスペクトルを示す。なお、この場合の結合エネルギーは、炭素１ｓピークを２８５ｅＶとして補正したエネルギーである。

【００２１】

図１（Ａ）および（Ｂ）から明らかなように、本発明の高温ウエット酸化膜および従来のドライ酸化膜共に、第２のピークである５３３．８ｅＶにおけるピーク（ピーク２）、第１のピークである５３２．９ｅＶにおけるピーク（ピーク１）、第３のピークである５３２．６ｅＶにおけるピーク（ピーク３）、第４のピークである５３１．１におけるピーク（ピーク４）の半値幅１．２０８ｅＶの４つのピークに酸素１ｓピークを分離すると、その酸素の構造が異なっている。

【００２２】

本発明者らの検討結果から、それぞれのピーク成分の相対量がピーク１＞ピーク３＞ピーク２および４の関係にあることにより、従来の絶縁膜よりも高い信頼性を有する絶縁膜となることが分かった。特に、第１のピークの相対量が酸素１ｓピーク面積の４０％以上であり、第３のピークの相対量が酸素１ｓピーク面積の３０％以下であり、第２および第４のピークの相対量が酸素１ｓピーク面積の２０％以下であることが好ましいことが分かった。

【００２３】

例えば、本発明の高温ウエット酸化膜の一つの構造は、上記ピーク１が酸素１ｓピーク面積の４７％であり、上記ピーク３が酸素１ｓピーク面積の２４％であり、上記ピーク２が酸素１ｓピーク面積の１３％であり、上記ピーク４が酸素１ｓピーク面積の１６％である。一方、従来のドライ酸化膜の一つの構造は、上記ピーク１が酸素１ｓピーク面積の４１％であり、上記ピーク３が酸素１ｓピーク面積の３２％であり、上記ピーク２が酸素１ｓピーク面積の１３％であり、上記ピーク４が酸素１ｓピーク面積の１４％である。なお、

特に基体界面からの厚さ１ｎｍ以内の領域を考慮した理由は、上記膜厚以上、例えば基体界面からの厚さ４ｎｍの領域では、本発明の絶縁膜と従来の絶縁膜とでＸＰＳにおける構造上の有意差が見られないためである。

【００２４】

なお、ピーク１成分は、α－クォーツと同じＳｉ－Ｏ－Ｓｉの結合角度が１４４°のアモルファス構造であると考えられる。また、ピーク３成分は、クリストバライトの結合角度（１６５°）と同じアモルファス構造であると考えられる。これらのピークは、クォーツ結晶およびクリストバライト結晶を分析した際に得られるピークと重なるため、図中の絶縁膜のピークにおいても同じような結合角度の成分が存在すると考えられる。したがって、高温ウエット酸化膜は、歪の少ない膜構造になっているが、高温ドライ酸化膜ではクリストバライト成分が多い歪んだ膜構造になる。このことからも、高温ウエット酸化膜の方がドライ酸化膜よりも安定であり、膜質が良好であることが分かる。さらに、図示していないが、７５０℃の低温ドライ酸化膜は、膜構成比がピーク１で５２％、ピーク２で１３％、ピーク３で１５％、ピーク４で２０％であり、上記１４４°および１６５°以外の別の結合角度を有する構造をより多く含むより歪んだ構造となっている。

【００２５】

本発明の形成方法においては、最高降温速度１５℃／ｓｅｃ以上で６００℃まで冷却することを主な特徴としている。これは、降温速度が形成される絶縁膜の膜質に大きく影響を与えるからである。ここで、基体を熱酸化する酸化温度を９００℃に設定し、種々の最高降温速度で冷却して膜厚７．５ｎｍのキャパシタを作製し、そのストレスリーク量（△Ｅ）を求めた。ここで、ストレスリーク量とは、酸化膜に高電界の定電流ストレス（－１００ｍＡ／ｃｍ^2 の電流密度で２０秒、２Ｃ／ｃｍ^2 の電荷量を注入）を印加する前後で、Ｊ－Ｅ（ＩＶ）特性を測定した際の低電界リーク電流量を電流密度１×１０$^{-7}$Ａ／ｃｍ^2 を発生させる電界（Ｅ）のシフト量（ｄＥ：Ｖ／ｃｍ）で示したものである。これにより、最高降温速度が酸化膜の信頼性に与える影響を調べた。その結果を図２に示す。図２から分かるように、最高降温速度が１５℃／ｓｅｃよりも遅いと急激にストレスリーク量が多くなる。これは、低降温速度で冷却中に形成される基体／酸化膜界面近傍の酸化膜（低温酸化膜）によって膜質が劣化するからであると考えられる。

【００２６】

以下、本発明をシリコン基板の熱酸化膜形成プロセスに適用した場合について説明する。本実施形態においては、酸化ガス種として水蒸気を用い、１０００℃以上の酸化温度で基体面内の酸化膜厚の均一性を高めるために、基体温度を超高速で昇降温させる機能を有したホットウォール型の熱処理装置を用いた。図３は本実施形態において使用する熱処理装置の一例を示す概略図である。この図３に示す熱処理装置は、基体、例えばシリコン基板１の熱処理部２への出し入れを高速に行う枚葉式熱処理装置である。

【００２７】

この熱処理装置において、熱処理部２は上面および側面がその外側に配置された熱源によって加熱されるようになっており、その中は酸素と水素の燃焼により得られる水蒸気、あるいは水を蒸発させた水蒸気の雰囲気になっている。また、熱処理部２と待機部３はゲートバルブ４によって仕切られている。

【００２８】

この熱処理装置においては、熱酸化処理を開始する際は、ゲートバルブ４が開くと同時にシリコン基板１が熱処理部２に挿入され、熱酸化処理が終了すると、シリコン基板１が熱処理部２から待機部３にまで取り出されて冷却される。待機部３は、不活性ガス、例えばN_2 ガスやＡｒ、Ｈｅ、Ｎｅ等の希ガスの雰囲気となっている。

【００２９】

図４は本発明の形成方法におけるシリコン基板温度の経時変化を示す図であり、図５は従来の形成方法におけるシリコン基板温度の経時変化を示す図である。図４および図５において、（ａ）領域は６００℃近傍以上から設定温度近傍までの昇温に要したサーマルバジェットである。ここで、９００℃以上に維持した水蒸気雰囲気中に基体を投入して、最高

昇温速度２５℃／ｓｅｃ以上で加熱すると良い。かかる加熱方法により、シリコン基板６の面内において均一に酸化処理を行うことができる。同図において（ｂ）領域は設定温度近傍に保持している間のサーマルバジェットであり、（ｃ）は設定温度から６００℃近傍までの降温に要したサーマルバジェットである。ここでは、９００℃以上に維持した水蒸気雰囲気中から不活性ガス雰囲気中へシリコン基板を搬出して、最高降温速度１５℃／ｓｅｃ以上で６００℃まで冷却している。この場合、６００℃を基準にしている理由は、実行的なプロセス時間中にシリコン基板がほとんど熱酸化されない低温温度限界が６００℃であるからである。したがって、実際には６００℃以下の温度からシリコン基板を昇温している。

【００３０】

本発明者らの実験により、高温領域（図４のｂ領域）で形成される熱酸化膜の膜質および降温過程（図４のｃ領域）で形成される熱酸化膜の膜質がトンネル酸化膜の電気的な特性と大きく係わりあっていることが分かった。すなわち、高温領域で形成される熱酸化膜が多く、降温過程で形成される熱酸化膜が少ないことにより、トンネル酸化膜として好適であることが分かった。

【００３１】

したがって、昇温・温度保持・降温のプロファイルとしては、図５に示すものよりも図４に示すものが好ましい。この温度プロファイルを実現するためには、シリコン基板を最高降温速度１５℃／ｓｅｃ以上で処理設定温度から６００℃まで冷却する工程が必要となる。このときの雰囲気は、上記した不活性ガスの雰囲気であることが好ましい。以上により、シリコン基板界面側に形成される低温酸化膜の量を低減することができる。また、シリコン基板を処理設定温度まで最高昇温速度２５℃／ｓｅｃ以上で加熱する工程が必要となる。これにより、昇温時に形成される低温酸化膜の量を低減することができる。その結果として、膜質が優れた高温水蒸気酸化膜を効率良く形成することができる。

【００３２】

次に、図６～図９を用いて、本発明にかかる絶縁膜と従来の絶縁膜の信頼性の比較結果について説明する。なお、各サンプルは、リン添加ポリシリコン電極の平面型キャパシタであり、チョクラルスキー法により成長させたシリコン基板上に異なる酸化条件で絶縁膜を形成したものである。

【００３３】

図６はストレスリーク電流の膜厚依存性を示す特性図である。ストレスリーク電流とは、酸化膜に高電界の電流ストレスを印加した後に生じる低電界のリーク電流のことを意味する。ストレスリーク電流は、サンプルのキャパシタに定電流ストレスを印加した前後の電流密度－電界特性（Ｊ－Ｅ特性）の電流密度（1×10^{-7}Ａ／ｃｍ^2）における電界のシフト量（ΔＥ）で評価した。

【００３４】

図６から分かるように、従来例（Ａ）は、それぞれ１０００℃、１１００℃の二種類の温度で酸化して形成されたドライ酸化膜であり、ΔＥに差がなかった。さらに、従来例（Ｂ）は従来の形成方法により８００℃で形成したウエット酸化膜であり、ドライ酸化膜の９０％程度にΔＥを小さくすることができ、ストレスリークが抑制されている。本発明（Ａ）は本発明の形成方法により希釈率５％の水蒸気雰囲気中、１０００℃で形成した高温ウエット酸化膜であり、ドライ酸化膜の７０％程度にΔＥを小さくすることができた。

【００３５】

このことから、ドライ酸化膜ではストレスリーク電流の温度依存性はほとんど見られないが、ウエット酸化膜ではストレスリーク電流の温度依存性が見られることが分かった。

【００３６】

図７は摩耗破壊寿命（Ｑｂｄ）を定電流ＴＤＤＢ測定によって評価した結果を示す特性図である。図７においては、Ｑｂｄと累積不良率との関係をワイブルプロットで示した。図中、従来例（Ｃ）は１０００℃で形成したドライ酸化膜であり、本発明（Ｂ）は９００℃で形成した高温ウエット酸化膜であり、本発明（Ａ）は水蒸気を不活性ガス（例えばアル

ゴンガス）を用いて希釈した約１％水蒸気雰囲気中で９００℃で形成した高温ウエット酸化膜である。

【００３７】

図７から明らかなように、従来例（Ｃ）のドライ酸化膜よりも本発明（Ｂ）の高温ウエット酸化膜の方がＱｂｄが増加する。さらに、９００℃の高温ウエット酸化膜においても不活性ガス希釈雰囲気で形成したもの（Ａ）の方がＱｂｄのさらなる増加が達成できる。

【００３８】

図８および図９は電荷トラップ量の膜厚依存性を示す特性図である。なお、ここでは、キャパシタに定電流ストレスを印加した時のゲート電圧の変化（ΔＶｇ）を電荷トラップ量と称した。なお、ストレス電流密度は－１００ｍＡ／ｃｍ^2 とし、ΔＶｇ＋は印加初期値からＶｇ最小値を差し引いた値、ΔＶｇ－は２０秒ストレス印加後のＶｇ値からＶｇ最小値を差し引いた値とした。図８中、従来例（Ｄ）は１１００℃で形成したドライ酸化膜であり、従来例（Ｅ）は１０００℃で形成したドライ酸化膜であり、従来例（Ｆ）は８００℃で形成したウエット酸化膜であり、本発明（Ｃ）は９００℃以上で形成したウエット酸化膜である。

【００３９】

図８のΔＶｇ＋の結果から、ウエット酸化膜であっても、酸化温度によって電荷トラップ発生挙動が異なり、８００℃以下（従来例（Ｆ））と９００℃以上（本発明（Ｃ））ではΔＶｇ＋値が大きく異なる。すなわち、本発明（Ｃ）の高温ウエット酸化膜では、ΔＶｇ＋値を従来のドライ酸化膜（従来例（Ｄ），（Ｅ））や従来のウエット酸化膜（従来例（Ｆ））の７０～８０％程度に低減できた。

【００４０】

一方、図９中、従来例（Ｇ）は１０００℃で形成したドライ酸化膜であり、本発明（Ｄ）は１０００℃で形成した高温ウエット酸化膜である。図９から分かるように、本発明の高温ウエット酸化膜は従来のドライ酸化膜よりもΔＶｇ－値が低くなった。

【００４１】

図８および図９から、本発明の高温ウエット酸化膜により電荷トラップ量の低減を実現されていることが分かった。

上述した本発明者らの検討から、９００℃以上の高温においてウエット酸化を行う場合に、熱酸化処理の設定温度から６００℃近傍までを最高降温速度１５℃／ｓｅｃ以上、好ましくは２０℃／ｓｅｃ以上の速度で冷却することが好ましいことが分かった。さらに、９００℃以上の高温領域で形成する酸化膜の量を増やすため、最高昇温速度を２５℃／ｓｅｃ以上にすることが望ましい。

【００４２】

次に、本発明の形成方法の他の例について説明する。図１０は本発明の形成方法の他の例に使用する熱処理装置の一例を示す概略図である。

図中５は石英製のチャンバを示す。チャンバ５内には、シリコン基板６が設置されている。また、チャンバ５の外側、すなわち上下側には、ランプヒータ７が配置されている。また、チャンバ５には、熱処理の際の水蒸気分圧を制御する水蒸気発生装置８が配管を介して連結されている。

【００４３】

このような構成を有する熱処理装置において、ランプヒータ７により、あらかじめチャンバ５を１００～６００℃の温度に予備加熱し、チャンバ５内の雰囲気を不活性ガスをキャリヤガスとして希釈した水蒸気雰囲気とする。かかる加熱方法により、シリコン基板６の面内において均一に酸化処理を行うことができる。

【００４４】

実際のガス導入手順は、チャンバ５およびシリコン基板６が熱処理温度の設定温度範囲に到達する前に、キャリヤガスのみの雰囲気とし、温度が到達した後に、外部の水蒸気発生装置８にキャリヤガスを通してキャリアガスと共に水蒸気をチャンバ５内に導入して希釈水蒸気雰囲気を達成する。なお、水蒸気分圧は水蒸気発生装置８で制御し、水蒸気発生装

置８からチャンバ５までの間は結露が起こらないように温度制御する。

【００４５】

次いで、希釈水蒸気雰囲気が達成できた後、シリコン基板６を最高昇温速度が２５℃／ｓｅｃ以上で９００℃以上の熱酸化処理温度まで昇温し、その温度で保持して熱酸化処理を行う。熱酸化処理が終了した時は、ランプヒータ７による加熱を停止し、シリコン基板６の温度を６００℃以下まで最高降温速度１５℃／ｓｅｃ以上で冷却する。その後、水蒸気の導入を停止して希釈水蒸気雰囲気を不活性ガスのみに変え、１００℃以下まで冷却してチャンバ５からシリコン基板６を搬出する。

【００４６】

このようにして得られた高温ウエット酸化膜についても、絶縁破壊寿命が長く、電荷トラップ量を低減でき、しかもストレスリーク量を飛躍的に低減できるものであったことが確認された。

【００４７】

また、本発明者らの検討結果から、本発明の絶縁膜は上記製造プロセス条件、すなわち前述した昇温速度や降温速度の他に、特に水蒸気分圧（水蒸気濃度）とも強い相関があることが分った。図１１に示すように、水蒸気分圧が斜線で示される領域、すなわち９００℃で約９０ｐｐｂ～約１％であり、１０００℃で約１ｐｐｍ～約５％であり、１１００℃で約２０ｐｐｍ～約１０％の条件を満たす領域内の９００℃以上の高温水蒸気雰囲気において、絶縁膜（トンネル酸化膜）の三つの信頼性（絶縁破壊寿命、電荷トラップ量、ストレスリーク量）を飛躍的に向上できることが分かった。したがって、本発明は、この水蒸気分圧領域（斜線領域）における条件で絶縁膜（トンネル酸化膜）を形成することを特徴とする。なお、高温下の酸化プロセスに用いる水蒸気雰囲気を希釈するガスとしては、アルゴンガス、ヘリウムガス等の不活性ガスを用いることが好ましい。窒素を含まない理由は、１０００℃の高温下で基体の窒化が起こるためである。さらに、上記斜線領域中でも、高温かつ高希釈の水蒸気雰囲気条件に設定することにより、絶縁膜の特性をより向上させることができる。なお、斜線領域において、下限は特に制限はないが、シリコン基板がエッチングされない条件を便宜上下限（図１１におけるＸ線）としている。

【００４８】

次に、図１２（ａ）に示すようなトンネル酸化膜のゲートエッジ直下領域を再酸化する、いわゆる後酸化プロセスに本発明の絶縁膜の形成方法を適用した場合の例について説明する。図１２（ａ）は後酸化する前の半導体装置の構造を示している。この構造は、シリコン基板９上に絶縁膜であるトンネル酸化膜１０を形成し、その上にポリシリコン膜を形成して反応性イオンエッチング等によってパターニングすることによりゲート電極１１を形成してなるものである。このとき、トンネル酸化膜１０のゲートエッジ直下領域１２では、エッチングによってトンネル酸化膜１０の表面が露出した状態となる。このような構造のものを従来のドライ酸化により後酸化すると、図１２（ｂ）に示すように、トンネル酸化膜１０のゲートエッジ直下領域１２も再酸化されるために、トンネル酸化膜１０の膜厚が増加してゲートバーズビーク１３が形成される。

【００４９】

トンネル酸化膜１０のゲートエッジ直下領域１２にドライ酸化によるゲートバーズビーク１３が形成されると、図６～図９に示すように、トンネル酸化膜１０の一部に特性劣化を引き起こすドライ酸化膜が形成されるため、トンネル酸化膜１０の信頼性が低下してしまう。したがって、上記のようなゲートバーズビーク１３の形成を防止してトンネル酸化膜１０の信頼性の低下を防ぎ、特性向上を保つためには、トンネル酸化膜形成プロセスおよびゲートエッジ領域の一部を熱酸化する後酸化プロセスにおいても本発明の形成方法を適用することが望ましい。

【００５０】

上記のようなゲートバーズビーク１３の形成を防止してトンネル酸化膜１０の信頼性を向上させるためには、ゲートエッジ領域の一部を形成する後酸化プロセスにおいても本発明の形成方法を適用することが望ましい。

【００５１】
図１３にゲートエッジ領域の一部を形成する後酸化プロセスにも本発明の形成方法を適用した場合の効果を示す。図１３は本発明の形成方法をゲート酸化プロセスおよび後酸化プロセスの両方に用いて作製したＭＯＳキャパシタゲート絶縁膜（本発明（Ｅ））と、ゲート酸化を本発明の方法により行い、後酸化プロセスのみを従来のドライ酸化により形成したＭＯＳキャパシタゲート絶縁膜（従来例（Ｈ））についての絶縁破壊寿命の累積不良率をワイブルプロットとして示したものである。図１３から分かるように、本発明（Ｅ）では、偶発的な不良が観察されなかったのに対して、ドライ酸化で後酸化した従来例（Ｈ）では偶発的に破壊するキャパシタが存在した。
【００５２】
次に、図１４（ａ）～（ｄ）に示すような通常のトランジスタの後酸化プロセスに本発明の絶縁膜の形成方法を適用した場合の例について説明する。
図１４（ａ）は、後酸化する前の半導体装置の構造を示している。この構造は、シリコン基板９上にトランジスタのゲート絶縁膜となる酸化膜１０を形成し、その上にポリシリコン膜を形成して反応性イオンエッチング等によって微細加工されることにより、ゲート電極１１を形成してなるものである。図１４（ｂ）は、一度後酸化してゲートエッジ直下領域１２を熱酸化した構造を示している。図中１６はポリシリコン電極上に形成されたシリコン酸化膜を示している。図１４（ｃ）は、トランジスタのソース／ドレイン領域１５を形成するための、例えばＡｓをイオン注入した構造を示している。図中１４はイオン注入時の酸化膜ダメージ領域を示している。図１４（ｄ）は、イオン注入後の第２回目の後酸化プロセスを経たトランジスタ構造を示している。
【００５３】
トランジスタのゲート絶縁膜形成および後酸化プロセスに本発明の絶縁膜形成プロセスを適用した場合、本発明の絶縁膜は、図８および図９に示すように、酸化膜中および酸化膜／基板界面に電子やホットキャリア注入時のトランジスタの閾値変動やｇｍ劣化を抑制できる。
【００５４】
図１５にトランジスタのゲート絶縁膜形成に本発明の方法を用い、後酸化プロセスを従来のドライ酸化プロセスで形成したもの（従来例（Ｉ））と後酸化プロセスも本発明の方法で形成したもの（本発明（Ｆ））の二つのトランジスタについて、ホットキャリア注入によるｇｍ劣化挙動を比較した例を示す。図１５から分かるように、本発明のゲート絶縁膜形成方法により形成したトランジスタでは、従来法の絶縁膜形成方法により形成したトランジスタよりも、ｇｍの劣化を５０％ほど抑制することができる。したがって、本発明では、従来法に比べて、ホットキャリア耐性を２倍ほど向上させることができる。
【００５５】
なお、本実施形態においては、熱酸化処理により絶縁膜を形成した場合について説明しているが、本発明は、化学気相成長法（ＣＶＤ法）により絶縁膜を形成する場合にも適用することができる。また、熱酸化処理とＣＶＤ法を組み合わせ行っても本発明の絶縁膜を形成することができる。すなわち、本発明は、実効的に１０ｎｍ以下の熱酸化膜を形成するための熱酸化プロセスとして用いる場合の他に、約１ｎｍ以下の膜厚増加しかない実効的にはほとんど熱酸化が進行しない熱アニールプロセスとしても用いることができる。つまり、本発明は、ＣＶＤ法によって形成した絶縁膜のデンシファイアニール（凝縮化アニール）として用いることができる。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施することができる。
【００５６】
【発明の効果】
以上説明したように本発明の絶縁膜によれば、厚さ１０ｎｍ以下の薄膜絶縁膜であっても絶縁破壊寿命を長くし、電荷トラップ量を低減でき、しかもストレスリーク量を飛躍的に低減できる。また、本発明の絶縁膜の形成方法によれば、上記特性を同時に満足する絶縁膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】（ａ）は高温ウエット工程により形成された酸化膜の基体から厚さ１ｎｍ部分におけるＸＰＳ分析で得られた酸素１ｓスペクトルを示す図、（ｂ）ドライ工程により形成された酸化膜の基体から厚さ１ｎｍ部分におけるＸＰＳ分析で得られた酸素１ｓスペクトルを示す図。

【図２】最高降温速度に対するストレスリーク量（ΔＥ）の変化を示す特性図。

【図３】本発明の形成方法に使用する熱処理装置を示す概略図。

【図４】本発明の形成方法におけるシリコン基板の温度の経時変化を示す図。

【図５】従来の形成方法におけるシリコン基板の温度の経時変化を示す図。

【図６】膜厚に対するストレスリーク量（ΔＥ）の変化を示す特性図。

【図７】摩耗破壊寿命を定電流ＴＤＤＢ測定によって評価した図。

【図８】膜厚に対する電荷トラップ量（ΔＶｇ＋）の変化を示す特性図。

【図９】膜厚に対する電荷トラップ量（ΔＶｇ－）の変化を示す特性図。

【図１０】本発明の形成方法に使用する熱処理装置を示す概略図。

【図１１】本発明の形成方法におけるいて水蒸気分圧（水蒸気濃度）範囲を示す図。

【図１２】（ａ）および（ｂ）は絶縁膜形成の際の課題を説明するための断面図。

【図１３】摩耗破壊寿命を定電流ＴＤＤＢ測定によって評価した図。

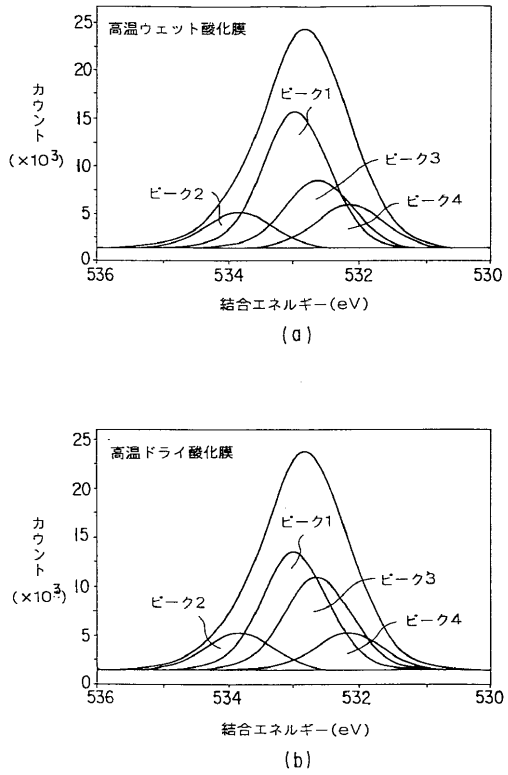
【図１４】（ａ）～（ｄ）は絶縁膜形成の際の課題を説明するための断面図。

【図１５】ゲート電圧とｇｍ劣化との関係を示す特性図。

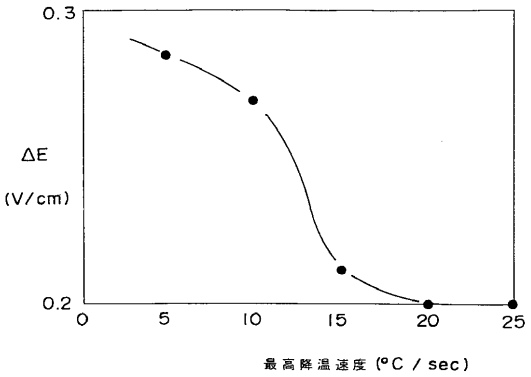
【符号の説明】

１，６，９…シリコン基板、２…熱処理部、３…待機部、４…ゲートバルブ、５…チャンバー、７…ランプヒーター、８…水蒸気発生装置、１０…トンネル酸化膜、１１…ゲート電極、１２…ゲートエッジ直下領域、１３…ゲートバーズビーク、１４…酸化膜ダメージ領域、１５…ソース／ドレイン領域、１６…シリコン酸化膜。

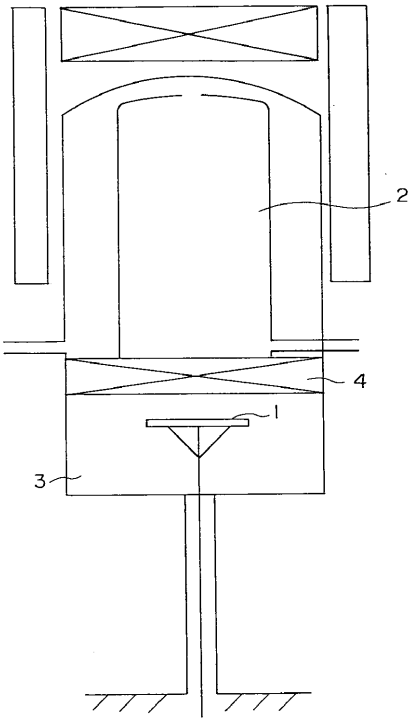
【図１】



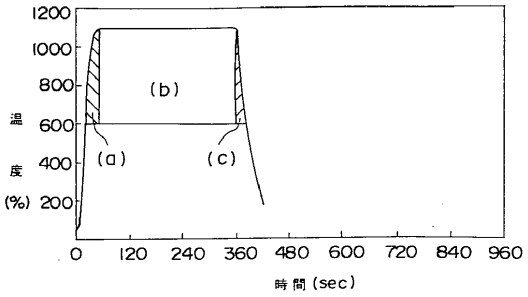
【図２】



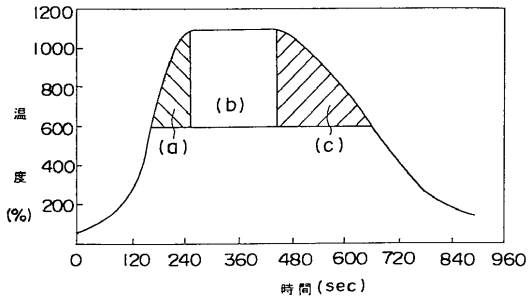
【図３】


1
2
3
4

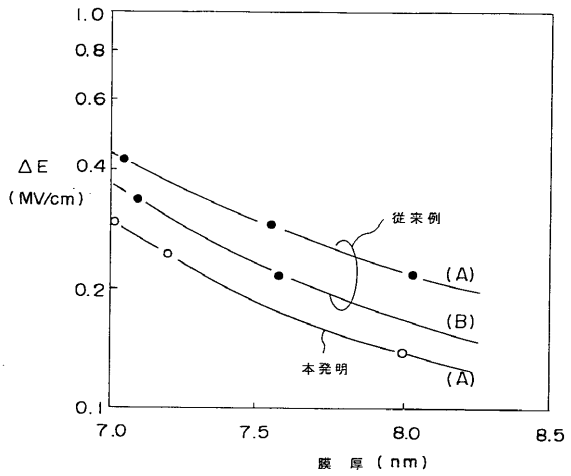
【図４】


1200
1000
800
600
400
200
(%)
濃度
(a)
(b)
(c)
0
120
240
360
480
600
720
840
960
時間(sec)

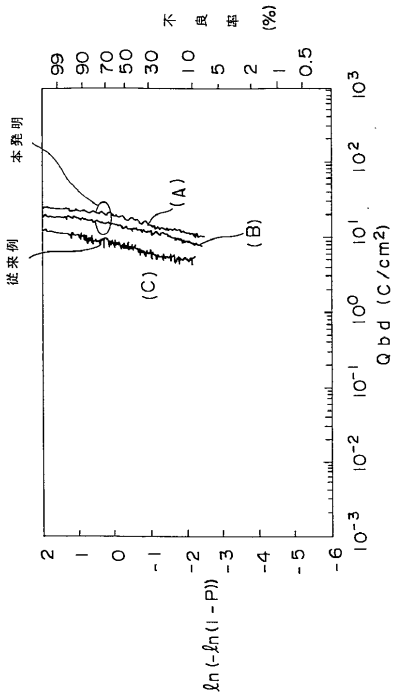
【図５】


1200
1000
800
600
400
200
(%)
濃度
(a)
(b)
(c)
0
120
240
360
480
600
720
840
960
時間(sec)

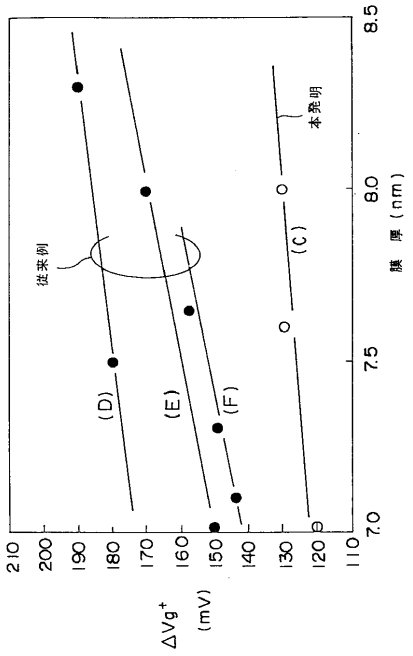
【図６】


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.1
ΔE
(MV/cm)
従来例
(A)
(B)
本発明
(A)
7.0
7.5
8.0
8.5
膜厚(nm)

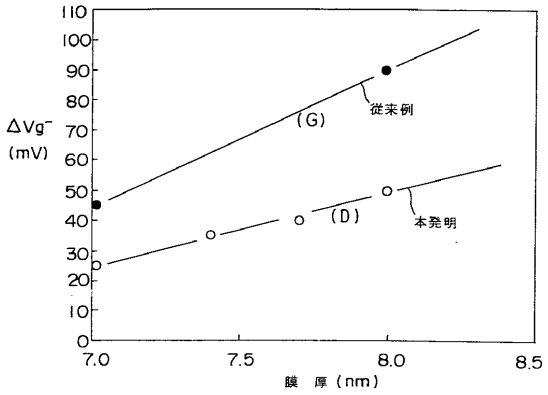
【図７】


不良率(%)
99
90
70
50
30
10
5
2
1
0.5
本発明
従来例
(A)
(B)
(C)
10^3
10^2
10^1
10^0
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
Qbd (C/cm²)
2
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
ln(-ln(1-P))

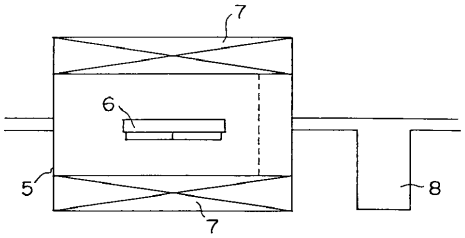
【図８】



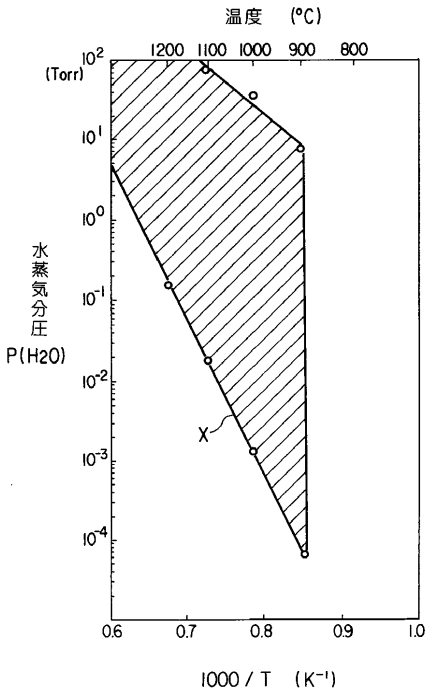
【図９】



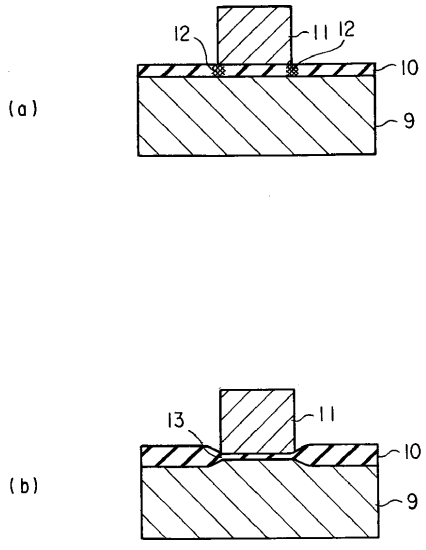
【図１０】



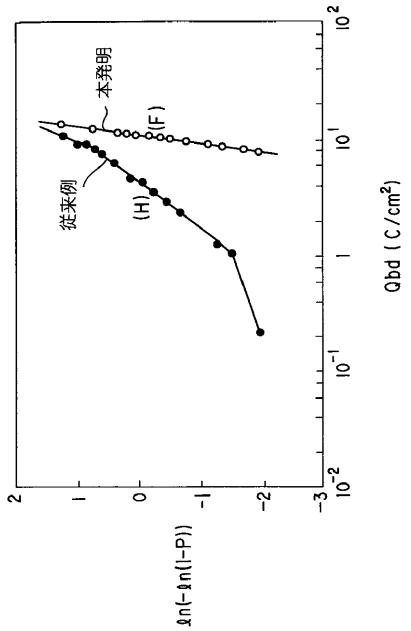
【図１１】



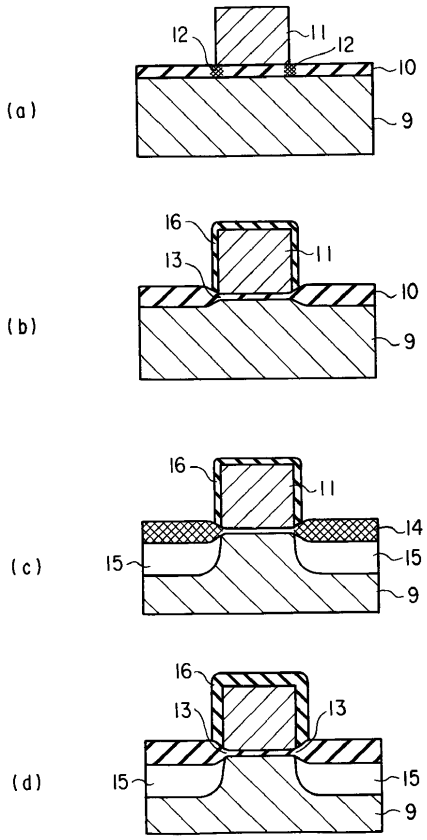
【図１２】



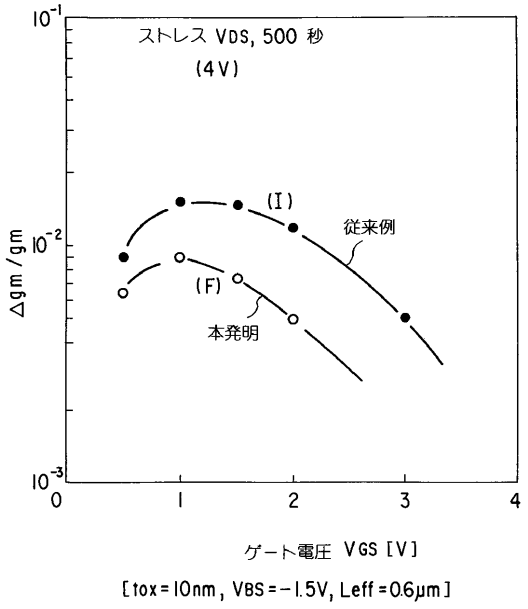
【図１３】


本発明
(F)
従来例
(H)
Qbd (C/cm²)
ln(-ln(1-P))

【図１４】


(a)
12
11
12
10
9
(b)
16
13
11
10
9
(c)
16
11
14
15
15
9
(d)
16
13
13
15
15
9

【図１５】


ストレス VDS, 500 秒
(4V)
(I)
従来例
(F)
本発明
Δgm/gm
ゲート電圧 VGS [V]
[tox=10nm, VBS=−1.5V, Leff=0.6μm]

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H01L 29/78 (2006.01)

審査官 池渕 立

(56)参考文献 特開平０７－０９４７２１（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２１１３３０（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０１８０５１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01L 21/316
H01L 21/8247
H01L 27/115
H01L 29/78
H01L 29/788
H01L 29/792