

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2007 年 10 月 11 日 (11.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/114155 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 21/205 (2006.01) H01L 21/318 (2006.01)  
H01L 21/316 (2006.01) H01L 21/31 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/056621
- (22) 国際出願日: 2007 年 3 月 28 日 (28.03.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2006-094755 2006 年 3 月 30 日 (30.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井造船株式会社 (MITSUI ENGINEERING & SHIPBUILDING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048439 東京都中央区築地 5 丁目 6 番 4 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鷲尾 圭亮 (WASHIO, Keisuke) [JP/JP]; 〒7068651 岡山県玉野市玉 3 丁目 1 番 1 号 三井造船株式会社 玉野事業

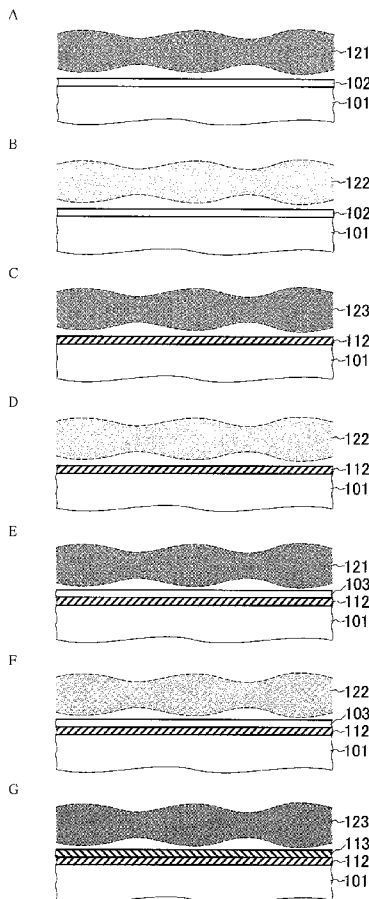
所内 Okayama (JP). 村田 和俊 (MURATA, Kazutoshi) [JP/JP]; 〒7068651 岡山県玉野市玉 3 丁目 1 番 1 号 三井造船株式会社 玉野事業所内 Okayama (JP). 宮武直正 (MIYATAKE, Naomasa) [JP/JP]; 〒7068651 岡山県玉野市玉 3 丁目 1 番 1 号 三井造船株式会社 玉野事業所内 Okayama (JP). 橋 弘幸 (TACHIBANA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒7068651 岡山県玉野市玉 3 丁目 1 番 1 号 三井造船株式会社 玉野事業所内 Okayama (JP). 服部 望 (HATTORI, Nozomu) [JP/JP]; 〒7068651 岡山県玉野市玉 3 丁目 1 番 1 号 三井造船株式会社 玉野事業所内 Okayama (JP).

- (74) 代理人: 山川 政樹, 外(YAMAKAWA, Masaki et al.); 〒1000014 東京都千代田区永田町 2 丁目 4 番 2 号 秀和溜池ビル 8 階 山川国際特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

/ 続葉有 /

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR GROWING PLASMA ATOMIC LAYER

(54) 発明の名称: プラズマ原子層成長方法及び装置



(57) Abstract: An oxygen gas, for instance, is introduced into a film forming chamber, a plurality of monopole antennas arranged above a silicon substrate (101) inside the film forming chamber are supplied with high frequency power, plasma of the introduced oxygen gas is generated, and the surface of an aminosilane molecular layer (102) is supplied with atomic oxygen (123). Such plasma generation is performed for approximately one second. Thus, an adsorption layer (102) adsorbed on the surface of the silicon substrate (101) is oxidized, and a silicon oxide layer (112) of silicon of one atomic layer is formed on the surface of the silicon substrate (101).

(57) 要約: 成膜室の内部に例えば酸素ガスを導入するとともに、成膜室の内部のシリコン基板 (101) の上方に配置された複数のモノポールアンテナに高周波電力を供給し、導入した酸素ガスのプラズマを生成し、原子状酸素 (123) がアミノシラン分子層 (102) の表面に供給された状態とする。このプラズマの生成は、約 1 秒間とする。このことにより、シリコン基板 (101) の表面に吸着している吸着層 (102) が酸化され、シリコン基板 (101) の表面にシリコン 1 原子層分の酸化シリコン層 (112) が形成された状態とする。

WO 2007/114155 A1



HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

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

## 明 細 書

### プラズマ原子層成長方法及び装置

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、原子層及び分子層単位で薄膜を形成する原子層成長に、プラズマを用いるようにしたプラズマ原子層成長方法及び装置に関する。

#### 背景技術

- [0002] 段差被覆性に優れた状態で非常に薄い膜が均一性良く形成できる技術として、原子層成長 (Atomic Layer Deposition) 法が開発されている (文献1:特開平1-179423号公報, 文献2:特開平5-160152号公報参照)。原子層成長法は、形成しようとする膜を構成する各元素の原料を基板に交互に供給することにより、原子層単位で薄膜を形成する技術である。原子層成長方法では、各元素の原料を供給している間に1層あるいはn層だけを表面に吸着させ、余分な原料は成長に寄与させないようにしている。これを、成長の自己停止作用という。

- [0003] 原子層成長方法によれば、一般的なCVD (Chemical Vapor Deposition) 法と同様に高い形状適応性と膜厚制御性を併せ持っており、メモリ素子のキャパシタや「high-kゲート」と呼ばれる絶縁膜の形成への実用化が期待されている。また、300℃程度の低温で絶縁膜が形成可能であるため、ガラス基板を用いる表示装置の薄膜トランジスタの特にゲート絶縁膜の形成への適用も期待されている。

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

- [0004] ところで、原子層成長法では、例えば金属酸化膜 (金属窒化膜) を形成する場合、金属原料ガスと酸化ガス (窒化ガス) との2種類のガスを交互に用いるため、ガスの導入と排気とを繰り返し行うことになる。このため、連続してガスを導入して膜の堆積を行う一般的なCVD法に比較して、原子層成長法では、単位時間あたりに形成される膜厚が少ない、言い換えると、成膜速度が遅いという問題がある。
- [0005] この問題に対し、プラズマにより反応性の高い状態とされた原子状の酸素 (窒素) を使用する方法がある。これによれば、酸化 (窒化) の速度が向上し、成膜速度を向上

させることができる。しかしながら、成膜処理が行われる成膜室の中でプラズマを生成させると、一般的には、プラズマ中の荷電粒子の影響により、半導体と絶縁膜との界面に損傷を受けるなどの問題もある。一方、プラズマダメージが発生しないリモートプラズマを用いる技術がある。リモートプラズマにより原子状の酸素(窒素)を発生させ、発生した原子状の酸素(窒素)を処理対象基板の上に供給する技術である。しかしながら、原子状の酸素(窒素)は寿命が極めて短く、基板に供給された時点では、分子状の酸素(窒素)となっている場合が多く、高い効率が得られない。

[0006] 本発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、ダメージの発生が抑制された状態で、プラズマを用いた原子層成長による成膜速度の向上が図れるようにすることを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係るプラズマ原子層成長方法は、モノポールアンテナが配置された成膜室の内部で、有機化合物からなる原料ガスを加熱した基板の表面に供給して、有機化合物が基板の表面に吸着した吸着層が形成された状態とする第1工程と、原料ガスの供給を停止した後、成膜室の内部より原料ガスを除去する第2工程と、成膜室の内部に反応物質を含む反応ガスを導入し、モノポールアンテナに高周波を供給して反応ガスのプラズマを発生させて原子状物質が生成された状態とし、原子状物質を吸着層に反応させて基板の上に吸着層に反応物質が反応した化合物層が形成された状態とする第3工程とを少なくとも備えるようにしたものである。なお、反応物質は、酸素及び窒素から選択されたものである。

[0008] 例えば、モノポールアンテナが配置された成膜室の内部で、有機化合物からなる原料ガスを加熱した基板の表面に供給して、有機化合物が基板の表面に吸着した吸着層が形成された状態とする第1工程と、原料ガスの供給を停止した後、成膜室の内部より原料ガスを除去する第2工程と、成膜室の内部に酸素を含む酸化ガスを導入し、モノポールアンテナに高周波を供給して酸化ガスのプラズマを発生させて原子状酸素が生成された状態とし、原子状酸素により吸着層を酸化して基板の上に酸化層が形成された状態とする第3工程とを少なくとも備えるようにしたものである。この場合、オゾンなどに比較しても反応性の高い状態とされている原子状酸素により、酸化が

行われる。

[0009] また、例えば、成膜室の内部で、有機化合物からなる原料ガスを加熱した基板の表面に供給して、有機化合物が基板の表面に吸着した吸着層が形成された状態とする第1工程と、原料ガスの供給を停止した後、成膜室の内部より原料ガスを除去する第2工程と、成膜室の内部に窒素を含む窒化ガスを導入し、モノポールアンテナに高周波を供給して窒化ガスのプラズマを発生させて原子状窒素が生成された状態とし、原子状窒素により吸着層を窒化して基板の上に窒化層が形成された状態とする第3工程とを少なくとも備えるようにしたものである。この場合、反応性の高い状態とされた原子状窒素により窒化が行われる。

[0010] 上記プラズマ原子層成長方法において、第3工程では、モノポールアンテナと基板との距離を、第1工程より離間させるようにしてもよい。

[0011] また、本発明に係るプラズマ原子層成長装置は、密閉可能な成膜室と、この成膜室の内部に配置されて処理対象の基板が載置される基板台と、この基板台の上に載置され基板を加熱する加熱手段と、成膜室に有機化合物からなる原料ガスを導入する原料ガス供給手段と、成膜室に反応物質を含む反応ガスを導入する反応ガス供給手段と、反応ガス供給手段により導入される反応ガスのプラズマを発生させるモノポールアンテナから構成されたプラズマ発生手段と、成膜室の内部を排気する排気手段とを少なくとも備え、原料ガス供給手段により原料ガスが導入されることで、加熱手段により加熱された処理対象の基板に有機化合物からなる吸着層が形成された後、プラズマ発生手段により発生された反応ガスのプラズマより生成された原子状物質により吸着層に反応物質が反応するようにしたものである。なお、反応物質は、酸素及び窒素から選択されたものである。

[0012] 上記装置は、例えば、密閉可能な成膜室と、この成膜室の内部に配置されて処理対象の基板が載置される基板台と、この基板台の上に載置され基板を加熱する加熱手段と、成膜室に有機化合物からなる原料ガスを導入する原料ガス供給手段と、成膜室に酸素を含む酸化ガスを導入する酸化ガス供給手段と、酸化ガス供給手段により導入される酸化ガスのプラズマを発生させるモノポールアンテナから構成されたプラズマ発生手段と、成膜室の内部を排気する排気手段とを少なくとも備え、原料ガス

供給手段により原料ガスが導入されることで、加熱手段により加熱された処理対象の基板に有機化合物からなる吸着層が形成された後、プラズマ発生手段により発生された酸化ガスのプラズマより生成された原子状酸素により吸着層が酸化されるようにしたものである。

[0013] また、例えば、密閉可能な成膜室と、この成膜室の内部に配置されて処理対象の基板が載置される基板台と、この基板台の上に載置され基板を加熱する加熱手段と、成膜室に有機化合物からなる原料ガスを導入する原料ガス供給手段と、成膜室に窒素を含む窒化ガスを導入する窒化ガス供給手段と、窒化ガス供給手段により導入される窒化ガスのプラズマを発生させるモノポールアンテナから構成されたプラズマ発生手段と、成膜室の内部を排気する排気手段とを少なくとも備え、原料ガス供給手段により原料ガスが導入されることで、加熱手段により加熱された処理対象の基板に有機化合物からなる吸着層が形成された後、プラズマ発生手段により発生された窒化ガスのプラズマより生成された原子状窒素により吸着層が窒化されるようにしたものである。

[0014] 上記プラズマ原子層成長装置において、モノポールアンテナと基板台との距離を可変する昇降手段を備えるようにしてもよい。

### 発明の効果

[0015] 以上説明したように、本発明によれば、原子層成長における吸着層の酸化及び窒化の時に、モノポールアンテナにより発生させたプラズマにより生成される原子状の酸素や窒素を用いるようにしたので、ダメージの発生が抑制された状態で、プラズマを用いて原子層成長による成膜速度の向上が図れるという優れた効果が得られる。

### 図面の簡単な説明

[0016] [図1A-1G]図1A～図1Gは、本発明の実施例に係るプラズマ原子層成長方法を説明するための工程図である。

[図2A]図2Aは、本発明の実施の形態に係るプラズマ原子層成長装置の構成例を示す構成図である。

[図2B]図2Bは、本発明の実施の形態に係るプラズマ原子層成長装置の構成例を示す構成図である。

[図3]図3は、図2Aに示すプラズマ原子層成長装置の他の状態を示す構成図である。

[図4A]図4Aは、平行平板型のプラズマ装置の特徴について説明する説明図である。

[図4B]図4Bは、平行平板型のプラズマ装置を用いて形成される薄膜の特徴について説明する説明図である。

[図5A]図5Aは、モノポールアンテナを用いたプラズマ装置の特徴について説明する説明図である。

[図5B]図5Bは、モノポールアンテナを用いたプラズマ装置により形成される薄膜の特徴について説明する説明図である。

[図6]図6は、プラズマを生成しているモノポールアンテナからの距離と、プラズマの電子温度との関係について説明する特性図である。

[図7]図7は、プラズマを生成しているモノポールアンテナからの距離と、プラズマの電子密度との関係について説明する特性図である。

[図8]図8は、試料として作製したMOSキャパシタの一部構成を示す断面図である。

[図9]図9は、作製した試料の界面準位密度を測定した結果を示す特性図である。

[図10]図10は、作製した試料のフラットバンドシフトを測定した結果を示す特性図である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、本発明の実施例について図を参照して説明する。図1A～図1Gは、本発明の実施例に係るプラズマ原子層成長方法を説明するための工程図である。まず、複数の棒状のモノポールアンテナによるプラズマ発生部を備えた原子層成長装置の成膜室内の内部に例えばシリコンからなる基板101を載置し、所定の排気機構により成膜室内を2～3Pa程度の圧力とし、また、基板101が400℃程度に加熱された状態とする。基板101は、例えば、主表面が(100)面とされた単結晶シリコンからなる直径6インチの円形基板である。なお、基板101が加熱された状態は、一連の薄膜形成が終了するまで継続される。

[0018] この状態で、成膜室内に有機化合物としてアミノシランからなる原料ガス121を導入

し、図1Aに示すように、加熱されている基板101の上に原料ガス121が供給された状態とする。原料ガス121の供給は、例えば約2秒間行う。このことにより、基板101の上に原料であるアミノシランの分子(有機化合物)が吸着した吸着層102が形成された状態とする(第1工程)。

[0019] 次に、成膜室内への原料ガス121の導入を停止し、図1Bに示すように、窒素やアルゴンなどの不活性ガス(パージガス)122を導入し、また、成膜室の内部を排気手段(真空ポンプ)により排気することで、基板101に吸着(化学吸着)したもの(吸着層102)以外の余剰ガスが、成膜室から除去(パージ)された状態とする(第2工程)。

[0020] 次に、成膜室の内部に例えば反応物質を含む反応ガスとして酸素ガス(酸化ガス)を導入するとともに、成膜室の内部の基板101の上方に配置された複数のモノポールアンテナに高周波電力を供給し、導入した酸素ガスのプラズマを生成し、図1Cに示すように、原子状酸素(原子状物質)123がアミノシラン分子層である吸着層102の表面に供給された状態とする。このプラズマの生成は、約1秒間とする。このことにより、基板101の表面に吸着している分子(吸着層102)に原子状酸素が反応(化合)して吸着層102が酸化され、図1Cに示すように、基板101の表面にシリコン1原子層分の酸化層である酸化シリコン層(化合物層)112が形成された状態とする(第3工程)。なお、例えばアルゴンなどの不活性ガスを導入して成膜室内の圧力がある程度安定した状態で酸素ガスを導入し、この状態でプラズマを発生させるようにしてもよい。

[0021] 次に、成膜室内への酸素ガスの導入を停止し、図1Dに示すように、パージガス122を導入し、また、成膜室の内部を真空ポンプにより排気することで、成膜室の内部から酸素ガスが除去(パージ)された状態とする。このパージ過程は、例えば約5秒間行う。

[0022] 次に、図1Eに示すように、基板101の上に原料ガス121を供給し、酸化シリコン層112の上に新たな吸着層103が形成された状態とする。これは、図1Aを用いて説明した吸着過程(第1工程)と同様である。

[0023] 次に、成膜室内への原料ガス121の導入を停止し、図1Fに示すように、パージガス122を導入し、また、成膜室の内部を真空ポンプにより排気することで、余剰ガス(

原料ガス121)が成膜室から除去(パージ)された状態とする(第2工程)。

[0024] 次に、成膜室の内部に例えば酸素ガスを導入するとともに、成膜室の内部のモノポールアンテナに高周波電力を供給し、導入した酸素ガスのプラズマを生成し、図1Gに示すように、原子状酸素123がアミノシラン分子層である吸着層103の表面に供給された状態とする。このプラズマの生成は、約1秒間とする。このことにより、既に形成されている酸化シリコン層112の表面に吸着している吸着層103が酸化され、図1Gに示すように、酸化シリコン層112の表面にシリコン1原子層分の酸化シリコン層113が形成された状態とする。これは、図1Cを用いて説明した酸化過程(第3工程)と同様である。

[0025] 以上説明したように、図1Aから図1Dまでの、吸着→パージ→モノポールアンテナプラズマ酸化→パージの一連の基本工程により、基板101の上に、酸化シリコン層が形成されるようになる。なお、図1では、基本工程を2回繰り返した場合を示している。このような基本工程を200回繰り返すことで、シリコン基板の上に膜厚20nm程度の酸化シリコン膜が形成される。上述した図1に例示するプラズマ原子層成長方法によれば、酸化の工程を非常に短い時間で行えるので、成膜速度の向上が図れる。

[0026] 次に、上述したプラズマ原子層成長方法を実施可能とするプラズマ原子層成長装置について説明する。図2A及び図2Bは、本発明の実施例に係るプラズマ原子層成長装置の構成例を示す構成図である。この原子層成長装置は、図2Aに示すように、密閉可能な成膜室201と、この内部に配置されて加熱機構(加熱手段)202aを内蔵した基板台202と、基板台202を成膜室201の内部で昇降する昇降部203とを備える。また、成膜室201には、原料ガス供給部204よりアミノシランなどの原料ガスが供給可能とされ、酸化ガス供給部(反応ガス供給手段)205より酸素などの酸化ガスが供給可能とされている。また、成膜室201には、真空ポンプなどの排気部207が連通し、成膜室201の内部を排気可能としている。

[0027] また、酸化ガス供給部205より供給された酸素ガスは、成膜室201の上部に設けられたシャワーヘッドノズル206を介して成膜室201の内部に導入される。加えて、本プラズマ原子層成長装置は、図2Aに示すように、シャワーヘッドノズル206と基板台202との間の空間に、例えば、50mmの間隔で配列された複数の棒状のモノポール

アンテナ208を備える。また、本プラズマ原子層成長装置は、図2Bに示すように、高周波電力供給部221より発生されたVHF帯(例えば80MHz)の高周波が分配器222及び分配器223で分配され、整合器224を介して各モノポールアンテナ208に供給される。なお、図2Bは平面視の状態である。これらで、プラズマ発生手段が構成されている。

[0028] 例えば、成膜室201の内部を例えば1Pa程度にまで排気した後、酸化ガス供給部205よりシャワーヘッドノズル206を介して酸素ガス(反応ガス)を導入し、成膜室201の内部が、20Pa程度とされた状態とする。この状態で、高周波電力供給部221より1500Wの高周波電力を供給すると、モノポールアンテナ208の周囲に、酸素のプラズマが生成され、原子状酸素(原子状物質)が生成された状態が得られる。図1C及び図1Gを用いて説明した酸化の工程で、上述した酸素のプラズマが用いられる。このようなモノポールアンテナを用いたプラズマの発生では、アンテナ長が印加される高周波の波長の $1/4$ ,  $3/4$ , あるいは $5/4$ と等しい場合に定在波が生じて共振し、プラズマが生成されるようになる。このとき、生成されるプラズマは、モノポールアンテナ208の垂直な方向に離れるほど電子温度が低下し、例えば30mm程度離間すれば、プラズマによるダメージの発生が抑制できるようになる。

[0029] また、上述した、酸化工程で酸素プラズマを用いる原子層成長により形成した酸化シリコン膜は、高い絶縁破壊耐圧を備えるようになる。例えば、酸化ガスとして $H_2O$ を用いた原子層成長により形成した酸化シリコン膜の絶縁破壊電界は6MV/cm、酸化ガスとして $O_3$ を用いた原子層成長により形成した酸化シリコン膜の絶縁破壊電界は5MV/cmである。これらに対し、酸化工程で酸素プラズマを用いる原子層成長により形成した酸化シリコン膜の絶縁破壊電界は、8MV/cmと非常に高くなる。

[0030] ところで、原料ガスを供給して吸着層を形成する過程では、供給する原料を効率よく吸着させるために、原料ガスが導入される成膜室201の内部が、より狭い状態とした方がよい。一方、酸素ガスを導入してプラズマを生成し、吸着層を酸化する過程では、モノポールアンテナ208より基板101がある程度離れていた方がよい。したがって、吸着層形成の過程では、図2Aに示すように、昇降部203により基板台202をシャワーヘッドノズル206が設けられている上部の方向に上昇させ、原料ガスが導入さ

れる領域が狭くされた状態とする。例えば、モノポールアンテナ208と基板101との距離が5mm程度とされた状態とする。

[0031] 次いで、吸着層を酸化する過程では、図3に示すように、昇降部203により基板台202を下降させ、基板台202の上に載置される基板101とモノポールアンテナ208とが、より離間した状態とする。例えば、モノポールアンテナ208と基板101との距離が50mm程度とされた状態とする。このようにすることで、プラズマによるダメージが、より抑制されるようになる。

[0032] なお、上述では、酸化膜を形成する場合について説明したが、これに限るものではなく、窒化膜を形成する場合にも前述の説明と同様にすることで適用可能である。例えば、図1C及び図1Gを用いて説明した工程で、酸素ガスではなく窒素ガスを導入し、モノポールアンテナに高周波電力を供給して導入した窒素ガスのプラズマを生成すれば、吸着層を窒化することが可能である。この場合においても、図2A、図2B及び図3に示すプラズマ原子層成長装置を用い、酸化ガス供給部の代わりに窒化ガス供給部を設けて窒素などの窒化ガス(反応ガス)を供給するようにすればよい。

[0033] また、上述では、原料(有機化合物)としてアミノシランを用いた酸化シリコン膜の形成について示したが、これに限るものではない。例えば、有機化合物としてアルキルシラン、アルコキシシランなどの原料を用いた酸化シリコン膜や窒化シリコン膜の場合であっても、同様に適用可能である。また、ゲルマニウムなどの半導体や金属などの有機化合物を原料として用いた酸化膜及び窒化膜の形成にも適用可能である。例えば、Al, Zr, Hf, 及びInなどの有機金属化合物を用いた金属酸化膜及び金属窒化膜の形成が可能である。

[0034] 次に、モノポールアンテナを用いたプラズマ装置の特徴について説明する。はじめに、比較のために、平行平板型のプラズマ装置について説明する。なお、平行平板型とは、平行に対向する2つの電極を用いた容量結合(CCP:Capacitively Coupled Plasma)型のプラズマ生成方式を示している。平行平板型では、図4Aに示すように、成膜室400の中で対向する2つの電極401、402の間に、処理対象となる基板403が配置される。ここで、基板403の上に堆積している薄膜404には、2つの電極401、402の間に生成されているプラズマ405で発生しているイオンが衝突する。

- [0035] 平行平板型の場合、生成されているプラズマ405のプラズマ電位が2～5eVと高く、プラズマ405で発生しているイオンの持つエネルギーが大きい。このため、エネルギーの高いイオンが薄膜404に衝突することになり、薄膜404にダメージを与え、薄膜404や、基板との界面に欠陥を作り膜質の低下を引き起こす。また、図4Bに示すように、薄膜404の中に、薄膜404を構成する物質441以外に、原料ガスに含まれていた分子や水素、また、成膜室を構成している金属の原子などの不純物442が、多く混入した状態となる。
- [0036] 一方、モノポールアンテナを用いたプラズマ装置でも、図5Aに示すように、成膜室500の中に配置される基板503の上に堆積している薄膜504に、モノポールアンテナ501により生成されているプラズマ505で発生しているイオンが衝突する。しかしながら、モノポールアンテナを用いた場合、生成されているプラズマ505のプラズマ電位が1.5～2eVと比較的低く、プラズマ505で発生しているイオンの持つエネルギーが小さい。この結果、薄膜504には、低エネルギーのイオンが到達することになり、薄膜504に対するダメージの発生が少なく、薄膜504における欠陥の発止が抑制されるようになる。また、図5Bに示すように、薄膜504を構成する物質541以外の不純物542が、少ない状態が得られる。
- [0037] 次に、プラズマを生成しているモノポールアンテナからの距離と、プラズマの電子温度との関係について説明する。図6に示すように、モノポールアンテナを用いたプラズマ生成の場合、アンテナからの距離が離れるほど電子温度が低下している。これに対し、平行平板型の場合、電極からの距離が離れても電子温度が低下していない。なお、図6では、上が凸の黒三角がモノポールアンテナを用いて出力30Wでプラズマを生成した場合を示し、下が凸の黒逆三角がモノポールアンテナを用いて出力15Wでプラズマを生成した場合を示し、黒丸が平行平板型で出力30Wでプラズマを生成した場合を示している。また、プラズマ生成の条件としては、モノポールアンテナには周波数130MHzの高周波を供給し、また、プラズマガスとしてアルゴンを用い、ガス圧は27Paとしている。
- [0038] 次に、プラズマを生成しているモノポールアンテナからの距離と、プラズマの電子密度との関係について説明する。図7に示すように、ほとんどの場合、モノポールアンテナ

ナからの距離が離れるほど電子密度が低下していることがわかる。また、供給しているプラズマガスのガス圧が高いほど、電子密度が低下していることも分かる。なお、図7では、プラズマ生成の条件として、モノポールアンテナには周波数80MHzの高周波を供給し、また、プラズマガスとしてアルゴンを用い、ガス供給流量を250sccmとしている。この条件において、排気条件を変更することで、ガス圧13Pa(白丸)、ガス圧20Pa(黒丸)、ガス圧50Pa(黒三角)、ガス圧100Pa(黒逆三角)としている。

[0039] 次に、モノポールアンテナを用いて前述した本実施の形態の形態の製造方法により形成した酸化シリコン膜の特性について説明する。この特性の調査では、まず、図8の断面図に示すように、p型の単結晶シリコンからなるシリコン基板801の上に、酸化シリコン層802を形成し、この上にアルミ電極層803を形成してMOSキャパシタを構成し、このMOSキャパシタの界面準位密度とフラットバンドシフトとを測定した。酸化シリコン層802の形成では、原料ガスとしてアミノシランを用い、また、酸化ガスとして酸素ガスを用いた。また、成膜時の成膜室内の圧力は100Paとし、成膜時の基板加熱温度は400℃とした。また、酸化過程におけるプラズマ生成では、モノポールアンテナに印加するRFパワーを1500Wとした。また、前述した吸着→パージ→モノポールアンテナプラズマ酸化→パージの一連の基本工程を200回繰り返し、膜厚24nmの酸化シリコン層802を形成した。形成した酸化シリコン層802には、堆積した後に400℃のアニール処理を加えている。

[0040] 上述した構成のMOSキャパシタの界面準位密度を測定すると、図9に示すように、アンテナからの距離を離して作製した試料(MOSキャパシタ)ほど、界面準位密度( $D_{it}/\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ )が低い。また、上述した構成のMOSキャパシタのフラットバンドシフトを測定すると、図10に示すように、アンテナからの距離を離して作製した試料ほど、フラットバンドシフト( $V_{fb}/V$ )が0に近い。これらのことから分かるように、酸化過程では、処理対象の基板(形成されている薄膜)をモノポールアンテナから離しておく程、形成される薄膜の膜質が向上する。

#### 産業上の利用可能性

[0041] 本発明は、トランジスタのゲート絶縁層の形成に、好適に用いられる。

### 請求の範囲

- [1] モノポールアンテナが配置された成膜室の内部で、有機化合物からなる原料ガスを加熱した基板の表面に供給して、前記有機化合物が前記基板の表面に吸着した吸着層が形成された状態とする第1工程と、  
前記原料ガスの供給を停止した後、前記成膜室の内部より前記原料ガスを除去する第2工程と、  
前記成膜室の内部に反応物質を含む反応ガスを導入し、前記モノポールアンテナに高周波を供給して前記反応ガスのプラズマを発生させて原子状物質が生成された状態とし、前記原子状物質を前記吸着層に化合させて前記基板の上に前記吸着層に前記反応物質が化合した化合物層が形成された状態とする第3工程と  
を少なくとも備えることを特徴とするプラズマ原子層成長方法。
- [2] 請求項1記載のプラズマ原子層成長方法において、  
前記反応物質は、酸素及び窒素から選択されたものである  
ことを特徴とする プラズマ原子層成長方法。
- [3] 請求項1記載のプラズマ原子層成長方法において、  
前記第3工程では、前記モノポールアンテナと前記基板との距離を、前記第1工程より離間させる  
ことを特徴とするプラズマ原子層成長方法。
- [4] モノポールアンテナが配置された成膜室の内部で、有機化合物からなる原料ガスを加熱した基板の表面に供給して、前記有機化合物が前記基板の表面に吸着した吸着層が形成された状態とする第1工程と、  
前記原料ガスの供給を停止した後、前記成膜室の内部より前記原料ガスを除去する第2工程と、  
前記成膜室の内部に酸素を含む酸化ガスを導入し、前記モノポールアンテナに高周波を供給して前記酸化ガスのプラズマを発生させて原子状酸素が生成された状態とし、前記原子状酸素により前記吸着層を酸化して前記基板の上に酸化層が形成された状態とする第3工程と  
を少なくとも備えることを特徴とするプラズマ原子層成長方法。

- [5] 成膜室の内部で、有機化合物からなる原料ガスを加熱した基板の表面に供給して、前記有機化合物が前記基板の表面に吸着した吸着層が形成された状態とする第1工程と、  
前記原料ガスの供給を停止した後、前記成膜室の内部より前記原料ガスを除去する第2工程と、  
前記成膜室の内部に窒素を含む窒化ガスを導入し、前記モノポールアンテナに高周波を供給して前記窒化ガスのプラズマを発生させて原子状窒素が生成された状態とし、前記原子状窒素により前記吸着層を窒化して前記基板の上に窒化層が形成された状態とする第3工程と  
を少なくとも備えることを特徴とするプラズマ原子層成長方法。
- [6] 密閉可能な成膜室と、  
この成膜室の内部に配置されて処理対象の基板が載置される基板台と、  
この基板台の上に載置され基板を加熱する加熱手段と、  
前記成膜室に有機化合物からなる原料ガスを導入する原料ガス供給手段と、  
前記成膜室に反応物質を含む反応ガスを導入する反応ガス供給手段と、  
前記反応ガス供給手段により導入される反応ガスのプラズマを発生させるモノポールアンテナから構成されたプラズマ発生手段と、  
前記成膜室の内部を排気する排気手段と  
を少なくとも備え、  
前記原料ガス供給手段により前記原料ガスが導入されることで、前記加熱手段により加熱された処理対象の基板に前記有機化合物からなる吸着層が形成された後、前記プラズマ発生手段により発生された前記反応ガスのプラズマより生成された原子状物質により前記吸着層に前記反応物質が化合される  
ことを特徴とするプラズマ原子層成長装置。
- [7] 請求項6記載のプラズマ原子層成長装置において、  
前記反応物質は、酸素及び窒素から選択されたものである  
ことを特徴とするプラズマ原子層成長装置。
- [8] 請求項6記載のプラズマ原子層成長装置において、

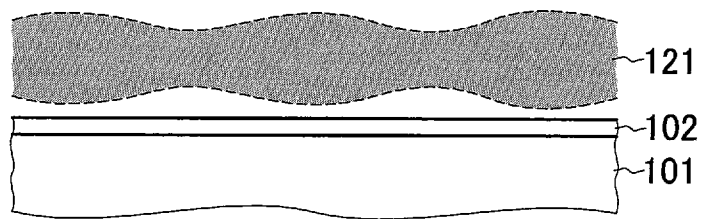
前記モノポールアンテナと前記基板台との距離を可変する昇降手段を備えることを特徴とするプラズマ原子層成長装置。

- [9] 密閉可能な成膜室と、  
この成膜室の内部に配置されて処理対象の基板が載置される基板台と、  
この基板台の上に載置され基板を加熱する加熱手段と、  
前記成膜室に有機化合物からなる原料ガスを導入する原料ガス供給手段と、  
前記成膜室に酸素を含む酸化ガスを導入する酸化ガス供給手段と、  
前記酸化ガス供給手段により導入される酸化ガスのプラズマを発生するモノポールアンテナから構成されたプラズマ発生手段と、  
前記成膜室の内部を排気する排気手段と  
を少なくとも備え、  
前記原料ガス供給手段により前記原料ガスが導入されることで、前記加熱手段により加熱された処理対象の基板に前記有機化合物からなる吸着層が形成された後、前記プラズマ発生手段により発生された前記酸化ガスのプラズマより生成された原子状酸素により前記吸着層が酸化される  
ことを特徴とするプラズマ原子層成長装置。

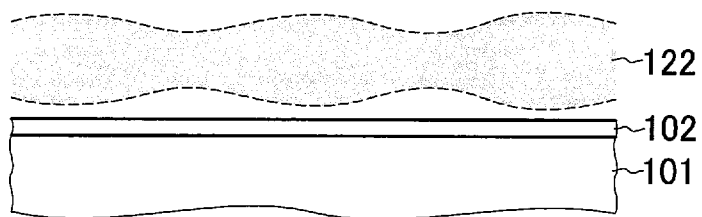
- [10] 密閉可能な成膜室と、  
この成膜室の内部に配置されて処理対象の基板が載置される基板台と、  
この基板台の上に載置され基板を加熱する加熱手段と、  
前記成膜室に有機化合物からなる原料ガスを導入する原料ガス供給手段と、  
前記成膜室に窒素を含む窒化ガスを導入する窒化ガス供給手段と、  
前記窒化ガス供給手段により導入される窒化ガスのプラズマを発生するモノポールアンテナから構成されたプラズマ発生手段と、  
前記成膜室の内部を排気する排気手段と  
を少なくとも備え、  
前記原料ガス供給手段により前記原料ガスが導入されることで、前記加熱手段により加熱された処理対象の基板に前記有機化合物からなる吸着層が形成された後、前記プラズマ発生手段により発生された前記窒化ガスのプラズマより生成された原子状

窒素により前記吸着層が窒化される  
ことを特徴とするプラズマ原子層成長装置。

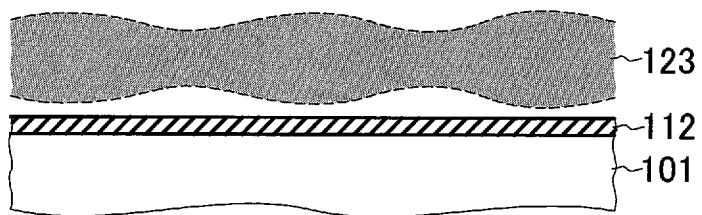
[図1A]



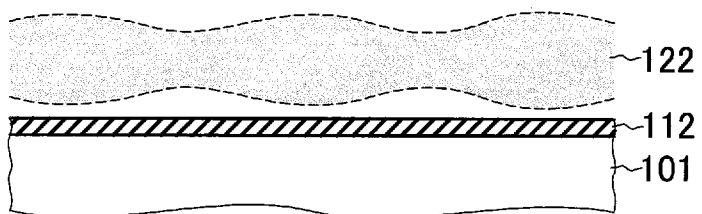
[図1B]



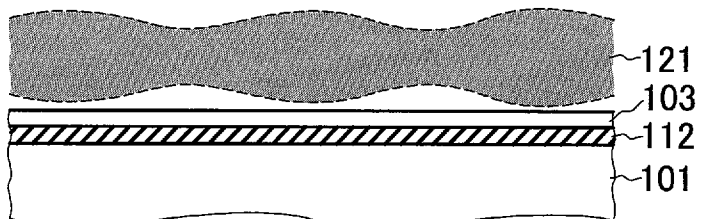
[図1C]



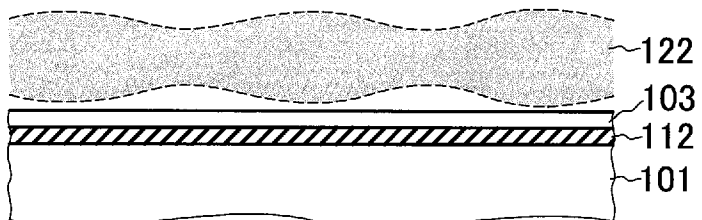
[図1D]



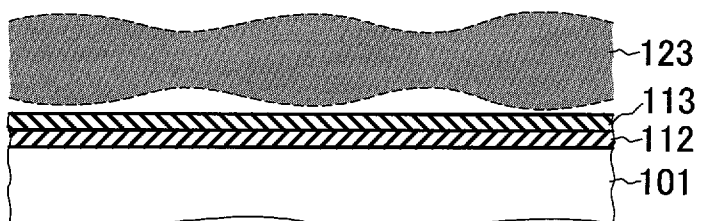
[図1E]



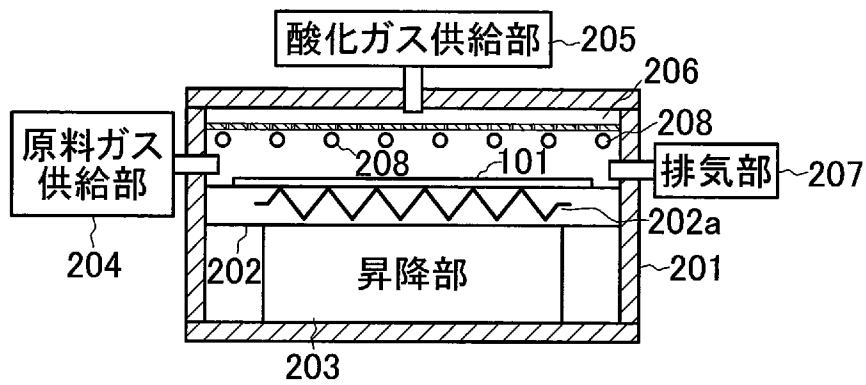
[図1F]



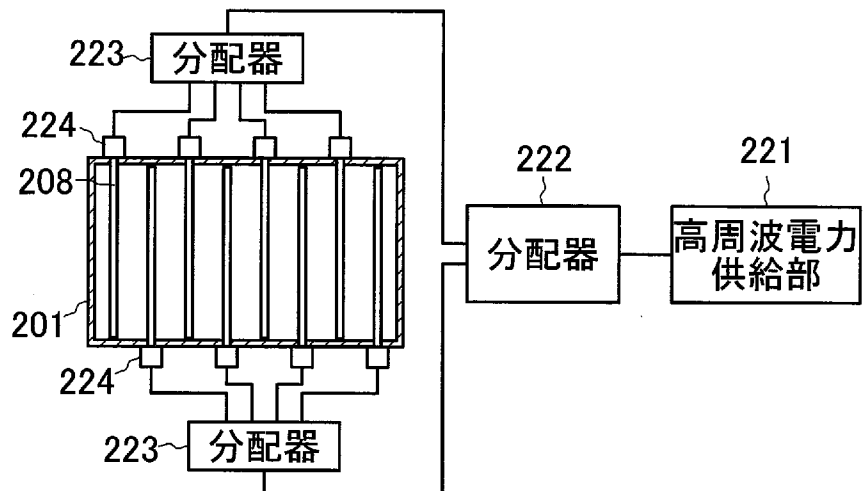
[図1G]



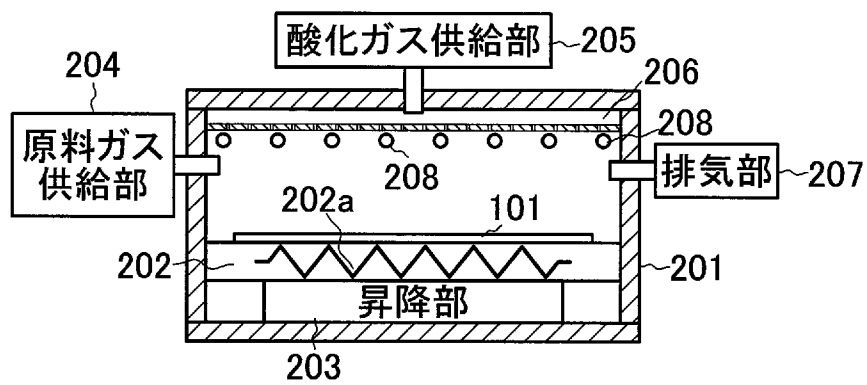
[図2A]



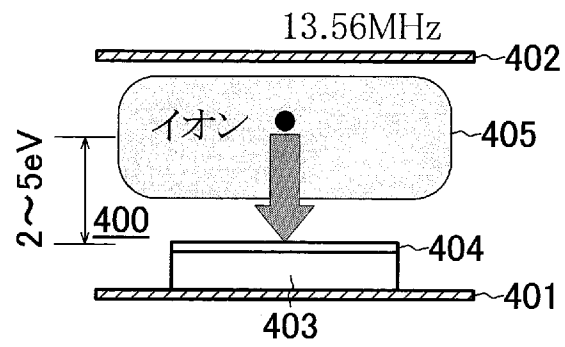
[図2B]



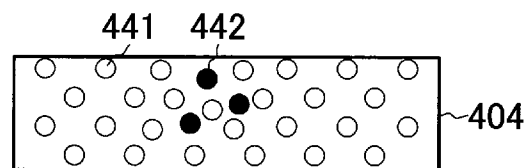
[図3]



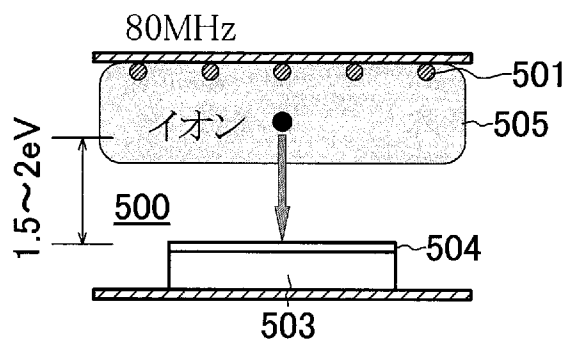
[図4A]



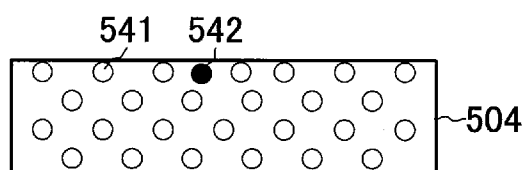
[図4B]



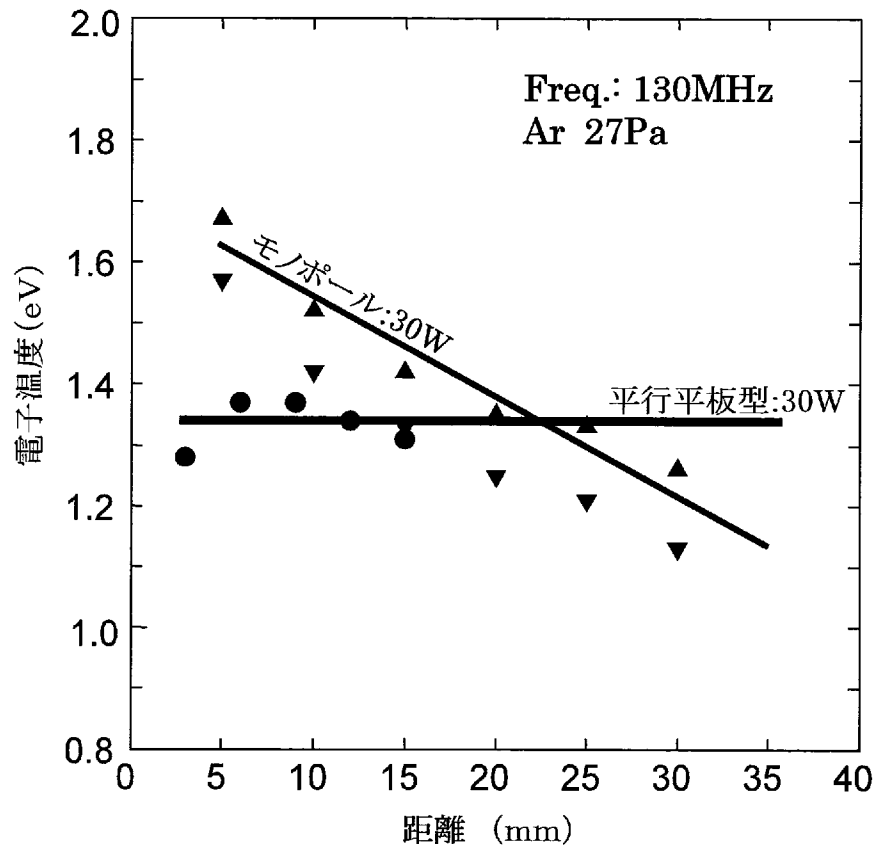
[図5A]



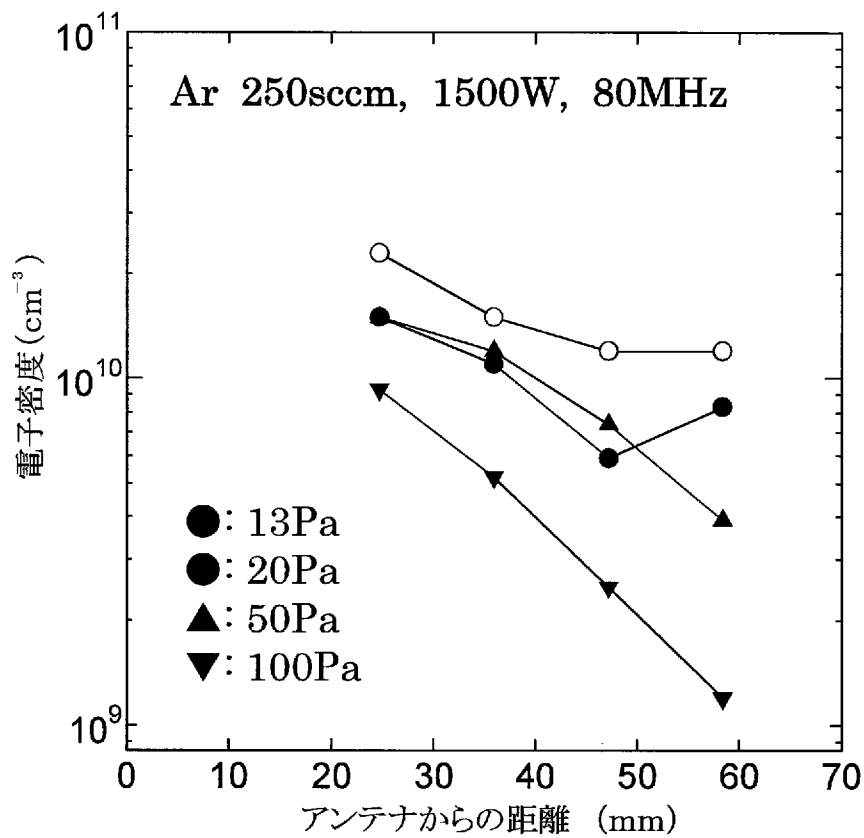
[図5B]



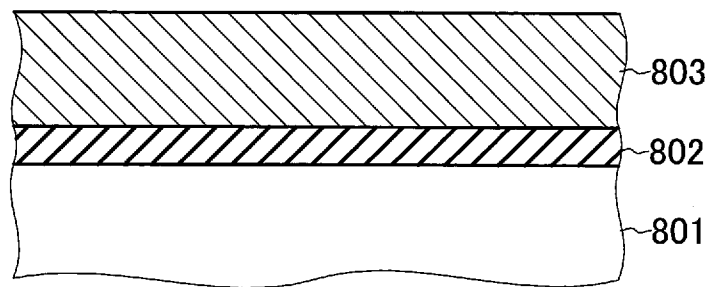
[図6]



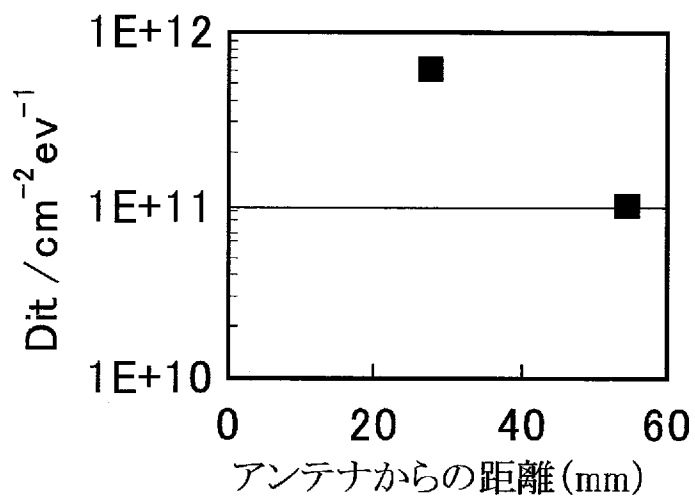
[図7]



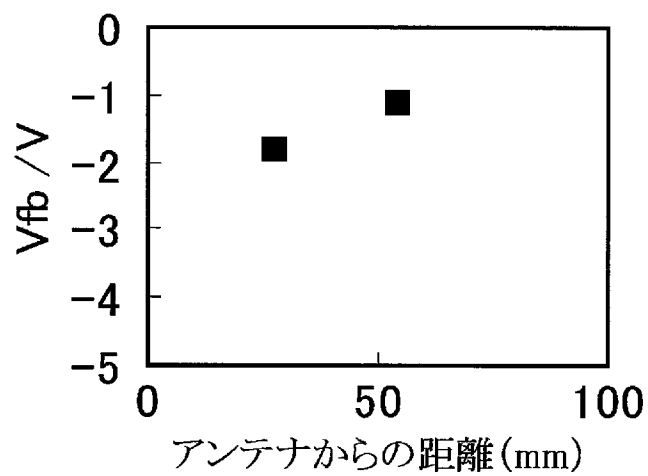
[図8]



[図9]



[図10]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056621

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/205(2006.01)i, H01L21/316(2006.01)i, H01L21/318(2006.01)i,  
H01L21/31(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/205, H01L21/316, H01L21/318, H01L21/31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2007 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2007 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2007 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                           | Relevant to claim No.    |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Y<br>A    | JP 2003-209110 A (Sony Corp.),<br>25 July, 2003 (25.07.03),<br>Par. Nos. [0022] to [0055]; Figs. 1, 4<br>(Family: none)                                                      | 1, 2, 4-7, 9, 10<br>3, 8 |
| Y         | JP 2002-371359 A (Samsung Electronics Co.,<br>Ltd.),<br>26 December, 2002 (26.12.02),<br>Par. Nos. [0053] to [0058]; Fig. 1<br>& US 2003/0008072 A1                          | 1, 2, 4-7, 9, 10         |
| Y         | JP 2003-086581 A (Mitsui Engineering &<br>Shipbuilding Co., Ltd.),<br>20 March, 2003 (20.03.03),<br>Par. Nos. [0018] to [0025], [0047]; Figs. 2 to<br>4, 6<br>(Family: none) | 1, 2, 4-7, 9, 10         |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 June, 2007 (18.06.07)

Date of mailing of the international search report  
26 June, 2007 (26.06.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/205 (2006.01) i, H01L21/316 (2006.01) i, H01L21/318 (2006.01) i, H01L21/31 (2006.01) n

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/205, H01L21/316, H01L21/318, H01L21/31

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 0 7 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 0 7 年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                  | 関連する<br>請求の範囲の番号         |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Y<br>A          | JP 2003-209110 A (ソニー株式会社) 2003.07.25, 段落【0022】 - 【0055】、図 1、4 (ファミリーなし)           | 1, 2, 4-7, 9, 10<br>3, 8 |
| Y               | JP 2002-371359 A (三星電子株式会社) 2002.12.26, 段落【0053】 - 【0058】、図 1 & US 2003/0008072 A1 | 1, 2, 4-7, 9, 10         |
| Y               | JP 2003-086581 A (三井造船株式会社) 2003.03.20, 段落【0018】 - 【0025】、【0047】、図 2-4、6 (ファミリーなし) | 1, 2, 4-7, 9, 10         |

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 6 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 6 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮本 靖史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1

4 R

3 7 6 0