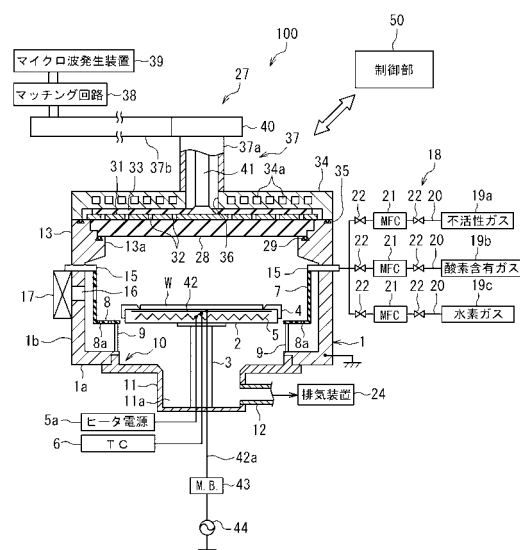




【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プラズマ処理装置の処理容器内で、被処理体の表面に露出したシリコンに酸素を含有する処理ガスのプラズマを作用させて酸化処理を施し、シリコン酸化膜を形成するシリコン酸化膜の形成方法であって、

前記処理ガス中の酸素の割合が 0.1% 以上 10% 以下の範囲内であり、かつ前記処理容器内の圧力が 1.3 Pa 以上 266.6 Pa 以下の範囲内の条件で前記プラズマを生成させるとともに、前記処理容器内において被処理体を載置する載置台に被処理体の面積当たり 0.14 W/cm² 以上 2.13 W/cm² 以下の範囲内の出力で高周波電力を供給して被処理体にバイアスを印加しながらシリコンを酸化することを特徴とするシリコン酸化膜の形成方法。

10

【請求項 2】

前記高周波電力の周波数は、400 kHz 以上 60 MHz 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載のシリコン酸化膜の形成方法。

【請求項 3】

処理温度が室温以上 600℃ 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 に記載のシリコン酸化膜の形成方法。

【請求項 4】

前記プラズマは、前記処理ガスと、複数のスロットを有する平面アンテナにより前記処理容器内に導入されるマイクロ波と、によって形成されるマイクロ波励起プラズマ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 項に記載のシリコン酸化膜の形成方法。

20

【請求項 5】

前記マイクロ波のパワー密度が、被処理体の面積あたり 0.255 W/cm² 以上 2.55 W/cm² 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 4 に記載のシリコン酸化膜の形成方法。

【請求項 6】

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、プラズマ処理装置の処理容器内で、被処理体の表面に露出したシリコンに酸素を含有する処理ガスのプラズマを作用させてシリコン酸化膜を形成する処理において、前記処理ガス中の酸素の割合が 0.1% 以上 10% 以下の範囲内であり、かつ前記処理容器内の圧力が 1.3 Pa 以上 266.6 Pa 以下の範囲内の条件で前記プラズマを生成させるとともに、前記処理容器内において被処理体を載置する載置台に被処理体の面積当たり 0.14 W/cm² 以上 2.13 W/cm² 以下の範囲内の出力で高周波電力を供給して被処理体にバイアスを印加するように、コンピュータに前記プラズマ処理装置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。

30

【請求項 7】

プラズマを用いて被処理体を処理する上部が開口した処理容器と、
前記処理容器の前記開口を塞ぐ誘電体部材と、
前記誘電体部材の外側に設けられ、前記処理容器内に電磁波を導入するためのアンテナと、

40

前記処理容器内に酸素を含有する処理ガスを供給するガス供給機構と、
前記処理容器内を減圧排気する排気機構と、
前記処理容器内で被処理体を載置する載置台と、
前記載置台に接続された高周波電源と、

前記処理容器内で、被処理体の表面に露出したシリコンに前記処理ガスのプラズマを作用させてシリコン酸化膜を形成する処理において、前記処理ガス中の酸素の割合が 0.1% 以上 10% 以下の範囲内であり、かつ前記処理容器内の圧力が 1.3 Pa 以上 266.6 Pa 以下の範囲内であり、かつ前記処理容器内の圧力が 1.3 Pa 以上 266.6 Pa 以下の範囲内の条件で前記プラズマを生成させるとともに、前記処理容器内において被処理体を載置する載置台に被処理体の面積当たり 0.14 W/cm² 以上 2.13 W/cm² 以下の範囲内の出力で高周波電力を供給して被処理体にバイアスを印加しながらシリコンを酸化することを特徴とするシリコン酸化膜の形成方法。

50

6 Pa 以下の範囲内の条件で前記プラズマを生成させるとともに、前記処理容器内において被処理体を載置する載置台に被処理体の面積当たり 0.14 W/cm^2 以上 2.13 W/cm^2 以下の範囲内の出力で高周波電力を供給して被処理体にバイアスを印加するように制御する制御部と、

を備えたことを特徴とするプラズマ酸化処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、ゲート絶縁膜等の用途に適用可能な良質なシリコン酸化膜 (SiO_2) 膜を形成するシリコン酸化膜の形成方法、それに用いるコンピュータ読み取り可能な記憶媒体およびプラズマ酸化処理装置に関する。

10

【背景技術】

【0002】

シリコン表面を酸化してシリコン酸化膜を形成する方法としては、酸化炉や RTP (Rapid Thermal Process) 装置を用いる熱酸化処理と、プラズマ処理装置を用いるプラズマ酸化処理に大別される。

【0003】

例えば、熱酸化処理の一つである酸化炉によるウェット酸化処理では、 800°C 超の温度にシリコン基板を加熱し、WVG (Water Vapor Generator; 水蒸気ジェネレーター) を用いて酸化雰囲気曝すことによりシリコン表面を酸化してシリコン酸化膜を形成する。熱酸化処理は、良質なシリコン酸化膜を形成できる方法であると考えられている。しかし、熱酸化処理は、 800°C 超の高温による処理が必要であることから、サーマルバジェットが増大し、熱応力によってシリコン基板に歪みなどを生じさせてしまうという問題があった。

20

【0004】

一方、プラズマ酸化処理に関しては、アルゴンガスと酸素ガスを含み、酸素の流量比率が約 1% の処理ガスを用い、 133.3 Pa の処理圧力で形成されたマイクロ波励起プラズマをシリコン表面に作用させてプラズマ酸化処理を行なうことによりシリコン酸化膜を形成する方法が提案されている (例えば、特許文献 1)。この特許文献 1 の方法では、処理温度が 400°C 前後と比較的低温でプラズマ酸化処理を行うことができるため、熱酸化処理におけるサーマルバジェットの増大や基板の歪みなどの問題を回避することができる。

30

【0005】

上記特許文献 1 では、酸素の流量比率が約 1%、処理圧力が 133.3 Pa という低圧力・低酸素濃度の条件でプラズマを形成している。このような低圧力・低酸素濃度の条件でプラズマ酸化処理を行うことにより、高い酸化レートが得られる。しかし、低圧力・低酸素濃度のプラズマ酸化処理によって得られたシリコン酸化膜は、膜中に $\text{Si}-\text{O}$ 結合の欠陥が多く、初期耐圧不良を引き起こしてデバイスの歩留まりを低下させる原因になる、という問題があった。このような問題点は、相対的に高い処理圧力 (例えば 400 Pa)、より高い酸素濃度 (例えば 20%) で処理を行うことによって改善されるが、処理圧力と酸素濃度を高めていくと、酸化レートが下がり、スループットが低下する。また、処理圧力と酸素濃度を高めていくと、シリコン酸化膜の表面や、 Si/SiO_2 界面の平坦性が悪化して絶縁膜としての耐久性が低下する、という問題があった。

40

【0006】

そこで、低圧力・低酸素濃度条件でのプラズマ酸化処理の長所を損なうことなく、絶縁特性に優れたシリコン酸化膜を形成するために、処理ガス中の酸素の割合が 1% 以下で、かつ圧力が $0.133 \sim 133 \text{ Pa}$ の第 1 の処理条件でプラズマを形成してシリコン酸化膜を形成する第 1 の酸化処理工程と、処理ガス中の酸素の割合が 20% 以上で、かつ圧力が $400 \sim 1333 \text{ Pa}$ の第 2 の処理条件でプラズマを形成してシリコン酸化膜を形成する第 2 の酸化処理工程と、を含むシリコン酸化膜の形成方法が提案されている (特許文献

50

2)。

【0007】

【特許文献1】WO2004/008519号

【特許文献2】特開2008-91409号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

近年の半導体装置の微細化に伴い、例えばトランジスタやフラッシュメモリ素子などのゲート絶縁膜には、繰り返しストレスが加えられてもその絶縁特性が低下せず、リーク電流の発生を極力抑制できるように高い絶縁耐久性を有する膜質が求められるようになってい

10

る。また、近年では、半導体ウエハの処理枚数を多くし、スループットを向上させる観点から、所定の膜厚のシリコン酸化膜を短時間に形成できるように酸化レートの向上が求められている。このように方向性の異なる二つの要求に対して、従来のプラズマ酸化処理

の手法では、その両方を同時に満足させることは困難であった。

【0009】

上記特許文献2では、低圧力・低酸素濃度条件と、これよりも相対的に高い圧力・高い酸素濃度条件による2ステップのプラズマ処理によって、低圧力・低酸素濃度条件での長所である高い酸化レートと、シリコン酸化膜の表面およびSi/SiO₂界面の平坦性を維持しながら、その短所であった膜中の欠陥を抑制することによって、緻密で欠陥の少ないシリコン酸化膜を得ている。しかし、特許文献2の技術は、2ステップの処理を前提とするため、スループットを向上させるという側面では改善の余地が残されていた。

20

【0010】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、ゲート絶縁膜等の用途に適した優れた絶縁特性を有するシリコン酸化膜を短時間に形成する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明に係るシリコン酸化膜の形成方法は、プラズマ処理装置の処理容器内で、被処理体の表面に露出したシリコンに酸素を含有する処理ガスのプラズマを作用させて酸化処理を施し、シリコン酸化膜を形成するシリコン酸化膜の形成方法であって、

30

前記処理ガス中の酸素の割合が0.1%以上10%以下の範囲内であり、かつ前記処理容器内の圧力が1.3Pa以上266.6Pa以下の範囲内の条件で前記プラズマを生成させるとともに、前記処理容器内において被処理体を載置する載置台に被処理体の面積当たり0.14W/cm²以上2.13W/cm²以下の範囲内の出力で高周波電力を供給して被処理体にバイアスを印加しながらシリコンを酸化することを特徴とする。

【0012】

本発明のシリコン酸化膜の形成方法において、前記高周波電力の周波数は、400kHz以上60MHz以下の範囲内であることが好ましい。

【0013】

また、本発明のシリコン酸化膜の形成方法において、処理温度は室温以上600℃以下の範囲内であることが好ましい。

40

【0014】

また、本発明のシリコン酸化膜の形成方法において、前記プラズマは、前記処理ガスと、複数のスロットを有する平面アンテナにより前記処理容器内に導入されるマイクロ波と、によって形成されるマイクロ波励起プラズマであることが好ましい。この場合、前記マイクロ波のパワー密度が、被処理体の面積あたり0.255W/cm²以上2.55W/cm²以下の範囲内であることが好ましい。

【0015】

本発明に係る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、

50

前記制御プログラムは、実行時に、プラズマ処理装置の処理容器内で、被処理体の表面に露出したシリコンに酸素を含有する処理ガスのプラズマを作用させてシリコン酸化膜を形成する処理において、前記処理ガス中の酸素の割合が0.1%以上10%以下の範囲内であり、かつ前記処理容器内の圧力が1.3 Pa以上266.6 Pa以下の範囲内の条件で前記プラズマを生成させるとともに、前記処理容器内において被処理体を載置する載置台に被処理体の面積当り0.14 W/cm²以上2.13 W/cm²以下の範囲内の出力で高周波電力を供給して被処理体にバイアスを印加するように、コンピュータに前記プラズマ処理装置を制御させるものであることを特徴とする。

【0016】

本発明に係るプラズマ酸化処理装置は、プラズマを用いて被処理体を処理する上部が開

10

口した処理容器と、

前記処理容器の前記開口を塞ぐ誘電体部材と、

前記誘電体部材の外側に設けられ、前記処理容器内に電磁波を導入するためのアンテナと、

前記処理容器内に酸素を含有する処理ガスを供給するガス供給機構と、

前記処理容器内を減圧排気する排気機構と、

前記処理容器内で被処理体を載置する載置台と、

前記載置台に接続された高周波電源と、

前記処理容器内で、被処理体の表面に露出したシリコンに前記処理ガスのプラズマを作用させてシリコン酸化膜を形成する処理において、前記処理ガス中の酸素の割合が0.1%以上10%以下の範囲内であり、かつ前記処理容器内の圧力が1.3 Pa以上266.6 Pa以下の範囲内の条件で前記プラズマを生成させるとともに、前記処理容器内において被処理体を載置する載置台に被処理体の面積当り0.14 W/cm²以上2.13 W/cm²以下の範囲内の出力で高周波電力を供給して被処理体にバイアスを印加するように制御する制御部と、

20

を備えたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

本発明のシリコン酸化膜の形成方法では、被処理体を載置する載置台に被処理体の面積当り0.14 W/cm²以上2.13 W/cm²以下の範囲内の出力で高周波電力を供給して被処理体にバイアスを印加しながら、処理ガス中の酸素の割合を0.1%以上10%以下の範囲内とし、かつ処理圧力を1.3 Pa以上266.6 Pa以下の範囲内としてプラズマ酸化処理を行うことで、絶縁膜としての耐久性に優れたシリコン酸化膜を高い酸化レートで形成できる。このシリコン酸化膜は、例えばトランジスタのゲート絶縁膜、フラッシュメモリ素子のトンネル酸化膜等のゲート絶縁材料として好適なものである。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

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。図1は、本発明の実施の形態にかかるシリコン酸化膜の形成方法に利用可能なプラズマ酸化処理装置100の概略構成を模式的に示す断面図である。また、図2は、図1のプラズマ酸化処理装置100の平面アンテナを示す平面図である。

40

【0019】

プラズマ酸化処理装置100は、複数のスロット状の孔を有する平面アンテナ、特にRLSA(Radial Line Slot Antenna;ラジアルラインスロットアンテナ)にて直接処理容器内にマイクロ波を導入して処理容器内でプラズマを発生させることにより、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RLSAマイクロ波プラズマ処理装置として構成されている。プラズマ酸化処理装置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、プラズマ酸化処理装置100は、各種半導体装置の製造過程において、シリコン酸化膜(例えばSiO₂膜)を形成する目的

50

で好適に利用できる。

【0020】

プラズマ酸化処理装置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機構18と、処理容器1内を減圧排気するための排気機構としての排気装置24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、これらプラズマ酸化処理装置100の各構成部を制御する制御部50と、を備えている。

【0021】

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、アルミニウム等の材質からなる底壁1aと側壁1bとを有している。

10

【0022】

処理容器1の内部には、被処理体であるウエハWを水平に載置するための載置台2が設けられている。載置台2は、例えばAlN、Al₂O₃等のセラミックスにより構成されており、その中でも特に熱伝導性の高い材質例えばAlNが好ましい。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。

【0023】

また、載置台2には、その外縁部または全面をカバーし、かつウエハWをガイドするためのカバー部材4が設けられている。このカバー部材4は、環状に形成され、載置台2の載置面及び/または側面をカバーしている。なお、載置台2の全面をカバーする場合は、カバー部材4の上にウエハWが載置される。カバー部材4によって、載置台2とプラズマの接触を遮断し、スパッタリングを防止して、ウエハWへの不純物の混入防止を図ることができる。カバー部材4は、例えば石英、単結晶シリコン、ポリシリコン、アモルファスシリコン、SiN等の材質で構成され、これらの中でもプラズマとの相性がよい石英がもっとも好ましい。また、カバー部材4を構成する前記材質は、アルカリ金属、金属などの不純物の含有量が少ない高純度のものが好ましい。

20

【0024】

また、載置台2には、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5a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。

30

【0025】

また、載置台2には、熱電対(TC)6が配備されている。この熱電対6によって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900℃までの範囲で制御可能となっている。

【0026】

また、載置台2には、ウエハWを処理容器1内に搬入する際にウエハWの受け渡しに用いるウエハ支持ピン(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。

【0027】

40

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内で均一な排気を実現するため、多数の排気孔8a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。

【0028】

処理容器1の底壁1aの略中央部には、円形の開口部10が形成されている。底壁1aにはこの開口部10と連通し、下方に向けて突出する排気室11が設けられている。この排気室11には、排気管12が接続されており、この排気管12は排気装置24に接続されている。このようにして、処理容器1内を真空排気できるように構成されている。

【0029】

50

処理容器 1 の上部には、開口部を有する蓋枠 1 3 が配置されている。蓋枠 1 3 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。

【0030】

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機構 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。

【0031】

また、処理容器 1 の側壁 1 b には、プラズマ酸化処理装置 1 0 0 と、これに隣接する搬送室（図示せず）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 1 7 とが設けられている。

【0032】

ガス供給機構 1 8 は、例えば不活性ガス供給源 1 9 a および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 を有している。なお、ガス供給機構 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 内雰囲気置換の際に用いるパージガス供給源、処理容器 1 内をクリーニングする際に用いるクリーニングガス供給源等を有している。

【0033】

不活性ガスとしては、例えば N_2 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_2)、一酸化窒素 (NO)、一酸化二窒素 (N_2O) などを用いることができる。

【0034】

不活性ガス、酸素含有ガスおよび水素ガスは、ガス供給機構 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、ガスライン（配管）2 0 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。各ガス供給源に接続する各々のガスライン 2 0 には、マスフローコントローラ 2 1 およびその前後の開閉バルブ 2 2 が設けられている。このようなガス供給機構 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るようになっている。

【0035】

排気機構としての排気装置 2 4 は、例えばターボ分子ポンプなどの高速真空ポンプを備えている。前記のように、排気装置 2 4 は、排気管 1 2 を介して処理容器 1 の排気室 1 1 に接続されている。処理容器 1 内のガスは、排気室 1 1 の空間 1 1 a 内へ均一に流れ、さらに空間 1 1 a から排気装置 2 4 を作動させることにより、排気管 1 2 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 $0.133 Pa$ まで高速に減圧することが可能となっている。

【0036】

次に、マイクロ波導入機構 2 7 の構成について説明する。マイクロ波導入機構 2 7 は、主要な構成として、透過板 2 8、平面アンテナ 3 1、遅波材 3 3、金属カバー 3 4、導波管 3 7、マッチング回路 3 8 およびマイクロ波発生装置 3 9 を備えている。

【0037】

誘電体部材としての透過板 2 8 は、蓋枠 1 3 において内周側に突出した支持部 1 3 a 上に配備されている。マイクロ波を透過させる透過板 2 8 は、誘電体、例えば石英や Al_2O_3 、 AlN 等のセラミックス等の部材で構成されている。この透過板 2 8 と支持部 1 3 a との間は、リング等のシール部材 2 9 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。

【0038】

アンテナとしての平面アンテナ 3 1 は、透過板 2 8 の上方（処理容器 1 の外側）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 3 1 は、円板状をなしている。なお、平面アンテナ 3 1 の形状は、円板状に限らず、例えば四角板状でもよい。この

10

20

30

40

50

平面アンテナ 3 1 は、蓋 1 3 の上端に係止されている。

【 0 0 3 9 】

平面アンテナ 3 1 は、例えば表面が金または銀メッキされた銅板、アルミニウム板、ニッケル板およびそれらの合金などの導電性部材で構成されている。平面アンテナ 3 1 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 3 2 を有している。マイクロ波放射孔 3 2 は、所定のパターンで平面アンテナ 3 1 を貫通して形成されている。

【 0 0 4 0 】

個々のマイクロ波放射孔 3 2 は、例えば図 2 に示すように、細長い長方形状（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 3 2 が「L」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 L 字状）に組み合わせて配置されたマイクロ波放射孔 3 2 は、さらに全体として同心円状に配置されている。

10

【 0 0 4 1 】

マイクロ波放射孔 3 2 の長さや配列間隔は、マイクロ波の波長（ λ_g ）に応じて決定される。例えば、マイクロ波放射孔 3 2 の間隔は、 $\lambda_g / 4 \sim \lambda_g$ となるように配置される。なお、図 2 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 3 2 どうしの間隔を Δr で示している。なお、マイクロ波放射孔 3 2 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 3 2 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。

【 0 0 4 2 】

平面アンテナ 3 1 の上面（平面アンテナ 3 1 と金属カバー 3 4 との間で形成される偏平導波管）には、真空よりも大きい誘電率を有する遅波材 3 3 が設けられている。この遅波材 3 3 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。

20

【 0 0 4 3 】

なお、平面アンテナ 3 1 と透過板 2 8 との間、また、遅波材 3 3 と平面アンテナ 3 1 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。

【 0 0 4 4 】

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、金属カバー 3 4 が設けられている。金属カバー 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構成されている。金属カバー 3 4 と平面アンテナ 3 1 によって、偏平導波路が形成され、マイクロ波を処理容器 1 内に均一に供給できるようになっている。蓋 1 3 の上端と金属カバー 3 4 とは、シール部材 3 5 によりシールされている。また、金属カバー 3 4 の壁体の内部には、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、金属カバー 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、金属カバー 3 4 は接地されている。

30

【 0 0 4 5 】

金属カバー 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。

40

【 0 0 4 6 】

導波管 3 7 は、上記金属カバー 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 TE モードで伝播するマイクロ波を TEM モードに変換する機能を有している。

【 0 0 4 7 】

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 を介して平面アンテナ 3 1 により形成される偏

50

平導波路へ放射状に効率よく均一に伝播される。

【 0 0 4 8 】

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、さらにマイクロ波放射孔 3 2 (スロット) から透過板 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 4 9 】

また、載置台 2 の表面側には電極 4 2 が埋設されている。この電極 4 2 には、給電線 4 2 a によって、マッチングボックス (M . B .) 4 3 を介してバイアス印加用の高周波電源 4 4 が接続されている。つまり、電極 4 2 に高周波電力を供給することによって、基板であるウエハ W にバイアスを印加できる構成となっている。電極 4 2 の材質としては、例えばモリブデン、タングステンなどの導電性材料を用いることができる。電極 4 2 は、例えば網目状、格子状、渦巻き状等の形状に形成されている。

【 0 0 5 0 】

プラズマ酸化処理装置 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、典型的にはコンピュータであり、例えば図 3 に示したように、CPU 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、プラズマ酸化処理装置 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、バイアス印加用の高周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 、ガス供給機構 1 8 、排気装置 2 4 、マイクロ波発生装置 3 9 、高周波電源 4 4 など) を統括して制御する制御手段である。

【 0 0 5 1 】

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酸化処理装置 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、プラズマ酸化処理装置 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、プラズマ酸化処理装置 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などが保存されている。

【 0 0 5 2 】

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 による制御のもとでプラズマ酸化処理装置 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 CD - 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できる。さらに、前記レシピを他の装置から例えば専用回線を介して伝送させて利用することも可能である。

【 0 0 5 3 】

このように構成されたプラズマ酸化処理装置 1 0 0 では、6 0 0 以下例えば室温 (2 5 程度) 以上 6 0 0 以下の低温で下地膜や基板 (ウエハ W) 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、プラズマ酸化処理装置 1 0 0 は、プラズマの均一性に優れていることから、大口径のウエハ W (被処理体) に対してもプロセスの均一性を実現できる。

【 0 0 5 4 】

次に、R L S A 方式のプラズマ酸化処理装置 1 0 0 を用いたプラズマ酸化処理について適宜図 4 も参照しながら説明する。まず、ゲートバルブ 1 7 を開にして搬入出口 1 6 からウエハ W を処理容器 1 内に搬入し、載置台 2 上に載置する。

【 0 0 5 5 】

次に、処理容器 1 内を減圧排気しながら、ガス供給機構 18 の不活性ガス供給源 19 a、酸素含有ガス供給源 19 b および水素ガス供給源 19 c から、不活性ガス、酸素含有ガスおよび必要に応じて水素ガスを所定の流量でそれぞれガス導入部 15 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。

【0056】

次に、マイクロ波発生装置 39 で発生させた所定周波数例えば 2.45 GHz のマイクロ波を、マッチング回路 38 を介して導波管 37 に導く。導波管 37 に導かれたマイクロ波は、矩形導波管 37 b および同軸導波管 37 a を順次通過し、内導体 41 を介して平面アンテナ 31 に供給される。つまり、マイクロ波は、矩形導波管 37 b 内では TE モードで伝搬し、この TE モードのマイクロ波はモード変換器 40 で TEM モードに変換されて、同軸導波管 37 a 内を平面アンテナ 31 に向けて伝搬されていく。そして、マイクロ波は、平面アンテナ 31 に貫通形成されたスロット状のマイクロ波放射孔 32 から透過板 28 を介して処理容器 1 内においてウエハ W の上方空間に放射される。この際のマイクロ波出力は、例えばパワー密度として 0.255 ~ 2.55 W / cm² の範囲内から選択することができる。

【0057】

平面アンテナ 31 から透過板 28 を経て処理容器 1 内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、不活性ガスおよび酸素含有ガス等の処理ガスをプラズマ化する。被処理体であるウエハ W をこのプラズマに曝すことにより、酸素 (O) 含有プラズマ中のラジカルおよびイオンが、図 4 (a) に示したように、ウエハ W のシリコン層 60 に作用し、図 4 (b) に示したようにシリコン層 60 の表面が酸化され、シリコン酸化膜 70 が形成される。なお、シリコン層 60 としては、単結晶シリコン、多結晶シリコンまたはアモルファスシリコンを挙げることができる。

【0058】

また、プラズマ酸化処理を行なっている間、載置台 2 の電極 42 に高周波電源 44 から所定の周波数およびパワーの高周波電力を供給する。この高周波電源 44 から供給される高周波電力によってウエハ W へ RF バイアスが印加され、プラズマの 0.7 ~ 2 eV の低い電子温度を維持しつつ、プラズマ酸化処理が促進される。すなわち、RF バイアスは、プラズマ中の酸素イオンをウエハ W へ引き込むように作用するため、シリコンの酸化レートを増大させるように作用する。従って、RF バイアスによって酸化活性種のイオンがウエハ W に引き込まれ、シリコン酸化膜 70 を形成することができる。

【0059】

本発明で用いるマイクロ波励起プラズマは、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 1.2 eV 以下の低電子温度プラズマとなる。このようにして形成されるプラズマは、基板 (ウエハ W) へのイオン等によるプラズマダメージが少ない。その結果、プラズマ中の活性種例えばラジカルやイオンの作用によりウエハ W 表面に形成されたシリコン層 60 に対してプラズマ酸化処理が行われ、ダメージのないシリコン酸化膜 70 が形成されるのである。

【0060】

< プラズマ酸化処理条件 >

ここで、プラズマ酸化処理装置 100 において行なわれるプラズマ酸化処理の好ましい条件について説明を行う。処理ガスとしては、希ガスとして Ar ガスを、酸素含有ガスとして O₂ ガスをそれぞれ使用することが好ましい。このとき、処理ガス中に含まれる O₂ ガスの流量比率 (体積比率) は、高密度なイオンを生成させてシリコン酸化膜の表面および Si / SiO₂ 界面を平坦化する観点から、0.1 % 以上 10 % 以下の範囲内が好ましく、0.5 % 以上 2 % 以下の範囲内がより好ましい。

【0061】

また、処理圧力は、高密度なイオンを生成させてシリコン酸化膜の表面および Si / SiO₂ 界面を平坦化する観点から、1.3 Pa 以上 266.6 Pa 以下の範囲内に設定す

10

20

30

40

50

ることが好ましく、 6.7 Pa 以上 13.3 Pa 以下の範囲内がより好ましい。

【0062】

本実施の形態では、プラズマ酸化処理を行なっている間、高周波電源44から所定の周波数および高周波電力を載置台2の電極に供給する。高周波電源44から供給される高周波電力の周波数は、例えば 100 kHz 以上 60 MHz 以下の範囲内が好ましく、 400 kHz 以上 13.5 MHz 以下の範囲内がより好ましい。高周波電力は、ウエハWの面積当たりのパワー密度として例えば 0.14 W/cm^2 以上 2.13 W/cm^2 以下の範囲内で供給することが好ましく、 0.23 W/cm^2 以上 1.2 W/cm^2 以下の範囲内で供給することがより好ましい。

【0063】

また、高周波のパワーは 100 W 以上 1500 W 以下の範囲内が好ましく、 300 W 以上 1000 W 以下の範囲内がより好ましい。載置台2の電極42に供給された高周波電力は、プラズマの低い電子温度を維持しつつ、プラズマ中のイオン種をウエハWへ引き込む作用を有している。従って、載置台2の電極42に高周波電力を供給してウエハWにバイアスを印加することにより、プラズマ酸化の速度を向上させることができる。また、本実施の形態では、ウエハWへバイアスを印加しても、低電子温度のプラズマであるため、シリコン酸化膜へのプラズマ中のイオン等によるダメージがなく、低温かつ短時間で良質なシリコン酸化膜を形成することが出来る。

【0064】

また、プラズマ酸化処理におけるマイクロ波のパワー密度は、安定かつ均一にプラズマを生成させる観点から、 0.255 W/cm^2 以上 2.55 W/cm^2 以下の範囲内とすることが好ましい。なお、本発明においてマイクロ波のパワー密度は、ウエハWの面積 1 cm^2 あたりのマイクロ波パワーを意味する。例えば 300 mm 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 500 W 以上 5000 W 未満の範囲内とすることが好ましく、 1000 W 以上 4000 W 以下とすることがより好ましい。

【0065】

また、ウエハWの加熱温度は、載置台2の温度として、例えば室温(25 程度)以上 600 以下の範囲内とすることが好ましく、 200 以上 500 以下の範囲内に設定することがより好ましく、 400 以上 500 以下の範囲内に設定することが望ましい。

【0066】

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酸化処理装置100の各構成部例えばガス供給機構18、排気装置24、マイクロ波発生装置39、ヒータ電源5a、高周波電源44などへ制御信号を送出することにより、所望の条件でのプラズマ酸化処理が実現する。

【0067】

本実施の形態のシリコン酸化膜の形成方法では、載置台2の電極42に高周波電力を供給してプラズマ中のイオンをウエハWに引き込むことによって酸化速度を極端に高めるとともに、処理圧力を $2.66.6\text{ Pa}$ 以下に設定し、かつ処理ガス中の O_2 比率を 10% 以下に設定した。このような条件設定により、酸化活性種としてイオン主体の酸化を行っている。

【0068】

以上のように、プラズマ酸化処理装置100を用いてシリコンのプラズマ酸化処理を行うことにより、シリコン酸化膜の表面および Si/SiO_2 界面が平坦で、絶縁膜としての耐久性に優れた良質なシリコン酸化膜70を所望の膜厚例えば 2 nm 以上 15 nm 以下、好ましくは 4 nm 以上 10 nm 以下で形成することができる。このように形成されたシリコン酸化膜70は、例えば、トランジスタや半導体メモリ装置のゲート絶縁膜として好ましく適用可能である。

【0069】

なお、得られたシリコン酸化膜の膜質をさらに向上させるために、例えば NO 、 N_2O ガスなどのガス雰囲気中で、800 以上1100 以下、好ましくは850 以上950 以下の温度で短時間（例えば5～60秒間、好ましくは10～30秒間）の熱処理を行うことが好ましい。熱処理工程を追加することによって、シリコン酸化膜中の $\text{Si}-\text{O}$ 結合等の欠陥を修復する効果が得られ、より膜質を改善することができる。

【0070】

次に、本発明の効果を確認した試験結果について説明する。プラズマ酸化処理装置100を用い、下記の二通りの条件（条件1、条件2）でシリコン基板に対してプラズマ酸化処理を行い、シリコン酸化膜を形成した。条件1は、低圧力・低酸素濃度で基板（ウエハW）にRFバイアスを印加した場合であり、条件2は、条件1に比較して高い圧力・高い酸素濃度で基板にRFバイアスを印加した場合である。ここでは、便宜上、条件1を「低圧・低酸素バイアス印加」、条件2を「高圧・高酸素バイアス印加」と記す。条件1、2で形成したシリコン酸化膜（膜厚8nm）をMOSキャパシタのゲート絶縁膜として使用し、120 で0.1A/cm²のストレスを加えることで定電流TDD B（絶縁膜経時破壊）試験を行い、絶縁破壊に至るまでの膜通過総電子量（Qbd）を測定した。TDD B試験の結果を図5に、Qbdの測定結果を図6にそれぞれ示した。なお、図6の縦軸のFはMOSキャパシタの累積不良率を示す。また、比較のために、800 のウエット熱酸化処理によって形成したシリコン酸化膜についてもデバイスに組み込んで同様に電気的特性の評価を行った。

【0071】

< 条件1 >

処理圧力；133.3Pa
Arガス流量；990mL/min（sccm）
O₂ガス流量；10mL/min（sccm）
高周波電力の周波数；13.56MHz
高周波電力のパワー；600W（パワー密度0.849W/cm²）
マイクロ波の周波数；2.45GHz
マイクロ波パワー；4000W（パワー密度2.05W/cm²）
処理温度；465
目標膜厚；8nm（456秒）
ウエハ径；300mm

< 条件2 >

処理圧力；667Pa
Arガス流量；1200mL/min（sccm）
O₂ガス流量；388mL/min（sccm）
H₂ガス流量；12mL/min（sccm）
高周波電力の周波数；13.56MHz
高周波電力のパワー；600W（パワー密度0.849W/cm²）
マイクロ波の周波数；2.45GHz
マイクロ波パワー；4000W（パワー密度2.05W/cm²）
処理温度；465
目標膜厚；8nm（405秒）
ウエハ径；300mm

【0072】

図5から、低圧・低酸素バイアス印加の条件1では、高圧・高酸素バイアス印加の条件2に比べてTDD B特性が優れており、熱酸化と比較しても同等以上の耐久性を有するものであった。低圧・低酸素バイアス印加では、プラズマ中のイオン性が強まるため、荒れているSi表面の凸部にイオンが集中して選択的に酸化が進行する結果、シリコン酸化膜の表面とSi/SiO₂界面が平坦化し、TDD B特性を改善させる効果が得られるものと考えられた。また、図6から、Qbd値は、熱酸化と、高圧・高酸素バイアス印加の条

件 2 がほぼ同様のプロファイルを示したのに対し、低圧・低酸素バイアス印加の条件 1 では、熱酸化や条件 2 に比べて Q b d 値が高く、信頼性の高いシリコン酸化膜であることが示された。

【 0 0 7 3 】

上記結果から、低圧・低酸素バイアス印加の条件 1 では、絶縁膜としての耐久性に優れ信頼性の高い良質なシリコン酸化膜を所望の膜厚で形成できることが確認された。

【 0 0 7 4 】

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等に使用される比較的厚膜のトンネル酸化膜として利用できる。例えば、図 7 に示したような S O N O S 構造の半導体メモリ装置 2 0 1 のゲート絶縁膜（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 2 0 1 は、半導体層としての p 型のシリコン基板 1 0 1 と、この p 型のシリコン基板 1 0 1 上に積層形成されたゲート絶縁膜 1 1 1 と、第 1 の窒化珪素膜 1 1 2 と、第 2 の窒化珪素膜 1 1 3 と、第 3 の窒化珪素膜 1 1 4 と、ブロック酸化珪素膜 1 1 5 と、さらにその上に積層されたコントロールゲート電極 1 1 6 とを備えている。このうち、第 1 の窒化珪素膜 1 1 2、第 2 の窒化珪素膜 1 1 3、第 3 の窒化珪素膜 1 1 4 は、主に電荷を蓄積する領域としての窒化珪素膜積層体 1 0 2 a を形成している。また、シリコン基板 1 0 1 には、ゲート電極 1 1 6 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 1 0 4 および第 2 のソース・ドレイン 1 0 5 が形成され、両者の間はチャネル形成領域 1 0 6 となっている。そして、ゲート絶縁膜 1 1 1 としてのシリコン酸化膜の形成に、本発明方法を適用することにより、半導体メモリ装置 2 0 1 に高い信頼性を付与することができる。

【 0 0 7 5 】

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 8 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 3 0 1 のゲート絶縁膜（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 3 0 1 は、半導体層としての p 型のシリコン基板 1 0 1 と、この p 型のシリコン基板 1 0 1 上に積層形成されたゲート絶縁膜 1 2 1 と、フローティングゲート電極 1 2 2 と、O N O 構造をなす酸化珪素膜 1 2 3、窒化珪素膜 1 2 4 および酸化珪素膜 1 2 5 と、さらにその上に積層されたコントロールゲート電極 1 2 6 を備えている。また、シリコン基板 1 0 1 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 1 0 4 および第 2 のソース・ドレイン 1 0 5 が形成され、両者の間はチャネル形成領域 1 0 6 となっている。そして、ゲート絶縁膜 1 2 1 としてのシリコン酸化膜の形成に、本発明方法を適用することにより、半導体メモリ装置 3 0 1 に高い信頼性を付与することができる。

【 0 0 7 6 】

以上、本発明の実施の形態を挙げて説明したが、本発明は上記実施の形態に限定されることなく、種々の変形が可能である。例えば上記実施の形態では、本発明のシリコン酸化膜の形成方法を行う装置として最適な R L S A 方式のプラズマ処理装置を例に挙げて説明した。しかし、例えば I C P プラズマ方式、E C R 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使用することも可能である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 7 7 】

【 図 1 】 本発明のシリコン酸化膜の形成方法の実施に適したプラズマ酸化処理装置の一例を示す概略断面図である。

【 図 2 】 平面アンテナの構造を示す図面である。

【 図 3 】 制御部の構成を示す説明図である。

【 図 4 】 プラズマ酸化処理の工程例を示す図面である。

【 図 5 】 T D D B 試験の結果を示すグラフ図面である。

【 図 6 】 Q b d の測定結果を示すグラフ図面である。

【 図 7 】 本発明方法を適用可能な半導体メモリ装置の一例を示す説明図である。

【図 8】本発明方法を適用可能な半導体メモリ装置の別の例を示す説明図である。

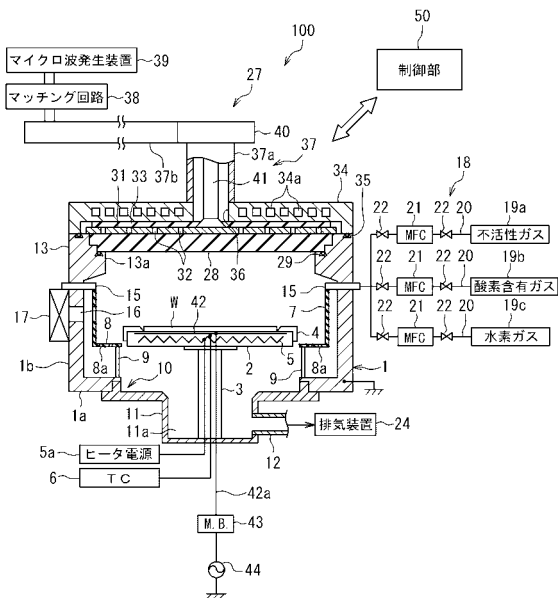
【符号の説明】

【 0 0 7 8 】

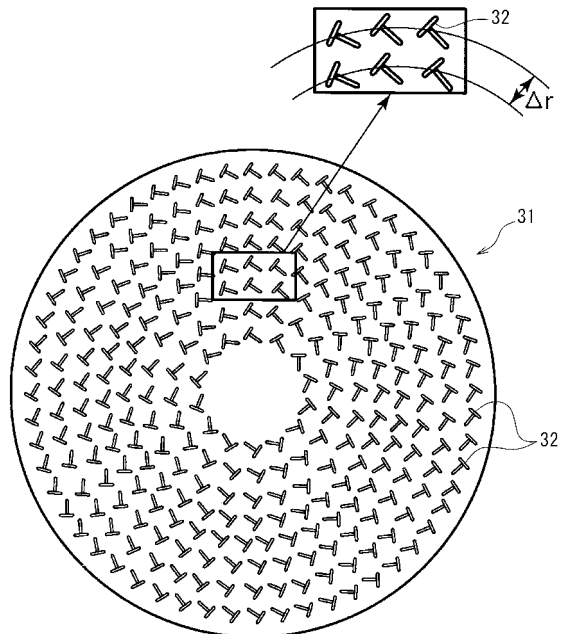
1 ... 処理容器、2 ... 載置台、3 ... 支持部材、5 ... ヒータ、12 ... 排気管、15 ... ガス導入部、16 ... 搬入出口、17 ... ゲートバルブ、18 ... ガス供給機構、19a ... 不活性ガス供給源、19b ... 酸素含有ガス供給源、19c ... 水素ガス供給源、24 ... 排気装置、28 ... 透過板、29 ... シール部材、31 ... 平面アンテナ、32 ... マイクロ波放射孔、37 ... 導波管、37a ... 同軸導波管、37b ... 矩形導波管、39 ... マイクロ波発生装置、44 ... 高周波電源、50 ... 制御部、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、60 ... シリコン層、70 ... シリコン酸化膜、100 ... プラズマ酸化処理装置、W ... ウエハ（半導体基板）

10

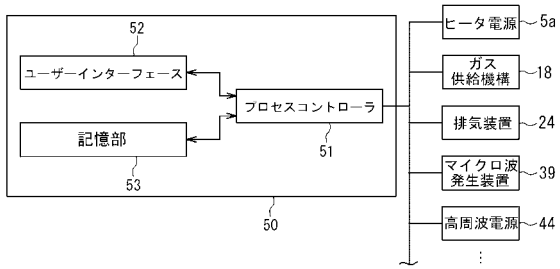
【図 1】



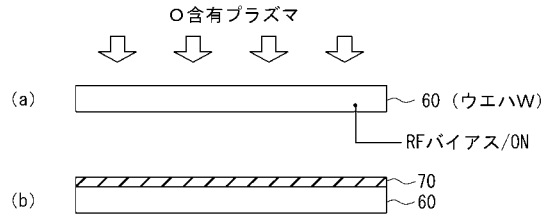
【図 2】



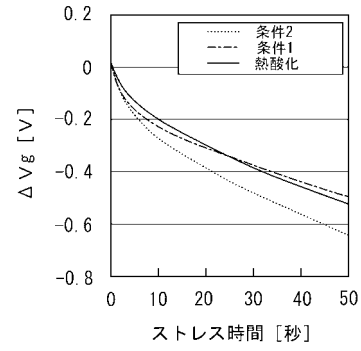
【図 3】



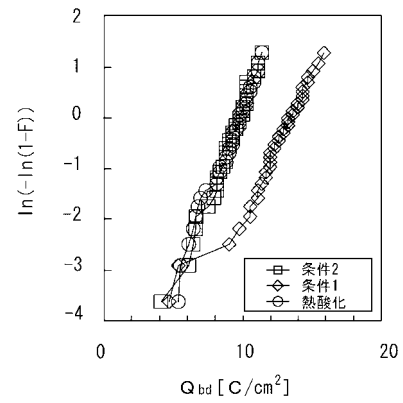
【図 4】



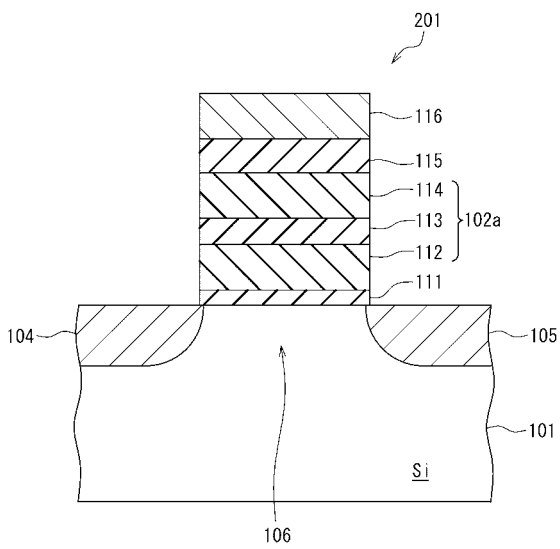
【図 5】



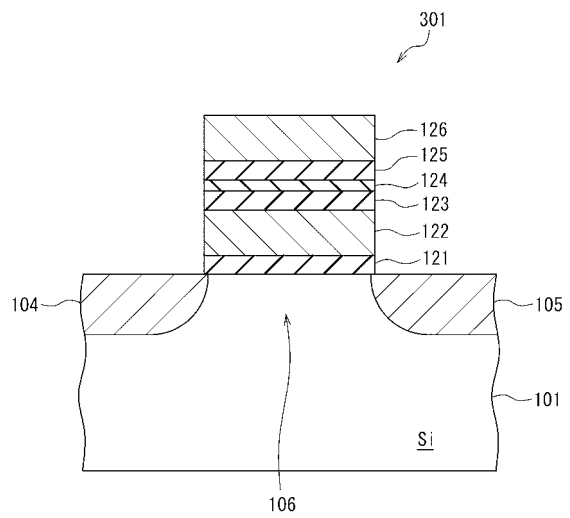
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
H 0 1 L 29/788 (2006.01)		H 0 1 L 29/78	3 7 1	
H 0 1 L 29/792 (2006.01)		H 0 5 H 1/46	B	
H 0 5 H 1/46 (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

Fターム(参考) 5F045 AA09 AA20 AC11 AC15 AC16 AC17 AD04 AD05 AD06 AD07
 AD08 AD09 AD10 AE17 AE19 AE21 AF03 BB07 BB16 CA05
 DP03 DP04 DQ10 EF04 EF05 EH02 EH03 EH20 EK09 HA16
 5F058 BA01 BA11 BC02 BD04 BF29 BF39 BF54 BF55 BF60 BF73
 BH03 BJ01
 5F083 EP02 EP18 EP22 EP45 PR12
 5F101 BA01 BA35 BA45 BB02 BD02 BH03 BH04
 5F140 AA19 AA24 AA40 AC32 BA01 BD06 BE07 BE17