

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4820864号
(P4820864)

(45) 発行日 平成23年11月24日 (2011.11.24)

(24) 登録日 平成23年9月9日 (2011.9.9)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 21/316 (2006.01)	HO 1 L 21/316 X
HO 1 L 21/318 (2006.01)	HO 1 L 21/318 B
HO 1 L 21/31 (2006.01)	HO 1 L 21/31 C

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-508557 (P2008-508557)	(73) 特許権者	000005902
(86) (22) 出願日	平成19年3月28日 (2007.3.28)		三井造船株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/056621		東京都中央区築地5丁目6番4号
(87) 国際公開番号	W02007/114155	(74) 代理人	100064621
(87) 国際公開日	平成19年10月11日 (2007.10.11)		弁理士 山川 政樹
審査請求日	平成20年8月1日 (2008.8.1)	(74) 代理人	100098394
(31) 優先権主張番号	特願2006-94755 (P2006-94755)		弁理士 山川 茂樹
(32) 優先日	平成18年3月30日 (2006.3.30)	(72) 発明者	鷲尾 圭亮
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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
		(72) 発明者	村田 和俊
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマ原子層成長方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 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、

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。

【請求項 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。

【請求項 3】

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、
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。

【請求項 4】

請求項 3 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。

【発明の詳細な説明】

【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

10

20

30

40

50

、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。

【 0 0 0 6 】

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】

【 0 0 0 7 】

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。

【 0 0 0 8 】

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。

【 0 0 0 9 】

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。

【 0 0 1 0 】

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。

【 0 0 1 1 】

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。

【 0 0 1 2 】

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。

10

【 0 0 1 3 】

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。

20

【 0 0 1 4 】

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。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

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。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 6 】

【 図 1 A - 1 G 】 図 1 A ~ 図 1 G 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 2 A 】 図 2 A 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 2 B 】 図 2 B 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 2 A 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。

40

【 図 4 A 】 図 4 A 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 4 B 】 図 4 B 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 5 A 】 図 5 A 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 5 B 】 図 5 B 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

50

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 1 A ~ 図 1 G 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 ~ 3 Pa 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。

10

【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 1 A 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)。

20

【0019】

次に、成膜室内への原料ガス 121 の導入を停止し、図 1 B 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、成膜室内の内部を排気手段 (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、成膜室内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、成膜室内の内部の基板 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 1 C 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 1 C 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。

30

【0021】

次に、成膜室内への酸素ガスの導入を停止し、図 1 D に示すように、パージガス 122 を導入し、また、成膜室内の内部を真空ポンプにより排気することで、成膜室内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。

40

【0022】

次に、図 1 E 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 1 A 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 1 F に示すように、パージガス 122 を導入し、また、成膜室内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】

50

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 1 G に示すように、原子状酸素 1 2 3 がアミノシラン分子層である吸着層 1 0 3 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 1 1 2 の表面に吸着している吸着層 1 0 3 が酸化され、図 1 G に示すように、酸化シリコン層 1 1 2 の表面にシリコン 1 原子層分の酸化シリコン層 1 1 3 が形成された状態とする。これは、図 1 C を用いて説明した酸化過程（第 3 工程）と同様である。

【 0 0 2 5 】

以上説明したように、図 1 A から図 1 D 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 1 0 1 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 2 0 0 回繰り返すことで、シリコン基板の上に膜厚 2 0 n m 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。

【 0 0 2 6 】

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 2 A 及び図 2 B 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 2 A に示すように、密閉可能な成膜室 2 0 1 と、この内部に配置されて加熱機構（加熱手段） 2 0 2 a を内蔵した基板台 2 0 2 と、基板台 2 0 2 を成膜室 2 0 1 の内部で昇降する昇降部 2 0 3 とを備える。また、成膜室 2 0 1 には、原料ガス供給部 2 0 4 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） 2 0 5 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 2 0 1 には、真空ポンプなどの排気部 2 0 7 が連通し、成膜室 2 0 1 の内部を排気可能としている。

【 0 0 2 7 】

また、酸化ガス供給部 2 0 5 より供給された酸素ガスは、成膜室 2 0 1 の上部に設けられたシャワーヘッドノズル 2 0 6 を介して成膜室 2 0 1 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 2 A に示すように、シャワーヘッドノズル 2 0 6 と基板台 2 0 2 との間の空間に、例えば、5 0 m m の間隔で配列された複数の棒状のモノポールアンテナ 2 0 8 を備える。また、本プラズマ原子層成長装置は、図 2 B に示すように、高周波電力供給部 2 2 1 より発生された V H F 帯（例えば 8 0 M H z ）の高周波が分配器 2 2 2 及び分配器 2 2 3 で分配され、整合器 2 2 4 を介して各モノポールアンテナ 2 0 8 に供給される。なお、図 2 B 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。

【 0 0 2 8 】

例えば、成膜室 2 0 1 の内部を例えば 1 P a 程度にまで排気した後、酸化ガス供給部 2 0 5 よりシャワーヘッドノズル 2 0 6 を介して酸素ガス（反応ガス）を導入し、成膜室 2 0 1 の内部が、2 0 P a 程度とされた状態とする。この状態で、高周波電力供給部 2 2 1 より 1 5 0 0 W の高周波電力を供給すると、モノポールアンテナ 2 0 8 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 1 C 及び図 1 G 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 2 0 8 の垂直な方向に離れるほど電子温度が低下し、例えば 3 0 m m 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。

【 0 0 2 9 】

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

10

20

30

40

50

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 6 MV/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 5 MV/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、 8 MV/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 5 mm 程度とされた状態とする。

10

【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 50 mm 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】

20

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。

30

【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。

40

【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 $2 \sim 5 \text{ eV}$ 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

50

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1.5~2 eV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。

10

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【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

50

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】

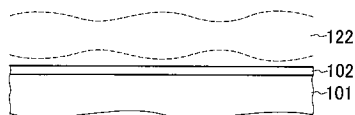
【0041】

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。

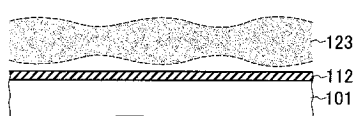
【図1A】



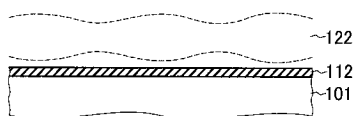
【図1B】



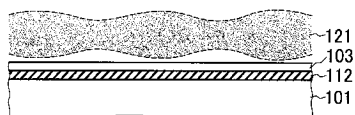
【図1C】



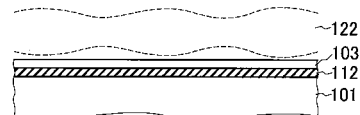
【図1D】



【図1E】



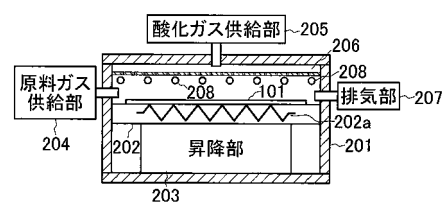
【図1F】



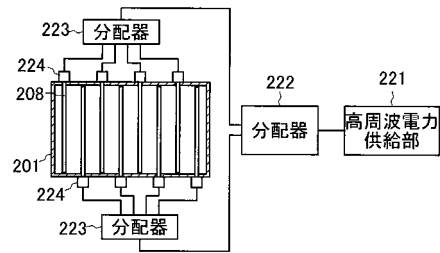
【図1G】



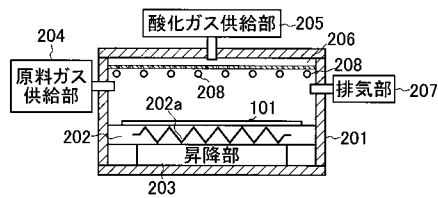
【図2A】



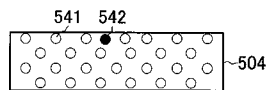
【図 2 B】



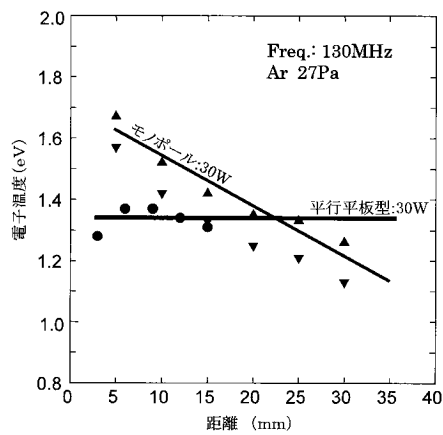
【図 3】



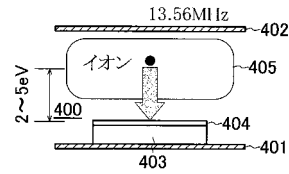
【図 5 B】



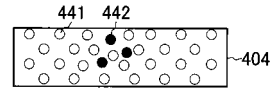
【図 6】



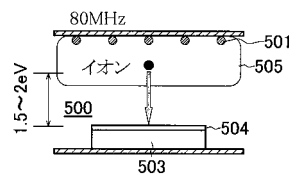
【図 4 A】



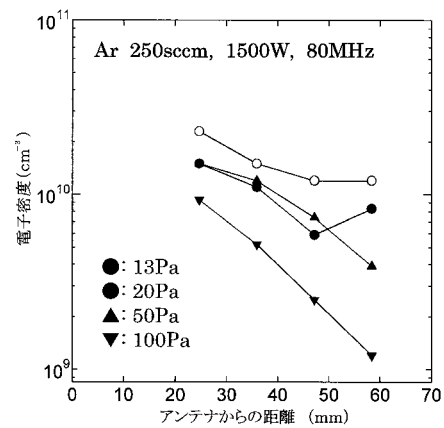
【図 4 B】



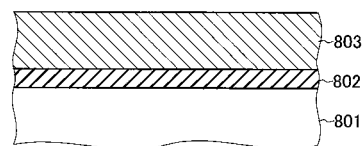
【図 5 A】



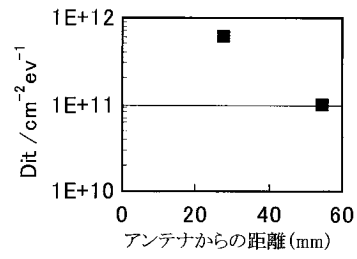
【図 7】



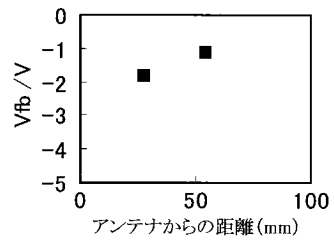
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

- (72)発明者 宮武 直正
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
- (72)発明者 橘 弘幸
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
- (72)発明者 服部 望
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

審査官 宮本 靖史

- (56)参考文献 特開2003-209110(JP,A)
特開2002-371359(JP,A)
特開2003-086581(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- H01L 21/316
H01L 21/31
H01L 21/318