

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-246210

(P2009-246210A)

(43) 公開日 平成21年10月22日(2009.10.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 21/318 (2006.01)	H O 1 L 21/318 B	4 K O 3 O
H O 1 L 21/31 (2006.01)	H O 1 L 21/31 C	5 F O 4 5
C 2 3 C 16/42 (2006.01)	C 2 3 C 16/42	5 F O 5 8
H O 1 L 21/8247 (2006.01)	H O 1 L 27/10 4 3 4	5 F O 8 3
H O 1 L 27/115 (2006.01)	H O 1 L 29/78 3 7 1	5 F 1 O 1
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-92418 (P2008-92418)
 (22) 出願日 平成20年3月31日 (2008.3.31)

(71) 出願人 000219967
 東京エレクトロン株式会社
 東京都港区赤坂五丁目3番1号
 (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 本多 稔
 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 中西 敏雄
 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

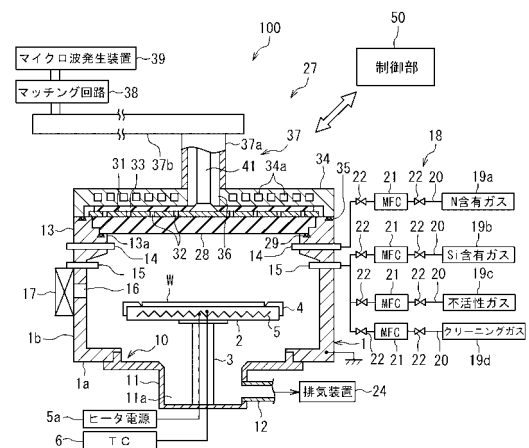
(54) 【発明の名称】 窒化珪素膜の製造方法、窒化珪素膜積層体の製造方法、コンピュータ読み取り可能な記憶媒体およびプラズマCVD装置

(57) 【要約】

【課題】 CVD法により個々の窒化珪素膜のバンドギャップの大きさを覚えて窒化珪素膜積層体を製造する。

【解決手段】 複数の孔を有する平面アンテナ31によりチャンバー1にマイクロ波を導入するプラズマCVD装置100を用い、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとを含む成膜ガスを用い、シリコン含有化合物ガス/アンモニアガス流量比を0.015以上0.2以下の範囲内に設定し、0.1Pa以上1333Pa以下の範囲内から選択される処理圧力でプラズマCVDを行い、バンドギャップの大きさが2.5eV以上7eV以下の範囲内の窒化珪素膜を形成する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の孔を有する平面アンテナにより処理室内にマイクロ波を導入してプラズマを生成させるプラズマ C V D 装置を用い、被処理体上にプラズマ C V D 法によって窒化珪素膜を形成する窒化珪素膜の製造方法であって、

シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとを含む成膜ガスを用い、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとの流量比（シリコン含有化合物ガス流量 / アンモニアガス流量）を 0.015 以上 0.2 以下の範囲内に設定し、0.1 Pa 以上 1333 Pa 以下の範囲内から選択される処理圧力でプラズマ C V D を行い、バンドギャップの大きさが 2.5 eV 以上 7 eV 以下の範囲内の窒化珪素膜を形成する C V D 工程を備えたことを特徴とする窒化珪素膜の製造方法。

10

【請求項 2】

複数の孔を有する平面アンテナにより処理室内にマイクロ波を導入してプラズマを生成させるプラズマ C V D 装置を用い、被処理体上にプラズマ C V D 法によって異なる大きさのバンドギャップを有する窒化珪素膜の積層体を形成する窒化珪素膜積層体の製造方法であって、

シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとを含む成膜ガスを用い、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとの流量比（シリコン含有化合物ガス流量 / アンモニアガス流量）を 0.015 以上 0.2 以下の範囲内に設定し、第 1 の処理圧力でプラズマ C V D を行い 2.5 eV 以上 5 eV 以下の範囲内の第 1 のバンドギャップを有する窒化珪素膜を形成する第 1 の C V D 工程と、

20

前記第 1 の C V D 工程の前または後に、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとを含む成膜ガスを用い、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとの流量比（シリコン含有化合物ガス流量 / アンモニアガス流量）を 0.015 以上 0.2 以下の範囲内に設定し、前記第 1 の処理圧力よりも高い第 2 の処理圧力でプラズマ C V D を行い、5 eV 超 7 eV 以下の範囲内の第 2 のバンドギャップを有する窒化珪素膜を形成する第 2 の C V D 工程と、

を備えたことを特徴とする窒化珪素膜積層体の製造方法。

【請求項 3】

前記第 1 の C V D 工程と前記第 2 の C V D 工程を繰り返し行うことを特徴とする請求項 2 に記載の窒化珪素膜積層体の製造方法。

30

【請求項 4】

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、複数の孔を有する平面アンテナにより処理室内にマイクロ波を導入してプラズマを生成させるプラズマ C V D 装置を用い、被処理体上にプラズマ C V D 法によって窒化珪素膜を形成するに際し、

シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとを含む成膜ガスを用い、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとの流量比（シリコン含有化合物ガス流量 / アンモニアガス流量）を 0.015 以上 0.2 以下の範囲内に設定し、0.1 Pa 以上 1333 Pa 以下の範囲内から選択される処理圧力でプラズマ C V D を行い、バンドギャップの大きさが 2.5 eV 以上 7 eV 以下の範囲内の窒化珪素膜を形成する C V D 工程が行われるように、コンピュータに前記プラズマ C V D 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。

40

【請求項 5】

プラズマ C V D 法により被処理体上に窒化珪素膜を形成するプラズマ C V D 装置であって、

被処理体を載置台に載置して収容する処理室と、

前記処理室の前記開口部を塞ぐ誘電体部材と、

前記誘電体部材の外側に設けられ、前記処理室内にマイクロ波を導入するための複数の

50

孔を有する平面アンテナと、

前記処理室内に原料ガスを供給するガス供給機構と、

前記処理室内を減圧排気する排気機構と、

前記処理室内で、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとを含む成膜ガスを用い、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとの流量比（シリコン含有化合物ガス流量 / アンモニアガス流量）を 0.015 以上 0.2 以下の範囲内に設定し、 0.1 Pa 以上 1333 Pa 以下の範囲内から選択される処理圧力でプラズマ CVD を行い、バンドギャップの大きさが 2.5 eV 以上 7 eV 以下の範囲内の窒化珪素膜を形成する CVD 工程が行われ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 CVD 装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、窒化珪素膜およびその積層体の製造方法、これらの方法に用いるコンピュータ読み取り可能な記憶媒体並びにプラズマ CVD 装置に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、電氣的書換え動作が可能な EEPROM (Electrically Erasable and Programmable ROM) などに代表される不揮発性半導体メモリ装置としては、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ある。これらのタイプの不揮発性半導体メモリ装置では、二酸化珪素膜 (Oxide) に挟まれた 1 層以上の窒化珪素膜 (Nitride) を電荷蓄積領域として情報の保持が行われる。つまり、上記不揮発性半導体メモリ装置では、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、電荷蓄積領域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の書換えを行っている。窒化珪素膜の電荷蓄積能力は、そのバンドギャップ構造と関係があると考えられる。

20

【0003】

不揮発性半導体メモリ装置の電荷蓄積領域としての窒化珪素膜を形成する技術として、特許文献 1 では、トンネル酸化膜とトップ酸化膜との間の窒化珪素膜を形成する際に、ジクロルシラン (SiH_2Cl_2) とアンモニア (NH_3) を原料ガスとし、流量比 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / \text{NH}_3$ を $1/10$ 以下の条件で減圧 CVD (Chemical Vapor Deposition; 化学気相堆積) 法により成膜する窒化珪素膜の形成方法が記載されている。しかし、従来の CVD 法による成膜プロセスの場合、個々の窒化珪素膜のバンドギャップをプロセス条件のみによって制御することは困難であった。従来は窒化珪素膜のバンドギャップの大きさを制御するために、CVD 法を利用して窒化珪素膜を形成した後、この窒化珪素膜を酸化して窒化酸化珪素膜に変化させるなど、膜の構成成分自体を変化させる必要があった。酸化処理によって窒化珪素膜の膜質を変化させるには、複数の成膜装置が必要になってしま

40

【0004】

また、プラズマ CVD 法によって窒化珪素膜を形成することが一般的に行われているが、この方法で製造される窒化珪素膜は、多くの場合、エッチングのハードマスクやストッパー膜として使用される、緻密で欠陥が少ない良質な窒化珪素膜であった。

【0005】

【特許文献 1】特開平 5 - 145078 号公報 (例えば、段落 0015 など)

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、その第1の目的は、プラズマCVD法によりバンドギャップの大きさを容易に制御できる窒化珪素膜の製造方法を提供することである。また、本発明の第2の目的は、プラズマCVD法により個々の窒化珪素膜のバンドギャップの大きさを変えて窒化珪素膜積層体を容易に製造できる方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の窒化珪素膜の製造方法は、複数の孔を有する平面アンテナにより処理室内にマイクロ波を導入してプラズマを生成させるプラズマCVD装置を用い、被処理体上にプラズマCVD法によって窒化珪素膜を形成する窒化珪素膜の製造方法であって、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとを含む成膜ガスを用い、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとの流量比（シリコン含有化合物ガス流量 / アンモニアガス流量）を0.015以上0.2以下の範囲内に設定し、0.1Pa以上1333Pa以下の範囲内から選択される処理圧力でプラズマCVDを行い、バンドギャップの大きさが2.5eV以上7eV以下の範囲内の窒化珪素膜を形成するCVD工程を備えている。

【0008】

また、本発明の窒化珪素膜積層体の製造方法は、複数の孔を有する平面アンテナにより処理室内にマイクロ波を導入してプラズマを生成させるプラズマCVD装置を用い、被処理体上にプラズマCVD法によって異なる大きさのバンドギャップを有する窒化珪素膜の積層体を形成する窒化珪素膜積層体の製造方法であって、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとを含む成膜ガスを用い、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとの流量比（シリコン含有化合物ガス流量 / アンモニアガス流量）を0.015以上0.2以下の範囲内に設定し、第1の処理圧力でプラズマCVDを行い2.5eV以上5eV以下の範囲内の第1のバンドギャップを有する窒化珪素膜を形成する第1のCVD工程と、前記第1のCVD工程の前または後に、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとを含む成膜ガスを用い、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとの流量比（シリコン含有化合物ガス流量 / アンモニアガス流量）を0.015以上0.2以下の範囲内に設定し、前記第1の処理圧力よりも高い第2の処理圧力でプラズマCVDを行い、5eV超7eV以下の範囲内の第2のバンドギャップを有する窒化珪素膜を形成する第2のCVD工程と、を備えている。この場合、前記第1のCVD工程と前記第2のCVD工程を繰り返し行うことが好ましい。

【0009】

本発明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、複数の孔を有する平面アンテナにより処理室内にマイクロ波を導入してプラズマを生成させるプラズマCVD装置を用い、被処理体上にプラズマCVD法によって窒化珪素膜を形成するに際し、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとを含む成膜ガスを用い、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとの流量比（シリコン含有化合物ガス流量 / アンモニアガス流量）を0.015以上0.2以下の範囲内に設定し、0.1Pa以上1333Pa以下の範囲内から選択される処理圧力でプラズマCVDを行い、バンドギャップの大きさが2.5eV以上7eV以下の範囲内の窒化珪素膜を形成するCVD工程が行われるように、コンピュータに前記プラズマCVD装置を制御させるものである。

【0010】

本発明のプラズマCVD装置は、プラズマCVD法により被処理体上に窒化珪素膜を形成するプラズマCVD装置であって、

被処理体を載置台に載置して収容する処理室と、

前記処理室の前記開口部を塞ぐ誘電体部材と、

10

20

30

40

50

前記誘電体部材の外側に設けられ、前記処理室内にマイクロ波を導入するための複数の孔を有する平面アンテナと、

前記処理室内に原料ガスを供給するガス供給機構と、

前記処理室内を減圧排気する排気機構と、

前記処理室内で、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとを含む成膜ガスを用い、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとの流量比（シリコン含有化合物ガス流量 / アンモニアガス流量）を 0.015 以上 0.2 以下の範囲内に設定し、 0.1 Pa 以上 1333 Pa 以下の範囲内から選択される処理圧力でプラズマ CVD を行い、バンドギャップの大きさが 2.5 eV 以上 7 eV 以下の範囲内の窒化珪素膜を形成する CVD 工程が行われるように制御する制御部と、を備えている。

10

【発明の効果】

【0011】

本発明の窒化珪素膜の製造方法によれば、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとの流量比（シリコン含有化合物ガス流量 / アンモニアガス流量）を 0.015 以上 0.2 以下の範囲内に設定し、 0.1 Pa 以上 1333 Pa 以下の範囲内から選択される処理圧力でプラズマ CVD を行うことにより、バンドギャップの大きさが 2.5 eV 以上 7 eV 以下の範囲内の窒化珪素膜を容易に製造することができる。本発明では、主に処理圧力によってバンドギャップの大小を容易に制御できることから、様々なバンドギャップ構造を有する窒化珪素膜積層体を形成する場合に連続的な成膜が可能になり、プロセス効率に優れている。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

[第1の実施の形態]

以下、本発明の第1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、本発明の窒化珪素膜の製造方法に利用可能なプラズマ CVD 装置 100 の概略構成を模式的に示す断面図である。

【0013】

プラズマ CVD 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) にて処理室内にマイクロ波を導入して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 CVD 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 $0.7 \sim 2 \text{ eV}$ 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 CVD 装置 100 は、各種半導体装置の製造過程においてプラズマ CVD による窒化珪素膜の成膜処理の目的で好適に利用できる。

30

【0014】

プラズマ CVD 装置 100 は、主要な構成として、気密に構成されたチャンバー（処理室）1 と、チャンバー 1 内にガスを供給するガス供給機構 18 と、チャンバー 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、チャンバー 1 の上部に設けられ、チャンバー 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 CVD 装置 100 の各構成部を制御する制御部 50 と、を備えている。

40

【0015】

チャンバー 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、チャンバー 1 は角筒形状の容器により形成してもよい。チャンバー 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。

【0016】

チャンバー 1 の内部には、被処理体であるシリコンウエハ（以下、単に「ウエハ」と記す）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、

50

例えば A 1 N 等のセラミックスにより構成されている。

【 0 0 1 7 】

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、A 1 N、A 1₂O₃、S i N 等の材質で構成された環状部材である。

【 0 0 1 8 】

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 1 9 】

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 により、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 2 0 】

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) を有している。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 2 1 】

チャンバー 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 を介して排気装置 2 4 に接続されている。

【 0 0 2 2 】

チャンバー 1 を形成する側壁 1 b の上端には、チャンバー 1 を開閉させる蓋体 (リッド) としての機能を有する環状のプレート 1 3 が配置されている。プレート 1 3 の内周下部は、内側 (チャンバー内空間) へ向けて突出し、環状の支持部 1 3 a を形成している。

【 0 0 2 3 】

プレート 1 3 には、第 1 のガス導入部として環状をなすガス導入部 1 4 が設けられている。また、チャンバー 1 の側壁 1 b には、第 2 のガス導入部として環状をなすガス導入部 1 5 が設けられている。つまり、ガス導入部 1 4 および 1 5 は、上下 2 段に設けられている。各ガス導入部 1 4 および 1 5 は成膜原料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 4 および 1 5 はノズル状またはシャワーヘッド状に設けてもよい。また、ガス導入部 1 4 とガス導入部 1 5 を単一のシャワーヘッドに設けてもよい。

【 0 0 2 4 】

また、チャンバー 1 の側壁 1 b には、プラズマ C V D 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。

【 0 0 2 5 】

ガス供給機構 1 8 は、例えば窒素含有ガス (N 含有ガス) 供給源 1 9 a、シリコン含有化合物ガス (S i 含有ガス) 供給源 1 9 b、不活性ガス供給源 1 9 c およびチャンバー 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 1 9 d を有している。窒素含有ガス供給源 1 9 a は、上段のガス導入部 1 4 に接続されている。また、シリコン含有化合物ガス供給源 1 9 b、不活性ガス供給源 1 9 c およびクリーニングガス供給源 1 9 d は、下段のガス導入部 1 5 に接続されている。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、例えばチャンバー内雰囲気置換の際に用いるパージガス供給源等を有していてもよい。

【 0 0 2 6 】

成膜原料ガスである窒素含有ガスとしては、アンモニアガス (N H₃) を用いる。また、他の成膜原料ガスであるシリコン含有化合物ガスとしては、例えばシラン (S i H₄)

10

20

30

40

50

、ジシラン (Si_2H_6)、TSA (トリシリルアミン) などを用いることができる。この中でも、特にジシラン (Si_2H_6) が好ましい。つまり、窒化珪素膜のバンドギャップの大きさを制御する目的には、成膜原料ガスとして、アンモニアガスとジシランとを用いる組み合わせが好ましい。さらに、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。希ガスは、プラズマ励起用ガスとして安定したプラズマの生成に役立つものであり、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。また、クリーニングガスとしては、 ClF_3 、 NF_3 、 HCl 、F 等を例示できる。

【0027】

窒素含有ガスは、ガス供給機構 18 の窒素含有ガス供給源 19a から、ガスライン 20 を介してガス導入部 14 に至り、ガス導入部 14 からチャンバー 1 内に導入される。一方、シリコン含有化合物ガス、不活性ガスおよびクリーニングガスは、シリコン含有化合物ガス供給源 19b、不活性ガス供給源 19c およびクリーニングガス供給源 19d から、それぞれガスライン 20 を介してガス導入部 15 に至り、ガス導入部 15 からチャンバー 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 20 には、マスフローコントローラ 21 およびその前後の開閉バルブ 22 が設けられている。このようなガス供給機構 18 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。なお、Ar などのプラズマ励起用の希ガスは任意のガスであり、必ずしも成膜原料ガスと同時に供給する必要はない。

【0028】

排気機構としての排気装置 24 は、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 24 は、排気管 12 を介してチャンバー 1 の排気室 11 に接続されている。この排気装置 24 を作動させることにより、チャンバー 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 から排気管 12 を介して外部へ排気される。これにより、チャンバー 1 内を、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。

【0029】

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 34、導波管 37 およびマイクロ波発生装置 39 を備えている。

【0030】

マイクロ波を透過する透過板 28 は、プレート 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、チャンバー 1 内は気密に保持される。

【0031】

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、プレート 13 の上端に係止されている。

【0032】

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、ニッケル板、SUS 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。

【0033】

個々のマイクロ波放射孔 32 は、例えば図 2 に示すように、細長い長形状 (スロット状) をなし、隣接する 2 つのマイクロ波放射孔が対をなしている。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

10

20

30

40

50

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。

【００３４】

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、 $g/4$ から g となるように配置される。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。

【００３５】

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。

【００３６】

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。

【００３７】

チャンバー１の上部には、これら平面アンテナ３１および遅波材３３を覆うように、カバー３４が設けられている。カバー３４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。プレート１３の上端とカバー３４とは、シール部材３５によりシールされている。カバー３４の内部には、冷却水流路３４ａが形成されている。この冷却水流路３４ａに冷却水を通流させることにより、カバー３４、遅波材３３、平面アンテナ３１および透過板２８を冷却できるようになっている。なお、カバー３４は接地されている。

【００３８】

カバー３４の上壁（天井部）の中央には、開口部３６が形成されており、この開口部３６には導波管３７が接続されている。導波管３７の他端側は、マッチング回路３８を介してマイクロ波を発生するマイクロ波発生装置３９が接続されている。

【００３９】

導波管３７は、上記カバー３４の開口部３６から上方へ延出する断面円形状の同軸導波管３７ａと、この同軸導波管３７ａの上端部に接続された水平方向に延びる矩形導波管３７ｂとを有している。

【００４０】

同軸導波管３７ａの中心には内導体４１が延在している。この内導体４１は、その下端部において平面アンテナ３１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３７ａの内導体４１を介して平面アンテナ３１へ放射状に効率よく均一に伝播される。

【００４１】

以上のような構成のマイクロ波導入機構２７により、マイクロ波発生装置３９で発生したマイクロ波が導波管３７を介して平面アンテナ３１へ伝搬され、さらに透過板２８を介してチャンバー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２．４５ＧＨｚが好ましく用いられ、他に、８．３５ＧＨｚ、１．９８ＧＨｚ等を用いることもできる。

【００４２】

プラズマＣＶＤ装置１００の各構成部は、制御部５０に接続されて制御される構成となっている。制御部５０は、コンピュータを有しており、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５１と、このプロセスコントローラ５１に接続されたユーザーインターフェース５２および記憶部５３を備えている。プロセスコントローラ５１は、プラズマＣＶＤ装置１００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５ａ、ガス供給機構１８、

10

20

30

40

50

排気装置 24、マイクロ波発生装置 39 など) を統括して制御する制御手段である。

【0043】

ユーザインターフェース 52 は、工程管理者がプラズマ CVD 装置 100 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 CVD 装置 100 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 53 には、プラズマ CVD 装置 100 で実行される各種処理をプロセスコントローラ 51 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。

【0044】

そして、必要に応じて、ユーザインターフェース 52 からの指示等にて任意のレシピを記憶部 53 から呼び出してプロセスコントローラ 51 に実行させることで、プロセスコントローラ 51 の制御下、プラズマ CVD 装置 100 のチャンバー 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-ROM、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。

【0045】

次に、RLSA 方式のプラズマ CVD 装置 100 を用いたプラズマ CVD 法による窒化珪素膜の製造について説明する。まず、ゲートバルブ 17 を開にして搬入出口 16 からウエハ W をチャンバー 1 内に搬入し、載置台 2 上に載置する。次に、チャンバー 1 内を減圧排気しながら、ガス供給機構 18 の窒素含有ガス供給源 19a、シリコン含有化合物ガス供給源 19b および不活性ガス供給源 19c から、アンモニアガス、シリコン含有化合物ガスおよび必要に応じて不活性ガスを所定の流量でそれぞれガス導入部 14, 15 を介してチャンバー 1 内に導入する。このようにして、チャンバー 1 内を所定の圧力に調節する。

【0046】

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 37b および同軸導波管 37a を順次通過し、内導体 41 を介して平面アンテナ板 31 に供給される。つまり、マイクロ波は、同軸導波管 37a 内を平面アンテナ板 31 に向けて伝搬していく。そして、マイクロ波は、平面アンテナ板 31 のスロット状のマイクロ波放射孔 32 から透過板 28 を介してチャンバー 1 内におけるウエハ W の上方空間に放射させられる。この際のマイクロ波出力は、透過板 28 の面積あたりのパワー密度として 0.25 ~ 2.56 W/cm² の範囲内とすることが好ましい。マイクロ波出力は、例えば 500 ~ 5000 W の範囲内から目的に応じて上記範囲内のパワー密度になるように選択することができる。

【0047】

平面アンテナ 31 から透過板 28 を経てチャンバー 1 に放射されたマイクロ波により、チャンバー 1 内で電磁界が形成され、窒素含有ガス、シリコン含有化合物ガスがそれぞれプラズマ化する。そして、プラズマ中で原料ガスの解離が従来のプラズマ処理装置に比べて効率的に進み、Si_pH_q、SiH_q、NH_q、N (ここで、p、q は任意の数を意味する。以下同様である。) などの活性種の反応によって、窒化珪素 SiN の薄膜が堆積される。

【0048】

上記構成を有するプラズマ CVD 装置 100 においては、窒化珪素膜を成膜する際のプラズマ CVD 処理の条件、特にシリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとの流量比 (シリコン含有化合物ガス / アンモニアガス流量比) を 0.015 以上 0.2 以下の範囲内とし、圧力条件を選定することにより、形成される窒化珪素膜のバンドギャップを 2.5 eV 以上 7 eV 以下の範囲内で所望の大きさにコントロールできる。

10

20

30

40

50

【0049】

図4は、プラズマCVD装置100において行われる窒化珪素膜の製造工程を示した工程図である。図4(a)に示したように、任意の下地層(例えば二酸化珪素膜)60の上に、 $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$ プラズマを用いて処理圧力でプラズマCVD処理を行う。ここでは、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとを含む成膜ガスを用い、シリコン含有化合物ガス/アンモニアガス流量比を0.015以上0.2以下の範囲内に設定し、0.1Pa以上1333Pa以下の範囲内から処理圧力を選択してプラズマCVD処理を行う。これにより、図4(b)に示したように、2.5eV以上7eV以下の範囲内の大きさのバンドギャップを有する窒化珪素膜70を形成することができる。

【0050】

本発明の窒化珪素膜の製造方法では、0.1Pa以上1333Pa以下の範囲内で処理圧力を高くするほど、形成される窒化珪素膜のバンドギャップが大きくなる傾向がある。このため、処理圧力を上記0.1Pa以上1333Pa以下の範囲内で選択することにより、窒化珪素膜70のバンドギャップの大きさを2.5eV~7eVの範囲内で制御できる。

【0051】

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。図5は、窒素含有ガスとして NH_3 ガス、シリコン含有化合物ガスとして Si_2H_6 ガスを使用し、プラズマCVD装置100においてプラズマCVDを実施し、単膜の窒化珪素膜を形成した場合の窒化珪素膜のバンドギャップと処理圧力との関係を示している。プラズマCVD条件は以下のとおりである。

【0052】

[プラズマCVD条件]

処理温度(載置台): 500

マイクロ波パワー: 2kW(パワー密度1.023W/cm²; 透過板面積あたり)

処理圧力; 13.3Pa(100mTorr)、66.7Pa(500mTorr)、126Pa(950mTorr)および200Pa(1500mTorr)、

Arガス流量; 200mL/min(sccm)

NH_3 ガス流量; 200mL/min(sccm)

Si_2H_6 ガス流量; 4mL/min(sccm)または8mL/min(sccm)

【0053】

なお、窒化珪素膜のバンドギャップは、薄膜特性測定装置n&k Analyzer(商品名; n&kテクノロジー社製)を用いて計測した。

【0054】

図5に示したように、プラズマCVD装置100を用い、窒素含有ガスとして NH_3 ガス、シリコン含有化合物ガスとして Si_2H_6 ガス、不活性ガスとしてArガスを使用し、処理圧力を13.3Pa~133.3Paの範囲内で変化させた結果、成膜される窒化珪素膜のバンドギャップが約5.1eVから5.8eVの範囲内で変化した。この場合、 Si_2H_6 流量を一定にして処理圧力のみを変化させることによって、容易に所望のバンドギャップを有する窒化珪素膜を形成することができる。また、処理圧力を主として制御し、必要に応じて Si_2H_6 流量を従として制御することも好ましい。上記範囲の大きさのバンドギャップを形成するための原料ガスの流量は以下の通りである。 Si_2H_6 流量は、3mL/min(sccm)以上40mL/min(sccm)以下の範囲内が好ましく、3mL/min(sccm)以上20mL/min(sccm)以下の範囲内がより好ましい。 NH_3 流量は、50mL/min(sccm)以上1000mL/min(sccm)以下の範囲内が好ましく、50mL/min(sccm)以上500mL/min(sccm)以下の範囲内がより好ましい。さらに、 Si_2H_6 ガスと NH_3 ガスとの流量比($\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$ 比)は、0.015以上0.2以下の範囲内が好ましく、0.015~0.1以下の範囲内がより好ましい。なお、比較のため、同様に処理圧力を変化させてLPCVDにより窒化珪素膜を形成したが、バンドギャップは4.9eV~5

10

20

30

40

50

e V の範囲内にとどまり、L P C V D ではバンドギャップの制御は困難であった（結果は図示を省略した）。

【0055】

以上のように、プラズマCVD装置100を用いるプラズマCVD処理において、成膜されるバンドギャップの大きさを決定する主な要因は処理圧力であることが判明した。従って、プラズマCVD装置100を用いて、他の条件は一定にし、処理圧力のみを変化させることによりバンドギャップの大きさを制御して、相対的にバンドギャップの大きな窒化珪素膜と、小さな窒化珪素膜を容易に形成できることが確認された。

【0056】

バンドギャップの大きさが2.5 e V以上7 e V以下の範囲内の窒化珪素膜を形成するには、シリコン含有化合物ガス（例えば Si_2H_6 ガス）とアンモニアガスとの流量比（シリコン含有化合物ガス/アンモニアガス流量比）を0.015以上0.2以下の範囲内に設定し、処理圧力を0.1 Pa以上1333 Pa以下に設定することが好ましい。また、Arガスの流量は0~1000 mL/min (sccm)の範囲内、好ましくは50~800 mL/min (sccm)の範囲内、 NH_3 ガスの流量は100~800 mL/min (sccm)の範囲内、好ましくは100~400 mL/min (sccm)の範囲内、 Si_2H_6 ガスの流量は1~400 mL/min (sccm)の範囲内、好ましくは3~30 mL/min (sccm)の範囲内から、それぞれ上記流量比になるように設定することができる。

10

【0057】

また、プラズマCVD処理の処理温度は、載置台2の温度を300 以上、好ましくは400 以上600 以下の範囲内に設定する。

20

【0058】

また、プラズマCVD処理におけるマイクロ波のパワー密度は、透過板の面積あたり0.256 W/cm²以上2.045 W/cm²以下の範囲内とすることが好ましい。

【0059】

本発明の窒化珪素膜の製造方法では、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとを含む成膜ガスを用い、シリコン含有化合物ガス/アンモニアガス流量比を0.015以上0.2以下の範囲内に設定し、0.1 Pa以上1333 Pa以下の範囲内から選択される処理圧力でプラズマCVDを行なうことにより、ウエハW上に、様々な大きさのバンドギャップの窒化珪素膜を簡単に製造できる。

30

【0060】

[第2の実施の形態]

次に、本発明の第2の実施の形態に係る窒化珪素膜積層体の製造方法について説明する。前記第1の実施の形態で説明したとおり、プラズマCVD装置100においては、窒化珪素膜を成膜する際のプラズマCVD処理の条件、特に圧力条件を選定することにより、形成される窒化珪素膜のバンドギャップを所望の大きさにコントロールできる。従って、例えば隣接する窒化珪素膜のバンドギャップの大きさが異なる複数の窒化珪素膜からなる窒化珪素膜積層体を容易に製造することができる。

【0061】

図6は、プラズマCVD装置100において行われる窒化珪素膜積層体の製造工程を示した工程図である。まず、図6(a)に示したように、任意の下地層（例えば二酸化珪素膜）60の上に、 Si_2H_6 / NH_3 プラズマを用いて第1の処理圧力でプラズマCVD処理を行い、図6(b)に示したように、第1のバンドギャップを有する第1の窒化珪素膜70を形成する。次に、図6(c)に示したように、第1の窒化珪素膜70の上に、 Si_2H_6 / NH_3 プラズマを用いて第2の処理圧力でプラズマCVD処理を行い、図6(d)に示したように、第2のバンドギャップを有する第2の窒化珪素膜71を形成する。これにより、2層の窒化珪素膜からなる窒化珪素膜積層体80を形成できる。さらに必要に応じて、図6(e)に示したように、第2の窒化珪素膜71の上に、 Si_2H_6 / NH_3 プラズマを用いて、第3の処理圧力でプラズマCVD処理を行い、図6(f)に示した

40

50

ように、第3のバンドギャップを有する第3の窒化珪素膜72を形成することもできる。以降、プラズマCVD処理を必要回数繰り返し行うことによって、所望の層構造を有する窒化珪素膜積層体80を形成できる。

【0062】

本発明の窒化珪素膜積層体の製造方法では、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとを含む成膜ガスを用い、シリコン含有化合物ガス/アンモニアガス流量比を0.015以上0.2以下の範囲内に設定し、0.1Pa以上1333Pa以下の範囲内から選択される処理圧力でプラズマCVDを行なうことにより、例えば2.5eV~7eVの範囲内で窒化珪素膜のバンドギャップを変化させることができる。処理圧力が0.1Pa以上1333Pa以下の範囲内では、処理圧力を高くするほど、形成される窒化珪素膜のバンドギャップが大きくなる傾向がある。このため、上記第1の処理圧力、第2の処理圧力および第3の処理圧力を上記0.1Pa以上1333Pa以下の範囲内で選択することにより、第1の窒化珪素膜70、第2の窒化珪素膜71および第3の窒化珪素膜72のバンドギャップの大きさを2.5eV~7eVの範囲内で制御できる。

10

【0063】

例えば、0.1Pa以上1333Pa以下の範囲内から、処理圧力を、第1の処理圧力>第2の処理圧力>第3の処理圧力となるように選択すれば、バンドギャップの大きさが、第1の窒化珪素膜70>第2の窒化珪素膜71>第3の窒化珪素膜72であるエネルギーバンド構造を有する窒化珪素膜積層体80を形成できる。また、逆に、0.1Pa以上1333Pa以下の範囲内から処理圧力を、第1の処理圧力<第2の処理圧力<第3の処理圧力となるように選択すれば、バンドギャップの大きさが、第1の窒化珪素膜70<第2の窒化珪素膜71<第3の窒化珪素膜72であるエネルギーバンド構造を有する窒化珪素膜積層体80を形成できる。なお、例えば第1の処理圧力と第3の処理圧力を同じに設定することで、第1の窒化珪素膜70=第3の窒化珪素膜72となるエネルギーバンドギャップ構造を作ることにも可能である。

20

【0064】

ここで、バンドギャップの大きさが例えば2.5eV以上5eV以下の範囲内の窒化珪素膜を形成するには、シリコン含有化合物ガス(例えばSi₂H₆ガス)とアンモニアガスとの比(シリコン含有化合物ガス/アンモニアガス流量比)を0.015以上0.2以下の範囲内に設定し、処理圧力を0.1Pa以上4Pa以下に設定することが好ましい。また、Arガスの流量は0~1000mL/min(sccm)の範囲内、好ましくは50~800mL/min(sccm)の範囲内、NH₃ガスの流量は100~800mL/min(sccm)の範囲内、好ましくは100~400mL/min(sccm)の範囲内、Si₂H₆ガスの流量を1~40mL/min(sccm)の範囲内、好ましくは3~20mL/min(sccm)の範囲内から、それぞれ上記流量比になるように設定することができる。

30

【0065】

また、バンドギャップの大きさが例えば5eV超7eV以下の範囲内の窒化珪素膜を形成するには、シリコン含有化合物ガス(例えばSi₂H₆ガス)とアンモニアガスとの比(シリコン含有化合物ガス/アンモニアガス流量比)を0.015以上0.2以下の範囲内に設定し、処理圧力を8.9Pa以上1333Pa以下に設定することが好ましい。また、Arガスの流量は0~1000mL/min(sccm)の範囲内、好ましくは50~800mL/min(sccm)の範囲内、NH₃ガスの流量は100~800mL/min(sccm)の範囲内、好ましくは100~400mL/min(sccm)の範囲内、Si₂H₆ガスの流量を1~40mL/min(sccm)の範囲内、好ましくは3~20mL/min(sccm)の範囲内から、それぞれ上記流量比になるように設定することができる。

40

【0066】

また、上記いずれの場合も、プラズマCVD処理の処理温度は、載置台2の温度を300以上、好ましくは400以上600以下の範囲内に設定する。

50

【 0 0 6 7 】

また、上記いずれの場合も、プラズマ C V D 処理におけるマイクロ波のパワー密度は、透過板の面積あたり 0.256 W/cm^2 以上 2.045 W/cm^2 以下の範囲内とすることが好ましい。

【 0 0 6 8 】

本発明の窒化珪素膜積層体の製造方法では、シリコン含有化合物ガスとアンモニアガスとを含む成膜ガスを用い、シリコン含有化合物ガス / アンモニアガス流量比を 0.015 以上 0.2 以下の範囲内に設定し、 0.1 Pa 以上 1333 Pa 以下の範囲内から選択される処理圧力でプラズマ C V D を行なうことにより、ウエハ W 上に、バンドギャップが異なる窒化珪素膜を交互に堆積させて窒化珪素膜積層体を形成することができる。特に、本発明の窒化珪素膜積層体の製造方法では、処理圧力のみによってバンドギャップの大きさを容易に制御できることから、異なるバンドギャップを有する窒化珪素膜の積層体を形成する場合に同一チャンバー内で真空状態を維持したまま連続的な成膜が可能になり、プロセス効率を向上させる上で極めて有利である。

【 0 0 6 9 】

また、処理圧力の調節のみによって窒化珪素膜のバンドギャップが容易に調整可能であることから、様々なバンドギャップ構造の窒化珪素膜積層体を簡単に製造できる。そのため、本発明方法を、M O S 型半導体メモリ装置の電荷蓄積領域としての窒化珪素膜積層体の形成に適用することにより、優れたデータ保持特性と、高速のデータ書換え性能と、低消費電力での動作性能と、高い信頼性と、を同時に兼ね備えた M O S 型半導体メモリ装置を製造できる。

【 0 0 7 0 】

[半導体メモリ装置の製造への適用例]

次に、図 7 を参照しながら、本実施の形態に係る窒化珪素膜の製造方法を半導体メモリ装置の製造過程に適用した例について説明する。図 7 は、M O S 型半導体メモリ装置 6 0 1 の概略構成を示す断面図である。M O S 型半導体メモリ装置 6 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、バンドギャップの大きさが異なる複数の絶縁膜と、さらにその上に形成されたゲート電極 1 0 3 と、を有している。シリコン基板 1 0 1 とゲート電極 1 0 3 との間には、第 1 の絶縁膜 1 1 1 と、第 2 の絶縁膜 1 1 2 と、第 3 の絶縁膜 1 1 3 と、第 4 の絶縁膜 1 1 4 と、第 5 の絶縁膜 1 1 5 とが設けられている。このうち、第 2 の絶縁膜 1 1 2、第 3 の絶縁膜 1 1 3 および第 4 の絶縁膜 1 1 4 は、いずれも窒化珪素膜であり、窒化珪素膜積層体 1 0 2 a を形成している。

【 0 0 7 1 】

また、シリコン基板 1 0 1 には、ゲート電極 1 0 3 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。なお、M O S 型半導体メモリ装置 6 0 1 は、半導体基板内に形成された p ウェルや p 型シリコン層に形成されていてもよい。また、本実施の形態は、n チャネル M O S デバイスを例に挙げて説明を行うが、p チャネル M O S デバイスで実施してもかまわない。従って、以下に記載する本実施の形態の内容は、全て n チャネル M O S デバイス、及び、p チャネル M O S デバイスに適用することができる。

【 0 0 7 2 】

第 1 の絶縁膜 1 1 1 は、例えばシリコン基板 1 0 1 の表面を熱酸化法により酸化して形成された二酸化珪素膜 (SiO_2 膜) である。第 1 の絶縁膜 1 1 1 のバンドギャップの大きさは例えば $8 \sim 10 \text{ eV}$ の範囲内であり、膜厚は、例えば $0.5 \text{ nm} \sim 20 \text{ nm}$ の範囲内が好ましく、 $1 \text{ nm} \sim 3 \text{ nm}$ の範囲内がより好ましい。

【 0 0 7 3 】

窒化珪素膜積層体 1 0 2 a を構成する第 2 の絶縁膜 1 1 2 は、第 1 の絶縁膜 1 1 1 の表面に形成された窒化珪素膜 (SiN 膜; ここで、Si と N との組成比は必ずしも化学量論

10

20

30

40

50

的に決定されず、成膜条件により異なる値をとる。以下、同様である)である。第2の絶縁膜112のバンドギャップの大きさは例えば5~7 eVの範囲内であり、膜厚は、例えば2 nm~20 nmの範囲内が好ましく、3 nm~5 nmの範囲内がより好ましい。

【0074】

第3の絶縁膜113は、第2の絶縁膜112上に形成された窒化珪素膜(SiN膜)である。第3の絶縁膜113のバンドギャップの大きさは例えば2.5~4 eVの範囲内であり、膜厚は、例えば2 nm~30 nmの範囲内が好ましく、4 nm~10 nmの範囲内がより好ましい。

【0075】

第4の絶縁膜114は、第3の絶縁膜113上に形成された窒化珪素膜(SiN膜)である。この第4の絶縁膜114は、例えば第2の絶縁膜112と同様のエネルギーバンドギャップおよび膜厚を有している。

【0076】

第5の絶縁膜115は、第4の絶縁膜114上に、例えばCVD法により堆積させた二酸化珪素膜(SiO₂膜)である。この第5の絶縁膜115は、電極103と第4の絶縁膜114との間でブロック層(バリア層)として機能する。第5の絶縁膜115のバンドギャップの大きさは例えば8~10 eVの範囲内であり、膜厚は、例えば2 nm~30 nmの範囲内が好ましく、5 nm~8 nmの範囲内がより好ましい。

【0077】

ゲート電極103は、例えばCVD法により成膜された多結晶シリコン膜からなり、コントロールゲート(CG)電極として機能する。また、ゲート電極103は、例えばW, Ti, Ta, Cu, Al, Au, Pt等の金属を含む膜であってもよい。ゲート電極103は、単層に限らず、ゲート電極103の比抵抗を下げ、MOS型半導体メモリ装置601の動作速度を高速化する目的で、例えばタングステン、モリブデン、タンタル、チタン、白金それらのシリサイド、ナイトライド、合金等を含む積層構造にすることもできる。ゲート電極103は、図示しない配線層に接続されている。

【0078】

また、MOS型半導体メモリ装置601において、第2の絶縁膜112、第3の絶縁膜113および第4の絶縁膜114により構成される窒化珪素膜積層体102aは、主に電荷を蓄積する電荷蓄積領域である。従って、第2の絶縁膜112、第3の絶縁膜113および第4の絶縁膜114の形成に際して、本発明の第1の実施の形態に係る窒化珪素膜の製造方法を適用し、各膜のバンドギャップの大きさを制御することによって、MOS型半導体メモリ装置601のデータ書き込み性能やデータ保持性能を調節できる。また、本発明の第2の実施の形態に係る窒化珪素膜積層体の製造方法を適用し、第2の絶縁膜112、第3の絶縁膜113および第4の絶縁膜114を、プラズマCVD装置100において圧力を変化させることにより同一チャンバー内で連続的に製造することもできる。

【0079】

ここでは代表的な手順の一例を挙げて、本発明方法をMOS型半導体メモリ装置601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)法などの手法で素子分離膜(図示せず)が形成されたシリコン基板101を準備し、その表面に、例えば熱酸化法によって第1の絶縁膜111を形成する。

【0080】

次に、第1の絶縁膜111の上に、プラズマCVD装置100を用いプラズマCVD法によって第2の絶縁膜112、第3の絶縁膜113および第4の絶縁膜114を順次形成する。

【0081】

第2の絶縁膜112を形成する場合は、バンドギャップが任意の大きさ例えば5~7 eVの範囲内となるようにプラズマCVDの条件を調節する。第3の絶縁膜113を形成するときは、第2の絶縁膜112を形成する条件とは異なる条件でプラズマCVDを行い、

10

20

30

40

50

バンドギャップが例えば $2.5 \text{ eV} \sim 4 \text{ eV}$ の範囲内となるようにプラズマ CVD 条件を調節する。第 4 の絶縁膜 114 を形成するときは、第 3 の絶縁膜 113 を形成する条件とは異なる圧力条件例えば第 2 の絶縁膜 112 を形成する場合と同じ圧力条件でプラズマ CVD を行い、バンドギャップの大きさが例えば $5 \sim 7 \text{ eV}$ の範囲内となるようにプラズマ CVD 条件を調節する。各膜のバンドギャップの大きさは、前記のとおり、プラズマ CVD 処理の圧力条件を変化させることにより制御できる。

【0082】

次に、第 4 の絶縁膜 114 の上に、第 5 の絶縁膜 115 を形成する。この第 5 の絶縁膜 115 は、例えば CVD 法によって形成することができる。さらに、第 5 の絶縁膜 115 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ゲート電極 103 となる金属膜を形成する。

10

【0083】

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、前記金属膜、第 5 の絶縁膜 115 ~ 第 1 の絶縁膜 111 をエッチングすることにより、パターン形成されたゲート電極 103 と複数の絶縁膜を有するゲート積層構造体を得られる。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 104 および第 2 のソース・ドレイン 105 を形成する。このようにして、図 7 に示した構造の MOS 型半導体メモリ装置 601 を製造できる。

【0084】

なお、上記例では、窒化珪素膜積層体 102 a 中の第 3 の絶縁膜 113 のバンドギャップに比べて、第 2 の絶縁膜 112 および第 4 の絶縁膜 114 のバンドギャップを大きく形成したが、第 2 の絶縁膜 112 および第 4 の絶縁膜 114 のバンドギャップに比べて、第 3 の絶縁膜 113 のバンドギャップを大きくしてもよい。また、第 2 の絶縁膜 112 と第 4 の絶縁膜 114 のバンドギャップの大きさは同じである必要はない。

20

【0085】

また、図 7 では、窒化珪素膜積層体 102 a として、第 2 の絶縁膜 112 ~ 第 4 の絶縁膜 114 からなる 3 層を有する場合を例に挙げたが、本発明方法は、窒化珪素膜が 2 層または 4 層以上積層された窒化珪素膜積層体を有する MOS 型半導体メモリ装置を製造する場合にも適用できる。

【0086】

以上、本発明の実施形態を述べたが、本発明は上記実施形態に制約されることはなく、種々の変形が可能である。例えば、以上に挙げた各実施の形態では、成膜原料ガスとして、アンモニアとジシランを用いる場合を例に挙げて説明したが、アンモニアガスと他のシリコン含有化合物ガス例えばシラン、トリシラン、トリシリルアミンなどを用いても、プラズマ CVD の処理圧力を変えることによって、同様に窒化珪素膜のバンドギャップの大きさを制御することが可能である。

30

【図面の簡単な説明】

【0087】

【図 1】窒化珪素膜の形成に適したプラズマ CVD 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。

40

【図 3】制御部の構成を示す説明図である。

【図 4】第 1 の実施の形態に係る窒化珪素膜の製造方法の工程例を示す図面である。

【図 5】プラズマ CVD における処理圧力とバンドギャップとの関係を示すグラフ図面。

【図 6】第 2 の実施の形態に係る窒化珪素膜積層体の製造方法の工程例を示す図面である。

。

【図 7】本発明方法を適用可能な MOS 型半導体メモリ装置の概略構成を示す説明図である。

【符号の説明】

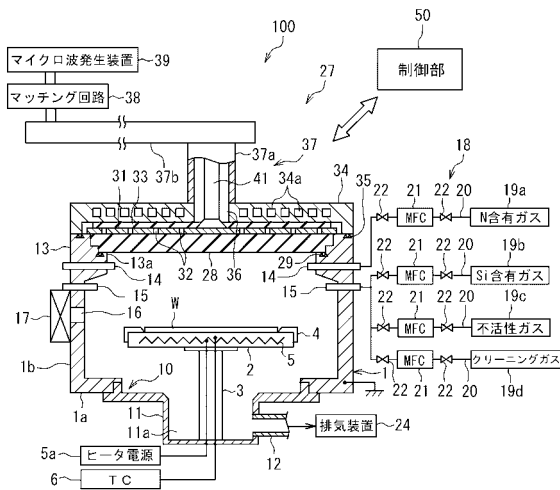
【0088】

1 ... チャンバー（処理室）、2 ... 載置台、3 ... 支持部材、5 ... ヒータ、12 ... 排気管、

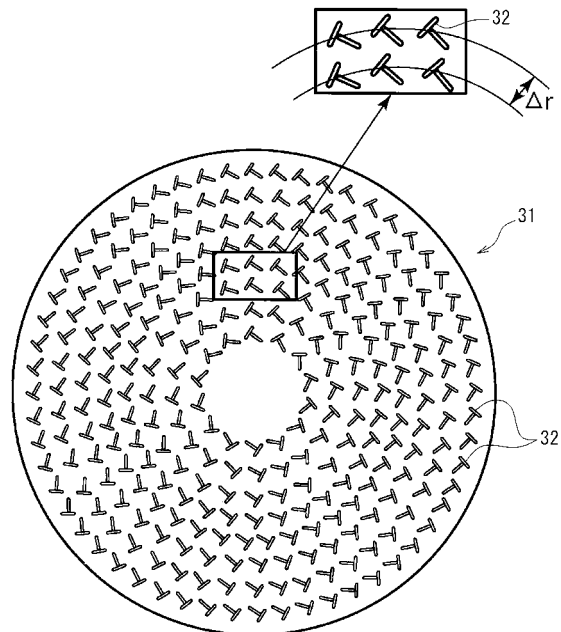
50

14, 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 ... 窒素含有ガス供給源、19b ... Si 含有ガス供給源、19c ... 不活性ガス供給源、19d ... クリーニングガス供給源、24 ... 排気装置、27 ... マイクロ波導入機構、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、39 ... マイクロ波発生装置、50 ... 制御部、100 ... プラズマCVD装置、101 ... シリコン基板、102a ... 窒化珪素膜積層体、103 ... ゲート電極、104 ... 第1のソース・ドレイン、105 ... 第2のソース・ドレイン、111 ... 第1の絶縁膜、112 ... 第2の絶縁膜、113 ... 第3の絶縁膜、114 ... 第4の絶縁膜、115 ... 第5の絶縁膜、601 ... MOS型半導体メモリ装置、W ... 半導体ウエハ(基板)

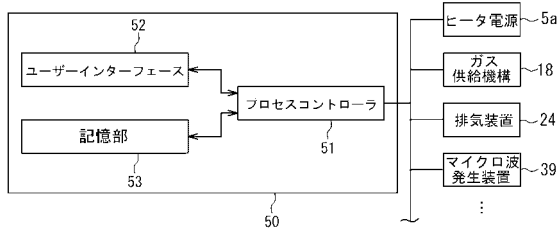
【図1】



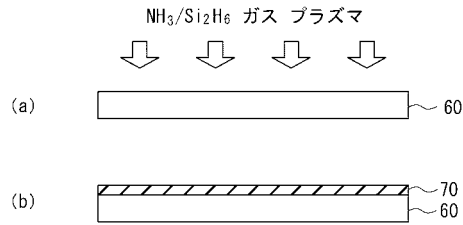
【図2】



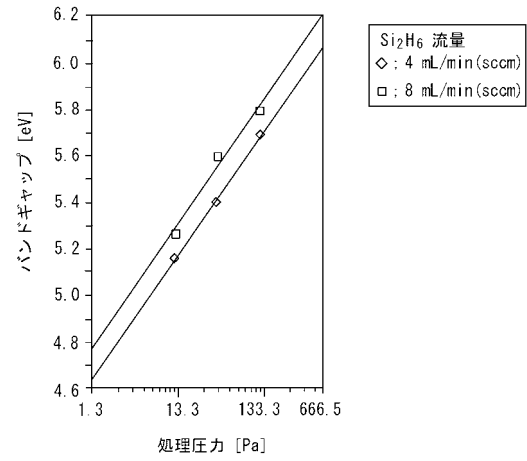
【図 3】



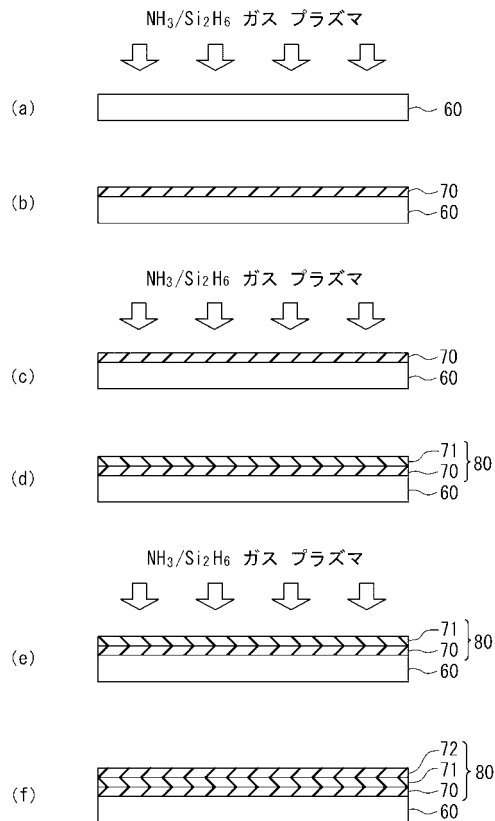
【図 4】



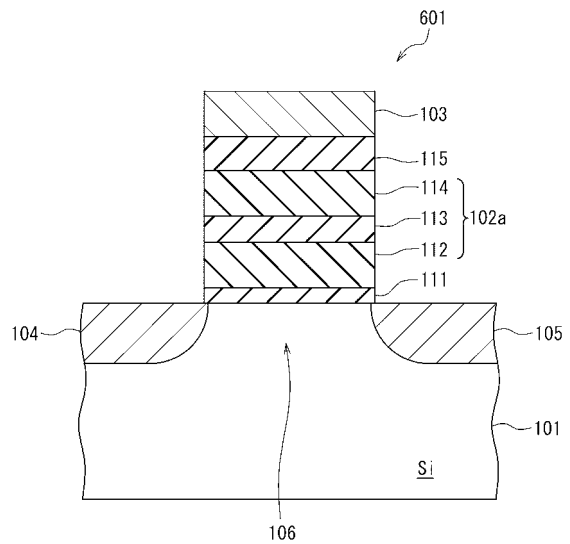
【図 5】



【図 6】



【図 7】



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 29/792 (2006.01)

(72)発明者 鴻野 真之

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) 4K030 AA06 AA13 BA40 BB12 CA04 FA01 JA06 JA09 KA41 LA15
5F045 AA09 AB33 AC01 AC12 AC16 AD09 AE19 AE21 AF08 BB16
DC61 DP03 DQ10 EF04 EH02 EH03 EK07 GB05 GB06
5F058 BA20 BF08 BF23 BF30 BF36 BF37 BF39 BJ04
5F083 EP18 EP22 JA04 JA35 JA36 JA37 JA38 JA39 JA40 JA53
NA01 PR21
5F101 BA45 BB02 BD35 BH02