

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4783895号
(P4783895)

(45) 発行日 平成23年9月28日(2011.9.28)

(24) 登録日 平成23年7月22日(2011.7.22)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 L 21/318 (2006.01) HO 1 L 21/318 A
 HO 1 L 29/78 (2006.01) HO 1 L 29/78 3 O 1 G

請求項の数 11 (全 16 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-254698 (P2005-254698) (22) 出願日 平成17年9月2日(2005.9.2) (65) 公開番号 特開2007-128924 (P2007-128924A) (43) 公開日 平成19年5月24日(2007.5.24) 審査請求日 平成20年8月29日(2008.8.29)</p> <p>特許法第30条第1項適用 2005年3月29日 社 団法人応用物理学会発行の「2005年(平成17年) 春季 第52回 応用物理学関係連合講演会講演予稿集 第2分冊」に発表</p>	<p>(73) 特許権者 504224153 国立大学法人 宮崎大学 宮崎県宮崎市学園木花台西1丁目1番地 (74) 代理人 100137752 弁理士 亀井 岳行 (72) 発明者 横谷 篤至 宮崎県宮崎市学園木花台西1丁目1番地 宮崎大学内 審査官 大塚 徹</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】被膜窒化方法、被膜形成基板および窒化处理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

窒素含有気体雰囲気中に波長172nm~126nmの真空紫外光を照射することにより前記窒素含有気体を分解して被膜形成基板の表面に吸着させると共に、前記被膜形成基板表面に吸着した気体分子に真空紫外光を照射することによって表面反応を生じさせて前記被膜形成基板表面の窒化を行う被膜窒化方法であって、前記窒素含有気体を分解、吸着するための真空紫外光として、172nmの真空紫外光を使用すると共に、前記表面反応を生じさせるための真空紫外光として126nmの真空紫外光を使用することを特徴とする被膜窒化方法。

【請求項2】

窒素含有気体雰囲気中に波長172nm~126nmの異なる2つの波長の真空紫外光を照射することにより前記窒素含有気体を分解して被膜形成基板の表面に吸着させると共に、前記被膜形成基板表面に吸着した気体分子に真空紫外光を照射することによって表面反応を生じさせて前記被膜形成基板表面の窒化を行う被膜窒化方法であって、前記窒素含有気体を分解、吸着するために予め設定された波長の第1の真空紫外光を使用すると共に、前記表面反応を生じさせるために前記第1の真空紫外光よりも波長の短い第2の真空紫外光を使用することを特徴とする被膜窒化方法。

【請求項3】

前記被膜形成基板が加熱されずに室温で前記真空紫外光が照射されることを特徴とする請求項1または2に記載の被膜窒化方法。

【請求項 4】

前記窒素含有気体としてアンモニアを使用することを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の被膜窒化方法。

【請求項 5】

アモルファスシリコンを最表面に存在させた前記被膜形成基板を使用することを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の被膜窒化方法。

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の被膜窒化方法により被膜表面が窒化された被膜形成基板。

【請求項 7】

ゲート電極の絶縁膜表面を窒化させた電界効果トランジスタにより構成された請求項 6 に記載の被膜形成基板。

【請求項 8】

被膜形成基板が配置されるチャンバと、
前記チャンバ内に窒素含有気体を供給する窒素含有気体供給装置と、
前記窒素含有気体雰囲気中に 172 nm の真空紫外光を照射することにより前記窒素含有気体を分解して前記被膜形成基板の表面に吸着させる分解吸着用真空紫外光照射装置と、
気体分子が吸着した前記被膜形成基板に 126 nm の真空紫外光を照射することにより表面反応を生じさせて窒化させる窒化处理用真空紫外光照射装置と、

を備えたことを特徴とする窒化处理装置。

【請求項 9】

被膜形成基板が配置されるチャンバと、
前記チャンバ内に窒素含有気体を供給する窒素含有気体供給装置と、
前記窒素含有気体雰囲気中に予め設定された波長の第 1 の真空紫外光を照射することにより前記窒素含有気体を分解して前記被膜形成基板の表面に吸着させる分解吸着用真空紫外光照射装置と、
気体分子が吸着した前記被膜形成基板に前記第 1 の真空紫外光の波長よりも短い第 2 の真空紫外光を照射することにより表面反応を生じさせて窒化させる窒化处理用真空紫外光照射装置と、

を備えたことを特徴とする窒化处理装置。

【請求項 10】

前記被膜形成基板が加熱されずに室温で前記真空紫外光が照射されることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の窒化处理装置。

【請求項 11】

アモルファスシリコンを最表面に存在させた前記被膜形成基板を使用することを特徴とする請求項 8 ないし 10 のいずれかに記載の窒化处理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基板表面の被膜を窒化する被膜窒化方法、前記被膜窒化方法により窒化された被膜を有する被膜形成基板および前記被膜を窒化する窒化处理装置に関する。本発明は、トランジスタ等を含む集積回路（IC）や高密度集積回路（LSI）、超LSI等のゲート酸化膜（被膜）表面を窒化させる場合に好適に使用可能である。

【背景技術】

【0002】

半導体製造プロセスでは、その製造工程中に、ウェハの表面に種々の化学反応を生じさせて処理を行うことにより、多数の電子素子を作製してIC（Integrated Circuit、集積回路）やLSI（Large-scale Integrated Circuit、高密度集積回路、大規模集積回路）、超LSIを作製している。近年、超LSI等の高密度化、高性能化に伴い、電子素子としてのFET（電界効果トランジスタ）等では、ゲート電極のゲート酸化膜（SiO

10

20

30

40

50

2等)が薄くなっている。特に、次世代超高密度ICでは、10nm未満のゲート酸化膜が使用される予定である。

このような薄い酸化珪素の膜は、本来、その上下の層の半導体を絶縁する目的で使用されるが、あまりに薄くなると、上下の層に添加されたキャリア元素(ドナーやアクセプタ、特にホウ素(B))がこの膜を通過してドリフト(物質内を移動)してしまうという問題が生じる。

【0003】

そこで、酸化珪素(SiO_2)よりもこれらの元素の通過を阻止する性能が強い窒化物薄膜の使用が検討されている。シリコンおよび窒素を含有する膜自体を形成する技術として、特許文献1(特開平8-88222号公報)、特許文献2(特開2004-128195号公報)、特許文献3(特開2003-347296号公報)、特許文献4(特開2001-274156号公報)記載の技術が知られている。

10

しかし、窒化物は下地材料(シリコン等)との整合性が悪いため、下地材料との接合部には酸化珪素の薄膜を使用し、その表面側のみ(最表面側の約1~3nm程度)のみに窒素あるいは窒化物を多く存在させる二重構造の酸窒化膜の形成が望まれている。

【0004】

このような二重構造(二層構造)の酸窒化膜を形成するための技術として、熱窒化法のように、窒素雰囲気中で酸化膜を有する基板を加熱して酸化膜を窒化する技術が知られている。このように基板を加熱して窒化する技術としては、例えば、特許文献5(特開平5-36899号公報)、特許文献6(特開平5-55198号公報)、特許文献7(特開2003-109954号公報)等記載の技術が従来公知である。

20

また、窒素雰囲気中でプラズマを発生させてプラズマのエネルギーを利用して酸化膜を窒化するプラズマ窒化法(例えば、特許文献8(特開平5-211242号公報)、特許文献9(特開平9-116162号公報)、特許文献10(特開2000-216154号公報)等参照)も従来公知である。

【0005】

【特許文献1】特開平8-88222号公報

【特許文献2】特開2004-128195号公報

【特許文献3】特開2003-347296号公報

【特許文献4】特開2001-274156号公報

30

【特許文献5】特開平5-036899号公報

【特許文献6】特開平5-055198号公報

【特許文献7】特開2003-109954号公報

【特許文献8】特開平5-211242号公報

【特許文献9】特開平9-116162号公報

【特許文献10】特開2000-216154号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

(従来技術の問題点)

40

前記熱窒化法では、加熱された基板に熱によるダメージが発生するという問題がある。また、熱窒化法では、薄い膜の全体に窒素が分布してしまい、下地材料との整合性が悪化したり、下地材料に窒素が進入して電流駆動能力が低下する等の悪影響がでるおそれがある。

また、前記プラズマ窒化法では、プラズマによるダメージが発生するという問題がある。

【0007】

本発明は、前述の事情に鑑み、基板にダメージを与えることなく基板の最表面を窒化させることを第1の技術的課題とする。

【課題を解決するための手段】

50

【0008】

(第1発明)

前記技術的課題を解決するために第1発明の被膜窒化方法は、

窒素含有気体雰囲気中に波長172nm～126nmの真空紫外光を照射することにより前記窒素含有気体を分解して被膜形成基板の表面に吸着させると共に、前記被膜形成基板表面に吸着した気体分子に真空紫外光を照射することによって表面反応を生じさせて前記被膜形成基板表面の窒化を行う被膜窒化方法であって、前記窒素含有気体を分解、吸着するための真空紫外光として、172nmの真空紫外光を使用すると共に、前記表面反応を生じさせるための真空紫外光として126nmの真空紫外光を使用することを特徴とする。

10

【0009】

(第1発明の作用)

前記構成要件を備えた第1発明の被膜窒化方法では、窒素含有気体雰囲気中に波長172nm～126nmの真空紫外光を照射することにより、前記窒素含有気体が分解されて被膜形成基板の表面に吸着される。前記被膜形成基板表面に吸着した気体分子に真空紫外光を照射することによって表面反応が発生して前記被膜形成基板表面が窒化される。

したがって、第1発明の被膜窒化方法では、窒素含有気体雰囲気中で真空紫外光を照射することで被膜形成基板表面を窒化することができるので、基板を加熱したり、プラズマを発生させる必要がなくなる。この結果、基板にダメージを与えることなく基板の最表面を窒化することができる。

20

また、第1発明の被膜窒化方法では、172nmの真空紫外光を使用して前記窒素含有気体を分解、吸着する。126nmの真空紫外光を使用して前記表面反応を生じさせる。したがって、効率よく分解、吸着および表面反応を行うことができ、窒化の効率を高めることができる。

【0010】

(第2発明)

前記技術的課題を解決するために、第2発明の被膜窒化方法は、

窒素含有気体雰囲気中に波長172nm～126nmの異なる2つの波長の真空紫外光を照射することにより前記窒素含有気体を分解して被膜形成基板の表面に吸着させると共に、前記被膜形成基板表面に吸着した気体分子に真空紫外光を照射することによって表面反応を生じさせて前記被膜形成基板表面の窒化を行う被膜窒化方法であって、前記窒素含有気体を分解、吸着するために予め設定された波長の第1の真空紫外光を使用すると共に、前記表面反応を生じさせるために前記第1の真空紫外光よりも波長の短い第2の真空紫外光を使用することを特徴とする。

30

【0011】

(第2発明の作用)

前記構成要件を備えた第2発明の被膜窒化方法では、窒素含有気体雰囲気中に、予め設定された波長の第1の真空紫外光を照射することにより、前記窒素含有気体が分解されて被膜形成基板の表面に吸着される。前記被膜形成基板表面に吸着した気体分子に、前記第1の真空紫外光よりも波長の短い第2の真空紫外光を照射することによって表面反応が発生して前記被膜形成基板表面が窒化される。

40

したがって、第1発明の被膜窒化方法では、窒素含有気体雰囲気中で真空紫外光を照射することで被膜形成基板表面を窒化することができるので、基板を加熱したり、プラズマを発生させる必要がなくなる。この結果、基板にダメージを与えることなく基板の最表面を窒化することができる。

また、第1発明の被膜窒化方法では、異なる2つの波長の真空紫外光を使用しており、効率よく分解、吸着および表面反応を行うことができ、窒化の効率を高めることができる。

【0012】

(発明の形態1)

50

発明の形態 1 の被膜窒化方法は、第 1 発明または第 2 発明において、前記被膜形成基板が加熱されずに室温で前記真空紫外光が照射されることを特徴とする。

(発明の形態 1 の作用)

前記構成を備えた発明の形態 1 の被膜窒化方法では、被膜形成基板が加熱されておらず、熱による悪影響を抑えることができる。

【 0 0 1 3 】

(発明の形態 2)

発明の形態 2 の被膜窒化方法は、前記第 1 発明、第 2 発明および発明の形態 1 のいずれかにおいて、

前記窒素含有気体としてアンモニアを使用することを特徴とする。

(発明の形態 2 の作用)

前記構成要件を備えた発明の形態 2の被膜窒化方法では、窒素含有気体としてアンモニアを使用でき、真空紫外光により分解されるアンモニアを利用して被膜形成基板の窒化を行うことができる。

【 0 0 1 4 】

(発明の形態 3)

発明の形態 3 の被膜窒化方法は、前記第 1 発明および第 2 発明、発明の形態 1 , 2 のいずれかにおいて、

アモルファスシリコンを最表面に存在させた前記被膜形成基板を使用することを特徴とする。

(発明の形態 3 の作用)

前記構成要件を備えた発明の形態 3の被膜窒化方法では、前記被膜形成基板の最表面にアモルファスシリコンが存在するので、被膜形成基板の最表面を効率良く窒化できる。

【 0 0 1 5 】

(第 3 発明)

前記技術的課題を解決するために、第 3 発明の被膜形成基板は、前記第 1 発明および第 2 発明、発明の形態 1 ~ 3 のいずれかに記載の被膜窒化方法により被膜表面が窒化されたことを特徴とする。

(第 3 発明の作用)

前記構成要件を備えた第 3 発明の被膜形成基板では、第 1 発明および第 2 発明、発明の形態 1 ~ 3 のいずれかに記載の被膜窒化方法により被膜表面が窒化されているので、熱やプラズマ等によるダメージが無く、最表面が窒化されている。したがって、熱やプラズマ等によるダメージがないので、基板を超寿命化することができる。

【 0 0 1 6 】

(第 3 発明の形態 1)

第 3 発明の形態 1 の被膜形成基板は、前記第 3 発明において、

ゲート電極の絶縁膜表面を窒化させた電界効果トランジスタにより構成されたことを特徴とする。

(第 3 発明の形態 1 の作用)

前記構成要件を備えた第 3 発明の形態 1 の被膜形成基板では、ゲート電極の絶縁膜表面を窒化させた電界効果トランジスタを作製できる。

【 0 0 1 7 】

(第 4 発明)

前記技術的課題を解決するために、第 4 発明の窒化処理装置は、

被膜形成基板が配置されるチャンバと、

前記チャンバ内に窒素含有気体を供給する窒素含有気体供給装置と、

前記窒素含有気体雰囲気中に 172 nm の真空紫外光を照射することにより前記窒素含有気体を分解して前記被膜形成基板の表面に吸着させる分解吸着用真空紫外光照射装置と、気体分子が吸着した前記被膜形成基板に 126 nm の真空紫外光を照射することにより

10

20

30

40

50

表面反応を生じさせて窒化させる窒化処理用真空紫外光照射装置と、を有する真空紫外光照射装置と、

を備えたことを特徴とする。

【0018】

(第4発明の作用)

前記構成要件を備えた第4発明の窒化処理装置では、窒素含有気体供給装置は、被膜形成基板が配置されるチャンバ内に窒素含有気体を供給する。真空紫外光照射装置の分解吸着用真空紫外光照射装置は、前記チャンバ内の窒素含有気体雰囲気中に波長172nmの真空紫外光を照射することにより前記窒素含有気体を分解して前記被膜形成基板の表面に吸着させる。また、前記真空紫外光照射装置の窒化処理用真空紫外光照射装置は、前記被膜形成基板表面に吸着した前記被膜形成基板に126nmの真空紫外光を照射することによって表面反応を生じさせて前記被膜形成基板表面を窒化する。よって、効率よく分解、吸着および表面反応を行うことができ、窒化の効率を高めることができる。

したがって、第4発明の窒化処理装置では、窒素含有気体雰囲気中で真空紫外光を照射することで被膜形成基板表面を窒化することができるので、基板を加熱したり、プラズマを発生させる必要がなくなる。この結果、基板にダメージを与えることなく基板の最表面を窒化することができる。

【0019】

(第5発明)

前記技術的課題を解決するために、第5発明の窒化処理装置は、

被膜形成基板が配置されるチャンバと、

前記チャンバ内に窒素含有気体を供給する窒素含有気体供給装置と、

前記窒素含有気体雰囲気中に予め設定された波長の第1の真空紫外光を照射することにより前記窒素含有気体を分解して前記被膜形成基板の表面に吸着させる分解吸着用真空紫外光照射装置と、気体分子が吸着した前記被膜形成基板に前記第1の真空紫外光の波長よりも短い第2の真空紫外光を照射することにより表面反応を生じさせて窒化させる窒化処理用真空紫外光照射装置と、を有する真空紫外光照射装置と、

を備えたことを特徴とする。

【0020】

(第5発明の作用)

前記構成要件を備えた第5発明の窒化処理装置では、窒素含有気体供給装置は、被膜形成基板が配置されるチャンバ内に窒素含有気体を供給する。真空紫外光照射装置の分解吸着用真空紫外光照射装置は、前記チャンバ内の窒素含有気体雰囲気中に予め設定された波長の真空紫外光を照射することにより前記窒素含有気体を分解して前記被膜形成基板の表面に吸着させる。また、前記真空紫外光照射装置の窒化処理用真空紫外光照射装置は、前記被膜形成基板表面に吸着した前記被膜形成基板に前記第1の真空紫外光の波長よりも短い第2の真空紫外光を照射することによって表面反応を生じさせて前記被膜形成基板表面を窒化する。よって、効率よく分解、吸着および表面反応を行うことができ、窒化の効率を高めることができる。

したがって、第5発明の窒化処理装置では、窒素含有気体雰囲気中で真空紫外光を照射することで被膜形成基板表面を窒化することができるので、基板を加熱したり、プラズマを発生させる必要がなくなる。この結果、基板にダメージを与えることなく基板の最表面を窒化することができる。

【0021】

(発明の形態4)

発明の形態4の窒化処理装置は、第4発明または第5発明において、

前記被膜形成基板が加熱されずに室温で前記真空紫外光が照射されることを特徴とする

。

(発明の形態4の作用)

前記構成要件を備えた発明の形態4の窒化処理装置では、被膜形成基板が加熱されてお

10

20

30

40

50

らず、熱による悪影響を抑えることができる。

【 0 0 2 2 】

(発明の形態 5)

発明の形態 5 の窒化処理装置は、前記第 4 発明および第 5 発明、発明の形態 4 のいずれかにおいて、

アモルファスシリコンを最表面に存在させた前記被膜形成基板を使用することを特徴とする。

(発明の形態 5 の作用)

前記構成要件を備えた発明の形態 5 の窒化処理装置では、アモルファスシリコンを最表面に存在させた前記被膜形成基板を使用するので、被膜形成基板の窒化を効率よく行うことができる。

10

【 発明の効果 】

【 0 0 2 3 】

前述の本発明は、基板にダメージを与えることなく基板の最表面を窒化させることができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 4 】

次に図面を参照しながら、本発明の実施の形態を説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。

(実施の形態 1)

20

(窒化処理装置の説明)

図 1 は本発明の窒化処理装置の実施の形態 1 の説明図である。

図 2 は実施の形態 1 の被膜形成基板としての MOSFET の説明図であり、図 2 A はゲート酸化膜表面が窒化される前の基板の説明図、図 2 B はゲート酸化膜表面が窒化された状態の説明図、図 2 C はゲート電極が形成された状態の説明図である。

図 1 に示す実施の形態 1 の窒化処理装置 U は、被膜形成基板 K が収容される基板収容室 (チャンバ) A を有する。前記基板収容室 A には、内部の気体を排気する排気装置 F 1 と、内部に窒素含有気体としてのアンモニアを供給するアンモニア供給装置 (窒素含有気体供給装置) F 2 とが接続されている。

基板収容室 A の内部には基板支持部材 1 が配置されており、基板支持部材 1 の上面には被膜形成基板 K が着脱可能に支持されている。実施の形態 1 の被膜形成基板 K は、シリコン (Si) の下地層 K 1 の表面に二酸化シリコン (SiO₂) のゲート酸化膜 (被膜) K 2 が形成されている。実施の形態 1 では、ゲート酸化膜 K 2 は、その最表面に形成されたアモルファスシリコン (- Si) 薄膜 K 2 a を有している。そして、シリコン下地層 K 1 の上部のゲート酸化膜 K 2 の両側にはソース電極 K s およびドレイン電極 K d が形成されている (図 2 参照) 。

30

基板収容室 A の外壁には図示しない開口が形成されており、前記開口を外部連通状態とすることにより、前記基板収容室 A 内と外部との間で基板支持部材 1 および被膜形成基板 K の交換作業を行うことができる。

【 0 0 2 5 】

40

図 3 は本発明の実施の形態 1 の窒化の過程を説明する説明図である。

前記基板収容室 A の上部には、基板収容室 A 内および被膜形成基板 K に真空紫外光を照射する真空紫外光照射装置 2 が支持されている。前記真空紫外光照射装置 2 は、分解吸着用真空紫外光照射装置としてのキセノンエキシマランプ 2 a と、窒化処理用真空紫外光照射装置としてのアルゴンエキシマランプ 2 b とを有する。前記キセノンエキシマランプ 2 a は、被膜形成基板 K に対して傾斜して配置され、基板収容室 A 内に波長 172 nm の真空紫外光を供給して、基板収容室 A 内のアンモニアを分解し、分解されたアンモニアを被膜形成基板 K の表面に吸着させる (図 3 参照) 。前記アルゴンエキシマランプ 2 b は、被膜形成基板 K に対向して配置され、被膜形成基板 K に波長 126 nm の真空紫外光を供給して、被膜形成基板 K のアモルファスシリコン薄膜 K 2 a で表面反応を発生させて窒化さ

50

せる(図3参照)。この結果、二酸化シリコン(SiO_2)K2の最表面(Si)K2aが窒化され、酸窒化シリコン(SiON)薄膜K3が形成される。

図2B, 図2Cにおいて、被膜形成基板Kの酸窒化シリコン薄膜K3の表面にはゲート電極Kdが形成されて、MOSFET(Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)が作製される。

【0026】

(薄膜の窒化の実験およびその評価)

図4は薄膜の窒化の実験装置および実験条件の説明図である。

次に、図4に示す実験装置を使用して、前記真空紫外光を利用した被膜形成基板K表面の窒化の実験を行った。

10

図4において、実験装置11は、前記実施の形態1の窒化処理装置Uにおいて、真空紫外光照射装置2のキセノンエキシマランプ2aが省略され、アルゴンエキシマランプ2bのみを使用する装置である。なお、実験装置11では、前記アルゴンエキシマランプ2bの窓材12として MgF_2 (フッ化マグネシウム)を使用した。前記実験装置11を使用して、以下の実験条件で実験を行った。

【0027】

(共通実験条件)

窒素源...アンモニア(NH_3)。

真空紫外光の照射時間...60分。

基板...シリコン下地層の表面に熱酸化により形成された SiO_2 膜(熱酸化薄膜、 Th-SiO_2 薄膜)を形成した基板。

20

評価装置...SIMS(Secondary Ionization Mass Spectrometer: 二次イオン質量分析計)

【0028】

(実験例1-1)

実験例1-1では、前記共通実験条件の下、チャンバAの圧力を100Pa、基板温度を室温(RT)として実験を行った。

(実験例1-2)

実験例1-2では、前記共通実験条件の下、チャンバAの圧力を200Pa、基板温度を室温(RT)として実験を行った。

30

(実験例1-3)

実験例1-3では、前記共通実験条件の下、チャンバAの圧力を100Pa、基板温度を100として実験を行った。

【0029】

(窒化の実験の結果)

図5は薄膜の窒化の実験結果の説明図であり、横軸に最表面からの深さ、縦軸に水素および窒素の濃度とシリコンおよび酸素の二次イオン強度とをとったグラフである。

図5において、実験例1-1~1-3において、いずれも、 SiO_2 膜の最表面側(深さ0nmの近傍)に窒素が多く存在することが確認され、窒化が行われていることが確認された。前記実験例1-1~1-3の結果から、最表面における窒素の濃度いずれも $10^{20} \sim 10^{21} [\text{atoms}/\text{cm}^3]$ 程度(1%程度)であり、チャンバAの圧力や、基板の温度による窒化の効率はほとんど変化が無いことが確認された。しかし、窒素はごく最表面のみに存在し、内部はほとんど窒化されていないため、吸着の高効率化が必要であることがわかった。

40

【0030】

(分解、吸着反応および表面反応の解析実験)

図6はアンモニアの分解および吸着実験の実験装置と実験条件の説明図である。

次に、図6に示す実験装置を使用して、真空紫外光の違いによるアンモニアの分解、吸着反応や表面反応(窒化)の実験を行った。

図6において、実験装置21は、基板Kに対向した位置であって、アンモニアの分解反

50

応の実験を行うためのポジションBと、基板Kに対して傾斜した位置であって、基板に吸着した分子の反応の実験を行うためのポジションAと、を有する。そして、実験装置21では、チャンバAには、解析装置としてのFT-IR (Fourier-transform Infrared Spectroscopy: フーリエ変換赤外分光法) 解析装置22が設置されており、分解反応測定用光路22aまたは吸着反応測定用光路22bを通過した赤外光を検出器22cで検出する。なお、実験装置21では、検出器22cの赤外光を透過させる窓材22dとしてKBr (臭化カリウム) を使用している。また、実験装置21では、アンモニア供給装置F2の供給路F2aには、ピラニ真空計23が接続されている。

【0031】

(共通実験条件)

窒素源... アンモニア (NH_3)。

チャンバA内の圧力... 10 Torr。

真空紫外光の照射時間... 0分~60分。

基板... シリコン下地層の表面に熱酸化により形成されたアモルファス状の二酸化シリコン膜 (熱酸化薄膜) を形成した基板。

評価装置... FT-IR

(分解反応の実験例)

(実験例2-1)

実験例2-1では、前記共通実験条件の下、アルゴンエキシマランプ (波長126nm) を使用してアンモニアの分解反応の測定を行った。

(実験例2-2)

実験例2-2では、前記共通実験条件の下、キセノンエキシマランプ (波長172nm) を使用してアンモニアの分解反応の測定を行った。

【0032】

(分解、吸着反応の実験結果)

図7はアンモニアの分解、吸着反応の実験結果の説明図であり、図7Aは実験例2-1において横軸に波数を取り縦軸に吸光度をとったFT-IRの実験結果のグラフ、図7Bは図7Aの結果から特定の波数に関して横軸に照射時間を取り縦軸に正規化された吸光度を取った実験結果のグラフ、図7Cは実験例2-2において図7Bと同様に横軸に照射時間を取り縦軸に正規化された吸光度を取った実験結果のグラフである。

図7において、前記実験例2-1および実験例2-2の結果から、照射開始から照射後3分までの間では、図7B、図7Cに示すように、グラフの傾きが大きく減少しているので、活発にアンモニアが分解され、基板に吸着していることが確認された。そして、照射開始から3分以降では、実験例2-1、2-2で共に分解速度が低下する (グラフの傾きが小さくなる) ことが確認された。しかし、図7B、図7Cにおいて、全対称振動の波数 (965 cm^{-1} 、 3332 cm^{-1}) を参照すると、実験例2-2 (キセノンエキシマランプ) の方が実験例2-1 (アルゴンエキシマランプ) よりも分解、吸着速度が高いことが確認された。

【0033】

(表面反応の実験例)

(実験例3-1)

実験例3-1では、前記共通実験条件の下、キセノンエキシマランプ (波長172nm) を使用して基板表面に吸着された分子の測定を行った。

(実験例2-2)

実験例2-2では、前記共通実験条件の下、アルゴンエキシマランプ (波長126nm) を使用して基板表面に吸着された分子の測定を行った。

【0034】

(表面反応の実験結果)

図8は横軸に波数、縦軸に吸光度をとった実験例3の実験結果の説明図であり、図8Aは実験例3-1の実験結果のグラフ、図8Bは実験例3-2の実験結果のグラフである。

10

20

30

40

50

図 8 A において、キセノンエキシマランプを使用した実験例 3 - 1 では、照射開始 1 分後には、弱く分解されたアンモニアが基板表面に吸着した場合に測定される波数 (1200 cm^{-1} 近傍) の位置にピークが検出され、分解されたアンモニアが基板に吸着していることが確認された。すなわち、図 3 に示すように、 R-N-H_2 (R は吸着された Si 等) が確認された。しかし、その後は鋭いピークが検出されているため、基板表面のアモルファス状の SiO_2 との反応がほとんど進んでいないことが確認された。

【 0 0 3 5 】

一方、図 8 B において、アルゴンエキシマランプを使用した実験例 3 - 2 では、照射開始 5 分後よりピークが観測され始め、実験例 3 - 2 の場合に比べ、吸着速度が遅いことが再確認された。しかし、実験例 3 - 2 では、ピークの形状が幅広くなだらかなピークであり、アモルファス状の SiO_2 との反応が進んでいることが確認された。

10

したがって、前記実験例 2 - 1, 2 - 2 および実験例 3 - 1, 3 - 2 より、アンモニアの分解、吸着速度はキセノンエキシマランプを使用した方が効率が良く、吸着した分子と SiO_2 薄膜との表面反応はアルゴンエキシマランプを使用した方が効率が良いことがわかった。

【 0 0 3 6 】

(アモルファスの有無による窒化の評価実験)

次に、基板表面のゲート酸化膜を窒化する場合に、最表面にアモルファス状のシリコン Si を存在させるか否かによりどのような結果が得られるかについて実験を行った。

(実験例 4 - 1)

20

実験例 4 - 1 では、実験例 1 と同様に、アンモニア雰囲気中で SiO_2 の表面に真空紫外光を照射して窒化させる実験を行った。

(実験例 4 - 2)

実験例 4 - 2 では、 SiO_2 膜の表面にアモルファスシリコン (- Si) の薄膜を作製した基板を使用し、光源としてキセノンエキシマランプ、アンモニア流量を 450 sccm 、温度を室温 (RT)、照射時間を 30 分として窒化させる実験を行った。

(実験例 4 - 3)

実験例 4 - 3 では、 SiO_2 膜の表面にアモルファスシリコン (- Si) の薄膜を作製した基板を使用し、光源を使用せず、アンモニア流量を 170 sccm 、温度を室温 (RT)、照射時間を 30 分として窒化させる実験を行った。

30

【 0 0 3 7 】

図 9 は実験例 4 - 1 の実験結果の説明図であり、横軸に最表面からの深さ、縦軸に水素、炭素および窒素の濃度とシリコンおよび酸素の二次イオン強度とをとったグラフである。

図 10 は実験例 4 - 2 の実験結果の説明図であり、横軸に最表面からの深さ、縦軸に水素、炭素、窒素および酸素の濃度とシリコンの二次イオン強度とをとったグラフである。

図 11 は実験例 4 - 3 の実験結果の説明図であり、横軸に最表面からの深さ、縦軸に水素、炭素、窒素および酸素の濃度とシリコンの二次イオン強度とをとったグラフである。

【 0 0 3 8 】

図 9 において、実験例 4 - 1 では、実験例 1 と同様に、最表面近傍では $10^{20} \sim 10^{21} [\text{atoms}/\text{cm}^3]$ 前後と、多くの窒素を付与できるが、窒化が最表面近傍に限定される。

40

図 10 において、実験例 4 - 2 では、アモルファスシリコンの薄膜では、薄膜の深さ全域に渡って 10^{20} 前後の窒素を付与でき、 SiO_2 薄膜の表面に SiON (酸窒化シリコン) の薄膜を形成できる。このとき、 SiO_2 薄膜の窒素存在量は少なく、深部はほとんど窒化されていない。

図 11 において、実験例 4 - 3 では、真空紫外光を照射していないので、窒素の存在量は 10^{19} 前後と、実験例 4 - 2 に比べ 1 桁少なくなっている。

したがって、アモルファスシリコンを表面に存在させて、真空紫外光を照射することにより、高い濃度の酸窒化シリコン層 (酸窒化シリコン薄膜) を作製することができる。

50

【0039】

(実施の形態1の作用)

したがって、前記各実験例の結果および実施の形態1の構成より、希薄なアンモニア雰囲気中で真空紫外光を照射する実施の形態1の窒化処理装置Uでは、真空紫外光の照射によりアンモニアが分解され、基板K表面に吸着し、吸着した分子が真空紫外光の照射により基板Kの最表面が窒化される。特に、実施の形態1の窒化処理装置Uでは、アンモニアの分解、吸着速度が速いキセノンエキシマランプ2aを分解吸着用真空紫外光照射装置として使用し、表面反応の速度が速いアルゴンエキシマランプ2bを窒化処理用真空紫外光照射装置として使用しているため、効率良くアンモニアの分解、吸着および表面反応を発生させることができ、高効率で窒化することができる。

10

また、実施の形態1の窒化処理装置Uでは、基板Kを加熱していないので低温で窒化を行うことができ、ドリフトの発生や熱ダメージの発生を抑えることができる。この結果、基板Kの長寿命化を図ることができる。また、高温やプラズマダメージを嫌う環境下において、窒化珪素(シリコン)薄膜を作製することができる。

【0040】

さらに、実施の形態1の窒化処理装置Uでは、 SiO_2 のゲート酸化膜K2の最表面にアモルファスシリコン薄膜K2aが形成されているので、アモルファスシリコン薄膜K2aの最表面のみだけでなく全体に渡って効率よく窒化できる。このとき、極めて薄いゲート酸化膜K2の深部には影響をほとんど与えずに、表面側にのみ酸窒化シリコン($SiON$)の膜を作製できる。この結果、下地材料(ポリシリコン)との整合性の悪化も防止できる。また、アモルファスシリコン薄膜K2aの厚みを調整することで、酸窒化シリコン膜の厚みを自由に設定することもできる。

20

【0041】

(変更例)

以上、本発明の実施例を詳述したが、本発明は、前記実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内で、種々の変更を行うことが可能である。

例えば、前記実施の形態において、基板としてMOSFETを例示したが、これに限定されず、絶縁膜が必要なICやLSI、超LSI、RAM(Random Access Memory)、LCD(Liquid Crystal Display)等の電子回路や電子機器、論理回路等に適用可能である。

30

また、前記実施の形態において、窒化の効率を高めるために真空紫外光照射装置として2つのエキシマランプを使用することが望ましいが、1つのエキシマランプとする 것도可能である。なお、3つ以上のエキシマランプを使用することも可能である。

【0042】

さらに、前記実施の形態において、アルゴンエキシマランプとキセノンエキシマランプを例示したが、これらに限定されず、クリプトン(Kr_2)エキシマランプ(波長146nm)やアルゴンとキセノンの混合気体をエキシマガスとするエキシマランプ等従来公知の真空紫外光照射装置を使用することも可能であり、特に、波長が172nm以下のエキシマランプを使用することが好適である。

40

また、前記実施の形態において、窒化の効率を高めるために基板最表面にアモルファスシリコン薄膜K2aを形成することが望ましいが、省略することも可能である。

なお、前記アンモニアの流量や、照射時間、薄膜K2、K2aの厚さ等は設計に応じて任意に変更可能である。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】図1は本発明の窒化処理装置の実施の形態1の説明図である。

【図2】図2は実施の形態1の被膜形成基板としてのMOSFETの説明図であり、図2Aはゲート酸化膜表面が窒化される前の基板の説明図、図2Bはゲート酸化膜表面が窒化された状態の説明図、図2Cはゲート電極が形成された状態の説明図である。

50

【図 3】図 3 は本発明の実施の形態 1 の窒化の過程を説明する説明図である。

【図 4】図 4 は薄膜の窒化の実験装置および実験条件の説明図である。

【図 5】図 5 は薄膜の窒化の実験結果の説明図であり、横軸に最表面からの深さ、縦軸に水素および窒素の濃度とシリコンおよび酸素の二次イオン強度とをとったグラフである。

【図 6】図 6 はアンモニアの分解および吸着実験の実験装置と実験条件の説明図である。

【図 7】図 7 はアンモニアの分解、吸着反応の実験結果の説明図であり、図 7 A は実験例 2 - 1 において横軸に波数を取り縦軸に吸光度をとった FT - IR の実験結果のグラフ、図 7 B は図 7 A の結果から特定の波数に関して横軸に照射時間を取り縦軸に正規化された吸光度を取った実験結果のグラフ、図 7 C は実験例 2 - 2 において図 7 B と同様に横軸に照射時間を取り縦軸に正規化された吸光度を取った実験結果のグラフである。

10

【図 8】図 8 は横軸に波数、縦軸に吸光度をとった実験例 3 の実験結果の説明図であり、図 8 A は実験例 3 - 1 の実験結果のグラフ、図 8 B は実験例 3 - 2 の実験結果のグラフである。

【図 9】図 9 は実験例 4 - 1 の実験結果の説明図であり、横軸に最表面からの深さ、縦軸に水素、炭素および窒素の濃度とシリコンおよび酸素の二次イオン強度とをとったグラフである。

【図 10】図 10 は実験例 4 - 2 の実験結果の説明図であり、横軸に最表面からの深さ、縦軸に水素、炭素、窒素および酸素の濃度とシリコンの二次イオン強度とをとったグラフである。

【図 11】図 11 は実験例 4 - 3 の実験結果の説明図であり、横軸に最表面からの深さ、縦軸に水素、炭素、窒素および酸素の濃度とシリコンの二次イオン強度とをとったグラフである。

20

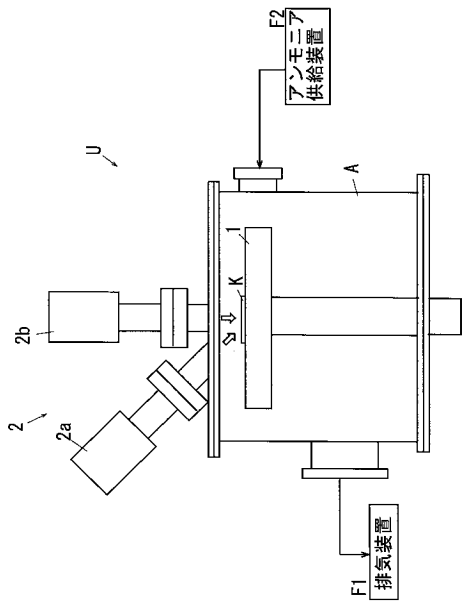
【符号の説明】

【 0 0 4 4 】

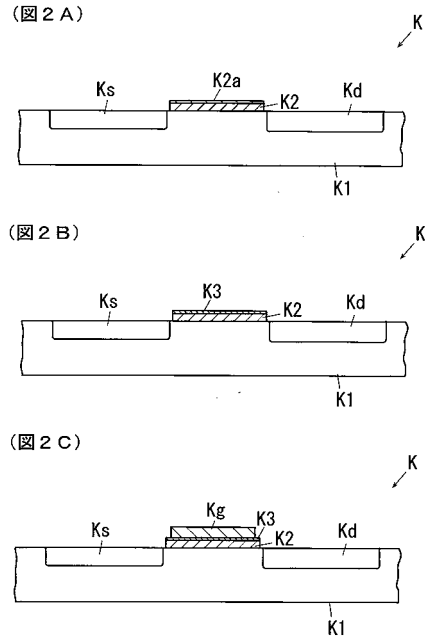
1 ... 基板支持部材、2 ... 真空紫外光照射装置、2 a ... 分解吸着用真空紫外光照射装置、2 b ... 窒化処理用真空紫外光照射装置、1 1 ... 実験装置、1 2 , 2 2 d ... 窓材、2 1 ... 実験装置、2 2 a ... 分解反応測定用光路、2 2 b ... 吸着反応測定用光路、2 2 c ... 検出器、A ... チャンバ、F 1 ... 排気装置、F 2 ... 窒素含有気体供給装置、F 2 a ... 供給路、K ... 被膜形成基板、K 1 ... シリコン下地層、K 2 ... ゲート酸化膜、K 2 a ... アモルファスシリコン薄膜、K 3 ... 酸窒化シリコン薄膜、K d ... ゲート電極、K d ... ドレイン電極、K s ... ソース電極、U ... 窒化処理装置。

30

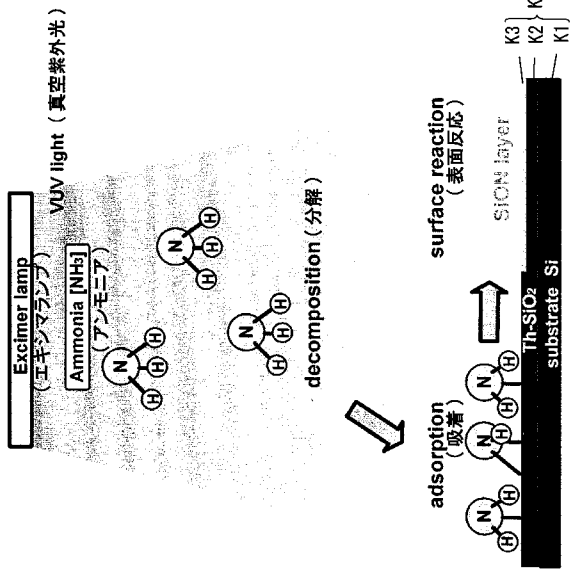
【図1】



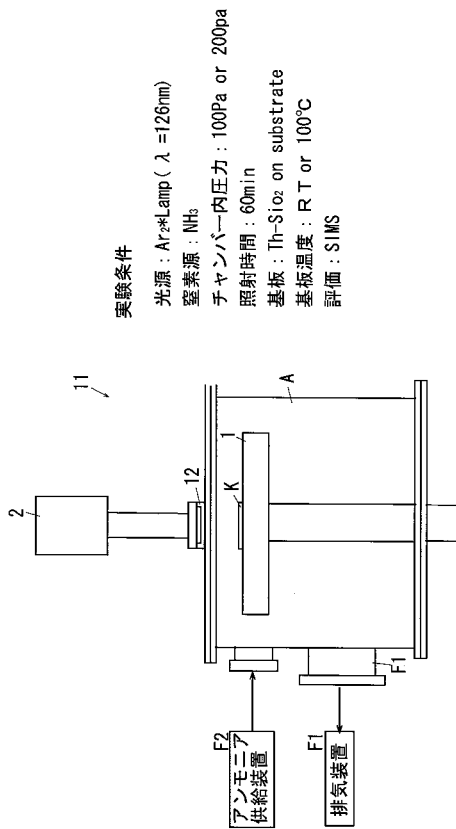
【図2】



【図3】



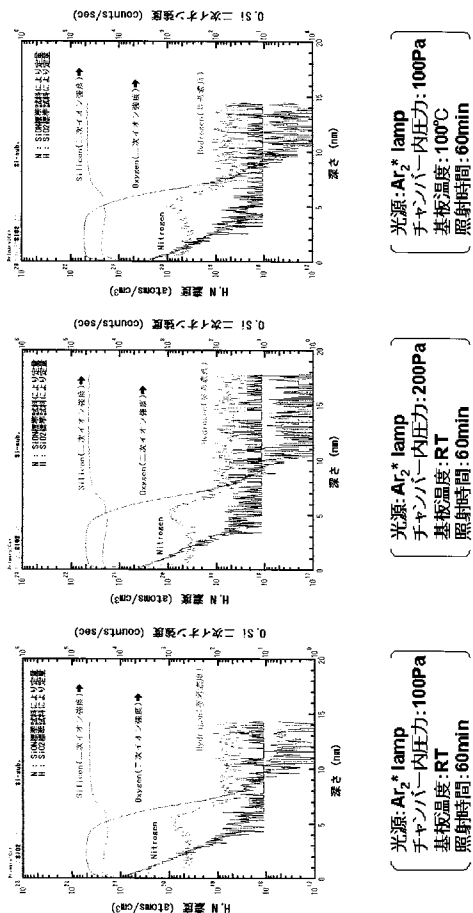
【図4】



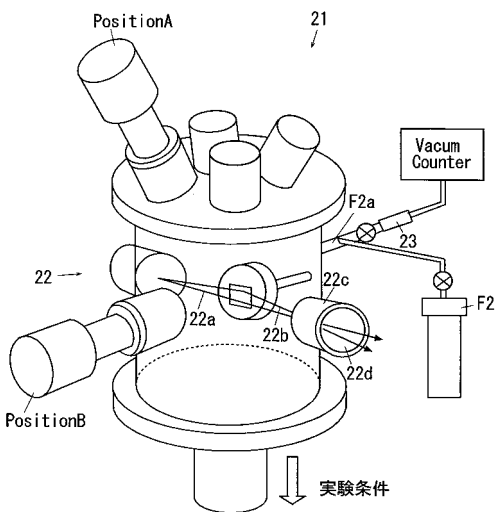
実験条件

光源: Ar₂Lamp (λ = 126nm)
 窒素源: NH₃
 チャンバー内圧力: 100Pa or 200pa
 照射時間: 60min
 基板: Th-SiO₂ on substrate
 基板温度: R T or 100°C
 評価: SIMS

【図5】



【図6】



光源: Xe₂* lamp (λ = 172nm)
Ar₂* lamp (λ = 126nm)

窒素源: NH₃

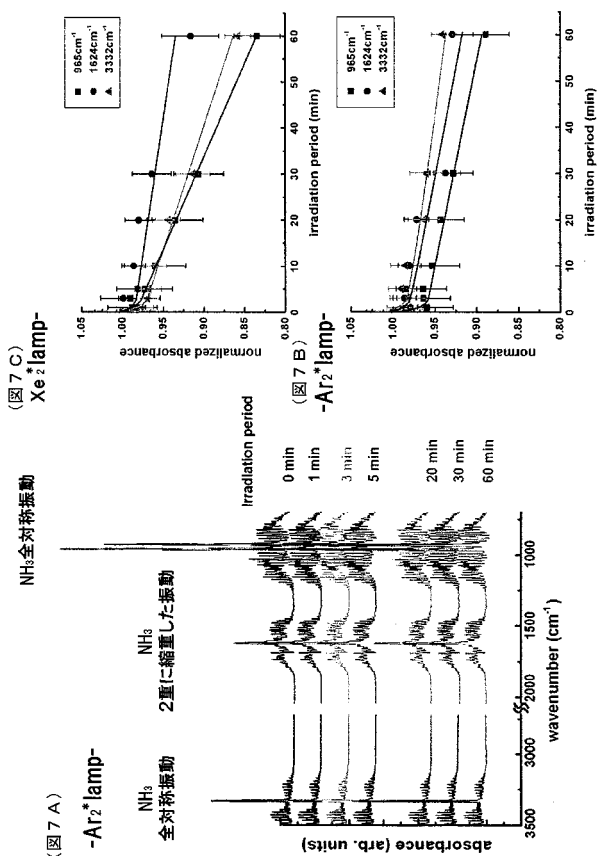
チャンバー内圧力: 10Torr

照射時間:
分解反応...Position B: 60min
吸着反応...Position A: 60min

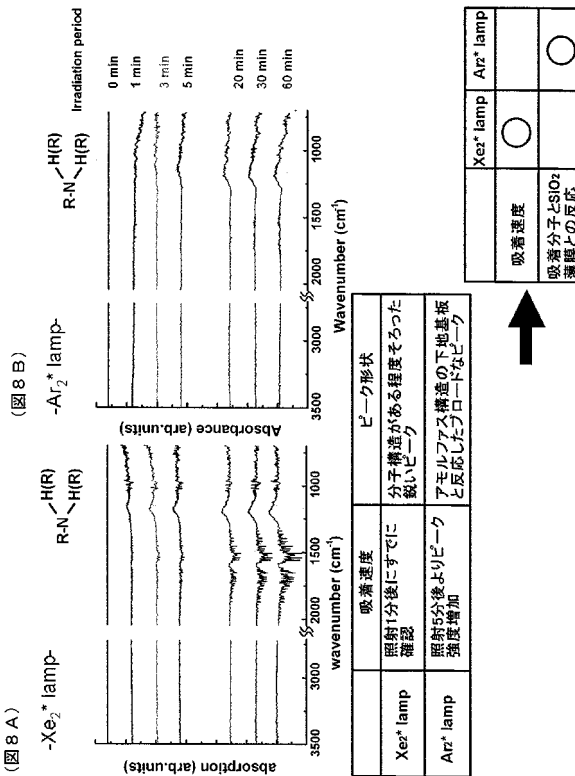
基板: Th-SiO₂ on Sisubstrate (Au)

測定: FT-IR (0-60min)

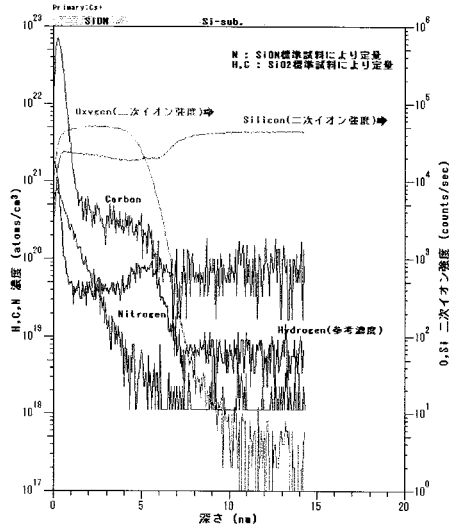
【図7】



【図8】

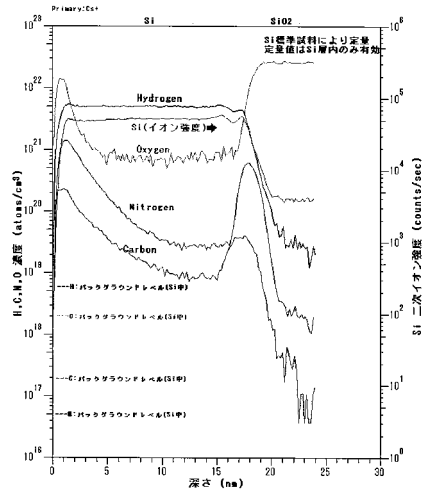


【 図 9 】



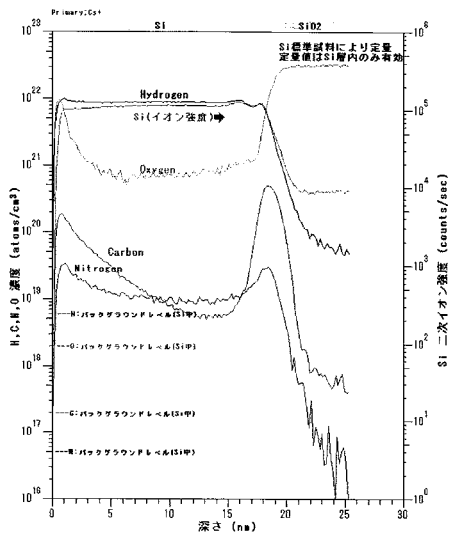
光源: Ar₂* lamp
 アンモニア流量: 170 sccm
 温度: RT
 時間: 60 min
 基板: Si

【 図 10 】



光源: Xe₂* lamp
 アンモニア流量: 450 sccm
 温度: RT
 照射時間: 30 min
 基板: SiO₂基板上にα-Si薄膜を作製したもの

【 図 11 】



光源: Nothing
 アンモニア流量: 170 sccm
 温度: RT
 時間: 30 min
 基板: SiO₂基板上にα-Si薄膜を作製したもの

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-045222(JP,A)

特開平02-050428(JP,A)

特開昭60-085534(JP,A)

特開昭56-029337(JP,A)

特開平11-204512(JP,A)

特開昭63-239811(JP,A)

Toshihiro Sugii, Takashi Ito, and Hajime Ishikawa, Excimer laser enhanced nitridation of silicon substrates, Appl. Phys. Lett., 米国, 1984年11月 1日, 45(9), 966-968
ISHIKAWA Y, KOBAYASHI I, NAKAMICHI I (Nippon Inst. Technology, Saitama), Enhanced-Nitridation of Silicon by UV-Irradiation., Jpn J Appl Phys Part 2, 日本, 1992年 4月 15日, Vol.31 No.4B, Page.L443-L445

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/318

H01L 21/31