



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 35 054 T2 2007.01.04**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 703 187 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 35 054.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 113 254.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **23.08.1995**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.03.1996**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.06.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.01.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C01B 13/11 (2006.01)**
C01B 13/10 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

22415194 24.08.1994 JP

29909294 09.11.1994 JP

(73) Patentinhaber:

**Ebara Corp., Tokio/Tokyo, JP; Kabushiki Kaisha
Toshiba, Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:

Eisenführ, Speiser & Partner, 80335 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**Harada, Minoru, Fujisawa-shi, Kanagawa-ken, JP;
Shinjo, Ryoichi, Kohoku-ku, Yokohama-shi,
Kanagawa-ken, JP; Tsujimura, Manabu,
Yokohama-shi, Kanagawa-ken, JP; Nakata,
Rempei, Kamakura-shi, Kanagawa-ken, JP;
Miyazaki, Kunihiro, Nerima-ku, Tokyo, JP; Kaji,
Naruhiko, Yokohama-shi, Kanagawa-ken, JP;
Nakano, Yutaka, Ichikawa-shi, Chiba-ken, JP**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Ozonerzeugung und Methoden zur Benutzung der Vorrichtung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen von Ozon. Insbesondere betrifft sie ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Herstellen eines Ozongases, dessen Reinheit und Konzentration dazu ausreichend hoch sind, dass es zur Verwendung in einem Halbleiterherstellungsprozess und bei ähnlichen Anwendungen geeignet ist. Die Erfindung betrifft auch Verfahren zur Verwendung des hergestellten Ozons.

[0002] Das Dokument JP-A-57183304, wie in WPI, Derwent Abstracts, Woche 8251, Nr. 82-10078 berichtet wird, beschreibt einen Ozonisator, der mit einem Gasdurchflusssystem verbundenen ist, welches am Einlass des Ozonisators eine wärmefreie Gastrockenvorrichtung unter Verwendung eines Feuchtigkeitsabsorptionsmittels für Luft, und eine erwärmbare Gastrockenvorrichtung zum Trocknen von Luft am Einlass des Ozonisators und zum Entfernen von NO_x am Auslass des Ozonisators aufweist.

[0003] Das Dokument JP-A-1282104, wie in 6001 Chemical Abstracts 113(1990), Juli 9, Nr. 2 berichtet wird, beschreibt eine Vorrichtung zur stabilen Erzeugung eines hochkonzentrierten Ozons mit einer stillen Entladungszelle und einem Mischer zum Vermischen von hochreinem O_2 mit 1,0 bis 10,0 Vol.-% anderer hochreiner Gase wie Ar, N_2 , He und CO_2 .

[0004] Das Dokument JP-A-57095808, wie in Patent Abstracts of Japan, Band 006, Nr. 180 (C-125), 14. September 1982 berichtet wird, beschreibt eine Apparatur zur Erzeugung von Ozon mit einer Anlage zur stillen Entladung und einer Vorrichtung zum Entfernen von NO , mit einem Waschturm, in dem der größte Teil des NO_x , welcher hauptsächlich aus N_2O_5 einer sehr hohen Wasserlöslichkeit besteht, mit Wasser entfernt wird.

[0005] Das Dokument JP-A-53095193, wie in WPI, Derwent Abstracts, Woche 7838, Nr. 78-68139A berichtet wird, beschreibt die Herstellung von Ozon durch stille Entladung in mehreren Entladungsröhren, welche Sauerstoff- und Stickstoffgase enthalten und über Adsorber, die mit NO_x -adsorbierenden Substanzen wie Silikagel gefüllt sind, in Reihe miteinander verbunden sind.

[0006] Bei Ozonisatoren von der bei der Erfindung in Betracht gezogenen Art, welche Ozongas hoher Reinheit und Konzentration zu erzeugen vermögen, ist Edelstahl oder korrosionsbeständiger Stahl als Baumaterial der Teile eingesetzt worden, welche mit dem Ozongas in Kontakt kommen. Da ein Halbleiterherstellungsprozess von der Emission feiner Teilchen und von abgegebenen Gasen nachteilig beeinflusst wird, kommt der Edelstahl oder korrosionsbeständige Stahl zum Einsatz, nachdem er einem Elektropolieren unterzogen worden ist.

[0007] Zusätzlich ist im Hinblick auf die Herstellung eines hochkonzentrierten Ozons ein Sauerstoffgas mit einer Beimischung von Stickstoffgas als Speisegas eingesetzt worden.

[0008] Eine Problem bei der Verwendung von Materialien aus Edelstahl oder korrosionsbeständigem Stahl in den Teilen eines Ozonisators, welche mit dem Ozongas in Kontakt kommen, besteht darin, dass sehr geringe Mengen an Verbindungen des Chroms (Cr) in dem Produktgas enthalten sind. Als Grund für das Entstehen von Chromverbindungen ist anzunehmen, dass das Sauerstoffgas (O_2) mit einer Beimischung von Stickstoffgas (N_2) als Speisegas verwendet und NO_x aus dem Stickstoff innerhalb der ozonerzeugenden Zellen erzeugt wird, wobei das entstehende NO_x mit den sehr geringen Mengen an Wasser reagiert, welches an der Oberfläche des Edelstahls oder korrosionsbeständigen Stahls adsorbiert ist, wodurch Salpetersäure entsteht, welche wiederum mit dem Edelstahl oder korrosionsbeständigen Stahl zur Reaktion kommt, um Cr-Verbindungen zu erzeugen. Es ist zu erwarten, dass SO_x und HF zusätzlich zu NO_x gebildet werden, wenn CF_4 , SF_8 und NF_3 zu Sauerstoffgas (O_2) zugegeben werden, wobei dies eine weitere Ursache für das Entstehen der Cr-Verbindungen sein könnte.

[0009] Die Verunreinigung von Ozongas mit geringen Mengen an Cr-Verbindungen hat bisher bei dem Prozess zur Halbleiterherstellung zu keinen besonderen Bedenken geführt. Mit der neueren Ausweitung des Umfangs der Anwendungen von Ozongas werden jedoch die Cr-Verbindungen in dem in der Halbleiterherstellung verwendeten Ozongas zu einem Problem, und dennoch stehen heute keine wirksamen Mittel zum Umgang mit diesem Problem zur Verfügung.

[0010] Die vorliegende Erfindung ist unter diesen Umständen entstanden und hat zur Aufgabe, ein Verfahren zum Erzeugen von Ozongas vorzusehen, welches einen bedeutend reduzierten Gehalt an Cr-Verbindungen aufweist.

[0011] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, Verfahren zur Verwendung des auf diese Weise hergestellten Ozongases vorzusehen.

[0012] Die erste Aufgabe der Erfindung kann gelöst werden durch ein Verfahren zum Erzeugen von Ozongas durch Anlegen einer hohen Spannung an ein Sauerstoff enthaltendes Speisegas, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Speisegas aus Sauerstoffgas besteht, welchem 12 bis 20 Vol.-% Kohlendioxid oder 10 bis 20 Vol.-% Kohlenmonoxid beigemischt worden ist.

[0013] Im Vergleich mit dem bekannten Stickstoffgas, vermag das Kohlendioxid die Konzentration des erzeugten Ozons zu erhöhen.

[0014] Die zweite Aufgabe der Erfindung kann gelöst werden durch ein Verfahren zum Bilden eines Metalloxidfilms durch die Reaktion zwischen einem Metall oder einer Metallverbindung und Ozon, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Ozon durch Anlegen einer hohen Spannung an ein Speisegas hergestellt wird, welches aus Sauerstoff besteht, welchem 12 bis 20 Vol.-% Kohlendioxid oder 10 bis 20 Vol.-% Kohlenmonoxid beigemischt worden ist. Das Metall und die Metallverbindung können Silicium bzw. eine Organosilanverbindung sein.

[0015] Die zweite Aufgabe der Erfindung kann auch gelöst werden durch ein Verfahren zum Entfernen einer organischen Verbindung durch Verbrennung mit Ozon, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Ozon durch Anlegen einer hohen Spannung an ein Speisegas hergestellt worden ist, welches aus Sauerstoff besteht, welchem 12 bis 20 Vol.-% Kohlendioxid oder 10 bis 20 Vol.-% Kohlenmonoxid beigemischt worden ist.

[0016] Die Verwendung des vorstehend beschriebenen Speisegases bei der vorliegenden Erfindung gewährleistet, dass auch wenn in dem stromabwärts der Ozonerzeugungszelle im Ozonisator liegenden Ozongaslieferweg, wie im Stand der Technik, ein Edelstahl oder korrosionsbeständiger Stahl bei mindestens den Teilen eingesetzt worden ist, welche mit dem Ozongas in Kontakt kommen, keine Gelegenheit zur Erzeugung von Cr-Verbindungen im dem Ozongaslieferweg besteht, welcher sich stromabwärts der Ozonerzeugungszelle befindet, wodurch die Möglichkeit ausgeschaltet wird, dass das Ozongas hoher Reinheit und Konzentration, das in der Ozonerzeugungszelle hergestellt worden ist, durch Cr-Verbindungen verunreinigt wird.

[0017] [Fig. 1](#) zeigt eine schematische Anordnung des Ozonisators gemäß der vorliegenden Erfindung;

[0018] [Fig. 2](#) ist eine graphische Darstellung, welche die Beziehung zwischen dem CO₂-Gehalt und der Ozonkonzentration zeigt.

[0019] [Fig. 3](#) ist eine schematische Darstellung einer Anlage zum Überprüfen der Menge der Cr-Verunreinigung;

[0020] [Fig. 4](#) zeigt eine schematische Anordnung einer Vorrichtung, die zur Bildung eines Metalloxids gemäß der Erfindung verwendet wird.

[0021] [Fig. 5\(a\)](#) und [5\(c\)](#) zeigen die Strom-Spannungs-Charakteristiken von zwei Siliciumoxidfilmen; und

[0022] [Fig. 6](#) zeigt eine schematische Anordnung einer Vorrichtung zur Filmbildung gemäß der Erfindung bei Anwendung in einem CVD-Verfahren.

[0023] Nachstehend wird die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele näher erläutert, jedoch ist zu beachten, dass die Erfindung in keiner Weise auf diese Beispiele eingeschränkt ist.

Beispiel 1

[0024] [Fig. 1](#) zeigt eine schematische Anordnung des Ozonisators gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0025] In [Fig. 1](#) bezeichnet das Bezugszeichen **1** eine Sauerstoffgasquelle, und **2** eine Kohlendioxid- oder Kohlenmonoxidgasquelle. Die aus diesen Gasquellen austretenden Gase werden bezüglich ihrer Drücke mit Regulatoren **3** und **4** gesteuert und bezüglich ihrer Strömungsgeschwindigkeiten mit Massendurchsatz-Steuergeräten **5** und **6** auf Konstanz geregelt und dann als Speisegas einem Ozonisator **10** zugeführt. In alternativer Weise kann eine vorher hergestellte Mischung aus Sauerstoffgas mit Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid als Speisegasquelle eingesetzt werden.

[0026] Eine Ozon erzeugende Zelle **11** enthält eine oder mehrere (nicht gezeigte) Zelleneinheiten, die jeweils über ein Rohr **29** mit einem Druckregulierventil **32** verbunden sind. Das Druckregulierventil **32** ist über ein Rohr **30** mit einem Gasfilter **32** verbunden, und der Gasfilter **32** ist über ein Rohr **31** mit einem Ozongasauslass **34** verbunden. Das Rohr **29**, das Druckregulierventil **32**, das Rohr **30**, der Gasfilter **33** und das Rohr **31** bilden einen Ozongasliefersweg, durch den Ozongas aus der Ozon erzeugenden Zelle **11** geliefert wird. Wie nachstehend beschrieben werden soll, wird für die Teile des Ozonlieferwegs, welche mit dem Ozongas in Kontakt kommen, ein Material aus Edelstahl oder korrosionsbeständigem Stahl eingesetzt.

[0027] Eine Hochfrequenz-Hochspannungsquelle **35** ist zum Anlegen einer Hochfrequenz-Hochspannung unter der Steuerung einer Steuereinheit **36** an die Elektroden der Ozon erzeugenden Zelle **11** vorgesehen. Das Druckregulierventil **32** reguliert unter der Steuerung der Steuereinheit **36** den Druck in der Ozon erzeugenden Zelle **11** auf einen vorbestimmten Pegel. Der Gasfilter **33** entfernt feine Teilchen und andere Verunreinigungen, die in dem Ozongas enthalten sind, das aus der Ozon erzeugenden Zelle **11** abgegeben wird.

[0028] Eine Kühleinheit **37** ist zum Beliefern der Ozon erzeugenden Zelle **11** mit zirkulierendem entionisiertem Wasser vorgesehen. Die Kühleinheit **37** ist in der Weise ausgelegt, dass Kühlwasser durch einen Einlass **38** hineinfließt und durch einen Auslass **39** hinausfließt. Entionisiertes Wasser aus der Ozon erzeugenden Zelle **11** wird vom eingeführten Kühlwasser gekühlt, und an diese zurück geleitet. Auf diese Weise kann die von einer Entladung, wie eine stille Entladung, erzeugte Wärme entfernt werden, die sich innerhalb der Ozon erzeugenden Zelle entwickelt, wodurch die Zelle gekühlt wird.

[0029] In dem auf diese Weise ausgebildeten Ozonisator wird die Ozon erzeugende Zelle **11** mit einer vorbestimmten hochfrequenten Hochspannung aus der Energiequelle **35** und einem Speisegas aus den Gasquellen **1** und **2** versorgt, und es wird Ozongas in der Zelle erzeugt. Das erzeugte Ozongas fließt durch das Rohr **29** und durchläuft das Druckregulierventil **32**, um in den Gasfilter **33** einzutreten. Nachdem es mittels des Filters **33** von feinen Teilchen und anderen Verunreinigungen befreit worden ist, fließt das Ozongas durch das Rohr **31** und verläßt den Ozonisator durch den Auslass **34**, um einem nachfolgenden Prozess, wie ein Halbleiterherstellungsprozess, zugeführt zu werden.

[0030] Eine Ozon erzeugende Zelle **11** hatte die nachstehend angegebenen Spezifikationen, und es wurde der Ozonisator unter den ebenfalls nachstehend angegebenen Bedingungen betrieben.

(Spezifikationen)

Elektrodengeometrie	: Grabenelektrode
Elektrodenmaterialien	: Dielektrische Platten aus Saphir für die Hochspannungsseite und ein mit einem Dielektrikum beschichtetes reines Aluminium für die geerdete Seite
Kühlverfahren	: Beide Elektroden mit entionisiertem Wasser gekühlt
Entladungsspannung	: 9,5 kV _{p-p}
Entladungsfrequenz	: 12 kHz

(Betriebsbedingungen)

Speisegasdruck	: 1,0 kp/cm ² Überdruck = 0.98 bar Überdruck
Speisegasfließgeschwindigkeit	: 7,5 NL/min
Fließgeschwindigkeit des entionisierten Kühlwassers	: 20 L/min
Temperatur des entionisierten Kühlwassers	: 20°C

[0031] [Fig. 2](#) ist eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen dem CO₂ Gehalt und der Ozonkonzentration. Unter Verwendung eines aus Sauerstoff (O₂) und einer Beimischung von Kohlendioxid (CO₂) oder Kohlenmonoxid (CO) bestehenden Speisegases, kann ein NO_x-freies Ozongas mit der Ozon erzeugenden Zelle **11** hergestellt werden, so dass auch wenn in den mit dem Ozongas in Kontakt kommenden Teilen des stromabwärts der Ozon erzeugenden Zelle **11** liegenden Ozongaslieferswegs, welcher aus dem Rohr **29**, dem Druckregulierventil **32**, dem Rohr **30**, dem Gasfilter **33** und dem Rohr **31** besteht, ein Material aus Edelstahl oder

korrosionsbeständigem Stahl verwendet worden ist, das durch den Auslass **15** aus dem Ozonisator austretende Produktgas keine Cr-Verbindungen enthält und somit einem nachfolgenden Prozess als ein Ozongas frei von Cr-Verunreinigungen zugeführt werden kann.

[0032] [Fig. 3](#) ist eine schematische Darstellung eines Systems zur Überprüfung der Menge an Cr-Verunreinigungen. In [Fig. 3](#) bezeichnet das Bezugszeichen **10** einen Ozonisator, und **11** eine Ozon erzeugende Zelle. Der Ozon erzeugenden Zelle **11**, welcher eine zwischen Elektroden anliegende hochfrequente Hochspannung zugeführt wurde, wurden auch Sauerstoffgas und Kohlendioxidgas (CO₂) oder Stickstoffgas mit vorbestimmten Geschwindigkeiten zugeführt; das Sauerstoffgas wurde aus einem für Sauerstoff (O₂) bestimmten Gasmassendurchsatz-Steuergerät **5** geliefert, und das Kohlendioxidgas (CO₂) oder Stickstoffgas wurde als Zusatzgas aus einem CO₂- oder N₂-Gasmassendurchsatz-Steuergerät **6** geliefert. Das in der Zelle **11** erzeugte Ozongas durchsetzte ein Rohr **40** aus Teflon (eingetragenes Warenzeichen), ein Rohr **41** aus einem korrosionsbeständigem Stahl und ein Teflonrohr **40**, aus dem es in eine Teflonkammer **42** eingeblasen wurde; das Ozongas aus der Teflonkammer **42** wurde durch ein Teflonrohr **40** geführt, um in eine Ozonkracksäule **44** einzutreten, aus welcher ein gekracktes Ozongas austrat.

[0033] Die Kammer **42** enthielt einen Siliciumwafer **43**, und es wurde die Menge an Cr-Ablagerung auf der Oberfläche des Siliciumwafers **43** mit einem (nicht gezeigten) Röntgenfluoreszenz-Analysator unter Totalreflexion analysiert, um die Menge an Cr-Verunreinigungen zu überprüfen.

[0034] Die Bedingungen einer mit dem in [Fig. 3](#) gezeigten System durchgeführten Prüfung, und auch die Ergebnisse der Prüfung, sind nachstehend angegeben:

Prüfbedingunaen

Ozongaskonzentration	: 8 Vol.-%
Speisegasfließgeschwindigkeit	: 10 NL/min
Druck in der Ozon erzeugenden Zelle	: Atmosphärendruck
Reinheit des Speisegases	: 99,9995% bei Sauerstoff (O ₂) sowie auch Stickstoff (N ₂), und 99,999 bei Kohlendioxid (CO ₂)
Ozongaseinblasdauer	: 10 min
Durchmesser des Siliciumwafers	: 6 Zoll = 15,24 cm

Prüfergebnisse

(1) Cr-Verunreinigung in dem Fall, in dem das Speisegas aus Sauerstoffgas (O₂) mit einer Beimischung von 0,8 Vol.-% Stickstoffgas (N₂) bestand:

1×10^2 bis 1×10^3 Atome/cm²;

(2) Cr-Verunreinigung in dem Fall, in dem das Speisegas aus Sauerstoffgas (O₂) mit einer Beimischung von 12 Vol.-% Kohlendioxidgas (CO₂) bestand:

$< 1 \times 10^{10}$ Atome/cm (unterhalb der Wahrnehmungsgrenze mit einem Röntgenfluoreszenz-Analysator unter Totalreflexion).

[0035] Somit weist der Ozonisator der Erfindung den Vorteil auf, dass auch wenn in dem Ozongasfließweg, der sich von dem Auslass **34** bis zu einem nachfolgenden, das erzeugte Ozongas verwendenden Prozess erstreckt, ein Material aus Edelstahl oder einem korrosionsbeständigem Stahl bei mindestens den Teilen eingesetzt worden ist, die mit dem Ozongas in Kontakt kommen, ein sauberes Ozongas, welches nicht mit Cr-Verbindungen verunreinigt ist, dem nachfolgenden Prozess zugeführt werden kann.

[0036] Während das vorstehende Beispiel die Verwendung von Kohlendioxid als dem Sauerstoff zuzugebendes Zusatzgas betrifft, wird darauf hingewiesen, dass ähnliche Ergebnisse unter Einsatz von Kohlenmonoxid als Zusatzgas erhalten wurden.

Beispiel 2

[0037] [Fig. 4](#) zeigt einen Versuchsaufbau, welcher gemäß der vorliegenden Erfindung zur Bildung eines Me-

taloxids verwendet wurde. Die Apparatur bestand aus einer Oxidationsanlage mit Zuführung von Einzelflachgut, welche eine Lade-Schleusenkammer **50**, eine Transportkammer **51** und eine mit einem Ozongenerator **11** verbundene Oxidationskammer **52** umfasste. Dem Ozongenerator **11** wurde eine Mischung aus Sauerstoffgas **1** einer Reinheit von mindestens fünf Neunen (99,999%) und mindestens einem Gas **45** einer Reinheit von mindestens fünf Neunen, welches aus Stickstoff-, Kohlendioxid- und Kohlenmonoxidgas ausgewählt war, zugeführt. Das Sauerstoffgas **1** war mit einem Gasreiniger zur Erzielung eines Taupunkts von 90 °C oder darunter behandelt worden. Unter Verwendung dieser Mischung als Speisegas wurde dem Ozongenerator **11** eine Hochspannung zwischen Elektroden zugeführt, um Ozon zu erzeugen. Das erzeugte Ozon wurde durch ein Rohr aus SUS 316L in die Oxidationskammer **52** eingeführt, welche eine Heizeinrichtung enthielt, mit der ein Si-Substrat **46** bis zu 1000 °C erwärmt werden konnte. Die Lade-Schleusenkammer **50** war mit einer Trockenpumpe **47** verbunden. Die Transportkammer **51** war mit einer Turbomolekularpumpe **48** und einer Trockenpumpe **47** verbunden. Die Oxidationskammer **52** war über ein Regelventil **49** mit einer Turbomolekularpumpe **48** und einer Trockenpumpe **47** verbunden. In den jeweiligen Kammern konnte ein Druck von einer Atmosphäre bis 10^{-1} Pa, 10^{-4} Pa und 500 bis 10^{-4} Pa eingestellt werden. Die Kammer **50** war mittels eines Absperrventils **53** von der Atmosphäre isoliert, die Kammern **50** und **51** waren mittels eines Absperrventils **54** voneinander isoliert und die Kammern **51** und **52** waren mittels eines Absperrventils **55** voneinander isoliert.

[0038] Unter Verwendung der in [Fig. 4](#) gezeigten Apparatur wurde nach der folgenden Verfahrensweise ein Oxidfilm gebildet. Zuerst wurde ein Si-Substrat **46** in einer Kassette in die Lade-Schleusenkammer **50** eingesetzt, welche dann auf 0,1 Pa evakuiert wurde. Danach wurden die Absperrventile **54** und **55** geöffnet und es wurde das Substrat **46** in die Oxidationskammer **52** transportiert. Danach wurde das Absperrventil **55** geschlossen und das Substrat **46** auf 850 °C erwärmt, wobei der Druck in der Oxidationskammer **52** bei 10^{-4} Pa gehalten wurde. Wenn die Temperatur des Substrats **46** den gewünschten Pegel erreicht hatte, wurden 8 Vol.-% Ozon in die Oxidationskammer **52** eingelassen, während in dieser der Druck durch Einstellen des Regelventils **49** auf 400 Pa geregelt wurde. Auf diese Weise wurde das Si-Substrat **46** zur Bildung eines Siliciumoxidfilms einer Dicke von 8 nm oxidiert. Die Oxidationsgeschwindigkeit betrug 0,5 nm/min. Wurde ein aus einer Mischung mit N₂ hergestelltes Ozongas verwendet, war die Oxidationsgeschwindigkeit unregelmäßig. Die auf diese Weise aufgetragenen Filme wurden durch Atomabsorption und SIMS auf Verunreinigungen analysiert. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle gezeigt.

Tabelle 1

Verunreinigungen in Siliciumoxidfilmen

	Fe	Ni	Cr	C
	(Atomabsorption)			(SIMS)
O ₂ + 12% CO ₂	N.N.*	N.N.	N.N.	N.N.
O ₂ + 0,8% N ₂	N.N.	N.N.	5 x 10 ¹²	N.N.
O ₂	N.N.	N.N.	N.N.	N.N.
Nachweisgrenze	4 x 10 ⁹ Atome/cm ²	2 x 10 ⁹ Atome/cm ²	4 x 10 ⁹ Atome/cm ²	1 x 10 ¹⁸ Atome/cm ²

* N.N. = unterhalb der Nachweisgrenze

[0039] Tabelle 1 zeigt, dass wenn das Ozongas, welches nach dem Stand der Technik aus einer Mischung von Sauerstoffgas **1** mit 0,8 Vol.-% Stickstoffgas **45** hergestellt und durch das SUS-Rohr zugeführt worden war, zum Oxidieren des Si-Substrats verwendet wurde, eine wahrnehmbare Menge an Cr in dem resultierenden Siliciumoxidfilm enthalten war. Wie bereits im Zusammenhang mit dem Stand der Technik erwähnt worden ist, wäre diese Erscheinung auf die Verunreinigung mit Cr zurückzuführen, welche infolge einer Anätzung der Cr-Oxide auf der Innenoberfläche des SUS-Rohres durch das Produkt der Reaktion zwischen dem NO_x in dem Ozongas und dem auf der Innenoberfläche des SUS-Rohres adsorbierten H₂O auftritt. Wenn jedoch das erfindungsgemäß aus einer Mischung von Sauerstoffgas **1** mit 12% Kohlendioxidgas **45** hergestellte Ozongas zur

Oxidation des Si-Substrats durch das SUS-Rohr zugeführt worden, enthielt der entstandene Siliciumoxidfilm kein Cr.

[0040] Dies wäre auf die Abwesenheit von NO_x , welches andernfalls ein Anätzen von Cr-Oxiden verursachen würde, aus dem Ozongas zurückzuführen. Tabelle 1 zeigt auch, dass der Siliciumoxidfilm trotz der Gegenwart von 12 Vol.-% CO_2 von einer Verunreinigung durch C und anderen organischen Materialien frei war. Dies wäre auf die stark oxidierende Wirkung des Ozongases zurückzuführen. Somit weisen die erfindungsgemäß gebildeten Siliciumoxidfilme ebenso geringe Pegel an Verunreinigungen auf, wie die Siliciumoxidfilme, welche durch Oxidation von Si-Substraten mit O_2 -Gas in einem Heißwand-Oxidationsofen hergestellt werden.

[0041] In einem weiteren Versuch wurden Si-Substrate vom p-Typ (Flächenorientierung = 100; spezifischer Widerstand = $10 \Omega\text{-cm}$) nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren zur Bildung von Siliciumoxidfilmen einer Dicke von 100 nm oxidiert. Die Siliciumoxidfilme wurden jeweils mit polykristallinen Si-Elektroden vom n-Typ (einer Breite von $0,1 \text{ cm}^2$) belegt, um MOS-Kondensatoren herzustellen, deren C-V-Charakteristiken (Strom/Spannung) ausgewertet wurden. Die Ergebnisse sind in **Fig. 5(a)** und **5(b)** gezeigt. Wie **Fig. 5(a)** zeigt, ergab sich bei dem MOS-Kondensator mit einem Siliciumoxidfilm, welcher durch Oxidation des Si-Substrats mit dem Ozongas, das gemäß dem Stand der Technik aus einer Mischung von Sauerstoffgas **1** und 0,8 Vol.-% Stickstoffgas **45** erzeugt worden war, eine Änderung der Flachbandspannung (ΔV_{FB}) von etwa -1 V . Obwohl der genaue Grund dieser Erscheinung unklar ist, könnte der von dem Cr in dem aufgetragenen Film erzeugte Pegel der Oberflächenenergie eine Wirkung ausgeübt haben. Dagegen ergab sich bei dem MOS-Kondensator mit einem Siliciumoxidfilm, welcher durch Oxidation des Si-Substrats mit dem Ozongas, das erfindungsgemäß aus einer Mischung von Sauerstoffgas **1** und 12 Vol.-% Kohlendioxidgas **45** erzeugt worden war, keine Änderung von ΔV_{FB} (siehe **Fig. 5(b)**).

[0042] Die nach den beiden vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellten Siliciumoxidfilme wurden bezüglich ihrer Haltespannungen ausgewertet. Es konnten die Siliciumoxidfilme, egal ob hergestellt durch Oxidation des Si-Substrats mit dem aus einer Mischung von Sauerstoffgas **1** und 0,8 Vol.-% Stickstoffgas **45** oder aus einer Mischung von Sauerstoffgas **1** und 12 Vol.-% Kohlendioxid **45** erzeugten Ozongas, Spannungen von 10 MV/cm und darüber bei mindestens 90% der Messpunkte widerstehen. Dagegen konnte der durch Oxidation des Si-Substrats in einem Oxidationsofen vom Heißwandtyp hergestellte Siliciumoxidfilm Spannungen von 10 MV/cm und darüber bei nur 50% der Messpunkte widerstehen. Obwohl der genaue Grund dieser Erscheinung unklar ist, könnte die Entfernung von organischem Material von der Substratoberfläche ein Faktor gewesen sein.

[0043] Während das vorstehende Beispiel auf das Verfahren zur Bildung von Siliciumoxidfilmen unter Verwendung von 8 Vol.-% Ozongas gerichtet ist, welches aus einer Mischung von O_2 und 12 Vol.-% CO_2 hergestellt worden war, ist hinzuzufügen, dass ähnliche Ergebnisse unter Verwendung von Ozongas erhalten wurden, welches aus Mischungen von O_2 und 12 bis 20 Vol.-% CO_2 oder 10 bis 20 Vol.-% CO hergestellt worden war. Dies traf auch in dem Fall zu, in dem die Ozonkonzentration von 3 bis 10 Vol.-% variiert wurde.

[0044] Ein weiterer Vorteil des Einsatzes des erfindungsgemäß hergestellten Ozongases besteht darin, dass die auf Substraten aufgetragenen organischen Filme (Resistfilme) unter Verhinderung derer Verunreinigung mit Cr entfernt werden können.

Beispiel 3

[0045] Die vorliegende Erfindung ist anwendbar bei einem Prozess zur Gasphasenabscheidung nach chemischem Verfahren (CVD), und es ist eine Apparatur zur Filmbildung mit diesem Prozess schematisch in **Fig. 6** gezeigt. Bezeichnet durch **58** in **Fig. 6** ist eine CVD-Kammer, die mit Quellgasen aus einem TEOS-Speiser **59** und einem O_3 -Generator **10** beliefert wird; die Quellgase strömen durch einen Sprühverteilerkopf **62** und werden auf einen Wafer **57** gerichtet. Die CVD-Kammer **58** wird über eine Absaugöffnung von einer Evakuiereneinrichtung evakuiert.

[0046] Die nachfolgende Beschreibung betrifft die Verwendung von Tetraethoxysilan (TEOS) als Organosilanverbindung. Zum Abscheiden eines Siliciumoxidfilms wurde der Wafer **57** zuerst auf eine Heizeinrichtung **56** gesetzt, welche auf $400 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt wurde. Der Ozongenerator **11** wurde mit O_2 und CO_2 bei Fließgeschwindigkeiten von 5 NL/min bzw. $750 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ beliefert, um O_3 zu erzeugen, welches der CVD-Kammer **58** zugeführt wurde.

[0047] Das erzeugte O_3 hatte eine Konzentration von 8 Vol.-%, die mit dem Pegel vergleichbar war, der mit

einer Zugabe von 0,8% N₂ erreichbar ist.

[0048] Während das Hineinfließen des O₃ in die CVD-Kammer aufrechterhalten blieb, wurde in dieser der Druck bei 53 kPa gehalten, und es wurde von einem Träger-N₂ (4 NL/min) getragenes TEOS mit einer Fließgeschwindigkeit von 20 Ncm³/min in die CVD-Kammer eingelassen, wodurch ein Siliciumoxidfilm gebildet wurde. Der Film war von einer derartigen Dicke, dass er als dielektrischer Film dienen konnte, welcher zur Bildung einer erzielten Halbleitervorrichtung erforderlich ist.

[0049] Unter den zum Einsatz kommenden Bedingungen der Filmbildung war es möglich, mit dem Siliciumoxidfilm eine Nut (Öffnungsbreite: 0,35 µm; Querschnitts-Seitenverhältnis: 3) zu füllen, ohne Leerräume zu hinterlassen. Der Film war auch frei von einer Verunreinigung mit Cr, wie diese im Stand der Technik üblich ist. Hinzu kommt, dass die anderen Eigenschaften des Films mit denen der Filme vergleichbar waren, die gemäß dem Stand der Technik hergestellt werden (siehe nachstehende Tabelle 2). Die Konzentration von Kohlenstoff in dem erfindungsgemäß hergestellten Film lag unterhalb der Wahrnehmungsgrenze der SIMS und folglich waren durch die Zugabe von CO² oder CO keine erfassbaren Wirkungen entstanden.

Tabelle 2

	Stand der Technik	Erfindung
Ätzgeschwindigkeit mit NH ₄ F, nm/mm	570	570
Brechungsindex	1,45	1,45
Spannung, Mpa	+200	+200
Verunreinigung durch Cr, Atome/cm ²	1 x 10 ¹¹	5 x 10 ⁹

[0050] Die Siliciumoxidfilme, welche unter Verwendung von Ozongas gebildet worden waren, welches aus der Mischung von O₂ mit CO₂ oder CO hergestellt worden war, konnten höheren elektrischen Spannungen widerstehen, als die Filme, welche unter Verwendung von Ozongas gebildet worden waren, welches aus der Mischung von O₂ mit N₂ hergestellt worden war. Des weiteren wiesen die erstgenannten Filme eine glattere Oberfläche auf, obwohl der diesem Effekt zugrundeliegende Reaktionsmechanismus nicht genau bekannt ist.

[0051] Es wäre noch hinzuzufügen, dass bei Einsatz von O₂ bei niedrigeren Konzentrationen, die Konzentrationen des CO₂ und des CO entsprechend verringert werden können.

[0052] Wie auf den vorstehenden Seiten beschrieben, ist die vorliegende Erfindung gekennzeichnet durch das Zuführen eines Speisegases zu einem Ozonisator, welches aus Sauerstoffgas (O₂) mit einer Beimischung von Kohlendioxidgas (CO₂) oder Kohlenmonoxidgas (CO) besteht. Dies bietet den Vorteil, dass auch wenn in dem Transportweg des Ozongases, welcher sich stromabwärts der Ozon erzeugenden Zelle befindet, ein Edelstahl oder korrosionsbeständiger Stahl mindestens in den Teilen verwendet worden ist, die mit dem Ozongas in Kontakt kommen, keine Möglichkeit einer Erzeugung von Cr-Verunreinigungen in dem Ozongas-Transportweg stromabwärts der Ozon erzeugenden Zelle besteht, und dass ein reines Ozongas hergestellt werden kann, welches nicht mit Cr-Verbindungen verunreinigt ist.

[0053] Das auf diese Weise hergestellte, kein Cr und andere Verunreinigungen aufweisende Ozongas kann bei der Herstellung von Metalloxidfilmen und insbesondere Siliciumoxidfilmen eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erzeugen von Ozon durch Anlegen von Hochspannung an ein sauerstoffhaltiges Speisegas, wobei Edelstahl als Material für die Teile verwendet wird, die mit dem Ozongas in Kontakt kommen, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Speisegas aus Sauerstoffgas mit einer Beimischung von 12 bis 20 Vol.-% Kohlendioxid oder 10 bis 20 Vol.-% Kohlenmonoxid besteht.

2. Verfahren zum Herstellen einer Metalloxidschicht, enthaltend den Schritt des Erzeugens von Ozon gemäß Anspruch 1 mit anschließender Umsetzung des Ozons mit einem Metall oder einer Metallverbindung.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Metall Silizium ist.
4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Metallverbindung ein Organosilan ist.
5. Verfahren zum Entfernen einer organischen Verbindung, enthaltend den Schritt der Erzeugung von Ozon gemäß Anspruch 1 mit anschließender Verbrennung mit Ozon.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

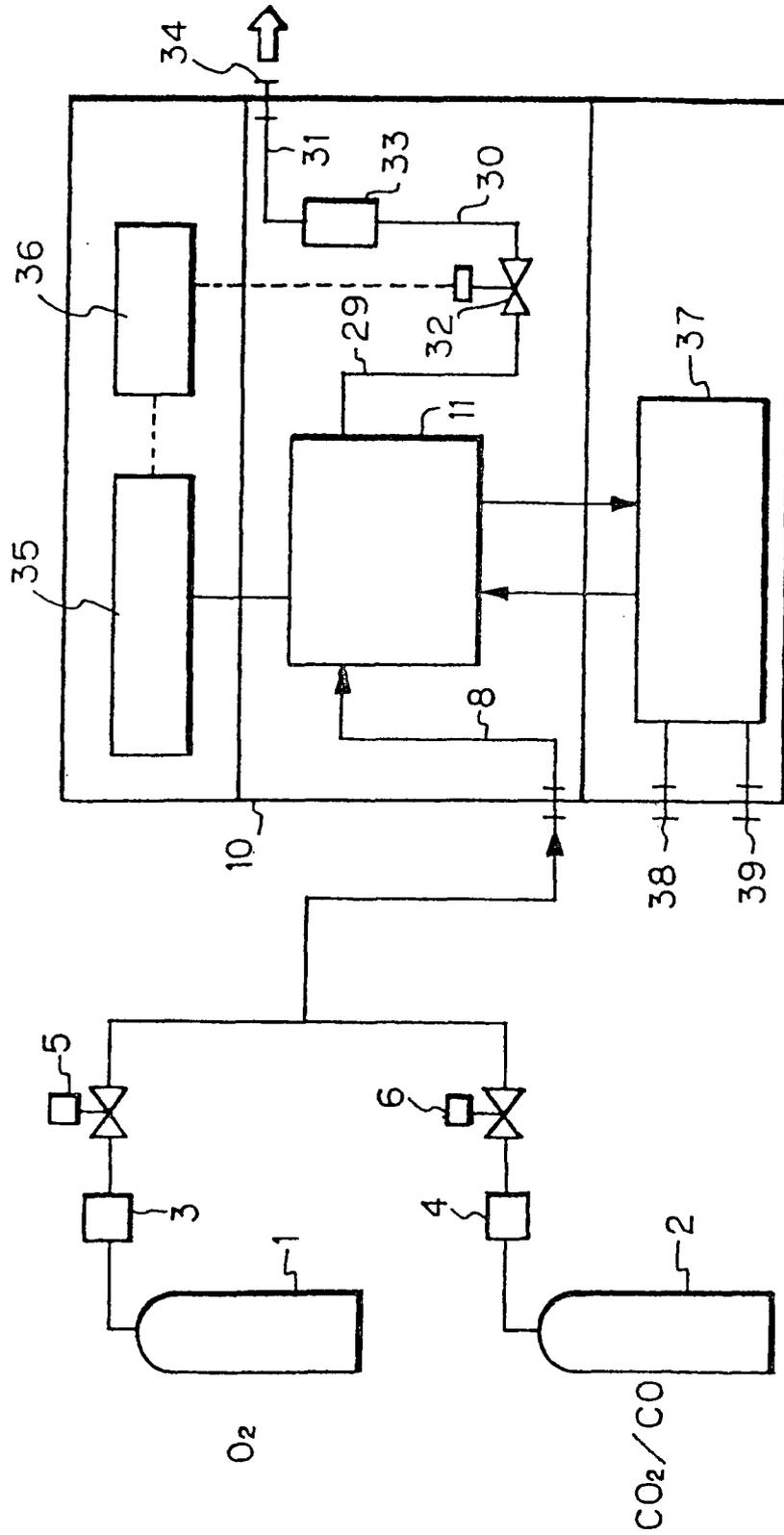


Fig. 2

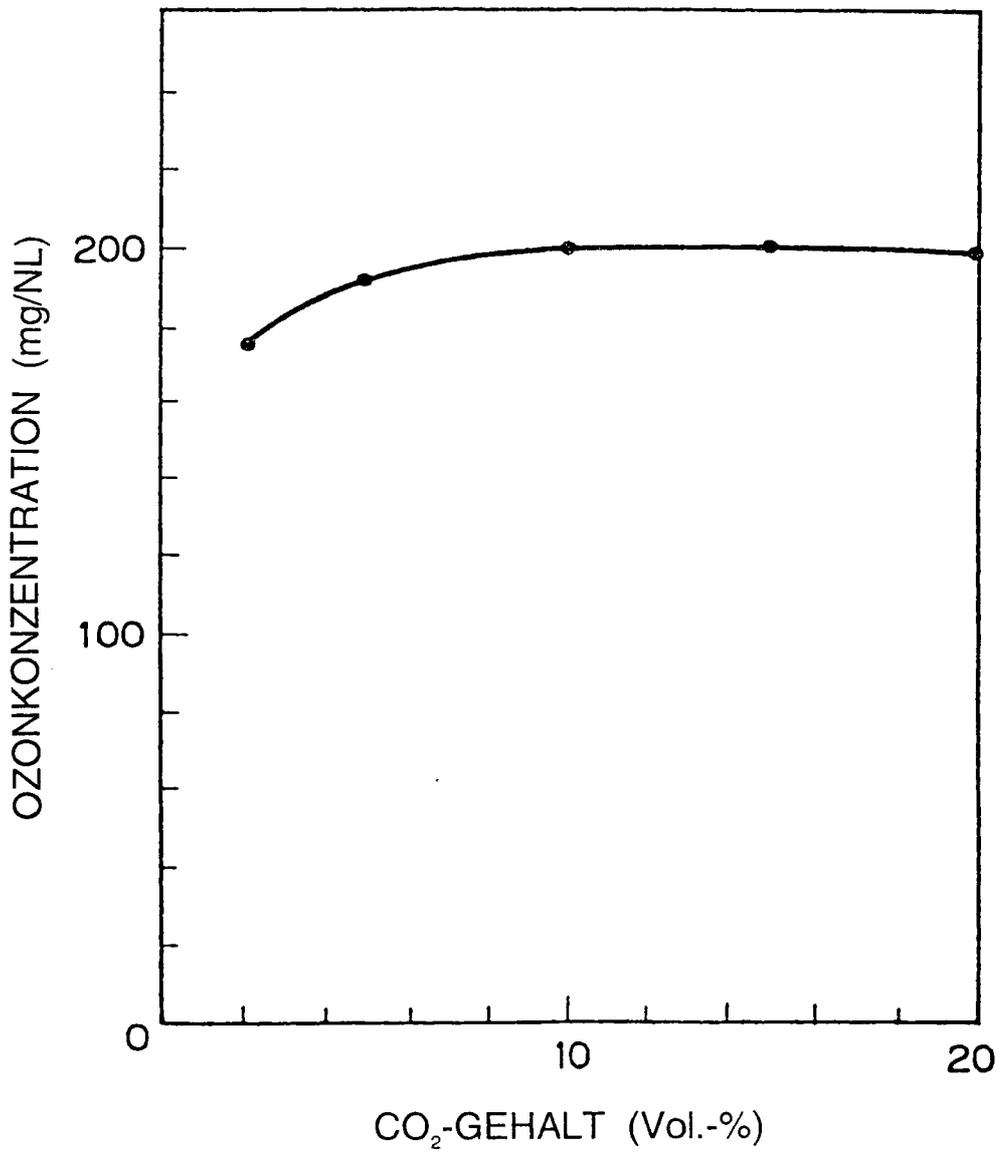


Fig. 3

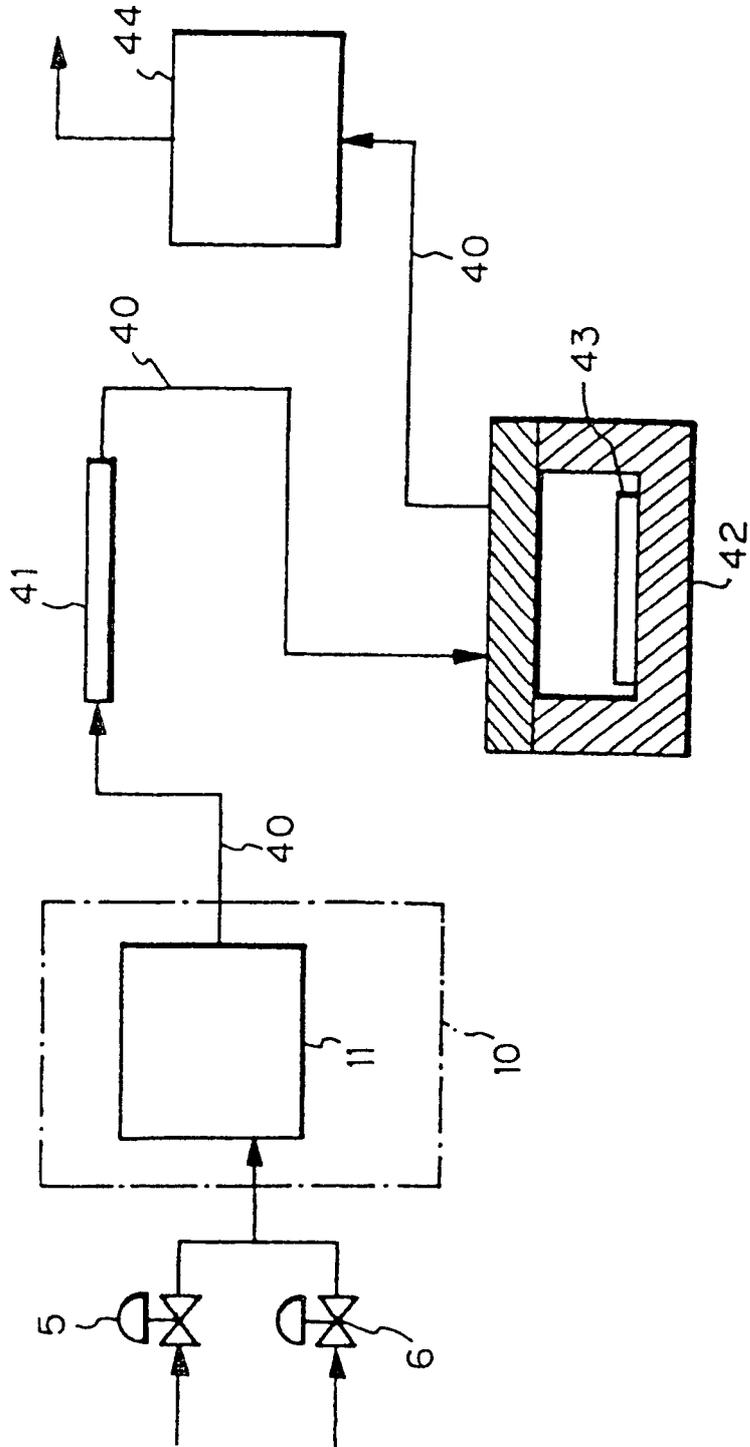


Fig. 4

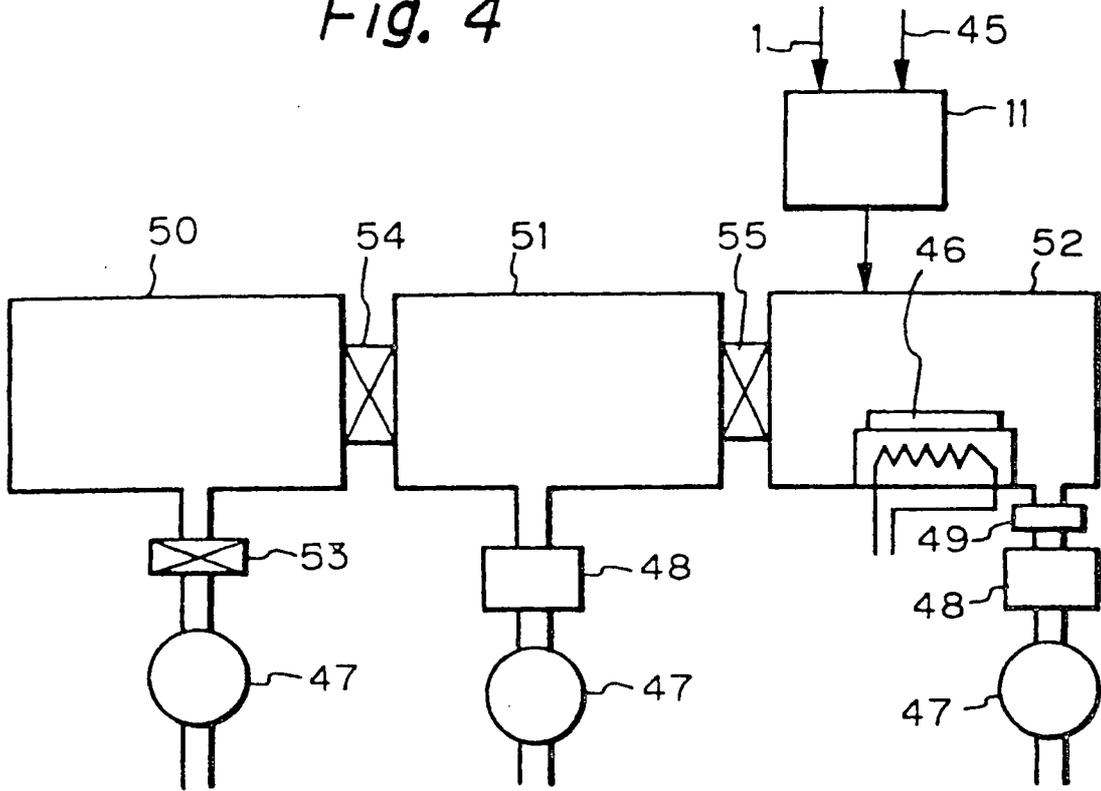


Fig. 5

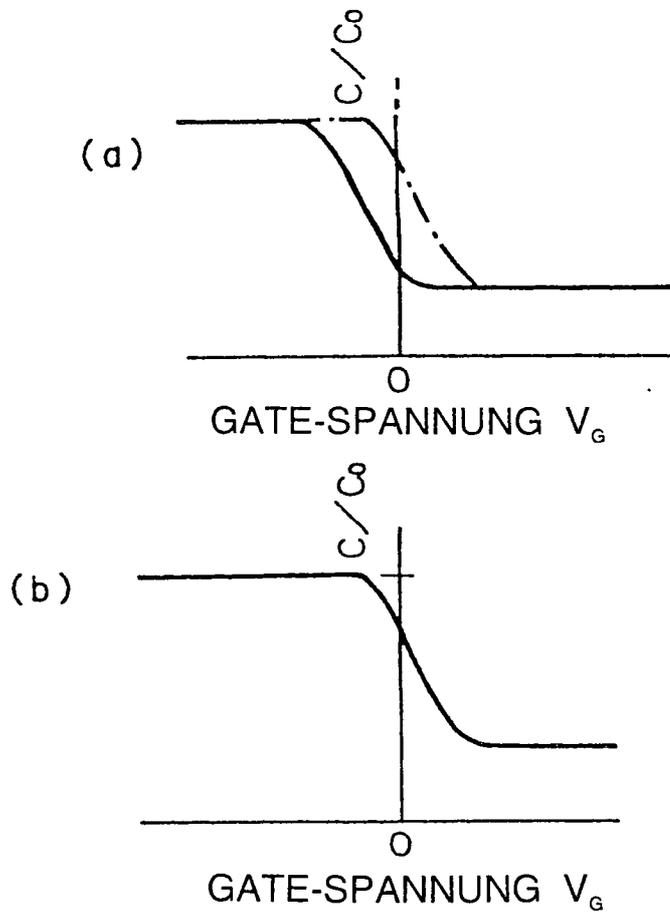


Fig. 6

