

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4039385号
(P4039385)

(45) 発行日 平成20年1月30日(2008.1.30)

(24) 登録日 平成19年11月16日(2007.11.16)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/302 (2006.01)

H O 1 L 21/302 2 O 1 A

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2004-124095 (P2004-124095)	(73) 特許権者	000219967
(22) 出願日	平成16年4月20日(2004.4.20)		東京エレクトロン株式会社
(65) 公開番号	特開2004-343094 (P2004-343094A)		東京都港区赤坂五丁目3番6号
(43) 公開日	平成16年12月2日(2004.12.2)	(74) 代理人	100090125
審査請求日	平成17年3月22日(2005.3.22)		弁理士 浅井 章弘
(31) 優先権主張番号	特願2003-117664 (P2003-117664)	(72) 発明者	長谷部 一秀
(32) 優先日	平成15年4月22日(2003.4.22)		東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		送センター東京エレクトロン株式会社内
		(72) 発明者	岡田 充弘
			東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放
			送センター東京エレクトロン株式会社内
		(72) 発明者	千葉 貴司
			東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放
			送センタ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】 ケミカル酸化膜の除去方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

真空引き可能になされた処理容器内にて、被処理体の表面に形成されているシリコン酸化膜であって、 H_2O_2 と NH_4OH との混合溶液を用いたケミカル処理によって形成されたケミカル酸化膜を除去するための除去方法において、

HF ガスと NH_3 ガスとの混合ガスを用いると共に、シリコン材料に対する前記ケミカル酸化膜の選択性を得るために処理温度は $200 \sim 400$ の範囲内に設定されて、

処理圧力は $26 Pa (0.2 Torr) \sim 53200 Pa (400 Torr)$ の範囲内に設定され、更に前記 HF ガスと NH_3 ガスとの流量比は、 $10:1 \sim 1:50$ の範囲内に設定されて前記ケミカル酸化膜を除去するようにしたことを特徴とするケミカル酸化膜の除去方法。

【請求項2】

真空引き可能になされた処理容器内にて、被処理体の表面に形成されているシリコン酸化膜であって、 H_2O_2 と NH_4OH との混合溶液を用いたケミカル処理によって形成されたケミカル酸化膜を除去するための除去方法において、

HF ガスと NH_3 ガスとの混合ガスを用いると共に、シリコン窒化膜に対する前記ケミカル酸化膜の選択性を得るために処理温度は $200 \sim 600$ の範囲内に設定されて、

処理圧力は $53200 Pa (400 Torr)$ 以下に設定され、更に前記 HF ガスと NH_3 ガスとの流量比は $1:10 \sim 1:50$ の範囲内に設定されて前記ケミカル酸化膜を

除去するようにしたことを特徴とするケミカル酸化膜の除去方法。

【請求項 3】

真空引き可能になされた処理容器内にて、被処理体の表面に形成されているシリコン酸化膜であって、 H_2O_2 と NH_4OH との混合溶液を用いたケミカル処理によって形成されたケミカル酸化膜を除去するための除去方法において、

HF ガスと NH_3 ガスとの混合ガスを用いると共に、 CVD (Chemical Vapor Deposition) により形成されたシリコン酸化膜に対する前記ケミカル酸化膜の選択性を得るために処理温度は $200 \sim 400$ の範囲内に設定され、

処理圧力は $53200 Pa$ ($400 Torr$) 以下に設定され、更に前記 HF ガスと NH_3 ガスとの流量比は $1:10 \sim 1:50$ の範囲内に設定されて前記ケミカル酸化膜を除去するようにしたことを特徴とするケミカル酸化膜の除去方法。

10

【請求項 4】

真空引き可能になされた処理容器内にて、被処理体の表面に形成されているシリコン酸化膜であって、 H_2O_2 と NH_4OH との混合溶液を用いたケミカル処理によって形成されたケミカル酸化膜を除去するための除去方法において、

HF ガスと NH_3 ガスとの混合ガスを用いると共に、熱酸化膜に対する前記ケミカル酸化膜の選択性を得るために処理温度は $100 \sim 600$ の範囲内に設定され、

処理圧力は $53200 Pa$ ($400 Torr$) 以下に設定され、更に前記 HF ガスと NH_3 ガスとの流量比は $1:10 \sim 1:50$ の範囲内に設定されて前記ケミカル酸化膜を除去するようにしたことを特徴とするケミカル酸化膜の除去方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体ウエハ等の被処理体の表面に形成されたケミカル酸化膜の除去方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、半導体集積回路を製造するためにはシリコン基板等よりなる半導体ウエハに対して、成膜処理、エッチング処理、酸化処理、拡散処理、改質処理等の各種の処理が行なわれる。この場合、ある処理が終了して次の処理へ移行するために、半導体ウエハが処理容器から次の処理容器へ搬送される際、この半導体ウエハが清浄な雰囲気中に晒されることになるが、この時、上記雰囲気中の酸素や水分がウエハ表面に露出している活性なシリコン原子と反応して SiO_2 よりなる自然酸化膜を形成してしまう。この自然酸化膜は、電気的特性を低下させる原因になるので、次の処理を半導体ウエハに施す前にこの自然酸化膜を、例えば HF 溶液を用いたウェット洗浄で除去することが行われている。尚、特許文献 1 には膜質の異なるシリコン酸化膜を室温において HF ガスを用いて選択的に除去する方法が開示されている。

30

【0003】

そして、この洗浄で自然酸化膜の除去されたウエハ表面は活性に富むので、このウエハを大気に晒すと再度上記した自然酸化膜 (SiO_2) が付着してしまう。そのため、自然酸化膜の再付着を防止するために、上記自然酸化膜の除去されたウエハ表面にウェット状態でケミカル処理を積極的に施してケミカル酸化膜 (SiO_2) を付着させ、このケミカル酸化膜を付着させたウエハを次の処理のための処理容器へ搬送し、このケミカル酸化膜の付着した状態で次の処理を行っていた。すなわち、このケミカル酸化膜は、上記自然酸化膜と比較して電気的特性に優れ、しかもウエハ面内に均一性よく形成されるので、次の処理が例えばゲート酸化膜の形成のような場合には、上記ケミカル酸化膜をつけたまま熱酸化膜 (SiO_2) 等を形成するようにしていた。

40

【0004】

ここで、図 10 を参照して上記した半導体ウエハの表面の一連の処理工程について説明する。ここでは半導体ウエハの表面に例えばゲート酸化膜となる熱酸化膜 (SiO_2)

50

を形成する場合を例にとって説明する。

まず、図10(A)に示すように、例えばシリコン基板よりなる半導体ウエハWの表面には、これが大気等に晒されていることから、大気中の酸素や水蒸気(水分)とシリコン原子が反応して電気的特性の劣る自然酸化膜(SiO_2)が不均一な厚さで付着している。従って、図10(B)に示すように、まず、この半導体ウエハWに対してHF溶液を用いたウェット洗浄処理を施して、表面の自然酸化膜2を除去する。ここで自然酸化膜2の除去されたウエハWの表面は非常に活性に富むので、酸素や水蒸気と反応して再度、自然酸化膜が付着し易い状態となっている。

【0005】

そこで、自然酸化膜が再度付着することを防止するために、図10(C)に示すように、自然酸化膜2の除去されたウエハWの表面に、例えば H_2O_2 と NH_4OH との混合溶液を用いてケミカル処理を施してその表面を僅かに酸化させることによって保護膜としてケミカル酸化膜(SiO_2)4を形成する。このケミカル酸化膜4は、前述のように自然酸化膜2よりも電気的特性が良く、しかも膜厚も僅かであり、その面内均一性も優れている。このケミカル酸化膜4の厚さLは例えば0.7~0.9nm程度である。

【0006】

次に図10(D)に示すように、例えばこのウエハWを熱酸化装置へ搬送して、このウエハWに熱酸化処理を施すことにより(例えば特許文献2、特許文献3)、熱酸化膜(SiO_2)6を形成し、これを後工程にてパターンエッチング処理等することによりゲート酸化膜として用いることになる。この場合上記熱酸化膜6は上記ケミカル酸化膜4とウエハWのシリコン表面との界面に形成される。

【0007】

【特許文献1】特開平6-181188号公報

【特許文献2】特開平3-140453号公報

【特許文献3】特開2002-176052号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところで、半導体集積回路の更なる集積化及び微細化の要請により、一層当たりの膜厚も更に薄膜化する傾向にある。このような状況下において、一層当たりの膜厚の目標値も、例えばゲート酸化膜を例にとれば、例えば1.0~1.2nmの膜厚のゲート酸化膜を制御性良く形成することが望まれている。

しかしながら、前述したように上記ケミカル酸化膜4の厚さLは僅かに0.7~0.9nm程度であるが、上述のようにゲート酸化膜(ケミカル酸化膜4+熱酸化膜6)の目標値が1.0~1.2nm程度まで小さくなると、ゲート酸化膜の全体の厚さに対するケミカル酸化膜4の厚さが占める割合が大きくなり、ゲート酸化膜の膜厚を十分に制御することが困難になる、という問題があった。このような問題点は、ゲート酸化膜を形成する場合に限らず、他の膜種の薄膜を形成する場合にもその膜厚の制御性に関して同様な問題があった。

【0009】

この場合、特許文献1のようにHFガスを用いて上記ケミカル酸化膜を除去することも考えられるが、このHFガスを単独で使用する場合には室温で処理を行わなければならない、特に熱容量が大きな縦型炉で処理容器全体の温度を昇降温させるには多くの時間がかかり、スループットを大幅に低下させる原因となってしまう。

本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、ケミカル酸化膜を、室温よりもかなり高い温度下で効率的に除去することが可能なケミカル酸化膜の除去方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

請求項1に係る発明は、真空引き可能になされた処理容器内にて、被処理体の表面に形

10

20

30

40

50

成されているシリコン酸化膜であって、 H_2O_2 と NH_4OH との混合溶液を用いたケミカル処理によって形成されたケミカル酸化膜を除去するための除去方法において、 HF ガスと NH_3 ガスとの混合ガスを用いると共に、シリコン材料に対する前記ケミカル酸化膜の選択性を得るために処理温度は $200 \sim 400$ の範囲内に設定されて、処理圧力は $26\text{ Pa } (0.2\text{ Torr}) \sim 53200\text{ Pa } (400\text{ Torr})$ の範囲内に設定され、更に前記 HF ガスと NH_3 ガスとの流量比は、 $10:1 \sim 1:50$ の範囲内に設定されて前記ケミカル酸化膜を除去するようにしたことを特徴とするケミカル酸化膜の除去方法である。

このように HF ガスと NH_3 ガスとの混合ガスを用いることにより被処理体の表面に形成されているケミカル酸化膜であるシリコン酸化膜を効率的に除去することが可能となる。

【0012】

またシリコン材料に対してケミカル酸化膜よりなるシリコン酸化膜を選択性良くエッチングして除去することができる。

【0014】

請求項2に係る発明は、真空引き可能になされた処理容器内にて、被処理体の表面に形成されているシリコン酸化膜であって、 H_2O_2 と NH_4OH との混合溶液を用いたケミカル処理によって形成されたケミカル酸化膜を除去するための除去方法において、 HF ガスと NH_3 ガスとの混合ガスを用いると共に、シリコン窒化膜に対する前記ケミカル酸化膜の選択性を得るために処理温度は $200 \sim 600$ の範囲内に設定されて、処理圧力は $53200\text{ Pa } (400\text{ Torr})$ 以下に設定され、更に前記 HF ガスと NH_3 ガスとの流量比は $1:10 \sim 1:50$ の範囲内に設定されて前記ケミカル酸化膜を除去するようにしたことを特徴とするケミカル酸化膜の除去方法である。

これによればシリコン窒化膜に対してケミカル酸化膜よりなるシリコン酸化膜を選択性良くエッチングして除去することができる。

【0015】

請求項3に規定する発明は、真空引き可能になされた処理容器内にて、被処理体の表面に形成されているシリコン酸化膜であって、 H_2O_2 と NH_4OH との混合溶液を用いたケミカル処理によって形成されたケミカル酸化膜を除去するための除去方法において、 HF ガスと NH_3 ガスとの混合ガスを用いると共に、 $\text{CVD} (\text{Chemical Vapor Deposition})$ により形成されたシリコン酸化膜に対する前記ケミカル酸化膜の選択性を得るために処理温度は $200 \sim 400$ の範囲内に設定され、処理圧力は $53200\text{ Pa } (400\text{ Torr})$ 以下に設定され、更に前記 HF ガスと NH_3 ガスとの流量比は $1:10 \sim 1:50$ の範囲内に設定されて前記ケミカル酸化膜を除去するようにしたことを特徴とするケミカル酸化膜の除去方法である。

これによれば、 CVD により形成されたシリコン酸化膜に対してケミカル酸化膜よりなるシリコン酸化膜を選択性良くエッチングして除去することができる。

【0016】

請求項4に規定する発明は、真空引き可能になされた処理容器内にて、被処理体の表面に形成されているシリコン酸化膜であって、 H_2O_2 と NH_4OH との混合溶液を用いたケミカル処理によって形成されたケミカル酸化膜を除去するための除去方法において、 HF ガスと NH_3 ガスとの混合ガスを用いると共に、熱酸化膜に対する前記ケミカル酸化膜の選択性を得るために処理温度は $100 \sim 600$ の範囲内に設定され、処理圧力は $53200\text{ Pa } (400\text{ Torr})$ 以下に設定され、更に前記 HF ガスと NH_3 ガスとの流量比は $1:10 \sim 1:50$ の範囲内に設定されて前記ケミカル酸化膜を除去するようにしたことを特徴とするケミカル酸化膜の除去方法である。

これによれば熱酸化膜 (SiO_2) に対してケミカル酸化膜よりなるシリコン酸化膜を選択性良くエッチングして除去することができる。

本発明の関連技術は、被処理体の表面に形成されているシリコン酸化膜であって、 H_2O_2 と NH_4OH との混合溶液を用いたケミカル処理によって形成されたケミカル酸

10

20

30

40

50

化膜を除去するための処理装置において、真空引き可能になされた処理容器と、被処理体を保持するための支持手段と、前記被処理体を加熱する加熱手段と、前記処理容器内の雰囲気を実真空引きする真空排気系と、前記処理容器内にHFガスを供給するHFガス供給系と、前記処理容器内にNH₃ガスを供給するNH₃ガス供給系と、を備え、熱処理時には、前記HFガスとNH₃ガスとの混合ガスを用いると共に、シリコン材料に対する前記ケミカル酸化膜の選択性を得るために処理温度は200～400の範囲内に設定されて、処理圧力は26Pa(0.2Torr)～53200Pa(400Torr)の範囲内に設定され、更に前記HFガスとNH₃ガスとの流量比は、10:1～1:50の範囲内に設定されて前記ケミカル酸化膜を除去するようにしたことを特徴とする処理装置である。

10

本発明の関連技術は、被処理体の表面に形成されているシリコン酸化膜であって、H₂O₂とNH₄OHとの混合溶液を用いたケミカル処理によって形成されたケミカル酸化膜を除去するための処理装置において、真空引き可能になされた処理容器と、被処理体を保持するための支持手段と、前記被処理体を加熱する加熱手段と、前記処理容器内の雰囲気を実真空引きする真空排気系と、前記処理容器内にHFガスを供給するHFガス供給系と、前記処理容器内にNH₃ガスを供給するNH₃ガス供給系と、を備え、熱処理時には、前記HFガスとNH₃ガスとの混合ガスを用いると共に、シリコン窒化膜に対する前記ケミカル酸化膜の選択性を得るために処理温度は200～600の範囲内に設定されて、処理圧力は53200Pa(400Torr)以下に設定され、更に前記HFガスとNH₃ガスとの流量比は1:10～1:50の範囲内に設定されて前記ケミカル酸化膜を除去するようにしたことを特徴とする処理装置である。

20

【0017】

本発明の関連技術は、被処理体の表面に形成されているシリコン酸化膜であって、H₂O₂とNH₄OHとの混合溶液を用いたケミカル処理によって形成されたケミカル酸化膜を除去するための処理装置において、真空引き可能になされた処理容器と、被処理体を保持するための支持手段と、前記被処理体を加熱する加熱手段と、前記処理容器内の雰囲気を実真空引きする真空排気系と、前記処理容器内にHFガスを供給するHFガス供給系と、前記処理容器内にNH₃ガスを供給するNH₃ガス供給系と、を備え、熱処理時には、前記HFガスとNH₃ガスとの混合ガスを用いると共に、CVDにより形成されたシリコン酸化膜に対する前記ケミカル酸化膜の選択性を得るために処理温度は200～400の範囲内に設定され、処理圧力は53200Pa(400Torr)以下に設定され、更に前記HFガスとNH₃ガスとの流量比は1:10～1:50の範囲内に設定されて前記ケミカル酸化膜を除去するようにしたことを特徴とする処理装置である。

30

本発明の関連技術は、被処理体の表面に形成されているシリコン酸化膜であって、H₂O₂とNH₄OHとの混合溶液を用いたケミカル処理によって形成されたケミカル酸化膜を除去するための処理装置において、真空引き可能になされた処理容器と、被処理体を保持するための支持手段と、前記被処理体を加熱する加熱手段と、前記処理容器内の雰囲気を実真空引きする真空排気系と、前記処理容器内にHFガスを供給するHFガス供給系と、前記処理容器内にNH₃ガスを供給するNH₃ガス供給系と、を備え、熱処理時には、前記HFガスとNH₃ガスとの混合ガスを用いると共に、熱酸化膜に対する前記ケミカル酸化膜の選択性を得るために処理温度は100～600の範囲内に設定され、処理圧力は53200Pa(400Torr)以下に設定され、更に前記HFガスとNH₃ガスとの流量比は1:10～1:50の範囲内に設定されて前記ケミカル酸化膜を除去するようにしたことを特徴とする処理装置である。

40

この場合、例えば前記処理容器内に水蒸気、或いは水蒸気を形成するためのガスを供給する酸化用ガス供給系が設けられる。

また例えば前記処理容器内にシリコン膜形成用のガスを供給するシリコン膜形成用ガス供給系が設けられる。

【発明の効果】

【0018】

50

本発明のケミカル酸化膜の除去方法によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。

請求項 1 に係る発明によれば、HF ガスと NH_3 ガスとの混合ガスを用いることにより被処理体の表面にケミカル処理により形成されたケミカル酸化膜であるシリコン酸化膜を効率的に除去することができる。

また、シリコン材料に対してケミカル酸化膜よりなるシリコン酸化膜を選択性良くエッチングして除去することができる。

請求項 2 に係る発明によれば、HF ガスと NH_3 ガスとの混合ガスを用いることにより被処理体の表面にケミカル処理により形成されたケミカル酸化膜であるシリコン酸化膜を効率的に除去することができ、また、シリコン窒化膜に対してケミカル酸化膜よりなるシリコン酸化膜を選択性良くエッチングして除去することができる。

10

請求項 3 に係る発明によれば、HF ガスと NH_3 ガスとの混合ガスを用いることにより被処理体の表面にケミカル処理により形成されたケミカル酸化膜であるシリコン酸化膜を効率的に除去することができ、また、CVD により形成されたシリコン酸化膜に対してケミカル酸化膜よりなるシリコン酸化膜を選択性良くエッチングして除去することができる。

請求項 4 に係る発明によれば、HF ガスと NH_3 ガスとの混合ガスを用いることにより被処理体の表面にケミカル処理により形成されたケミカル酸化膜であるシリコン酸化膜を効率的に除去することができ、また、熱酸化膜 (SiO_2) に対してケミカル酸化膜よりなるシリコン酸化膜を選択性良くエッチングして除去することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下に、本発明に係るケミカル酸化膜の除去方法の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。

図 1 は本発明に係るケミカル酸化膜の除去方法を実施するための処理装置の一例を示す構成図である。この処理装置 12 は、内筒 14 と外筒 16 とよりなる石英製の 2 重管構造の縦型の所定の長さの処理容器 18 を有している。上記内筒 14 内の処理空間 S には、被処理体を保持するための支持手段としての石英製のウエハポート 20 が収容されており、このウエハポート 20 には被処理体としての半導体ウエハ W が所定のピッチで多段に保持される。尚、このピッチは、一定の場合もあるし、ウエハ位置によって異なっている場合もある。

30

【0020】

この処理容器 18 の下方を開閉するためにキャップ 22 が設けられ、これには磁性流体シール 24 を介して貫通する回転軸 26 が設けられる。そして、この回転軸 26 の上端に回転テーブル 28 が設けられ、このテーブル 28 上に保温筒 30 を設け、この保温筒 30 上に上記ウエハポート 20 を載置している。そして、上記回転軸 26 は昇降可能なポートエレベータ 32 のアーム 34 に取り付けられており、上記キャップ 22 やウエハポート 20 等と一体的に昇降可能にしており、ウエハポート 20 は処理容器 18 内へその下方から挿脱可能になされている。尚、ウエハポート 20 を回転せずに、これを固定状態としてもよい。

40

上記処理容器 18 の下端開口部は、例えばステンレス製のマニホールド 36 が接合されており、このマニホールド 36 には、流量制御された HF ガスと NH_3 ガスとを処理容器 18 内へ導入するための HF ガス供給系 38 と NH_3 ガス供給系 40 がそれぞれ個別に設けられている。

【0021】

具体的には、まず、上記 HF ガス供給系 38 は、上記マニホールド 36 を貫通して設けられる HF ガスノズル 42 を有しており、このノズル 42 には途中に例えばマスフローコントローラのような流量制御器 44 を介設したガス供給路 46 が接続される。そして、このガス供給路 46 には、HF ガス源 48 が接続されている。

50

また、上記 NH_3 ガス供給系40は、同様に上記マニホールド36を貫通して設けられる NH_3 ガスノズル50を有しており、このノズル50には途中に例えばマスフローコントローラのような流量制御器52を介設したガス供給路54が接続される。そして、このガス供給路54には、 NH_3 ガス源56が接続されている。

【0022】

従って、上記各ノズル42、50より供給された各ガスは、内筒14内の処理空間5であるウエハの収容領域を上昇して天井部で下方へ折り返し、そして内筒14と外筒16との間隙内を流下して排出されることになる。また、外筒16の底部側壁には、排気口58が設けられており、この排気口58には、排気路60に真空ポンプ62を介設してなる真空排気系64が接続されており、処理容器18内を真空引きするようになっている。

10

また、処理容器18の外周には、断熱層66が設けられており、この内側には、加熱手段として加熱ヒータ68が設けられて内側に位置するウエハWを所定の温度に加熱するようになっている。ここで、処理容器18の全体の大きさは、例えば成膜すべきウエハWのサイズを8インチ、ウエハポート20に保持されるウエハ枚数を150枚程度（製品ウエハを130枚程度、ダミーウエハ等を20枚程度）とすると、内筒14の直径は略260～270mm程度、外筒16の直径は略275～285mm程度、処理容器18の高さは略1280mm程度である。

【0023】

また、ウエハWのサイズが12インチの場合には、ウエハポート20に保持されるウエハ枚数が25～50枚程度の場合もあり、この時、内筒14の直径は略380～420mm程度、外筒16の直径は略440～500mm程度、処理容器18の高さは略800mm程度である。尚、これらの数値は単に一例を示したに過ぎない。

20

また上記キャップ22とマニホールド36との間には、ここをシールするOリング等のシール部材70が設けられ、上記マニホールド36の上端部と外筒16の下端部との間には、ここをシールするOリング等のシール部材72が設けられる。尚、図示されていないが、ガス供給系としては不活性ガスとして、例えば N_2 ガスを供給するガス供給系も設けられているのは勿論である。

【0024】

次に、以上のように構成された処理装置を用いて行なわれる本発明方法について説明する。

30

ここでは除去するシリコン酸化膜としてケミカル酸化膜(SiO_2)を除去する場合を例にとって説明する。

図2は半導体ウエハの処理工程の一部を示す工程図である。図2(A)に示す半導体ウエハWの表面には、シリコン酸化膜としてケミカル酸化膜4が形成されており、このケミカル酸化膜4の付いたウエハWは、先に図10(A)及び図10(B)を参照して説明したように、ウエハ表面の自然酸化膜2を除去した後、このウエハWの表面に H_2O_2 と NH_4OH との混合溶液を用いたケミカル処理を施すことにより形成される。

【0025】

ここでは、上記ケミカル酸化膜4の付いたウエハWを上記処理装置12内へ収容し、ここで HF ガスと NH_3 ガスとの混合ガスを用いて、図2(B)に示すように上記ケミカル酸化膜4をエッチングにより除去する。

40

その後は、他の処理装置で図2(C)に示すように、例えばゲート酸化膜を形成するために熱酸化膜6を形成することになる。尚、後述する実施例では、上記ケミカル酸化膜4の除去処理と上記熱酸化膜6の形成処理とを同一処理装置内で行うことができる。

【0026】

次に、上記処理装置12を用いて行うケミカル酸化膜4の除去処理について具体的に説明する。

まず、図2(A)に示すように表面にケミカル酸化膜4の付いた未処理の多数枚の半導体ウエハWをウエハポート20に所定のピッチで多段に保持させ、この状態でポートエレ

50

ベータ32を上昇駆動することにより、ウエハポート20を処理容器18内へその下方より挿入し、処理容器18内を密閉する。この処理容器18内は予め、所定の温度に維持されており、また、例えば半導体ウエハWの表面には、上述のようにケミカル酸化膜4が形成されている。上述のようにウエハWが挿入されたならば真空排気系64により処理容器18内を真空引きする。

【0027】

そして、これと同時にHFガス供給系38のHFガスノズル42から流量制御されたHFガスを処理容器18内へ導入すると共に、NH₃ガス供給系40のNH₃ガスノズル50から流量制御されたNH₃ガスを処理容器18内へ導入する。

このように、処理容器18内へ別々に導入されたHFガスとNH₃ガスはこの処理容器18内を上昇しつつ混合してこの混合ガスがウエハWに形成されているケミカル酸化膜4をエッチングして除去することができる。

この時のエッチングの処理条件に関しては、処理温度は、室温よりも高く、例えば100～600の範囲内であり、また処理圧力は、処理容器18内の真空引ききり状態、例えば26Pa(0.2Torr)～53200Pa(400Torr)の範囲内である。

【0028】

このように、HF(フッ化水素)ガス単独では処理容器18の温度を室温付近まで低下させないとシリコン酸化膜を除去できなかったが、NH₃(アンモニア)ガスを混合させることにより、処理容器18の温度を室温付近まで低下させることなくシリコン酸化膜、ここではケミカル酸化膜を除去することができ、従って、処理容器18の温度を昇降温させる時間を少なくできるので、スループットを向上させることができる。

【0029】

このようにして、ケミカル酸化膜4の除去されたウエハWは、この処理装置12に熱酸化膜形成用の部材が設けられている場合にはこの処理装置で、上記部材が設けられていない場合には他の処理装置へ搬送されて、図2(C)に示すように例えばゲート酸化膜用の熱酸化膜6が酸化処理により形成されることになる。この場合、前述したように半導体集積回路の高微細化及び高集積化のためにゲート酸化膜の薄膜化が要請されてその目標膜厚値が1.0～1.2nm程度まで小さくなくても、この熱酸化膜6を膜厚の制御性良く形成することができる。

【0030】

ここで実際にケミカル酸化膜(SiO₂)の膜厚の変化について評価を行ったので、その評価結果について説明する。図3はケミカル酸化膜の膜厚の変化を示すグラフであり、図中、“TOP”はウエハポート20の上部の位置を示し、“BTM”はウエハポート20の下部の位置を示す。ここでの処理条件は、処理温度が300、処理圧力が53200Pa(400Torr)、HFガスの流量が182sccm、NH₃ガスの流量が1820sccm、N₂ガスの流量が8000sccmであり、10分間のエッチング処理を行った。

図3から明らかなように、“TOP”も“BTM”においても、処理前と処理後では膜厚が大きく変化しており、10分間の処理でケミカル酸化膜を厚さ0.39～0.41nm程度の範囲で削り取ることができることを確認できた。

【0031】

次にNH₃ガスを添加して混合することの有効性について評価を行ったので、その評価結果について説明する。図4はケミカル酸化膜の削れ量のNH₃ガス依存性を示すグラフである。図4中、左側の部分はHFガスのみを用いた場合を示し、右側の部分はHFガスとNH₃ガスとの混合ガスを用いた場合を示す。ここでの処理条件は上記図3にて説明した場合と同じであり、処理温度が300、処理圧力が53200Pa(400Torr)、HFガスの流量が182sccm、NH₃ガスの流量が1820sccm、N₂ガスの流量が8000sccmであり、10分間のエッチング処理を行った。

図4から明らかなように、NH₃ガスを添加しないでHFガスのみで処理を行った場

10

20

30

40

50

合には、ケミカル酸化膜はほとんど削れないのに対して、HFガスとNH₃ガスとの混合ガスを用いた場合には厚さが0.59～0.61nm程度削り取ることができることが判明した。これにより、NH₃ガスを添加しないとケミカル酸化膜を削れないことが判明した。

【0032】

次に、ケミカル酸化膜以外の他のシリコン酸化膜やシリコン含有材料との選択性の評価を行ったので、その評価結果について説明する。図5はケミカル酸化膜と、これ以外のシリコン酸化膜やシリコン含有材料との選択性の有無を示すデータである。尚、圧力に関しては1 Torr = 133 Paであり、選択性のある部分には" "印を付してある。また図5中の"- "はSi材料をオーバーエッチングしており、測定が不可能であることを意味している。

10

ここでは処理温度を100～600℃まで変化させており、処理圧力を26 Pa (0.2 Torr)～53200 Pa (400 Torr)まで変化させて、10分間のエッチング処理を行っている。尚、図5中の圧力"VAC"は処理容器18内を真空引きで引ききり状態にした時の圧力を示し、真空ポンプの能力等にもよるが、その時の処理容器18内の圧力は26 Pa (0.2 Torr)～40 Pa (0.3 Torr)程度である。またHFガスとNH₃ガスとの流量比は1:10～10:1の範囲内で変化させている。この図中の各数値は10分間のエッチング処理によって削り取られた厚さをそれぞれ示しており、その単位はnmである。

【0033】

20

ここで評価で用いた材料は、ケミカル酸化膜、シリコン材料(ポリシリコン膜)、シリコン窒化膜(SiN)、ケミカル酸化膜以外のシリコン酸化膜としてはTEOSを用いて形成されたシリコン酸化膜と熱酸化処理によって形成された熱酸化膜が用いられた。

まずケミカル酸化膜について検討すると、処理温度100～600℃の範囲の全ての領域において、削り取り量の大小はあるが、ケミカル酸化膜を削り取ることができることを確認できた。また同様に処理圧力も"VAC"(0.2 Torr)～400 Torrの範囲の全ての領域においてケミカル酸化膜を削り取ることができることを確認できた。特に処理温度が100℃であっても、処理圧力が"VAC"であってNH₃ガスリッチの時にはケミカル酸化膜を削り取ることができる。ただし処理温度が100℃の時で処理圧力が7.6 Torr或いは400 Torrの場合及び処理温度が300℃で処理圧力が"VAC"の場合には、NH₃ガスがリッチ状態になっていないためにケミカル酸化膜を削り取ることができなかった。尚、処理温度を100℃よりも低い50℃に設定してHFガスとNH₃ガスとの混合ガスによりエッチング処理を行ってみたが、ケミカル酸化膜は全く削れなかった。従って、処理温度は100℃以上であることが必要である。

30

【0034】

次に、ケミカル酸化膜とポリシリコン(シリコン材料)との選択性について検討する。

図5から明らかなように、ポリシリコンは処理温度が100℃の時は処理圧力が400 Torrの場合、及び処理温度が600℃の時は処理圧力が"VAC"～7.6 Torrの圧力範囲で大きく削り取られてしまっている。そして、処理温度が300℃及び400℃の時には、処理圧力が"VAC"～400 Torrの全ての範囲において、またHFガスとNH₃ガスの流量比が10:1～1:10の全ての範囲において、ポリシリコンの削り取り量は略"0"である。従って、処理温度が300～400℃の範囲内においては、ポリシリコンに対してケミカル酸化膜を選択的に削り取ることができることが判明する。

40

【0035】

次にケミカル酸化膜とシリコン窒化膜との選択性について検討する。

図5から明らかなように、シリコン窒化膜は、処理温度が100～600℃の全範囲内で削り取られてしまっているが、処理温度が300℃で処理圧力が7.6 Torrの場合、処理温度が400℃で処理圧力が"VAC"及び7.6 Torrの場合、処理温度が600℃で処理圧力が"VAC"の場合には、それぞれ削り取り量が、ケミカル酸化膜の削

50

り取り量よりも少なくなっている。従って、処理温度が300～600 の範囲で且つ処理圧力が7.6 Torr以下の時には、シリコン窒化膜に対してケミカル酸化膜を選択的に削り取ることができることが判明する。

【0036】

次にケミカル酸化膜とTEOSにより形成されたシリコン酸化膜との選択性について説明する。

図5から明らかなように、TEOSにより形成されたシリコン酸化膜は、処理温度が100～600 の全範囲内で削り取られてしまっているが、処理温度が300 で処理圧力が7.6 Torrの場合、処理温度が400 で処理圧力が"VAC"及び7.6 Torrの場合には、それぞれ削り取り量が、ケミカル酸化膜の削り取り量よりも少なくなっている。従って、処理温度が300～400 の範囲内で且つ処理圧力が7.6 Torr以下の時には、TEOSにより形成したシリコン酸化膜に対してケミカル酸化膜を選択的に削り取ることができることが判明する。

10

【0037】

次にケミカル酸化膜と熱酸化処理によって形成された熱酸化膜(SiO_2)との選択性について説明する。

図5から明らかなように、熱酸化処理により形成されたシリコン酸化膜は、処理温度が100～600 の全範囲内で削り取られてしまっているが、処理温度が100 で処理圧力"VAC"の場合、処理温度が300 で処理圧力が7.6 Torr、150 Torr、400 Torr(NH_3 リッチ状態の時)の場合、処理温度が400 で処理圧力が"VAC"～400 Torrの場合、処理温度が600 で処理圧力が"VAC"及び7.6 Torrの場合には、それぞれ削り取り量が、ケミカル酸化膜の削り取り量よりも少なくなっている。従って処理温度が100～600 の全範囲内で熱酸化処理により形成したシリコン酸化膜に対してケミカル酸化膜を選択的に削り取ることができることが判明する。

20

【0038】

また図5から明らかなように、HFガスと NH_3 ガスとの混合ガスによれば、ケミカル酸化膜のみならず、TEOSより形成されたシリコン酸化膜、熱処理により形成されたシリコン酸化膜も削り取ることができるので、他のシリコン酸化膜、例えばシリコン基板上に形成される自然酸化膜や熱CVD処理やプラズマCVD処理によって堆積して形成されるシリコン酸化膜等も削り取ることができる。

30

【0039】

次に、HFガスに対して NH_3 ガスが更にリッチな流量比における選択エッチング性について検討したので、その評価結果について説明する。

図6はケミカル酸化膜と、これ以外のシリコン酸化膜やシリコン含有材料との選択性データを示す図、図7は図6のデータを示す棒グラフであり、"TOP"と"BTM"のデータについてそれぞれ示している。

ここでは先に説明した図5に示す場合よりも、 NH_3 ガスが更にリッチな領域について検討を行っており、具体的にはHFガス： NH_3 ガスの流量比が1：10～1：50の範囲の領域について行っている。ここで、処理温度、処理圧力、処理時間は、図5に示すプロセス条件の中で平均的な値にそれぞれ設定しており、具体的には、処理温度は200、処理圧力は150 Torr、処理時間は10分にそれぞれ設定している。またプロセスガスについては、 NH_3 ガスを1820 sccmに固定し、HFガスの流量を変化させることによって両ガスの流量比を変化させている。尚、ウエハの処理枚数は150枚である。

40

【0040】

図6及び図7から明らかなように、HF： NH_3 の流量比を1：10～1：50まで1：10、1：20、1：50のように変化させても、ポリシリコン膜のエッチング量(削れ量)は略ゼロであって、ほとんど削れていないのに対して、ケミカル酸化膜のエッチング量は0.41～0.57 nmの範囲で安定的に削られており、この点より、上記流量

50

比の全範囲において、ポリシリコン膜に対してケミカル酸化膜を選択的にエッチングできることが確認できた。

またケミカル酸化膜とSiN膜、TEOS膜及び熱酸化膜との間の選択エッチング性について検討すると、TEOS膜は全ての流量比においてケミカル酸化膜のエッチング量よりも多く、しかも激しくエッチングされているが、NH₃ リッチの程度が大きくなる程、そのエッチング量は次第に小さくなってきている。

【0041】

またSiN膜、熱酸化膜については、HF：NH₃ 比が1：10の時は、SiN膜と熱酸化膜のエッチング量は、共にケミカル酸化膜のエッチング量と略同じか、或いはこれより多くエッチングされている。しかしながら、HF：NH₃ 比が1：20の時は、SiN膜と熱酸化膜のエッチング量は、共にケミカル酸化膜のエッチング量よりかなり少なくなっており、特に、HF：NH₃ 比が1：50の時は、SiN膜と熱酸化膜のエッチング量は、共に略ゼロになっている。この結果、SiN膜、TEOS膜、熱酸化膜のエッチングを抑制しつつケミカル酸化膜をできるだけ削るためには、できるだけNH₃ ガスをリッチ状態にするのがよく、好ましくは、HF：NH₃ 比を1：20～1：50の範囲内に設定するのがよいことが確認できた。

【0042】

尚、図1に示す装置例にあっては、本発明の理解を容易にするために、ガス供給源としてHFガス供給系38とNH₃ ガス供給系40を設けた場合を例にとって説明したが、これに限定されず、他の処理に必要とするガス供給源を設けて連続処理を行うようにしてもよい。この一例として図8は水蒸気や水蒸気を形成するためのガスを供給する酸化用ガス供給系を併設した処理装置の構成図を示している。尚、図1に示す構成部分と同一構成部分については同一符号を付してその説明を省略する。

【0043】

図8に示すように、ここではガス供給源として上記HFガス供給系38及びNH₃ ガス供給系40に加えて、酸化用ガス供給系80が設けられている。具体的には、この酸化用ガス供給系80としては、H₂ ガス源80AとO₂ ガス源80Bとをそれぞれ設け、それぞれのガスを流量制御器82A、82Bがそれぞれ介設されたガス流路84A、84Bを介して各ガスノズル86A、86Bより必要に応じて処理容器18内へ導入し得るようになっている。

このようにH₂ ガスとO₂ ガスとを処理容器18内へ供給することにより、例えばこれらのガスを処理容器18内で燃焼させて水蒸気を発生させ、これにより例えばシリコン基板の表面に熱酸化処理を施して熱酸化膜を形成できるようになっている。

【0044】

従って、図8に示すこの処理装置によれば、最初にHFガスとNH₃ ガスとを供給してウエハ表面に付着しているケミカル酸化膜の除去処理を行ってHFガスとNH₃ ガスの供給を停止して、次に、連続してH₂ ガスとO₂ ガスとを供給して水蒸気を発生させることによって熱酸化処理を行って、例えばゲート酸化膜となる熱酸化膜を連続して形成することができる。

尚、上記酸化用ガス供給系80としてH₂ ガスとO₂ ガスとを燃焼させる外部燃焼装置を設けたり、触媒を利用した水蒸気発生装置を用いて発生した水蒸気を処理容器18内へ導入させるようにしてもよい。

【0045】

また他の一例として図9はシリコン膜形成用のガスを供給するシリコン膜形成用ガス供給系を併設した処理装置の構成図を示している。尚、図1に示す構成部分と同一構成部分については同一符号を付してその説明を省略する。

図9に示すように、ここではガス供給源として上記HFガス供給系38及びNH₃ ガス供給系40に加えて、シリコン膜形成用ガス供給系90が設けられている。具体的には、このシリコン膜形成用ガス供給系90としては、モノシラン(SiH₄)ガス源90Aを設け、このガスを流量制御器92Aが介設されたガス流路94Aを介してガスノズル

9 6 A より必要に応じて処理容器 1 8 内へ導入し得るようになっている。

また同時にドーパント（不純物）を導入するためにドーパントガス源として例えばモノゲルマル（ GeH_4 ）ガス源 9 0 B が設けられており、このガスを流量制御器 9 2 B が介設されたガス流路 9 4 B を介してガスノズル 9 6 B より必要に応じて処理容器 1 8 内へ導入し得るようになっている。

【0046】

このようにモノシランとモノゲルマルを処理容器 1 8 内へ供給することにより、ドーパントとしてゲルマニウムが導入されたシリコン膜（ポリシリコン膜）を形成することができるようになっている。

従って、図 9 に示すこの処理装置によれば、最初に HF ガスと NH_3 ガスとを供給してウエハ表面に付着しているケミカル酸化膜の除去処理を行って HF ガスと NH_3 ガスの供給を停止して、次に、連続してモノシランガスとモノゲルマルガスとを供給して不純物としてゲルマニウムが導入されたシリコン膜を連続して形成することができる。またこの場合、温度を適宜選択することにより、ゲルマニウムがドーパされたエピタキシャル膜も形成することができる。更に図 8 及び図 9 に示す装置構成を組み合わせることにより、ケミカル酸化膜除去処理後にゲート酸化膜の形成及びシリコンゲート電極の形成を連続処理できる装置構成とすることもできる。

【0047】

ここではケミカル酸化膜を除去した後に熱酸化膜やゲルマニウムが導入されたシリコン膜を連続して形成する場合を例にとって説明したが、ケミカル酸化膜を除去した後に、金属膜や窒化膜や他の絶縁膜を形成するようにしてもよい。またこの場合、前述したように、ケミカル酸化膜ではなく、前述したように例えば自然酸化膜を本発明方法により除去した後に、上記したような連続処理を行ってもよい。

尚、上記実施例では 2 重管構造の処理装置を例にとって説明したが、これは単に一例を示したに過ぎず、例えば単管構造の処理装置にも本発明を適用でき、この場合には処理容器の下方から或いは上方から各ガスを導入して、上方より、或いは下方より処理容器内を真空引きするように構成する。

【0048】

また、本発明方法は上述したような一度に多数枚の半導体ウエハについて酸化処理できるバッチ式の処理装置に限定されず、処理容器内の載置台（支持手段）に半導体ウエハを載置して加熱手段としてランプ加熱或いはヒータ加熱により一枚ずつ酸化処理する枚葉式の処理装置にも適用することができる。

また、被処理体としては、半導体ウエハに限定されず、LCD 基板、ガラス基板等にも適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図 1】本発明に係るシリコン酸化膜の除去方法を実施するための処理装置の一例を示す構成図である。

【図 2】半導体ウエハの処理工程の一部を示す工程図である。

【図 3】エッチング処理前後のケミカル酸化膜の膜厚の変化を示すグラフである。

【図 4】ケミカル酸化膜の削れ量の NH_3 ガス依存性を示すグラフである。

【図 5】ケミカル酸化膜と、これ以外のシリコン酸化膜やシリコン含有材料との選択性の有無のデータを示す図である。

【図 6】ケミカル酸化膜とこれ以外のシリコン酸化膜やシリコン含有材料との選択性データを示す図である。

【図 7】図 6 のデータを示す棒グラフであり、“TOP”と“BTM”のデータについてそれぞれ示している。

【図 8】水蒸気や水蒸気を形成するためのガスを供給する酸化用ガス供給系を併設した処理装置を示す構成図である。

【図 9】シリコン膜形成用のガスを供給するシリコン膜形成用ガス供給系を併設した処理

10

20

30

40

50

装置を示す構成図である。

【図10】半導体ウエハの表面の一連の処理工程を示す図である。

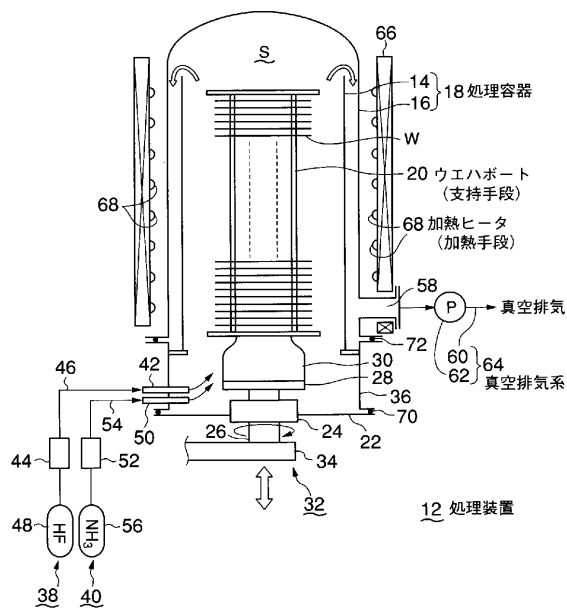
【符号の説明】

【0050】

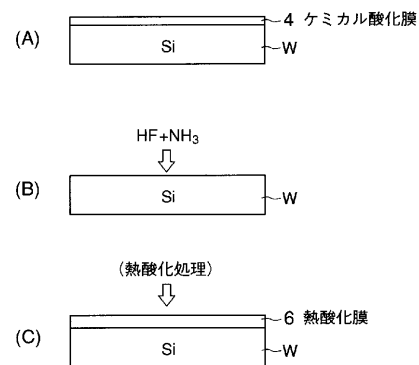
- 2 自然酸化膜
- 4 ケミカル酸化膜
- 6 熱酸化膜
- 12 処理装置
- 18 処理容器
- 20 ウエハポート（支持棚）
- 38 HFガス供給系
- 40 NH₃ガス供給系
- 48 HFガス源
- 56 NH₃ガス源
- 68 加熱ヒータ（加熱手段）
- 80 酸化用ガス供給系
- 90 シリコン膜形成用ガス供給系
- W 半導体ウエハ（被処理体）

10

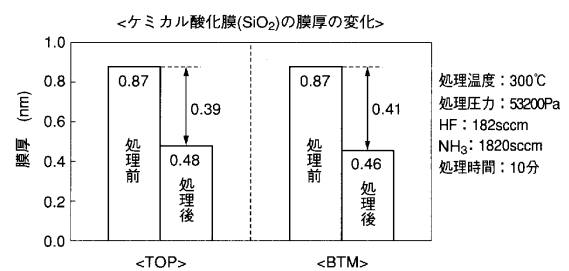
【図1】



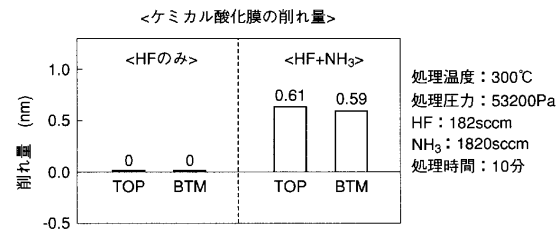
【図2】



【図3】



【図 4】



【図 5】

＜ケミカル酸化膜に対する選択性の有無＞

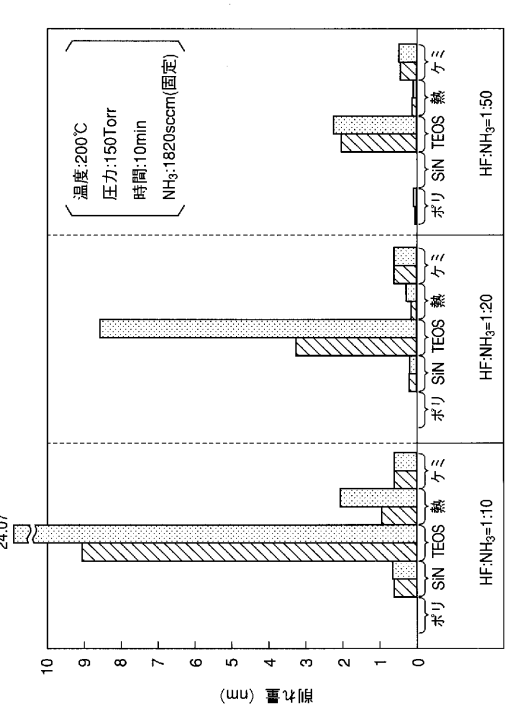
温度 ℃	圧力 Torr	HF sccm	NH ₃ sccm	ケミカル酸化膜		ポリシリコン膜		SIN	TEOS(SiO ₂)		熱酸化膜(SiO ₂)
				nm	nm	nm	nm		nm	nm	
100	VAC	182	1820	0.16	0	0	0.23	0	0.79	0.10	○
	7.6	182	182	0	0	0	6.20	0	15.37	12.52	○
	400	1000	1000	0	1.29	0	16.61	0	35.07	40.78	○
	VAC	1820	182	0	0	0	0.14	0	0.53	0.08	○
300	7.6	1000	1000	0.12	0	0	0.05	0	0	0.01	○
	150	182	1820	0.22	0	0	0.26	0	0.37	0.03	○
	182	1820	182	0.42	0	0	0.61	0	1.19	0.27	○
	400	1000	1000	0.58	0	0	1.99	0	11.02	1.71	○
400	VAC	1820	182	0.61	0	0	3.22	0	93.90	2.28	○
	7.6	1000	1000	0.16	0.04	0	0.01	0	0	0	○
	182	1820	1820	0.10	0	0	0.03	0	0.07	0	○
	400	1820	182	0.35	0	0	5.42	0	0.55	0.07	○
600	VAC	1000	1000	0.18	1.35	0	0.08	0	0.57	0	○
	7.6	182	1820	0.10	0.40	0	0.10	0	0.40	0.02	○
	400	1820	182	—	—	—	12.43	0	0	8.62	○
	400	1820	182	—	—	—	—	—	—	—	○

＜1Torr=133Pa＞

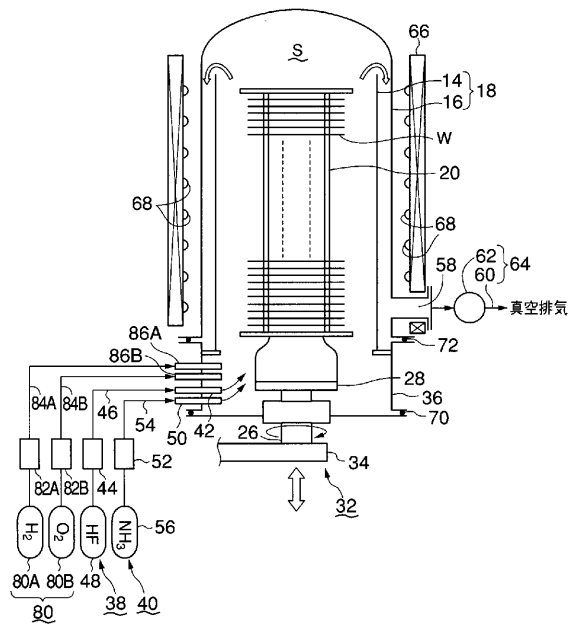
【図 6】

	温度 ℃	圧力 Torr	時間 min	HF (sccm)	NH ₃ (sccm)	ポリシリコン膜		SIN		TEOS		熱酸化膜		ケミカル酸化膜	
						TOP	BTM	TOP	BTM	TOP	BTM	TOP	BTM	TOP	BTM
HF:NH ₃ =1:10	200	150	10	182	1820	0	0	0.58	0.63	9.04	24.07	0.90	2.03	0.57	0.56
HF:NH ₃ =1:20	200	150	10	91	1820	0	0	0.12	0.15	3.22	8.50	0.14	0.25	0.56	0.57
HF:NH ₃ =1:50	200	150	10	36	1820	0.03	0.09	0.03	0.04	2.02	2.19	0.07	0.08	0.41	0.47

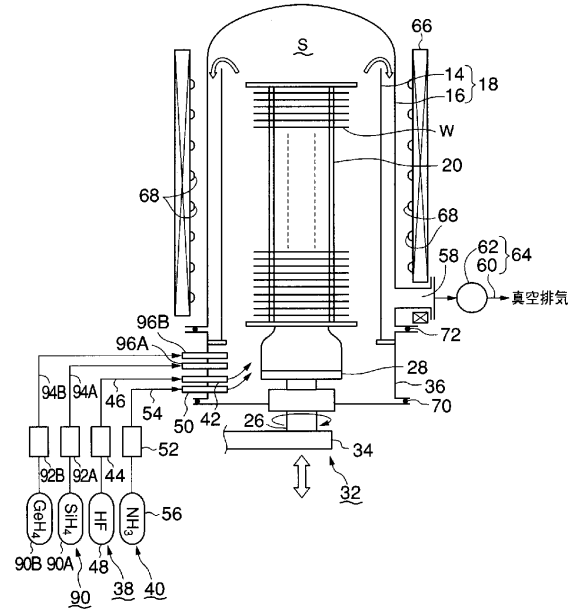
【図 7】



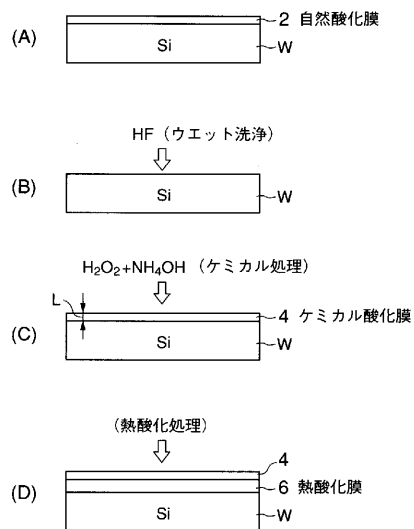
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 小川 淳

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内

審査官 長谷部 智寿

(56)参考文献 特開平09-213673(JP,A)
特開平03-147322(JP,A)
特開平06-224153(JP,A)
特開平06-097140(JP,A)
特開平04-324620(JP,A)
特開昭62-296510(JP,A)
特開2003-264160(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L	21/302
H01L	21/205
C23F	4/00
H05H	1/46