



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102714158 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201180007026. 3

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

(22) 申请日 2011. 03. 09

代理人 龙淳

(30) 优先权数据

2010-064080 2010. 03. 19 JP

(51) Int. Cl.

H01L 21/316 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

H01L 21/31 (2006. 01)

2012. 07. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/055482 2011. 03. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02011/114961 JA 2011. 09. 22

(71) 申请人 东京毅力科创株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 壁义郎 大田尾修一郎 佐藤吉宏

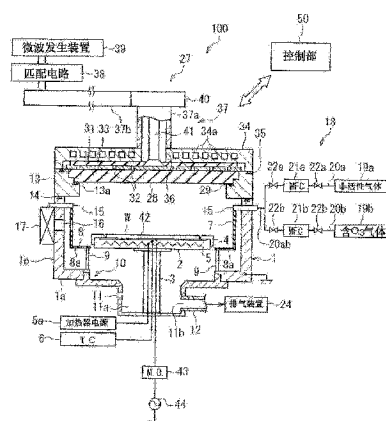
权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 6 页

(54) 发明名称

硅氧化膜的形成方法和等离子体氧化处理装置

(57) 摘要

一边通过排气装置(24)对处理容器(1)内进行减压排气,一边从气体供给装置(18)的非活性气体供给源(19a)和含臭氧气体供给源(19b),通过气体导入部(15)将非活性气体和相对于O₂和O₃的合计的体积、O₃的体积比率为50%以上的含臭氧气体以规定的流量导入处理容器(1)内。将在微波产生装置(39)产生的规定频率例如2.45GHz的微波,从平面天线(31)经过透过板(28)放射到处理容器(1),对非活性气体和含臭氧气体进行等离子体化。通过该微波激励等离子体在晶片(W)表面形成硅氧化膜。在等离子体氧化处理期间,也可以从高频电源(44)向载置台(2)供给规定频率和功率的高频电力。



1. 一种硅氧化膜的形成方法,其特征在于,包括:

在等离子体处理装置的处理容器中,使包含相对于 O_2 和 O_3 的合计的体积、 O_3 的体积比例为 50% 以上的含臭氧气体的处理气体的等离子体作用于露出在被处理体的表面的硅上,形成硅氧化膜的工序。

2. 如权利要求 1 所述的硅氧化膜的形成方法,其特征在于:

所述处理容器的压力为 1.3Pa 以上 1333Pa 以下的范围内。

3. 如权利要求 1 所述的硅氧化膜的形成方法,其特征在于:

一边在所述处理容器内向载置被处理体的载置台以被处理体的单位面积为 $0.2W/cm^2$ 以上 $1.3W/cm^2$ 以下的范围的输出供给高频电力,一边进行氧化处理。

4. 如权利要求 1 所述的硅氧化膜的形成方法,其特征在于:

处理温度作为被处理体的温度为 $20^\circ C$ 以上 $600^\circ C$ 以下的范围内。

5. 如权利要求 1 所述的硅氧化膜的形成方法,其特征在于:

所述等离子体,为由所述处理气体和通过具有多个缝隙的平面天线导入到所述处理容器内的微波形成的微波激励等离子体。

6. 如权利要求 5 所述的硅氧化膜的形成方法,其特征在于:

所述微波的能量密度为被处理体的单位面积 $0.255W/cm^2$ 以上 $2.55W/cm^2$ 以下的范围内。

7. 一种等离子体氧化处理装置,其特征在于,具备:

使用等离子体对被处理体进行处理的上部开口的处理容器;

堵塞所述处理容器的所述开口部的电介质部件;

天线,其设置在所述电介质部件的外侧,用于向所述处理容器内导入电磁波;

向所述处理容器内导入包含含臭氧气体的处理气体的气体导入部;

通过排气单元对所述处理容器内进行减压排气的排气口;

在所述处理容器内载置被处理体的载置台;

控制部,其进行如下控制:通过所述天线向所述处理容器内导入电磁波,并且向所述处理容器内供给包括相对于 O_2 和 O_3 的合计的体积、 O_3 的体积比例为 50% 以上的含臭氧气体的处理气体,产生该处理气体的等离子体,使该等离子体作用于露出在被处理体表面的硅,形成硅氧化膜。

8. 如权利要求 7 所述的等离子体氧化处理装置,其特征在于,还具备:

气体供给配管,其一端与所述气体导入部连接,另一端与含臭氧气体供给源连接,内部实施有钝化处理,将所述含臭氧气体供给到所述处理室内。

9. 如权利要求 8 所述的等离子体氧化处理装置,其特征在于:

所述气体导入部具有包括对所述处理容器的处理空间喷出气体的气体孔的气体流路,对所述气体流路的一部分或整体和所述气体孔的周围的处理容器的内壁面实施有钝化处理。

10. 如权利要求 7 所述的等离子体氧化处理装置,其特征在于:

还具备向所述载置台供给被处理体的单位面积 $0.2W/cm^2$ 以上 $1.3W/cm^2$ 以下的高频电力的高频电源。

硅氧化膜的形成方法和等离子体氧化处理装置

技术领域

[0001] 本发明涉及例如在各种半导体装置的制造过程中能够适用的硅氧化膜的形成方法和等离子体处理装置。

背景技术

[0002] 在各种半导体装置的制造过程中,对硅基板进行氧化处理,形成硅氧化膜。作为在硅表面形成硅氧化膜的方法,已知有使用氧化炉、RTP (Rapid Thermal Process :快速热处理程序) 装置的热氧化处理、和使用等离子体处理装置的等离子体氧化处理。

[0003] 例如,作为热氧化处理之一的通过氧化炉的湿氧化处理,将硅基板加热到超过 800℃ 的温度,使用在 WVG (Water Vapor Generator :水蒸汽产生器) 装置中产生的水蒸气,暴露在氧化氛围中,使硅表面氧化,由此形成硅氧化膜。热氧化处理是形成良好质量的硅氧化膜的方法。但是,热氧化处理,需要超过 800℃ 的高温的处理,热预算增加,存在产生因热应力使硅基板产生形变等问题。

[0004] 另一方面,等离子体氧化处理,通常使用氧气进行氧化处理。例如,国际公开 W02004/008519 号中提案有使用包含氩气和氧气,氧的流量比为约 1% 的处理气体,在 133. 3Pa 的处理容器内的压力下形成的微波激励等离子体作用于硅表面,进行等离子体氧化处理的方法。在该 W02004/008519 号公开的方法中,处理温度在 400℃ 前后和比较低的温度下进行等离子体氧化处理,能够避免热氧化处理中的热预算增大和基板的变形等问题。

[0005] 另外,也提案有作为代替氧气的气体使用臭氧气体进行等离子体氧化处理的技术。例如,在日本国特表平 10-500386 号公报中,提案有在微波放电孔中,在约 1 托的压力下分解臭氧,由此形成的臭氧分解生成物流在约 300℃ 以下的温度使得含硅固体反应,形成二氧化硅的薄膜的方法。

[0006] 另外,报告有 :使用 ECR (electron cyclotron resonance :电子回旋共振) 等离子体的硅晶片的氧化处理中,在 1. 3Pa 的处理压力下,与使用氧气的情况相比,在使用臭氧的情况下,氧化速度高 [松村幸辉, T. IEEJapan, Vol. 111-ANo. 12, 1991]。另外,该文献中也公开了,利用 ECR 等离子体,在极低压的 1Pa 以下的处理压力下形成的硅氧化膜的界面能级密度,在使用氧气的情况下和在使用臭氧气体的情况下几乎相同。

发明内容

[0007] 发明想要解决的问题

[0008] 通常认为,通过等离子体氧化处理形成的硅氧化膜,与通过热氧化处理形成的硅氧化膜相比,具有等离子体(离子等)造成的损伤,所以膜质差。这也是现在热氧化处理广泛被利用的原因。但是,通过等离子体氧化处理,如果能够形成与热氧化膜同等良好的膜质的硅氧化膜,则能够避免高温下伴随热氧化处理的各种问题。因此,寻求通过等离子体处理,能够形成膜质被改善的硅氧化膜的方法。

[0009] 本发明鉴于上述情况而完成的,目的在于提供一种能够形成具有与热氧化膜同等以上的膜质的硅氧化膜的等离子体氧化处理方法。

[0010] 本发明的硅氧化膜形成方法,包括:在等离子体处理装置的处理容器中,使包含相对于 O_2 和 O_3 的合计的体积、 O_3 的体积比例为50%以上的含臭氧气体的处理气体的等离子体作用于露出在被处理体的表面的硅上,形成硅氧化膜的工序。

[0011] 本发明的硅氧化膜形成方法,上述处理容器的压力也可以为1.3Pa以上1333Pa以下的范围内。

[0012] 另外,本发明的硅氧化膜的形成方法,一边在上述处理容器内向载置被处理体的载置台供给高频电力,一边进行氧化处理。在该情况下,优选:上述高频电力被以被处理体的单位面积为 $0.2W/cm^2$ 以上 $1.3W/cm^2$ 以下的范围的输出供给。

[0013] 另外,本发明的硅氧化膜的形成方法,处理温度作为被处理体的温度也可以为 $20^\circ C$ 以上 $600^\circ C$ 以下的范围内。

[0014] 另外,本发明的硅氧化膜的形成方法,上述等离子体也可以为由上述处理气体和通过具有多个缝隙的平面天线导入到上述处理容器内的微波形成的微波激励等离子体。在该情况下,优选上述微波的能量密度为被处理体的单位面积 $0.255W/cm^2$ 以上 $2.55W/cm^2$ 以下的范围内。

[0015] 本发明的等离子体氧化处理装置,具备:

[0016] 使用等离子体对被处理体进行处理的上部开口的处理容器;

[0017] 堵塞上述处理容器的上述开口部的电介质部件;

[0018] 天线,其设置在上述电介质部件的外侧,用于向上述处理容器内导入电磁波;

[0019] 向上述处理容器内导入包括含臭氧气体的处理气体的气体导入部;

[0020] 通过排气单元对上述处理容器内进行减压排气的排气口;

[0021] 在上述处理容器内载置被处理体的载置台;

[0022] 控制部,其进行如下控制:通过上述天线向上述处理容器内导入电磁波,并且向上述处理容器内供给包括相对于 O_2 和 O_3 的合计的体积、 O_3 的体积比例为50%以上的含臭氧气体的处理气体,产生该处理气体的等离子体,使该等离子体作用于露出在被处理体表面的硅,形成硅氧化膜。

[0023] 本发明的等离子体处理装置,还具备:气体供给配管,其一端与上述气体导入部连接,另一端与含臭氧气体供给源连接,内部实施有钝化处理,将上述含臭氧气体供给到上述处理室内。在该情况下,上述气体导入部具有包括对上述处理容器的处理空间喷出气体的气体孔的气体流路,对上述气体流路的一部分或整体和上述气体孔的周围的处理容器的内壁面实施有钝化处理。

[0024] 另外,本发明的等离子体氧化处理装置中,还具备向上述载置台供给被处理体的单位面积 $0.2W/cm^2$ 以上 $1.3W/cm^2$ 以下的高频电力的高频电源。

[0025] 根据本发明的硅氧化膜的形成方法,通过使得包括相对于 O_2 和 O_3 的合计的体积、 O_3 的体积比例为50%以上的含臭氧气体的处理气体的等离子体作用,形成硅氧化膜,能够形成具有与热氧化膜同等以上的良好的膜质的硅氧化膜。

附图说明

[0026] 图 1 是表示本发明的硅氧化膜的形成方法的实施适合的等离子体处理装置的一个例子的概略截面图。

[0027] 图 2 是表示气体供给装置的结构例的图。

[0028] 图 3 是处理容器中的气体导入部的放大截面图。

[0029] 图 4 是表示平面天线的结构的图。

[0030] 图 5 是表示控制部的结构的说明图。

[0031] 图 6 是将从实验 1 中氧化膜的 XPS 谱得到的硅氧化膜的结合能和硅的结合能的差(纵轴),和氧的结合能和硅氧化膜的结合能的差(横轴)描点而成的图。

[0032] 图 7 是表示实验 2 中的硅氧化膜的膜厚的处理压力依存性的图表。

[0033] 图 8A 是将实验 3 中的相对于全处理气体流量的含臭氧气体或氧气的体积流量比率(横轴)和硅氧化膜的膜厚(纵轴)的关系描点而成的图。

[0034] 图 8B 是说明 $O_3/(O_2+O_3)$ 体积比率和 $O(^1D_2)$ 自由基流量的关系的图。

[0035] 图 9 是将实验 4 中供给到载置台的高频电力的能量密度(横轴)和硅氧化膜的晶片内的均匀性(纵轴)的关系描点而成的图。

[0036] 图 10 是将实验 4 中高频能量密度(横轴)和氧化膜厚(纵轴)的关系描点而成的图。

具体实施方式

[0037] 以下,参照附图详细说明本发明的实施方式。图 1 是示意性地表示本发明一个实施方式的硅氧化膜的形成方法能够利用的等离子体处理装置 100 的概略结构的截面图。

[0038] 等离子体处理装置 100,构成为:通过具有多个缝隙状的孔的平面天线,特别是 RLSA (Radial Line SlotAntenna:径向线缝隙天线),向处理容器内导入微波,在处理容器内产生等离子体,发生高密度且低电子温度的微波激励等离子体的 RLSA 微波等离子体处理装置。等离子体处理装置 100,例如能够基于 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{12}/\text{cm}^3$ 的等离子体密度并且具有 $0.7 \sim 2\text{eV}$ 的低电子温度的等离子体进行处理。因此,等离子体处理装置 100,在各种半导体装置的制造过程中,在形成硅氧化膜(例如 SiO_2 膜)的目的下,能够适合利用。

[0039] 等离子体处理装置 100,作为主要结构,具备:气密构成的处理容器 1;与气体供给装置 18 连接、向处理容器 1 内导入气体的气体导入部 15;与对处理容器 1 内进行减压排气的排气装置 24 连接的排气口 11b;微波导入装置 27,其设置在处理容器 1 的上部,向处理容器 1 内导入微波;控制等离子体处理装置 100 的各结构部的控制部 50。其中,气体供给装置 18,也可以作为等离子体处理装置 100 的一部分,也可以不是一部分,而是作为外部机构与等离子体处理装置 100 连接。

[0040] 处理容器 1 由接地的大致圆筒状的容器形成。处理容器 1,具有由铝等的材质构成的底壁 1a 和侧壁 1b。其中,处理容器 1 也可以由角筒形状的容器形成。

[0041] 在处理容器 1 的内部设置有水平支承作为被处理体的硅基板(晶片 W)用的载置台 2。载置台 2 由热传导性高的材质例如 AlN 等的陶瓷构成。该载置台 2 通过从排气室 11 的底部中央向上方延伸的圆筒状的支承部件 3 支承。支承部件 3 例如由 AlN 等的陶瓷构成。

[0042] 另外,在载置台 2 上设置有覆盖其外缘部、导引晶片 W 用的覆盖环 4。该覆盖环 4 也可以形成环状,也可以在载置台 2 的整个面上形成,但是优选覆盖载置台 2 的整个面。通过覆盖环 4,能够实现防止杂质混入晶片 W。覆盖环 4 例如由石英、单晶硅、聚硅、无定形

硅、SiN 等的材质构成,在这些中最优选石英。另外,构成覆盖环 4 的上述材质,优选碱金属、金属等的杂质含量少的高纯度的物质。

[0043] 另外,在载置台 2 上埋入有作为温度调节装置的电阻加热型的加热器 5。该加热器 5 通过被从加热器电源 5a 供电而对载置台 2 加热,以该热对作为被处理体的晶片 W 均匀加热。

[0044] 另外,在载置台 2 上配置热电偶(TC)6。通过该热电偶 6 进行温度测量,由此,能够将晶片 W 的加热温度例如控制在室温到 900℃ 的范围内。

[0045] 另外,在载置台 2 上设置有支承晶片 W 使其升降用的晶片支承销(未图示)。该晶片支承销设置为相对于载置台 2 的表面能够伸出和缩回。

[0046] 在处理容器 1 的内周设置有由石英构成的圆筒状的管线 7。另外,在载置台 2 的外周侧环状地设置有用以对处理容器 1 内均匀排气、具有多个排气孔 8a 的石英制的挡板 8。该挡板 8 通过多个支柱 9 支承。

[0047] 在处理容器 1 的底壁 1a 的大致中央部形成有圆形的开口部 10。在底壁 1a 上设置有与该开口部 10 连通并向下方突出的排气室 11。在该排气室 11 上设置有排气口 11b,该排气口 11b 与排气管 12 连接。排气室 11 通过该排气管 12,与作为排气单元的排气装置 24 连接。

[0048] 处理容器 1 的上部与环状的板 13 接合。板 13 的内周向内侧(处理容器内空间)突出,形成环状的支承部 13a。该板 13 和处理容器 1 之间隔着密封部件 14 被气密地密封。

[0049] 气体导入部 15 环状设置在处理容器 1 的侧壁 1b 上。该气体导入部 15 与供给处理气体的气体供给装置 18 连接。其中,气体导入部 15 设置为喷嘴状或喷淋头状。气体导入部 15 的结构在后文述说。

[0050] 另外,在处理容器 1 的侧壁 1b 上设置有:在等离子体处理装置 100 和与其相邻的搬送室(未图示)之间、用于搬入搬出晶片 W 的搬入搬出口 16;和开闭该搬入搬出口 16 的门阀 17。

[0051] 气体供给装置 18,具有例如非活性气体供给源 19a 和含臭氧气体供给源 19b。其中,气体供给装置 18,作为上述以外的未图示的气体供给源,也可以具有例如置换处理容器 1 内气氛时所使用的清洁气体供给源等。

[0052] 非活性气体作为伸出稳定的等离子体用的等离子体激励用气体被使用。作为非活性气体,例如能够使用稀有气体等。作为稀有气体例如能够使用 Ar 气体、Kr 气体、Xe 气体、He 气体等。在这些当中,特别优选使用经济性优异、稳定产生等离子体并能够实现均匀的等离子体氧化处理的 Ar 气体。

[0053] 含臭氧气体为,由解离的构成等离子体的氧自由基和氧离子构成,作用于硅,使硅氧化的氧源气体。其中,在本说明书中,“含臭氧气体”没有特别限定,意味着含有 O₂ 和 O₃ 的气体。作为含臭氧气体,能够使用相对于气体中所含的 O₂ 和 O₃ 的合计、O₃ 的体积比率为 50% 以上,优选为 60% 以上 80% 以下的范围内的高浓度的含臭氧气体。这样一来,通过使用包含高浓度臭氧(O₃)的含臭氧气体,能够提高硅氧化膜的膜质。

[0054] 图 2 是将气体供给装置 18 中的配管结构放大表示的图,图 3 是将处理容器 1 中的气体导入部的结构放大表示的图。非活性气体从非活性气体供给源 19a 经由作为气体供给配管的气管线 20a、气管线 20ab,达到气体导入部 15,从气体导入部 15 被导入处理容器

1 内。另外,含臭氧气体从含臭氧气体供给源 19b 经由作为气体供给配管的气体管线 20b、气体管线 20ab,到达气体导入部 15,从气体导入部 15 被导入处理容器 1 内。气体管线 20a 和气体管线 20b,在中途合流,构成一个气体管线 20ab。与各气体供给源连接的各个气体管线 20a、20b 上分别设置有质量流量控制器 21a、21b 和其前后的开闭阀 22a、22b。通过这样的气体供给装置 18 的结构,能够控制供给的气体的切换和流量等。

[0055] 含臭氧气体供给源 19b 也可以为存储例如包含高浓度的 O_3 的含臭氧气体的含臭氧气体储气瓶,或者,也可以为产生包含高浓度的 O_3 的含臭氧气体的臭氧发生器。另外,也可以具有 O_2 气体供给源和 O_3 气体供给源,分别供给。连接从含臭氧气体供给源 19b 到气体导入部 15 的气体管线 20b、20ab 的内表面,在流通包含高浓度 O_3 的含臭氧气体时,实施能够防止臭氧的自分解(失活)和异常反应的钝化处理。钝化处理,能够通过例如将不锈钢等的材质的气体管线 20b、20ab 的内壁面暴露在含有高浓度的 O_3 的含臭氧气体中进行。由此,作为不锈钢的组成的 Fe 元素、Cr 元素被氧化,在气体管线 20b、20ab 的内表面形成有金属氧化物的钝态皮膜 200。具体来说,钝化处理,优选如下进行:例如在 $60^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 的温度范围内,将例如相对于 O_2 和 O_3 的合计、 O_3 的体积比率为 $15 \sim 50$ 体积 % 的含臭氧气体作用于金属表面。在这种情况下,预先使得含臭氧气体中含有 2 体积 % 以下的水分,能够迅速形成钝态皮膜 200。

[0056] 另外,在本实施方式的等离子体处理装置 100 中,为了将含有高浓度的 O_3 的含臭氧气体导入处理容器 1 内,在处理容器 1 内形成的气体导入部 15 也实施有钝化处理。处理容器 1 的气体导入部 15 具有与气体管线 20ab 连接的气体流路,这些气体流路的一部分或整体上进行与气体管线 20b 和 20ab 同样的钝化处理,形成钝态皮膜 200。更具体来说,气体导入部 15,具有:与在处理容器 1 内部形成的气体导入路径 15a;与该气体导入路径 15a 连通、在处理容器 1 的壁内在大致水平方向上环状设置的共用分配路径 15b;和使从该共用分配路径 15b 至处理容器 1 的内部的处理空间连通的多个气体孔 15c。各气体孔 15c 为面对处理容器 1 内的处理空间的开口部,向着该处理空间喷射气体。在本实施方式中,在气体导入路径 15a、共用分配路径 15b 的内表面形成有钝态皮膜 200。此外,根据需要,气体孔 15c 的部分也能够同样实施钝化处理。

[0057] 另外,在本实施方式的等离子体处理装置 100 中,使用包含高浓度 O_3 的含臭氧气体,因此,面对处理容器 1 的气体孔 15c 的周围的壁面上也实施有钝化处理。即,如图 3 所示,在设置有气体孔 15c 的处理容器 1 的侧壁 1b 的内壁面和板 13 的支承部 13a 的壁面上也形成有钝态皮膜 200。

[0058] 如上所述,通过在气体管线 20b、20ab、气体导入路径 15a、共同分配路径 15b 的内壁面,还有在处理容器 1 的气体孔 15c 的周围的壁面实施钝化处理来设置有钝态皮膜 200,由此,能够使用在现有的等离子体处理装置中不能使用的高浓度的含臭氧气体,并且能够边维持高浓度的状态边将含臭氧气体稳定地供给到处理容器 1,能够进行使用高浓度含臭氧气体的等离子体处理。

[0059] 排气装置 24 例如具备涡轮分子泵等的高速真空泵。如上所述,排气装置 24 通过排气管 12 与处理容器 1 的排气室 11 连接。处理容器 1 内的气体,均匀地向排气室 11 的空间 11a 内流动,还通过使排气装置 24 动作,由此,从空间 11a 通过排气口 11b 和排气管 12 向外部排气。由此,能够将处理容器 1 内高速减压到规定的真空度,例如 0.133Pa。

[0060] 接着,对微波导入装置 27 的结构进行说明。微波导入装置 27,作为主要构成,具备:作为电介质部件的透过板 28、作为天线的平面天线 31、慢波材料 33、覆盖部件 34、波导管 37、匹配电路 38 和微波产生装置 39。

[0061] 透过微波的透过板 28,在板 13 中配置在突出到内周侧的支承部 13a 上。透过板 28 由电介质、例如石英、 Al_2O_3 、AlN 等的陶瓷等的材料构成。该透过板 28 和支承部 13a 之间,通过 O 型环等的密封部件 29 气密地密封。因此,处理容器 1 内保持为气密。

[0062] 作为天线的平面天线 31,在透过板 28 的上方(处理容器 1 的外侧)与载置台 2 相对设置。平面天线 31 呈圆板状。其中,平面天线 31 的形状不限于圆板状,例如也可以为四边板状。该平面天线 31 卡止于板 13 的上端。

[0063] 平面天线 31,例如由表面被镀金或镀银的铜板、铝板、镍板和这些的合金等的导电性部件构成。平面天线 31 具有放射微波的多个缝隙状的微波放射孔 32。微波放射孔 32 形成成为以规定的图案贯通平面天线 31。

[0064] 图 4 是表示图 1 的等离子体处理装 100 的平面天线的平面图。各个微波放射孔 32,例如如图 4 所示,形成细长的长方形状(缝隙状)。而且,典型来讲,相邻的微波放射孔 32 配置为“T”字状。另外,如此组合为固定形状(例如 T 字状)配置的微波放射孔 32,并且作为整体配置为同心圆状。

[0065] 微波放射孔 32 的长度和配置间隔,相应于微波的波长(λ_g)决定。例如,微波放射孔 32 的间隔配置为 $\lambda_g/4$ 、 $\lambda_g/2$ 或 λ_g 。其中,用在图 4 中, Δr 表示形成为同心圆状的相邻的微波放射孔 32 彼此的间隔。微波放射孔 32 的形状,可以为圆状、圆弧状等的另外的形状。还有,微波放射孔 32 的配置形态没有特别限定,除了同心圆状之外,例如能够配置为螺旋状、放射状等。

[0066] 在平面天线 31 的上表面上设置具有比真空大的介电常数的慢波材料 33。该慢波材料 33,根据微波的波长在真空中变长,具有缩短微波的波长调整等离子体的功能。作为慢波材料的材质,例如能够使用石英、聚四氟乙烯树脂、聚酰亚胺树脂等。

[0067] 在平面天线 31 和透过板 28 之间,另外,在慢波材料 33 和平面天线 31 之间,可以分别接触或离开,但优选接触。

[0068] 在处理容器 1 的上部设置有覆盖材料 34,以覆盖这些平面天线 31 和慢波材料 33。覆盖材料 34 例如由铝或不锈钢等的金属材料形成。由覆盖部件 34 和平面天线 31 形成扁平导波路径,能够将微波均匀供给到处理容器 1 内。板 13 的上端和覆盖部件 34 通过密封部件 35 被密封。另外,在覆盖部件 34 的内部形成有冷却水流路 34a。通过在该冷却水流路 34a 中流通冷却水,由此,能够冷却覆盖部件 34、慢波材料 33、平面天线 31 和透过板 28。其中,覆盖部件 34 接地。

[0069] 在覆盖部件 34 的上壁(顶部)的中央形成有开口部 36,该开口部 36 与波导管 37 连接。波导管 37 的另一端侧通过匹配电路 38 与产生微波的微波发生装置 39 连接。

[0070] 波导管 37,具有:从上述覆盖部件 34 的开口部 36 向上方延伸的截面为圆形形状的同轴波导管 37a;和经由模式转换器 40 与该同轴波导管 37a 的上端部连接的在水平方向上延伸的矩形波导管 37b。模式转换器 40,具有将在矩形波导管 37b 内以 TE 模式传播的微波转换为 TEM 模式的功能。

[0071] 在同轴波导管 37a 的中心延伸有内导体 41。该内导体 41,在其下端部与平面天线

31 的中心连接固定。通过这种结构,微波经由同轴波导管 37a 的内导体 41,放射状地有效均匀地传播到由平面天线 31 形成的扁平导波路径。

[0072] 通过以上结构的微波导入装置 27,将微波发生装置 39 中产生的微波通过波导管 37 传递到平面天线 31,接着,从微波放射孔 32 (缝隙)通过透过板 28 导入处理容器 1 内。其中,微波的频率,例如优选使用 2.45GHz,另外也能够使用 8.35GHz、1.98GHz 等。

[0073] 另外,在载置台 2 的表面侧埋设有电极 42。该电极 42 上经由匹配箱(M.B.)43 与偏压施加用高频电源 44 连接。通过向电极 42 供给高频偏压电力,能够向晶片 W (被处理体)施加偏压电压。作为电极 42 的材质例如能够使用钼、钨等的导电性材料。电极 42 例如形成为网眼状、格子状、旋涡状等的形状。

[0074] 等离子体处理装置 100 的各结构部是与控制部 50 连接被控制的结构。控制部 50,典型的是计算机,例如如图 5 所示,具备:具备 CPU 的程序控制器 51;与该程序控制器 51 连接的用户界面 52;和存储部 53。程序控制器 51 是在等离子体处理装置 100 中,总括控制与例如温度、压力、气体流量、微波输出、偏压施加用的高频输出等的工序条件相关的各结构部(例如,加热器电源 5a、气体供给装置 18、排气装置 24、微波发生装置 39、高频电源 44 等)的控制单元。

[0075] 用户界面 52 具有:工程管理者为了管理等离子体处理装置 100 进行命令的输入操作等的键盘;和将等离子体处理装置 100 的工作状况可视化进行显示的显示器等。另外,存储部 53 保存有通过程序控制器 51 的控制实现在等离子体处理装置 100 中执行的各种处理用的控制程序(软件)和存储有处理条件数据等的方案等。

[0076] 而且,根据需要,通过来自用户界面 52 的指示等,从存储部 53 读出任意的方案,使其在程序控制器 51 执行,由此通过程序控制器 51 控制,在等离子体处理装置 100 的处理容器 1 内进行所期望的处理。另外,上述控制程序、处理条件数据等的方案,能够利用存储在计算机可读取的存储介质、例如 CD-ROM、硬盘、软盘、闪存、DVD、蓝光盘等中的状态的方案。另外,上述方法还能够从其他装置经由例如专用电线传递而利用。

[0077] 如此构成的等离子体处理装置 100,在 600℃以下例如室温(20℃左右)以上 600℃以下的低温,对在晶片 W 上形成的衬底膜等进行无害的等离子体处理。另外,等离子体处理装置 100,等离子体的均匀性优异,因此,对大口径的晶片 W (被处理体)也能够实现工序的均匀性。

[0078] 接着,说明使用 RLSA 方式的等离子体处理装置 100 的等离子体氧化处理。首先,打开门阀 17,从搬入搬出口 16 将晶片 W 搬入处理容器 1 内,载置在载置台 2 上。晶片 W,通过埋设在载置台 2 上的加热器 5 被加热到规定的温度。

[0079] 接着,边通过排气装置 24 的真空泵对处理容器 1 内进行减压排气,边从气体供给装置 18 的非活性气体供给源 19a 和含臭氧气体供给源 19b 通过经过钝化处理的气体供给配管(气体管线 20b、20ab)以规定的流量将非活性气体和含有高浓度 O₃ 的含臭氧气体分别通过气体导入部 15 导入处理容器 1 内。如此,将处理容器 1 内调整到规定的压力。

[0080] 接着,将在微波发生装置 39 中产生的规定频率例如 2.45GHz 的微波经由匹配电路 38 导入波导管 37。导入波导管 37 的微波,依次通过矩形波导管 37b 和同轴波导管 37a,经由内导体 41 供给到平面天线 31。即,微波在矩形波导管 37 内以 TE 模式传播,该 TE 模式的微波在模式转换器 40 中被转换为 TEM 模式,从同轴波导管 37 内向平面天线 31 传播。而

且,微波从贯通平面天线 31 形成的缝隙状的微波放射孔 32 通过作为电介质材料的透过板 28,放射到处理容器 1 内的晶片 W 的上方空间。此时的微波的输出,例如在处理 200mm 直径以上的晶片 W 的情况下,作为能量密度能够从 $0.255 \sim 2.55\text{W}/\text{cm}^2$ 的范围内选择。

[0081] 利用从平面天线 31 经过透过板 28 放射到处理容器 1 中的微波,在处理容器 1 内形成电磁场,将非活性气体和含臭氧气体分别等离子体化。该微波激励等离子体,微波从平面天线 31 的多个微波放射孔 32 放射,由此,以大约 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{12}/\text{cm}^3$ 的高密度并且在晶片 W 附近形成大约 1.2eV 以下的低电子温度的等离子体。如此形成的等离子体,离子等的对晶片 W 的等离子体损伤少。其结果是,等离子体中的活性种例如自由基或离子的作用下,对在晶片 W 表面形成的硅(单晶硅、多晶硅或无定形硅)进行等离子体氧化处理,形成有良好质量的硅氧化膜。

[0082] 另外,进行等离子体氧化处理期间,根据需从高频电源 44 向载置台 2 供给规定频率和功率的高频电力。通过从该高频电源 44 供给的高频电力,在晶片 W 上施加高频偏压电压(高频偏压)。其结果是,边维持等离子体的低电子温度,边促进等离子体氧化处理的各向异性。即,通过在晶片 W 上施加高频偏压,在晶片 W 附近形成电磁场,这些电磁场起到将等离子体中的离子引入晶片 W 的作用,因此会有增大氧化速度的作用。

[0083] < 等离子体氧化处理条件 >

[0084] 在此,说明在等离子体处理装置 100 中进行的等离子体氧化处理的优选条件。作为处理气体,优选使用含臭氧气体和作为非活性气体的 Ar 气体。作为含臭氧气体,使用相对于含臭氧气体中包括的 O_2 和 O_3 的合计、 O_3 的体积比率在 50% 以上、优选 60% 以上 80% 以下的范围内的高浓度的含臭氧气体。包含高浓度臭氧的气体的等离子体, $\text{O} (^1\text{D}_2)$ 自由基的产生量增加,因此能够以高的氧化速度得到质量良好的膜质的硅氧化膜。与此相对,相对于含臭氧气体中的 O_2 和 O_3 的合计、 O_3 的体积比率不足 50%,与现有的 O_2 气体的等离子体的 $\text{O} (^1\text{D}_2)$ 自由基产生量没有差异,处理速度不变。因此,很难以高的氧化速度得到膜质良好的硅氧化膜。

[0085] 另外,在全部处理气体中所包含的含臭氧气体(O_2 和 O_3 的体积的合计)的流量比率(体积比率),从获得充分的氧化速度的观点出发,能够在 0.001% 以上 5% 以下的范围内,优选 0.01% 以上 2% 以下的范围内,更优选 0.1% 以上 1% 以下的范围内。即使为上述范围内的流量比率,在包含高浓度臭氧的含臭氧气体的等离子体中,由于 $\text{O} (^1\text{D}_2)$ 自由基增加,所以能够以高的氧化速度得到膜质良好的硅氧化膜。

[0086] 另外,处理压力例如能够为 1.3Pa 以上 1333Pa 以下的范围内。该压力范围中,从维持良好的膜质获得高的氧化速度的观点出发,优选设定在 1.3Pa 以上 133Pa 以下的范围内,更优选在 1.3Pa 以上 66.6Pa 以下的范围内,优选在 1.3Pa 以上 26.6Pa 以下的范围内。

[0087] 另外,上述处理气体中的含臭氧气体的流量比率和处理压力的优选组合如下所述。为了以高的氧化速度形成良好膜质的硅氧化膜,处理气体中的含臭氧气体的流量比率(体积比率)优选为 0.01% 以上 2% 以下的范围内,并且处理压力优选为 1.3Pa 以上 26.6Pa 以下的范围内。

[0088] 在本实施方式中,在进行等离子体氧化处理期间,从高频电源 44 向载置台 2 供给规定频率和功率的高频电力,优选向晶片 W 施加偏压。从高频电源 44 供给的高频电力的频率,例如优选在 100kHz 以上 60MHz 以下的范围内,更优选 400kHz 以上 13.5MHz 以下的范围

内。高频电力,作为晶片 W 的单位面积的能量密度,例如优选施加 $0.2\text{W}/\text{cm}^2$ 以上,更优选在 $0.2\text{W}/\text{cm}^2$ 以上 $1.3\text{W}/\text{cm}^2$ 以下的范围内施加。另外,高频的功率优选为 200W 以上 2000W 以下的范围内,更优选 300W 以上 1200W 以下的范围内。施加到载置台 2 的高频电力,具有维持等离子体的低电子温度,并且将等离子体中的离子种引入晶片 W 的作用。因此,通过施加高频电力,离子辅助的作用增强,能够提高硅的氧化速度。另外,在本实施方式中,即使对晶片 W 施加高频偏压,也为低电子温度的等离子体,因此不存在等离子体中的离子等对硅氧化膜的损害,能够通过高氧化速度在短时间内形成良好质量的硅氧化膜。

[0089] 另外,等离子体氧化处理中的微波的功率密度,从抑制等离子体损害的观点出发,优选在 $0.255\text{W}/\text{cm}^2$ 以上 $2.55\text{W}/\text{cm}^2$ 以下的范围内。其中,本发明中的微波的功率密度意味着晶片 W 的单位面积 1cm^2 的微波功率。另外,例如在处理 300mm 直径以上的晶片 W 的情况下,微波功率优选在 500W 以上不足 5000W 的范围内,更优选在 1000W 以上 4000W 以下。

[0090] 另外,处理温度,作为晶片 W 的加热温度例如优选在 20°C (室温) 以上 600°C 以下的范围内,更优选设定在 200°C 以上 500°C 以下的范围内,更优选设定在 400°C 以上 500°C 以下的范围内。这样,在 600°C 以下的低温并且通过高氧化速度在短时间内能够形成膜质良好的硅氧化膜。

[0091] 等离子体的生成过程, O_3 的解离,认为如下述式子(i)~(iii)进行。

[0092] $\text{O}_3 + \text{e} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} (^1\text{D}_2) \cdots (\text{i})$

[0093] $\text{O}_2 + \text{e} \rightarrow 2\text{O} (^3\text{P}_2) + \text{e} \rightarrow \text{O} (^1\text{D}_2) + \text{O} (^3\text{P}_2) + \text{e} \cdots (\text{ii})$

[0094] $\text{O}_2 + \text{e} \rightarrow \text{O}_2^+ + 2\text{e} \cdots (\text{iii})$

[0095] [在上述式(i)~(iii)中, e 为电子]

[0096] 在式子(i)~(iii)中,(ii)和(iii)为 O_2 的解离。因此,作为处理气体仅使用 O_2 气体的情况下,只发生上述(ii)和(iii)的解离反应。另一方面,作为处理气体使用含臭氧气体(包含 O_3 和 O_2)的情况下,产生上述式(i)~(iii)的解离反应。因此,可以理解在含臭氧气体的解离中产生 $\text{O} (^1\text{D}_2)$ 自由基的机会比氧气解离多。另外,等离子体产生过程中产生的电子(e)多通过式子(i)消耗,因此,式子(ii)、(iii)的氧气的解离相对减少。因此,使用含臭氧气体的等离子体,与使用氧气的情况相比, $\text{O} (^1\text{D}_2)$ 自由基能够产生丰富的等离子体。即,与利用氧气的等离子体相比,利用含臭氧气体的等离子体,离子和自由基的平衡发生变化,能够产生自由基主体的等离子体。其结果,形成的硅氧化膜的膜质为良性膜质。

[0097] 本实施方式中,使用高浓度含 O_3 的含臭氧气体,由此能够产生 $\text{O} (^1\text{D}_2)$ 自由基丰富的等离子体。其结果,进行 $\text{O} (^1\text{D}_2)$ 自由基主体的氧化反应,即使在 600°C 以下的比较低的处理温度,也能够形成与热氧化膜同等质量的硅氧化膜。特别是,通过使微波的功率密度在 $0.255\text{W}/\text{cm}^2$ 以上 $2.55\text{W}/\text{cm}^2$ 以下的范围内,能够抑制等离子体损伤,因此能够进一步提高硅氧化膜的膜质。另外,使用高浓度包含 O_3 的含臭氧气体,即使在全部处理气体中包含的含臭氧气体(O_2 和 O_3 的合计)的流量比率(体积比率)为 0.001% 以上 5% 以下的范围的比较低的流量比率,通过 $\text{O} (^1\text{D}_2)$ 自由基的增加,也能够高速获得膜质良好的硅氧化膜。另外,RLSA 方式的等离子体处理装置 100 中的氧化的机构,为离子辅助的自由基氧化, O_2^+ 离子促进 $\text{O} (^1\text{D}_2)$ 自由基的氧化,提高氧化速度。因此, O_2^+ 离子变多的 133Pa 以下(优选 66.6Pa 以下,更优选 26.6Pa 以下)的处理压力下,高浓度含有 O_3 的含臭氧气体的等离子体中 $\text{O} (^1\text{D}_2)$ 自由基和 O_2^+ 离子平衡产生,因此,通过 O_2^+ 离子的辅助有效推动 $\text{O} (^1\text{D}_2)$ 自由基主体的氧化,

提高氧化速度。另外,在进行等离子体氧化处理期间,从高频电源 44 向载置台 2 供给作为晶片 W 的单位面积的功率密度的例如 $0.2\text{W}/\text{cm}^2$ 以上的高频电力,向晶片 W 施加高频偏压,由此,能够增强上述离子辅助作用,能够进一步提高硅的氧化速度。

[0098] 以上条件,作为方法保存在控制部 50 的存储部 53 中。程序控制器 51 读出上述方法,将控制信号发送到等离子体处理装置 100 的各构成部例如气体供给装置 18、排气装置 24、微波发生装置 39、加热电源 5a、高频电源 44 等,由此实现在规定条件下的等离子体氧化处理。

[0099] 通过本发明的等离子体氧化处理方法形成的硅氧化膜,具有与热氧化膜同等的优异的膜质,例如,能够优选用于晶体管的栅绝缘膜等的用途。

[0100] 接着,对确认本发明的效果的试验结果进行说明。

[0101] [实验 1]

[0102] 在下述条件下进行氧化处理,在硅基板(晶片 W)的表面形成硅氧化膜。条件 1 为本发明方法的 O_3 等离子体氧化、条件 2 为作为比较例的 O_2 等离子体氧化、条件 3 为作为比较例的热氧化。其中,使用的含臭氧气体中的臭氧浓度 $[\text{O}_3/(\text{O}_2+\text{O}_3)]$ 的百分率] 为约 80 体积 %。

[0103] < 条件 1 : O_3 等离子体氧化 >

[0104] Ar 流量 : $163.3\text{mL}/\text{min}$ (sccm)

[0105] 含臭氧气体流量 : $1.7\text{mL}/\text{min}$ (sccm)

[0106] 处理压力 : 133Pa

[0107] 微波功率 : 4000W (功率密度 $2.05\text{W}/\text{cm}^2$)

[0108] 处理温度(作为晶片 W 的温度) : 400°C

[0109] 处理时间(形成膜厚) : 3 分钟 (3.4nm)、6 分钟 (4.6nm)、10 分钟 (6.0nm)

[0110] < 条件 2 : O_2 等离子体氧化 >

[0111] Ar 流量 : $163.3\text{mL}/\text{min}$ (sccm)

[0112] O_2 流量 : $1.7\text{mL}/\text{min}$ (sccm)

[0113] 处理压力 : 133Pa

[0114] 微波功率 : 4000W (功率密度 $2.05\text{W}/\text{cm}^2$)

[0115] 处理温度(作为晶片 W 的温度) : 400°C

[0116] 处理时间(形成膜厚) : 3 分钟 (4.6nm)、6 分钟 (5.6nm)、10 分钟 (6.8nm)

[0117] < 条件 3 : 热氧化 >

[0118] O_2 流量 : $450\text{mL}/\text{min}$ (sccm)

[0119] H_2 流量 : $450\text{mL}/\text{min}$ (sccm)

[0120] 处理压力 : 700Pa

[0121] 处理温度(作为晶片 W 的温度) : 950°C

[0122] 处理时间(形成膜厚) : 26 分钟 (5.2nm)

[0123] 通过 XPS (X 射线光电子分光)分析对在条件 1 ~ 3 的氧化处理中形成的硅氧化膜进行了测定。图 6 是以从 XPS 谱获得的硅氧化膜(Si_{2p}^{4+})和硅基板(Si_{2p}^0)的结合能量的差($\text{Si}_{2p}^{4+}-\text{Si}_{2p}^0$)为纵轴,以氧的结合能量(O_{1s})和硅氧化膜(Si_{2p}^{4+})的结合能量的差($\text{O}_{1s}-\text{Si}_{2p}^{4+}$)为横轴,各硅氧化膜的描点而成的图。从图 6 可知,对于横轴($\text{O}_{1s}-\text{Si}_{2p}^{4+}$),各硅氧化膜没有很

大差异。这表示通过XPS谱观测的Si-O键没有变化。另一方面,对于纵轴的值($\text{Si}_{2p}^{4+}-\text{Si}_{2p}^0$),条件1的 O_3 等离子体氧化表示与条件3的热氧化相同的值,与此相对,条件2的 O_2 等离子体氧化表示比条件1、条件3高的值。图6的纵轴的值越大,表示XPS测定时硅氧化膜中的X射线照射产生电荷捕获现象,X射线照射造成的劣化的程度越大。因此,条件1的 O_3 等离子体氧化,与条件2的 O_2 等离子体氧化比较,膜质被改善,表示与热氧化膜几乎相同的膜质。如此,确认:作为处理气体通过利用 $\text{O}_3/(\text{O}_2+\text{O}_3)$ 体积比率在50%以上的高浓度的含臭氧气体,即使在处理温度 400°C 这样的低温下的处理,也能够形成与 950°C 的热氧化处理具有相同膜质的硅氧化膜。

[0124] [实验2]

[0125] 在下述条件下进行氧化处理,在硅基板(晶片W)的表面形成有硅氧化膜。条件3为本发明进行的 O_3 等离子体氧化、条件4为作为比较例的 O_2 等离子体氧化。使用的含臭氧气体中的臭氧浓度 $[\text{O}_3/(\text{O}_2+\text{O}_3)]$ 的百分率]为约60~80重量%。

[0126] <条件3: O_3 等离子体氧化>

[0127] Ar流量:163.3mL/min (sccm)

[0128] 含臭氧气体流量:1.7mL/min (sccm)

[0129] 处理压力:1.3Pa、6.7Pa、26.6Pa、66.6Pa

[0130] 微波功率:4000W (功率密度 $2.05\text{W}/\text{cm}^2$)

[0131] 处理温度(作为晶片W的温度): 400°C

[0132] 处理时间:3分钟

[0133] <条件4: O_2 等离子体氧化>

[0134] Ar流量:163.3mL/min (sccm)

[0135] O_2 流量:1.7mL/min (sccm)

[0136] 处理压力:1.3Pa、6.7Pa、26.6Pa、66.6Pa

[0137] 微波功率:4000W (功率密度 $2.05\text{W}/\text{cm}^2$)

[0138] 处理温度(作为晶片W的温度): 400°C

[0139] 处理时间:3分钟

[0140] 图7表示在上述条件下形成的硅氧化膜的膜厚的处理压力依存性。图7的纵轴为硅氧化膜的膜厚(折射率1.462中的光学膜厚:以下相同),横轴为处理压力。根据该结果,通过比较在26.6Pa附近的处理压力下,条件3的 O_3 等离子体氧化和条件4的 O_2 等离子体氧化,氧化膜厚为大致相同的程度,但是在低于其的处理压力下,条件3的 O_3 等离子体氧化的氧化膜厚比条件4的 O_2 等离子体氧化的氧化膜厚大,氧化速度高。该结果,能够通过有助于硅氧化膜的形成的 $\text{O}(^1\text{D}_2)$ 自由基和 O_2^+ 离子的平衡进行说明。如上述式(i)~(iii)的解离反应说明的方式,认为是 O_3 等离子体氧化与 O_2 等离子体氧化相比, $\text{O}(^1\text{D}_2)$ 自由基压倒性多, O_2^+ 离子少。RLSA方式的等离子体处理装置100中的氧化的机构,是离子辅助的自由基氧化,被认为 O_2^+ 离子促进 $\text{O}(^1\text{D}_2)$ 自由基的氧化,有助于提高氧化速度。 O_2^+ 离子的产生,需要比 $\text{O}(^1\text{D}_2)$ 自由基的产生更高的能量,因此,在电子温度低的高压侧难以生成 O_2^+ ,另一方面,在电子温度高的低压侧容易产生 O_2^+ (其中,低压、高压的表现约为133Pa附近以下为低压、其以上为高压,表示相对的意思)。

[0141] 在条件3的 O_3 等离子体氧化的情况下, $\text{O}(^1\text{D}_2)$ 自由基为丰富的自由基主体的氧

化,在促进氧化的 O_2^+ 离子少的高压侧,氧化速度降低。但是,在 O_2^+ 离子多的低压侧, $O(^1D_2)$ 自由基和 O_2^+ 离子平衡性良好的存在,因此,认为 O_2^+ 离子的辅助能够有效推进 $O(^1D_2)$ 自由基主体的氧化,提高氧化速度。与此相对,条件 4 的 O_2 等离子体氧化,根据上述式(i)~(iii)的解离机构,与 O_2^+ 离子相比, $O(^1D_2)$ 自由基不足,结果,氧化速度为 $O(^1D_2)$ 自由基的规律速度,这被认为是在低压侧氧化速度几乎不提高的原因。本发明的等离子体氧化处理方法中,处理压力没有特别限定,但是 $O(^1D_2)$ 自由基大量产生的 O_3 等离子体氧化中,从提高氧化速度的观点出发,133Pa 以下的处理压力是有效的,从上述实验结果确认更优选为 1.3Pa 以上 66.6Pa 以下的范围内,优选 1.3Pa 以上 26.6Pa 以下的范围内。

[0142] [实验 3]

[0143] 在下述条件下进行氧化处理,在硅基板(晶片 W)表面形成硅氧化膜。条件 5 为本发明方法的 O_3 等离子体氧化,条件 6 为作为比较例的 O_2 等离子体氧化。其中,使用的含臭氧气体中的臭氧浓度 $[O_3/(O_2+O_3)]$ 的百分率] 为约 60 ~ 80 体积 %。

[0144] < 条件 5 : O_3 等离子体氧化 >

[0145] 体积流量比率 [含臭氧气体流量 / (含臭氧气体流量 + Ar 流量) 的百分率] : 0.001%、0.01%、0.1%

[0146] 处理压力 : 133Pa

[0147] 微波功率 : 4000W (功率密度 2.05W/cm²)

[0148] 处理温度 (作为晶片 W 的温度) : 400℃

[0149] 处理时间 : 3 分钟

[0150] < 条件 6 : O_2 等离子体氧化 >

[0151] 体积流量比率 $[O_2 \text{ 流量 } / (O_2 \text{ 流量 } + \text{Ar 流量}) \text{ 的百分率}]$: 0.001%、0.01%、0.1%

[0152] 处理压力 : 133Pa

[0153] 微波功率 : 4000W (功率密度 2.05W/cm²)

[0154] 处理温度 (作为晶片 W 的温度) : 400℃

[0155] 处理时间 : 3 分钟

[0156] 图 8A 是将相对于全部处理气体流量的含臭氧气体或氧气的体积流量比率(横轴)和硅氧化膜的膜厚(纵轴)的关系描点而成的图。条件 5 的 O_3 等离子体氧化,即使在 0.1% 左右的低体积流量比率,也比条件 6 的 O_2 等离子体氧化的氧化膜厚大,即使低浓度也可以获得高的氧化速度。如上述式(i)~(iii)的解离反应说明的那样,在 O_3 等离子体氧化中,与 O_2 等离子体氧化比较, $O(^1D_2)$ 自由基为多自由基主体的氧化。在此,图 8B 表示 $O_3/(O_2+O_3)$ 体积比率与 $O(^1D_2)$ 自由基的关系。从图 8B 中可读取,当 $O_3/(O_2+O_3)$ 体积比率为 50% 以上时, $O(^1D_2)$ 自由基流量充分增加。因此,通过使用以 $O_3/(O_2+O_3)$ 体积比率在 50% 以上高浓度含有 O_3 的含臭氧气体,如图 8A 所示,处理气体中的含臭氧气体的体积流量比率即使在 0.1% 以下,也能够获得超过 O_2 等离子体氧化的充分的氧化速度。

[0157] [实验 4]

[0158] 接着,研究使用等离子体处理装置 100,向载置台 2 供给高频电力的情况下和不供给的情况下的差异。在下述条件下进行氧化处理,在硅基板(晶片 W)表面形成有硅氧化膜。条件 7 为本发明的 O_3 等离子体氧化,条件 8 为作为比较例的 O_2 等离子体氧化。其中,使用的含臭氧气体中的臭氧浓度 $[O_3/(O_2+O_3)]$ 的百分率] 为约 60 ~ 80 体积 %。

- [0159] < 条件 7 :O₃ 等离子体氧化 >
- [0160] Ar 流量 :163.3mL/min (sccm)
- [0161] 含臭氧气体流量 :1.7mL/min (sccm)
- [0162] 处理压力 :133Pa
- [0163] 高频偏压的频率 :13.56MHz
- [0164] 高频偏压功率 :0W (不施加)、150W、300W、600W、900W
- [0165] 高频偏压功率密度 :0W/cm²、0.21W/cm²、0.42W/cm²、0.85W/cm²、1.27W/cm²、
- [0166] 微波功率 :4000W (功率密度 2.05W/cm²)
- [0167] 处理温度 (晶片 W 的温度) :400℃
- [0168] 处理时间 :3 分钟
- [0169] < 条件 8 :O₂ 等离子体氧化 >
- [0170] Ar 流量 :163.3mL/min (sccm)
- [0171] O₂ 流量 :1.7mL/min (sccm)
- [0172] 处理压力 :133Pa
- [0173] 高频偏压的频率 :13.56MHz
- [0174] 高频偏压功率 :0W (不施加)、150W、300W、600W、900W
- [0175] 高频偏压功率密度 :0W/cm²、0.21W/cm²、0.42W/cm²、0.85W/cm²、1.27W/cm²、
- [0176] 微波功率 :4000W (功率密度 2.05W/cm²)
- [0177] 处理温度 (晶片 W 的温度) :400℃
- [0178] 处理时间 :3 分钟

[0179] 图 9 表示供给到载置台 2 的高频电力的功率密度 (横轴) 和硅氧化膜的晶片面内均匀性 (纵轴) 的关系, 图 10 表示高频功率密度 (横轴) 和氧化膜厚 (纵轴) 的关系。其中, 图 9 中的晶片面内均匀性, 通过 (晶片面内的最大膜厚 - 同最小膜厚) / (晶片面内的平均膜厚 × 2) 的百分率 (× 100%) 算出。如图 9 所示, 在条件 7 的 O₃ 等离子体氧化中, 伴随高频偏压的功率密度增加, 晶片面内均匀性得到改善, 表示出与条件 8 的 O₂ 等离子体氧化相反的倾向。另外, 如图 10 所示, 条件 7 的 O₃ 等离子体氧化的氧化膜厚, 伴随高频偏压的功率密度增加而变大, 高频偏压功率密度为 0.85W/cm², 提高至能够获得与条件 8 的 O₂ 等离子体氧化大致相同的氧化速度。根据以上结果确认, 通过向载置台 2 供给高频电力, 离子或自由基被引向晶片 W, 因此, 能够提高 O₃ 等离子体氧化中的氧化速度, 并且能够提高晶片 W 的面内的氧化膜厚的均匀性。另外, 至少确认, 高频功率密度在 0.2 ~ 1.3W/cm² 的范围内, 越增大功率密度, 晶片 W 的面内均匀性越获得改善, 并且氧化速度也提高。

[0180] 以上, 列举本发明的实施方式进行了说明, 但本发明不限于上述实施方式, 能够进行各种变形。例如在上述实施方式中, 作为进行本发明的硅氧化膜的形成方法的装置, 列举最适合的 RLSA 方式的等离子体处理装置为例进行说明。但是, 作为产生等离子体的方式, 也能够适用感应结合型方式 (ICP)、磁控管方式、ECR 方式、表面波方式等。另外, 作为被处理体的基板, 不限于半导体基板, 也能够适用于例如玻璃基板、陶瓷基板等的其他的基板。

[0181] 本国际申请, 基于 2010 年 3 月 19 日申请的日本国专利申请 2010-64080 号主张优先权, 在此引用该申请的全部内容。

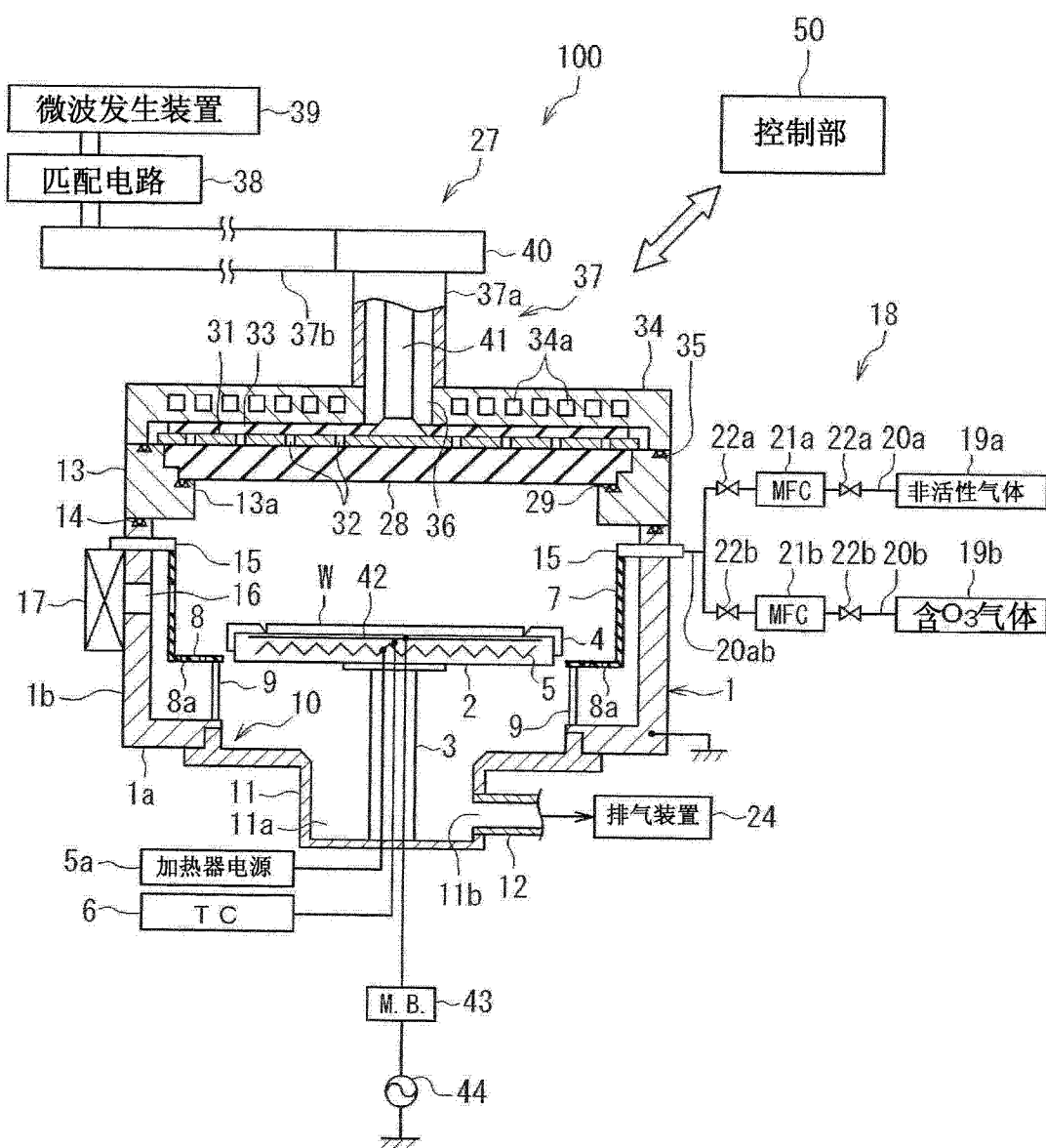


图 1

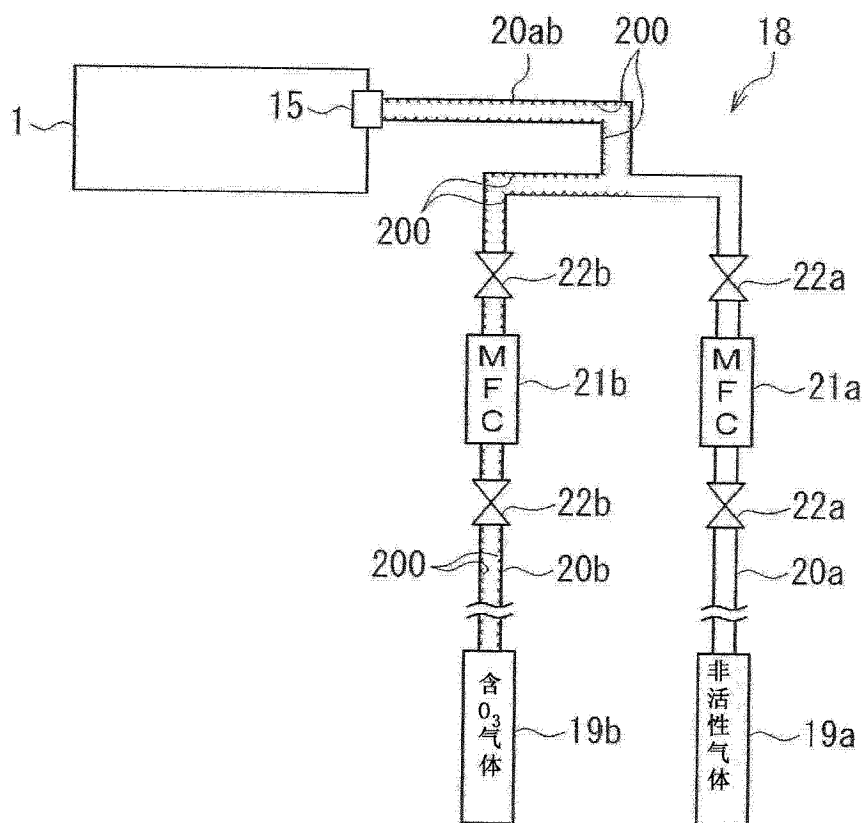


图 2

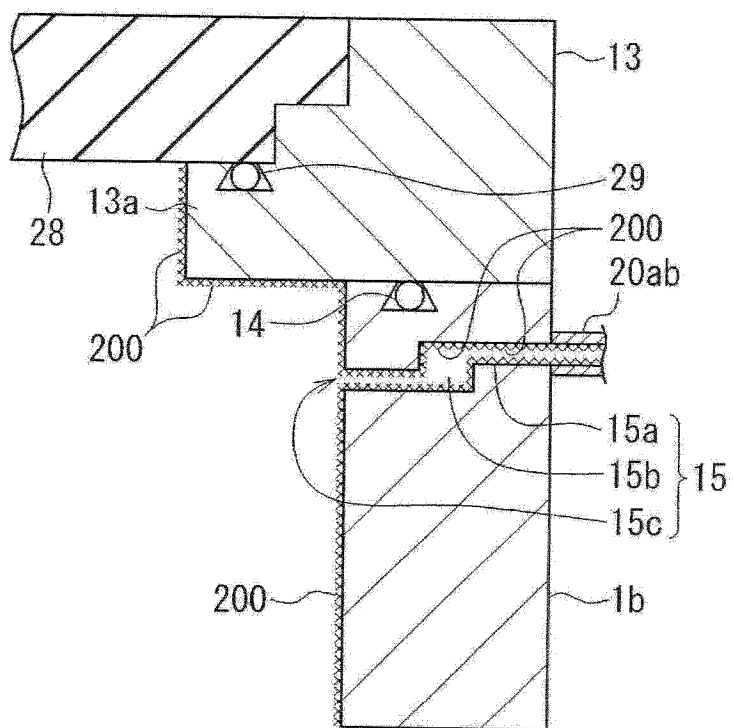


图 3

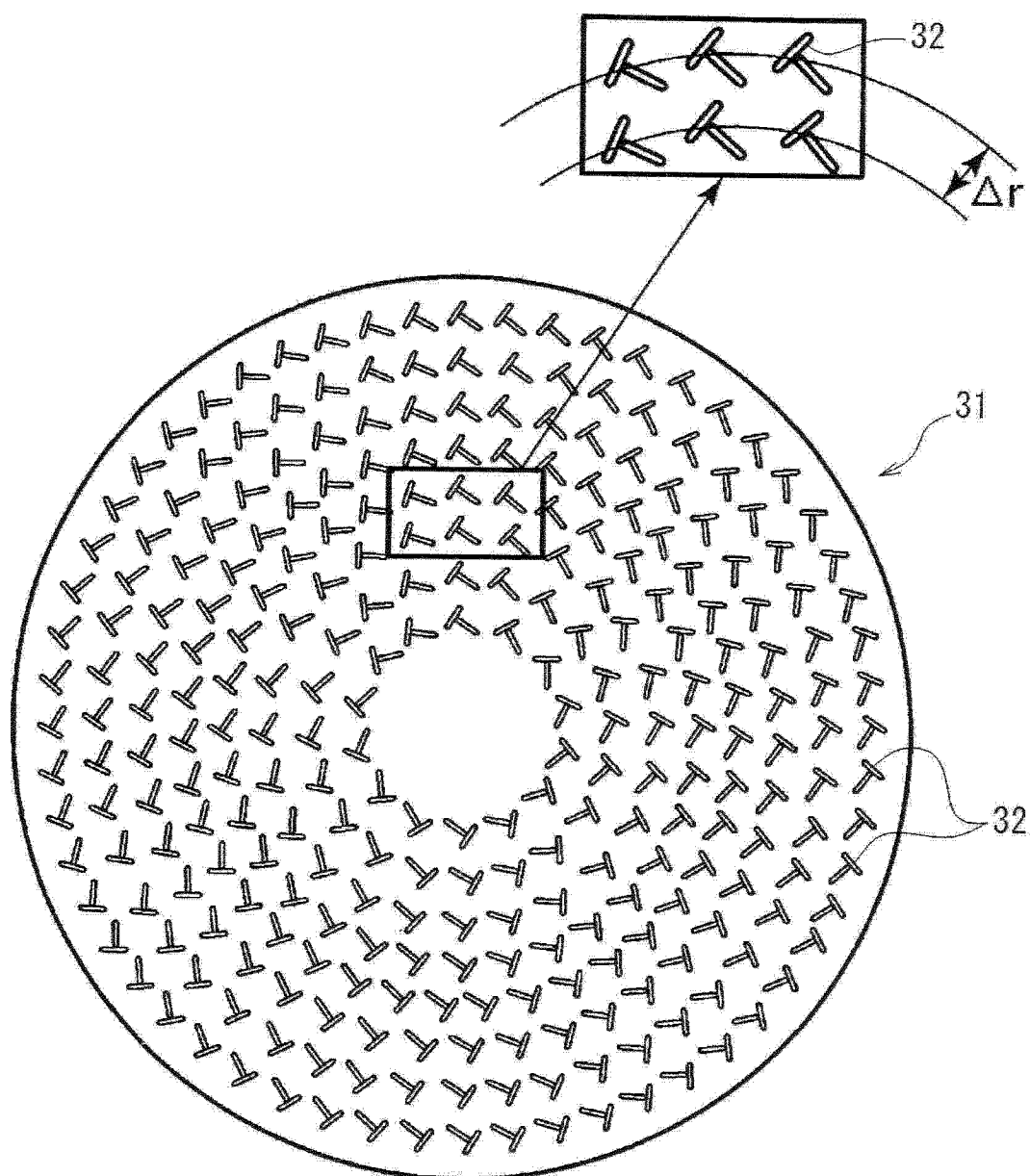


图 4

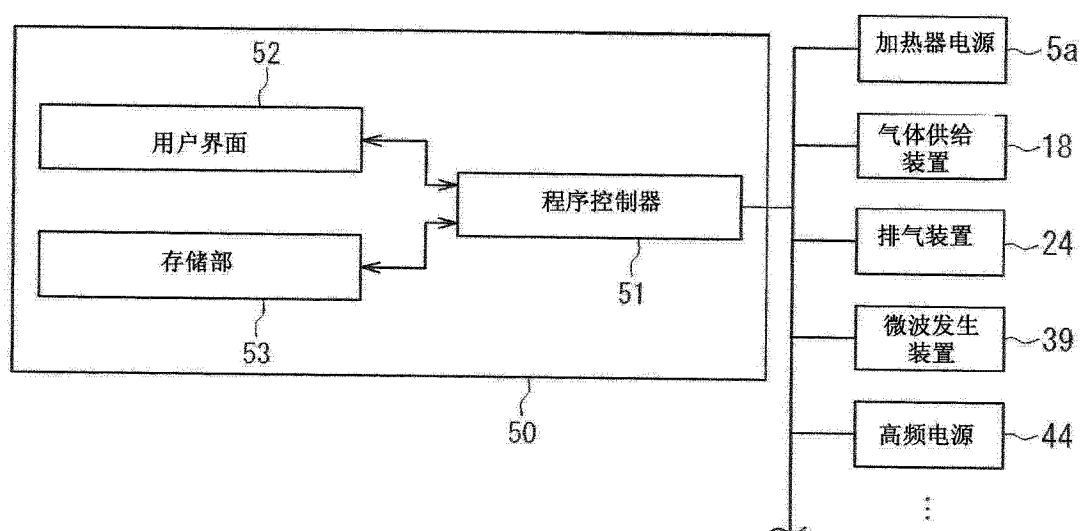


图 5

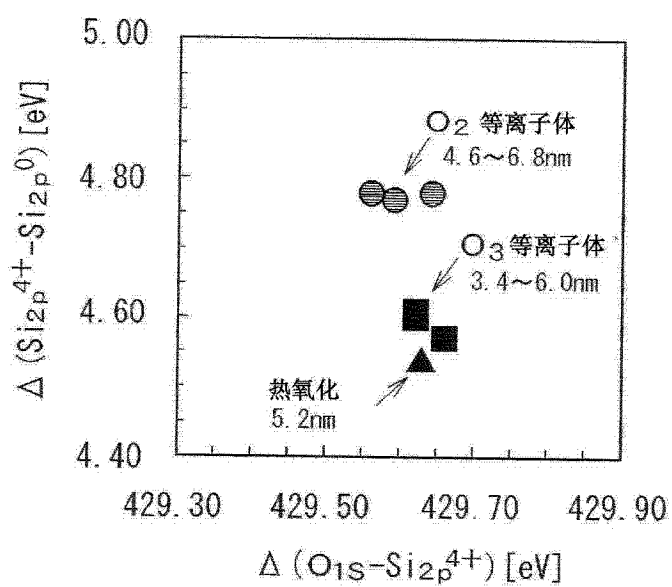


图 6

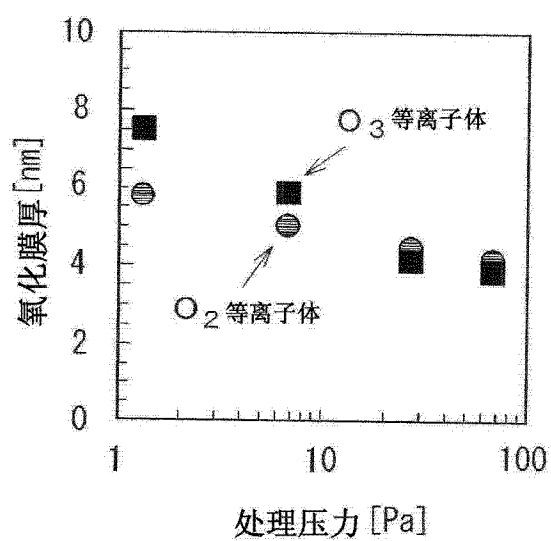


图 7

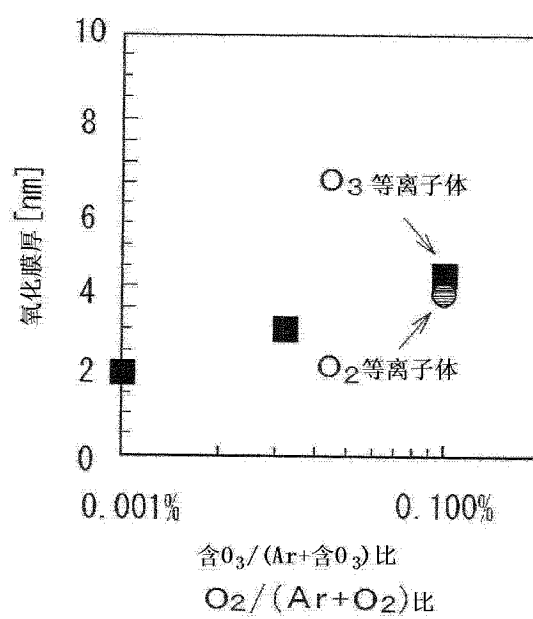


图 8A

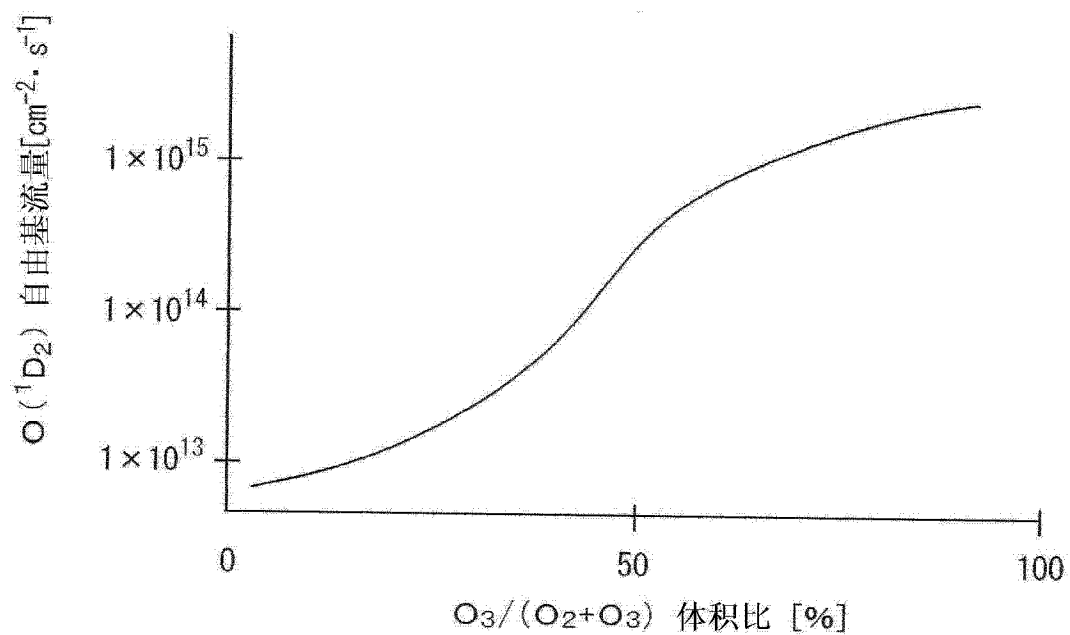


图 8B

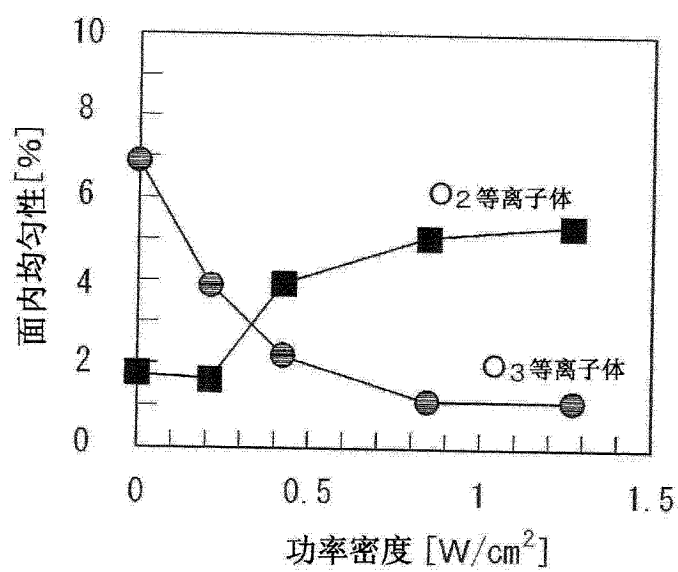


图 9

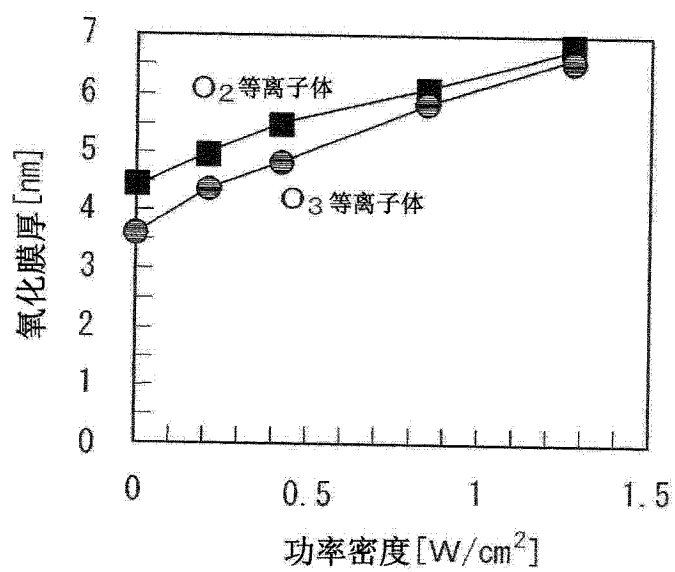


图 10