

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 15 日 (15.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/006322 A1

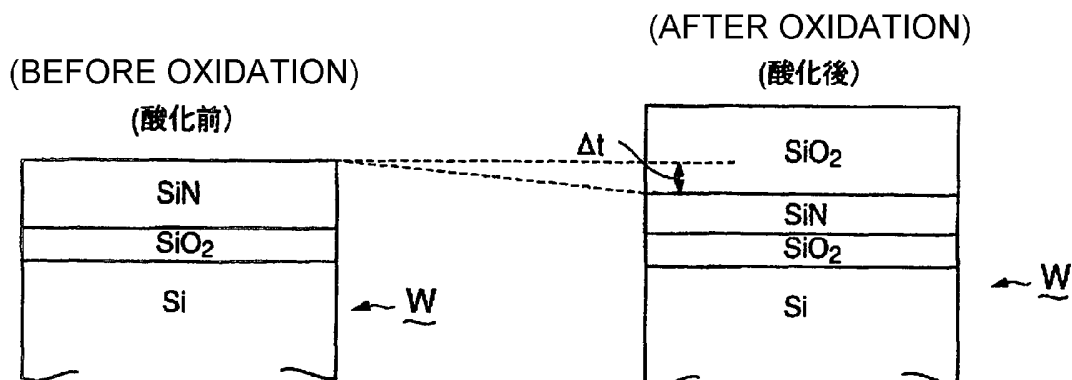
(51) 国際特許分類: H01L 21/316  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008609  
(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 7 日 (07.07.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2002-197671 2002 年 7 月 5 日 (05.07.2002) JP  
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED)  
[JP/JP]; 〒107-8481 東京都 港区 赤坂五丁目 3 番 6 号 Tokyo (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西田 辰夫

(NISHITA,Tatsuo) [JP/JP]; 〒107-8481 東京都 港区 赤坂五丁目 3 番 6 号 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo (JP). 米川 司 (YONEKAWA,Tsukasa) [JP/JP]; 〒107-8481 東京都 港区 赤坂五丁目 3 番 6 号 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 啓介 (SUZUKI,Keisuke) [JP/JP]; 〒107-8481 東京都 港区 赤坂五丁目 3 番 6 号 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 亨 (SATO,Toru) [JP/JP]; 〒107-8481 東京都 港区 赤坂五丁目 3 番 6 号 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo (JP).  
(74) 代理人: 吉武 賢次, 外(YOSHITAKE,Kenji et al.); 〒100-0005 東京都 千代田区 丸の内三丁目 2 番 3 号 富士ビル 3 2 3 号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).  
(81) 指定国 (国内): KR, US.  
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF OXIDIZING MEMBER TO BE TREATED

(54) 発明の名称: 被処理体の酸化方法



(57) Abstract: A method of oxidizing a member to be treated in which an oxide film or a laminate structure of nitride film and oxide film having high film quality can be obtained by carrying out thermal oxidation of a nitride film. In particular, an oxidation method comprising oxidizing the surface of a member to be treated having at least a nitride film exposed on the surface in a treating container (8) capable of simultaneously accommodating multiple members to be treated (W), wherein the oxidation is carried out with the use of hydroxyl active species and oxygen active species as main components in vacuum atmosphere while the process pressure is set for 133 Pa or below and the process temperature set for 400°C or higher. In this method, at the oxidation of the nitride film constituting the surface of multiple members to be treated, not only can high inter-plane uniformity be maintained but also the oxide film of high quality can be obtained.

(57) 要約: 窒化膜を熱酸化することにより膜質の良好な酸化膜及び窒化膜と酸化膜の積層構造を得ることが可能な被処理体の酸化方法を提供する。一度に複数枚の被処理体Wを収容できる処理容器8内にて、表面に少なくとも窒化膜が露出している被処理体の表面を酸化する酸化方法において、真空雰囲気下にて水酸基活性種と酸素活性種とを主体として用いると共に、プロセス圧力を133Pa以下に設定し、且つプロセス温度を400°C以上に設定して前記酸化を行なう。これにより複数枚の被処理体の表面の窒化膜を酸化するに際して、面間均一性が高く維持されて、しかも膜質の良好な酸化膜を得る。

WO 2004/006322 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書被処理体の酸化方法技 術 分 野

本発明は、半導体ウエハ等の被処理体の表面の窒化膜に対して酸化処理を施して酸化膜を形成する被処理体の酸化方法に関する。

背 景 技 術

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。上記各種の処理の中で、例えば酸化処理を例にとれば、この酸化処理は、単結晶或いはポリシリコン膜の表面等を酸化する場合、金属膜を酸化処理する場合等が知られており、特に、ゲート酸化膜、キャパシタや不揮発性メモリのフローティングゲートの絶縁膜等を形成する時に主に用いられる。

この酸化処理を行なう方法には、圧力の観点からは、略大気圧と同等の雰囲気下の処理容器内で行なう常圧酸化処理方法と真空雰囲気下の処理容器内で行なう減圧酸化処理方法とがあり、また、酸化に使用するガス種の観点からは、例えば水素と酸素とを外部燃焼装置にて燃焼させることによって水蒸気を発生させてこの水蒸気を用いて酸化を行なうウェット酸化処理方法（例えば特開平 3-140453 号公報等）と、オゾンのみ、或いは酸素のみを処理容器内へ流すなどして水蒸気を用いなくて酸化を行なうドライ酸化処理方法（例えば特開昭 57-1232 号公報等）とが存在する。

ところで、最近にあっては、耐熱性、絶縁性等の特性に優れていることから、例えば SiN（シリコン窒化膜）に代表される窒化膜の上層に酸化膜、例えば SiO<sub>2</sub> 膜を積層した構造の絶縁膜構造が注目されている。

この種の絶縁膜構造を作成するには、一般には、シリコン基板等の表面に形成されている SiN 膜上に熱 CVD（Chemical Vapor Depos

i t i o n) により  $\text{SiO}_2$  を堆積させることにより作成していた。

### 発 明 の 開 示

ところで、上記したような熱CVDにより形成した  $\text{SiO}_2$  膜にあつては、ウエハ面内における膜厚の均一性がそれ程良好でないのみならず、分子、或いは原子レベルでの膜構造がそれ程緻密な構造となっていないために、現在要求されている半導体集積回路の設計仕様に対して、膜質がそれ程良好ではない、といった問題があった。

そこで、上記熱CVDによる  $\text{SiO}_2$  膜の成膜方法に代えて、 $\text{SiN}$  膜の表面を直接的に熱酸化して緻密な構造の  $\text{SiO}_2$  膜を形成する方法が、例えば特開 2001-274154 号公報等に提案されている。

上記公報の熱酸化方法は、チャンバ内に酸素ガスと水素ガスとを導入して両者を反応させ、この時発生する活性種によって  $\text{SiN}$  膜の表面を熱酸化するようになっている。

しかしながら、この種の熱酸化で  $\text{SiO}_2$  膜を形成する場合、良好な膜質や適正な膜厚を得るには、プロセス温度、プロセス圧力、水素ガスの濃度等のプロセス条件が非常に重要であり、上記公報で表示されているプロセス条件は、ウエハを 1 枚ずつ処理する、いわゆる枚葉式のチャンバに対応するものであつて、一度に複数枚のウエハを処理する、いわゆるバッチ式の熱処理装置に対しては直接的には適用することができない、といった問題があった。

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、窒化膜を熱酸化することにより膜質の良好な酸化膜及び窒化膜と酸化膜の積層構造を得ることが可能な被処理体の酸化方法を提供することにある。尚、本発明は、本出願人が先に特願 2001-128350 号で提案した発明の応用発明である。

本願発明は、一度に複数枚の被処理体を収容できる処理容器内にて、表面に少なくとも窒化膜が露出している被処理体の表面を酸化する酸化方法において、真空雰囲気下にて水酸基活性種と酸素活性種とを主体として用いると共に、プロセス圧力を 133 Pa 以下に設定し、且つプロセス温度を 400℃ 以上に設定して

前記酸化を行なうようにしたことを特徴とする被処理体の酸化方法である。

これにより、複数枚の被処理体の表面の窒化膜を酸化するに際して、面間均一性が高く維持されて、しかも膜質の良好な酸化膜を得ることが可能となる。

この場合、本願の他の発明のように、前記酸素活性種と前記水酸基活性種とを発生させるために、前記処理容器内に酸化性ガスと還元性ガスとをそれぞれ異なるガス供給系より別々に導入することができる。

また、本願の他の発明によれば、前記酸化性ガスは $O_2$ と $N_2O$ と $NO$ と $NO_2$ よりなる群から選択される1つ以上のガスを含み、前記還元性ガスは $H_2$ ガスよりなり、前記処理容器内の $H_2$ ガスの濃度は40%以下であるようにすることができる。

また、本願の他の発明によれば、前記被処理体の表面は、窒化膜とシリコンが共に露出するようにすることができる。

また、本願の他の発明によれば、前記 $H_2$ ガス濃度は、5～33%の範囲内であるようにすることができる。

また、本願の他の発明によれば、前記プロセス温度は800～1000℃の範囲内とすることができる。

また、本願の他の発明によれば、前記窒化膜は、前記酸化処理により前記窒化膜の表面が酸化される厚さに見合った厚さ分だけ予めその厚さが大きく形成されているようにすることができる。

また、本願の他の発明によれば、前記窒化膜は、シリコン窒化膜(SiN)であることが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る酸化方法を実施するための被処理体の酸化装置の一例を示す構成図である。

図2は、半導体ウエハの表面の全面がシリコン窒化膜により覆われている場合の状態を示す図である。

図3は、半導体ウエハの表面にシリコン窒化膜とシリコンとが共に露出している場合の状態を示す図である。

図4は、熱酸化時のシリコン窒化膜とシリコン酸化膜の厚さの変化を示すグラフである。

図5は、 $H_2$ 濃度を変更した時のSi上及びSiN上における $SiO_2$ 膜の膜厚依存性を示すグラフである。

図6は、 $H_2$ 濃度を変更した時のSi上及びSiN上における $SiO_2$ 膜の膜厚依存性を示すグラフである。

図7は、シリコン窒化膜上に形成される酸化膜の膜厚及びこの面内均一性のプロセス圧力に対する依存性を示すグラフである。

図8は、Si上に形成される $SiO_2$ 膜の膜厚とSiN上に形成される $SiO_2$ 膜の膜厚の圧力依存性を示すグラフである。

図9は、プロセス温度とシリコン窒化膜上に形成されるシリコン酸化膜の膜厚との関係を示すグラフである。

図10は、温度を変化した時のSi上及びSiN上における $SiO_2$ 膜の膜厚依存性を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明に係る被処理体の酸化方法の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。

図1は本発明に係る酸化方法を実施するための被処理体の酸化装置の一例を示す構成図である。ここでは酸化性ガスとして酸素( $O_2$ )を用い、還元性ガスとして水素( $H_2$ )を用いる場合を例にとって説明する。

この酸化装置2は、内筒4と外筒6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8を有している。上記内筒4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10が収容されており、このウエハポート10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。

この処理容器8の下方を開閉するためにキャップ12が設けられ、これには磁性流体シール14を介して貫通する回転軸16が設けられる。そして、この回転

軸 16 の上端に回転テーブル 18 が設けられ、このテーブル 18 上に保温筒 20 を設け、この保温筒 20 上に上記ウエハボート 10 を載置している。そして、上記回転軸 16 は昇降可能なボートエレベータ 22 のアーム 24 に取り付けられており、上記キャップ 12 やウエハボート 10 等と一体的に昇降可能にしており、ウエハボート 10 は処理容器 8 内へその下方から挿脱可能になされている。尚、ウエハボート 10 を回転せずに、これを固定状態としてもよい。

上記処理容器 8 の下端開口部は、例えばステンレス製のマニホールド 26 が接合されており、このマニホールド 26 には、流量制御された酸化性ガスと還元性ガスとを処理容器 8 内へ導入するための酸化性ガス供給系 28 と還元性ガス供給系 30 がそれぞれ個別に設けられている。

具体的には、まず、上記酸化性ガス供給系 28 は、上記マニホールド 26 を貫通して設けられる酸化性ガスノズル 32 を有しており、このノズル 32 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 34 を介設したガス供給路 36 が接続される。そして、このガス供給路 36 には、酸化性ガスとしてここでは例えば酸素を貯留する酸化性ガス源 38 が接続されている。

また、上記還元性ガス供給系 30 は、同様に上記マニホールド 26 を貫通して設けられる還元性ガスノズル 40 を有しており、このノズル 40 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 42 を介設したガス供給路 44 が接続される。そして、このガス供給路 44 には、還元性ガスとしてここでは例えば水素を貯留する還元性ガス源 46 が接続されている。

従って、上記各ノズル 32、40 より供給された各ガスは、内筒 4 内の処理空間 S 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 4 と外筒 6 との間隙内を流下して排出されることになる。また、外筒 6 の底部側壁には、排気口 50 が設けられており、この排気口 50 には、排気路 52 に真空ポンプ 54 を介設してなる真空排気系 56 が接続されており、処理容器 8 内を真空引きするようになっている。ここで処理空間 S としてのウエハの収容領域と各ガスの導入位置との間の距離 H1、具体的にはウエハの収容領域の下端部、すなわちウエハボート 10 の下端部と各ノズル 32、40 の先端のガス出口との間の距離 H1 は所定の距離だけ離間されている。このように距離 H1 を設けた第 1 の理

由は、この距離H 1の長さを各ガスが上昇する間に、加熱ヒータ6 2により加熱されてホットウォール状態になされた処理容器8からの放熱により、上記各ガスを予備的に加熱させるためである。また、第2の理由は、距離H 1の長さに亘って両ガスが上昇する際に、これらの両ガスを良好に混合させるためである。

従って、上記距離H 1は、ウエハの収容領域（処理空間S）における温度分布に悪影響を与えないで、且つ導入された酸化性ガスと還元性ガスとの混合を十分に行う得る長さ、例えば100mm以上、好ましくは300mm以上に設定する。また、処理容器8の外周には、断熱層60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62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8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、ウエハボート10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4の直径は略260～270mm程度、外筒6の直径は略275～285mm程度、処理容器8の高さは略1280mm程度である。

また、ウエハWのサイズが12インチの場合には、ウエハボート10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4の直径は略380～420mm程度、外筒6の直径は略440～500mm程度、処理容器8の高さは略800mm程度である。そして、ウエハボート10の高さH2は、ウエハ枚数に依存し、例えば200～1000mm程度の範囲内となる。尚、これらの数値は単に一例を示したに過ぎない。

尚、図中、64はキャップ12とマニホールド26との間をシールするOリング等のシール部材であり、66はマニホールド26と外筒6の下端部との間をシールするOリング等のシール部材である。

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

まず、未処理の多数枚の例えばシリコン基板よりなる半導体ウエハWをウエハボート10に所定のピッチで多段に保持させ、この状態でボートエレベータ22を上昇駆動することにより、ウエハボート10を処理容器8内へその下方より挿

入し、処理容器 8 内を密閉する。この処理容器 8 内は予め予熱されており、また、例えば半導体ウエハ W の表面は酸化処理の対象となる窒化膜、例えばシリコン窒化膜 (SiN) が少なくとも前工程にて形成されて、この窒化膜の表面が露出されている。また、表面構成にとっては、窒化膜とシリコン表面とが混在して露出している場合もある。

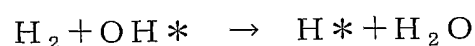
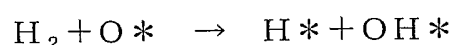
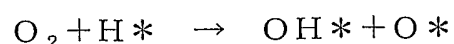
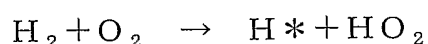
上述のようにウエハ W が挿入されたならば、加熱ヒータ 6 2 への供給電圧を増加してウエハ W を所定のプロセス温度まで昇温すると共に、真空排気系 5 6 により処理容器 8 内を真空引きする。

そして、これと同時に酸化性ガス供給系 2 8 の酸化性ガスノズル 3 2 から流量制御された酸素を処理容器 8 内へ導入すると共に、還元性ガス供給系 3 0 の還元性ガスノズル 4 0 から流量制御された水素を処理容器 8 内へ導入する。

このように、処理容器 8 内へ別々に導入された酸素と水素はこの処理容器 8 内を上昇しつつウエハ W の直近で水素の燃焼反応を生じて、ウエハのシリコン窒化膜の表面、或いはシリコン窒化膜とシリコンとが表面に露出している場合にはシリコン窒化膜とシリコンの各表面を酸化することになる。この時の酸化プロセス条件は、ウエハ温度が 400℃以上、例えば 400～1000℃の範囲内、好ましくは下層の素子の耐熱性等を考慮して 800～1000℃の範囲内、圧力は 133Pa (1 Torr) 以下である。また、水素ガスの濃度 (H<sub>2</sub>濃度) は、供給ガスの総量に対して 40%以下の濃度となるように設定する。

これにより、酸化レートをある程度維持しつつ、酸化膜の面内均一性と膜質の特性とを共に大幅に向上させることが可能となる。

このように、減圧雰囲気下にて水素と酸素とを別々に処理容器 8 内へ導入することにより、ウエハ W の直近にて以下のような水素の燃焼反応が進行すると考えられる。尚、下記の式中において\*印を付した化学記号はその活性種を表す。



このように、H<sub>2</sub>及びO<sub>2</sub>を別々に処理容器 8 内に導入すると、水素の燃焼反

応過程において $O^*$ （酸素活性種）と $OH^*$ （水酸基活性種）と $H_2O$ （水蒸気）が発生し、これらによりウエハ表面の酸化が行われる。この場合、酸化膜の膜質の特性や膜厚の面内均一性及び面間均一性が改善された理由は、特に上記 $O^*$ と $OH^*$ の両活性種が大きく作用するものと考えられる。換言すれば、上述のような従来方法よりはプロセス圧力が遙かに低い真空雰囲気下にて酸化処理を行なうようにしたので、 $H_2$ ガスと $O_2$ ガスが処理容器8内を上昇しつつ上記した一連の化学反応式で示す反応が徐々に進むので、ウエハWのどの高さ位置においても過不足のない状態で $H_2O$ が存在するような状態となり、このため酸化反応がウエハWのどの高さ位置においても略均等に行われ、この結果、特に膜厚の面間均一性も向上させることが可能となる。すなわち、上述のようにプロセス圧力を $1.33 \times 10^{-2}$  Pa以下に設定して従来方法よりもかなり低く設定することにより、酸素と水素基の活性種の寿命が共に長くなり、従って、この活性種が高さ $H_2$ の処理空間Sに沿って流れる際に途中であまり消滅することなく、酸化反応に寄与しつつ上昇することになり、よって膜厚の面間均一性も向上する。

また、ここでは $H_2$ ガスと $O_2$ ガスを直接的に処理空間Sに供給するのではなく、その下端部より距離H1だけ離れた所に供給するようにしているので、両ガスが距離H1の長さを上昇する間に、両ガスが十分に混合され、また、この距離H1の長さを上昇する間に、加熱ヒータ62により、或いは加熱ヒータ62により加熱されてホットウォール状態になった処理容器8からの熱により予備加熱されるので、これらの両ガスの活性化を促進することができる。

ここで、半導体ウエハWの表面に形成されているシリコン窒化膜（ $SiN$ ）やシリコン表面が熱酸化されてシリコン酸化膜（ $SiO_2$ ）が形成される状況について説明する。

図2は半導体ウエハの表面の全面がシリコン窒化膜により覆われている場合の状態を示し、図3は半導体ウエハの表面にシリコン窒化膜とシリコンとが共に露出している場合の状態を示している。図2に示す場合には、例えば不揮発性メモリのフローティングゲートの絶縁膜等として用いられる、 $SiO_2-SiN-SiO_2$ の積層構造（ONOの3層構造）を製造する時の途中の工程として利用される。また、図3に示す場合には、ウエハ表面にスタック状（突状）にシリコン

層の突部 70 が複数存在し、その突部 70 の上面にシリコン窒化膜 (SiN) が形成されており、例えばシャロウトレンチ用のパターンとなっている。

本発明のように、酸化処理のために水酸基活性種と酸素活性種とを主体として用いることにより、従来の  $O_2$  を使ったドライ酸化や  $H_2O$  を使うウェット酸化よりも遥かに強い酸化力を示し、このため、シリコン窒化膜 (SiN) 中の窒素 (N) を抜き取って、そこに酸素 (O) が入り込むことによって酸化が進んで行き、 $SiO_2$  膜が形成される。この場合、シリコンが表面に露出していれば、当然のこととしてこのシリコンも酸化されて  $SiO_2$  膜が形成される。

図 2 に示す場合は、シリコン窒化膜の表面が酸化されてシリコン酸化膜 ( $SiO_2$ ) が次第に形成されていく状況を示している。図 2 中において、シリコン窒化膜は、厚さ  $\Delta t$  に相当する量だけ酸化されてシリコン酸化膜が形成されている。この時、シリコン窒化膜よりもシリコン酸化膜の方が分子レベルでの密度が小さいので、全体の厚みが酸化前よりも増加している。また、この酸化処理によって減少するシリコン窒化膜の厚さ  $\Delta t$  は、当然のこととして酸化時間に依存する。

図 4 は熱酸化時のシリコン窒化膜とシリコン酸化膜の厚さの変化を示すグラフである。ここでは、厚さが 148 nm のシリコン窒化膜を本発明方法で熱酸化した時の両膜厚の変化を示しており、最大 103 分まで行った。この時のプロセス条件は、温度は 1000℃、圧力は 47 Pa、 $H_2$  濃度 (全供給ガス量に対する  $H_2$  ガスの供給量) は 10% である。このグラフから明らかなように、熱酸化時間が長くなるに従って、シリコン窒化膜が酸化されるので、この厚さは小さくなり、代わり熱酸化により発生したシリコン酸化膜の膜厚が次第に大きくなって行く。この時の酸化のレートはプロセス条件によって異なるのは勿論である。

このように、シリコン窒化膜の膜厚は、その表面が次第に酸化されて小さくなって行くので、例えば図 2 に示したような、いわゆる ONO 3 層構造を形成する場合のように、最終的に集積回路素子が製造された時に維持されるべきシリコン窒化膜の膜厚の目標値よりも、厚さ  $\Delta t$  だけ製造途中ではシリコン窒化膜の厚さを余分に厚く形成しておく。すなわち、図 2 中において、酸化前のシリコン窒化膜の厚さは、熱酸化される厚さ  $\Delta t$  に見合った厚さ分だけ、設計値よりも予めそ

の厚さを大きく形成しておく。

<H<sub>2</sub>濃度の依存性>

H<sub>2</sub>濃度の依存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3に戻って、いわゆるスタック構造のようにシリコン窒化膜とシリコンとが表面に露出している場合には、シリコン窒化膜とシリコン層の各表面にシリコン酸化膜72が形成される。ここでシリコン窒化膜上に形成されるシリコン酸化膜の厚さD1と、シリコン層上に形成されるシリコン酸化膜の厚さD2は、プロセス条件によって異なる場合が生ずる。

図5及び図6はH<sub>2</sub>濃度を変更した時のSi上及びSiN上におけるSiO<sub>2</sub>膜の膜厚依存性を示すグラフであり、図5は横軸にH<sub>2</sub>濃度を縦軸にSiO<sub>2</sub>膜の膜厚をそれぞれ取っており、図6は横軸にSi上のSiO<sub>2</sub>膜の膜厚を、縦軸にSiN上のSiO<sub>2</sub>膜の膜厚をそれぞれ取っている。図5に示す場合のプロセス条件は、温度が900℃、圧力が47Pa、プロセス時間が20分である。また、図6に示す場合のプロセス条件は、プロセス温度が1000℃、圧力が47Paである。

まず、図5に示すように、H<sub>2</sub>濃度を5～80%程度まで次第に増加した場合、Si上のSiO<sub>2</sub>膜もSiN上のSiO<sub>2</sub>膜も共に、膜厚（成膜レート）は次第に増加してH<sub>2</sub>濃度が略40%をピークとして減少に転じている。従って、SiO<sub>2</sub>膜の成膜レートを考慮した場合には、H<sub>2</sub>ガスの使用量が少なく済むことから、H<sub>2</sub>濃度（H<sub>2</sub>ガスの濃度）は40%以下に設定するのがよいことが判明する。

更に、SiN上のSiO<sub>2</sub>膜の膜厚とSi上のSiO<sub>2</sub>膜の膜厚の差Δm（図3及び図5参照）は、H<sub>2</sub>濃度が少ない程小さく、H<sub>2</sub>濃度が大きくなる程大きくなっている。この点に関して、図6において、H<sub>2</sub>濃度が大きくなる程、両膜厚の比が1：1となる45度方向の点線74から遠く離れていることから判る。

。

ここでプロセス条件としては、より緻密な膜質の優れたシリコン酸化膜を得るには、シリコンに対する酸化力とシリコン窒化膜に対する酸化力を比較した場合

、シリコン窒化膜に対する酸化力が相対的に大きい方が望ましい。換言すれば、上記膜厚の差 $\Delta m$ がより小さい方が望ましいので、上記 $H_2$ 濃度は、膜厚の差 $\Delta m$ がより小さい範囲、すなわち好ましくは5～33%の範囲内がよく、更に好ましくは5～10%の範囲が非常に優れていることが判明する。このように $H_2$ 濃度をより小さくすることにより、活性種によって作られる緻密で且つ膜質の良好な $SiO_2$ 膜の占める割合を大きくすることができる。

また更に、前述したように図3に示すようなスタック構造の表面に $SiO_2$ 膜を形成する際には、膜厚 $D_1$ と膜厚 $D_2$ とをできるだけ同じとなるようにしてこの部分に段差が生ずるのを防止する必要があることから、この点からも $H_2$ 濃度が少ない方がよく、好ましくは5～33%の範囲内、より好ましくは5～10%の範囲であることが確認できる。

#### <プロセス圧力の依存性>

次に、シリコン窒化膜上に形成される酸化膜の厚さのプロセス圧力に対する依存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7はシリコン窒化膜上に形成される酸化膜の膜厚及びこの面内均一性のプロセス圧力に対する依存性を示すグラフ、図8は $Si$ 上に形成される $SiO_2$ 膜の膜厚と $SiN$ 上に形成される $SiO_2$ 膜の膜厚の圧力依存性を示すグラフである。尚、図7に示す膜厚のグラフには、面間均一性を併記してある。ここでグラフ中においてTOPはウエハボートの上段に位置したウエハを示し、CTRはウエハボートの中段に位置したウエハを示し、BTMはウエハボートの下段に位置したウエハを示す。また、プロセス条件は、図7ではプロセス温度が900℃、 $H_2$ ガス流量が0.6リットル/分、 $O_2$ ガス流量が1.2リットル/分、プロセス時間は60分である。図8ではプロセス温度が1000℃、 $H_2$ 濃度が33%である。

まず、図7に示すグラフから明らかなように、膜厚の面内均一性及び面間均一性ともに、プロセス圧力が低くなる程向上している。そして、今後、酸化プロセスにおいて必要になると予測される数値、すなわち面内均一性が略±0.8%で、且つ面間均一性が略±6%を満足するには、プロセス圧力を133Pa (1 Torr) 以下に設定する必要があることが判明した。

また、図8から明らかなように、プロセス圧力を133Paと47PaについてSi上のSiO<sub>2</sub>膜とSiN上のSiO<sub>2</sub>膜の膜厚を比較したところ、両膜厚の比は、プロセス圧力が133Paの近傍では略1:1（波線74）に近く、プロセス圧力が133Paよりも小さくなると、Si上のSiO<sub>2</sub>膜の膜厚が比較的小さくなっている。従って、プロセス圧力が133Pa以下ならば、上述のように、バッチ処理において膜厚の面間均一性及び面内均一性を高く維持でき、しかも、必要な場合にはSi上に形成するSiO<sub>2</sub>膜とSiN上に形成するSiO<sub>2</sub>膜の膜厚比も適宜選択できることが判明する。

#### <プロセス温度の依存性>

次に、シリコン窒化膜上に形成される酸化膜の厚さのプロセス温度に対する依存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9はプロセス温度とシリコン窒化膜上に形成されるシリコン酸化膜の膜厚との関係を示すグラフ、図10は温度を変化した時のSi上及びSiN上におけるSiO<sub>2</sub>膜の膜厚依存性を示すグラフである。

図9に示す場合のプロセス条件は、圧力が47Pa、H<sub>2</sub>濃度が33%、プロセス時間は20分である。図10に示す場合には、圧力が47Pa、H<sub>2</sub>濃度が33%であり、950℃と1000℃の2種類の温度を設定した。

図9に示すグラフから明らかなように、SiO<sub>2</sub>膜は温度400℃にて膜厚が1nm程度できており、これより温度が上昇するに従って2次曲線的に膜厚が増加しており、1000℃において膜厚は15nmに達している。また、温度が400℃よりも低いと活性種が発生しないためにシリコン窒化膜を酸化することがほとんどできない。

従って、シリコン窒化膜を活性種で熱酸化してシリコン酸化膜を形成するためには、プロセス温度を400～1000℃の範囲内に設定する必要があることが判明する。特に、膜厚よりも求められる成膜レートを勘案すればプロセス温度は800～1000℃の範囲内に設定することが好ましい。

特に、プロセス温度を950℃と1000℃に固定してSi上に形成されるSiO<sub>2</sub>膜の膜厚とSiN上に形成されるSiO<sub>2</sub>膜の膜厚をを比較したところ、図10に示すように略3:4～2:3の割合でSi上のSiO<sub>2</sub>膜の方が厚く形

成される状態で、薄膜が形成されており、良好な結果が得られることが判明した。また、温度 750℃、800℃及び850℃においても図10にて説明した実験と同様な実験を行ったところ、同様な結果を得ることが確認できた。

尚、以上の実施例では酸化性ガスとしてO<sub>2</sub>ガスを用い、還元性ガスとしてH<sub>2</sub>ガスを用いた場合を例にとって説明したが、酸化性ガスとしてはO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、NO、NO<sub>2</sub>よりなる群から選択される1つ以上のガスを用いることができる。

この場合にも、ウエハ表面の酸化反応には、前述したように還元性ガスの燃焼過程に生ずる酸素活性種と水酸基活性種が主として寄与することになる。また、ガスとしてO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>以外の上記ガスを用いた場合にも、ウエハ温度及びプロセス圧力などのプロセス条件は前述のようにO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>とを用いた場合と略同様に設定すればよい。

また、本発明方法は、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。

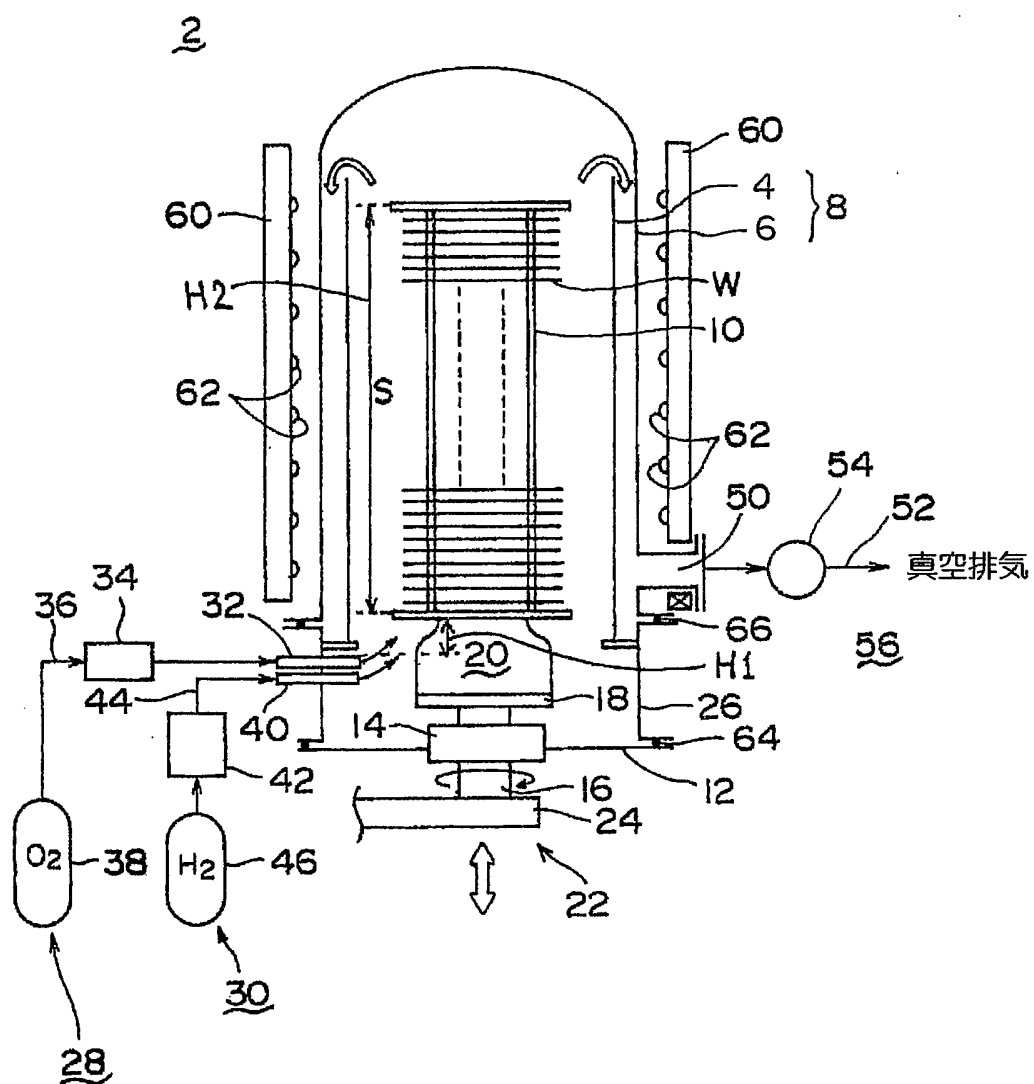
以上説明したように、本発明の被処理体の酸化方法によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。

複数枚の被処理体の表面の窒化膜を酸化するに際して、膜厚均一性が高く維持されて、しかも膜質の良好な酸化膜を得ることができる。

請求の範囲

1. 一度に複数枚の被処理体を収容できる処理容器内にて、表面に少なくとも窒化膜が露出している被処理体の表面を酸化する酸化方法において、  
真空雰囲気下にて水酸基活性種と酸素活性種とを主体として用いると共に、プロセス圧力を133Pa以下に設定し、且つプロセス温度を400℃以上に設定して前記酸化を行なうようにしたことを特徴とする被処理体の酸化方法。
2. 前記酸素活性種と前記水酸基活性種とを発生させるために、前記処理容器内に酸化性ガスと還元性ガスとをそれぞれ異なるガス供給系より別々に導入するようにしたことを特徴とする請求項1記載の被処理体の酸化方法。
3. 前記酸化性ガスは $O_2$ と $N_2O$ と $NO$ と $NO_2$ よりなる群から選択される1つ以上のガスを含み、前記還元性ガスは $H_2$ ガスよりなり、前記処理容器内の $H_2$ ガスの濃度は40%以下であることを特徴とする請求項2記載の被処理体の酸化方法。
4. 前記被処理体の表面は、窒化膜とシリコンが共に露出していることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の被処理体の酸化方法。
5. 前記 $H_2$ ガス濃度は、5～33%の範囲内であることを特徴とする請求項3または4記載の被処理体の酸化方法。
6. 前記プロセス温度は800～1000℃の範囲内であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の被処理体の酸化方法。
7. 前記窒化膜は、前記酸化処理により前記窒化膜の表面が酸化される厚さに見合った厚さ分だけ予めその厚さが大きく形成されていることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の被処理体の酸化方法。
8. 前記窒化膜は、シリコン窒化膜(SiN)であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の被処理体の酸化方法。

1/9



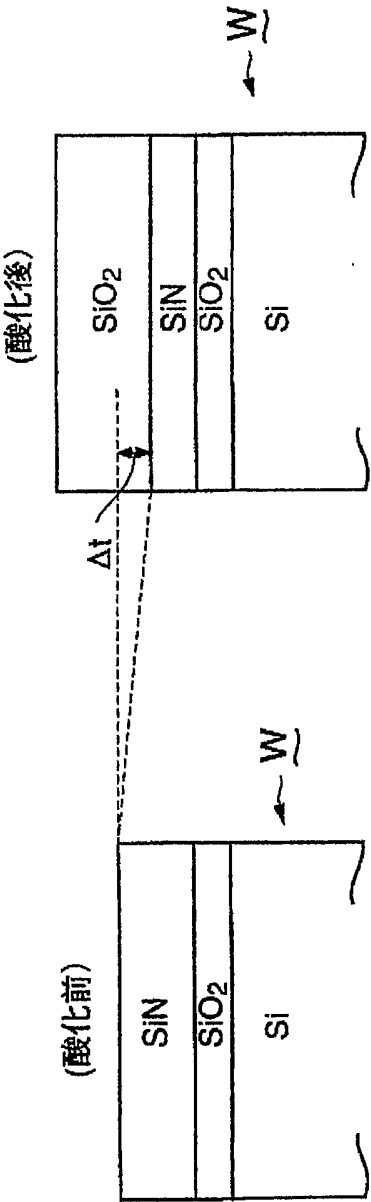


FIG. 2

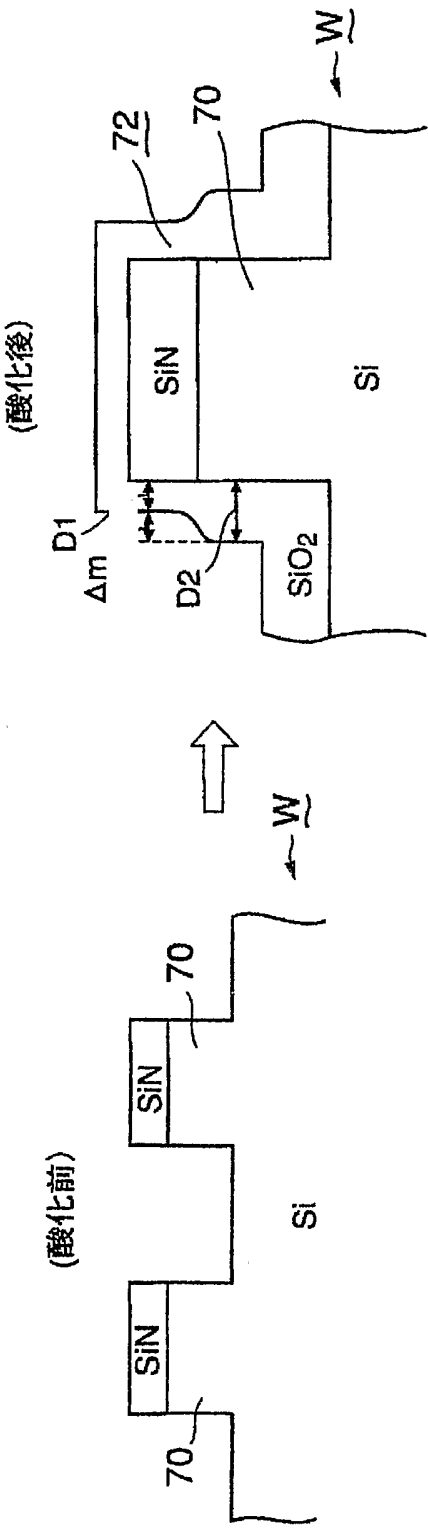


FIG. 3

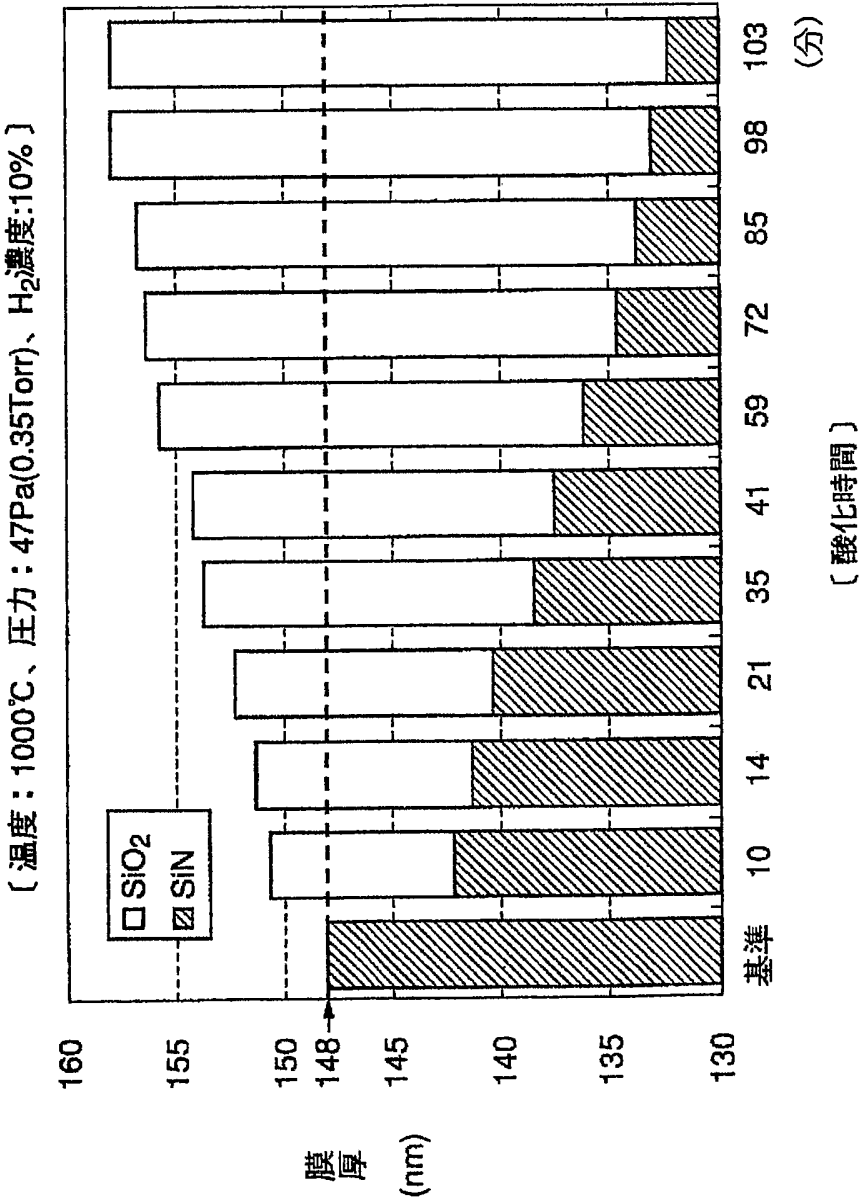


FIG. 4

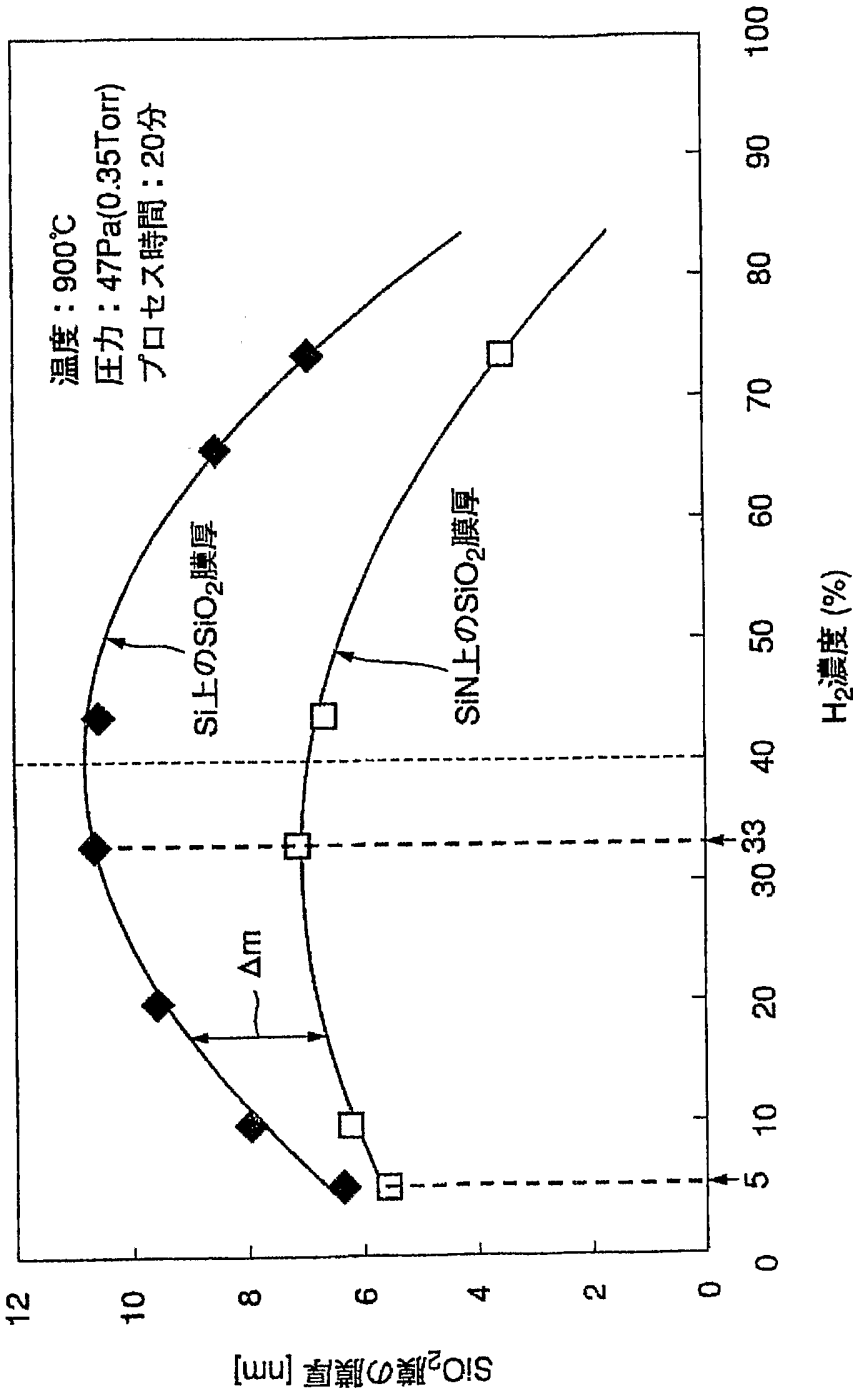


FIG. 5

6/9

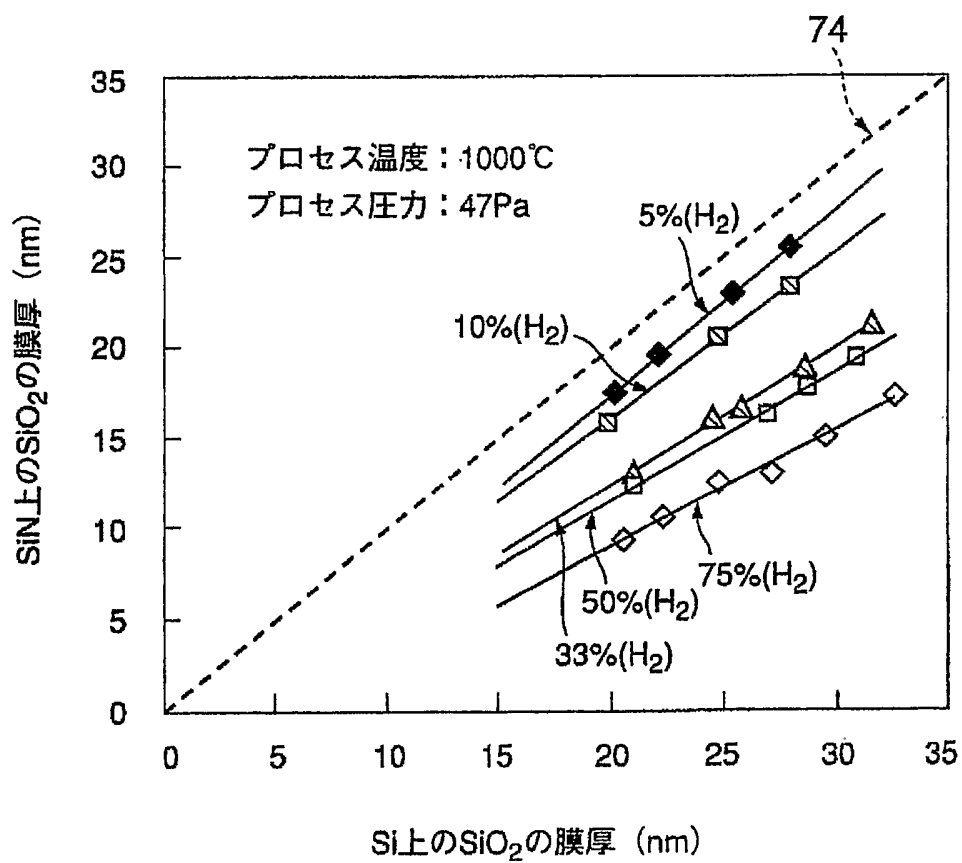


FIG. 6

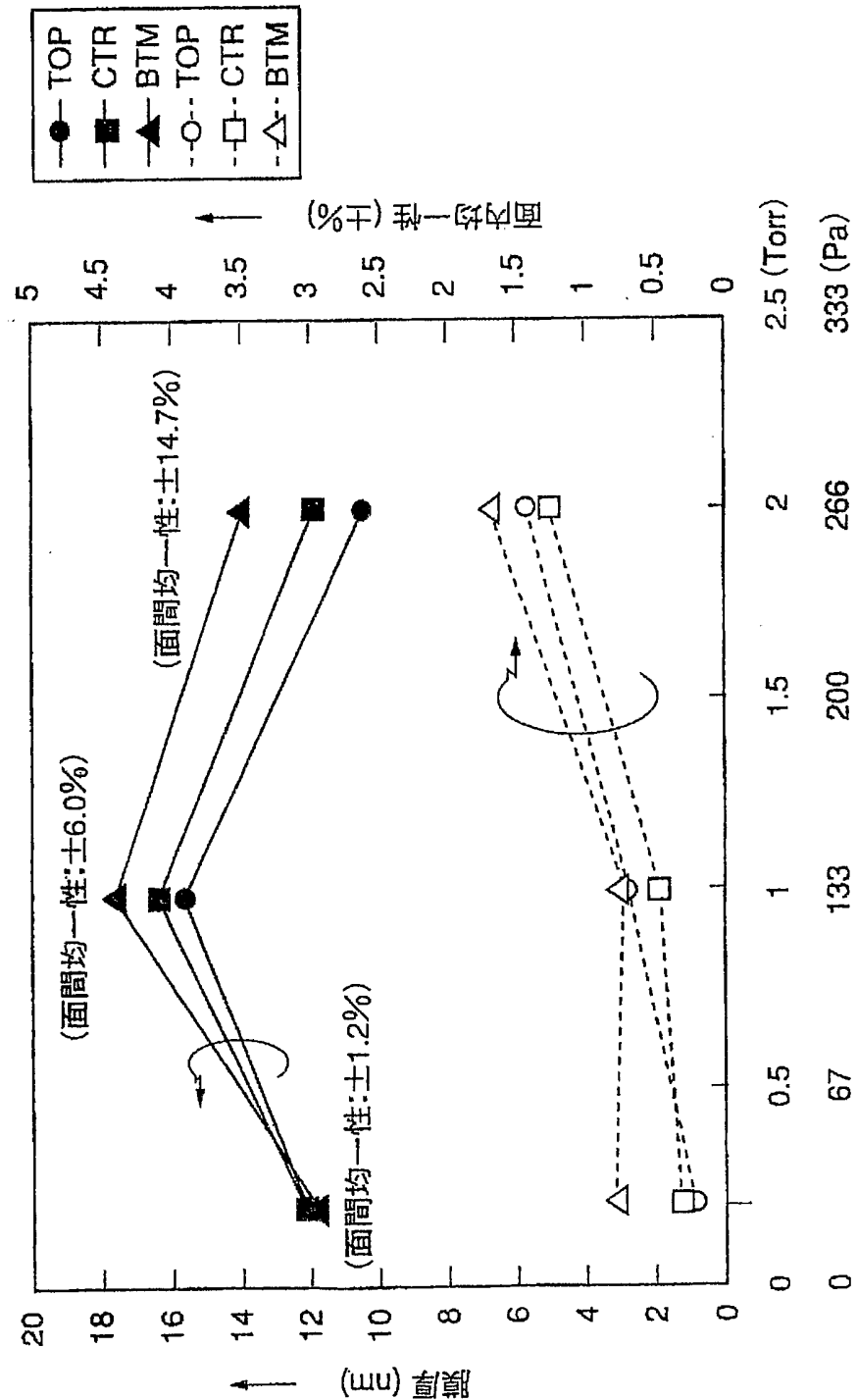


FIG. 7

8/9

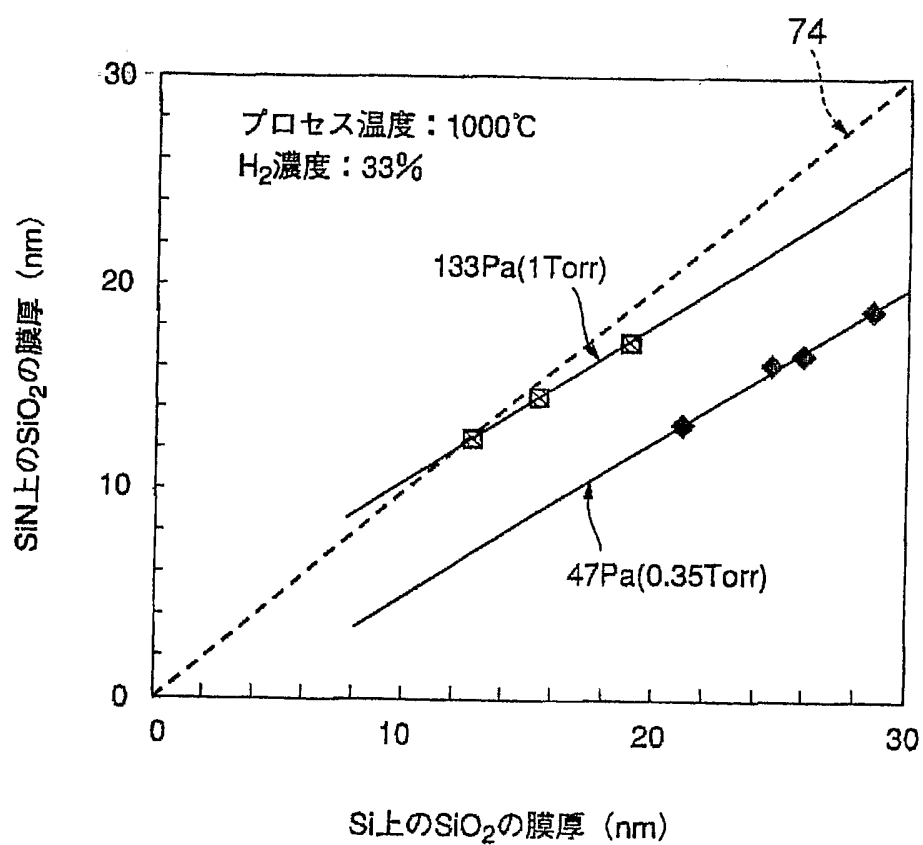


FIG. 8

9/9

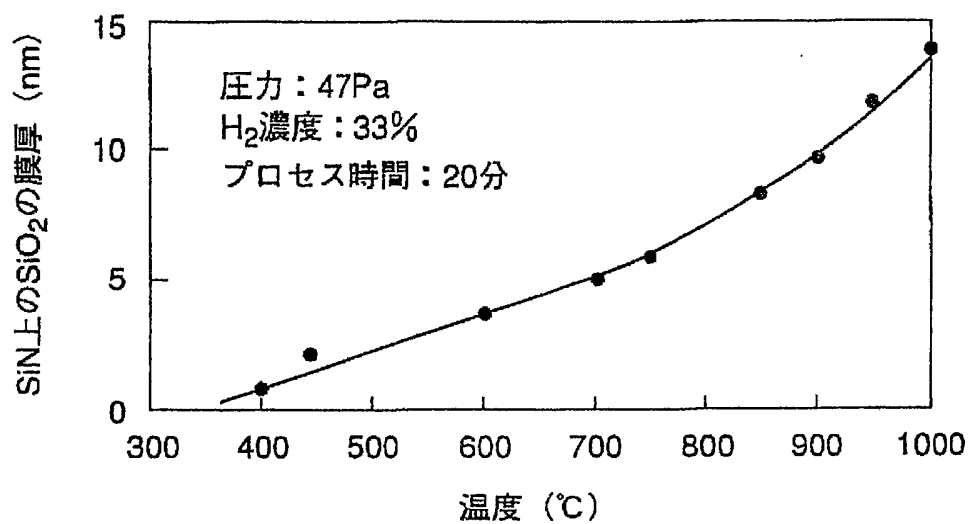


FIG. 9

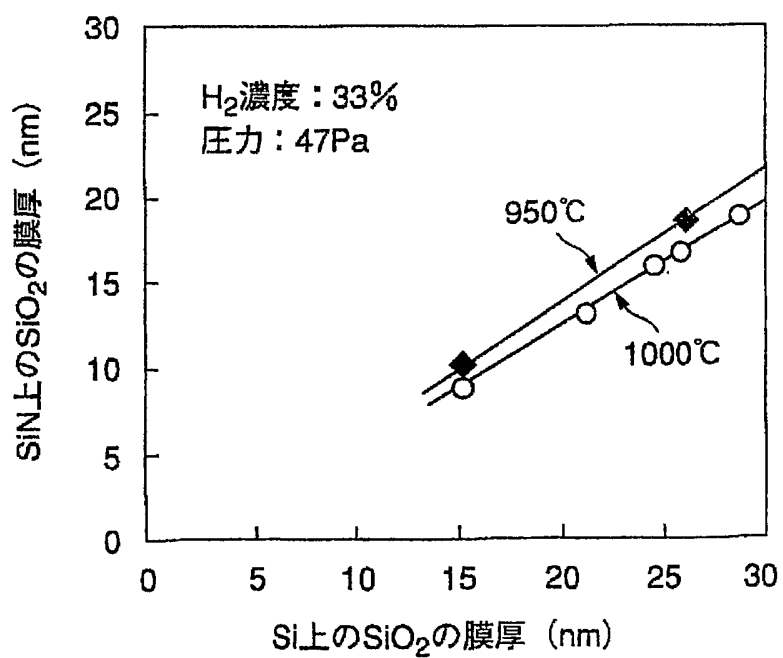


FIG. 10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08609

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/316

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/316

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | EP 1152461 A2 (Tokyo Electron Ltd.),<br>07 November, 2001 (07.11.01),<br>Par. Nos. [0037] to [0059]; Fig. 1<br>& JP 2002-176052 A<br>Par. Nos. [0017] to [0027]; Fig. 1<br>& US 2002/127873 A1                                     | 1-8                   |
| Y         | WO 00/24049 A1 (APPLIED MATERIALS, INC.),<br>27 April, 2000 (27.04.00),<br>Description; page 9, line 29 to page 22, line 35;<br>Figs. 4 to 10<br>& JP 2002-528892 A<br>Par. Nos. [0013] to [0038]; Figs. 4 to 10<br>& US 6114258 A | 1-8                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                                              |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                                                                     |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date                                                                                            | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

|                                                                                            |                                                                                   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the international search<br>30 September, 2003 (30.09.03) | Date of mailing of the international search report<br>14 October, 2003 (14.10.03) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office                             | Authorized officer                                                                |
| Facsimile No.                                                                              | Telephone No.                                                                     |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08609

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | US 2002/14700 A1 (Tokai),<br>07 February, 2002 (07.02.02),<br>Par. Nos. [0053] to [0099]; Figs. 1 to 3, 14<br>& JP 2001-274154 A<br>Par. Nos. [0029] to [0075]; Figs. 1 to 3, 14 | 1-8                   |
| P,A       | JP 2002-353214 A (NEC Corp.),<br>06 December, 2002 (06.12.02),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none)                                                                      | 1-8                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L 21/316

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L 21/316

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                              | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Y               | EP 1152461 A2 (Tokyo Electron Limited), 2001.11.07<br>[0037]-[0059], 図1<br>& JP 2002-176052 A, 【0017】 - 【0027】, 図1<br>& US 2002/127873 A1      | 1-8              |
| Y               | WO 00/24049 A1 (APPLIED MATERIALS, INC.), 2000.04.27<br>明細書9頁29行-22頁35行, 図4-10<br>& JP 2002-528892 A, 【0013】 - 【0038】, 図4-10<br>& US 6114258 A | 1-8              |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.09.03

国際調査報告の発送日

14.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

和瀬田 芳正

4R

2929

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

## C (続き). 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Y               | US 2002/14700 A1 (Tokai), 2002.02.07<br>[0053]-[0099], 図1-3, 図14<br>& JP 2001-274154 A, 【0029】-【0075】, 図1-3, 図14 | 1-8              |
| P, A            | JP 2002-353214 A (日本電気株式会社), 2002.12.06<br>全文, 全図 (ファミリーなし)                                                      | 1-8              |