

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於在半導體晶圓等之被處理體上形成之矽氧化膜的除去方法及處理裝置。

【先前技術】

一般，在製造半導體積體電路中，對矽基板等所形成的半導體晶圓施行成膜處理、蝕刻處理、氧化處理、擴散處理、改質處理等之各種的處理。在此情況下，爲了在完成某一個處理之後移動到下一個處理，而將半導體晶圓從處理容器搬運到下一個處理容器之時，雖然半導體晶圓係暴露於清淨的環境中，但是此時上述環境中之氧氣或水分與在晶圓表面上露出的活性矽原子產生反應，而形成由 SiO_2 所形成之自然氧化膜。該自然氧化膜係造成電氣特性降低之原因，因此在對半導體晶圓施行下一個處理之前，必須使用例如氟化氫（HF）溶液而將該自然氧化膜以濕式清洗方式除去。又，在特許文獻1之中揭示有將膜質不同的矽氧化膜在室溫中使用HF氣體而選擇地除去之方法。

然後，以上述清洗而將自然氧化膜除去之後的晶圓表面上富有活性之故，將該晶圓暴露於大氣之時，會再度附著上述之自然氧化膜（ SiO_2 ）。因此，爲了防止自然氧化膜之再附著，在除去上述自然氧化膜之後的晶圓表面上於濕狀態下積極地施行化學處理，而附著化學氧化膜（ SiO_2

(2)

），而後將附著該化學氧化膜的晶圓搬運到下一個處理用之處理容器中，而在附著該化學氧化膜之狀態下進行下一個處理。即，該化學氧化膜與上述自然氧化膜比較時，其電氣特性優異，並且晶圓面內的均勻性良好地形成，因此在下一個處理中，例如在閘極氧化膜形成的情況下，在上述化學氧化膜之上可原樣地形成熱氧化膜（ SiO_2 ）。

在此處，將參照第 10 圖而說明上述半導體晶圓之表面的一連串之處理工程。在此處係舉在半導體晶圓之表面上形成做為閘極氧化膜之熱氧化膜（ SiO_2 ）的情況做為例子而說明。

首先，如第 10（A）圖所示，例如在由矽基板等所形成的半導體晶圓 W 之表面上，其由於暴露於大氣等之故，因而大氣中的氧氣或水蒸氣（水分）與矽原子產生反應，而附著使電氣特性劣化、且厚度不均勻之自然氧化膜（ SiO_2 ）。從而，如第 10（B）圖所示，首先對該半導體晶圓 W 使用 HF 溶液而施行濕式清洗處理，而將表面的自然氧化膜 2 除去。在此處，除去自然氧化膜 2 後之晶圓 W 表面非常地富有活性，因此成為可與氧氣或水蒸氣再度產生反應而容易地附著自然氧化膜的狀態。

因此，為了防止自然氧化膜再度附著，如第 10（C）圖所示，在除去自然氧化膜 2 後之晶圓 W 表面上，使用雙氧水（ H_2O_2 ）與銨水（ NH_4OH ）之混合溶液而實施化學處理，使其表面僅輕微地氧化而形成化學氧化膜（ SiO_2 ）4 之保護膜。該化學氧化膜 4 如前面所述，其電氣特性係

(3)

比自然氧化膜 2 更優異，並且膜厚亦僅為少許，其面內之均勻性也很優異。該化學氧化膜 4 之厚度 L 例如為 0.7~0.9 奈米左右。

其次，如第 10 (D) 圖所示，例如將該晶圓 W 搬運到熱氧化裝置，而將該晶圓 W 施行熱氧化處理之時（例如特許文獻 2、特許文獻 3）會形成熱氧化膜（ SiO_2 ）6，將其在後工程中進行圖型蝕刻處理等之時，可做為閘極氧化膜而使用。在該情況下，上述熱氧化膜 6 可形成於上述化學氧化膜 4 與晶圓 W 之矽表面的界面上。

特許文獻 1 日本特開平 6-181188 號公報

特許文獻 2 日本特開平 3-140453 號公報

特許文獻 3 日本特開 2002-176052 號公報

然而，由於半導體積體電路之更進一步的積體化及微細化之需求，因而更在需求膜厚上亦更有薄膜化之傾向。在此狀況下，更在需求膜厚之目標值上，例如以閘極氧化膜為例，期望使 1.0~1.2 奈米之膜厚的閘極氧化膜可在良好控制性之下形成。

然而，雖然如前所述之化學氧化膜 4 之厚度 L 僅為 0.7~0.9 奈米左右，但是如上述將閘極氧化膜（化學氧化膜 4+熱氧化膜 6）之目標值做成為 1.0~1.2 奈米左右之小尺寸時，化學氧化膜 4 之厚度佔閘極氧化膜全體的膜厚之比率變大，因而有閘極氧化膜之膜厚十分地難以控制之問題。如此之問題點，並不限於在形成閘極氧化膜之情況，在形成其它膜種之薄膜的情況中亦同樣地有關於膜厚的控

(4)

制性之問題。

在此情況下，雖然如特許文獻 1 中考慮使用 HF 氣體將上述化學氧化膜除去，但是在單獨使用該 HF 氣體之情況下必須在室溫下進行處理，尤其以熱容量大之縱型爐而將處理容器全體的溫度做升降溫之時，時間花費很多，因而造成產出大幅地降低。

【發明內容】

本發明係著眼於上述之問題點，為了有效地解決該問題而創案者。本發明之目的在提供一種矽氧化膜的除去方法及處理裝置，其可將自然氧化膜或化學氧化膜等之矽氧化膜，在比室溫更高相當大之溫度下有效地除去。

本申請案之發明係一種矽氧化膜的除去方法，其係在可抽真空的處理容器內，將形成於被處理體之表面上的矽氧化膜除去之除去方法，其特徵為：使用氟化氫（HF）氣體及氨（NH₃）氣體之混合氣體而將上述矽氧化膜除去。

使用氟化氫（HF）氣體及氨（NH₃）氣體之混合氣體，可有效率地將形成於被處理體之表面上的矽氧化膜除去。

在該情況下，例如上述被處理體之處理溫度為在 100℃~600℃ 的範圍內。

並且例如，上述被處理體之處理壓力為在 26Pa（0.2 托爾）~53200Pa（400 托爾）之範圍內。

(5)

並且例如，上述矽氧化膜係為由化學處理所形成的化學氧化膜，為了獲得上述化學氧化膜對矽材料之選擇性，將處理溫度設定在 $100^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 的範圍內。

依照上述之時，可使由上述化學氧化膜形成的矽氧化膜對矽材料選擇性良好地腐蝕而除去。

在該情況下，例如，可將處理壓力設定為在 26Pa (0.2 托爾) $\sim 53200\text{Pa}$ (400 托爾) 之範圍內。

並且例如，上述氟化氫 (HF) 氣體與氨 (NH_3) 氣體之流量比被設定在 $10:1 \sim 1:50$ 的範圍內。

並且例如，上述矽氧化膜係為由化學處理所形成的化學氧化膜，為了獲得上述化學氧化膜對氮化矽膜之選擇性，將處理溫度設定在 $200^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 的範圍內。

依照上述之時，可使由化學氧化膜形成的矽氧化膜對氮化矽膜之選擇性良好地腐蝕而除去。

並且例如，上述矽氧化膜係為由化學處理所形成的化學氧化膜，為了獲得上述化學氧化膜對 TEOS (四乙氧基矽烷) 所形成的矽氧化膜之選擇性，將處理溫度設定在 $300^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 的範圍內。

依照上述之時，可使由上述化學氧化膜形成的矽氧化膜對由 TEOS (四乙氧基矽烷) 所形成的矽氧化膜之選擇性良好地腐蝕而除去。

並且例如，上述矽氧化膜係為由化學處理所形成的化學氧化膜，為了獲得上述化學氧化膜對熱氧化膜之選擇性，將處理溫度設定在 $100^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 的範圍內。

(6)

依照上述之時，可使由上述化學氧化膜形成的矽氧化膜對熱氧化膜（ SiO_2 ）之選擇性良好地腐蝕而除去。

並且例如，上述 HF 氣體與 NH_3 氣體之流量比被設定在 1：10~1：50 的範圍內。

並且例如，可將處理壓力設定為在 1011Pa（7.6 托爾）以下之範圍內。

並且例如，上述矽氧化膜係為自然氧化膜。

並且，本申請案之發明係一種處理裝置，其係實施上述方法發明之裝置發明，其特徵為：其具備有：可執行抽真空之處理容器、保持被處理體之支撐手段、將上述被處理體加熱的加熱手段、將上述處理容器內之環境抽真空之真空排氣系統、將 HF 氣體供給到上述處理容器內之 HF 氣體供給系統、及將 NH_3 氣體供給到上述處理容器內之 NH_3 氣體供給系統。

在該情況下，例如，在上述處理容器內設置有供給水蒸汽或形成水蒸汽用之氣體的氧化用氣體供給系統。

並且例如，在上述處理容器內設置有供給矽膜形成用之氣體的矽膜形成用氣體供給系統。

【實施方式】

以下，將根據附圖而詳細說明本發明矽氧化膜的除去方法及處理裝置之一個實施例。

第 1 圖係顯示實施本發明之矽氧化膜的除去方法的處理裝置之一例之構成圖。該處理裝置 12 具有由內筒 14 及

(7)

外筒 16 所構成的石英製 2 重管構造之縱型預定長度之處理容器 18。在上述內筒 14 內之處理空間 S 中，收容有做為保持被處理體用的支持手段之石英製晶圓傳送盒 20。做為被處理體之半導體晶圓 W 以預定間距而多段地保持在該晶圓傳送盒 20 中。又，該間距可為一定，亦可視晶圓之位置而有所不同。

為了使處理容器 18 之下方開閉，而設置有蓋 22。在蓋 22 上設置有藉由磁性流體密封 24 而貫通的轉軸 26。轉軸 26 的上端設置有旋轉台 28。在旋轉台 28 上設置有保溫筒 30。在保溫筒 30 上則載置上述之晶圓傳送盒 20。上述轉軸 26 係安裝在可升降的傳送盒升降機 32 的臂 34 上，而可與上述蓋 22 及晶圓傳送盒 20 等一體地升降。晶圓傳送盒 20 可從處理容器 18 之下方而朝向處理容器 8 內插脫。又，亦可使晶圓傳送盒 20 做成不旋轉的固定狀態。

在上述處理容器 18 之下端開口部上，接合有例如由不銹鋼製之歧管 36，在該歧管 36 中，分別設置有將被執行流量控制的 HF 氣體及 NH_3 氣體供給到上述處理容器 18 內之 HF 氣體供給系統 38、及 NH_3 氣體供給系統 40。

具體上，首先，上述 HF 氣體供給系統 38 具有貫通歧管 36 而設置之 HF 氣體噴嘴 42，在 HF 氣體噴嘴 42 上連接有在中途介設如質流控制器之流量控制器 44 的氣體供給路 46。然後，HF 氣體源 48 連接到氣體供給路 46 上。

(8)

並且，上述 NH_3 氣體供給系統 40 亦同樣地具有貫通歧管 36 之 NH_3 氣體噴嘴 50，在 NH_3 氣體噴嘴 50 上連接有在中途介設有如質流控制器之流量控制器 52 的氣體供給路 54。然後， NH_3 氣體源 56 連接到氣體供給路 54 上。

從而，從上述噴嘴 42、50 所供給的各氣體在做為內筒 14 內之處理空間 S 內的晶圓之收容領域中上升，且在天花板處向下方折返，而流下到內筒 14 及外筒 16 之間間隙內而排出。並且，在外筒 16 的底部側壁上設置有排氣口 58，該排氣口 58 上連接到在排氣路 60 中介設有真空泵 62 之真空排氣系統 64，因而可將處理容器 18 內抽真空。

並且，在處理容器 18 的外周上，設置有隔熱層 66，在其內側上設置有做為加熱手段之加熱器 68，因而可將位於處理容器 18 之內側的晶圓 W 加熱到預定之溫度。在處理容器 18 之全體大小方面，例如在必須進行成膜的晶圓 W 之尺寸為 8 英吋，保持在晶圓傳送盒 20 中之晶圓片數在 150 片左右（製品晶圓為 130 片左右，虛設晶圓為 20 片左右）之情況，內筒 14 之直徑約為 260~270 毫米左右，外筒 16 之直徑約為 275~285 毫米左右，處理容器 18 之高度為 1280 毫米左右。

並且，晶圓 W 之尺寸為 12 英吋之情形中，亦有保持於晶圓傳送盒 20 中之晶圓片數為 25~50 片左右之情況，此時，內筒 14 之直徑約為 380~420 毫米左右，外筒 16 之

(9)

直徑約為 440~500 毫米左右，處理容器 18 之高度為 800 毫米左右。又，該等數值只不過係以一例所顯示者。

並且在上述蓋 22 與歧管 36 之間設置有將此處密封之 O 環等之密封構件 70，上述歧管 36 與外筒 16 的下端部之間設置有將此處密封之 O 環等之密封構件 72。又，雖然未圖示，但是當然亦設置有供給如氮氣之非活性氣體之氣體供給系統。

其次，將說明使用以上所構成之處理裝置而施行本發明方法。

在此處，將舉化學氧化膜 (SiO_2) 做為除去之矽氧化膜而被除去之情況為例子而說明。

第 2 圖係顯示半導體晶圓之處理工程之一部分的工程圖。第 2 (A) 圖所示之半導體晶圓 W 之表面上形成有做為矽氧化膜之化學氧化膜 4，附著有該化學氧化膜 4 的晶圓 W，係如首先參照第 8 (A) 圖及第 8 (B) 圖所說明者，在晶圓表面之自然氧化膜 2 被除去之後，在該晶圓 W 之表面上使用雙氧水 (H_2O_2) 與銨水 (NH_4OH) 之混合溶液而實施化學處理所形成。

在此處，將附著有該化學氧化膜 4 的晶圓 W 收容在上述處理裝置 12 內，在此使用 HF 氣體及 NH_3 氣體之混合氣體，如第 2 (B) 圖所示，以腐蝕而將化學氧化膜 4 除去。

其後，以另一處理裝置如第 2 (C) 圖所示，例如為形成閘極氧化膜而形成熱氧化膜 6。又，在後述之實施

(10)

例中，可將上述化學氧化膜 4 之除去處理及上述熱氧化膜 6 之除去處理在同一處理裝置內施行。

首先，如第 2 (A) 圖所示，將表面附著有化學氧化膜 4 之未處理的多數片半導體晶圓 W 以預定間距而多段地保持在晶圓傳送盒 20 中，在該狀態下，晶圓傳送盒 20 係利用傳送盒升降機 32 被上升驅動，而從處理容器 18 的下方插入，其後將處理容器 18 密閉。處理容器 18 內預先維持在預定溫度，並且，例如在半導體晶圓 W 之表面上形成上述之化學氧化膜 4。晶圓 W 如上述被插入的話，利用真空排氣系統 64 將處理容器 18 內抽真空。

然後，與此之同時，從 HF 氣體供給系統 38 之 HF 氣體噴嘴 42 將被進行流量控制之 HF 氣體導入處理容器 18 內，同時從 NH₃ 氣體供給系統 40 之 NH₃ 氣體噴嘴 50 將被進行流量控制之 NH₃ 氣體導入處理容器 18 內。

如此地分別導入處理容器 18 內之 HF 氣體及 NH₃ 氣體在處理容器 18 內上升而混合，該混合氣體可將形成於晶圓 W 上之化學氧化膜 4 腐蝕而清除。

此時關於腐蝕之處理條件方面，處理溫度比室溫高，例如在 100℃~600℃ 之範圍內。並且處理壓力方面，處理容器 18 內在切斷抽真空之狀態下，例如為在 26Pa (0.2 托爾)~53200Pa (400 托爾) 之範圍內。

因而，雖然若 HF (氟化氫) 氣體單獨無法將處理容器 18 之溫度降低到室溫附近之時，無法除去矽氧化膜，但是與 NH₃ (氨) 氣體混合之時，並不將處理容器 18 之

(11)

溫度降低到室溫附近，而是可將矽氧化膜、在此為化學氧化膜除去，從而，可使處理容器 18 之升降溫的時間變少，因此可提高其產出。

如以上所述，除去化學氧化膜 4 後之晶圓 W，在該處理裝置 12 上設置有熱氧化膜形成用之構件之情況下被搬運到該處理裝置，在未設置有上述構件的情況下，則被搬運到其它之處理裝置，如第 2 (C) 圖所示，例如閘極氧化膜用之熱氧化膜 6 由氧化處理而被形成。在該情況下，即使為了如前述般半導體積體電路之高微細化及高積體化而要求閘極氧化膜之薄膜化，因而使其目標膜厚值變成小到 1.0~1.2 奈米左右之時，亦可使該熱氧化膜 6 在膜厚被良好地控制之情況下被形成。

在此，實際上對化學氧化膜 (SiO_2) 之膜厚變化進行評

價，而說明其評價結果。第 3 圖係顯示化學氧化膜之膜厚變化的曲線圖，圖中，「頂部 (TOP)」係顯示晶圓傳送盒 20 之上部的位置，「底部 (BTM)」係顯示晶圓傳送盒 20 之下部的位置。在此處之處理條件，處理溫度為 300°C 、處理壓力為 53200Pa (400 托爾)、HF 氣體之流量為 182sccm 、 NH_3 氣體之流量為 1820sccm 、氮氣之流量為 8000sccm ，進行 10 分鐘之腐蝕處理。

如第 3 圖很清楚地顯示，無論在「頂部 (TOP)」或「底部 (BTM)」中，處理前及處理後，膜厚之變化很大，以 10 分鐘之處理，確認可將化學氧化膜的厚度削除到

(12)

0.39~0.41 奈米左右之範圍。

其次，進行評價添加 NH_3 氣體而混合時之有効性，而說明其評價結果。第 4 圖係顯示化學氧化膜之削除量對 NH_3 氣體依存性之曲線圖。在第 4 圖中，左側的部分係顯示僅使用 HF 氣體之情形，右側之部分係顯示使用 HF 氣體及 NH_3 氣體之混合氣體之情形。在此處之處理條件係與上述第 3 圖所說明之情形相同，處理溫度為 300°C 、處理壓力為 53200Pa （400 托爾）、HF 氣體之流量為 182sccm 、 NH_3 氣體之流量為 1820sccm 、氮氣之流量為 8000sccm ，進行 10 分鐘之腐蝕處理。

如第 4 圖很清楚地顯示，在未添加 NH_3 氣體而僅以 HF 氣體進行處理之情況中，化學氧化膜幾乎未被削除，相對於此，在使用 HF 氣體及 NH_3 氣體之混合氣體之情況中，可判斷厚度被削除到 $0.59\sim 0.61$ 奈米左右。因而可判明，未添加 NH_3 氣體之時，化學氧化膜無法被削除。

其次，對化學氧化膜以外之其它矽氧化膜或含有矽材料之選擇性評價，而說明其評價結果。第 5 圖係顯示化學氧化膜，及化學氧化膜以外之其它矽氧化膜或含有矽材料之選擇性有無之資料。又，又，壓力方面 $1\text{Torr}=133\text{Pa}$ ，有選擇性之部分賦予“○”記號。並且，第 5 圖中之「—」係矽材料被過度腐蝕，因而意味著無法測定。

在此處，處理溫度在 $100^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 內變化，處理壓力為在 26Pa （0.2 托爾）~ 53200Pa （400 托爾）之範圍內變化，而進行 10 分鐘之腐蝕處理。又，第 5 圖中之壓力

(13)

”VAC”係顯示處理容器 18 內進行抽真空之後的狀態時之壓力，雖然與真空泵之能力等有關，但是此時之處理容器 18 內的壓力 26Pa (0.2 托爾) ~40Pa (0.3 托爾) 左右而已。並且，HF 氣體及 NH_3 氣體之流量比係在 1 : 10~10 : 1 之範圍內變化。該圖中之各數值係分別顯示 10 分鐘之腐蝕處理所削除到之厚度，其單位為奈米。

在此處使用做為評價之材料，化學氧化膜、矽材料（多晶矽膜）、氮化矽膜（ SiN ）、化學氧化膜以外之矽氧化膜方面，係使用 TEOS 形成的矽氧化膜及由熱氧化處理所形成的熱氧化膜。

首先檢討化學氧化膜之時，在處理溫度為 100°C ~ 600°C 之範圍之所有領域中，雖然有削除量之大小，但是已確認可削除化學氧化膜。並且，同樣地在處理壓力亦為 ”VAC” (0.2 托爾) ~400 托爾之範圍的所有領域中，已確認可削除化學氧化膜。尤其，即使處理溫度為 100°C 之時，處理壓力為 ”VAC”，在富含 NH_3 氣體之時，可削除化學氧化膜。但是，處理溫度為 100°C 之時的處理壓力為 7.6 托爾或 400 托爾之情形，及處理溫度為 300°C 之時處理壓力為 ”VAC”之情形， NH_3 氣體並非富含的狀態，因此無法削除化學氧化膜。又，將處理溫度設定為比 100°C 更低之 50°C ，並嘗試以 HF 氣體及 NH_3 氣體之混合氣體進行腐蝕處理，但是完全無法削除化學氧化膜。從而，處理溫度必須在 100°C 以上。

其次，將檢討化學氧化膜及多晶矽（矽材料）之選擇

(14)

性。

如第 5 圖清楚地顯示，多晶矽在處理溫度為 100°C 時處理壓力為 400 托爾之情形、及處理溫度為 600°C 之時處理壓力在 "VAC"~7.6 托爾之壓力範圍下，可大量地被削除。然後，在處理溫度為 300°C 及 400°C 之時，處理壓力為 "VAC"~400 托爾之所有的範圍中，並且 HF 氣體及 NH_3 氣體之流量比在 1:10~10:1 之所有範圍中，多晶矽的削除量大致為 "0"。從而，可判定處理溫度在 300°C ~ 400°C 之範圍內，可對多晶矽將化學氧化膜選擇性地削除。

其次，將檢討化學氧化膜及氮化矽膜之選擇性。

如第 5 圖清楚地顯示，雖然氮化矽膜雖然在處理溫度為 100°C ~ 600°C 之全範圍內可被削除，但是處理溫度為 300°C 之時處理壓力為 7.6 托爾之情形、處理溫度為 400°C 之時處理壓力為 "VAC" 及 7.6 托爾之情形、處理溫度為 600°C 之時處理壓力為 "VAC" 之情況，其個別之削除量比化學氧化膜之削除量更少。從而，可判定處理溫度為在 300°C ~ 600°C 之範圍內且處理壓力在 7.6 托爾以下之時，化學氧化膜對氮化矽膜可選擇地削除。

其次，將說明由化學氧化膜及 TEOS 所形成之矽氧化膜之選擇性。

如第 5 圖清楚地顯示，雖然由 TEOS 所形成之矽氧化膜在處理溫度為 100°C ~ 600°C 之全範圍內可被削除，但是處理溫度為 300°C 之時處理壓力為 7.6 托爾之情形、處理溫度為 400°C 之時處理壓力為 "VAC" 及 7.6 托爾之情形，

(15)

其個別之削除量比化學氧化膜之削除量更少。從而，可判定處理溫度為在 $300^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 之範圍內且處理壓力在 7.6 托爾以下之時，化學氧化膜對由 TEOS 所形成之矽氧化膜可選擇地削除。

其次，將說明由化學氧化膜及熱氧化處理所形成的熱氧化膜 (SiO_2) 之選擇性。

如第 5 圖清楚地顯示，雖然由熱氧化處理所形成之矽氧化膜在處理溫度為 $100^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 之全範圍內可被削除，但是處理溫度為 100°C 之時處理壓力為 "VAC" 之情形、處理溫度為 300°C 之時處理壓力為 7.6 托爾、150 托爾、400 托爾（富含 NH_3 氣體狀態之時）之情形、處理溫度為 400°C 之時處理壓力為 "VAC" 及 7.6 托爾之情形中，其個別之削除量比化學氧化膜之削除量更少。從而，可判定處理溫度為在 $100^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 之全範圍內，化學氧化膜對由熱氧化處理所形成之矽氧化膜可選擇地削除。

並且如第 5 圖清楚地顯示，利用 HF 氣體及 NH_3 氣體之混合氣體之時，不僅化學氧化膜，而且由 TEOS 所形成之矽氧化膜、由熱氧化處理所形成之矽氧化膜亦可被削除，因此其它之矽氧化膜，例如在矽基板上形成的自然氧化膜或由熱 CVD 處理或電漿 CVD 處理所堆積形成的矽氧化膜亦可被削除。

其次，檢討 NH_3 氣體對 HF 氣體為更富含之流量比之中的選擇腐蝕性，因而將說明其評價結果。

第 6 圖係顯示化學氧化膜、及除此以外的矽氧化膜或

(16)

含有矽材料之選擇性資料的圖，第 7 圖係顯示第 6 圖之資料的直方曲線圖，分別顯示「頂部」及「底部」之資料。

在此處，係對 NH_3 氣體比早先說明的第 5 圖所示之情況更富含之領域進行檢討，具體上係在 HF 氣體與 NH_3 氣體之流量比為 1:10~1:50 之範圍的領域中進行。在此，處理溫度、處理壓力、處理時間係分別設定為在第 5 圖所示之處理條件中之平均值，具體上係分別設定為，處理溫度係 200°C 、處理壓力係 150 托爾、處理時間係 10 分鐘。並且，處理氣體方面， NH_3 氣體係固定在 1820sccm，將 HF 氣體之流量變化而使兩種氣體之流量比產生變化。又，晶圓之處理片數為 150 片。

如第 6 及 7 圖清楚地顯示，即使 HF: NH_3 之流量比在 1:10~1:50 之範圍內以 1:10、1:20、1:50 而變化之時，多晶矽膜之腐蝕量（削除量）大致為零，幾乎未削除，而相對於此，化學氧化膜之削除量則在 0.41~0.57 奈米之範圍內被穩定地削除，由此點可確認，在上述流量比之全範圍內，化學氧化膜對多晶矽膜可選擇地腐蝕。

並且，化學氧化膜與 SiN 膜、TEOS 膜及熱氧化膜之間的選擇腐蝕度越大之時，其腐蝕量會逐漸變得更小。

並且，關於 SiN 膜、熱氧化膜方面，HF: NH_3 之流量比在 1:10 之時，SiN 膜及熱氧化膜之腐蝕量為與化學氧化膜之腐蝕量大致相同，或者比其等腐蝕更多。然而，HF: NH_3 之流量比在 1:20 之時，SiN 膜及熱氧化膜之腐蝕量則變成比化學氧化膜之腐蝕量更少很多，尤其，HF

(17)

：NH₃ 之流量比在 1：50 之時，SiN 膜及熱氧化膜之腐蝕量均大致為零。其結果可確認，為了抑制 SiN 膜、TEOS 膜、熱氧化膜之腐蝕而儘可能地削除化學氧化膜，儘可能做成 NH₃ 氣體富含之狀態，較佳為將 HF：NH₃ 之流量比被設定在 1：10~1：50 之範圍內。

又，雖然第 1 圖所顯示之裝置例，係為了使本發明容易理解，而舉設置有做為氣體供給源之 HF 氣體供給系統 38 及 NH₃ 氣體供給系統 40 之情形為例子說明，但是並不限定於此，亦可設置其它之處理所需之氣體供給源而進行連續地處理。其一例為第 8 圖，其係顯示併設有供給水蒸汽或形成水蒸汽用之氣體之氧化用氣體供給系統的處理裝置之構成圖。又，與第 1 圖所示之構成部分為同樣之構成部分賦予同一符號而省略其說明。

如第 8 圖所示，在此處之氣體供給源方面，除了上述 HF 氣體供給系統 38 及 NH₃ 氣體供給系統 40 之外，再加上設置有氧化用氣體供給系統 80。具體上，該氧化用氣體供給系統 80 係分別設有 H₂ 氣體源 80A 及 O₂ 氣體源 80B，在因應於需要之時，個別之氣體經由分別介設有流量控制器 82A、82B 之氣體流路 84A、84B，而從各氣體噴嘴 86A、86B 導入於處理容器 18 內。

依此方式將 H₂ 氣體及 O₂ 氣體供給到處理容器 18 內之時，例如將該等氣體在處理容器 18 內燃燒而產生水蒸汽時，可在例如矽基板之表面上施行熱氧化處理，因而可形成熱氧化膜。

(18)

從而，依照第 8 圖所示之處理裝置之時，最初供給 HF 氣體及 NH_3 氣體，而進行將附著於晶圓表面上之化學氧化膜的除去處理，而後停止 HF 氣體及 NH_3 氣體之供給，其次連續地供給 H_2 氣體及 O_2 氣體而產生水蒸汽，以進行熱氧化處理，因而可連續地形成例如做為閘極氧化膜之熱氧化膜。

又，上述氧化用氣體供給系統 80 方面，亦可為設置將 H_2 氣體及 O_2 氣體燃燒之外部燃燒裝置，使用利用觸媒之水蒸汽產生裝置，將產生的水蒸汽導入處理容器 18 內。

並且另一例為第 7 圖，其係顯示併設有供給矽膜形成用之氣體之矽膜形成用氣體供給系統的處理裝置之構成圖。又，與第 1 圖所示之構成部分為同樣之構成部分賦予同一符號而省略其說明。

如第 9 圖所示，在此處之氣體供給源方面，除了上述 HF 氣體供給系統 38 及 NH_3 氣體供給系統 40 之外，再加上設置有矽膜形成用氣體供給系統 90。具體上，該矽膜形成用氣體供給系統 90 係設有矽烷 (SiH_4) 氣體源 90A，在因應於需要之時，該氣體經由介設有流量控制器 92A 之氣體流路 94A，而從氣體噴嘴 96A 導入於處理容器 18 內。

並且同時設置有做為摻雜物 (dopant 不純物) 導入用之摻雜物氣體源的四氫化鍺 (monogermane) 氣體源 90B，在因應於需要之時，該氣體經由介設有流量控制器 92B

(19)

之氣體流路 94B，而從氣體噴嘴 96B 導入於處理容器 18 內。

如此地將矽烷及四氫化銻供給到處理容器 18 內之時，可形成導入摻雜物之銻的矽膜（多晶矽）。

從而，依照第 9 圖所示之處理裝置之時，最初供給 HF 氣體及 NH_3 氣體，而進行將附著於晶圓表面上之化學氧化膜的除去處理，而後停止 HF 氣體及 NH_3 氣體之供給，其次連續地供給矽烷氣體及四氫化銻氣體，因而可連續地形成導入摻雜物之銻的矽膜。並且在此情況下，適當地選擇溫度之時，亦可形成摻雜有銻之磊晶膜。再者，將第 8 圖及第 9 圖之裝置構成組合，亦可做成在化學氧化膜除去處理後可連續處理閘極氧化膜形成及矽閘電極形成之裝置構成。

在此處，雖然係舉在氧化膜除去之後連續地形成導入熱氧化膜或銻之矽膜之情形為例子而說明，但是在氧化膜除去之後亦可形成金屬膜或氮化膜或其它之絕緣膜。並且在此情況下，亦可如前面所述者，並非化學氧化膜，而係如前述利用本發明之方法除去例如自然氧化膜之後，進行上述之連續處理。

又，在上述實施例中，雖然係舉 2 重管構造的處理裝置做為例子而說明，但是其不過是顯示一個例子而已，例如單管構造之處理裝置亦可適用於本發明，在此情況下，各氣體係從處理容器之下方或上方導入，並從上方或從下方將處理容器內進行抽真空之構成。

(20)

並且，本發明方法並不限定於如上所述之一次可將多數片之半導體晶圓進行氧化處理之所謂的批量式處理裝置，將半導體晶圓載置於處理容器內之載置台（支持手段）上，並以燈管加熱或電熱器加熱之加熱手段而對一次處理一片之片葉式的處理裝置亦可同樣適用。

並且，被處理體方面，並不限定於半導體晶圓，LCD基板、玻璃基板等亦可適用。

如以上所說明者，依照本發明矽氧化膜的除去方法及處理裝置的話，可發揮如下所述之優異作用效果。

依照本申請案之發明時，使用 HF 氣體及 NH_3 氣體之混合氣體，可使形成於被處理體之表面上的矽氧化膜有效地除去。

並且，由化學氧化膜所形成之矽氧化膜可對矽材料選擇性良好地腐蝕而除去。

並且，由化學氧化膜所形成之矽氧化膜可對氮化矽膜選擇性良好地腐蝕而除去。

並且，由化學氧化膜所形成之矽氧化膜可對由 TEOS（四乙氧基矽烷）所形成的矽氧化膜選擇性良好地腐蝕而除去。

並且，由化學氧化膜所形成之矽氧化膜可對熱氧化膜（ SiO_2 ）選擇性良好地腐蝕而除去。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係顯示實施本發明之矽氧化膜的除去方法用的

(21)

處理裝置之一例之構成圖。

第 2 圖係顯示半導體晶圓之處理工程之一部分的工程圖。

第 3 圖係顯示腐蝕處理前後之化學氧化膜之膜厚的變化之曲線圖。

第 4 圖係顯示化學氧化膜之削除量對 NH_3 氣體依存性之曲線圖。

第 5 圖係顯示化學氧化膜，及除此以外的矽氧化膜或含有矽材料之選擇性有無之資料的圖。

第 6 圖係顯示化學氧化膜，及除此以外的矽氧化膜或含有矽材料之選擇性之資料的圖。

第 7 圖係為顯示第 6 圖之資料的直方圖，分別顯示「頂部」及「底部」之資料。

第 8 圖係顯示並設有供給水蒸汽或形成水蒸汽用之氣體的氧化用氣體供給系統之處理裝置的構成圖。

第 9 圖係顯示並設有供給矽氧化膜形成用之氣體的矽氧化膜形成用氣體供給系統之處理裝置的構成圖。

第 10 圖係顯示半導體晶圓之表面的一連串之處理工程之圖。

主要元件對照表

4：化學氧化膜

6：熱氧化膜

12：處理裝置

(22)

14：內筒

16：外筒

18：處理容器

S：處理空間

20：晶圓傳送盒

22：蓋

24：磁性流體密封

26：轉軸

28：旋轉台

30：保溫筒

32：傳送盒升降機

34：臂

36：歧管

38：HF氣體供給系統

40：NH₃氣體供給系統

42：HF氣體噴嘴

44：流量控制器

46：氣體供給路

50：NH₃氣體噴嘴

54：流量控制器

52：氣體供給路

56：NH₃氣體源

58：排氣口

60：排氣路

(23)

62 : 真 空 泵

64 : 真 空 排 氣 系 統

66 : 隔 熱 層

68 : 加 熱 器

W : 晶 圓

70, 72 : 密 封 構 件

80 : 氧 化 用 氣 體 供 給 系 統

80A : H_2 氣 體 源

80B : O_2 氣 體 氣 體 源

82A、82B : 流 量 控 制 器

84A、84B : 氣 體 流 路

86A、86B : 氣 體 噴 嘴

90 : 矽 膜 形 成 用 氣 體 供 給 系 統

90A : 矽 烷 氣 體 源

90B : 四 氫 化 鉻 氣 體 源

92A,92B : 流 量 控 制 器

94A,94B : 氣 體 流 路

96A,96B : 氣 體 噴 嘴

伍、中文發明摘要

發明之名稱：矽氧化膜的除去方法及處理裝置

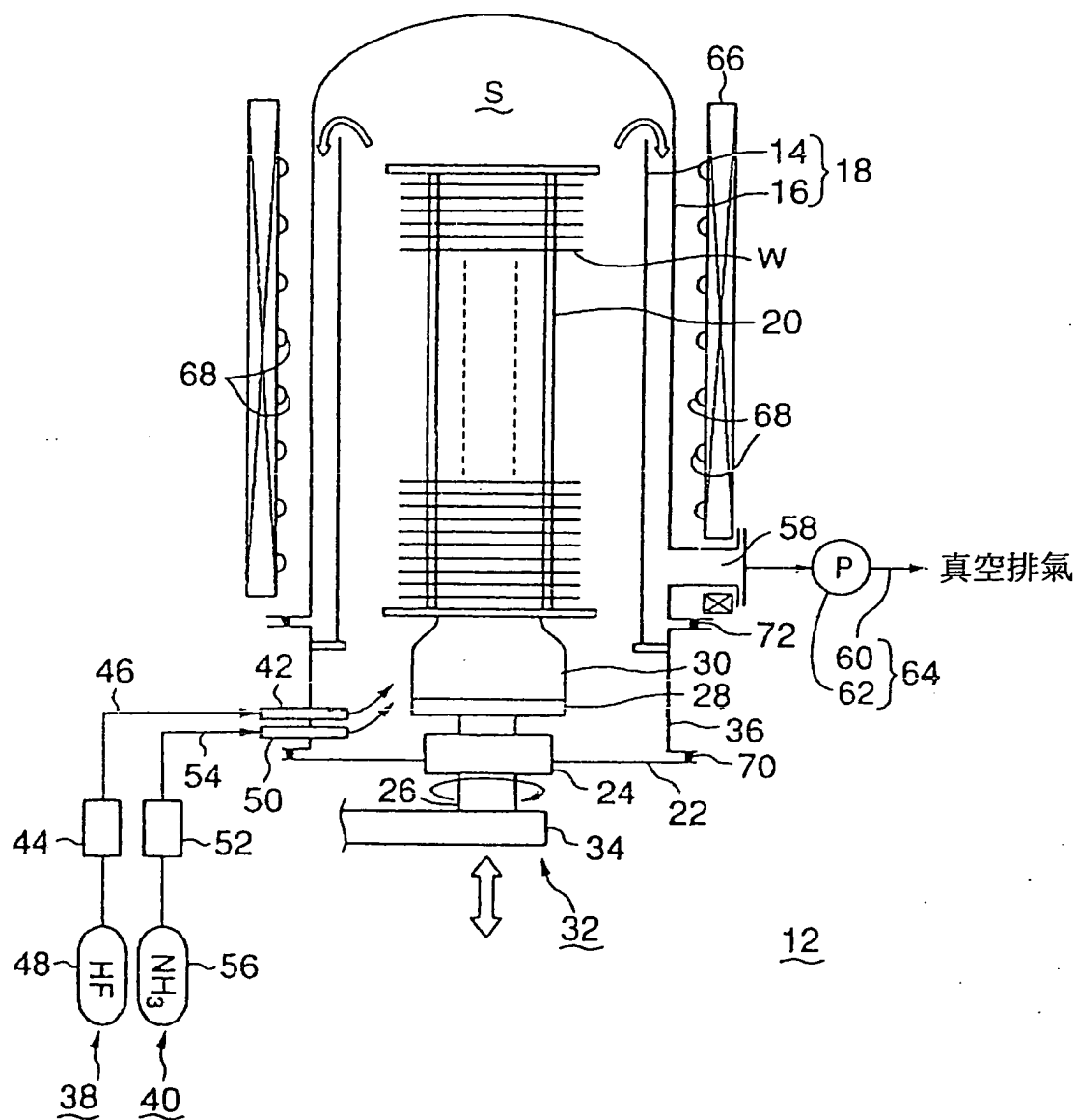
本發明係提供一種矽氧化膜的除去方法，其可在比室溫更高的溫度下，將自然氧化膜或化學氧化膜等之矽氧化膜有效率地除去。

在可抽真空的處理容器 18 內，將形成於被處理體 W 之表面上的矽氧化膜除去之除去方法，其中使用氟化氫 (HF) 氣體及氨 (NH₃) 氣體之混合氣體而將矽氧化膜除去。因而，使用氟化氫 (HF) 氣體及氨 (NH₃) 氣體之混合氣體之時，可將被處理體 W 之表面上形成的矽氧化膜有效地除去。

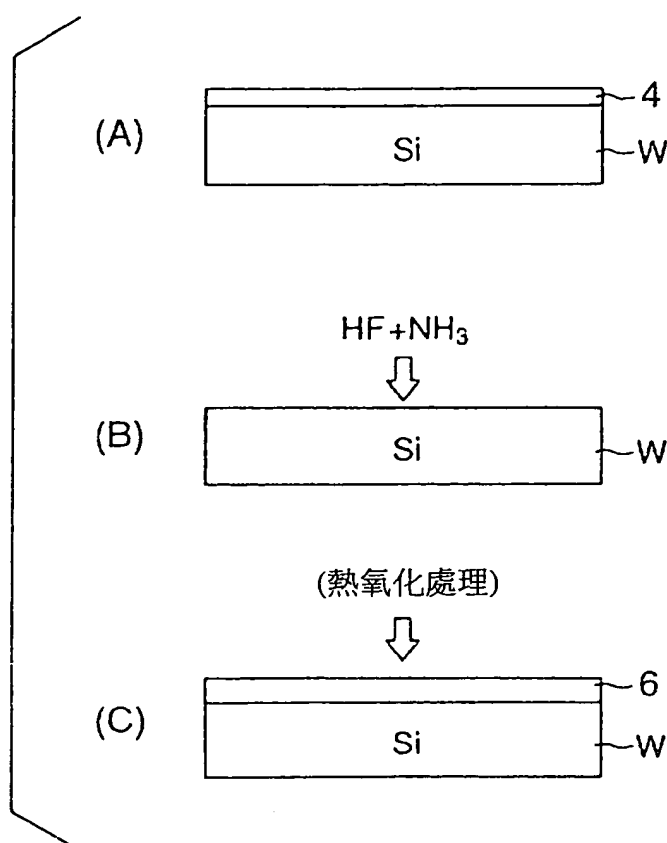
陸、英文發明摘要

發明之名稱：

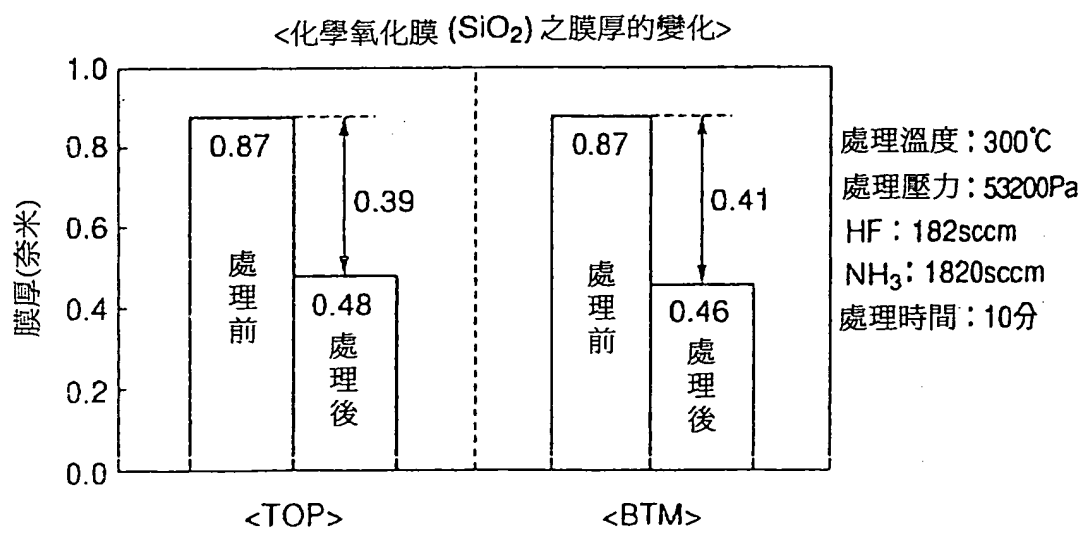
第1圖



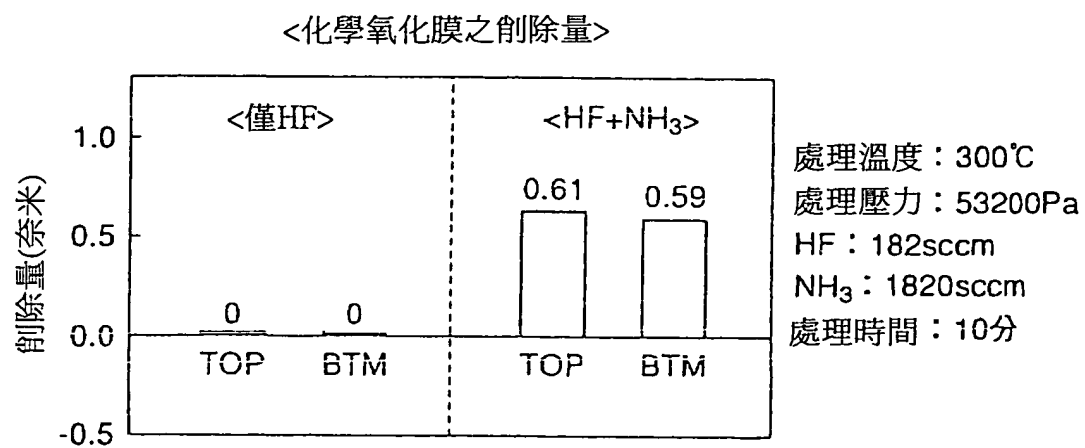
第2圖



第3圖



第4圖



第5圖

<對化學氧化膜之選擇性之有無>

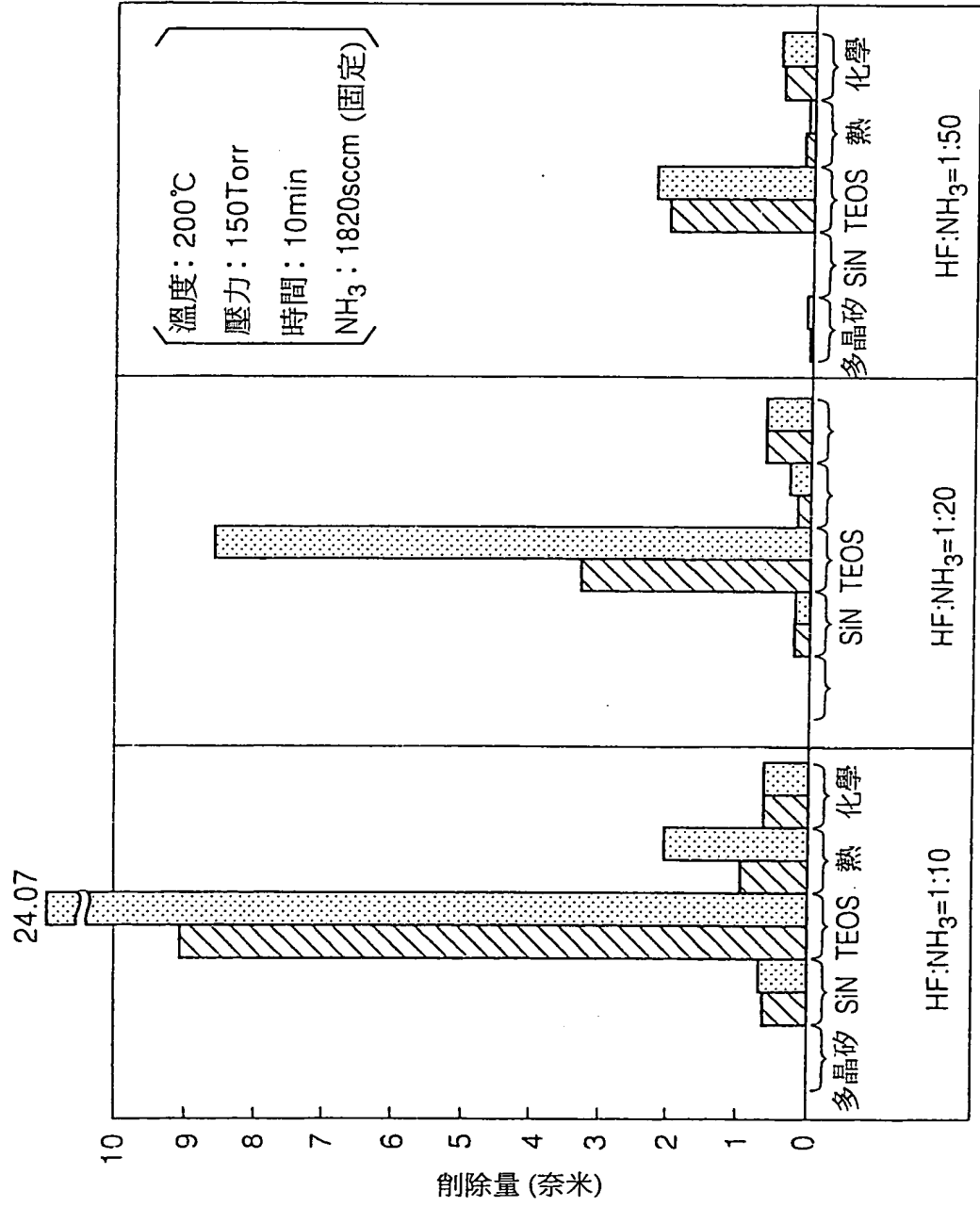
溫度 °C	壓力 Torr	HF sccm	NH ₃ sccm	化學氧化膜 奈米	多晶硅膜 奈米	SiN 奈米	TEOS(SiO ₂) 奈米	熱氧化膜 (SiO ₂) 奈米
100	VAC	182	1820	0.16	0	0.23	0.79	0.10
	7.6	1820	182	0	0	6.20	15.37	12.52
	400	1000	1000	0	1.29	16.61	35.07	40.78
300	VAC	1820	182	0	0	0.14	0.53	0.08
	7.6	1000	1000	0.12	0	0.05	0	0.01
	150	182	1820	0.22	0	0.26	0.37	0.03
	400	182	1820	0.42	0	0.61	1.19	0.27
		1000	1000	0.58	0	1.99	11.02	1.71
400	VAC	1820	182	0.61	0	3.22	93.90	2.28
		1000	1000	0.16	0.04	0.01	0	0
	7.6	182	1820	0.10	0	0.03	0.07	0
	400	1820	182	0.35	0	5.42	0.55	0.07
600	VAC	1000	1000	0.18	1.35	0.08	0.57	0
	7.6	182	1820	0.10	0.40	0.10	0.40	0.02
	400	1820	182	—	—	12.43	0	8.62

<1Torr=133Pa>

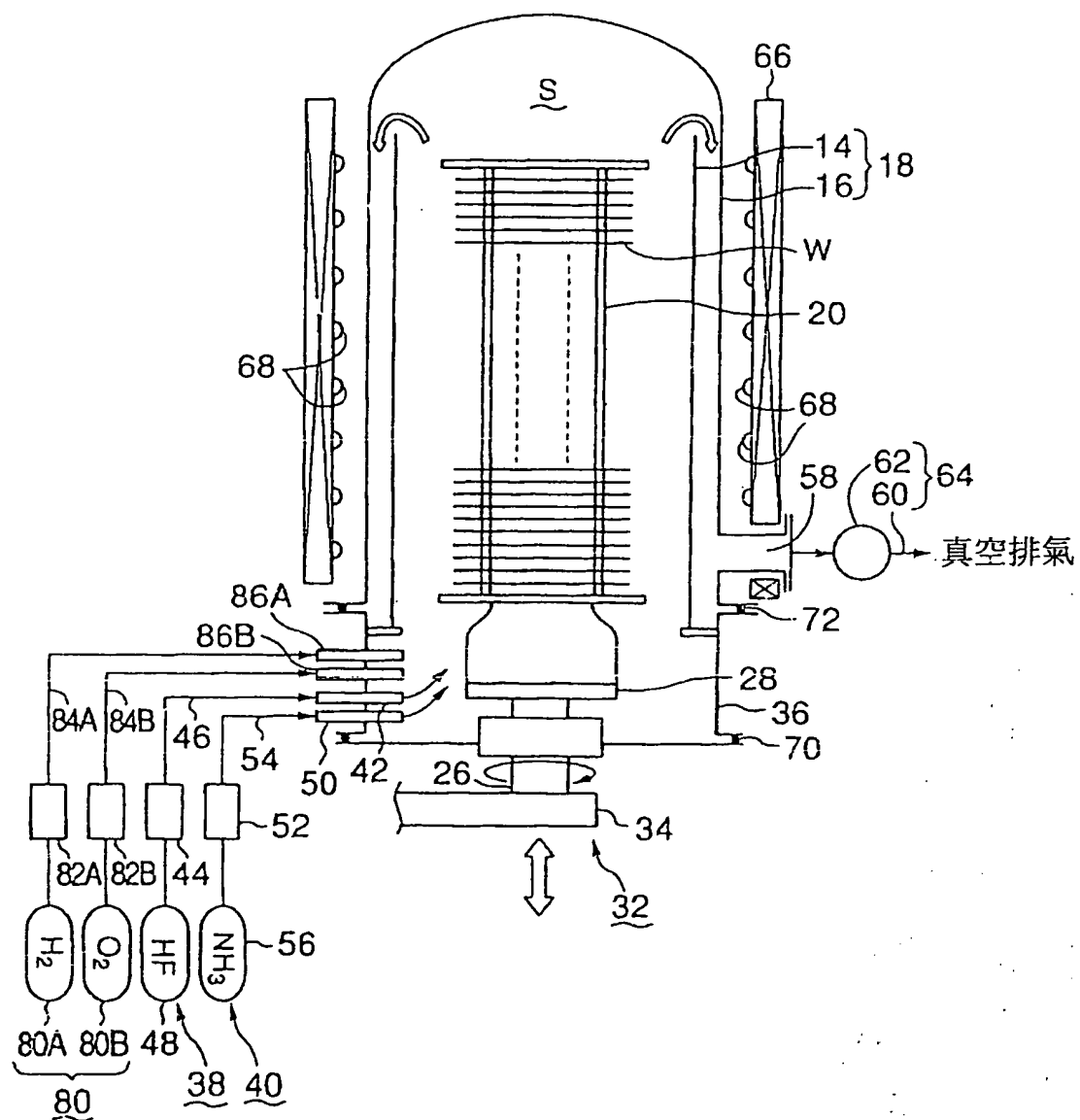
第6圖

	溫度	壓力	時間	HF	NH ₃	多晶矽膜		SiN		TEOS		熱氧化膜		化學氧化膜	
	°C	Torr	min	(socm)	(socm)	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

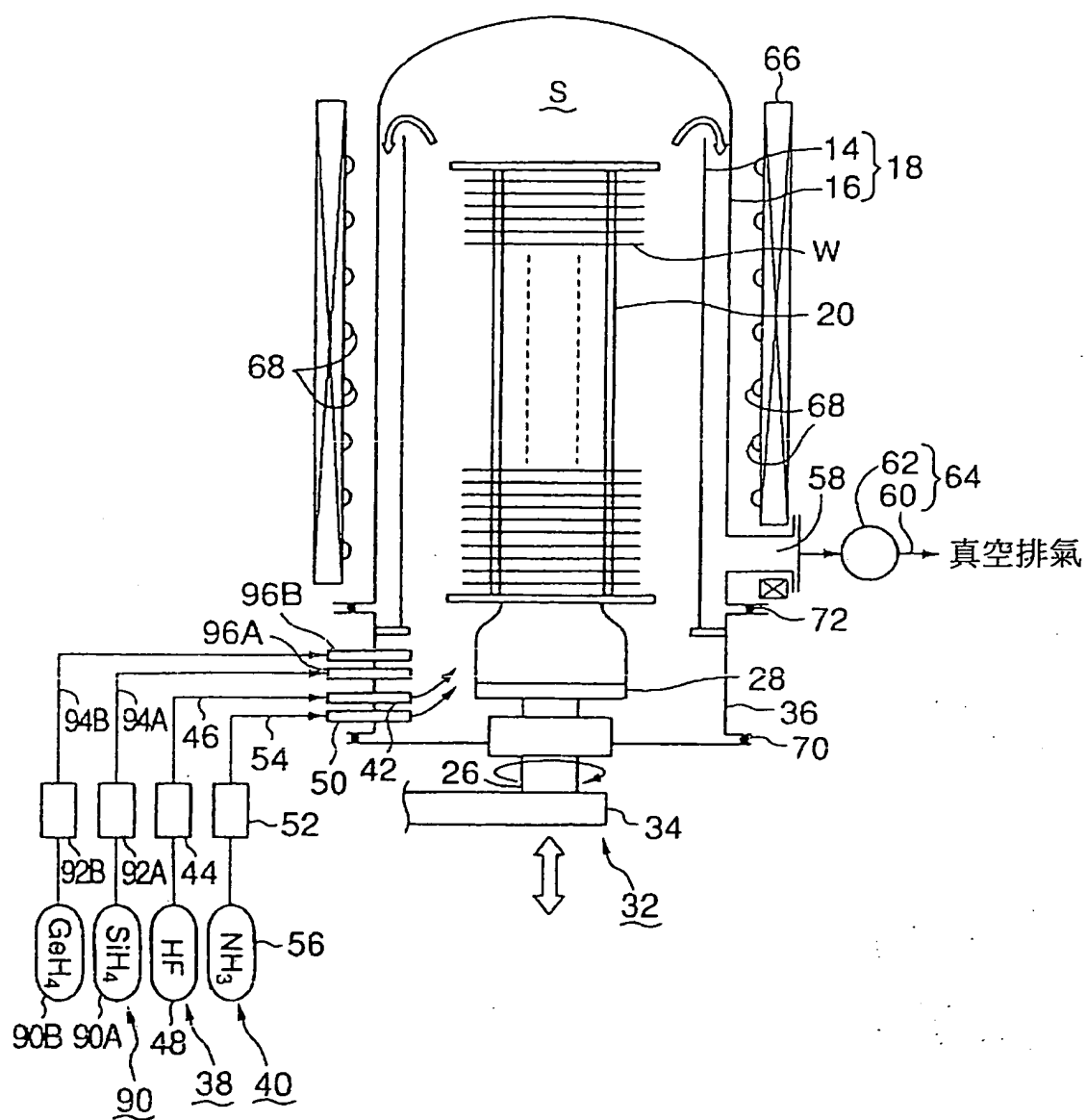
第7圖



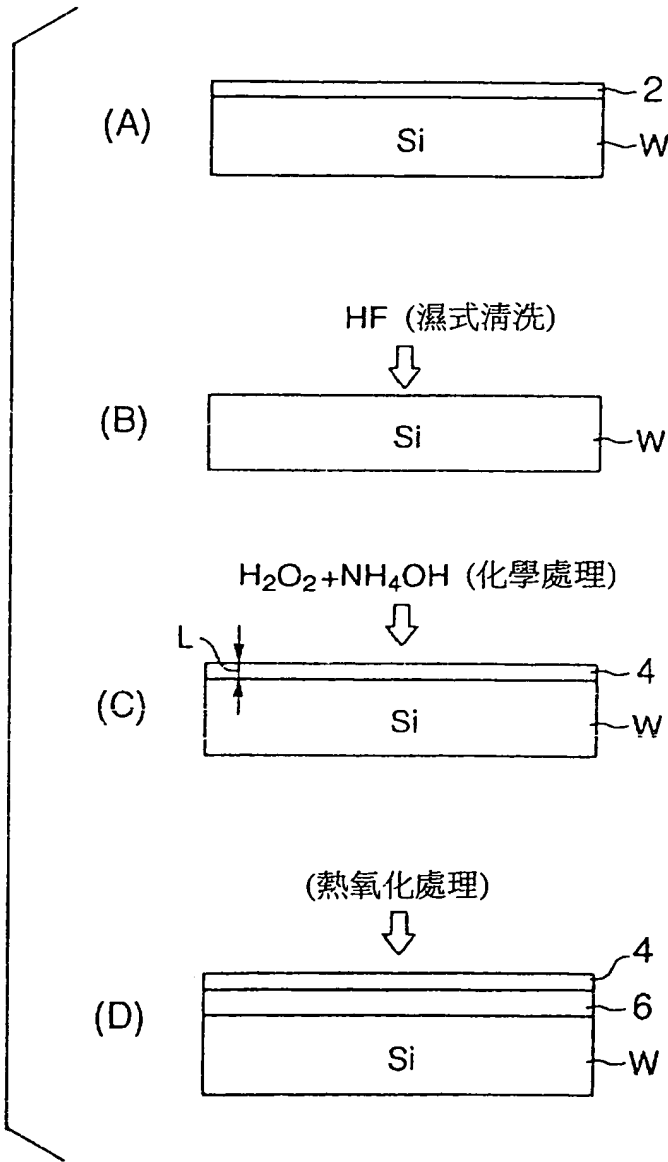
第8圖



第9圖



第10圖



柒、(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

12：處理裝置	14：內筒	16：外筒
18：處理容器	20：晶圓傳送盒	22：蓋
24：磁性流體密封	26：轉軸	28：旋轉台
30：保溫筒	32：傳送盒升降機	34：臂
36：歧管	38：HF 氣體供給系統	
40：NH ₃ 氣體供給系統		42：HF 氣體噴嘴
44：流量控制器	46：氣體供給路	48：HF 氣體源
50：NH ₃ 氣體噴嘴	52：氣體供給路	54：流量控制器
56：NH ₃ 氣體源	58：排氣口	60：排氣路
62：真空泵	64：真空排氣系統	66：隔熱層
68：加熱器	70：密封構件	72：密封構件
S：處理空間	W：晶圓	

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

發明專利說明書

99年7月28日修(更)正替換頁

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93110984

※申請日期：93 年 04 月 20 日

※IPC 分類：H01L 21/302 (2006.01)

壹、發明名稱：

(中) 化學氧化膜的除去方法
(英)

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 東京威力科創股份有限公司
(英) TOKYO ELECTRON LIMITED
代表人：(中) 1. 佐藤潔
(英)
地 址：(中) 日本國東京都港區赤坂五丁目三番六號
(英)
國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 長谷部一秀
(英) HASEBE, KAZUhide
地 址：(中) 日本國東京都港區赤坂五丁目三番六號 東京威力科創股份有
限公司內
(英)

2. 姓 名：(中) 岡田充弘
(英) OKADA, MITSUHIRO
地 址：(中) 日本國東京都港區赤坂五丁目三番六號 東京威力科創股份有
限公司內
(英)

3. 姓 名：(中) 千葉貴司
(英) CHIBA, TAKASHI
地 址：(中) 日本國東京都港區赤坂五丁目三番六號 東京威力科創股份有
限公司內
(英)

99年7月28日修(更)正替換頁

752747

4.姓 名：(中)小川淳
(英)OGAWA, JUN

地 址：(中)日本國東京都港區赤坂五丁目三番六號
限公司內
(英)

東京威力科創股份有

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.日本 ; 2003/04/22 ; 2003-117664 ☒ 有主張優先權

4.姓 名：(中) 小川淳
(英) OGAWA, JUN

99年7月28日修(更)正替換頁

地 址：(中) 日本國東京都港區赤坂五丁目三番六號 東京威力科創股份有
限公司內
(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/04/22 ; 2003-117664 ☒ 有主張優先權

拾、申請專利範圍

99年3月18日修(更)正本

又又圖

第 93110984 號 專 利 申 請 案

中文申請專利範圍修正本

民國 99 年 3 月 18 日 修正

1. 一種化學氧化膜的除去方法，其係在可抽真空的處理容器內，將形成於被處理體之表面上的矽氧化膜，除去藉由使用雙氧水（ H_2O_2 ）與氨水（ NH_4OH ）的混合溶液的化學處理所形成的化學氧化膜的除去方法，其特徵為：

使用氟化氫（ HF ）氣體及氨（ NH_3 ）氣體之混合氣體，而且為了獲得上述化學氧化膜對矽材料之選擇性，將處理溫度設定在 $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 的範圍內，

處理壓力係設定為在 26Pa （ 0.2Torr ） $\sim 53200\text{Pa}$ （ 400Torr ）的範圍內，又上述氟化氫（ HF ）氣體與氨（ NH_3 ）氣體之流量比被設定在 $10:1 \sim 1:50$ 的範圍內，作成除去上述化學氧化膜。

2. 一種化學氧化膜的除去方法，其係在可抽真空的處理容器內，將形成於被處理體之表面上的矽氧化膜，除去藉由使用雙氧水（ H_2O_2 ）與氨水（ NH_4OH ）的混合溶液的化學處理所形成的化學氧化膜的除去方法，其特徵為：

使用氟化氫（ HF ）氣體及氨（ NH_3 ）氣體之混合氣體，而且為了獲得上述化學氧化膜對矽材料之選擇性，將處理溫度設定在 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 的範圍內，

處理壓力係設定為在 53200Pa （ 400Torr ）以下，又上

述氟化氫（HF）氣體與氨（NH₃）氣體之流量比被設定在 1：10~1：50 的範圍內，作成除去上述化學氧化膜。

3. 一種化學氧化膜的除去方法，其係在可抽真空的處理容器內，將形成於被處理體之表面上的矽氧化膜，除去藉由使用雙氧水（H₂O₂）與氨水（NH₄OH）的混合溶液的化學處理所形成的化學氧化膜的除去方法，其特徵為：

使用氟化氫（HF）氣體及氨（NH₃）氣體之混合氣體，而且為了獲得上述化學氧化膜對由化學氣體沈積法〔CVD（Chemical Vapor Deposition）〕所形成的矽氧化膜之選擇性，將處理溫度設定在 200℃~400℃ 的範圍內，

處理壓力係設定為在 53200Pa（400Torr）以下，又上述氟化氫（HF）氣體與氨（NH₃）氣體之流量比被設定在 1：10~1：50 的範圍內，作成除去上述化學氧化膜。

4. 一種化學氧化膜的除去方法，其係在可抽真空的處理容器內，將形成於被處理體之表面上的矽氧化膜，除去藉由使用雙氧水（H₂O₂）與氨水（NH₄OH）的混合溶液的化學處理所形成的化學氧化膜的除去方法，其特徵為：

使用氟化氫（HF）氣體及氨（NH₃）氣體之混合氣體，而且為了獲得上述化學氧化膜對熱氧化膜之選擇性，將處理溫度設定在 100℃~600℃ 的範圍內，

處理壓力係設定為在 53200Pa（400Torr）以下，又上述氟化氫（HF）氣體與氨（NH₃）氣體之流量比被設定在 1：10~1：50 的範圍內，作成除去上述化學氧化膜。