

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94108628

※申請日期：94.3.21

※IPC 分類：H01L 21/31 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

被處理體之氧化方法、氧化裝置及記錄媒體

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商東京威力科創股份有限公司

TOKYO ELECTRON LIMITED

代表人：(中文/英文)

佐藤 潔

SATO, KIYOSHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區赤坂五丁目 3 番 6 號

3-6, AKASAKA 5-CHOME, MINATO-KU, TOKYO 107-8481, JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 鈴木 啟介
SUZUKI, KEISUKE
2. 池內 俊之
IKEUCHI, TOSHIYUKI
3. 青木 公也
AOKI, KIMIYA

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN
3. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2004 年 03 月 24 日；特願 2004-087378

2. 日本；2005 年 02 月 08 日；特願 2005-032341

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於對半導體晶圓等被處理體之表面，施以氧化處理之被處理體之氧化方法、氧化裝置及記憶控制該氧化裝置之程式之記錄媒體。

【先前技術】

一般而言，製造半導體積體電路須對於半導體基板等所成之半導體晶圓進行，成膜處理、蝕刻處理、氧化處理、擴散處理、改質處理等之各種處理。上述各種處理之中，將氧化處理舉例來說，該氧化處理已知有，將單晶或多晶矽膜之表面等氧化之情形，將金屬膜氧化之情形等，特別是，主要用於形成閘極氧化膜或電容等絕緣膜時。

進行該氧化處理之方法，由壓力的觀點，有以略與大氣壓同等氣氛下之處理容器內進行之常壓氧化處理方法及以真空氣氛下進行之減壓氧化處理方法，另外，由使用於氧化之氣體種之觀點，存在有例如藉由將氫與氧於外部燃燒裝置燃燒產生水蒸氣而使用該水蒸氣進行氧化之濕式氧化處理方法(例如專利文獻1等)及於處理容器內僅流放臭氧或者僅流放氧而不使用水蒸氣來進行氧化之乾式氧化處理方法(例如專利文獻2)。

然而，作為絕緣膜考慮抗壓性、抗腐蝕性、可靠性等膜質特性則，一般而言，較藉由乾式氧化處理所形成者，以濕式氧化處理所形成者相對較優越。另外，由所形成之氧化膜(絕緣膜)之成膜速率或晶圓面內之均勻性之觀點，一般

而言，以常壓的濕式氧化處理所形成者，雖氧化速率大，但膜厚的面內均勻性差，以減壓的濕式氧化處理所形成者，相反地氧化速率小，但膜厚的面內均勻性佳之特性。

於先前，由於半導體積體電路之設計規則沒有那麼嚴格，故適當地考慮氧化膜所適用之用途或製程條件、裝置成本等，使用如上述之各種氧化方法。但是，最近線寬或膜厚變小設計規則變嚴格則，隨此，要求更高的膜質之特性或膜厚之面內均勻性等，產生氧化處理方法，無法充分對應此要求之問題。

另外，作為濕式氧化處理方法之例，例如專利文獻3提案，於縱型石英反應管內之下端各別導入 H_2 氣體與 O_2 氣體，將此於設於石英蓋內之燃燒部燃燒產生水蒸氣，使該水蒸氣邊沿著晶圓之排列方向上升邊進行氧化處理之氧化處理裝置。但是，於此情形，由於在上述燃燒部燃燒 H_2 氣體，故例如於處理容器之下端呈富於水蒸氣，而隨著水蒸氣之上升此被消耗於處理容器之上端則相反地呈水蒸氣不足之傾向，故於晶圓面上形成之氧化膜之厚度產生因晶圓之支持位置而有很大的差異之情形，有該氧化膜之厚度之面間均勻性惡化之情形。

另外，作為其他裝置例，例如專利文獻4所揭示，提示有於橫型批次式之反應管內排列設置複數半導體晶圓，由該反應管之一端側，導入 O_2 氣體，或者，同時導入 O_2 氣體及 H_2 氣體，於減壓氣氛下生成氧化膜之氧化裝置。但是，於該先前裝置例之情形，由於使用氫燃燒氧化法於相對較高

的壓力氣氛下進行成膜，故水蒸氣成分之反應成為主體，如上所述於處理容器內之氣體流之上流側與下流側之間之水蒸氣之濃度差過大，有使氧化膜之厚度之面間均勻性惡化之虞。

另外，再者，作為其他裝置例，例如專利文獻5所揭示，表示有於以燈泡加熱之片葉式之製程反應器內供給氧氣及氫氣，使該等兩氣體在設於製程反應器內之半導體晶圓表面之附近反應生成水蒸氣，以該水蒸氣氧化晶圓表面行程氧化膜之裝置。

但是，於該裝置例之情形，由晶圓只離20~30 mm左右之氣體入口將氧氣與氫氣導入製程反應器內，於半導體晶圓表面附近使該等氧氣與氫氣反應產生水蒸氣，且由於製程壓力亦以相對較高的區域進行，有產生模厚之面內均勻性惡化之虞等之問題。

於此，本申請人，為解決上述各問題點於專利文獻6揭示了，將 O_2 等氧化性氣體與 H_2 等之還原性氣體，分別同時供給於處理反應器之上部與下部於真空氣氛下反應形成以氧活性種與氫氧基活性種為主體之氣氛，於該氣氛中氧化矽晶圓等之氧化方法。

將該方法參照圖11簡單地說明。圖11係表示先前之氧化處理裝置之概略構成圖。如圖11所示，該氧化裝置2具有於外側周圍配置阻抗加熱器4之縱行筒體狀之處理容器6。於該處理容器6內，設置有可由其下方升降之導入導出之晶圓舟8，於該晶圓舟8多層地載置保持矽基板等所成之半導體

晶圓 W。於該處理容器 6 之下部側壁側，設有供給 H_2 氣體之 H_2 氣體噴嘴 10 及供給 O_2 氣體之 O_2 供給噴嘴 12，於處理容器 6 上部，設有連接於未示於圖之真空幫浦等之排氣口 14。

藉由上述兩噴嘴 10、12 於上述處理容器 6 內之下部導入之 H_2 氣體與 O_2 氣體之兩氣體，於該處理容器 6 內例如以未滿 133 Pa 之壓力下邊反應邊產生氧活性種與氫氧基活性種，該等活性種邊於處理容器 6 內上升與晶圓 W 之表面接觸將其表面氧化。

[專利文獻 1]特開平 3-140453 號公報

[專利文獻 2]特開昭 57-1232 號公報

[專利文獻 3]特開平 4-18727 號公報

[專利文獻 4]特開昭 57-1232 號公報

[專利文獻 5]美國專利第 6037273 號說明書

[專利文獻 6]公開 2002-176052 號公報

【發明內容】

根據如上所述專利文獻 1~6 所揭示之氧化方法，可行成膜質特性良好的氧化膜，且，可高度地維持氧化膜膜厚之面內均勻性。然而，最近，於半導體晶圓之表面露出異種材料之情形，發生要求於該晶圓表面選擇性地形成如上所述之膜質特性良好之氧化膜之情形。例如於製造如快閃記憶體包含 ONO 膜之閘極構造之半導體積體電路之情形，於半導體晶圓之表面矽層與氮化矽層一起露出之狀態，需要儘量於氮化矽層上部形成 SiO_2 之氧化膜特別於矽層上選擇地形成如上所述良好膜質特性之氧化膜。於如此之情形，如

前所述單使用氧活性種與氮氧基活性種之成膜方法則，由於氧化力強不僅矽層，難以氧化之氮化矽層上亦會形成相當厚度之 SiO_2 膜所成之氧化膜，無法實施充分的選擇性氧化處理之不適。

關於此點參照圖12具體說明。圖12係表示具有由ONO膜所成之閘極構造之半導體積體電路之製造步驟之一部分之圖，例如快閃記憶體用之閘極構造，於矽基板100上，經由閘極氧化膜102形成例如由多晶矽所成之第1之閘極電極104，於該第1閘極電極104上，具有矽氧化膜106、氮化矽膜108、及矽氧化膜110之3層構造所成之ONO膜(參照圖12(A))。

然後，於該元件之形成途中，形成週邊電路元件之閘極氧化膜112(參照圖12(B))之情形，進行為形成上述閘極氧化膜112之氧化處理。然後，於其後形成電極形成處理，如圖12(C)所示，形成快閃記憶體用之第2閘極114的同時，形成週邊電路元件用之閘極電極116。於此進行圖12(B)所示步驟進行氧化處理之情形，以單只用氧活性種與氮氧基活性種之先前之低氮濃度之低壓活性種氧化方法，由於ONO膜之最上部之矽氧化膜110，由該底層之氮化矽膜108將矽原子吸上來增大氧化膜，故氮化矽膜110變薄，有難以得到如設計之ONO膜構造之問題。

本發明係著眼於以上問題，為有效解決此而創案者。本發明之目的係，提供一種被處理體之氧化方法、氧化裝置及記錄媒體，其係可對露出表面之異種材料之表面進行充

分的選擇性氧化處理，且可高度地維持其膜厚之面間均勻性。

本發明者，銳意研究使用氧活性種及氫氧基活性種之低壓選擇性氧化處理之結果，發現將氧化性氣體之氧氣供給於反應途中補給，進一步，最佳化還原性氣體之氫氣濃度，可選擇性氧化，且可高度地維持膜厚之面間均勻性，達至本發明。

關於請求項1之發明係一種被處理體之氧化方法，其係於具有特定長度可抽真空的處理容器內收容複數片矽層與氮化矽層露出於表面之被處理體，於前述處理容器內供給氧化性氣體及還原性氣體藉由使前述兩氣體反應產生的氧活性種及氫氧基活性種，於具有氧活性種及氫氧基活性種之氣氛中選擇性地氧化前述被處理體之表面者，其特徵在於，由前述處理容器之長邊方向之一端分別供給前述氧化性氣體及前述還原性氣體的同時，於前述處理容器之長邊方向之途中輔助地供給前述氧化性氣體。

如此，由於由前述處理容器之長邊方向之一端分別供給前述氧化性氣體及前述還原性氣體的同時，於前述處理容器之長邊方向之途中輔助地供給前述氧化性氣體，故對於矽層與氮化矽層露出於表面之被處理體可進行充分的選擇性氧化處理，且，可高度地維持所形成之氧化膜之厚度之面間均勻性。

於此情形，例如於請求項2所規定，對於前述兩氣體之前述還原性氣體之濃度為50%~未滿100%。

另外，例如於請求項3所規定，前述處理容器內之被處理體之收容區域於其長邊方向至少區隔為3個區域，於前述各區域輔助地供給前述氧化性氣體。

另外，例如請求項4所規定，於每個前述區域輔助地供給氧化性氣體，包含停止供給可分別獨立地控制。

另外，例如請求項5所規定，前述氧化性氣體係包含 O_2 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 及 O_3 所成之群選擇之1種以上之氣體，前述還原性氣體係包含 H_2 、 NH_3 、 CH_4 、 HCl 及重氫所成之群所選擇之1種以上之氣體。

關於請求項6之發明係一種氧化裝置，其特徵在於包含：保持手段，其係以特定間距支持複數片表面露出矽層與氮化矽層之被處理體；處理容器，其係為選擇性氧化處理前述被處理體表面可收容前述保持手段的方式具有特定長度的同時可抽真空；加熱手段，其係為加熱前述被處理；主氧化性氣體供給手段，其係向前述處理容器內之一端側供給氧化性氣體；還原氣體供給手段，其係向前述處理容器內之一端側供給還原性氣體；及輔助氧化性氣體供給手段，其係於前述處理容器內之長邊方向之途中供給氧化性氣體。

於此情形，例如請求項7所規定，前述輔助氧化性氣體供給手段，具有複數輔助噴嘴，其先端部之氣體噴射口位於前述處理容器之長邊方向之相異位置。

於此情形，例如請求項8所規定，由前述各輔助噴嘴之氣體供給量，包含停止供給可分別獨立地控制。

於此情形，例如請求項9所規定，前述輔助氧化性氣體供給手段，具有輔助噴嘴，其係沿著前述處理容器之長邊方向以特定間距形成有複數氣體噴射口。

於此情形，例如請求項10所規定，前述氣體噴射口，位於對應將前述處理容器內之被處理體之收容區域於其長邊方向至少區隔為3個區域之各區域之位置。

於此情形，例如請求項11所規定，前述氧化性氣體係包含 O_2 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 及 O_3 所成之群選擇之1種以上之氣體，前述還原性氣體係包含 H_2 、 NH_3 、 CH_4 、 HCl 及重氫所成之群所選擇之1種以上之氣體。

關於請求項12之發明係一種記錄媒體，其特徵在於：使用具有特定長度可抽真空的處理容器內收容複數片矽層與氮化矽層露出於表面之被處理體，於前述處理容器內供給氧化性氣體及還原性氣體藉由使前述兩氣體反應產生的氧活性種及氮氧基活性種，於具有氧活性種及氮氧基活性種之氣氛中選擇性地氧化前述被處理體之表面之氧化裝置之進行氧化被處理體之際，將前述氧化性氣體與前述還原氣體由前述處理容器之長邊方向之一端側分別供給的同時，將前述氧化性氣體於前述處理容器之長邊方向之途中輔助供給的方式控制前述氧化裝置之程式記錄。

[發明之效果]

根據本發明之被處理體之氧化方法、氧化裝置及記錄媒體，可發揮如下之優越的作用效果。

由於將氧化性氣體與還原性氣體由處理容器之長邊方向

之一端側分別供給，並將氧化性氣體於處理容器之長邊方向之途中輔助地供給，故可對於矽層與氮化矽層之異種材料露出於表面之被處理體進行充分的選擇氧化處理，且亦可高度地維持所形成之氧化膜之厚度之面間均勻性。

【實施方式】

以下，根據附圖詳述關於本發明之被處理體之氧化方法、氧化裝置及記錄媒體之一實施例。

圖1係表示為實施本發明之方法之氧化裝置之一例之構成圖。首先說明該氧化裝置。如圖所示，該氧化裝置20具有下端開放，於上下方向具有特定長度且形成圓筒體狀之縱型之處理容器22。該處理容器22可用例如耐熱性高的石英。

於該處理容器22之頂部設有開口之排氣口24，並於該排氣口24連設例如直角向橫向曲折之排氣管路26。然後，於該排氣管路26連接途中介設有壓力控制閥28或真空幫浦30等之真空排氣系統32，可將上述處理容器22內之氣氛抽真空而排氣。

於上述處理容器22之下端，例如以不銹鋼製之筒體狀之多支管34支持，由該多支管34之下方多層地以特定間距載置作為多數片被處理體之半導體晶圓W之保持手段之石英製晶圓舟36可自由插脫的方式升降。上述處理容器22下端與上述多支管34之上端之間，介在有O型環等密封構件38，維持該部分之氣密性。於本實施例之情形，於該晶圓舟36，可以略等間距多層地支持例如50片左右的直徑300 mm之晶

圖 W。

此晶圓舟36經由石英製之保溫筒40載置於載置台42上，該載置台42係支持於貫通蓋部44之旋轉軸46之上端部，該蓋部44係開閉多支管34之下端開口部者。然後，於該旋轉軸46之貫通部，介設有例如磁性流體密封48，邊將該旋轉軸46氣密地密封邊可旋轉地支持。又，於蓋部44之週邊部與多支管34之下端部，介設有例如以O型環等所構成之密封構件50，保持處理容器22內之氣密性。

上述旋轉軸46係安裝於例如以舟升降機等升降機構52支持之臂54之前端，可將晶圓舟36及蓋部44等一體地升降。再者，亦可將上述載置台42固定設置於上述蓋部44，不旋轉晶圓舟36而進行晶圓W之處理。

於上述處理容器22之側部，設有加熱手段56，其係將此包圍的例如特開2003-209063號公報所記載之包含碳絲製之加熱器，可加熱位於此內側之處理容器22及其中的上述半導體晶圓W。此碳絲加熱器可實現清淨的製程，且升降溫特性佳。另外於該加熱手段56之外周，設有絕熱材58，可確保該熱的安定性。然後，於上述多支管34，設有各種氣體供給手段，其係將各種氣體導入供給該處理容器22內者。

具體而言，於該多支管34分別設有主氧化性氣體供給手段60及輔助氧化性氣體供給手段62，其係向上述處理容器22內供給氧化性氣體；及還原性氣體供給手段64，其係向處理容器22內供給還原性氣體。首先，上述主氧化性氣體

供給手段60與還原性氣體供給手段64分別具有氧化性氣體噴嘴66及還原氣體噴嘴68，其係貫通上述多支管34之側壁而將其先端部插入處理容器22內之一端側之下部臨設者。然後，於由各噴嘴66、68所延伸之氣體通路70、72之途中分別介設有如質流控制器之流量控制器74、76，藉由由微電腦等所構成之主控制部78分別控制上述各流量控制器74、76而控制各氣體流量。另外，該主控制部78係亦控制該氧化裝置20之全體之動作者，後述之該氧化裝置20之動作係由來自該主控制部78之指令所進行。該主控制部78具有記錄媒體100，其係軟碟或快閃記憶體等事先記錄為進行該動作控制之程式。

又，本發明之特徵之輔助氧化性氣體供給手段62係於處理容器22之長邊方向之途中輔助地供給氧化性氣體者，於圖示例具有複數支，例如3支輔助噴嘴80A、80B、80C，其係貫通上述多支管34之側壁，使其前端曲折為L字狀而向上方延伸者。於由上述各輔助噴嘴80A~80C延伸之氣體通路82A、82B、82C之途中，分別介設有如質流控制器之流量控制器84A、84B、84C及開關閥86A、86B、86C，可將藉由上述主控制部78輔助地供給之氧化性氣體之供給量，亦包含停止供給且可分別獨立地控制。然後，於上述各輔助噴嘴80A~80C之先端部形成有氣體噴射口88A、88B、88C，各氣體噴射口88A~88C，設置於上述處理容器22之長邊方向(上下方向)之途中分別相異之位置。於此，將處理容器22內排列晶圓W之收容區域S，沿著氣體之流向區隔為例如3

個區域，即上流域S1、中流域S2及下流域S3，於各流域S1~S3，使上述氣體噴射口88A~88C分別位置。

具體而言，將上述處理容器22內收容晶圓W之空間作為收容空間，於圖示例導入處理容器22內之氣體，由該導入之位置於收容區域S內向上方向流由設於上端部之排氣口24排出。然後，該收容區域S，於設定為僅較晶圓舟36之長度於上下方向為寬，沿著氣體之流向，方便上，區分為3個區域，即上流域S1(於圖中下部區域)、中流域S2(於圖中部區域)、下流於S3(於圖中上部區域)。例如使最短的輔助噴嘴80A之氣體噴射口88A位於上流域S1之位置。詳言之，該氣體噴射口88A，以位於晶圓舟36之下端部之附近位置為佳。

另外，使輔助噴嘴80B之氣體噴射口88B，位於中流域S2之略中央部之位置，使最長的輔助噴嘴80C之氣體噴射口88C，位於下流域S3而較晶圓舟36之上端部一點點距離之下方之位置為佳。再者，該等各區域之區隔只是一例，可區隔為較此少，或多而對應各個區域設置輔助噴嘴即可。於此作為一例氧化性氣體使用 O_2 氣體，還原氣體使用 H_2 氣體。又，雖無圖示，可因應需要設置供給 N_2 氣體等惰性氣體之惰性氣體供給手段。

其次，說明使用如以上構成之氧化裝置20進行之氧化方法。以下說明之氧化裝置20之動作係，根據如前所述記錄於記錄媒體100之程式動作之主控制部100之指令進行。

首先，例如由矽晶圓所成之半導體晶圓W為未導入狀

態，而氧化裝置20為待機狀態時，處理容器22係維持於較製程溫度低之溫度，將載置了常溫之多數片，例如50片晶圓W之狀態之晶圓舟36向熱壁狀態之處理容器22內由其下方上升導入，以蓋體44關閉多支管34之下端開口部的方式密閉處理容器22內。於該半導體晶圓W之表面，露出預先圖案化之前述矽層與氮化矽層。再者，所謂矽層係包含矽基板之表面本身者。

然後，將處理容器22內抽真空維持於特定製程壓力的同時，藉由增大對加熱手段56之供給電力，使晶圓溫度上升，升溫至氧化處理用之製程溫度，其後，將進行氧化處理步驟所需之特定處理氣體，即於此係 O_2 氣體與 H_2 氣體，邊控制流量，由各氣體供給手段60、62、64之氧化性氣體噴嘴66、輔助噴嘴80A~80C、及還原性氣體噴嘴68分別對處理容器22內供給。

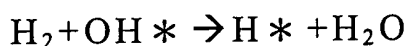
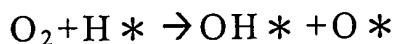
該兩氣體邊上升處理容器22內於真空氣氛下反應產生氫氧基活性種及氧活性種，該氣氛與收容於旋轉之晶圓舟36之晶圓W接觸對晶圓表面施以選擇性氧化。即，於矽層上形成厚的 SiO_2 氧化膜，於氮化矽層上形成薄的 SiO_2 氧化膜。然後，該處理氣體，或者藉由反應生成之氣體由處理容器22之屋頂部之排氣口24向系外排出。

此時之氣體流量為 H_2 氣體以200~5000 sccm之範圍，例如為1800 sccm，而 O_2 氣體以50~10000 sccm之範圍，例如為400 sccm。

上述氧化處理之具體的流向係，如上所述，向處理容器

22內個別導入之 O_2 氣體與 H_2 氣體，邊在成為熱壁狀態之處理容器22內上升於晶圓W附近經由氫的燃燒反應形成以氧活性種(O^*)及氫氧基活性種(OH^*)為主體之氣氛，藉由該等活性種氧化晶圓W之表面形成 SiO_2 膜。此時之製程條件係，晶圓溫度為 $400\sim 1000^\circ C$ 之範圍內，例如為 $900^\circ C$ ，壓力為 $13.3\sim 1330\text{ Pa}$ 之範圍內，例如為 $133\text{ Pa}(1\text{ Torr})$ 。又，處理時間雖依應形成之膜厚例如為 $10\sim 30$ 分鐘左右。

於此上述之活性種之形成過程，認為如下。即，藉由於減壓氣氛下，將氫與氧個別地導入熱壁狀態之處理容器22內，於晶圓W附近進行如下之氫燃燒反應。再者，於下式中附以 $*$ 標記之化學符號係表示活性種。



如此地，將 H_2 及 O_2 個別地導入處理容器22內則，於氫燃燒過程中產生 O^* (氧活性種)、 OH^* (氫氧基活性種)及 H_2O (水蒸氣)，藉此氧化晶圓表面如上所述選擇性地形成 SiO_2 膜。此時，認為特別是上述 O^* 與 OH^* 之兩活性種之作用大。於此，於本發明，使用各輔助噴嘴80A~80C於收容區域S之各區域，即上流域S1、中流域S2、下流域S3，分別僅供給需要量之 O_2 氣體，該 O_2 氣體與由下方上升而來之 H_2 氣體依序反應消耗，或者失去活性而變不足之氧活性種或氫氧基活性種以該等補償的方式製作。因此，於面間方

向(高度方向)晶圓W於任何高度位置均存在不會過度或不足之活性種之狀態可使活性種之濃度均勻，可提升於矽層之表面選擇形成之氧化膜之膜厚之面間均勻性。此結果於如圖12所示之ONO膜之閘極構造，可防止氮化矽膜108薄膜化，可製造如設計之ONO膜構造。

其次，於表面露出Si面(矽層)與SiN(氮化矽層)之矽基板之晶圓實際地施以選擇性氧化處理，對此時之氫氣濃度或O₂氣體之供給態樣進行評估，故說明該評估結果。

<評估1>

首先作為評估1，不使用輔助氧化性氣體供給手段62(O₂氣體之供給為零)，由主氧化性氣體供給手段50供給O₂氣體，由還原性氣體手段64供給H₂氣體，研究變化H₂氣體濃度對全氣體流量時之氧化膜之厚度關係。圖2及圖3係表示其結果，圖2係表示H₂氣體濃度與SiN面/Si面上之氧化膜厚度關係之圖表，圖3係圖2中Si面上之氧化膜之厚度7 nm時之H₂氣體濃度與膜厚之比(選擇比)之關係之圖表。

於圖2，橫軸係表示Si面(矽層)上之SiO₂膜之厚度，縱軸係表示SiN面(氮化矽層)上之SiO₂膜之厚度。於圖3，橫軸係表示H₂氣體濃度[H₂/(H₂+O₂)]，縱軸係表示氧化膜之膜厚比(SiN面上/Si面上)。此時之製程條件係，製程溫度為900℃，製程壓力為47 Pa(0.35 torr)，H₂+O₂=2.0 slm[每分鐘標準公升](全氣體量)。H₂氣體濃度由5%變化至90%。

由該圖表可清楚了解，H₂氣體濃度低，利如即使5%左右時於容易氧化之Si面上有較多地選擇性地形成氧化膜

(SiO_2)，惟隨著 H_2 濃度上升，圖2中的直線斜率逐漸變小於Si面上形成更多的 SiO_2 ，確認到選擇比大幅地提升。特別是，如圖3所示為使膜厚比(選擇比之倒數)為0.55以下，確認到將 H_2 濃度設定為50%以上為佳。於此情形， H_2 氣體濃度為100%之情形，由於晶圓表面不會被氧化，故其上限為未滿100%，實際上，考慮根據氧化速率之產能則， H_2 氣體濃度以66%~90%之範圍為佳，於此範圍，確認到可維持高的選擇比，且可確保高的產能。

但是，上述氧化處理時之情形，雖可使選擇比及產能充分地高，但氧化膜之面間均勻性相當低，圖4及圖5係表示關於該面間均勻性之圖表。圖4及圖5係表示於上述氧化處理時之氧化膜之面間均勻性之圖表。圖4係表示 H_2 氣體濃度與膜厚之面間均勻性之關係之圖表，圖5係表示於晶圓舟內之各位置之膜厚之圖表。

圖4之橫軸係表示 H_2 氣體濃度，縱軸係表示膜厚之面間均勻性。於圖4中分別顯示Si面上之 SiO_2 膜之膜厚與SiN面上之 SiO_2 膜之膜厚， H_2 氣體濃度到70%以下膜厚之面間均勻性均維持在8%以下，但 H_2 氣體濃度為70%以上則膜厚之面間均勻性均大幅地上升而惡化，特別是 H_2 氣體濃度為90%則，Si面上之 SiO_2 膜之面間均勻性將上升至20%左右，進一步SiN面上之 SiO_2 膜之面間均勻性將上升至32%左右，此時之特性非常地惡化。圖5係表示圖4中 H_2 氣體濃度為90%時之晶圓舟中的"BTM"(底)、“CTR”(中央)、“TOP”(頂端)之各位置之各膜厚之實際值。再者，“BTM”、“CTR”及“TOP”係

分別代表圖1中晶圓舟36之下部位置、中央位置、上部位置。

如圖5所示，於"BTM"、"CTR"、"TOP"各位置之各個膜厚實際上大大地不同，可確認到膜厚的面間均勻性大大地惡化。可確認到為改善此膜厚之面間均勻性，需要使"TOP"部分之膜厚變大。

<評估2>

由上述圖5所示結果，為圖謀提升膜厚的面間均勻性，發現只要增加如上所述氣流之下流側之"TOP"部分之膜厚即可，其次研究為此之對策。

於此研究SiO₂膜對於H₂氣體濃度之膜厚依存性。圖6係表示SiO₂膜對於H₂氣體濃度之膜厚依存性之圖表。此時之製程條件係，使H₂氣體濃度由5%變化至90%，表示分別進行20分鐘的氧化處理時之SiO₂膜之膜厚。如圖所示，於Si面上之SiO₂及SiN面上之SiO₂，均於H₂氣體濃度為50%以上之區域(圖6中以虛線所圍)，H₂氣體濃度越高，膜厚逐漸地變小，因此，於H₂氣體濃度為50%以上之區域H₂氣體濃度越低，膜厚變大，即氧化速率變快。結果，可知只要在欲提升膜厚之區域供給O₂氣體降低H₂氣體濃度即可。

<評估3>

如圖6所示，由於確認到只要在欲提升膜厚之區域供給O₂氣體降低H₂氣體濃度即可，故於此在圖5膜厚小的部份，即於"TOP"之區域(氣流之下流域S3)輔助地供給O₂氣體，研究此時之膜厚變化。該研究結果示於圖7。

圖7係表示於晶圓舟之各位置之Si面上之SiO₂膜之膜厚

之變化之圖表。於圖7中，網點部分係表示基準值(圖5中Si面上之SiO₂膜之膜厚)，斜線部分係表示這回將O₂氣體輔助地供給之氧化處理之氧化膜之膜厚。於該評估之氧化處理時，於圖1中，由噴嘴66、68分別供給O₂、H₂氣體的同時，在欲使膜厚變大的區域之下流區域S3("TOP")由輔助噴嘴80C供給O₂氣體。此時之製程條件係，製程壓力、製程溫度係，與圖5所示之情形相同，關於氣體流量，H₂氣體流量為1.8 slm、O₂氣體流量由噴嘴66為0.2 slm、由輔助噴嘴80C為0.2 slm。因此，H₂氣體濃度為82%。

由圖7可明瞭，僅以於"TOP"區域輔助地供給O₂氣體，於該部分之膜厚由"2.53 nm"增佳略3.4倍至"8.70 nm"，因此，確認到只要在此部分埔駐地供給微量的O₂氣體即可改善膜厚之面間均勻性。於此應注目之處係，於"TOP"區域輔助地供給O₂氣體，較該部分為氣流之上流側之"CTR"及"BTM"之部分膜厚亦某種程度變大。此理由係，認為O₂氣體逆著處理容器內之氣流進行逆擴散者。

由以上的結果，由噴嘴66、68分別供給O₂氣體、H₂氣體的同時，藉由於處理容器22內之氣流方向之途中，由至少一處供給O₂氣體，最好是在膜厚成為最小的區域之部分供給O₂氣體，證明可改善膜厚的面間均勻性。

<評估4>

再者，如以上，由於已知於處理容器22內之氣流方向之途中，藉由輔助地供給O₂氣體可改善膜厚的面間均勻性，故於此進行圖謀O₂供給形態之最佳化之研究。於該供給形

態之研究，使用先前說明之圖1所示氧化裝置，將此研究結果示於圖8。圖8係表示將 O_2 供給形態之最佳化時在晶圓舟各位置之Si面上之 SiO_2 膜之膜厚變化之圖表。於圖8中，網點部分係表示基準值(圖5中Si面上之 SiO_2 膜之膜厚)，斜線部分係表示這回將輔助地供給 O_2 氣體最佳化之氧化處理之氧化膜之膜厚。於該評估之氧化處理時，於圖1中，由噴嘴66、68分別供給 O_2 、 H_2 氣體的同時，由各輔助噴嘴80A~80C分別以特定流量供給 O_2 氣體。此時之製程條件係，製程壓力、製程溫度係，與圖5及圖7所示之情形相同，關於氣體流量， H_2 氣體流量為1.8 slm、由噴嘴66為0.2 slm、此點係圖7所示情形，進一步將 O_2 氣體由各輔助噴嘴80A、80B、80C分別供給0.03 slm、0.01 slm、0.01 slm。因此， H_2 氣體濃度為88%。

由圖8可明瞭，於"BTM"、"CTR"及"TOP"之全區域膜厚在於4.11~4.12 nm之範圍，確認到氧化膜之膜厚之面間均勻性大幅地提升。於此，氣流之最下流之"TOP"區域，僅加入主噴嘴66之1/20之流量0.2 slm的流量之 O_2 即可提升膜厚面內均勻性，其原因如於圖7所說明。又，各輔助噴嘴80A~80C之 O_2 氣體供給量，包含停止供給可分別獨立地控制，可根據晶圓W之表面狀態適宜增減。於此說明之各評估之氧化處理，雖使用簡單的圖案之晶圓，由於實際的產品晶圓形成有多樣的圖案故其表面積變非常大而活性種的消耗也跟著變多。另外，也有因氧化處理之晶圓片數不同而使活性種之消耗量變化之情形。如此地因應收容於處理容器22內

之晶圓之全表面積之相異，即因應負載效果之相異分別最佳化由各輔助噴嘴80A~80C供給之 O_2 氣體流量來供給。

於上述實施例，作為輔助地供給 O_2 氣體之輔助噴嘴，使用3之輔助噴嘴80A~80C，惟並非限定於此，亦可設置如圖9所示1支輔助噴嘴80，設定為可涵蓋處理容器22內之晶圓舟36之略全長之長度，於該輔助噴嘴80以特定間距分散設置複數氣體噴射口88，橫跨上流域S1~下流域S3之全流域控制流量供給。於使用如此之分散型輔助噴嘴80之情形，例如藉由使氣體噴射口88之各口徑對應上述各流域S1~S3而相異，可使每個流域之 O_2 氣體流量相異。

又，圖1所示裝置例係，將主要的 O_2 氣體及 H_2 氣體，由處理容器22之下部側供給，於該處理容器22內形成向上方之氣流，藉由該容器22之屋頂部之排氣口24向容器外排出之構造，惟並非限定於此，亦可為如圖10所示之構造。圖10係表示氧化裝置之變形例之概略構成圖。即，圖10所示情形，將供給主要 O_2 氣體及 H_2 氣體之噴嘴66、68分別沿著處理容器22之內壁向上配設，將各氣體噴射口配置於容器屋頂部。然後，將排氣口24並非容器之屋頂部，而是設置於容器下部之側壁，與圖1之情形相反地，於處理容器22由上方向下形成氣流。

於該圖10所示情形，於圖1中所示上流域S3與下流域S1之關係呈上下顛倒，另外，由各輔助噴嘴80A~80C之氣體供給形態，當然與圖1中所示情形呈上下顛倒。

又，於述實施例作為氧化性氣體使用 O_2 氣體，惟並非限

定於此，亦可使用 N_2O 氣體、 NO 氣體、 NO_2 氣體等。又，於上述實施例作為還原性氣體使用 H_2 氣體，惟並非限定於此，亦可使用 NH_3 氣體、 CH_4 氣體、 HCl 氣體等。

又，本發明，作為被處理體，並非限定於半導體基板，亦可使用於LCD基板、玻璃基板等。

【圖式簡單說明】

圖1係表示為實施本發明之方法之氧化裝置之一例之構成圖。

圖2係表示 H_2 氣體濃度與 SiN 面/ Si 面上之氧化膜之厚度之關係之圖表。

圖3係表示圖2中 Si 面上之氧化膜之厚度7 nm時之 H_2 氣體濃度與膜厚之比(選擇比)之關係之圖表。

圖4係表示 H_2 氣體濃度與膜厚之面間均勻性之關係之圖表。

圖5係表示於晶圓舟內之各位置之膜厚之圖表。

圖6係表示 SiO_2 膜對於 H_2 氣體濃度之膜厚依存性之圖表。

圖7係表示於晶圓舟之各位置之 Si 面上之 SiO_2 膜之膜厚變化之圖表。

圖8係表示將 O_2 氣體之輔助地供給型態最佳化時於晶圓舟各位置之 Si 面上之 SiO_2 膜之膜厚變化之圖表。

圖9係表示輔助噴嘴之變形例之圖。

圖10係表示氧化裝置之變形例之概略構成圖。

圖11係表示先前之氧化裝置之概略構成圖。

圖12(a)~(c)係表示具有ONO膜所成之閘極構造之半導體

積體電路之製造步驟之一部分之圖。

【主要元件符號說明】

20	氧化裝置
22	處理容器
36	晶圓舟(保持手段)
56	加熱手段
60	主氧化性氣體供給手段
62	輔助氧化性氣體供給手段
64	還原性氣體供給手段
66	還原性氣體噴嘴
68	氧化性氣體噴嘴
80A~80C	輔助噴嘴
88A~88C	氣體噴射口
110	記錄媒體
W	半導體晶圓(被處理體)

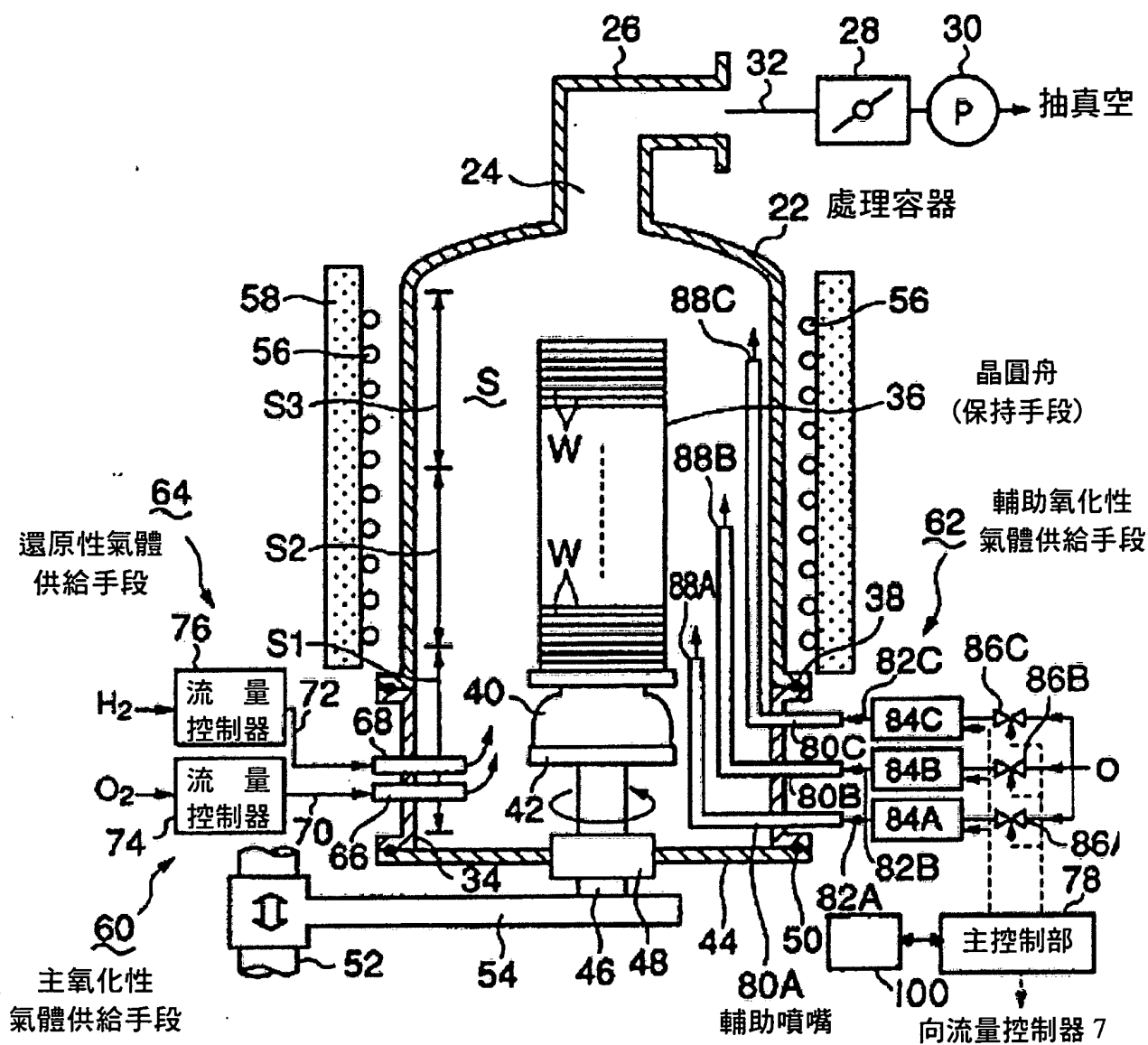
五、中文發明摘要：

本發明提供一種被處理體之氧化方法，其係可對露出表面之異種材料之表面進行充分的選擇氧化處理，且亦可高度地維持其膜厚之面間均勻性。

一種被處理體之氧化方法，其係於具有特定長度的可抽真空的處理容器22內收容複數片矽層與氮化矽層露出於表面之被處理體W，於具有對前述處理容器內供給氧化性氣體及還原性氣體，藉由使前述兩氣體反應而產生的氧活性種及氮氧基活性種之氣氛中，使前述被處理體之表面選擇性地氧化者，其中由前述處理容器之長邊方向之一端側分別供給前述氧化性氣體及前述還原性氣體，並於前述處理容器之長邊方向之途中輔助地供給前述氧化性氣體。

六、英文發明摘要：

十一、圖式：



20 氧化裝置

圖 1

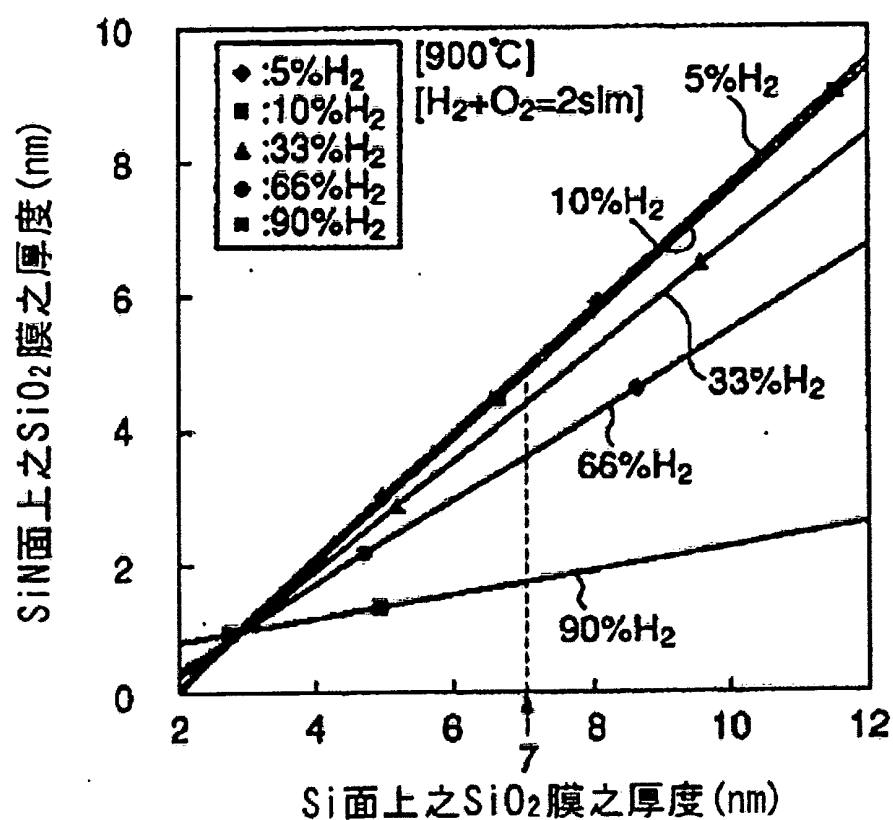


圖 2

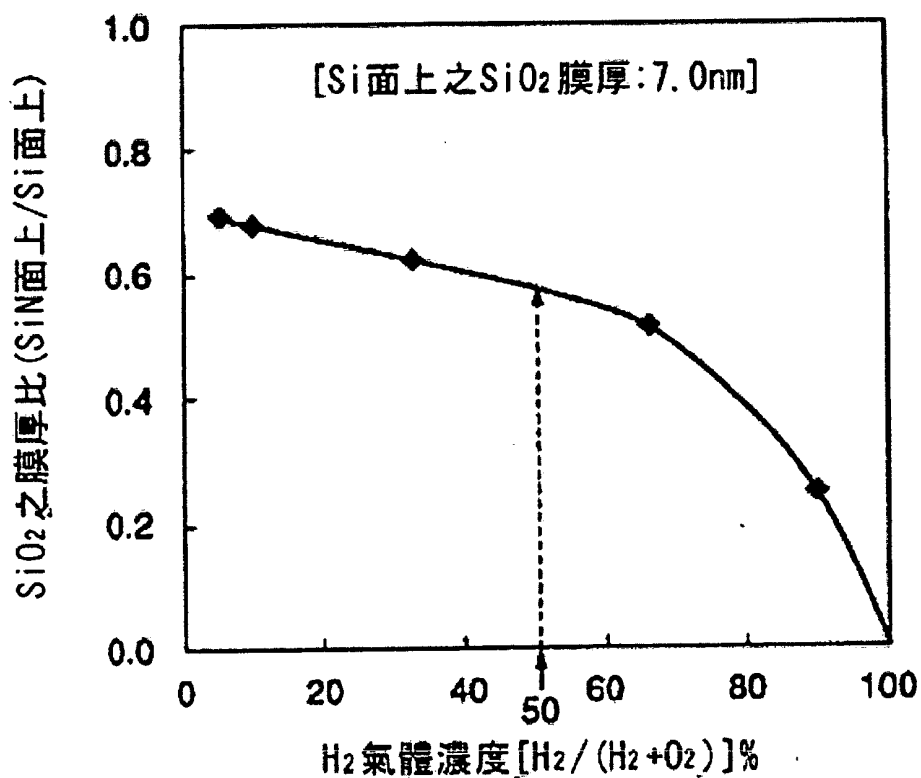


圖 3

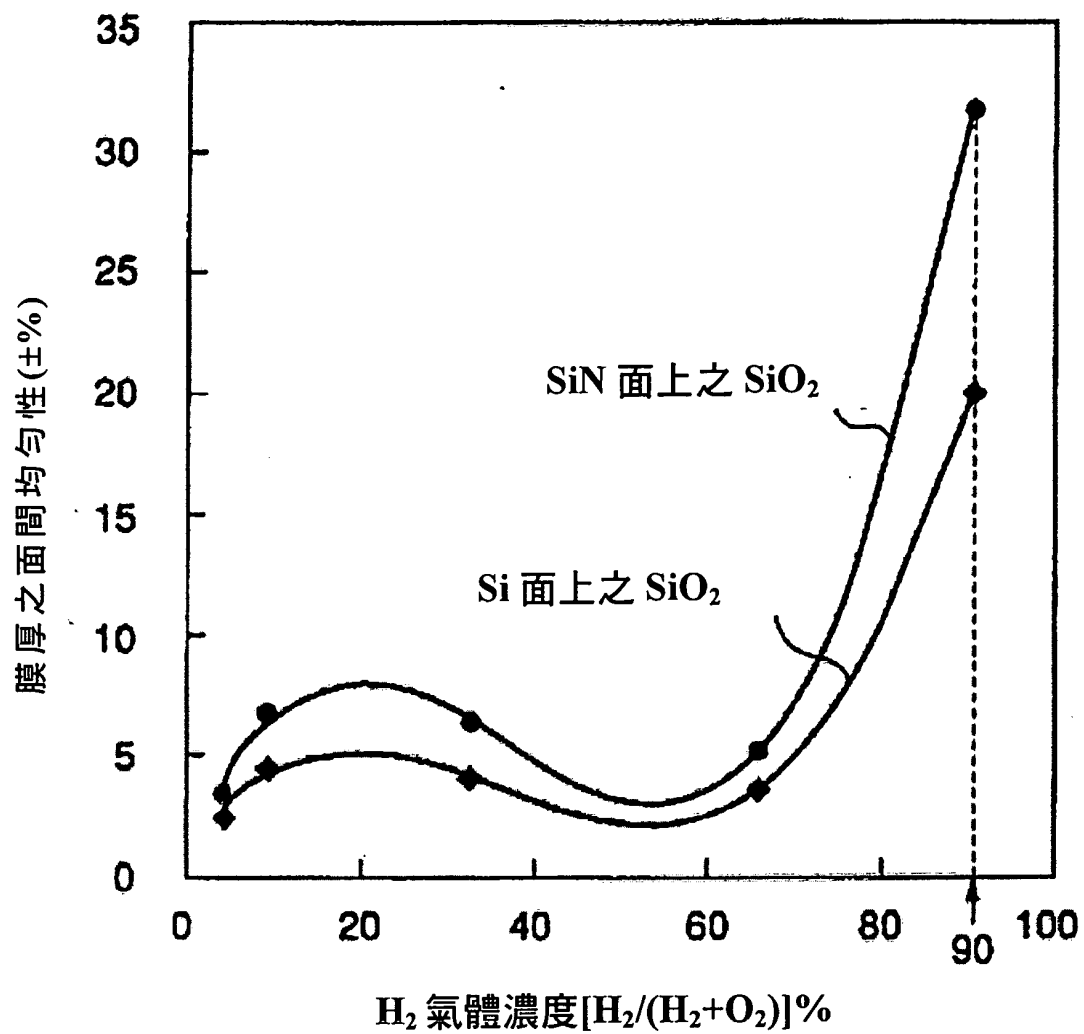


圖 4

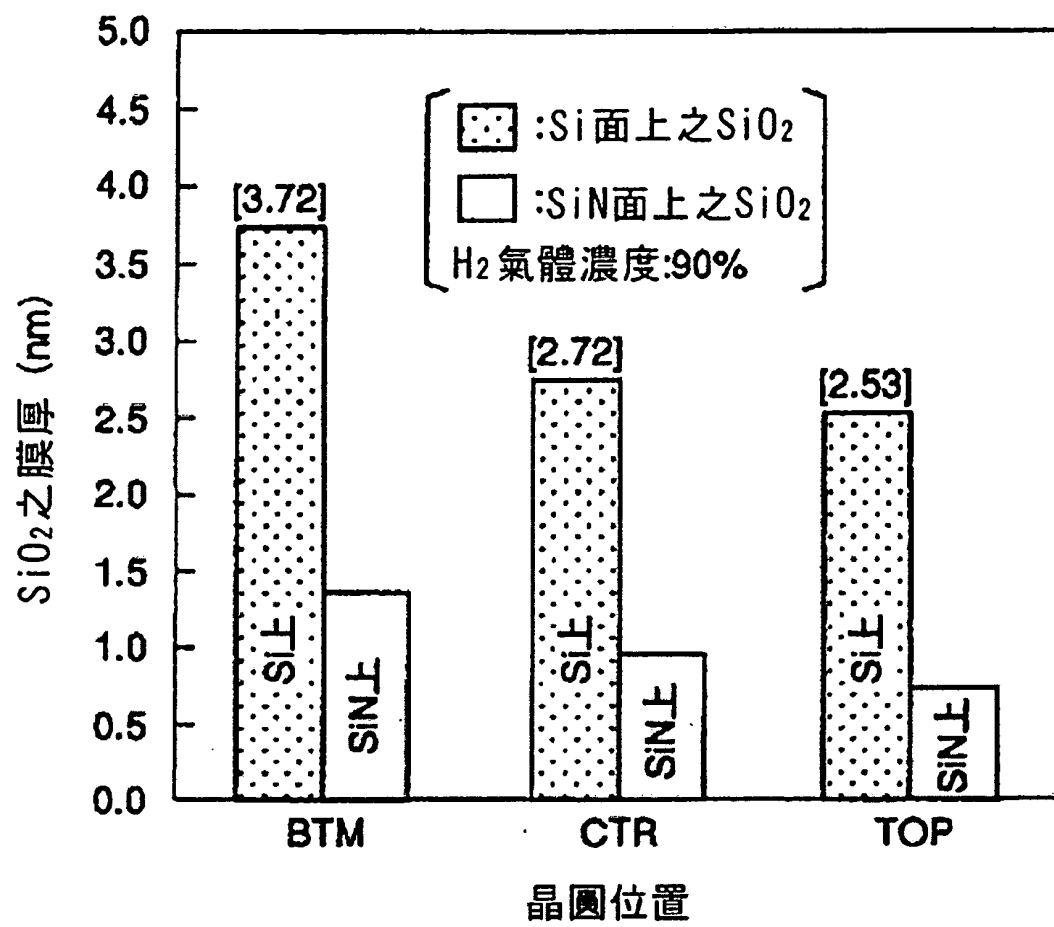
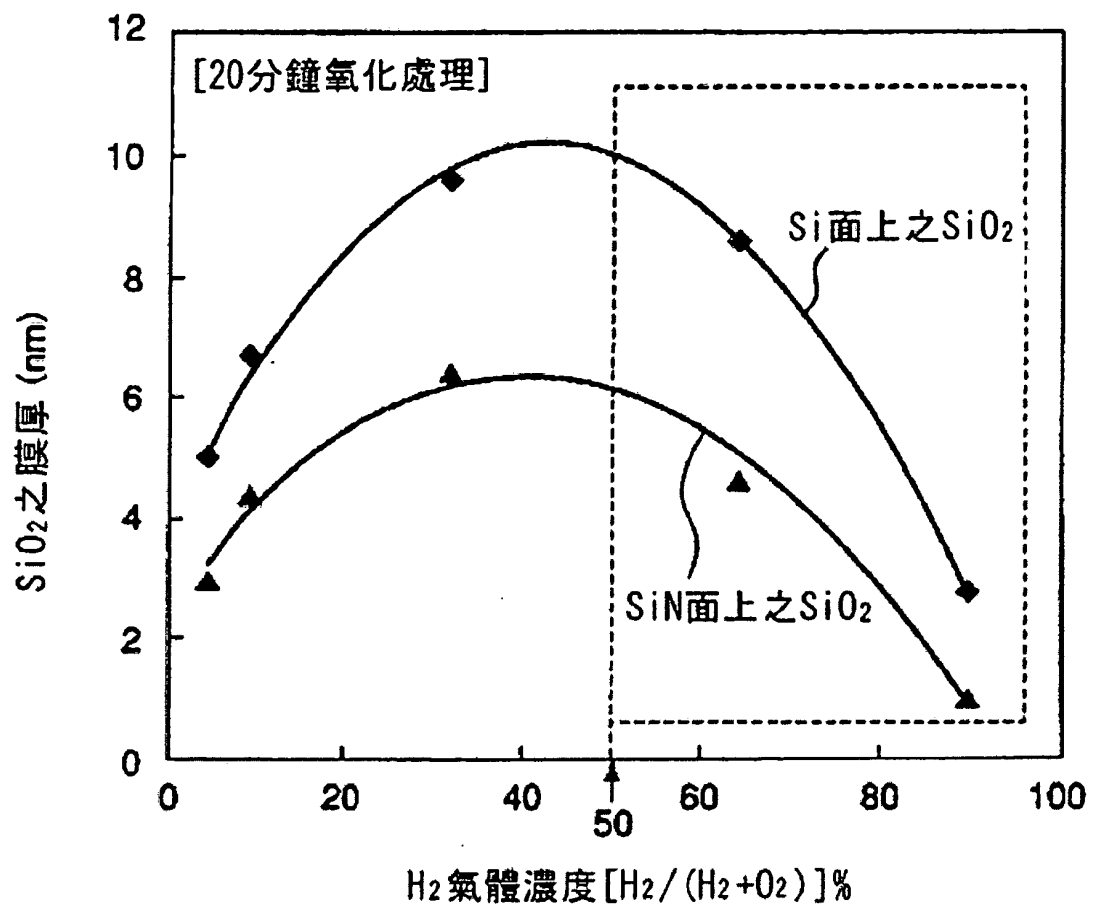
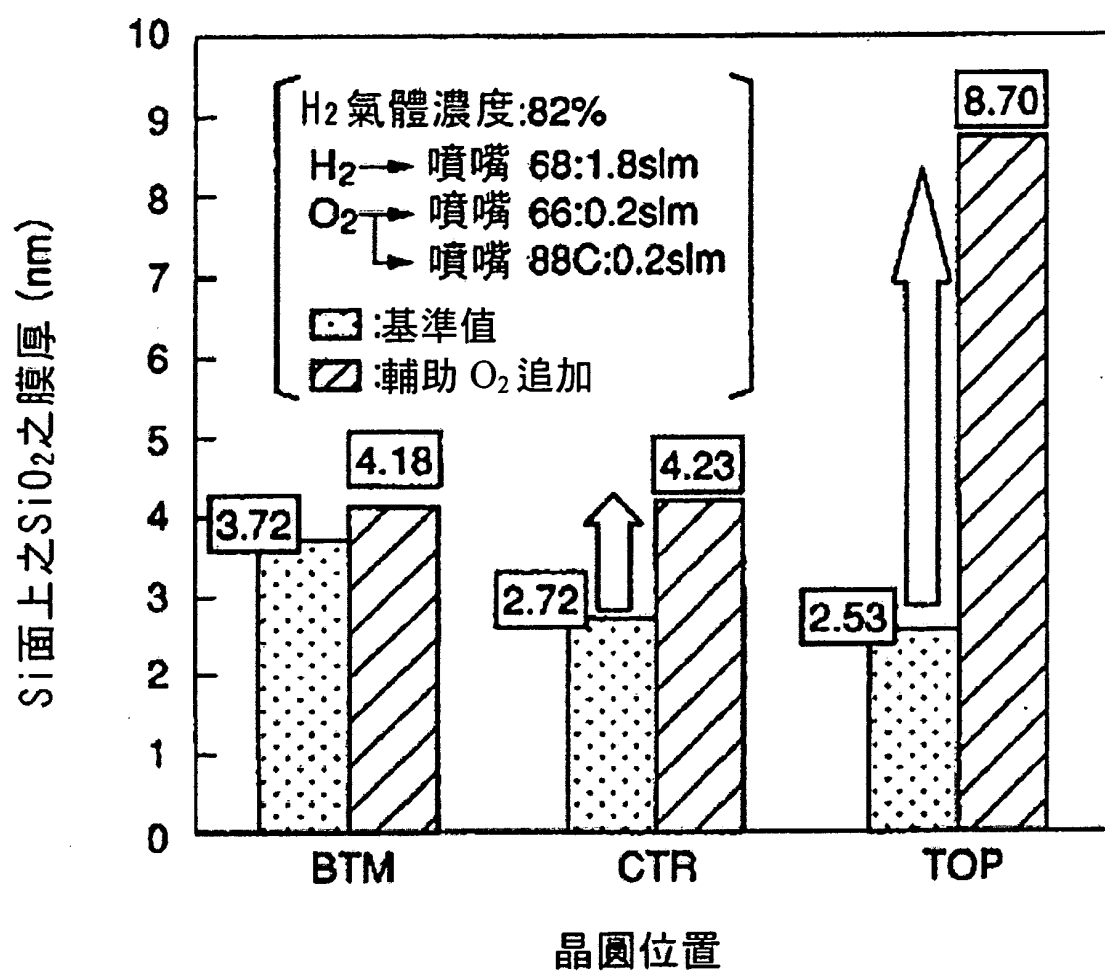


圖 5



<評估 2>

圖 6



<評估 3>

圖 7

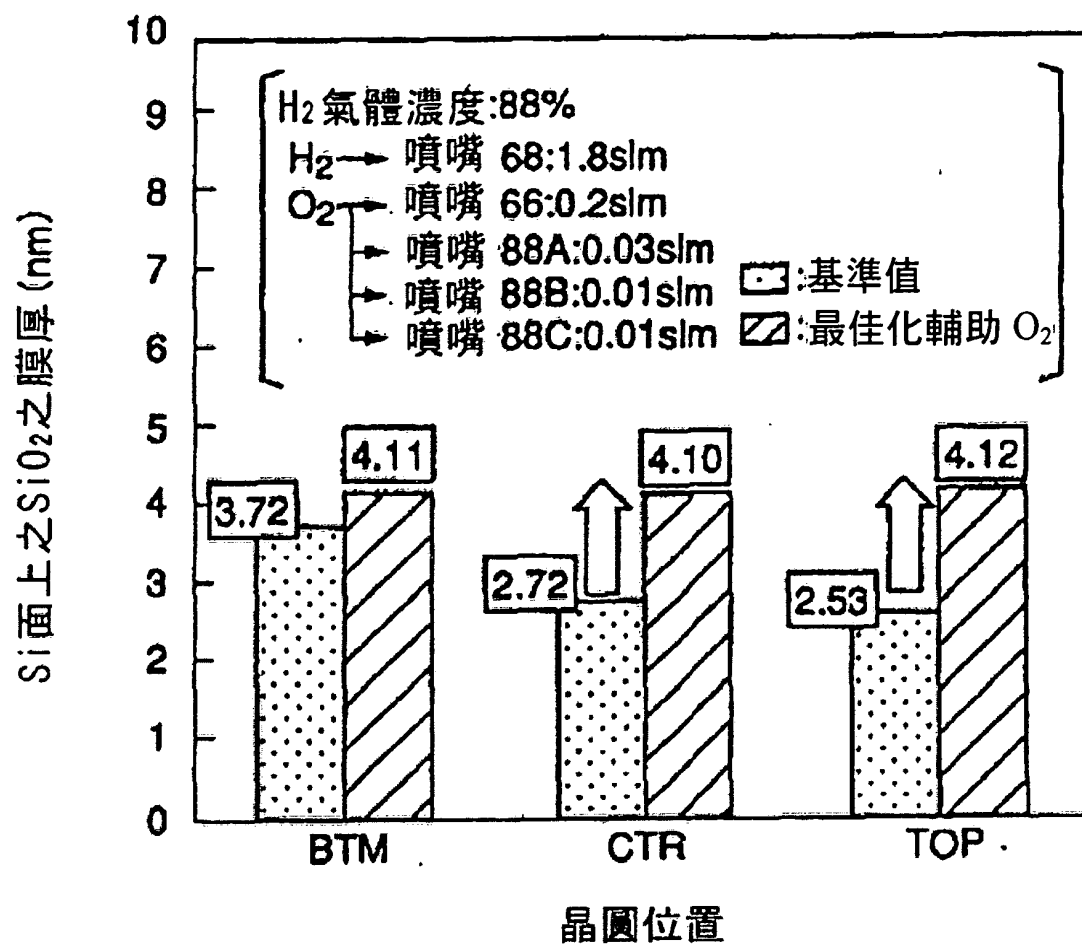


圖 8

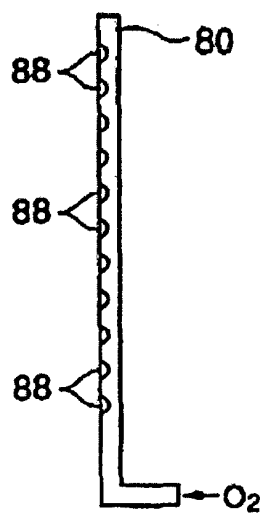


圖 9

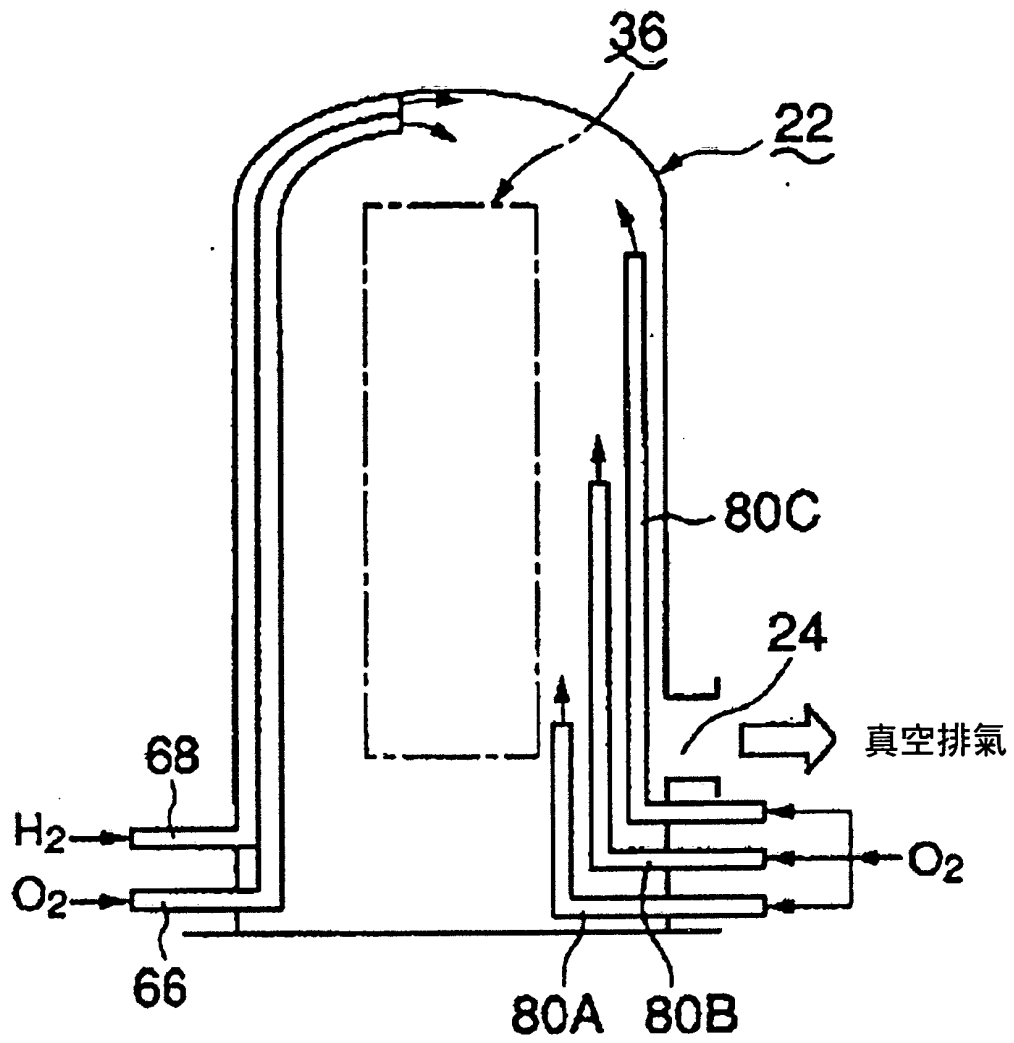


圖 10

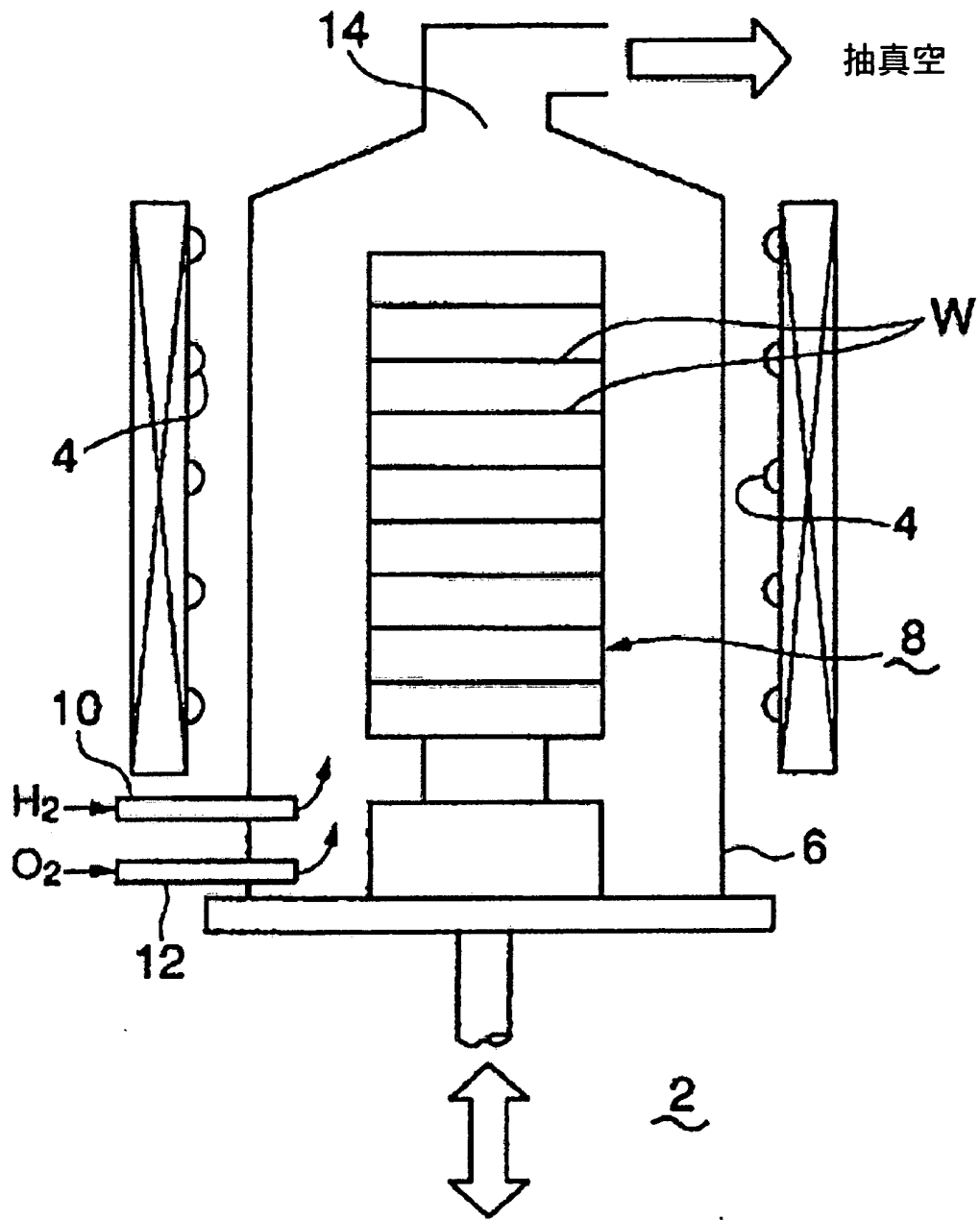


圖 11

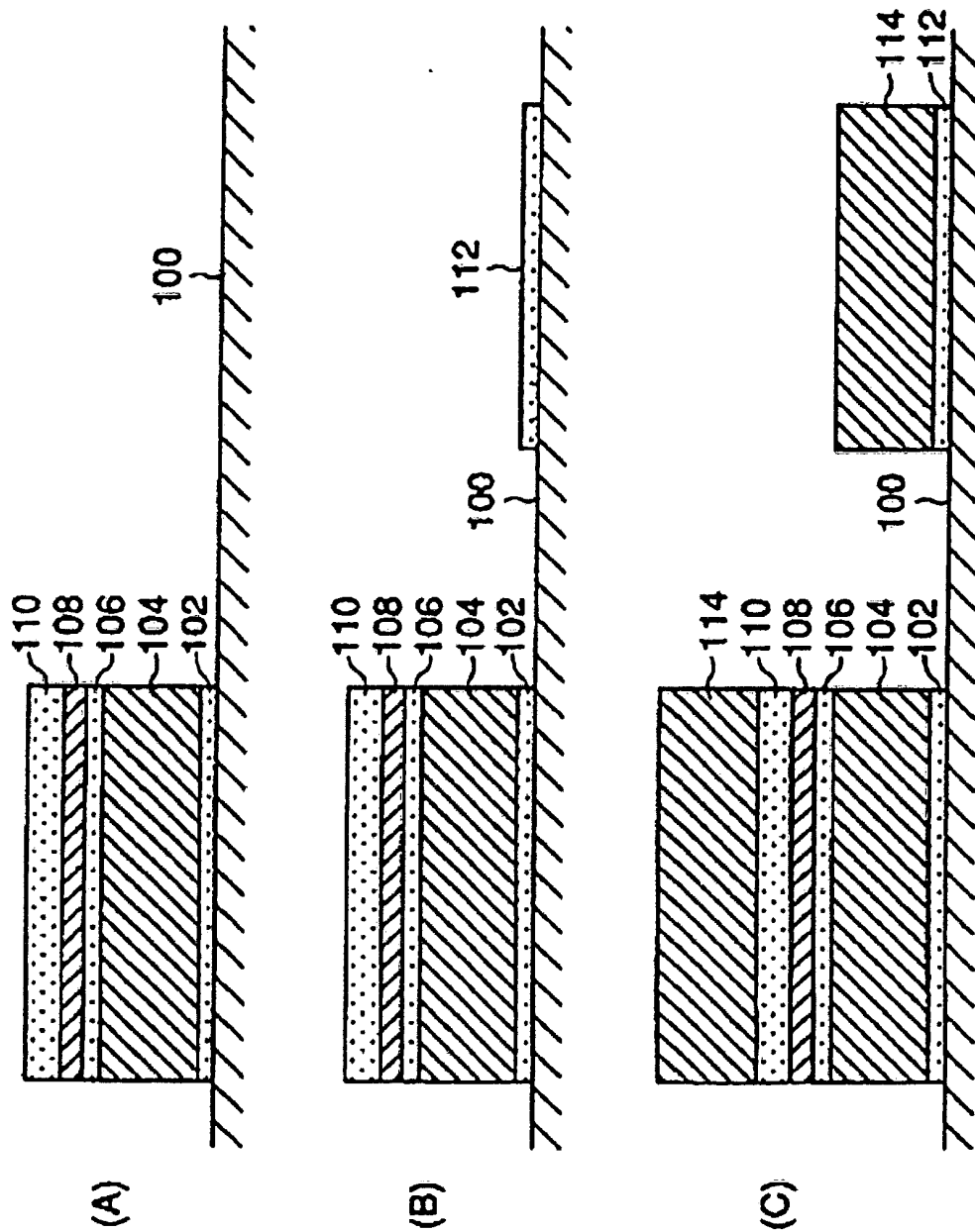


圖 12

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

20	氧化裝置
22	處理容器
24	排氣口
26	排氣管路
28	壓力控制閥
30	真空幫浦
32	真空排氣系統
34	多支管
36	晶圓舟(保持手段)
38	密封構件
40	保溫筒
42	載置台
44	蓋部
46	旋轉軸
48	磁性流體密封
50	密封構件
52	升降機構
54	支持臂
56	加熱手段
58	絕熱材
60	主氧化性氣體供給手段

62	輔助氧化性氣體供給手段
64	還原性氣體供給手段
66	還原性氣體噴嘴
68	氧化性氣體噴嘴
70、72	氣體通路
74、76	流量控制器
80A~80C	輔助噴嘴
82A~82C	氣體通路
84A~84C	流量控制器
86A~86C	開關閥
88A~88C	氣體噴射口
100	記錄媒體矽基板
W	半導體晶圓(被處理體)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

十、申請專利範圍：

1. 一種被處理體之氧化方法，其係於具有特定長度的可抽真空的處理容器內收容複數片矽層與氮化矽層露出於表面之被處理體，於具有對前述處理容器內供給氧化性氣體及還原性氣體且藉由使前述兩氣體反應而產生的氧活性種及氮氧基活性種之氣氛中，使前述被處理體之表面選擇性地氧化者，其特徵在於：

由前述處理容器之長邊方向之一端側分別供給前述氧化性氣體及前述還原性氣體，並於前述處理容器之長邊方向之途中輔助地供給前述氧化性氣體。
2. 如請求項1之被處理體之氧化方法，其中相對於前述兩氣體之前述還原性氣體之濃度為50%~小於100%。
3. 如請求項1或2之被處理體之氧化方法，其中前述處理容器內之被處理體之收容區域於其長邊方向至少被區隔為3個區域，對前述各區域輔助地供給前述氧化性氣體。
4. 如請求項3之被處理體之氧化方法，其中輔助地被供給至前述各區域之氧化性氣體，包含停止供給在內，流量係分別獨立地被控制。
5. 如請求項1或2之被處理體之氧化方法，其中前述氧化性氣體係包含選自由 O_2 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 及 O_3 所構成之群中之1種以上之氣體，前述還原性氣體係包含選自由 H_2 、 NH_3 、 CH_4 、 HCl 及重氫所構成之群中之1種以上之氣體。
6. 如請求項3之被處理體之氧化方法，其中前述氧化性氣體係包含選自由 O_2 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 及 O_3 所構成之群中之1

種以上之氣體，前述還原性氣體係包含選自由 H_2 、 NH_3 、 CH_4 、 HCl 及重氫所構成之群中之1種以上之氣體。

7. 如請求項4之被處理體之氧化方法，其中前述氧化性氣體係包含選自由 O_2 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 及 O_3 所構成之群中之1種以上之氣體，前述還原性氣體係包含選自由 H_2 、 NH_3 、 CH_4 、 HCl 及重氫所構成之群中之1種以上之氣體。

8. 一種氧化裝置，其特徵在於包含：

保持機構，其係以特定間距支持複數片矽層與氮化矽層露出於表面之被處理體；

處理容器，其具有特定長度且可被抽真空，以便於選擇性氧化處理前述被處理體表面時可用以收容前述保持機構；

加熱機構，其係用以加熱前述被處理；

主氧化性氣體供給機構，其係向前述處理容器內之一端側供給氧化性氣體；

還原性氣體供給機構，其係向前述處理容器內之一端側供給還原性氣體；及

輔助氧化性氣體供給機構，其係於前述處理容器內之長邊方向之途中供給氧化性氣體。

9. 如請求項8之氧化裝置，其中前述輔助氧化性氣體供給機構具有複數輔助噴嘴，該噴嘴之先端部之氣體噴射口位於前述處理容器之長邊方向之相異位置。

10. 如請求項9之氧化裝置，其中來自前述各輔助噴嘴之氣體供給量，包含停止供給在內，可分別獨立地被控制。

11. 如請求項8至10中任一項之氧化裝置，其中前述輔助氧化性氣體供給機構具有輔助噴嘴，其係沿著前述處理容器之長邊方向以特定間距形成有複數氣體噴射口。
12. 如請求項9或10之氧化裝置，其中前述氣體噴射口係以與將前述處理容器內之被處理體之收容區域於其長邊方向至少區隔為3個區域之各區域相對應之方式被配置。
13. 如請求項11之氧化裝置，其中前述氣體噴射口係以與將前述處理容器內之被處理體之收容區域於其長邊方向至少區隔為3個區域之各區域相對應之方式被配置。
14. 如請求項8至10中任一項之氧化裝置，其中前述氧化性氣體係包含選自由 O_2 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 及 O_3 所構成之群中之1種以上之氣體，前述還原性氣體係包含選自由 H_2 、 NH_3 、 CH_4 、 HCl 及重氫所構成之群中之1種以上之氣體。
15. 如請求項11之氧化裝置，其中前述氧化性氣體係包含選自由 O_2 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 及 O_3 所構成之群中之1種以上之氣體，前述還原性氣體係包含選自由 H_2 、 NH_3 、 CH_4 、 HCl 及重氫所構成之群中之1種以上之氣體。
16. 如請求項12之氧化裝置，其中前述氧化性氣體係包含選自由 O_2 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 及 O_3 所構成之群中之1種以上之氣體，前述還原性氣體係包含選自由 H_2 、 NH_3 、 CH_4 、 HCl 及重氫所構成之群中之1種以上之氣體。
17. 如請求項13之氧化裝置，其中前述氧化性氣體係包含選自由 O_2 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 及 O_3 所構成之群中之1種以上之氣體，前述還原性氣體係包含選自由 H_2 、 NH_3 、 CH_4 、 HCl

100年8月23日修正替換頁

及重氫所構成之群中之1種以上之氣體。

18. 一種記錄媒體，其特徵在於：記錄一種控制氧化裝置之程式，該氧化裝置係於具有特定長度的可抽真空的處理容器內收容複數片矽層與氮化矽層露出於表面之被處理體，於具有對前述處理容器內供給氧化性氣體及還原性氣體且藉由使前述兩氣體反應而產生的氧活性種及氫氧基活性種之氣氛中，使前述被處理體之表面選擇性地氧化者，

當使用前述氧化裝置進行被處理體之氧化之際，前述程式控制前述氧化裝置，以便由前述處理容器之長邊方向之一端側分別供給前述氧化性氣體與前述還原氣體，並於前述處理容器之長邊方向之途中輔助地供給前述氧化性氣體。