

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 21/285

H01L 21/205

C23C 16/513



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 02106213.7

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1210764C

[22] 申请日 2002.2.10 [21] 申请号 02106213.7

[30] 优先权

[32] 2001. 2. 15 [33] JP [31] 038631/2001

[71] 专利权人 安内华股份有限公司

地址 日本东京

共同专利权人 日本电气株式会社

[72] 发明人 高尚台 汤田克久

审查员 陈 源

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

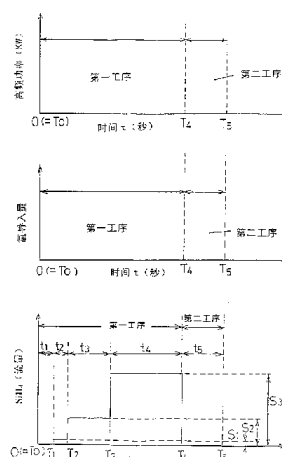
代理人 何腾云

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 4 页

[54] 发明名称 CVD 方法

[57] 摘要

一种 CVD 方法，适合于以具有良好特性为主的栅极用氧化膜的大量生产，该 CVD 方法中，通过具有多个贯通孔的导电性隔离壁部将 CVD 装置的真空容器内部隔离成等离子体生成空间和成膜处理空间，等离子体生成空间生成的激励活性种仅通过隔离壁部的贯通孔导入到成膜处理空间中，从外部向隔离壁部供给的材料气体从等离子体生成空间隔开并且通过经成膜处理空间和多个扩散孔相通的隔离壁部的内部空间和所述扩散孔导入成膜处理空间中，通过导入成膜处理空间中的激励活性种与材料气体在衬底上进行成膜。通过设置向衬底成膜的第一工序、和截断材料气体的导入并在第一工序中成膜的薄膜上仅照射激励活性种来促进氧化反应的第二工序来解决问题。



1. 一种 CVD 方法，在真空容器内生成等离子体来产生激励活性种，用该激励活性种与材料气体在衬底上进行成膜，

通过导电性隔离壁部将 CVD 装置的真空容器内部隔离成两个室，该隔离的两个室中，一个室的内部形成为配置高频电极的等离子体生成空间，另一室的内部形成为配置装载衬底的衬底保持机构的成膜处理空间，

所述导电性隔离壁部具有连通所述等离子体生成空间和所述成膜处理空间的多个贯通孔，并且使用具有与所述等离子体生成空间隔开并且经多个扩散孔与所述成膜处理空间连通的内部空间的 CVD 装置，

从外部向所述导电性隔离壁部的内部空间供给的材料气体通过所述多个扩散孔导入所述成膜处理空间，并且

通过向所述高频电极施加高频功率以在所述等离子体生成空间产生等离子体放电，将所述等离子体生成空间生成的激励活性种通过所述导电性隔离壁部的多个贯通孔导入所述成膜处理空间，

所述成膜处理空间中用导入的所述激励活性种和所述材料气体进行向衬底的成膜，

其特征在于包括：用所述成膜处理空间中导入的所述激励活性种和所述材料气体向衬底成膜的第一工序；和使从外部向所述导电性隔离壁部的内部空间供给的材料气体的流量为零，对所述第一工序中成膜的薄膜上照射通过导电性隔离壁部的多个贯通孔导入成膜处理空间中的激励活性种的第二工序。

2. 根据权利要求 1 所述的 CVD 方法，其特征在于 CVD 装置的所述多个贯通孔在设该贯通孔内的气体流速为 u 、实际贯通孔的长度为 L 、气体互扩散系数为 D 时，满足 $uL/D > 1$ 的条件来形成。

CVD 方法

技术领域

本发明涉及化学汽相淀积 (Chemical Vapor Deposition) (本说明书中表示为 CVD) 方法, 特别涉及以具有良好特性为主的适合于栅极用氧化膜的大量生产的 CVD 方法。

背景技术

作为液晶显示器的制作方法, 已知原来利用高温聚合硅型 TFT (薄膜晶体管) 的方法和利用低温聚合硅型 TFT 的方法。利用高温聚合硅型 TFT 的制作方法中, 为得到高品质的氧化膜, 使用耐 1000°C 以上的高温的石英衬底。与此相反, 低温聚合硅型 TFT 的制作中, 由于使用通常的 TFT 用玻璃衬底, 需要在低温环境 (例如 400°C) 下成膜。利用低温聚合硅型 TFT 制作液晶显示器的方法具有不需要使用特别的衬底而使得制造成本降低的优点, 近年来实用化了, 其产量也扩大了。

利用低温聚合硅型 TFT 的液晶显示器的制作中, 低温下作为栅极绝缘膜成膜适当的硅氧化膜时, 使用等离子体 CVD。

该等离子体 CVD 中成膜硅氧化膜时, 作为代表性的材料使用硅烷、四乙氧基硅烷 (TEOS) 等。材料气体通常是在添加 He (氦) 等的输运气体的状态下使用 (下面本说明书中简单表示为“材料气体”)。

用使用硅烷等作为材料气体的等离子体的 CVD 成膜硅氧化膜时, 根据原来的等离子体 CVD 装置, 在衬底的前面空间中导入材料气体和氧等, 用材料气体和氧的混合气体生成等离子体, 通过对着暴露该等离子体衬底, 在该衬底的表面上形成硅氧化膜。这样, 原来的等离子体 CVD 装置中, 构成是材料气体直接提供给等离子体 CVD 装置中生成的等离子体。因此, 根据原来的等离子体 CVD 装置的结构, 在衬底的前面空间中存在的等离子体对衬底的成膜面入射高能量的离子, 对硅氧化膜产生损坏, 存在膜特性恶化的问题。由于等离子体中直接导入材料气体, 因此材料气体和等离子体激烈地反应产生粒子, 也

存在着降低成品率的问题。

因此，为解决上述问题，由在先的日本的专利申请（日本专利申请公开公报特开 2000-345349 号）（下面表示为特开 2000-345349）试着改善原来的隔离等离子体方式的 CVD 装置，提出新的 CVD 装置。

该特开 2000-345349 号中提出的 CVD 装置是这样的装置：产生在真空容器内生成等离子体并作为中性的激励种的游离基（ラジカル/radical），即激励活性种（励起活性种），用该激励活性种和材料气体在衬底上进行成膜处理。真空容器中设置将其内部隔离成两个室的导电性隔离壁部，这两个室中一个室内部形成配置高频电极的等离子体生成空间，另一个室的内部形成配置装载衬底的衬底保持机构的成膜处理空间。该导电性隔离壁部具有连通等离子体生成空间和成膜处理空间的多个贯通孔，并且使用具有与等离子体生成空间隔开并且经成膜处理空间和多个扩散孔连通的内部空间。

该特开 2000-345349 号中提出的 CVD 装置进行的 CVD 方法仅通过多个扩散孔将从外部向导电性隔离壁部的内部空间供给的材料气体导入所述成膜处理空间，并且仅通过在导电性隔离壁部上形成的多个贯通孔将等离子体生成空间中生成的激励活性种导入成膜处理空间，在所述成膜处理空间中用导入的所述激励活性种和所述材料气体进行向衬底的成膜。

这里，在特开 2000-345349 号中提出的 CVD 装置中，所述贯通孔和扩散孔的大小（长度和直径等）、结构作成与贯通孔有关，使得导入成膜处理空间中的材料气体不逆扩散到等离子体生成空间的大小（长度和直径等）、结构、与扩散孔有关，使得导入成膜处理空间中的激励活性种不逆扩散到导电性隔离壁部的内部空间中的大小（长度和直径等）、结构。即，贯通孔内的气体流速为 u 、实际贯通孔的长度为 L （如图 3 所示。此时， L 是贯通孔的直径最小的部分的贯通孔的长度）、气体互扩散系数（材料气体和处理气体为 2 种中和气体，例如硅烷气体和氧气的气体互扩散系数）为 D 时，满足 $uL/D > 1$ 的条件。扩散孔中也适用贯通孔中采用的所述条件。

通过该特开 2000-345349 号中提出的 CVD 装置，防止了在玻璃衬底上成膜的硅氧化膜的膜特性恶化，并且可实现制品的成品率。

但是，一般地，真空容器内生成等离子体来产生激励活性种，用该激励活性种和材料气体在衬底上成膜的硅氧化膜在薄膜中或薄膜的下部界面上包含

OH、氢原子或过剩的硅等。并且这些恶化了作为硅氧化膜应满足的特性。作为该特性的恶化有泄漏电流增大、电容、电压曲线的滞后。

发明内容

本发明的目的是提供一种 CVD 方法，在利用低温聚合硅型 TFT 的大型液晶显示器的制作等中，基于利用等离子体的 CVD，使用硅烷（シラン）等的材料气体在大面积的衬底上成膜硅氧化膜等的情况下，对防止材料气体向等离子体生成区域的逆扩散等的在特开 2000-345349 号中新提出的所述 CVD 装置进一步提高膜质。

本发明的 CVD 方法采用下面的方法来达到上述目的。

即，本发明的 CVD 方法是在真空容器内生成等离子体来产生激励活性种，用该激励活性种与材料气体在衬底上进行成膜的 CVD 方法。使用该方法的 CVD 装置如下构成。即，是通过导电性隔离壁部将 CVD 装置的真空容器内部隔离成两个室，在该隔离的两个室中，一个室的内部形成为配置高频电极的等离子体生成空间，另一室的内部形成为配置装载衬底的衬底保持机构的成膜处理空间，并且所述导电性隔离壁部具有连通所述等离子体生成空间和所述成膜处理空间的多个贯通孔，并且使用具有与所述等离子体生成空间隔开并且经多个扩散孔与所述成膜处理空间连通的内部空间的 CVD 装置。

该 CVD 装置的 CVD 方法将从外部向所述导电性隔离壁部的内部空间供给的材料气体通过所述多个扩散孔导入所述成膜处理空间，并且通过向所述高频电极施加高频功率在所述等离子体生成空间产生等离子体放电，将所述等离子体生成空间生成的激励活性种通过所述导电性隔离壁部的多个贯通孔导入所述成膜处理空间，所述成膜处理空间中用导入的所述激励活性种和所述材料气体进行向衬底的成膜。

本发明提出的 CVD 方法是一种在特开 2000-345349 号中新提出的所述结构的 CVD 装置的所述化学气相淀积方法，其特征在于：通过用所述成膜处理空间中导入的所述激励活性种和所述材料气体向衬底成膜的第一工序；和使从外部向所述导电性隔离壁部的内部空间供给的材料气体的流量为零，对所述第一工序中成膜的薄膜上照射通过导电性隔离壁部的多个贯通孔导入成膜处理空间中的激励活性种的第二工序，进行衬底的成膜。

本发明提出的 CVD 方法采用的上述结构的 CVD 装置是在特开 2000-345349 号中新提出的,在利用氧气生成等离子体,使用硅烷等的材料气体在衬底表面上淀积薄膜而构成的结构中,采用通过用导电性隔离壁部将作为处理室的真空容器的内部空间隔开,分离成生成等离子体的等离子体生成空间和成膜处理空间,不把在成膜处理空间中配置的衬底的处理表面暴露在等离子体中的结构。由于通过导电性隔离壁部隔离,成膜处理空间中导入的材料气体移动到等离子体生成空间就受到充分限制。即,导电性隔离壁部中形成多个贯通孔、导电性隔离壁部两侧的等离子体生成空间和成膜处理空间仅通过贯通孔连接,但关于该贯通孔,采用防止导入成膜处理空间的材料气体逆扩散到等离子体生成空间的大小·结构。

该特开 2000-345349 号中提出的 CVD 装置中作为特征的所述结构截断了材料气体向隔离为等离子体生成空间和成膜处理空间的内部空间的导入,从而仅等离子体生成空间生成的氧等离子体产生的电中性的激励活性种(游离基)选择地照射向成膜处理空间中配置的玻璃衬底,而且容易实现。

因此充分地产生该特开 2000-345349 号中提出的 CVD 装置中作为特征的所述结构,并且除去在薄膜中或薄膜的下部界面上包含 OH、氢原子或过剩的硅等。在薄膜中或薄膜的下部界面上存在的少量的 OH、氢原子或过剩的硅等在将硅氧化膜用作绝缘膜时是必要的,但它们存在于薄膜中或薄膜的下部界面上时,恶化硅氧化膜的特性。

根据本发明,对于通过导入成膜处理空间的激励活性种和材料气体在衬底上成膜的薄膜,接着照射激励活性种,使得避免高能量的离子从等离子体冲击到氧化硅薄膜的危险,充分促进氧化反应。这样,通过用上述的第一工序和第二工序完成了衬底的成膜的本发明的 CVD 方法解决上述问题。

如以上说明所述,使用硅烷等材料气体在大面积衬底上通过等离子 CVD 成膜硅氧化膜的 CVD 方法例如通过具有多个贯通孔的导电性隔离壁部将 CVD 装置的真空容器内部隔离成等离子体生成空间和成膜处理空间,等离子体生成空间生成的激励活性种仅通过隔离壁部的贯通孔导入到成膜处理空间中,并且从外部向隔离壁部供给的材料气体从等离子体生成空间隔开并且通过经成膜处理空间和多个扩散孔相通的隔离壁部的内部空间和所述扩散孔导入成膜处理空间中,这样通过导入成膜处理空间中的激励活性种与材料气体在衬底上进行成

膜, 这种 CVD 方法中, 通过设置向衬底成膜的第一工序、和在第一工序中成膜的薄膜上照射激励活性种来促进氧化反应的第二工序, 可大量生产具有良好特性的薄膜。

例如, 使用上述第一工序和第二工序构成的本发明的 CVD 方法制造的栅极用氧化膜中, 电容—电压曲线的最大滞后量(升高电压时的电容—电压曲线和降低电压时的电容—电压曲线的移动电压量的最大值)从不进行本发明的第二工序的、即不进行照射激励活性种的供需的情况下的 1.2V 改善到 0.3V。

尤其, 采用本发明的 CVD 方法的 CVD 装置如前所述, 选择地将等离子体生成空间生成的电中性的激励活性种输送到成膜处理空间, 因此, 有成膜进行中(第一工序)的硅氧化膜不暴露于包含高能量粒子的等离子体中的特征。而且, 采用仅与称为隔离壁部的玻璃衬底相对的空间中导入材料气体的结构, 有材料气体的导入/截断切换容易, 真空容器内的气体状态容易控制, 因此第二工序的激励活性种照射工序也能有效进行的特征。即, 本发明的 CVD 方法最小限度地使用采用其的 CVD 装置的特征。

附图说明

图 1 是表示采用本发明的 CVD 方法的 CVD 装置的第一实施例的纵截面图;

图 2 是表示采用本发明的 CVD 方法的 CVD 装置的第二实施例的纵截面图;

图 3 是采用本发明的 CVD 方法的 CVD 装置的隔离壁部的剖面方向看去的内部结构的放大简图;

图 4 是本发明的 CVD 方法的时间流程图, (a) 是表示高频功率与处理时间的时间流程图, (b) 是表示氧导入量和处理时间的关系的时间流程图, (c) 是表示硅烷导入量和处理时间的关系的时间流程图。

具体实施方式

下面基于附图说明本发明的最佳实施例。

参考图 1、图 2 说明表示采用本发明的 CVD 方法的 CVD 装置的实施例。

图 1、图 2 中, 该 CVD 装置中, 最好将硅烷用作材料气体, 在通常的 TFT 用

玻璃衬底 11 的上面将硅氧化膜作为栅极绝缘膜成膜。CVD 装置的容器 12 是在进行成膜处理时，通过排气机构 13 将其内部保持在希望的真空状态的真空容器。排气机构 13 连接于在真空容器 12 上形成的排气口 12b-1。

真空容器 12 的内部设置水平状态的导电性材料制作的隔离壁部 14，平面形状例如是矩形的隔离壁部 14 配置使其边缘部押向导电材料固定部 22 的下面而形成密闭状态。

这样，真空容器 12 的内部通过隔离壁部 14 隔离成上下两个室，上侧的室形成等离子体生成空间 15、下侧的室形成成膜处理空间 16。隔离壁部 14 具有规定的特定厚度，并且整体具有平板形状，另外，具有类似真空容器 12 的水平剖面形状的平面形状。隔离壁部 14 中形成内部空间 24。

玻璃衬底 11 配置在成膜处理空间 16 中设置的衬底保持机构 17 上。玻璃衬底 11 实际与隔离壁部 14 平行，其成膜面（上面）配置为与隔离壁部 14 相对。

衬底保持机构 17 的电位保持在与真空容器 12 相同的电位的接地电位 41。衬底保持机构 17 的内部设置加热器 18。由该加热器 18 将玻璃衬底 11 的温度保持在规定的温度。

对真空容器 12 的结构再作说明。真空容器 12 从组装良好观点看具有形成等离子体生成空间 15 的上容器 12a 和形成成膜处理空间 16 的下容器 12b。组合上容器 12a 和下容器 12b 制作真空容器 12 时，在这之间的位置上设置隔离壁部 14。隔离壁部 14 的边缘部安装成与真空容器 12 相同电位的导电材料的固定部 22 接触。由此，在隔离壁部 14 的上侧和下侧形成隔离的等离子体生成空间 15 和形成成膜处理空间 16。

采用图 1 所示的本发明的 CVD 方法的 CVD 装置的第一实施例中，等离子体生成空间 15 中生成等离子体 19 的区域由隔离壁部 14、上容器 12a 和其大致中央位置处配置的板状电极（高频电极）20 构成。电极 20 上形成多个孔 20a。电极 20 安装成其边缘部的侧面接触与上容器 12a 之间插入的绝缘部件 21a、21b 中的上侧的绝缘部件 21a、其边缘部的下侧面接触下侧的绝缘部件 21b。

上容器 12a 的天井部设置连接电极 20 的功率导入棒 29。由功率导入棒 29 向电极 20 供给放电用的高频功率。电极 20 用作高频电极的功用。功率导入棒 29 用绝缘物 31 覆盖，实现和其他金属部分的绝缘。

隔离壁部 14 经导电材料固定部 22 成为接地电位 41。

绝缘部件 21a 上设置从外部向等离子体生成空间 15 导入作为激励活性种生成用的氧气的氧气导入管 23a。导入作为规定量的成膜后进行的清洗用的气体的氟化气体等的清洗气体的清洗气体导入管 23b 则设置在绝缘部件 21a 上。

真空容器 12 的内部由隔离壁部 14 隔离为等离子体生成空间 15 和成膜处理空间 16。隔离壁部 14 上以贯通内部空间 24 的状态分散设置多个贯通孔 25。贯通孔 25 的大小（长度和直径等）、结构作为防止导入成膜处理空间 16 中的材料气体不逆扩散到等离子体生成空间 15 侧。即，贯通孔 25 内的气体流速为 u 、实际贯通孔 25 的长度为 L （如图 3 所示。此时， L 是贯通孔的直径最小的部分的贯通孔的长度）、气体互扩散系数（材料气体和处理气体为 2 中气体，例如硅烷气体和氧气的互扩散系数）为 D 时，满足 $uL/D > 1$ 的条件。仅经贯通孔 25 连接等离子体生成空间 15 和成膜处理空间 16。

图 3 是采用本发明的 CVD 方法的 CVD 装置中采用的隔离壁部 14 的剖面方向看去的内部结构的放大简图。图 3 中，上侧是等离子体生成空间 15、下侧是成膜处理空间 16。隔离壁部 14 中形成的内部空间 24 是分散从外部导入隔离壁部 14 中的材料气体并均匀提供给成膜处理空间 16 的空间。隔离壁部 14 的下部板上形成将材料气体提供给成膜处理空间 16 的多个扩散孔 26。

内部空间 24 连接从外部导入材料气体的气体导入管 28（图 1、图 2）。气体导入管 28 还连接导入 He（氦）气等的输运气体的配管（未图示），因此，在添加输运气体的状态下导入材料气体。

内部空间 24 中为将材料气体从扩散孔 26 均匀地提供给成膜处理空间 16，大致水平地设置进行穿孔从而具有多个孔的均质板 27（图 3）。隔离壁部 14 的内部空间 24 由均质板 27 分成上下 2 个空间部分。

用气体导入管 28 向隔离壁部 14 的内部空间 24 中导入的材料气体被导入上侧的空间中，通过均质板 27 的孔到达下侧空间，通过扩散孔 26 扩散到成膜处理空间 16。

根据以上结构，在整个成膜处理空间 16 中可均匀地供给材料气体，但隔离壁部 14 的内部结构只要是能够在整个成膜处理空间 16 中均匀地供给材料气体的结构即可，不限于上述结构。

下面说明材料气体不逆扩散到等离子体生成空间 15 的机制。

使用上述 CVD 装置形成薄膜时，通过未图示的输送机器将玻璃衬底 11 移

到真空容器 12 的内部,配置在衬底保持机构 17 上。真空容器 12 的内部由排气机构 13 排气减压并保持到规定的真空状态。接着,通过氧气导入管 23a 将氧气导入真空容器 12 的等离子体生成空间 15。此时氧气的流量由外部的质量流量控制器(未图示)控制。

另一方面,材料气体,例如硅烷通过气体导入管 28 导入隔离壁部 14 的内部空间 24、经扩散孔 26 导入成膜处理空间 16 中。

使用下式(1)、(2)从氧气的质量流量(Q_{O_2})和压力(P_{O_2})以及温度(T)求出氧的流速(u)。

$$Q_{O_2} = \rho_{O_2} u A \quad \text{..... (1)}$$

$$P_{O_2} = \rho_{O_2} R T / M \quad \text{..... (2)}$$

这里, ρ_{O_2} : 氧气密度

M: 氧分子量

R: 一般气体常数

T: 用绝对温度表示的隔离壁部 14 的温度

A: 隔离壁部 14 中形成的贯通孔 25 的总截面积

u : 流过贯通孔 25 的氧气的流速

如下导出 $uL/D > 1$ 的关系。

例如,对于移动通过贯通孔 25 的氧和硅烷的关系,使用硅烷气体密度(ρ_{SiH_4})、扩散流速(u_{SiH_4})和互扩散系数($D_{SiH_4-O_2}$),则下面式(3)成立。

$$\rho_{SiH_4} u_{SiH_4} = -D_{SiH_4-O_2} \text{grad} \rho_{SiH_4} \quad \text{..... (3)}$$

这里,贯通孔 25 的特征长度(直径最小部分的贯通孔 25 的长度)为 L 时,式(3)近似式(4)。

$$\rho_{SiH_4} u_{SiH_4} = -D_{SiH_4-O_2} \rho_{SiH_4} / L \quad \text{..... (4)}$$

比较式(4)两边的结果硅烷的扩散流速(u_{SiH_4})用 $-D_{SiH_4-O_2}/L$ 表示。因此,从上述式(1)和(2)得到的氧流速为 u 、硅烷的扩散流速(u_{SiH_4})为 $-D_{SiH_4-O_2}/L$ 时,这两个流速绝对值之比,即 $|u| / (-D_{SiH_4-O_2}/L) = uL/D_{SiH_4-O_2}$ 的值是氧物质移动速度和硅烷的扩散速度之比,该比 $uL/D_{SiH_4-O_2}$ 的值为 1 以上意味着氧的移动速度大于硅烷的扩散速度。即, $uL/D_{SiH_4-O_2}$ 的值为 1 以上意味着硅烷的扩散影响小。

接着,说明具体例。隔离壁部 14 的温度为 300℃、隔离壁部 14 中形成的

贯通孔 25 的直径为 0.5mm、直径 0.5mm 部分的长度 (L) 为 3mm、贯通孔 25 总数为 500 个、氧气流量为 500sccm (=在标准状态下的 500cm³/min)、成膜处理空间 16 的压力为 100Pa 时,上述式的值为 11。这种情况下,与硅烷气体的扩散相比,流动影响非常大,因此硅烷气体向等离子体生成空间 15 扩散少。

图 2 表示采用本发明的 CVD 方法的 CVD 装置的第二实施例。图 2 所示的实施例的特征结构在与在上容器 12a 的天井部的内侧设置绝缘部件 21a、并且其下侧上配置电极 20。电极 20 上不形成与图 1 所示的第一实施例那种孔 20a、具有一块板的形式。由电极 20 和隔离壁部 14 形成平行平板型电极结构的等离子体生成空间 15。其他结构与第一实施例的结构实际相同。因此,图 2 中,实际与图 1 说明的要素相同的各要素上附加相同的符号,这里省略其说明。另外,第二实施例的 CVD 装置的作用、效果也与上述第一实施例相同。

说明使用如上结构的 CVD 装置的 CVD 方法。

由未图示的输送机器将玻璃衬底 11 移到真空容器 12 的内部,配置在衬底保持机构 17 上。真空容器 12 的内部由排气机构 13 排气减压并保持到规定的真空状态。接着,通过氧气导入管 23a 将氧气导入真空容器 12 的等离子体生成空间 15。

另一方面,材料气体,例如硅烷通过连接在材料气体供给系统的材料气体导入管 28 导入隔离壁部 14 的内部空间 24。硅烷最初导入到内部空间 24 的上侧部分,经均质板 27 均匀扩散到下侧部分,接着,通过扩散孔 26 支解,即不与等离子体接触地导入成膜处理空间 16 中。成膜处理空间 16 上设置的衬底保持机构 17 由于对加热器 18 通电而预先保持在规定温度。

上述状态下,经功率导入棒 29 向电极 20 供给高频功率。由该高频功率产生放电,在等离子体生成空间 15 中在电极 20 周围生成氧等离子体 19。通过生成氧等离子体 19,生成作为中性的激励种的游离基,即生成激励活性种,其通过贯通孔 25 导入到成膜处理空间 16 中,另一方面,材料气体通过隔离壁部 14 的内部空间 24、扩散孔 26 导入成膜处理空间 16 中。其结果,在成膜处理空间 16 中该游离基与材料气体开始接触,引起化学反应,在玻璃衬底 11 的表面上淀积硅氧化物,形成薄膜。

用图 4 (a)、(b)、(c) 所示的时间流程图再次说明本发明的 CVD 方法。

到时刻 T_0 之前完成玻璃衬底 11 向真空容器 12 内的移动、向衬底保持机构 17 的设置等，在时间 t_1 ($T_1 - T_0$) 在等离子体生成空间 15 生成氧等离子体，在时刻 T_1 开始硅烷向隔离壁部 14 的内部空间 24 的导入。

图 4 (c) 中，作为材料气体的硅烷的导入方法的一例，在时刻 T_1 、 T_2 、 T_3 分阶段地将材料气体（硅烷）流量分别增加到 S_1 、 S_2 、 S_3 ，但可单调增加材料气体（硅烷）流量，也可原样保持一定流量来导入材料气体（硅烷）。

从时刻 T_3 到 T_4 保持流量的最大值 S_3 的状态下，在时间 t_4 进行成膜。这里，图 4 (c) 中，时间 ($T_4 - T_0$) 进行的成膜工序是本发明的 CVD 方法的第一工序。

这里，作为第一工序，表示出在 370mm×470mm 的玻璃衬底 11 上成膜厚 1000 埃的硅氧化膜的情况。

将真空容器 12 内减压到 32Pa、通过氧气导入管 23a，如图 4 (b) 所示，以流量 1.7g/min (1.2SLM、标准升/分) 将氧气导入真空容器 12 的等离子体生成空间 15 中。

此时，如图 4 (c) 所示，作为材料气体的硅烷的流量从 0mg/min 分阶段地增加到 29mg/min (0.02SLM)，保持在 29mg/min。作为硅烷的输运气体的 He 气的流量为 36mg/min (0.2SLM)。

如图 4 (a) 所示，经功率导入棒 29 对电极 20 施加 60MHz、1.2KW 的高频功率，另一方面，在成膜处理空间 16 中设置的衬底保持机构 17 通过加热器 18 通电而加热，预先将玻璃衬底 11 保持在 310℃。

在这些成膜条件下，成膜规定厚度需要 6 分钟。

接着，在图 4 (c) 中，在时刻 $T_4 \sim T_5$ 表示的材料气体的流量为零的状态下进行的工序是本发明的 CVD 方法的第二工序。

该第二工序与第一工序一样向等离子体生成空间 15 的电极 20 施加高频功率，经隔离壁部 14 的贯通孔 25 仅将作为生成的中性活性种的游离基，即激励活性种导入成膜处理空间 16 中，仅这样导入成膜处理空间 16 中的激励活性种照射到在衬底保持机构 17 上的玻璃衬底 11 上由上述第一工序成膜的薄膜。这样，上述第一工序结束时的薄膜中或薄膜的下部界面上残留 OH、氢原子等，即便在薄膜中存在过剩的硅，也可充分促进氧化反应，其结果，上述的 OH、氢原子或过剩的硅等也被氧化，得到满足作为硅的最终氧化物的化学量的 SiO_2 ，可得到膜质良好的薄膜。

这里,如上所述,隔离壁部 14 确实与接地电位 41 的金属面接触,因此高频不泄漏到成膜处理空间 16 中,因此,不把玻璃衬底 11 暴露在包含高能离子的等离子体中,仅作为等离子体生成空间的氧等离子体生成的电中性的激励种(游离基)的激励活性种被选择地照射到在第一工序中成膜的薄膜上。

在图 4(a)、(b)、(c)所示的实施例,第二工序中向电极 20 施加的高频功率、向等离子体生成空间 15 的氧导入量分别与第一工序的高频功率、氧导入量相同,玻璃衬底 11 的温度在第一工序和第二工序中也相同。但是,第二工序中的高频功率(图 4(a)所示)、氧导入量(图 4(b)所示)、玻璃衬底 11 的温度(未图示)比第一工序时的数值增大或减少对本发明的作用、效果不产生影响。

本发明的 CVD 方法的第二工序的时间由于第一工序结束时的薄膜厚度、或影响成膜速度的材料气体的导入量等成膜条件而不同,但一般地,考虑第一工序的成膜速度快,则增加了氧化不充分的区域,第二工序的时间由第一工序的时间左右,第一工序的时间缩短,即成膜速度快,则其需要反比例地加长。

实际生产中,第一工序如图 4(c)所示那样分阶段地增加导入的材料气体的流量、或未图示但单调增加导入的材料气体的流量减小薄膜的下部界面的过剩的硅浓度,即,使第二工序的时间为必要的最下限,因此,在上述成膜条件下材料气体的流量在 0~29mg/min 之间分段地增加,但最大在 36mg/min 以下较好,材料气体的导入方法(流量增加次数、流量或导入时间)在所述最大流量以下,则可任意决定。

氧等离子体生成的激励活性种对上述本发明的实施例的第二工序的硅氧化膜的作用与氮等离子体生成的激励活性种对硅氮化膜的作用、以及氟等离子体生成的激励活性种对硅氟化膜的作用在促进化学反应这一点上是相同的。因此,设定上述的第一工序和第二工序的本发明的 CVD 方法对于硅氮化膜、硅氟化膜也同样适用。

以上参考附图说明了本发明的最佳实施例,但本发明不限于这些实施例。在从下面的权利要求的范围记载理解的技术范围内可对各种形式进行变更。

图 1

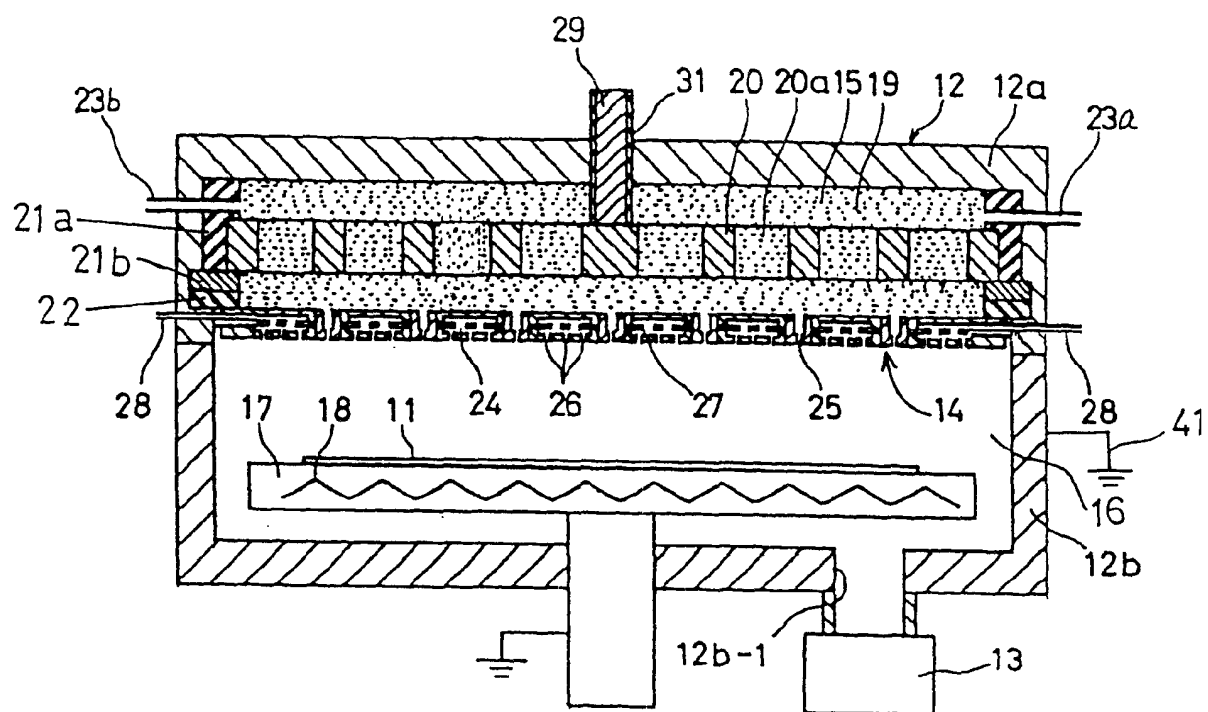


图 2

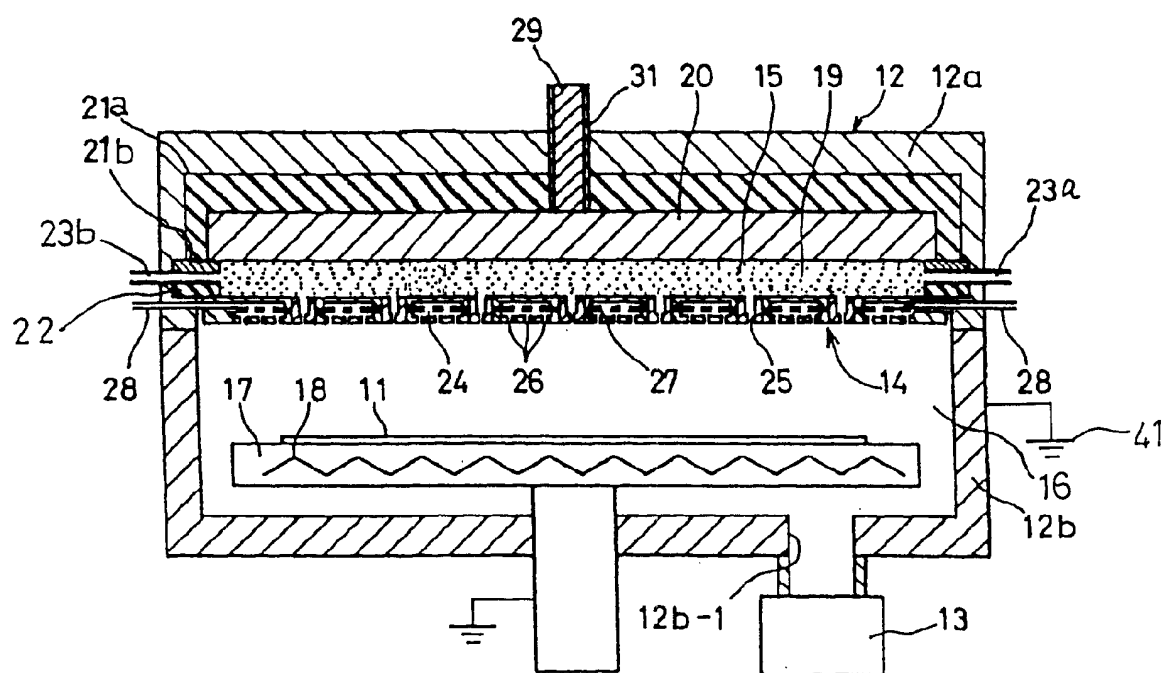


图 3

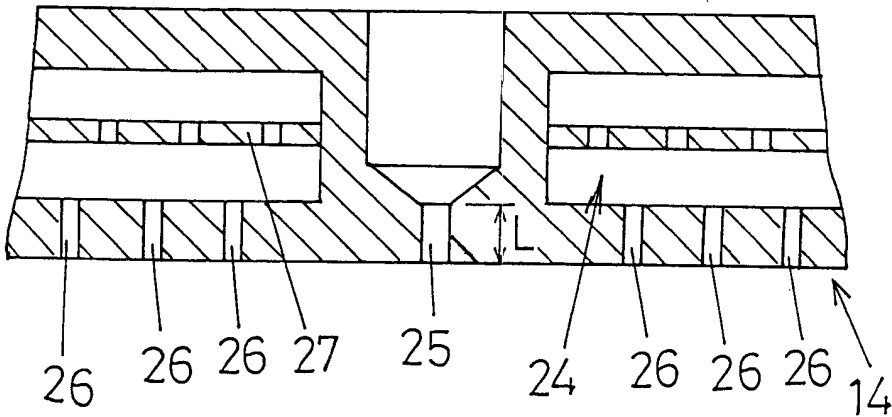


图 4

