



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0000409  
(43) 공개일자 2013년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01L 21/316* (2006.01) *H01L 21/31* (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-7026718  
(22) 출원일자(국제) 2011년03월09일  
심사청구일자 2012년10월12일  
(85) 번역문제출일자 2012년10월12일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/055482  
(87) 국제공개번호 WO 2011/114961  
국제공개일자 2011년09월22일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2010-064080 2010년03월19일 일본(JP)

(71) 출원인  
도쿄엘렉트론가부시키가이샤  
일본 도쿄도 미나토구 아카사카 5쵸메 3번 1고  
(72) 발명자  
가베 요시로  
일본 야마나시켄 니라사키시 호사카초 미즈자와  
650 도쿄 엘렉트론 에이티 가부시키가이샤 내  
오타오 슈이치로  
일본 효고켄 아마가사키시 다테야초 57-302  
사토 요시히로  
일본 야마나시켄 니라사키시 호사카초 미즈자와  
650 도쿄 엘렉트론 에이티 가부시키가이샤 내

(74) 대리인  
제일특허법인

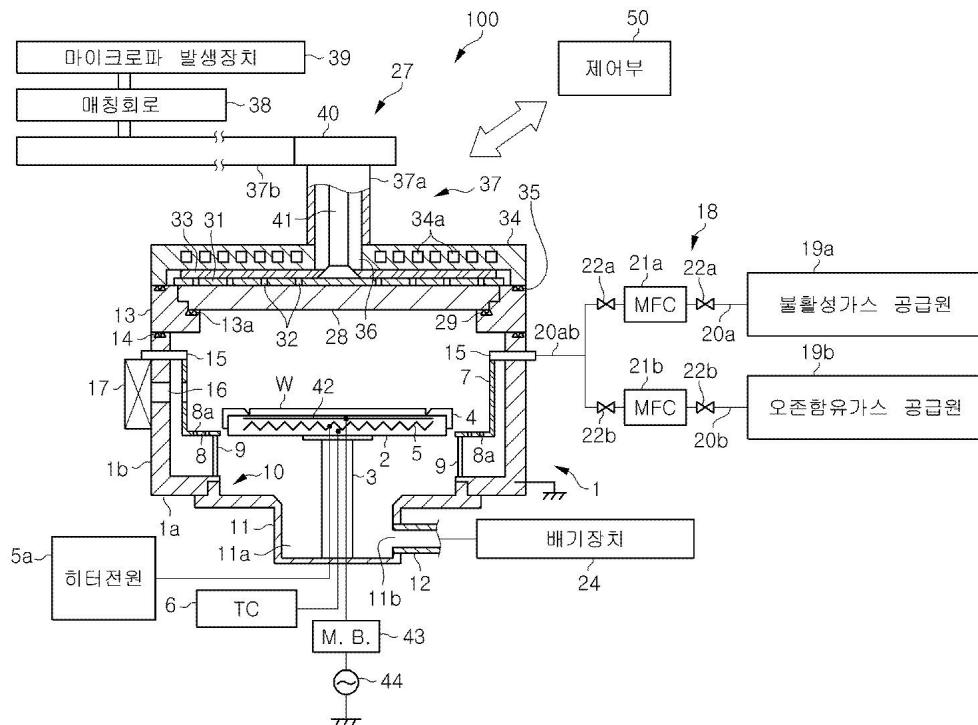
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 실리콘 산화막의 형성 방법, 및 플라즈마 산화 처리 장치

### (57) 요약

처리 용기(1) 내를 배기 장치(24)에 의해 감압 배기하면서, 가스 공급 장치(18)의 불활성 가스 공급원(19a) 및 오존 함유 가스 공급원(19b)으로부터, 불활성 가스 및 O<sub>2</sub>와 O<sub>3</sub>의 합계의 체적에 대한 O<sub>3</sub>의 체적 비율이 50% 이상인 오존 함유 가스를 소정의 유량으로 가스 도입부(5)를 거쳐서 처리 용기(1) 내에 도입한다. 마이크로파 발생 장치(39)에서 발생된 소정 주파수, 예를 들어 2.45GHz의 마이크로파를, 평면 안테나(31)로부터 투과판(28)을 경유하여 처리 용기(1)로 방사하고, 불활성 가스 및 오존 함유 가스를 플라즈마한다. 이 마이크로파 여기 플라즈마에 의해 웨이퍼(W) 표면에 실리콘 산화막을 형성한다. 플라즈마 산화 처리 동안에, 탐재대(2)에 고주파 전원(44)으로부터 소정의 주파수 및 파워의 고주파 전력을 공급하여도 좋다.

### 대표도



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

플라즈마 처리 장치의 처리 용기 내에서, 피처리체의 표면에 노출한 실리콘에,  $O_2$ 와  $O_3$ 의 체적의 합에 대한  $O_3$ 의 체적 비율이 50 % 이상인 오존 함유 가스를 포함하는 처리 가스의 플라즈마를 작용시켜서 실리콘 산화막을 형성하는 공정을 포함하는,

실리콘 산화막의 형성 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 처리 용기 내의 압력이 1.3Pa 이상 1333Pa 이하의 범위 내인 실리콘 산화막의 형성 방법.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 처리 용기 내에서 피처리체를 탐색하는 탐색대에 피처리체의 면적당  $0.2W/cm^2$  이상  $1.3W/cm^2$  이하의 범위 내의 출력으로 고주파 전력을 공급하면서 산화 처리를 실행하는 실리콘 산화막의 형성 방법.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

처리 온도가, 피처리체의 온도로서  $20^\circ C$  이상  $600^\circ C$  이하의 범위 내인 것을 특징으로 하는 실리콘 산화막의 형성 방법.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 플라즈마가, 상기 처리 가스와 복수의 슬롯을 가지는 평면 안테나에 의해 상기 처리 용기 내에 도입되는 마이크로파에 의해 형성되는 마이크로파 여기 플라즈마인 것을 특징으로 하는 실리콘 산화막의 형성 방법.

### 청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 마이크로파의 파워 밀도가, 피처리체의 면적당  $0.255W/cm^2$  이상  $2.55W/cm^2$  이하의 범위 내인 것을 특징으로 하는 실리콘 산화막의 형성 방법.

### 청구항 7

플라즈마를 이용하여 피처리체를 처리하는 상부가 개구된 처리 용기와,

상기 처리 용기의 상기 개구부를 덮는 유전체 부재와,

상기 유전체 부재의 외측에 마련되고, 상기 처리 용기 내에 전자파를 도입하기 위한 안테나와,

상기 처리 용기 내에 오존 함유 가스를 포함하는 처리 가스를 도입하는 가스 도입부와,

상기 처리 용기 내를 배기 수단에 의해 감압 배기하는 배기구와,

상기 처리 용기 내에서 피처리체를 탑재하는 탑재대와,

상기 안테나에 의해 상기 처리 용기 내에 전자파를 도입함과 아울러, 상기 처리 용기 내에  $O_2$ 와  $O_3$ 의 체적의 합에 대한  $O_3$ 의 체적 비율이 50 % 이상인 오존 함유 가스를 포함하는 처리 가스를 공급하고, 상기 처리 가스의 플라즈마를 생성시켜, 해당 플라즈마를 피처리체의 표면에 노출한 실리콘에 작용시켜서 실리콘 산화막을 형성하도록 제어하는 제어부

를 구비한 플라즈마 산화 처리 장치.

## 청구항 8

제 7 항에 있어서,

일단이 상기 가스 도입부에 접속되고, 타단이 오존 함유 가스 공급원에 접속되어, 내부에 부동태화 처리가 실시되어서 상기 오존 함유 가스를 상기 처리 용기 내에 공급하는 가스 공급 배관을 더 구비하고 있는 플라즈마 산화 처리 장치.

## 청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 가스 도입부는, 상기 처리 용기 내의 처리 공간에 가스를 분출하는 가스 구멍을 포함하는 가스 유로를 가지고 있고, 상기 가스 유로의 일부분 혹은 전체와 상기 가스 구멍의 주위의 처리 용기의 내벽면에, 부동태화 처리가 실시되어 있는 플라즈마 산화 처리 장치.

## 청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 탑재대에 피처리체의 면적당  $0.2W/cm^2$  이상  $1.3W/cm^2$  이하의 고주파 전력을 공급하는 고주파 전원을 더 구비하고 있는 플라즈마 산화 처리 장치.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 예를 들면, 각종의 반도체 장치의 제조 과정에 적용 가능한 실리콘 산화막의 형성 방법 및 플라즈마 처리 장치에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 각종 반도체 장치의 제조 과정에서는, 실리콘 기판을 산화 처리해서 실리콘 산화막을 형성하는 것이 실행된다. 실리콘 표면에 실리콘 산화막을 형성하는 방법으로서는, 산화로나 RTP(Rapid Thermal Process) 장치를 이용하는 열산화 처리와, 플라즈마 처리 장치를 이용하는 플라즈마 산화 처리가 알려져 있다.

[0003] 예를 들면, 열산화 처리의 하나인 산화로에 의한 습식 산화 처리에서는, 800도를 넘는 온도로 실리콘 기판을 가열하고, WVG(Water Vapor Generator) 장치에서 생성한 수증기를 이용하여 산화 분위기에 노출함으로써, 실리콘 표면을 산화해서 실리콘 산화막을 형성한다. 열산화 처리는, 양질의 실리콘 산화막을 형성할 수 있는 방법이다. 그러나, 열산화 처리는, 800도를 넘는 고온에 의한 처리가 필요하기 때문에, 열소모비용(thermal

budget)이 증대하고, 열 응력에 의해 실리콘 기판에 왜곡 등이 생기는 문제가 있다.

[0004] 한편, 플라즈마 산화 처리는, 일반적으로 산소 가스를 이용하여 산화 처리가 실행된다. 예를 들면, 국제 공개 WO2004/008519호에서는, 아르곤 가스와 산소 가스를 포함하고, 산소의 유량 비율이 약 1%인 처리 가스를 이용하고, 133.3 Pa의 처리 용기 내 압력에서 형성된 마이크로파 여기 플라즈마를 실리콘 표면에 작용시켜서 플라즈마 산화 처리를 실행하는 방법이 제안되어 있다. 이 WO2004/008519호에 개시된 방법에서는, 처리 온도가 400도 전후와 비교적 저온에서 플라즈마 산화 처리가 실행되기 때문에, 열산화 처리에 있어서의 열 처리량의 증대나 기판의 왜곡 등의 문제를 피할 수 있다.

[0005] 또한, 산소 가스의 대체 가스로서, 오존 가스를 이용하여 플라즈마 산화 처리를 실행하는 기술도 제안되어 있다. 예를 들면, 일본 공개 특허 공보 제 10500386 호에서는, 마이크로파 방전 구멍 안에서 약 1 torr까지의 압력으로 오존을 분해함으로써 형성된 오존 분해 생성물 흐름에 약 300도 이하의 온도에서 규소 함유 고체를 반응시켜, 이산화규소의 박막을 형성하는 방법이 제안되어 있다.

[0006] 또한, ECR(전자 사이클론 공명) 플라즈마를 이용한 실리콘 웨이퍼의 산화 처리에 있어서, 1.3 Pa의 처리 압력에서, 산소 가스를 이용할 경우보다도 오존 가스를 이용하는 경우가, 산화 레이트가 높은 것으로 보고되어 있다 [마츠무라 유키테루, T. IEE Japan, Vol. 111A, NO. 12, 1991]. 또한, 이 문헌에서는, ECR 플라즈마를 이용하고, 극저압의 1Pa 이하의 처리 압력에서 형성된 실리콘 산화막의 계면 준위 밀도는, 산소 가스를 이용할 경우와 오존 가스를 이용할 경우에서 거의 동등한 것도 개시되어 있다.

[0007] 일반적으로, 플라즈마 산화 처리에 의해 형성된 실리콘 산화막은, 열산화 처리에 의해 형성된 실리콘 산화막에 비해, 플라즈마(이온 등)에 의한 대미지가 들어가므로 막질의 관점에서 떨어진다고 생각되고 있다. 그것이, 열산화 처리가 현재에서도 널리 이용되고 있는 이유로 되어 있다. 그러나, 플라즈마 산화 처리에 의해, 열 산화막과 동등한 양질인 막질의 실리콘 산화막을 형성할 수 있으면, 고온에서의 열산화 처리에 따른 문제도 회피할 수 있다. 따라서, 플라즈마 산화 처리에 의해, 막질이 개선된 실리콘 산화막을 형성할 수 있는 방법이 요구되고 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 열 산화막과 동등 이상의 막질을 가지는 실리콘 산화막을 형성할 수 있는 플라즈마 산화 처리 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 실리콘 산화막의 형성 방법은, 플라즈마 처리 장치의 처리 용기 내에서, 피처리체의 표면에 노출한 실리콘에,  $O_2$ 과  $O_3$ 의 합계의 체적에 대한  $O_3$ 의 체적 비율이 50% 이상인 오존 함유 가스를 포함하는 처리 가스의 플라즈마를 작용시켜서 실리콘 산화막을 형성하는 공정을 포함하고 있다.

[0010] 본 발명의 실리콘 산화막의 형성 방법은, 상기 처리 용기 내의 압력이 1.3Pa 이상 1333Pa 이하의 범위 내이여도 좋다.

[0011] 또한, 본 발명의 실리콘 산화막의 형성 방법은, 상기 처리 용기 내에서 피처리체를 탐재하는 탐재대에 고주파 전력을 공급하면서 산화 처리를 실행하는 것이라도 좋다. 이런 경우, 상기 고주파 전력은, 피처리체의 면적당  $0.2W/cm^2$  이상  $1.3W/cm^2$  이하의 범위 내의 출력으로 공급되는 것이 바람직하다.

[0012] 또한, 본 발명의 실리콘 산화막의 형성 방법은, 처리 온도가, 피처리체의 온도로서 20도 이상 600도 이하의 범위 내이여도 좋다.

[0013] 또한, 본 발명의 실리콘 산화막의 형성 방법은, 상기 플라즈마가, 상기 처리 가스와, 복수의 슬롯을 가지는 평면 안테나에 의해 상기 처리 용기 내에 도입되는 마이크로파에 의해 형성되는 마이크로파 여기 플라즈마이여도 좋다. 이런 경우, 상기 마이크로파의 파워 밀도가, 피처리체의 면적당  $0.255W/cm^2$  이상  $2.55W/cm^2$  이하의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0014] 본 발명의 플라즈마 산화 처리 장치는, 플라즈마를 이용하여 피처리체를 처리하는 상부가 개구된 처리 용기와, 상기 처리 용기의 상기 개구부를 덮는 유전체 부재와, 상기 유전체 부재의 외측에 마련되고, 상기 처리 용기 내에 전자파를 도입하기 위한 안테나와, 상기 처리 용기 내에 오존 함유 가스를 포함하는 처리 가스를 도입하는 가스 도입부와, 상기 처리 용기 내를 배기 수단에 의해 감압 배기하는 배기구와, 상기 처리 용기 내에서 피처리체를 탑재하는 탑재대와, 상기 안테나에 의해 상기 처리 용기 내에 전자파를 도입함과 아울러, 상기 처리 용기 내에  $O_2$ 과  $O_3$ 의 합계의 체적에 대한  $O_3$ 의 체적 비율이 50 % 이상인 오존 함유 가스를 포함하는 처리 가스를 공급하고, 그 처리 가스의 플라즈마를 생성시켜, 해당 플라즈마를 피처리체의 표면에 노출한 실리콘에 작용시켜서 실리콘 산화막을 형성하도록 제어하는 제어부를 구비하는 것이다.

[0015] 본 발명의 플라즈마 산화 처리 장치는, 또한, 일단이 상기 가스 도입부에 접속되고, 타단이 오존 함유 가스 공급원에 접속되어, 내부에 부동태화 처리가 실시되어서 상기 오존 함유 가스를 상기 처리실내에 공급하는 가스 공급 배관을 구비하고 있어도 좋다. 이런 경우, 상기 가스 도입부는, 상기 처리 용기 내의 처리 공간에 가스를 분출하는 가스 구멍을 포함하는 가스 유로를 가지고 있고, 상기 가스 유로의 일부분 혹은 전체와, 상기 가스 구멍의 주위의 처리 용기의 내벽면에, 부동태화 처리가 실시되어 있어도 좋다.

[0016] 또한, 본 발명의 플라즈마 산화 처리 장치에 있어서, 상기 탑재대에 피처리체의 면적당  $0.2W/cm^2$  이상  $1.3W/cm^2$  이하의 고주파 전력을 공급하는 고주파 전원을 더 구비하고 있어도 좋다.

### 발명의 효과

[0017] 본 발명의 실리콘 산화막의 형성 방법에 따르면,  $O_2$ 와  $O_3$ 의 합계의 체적에 대한  $O_3$ 의 체적 비율이 50 % 이상인 오존 함유 가스를 포함하는 처리 가스의 플라즈마를 작용시켜서 실리콘 산화막을 형성하는 것에 의해, 열산화막과 동등 이상의 양질의 막질을 가지는 실리콘 산화막을 형성할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 실리콘 산화막의 형성 방법의 실시에 적합한 플라즈마 처리 장치의 일예를 나타내는 개략 단면도이다.

도 2는 가스 공급 장치의 구성 예를 나타내는 도면이다.

도 3은 처리 용기에 있어서의 가스 도입부의 확대 단면도이다.

도 4는 평면 안테나의 구조를 도시한 도면이다.

도 5는 제어부의 구성을 나타내는 설명도이다.

도 6은 실험 1에 있어서의 산화막의 XPS 스펙트럼으로부터 얻을 수 있는 실리콘 산화막의 결합 에너지와 실리콘의 결합 에너지의 차(세로축)와, 산소의 결합 에너지와 실리콘 산화막의 결합 에너지의 차(가로축)를 도시한 그래프이다.

도 7은 실험 2에 있어서의 실리콘 산화막의 막두께의 처리 압력 의존성을 나타내는 그래프다.

도 8a는 실험 3에 있어서의 전처리 가스 유량에 관한 오존 함유 가스 또는 산소 가스의 체적 유량 비율(가로축)과, 실리콘 산화막의 막두께(세로축)의 관계를 도시한 그래프이다.

도 8b는  $O_3/(O_2+O_3)$  체적 비율과  $O(^1D_2)$  래디컬 플럭스(radical flux)의 관계를 설명하는 도면이다.

도 9는 실험 4에 있어서의 탑재대에 공급한 고주파 전력의 파워 밀도(가로축)와 실리콘 산화막의 웨이퍼 면내에 있어서의 균일성(세로축)과의 관계를 도시한 그래프이다.

도 10은 실험 4에 있어서의 고주파 파워 밀도(가로축)와 산화 막두께(세로축)의 관계를 도시한 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명의 실시예에 대해서 도면을 참조해서 상세히 설명한다. 도 1은, 본 발명의 일실시예에 따른 실리

콘 산화막의 형성 방법에 이용 가능한 플라즈마 처리 장치(100)의 개략 구성을 모식적으로 나타내는 단면도이다.

[0020] 플라즈마 처리 장치(100)는, 복수의 슬롯 형상의 구멍을 가지는 평면 안테나, 특히 RLSA(Radial Line Slot Antenna ; 래디얼 라인 슬롯 안테나)로 처리 용기 내에 마이크로파를 도입해서 처리 용기 내에서 플라즈마를 발생시킴으로써, 고밀도 또한 저전자 온도의 마이크로파 여기 플라즈마를 발생시킬 수 있는 RLSA 마이크로파 플라즈마 처리 장치로서 구성되어 있다. 플라즈마 처리 장치(100)에서는, 예를 들면,  $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{12} / \text{cm}^3$ 의 플라즈마 밀도이고, 또한 0.7~2eV의 저전자 온도를 가지는 플라즈마에 의한 처리가 가능하다. 따라서, 플라즈마 처리 장치(100)는, 각종 반도체 장치의 제조 과정에 있어서, 실리콘 산화막(예를 들면  $\text{SiO}_2$ 막)을 형성할 목적으로 적절히 이용할 수 있다.

[0021] 플라즈마 처리 장치(100)는, 주요 구성으로서, 기밀하게 구성된 처리 용기(1)와, 가스 공급 장치(18)에 접속되어 처리 용기(1) 내에 가스를 도입하는 가스 도입부(15)와, 처리 용기(1) 내를 감압 배기하기 위한 배기 장치(24)에 접속된 배기구(11b)와, 처리 용기(1)의 상부에 마련되고, 처리 용기(1) 내에 마이크로파를 도입하는 마이크로파 도입 장치(27)와, 플라즈마 처리 장치(100)의 각 구성부를 제어하는 제어부(50)를 구비하고 있다. 또, 가스 공급 장치(18)는, 플라즈마 처리 장치(100)의 일부분으로서도 좋고, 일부분이 아니라, 외부의 기구로서 플라즈마 처리 장치(100)에 접속하는 구성으로도 좋다.

[0022] 처리 용기(1)는, 접지된 대략 원통 형상의 용기에 의해 형성되어 있다. 처리 용기(1)는, 알루미늄 등의 재질로 이루어지는 저벽(1a)과 측벽(1b)을 가지고 있다. 또, 처리 용기(1)는 각통 형상의 용기에 의해 형성해도 좋다.

[0023] 처리 용기(1)의 내부에는, 피처리체인 실리콘 기판(웨이퍼(W))을 수평으로 지지하기 위한 탑재대(2)가 마련되어 있다. 탑재대(2)는, 열전도성의 높은 재질, 예를 들면, AlN 등의 세라믹스에 의해 구성되어 있다. 이 탑재대(2)는, 배기실(11)의 바닥부 중앙으로부터 상방으로 연장하는 원통 형상의 지지 부재(3)에 의해 지지되어 있다. 지지 부재(3)는, 예를 들면, AlN 등의 세라믹스에 의해 구성되어 있다.

[0024] 또한, 탑재대(2)에는, 그 외연부를 커버하고, 웨이퍼(W)를 가이드하기 위한 커버링(4)이 마련되어 있다. 이 커버링(4)은, 링 형상으로 형성되어 있어도 좋고, 탑재대(2)의 전면에 형성되어 있어도 좋지만, 탑재대(2)의 전면을 커버하고 있는 것이 바람직하다. 커버링(4)에 의해, 웨이퍼(W)에의 불순물의 혼입 방지를 도모할 수 있다. 커버링(4)은, 예를 들면, 석영, 단결정 실리콘, 폴리 실리콘, 비정질 실리콘, SiN 등의 재질로 구성되고, 이들 중에서도 석영이 가장 바람직하다. 또한, 커버링(4)을 구성하는 상기 재질은, 알칼리 금속, 금속 등의 불순물의 함유량이 적은 고순도의 것이 바람직하다.

[0025] 또한, 탑재대(2)에는, 온도 조절 장치로서의 저항 가열형의 히터(5)가 매설되어 있다. 이 히터(5)는, 히터 전원(5a)으로부터 급전함으로써 탑재대(2)를 가열하고, 그 열로부터 피처리체인 웨이퍼(W)를 균일하게 가열한다.

[0026] 또한, 탑재대(2)에는, 열전대(TC)(6)가 배치되어 있다. 이 열전대(6)에 의해 온도 계측을 행함으로써, 웨이퍼(W)의 가열 온도를, 예를 들면, 실온으로부터 900도까지의 범위에서 제어 가능해지고 있다.

[0027] 또한, 탑재대(2)에는, 웨이퍼(W)를 지지해서 승강시키기 위한 웨이퍼 지지 펀(도시하지 않음)이 마련되어 있다. 각 웨이퍼 지지 펀은, 탑재대(2)의 표면에 대하여 돌출 및 함몰 가능하게 마련되어 있다.

[0028] 처리 용기(1)의 내주에는, 석영으로 이루어지는 원통 형상의 라이너(7)가 마련되어 있다. 또한, 탑재대(2)의 외주측에는, 처리 용기(1) 내를 균일 배기하기 위해서, 다수의 배기 구멍(8a)을 가진 석영제의 배플 플레이트(8)가 링 형상으로 마련되어 있다. 이 배플 플레이트(8)는, 복수의 지주(9)에 의해 지지되어 있다.

[0029] 처리 용기(1)의 저벽(1a)의 대략 중앙부에는, 원형의 개구부(10)가 형성되어 있다. 저벽(1a)에는 이 개구부(10)와 연직 하방을 향해서 돌출하는 배기실(11)이 마련되어 있다. 이 배기실(11)에는, 배기구(11b)가 마련되고, 해당 배기구(11b)에 배기관(12)이 접속되어 있다. 배기실(11)은, 이 배기관(12)을 거쳐서 배기 수단으로서의 배기 장치(24)에 접속되어 있다.

[0030] 처리 용기(1)의 상부에는, 링 형상의 플레이트(13)가 접합되어 있다. 플레이트(13)의 내주는, 내측(처리 용기 내 공간)을 향해서 돌출하고, 링 형상의 지지부(13a)를 형성하고 있다. 이 플레이트(13)와 처리 용기(1)의 사이에는, 시일 부재(14)를 거쳐서 기밀하게 시일되어 있다.

- [0031] 가스 도입부(15)는, 처리 용기(1)의 측벽(1b)에 링 형상으로 마련되어 있다. 이 가스 도입부(15)는, 처리 가스를 공급하는 가스 공급 장치(18)에 접속되어 있다. 또, 가스 도입부(15)는 노즐 형상 또는 샤크 형상으로 마련해도 좋다. 가스 도입부(15)의 구조에 대해서는, 후술한다.
- [0032] 또한, 처리 용기(1)의 측벽(1b)에는, 플라즈마 처리 장치(100)와, 이것에 인접하는 반송실(도시하지 않음)의 사이에서, 웨이퍼(W)의 반출입을 실행하기 위한 반입출구(16)와, 이 반입출구(16)를 개폐하는 게이트 밸브(17)가 마련되어 있다.
- [0033] 가스 공급 장치(18)는, 예를 들면, 불활성 가스 공급원(19a)과 오존 함유 가스 공급원(19b)을 가지고 있다. 또, 가스 공급 장치(18)는, 상기 이외의 도시하지 않는 가스 공급원으로서, 예를 들면, 처리 용기(1) 내 분위기를 치환할 때에 이용하는 퍼지 가스 공급원 등을 가지고 있어도 좋다.
- [0034] 불활성 가스는, 안정한 플라즈마를 생성하기 위한 플라즈마 여기용 가스로서 사용된다. 불활성 가스로서는, 예를 들면, 희가스 등을 이용할 수 있다. 희가스로서는, 예를 들면 Ar 가스, Kr 가스, Xe 가스, He 가스 등을 이용할 수 있다. 이들 중에서도, 경제성에서 우수하고, 플라즈마를 안정되게 생성 가능해서 균일한 플라즈마 산화 처리를 실현할 수 있는 Ar 가스를 이용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0035] 오존 함유 가스는, 분해해서 플라즈마를 구성하는 산소 래디컬이나 산소 이온이 되고, 실리콘에 작용해서 실리콘을 산화하는 산소원의 가스이다. 또, 본 명세서에 있어서, 「오존 함유 가스」는, 특별히 제외하지 않는 한, O<sub>2</sub>과 O<sub>3</sub>를 포함하는 가스를 의미한다. 오존 함유 가스로서는, 가스 중에 포함되는 O<sub>2</sub>과 O<sub>3</sub>의 합계에 대한 O<sub>3</sub>의 체적 비율이 50% 이상, 바람직하게는, 60% 이상 80% 이하의 범위 내인 고농도의 오존 함유 가스를 이용할 수 있다. 이렇게, 고농도의 오존(O<sub>3</sub>)을 포함하는 오존 함유 가스를 이용하는 것에 의해, 실리콘 산화막의 막질을 향상시킬 수 있다.
- [0036] 도 2는 가스 공급 장치(18)에 있어서의 배관 구성을 확대해서 도시한 도면이며, 도 3은 처리 용기(1)에 있어서의 가스 도입부의 구성을 확대해서 도시한 도면이다. 불활성 가스는, 불활성 가스 공급원(19a)으로부터, 가스 공급 배관인 가스 라인(20a), 가스 라인(20ab)을 거쳐서 가스 도입부(15)에 도달하고, 가스 도입부(15)로부터 처리 용기(1) 내에 도입된다. 또한, 오존 함유 가스는, 오존 함유 가스 공급원(19b)으로부터, 가스 공급 배관인 가스 라인(20b), 가스 라인(20ab)을 통해 가스 도입부(15)에 도달하고, 가스 도입부(15)로부터 처리 용기(1) 내에 도입된다. 가스 라인(20a)과 가스 라인(20b)은, 도중에 합류해서 하나의 가스 라인(20ab)을 구성하고 있다. 각 가스 공급원에 접속하는 각각의 가스 라인(20a, 20b)에는, 각각 매스플로우 컨트롤러(21a, 21b) 및 그 전후의 개폐 밸브(22a, 22b)가 마련되어 있다. 이러한 가스 공급 장치(18)의 구성에 의해, 공급되는 가스의 전환이나 유량 등의 제어를 할 수 있도록 되어 있다.
- [0037] 오존 함유 가스 공급원(19b)은, 예를 들면, 고농도의 O<sub>3</sub>을 포함하는 오존 함유 가스를 저류하는 오존 함유 가스 봄베(bomb)이여도 좋고, 또는, 고농도의 O<sub>3</sub>을 포함하는 오존 함유 가스를 발생시키는 오조나이저(ozonizer)이여도 좋다. 또한, O<sub>2</sub> 가스 공급원과 O<sub>3</sub> 가스 공급원을 가지고, 따로따로 공급하도록 해도 좋다. 오존 함유 가스 공급원(19b)으로부터 가스 도입부(15)까지를 접속하는 가스 라인(20b, 20ab)의 내표면은, 고농도의 O<sub>3</sub>을 포함하는 오존 함유 가스를 통류(通流)시킬 때에, 오존의 자기 분해(실활(失活))와 이상 반응을 막기 위한 부동태화 처리가 실시되어 있다. 부동태화 처리는, 예를 들면, 스테인레스 등의 재질의 가스 라인(20b, 20ab)의 내벽면을, 고농도의 O<sub>3</sub>을 포함하는 오존 함유 가스로부터 노출함으로써 실행할 수 있다. 이에 따라, 스테인레스의 조성인 Fe 원소, Cr 원소가 산화되어, 금속 산화물의 부동태 괴막(200)이, 가스 라인(20b, 20ab)의 내표면에 형성된다. 구체적으로는, 부동태화 처리는, 예를 들면, O<sub>2</sub>과 O<sub>3</sub>의 합계에 대한 O<sub>3</sub>의 체적 비율이 15~50 체적%의 오존 함유 가스를, 예를 들면, 60도~150도의 온도 범위에서, 금속 표면에 작용시키는 것에 의해 실행하는 것이 바람직하다. 이런 경우, 오존 함유 가스 중에 2 체적% 이하의 수분을 함유시킴으로써, 부동태 괴막(200)의 형성을 빠르게 할 수 있다.
- [0038] 또한, 본 실시예의 플라즈마 처리 장치(100)에서는, 고농도의 O<sub>3</sub>을 포함하는 오존 함유 가스를 처리 용기(1) 내에 도입하기 위해서, 처리 용기(1)에 형성된 가스 도입부(15)에도, 부동태화 처리가 실시되어 있다. 처리 용기(1)의 가스 도입부(15)는, 가스 라인(20ab)에 접속하는 가스 유로를 가지고 있고, 이들 가스 유로의 일부분 또는 전체에, 가스 라인(20b 및 20ab)과 마찬가지의 부동태화 처리가 이루어져, 부동태 괴막(200)이 형성되어 있다. 보다 구체적으로는, 가스 도입부(15)는, 처리 용기(1)의 내부에 형성된 가스 도입로(15a)와, 이 가스 도입

로(15a)에 연통하고, 처리 용기(1)의 벽 내에 거의 수평 방향으로 링 형상으로 마련된 공통 분배로(15b)와, 이 공통 분배로(15b)로부터 처리 용기(1)의 내부의 처리 공간까지를 연통시키는 복수의 가스 구멍(15c)을 가지고 있다. 각 가스 구멍(15c)은, 처리 용기(1) 내의 처리 공간에 접하는 개구부이며, 해당 처리 공간을 향해서 가스를 분출한다. 본 실시예에서는, 가스 도입로(15a), 공통 분배로(15b)의 내면에 부동태 피막(200)이 형성되어 있다. 또, 필요에 따라서, 가스 구멍(15c)의 부분에도 마찬가지로 부동태화 처리를 실시할 수 있다.

[0039] 또한, 본 실시예의 플라즈마 처리 장치(100)에서는, 고농도의 O<sub>3</sub>을 포함하는 오존 함유 가스를 사용하기 때문에, 처리 용기(1)에 접하는 가스 구멍(15c)의 주위의 벽면에도 부동태화 처리가 실시되어 있다. 즉, 도 3에 도시하는 바와 같이, 가스 구멍(15c)이 마련된 처리 용기(1)의 측벽(1b)의 내벽면 및, 플레이트(13)의 지지부(13a)의 벽면에도, 부동태 피막(200)이 형성되어 있다.

[0040] 이상과 같이, 가스 라인(20b, 20ab), 가스 도입로(15a), 공통 분배로(15b)의 내벽면, 또한, 처리 용기(1)의 가스 구멍(15c)의 주위의 벽면에도, 부동태화 처리를 실시해서 부동태 피막(200)을 마련함으로써, 종래의 플라즈마 처리 장치에서는 사용할 수 없었던 고농도의 오존 함유 가스를 사용하는 것, 및 고농도의 상태를 유지하면서 오존 함유 가스를 안정적으로 처리 용기(1) 내에 공급하는 것이 가능해지고, 고농도 오존 함유 가스를 이용한 플라즈마 처리가 가능하게 된다.

[0041] 배기 장치(24)는, 예를 들면, 터보 분자 펌프 등의 고속 진공 펌프를 구비하고 있다. 상기와 같이, 배기 장치(24)는, 배기관(12)을 거쳐서 처리 용기(1)의 배기실(11)에 접속되어 있다. 처리 용기(1) 내의 가스는, 배기실(11)의 공간(11a) 내에 균일하게 흐르고, 또한 배기 장치(24)를 작동시킴으로써, 공간(11a)으로부터 배기구(11b), 및 배기관(12)을 거쳐서 외부로 배기된다. 이에 따라, 처리 용기(1) 내를 소정의 진공도, 예를 들면, 0.133Pa까지 고속으로 감압하는 것이 가능해지고 있다.

[0042] 다음에, 마이크로파 도입 장치(27)의 구성에 대해서 설명한다. 마이크로파 도입 장치(27)는, 주요 구성으로서, 유전체 부재로서의 투과판(28), 안테나로서의 평면 안테나(31), 지파재(遲波材)(33), 커버 부재(34), 도파판(37), 매칭 회로(38) 및 마이크로파 발생 장치(39)를 구비하고 있다.

[0043] 마이크로파를 투과시키는 투과판(28)은, 플레이트(13)에 있어서 내주측에 돌출한 지지부(13a) 위에 배치되어 있다. 투과판(28)은, 유전체, 예를 들면, 석영이나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN 등의 세라믹스 등의 부재로 구성되어 있다. 이 투과판(28)과 지지부(13a)의 사이는, O링 등의 시일 부재(29)를 거쳐서 기밀하게 시일되어 있다. 따라서, 처리 용기(1) 내는 기밀하게 유지된다.

[0044] 안테나로서의 평면 안테나(31)는, 투과판(28)의 상방(처리 용기(1)의 외측)에 있어서, 탑재대(2)와 대향하도록 마련되어 있다. 평면 안테나(31)는, 원판 형상을 이루고 있다. 또, 평면 안테나(31)의 형상은, 원판 형상으로 한정되지 않고, 예를 들면, 사각판 형상으로도 좋다. 이 평면 안테나(31)는, 플레이트(13)의 상단에 계지(係止)되어 있다.

[0045] 평면 안테나(31)는, 예를 들면, 표면이 금 또는 은 도금된 동판, 알루미늄판, 니켈판 및 그들의 합금 등의 도전성 부재로 구성되어 있다. 평면 안테나(31)는, 마이크로파를 방사하는 다수의 슬롯 형상의 마이크로파 방사 구멍(32)을 가지고 있다. 마이크로파 방사 구멍(32)은, 소정의 패턴으로 평면 안테나(31)를 관통해서 형성되어 있다.

[0046] 도 4는 도 1의 플라즈마 처리 장치(100)의 평면 안테나를 나타내는 평면도이다. 각각의 마이크로파 방사 구멍(32)은, 예를 들면, 도 4에 도시하는 바와 같이, 가늘고 긴 직사각형 형상(슬롯 형상)을 이루고 있다. 그리고, 전형적으로는 인접하는 마이크로파 방사 구멍(32)이 「T」자 형상으로 배치되어 있다. 또한, 이와 같이 소정의 형상(예를 들면 T자 형상)으로 조합해서 배치된 마이크로파 방사 구멍(32)은, 또한 전체로서 동심원 형상으로 배치되어 있다.

[0047] 마이크로파 방사 구멍(32)의 길이나 배열 간격은, 마이크로파의 파장( $\lambda g$ )에 따라 결정된다. 예를 들면, 마이크로파 방사 구멍(32)의 간격은,  $\lambda g/4$ ,  $\lambda g/2$  또는  $\lambda g$ 로 되도록 배치된다. 또, 도 4에 있어서는, 동심원 형상으로 형성된 인접하는 마이크로파 방사 구멍(32)끼리의 간격을  $\Delta r$ 로 나타내고 있다. 또, 마이크로파 방사 구멍(32)의 형상은, 원형 형상, 원호 형상 등의 다른 형상이여도 좋다. 또한, 마이크로파 방사 구멍(32)의 배치 형태는 특별히 한정되지 않고, 동심원 형상 이외, 예를 들면, 나선 형상, 방사상 등으로도 배치할 수 있다.

[0048] 평면 안테나(31)의 상면에는, 진공보다도 큰 유전율을 가지는 지파재(33)가 마련되어 있다. 이 지파재(33)는,

진공중에서는 마이크로파의 파장이 길어지기 때문에, 마이크로파의 파장을 짧게 해서 플라즈마를 조정하는 기능을 가지고 있다. 지파재의 재질로서는, 예를 들면 석영, 폴리 데트라플루오로에틸렌 수지, 폴리이미드 수지 등을 이용할 수 있다.

[0049] 또, 평면 안테나(31)와 투파판(28)의 사이, 또한, 지파재(33)와 평면 안테나(31)의 사이는, 각각 접촉시켜도 이 간시켜도 좋지만, 접촉시키는 것이 바람직하다.

[0050] 처리 용기(1)의 상부에는, 이들 평면 안테나(31) 및 지파재(33)를 덮도록, 커버 부재(34)가 마련되어 있다. 커버 부재(34)는, 예를 들면, 알루미늄이나 스테인리스강 등의 금속 재료에 의해 형성되어 있다. 커버 부재(34)와 평면 안테나(31)에 의해, 편평 도파로가 형성되어, 마이크로파를 처리 용기(1) 내에 균일하게 공급할 수 있도록 되어 있다. 플레이트(13)의 상단과 커버 부재(34)는, 시일 부재(35)에 의해 시일되어 있다. 또한, 커버 부재(34)의 내부에는, 냉각수 유로(34a)가 형성되어 있다. 이 냉각수 유로(34a)에 냉각수를 통유시킴으로써, 커버 부재(34), 지파재(33), 평면 안테나(31) 및 투파판(28)을 냉각할 수 있게 되어 있다. 또, 커버 부재(34)는 접지되어 있다.

[0051] 커버 부재(34)의 상벽(천장부)의 중앙에는, 개구부(36)가 형성되어 있고, 이 개구부(36)에는 도파관(37)이 접속되어 있다. 도파관(37)의 타단측에는, 매칭 회로(38)를 거쳐서 마이크로파를 발생하는 마이크로파 발생 장치(39)가 접속되어 있다.

[0052] 도파관(37)은, 상기 커버 부재(34)의 개구부(36)로부터 상방으로 연장하는 단면 원형 형상의 동축 도파관(37a)과, 이 동축 도파관(37a)의 상단부에 모드 변환기(40)를 거쳐서 접속된 수평 방향으로 연장하는 직사각형 도파관(37b)을 가지고 있다. 모드 변환기(40)는, 직사각형 도파관(37b) 내를 TE 모드로 전파하는 마이크로파를 TEM 모드로 변환하는 기능을 가지고 있다.

[0053] 동축 도파관(37a)의 중심에는 내측 도체(41)가 연재하고 있다. 이 내측 도체(41)는, 그 하단부에 있어서 평면 안테나(31)의 중심으로 접속 고정되어 있다. 이러한 구조에 의해, 마이크로파는, 동축 도파관(37a)의 내측 도체(41)를 통하여 평면 안테나(31)에 의해 형성되는 편평 도파로에 방사상으로 효율적으로 균일하게 전파된다.

[0054] 이상과 같은 구성의 마이크로파 도입 장치(27)에 의해, 마이크로파 발생 장치(39)에서 발생한 마이크로파가 도파관(37)을 통하여 평면 안테나(31)에 전파되고, 또한 마이크로파 방사 구멍(32)(슬롯)으로부터 투파판(28)을 거쳐서 처리 용기(1) 내에 도입되도록 되어 있다. 또, 마이크로파의 주파수로서는, 예를 들면, 2.45GHz가 바람직하게 이용되고, 이외에 8.35GHz, 1.98GHz 등을 이용할 수도 있다.

[0055] 또한, 텁재대(2)의 표면측에는 전극(42)이 매설되어 있다. 이 전극(42)에 매칭 박스(M.B.)(43)를 거쳐서 바이어스 인가용의 고주파 전원(44)이 접속되어 있다. 전극(42)에 고주파 바이어스 전력을 공급함으로써, 웨이퍼(W)(피처리체)에 바이어스 전압을 인가할 수 있는 구성으로 되어 있다. 전극(42)의 재질로서는, 예를 들면, 몰리브덴, 텉스텐 등의 도전성 재료를 이용할 수 있다. 전극(42)은, 예를 들면, 그물망 형상, 격자 형상, 소용돌이 형상 등의 형상으로 형성되어 있다.

[0056] 플라즈마 처리 장치(100)의 각 구성부는, 제어부(50)에 접속되어서 제어되는 구성으로 되어 있다. 제어부(50)는, 전형적으로는 컴퓨터이며, 예를 들면, 도 5에 나타낸 바와 같이, CPU를 구비한 프로세스 컨트롤러(51)와, 이 프로세스 컨트롤러(51)에 접속된 유저 인터페이스(52) 및 기억부(53)를 구비하고 있다. 프로세스 컨트롤러(51)는, 플라즈마 처리 장치(100)에 있어서, 예를 들면, 온도, 압력, 가스 유량, 마이크로파 출력, 바이어스 인가용의 고주파 출력 등의 프로세스 조건에 관계되는 각 구성부(예를 들면, 히터 전원(5a), 가스 공급 장치(18), 배기 장치(24), 마이크로파 발생 장치(39), 고주파 전원(44) 등)를 통괄해서 제어하는 제어 수단이다.

[0057] 유저 인터페이스(52)는, 공정 관리자가 플라즈마 처리 장치(100)를 관리하기 위해서 커맨드의 입력 조작 등을 실행하는 키보드나, 플라즈마 처리 장치(100)의 가동 상황을 가시화해서 표시하는 디스플레이 등을 가지고 있다. 또한, 기억부(53)에는, 플라즈마 처리 장치(100)에서 실행되는 각종 처리를 프로세스 컨트롤러(51)의 제어에서 실현하기 위한 제어 프로그램(소프트웨어)이나 처리 조건 데이터 등이 기록된 레시피 등이 보존되어 있다.

[0058] 그리고, 필요에 따라서, 유저 인터페이스(52)로부터의 지시 등으로 임의의 레시피를 기억부(53)로부터 호출해서 프로세스 컨트롤러(51)에 실행시킴으로써, 프로세스 컨트롤러(51)에 의해 제어되어서 플라즈마 처리 장치(100)의 처리 용기(1) 내에서 소망하는 처리가 실행된다. 또한, 상기 제어 프로그램이나 처리 조건 데이터 등의 레시피는, 컴퓨터 판독 가능한 기억 매체, 예를 들면, CD-ROM, 하드 디스크, 플렉시블디스크, 플래쉬 메모리,

DVD, 블루레이 디스크 등에 저장된 상태의 것을 이용할 수 있다. 또한, 상기 레시피를 다른 장치로부터, 예를 들면, 전용 회선을 거쳐서 전송시켜서 이용하는 것도 가능하다.

[0059] 이와 같이 구성된 플라즈마 처리 장치(100)에서는, 600도 이하, 예를 들면, 실온(20도 정도) 이상 600도 이하의 저온에서, 웨이퍼(W) 상에 형성된 기초막 등에의 대미지 없는 플라즈마 처리를 실행할 수 있다. 또한, 플라즈마 처리 장치(100)는, 플라즈마의 균일성에 우수하기 때문에, 대구경의 웨이퍼(W)(괴처리체)에 대하여도 프로세스의 균일성을 실현할 수 있다.

[0060] 다음에, RLSA 방식의 플라즈마 처리 장치(100)를 이용한 플라즈마 산화 처리에 대해서 설명한다. 우선, 케이트 밸브(17)를 개방해서 반입출구(16)로부터 웨이퍼(W)를 처리 용기(1) 내에 반입하고, 탑재대(2) 상에 탑재한다. 웨이퍼(W)는, 탑재대(2)에 매설된 히터(5)에 의해, 소정의 온도까지 가열된다.

[0061] 다음에, 처리 용기(1) 내를 배기 장치(24)의 진공 펌프에 의해 감압 배기하면서, 가스 공급 장치(18)의 불활성 가스 공급원(19a), 및 오존 함유 가스 공급원(19b)으로부터, 부동태화 처리된 가스 공급 배관(가스 라인(20b, 20ab))을 거쳐서 불활성 가스 및 고농도의 O<sub>3</sub>을 포함하는 오존 함유 가스를 소정의 유량으로 각각 가스 도입부(15)로부터 처리 용기(1) 내에 도입한다. 이렇게 하여, 처리 용기(1) 내를 소정의 압력으로 조절한다.

[0062] 다음에, 마이크로파 발생 장치(39)에서 발생시킨 소정 주파수, 예를 들면 2.45GHz의 마이크로파를, 매칭 회로(38)를 거쳐서 도파관(37)으로 유도한다. 도파관(37)에 유도된 마이크로파는, 직사각형 도파관(37b) 및 동축 도파관(37a)을 순차적으로 통과하고, 내측 도체(41)를 거쳐서 평면 안테나(31)에 공급된다. 즉, 마이크로파는, 직사각형 도파관(37b) 내에서는 TEM 모드로 전파하고, 이 TEM 모드의 마이크로파는 모드 변환기(40)에서 TEM 모드로 변환되어서, 동축 도파관(37a) 내를 평면 안테나(31)를 향해서 전파되어 간다. 그리고, 마이크로파는, 평면 안테나(31)에 관통 형성된 슬롯 형상의 마이크로파 방사 구멍(32)로부터 유전체 부재로서의 투파판(28)을 거쳐서 처리 용기(1) 내에 있어서의 웨이퍼(W)의 상방 공간에 방사된다. 이때의 마이크로파 출력은, 예를 들면, 200mm 직경 이상의 웨이퍼(W)를 처리할 경우에는, 파워 밀도로서 0.255~2.55W/cm<sup>2</sup>의 범위 내에서 선택할 수 있다.

[0063] 평면 안테나(31)로부터 투파판(28)을 거쳐서 처리 용기(1)에 방사된 마이크로파에 의해, 처리 용기(1) 내에 전자계가 형성되어, 불활성 가스 및 오존 함유 가스가 각각 플라즈마화한다. 이 마이크로파 여기 플라즈마는, 마이크로파가 평면 안테나(31)의 다수의 마이크로파 방사 구멍(32)로부터 방사함으로써, 거의  $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{12} / \text{cm}^3$ 의 고밀도에서, 또한 웨이퍼(W) 근방에서는, 대략 1.2eV 이하의 저전자 온도 플라즈마가 된다. 이렇게 하여 형성되는 플라즈마는, 웨이퍼(W)에의 이온 등에 의한 플라즈마 대미지가 적다. 그 결과, 플라즈마 중의 활성종, 예를 들면, 래디컬이나 이온의 작용에 의해 웨이퍼(W) 표면에 형성된 실리콘(단결정 실리콘, 다결정 실리콘 또는 비정질 실리콘)에 대하여 플라즈마 산화 처리가 실행되고, 양질의 실리콘 산화막이 형성된다.

[0064] 또한, 플라즈마 산화 처리를 실행하고 있는 동안, 필요에 따라서 탑재대(2)에 고주파 전원(44)으로부터 소정의 주파수 및 파워의 고주파 전력을 공급할 수 있다. 이 고주파 전원(44)으로부터 공급되는 고주파 전력에 의해, 웨이퍼(W)에 고주파 바이어스 전압(고주파 바이어스)이 인가된다. 그 결과, 플라즈마의 낮은 전자 온도를 유지하면서, 플라즈마 산화 처리의 이방성이 촉진된다. 즉, 고주파 바이어스가 웨이퍼(W)에 인가됨으로써, 웨이퍼(W)의 근방에 전자계가 형성되고, 이것이 플라즈마 중의 이온을 웨이퍼(W)에 인입하도록 작용하기 때문에, 산화레이트를 증대시키도록 작용한다.

[0065] <플라즈마 산화 처리 조건>

[0066] 여기서, 플라즈마 처리 장치(100)에 있어서 실행되는 플라즈마 산화 처리의 바람직한 조건에 대해서 설명을 실행한다. 처리 가스로서는, 오존 함유 가스와 함께, 불활성 가스로서 Ar 가스를 사용하는 것이 바람직하다. 오존 함유 가스로서는, 오존 함유 가스 중에 포함되는 O<sub>2</sub>과 O<sub>3</sub>의 합계에 대한 O<sub>3</sub>의 체적 비율이 50 % 이상, 바람직하게는 60 % 이상 80 % 이하의 범위 내인 고농도의 오존 함유 가스를 이용한다. 고농도 오존을 포함하는 가스의 플라즈마에서는, O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) 래디컬의 생성량이 증가하므로, 높은 산화 레이트로, 양호한 막질의 실리콘 산화막을 얻을 수 있다. 이것에 비해, 오존 함유 가스 중의 O<sub>2</sub>과 O<sub>3</sub>의 합계에 대한 O<sub>3</sub>의 체적 비율이 50% 미만에서는, 종래의 O<sub>2</sub> 가스의 플라즈마의 O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) 래디컬의 생성량과 차가 없어, 처리 레이트가 변하지 않는다. 그 때문에, 높은 산화 레이트로, 양호한 막질의 실리콘 산화막을 얻는 것은 곤란하다.

- [0067] 또한, 전처리 가스 중에 포함되는 오존 함유 가스( $O_2$ 과  $O_3$ 의 체적의 합계)의 유량 비율(체적 비율)은, 충분한 산화 레이트를 얻는 관점에서, 0.001 % 이상 5 % 이하의 범위 내로 하는 것이 가능해서, 0.01 % 이상 2 % 이하의 범위 내가 바람직하고, 0.1 % 이상 1 % 이하의 범위 내가 더 바람직하다. 상기 범위 내의 유량 비율에서도, 고농도 오존을 포함하는 오존 함유 가스의 플라즈마에서는,  $O(^1D_2)$  래디컬의 증가에 의해, 높은 산화 레이트로, 양호한 막질의 실리콘 산화막을 얻을 수 있다.
- [0068] 또한, 처리 압력은, 예를 들면, 1.3Pa 이상 1333Pa 이하의 범위 내로 할 수 있다. 이 압력 범위 중에서도, 양호한 막질을 유지하면서 높은 산화 레이트를 얻는 관점에서, 1.3Pa 이상 133Pa 이하의 범위 내로 설정하는 것이 바람직하고, 1.3Pa 이상 66.6Pa 이하의 범위 내가 더 바람직하고, 1.3Pa 이상 26.6Pa 이하의 범위 내가 바람직하다.
- [0069] 또한, 상기 처리 가스 중의 오존 함유 가스의 유량 비율과 처리 압력의 바람직한 조합은 다음과 같다. 양호한 막질의 실리콘 산화막을 높은 산화 레이트로 형성하기 위해서는, 처리 가스 중의 오존 함유 가스의 유량 비율(체적 비율)을 0.01 % 이상 2 % 이하의 범위 내로 하고, 또한 처리 압력을 1.3Pa 이상 26.6Pa 이하의 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0070] 본 실시예에서는, 플라즈마 산화 처리를 실행하고 있는 동안, 고주파 전원(44)으로부터 소정의 주파수 및 파워의 고주파 전력을 탑재대(2)에 공급하고, 웨이퍼(W)에 고주파 바이어스를 인가하는 것이 바람직하다. 고주파 전원(44)으로부터 공급되는 고주파 전력의 주파수는, 예를 들면, 100kHz 이상 60MHz 이하의 범위 내가 바람직하고, 400kHz 이상 13.5MHz 이하의 범위 내가 더 바람직하다. 고주파 전력은, 웨이퍼(W)의 면적당의 파워 밀도로서, 예를 들면,  $0.2W/cm^2$  이상으로 인가하는 것이 바람직하고,  $0.2W/cm^2$  이상  $1.3W/cm^2$  이하의 범위 내에서 인가하는 것이 더 바람직하다. 또한, 고주파의 파워는 200W 이상 2000W 이하의 범위 내가 바람직하고, 300W 이상 1200W 이하의 범위 내가 더 바람직하다. 탑재대(2)에 인가된 고주파 전력은, 플라즈마가 낮은 전자 온도를 유지하면서, 플라즈마 중의 이온종을 웨이퍼(W)에 인입하는 작용을 가지고 있다. 따라서, 고주파 전력을 인가하는 것에 의해, 이온 어시스트 작용이 강해지고, 실리콘의 산화 레이트를 향상시킬 수 있다. 또한, 본 실시예에서는, 웨이퍼(W)에 고주파 바이어스를 인가해도, 저전자 온도의 플라즈마이기 때문에, 실리콘 산화막에의 플라즈마 중의 이온 등에 의한 대미지가 없고, 고산화 레이트에 의해 단시간에 양질의 실리콘 산화막을 형성할 수 있다.
- [0071] 또한, 플라즈마 산화 처리에 있어서의 마이크로파의 파워 밀도는, 플라즈마 대미지를 억제하는 관점에서,  $0.255W/cm^2$  이상  $2.55W/cm^2$  이하의 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 또, 본 발명에 있어서 마이크로파의 파워 밀도는, 웨이퍼(W)의 면적  $1cm^2$  당의 마이크로파 파워를 의미한다. 또한, 예를 들면, 300mm 직경 이상의 웨이퍼(W)를 처리할 경우에는, 마이크로파 파워를 500W 이상 5000W 미만의 범위 내로 하는 것이 바람직하고, 1000W 이상 4000W 이하로 하는 것이 더 바람직하다.
- [0072] 또한, 처리 온도는, 웨이퍼(W)의 가열 온도로서, 예를 들면, 20도(실온) 이상 600도 이하의 범위 내로 하는 것이 바람직하고, 200도 이상 500도 이하의 범위 내로 설정하는 것이 더 바람직하고, 400도 이상 500도 이하의 범위 내로 설정하는 것이 바람직하다. 이렇게 600도 이하의 저온 또한 고산화 레이트에 의해 단시간에 양질의 실리콘 산화막을 형성할 수 있다.
- [0073] 플라즈마의 생성 과정에서,  $O_3$ 의 해리는, 이하의 식(i)~(iii)인 바와 같이 해서 발생하는 것으로 생각된다.
- [0074]  $O_3 + e \rightarrow O_2 + O(^1D_2) \dots \text{(i)}$
- [0075]  $O_2 + e \rightarrow 2O(^3P_2) + e \rightarrow O(^1D_2) + O(^3P_2) + e \dots \text{(ii)}$
- [0076]  $O_2 + e \rightarrow O_2^+ + 2e \dots \text{(iii)}$
- [0077] [상기 식 (i)~(iii)중, e는 전자이다]
- [0078] 식(i)~(iii)의 중에서, (ii) 및 (iii)은,  $O_2$ 의 해리이다. 따라서, 처리 가스로서  $O_2$  가스만을 이용할 경우에는, 상기 (ii) 및 (iii)의 해리 반응밖에 발생하지 않는다. 한편, 처리 가스로서 오존 함유 가스( $O_3$ 과  $O_2$ )을 포

함한다)를 이용할 경우에는, 상기 식 (i)~(iii)의 해리 반응이 발생하게 된다. 그 때문에, 오존 함유 가스의 해리에는,  $O(^1D_2)$  래디컬이 생성할 기회가 산소 가스의 해리보다도 많아지는 것으로 이해된다. 또한, 플라즈마 생성 과정에서 발생하는 전자(e)가 많으나 식(i)의 해리 반응에 의해 소비되기 때문에, 식(iii)의 산소 가스의 해리가 상대적으로 감소한다. 따라서, 오존 함유 가스를 이용하는 플라즈마에서는, 산소 가스를 이용할 경우에 비교하여,  $O(^1D_2)$  래디컬이 풍부한 플라즈마를 생성할 수 있다. 즉, 산소 가스를 이용하는 플라즈마에 비해, 오존 함유 가스를 이용하는 플라즈마에서는, 이온과 래디컬의 밸런스가 변화되고, 래디컬 주체의 플라즈마를 생성하는 것이 가능하게 되는 것으로 생각된다. 그 결과, 형성되는 실리콘 산화막의 막질이 양질인 것이다.

[0079] 본 실시예에서는,  $O_3$ 을 고농도로 포함하는 오존 함유 가스를 이용하는 것에 의해,  $O(^1D_2)$  래디컬이 풍부한 플라즈마를 생성할 수 있다. 그 결과,  $O(^1D_2)$  래디컬 주체의 산화 반응이 진행하고, 600도 이하의 비교적 낮은 처리 온도에서도 열 산화막과 동등한 양질의 실리콘 산화막을 형성할 수 있다. 특히, 마이크로파의 파워 밀도를  $0.255W/cm^2$  이상  $2.55W/cm^2$  이하의 범위 내로함으로써, 플라즈마 대미지를 억제할 수 있으므로, 실리콘 산화막의 막질을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한,  $O_3$ 을 고농도로 포함하는 오존 함유 가스를 이용함으로써, 전(全)처리 가스 중에 포함되는 오존 함유 가스( $O_2$ 과  $O_3$ 의 합계)의 유량 비율(체적 비율)이 0.001 % 이상 5 % 이하의 범위 내의 비교적 낮은 유량 비율에서도,  $O(^1D_2)$  래디컬의 증가에 의해, 고속이면서 또한 양질의 막질의 실리콘 산화막을 얻을 수 있다. 또한, RLSA 방식의 플라즈마 처리 장치(100)에 있어서의 산화의 기구는, 이온 어시스트의 래디컬 산화이며,  $O_2^+$  이온이  $O(^1D_2)$  래디컬에 의한 산화를 촉진해서 산화 레이트의 향상에 기여하고 있다고 생각된다. 따라서,  $O_2^+$  이온이 많아지는 133Pa 이하(바람직하게는 66.6Pa 이하, 보다 바람직하게는 26.6Pa 이하)의 처리 압력에서는,  $O_3$ 을 고농도로 포함하는 오존 함유 가스의 플라즈마 중에  $O(^1D_2)$  래디컬과  $O_2^+$  이온이 밸런스 좋게 생성되기 때문에,  $O_2^+$  이온의 어시스트에 의한  $O(^1D_2)$  래디컬 주체의 산화가 효율적으로 진행되어, 산화 레이트가 향상하는 것으로 생각된다. 또한, 플라즈마 산화 처리를 실행하고 있는 동안, 고주파 전원(44)으로부터 웨이퍼(W)의 면적당의 파워 밀도로서 예를 들면  $0.2W/cm^2$  이상의 고주파 전력을 탑재대(2)에 공급하고, 웨이퍼(W)에 고주파 바이어스를 인가하는 것에 의해, 상기 이온 어시스트 작용을 강화하고, 실리콘의 산화 레이트를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0080] 이상의 조건은, 제어부(50)의 기억부(53)에 레시피로서 보존되어 있다. 그리고, 프로세스 컨트롤러(51)가 그 레시피를 판독해서 플라즈마 처리 장치(100)의 각 구성부, 예를 들면, 가스 공급 장치(18), 배기 장치(24), 마이크로파 발생 장치(39), 헤터 전원(5a), 고주파 전원(44) 등에 제어 신호를 송출하는 것에 의해, 소망하는 조건에서의 플라즈마 산화 처리가 실현된다.

[0081] 본 발명의 플라즈마 산화 처리 방법에 의해 형성된 실리콘 산화막은 열 산화막과 동등한 우수한 막질을 가지므로, 예를 들면, 트랜지스터의 게이트 절연막 등의 용도에 바람직하게 이용할 수 있다.

[0082] 다음에, 본 발명의 효과를 확인한 시험 결과에 대해서 설명한다.

[0083] [실험 1]

[0084] 하기의 조건에서 산화 처리를 실행하고, 실리콘 기판(웨이퍼(W))의 표면에 실리콘 산화막을 형성했다. 조건 1은, 본 발명 방법에 따른  $O_3$  플라즈마 산화, 조건 2는 비교예로서의  $O_2$  플라즈마 산화, 조건 3은 비교예로서의 열 산화이다. 또, 사용한 오존 함유 가스 중의 오존 농도 [ $O_3/(O_2+O_3)$ 의 백분률]은 약 80 체적%이다.

[0085] <조건 1 ;  $O_3$  플라즈마 산화>

[0086] Ar 유량 : 163.3mL/min(sccm)

[0087] 오존 함유 가스 유량 : 1.7mL/min(sccm)

[0088] 처리 압력 : 133Pa

- [0089] 마이크로파 파워 : 4000W(파워 밀도  $2.05\text{W/cm}^2$ )
- [0090] 처리 온도(웨이퍼(W)의 온도로서) : 400도
- [0091] 처리 시간(형성 막두께) : 3분(3.4nm), 6분(4.6nm), 10분(6.0nm)
- [0092] <조건 2 ;  $\text{O}_2$  플라즈마 산화>
- [0093] Ar 유량 : 163.3mL/min(sccm)
- [0094]  $\text{O}_2$  유량 : 1.7mL/min(sccm)
- [0095] 처리 압력 : 133Pa
- [0096] 마이크로파 파워 : 4000W(파워 밀도  $2.05\text{W/cm}^2$ )
- [0097] 처리 온도(웨이퍼(W)의 온도로서) : 400도
- [0098] 처리 시간(형성 막두께) : 3분(4.6nm), 6분(5.6nm), 10분(6.8nm)
- [0099] <조건 3 ; 열산화>
- [0100]  $\text{O}_2$  유량 : 450mL/min(sccm)
- [0101]  $\text{H}_2$  유량 : 450mL/min(sccm)
- [0102] 처리 압력 : 700Pa
- [0103] 처리 온도(웨이퍼(W)의 온도로서) : 950도
- [0104] 처리 시간(형성 막두께) : 26분(5.2nm)
- [0105] 조건 1~3의 산화 처리에서 형성된 실리콘 산화막을 XPS(X선 광전자 분광) 분석에 의해 측정했다. 도 6은, XPS 스펙트럼으로부터 얻을 수 있는 실리콘 산화막( $\text{Si}_{2p}^{4+}$ )과 실리콘 기판( $\text{Si}_{2p}^0$ )의 결합 에너지의 차( $\text{Si}_{2p}^{4+} - \text{Si}_{2p}^0$ )를 세로축으로 하고, 산소의 결합 에너지( $0_{1s}$ )와 실리콘 산화막( $\text{Si}_{2p}^{4+}$ )의 결합 에너지의 차( $0_{1s} - \text{Si}_{2p}^{4+}$ )을 가로축으로 하여, 각 실리콘 산화막에 대해서 도시한 그래프이다. 도 6으로부터, 가로축의 값( $0_{1s} - \text{Si}_{2p}^{4+}$ )에 대해서는, 각 실리콘 산화막에서 큰 차이는 없는 것을 알 수 있다. 이것은, XPS 스펙트럼에서 관측되는 Si-O 결합에 변화가 없는 것을 나타내고 있다. 한편, 세로축의 값( $\text{Si}_{2p}^{4+} - \text{Si}_{2p}^0$ )에 대해서, 조건 1의  $\text{O}_3$  플라즈마 산화는, 조건 3의 열 산화와 마찬가지인 값을 나타낸 것에 대해, 조건 2의  $\text{O}_2$  플라즈마 산화는, 조건 1, 조건 3에 비해 높은 값을 나타냈다. 도 6의 세로축의 값이 큰 만큼, XPS 측정시에 실리콘 산화막 중에서 X선 조사에 의한 전하 포획 현상이 발생한 것을 나타내고 있고, X선 조사에 의한 열화의 정도가 큰 것을 의미하고 있다. 따라서, 조건 1의  $\text{O}_3$  플라즈마 산화는, 조건 2의  $\text{O}_2$  플라즈마 산화에 비해서 막질이 개선되고 있어, 열 산화막과 거의 동등의 막질인 것을 나타내고 있다. 이렇게, 처리 가스로서  $\text{O}_3/(0_2+0_3)$  체적 비율 50 % 이상의 고농도의 오존 함유 가스를 이용하는 것에 의해, 처리 온도가 400도의 저온에서의 처리와도 관계없고, 950도의 열 산화 처리로 동등한 막질을 가지는 실리콘 산화막을 형성할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0106] [실험 2]
- [0107] 하기의 조건에서 산화 처리를 실행하고, 실리콘 기판(웨이퍼(W))의 표면에 실리콘 산화막을 형성했다. 조건 3은, 본 발명 방법에 의한  $\text{O}_3$  플라즈마 산화, 조건 4는 비교예로서의  $\text{O}_2$  플라즈마 산화이다. 또, 사용한 오존 함유 가스 중의 오존 농도 [ $\text{O}_3/(0_2+0_3)$ 의 백분률]은 약 60~80 중량%이다.
- [0108] <조건 3 ;  $\text{O}_3$  플라즈마 산화>
- [0109] Ar 유량 : 163.3mL/min(sccm)
- [0110] 오존 함유 가스 유량 : 1.7mL/min(sccm)

- [0111] 처리 압력 : 1.3Pa, 6.7Pa, 26.6Pa, 66.6Pa
- [0112] 마이크로파 파워 : 4000W(파워 밀도  $2.05W/cm^2$ )
- [0113] 처리 온도(웨이퍼(W)의 온도로서) : 400도
- [0114] 처리 시간 : 3분
- [0115] <조건 4 ;  $O_2$  플라즈마 산화>
- [0116] Ar 유량 : 163.3mL/min(sccm)
- [0117]  $O_2$  유량 : 1.7mL/min(sccm)
- [0118] 처리 압력 : 1.3Pa, 6.7Pa, 26.6Pa, 66.6Pa
- [0119] 마이크로파 파워 : 4000W(파워 밀도  $2.05W/cm^2$ )
- [0120] 처리 온도(웨이퍼(W)의 온도로서) : 400도
- [0121] 처리 시간 : 3분
- [0122] 도 7에, 상기의 조건에서 형성한 실리콘 산화막의 막두께의 처리 압력 의존성을 나타냈다. 도 7의 세로축은 실리콘 산화막의 막두께(굴절율 1.462에 있어서의 광학 막두께 ; 이하 마찬가지이다)이며, 가로축은 처리 압력이다. 이 결과로, 26.6Pa 부근의 처리 압력에서는, 조건 3의  $O_3$  플라즈마 산화와 조건 4의  $O_2$  플라즈마 산화의 비교에서, 산화 막두께가 거의 같은 정도이지만, 그것보다도 낮은 처리 압력에서는, 조건 3의  $O_3$  플라즈마 산화의 산화 막두께 쪽이 조건 4의  $O_2$  플라즈마 산화의 산화 막두께보다도 크게 되어, 산화 레이트가 높다. 이 결과는, 실리콘 산화막의 형성에 기여하는  $O(^1D_2)$  래디컬과  $O_2^+$  이온과의 밸런스에 의해 설명할 수 있다. 상기 식 (i)~(iii)의 해리 반응에서 설명한 바와 같이,  $O_3$  플라즈마 산화에서는,  $O_2$  플라즈마 산화에 비해서  $O(^1D_2)$  래디컬이 압도적으로 많고,  $O_2^+$  이온은 적다고 생각된다. RLSA 방식의 플라즈마 처리 장치(100)에 있어서의 산화의 기구는, 이온 어시스트의 래디컬 산화이며,  $O_2^+$  이온이  $O(^1D_2)$  래디컬에 의한 산화를 촉진해서 산화 레이트의 향상에 기여하고 있다고 생각된다.  $O_2^+$  이온의 생성에는,  $O(^1D_2)$  래디컬의 생성보다도 높은 에너지가 필요하기 때문에, 전자 온도가 낮아지는 고압측에서는  $O_2^+$  이온이 생성하기 어려운 반면에, 전자 온도가 높은 저압측에서는  $O_2^+$  이온이 생성하기 쉬워진다(또, 저압, 고압의 표현은 약 133Pa 부근보다 아래를 저압, 그것보다 위를 고압이라고 해서 상대적인 의미로 이용한다).
- [0123] 조건 3의  $O_3$  플라즈마 산화의 경우,  $O(^1D_2)$  래디컬이 풍부한 래디컬 주체의 산화이지만, 산화를 촉진하는  $O_2^+$  이온이 적은 고압측에서는, 산화 레이트가 저하한다. 그러나,  $O_2^+$  이온이 많아지는 저압측에서는,  $O(^1D_2)$  래디컬과  $O_2^+$  이온이 밸런스 좋게 존재하기 때문에,  $O_2^+$  이온의 어시스트에 의한  $O(^1D_2)$  래디컬 주체의 산화가 효율적으로 진행하여, 산화 레이트가 향상하는 것으로 생각된다. 이것에 비해, 조건 4의  $O_2$  플라즈마 산화에서는, 상기 식 (i)~(iii)의 해리 기구에 의하면,  $O_2^+$  이온에 비해서  $O(^1D_2)$  래디컬이 부족하게 되는 결과, 산화 레이트가  $O(^1D_2)$  래디컬에 의해 레이팅 콘트롤링(rate controlling)되어 버리는 것이, 저압측에서의 산화 레이트가 별로 향상되지 않는 원인인 것으로 생각된다. 본 발명의 플라즈마 산화 처리 방법에 있어서, 처리 압력은 특별히 한정되지 않지만,  $O(^1D_2)$  래디컬이 다량으로 생성하는  $O_3$  플라즈마 산화에서는, 산화 레이트의 향상이라는 관점에서, 133Pa 이하의 처리 압력이 유효하고, 1.3Pa 이상 66.6Pa 이하의 범위 내가 더 바람직하고, 1.3Pa 이상 26.6Pa 이하의 범위 내가 바람직하다는 것이, 상기 실험 결과로부터 확인되었다.

[0124] [실험 3]

하기의 조건에서 산화 처리를 실행하고, 실리콘 기판(웨이퍼(W))의 표면에 실리콘 산화막을 형성했다. 조건 5는, 본 발명 방법에 따른  $O_3$  플라즈마 산화, 조건 6은 비교예로서의  $O_2$  플라즈마 산화이다. 또, 사용한 오존 함유 가스 중의 오존 농도 [ $O_3/(O_2+O_3)$ 의 백분율]은 약 60~80 체적%이다.

[0126] <조건 5 ;  $O_3$  플라즈마 산화>

체적 유량 비율 [오존 함유 가스 유량/(오존 함유 가스 유량 + Ar 유량)의 백분율] : 0.001 %, 0.01 %, 0.1 %

[0128] 처리 압력 : 133Pa

[0129] 마이크로파 파워 : 4000W(파워 밀도  $2.05W/cm^2$ )

[0130] 처리 온도(웨이퍼(W)의 온도로서) : 400도

[0131] 처리 시간 : 3분

[0132] <조건 6 ;  $O_2$  플라즈마 산화>

체적 유량 비율 [ $O_2$  유량/( $O_2$  유량 + Ar 유량)의 백분율] : 0.001 %, 0.01 %, 0.1 %

[0134] 처리 압력 : 133Pa

[0135] 마이크로파 파워 : 4000W(파워 밀도  $2.05W/cm^2$ )

[0136] 처리 온도(웨이퍼(W)의 온도로서) : 400도

[0137] 처리 시간 : 3분

도 8a는, 전처리 가스 유량에 관한 오존 함유 가스 또는 산소 가스의 체적 유량 비율(가로축)과, 실리콘 산화막의 막두께(세로축)의 관계를 도시한 것이다. 조건 5의  $O_3$  플라즈마 산화에서는, 0.1% 정도의 낮은 체적 유량 비율에서도, 조건 6의  $O_2$  플라즈마 산화보다 산화 막두께가 크게 되어, 저농도에서도 높은 산화 레이트를 얻을 수 있다. 상기 식 (i)~(iii)의 해리 반응에서 설명한 바와 같이,  $O_3$  플라즈마 산화에서는,  $O_2$  플라즈마 산화에 비해서  $O(^1D_2)$  래디컬이 많은 래디컬 주체의 산화이다. 여기에서, 도 8B는,  $O_3/(O_2+O_3)$  체적 비율과  $O(^1D_2)$  래디컬 플럭스의 관계를 나타내고 있다. 이 도 8B로부터,  $O_3/(O_2+O_3)$  체적 비율이 50 % 이상이 되면,  $O(^1D_2)$  래디컬 플럭스가 충분히 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 이 때문에,  $O_3$ 을  $O_3/(O_2+O_3)$  체적 비율이 50 % 이상의 고농도로 포함되는 오존 함유 가스를 이용하는 것에 의해, 도 8A에 도시하는 바와 같이, 처리 가스중의 오존 함유 가스의 체적 유량 비율이 0.1 % 이하여도,  $O_2$  플라즈마 산화를 넘는 충분한 산화 레이트를 얻을 수 있는 것으로 생각된다.

[0139] [실험 4]

다음으로, 플라즈마 처리 장치(100)를 이용하여, 탑재대(2)에 고주파 전력을 공급했을 경우와 공급하지 않을 경우의 상위점을 조사했다. 하기의 조건에서 산화 처리를 실행하고, 실리콘 기판(웨이퍼(W))의 표면에 실리콘 산화막을 형성했다. 조건 7은, 본 발명 방법에 따른  $O_3$  플라즈마 산화, 조건 8은 비교예로서의  $O_2$  플라즈마 산화이다. 또, 사용한 오존 함유 가스 중의 오존 농도 [ $O_3/(O_2+O_3)$ 의 백분율]은 약 60~80 체적%이다.

[0141] <조건 7 ;  $O_3$  플라즈마 산화>

[0142] Ar 유량 : 163.3mL/min(sccm)

[0143] 오존 함유 가스 유량 : 1.7mL/min(sccm)

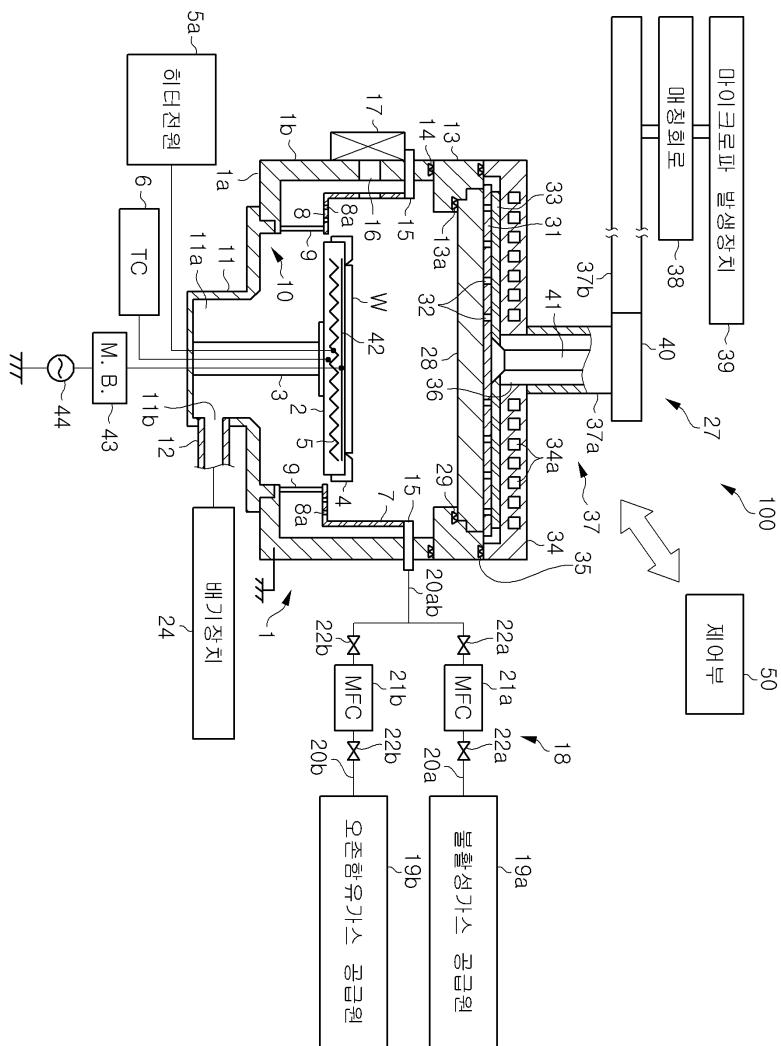
[0144] 처리 압력 : 133Pa

[0145] 고주파 바이어스의 주파수 : 13.56MHz

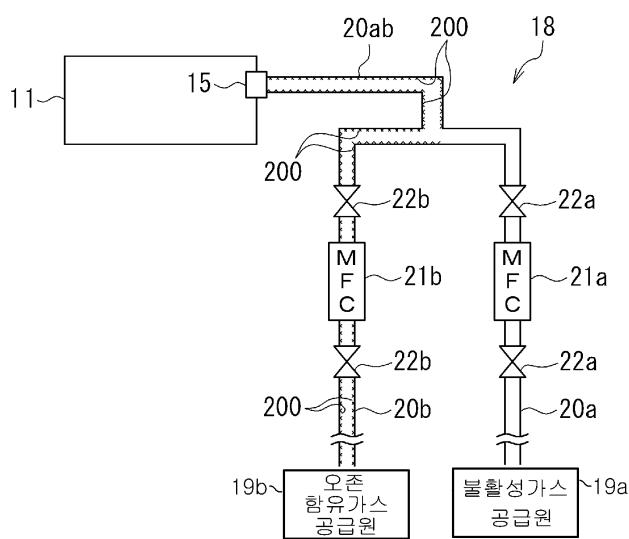
- [0146] 고주파 바이어스 파워 : 0W(인가하지 않음), 150W, 300W, 600W, 900W
- [0147] 고주파 바이어스 파워 밀도 : 0W/cm<sup>2</sup>, 0.21W/cm<sup>2</sup>, 0.42W/cm<sup>2</sup>, 0.85W/cm<sup>2</sup>, 1.27W/cm<sup>2</sup>
- [0148] 마이크로파 파워 : 4000W(파워 밀도 2.05W/cm<sup>2</sup>)
- [0149] 처리 온도(웨이퍼(W)의 온도로서) : 400도
- [0150] 처리 시간 : 3분
- [0151] <조건 8 ; O<sub>2</sub> 플라즈마 산화>
- [0152] Ar 유량 : 163.3mL/min(sccm)
- [0153] O<sub>2</sub> 유량 : 1.7mL/min(sccm)
- [0154] 처리 압력 : 133Pa
- [0155] 고주파 바이어스의 주파수 : 13.56MHz
- [0156] 고주파 바이어스 파워 : 0W(인가하지 않음), 150W, 300W, 600W, 900W
- [0157] 고주파 바이어스 파워 밀도 : 0W/cm<sup>2</sup>, 0.21W/cm<sup>2</sup>, 0.42W/cm<sup>2</sup>, 0.85W/cm<sup>2</sup>, 1.27W/cm<sup>2</sup>
- [0158] 마이크로파 파워 : 4000W(파워 밀도 2.05W/cm<sup>2</sup>)
- [0159] 처리 온도( 웨이퍼(W)의 온도로서) : 400도
- [0160] 처리 시간 : 3분
- [0161] 도 9는 탑재대(2)에 공급한 고주파 전력의 파워 밀도(가로축)와 실리콘 산화막의 웨이퍼 면내에 있어서의 균일성(세로축)과의 관계를 나타내고 있고, 도 10은, 고주파 파워 밀도(가로축)와 산화 막두께(세로축)와의 관계를 나타내고 있다. 또, 도 9에 있어서의 웨이퍼 면내 균일성은, (웨이퍼 면내의 최대 막두께 - 웨이퍼 면내의 최소 막두께)/(웨이퍼 면내의 평균 막두께× 2)의 백분율(× 100 %)에 의해 산출했다. 도 9에 도시하는 바와 같이, 조건 7의 O<sub>3</sub> 플라즈마 산화에서는, 고주파 바이어스의 파워 밀도가 증가함에 따라 웨이퍼 면내에서의 균일성이 개선되고, 조건 8의 O<sub>2</sub> 플라즈마 산화와는 반대의 경향을 나타냈다. 또한, 도 10에 도시하는 바와 같이, 조건 7의 O<sub>3</sub> 플라즈마 산화의 산화 막두께는, 고주파 바이어스의 파워 밀도가 증가함에 따라 커지고, 고주파 바이어스 파워 밀도가 0.85W/cm<sup>2</sup>에서, 조건 8의 02 플라즈마 산화와 거의 동등의 산화 레이트를 얻을 수 있을 때까지 향상되고 있다. 이상의 결과로부터, 탑재대(2)에 고주파 전력을 공급함으로써, 웨이퍼(W)에 이온이나 래디컬이 유입되므로, O<sub>3</sub> 플라즈마 산화에 있어서의 산화 레이트를 높일 수 있음과 아울러, 웨이퍼(W)의 면내에서의 산화 막두께의 균일성도 향상시킬 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 적어도, 고주파 파워 밀도가 0.2~1.3W/cm<sup>2</sup>의 범위에서는, 파워 밀도를 크게 하는 것만큼, 웨이퍼(W)의 면내에서의 균일성이 개선되어, 또한 산화 레이트도 향상되는 경향이 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0162] 이상, 본 발명의 실시예를 들어서 설명했지만, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 일없이, 각종 변형이 가능하다. 예를 들면, 상기 실시예에서는, 본 발명의 실리콘 산화막의 형성 방법을 실행하는 장치로서 적절한 RLSA 방식의 플라즈마 처리 장치를 예로 들어서 설명했다. 그러나, 플라즈마를 생성하는 방식으로서는, 유도 결합형 방식(ICP), 마그네트론 방식, ECR 방식, 표면파 방식 등에도 적용 가능하다. 또한, 피처리체인 기판으로서는, 반도체 기판에 한정되지 않고, 예를 들면, 유리 기판, 세라믹스 기판 등의 다른 기판에도 적용할 수 있다.
- [0163] 본 국제 출원은, 2010년 3월 19일에 출원된 일본 특허 출원 제 201064080 호에 근거하는 우선권을 주장하는 것이며, 해당 출원의 모든 내용을 여기에 원용한다.

## 도면

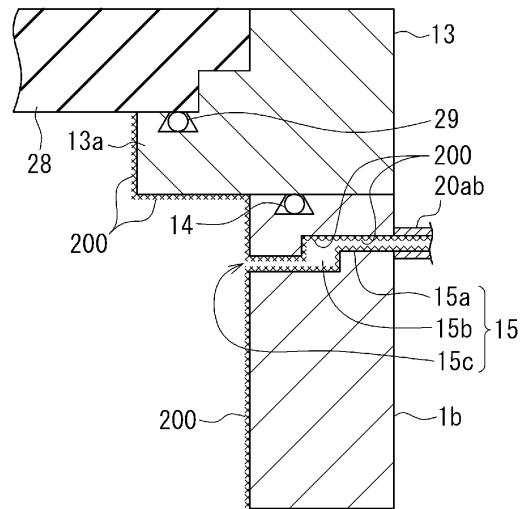
## 도면1



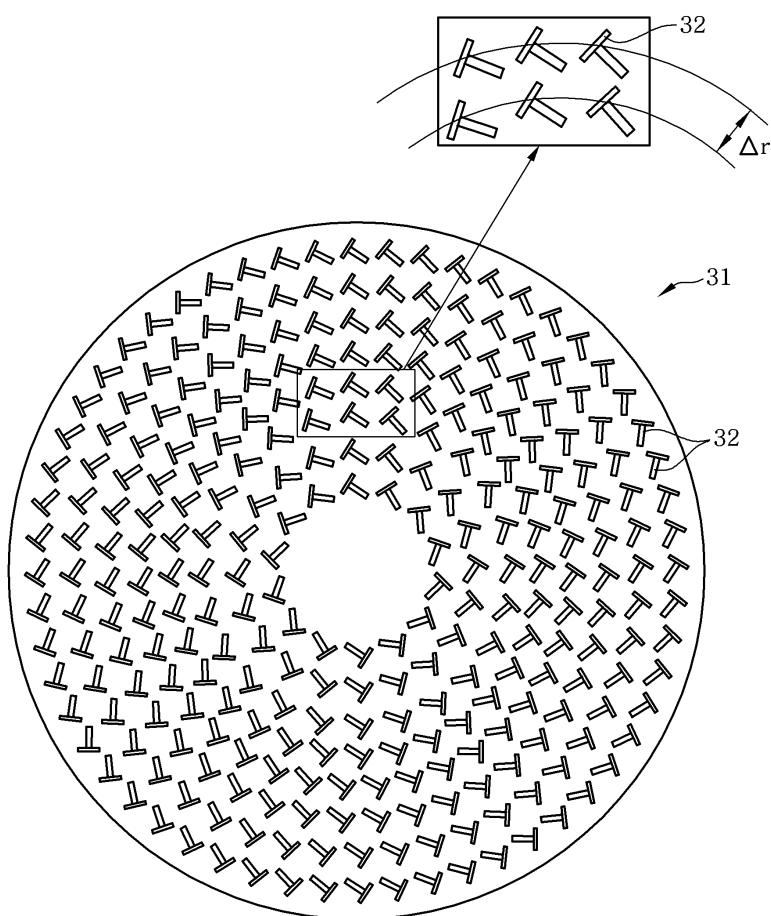
## 도면2



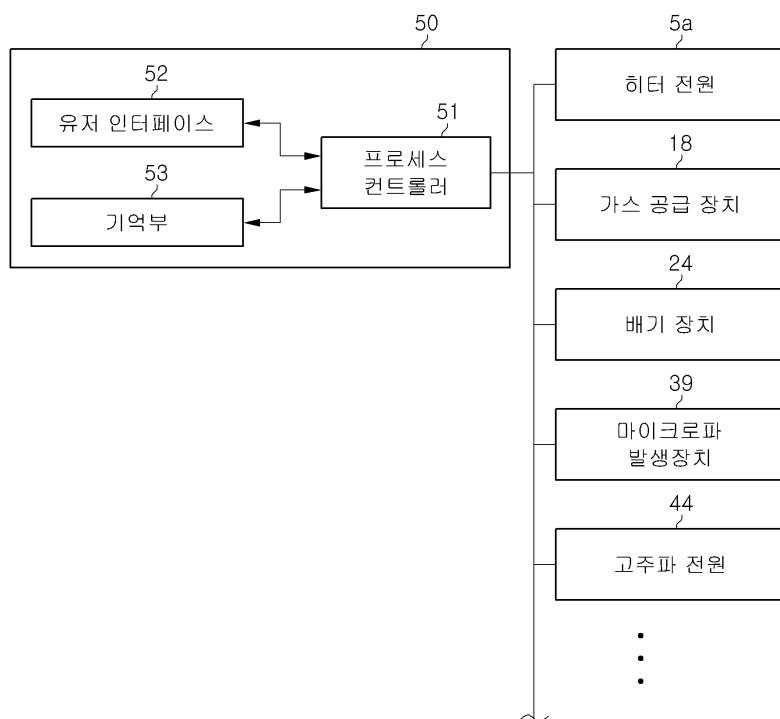
도면3



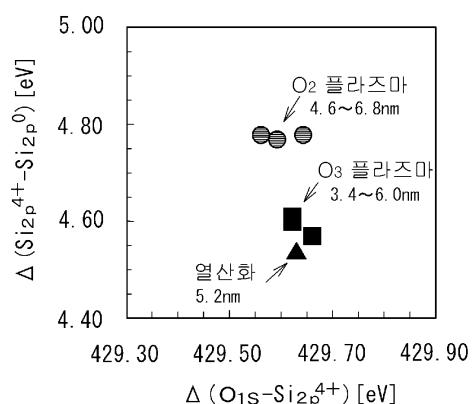
도면4



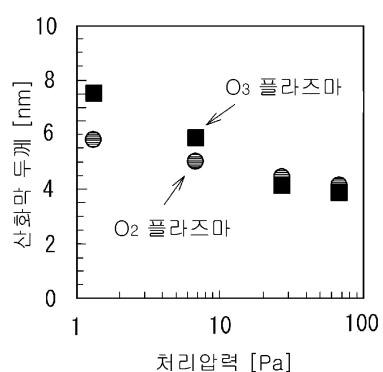
## 도면5



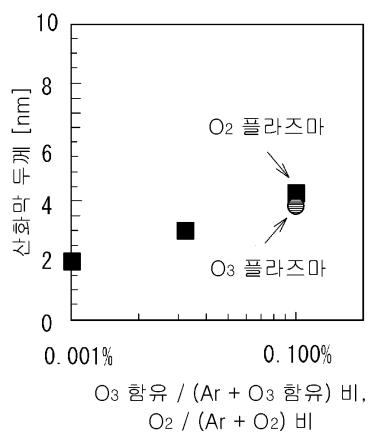
## 도면6



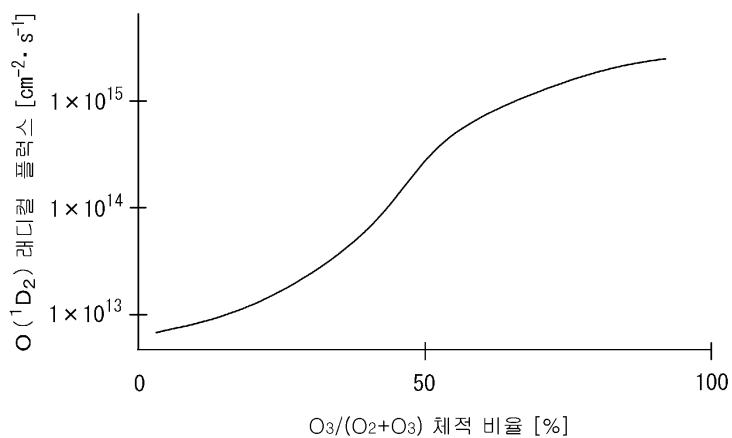
## 도면7



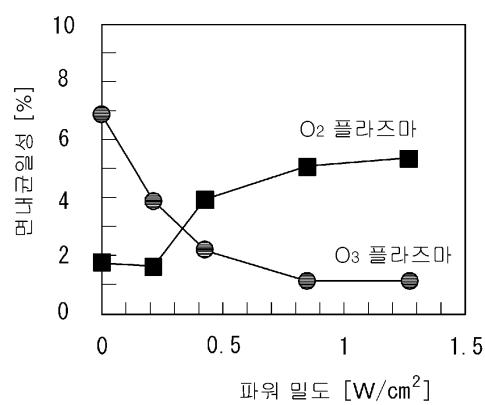
## 도면8a



## 도면8b



## 도면9



도면10

