

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 21/316 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810161248.0

[43] 公开日 2009 年 4 月 8 日

[11] 公开号 CN 101404253A

[22] 申请日 2008.9.24

[21] 申请号 200810161248.0

[30] 优先权

[32] 2007.9.24 [33] US [31] 11/860,161

[71] 申请人 应用材料股份有限公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 横田好隆 诺曼·I·塔姆

巴拉苏布若门尼·拉马钱德伦

马丁·约翰·里普利

[74] 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司

代理人 徐金国

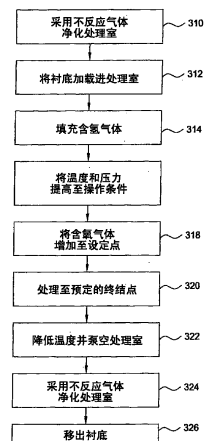
权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 8 页

[54] 发明名称

改善选择性氧化工艺中氧化物生长速率的方法

[57] 摘要

公开改善选择性氧化工艺中氧化物生长速率的方法。作为一个实施方式，提供一种选择性氧化合成衬底的材料的方法，包括：将该合成衬底设置在处理室中；将气体混合物引入到该处理室，该气体混合物包括含氧气体和体积百分比大于 65% 的含氢气体；将该处理室加压到 250 托至 800 托之间的压力；以及用预定的时间将该处理室加热至预定的温度，以使含氢气体和含氧气体在该处理室内反应，并选择性氧化该合成衬底。通过本发明的方法，能够利用原位产生的蒸汽有效地仅氧化半导体器件叠层中的含硅层，而不会使阻挡或导电层的性能退化。



1.一种选择性氧化合成衬底的材料的方法，包括：

将该合成衬底设置在处理室中；

将气体混合物引入到该处理室，该气体混合物包括含氧气体和体积百分比大于65%的含氢气体；

将该处理室加压到250托至800托之间的压力；以及

用预定的时间将该处理室加热至预定的温度，以使含氢气体和含氧气体在该处理室内反应，并选择性氧化该合成衬底。

2.如权利要求1所述的方法，其中含氢气体的量占该气体混合物的体积量的70%至90%之间。

3.如权利要求1所述的方法，其中该预定的温度大于700℃。

4.如权利要求1所述的方法，其中在该处理室外混合含氢气体和含氧气体，以产生该气体混合物。

5.如权利要求2所述的方法，其中该压力至少为450托。

6.如权利要求3所述的方法，其中选择性氧化该合成衬底包括仅仅氧化含硅材料。

7.如权利要求6所述的方法，其中所述含硅材料包括硅，掺杂硅，多晶硅，掺杂多晶硅，非晶硅，掺杂非晶硅，微晶硅，掺杂微晶硅，二氧化硅SiO₂，或它们的组合。

8.如权利要求1所述的方法，其中该合成衬底包括具有一层或多层含硅材料层和一层或多层含金属材料层的衬底。

9.一种处理衬底的方法，包括：

将该衬底设置在快速热处理RTP室中；

将不反应气体引入到该快速热处理RTP室；

将含氢气体和含氧气体引入到该快速热处理RTP室以形成气体混合物，其中该气体混合物包括富氢气体混合物；

将该快速热处理RTP室加压到大于250托的压力；

将该快速热处理RTP室加热到使该气体混合物在该快速热处理RTP室内发生反应的处理温度；以及

选择性氧化该衬底。

10.如权利要求9所述的方法，其中含氢气体的量占该富氢气体混合物的体积量的70%至90%之间。

11.如权利要求9所述的方法，还包括：通过指定含氢气体量的比率来控制含氧气体的量。

12.如权利要求9所述的方法，其中该衬底至少包括含硅层和金属层。

13.如权利要求12所述的方法，其中含硅层包括硅，掺杂硅，多晶硅，掺杂多晶硅，非晶硅，掺杂非晶硅，微晶硅，掺杂微晶硅，二氧化硅SiO₂，或它们的组合。

14.如权利要求12所述的方法，其中选择性氧化该衬底包括仅仅氧化该含硅层。

15.如权利要求10所述的方法，其中该压力至少为450托。

16.一种在处理室内处理衬底的方法，该衬底至少包含含硅层和金属层，该方法包括：

将富氢气体混合物引入到该处理室；

将该处理室加压到大于250托的压力；

使该富氢气体混合物在该处理室内反应以产生蒸汽；以及
选择性氧化该含硅层。

17.如权利要求16所述的方法，其中富氢气体混合物包括大于65%的氢气H₂，不反应气体和含氧气体，其中该不反应气体选自氦He，氮气N₂，氩Ar，氖Ne，氙Xe，及它们的组合。

18.如权利要求16所述的方法，其中该含硅层包括硅，掺杂硅，多晶硅，掺杂多晶硅，非晶硅，掺杂非晶硅，微晶硅，掺杂微晶硅，二氧化硅SiO₂，或它们的组合。

19.如权利要求16所述的方法，还包括：产生具有小于100埃厚度的氧化层。

20.如权利要求16所述的方法，其中将氢气H₂的量控制为与富氢气体混合物的量成比例。

21.如权利要求16所述的方法，其中该金属层包括钨W，氮化钨WN，钛Ti，氮化钛TiN，钽Ta，氮化钽Ta₂N₃，钴Co，或它们的组合。

22.如权利要求20所述的方法，其中氢气H₂的量为富氢气体混合物？的量

的85%或以下，以及该压力至少为450托。

23.如权利要求16所述的方法，还包括将该处理室加热到预定的温度。

24.如权利要求23所述的方法，其中在将该处理室加热到所述预定的温度之后引入该富氢气体混合物。

25.一种处理衬底的方法，该衬底具有一层或多层氧化层以及一层或多层金属层或阻挡层，该方法包括：

将该衬底置于在处理室内；

将一些含氢气体和一些含氧气体引入到该处理室内以产生一些气体混合物，其中含氢气体的量占该气体混合物的体积量的65%至85%；

将该处理室加压到大于250托的压力；

使含氢气体与含氧气体在该处理室内反应以产生蒸汽；以及
仅仅氧化该衬底上的所述一个或多个氧化层。

改善选择性氧化工艺中氧化物生长速率的方法

技术领域

本发明的实施方式总体涉及半导体制造领域，更具体地，涉及用于选择性氧化合成硅/金属膜的方法和设备。

背景技术

在半导体器件的制造中，含硅衬底的氧化起着关键的作用。例如，在标准的半导体器件中，栅氧化层通常位于包含源极区、漏极区、以及插入硅（intervening silicon）或多晶硅区的衬底上。金属接触部沉积在源极区和漏极区上，并且导电层沉积在栅氧化物上。通常将整个结构描述为多个层的堆叠。当横过栅氧化物施加电压从而在沿着从衬底、经过栅氧化物、到导电层的轴的方向产生电场时，改变了源极区和漏极区之间的区域的电特性，从而允许或阻止区域之间的电子流动。由此可见栅氧化层在半导体器件的结构中占有关键的地位。

通常，通过在器件中沉积其它的多个层来改善器件的特性。例如，为了控制金属原子向栅氧化层的扩散（这种扩散会导致栅氧化物电介质特性的退化），可以在栅氧化层和金属层之间沉积阻挡层。并且，还可以在金属层上沉积硬掩模层。为了促进这些层的粘附、平坦化它们的表面并且使他们难于扩散，可以采用等离子体来处理阻挡层或硬掩模层。等离子体处理能够通过从侧面腐蚀其或减小其厚度来使栅氧化层的特性退化。同样地，通过典型地应用在现代器件制造中的沉积、蚀刻以及等离子体处理的重复循环，也可损害栅氧化层。这种损害使层的栅特性退化，导致器件无效。

为了修复对氧化层的损害，可以对器件进行再氧化。通过再氧化，在栅氧化物和下面的含硅层的侧面创建了一层氧化物薄层，因而修复了边缘损害。因为氧化晶体管的其它区域可能减小电导率和损害器件，所以需要在器件中仅仅氧化某些材料。例如，如果氧化栅极上的金属覆盖物以及源极区和漏极区上的金属接触部，就会减小它们的电导率。同样地，给定的器件可以不只包含仅仅

与晶体管关联的金属表面。选择性氧化以某些材料，例如硅和硅的氧化物作为靶，同时避免其它材料的氧化。

传统的富氧工艺不仅氧化了所期望的层，也氧化了非期望的层例如金属和阻挡层。湿氧化处理虽然比干处理快，但是不能像蒸汽氧化一样快地促进氧化物生长。图1A-1C分别阐明了用于干氧化、湿氧化和蒸汽氧化的氧化速率。在低压下在富氢气(H_2)的弱蒸汽气氛下对器件进行加热，能够选择性地氧化含硅材料而不氧化金属或阻挡层。然而，能够容易地意识到，迄今在高温和高压下运转氢燃烧室需要氢在隔离的位置燃烧氢。在较高压以及长浸透时间(soak time)下，氢气可能攻击阻挡和硬掩模层，从而降低它们的有效性，并形成不想要的具有较高电阻率的金属硅化物层。

因而，仍然需要一种选择性氧化工艺，其利用原位产生的蒸汽能够有效地仅氧化半导体器件叠层中的含硅层，而不会使阻挡或导电层的性能退化。

发明内容

本发明总体提供一种选择性氧化合成衬底的含硅材料的方法，包括：将合成衬底设置在处理室中；将包含含氧气体和含氢气体的气体混合物引入到处理室中，使得气体混合物中含氢气体的比例（体积百分比）大于约65%；将处理室加压到大约250托(torr)至大约800托(torr)之间的压力；以及以预定的时间将处理室加热至预定温度以使含氢气体和含氧气体在处理室内反应，选择性氧化合成衬底。

本发明的一些实施方式包括选择性氧化合成衬底的材料的方法，包括将合成衬底设置在处理室中；将气体混合物引入到处理室中，气体混合物包括含氧气体和含氢气体，并且含氢气体的量大于气体混合物的量的大约65%；将处理室加压到在大约250托至大约800托之间的压力；以及以预定的时间将处理室加热至预定温度以使含氢气体和含氧气体在处理室内反应，选择性的氧化合成衬底。

本发明的其它实施方式提供了一种处理衬底的方法，包括：将衬底设置在快速热处理(RTP)室中；将含氧气体和含氢气体引入到RTP室中以形成气体混合物，其中气体混合物包括富氢气体混合物；将RTP室加压到大于250托的压力；将RTP室加热到使气体混合物在RTP室内发生反应的处理温度；以及选

择性氧化衬底。

本发明的其它实施方式提供了一种在处理室中处理衬底的方法，该衬底至少包含含硅层和金属层，该方法包括：将富氢气体混合物引入到处理室中；将处理室加压到大于250托的压力；使富氢气体混合物在处理室内发生反应以产生蒸汽；以及选择性氧化含硅层。

本发明的进一步的实施方式提供一种处理衬底的方法，该衬底包含一层或多层氧化层以及一层或多层金属或阻挡层，该方法包括：将衬底设置在处理室中；将含氢气体和含氧气体引入到处理室内以产生一些气体混合物，其中含氢气体的量是气体混合物的量的约65%至约85%；将处理室加压到大于250托的压力；使含氢气体和含氧气体在处理室内发生反应以产生蒸汽；以及仅仅氧化衬底上的一层或多层氧化层。

附图说明

为了能够详细地理解本发明描述的上述特征，下面将参照具体实施方式提供上面所简要概述的本发明的更具体的说明，其中的一些实施方式在附图中示出。然而，要注意的是，附图仅仅示出了本发明的典型实施方式，因此其并不能被理解为对本发明范围的限制，本发明可以包括其它等效的实施方式。

图1A是现有技术中在干性条件下硅的氧化速率的曲线图。

图1B是现有技术中在湿性条件下硅的氧化速率的曲线图。

图1C是现有技术中蒸汽条件下硅的氧化速率的曲线图。

图2例示了可以在本发明的处理中使用的快速热加热装置。

图3A是举例说明本发明的一个实施方式的流程图。

图3B是举例说明本发明的另一个实施方式的流程图。

图3C是举例说明本发明的又一个实施方式的流程图。

图4A是在应用根据本发明一个实施方式的选择性氧化工艺之前的衬底的横截面视图。

图4B是在应用根据本发明一个实施方式的选择性氧化工艺之后的衬底的横截面视图。

图5是显示在不同压力下的反应物的浓度的曲线图。

图6是例示了根据本发明一个实施方式的可运行的工艺条件的处理窗口图。

具体实施方式

本发明描述了一种用于选择性氧化衬底中的含硅材料的方法。虽然以下将结合例如作为任一种VANTAGE™或CENTURA™装置的快速加热室来描述本发明，但是可以理解本发明可以在包含其它制造商所出售的其它室中进行，其中VANTAGE™或CENTURA™装置可以从加利福尼亚的圣克拉拉（Santa Clara）的Applied Materials公司得到。图2举例说明了一种可以用来执行本发明的处理的快速加热装置200。该装置的特点在于，可以被抽空或或由选定气体填充的处理室202、以及侧壁204和底部围绕物206。侧壁的上部相对于光导管组件208被密封，其中辐射能从光导管组件208导入处理室中。光导管组件208包括多个钨卤素灯210，例如Sylvania EYT灯，将每一个钨卤素灯安装到可由不锈钢、黄铜、铝或其它金属制成的光导管212中。

在处理室200内通过接触衬底边缘的支撑环216来支撑衬底214。支撑环216由不会向衬底施加杂质的耐高温的材料例如金刚砂制成。支撑环216可以安装在旋转圆筒218上。在一个实施方式中，可以使用能够旋转其上的支撑环和衬底的石英旋转圆筒。衬底的旋转促进了均匀的温度分布。

处理气体可以通过典型的口220进入到处理室内，并且通过典型的口222排空。在一些实施方式中，可以使用多个气体馈入口和排出口。温度控制器224接收来自高温计226的测量结果并调整灯210的功率以获得均衡的加热。

图3A是例示了根据本发明一个实施方式的选择性氧化衬底的方法流程图。在处理310（第一步）中，从处理室中清除任何反应气体，也即采用不反应气体净化处理室。该清除避免了当提高温度和压力时在氧化处理的准备阶段期间衬底上不想要的化学反应。本发明的目的之一是仅仅氧化包括含硅层、金属层、以及可选阻挡或覆盖层的合成衬底的含硅层。为了实现这个目的，可以在以提高的温度和压力为特征的任何处理步骤期间控制处理室内的气体成分。通过从处理室中泵出所有的气体、然后使不反应气体流进处理室内以在处理室内形成不反应气体气氛来实现上述清除。在处理期间不反应气体不与任何衬底材料反应。在本发明的处理中不反应的气体包括，但是不限于氮气（N₂），氦（He），氩（Ar），氖（Ne），以及氙（Xe）。

在作为下一步的处理312中，将具有多层含硅材料、金属以及可选阻挡或覆

盖层的衬底布置在处理室内。可以图案化这些层以在衬底上形成器件结构，例如晶体管。图4A举例说明了一种典型的栅晶体管结构400。被掺杂的硅化区域402设置在衬底的多晶硅区域404中。被掺杂的硅化区域402形成晶体管的源极区和漏极区。在被掺杂的硅化区域402之上，可以沉积多层多晶硅406、栅氧化物408、阻挡材料410、金属接触部412以及保护或硬掩模材料414。另外，并且没有示出，可以在被掺杂的硅化区域上直接沉积金属接触部，其间采用或不采用阻挡或成核层。本发明的工艺处理选择性地仅仅氧化多晶硅和栅氧化层、连同衬底的其它含硅区域，而不氧化金属或其它层。

可以通过处理室内的流量阀将衬底引入到处理室。可以使用被构造为处理集成设备或平台的一部分的传输机械手来将衬底加载到处理室内。可选择地，可以将盘式加载器（tray loader）与卡头（cartridge）装置一起来连续地加载或卸载多层衬底。此外，可以使用传送带装置来将衬底传输进或传输出作为旋转处理集成设备的一部分的处理室，或者可以使用线性处理组件。

再次参照图3A，接下来在处于不反应气氛的处理室内，对支撑环上支撑的衬底进行温度和压力提高步骤314。可以在提高温度和压力之前将含氢气体馈入到处理室。作为选择，在提高期间可以通过使不反应气体流进和流出处理室来保持不反应气氛。可以精确地控制处理内的压力并且随着温度增加，通过流动气体能够消除可能逸出衬底的任何无组织排放。可以以任何方式同时或连续地提高温度和压力，直到达到需要的预定处理条件。温度提高可被设计为，对于衬底的各个层中的任一层的退火，赋予额外的益处。已经发现最好的选择性氧化条件是在大约150托（torr）至大约800托（torr），尤其是大约250托至大约600托之间，例如450托的压力下获得。也已经发现最好的选择性氧化条件是在大于大约700℃，尤其是在大约800℃和大约1000℃之间，例如大约950℃的温度下获得。

再次参照图3A，可以在提高温度和压力之前或之后将含氢气体馈入到处理室。虽然优选氢气（ H_2 ），但是也可以使用能够在氧化期间产生水蒸气的其它气体，例如氨气（ NH_3 ）。在步骤318，当达到含氢气体所需要的流速并且操作条件确立时，将含氧气体馈入到处理室以产生气体混合物。虽然优选氧气（ O_2 ），但是也可以使用其它氧化气体，例如一氧化氮（ N_2O ）。将含氧气体的流速提高到设定点，以允许温度、压力和流量控制随着反应开始而进行响应。含氢气

体和含氧气体反应，原位产生蒸汽，并因而驱动衬底上的选择性氧化反应。考虑到水分子扩散进含硅材料晶体网，释放在Si-Si或Si-SiO₂键的氢。在步骤320继续处理，直到达到预定的终结点，例如确定量的时间。在步骤322减小温度并抽空处理室以移除反应物。在步骤324再次将不反应气体填充到处理室以完成处理，之后在步骤326移除衬底。

图3B和3C举例说明了本发明的处理的替代实施方式。图3B举例说明了一个变型，其中在步骤336添加含氢气体之前，在步骤334中采用不反应气体来确立处理室操作压力。可以在填充含氢气体之后确定温度，如步骤338所示，然后在步骤340将含氧气体填充到处理室。图3C举例说明了一个变型，其中首先在步骤354中填充含氧气体，然后在步骤356中加压，在步骤358中填充含氢气体，以及在步骤360中确定温度。

在替代实施方式中，可以在处理室达到需要的温度和压力之后一起增加含氢气体和含氧气体，这样作的好处在于，即使单一流速不适当也不会导致不想要的反应加速。在另一个替代实施方式中，可以在达到需要的温度和压力点之前将含氢气体引入到处理室，这具有钝化衬底上的任何金属层以进一步减小金属的氧化可能性的潜在优点。在其它实施方式中，不反应或载气可以与含氢气体和/或含氧气体一起使用，并且可以独立地或与任一气体一起馈入。气体可以在反应室外混合或单独馈入到室。不反应气体的使用可以促进混合和提高选择性，但是可能会减小氧化速率。

通过反应区域内的温度和压力来驱动反应。通过来自热衬底的传导和由氧化反应释放的能量来加热反应区域。因而紧邻衬底表面建立驱动反应所需的温度。在一些实施方式中，反应可以限定在距离衬底表面达1cm的区域。700℃以上的温度通常有效地促进选择性氧化反应。通过设置在室内并连接到温度控制器的传感器来控制温度，该温度控制器改变加热灯的功率。

流速、温度和压力的有效的控制有助于一个成功的选择性氧化工艺。如果在气体混合物中具有太多的氧，氧自由基占优势，则导致不想要的氧化反应。图5是一个反应物浓度曲线图，其显示了作为传统富氧氧化反应的气体混合物特性，在不同压力下的氧化物的相对浓度。它举例说明了随着压力增加，不期望的氧化物的浓度下降的一般规律。由于它们的大小，氧自由基比水分子更能扩散进金属的晶体结构。因而，氧自由基的较高浓度导致对于含硅材料的低选

择性。较高室压产生较少的自由基，因为氧自由基被含氢物快速地提取。

虽然需要最大化选择性氧化反应的速率，但是如果使用了错误的反应体混合物，氧化和燃烧反应可能会爆炸。已经发现大于大约65%的氢的氢气 (H_2) 和氧气 (O_2) 的混合物产生最有利的反应条件。富氢气体混合物一般产生可接受的氧化速率和高选择性。图6示出了涉及本发明的处理的反应速率表。区域1表示当前使用在选择性氧化处理中的操作窗口。区域2表示氢气和氧气的混合物存在较大的爆炸可能性，这样的合成物必须避免。区域3表示本发明的靶操作窗口。采用在氧中具有大约65%至大约95%，特别是大约75%至大约90%，例如大约85%的氢的混合物获得了有利的结果。在这些条件下，反应室中合成物的轻微的变化能够导致实质的温度变化。同样地，反应体的流速的轻微变化能够促使反应混合物达到爆炸极限。联锁装置用来保证含氧气体的流速保持在具有可接受的安全裕度的控制极限之下。馈入到反应室的含氧气体的量可以通过指定含氧气体流速与含氢气体流速的比率，或者通过指定二者与不反应或载气的比率，或者通过被设计成控制气体混合物中的反应气体的比例的任何其它方法来控制。

使得反应持续设定量的时间。期望在衬底的含硅材料上得到氧化物生长薄膜。在这些处理条件下，大约1至大约5分钟的持续时间足够用来产生20至50埃厚度的新氧化层。图4B举例说明了执行选择性氧化处理后的器件结构420。氧化层416邻近该结构的含硅层生长。采用本发明的处理，获得了多晶硅和二氧化硅相对于钨金属达到99.6%的氧化选择性。当达到终结点时，可以降低温度并可以泵空反应室并填充不反应气体。可以简单地净化室，以确保无潜在的反应气体保留从而使衬底的特性退化，然后将衬底从室移出以用于进一步的处理。

可以使用前述处理来选择性地氧化衬底上的许多含硅材料。这些含硅材料包括，但是不限于，多晶硅（或多晶性硅），掺杂硅，微晶硅，掺杂微晶硅，非晶硅，掺杂非晶硅，普通硅，以及掺杂或非掺杂的、不与前述任一种类相符的、主要包含二氧化硅 (SiO_2) 的局部氧化硅材料，或它们的组合。同样地，许多常见的金属导体和阻挡或保护层可以安全地暴露在该处理中。在这种条件下不会被氧化的金属层合成物包括，但是不限于，铝 (Al)，铜 (Cu)，钨 (W)，氮化钨 (WN)，钛 (Ti)，氮化钛 (TiN)，钽 (Ta)，氮化钽 (TaN)，碳氮化

钽 (TaCN)，及其组合。

下面将在表格1中阐明根据本发明的实施方式执行的选择性氧化处理的实例。以下的实施方式举例说明了采用氢气和氧气作为反应物，硅相对于钨金属的选择性氧化。然而，如上所述，应当理解可以使用其它含氢气体，例如氨，以及可以使用其它含氧气体，例如一氧化二氮，来执行代表本发明的其它实施方式的处理。也如上所述，根据除了在表格1中特别说明的那些之外的本发明的实施方式，也将获得相对于除了钨之外的金属的选择性氧化。

表格1

实例	温度 (°C)	压力 (托, torr)	氢气在氧气中的百分比	选择性 (%)
1	850	150	85	3
2	850	300	95	99.4
3	850	450	85	98.4
4	950	150	85	5
5	950	300	95	99.3
6	950	450	85	99.6

结论

已经描述了涉及合成硅/金属膜的选择性氧化的方法和装置的本发明的实施方式。通过原位产生高压蒸汽，能够快速地氧化半导体器件中的含硅材料而不氧化该器件的诸如金属层之类的其它层。虽然前述内容旨在详细说明本发明的实施方式，但是本发明还可以有其它以及进一步的实施方式而不脱离其基本范围。本发明的范围通过下面的权利要求限定。

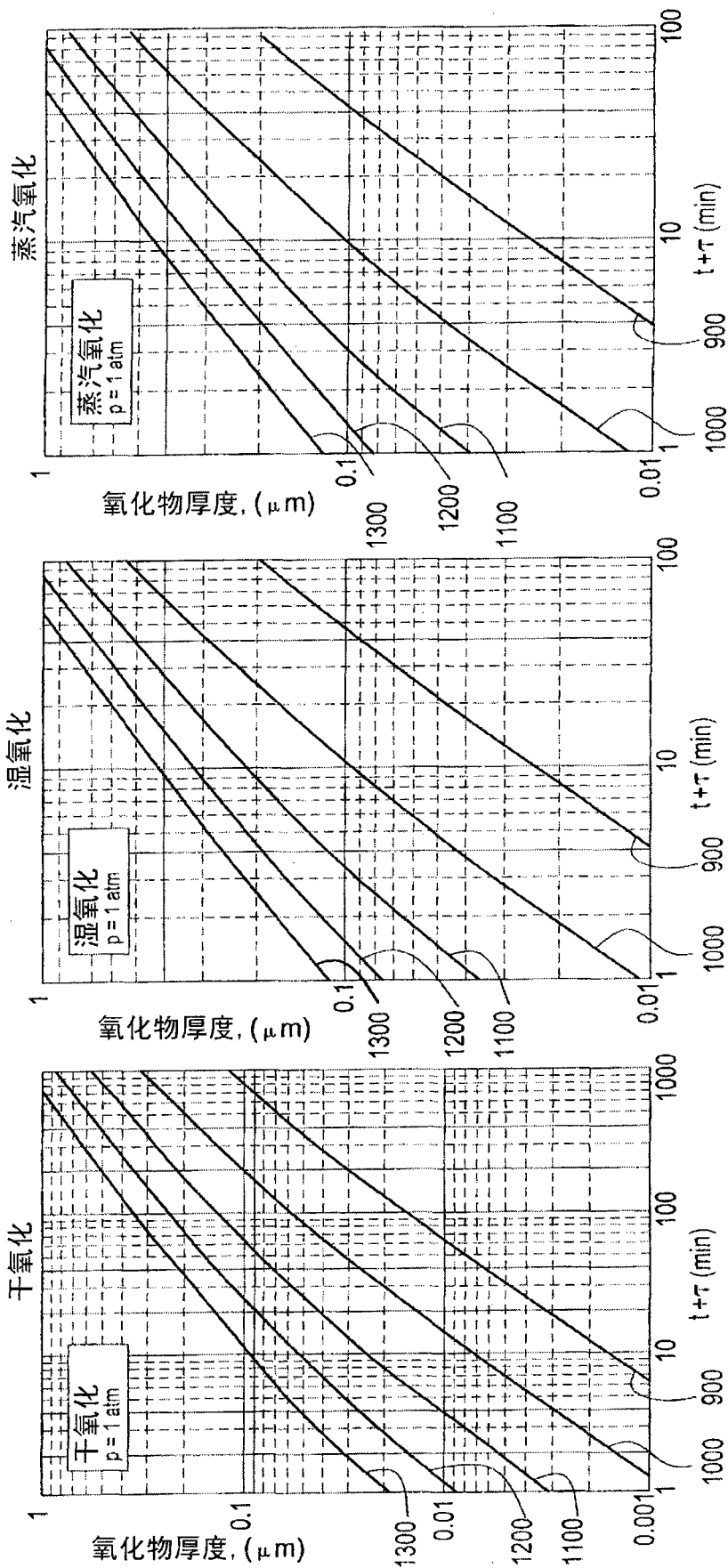


图 1A

图 1B

图 1C

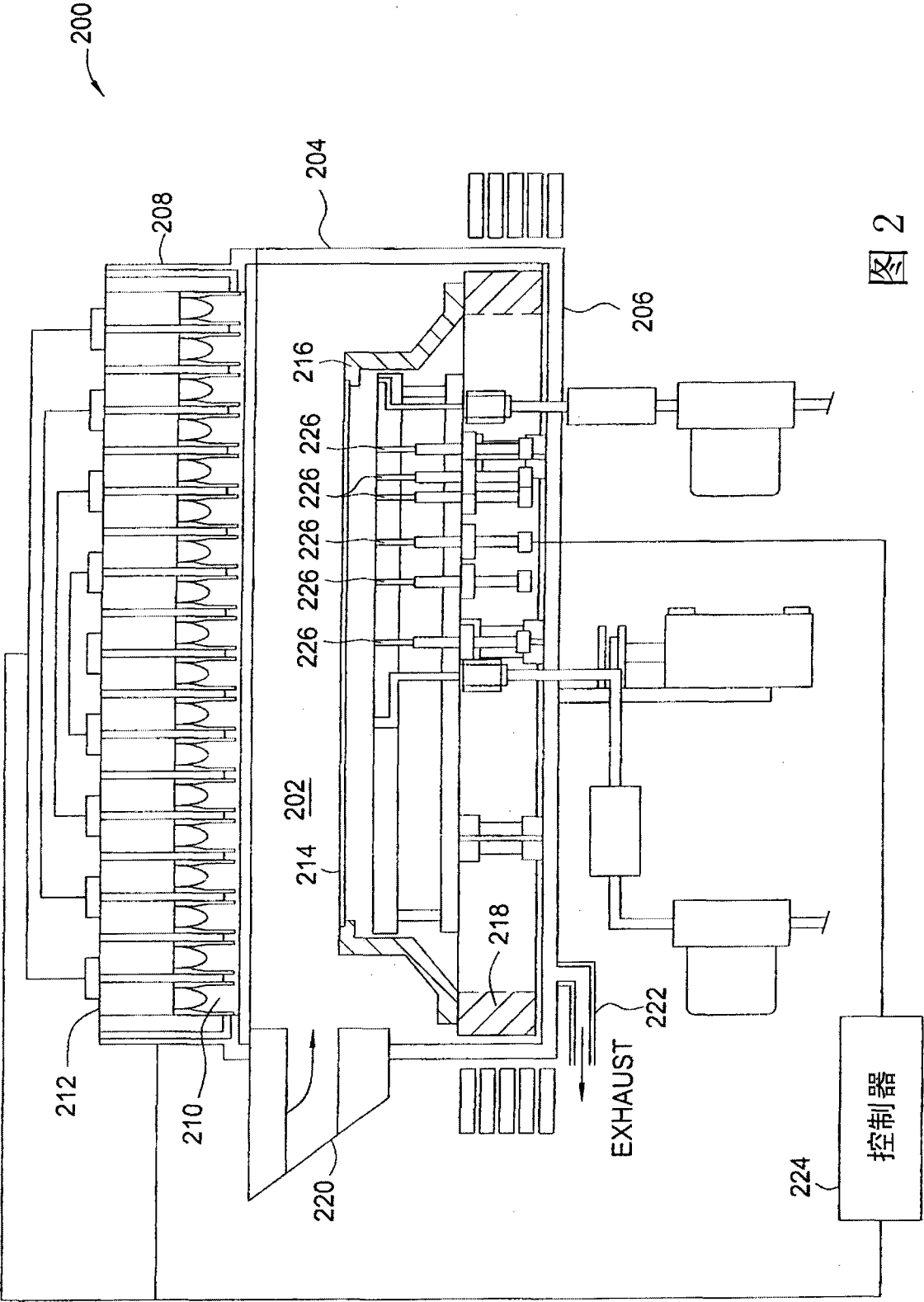


图 2

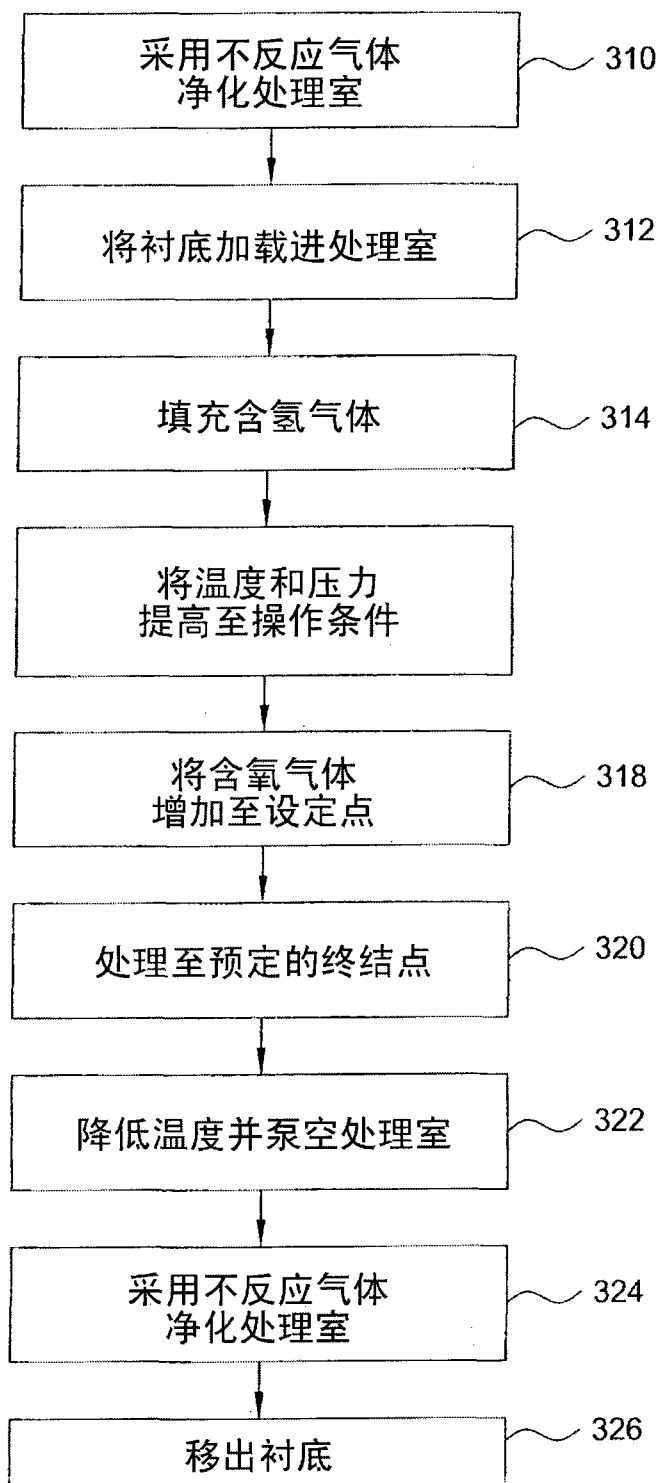


图 3A

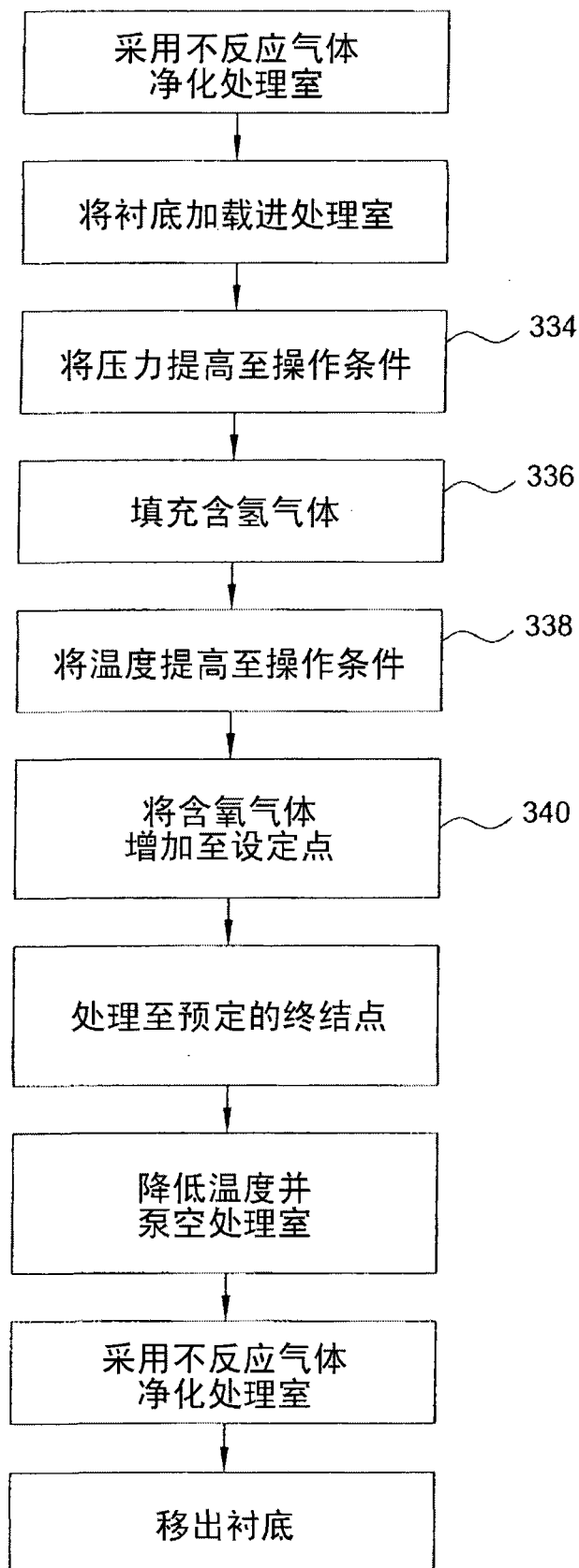


图 3B

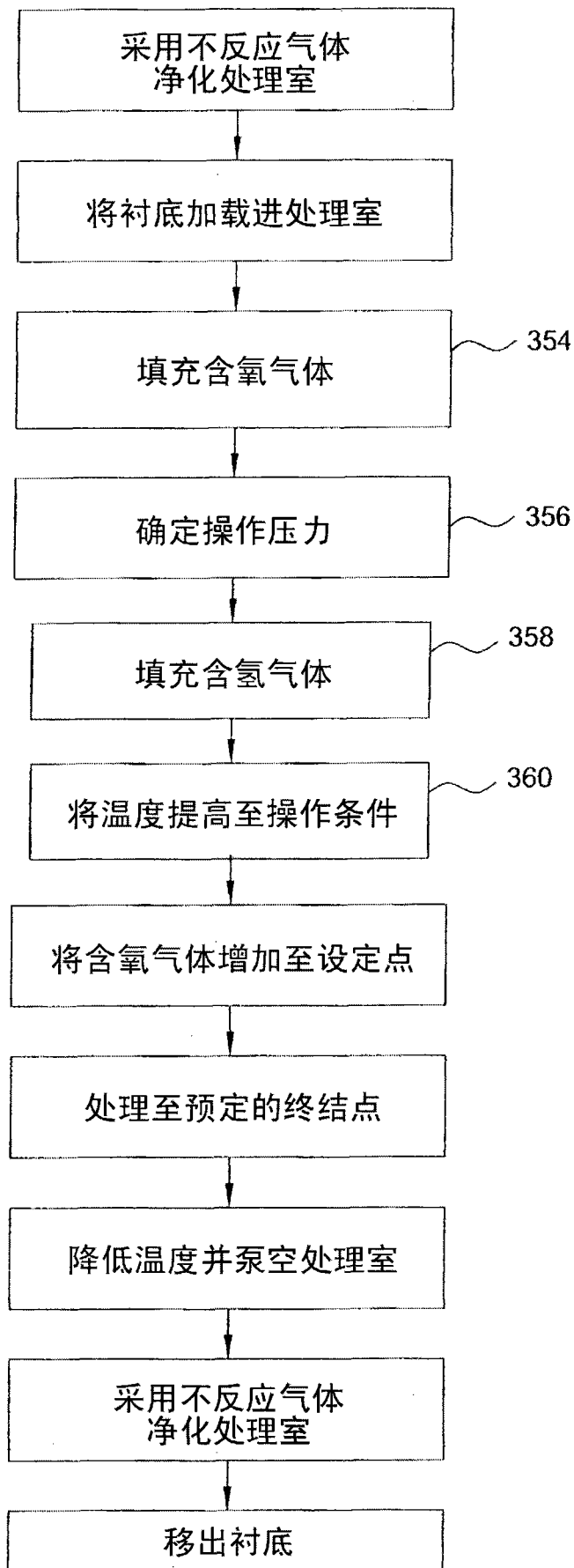


图 3C

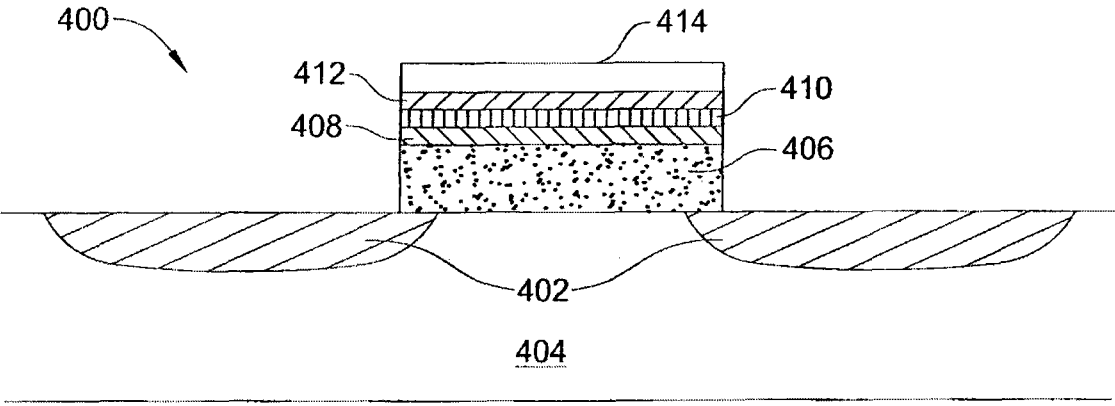


图 4A

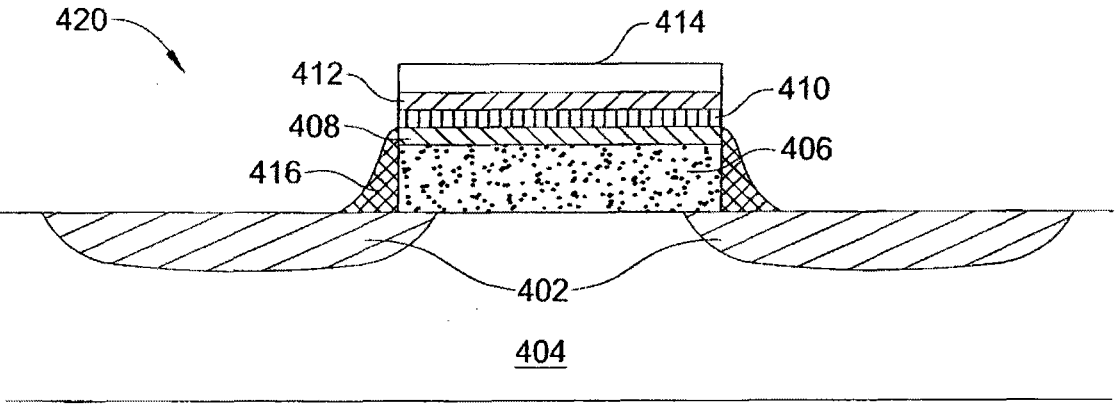


图 4B

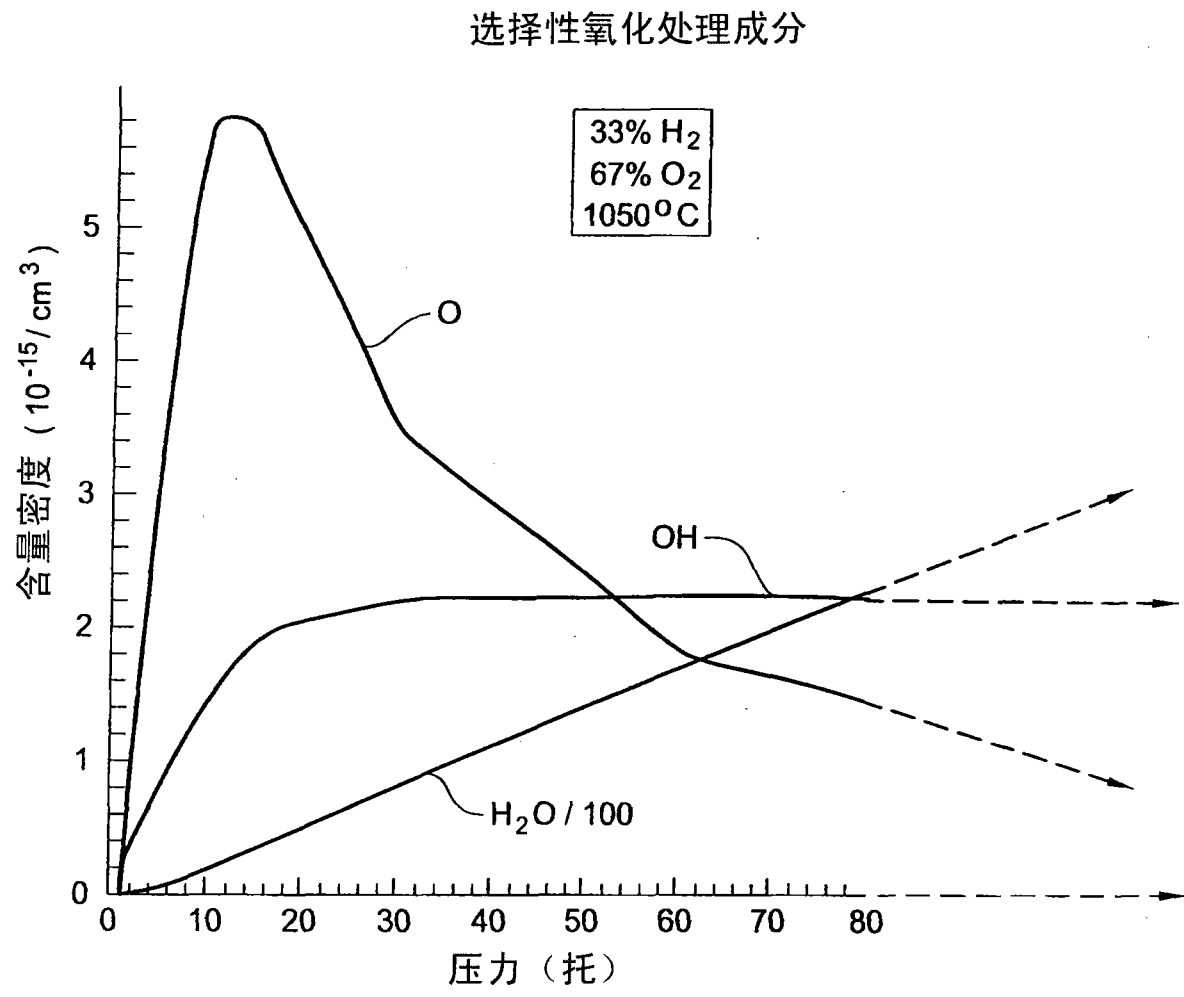


图 5

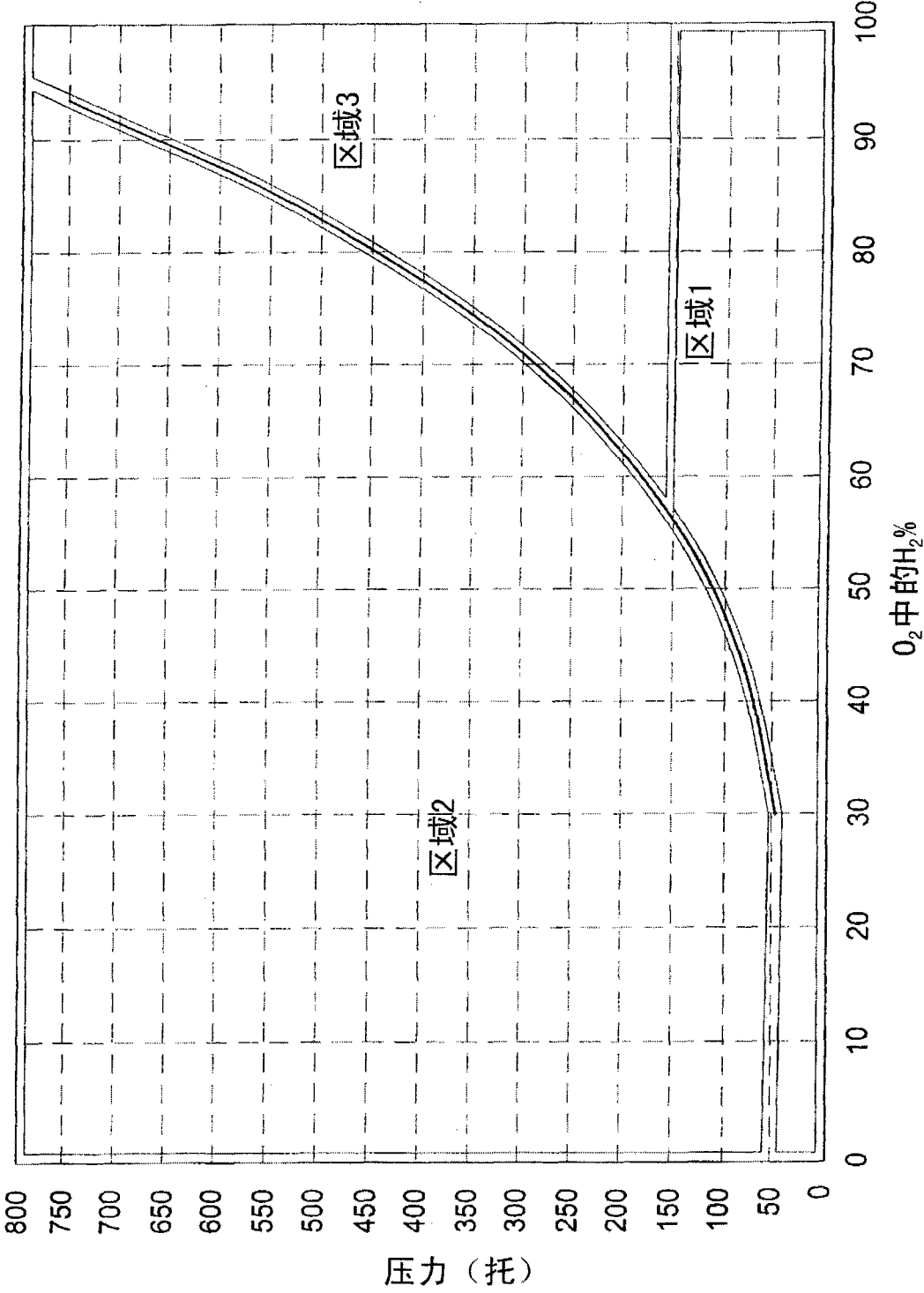


图 6