

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4706260号
(P4706260)

(45) 発行日 平成23年6月22日 (2011. 6. 22)

(24) 登録日 平成23年3月25日 (2011. 3. 25)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 21/316 (2006. 01)

H O 1 L 21/316

S

H O 1 L 21/283 (2006. 01)

H O 1 L 21/283

B

H O 1 L 21/31 (2006. 01)

H O 1 L 21/31

E

H O 1 L 21/768 (2006. 01)

H O 1 L 21/90

K

H O 1 L 23/522 (2006. 01)

H O 1 L 21/90

P

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2005-9630 (P2005-9630)
 (22) 出願日 平成17年1月17日 (2005. 1. 17)
 (65) 公開番号 特開2005-277386 (P2005-277386A)
 (43) 公開日 平成17年10月6日 (2005. 10. 6)
 審査請求日 平成19年8月25日 (2007. 8. 25)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-50514 (P2004-50514)
 (32) 優先日 平成16年2月25日 (2004. 2. 25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000219967
 東京エレクトロン株式会社
 東京都港区赤坂五丁目3番1号
 (74) 代理人 100090125
 弁理士 浅井 章弘
 (72) 発明者 青木 公也
 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放
 送センター東京エレクトロン株式会社内
 (72) 発明者 鈴木 啓介
 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放
 送センター東京エレクトロン株式会社内
 (72) 発明者 池内 俊之
 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放
 送センター東京エレクトロン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被処理体の酸化方法、酸化装置及び記憶媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

所定の長さを有する真空引き可能になされた処理容器内にシリコン層とタングステン層とが表面に露出している被処理体を複数枚收容し、前記処理容器内に処理ガスを供給して前記被処理体のシリコン層の表面を選択的に酸化するようにした被処理体の酸化方法において、

前記処理ガスとして酸化性ガスと還元性ガスとを用い、前記両ガスを0.1 torr から0.15 torr の範囲内の減圧下にてプラズマを用いることなく反応させて酸素活性種と水酸基活性種とを発生させることによって前記シリコン層の表面を酸化するようにしたことを特徴とする被処理体の酸化方法。

【請求項 2】

前記両ガスに対する前記還元性ガスの濃度は75%～100%未満であることを特徴とする請求項1記載の被処理体の酸化方法。

【請求項 3】

前記酸化時の温度は450～900の範囲内であることを特徴とする請求項1又は2記載の被処理体の酸化方法。

【請求項 4】

前記酸化性ガスはO₂ とN₂ OとNOとNO₂ とO₃ よりなる群から選択される1つ以上のガスを含み、前記還元性ガスはH₂ とNH₃ とCH₄ とHClと重水素よりなる群から選択される1つ以上のガスを含むことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか

一項に記載の被処理体の酸化方法。

【請求項 5】

シリコン層とタングステン層とが表面に露出している被処理体を所定のピッチで複数枚支持する保持手段と、

前記被処理体のシリコン層の表面を選択的に酸化処理するために前記保持手段を収容することができるように所定の長さを有すると共に真空引き可能になされた処理容器と、

前記被処理体を加熱するための加熱手段と、

前記処理容器内へ酸化性ガスを供給する酸化性ガス供給手段と、

前記処理容器内へ還元性ガスを供給する還元性ガス供給手段と、

請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の被処理体の酸化方法を実施するように装置全体の動作を制御する制御部と、

を備えたことを特徴とする酸化装置。

【請求項 6】

シリコン層とタングステン層とが表面に露出している被処理体を所定のピッチで複数枚支持する保持手段と、

前記被処理体のシリコン層の表面を選択的に酸化処理するために前記保持手段を収容することができるように所定の長さを有すると共に真空引き可能になされた処理容器と、

前記被処理体を加熱するための加熱手段と、

前記処理容器内へ酸化性ガスを供給する酸化性ガス供給手段と、

前記処理容器内へ還元性ガスを供給する還元性ガス供給手段と、

装置全体の動作を制御する制御部とを有する酸化装置を用いて被処理体を酸化するに際して、

請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の被処理体の酸化方法を実施するように前記酸化装置を制御する、コンピュータに読み取り可能なプログラムを記憶する記憶媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体ウエハ等の被処理体の表面に対して酸化処理を施す被処理体の酸化方法、酸化装置及びこの酸化装置を制御するプログラムを記憶する記憶媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、半導体集積回路を製造するためにはシリコン基板等よりなる半導体ウエハに対して、成膜処理、エッチング処理、酸化処理、拡散処理、改質処理等の各種の処理が行なわれる。上記各種の処理の中で、例えば酸化処理を例にとれば、この酸化処理は、単結晶或いはポリシリコン膜の表面等を酸化する場合、金属膜を酸化処理する場合等が知られており、特に、ゲート酸化膜やキャパシタ等の絶縁膜を形成する時に主に用いられる。

【0003】

また上記したような酸化処理は、ゲート電極の形成時にポリシリコン層が受けたプラズマによる損傷等を修復するための修復処理を行うときにも用いられる。具体的には、従来にあっては、ゲート電極として、ゲート酸化膜上に不純物のドーパされたポリシリコンよりなるシリコン層とタングステンシリサイド層(WSi)との積層構造を採用する場合があったが、更なる低抵抗化を目指して、ゲート電極として不純物のドーパされたポリシリコンよりなるシリコン層と金属層(メタル層)との積層構造を採用するようになってきた。図5は、このようなポリシリコン・メタル構造のゲート電極の一例を示す断面図である。図5(A)中において、例えば単結晶のシリコン基板よりなる被処理体Wの表面に、ゲート酸化膜2が形成されており、このゲート酸化膜2上に、不純物のドーパされたポリシリコンよりなるシリコン層4と、例えばWN(窒化タングステン)層よりなるバリアメタル層6と、メタル層であるタングステン層8とを順次積層してゲート電極10を形成している。尚、上記バリアメタル層はSi原子の拡散を防止するための機能を有する。

【0004】

さて、このような構造のゲート電極 10 において、上記タングステン層 8 をパターン化
する際にプラズマエッチング処理が行われるが、このプラズマエッチング処理時に、シリ
コン層 4 の露出している表面がプラズマによるダメージを受けるので、このダメージを修
復するために、ゲート電極 10 の形成後に前述したように酸化処理が行われる。

この時の酸化処理は、図 5 (B) に示すようにシリコン層 4 を修復しつつ、この側面の
露出面に SiO_2 膜よりなるサイドウォール層 12 を形成することを目的として行うも
のであるが、この酸化処理時には、タングステン層 8 が酸化するとこの抵抗が大きくなっ
てしまうことから、この酸化し易いタングステン層の表面の酸化を抑制しつつ、シリコン
層 4 の露出面のみを選択的に酸化する必要がある。このため、この酸化処理方法としては
、例えば水素 (H_2) がリッチな雰囲気化において水蒸気を用いて酸化する水蒸気酸化
を用いるのが主流であった (例えば特許文献 1)。この選択的な酸化処理のメカニズムに
関しては、次のように考えられる。すなわちタングステン層の表面は、一旦は水蒸気によ
り酸化されて酸化面となるが、この酸化面はリッチ状態となっている H_2 ガスにより還
元されてタングステンに戻るのに対して、シリコン層 4 の表面は酸化されることによって
形成される SiO_2 膜 (サイドウォール層 12) 中の酸素の結合力は強いので還元され
ずにそのまま残り、結果的に、選択酸化が行われる。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特開平 4 - 1 8 7 2 7 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

ところで、上記したような酸化処理方法では、タングステン層 8 の表面の酸化をできる
だけ抑制する必要から、酸化力が弱くなっており、しかもプロセス温度は低くて、例えば
8 5 0 程度であるので、図 5 (B) に示すようにゲート酸化膜 2 とシリコン層 4 との境
界部分の周辺部が酸化されて、いわゆるバースピーク 1 4 が形成されてしまう、という問
題があった。

このバースピーク 1 4 の発生を抑制するために、プロセス温度を上げて例えば 9 0 0 ~
9 5 0 程度に設定することにより酸化力を強くすることも考えられるが、この場合には
、高温のために、シリコン層 4 中にドーブされている不純物が拡散して不純物濃度の分布
が変動してしまったり、或いは WN 膜よりなるバリヤメタル層 6 を設けてもシリコン原子
が拡散してタングステン層 8 がシリコンと結合してシリサイド化し、このゲート電極 10
の抵抗を増大してしまうので、採用することができない。

【 0 0 0 7 】

本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものでは
ある。本発明の目的は、プロセス温度を高温化することなく、タングステン層の酸化を抑制
しつつシリコン層の表面を選択的に且つ効率的に酸化することが可能な被処理体の酸化方
法、酸化装置及び記憶媒体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者は、シリコン層とタングステン層の選択酸化について鋭意研究した結果、酸素
活性種と水酸基活性種とを用いた低圧の酸化処理を行い、且つこの際に還元性ガスである
水素ガスの濃度を最適化することにより、選択酸化が可能となり、しかもバースピークの
発生も抑制することができる、という知見を得ることにより、本発明に至ったものである
。

【 0 0 0 9 】

請求項 1 に係る発明は、所定の長さを有する真空引き可能になされた処理容器内にシリ
コン層とタングステン層とが表面に露出している被処理体を複数枚収容し、前記処理容器
内に処理ガスを供給して前記被処理体のシリコン層の表面を選択的に酸化するようにした
被処理体の酸化方法において、前記処理ガスとして酸化性ガスと還元性ガスとを用い、前
記両ガスを 0 . 1 t o r r から 0 . 1 5 t o r r の範囲内の減圧下にてプラズマを用いる

10

20

30

40

50

ことなく反応させて酸素活性種と水酸基活性種とを発生させることによって前記シリコン層の表面を酸化するようにしたことを特徴とする被処理体の酸化方法である。

このように、酸化性ガスと還元性ガスとを用いて両ガスを減圧下にて反応させて酸素活性種と水酸基活性種とを発生させて酸化処理を行うようにしたので、シリコン層とタンゲステン層とが表面に露出している被処理体に対してシリコン層の表面を選択的に、且つ効率的に酸化することができ、しかもバースピーク等の不良箇所が発生することを大幅に抑制することができる。

【0010】

この場合、例えば請求項2に規定するように、前記両ガスに対する前記還元性ガスの濃度は75%～100%未満である。

10

また例えば請求項3に規定するように、前記酸化時の温度は450～900の範囲内である。

また例えば請求項4に規定するように、前記酸化性ガスは O_2 と N_2O と NO と NO_2 と O_3 よりなる群から選択される1つ以上のガスを含み、前記還元性ガスは H_2 と NH_3 と CH_4 と HCl と重水素よりなる群から選択される1つ以上のガスを含む。

【0011】

請求項5に規定する発明は、シリコン層とタンゲステン層とが表面に露出している被処理体を所定のピッチで複数枚支持する保持手段と、前記被処理体のシリコン層の表面を選択的に酸化処理するために前記保持手段を収容することができるように所定の長さを有すると共に真空引き可能になされた処理容器と、前記被処理体を加熱するための加熱手段と、前記処理容器内へ酸化性ガスを供給する酸化性ガス供給手段と、前記処理容器内へ還元性ガスを供給する還元性ガス供給手段と、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の被処理体の酸化方法を実施するように装置全体の動作を制御する制御部と、を備えたことを特徴とする酸化装置である。

20

【0012】

請求項6に係る発明は、シリコン層とタンゲステン層とが表面に露出している被処理体を所定のピッチで複数枚支持する保持手段と、前記被処理体のシリコン層の表面を選択的に酸化処理するために前記保持手段を収容することができるように所定の長さを有すると共に真空引き可能になされた処理容器と、前記被処理体を加熱するための加熱手段と、前記処理容器内へ酸化性ガスを供給する酸化性ガス供給手段と、前記処理容器内へ還元性ガスを供給する還元性ガス供給手段と、装置全体の動作を制御する制御部とを有する酸化装置を用いて被処理体を酸化するに際して、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の被処理体の酸化方法を実施するように前記酸化装置を制御する、コンピュータに読み取り可能なプログラムを記憶する記憶媒体である。

30

【発明の効果】

【0013】

本発明に係る被処理体の酸化方法、酸化装置及び記憶媒体によれば、次のような作用効果を発揮することができる。

酸化性ガスと還元性ガスとを用いて両ガスを減圧下にて反応させて酸素活性種と水酸基活性種とを発生させて酸化処理を行うようにしたので、シリコン層とタンゲステン層とが表面に露出している被処理体に対してシリコン層の表面を選択的に、且つ効率的に酸化することができ、しかもバースピーク等の不良箇所が発生することを大幅に抑制することができる。更には、発生するパーティクル数も大幅に抑制することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下に、本発明に係る被処理体の酸化方法、酸化装置及び記憶媒体の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。

図1は本発明方法を実施するための酸化装置の一例を示す構成図である。まずこの酸化

50

装置について説明する。図示するように、この酸化装置 20 は下端が開放されて上下方向に所定の長さを有して円筒体状になされた縦型の処理容器 22 を有している。この処理容器 22 は、例えば耐熱性の高い石英を用いることができる。

この処理容器 22 の天井部には、開口された排気口 24 が設けられると共に、この排気口 24 に例えば直角に横方向へ屈曲された排気ライン 26 が連設されている。そして、この排気ライン 26 には、途中に圧力制御弁 28 や真空ポンプ 30 等が介設された真空排気系 32 が接続されており、上記処理容器 22 内の雰囲気気を真空引きして排気できるようになっている。

【0015】

上記処理容器 22 の下端は、例えばステンレススチール製の筒体状のマニホールド 34 によって支持されており、このマニホールド 34 の下方より多数枚の被処理体としての半導体ウエハ W を多段に所定のピッチで載置した保持手段としての石英製のウエハポート 36 が昇降可能に挿脱自在になされている。上記処理容器 22 の下端と上記マニホールド 34 の上端との間には、Oリング等のシール部材 38 が介在されて、この部分の気密性を維持している。本実施例の場合において、このウエハポート 36 には、例えば 25 ~ 100 枚程度の直径が 300 mm のウエハ W を略等ピッチで多段に支持できるようになっている。

【0016】

このウエハポート 36 は、石英製の保温筒 40 を介してテーブル 42 上に載置されており、このテーブル 42 は、マニホールド 34 の下端開口部を開閉する蓋部 44 を貫通する回転軸 46 の上端部に支持される。そして、この回転軸 46 の貫通部には、例えば磁性流体シール 48 が介設され、この回転軸 46 を気密にシールしつつ回転可能に支持している。また、蓋部 44 の周辺部とマニホールド 34 の下端部には、例えば Oリング等よりなるシール部材 50 が介設されており、処理容器 22 内の気密性を保持している。

上記した回転軸 46 は、例えばポートエレベータ等の昇降機構 52 に支持されたアーム 54 の先端に取り付けられており、ウエハポート 36 及び蓋部 44 等を一体的に昇降できるようになされている。尚、上記テーブル 42 を上記蓋部 44 側へ固定して設け、ウエハポート 36 を回転させることなくウエハ W の処理を行うようにしてもよい。

【0017】

上記処理容器 22 の側部には、これを取り囲むようにして例えば特開 2003 - 209063 号公報に記載されたようなカーボンワイヤ製のヒータよりなる加熱手段 56 が設けられており、この内側に位置する処理容器 22 及びこの中の上記半導体ウエハ W を加熱し得るようになっている。このカーボンワイヤヒータは清浄なプロセスが実現でき、且つ昇降温特性に優れている。またこの加熱手段 56 の外周には、断熱材 58 が設けられており、この熱的安定性を確保するようになっている。そして、上記マニホールド 34 には、各種の処理ガス等をこの処理容器 22 内へ導入して供給するための各種のガス供給手段が設けられている。

【0018】

具体的には、このマニホールド 34 には、上記処理容器 22 内へ酸化性ガスを供給する酸化性ガス供給手段 60 と、処理容器 22 内へ還元性ガスを供給する還元性ガス供給手段 62 とがそれぞれ設けられている。上記酸化性ガス供給手段 60 と還元性ガス供給手段 62 は、上記マニホールド 34 の側壁を貫通させてその先端部を処理容器 22 内の一端側である下部に挿入して臨ませて設けた酸化性ガス噴射ノズル 64 及び還元性ガス噴射ノズル 66 をそれぞれ有している。そして、各噴射ノズル 64、66 から延びるガス通路 68、70 の途中にはマスフローコントローラのような流量制御器 72、74 がそれぞれ介設されており、マイクロコンピュータ等よりなる制御部 76 により上記各流量制御器 72、74 をそれぞれ制御して各ガス流量を制御して上記両ガスの反応により酸素活性種と水酸基活性種とを発生し得るようになっている。

【0019】

また、この制御部 76 は、この酸化装置 20 の全体の動作も制御するものであり、後述

10

20

30

40

50

するこの酸化装置 20 の動作は、この制御部 76 からの指令によって行われる。また、この制御部 76 は、その制御動作を行なうためのプログラムが予め記憶されているフロッピディスクやフラッシュメモリ等の記憶媒体 80 を有している。ここでは一例として酸化性ガスとしては O_2 ガスが用いられ、還元性ガスとしては H_2 ガスが用いられている。また、図示されてないが、必要に応じて N_2 ガス等の不活性ガスを供給する不活性ガス供給手段も設けられている。

【0020】

次に、以上のように構成された酸化装置 20 を用いて行なわれる酸化方法について説明する。以下に説明する酸化装置 20 の動作は、前述したように記憶媒体 80 に記憶されているプログラムに基づいて動作する制御部 76 からの指令によって行われる。

10

まず、例えばシリコンウエハよりなる半導体ウエハ W がアンロード状態で酸化装置 20 が待機状態の時には、処理容器 22 はプロセス温度より低い温度に維持されており、常温の多数枚、例えば 50 枚のウエハ W が載置された状態のウエハポート 36 をホットウォール状態になされた処理容器 22 内にその下方より上昇させてロードし、蓋部 44 でマニホール 34 の下端開口部を閉じることにより処理容器 22 内を密閉する。この半導体ウエハ W の表面には、例えば前述したように図 5 (A) に示されるようなシリコン層 4 とタングステン層 8 とにより主に形成されたゲート電極 10 が形成されており、シリコン層 4 の表面とタングステン層 8 の表面が共に露出している。尚、シリコン層とはシリコン基板の表面自体も含むものとする。

【0021】

20

そして、処理容器 22 内を真空引きして所定のプロセス圧力に維持すると共に、加熱手段 56 への供給電力を増大させることにより、ウエハ温度を上昇させて酸化処理用のプロセス温度まで昇温して安定させ、その後、酸化処理工程を行なうに必要とされる所定の処理ガス、すなわちここでは O_2 ガスと H_2 ガスとを流量制御しつつ各ガス供給手段 60、62 の酸化性ガス噴射ノズル 64、66 からそれぞれ処理容器 22 内へ供給する。

この両ガスは処理容器 22 内を上昇しつつ真空雰囲気下にて反応して水酸基活性種と酸素活性種とが発生し、この雰囲気が回転しているウエハポート 36 に収容されているウエハ W と接触してウエハ表面に対して選択的に酸化処理が施されることになる。すなわち、シリコン層 4 の表面が酸化されてここには厚く SiO_2 の酸化膜が形成され、タングステン層 8 の表面はほとんど酸化されずに膜が形成されない。そして、この処理ガス、或いは反応により生成したガスは処理容器 22 の天井部の排気口 24 から系外へ排気されることになる。

30

【0022】

この時のガス流量は H_2 ガスと O_2 ガスの総流量が、例えば 2000 ~ 4000 sccm の範囲内で例えば 2000 sccm であり、このガスの総流量に対する H_2 ガスの濃度は 75 ~ 100 % 未満である。ここで後述するように、 H_2 ガス濃度が 75 % よりも低いと、シリコン層 4 の表面が酸化されるのみならず、タングステン層 8 の表面も酸化されてそのままの状態に残り、十分な選択酸化処理を行うことができない。また H_2 ガス濃度が 100 % の場合には、シリコン層 4 の表面を酸化することができない。

【0023】

40

上記酸化処理の具体的な流れは、特開 2002 - 176052 号公報でも示されているように、処理容器 22 内へ別々に導入された O_2 ガスと H_2 ガスは、ホットウォール状態となった処理容器 22 内を上昇しつつウエハ W の直近で水素の燃焼反応を介して酸素活性種 (O^*) と水酸基活性種 (OH^*) とを主体とする雰囲気が形成されて、これらの活性種によってウエハ W のシリコン層 4 の表面が酸化されて SiO_2 膜が形成される。またタングステン層 8 の表面は酸化されても H_2 ガスにより直ちに還元されて金属のまま残り、結果的に選択酸化が行われて、図 5 (B) に示すようにシリコン層 8 の側面にサイドウォール層 12 が形成されると共にシリコン層 8 のプラズマダメージが修復される。

【0024】

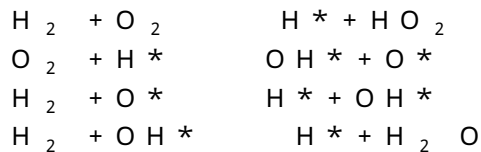
この時のプロセス条件は、ウエハ温度が 450 ~ 900 の範囲内で、例えば 850

50

、圧力は466 Pa (3.5 torr) 以下で、例えば46.6 Pa (0.35 torr) である。また、処理時間は形成すべき膜厚にもよるが例えば10～30分程度である。またプロセス温度が450 よりも低いと、上記した活性種(ラジカル)が十分に発生せず、またプロセス温度が900 よりも高いと、タングステン層8がシリコン原子と反応してシリサイド化してしまう。またプロセス圧力が3.5 torr よりも大きいと、上記した活性種が十分に発生しなくなってしまう。この時のプロセス圧力は、1 torr 以下が好ましい。

【0025】

ここで上記した活性種の形成過程は、次のように考えられる。すなわち、減圧雰囲気下にて水素と酸素とを別々にホットウォール状態の処理容器22内へ導入することにより、ウエハWの直近にて以下のような水素の燃焼反応が進行すると考えられる。尚、下記の式中において*印を付した化学記号はその活性種を表す。



【0026】

このように、 H_2 及び O_2 を別々に処理容器22内に導入すると、水素の燃焼反応过程中において O^* (酸素活性種)と OH^* (水酸基活性種)と H_2O (水蒸気)が発生し、これらによりウエハのシリコン層4の表面が酸化されて SiO_2 膜が上述のように選択的に形成される。この時、特に上記 O^* と OH^* の両活性種が大きく作用するものと考えられる。

【0027】

次に、シリコン層とタングステン層とが表面に露出しているシリコン基板のウエハに対して実際に選択酸化処理を施して、その時のプロセス圧力や水素ガス濃度等の評価を行ったので、その評価結果について説明する。

<評価1>

まず、評価1としてタングステン層の表面とシリコン層の表面に対する酸化に選択性を持たせるための条件を見出すために、膜厚(成膜レート)に対するプロセス圧力の依存性を検討し、併せて選択性に対する酸化種の依存性について評価を行った。

図2はプロセス圧力と膜厚(SiO_2 膜)との関係を示すグラフである。ここでは、後述するように酸化時に高い選択性を維持できる場合のある H_2 ガス濃度90%の条件下で、プロセス圧力を0.15 torr (20 Pa)～76 torr (10108 Pa)の範囲で変化させた時の膜厚を求めている。この時のプロセス温度は850、プロセス時間は20分である。処理ガスに関しては、 H_2 ガス流量は1800 sccm、 O_2 ガス流量は200 sccmであり、総流量は2000 sccmである。

【0028】

図2から明らかなようにプロセス時の圧力を76 torr から低くするに従って、酸化力が低下してくるので、形成される SiO_2 膜の膜厚も次第に小さくなってきている。そして、プロセス圧力が10 torr 以下になると膜厚の低下の程度も次第に緩やかになってきており、1 torr 以下では逆に膜厚が増加に転じ、しかも急激に増加している。

上記のような特性になる理由は、プロセス圧力が1 torr よりも大きい領域では、シリコン層の酸化に寄与する酸化種が水蒸気であって水蒸気が支配的な雰囲気となっているが、プロセス圧力が1 torr 以下になると酸素活性種と水酸基活性種とが急激に発生し、これらの活性種が支配的な雰囲気となって酸化種となり、シリコン層の酸化に寄与するからである。このように、両活性種が酸化種となってシリコン層を酸化するので、プロセス圧力が1 torr よりも小さいにもかかわらず、膜厚が急激に増加することになる。

【0029】

ここで膜厚だけを考慮すれば、酸化種が水蒸気の場合でも、酸素や水酸基の活性種の場合でも共に良好のように思われるが、上記処理を行った時のタングステン層の表面のパー

10

20

30

40

50

ティクルを測定すると、水蒸気を主体とする雰囲気中での酸化処理は好ましくなく、主に酸素や水酸基の活性種を酸化種とする雰囲気中で酸化処理する必要があることが判る。すなわち、上記図2に示す処理を行った時のタングステン層の表面のパーティクル数をカウントして測定したところ、プロセス圧力が0.15 torrの時は0.244個/cm²、プロセス圧力が3.5 torrの時は0.318個/cm²、プロセス圧力が7.6 torrの時は67.7個/cm²であった。ここでタングステン層の表面が酸化したり、或いは結晶化すると、その部分はパーティクルとしてカウントされる。すなわち、パーティクル数を選択酸化性の有無の判断基準として用いることができることになる。従って、上記したパーティクル数の測定の結果、プロセス圧力が7.6 torrの時はパーティクル数が多過ぎるので、換言すれば、シリコン層の表面がかなり酸化されているので、このプロセス圧力では必要とする選択酸化処理を行うことができない。

10

【0030】

これに対して、プロセス圧力が3.5 torr以下では、パーティクル数が非常に少ないので、換言すれば、タングステン層の表面はほとんど酸化されていないので、プロセス圧力が3.5 torr以下で、十分な選択性を有する選択酸化処理を行うことができることが、確認することができた。この場合、図2に示すグラフより、酸素活性種や水酸基活性種による酸化が支配的となる1 torr以下にプロセス圧力を設定するのが特に好ましいことが判る。尚、プロセス圧力の下限は、スループットの下限値を考慮すると、0.1 torr程度である。

【0031】

20

次に、評価2として、タングステン層の表面とシリコン層の表面に対する酸化に選択性を持たせる条件を絞り込むために、O₂ ガスとH₂ ガスの総流量に対するH₂ ガスの濃度と選択性の関係を評価した。

図3はガスの総流量に対してH₂ ガス濃度を種々変更した時のタングステン層の表面を示す図面代用写真（電子顕微鏡）である。尚、図3中には結晶状態の模式図が併記されている。

ここではO₂ ガスとH₂ ガスの総流量を2000 sccmに固定し、H₂ ガス濃度を50%、75%及び85%に変化させている。プロセス条件はプロセス温度が850、プロセス圧力が上記評価1で特定された圧力範囲内の特定値である0.35 torr (47 Pa)、プロセス時間はそれぞれ20分である。

30

【0032】

まず、上記各H₂ ガス濃度において、シリコン層の表面は十分に大きな成膜レートでSiO₂ 膜が酸化により形成されていた。これに対して、図3(A)に示すように、H₂ ガス濃度が50%の時は、タングステン層の表面にはタングステンが酸化されてかなり大きなタングステン酸化膜(WO₃)の結晶が見られ、タングステン層がかなり酸化されている。従って、H₂ ガス濃度が50%の時は、シリコン層のみならず、タングステン層の表面もかなり酸化されており、十分な選択性を有する選択酸化を行うことができないことが確認できた。

図3(B)に示すように、H₂ ガス濃度が75%の時は、タングステン層の表面には僅かにタングステンが酸化されて非常に微細なタングステン酸化膜の結晶が散在しているだけである。従って、H₂ ガス濃度が75%の時は、シリコン層の表面は酸化されているのに対して、タングステン層の表面は非常に僅かに酸化されるだけであって大部分は金属タングステンのまま残り、十分な選択性を有する酸化、すなわち選択酸化を行うことができることが確認できた。

40

【0033】

図3(C)に示すように、H₂ ガス濃度が85%の時には、タングステン層の表面はほとんど酸化されずに金属タングステンのまま残っている。従って、H₂ ガス濃度が85%の時は、シリコン層の表面は酸化されているのに対して、タングステン層の表面はほとんど酸化されないで、高い選択性を有する選択酸化を行うことができることが確認できた。

50

以下の結果より、選択性が十分に高い選択酸化を行うためには、処理ガスの総流量に対する H_2 ガス濃度を75%以上に設定して水素リッチな状態にする必要があり、好ましくは H_2 ガス濃度を85%以上に設定する必要があることが確認できた。この場合、 H_2 ガス濃度の上限は、100%未満であるが、シリコン層の表面に形成される酸化膜の成膜レート及びスループットを考慮すると、 H_2 ガス濃度の実用的な上限は95%程度である。また上記各 H_2 ガス濃度において、パーズピークの発生も何ら見られず、このパーズピークの発生を抑制できることも確認できた。

【0034】

<評価3>

次に、以下に説明する評価3では結晶構造の確認のために、上記したような処理に晒されたタングステン層の一部の表面についてX線を照射してX線回折スペクトルを評価した。図4はタングステン層の表面にX線を照射した時に得られたX線回折スペクトルを示すグラフである。図中、特性Aは H_2 ガス濃度が50%の場合を示し、特性Bは H_2 ガス濃度が85%の場合を示し、特性Cは基準として金属タングステン表面の特性を示している。尚、 H_2 ガス濃度が75%の時の特性の記載は省略している。

図4中において、結合エネルギーが30~35 eV間のピークは[W-W]結合(金属状態)を示し、35~40 eV間のピークは[W-O]結合(酸化状態)を示しており、両ピーク間の高さの差が大きい程、酸化時の選択性が高いことを意味する。尚、縦軸の輝度に関しては、各特性A~C間で上下に位置ずれさせて表している。

【0035】

図示するように、結合エネルギーが30~35 eVの範囲では全ての特性A~Cにおいて、2つの大きなピーク[W-W結合]が見られる。これに対して、結合エネルギーが35~40 eVの範囲では、特性Aにおいては2つの小さなピーク[W-O結合]が見られるのに対して、特性B、Cにおいてはピークはほとんど見られず、タングステン酸化膜が存在しないことが確認できる。ここで、特性Aのピーク間の差は"A1"で示し、特性Bのピーク間の差は"B1"で示し、特性Cのピーク間の差は"C1"で示しているが、ピーク間の差A1は小さくて酸化時の選択性が小さいのに対して、ピーク間の差B1は大きくて基準特性Cのピーク間の差C1と略同じであり、この結果、特性Bでは酸化時の選択性が非常に高いことが確認できた。

【0036】

上記実施例では、ガス噴射ノズル64、66としてはガス噴射口が1つしかないノズルを用いたが、これに限定されず、例えば処理容器22内の長手方向に沿って直線状に設けたガラス管に所定のピッチで複数のガス噴射口を設けるようにした、いわゆる分散型のガス噴射ノズルを用いてもよい。また処理容器22としては、単管式のものに限定されず、内側チューブと外側チューブとよりなる2重管構造の処理容器を用いてもよい。

また、上記実施例では酸化性ガスとして O_2 ガスを用いたが、これに限定されず、 N_2 、 O ガス、 NO ガス、 NO_2 ガス等を用いてもよい。また上記実施例では還元性ガスとして H_2 ガスを用いたが、これに限定されず、 NH_3 ガスや CH_4 ガスや HCl ガスを用いてもよい。

また、本発明は、被処理体としては、半導体ウエハに限定されず、LCD基板、ガラス基板等にも適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明方法を実施するための酸化装置の一例を示す構成図である。

【図2】プロセス圧力と膜厚(SiO_2 膜)との関係を示すグラフである。

【図3】ガスの総流量に対して H_2 ガス濃度を種々変更した時のタングステン層の表面を示す図面代用写真(電子顕微鏡)である。

【図4】タングステン層の表面にX線を照射した時に得られたX線回折スペクトルを示すグラフである。

【図5】ポリシリコン・メタル構造のゲート電極の一例を示す断面図である。

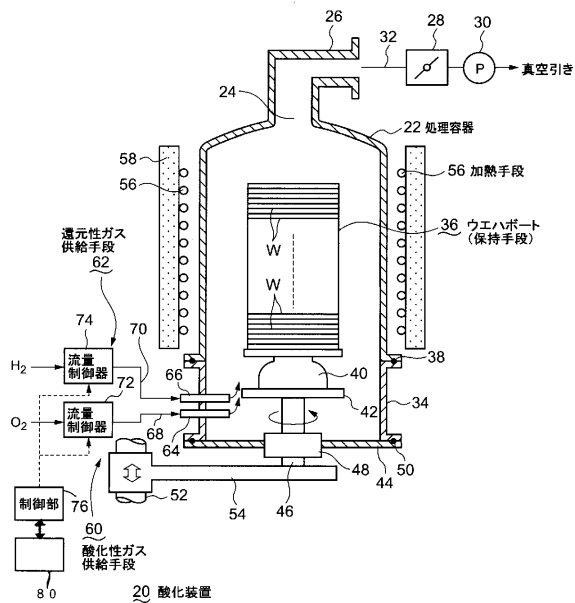
【符号の説明】

【 0 0 3 8 】

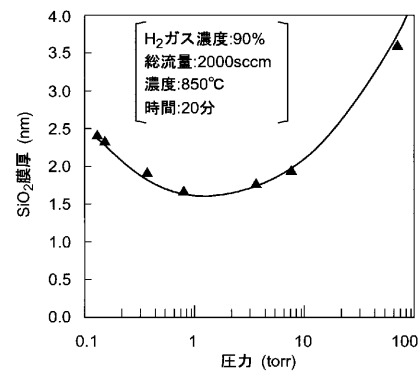
- 2 0 酸化装置
- 2 2 処理容器
- 3 6 ウエハポート（保持手段）
- 5 6 加熱手段
- 6 0 酸化性ガス供給手段
- 6 2 還元性ガス供給手段
- 6 4 酸化性ガス噴射ノズル
- 6 6 還元性ガス噴射ノズル
- 7 6 制御部
- 8 0 記憶媒体
- W 半導体ウエハ（被処理体）

10

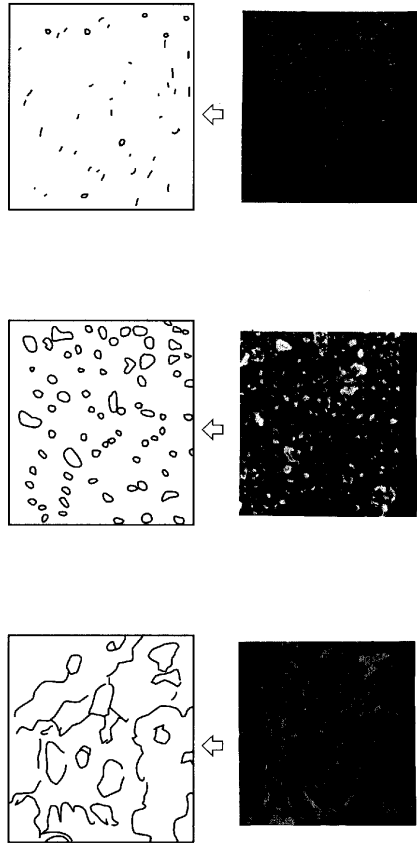
【図 1】



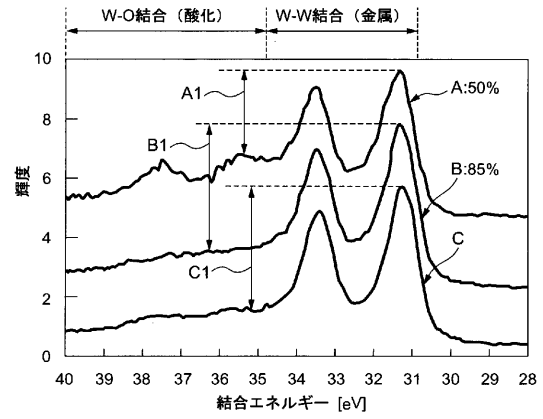
【図 2】



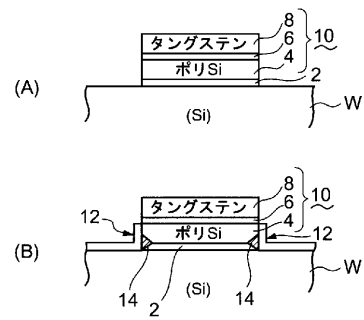
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

審査官 大塚 徹

- (56)参考文献 特開平08-102534(JP,A)
特開平11-238702(JP,A)
特開2002-231675(JP,A)
特開2004-039990(JP,A)
特開2002-176052(JP,A)
特開2002-353210(JP,A)
特開2000-332245(JP,A)
国際公開第03/105190(WO,A1)
特開2001-267551(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/316
H01L 21/31