



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201831723 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：106143677

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 13 日

(51)Int. Cl. : C23C16/52 (2006.01)

C23C16/38 (2006.01)

H01L21/314 (2006.01)

(30)優先權：2016/12/15 日本

2016-242984

2017/03/29 日本

2017-065310

2017/07/14 日本

2017-138289

(71)申請人：日商東京威力科創股份有限公司 (日本) TOKYO ELECTRON LIMITED (JP)
日本(72)發明人：上田博一 UEDA, HIROKAZU (JP)；岡正浩 OKA, MASAHIRO (JP)；石川拓
ISHIKAWA, HIRAKU (JP)；渡部佳優 WATANABE, YOSHIMASA (JP)；米澤周
平 YONEZAWA, SYUHEI (JP)

(74)代理人：何愛文；王仁君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：23 共 56 頁

(54)名稱

成膜方法、硼膜、及成膜裝置

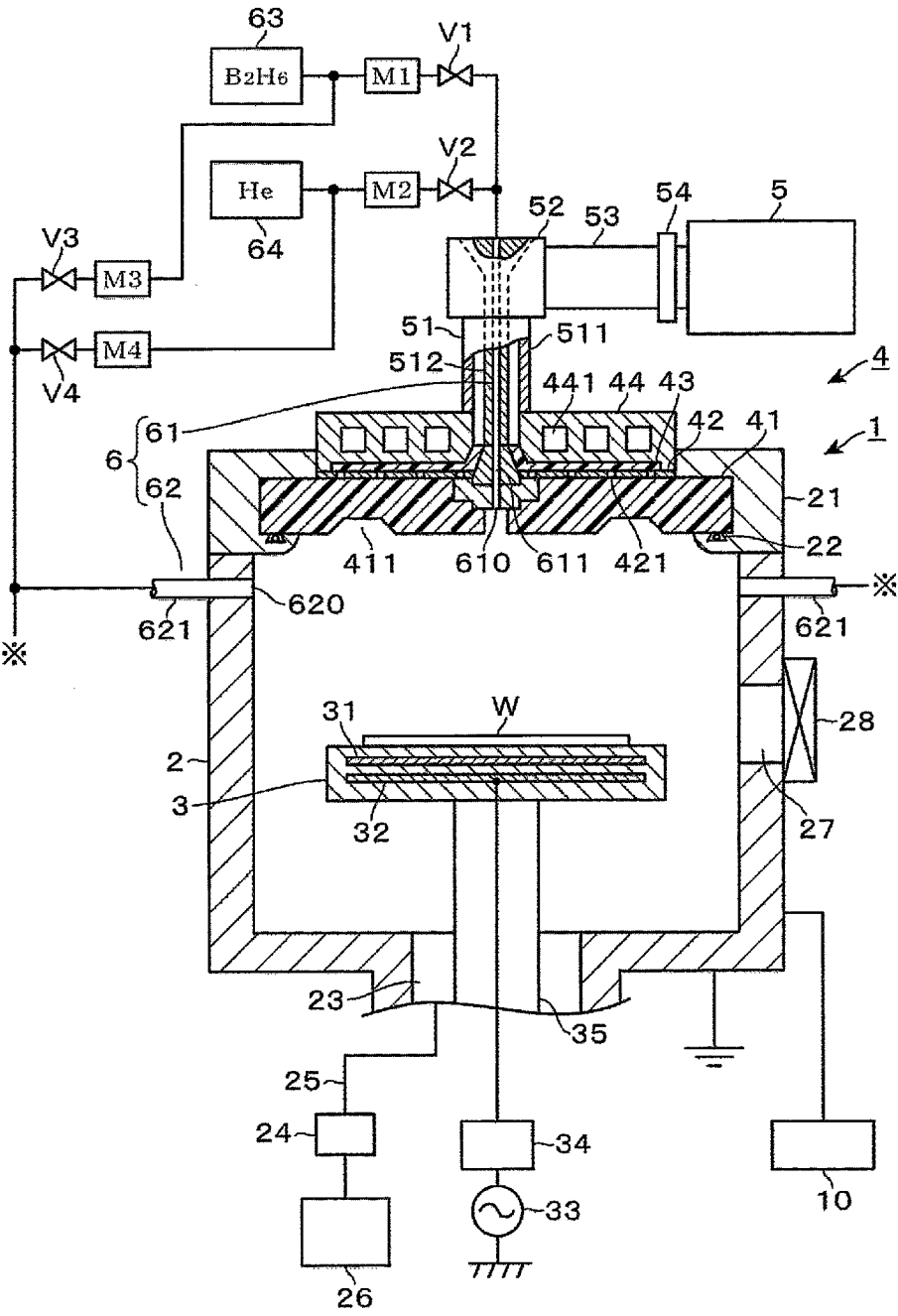
(57)摘要

本發明提供一種應用於半導體裝置之有用的硼膜及其成膜方法。

對處理容器內的壓力已被調整為 0.67Pa~33.3Pa(5mTorr~250mTorr)範圍內之處理氛圍供應包含有含硼氣體之反應氣體(B₂H₆ 氣體與 He 氣體)來使反應氣體電漿化。藉由該電漿而於晶圓成膜出硼膜。利用電漿的能量來成膜，藉此便可降低成膜處理時的溫度，來抑制熱的影響而成膜出硼膜。由於硼膜係蝕刻耐受性強，且具有高蝕刻選擇比，故可用來作為半導體裝置材料。

指定代表圖：

圖 1



- 符號簡單說明：
- M1~M4 . . . 流量調整部
 - V1~V4 . . . 閥體
 - W . . . 晶圓
 - 1 . . . 成膜裝置
 - 2 . . . 處理容器
 - 21 . . . 蓋部
 - 22 . . . O 型環
 - 23 . . . 排氣口
 - 24 . . . 壓力調整部
 - 25 . . . 排氣管
 - 26 . . . 排氣裝置
 - 27 . . . 搬出入口
 - 28 . . . 閘閥
 - 3 . . . 載置台
 - 31 . . . 溫度調整機構
 - 32 . . . 電極
 - 33 . . . 高頻電源
 - 34 . . . 匹配單元
 - 35 . . . 支撐組件
 - 4 . . . 電漿生成機構
 - 41 . . . 介電窗
 - 411 . . . 凹部
 - 42 . . . 天線板
 - 421 . . . 槽孔
 - 43 . . . 介電體組件
 - 44 . . . 冷卻套
 - 441 . . . 冷媒流道
 - 5 . . . 微波產生器
 - 51 . . . 同軸導波管
 - 511 . . . 外部導體
 - 512 . . . 內部導體
 - 52 . . . 模式轉換器
 - 53 . . . 導波管
 - 54 . . . 匹配器
 - 6 . . . 氣體供應部

- 61 . . . 第 1 氣體供應部
- 610 . . . 氣體供應孔
- 611 . . . 氣體流道
- 62 . . . 第 2 氣體供應部
- 620 . . . 氣體供應孔
- 621 . . . 氣體供應管
- 63 . . . 含硼氣體供應源
- 64 . . . 非活性氣體供應源
- 10 . . . 控制部

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

成膜方法、硼膜、及成膜裝置

【技術領域】

本發明關於一種半導體裝置所使用之硼膜。

【先前技術】

近年來，隨著 VLSI 製程的微細化演進，與半導體元件的微細化同時地，立體地來構築元件之技術已日益演進。於是，薄膜的疊層數便會增加，例如使用 3 維 NAND 之快閃記憶體中係包含有氧化矽(SiO_2)膜，而必須有將厚度 $1\mu\text{m}$ 以上的厚疊層膜加以乾蝕刻之工序。在此乾蝕刻之際，過去雖係使用非晶矽或非晶碳來作為硬遮罩，但該等由於與構成被蝕刻層之 $\text{SiN} \cdot \text{SiO}$ 複合膜的蝕刻選擇性不充分，故乾蝕刻耐受性便不充分。

於是，已被要求開發一種乾蝕刻耐受性強，且具有高蝕刻選擇比之新的硬遮罩材料。硼系膜具有乾蝕刻耐受性高，且作為絕緣膜材料的介電率低等之各種優異特性，故已被評估對於各種應用(用途)的使用。例如，專利文獻 1、2 中記載一種作為硼系膜而在將氮化硼膜蝕刻之際應用的硬遮罩。但硼系膜中，硼膜雖為具有各種可能性的膜，但卻幾乎未被應用在半導體裝置。

專利文獻 3 中記載一種為了以硼來形成電氣音響轉換器用振動體，係藉由化學蒸鍍法(CVD: Chemical Vapor Deposition)，且使用三氯化硼與氫的混合氣體作為原料氣體而以 $900^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 來於硼或硼化合物的火焰噴塗皮膜上形成硼層之技術。又，專利文獻 4 中記載一種加熱使非活性氣體通過硼配位化合物與非活性有機介質的混合物中所獲得的氣體混合物，來使其當中的硼配位化合物在 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 下熱分解，而於基體上沉積硼之技術。然而，專利文獻 3 及專利文獻 4 皆非關於半導體裝置。

又，非專利文獻 1 中雖記載有使用電漿 CVD 來於矽基板上形成硼膜之

相關基礎研究，但並未揭示可於硬遮罩成膜出適當的硼膜之條件。

此外，專利文獻 5 中已有作為硬遮罩等來加以利用而取名為「富硼膜」之膜的成膜之相關記載。專利文獻 5 中已有該富硼膜係硼含量大於 60%，且氫、氧、碳或氮等其他成分的含量為 1~40%的範圍，若作為硬遮罩來利用的情況，則其他成分的含量可為未達 5%之要旨的記載(請求項 1、11，段落 0007、0008)。

然而，專利文獻 5 中僅顯示了以 54~66%的濃度範圍來進行含有硼之富硼膜的成膜，並對其進行特性評價後的結果之實例，但依據該專利文獻 5 的記載來成膜出包含有更高濃度的硼之富硼膜實際上是否為可行並不清楚(段落 0024~0030)。

又，有關硼濃度 54%的富硼膜，若依進行傅立葉轉換紅外線光譜法(FTIR)分析後的結果，確認到有 B-OH(硼-羥基鍵結)、B-H(硼-氫鍵結)、B-N(硼-氮鍵結)之對應於複數種類的鍵結之尖峰，當中最大者為對應於 B-N 之尖峰(圖 6)。此顯示了依據專利文獻 5 記載的技術所實際成膜出的富硼膜只不過是傳統作為硬遮罩所使用之氮化硼膜。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻 1：日本特開 2000-133710 號公報

專利文獻 2：日本專利第 5656010 號公報

專利文獻 3：日本特開昭 61-104077 號公報

專利文獻 4：日本特開 2002-97574 號公報

專利文獻 5：日本特表 2013-533376 號公報

非專利文獻 1："Effects of plasma and/or 193nm excimer-laser irradiation in chemical-vapor deposition of boron films from B_2H_6+He "(J. Appl. Phys. 71(11), 1 June 1992, pp.5654-5664)

【發明內容】

本發明係鑑於上述般情事所發明者，其目的為提供一種可應用於半導體裝置且能在 500℃ 以下的低溫下來成膜出有用的硼膜之方法。

本發明之成膜方法係利用壓力已被調整為 0.67Pa~33.3Pa(5mTorr~250mTorr)的範圍內之處理氛圍來將包含有含硼氣體之反應氣體電漿化，而於半導體裝置形成用基板上成膜出硼膜。

又，本發明之硼膜係利用壓力已被調整為 0.67Pa~33.3Pa(5mTorr~250mTorr)的範圍內之處理氛圍來將包含有含硼氣體之反應氣體電漿化，而被成膜於半導體裝置形成用基板上。

再者，其他發明相關之成膜裝置具備有：

處理容器，係連接於用以將內部真空排氣之真空排氣部，且具備有載置有半導體裝置形成用基板之載置部；

反應氣體供應部，係為了在該載置部所載置之基板上成膜出硼膜，而對該處理容器內供應包含有含硼氣體之反應氣體；

電漿形成部，係用以將被供應至該處理容器內之反應氣體電漿化；以及

壓力調整部，係用以在該反應氣體被電漿化之際，將藉由該真空排氣部而被真空排氣之處理容器內的處理氛圍調整為 0.67Pa~33.3Pa(5mTorr~250mTorr)的範圍內壓力。

依據本發明，係將包含有含硼氣體之反應氣體電漿化，來於基板上成膜出硼膜。藉由利用電漿的能量來進行成膜，則相較於不使用電漿而利用熱能來成膜的情況，便可降低成膜處理時的製程溫度，來減少熱歷程。又，藉由在壓力已被調整為 0.67Pa~33.3Pa(5mTorr~250mTorr)的範圍內之處理氛圍下來利用電漿，則只要是相同的成膜溫度，相對於藉由熱 CVD 法所獲得之膜，便可抑制表面粗糙度的增大，同時使膜質緻密化。經緻密化後的膜縱使為相同組成，而仍為蝕刻耐受性強，且具有高蝕刻選擇的優質膜。如此般地，便可使成膜溫度低溫化，同時成膜出膜質良好的硼膜。

【圖式簡單說明】

圖 1 係顯示本發明相關之成膜裝置的一實施型態之縱剖側面圖。

圖 2 係顯示成膜裝置所使用的天線板一例之俯視圖。

圖 3 係顯示晶圓的表面構造一例之縱剖側面圖。

圖 4 係顯示具有平行平板電極之成膜裝置的一實施型態之縱剖側面圖。

圖 5 係顯示具有平行平板電極之成膜裝置的其他實施型態之縱剖側面圖。

圖 6 係顯示硼膜之攝影結果。

圖 7 為改變處理氛圍的壓力來進行成膜之實施例相關的硼膜攝影結果。

圖 8 為改變壓力來進行成膜之實施例、比較例及參考例相關的硼膜攝影結果。

圖 9 為改變微波電功率來進行成膜之參考例相關的硼膜攝影結果。

圖 10 為改變偏壓電功率來進行成膜之參考例相關的硼膜攝影結果。

圖 11 係顯示硼膜之面內均勻性與成膜壓力的關係之說明圖。

圖 12 係顯示硼膜之成膜壓力與蝕刻速度的關係之第 1 說明圖。

圖 13 係顯示硼膜之成膜壓力與蝕刻速度的關係之第 2 說明圖。

圖 14 係顯示硼膜之成膜壓力與膜應力的關係之說明圖。

圖 15 為使用塗覆有氧化鈮膜的石英製組件來進行成膜後的硼膜所包含之原子的分佈。

圖 16 為使用塗覆有硼膜的石英製組件來進行成膜後的硼膜所包含之原子的分佈。

圖 17 係顯示硼膜之成膜溫度與成膜速度的關係之說明圖。

圖 18 係顯示硼膜之成膜溫度與乾蝕刻速度的關係之說明圖。

圖 19 係顯示硼膜之成膜溫度與濕蝕刻速度的關係之說明圖。

圖 20 係顯示蝕刻液之種類與硼膜之濕蝕刻速度的關係之說明圖。

圖 21 係顯示硼膜之成膜溫度與膜密度的關係之說明圖。

圖 22 係顯示硼膜之成膜溫度與 H(氫原子)濃度的關係之說明圖。

圖 23 為成膜溫度相異之硼膜的 FT-IR 分析結果。

【實施方式】

本發明係使用電漿 CVD 裝置來成膜出硼膜(B 膜)者。硼膜雖為硼單體

的膜，但會依原料而含有氫(H)、氧(O)、碳(C)等微量的雜質。該等雜質係存在於處理氛圍的成分而在成膜處理時被攝入硼膜之物，並非積極地被添加在硼膜之物。以下，針對硼膜的成膜所使用之成膜裝置一例，參閱圖 1 及圖 2 來加以說明。

圖 1 係顯示成膜裝置 1 的主要部分之縱剖側面圖。該成膜裝置 1 係具備有於其內部用以對基板(即半導體晶圓 W，以下稱作「晶圓」)進行成膜處理而構成為例如圓筒狀的處理容器 2。該處理容器 2 的內部係設置有用以載置晶圓 W 之載置台(載置部)3，該載置台 3 係構成為例如平面形狀為圓形。

處理容器 2 的上部側係呈開口，該開口部係與載置台 3 呈對向般而設置有電漿生成機構(電漿形成部)4。電漿生成機構 4 會使用微波產生器 5 所產生的微波來使電漿產生。圖式中，元件符號 41 為介電窗，係設置為會堵塞處理容器 2 上部的開口部般，而用以將微波導入至處理容器 2 內，且係由略圓板狀的介電體所構成。

介電窗 41 係在與處理容器 2 的蓋部 21 之間透過密封組件之 O 型環 22 來加以設置。介電窗 41 之下面的一部分係形成有為了使被導入之微波所致的駐波容易產生而錐狀地凹陷之環狀凹部 411，以於介電窗 41 的下部側藉由微波來有效率地生成電漿。載置台 3 的上面與介電窗 41 的下面之距離為例如 100mm~300mm，此範例中係設定為 200mm。

介電窗 41 的上部係設置有天線板 42 與介電體組件 43。天線板 42 係構成為薄圓板狀，且具備有複數槽孔 421。槽孔 421 如圖 2 所示，係設置為分別相距特定間隔而正交之 2 個槽孔 421 會成為一對，且構成一對之槽孔 421 係在圓周方向及徑向分別相距特定間隔來加以形成。

介電體組件 43 的上部係設置有具備可供冷媒等在內部循環的冷媒流道 441，來進行介電體組件 43 等的溫度調整用之冷卻套 44。天線板 42、介電體組件 43 及冷卻套 44 係構成了輻射狀槽孔天線(RLSA: Radial Line Slot Antenna)。冷卻套 44 的上部係透過同軸導波管 51、模式轉換器 52、導波管 53、匹配器 54 而連接於微波產生器 5。同軸導波管 51 的外部導體 511 及內部導體 512 係分別連接於冷卻套 44 及介電體組件 43。

電漿生成機構 4 係由微波產生器 5、導波管 53、同軸導波管 51、介電

體組件 43、天線板 42 及介電窗 41 所構成。以微波產生器 5 所產生之例如 2.45GHz 之 TE 模式的微波會通過導波管 53，而藉由模式轉換器 52 被轉換為 TEM 模式，再透過同軸導波管 51 被傳播至介電體組件 43。然後，會在介電體組件 43 的內部朝向徑向外側放射狀地擴張，再從天線板 42 所形成之複數槽孔 421 被放射至介電窗 41。穿透介電窗 41 之微波會在介電窗 41 的正下方產生電場，而在處理容器 2 內生成電漿。如此般地，成膜裝置 1 中被供應至處理之微波電漿便會藉由從輻射狀槽孔天線所放射之微波而在處理容器 2 內被生成。

載置台 3 係構成為會藉由靜電夾具(圖中未顯示)來吸附保持晶圓 W，且其內部係設置有具備用以調整晶圓 W 溫度的加熱器之溫度調整機構 31。又，載置台 3 係具備有電極 32，該電極 32 係透過匹配單元 34 而連接有 RF(radio frequency)偏壓用高頻電源(高頻電源部)33。高頻電源 33 可以特定的電功率(偏壓電功率)來輸出例如 13.56MHz 的高頻。

匹配單元 34 係收納有用以在高頻電源 33 側阻抗與主要為電極 32、電漿、處理容器 2 之負荷側阻抗之間取得匹配的匹配器，該匹配器中係包含有自偏壓生成用阻隔電容器。此外，在電漿成膜時，對載置台 3 之偏壓的供應係依需要來進行，而不一定要進行偏壓的供應。

上述般的載置台 3 係藉由從處理容器 2 底部的下方側垂直地延伸至上方之絕緣性筒狀支撐組件 35 而被加以支撐。又，在例如處理容器 2 的底部處，例如環狀的排氣口 23 係設置為會沿著例如支撐組件 35 的外周而貫穿處理容器 2 底部的一部分。排氣口 23 係透過排氣管 25 而連接於具備有例如渦輪分子幫浦(TMP：Turbo molecular Pump)等真空幫浦之排氣裝置 26，該排氣管 25 係具備有用以將處理容器 2 內處理氛圍的壓力調整為預先設定的範圍內壓力之壓力調整閥等所構成的壓力調整部 24。

以 TMP 來構成排氣裝置 26 的情況，較佳宜設置有排氣流量大的 TMP，俾縱使是以例如 2000sccm 以上(較佳為 5000sccm 以上)的大流量來供應反應氣體之情況，仍能將處理容器 2 內控制為 0.67Pa~33.3Pa(5mTorr~250mTorr)的範圍內壓力。

如後述之二硼烷(B_2H_6)氣體般，當供應包含有會以高濃度進行聚合的含硼氣體之反應氣體情況，便必須藉由氫(H_2)氣或氦(He)氣等非活性氣體而使含硼氣體的濃度為 15volg%以下之狀態來供應至處理容器 2。因此，藉由採用排氣流量大的 TMP 來作為排氣裝置 26，便可將處理容器 2 的壓力維持為期望的壓力範圍，同時可供應大流量的反應氣體來提高硼膜的成膜速度。

處理容器 2 係設置有用以供應包含有含硼氣體之反應氣體之氣體供應部。作為含硼氣體，可舉出二硼烷(B_2H_6)氣體、三氯化硼(BCl_3)氣體、烷基硼氣體、癸硼烷氣體等。作為烷基硼氣體，可舉出三甲基硼($B(CH_3)_3$)氣體；三乙基硼($B(C_2H_5)_3$)氣體；或以 $B(R1)(R2)(R3)$ 、 $B(R1)(R2)H$ 、 $B(R1)H_2(R1)$ 、 $R2$ 、 $R3$ 為烷基)所表示之氣體等。該等當中可適當地使用 B_2H_6 氣體。

又，反應氣體係含有電漿激發用非活性氣體或氫(H_2)氣，作為非活性氣體，係使用稀有氣體，例如 He 氣體或 Ar 氣體等。本發明雖未排除使用 N_2 氣體，但從抑制氮化硼生成的觀點來看，較佳宜使用 He 氣體或 Ar 氣體等。以下，係以使用 B_2H_6 氣體作為含硼氣體，且使用含有 He 氣體之反應氣體作為電漿激發用非活性氣體之情況為例來加以說明。

氣體供應部 6 係具備有朝向晶圓 W 的中央來噴出氣體之第 1 氣體供應部 61，以及從晶圓 W 的外側來噴出氣體之第 2 氣體供應部 62。第 1 氣體供應部 61 係包含有模式轉換器 52 及同軸導波管 51 之內部導體 512 內部所形成之氣體流道 611，該氣體流道 611 前端的氣體供應孔 610 係在例如介電窗 41 的中央部處而於處理容器 2 內呈開口。氣體流道 611 係透過閥體 V1、V2 或流量調整部 M1、M2 所構成的氣體供應系統而連接於含硼氣體(B_2H_6 氣體)的供應源 63 與非活性氣體(He 氣體)的供應源 64。

第 2 氣體供應部 62 係具備有連接於處理容器 2 的側壁部上部側之複數氣體供應管 621，該等氣體供應管 621 的前端係作為氣體供應孔 620 而於處理容器 2 的側壁呈開口。複數氣體供應孔 620 係於例如圓周方向上相距相等間隔來加以設置。複數氣體供應管 621 係透過閥體 V3、V4 或流量調整部 M3、M4 所構成的氣體供應系統而連接於 B_2H_6 氣體的供應源 63 與 He 氣體的供應源 64。此範例中，第 1 氣體供應部 61 及第 2 氣體供應部 62 係從相同的氣體供應源 63、64 而以流量已分別被調整之狀態來供應相同種類

的含硼氣體或非活性氣體。此外，依成膜處理的種類，可從第 1 氣體供應部 61 及第 2 氣體供應部 62 來供應個別的氣體，亦可個別地調整該等氣體的流量比等。

從第 1、第 2 氣體供應部 61、62 會供應流量為例如 1000~10000sccm 範圍的反應氣體，而為了提高硼膜成膜速度，較佳宜供應流量為例如 2000~10000sccm 範圍的反應氣體。

B_2H_6 氣體或 He 氣體的供應源 63、64、第 1 氣體供應部 61、第 2 氣體供應部 62 係相當於本例之反應氣體供應部。

處理容器 2 的側壁部係藉由閘閥 28 而開閉自如地設置有晶圓 W 的搬出入口 27。又，載置台 3 係設置有在與外部的搬送機構之間傳遞晶圓 W 時，會讓晶圓 W 升降的升降銷與其升降機構(皆未圖示)。處理容器 2 及處理容器 2 的內部所設置之組件較佳宜盡可能地不使用石英製者。其理由係因為石英容易釋放出氧(O)，故會有促進氧化硼的生成疑慮的緣故。於是，處理容器 2 係由不鏽鋼等金屬所構成，而介電窗 41、載置台 3 則係由不易釋放出氧之材料(例如氧化鋁， Al_2O_3)等所構成。又，絕緣性支撐組件 35 係由例如氧化鋁或氮化鋁(AlN)所構成。

另一方面，石英係可取得極高純度的組件，從抑制利用電漿來蝕刻組件所伴隨處理氛圍的金屬污染之觀點來看，為適合於硼膜的成膜之材料之一。然而，石英製材料卻會存在有上述的氧釋放問題。

因此，亦可考慮採用以下方法：藉由石英製組件來構成處理容器 2 內所配置之無機材料製機器(例如介電窗 41 或載置台 3、支撐組件 35)，而至少針對朝向處理容器 2 內露出之石英製組件的表面，則使用不易釋放出氧的其他材料來塗覆。

本案發明人從抑制來自石英製組件的氧釋放之觀點，發現了較佳係於該組件的表面塗覆氧化釔(Y_2O_3)膜之事實。如後述實施例及比較例所示，可得知氧化釔膜相較於將其他材料(例如與晶圓 W 上所成膜之膜為共通的物質(硼膜))塗覆在石英製組件之情況，可抑制來自石英製組件的氧釋放之作用會較大。

又，來自氧化釔膜的氧釋放較少可說是氧化釔膜本身不易因電漿而被蝕刻，故釔(Y)的釋放所致之硼膜的金屬污染亦較少。再者，藉由在金屬污染較少的乾淨氛圍下來實施氧化釔膜的塗覆，亦可降低其他金屬的釋放所致之硼膜的金屬污染。

此外，針對朝向處理容器 2 內露出之金屬製組件的表面，由於會抑制利用電漿來蝕刻組件等所伴隨硼膜的金屬污染，故利用氧化釔膜或硼膜來進行塗覆即可。

又，成膜裝置 1 係設置有電腦所構成的控制部 10。控制部 10 係具備有程式、記憶體、CPU 所構成的資訊處理部等。程式係寫入有可從控制部 10 將控制訊號傳送至成膜裝置 1 的各部來實行後述成膜處理之命令。具體來說，各閥體的開閉時間點、微波產生器 5 或高頻電源 33 的開閉時間點、藉由溫度調整機構 31 之載置台 3 的溫度等係藉由上述程式而受到控制。該等程式會被儲存在例如光碟、硬碟、MO(磁光碟)等記憶媒體且安裝在控制部 10。

接下來，針對使用上述般的成膜裝置 1 所進行之硼膜的成膜方法來加以說明，該硼膜係在藉由氣體來蝕刻(乾蝕刻)包含有例如氧化矽膜(SiO_2 膜)之膜以形成凹部時作為遮罩來加以使用。圖 3 係顯示具備有硼膜所構成的遮罩(硬遮罩)之晶圓 W 的表面構造一例。晶圓 W 的表面例如圖 3(a)所示，係形成有例如厚度為 $1\mu\text{m}$ 以上的疊層膜 73，該疊層膜 73 被使用在 3 維 NAND 電路，係重複複數次 SiO_2 膜 71 與 SiN 膜 72 所形成。在該疊層膜 73 上成膜出例如厚度為 500nm 之硼膜(B 膜)74 來作為硬遮罩。圖 3(a)係顯示於硼膜 74 形成有凹部 75 之狀態。

首先，在處理容器 2 內已被設定為特定的真空氛圍之狀態下，透過真空搬送室(圖中未顯示)來將藉由外部的搬送機構所保持之例如 12 英吋大小的晶圓 W 搬入至處理容器 2 內，再藉由與升降銷(圖中未顯示)之協動作業來傳遞至載置台 3。然後，使搬送機構從處理容器 2 退出，而藉由閘閥 28 來關閉搬出入口 27 後，進行真空抽氣來使處理容器 2 內成為所謂隔離的真空狀態，並藉由真空排氣來將殘留在處理容器 2 內的例如氧等成分去除。

接下來，使用壓力調整部 24 來將處理容器 2 內的壓力調整為例如

0.67Pa~33.3Pa(5mTorr~250mTorr)，並使藉由載置台 3 來加熱晶圓 W 之溫度(成膜溫度)穩定為例如 60°C~500°C 的範圍內溫度。此處，雖係顯示將成膜溫度的下限值設定為 60°C，來作為縱使將載置台 3 的溫度調整為低溫而仍可成膜出硼膜之範圍的範例，但從使所成膜之硼膜的膜質為良好之觀點來看，則可例示例如 60°C~300°C 的成膜溫度。

特別是，使用圖 3 所說明之進行硼膜 74(其係被用來作為包含有 SiO₂ 膜 71 之疊層膜 73 的乾蝕刻用遮罩(硬遮罩))的成膜之情況，較佳地，成膜溫度宜設定為未達 300°C 之 60°C~250°C 的範圍內。由後述實施例所顯示之實驗結果可知，以該溫度範圍所成膜之硼膜會具有乾蝕刻耐受性高，且容易藉由特定種類的蝕刻液(硝酸水溶液)而被去除之所謂適合於硬遮罩的特性。

回到成膜裝置 1 的動作說明，進行了晶圓 W 的溫度調整後，會從第 1 氣體供應部 61 及第 2 氣體供應部 62 來將 B₂H₆ 氣體(B₂H₆ 濃度：10vol%，以 He 氣體稀釋)及 He 氣體分別以例如 200sccm、800sccm 的流量導入至處理容器 2 內，並如上述般地從微波產生器 5 來將例如 3kW 的微波導入至處理容器 2 內。

介電窗 41 之下面正下方處係形成有電漿的電子溫度較高之所謂的電漿生成區域，來使反應氣體電漿化。在電漿生成區域生成的電漿會逐漸擴散至其下方側，而形成電漿擴散區域。該電漿擴散區域係電漿的電子溫度較低之區域，在該區域處藉由電漿 CVD 來於晶圓 W 表面進行硼膜的成膜。

使用例如 B₂H₆ 氣體等含硼氣體，並以非活性氣體(He 氣體或 Ar 氣體)、或氫氣來稀釋該含硼氣體而構成反應氣體。此時，在上述成膜條件(成膜壓力、成膜溫度)下成膜於晶圓 W 的表面之硼膜除了硼原子以外，另包含有 5~15 原子%左右範圍內的氫原子。另一方面，氧或氮會作為存在於大氣中無法避免的成分而被攝入，其攝入程度為在硼膜中，原子濃度為未達 1.0 原子%。

適合於硬遮罩之硼膜係具有上述般組成的特徵(參閱實施例 10)。

如此般地，於晶圓 W 表面成膜出特定厚度的硼膜後，便停止來自氣體供應部 6 之 B₂H₆ 氣體的供應。接下來，從例如氣體供應部 6 供應 He 氣體

來將處理容器 2 內吹淨。接著，將處理容器 2 內真空抽氣至特定的壓力，來去除處理容器 2 內的 He 氣體及殘留成分後，將處理容器 2 內設定為特定的真空氛圍，便結束處理。之後，打開搬出入口 27，並藉由搬送機構來將形成有硼膜之晶圓 W 搬出，而搬送至下一工序。

在下一工序中，係例如圖 3(a)所示般地於硼膜 74 形成凹部 75，接下來，例如圖 3(b)所示般地使用以 CF 系氣體作為基底來適當地添加 Ar、O₂、N₂、H₂ 等氣體，而調整為可垂直地蝕刻 SiN/SiO 的疊層構造之氣體，來進行 SiO₂ 膜 71 與 SiN 膜 72 之疊層膜 73 的蝕刻。藉此，則包含有 SiO₂ 膜之疊層膜 73 便會因氣體而被蝕刻來形成凹部 76。該凹部 76 係例如深度為 500nm 以上之例如 1~5 μ m 的溝槽。

以上，反應氣體的電漿化雖係藉由對反應氣體供應微波來進行，但反應氣體的電漿化亦可利用電容耦合電漿來進行。

關於使用具備有平行平板電極之成膜裝置 1a、1b 來進行硼膜的成膜之實施型態，參閱圖 4、5 來加以說明。在圖 4、5 所示之成膜裝置 1a、1b 中，和使用圖 1、2 所說明之成膜裝置 1 共通的構成要素，便會賦予和圖 1、2 中所使用者共通的符號。

圖 4 係顯示取代利用微波產生器 5 之電漿生成機構 4，而將電漿形成用高頻電源(高頻電源部)82 連接於上部電極(氣體噴淋頭 6a)側之成膜裝置 1a 的構成例。

本例之成膜裝置 1a 具備有下述構成的平行平板電極，係將載置有晶圓 W 之載置台 3 兼用為下部電極，而將設置在該載置台 3 的上方來將反應氣體導入至處理容器 2 內之氣體噴淋頭 6a 兼用為上部電極。

氣體噴淋頭 6a 係由導電性金屬所構成，其內部係形成有用以使反應氣體擴散之擴散空間 60。氣體噴淋頭 6a 的下面係設置為幾乎平行地對向於載置台 3 側之晶圓 W 的載置面，而成為形成有複數氣體供應孔 610 之反應氣體的噴出面。

例如氣體噴淋頭 6a 的上面側中央部係連接有用以朝擴散空間 60 導入反應氣體之氣體流道 611，且透過構成該氣體流道 611 之配管來被支撐在處

理容器 2 的頂面。處理容器 2 係連接於接地端，氣體噴淋頭 6a(構成氣體流動 611 之配管)與處理容器 2 之間係藉由絕緣部 29 而絕緣。

B_2H_6 氣體或 He 氣體的供應源 63、64、氣體噴淋頭 6a 係相當於本例之反應氣體供應部。

另一方面，本例之載置台 3 係由導電性金屬所構成。圖 5 所示之範例中，有關處理容器 2 的地面上所配置之支撐組件 35 亦係由導電性金屬所構成，載置台 3 與支撐組件 35，以及連接於接地端之處理容器 2 之間係藉由絕緣部 36 而絕緣。

具有上述構成之平行平板電極(氣體噴淋頭 6a、載置台 3)中，在圖 4 所示之成膜裝置 1a 之範例中，為上部電極之氣體噴淋頭 6a 係透過匹配單元 81 來與例如頻率為 60MHz 之電漿形成用高頻電源 82 相連接。

另一方面，為下部電極之載置台 3 係連接於接地端。進一步地，相對於載置台 3，亦可透過匹配單元 84 來與例如頻率為 13.56MHz 之偏壓施加用高頻電源 85 相連接。

為上部電極之氣體噴淋頭 6a、為下部電極之載置台 3、及連接於氣體噴淋頭 6a 之電漿形成用高頻電源 82 係相當於本例之電漿形成部。

在此，平行平板型之成膜裝置 1a 中，作為抑制晶圓 W 所成膜之硼膜的表面粗糙度增大之方法，可例示有(i)為了將離子對晶圓 W 的衝擊抑制為較小，而將 40MHz 以上的高頻電源使用於電漿形成用高頻電源 82 之方法，或(ii)藉由提高對向於載置台 3 所載置的晶圓 W 之電極(本例中為上部電極之氣體噴淋頭 6a)的阻抗，來調整離子對晶圓 W 的衝擊之方法等。

圖 4 所示之成膜裝置 1a 之範例中，係如上述般地採用 60MHz 的高頻電源來作為電漿形成用高頻電源 82 (方法(i))。

再者，圖 4 所示之成膜裝置 1a 係在載置台 3 與接地端之間設置有公知的阻抗調整電路 83a，氣體噴淋頭 6a 側亦與電漿形成用高頻電源 82 並列地設置有阻抗調整電路 83b。使用該等阻抗調整電路 83a、83b，來進行提高對向於載置台 3 上的晶圓 W 之上部電極(氣體噴淋頭 6a)的阻抗之調整(方法(ii))。

接著，圖 5 係顯示將電漿形成用高頻電源 82 連接在下部電極(載置台 3)側之成膜裝置 1b 的構成例。

本例之成膜裝置 1b 在氣體噴淋頭 6a 或載置台 3 的構成、亦可將偏壓施加用高頻電源 85 相對於載置台 3 來加以連接這些點上係與使用圖 4 所說明之成膜裝置 1a 為共通。

另一方面，成膜裝置 1b 之範例中，相對於為下部電極之載置台 3，而透過匹配單元 81 來將例如頻率為 60MHz 的電漿形成用高頻電源 82 加以連接這一點係與圖 4 所示之成膜裝置 1a 相異。

為上部電極之氣體噴淋頭 6a、為下部電極之載置台 3、及連接於載置台 3 之電漿形成用高頻電源 82 係相當於本例之電漿形成部。

本例之成膜裝置 1b 中，亦係使用 40MHz 以上的高頻電源來將離子對晶圓 W 的衝擊抑制為較小，藉此來抑制硼膜的表面粗糙度增大(方法(i))。

又，如圖 5 所示，會進行以下調整：將阻抗調整電路 83 設置在氣體噴淋頭 6a 側，來提高對向於載置台 3 上的晶圓 W 之上部電極(氣體噴淋頭 6a)的阻抗，以減少離子對晶圓 W 的衝擊(方法(ii))。

又，在圖 4、5 所示之成膜裝置 1a、1b 中，抑制硼膜的表面粗糙度增加之方法並未限定於上述方法(i)、(ii)。例如，亦可設置有一種電路，其係在上部電極(氣體噴淋頭 6a)-下部電極(載置台 3)間將反應氣體電漿化之際，會將載置台 3 上所載置之晶圓 W 表面的偏壓(V_{pp})調整至零附近。

再者，圖 4、5 所示之成膜裝置 1a、1b 中，亦可藉由石英製組件來構成支撐氣體噴淋頭 6a 之絕緣部 29，或載置台 3 的下面側所設置之絕緣部 36，而將不易釋放出氧的上述氧化釷膜塗覆在朝向處理容器 2 內露出之該等石英製組件的表面。

具備有以上說明的構成之成膜裝置 1a、1b 中，對處理容器 2 內供應反應氣體，且從匹配單元 81 來對上部電極(成膜裝置 1a 的氣體噴淋頭 6a)或下部電極(成膜裝置 1b 的載置台 3)供應高頻電功率後，便會伴隨著上部電極與下部電極的電容耦合而形成有反應氣體被電漿化之電容耦合電漿。然後，有關藉由電漿化後的反應氣體來於晶圓 W 表面成膜出硼膜這一點，係與具備微波產生器 5 之第 1 實施型態相關的成膜裝置 1 相同。

以上，已針對使用微波電漿來成膜出硼膜之圖 1、2 所記載的成膜裝置 1，以及使用電容耦合電漿來成膜出硼膜之圖 4、5 所記載的成膜裝置 1a、1b 來進行說明。

此外，硼膜的成膜亦可利用感應耦合電漿來進行。此情況係於例如處理容器的外部挾置著穿透窗而設置有線圈狀的天線，藉由對該天線施加高頻電功率，來透過該穿透窗而於處理容器內生成均勻的感應電場。另一方面，藉由對處理容器內供應包含有含硼氣體之反應氣體，且藉由感應電場來將反應氣體電漿化而成膜出硼膜。

利用微波電漿、電容耦合電漿、感應耦合電漿之硼膜的成膜中，電漿 CVD 之成膜條件的較佳範圍舉一例，晶圓 W 所處之處理氛圍的壓力(處理容器的壓力)為 $0.67\text{Pa}\sim 33.3\text{Pa}$ ($5\text{mTorr}\sim 250\text{mTorr}$)。又，成膜處理時之載置台 3 的溫度(成膜溫度)為 $60^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ ，更佳為未達 300°C 之 $60^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ 。又，嚴格來說，適當範圍雖依電漿種類而異，但對試料的每單位面積會供應大約 $2.8\sim 7\text{W}/\text{cm}^2$ 的高頻電功率，12 英吋尺寸的晶圓 W 之成膜處理時的高頻電功率為 $2\text{kW}\sim 5\text{kW}$ 。

再者，有關反應氣體的供應流量條件，若舉例如將反應氣體的總供應流量固定在 1000sccm 之情況為例，則可例示將 B_2H_6 氣體(B_2H_6 濃度: $10\text{vol}\%$ ，以 He 氣體稀釋)設定為 $200\sim 1000\text{sccm}$ 之範圍內的流量，而使剩餘部分為流量 $0\sim 800\text{sccm}$ 的 He 氣體之情況(B_2H_6 成分/He 成分流量比: 約 $1/50\sim 1/10$)。

在提高硼膜的成膜速度之觀點中，供應至處理容器 2 內之反應氣體中的 B_2H_6 ，濃度高者為佳。另一方面，亦考慮了 B_2H_6 氣體的供應源 63(例如充填有 B_2H_6 氣體之氣體鋼瓶)內之 B_2H_6 自聚合的抑制，而調整 B_2H_6 氣體的供應濃度。在此觀點中， B_2H_6 氣體的供應濃度當以 He 氣體來稀釋或以氫來稀釋的情況，大約 $15\sim 20\text{vol}\%$ 為上限。又，由於從 He 氣體的供應源 64 所供應之 He 氣體係目的在於穩定的電漿形成而添加，故會考慮處理容器 2 內所形成之電漿的狀態等來調整 He 氣體的供應量。

依據上述實施型態，係藉由電漿 CVD 來進行硼膜的成膜，由於電漿的電子密度高，故相較於不產生電漿來進行成膜之情況，可降低成膜處理時的製程溫度來減少熱歷程，從而，便可不會對晶圓 W 造成熱損傷來成膜出

硼膜。又，藉由利用電漿，則只要是相同成膜溫度，便可相對於藉由熱 CVD 法所獲得之膜來使膜質緻密化。經緻密化後的膜縱使是以 CVD 法所成膜之相同組成的硼膜，仍為蝕刻耐受性強，且具有高蝕刻選擇比的優質膜。

成膜時所要求之 CVD 膜的製程溫度一般來說愈低溫則對半導體元件之已形成的構成膜所造成的影響便會愈少。於是，便有依成膜製程而對成膜溫度有所限制的情況，本成膜方法可有效地使製程溫度較熱 CVD 法更為降低。另一方面，若成膜溫度愈高，雖可形成優質的緻密 CVD 膜，但由於電漿 CVD 中可藉由電漿來謀求膜的緻密化，故可使成膜溫度低溫化，同時成膜出膜質良好的硼膜。特別是，圖 1、2 所示之實施型態中，由於係藉由對反應氣體供應微波來進行反應氣體的電漿化，故在電漿的電子溫度較低之區域處會進行成膜，則縱使是成膜處理的溫度為低溫，仍可成膜出膜質優良的硼膜。又，由於係利用電漿來促進反應，故可有效率地進行成膜處理，來謀求成膜時間的縮短。

硼膜具有蝕刻耐受性高，且介電率低之特性，可用來作為半導體元件的構成材料。特別是，由於 SiO_2 膜之乾蝕刻之際的耐受性高，故在蝕刻包含有 SiO_2 膜的膜時，相較於過去作為硬遮罩所使用的有機系阻劑材料或非晶碳(a-C)、非晶矽(a-Si)，便可以高選擇比來對硼膜進行蝕刻。此外，藉由電漿 CVD 法所成膜之硼膜係具有與藉由熱 CVD 法所成膜之硼膜同等級以上的蝕刻選擇比，而推測膜中的雜質濃度會降低。

近年來，伴隨著半導體元件的立體構造化或微細化技術的進步，而被要求藉由乾蝕刻來形成深度達數 μm 的凹部。以硼膜作為硬遮罩來蝕刻包含有 SiO_2 膜的膜時，由於硼膜不易以 SiO_2 膜的蝕刻條件來被蝕刻，故縱使是 SiO_2 膜之凹部的深度為例如 500nm 以上的情況，仍可抑制 SiO_2 膜之凹部的寬度相對於硼膜之凹部的寬度而變寬，同時來進行蝕刻。又，由於相對於 SiO_2 膜的蝕刻選擇比很高，故即便不使硼膜增厚，仍會具有硬遮罩的功能。如此般地，硼膜係適合於藉由氣體來蝕刻包含有 SiO_2 膜的膜而形成凹部時之遮罩，特別是適合於凹部的深度為 500nm 以上，特別是 $1\mu\text{m}$ 以上的情況。

上述中，亦可添加 H_2 氣體來作為反應氣體，此情況在改善膜表面的平坦性這一點上為有效的。又，亦可在成膜出硼膜後，將 Ar 氣體或 H_2 氣體

導入至處理容器 2 內而生成 Ar 電漿或 H₂ 電漿並對硼膜照射，以藉由電漿來將硼膜的表面改質。藉此，則硼膜表面的硼-硼鍵結便會變得強固，可增加膜的緻密性來提高強度。

再者，亦可在硼膜上形成例如 SiN 膜、SiC 膜、SiCN 膜、a-Si 膜等耐氧化性高的保護膜。硼膜雖容易氧化，但藉由形成該等保護膜，則縱使是在例如硼膜所構成的遮罩上以電漿 CVD 來成膜出 TEOS 膜之情況等、或以電漿氧化氛圍來進行處理之情況，仍可防止硼膜的氧化來抑制膜質的劣化。

上述中，藉由氣體來蝕刻包含有 SiO₂ 膜的膜所形成之凹部不僅是溝槽，而亦可為孔洞等凹部。又，硼膜的用途不限於蝕刻時之遮罩，而亦可應用在擴散防止用的阻隔膜等其他用途。

【實施例】

(實驗 1)

進行於晶圓 W 成膜出硼膜之實驗。

(實施例 1)

使用圖 1 所示之成膜裝置 1，來對形成有多晶矽的段差形狀之 12 英吋(300mm)的晶圓 W，使用包含有 B₂H₆ 氣體及 He 氣體之反應氣體，而以下述成膜處理條件來進行硼膜的成膜，並在成膜後，藉由 TEM(穿透型電子顯微鏡)來針對晶圓 W 的表面構造進行評價。

(成膜處理條件)

B₂H₆ 氣體流量(B₂H₆ 濃度：0.7vol%，以 He 氣體稀釋)：100sccm

He 氣體流量：900sccm

處理容器內壓力：15Pa(112.5mTorr)

高頻電功率：3kW

載置台溫度：60℃

成膜時間：60 秒

載置台之上面與介電窗之下的距離：245mm

將 TEM 的攝影結果顯示於圖 6。圖 6 中央係顯示多晶矽膜 91，晶圓 W 表面係形成有複數凸狀的多晶矽膜 91，該多晶矽膜 91 的凸部係形成為例如

高度 50nm，寬度 36.5nm，鄰接之凸部彼此的間隔為例如 40nm~80nm。又，圖中，符號 92 為硼膜，確認了段差形狀之多晶矽膜 91 的周圍整體係以大致均勻的厚度所成膜。

(實驗 2)

改變處理氛圍的壓力(處理容器內壓力)來進行硼膜的成膜，並觀察硼膜的表面。在本實驗中，為了提高成膜速度，係將原料氣體之 B_2H_6 氣體的濃度提高為 10vol%，並將 B_2H_6 氣體的供應流量設定為 500sccm。另一方面，為了在處理容器 2 內使電漿穩定，來提高所成膜之硼膜的均勻性，從 He 氣體的供應源 64 所供應之 He 氣體流量為 500sccm。

A. 實驗條件

(實施例 2-1)使用圖 1 所記載的成膜裝置 1，並以下述成膜處理條件來於矽晶圓 W 的表面成膜出硼膜，且使用 SEM(Scanning Electron Microscope)來觀察所獲得之硼膜的表面。

B_2H_6 氣體流量(B_2H_6 濃度：10vol%，以 He 氣體稀釋)：500sccm

He 氣體流量：500sccm

處理容器內壓力：4.0Pa(30mTorr)

高頻電功率：3kW

載置台溫度：60℃

成膜時間：300 秒

載置台之上面與介電窗之下的距離：100mm

(實施例 2-2) 觀察除了使處理容器內壓力為 6.7Pa(50mTorr)這一點以外，其他係以和實施例 2-1 相同的成膜處理條件所成膜之硼膜的表面。

(實施例 2-3) 觀察除了使處理容器內壓力為 13.3Pa(100mTorr) r)這一點以外，其他係以和實施例 2-1 相同的成膜處理條件所成膜之硼膜的表面。

(實施例 2-4) 觀察除了使處理容器內壓力為 20.0Pa(150mTorr) r)這一點以外，其他係以和實施例 2-1 相同的成膜處理條件所成膜之硼膜的表面。

(比較例 2-1) 觀察除了使處理容器內壓力為 40.0Pa(300mTorr)這一點以外，其他係以和實施例 2-1 相同的成膜處理條件所成膜之硼膜的表面。

(參考例 2-1) 觀察使用不具電漿形成部之公知的縱型熱處理裝置所成

膜之硼膜的表面。成膜溫度係設定為 300℃，熱處理裝置的反應容器內壓力係設定為 66.7Pa(500mTorr)。

B.實驗結果

將以實施例 2-1~2-3 所成膜之硼膜表面的攝影結果顯示於圖 7(a)~(c)，而將以實施例 2-4、比較例 2-1、參考例 2-1 所成膜之硼膜表面的攝影結果顯示於圖 8(a)~(c)。

比較了以實施例 2-1~2-4 所成膜之硼膜的表面粗糙度，可確認到硼膜的表面粗糙度會隨著降低處理氛圍的壓力而變小，有膜質變得緻密之傾向。特別是，在處理氛圍的壓力最低之實施例 2-1 中，可成膜出和不使用電漿所成膜之參考例 2-1 相關的硼膜相同程度的表面粗糙度之硼膜。

另一方面，在處理氛圍的壓力高之條件下所成膜之比較例 2-1 相關的硼膜係表面粗糙度變大，而無法成膜出緻密的膜(圖 8(b))。

若硬遮罩的表面粗糙度變大，便會有受到蝕刻之圖案的 LER(Line Edge Roughness)變大之虞。又，由於非緻密的硬遮罩容易被蝕刻，故亦有作為硬遮罩的功能會不充分之虞。

考察了對應於處理氛圍的壓力而產生上述般差異之理由。反應氣體(B_2H_6)中的電漿係包含有離子或自由基等成為硼膜的前驅體(precursor)之各種活性基。該等活性基當中，離子係具有使硼膜的團簇(粒)往一定方向成長之傾向，因此在離子豐富的處理氛圍下所成膜之硼膜被認為會有表面粗糙度變大，且緻密亦降低之傾向。

因此，便在低壓條件下來形成電漿且將電漿電位保持為較低，藉此來抑制由反應氣體(B_2H_6)所生成中性離子的生成，另一方面，被認為可提高自由基的比率。其結果，可理解為縱使是較低溫的成膜溫度，仍可成膜出和參考例 2-1 所示之不使用電漿的熱處理相同程度以上的膜質之硼膜。

為了確認，便針對實施例 2-3(處理氛圍的壓力：13.3Pa(100mTorr))及參考例 2-1 相關的硼膜來進行 XRD(X-Ray Diffraction)分析，硼膜之結晶構造的分析結果為任一硼膜皆為非晶質構造。該等結果可說是顯示了團簇會往一定方向成長的並非是在離子豐富的處理氛圍下所成膜之硼膜，而是在自由基豐富的處理氛圍下所成膜之硼膜。

(實驗 3)

改變對微波產生器 5 所供應之高頻電功率來進行硼膜的成膜，並觀察硼膜的表面。

A. 實驗條件

(參考例 3-1) 觀察除了使對微波產生器 5 所供應之高頻電功率為 2.5kW 這一點以外，其他係以和實施例 2-1 相同的成膜處理條件所成膜之硼膜的表面。

(參考例 3-2) 觀察除了使對微波產生器 5 所供應之高頻電功率為 4.0kW 這一點以外，其他係以和實施例 2-1 相同的成膜處理條件所成膜之硼膜的表面。

(參考例 3-3) 觀察除了使對微波產生器 5 所供應之高頻電功率為 4.8kW 這一點以外，其他係以和實施例 2-1 相同的成膜處理條件所成膜之硼膜的表面。

B. 實驗結果

將參考例 3-1~3-3 所成膜之硼膜表面的攝影結果及硼膜的密度顯示於圖 9(a)~(c)。

依據圖 9 所示之結果，縱使是改變對微波產生器 5 所供應之高頻電功率(微波的電功率)來進行成膜，仍未見到硼膜的表面粗糙度有大的變化。此顯示了相較於對電漿所供應之電功率，在實驗 2 中所檢討之處理氛圍的壓力對於表面粗糙度的影響會較大。

可說是此實驗結果顯示了若能在低壓的處理氛圍下來實現硼膜的成膜，則縱使是利用電漿形成方法相異的電容耦合電漿之成膜裝置 1a、1b，仍可成膜出膜質良好的(表面粗糙度小且緻密)硼膜。

(實驗 4)

改變從圖 1 所示之成膜裝置 1 的高頻電源 33 所供應之偏壓用高頻電功率來進行硼膜的成膜，並觀察硼膜的表面。

A. 實驗條件

(參考例 4-1) 觀察以和實施例 2-1 相同的成膜處理條件(偏壓用電功率 0W)所成膜之硼膜的表面。

(參考例 4-2) 觀察除了使偏壓用電功率為 50W 這一點以外，其他係以和參考例 4-1 相同的成膜處理條件所成膜之硼膜的表面。

(參考例 4-3) 觀察除了使偏壓用電功率為 150W 這一點以外，其他係以和參考例 4-1 相同的成膜處理條件所成膜之硼膜的表面。

B.實驗結果

將以參考例 4-1~4-3 所成膜之硼膜表面的攝影結果顯示於圖 10(a)~(c)。

依據圖 10 所示之結果，可見到硼膜的表面粗糙度會隨著對載置台 3 所施加之偏壓用電功率變大而有變大之傾向。此被認為有可能係因為若提高偏壓用電功率，則電漿中的離子朝向晶圓 W 側被吸引之影響便會變大的緣故。

這一點，由於藉由電容耦合來形成電漿之圖 4、5 所示的成膜裝置 1a、1b 可使用上述方法(i)、(ii)等來調整硼膜的表面粗糙度，故縱使施加偏壓用電功率的情況，仍可抑制硼膜的表面粗糙度增加。

(實驗 5)

確認將處理氛圍的壓力加以改變所成膜之硼膜的面內均勻性。

A.實驗條件

(實施例 5)除了將處理容器內壓力改變為 6.7Pa(50mTorr)、13.3Pa(100mTorr)、20.0Pa(150mTorr)來進行成膜 5 分鐘這一點以外，其他係以和實施例 2-1 相同的成膜處理條件來成膜出硼膜。之後，測定晶圓 W 的中央區域(晶圓 W 的中心部)及中間區域(從晶圓 W 的中心部往半徑方向偏移 90mm 之位置)之硼膜的膜厚。

B. 實驗結果

將實施例 5 的結果顯示於圖 11。圖 11 的橫軸表示處理氛圍的壓力，縱軸表示硼膜的膜厚。又，白色的長柱表示晶圓 W 中央區域處之硼膜的膜厚，以往右上的斜線來塗滿之長柱表示中間區域處之硼膜的膜厚。

依據圖 11 所示之結果，任一壓力中皆可看到在晶圓 W 的中央區域處有硼膜的膜厚變大之傾向。另一方面，可確認到中央區域與中間區域之間的膜厚差會隨著處理氛圍的壓力降低而有變小之傾向。

(實驗 6)

測定將處理氛圍的壓力加以改變所成膜之硼膜的蝕刻速度。

A.實驗條件

(實施例 6)除了將處理容器內壓力改變為 6.7Pa(50mTorr)、13.3Pa(100mTorr)、20.0Pa(150mTorr)來進行成膜 5 分鐘這一點以外，其他係以和實施例 2-1 相同的成膜處理條件來成膜出硼膜。之後，針對該硼膜，以和製造 DRAM(Dynamic Random Access Memory)之情況相同的條件來進行使用蝕刻氣體之電漿蝕刻，並測定硼膜的蝕刻速度。

又，作為參考例，係針對上述參考例 2-1 記載的方法所成膜之硼膜亦進行相同的蝕刻試驗。

B.實驗結果

將實施例 6 的結果顯示於圖 12。圖 12 的橫軸表示處理氛圍的壓力，又，記載了為參考例之要旨。又，縱軸表示硼膜的蝕刻速度。

依據圖 12 所示之結果，硼膜的蝕刻速度會隨著處理氛圍的壓力降低而變小，確認了可成膜出選擇性高而適合作為硬遮罩的硼膜。

(實驗 7)

針對改變處理氛圍的壓力所成膜之硼膜，來測定和實驗 6 不同條件下的蝕刻速度。

A.實驗條件

(實施例 7)除了以和製造 NAND 型快閃記憶體情況相同的條件來進行電漿蝕刻這一點以外，其他係以和實施例 6 相同的條件來進行實驗。

又，作為參考例，係針對上述參考例 2-1 記載的方法所成膜之硼膜亦進行相同的蝕刻試驗。

B.實驗結果

將實施例 7 的結果顯示於圖 13。圖 13 的橫軸及縱軸係與圖 12 的情況相同。

依據圖 13 所示之結果，即便是改變電漿蝕刻條件的情況，硼膜的蝕刻速度仍會隨著處理氛圍的壓力降低而變小，確認了可成膜出選擇性高而適合作為硬遮罩的硼膜。

(實驗 8)

測定將處理氛圍的壓力加以改變所成膜之硼膜的膜應力。

A.實驗條件

(實施例 8)

除了使處理氛圍的壓力改變為 4.0Pa(30mTorr)、6.7Pa(50mTorr)、10.0Pa(75mTorr)這一點以外,其他係以和實施例 2-1 相同的成膜處理條件來成膜出硼膜。利用使用雷射光來測定晶圓的光學性撓曲之方法(測定裝置: FRONTIER SEMICONDUCTOR 公司之 128-NT)來測定所成膜之硼膜的膜應力。

B.實驗結果

將實施例 8 的結果顯示於圖 14。圖 14 的橫軸表示處理氛圍的壓力,縱軸表示膜應力。

依據圖 14 所示之結果,硼膜之膜應力的絕對值會隨著處理氛圍的壓力降低而有變大之傾向。一般來說,半導體裝置的製造時所使用之膜的膜應力係調節為-500~0MPa 左右。這一點,由實施例 8 的結果可確認到可選擇處理氛圍的壓力來作為調整膜應力之控制變數的其中之一。

(實驗 9)

調查氧對應於石英製組件之塗覆材料差異而被攝入硼膜的差異。

A.實驗條件

(實施例 9)藉由石英來構成圖 1 所示之成膜裝置 1 的介電窗 41,以及載置台 3 上的晶圓 W 周圍所配置之邊緣環(未圖示出邊緣環),並以氧化鈮膜來塗覆處理容器 2 內所露出之該等石英製組件的表面。一邊使用該成膜裝置 1 來濺射所成膜之硼膜,一邊藉由 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)來進行元素分析。

(參照例 9)針對與實施例 9 相同的介電窗 41、邊緣環,藉由硼膜來進行塗覆。藉由 EDX(Energy Dispersive X-ray spectrometry)來對使用該成膜裝置 1 所成膜之硼膜的表面進行元素分析。

B.實驗結果

將實施例 9 的結果顯示於圖 15。圖 15 的橫軸表示濺鍍時間,縱軸表示

藉由 XPS 所測定之硼或氧的原子濃度。圖 15 中，硼的原子濃度以實線來表示，氧的原子濃度以虛線來表示。

依據圖 15 所示之結果，可確認到除了已吸附有大氣中的氧之硼膜的表面附近區域(濺鍍時間較短之區域)以外，硼膜中幾乎未攝入氧。

相對於此，將參照例 9 的結果顯示於圖 16(a)、(b)。圖 16(a)、(b)係顯示以 EDX 來分析所成膜之硼膜的縱剖面結果。白色的部分分別為硼原子、氧原子的存在區域。

依據圖 16，可確認到硼膜的膜中亦攝入有氧原子。此推定為即便是以硼膜來塗覆石英製組件的情況，在將反應氣體電漿化後之處理氛圍下仍難以充分地抑制氧會從石英釋放出，而從石英製組件(介電窗 41 或邊緣環)所釋放出的氧會被攝入晶圓 W 上所成膜的硼膜內之結果。

由以上所示之實施例 9、參照例 9 的結果，氧化鉍膜可稱為是一種可塗覆在處理容器 2 內所露出的石英製組件來抑制氧的釋放之適當材料。此外，應可明白得知並非是否定採用以硼膜等其他的塗覆材料來塗覆石英製組件的表面之方法，而即便是以其他的材料來進行塗覆，仍會具有可某種程度地抑制來自石英製組件的氧釋放之效果。

(實驗 10)

針對改變成膜溫度所成膜之硼膜來調查各種特性。

A.實驗條件

(實施例 10-1)針對和實施例 2-1 相同的條件下所成膜之硼膜，來進行後述各種特性的測定。

(實施例 10-2)除了使成膜溫度為 100℃ 這一點以外，其他係以和實施例 10-1 相同的條件下來成膜出硼膜，並進行後述各種特性的測定。

(實施例 10-3)除了使成膜溫度為 150℃ 這一點以外，其他係以和實施例 10-1 相同的條件下來成膜出硼膜，並進行後述各種特性的測定。

(實施例 10-4)除了使成膜溫度為 200℃ 這一點以外，其他係以和實施例 10-1 相同的條件下來成膜出硼膜，並進行後述各種特性的測定。

(實施例 10-5)除了使成膜溫度為 250℃ 這一點以外，其他係以和實施例 10-1 相同的條件下來成膜出硼膜，並進行後述各種特性的測定。

(實施例 10-6)除了使成膜溫度為 300°C 這一點以外，其他係以和實施例 10-1 相同的條件下來成膜出硼膜，並進行後述各種特性的測定。

<特性測定項目>

(1)成膜速度：針對實施例 10-1~10-6 相關之硼膜，來求得每單位時間的成膜速度。

(2)乾蝕刻速度：針對實施例 10-1，10-4~10-6 相關之硼膜，進行乾蝕刻來求得蝕刻速度。

乾蝕刻係使用電漿蝕刻裝置，且使處理壓力為 2.67Pa(20mTorr)，蝕刻氣體為 230sccm(C_4F_6 、 C_4F_8 及 CH_2F_2 的混合氣體：140sccm， O_2 ：90sccm 的混合氣體)，晶圓 W 加熱溫度為 150°C。

(3)濕蝕刻速度測定：針對實施例 10-2~10-6 相關之硼膜，進行濕蝕刻來求得蝕刻速度。濕蝕刻係使用室溫的 69wt%硝酸水溶液來進行。

(4)蝕刻液感度測定：針對實施例 10-5 相關之硼膜，改變蝕刻液的種類來求得蝕刻速度。作為蝕刻液，係使用過氧化氫水(H_2O_2 ：31wt%)、硝酸水溶液(69wt%)、氟化氫水溶液(50wt%)、APM(Ammonium hydroxide-hydrogen Peroxide-Mixture：氨水-過氧化氫水混合液)、SPM(Sulfuric acid hydrogen Peroxide Mixture：硫酸-過氧化氫水混合液)，且在室溫下來進行濕蝕刻。

(5)膜密度測定：針對實施例 10-1、10-4~10-6 相關之硼膜，藉由 RBS(Rutherford backscattering spectrometry)測定及 ERDA(Elastic Recoil Detection Analysis)測定來進行膜密度的測定。

(6)氫濃度分析：針對實施例 10-4~10-6 相關之硼膜，藉由 RBS 測定及 ERDA 測定來測定硼膜所含的氫原子濃度。

(7)FT-IR 分析：針對實施例 10-4~10-6 相關之硼膜，藉由 FT-IR 來進行硼膜的構造分析。

B.實驗結果

關於特性測定項目(1)，將所求得之各成膜溫度下硼膜的成膜速度結果顯示於圖 17。圖 17 的橫軸表示成膜溫度[°C]，縱軸表示硼膜的成膜速度[nm/分]。

依據圖 17 所示之結果，在成膜壓力(處理容器 2 內的壓力)、反應氣體的供應流量或電漿產生用高頻電功率等為相同之條件下來使成膜溫度在 60℃~300℃的範圍改變，仍未見到成膜速度有大的變化。

接著，關於特性測定項目(2)，將各成膜溫度所成膜之硼膜的乾蝕刻速度顯示於圖 18。圖 18 的橫軸表示各硼膜的成膜溫度，縱軸表示相對於以相同條件下來乾蝕刻傳統作為硬遮罩材料所使用之非晶碳(圖 18 中，作為基準值係以「a-C」的符號來顯示)時的蝕刻速度之相對性蝕刻速度的比(乾蝕刻速度比)。

又，作為參考例，圖 18 中亦一併記載了傳統與非晶碳不同而作為硬遮罩材料所使用之非晶矽(同圖中顯示為「a-Si」的符號)的乾蝕刻速度比。

依據圖 18 所示之結果，可確認到 60℃~300℃的成膜溫度範圍所成膜之硼膜皆具備有為非晶碳的大約 2.5 倍程度，非晶矽的大約 1.5 倍程度之蝕刻耐受性。

進一步地，針對特性測定項目(3)，將各成膜溫度所成膜之硼膜藉由硝酸水溶液的濕蝕刻速度顯示於圖 19。圖 19 的橫軸表示各硼膜的成膜溫度，縱軸表示濕蝕刻速度[nm/分]。

又，作為參考例，圖 19 中亦一併記載了過去藉由 PVD(Physical Vapor Deposition)所成膜之硼膜的(同圖中顯示為「PVD」的符號)濕蝕刻速度。

依據圖 19 所示之結果，以 300℃的成膜溫度所成膜之硼膜，及藉由 PVD 所成膜之硼膜係幾乎不會因硝酸水溶液而被去除。

相對於此，以 100℃~250℃的成膜溫度範圍所成膜之硼膜的蝕刻速度雖在約 2.5~5.0[nm/分]左右的範圍有差異，但皆可藉由硝酸水溶液而被去除(蝕刻)。亦即，該等成膜溫度範圍下所成膜之硼膜係相對於乾蝕刻而顯示了高耐蝕刻性(圖 18)，而可說是被使用在乾蝕刻時的硬遮罩後，可使用硝酸水溶液來較容易地去除而具備有適合於硬遮罩材料的特性。

針對下一特性測定項目(4)，關於以 250℃所成膜之硼膜，將使用不同種類的蝕刻液來進行蝕刻之情況的蝕刻速度顯示於圖 20。圖 20 的橫軸表示蝕刻液的種類，縱軸表示濕蝕刻速度[nm/分]。

如圖 20 所示，可得知以成膜溫度 250°C 所成膜之硼膜係具有只在使用硝酸水溶液來作為蝕刻液的情況能夠被蝕刻，而藉由其他蝕刻液則幾乎不會被蝕刻之特異特性。又，可確認到關於以未達 300°C (例如 60°C~250°C) 的其他成膜溫度所成膜之硼膜，亦呈現了與圖 20 所示之例相同的濕蝕刻特性。

進一步地，針對特性測定項目(5)，將測定各成膜溫度所成膜之硼膜的膜密度結果顯示於圖 21。圖 21 的橫軸表示成膜溫度[°C]，縱軸表示硼膜的膜密度[g/cm³]。

依據圖 21 所示之結果，硼膜的膜密度會隨著成膜溫度降低而有變小之傾向。

一般來說，密度低的膜雖不論乾蝕刻或濕蝕刻皆有蝕刻耐受性降低之傾向，但如使用圖 18、19 所說明般，本例之硼膜顯示了在成膜溫度 60°C~300°C 的範圍內具有高乾蝕刻耐受性，但另一方面，若成膜溫度未達 300°C (圖 19 所示之例中為 100°C~250°C 的範圍)，則會因硝酸水溶液而被蝕刻去除。若考量上述該等事實，便難以說是在成膜溫度未達 300°C 下所成膜之硼膜的特異蝕刻特性係起因於膜密度的降低。

然後，針對特性測定項目(6)，將各成膜溫度所成膜之硼膜所含的氫原子濃度之測定結果顯示於圖 22。圖 22 的橫軸表示成膜溫度[°C]，縱軸表示硼膜中的 H(氫原子)濃度[原子%]。

依據圖 22 所示之結果，可得知硼膜中的氫濃度會隨著成膜溫度降低而急遽變高。

又，針對特性測定項目(7)，關於各成膜溫度所成膜之硼膜，將藉由 FT-IR 來進行構造分析之結果顯示於圖 23。圖 23 的橫軸表示波數[cm⁻¹]，縱軸表示吸光度[arb.units]。

圖 23 中，波數為 2500[cm⁻¹]附近的吸光度尖峰表示 B-H(硼-氫鍵結)。依據該圖，可得知成膜溫度為 200°C、250°C 之硼膜係含有與硼鍵結後的氫，另一方面，成膜溫度為 300°C 的硼膜則幾乎未含有與硼鍵結後之狀態的氫。

依據圖 22、23 的結果，若選出以未達 300°C (例如 60°C~250°C) 的成膜溫度所成膜之硼膜的共通特徵，則推測出有可能是因為藉由硼膜內包含有

與硼鍵結之狀態的氫，便可獲得乾蝕刻耐受性高，且可藉由硝酸水溶液來較容易地蝕刻去除之特異特性的硼膜。

此外，參閱圖 17~23 來進行檢討，具有特異的蝕刻特性之硼膜係顯示使用 B_2H_6 氣體來作為含硼氣體而進行硼膜的成膜之情況。但縱使是使用包含有其他種類的含硼氣體之反應氣體的情況，以未達 300°C 的成膜溫度所成膜之硼膜係在與硼原子鍵結之狀態下會含有濃度為 5~15 原子%左右的範圍內之氫原子，只要是氧或氮等作為無法避免的成分而被攝入之其他原子的濃度為未達 1.0 原子%，則被認為會顯示與使用 B_2H_6 氣體之情況相同的蝕刻特性。

【符號說明】

- 1、1a、1b 成膜裝置
- 2 處理容器
- 3 載置台
- 4 電漿生成機構
- 5 微波產生器
- 6 氣體供應部
- 6a 氣體噴淋頭
- 71 氧化矽(SiO_2)膜
- 74 硼膜
- 82 電漿形成用高頻電源
- 83 偏壓調整部
- 85 偏壓施加用高頻電源

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

成膜方法、硼膜、及成膜裝置

【中文】

本發明提供一種應用於半導體裝置之有用的硼膜及其成膜方法。

對處理容器內的壓力已被調整為 0.67Pa~33.3Pa(5mTorr~250mTorr)範圍內之處理氛圍供應包含有含硼氣體之反應氣體(B_2H_6 氣體與 He 氣體)來使反應氣體電漿化。藉由該電漿而於晶圓成膜出硼膜。利用電漿的能量來成膜，藉此便可降低成膜處理時的溫度，來抑制熱的影響而成膜出硼膜。由於硼膜係蝕刻耐受性強，且具有高蝕刻選擇比，故可用來作為半導體裝置材料。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

M1~M4	流量調整部
V1~V4	閥體
W	晶圓
1	成膜裝置
2	處理容器
21	蓋部
22	O 型環
23	排氣口
24	壓力調整部
25	排氣管
26	排氣裝置
27	搬出入口
28	閘閥
3	載置台
31	溫度調整機構
32	電極
33	高頻電源
34	匹配單元
35	支撐組件
4	電漿生成機構
41	介電窗
411	凹部
42	天線板
421	槽孔
43	介電體組件
44	冷卻套

	441	冷媒流道
5		微波產生器
	51	同軸導波管
	511	外部導體
	512	內部導體
	52	模式轉換器
	53	導波管
	54	匹配器
6		氣體供應部
	61	第 1 氣體供應部
	610	氣體供應孔
	611	氣體流道
	62	第 2 氣體供應部
	620	氣體供應孔
	621	氣體供應管
	63	含硼氣體供應源
	64	非活性氣體供應源
10		控制部

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種成膜方法，係利用壓力已被調整為 0.67Pa~33.3Pa(5mTorr~250mTorr)的範圍內之處理氛圍來將包含有含硼氣體之反應氣體電漿化，而於半導體裝置形成用基板上成膜出硼膜。

2. 如申請專利範圍第 1 項之成膜方法，其中該含硼氣體係選自二硼烷氣體、三氯化硼氣體及烷基硼氣體所構成的群之氣體。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之成膜方法，其中該反應氣體另包含有選自氫氣、氬氣及氦氣所構成的群之氣體。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之成膜方法，其中該硼膜的成膜係在將該基板加熱至 60°C~500°C 的範圍內溫度之狀態下進行。

5. 如申請專利範圍第 4 項之成膜方法，其中在成膜出該硼膜之際所加熱基板的溫度係未達 300°C。

6. 如申請專利範圍第 5 項之成膜方法，其中該硼膜係在藉由氣體來蝕刻包含有氧化矽膜之膜而形成凹部時，作為遮罩之用者。

7. 如申請專利範圍第 6 項之成膜方法，其中作為該遮罩之用的硼膜係藉由硝酸水溶液而自包含有氧化矽膜之膜來被去除。

8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之成膜方法，其中反應氣體的電漿化係藉由對反應氣體供應微波而進行。

9. 如申請專利範圍第 8 項之成膜方法，其中該微波係從基板上方所設置之天線被供應至反應氣體；

對兼用為載置基板的載置部之電極部施加高頻電功率。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之成膜方法，其中反應氣體的電漿化係藉由對施加有高頻電功率之平行平板電極間供應反應氣體，來使該平行平板電極電容耦合而進行。

11. 一種硼膜，係利用壓力已被調整為 0.67Pa~33.3Pa(5mTorr~250mTorr)的範圍內之處理氛圍來將包含有含硼氣體之反應氣體電漿化，而被成膜於半導體裝置形成用基板上。

12. 如申請專利範圍第 11 項之硼膜，其係在藉由氣體來蝕刻包含有氧化矽膜之膜而形成凹部時，作為遮罩之用者。

13. 一種成膜裝置，具備有：

處理容器，係連接於用以將內部真空排氣之真空排氣部，且具備有載置有半導體裝置形成用基板之載置部；

反應氣體供應部，係為了在該載置部所載置之基板上成膜出硼膜，而對該處理容器內供應包含有含硼氣體之反應氣體；

電漿形成部，係用以將被供應至該處理容器內之反應氣體電漿化；以及

壓力調整部，係用以在該反應氣體被電漿化之際，將藉由該真空排氣部而被真空排氣之處理容器內的處理氛圍調整為 0.67Pa~33.3Pa(5mTorr~250mTorr)的範圍內壓力。

14. 如申請專利範圍第 13 項之成膜裝置，其中該含硼氣體係選自二硼烷氣體、三氯化硼氣體及烷基硼氣體所構成的群之氣體。

15. 如申請專利範圍第 13 或 14 項之成膜裝置，其中該反應氣體另包含有選自氮氣、氬氣及氫氣所構成的群之氣體。

16. 如申請專利範圍第 13 或 14 項之成膜裝置，其具備有加熱部，係在該反應氣體被電漿化之際，會將該載置部所載置之基板加熱至 60°C~500°C 的範圍內溫度。

17. 如申請專利範圍第 16 項之成膜裝置，其中該加熱部所加熱該基板之溫度係未達 300°C。

18. 如申請專利範圍第 13 或 14 項之成膜裝置，其中該電漿形成部具備有：天線，係設置於該載置部的上方，而用以對被供應至該處理容器內的反應氣體供應微波；以及高頻電源部，係將該載置部兼用為電極部，而對該電極部施加高頻電功率。

19. 如申請專利範圍第 13 或 14 項之成膜裝置，其中該電漿形成部具備有：平行平板電極，係包含有兼用為該載置部之下部電極，及設置於該下部電極上方之上部電極；以及高頻電源部，係在該處理容器內已被供應有

反應氣體之狀態下對該上部電極或下部電極施加高頻電功率，來使該平行平板電極電容耦合。

20. 如申請專利範圍第 13 或 14 項之成膜裝置，其中該處理容器係配置有石英製組件，露出於該處理容器內之石英製組件的表面係藉由氧化釷膜而被塗覆。

圖式

圖 1

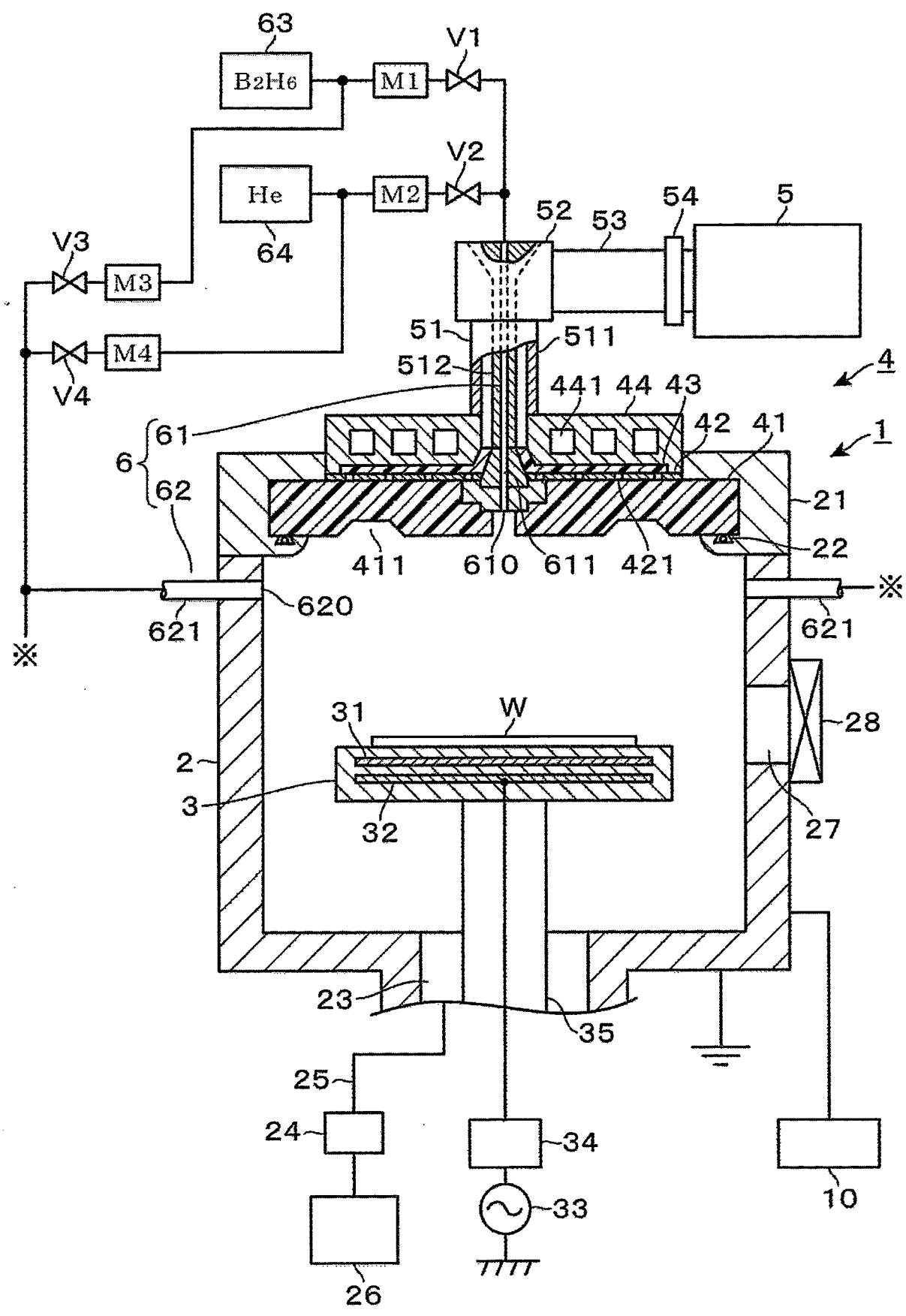


圖 2

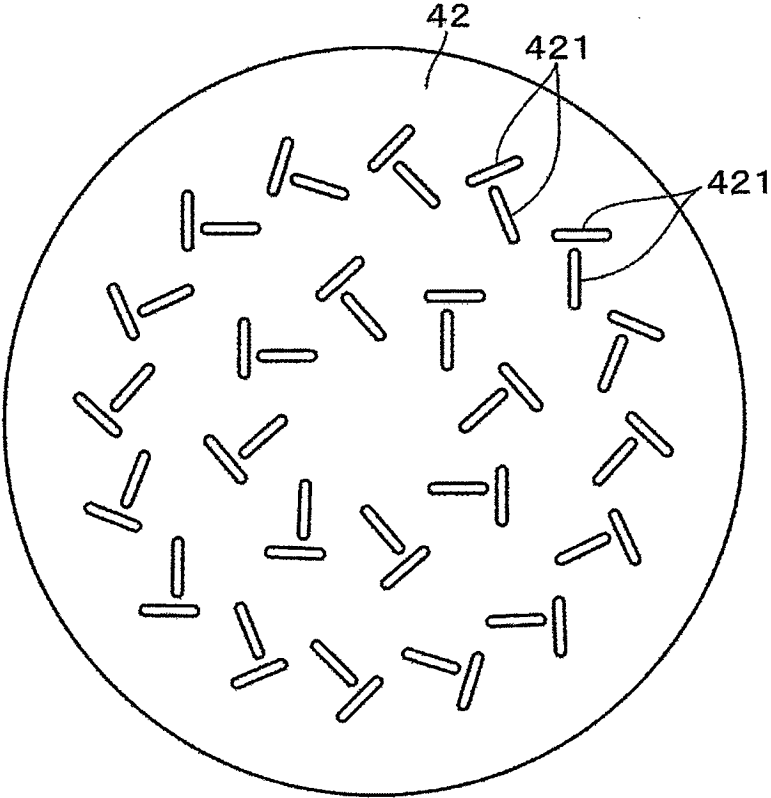
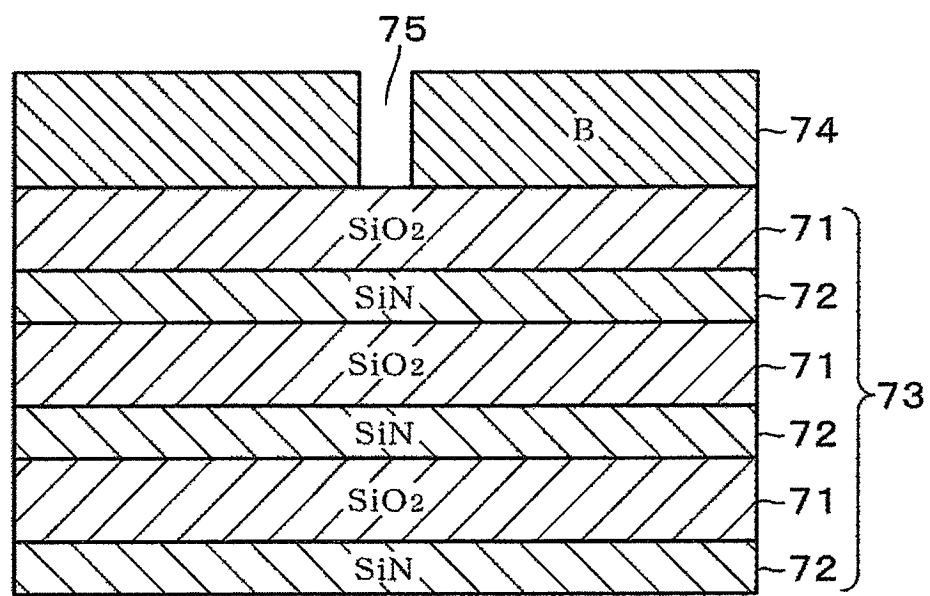


圖 3

(a)



(b)

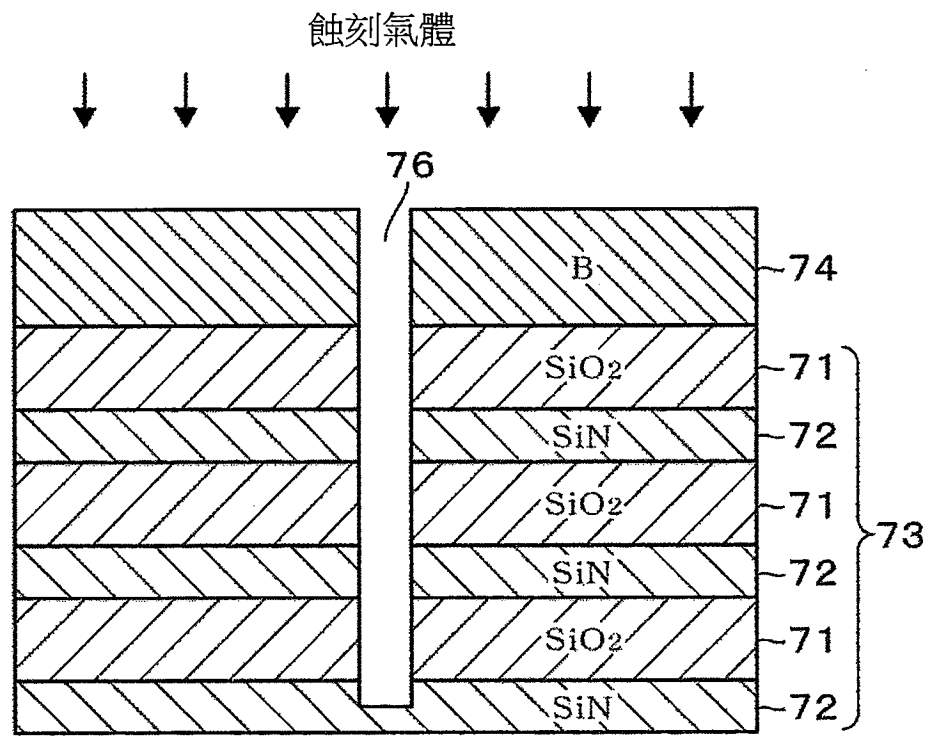


圖 4

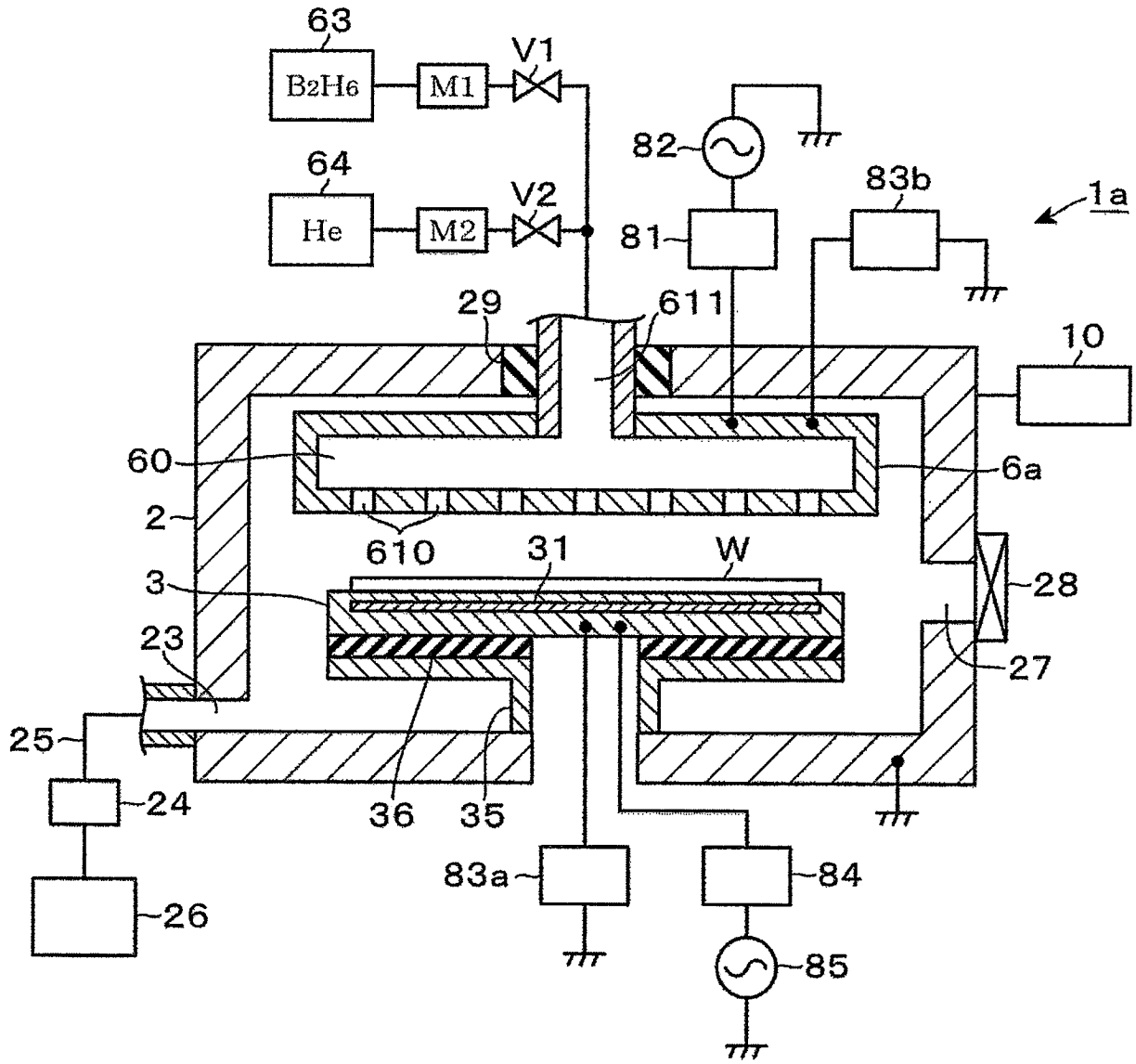


圖 5

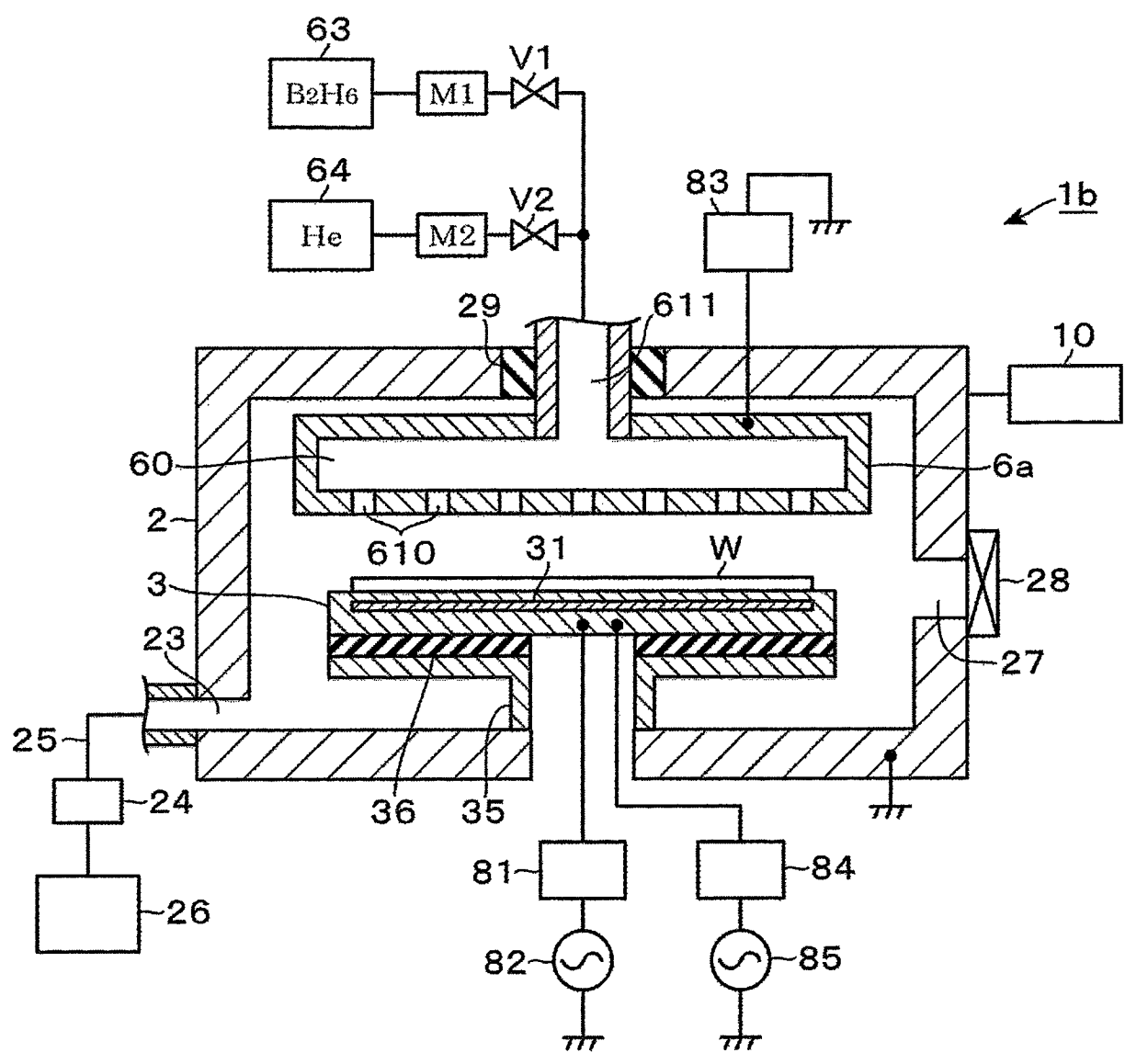


圖 11

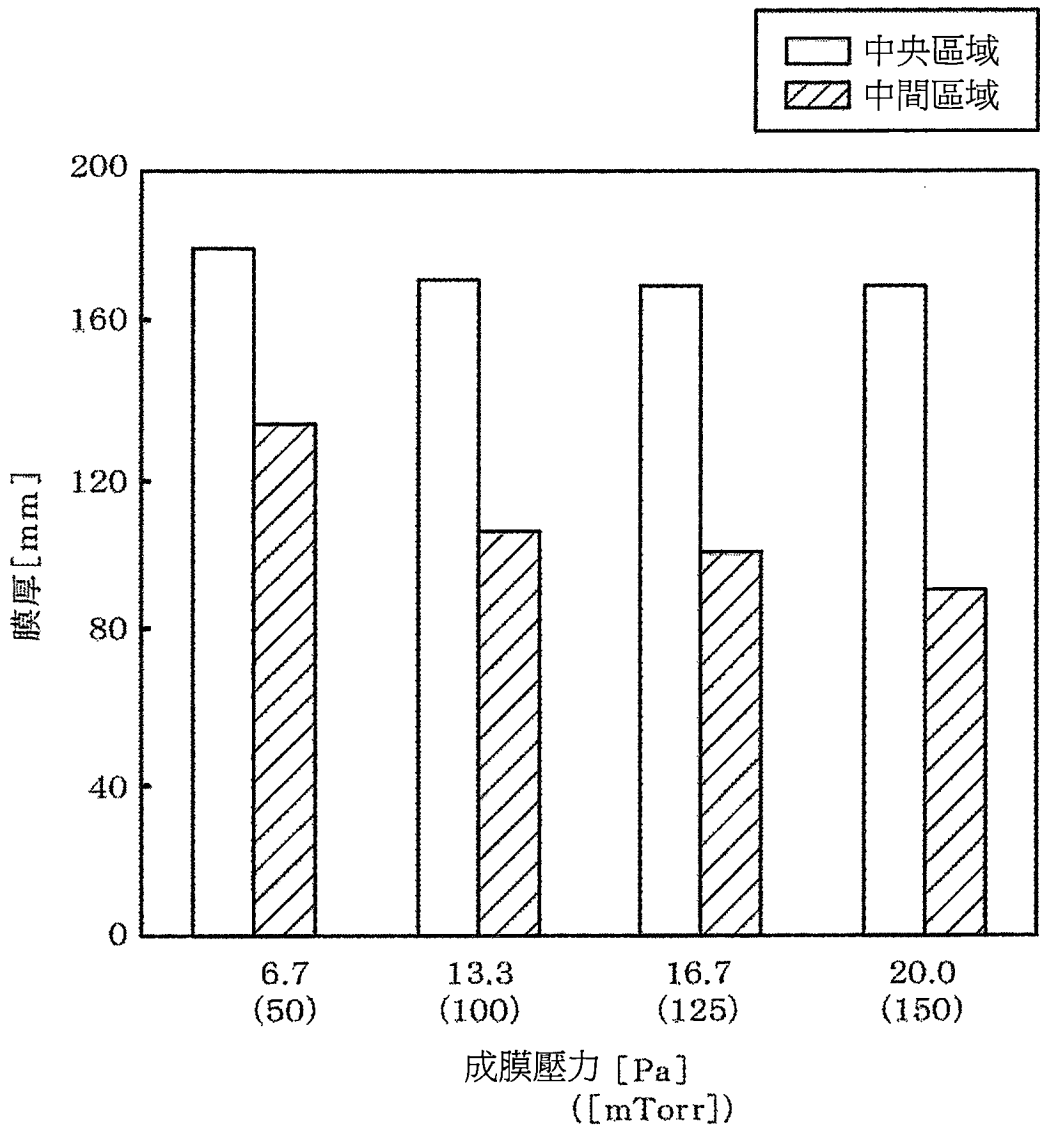


圖 12

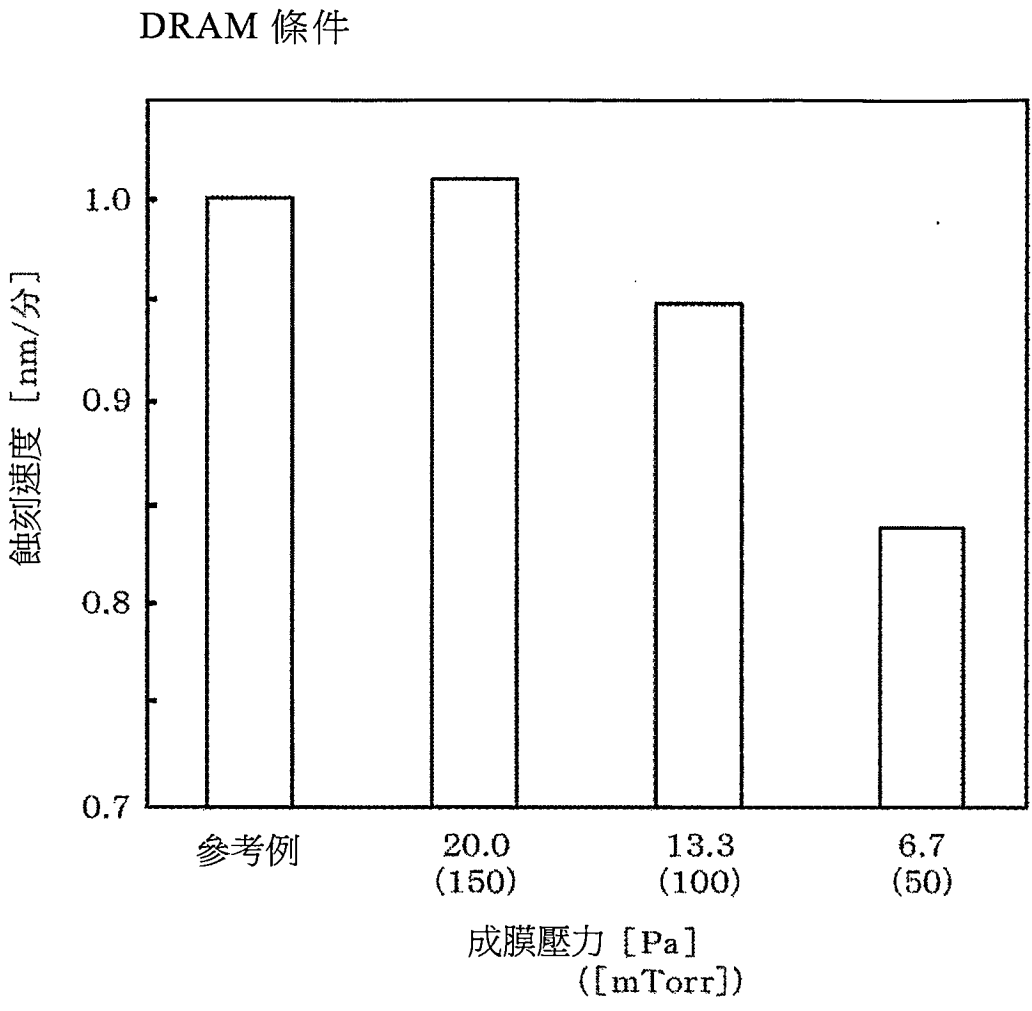


圖 13

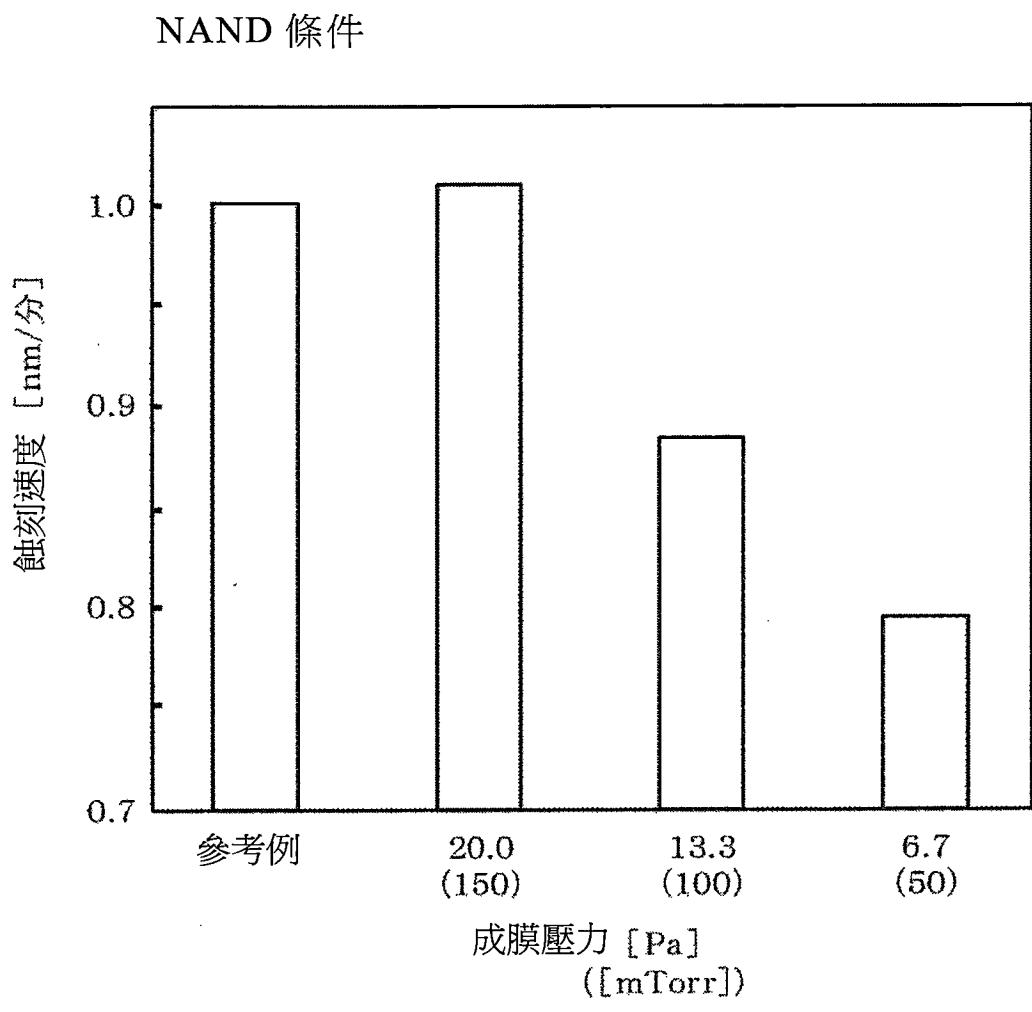


圖 14

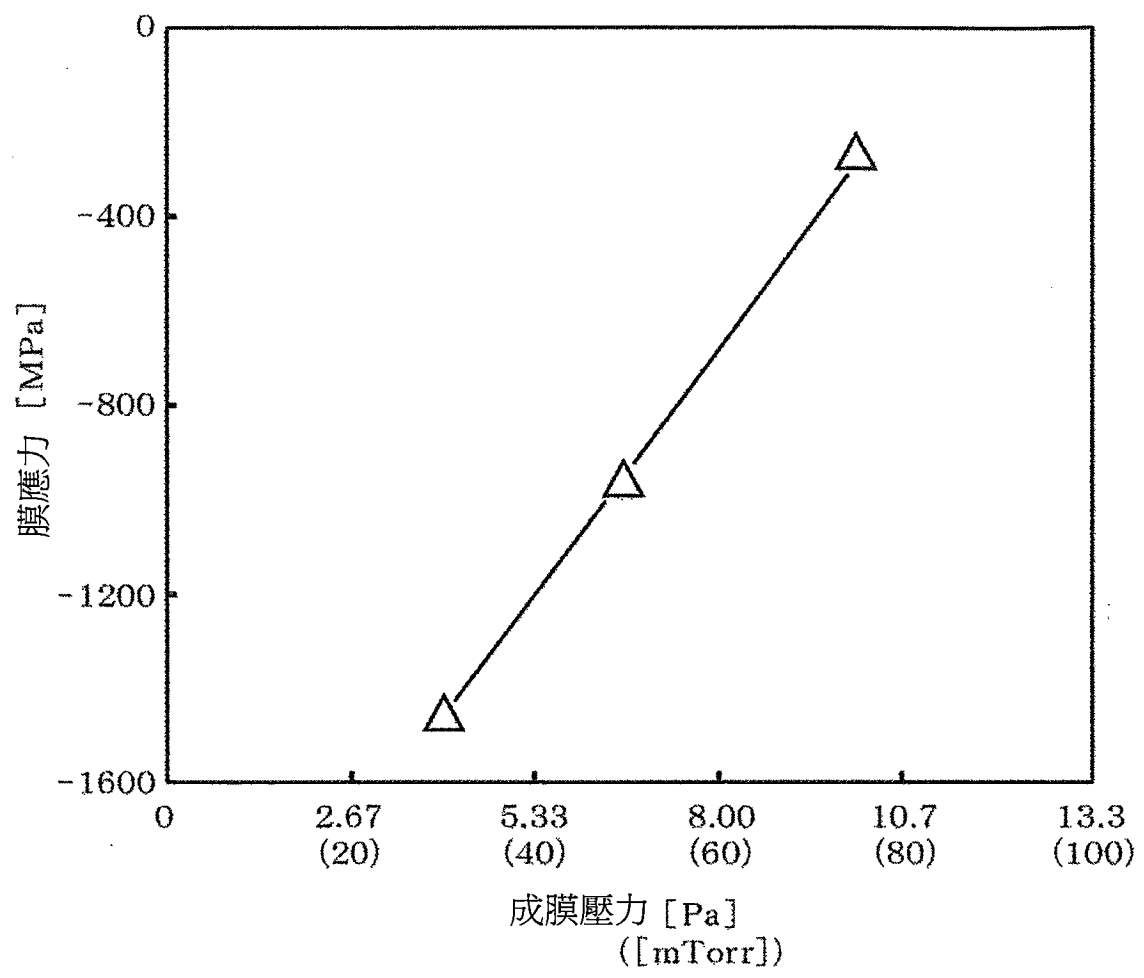


圖 15

〈實施例 9〉

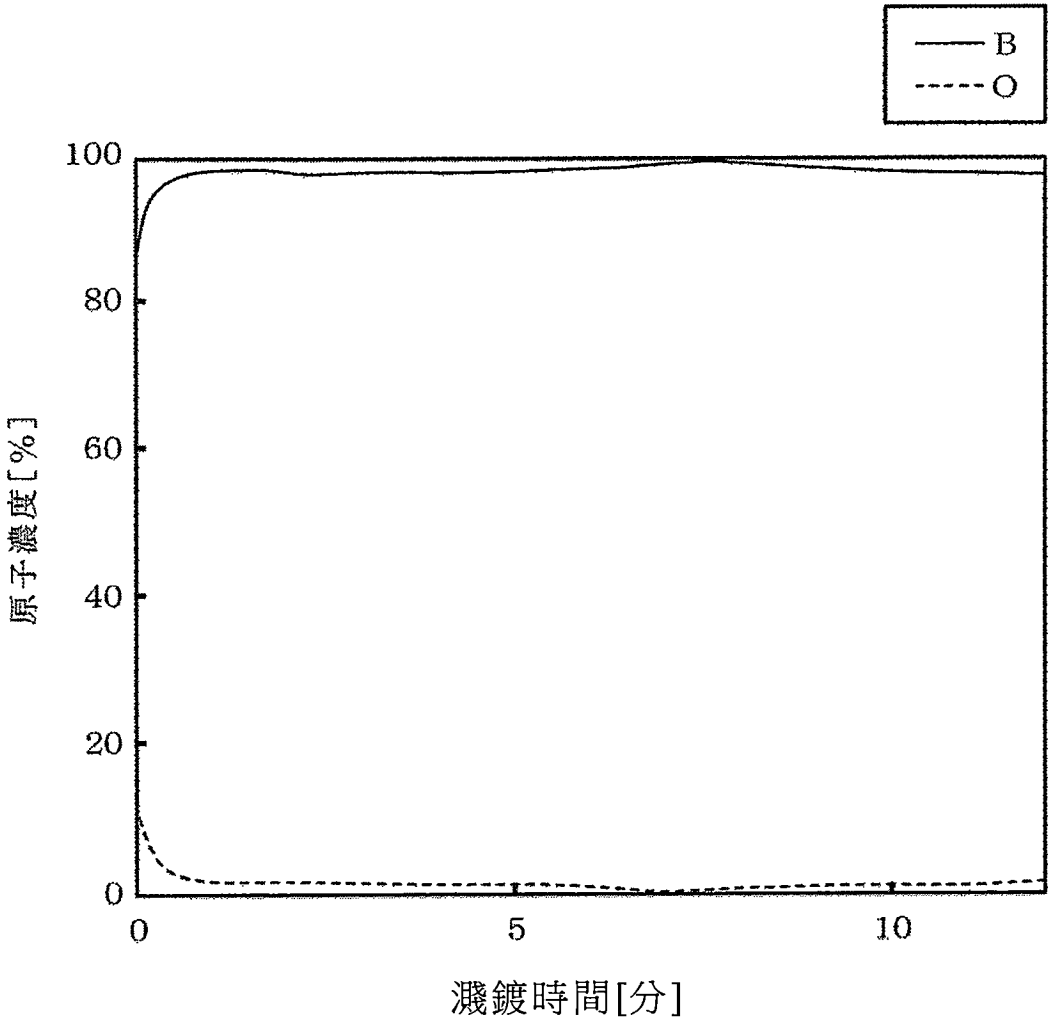


圖 17

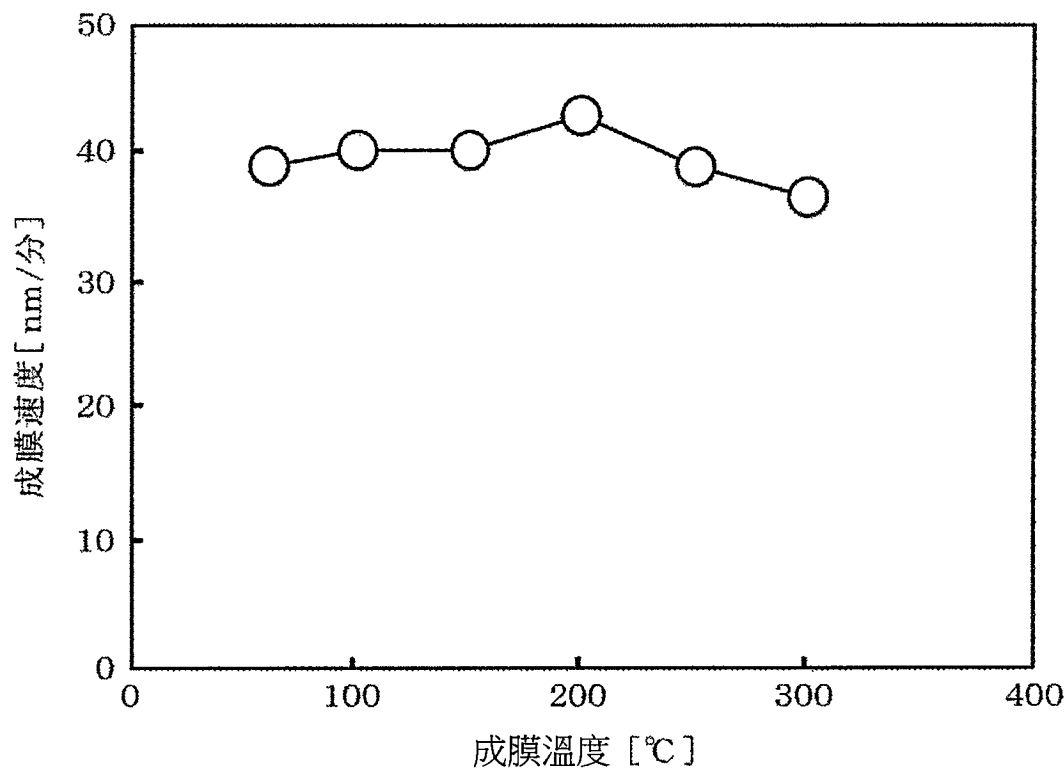


圖 18

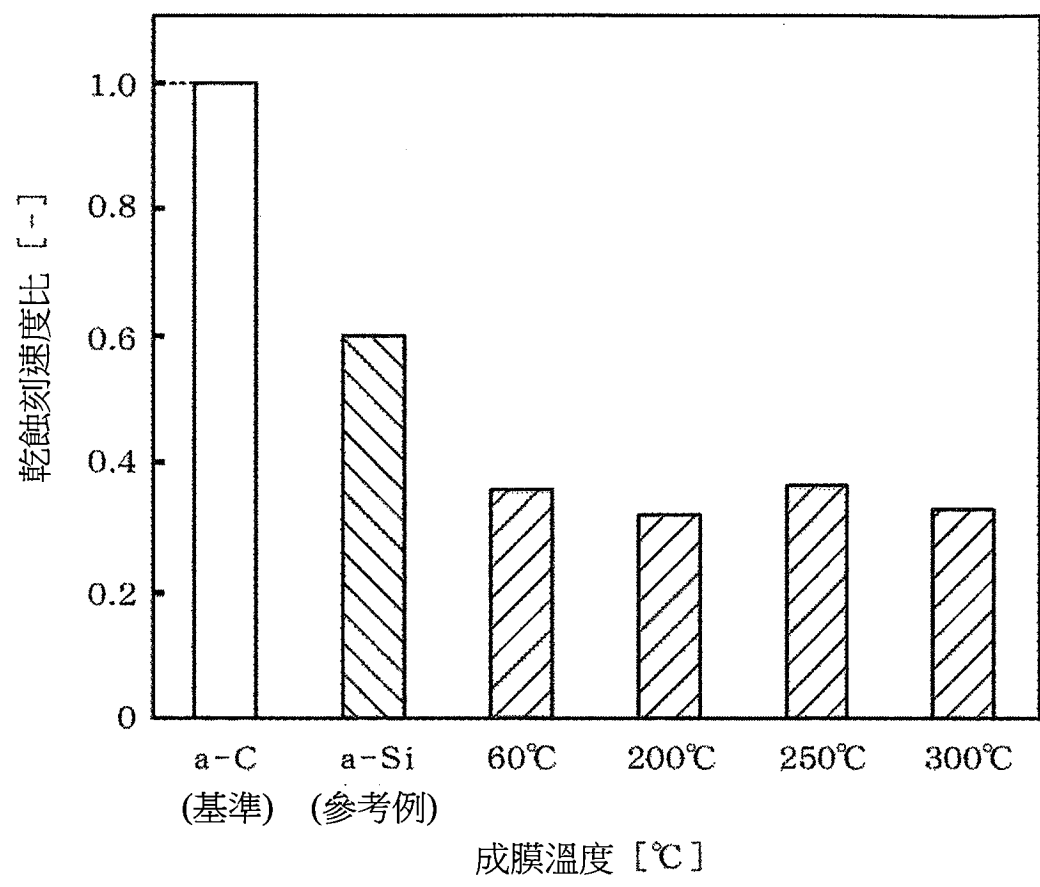


圖 19

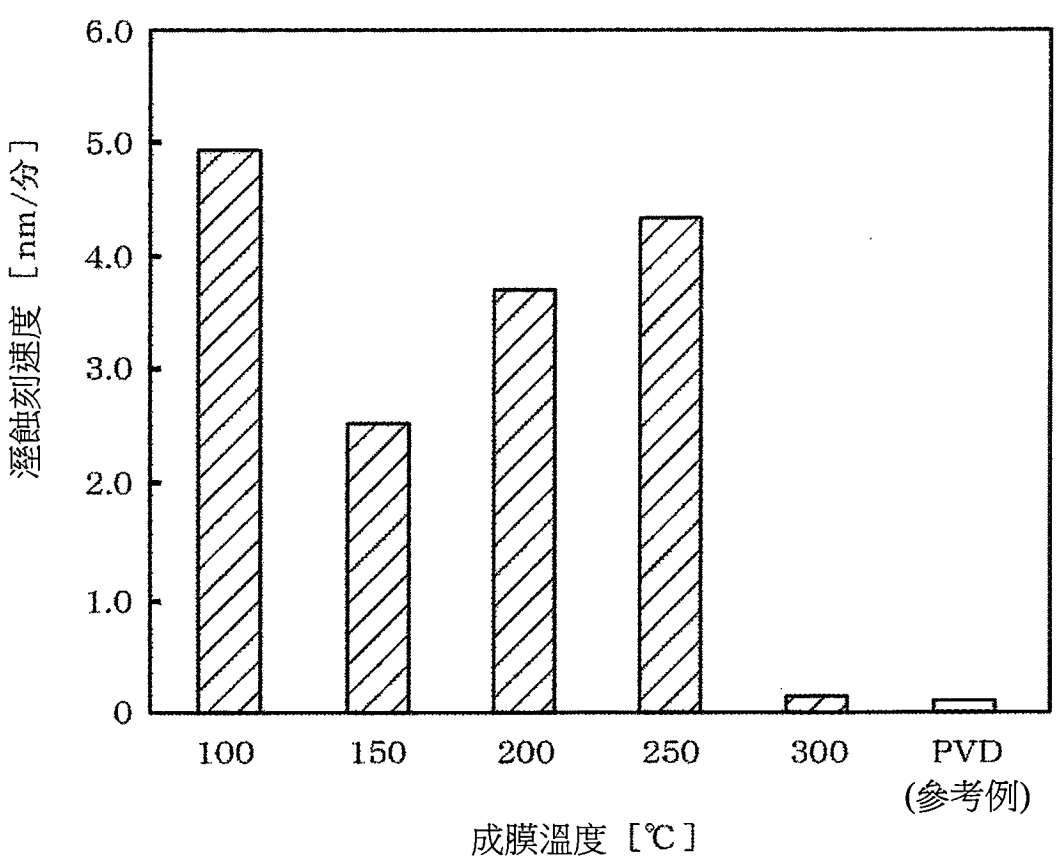


圖 20

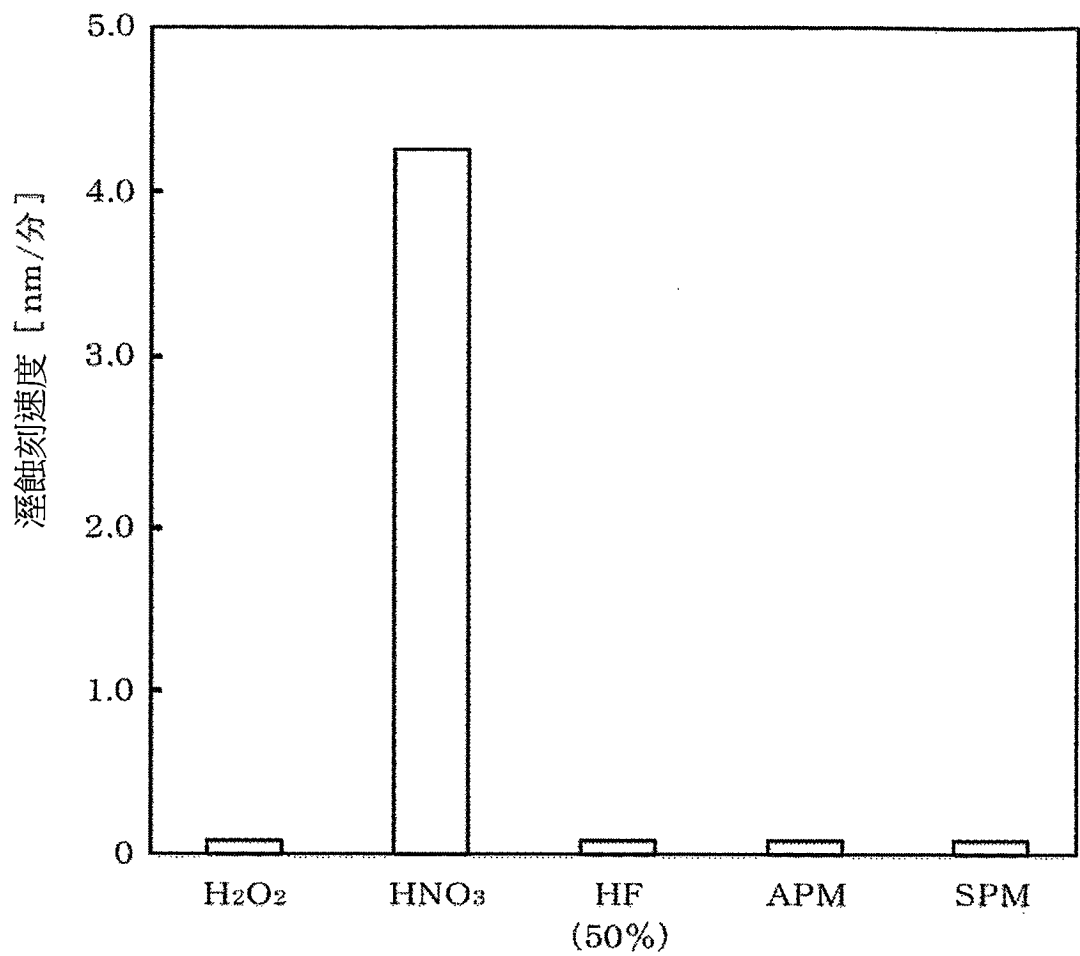


圖 21

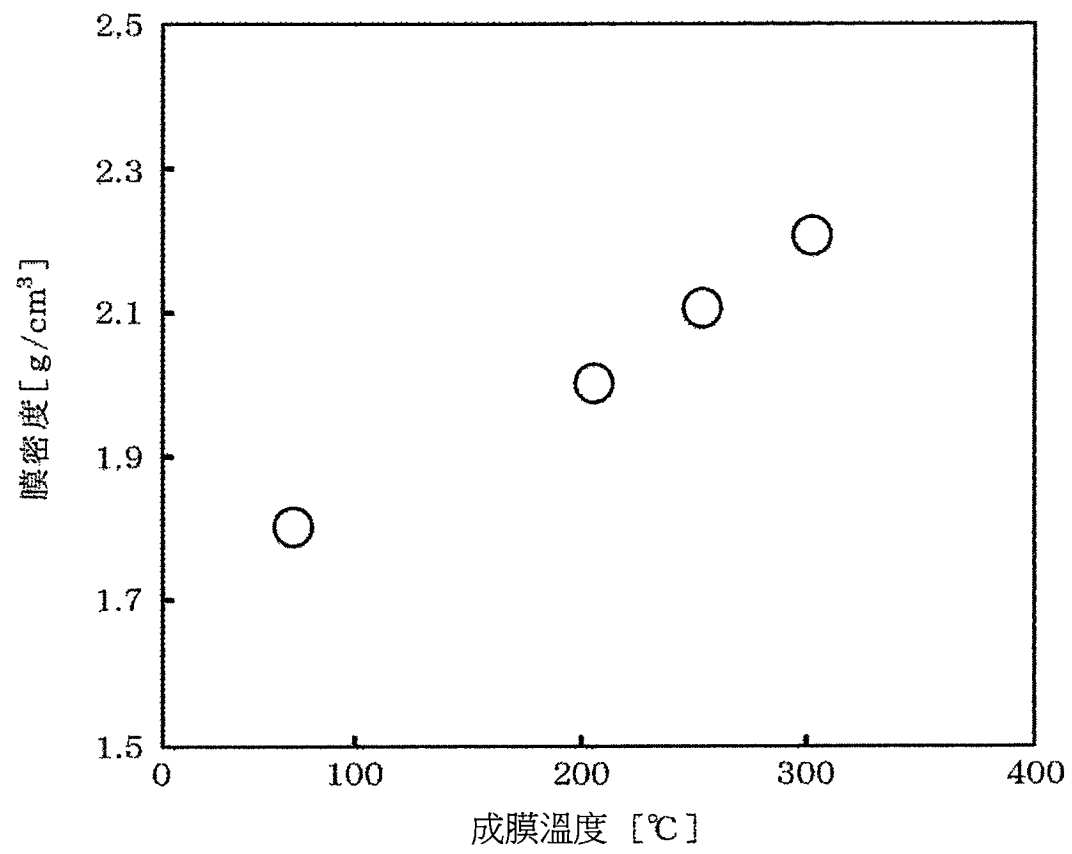


圖 22

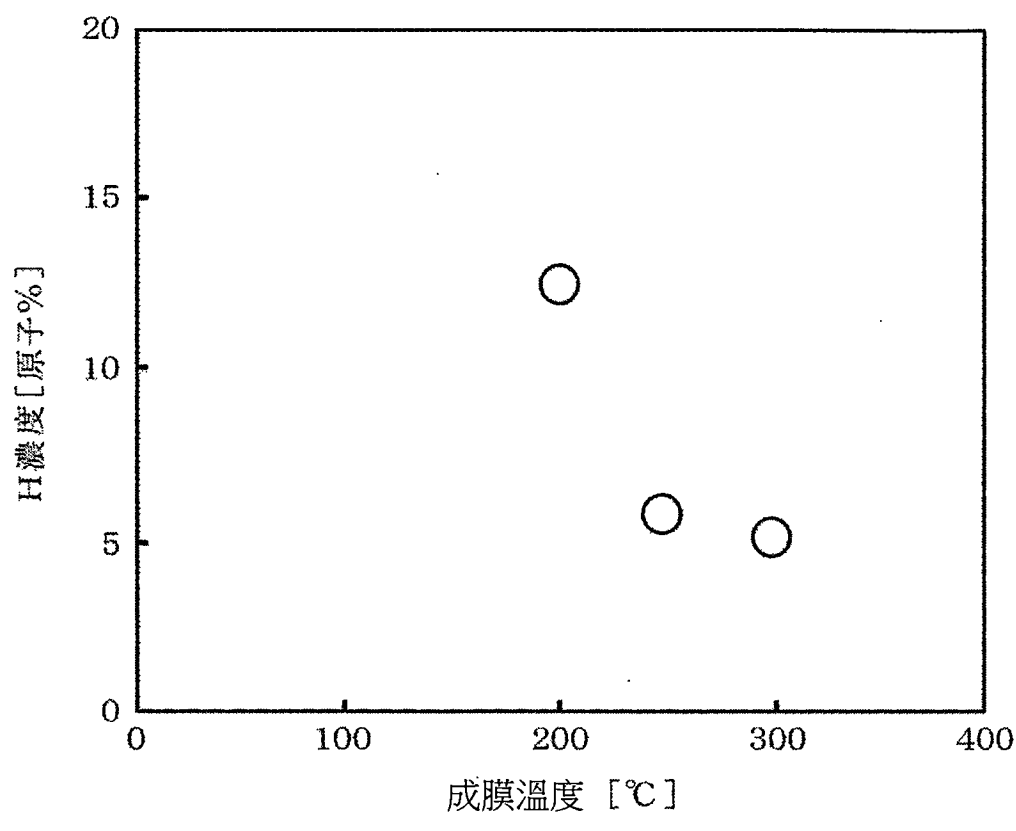


圖 23

