(19) **Bundesrepublik Deutschland**
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 696 28 704 T2** 2004.04.22

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 757 379 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 28 704.8**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 112 355.1**
(96) Europäischer Anmeldetag: **31.07.1996**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.02.1997**
(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **18.06.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.04.2004**

(51) Int Cl.[7]: **H01L 21/316**

(30) Unionspriorität:
**19672695 01.08.1995 JP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**DE, FR, GB, NL**

(73) Patentinhaber:
**Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Kadoma, Osaka, JP; Kobayashi, Hikaru, Kyoto, Kyoto, JP**

(74) Vertreter:
**Vossius & Partner, 81675 München**

(72) Erfinder:
**Kobayashi, Hikaru, Kyoto-shi, Kyoto 605, JP; Yoneda, Kenji, Minami-ku, Kyoto 601, JP; Namura, Takashi, Sakyo-ku, Kyoto 606, JP**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Herstellen eines Oxidfilms auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrats**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer Oxidschicht auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrats.

[0002] Für Halbleiterbauelemente (im allgemeinen Siliciumbauelemente), genauer gesagt, für einen MOS-Transistor mit Gateoxidschicht, einen MOS-Kondensator mit Oxidschicht oder dergleichen, wird eine Siliciumdioxidschicht verwendet (im folgenden kurz als Oxidschicht bezeichnet). Diese Oxidschichten müssen eine hohe dielektrische Durchschlagspannung und eine hohe Aufladung bis zum (dielektrischen) Durchschlag aufweisen. Daher ist die Reinigung des Wafers einer der sehr wichtigen Prozesse bei der Herstellung einer Oxidschicht. Es ist erforderlich, daß der Wafer gereinigt wird und eine hohe Güte aufweist, d. h. eine niedrige unbewegliche Ladungsdichte und eine niedrige Grenzflächenzustandsdichte. Andererseits werden mit zunehmender Feinheit und Hochintegration von Bauelementen Gateoxidschichten oder Kapazitätsoxidschichten dünner. Zum Beispiel ist nach dem Entwurfsmaß von 0,1 μm oder weniger eine ultradünne Gateoxidschicht mit einer Dicke von nicht mehr als 4 nm erforderlich. Herkömmlicherweise ist eine Gateoxidschicht eines MOS-Transistors nach einem Verfahren ausgebildet worden, bei dem ein Halbleitersubstrat bei einer Temperatur von mindestens 600°C einer oxidierenden Atmosphäre ausgesetzt wird, z. B, einer trockenen Sauerstoffatmosphäre oder einer Wasserdampfatmosphäre (siehe z. B. VLSI Technology, Hrsg. S. M. Sze (1983) S. 131–168).

[0003] Ferner wird im Unterschied zur thermischen Oxidation das chemische Aufdampfverfahren (CVD-Verfahren) angewandt, bei. dem Monosilan thermisch zersetzt wird, um sich auf der Oberfläche des Substrats abzuscheiden. Verfahren zum Züchten einer Oxidschicht bei niedriger Temperatur sind unter anderem das

[0004] Verfahren zur Ausbildung einer chemischen Oxidschicht durch Tränken des Halbleitersubstrats in oxidationsfördernden Chemikalien, wie z. B. Salpetersäure; und das Verfahren zur Ausbildung einer Oxidschicht durch anodische Oxidation. Im Fall der chemischen Oxidschichten ist jedoch das Schichtdickenwachstum begrenzt. Andererseits ist im Fall der anodischen Oxidation der Bereich der Steuerbarkeit einer Schichtdicke relativ breit, aber die elektrischen Eigenschaften, wie z. B. die Grenzflächeneigenschaften, die dielektrischen Durchschlageigenschaften oder dergleichen sind nicht zufriedenstellend. Andere Verfahren zur Ausbildung von Oxidschichten bei niedriger Temperatur sind unter anderem das Verfahren zum Ausbilden einer Oxidschicht durch Ausführen einer thermischen Oxidation mittels Ultraviolettstrahlung und das Verfahren zum Ausbilden einer Oxidschicht durch Oxidation im Plasma. Bei den obenerwähnten herkömmlichen Verfahren war die Ausbildung von Dünnschichten hoher Güte mit hoher Steuerbarkeit und Reproduzierbarkeit schwierig.

[0005] Außerdem besteht bei der herkömmlichen thermischen Oxidation bei relativ hoher Temperatur das Problem einer mangelnden Steuerbarkeit der Schichtdicke während der Bildung einer Oxidschicht mit einer Dicke von 4 nm oder weniger. Wenn die Oxidation bei niedriger Temperatur ausgeführt wird, um die Steuerbarkeit der Schichtdicke zu verbessern, entstehen Probleme bei der Qualität der ausgebildeten Oxidschicht, d. h. eine hohe Grenzflächenzustandsdichte, eine hohe unbewegliche Ladungsdichte oder dergleichen. Ferner weist eine nach dem CVD-Verfahren aufgebrachte Oxidschicht die gleichen Probleme bei der Steuerbarkeit und der Güte der Schicht auf. Insbesondere verschlechtert das Auftreten einer Grenzflächenzustandsdichte nicht nur die Beständigkeits- bzw. Immunitätswerte eines Transistors gegen heiße Ladungsträger, sondern führt auch zur Instabilität der Schwellenspannung des Transistors und zur Verschlechterung der Trägerbeweglichkeit. Bei Verwendung eines kleinen Bauelements kann dies ein verhängnisvolles Problem sein. Außerdem muß der Wärmebehandlungsprozeß vermindert werden, indem das Element klein gestaltet wird. Unter dem Gesichtspunkt der Flexibilität beim Entwurf von Bauelementen und Verfahren muß insbesondere beim herkömmlichen Verfahren zur Ausbildung einer Gateoxidschicht durch Verwendung einer thermischen Oxidschicht bei relativ hoher Temperatur die Gateoxidschicht gebildet werden, bevor der Metallverbindungsprozeß ausgeführt wird. Um einen niedrigen Widerstand zu erhalten, hat man bisher Aluminium oder Aluminiumlegierung für die Metallverbindung eingesetzt. Da der Schmelzpunkt von Aluminium 660°C beträgt und außerdem Ätzhügel (anomale Vorsprünge auf der Oberfläche einer Aluminiumverdrahtung, die während der Wärmebehandlung entstehen) auftreten können, muß die Wärmebehandlung nach der Metallverdrahtung bei einer Temperatur von nicht mehr als 400°C ausgeführt werden. Daher ist es bei Anwendung des herkömmlichen thermischen Oxidationsverfahrens schwierig, eine Gateoxidschicht nach dem Metallverbindungsverfahren auszubilden. In dem Fall, wo eine Oxidschicht durch die Wärmebehandlung von etwa einer Stunde Dauer bei einer Temperatur von nicht mehr als 400°C ausgebildet wird, zeigt sich außerdem, daß die Schichtdicke nicht mehr als 1 nm beträgt, wodurch die Ausbildung einer als Gateoxidschicht verwendbaren Dünnschicht schwierig wird.

[0006] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Lösung der obenerwähnten Probleme der herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von Oxidschichten. Um die Probleme zu lösen, stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrats bereit, wie in den Patentansprüchen offenbart.

[0007] Der resultierende Halbleiter weist mindestens eine Oxidschicht und eine Metalldünnschicht auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrats auf. In die-

sem Halbleiter ist die Metalldünnschicht eine Pt- oder Pd-Schicht, die als Oxidationskatalysator dient und eine Dicke im Bereich von 0,5–30 nm aufweist, und die Oxidschicht weist eine Dicke im Bereich von 1–20 nm auf.

[0008] Die Oxidschicht weist eine erste Oxidschicht und eine zweite Oxidschicht auf, und die erste Oxidschicht hat eine Dicke im Bereich von 0,1–2,5 nm, während die zweite Oxidschicht eine größere Dicke als die erste Oxidschicht aufweist und die Dicke der zweiten Oxidschicht im Bereich von 1 bis 20 nm liegt.

[0009] Bei dem obenerwähnten Halbleiter wird die als Oxidationskatalysator dienende Pt- oder Pd-Schicht vorzugsweise durch das Aufdampfverfahren ausgebildet.

[0010] Bei dem obenerwähnten Halbleiter weist das Halbleitersubstrat vorzugsweise mindestens ein Material auf, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einkristallinem Silicium, polykristallinem Silicium, amorphem Silicium, Galliumarsenid und Indiumphosphid besteht.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf der Oberfläche des Halbleitersubstrats weist die folgenden Schritte auf: Ausbilden der ersten Oxidschicht mit einer Dicke im Bereich von 0,1–2,5 nm auf dem Halbleitersubstrat; Ausbilden der als Oxidationskatalysator dienenden Pt- oder Pd-Dünnschicht mit einer Dicke im Bereich von 0,5–30 nm auf der ersten Oxidschicht; und Ausbilden der zweiten Oxiddünnschicht durch Wärmebehandlung in einer Oxidationsatmosphäre bei Temperaturen von nicht mehr als 600°C.

[0012] Bei dem obenerwähnten Verfahren wird die erste Oxidschicht vorzugsweise hergestellt, indem das Halbleitersubstrat in mindestens einer Lösung getränkt wird, die aus der Gruppe der folgenden Lösungen A bis I ausgewählt ist:

A. eine erhitzte Lösung, die konzentrierte Salpetersäure enthält,

B. eine erhitzte Lösung, die konzentrierte Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid enthält,

C. eine erhitzte Lösung, die Chlorwasserstoffsäure und Wasserstoffperoxid enthält,

D. eine Lösung, die Wasserstoffperoxid enthält,

E. eine Lösung, die Ozon enthält,

F, eine erhitzte Lösung, die Salpetersäure und Schwefelsäure enthält,

G. eine Lösung, die Fluorwasserstoffsäure enthält,

H. siedendes Wasser, und

I. eine erhitzte Lösung, die Ammoniumhydroxidlösung und Wasserstoffperoxid enthält.

[0013] Die obigen Lösungen A–I eignen sich zur Oxidation des Halbleitersubstrats, beispielsweise eines Siliciumsubstrats. Als Alternative wird bei dem obenerwähnten Verfahren die Oxidschicht vorzugsweise nach dem Verfahren mit Einwirkung von Ozongas auf das Halbleitersubstrat oder nach dem Verfahren mit Einwirkung von Ozongas und Ultraviolettstrahlung auf das Halbleitersubstrat ausgebildet. Wenn diese Oxidschicht in der Dampfphase ausgebildet wird, ist vorzuziehen, daß Verunreinigungen wie etwa Staub nicht ohne weiteres anhaften.

[0014] Bei dem obenerwähnten Halbleitersubstrat und dem Verfahren zum Herstellen von Oxidschichten wird die als Oxidationskatalysator dienende Pt- oder Pd-Dünnschicht vorzugsweise durch das Aufdampfverfahren ausgebildet.

[0015] Bei dem obenerwähnten Verfahren erfolgt die Wärmebehandlung vorzugsweise in, einer oxidierenden Atmosphäre, die aus der folgenden Gruppe a–g ausgewählt ist:

a. einer Atmosphäre aus trockenem Sauerstoff;

b. einer Mischgasatmosphäre, die trockenen Sauerstoff und nichtoxidierendes Gas enthält,

c. einer Sauerstoffatmosphäre, die Wasserdampf enthält,

d. einer Mischgasatmosphäre, die Sauerstoff, Wasserdampf und nichtoxidierendes Gas enthält,

e. einer Atmosphäre, die Ozongas enthält,

f. einer Sauerstoffatmosphäre, die $NO_2$ enthält, und

g. einer Sauerstoffatmosphäre, die NO enthält.

[0016] Diese Oxidationsbehandlung gestattet die effiziente Ausbildung der zweiten Oxidschicht.

[0017] Außerdem liegt bei dem obenerwähnten Verfahren die Temperatur der Wärmebehandlung in einer oxidierenden Atmosphäre vorzugsweise im Bereich von 25–600°C.

[0018] Bei dem obenerwähnten Verfahren weist das Halbleitersubstrat ferner vorzugsweise mindestens ein Material auf, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einkristallinem Silicium, polykristallinem Silicium, nichtkristallinem bzw. amorphem Silicium, Galliumarsenid und Indiumphosphid besteht. Durch Verwendung des obenerwähnten Halbleitermaterials kann der Anwendungsbereich des Halbleiters erweitert werden.

[0019] Ferner werden bei dem obenerwähnten Verfahren vorzugsweise die auf der Oberfläche des Halbleitersubstrats vorhandenen natürlichen Oxidschichten und/oder Verunreinigungen vor der Ausbildung der Oxidschichten entfernt. Diese Behandlung wird ausgeführt, um die Oberfläche des Siliciumsubstrats zu reinigen, auf der eine ultradünne Oxidschicht von hoher Güte ausgebildet wird.

[0020] Außerdem ist bei dem obenerwähnten Verfahren vorzugsweise die Dicke der zweiten Oxidschicht größer als die der ersten Oxidschicht, und die Dicke der zweiten Oxidschicht liegt im Bereich von 1 bis 20 nm. Wenn die Oxidschicht, die man als Ergebnis erzielen kann, die Dicke in dem obenerwähnten Bereich aufweist, sind die Oxidschichten für MOS-Transistoren, als ultradünne Gateoxidschichten und Kapazitätsoxidschichten für MOS-Kondensatoren oder dergleichen verwendbar.

[0021] Nach dem obenerwähnten Verfahren kann die Wärmebehandlung in einer oxidierenden Atmos-

phäre auch nach dem Aufbringen der Metallverdrahtung auf die Oberfläche des Halbleitersubstrats ausgeführt werden. Der so erzeugte Halbleiter weist mindestens eine Oxidschicht und eine Metalldünnschicht auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrats auf. Ferner weist die Metalldünnschicht als Oxidationskatalysator dienendes Pt oder Pd mit einer Dicke im Bereich von 0,5–30 nm auf, und die Oxidschicht wird durch ein als Oxidationskatalysator dienendes Metall erzeugt und weist eine Dicke im Bereich von 1–20 nm auf. Als Ergebnis kann eine Oxidschicht von. hoher Güte ohne Ausführen einer Hochtemperatur-Wärmebehandlung mit hoher Reproduzierbarkeit auf dem Halbleitersubstrat ausgebildet werden. Ferner kann ein Halbleiter erzielt werden, auf dem die Gateoxidschicht nach der Herstellung der Metallverdrahtung ausgebildet werden kann.

[0022] Gemäß dem Verfahren zur Herstellung der Oxidschicht auf der Oberfläche des Halbleitersubstrats wird die Oxidschicht durch die folgenden Schritte hergestellt: Ausbilden der ersten Oxidschicht mit einer Dicke im Bereich von 0,1–2,5 nm auf dem Halbleitersubstrat; Ausbilden der als Oxidationskatalysator dienenden Pt- oder Pd-Dünnschicht mit einer Dicke im Bereich von 0,5–30 nm auf der ersten Oxidschicht; und Wärmebehandlung in einer oxidierenden Atmosphäre bei Temperaturen von nicht mehr als 600°C zur Ausbildung der zweiten Oxidschicht. Infolgedessen können auf der Oberfläche des Halbleitersubstrats auf effektive und angemessene Weise dünne, homogene Oxidschichten von hoher Güte ausgebildet werden. Bei diesem Verfahren kann außerdem eine hohe Steuerbarkeit realisiert werden.

[0023] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird auf einer reinen Oberfläche des Halbleitersubstrats eine dünne und homogene Oxidschicht ausgebildet, und dann wird darauf die als Oxidationskatalysator dienende Pt- oder Pd-Dünnschicht ausgebildet, so daß der direkt unter der Metalldünnschicht liegende Halbleiter bei einer niedrigen Temperatur von Raumtemperatur (25°C) bis 600°C oxidiert werden kann. In diesem Falle kann die Oxidschicht mühelos als Dünnschicht mit einer Dicke von 1–20 nm hergestellt werden. Darüber hinaus weist die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgebildete Oxidschicht hervorragende Grenzflächeneigenschaften auf, so daß eine hochwertige Oxidschicht mit niedriger Grenzflächenzustandsdichte erzielt werden kann. Die Güte der Oxidschicht kann durch das Verfahren zur Ausbildung der Oxidschicht sowie durch die Oxidationsgeschwindigkeit, die Wärmebehandlungstemperatur und die oxidierende Atmosphäre verändert werden. Unter den stärker zu bevorzugenden Bedingungen der vorliegenden Erfindung können Halbleitersubstrate bei Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur (25°C) bis 400°C oxidiert werden.

## KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0024] **Fig.** 1 zeigt Prozeßdiagramme zur Herstellung eines MOS-Kondensators nach dem Oxidationsverfahren für ein Halbleitersubstrat nach einem Beispiel der vorliegenden Erfindung. **Fig.** 1(a) zeigt das Verfahren, bei dem der Trennungsbereich und ein aktiver Bereich auf dem Halbleitersubstrat ausgebildet wurden; **Fig.** 1(b) zeigt das Verfahren zum Entfernen der natürlichen Oxidschicht; **Fig.** 1(c) zeigt das Verfahren zur Ausbildung der chemischen Oxidschicht (der ersten Oxidschicht) auf der Oberfläche des Halbleitersubstrats; **Fig.** 1(d) zeigt das Verfahren zur Ausbildung der Platinschicht als der als Oxidationskatalysator dienenden Metallschicht; **Fig.** 1(e) zeigt das Verfahren zur Ausbildung einer zweiten Siliciumoxidschicht, die in einer oxidierenden Atmosphäre wärmebehandelt wurde; **Fig.** 1(f) zeigt das Verfahren zur Ausbildung einer Elektrodenschicht; und **Fig.** 1(g) zeigt das Verfahren zur Ausbildung einer Gateelektrode.

[0025] **Fig.** 2 zeigt das beobachtete Röntgenphotoelektronenspektrum nach dem Reinigen des Siliciumsubstrats zum Entfernen darauf ausgebildeter natürlicher Oxidschichten und dem Tränken in heißer konzentrierter Salpetersäure.

[0026] **Fig.** 3 zeigt das beobachtete Röntgenphotoelektronenspektrum nach der Ausbildung der Siliciumoxidschicht durch konzentrierte Salpetersäure und anschließendem Einbringen der erzeugten Probe in einen Elektroofen und Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 300°C in angefeuchtetem Sauerstoff.

[0027] **Fig.** 4(a) und **Fig.** 4(b) zeigen das beobachtete Röntgenphotoelektronenspektrum nach Ausbildung der Siliciumoxidschicht durch heiße konzentrierte Salpetersäure, Aufbringen von Platin durch ein Elektronenstrahlverfahren und Einsetzen der erzeugten Probe in den Elektroofen und Wärmebehandlung bei der Temperatur von 300°C in angefeuchtetem Sauerstoff.

[0028] **Fig.** 5 zeigt das beobachtete Röntgenphotoelektronenspektrum nach Ausbildung der Siliciumoxidschicht durch erhitzte konzentrierte Salpetersäure, Aufbringen von Platin durch ein Elektronenstrahlverfahren und Einsetzen der erzeugten Probe in den Elektroofen und Wärmebehandlung bei Raumtemperatur in angefeuchtetem Sauerstoff.

[0029] **Fig.** 6 zeigt ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Dicke der in einem Beispiel der vorliegenden Erfindung ausgebildeten Oxidschicht und der Oxidationstemperatur darstellt.

[0030] **Fig.** 7 zeigt die Beziehung zwischen der Dicke der zweiten Oxidschicht und der Dicke der ersten Oxidschicht, die nach dem Verfahren gemäß einem Beispiel der vorliegenden Erfindung ausgebildet wurden.

[0031] **Fig.** 8 zeigt die Beziehung zwischen der Dicke der Oxidschicht und der Dicke der Platinschicht oder Palladiumschicht, die nach dem Verfahren ge-

mäß einem Beispiel der vorliegenden Erfindung ausgebildet wurden.

[0032] **Fig.** 9 zeigt ein Verteilungsdiagramm der Grenzflächenzustandsdichte der Oxidschicht, die in einem Beispiel der vorliegenden Erfindung ausgebildet wurde.

[0033] **Fig.** 10 zeigt eine Schnittansicht, die ein Anwendungsbeispiel der Oxidschicht auf die dielektrische Schicht einer dielektrischen DRAM-Kapazitätsschicht darstellt.

[0034] **Fig.** 11 zeigt eine Schnittansicht, die ein Anwendungsbeispiel der Oxidschicht auf einen MOS-Transistor darstellt.

[0035] Die Erfindung wird nachstehend anhand der beigefügten Zeichnungen und der folgenden Beispiele näher erläutert.

[0036] Zunächst ist in **Fig.** 1 ein Beispiel **1** zur Ausbildung einer Oxidschicht gemäß der vorliegenden Erfindung dargestellt. In diesem Beispiel wird das Verfahren zur Herstellung eines MOS-Kondensators erläutert. In diesem Beispiel wurde ein Siliciumsubstrat als Halbleitersubstrat verwendet. Zunächst wurden ein Trennungsbereich **2** und ein aktiver Bereich **4** auf dem Siliciumsubstrat **1** ausgebildet. Auf der Oberfläche des aktiven Bereichs **4** ist eine natürliche Oxidschicht **9** vorhanden (**Fig.** 1(a)). Als Siliciumsubstrat wird p-leitendes (100)-Silicium mit einem spezifischen Widerstand von 10–15 Ω·cm verwendet. Darauf wurde ein Kanalstopper aus Bor injiziert, wodurch eine LOCOS-Oxidschicht (durch lokale Oxidation von Silicium nach dem LOCOS-Verfahren) von 500 nm Dicke ausgebildet wurde.

[0037] Die Oberfläche des aktiven Bereichs **4** wurde durch die folgenden Schritte gereinigt: ein Wafer wurde nach dem bekannten RCA-Reinigungsverfahren gereinigt (W. Kern, D. A. Plutien: RCA Review 31 (1970) S. 187); und der Wafer wurde in verdünnter HF-Lösung (0,5 Vol.-% wäßrige Fluorwasserstofflösung) fünf Minuten getränkt, um die natürliche Oxidschicht **9** auf der Oberfläche des Siliciumsubstrats zu entfernen (**Fig.** 1(b)). Zur Ausbildung einer hochwertigen ultradünnen Oxidschicht auf der Siliciumoberfläche wird eine reine Siliciumoberfläche **3** benötigt. Es ist wichtig, die natürliche Oxidschicht **9** und Verunreinigungen vollständig von der Siliciumoberfläche zu entfernen.

[0038] Dann wurde der Wafer fünf Minuten in ultrareinem Wasser gespült und dann zehn Minuten bei 115°C in der erhitzten Salpetersäure getränkt, so daß auf der Oberfläche des Siliciumsubstrats eine chemische Oxidschicht **5** (die erste Oxidschicht) mit einer Dicke von 1,1 nm ausgebildet wurde (**Fig.** 1(c)). Gemäß diesem Beispiel wurde die dünne Oxidschicht **5** durch chemische Behandlung oder Wärmebehandlung bei niedriger Temperatur ausgebildet, nachdem das Halbleitersubstrat zur Entfernung der natürlichen Oxidschichten gereinigt wurde. Das Verfahren zur chemischen Behandlung der Halbleiteroberfläche ist nicht auf das erfindungsgemäße Verfahren zum Tränken des Substrats in erhitzter konzentrierter Salpetersäure beschränkt. Derartige Verfahren sind u. a. ein Verfahren zum Tränken eines Halbleitersubstrats in einer Mischlösung, die Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid enthält; ein Verfahren zum Tränken eines Halbleitersubstrats in einer Mischlösung, die Chlorwasserstoffsäure und Wasserstoffperoxid enthält; ein Verfahren zum Tränken eines Halbleitersubstrats in einer Mischlösung aus Ammoniakwasser und Wasserstoffperoxidwasser; und ein Verfahren zum Tränken eines Halbleitersubstrats in Ozonwasser, in dem einige -zig ppm Ozon gelöst sind. In diesem Beispiel wurde durch Verwendung der erhitzten konzentrierten Salpetersäure eine reine chemische Oxidschicht von hoher Güte ausgebildet, die kein Schwermetall enthielt. Außerdem können im Unterschied zu dem obenerwähnten Verfahren ein Verfahren zur Wärmebehandlung in Sauerstoff bei Raumtemperatur (25°C) bis 400°C, ein Verfahren mit Einwirkung einer Ozongasatmosphäre auf einen Wafer und gleichzeitiger Wärmebehandlung bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 400°C oder ein Verfahren mit Einwirkung einer Ozongasatmosphäre und von Ultraviolettstrahlung auf einen Wafer angewandt werden.

[0039] Das oben erläuterte Entfernen der natürlichen Oxidschicht **9** ist wichtig für die Eigenschaften der ersten Oxidschicht **5**. Mit anderen Worten, es wird eine reine und homogene Oxidschicht benötigt. Nach dem Entfernen des Schwermetalls und der natürlichen Oxidschicht von der Oberfläche konnte durch weitere Anwendung von Ozongas eine ultrareine und dünne Oxidschutzschicht ausgebildet werden, um die ultrareine Oberfläche des Wafers bereitzustellen.

[0040] Dann wurde als Metallschicht, die als Oxidationskatalysator dient, eine Platinschicht **6** mit einer Dicke von etwa 3 nm nach dem Elektronenstrahlaufdampfverfahren auf die erste Oxiddünnschicht **5** auf dem Siliciumsubstrat aufgebracht ( **Fig.** 1(d)). In diesem Fall wurde Platin mit einer Reinheit von 99,99 Gew.-% verwendet. Die Aufdampfgeschwindigkeit wurde auf 0,3 nm/min gesteuert; die Temperatur des Siliciumsubstrats während des Aufdampfens betrug 50°C, und der Aufdampfdruck in der Atmosphäre betrug $1 \times 10^{-4}$ Pa.

[0041] Das Siliciumsubstrat wurde mit Hilfe eines Elektroofens eine Stunde in angefeuchtetem Sauerstoff bei einer Temperatur von 300°C wärmebehandelt, so daß die Siliciumoxidschicht **7** bis zu einer Dicke von 4,5 nm wuchs (**Fig.** 1(e)). Infolgedessen wurden auf dem Siliciumsubstrat **1** die Oxidschicht **7** mit einer Dicke von 4,5 nm und die Platinschicht **6** mit einer Dicke von 3 nm ausgebildet. Als die als Oxidationskatalysator dienende Metallschicht kann Palladium anstelle von Platin eingesetzt werden. Die Oxidschicht **7** kann als Gateoxidschicht verwendet werden.

[0042] Eine Elektrode wurde durch die folgenden Schritte ausgebildet: Abscheiden einer Aluminiumschicht **8** von 1 μm Dicke nach dem Sputterverfahren

(**Fig.** 1(f)); Strukturieren einer Gateelektrode **10** durch Ätzen des Aluminiums und Platins nach dem bekannten Trockenätzverfahren (**Fig.** 1(g)). In diesem Beispiel wurde die als Oxidationskatalysator dienende Platinschicht als Teil einer Elektrode verwendet, jedoch kann nach Entfernen des Platins mit Königswasser oder dergleichen eine leitfähige Schicht als Gateelektrode verwendet werden.

[0043] **Fig.** 2 zeigt ein Röntgenphotoelektronenspektrum, das nach dem Reinigen des Siliciumsubstrats zum Entfernen von darauf ausgebildeten natürlichen Oxidschichten und nach dem Tränken in erhitzter konzentrierter Salpetersäure beobachtet wurde. Das Röntgenphotoelektronenspektrum wurde mit Hilfe eines ESCALAB 220i-XL (Produkt von VG) gemessen. In diesem Beispiel wurde als Röntgenstrahlungsquelle die Kα-Strahlung von Al mit einer Energie von 1487 eV verwendet. Die Photoelektronen wurden in der senkrechten Richtung beobachtet. Ein Peak (**1**) trat infolge des Photoelektrons aus der 2p-Spur von Si des Siliciumsubstrats auf; ein Peak (**2**) trat infolge des Photoelektrons aus der 2p-Spur von Si der Siliciumoxidschicht auf. Die Dicke der Siliciumoxidschicht konnte aus dem Verhältnis der integrierten Intensität des Peaks (**2**) zum Peak (**1**) zu 1,1 nm berechnet werden. Die mittlere freie Weglänge der 2p-Spur von Si in der Siliciumoxidschicht wurde auf 2,7 nm eingestellt, eine mittlere freie Weglänge des Siliciumsubstrats betrug 2,6 nm. (Siehe R. Flitsch und S. I. Raider, Journal of Vacuum Science and Technology (J. Vac. Sci. Technol.) Bd. 12 (1975) S. 305).

[0044] **Fig.** 3 zeigt ein Röntgenphotoelektronenspektrum, das nach Ausbildung der Siliciumoxidschicht durch konzentrierte Salpetersäure und dem anschließenden Einbringen der erzeugten Probe in den Elektroofen und einstündigem Erhitzen auf eine Temperatur von 300°C in angefeuchtetem Sauerstoff beobachtet wurde. Das Verhältnis der integrierten Intensität des Peaks (**1**) zum Peak (**2**) war nahezu das gleiche wie in **Fig.** 2. Als Ergebnis wurde als Folge der Wärmebehandlung in einer oxidierenden Atmosphäre bei einer niedrigen Temperatur von 300°C keine Dickenänderung der Siliciumoxidschicht beobachtet. Dies zeigt, daß das herkömmliche thermische Oxidationsverfahren, das bei einer niedrigen Temperatur von 300°C ausgeführt wird, nicht zum Wachstum einer Siliciumoxidschicht bis zu der Dicke (2–6 nm) führen kann, welche die kleinste mögliche Dicke für die Gateoxidschicht eines MOS-Transistors ist.

[0045] **Fig.** 4(a) zeigt ein Röntgenphotoelektronenspektrum, das nach Ausbildung der Siliciumoxidschicht durch erhitzte konzentrierte Salpetersäure, dem Aufdampfen einer Platinschicht mit einer Dicke von etwa 3 nm auf die Siliciumoxidschicht, dem Einbringen der erzeugten Probe in den Elektroofen und einstündigem Erhitzen auf eine Temperatur von 300°C in angefeuchtetem Sauerstoff beobachtet wurde. Das Röntgenphotoelektronenspektrum wurde mit Hilfe eines ESCA **1000** (Erzeugnis der SHIMADZU CORPORATION) gemessen. **Fig.** 4(b) zeigt ein Röntgenphotoelektronenspektrum von **Fig.** 4(a), das mit Hilfe eines ESCALAB 220i-XL (Produkt von VG) gemessen wurde. In diesem Beispiel wurde als Röntgenstrahlungsquelle eine Kα-Strahlung von Mg mit einer Energie von 1254 eV verwendet. Der Intensitätspeak (**2**) der Siliciumoxidschicht war höher, und es wurde ein Wachstum der Siliciumoxidschicht beobachtet. Die Dicke der Siliciumoxidschicht betrug 4,5 nm gemäß der Berechnung aus dem Verhältnis der integrierten Intensität des in **Fig.** 4 dargestellten Peaks (**2**) zum Peak (**1**). Mit anderen Worten, wenn auf der Siliciumoxid-Dünnschicht eine Platindünnschicht vorhanden war, konnte bei einer niedrigen Temperatur von etwa 300°C ein Wachstum der Siliciumoxid-Dünnschicht beobachtet werden.

[0046] **Fig.** 5 zeigt ein Röntgenphotoelektronenspektrum, das nach Ausbildung der Siliciumoxidschicht durch erhitzte konzentrierte Salpetersäure, Aufdampfen einer Platinschicht mit einer Dicke von etwa 3 nm auf der Siliciumoxidschicht, Einbringen der erzeugten Probe in den Elektroofen und einstündiger Wärmebehandlung bei Raumtemperatur in angefeuchtetem Sauerstoff beobachtet wurde. Im Vergleich zu **Fig.** 4(a) und **Fig.** 4(b) war der auftretende Peak (**2**) als Folge des Photoelektrons aus der 2p-Spur von Si der Siliciumoxidschicht niedriger. Im Vergleich zu dem in **Fig.** 3 dargestellten Peak (**2**), der auftrat, nachdem die Siliciumoxidschicht durch die konzentrierte Salpetersäure ausgebildet und die erzeugte Probe dann ohne Aufdampfen von Platin auf der Oberfläche des Siliciumsubstrats in den Elektroofen eingebracht und darin eine Stunde in angefeuchtetem Sauerstoff auf eine Temperatur von 300°C erhitzt wurde, war jedoch der Peak (**2**) von **Fig.** 5 höher. Als Ergebnis wurde ein Wachstum der Siliciumoxidschicht auch bei Raumtemperatur festgestellt.

[0047] **Fig.** 6 zeigt die Diagramme der Beziehung zwischen der Dicke und der Erwärmungstemperatur einer Siliciumoxidschicht. Das Diagramm (a) zeigt die Dicke einer Oxidschicht, die aus dem Verhältnis der integrierten Intensität des Röntgenphotoelektronenspektrums berechnet wurde, das nach Ausbildung einer Siliciumoxidschicht durch Tränken eines Siliciumwafers in erhitzter konzentrierter Salpetersäure, anschließendem Einbringen der erzeugten Probe in den Elektroofen und einstündigem Erhitzen auf verschiedene Temperaturen in einer Atmosphäre aus angefeuchtetem Sauerstoff gemessen wurde. Das Diagramm (b) zeigt die Dicke einer Oxidschicht, die aus dem Verhältnis der integrierten Intensität des Röntgenphotoelektronenspektrums berechnet wurde, das nach Ausbildung einer Siliciumoxidschicht durch Tränken eines Siliciumwafers in erhitzter konzentrierter Salpetersäure, anschließendem Aufdampfen einer Platinschicht mit einer Dicke von etwa 3 nm auf der Siliciumoxidschicht durch das Elektronenstrahlaufdampfverfahren und anschließendem Einbringen der erzeugten Probe in den Elektroofen

und einstündigem Erwärmen auf verschiedene Temperaturen in angefeuchtetem Sauerstoff beobachtet wurde. Die Dicke der Siliciumoxidschicht wurde aus dem Röntgenphotoelektronenspektrum des 2p-Bereichs von Si abgeschätzt. Das Diagramm (a) zeigt, daß in einem Fall, wo keine Platindünnschicht auf der Siliciumoxidschicht vorhanden war, die Dicke der Siliciumoxidschicht sich durch Wärmebehandlung bei einer niedrigen Temperatur von nicht mehr als 300°C nicht änderte. Die Dickenänderung liegt im experimentellen Fehlerbereich. Andererseits zeigt das Diagramm (b), daß in Fällen, wo auf der Siliciumoxidschicht eine Platindünnschicht vorhanden war, das Wachstum einer Siliciumoxidschicht durch die Wärmebehandlung bei niedriger Temperatur beobachtet werden kann.

[0048] **Fig.** 7 zeigt die Abhängigkeit der zweiten Oxidschicht von der ersten Oxidschicht. Die zweite Oxidschicht wurde durch die Wärmebehandlung ausgebildet, die nach dem Aufdampfen von Platin auf die erste Oxidschicht ausgeführt wurde. Die erste Oxidschicht wurde vor dem Aufdampfen von Platin ausgebildet. Die Oberfläche eines Siliciumwafers wurde gereinigt und dann mit 1 Vol.-% wäßriger Fluorwasserstofflösung (HF) geätzt, um eine 0 nm dicke erste Oxidschicht auszubilden. Außerdem wurde der Siliciumwafer **10** Minuten in einer erhitzten Mischlösung getränkt, in der Wasserstoffsäure, Wasserstoffperoxid und ultrareines Wasser im Verhältnis von 1 : 1 : 1,5 vermischt waren, um die erste Oxidschicht bis zu einer Dicke von 0,5 nm aufwachsen zu lassen. Um die 1,3 nm dicke erste Oxidschicht zu erhalten, wurde der Siliciumwafer zehn Minuten bei einer Temperatur von 115°C in der erhitzten konzentrierten Salpetersäure getränkt. Auf diese Oxidschichten wurde eine 3 nm dicke Platinschicht aufgedampft und eine Stunde bei der Temperatur von 300°C in angefeuchtetem Sauerstoff wärmebehandelt, um die zweite Oxidschicht auszubilden. In dem Falle, wo die Dicke der ersten Oxidschicht 0 nm betrug, konnte die zweite Oxidschicht überhaupt nicht wachsen. In diesem Falle wurde an der Grenzfläche des Siliciumsubstrats Platinsilicid durch eine Reaktion zwischen dem Siliciumsubstrat und Platin erzeugt. Jedoch trat nur dann keine Reaktion zwischen Platin und Silicium auf, wenn die erste Oxidschicht auf eine Dicke von 0,5 nm gesteuert wurde. Infolgedessen konnte die 4,2 nm dicke zweite Oxidschicht erzeugt werden. Im Falle der 1,3 nm dicken ersten Oxidschicht betrug die Dicke der zweiten Oxidschicht 4,2 nm. Die erste Oxidschicht hat die wichtige Funktion, eine Reaktion zwischen Platin und Silicium zu verhindern sowie das Wachstum der zweiten Oxidschicht zu fördern. Nach den vom Erfinder et al. der vorliegenden Erfindung durchgeführten Experimenten läßt sich eine Reaktion zwischen Platin und Silicium verhindern, wenn die Dicke der ersten Oxidschicht 0,1 nm oder mehr beträgt. Wenn jedoch die Dicke der ersten Oxidschicht 0 nm beträgt, tritt die Silicidreaktion zwischen Platin und Silicium auf. Andererseits unterscheidet sich in dem Fall mit großer Dicke der ersten Oxidschicht, wie aus **Fig.** 7 erkennbar, die Dicke der zweiten Oxidschicht bei einer ersten Oxidschicht von 0,5 nm nicht so sehr von der Dicke der zweiten Oxidschicht bei einer ersten Oxidschicht von 1,3 nm. Auch wenn die Dicke der ersten Oxidschicht vergrößert wurde, war keine große Dickenzunahme der zweiten Oxidschicht zu erwarten. Ferner kann, wenn die Dicke extrem vergrößert wird, das Ziel der Ausbildung der dünnen Oxidschicht nicht erreicht werden. Daher beträgt der obere Grenzwert für die erste Oxidschicht etwa 2,5 nm.

[0049] **Fig.** 8 zeigt die Beziehung zwischen der Dicke der zweiten Oxidschicht (ausgebildet durch die erhitzte konzentrierte Salpetersäure) und der Dicke der Platinschicht. In **Fig.** 8 ist außerdem das Ergebnis dargestellt, das man bei Verwendung von Palladium anstelle von Platin erhält. In dem Fall, wo die Dicke der Platinschicht 0 nm betrug (es wurde kein Platin aufgedampft), ergab sich kein Wachstum der zweiten Oxidschicht, d. h. das gleiche Ergebnis wie in **Fig.** 3. In dem Fall mit Aufdampfen von Platin bis zu einer Dicke von 0,5 nm erreichte die zweite Oxidschicht eine Dicke von 2,1 nm. Mit zunehmender Dicke des Platins ändert sich die Dicke der zweiten Oxidschicht wie folgt. Wenn das Platin bis zu einer Dicke von 1,5 nm aufgedampft wurde, betrug die Dicke der zweiten Oxidschicht 2,8 nm; bei Aufdampfen des Platins bis zu einer Dicke von 3 nm betrug die Dicke der zweiten Oxidschicht 4,5 nm; bei weiterem Aufdampfen des Platins bis zu 5 nm nahm die Dicke der zweiten Oxidschicht auf 4,2 nm ab, und bei weiterer Dickenzunahme des Platins nahm die Dicke der zweiten Oxidschicht ab. Gemäß der Untersuchung des Erfinders et al. der vorliegenden Erfindung war der obere Grenzwert der Platinschichtdicke für eine effiziente Ausbildung der Oxidschicht gleich 30 nm. Im Falle der Verwendung von Palladium anstelle von Platin wuchs beim Aufdampfen von Palladium bis zu einer Dicke von 3 nm die Dicke der zweiten Oxidschicht bis auf 5,2 nm. Bei einer Palladiumdicke von 10 nm verringerte sich jedoch die Dicke der zweiten Oxidschicht auf 4,2 nm. Bei Verwendung von Platin wurde die Wärmebehandlung eine Stunde lang bei der Temperatur von 300°C ausgeführt; bei Verwendung von Palladium wurde die Wärmebehandlung eine Stunde lang bei der Temperatur von 400°C ausgeführt. Die Dicke der zweiten Siliciumoxidschicht mit Verwendung von Platin wurde mit Hilfe des Röntgenphotoelektronenspektrums ermittelt. Die Dicke der zweiten Siliciumoxidschicht mit Verwendung von Palladium wurde mit Hilfe der Kapazitäts-Spannungs-Messung (C-V-Messung) bestimmt.

[0050] **Fig.** 9 zeigt die Energieverteilung der Grenzflächenzustandsdichte des Halbleiters mit einer erfindungsgemäßen Struktur aus 3 nm Platin/2,6 nm Oxidschicht/Si-Substrat. Die Energieverteilung des Grenzflächenzustands eines MOS-Bauelements mit ultradünner Oxidschicht von 2,6 nm Dicke kann nicht durch die herkömmliche elektrische Messung bestimmt werden, wie z. B. die Kapazitäts-Span-

nungs-Messung (C-V-Messung) oder Leitfähigkeits-Spannungs-Messung (G-V). Es wurde ein Röntgenphotoelektronenspektrum bei angelegter Vorspannung gemessen. (H. Kobayashi, Y. Yamashita, T. Mori, Y. Nakato, K. H. Park, Y. Nishioka, Surface Science (Surf. Sci.) Bd. 326 (1995) S. 124; H. Kobayashi, T. Mori, K. Namba, Y. Nakato, Solid State Commun. Bd. 92 (1994), S. 249).

[0051] Bei. der erfindungsgemäßen Oxidationsbehandlung wurde nach der Ausbildung einer chemischen Oxidschicht (1,1 nm) mit Hilfe der erhitzten konzentrierten Salpetersäure keine Wärmebehandlung ausgeführt. Zu diesem Zeitpunkt war der Grenzflächenzustand um die mittlere Lage im Bandabstand verteilt, und es wurde eine Wechselwirkung der nichtpaarigen Bindung von Si mit Si und einem Sauerstoffatom in einer Oxidschicht nach diesem Beispiel vermutet. Die Grenzflächenzustandsdichte der Oxidschicht erwies sich als niedriger als diejenige der Oxidschicht mit einer Dicke von 3 nm, die bei einer Temperatur von 550°C gebildet wurde, oder der Oxidschicht mit einer Dicke von 3,5 nm, die durch die nasse Oxidation bei einer Temperatur von 700°C gebildet wurde. Dies zeigt, daß die nach dem Verfahren dieses Beispiels gebildete Oxidschicht ausreichende Grenzflächeneigenschaften als Gateoxidschicht aufweist. Daher ist die nach dem Verfahren dieses Beispiels, ausgebildete dünne Oxidschicht für einen MOS-Transistor oder für die ultradünne Gateoxidschicht eines MOS-Kondensators verwendbar. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgebildete Oxidschicht kann nicht nur für Gateoxidschichten, sondern auch für verschiedene andere Anwendungen eingesetzt werden.

[0052] **Fig.** 10 zeigt ein Anwendungsbeispiel einer Zellenkapazität, d. h. einer geschichteten Kapazität eines dynamischen Direktzugriffspeichers (DRAM) gemäß der vorliegenden Erfindung. Allgemein wird eine Kapazitätselektrode, die als Speicherknoten **18** bezeichnet wird, durch amorphes Silicium gebildet, das $1 \times 10^{20}$ Atome/cm$^3$ leitende Störstellen enthält, wie z. B. Phosphor. In einem Fall, wo auf diesen Speicherknoten erhitzte Oxidschichten oder dergleichen ausgebildet wurden, erfolgte ein Kornwachstum der amorphen Siliciumschicht, wobei eine Spannung erzeugt wurde. Auf diese Weise verschlechterten sich die dielektrischen Durchschlagseigenschaften einer auf dem Speicherknoten ausgebildeten dielektrischen Kapazitätsschicht. Beim Wachstum von Oxidschichten bei einer niedrigen Temperatur von nicht mehr als 400°C wurde jedoch kein Kornwachstum von amorphem Silicium beobachtet, so daß die ultradünne Kapazitäts-Oxidschicht **19** mit einer Dicke von 2–4 nm mit hoher Steuerbarkeit ausgebildet werden konnte. In diesem Fall ist die Struktur der Zellenkapazität: amorpher Silicium-Speicherknoten **18**/Niedrigtemperatur-Oxidschicht **19**/Platindünnschicht **20**/amorphe Silicium-Zellenplatte **21**. Hierbei ermöglicht die Ausbildung der Platindünnschicht **20**, die Verarmung der Zellenplatte zu verhindern und die Zellenkapazität sicherzustellen. Außerdem wurden auf dem einkristallinen Siliciumsubstrat oder dem amorphen Siliciumsubstrat Oxidschichten ausgebildet, so daß die Strukturkapazität zwischen leitfähigen Schichten erzielt werden konnte. In **Fig.** 10 bezeichnet **11** ein p-leitendes Siliciumsubstrat, **12** einen p-leitenden Muldenbereich, **13** einen Trennungsbereich, **14** einen Ansteuerungstransistor (Silicid-Polysilicium-Gatestruktur), **14'** eine polykristalline Siliciumschicht, **14"** eine Wolframsilicidschicht ($WSi_x$), **15** eine Bitleitung (Silicid-Polysilicium-Schichtstruktur), **15'** eine polykristalline Siliciumschicht, **15"** eine Wolframsilicidschicht ($WSi_x$), **16** eine $n^+$-diffundierte Source-Drain-Schicht und **17** eine Lagenisolierungsschicht.

[0053] **Fig.** 11 zeigt ein Anwendungsbeispiel mit Verwendung der erfindungsgemäßen Oxidschicht für einen MOS-Transistor. Auf dem p-leitenden Substrat wurde ein Elementtrennungsbereich ausgebildet und zur Steuerung der Schwellenspannung wurden Borionen auf den aktiven Bereich implantiert, um eine Dichte von $1 \times 10^{18}$ Atomen/cm$^3$ zu erzielen. Dann wurde die Waferoberfläche gereinigt, und die natürlichen Oxidschichten wurden durch Ätzen mit wasserfreiem HF-Gas über etwa 10 Sekunden entfernt. Anschließend wurde durch Einwirkung von Ozongas auf das Siliciumsubstrat auf der Siliciumoberfläche eine Oxidschicht mit einer Dicke von 1 nm ausgebildet. Dann wurde eine Platinschicht **34** mit einer Dicke von 3 nm nach dem Sputterverfahren aufgebracht und eine Stunde bei einer Temperatur von 100°C in angefeuchtetem Sauerstoff wärmebehandelt, so daß die Gateoxidschicht **33** mit einer Dicke von 2,2 nm ausgebildet wurde. Dann wurde die Polysiliciumschicht **35** mit einer Dicke von 100 nm nach dem bekannten CVD-Verfahren unter vermindertem Druck bei einer Temperatur von 530°C ausgebildet. Die in diesem Beispiel aufgebrachte Schicht war amorph, und die Phosphordichte betrug $3 \times 10^{20}$ Atome/cm$^3$. Außerdem wurde die Gateelektrode durch das bekannte photolithographische Verfahren strukturiert, und das Ätzen der Struktur aus nichtkristallinem bzw. amorphem Silicium **35**/Platin **34**/Gateoxidschicht **33** erfolgte nach dem bekannten Trockenätzverfahren. Dann wurde eine phosphordotierte Oxidschicht als Seitenwand **36** aufgebracht. Darüberhinaus wurde nach dem Ausführen der Seitenwandätzung eine Source-Drain-Struktur **38** durch Ionenimplantation ausgebildet. Ferner konnte nach Ausführung eines Metallverdrahtungsprozesses durch Anwendung des Niedrigtemperaturverfahrens wie bei der vorliegenden Erfindung ein MOS-Transistor ausgebildet werden. In **Fig.** 11 bezeichnet **31** ein p-leitendes Siliciumsubstrat, **32** einen p-leitenden Muldenbereich, **37** eine LDD-diffundierte Source-Drain-Schicht, und **38** eine $n^+$-diffundierte Source-Drain-Schicht.

[0054] Wie oben festgestellt, wurde beobachtet, daß in dem erfindungsgemäßen Beispiel ein Halbleitersubstrat bei einer Temperatur von Raumtemperatur (25°C) bis 400°C oxidationsbehandelt wurde.

[0055] Wie oben festgestellt, weist der Halbleiter mindestens eine Oxidschicht und eine Pt- oder Pd-Dünnschicht auf. Außerdem dient die Pt- oder Pd-Dünnschicht als Oxidationskatalysator und weist eine Dicke im Bereich von 0,5–30 nm auf. Andererseits weist die Oxidschicht eine Dicke im Bereich von 1–20 nm auf. Auf diese Weise kann auf der Oberfläche des Halbleitersubstrats eine hochwertige Oxidschicht mit hoher Steuerbarkeit und ohne Ausführen einer Hochtemperatur-Wärmebehandlung ausgebildet werden. Außerdem kann ein Halbleiter hergestellt werden, auf dem nach dem Aufbringen der Metallverdrahtung eine Gateoxidschicht ausgebildet werden kann.

[0056] Das erfindungsgemäße Verfahren zum Herstellen einer Oxidschicht auf der Oberfläche des Halbleiters weist die folgenden Schritte auf: Ausbilden der ersten Oxidschicht mit einer Dicke im Bereich von 0,1–2,5 nm auf dem Halbleitersubstrat; Ausbilden einer als Oxidationskatalysator dienenden Metalldünnschicht mit einer Dicke im Bereich von 1–30 nm auf der ersten Oxidschicht; und Ausbilden der zweiten Oxidschicht durch Wärmebehandlung in einer Oxidationsatmosphäre mit Temperaturen von nicht mehr als 600°C. Als Ergebnis kann auf dem Halbleiter eine dünne und homogene Oxidschicht auf effiziente und angemessene Weise ausgebildet werden. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgebildeten Oxidschichten weisen außerdem eine hohe Güte und eine hohe Steuerbarkeit auf.

[0057] Nach einem stärker bevorzugten Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht gemäß der vorliegenden Erfindung, bei dem das Halbleitersubstrat nicht der hohen Temperatur von nicht weniger als 600°C ausgesetzt wird, können ultradünne Oxidschichten mit hervorragenden Grenzflächeneigenschaften mit hoher Reproduzierbarkeit ausgebildet werden. Mit anderen Worten, die Wärmevorgeschichte braucht nicht berücksichtigt zu werden. Außerdem kann ebenso wie bei der vorliegenden Erfindung durch Anwendung des Verfahrens zur Ausbildung der Oxidschicht auf die Oberfläche eines polykristallinen Siliciumsubstrats und eines nichtkristallinen bzw. amorphen Siliciumsubstrats ein Hochleistungskondensator hergestellt werden. Da ferner die Oxidation bei niedriger Temperatur ausgeführt wird, können MOS-Transistoren nach dem Aufbringen der Metallverdrahtung auf das Halbleitersubstrat ausgebildet werden, wodurch die Flexibilität beim Entwurf und beim Fertigungsprozeß von Bauelementen sowie die Leistung des Halbleiters verbessert werden.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zum Herstellen einer Oxidschicht auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrats, mit den folgenden Schritten:
Ausbilden einer ersten Oxidschicht mit einer Dicke im Bereich von 0,1–2,5 nm auf dem Halbleitersubstrat;
Ausbilden einer Pd- oder Pt-Metalldünnschicht, die als Oxidationskatalysator dient und eine Dicke im Bereich von 0,5– 30 nm aufweist, auf der ersten Oxiddünnschicht; und
Ausbilden einer zweiten Oxidschicht unter der Metalldünnschicht durch Wärmebehandlung der Struktur in einer oxidierenden Atmosphäre bei Temperaturen von nicht mehr als 600°C,
wobei die Dicke der zweiten Oxidschicht größer als die der ersten Oxidschicht ist und die Dicke der zweiten Oxidschicht im Bereich von 1 bis 20 nm liegt.

2. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrats nach Anspruch 1, wobei die erste Oxidschicht hergestellt wird, indem das Halbleitersubstrat in mindestens einer Lösung getränkt wird, die aus der folgenden Gruppe ausgewählt ist:
einer erhitzten Lösung, die konzentrierte Salpetersäure enthält,
einer erhitzten Lösung, die konzentrierte Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid enthält,
einer erhitzten Lösung, die Chlorwasserstoffsäure und Wasserstoffperoxid enthält,
einer Lösung, die Wasserstoffperoxid enthält,
einer Lösung, die Ozon enthält,
einer erhitzten Lösung, die Salpetersäure und Schwefelsäure enthält,
einer Lösung, die Fluorwasserstoffsäure enthält,
siedendem Wasser, und
einer erhitzten Lösung, die Ammoniumhydroxidlösung und Wasserstoffperoxid enthält.

3. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrats nach Anspruch 1, wobei die erste Oxidschicht entweder durch Einwirkung von Ozongas auf das Halbleitersubstrat oder durch Einwirkung von Ozongas auf das Halbleitersubstrat und Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ausgebildet wird.

4. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrats nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Metalldünnschicht durch ein Aufdampfverfahren ausgebildet wird.

5. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrats nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Wärmebehandlung in einer oxidierenden Atmosphäre ausgeführt wird, die aus der folgenden Gruppe ausgewählt ist:
einer Atmosphäre aus trockenem Sauerstoff,
einer Mischgasatmosphäre aus trockenem Sauerstoff und nichtoxidierendem Gas,
einer Sauerstoffatmosphäre, die Wasserdampf enthält,
einer Mischgasatmosphäre, die Sauerstoff, Wasserdampf und nichtoxidierendes Gas enthält,
einer Atmosphäre, die Ozongas enthält,

einer Sauerstoffatmosphäre, die $N_2O$ enthält, und
einer Sauerstoffatmosphäre, die NO enthält.

6. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrats nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Wärmebehandlungstemperatur im Bereich von 25–600°C liegt.

7. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrats nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Halbleitersubstrat mindestens ein Material aufweist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einkristallinem Silicium, polykristallinem Silicium, amorphem Silicium, Galliumarsenid und Indiumphosphid besteht.

8. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrats nach einem der Ansprüche 1 bis 7, das ferner das Entfernen von natürlichen Oxidschichten und/oder Verunreinigungen, die auf der Oberfläche des Halbleitersubstrats vorhanden sind, vor der Ausbildung der ersten Oxidschicht aufweist.

9. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrats nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Wärmebehandlung in einer oxidierenden Atmosphäre nach dem Aufbringen einer Metallverdrahtung auf die Oberfläche des Halbleitersubstrats ausgeführt wird.

10. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrats nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei die Metalldünnschicht mindestens ein Material aufweist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Platin und Palladium besteht.

11. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf der Oberfläche des Halbleitersubstrats nach Anspruch 10, wobei die Metalldünnschicht durch ein Aufdampfverfahren ausgebildet wird.

12. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf der Oberfläche des Halbleitersubstrats nach Anspruch 7, wobei die Wärmebehandlung in einer oxidierenden Atmosphäre ausgeführt wird, die aus der folgenden Gruppe ausgewählt ist:
einer Atmosphäre aus trockenem Sauerstoff,
einer Mischgasatmosphäre aus trockenem Sauerstoff und nichtoxidierendem Gas,
einer Sauerstoffatmosphäre, die Wasserdampf enthält,
einer Mischgasatmosphäre, die Sauerstoff, Wasserdampf und nichtoxidierendes Gas enthält,
einer Atmosphäre, die Ozongas enthält,
einer Sauerstoffatmosphäre, die $N_2O$ enthält, und
einer Sauerstoffatmosphäre, die NO enthält.

13. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrats nach einem der Ansprüche 7 bis 12, wobei die Wärmebehandlungstemperatur im Bereich von 25–600°C liegt.

14. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrats nach einem der Ansprüche 7 bis 13, wobei das Halbleitersubstrat mindestens ein Material aufweist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einkristallinem Silicium, polykristallinem Silicium, amorphem Silicium, Galliumarsenid und Indiumphosphid besteht.

15. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrats nach einem der Ansprüche 7 bis 14, das ferner das Entfernen von natürlichen Oxidschichten und/oder Verunreinigungen, die auf der Oberfläche des Halbleitersubstrats vorhanden sind, vor der Ausbildung der Oxidschichten aufweist.

16. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrats nach einem der Ansprüche 7 bis 15, wobei die Dicke der zweiten Oxidschicht größer als die der ersten Oxidschicht ist, und wobei die Dicke der zweiten Oxidschicht im Bereich von 1 bis 20 nm liegt.

17. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrats nach einem der Ansprüche 7 bis 16, wobei die Wärmebehandlung in einer oxidierenden Atmosphäre nach dem Aufbringen einer Metallverdrahtung auf die Oberfläche des Halbleitersubstrats ausgeführt wird.

Es folgen 12 Blatt Zeichnungen

**Anhängende Zeichnungen**

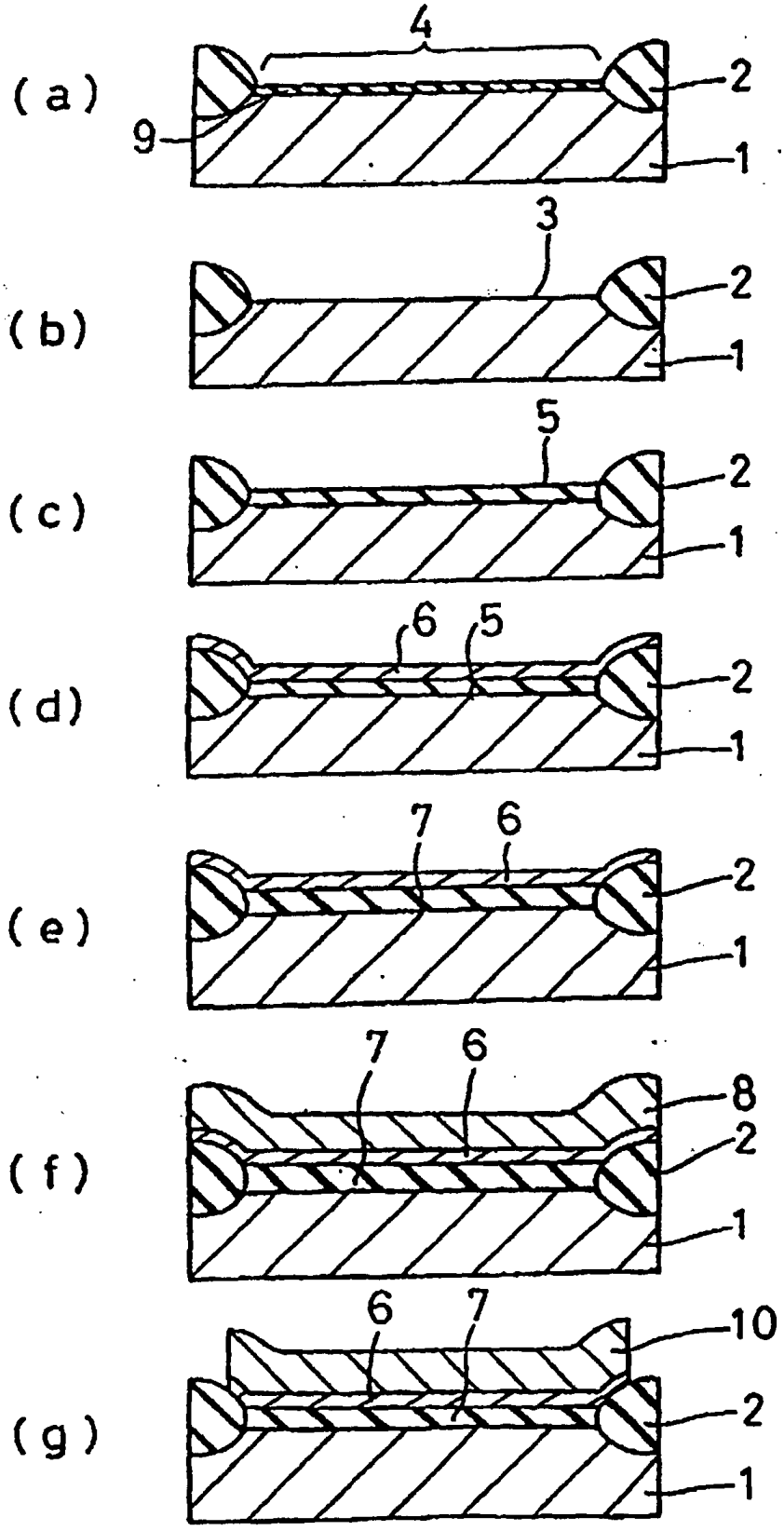



FIG. 1

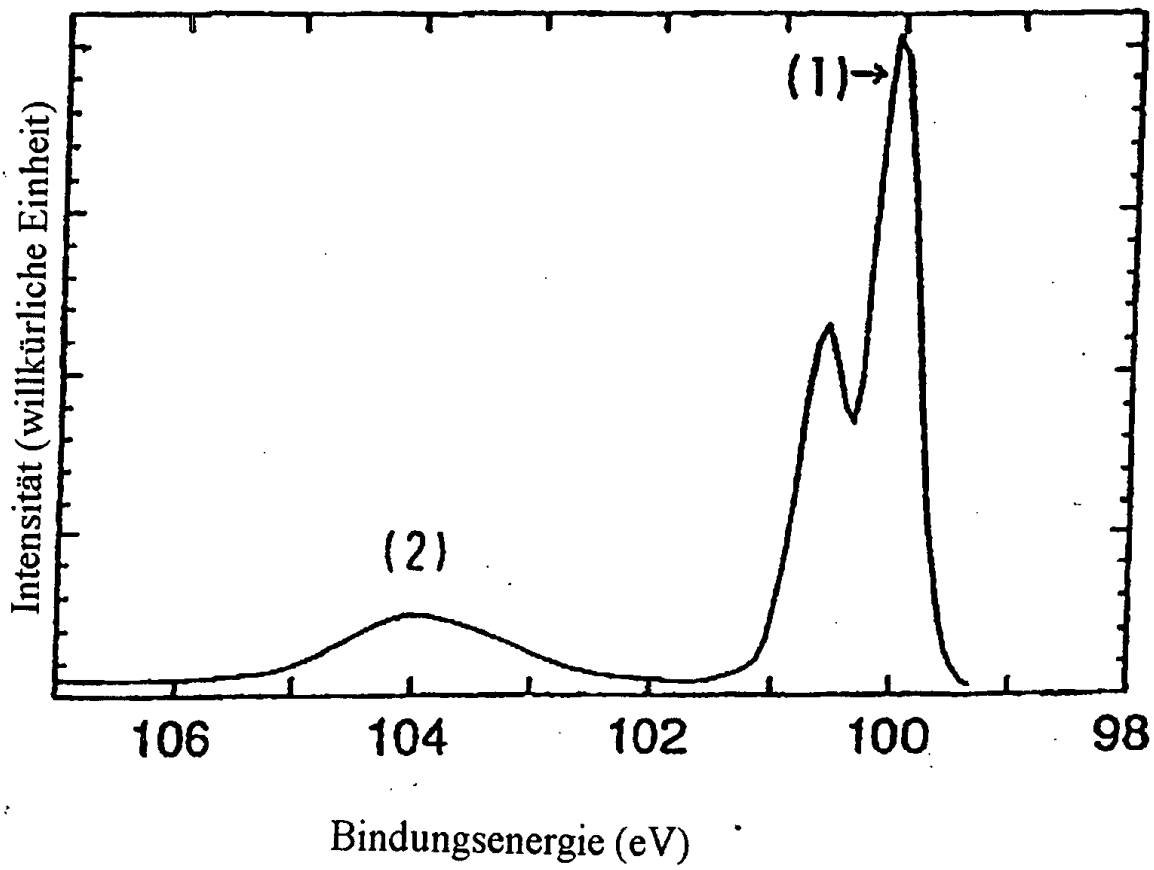

(1)→
(2)
Intensität (willkürliche Einheit)
106
104
102
100
98
Bindungsenergie (eV)

FIG. 2

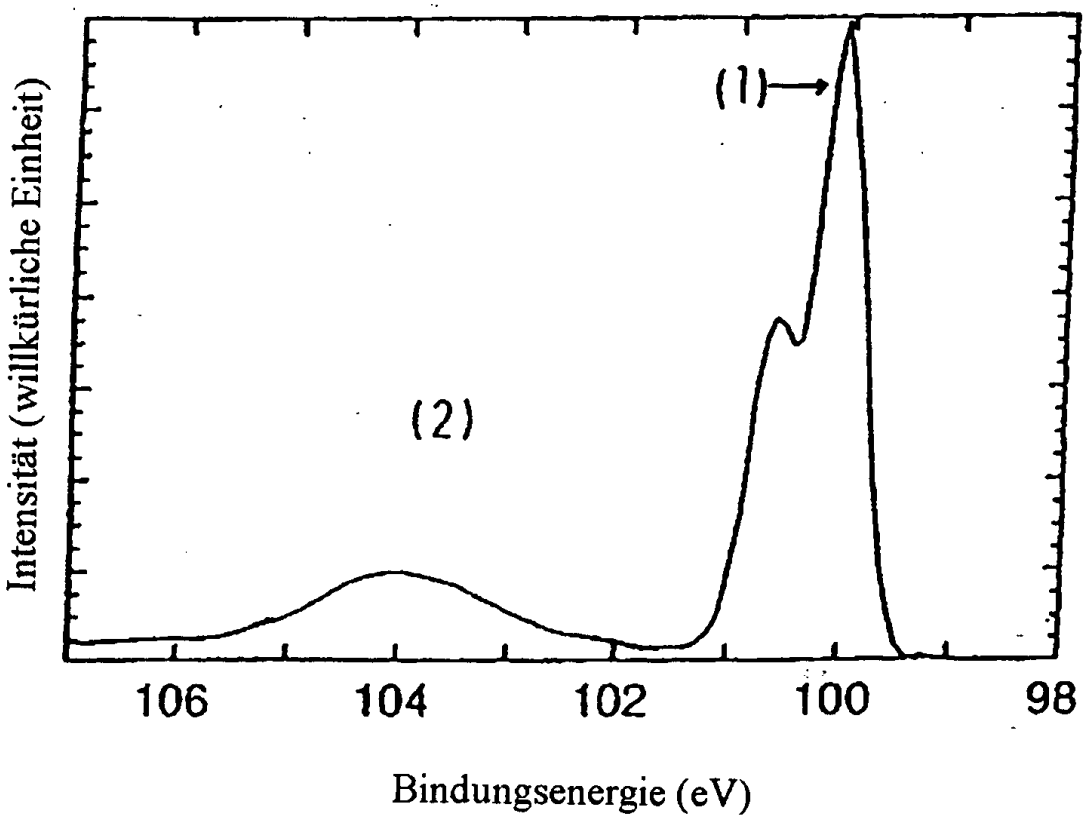

Intensität (willkürliche Einheit)
(1)
(2)
106
104
102
100
98
Bindungsenergie (eV)

FIG. 3

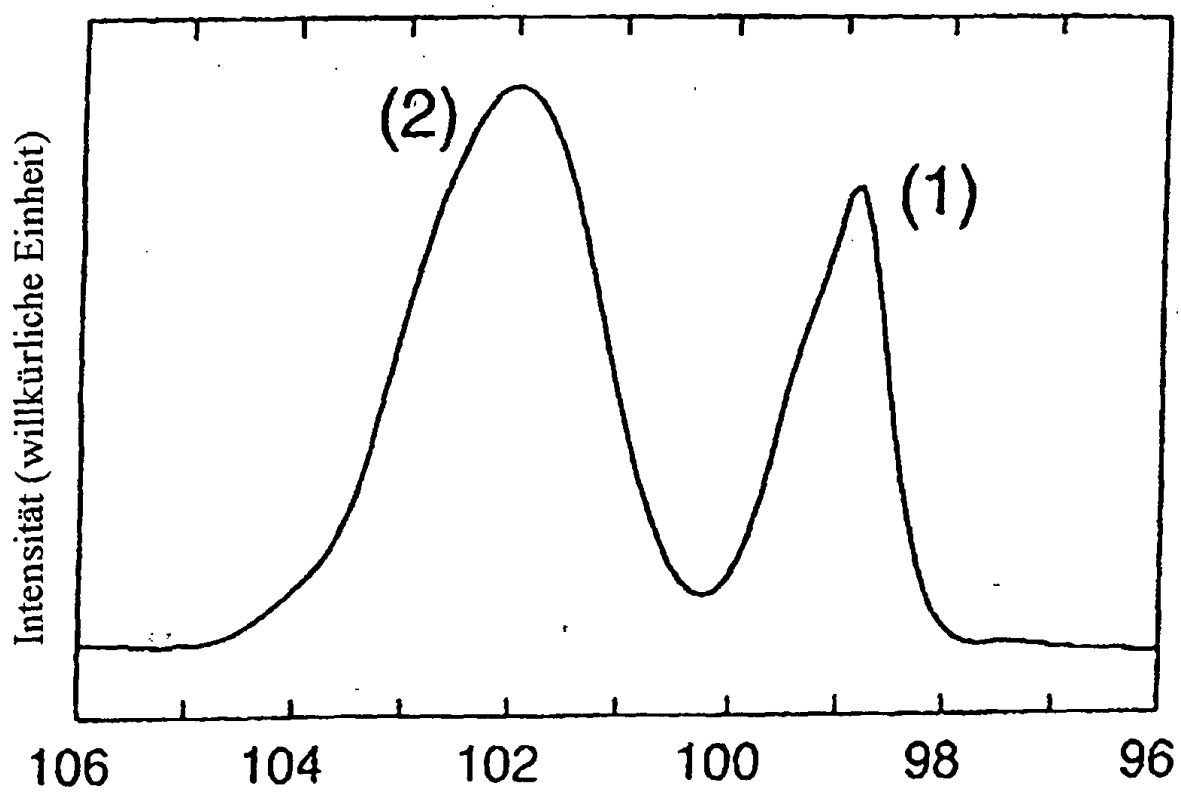

(2)
(1)
Intensität (willkürliche Einheit)
106
104
102
100
98
96
Bindungsenergie (eV)

FIG.4(a)

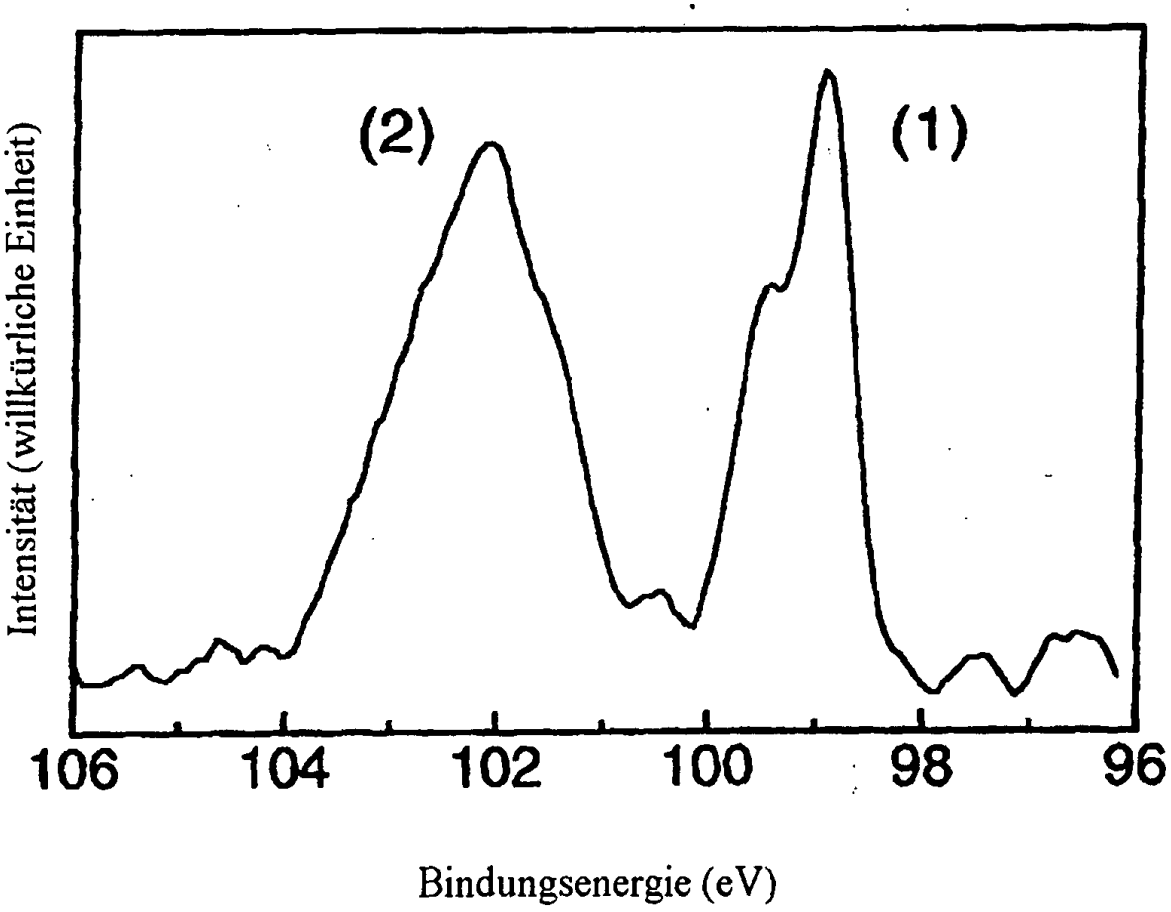

(2)
(1)
Intensität (willkürliche Einheit)
106
104
102
100
98
96
Bindungsenergie (eV)

FIG.4(b)

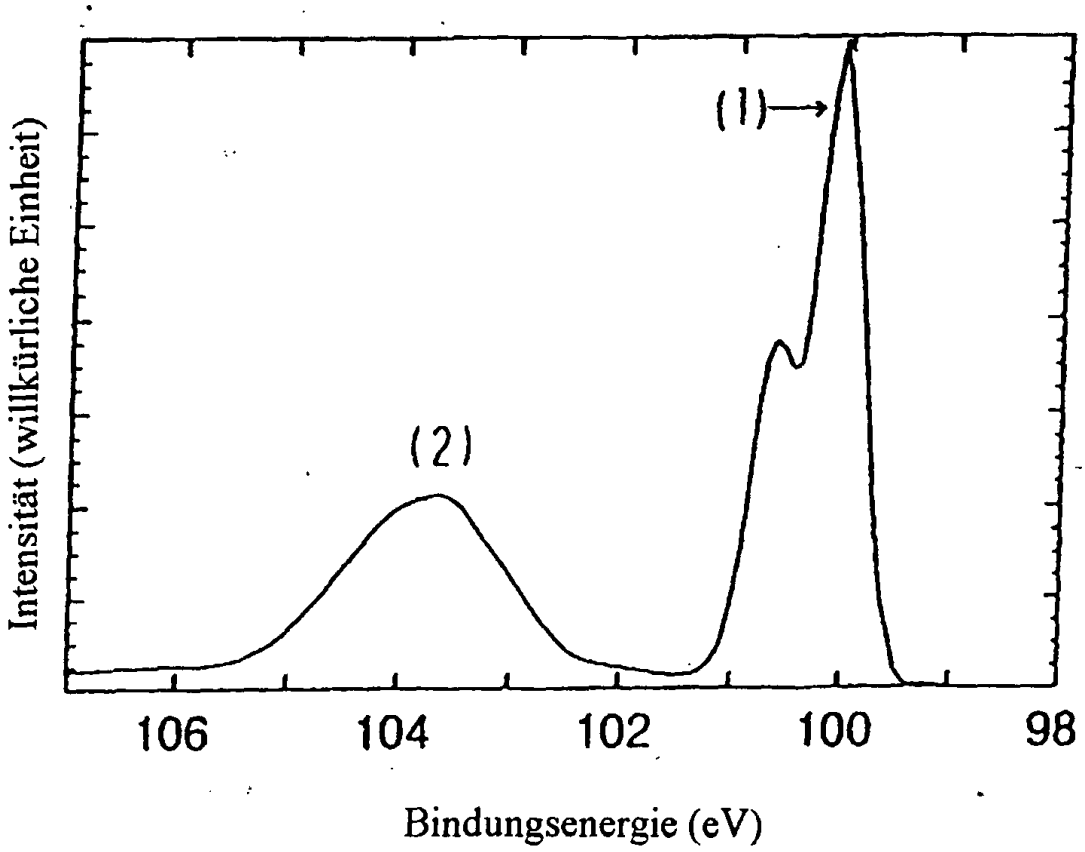
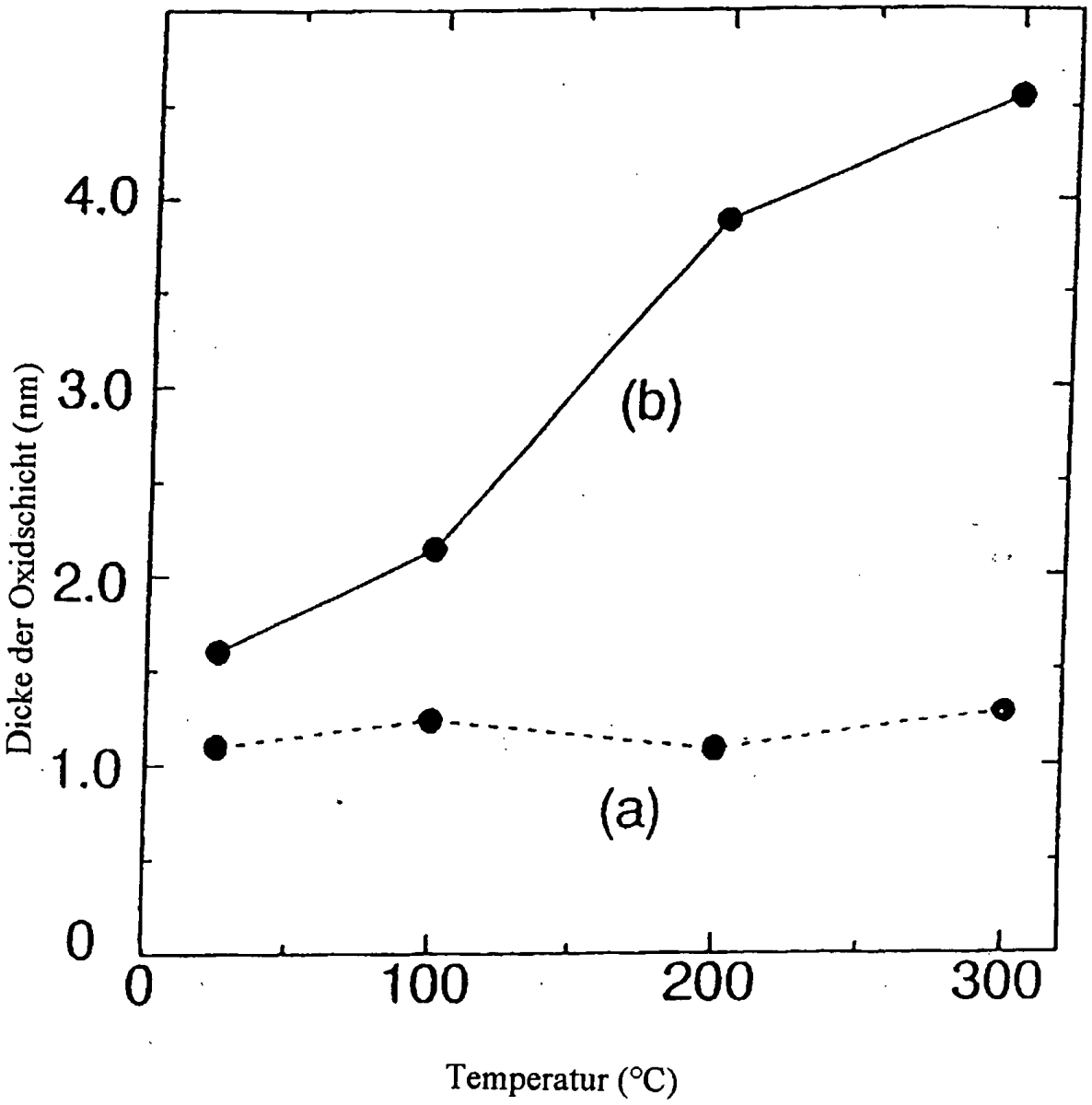

(1)
(2)
Intensität (willkürliche Einheit)
106
104
102
100
98
Bindungsenergie (eV)

FIG. 5




(a) Dickenänderung einer Oxidschicht, wenn auf der Siliciumoxidschicht keine Platinschicht vorhanden ist

(b) Dickenänderung einer Oxidschicht, wenn auf der Siliciumoxidschicht eine Platinschicht vorhanden ist

FIG. 6

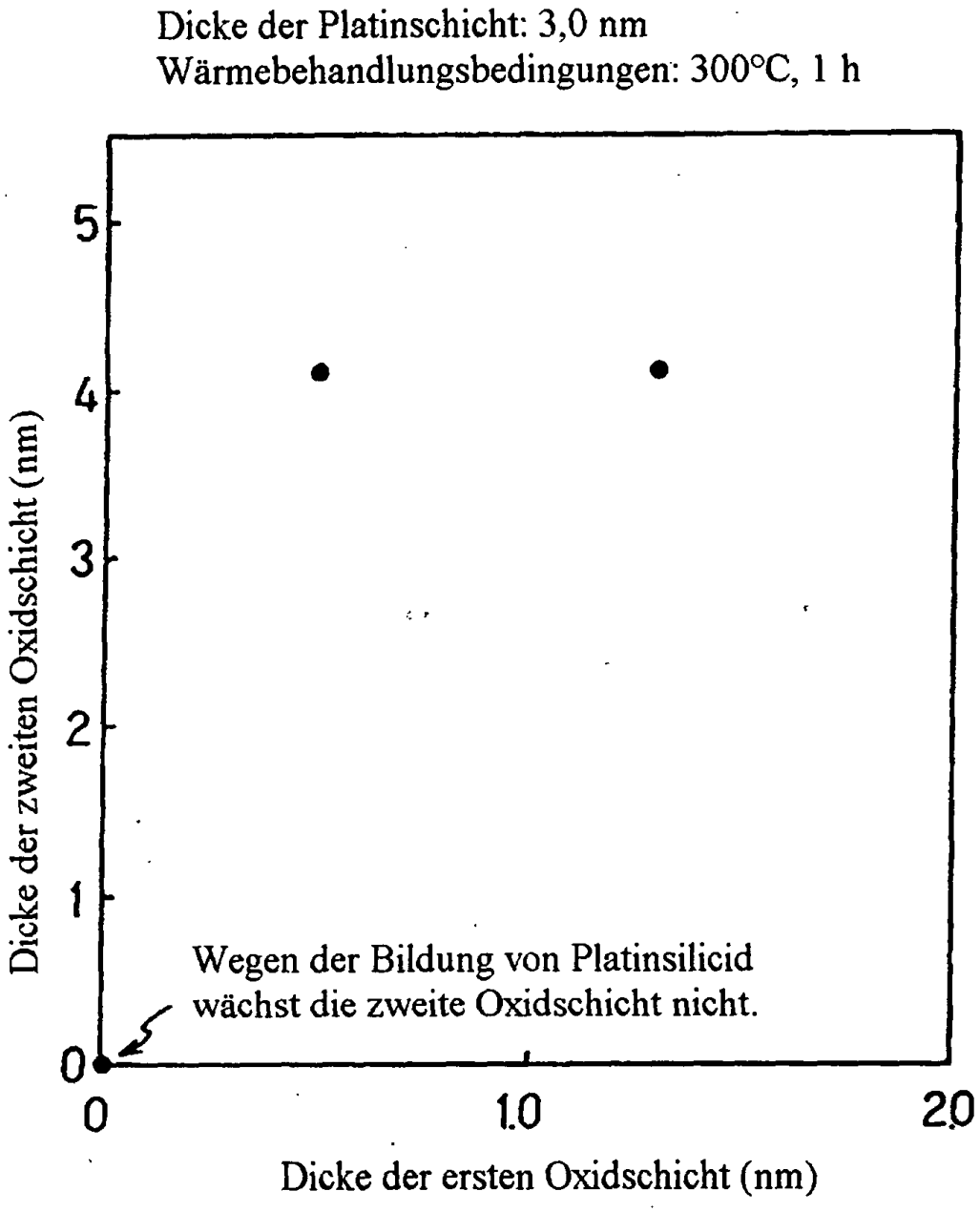

Dicke der Platinschicht: 3,0 nm
Wärmebehandlungsbedingungen: 300°C, 1 h
Dicke der zweiten Oxidschicht (nm)
5
4
3
2
1
0
Wegen der Bildung von Platinsilicid
wächst die zweite Oxidschicht nicht.
0
1.0
2.0
Dicke der ersten Oxidschicht (nm)

FIG. 7

Dicke der ersten Oxidschicht 1,1 nm (gebildet durch erhitzte konzentrierte Salpetersäure)
Wärmebehandlungsbedingungen:
300°C, (Platin), 400°C (Palladium), 1 h

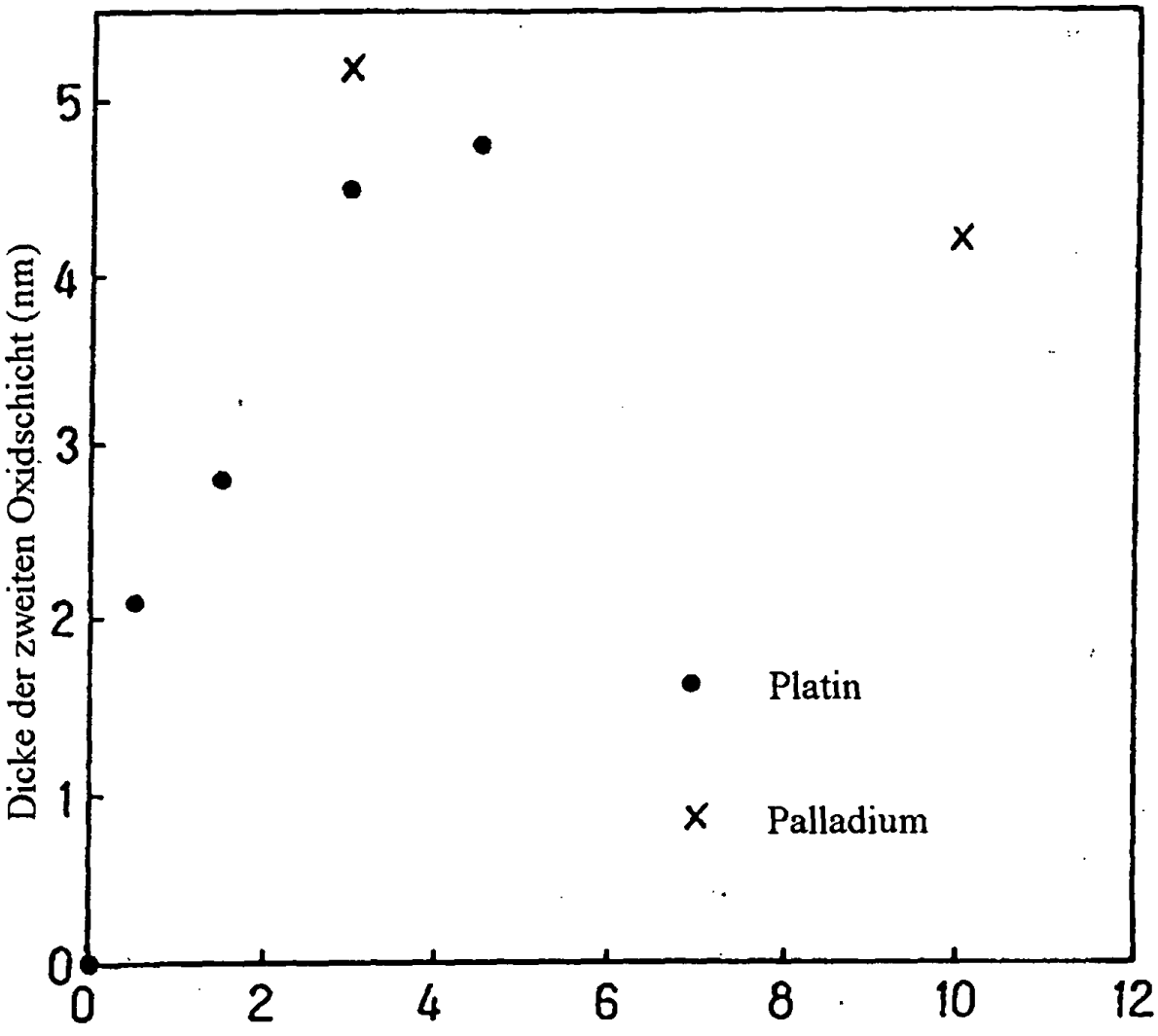



FIG. 8

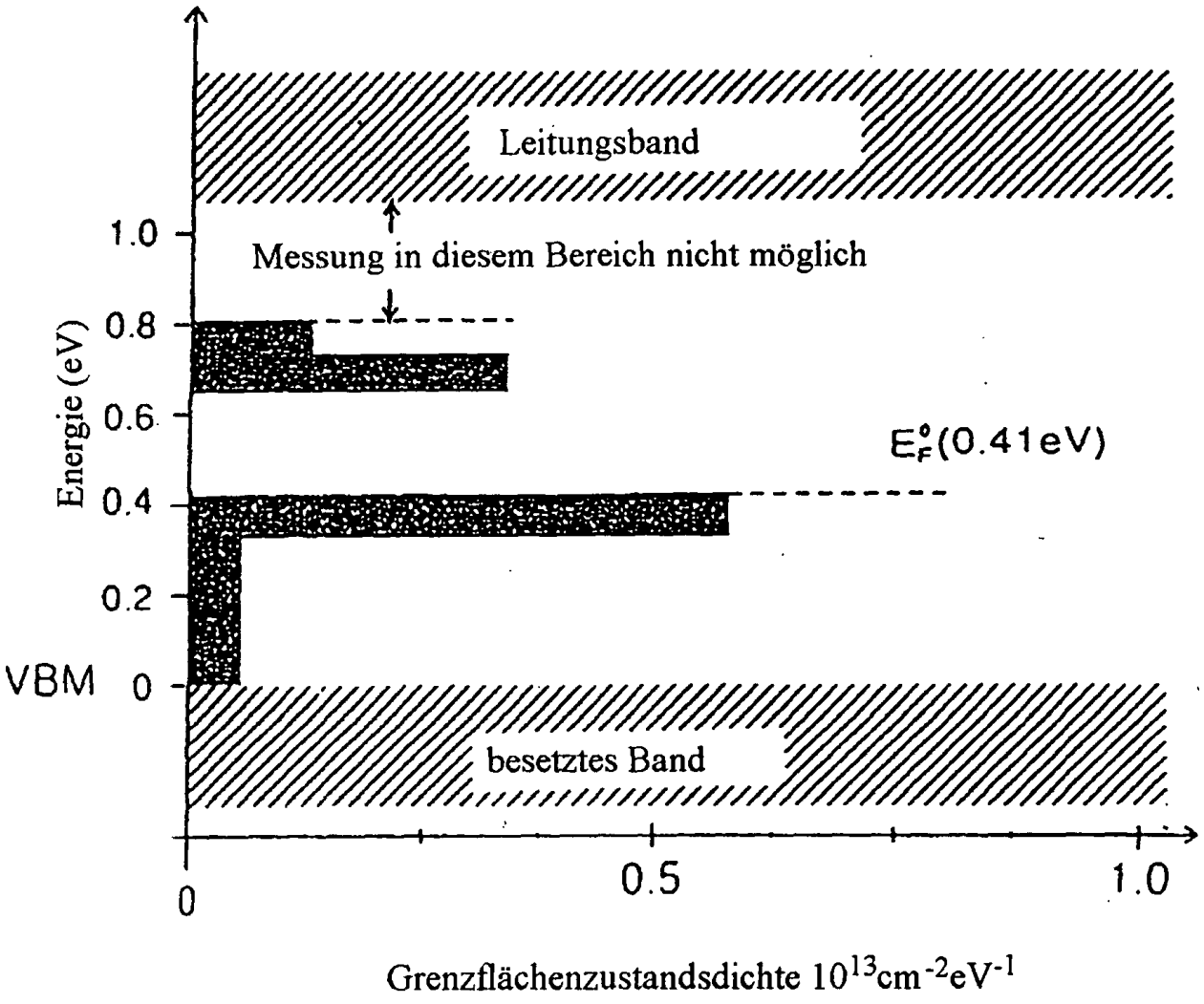

Leitungsband
Messung in diesem Bereich nicht möglich
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
VBM 0
Energie (eV)
$E_F^0$(0.41eV)
besetztes Band
0
0.5
1.0
Grenzflächenzustandsdichte $10^{13}cm^{-2}eV^{-1}$

FIG. 9

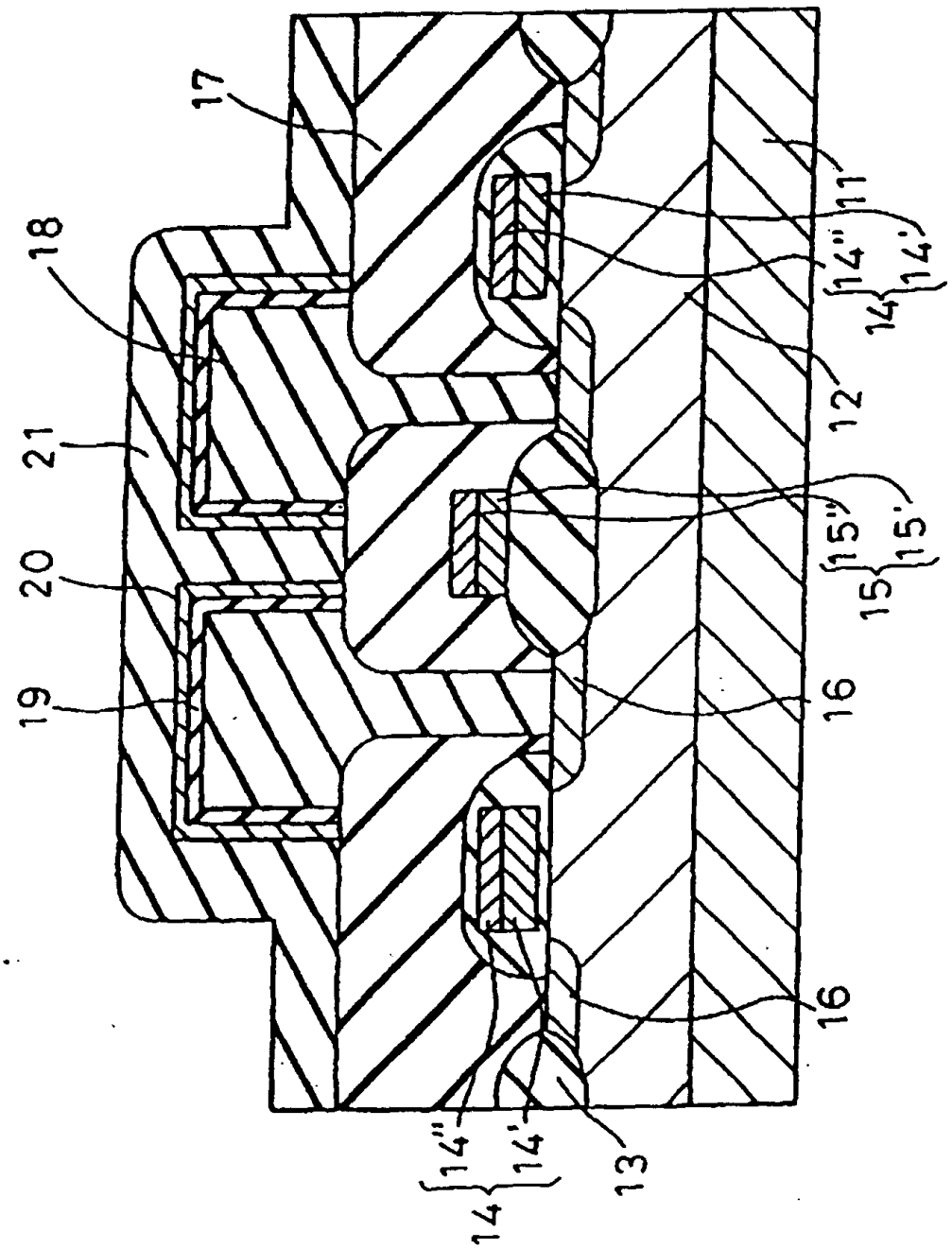



FIG. 10

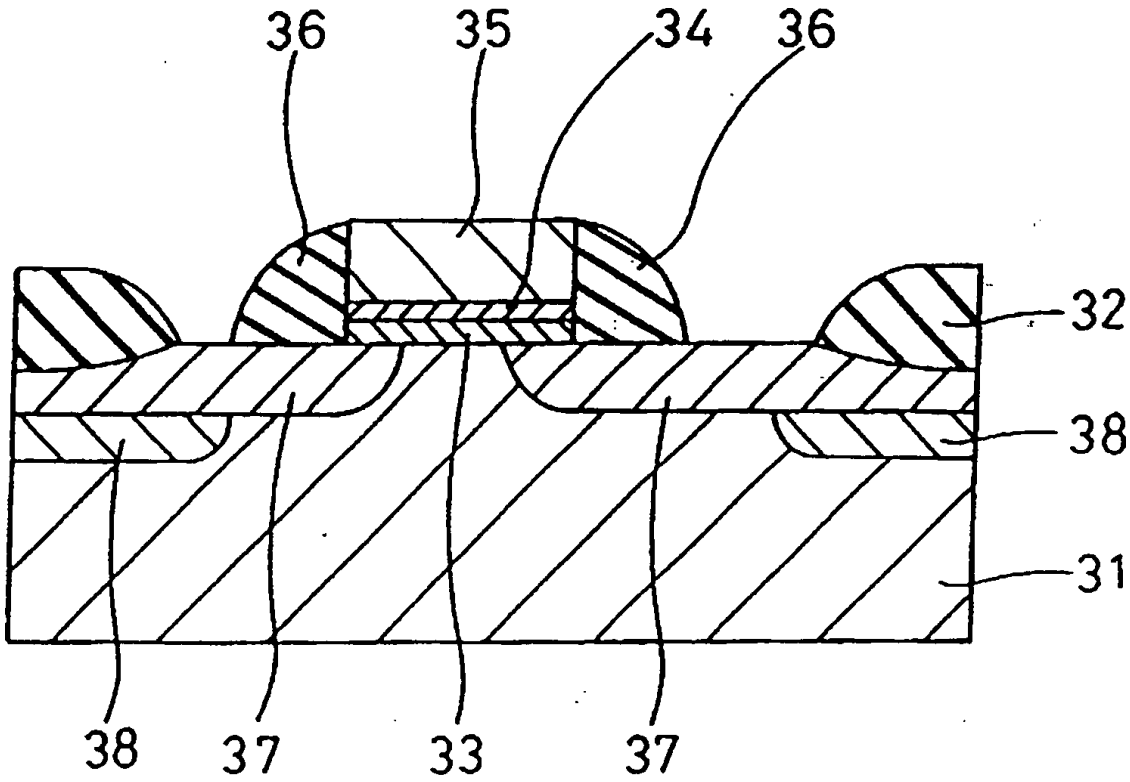



FIG. 11