

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第3578155号
(P3578155)

(45) 発行日 平成16年10月20日(2004.10.20)

(24) 登録日 平成16年7月23日(2004.7.23)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 L 21/316

F I
H O 1 L 21/316

S

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2002-197671 (P2002-197671)	(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6号
(22) 出願日	平成14年7月5日(2002.7.5)	(74) 代理人	100090125 弁理士 浅井 章弘
(65) 公開番号	特開2004-39990 (P2004-39990A)	(72) 発明者	西田 辰夫 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
(43) 公開日	平成16年2月5日(2004.2.5)	(72) 発明者	米川 司 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
審査請求日	平成15年7月8日(2003.7.8)	(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
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 被処理体の酸化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

所定のピッチで複数枚の被処理体が配列された所定の長さの処理容器内に O_2 と N_2 、 O と NO と NO_2 よりなる群から選択される1つ以上のガスからなる酸化性ガスと H_2 ガスよりなる還元性ガスとを前記被処理体の配列方向の一端側から導入して他端側に向けて流しつつ、表面に少なくともシリコン窒化膜とシリコンとが露出しているスタック構造を持つ被処理体の表面を酸化する酸化方法において、真空雰囲気下にて前記酸化性ガスと前記還元性ガスとの反応により発生した水酸基活性種と酸素活性種とを用いると共に、プロセス圧力を133Pa以下に設定し、プロセス温度を400℃以上に設定し、且つ前記還元ガス濃度を5～33%の範囲内に設定して前記酸化を行なうようにしたことを特徴とする被処理体の酸化方法。

10

【請求項2】

前記酸素活性種と前記水酸基活性種とを発生させるために、前記処理容器内に酸化性ガスと還元性ガスとをそれぞれ異なるガス供給系より別々に導入するようにした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】

前記プロセス温度は800～1000℃の範囲内であることを特徴とする請求項1または2記載の被処理体の酸化方法。

【請求項4】

前記窒化膜は、前記酸化処理により前記窒化膜の表面が酸化される厚さに見合った厚さ分

20

だけ予めその厚さが大きく形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の被処理体の酸化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体ウエハ等の被処理体の表面の窒化膜に対して酸化処理を施して酸化膜を形成する被処理体の酸化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

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、キャパシタや不揮発性メモリのフローティングゲートの絶縁膜等を形成する時に主に用いられる。

【0003】

この酸化処理を行なう方法には、圧力の観点からは、略大気圧と同等の雰囲気下の処理容器内で行なう常圧酸化処理方法と真空雰囲気下の処理容器内で行なう減圧酸化処理方法とがあり、また、酸化に使用するガス種の観点からは、例えば水素と酸素とを外部燃焼装置にて燃焼させることによって水蒸気を発生させてこの水蒸気を用いて酸化を行なうウェット酸化処理方法（例えば特開平 3 - 140453 号公報等）と、オゾンのみ、或いは酸素のみを処理容器内へ流すなどして水蒸気を用いずに酸化を行なうドライ酸化処理方法（例えば特開昭 57 - 1232 号公報等）とが存在する。

ところで、最近にあっては、耐熱性、絶縁性等の特性に優れていることから、例えば SiN（シリコン窒化膜）に代表される窒化膜の上層に酸化膜、例えば SiO₂ 膜を積層した構造の絶縁膜構造が注目されている。

この種の絶縁膜構造を作成するには、一般には、シリコン基板等の表面に形成されている SiN 膜上に熱 CVD（Chemical Vapor Deposition）により SiO₂ を堆積させることにより作成していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、上記したような熱 CVD により形成した SiO₂ 膜にあっては、ウエハ面内における膜厚の均一性がそれ程良好でないのみならず、分子、或いは原子レベルでの膜構造がそれ程緻密な構造となっていないために、現在要求されている半導体集積回路の設計仕様に対して、膜質がそれ程良好ではない、といった問題があった。

そこで、上記熱 CVD による SiO₂ 膜の成膜方法に代えて、SiN 膜の表面を直接的に熱酸化して緻密な構造の SiO₂ 膜を形成する方法が、例えば特開 2001 - 274154 号公報等に提案されている。

上記公報の熱酸化方法は、チャンバ内に酸素ガスと水素ガスを導入して両者を反応させ、この時発生する活性種によって SiN 膜の表面を熱酸化するようになっている。

【0005】

しかしながら、この種の熱酸化で SiO₂ 膜を形成する場合、良好な膜質や適正な膜厚を得るには、プロセス温度、プロセス圧力、水素ガスの濃度等のプロセス条件が非常に重要であり、上記公報で開示されているプロセス条件は、ウエハを 1 枚ずつ処理する、いわゆる枚葉式のチャンバに対応するものであって、一度に複数枚のウエハを処理する、いわゆるバッチ式の熱処理装置に対しては直接的には適用することができない、といった問題があった。

【0006】

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ある。本発明の目的は、窒化膜を熱酸化することにより膜質の良好な酸化膜及び窒化膜と酸化

10

20

30

40

50

膜の積層構造を得ることが可能な被処理体の酸化方法を提供することにある。尚、本発明は、本出願人が先に特願 2 0 0 1 - 1 2 8 3 5 0 号で提案した発明の応用発明である。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 に係る発明は、所定のピッチで複数枚の被処理体が配列された所定の長さの処理容器内に O_2 と N_2 、 O と NO と NO_2 よりなる群から選択される 1 つ以上のガスからなる酸化性ガスと H_2 ガスよりなる還元性ガスとを前記被処理体の配列方向の一端側から導入して他端側に向けて流しつつ、表面に少なくともシリコン窒化膜とシリコンとが露出しているスタック構造を持つ被処理体の表面を酸化する酸化方法において、真空雰囲気下にて前記酸化性ガスと前記還元性ガスとの反応により発生した水酸基活性種と酸素活性種とを用いると共に、プロセス圧力を 1 3 3 P a 以下に設定し、プロセス温度を 4 0 0 以上

10

以上に設定し、且つ前記還元ガス濃度を 5 ~ 3 3 % の範囲内に設定して前記酸化を行なう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。

これにより、複数枚の被処理体の表面の窒化膜を酸化するに際して、面間均一性が高く維持されて、しかも膜質の良好な酸化膜を得ることが可能となる。

【 0 0 0 8 】

この場合、例えば請求項 2 に規定するように、前記酸素活性種と前記水酸基活性種とを発生させるために、前記処理容器内に酸化性ガスと還元性ガスとをそれぞれ異なるガス供給系より別々に導入する。

【 0 0 0 9 】

20

また、例えば請求項 3 に規定するように、前記プロセス温度は 8 0 0 ~ 1 0 0 0 の範囲内である。

また、例えば請求項 4 に規定するように、前記窒化膜は、前記酸化処理により前記窒化膜の表面が酸化される厚さに見合った厚さ分だけ予めその厚さが大きく形成されている。

【 0 0 1 0 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明に係る被処理体の酸化方法の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。図 1 は本発明に係る酸化方法を実施するための被処理体の酸化装置の一例を示す構成図である。ここでは酸化性ガスとして酸素 (O_2) を用い、還元性ガスとして水素 (H_2) を用いる場合を例にとって説明する。

30

この酸化装置 2 は、内筒 4 と外筒 6 とよりなる石英製の 2 重管構造の縦型の所定の長さの処理容器 8 を有している。上記内筒 4 内の処理空間 S には、被処理体を保持するための支持手段としての石英製のウエハポート 1 0 が収容されており、このウエハポート 1 0 には被処理体としての半導体ウエハ W が所定のピッチで多段に保持される。尚、このピッチは、一定の場合もあるし、ウエハ位置によって異なっている場合もある。

【 0 0 1 1 】

この処理容器 8 の下方を開閉するためにキャップ 1 2 が設けられ、これには磁性流体シール 1 4 を介して貫通する回転軸 1 6 が設けられる。そして、この回転軸 1 6 の上端に回転テーブル 1 8 が設けられ、このテーブル 1 8 上に保温筒 2 0 を設け、この保温筒 2 0 上に上記ウエハポート 1 0 を載置している。そして、上記回転軸 1 6 は昇降可能なポートエレベータ 2 2 のアーム 2 4 に取り付けられており、上記キャップ 1 2 やウエハポート 1 0 等と一体的に昇降可能にしており、ウエハポート 1 0 は処理容器 8 内へその下方から挿脱可能になされている。尚、ウエハポート 1 0 を回転せずに、これを固定状態としてもよい。上記処理容器 8 の下端開口部は、例えばステンレス製のマニホールド 2 6 が接合されており、このマニホールド 2 6 には、流量制御された酸化性ガスと還元ガスとを処理容器 8 内へ導入するための酸化性ガス供給系 2 8 と還元性ガス供給系 3 0 がそれぞれ個別に設けられている。

40

【 0 0 1 2 】

具体的には、まず、上記酸化性ガス供給系 2 8 は、上記マニホールド 2 6 を貫通して設けられる酸化性ガスノズル 3 2 を有しており、このノズル 3 2 には途中に例えばマスフロー

50

コントローラのような流量制御器 3 4 を介設したガス供給路 3 6 が接続される。そして、このガス供給路 3 6 には、酸化性ガスとしてここでは例えば酸素を貯留する酸化性ガス源 3 8 が接続されている。

また、上記還元ガス供給系 3 0 は、同様に上記マニホールド 2 6 を貫通して設けられる還元性ガスノズル 4 0 を有しており、このノズル 4 0 には途中に例えばマスフローコントローラのような流量制御器 4 2 を介設したガス供給路 4 4 が接続される。そして、このガス供給路 4 4 には、還元性ガスとしてここでは例えば水素を貯留する還元性ガス源 4 6 が接続されている。

【 0 0 1 3 】

従って、上記各ノズル 3 2、4 0 より供給された各ガスは、内筒 4 内の処理空間 S である 10
ウエハの収容領域を上昇して天井部で下方へ折り返し、そして内筒 4 と外筒 6 との間隙内
を流下して排出されることになる。また、外筒 6 の底部側壁には、排気口 5 0 が設けられ
ており、この排気口 5 0 には、排気路 5 2 に真空ポンプ 5 4 を介設してなる真空排気系 5
6 が接続されており、処理容器 8 内を真空引きするようになっている。ここで処理空間 S
としてのウエハの収容領域と各ガスの導入位置との間の距離 H 1、具体的にはウエハの収
容領域の下端部、すなわちウエハポート 1 0 の下端部と各ノズル 3 2、4 0 の先端のガス
出口との間の距離 H 1 は所定の距離だけ離間されている。このように距離 H 1 を設けた第
1 の理由は、この距離 H 1 の長さを各ガスが上昇する間に、加熱ヒータ 6 2 により加熱さ
れてホットウォール状態になされた処理容器 8 からの放熱により、上記各ガスを予備的
20
に加熱させるためである。また、第 2 の理由は、距離 H 1 の長さに亘って両ガスが上昇す
る際に、これらの両ガスを良好に混合させるためである。

【 0 0 1 4 】

従って、上記距離 H 1 は、ウエハの収容領域（処理空間 S）における温度分布に悪影響を
与えないで、且つ導入された酸化性ガスと還元性ガスとの混合を十分に行う得る長さ、例
えば 1 0 0 mm 以上、好ましくは 3 0 0 mm 以上に設定する。また、処理容器 8 の外周に
は、断熱層 6 0 が設けられており、この内側には、加熱手段として加熱ヒータ 6 2 が設け
られて内側に位置するウエハ W を所定の温度に加熱するようになっている。

ここで、処理容器 8 の全体の大きさは、例えば成膜すべきウエハ W のサイズを 8 インチ、
ウエハポート 1 0 に保持されるウエハ枚数を 1 5 0 枚程度（製品ウエハを 1 3 0 枚程度、
ダミーウエハ等を 2 0 枚程度）とすると、内筒 4 の直径は略 2 6 0 ~ 2 7 0 mm 程度、外 30
筒 6 の直径は略 2 7 5 ~ 2 8 5 mm 程度、処理容器 8 の高さは略 1 2 8 0 mm 程度である
。

【 0 0 1 5 】

また、ウエハ W のサイズが 1 2 インチの場合には、ウエハポート 1 0 に保持されるウエハ
枚数が 2 5 ~ 5 0 枚程度の場合もあり、この時、内筒 4 の直径は略 3 8 0 ~ 4 2 0 mm 程
度、外筒 6 の直径は略 4 4 0 ~ 5 0 0 mm 程度、処理容器 8 の高さは略 8 0 0 mm 程度で
ある。そして、ウエハポート 1 0 の高さ H 2 は、ウエハ枚数に依存し、例えば 2 0 0 ~ 1
0 0 0 mm 程度の範囲内となる。尚、これらの数値は単に一例を示したに過ぎない。

尚、図中、6 4 はキャップ 1 2 とマニホールド 2 6 との間をシールするリング等のシー
40
ル部材であり、6 6 はマニホールド 2 6 と外筒 6 の下端部との間をシールするリング等
のシール部材である。

【 0 0 1 6 】

次に、以上のように構成された酸化装置を用いて行なわれる本発明方法について説明する
。

まず、未処理の多数枚の例えばシリコン基板よりなる半導体ウエハ W をウエハポート 1 0
に所定のピッチで多段に保持させ、この状態でポートエレベータ 2 2 を上昇駆動すること
により、ウエハポート 1 0 を処理容器 8 内へその下方より挿入し、処理容器 8 内を密閉す
る。この処理容器 8 内は予め予熱されており、また、例えば半導体ウエハ W の表面は酸化
処理の対象となる窒化膜、例えばシリコン窒化膜（SiN）が少なくとも前工程にて形成
されて、この窒化膜の表面が露出されている。また、表面構成にとっては、窒化膜とシリ 50

コン表面とが混在して露出している場合もある。

【 0 0 1 7 】

上述のようにウエハWが挿入されたならば、加熱ヒータ62への供給電圧を増加してウエハWを所定のプロセス温度まで昇温すると共に、真空排気系56により処理容器8内を真空引きする。

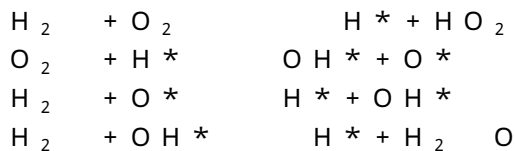
そして、これと同時に酸化性ガス供給系28の酸化性ガスノズル32から流量制御された酸素を処理容器8内へ導入すると共に、還元性ガス供給系30の還元性ガスノズル40から流量制御された水素を処理容器8内へ導入する。

このように、処理容器8内へ別々に導入された酸素と水素はこの処理容器8内を上昇しつつウエハWの直近で水素の燃焼反応を生じて、ウエハのシリコン窒化膜の表面、或いはシリコン窒化膜とシリコンとが表面に露出している場合にはシリコン窒化膜とシリコンの各表面を酸化することになる。この時の酸化プロセス条件は、ウエハ温度が400以上、例えば400～1000の範囲内、好ましくは下層の素子の耐熱性等を考慮して800～1000の範囲内、圧力は133Pa(1Torr)以下である。また、水素ガスの濃度(H₂濃度)は、供給ガスの総量に対して40%以下の濃度となるように設定する。

【 0 0 1 8 】

これにより、酸化レートをおある程度高く維持しつつ、酸化膜の面内均一性と膜質の特性とを共に大幅に向上させることが可能となる。

このように、減圧雰囲気下にて水素と酸素とを別々に処理容器8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。



【 0 0 1 9 】

このように、H₂及びO₂を別々に処理容器8内に導入すると、水素の燃焼反応過程においてO* (酸素活性種)とOH* (水酸基活性種)とH₂O (水蒸気)が発生し、これらによりウエハ表面の酸化が行なわれる。この場合、酸化膜の膜質の特性や膜厚の面内均一性及び面間均一性が改善された理由は、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。換言すれば、上述のような従来方法よりはプロセス圧力が遥かに低い真空雰囲気下にて酸化処理を行なうようにしたので、H₂ガスとO₂ガスが処理容器8内を上昇しつつ上記した一連の化学反応式で示す反応が徐々に進むので、ウエハWのどの高さ位置においても過不足のない状態でH₂Oが存在するような状態となり、このため酸化反応がウエハWのどの高さ位置においても略均等に行われ、この結果、特に膜厚の面間均一性も向上させることが可能となる。すなわち、上述のようにプロセス圧力を133Pa以下に設定して従来方法よりもかなり低く設定することにより、酸素と水酸基の活性種の寿命が共に長くなり、従って、この活性種が高さH2の処理空間Sに沿って流れる際に途中であまり消滅することなく、酸化反応に寄与しつつ上昇することになり、よって膜厚の面間均一性も向上する。

【 0 0 2 0 】

また、ここではH₂ガスとO₂ガスを直接的に処理空間Sに供給するのではなく、その下端部より距離H1だけ離れた所に供給するようにしているので、両ガスが距離H1の長さを上昇する間に、両ガスが十分に混合され、また、この距離H1の長さを上昇する間に、加熱ヒータ62により、或いは加熱ヒータ62により加熱されてホットウォール状態になった処理容器8からの熱により予備加熱されるので、これらの両ガスの活性化を促進することができる。

ここで、半導体ウエハWの表面に形成されているシリコン窒化膜(SiN)やシリコン表面が熱酸化されてシリコン酸化膜(SiO₂)が形成される状況について説明する。

【 0 0 2 1 】

図 2 は半導体ウエハの表面の全面がシリコン窒化膜により覆われている場合の状態を示し、図 3 は半導体ウエハの表面にシリコン窒化膜とシリコンとが共に露出している場合の状態を示している。図 2 に示す場合には、例えば不揮発性メモリのフローティングゲートの絶縁膜等として用いられる、 $\text{SiO}_2 - \text{SiN} - \text{SiO}_2$ の積層構造（ONO の 3 層構造）を製造する時の途中の工程として利用される。また、図 3 に示す場合には、ウエハ表面にスタック状（突状）にシリコン層の突部 70 が複数存在し、その突部 70 の上面にシリコン窒化膜（ SiN ）が形成されており、例えばシャロウトレンチ用のパターンとなっている。

【 0 0 2 2 】

10

本発明のように、酸化処理のために水酸基活性種と酸素活性種とを主体として用いることにより（ O_2 や H_2O 等よりも酸化に寄与する度合いが大きい）、従来の O_2 を使ったドライ酸化や H_2O を使うウェット酸化よりも遥かに強い酸化力を示し、このため、シリコン窒化膜（ SiN ）中の窒素（ N ）を抜き取って、そこに酸素（ O ）が入り込むことによって酸化が進んで行き、 SiO_2 膜が形成される。この場合、シリコンが表面に露出していれば、当然のこととしてこのシリコンも酸化されて SiO_2 膜が形成される。

図 2 に示す場合は、シリコン窒化膜の表面が酸化されてシリコン酸化膜（ SiO_2 ）が次第に形成されていく状況を示している。図 2 中において、シリコン窒化膜は、厚さ t に相当する量だけ酸化されてシリコン酸化膜が形成されている。この時、シリコン窒化膜よりもシリコン酸化膜の方が分子レベルでの密度が小さいので、全体の厚みが酸化前よりも増加している。また、この酸化処理によって減少するシリコン窒化膜の厚さ t は、当然のこととして酸化時間に依存する。

20

図 4 は熱酸化時のシリコン窒化膜とシリコン酸化膜の厚さの変化を示すグラフである。ここでは、厚さが 148 nm のシリコン窒化膜を本発明方法で熱酸化した時の両膜厚の変化を示しており、最大 103 分まで行った。この時のプロセス条件は、温度は 1000°C 、圧力は 47 Pa 、 H_2 濃度（全供給ガス量に対する H_2 ガスの供給量）は 10% である。このグラフから明らかなように、熱酸化時間が長くなるに従って、シリコン窒化膜が酸化されるので、この厚さは小さくなり、代わりに熱酸化により発生したシリコン酸化膜の膜厚が次第に大きくなって行く。この時の酸化のレートはプロセス条件によって異なるのは勿論である。

30

【 0 0 2 3 】

このように、シリコン窒化膜の膜厚は、その表面が次第に酸化されて小さくなって行くので、例えば図 2 に示したような、いわゆる ONO 3 層構造を形成する場合にのように、最終的に集積回路素子が製造された時に維持されるべきシリコン窒化膜の膜厚の目標値よりも、厚さ t だけ製造途中ではシリコン窒化膜の厚さを余分に厚く形成しておく。すなわち、図 2 中において、酸化前のシリコン窒化膜の厚さは、熱酸化される厚さ t に見合った厚さ分だけ、設計値よりも予めその厚さを大きく形成しておく。

【 0 0 2 4 】

< H_2 濃度の依存性 >

40

H_2 濃度の依存性について評価を行ったので、その評価結果について説明する。

図 3 に戻って、いわゆるスタック構造のようにシリコン窒化膜とシリコンとが表面に露出している場合には、シリコン窒化膜とシリコン層の各表面にシリコン酸化膜 72 が形成される。ここでシリコン窒化膜上に形成されるシリコン酸化膜の厚さ $D1$ と、シリコン層上に形成されるシリコン酸化膜の厚さ $D2$ は、プロセス条件によって異なる場合が生ずる。

図 5 及び図 6 は H_2 濃度を変更した時の Si 上及び SiN 上における SiO_2 膜の膜厚依存性を示すグラフであり、図 5 は横軸に H_2 濃度を縦軸に SiO_2 膜の膜厚をそれぞれ取っており、図 6 は横軸に Si 上の SiO_2 膜の膜厚を、縦軸に SiN 上の SiO_2 膜の膜厚をそれぞれ取っている。図 5 に示す場合のプロセス条件は、温度が 900°C 、圧力が 47 Pa 、プロセス時間が 20 分である。また、図 6 に示す場合のプロセス条

50

件は、プロセス温度が1000、圧力が47Paである。

【0025】

まず、図5に示すように、 H_2 濃度を5～80%程度まで次第に増加した場合、Si上の SiO_2 膜もSiN上の SiO_2 膜も共に、膜厚(成膜レート)は次第に増加して H_2 濃度が略40%をピークとして減少に転じている。従って、 SiO_2 膜の成膜レートを考慮した場合には、 H_2 ガスの使用量が少なく済むことから、 H_2 濃度(H_2 ガスの濃度)は40%以下に設定するのがよいことが判明する。

更に、SiN上の SiO_2 膜の膜厚とSi上の SiO_2 膜の膜厚の差 m (図3及び図5参照)は、 H_2 濃度が少ない程小さく、 H_2 濃度が大きくなる程大きくなっている。この点に関して、図6において、 H_2 濃度が大きくなる程、両膜厚の比が1:1となる45度方向の点線74から遠く離れていることから判る。

10

【0026】

ここでプロセス条件としては、より緻密な膜質の優れたシリコン酸化膜を得るには、シリコンに対する酸化力とシリコン窒化膜に対する酸化力を比較した場合、シリコン窒化膜に対する酸化力が相対的に大きい方が望ましい。換言すれば、上記膜厚の差 m がより小さい方が望ましいので、上記 H_2 濃度は、膜厚の差 m がより小さい範囲、すなわち好ましくは5～33%の範囲内がよく、更に好ましくは5～10%の範囲が非常に優れていることが判明する。このように H_2 濃度をより小さくすることにより、活性種によって作られる緻密で且つ膜質の良好な SiO_2 膜の占める割合を大きくすることができる。

【0027】

20

また更に、前述したように図3に示すようなスタック構造の表面に SiO_2 膜を形成する際には、膜厚D1と膜厚D2とをできるだけ同じとなるようにしてこの部分に段差が生ずるのを防止する必要があることから、この点からも H_2 濃度が少ない方がよく、好ましくは5～33%の範囲内、より好ましくは5～10%の範囲であることが確認できる。

【0028】

<プロセス圧力の依存性>

次に、シリコン窒化膜上に形成される酸化膜の厚さのプロセス圧力に対する依存性について検討したので、その評価結果について説明する。

図7はシリコン窒化膜上に形成される酸化膜の膜厚及びこの面内均一性のプロセス圧力に対する依存性を示すグラフ、図8はSi上に形成される SiO_2 膜の膜厚とSiN上に形成される SiO_2 膜の膜厚の圧力依存性を示すグラフである。尚、図7に示す膜厚のグラフには、面間均一性を併記してある。ここでグラフ中においてTOPはウエハポートの上段に位置したウエハを示し、CTRはウエハポートの中段に位置したウエハを示し、BTMはウエハポートの下段に位置したウエハを示す。また、プロセス条件は、図7ではプロセス温度が900、 H_2 ガス流量が0.6リットル/min、 O_2 ガス流量が1.2リットル/min、プロセス時間は60分である。図8ではプロセス温度が1000、 H_2 濃度が33%である。

30

【0029】

まず、図7に示すグラフから明らかなように、膜厚の面内均一性及び面間均一性ともに、プロセス圧力が低くなる程向上している。そして、今後、酸化プロセスにおいて必要になると予測される数値、すなわち面内均一性が略 $\pm 0.8\%$ で、且つ面間均一性が略 $\pm 6\%$ を満足するには、プロセス圧力を133Pa(1Torr)以下に設定する必要があることが判明した。

40

また、図8から明らかなように、プロセス圧力を133Paと47PaについてSi上の SiO_2 膜とSiN上の SiO_2 膜の膜厚を比較したところ、両膜厚の比は、プロセス圧力が133Paの近傍では略1:1(波線74)に近く、プロセス圧力が133Paよりも小さくなると、Si上の SiO_2 膜の膜厚が比較的小さくなっている。従って、プロセス圧力が133Pa以下ならば、上述のように、バッチ処理において膜厚の面間均一性及び面内均一性を高く維持でき、しかも、必要な場合にはSi上に形成する SiO_2 膜とSiN上に形成する SiO_2 膜の膜厚比も適宜選択できることが判明する。

50

【0030】

<プロセス温度の依存性>

次に、シリコン窒化膜上に形成される酸化膜の厚さのプロセス温度に対する依存性について検討したので、その評価結果について説明する。

図9はプロセス温度とシリコン窒化膜上に形成されるシリコン酸化膜の膜厚との関係を示すグラフ、図10は温度を変化した時のSi上及びSiN上におけるSiO₂膜の膜厚依存性を示すグラフである。

図9に示す場合のプロセス条件は、圧力が47Pa、H₂濃度が33%、プロセス時間は20分である。図10に示す場合には、圧力が47Pa、H₂濃度が33%であり、950と1000の2種類の温度を設定した。

10

【0031】

図9に示すグラフから明らかなように、SiO₂膜は温度400にて膜厚が1nm程度できており、これより温度が上昇するに従って2次曲線的に膜厚が増加しており、1000において膜厚は15nmに達している。また、温度が400よりも低いと活性種が発生しないためにシリコン窒化膜を酸化することがほとんどできない。

従って、シリコン窒化膜を活性種で熱酸化してシリコン酸化膜を形成するためには、プロセス温度を400~1000の範囲内に設定する必要があることが判明する。特に、膜厚よりも求められる成膜レートを勘案すればプロセス温度は800~1000の範囲内に設定することが好ましい。

【0032】

20

特に、プロセス温度を950と1000に固定してSi上に形成されるSiO₂膜の膜厚とSiN上に形成されるSiO₂膜の膜厚をを比較したところ、図10に示すように略3:4~2:3の割合でSi上のSiO₂膜の方が厚く形成される状態で、薄膜が形成されており、良好な結果が得られることが判明した。また、温度750、800及び850においても図10にて説明した実験と同様な実験を行ったところ、同様な結果を得ることが確認できた。

尚、以上の実施例では酸化性ガスとしてO₂ガスを用い、還元性ガスとしてH₂ガスを用いた場合を例にとって説明したが、酸化性ガスとしてはO₂、N₂O、NO、NO₂よりなる群から選択される1つ以上のガスを用いることができる。

【0033】

30

この場合にも、ウエハ表面の酸化反応には、前述したように還元性ガスの燃焼過程に生ずる酸素活性種と水酸基活性種が主として寄与することになる。また、ガスとしてO₂やH₂以外の上記ガスを用いた場合にも、ウエハ温度及びプロセス圧力などのプロセス条件は前述のようにO₂とH₂とを用いた場合と略同様に設定すればよい。

また、本発明方法は、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。

【0034】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の被処理体の酸化方法によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。

40

複数枚の被処理体の表面の窒化膜を酸化するに際して、面間均一性が高く維持されて、しかも膜質の良好な酸化膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る酸化方法を実施するための被処理体の酸化装置の一例を示す構成図である。

【図2】半導体ウエハの表面の全面がシリコン窒化膜により覆われている場合の状態を示す図である。

【図3】半導体ウエハの表面にシリコン窒化膜とシリコンとが共に露出している場合の状態を示す図である。

【図4】熱酸化時のシリコン窒化膜とシリコン酸化膜の厚さの変化を示すグラフである。

50

【図5】 H_2 濃度を変更した時のSi上及びSiN上における SiO_2 膜の膜厚依存性を示すグラフである。

【図6】 H_2 濃度を変更した時のSi上及びSiN上における SiO_2 膜の膜厚依存性を示すグラフである。

【図7】シリコン窒化膜上に形成される酸化膜の膜厚及びこの面内均一性のプロセス圧力に対する依存性を示すグラフである。

【図8】Si上に形成される SiO_2 膜の膜厚とSiN上に形成される SiO_2 膜の膜厚の圧力依存性を示すグラフである。

【図9】プロセス温度とシリコン窒化膜上に形成されるシリコン酸化膜の膜厚との関係を示すグラフである。

10

【図10】温度を変化した時のSi上及びSiN上における SiO_2 膜の膜厚依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

2 酸化装置

4 内筒

6 外筒

8 処理容器

12 支持手段（ウエハポート）

28 酸化性ガス供給系

30 還元性ガス供給系

32 酸化性ガスノズル

38 酸化性ガス源

40 還元性ガスノズル

46 還元性ガス源

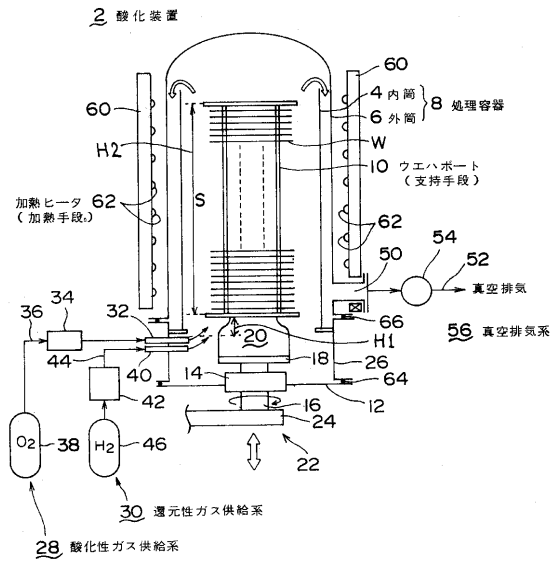
56 真空排気系

62 加熱ヒータ（加熱手段）

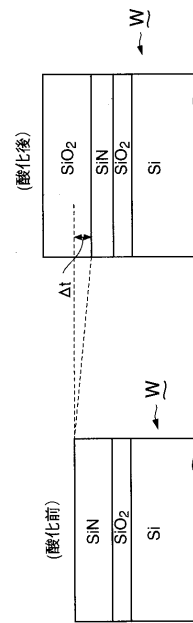
W 半導体ウエハ（被処理体）

20

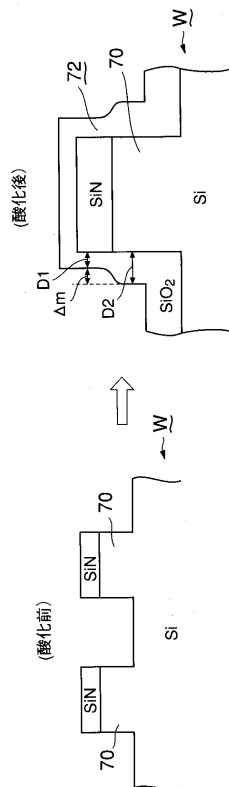
【図 1】



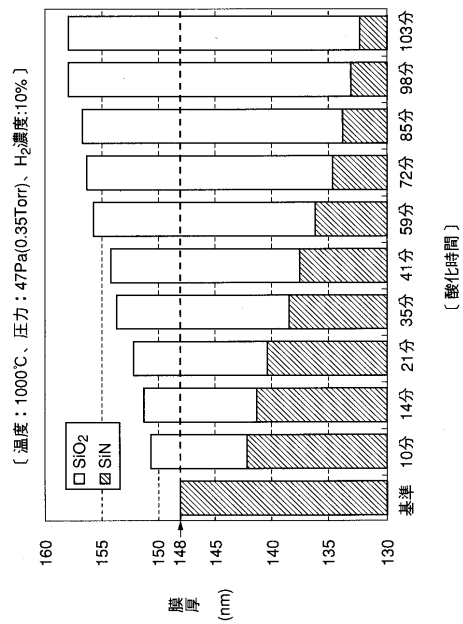
【図 2】



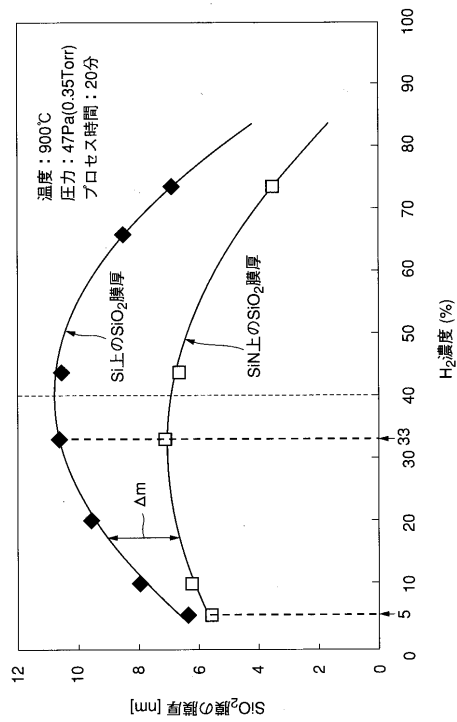
【図 3】



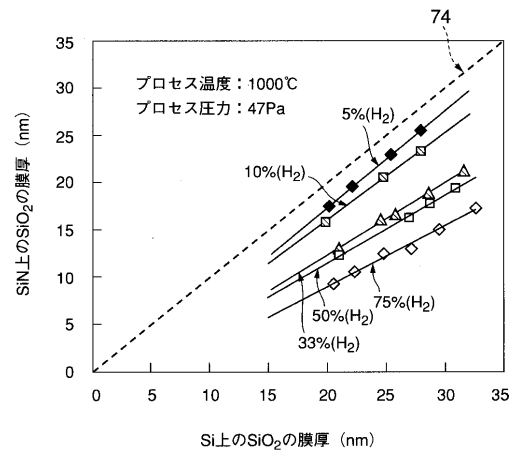
【図 4】



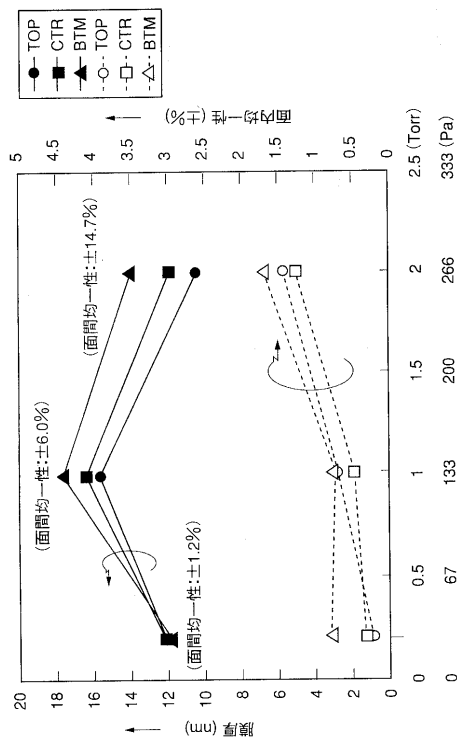
【図5】



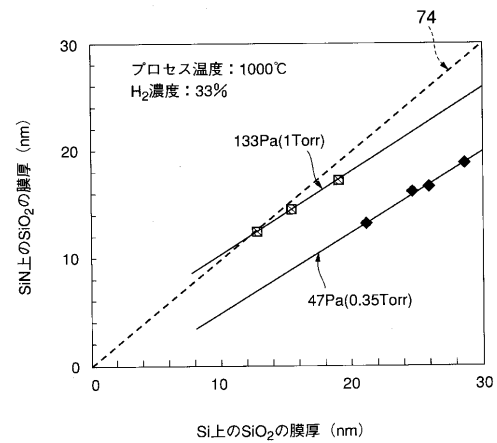
【図6】



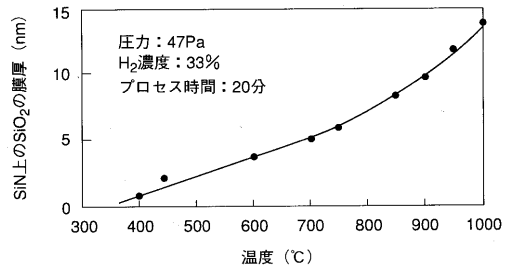
【図7】



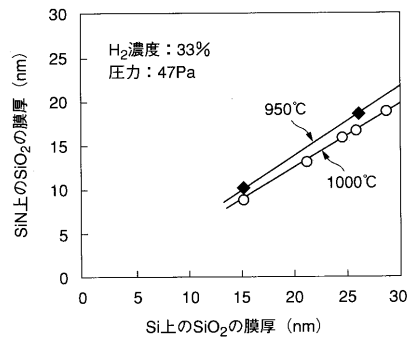
【図8】



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 享

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

審査官 和瀬田 芳正

(56)参考文献 特開2002-176052(JP,A)
国際公開第00/24049(WO,A1)
特開2001-274154(JP,A)
特開2002-353214(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
H01L 21/316