



(21)申請案號：098136394

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl. : H01L21/316 (2006.01)

H01L21/67 (2006.01)

(30)優先權：2008/10/29 日本

JP2008-278089

2009/07/30 日本

JP2009-178309

2008/11/20 日本

JP2008-296581

(71)申請人：日立國際電氣股份有限公司(日本)HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC. (JP)
日本(72)發明人：赤江尚德 AKAE, NAONORI (JP)；廣瀨義朗 HIROSE, YOSHIRO (JP)；高澤裕真
TAKASAWA, YUSHIN (JP)；太田陽介 OTA, YOSUKE (JP)

(74)代理人：何金塗；王彥評

(56)參考文獻：

CN 101032006A

US 2002/0182893A1

US 2006/0281337A1

審查人員：徐依屏

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：15 共 0 頁

(54)名稱

半導體裝置之製造方法及基板處理裝置

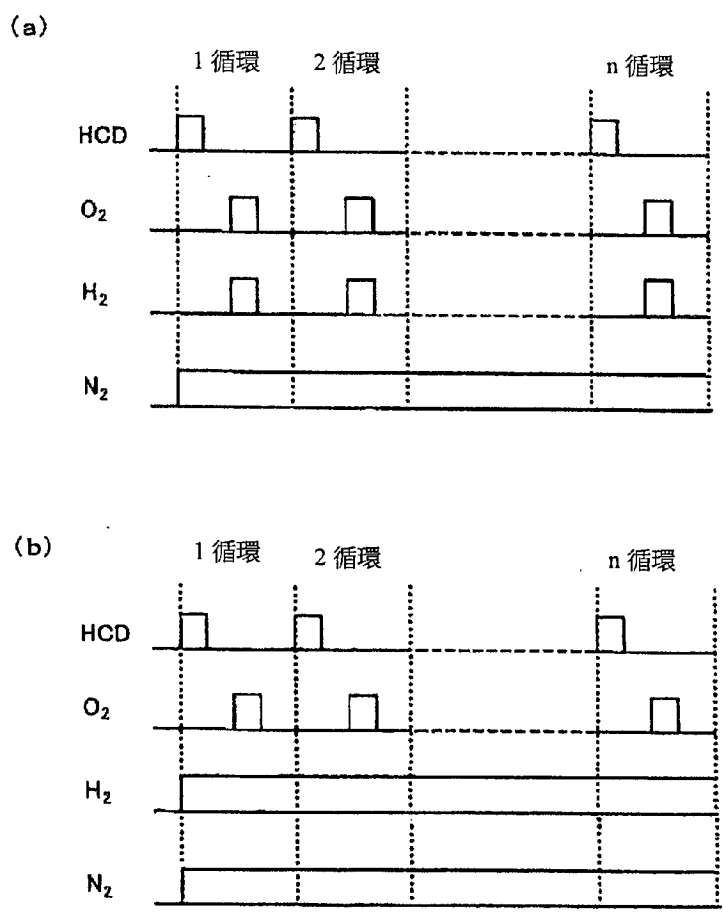
METHOD OF MANUFACTURING A SEMICONDUCTOR DEVICE AND A DEVICE FOR TREATING
SUBSTRATE

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種半導體裝置之製造方法及基板處理裝置，其能將膜中之碳、氫、氮、氯等不純物濃度極低的絕緣膜以低溫予以形成。具有藉由交替地重複進行以下製程來在基板上形成既定膜厚的氧化膜的製程：利用將含有既定元素的原料氣體供給至已收納基板的處理容器內，在基板上形成含有既定元素層的製程；及利用將含氧氣體及含氫氣體供給至已設定為低於大氣壓壓力的處理容器內，將含有既定元素層改質為氧化層的製程；含氧氣體為氧氣或臭氧氣體，含氫氣體為氫氣或氘氣，在形成氧化膜的製程中，將基板溫度定為 400°C 以上、700°C 以下。

The purpose of the present invention is to provide a method of manufacturing a semiconductor device and a device for processing substrate, which can form an insulation film with extremely low impurity concentration of carbon, hydrogen, nitrogen and chlorine at a low temperature. The method comprises a process of forming an oxide film with a determined film thickness on a substrate, which alternately repeats: a process of forming a layer including determined elements on the substrate by supplying a source gas including determined elements to a treating container that has accommodated the substrate, and a process of modifying the layer including determined elements into an oxide layer by supplying a oxygen-including gas and a hydrogen-including gas to the treating container that has been set at a pressure lower than atmospheric pressure. The oxygen-including gas is an oxygen gas or an ozone gas. The hydrogen-including gas is a hydrogen gas or a deuterium gas. The temperature of the substrate is set to 400°C or more and 700°C or less in the process of forming the oxide layer.

第 4 圖



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包含在基板上形成薄膜之製程的半導體裝置之製造方法、及基板處理裝置。

【先前技術】

快閃記憶體具備以絕緣膜所包圍的電子累積區域(浮置閘極(floating gate))，其動作原理，係與藉由透過薄隧道氧化膜之電子交換來進行寫入資訊同時地，利用該薄氧化膜的絕緣性而長時間地保持電子來保有記憶。已記憶在快閃記憶體的資訊，必須是即使不執行來自外部的動作亦能保持長達十年的時間，使得對被稱為浮置閘極之圍繞電荷累積區域的絕緣膜之要求十分嚴格。已設置在用於控制記憶胞元(memory cell)動作的浮置閘極及控制閘極之間的層間絕緣層，係使用一般稱為ONO氧化膜(SiO_2)/氮化膜(Si_3N_4)/氧化膜(SiO_2)之積層構造，其被認為具有高漏電流特性。

過去以來，ONO積層構造中之 SiO_2 絕緣膜形成，係使用例如 SiH_2Cl_2 氣體及 N_2O 氣體、利用CVD法、在 800°C 附近的高溫所進行，但是隨著裝置(device)進一步微細化，造成ONO積層膜中之氮化膜的電容低下，因此從確保電容的觀點，正在檢討採用高介電體膜來取代氮化膜層。由於在高介電體膜上形成 SiO_2 絕緣膜會抑制高介電體膜的結晶化，所以必須以低於高介電體膜形成溫度的低溫來予以形成。

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

在形成 SiO_2 絕緣膜的情況，有下述傾向：在形成膜時所使用的原料中所包含之矽(Si)及氧(O)以外的原子會隨著形成溫度的低溫化而殘留在膜中作為不純物。因此，使用有機原料氣體在低溫形成 SiO_2 絕緣膜的情況，有下述問題：被包含在有機原料氣體分子之碳(C)、氫(H)、氮(N)等會殘留在 SiO_2 絕緣膜中作為不純物。又，即使是在使用無機原料氣體的情況，亦有下述問題：被包含在原料的氫(H)、氯(Cl)等會殘留在膜中作為不純物。由於該等不純物會使所形成的絕緣膜膜質顯著地劣化，所以必須有將膜中不純物濃度低的良質絕緣膜以低溫予以形成的技術。

因此，本發明的目的在於提供一種半導體裝置之製造方法及基板處理裝置，其能夠解決上述課題，能夠將膜中之碳、氫、氮、氯等不純物濃度極低的絕緣膜以低溫予以形成。

[用以解決課題的手段]

本發明之一態樣係提供一種半導體裝置之製造方法，其具有藉由交替地重複進行以下製程來在基板上形成既定膜厚的氧化膜的製程：利用將含有既定元素的原料氣體供給至已收納前述基板的處理容器內，在前述基板上形成含有既定元素層的製程；及利用將含氧氣體及含氫氣體供給至已設定為低於大氣壓壓力的前述處理容器內，將前述含有既定元素層改質為氧化層的製程；前述含氧氣體為氧氣或臭氧氣體，前述含氫氣體為氫氣或氘氣，在形成前述氧化膜的製程中，將前述基板溫度定為 400°C 以上、 700°C 以

下。

本發明之其他態樣係提供一種半導體裝置之製造方法，其具有藉由交替地重複進行以下製程來在基板上形成既定膜厚的氧化矽膜的製程：利用將含有矽的原料氣體供給至已收納前述基板的處理容器內，在前述基板上形成含矽層的製程；及利用將含氧氣體及含氫氣體供給至已設定為低於大氣壓壓力的前述處理容器內，將前述含矽層改質為氧化矽層的製程；前述含氧氣體為氧氣或臭氧氣體，前述含氫氣體為氫氣或氘氣，在形成前述氧化矽膜的製程中，將前述基板溫度定為 400°C 以上、 700°C 以下。

本發明之另一態樣係提供一種基板處理裝置，其具有：處理容器，係收納基板；加熱器，係加熱前述處理容器內；原料氣體供給系統，係將含有既定元素之原料氣體供給至前述處理容器內；含氧氣體供給系統，係作為含氧氣體將氧氣或臭氧氣體供給至前述處理容器內；含氫氣體供給系統，係作為含氫氣體將氫氣或氘氣供給至前述處理容器內；壓力調整部，係調整前述處理容器內的壓力；及控制器，係藉由交替地重複進行：利用將前述原料氣體供給至已收納基板的前述處理容器內，在前述基板上形成含有既定元素層，利用將前述含氧氣體及前述含氫氣體供給至已設定為低於大氣壓壓力的前述處理容器內，將前述含有既定元素層改質為氧化層，來在前述基板上形成既定膜厚的氧化膜，同時以使形成前述氧化膜時之前述基板的溫度成為 400°C 以上、 700°C 以下的方式控制前述原料氣體供給系統、前述含氧氣體供給系統、前述含氫氣體供給系統、

前述壓力調整部、及前述加熱器。

[發明的效果]

藉由本發明，便能提供一種半導體裝置之製造方法及基板處理裝置，其能膜中之碳、氫、氮、氧等不純物濃度極低的絕緣膜以低溫予以形成。

【實施方式】

[用於實施發明之最佳形態]

過去，向來是在氧化膜之低溫成膜中使用有機系原料，但是本發明人等針對使用無機系原料以低溫來形成氧化膜的方法進行專心研究。其結果是得知如下知識，藉由將下列製程設為 1 循環：利用將含有既定元素的原料氣體供給至經收納基板的處理容器內，在基板上形成原料之吸附層或既定元素之層(以下稱為含有既定元素層)的製程；及利用在將處理容器內的壓力設定為比大氣壓低的壓力之狀態下將含氧氣體及含氫氣體供給至處理容器內，將經形成在基板上之含有既定元素層改質為氧化層的製程；執行該循環至少 1 次以上，可在基板上形成既定膜厚的氧化膜。在此，「原料之吸附層」係指除了原料分子之連續的吸附層以外，亦包含不連續的吸附層。「既定元素之層」係指除了由既定元素所構成之連續的層以外，亦包含不連續的層、及其重疊而成的薄膜。又，亦有將由既定元素所構成之連續的層稱為薄膜的情況。

在基板上形成含有既定元素層(原料之吸附層或既定元素之層)之製程，係在產生 CVD(Chemical Vapor Deposition)反應的條件下進行，此時在基板上形成低於 1

原子層至約數原子層之含有既定元素層。又，所謂的「低於 1 原子層的層」意指不連續地予以形成之原子層。

又，在將含有既定元素層改質為氧化層的製程，係在處於低於大氣壓之壓力氣體環境下的處理容器內，使含氧氣體及含氫氣體反應而生成含有氧的氧化物種 (Oxidizing species)，藉由該氧化物種來氧化含有既定元素層而改質為氧化層。相較於單獨供給含氧氣體的情況，藉由該氧化處理的話，便能大幅度地提升氧化力。即，在減壓氣體環境下，相較於單獨供給含氧氣體的情況，藉由將含氫氣體添加至含氧氣體能獲得大幅度的氧化力提升效果。將含有既定元素層改質為氧化層的製程係在非電漿 (non-plasma) 的減壓氣體環境下進行。

於是，清楚得知：藉由本手法形成氧化膜的話，便會使成膜率、在基板面內之膜厚均勻性比藉由使用有機系原料之 CVD 法來成膜的情況來得良好。

又，清楚得知：相較於藉由使用有機系原料之 CVD 法來成膜的情況，藉由本手法所形成之氧化膜膜中的不純物濃度會變得極低。又，清楚得知：只要藉由本手法，即使是在使用有機系原料的情況下，亦使成膜率、在基板面內之膜厚均勻性、膜中的不純物濃度變得良好。

本發明係基於發明人等所獲得的相關知識而完成者。以下，針對本發明之一實施形態一邊參照圖式一邊說明。

第 1 圖係在本發明之一實施形態所適用之基板處理裝置的縱型處理爐的概略構成圖，係縱剖面圖顯示處理爐 202 部分。又，第 2 圖係第 1 圖所示之處理爐的 A-A' 剖面圖。

又，本發明不限於本實施形態所提之基板處理裝置，亦能適用於具有單片式、熱壁(Hot Wall)型、冷壁(Cold Wall)型之處理爐的基板處理裝置。

如第 1 圖所示，處理爐 202 具有作為加熱手段(加熱機構)之加熱器 207。加熱器 207 為圓筒形狀，由作為保持板之加熱器底座(heater base, 未圖示)所支撐而予以垂直地安裝。

在加熱器 207 的內側，與加熱器 207 成同心圓狀地配設有作為反應管之加工管(process tube)203。加工管 203 係由例如石英(SiO_2)或碳化矽(SiC)等耐熱性材料所構成，形成為上端閉塞、下端開口的圓筒形狀。在加工管 203 之筒中空部形成有處理室 201，構成為可藉由後述的晶舟 217、以水平姿勢、以在垂直方向上多段地整列的狀態收納作為基板之晶圓 200。

在加工管 203 的下方，與加工管 203 成同心圓狀地配設有歧管 209。歧管 209 係由例如不銹鋼等所構成，形成為上端及下端開口之圓筒形狀。歧管 209 銜接於加工管 203，以支撐加工管 203 的方式予以設置。又，在歧管 209 與加工管 203 之間設置有作為密封材之 O 型環 220a。歧管 209 係由加熱器底座所支撐，藉以使加工管 203 成為被垂直地安裝的狀態。藉由加工管 203 及歧管 209 來形成反應容器(處理容器)。

在歧管 209，係以作為第 1 氣體導入部之第 1 噴嘴 233a、作為第 2 氣體導入部之第 2 噴嘴 233b、及作為第 3 氣體導入部之第 3 噴嘴 233c 貫通歧管 209 的側壁的方式予

以設置，第 1 氣體供給管 232a、第 2 氣體供給管 232b、第 3 氣體供給管 232c 係各自連接於第 1 噴嘴 233a、第 2 噴嘴 233b、第 3 噴嘴 233c。如此，設置有 3 條氣體供給管，作為朝處理室 201 內供給複數種類(在此為 3 種類)之處理氣體的氣體供給通路。

在第 1 氣體供給管 232a，從上游方向依序設置有：流量控制器(流量控制手段)之質量流動控制器 241a、及開關閥之閥 243a。又，在比第 1 氣體供給管 232a 的閥 243a 更下游側處，連接著供給非活性氣體之第 1 非活性氣體供給管 234a。在該第 1 非活性氣體供給管 234a，從上游方向依序設置有：流量控制器(流量控制手段)之質量流動控制器 241c、及開關閥之閥 243c。又，在第 1 氣體供給管 232a 之前端部，連接著上述第 1 噴嘴 233a。第 1 噴嘴 233a，係在構成處理室 201 之加工管 203 的內壁與晶圓 200 之間中之圓弧狀的空間，以由加工管 203 內壁的下部沿著至上部，朝晶圓 200 之積載方向的上方聳立之方式予以設置。在第 1 噴嘴 233a 的側面設置有氣體供給孔 248a，係供給氣體的供給孔。該氣體供給孔 248a，係從下部橫跨至上部各自具有相同的開口面積，進一步以相同的開口間距(pitch)予以設置。第 1 氣體供給系統主要是由第 1 氣體供給管 232a、質量流動控制器 241a、閥 243a、第 1 噴嘴 233a 所構成，第 1 非活性氣體供給系統主要是由第 1 非活性氣體供給管 234a、質量流動控制器 241c、閥 243c 所構成。

在第 2 氣體供給管 232b，從上游方向依序設置有：流量控制器(流量控制手段)之質量流動控制器 241b、及開關

閥之閥 243b。

又，在比第 2 氣體供給管 232b 的閥 243b 更下游側處，連接著供給非活性氣體之第 2 非活性氣體供給管 234b。在該第 2 非活性氣體供給管 234b，從上游方向依序設置有：流量控制器(流量控制手段)之質量流動控制器 241d、及開關閥之閥 243d。又，在第 2 氣體供給管 232b 之前端部，連接著上述第 2 噴嘴 233b。第 2 噴嘴 233b，係在構成處理室 201 之加工管 203 的內壁與晶圓 200 之間中之圓弧狀的空間，以由加工管 203 內壁的下部沿著至上部，朝晶圓 200 之積載方向的上方聳立之方式予以設置。在第 2 噴嘴 233b 的側面設置有氣體供給孔 248b，係供給氣體的供給孔。該氣體供給孔 248b，係從下部橫跨至上部各自具有相同的開口面積，進一步以相同的開口間距予以設置。第 2 氣體供給系統主要是由第 2 氣體供給管 232b、質量流動控制器 241b、閥 243b、第 2 噴嘴 233b 所構成，第 2 非活性氣體供給系統主要是由第 2 非活性氣體供給管 234b、質量流動控制器 241d、閥 243d 所構成。

在第 3 氣體供給管 232c，從上游方向依序設置有：流量控制器(流量控制手段)之質量流動控制器 241e、及開關閥之閥 243e。又，在比第 3 氣體供給管 232c 更下游側處，連接著供給非活性氣體之第 3 非活性氣體供給管 234c。在該第 3 非活性氣體供給管 234c，從上游方向依序設置有：流量控制器(流量控制手段)之質量流動控制器 241f、及開關閥之閥 243f。又，在第 3 氣體供給管 232c 之前端部，連接著上述第 3 噴嘴 233c。第 3 噴嘴 233c，係在構成處理室

201 之加工管 203 的內壁與晶圓 200 之間中之圓弧狀的空間，以由加工管 203 內壁的下部沿著至上部，朝晶圓 200 之積載方向的上方聳立之方式予以設置。在第 3 噴嘴 233c 的側面設置有氣體供給孔 248c，係供給氣體的供給孔。該氣體供給孔 248c，係從下部橫跨至上部各自具有相同的開口面積，進一步以相同的開口間距予以設置。第 3 氣體供給系統主要是由第 3 氣體供給管 232c、質量流動控制器 241e、閥 243e、第 3 噴嘴 233c 所構成，第 3 非活性氣體供給系統主要是由第 3 非活性氣體供給管 234c、質量流動控制器 241f、閥 243f 所構成。

從第 1 氣體供給管 232a，將作為含有氧的氣體(含氧氣體)，例如氧(O_2)氣，透過質量流動控制器 241a、閥 243a、第 1 噴嘴 233a 而供給至處理室 201 內。即，第 1 氣體供給系統係構成為當作含氧氣體供給系統。與此同時，亦可使從第 1 非活性氣體供給管 234a，將非活性氣體透過質量流動控制器 241c、閥 243c 而供給至第 1 氣體供給管 232a 內。

又，從第 2 氣體供給管 232b，將作為含有氫的氣體(含氫氣體)，例如氫(H_2)氣，透過質量流動控制器 241b、閥 243b、第 2 噴嘴 233b 而供給至處理室 201 內。即，第 2 氣體供給系統係構成為當作含氫氣體供給系統。與此同時，亦可使從第 2 非活性氣體供給管 234b，將非活性氣體透過質量流動控制器 241d、閥 243d 而供給至第 2 氣體供給管 232b 內。

又，從第 3 氣體供給管 232c，將作為原料氣體，即含有作為既定元素的矽的氣體(含矽氣體)，例如六氯矽烷

(Si_2Cl_6 ，簡稱 HCD)氣體，透過質量流動控制器 241e、閥 243e、第 3 噴嘴 233c 而供給至處理室 201 內。即，第 3 氣體供給系統係構成爲當作原料氣體供給系統(含矽氣體供給系統)。與此同時，亦可使從第 3 非活性氣體供給管 234c，將非活性氣體透過質量流動控制器 241f、閥 243f 而供給至第 3 氣體供給管 232c 內。

又，雖然在本實施形態係以分別從各自的噴嘴將 O_2 氣體、 H_2 氣體、HCD 氣體供給至處理室 201 內的方式來進行，但是亦可，例如，以從相同的噴嘴將 H_2 氣體及 HCD 氣體供給至處理室 201 內的方式來進行。又，亦可以從相同的噴嘴將 O_2 氣體及 H_2 氣體供給至處理室 201 內的方式來進行。如此，以複數種類的氣體共用噴嘴的話，便有能減少噴嘴的數量、能減低裝置成本、又使維修變得容易等優點。又，因爲考量到在後述的成膜溫度帶，雖然 HCD 氣體與 H_2 氣體不會反應，但是 HCD 氣體與 O_2 氣體會反應，所以較佳爲 HCD 氣體與 O_2 氣體係從各自的噴嘴供給至處理室 201 內。

在歧管 209 設置有：將處理室 201 內之氣體環境排氣的氣體排氣管 231。氣體排氣管 231 係透過作爲壓力檢測器的壓力感測器 245、及作爲壓力調整器(壓力調整部)的 APC(Auto Pressure Controller)閥 242，連接至作爲真空排氣裝置的真空幫浦 246。又，APC 閥 242 係以能將閥加以開關而進行處理室 201 內之真空排氣/停止真空排氣，進一步還可調節開閥度而調整壓力的方式予以構成之開關閥。構成爲：藉由使真空幫浦 246 動作，同時根據由壓力感測

器 245 所檢測的壓力來調節 APC 閥 242 的閥之開啓程度，而能進行使處理室 201 內的壓力成爲既定壓力(真空度)的真空排氣。排氣系統主要是由氣體排氣管 231、壓力感測器 245、APC 閥 242、真空幫浦 246 所構成。

在歧管 209 的下方設置有：作爲可將歧管 209 的下端開口氣密地閉塞的爐口蓋體之密封蓋(seal cap)219。密封蓋 219 係以從垂直方向下側被抵接至歧管 209 的下端的方式予以構成。密封蓋 219 係由例如不銹鋼等金屬所構成，形成爲圓盤狀。在密封蓋 219 的上面設置有：作爲與歧管 209 的下端抵接之密封構件的 O 型環 220b。在密封蓋 219 之處理室 201 的相反側設置有：使作爲後述基板保持具之晶舟 217 旋轉之旋轉機構 267。旋轉機構 267 的旋轉軸 255 係貫通密封蓋 219 而被連接至晶舟 217。旋轉機構 267 係以藉由使晶舟 217 旋轉來使晶圓 200 旋轉的方式予以構成。密封蓋 219，係以藉由作爲被垂直地設置在加工管 203 外部的升降機構之晶舟升降機 115，而可在垂直方向上升降的方式予以構成。晶舟升降機 115 係以可藉由使密封蓋 219 升降而將晶舟 217 對處理室 201 內進行搬入/搬出的方式予以構成。

作爲基板保持具之晶舟 217，係由例如石英及碳化矽等耐熱性材料所構成，以將複數片晶圓 200，以水平姿勢且以中心相互地對齊的狀態，加以整列而多段地保持之方式予以構成。又，在晶舟 217 的下部設置有：由例如石英及碳化矽等耐熱性材料所構成的隔熱構件 218，係以使來自加熱器 207 的熱難以傳遞至密封蓋 219 側的方式予以構

成。又，隔熱構件 218 亦可利用：由石英及碳化矽等耐熱性材料所構成的複數片隔熱板、及以水平姿勢多段地支持該等隔熱板之隔熱板保持器(holder)來構成。在加工管 203 內設置有：作為溫度檢測器之溫度感測器 263，係以根據由溫度感測器 263 所檢測之溫度資訊來調整對加熱器 207 的通電狀況，藉以使處理室 201 內的溫度成為所希望的溫度分布之方式予以構成。溫度感測器 263 係與第 1 噴嘴 233a、第 2 噴嘴 233b、及第 3 噴嘴 233c 同樣地，沿著加工管 203 的內壁予以設置。

控制部(控制手段)之控制器 280 被連接至質量流動控制器 241a、241b、241c、241d、241e、241f；閥 243a、243b、243c、243d、243e、243f；壓力感測器 245；APC 閥 242；加熱器 207；溫度感測器 263；真空幫浦 246；旋轉機構 267；晶舟升降機 115 等。藉由控制器 280，能進行以下的控制：由質量流動控制器 241a、241b、241c、241d、241e、241f 所產生之氣體流量調整；閥 243a、243b、243c、243d、243e、243f 之開關動作；APC 閥 242 之開關及根據壓力感測器 245 的壓力調整動作；根據溫度感測器 263 的加熱器 207 之溫度調整；真空幫浦 246 之起動/停止；旋轉機構 267 之旋轉速度調節；及由晶舟升降機 115 所執行之晶舟 217 的升降動作等。

接著，針對使用上述基板處理裝置的處理爐，作為半導體裝置(device)之製造程序之一製程，在基板上形成作為絕緣膜之氧化膜的方法之例子加以說明。又，在以下的說明中，構成基板處理裝置之各部動作係藉由控制器 280 予

以控制。

在第 3 圖，顯示本實施形態中之成膜流程圖；在第 4 圖，顯示本實施形態之成膜程序(sequence)中之供給氣體的時序(timing)圖。在本實施形態的成膜程序，藉由將下列製程：利用將含有作為既定元素之矽的原料氣體供給至已收納基板的處理容器內，在基板上形成原料之吸附層或矽層(以下稱為含矽層)的製程；及利用將含氧氣體及含氫氣體供給至已設定為壓力低於大氣壓之處理容器內，將經形成在基板上之含矽層改質為氧化層的製程，設為 1 循環，執行該循環至少 1 次以上，在基板上形成既定膜厚的氧化矽膜。在此，「原料之吸附層」係指除了原料分子之連續的吸附層以外，亦包含不連續的吸附層。「矽層」係指除了由矽所構成之連續的層以外，亦包含不連續的層、及其重疊而形成的矽薄膜。又，亦有將由矽所構成之連續的層稱為矽薄膜的情況。

在基板上形成含矽層(原料之吸附層或矽層)之製程，係在產生 CVD 反應的條件下進行，此時在基板上形成低於 1 原子層至約數原子層之含矽層。又，所謂的「低於 1 原子層的層」意指不連續地予以形成之原子層。

又，在將含矽層改質為氧化矽層的製程，係於處在低於大氣壓之壓力氣體環境下的處理容器內，使含氧氣體及含氫氣體反應而生成含有氧的氧化物種，藉由該氧化物種來氧化含矽層而改質為氧化矽層。相較於單獨供給含氧氣體的情況，藉由該氧化處理的話，便能大幅度地提升氧化力。即，在減壓氣體環境下，相較於單獨供給含氧氣體的

情況，藉由將含氫氣體添加至含氧氣體能獲得大幅度的氧化力提升效果。將含矽層改質為氧化矽層的製程係在非電漿的減壓氣體環境下進行。又，含氫氣體，可如第 4 圖 (a) 所示般間斷地，即，只在將含矽層改質為氧化層的製程中供給，亦可如第 4 圖 (b) 所示般連續地，即，在重複進行：在基板上形成含矽層的製程與將含矽層改質為氧化矽層的製程之期間中，成為時常性供給。

以下，對此加以具體說明。又，在本實施形態，使用含有矽的原料氣體之 HCD 氣體作為原料氣體，使用 O_2 氣體作為含有氧的氣體，使用 H_2 氣體作為含有氫的氣體，針對藉由第 4 圖 (a) 之程序，在基板上形成氧化矽膜 (SiO_2 膜) 作為絕緣膜的例子加以說明。

一旦將複數片晶圓 200 裝填 (wafer charge) 於晶舟 217，如第 1 圖所示，已保持複數片晶圓 200 的晶舟 217 係藉由晶舟升降機 115 而被提起、搬入 (boat load) 處理室 201 內。在此狀態，密封蓋 219 會成為透過 O 型環 220b 而密封歧管 209 之下端的狀態。

以使處理室 201 內成為所希望的壓力 (真空度) 的方式藉由真空幫浦 246 予以真空排氣。此時，處理室 201 內的壓力係以壓力感測器 245 予以測定，根據該所測定的壓力來回饋控制 APC 閥 242 (調整壓力)。又，以使處理室 201 內成為所希望的溫度之方式藉由加熱器 207 予以加熱。此時，以使處理室 201 內成為所希望的溫度分布之方式、根據溫度感測器 263 所檢測的溫度資訊來回饋控制對加熱器 207 的通電狀況 (調整溫度)。接下來，利用旋轉機構 267

旋轉晶舟 217 來旋轉晶圓 200。之後，依序實施後述的 4 個步驟。

[步驟 1]

打開第 3 氣體供給管 232c 的閥 243e、第 3 非活性氣體供給管 234c 的閥 243f，將 HCD 氣體流入第 3 氣體供給管 232c，將非活性氣體(例如 N₂ 氣體)流入第 3 非活性氣體供給管 234c。非活性氣體從第 3 非活性氣體供給管 234c 流出，藉由質量流動控制器 241f 予以調整流量。HCD 氣體，係從第 3 氣體供給管 232c 流出，藉由質量流動控制器 241e 予以調整流量。經調整流量的 HCD 氣體會在第 3 氣體供給管 232c 內與經調整流量的非活性氣體混合，從第 3 噴嘴 233c 之氣體供給孔 248c 被供給至經加熱的減壓狀態之處理室 201 內，同時從氣體排氣管 231 被排出(HCD 氣體供給)。

此時，適當地調整 APC 閥 242，將處理室 201 內的壓力維持為低於大氣壓，例如 10~1000Pa 範圍內的壓力。以質量流動控制器 241e 控制之 HCD 氣體的供給流量，定為例如 10~1000sccm 範圍內的流量。將晶圓 200 曝露在 HCD 氣體的時間，定為例如 1~180 秒的範圍內的時間。加熱器 207 的溫度，係以使處理室 201 內成為可產生 ALD 反應或 CVD 反應的溫度之方式設定。即，以使晶圓 200 的溫度成為例如 300~700℃，較佳為 350~650℃ 範圍內的溫度之方式設定加熱器 207 的溫度。又，一旦使晶圓 200 成為低於 300℃，則 HCD 會變得難以吸附在晶圓 200 上。又，一旦晶圓 200 的溫度超過 650℃，尤其是超過 700℃，則 CVD 反

應會變強，容易使均勻性惡化。因此，較佳為將晶圓 200 的溫度定為 300~700℃。

藉由以上述條件將 HCD 氣體供給至處理室 201 內，來在晶圓 200(表面的基底膜)上形成低於 1 原子層至數原子層之 HCD 吸附層或矽層(以下稱為含矽層)。又，HCD 會在晶圓 200 上進行表面吸附而形成 HCD 吸附層。又，藉由 HCD 自行分解，矽分子會堆積在晶圓 200 上而形成矽層。

一旦在晶圓 200 上所形成之含矽層的厚度超過數原子層，便會使在後述步驟 3 的氧化作用無法到達整體含矽層。又，可在晶圓 200 上形成的含矽層的最小值係低於 1 原子層。因此，較佳為將含矽層的厚度定為低於 1 原子層至數原子層。

作為含 Si 原料，除了 HCD 以外，不限於 TCS(四氯矽烷， SiCl_4)、DCS(二氯矽烷， SiH_2Cl_2)、 SiH_4 (單矽烷(monosilane))等無機原料，也可使用胺基矽烷系的 4DMAS(肆二甲基胺基矽烷， $\text{Si}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$)、3DMAS(參二甲基胺基矽烷， $\text{Si}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3\text{H}$)、2DEAS(雙二乙基胺基矽烷， $\text{Si}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{H}_2$)、BTBAS(雙三級丁基胺基矽烷， $\text{SiH}_2(\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9))_2$)等有機原料。

作為非活性氣體，除了 N_2 氣體以外，也可使用 Ar、He、Ne、Xe 等稀有氣體。又，能藉由使用不含氮(N)的氣體之 Ar 及 He 等稀有氣體作為非活性氣體，來減低所形成的氧化矽膜中 N 不純物濃度。因此，較佳為使用 Ar、He 等稀有氣體來作為非活性氣體。在後述步驟 2、3、4 亦可謂為同樣的情況。

[步驟 2]

在晶圓 200 上形成含矽層後，關閉第 3 氣體供給管 232c 的閥 243e，停止供給 HCD 氣體。此時，使氣體排氣管 231 的 APC 閥 242 保持為打開的狀態，藉由真空幫浦 246 來將處理室 201 內真空排氣，將殘留的 HCD 氣體從處理室 201 排除。此時，一旦將非活性氣體供給至處理室 201 內，則進一步提高排除所殘留的 HCD 氣體的效果(除去殘留氣體)。此時加熱器 207 的溫度，係以使晶圓 200 的溫度成為與供給 HCD 氣體時相同地 300~700℃，較佳為 350~650℃ 範圍內的溫度的方式來設定。

[步驟 3]

除去處理室 201 內的殘留氣體後，打開第 1 氣體供給管 232a 的閥 243a、第 1 非活性氣體供給管 234a 的閥 243c，使 O₂ 氣體流入第 1 氣體供給管 232a，使非活性氣體流入第 1 非活性氣體供給管 234a。非活性氣體，係流自第 1 非活性氣體供給管 234a，藉由質量流動控制器 241c 予以調整流量。O₂ 氣體，係流自第 1 氣體供給管 232a，藉由質量流動控制器 241a 予以調整流量。經調整流量之 O₂ 氣體，係在第 1 氣體供給管 232a 內與經調整流量的非活性氣體混合，從第 1 噴嘴 233a 的氣體供給孔 248a，供給至經加熱之減壓狀態的處理室 201 內同時從氣體排氣管 231 予以排氣。在此同時，打開第 2 氣體供給管 232b 的閥 243b、第 2 非活性氣體供給管 234b 的閥 243d，使 H₂ 氣體流入第 2 氣體供給管 232b，使非活性氣體流入第 2 非活性氣體供給管 234b。非活性氣體，係流自第 2 非活性氣體供給管

234b，藉由質量流動控制器 241d 予以調整流量。H₂ 氣體，係流自第 2 氣體供給管 232b，藉由質量流動控制器 241b 予以調整流量。經調整流量之 H₂ 氣體，係在第 2 氣體供給管 232b 內與經調整流量的非活性氣體混合，從第 2 噴嘴 233b 的氣體供給孔 248b，供給至經加熱之減壓狀態的處理室 201 內同時從氣體排氣管 231 予以排氣（供給 O₂ 氣體及 H₂ 氣體）。又，O₂ 氣體及 H₂ 氣體不須借助電漿活性化而供給至處理室 201 內。

此時，適當地調整 APC 閥 242，將處理室 201 內的壓力維持為低於大氣壓，例如 1~1000Pa 範圍內的壓力。以質量流動控制器 241a 控制的 O₂ 氣體的供給流量，係定為例如 1sccm~20slm 範圍內的流量。以質量流動控制器 241b 控制的 H₂ 氣體的供給流量，係定為例如 1sccm~20slm 範圍內的流量。又，將晶圓 200 曝露在 O₂ 氣體及 H₂ 氣體的時間，係定為例如 1~180 秒的範圍內的時間。加熱器 207 的溫度，係以使晶圓 200 的溫度成為例如 350~1000℃ 範圍內溫度之方式來設定。又，已確認只要是此範圍內的溫度，便可獲得由在減壓氣體環境下向 O₂ 氣體添加 H₂ 氣體所造成之提高氧化力的效果。又，也確認一旦晶圓 200 的溫度過低便無法獲得提高氧化力的效果。但是一旦考慮產能 (throughput)，則較佳為以使晶圓 200 的溫度為可獲得提高氧化力效果的溫度、成為與步驟 1 之供給 HCD 氣體時相同的溫度之方式，即以在步驟 1 及步驟 3 將處理室 201 內溫度保持為同一溫度之方式，來設定加熱器 207 的溫度。此情況下，以使在步驟 1 及步驟 3 晶圓 200 的溫度，即處理

室 201 內溫度成爲 350~700℃，較佳爲 350~650℃範圍內之固定溫度之方式來設定加熱器 207 的溫度。再者，更佳爲以在步驟 1~步驟 4(後述)將處理室 201 內的溫度保持爲同一溫度之方式來設定加熱器 207 的溫度。

此情況下，以在步驟 1~步驟 4(後述)使處理室 201 內的溫度成爲 350~700℃，較佳爲 350~650℃範圍內之固定溫度之方式來設定加熱器 207 的溫度。又，爲了獲得由在減壓氣體環境下向 O₂ 氣體添加 H₂ 氣體所造成之提高氧化力的效果，必須將處理室 201 內溫度定爲 350℃以上，較佳爲處理室 201 內溫度定爲 400℃以上，更佳爲定爲 450℃以上。將處理室 201 內溫度定爲 400℃以上的話，便能獲得超過由以 400℃以上的溫度所進行之 O₃ 氧化處理所產生之氧化力的氧化力；將處理室 201 內溫度定爲 450℃以上的話，便能獲得超過由以 450℃以上的溫度所進行之 O₂ 電漿氧化處理所產生之氧化力的氧化力。

藉由以上述條件將 O₂ 氣體及 H₂ 氣體供給至處理室 201 內，O₂ 氣體及 H₂ 氣體係在經加熱的減壓氣體環境下以無電漿(non-plasma)予以活性化而反應，藉此生成含有原子狀氧等之 O 的氧化物種。然後，主要藉由此氧化物種，對已在步驟 1 形成在晶圓 200 上的含矽層予以進行氧化處理。然後，利用此氧化處理，將含矽層改質爲氧化矽層(SiO₂ 層，以下亦簡稱爲 SiO 層)。

作爲含氧氣體，除了氧(O₂)氣體以外，亦可使用臭氧(O₃)氣體等。又，在上述溫度帶中，嘗試了測試向一氧化氮(NO)氣體及亞氧化氮(N₂O)氣體添加含氫氣體的效果，結

果確認了相較於單獨供給 NO 氣體及單獨供給 N₂O 氣體，無法獲得提高氧化力的效果。即，較佳為使用不含氮之含氧氣體(不含有氮而含有氧的氣體)作為含氧氣體。除了氫(H₂)氣體以外，亦可使用氘(D₂)氣體等作為含氫氣體。又，一旦使用氨(NH₃)氣體及甲烷(CH₄)氣體等，便要考量到氮(N)不純物及碳(C)不純物會混入膜中。即，較佳為使用不含其他元素之含氫氣體(不含有其他元素而含有氫或氘的氣體)來作為含氫氣體。即，能使用選自於由 O₂ 氣體及 O₃ 氣體所構成之群組的至少一氣體來作為含氧氣體，能使用選自於由 H₂ 氣體及 D₂ 氣體所構成之群組的至少一氣體來作為含氫氣體。

[步驟 4]

經將含矽層改質成氧化矽層後，關閉第 1 氣體供給管 232a 的閥 243a，停止供給 O₂ 氣體。又，關閉第 2 氣體供給管 232b 的閥 243b，停止供給 H₂ 氣體。此時，在氣體排氣管 231 之 APC 閥 242 保持為打開的狀態下，藉由真空幫浦 246 將處理室 201 內真空排氣，將殘留的 O₂ 氣體及 H₂ 氣體從處理室 201 內排除。此時，一旦將非活性氣體供給至處理室 201 內，則排除所殘留的 O₂ 氣體及 H₂ 氣體的效果會進一步提高(除去殘留氣體)。此時加熱器 207 的溫度，係設定為如下的溫度：使晶圓 200 的溫度成為與供給 O₂ 氣體及 H₂ 氣體時相同地 350~700℃，較佳為 350~650℃ 範圍內的溫度。

以上述步驟 1~4 作為 1 循環，藉由重複數次該循環，能在晶圓 200 上形成既定膜厚的氧化矽膜。

一旦形成既定膜厚的氧化矽膜，則藉由將非活性氣體供給至處理室 201 內同時予以排氣，來以非活性氣體清潔處理室 201 內(清潔，purge)。之後，處理室 201 內的氣體環境被取代為非活性氣體，處理室 201 內的壓力回復為常壓(回復大氣壓)。

之後，藉由晶舟升降機 115 降下密封蓋 219，歧管 209 的下端被開啓，同時處理完畢的晶圓 200，在被保持在晶舟 217 的狀態下從歧管 209 的下端被搬出至加工管 203 的外部(卸載晶舟，boat unload)。之後，藉由晶舟 217 取出處理完畢的晶圓 200(排出品圓，wafer discharge)。

在上述步驟 3，在經加熱的減壓氣體環境下使 O_2 氣體與 H_2 氣體反應而生成包含原子狀氧等之 O 的氧化物種，使用該氧化物種，進行將含矽層改質為氧化矽層的改質製程，藉此，氧化物種所持有的能量會切斷含矽層中所含的 Si-N、Si-Cl、Si-H、Si-C 鍵結。由於用以形成 Si-O 鍵結的能量比 Si-N、Si-Cl、Si-H、Si-C 的鍵結高，所以藉由對氧化處理對象的含矽層賦予形成 Si-O 鍵結所需的能量，來切斷 Si-N、Si-Cl、Si-H、Si-C 鍵結。經切斷與 Si 的鍵結的 N、H、Cl、C 會被從膜中除去，成為 N_2 、 H_2 、 Cl_2 、HCl、 CO_2 等而被排出。又，因與 N、H、Cl、C 的鍵結被切斷而留下的 Si 的未鍵結電子會與氧化物種所含的 O 連接而被改質成 SiO_2 層。已確認：根據本實施形態的成膜程序所形成之 SiO_2 膜膜中氮、氫、氯、碳的濃度極低，Si/O 比率極接近化學計量組成的 0.5，成為品質良好的膜。

又，比較該步驟 3 的氧化處理、 O_2 電漿氧化處理、及

O₃ 氧化處理，已確認其結果為在 450°C 以上、700°C 以下之低溫氣體環境下，該步驟 3 的氧化處理的氧化力最強。正確地說，已確認：在 400°C 以上、700°C 以下，由步驟 3 的氧化處理所產生的氧化力超過由 O₃ 氧化處理所產生的氧化力，在 450°C 以上、700°C 以下，由步驟 3 的氧化處理所產生的氧化力超過由 O₃ 氧化處理及 O₂ 電漿氧化處理所產生的氧化力。藉此，清楚地明白：該步驟 3 的氧化處理在這種低溫氣體環境下是非常有效的。

又，在 O₂ 電漿氧化處理的情況必須有電漿產生器，在 O₃ 氧化處理的情況必須有臭氧產生器，但採用該步驟 3 的氧化處理的話，便不需要電漿產生器及臭氧產生器，而有能降低裝置成本等之優點。但是，在本實施形態中，亦有所謂使用 O₃ 及 O₂ 電漿作為含氧氣體的選擇方案，並未否定該等氣體之使用。亦可考量：能藉由添加含氫氣體至 O₃ 及 O₂ 電漿而生成能量更高的氧化物種，藉由以該氧化物種進行氧化處理而提高裝置特性等的效果。

又，已確認：藉由本實施形態的成膜程序形成氧化矽膜的話，則成膜率、在晶圓面內的膜厚均勻性也會比以一般的 CVD 法來形成氧化矽膜的情況良好。又，一般的 CVD 法，係指同時供給無機原料的 DCS 及 N₂O，採用 CVD 法形成氧化矽膜 (HTO (High temperature Oxide) 膜) 的方法。又，已確認：相較於以一般的 CVD 法所形成的氧化矽膜，藉由本實施形態的成膜程序所形成的氧化矽膜膜中的氮、氫等不純物的濃度會變得極低。又，已確認：相較於使用有機系矽原料、以一般的 CVD 法所形成的氧化矽膜，藉由本實

施形態的成膜程序所形成的氧化矽膜膜中的不純物濃度也變得極低。又，已確認：藉由本實施形態之成膜程序的話，即使是在使用有機系矽原料的情況，成膜率、在晶圓面內的膜厚均勻性、膜中的不純物濃度會成爲良好的。

雖然在上述實施形態，係針對作爲含氫氣體的 H_2 氣體，係如第 4 圖 (a) 所示般間斷地，即只在步驟 3 中供給的例子加以說明，但是亦可以如第 4 圖 (b) 所示般連續地，即在重複步驟 1~4 之期間中，時常性持續供給的方式來進行。又，即使是在間斷地供給 H_2 氣體的情況下，亦可以只在步驟 1 及 3 供給的方式來進行，亦可以從步驟 1 到步驟 3 供給的方式來進行。

又，亦可以只在步驟 2 及 3 供給的方式來進行，亦可以從步驟 3 到步驟 4 供給的方式來進行。

考量藉由在步驟 1，即當供給 HCD 氣體時供給 H_2 氣體，來抽出 HCD 氣體中的 Cl，而考量成膜率提高、膜中 Cl 不純物降低的效果。又，考量藉由在步驟 2，即在停止供給 HCD 氣體後，比 O_2 氣體先開始供給 H_2 氣體，來有效地控制膜厚均勻性。又，考量藉由在步驟 2，即比 O_2 氣體先開始供給 H_2 氣體，來使得對例如金屬及矽露出的部分，能選擇性地在矽形成氧化膜。又，考量在步驟 4，即在停止供給 O_2 氣體之後，在開始供給 HCD 氣體之前，供給 H_2 氣體，藉以使在步驟 3 所形成的 SiO 層表面形成氫的末端而予以改質，能使在接下來的步驟 1 所供給之 HCD 氣體變得容易吸附在 SiO 層表面。

[實施例]

(第 1 實施例)

接著針對第 1 實施例加以說明。

藉由本實施形態的程序及先前技術的程序形成氧化矽膜，測定成膜速度及膜厚分布均勻性。又，先前技術的程序，係指在本實施形態之程序的步驟 3 中，使用包含由電漿激發 O_2 氣體所製得之氧活性種 (O^*) 的氣體來取代使用 O_2 氣體及 H_2 氣體的程序。又，在本實施形態之程序的成膜條件(在各步驟的處理條件)為上述實施形態所記載之條件範圍內的條件。在先前技術的程序中成膜條件(在各步驟的處理條件)為在步驟 1、2、4 的處理條件與本實施形態的程序相同，在步驟 3 的處理條件為處理室內的壓力： $10\sim 100Pa$ 範圍內的壓力、 O_2 氣體的供給流量： $100\sim 10000sccm$ 範圍內的流量、 O_2 氣體供給時間： $1\sim 180$ 秒範圍內的時間、晶圓溫度： $350\sim 650^\circ C$ 範圍內的溫度、高頻率電力： $50\sim 400W$ 範圍內的電力。

將其結果顯示在第 5 圖、第 6 圖。第 5 圖表示在藉由先前技術的程序成膜之氧化矽膜的成膜速度為 1 的情況下，藉由本實施形態的程序成膜之氧化矽膜的成膜速度比率。第 6 圖表示在藉由先前技術的程序成膜之氧化矽膜在晶圓面內之膜厚分布均勻性為 1 的情況下，藉由本實施形態的程序成膜之氧化矽膜在晶圓面內之膜厚分布均勻性比率。又，膜厚分布均勻性顯示在晶圓面內之膜厚分布參差不齊的程度，該值越小表示在晶圓面內之膜厚分布均勻性越好。

如第 5 圖所示，瞭解到：相較於藉由先前技術的程序

所形成的氧化矽膜，藉由本實施形態的程序所形成的氧化矽膜，成膜速度特別高。瞭解到：藉由本實施形態之程序的話，便可獲得以先前技術的程序所達成之成膜速度的 5 倍之成膜速度。又，藉由本實施形態之程序來形成氧化矽膜時的成膜速度為約 $2\text{\AA}/\text{循環}$ 。

又，如第 6 圖所示，瞭解到：相較於藉由先前技術的程序所形成的氧化矽膜，藉由本實施形態的程序所形成的氧化矽膜，膜厚分布均勻性也大幅改善。瞭解到：藉由本實施形態之程序的話，便可獲得藉由先前技術的程序所形成的氧化矽膜的膜厚分布均勻性之約 $1/20$ 、非常良好的膜厚分布均勻性。又，藉由本實施形態之程序所形成的氧化矽膜的膜厚分布均勻性為約 1.5% 。

在此，針對在本實施形態的程序，並不是如先前技術的程序般是以由電漿激發 O_2 氣體所製得的 O^* 來將已形成在基板上的含矽層 (HCD 的吸附層或矽層) 氧化，而是以由在經加熱的減壓氣體環境下使 O_2 氣體及 H_2 氣體反應所製得之含有 O 的氧化物種來將已形成在基板上的含矽層 (HCD 的吸附層或矽層) 氧化的優點加以說明。

在第 7 圖顯示先前技術之程序中之 SiO_2 堆積模式，在第 8 圖顯示本實施形態之程序中之 SiO_2 堆積模式。又，任一程序皆顯示於步驟 1 在矽晶圓表面形成作為原料的 HCD 的吸附層的情況。

在第 7 圖之先前技術的程序的場合，一旦首先供給作為原料氣體的 HCD 氣體，則如第 7 圖 (a) 所示，HCD 會吸附在矽晶圓表面而在矽晶圓上形成 HCD 的吸附層。

一旦在此狀態下供給含有由電漿激發 O_2 氣體所製得之氧活性種 (O^*) 的氣體，則如第 7 圖 (b) 所示，在晶圓面內之從 O_2 氣體 (O^*) 氣流的上游朝向下游，已吸附在矽晶圓表面之 HCD 分子開始逐漸氧化。另一方面，在晶圓面內之 O_2 氣體氣流的下流的 HCD 分子則會發生從矽晶圓表面脫離。

認為這是因為藉由電漿激發 O_2 氣體所製得之 O^* 不僅使 HCD 分子氧化，而且存在著會切斷 Si-O 鍵結及 Si-Si 鍵結的能量。即，在此情況，Si 不能充分固定至矽晶圓表面上，使得在矽晶圓表面上產生 Si 不被固定的區域。進一步地，如第 7 圖 (c) 所示， O^* 也會將已形成 SiO_2 層之基底的矽晶圓表面氧化。

因此，一旦使矽晶圓旋轉同時藉由先前技術的程序形成 SiO_2 膜，則該 SiO_2 膜的外周部膜厚變厚，在晶圓面內的膜厚分布均勻性會惡化(參照第 6 圖)。又，考量到已從矽晶圓表面脫離的 HCD 分子會朝處理室內的下流流動，而再吸附於處理室內中之 O_2 氣體氣流的下流、即晶圓排列區域下部的晶圓而進行氧化，所以在晶圓間之膜厚分布均勻性也會惡化。

對此，在第 8 圖之本實施形態的程序之情況，一旦首先供給 HCD 氣體，則如第 8 圖 (a) 所示，HCD 會吸附在矽晶圓表面，在矽晶圓上形成 HCD 的吸附層。

一旦在此狀態下、在經加熱的減壓氣體環境下，供給包含由使 O_2 氣體及 H_2 氣體反應所製得之含有 O 的氧化物種之氣體，則如第 8 圖 (b) 所示，在晶圓面內之從 O_2 氣體

及 H_2 氣體(氧化物種)氣流的上游朝向下流，已吸附在矽晶圓表面之 HCD 分子開始逐漸氧化。此時在晶圓面內之 O_2 氣體及 H_2 氣體氣流的下流的 HCD 分子不會從矽晶圓表面脫離。即，抑制了在先前技術的程序中所發生之 HCD 分子從矽晶圓表面脫離之情事。這是因為，相對於在使用由電漿激發 O_2 氣體所製得之 O^* 及 O_3 的情況，施加至矽晶圓之多餘的能量會切斷 Si-O 鍵結及 Si-Si 鍵結，在使用由在經加熱的減壓氣體環境下使 O_2 氣體及 H_2 氣體反應所製得之氧化物種的情況下，並不是對矽晶圓施加新的能量，而是利用由在矽晶圓附近之 O_2 氣體與 H_2 氣體的反應所生成之氧化物種來使 HCD 分子開始逐漸氧化。即，在本實施形態之氧化處理的情況，雖然是利用超過由 O_2 電漿氧化處理及 O_3 氧化處理所產生的氧化力之氧化力來進行氧化，但是會切斷 Si-O 鍵結及 Si-Si 鍵結的多餘能量不會產生。在此情況下，能充分地進行矽對矽晶圓表面上的固定，而使得 Si 被均勻地固定至矽晶圓表面上。因此，如第 8 圖(c)所示，已吸附在矽晶圓表面的 HCD 分子係在整個晶圓面內均勻地被氧化而被改質成 SiO_2 層，在矽晶圓表面上 SiO_2 層被均勻地形成在整個晶圓面內。於是，藉由重複該等處理，使得形成在晶圓上的 SiO_2 膜之在晶圓面內的膜厚均勻性良好(參照第 6 圖)。又，在已添加 H_2 至 O_2 電漿的情況，是以由 O_2 與 H_2 的反應所生成之氧化物種的氧化為主。又，在已添加 H_2 至 O_3 的情況，是以由 O_3 與 H_2 的反應所生成之氧化物種的氧化為主。換言之，即使是在使用 O_2 電漿及 O_3 的情況，亦可藉由添加 H_2 來獲得與在本實施形態之氧

化處理同樣的效果。

又，雖然在第 7 圖之先前技術的程序及第 8 圖之本實施形態的程序，係針對在第 1 步驟在矽晶圓表面形成 HCD 的吸附層的情況加以說明，但是對於在第 1 步驟所供給之 HCD 氣體會自行分解而在矽晶圓表面形成矽層的情況亦可說是相同的情況。在該情況下，將第 7 圖、第 8 圖的 HCD 分子取代為 Si 分子的話，便能同樣地說明。

(第 2 實施例)

接著針對第 2 實施例加以說明。

藉由本實施形態的程序及一般的 CVD 法來形成氧化矽膜，測定膜中不純物的濃度。又，一般的 CVD 法，係指同時供給 DCS 與 N_2O 而以 CVD 法形成氧化矽膜 (HTO 膜) 的方法，成膜溫度為 $780^\circ C$ 。又，在本實施形態之程序的各步驟中成膜溫度固定為 $600^\circ C$ ，除此之外的成膜條件 (在各步驟的處理條件) 為上述實施形態所記載之條件範圍內的條件。又，膜中不純物的測定是使用 SIMS 來進行。

於第 9 圖顯示其結果。第 9 圖 (a) 顯示在藉由一般的 CVD 法所形成的氧化矽膜之膜中所包含的不純物 (H、C、N、Cl) 濃度。第 9 圖 (b) 係顯示在藉由本實施形態之程序所形成的氧化矽膜之膜中所包含的不純物 (H、C、N、Cl) 濃度。任一圖的橫軸皆表示距離 SiO_2 膜表面的深度 (nm)，縱軸皆表示 H、C、N、Cl 的濃度 (原子 / cm^3)。

如第 9 圖 (a)、第 9 圖 (b) 所示，瞭解到在藉由本實施形態之程序所形成的氧化矽膜膜中所包含的不純物當中 H 濃度，係與在藉由一般的 CVD 法所形成的氧化矽膜膜中所包

含的 H 濃度相等。然而，瞭解到在藉由本實施形態之程序所形成的氧化矽膜膜中所包含的不純物當中 Cl 濃度，係比在藉由一般的 CVD 法所形成的氧化矽膜膜中所包含的 Cl 濃度低 3 位數左右。又，瞭解到在藉由本實施形態之程序所形成的氧化矽膜膜中所包含的不純物當中 N 濃度，係比在藉由一般的 CVD 法所形成的氧化矽膜膜中所包含的 N 濃度約低 1 位數。又，膜中不純物當中的 C 濃度，不論是藉由本實施形態之程序所形成的氧化矽膜、或者是藉由一般的 CVD 法所形成的氧化矽膜皆在檢出下限以下。即，瞭解到相較於藉由一般的 CVD 法所形成的氧化矽膜，藉由本實施形態之程序所形成的氧化矽膜之不純物當中 Cl、N 的濃度特別低，其中尤其是 Cl 濃度極低。又，在第 2 實施例所使用的實驗裝置的限制上，在藉由本實施形態之程序所形成的氧化矽膜膜中發現 ppm 等級的 N 不純物混入，但是已確認：能藉由將清潔氣體從 N₂ 氣體改變成 Ar 氣體等之稀有氣體，來使 N 濃度成爲背景等級 (background level)，即未檢出。

(第 3 實施例)

接著針對第 3 實施例加以說明。

藉由本實施形態的程序，對於在表面露出包含矽原子的膜及包含金屬原子的膜之晶圓，形成氧化矽膜，進行其剖面構造的 SEM 觀察。作爲晶圓 (Si sub)，係使用在表面形成作爲閘極氧化膜 (Gate Ox) 的氧化矽膜，在其上形成作爲閘電極的多晶矽膜 (Poly-Si) 及鎢膜 (W)，在其上形成氮化矽膜 (SiN) 的晶圓。又，包含矽原子的膜係指氧化矽膜、多

晶矽膜及氮化矽膜，包含金屬原子的膜係指鎢膜。對該晶圓，即在氧化矽膜、多晶矽膜、鎢膜及氮化矽膜上，藉由本實施形態形成作為側壁間隔物 (sidewall spacer) 的氧化矽膜。在本實施形態的程序之成膜條件 (在各步驟的處理條件) 為上述實施形態所記載之條件範圍內的條件。又， O_2 氣體及 H_2 氣體，係富氫 (hydrogen-rich) 的條件，即，以使 H_2 氣體的供給流量比 O_2 氣體的供給流量大的方式供給至處理室內。

該 SEM 畫像顯示於第 10 圖。第 10 圖 (a) 顯示在藉由本實施形態之程序形成氧化矽膜之前的晶圓狀態，第 10 圖 (b) 顯示在藉由本實施形態之程序形成氧化矽膜之後的晶圓狀態。根據第 10 圖的話，便可瞭解到藉由本實施形態之程序，利用上述處理條件形成氧化矽膜，不會使鎢膜的側壁氧化，一樣地能使氧化矽膜堆積在氧化矽膜、多晶矽膜、鎢膜及氮化矽膜上。

(第 4 實施例)

接著針對第 4 實施例加以說明。

分別藉由本實施形態的程序及一般的 CVD 法來形成氧化矽膜，測定晶圓面內膜厚均勻性 (WIW Unif)。又，一般的 CVD 法係指同時供給 DCS 及 N_2O ，以 CVD 法形成氧化矽膜 (HTO 膜) 的方法，成膜溫度為 $800^\circ C$ 。又，使本實施形態之成膜溫度在 $450\sim 800^\circ C$ 之間變化。除此之外的成膜條件 (在各步驟的處理條件) 為上述實施形態所記載之條件範圍內的條件。

其結果顯示在第 11 圖。第 11 圖係顯示晶圓面內膜厚

均勻性與成膜溫度(晶圓溫度)的關係之圖表。第 11 圖的橫軸顯示成膜溫度($^{\circ}\text{C}$)，縱軸顯示晶圓面內膜厚均勻性(任意單位)。第 11 圖的黑色圓圈(\bullet)表示藉由本實施形態的程序成膜的氧化矽膜之晶圓面內膜厚均勻性。又，白色圓圈(\circ)表示藉由一般的 CVD 法成膜的氧化矽膜之晶圓面內膜厚均勻性。又，晶圓面內膜厚均勻性顯示在晶圓面內的膜厚分布的參差不齊程度，該值越小顯示在晶圓面內的膜厚均勻性越良好。

根據第 11 圖，瞭解到藉由本實施形態的程序所形成的氧化矽膜之晶圓面內膜厚均勻性，一旦成膜溫度超過 700°C ，便會比藉由一般的 CVD 法所形成的氧化矽膜之晶圓面內膜厚均勻性差，在 700°C 以下的話，則變得比藉由一般的 CVD 法所形成的氧化矽膜之晶圓面內膜厚均勻性好。又，瞭解到藉由本實施形態的程序所形成的氧化矽膜之晶圓面內膜厚均勻性，成膜溫度在 650°C 以下的話，則成為藉由一般的 CVD 法所形成的氧化矽膜之晶圓面內膜厚均勻性的約 $1/2$ ，成膜溫度在 630°C 以下的話，則成為藉由一般的 CVD 法所形成的氧化矽膜之晶圓面內膜厚均勻性的約 $1/3$ ，為極良好。尤其是，可得知一旦成膜溫度為 650°C 以下，特別是 630°C 以下，則晶圓面內膜厚均勻性會急遽地成為良好而且穩定化。

由此可知，從所形成之氧化矽膜的晶圓面內膜厚均勻性的觀點而言，在本實施形態之程序的成膜溫度(晶圓溫度)較佳為 700°C 以下，為了進一步確保均勻性，更佳為 650°C 以下，特佳為 630°C 以下。

(第 5 實施例)

接著針對第 5 實施例加以說明。

比較下述氧化處理的氧化力：在本實施形態之程序的步驟 3 的氧化處理(以下稱為添加 $O_2 + H_2$ 氧化處理)、併用電漿來進行在本實施形態之程序的步驟 3 的氧化處理(以下稱為添加 $O_2 + H_2$ 電漿氧化處理)、 O_2 電漿氧化處理、 O_3 氧化處理、 O_2 氧化處理。又，添加 $O_2 + H_2$ 電漿氧化處理，係指以電漿將已將 H_2 添加至 O_2 者活性化而進行氧化處理的狀況。氧化力係以對矽的氧化量，即藉由對矽的氧化處理所形成之氧化矽膜的膜厚來判定。使氧化處理溫度(晶圓溫度)在 $30\sim 600^\circ\text{C}$ 之間變化。除此之外的氧化處理條件為上述實施形態所記載之步驟 3 的氧化處理條件範圍內的條件。

其結果顯示在第 12 圖。第 12 圖係顯示氧化矽膜的膜厚與氧化處理溫度(晶圓溫度)的關係之圖表。第 12 圖的橫軸表示氧化處理溫度($^\circ\text{C}$)，縱軸表示氧化矽膜的膜厚(\AA)。第 12 圖的黑色圓圈(●)表示由添加 $O_2 + H_2$ 氧化處理所產生的氧化量，黑色三角形(▲)表示由添加 $O_2 + H_2$ 電漿氧化處理所產生的氧化量。又，黑色菱形(◆)、黑色方形(■)、白色圓圈(○)分別表示由 O_2 電漿氧化處理、 O_3 氧化處理、 O_2 氧化處理所產生的氧化量。

根據第 12 圖，瞭解到在 300°C 以下的溫度，由添加 $O_2 + H_2$ 氧化處理所產生的氧化量比由 O_2 電漿氧化處理及 O_3 氧化處理所產生的氧化量小，而與由單獨以 O_2 進行之 O_2 氧化處理所產生的氧化量相等。然而，在超過 300°C 的溫

度，特別是 350°C 以上的溫度，由添加 $O_2 + H_2$ 氧化處理所產生的氧化量會超過由單獨以 O_2 進行之 O_2 氧化處理所產生的氧化量。又，在 400°C 以上的溫度，由添加 $O_2 + H_2$ 氧化處理所產生的氧化量會超過由 O_3 氧化處理所產生的氧化量。再者，瞭解到在 450°C 以上的溫度，由添加 $O_2 + H_2$ 氧化處理所產生的氧化量，會超過由 O_3 氧化處理所產生的氧化量及由 O_2 電漿氧化處理所產生的氧化量。

由此可知，從添加 $O_2 + H_2$ 氧化處理之氧化力的觀點而言，在本實施形態之程序的成膜溫度(晶圓溫度)為 300°C 以上，較佳為 350°C 以上，為了進一步提高氧化力，更佳為 400°C 以上，特佳為 450°C 以上。又，藉由該氧化處理的話，只要是 450°C 以上，便能獲得超過由 O_3 氧化處理所產生的氧化力及由 O_2 電漿氧化處理所產生的氧化力之氧化力。又，已確認：藉由該氧化處理的話，即使在 650°C、700°C，也能獲得超過由 O_3 氧化處理所產生的氧化力及由 O_2 電漿氧化處理所產生的氧化力之氧化力。

認為在超過 300°C 的溫度下，會因下列因素而具有強氧化力：由 O_2 與 H_2 反應所形成之水分(H_2O)；及具有當時所生成之高能量的氧；及在氧化矽膜中，由擴散速度快的氫離子(H^+)之在氧化矽膜中之擴散所造成的促進氧離子(O^{2-})擴散。又，相較於氧分子($O-O$)的鍵能及氫分子($H-H$)的鍵能，水($H-O-H$)的鍵能較大。這個現象可說是相較於氧原子彼此鍵結而成爲氧分子的狀態，氧原子與氫分子鍵結而成爲水分子的狀態是更安定的狀態。又，應明白的是根據爐內壓力特性， O_2 與 H_2 反應會產生水。由此可知，認為

藉由對 O_2 添加 H_2 來提高氧化力。

又，在 $300^\circ C$ 以上的溫度，由添加 $O_2 + H_2$ 電漿氧化處理所產生的氧化量超過由添加 $O_2 + H_2$ 氧化處理所產生的氧化量、由 O_3 氧化處理所產生的氧化量、及由 O_2 電漿氧化處理所產生的氧化量，為該等之中最大的。因此，在本實施形態之程序的步驟 3 的氧化處理可說是即使在併用電漿來進行的情況下也會有效。又，已確認即使在 $650^\circ C$ 、 $700^\circ C$ ，由添加 $O_2 + H_2$ 電漿氧化處理所產生的氧化力超過由添加 $O_2 + H_2$ 氧化處理所產生的氧化力、由 O_3 氧化處理所產生的氧化力、及由 O_2 電漿氧化處理所產生的氧化力。又，不只是利用電漿來將將 H_2 添加至 O_2 者活性化而進行氧化處理的情況，亦可將 H_2 添加至 O_2 電漿而進行氧化處理，亦可將 H_2 電漿添加至 O_2 而進行氧化處理。

即，亦可利用電漿來將 O_2 及 H_2 之中任一者或兩者活性化而進行氧化處理。在該等情況下，亦可獲得與添加 $O_2 + H_2$ 電漿氧化處理相同的效果。

(第 6 實施例)

接著針對第 6 實施例加以說明。

比較下述情況的氧化力：以 N_2O 來進行在本實施形態之程序的步驟 3 的氧化處理之情況(以下稱為 N_2O 氧化處理)、將 H_2 添加至 N_2O 來進行的情況(以下稱為 $N_2O + H_2$ 氧化處理)、將 H_2 添加至 NO 來進行的情況(以下稱為 $NO + H_2$ 氧化處理)。氧化力的比較係以與第 5 實施例相同的方法來進行。氧化處理溫度為 $600^\circ C$ ，除此之外的氧化處理條件為上述實施形態所記載之步驟 3 的氧化處理條件範圍內

的條件。

將其結果顯示在第 13 圖。第 13 圖係顯示氧化矽膜的膜厚與氧化處理溫度(晶圓溫度)的關係之圖表。第 13 圖的橫軸表示氧化處理溫度($^{\circ}\text{C}$)，縱軸表示氧化矽膜的膜厚(\AA)。第 13 圖的白色方形(\square)表示由 N_2O 氧化處理所產生的氧化量，白色菱形(\diamond)表示由 $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$ 氧化處理所產生的氧化量，白色三角形(\triangle)表示由 $\text{NO} + \text{H}_2$ 氧化處理所產生的氧化量。又，在第 13 圖，爲了比較，也一併記錄第 12 圖的實驗結果。即黑色圓圈(\bullet)、黑色三角形(\blacktriangle)、黑色菱形(\blacklozenge)、黑色方形(\blacksquare)、白色圓圈(\circ)分別表示由下列氧化處理所產生的氧化量：添加 $\text{O}_2 + \text{H}_2$ 氧化處理、添加 $\text{O}_2 + \text{H}_2$ 電漿氧化處理、 O_2 電漿氧化處理、 O_3 氧化處理、 O_2 氧化處理。

由第 13 圖瞭解到即使將 H_2 添加至 N_2O 及 NO 氧化力也不會提高，與由單獨以 O_2 進行之 O_2 氧化處理所產生的氧化力、及由單獨以 N_2O 進行之 N_2O 氧化處理所產生的氧化力相同。又，確認了即使在氧化處理溫度爲 300°C 、 450°C 、 650°C 、 700°C ，也顯示同樣的傾向。

由此可知，在如此的溫度帶，作爲含氧氣體，即使使用 N_2O 及 NO 亦無氧化力提高的效果，爲了獲得氧化力提高的效果，必須使用 O_2 等之不含氮的含氧氣體(不含有氮而含有氧的氣體)。作爲不含氮的含氧氣體，除了 O_2 以外可舉出 O_3 等之單獨以氧原子所構成的物質。又，如已在第 5 實施例所說明般，作爲含氧氣體，亦可使用已以電漿將 O_2 活性化的氣體。

(第 7 實施例)

接著針對第 7 實施例加以說明。

藉由本實施形態的程序形成氧化矽膜，測定膜中不純物的濃度。又，比較使用 N_2 氣體作為清潔氣體的情況、與使用 Ar 氣體作為清潔氣體的情況之膜中不純物的濃度，特別是 N 濃度。在本實施形態之程序的各步驟的成膜溫度固定為 $600^\circ C$ ，除此之外的成膜條件(在各步驟的處理條件)為上述實施形態所記載之條件範圍內的條件。又，膜中不純物的測定是使用 SIMS 來進行。

將其結果顯示於第 14 圖。第 14 圖(a)顯示在使用 N_2 氣體作為清潔氣體的情況，氧化矽膜之膜中所包含的不純物(H、C、N、Cl)的濃度。第 14 圖(b)顯示使用 Ar 氣體作為清潔氣體的情況，氧化矽膜之膜中所包含的不純物(H、C、N、Cl)的濃度。任一圖式的橫軸表示距離 SiO_2 膜表面的深度(nm)，縱軸表示 H、C、N、Cl 的濃度(原子/cm³)。

如第 14 圖(a)、第 14 圖(b)所示，瞭解到相較於使用 N_2 氣體作為清潔氣體的情況，能藉由使用 Ar 氣體作為清潔氣體，來減低氧化矽膜中的 N 濃度。又，亦確認了藉由處理條件，來使 N 濃度成為背景等級(未檢出)。

藉由本實施形態之程序所形成之氧化矽膜，如上所述，不純物少，相較於藉由一般的 CVD 法所形成之氧化矽膜(HTO 膜)等，為品質良好，考量活用該等特性，能適合應用於半導體製程之 IPD 及 SWS 等製程。

又，一般而言在使用 3DMAS、BTBAS 等胺系原料來形成氧化矽膜的情況，在已形成的氧化矽膜中 C 及 N 等之膜

中不純物變多。在該情況亦有如下的方法：藉由對晶圓供給胺系原料氣體，在晶圓上形成含矽層，藉由對該含矽層供給以電漿及熱活性化的含氮氣體，將該含矽層加以氮化而暫時改質成 SiN 層，藉由對該 SiN 層供給以電漿等活性化的含氧氣體，將該 SiN 層改質成 SiO 層，藉由重複上述製程來形成 SiO 膜，但是在該情況，容易在 SiO 膜中殘留 N 等不純物。藉由本實施形態的程序的話，即使是在使用胺系原料的情況，也能形成膜中不純物 N、C 少的 SiO 膜。又，如上述，能形成膜中不純物 Cl 比以一般的 CVD 法所形成的 SiO 膜 (HTO 膜) 低約 3 位數的 SiO 膜。又，在使用如下手法：藉由對晶圓供給原料氣體，而在晶圓上形成含矽層，藉由對該含矽層供給以電漿及熱活性化的含氮氣體，將該含矽層加以氮化而暫時改質成 SiN 層，藉由對該 SiN 層供給以電漿等加以活性化的含氧氣體，將該 SiN 層氧化而改質成 SiO 層，藉由重複上述製程來形成 SiO 膜的情況，當將 SiN 層氧化而改質成 SiO 層時，亦可採用進行本實施形態之程序的步驟 3 的氧化處理之方式。如此一來，也能形成膜中不純物 N、C 少的 SiO 膜。

又，在閘極的加工，例如，在蝕刻閘極側壁後，藉由電漿氧化及高溫下的減壓氧化來進行修復氧化/選擇氧化，之後，使以 ALD 法及 CVD 法堆積當作側壁間隔物的 SiO 膜，已確認藉由使用本實施形態的程序，將在步驟 3 的氧化處理條件中之氫的供給量、時間最適化，而可以在原位 (In-Situ) 連續地進行修復氧化及堆積當作側壁間隔物的 SiO 膜。

又，雖然謀求不使阻障膜的 SiN 膜氧化而使 SiO 膜堆積，但是在該情況下，只要使用本實施形態的程序，將在步驟 3 的氫供給條件及氧化處理時間加以最適化，以只將在步驟 1 所供給的 Si 源加以氧化的條件來使 SiO 膜堆積即可。又，在該情況下速率(rate)是必要的情況下，以不會影響基底 SiN 膜程度的軟性條件來使 SiO 膜堆積，再以速率快的條件，即氧化力強的條件來形成 SiO 膜。即，亦可使用本實施形態的程序，以速率慢的軟性條件對基底 SiN 膜上形成第一 SiO 膜的第 1 製程(初期成膜製程)、及速率快的條件形成第二 SiO 膜的第 2 製程(本成膜製程)的 2 階段，形成 SiO 膜。

又，雖然在 STI 的襯墊(liner)及埋入的形成，也同樣地分別進行擴散系統的氧化及 CVD 系統的 SiO 成膜，但是亦可藉由使用本實施形態的程序，在原位變更包含在各步驟的成膜溫度的條件，而連續進行該等製程。

又，亦可在藉由本實施形態的程序來形成 SiO 膜後，設置對該 SiO 膜進一步進行高溫氧化、退火(anneal)，改質 SiO 膜的膜質的製程，形成品質更良好的 SiO 膜。

又，雖然在本實施形態的程序，係針對在步驟 1，形成含矽層，最終形成 SiO 膜的例子加以說明，但是亦可取代含矽層(含有半導體元素的層)而形成含有 Ti、Al、Hf 等金屬元素的層，最終形成金屬氧化膜。例如，在形成 TiO 膜的情況，亦可考量在步驟 1 將含 Ti 層(Ti 原料的吸附層或 Ti 層)形成在晶圓上，在步驟 3 將含 Ti 層改質成 TiO 層。又例如，在形成 AlO 膜的情況下，亦可考量在步驟 1 將含

Al 層 (Al 原料的吸附層或 Al 層) 形成在晶圓上，在步驟 3 將含 Al 層改質成 AlO 層。又例如，在形成 HfO 膜的情況下，亦可考量在步驟 1 將含 Hf 層 (Hf 原料的吸附層或 Hf 層) 形成在晶圓上，在步驟 3 將含 Hf 層改質成 HfO 層。如此，本實施形態的程序也能適用於形成金屬氧化物的製程。即，本實施形態的程序，不僅適用於既定元素為半導體元素的情況，也能適用於金屬元素的情況。

但是，對於在步驟 3 所進行的氧化處理，即，對於在經加熱的減壓氣體環境下使含氧氣體及含氫氣體反應而生成包含原子狀氧等的 O 的氧化物種，使用該氧化物種，進行氧化處理，處理室內的溫度 (晶圓溫度) 至少必須是 350°C 以上的溫度。在低於 350°C 的溫度，會使得氧化處理不能充分進行。

雖然在上述實施形態，係就分別從各自的噴嘴將 O₂ 氣體、H₂ 氣體、HCD 氣體供給至處理室 201 內的例子加以說明，但是如第 15 圖所示，亦可從相同的噴嘴將 O₂ 氣體及 H₂ 氣體供給至處理室 201 內。

第 15 圖 (a) 係在本發明之其他實施形態所適用之基板處理裝置的縱型處理爐的概略構成圖，以縱剖面圖顯示處理爐 202 部分。又，第 15 圖 (b) 係於第 15 圖 (a) 所顯示之處理爐的 A-A' 剖面圖。

本實施形態之基板處理裝置與第 1、2 圖的基板處理裝置的相異點為：在本實施形態，將第 1、2 圖的第 1 噴嘴 233a 及第 2 噴嘴 233b 定為共用噴嘴 233a，將第 2 氣體供給管 232b 連接至第 1 氣體供給管 232a。其他方面與第 1、

2 圖相同。又，在第 15 圖 (a)、第 15 圖 (b)，就已在第 1、2 圖說明的元件及實質上同一的元件賦予同一符號，省略其說明。

在本實施形態，在第 1 氣體供給管 232a 及噴嘴 233a 內使 O_2 氣體及 H_2 氣體混合，然後供給至處理室 201 內。在該情況下，噴嘴 233a 內被加熱至與處理室 201 內相同的溫度。因此， O_2 氣體及 H_2 氣體係在處於已加熱之低於大氣壓的壓力氣體環境下的噴嘴 233a 內反應，使得在該噴嘴 233a 內生成包含氧的氧化物種。又，使噴嘴 233a 內的壓力變得比處理室 201 內高。因此，能促進在噴嘴 233a 內的 O_2 氣體及 H_2 氣體的反應，可使由 O_2 氣體及 H_2 氣體的反應所產生的氧化物種生成更多，使氧化力更加提高。又，能在將 O_2 氣體及 H_2 氣體供給至處理室 201 內之前，使其在噴嘴 233a 內均勻地混合，然後能在噴嘴 233a 內使 O_2 氣體及 H_2 氣體均勻地反應，能將氧化物種的濃度均勻化，使得謀求在晶圓 200 間的氧化力均勻性亦成爲可能。

由此可知，爲了獲得更高的氧化力提升效果及氧化力均勻化效果，較佳爲從相同的噴嘴將 O_2 氣體及 H_2 氣體供給至處理室 201 內。

以下附記本發明的較佳形態。

本發明之一態樣，係提供一種半導體裝置之製造方法，其具有藉由交替地重複進行以下製程來在基板上形成既定膜厚的氧化膜的製程：利用將含有既定元素的原料氣體供給至已收納前述基板的處理容器內，在前述基板上形成含有既定元素層的製程；及利用將含氧氣體及含氫氣體

供給至已設定為低於大氣壓壓力的前述處理容器內，將前述含有既定元素層改質為氧化層的製程；前述含氧氣體為氧氣或臭氧氣體，前述含氫氣體為氫氣或氘氣，在形成前述氧化膜的製程中，將前述基板溫度定為 400°C 以上、700°C 以下。

較佳地，在形成前述氧化膜的製程中，將前述基板溫度定為 450°C 以上、700°C 以下。

更佳地，在形成前述氧化膜的製程中，將前述基板溫度定為 450°C 以上、650°C 以下。

更佳地，在形成前述氧化膜的製程中，將前述基板溫度保持在固定的溫度。

更佳地，在將前述含有既定元素層改質為氧化層的製程中，將含氧氣體及含氫氣體透過同一噴嘴供給至前述處理容器內。

更佳地，在將前述含有既定元素層改質為氧化層的製程中，在處於低於大氣壓之壓力氣體環境的前述處理容器內，使含氧氣體及含氫氣體反應而生成包含氧的氧化物種，藉由該氧化物種來氧化前述含有既定元素層而改質為氧化層。

更佳地，前述既定元素為半導體元素或金屬元素。

更佳地，在交替地重複形成前述含有既定元素層的製程、與將前述含有既定元素層改質為氧化層的製程之間，具有使用不含氮的非活性氣體而在前述處理容器內進行氣體清潔 (gas purge) 的製程。

更佳地，前述不含氮的非活性氣體為稀有氣體。

更佳地，在形成前述含有既定元素層的製程中，將前述含氫氣體與前述原料氣體一起供給至前述處理容器內。

更佳地，在形成前述氧化膜的製程中，將前述含氫氣體時常性供給至前述處理容器內。

更佳地，前述含氧氣體為氧氣，前述含氫氣體為氫氣。

本發明之其他態樣，係提供一種半導體裝置之製造方法，其具有藉由交替地重複進行以下製程來在基板上形成既定膜厚的氧化矽膜的製程：利用將含有矽的原料氣體供給至已收納前述基板的處理容器內，在前述基板上形成含矽層的製程；及利用將含氧氣體及含氫氣體供給至已設定為低於大氣壓壓力的前述處理容器內，將前述含矽層改質為氧化矽層的製程；前述含氧氣體為氧氣或臭氧氣體，前述含氫氣體為氫氣或氘氣，在形成前述氧化矽膜的製程中，將前述基板溫度定為 400°C 以上、700°C 以下。

本發明之其他態樣，係提供一種半導體裝置之製造方法，其具有藉由交替地重複進行以下製程來在基板上形成既定膜厚的氧化矽膜的製程：利用將含有矽的原料氣體供給至已收納有在表面露出包含矽原子的膜及包含金屬原子的膜之基板的處理容器內，在前述基板上形成含矽層的製程；及利用以使前述含氫氣體的供給流量比前述含氧氣體的供給流量大的方式，來將含氧氣體及含氫氣體供給至已設定為低於大氣壓壓力的前述處理容器內，將前述含矽層改質為氧化矽層的製程；前述含氧氣體為氧氣或臭氧氣體，前述含氫氣體為氫氣或氘氣，在形成前述氧化矽膜的製程中，將前述基板溫度定為 400°C 以上、700°C 以下。

較佳地，包含前述金屬原子的膜為鎢膜。

本發明之另一態樣係提供一種基板處理裝置，其具有：處理容器，係收納基板；加熱器，係加熱前述處理容器內；原料氣體供給系統，係將含有既定元素之原料氣體供給至前述處理容器內；含氧氣體供給系統，係作為含氧氣體將氧氣或臭氧氣體供給至前述處理容器內；含氫氣體供給系統，係作為含氫氣體將氫氣或氘氣供給至前述處理容器內；壓力調整部，係調整前述處理容器內的壓力；及控制器，係藉由交替地重複進行：利用將前述原料氣體供給至已收納基板的前述處理容器內，在前述基板上形成含有既定元素層，利用將前述含氧氣體及前述含氫氣體供給至已設定為低於大氣壓壓力的前述處理容器內，將前述含有既定元素層改質為氧化層，來在前述基板上形成既定膜厚的氧化膜，同時以使形成前述氧化膜時之前述基板的溫度成為 400°C 以上、700°C 以下的方式控制前述原料氣體供給系統、前述含氧氣體供給系統、前述含氫氣體供給系統、前述壓力調整部、及前述加熱器。

本發明之另一態樣係提供一種基板處理裝置，其具有：處理容器，係收納基板；加熱器，係加熱前述處理容器內；原料氣體供給系統，係將含有矽之原料氣體供給至前述處理容器內；含氧氣體供給系統，係作為含氧氣體將氧氣或臭氧氣體供給至前述處理容器內；含氫氣體供給系統，係作為含氫氣體將氫氣或氘氣供給至前述處理容器內；壓力調整部，係調整前述處理容器內的壓力；及控制器，係藉由交替地重複進行：利用將前述原料氣體供給至

已收納基板的前述處理容器內，在前述基板上形成含有既定元素層，利用將前述含氧氣體及前述含氫氣體供給至已設定為低於大氣壓壓力的前述處理容器內，將前述含矽層改質為氧化矽層，來在前述基板上形成既定膜厚的氧化矽膜，同時以使形成前述氧化矽膜時之前述基板的溫度成為 400°C 以上、 700°C 以下的方式控制前述原料氣體供給系統、前述含氧氣體供給系統、前述含氫氣體供給系統、前述壓力調整部、及前述加熱器。

本發明之另一態樣係提供一種基板處理裝置，其具有：處理容器，係收納基板；加熱器，係加熱前述處理容器內；原料氣體供給系統，係將含有矽之原料氣體供給至前述處理容器內；含氧氣體供給系統，係作為含氧氣體將氧氣或臭氧氣體供給至前述處理容器內；含氫氣體供給系統，係作為含氫氣體將氫氣或氘氣供給至前述處理容器內；壓力調整部，係調整前述處理容器內的壓力；及控制器，係藉由交替地重複進行：利用將前述原料氣體供給至已收納有在表面露出包含矽原子的膜及包含金屬原子的膜之基板的前述處理容器內，在前述基板上形成含有既定元素層，利用以使前述含氫氣體的供給流量比前述含氧氣體的供給流量大的方式，來將前述含氧氣體及前述含氫氣體供給至已設定為低於大氣壓壓力的前述處理容器內，將前述含矽層改質為氧化矽層，來在前述基板上形成既定膜厚的氧化矽膜，同時以使形成前述氧化矽膜時之前述基板的溫度成為 400°C 以上、 700°C 以下的方式控制前述原料氣體供給系統、前述含氧氣體供給系統、前述含氫氣體供給系

統、前述壓力調整部、及前述加熱器。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係在本實施形態所適用之基板處理裝置的縱型處理爐的概略構成圖，係縱剖面顯示處理爐部分的圖。

第 2 圖係在本實施形態所適用之基板處理裝置的縱型處理爐的概略構成圖，係第 1 圖之 A-A' 線剖面顯示處理爐部分的圖。

第 3 圖係顯示本實施形態中之成膜流程之圖。

第 4 圖係顯示本實施形態之成膜程序中之供給氣體的時序的圖，(a)顯示間斷地供給 H₂ 氣體的例子，(b)顯示連續地供給 H₂ 氣體的例子。

第 5 圖係顯示藉由先前技術的程序成膜之氧化矽膜、及藉由本實施形態的程序成膜之氧化矽膜之成膜速度比率的圖。

第 6 圖係顯示藉由先前技術的程序成膜之氧化矽膜、及藉由本實施形態的程序成膜之氧化矽膜之膜厚分布均勻性比率的圖。

第 7 圖係顯示先前技術之程序中之 SiO₂ 堆積模式的概略圖。

第 8 圖係顯示本實施形態之程序中之 SiO₂ 堆積模式的概略圖。

第 9 圖(a)係顯示在藉由一般的 CVD 法所形成的氧化矽膜中所包含的不純物(H、C、N、Cl)濃度的圖表，(b)係顯示在藉由本實施形態之程序所形成的氧化矽膜之膜中所包含的不純物(H、C、N、Cl)濃度的圖表。

第 10 圖 (a) 係顯示在藉由本實施形態之程序形成氧化矽膜之前的晶圓狀態之 SEM 畫像，(b) 係顯示在藉由本實施形態之程序形成氧化矽膜之後的晶圓狀態之 SEM 畫像。

第 11 圖係顯示晶圓面內膜厚均勻性與晶圓溫度的關係之圖表。

第 12 圖係顯示氧化矽膜的膜厚與晶圓溫度的關係之圖表。

第 13 圖係顯示氧化矽膜的膜厚與晶圓溫度的關係之圖表。

第 14 圖 (a) 係顯示在使用 N_2 氣體作為清潔氣體的情況，氧化矽膜之膜中所包含的不純物 (H、C、N、Cl) 濃度的圖表，(b) 係顯示使用 Ar 氣體作為清潔氣體的情況，氧化矽膜之膜中所包含的不純物 (H、C、N、Cl) 濃度的圖表。

第 15 圖 (a) 係在本發明之其他實施形態所適用之基板處理裝置的縱型處理爐的概略構成圖，(b) 係於第 15 圖 (a) 所顯示之處理爐的 A-A' 剖面圖。

【主要元件符號說明】

121	控制器
200	晶圓
201	處理室
202	處理爐
203	反應管
207	加熱器
231	氣體排氣管
232a	第 1 氣體供給管

232b 第 2 氣體供給管

232c 第 3 氣體供給管

發明專利說明書

PD1095640B

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98126394

※申請日：98.10.28

※IPC 分類：

H01L 21/311

H01L 21/61

一、發明名稱：(中文/英文)

半導體裝置之製造方法及基板處理裝置

METHOD OF MANUFACTURING A SEMICONDUCTOR DEVICE AND A
DEVICE FOR TREATING SUBSTRATE

二、中文發明摘要：

【課題】本發明之目的在於提供一種半導體裝置之製造方法及基板處理裝置，其能將膜中之碳、氫、氮、氧等不純物濃度極低的絕緣膜以低溫予以形成。

【解決手段】具有藉由交替地重複進行以下製程來在基板上形成既定膜厚的氧化膜的製程：利用將含有既定元素的原料氣體供給至已收納基板的處理容器內，在基板上形成含有既定元素層的製程；及利用將含氧氣體及含氫氣體供給至已設定為低於大氣壓壓力的處理容器內，將含有既定元素層改質為氧化層的製程；含氧氣體為氧氣或臭氧氣體，含氫氣體為氫氣或氘氣，在形成氧化膜的製程中，將基板溫度定為 400℃ 以上、700℃ 以下。

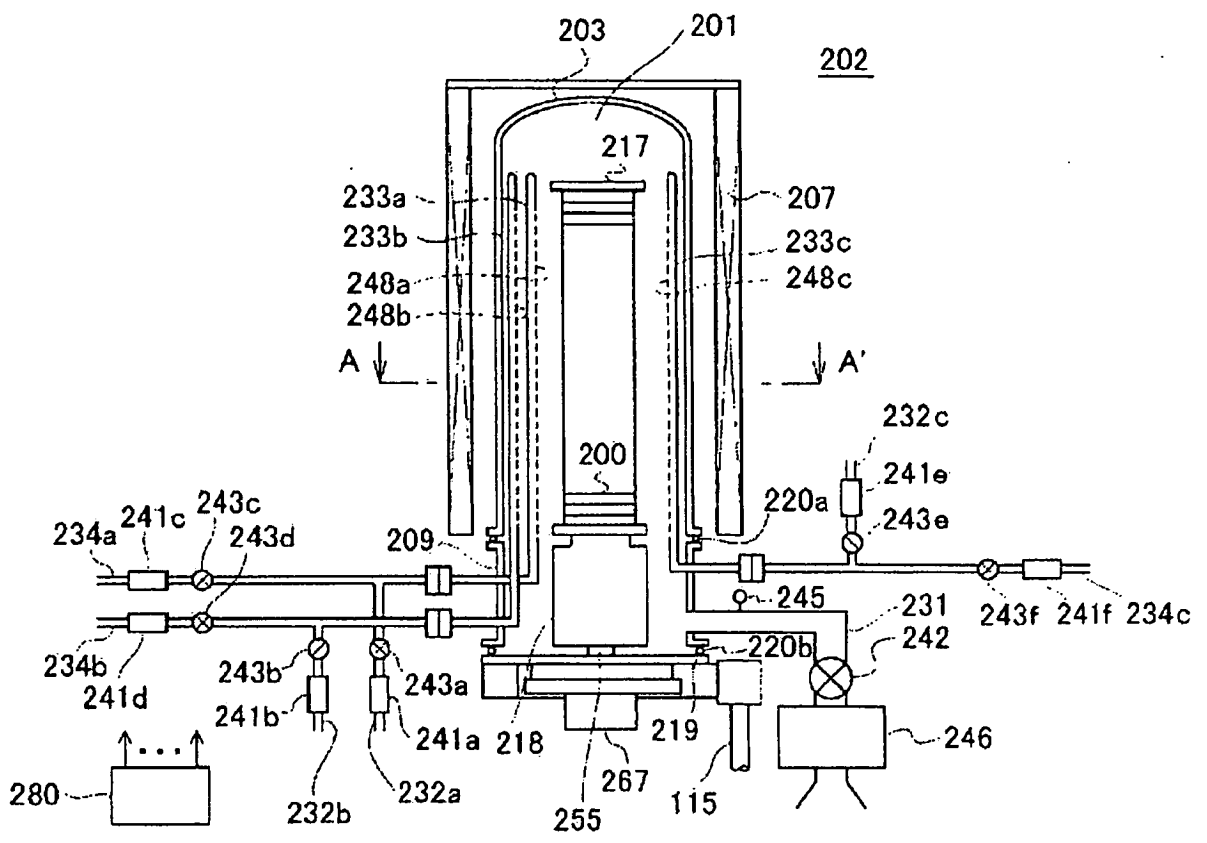
三、英文發明摘要：

[Subject] The purpose of the present invention is to provide a method of manufacturing a semiconductor device and a device for processing substrate, which can form an insulation film with extremely low impurity concentration of carbon, hydrogen, nitrogen and chlorine at a low temperature.

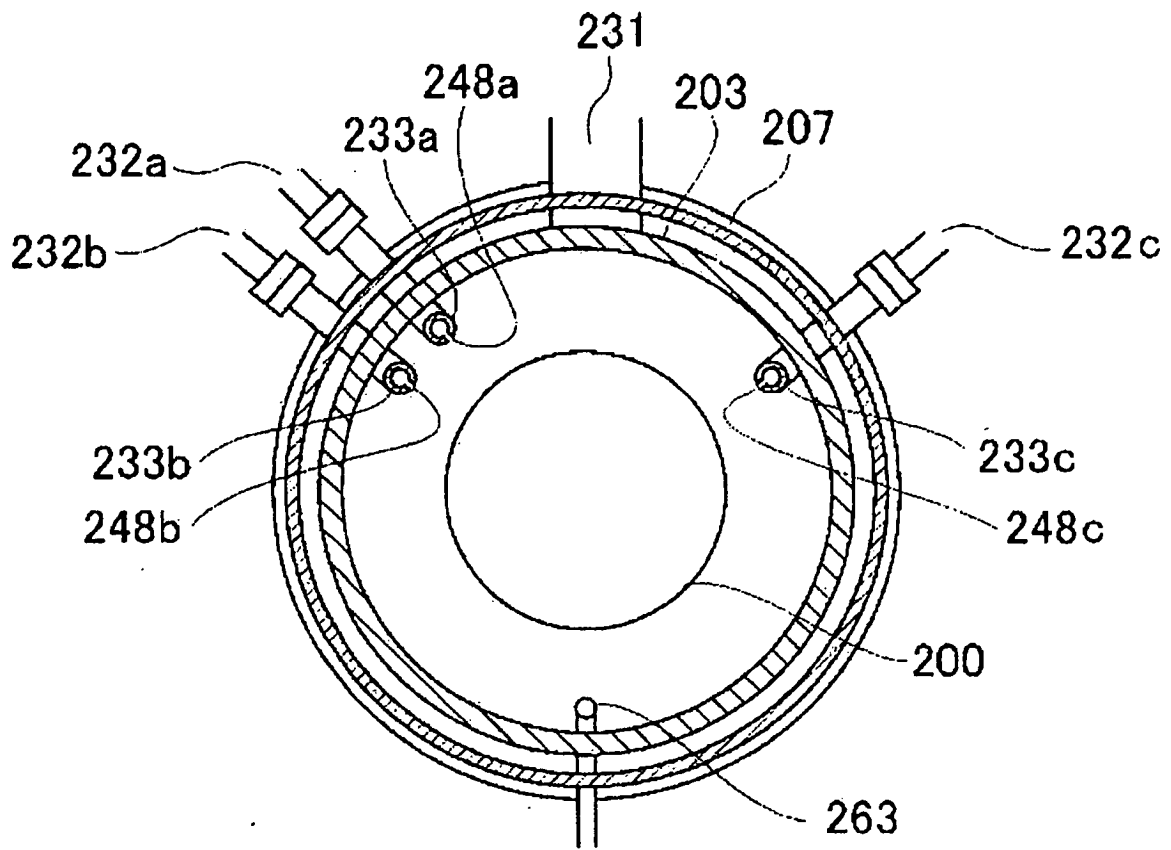
[Solution] The method comprises a process of forming an oxide film with a determined film thickness on a substrate, which alternately repeats: a process of forming a layer including determined elements on the substrate by supplying a source gas including determined elements to a treating container that has accommodated the substrate, and a process of modifying the layer including determined elements into an oxide layer by supplying a oxygen-including gas and a hydrogen-including gas to the treating container that has been set at a pressure lower than atmospheric pressure. The oxygen-including gas is an oxygen gas or an ozone gas. The hydrogen-including gas is a hydrogen gas or a deuterium gas. The temperature of the substrate is set to 400°C or more and 700°C or less in the process of forming the oxide layer.

八、圖式：

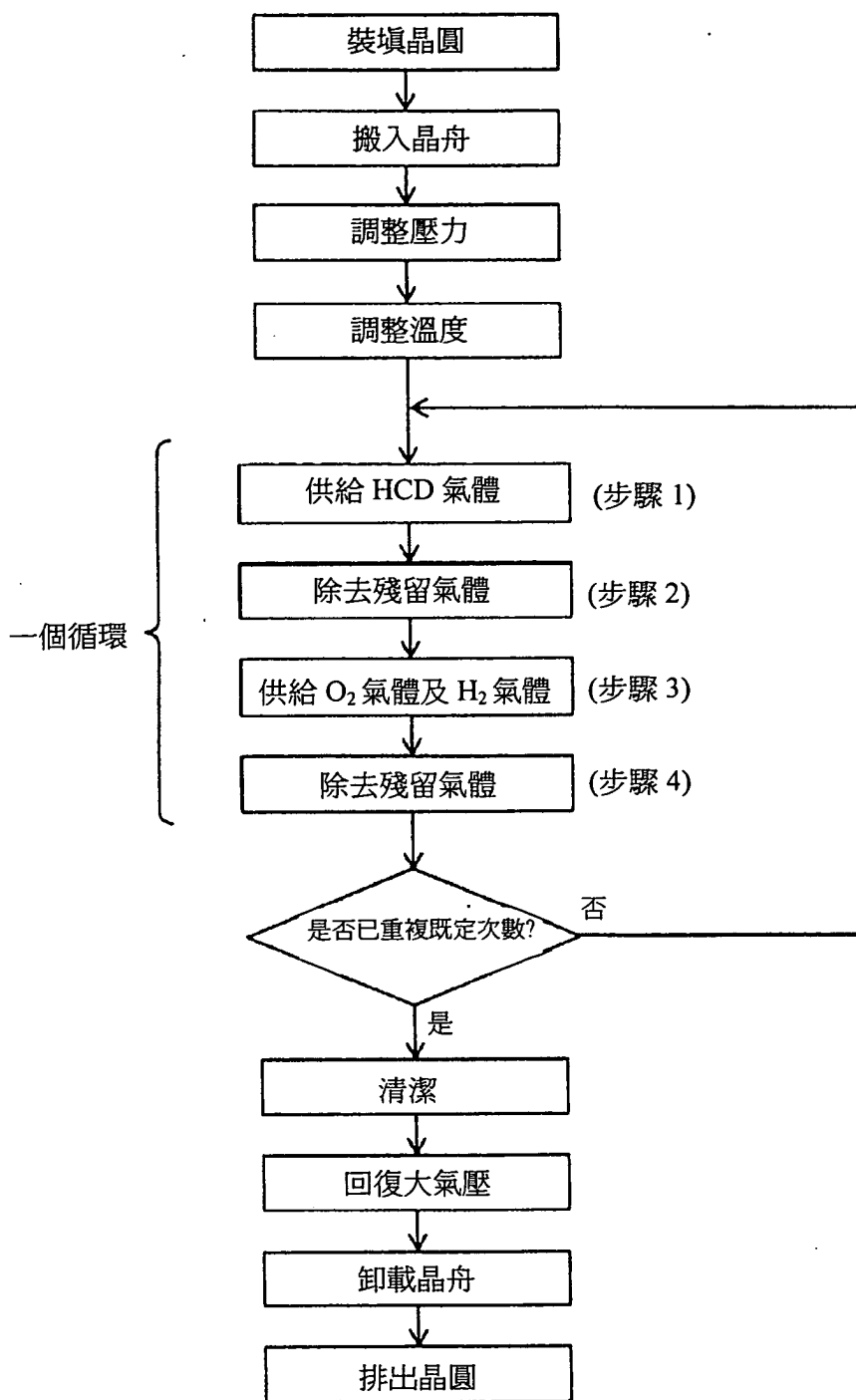
第 1 圖



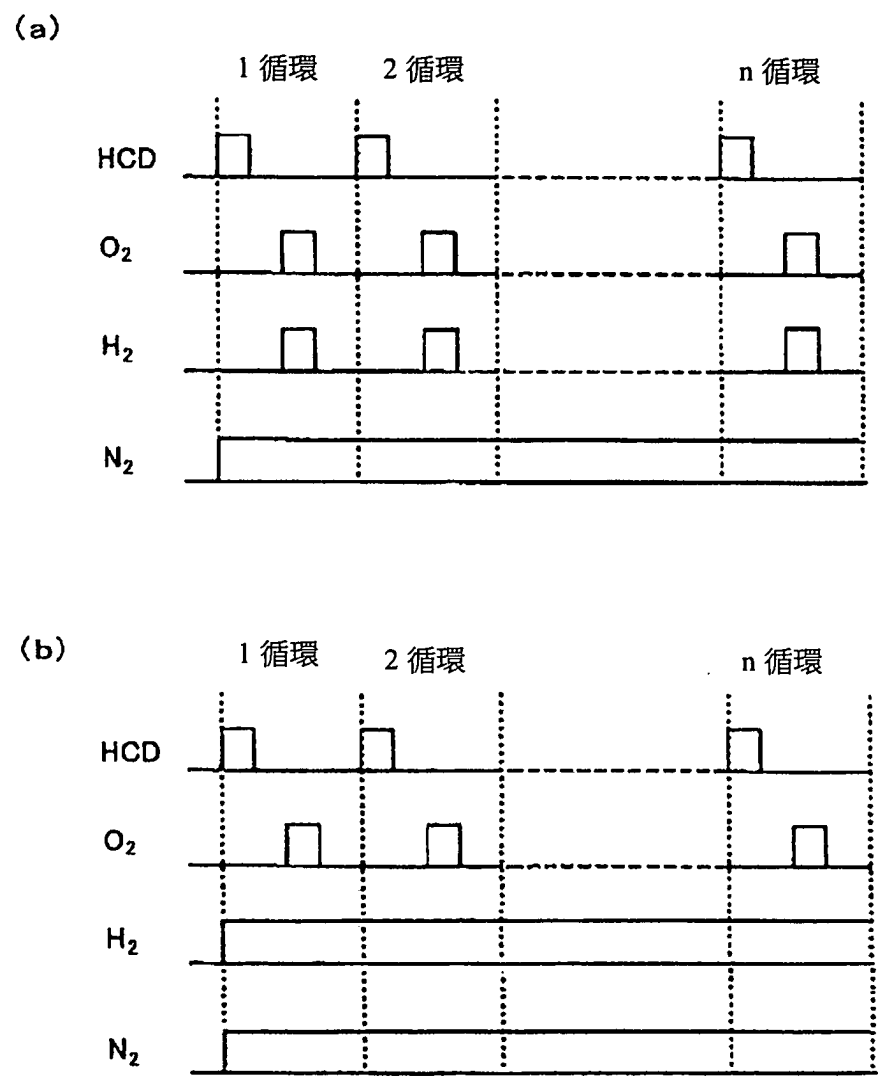
第 2 圖



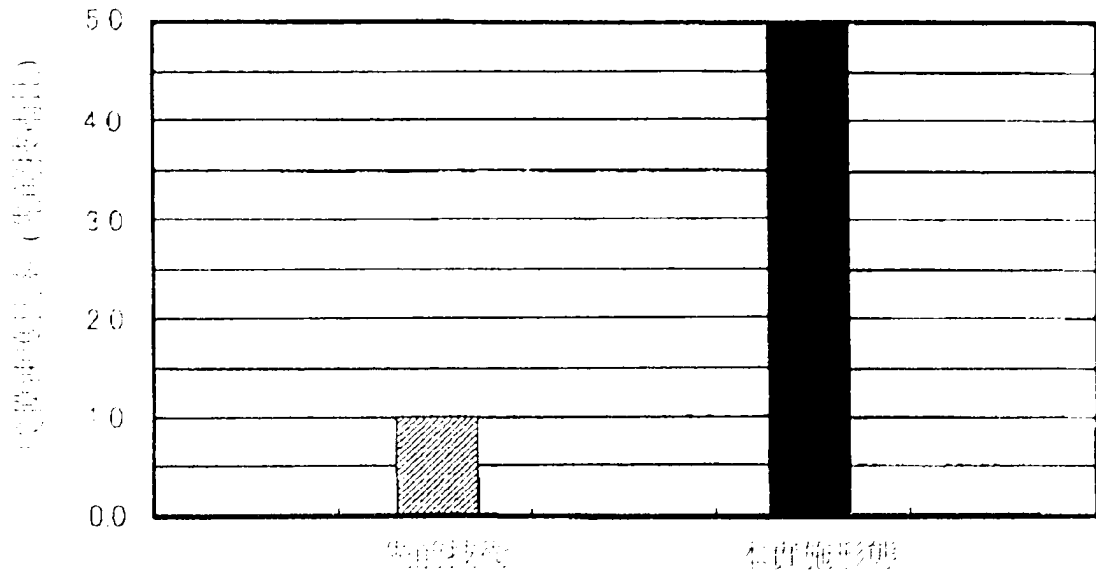
第 3 圖



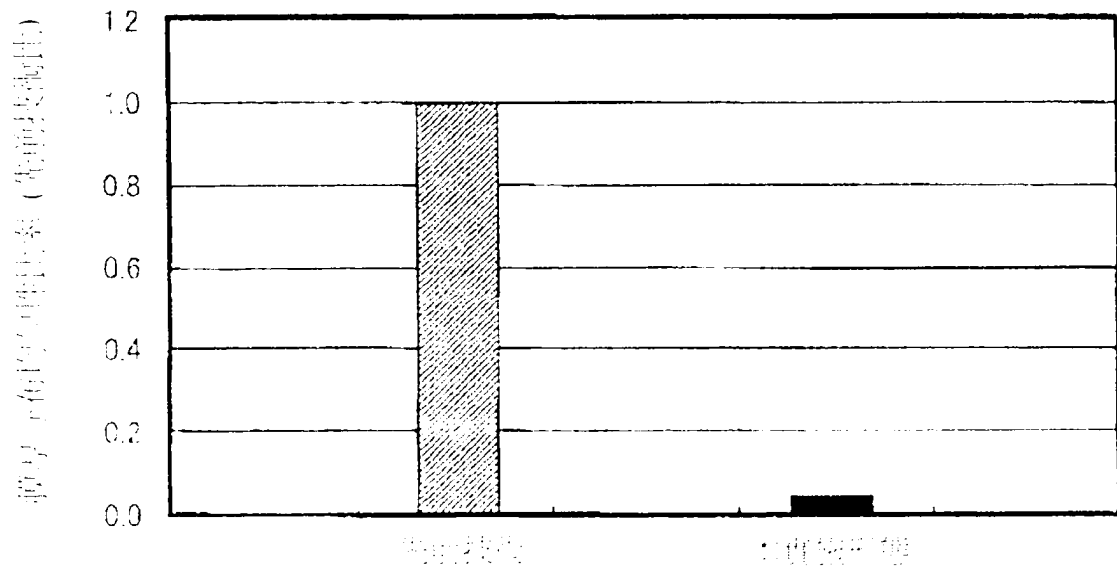
第 4 圖



第 5 圖

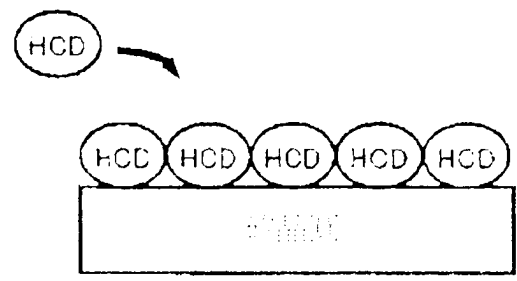


第 6 圖

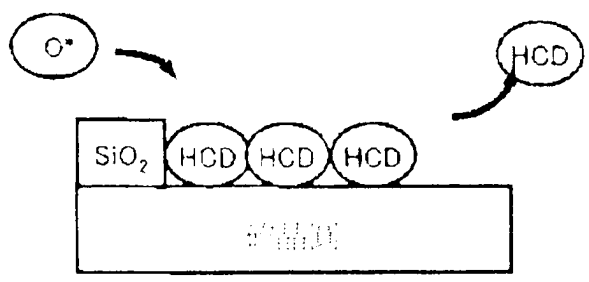


第 7 圖

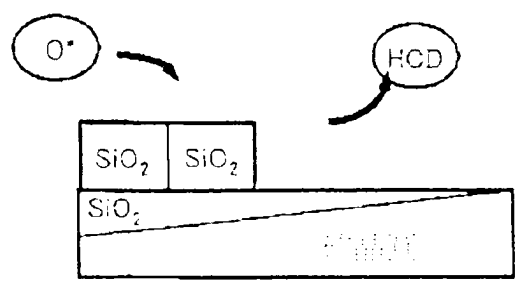
(a)



(b)

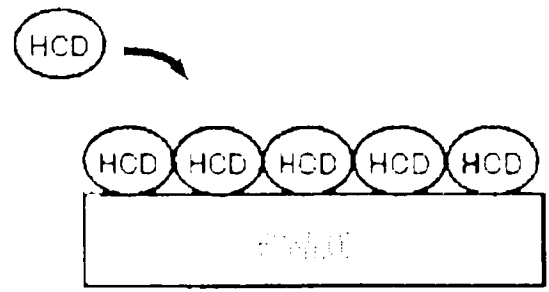


(c)

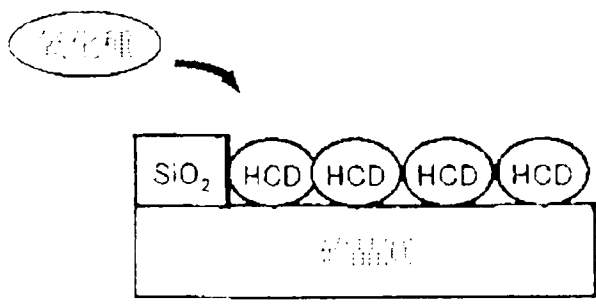


第 8 圖

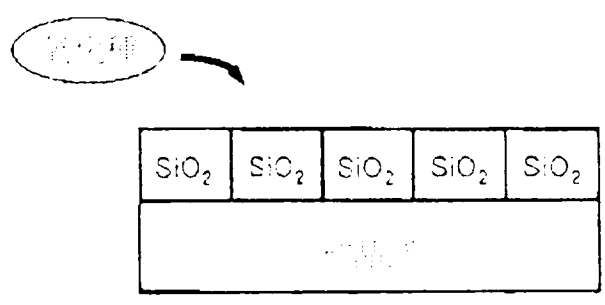
(a)



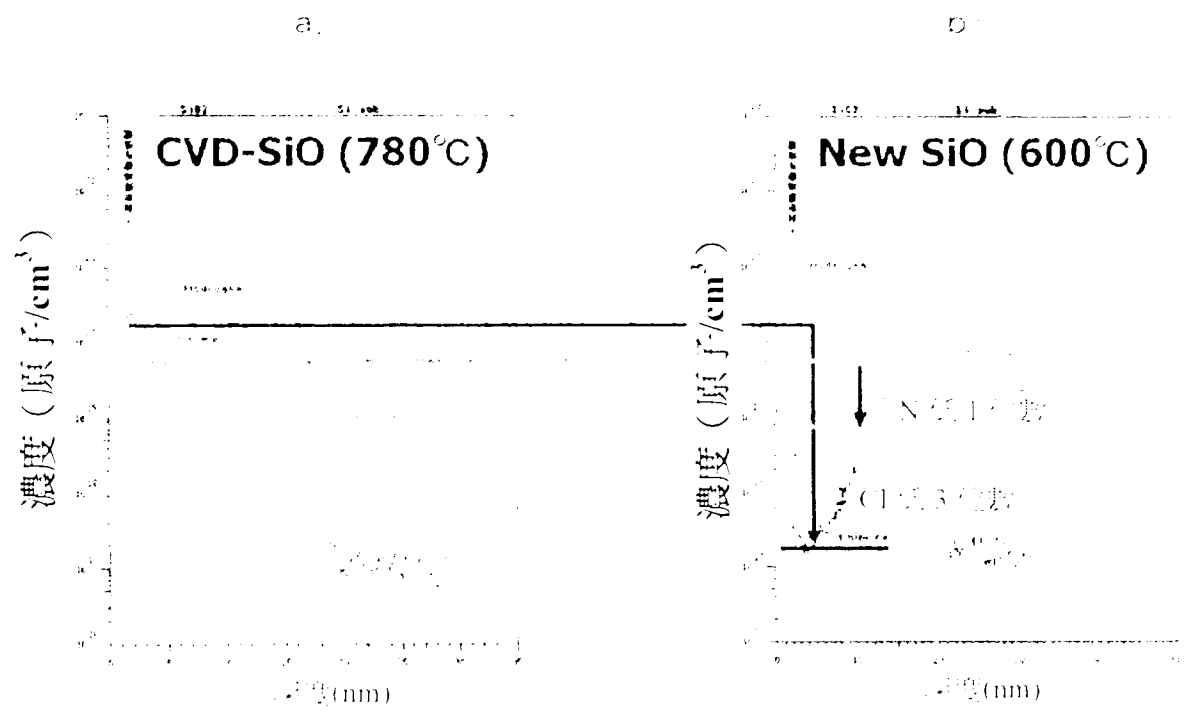
(b)



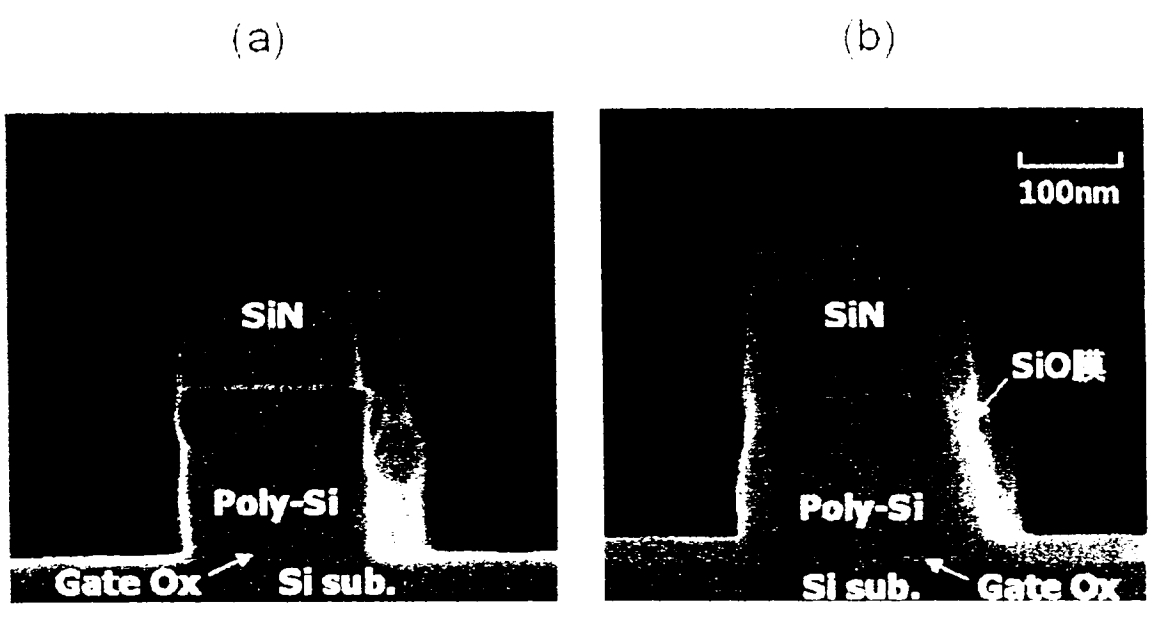
(c)



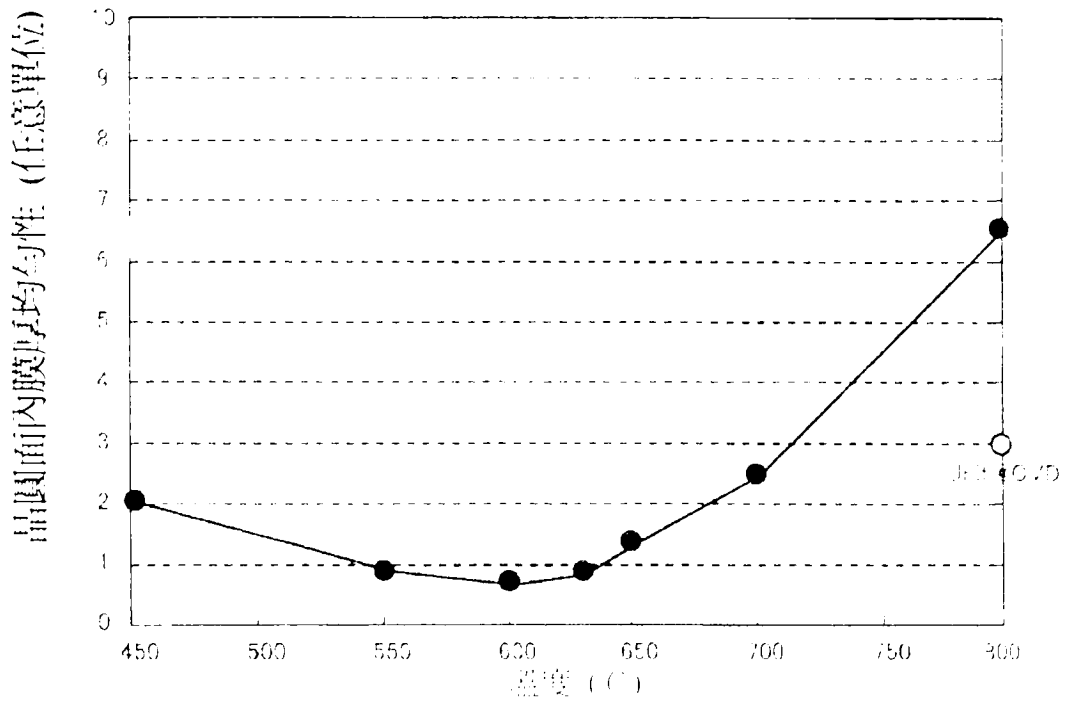
第 9 圖



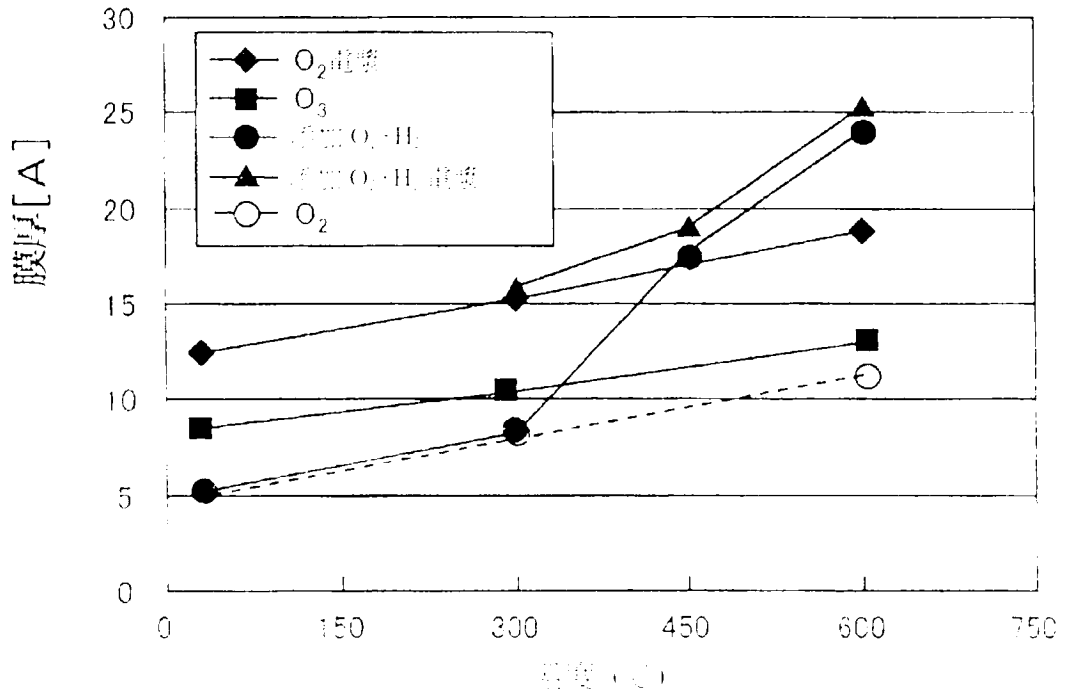
第 10 圖



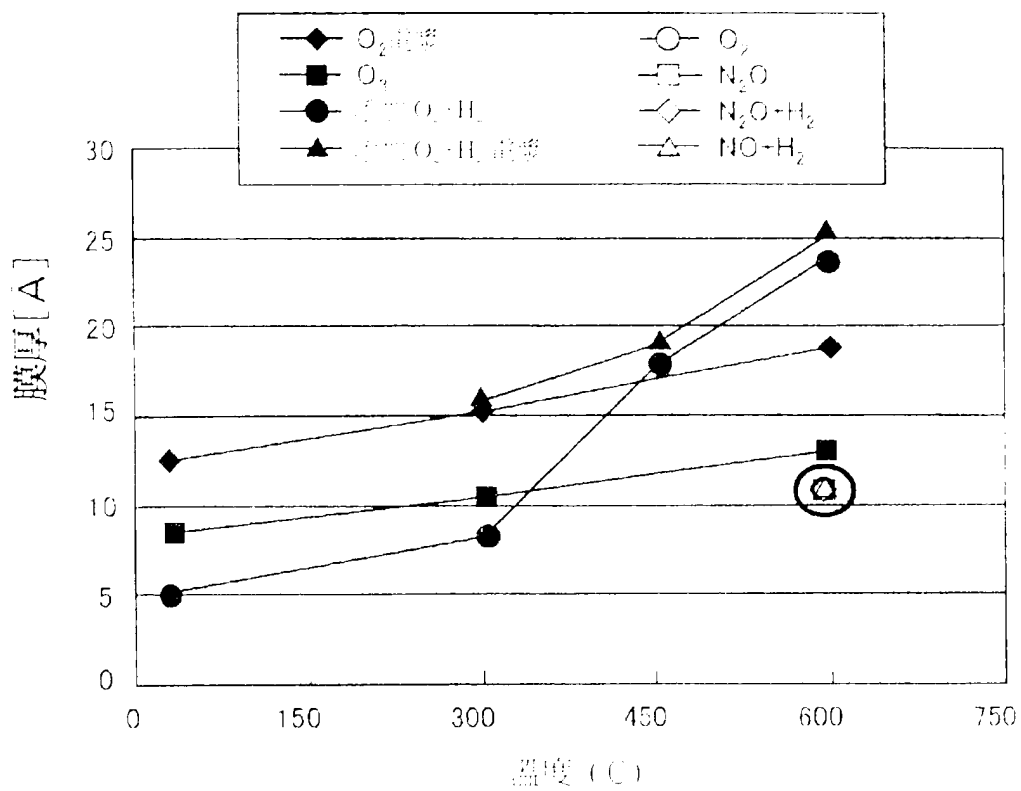
第 11 圖



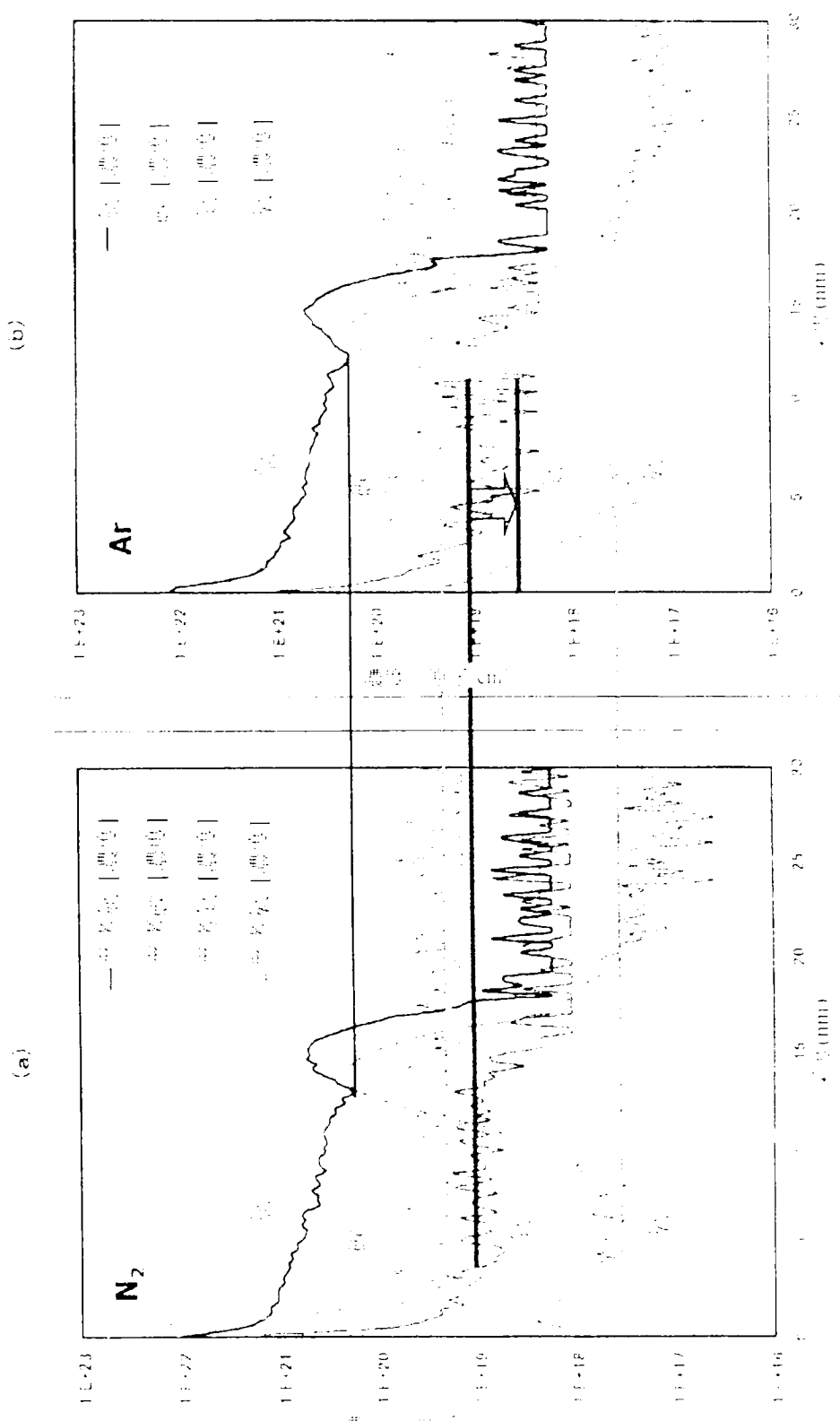
第 12 圖



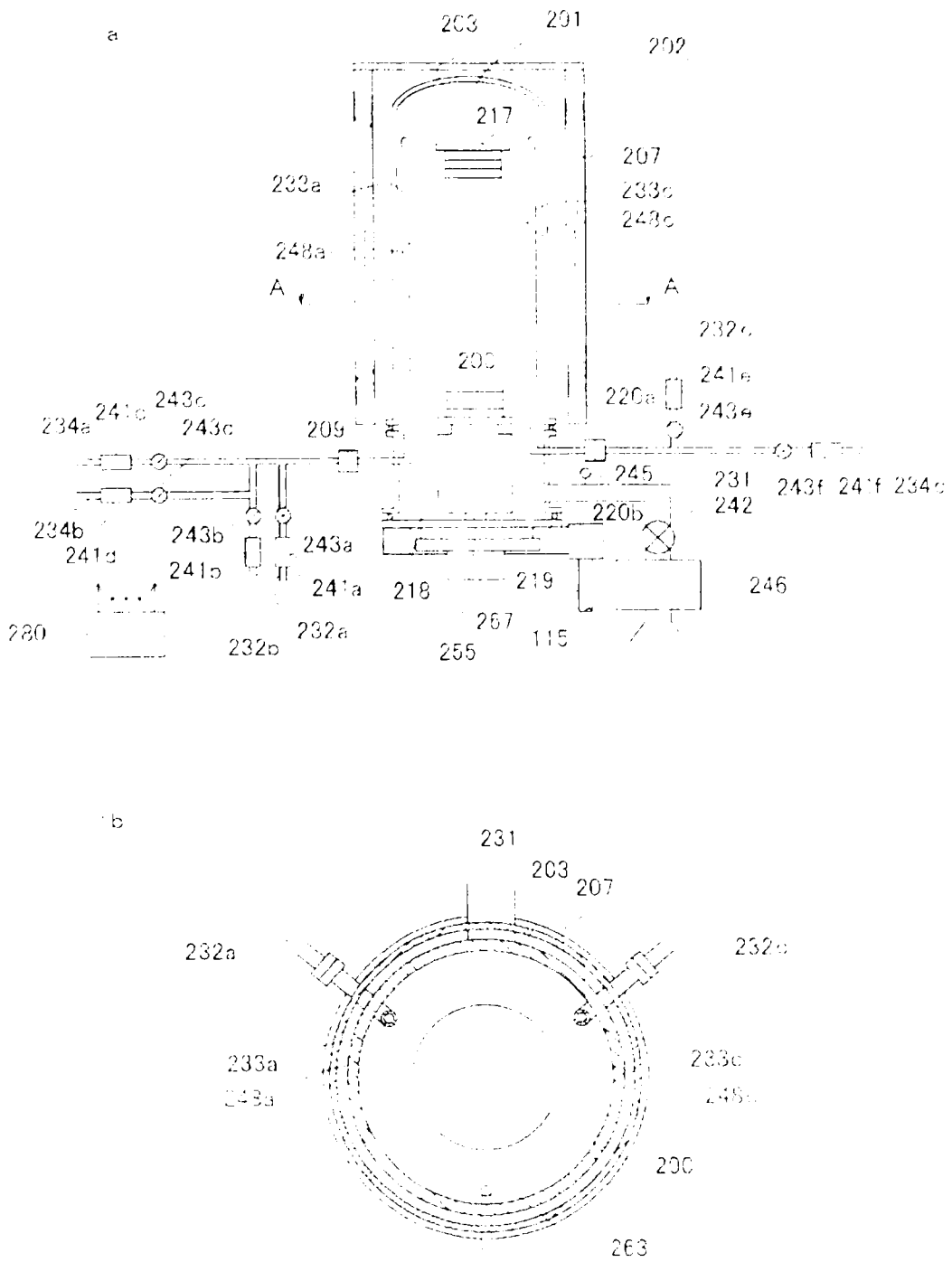
第 13 圖



第 14 圖



第 15 圖



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 4 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種半導體裝置之製造方法，其具有藉由交替地重複進行以下製程來在基板上形成既定膜厚的氧化膜的製程：

利用將含有既定元素的原料氣體供給至已收納該基板的處理容器內，在該基板上形成含有既定元素層的製程；及

利用將含氧氣體及含氫氣體供給至已設定為低於大氣壓壓力的該處理容器內，將該含有既定元素層改質為氧化層的製程；

在形成該含有既定元素層的製程中，將該含氫氣體與該原料氣體一起供給至該處理容器內。

2. 如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置之製造方法，其中在形成該氧化膜的製程中，將該基板溫度定為 400°C 以上、700°C 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置之製造方法，其中在形成該氧化膜的製程中，將該基板溫度定為 450°C 以上、700°C 以下。

4. 如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置之製造方法，其中在形成該氧化膜的製程中，將該基板溫度定為 450°C 以上、650°C 以下。

5. 如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置之製造方法，其中在形成該氧化膜的製程中，將該基板溫度保持在固定的溫度。

6. 如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置之製造方法，其中在將該含有既定元素層改質為氧化層的製程中，將該含氧氣體及該含氫氣體透過同一噴嘴供給至該處理容器內。
7. 如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置之製造方法，其中在將該含有既定元素層改質為氧化層的製程中，在處於低於大氣壓之壓力氣體環境的該處理容器內，使含氧氣體及含氫氣體反應而生成包含氧的氧化物種，藉由該氧化物種來氧化該含有既定元素層而改質為氧化層。
8. 如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置之製造方法，其中該既定元素為半導體元素或金屬元素。
9. 如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置之製造方法，其中在交替地重複形成該含有既定元素層的製程、與將該含有既定元素層改質為氧化層的製程之間，具有使用不含氮的非活性氣體而在該處理容器內進行氣體清潔 (gas purge) 的製程。
10. 如申請專利範圍第 9 項之半導體裝置之製造方法，其中該不含氮的非活性氣體為稀有氣體。
11. 如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置之製造方法，其中在形成該氧化膜的製程中，將該含氫氣體時常性供給至該處理容器內。
12. 如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置之製造方法，其中該含氧氣體為氧氣或臭氧氣體，該含氫氣體為氫氣或氘

氣。

13. 如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置之製造方法，其中該含氧氣體為氧氣，該含氫氣體為氫氣。

14. 一種半導體裝置之製造方法，其具有藉由交替地重複進行以下製程來在基板上形成既定膜厚的氧化矽膜的製程：

利用將含有矽的原料氣體供給至已收納該基板的處理容器內，在該基板上形成含矽層的製程；及

利用將含氧氣體及含氫氣體供給至已設定為低於大氣壓壓力的該處理容器內，將該含矽層改質為氧化矽層的製程；

在形成該含矽層的製程中，將該含氫氣體與該原料氣體一起供給至該處理容器內。

15. 一種基板處理裝置，其具有：

處理容器，係收納基板；

加熱器，係加熱該處理容器內；

原料氣體供給系統，係將含有既定元素之原料氣體供給至該處理容器內；

含氧氣體供給系統，係作為含氧氣體將氧氣或臭氧氣體供給至該處理容器內；

含氫氣體供給系統，係作為含氫氣體將氫氣或氘氣供給至該處理容器內；

壓力調整部，係調整該處理容器內的壓力；及

控制器，係以藉由交替地重複進行：利用將該原料氣體供給至已收納基板的該處理容器內，在該基板上形成含有既定元素層，利用將該含氧氣體及該含氫氣體供給至已設定為低於大氣壓壓力的該處理容器內，將該含有既定元素層改質為氧化層，來在該基板上形成既定膜厚的氧化膜，同時在形成該含有既定元素層之際，將該含氫氣體與該原料氣體一起供給至該處理容器內的方式控制該原料氣體供給系統、該含氧氣體供給系統、該含氫氣體供給系統、該壓力調整部、及該加熱器。

16. 如申請專利範圍第 15 項之基板處理裝置，其中進一步具有共用噴嘴，係將從該含氧氣體供給系統所供給的該含氧氣體、及從該含氫氣體供給系統所供給的該含氫氣體供給至該處理容器內。