



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680000868.5

[43] 公开日 2007年9月5日

[11] 公开号 CN 101032006A

[22] 申请日 2006.2.15

[21] 申请号 200680000868.5

[30] 优先权

[32] 2005.2.17 [33] JP [31] 040501/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/302659 2006.2.15

[87] 国际公布 WO2006/088062 日 2006.8.24

[85] 进入国家阶段日期 2007.3.20

[71] 申请人 株式会社日立国际电气

地址 日本东京都

[72] 发明人 宫博信 丰田一行 水野谦和

佐藤武敏 境正宪 浅井优幸

奥田和幸 堀田英树

[74] 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

代理人 季向冈

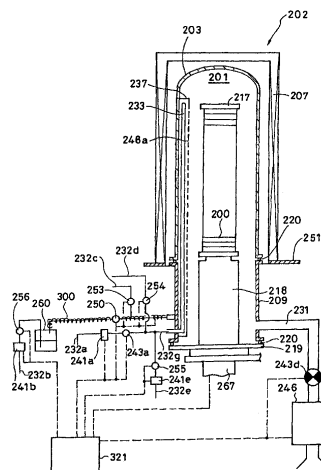
权利要求书 6 页 说明书 30 页 附图 20 页

## [54] 发明名称

半导体器件的制造方法以及衬底处理装置

## [57] 摘要

本发明公开一种半导体器件的制造方法，包括如下步骤：第1步骤，对收容于处理室内的衬底供给第1反应物质，使存在于上述衬底的表面的作为反应点的配位基与该第1反应物质的配位基发生配位基交换反应；第2步骤，从上述处理室除去剩余的上述第1反应物质；第3步骤，对上述衬底供给第2反应物质，使由上述第1步骤交换后的配位基对反应点发生配位基交换反应；第4步骤，从上述处理室除去剩余的上述第2反应物质；第5步骤，对上述衬底供给由等离子所激励的第3反应物质，使在上述第3步骤中未对反应点进行交换反应的配位基对反应点发生配位基交换反应，反复进行上述第1~第5步骤预定次数，直到在上述衬底的表面形成所希望厚度的膜。



1. 一种半导体器件的制造方法，

包括：

第1步骤，对收容于处理室内的衬底供给第1反应物质，使存在于上述衬底表面的作为反应点的配位基、与该第1反应物质的配位基发生配位基交换反应；

第2步骤，从上述处理室除去剩余的上述第1反应物质；

第3步骤，对上述衬底供给第2反应物质，使由上述第1步骤交换后的配位基对反应点发生配位基交换反应；

第4步骤，从上述处理室除去剩余的上述第2反应物质；以及

第5步骤，对上述衬底供给由等离子激励了的第3反应物质，使在上述第3步骤中未对反应点进行交换反应的配位基对反应点发生配位基交换反应，

反复进行上述第1~第5步骤预定次数，直到在上述衬底表面形成所希望厚度的膜。

2. 根据权利要求1所述的半导体器件的制造方法，

上述第3步骤和第5步骤的各配位基交换反应，是进行除去存在于上述衬底表面的配位基而形成反应点的配位基除去反应的步骤。

3. 根据权利要求1所述的半导体器件的制造方法，

在上述第5步骤中发生了交换反应后生成的上述反应点和在其后的第1步骤中供给的第1反应物质的配位基之间进行配位基交换反应。

4. 一种半导体器件的制造方法，

包括薄膜形成步骤和等离子处理步骤，反复进行上述薄膜形成步骤和上述等离子处理步骤预定次数，直到形成所希望厚度的薄膜，

其中，上述薄膜形成步骤包括：

向收容有衬底的处理室内供给第1反应物质，使上述第1反应物质吸附于上述衬底的表面的步骤；

从上述处理室除去剩余的上述第 1 反应物质的步骤；

向上述处理室内供给第 2 反应物质，使其与吸附于上述衬底的表面的上述第 1 反应物质发生反应，形成至少 1 个原子层的薄膜的步骤；以及

从上述处理室除去剩余的上述第 2 反应物质的步骤，

上述等离子处理步骤，在上述薄膜形成步骤后，为了改善上述薄膜的膜质而向上述处理室内供给被等离子激励了的气体。

5. 根据权利要求 4 所述的半导体器件的制造方法，上述被等离子激励了的气体是含有氧原子的气体。

6. 根据权利要求 5 所述的半导体器件的制造方法，上述第 1 反应物质是含有铝的气体，上述第 2 反应物质是臭氧气体，上述被等离子激励了的气体是氧等离子气体，所形成的上述薄膜是氧化铝的薄膜。

7. 根据权利要求 4 所述的半导体器件的制造方法，上述被等离子激励了的气体是含有氮原子的气体。

8. 根据权利要求 7 所述的半导体器件的制造方法，上述第 1 反应物质是含有硅的气体，上述第 2 反应物质是含有氮的气体，所形成的上述薄膜是氮化硅的薄膜，在被供给上述第 1 反应物质的步骤与被供给上述第 2 反应物质的步骤之间实施上述等离子处理。

9. 根据权利要求 4 所述的半导体器件的制造方法，

上述第 1 反应物质是含有硅的气体，上述第 2 反应物质是含有氮的气体，上述被等离子激励了的气体是被等离子激励了的含有氮的气体，所形成的上述薄膜是氮化硅的薄膜。

10. 根据权利要求 9 所述的半导体器件的制造方法，

上述被等离子激励了的气体是被等离子激励了的氮气和被等离子激励了的氨气。

11. 根据权利要求 10 所述的半导体器件的制造方法，

上述被等离子激励了的气体，是等离子激励了混合气体的气体，

其中，上述混合气体以 1: 1~6: 1 的混合比混合了氮气和氨气。

12. 根据权利要求 10 所述的半导体器件的制造方法，

上述等离子处理步骤是在 0.5Torr 以下的压力下进行等离子处理的步骤。

13. 一种半导体器件的制造方法，

包括薄膜形成步骤和等离子处理步骤，反复进行上述薄膜形成步骤和上述等离子处理步骤预定次数，直到形成所希望厚度的薄膜，

其中，上述薄膜形成步骤反复进行以下步骤预定次数，在衬底上形成几个原子层的薄膜，即

向收容有衬底的处理室内供给第 1 反应物质，使上述第 1 反应物质吸附于上述衬底的表面的步骤；

从上述处理室除去剩余的上述第 1 反应物质的步骤；

向上述处理室内供给第 2 反应物质，使其与吸附于上述衬底的表面的上述第 1 反应物质发生反应，形成至少 1 个原子层的薄膜的步骤；

从上述处理室除去剩余的上述第 2 反应物质的步骤，

上述等离子处理步骤，在上述薄膜形成步骤后，为了改善上述薄膜的膜质而向上述处理室内供给含有氧原子的气体。

14. 根据权利要求 12 所述的半导体器件的制造方法，

在上述薄膜形成步骤中形成 2~5 个原子层的薄膜。

15. 一种半导体器件的制造方法，

包括氧化膜形成步骤和等离子氮化处理步骤，

其中，上述氧化膜形成步骤反复进行以下步骤预定次数，在硅膜上形成所希望厚度的氧化膜，即，

对收容有表面露出了上述硅膜的衬底的处理室内供给第 1 反应物质，使上述第 1 物质吸附于上述硅膜的表面的步骤；

从上述处理室除去剩余的上述第 1 反应物质的步骤；

向上述处理室内供给第 2 反应物质，使其与吸附于上述硅膜上的上述第 1 反应物质发生反应，形成至少 1 个原子层的薄膜的步骤；

从上述处理室除去剩余的上述第 2 反应物质的步骤，

上述等离子氮化处理步骤，在上述氧化膜形成步骤后，为了对上述氧化膜的表面进行氮化而使用含有氮原子的气体。

16. 一种衬底处理装置，

具有：

收容衬底的处理室；

向上述处理室内供给第 1 反应物质的第 1 供给单元；

向上述处理室内供给第 2 反应物质的第 2 供给单元；

向上述处理室内供给第 3 反应物质的第 3 供给单元；

对上述处理室内进行排气的排出单元；

由等离子激励上述第 3 反应物质的激励单元；以及

控制上述第 1~第 3 供给单元、上述排出单元以及上述激励单元的控制单元，

通过上述控制单元对上述第 1~第 3 供给单元、上述排出单元以及上述激励单元的控制，反复进行以下步骤预定次数，直到在上述衬底的表面形成所希望厚度的膜，即

第 1 步骤，对收容于处理室内的上述衬底供给第 1 反应物质，使存在于上述衬底的表面的作为反应点的配位基与该第 1 反应物质的配位基发生配位基交换反应；

第 2 步骤，从上述处理室除去剩余的上述第 1 反应物质；

第 3 步骤，对上述衬底供给上述第 2 反应物质，使由上述第 1 步骤交换后的配位基对反应点发生配位基交换反应；

第 4 步骤，从上述处理室除去剩余的上述第 2 反应物质；

第 5 步骤，对上述衬底供给由等离子激励了的第 3 反应物质，使在上述第 3 步骤中未对反应点进行交换反应的配位基对反应点发生配位基交换反应。

17. 一种衬底处理装置，

具有：

收容衬底的处理室；

向上述处理室内供给第 1 反应物质的第 1 供给单元；

向上述处理室内供给第2反应物质的第2供给单元；  
向上述处理室内供给第3反应物质的第3供给单元；  
对上述处理室内进行排气的排出单元；  
由等离子激励上述第3反应物质的激励单元；以及  
控制上述第1~第3供给单元、上述排出单元以及上述激励单元的控制单元，

通过上述控制单元对上述第1~第3供给单元、上述排出单元以及上述激励单元的控制，反复进行薄膜形成步骤和等离子处理步骤预定次数，直到在上述衬底的表面形成所希望厚度的薄膜，

其中，上述薄膜形成步骤包括：

向收容有衬底的处理室内供给第1反应物质，使上述第1物质吸附于上述衬底的表面的步骤；

从上述处理室除去剩余的上述第1反应物质的步骤；

向上述处理室内供给第2反应物质，使其与吸附于上述衬底的表面的上述第1反应物质发生反应，形成至少1个原子层的薄膜的步骤；  
以及

从上述处理室除去剩余的第2反应物质的步骤，

上述等离子处理步骤，在上述薄膜形成步骤后，为了改善上述薄膜的膜质而向上述处理室内供给由等离子激励了的上述第3反应物质。

18. 一种衬底处理装置，

具有：

收容衬底的处理室；

向上述处理室内供给第1反应物质的第1供给单元；

向上述处理室内供给第1反应物质的第2供给单元；

排出上述处理室内的气氛的排出单元；

向上述处理室内供给含有氧原子的气体的第3供给单元；

将上述含有氧原子的气体等离子化的等离子化单元；以及

控制上述第1~第3供给单元、上述排出单元以及上述等离子化

单元的控制单元，

通过上述控制单元对上述第1~第3供给单元、上述排出单元以及上述等离子化单元的控制，反复进行薄膜形成步骤和等离子处理步骤预定次数，直到形成所希望厚度的薄膜，

其中，上述薄膜形成步骤包括：

向上述处理室内供给第1反应物质，使上述第1反应物质吸附于上述衬底的表面的步骤；

从上述处理室除去剩余的上述第1反应物质的步骤；

向上述处理室内供给第2反应物质，使其与吸附于上述衬底的表面的上述第1反应物质发生反应，形成1个原子层的薄膜的步骤；以及

从上述处理室除去剩余的第2反应物质的步骤，

上述等离子处理步骤，在上述薄膜形成步骤后，为了改善上述薄膜的膜质而向上述处理室内供给含有氧原子的气体。

## 半导体器件的制造方法以及衬底处理装置

### 技术领域

本发明涉及半导体器件的制造方法以及衬底处理装置。

### 背景技术

为了制造半导体器件,进行利用 CVD(Chemical Vapor Deposition: 化学气相沉积)法或 ALD(Atomic Layer Deposition: 原子层沉积)法在低温下在半导体衬底上形成电介质膜、金属氧化膜等薄膜。

然而,在低温(600℃以下)形成的薄膜中,出现蚀刻速度的增大(检验膜质时,对所生成的膜进行蚀刻来评价,若是不致密的膜,则蚀刻速度变大)、实施高温处理时的膜收缩等问题。因此,希望有制造高质量膜的方法以及装置。

因此,本发明的主要目的在于提供一种即使在低温下形成薄膜时也能形成高质量的薄膜的半导体器件的制造方法以及衬底处理装置。

### 发明内容

根据本发明的一个方式,提供一种半导体器件的制造方法,  
包括:

第 1 步骤,对收容于处理室内的衬底供给第 1 反应物质,使存在于上述衬底表面上的作为反应点的配位基、与该第 1 反应物质的配位基发生配位基交换反应;

第 2 步骤,从上述处理室除去剩余的上述第 1 反应物质;

第 3 步骤,对上述衬底供给第 2 反应物质,使由上述第 1 步骤交换后的配位基对反应点发生配位基交换反应;

第 4 步骤,从上述处理室除去剩余的上述第 2 反应物质;以及

第 5 步骤,对上述衬底供给由等离子激励了的第 3 反应物质,使



在上述第3步骤中未对反应点进行交换反应的配位基对反应点发生配位基交换反应，

反复进行上述第1~第5步骤预定次数，直到在上述衬底表面形成所希望厚度的膜。

根据本发明的另一方式，提供一种半导体器件的制造方法，

包括薄膜形成步骤和等离子处理步骤，反复进行上述薄膜形成步骤和上述等离子处理步骤预定次数，直到形成所希望厚度的薄膜，

其中，上述薄膜形成步骤包括：

向收容有衬底的处理室内供给第1反应物质，使上述第1物质吸附于上述衬底的表面的步骤；

从上述处理室除去剩余的上述第1反应物质的步骤；

向上述处理室内供给第2反应物质，使其与吸附于上述衬底的表面的上述第1反应物质发生反应，形成至少1个原子层的薄膜的步骤；以及

从上述处理室除去剩余的上述第2反应物质的步骤，

上述等离子处理步骤，在上述薄膜形成步骤后，为了改善上述薄膜的膜质而向上述处理室内供给由等离子激励了的气体。

根据本发明的另一方式，提供一种半导体器件的制造方法，

包括薄膜形成步骤和等离子处理步骤，反复进行上述薄膜形成步骤和上述等离子处理步骤预定次数，直到形成所希望厚度的薄膜，

其中，上述薄膜形成步骤反复进行以下步骤预定次数，在上述衬底上形成数原子层的薄膜，即

向收容有衬底的处理室内供给第1反应物质，使上述第1物质吸附于上述衬底的表面的步骤；

从上述处理室除去剩余的上述第1反应物质的步骤；

向上述处理室内供给第2反应物质，使其与吸附于上述衬底的表面的上述第1反应物质发生反应，形成至少1个原子层的薄膜的步骤；

从上述处理室除去剩余的上述第2反应物质的步骤，

上述等离子处理步骤，在上述薄膜形成步骤后，为了改善上述薄

膜的膜质而向上述处理室内供给含有氧原子的气体。

根据本发明的另一方式，提供一种半导体器件的制造方法，

包括氧化膜形成步骤和等离子氮化处理步骤，

其中，上述薄膜形成步骤反复进行以下步骤预定次数，在硅膜上形成所希望膜厚的氧化膜，即，

对收容了表面露出了上述硅膜的衬底的处理室内供给第1反应物质，使上述第1反应物质吸附于上述硅膜的表面的步骤；

从上述处理室除去剩余的上述第1反应物质的步骤；

向上述处理室内供给第2反应物质，使其与吸附于上述硅膜上的上述第1反应物质发生反应，形成至少1个原子层的薄膜的步骤；

从上述处理室除去剩余的第2反应物质的步骤，

上述等离子处理步骤，在上述薄膜形成步骤后，为了将上述氧化膜的表面氮化而使用含有氮原子的气体。

根据本发明的另一方式，提供一种衬底处理装置，

具有：

收容衬底的处理室；

向上述处理室内供给第1反应物质的第1供给单元；

向上述处理室内供给第2反应物质的第2供给单元；

向上述处理室内供给第3反应物质的第3供给单元；

对上述处理室内进行排气的排出单元；

由等离子激励上述第3反应物质的激励单元；以及

控制上述第1~第3供给单元、上述排出单元以及上述激励单元的控制单元，

通过上述控制单元对上述第1~第3供给单元、上述排出单元以及上述激励单元的控制，反复进行以下步骤预定次数，直到在上述衬底的表面形成所希望厚度的膜，即，

第1步骤，对收容于处理室内的上述衬底供给第1反应物质，使存在于上述衬底的表面的作为反应点的配位基、与上述第1反应物质的配位基发生配位基交换反应；

第2步骤,从上述处理室除去剩余的上述第1反应物质;

第3步骤,对上述衬底供给第2反应物质,使由上述第1步骤交换后的配位基对反应点发生配位基交换反应;

第4步骤,从上述处理室除去剩余的上述第2反应物质;

第5步骤,对上述衬底供给由等离子激励的第3反应物质,使在上述第3步骤中未对反应点进行交换反应的配位基对反应点发生配位基交换反应。

根据本发明的另一方式,提供一种衬底处理装置,具有:

收容衬底的处理室;

向上述处理室内供给第1反应物质的第1供给单元;

向上述处理室内供给第2反应物质的第2供给单元;

向上述处理室内供给第3反应物质的第3供给单元;

对上述处理室内进行排气的排出单元;

由等离子激励上述第3反应物质的激励单元;以及

控制上述第1~第3供给单元、上述排出单元以及上述激励单元的控制单元,

通过上述控制单元对上述第1~第3供给单元、上述排出单元以及上述激励单元的控制,反复进行薄膜形成步骤和等离子处理步骤预定次数,直到在上述衬底的表面形成所希望厚度的薄膜,

其中,上述薄膜形成步骤包括:

向收容有衬底的处理室内供给第1反应物质,使上述第1物质吸附于上述衬底的表面的步骤;

从上述处理室除去剩余的上述第1反应物质的步骤;

向上述处理室内供给第2反应物质,使其与吸附于上述衬底的表面的上述第1反应物质发生反应,形成至少1个原子层的薄膜的步骤;以及

从上述处理室除去剩余的上述第2反应物质的步骤,

上述等离子处理步骤,在上述薄膜形成步骤后,为了改善上述薄

膜的膜质而向上述处理室内供给由等离子激励了的第3反应物质。

根据本发明的另一方式，提供一种衬底处理装置，  
具有：

收容衬底的处理室；

向上述处理室内供给第1反应物质的第1供给单元；

向上述处理室内供给第1反应物质的第2供给单元；

排出上述处理室内的气氛的排出单元；

向上述处理室内供给含有氧原子的气体的第3供给单元；

将上述含有氧原子的气体等离子化的等离子化单元；以及

控制上述第1~第3供给单元、上述排出单元以及上述等离子化单元的控制单元，

通过上述控制单元对上述第1~第3供给单元、上述排出单元以及上述等离子化单元的控制，反复进行薄膜形成步骤和等离子处理步骤预定次数，直到形成所希望厚度的薄膜，

该薄膜形成步骤包括：

向上述处理室内供给第1反应物质，使上述第1物质吸附于上述衬底的表面的步骤；

从上述处理室除去剩余的上述第1反应物质的步骤；

向上述处理室内供给第2反应物质，使其与吸附于上述衬底的表面的上述第1反应物质发生反应，形成1个原子层的薄膜的步骤；以及

从上述处理室除去剩余的上述第2反应物质的步骤，

上述等离子处理步骤，在上述薄膜形成步骤后，为了改善上述薄膜的膜质而向上述处理室内供给含有氧原子的气体。

## 附图说明

图1是用于说明本发明的实施例1的衬底处理装置的立式衬底处理炉的示意纵剖视图。

图2是用于说明本发明的实施例1的衬底处理装置的立式衬底处

理炉的示意横剖视图。

图 3 是用于说明本发明的实施例 1 的 ALD 顺序的图。

图 4 是用于说明比较用的 ALD 顺序的图。

图 5 是用于说明在本发明的实施例 1 中对 AlO 膜实施 O<sub>2</sub> 等离子处理的效果的图。

图 6 是用于说明在本发明的实施例 2 中应用等离子氮化处理的电容器结构的示意纵剖视图。

图 7 是用于说明本发明的实施例 2 中的等离子氮化处理效果的图。

图 8 是用于说明应用了本发明的实施例 3 的栅极间隔物的示意纵剖视图。

图 9 是用于说明应用了本发明的实施例 3 的 STI (Shallow Trench Isolation: 浅沟隔离) 的内衬的示意纵剖视图。

图 10 是用于说明本发明的实施例 3 中的等离子氮化处理和热氮化的氮分布的图。

图 11 是示出 NH<sub>3</sub> 轰击时间和膜应力的关系的图。

图 12 是示出 NH<sub>3</sub> 轰击时间和膜中 Cl 浓度、H 浓度的关系的图。

图 13 是用于说明以往的 ALD 成膜方法的顺序与实施例 4 的使用了 H<sub>2</sub> 等离子的 ALD 成膜方法的顺序的图。

图 14 是用于说明实施例 4 的使用了 H<sub>2</sub> 等离子的 ALD 成膜时的膜中 Cl 浓度和膜应力的图。

图 15 是用于说明实施例 4 的使用了 H<sub>2</sub> 等离子的 ALD 成膜方法的顺序的图。

图 16 是示出由 ALD 法以及 LPCVD 法成膜的膜中的 Na 浓度的图。

图 17 是示出在 NH<sub>3</sub> 等离子轰击时, 以 Na<sup>+</sup> 状态存在的 Na 进入膜中的模型的图。

图 18 是示出在 N<sub>2</sub> 等离子轰击时, 从膜除去以 Na<sup>+</sup> 状态存在的 Na 的模型的图。

图 19 是示出等离子轰击时间和膜中的 Na 浓度的关系的图。

图 20 是示出等离子激励的高频(RF)功率和 Na 浓度的关系的图。

图 21 是示出由 ALD 法成膜的膜中的采用 SIMS 的 Na 浓度分布的测量结果的图。

图 22 是示出由 LPCVD 法成膜的膜中的采用 SIMS 的 Na 浓度分布的测量结果的图。

图 23 是用于说明 N<sub>2</sub> 电离气体的供给方法的图。

图 24 是示出 N<sub>2</sub> 电离气体的供给方法和膜中的 Na 浓度的关系的图。

图 25 是示出对有意地进行了 Na 污染的晶片轰击 NH<sub>3</sub> 等离子时、和轰击 N<sub>2</sub> 等离子时的膜中的 Na 浓度的图。

图 26 是用于说明实施例 6 的第 1 步骤的流程图。

图 27 是用于说明实施例 6 的第 2 步骤的流程图。

图 28 是示出实施例 6 的第 2 步骤中的等离子轰击时的压力约为 0.3~0.4Torr 时的异物数的图。

图 29 是示出实施例 6 的第 2 步骤中的等离子轰击时的压力约为 0.5Torr 以上时的异物数的图。

图 30 是用于说明本发明的优选实施例的衬底处理装置的示意立体图。

图 31 是用于说明本发明的优选实施例的衬底处理装置的示意纵剖视图。

## 具体实施方式

下面，说明本发明的优选实施例。

在本发明的优选实施例中，为了在低温下形成高质量的膜，在同一处理室内连续进行成膜和等离子处理。

如此，对于 ALD 处理也能容易地应对。ALD 法是通过反复进行多次如下步骤而在衬底上沉积薄膜的方法，即，向收容有衬底的处理室内供给第 1 反应物质，使第 1 反应物质吸附到衬底表面的步骤；从处理室除去剩余的第 1 反应物质的步骤；对处理室内供给第 2 反应物

质，使其与吸附在衬底表面的第1反应物质发生反应，形成至少1个原子层的薄膜的步骤；以及从处理室除去剩余的第2反应物质的步骤，但在本发明的优选实施例中，在被成膜表面，第1反应物质与第2反应物质发生反应，在1个原子层1个原子层地进行了薄膜形成后进行等离子处理来改善膜质，或在形成了几个原子层后，进行等离子处理来改善膜质。由等离子来改善膜质，由于能够在低温下实施该处理，因此能够不产生高温处理时的扩散层扩大等问题。

在本发明的优选实施例中，作为等离子处理，使用  $O_2$ 、 $N_2O$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $H_2O$  等氧或氧的氮化物的等离子。或者，使用  $N_2$ 、 $NH_3$  等氮或氮的氢化物的等离子、 $Ar$ 、 $H_2$  的等离子。

在本发明的优选实施例中，不仅包括在每次由 ALD 法形成 1 层或多层的薄膜时进行等离子处理的例子，还包括在由 ALD 法形成了预定厚度的薄膜后、或者在由 ALD 法形成预定厚度的薄膜前，进行等离子处理的例子。

在 ALD 法中，例如，考虑通过交替供给 TMA ( $Al(CH_3)_3$ 、三甲基铝) 和  $O_3$  (臭氧) 来形成  $Al_2O_3$  (氧化铝) 膜的情况，当 TMA 吸附在基底时，在 TMA 的 Al 的 2 个键结合了甲基 ( $CH_3$  基) 的状态下，与剩下的一个键结合的甲基通过与作为衬底表面的反应点起作用的配位基、即 OH 基发生配位基交换反应而脱离，与基底结合。并且，当在该状态下供给  $O_3$  时，作为配位基的 2 个甲基与作为配位基除去剂起作用的  $O_3$  发生配位基交换反应 (详细地说是配位基除去反应)，成为  $H_2O$  以及  $CO_2$  而脱离，并且成为在 TMA 的 Al 的 2 个键结合了作为反应点起作用的 OH 基的状态。其后，当供给 TMA 时，通过配位基交换反应而结合了 2 个 OH 基 (作为反应点的配位基) 的 H 与 TMA 的甲基 (配位基)，成为甲烷而脱离，并且在脱离了 H 的 2 个 O 基结合了脱离了甲基后的 Al 的键。如此进行成膜而形成了  $Al_2O_3$ 。然而，当由于一些理由而产生不完全的氧化反应 (配位基除去反应) 时，例如，即使供给  $O_3$ ，2 个甲基中仅 1 个甲基与  $O_3$  发生反应，成为  $H_2O$  以及  $CO_2$  而脱离，成为在 TMA 的 Al 的 1 个键上结合了 OH

基（配位基交换反应）、而剩下1个甲基保持不变的状态。在这样的状态下，当供给TMA时，未发生与OH基的配位基交换反应的甲基由分子量较大的原料、即TMA覆盖，下一步骤的O<sub>3</sub>不会到达上述甲基。在该状态下继续ALD生成时，出现上述甲基在膜中的残留，视情况不同而在该部分出现空位。

但是，若轰击比O<sub>3</sub>氧化性能高的O<sub>2</sub>等离子，则O<sub>2</sub>等离子能够进入到上述甲基，其结果，上述甲基从膜中脱离而置换为OH基，与周围正常地发生反应的部位相比，多少（1层左右）有些沉积延迟（表面粗糙），但在其后的处理步骤中，由上述OH基进行反应，使膜质变得良好。上述现象是反复进行交替供给TMA和O<sub>3</sub>至少2次（2个循环）以上、至少形成了第2层膜以后的现象。可以认为，若对每1层（气体供给的每1个循环）进行等离子处理，则残留的甲基也由于O<sub>2</sub>等离子而大部分置换为OH基，一边随时对每1层修复不完全的氧化反应一边进行沉积，所以C成分几乎不会残留在膜中。

另一方面，在由CVD法进行成膜时，由于在气相中TMA与O<sub>3</sub>发生反应所生成的Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>落到衬底上而沉积的现象，所以，除了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之外，即使含有C的中间生成体（ex、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、分子量大的生成体）的杂质进入膜中，也在衬底上进行膜的沉积。其结果，会以ALD的10倍量级混入杂质。因此，即使在生成了1~10μm左右的薄的膜后进行等离子处理，也成为上述杂质从膜脱出的形态，并且，由于其杂质的量较多，所以膜会存在较多的空位部。此外，有时该杂质也不从膜中脱出，C成分进入膜中。其结果，即使用CVD法生成了1~10μm左右的薄的膜后进行等离子处理，依然是膜质较差，在膜质提高上存在极限。

出于上述理由，可以认为，与用CVD法生成了1~10μm左右的薄的膜后进行等离子处理的情况相比，组合ALD法的薄膜形成和等离子处理的方法明显能形成高质量的膜。

下面参照附图，更详细地说明本发明的实施例。

#### 实施例1



图 1 是用于说明本实施例的衬底处理装置的立式衬底处理炉的示意纵剖视图，图 2 是用于说明本实施例的衬底处理装置的立式衬底处理炉的示意横剖视图。

在作为加热单元的加热器 207 的内侧，作为对衬底、即晶片 200 进行处理的反应容器设有反应管 203，该反应管 203 的下端卡合有例如由不锈钢等制成的歧管 209，并且其下端开口由作为盖体的密封盖 219 通过作为气密部件的 O 形密封圈 220 而气密地闭塞。至少由该加热器 207、反应管 203、歧管 209 以及密封盖 219 形成处理炉 202。由反应管 203、歧管 209、密封盖 219 以及后述的形成于反应管 203 内的缓冲室 237 形成处理室 201。该歧管 209 固定于保持单元（以下为加热器基座 251）。

反应管 203 的下端部以及歧管 209 的上部开口端部分别设有环状的凸缘，在这些凸缘之间配置有气密部件（以下为 O 形密封圈 220），二者之间被气密地密封。

在密封盖 219 上隔着石英盖 218 立设有作为衬底保持单元的舟 217，石英盖 218 成为保持舟 217 的保持体。舟 217 插入到处理炉 202 中。在舟 217 上以水平姿势沿管轴方向呈多层地装填有要进行批处理的多个晶片 200。加热器 207 将被插入到处理炉 202 的晶片 200 加热到预定温度。

在处理室 201 设有作为供给气体的供给管的 3 根气体供给管 232a、232b、232e。气体供给管 232b 以及 232e 在处理室 201 外汇流，成为气体供给管 232g。气体供给管 232a 以及 232g 贯通歧管 209 下部地设置。气体供给管 232g 在处理室 201 内与 1 根多孔喷嘴 233 连通。

反应气体（TMA）从气体供给管 232b 通过作为流量控制单元的质量流量控制器 241b、作为开闭阀的阀 252、TMA 容器 260、以及作为开闭阀的阀 250，并通过后述的气体供给部 249 被供给到处理室 201。在从 TMA 容器 260 到歧管 209 的气体供给管 232b 上设有加热器 300，将气体供给管 232b 保持为 50~60℃。

反应气体（O<sub>3</sub>）从气体供给管 232a 通过作为流量控制单元的质

量流量控制器 241a 以及作为开闭阀的阀 243a, 并通过气体供给管 232g、多孔喷嘴 233 以及后述的形成于反应管 203 内的缓冲室 237 被供给到处理室 201。

氧等离子从气体供给管 232e 通过作为流量控制单元的质量流量控制器 241e 以及作为开闭阀的阀 255, 并通过气体供给管 232g、多孔喷嘴 233 以及后述的形成于反应管 203 内的缓冲室 237 被供给到处理室 201。

在气体供给管 232b, 惰性气体的管线 232c 通过开闭阀 253 与阀 250 的下游侧连接。在气体供给管 232a, 惰性气体的管线 232d 通过开闭阀 254 与阀 243a 的下游侧连接。

从反应管 203 的下部到上部沿晶片 200 的装填方向配设有喷嘴 233。在喷嘴 233 上设有多个作为供给气体的供给孔的气体供给孔 248b。

在反应管 203 的内壁与晶片 200 之间的圆弧状的空间中, 在从反应管 203 的下部到上部的内壁沿晶片 200 的装填方向设有作为气体分散空间的缓冲室 237。在缓冲室 237 的与晶片 200 相邻的内侧的壁的端部附近设有作为供给气体的供给孔的气体供给孔 248a。该气体供给孔 248a 朝向反应管 203 的中心开口。该气体供给孔 248a 沿晶片 200 的装填方向从下部到上部在预定的长度范围内分别具有相同的开口面积, 还以相同的开口节距设置。

并且, 在缓冲室 237 的与设有气体供给孔 248a 的端部相反一侧的端部附近仍然是从反应管 203 的下部到上部沿晶片 200 的装填方向设有喷嘴 233。在喷嘴 233 上设有多个作为供给气体的供给孔的气体供给孔 248b。

使从气体供给孔 248b 喷出的气体向缓冲室 237 喷出而暂时导入到缓冲室 237, 能够使气体的流速差均匀化。

即, 在缓冲室 237 中, 从各气体供给孔 248b 喷出的气体在缓冲室 237 缓和了各气体的粒子速度后, 从气体供给孔 248a 喷出到处理室 201。在此期间, 从各气体供给孔 248b 喷出的气体能够在从各气体

供给孔 248a 喷出时成为具有均匀流量和流速的气体。

在缓冲室 237, 具有细长结构的棒状电极 269 以及棒状电极 270 从上部到下部被保护电极的保护管、即电极保护管 275 保护地设置, 该棒状电极 269 或棒状电极 270 中的任一电极通过匹配器 272 与高频电源 273 连接, 另一电极与作为基准电位的地线连接。其结果, 在棒状电极 269 以及棒状电极 270 之间的等离子生成区域 224 生成等离子。

该电极保护管 275 具有能够以将棒状电极 269 以及棒状电极 270 分别与缓冲室 237 的气氛隔离的状态插入到缓冲室 237 的结构。在此, 当电极保护管 275 的内部是与外界气体(大气)相同的气氛时, 分别插入到电极保护管 275 的棒状电极 269 以及棒状电极 270 会因加热器 207 的加热而氧化。因此, 电极保护管 275 的内部设有惰性气体净化机构, 用于填充氮等惰性气体或净化, 将氧浓度抑制得足够低, 以防止棒状电极 269 以及棒状电极 270 氧化。

在从气体供给孔 248a 的位置绕反应管 203 的内周  $120^{\circ}$  左右的内壁上设有气体供给部 249。该气体供给部 249 是在 ALD 法的成膜中将多种气体一种一种地交替供给到晶片 200 时与缓冲室 237 分担气体供给种类的供给部。

该气体供给部 249 也与缓冲室 237 同样, 在与晶片相邻的位置以相同节距具有供给气体的供给孔、即气体供给孔 248c, 在下部连接着气体供给管 232b。

处理室 201 借助作为将气体排气的排气管的气体排气管 231 通过阀 243d 与作为排气单元的真空泵 246 连接, 以进行真空排气。该阀 243d 是能够通过通过对阀进行开闭来进行处理炉 202 的真空排气或停止真空排气、并能通过调节阀开度来进行压力调整的开闭阀。

在反应管 203 内的中央部设有呈多层地以相同间隔沿铅直方向载置多张晶片 200 的舟 217, 该舟皿 217 能够通过省略图示的舟皿升降机构出入反应管 203。此外, 为了处理的均匀性, 设有用于旋转舟皿 217 的旋转单元、即舟皿旋转机构 267, 通过旋转舟皿旋转机构 267 来旋转石英盖 218 所保持的舟皿 217。

作为控制单元的控制器 321 与质量流量控制器 241a、241b、241e、阀 243a、243d、250、252、253、254、255、加热器 207、真空泵 246、舟皿旋转机构 267、省略图示的舟皿升降机构连接，进行质量流量控制器 241a、241b、241e 的流量调整、阀 243a、250、252、253、254、255 的开闭动作、阀 243d 的开闭动作以及压力调整动作、加热器 207 的温度调节、真空泵 246 的启动或停止、舟皿旋转机构 267 的旋转速度调节、舟皿升降机构的升降动作控制等的控制。

接着，作为 ALD 法的成膜例子，说明使用 TMA、 $O_3$  气体以及  $O_2$  等离子形成  $Al_2O_3$  膜的情况。图 3 是用于说明本实施例的 ALD 顺序的图，图 4 是用于说明比较用的 ALD 顺序的图。

首先，将要成膜的半导体硅晶片 200 装入舟皿 217 中，搬入到处理炉 202。搬入后，依次实施下面 5 个步骤。

#### [步骤 1]

在步骤 1 中，通入 TMA 气体。TMA 在常温下是液体，要供给到处理炉 202 的话，有进行加热使其气化后进行供给的方法，或使被称为载体气体的氮或稀有气体等惰性气体通过 TMA 容器 260 中而将气化的部分 TMA 气体与该载体气体一起供给到处理炉的方法等，但作为例子，用后者的情况进行说明。首先，一起打开设于载体气体供给管 232b 上的阀 252、设于 TMA 容器 260 和处理炉 202 之间的阀 250、以及设于气体排气管 231 上的阀 243d，由质量流量控制器 241b 进行了流量调节后的载体气体从载体气体供给管 232b 通过 TMA 容器 260 中，作为 TMA 与载体气体的混合气体从气体供给部 249 的气体供给孔 248c 供给到处理室 201，同时从气体排气管 231 排气。通入 TMA 气体时，适当调整阀 243d，使处理室 201 内压力维持在  $10 \sim 900Pa$  范围的预定压力。用质量流量控制器 241a 控制的载体气体的供给流量为  $10000sccm$  以下。将用于供给 TMA 的时间设定为  $1 \sim 4$  秒。为了其后进一步吸附，也可以将在上升的压力气氛中暴露的时间设定为  $0 \sim 4$  秒。此时的加热器 207 的温度设定成使晶片的温度为  $50 \sim 450^\circ C$ 。

同时，能够防止在打开开闭阀 254 使惰性气体从与气体供给管

232a 的中途连接的惰性气体的管线 232d 流出时 TMA 卷入到 O<sub>3</sub> 侧。

此时，在处理室 201 内通入的气体仅是 TMA 和 N<sub>2</sub>、Ar 等惰性气体，不存在 O<sub>3</sub>。因此，TMA 不会发生气相反应，而是与晶片 200 上的底膜发生表面反应。

#### [步骤 2]

在步骤 2 中，关闭气体供给管 232b 的阀 250，停止供给 TMA。在打开气体排气管 231 的阀 243d 的状态下通过真空泵 246 进行排气，使得处理室 201 为 20Pa 以下，从处理室 201 排出残留 TMA。此时，打开开闭阀 253 使作为惰性气体的 N<sub>2</sub> 气体从与气体供给管 232b 的中途连接的惰性气体的管线 232c 流出，同时打开开闭阀 254 使作为惰性气体的 N<sub>2</sub> 气体从与气体供给管 232a 的中途连接的惰性气体的管线 232d 流出，使 N<sub>2</sub> 气体流到处理室 201 内。

#### [步骤 3]

在步骤 3 中，通入 O<sub>3</sub> 气体。首先，一起打开设于气体供给管 232a 上的阀 243a、以及设于气体排气管 231 上的阀 243d，由质量流量控制器 241a 进行了流量调节后的 O<sub>3</sub> 气体从气体供给管 232a 通过喷嘴 233，从缓冲室 237 的气体供给孔 248a 供给到处理室 201，同时从气体排气管 231 进行排气。通入 O<sub>3</sub> 气体时，适当调节阀 243d，使处理炉 202 内压力维持在 10~100Pa 范围的预定压力。用质量流量控制器 241a 控制的 O<sub>3</sub> 的供给流量为 1000~10000sccm 范围的预定流量。将晶片 200 暴露在 O<sub>3</sub> 中的时间为 2~120 秒。此时的晶片温度与供给 TMA 时相同，是 250~450℃。

同时，能够防止在打开开闭阀 253 使惰性气体从与气体供给管 232b 的中途连接的惰性气体的管线 232c 流出时 O<sub>3</sub> 气体蔓延到 TMA 侧。

此时，流到处理炉 202 内的气体仅是 O<sub>3</sub> 和 N<sub>2</sub>、Ar 等惰性气体，不存在 TMA。因此，O<sub>3</sub> 不会引起气相反应，在晶片 200 上吸附了 TMA 而形成的底膜与 O<sub>3</sub> 发生表面反应，在晶片 200 上形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜。

#### [步骤 4]

在步骤4中,关闭气体供给管232a的阀243a,停止供给O<sub>3</sub>气体。并且,在打开气体排气管231的阀243d的状态下由真空泵246进行排气,使得处理室201为20Pa以下,从处理室201排出残留O<sub>3</sub>。此时,打开开闭阀254使作为惰性气体的N<sub>2</sub>气体从与气体供给管232a的中途连接的惰性气体的管线232d流出,同时打开开闭阀253使作为惰性气体的N<sub>2</sub>气体从与气体供给管232b的中途连接的惰性气体的管线232c流出,使N<sub>2</sub>气体流到处理室201内。

#### [步骤5]

在步骤5中,关闭惰性气体的管线232d的开闭阀254、以及惰性气体的管线232c的开闭阀253,停止供给N<sub>2</sub>气体。打开设于气体供给管232e上的阀255,由质量流量控制器241e进行了流量调整后的O<sub>2</sub>气体从气体供给管232e通过喷嘴233的气体供给孔248b向缓冲室237喷出,在棒状电极269和棒状电极270之间由高频电源273通过匹配器272施加高频功率来等离子激励O<sub>2</sub>,作为活性粒种供给到处理室201,同时从气体排气管231进行排气。通过等离子激励O<sub>2</sub>气体使其作为活性粒种通入时,适当调整阀243d,使处理室201内的压力维持在10~900Pa范围的预定压力。用质量流量控制器241e控制的O<sub>2</sub>的供给流量为1~10,000sccm范围的预定流量。将晶片200暴露在通过等离子激励O<sub>2</sub>而得到的活性粒种中的时间为0.1~600sec。此时的加热器207的温度设定成与晶片进行AlO成膜的温度相同。

然后,关闭气体供给管232e的阀255,停止供给O<sub>2</sub>气体,也停止从高频电源273施加高频功率。在打开气体排气管231的阀243d的状态下由真空泵246进行排气,使得处理室201为20Pa以下,从处理室201排出残留O<sub>2</sub>。此时,打开开闭阀254使作为惰性气体的N<sub>2</sub>气体从与气体供给管232a的中途连接的惰性气体的管线232d流出,同时打开开闭阀253使作为惰性气体的N<sub>2</sub>气体从与气体供给管232b的中途连接的惰性气体的管线232c流出,使N<sub>2</sub>气体流到处理室201内。

以上述步骤1~5为1个循环,通过反复进行多次这样的循环,

在晶片 200 上形成预定膜厚的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜（参照图 3）。

在图 5 中示出使用本实施例制造的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的电容膜、和使用仅反复进行多次循环而不进行  $\text{O}_2$  等离子处理就在晶片 200 上形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的电容膜的漏电流测量结果，其中，上述循环如图 4 所示那样以上述步骤 1~4 为 1 个循环。可知，通过进行  $\text{O}_2$  等离子处理，显著减少了漏电流。如此，通过进行  $\text{O}_2$  等离子处理，能够谋求降低 EOT（Equivalent Oxide Thickness: 氧化膜换算膜厚：以介电常数为基础换算成氧化膜时的膜厚）和降低漏电流。

优选如本实施例那样，以上述步骤 1~5 为 1 个循环，通过反复进行多次这样的循环，在每次由 ALD 法形成 1 个原子层时进行  $\text{O}_2$  等离子处理，也可以在每次由 ALD 法形成 2~5 个原子层时进行  $\text{O}_2$  等离子处理。若在每次形成这些以上的原子层时进行  $\text{O}_2$  等离子处理，则即使是  $\text{O}_2$  等离子处理也难以去除碳化合物等杂质，因此不优选。

在本实施例中，从气体供给管 232e 供给  $\text{O}_2$  气体来进行  $\text{O}_2$  等离子处理，但也可以从气体供给管 232e 供给代替  $\text{O}_2$  气体的  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  或  $\text{H}_2\text{O}$  来进行等离子处理。还可以进行 Ar 或  $\text{N}_2$  的等离子处理。

## 实施例 2

在形成电容膜时对 Si 表面进行氮化，然后形成氧化铝膜（ $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜），但在本实施例中，作为该氧化铝膜的基底形成方法进行等离子氮化。

如图 6 所示，在本实施例中，使用与实施例 1 相同的装置，首先，打开设于气体供给管 232e 上的阀 255，由质量流量控制器 241e 进行了流量调节后的  $\text{NH}_3$  气体从气体供给管 232e 通过喷嘴 233 的气体供给孔 248b 向缓冲室 237 喷出，在棒状电极 269 以及棒状电极 270 之间由高频电源 273 通过匹配器 272 施加高频功率来等离子激励  $\text{NH}_3$ ，作为活性粒种供给到处理室 201，同时从气体排气管 231 进行排气。如此，在掺杂多晶硅 401 上形成阻挡 SiN 膜 402。

然后，以实施例 1 的步骤 1~4 为 1 个循环，通过反复进行多次这样的循环，用 ALD 法，在阻挡 SiN 膜 402 上形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜 403。

然后，形成 TiN404，做成电容器。

图 7 示出这样形成的电容器、和不形成阻挡 SiN 膜 402 而在掺杂多晶硅 401 上直接形成  $0\text{Al}_2\text{O}_3$  膜而成的电容器的绝缘击穿电压 (breakdown voltage)。可知使用了如本实施例那样形成的阻挡 SiN 膜 402 的电容器具有非常高的绝缘击穿电压。

在本实施例中，从气体供给管 232e 供给  $\text{NH}_3$  气体，等离子激励  $\text{NH}_3$  来形成阻挡 SiN 膜 402，但也可以从气体供给管 232e 供给  $\text{N}_2$  气体，等离子激励  $\text{N}_2$  来形成阻挡 SiN 膜 402。

### 实施例 3

在本实施例中，对由 ALD 法形成的氧化膜表面进行等离子氮化处理。作为栅极间隔物、STI (Shallow Trench Isolation: 浅沟隔离) 的内衬部的氧化膜的氮化处理，以往是使用  $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  等氧化剂进行  $800 \sim 900^\circ\text{C}$  左右的热处理，但由于氮的分布集中到  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  的界面，导致迁移率降低，所以希望对  $\text{SiO}_2$  表面进行等离子氮化的技术。

参照图 8 说明应用本实施例适当做成的半导体器件的一种、即 MOS 晶体管。该 MOS 晶体管是在形成于硅层 411 上的元件分离 412 所包围的区域做成的。在形成于硅层 411 上的栅极氧化膜 417 以及在等离子氮化膜 418 上形成有由掺杂多晶硅 419 和金属硅化物 420 构成的栅极电极 430。在栅极 430 的侧面形成有由  $\text{SiO}_2$  构成的栅极间隔物 421，在其上形成有等离子氮化膜 423。在硅层 411 上夹着栅极 430 形成有源极 413、414、漏极 415、416。覆盖如此形成的 MOS 晶体管地形成有绝缘膜 422。

接着，参照图 9 说明应用本实施例适当做成的 STI (Shallow Trench Isolation: 浅沟隔离) 的内衬部。在形成有沟 443 的硅层 440 上形成由  $\text{SiO}_2$  构成的氧化膜 441，在其上形成有等离子氮化膜 442。在沟 443 内为了形成元件分离区域而用氧化膜 (未图示) 填充，但为了不使氧化膜扩展，在氧化膜形成前形成了等离子氮化膜 442。

在本实施例中，用与实施例 1 相同的装置，将实施例 1 的 TMA 变更为 DCS (二氯硅烷:  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ )，将实施例 1 的  $\text{O}_2$  变更为  $\text{NH}_3$ ，



在形成 MOS 晶体管时, 交替供给 DCS 和  $O_3$  而由 ALD 法形成希望厚度的栅极间隔物 421, 其后, 由  $NH_3$  的等离子对栅极间隔物 421 的表面进行等离子氮化, 形成等离子氮化膜 423, 在形成 STI 时, 交替供给 DCS 和  $O_3$  而由 ALD 法形成氧化膜 441, 然后对氧化膜 441 的表面进行等离子氮化, 形成等离子氮化膜 442。

在本实施例中, 如此对  $SiO_2$  的表面进行等离子氮化。图 10 示出热氮化处理和在本实施例进行处理时的氮分布。可知, 在本实施例中, 在 Si 和  $SiO_2$  的界面, 在  $600^\circ C$  以下的低温处理时几乎不存在氮, 在  $SiO_2$  的表面附近存在氮化浓度的峰值, 可对  $SiO_2$  的表面进行氮化。

在本实施例中, 供给  $NH_3$  气体, 等离子激励  $NH_3$  来形成等离子氮化膜, 但也可以供给  $N_2$  气体, 等离子激励  $N_2$  来形成等离子氮化膜。

#### 实施例 4

要在 Si 晶片上由 ALD 法形成氮化硅膜, 其原料使用  $NH_3$  和 DCS ( $SiH_2Cl_2$ )。

成膜顺序如以下所示。

- (1) 将 Si 晶片移栽到石英舟皿上。
- (2) 将石英舟皿插入到  $300^\circ C$  的处理室内。
- (3) 插入石英舟皿结束后, 对处理室内抽真空, 将处理室内升温到  $450^\circ C$  左右。
- (4) 以轰击 DCS (3 秒)  $\rightarrow N_2$  净化 (5 秒)  $\rightarrow$  轰击被等离子激励的  $NH_3$  (6 秒)  $\rightarrow N_2$  净化 (3 秒) 为 1 个循环, 反复进行循环直到得到预定的膜厚。此时, 每 1 循环生成的膜厚约为  $1\text{\AA}$  ( $= 0.1\text{nm}$ )。
- (5) 在处理室内引进反应气体的同时, 将处理室温度降低到  $300^\circ C$  左右。

- (6) 将处理室内恢复到大气压, 从处理室取出石英舟皿。

近年的半导体器件结构, 为了缓和应变而要求  $1.8\text{Gpa}$  左右的膜应力, 但经上述步骤成膜的膜应力是  $1.2\text{Gpa}$  左右, 低于目标值。

为此, 为了增加应力, 采用延长  $NH_3$  轰击时间的方法。通过延长  $NH_3$  轰击时间, 能将膜应力增加到  $1.5\text{Gpa}$ 。图 11 示出延长了  $NH_3$  轰

击时间时的膜应力的结果, 虽然通过延长激励的  $\text{NH}_3$  的轰击时间, 增加了膜应力, 但不能得到 1.5Gpa 以上的膜应力。

如此, 在以往的延长  $\text{NH}_3$  轰击时间的方法中, 所得到的膜应力最大值是 1.5Gpa, 不能达到目标 1.8Gpa。当晶体管部的氮化膜的膜应力较低时, 会出现 ON 电流变低等问题。

在本实施例中, 用与实施例 1 相同的装置, 将实施例 1 的 TMA 变更为 DCS (二氯硅烷:  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ), 将  $\text{O}_3$  变更为  $\text{NH}_3$  自由基, 将  $\text{O}_2$  变更为  $\text{H}_2$ , 交替供给 DCS 和  $\text{NH}_3$  自由基而由 ALD 法形成希望厚度的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜, 其后, 由  $\text{H}_2$  的等离子进一步改善  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜的膜应力。

ALD 法的反应机制如下所示。

(1) 通过 DCS 轰击, 在表面上吸附 Si 和 Cl。

(2) 接着为了置换气体 (为了防止 DCS 和  $\text{NH}_3$  混合), 进行  $\text{N}_2$  净化。

(3) 再通过轰击所激励的  $\text{NH}_3$ , 使在 (1) 吸附的 Cl 成为 HCl 而脱离, 吸附 N 和 H。

反复进行上述循环 (1) 至 (3), 直到达到预定的膜厚。

因此, 在膜中除了具有作为 ALD 氮化膜的主要成分的 Si、N 之外, 还有 H、Cl 的杂质。

使用 SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry: 二级离子质谱) 测量了膜中的 H (氢)、Cl (氯) 浓度的结果示于图 12, 可知, 当延长  $\text{NH}_3$  轰击时间时, H 浓度恒定, 而 Cl 浓度降低。

Cl 从作为其原料的 DCS 进入表面, 但在轰击  $\text{NH}_3$  的过程中从表面脱离。因此, 越延长  $\text{NH}_3$  轰击时间, Cl 的脱离效果越好, 降低了膜中的 Cl 浓度。然而, 不能降低到  $1\text{E}20$  ( $1 \times 10^{20}$ ) atoms/cm<sup>3</sup> 以下。

假定膜应力取决于 Cl 浓度, 研究进一步降低 Cl 浓度的方法。供给 DCS 时, 在膜表面存在 Si-Cl 键和 Si-H 键。关于各个键能, Si-Cl 键的情况为 397KJ/mol, Si-H 键的情况为 318 KJ/mol, Si-Cl 键的键能较大。在轰击  $\text{NH}_3$  自由基的情况下, Si-H 键替换为 N-H 键, 但由于 Si-Cl 键的键能较大, 所以在含 Cl 的状态下成膜向前进

展。

为了除去该 Cl, 尝试使用 H<sub>2</sub> 等离子使其以 HCl 的形式脱离的试验。

图 13 分别示出以往的 ALD 成膜方法的顺序与使用了本实施例的 H<sub>2</sub> 等离子体的 ALD 成膜方法的顺序。在任一情况下, 都将激励的 NH<sub>3</sub> 的轰击时间延长到 20sec。此外, 在使用了 H<sub>2</sub> 等离子体的 ALD 成膜时, H<sub>2</sub> 等离子体的轰击时间是 10sec。

图 14 示出由以往的 ALD 成膜方法进行成膜时、和使用本实施例的 H<sub>2</sub> 等离子体的 ALD 成膜方法进行成膜时的膜中 Cl 浓度的 SIMS 分析结果、和以以往的 ALD 成膜方法的顺序为基准的膜应力。

从 SIMS 分析结果可知, 通过使用 H<sub>2</sub> 等离子, 能够降低膜中 Cl 浓度。

根据膜应力测量结果确定, 通过使用 H<sub>2</sub> 等离子, 能够使膜应力为 1.3 倍。

在此, 如图 13 所示, 在每次循环实施 H<sub>2</sub> 等离子, 但如图 15 所示, 即使每多个循环实施也能得到同样的效果。每 5 个循环和每 10 个循环实施 H<sub>2</sub> 等离子处理的结果一并示于图 14。可知在这些情况下也降低了膜中 Cl 浓度, 也改善了膜应力。也可知, 通过将实施 H<sub>2</sub> 等离子处理的间隔在 1~10 个循环之间调整, 能够使膜应力可变。

在图 13 中, 在轰击 NH<sub>3</sub> 自由基前后, 设有 N<sub>2</sub> 净化步骤, 但也可以省略这些 N<sub>2</sub> 净化步骤。这是由于在 H<sub>2</sub> 等离子轰击步骤和 NH<sub>3</sub> 自由基轰击步骤中都生成 H<sub>2</sub> 等离子, 所以即使不用 N<sub>2</sub> 净化除去也可以。而且, 还由于即使不频繁地使放电 ON、OFF, 也能够连续地进行。

在图 13 中, 每次轰击 DCS 以及 NH<sub>3</sub> 就轰击 H<sub>2</sub> 等离子, 但也可以是在 NH<sub>3</sub> 轰击后仅进行 1 次 H<sub>2</sub> 等离子轰击 (即, 每 1 次循环轰击 H<sub>2</sub> 等离子)。

鉴于以上结果, 在本实施例中, 用与实施例 1 相同的装置, 将实施例 1 的 TMA 变更为 DCS (二氯硅烷: SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 将 O<sub>3</sub> 变更为 NH<sub>3</sub> 自由基, 将 O<sub>2</sub> 变更为 H<sub>2</sub>, 交替供给 DCS 和 NH<sub>3</sub> 自由基而由 ALD 法

形成希望厚度的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜，其后，由  $\text{H}_2$  的等离子进行  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜的改性。

#### 实施例 5

在本实施例中，用与实施例 1 相同的装置，将实施例 1 的 TMA 变更为 DCS（二氯硅烷： $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ），将  $\text{O}_3$  变更为  $\text{NH}_3$  自由基，将  $\text{O}_2$  变更为  $\text{N}_2$ ，交替供给 DCS 和  $\text{NH}_3$  自由基而由 ALD 法形成希望厚度的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜，其后，由  $\text{H}_2$  的等离子进行  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜的改性。

要在 Si 晶片上由 ALD 法形成氮化硅膜，其原料使用  $\text{NH}_3$  和 DCS（ $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ）。

成膜顺序如以下所示。

(1) 将 Si 晶片移栽到石英舟皿上。

(2) 将石英舟皿插入到  $300^\circ\text{C}$  的处理室内。

(3) 插入石英舟皿结束后，对处理室内抽真空，将处理室内升温到  $450^\circ\text{C}$  左右。

(4) 以轰击 DCS（3 秒） $\rightarrow$   $\text{N}_2$  净化（5 秒） $\rightarrow$  轰击被等离子激励的  $\text{NH}_3$ （6 秒） $\rightarrow$   $\text{N}_2$  净化（3 秒）为 1 个循环，反复进行循环直到得到预定的膜厚。此时，每 1 个循环生成的膜厚约为  $1\text{\AA}$ （ $=0.1\text{nm}$ ）。

(5) 在处理室内引进反应气体的同时，将处理室温度降低到  $300^\circ\text{C}$  左右。

(6) 将处理室内恢复到大气压，从处理室取出石英舟皿。

在经上述步骤成膜的膜中，每  $100\text{\AA}$  含有  $\text{Na}3\text{E}10$ （ $3 \times 10^{10}$ ）（ $\text{atoms}/\text{cm}^3$ ）左右。Na 的浓度使用 CPMS（感应耦合等离子体质量分析法）测量。 $3\text{E}10$ （ $\text{atoms}/\text{cm}^3$ ）不是近年在半导体行业容许的值，需要降低。

当 Na 进入 MOS 晶体管的氧化膜中等时，由于不能进行晶体管输出电流的栅极控制，所以需要降低 Na 浓度。通常要求是  $1\text{E}10$ （ $\text{atoms}/\text{cm}^3$ ）左右的值。

比较在使用相同的处理室分别进行由 ALD 法成膜和由 LPVCD（Low Pressure Chemical Vapor Deposition: 低压化学气相沉积）法成膜时所成膜的膜中的 Na 浓度，则在 LPCVD 中检测出的 Na 格外少。

图 16 是表示成膜的膜中的 Na 浓度的图，左侧表示在高频功率为 300W、 $\text{NH}_3$  轰击时间为 30 秒的条件下由 ALD 法进行成膜时的 Na 浓度，右侧表示在  $760^\circ\text{C}$  由 LPCVD 法进行成膜时的 Na 浓度。图中，“TOP”是指装载于石英舟皿上部的 Si 晶片，“Center”是指装载于石英舟皿中央部的 Si 晶片，“Bottom”是指装载于石英舟皿下部的 Si 晶片。参照图 16 可知，在 LPCVD 中检测出的 Na 格外较少。

ALD 法与 CVD 法的较大差异在于，ALD 法是交替通入 DCS 和使用等离子电离了的  $\text{NH}_3$ ，而 CVD 法是同时通入 DCS 和未电离的  $\text{NH}_3$ 。

着眼于该电离气体，假定 Na 在反应形态中以  $\text{Na}^+$  的离子化状态存在。

从上述 ALD 法与 CVD 法的比较能够判断，Na 不是从气体供给系统、虚设晶片等产生的。

在反应形态中以  $\text{Na}^+$  的状态存在的 Na 向膜中进入的模型如图 17 所示来考虑。

首先，推测在轰击用等离子电离了的  $\text{NH}_3$  期间，在 Si 晶片表面上存在  $\text{NH}_4^-$ （带负电）和  $\text{NH}_2^+$ （带正电）的 2 种电离气体。由于  $\text{Na}^+$  被  $\text{NH}_4^-$  吸引，所以由于  $\text{NH}_4^-$  的存在而容易吸附  $\text{Na}^+$ 。即，在产生等离子期间，成为容易吸附 Na 的状态。

支持该现象的数据如下所示。

(1) 图 19 示出比较了取决于等离子轰击时间的膜中的 Na 浓度的结果。可知，等离子轰击时间越长，Na 浓度越高。即，因为  $\text{NH}_4^-$  的存在时间长，所以 Na 的吸附量多。

(2) 图 20 示出比较了取决于等离子激励的高频 (RF) 功率的膜中的 Na 浓度的结果。可知，高频 (RF) 功率越强，Na 浓度越高。即，由于  $\text{NH}_4^-$  的存在量多，Na 的吸附量多。

(3) 图 21 示出基于 SIMS 的 Na 在膜中的浓度分布的结果。可知，Na 在膜中均匀分布。在图 22 中示出由 LPCVD 法成膜的膜基于 SIMS 的 Na 在膜中的浓度分布的结果。可知，在 LPCVD 中，Na

格外少。

从这些可知，虽然不能确定 Na 的发生部位（也可以认为从进行等离子放电的电极产生 Na），但 Na 进入膜中的图 17 所示的模型具有合理性。

鉴于以上所述，作为用于减少 Na 进入膜中的对策，考虑了除去吸附的 Na 的方法。可以认为要除去 Na，在 Na 吸附后轰击带正电的电离气体是有效的。作为带正电的电离气体，选择了  $N_2$ 。推测  $N_2$  通过电离产生  $N^+$  的电离气体。可以认为  $Na^+$  被  $N^+$  所排斥而脱离。参照图 18。

图 25 示出试验结果。在图 25 示出对有意地进行了 Na 污染的晶片（相当于图中的“Ref”）轰击  $NH_3$  等离子时、和轰击  $N_2$  等离子时的膜中的 Na 浓度。其结果，认为通过轰击  $N_2$  等离子能谋求减少 Na 浓度， $N_2$  等离子轰击是有效的。

作为  $N_2$  电离气体的供给方法，研究了图 23 所示的方法。

TEST0 是没有  $N_2$  等离子处理的以往条件。

TEST1 在 ALD 成膜前后（实施预定次数的循环前后）实施  $N_2$  等离子，目的在于除去成膜前后的 Na 吸附。

TEST2 是在 ALD 成膜所需的  $NH_3$  等离子轰击中也同时轰击  $N_2$  等离子来除去成膜中的吸附 Na 的方法。

TEST3 是在 ALD 成膜的每个循环实施  $N_2$  等离子处理来除去成膜中的吸附 Na 的方法。

结果示于图 24。

观察 TEST1 和 TEST3，发现通过实施  $N_2$  等离子，可得到 Na 降低的效果。

在 TEST3 中， $N_2$  等离子时间是 10 秒  $\times$  100 个循环 = 1000 秒（17 分钟），比 TEST1 长，因此可以认为其 Na 浓度降低效果较大。可以认为，在 TEST1 中，主要除去仅膜表面的 Na，除去膜中的 Na 非常少。另一方面，TEST3 是每 1 个循环轰击  $N_2$  等离子，所以可以认为比 TEST1 的 Na 除去效率高。

在 TEST2 中，同时轰击  $\text{NH}_3$  等离子和  $\text{N}_2$  等离子，能够判断没有 Na 降低的效果。其原因可以认为是仍然存在  $\text{NH}_4^-$  的负电荷来进行 Na 的吸附，因此为了除去吸附 Na 必须暂时停止轰击  $\text{NH}_3$  等离子。

#### 实施例 6

在本实施例中，用与实施例 1 相同的装置，将实施例 1 的 TMA 变更为 DCS（二氯硅烷： $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ），将  $\text{O}_3$  变更为  $\text{NH}_3$  自由基，将  $\text{O}_2$  变更为  $\text{N}_2$  与  $\text{NH}_3$  的混合气体，交替供给 DCS 和  $\text{NH}_3$  自由基而由 ALD 法形成希望厚度的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜，由  $\text{H}_2$  与  $\text{NH}_3$  的混合气体的等离子体进行  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜的改性。

更具体而言，通过反复实施以下步骤，能降低由异物造成的污染。即，通过反复进行 DCS 气体轰击步骤与  $\text{NH}_3$  气体轰击步骤而以沉积速度为  $3\text{nm}/\text{min}$  以上的速度在 Si 衬底上沉积几 nm 的 SiN 薄膜的成膜步骤、和为了除去在第 1 步骤产生的异物而使用  $\text{N}_2$  与  $\text{NH}_3$  的混合气体产生等离子体性气体并轰击到 Si 衬底上的异物除去步骤。

$\text{N}_2$  与  $\text{NH}_3$  的混合气体的混合比率为 1: 1~6: 1，在 0.5Torr 以下的压力下产生等离子体，将 Si 衬底暴露于该等离子体性气体中，由此除去附着于 Si 衬底上的异物。

作为半导体制造步骤之一，例如在衬底温度为  $550^\circ\text{C}$  以下的低温下使用 DCS（二氯硅烷）和  $\text{NH}_3$ （氨）等离子体进行利用 ALD 法的非晶硅氮化膜（以下简称为 SiN）的形成。在衬底上形成 SiN 是由 DCS 轰击处理、 $\text{NH}_3$  等离子体轰击处理构成的。通过反复该 2 个处理（以下成为循环处理），能够在衬底上进行预定膜厚的 SiN 的沉积。然而，在这样的 ALD 法中，也具有在衬底以外的接触气体部累积地沉积有薄膜这样的缺点。因此，容易发生以下所示那样的问题。

该问题就是由累积膜的微裂纹发生所引起的剥离异物污染。SiN 沉积时的衬底温度越低、或者沉积速度越快、或者累积膜厚越厚，该异物污染越容易产生。可以认为，衬底温度越低、或沉积速度越快，混入到累积膜中的杂质越多，因连续成膜处理的热量而退火，杂质脱离，由于反复收缩和膨胀，产生了微裂纹，导致了剥离异物污染。

若加快沉积速度，则容易受杂质脱离的影响。在上述循环处理中，由于杂质脱离，而引起气相反应，容易增加气相异物。因此，该问题成为提高装置生产量和膜质量的大障碍。

本实施例提出用于解决该问题的方案。

本实施例由以下 2 个步骤构成，反复进行 2 个步骤对被处理衬底进行处理。（以往通过反复进行第 1 步骤来沉积 SiN）

第 1 步骤：成膜原料轰击处理 + 改性等离子轰击处理（相当于以往的 1 个循环处理）

第 2 步骤：由等离子进行的异物除去步骤

通过上述 2 个步骤，能够相对于现有技术高速地形成降低了异物污染的 SiN 薄膜。以下，说明在各步骤中如何形成 SiN 薄膜、如何除去异物。

第 1 步骤（成膜原料轰击处理 + 改性等离子轰击处理）

在图 26 中示出该步骤的衬底处理流程的一个例子。

第 1 步骤的 1 个循环相当于以往的循环处理步骤的 1 个循环。在图 1、图 2 所示那样的装置中，将 Si 晶片 200 装填到舟皿 217 上后，将舟皿 217 插入到反应管 203 中，开始步骤 A1 的衬底的加热处理。该步骤 A1 的处理例如由以下的处理构成。最好根据 Si 晶片 200 的表面状态来实施。

#### （1）减压处理

由真空泵 246 降低反应管 203 内的压力，由此使附着在晶片 200 表面上的杂质脱离。

#### （2）惰性气体循环净化处理

经由气体供给管 232g 将惰性气体周期性地导入到被减压处理了的反应管 203 内，使附着于衬底表面的杂质溶入惰性气体中而除去。最好一边对晶片 200 进行加热一边实施该处理。

（3）等离子表面处理（等离子表面氧化处理、等离子表面还原处理）

该处理是这样的处理：一边由气体供给管 232g 对被减压的反应



管 203 导入表面处理气体，一边由高频电源 273 在棒状电极 269 与棒状电极 270 之间发生放电，在缓冲室 237 内产生等离子。通过该处理，被等离子处理的表面处理气体经由设于缓冲室 237 上的气体供给孔 248a 而轰击到晶片 200 上。本处理是用于在实施了上述处理 (1)、(2) 后进一步除去附着于晶片 200 表面上的杂质的处理，最好一边由舟皿旋转机构 267 使晶片 200 旋转一边实施该处理。等离子表面氧化处理时的表面处理气体主要是  $O_2$ ，是具有作为氧化剂的作用的改性气体。而等离子表面还原处理时的表面处理气体主要是  $H_2$ ，是具有作为还原剂的作用的改性气体。 $H_2$  和  $O_2$  的供给系统未图示。

加热处理通过将舟皿 217 插入到反应管 203 而开始。由加热器 207 将反应管 203 的温度控制为恒定，对晶片 200 进行加热处理，能将其维持在预定温度。其维持温度优选如后述那样适合成膜原料的成膜温度。

后述的步骤 B3 的等离子处理与上述等离子表面处理相同，仅供给到缓冲室 237 的气体种类不同。

接着，实施步骤 B1 ~ B4 的处理，在晶片上形成薄膜。在由 ALD 法进行 SiN 沉积中，例如优选是成膜原料为 DCS，成膜温度（晶片温度）优选  $450^\circ\text{C}$  以下。这是为了能在预先形成于晶片上的电路图案上，不造成热损伤地形成阶梯覆盖度良好的 SiN 薄膜。

步骤 B1 的成膜原料轰击处理是在晶片表面上附着成膜原料的处理、或是将通过成膜原料的热分解过程而产生的反应中间体附着到晶片表面上的处理。步骤 B2 的惰性气体净化处理是谋求附着的成膜原料的均匀化的处理、或是用于排出未附着的成膜原料的成分（由于也包括中间体，所以称为成分）的处理。步骤 B3 的改性等离子轰击处理是使附着的成膜原料与等离子激励的改性气体发生反应来沉积原子层级别的薄膜的处理。步骤 B4 的惰性气体净化处理是用于从处理室排出在步骤 B3 产生的反应副生成物的处理。

参照图 1、图 2，说明例如成膜原料为 DCS、改性等离子为  $NH_3$  等离子时的例子。在步骤 B1 的成膜原料轰击处理中，由气体供给管

232b 将 DCS 供给到反应管 203 内。其后，在步骤 B2 的惰性气体净化处理中，停止了 DCS 后，由气体供给管 232b 将  $N_2$  气体供给到反应管 203 内。在步骤 B3 的改性等离子轰击处理中，由气体供给管 232a 将  $NH_3$  气体供给到反应管 203 内。该步骤 B3 处理中，高频电源 273 供给功率而在棒状电极 269 与棒状电极 270 之间产生等离子。在步骤 B4 的惰性气体净化处理中，停止了  $NH_3$  供给和等离子后，由气体供给管 232a 将  $N_2$  气体供给到反应管 203 内。以往通过反复进行以上步骤 B1~B4 的处理形成 SiN 薄膜。所形成的 SiN 薄膜成为由包含 Si、N、Cl、H 的元素构成的非晶硅薄膜。

在此，在第 1 步骤（相当于以往处理）中，为了提高 ALD 法的薄膜的沉积速度，需要使 1 个循环缩短。在步骤 B1 的成膜原料轰击处理中，成膜原料与包括衬底表面在内的接触气体部相互作用而处于吸附状态。在此所说的吸附状态是指原料被限制在接触气体部的表面出现的薄的相互作用层中的状态，可以推测，在其相互作用层的内部，成膜原料反复进行吸附和脱离而移动。此时，有成膜原料的一部分取决于衬底温度通过热分解而成为中间体（例如称为自由基）的情况。成为中间体时，其分子结构通常失去了电中性而极性加强，上述相互作用（电吸引作用）加强，处于难以移动的状态。例如，成膜原料为 DCS 时，衬底温度达到  $450^\circ\text{C}$  以上时，该中间体的生成量变多，1 个循环中的吸附量增加，沉积速度上升。但是，移动变少，结果容易失去台阶覆盖性。另一方面，在  $400^\circ\text{C}$  以下的低温中，成膜原料为 DCS 时，难以生成中间体，有吸附量（残留量）为恒定的倾向，沉积速度为恒定。

然而，在吸附状态下，在相互作用层中如上述那样反复进行吸附和脱离，所以通过在接着的步骤 B2 的惰性气体净化而促进了脱离。因此，若延长步骤 B2 的时间，则减少了吸附量，降低了沉积速度。因此，为了提高沉积速度，需要缩短步骤 B2 的时间。然而，若缩短该步骤 B2 的时间，则成膜原料的吸附量、即腔室内的原料的残留量变多，在接下来的步骤 B3 的改性等离子轰击处理中，由气相反应产

生的异物产生量增加。因此，增加步骤 B2 中的惰性气体的供给速度，使得成膜原料与改性等离子不生气相反应。但是，在上述的相互作用层中，成膜原料的吸附分子不是静止的，一部分处于脱离状态，因此通过缩短步骤 B2 的时间，增加了由气相反应产生的异物。

如以上所述，若缩短 1 个循环的时间，会导致异物增加，因此用以往的方法难以得到 3nm/分钟以上的沉积速度。

在本实施例中，接着上述第 1 步骤，为了解决以往方法的问题点而实施用于除去气相反应异物的第 2 步骤。第 1 步骤假定是高速化而产生了气相异物。其一例示于图 27。

在成膜原料为 DCS、改性等离子为  $\text{NH}_3$  时，上述气相异物是粉状的  $\text{SiN}$ ，但其大部分由于第 1 步骤的步骤 B3 的改性等离子轰击处理而带负电或带正电。由于晶片带负电，所以仅气相异物中带正电的部分和电中性的部分附着于晶片，其他带负电的部分不能附着于晶片上。图 27 的步骤 C1 的  $\text{N}_2 + \text{NH}_3$  等离子处理（由等离子激励  $\text{N}_2$  气体和  $\text{NH}_3$  气体的混合气体而成的物质进行的处理）是用于使带正电或中性的异物带负电的处理。

因此，在步骤 C1 的处理后，晶片上的异物不能维持电附着状态，所以通过其后的步骤 C2 的惰性气体净化处理能够进行排气。

图 28 示出使用图 1、图 2 那样的装置，对于附着了 500~900 个左右的  $0.1\mu\text{m}$  异物的衬底施加第 2 步骤的条件，测量了异物的减少幅度的结果。

由该结果可知，由  $\text{N}_2$  与  $\text{NH}_3$  的混合气体进行的等离子轰击对异物除去有效。并判断出，即使混合比为 6:1 也有效。

接着，图 29 示出等离子轰击时的压力为 0.5Torr 以上时的  $0.1 \sim 0.13\mu\text{m}$  的异物数量。

由该结果可知，即使是由  $\text{N}_2$  与  $\text{NH}_3$  的混合气体进行的等离子轰击，也在压力较高时丧失异物除去效果。

如以上所述，在本实施例中，相对于现有技术，能够在容易产生异物的工艺、即高速化的 ALD 法的薄膜沉积中高效率地除去异物。

如以上所述，在本发明的优选实施例 1~6 中，能够一起对多张晶片进行等离子处理，并能用成膜处理以及等离子处理一体化了的装置结构来实施处理。因此，能够提高生产率。

接着，参照图 30、31 简要说明本发明的优选实施例的衬底处理装置。

在壳体 101 内部的前面侧设有作为保持器授受部件的料盒台 105，该保持器授受部件在与未图示的外部输送装置之间进行作为衬底容纳容器的料盒 100 的授受，在料盒台 105 的后侧设有作为升降单元的料盒升降机 115，在料盒升降机 115 上安装有作为输送单元的料盒移栽机 114。在料盒升降机 115 的后侧设有作为料盒 100 的载置单元的料盒架 109，并在料盒台 105 的上方设有预备料盒架 110。在预备料盒架 110 的上方设有清洁单元 118，使清洁空气在壳体 101 的内部流通。

在壳体 101 的后部上方设有处理炉 202，在处理炉 202 的下方设有作为使舟皿 217 在处理炉 202 升降的升降单元的舟皿升降机 121，上述舟皿 217 作为以水平姿势呈多层地保持作为衬底的晶片 200 的衬底保持单元，在安装于舟皿升降机 121 上的升降部件 122 的顶端部安装有作为盖体的密封盖 219，垂直支承舟皿 217。在舟皿升降机 121 和料盒架 109 之间设有作为升降单元的移栽升降机 113，在移栽升降机 113 上安装有作为输送单元的晶片移栽机 112。在舟皿升降机 121 的横向设有作为具有开闭机构、气密地闭塞处理炉 202 下侧的闭塞单元的炉口挡板 116。

装填有晶片 200 的料盒 100，从未图示的外部输送装置以晶片 200 面朝上的姿势搬入料盒台 105，由料盒台 105 旋转 90°使晶片 200 成为水平姿势。料盒 100 通过料盒升降机 115 的升降动作、横行动作以及料盒移栽机 114 的进退动作、旋转动作的协同动作，从料盒台 105 输送到料盒架 109 或预备料盒架 110。

料盒架 109 上有容纳作为晶片移栽机 112 的输送对象的料盒 100 的移栽架 123，用于移栽晶片 200 的料盒 100 通过料盒升降机 115、

料盒移栽机 114 而被移栽到移栽架 123。

当料盒 100 被移栽到移栽架 123 时，通过料盒移栽机 112 的进退动作、旋转动作以及移栽升降机 113 的升降动作的协同动作，将晶片 200 从移栽架 123 移栽到下降状态的舟皿 217 上。

将预定张数的晶片 200 移栽到舟皿 217 上后，通过舟皿升降机 121 将舟皿 217 插入处理炉 202，由密封盖 219 将处理炉 202 气密地闭塞。在被气密闭塞的处理炉 202 内加热晶片 200，并且向处理炉 202 内供给处理气体，对晶片 200 进行处理。

对晶片 200 的处理完成时，晶片 200 按照与上述动作相反的顺序，从舟皿 217 移栽到移栽架 123 的料盒 100，料盒 100 通过料盒移栽机 114 从移栽架 123 被移栽到料盒台 105，通过未图示的外部输送装置搬出到壳体 101 的外部。炉口挡板 116 在舟皿 217 为下降状态时气密地闭塞处理炉 202 的下表面，防止外部气体卷入处理炉 202 内。

料盒移栽机 114 等的输送动作由输送控制单元 124 来进行控制。

包括说明书、权利要求书、附图以及摘要的 2005 年 2 月 17 日提出的日本专利申请 2005-40501 号公报的全部公开内容直接引用并编入于此。

工业上的可利用性

如以上所述，根据本发明的优选实施方式，提供半导体器件的制造方法以及衬底处理装置，能够在用 ALD 法形成薄膜时形成高质量的薄膜。

其结果，本发明尤其适合用于使用半导体硅衬底的半导体器件的制造方法以及半导体硅衬底处理装置。

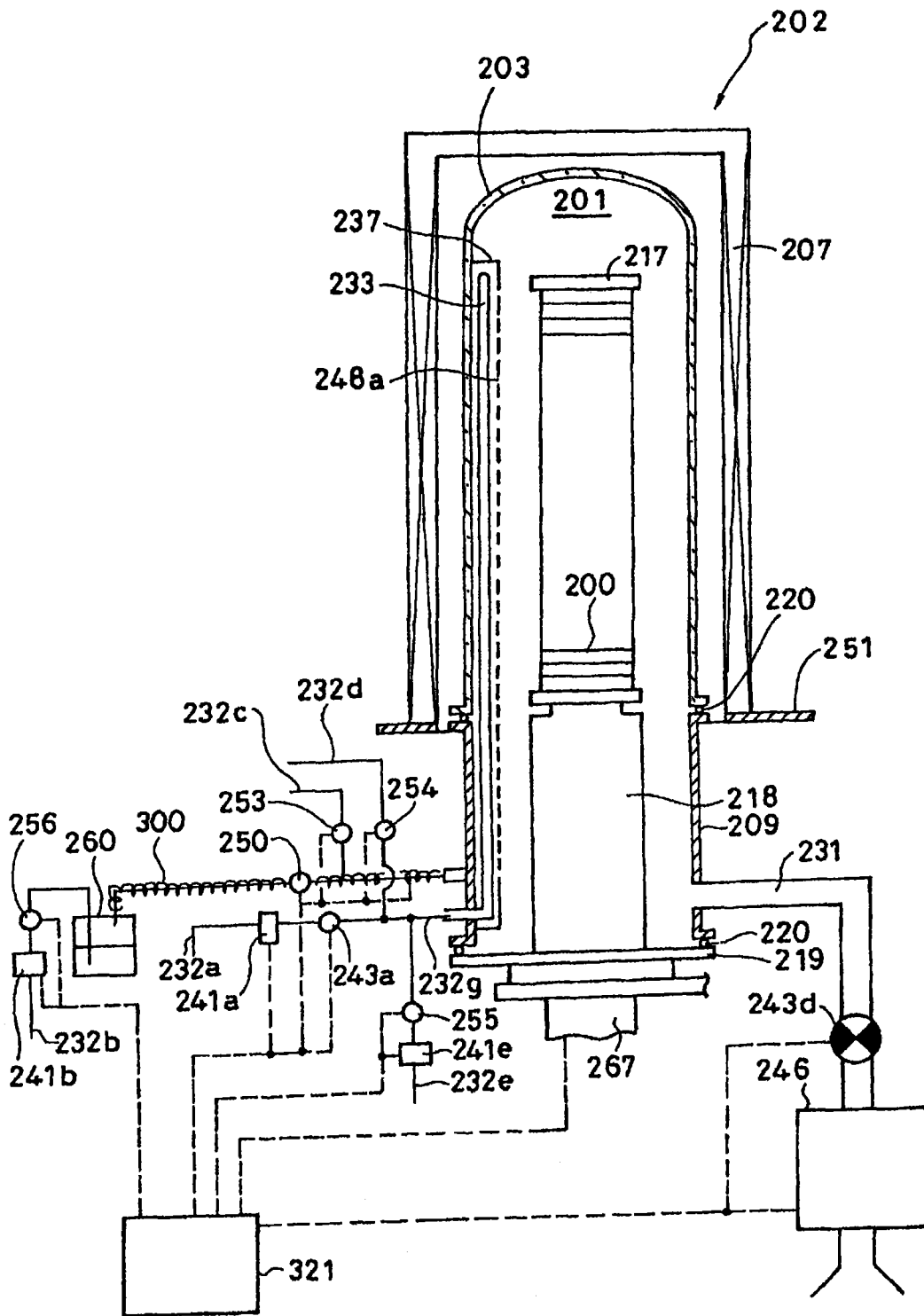


图 1

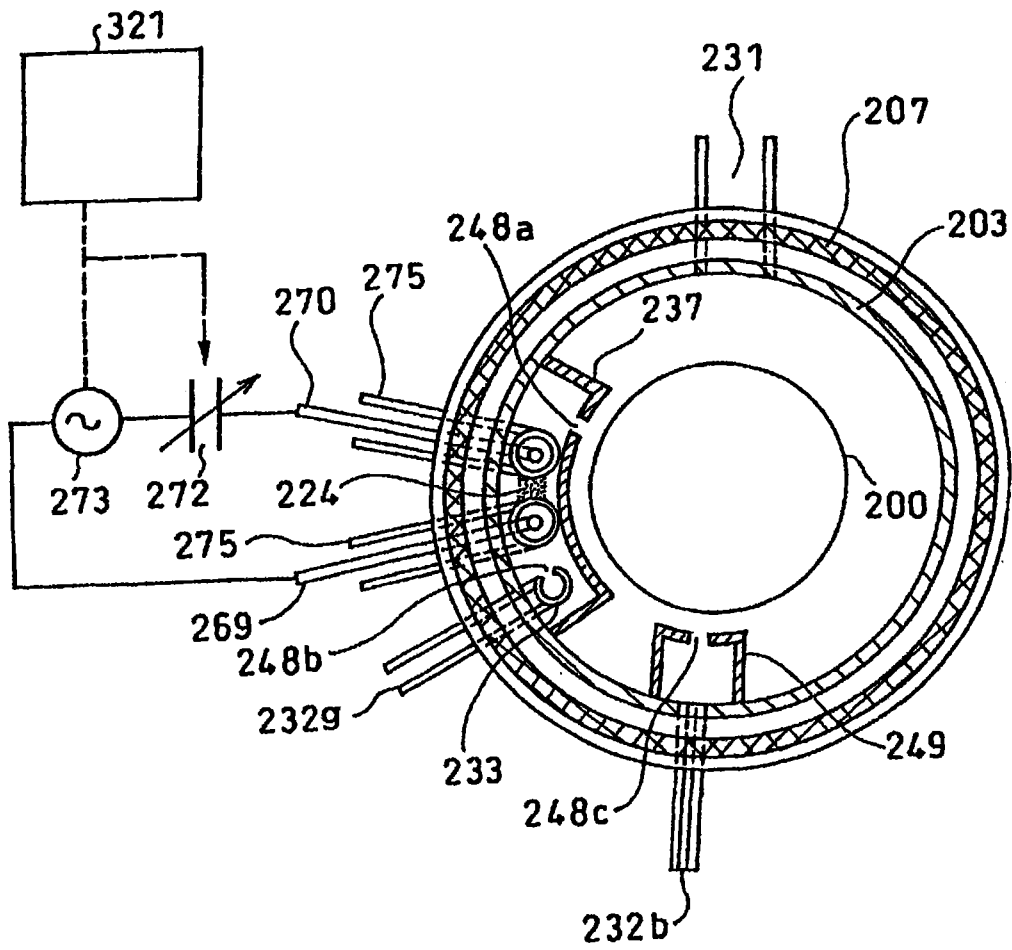


图 2

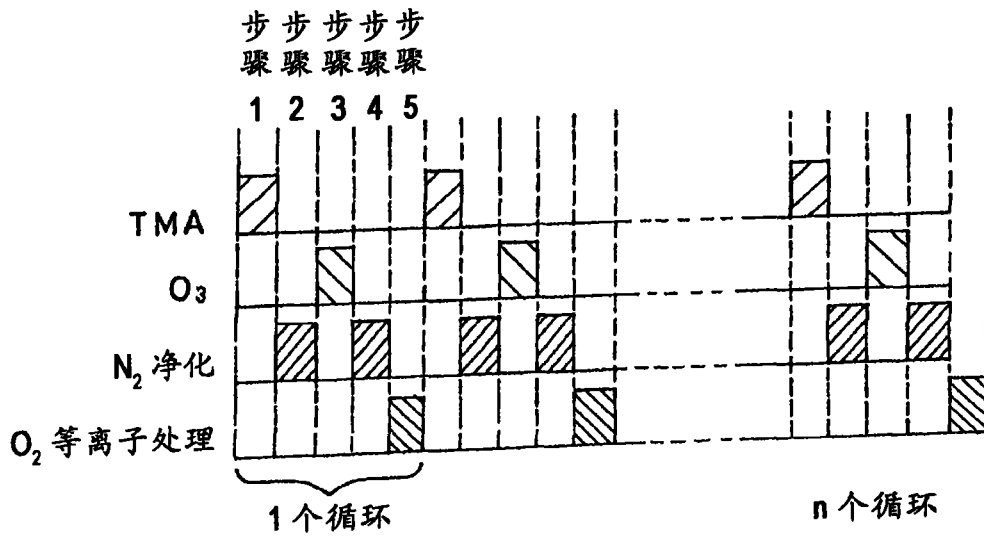


图 3

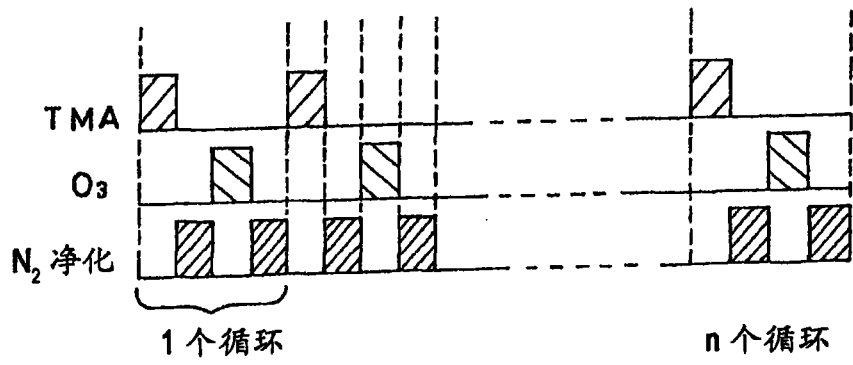


图 4



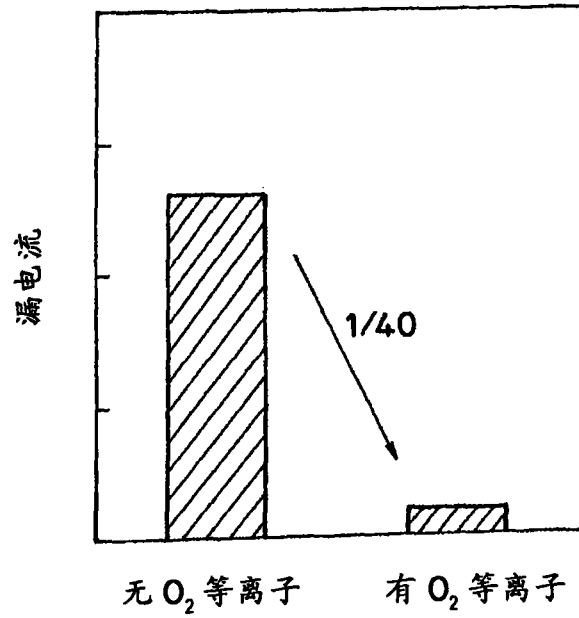


图 5

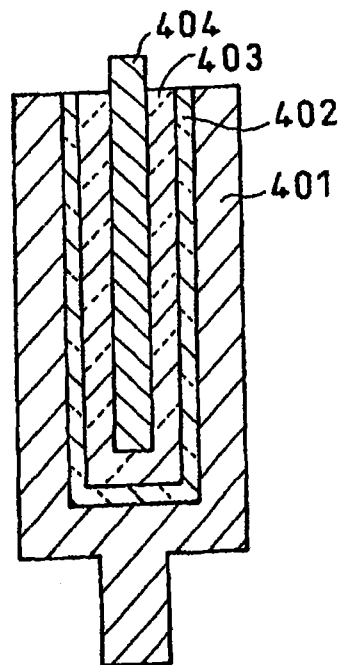


图 6

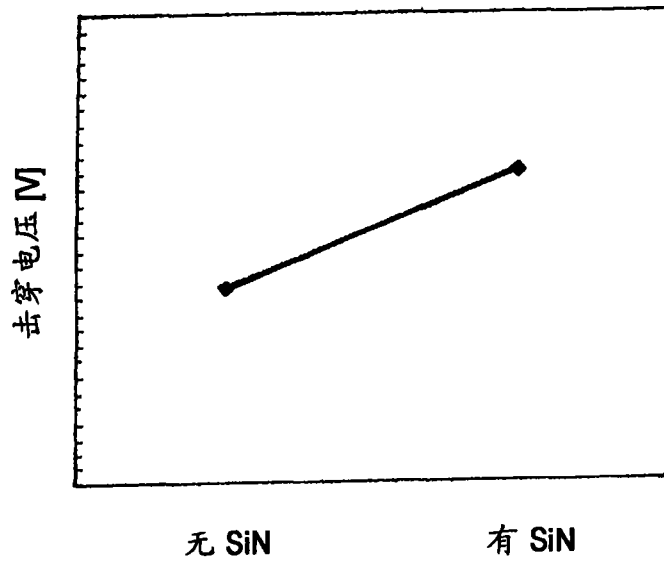


图 7

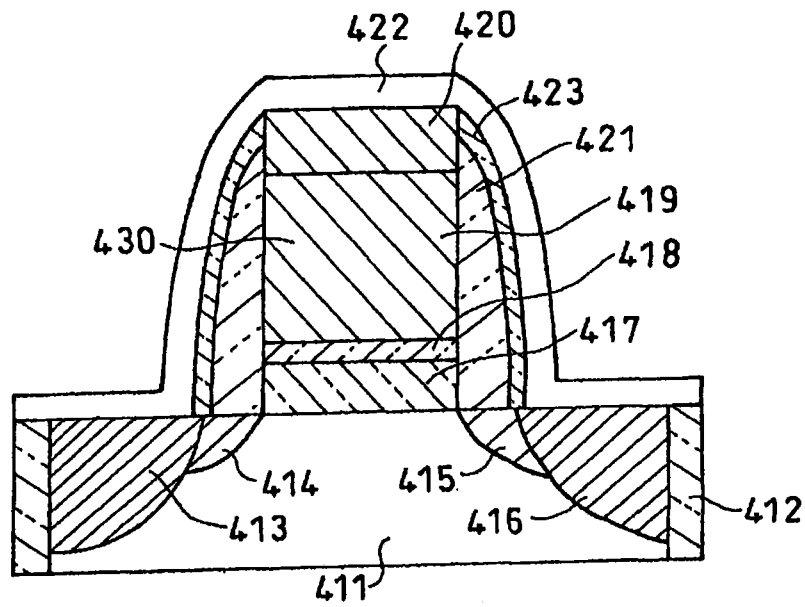


图 8

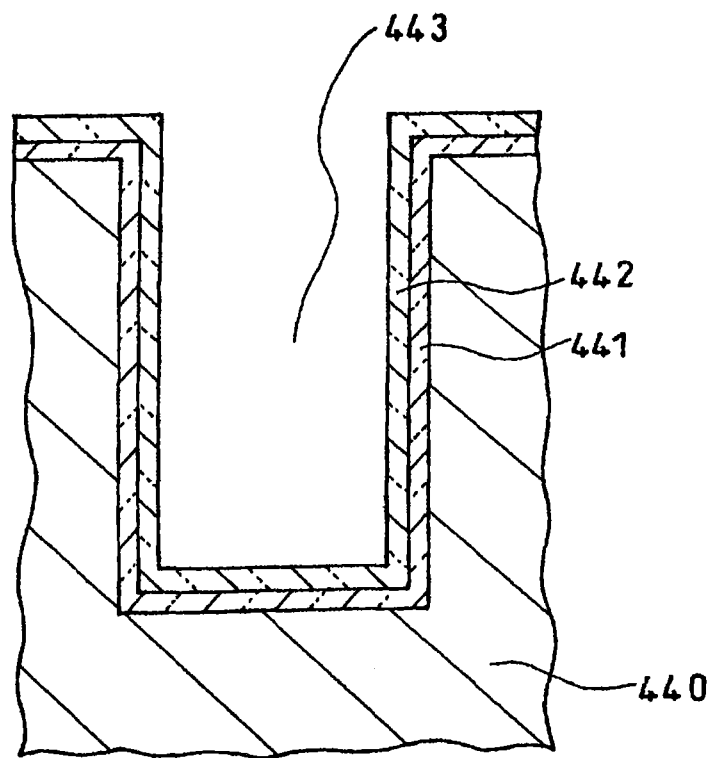


图 9

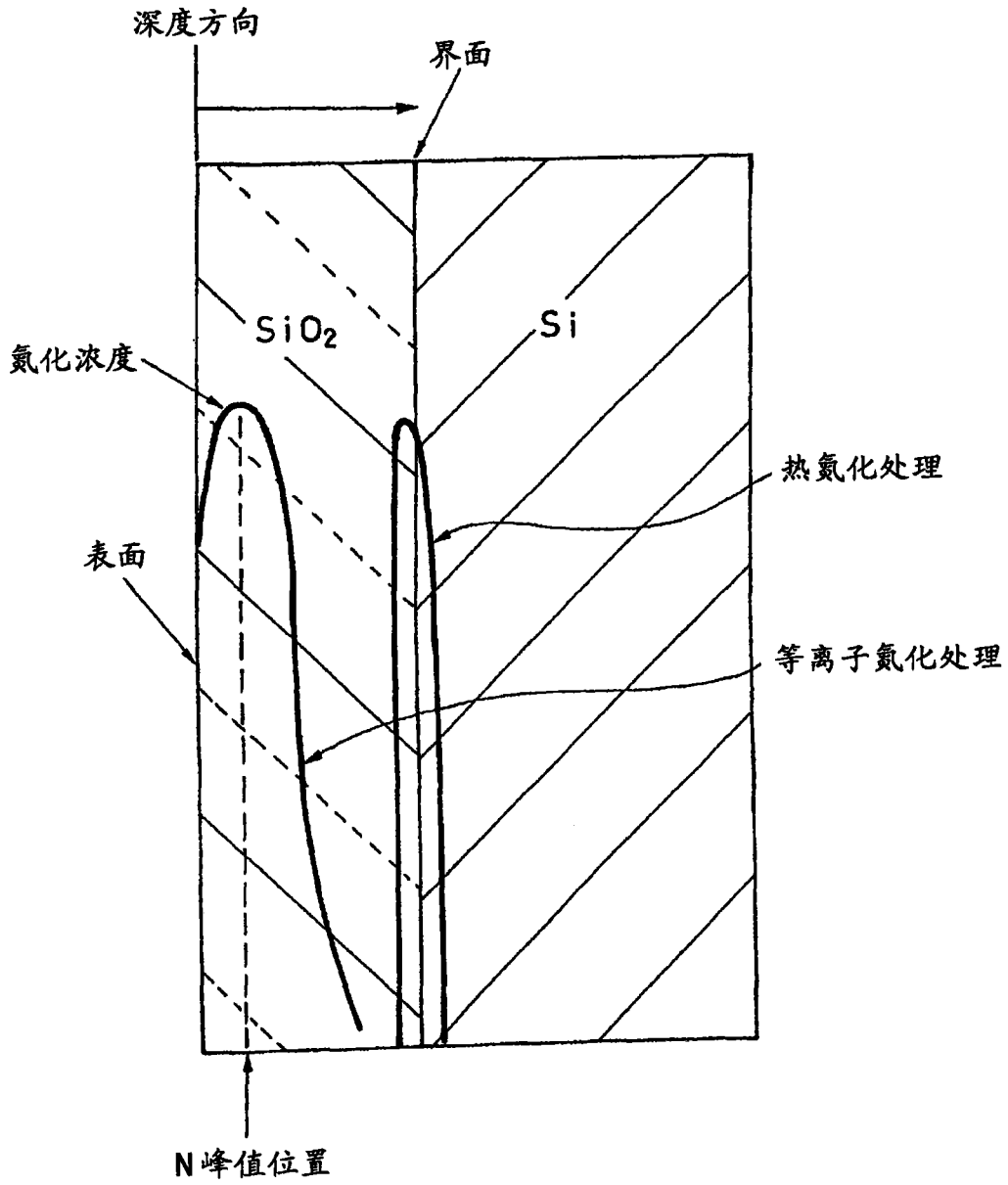


图 10

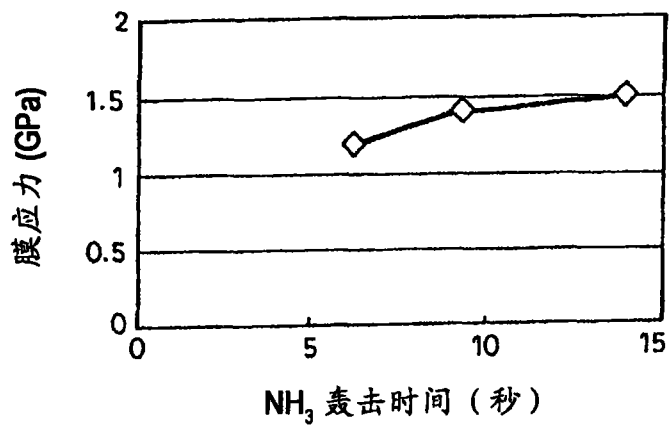


图 11

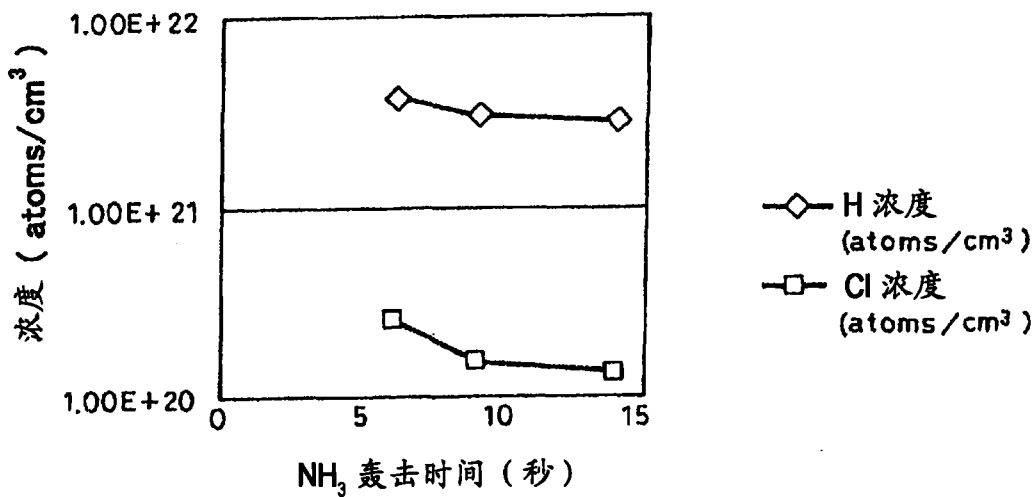


图 12

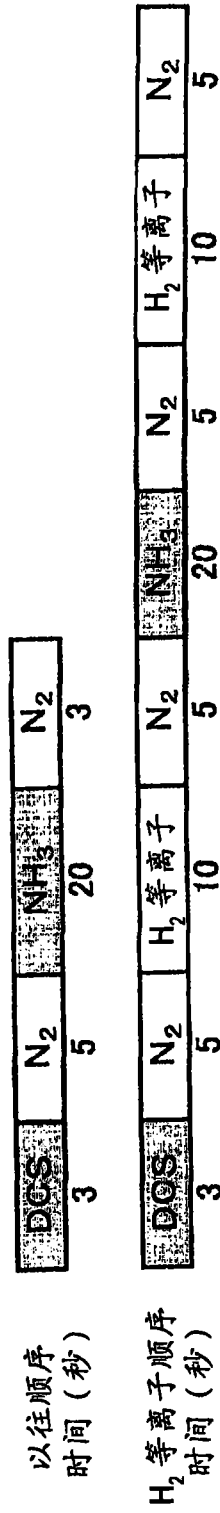


图 13

H <sub>2</sub> 等离子处理	膜中 Cl 浓度(atoms/cc)	膜应力 (Gpa)
每 1 个循环	6.2E+19	1.95
每 5 个循环	8.0E+19	1.65
每 10 个循环	8.5E+19	1.575
无 (以往顺序)	1.0E+20	1.5

图 14

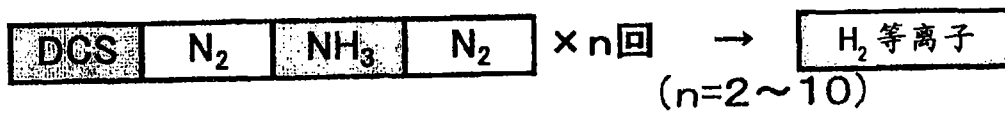


图 15

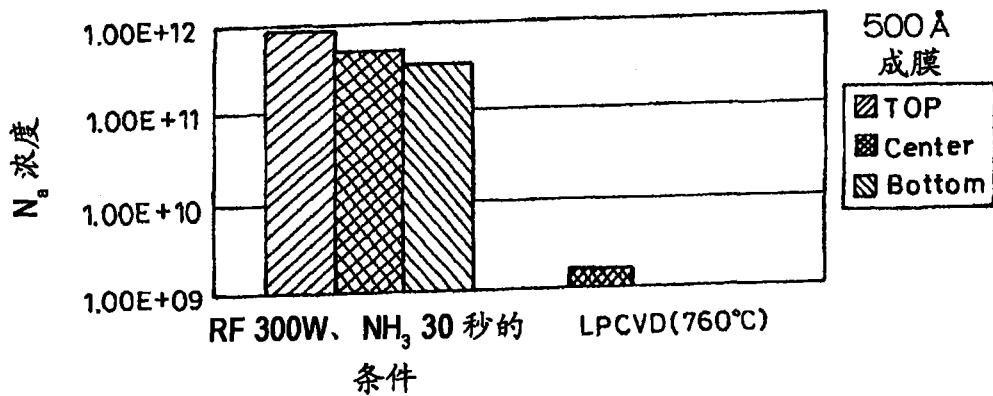


图 16

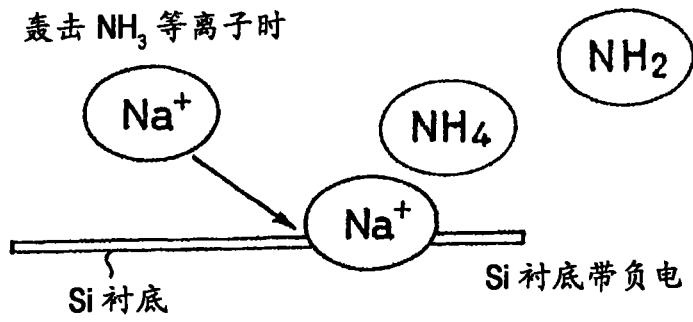


图 17

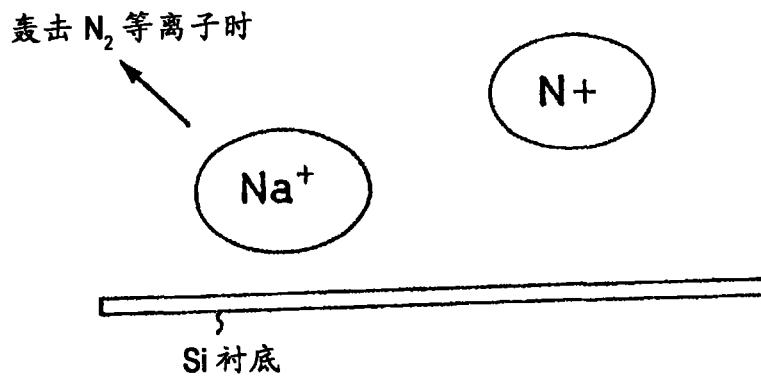


图 18



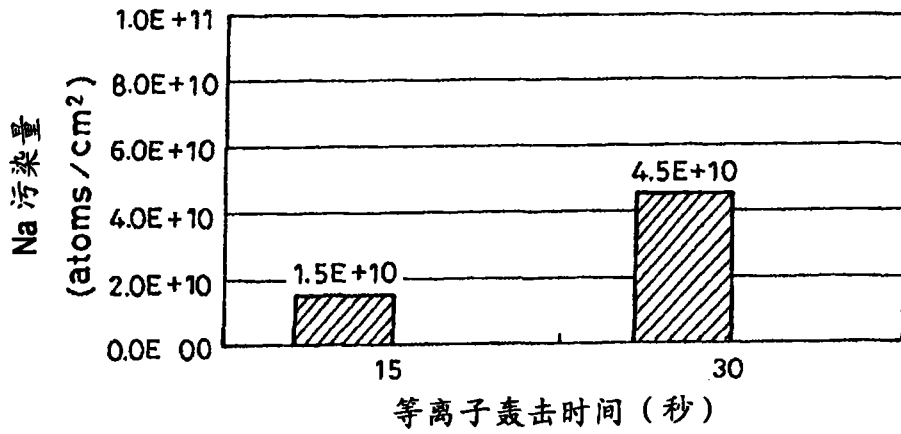


图 19

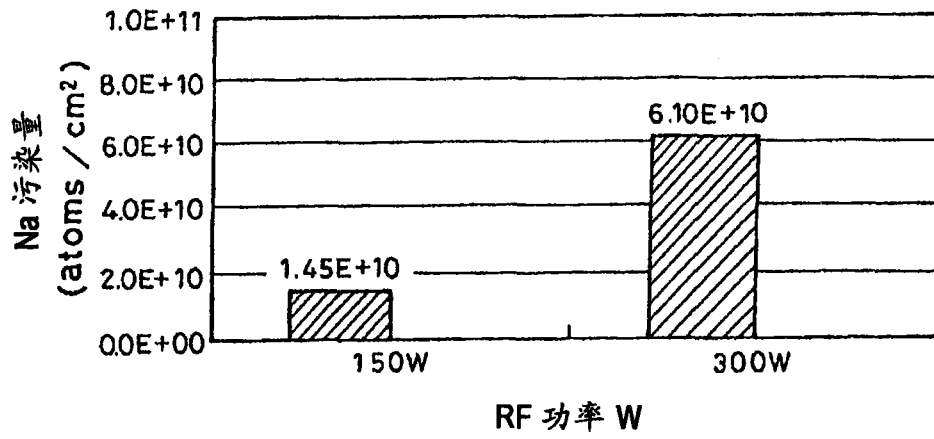


图 20

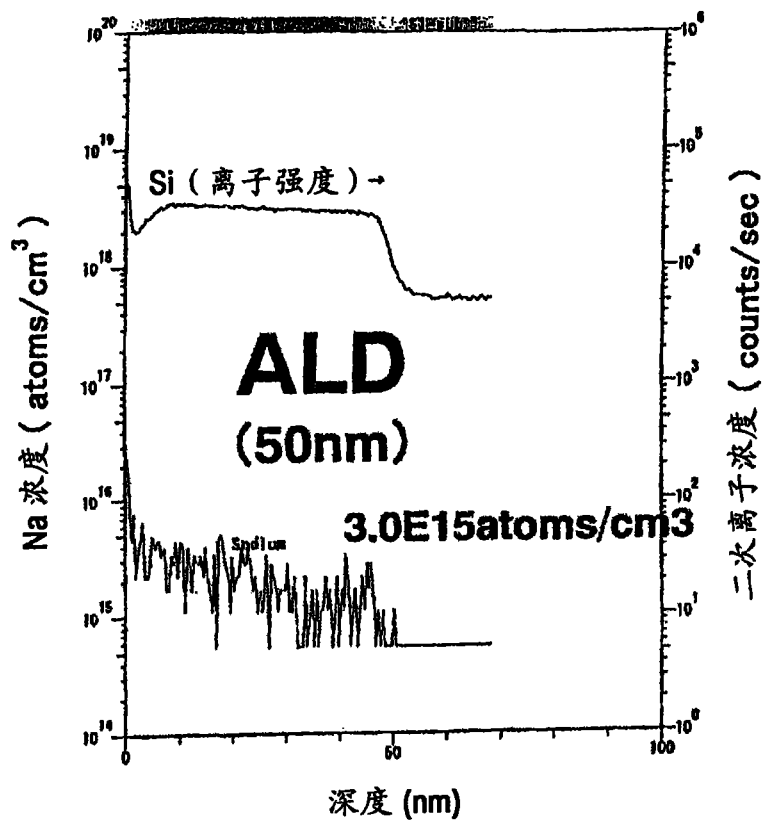


图 21

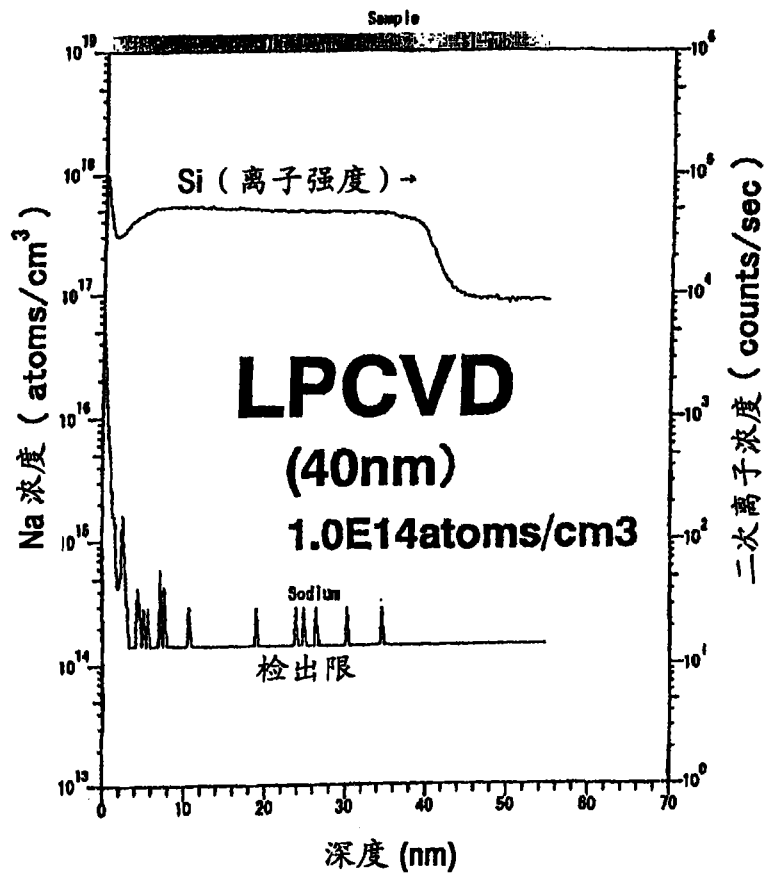


图 22

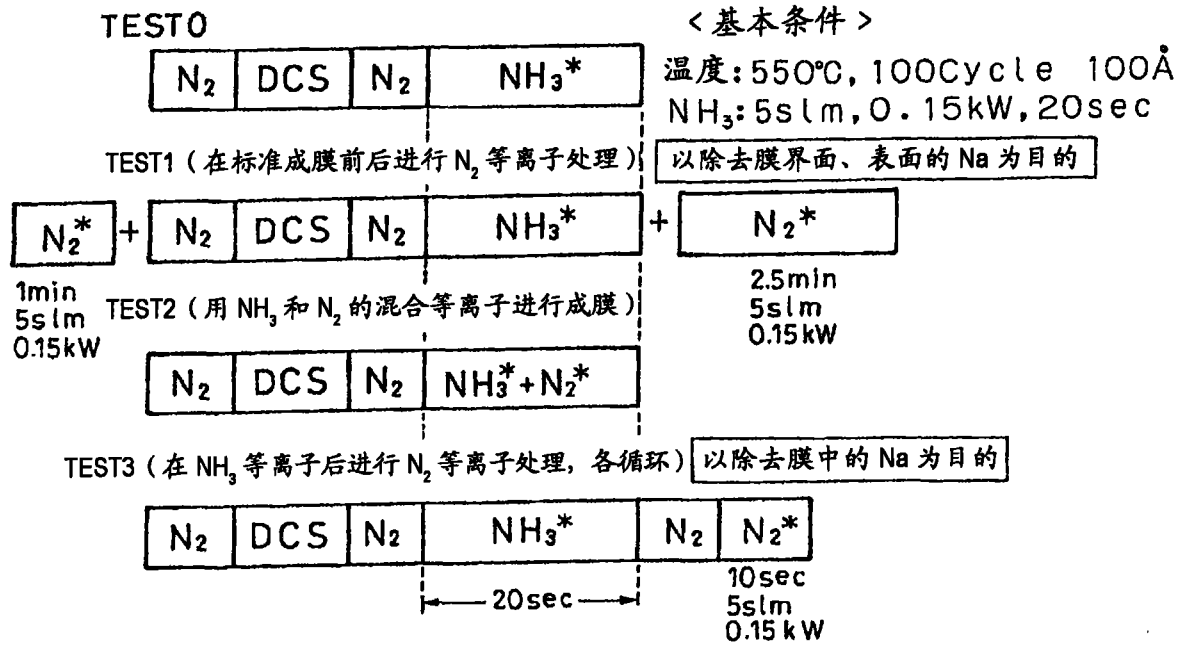


图 23

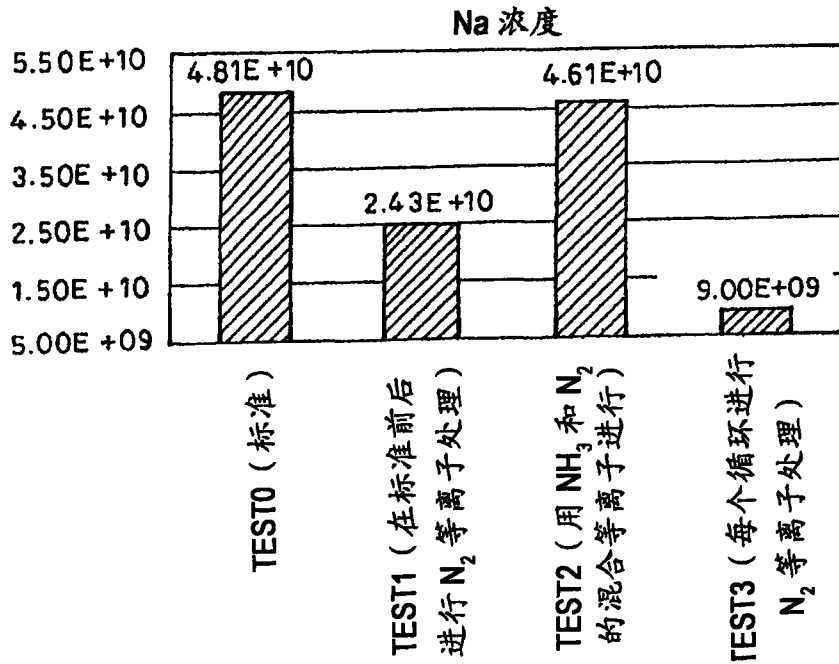


图 24

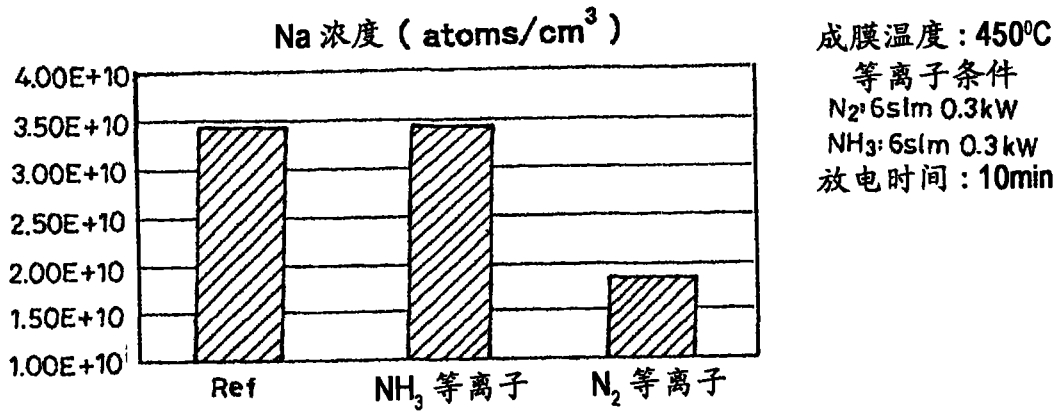


图 25

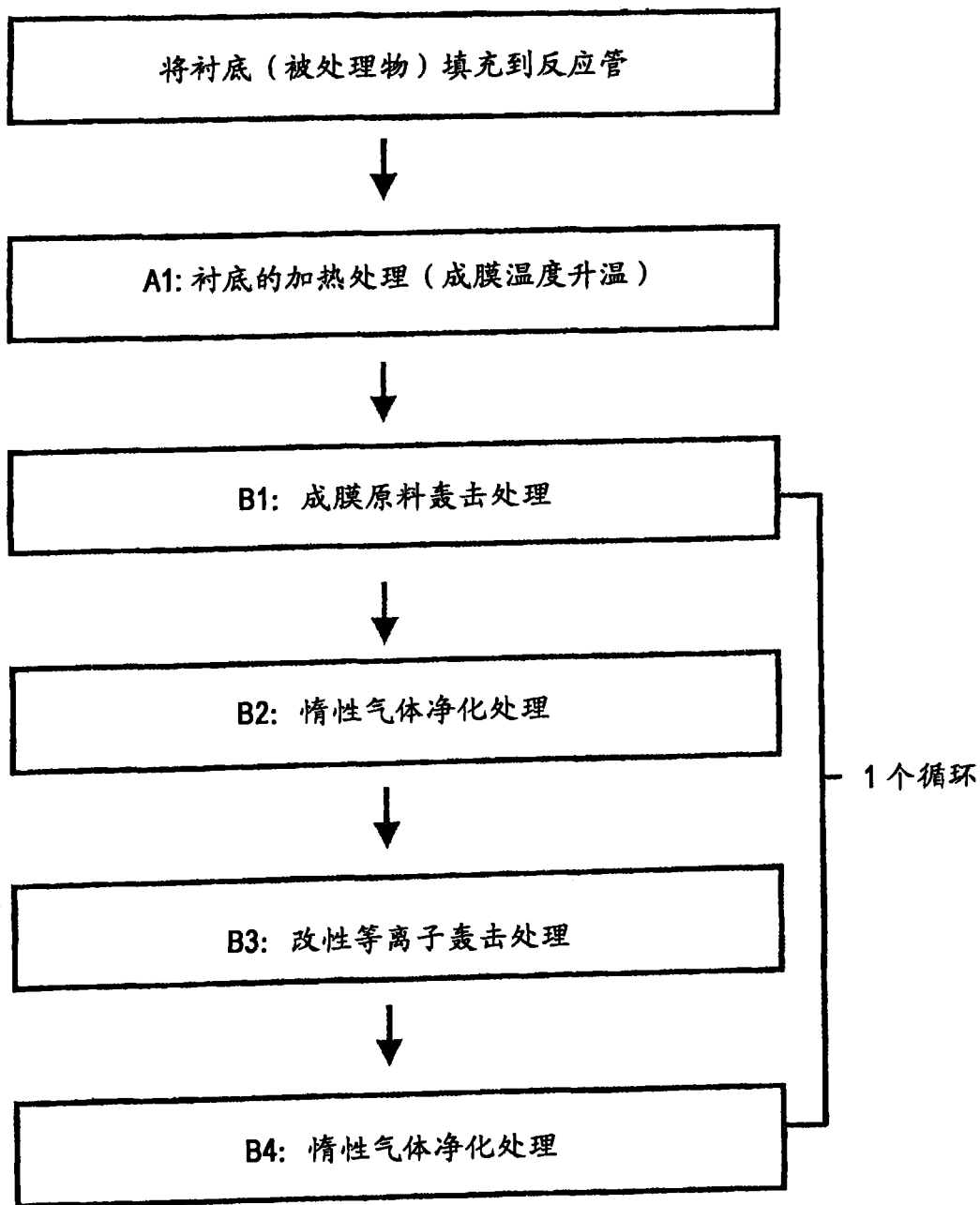


图 26

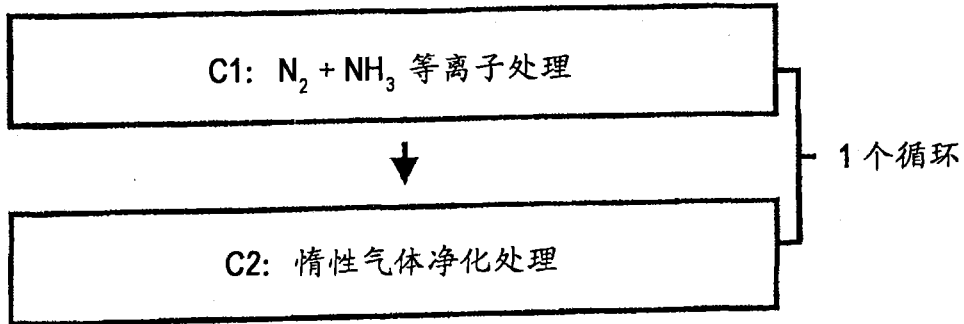


图 27

等离子轰击时的压力大约是 0.3 ~ 0.4Torr 时的 0.1 ~ 0.13 μm 大小的异物数量的变化

NO	第二步骤的处理	处理前 (A)	处理后 (B)	减少幅度 $\{(A)-(B)\} / (A) \times 100$
1	NH <sub>3</sub> 等离子处理 N <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> 供给比 =0:1	694 个	337 个	51%
2	N <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> 混合等离子处理 N <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> 供给比 =1:1	601 个	26 个	96%
3	N <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> 混合等离子处理 N <sub>2</sub> :NH <sub>3</sub> 供给比 =6:1	605 个	10 个	98%
4	N <sub>2</sub> 等离子处理 N <sub>2</sub> :NH <sub>3</sub> 供给比 =1:0	597 个	567 个	5%
5	N <sub>2</sub> 净化处理 N <sub>2</sub> :NH <sub>3</sub> 供给比 =1:0	544 个	497 个	8.6%

图 28

等离子轰击时的压力大约是 0.5Torr 以上时的 0.1 ~ 0.13 μm 大小的异物数量的变化

NO	第二步骤的处理	处理前	处理后	减少幅度
1	N <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> 混合等离子处理 N <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> 供给比 =1:1	408 个	409 个	0%

图 29

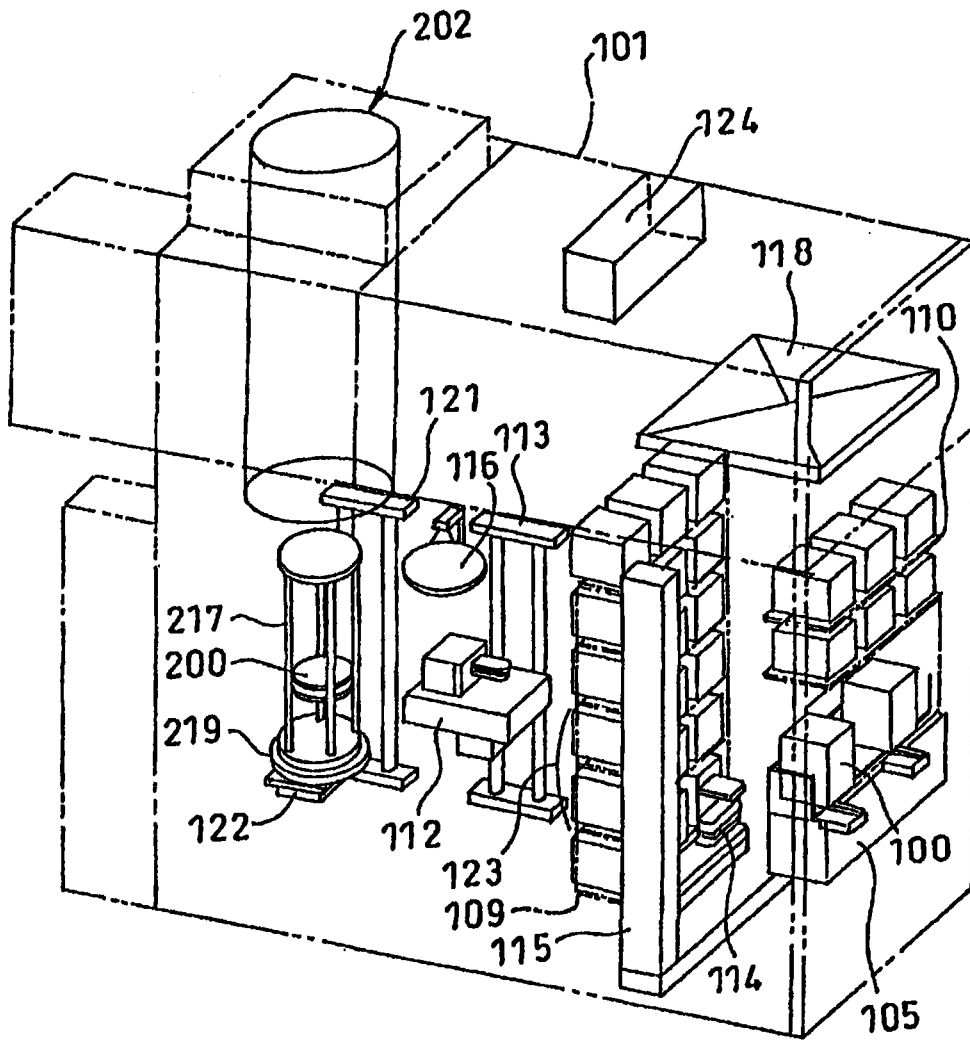


图 30



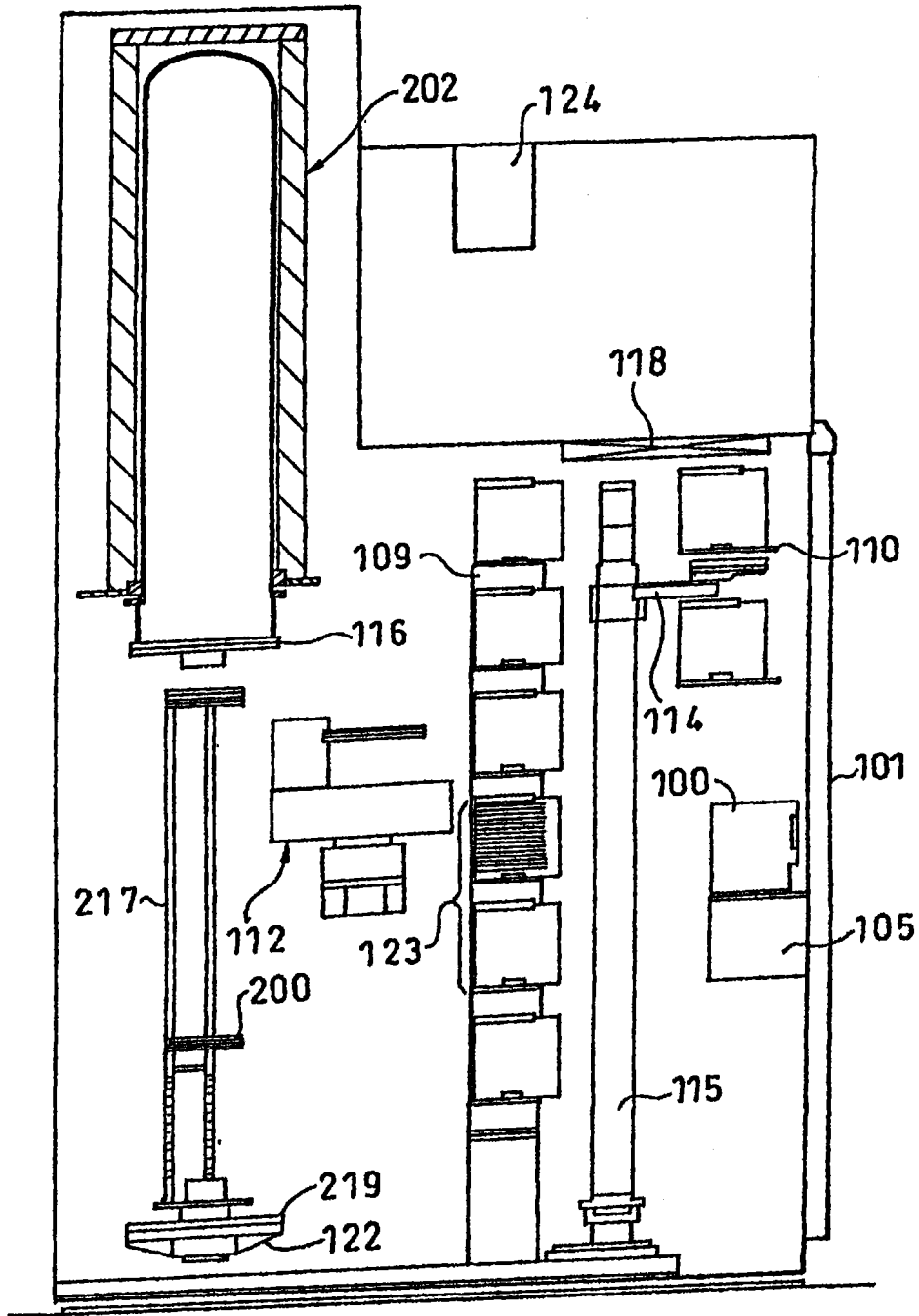


图 31