

公告本

93年5月12日

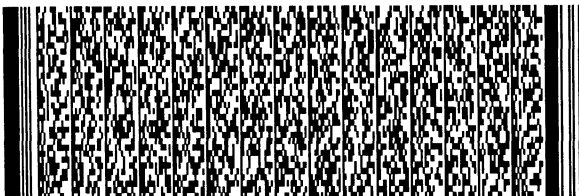
修正

申請日期：9/16/10	IPC分類	593735
申請案號：91112502	C23C16/40	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	低溫沉積氧化層的方法
	英文	METHOD OF LOW-TEMPERATURE DEPOSITING OXIDE LAYER
二、 發明人 (共4人)	姓名 (中文)	1. 葉清發 2. 陳柏翰 3. 王碩晟
	姓名 (英文)	1. Ching-Fa Yeh 2. Po-Han Chen 3. Shuo-Cheng Wang
	國籍 (中英文)	1. 中華民國 ROC 2. 中華民國 ROC 3. 中華民國 ROC
	住居所 (中文)	1. 新竹市建功一路27號17樓之2 2. 台北縣新店市中正路117巷17號5F 3. 台中縣豐原市豐南街109巷6號2樓
	住居所 (英文)	1. 2. 3.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	1. 國立交通大學
	名稱或 姓名 (英文)	1. National Chiao Tung University
	國籍 (中英文)	1. 中華民國 ROC
	住居所 (營業所) (中文)	1. 新竹市大學路1001號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1.
	代表人 (中文)	1. 張俊彥
代表人 (英文)	1. Chun-Yen Chang	



90941wfl.pic

申請日期：	IPC分類
申請案號： 91112502	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人 (共4人)	姓名 (中文)	4. 徐中均
	姓名 (英文)	4. Chung-Ti Hsu
	國籍 (中英文)	4. 中華民國 ROC
	住居所 (中文)	4. 台北市文山區木柵路一段59巷11弄8號5樓
	住居所 (英文)	4.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	
	名稱或 姓名 (英文)	
	國籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中文)	
	住居所 (營業所) (英文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
------------	------	----	------------------

無

二、主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間

日期：

四、有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

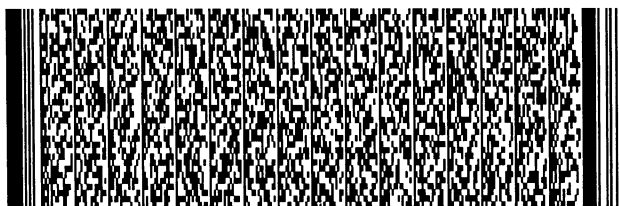
熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。

四、中文發明摘要 (發明名稱：低溫沉積氧化層的方法)

一種低溫沉積氧化層的方法，在利用液相沉積氧化層之前先使用臭氧處理，以於基板表面成長原生氧化層，再沉積液相氧化層，並且可以於氧化層形成後施以電漿退火處理，可獲得高品質氧化膜，而所有製程均可在室溫下進行。

五、英文發明摘要 (發明名稱：METHOD OF LOW-TEMPERATURE DEPOSITING OXIDE LAYER)

A method of low-temperature depositing oxide layer is provided. A ozone treatment is performed before liquid phase deposition so as to form a native oxide on the substrate. A liquid-phase deposited oxide layer is formed, and a plasma anneal treatment is then performed. It can gain high quality liquid-phase deposited oxide layer and the whole process can be done at room



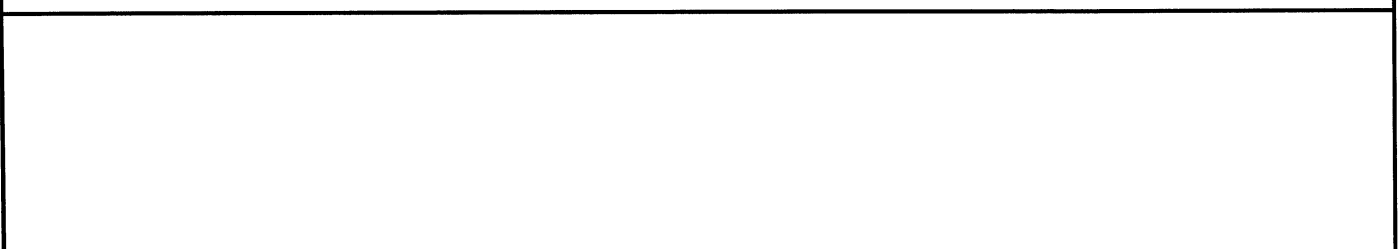
四、中文發明摘要 (發明名稱：低溫沉積氧化層的方法)

五、英文發明摘要 (發明名稱：METHOD OF LOW-TEMPERATURE DEPOSITING OXIDE LAYER)

temperature.



六、指定代表圖

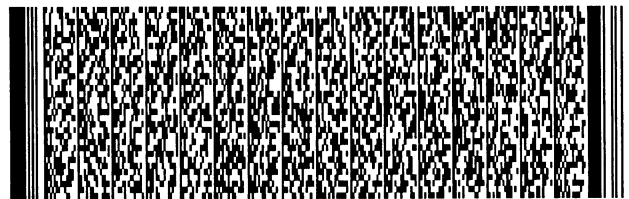


五、發明說明(1)

本發明是有關一種半導體沉積製程，且特別是有關於一種低溫沉積氧化層的方法。

目前半導體製程中製作氧化絕緣層(insulator)的方法包括高溫爐管、低壓化學氣相沉積、電漿輔助式氣相沉積、物理性氣相沉積(濺鍍、蒸鍍)等等。其中，爐管氧化的方法所成長的氧化層擁有絕佳的電特性，其批次生產的特性也大幅增加產率。但是，高達 850°C 以上的高溫爐管製程卻不適用於玻璃基板，以及熔點更低的塑膠或不鏽鋼基板製程。此外，電漿輔助式氣相沉積儘管可以降低製程溫度到 350°C ，但仍然無法適用於未來的低溫塑膠基板複晶矽薄膜電晶體(thin film transistor，簡稱TFT)製程。相對地，高密度電漿以及物理性氣相沉積雖然可以在接近室溫的條件下沉積氧化層，不過高昂的設備費及維護費用、較低的產率、較差的氧化層品質也不適用於電晶體閘極氧化層(gate oxide)的需求。

所以，近來形成氧化層所採取的方法則是液相沉積製程(liquid phase deposition，簡稱LPD)。由於液相沉積製程可提供室溫下的沉積製程與良好的薄膜品質，所以已被證明適用於玻璃基板複晶矽薄膜電晶體製程。然而，在液相沉積氧化層之前，必須使用硫酸(H_2SO_4)加過氧化氫(H_2O_2)的混合溶液(sulfuric peroxide mixture，簡稱SPM)，於基板表面成長一層原生氧化層(native oxide)，當作液相沉積成長的晶種層，其製程溫度約 150°C 。但是，SPM中的硫酸屬於強酸，故容易造成環境污染，而廢



五、發明說明 (2)

水處理上也需要較多的成本。其次，硫酸本身具有相當高的黏滯係數(coefficient of viscosity)為 24.54 g/cm-s @ 20°C ，所以在完成原生氧化層後並不易自基板表面將硫酸清除，而導致液相沉積製程之成長品質無法進一步提升。另外，許多塑膠基板本身在高溫的SPM溶液中會變質、變色或軟化，喪失原本的材料特性。

因此，本發明的目的在提供一種低溫沉積氧化層的方法，以降低氧化層製程的溫度。

本發明的再一目的在提供一種低溫沉積氧化層的方法，以提昇液相沉積氧化層的品质。

本發明的另一目的在提供一種低溫沉積氧化層的方法，以降低製造成本與增加產率。

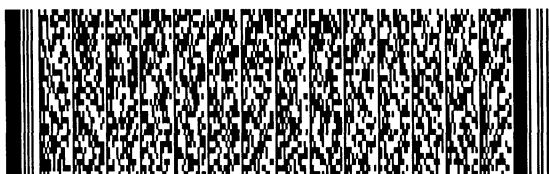
本發明的又一目的在提供一種低溫沉積氧化層的方法，以避免造成環境污染。

本發明的又一目的在提供一種低溫沉積氧化層的方法，以防止習知利用SPM溶液形成原生氧化層時，不易自基板表面將硫酸清除的情形發生。

本發明的又一目的在提供一種低溫沉積氧化層的方法，以防止習知利用強酸加雙氧水溶液形成原生氧化層時，會破壞基板的材料性質。

本發明的又一目的在提供一種低溫沉積氧化層的方法，以達成未來半導體製程低溫化、省能化的要求。

根據上述與其它目的，本發明提出一種低溫沉積氧化層的方法，包括在利用液相沉積氧化層之前先使用臭氣



五、發明說明 (3)

(ozone, 化學式為 O_3)處理, 在基板表面成長原生氧化層, 再沉積液相氧化層, 並且可以於氧化層形成後施以電漿退火處理(plasma anneal treatment)。

本發明係藉由對基板施行一臭氧前處理, 再利用液相沉積製程形成氧化層, 故可以降低氧化層製程的溫度, 並且提昇液相沉積氧化層的品質, 因此能夠降低製造成本與增加產率。而且, 因為本發明不使用含硫酸的SPM溶液, 故可避免造成環境污染此外, 許多無法耐受SPM處理的基板如塑膠或不鏽鋼基板, 皆可使用臭氧處理, 以成長出原生氧化層。綜上所述, 本發明可以達成未來半導體製程低溫化、省能化的要求。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯易懂, 下文特舉一較佳實施例, 並配合所附圖式, 作詳細說明如下:

標記之簡單說明:

100 : 提供基板

110 : 清洗

120 : 臭氧處理

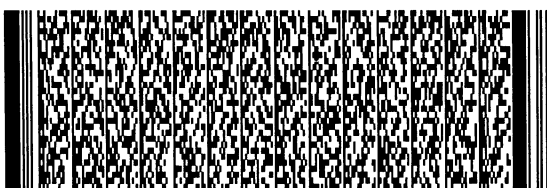
130 : 液相沉積

140 : 電漿退火處理

實施例

第1圖是依照本發明一較佳實施例之低溫沉積氧化層的步驟流程圖。

請參照第1圖, 於步驟100, 提供基板, 其中基板的材

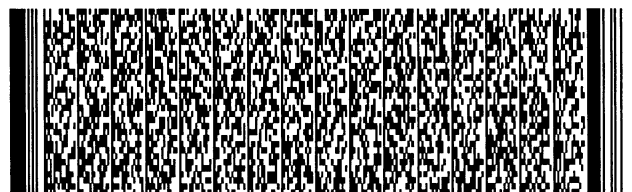


五、發明說明 (4)

質可以是矽晶圓、陶瓷基板，抑或是各種低熔點、不耐高溫的基板，譬如熔點小於 600°C 的玻璃基板、熔點小於 200°C 的塑膠基板、熔點小於 700°C 的金屬基板等。然後，於步驟110中，清洗，其中此一清洗步驟例如是標準RCA清洗，並使用稀釋之氟化氫(HF)溶液去除基板表面的原生氧化層(native oxide)。

接著，於步驟120中，進行臭氧(ozone, O_3)處理，此一臭氧處理例如將基板浸於持續循環的一含臭氧之超純水(ozonized-DI water)中，藉以利用臭氧的氧化力於基板表面形成一層原生氧化層，而其濃度介於 $1\sim 500$ ppm之間，其中臭氧超純水的溫度介於 $1\sim 80^{\circ}\text{C}$ 之間，較佳的溫度介於 $5\sim 50^{\circ}\text{C}$ 之間。而將基板浸於臭氧超純水中之時間介於1秒~1小時之間，較佳的時間則介於 $3\sim 20$ 分鐘之間。此外，臭氧處理除了上述方式外，還可以使用一可產生臭氧的機台來進行，譬如乾式光阻去除機、臭氧電漿機台等等。

然後，於步驟130中，進行液相沉積(liquid phase deposition, 簡稱LPD)，其中液相沉積的方法例如先提供一氫氟矽酸(H_2SiF_6)溶液，再將約80克的二氧化矽粉末加入其中，以形成一混合溶液，其中氫氟矽酸溶液的濃度範圍在 $0.5\sim 5\text{M}$ 之間。隨後，將混合溶液置於恆溫水槽中攪拌30分鐘以上，以使其轉變成一矽酸飽和溶液，且恆溫水槽的溫度，也就是飽和溫度係小於 80°C 。然後，等到過濾矽酸飽和溶液之後，譬如將水加入矽酸飽和溶液中，使其轉



五、發明說明 (5)

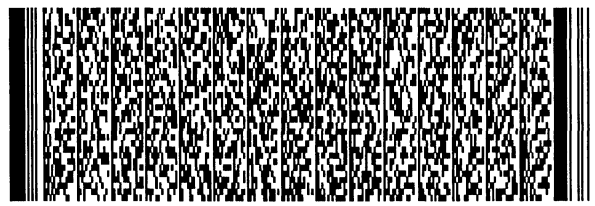
變成一矽酸過飽和溶液，而其反應式為 $H_2SiF_6 + 2H_2O \rightarrow 6HF + SiO_2$ 。此外，將矽酸飽和溶液轉變為矽酸過飽和溶液的方法還可以施行一溫差法，也就是將矽酸飽和溶液的溫度提昇，使其轉變成一矽酸過飽和溶液，其中溫差法的溫度需比飽和溫度高 $10^\circ C$ 以上，並且需等一段時間使矽酸飽和溶液達過飽和。然後，將基板放入矽酸過飽和溶液中，以成長氧化層。

隨後，於步驟140中，施行電漿退火處理(plasma anneal treatment)，而電漿退火處理的溫度低於 $600^\circ C$ ，且其所使用的電漿包括含氮電漿或含氧電漿，例如氮氣(NH_3)、氮氣(N_2)、氧氣(O_2)、一氧化氮(NO)、一氧化二氮(N_2O)等電漿。

而為了比較本發明與習知使用硫酸(H_2SO_4)加過氧化氫(H_2O_2)的混合溶液(sulfuric peroxide mixture，簡稱SPM)的差別，於是利用一金氧半(MOS)電容結構，其絕緣膜包含本發明所提出之臭氧處理所形成的原生氧化層以及液相沉積氧化層，而於以下範例與檢測中提出更詳細之說明。

範例

本範例中係先對矽晶圓進行標準RCA清洗步驟，並使用稀釋之氟化氫去除其表面的原生氧化層。然後，進行臭氧處理，即調整臭氧水的濃度在 $8\sim 56\text{ppm}$ 之間，水溫則為 $22.7^\circ C$ ，接著將矽晶圓浸於持續循環的臭氧水中，歷時 $3\sim 20$ 分鐘，利用臭氧的氧化力成長原生氧化層。另外，為



五、發明說明 (6)

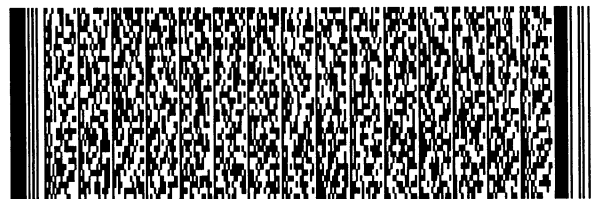
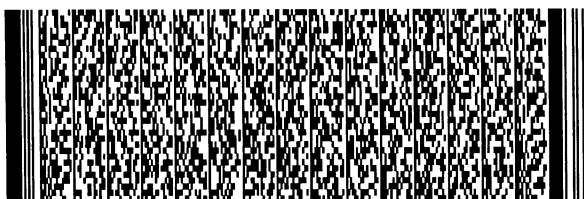
了作比較，於是將先前經過清洗步驟的矽晶圓浸於習知所採用的SPM溶液中，以成長原生氧化層，其中SPM中硫酸與雙氧水的濃度比為3:1，而在後續各量測結果圖中均以"PSPM31"作為習知技術形成之氧化層的代號。

當上述經過臭氧處理以及習知利用SPM溶液的晶圓製備後，將其置入矽酸過飽和溶液中，於23°C恆溫下成長厚度約200~500埃的液相沉積氧化層。接著，部分樣品置入電漿輔助式氣相沉積機台中，以含氮電漿(一氧化二氮)、流量300 sccm、50~300 W、25~350°C、100~500 mtorr下，對液相沉積氧化層進行退火處理。最後將所有樣品蒸鍍上鋁(Al)作為閘極，並進行電性量測。以下各圖即依照本範例所形成之氧化層的電性測量圖。

第2圖是依照本發明之範例以不同臭氧濃度與習知SPM技術分別前處理後，以液相沉積製程形成的氧化層之漏電流(leakage current)密度統計圖。請參照第2圖，可發現隨著臭氧水處理濃度上升，漏電流分佈均勻度提昇，而液相沉積氧化層的漏電流逐漸降低至 $5E-8$ A/cm²。

第3圖是依照本發明之範例以不同臭氧濃度與習知SPM技術分別前處理後，以液相沉積製程形成的氧化層之崩潰電壓統計圖。請參照第3圖，可發現8 ppm與20 ppm的臭氧水濃度在基板表面形成的氧化層品質並不佳，但是一旦濃度超過40ppm則崩潰電壓均提高在7 MV/cm以上。

第4圖是依照本發明以不同臭氧濃度與習知SPM技術分別前處理後，以液相沉積製程形成的氧化層之累積崩潰電



五、發明說明 (7)

荷分佈圖。請參照第4圖，可發現以臭氧濃度40ppm、浸泡20分鐘的處理，將使液相沉積氧化層有最高的累積崩潰電荷，即最佳的信賴耐用度。

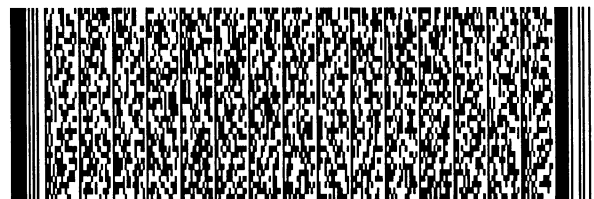
第5圖是依照本發明之範例以相同臭氧濃度、不同浸置時間(immersion time)前處理後，以液相沉積製程形成的氧化層之漏電流分佈圖，其主要是使用相同濃度18.4ppm的臭氧水、3~20分鐘不等的浸置時間所量測的漏電流分佈圖。請參照第5圖，可知僅浸置3分鐘就可在基板上成長原生氧化層，浸泡時間越長反而對漏電流大小與分佈均勻度都有不良影響。綜合上述結果，調整臭氧水濃度為40ppm、浸泡5分鐘量測其電流-電壓曲線，如第6圖所示。

請參照第6圖，可發現在2 MV/cm處的漏電流密度降低至 $8E-9$ A/cm²左右，若進一步將這個樣品作電漿退火處理，則漏電流密度降低至 $5E-10$ A/cm²，接近一般熱氧化層($<1E-10$ A/cm²)，而與習知使用SPM法處理後所形成之液相沉積氧化層相比，也降低一個數量級。當偏壓加到4 MV/cm以上時，則呈現出典型的F-N電流曲線。

綜上所述，本發明之特徵包括：

1. 本發明利用對基板施行一臭氧前處理，再利用液相沉積製程形成氧化層，故可以降低氧化層製程的溫度，並且提昇液相沉積氧化層的品質，因此能夠降低製造成本與增加產率。

2. 本發明利用如臭氧超純水取代習知利用SPM溶液進



五、發明說明 (8)

行氧化，所以由於本發明不使用含硫酸的SPM溶液，故可避免造成環境污染，以及防止不易自基板表面將硫酸清除的情形發生。

3. 本發明因為使用低溫的液相沉積製程，並且配合臭氣前處理，故可以達成未來半導體製程低溫化、省能化的要求。

雖然本發明已以一較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。



圖式簡單說明

第1圖是依照本發明一較佳實施例之低溫沉積氧化層的步驟流程圖；

第2圖是依照本發明之範例以不同臭氧濃度與習知SPM技術分別前處理後，以液相沉積製程形成的氧化層之漏電流密度統計圖；

第3圖是依照本發明之範例以不同臭氧濃度與習知SPM技術分別前處理後，以液相沉積製程形成的氧化層之崩潰電壓統計圖；

第4圖是依照本發明之範例以不同臭氧濃度與習知SPM技術分別前處理後，以液相沉積製程形成的氧化層之累積崩潰電荷分佈圖；

第5圖是依照本發明之範例以相同臭氧濃度、不同浸置時間前處理後，以液相沉積製程形成的氧化層之漏電流分佈圖；以及

第6圖是依照本發明之範例以不同臭氧濃度與習知SPM技術分別前處理後，以液相沉積製程形成的氧化層，部分樣品更施加 N_2O 電漿退火處理，所獲得之電流電壓特性曲線圖。



六、申請專利範圍

1. 一種低溫沉積氧化層的方法，適於在 600°C 以下進行，包括：

提供一基板；

對該基板進行一臭氧處理，以於該基板表面形成一原生氧化層作為晶種層，其中該臭氧處理包括將該基板浸於一含臭氧之超純水中，且該含臭氧之超純水的濃度介於 $1\sim 500\text{ ppm}$ 之間以及溫度介於 $1\sim 80^{\circ}\text{C}$ 之間；以及

進行一液相沉積製程，以於該原生氧化層上形成一氧化層。

2. 如申請專利範圍第1項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中將該基板浸於該含臭氧之超純水中的時間介於1秒~1小時之間。

3. 如申請專利範圍第1項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該臭氧處理包括使用一可產生臭氧的機台。

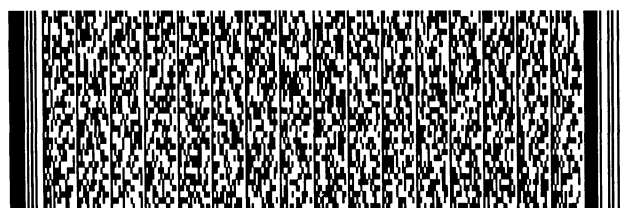
4. 如申請專利範圍第3項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該可產生臭氧的機台包括乾式光阻去除機。

5. 如申請專利範圍第3項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該可產生臭氧的機台包括臭氧電漿機台。

6. 如申請專利範圍第1項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該基板包括矽晶圓。

7. 如申請專利範圍第1項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該基板包括聚合物塑膠基板。

8. 如申請專利範圍第1項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該基板包括金屬基板。



六、申請專利範圍

9. 如申請專利範圍第1項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該基板包括陶瓷基板。

10. 如申請專利範圍第1項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該液相沉積製程，包括：

提供一氫氟矽酸(H_2SiF_6)溶液；

將二氧化矽粉末加入該氫氟矽酸溶液中，以形成一混合溶液；

將該混合溶液轉變成一矽酸飽和溶液；

將該矽酸飽和溶液轉變成一矽酸過飽和溶液；以及

將該基板放入該矽酸過飽和溶液中，以成長該氧化層。

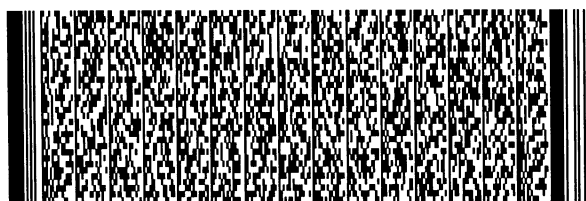
11. 如申請專利範圍第10項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該氫氟矽酸溶液的濃度範圍在0.5~5M之間。

12. 如申請專利範圍第10項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中將該混合溶液轉變成該矽酸飽和溶液的一飽和溫度小於80℃。

13. 如申請專利範圍第10項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中將該矽酸飽和溶液轉變成該矽酸過飽和溶液之步驟包括將水加入該矽酸飽和溶液中。

14. 如申請專利範圍第10項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中將該矽酸飽和溶液轉變成該矽酸過飽和溶液之步驟包括施行一溫差法。

15. 如申請專利範圍第14項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該溫差法的溫度比該飽和溫度高10℃以上。



六、申請專利範圍

16. 如申請專利範圍第1項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中對該基板進行該臭氧處理之前，更包括進行一RCA清洗製程。

17. 如申請專利範圍第16項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該清洗製程所使用之溶液更包括稀釋之氟化氫。

18. 一種低溫沉積氧化層的方法，適於在600°C以下進行，包括：

提供一基板；

對該基板進行一臭氧處理，以於該基板表面形成一原生氧化層作為晶種層，其中該臭氧處理包括將該基板浸於一含臭氧之超純水中，且該含臭氧之超純水的濃度介於1~500 ppm之間以及溫度介於1~80°C之間；

進行一液相沉積製程，以於該原生氧化層上形成一氧化絕緣層；以及

施行一電漿退火處理。

19. 如申請專利範圍第18項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中將該基板浸於該含臭氧之超純水中的時間介於1秒~1小時之間。

20. 如申請專利範圍第18項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該臭氧處理包括使用一可產生臭氧的機台。

21. 如申請專利範圍第20項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該可產生臭氧的機台包括乾式光阻去除機。

22. 如申請專利範圍第20項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該可產生臭氧的機台包括臭氧電漿機台。



六、申請專利範圍

23. 如申請專利範圍第18項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該基板包括矽晶圓。

24. 如申請專利範圍第18項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該基板包括聚合物塑膠基板。

25. 如申請專利範圍第18項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該基板包括金屬基板。

26. 如申請專利範圍第18項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該基板包括陶瓷基板。

27. 如申請專利範圍第18項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該液相沉積製程，包括：

提供一氫氟矽酸(H_2SiF_6)溶液；

將二氧化矽粉末加入該氫氟矽酸溶液中，以形成一混合溶液；

將該混合溶液轉變成一矽酸飽和溶液；

將該矽酸飽和溶液轉變成一矽酸過飽和溶液；以及

將該基板放入該矽酸過飽和溶液中，以成長該氧化層。

28. 如申請專利範圍第27項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該氫氟矽酸溶液的濃度範圍在0.5~5M之間。

29. 如申請專利範圍第27項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中將該混合溶液轉變成該矽酸飽和溶液的一飽和溫度小於80℃。

30. 如申請專利範圍第27項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中將該矽酸飽和溶液轉變成該矽酸過飽和溶液之步



六、申請專利範圍

驟包括將水加入該矽酸飽和溶液中。

31. 如申請專利範圍第27項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中將該矽酸飽和溶液轉變成該矽酸過飽和溶液之步驟包括施行一溫差法。

32. 如申請專利範圍第31項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該溫差法的溫度比該飽和溫度高 10°C 以上。

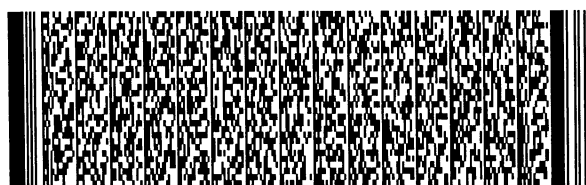
33. 如申請專利範圍第18項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該電漿退火處理的溫度低於 600°C 。

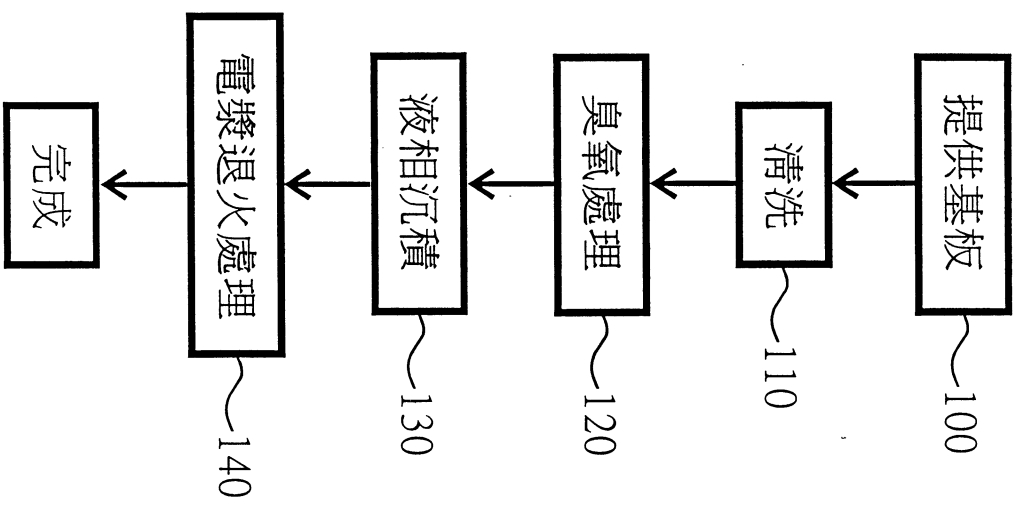
34. 如申請專利範圍第18項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該電漿退火處理所使用的電漿包括含氮電漿。

35. 如申請專利範圍第18項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該電漿退火處理所使用的電漿包括含氧電漿。

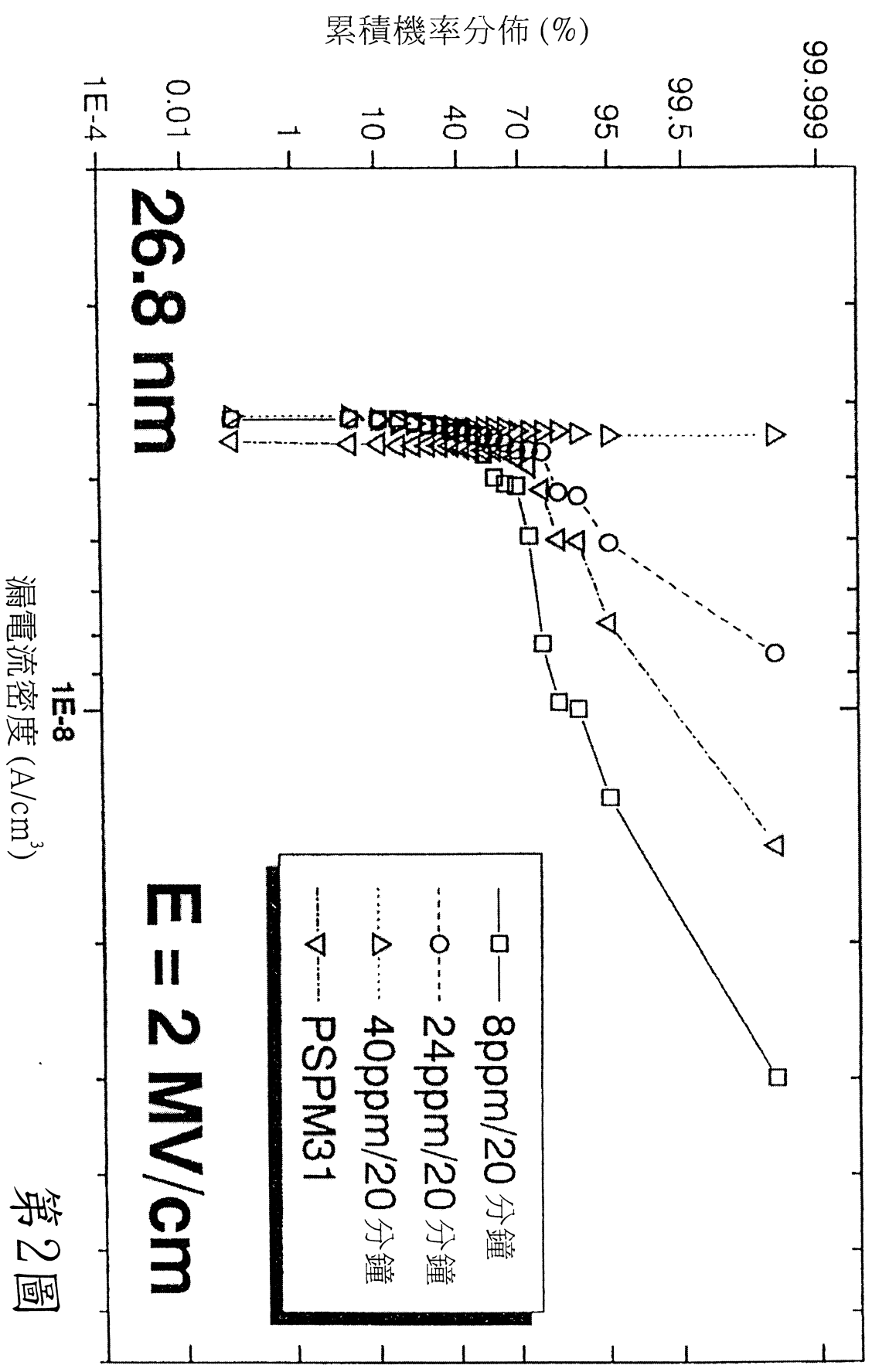
36. 如申請專利範圍第18項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中對該基板進行該臭氧處理之前，更包括進行一RCA清洗製程。

37. 如申請專利範圍第36項所述之低溫沉積氧化層的方法，其中該清洗製程所使用之溶液更包括稀釋之氟化氫。

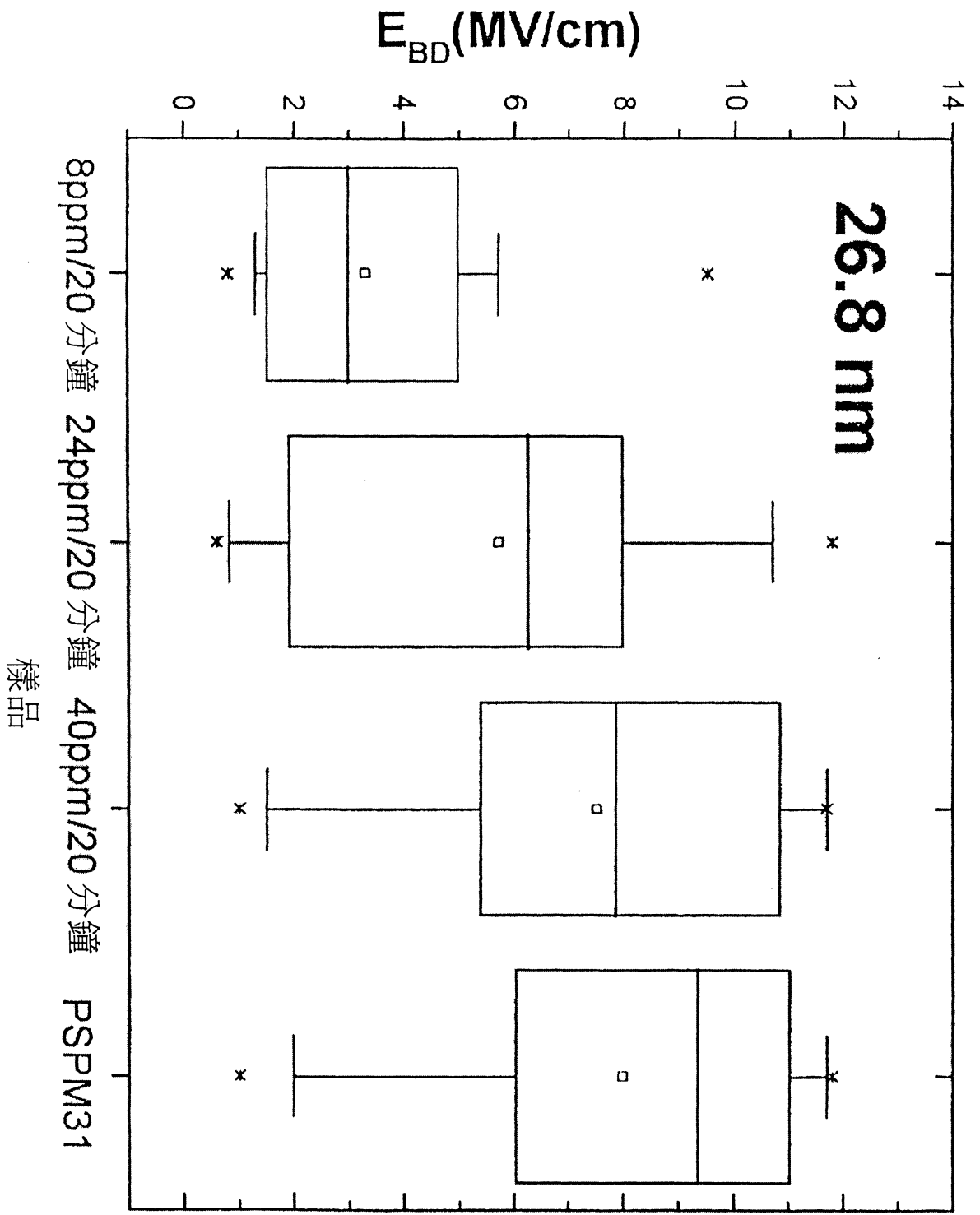




第1圖

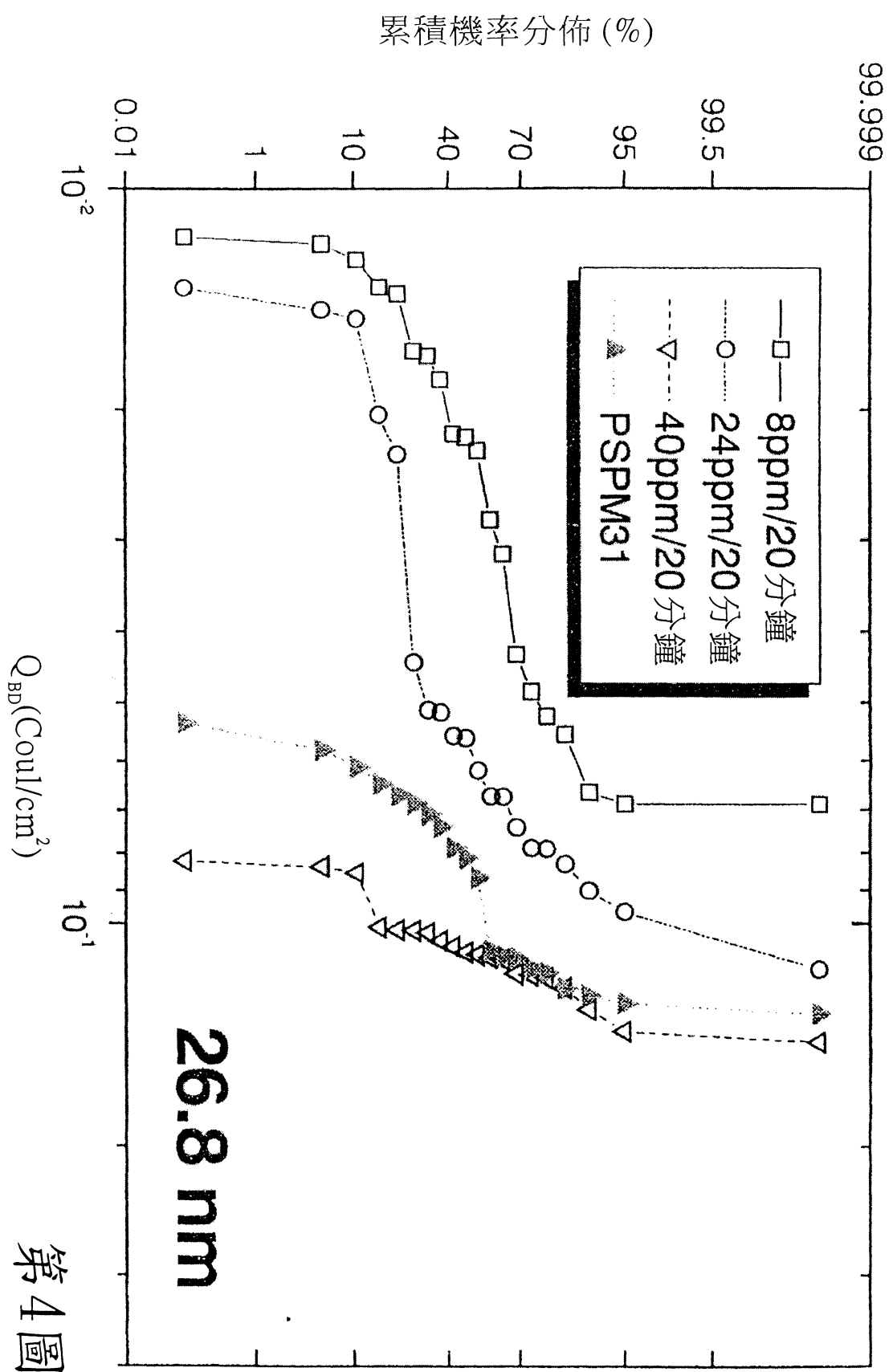


第2圖

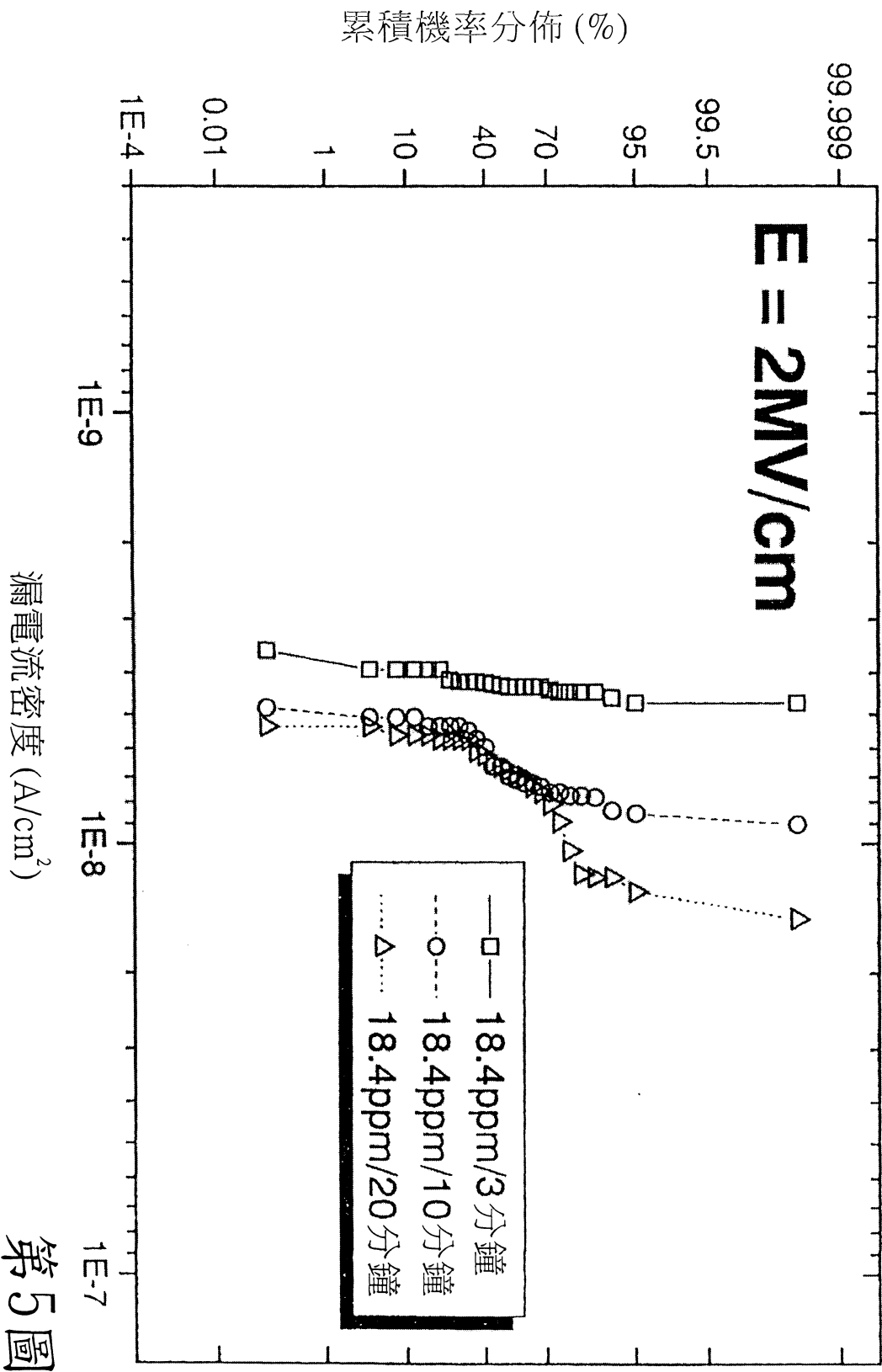


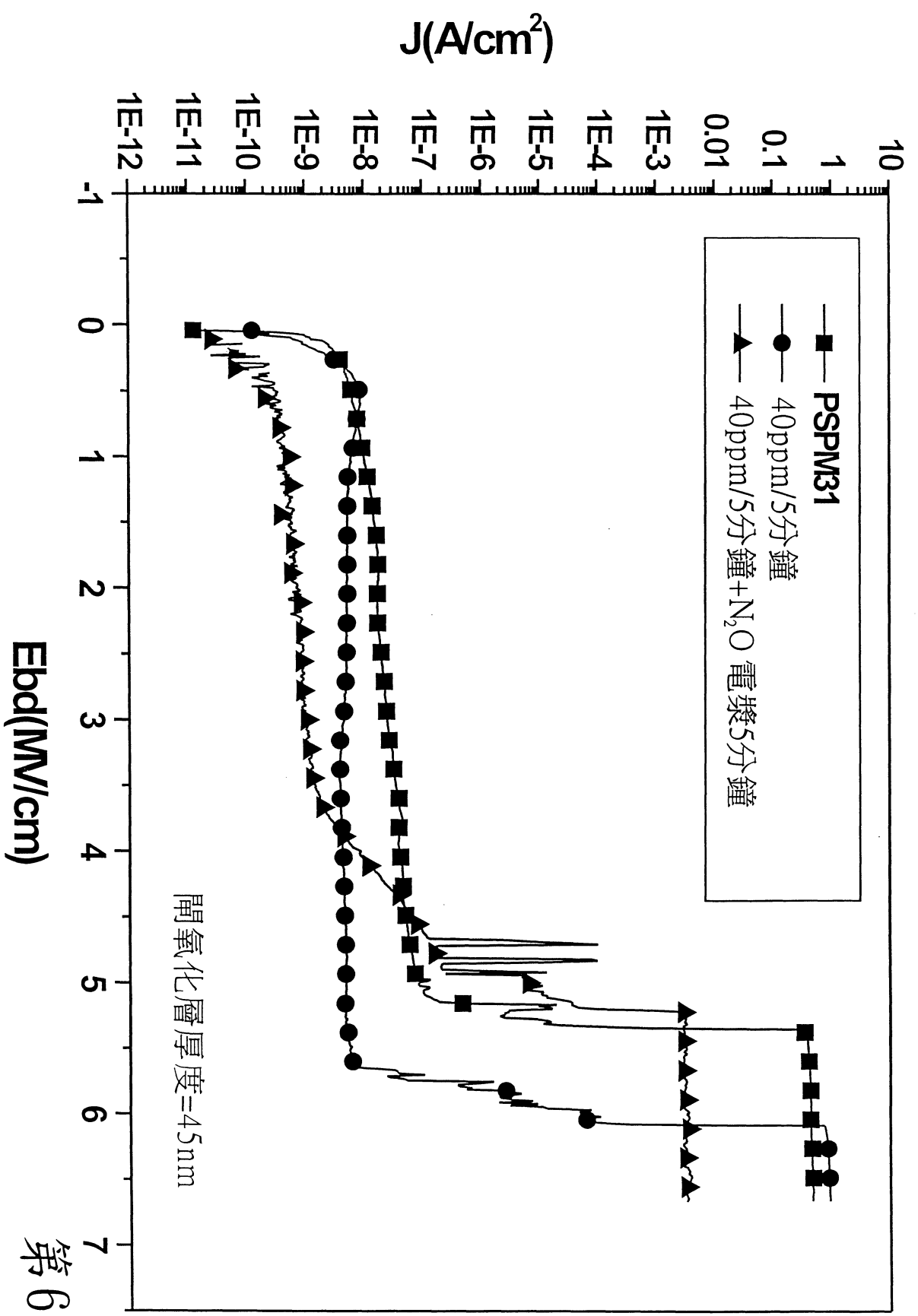
樣品

第3圖



第4圖





第6圖