

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3555737号
(P3555737)

(45) 発行日 平成16年8月18日(2004.8.18)

(24) 登録日 平成16年5月21日(2004.5.21)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C 2 3 C 16/44
C 1 1 D 7/02
C 1 1 D 7/34
C 1 1 D 17/00
C 2 3 C 14/00

C 2 3 C 16/44
C 1 1 D 7/02
C 1 1 D 7/34
C 1 1 D 17/00
C 2 3 C 14/00

J

B

請求項の数 2 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-206710
(22) 出願日 平成10年7月22日(1998.7.22)
(65) 公開番号 特開2000-38676(P2000-38676A)
(43) 公開日 平成12年2月8日(2000.2.8)
審査請求日 平成13年2月7日(2001.2.7)

(73) 特許権者 000002200
セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(74) 代理人 100108671
弁理士 西 義之
(72) 発明者 毛利 勇
埼玉県川越市今福中台2805番地 セン
トラル硝子株式会社化学研究所内
(72) 発明者 大橋 満也
埼玉県川越市今福中台2805番地 セン
トラル硝子株式会社化学研究所内

審査官 藤原 敬士

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クリーニングガス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

薄膜形成装置の中に生成した不要な堆積物を除去するために、 CF_3SO_2F 、 $C_2F_5SO_2F$ の少なくとも1種以上のガスを含有したクリーニングガス。

【請求項2】

薄膜形成装置の中に生成した不要な堆積物を除去するために、 CF_3SO_2F 、 $C_2F_5SO_2F$ の少なくとも1種以上のガスと O_2 とを含有したクリーニングガス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、CVD法、スパッタリング法、ゾルゲル法、蒸着法を用いて薄膜、厚膜、粉体、ウイスカを製造する装置において装置内壁、治具等に堆積した不要な堆積物を除去するためのクリーニングガスに関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

半導体工業を中心とした薄膜デバイス製造プロセス、光デバイス製造プロセスや超鋼材料製造プロセスでは、CVD法、スパッタリング法、ゾルゲル法、蒸着法を用いて種々の薄膜、厚膜、粉体、ウイスカが製造されている。これらを製造する際には膜、ウイスカや粉体を堆積させるべき目的物上以外の反応器内壁、目的物を担持する治具等にも堆積物が生成する。不要な堆積物が生成するとパーティクル発生の原因となるため良質な膜、粒子、

ウイスカを製造することが困難になるため随時除去しなければならない。

【0003】

現在、CVD装置等の薄膜形成装置のクリーニングには、 CF_4 、 C_2F_6 、 CHF_3 、 SF_6 、 NF_3 などのガスが使用されているが、これらは地球温暖化係数が高いことが問題となっている。また、これらは比較的安定なガスであるため、エッチャントとして有用な CF_3 ・ラジカルやF・ラジカル等を発生させるためには、高いエネルギーが必要であり、電力消費量が大きいこと、大量の未反応排ガス処理が困難であるなどの問題がある。

【0004】

特開平6-13350号公報には、フルオロカーボン側鎖を有するスルホン酸、またはそのハロゲン化物、またはその酸無水物から選ばれる少なくとも1種類の化合物を用いてシリコン化合物層をエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法において、具体的には $(CF_3SO_2)_2O$ 、 $CF_3(CF_2)_3SO_2F$ を用いた方法が記載されている。この特開平6-13350号公報は、半導体製造工程における微細ホール加工のためのエッチング工程に関するものであるが、クリーニング工程ではエッチング工程よりもガス化除去すべき対称物質の堆積量・体積膜厚が大きいためより高速な反応速度が求められる。しかしながら、この上記公報記載の化合物では反応速度が遅く、本発明者等が目的とするクリーニング工程には適応できない。また、クリーニング工程では、エッチング工程よりも使用するガス量が多いため、当該上記公報に記載の化合物では、炭素が配管内や反応器の低温部などで堆積が起り、クリーニングによる反応系の2次的汚染を引き起こす等の問題がある。

【0005】

【課題を解決するための具体的手段】

本発明者らは、鋭意検討の結果、 CF_3SO_2F 、 $C_2F_5SO_2F$ は、反応速度が高く、クリーニング能力に優れ、かつクリーニングによる2次的カーボン汚染を起こすことが無くクリーンなクリーニングを行えることを見だし、さらに酸素との混合ガスを用いることで、より優れたクリーニングを行えることを見だし本発明に至ったものである。

【0006】

すなわち本発明は、薄膜形成装置の中に生成した不要な堆積物を除去するために、 CF_3SO_2F 、 $C_2F_5SO_2F$ の少なくとも1種以上のガスを含有したクリーニングガスで、さらに、 CF_3SO_2F 、 $C_2F_5SO_2F$ の少なくとも1種以上のガスと O_2 とを含有したクリーニングガスを提供するものである。

【0007】

以下、本発明を詳細に説明する。

CF_3SO_2F あるいは $C_2F_5SO_2F$ を含有するガスを高周波あるいはマイクロ波を発生させることが可能な電極を取り付けた装置内に導入し、クリーニングを行うことにより、B、P、W、Si、Ti、V、Nb、Ta、Se、Te、Mo、Re、Os、Ir、Sb、Ge、Au、Ag、As、Cr及びその化合物、具体的には酸化物、窒化物、炭化物及びこれらの合金を CF_4 、 C_2F_6 、 NF_3 、 C_4F_8 等の現在汎用的に使用されているガスよりも高速度でエッチングでき、優れたクリーニングを実現できるものである。

【0008】

また、例えば CF_3SO_2F の場合、特にプラズマ状態でなくとも、配管や装置の内部に堆積するCVD反応の副生成物である粉体やカレット状の堆積物をプラズマレスでクリーニングすることも可能であるという優れた特徴を有する。

【0009】

さらに、本発明のガスは、プラズマ反応において所望されない地球温暖化ガスである CF_4 の生成を分子内に含有する酸素の効果により遊離フッ素とフッ化炭素(CF_3)との結合を回避する効果があるため、2次的な環境汚染の問題もない。さらに、例えば CF_3SO_2F は、下式に示したごとくアルカリ水溶液で分解し、固体状の CF_3SO_3K として固定できるため、未反応排ガスが反応系内から環境中に放出される危険性が無く、環境中に放出されても水と徐々に反応し分解するため地球温暖化に寄与しないという優れた特徴

10

20

30

40

50

を有する。



【0010】

本発明のガスを用いたクリーニング方法は、プラズマクリーニング、マイクロ波プラズマクリーニング、リモートプラズマクリーニング、プラズマレスクリーニングなどの各種ドライクリーニング条件下で実施可能である。

【0011】

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ および $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{F}$ は、同伴ガスを用いずとも優れたエッチング、クリーニング能力を示す。しかし、同伴ガスとして Ar 、 He 、 N_2 、 O_2 、 H_2 、 F_2 などの単体ガスや CO 、 NO 、 N_2O 、 CH_4 、 NH_3 などの化合物を適切な割合で混合して使用することも可能である。

10

【0012】

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{F}$ をクリーニングに用いる場合の流量は、 $1 \sim 10000$ SCCM の範囲が好ましい。クリーニングは、エッチングと異なり除去すべき不要物の堆積量が多いため、 1 SCCM 未満の供給量では不要物を短時間に除去するには供給するフッ素量が少なく、クリーニングに長時間要するため好ましくない。一方、供給量が 10000 SCCM より多いと未反応排ガス量が著しく多くなるため効率的に除害できなくなる。また、プラズマを発生させる反応器内部の圧力は、 $0.01 \sim 50 \text{ Torr}$ の範囲が好ましい。 0.01 Torr 未満では反応速度が低下し、高速なクリーニングが困難になり、 50 Torr を越えると良好なプラズマ状態を維持できなくなる。しかし、配管の中などのフッ素ガスプラズマが到達しない箇所のクリーニングを行う場合や反応器をプラズマレスクリーニングする場合、ガス圧力は、 $0.1 \sim 760 \text{ Torr}$ の範囲からプロセスに適合可能なエッチング速度が得られる圧力を選択できる。 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{F}$ と金属やその化合物との反応速度は、 $0.1 \text{ Torr} \sim 5 \text{ Torr}$ 以下の圧力領域では圧力に比例するが、 0.1 Torr 未満では急速に反応速度が低下する傾向があるため好ましくない。また、 5 Torr 以上の圧力領域では、 $0.1 \sim 5 \text{ Torr}$ の領域よりも圧力上昇に対する反応速度の増加割合は小さいが、圧力の上昇に伴って直線的に反応速度も増加する。但し、 760 Torr 以上の圧力でクリーニングすることは反応系外へのガスの漏洩の可能性があり安全上好ましくない。

20

【0013】

次に、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{F}$ の少なくとも1種類以上のガスに O_2 を添加することによりクリーニングがさらに効果的になる。酸素ガスを添加した場合、遊離 F の発生量を増加させると共に遊離 F の長寿命化が図れ、さらに遊離フッ化炭素と結合するため CF_4 の発生を殆ど完全に回避できる。

30

【0014】

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{F}$ と O_2 を添加したガスをクリーニングに用いる場合の流量、その他の条件は、 O_2 を混合しない場合と同様である。すなわち、流量は、 $1 \sim 10000$ SCCM の範囲が好ましい。また、プラズマを発生させる反応器内部の圧力は、 $0.01 \sim 10 \text{ Torr}$ の範囲が好ましい。しかし、配管の中などのフッ素ガスプラズマが到達しない箇所のクリーニングを行う場合や反応器をプラズマレスクリーニングする場合はガス圧力は、 $0.1 \sim 760 \text{ Torr}$ の範囲からプロセスに適合可能なエッチング速度が得られる圧力を選択できる。同伴ガスとして O_2 を用いるときは、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ などの流量 100 に対して、 $1 \sim 100$ の流量の割合で用いることが好ましい。割合が 1 未満であると O_2 の添加効果が顕著には認められず、 100 より大きいと堆積物の酸化が優先的に起こるため反応速度が低下するようになる。

40

【0015】

プラズマレスクリーニングを実施する場合の温度条件は、反応器壁に堆積した膜状堆積物を除去しようとした場合、酸素の添加の有無に関係なく室温 (20°C) でも反応し徐々に堆積物はガス化除去可能であるが、 100°C 以上の温度に加熱することにより高速に反応除去できるためより好ましい。しかし、金属やセラミックス、樹脂の腐蝕を考慮するとそ

50

の種類に応じて以下の温度以下でクリーニングすることが好ましい。

【0016】

オーステナイト系ステンレス：300 以下
 フェライト系ステンレス：110 以下
 ハステロイ、ヘインズなどの高Ni含有合金：225
 モネル：465
 Ni：520
 Ni-Cr鋼：245
 アルミ（及びアルミ合金）：500
 窒化アルミ（及び窒化アルミ含有複合材料）：700
 アルミナ（及びアルミナ含有複合材料）：700
 炭素珪素：490
 黒鉛、硝子状炭素：395
 パーフルオロエラストマ：365
 フッ素ゴム：180
 炭化水素系樹脂：150
 塩化ビニール樹脂：180

10

【0017】

【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に述べるが、かかる実施例により制限されるものではない。 20

【0018】

実施例1～17

Al5052板状に熱CVDで、W、WSi、Mo、Re、Ti、TiC、TiN、多結晶Si（以下、poly-Siと記す）、Ge、Si₃N₄、Ta₂O₅、をそれぞれ40μmに成膜したサンプル及びプラズマCVDで、アモルファスSi（以下、a-Si：Hと記す）、アモルファスSiN（以下、a-SiN_x：Hと記す）をそれぞれ40μmに成膜したサンプルを製作した。これらのサンプルとシリコウエハ（以下、単結晶Siと記す）及びシリコンウエハを酸素雰囲気下920 で表面酸化させたシリコン酸化膜付きウエハ（以下、Th-SiO₂と記す）（膜厚；10μm）及びスパッタリングでAl5052上に成膜したCr（膜厚2μm）、Au板（厚さ0.1mm）をコールドウール型プラズマCVD装置のサセプタ上に設置し、試料を加熱して各々個別に下記条件でエッチング速度の測定を行った。その結果、何れの膜（及びウエハ）も非常に高速にエッチング可能であることが解った。それらの結果を表1に示した。

30

（条件）

CF₃SO₂F流量：1000SCCM

ガス圧力：150Torr

【0019】

【表1】

	膜種	エッチング速度 ($\mu\text{m}/\text{min}$)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)
実施例 1	W	5.4	350
実施例 2	WSi	12.3	350
実施例 3	Mo	4.7	350
実施例 4	Re	5.8	350
実施例 5	Ti	3.4	350
実施例 6	TiC	2.8	350
実施例 7	TiN	3.1	350
実施例 8	poly-Si	15.6	350
実施例 9	Ge	14.8	350
実施例 10	Si ₃ N ₄	8.9	350
実施例 11	Ta ₂ O ₅	2.8	350
実施例 12	a-Si:H	80以上	350
実施例 13	a-SiN _x :H	38.9	350
実施例 14	単結晶Si	11.8	350
実施例 15	Th-SiO ₂	4.4	720
実施例 16	Cr	4以上	120
実施例 17	Au	11.9	420

10

20

【0020】

比較例 1、2

実施例 1 で用いた W と同じ方法で製作した試料を $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ にて同様の条件でエッチング速度を求めた。その結果、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ では、 $0.035\mu\text{m}/\text{min}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ では、 $0.015\mu\text{m}/\text{min}$ の速度しか得られなかった。

【0021】

実施例 18 ~ 21

実施例 1 で製作した W 膜を用いて、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ に酸素、一酸化炭素、一酸化窒素を添加して下記条件でエッチング速度の測定を行った。 O_2 を添加ガスに用いるとエッチング速度が増加する現象が認められた。それらの結果を表 2 に示した。(条件)

30

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 流量: 1000SCCM

添加ガス流量: 50SCCM

ガス圧力: 150 Torr

【0022】

【表 2】

	添加ガス	エッチング速度 ($\mu\text{m}/\text{min}$)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)
実施例 18	O ₂	8.7	350
実施例 19	CO	4.8	350
実施例 20	NO	5.6	350
実施例 21	H ₂	3.2	350

40

【0023】

実施例 22 ~ 29

B₂O₃、P₂O₅、V、Nb、As の粉体、ポリシラン粉を各々 1 g だけ外熱式 Ni 製反応管内に静置し、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ を反応器内に入れ 760 Torr で、30 分間反応さ

50

せた後の試料重量の測定を行った。この結果、室温（18℃）でも粉体重量は減少しており、配管の中に溜まった粉体もプラズマレスでクリーニング可能であることが解った。それらの結果を表3に示した。

【0024】

【表3】

	粉体種類	温度 (°C)	反応後重量(g)
実施例22	B ₂ O ₃	18	0.67
実施例23	B ₂ O ₃	80	0
実施例24	P ₂ O ₅	18	0.85
実施例25	P ₂ O ₅	80	0.02
実施例26	V	80	0.03
実施例27	Nb	18	0.57
実施例28	As	18	0.47
実施例29	ポリシラン粉	18	0

【0025】

実施例30

高周波電源（13.56MHz）を備えた平行平板型プラズマCVD装置を用いて、熱CVD法により硝子基板状にW（原料WF₆、H₂、成膜温度500℃）を成膜した後の反応器壁に1～20μm堆積した膜状不要物及び粉体の除去を下記条件でプラズマクリーニングを試みた。なお、反応器の器壁やサセプタ上には膜状堆積物が付着しており、反応器の底部低温部や配管内には粉体が堆積していた。その後、クリーニングを所定の時間行い、反応器内部、配管の状態を観察した。それらの結果を表4に示した。

(条件)

CF₃SO₂F流量：500SCCM

O₂流量：5SCCM

ガス圧：0.8Torr

RFパワー密度：2.2W/cm²

温度（サセプタ：窒化アルミ）：500℃

（ガス拡散板）：35℃～180℃

（反応器壁：アルミ）：18℃～180℃

（配管：SUS304）：100℃（加熱）

【0026】

【表4】

10

20

30

40

時間 (min)	観察結果
10	反応器壁、サセプタ上の堆積物は完全に除去できていた。 ガス拡散板上には若干取れ残りあり 配管内には黄色の粉体が若干残っていた。
15	配管も含めた装置内全体が完全にクリーニングできていた。

10

【0027】

実施例31

高周波電源(13.56MHz)を備えた平行平板型プラズマCVD装置を用いて、熱CVD法により硝子基板状にW(原料WF₆、H₂、成膜温度500)を成膜した後の反応器壁に1~20μm堆積した膜状不要物及び粉体の除去を下記条件でプラズマクリーニングを試みた。なお、反応器の器壁やサセプタ上には膜状堆積物が付着しており、反応器の底部低温部や配管内には粉体が堆積していた。その後クリーニングを所定の時間行い、反応器内部、配管の状態を観察した。それらの結果を表5に示した。

(条件)

C₂F₅SO₂F流量: 500SCCMO₂流量: 10SCCM

ガス圧: 0.8Torr

RFパワー密度: 2.2W/cm²

温度(サセプタ:窒化アルミ): 500℃

(ガス拡散板): 35℃~180℃

(反応器壁:アルミ): 18℃~180℃

(配管:SUS304): 100℃(加熱)

20

30

【0028】

【表5】

時間 (min)	観察結果
10	反応器壁、サセプタ上の堆積物は完全に除去できていた。 ガス拡散板上には若干取れ残りあり、 配管内には黄色の粉体が若干残っていた。
30	配管も含めた装置内全体が完全にクリーニングできていた。

40

【0029】

実施例32

高周波電源(13.56MHz)を備えた平行平板型プラズマCVD装置を用いて、熱CVD法により硝子基板状にW(原料WF₆、H₂、成膜温度500)を成膜した後の反応器壁に1~20μm堆積した膜状不要物及び粉体の除去を下記条件でプラズマクリーニングを試みた。なお、反応器の器壁やサセプタ上には膜状堆積物が付着しており、反応器

50

の底部低温部や配管内には粉体が堆積していた。その後クリーニングを所定の時間行い、反応器内部、配管の状態を観察した。それらの結果を表6に示した。

(条件)

(CF₃SO₂)₂O流量 : 500SCCM

O₂流量 : 5SCCM

ガス圧 : 0.8 Torr

RFパワー密度 : 2.2W/cm²

温度 (サセプタ : 窒化アルミ) : 500℃

(ガス拡散板) : 35℃~180℃

(反応器壁 : アルミ) : 18℃~180℃

(配管 : SUS304) : 100℃ (加熱)

10

【0030】

【表6】

時間 (min)	観察結果
10	反応器壁、サセプタ上の堆積物は完全に除去できていた。 ガス拡散板上には若干取れ残りあり。 配管内には黄色の粉体が若干残っていた。
30	配管も含めた装置内全体が完全にクリーニングできていた。

20

【0031】

実施例33~39

CF₃SO₂Fを用いて、熱CVD法により、W (実施例33)、WSix (実施例34)、Ta₂O₅ (実施例35)、poly-Si (実施例36)、TiN (実施例37)、Si₃N₄ (実施例38)、SiO₂ (実施例39)を成膜した後のコールドウォール型反応器壁に1~20μm堆積した膜状不要物及び粉体の除去をマイクロ波電源(2.45GHz)を反応器外部に取り付け、リモートプラズマ法により下記条件でクリーニングした。

30

【0032】

クリーニング後の反応器内部、配管の状態を観察したところ堆積していた膜及び粉体は完全に除去できていた。

(条件)

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 流量 : 1000 SCCM
 O_2 流量 : 20 SCCM
 マイクロ波出力 : 50W (2.45 GHz)
 ガス圧力 : 1 Torr
 温度(ヒータ) : 500℃
 (反応器壁) : 18℃~150℃
 (配管) : 18~60℃
 時間 : 60分

10

【0033】

実施例40~46

$\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{F}$ を用いて、熱CVD法により、W(実施例40)、WSix(実施例41)、 Ta_2O_5 (実施例42)、poly-Si(実施例43)、TiN(実施例44)、 Si_3N_4 (実施例45)、 SiO_2 (実施例46)を成膜した後のコールドウオール型反応器壁に1~20 μm 堆積した膜状不要物及び粉体の除去をマイクロ波電源(2.45 GHz)を反応器外部に取り付け、リモートプラズマ法により下記条件でクリーニングした。

20

【0034】

クリーニング後の反応器内部、配管の状態を観察したところ堆積していた膜及び粉体は完全に除去できていた。

(条件)

$\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{F}$ 流量 : 1000 SCCM
 O_2 流量 : 20 SCCM
 マイクロ波出力 : 50W (2.45 GHz)
 ガス圧力 : 1 Torr
 温度(ヒータ) : 500℃
 (反応器壁) : 18℃~150℃
 (配管) : 18~60℃
 時間 : 60分

30

【0037】

【発明の効果】

本発明のクリーニングガスを用いることにより、地球温暖化の問題もなく、高速で清浄なクリーニングを行うことができる。

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷		F I	
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	
H 0 1 L 21/285		H 0 1 L 21/285	C
H 0 1 L 21/3065		H 0 1 L 21/302	F

(56) 参考文献 特開平 0 8 - 2 9 1 2 9 9 (J P , A)
特開平 0 6 - 0 1 3 3 5 0 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 3 8 5 8 2 (J P , A)
特開平 0 6 - 1 3 2 2 5 9 (J P , A)
米国特許第 6 5 4 0 9 3 0 (U S , B 1)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

C23C 16/44
C11D 7/02
C11D 7/34
C11D 17/00
C23C 14/00
H01L 21/205
H01L 21/285
H01L 21/3065