

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年3月12日(12.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/050124 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/31 (2006.01) H01L 21/3065 (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01) H01L 21/316 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/033886

(22) 国際出願日: 2019年8月29日(29.08.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-165638 2018年9月5日(05.09.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社 KOKUSAI ELECTRIC (KOKUSAI ELECTRIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1010045 東京都千代田区神田鍛冶町三丁目4番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 李 根(LI, Gen); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社 KOKUSAI ELECTRIC 内 Toyama (JP).

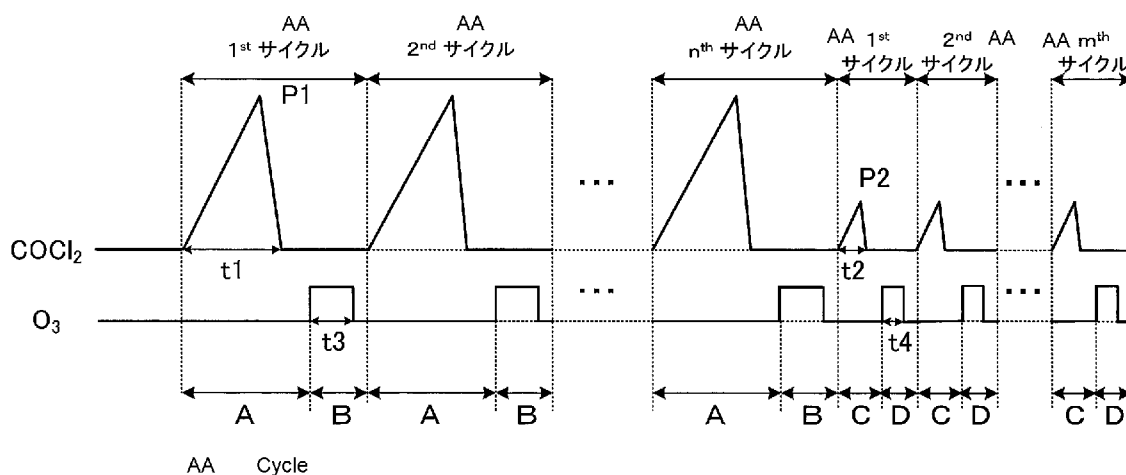
A I E L E C T R I C 内 Toyama (JP). 山崎 裕久(YAMAZAKI, Hirohisa); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社 KOKUSAI ELECTRIC 内 Toyama (JP). 寿崎 健一(SUZAKI, Kenichi); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社 KOKUSAI ELECTRIC 内 Toyama (JP). 竹林 雄二(TAKEBAYASHI, Yuji); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社 KOKUSAI ELECTRIC 内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 アイ・ピー・ウィン(PATENT PROFESSIONAL CORPORATION IPWIN); 〒2210052 神奈川県横浜市神奈川区栄町10番地35 ポートサイドダイヤビル Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: CLEANING METHOD, METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE, PROGRAM, AND DEVICE FOR PROCESSING SUBSTRATE

(54) 発明の名称: クリーニング方法、半導体装置の製造方法、プログラムおよび基板処理装置



(57) Abstract: Provided is a cleaning technique with which films such as an oxide film that is difficult to etch with a fluorine-containing gas can be efficiently removed. An oxide film attached to the inside of a processing vessel is removed by (a) a step of supplying, under a first pressure, a chlorine-containing gas into the processing vessel to which the oxide film is attached, (b) a step of evacuating the processing vessel, (c) a step of supplying an oxygen-containing gas into the processing vessel, (d) a step of evacuating the processing vessel, (e) a step of supplying a chlorine-containing gas into the processing vessel under a second pressure that is lower than the first pressure, (f) a step of evacuating the processing vessel, (g) a step of supplying an oxygen-containing gas into the processing vessel, and (h) a step of evacuating the processing vessel, each step being performed one or more times. The amount of the oxygen-containing gas supplied in (c) differs from the amount of the oxygen-containing gas supplied in (g).

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: フッ素含有ガスではエッチングが難しい酸化膜等の膜を効率的に除去することができるクリーニング技術を提供する。(a) 酸化膜が付着した処理容器内へ、第1の圧力下で、塩素含有ガスを供給する工程と、(b) 処理容器内を排気する工程と、(c) 処理容器内へ酸素含有ガスを供給する工程と、(d) 処理容器内を排気する工程と、(e) 処理容器内へ、第1の圧力より低い第2の圧力下で、塩素含有ガスを供給する工程と、(f) 処理容器内を排気する工程と、(g) 処理容器内へ酸素含有ガスを供給する工程と、(h) 処理容器内を排気する工程と、をそれぞれ1回以上行い、(c)における酸素含有ガスの供給量と、(g)における酸素含有ガスの供給量とを、異ならせて、処理容器内に付着した酸化膜を除去する。

明 細 書

発明の名称：

クリーニング方法、半導体装置の製造方法、プログラムおよび基板処理装置

技術分野

[0001] 本開示は、クリーニング方法、半導体装置の製造方法、プログラムおよび基板処理装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体デバイスの高密度化に伴い、ゲート絶縁膜として高誘電率（High- κ ）酸化膜が用いられるようになってきている。又、DRAMキャパシタの容量を増大させるために高誘電率酸化膜の適用も進んできている。これら高誘電率酸化膜には低温での成膜が要求され、更に表面の平坦性、凹部埋めこみ性、ステップカバレッジ性に優れ、かつ異物の少ない成膜方法が求められている。異物の制御に関しては、最近では反応管を取り外すことなく、ガスクリーニングにより反応管内壁（処理容器内）に堆積した膜を除去する方法が一般的に行われるようになってきている。ガスクリーニングの方法としては、熱によるエッチング等があり、反応管壁、あるいはボートなどの治具からの堆積膜の剥離を抑えるためにエッチング処理は一定膜厚の堆積膜が形成される毎に実施される（例えば、特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-076590号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] C_2F_4 等のフッ素含有ガスをクリーニングガスとして用い、高誘電率酸化膜をエッチングすることが広く研究されている（例えば、特許文献1）。し

かし、フッ素含有ガスでエッチングを行った場合には、高誘電率酸化膜を組成する金属元素のフッ化物が、エッチングしようとする高誘電率酸化膜の被エッチング膜表面に付着してしまい高誘電率酸化膜を除去することが困難となる場合がある。例えば、高誘電率酸化膜としてのハフニウム酸化膜（HfO₂膜）をエッチングしようとする場合に、Hfのフッ化物が被エッチング膜表面に付着し、エッチストップとなってしまう、HfO₂膜を除去することが困難となる場合があった。

[0005] 本開示の目的は、フッ素含有ガスではエッチングが難しい酸化膜等の膜を効率的に除去することができるクリーニング技術を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一態様によれば、

（a）酸化膜が付着した処理容器内へ、第1の圧力下で、塩素含有ガスを供給する工程と、

（b）前記処理容器内を排気する工程と、

（c）前記処理容器内へ酸素含有ガスを供給する工程と、

（d）前記処理容器内を排気する工程と、

（e）前記処理容器内へ、前記第1の圧力より低い第2の圧力下で、前記塩素含有ガスを供給する工程と、

（f）前記処理容器内を排気する工程と、

（g）前記処理容器内へ前記酸素含有ガスを供給する工程と、

（h）前記処理容器内を排気する工程と、

をそれぞれ1回以上行い、（c）における前記酸素含有ガスの供給量と、

（g）における前記酸素含有ガスの供給量とを、異ならせて、前記処理容器内に付着した前記酸化膜を除去する技術が提供される。

発明の効果

[0007] フッ素含有ガスではエッチングが難しい酸化膜等の膜を効率的に除去することができるクリーニング技術を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]各化合物の蒸気圧を示す図であり、図1 (A) はHf化合物の蒸気圧を示しており、図1 (B) はZr化合物の蒸気圧を示しており、図1 (C) はAl化合物の蒸気圧を示している。

[図2]COCl₂ガスをZrO膜に供給した場合の反応メカニズムを示す図である。

[図3]本開示の実施形態で好適に用いられる基板処理装置の処理炉の概略構成図であり、処理炉部分を縦断面図で示す図である。

[図4]図3のA-A線に沿った概略的な横断面図である。

[図5]図3に示す基板処理装置が有するコントローラの構成を示すブロック図である。

[図6]本開示の好適な実施形態のエッチング工程におけるCOCl₂ガスとO₃ガスの供給方法の一例を概略的に示す図である。

[図7]エッチング工程における表面酸化処理のメカニズムを示す図である。

[図8]図8 (A) はエッチング工程におけるO₃ガス供給時間とエッチングレートとの関係を概略的に示す図であり、図8 (B) はエッチング工程におけるO₃ガス供給時間と規格化されたエッチングレートとの関係を概略的に示す図である。

[図9]本開示の好適な実施形態のエッチング工程におけるCOCl₂ガスとO₃ガスの供給方法の変形例を概略的に示す図である。

[図10]図10 (A) ~図10 (D) はCOCl₂ガスの供給方法の変形例を概略的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 図1 (A) にハフニウム (Hf) のフッ化物及びハロゲン化物 (塩化物) の蒸気圧を示し、図1 (B) にジルコニウム (Zr) のフッ化物及びハロゲン化物の蒸気圧を示し、図1 (C) にアルミニウム (Al) のフッ化物及びハロゲン化物 (塩化物、臭化物) の蒸気圧を示した。いずれも、ハロゲン化物の蒸気圧がフッ化物よりも大きく、エッチングにはハロゲン系のガスであって、例えば塩化物や臭化物が適していると考えられる。又、表1 (CRC

Handbook of Chemistry and Physics, 84th, 2004より引用)に示すようにHf-O, Zr-Oの結合エネルギーはそれぞれ8.30 eV, 8.02 eVと大きく、Hf, Zrの酸化物は難エッチング材料である。エッチングを進行させるためには、Hf-O, Zr-O, Al-O結合の切断活性化、Hf, Zr, Alの各塩化物あるいは各臭化物の形成、反応生成物の脱離プロセスが必要である。

[表1]

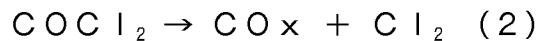
Bond strength (eV)		Bond strength (eV)		Bond strength (eV)	
Zr-O	8.02	Hf-O	8.30	Al-O	5.30
Zr-F	6.42	Hf-F	6.77	Al-F	6.90
Zr-Cl	5.52	Hf-Cl	5.16	Al-Cl	5.32
Zr-Br	4.38	Hf-Br	-	Al-Br	4.47
Zr-Zr	3.10	Hf-Hf	3.42	Al-Al	1.38
Si-O	8.33	C-O	11.21	C-Cl	4.13
Si-Cl	4.23	C-Si	4.70	Cl-Cl	4.54

[0010] ここで、フッ素含有ガスでエッチングを約800℃以下の温度帯で行ったとすると、図1(B)のZrF₄の蒸気圧曲線から、ZrF₄が生じると同時に膜表面に堆積してしまうと考えられる。一方、Cl含有ガスの場合は、ZrCl₄の蒸気圧曲線から、約250℃以下では同様にエッチング後に膜表面に堆積してしまうが、約250℃以上の温度帯では、エッチング後に残渣を生じない(膜表面に堆積しない)十分な蒸気圧が得られることがわかる。

[0011] また、高誘電率酸化膜である酸化ジルコニウム膜(ZrO膜)を、三塩化ホウ素ガス(BCl₃ガス)を用いてエッチングすると、B-Clが分解して発生するBラジカルとClラジカルはそれぞれZr-OのOとZrと結合し、気体のBO_xとZrCl₄を生成することでエッチングが進行する。しかし、

B－O結合が強いためにZr－O結合が切れてZrCl₄としてエッチングされてしまう。つまり、B－O結合が残ってしまうため、エッチング工程を行う前に、100nm程度のプリコートをする必要があった。

[0012] そこで、本開示者らは、エッチング反応中の原子間結合エネルギー（Bond strength）準位に注目した。反応生成系において、原子間結合エネルギーが高いほど、その共価鍵を持つ物質に生成しやすくなる。エッチングのメカニズムを簡略化して検討するため、ZrO膜のエッチングについて、炭素（C）と酸素（O）と塩素（Cl）を含むガスであるホスゲン（以下、COCl₂ガス）によるサーマル（熱）エッチングについて考える。ZrO膜をCOCl₂ガスでエッチングする場合の反応は、以下の式（1）のように進むと考えられる。また、COCl₂ガスの熱分解反応は式（2）と考えられる。



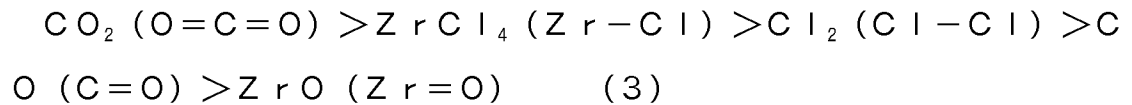
[0013] COCl₂ガスを用いてZrO膜をエッチングする場合の反応系と生成系の原子間結合エネルギー準位を次の表2に示す。

[表2]

反応系		生成系		
eV		eV		生成物
C-Cl	4.13	C-O	11.21	CO ₂
Zr-O	8.02	Zr-Cl	5.52	ZrCl ₄
C-O	11.21	Cl-Cl	4.54	Cl ₂

[0014] 表2に示されているように、C－OとZr－Clの結合エネルギーはそれぞれ11.21eVと5.52eVであり、化学反応速度と化学平衡のギブス自由エネルギー及びル・シャトリエの法則から、例えば温度600℃以下

、全圧 10 kPa 以下での生成物発生準位は、下記の式 (3) に示されているようになると考えられる。



[0015] すなわち、 COCl_2 ガスを用いて ZrO 膜をエッチングする場合には、式 (2) に示されているように COCl_2 が分解して発生する CO ラジカルと Cl ラジカルは、式 (1) で示されているように、それぞれ $\text{Zr}-\text{O}$ の O と Zr と結合し、気体の CO_2 と ZrCl_4 を優先的に生じることで、上記式 (1) に示すエッチング反応が正方向へ進行され得る。また、 CO ラジカルは不安定であり、強く O との結合を求めて安定した CO_2 になろうとする。そのため CO ラジカルが $\text{Zr}-\text{O}$ の O と結合して CO_2 として除去されるので、プリコートも不要であり効率よくエッチングできる。図 2 は、この反応メカニズムの原子層モデルを示している。

[0016] <本開示の一実施形態>

以下、本開示の一実施形態について、図 3～5 を参照しながら説明する。

基板処理装置 10 は半導体装置の製造工程において使用される装置の一例として構成されている。

[0017] (1) 基板処理装置の構成

基板処理装置 10 は、加熱手段（加熱機構、加熱系）としてのヒータ 207 が設けられた処理炉 202 を備える。ヒータ 207 は円筒形状であり、保持板としてのヒータベース（図示せず）に支持されることにより垂直に据え付けられている。

[0018] ヒータ 207 の内側には、ヒータ 207 と同心円状に反応容器（処理容器）を構成するアウトチューブ 203 が配設されている。アウトチューブ 203 は、例えば石英 (SiO_2)、炭化シリコン (SiC) などの耐熱性材料により構成され、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されている。アウトチューブ 203 の下方には、アウトチューブ 203 と同心円状に、マニホールド（インレットフランジ）209 が配設されている。マニホールド 2

０９は、例えばステンレス（ＳＵＳ）などの金属により構成され、上端および下端が開口した円筒形状に形成されている。マニホールド２０９の上端部と、アウトチューブ２０３との間には、シール部材としてのＯリング（不図示）が設けられている。マニホールド２０９がヒータベースに支持されることにより、アウトチューブ２０３は垂直に据え付けられた状態となる。

[0019] アウトチューブ２０３の内側には、反応容器を構成するインナチューブ２０４が配設されている。インナチューブ２０４は、例えば石英、ＳｉＣなどの耐熱性材料により構成され、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されている。主に、アウトチューブ２０３と、インナチューブ２０４と、マニホールド２０９とにより処理容器（反応容器）が構成されている。処理容器の筒中空部（インナチューブ２０４の内側）には処理室２０１が形成されている。

[0020] 処理室２０１は、基板としてのウエハ２００を後述するポート２１７によって水平姿勢で鉛直方向に多段に配列した状態で収容可能に構成されている。

[0021] 処理室２０１内には、ノズル４１０、４２０、４３０、４４０がマニホールド２０９の側壁およびインナチューブ２０４を貫通するように設けられている。ノズル４１０、４２０、４３０、４４０には、ガス供給管３１０、３２０、３３０、３４０が、それぞれ接続されている。ただし、本実施形態の処理炉２０２は上述の形態に限定されない。ノズル等の数は、必要に応じて、適宜変更される。

[0022] ガス供給管３１０、３２０、３３０、３４０には上流側から順に、流量制御器（流量制御部）であるマスフローコントローラ（ＭＦＣ）３１２、３２２、３３２、３４２および開閉弁であるバルブ３１４、３２４、３３４、３４４がそれぞれ設けられている。ガス供給管３１０、３２０、３３０、３４０のバルブ３１４、３２４、３３４、３４４の下流側には、不活性ガスを供給するガス供給管５１０、５２０、５３０、５４０がそれぞれ接続されている。ガス供給管５１０、５２０、５３０、５４０には、上流側から順に、Ｍ

FC512, 522, 532, 542およびバルブ514, 524, 534, 544がそれぞれ設けられている。

[0023] ノズル410, 420, 430, 440は、L字型のノズルとして構成されており、その水平部はマニホールド209の側壁およびインナチューブ204を貫通するように設けられている。ノズル410, 420, 430, 440の垂直部は、インナチューブ204の径方向外向きに突出し、かつ鉛直方向に延在するように形成されているチャンネル形状（溝形状）の予備室201aの内部に設けられており、予備室201a内にてインナチューブ204の内壁に沿って上方（ウエハ200の配列方向上方）に向かって設けられている。

[0024] ノズル410, 420, 430, 440は、処理室201の下部領域から処理室201の上部領域まで延在するように設けられており、ウエハ200と対向する位置にそれぞれ複数のガス供給孔410a, 420a, 430a, 440aが設けられている。これにより、ノズル410, 420, 430, 440のガス供給孔410a, 420a, 430a, 440aからそれぞれウエハ200に処理ガスを供給することが可能となっている。このガス供給孔410a, 420a, 430a, 440aは、インナチューブ204の下部から上部にわたって複数設けられ、それぞれ同一の開口面積を有し、さらに同一の開口ピッチで設けられている。ただし、ガス供給孔410a, 420a, 430a, 440aは上述の形態に限定されない。

[0025] ガス供給孔410a, 420a, 430a, 440aは、後述するポート217の下部から上部までの高さの位置に複数設けられている。そのため、ガス供給孔410a, 420a, 430a, 440aから処理室201内（処理容器内）に供給された処理ガスは、ポート217の下部から上部までに収容されたウエハ200、すなわちポート217に収容されたウエハ200の全域に供給される。

[0026] ガス供給管310からは、処理ガスとして、金属含有ガス（金属含有原料）が、MFC312、バルブ314、ノズル410を介して処理室201内

(処理容器内)に供給される。金属含有ガスとしては、有機系原料であって、例えばジルコニウム (Zr) を含むテトラキスエチルメチルアミノジルコニウム (TEMAZ、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$) を用いることができる。TEMAZは、常温常圧で液体であり、図示しない気化器で気化して気化ガスであるTEMAZガスとして用いられる。

[0027] ガス供給管320からは、酸化ガスとして、第1の酸素含有ガス（酸素含有ガス、O含有ガス）がMFC322、バルブ324、ノズル420を介して処理室201内（処理容器内）に供給される。第1の酸素含有ガスとしては、例えば、オゾン (O_3) 等が用いられる。

[0028] ガス供給管330からは、処理ガスとして、エッチングガス（クリーニングガス）が、MFC332、バルブ334、ノズル430を介して処理室201内（処理容器内）に供給される。エッチングガスとしては、例えば、ハロゲン化物であって、塩素 (Cl) を含むホスゲン (COCl_2 、二塩化カルボニル) ガスやClを含む塩化チオニル (SOCl_2) 等の塩素含有ガスが用いられる。

[0029] ガス供給管340からは、処理ガスとして、改質ガスが、MFC342、バルブ344、ノズル440を介して処理室201内（処理容器内）に供給される。改質ガスとしては、例えば、第2の酸素含有ガスであり、水素含有ガスでもある水蒸気 (H_2O) が用いられる。

[0030] 主に、ガス供給管310、MFC312、バルブ314により金属含有ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管320、MFC322、バルブ324により第1の酸素含有ガス供給系が構成される。第1の酸素含有ガス供給系は O_3 ガス供給系とも称する。主に、ガス供給管330、MFC332、バルブ334により塩素系ガス供給系が構成される。塩素系ガス供給系は COCl_2 ガス供給系とも称する。主に、ガス供給管340、MFC342、バルブ344により改質ガス供給系が構成される。改質ガス供給系は第2の酸素含有ガス供給系とも称する。第2の酸素含有ガス供給系は H_2O ガス供給系とも称する。また、主に、ガス供給管510、520、530、540、M

FC512, 522, 532, 542、バルブ514, 524, 534, 544により不活性ガス供給系が構成される。不活性ガス供給系を、パージガス供給系、希釈ガス供給系、あるいは、キャリアガス供給系と称することもできる。

[0031] 本実施形態におけるガス供給の方法は、インナチューブ204の内壁と、複数枚のウエハ200の端部とで定義される円環状の縦長の空間内、すなわち、円筒状の空間内の予備室201a内に配置したノズル410, 420, 430, 440を経由してガスを搬送している。そして、ノズル410, 420, 430, 440のウエハと対向する位置に設けられた複数のガス供給孔410a, 420a, 430a, 440aからインナチューブ204内にガスを噴出させている。

[0032] 排気孔（排気口）204aは、インナチューブ204の側壁であってノズル410, 420, 430, 440に対向した位置、すなわち予備室201aとは180度反対側の位置に形成された貫通孔であり、例えば、鉛直方向に細長く開設されたスリット状の貫通孔である。そのため、ノズル410, 420, 430, 440のガス供給孔410a, 420a, 430a, 440aから処理室201内に供給され、ウエハ200の表面上を流れたガス、すなわち、残留するガス（残ガス）は、排気孔204aを介してインナチューブ204とアウトチューブ203との間に形成された隙間からなる排気路206内に流れる。そして、排気路206内へと流れたガスは、排気管231内に流れ、処理炉202外へと排出される。

[0033] 排気孔204aは、複数のウエハ200と対向する位置（好ましくはポート217の上部から下部と対向する位置）に設けられており、ガス供給孔410a, 420a, 430a, 440aから処理室201内のウエハ200の近傍に供給されたガスは、水平方向、すなわちウエハ200の表面と平行方向に向かって流れた後、排気孔204aを介して排気路206内へと流れる。すなわち、処理室201に残留するガスは、排気孔204aを介してウエハ200の主面に対して平行に排気される。なお、排気孔204aはスリ

ット状の貫通孔として構成される場合に限らず、複数個の孔により構成されていてもよい。

[0034] マニホールド209には、処理室201内の雰囲気気を排気する排気管231が設けられている。排気管231には、上流側から順に、処理室201内の圧力を検出する圧力検出器（圧力検出部）としての圧力センサ245、APC（Auto Pressure Controller）バルブ231a、真空排気装置としての真空ポンプ246が接続されている。APCバルブ231aは、真空ポンプ246を作動させた状態で弁を開閉することで、処理室201内の真空排気および真空排気停止を行うことができ、更に、真空ポンプ246を作動させた状態で弁開度を調節することで、処理室201内の圧力を調整することができる。主に、排気孔204a、排気路206、排気管231、APCバルブ231aおよび圧力センサ245により、排気系が構成される。なお、真空ポンプ246を排気系に含めて考えてもよい。

[0035] マニホールド209の下方には、マニホールド209の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシールキャップ219が設けられている。シールキャップ219は、マニホールド209の下端に鉛直方向下側から当接されるように構成されている。シールキャップ219は、例えばSUS等の金属材料により構成され、円盤状に形成されている。シールキャップ219の上面には、マニホールド209の下端と当接するシール部材としてのリング（不図示）が設けられている。シールキャップ219における処理室201の反対側には、ウエハ200を収容するボート217を回転させる回転機構267が設置されている。回転機構267の回転軸255は、シールキャップ219を貫通してボート217に接続されている。回転機構267は、ボート217を回転させることでウエハ200を回転させるように構成されている。シールキャップ219は、アウトチューブ203の外部に垂直に設置された昇降機構としてのボートエレベータ115によって鉛直方向に昇降されるように構成されている。ボートエレベータ115は、シールキャップ219を昇降させることで、ボート217およびボート217に収容された

ウエハ２００を、処理室２０１内外に搬送する搬送装置（搬送機構）として構成されている。

[0036] 基板支持具としてのポート２１７は、複数枚、例えば２５～２００枚のウエハ２００を、水平姿勢で、かつ、互いに中心を揃えた状態で鉛直方向に整列させて多段に支持するように、すなわち、間隔を空けて配列させるように構成されている。ポート２１７は、例えば石英やＳｉＣ等の耐熱性材料により構成される。ポート２１７の下部には、例えば石英やＳｉＣ等の耐熱性材料により構成される断熱板２１８が水平姿勢で多段（図示せず）に支持されている。

[0037] インナチューブ２０４内には温度検出器としての温度センサ２６３が設置されており、温度センサ２６３により検出された温度情報に基づきヒータ２０７への通電量を調整することで、処理室２０１内の温度が所望の温度分布となるように構成されている。温度センサ２６３は、ノズル４１０，４２０，４３０，４４０と同様にＬ字型に構成されており、インナチューブ２０４の内壁に沿って設けられている。

[0038] 図５に示すように、制御部（制御手段）であるコントローラ２８０は、ＣＰＵ（Central Processing Unit）２８０ａ、ＲＡＭ（Random Access Memory）２８０ｂ、記憶装置２８０ｃ、Ｉ／Ｏポート２８０ｄを備えたコンピュータとして構成されている。ＲＡＭ２８０ｂ、記憶装置２８０ｃ、Ｉ／Ｏポート２８０ｄは、内部バス２８０ｅを介して、ＣＰＵ２８０ａとデータ交換可能なように構成されている。コントローラ２８０には、例えばタッチパネル等として構成された入出力装置２８２が接続されている。

[0039] 記憶装置２８０ｃは、例えばフラッシュメモリ、ＨＤＤ（Hard Disk Drive）等で構成されている。記憶装置２８０ｃ内には、基板処理装置の動作を制御する制御プログラム、後述する半導体装置の製造方法の手順や条件などが記載されたプロセスレシピなどが、読み出し可能に格納されている。プロセスレシピは、後述する半導体装置の製造方法における各工程（

各ステップ)をコントローラ280に実行させ、所定の結果を得ることができるよう組み合わされたものであり、プログラムとして機能する。以下、このプロセスレシピ、制御プログラム等を総称して、単に、プログラムともいう。本明細書においてプログラムという言葉を用いた場合は、プロセスレシピ単体のみを含む場合、制御プログラム単体のみを含む場合、または、プロセスレシピおよび制御プログラムの組み合わせを含む場合がある。RAM 280bは、CPU280aによって読み出されたプログラムやデータ等が一時的に保持されるメモリ領域(ワークエリア)として構成されている。

[0040] I/Oポート280dは、上述のMFC312, 322, 332, 342, 512, 522, 532, 542、バルブ314, 324, 334, 344, 514, 524, 534, 544、圧力センサ245、APCバルブ231a、真空ポンプ246、ヒータ207、温度センサ263、回転機構267、ボートエレベータ115等に接続されている。

[0041] CPU280aは、記憶装置280cから制御プログラムを読み出して実行すると共に、入出力装置282からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置280cからレシピ等を読み出すように構成されている。CPU280aは、読み出したレシピの内容に沿うように、MFC312, 322, 332, 342, 512, 522, 532, 542による各種ガスの流量調整動作、バルブ314, 324, 334, 344, 514, 524, 534, 544の開閉動作、APCバルブ231aの開閉動作およびAPCバルブ231aによる圧力センサ245に基づく圧力調整動作、温度センサ263に基づくヒータ207の温度調整動作、真空ポンプ246の起動および停止、回転機構267によるボート217の回転および回転速度調節動作、ボートエレベータ115によるボート217の昇降動作、ボート217へのウエハ200の収容動作等を制御するように構成されている。

[0042] コントローラ280は、外部記憶装置(例えば、磁気テープ、フレキシブルディスクやハードディスク等の磁気ディスク、CDやDVD等の光ディスク、MO等の光磁気ディスク、USBメモリやメモ리카ード等の半導体メモ

り) 283に格納された上述のプログラムを、コンピュータにインストールすることにより構成することができる。記憶装置280cや外部記憶装置283は、コンピュータ読み取り可能な記録媒体として構成されている。以下、これらを総称して、単に、記録媒体ともいう。本明細書において記録媒体は、記憶装置280c単体のみを含む場合、外部記憶装置283単体のみを含む場合、または、その両方を含む場合がある。なお、コンピュータへのプログラムの提供は、外部記憶装置283を用いず、インターネットや専用回線等の通信手段を用いて行ってもよい。

[0043] (2) 基板処理工程

半導体装置(デバイス)の製造工程の一工程として、基板に対して金属含有ガスと第1の酸素含有ガスを供給して金属酸化膜を形成する成膜工程を行い、その後、エッチング工程を行う例について説明する。成膜工程およびエッチング工程は、上述した基板処理装置10の処理炉202を用いて実行される。以下の説明において、基板処理装置10を構成する各部の動作はコントローラ280により制御される。

[0044] なお、本明細書において「ウエハ」という言葉を用いた場合は、ウエハそのものを意味する場合や、ウエハとその表面に形成された所定の層や膜との積層体を意味する場合がある。本明細書において「ウエハの表面」という言葉を用いた場合は、ウエハそのものの表面を意味する場合や、ウエハ上に形成された所定の層等の表面を意味する場合がある。なお、本明細書において「基板」という言葉を用いた場合も、「ウエハ」という言葉を用いた場合と同義である。

[0045] (ウエハ搬入)

複数枚のウエハ200を処理室201内に搬入(ポートロード)する。具体的には、複数枚のウエハ200がポート217に装填(ウエハチャージ)されると、図3に示されているように、複数枚のウエハ200を支持したポート217は、ポートエレベータ115によって持ち上げられて処理室201内に搬入される。この状態で、シールキャップ219はOリングを介して

反応管 203 の下端開口を閉塞した状態となる。

[0046] (圧力調整および温度調整)

処理室 201 内が所望の圧力（真空度）となるように真空ポンプ 246 によって真空排気される。この際、処理室 201 内の圧力は、圧力センサ 245 で測定され、この測定された圧力情報に基づき、APCバルブ 231a がフィードバック制御される（圧力調整）。また、処理室 201 内が所望の温度となるようにヒータ 207 によって加熱される。この際、処理室 201 内が所望の温度分布となるように、温度センサ 263 が検出した温度情報に基づきヒータ 207 への通電量がフィードバック制御される（温度調整）。

続いて、回転機構 267 によるポート 217 およびウエハ 200 の回転を開始する。真空ポンプ 246 の稼働、ウエハ 200 の加熱および回転は、少なくともウエハ 200 に対する処理が完了するまでの間は継続して行われる。

[0047] [成膜工程]

ウエハ 200 上に、金属酸化膜として高誘電率酸化膜である ZrO 膜を形成するステップを実行する。

[0048] (TEMAZ ガス供給ステップ)

バルブ 314 を開き、ガス供給管 310 内に、TEMAZ ガスを流す。TEMAZ ガスは、MFC 312 により流量調整され、ノズル 410 のガス供給孔 410a から処理室 201 内に供給され、排気管 231 から排気される。このときウエハ 200 に対して、TEMAZ ガスが供給されることとなる。このとき同時にバルブ 514 を開き、ガス供給管 510 内に N₂ガスを流す。ガス供給管 510 内を流れた N₂ガスは、MFC 512 により流量調整される。N₂ガスはTEMAZ ガスと一緒に処理室 201 内に供給され、排気管 231 から排気される。このとき、ノズル 420, 430, 440 内へのTEMAZ ガスの侵入を防止するために、バルブ 524, 534, 544 を開き、ガス供給管 520, 530, 540 内に N₂ガスを流す。N₂ガスは、ガス供給管 320, 330, 340、ノズル 420, 430, 440 を介して処理

室 201 内に供給され、排気管 231 から排気される。

[0049] このとき、APCバルブ 231a を適正に調整して処理室 201 内の圧力を、例えば 20～500Pa の範囲内の圧力とする。本明細書において、20～500Pa は、20Pa 以上 500Pa 以下を示す。その他の数値範囲等においても同様である。MFC 312 で制御する TE MA Z ガスの供給流量は、例えば 0.1～3.0g/分の範囲内の流量とする。ウエハ 200 を TE MA Z に曝す時間、すなわちガス供給時間（照射時間）は、例えば 10～300 秒間の範囲内の時間とする。このときヒータ 207 の温度は、ウエハ 200 の温度が、例えば 150～300℃ の範囲内の温度となるような温度に設定する。TE MA Z ガスの供給により、ウエハ 200 上に Zr 含有層が形成される。Zr 含有層には、TE MA Z ガスに由来する有機物（炭素（C）、水素（H）、窒素（N）等）が残留元素としてわずかに残留する。

[0050] （残留ガス除去ステップ）

TE MA Z ガスを所定時間供給した後、バルブ 314 を閉じて、TE MA Z ガスの供給を停止する。このとき、排気管 231 の APCバルブ 231a は開いたままとして、真空ポンプ 246 により処理室 201 内を真空排気し、処理室 201 内に残留する未反応もしくは還元に寄与した後の TE MA Z ガスを処理室 201 内から排除する。このときバルブ 524, 534, 544 は開いたままとして、N₂ガスの処理室 201 内への供給を維持する。N₂ガスはパージガスとして作用し、処理室 201 内に残留する未反応もしくは還元に寄与した後の TE MA Z ガスを処理室 201 内から排除する効果を高めることができる。

[0051] （O₃ガス供給ステップ）

バルブ 324 を開き、ガス供給管 320 内に第 1 の酸素含有ガスである O₃ガスを流す。O₃ガスは、MFC 322 により流量調整され、ノズル 420 のガス供給孔 420a から処理室 201 内に供給され、排気管 231 から排気される。このとき、ウエハ 200 に対して O₃ガスが供給されることとなる。このとき同時にバルブ 524 を開き、ガス供給管 520 内に N₂ガス等の不活

性ガスを流す。ガス供給管 5 2 0 内を流れた N_2 ガスは、MFC 5 2 2 により流量調整され、 O_3 ガスと一緒に処理室 2 0 1 内に供給され、排気管 2 3 1 から排気される。なお、このとき、ノズル 4 1 0, 4 3 0, 4 4 0 内への O_3 ガスの侵入を防止するために、バルブ 5 1 4, 5 3 4, 5 4 4 を開き、ガス供給管 5 1 0, 5 3 0, 5 4 0 内に N_2 ガスを流す。 N_2 ガスは、ガス供給管 3 1 0, 3 3 0, 3 4 0、ノズル 4 1 0, 4 3 0, 4 4 0 を介して処理室 2 0 1 内に供給され、排気管 2 3 1 から排気される。

[0052] O_3 ガスを流すときは、APCバルブ 2 3 1 a を適正に調整して処理室 2 0 1 内の圧力を、例えば 5 0 ~ 5 0 0 Pa の範囲内の圧力とする。MFC 3 2 2 で制御する O_3 ガスの供給流量は、例えば 5 ~ 3 0 s l m の範囲内の流量とする。 O_3 ガスにウエハ 2 0 0 を晒す時間、すなわちガス供給時間（照射時間）は、例えば 1 0 ~ 3 0 0 秒間の範囲内の時間とする。このときのヒータ 2 0 7 の温度は、上述した TEMA Z ガス供給ステップと同様の温度とする。 O_3 ガスの供給により、ウエハ 2 0 0 上に形成された Z r 含有層が酸化され、Z r O 層が形成される。このとき、Z r O 層には、TEMA Z ガスに由来する有機物（炭素（C）、水素（H）、窒素（N）等）がわずかに残留する。

[0053] （残留ガス除去ステップ）

Z r O 層が形成された後、バルブ 3 2 4 を閉じ、 O_3 ガスの供給を停止する。そして、 O_3 ガス供給ステップ前の残留ガス除去ステップと同様の処理手順により、処理室 2 0 1 内に残留する未反応もしくは Z r O 層形成に寄与した後の O_3 ガスを処理室 2 0 1 内から排除する。

[0054] （所定回数実施）

上記したステップを順に行うサイクルを 1 回以上（所定回数（n 回）行うことにより、ウエハ 2 0 0 上に、所定の厚さの Z r O 膜を形成する。上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。このように、Z r O 膜を形成する場合は、TEMA Z ガスと O_3 ガスを互いに混合しないよう（時分割して）交互にウエハ 2 0 0 に対して供給する。

[0055] （アフターパージおよび大気圧復帰）

ガス供給管 510, 520, 530, 540 のそれぞれから N_2 ガスを処理室 201 内へ供給し、排気管 231 から排気する。 N_2 ガスはパージガスとして作用し、これにより処理室 201 内が不活性ガスでパージされ、処理室 201 内に残留するガスや副生成物が処理室 201 内から除去される（アフターパージ）。その後、処理室 201 内の雰囲気の不活性ガスに置換され（不活性ガス置換）、処理室 201 内の圧力が常圧に復帰される（大気圧復帰）。

[0056] （ウエハ搬出）

その後、ポートエレベータ 115 によりシールキャップ 219 が下降されて、反応管 203 の下端が開口される。そして、処理済ウエハ 200 がポート 217 に支持された状態で反応管 203 の下端から反応管 203 の外部に搬出（ポートアンロード）される。その後、処理済のウエハ 200 は、ポート 217 より取り出される（ウエハディスチャージ）。

[0057] 次に、処理室 201 内（処理容器内）等に付着した膜をエッチングする工程について、図 6 を参照しながら説明する。

[0058] （ポート搬入）

ウエハ 200 を装填しない状態で、ポート 217 を処理室 201 内に搬入（ポートロード）する。ポート 217 は、ポートエレベータ 115 によって持ち上げられて処理室 201 内に搬入される。この状態で、シールキャップ 219 は O リングを介して反応管 203 の下端開口を閉塞した状態となる。

[0059] （圧力調整および温度調整）

処理室 201 内（処理容器内）が所望の圧力（真空度）となるように真空ポンプ 246 によって真空排気される。この際、処理室 201 内の圧力は、圧力センサ 245 で測定され、この測定された圧力情報に基づき、APC バルブ 231 a がフィードバック制御される（圧力調整）。また、処理室 201 内（処理容器内）が所望の温度となるようにヒータ 207 によって加熱される。この際、処理室 201 内が所望の温度分布となるように、温度センサ 263 が検出した温度情報に基づきヒータ 207 への通電量がフィードバッ

ク制御される（温度調整）。真空ポンプ246の稼働、ヒータ207による処理室201内の加熱は、少なくともエッチング処理が完了するまでの間は継続して行われる。

[0060] [エッチング（クリーニング）工程]

処理室201内（処理容器内）等に付着した膜をエッチングして処理室201内（処理容器内）をクリーニングするステップA～ステップDを実行する。

[0061] <ステップA>

（高圧エッチングステップ）

バルブ334を開き、ガス供給管330内に COCl_2 ガスを流す。このとき、APCバルブ231aを適正に調整して処理室201内（処理容器）の圧力を所定圧力である第1の圧力P1まで高くして第1の圧力P1まで到達した後、速やかに COCl_2 ガスを排気しながら流す。 COCl_2 ガスは、MFC332により流量調整され、ノズル430のガス供給孔430aから処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、処理室201内（処理容器内）へ、第1の圧力で、 COCl_2 ガスが供給されることとなる。このとき同時にバルブ534を開き、ガス供給管530内に N_2 ガス等の不活性ガスを流す。ガス供給管530内を流れた N_2 ガスは、MFC532により流量調整され、 COCl_2 ガスと一緒に処理室201内に供給され、排気管231から排気される。なお、このとき、ノズル410、420、440内への COCl_2 ガスの侵入を防止するために、バルブ514、524、544を開き、ガス供給管510、520、540内に N_2 ガスを流す。 N_2 ガスは、ガス供給管310、320、340、ノズル410、420、440を介して処理室201内に供給され、排気管231から排気される。

[0062] COCl_2 ガスの供給により、処理室201内（処理容器）に付着したZrO膜の少なくとも一部と COCl_2 ガスとが反応して、処理室201から除去される。具体的には、ZrO膜の除去には、Zr原子に繋がる4つのOによるZr-O結合を切断する必要があるが、最表面における2つの結合はZr

—HあるいはZr—OHに終端されていることが考えられる。COCl₂ガスを処理室201に供給することで、ZrO表面のZr—HにCOCl₂ガスに由来するClラジカルが吸着してHClとして脱離し、ZrO表面のZr—OHにCOCl₂ガスに由来するClラジカルやCOラジカルが吸着してHClやCO_xとして脱離するような反応が考えられる。その後、COCl₂ガスが分解し続けて発生するClラジカルとCOラジカルはそれぞれZrO表面のZrとOと結合し、ZrCl_x、CO_x、Cl₂等を生じ、それらが処理室201から除去されることでエッチングが進行する。つまり、COCl₂ガスが熱分解して発生するCOラジカルとClラジカルにより、Zr—O結合が切断され、Zr—Cl結合およびCO_xが生成される。さらに、Clラジカルが残るZr—O結合が切断され、CO₂とZrCl₄が生成される。ZrO膜とCOCl₂ガスの反応では、反応遅延時間が存在すると考えられる。

[0063] ここで、CO_xは安定する状態に2種類あって、CO₂は700℃以下で安定して存在し、COは900℃以上で安定して存在する。本実施形態では、コントローラ280によりヒータ207を制御して、処理室201内を例えば、250～700℃であって、好ましくは550～650℃の範囲内の700℃以下の所定温度に加熱して、COCl₂ガスを活性化させ、CO₂として生成して除去する。なお、処理室201の内部又は外部にプラズマ発生装置を設置してCOCl₂ガスをプラズマ処理し、Clラジカルを処理室201で発生させるか又は処理室201に供給するような構成としてもよい。このとき、APCバルブ231aを閉じるか、処理に影響を及ぼさない程度に実質的に閉じ、COCl₂ガスを処理室201内に封じ込める。COCl₂ガスを封じ込めることにより、上述の反応遅延によるエッチングへの影響を少なくすることができる。なお、上述した第1の圧力P1は、例えば、1330～13300Paであって、好ましくは6500～13300Pa、より好ましくは10000～13300Paの範囲内の圧力とする。MFC332で制御するCOCl₂ガスの供給流量は、例えば1.0～5.0slmであって、好ましくは3.5～4.5slmの範囲内の流量とする。COCl₂ガスを処理

室201に供給する時間 t_1 （ COCl_2 ガス供給時間）は、例えば200～600秒間の範囲内の時間とする。なお、ここで、 COCl_2 ガスを供給中に、APCバルブ231aの開度を小さくするようにして、高圧エッチングステップの処理室201内（処理容器内）の排気流量を小さくするようにしてもよい。また、 COCl_2 ガスを供給中に、APCバルブ231aを全閉して、高圧エッチングステップの処理室201内（処理容器内）の排気を停止するようにしてもよい。このようにすることで、処理室201内の圧力を素早く高めることができ、また、ガスの流量を多くすることや、供給時間を長くすることと同様の効果を得ることができる。また、処理室201の上部の残渣を低減することができる。

[0064] （残留ガス除去ステップ）

所定時間、 COCl_2 ガスを処理室201（処理容器内）に供給した後、バルブ334を閉じて、 COCl_2 ガスの供給を停止する。APCバルブ231aを閉じるか、処理に影響を及ぼさない程度に実質的に閉じていた場合は、APCバルブ231aを開ける。そして、TEMAZガス供給ステップの残留ガス除去ステップと同様の処理手順により、処理室201内に残留する未反応もしくはZrO層の除去に寄与した後の COCl_2 ガスを処理室201内から排除する。

[0065] ＜ステップB＞

（表面酸化ステップ）

バルブ324を開き、ガス供給管320内に O_3 ガスを流す。 O_3 ガスは、MFC322により流量調整され、ノズル420のガス供給孔420aから処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、処理室201内（処理容器内）へ O_3 ガスが供給されることとなる。このとき同時にバルブ524を開き、ガス供給管520内に N_2 ガス等の不活性ガスを流す。ガス供給管520内を流れた N_2 ガスは、MFC522により流量調整され、 O_3 ガスと一緒に処理室201内に供給され、排気管231から排気される。なお、このとき、ノズル410、430、440内への O_3 ガスの侵入を防止

するために、バルブ514, 534, 544を開き、ガス供給管510, 530, 540内に N_2 ガスを流す。 N_2 ガスは、ガス供給管310, 330, 340、ノズル410, 430, 440を介して処理室201内に供給され、排気管231から排気される。

[0066] O_3 ガスを流すときは、APCバルブ231aを適正に調整して処理室201内（処理容器内）の圧力を、例えば500～1000Paの範囲内の圧力とする。MFC322で制御する O_3 ガスの供給流量は、例えば10～50slmの範囲内の流量とする。 O_3 ガスを処理室201に供給する供給時間は、所定時間である第1の時間 t_3 であって、例えば60～300秒間の範囲内の時間とする。このときのヒータ207の温度は、上述した高圧エッチングステップと同様の温度とする。

[0067] O_3 ガスの供給により、処理室201内壁やボート217等の表面を酸化する（トリートメントする）。また、高圧エッチングステップで生成された副生成物が再酸化される。

[0068] （残留ガス除去ステップ）

所定時間、 O_3 ガスを供給した後、バルブ324を閉じ、 O_3 ガスの供給を停止する。そして、TEMAZガス供給ステップの残留ガス除去ステップと同様の処理手順により、処理室201内に残留する未反応もしくはZrO膜と反応した後の O_3 ガスを処理室201内（処理容器内）から排除する。

[0069] （所定回数実施）

上記したステップA及びステップBを順に行うサイクルをそれぞれ1回以上（所定回数（ n 回））行う。上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。

[0070] <ステップC>

（低圧エッチングステップ）

バルブ334を開き、ガス供給管330内に $COCl_2$ ガスを流す。このとき、APCバルブ231aを適正に調整して、処理室201内（処理容器内）の圧力を、上述したステップA時の第1の圧力よりも低い第2の圧力 P_2

まで低下させ第2の圧力P2まで到達した後、 COCl_2 ガスを速やかに排気しながら流す。 COCl_2 ガスは、MFC332により流量調整され、ノズル430のガス供給孔430aから処理室201内に供給され、排気管231から排気される。つまり、処理室201内（処理容器内）へ、高圧エッチングステップ時よりも低い圧力で、 COCl_2 ガスが供給されることとなる。このとき同時にバルブ534を開き、ガス供給管530内に N_2 ガス等の不活性ガスを流す。ガス供給管530内を流れた N_2 ガスは、MFC532により流量調整され、 COCl_2 ガスと一緒に処理室201内に供給され、排気管231から排気される。なお、このとき、ノズル410、420、440内への COCl_2 ガスの侵入を防止するために、バルブ514、524、544を開き、ガス供給管510、520、540内に N_2 ガスを流す。 N_2 ガスは、ガス供給管310、320、340、ノズル410、420、440を介して処理室201内に供給され、排気管231から排気される。 COCl_2 ガスの供給により、処理室201内（処理室201内壁やボート217等）に付着した ZrO 膜であって、高圧エッチングステップでは除去されなかった ZrO 膜と反応して、 ZrCl_4 、 CO_2 等となって、処理室201から除去される。さらに、高圧エッチングステップにおける COCl_2 ガスの供給により ZrO 膜中に残留してしまった Cl （残留塩素）と反応し、 Cl が処理室201から除去される。

[0071] このとき、コントローラ280によりヒータ207を制御して、処理室201内を高圧エッチングステップと同様の温度に加熱して、 COCl_2 ガスを活性化させ、 CO_2 として生成して除去する。又は、高圧エッチングステップと同様に、処理室201の内部又は外部にプラズマ発生装置を設置して COCl_2 ガスをプラズマ処理し、 Cl ラジカルを処理室201で発生させるか又は処理室201に供給するような構成としてもよい。このとき、APCバルブ231aを閉じるか、処理に影響を及ぼさない程度に実質的に閉じ、 COCl_2 ガスを処理室201内に封じ込める。なお、上述した第2の圧力P2は、例えば、 $1 \sim 10000 \text{ Pa}$ であって、好ましくは $8000 \sim 10000$

P a の範囲内の圧力とする。M F C 3 3 2 で制御するC O C I₂ガスの供給流量は、例えば1. 0～5. 0 s l mであって、好ましくは3. 5～4. 5 s l mの範囲内の流量とする。C O C I₂ガスを処理室2 0 1 に供給する時間t₂ (C O C I₂ガス供給時間) は、例えば6 0～1 8 0秒間の範囲内の時間とする。なお、ここで、C O C I₂ガスを供給中に、A P Cバルブ2 3 1 aの開度を小さくするようにして、低圧エッチングステップの処理室2 0 1 内の排気流量を小さくするようにしてもよい。また、C O C I₂ガスを供給中に、A P Cバルブ2 3 1 aを全閉して、高圧エッチングステップの処理室2 0 1 内の排気を停止するようにしてもよい。このようにすることで、処理室2 0 1 内の圧力を素早く高めることができ、また、ガスの流量を多くすることや、供給時間を長くすることと同様の効果を得ることができる。また、処理室2 0 1 の上部の残渣を低減することができる。

[0072] (残留ガス除去ステップ)

所定時間、C O C I₂ガスを処理室2 0 1 に供給した後、バルブ3 3 4 を閉じて、C O C I₂ガスの供給を停止する。A P Cバルブ2 3 1 aを閉じるか、処理に影響を及ぼさない程度に実質的に閉じていた場合は、A P Cバルブ2 3 1 aを開ける。そして、T E M A Z ガス供給ステップの残留ガス除去ステップと同様の処理手順により、処理室2 0 1 内に残留する未反応もしくはZ r O層やC l の除去に寄与した後のC O C I₂ガスを処理室2 0 1 内（処理容器内）から排除する。

[0073] <ステップD>

(表面酸化ステップ)

バルブ3 2 4 を開き、ガス供給管3 2 0 内にO₃ガスを流す。O₃ガスは、M F C 3 2 2 により流量調整され、ノズル4 2 0 のガス供給孔4 2 0 aから処理室2 0 1 内に供給され、排気管2 3 1 から排気される。このとき、処理室2 0 1 内（処理容器内）へO₃ガスが供給されることとなる。このとき同時にバルブ5 2 4 を開き、ガス供給管5 2 0 内にN₂ガス等の不活性ガスを流す。ガス供給管5 2 0 内を流れたN₂ガスは、M F C 5 2 2 により流量調整され、

O₃ガスと一緒に処理室201内に供給され、排気管231から排気される。なお、このとき、ノズル410、430、440内へのO₃ガスの侵入を防止するために、バルブ514、534、544を開き、ガス供給管510、530、540内にN₂ガスを流す。N₂ガスは、ガス供給管310、330、340、ノズル410、430、440を介して処理室201内に供給され、排気管231から排気される。

[0074] O₃ガスを流すときは、APCバルブ231aを適正に調整して処理室201内（処理容器内）の圧力を、例えば500～1000Paの範囲内の圧力とする。MFC322で制御するO₃ガスの供給流量は、例えば10～50slmの範囲内の流量とする。O₃ガスを処理室201に供給する供給時間は、ステップB時の第1の時間t3よりも短い第2の時間t4であって、例えば30～150秒間の範囲内の時間とする。このときのヒータ207の温度は、上述した低圧エッチングステップと同様の温度とする。

[0075] O₃ガスの供給により、処理室201内壁（処理容器内壁）やポート217等の表面を酸化する（トリートメントする）。また、低圧エッチングステップで生成された副生成物が再酸化される。

[0076] （残留ガス除去ステップ）

所定時間、O₃ガスを供給した後、バルブ324を閉じ、O₃ガスの供給を停止する。そして、TEMAZガス供給ステップの残留ガス除去ステップと同様の処理手順により、処理室201内に残留する未反応もしくはZrO膜と反応した後のO₃ガスを処理室201内（処理容器内）から排除する。

[0077] （所定回数実施）

上記したステップC及びステップDを順に行うサイクルをそれぞれ1回以上（所定回数（m回））行う。上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。

[0078] すなわち、上記したステップA及びステップBを順に行うサイクルをそれぞれ1回以上（所定回数（n回））行った後で、ステップC及びステップDを順に行うサイクルをそれぞれ1回以上（所定回数（m回））行うことによ

り、処理室201内壁（処理容器内壁）やポート217等に付着したZrO膜を除去する。

[0079] 次に、残留塩素を低減するために後処理を行う。

[0080] （後処理ステップ）

エッチング原理と生成物のZr塩化物蒸気圧曲線から、エッチング後に、処理室201内（処理容器内）に塩素が残留している場合がある。塩素残留がある場合、次に行われる成膜工程に影響を与える恐れがある。そこで、処理室201内にH₂Oを導入して、残留する塩素を除去する。バルブ344を開き、ガス供給管340内にH₂Oを流す。H₂Oは、MFC342により流量調整され、ノズル440のガス供給孔440aから処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、処理室201内（処理容器）へH₂Oが供給されることとなる。このとき同時にバルブ544を開き、ガス供給管540内にN₂ガス等の不活性ガスを流す。ガス供給管540内を流れたN₂ガスは、MFC542により流量調整され、H₂Oと一緒に処理室201内に供給され、排気管231から排気される。なお、このとき、ノズル410、420、430内へのH₂Oの侵入を防止するために、バルブ514、524、534を開き、ガス供給管510、520、530内にN₂ガスを流す。N₂ガスは、ガス供給管310、320、330、ノズル410、420、430を介して処理室201内に供給され、排気管231から排気される。H₂Oの供給により、処理室201内に残留する塩素が除去される。

[0081] （残留ガス除去ステップ）

所定時間経過後、バルブ344を閉じ、H₂Oの供給を停止する。そして、前述のTEMAZガス供給ステップ後の残留ガス除去ステップと同様の処理手順により、処理室201内に残留するH₂Oを処理室201内から排除する。

[0082] （アフターパージおよび大気圧復帰）

ガス供給管510、520、530、540のそれぞれからN₂ガスを処理室201内へ供給し、排気管231から排気する。N₂ガスはパージガスとし

て作用し、これにより処理室201内が不活性ガスでパージされ、処理室201内に残留するガスや副生成物が処理室201内から除去される（アフターパージ）。その後、処理室201内の雰囲気の不活性ガスに置換され（不活性ガス置換）、処理室201内の圧力が常圧に復帰される（大気圧復帰）。

[0083] このように、処理室201内（処理容器内）をクリーニング（付着したZrO膜をエッチング）した後、成膜工程が行われる。成膜工程が所定回数行われた後、再度、メンテナンスとして、エッチング工程が行われる。

[0084] 図7（A）～図7（D）は、エッチング工程における表面酸化処理のメカニズムを示す図である。

[0085] 図7（A）及び図7（B）に示されているように、O₃ガスの供給により、COCl₂ガスの供給により生成されたZrCl_xのZr-Cl結合が切断され、Cl₂として除去されるとともに、ZrOに再酸化される。さらに、ZrO膜中に残留する有機物がO₃ガスと反応して、処理室201から除去される。例えば、ZrO膜中に残留する炭素（C）がO₃ガスと反応して、CO_xとなり、処理室201から除去される。このとき、膜の最表面は、図7（C）に示されているように、CO_xが脱離した後の炭素欠陥が存在するとともに、Zr-OおよびZr-Zrの弱い結合平衡状態が存在する。この状態は、エッチングに適した表面平衡状態であると考えられる。また、表面酸化処理の状態によりO₃ガスの供給時間が長すぎると図7（D）に示されているように過酸化になってしまう。

[0086] すなわち、表面酸化処理の最適化条件が存在し、表面酸化処理を行う際に、副生成物が付着することを抑制するような酸化（副生成物の再酸化）を行う。

[0087] 図8（A）は、上述したエッチング工程における表面酸化処理時間（O₃ガス供給時間）とエッチングレートとの関係を概略的に示す図である。

[0088] 図8（A）に示されているように、ステップBにおけるO₃ガス供給時間t₃の最適時間は約5分であると考えられる。また、図8（A）に示されてい

るように、ステップDにおける O_3 ガス供給時間 t_4 が1分、2分、3分の場合を比較すると、ステップDにおける O_3 ガス供給時間 t_4 の最適時間は約1分であると考えられる。つまり、ステップDにおける処理室201（処理容器）への O_3 ガスの供給時間を、ステップBにおける処理室201（処理容器）への O_3 ガスの供給時間よりも短くすることで、副生成物が付着することを抑制するように酸化処理を行っている。なお、ステップDにおける O_3 ガス供給時間 t_4 が1分より長いと過酸化となってしまう、エッチングレートが低くなってしまうと考えられる。また、ステップBの O_3 ガスの供給時間 t_3 は8分以上となると副生成物は劇的に少なくなることが分かっている。

[0089] また、例えばステップBにおける O_3 ガス供給時間 t_3 とステップDにおける O_3 ガス供給時間 t_4 をそれぞれ4分と1分とした場合に、それぞれ5分とした場合と比較してエッチング時間が29%程度短縮されたことが確認されている。

[0090] 図8（B）はエッチング工程における表面酸化処理時間（ O_3 ガス供給時間）と規格化されたエッチングレートとの関係を概略的に示す図である。図8（B）に示されているように、表面酸化処理時間と規格化されたエッチングレートは線形関係にあり、エッチングガスのガス種、圧力、流量等のエッチング条件により表面酸化処理の最適化条件が決定される。

[0091] つまり、上述したステップBにおける処理室201（処理容器）への O_3 ガスの供給量（曝露量）と、上述したステップDにおける処理室201（処理容器）への O_3 ガスの供給量とが、異なるようにすることで、エッチング時間を短縮しつつ、高誘電率酸化膜等の膜を効率的に除去することができる。なお、 O_3 ガスの供給量は、 O_3 ガスの濃度 $\times$ O_3 ガスの供給時間で表わすことができる。すなわち、ステップBとステップDにおいて、それぞれ1サイクル（ステップ）中の O_3 ガスの供給量（濃度 $\times$ 供給時間）として、濃度もしくは供給時間のいずれか一方または両方を調整することで、 O_3 ガスの供給量を異なるようにして、表面酸化処理の最適化を行う。上述したステップBとステップDでは、 O_3 ガスの供給時間を調整しているが、 O_3 ガスの濃度、あるいは O_3

ガスの濃度および供給時間の両方を調整して、表面酸化処理の最適化を図ってもよい。また、供給量とは、流量、時間、流量と時間の積のいずれかを用いてもよい。

[0092] 上述のように、エッチング工程を行うことにより、以下に示す1つまたは複数の効果を奏する。

[0093] (a) 高圧エッチングステップを行うことで、より速いエッチングレート（速度）で処理室201内壁（処理容器内壁）やポート217等に付着したZrO膜を除去することが可能となる。

(b) 低圧エッチングステップを行うことで、高圧エッチングステップ後にまだ残っているZrO膜中に、副生成物として残ってしまったエッチングガス由来の成分を除去することが可能となる。

(c) 高圧エッチングステップと低圧エッチングステップとを組み合わせ、圧力を変動させてエッチングを行うことにより、各圧力帯におけるエッチングの特性を得ることができ、より効率的にエッチングを行うことが可能となる。

(d) 高圧エッチングステップと低圧エッチングステップとの間に、表面酸化ステップを行うことにより、ZrO膜中に残留する有機物と反応して該有機物を除去し、処理室201内（処理容器内）の有機物汚染を防ぐことができる。

(e) 高圧エッチングステップと低圧エッチングステップとの間に、表面酸化ステップを行うことにより、ZrO膜中に残留する有機物と反応して該有機物を除去し、炭素欠陥を生成することができる。

(f) 高圧エッチングステップと低圧エッチングステップとの間に、表面酸化ステップを行うことにより、高圧エッチングステップで生成された副生成物を再酸化し、低圧エッチングステップで除去することができる。

(g) 高圧エッチングステップの後にステップBの表面酸化ステップを行い、低圧エッチングステップの後にステップBより処理時間の短いステップDの表面酸化ステップを行うことにより、過酸化防止と表面トリートメント

最適化ができる。

(h) 高圧エッチングステップ、表面酸化ステップ、低圧エッチングステップ、表面酸化ステップを順に行うことにより、上述した(a)～(g)の効果のうち複数の効果を得ることが可能となる。

(i) 高圧エッチングステップ、表面酸化ステップ、低圧エッチングステップ、表面酸化ステップを複数回繰り返すことにより、高い制御性をもって、処理室201内(処理容器内)に付着したZrO膜をエッチング(除去)して処理室201をクリーニングすることが可能となる。

(j) 高圧エッチングステップおよび低圧エッチングステップでは、COCl₂ガスを封じ込めることにより、ZrO膜とCOCl₂ガスとの反応遅延によるエッチングへの影響を少なくすることができる。

(k) 高圧(第1の圧力)と低圧(第2の圧力)のサイクルエッチングを行うことにより、高圧時にエッチングレートを高くすることができ、低圧時に副生成物を揮発させることが可能となる。このように、2段階でエッチングを行い、それをサイクリックに繰り返すことにより、エッチング効率を向上させることが可能となる。

[0094] <他の実施形態>

以上、本開示の実施形態を具体的に説明した。但し、本開示は上述の実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能である。

[0095] 例えば、図9に示されているように、上記したエッチング工程において、ステップA、ステップB、ステップC及びステップDを順にそれぞれ1回以上行うことにより、処理室201内に付着したZrO膜を除去するようにしてもよい。

[0096] また、上記したエッチング工程において、図10(A)に示されているように、低圧エッチングステップ(ステップC)後に高圧エッチングステップ(ステップA)を行うようにしてもよい。また、図10(B)に示されているように、高圧エッチングステップ(ステップA)を2回以上行った後、低

圧エッチングステップ（ステップC）を行うようにしてもよい。これにより、同じエッチングサイクルにおいて、単位時間のエッチング速度を向上させることが可能となる。また、図10（C）に示されているように、高圧エッチングステップ（ステップA）と低圧エッチングステップ（ステップC）の間に、高圧エッチングステップの最大圧力と低圧エッチングステップの最大圧力の中間の圧力P₃まで高くして圧力P₃に到達した後、速やかに排気しながらエッチングガスを流す中圧エッチングステップを1回以上行うようにしてもよい。これにより、同じエッチング膜厚において、エッチングガスの反応効率を向上させることが可能となる。また、図10（D）に示されているように、高圧エッチングステップ（ステップA）を1回行った後、低圧エッチングステップ（ステップC）を2回以上行うようにしてもよい。これにより、エッチング膜厚の微細制御ができ、膜表面トリートメントも可能となる。

[0097] また、上述の実施形態では、エッチングしようとする高誘電率酸化膜としてZrO膜を例示しているが、これに限らず、ZrOの結合エネルギーより低い、又はZr塩化物の蒸気圧より高い酸化物（混合酸化物を含む）であればよい。例えば、高誘電率酸化物としてZrO_y、HfO_y、Al_xO_y、HfSi_xO_y、HfAl_xO_y、ZrSiO_y、ZrAlO_y、Ti_xO_y、Ta_xO_y（x及びyは0より大きい整数又は小数である。）が用いられた場合にも同様に適用可能である。すなわち、ジルコニウム酸化膜、ハフニウム酸化膜、アルミニウム酸化膜、チタン酸化膜、タンタル酸化膜およびそれらの複合膜にも適用可能である。

[0098] また、上述の実施形態では、高誘電率酸化膜が付着した処理室（処理容器）のエッチングについて説明したが、高誘電率酸化膜以外の酸化膜が付着した処理室のエッチングにも用いることができる。ここで、酸化膜は、例えば、SiO膜、GeO膜等がある。また、SiON膜の様な酸窒化膜が形成された処理室のエッチングにも適用できる場合がある。また、SiOC膜、SiOCN膜等の酸素と炭素を含む膜が付着した処理室をエッチングする場合

にも適用できる場合がある。好ましくは、 $X-O$ 結合を有する膜に適用することができる。ここで、 X は、 Si 、 Ge または、金属元素(Zr 、 Hf 、 Al 、 Ti 、 Ta 、 Mo 、 W)等である。好ましくは遷移元素の酸化膜である。金属酸化膜や、遷移元素の酸化膜であれば、処理容器とのエッチングレートの違い、結合エネルギーの特性から、処理容器から付着した膜だけを容易にエッチングすることが可能となる。

[0099] また、上述の実施形態では、有機系原料として $TEMAZ$ を例示しているが、これに限らず、有機化合物であれば、その他の原料も適用可能である。例えば、テトラキスエチルメチルアミノハフニウム($Hf[N(CH_3)CH_2CH_3]_4$ 、 $TEMAH$)等の有機系 Hf 原料、トリメチルアルミニウム($(CH_3)_3Al$ 、 TMA)等の有機系 Al 原料、トリスジメチルアミノシラン($SiH(N(CH_3)_2)_3$ 、 $TDMAH$)等の有機系 Si 原料、テトラキスジメチルアミノチタン($Ti[N(CH_3)_2]_4$ 、 $TDMAH$)等の有機系 Ti 原料、ペンタキスジメチルアミノタンタル($Ta(N(CH_3)_2)_5$ 、 $PDMAH$)等の有機系 Ta 原料等も適用可能である。

[0100] また、上述の実施形態では、エッチングガスとしての塩素含有ガスとして、カルボニル基($>C=O$)を含むガスとして、 $COCl_2$ ガスを用いた例について記しているが、これに限るものではない。例えば、エッチングガスとして、ハロゲン(塩素、臭素、ヨウ素、フッ素)とカルボニル基($>C=O$)又はチオニル基($>S=O$)を含むガスを用いることができる。このようなガスとしては、例えば、 $COBr_2$ 、 COI_2 、 SOI_2 、 $SOCI_2$ 、 SO_2Cl_2 等がある。このようなガスは、 CO^* 、 SO^* 、 SO_2^* 等の強い還元作用を有するラジカルを生成することができ、膜中の酸素(O)原子を引き抜くことができる。また、エッチングガスとしては、好ましくは、カルボニル基やチオニル基を有するガスが用いられる。このような二重結合を有するガスであれば、一重結合部分の結合が容易に切れ、このようなラジカルが生成されやすい。例えば、 $COCl_2$ では、 CO^* と Cl_2 が生成され、 $SOCI_2$ では、 SO^* と Cl_2 が生成される。

- [0101] また、上述の実施形態では、成膜工程で、 O_3 ガスを使用する例を示しているが、これに限らず、酸素含有ガスであれば、その他の原料も適用可能である。例えば、 O_2 、 O_2 プラズマ、 H_2O 、 H_2O_2 、 N_2O 等も適用可能である。
- [0102] また、上述の実施形態では、表面酸化ステップで使用する酸化ガスとして、 O_3 を例示しているが、酸素含有ガスであれば、その他のガスも適用可能である。例えば、 O_2 、 O_2 プラズマ、 H_2O 、 H_2O_2 、 N_2O 等も適用可能である。
- [0103] また、上述の実施形態では、後処理ステップで使用する改質ガス、 H_2O を例示しているが、エッチングガスに含まれるハロゲン元素と反応する元素を含むガスであれば、その他のガスも適用可能である。例えば、 H_2O_2 、 H_2 、 NH_3 等も適用可能である。
- [0104] また、上述の実施形態では、表面酸化ステップで使用する酸化ガスとして O_3 を例示し、後処理ステップで使用する改質ガスとして H_2O を例示しているが、これに限らず、酸素含有ガスであって、かつエッチングガスに含まれるハロゲン元素と反応する元素を含むガスであれば、両ステップで同じガスを用いてもよい。例えば、 H_2O 、 H_2O_2 等を両ステップで用いることも可能である。
- [0105] これらの各種薄膜の形成に用いられるプロセスレシピ（処理手順や処理条件等が記載されたプログラム）は、基板処理、クリーニング処理等の内容（形成する薄膜の膜種、組成比、膜質、膜厚、処理手順、処理条件等）に応じて、それぞれ個別に用意する（複数用意する）ことが好ましい。そして、基板処理、クリーニング処理等を開始する際、基板処理、クリーニング処理等の内容に応じて、複数のプロセスレシピ、クリーニングレシピ等の中から、適正なプロセスレシピ、クリーニングレシピ等を適宜選択することが好ましい。具体的には、基板処理、クリーニング処理等の内容に応じて個別に用意された複数のプロセスレシピ、クリーニングレシピ等を、電気通信回線や当該プロセスレシピ、クリーニングレシピ等を記録した記録媒体（外部記憶装置283）を介して、基板処理装置が備える記憶装置280c内に予め格納（インストール）しておくことが好ましい。そして、基板処理を開始する際

、基板処理装置が備えるCPU280aが、記憶装置280c内に格納された複数のプロセスレシピ、クリーニングレシピ等の中から、基板処理の内容に応じて、適正なプロセスレシピ、クリーニングレシピ等を適宜選択することが好ましい。このように構成することで、1台の基板処理装置で様々な膜種、組成比、膜質、膜厚の薄膜を汎用的に、かつ、再現性よく形成できるようになる。また、オペレータの操作負担（処理手順や処理条件等の入力負担等）を低減でき、操作ミスを回避しつつ、基板処理を迅速に開始できるようになる。

[0106] また、本開示は、例えば、既存の基板処理装置のプロセスレシピ、クリーニングレシピ等を変更することでも実現できる。プロセスレシピ、クリーニングレシピ等を変更する場合は、本開示に係るプロセスレシピ、クリーニングレシピ等を電気通信回線や当該プロセスレシピ、クリーニングレシピ等を記録した記録媒体を介して既存の基板処理装置にインストールしたり、また、既存の基板処理装置の入出力装置を操作し、そのプロセスレシピ、クリーニングレシピ等自体を本開示に係るプロセスレシピ、クリーニングレシピ等に変更したりすることも可能である。

符号の説明

[0107] 10…基板処理装置、202…処理炉、280…コントローラ、200…ウエハ（基板）、201…処理室

請求の範囲

- [請求項1] （a）酸化膜が付着した処理容器内へ、第1の圧力下で、塩素含有ガスを供給する工程と、
- （b）前記処理容器内を排気する工程と、
- （c）前記処理容器内へ酸素含有ガスを供給する工程と、
- （d）前記処理容器内を排気する工程と、
- （e）前記処理容器内へ、前記第1の圧力より低い第2の圧力下で、前記塩素含有ガスを供給する工程と、
- （f）前記処理容器内を排気する工程と、
- （g）前記処理容器内へ前記酸素含有ガスを供給する工程と、
- （h）前記処理容器内を排気する工程と、
- をそれぞれ1回以上行い、（c）における前記酸素含有ガスの供給量と、（g）における前記酸素含有ガスの供給量とを、異ならせて、前記処理容器内に付着した前記酸化膜を除去するクリーニング方法。
- [請求項2] （g）における前記酸素含有ガスの供給量を、（c）における前記酸素含有ガスの供給量よりも小さくする請求項1に記載のクリーニング方法。
- [請求項3] （g）における前記酸素含有ガスの供給時間を、（c）における前記酸素含有ガスの供給時間よりも短くする請求項1に記載のクリーニング方法。
- [請求項4] （a）～（d）を所定回数繰り返し行った後に、（e）～（h）を所定回数繰り返し行う請求項1に記載のクリーニング方法。
- [請求項5] （e）～（h）を行った後に、（a）～（d）を行う請求項1に記載のクリーニング方法。
- [請求項6] （a）～（d）を2回以上繰り返し行った後に、（e）～（h）を行う請求項1に記載のクリーニング方法。
- [請求項7] （a）～（d）を行った後に、（e）～（h）を2回以上繰り返し行う請求項1に記載のクリーニング方法。

- [請求項8] (a) と (e) の間で、前記処理容器内へ、前記第 1 の圧力と前記第 2 の圧力の間、第 3 の圧力下で、前記塩素含有ガスを供給する工程を行う請求項 1 に記載のクリーニング方法。
- [請求項9] 前記塩素含有ガスは、C 又は S を含む請求項 1 に記載のクリーニング方法。
- [請求項10] 前記塩素含有ガスは、二重結合を有する請求項 1 に記載のクリーニング方法。
- [請求項11] 前記塩素含有ガスは、 COC l_2 および SOC l_2 の内少なくともいずれかを含む請求項 1 に記載のクリーニング方法。
- [請求項12] (a) の前記塩素含有ガスの供給中に前記処理容器内の排気流量を小さくする、または、(e) の前記塩素含有ガスの供給中に前記処理容器内の排気流量を小さくする請求項 1 に記載のクリーニング方法。
- [請求項13] (a) および (e) では、前記塩素含有ガスを活性化させる請求項 1 に記載のクリーニング方法。
- [請求項14] 前記酸素含有ガスは、 O_2 、 O_2 プラズマ、 H_2O 、 H_2O_2 、 N_2O および O_3 のうち少なくともいずれかを含む請求項 1 に記載のクリーニング方法。
- [請求項15] 前記酸化膜は、高誘電率酸化膜である請求項 1 に記載のクリーニング方法。
- [請求項16] 処理容器に収容した基板上に酸化膜を形成する工程と、
前記処理容器内に付着した前記酸化膜を除去する工程と、
を有し、前記酸化膜を除去する工程では、
(a) 前記酸化膜が付着した前記処理容器内へ、第 1 の圧力下で、塩素含有ガスを供給する工程と、
(b) 前記処理容器内を排気する工程と、
(c) 前記処理容器内へ酸素含有ガスを供給する工程と、
(d) 前記処理容器内を排気する工程と、
(e) 前記処理容器内へ、前記第 1 の圧力より低い第 2 の圧力下で

、前記塩素含有ガスを供給する工程と、

（f）前記処理容器内を排気する工程と、

（g）前記処理容器内へ前記酸素含有ガスを供給する工程と、

（h）前記処理容器内を排気する工程と、

をそれぞれ1回以上行い、（c）における前記酸素含有ガスの供給量と、（g）における前記酸素含有ガスの供給量とを、異ならせる半導体装置の製造方法。

[請求項17]

（a）酸化膜が付着した基板処理装置の処理容器内へ、第1の圧力下で、塩素含有ガスを供給する手順と、

（b）前記処理容器内を排気する手順と、

（c）前記処理容器内へ酸素含有ガスを供給する手順と、

（d）前記処理容器内を排気する手順と、

（e）前記処理容器内へ、前記第1の圧力より低い第2の圧力下で、前記塩素含有ガスを供給する手順と、

（f）前記処理容器内を排気する手順と、

（g）前記処理容器内へ前記酸素含有ガスを供給する手順と、

（h）前記処理容器内を排気する手順と、

をそれぞれ1回以上行い、（c）における前記酸素含有ガスの供給量と、（g）における前記酸素含有ガスの供給量とを、異ならせて、前記酸化膜を除去する手順をコンピュータにより前記基板処理装置に実行させるプログラム。

[請求項18]

基板を処理する処理容器と、

前記処理容器内に、塩素含有ガス及び酸素含有ガスを供給するガス供給系と、

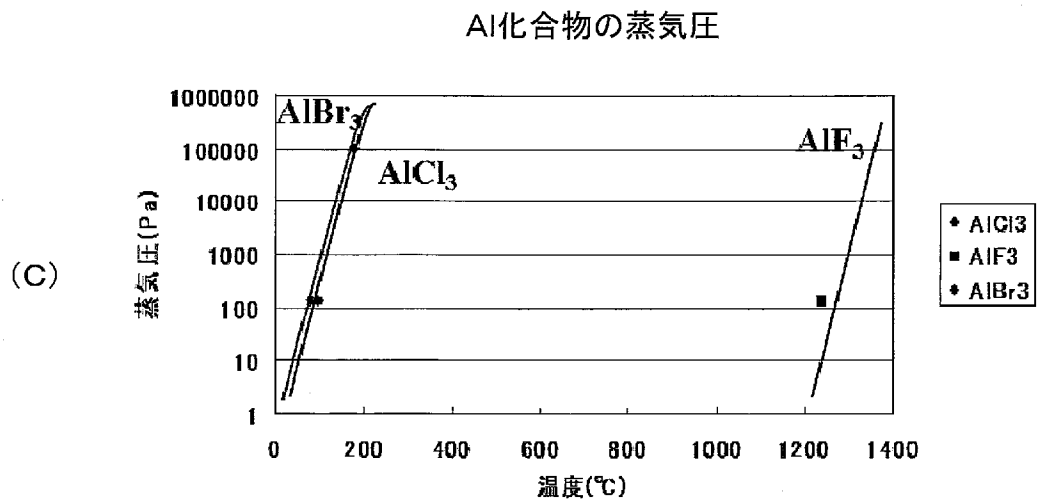
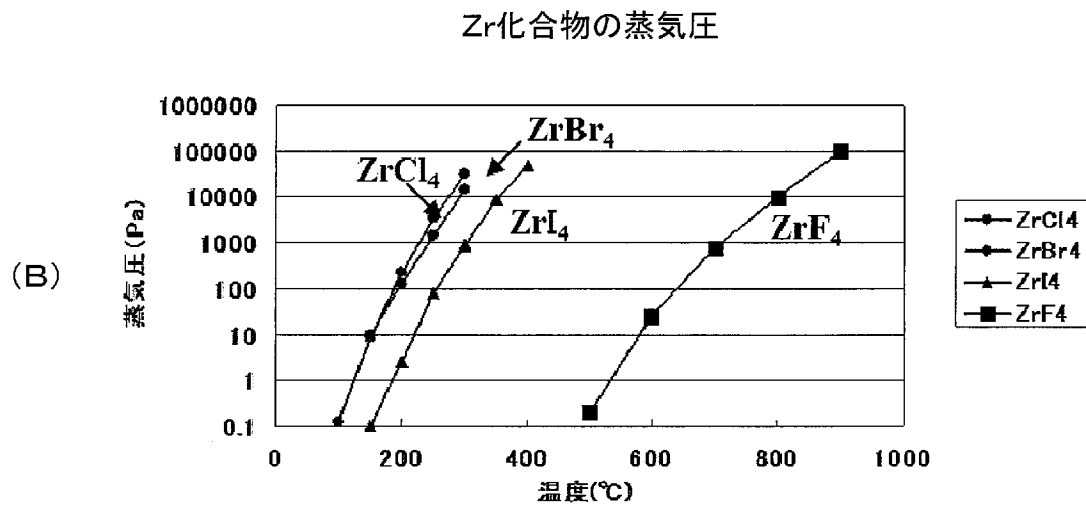
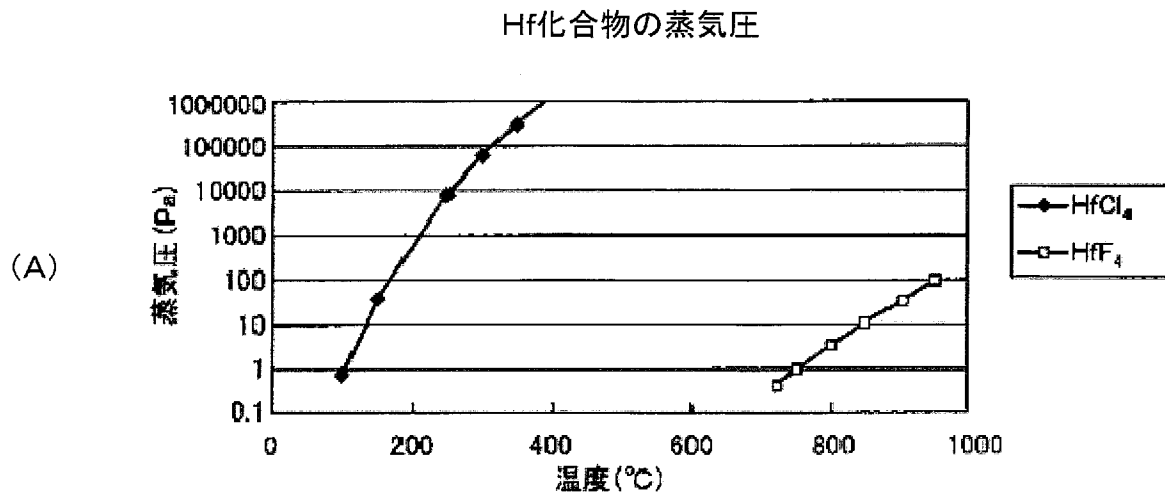
前記処理容器内の雰囲気気を排気する排気系と、

（a）酸化膜が付着した前記処理容器内へ、第1の圧力下で、前記塩素含有ガスを供給する処理と、（b）前記処理容器内を排気する処理と、（c）前記処理容器内へ前記酸素含有ガスを供給する処理と、

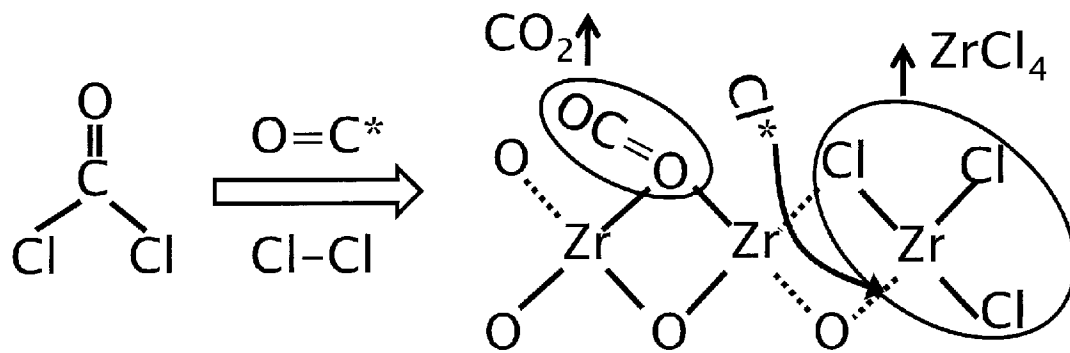
(d) 前記処理容器内を排気する処理と、(e) 前記処理容器内へ、前記第1の圧力より低い第2の圧力で、前記塩素含有ガスを供給する処理と、(f) 前記処理容器内を排気する処理と、(g) 前記処理容器内へ前記酸素含有ガスを供給する処理と、(h) 前記処理容器内を排気する処理と、をそれぞれ1回以上行い、(c)における前記酸素含有ガスの供給量と、(g)における前記酸素含有ガスの供給量とを、異ならせて、前記処理容器内に付着した前記酸化膜を除去するよう前記ガス供給系及び前記排気系を制御することが可能なように構成される制御部と、

を有する基板処理装置。

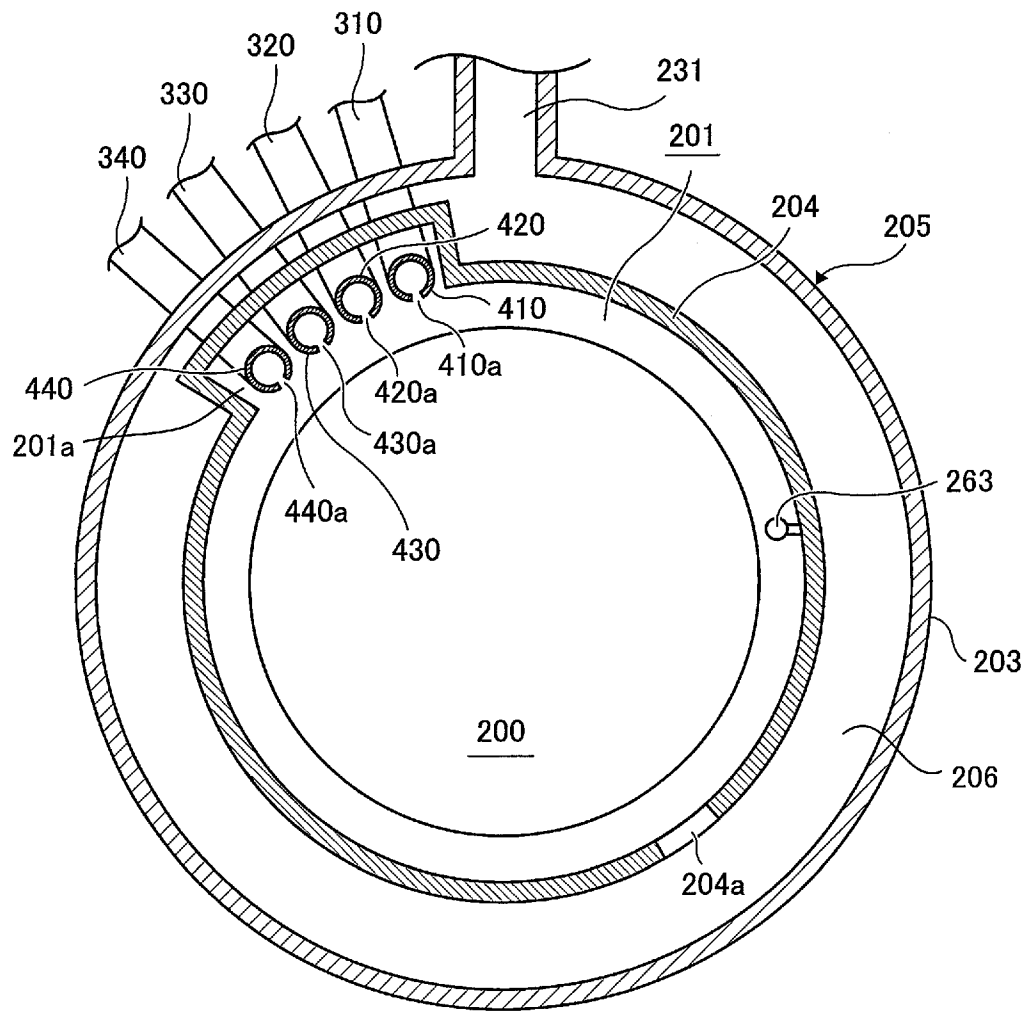
[図1]



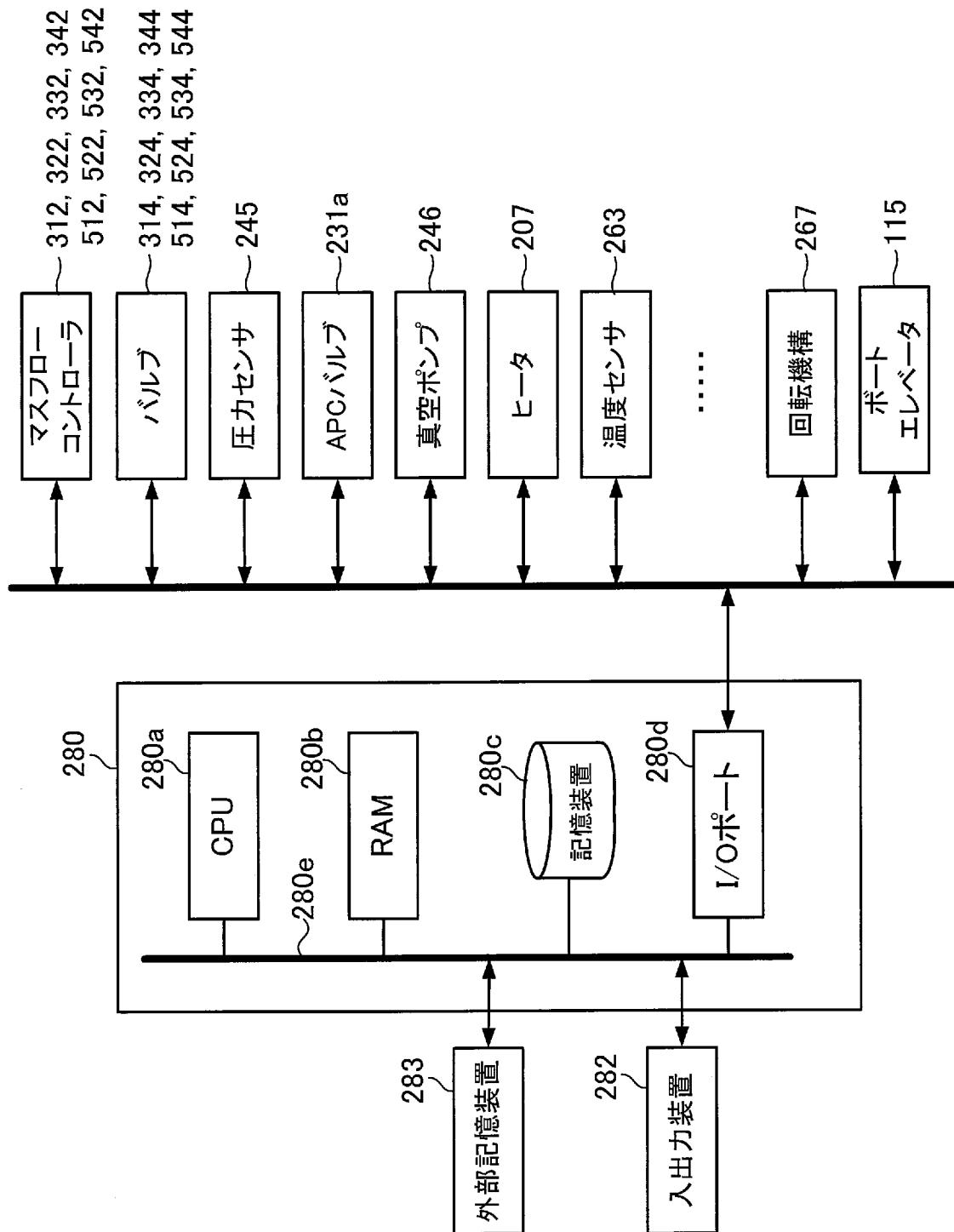
[図2]



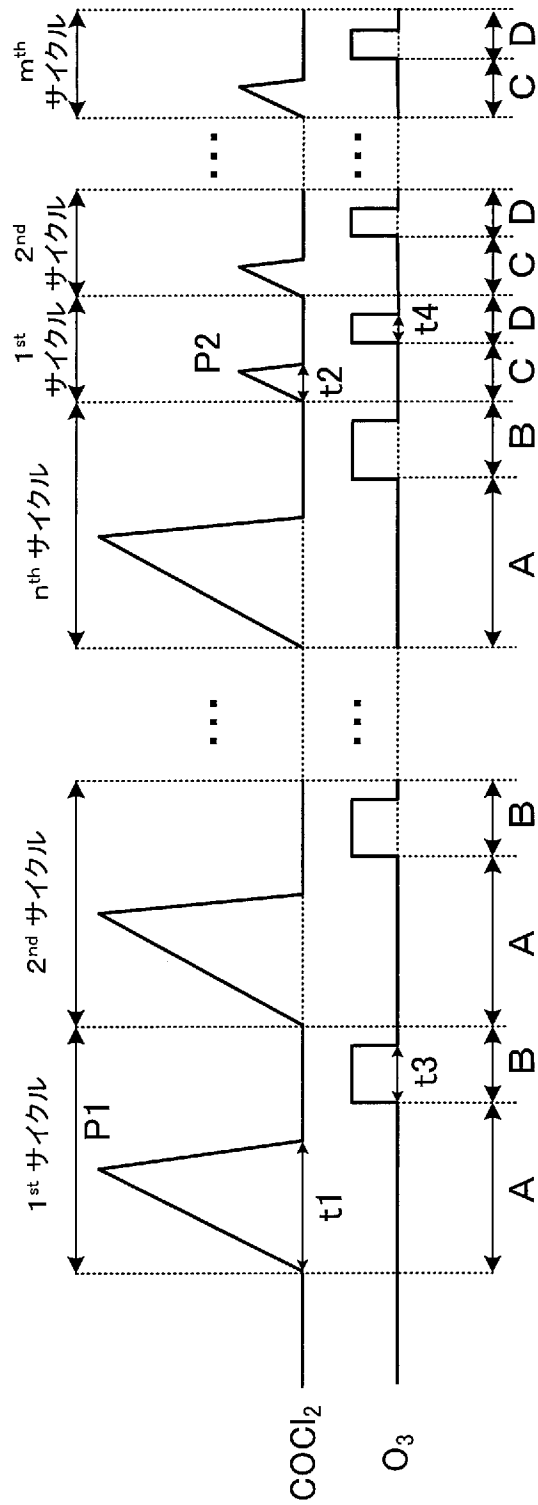
[図4]

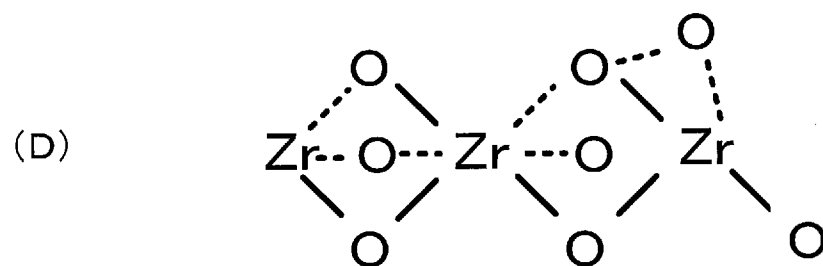


[図5]

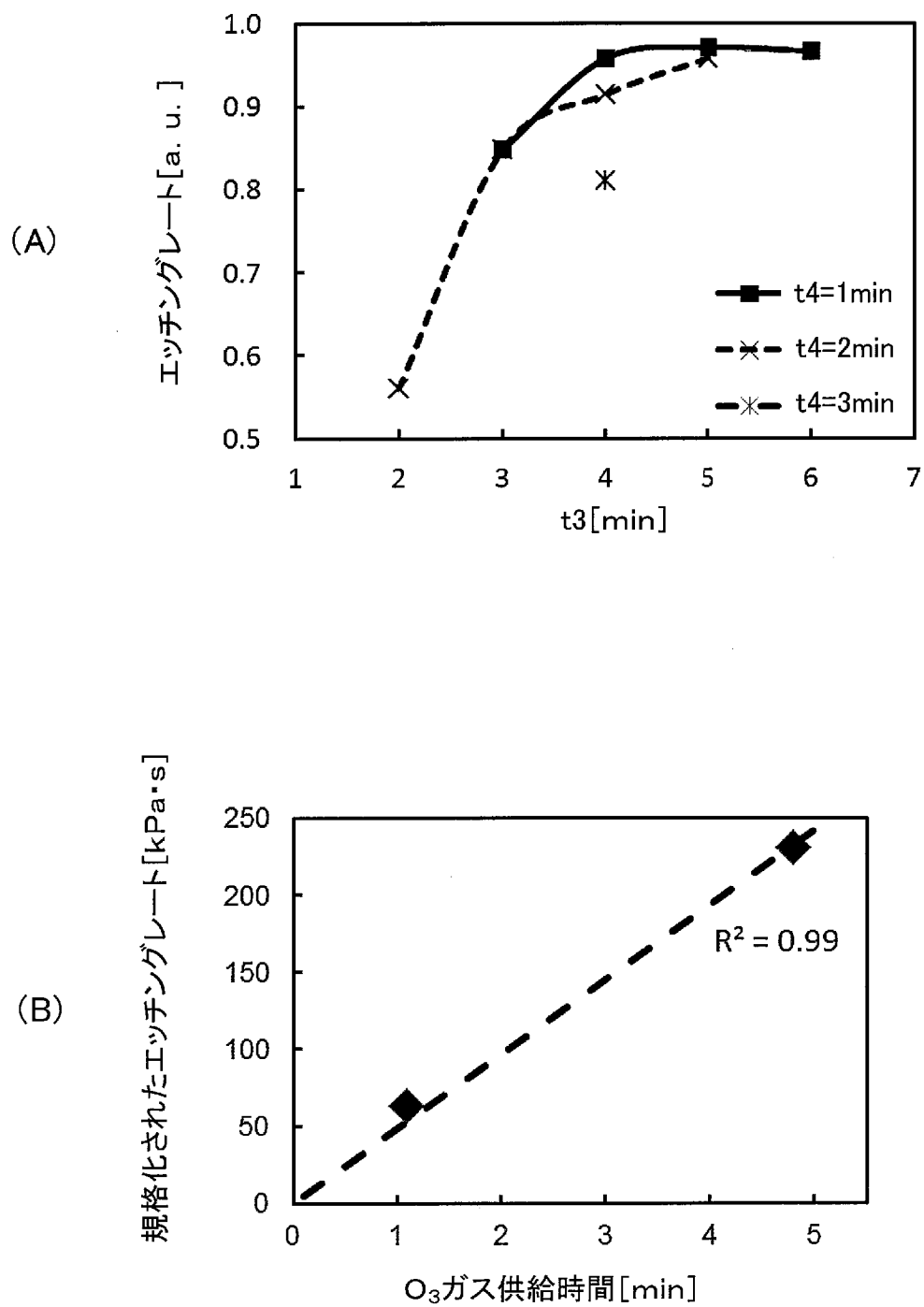


[図6]

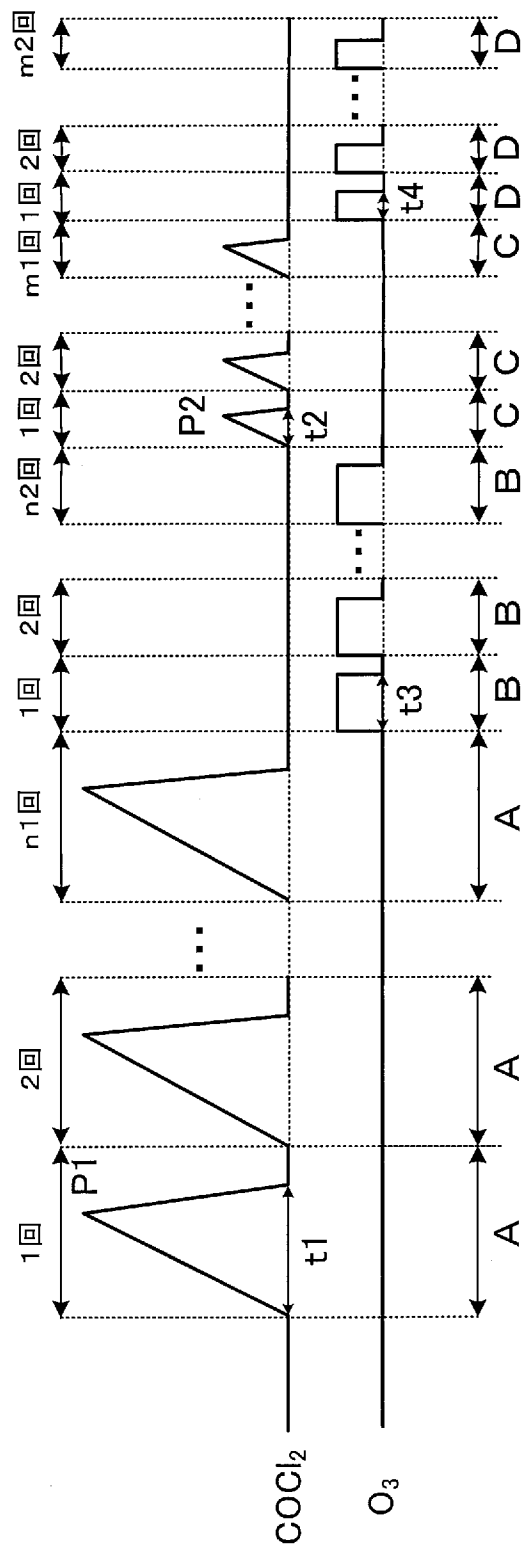




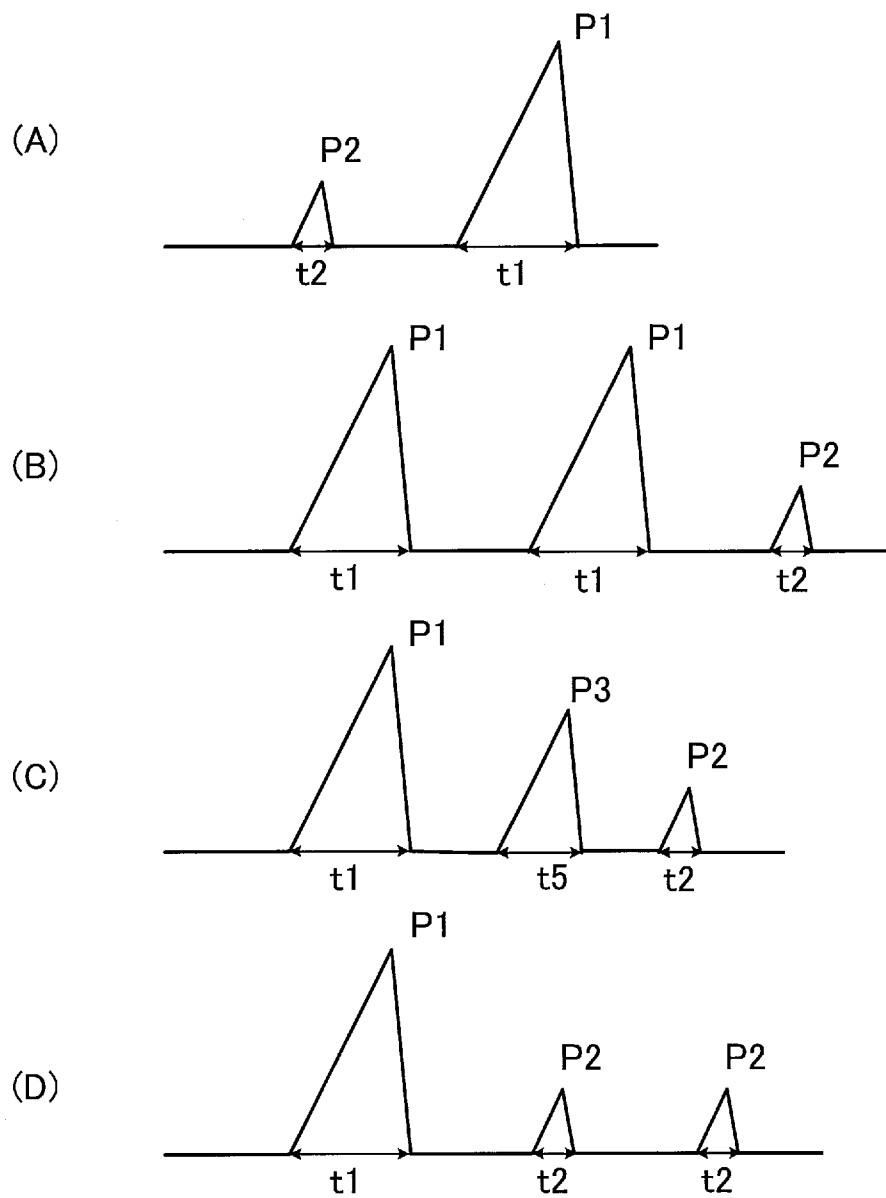
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/033886

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01L21/31(2006.01)i, C23C16/44(2006.01)i, H01L21/3065(2006.01)i,
H01L21/316(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01L21/31, C23C16/44, H01L21/3065, H01L21/316

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-11454 A (CANON INC.) 21 January 2016 (Family: none)	1-18
A	JP 2014-216540 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 17 November 2014 & KR 10-2014-0128250 A	1-18
A	JP 2013-229575 A (HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC.) 07 November 2013 & US 2013/0260566 A1 & KR 10- 2013-0111356 A	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 October 2019 (29.10.2019)

Date of mailing of the international search report
05 November 2019 (05.11.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/033886

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-72264 A (HITACHI HIGH-TECHNOLOGIES CORP.) 09 May 2016 (Family: none)	1-18
A	JP 2018-49896 A (HITACHI HIGH-TECHNOLOGIES CORP.) 29 March 2018 & US 2018/0082825 A1 & KR 10-2018- 0032153 A & TW 201812897 A	1-18
A	JP 2012-94903 A (HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC.) 17 May 2012 (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/31(2006.01)i, C23C16/44(2006.01)i, H01L21/3065(2006.01)i, H01L21/316(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/31, C23C16/44, H01L21/3065, H01L21/316

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 9 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-11454 A (キヤノン株式会社) 2016.01.21, (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2014-216540 A (東京エレクトロン株式会社) 2014.11.17, & KR 10-2014-0128250 A	1-18
A	JP 2013-229575 A (株式会社日立国際電気) 2013.11.07, & US 2013/0260566 A1 & KR 10-2013-0111356 A	1-18

☑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 1 0 . 2 0 1 9

国際調査報告の発送日

0 5 . 1 1 . 2 0 1 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宇多川 勉

5 0

3 1 2 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-72264 A (株式会社日立ハイテクノロジーズ) 2016.05.09, (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2018-49896 A (株式会社日立ハイテクノロジーズ) 2018.03.29, & US 2018/0082825 A1 & KR 10-2018-0032153 A & TW 201812897 A	1-18
A	JP 2012-94903 A (株式会社日立国際電気) 2012.05.17, (ファミリー なし)	1-18