

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7515560号
(P7515560)

(45)発行日 令和6年7月12日(2024.7.12)

(24)登録日 令和6年7月4日(2024.7.4)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 L 21/31 (2006.01)	H 0 1 L 21/31 B
H 0 1 L 21/316 (2006.01)	H 0 1 L 21/316 S
C 2 3 C 16/44 (2006.01)	C 2 3 C 16/44 J

請求項の数 17 (全20頁)

(21)出願番号	特願2022-209069(P2022-209069)	(73)特許権者	318009126
(22)出願日	令和4年12月26日(2022.12.26)		株式会社KOKUSAI ELECTRIC
(65)公開番号	特開2023-138317(P2023-138317 A)		東京都千代田区神田鍛冶町3丁目4番地
(43)公開日	令和5年10月2日(2023.10.2)	(74)代理人	110001519
審査請求日	令和5年3月23日(2023.3.23)		弁理士法人太陽国際特許事務所
(31)優先権主張番号	特願2022-44570(P2022-44570)	(72)発明者	小林 貴皓
(32)優先日	令和4年3月18日(2022.3.18)		富山県富山市八尾町保内二丁目1番地
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		株式会社KOKUSAI ELECTRIC内
		(72)発明者	中村 巖
			富山県富山市八尾町保内二丁目1番地
			株式会社KOKUSAI ELECTRIC内
		(72)発明者	原田 徹
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガスクリーニング方法、半導体装置の製造方法、基板処理方法、プログラム及び基板処理装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 処理室内に酸素含有ガスを供給せずに塩素含有ガスを供給して、汚染物質を構成する第1の金属元素を処理室から除去する工程と、
(b) 前記処理室内に前記酸素含有ガスを供給して、汚染物質を構成する第2の金属元素を前記処理室から除去する工程と、
を含み、
前記第1の金属元素は、Fe、Al、Cr、Ni、及びTiのうちの少なくとも1つを含み、
前記第2の金属元素は、Mg、Ca、及びNaのうちの少なくとも1つを含み、
前記工程(b)は、前記工程(a)の後に行われる、ガスクリーニング方法。

【請求項2】

(c) 前記処理室の内面、前記処理室内に配置された部品、及び前記処理室内に配置された、前記汚染物質を付着させるためのダミー基板のうちの少なくとも1つに対し、保護酸化膜を形成する工程を更に含み、
前記工程(c)は、前記工程(a)の前に行われる、請求項1に記載のガスクリーニング方法。

【請求項3】

前記工程(a)は、前記第1の金属元素を塩化し、気化して除去し、
前記工程(b)は、前記第2の金属元素を酸化し、気化して除去する、請求項1に記載

のガスクリーニング方法。

【請求項 4】

前記塩素含有ガスは、 HCl ガスと不活性ガスとを含む混合ガスである、請求項 1 に記載のガスクリーニング方法。

【請求項 5】

前記酸素含有ガスは、 O_2 ガスを含む、請求項 1 に記載のガスクリーニング方法。

【請求項 6】

前記工程 (b) は、前記工程 (a) の後に続けて行われる、請求項 1 に記載のガスクリーニング方法。

【請求項 7】

前記処理室の材質は、石英であり、

前記処理室に配置された、基板を支持するための部品の材質は、シリコン、石英、又は SiC である、請求項 1 に記載のガスクリーニング方法。

【請求項 8】

前記不活性ガスは、 N_2 及び Ar のうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 4 に記載のガスクリーニング方法。

【請求項 9】

前記工程 (a) 及び前記工程 (b) は、前記処理室内に、前記汚染物質を付着させるためのダミー基板を配置した状態で行われる、請求項 1 に記載のガスクリーニング方法。

【請求項 10】

前記工程 (b) では、前記処理室内に配置された部品をパッシブ酸化する酸素分圧となるように、前記酸素含有ガスを供給する、請求項 1 に記載のガスクリーニング方法。

【請求項 11】

前記工程 (a) 及び前記工程 (b) は、 $800^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ の間の処理温度で連続して行われる、請求項 1 に記載のガスクリーニング方法。

【請求項 12】

前記工程 (a) 及び前記工程 (b) は、複数回繰り返し行われる、請求項 1 に記載のガスクリーニング方法。

【請求項 13】

前記工程 (a) 及び前記工程 (b) は、前記処理室内で基板を酸化、拡散、アニールする処理の前に行われる、請求項 1 に記載のガスクリーニング方法。

【請求項 14】

第 1 の金属元素及び第 2 の金属元素を含む汚染物質を処理室から除去するガスクリーニング工程と、前記処理室内の基板に対して処理ガスを供給して、前記基板への処理を行う工程と、を有し、

前記第 1 の金属元素は、 Fe 、 Al 、 Cr 、 Ni 、及び Ti のうちの少なくとも 1 つを含み、

前記第 2 の金属元素は、 Mg 、 Ca 、及び Na のうちの少なくとも 1 つを含み、

前記処理室内をクリーニングする工程は、

(a) 前記処理室内に酸素含有ガスを供給せずに塩素含有ガスを供給して、前記第 1 の金属元素を除去する工程と、

(b) 前記処理室内に前記酸素含有ガスを供給して、前記第 2 の金属元素を除去する工程と、を含み、

前記工程 (b) は、前記工程 (a) の後に行われる、半導体装置の製造方法。

【請求項 15】

第 1 の金属元素及び第 2 の金属元素を含む汚染物質を処理室から除去するガスクリーニング工程と、前記処理室内の基板に対して処理ガスを供給して、前記基板への処理を行う工程と、を有し、

前記第 1 の金属元素は、 Fe 、 Al 、 Cr 、 Ni 、及び Ti のうちの少なくとも 1 つを含

10

20

30

40

50

み、

前記第2の金属元素は、Mg、Ca、及びNaのうちの少なくとも1つを含み、

前記処理室内をクリーニングする工程は、

(a) 前記処理室内に酸素含有ガスを供給せずに塩素含有ガスを供給して、前記第1の金属元素を除去する工程と、

(b) 前記処理室内に前記酸素含有ガスを供給して、前記第2の金属元素を除去する工程と、

を含み、

前記工程(b)は、前記工程(a)の後に行われる、基板処理方法。

【請求項16】

(a) 基板処理装置の処理室内に酸素含有ガスを供給せずに塩素含有ガスを供給して、汚染物質を構成する第1の金属元素を除去する手順と、

(b) 前記処理室内に前記酸素含有ガスを供給して、汚染物質を構成する第2の金属元素を除去する手順と、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であり、

前記第1の金属元素は、Fe、Al、Cr、Ni、及びTiのうちの少なくとも1つを含み、

前記第2の金属元素は、Mg、Ca、及びNaのうちの少なくとも1つを含み、

前記基板処理装置に、

前記手順(b)を、前記手順(a)の後に行わせる、プログラム。

【請求項17】

基板を収容する処理室と、

前記処理室に接続され、前記処理室内に処理ガス、塩素含有ガス、及び酸素含有ガスを供給可能に構成されたガス供給系と、

前記基板又は前記処理室を加熱するヒータと、

(a) 前記処理室内に前記酸素含有ガスを供給せずに前記塩素含有ガスを供給して、汚染物質を構成する、Fe、Al、Cr、Ni、及びTiのうちの少なくとも1つを含む第1の金属元素を除去する処理と、

(b) 前記処理(a)の後に、前記処理室内に前記酸素含有ガスを供給して、汚染物質を構成する、Mg、Ca、及びNaのうちの少なくとも1つを含む第2の金属元素を除去する処理と、を行わせるように前記ガス供給系と、前記ヒータと、を制御することが可能な制御部と、

を有する基板処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ガスクリーニング方法、半導体装置の製造方法、基板処理方法、プログラム及び基板処理装置に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置の製造工程の一工程として、基板への処理を行う前に、処理室内の汚染物質をクリーニングする工程が行われることがある(例えば、特許文献1参照)。

【0003】

特許文献1には、グラファイト製のノズルの内壁等が過剰にエッチングされることを防止しつつ、処理室内の部材に成膜されたSiC膜をガスクリーニングにより除去するクリーニング方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2013-58561号公報

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

処理室内に酸素含有ガスが存在する状態で行われるクリーニング方法では、処理室内の金属不純物は酸化されて、金属不純物のエッチングが起こりにくく、処理室内から金属不純物は除去されにくいおそれがある。その結果、基板の表面が金属不純物で汚染され、基板の表面上に形成される酸化膜の膜厚にムラが生じるおそれがある。

【0006】

本開示は、より均一な膜厚の膜を基板の表面上に成膜することができる技術を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本開示の一態様によれば、(a) 処理室内に酸素含有ガスを供給せずに塩素含有ガスを供給して、汚染物質を構成する第1の金属元素を前記処理室から除去する工程と、(b) 前記処理室内に前記酸素含有ガスを供給して、汚染物質を構成する第2の金属元素を前記処理室から除去する工程と、を含み、前記工程(b)は、前記工程(a)の後に行われる技術が提供される。

【発明の効果】

【0008】

本開示によれば、より均一な膜厚の膜を基板の表面上に成膜することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉202部分の縦断面図である。

【図2】図2は、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置のコントローラ121の概略構成図であり、コントローラ121の制御系をブロック図で示す図である。

【図3】図3は、本開示の実施形態のガスクリーニング処理のフローチャートである。

【図4】図4は、本開示の実施形態の基板処理装置が行う処理のフローチャートである。

【図5】図5は、元素と、標準電極電池、塩化物の標準生成エンタルピー、及び酸化物の標準生成エンタルピーとの関係を示す図である。

【図6】HClとN₂の混合ガスの積算フロー時間(時)に対する処理室内のアルミニウムの汚染(単位面積当たりの原子数)を示すグラフである。

【図7】HClとN₂の混合ガスの積算フロー時間(時)に対する膜厚レンジを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

<本開示の一態様>

以下、本開示の一態様について、主に、図1～図4を参照しながら説明する。なお、以下の説明において用いられる図面は、いずれも模式的なものであり、図面に示される、各要素の寸法の関係、各要素の比率等は、現実のものとは必ずしも一致していない。また、複数の図面の相互間においても、各要素の寸法の関係、各要素の比率等は必ずしも一致していない。

【0011】

(1) 基板処理装置の構成

図1に示すように、処理炉202は温度調整器(加熱部)としてのヒータ207を有する。ヒータ207は円筒形状であり、保持板に支持されることにより垂直に据え付けられている。ヒータ207は、ガスを熱で活性化(励起)させる活性化機構(励起部)としても機能する。

【0012】

ヒータ207の内側には、ヒータ207と同心円状に反応管203及び均熱管209が配設されている。反応管203は、例えば石英(SiO₂)または炭化シリコン(SiC

10

20

30

40

50

）等の耐熱性材料により構成され、上端にガス供給路 233 が接続され、下端が開口した円筒形状に形成されている。反応管 203 の下方には、円盤状に形成され反応管 203 の下端開口を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 が SUS 等の金属材料によって構成される場合、シールキャップ 219 の上面には、例えば石英製の保護プレート 222 が設けられうる。シールキャップ 219 又は保護プレート 222 と反応管 203 との間には、シール部材としての Oリング 220 が設けられている。反応管 203 はヒータ 207 と同様に垂直に据え付けられている。主に、反応管 203 とシールキャップ 219 とにより処理容器 204 が構成され、処理容器 204 内に処理室 201 が形成される。処理室 201 の内壁を構成する反応管 203 等の材質には、溶融石英が一般的に用いられ、表面には合成石英等がコーティングされることが好ましい。処理室 201 は、基板としてのウエハ 200 を収容可能に構成されている。この処理室 201 内でウエハ 200 に対する処理が行われる。

10

【0013】

基板支持具としてのポート 217 は、シールキャップ 219 上に搭載され、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垂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 の材質は、例えばシリコン、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 が多段に支持されている。

20

【0014】

ガス供給路 233 は、ヒータ 207 の外にある下端から、反応管 203 内にガスを導入するための上下方向に延びる流路であり、反応管 203 の外側表面上に一体に設けられうる。ガス供給路 233 の上端は、反応管 203 の上部において複数の連通孔によって反応管 203 内部と連通する。反応管 203 の上部から連通孔を介して処理室 201 内にガス 229 が供給されうる。ガス供給路 233 の下端は、ガス供給管 232a～232c が直接或いは間接に接続される。供給路 233 の下端付近の水平部分は、ヒータ 224 により加熱されうる。

【0015】

ガス供給管 232a～232c には、ガス源 240a～240c が接続されており、ガス流の上流側から順に、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）241a～241c および開閉弁であるバルブ 243a～243c がそれぞれ設けられている。ガス供給管 232c のバルブ 243c よりも下流側には、ガス供給管 232d が接続され、ガス供給管 232b のバルブ 243b よりも下流側には、ガス供給管 232e が接続され、ガス供給管 232c のバルブ 243c よりも下流側には、ガス供給管 232d が接続されている。ガス供給管 232d、232e には、ガス流の上流側から順に、MFC 241d、241e、バルブ 243d、243e がそれぞれ設けられている。ガス供給管 232a～232e は、例えばステンレス（SUS）等の金属材料により構成されている。

30

【0016】

ガス源 240a からは、処理ガスとして、例えば、酸素（O）含有ガスである酸化ガスが、MFC 241a、バルブ 243a、ガス供給管 232a を介して水蒸気発生器 260 に供給される。酸化ガスは、酸素、オゾン、水、過酸化水素、等を用いることができる。

40

【0017】

ガス源 240b からは、水素元素を含むガス（水素含有ガス）が、MFC 241b、バルブ 243b、ガス供給管 232b を介して水蒸気発生器 260 に供給される。水素含有ガスは、水素（H₂）、水、過酸化水素等を用いることができる。

【0018】

水蒸気発生器 260 は、ガス供給管 232a 及び 232b からの酸化ガスと水素含有ガスを反応（燃焼）させて、水蒸気等の反応生成物をガス供給路 233 を通じて処理室 201 内へ供給する。なお、反応を処理室 201 内で起こさせる場合、水蒸気発生器 260

50

は必要ではない。

【0019】

ガス源240cからは、第1クリーニングガスとして、塩素含有ガスが、MFC241c、バルブ243c、ガス供給管232c、ガス供給路233を介して処理室201内へ供給される。塩素含有ガスとしては、例えば、塩化水素(HCl)ガス、塩化珪素(SiCl₄)ガス、塩素(Cl₂)ガス、ジクロロエチレン(DCE)ガス、三塩化ホウ素(BCl₃)ガス、三フッ化塩素(ClF₃)ガス等を用いることができる。なかでも、塩素含有ガスは、塩化水素(HCl)ガスであることが好ましい。塩素含有ガスがHClガスであれば、塩素含有ガスは炭素を含まないため、塩素含有ガス由来の炭素(C)が残留して不純物として基板に取り込まれることがない。更に、塩素含有ガスがHClガスであれば、保護酸化膜に対する金属不純物の選択比が高く、適度な強さのエッチング作用が得られる。第1クリーニングガスとしては、塩素含有ガスに加え、他のハロゲン含有ガスが利用できる。

10

【0020】

ガス源240dからは、第2クリーニングガスとして、酸素含有ガスが、MFC241d、バルブ243d、ガス供給管232d、ガス供給管232c、ガス供給路233を介して処理室201内へ供給される。この酸素含有ガスは、酸素、オゾン、水、過酸化水素、等を用いることができる。酸素含有ガスを、ガス供給管232aからの酸化ガスで代用する場合、ガス供給管232dは必須ではない。

【0021】

20

ガス源240eからは、不活性ガスが、MFC241e、バルブ243e、ガス供給管232e、ガス供給管232b、水蒸気発生器260、ガス供給路233を介して処理室201内へ供給される。不活性ガスは、パージガス、キャリアガス、希釈ガス等として作用する。不活性ガスとしては、窒素(N₂)ガス、アルゴン(Ar)ガス、ヘリウム(He)ガス、ネオン(Ne)ガス、キセノン(Xe)等の希ガス等が挙げられる。不活性ガスは、N₂ガス及びArガスのうちの少なくとも1つを含むことが好ましい。

【0022】

主に、ガス供給管232a、MFC241a、バルブ243aにより、第1処理ガス供給系(酸化ガス供給系)が構成される。主に、ガス供給管232b、MFC241b、バルブ243bにより、第2処理ガス供給系(水素含有ガス供給系)が構成される。主に、ガス供給管232c、MFC241c、バルブ243cにより、第1クリーニングガス供給系が構成される。主に、ガス供給管232d、MFC241d、バルブ243dにより、第2クリーニングガス供給系が構成される。主に、ガス供給管232e、MFC241e、バルブ243eにより、不活性ガス供給系が構成される。なお、ガス供給管232aのバルブ243aの下流側や、ガス供給管232cのバルブ243cの下流側にも、同様の不活性ガス供給系が設けられても良い。各ガス供給系は、ガス供給路233を介して処理室201に接続されており、それぞれ上記ガスを処理室201内に供給可能に構成されている。

30

【0023】

上述の各種供給系のうち、いずれか、或いは、全ての供給系は、後述する図2に示されるようにバルブ243a~243eやMFC241a~241e等が集積されてなる集積型供給システム248として構成されていてもよい。集積型供給システム248は、ガス供給管232a~232eのそれぞれに対して接続され、ガス供給管232a~232e内への各種ガスの供給動作、すなわち、バルブ243a~243eの開閉動作やMFC241a~241eによる流量調整動作等が、後述するコントローラ121によって制御されるように構成されている。集積型供給システム248は、モジュール構造を有し、ベースブロックに対してバルブ等のモジュール(機能ブロック)単位で着脱を行うことができ、集積型供給システム248のメンテナンス、交換、増設等を、モジュール単位で容易に行うことが可能のように構成されている。

40

【0024】

50

反応管 203 の側壁下方には、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 はヒータ 224 によって加熱されうる。排気管 231 には、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 および圧力調整器（圧力調整部）としての APC（Auto Pressure Controller）バルブ 244 を介して、排気装置としての真空ポンプ 246 が接続されうる。APC バルブ 244 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、圧力センサ 245 により検出された圧力情報に基づいて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ように構成されうる。主に、排気管 231、APC バルブ 244、及び圧力センサ 245 により、排気系が構成される。真空ポンプ 246 を排気系に含めて考えてもよい。

10

【0025】

シールキャップ 219 は、反応管 203 の外部に設置された昇降機構としてのポートエレベータ 115 によって垂直方向に昇降されるように構成されている。ポートエレベータ 115 は、シールキャップ 219 を昇降させることで、ウエハ 200 を処理室 201 内外に搬入および搬出（搬送）する搬送装置（搬送機構）として構成されている。

【0026】

反応管 203 の下方には、シールキャップ 219 を降下させポート 217 を処理室 201 内から搬出した状態で、反応管 203 の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシャッタ 219s が設けられうる。シャッタ 219s 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。シャッタ 219s の上面には、反応管 203 の下端と当接するシール部材としての O リング 220c が設けられている。シャッタ 219s の開閉動作（昇降動作や回動動作等）は、シャッタ開閉機構 115s により制御される。

20

【0027】

反応管 203 の上方のヒータ 207 には、反応管 203 とヒータ 207 との間の空間の雰囲気気を排気するための排気穴 226 が設けられている。排気穴 226 には、排気ダクト 227 が接続され、排気ダクト 227 の途中には送風機 228 が設けられている。送風機 228 により、反応管 203 とヒータ 207 との間の空間の雰囲気気が排気される。反応管 203 とヒータ 207 との間の空間の雰囲気気を排気することにより、反応管 203 内のポート 217 やウエハ 200 を、短時間で冷却することができる。

30

【0028】

反応管 203 内には、温度検出器としての温度センサ 221 が設置されうる。温度センサ 221 により検出された温度情報に基づきヒータ 207 への通電具合を調整することで、処理室 201 内の温度が所望の温度分布となる。温度センサ 221 は、反応管 203 の内壁に沿って設けられている。

【0029】

図 2 に示すように、制御部（制御手段）であるコントローラ 121 は、CPU（Central Processing Unit）121a、RAM（Random Access Memory）121b、記憶装置 121c、I/O ポート 121d を備えたコンピュータとして構成されている。RAM 121b、記憶装置 121c、I/O ポート 121d は、内部バス 121e を介して、CPU 121a 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 121 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 122 が接続されている。

40

【0030】

記憶装置 121c は、例えば、フラッシュメモリ、HDD（Hard Disk Drive）、SSD（Solid State Drive）等で構成されている。記憶装置 121c 内には、基板処理装置の動作を制御する制御プログラムや、後述する基板処理の手順や条件等が記載されたプロセスレシピ、クリーニングレシピ等が、読み出し可能に格納されている。プロセスレシピは、後述する基板処理における各手順をコントローラ 121 に実行させ、所定の結果を得ることができるように組み合わせられたものであり、プログラ

50

ムとして機能する。

【0031】

クリーニングレシピは、後述するクリーニング処理における各手順を、コントローラ121に実行させ、所定の結果を得ることができるように組み合わせられたものであり、プログラムとして機能する。以下、プロセスレシピ、クリーニングレシピ、制御プログラム等を総称して、単に、プログラムともいう。また、プロセスレシピやクリーニングレシピを、単に、レシピともいう。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、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、それらの両方を含む場合がある。RAM121bは、CPU121a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。

10

【0032】

I/Oポート121dは、上述のMFC241a～241e、バルブ243a～243e、圧力センサ245、APCバルブ244、真空ポンプ246、温度センサ221、ヒータ207、ヒータ224、送風機228、回転機構267、ポートエレベータ115、シャッタ開閉機構115s等に接続されている。

【0033】

CPU121aは、記憶装置121c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122からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置121cからレシピを読み出すことが可能なように構成されている。CPU121aは、読み出したレシピの内容に沿うように、MFC241a～241eによる各種ガスの流量調整動作、バルブ243a～243eの開閉動作、APCバルブ244の開閉動作および圧力センサ245に基づくAPCバルブ244による圧力調整動作、真空ポンプ246の起動および停止、温度センサ221に基づくヒータ207の温度調整動作、回転機構267によるポート217の回転および回転速度調節動作、ポートエレベータ115によるポート217の昇降動作、シャッタ開閉機構115sによるシャッタ219sの開閉動作等を制御することが可能なように構成されている。

20

【0034】

コントローラ121は、外部記憶装置123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。外部記憶装置123は、例えば、HDD等の磁気ディスク、CD等の光ディスク、MO等の光磁気ディスク、USBメモリ、SSD等の半導体メモリ等を含む。記憶装置121cや外部記憶装置123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という言葉を用いた場合は、記憶装置121c単体のみを含む場合、外部記憶装置123単体のみを含む場合、または、それら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123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。

30

【0035】

(2) 基板処理工程

上述の基板処理装置を用い、半導体装置の製造工程の一工程として、基板としてのウエハ200上に膜を形成する基板処理シーケンス例、すなわち、成膜シーケンス例について説明する。以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ121により制御される。

40

【0036】

本実施形態の成膜シーケンスでは、高温の処理容器204内のウエハ200を酸化剤に曝露して、ウエハ200の表面を熱酸化させ、シリコン酸化膜を形成する。

【0037】

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。本明細書

50

において「ウエハ上に所定の層を形成する」と記載した場合は、ウエハそのものの表面上に所定の層を直接形成することを意味する場合や、ウエハ上に形成されている層等の上に所定の層を形成することを意味する場合がある。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。

【0038】

(ウエハチャージおよびポートロード)

複数枚のSi製のウエハ200がポート217に装填(ウエハチャージ)されると、シャッタ開閉機構115sによりシャッタ219sが移動させられて、反応管203の下端開口が開放される(シャッタオープン)。その後、図1に示すように、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内へ搬入(ポートロード)される。シールキャップ219は最終的に、反応管203の下端を閉鎖する。

10

【0039】

(圧力調整および温度調整)

処理室201内、すなわち、ウエハ200が存在する空間が所望の圧力(真空度)となるように、真空ポンプ246によって真空排気(減圧排気)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244がフィードバック制御される。このとき、バルブ243eを開き、処理室201内を不活性ガスでパージしてもよい。また、処理室201内のウエハ200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221が検出した温度情報に基づきヒータ207への通電具合がフィードバック制御される。また、回転機構267によるウエハ200の回転を開始する。処理室201内の排気、ウエハ200の加熱および回転は、いずれも、少なくともウエハ200に対する処理が終了するまでの間は継続して行われる。

20

【0040】

(成膜ステップ)

処理容器204内のウエハ200に対して酸化剤となる酸化ガス等を供給する。具体的には、バルブ243a及び243bを開き、ガス供給管232a及びガス供給管232bから、酸化ガス及び水素含有ガスをそれぞれ水蒸気発生器260に供給する。水蒸気発生器260内で生じた水蒸気が処理室201内へ供給され、排気口231より排気される。基板が水蒸気に曝露されることによりパイロジェニック酸化(ウエット酸化)が行われる。なお、水蒸気以外の酸化ガスをガス供給管232dから処理室へ直接供給するドライ酸化が行われても良い。

30

【0041】

本ステップにおける処理条件としては、

酸化ガス供給流量：0.001～2slm

水素含有ガス供給流量：0.001～2slm

各ガス供給時間：1秒～1200分、好ましくは10～600分

処理温度：750～1250℃

処理圧力：1Pa～101kPaが例示される。

40

【0042】

なお、本明細書における「750～1250℃」のような数値範囲の表記は、下限値および上限値がその範囲に含まれることを意味する。よって、例えば、「750～1250℃」とは「750℃以上1250℃以下」を意味する。他の数値範囲についても同様である。

また、本明細書における処理温度とはウエハ200の温度または処理室201内の温度のことを意味し、処理圧力とは処理室201内の圧力のことを意味する。また、処理時間とは、その処理を継続する時間を意味する。これらは、以下の説明においても同様である。

【0043】

所望の厚さの酸化層が形成された後、バルブ243a、243cを閉じ、処理室201

50

内への酸化ガス等の供給を停止する。

【0044】

(降温および大気圧復帰)

成膜ステップが終了した後、ヒータ207や送風機228を制御して、所定の降温レートで所定の温度まで処理室内の温度を低下させる。このとき、またバルブ243eを開け、パージガスとしての不活性ガスを処理室201内へ供給し、排気口231から排気する、パージが行われても良い。また、APCバルブ244を制御して、処理室201内の圧力が常圧に復帰される(大気圧復帰)。

【0045】

(ボートアンロードおよびウエハディスチャージ)

ボートエレベータ115によりシールキャップ219が下降され、反応管203の下端が開口される。そして、処理済のウエハ200が、ボート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(ボートアンロード)される。ボートアンロードの後、シャッタ219sが移動させられ、反応管203の下端開口がシャッタ219sにより閉鎖される(シャッタクローズ)。処理済のウエハ200は、ボート217より取り出される(ウエハディスチャージ)。

【0046】

(3) 基板処理装置の処理室内におけるクリーニング

次に、図1～図4を参照して、本実施形態の基板処理装置におけるガスクリーニング技術について説明する。

【0047】

上述の基板処理装置は、その処理室内に汚染物質(例えば、金属不純物)を含む場合がある。汚染物質は、例えば、基板、処理室の内面(例えば、石英製の反応管203の内壁)の材質、処理室内に配置された部品(例えば、ボート217)の材質等に由来する。詳しくは、汚染物質は、第1の金属元素及び第2の金属元素を含む。本実施形態では、第1の金属元素は、Fe、Al、Cr、Ni、及びTiのうちの少なくとも1つを含み、第2の金属元素は、Mg、Ca、及びNaのうちの少なくとも1つを含む。

【0048】

石英中の金属不純物は熱によって拡散し、合成石英のコーティング層を通過して表面から蒸発しうる。石英製の部材に由来する金属不純物が、基板の表面上に形成しようとする酸化膜中に移動するおそれがある。シリコン基板の酸化は、 O_2 が酸化膜中を拡散してSi/SiO₂界面に到達することと界面から放出されたSi原子が酸化膜中を拡散することで進行するが、酸化膜中の不純物がこれらの拡散阻害又は冗長することがある。その結果、酸化膜中の金属不純物の存在の分布に応じて、酸化膜の膜厚にムラが生じ、この現象は酸化減速拡散又は酸化増速拡散と呼ばれる。そのため、処理室内の金属不純物の除去が求められている。

本実施形態では、汚染物質を処理室201から除去する。本明細書では、この処理を、ガスクリーニング処理と称する。

【0049】

本実施形態のガスクリーニング処理では、

処理室201内に酸素含有ガスを供給せずにハロゲン含有ガスを供給して、第1の金属元素を処理室201から除去するステップaと、

処理室201内に酸素含有ガスを供給して、第2の金属元素を処理室201から除去するステップbと、

処理室201の内面(例えば、反応管203の内壁)、処理室201内に配置された部品(例えば、ボート217)、及び処理室201内に配置された、汚染物質を付着させるためのダミー基板のうちの少なくとも1つに対し、保護酸化膜を形成するステップcとを含む。

ステップbは、ステップaの後に続けて行われる。ステップcは、ステップaの前に行われる。

【0050】

詳しくは、本実施形態のガスクリーニング処理は、図3に示すように、ステップc（「PYRO」ともいう。）を行った後、ステップa（「HCL/N₂ Clean」ともいう。）の後に続けてステップb（「O₂含有ガス」ともいう。）を含むサイクルを所定回数（n回、nは1以上の整数）行う。ステップa及びステップbは、処理室201内で基板を酸化、拡散、アニールする処理の前に行われることが好ましい。

【0051】

以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ121により制御される。

【0052】

（ポートロード）

シャッタ開閉機構115sによりシャッタ219sが移動させられて、反応管203の下端開口が開放される（シャッタオープン）。本実施形態では、その後、ダミー基板（図示せず）のみが配置されたポート217、すなわち、ウエハ200を装填しておらず、ダミー基板が配置されたポート217が、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。つまり、本実施形態では、ステップa及びステップbは、処理室内に、ダミー基板を配置した状態で行われる。

【0053】

ダミー基板は、汚染物質を付着させるための基板である。ダミー基板の材質は、特に限定されず、例えば、シリコン、石英、又はSiCである。ダミー基板は、汚染物質を含まず、ゲッタリングサイトを多く含むものが好ましい。例えば、ダミー基板は、シリコン基板の表面には、CVD（chemical vapor deposition）でPoly-Si膜を形成したものが用いられてもよい。ダミー基板は基板処理工程におけるウエハ200と同数配置されても良いが、ウエハ200より少なくても良い。

【0054】

（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。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。このとき、処理室201内の部材、すなわち、反応管203の内壁、ガス供給路233の表面や内部（内壁）、ポート217の表面等も、所望の温度に加熱される。処理室201内の温度が所望の温度に到達した後、後述するガスクリーニング処理が完了するまでの間は、その温度が一定に維持されるように制御する。ステップa及びステップbは、800℃～1300℃の間の処理温度で連続して行われることが好ましい。1300℃を超えるとウエハが反ったりスリップ転移が発生したりするが、1300℃以下であればそれらを防ぐことができる。また、800℃未満では、拡散係数の低下により金属不純物が表面に到達しにくく、塩化又は酸化されにくく、またそれが蒸発しにくく、クリーニング処理時間が非常に長くなるが、800℃以上であれば現実的な時間で処理ができる。

【0055】

（ガスクリーニング処理）

その後、ステップa～ステップcを実行する。

なお、ステップcが行われる前において、バルブ243a～243eは、閉じられている。

【0056】

[ステップc]

最初にステップcを行う。ステップcでは、処理室201の内面（例えば、反応管203の内壁）、処理室内に配置された部品（例えば、ポート217）、及び処理室201内に配置されたダミー基板に対し、保護酸化膜を形成する。

【0057】

保護酸化膜を形成する方法としては、周知のPyro酸化（パイロジェニック酸化）等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0058】

本実施形態では、上述の基板処理工程におけるパイロジェニック酸化と同様に、バルブ243a及び243bを開き、ガス供給管232a及びガス供給管232bから、酸化ガス及び水素含有ガスをそれぞれ水蒸気発生器260に供給する。水蒸気発生器260内で生じた水蒸気が処理室201内へ供給され、基板が水蒸気に曝露される。水素含有ガスは、MFC241bにより流量調整され、酸化ガスは、MFC241aにより流量調整される。このとき、バルブ243eを開き、処理室201内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。CPU121aは、バルブ243a及びバルブ243bを開いた時点から、所定時間経過すると、バルブ243a、243b、及びバルブ243eを閉じて、ステップcは終了する。

10

【0059】

ステップcを行うことによって、酸化ガス及び水素含有ガスを燃焼させて発生した水蒸気によって、SiやSiCの表面を酸化し、処理室201の内面（例えば、反応管203の内壁）、処理室内に配置された部品（例えば、SiC製のポート217）の表面、及び処理室内に配置されたダミー基板の表面を、酸化膜で覆われた状態にする。この酸化膜は、続くステップaにおいて塩素含有ガスによる過剰なエッチングから母材を保護する保護酸化膜として機能する。ステップcでは、反応管203のようなSiO₂のバルクの上には、追加の酸化膜を形成しない。ステップcは、in-situ、ex-situのどちらで行われてもよい。つまりダミー基板以外の部材に既に保護酸化膜が形成されているか保護酸化膜が不要な場合において、ダミー基板に対するステップcの処理は、別の装置で行われうる。

20

【0060】

[ステップa]

続いてステップaを行う。ステップaでは、処理室201内に酸素含有ガスを供給せずに塩素含有ガスを供給して、第1の金属元素を除去する。つまり、第1の金属元素を塩化し、気化して除去する。塩素含有ガスは、HClガスと不活性ガスとを含む混合ガスであることが好ましい。不活性ガスは、気化した金属塩化物の分圧を下げ、気化を促進し、排出中の凝華を抑制する。不活性ガスとして安価なN₂ガスが利用できる。なお、第1の金属元素は、酸化物を塩化物化する反応が、炭素の存在によって吸エルゴン反応から発エルゴン反応に変化する傾向がある。従って、既に酸化した第1の金属元素に対しては、DCE等の塩素及び炭素を含有するガスの併用が有効な場合がある。

30

【0061】

具体的に、本実施形態では、処理室201内に、塩素含有ガス及び不活性ガスを供給するとともに、酸素含有ガスを供給しない。詳しくは、バルブ243cを開き、ガス供給管232c内へ塩素含有ガスを流す。塩素含有ガスは、MFC241cにより流量調整され、ガス供給路233を介して処理室201内へ供給され、排気口231より排気される。このとき、バルブ243eを開き、処理室201内へ不活性ガス（N₂ガス）を供給する。バルブ243b及び243dは閉じたままである。CPU121aは、バルブ243cを開いた時点から、所定時間経過すると、バルブ243c及びバルブ243eを閉じて、ステップaは終了する。

【0062】

ステップaを行うことによって、真空排気された処理室201内の汚染物質のうち、第1の金属元素は塩素含有ガスと反応しやすく（すなわち、塩化しやすく）、揮発性の高い塩化物（例えば、AlCl₃等）が形成されやすい。この塩化物は、真空中において処理室201の内面等の表面から脱離しやすい（気化しやすい）。これにより、第1の金属元素は、処理室201の内面等の表面から除去される。ステップaは、10mm以上の厚さのある処理容器の本体内部から拡散によって表面に到達した第1の金属元素を、順次除去するため、他のステップb、cに比べ長い時間を要する場合がある。

40

【0063】

[ステップb]

続いてステップbを行う。

50

ステップbでは、処理室201内に酸素含有ガス（酸化ガス）を供給して、第2の金属元素を除去する。つまり、第2の金属元素を酸化し、気化して除去する。

酸素含有ガスは、 O_2 ガスであることが好ましい。

【0064】

ステップbでは、処理室201内に配置されたSiC製の部品をパッシブ酸化する酸素分圧（1Pa以上）となるように、酸素含有ガスを供給することが好ましい。SiCのパッシブ酸化とは、SiCがSiOとなつて蒸発するのではなく、SiO₂となつて保護膜を形成する状態のことである。また、ステップbの処理温度は、ステップaと同一とする

と温度調節の待ち時間がなくなり好ましいが、異ならせても良い

【0065】

具体的に、本実施形態では、バルブ243dを開き、ガス供給管232d内へ酸素含有ガスを流す。酸素含有ガスは、MFC241dにより流量調整され、ガス供給路233を通じて処理室201内へ供給され、排気口231より排気される。このとき、バルブ243eを開き、処理室201内へ不活性ガスが供給されてもよい。CPU121aは、バルブ243dを開いた時点から、所定時間経過すると、バルブ243d及びバルブ243eを閉じて、ステップbは終了する。

【0066】

ステップbを行うことによって、真空排気された処理室201内のうち、第2の金属元素は酸素含有ガスと反応しやすく（すなわち、酸化しやすく）、酸化物が形成されやすい。この酸化物は、真空中において処理室201の内面等の表面から脱離しやすい（気化しやすい）。これにより、酸化した第2の金属元素は、処理室201の内面等の表面から除去される。

【0067】

なお、本実施形態では、ステップbは、ステップaの後に続けて行われるが、ステップaを行った後、かつステップbを行う前に、複数種類の酸化ガスを切り替えて、基板の表面上に酸化膜を形成するステップが行われてもよい。例えばステップb内で水蒸気を処理室201内に導入すると、水溶性の金属塩化物が除去されやすくなることがある。

【0068】

【所定回数実施】

上述したステップa及びステップbを含むサイクルを所定回数（1回以上）行うことにより、汚染物質を処理室からより除去することができる。ステップaの累積時間は、ガスクリーニング後に行われるSi基板の酸化処理で得られる酸化膜の膜厚の偏差が所定以内になるように或いは膜中の所定の不純物密度が所定以下（例えば 1×10^{10} [atoms/cm²]以下）になるように設定されうる。

【0069】

（降温および大気圧復帰）

ガスクリーニング処理が終了した後、上述の基板処理工程における降温と同様の処理手順により、処理室201内の温度を低下させるとともに、処理室201内をパージする（アフターパージ）。その後、処理室201内の圧力が常圧に復帰される（大気圧復帰）。

【0070】

（ポートアンロード）

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、反応管203の下端が開閉される。そして、ポート217が、反応管203の下端から反応管203の外部へ搬出される（ポートアンロード）。

【0071】

（ダミー基板の交換ステップ）

本実施形態では、続いてダミー基板の交換ステップが行われてもよい。

ダミー基板の交換ステップでは、ポート217に配置された、汚染物質が付着したダミー基板を新しいダミー基板に交換し、上述したガスクリーニング処理を再度行う。また続けて基板処理工程を行う場合、全て又は一部のダミー基板を払い出して、FOUP等の容

10

20

30

40

50

器に保管する。

【0072】

ダミー基板の交換ステップを行うことによって、ダミー基板からの汚染物質の再放出が無くなり、処理室201に含まれる汚染物質が処理室201の内面等の表面から効果的に除去される。

【0073】

これら一連の工程が終了すると、上述の基板処理工程が再開される。

【0074】

本実施形態では、図4に示すように、「HCl Clean with Dummy」（すなわち、ガスクリーニング処理）が行われ、「Dummy Change(Clean)」（すなわち、ダミー基板の交換ステップ）が行われた後に、「Run」（すなわち、基板処理工程）が行われることが好ましい。続いて、CPU121aは、基板処理工程が行われた後に、ガスクリーニング処理を行うか基板処理工程を実行するかを判定する（「Judge」）。例えば、CPU121aは、ガスクリーニング処理を行った日から基板処理工程が行われた日までに経過した経過日数をカウントして、経過日数が所定日数を超過しているか否かを判定し、経過日数が所定日数を超過していると判定した場合は、クリーニング処理を行い、経過日数が所定日数を超過していないと判定した場合は、基板処理工程を行う。又は、CPU121aは、基板処理工程を行った実行回数或いは時間をカウントして、実行回数が所定回数を超過しているか否かを判定し、実行回数が所定回数を超過していると判定した場合は、クリーニング処理を行い、実行回数が所定回数を超過していないと判定した場合は、基板処理工程を行う。

【0075】

（半導体装置の製造方法）

本実施形態の半導体装置の製造方法は、

第1の金属元素及び第2の金属元素を含む汚染物質を処理室201から除去するガスクリーニング工程と、処理室201内のウエハ200に対して処理ガスを供給して、ウエハ200への処理を行う工程と、を有し、処理室201内をクリーニングする工程は、

（a）処理室201内に酸素含有ガスを供給せずに塩素含有ガスを供給して、第1の金属元素を除去する工程と、

（b）処理室201内に酸素含有ガスを供給して、第2の金属元素を除去する工程と、を含み、

工程（b）は、工程（a）の後に行われる。

【0076】

（基板処理方法）

本実施形態の基板処理方法は、

処理室201内の基板に対して処理ガスを供給して、基板への処理を行う工程と、基板への処理を行った後の処理室201内をクリーニングする工程と、を有し、処理室201内をクリーニングする工程は、

（a）処理室201内に酸素含有ガスを供給せずに塩素含有ガスを供給して、第1の金属元素を処理室201から除去する工程と、

（b）処理室201内に酸素含有ガスを供給して、第2の金属元素を処理室201から除去する工程と、を含み、

工程（b）は、工程（a）の後に行われる。

【0077】

（プログラム）

本実施形態のプログラムは、

（a）基板処理装置の処理室201内に酸素含有ガスを供給せずに塩素含有ガスを供給して、汚染物質を構成する第1の金属元素を処理室201から除去する手順と、

（b）処理室201内に酸素含有ガスを供給して、汚染物質を構成する第2の金属元素を処理室201から除去する手順と、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であり、

前記基板処理装置に、

手順（b）を、手順（a）の後に行わせる。

【0078】

（4）本態様による効果

本態様によれば、以下に示す1つまたは複数の効果が得られる。

【0079】

本実施形態のスクリーニング方法は、（a）処理室201内に酸素含有ガスを供給せずに塩素含有ガスを供給して、汚染物質を構成する第1の金属元素を処理室201から除去する工程と、（b）処理室201内に前記酸素含有ガスを供給して、汚染物質を構成する第2の金属元素を処理室201から除去する工程と、を含み、工程（b）は、工程（a）の後に行われる。これにより、処理室201に含まれる汚染物質は、ガス化して、処理室201の外部に除去される。詳しくは、工程（a）において、処理室201に含まれる第1の金属元素は、酸化物に比べ揮発性の高い（蒸気圧の高い）塩化物に変化し、処理室201の外部に除去され得る。工程（b）において、処理室201に含まれる第2の金属元素は、酸化、蒸発されて、処理室201の外部に除去され得る。そのため、処理室201内に配置された部材に由来する金属不純物は、基板の表面上に形成される膜中に移動しにくい。例えば、酸化膜（例えば、 SiO_2 ）形成中の O_2 等の拡散速度が汚染物質により影響されにくい。その結果、本実施形態のスクリーニング方法は、より均一な膜厚の膜を基板の表面上に成膜することができる。

【0080】

本実施形態では、工程（a）は、処理室201内に酸素含有ガスを供給せずに塩素含有ガスを供給して、第1の金属元素を除去する。これにより、処理室201内に酸素含有ガスを供給するとともに塩素含有ガスを供給する場合よりも、処理室201に含まれる第1の金属元素は、処理室201の外部に除去されやすい。

【0081】

この作用効果について、図5を参照して、塩化含有ガスが HCl ガスであり、酸素含有ガスが O_2 ガスである場合について説明する。図5中の標準電極電位は、元素の陽イオンになりやすさを示す。例えば、標準電極電位のより小さい元素は、電子を失って陽イオンになりやすい。図5中の標準生成エンタルピーは、基準物質から1モルの物質を生成するときの化学エネルギー変化を示す。例えば、標準生成エンタルピーの小さい物質は、生成されやすい。

図5に示すように、 AlCl_3 及び TiCl_4 の標準生成エンタルピーは -700 kJ/mol 未満である。これにより、 Ti 及び Al は、代表的な金属元素の中でも Cl との反応性が強いことがわかる。そのため、処理室201内に Ti 及び Al の一方が残留していた場合、 Ti 及び Al の一方が HCl と反応して、処理室201内の雰囲気中に飛散して、基板（例えば、ウエハ）に捕獲されやすい。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の標準生成エンタルピーは -1675.7 kJ/mol である。そのため、処理室201に含まれる Al を除去するには、 O_2 を含まない状態での塩化反応が適していることがわかる。

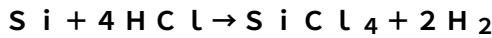
処理室201が Al を含む場合、従来のように、処理室201内に O_2 ガスを供給するとともに HCl ガスを供給すると、 O_2 ガスは Al を酸化して、エッチングされにくい酸化物（ Al_2O_3 ）が形成されやすい。その結果、処理室201に含まれる Al は、処理室201の外部に除去されにくい。特に Al 、 Fe 、 Cu は、処理室201内に O_2 ガスを供給するとともに HCl ガスを供給すると、酸化物になりやすい。

一方、処理室201が Al を含む場合、従来と異なり、処理室201内に O_2 ガスを供給せずに HCl ガスを供給すると、 HCl ガスは Al を塩化して、揮発性の塩化物（ AlCl_3 ）が形成されやすい。その結果、処理室201に含まれる Al は、処理室201の外部に除去されやすい。特に、 K 、 Ca 、 Al 、 Ni 及び Cu は、処理室201内に O_2 ガスを供給せずに HCl ガスを供給すると、塩化物になりやすい。

【0082】

本実施形態では、（c）処理室201の内面、処理室201内に配置された部品、及び

処理室 201 内に配置された、汚染物質を付着させるためのダミー基板のうちの少なくとも 1 つに対し、保護酸化膜を形成する工程を更に含み、工程 (c) は、工程 (a) の前に行われる。これにより、処理室 201 の内面、処理室 201 内に配置された部品、及びダミー基板がシリコン製である場合、処理室 201 の内面等は、工程 (a) において、エッチングされにくい。ダミー基板等がシリコン製であり、保護酸化膜が形成されていない場合、工程 (a) において、下記の化学反応が発生し、ダミー基板等を激しくエッチングし、大量の副生成物を発生させる。



【0083】

本実施形態では、工程 (a) 及び工程 (b) は、処理室 201 内に、汚染物質を付着させるためのダミー基板を配置した状態で行われる。これにより、工程 (a) 及び工程 (b) において、蒸発した汚染物質（例えば、汚染物質を含む分子）はダミー基板に捕獲（ゲッタリング）されやすい。その結果、処理室 201 に含まれる汚染物質は、処理室 201 の外部により除去されやすい。

【0084】

図 6 及び図 7 は、本実施例のガスクリーニングと、ウエハに 400 nm の PYRO 酸化膜を形成する基板処理工程とを繰り返して得られた汚染密度と膜厚レンジの測定結果である。汚染密度は PYRO 酸化膜中の汚染物質の密度である。工程 (a) 及び工程 (b) を複数回繰り返し行って、工程 (a) の積算時間が増加するほど、汚染物質の 1 つのである Al の単位面積当たりの密度及び膜厚レンジが低減することが、確認された。ここで汚染密度は、PYRO 酸化膜中の汚染物質の密度である、また膜厚レンジとは、ポート 217 の上端、中央、下端の載置位置におけるウエハ 200 のそれぞれにおける、膜厚のばらつきの幅であり、小さいほど均一性が優れる。汚染密度と膜厚レンジには正の相関があり、Al の密度が $1 \times 10^{10} [\text{atoms}/\text{cm}^2]$ を超えると膜厚レンジは品質管理上問題となる大きさにまで増加していき、 $1 \times 10^9 [\text{atoms}/\text{cm}^2]$ 未満では 2 ~ 3 nm の間で飽和することも確認された。図 6 及び図 7 からは、これらの低減が飽和したときにダミー基板を交換することで、更に低減されることが理解できる。

【0085】

本実施形態では、処理室 201 内で基板を酸化、拡散、アニールする処理の前にガスクリーニング処理が行われることが好ましい。これにより、基板を酸化、拡散、アニールする処理は、汚染物質が除去された処理室 201 内で行われる。その結果、より均一な膜厚の膜が基板の表面上に成膜されやすい。

【0086】

（変形例 1）

本実施形態のガスクリーニング方法は、工程 (c) を含むが、本開示のガスクリーニング方法は、工程 (c) を含まなくてもよい。本変形例においても、上述の態様と同様の効果が得られる。

【0087】

（変形例 2）

本実施形態のガスクリーニング方法では、工程 (a) は、第 1 の金属元素を塩化し、気化して除去し、工程 (b) は、第 2 の金属元素を酸化し、気化して除去するが、本開示では、工程 (a) は、第 1 の金属元素を塩化し、気化して除去しなくてもよいし、工程 (b) は、第 2 の金属元素を酸化し、気化して除去しなくてもよい。

【0088】

（変形例 3）

本実施形態のガスクリーニング方法では、工程 (b) は、工程 (a) の後に続けて行われるが、本開示では、工程 (b) は、工程 (a) の後に続けて行われなくてもよい。

【0089】

（変形例 4）

本実施形態のガスクリーニング方法では、工程 (a) 及び工程 (b) は、処理室 201

10

20

30

40

50

内に、汚染物質を付着させるためのダミー基板を配置した状態で行われるが、本開示では、工程（a）及び工程（b）は、処理室201内に、汚染物質を付着させるためのダミー基板を配置しない状態で行われてもよい。

【0090】

（変形例5）

本実施形態のガスクリーニング方法では、工程（a）及び工程（b）は、複数回繰り返し行われるが、本開示では、工程（a）及び工程（b）は、複数回繰り返し行われなくてもよい。

【0091】

（変形例6）

本実施形態のガスクリーニング方法では、工程（a）及び工程（b）は、処理室201内で基板を酸化、拡散、アニールする処理の前に行われるが、本開示では、工程（a）及び工程（b）は、処理室201内で基板を酸化、拡散、アニールする処理の前に行われなくてもよい。

【0092】

上述の態様では、一度に複数枚の基板を処理するバッチ式の基板処理装置を用いて膜を形成する例について説明した。本開示は上述の態様に限定されず、例えば、一度に1枚または数枚の基板を処理する枚葉式の基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、好適に適用することができる。また、上述の態様では、ホットウォール型の処理炉を有する基板処理装置を用いて膜を形成する例について説明した。本開示は上述の態様に限定されず、

【0093】

これらの基板処理装置を用いる場合においても、上述の各種態様や変形例は、適宜組み合わせ用いることができる。このときの処理手順、処理条件は、例えば、上述の態様の処理手順、処理条件と同様とすることができる。上述の変形例は、上述の態様と同様の効果が得られる。

【符号の説明】

【0094】

200 ウエハ（基板）

201 処理室

207 ヒータ

233 ガス供給路

10

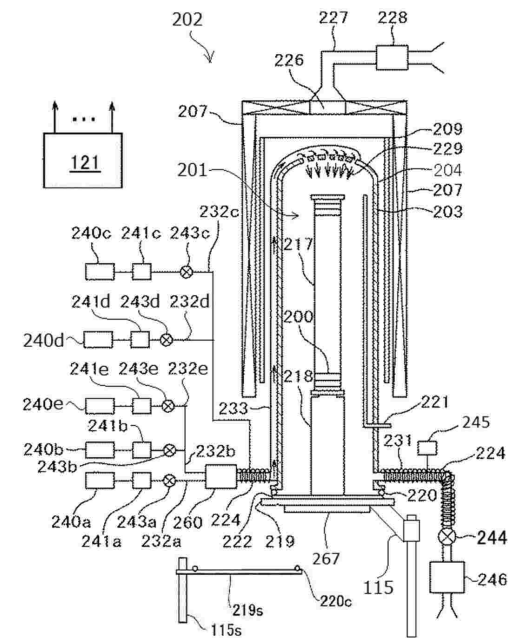
20

30

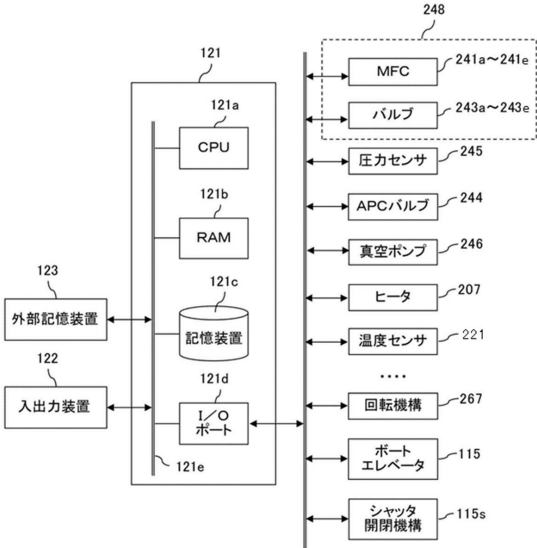
40

50

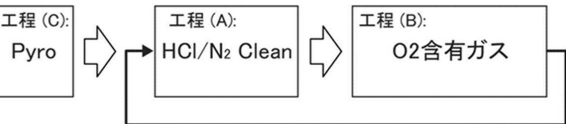
【図面】
【図 1】



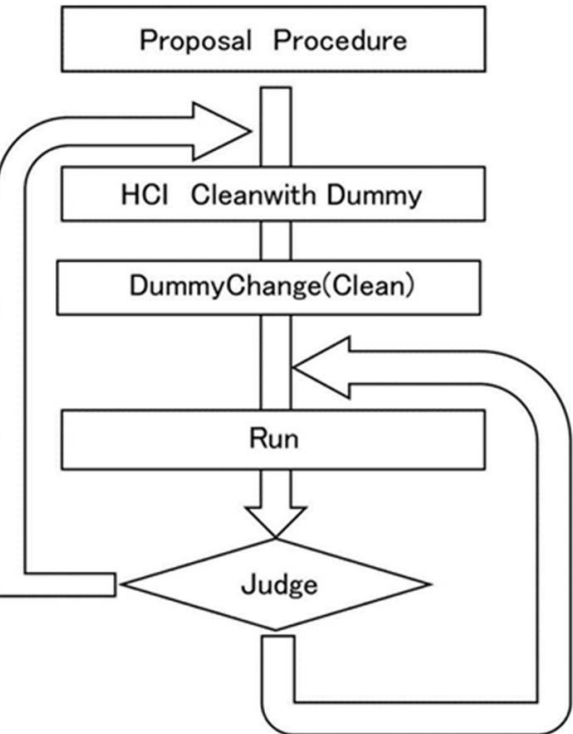
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

20

30

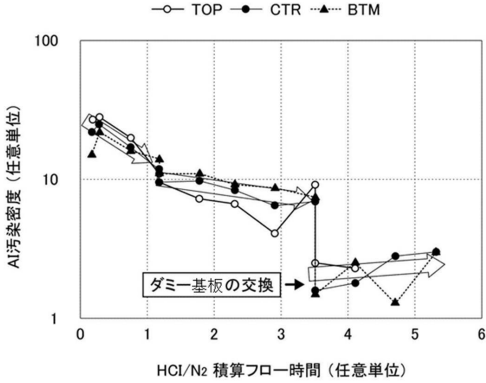
40

50

【図 5】

元素 原子価 標準電極電位(V)	汚染低減メカニズム	
	Cu	Ni
1	2	2
-2.71	0.342	-0.257
塩化物 標準生成エンタルピー [KJ/mol]	元素を塩化することで 揮発させて、 排出しやすくする	
	NaCl	NiCl ₂
-411.2	-137.2	-305.3
酸化物 標準生成エンタルピー [KJ/mol]	元素を酸化することで、 安定化させる	
	Na ₂ O	NiO
-414.6	-157.3	-239.7

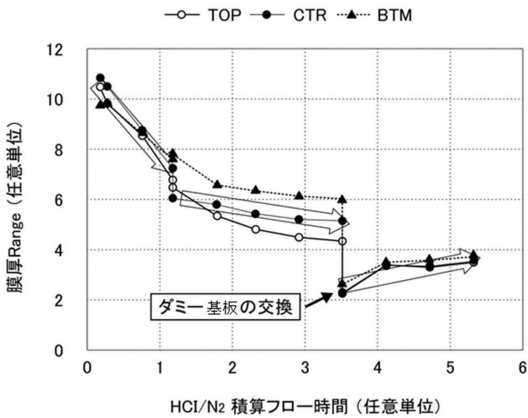
【図 6】



10

20

【図 7】



30

40

50

フロントページの続き

富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社KOKUSAI ELECTRIC内
(72)発明者 野村 久志
富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社KOKUSAI ELECTRIC内
(72)発明者 堀井 貞義
富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社KOKUSAI ELECTRIC内
審査官 小▲高▼ 孔頌
(56)参考文献 特開2021-012951 (JP, A)
国際公開第2001/071790 (WO, A1)
特開2005-294512 (JP, A)
国際公開第2018/180663 (WO, A1)
国際公開第2006/082724 (WO, A1)
特開2013-120810 (JP, A)
特開2016-051864 (JP, A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01L 21/31
H01L 21/316
C23C 16/44