(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2007-531288
(P2007-531288A)
(43)公表日　平成19年11月1日(2007.11.1)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01L 21/3065	***(2006.01)***	H01L	21/302	101H	4K030
C23C 16/44	***(2006.01)***	C23C	16/44	J	5F004
H01L 21/31	***(2006.01)***	H01L	21/31	B	5F045

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 16 頁）

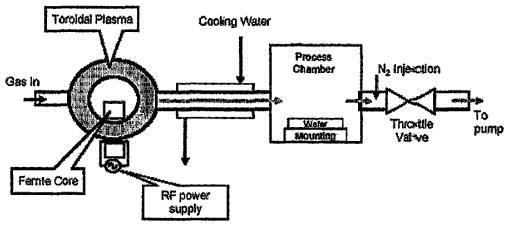
(21)出願番号　特願2007-505282 (P2007-505282)
(86)(22)出願日　平成17年3月24日 (2005.3.24)
(85)翻訳文提出日　平成18年9月22日 (2006.9.22)
(86)国際出願番号　PCT/US2005/010692
(87)国際公開番号　WO2005/098086
(87)国際公開日　平成17年10月20日 (2005.10.20)
(31)優先権主張番号　60/556,227
(32)優先日　平成16年3月24日 (2004.3.24)
(33)優先権主張国　米国 (US)
(31)優先権主張番号　60/640,833
(32)優先日　平成16年12月30日 (2004.12.30)
(33)優先権主張国　米国 (US)
(31)優先権主張番号　60/640,444
(32)優先日　平成16年12月30日 (2004.12.30)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　500408935
マサチューセッツ　インスティテュート　オブ　テクノロジー
アメリカ合衆国　マサチューセッツ　０２１４２－１３２４，　ケンブリッジ，　ケンダール　スクエア，　ルーム　エヌイー２５－２３０，　ファイブ　ケンブリッジ　センター，　テクノロジー　ライセンシング　オフィス
(74)代理人　100077481
弁理士　谷　義一
(74)代理人　100088915
弁理士　阿部　和夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】表面堆積物を除去するための遠隔チャンバ方法

(57)【要約】
本発明は、電子デバイスを製造する際に使用される堆積チャンバの内部などの表面から表面堆積物を除去するための改良されたリモートプラズマクリーニング方法に関する。改良は、少なくとも約３，０００Ｋの高中性温度で活性化ガスを使用することを伴う。改良は、より良好なエッチング速度および放出ガス制御のために酸素対フルオロカーボン比を最適化することも伴う。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
表面堆積物を除去するための方法であって、
（ａ）酸素とフルオロカーボンとのモル比が少なくとも１：４である、酸素とフルオロカーボンとを含むガス混合物を、前記ガス混合物が少なくとも約３，０００Ｋの中性温度に達するように十分な時間の間十分な電力を使用して、遠隔チャンバ内で活性化して、活性化ガス混合物を形成する工程と、その後、
（ｂ）前記活性化ガス混合物を前記表面堆積物と接触させ、それにより、前記表面堆積物の少なくともいくつかを除去する工程と
を含むことを特徴とする方法。
【請求項２】
前記表面堆積物が、電子デバイスを製造する際に使用される堆積チャンバの内部から除去されることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記電力が、ＲＦ源、ＤＣ源、またはマイクロ波源によって発生されることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記フルオロカーボンがペルフルオロカーボン化合物であることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記ペルフルオロカーボンが、テトラフルオロメタン、ヘキサフルオロエタン、オクタフルオロプロパン、オクタフルオロシクロブタン、フッ化カルボニル、ペルフルオロテトラヒドロフランからなる群から選択されることを特徴とする請求項４に記載の方法。
【請求項６】
前記ガス混合物がキャリヤガスをさらに含むことを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記キャリヤガスが、窒素、アルゴン、およびヘリウムからなるガスの群から選択される少なくとも１つのガスであることを特徴とする請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記遠隔チャンバ内の圧力が０．５トルから２０トルであることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項９】
前記表面堆積物が、シリコン、ドープされたシリコン、窒化ケイ素、タングステン、二酸化ケイ素、シリコンオキシナイトライド、炭化ケイ素、および低Ｋ材料と呼ばれるさまざまなケイ素酸素化合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項１０】
酸素とフルオロカーボンとのモル比が少なくとも約２：１から約２０：１であることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項１１】
電子デバイスを製造する際に使用される堆積チャンバの内部から表面堆積物を除去するための方法であって、
（ａ）少なくとも約２：１から約２０：１のモル比で酸素とペルフルオロシクロブタンとを含むガス混合物を、前記ガス混合物が少なくとも約３，０００Ｋの中性温度に達するように十分な時間の間少なくとも約３，０００ワットの電力を使用して、遠隔チャンバ内で活性化して、活性化ガス混合物を形成する工程と、その後、
（ｂ）前記活性化ガス混合物を前記堆積チャンバの内部と接触させ、それにより、前記表面堆積物の少なくともいくつかを除去する工程と
を含むことを特徴とする方法。
【発明の詳細な説明】

【技術分野】
【０００１】
本発明は、酸素とフルオロカーボンとを含むガス混合物を遠隔活性化することによって生じた活性化ガスを使用することによって、表面堆積物を除去するための方法に関する。より特定的には、本発明は、酸素とペルフルオロカーボンとを含むガス混合物を遠隔活性化することによって生じた活性化ガスを使用して、化学蒸着チャンバの内部から表面堆積物を除去するための方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
原子フッ素の生成のためのリモートプラズマ源が、半導体処理産業におけるチャンバクリーニングのために、特に化学蒸着（Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｖａｐｏｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）（ＣＶＤ）およびプラズマ強化化学蒸着（Ｐｌａｓｍａ Ｅｎｈａｎｃｅｄ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｖａｐｏｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）（ＰＥＣＶＤ）のために使用されるチャンバのクリーニングにおいて広く使用される。リモートプラズマ源の使用は、ＰＥＣＶＤチャンバ内にプラズマ放電を生じさせることによってクリーニングが行われる現場チャンバクリーンで発生する内部チャンバ材料の侵食のいくらかを回避する。容量結合および誘導結合ＲＦならびにマイクロ波遠隔源が、これらの種類の用途のために開発されているが、半導体処理産業は、プラズマがトロイダル（ｔｏｒｒｏｉｄａｌ）構成を有しかつ変圧器の二次的なものとして作用する変圧器結合誘導結合源の方に急速に移動している。より低い周波数のＲＦ電力の使用は、磁気コアの使用を可能にし、これは、容量結合に対して誘導結合を向上させ、それにより、リモートプラズマ源チャンバ内部の寿命を制限する過度のイオン衝撃を伴わずに、エネルギーの、プラズマへのより効率的な移行を可能にする。
【０００３】
半導体産業は、いくつかの理由で、最初は現場チャンバクリーニングのために使用される主要なガスであった、チャンバクリーニングのためのフルオロカーボンと酸素との混合物から離れてシフトしている。第１に、そのようなプロセスからの地球温暖化ガスの放出が、通常、三フッ化窒素（NF_3）プロセスのものよりはるかに高かった。NF_3は、放電においてより容易に解離し、かつ生成物種の再結合によって著しく形成されない。したがって、低レベルの地球温暖化放出をより容易に達成することができる。対照的に、フルオロカーボンは、放電において分解することがより困難であり、かつ、再結合して、他のフルオロカーボンより分解することがさらに困難であるテトラフルオロメタン（CF_4）などの種を形成する。
【０００４】
第２に、フルオロカーボン放電が、繰返しのドライクリーン後蓄積する「ポリマー」堆積物を除去するためにより頻繁なウェットクリーンを必要とする「ポリマー」堆積物を生じさせることが一般にわかった。「ポリマー」を堆積させるフルオロカーボンクリーンの傾向は、クリーニングの間イオン衝撃が発生しない遠隔クリーンにおいてより大きい程度に発生する。これらの観察は、半導体産業が、フルオロカーボン供給ガスに基いた産業プロセスを開発するのを制止した。実際に、ＰＥＣＶＤ設備製造業者は、フルオロカーボン放電に基いた遠隔クリーンをテストしたが、現在まで、プロセスチャンバ内のポリマー堆積のため不成功であった。
【０００５】
【非特許文献１】ビー・バイ（Ｂ．　Ｂａｉ）およびエイチ・ソーイン（Ｈ．　Ｓａｗｉｎ）、ジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス＆テクノロジー（Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｖａｃｕｕｍ　Ｓｃｉｅｎｃｅ　＆　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ）Ａ　２２（５）、２０１４（２００４）
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】

しかし、上述されたような２つの欠点を解決することができる場合、フルオロカーボンガスがそれらの低コストおよび低毒性のために望ましい。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明は、表面堆積物を除去するための方法であって、（ａ）酸素とフルオロカーボンとのモル比が少なくとも１：４である、酸素とフルオロカーボンとを含むガス混合物を、前記ガス混合物が少なくとも約３，０００Ｋの中性温度に達するように十分な時間の間十分な電力を使用して、遠隔チャンバ内で活性化して、活性化ガス混合物を形成する工程と、その後、（ｂ）前記活性化ガス混合物を前記表面堆積物と接触させ、それにより、前記表面堆積物の少なくともいくつかを除去する工程とを含むことを特徴とする方法に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００８】

本発明において除去される表面堆積物は、化学蒸着またはプラズマ強化化学蒸着または同様のプロセスによって通常堆積される材料を含む。そのような材料としては、シリコン、ドープされたシリコン、窒化ケイ素、タングステン、二酸化ケイ素、シリコンオキシナイトライド、炭化ケイ素、および低Ｋ材料と呼ばれるさまざまなケイ素酸素化合物、たとえば、ブラック・ダイヤモンド（Ｂｌａｃｋ　Ｄｉａｍｏｎｄ）（アプライド・マテリアルズ（Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ））、コーラル（Ｃｏｒａｌ）（ノベラスシステムズ（Ｎｏｖｅｌｌｕｓ　Ｓｙｓｔｅｍｓ））、およびオーロラ（Ａｕｒｏｒａ）（ＡＳＭインターナショナル（ＡＳＭ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ））を含む、ＰＥＣＶＤ　ＯＳＧまたはＳｉＣＯＨおよびＦＳＧ（フルオロシリケートガラス）などが挙げられる。

【０００９】

本発明の一実施形態は、電子デバイスを製造する際に使用されるプロセスチャンバの内部から表面堆積物を除去することである。そのようなプロセスチャンバは、化学蒸着（ＣＶＤ）チャンバまたはプラズマ強化化学蒸着（ＰＥＣＶＤ）チャンバであることができる。

【００１０】

本発明のプロセスは、十分な電力を使用して、中性温度が少なくとも約３，０００Ｋである活性化ガス混合物を形成する活性化工程を伴う。活性化は、ＲＦエネルギー、ＤＣエネルギー、レーザ照明、およびマイクロ波エネルギーなどの、大部分の供給ガスの解離の達成を考慮する任意の手段によって達成することができる。結果として生じるプラズマの中性温度は、電力、および遠隔チャンバ内のガス混合物の滞留時間に依存する。特定の電力入力および条件下では、滞留時間が長いと、中性温度は高くなる。ここで、好ましい中性温度は、約３，０００Ｋを超える。適切な条件（電力、ガス組成、ガス圧力、およびガス滞留時間を考慮する）下で、少なくとも約６０００Ｋの中性温度を、たとえばオクタフルオロシクロブタンで、達成することができる。

【００１１】

活性化ガスは、プロセスチャンバの外側であるがプロセスチャンバに密に近接した遠隔チャンバ内で形成される。遠隔チャンバは、遠隔チャンバからプロセスチャンバへの活性化ガスの移送を考慮する任意の手段によって、プロセスチャンバに連結される。遠隔チャンバ、および遠隔チャンバをプロセスチャンバと連結するための手段は、活性化ガス混合物を含有することができることがこの分野において知られている材料から構成される。たとえば、アルミニウムおよびステンレス鋼が、通常、チャンバ構成要素のために使用される。時には、表面再結合を低減するためにAl_2O_3が内面上にコーティングされる。

【００１２】

活性化されて活性化ガスを形成するガス混合物は、酸素と、フルオロカーボンとを含む。本発明のフルオロカーボンは、ここで、ＣとＦとを含む化合物と呼ばれる。本発明における好ましいフルオロカーボンはペルフルオロカーボン化合物である。本発明におけるペ

ルフルオロカーボン化合物は、ここで、Ｃと、Ｆと、任意に酸素とからなる化合物と呼ばれる。そのようなペルフルオロカーボン化合物としては、テトラフルオロメタン、ヘキサフルオロエタン、オクタフルオロプロパン、ヘキサフルオロシクロプロパン　デカフルオロブタン、オクタフルオロシクロブタン、フッ化カルボニル、およびオクタフルオロテトラヒドロフランが挙げられるが、これらに限定されない。ペルフルオロカーボンの好ましいものはオクタフルオロシクロブタンである。

【００１３】

活性化されて活性化ガスを形成するガス混合物は、窒素、アルゴン、およびヘリウムなどのキャリヤガスをさらに含むことができる。

【００１４】

活性化工程の間の遠隔チャンバ内の総圧力は、約０．５トルから約２０トルであることができる。

【００１５】

ガス混合物は、少なくとも約１：４のモル比で酸素とフルオロカーボンとを含む。本発明に用いられる高中性温度条件下で、化学量論要件の１０モルパーセントを超える酸素（すなわち、フルオロカーボン中のすべての炭素をCO_2に変えるために必要な酸素の量）が、驚くべき良好な堆積チャンバクリーニング速度をもたらし、COF_2以外のフルオロカーボン放出をなくし、堆積表面上のフルオロカーボンポリマー堆積を防止する。

【００１６】

前記ガス混合物を、前記ガス混合物が少なくとも約３，０００Ｋの中性温度に達するように十分な時間の間十分な電力を使用して活性化して、活性化ガス混合物を形成する。たとえば、０．２５リットル遠隔チャンバ内の約３，０００～１５，０００ワットの電力範囲は、約１２，０００～６０，０００ワット／リットルの電力密度に相当する。これらの値は、異なったサイズの遠隔チャンバのために拡大縮小する。そのような電力入力下での遠隔チャンバ内のガス混合物の滞留時間は、ガス混合物が少なくとも約３，０００Ｋの中性温度を達成するのに十分でなければならない。適切な条件（電力、ガス組成、ガス圧力、およびガス滞留時間を考慮する）の場合、少なくとも約６０００Ｋの中性温度を、たとえばオクタフルオロシクロブタンで、達成することができる。本発明の好ましい実施形態は、電子デバイスを製造する際に使用されるプロセスチャンバの内部から表面堆積物を除去するための方法であって、（ａ）少なくとも約２：１から約２０：１のモル比で酸素とペルフルオロシクロブタンとを含むガス混合物を、前記ガス混合物が少なくとも約３，０００Ｋの中性温度に達するように十分な時間の間少なくとも約３，０００ワットの電力を使用して、遠隔チャンバ内で活性化して、活性化ガス混合物を形成する工程と、その後、（ｂ）前記活性化ガス混合物を前記堆積チャンバの内部と接触させ、それにより、前記表面堆積物の少なくともいくつかを除去する工程とを含むことを特徴とする方法である。

【００１７】

本発明の同様の条件において、ペルフルオロカーボン化合物の欠点、すなわち、地球温暖化ガス放出およびポリマー堆積を克服することができることもわかった。本発明の実験において、チャンバの内面上の著しいポリマー堆積が見出されなかった。図６ａ、図６ｂ、および図６ｃも参照されたい。図３ａ、図３ｂ、図３ｃ、および図３ｄに示されているように、地球温暖化ガス放出も非常に低かった。

【００１８】

あるいは、このシステムを使用して、遠隔チャンバ内に配置された表面を、この源から来るフッ素原子および他の成分との接触によって変更することができる。

【００１９】

次の実施例は、本発明を例示することが意図され、限定することは意図されない。

【実施例】

【００２０】

図１は、エッチング速度、プラズマ中性温度、および排気放出を測定するために使用されるリモートプラズマ源および装置の概略図を示す。リモートプラズマ源は、米国マサチ

ューセッツ州アンドーバーのＭＫＳインスツルメンツ（ＭＫＳ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ，Ａｎｄｏｖｅｒ，ＭＡ，ＵＳＡ）によって製造された市販のトロイダルタイプＭＫＳアストロン（ＡＳＴＲＯＮ）（登録商標）ｅｘ反応性ガス発生器ユニットである。供給ガス（たとえば、酸素、フルオロカーボン、アルゴン）を左からリモートプラズマ源に導入し、トロイダル放電に通過させ、そこで、それらを４００ＫＨｚの無線周波数電力によって放電して、活性化ガス混合物を形成した。酸素は、９９．９９９％の純度でエアガス（Ａｉｒｇａｓ）によって製造される。フルオロカーボンは、最小９９．９ｖｏｌ％のオクタフルオロシクロブタンで本願特許出願人によって製造されたザイロン（Ｚｙｒｏｎ）（登録商標）８０２０である。アルゴンは、５．０のグレードでエアガスによって製造される。次に、活性化ガスは、アルミニウム水冷熱交換器を通過して、アルミニウムプロセスチャンバの熱ローディングを低減した。表面堆積物で被覆されたウェーハを、プロセスチャンバ内の温度制御取付台上に配置した。中性温度は、発光分光法（Ｏｐｔｉｃａｌ Ｅｍｉｓｓｉｏｎ Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）（ＯＥＳ）によって測定し、C_2およびN_2のような二原子種の回転振動遷移帯（ｒｏｖｉｂｒａｔｉｏｎａｌ ｔｒａｎｓｉｔｉｏｎ ｂａｎｄｓ）が、中性温度を生じさせるために理論的には適合される。また、引用としてここに援用する、（非特許文献１）を参照されたい。活性化ガスによる表面堆積物のエッチング速度は、プロセスチャンバ内の干渉計法設備によって測定する。N_2ガスをポンプの入口で加えて、生成物をＦＴＩＲ測定のための適切な濃度に希釈し、かつポンプ内の生成物のハングアップ（ｈａｎｇ－ｕｐ）を低減する。ＦＴＩＲを用いて、ポンプ排気中の種の濃度を測定した。

【００２１】

（実施例１）

供給ガスは、O_2と、ペルフルオロカーボンと、Ａｒとを含み、ペルフルオロカーボンは、ザイロン（登録商標）８０２０（C_4F_8）、C_3F_8、C_2F_6、またはCF_4である。この実施例におけるペルフルオロカーボンの流量を、遠隔チャンバ内への元素フッ素のモル流量がすべての混合物について同じであるように調整した。この実施例において、C_4F_8、C_3F_8、C_2F_6、およびCF_4の流量は、それぞれ、２５０、２５０、３３３、および５００ｓｃｃｍであり、これらは、すべて、元素フッ素の２０００ｓｃｃｍに等しい。O_2およびペルフルオロカーボンの合計に対するO_2のパーセンテージ流量を変更して、O_2パーセンテージへのエッチング速度依存を検出した。図２を参照されたい。アルゴン流を調整することによって、総供給ガス流量を４０００ｓｃｃｍに固定した。窒素を、２０，０００ｓｃｃｍの流量で、プロセスチャンバとポンプとの間に加えた。チャンバ圧力は2トルである。供給ガスを、４００ＫＨｚ ＲＦ電力によって活性化して、５０００Ｋを超える中性温度にした。次に、活性化ガスは、温度が１００℃に制御された状態でプロセスチャンバに入り取付台上のSiO_2表面堆積物をエッチングした。結果は図２に示されている。

【００２２】

参照として、NF_3＋Ａｒプラズマのエッチング速度が図２に示されており、というのは、それが、遠隔チャンバクリーニングのために使用される標準ガスであるからである。NF_3のための条件はすべて、NF_3流量が、元素フッ素の２０００ｓｃｃｍに等しい６６７ｓｃｃｍである以外は、ペルフルオロカーボンについて上述されたのと同じであった。図２に示されているように、O_2（O_2／（C_xF_y＋O_2））のパーセンテージは、ペルフルオロカーボンのエッチング速度に重要である。最適なO_2パーセンテージは、ペルフルオロカーボンエッチング速度がNF_3エッチング速度に近いことを可能にする。

【００２３】

CF_4、C_2F_6、C_3F_8、およびC_4F_8の最大エッチング速度に対応するO_2パーセンテージは、それぞれ、５５％、７７％、８０％、および８７％であった。最適なO_2パーセンテージは、ペルフルオロカーボンガスでのまたは遠隔マイクロ波源での現場チャンバクリーニングのものと異なる。これらは、また、フルオロカーボン中のすべての炭素をCO_2に変えるために必要な酸素の予期された化学量論量を超える。

【００２４】
（実施例２）
図３ａ、図３ｂ、図３ｃ、および図３ｄの共通実験条件を、以下の次の段落で説明する。
【００２５】
チャンバ圧力は2トルであった。供給ガスを、４００ＫＨｚ　ＲＦ電力によって活性化して、NF_3ガス混合物の場合３０００Ｋを超える中性温度に、ペルフルオロカーボンガス混合物の場合５０００Ｋを超える中性温度にした。次に、活性化ガスは、温度が１００℃に制御された状態でプロセスチャンバに入り取付台上のSiO_2表面堆積物をエッチングした。ＦＴＩＲを用いて、ポンプ排気中の放出種の濃度を測定した。
【００２６】
図３ａに関しては、供給ガスは、NF_3と、アルゴンとを含み、流量は、それぞれ、３３３ｓｃｃｍおよび３６６７ｓｃｃｍであった。
【００２７】
図３ｂに関しては、供給ガスは、１２５ｓｃｃｍのC_3F_8と、５００ｓｃｃｍのO_2と、３３７５ｓｃｃｍのアルゴンとを含んだ。
【００２８】
図３ｃに関しては、供給ガスは、１２５ｓｃｃｍのC_4F_8と、１１２５ｓｃｃｍのO_2と、２７５０ｓｃｃｍのアルゴンとを含んだ。
【００２９】
図３ｄに関しては、供給ガスは、２５０ｓｃｃｍのCF_4と、３０６ｓｃｃｍのO_2と、３４４４ｓｃｃｍのアルゴンとを含んだ。
【００３０】
図３ａ、図３ｂ、図３ｃ、および図３ｄは、ＦＴＩＲによって測定されるようなポンプ排気中の放出種の濃度を示す。図３ａは、NF_3がアストロン（登録商標）ｅｘプラズマによってほぼ完全に分解されたことを示す。同様に、C_3F_8、CF_4、およびC_4F_8は、それらのそれぞれの最適な酸素混合物においてほぼ完全に破壊され、測定できるペルフルオロカーボンがポンプ排気中に観察されなかった。しかし、大量のCOF_2がポンプ排出物中に存在した。
【００３１】
C_2F_6からの結果は、同様であり、ここに示されていない。明らかに、本発明の条件下で、ペルフルオロカーボン含有混合排出物のCOF_2以外は、ペルフルオロカーボン放出がない。これは、ペルフルオロカーボン放出が著しいペルフルオロカーボンガスでの現場チャンバクリーニングの結果とまったく異なる。
【００３２】
（実施例３）
図４ａおよび図４ｂは、ペルフルオロカーボン流量およびO_2パーセンテージ（O_2／（C_xF_y＋O_2））の、放出ガスの濃度への影響を示す。両方の図について、左から右に、各グループの棒は、C_4F_8、C_2F_6、C_3F_8、CF_4、およびCOF_2の放出濃度を示す。図４ａの実験について、C_4F_8流量は、図の軸Ｘにおいて示されているように、９３．７５ｓｃｃｍ、１２５ｓｃｃｍ、１８７．５ｓｃｃｍ、または２５０ｓｃｃｍであった。対応するO_2流量は、それぞれ、６５６、８７５、１３１３、および１７５０ｓｃｃｍである。アルゴン流を調整することによって、総供給ガス流量を４０００ｓｃｃｍに固定した。チャンバ圧力は2トルであった。供給ガスを、４００ＫＨｚ　ＲＦ電力によって活性化して、５０００Ｋを超える中性温度にした。次に、活性化ガスは、温度が１００℃に制御された状態でプロセスチャンバに入り取付台上のSiO_2表面堆積物をエッチングした。ＦＴＩＲを用いて、ポンプ排気中の放出種の濃度を測定した。
【００３３】
図４ｂの実験について、C_4F_8流量は、２５０ｓｃｃｍであった。O_2流量は、図の軸ＸにおいてO_2パーセンテージとして示された、２５０、３７５、７５０、１０００、

１４１７、２２５０、および２８７５ｓｃｃｍであった。アルゴン流を調整することによって、総供給ガス流量を４０００ｓｃｃｍに固定した。チャンバ圧力は２トルであった。供給ガスを、４００ＫＨｚ　ＲＦ電力によって活性化して、５０００Ｋを超える中性温度にした。次に、活性化ガスは、温度が１００℃に制御された状態でプロセスチャンバに入り取付台上のSiO_2表面堆積物をエッチングした。ＦＴＩＲを用いて、ポンプ排気中の放出種の濃度を測定した。

【００３４】

図４ａにおいて、O_2パーセンテージを最適条件に保ちながら、C_4F_8流量を変えた場合に、ペルフルオロカーボン放出を測定した。測定できるペルフルオロカーボン放出は検出されなかった。

【００３５】

図４ｂは、O_2パーセンテージが最適値に近いか最適値より高い場合、本発明の条件下で測定できるペルフルオロカーボン放出が検出されなかったことを示す。しかし、O_2パーセンテージが最適値よりはるかに低い場合、ペルフルオロカーボン放出が現れ始めた。これらの結果は、ペルフルオロカーボンプラズマに加えられたO_2の量が、ペルフルオロカーボンガスの完全な解離、およびペルフルオロカーボン放出の低減に重要であることを示唆する。

【００３６】

（実施例４）

この実験において、プロセスチャンバ内の活性化ガスに曝す前および後、サファイアサンプルの表面組成を測定した。図５ａおよび図５ｂは、サファイア表面のＸ線光電子分光法（Ｘ－ｒａｙ　Ｐｈｏｔｏｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）（ＸＰＳ）である。図６ａ、図６ｂ、および図６ｃは、サファイア表面の原子間力顕微鏡（Ａｔｏｍｉｃ　Ｆｏｒｃｅ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ）（ＡＦＭ）測定である。

【００３７】

図５ａおよび図６ｂの実験について、供給ガスは、２２３３ｓｃｃｍのO_2と、６６７ｓｃｃｍのC_2F_6と、１１００ｓｃｃｍのＡｒとを含んだ。チャンバ圧力は２トルである。供給ガスを、４００ＫＨｚ　ＲＦ電力によって活性化して、５０００Ｋを超える中性温度にした。次に、活性化ガスは、サファイアサンプルが取付台上にあり、温度が２５℃に制御された状態で、プロセスチャンバに入った。

【００３８】

図５ｂおよび図６ｃの実験について、供給ガスは、６６７ｓｃｃｍのC_2F_6と、１１００ｓｃｃｍのＡｒとを含んだ。他の条件は、図５ａおよび図６ｂの実験について上述されたものと同じであった。

【００３９】

図５ａは、活性化ガスに１０分曝した後のサファイア表面の測定であった。酸素、アルミニウム、およびフッ素のしるしが表面上に存在したが、炭素は観察されなかった。同様の結果が、C_4F_8およびCF_4放電について観察された。これは、最適化されたO_2パーセンテージで、ペルフルオロカーボンガスを、ペルフルオロカーボン堆積を少しも伴わずにチャンバクリーニングのために使用することができることを示唆する。ＡＦＭ測定はこの結論を確認した。図６ａは、曝す前のサファイア表面の測定であり、図６ｂは、１０分曝した後のサファイア表面の測定であった。図６ａおよび図６ｂは、測定できる変化がないことを示し、サファイア表面上の著しいペルフルオロカーボンポリマー堆積がないことを示す。

【００４０】

図５ｂは、酸素のない活性化ガスに１０分曝した後のサファイア表面の測定であった。O_2が供給ガス中にない状態で、図５ｂにおいて炭素およびフッ素のしるしのみが観察され、基材を見ることができないほど十分にサファイアを被覆したペルフルオロカーボンポリマーフィルムの堆積を示した。この結果は、図６ｃのＡＦＭ測定によって確認され、滑らかな表面は、表面上のペルフルオロカーボンポリマーフィルムの堆積を示唆した。

【図面の簡単な説明】

【００４１】

【図１】本プロセスを行うのに有用な装置の概略図である。

【図２】ペルフルオロカーボンおよびO_2混合物中のO_2パーセンテージの関数としての１００℃における二酸化ケイ素のエッチ速度のプロットである。

【図３ａ】NF_3＋Ａｒ放電のポンプからの放出ガスの濃度のフーリエ変換赤外分光法（Ｆｏｕｒｉｅｒ　Ｔｒａｎｓｆｏｒｍｅｄ　Ｉｎｆｒａｒｅｄ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）（ＦＴＩＲ）測定のプロットである。

【図３ｂ】C_3F_8＋O_2＋Ａｒ放電のポンプからの放出ガスの濃度のフーリエ変換赤外分光法（Ｆｏｕｒｉｅｒ　Ｔｒａｎｓｆｏｒｍｅｄ　Ｉｎｆｒａｒｅｄ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）（ＦＴＩＲ）測定のプロットである。

【図３ｃ】C_4F_8＋O_2＋Ａｒ放電のポンプからの放出ガスの濃度のフーリエ変換赤外分光法（Ｆｏｕｒｉｅｒ　Ｔｒａｎｓｆｏｒｍｅｄ　Ｉｎｆｒａｒｅｄ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）（ＦＴＩＲ）測定のプロットである。

【図３ｄ】CF_4＋O_2＋Ａｒ放電のポンプからの放出ガスの濃度のフーリエ変換赤外分光法（Ｆｏｕｒｉｅｒ　Ｔｒａｎｓｆｏｒｍｅｄ　Ｉｎｆｒａｒｅｄ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）（ＦＴＩＲ）測定のプロットである。

【図４ａ】異なったC_4F_8流量での、C_4F_8放電のポンプからの放出ガスの濃度のＦＴＩＲ測定の棒グラフである。

【図４ｂ】異なったO_2パーセンテージでの、C_4F_8放電のポンプからの放出ガスの濃度のＦＴＩＲ測定の棒グラフである。

【図５ａ】O_2追加を伴うC_2F_6活性化ガスに曝された平坦なサファイアウェーハ表面に対するＸ線光電子分光法（ＸＰＳ）測定。

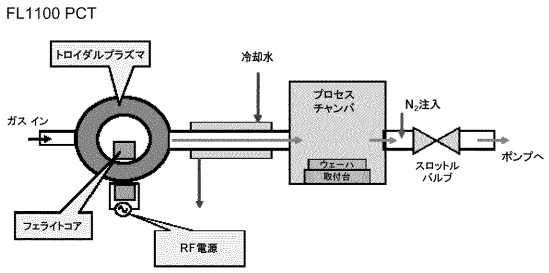
【図５ｂ】O_2追加を伴わないC_2F_6活性化ガスに曝された平坦なサファイアウェーハ表面に対するＸ線光電子分光法（ＸＰＳ）測定。

【図６ａ】C_2F_6活性化ガスに曝す前の、サファイアウェーハ表面の原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）顕微鏡写真。

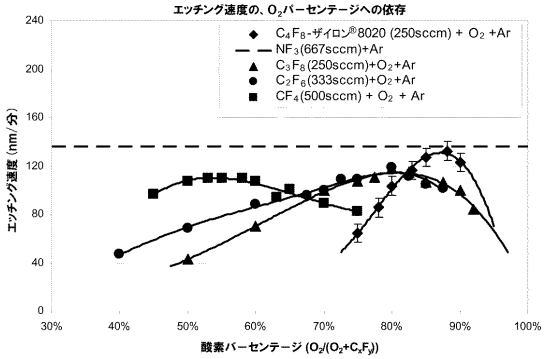
【図６ｂ】O_2追加を伴うC_2F_6活性化ガスに曝した後の、サファイアウェーハ表面の原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）顕微鏡写真。

【図６ｃ】O_2追加を伴わないC_2F_6活性化ガスに曝した後の、サファイアウェーハ表面の原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）顕微鏡写真。

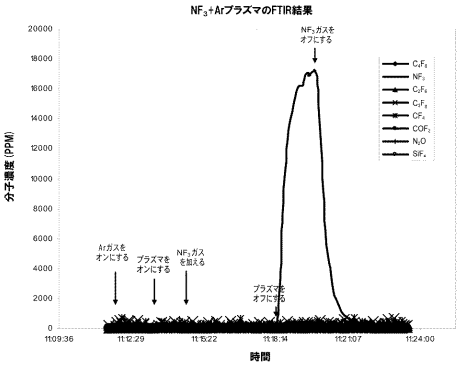
【図１】


FL1100 PCT
トロイダルプラズマ
冷却水
プロセス
チャンバ
N_2注入
ガス イン
ウェーハ
取付台
スロットル
バルブ
ポンプへ
フェライトコア
RF電源

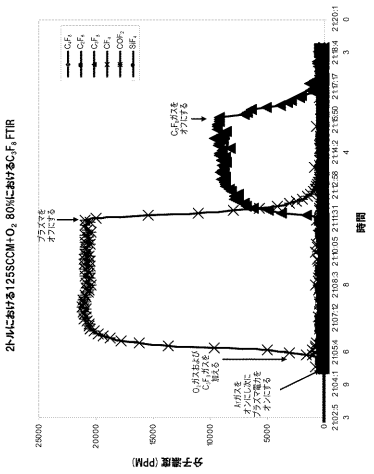
【図２】


エッチング速度の、O_2パーセンテージへの依存
C_4F_8-ザイロン®8020 (250sccm) + O_2 +Ar
NF_3(667sccm)+Ar
C_3F_8(250sccm)+O_2+Ar
C_2F_6(333sccm)+O_2+Ar
CF_4(500sccm) + O_2 + Ar
エッチング速度（nm/分）
酸素パーセンテージ (O_2/(O_2+C_xF_y))

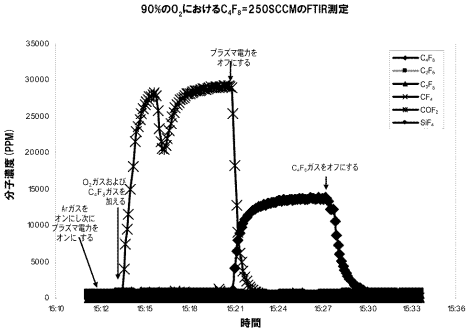
【図３ａ】


NF_3+ArプラズマのFTIR結果
分子濃度 (PPM)
時間
Arガスを
オンにする
プラズマを
オンにする
NF_3ガス
を加える
プラズマを
オフにする
NF_3ガスを
オフにする

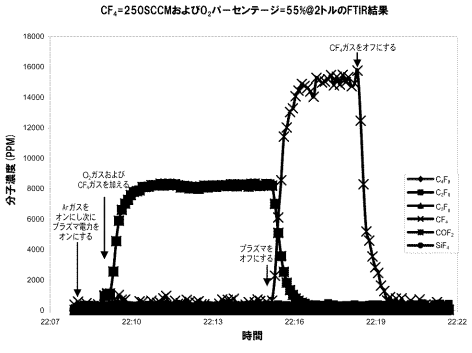
【図３ｂ】


2-ルにおける125SCCM+O_2 80%におけるC$_x$F$_y$ FTIR
分子濃度 (ppm)
時間
プラズマを
オフにする
C_4F_8ガスを
オフにする
O_2ガスおよび
Arガスを
加える
Arガスを
オンにし次に
プラズマを
オンにする

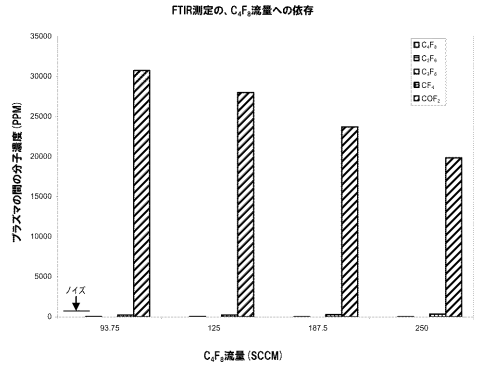
【図３ｃ】



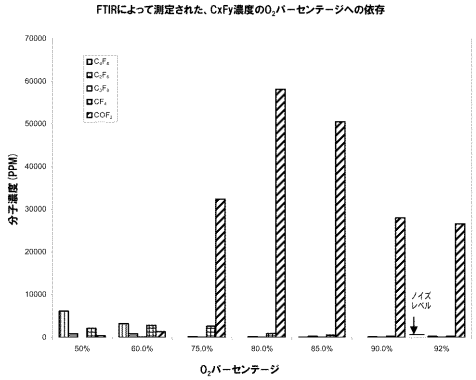
【図３ｄ】



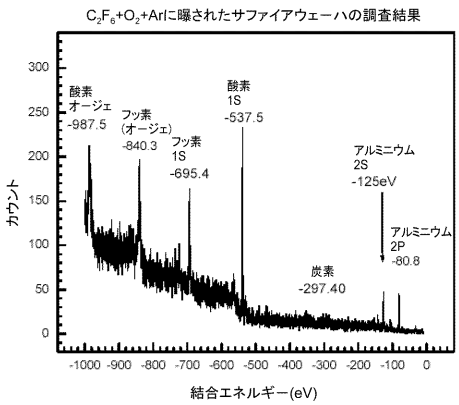
【図４ａ】



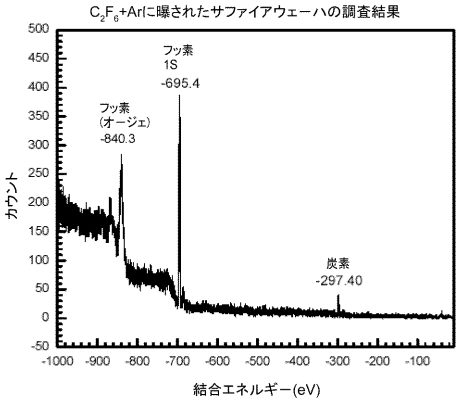
【図４ｂ】



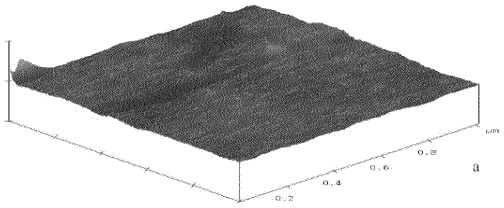
【図５ａ】



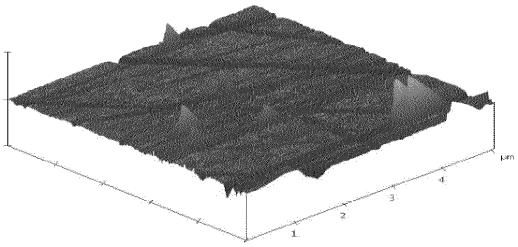
【図５ｂ】



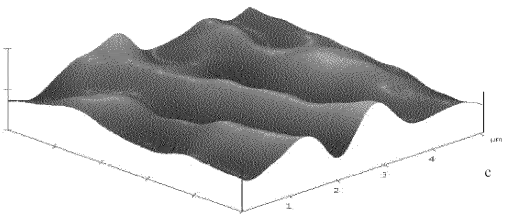
【図６ａ】



【図６ｂ】



【図６ｃ】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2005/010692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C16/44 H01L21/00

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)
C23C B08B

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 304 731 A (RESEARCH INSTITUTE OF INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE EARTH) 23 April 2003 (2003-04-23) paragraph '0055! - paragraph '0060!; examples	1-11
A	CRUDEN BRETT A ET AL: "Neutral gas temperature estimate in CF4/O2/Ar inductively coupled plasmas" APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US, vol. 81, no. 6, 5 August 2002 (2002-08-05), pages 990-992, XP012033207 ISSN: 0003-6951 the whole document	1-11

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in 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 document 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	Date of mailing of the international search report
16 January 2006	25/01/2006

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Patterson, A

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2005/010692

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ALLGOOD C ET AL: "Evaluation of octafluorocyclobutane as a chamber clean gas in a plasma-enhanced silicon dioxide chemical vapor deposition reactor" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, vol. 150, no. 2, 2003, pages G122-G126, XP002280013 ISSN: 0013-4651 the whole document	1-11

2

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ormation on patent family members

International Application No
PCT/US2005/010692

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1304731 A	23-04-2003	WO 02078073 A1	03-10-2002
		JP 2002280376 A	27-09-2002
		TW 554418 B	21-09-2003
		US 2003079757 A1	01-05-2003

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ハーバート ハロルド ソーイン
アメリカ合衆国 ０２４６７ マサチューセッツ州 チェスナット ヒル ラーキン ロード １５
(72)発明者 ボ バイ
アメリカ合衆国 ０２１４２ マサチューセッツ州 ケンブリッジ ウォズワース ストリート ６０ アパートメント １９エー

Ｆターム(参考) 4K030 DA06
5F004 AA15 BA20 CA02 DA00 DA22 DA23 DA25 DA26
5F045 AA08 AC00 AC11 EB06