

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-149288

(P2012-149288A)

(43) 公開日 平成24年8月9日(2012.8.9)

(51) Int.Cl.
C23C 16/44 (2006.01)F I
C 2 3 C 16/44テーマコード (参考)
4 K O 3 O

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2011-7473 (P2011-7473)
(22) 出願日 平成23年1月18日 (2011.1.18)(71) 出願人 000219967
東京エレクトロン株式会社
東京都港区赤坂五丁目3番1号
(71) 出願人 000002200
セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(74) 代理人 110001092
特許業務法人サクラ国際特許事務所
(72) 発明者 軍司 勲男
東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i
zタワー 東京エレクトロン株式会社内
(72) 発明者 井澤 友策
東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i
zタワー 東京エレクトロン株式会社内

最終頁に続く

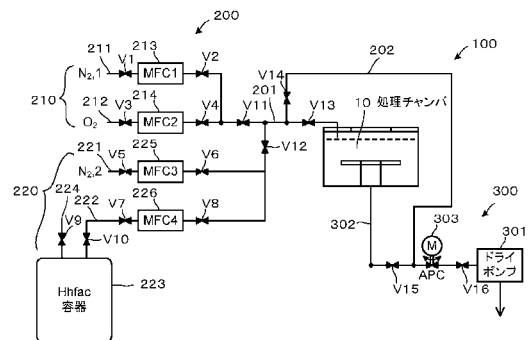
(54) 【発明の名称】 基板処理装置のドライクリーニング方法

(57) 【要約】

【課題】従来に比べて効率良くドライクリーニングを行うことのできる基板処理装置のドライクリーニング方法を提供する。

【解決手段】 基板処理装置の処理チャンパー内に付着した金属膜を、金属膜を酸化して金属酸化物を形成する工程と、金属酸化物とβ - ジケトンとを反応させて錯体を形成する工程と、錯体を昇華する工程とによって除去する基板処理装置のドライクリーニング方法であって、処理チャンパー内を加熱しつつ、酸素とβ - ジケトンとを含むクリーニングガスを処理チャンパー内に供給し、且つ、クリーニングガスにおけるβ - ジケトンに対する酸素の流量比を、金属酸化物の生成速度が、錯体の生成速度を超えない範囲とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板処理装置の処理チャンバー内に付着した金属膜を、
 前記金属膜を酸化して金属酸化物を形成する工程と、
 前記金属酸化物と β - ジケトンとを反応させて錯体を形成する工程と、
 前記錯体を昇華する工程と
 によって除去する基板処理装置のドライクリーニング方法であって、
 前記処理チャンバー内を加熱しつつ、酸素と β - ジケトンとを含むクリーニングガスを
 前記処理チャンバー内に供給し、且つ、
 前記クリーニングガスにおける β - ジケトンに対する酸素の流量比を、前記金属酸化物
 の生成速度が、前記錯体の生成速度を超えない範囲とする
 ことを特徴とする基板処理装置のドライクリーニング方法。 10

【請求項 2】

基板処理装置の処理チャンバー内に付着したニッケル膜を、
 前記ニッケル膜を酸化してニッケル酸化物を形成する工程と、
 前記ニッケル酸化物と β - ジケトンとを反応させて錯体を形成する工程と、
 前記錯体を昇華する工程と
 によって除去する基板処理装置のドライクリーニング方法であって、
 前記処理チャンバー内を加熱しつつ、酸素と β - ジケトンとを含むクリーニングガスを
 前記処理チャンバー内に供給し、且つ、
 前記クリーニングガスにおける β - ジケトンに対する酸素の流量比を、前記ニッケル酸
 化物の生成速度が、前記錯体の生成速度を超えない範囲とする
 ことを特徴とする基板処理装置のドライクリーニング方法。 20

【請求項 3】

請求項 2 記載の基板処理装置のドライクリーニング方法であって、
 前記 β - ジケトンが、ヘキサフルオロアセチルアセトンであることを特徴とする基板処
 理装置のドライクリーニング方法。

【請求項 4】

請求項 3 記載の基板処理装置のドライクリーニング方法であって、
 前記クリーニングガスにおけるヘキサフルオロアセチルアセトンに対する酸素の流量比
 (酸素流量 / β ジケトン流量) が 1 ~ 5 % の範囲であり、前記処理チャンバー内の加熱温
 度が 250 ~ 325 である
 ことを特徴とする基板処理装置のドライクリーニング方法。 30

【請求項 5】

請求項 3 又は 4 記載の基板処理装置のドライクリーニング方法であって、
 前記クリーニングガス中の前記酸素の分圧 ($P(O_2)$) と前記ヘキサフルオロアセチ
 ルアセトンの分圧 ($P(Hhfac)$) との比 ($P(O_2) / P(Hhfac)$) と、温
 度 (T) との関係が、

$$P(O_2) / P(Hhfac) = 1.5 \times 4.329 \times 10^{-17} \times T^{5.997}$$

 を満たす範囲とする
 ことを特徴とする基板処理装置のドライクリーニング方法。 40

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 いずれか 1 項記載の基板処理装置のドライクリーニング方法であって、
 前記クリーニングガス中の酸素の流量を徐々に増加させることを特徴とする基板処理装
 置のドライクリーニング方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 いずれか 1 項記載の基板処理装置のドライクリーニング方法であって、
 前記処理チャンバー内に加熱したガスを供給して当該処理チャンバーを加熱することを
 特徴とする基板処理装置のドライクリーニング方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 いずれか 1 項記載の基板処理装置のドライクリーニング方法であって、前記処理チャンバー内に還元性のガス又はプラズマを供給する工程を有することを特徴とする基板処理装置のドライクリーニング方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基板処理装置のドライクリーニング方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置の製造工程において、成膜装置等の基板処理装置の処理チャンバ内に付着した金属膜等を、ドライプロセスによってドライクリーニングする方法が知られている。このような金属のうち、Ni（ニッケル）、Co（コバルト）、Cu（銅）、Ru（ルテニウム）などのハロゲン化合物は、W（タングステン）、Ti（チタン）、Ta（タンタル）等と異なり、蒸気圧がかなり低いために、従来用いられてきた ClF_3 等のエッチングガスでは、ドライエッチングするのに高温が必要とされる。低温プロセスでこれらの金属を除去する方法としては、一度対象金属を O_2 （酸素）で酸化してからヘキサフルオロアセチルアセトン（Hhfac）等の β -ジケトンと反応させ、金属錯体を形成し昇華して排気する方法が知られている（例えば、特許文献 1、非特許文献 1 参照。）。 10

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0003】

【特許文献 1】特許第 4 0 4 9 4 2 3 号公報

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】J.Electrochem. Soc., Vol.142, No.3, P961 (1995)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者等は、一度対象金属を O_2 で酸化してからヘキサフルオロアセチルアセトン等の β -ジケトンと反応させ、金属錯体を形成し昇華して排気するドライクリーニング方法について従来から研究を重ねており、この方法では、以下のような問題があることが判明した。 30

【0006】

すなわち、上記の方法では、金属を酸化し過ぎると、ヘキサフルオロアセチルアセトンとの反応性が急激に低下し、エッチング反応が止まってしまうことがある。このため、ドライクリーニングの効率が低下したり、ドライクリーニングが行えない場合がある。また、このような現象は、特に、金属がNi（ニッケル）の場合に顕著になる。

【0007】

本発明は、上記の事情に対処してなされたもので、従来に比べて効率良くドライクリーニングを行うことのできる基板処理装置のドライクリーニング方法を提供しようとするものである。 40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係る基板処理装置のドライクリーニング方法の一態様は、基板処理装置の処理チャンバー内に付着した金属膜を、前記金属膜を酸化して金属酸化物を形成する工程と、前記金属酸化物と β -ジケトンとを反応させて錯体を形成する工程と、前記錯体を昇華する工程とによって除去する基板処理装置のドライクリーニング方法であって、前記処理チャンバー内を加熱しつつ、酸素と β -ジケトンとを含むクリーニングガスを前記処理チャンバー内に供給し、且つ、前記クリーニングガスにおける β -ジケトンに対する酸素の流量比を、前記金属酸化物の生成速度が、前記錯体の生成速度を超えない範囲とすることを 50

特徴とする。

【 0 0 0 9 】

本発明に係る基板処理装置のドライクリーニング方法の他の態様は、基板処理装置の処理チャンバー内に付着したニッケル膜を、前記ニッケル膜を酸化してニッケル酸化物を形成する工程と、前記ニッケル酸化物と β -ジケトンとを反応させて錯体を形成する工程と、前記錯体を昇華する工程とによって除去する基板処理装置のドライクリーニング方法であって、前記処理チャンバー内を加熱しつつ、酸素と β -ジケトンとを含むクリーニングガスを前記処理チャンバー内に供給し、且つ、前記クリーニングガスにおける β -ジケトンに対する酸素の流量比を、前記ニッケル酸化物の生成速度が、前記錯体の生成速度を超えない範囲とすることを特徴とする。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、従来に比べて効率良くドライクリーニングを行うことのできる基板処理装置のドライクリーニング方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】本発明の一実施形態に係る C V D 装置の全体構成を示す図。

【図 2】図 1 の C V D 装置の処理チャンバーの概略構成を示す図。

【図 3】N i のエッチング厚さと酸素流量との関係を示すグラフ。

【図 4】各温度における N i のエッチング厚さと酸素流量との関係を示すグラフ。

20

【図 5】夫々の加熱温度における最高のエッチングレートにおけるアレニウスプロットのグラフ。

【図 6】N i のエッチング厚さと分圧比の関係を示すグラフ。

【図 7】N i のエッチング厚さと分圧比の関係を示すグラフ。

【図 8】各全圧における最適分圧比と温度との関係を示すグラフ。

【図 9】最適分圧比と温度との関係を示すグラフ。

【図 1 0】N i のエッチングレートと分圧比の関係を示すグラフ。

【図 1 1】ガスの供給例を示す図。

【図 1 2】酸素ガスの供給量の例を分圧比と温度との関係で示すグラフ。

【図 1 3】還元工程を含むガスの供給例を示す図。

30

【図 1 4】還元工程を含むガスの供給例を示す図。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

以下、本発明の詳細を図面を参照して実施形態について説明する。

【 0 0 1 3 】

図 1 , 2 は、本発明の一実施形態の基板処理装置のドライクリーニング方法を実施する基板処理装置としての C V D 装置の構成例を示すものであり、図 1 は C V D 装置 1 0 0 の全体概略構成を示すものであり、図 2 は処理チャンバー 1 0 の概略構成を示すものである。図 1 , 2 に示すように、C V D 装置 1 0 0 は、略円筒状に形成され内部を気密に閉塞可能とされた処理チャンバー 1 0 を具備している。

40

【 0 0 1 4 】

図 1 に示すように、処理チャンバー 1 0 には、クリーニングガスを供給するためのガス供給機構 2 0 0 と、排気機構 3 0 0 が接続されている。ガス供給機構 2 0 0 は、酸素ガス供給系 2 1 0 と、H h f a c (ヘキサフルオロアセチルアセトン)供給系 2 2 0 とを具備している。

【 0 0 1 5 】

酸素ガス供給系 2 1 0 は、窒素ガス供給源に接続された第 1 窒素供給配管 2 1 1 と酸素ガス供給源に接続された酸素供給配管 2 1 2 とを具備している。第 1 窒素供給配管 2 1 1 には、マスフローコントローラ (M F C 1) 2 1 3 が介挿されており、酸素供給配管 2 1 2 には、マスフローコントローラ (M F C 2) 2 1 4 が介挿されている。マスフローコン

50

トローラ (MFC 1) 2 1 3 の上流側及び下流側にはバルブ V 1 , V 2 が介挿され、マスフローコントローラ (MFC 2) 2 1 4 の上流側及び下流側にはバルブ V 3 , V 4 が介挿されている。第 1 室素供給配管 2 1 1 と酸素供給配管 2 1 2 は、合流して主配管 2 0 1 に接続されている。第 1 室素供給配管 2 1 1 と酸素供給配管 2 1 2 の合流点の下流側には、バルブ V 1 1 が介挿されている。

【 0 0 1 6 】

H h f a c 供給系 2 2 0 は、室素ガス供給源に接続された第 2 室素供給配管 2 2 1 と H h f a c 容器 2 2 3 に接続された H h f a c 供給配管 2 2 2 とを具備している。第 2 室素供給配管 2 2 1 には、マスフローコントローラ (MFC 3) 2 2 5 が介挿されており、H h f a c 供給配管 2 2 2 には、マスフローコントローラ (MFC 4) 2 2 6 が介挿されている。マスフローコントローラ (MFC 3) 2 2 5 の上流側及び下流側にはバルブ V 5 , V 6 が介挿され、マスフローコントローラ (MFC 4) 2 2 6 の上流側及び下流側にはバルブ V 7 , V 8 が介挿されている。第 2 室素供給配管 2 2 1 と H h f a c 供給配管 2 2 2 は、合流して主配管 2 0 1 に接続されている。第 2 室素供給配管 2 2 1 と H h f a c 供給配管 2 2 2 の合流点の下流側には、バルブ V 1 2 が介挿されている。また、H h f a c 容器 2 2 3 には、キャリアガスを供給してパブリングするためのキャリアガス供給配管 2 2 4 が接続されている。キャリアガス供給配管 2 2 4 には、バルブ V 9 が介挿され、H h f a c 容器 2 2 3 の出口側の H h f a c 供給配管 2 2 2 には、バルブ V 1 0 が介挿されている。

【 0 0 1 7 】

上記の酸素ガス供給系 2 1 0 と、H h f a c 供給系 2 2 0 が接続された主配管 2 0 1 は、処理チャンバー 1 0 に接続されている。また、主配管 2 0 1 には、主配管 2 0 1 から分岐し処理チャンバー 1 0 をバイパスして排気系 3 0 0 に接続するバイパス配管 2 0 2 が配設されている。主配管 2 0 1 のバイパス配管 2 0 2 の分岐点より下流側にはバルブ V 1 3 が介挿されており、バイパス配管 2 0 2 には、バルブ V 1 4 が介挿されている。

【 0 0 1 8 】

排気機構 3 0 0 はドライポンプ 3 0 1 を具備しており、排気管 3 0 2 によってドライポンプ 3 0 1 は処理チャンバー 1 0 に接続されている。排気管 3 0 2 には、自動圧力制御装置 (APC) 3 0 3 が介挿されており、自動圧力制御装置 (APC) 3 0 3 の上流側及び下流側には、夫々バルブ V 1 5 , V 1 6 が介挿されている。

【 0 0 1 9 】

図 2 に示すように、処理チャンバー 1 0 内には、被処理基板としての半導体ウエハを載置するためのステージ 1 1 が配設されている。このステージ 1 1 には、半導体ウエハを所定温度に加熱するための図示しないヒータが設けられている。また、ステージ 1 1 には、図示しない駆動機構によって上下に移動され、ステージ 1 1 上に出没自在とされた複数のリフトピン 1 2 が設けられている。これらのリフトピン 1 2 は、半導体ウエハをステージ 1 1 上に搬入及び搬出する際に、一時的に半導体ウエハをステージ 1 1 の上方に支持するためのものである。

【 0 0 2 0 】

処理チャンバー 1 0 の天井部には、ステージ 1 1 と間隔を設けて対向するように、シャワーヘッド 1 3 が配設されている。シャワーヘッド 1 3 には、多数のガス噴出孔 1 4 が設けられており、これらのガス噴出孔 1 4 からステージ 1 1 上の半導体ウエハに向けて所定の処理ガスを供給するようになっている。クリーニングガスについても、このシャワーヘッド 1 3 のガス噴出孔 1 4 から処理チャンバー 1 0 内に供給される。なお、処理チャンバー 1 0 には、図 1 に示した排気機構 3 0 0 が接続されている。

【 0 0 2 1 】

上記構成の CVD 装置 1 0 0 では、ステージ 1 1 上に半導体ウエハを載置して所定温度に加熱するとともに、シャワーヘッド 1 3 のガス噴出孔 1 4 から所定の処理ガスを半導体ウエハに供給して、半導体ウエハ上に CVD により所定の膜、例えば、Ni (ニッケル)、Co (コバルト)、Cu (銅)、Ru (ルテニウム) などの金属膜を形成する。このよ

10

20

30

40

50

うに半導体ウエハに成膜を行うと、処理チャンバー 10 内の各部にも金属膜等が堆積する。この堆積膜を放置すると、反射率が変わることによって、成膜状態が変化したり、堆積膜が剥がれて半導体ウエハに付着するなどの問題が生じる。

【0022】

このため、CVD装置 100では、処理チャンバー 10内の堆積膜を除去するクリーニングを定期的実施する。クリーニングには、処理チャンバー 10を大気開放して液体によってクリーニングするウェットクリーニングと、処理チャンバー 10を大気開放せずにクリーニングガスによってクリーニングするドライクリーニングの2種類の方法がある。このうち、ドライクリーニングでは、処理チャンバー 10を大気開放せずに実施することができるため、装置を使用することのできないダウンタイムをウェットクリーニングの場合に比べて大幅に低減することができる。

10

【0023】

このような処理チャンバー 10内の堆積膜を除去するクリーニングにおいて、本実施形態では、クリーニングガスとして、酸素と β -ジケトンとを含むガスを使用する。 β -ジケトンとしては、例えばヘキサフルオロアセチルアセトン(Hhfac)のようなカルボニル基に結合したアルキル基がハロゲン原子を有している β -ジケトンを使用することが好ましい。このような β -ジケトンが好ましいとしたのは、ハロゲン原子は誘起効果が大きいので、この影響からカルボニル基の酸素原子の電子密度が小さくなり、この酸素原子に結びついている水素原子が水素イオンとして解離し易くなるからである。この解離が起こり易いほど反応性は高くなる。

20

【0024】

以下では、クリーニングガスとして、酸素とヘキサフルオロアセチルアセトンとを含むガスを使用した場合について説明する。処理チャンバー 10内のクリーニングでは、ステージ 11内に設けられたヒータに通電して、所定温度(200 ~ 400)に加熱するとともに、排気を行い処理チャンバー 10内を所定の減圧雰囲気(例えば13300Pa(100Torr))とし、クリーニングガスを所定流量で流す。

【0025】

これにより、酸素によって金属膜を酸化して金属酸化物を形成する工程と、金属酸化物とヘキサフルオロアセチルアセトンとを反応させて錯体を形成する工程と、当該錯体を昇華する工程とが進行して金属膜が除去される。この時、クリーニングガスにおけるヘキサフルオロアセチルアセトンに対する酸素の流量比を、金属酸化物の生成速度が、錯体の生成速度を超えない範囲とする。これは以下のような理由による。

30

【0026】

図3のグラフは、縦軸をNiのエッチング厚さ(nm)、横軸を酸素流量(sccm)として、上記クリーニングガスでニッケル(Ni)を10分間エッチングした時のエッチング厚さを、酸素の流量を変化させて調べた結果を示している。エッチング条件は、温度325、圧力13300Pa(100Torr)、クリーニングガスは、ヘキサフルオロアセチルアセトンの流量を50sccmで一定とし、窒素と酸素の合計流量を50sccmとして、酸素流量を0から10sccmの間で変化させた。

【0027】

酸素流量が0の場合、ニッケル材料のエッチングは生じなかった。また、酸素を0.5sccm添加するとニッケル材料のエッチングが起き、ニッケル材料のエッチング量は、酸素流量が2.5sccmとなるまで、略直線的に増加した。しかし、酸素流量が2.5sccmを超えると急速にニッケル材料のエッチング量が減少し、酸素流量が5.0sccm以上となるとニッケル材料のエッチング量が略0となった。

40

【0028】

上記の結果は、ニッケル材料のエッチングを行う場合、酸素の存在が必要であるが、酸素が過剰となった場合もニッケル材料のエッチングが進行しないことを示している。これは、酸素が過剰となると酸素によるニッケル表面の酸化が進行し過ぎて、酸化ニッケルによってニッケル材料の表面が覆いつくされてしまい、この状態となると酸化ニッケルとヘ

50

キサフルオロアセチルアセトンとの反応が進行せず、錯体が形成されなくなってしまうからと推測される。すなわち、酸化ニッケルとヘキサフルオロアセチルアセトンとの反応が進行するためには、酸化されていないニッケルの存在が必要であり、この酸化されていないニッケルが酸化ニッケルとヘキサフルオロアセチルアセトンとの反応において触媒的作用をしているものと考えられる。

【 0 0 2 9 】

そして、クリーニングガスにおけるヘキサフルオロアセチルアセトンに対する酸素の流量比を、酸素によるニッケルの酸化により生成される酸化ニッケル（金属酸化物）の生成速度が、酸化ニッケルとヘキサフルオロアセチルアセトンとの反応によって生成される錯体の生成速度を超えない範囲、すなわち、図 3 に示す「酸化とエッチングのバランスポイント」より酸素流量が少ない範囲とすれば、エッチングが進行する。

10

【 0 0 3 0 】

図 3 に示す「酸化とエッチングのバランスポイント」は、酸素流量が 2.5 sccm の場合であり、この時のヘキサフルオロアセチルアセトンに対する酸素の流量比は、 $2.5 / 50 = 5\%$ である。この「酸化とエッチングのバランスポイント」では、エッチング量が最高となるため、実際にドライクリーニングを行う場合、この「酸化とエッチングのバランスポイント」の近傍のヘキサフルオロアセチルアセトンに対する酸素の流量比を選択することによって、効率良くドライクリーニングを行うことができる。図 3 に示す例は、加熱温度が 325 の場合であり、上記した「酸化とエッチングのバランスポイント」は、加熱温度によって変動する。

20

【 0 0 3 1 】

図 4 のグラフは、縦軸を Ni のエッチング厚さ (nm)、横軸を酸素流量 (sccm) として、加熱温度を、 325 、 300 、 275 、 250 と変更した場合のエッチング厚さ (nm) と、酸素の流量との関係性を調べた結果を示している。この図 4 のグラフに示すように、「酸化とエッチングのバランスポイント」となる酸素流量は、加熱温度の低下に伴って低流量側にシフトする。

【 0 0 3 2 】

すなわち、加熱温度が 300 の場合、「酸化とエッチングのバランスポイント」となる酸素流量は、 1.5 sccm であり、この場合のヘキサフルオロアセチルアセトンに対する酸素の流量比は、 $1.5 / 50 = 3\%$ である。加熱温度が 275 の場合、「酸化とエッチングのバランスポイント」となる酸素流量は、 1.0 sccm であり、この場合のヘキサフルオロアセチルアセトンに対する酸素の流量比は、 $1.0 / 50 = 2\%$ である。加熱温度が 250 の場合、「酸化とエッチングのバランスポイント」となる酸素流量は、 0.5 sccm であり、この場合のヘキサフルオロアセチルアセトンに対する酸素の流量比は、 $0.5 / 50 = 1\%$ である。

30

【 0 0 3 3 】

上記の加熱温度と、「酸化とエッチングのバランスポイント」となる酸素流量と、最高のエッチングレートを数値で示すと以下ようになる。

温度 325 の場合、最高のエッチングレート 464 nm/min 、最適酸素流量 2.5 sccm 。

40

温度 300 の場合、最高のエッチングレート 282 nm/min 、最適酸素流量 1.5 sccm 。

温度 275 の場合、最高のエッチングレート 142 nm/min 、最適酸素流量 1.0 sccm 。

温度 250 の場合、最高のエッチングレート 50 nm/min 、最適酸素流量 0.5 sccm 。

【 0 0 3 4 】

上記の結果から、クリーニングを効率的に行うためには、加熱温度は 200 以上とすることが好ましい。また、加熱温度が 400 を超えるとヘキサフルオロアセチルアセトンが分解を起こすため、加熱温度は 400 以下とすることが好ましい。したがって、加

50

熱温度は200 ~ 400 程度とすることが好ましい。また、上記のとおり、加熱温度が250 ~ 325 の範囲では、ヘキサフルオロアセチルアセトンに対する酸素の流量比は、1% ~ 5%とすることが好ましい。なお、縦軸をNiエッチング速度(nm/min)、横軸を1000/T(1/K)とした図5のグラフに、250 ~ 325 の加熱温度の最高のエッチングレートにおけるアレニウスプロットを示す。

【0035】

上述したヘキサフルオロアセチルアセトンに対する酸素の流量は、酸素の分圧 $P(O_2)$ とヘキサフルオロアセチルアセトンの分圧 $P(Hhfac)$ との比 $P(O_2)/P(Hhfac)$ として表すことができる。図6、図7のグラフは、縦軸をNiのエッチング厚さ(nm)、横軸を分圧比 $P(O_2)/P(Hhfac)$ として、全圧に対する依存性を調べた結果を示したものであり、図6は加熱温度が325 の場合、図7は加熱温度が275 の場合を示している。

10

【0036】

これらのグラフにおいて、円形のプロットは、全圧が2660 Pa(20 Torr)、三角のプロットは、全圧が13300 Pa(100 Torr)、×のプロットは、全圧が23940 Pa(180 Torr)の場合を示している。図6、図7のグラフに示すように、全圧が変わっても、エッチング量が最大となる分圧比 $P(O_2)/P(Hhfac)$ は、同じ範囲に存在する。また、加熱温度が変わっても同じ傾向を示す。

【0037】

図8は、縦軸を分圧比 $P(O_2)/P(Hhfac)$ 、横軸を温度として各温度における全圧2660(20 Torr)、13300 Pa(100 Torr)、23940 Pa(180 Torr)の場合のエッチング量が最大となる最適分圧比 $P(O_2)/P(Hhfac)$ をプロットしたものである。全圧が2660 Pa ~ 23940 Paの範囲で、夫々の加熱温度における最大エッチング量を示す最適分圧比 $P(O_2)/P(Hhfac)$ は、略同じとなる。

20

【0038】

上記の各温度におけるエッチング量が最大となる最適分圧比 $P(O_2)/P(Hhfac)$ のプロットを含む範囲と、これより分圧比 $P(O_2)/P(Hhfac)$ が高くなる範囲、すなわち酸素が過剰となる範囲とを仕切る線を描くと図9に示す線となる。この線は、

30

$y(P(O_2)/P(Hhfac)) = 1.5 \times 4.329 \times 10^{-17} \times T^{5.997}$ であり、したがって、分圧比 $P(O_2)/P(Hhfac)$ が、 $P(O_2)/P(Hhfac) = 1.5 \times 4.329 \times 10^{-17} \times T^{5.997}$ となる範囲でクリーニングを行うことが好ましい。これによって、途中でエッチングが停止することなく、効率良くクリーニングを行うことが可能となる。

【0039】

図10は、縦軸をNiのエッチングレート(nm/min)、横軸を分圧比 $P(O_2)/P(Hhfac)$ として、各温度(325、300、275、250)における最大エッチングレートと分圧比 $P(O_2)/P(Hhfac)$ との関係をプロットしたものである。この図10に示されるように、最大エッチングレートは、分圧比 $P(O_2)/P(Hhfac)$ に対して略直線上に位置する。この場合の直線は、 $Y = 9280X$ であった。

40

【0040】

上記のように、加熱温度によってエッチング量が最大となる最適分圧比 $P(O_2)/P(Hhfac)$ は変動し、加熱温度が低い場合、最適分圧比 $P(O_2)/P(Hhfac)$ は低くなる。つまり、加熱温度が低い場合、酸素の流量を低く設定する必要がある。一方、図2に示したCVD装置100では、ステージ11にはヒータが内蔵されているためステージ11の温度は高くなるが、他の処理チャンバー10の各部では、ステージ11よりも温度が低い部位が存在する。

【0041】

50

したがって、ステージ 11 の加熱温度に合わせて最適分圧比 $P(O_2)/P(Hhfac)$ を決定すると、処理チャンバー 10 内の温度が低い部位では、酸素が過剰となって、エッチングによるクリーニングが進行しない虞がある。

【0042】

そこで、縦軸を流量、横軸を時間とした図 11 に示すように、酸素流量を最初は低い流量に設定し、S1 から S4 と徐々に酸素流量を増加させるようにしてドライクリーニングする方法を採用することが好ましい。この方法によれば、処理チャンバー 10 内の、相対的に温度が低い部位においてもドライクリーニングを進行させることができ、相対的に温度が高い部位についても、効率的に短時間でドライクリーニングを行うことができる。この場合、初めに窒素ガスの供給を開始し、その後、ヘキサフルオロアセチルアセトンと酸素の供給を同時に開始する。ヘキサフルオロアセチルアセトンは一定流量とし、酸素流量のみを S1 から S4 と徐々に増加させる。

10

【0043】

縦軸を分圧比 $P(O_2)/P(Hhfac)$ 、横軸を温度 () とした図 12 のグラフは、上記の S1 から S4 の酸素流量の一例を、分圧比 $P(O_2)/P(Hhfac)$ で示したものである。この図 12 に示すように、図 9 に示した曲線

$$y = 1.5 \times 4.329 \times 10^{-17} \times T^{5.997}$$

以下の分圧比 $(P(O_2)/P(Hhfac))$ となるように、酸素流量を徐々に増加させることによって、温度の低い部位においてもクリーニングを行うことができ、かつ、温度の高い部位においては効率的にクリーニングを行うことができる。

20

【0044】

また、酸化が進み、酸化物が過剰となってしまった場合は、一旦酸素の供給を停止し、例えば、水素ガス、アンモニアガス等の還元性のガスを供給しつつ加熱するか、水素のリモートプラズマを作用させる等の還元工程を実施してもよい。また、クリーニング処理開始前の前処理（プリコンディショニング）として、まず還元工程を実施してから、前述したクリーニングガスによるクリーニングを開始するようにしてもよい。

【0045】

図 13 に、前処理（プリコンディショニング）として、還元工程を行う場合のガスの供給工程の例を示す。この場合、まず、窒素と水素の供給を開始し、一定時間後、水素の供給を停止して、ヘキサフルオロアセチルアセトンと酸素の供給を開始する。

30

【0046】

図 14 は、クリーニングの途中に還元工程を入れてリフレッシュするものであり、この場合、まず、窒素の供給を開始し、一定時間後、ヘキサフルオロアセチルアセトンと酸素の供給を開始する。そして、一定サイクルで酸素の供給を停止し、酸素の供給を停止している間に水素の供給を行う。

【0047】

また、加熱方法としては、CVD 装置 100 に配設されたヒータを用いて処理チャンバー 10 内を加熱する方法の他、加熱したガス、例えば加熱した窒素ガスを、ヘキサフルオロアセチルアセトン及び酸素と同時に供給し、処理チャンバー 10 内を加熱する方法を用いることができる。

40

【0048】

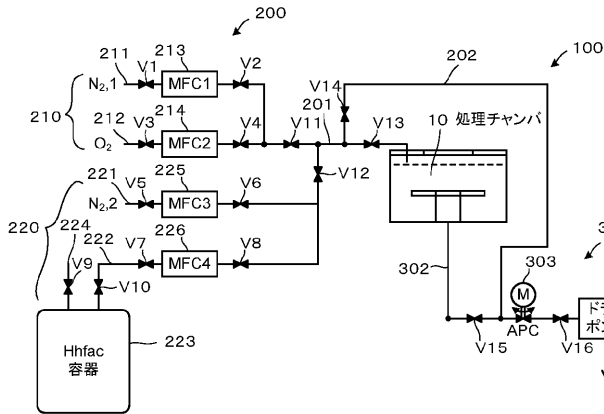
以上、本発明を実施形態について説明したが、本発明はかかる実施形態に限定されるものではなく、各種の変形が可能であることは勿論である。

【符号の説明】

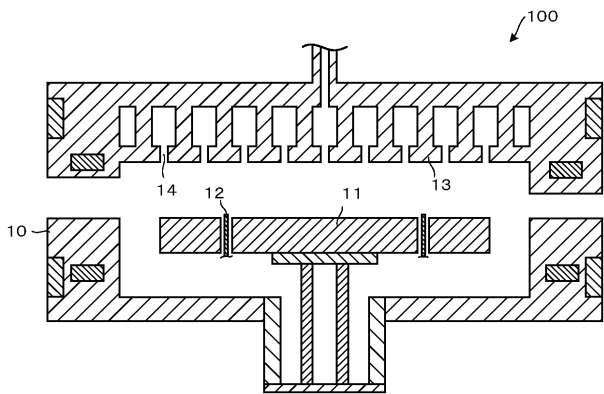
【0049】

10 ... 処理チャンバー、11 ... ステージ、12 ... リフターピン、13 ... シャワーヘッド、14 ... ガス噴出孔、100 ... CVD 装置。

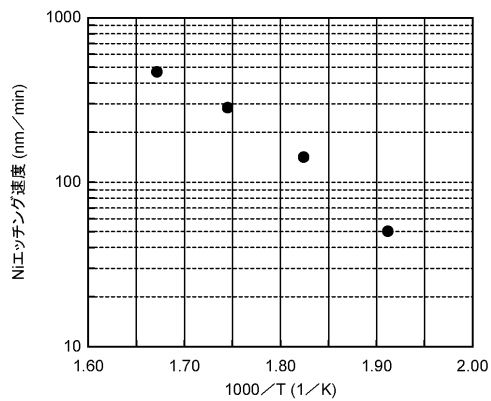
【図 1】



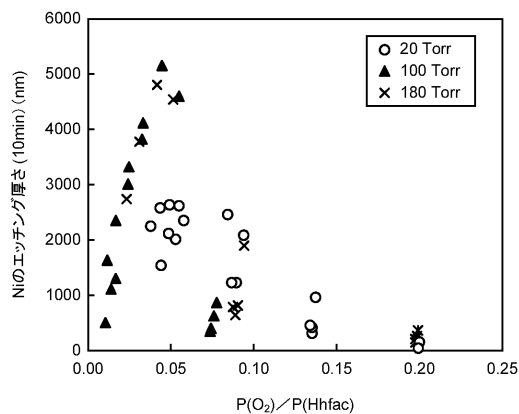
【図 2】



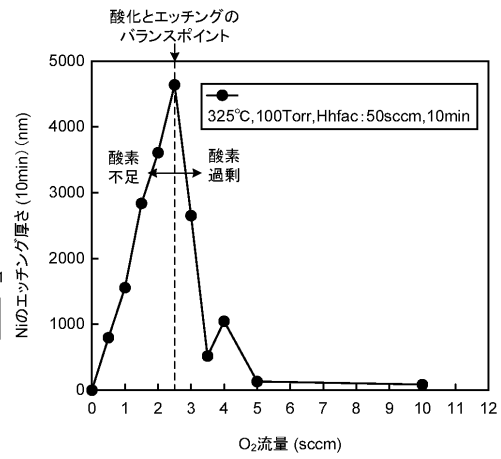
【図 5】



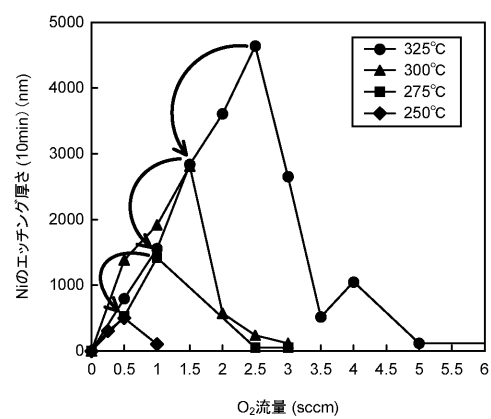
【図 6】



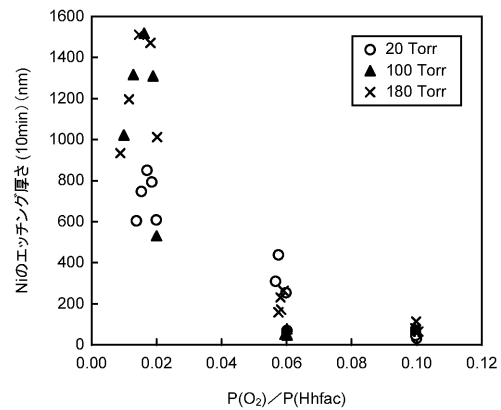
【図 3】



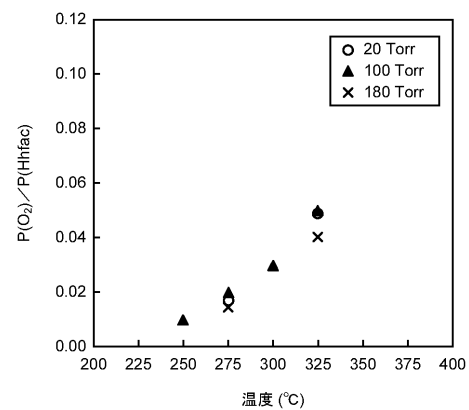
【図 4】



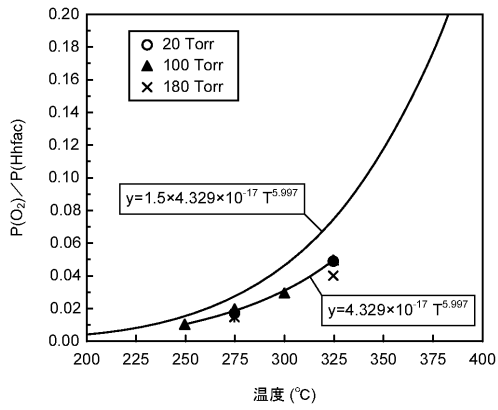
【図 7】



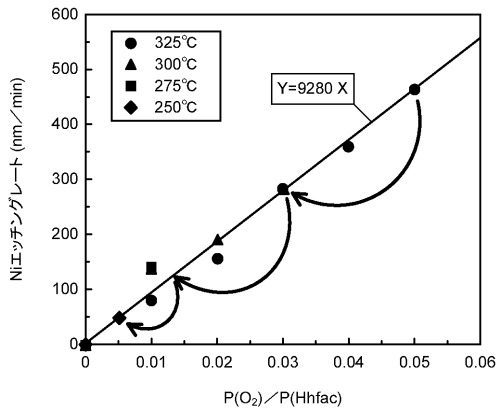
【図 8】



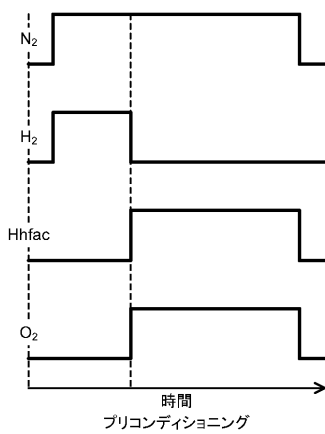
【図 9】



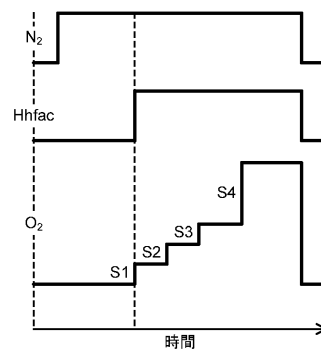
【図 10】



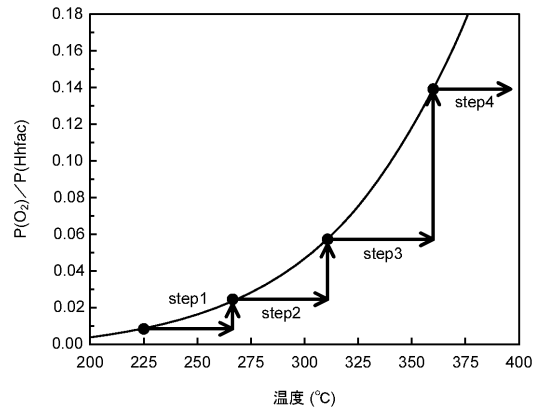
【図 13】



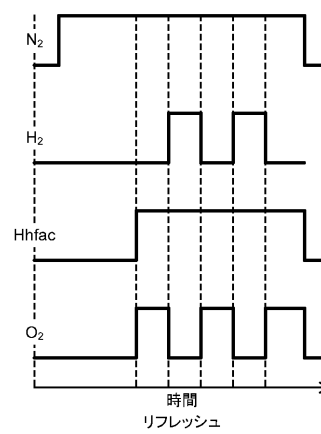
【図 11】



【図 12】



【図 14】



フロントページの続き

- (72)発明者 伊藤 仁
東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内
- (72)発明者 梅崎 智典
山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社化学研究所(宇部)内
- (72)発明者 武田 雄太
山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社化学研究所(宇部)内
- (72)発明者 毛利 勇
東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 セントラル硝子株式会社内
- Fターム(参考) 4K030 DA06 EA01 JA06