

(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2006-60237

(P2006-60237A)

(43) 公開日 平成18年3月2日(2006.3.2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/3065 (2006.01)	HO 1 L 21/302 I O I G	4 K O 3 O
C 2 3 C 16/44 (2006.01)	C 2 3 C 16/44 B	5 F O O 4
HO 1 L 21/205 (2006.01)	C 2 3 C 16/44 J	5 F O 4 5
	HO 1 L 21/205	

審査請求 有 請求項の数 21 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2005-241272 (P2005-241272)	(71) 出願人	591035368
(22) 出願日	平成17年8月23日 (2005.8.23)		エア プロダクツ アンド ケミカルズ
(31) 優先権主張番号	10/924, 321		インコーポレイテッド
(32) 優先日	平成16年8月23日 (2004.8.23)		A I R P R O D U C T S A N D C H
(33) 優先権主張国	米国 (US)		E M I C A L S I N C O R P O R A T E
			D
			アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ
			ンタウン ハミルトン ブールヴァード
			7 2 0 1
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学反応室及び半導体プロセスチャンバー

(57) 【要約】

【課題】 エッチングプロセス及び/又はクリーニングプロセス中の物理的損傷及び/又は化学的損傷から、プラズマ反応器又は反応性種発生器等の半導体処理装置の内部コンポーネントを保護する装置及び方法を提供すること。

【解決手段】 スترونチウムビスマスタントレート (S B T) 等の3種以上の金属元素を有する層状超格子材料を使用して、反応室の内部コンポーネントの表面上に保護バリアーを形成する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

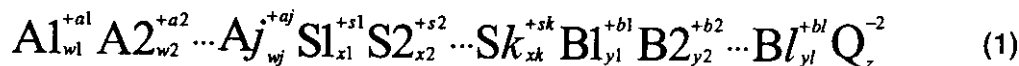
【請求項 1】

内面に層状超格子材料からなる耐食性膜をコーティングしてなる化学反応室。

【請求項 2】

前記層状超格子材料が、下式：

【化 1】



10

(式中、項 A 1、A 2、... 及び A j はペロブスカイト型構造における A 部位元素を表し、項 S 1、S 2、... 及び S k は超格子生成元素を表し、項 B 1、B 2、... 及び B l はペロブスカイト型構造における B 部位元素を表し、項 Q はアニオンを表し、上付添字は元素の原子価を示し且つ単位格子における平均原子数を表し、下付添字 w、x、y 及び z は下式：

【数 1】

$$2 \sum_{j=1}^l (ajw_j) + \sum_{k=1}^k (skx_k) + \sum_{l=1}^l (bly_l) = 2z. \quad (2)$$

20

で表される制約数を有する整数又は分数であることができる)

で表されるものである、請求項 1 に記載の化学反応室。

【請求項 3】

前記 A 部位元素は、ストロンチウム、カルシウム、バリウム、ビスマス、カドミウム及び鉛からなる群から選択される、請求項 2 に記載の化学反応室。

【請求項 4】

前記 S 部位超格子生成元素は、ビスマス、イットリウム、スカンジウム、ランタン、アンチモン、クロム、タリウム及び原子価が + 3 である元素からなる群から選択される、請求項 3 に記載の化学反応室。

30

【請求項 5】

前記 B 部位元素は、チタン、タンタル、ハフニウム、タングステン、ニオブ及びジルコニウムからなる群から選択される、請求項 4 に記載の化学反応室。

【請求項 6】

前記アニオン元素は、酸素、フッ素、塩素又はこれらのアニオン元素の組み合わせからなる群から選択される、請求項 5 に記載の化学反応室。

【請求項 7】

内面に耐食性コーティングを施した半導体プロセスチャンバーであって、ストロンチウムビスマスタントライト、ストロンチウムビスマスニオベート、ストロンチウムビスマスタントレートニオベート、BaBi₂Ta₂O₉、PbBi₂Ta₂O₉ 及び BaBi₂Nb₂O₉ からなる群から選択された層状ストロンチウム系超格子材料からなる耐食性コーティングを含むことを特徴とする、半導体プロセスチャンバー。

40

【請求項 8】

前記超格子材料からなるコーティングが、式 Sr_(1-x)Bi_(2+0.6667x)Ta₂O₉ (式中、x = 0 ~ 0.99 である) で表される、請求項 7 に記載の半導体プロセスチャンバー。

【請求項 9】

前記ストロンチウム系超格子材料が、式 (SBN) Sr_(1-x)Bi_(2+0.6667x)Nb₂O₉

50

(式中、 $x = 0 \sim 0.99$ である)で表されるストロンチウムビスマスニオベートである、請求項7に記載の半導体プロセスチャンバー。

【請求項10】

前記ストロンチウム系超格子材料が、式 $(SBTN)Sr_{(1-x)}Bi_{(2+0.6667x)}Ta_yNb_{(2-y)}O_9$ (式中、 $x = 0 \sim 0.99$ であり、 $y = 0 \sim 2$ である)で表されるストロンチウムビスマスタントレートニオベートである、請求項7に記載の半導体プロセスチャンバー。

【請求項11】

前記コーティング材料は、式 $SrBi_2Ta_2O_9$ で表される、請求項7に記載の半導体プロセスチャンバー。

10

【請求項12】

ハロゲン含有ガスへの暴露により半導体プロセスチャンバーの内面へ耐食性を付与する方法であって、

Cl_2 、 HCl 、 BCl_3 、 NF_3 、 F_2 及び HF からなる群から選択された前記ハロゲン含有ガスに暴露される前に、前記内面上に層状超格子材料からなる耐食性コーティングを適用する工程を含むことを特徴とする、方法。

【請求項13】

前記半導体プロセスチャンバーの前記内面に、厚さが $1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ である層状超格子材料からなる膜をコーティングする、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

20

前記厚さが、 $10\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ である、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記半導体プロセスチャンバーの前記内面が、酸化珪素、石英、炭化珪素、窒化珪素、ステンレス鋼、チタン及びアルミニウムからなる群から選択された材料から構成されている、請求項13に記載の方法。

【請求項16】

前記超格子材料からなるコーティングが、ストロンチウムビスマスタントライト、ストロンチウムビスマスニオベート及びストロンチウムビスマスタントレートニオベートからなる群から選択されたストロンチウム系材料である、請求項13に記載の方法。

【請求項17】

30

前記超格子材料からなるコーティングが、式 $Sr_{(1-x)}Bi_{(2+0.6667x)}Ta_2O_9$ (式中、 $x = 0 \sim 0.99$ である)で表される、請求項15に記載の方法。

【請求項18】

前記ストロンチウム系超格子材料が、式 $Sr_{(1-x)}Bi_{(2+0.6667x)}Nb_2O_9$ (式中、 $x = 0 \sim 0.99$ である)で表されるストロンチウムビスマスニオベートである、請求項15に記載の方法。

【請求項19】

前記ストロンチウム系超格子材料が、式 $(SBTN)Sr_{(1-x)}Bi_{(2+0.6667x)}Ta_yNb_{(2-y)}O_9$ (式中、 $x = 0 \sim 0.99$ であり、 $y = 0 \sim 2$ である)で表されるストロンチウムビスマスタントレートニオベートである、請求項15に記載の方法。

40

【請求項20】

プラズマ処理に使用するのに適した耐食性ハードマスクを加工する方法であって、前記ハードマスクのパターンマスク上に層状超格子材料をコーティングすることを含む、方法。

【請求項21】

ハロゲン含有ガスに暴露される微小電子機械システムにおいてコンポーネント表面を保護する方法であって、前記ハロゲン含有ガスに暴露される前に、前記コンポーネント表面に層状超格子材料をコーティングすることを含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、エッチングプロセス及び/又はクリーニングプロセス中の物理的損傷及び/又は化学的損傷から、プラズマ反応器又は反応性種発生器等の反応性処理装置の内部コンポーネントを保護する装置及び方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体集積回路(IC)の製造において、二酸化珪素(SiO_2)、窒化珪素(Si_3N_4)及び酸窒化珪素($SiON$)等の誘電材料は、トランジスタゲート用絶縁体として広く使用されてきた。IC装置の形状大きさが縮小化されるにしたがって、ゲート誘電体層が次第に薄くなってきている。極めて小さな厚さ(10nm)で十分な破壊電圧を維持するために、 k が約4.1(二酸化珪素の k)を超える材料として定義される高誘電率(高 k)材料を、トランジスタゲート構造における絶縁層及び深いトレンチコンデンサにおけるバリヤー層として使用できる。最新で且つ最も有望な高 k 材料は、金属酸化物、例えば Al_2O_3 、 HfO_2 、 ZrO_2 及びそれらの混合物、並びに金属シリケート、例えば $HfSi_xO_y$ 、 $ZrSi_xO_y$ 及びそれらの混合物である。場合によっては、窒素を、これらの金属酸化物及び金属シリケート高 k 材料に組み込むことができる。

10

【0003】

半導体プロセスチャンパー、例えば化学蒸着(CVD)チャンパー、とりわけ原子層蒸着(ALD)チャンパー(高 k 膜の付着に用いられる)は、半導体コンポーネントの処理中又は定期的なクリーニング中(堆積した蒸着残留物を内面から除去する)に、しばしば非常に腐食性のあるガスにさらされる。処理及びクリーニングに用いられる非常に腐食性のあるガスには、ハロゲン含有薬剤、 Cl_2 、 HCl 、 BCl_3 、 NF_3 、 F_2 、 HF 及び/又は BCl_3/NF_3 の組み合わせがある。現場(in situ)プラズマ、リモートプラズマ及び/又は熱的加熱により活性化される非常に腐食性のあるハロゲン系化学反応を用いて高 k ALD/CVDチャンパーをクリーニングすることは、極めて効果的であることが明らかとなった。しかしながら、 BCl_3 又は BCl_3/NF_3 現場プラズマは極めて攻撃的であるので、これらのハロゲン系現場プラズマは、例えば反応器表面から高 k 蒸着残留物を除去するだけでなく、ALD/CVD蒸着チャンパーの内部コンポーネント及び表面をエッチング及び腐食する。

20

【0004】

以下の特許文献を、半導体コンポーネントの処理中、及び時々おこなわれるクリーニングでのハロゲンガスにさらされるALD及びCVD反応器の腐食及びエッチングに対する耐性を付与する方法の例として示す。

30

【0005】

特許文献1及び2は、プラズマチャンパー等の半導体処理装置への耐食性コンポーネントの組み込みを開示している。アルミニウム及びアルミニウム合金から一般的に構成されている壁、電極、支持体等へのプラズマチャンパーガスの腐食作用により生じるエロージョンを防止するために、ダイヤモンドライクコーティングをこのような内面に適用する。

【0006】

特許文献3及び4は、炭窒化物コーティングに基づく半導体処理装置用耐食性コンポーネントを開示している。これらのコーティングは処理装置の表面に付着させる。このような表面には、例えばセラミック、ステンレス鋼、耐火物だけでなく、アルミナ、 SiC 又は Si_3N_4 でコーティングしたものなどがある。

40

【0007】

特許文献5は、プラズマ反応器チャンパーの部品を含む半導体処理装置の金属、セラミック及びポリマー表面の内部コンポーネントに耐食性を付与する方法を開示している。硬質カーボン中間層を、チャンパー表面に組み込んでいる。硬質カーボン介在物には、フラーレン類、例えば C_{60} 及び C_{70} 等のフラーレン(バッキーボール又はバックミスターフラーレン類)、ダイヤモンド、炭化物、炭窒化物、ホウ化物などがある。

【0008】

50

特許文献6は、 AlF_3 の主結晶相を組み込んだ膜を上方に有する支持体に基づく耐食性部材を開示している。このような膜により、腐食性フッ素化合物、例えば WF_6 の存在下で高温に加熱されたときの、アルミニウムを含有する金属、アルミニウムを含有するセラミック等のベース部材に耐食性及びエロージョン耐性が付与される。

【0009】

特許文献7及び8は、イットリウムアルミニウムペロブスカイトとイットリウムアルミニウムガーネットの混合物から形成されたプラズマ反応器チャンバーに、モノリシックセラミックワークピースを適用することを開示している。このような混合物は、フッ素処理ガスによる腐食及び磨耗を受けやすい内部チャンバーコンポーネントのエロージョンを防止する役割を果たす。

10

【0010】

特許文献9は、浸食性及び腐食性プラズマ環境にさらされる半導体材料用コンポーネントを開示している。このようなコンポーネントは、ストロンチウム、ランタン及びジスプロシウムの酸化物、窒化物、ホウ化物、炭化物及び/又はフッ化物の少なくとも一種、又はハフニウムの窒化物、ホウ化物、炭化物又はフッ化物からなるセラミックコーティングに基づいている。

【0011】

特許文献10及び11は、種々の二元金属化合物、例えば窒化アルミニウム、窒化ホウ素及び特に、窒化ホウ素/酸化イットリウム及び酸化セリウムを用いることによる、半導体処理チャンバーを保護する種々の方法を開示している。

20

【0012】

【特許文献1】国際公開第02/054454号パンフレット

【特許文献2】米国特許第6537429号明細書

【特許文献3】米国特許第6533910号明細書

【特許文献4】国際公開第02/053794号パンフレット

【特許文献5】国際公開第02/053797号パンフレット

【特許文献6】欧州特許出願公開第1026281号明細書

【特許文献7】米国特許出願公開第2003/0159657号明細書

【特許文献8】国際公開第03/001559号パンフレット

【特許文献9】国際公開第03/080892号パンフレット

30

【特許文献10】米国特許第6613442号明細書

【特許文献11】国際公開第2004/003962号パンフレット

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、一般的に非常に腐食性な雰囲気にしばしばさらされる化学反応室、特にこのような腐食性ハロゲン系雰囲気にさらされる内面及び内部コンポーネントを備えた、半導体プロセスチャンバー、例えばALD、CVD及びプラズマエッチングチャンバーに関する。3種以上の金属元素を有する層状超格子材料、例えばストロンチウムビスマスタタレート(SBT)を使用して、このような反応室及び半導体処理装置の内部コンポーネントの表面上に、腐食及びエロージョンに対する保護バリアーを形成する。さらに、本発明は、このようなチャンバーの内部表面及び内部コンポーネントに耐食性を付与するための方法に関する。

40

【発明の効果】

【0014】

本発明のプロセスには、以下のような利点がある：

半導体処理装置上に、このような装置の処理及びクリーニングに用いられる数多くの腐食性ハロゲンガスに対して耐性のある保護膜を形成することができる；

プラズマ処理に用いられるハードマスク用保護膜を形成できる；及び

微小電子機械システム(MEMS)におけるコンポーネントの表面等の移動コンポーネ

50

ントの表面上に保護膜を形成できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明では、その一面によれば、反応室の内部コンポーネント、例えば半導体処理装置、微小電子機械反応器に用いられるものを、ハロゲンガスから保護、及び/又は反応種発生器を物理的及び/又は化学的損傷から保護する方法が提供される。この方法は、特に高誘電率材料を付着させるのに使用される化学蒸着(CVD)原子層付着(ALD)チャンパーを、チャンパークリーニング操作により引き起こされる損傷から保護するのに有用である。

【0016】

CVD及びALDチャンパー等の半導体処理装置の内部コンポーネントの構成材料は、典型的にはシリコン(珪素)又はシリコン化合物、例えば酸化珪素、石英、ガラス、炭化珪素、窒化珪素及び/又は酸窒化珪素等;ホウ素及びホウ素化合物、例えば窒化ホウ素、炭化ホウ素、セラミック、例えばアルミナ、金属、例えばアルミニウム、チタン、鋼、炭素鋼、ステンレス鋼等及び/又は金属化合物、例えば窒化アルミニウム、窒化チタン、炭化チタン、酸化チタン等、炭素又は炭素含有化合物、例えばポリマー、例えばポリイミド及び/又はテフロン(登録商標)等を主成分としている。アルミニウムチャンパーは、非常に一般的であり、且つ種々のハロゲン系化学反応でクリーニングしたときには非常に腐食しやすい種類のチャンパーである。

【0017】

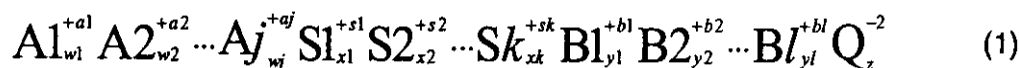
層状超格子材料を内面に適用したときには、極めて安定であり、且つハロゲン系エッチング/クリーニングプロセス中の物理的スパッタリング及び化学的腐食/エッチングに対して負活性であることが分かった。これらの超格子材料のコーティング又は膜を、チャンパーの内面に適用して、ハロゲン系チャンパークリーニングプロセスにより引き起こされる損傷から、半導体処理チャンパーの内部コンポーネントを保護する。

【0018】

層状超格子材料は、(1)単一の化学式を有し;及び(2)明瞭に異なる結晶構造を有する交互層状を形成する、材料として定義される。有効であるためには、超格子材料の薄膜は、3種以上の金属元素を含有しなければならず、且つ金属元素の少なくとも一つは、揮発性酸化物、ハロゲン化物又は水素化物等を形成してはならない。層状構造は、1層以上のペロブスカイト型層の部分格子及び1層以上の中間非ペロブスカイト型層の部分格子から構成されている。ペロブスカイト型層の部分格子と非ペロブスカイト型層の部分格子は、相互に依存した方法で連結されて、超格子を形成している。代表的な層状超格子材料は、層状超格子材料についての以下の一般式によりまとめられる:

【0019】

【化1】



【0020】

上式において、項A1、A2、...及びA_jはペロブスカイト型構造におけるA部位元素を表す。A部位元素としては、例えばストロンチウム、カルシウム、バリウム、ビスマス、カドミウム及び鉛等がある。項S1、S2、...及びS_kは、超格子生成元素を表す。超格子生成元素としては、例えば、ビスマス、イットリウム、スカンジウム、ランタン、アンチモン、クロム、タリウム及び原子価が+3である他の元素である。項B1、B2、...及びB_lは、ペロブスカイト型構造におけるB部位元素を表す。B部位元素としては、例えばチタン、タンタル、ハフニウム、タングステン、ニオブ及びジルコニ

10

20

30

40

50

ウム等である。上記式における項Qは、アニオンを表し、最も一般的なアニオン元素は酸素であるが、アニオンはフッ素、塩素、又はアニオン元素の組み合わせ、例えばオキシフッ化物及びオキシ塩化物等の組み合わせでもよい。式(1)における上付添字は、元素の原子価を示す。式(1)における下付添字は、単位格子における平均原子数を表す。下付添字w、x、y及びzは、以下の制約数を有する整数又は分数であることができる：

【0021】

【数1】

$$2\sum_{j=1}^l (ajwj) + \sum_{k=1}^k (skxk) + \sum_{l=1}^l (blyl) = 2z. \quad (2)$$

10

【0022】

層状超格子材料の最も一般的な例は、式 $SrBi_2Ta_2O_9$ で表されるストロンチウムピスマスタレート(SBT)である。SBT超格子材料の他の組成変数は、式 $Sr_{(1-x)}Bi_{(2+0.6667x)}Ta_2O_9$ (式中、 $x=0\sim 0.99$ である)で表される。ストロンチウム系超格子材料の他の例には、ストロンチウムピスマスニオベート(SBN) $Sr_{(1-x)}Bi_{(2+0.6667x)}Nb_2O_9$ (式中、 $x=0\sim 0.99$ である)及びストロンチウムピスマスタレートニオベート(SBTN) $Sr_{(1-x)}Bi_{(2+0.6667x)}Ta_yNb_{(2-y)}O_9$ (式中、 $x=0\sim 0.99$ であり、 $y=0\sim 2$ である)などがある。層状超格子材料の他の例には、 $BaBi_2Ta_2O_9$ 、 $PbBi_2Ta_2O_9$ 及び $BaBi_2Nb_2O_9$ などがある。

20

【0023】

超格子材料からなる薄膜は、多結晶形であっても、無定形であってもよい。これらは、非孔質及び緻密でなければならない。また、これらは、無定形であるか、又はそれらの粒子が十分に小さく、反応性ハロゲン種が、延びている粒界を通して拡散できない程度でなければならない。保護超格子バリアーコーティングの厚さは、一般的に $1\text{ nm}\sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ 、好ましくは $10\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ 、最も好ましくは $100\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ である。

【0024】

SBT等の層状超格子材料からなる薄膜を、従来のコーティング法により反応室表面上にコーティングできる。このような方法には、液体前駆体を用いた霧化蒸着、均一水溶液の適用後に溶媒の蒸発、アニーリング、金属有機化学蒸着(MOCVD)、金属有機分解、前駆体を含むゾルゲルの適用後に高速熱処理、化学蒸着(CVD)、原子層付着(ALD)、原子層化学蒸着(ALCVD)、スパッタリング、スパッタリング付着、スパッタコーティング及び物理蒸着(PVD)、浸漬コーティング、電子線蒸発及び凝縮、イオンビーム蒸着、熱間静水圧圧縮成形、冷間静水圧圧縮成形、圧縮成形、鋳造、コンパクトリング及び焼結、プラズマ溶射、溶射、火炎溶射、はけ塗り、大気プラズマ蒸着、誘電バリアー放電蒸着、中空陰極放電蒸着などがある。

30

【実施例】

40

【0025】

以下、実施例により本発明の種々の実施態様を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例には限定されない。

【0026】

例1

超格子材料を有するシリコンウエハ

まず、シリコンウエハに酸化珪素(SiO_2)を厚さ約 300 nm にコーティング後、厚さ約 500 nm のSBT層をコーティングした。X線結晶回折パターンの計算結果によれば、 $SrBi_2Ta_2O_9$ のものであった。X線反射率データ、並びにデータに最も適合しているモード、すなわち、予測X線反射率データと測定X線反射率データとの間最も

50

よく一致するのは、膜厚約 504 nm、密度 8.250 g/cm³であることが分かった。この密度は、単結晶 SBT の密度 8.78 g/cm³ よりもわずかに小さいだけであった。これは、この膜には顕著な細孔がなかったことを示している。

【0027】

例 2

半導体処理装置におけるリモート NF₃ プラズマ下流エッチングに対する超格子材料のバリアー抵抗

この例の目的は、例 1 の SrBi₂Ta₂O₉ 超格子材料が、半導体処理装置における内面及びコンポーネントに対してバリアー、すなわち、耐食性を付与して、このような表面及びコンポーネントが、半導体処理チャンバー等の反応チャンバーの処理、又は清浄化中に使用されるハロゲンガスに暴露されたときに耐えることができるかどうかを判断することである。

10

【0028】

例 1 において SBT ウエハから切断された約 1 インチ角の試料クーポンを、キャリアウエハ上に配置した。比較例として、むき出しのシリコンウエハから切断した 1 インチ角の対照クーポンを、SBT クーポンに隣接して配置した。キャリアウエハ上にクーポンを配置する前に、両方のクーポンの重量を測定した。次に、両方の試験クーポンの縁を、カプトン (Kapton) テープでシールした。クーポンの縁をシールして試験クーポンの裏面からのエッチング反応の恐れをなくして、各クーポンの上面のみが NF₃ 反応ガスに暴露するようにした。

20

【0029】

次に、試験ウエハを、アストロン (Astron) リモートプラズマ発生器の下流に位置する反応器に入れた。反応器チャンバーを排気後、リモートプラズマを、以下の方法で発生させた：NF₃ 流量 100 sccm (標準 cm³/分)、Ar 流量 100 sccm、下流チャンバー圧力 4 トール及び RF パワー 1 kW。アストロン装置を止め、プロセスガスを、10 分間の処理後に停止した。反応器を、完全に排気した後、窒素でベントした。試験ウエハ及び対照ウエハを、反応器から取り出し、再び重量を測定した。結果を、第 1 表に示す。

【0030】

【表 1】

30

第 1 表

試料	処理前重量 (g)	処理後重量 (g)	重量変化 (g)	エッチングレート (mg/分)
Si-対照	0.8166	0.8018	0.0148	1.48
SBT-例 1	1.0229	1.0229	0.0000	0.00

【0031】

40

周知のように、リモート NF₃ プラズマは、シリコンをエッチング/除去するのに非常に効果的であり、このことは、第 1 表における対照 Si クーポンにより明らかである。むき出しの対照シリコンクーポンについて、1.48 mg/分の高重量損失率 (エッチング速度) が観察された。これに対して、SBT コーティングを施したクーポンについては、重量損失はなかった。このことは、NF₃ リモートプラズマにより発生した反応種が、SBT 膜に浸透せず、その下に位置する Si をエッチングしなかったことによるものである。

【0032】

この例から、(1) SBT 膜が、典型的なリモート NF₃ プラズマ下流クリーニングプロセスによりエッチング及び腐食されにくいこと、及び (2) SBT 膜を、例 1 のプロセ

50

スにより基板上にコーティングすることができ、無孔性且つ緻密な非腐食面を備えたクーポンを得ることができることが明らかである。このデータから、超格子S B T膜からなる薄層により、 NF_3 リモートプラズマにより発生する反応性フッ素種に対して有効な保護バリアを形成できると結論される。

【0033】

例3

反応性イオンエッチャにおけるHClに対するバリア抵抗

例1と同様なS B T試料クーポンを、4インチのキャリアウエハ上に配置した。次に、キャリアウエハを、容量結合反応性イオンエッチャの下電極上に配置した。下電極を、自動マッチングネットワークを介して、13.56MHz RF発生器により作動させた。RF作動下電極の温度を、再循環チラーにより20°Cに設定した。プロセスガスを、接地上電極上のシャワーヘッドを介して反応器に供給した。

10

【0034】

本例において、塩化水素(HCl)を、反応性ガス(エッチャント)として使用した。S B T膜の厚さを、プラズマ処理前後の両方に、反射率計により測定した。S B T膜の厚さの変化を使用して、S B Tの損失があったかどうかを判断した。第2表に、2つの試験プロセス法と結果をまとめて示す。

【0035】

【表2】

20

第2表

RF電力 (w)	圧力 (mTorr)	HCl流量 (sccm)	DCバイアス (V)	エッチングレート (nm/分)
200	250	20	370	-8.87
200	100	20	570	-6.97

【0036】

第2表における負のエッチング速度は、処理後に膜厚がわずかに増加したことを示している。これは、主に塩素原子が部分的にS B T超格子構造に組み込まれたことによるものと思われる。いずれにしても、S B T膜又はその下に位置するシリコンの損失はなかった。

30

【0037】

S B T試料クーポンを、接地反応器表面上ではなく、RF作動電極上に配置したので、S B T膜が、より過酷な試験である高DCバイアス電圧により示される高エネルギーイオン衝撃及び反応種に暴露されたことも重要である。

【0038】

このように、S B T膜の薄層は、現場HClプラズマにより発生されるイオン衝撃及び反応性塩素種に対して効果的な保護バリアを形成できることが明らかである。

40

【0039】

例4

反応性イオンエッチャ中の BCl_3 に対するバリア耐性

S B T試料クーポン及び現場プラズマ反応器は、例3に用いたものと同様である。本例におけるプロセスガスは、三塩化ホウ素(BCl_3)である。第3表に、方法と結果をまとめて示す。

【0040】

【表 3】

第3表

RF電力 (w)	圧力 (mTorr)	BCl ₃ 流量 (sccm)	DCバイアス (V)	エッチングレート (nm/分)
100	500	20	120	-4.20
200	500	20	280	-7.05

10

【0041】

例3と同様に、膜厚が、BCl₃プラズマ処理後にわずかに増加した。SBT又はその下に位置するシリコンの損失は見られなかった。

【0042】

本例から、SBT膜の薄層は、現場BCl₃プラズマにより発生されるイオン衝撃及び反応性塩素種に対して効果的な保護バリアを形成できることが明らかである。

【0043】

例5

反応性イオンエッチャ中のCl₂に対するバリア耐性

SBT試料クーポン及び現場プラズマ反応器は、例3に用いたものと同様である。本例におけるプロセスガスは、塩素(Cl₂)である。第4表に、試験方法と結果とをまとめて示す。

20

【0044】

【表4】

第4表

RF電力 (w)	圧力 (mTorr)	Cl ₂ 流量 (sccm)	DCバイアス (V)	エッチングレート (nm/分)
200	500	20	110	-2.73
200	250	20	268	-5.85
200	100	20	440	-6.54

30

【0045】

例3と同様に、膜厚がCl₂プラズマ処理後にわずかに増加した。SBT又はその下に位置するシリコンの損失は見られなかった。

【0046】

本例から、SBT膜の薄層は、現場Cl₂プラズマにより発生されるイオン衝撃及び反応性塩素種に対して効果的な保護バリアを形成できることが明らかである。

40

【0047】

例6

反応性イオンエッチャにおけるBCl₃/NF₃/Heに対するバリア耐性

SBT試料クーポン及び現場プラズマ反応器は、例3に用いたものと同様である。本例におけるプロセスガスは、BCl₃/NF₃/Heからなる混合物である。第5表に、方法と結果をまとめて示す。

【0048】

【表 5】

第5表

RF電力 (w)	圧力 (mTorr)	BCl ₃ 流量 (sccm)	NF ₃ 流量 (sccm)	He 流量 (sccm)	DC バイアス (V)	エッチング レート (nm/分)
200	500	10	10	20	230	-0.33

10

【0049】

例3と同様に、薄膜厚が、処理後にわずかに増加した。S B T又はその下に位置するシリコンの損失は見られなかった。

【0050】

本例から、S B T膜の薄層は、現場BCl₃/NF₃/Heプラズマにより発生されるイオン衝撃及び反応性塩素及びフッ素種に対して効果的な保護バリアを形成できることが明らかである。

【0051】

例7

熱エッチ反応器中のClF₃に対するバリア耐性

20

S B T試料クーポンは、例3のものと同様のものを用いた。このS B T試料クーポンを、4インチのキャリアウエハとともに、熱エッチ反応器内の加熱したペDESTAL上に配置した。試料を配置した後、反応器を基準圧力まで排気し、ペDESTAL抵抗ヒーターを入れた。ペDESTALが温度設定点に到達したら、プロセスガスである三フッ化塩素(ClF₃)を反応器に導入して、圧力を100トルとした。20分間暴露させた後、プロセスClF₃流量を停止し、反応器チャンバーを排気した。次に、チャンバーを、窒素でベントし、試験試料を回収した。

【0052】

得られた結果から明らかなように、基板温度500°Cでは、ClF₃熱処理に付した後には、S B Tのエッチングは見られなかった。

30

【0053】

本例から、S B T膜の薄層がClF₃熱処理に対して効果的な保護バリアを形成できることが明らかである。

【0054】

要するに、例2～例7から、ALD及びCVDチャンバー等の半導体プロセスチャンバーを含む化学反応室で用いられる種類の超格子コーティングを施した表面が、攻撃的なハロゲン化学反応に過酷な処理条件下で暴露されても、耐食性を示すことが明らかである。これらのハロゲン化学反応と条件は、半導体工業で用いられる広範囲のウエハエッチング及びチャンバークリーニングプロセスの代表である。例えば、このようなハロゲン化学反応は、高k材料(例えば、Al₂O₃、HfO₂、HfSiO₄等又はそれらの混合物)の付着と関連してALD及びCVD反応室等の反応室の内面上に発生した付着物を除去するのに用いられる。

40

【0055】

得られた結果はさらに、半導体処理装置の内部コンポーネントの表面上に設けたS B T等の超格子材料からなる薄膜は、半導体処理中の腐食又は損傷からコンポーネントを効果的に保護できることも示している。

フロントページの続き

- (74)代理人 100111903
弁理士 永坂 友康
- (74)代理人 100082898
弁理士 西山 雅也
- (72)発明者 ビン ジ
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 1 8 1 0 4 , アレンタウン, ウィンダミア コート 6 7 3 6
- (72)発明者 スティーブン アンドリュウ モティカ
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 1 9 5 3 0 , クッツタウン, ノーブル ストリート 8 1 7
- (72)発明者 ディンジュン ウー
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 1 8 0 6 2 , マカンジー, フレッシュ メドウ ドライブ 5
7 5 4
- (72)発明者 ユージーン ジョセフ カーワキ, ジュニア
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 1 8 0 6 9 , オルフィールド, スノウドリフト レーン 5 6
2 0
- (72)発明者 デイビッド アレン ロバーツ
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 1 8 0 5 1 , フォーゲルスビル, ウッデッド リッジ コート
2 1 4 8
- F ターム(参考) 4K030 CA04 CA12 KA47
5F004 AA16 BA04 BA19 BB13 BB29 CA02 CA03 CA04 CA06 DA04
DA11 DA17 DA22 DA29 DB13 EA34
5F045 AA03 AA06 AA08 AA15 EB03 EB06 EC05 EF11 EM09