(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3649798号
(P3649798)
(45)発行日　平成17年5月18日(2005.5.18)　(24)登録日　平成17年2月25日(2005.2.25)

(51)Int.Cl.[7]　F I
H01L 21/205　H01L 21/205
H01L 21/304　H01L 21/304　645C
H01L 21/3065　H01L 21/302　104H

請求項の数 9　(全 38 頁)

(21)出願番号　特願平7-347819
(22)出願日　平成7年12月15日(1995.12.15)
(65)公開番号　特開平9-167759
(43)公開日　平成9年6月24日(1997.6.24)
審査請求日　平成14年12月5日(2002.12.5)

(73)特許権者　000153878
株式会社半導体エネルギー研究所
神奈川県厚木市長谷３９８番地
(72)発明者　山崎　舜平
神奈川県厚木市長谷３９８番地　株式会社半導体エネルギー研究所内
(72)発明者　坂間　光範
神奈川県厚木市長谷３９８番地　株式会社半導体エネルギー研究所内
(72)発明者　深田　武
神奈川県厚木市長谷３９８番地　株式会社半導体エネルギー研究所内

審査官　和瀬田　芳正

最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体装置製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
第１のチャンバーにおいて、減圧状態でマイクロ波と磁場で活性化された水素と酸素を用いて、半導体基板表面または半導体基板上に形成されているものの表面の少なくとも一部にある炭素の一重結合および二重結合を含む不純物を減少させた後、
第２のチャンバーにおいて、前記半導体基板表面または前記半導体基板上に形成されているものの表面上に、膜を形成することを特徴とする半導体装置製造方法。
【請求項２】
第１のチャンバーにおいて、減圧状態でマイクロ波と磁場で活性化された水素を用いて、半導体基板表面または半導体基板上に形成されているものの表面の少なくとも一部にある炭素の一重結合を含む不純物を減少させ、
前記第１のチャンバーにおいて、減圧状態でマイクロ波と磁場で活性化された酸素を用いて、前記半導体基板表面または前記半導体基板上に形成されているものの表面の少なくとも一部にある炭素の二重結合を含む不純物を減少させた後、
第２のチャンバーにおいて、前記半導体基板表面または前記半導体基板上に形成されているものの表面上に、膜を形成することを特徴とする半導体装置製造方法。
【請求項３】
請求項１または請求項２において、前記膜は下地膜、ゲート絶縁膜、ゲート電極、層間絶縁膜、導電膜、または保護膜であることを特徴とする半導体装置製造方法。
【請求項４】

請求項１乃至請求項３のいずれか一において、前記第１のチャンバーと前記第２のチャンバーは同一のチャンバーであることを特徴とする半導体装置製造方法。
【請求項５】
請求項１乃至請求項３のいずれか一において、前記第１のチャンバーと前記第２のチャンバーは異なるチャンバーであり、前記膜形成中は前記第２のチャンバーは前記第１のチャンバーとゲートバルブにより隔てられていることを特徴とする半導体装置製造方法。
【請求項６】
請求項１乃至請求項３のいずれか一において、前記第１のチャンバーと前記第２のチャンバーの間に第３のチャンバーがあり、前記第３のチャンバーを通って前記半導体基板を前記第１のチャンバーから前記第２のチャンバーへ移動させることを特徴とする半導体装置製造方法。
【請求項７】
請求項１乃至請求項６のいずれか一において、前記水素は、マイクロ波と磁場による電子サイクロトロン共鳴を用いて活性化されることを特徴とする半導体装置製造方法。
【請求項８】
請求項１乃至請求項７のいずれか一において、前記酸素は、マイクロ波と磁場による電子サイクロトロン共鳴を用いて活性化されることを特徴とする半導体装置製造方法。
【請求項９】
請求項１乃至請求項８のいずれか一において、前記第１のチャンバーにおいて、磁場や電界を用いて、前記活性化された水素及び酸素の中から電荷を持つものを除去し、前記電荷を持つものが除去された前記活性化された水素及び前記酸素を用いて、前記炭素の一重結合および二重結合を含む不純物を減少させることを特徴とする半導体装置製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、ヘッパーフィルターを用いたクリーンルーム内でのプロセス等の炭素汚染を避けることのできない半導体装置製造工程において、その汚染を除去して、清浄な半導体界面を提供する半導体装置の製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
半導体装置の製造方法において、汚染物の除去ならびに汚染の防止は、昔からの課題としてその除去方法には色々な手法が確立してきている。重金属の除去に対しては、過酸化水素水に塩酸を加えたものによって除去する方法などはかなり広く知られている。また、物理吸着物の除去に関しては、超音波のキャビテーションを利用した洗浄やブラシによる洗浄などがよく利用されている。
【０００３】
炭素等の有機物に関しては、過酸化水素水に硫酸を加えた溶液での洗浄やオゾンあるいは酸素プラズマによるドライアッシングなどがよく知られている。しかしながら、本発明者らの研究によって炭素の除去に関しては、さらに複雑な状況があることが判明した。炭素の汚染混入がどこからあるのかといえば、フォトリソプロセス中に、任意のパターンを形成するために用いるフォトレジストは感光性有機物であり、炭素汚染の原因にもなる。
【０００４】
また、半導体装置の作製において、薄膜プロセスはもはや必須用件であり、そのための真空装置も必須装置となっているが、真空装置の真空にするための真空ポンプには、いまだ油を用いているものもあり、炭素汚染の原因にもなる。それ以外にも、基板キャリアとして用いるテフロン（ＰＦＡ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、３フッ化エチレン共有合樹脂（ＥＣＴＦＥ）、４フッ化エチレン共有合樹脂（ＥＴＦＥ）、ポリエチレン（ＰＥ）などからの蒸気圧や、クリーンルーム内の床材、壁材などからの汚染もある。それらの単体あるいは複合体が、クリーンルーム内のヘッパーフィルターを介して汚染を拡げている。

【０００５】
フォトリソ工程後にドライアッシングを行い、各工程の直前に、過酸化水素水に塩酸を１対１で加えた溶液を８０℃に加熱して用いていることで有機物の除去を行い（以後、ウェットアッシングと呼ぶ）。すぐに次の処理を行なうようにすることが従来の方法である。ドライアッシングとウェットアッシングによって、ほとんどの有機物を取り除くことができるように思われていたが、公知のＸＰＳ測定によって、基板表面の炭素汚染を評価すると、Ｃ－Ｃの結合（炭素の一重結合）のみほとんど除去されていないことが判明した。
【０００６】
図２に、従来の技術による、基板表面のＸＰＳによる炭素不純物の除去程度をしめすグラフを示す。
図２は、フォトレジスト塗布、プリベーク、露光、現像、ポストベーク、レジスト剥離後２４時間クリーンルーム内にて放置したものの基板表面２１（図２の中の破線グラフ）と、その基板をドライアッシングとウェットアッシングを行なった後の基板の表面２２（図２の中の実線グラフ）を、ＸＰＳを用いて測定したものである。測定条件としては、出来るだけ表面の情報を得るためにディテクターの角度を１５°にし、基板表面での１ｍｍΦのエリアを測定した。横軸は、結合エネルギーを示しており単位はｅＶであり、縦軸はディテクターの強度であり単位は任意単位である。
【０００７】
図２のグラフを見るとドライアッシングとウェットアッシングを行なう前（破線）と後（実線）で２８４．８ｅＶ付近のピークが大きくなり、それ以外のピークは全て減少していることがわかる。２８４．８ｅＶのピークは、Ｃ－Ｃの一重結合の存在を示している。
【０００８】
これは、炭素の一重結合を取り除くことが、従来のドライアッシングとウェットアッシングでは非常に難しく、ほとんど不可能であることを示している。この炭素は不純物として、その基板表面に残存するために、その上に例えば酸化膜などを形成すると、酸化膜との界面に炭素が残り、界面での再結合中心となりまた電荷捕獲などを起こし、半導体メモリのキャパシタであれば絶縁膜界面に意図しない電荷蓄積をも引起し、電界効果トランジスタの移動度等の半導体の電気特性を低下させ、また結合状態が安定していないために、電界がかかりつづけることで時間的に界面状態が変化し信頼性をも落としていた。
【０００９】
また、半導体の表面に酸化膜や窒素ドープの酸化膜の２層形成などの多層形成を行う場合には界面の密着性を劣化させることや、その絶縁膜をキャパシタの誘電材料として用いる場合に、制御できない誘電特性を引き起こしたり、固定電荷を形成するこもあり、キャパシタとしての容量蓄積機能を満足させない結果を生むこともあった。
【００１０】
液晶用の薄膜トランジスタ回路においては、液晶画素を駆動させるためのドライバー用ＴＦＴのゲート絶縁膜と活性層である半導体との界面の特性の場合はさらに深刻な状況になる。ＴＦＴによる階調制御により２５６階調を達成させようとしたときに、そのＴＦＴの隣接間しきい値標準偏差は０．０２Ｖ未満程度にする必要がある。しかし、炭素の一重結合等による汚染は、界面での界面準位密度を大きくしそのしきい値のバラツキを発生させる。
【００１１】
界面特性は、絶縁ゲート型トランジスタにおいては、薄膜トランジスタに限らず非常に重要な特性であり、ＭＯＳダイオードやＭＯＳトランジスタなどの界面特性においても重用であるが、そこでも炭素の一重結合は完全に取り除くことは出来ない状況である。
【００１２】
【発明が解決しようとする課題】
半導体装置製造工程における、基板表面の炭素の汚染物の中でも特に、従来のウェットアッシング、ドライアッシングではほとんど除去できない炭素の一重結合（Ｃ－Ｃ）を含む炭素を含む不純物を低減させることを目的とし、それによって各種半導体形成界面での炭

素による不純物による電気特性の劣化、信頼性の低下等を低減させる。さらに炭素の一重結合以外の炭素の二重結合をも含む汚染物の除去ならびに、除去したのちの清浄表面が再び汚染しないうちに次の成膜プロセスを実施できる。

【００１３】

【課題を解決するための手段】

水素ラジカルあるいは水素イオン等の活性化した水素を有効に作用させるためには、本出願人による特願平７－２５６９６８や特願平７－２５６９６９などに詳細にかかれており、また特願昭５５－２６３８７には不活性気体または水素に誘導エネルギーを加えてプラズマ活性化した雰囲気に浸すことによるクリーニング法について詳細に開示されている。

【００１４】

しかしながら、効率よく水素ラジカルあるいは水素イオン等の活性化した水素によって基板表面に付着したＣ－Ｃの一重結合による不純物を取り除く方法を研究した結果、高密度プラズマ技術を取り入れたクリーニング方法に優れた点が多いことが判明した。特に本発明では、低圧力でのマイクロ波を用いたプラズマやマイクロ波と磁場を合わせて用いること、更にマイクロ波と磁場による電子サイクロトロン共鳴（いわゆるＥＣＲ：Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　ＣｙｃｌｏｔｒｏｎＲｅｓｏｎａｎｃｅ）を利用したプラズマを利用して水素を水素ラジカルあるいは水素イオン等の活性化した水素にする事に関している。

【００１５】

また、マイクロ波と磁場を用いる方法では、プラズマ生成を行う領域からプラズマ処理を行う基板までの距離をある程度離すことができるために、処理をする基板によって活性な水素や酸素の内で電荷を持つものを除去する工夫をほどこしたり、逆に主として電荷を持つものによって基板を処理するような工夫をほどこすことが可能である。

【００１６】

電子サイクロトロン共鳴は、電場と磁場がサイクロトロン共鳴が成立するようにしそこでプラズマを発生させることでプラズマ密度の高いプラズマが得られる方法であり、いわゆるＥＣＲプラズマと呼ばれているものである。このＥＣＲプラズマの特徴は10^{-3}～10^{-1}Ｐａの低圧力で高密度のプラズマを得ることが出来る。この圧力の領域はいわゆる分子流領域の圧力であるために、ガスの混合およびチャンバー内でのガスの分圧の均一性は、層流および中間流領域の圧力よりもはるかに良好である。また、ＥＣＲ条件を満たさない場合もマイクロ波と磁場を用いることで高密度プラズマを得ることができる。

【００１７】

このマイクロ波と磁場を用いたプラズマと水素を用いることによるプラズマクリーニング方法によって半導体材料、金属材料、絶縁材料の表面に付着した炭素の一重結合を減少させることが可能である。また、そのクリーニングの後にそのままマイクロ波と磁場プラズマを用いた成膜を行うことで、界面は清浄に保たれたまま成膜するいわゆるインサイチュ（ｉｎ－ｓｉｔｕ）成膜することができる。

【００１８】

マイクロ波と磁場によるプラズマで成膜を行わない場合も、マルチチャンバーシステムを利用することで別のチャンバー内で、マイクロ波と磁場プラズマクリーニングの後の清浄表面の上に、スパッタ法による成膜や、熱ＣＶＤ、平行平板プラズマＣＶＤなどのマイクロ波と磁場以外の成膜方法を用いてインサイチュ成膜を行うことが可能である。

【００１９】

ＥＣＲによるプラズマを発生させそれによって基板あるいは基板上に形成されているものの表面（合わせて基板と呼ぶ）の処理を水素ラジカルや水素イオン等の活性な水素によってクリーニングする場合にＥＣＲプラズマを発生させるために、ＥＣＲを起こす領域に水素を導入する。

【００２０】

水素は、マスフローコントローラーなどの流量制御器によって一定量をチャンバーに導入される。導入される水素の量は、その水素の導入量、チャンバー容積、ポンプの排気速度、ポンプの圧縮比などによって必然的に決定されるチャンバー内圧力が希望する圧力であ

るかどうかでその上限が定まってくる。

【００２１】

排気ポンプがターボ分子ポンプや複合分子ポンプ等を用いる場合は、そのポンプの排気原理から、水素の用に軽い元素を排気することが他の重い元素を排気する場合と比較して排気しにくくまた、圧縮比も小さくなる欠点があるために、そのようなポンプが用いられている装置で、本発明を実施しようとする場合は、水素の流量と圧力に余裕のある状態を用いるように留意する必要がある。

【００２２】

油拡散ポンプに液体窒素トラップを併用したポンプを用いる場合は、水素に対する排気速度、圧縮比ともに高いので使いやすい。しかし、プラズマクリーニングを行うチャンバーでそのまま成膜も行う場合は、窒素トラップに成膜用の反応ガスが吸着し、吸着量が大きくなった時に爆発するなどの危険があるために窒素トラップが使えず、そのために油の逆拡散が発生し、逆に基板を炭素で汚染することもあるために、液体窒素よりは温度の高く反応ガスが吸着しない温度でかつ油は吸着する温度である、冷却トラップを用いる留意が必要になる。

【００２３】

10^{-3}Ｐａでの水素の平均自由行程は１０ｍを超えるために、ＥＣＲで生成された水素ラジカルや水素イオン等の活性な水素は、他の水素や分子にほとんど衝突することなく基板まで到達して基板を処理することができる。そのために通常の平行平板プラズマ処理装置のように圧力１００Ｐａなどでプラズマを発生させる方法に比較して、活性な水素に他の元素が結合したような形で基板に到達することが少なく、より効果的に基板をクリーニングすることができる。

【００２４】

クリーニングに寄与した活性な水素は、クリーニング後直ちにポンプによって外部に排出され、基板表面にはあらたな活性な水素が到達し基板をクリーニングする。この繰り返しによって、基板表面には、ＥＣＲで発生した活性な水素が他の元素と衝突することなく基板に到達し、基板をクリーニングして排気されることで非常に清浄な表面が達成できる。

【００２５】

活性な水素は、特に炭素の一重結合を切りCH_Xなどの気体にしてクリーニングを行うが、炭素による汚染は、二重結合等もある。二重結合等の炭素の汚染はドライアッシングを行い、各工程の直前に、ウェットアッシングを用いていることで有機物の除去を行いその後に本発明による活性な水素によるクリーニングを行ってもよいが、マイクロ波と磁場によるドライアッシングを同一チャンバーで行うことは効率のよい工程となる。

【００２６】

例えば、ＥＣＲ領域のチャンバーに酸素を導入する。　酸素は、マスフローコントローラーなどの流量制御器によって一定量をチャンバーに導入される。導入される酸素の量は、その酸素の導入量、チャンバー容積、ポンプの排気速度、ポンプの圧縮比などによって必然的に決定されるチャンバー内圧力が希望する圧力であるかどうかでその上限が定まってくる。

【００２７】

排気ポンプがターボ分子ポンプや複合分子ポンプ等を用いる場合は、そのポンプの排気原理から、水素とは異なり酸素の用に重い元素は排気しやすい。また、圧縮比も大きいためにそのようなポンプが用いられている装置で、本発明を実施しようとする場合は、実施がしやすい。

【００２８】

油拡散ポンプに液体窒素トラップを併用したポンプを用いることもできる。しかし、プラズマクリーニングを行うチャンバーでそのまま成膜も行う場合は、窒素トラップに成膜用の反応ガスが吸着し、吸着量が大きくなった時に爆発するなどの危険があるために窒素トラップが使えず、そのために油の逆拡散が発生し、逆に基板を炭素で汚染することもあるために、液体窒素よりは温度の高く反応ガスが吸着しない温度でかつ油は吸着する温度で

ある、冷却トラップを用いる留意が必要になる。また、油拡散ポンプ用の油は高温で酸化し易いために多量の酸素を排気するとポンプの排気能力が低下する可能性がある点にも留意が必要である。

【００２９】

10^{-3}Ｐａでの酸素の平均自由行程は６ｍを超えるために、ＥＣＲで生成された酸素ラジカルや酸素イオン等の活性な酸素は、よほど大きな装置で無いかぎり他の酸素や分子にほとんど衝突することなく基板まで到達して基板を処理することができる。そのために通常の平行平板プラズマ処理装置のように圧力１００Ｐａなどでプラズマを発生させる方法に比較して、活性な酸素に他の元素が結合したような形で基板に到達することが少なく、より効果的に基板をクリーニングすることができる。

【００３０】

クリーニングに寄与した活性な酸素は、クリーニング後直ちにポンプによって外部に排出され、基板表面にはあらたな活性な酸素が到達し基板をクリーニングする。この繰り返しによって、基板表面には、ＥＣＲで発生した活性な酸素が他の元素と衝突することなく基板に到達し、基板をクリーニングして排気されることで非常に清浄な表面が達成できる。

【００３１】

活性な酸素は、特に炭素の二重結合等を切りCO_X などの基体にしてクリーニングを行う。つまり活性な酸素と活性な水素を双方用いることで炭素の一重結合二重結合等を除去することができるために、炭素汚染物のほとんど全てに適用することが可能である。

【００３２】

始めに酸素を導入して、活性な酸素を生成しそれによって炭素の二重結合を含む一重結合以外の炭素汚染物を基板から除去し、酸素導入を停止しその後水素を導入して活性な水素を生成しそれによって主として炭素の一重結合による炭素の汚染物を除去するクリーニング方法を、同一のチャンバー内にて行うことが可能である。逆に、始めに水素を導入して、活性な水素を生成しそれによって主として炭素の一重結合を含む炭素汚染を基板から除去し、水素導入を停止しその後酸素を導入して活性な酸素を生成しそれによって炭素の二重結合を含む一重結合以外の炭素汚染物を基板から除去するクリーニング方法を同一のチャンバー内にて行うことも可能である。

【００３３】

また同時に、水素と酸素を導入して、マイクロ波と磁場によるプラズマによって水素ラジカルや水素イオン等の活性な水素と、酸素ラジカルや酸素イオンやオゾンなどの活性な酸素を同時に生成することによって、基板の炭素の一重結合、二重結合の双方を含むほとんどの炭素汚染を減少させることを同時に行うことも可能である。

【００３４】

また、水をソースとして、チャンバーに導入することで水素と酸素を同時に供給することもよい。この場合には、H_2O は水素元素と酸素元素が常に２対１の比率になっているために、水素と酸素の流量比を調整するために、H_2O の入ったタンクを酸素によってバブリングすることでチャンバーに導入することも有効である。

【００３５】

水を加熱することで直接気化させて、チャンバーに導入することもよい。水をチャンバーに導入する場合は、導入するまでの配管は、全て加熱して置いたほうがよい。加熱していない場合には、水は、吸着し易いために、真空度の低下を招きやすく、基板をクリーニングしても、真空度が悪いために活性な水素や活性な酸素でクリーニングした清浄表面を長時間保持できない場合がある。

【００３６】

また、チャンバーもできれば全体として加熱をしたほうがよく、８０℃以上に加熱しておくことで水の吸着を大きく減少させることが可能である。また、配管およびチャンバー内壁を電界研磨や複合電界研磨などで処理することで吸着を減少させることもよい。

【００３７】

マイクロ波と磁場によるプラズマを発生させるための電場と磁場として、磁場としてはソ

レイノイドやヘルムホルツなどのコイルを用いてそこに直流電流を流すことで静磁場を発生させる方法が良く知られている。電場の生成としては、１～１０ＧＨｚのマイクロ波を導波管を通してチャンバーに導く、チャンバーと導波管の終端との境は石英、合成石英、フッ化マグネシウムなどの材料によって形成されている。

【００３８】

マイクロ波はチャンバーまでは大気圧の中を導波管を通して進むが、チャンバー内は減圧状態にあるために、其をしきる窓材料が必要になる。また、よりマイクロ波による電場のエネルギーをサイクロトロン共鳴を用いて電子に与える為には、チャンバー内にマイクロ波の空洞共振器を設置することは効果的である。空洞共振器内でのマイクロ波の定在波の腹の部分でＥＣＲを形成することで大きなエネルギーを電子に与えることができる。

【００３９】

しかしながら、空洞共振器を用いない場合でも十分にマイクロ波と磁場プラズマを利用しすることは可能である。磁場は、ソレノイドコイルに流す直流電流を変化させることで、マイクロ波と磁場による高密度プラズマの空間的な位置を変化させることができる。勿論、磁場を一定にしておいてマイクロ波の周波数を変化させることによってもマイクロ波と磁場による高密度プラズマの空間的な位置を変えることができる。

【００４０】

マイクロ波と磁場によって発生したプラズマは拡散磁場に沿って拡散していく。この拡散するプラズマによって処理をする基板の位置で基板面方向での拡散するプラズマの広がりに対してプラズマ処理をする基板が小さい場合は特に大きな問題はない。しかし、基板が大きくなっていった場合には基板の中央部と基板の端部でのプラズマの電子密度等のプラズマ密度が大きく異なるようになる。プラズマ密度が異なるということは、それを用いた処理も異なるということになる。

【００４１】

基板はマイクロ波と磁場で形成されたプラズマがそのプラズマの高密度な領域からマイクロ波の導入位置と逆方向に拡散していく位置に配置される。基板の位置は、プラズマの拡散の仕方と基板の大きさによって高密度プラズマに近づける場合と遠ざける場合がある。基板が小さい場合は、基板が大きい場合より高密度プラズマに近づけることができる。

【００４２】

高密度プラズマ領域に近づけることができればよりプラズマ密度の大きい位置での処理が可能になるが、高密度プラズマ領域から遠ざけるとプラズマ密度の小さい位置での処理になる。基板が大きいために、高密度プラズマ領域から遠ざけて基板を配置しなくてはならない場合も、磁場の拡散の勾配をできるだけ小さくしたり、ミラー磁場等を利用して、拡散するプラズマを減少させることなどの工夫をすることでその影響をできるだけ小さくすることができる。

【００４３】

基板の表面の炭素汚染を除去するためのクリーニングとして本発明は活性な水素による炭素の一重結合を含む炭素汚染物の減少と、活性な酸素による炭素の一重結合以外の炭素の二重結合を含む炭素汚染物の減少を同時あるいは、個別に行うものであるが、基板の表面状態は、その作製工程の仲でさまざまに変わってくる。

【００４４】

基板の表面にまだ何も形成されていない場合に、ベースの下地膜を形成する前に本発明によるクリーニングによって炭素汚染物を減少させる場合は、活性な水素および活性な酸素を同時にマイクロ波と磁場によってプラズマ化し、基板表面を水素ラジカル、水素イオン等の活性な水素や、酸素ラジカル、酸素イオン、オゾンなどの活性な酸素にさらすことで基板表面をクリーニングする。活性な水素と活性な酸素のクリーニング順序は、どちらから始めても、同時であってもよい。

【００４５】

しかしながら、ＭＯＳトランジスタのような薄いゲート絶縁膜を利用するトランジスタを形成した後に、本発明によって活性な水素および活性な酸素を同時にマイクロ波と磁場に

よってプラズマ化し、基板表面を水素ラジカル、水素イオン等の活性な水素や、酸素ラジカル、酸素イオン、オゾンなどの活性な酸素にさらすことで基板表面をクリーニングするような場合は、チャージアップなどによるゲート絶縁膜の静電破壊は、致命的であり、プラズマプロセスでの荷電粒子の取扱とチャージの逃がし方は重用になる。

【００４６】

基板が、単結晶シリコンを用いるような場合は、基板は、P^- あるいはN^- になっているために基板の抵抗が小さく、そのため基板のチャージアップは、絶縁基板と比較すると非常に小さい。しかし、昨今の半導体では、三次元ＩＣとしてかなりの厚い層間絶縁膜が形成され、その上に複数の配線が形成されているような場合がある。このような場合に本発明を用いるときは少なからずチャージアップの影響を受ける。

【００４７】

アクティブマトリクッスの液晶用の薄膜トランジスタなどの場合は、絶縁基板上にゲート絶縁型のトランジスタを６４０×４８０画素のＲＧＢカラーの場合は画素部だけで、画素のスイッチ用ＴＦＴが９０万素子にもなり、そのうちの１つでも動作しない場合は点欠陥となって、最終商品の商品価値を大きく下げてしまう。この様な状況で、ＴＦＴのゲート絶縁膜形成後に本発明を用いる場合の基板のチャージアップ対策は重用である。

【００４８】

本発明は、マイクロ波と磁場を利用したプラズマによって活性な水素、活性な酸素を生成してそれによって基板表面の炭素汚染物を減少させるものであるが、活性な水素および酸素の中には電荷をもつものもある。すなわち、水素イオンと酸素イオンさらには電子である。

【００４９】

この電荷をもつ水素イオン、酸素イオン、電子による基板のチャージアップを制御するためには基板表面からチャージアップした電荷を速やかにアース等に逃がすか、基板にチャージを発生させないすなわち水素イオン、酸素イオン、電子が基板に到達しないようにすることである。例えばＥＣＲでは、ＥＣＲの領域から基板までの距離が、平行平板型のプラズマ装置のカソードから基板までの距離に比較して長く、プラズマ生成圧力が１０^{-3}～１０^{-1}Ｐａと低いために平均自由行程が数ｍと長い。

【００５０】

そのために、磁場および電界によって水素イオン、酸素イオン、電子を基板に到達する前に接地電位に衝突させることでその電荷を奪うことが出来る。電荷が奪われた元水素イオン、元酸素イオンは、平均自由行程が長いために、他の荷電粒子とも衝突することが少なく、中性元素としてそのまま排気される。そのために基板にチャージをためることが少なくなり、ひいては半導体の破壊を減少指せてクリーニングの効果のみの本発明の効果が生じる。

【００５１】

このような水素イオン、酸素イオン、電子を基板に到達させないようにするためには基板到達前の空間にチャンバー壁などの接地電位に向く磁場を形成することで、ＥＣＲ領域で発生した水素イオン、酸素イオン、電子はその磁場に沿うように接地電位に衝突し持っている電荷を接地電位に渡し、中性元素になる。電子はそこで消滅する。

【００５２】

また、水素イオン、酸素イオン、電子を基板に到達させないようにするためには基板到達前の空間に直流電界をかけ、正の電荷は陰極に、負の電荷は陽極に向かうようにして、基板に到達する水素イオン、酸素イオン、電子を減少させ基板のチャージアップを減少させる。しかし、電界によって荷電粒子を基板に到達させないようにする場合は、余り大きな電圧をかけて電界を形成した場合に、その電極間で直流放電が発生してしまう。

【００５３】

ＥＣＲを用いる本発明では、圧力が低いために、電極間距離にも依存するが簡単には放電しにくくなっている。また、ＥＣＲ領域と基板との間に接地電位のグリッドなどを設けて電荷をもつ水素イオンや酸素イオンから電荷を取り除くことも効果がある。

【００５４】
図５（Ａ）および（Ｂ）に活性な水素または活性な酸素の中から、電荷を持つものを除去する原理を示す。図５（Ａ）で活性な水素または活性な酸素などで構成されるプラズマ５０００の中には、イオン５００３や電子５００４のように電荷をもつものと中性ラジカル５００２や分子原子５００１のように電荷をもたないものなどがある。
【００５５】
基板５００５には、それらイオン５００３や電子５００４のように電荷をもつものと中性ラジカル（オゾンを含む）５００２や分子原子５００１のように電荷をもたないものが種々混在して到達する。基板５００２上の炭素汚染物とは中性ラジカル５００２やイオン５００３と反応してCH_X あるいはCO_X のような形で気化する。
【００５６】
しかし、イオン５００３や電子５００４が基板５００５にとっては、悪影響を起こす場合は図５（Ｂ）のようにプラズマ５０００が基板５００５に到達する前に、電荷をもつイオン５００３あるは電子５００４を除去するために、拡散磁場や電界を発生させるための除去機能５００６および５００７によって除去する。電荷をもつものは磁場あるいは電場のなかではその勾配に従うようにふるまうためにそれを利用する。
【００５７】
電荷を除去機能５００６、５００７で無くしたイオン５００３および電子５０００４は、イオン５００３は中性の分子原子５００１になり、電子５００４はそこで消滅し、基板５００５には中性ラジカル５００２および分子原子５００１がほとんどとなる。
【００５８】
半導体プロセスの工程の中では、逆にイオンによるスパッタ効果が存在する方がよい場合がある。基板に下地膜を成膜する場合の前に本発明を用いて炭素汚染物を除去する場合に、後に成膜する下地膜と基板の密着性を向上させるためにはある程度基板をイオン等によってたたいた方が良いことがある。
【００５９】
このような場合は、むしろ積極的にイオンを基板に導くようにすることがよい。そのために基板にバイアスを印加して本発明を用いてクリーニングを施しながらイオンによって基板をたたくようにする。そのためには、ＤＣバイアスを用いるよりは、高周波によるセルフバイアスを利用する。
【００６０】
高周波によるバイアスは、基板が絶縁体であっても半導体であっても十分なセルフバイアスを基板表面に印加することが可能である。高周波を印加するための整合器として、高周波電源と基板を保持するための基板支持体の間にはブロッキングコンデンサがあるためにそこにセルフバイアスが発生する。
【００６１】
セルフバイアスは基板支持体がカソードになるように接続するかアノードになるように接続するかによって、基板に加速されるイオンが正であるか負であるかがことなる。水素イオンは正であるためにそれを基板に加速するためには基板側がカソードになるように接続しそれによって水素の正イオンを基板に衝突させる。水素イオンによる衝突は、水素イオンの質量が小さいために大きなスパッタ効果はないために、本発明の用いたクリーニングと水素イオンによるスパッタの後に成膜する膜の密着性等を向上させるために、ほぼどのうような工程でも用いることが可能である。
【００６２】
酸素イオンは負であるためにそれを基板に加速するためには基板側がアノードになるように接続しそれによって酸素の負イオンを基板に衝突させる。酸素イオンによる衝突は、酸素イオンの質量が大きいために大きなスパッタ効果があるために、本発明の用いたクリーニングと酸素イオンによるスパッタの後に成膜する膜の密着性等を向上させるために、被成膜面がどのうような特性であるかを十分に考慮して用いる。
【００６３】

また、ＥＣＲプラズマによって発生させるプラズマをアルゴンなどの質量の大きな不活性ガスを利用することは、大きなスパッタ効果を得るときには効果が大きい。そのために、水素や酸素とアルゴンなどの不活性がすを混合して用い、かつ基板側がカソードになるようにバイアスを印加することで大きなスパッタ効果が得られる。

【００６４】

また、アルゴンはスパッタによって衝突した基板表面を物理的に削り取るために炭素汚染のうちで化学的に除去できないようなものを物理的に除去する効果を合わせもち、本発明による化学的効果とあいまって相乗効果を得ることができる。

【００６５】

また、ポリシリコンを利用した薄膜トランジスタや、アモルファスシリコンを利用した薄膜トランジスタ、あるいは混晶状態のシリコンを利用した薄膜トランジスタなどで、そのグレイバンダリーのターミネーションとして水素化の工程ががあるが、その水素化の工程を本発明のクリーニングによって兼ねることができる。

【００６６】

水素化をしたのちに、パッシベーション膜として酸化膜や窒化膜を成膜して完成したトランジスタを保護するが、その前に水素化を行わないとパッシベーション膜によって水素化を行うための水素がそのパッシベーション膜によって妨害され、実際に水素化を行いたい領域にまで到達しない。本発明の水素ラジカルや水素イオン等の活性な水素による表面の炭素汚染のクリーニングは、この水素化をも兼ねる。

【００６７】

つまり、クリーニングと水素化を終了した、清浄表面をもちグレインバンダリーを水素でターミネーションしたトランジスタの上にインサイチュ成膜によってパッシベーションを行うことができ、よって特性の高いトランジスタを実現することができる。

【００６８】

基板のクリーニング効果を高めならびにインサイチュ成膜を行うためには、基板を加熱することがよい。基板の加熱は、基板支持体に抵抗加熱のヒータを接続して行う。この場合、基板バイアスを高周波によって行う場合は、ヒータ加熱用のトランスに絶縁トランスを用いる方が高周波ノイズを避けることができる。

【００６９】

基板の加熱は、基板上に形成されている材料や基板の材質によっても上限は決定されるが、基板温度は高い方がクリーニング効果は大きい。また、次に成膜する膜の温度と同じ温度であればインサイチュ成膜までの時間は短時間ですみスループット、タクトタイムを向上できる。ただし、マイクロ波と磁場を利用した本発明は室温でも十分なクリーニング効果を得ることができる。

【００７０】

また、マルチチャンバーを利用して本発明によるクリーニングを終了したのちに大気に触れることなく別のチャンバーにて次の成膜を行うことができる。もちろんクリーニングを行ったチャンバーにてマイクロ波と磁場を利用して次の成膜を引続き行うこともできる。

【００７１】

何も成膜されていない基板の表面を、マイクロ波と磁場によるプラズマを利用して活性な水素と活性な酸素を生成しそれによって基板表面の炭素汚染を減少させた後に、基板を別のチャンバーに移動し、平行平板型プラズマＣＶＤ装置を用いて有機シランと酸素を用いた酸化珪素膜を下地膜として成膜する。酸化珪素膜は、酸素の代わりに亜酸化窒素あるいは亜酸化窒素と酸素の混合ガスを用いて窒素ドープの酸化珪素膜を成膜することもできる。酸化膜の代わりにシランとアンモニアと窒素によって窒化珪素膜を下地膜として成膜することもできる。

【００７２】

また、ゲート絶縁膜の上にゲート電極としてアルミニゥムをスパッタで成膜する場合に、マイクロ波と磁場によるプラズマを利用して活性な水素と活性な酸素を生成しそれによって基板表面の炭素汚染を減少させる。このときゲート絶縁膜の表面を清浄に掏るためのク

リーニングであるために、チャージアップによるゲート絶縁膜の絶縁破壊を防止するために、水素イオンならびに酸素イオンを基板に到達しにくくするための磁場を基板と高密度プラズマ領域の間に発生させそれによって、基板に水素イオンならびに酸素イオンが到達する前に、チャージを逃がすようにしてゲート絶縁膜表面のクリーニングを行う。

【００７３】

その後に、別のチャンバーに基板を移動しそこでゲート電極用の膜であるアルミニゥウムのマグネトロンスパッタを行う。スパッタ膜が多層であれば、さらに別のチャンバーに基板を移動させて別の、例えばクロムをスパッタによって成膜することもできる。

【００７４】

ポリシリコンＴＦＴを搭載したＳＲＡＭの層間絶縁膜を成膜する場合などは、成膜する被成膜面にアルミニゥム配線や酸化膜が形成されているが、その被成膜面をマイクロ波と磁場によるプラズマを利用して活性な水素と活性な酸素を生成しそれによって基板表面の炭素汚染を減少させる。その際に、活性な水素による表面のクリーニングがポリシリコンＴＦＴの水素化を同時に行っている。

【００７５】

炭素汚染物の減少と水素化を終わらせた後に同じチャンバーにて、マイクロ波と磁場によるプラズマによる酸化珪素の成膜を行う。酸化膜をマイクロ波と磁場によるプラズマを利用して成膜するために高密度プラズマ領域には酸素を導入し、基板と高密度プラズマ領域の間からシランを導入することで酸化膜を形成する。その際に、基板にバイアスを印加することでバイアススパッタを併合させたプロセスを用いることで平坦化もすることができる。マイクロ波と磁場による酸化膜は密度が高く、水素化によってグレインバンダリーをターミネーションした水素は抜けにくい状態になっており、クリーニングと水素化が同時に行える。

【００７６】

もちろん酸化膜を形成する際に窒素をドープすることで窒素ドープの酸化膜を形成することで水素はより抜けにくい状態にすることができる。また、弗素を添加することで誘電率を弗素を添加しない酸化膜よりも若干下げることができ、浮遊容量の小さい層間膜を形成することも可能である。

【００７７】

本発明によるクリーニングを成膜前に全て行った積層デバイスを２次イオン質量分析法（ＳＩＭＳ）によって測定すると、各界面での炭素の不純物量の最も低い値でが8×10^{18}～$7\times10^{19}cm^{-3}$程度が、同様の成膜条件で本発明によるクリーニングを行わなかったものが各界面での炭素の不純物量の最も低い値でが5×10^{19}～$3\times10^{20}cm^{-3}$程度であり界面での炭素量が少ない。

【００７８】

本発明によって、基板表面のクリーニングを行うことで、クリーニング後に膜の硬度が大きいものや、膜の密度の大きいものも密着性が高いために成膜しやすい。つまりメモリの層間絶縁膜として、有機シランを用いたリフローによって平坦化用の酸化珪素を成膜したり、常圧ＣＶＤを用いて有機シランの段差被覆性のよさを利用して成膜を行っていた。

【００７９】

しかしながら、これらの膜では吸湿性が高く半導体の信頼性を低下させてしまう。また、近年半導体プロセスで使われるようになってきているＣＭＰ（Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ　Ｐｏｌｉｓｈｉｎｇ）を用いた平坦化は、膜がやわらかすぎ、また、吸湿性が高いことからこのＣＭＰプロセスを用いることができない。

【００８０】

マイクロ波と磁場を利用した酸化珪素の成膜は、ＣＭＰとの併用によって、マイクロ波と磁場による酸化膜の密度の高さや、硬度の大きさによって平坦化する層間絶縁膜として用いられている。しかし、膜の密度の高さと硬度の大きさはＣＭＰプロセスの際に膜のピーリングや割れなどを引き起こすことがある。

【００８１】

本発明を用いたクリーニングを施した基板の表面には、密着性が向上しているために、ピーリングや割れが発生しにくいマイクロ波と磁場プラズマを利用した酸化膜や窒素ドープの酸化膜を成膜することができる。さらに、マルチチャンバーシステムを利用して、本発明によるクリーニングをマイクロ波と磁場プラズマを用いて行ったのちに大気に触れさせることなく次の、密度が大きく硬度の大きな膜を成膜することはより効果的である。

【００８２】

もちろん、マイクロ波と磁場プラズマによるクリーニングのみならず、高周波を用いたクリーニングをすることも可能である。高周波を用いる場合に例えば１３．５６ＭＨｚ以下の周波数では、圧力は０．１～２Ｔｏｒｒ程度で処理し、２０～３００ＭＨｚでは０．０１～０．１Ｔｏｒｒ程度で処理し、３００ＭＨｚ以上では０．００１～０．０１Ｔｏｒｒ程度で処理する。これは、周波数が大きくなるほどイオン化率が大きくなるからである。

【００８３】

図１に、本発明による、基板表面のＸＰＳによる炭素不純物の除去程度をしめすグラフを示す。

フォトレジスト塗布、プリベーク、露光、現像、ポストベーク、レジスト剥離後の基板表面１１（図１の中の破線グラフ）と、その基板をドライアッシングとウェットアッシングを行なった後の基板の表面１２（図１の中の一点破線グラフ）を、フォトレジスト塗布、プリベーク、露光、現像、ポストベーク、レジスト剥離後に本発明を用いて炭素不純物を除去した後の基板表面１３（図１の中の実線グラフ）を、ＸＰＳを用いて測定したものである。測定条件としては、出来るだけ表面の情報を得るためにディテクターの角度を１５°にし、基板表面での１ｍｍΦのエリアを測定した。横軸は、結合エネルギーを示しており単位はｅＶであり、縦軸はディテクターの強度であり単位は任意単位である。

【００８４】

図１のグラフを見るとドライアッシングとウェットアッシングを行なう前１１と後１２で２８４．８ｅＶ付近のピークが大きくなり、それ以外のピークは全て減少していることがわかる。また本発明を用いたグラフ１３では２８４．８ｅＶ付近のピークも大幅に減少していることが判る。本発明を用いてもピークが完全にゼロにならない理由としては、測定がその場測定になっておらず本発明を用いて炭素不純物を除去した後に、間が空いたために、付着した炭素不純物もあると思われる。しかしながら、本発明を用いない場合と比較して、大幅な効果が見られる。本発明を用いることで、炭素の一重結合をもつ炭素汚染物を減少させることができる。

【００８５】

【作用】

本発明を用いることによって、半導体装置製造において、従来のドライアッシングやウェットアッシングでは除去しきれなかった炭素不純物を大幅に減少させることができる。特にＣ－Ｃで表記される炭素の一重結合を含む不純物や汚染物の除去に効果的であり、またイオンを基板に到達しにくくしラジカル等の中性で活性な水素や酸素によってチャージアップの少ない状況で汚染物の除去が可能であり、半導体のチャージアップなどによる破壊を防ぎながらも実施でき、半導体の積層形成時の界面が清浄になり、電気特性の向上、信頼性の向上などその効果は計りしれない。

【００８６】

【実施例】

〔実施例１〕

図３に本発明を実施するための装置を示している。図は装置の縦断面の構成になっている。マイクロ波の導波管３００１がマイクロ波の導入窓３００２を覆うようにして空洞共振室３０３０に接続されている。導入窓３００２としては、石英、合成石英、フッ化マグネシウム等を用いるが本実施例では合成石英を用いている。空洞共振室３０３０は、テーパ室３０３２と接続されているがその間に反射板３０３１があり、空洞共振室３０３０はこの反射板３０３１で反射されるマイクロ波と導入窓３００２か進行してくるマイクロ波の間で、定在波を形成する。

【００８７】
テーパ室３０３２は反応室３０３３に接続されている。反応室３０３３にはポンプバルブ３０３４、コンダクタンス調整器３０３５を介してポンプ３０３６に接続されている。ポンプ３０３６は、排気管３０３７へ不要気体などを排気する。ポンプバルブ３０３４とコンダクタンス調整器３０３５の接続順序は逆になっていても構わない。コンダクタンス調整器３０３５とポンプバルブ３０３４によって反応室３０３３、テーパ室３０３２、空洞共振室３０３０の圧力を制御している。ポンプ３０３６としては、ターボ分子ポンプや複合分子ポンプ、油拡散ポンプなどを用いる。これらのポンプは図示していないが、そのポンプの排気側に油回転ポンプなどの補助ポンプを接続して使用する。本実施例では、複合ターボ分子ポンプと補助ポンプとしてドライポンプを用いた。

【００８８】
反応室３０３３は、ヒンジ３０５１で動くようなゲートバルブ３０５０が別の減圧室３０５４と接続されている。ここで、別の減圧室３０５４に接続されておらず、単体の装置として用いても無論よい。別の減圧室３０５０に接続されていない場合はヒンジ３０５５で接続されているゲートバルブ３０５３のように閉じた状態にしておけばよい。ゲートバルブ３０５０は、ヒンジ３０５１を軸にして開状態３０５２のようにして開くことができる。ここで、ゲートバルブ３０５０は、スライド式のバルブになっていても無論良い。

【００８９】
反応室の中には基板を保持する手段がある。中心線３０６０の右側は基板３０７６を搬出あるいは搬入する際の位置を表している。中心線３０６０の左側は基板３０７５を固定した状態を表している。どちらの場合も実際には中心線３０６０に対して線対称に図示されていない半分があるが、図ではどちらの状態もわかるように半分づつ示している。

【００９０】
搬入搬出の際の状態を示す中心線３０６０の右側では、基板３０７６は、プッシャーピン３０７２によって基板支持台３０７０から浮いている。さらに基板固定器３０７４もプッシャーピン３０７２と連動して基板３０７６の固定をはずれ基板３０７６が可動になるように動く。

【００９１】
基板３０７５が固定されている状態を示す中心線３０６０の左側では、プッシャーピン３０７１は、基板支持台３０７０の中に収まり、プッシャーピン３０７１と連動して基板固定器３０７３は基板３０７５を基板支持台３０７０に密着するように固定する。

【００９２】
基板支持台３０７０には、図示していないが基板３０７５を加熱できるヒータが埋め込まれている。基板支持台３０７０には、高周波バイアスを印加するための高周波電源３０８０が整合器３０８１を通して接続されている。整合器３０８１には、ブロッキングコンデンサが入っており基板３０７５には、そのブロッキングコンデンサにかかるセルフバイアスによって、高周波バイアスが印可される。

【００９３】
空洞共振室３０３０の周りには磁場を発生させるためのソレノイドコイル３０２０が設置されている。このソレノイドコイル３０２０に直流電流を流すことで空洞共振室３０３０内で、高密度プラズマ領域として電子サイクロトロン共鳴に必要な磁場をつくり出す。導波管３００１から、２．４５ＧＨｚのマイクロ波が導入される場合は、ソレノイドコイルによって８７５ガウスの磁場を発生させることで空洞共振プラズマ領域３０４０でＥＣＲ条件をつくり出すことができる。

【００９４】
テーパ室３０３２の周りには、プラズマ拡散用の拡散磁石３０２１、３０２２が配置されている。この拡散磁石３０２１、３０２２は、永久磁石でも電磁石でもその目的に併せて用いる。また電磁石の場合でもコイル状である必要は必ずしも無い。

【００９５】
ガスは空洞共振室３０３０に導入するトップ配管３０１０、３０１１とテーパ室３０３２

に導入するテーパ配管３０１２、反応室３０３３に導入する３０１３によって導入される。ＥＣＲを利用した反応は、反応圧力が10^{-1}Ｐａ以下と低いためにガスの流し方を非常に厳密にする必要は少ない。

【００９６】

基板３０７５の表面に付着している炭素汚染物を除去するために、最初にトップ配管３００１から酸素を空洞共振室３０３０に導入する。圧力は10^{-3}～10^{-1}Ｐａ程度にする。本実施例では3×10^{-2}Ｐａにて行った。ソレノイドコイル３０２０に直流電流を流し空洞共振プラズマ領域３０４０にて８７５ガウスになる電流値を予め測定しておき、その電流値になるように流す。マイクロ波は２．４５ＧＨｚを導波管３００１から導入した。マイクロ波の電力は５００～２０００Ｗを導入し、本実施例では１２００Ｗを導入した。基板３０７５としては、シリコンウェハやガリウム砒素のような半導体、ガラスや石英などの絶縁体などを用いるが、本実施例では８インチのシリコンウェハを用いる。

【００９７】

マイクロ波とソレノイドコイル３０２０による磁場によってＥＣＲ条件が達成されることで空洞共振プラズマ領域３０４０では、電子密度の高いＥＣＲプラズマが生成される。ＥＣＲプラズマの中で酸素は、酸素イオンや酸素ラジカルやオゾンにその一部が変化する。酸素イオンや酸素ラジカルやオゾンなどの活性な酸素はソレノイドコイル３０２０の拡散磁場に沿うように基板３０７５の表面に到達する。

【００９８】

基板が空洞共振室３０３０の直径や、反射板３０３１の開口部に比較して例えば４インチφのシリコンウェハのように大きくない場合は、ソレノイドコイル３０２０のつくり出す拡散磁場によって基板３０７５に到達する活性な酸素によって、炭素の一重結合を除いた炭素汚染物を充分に除去できる。しかし、本実施例のように８インチφのシリコンウェハを基板３０７５とした場合は、８インチφのウェハの端部の除去を充分に行うために、空洞共振プラズマ領域３０４０で発生した活性な酸素を広範囲に広げるために、テーパ室３０３２に配置されている拡散磁石３０２１、３０２２を用いる。

【００９９】

拡散磁石３０２１、３０２２は、基板３０７５に均一にプラズマが到達するように磁場を段階的に徐々に基板３０７５に近づくにしたがって緩やかに磁場が変化するように設定する。それによって、ソレノイドコイル３０２０の磁場だけでは急激に変化する磁場が大きく変化せずに、緩やかに変化し基板３０７５上でソレノイドコイル３０２０だけの場合より均一な活性な酸素をテーパプラズマ領域３０５１でつくりだすことができる。

【０１００】

更に基板３０７５に多少のスパッタがあったとしても良いような場合は、高周波電源３０８０によって基板保持台３０７０に基板バイアスを印可する。酸素イオンは負であるために基板保持台３０７０がアノードになるようにバイアスを印可する。それによって、基板３０７０表面を基板プラズマ領域３０４２で酸素イオンによってたたくことで、より炭素の汚染物を除去しやすくなる。

【０１０１】

酸素をＥＣＲを利用して活性な酸素に変化させ、それによってＣ－Ｃのような炭素の一重結合を除いた炭素汚染物を除去することができる。

【０１０２】

次に、基板３０７５の表面に付着している炭素の一重結合を含む汚染物を除去するために、最初にトップ配管３００１から水素を空洞共振室３０３０に導入する。圧力は10^{-3}～10^{-1}Ｐａ程度にする。本実施例では3×10^{-2}Ｐａにて行った。ソレノイドコイル３０２０に直流電流を流し空洞共振プラズマ領域３０４０にて８７５ガウスになる電流値を予め測定しておき、その電流値になるように流す。マイクロ波は２．４５ＧＨｚを導波管３００１から導入した。マイクロ波の電力は５００～２０００Ｗを導入し、本実施例では１２００Ｗを導入した。基板３０７５としては、シリコンウェハやガリウム砒素のような半導体、ガラスや石英などの絶縁体などを用いるが、本実施例では８インチのシリコンウェ

ハを用いる。
【０１０３】
マイクロ波とソレノイドコイル３０２０による磁場によってＥＣＲ条件が達成されることで空洞共振プラズマ領域３０４０では、電子密度の高いＥＣＲプラズマが生成される。ＥＣＲプラズマの中で水素は、水素イオンや水素ラジカルにその一部が変化する。水素イオンや水素ラジカルなどの活性な水素はソレノイドコイル３０２０の拡散磁場に沿うように基板３０７５の表面に到達する。
【０１０４】
基板が空洞共振室３０３０の直径や、反射板３０３１の開口部に比較して例えば４インチφのシリコンウェハのように大きくない場合は、ソレノイドコイル３０２０のつくり出す拡散磁場によって基板３０７５に到達する活性な水素によって、炭素の一重結合を含む炭素汚染物を充分に除去できる。しかし、本実施例のように８インチφのシリコンウェハを基板３０７５とした場合は、８インチφのウェハの端部の除去を充分に行うために、空洞共振プラズマ領域３０４０で発生した活性な水素を広範囲に広げるために、テーパ室３０３２に配置されている拡散磁石３０２１、３０２２を用いる。
【０１０５】
拡散磁石３０２１、３０２２は、基板３０７５に均一にプラズマが到達するように磁場を段階的に徐々に基板３０７５に近づくにしたがって緩やかに磁場が変化するように設定する。それによって、ソレノイドコイル３０２０の磁場だけでは急激に変化する磁場が大きく変化せずに、緩やかに変化し基板３０７５上でソレノイドコイル３０２０だけの場合より均一な活性な水素をテーパプラズマ領域３０４１でつくりだすことができる。
【０１０６】
更に基板３０７５に多少のスパッタがあったとしても良いような場合は、高周波電源３０８０によって基板保持台３０７０に基板バイアスを印可する。水素イオンは正であるために基板保持台３０７０がカソードになるようにバイアスを印可する。それによって、基板３０７０表面を水素イオンによって基板プラズマ領域３０４２でたたくことで、より炭素の汚染物を除去しやすくなる。
【０１０７】
水素をＥＣＲを利用して活性な水素に変化させ、それによってＣ－Ｃのような炭素の一重結合を含む炭素汚染物を除去することができる。
【０１０８】
この装置を用いて、水素と酸素を同時にトップ配管３０１０からあるいはトップ配管３０１０と３０１１から別々に導入して、炭素汚染物の一重結合と二重結合の双方を含むものを同時に除去することも可能である。この場合は、水素イオンと酸素イオンの極性がそれぞれ正負と別であるので、高周波による基板バイアスをどちらか一方のイオンに対してだけしか基板をたたく効果を得ることはできない。
【０１０９】
水素と酸素を同時に導入する代わりに、水の入ったタンクを加熱してその蒸気圧から気化した水をチャンバーに導入することで同時に水素と酸素のクリーニングを行うこともよい。この場合は、チャンバー全体すなわち空洞共振室３０３０、テーパ室３０３２、反応室３０３３および水を導入するチャンバーまでの配管を全て加熱する。加熱の温度は６０～４００℃程度が必要になるが、本実施例では真空用のパッキンにバイトンＯリングを多数用いているために１５０℃で加熱する。
【０１１０】
このような装置によって、８インチシリコンウェハをクリーニングしたところ図１のグラフ１３に示すような清浄な表面をもつ基板にすることができる。
【０１１１】
〔実施例２〕
図４に本発明を実施するための装置を示している。図は装置の縦断面の構成になっている。マイクロ波の導波管４００１がマイクロ波の導入窓４００２を覆うようにして空洞共振

室４０３０に接続されている。導入窓４００２としては、石英、合成石英、フッ化マグネシウム等を用いるが本実施例では合成石英を用いている。空洞共振室４０３０は、テーパ室４０３２と接続されているがその間に反射板はない。空洞共振室４０３０は反射板がないために反射されるマイクロ波と導入窓４００２か進行してくるマイクロ波の間での定在波は形成されない。

【０１１２】

テーパ室４０３２は反応室４０３３に接続されている。反応室４０３３にはポンプバルブ４０３４、コンダクタンス調整器４０３５を介してポンプ４０３６に接続されている。ポンプ４０３６は、排気管４０３７へ不要気体などを排気する。ポンプバルブ４０３４とコンダクタンス調整器４０３５の接続順序は逆になっていても構わない。コンダクタンス調整器４０３５とポンプバルブ４０３４によって反応室４０３３、テーパ室４０３２、空洞共振室４０３０の圧力を制御している。ポンプ３０３６としては、ターボ分子ポンプや複合分子ポンプ、油拡散ポンプなどを用いる。これらのポンプは図示していないが、そのポンプの排気側に油回転ポンプなどの補助ポンプを接続して使用する。本実施例では、複合ターボ分子ポンプと補助ポンプとしてドライポンプを用いた。

【０１１３】

反応室４０３３は、ヒンジ４０５１で動くようなゲートバルブ４０５０が別の減圧室４０５４と接続されている。ここで、別の減圧室４０５４に接続されておらず、単体の装置として用いても無論よい。別の減圧室４０５０に接続されていない場合はヒンジ４０５５で接続されているゲートバルブ４０５３のように閉じた状態にしておけばよい。ゲートバルブ４０５０は、ヒンジ４０５１を軸にして開状態４０５２のようにして開くことができる。ここで、ゲートバルブ４０５０は、スライド式のバルブになっていても無論良い。

【０１１４】

反応室の中には基板を保持する手段がある。中心線４０６０の右側は基板４０７６を搬出あるいは搬入する際の位置を表している。中心線４０６０の左側は基板４０７５を固定した状態を表している。どちらの場合も実際には中心線４０６０に対して線対称に図示されていない半分があるが、図ではどちらの状態もわかるように半分づつ示している。

【０１１５】

搬入搬出の際の状態を示す中心線４０６０の右側では、基板４０７６は、プッシャーピン４０７２によって基板支持台４０７０から浮いている。さらに基板固定器４０７４もプッシャーピン４０７２と連動して基板４０７６の固定をはずれ基板４０７６が可動になるように動く。

【０１１６】

基板４０７５が固定されている状態を示す中心線４０６０の左側では、プッシャーピン４０７１は、基板支持台４０７０の中に収まり、プッシャーピン４０７１と連動して基板固定器４０７３は基板４０７５を基板支持台４０７０に密着するように固定する。

【０１１７】

基板支持台４０７０には、図示していないが基板４０７０を加熱できるヒータが埋め込まれている。基板支持台４０７０には、高周波バイアスを印加するための高周波電源４０８０が整合器４０８１を通して接続されている。整合器４０８１には、ブロッキングコンデンサが入っており基板４０７０には、そのブロッキングコンデンサにかかるセルフバイアスによって、高周波バイアスが印可される。

【０１１８】

空洞共振室４０３０の周りには磁場を発生させるためのソレノイドコイル４０２０が設置されている。このソレノイドコイル４０２０に直流電流を流すことで空洞共振室４０３０内で、マイクロ波と磁場による高密度プラズマ領域ををつくり出す。導波管４００１から、２．４５ＧＨｚのマイクロ波が導入される場合は、ソレノイドコイルによって８７５ガウスの磁場を発生させることで空洞共振プラズマ領域４０４０で高密度プラズマ領域をつくり出すことができる。

【０１１９】

テーパ室４０３２の周りには、プラズマ拡散用の拡散磁石４０２１、４０２２が配置されている。この拡散磁石４０２１、４０２２は、永久磁石でも電磁石でもその目的に併せて用いる。また電磁石の場合でもコイル状である必要は必ずしも無い。

【０１２０】

ガスは空洞共振室４０３０に導入するトップ配管４０１０、４０１１とテーパ室４０３２に導入するテーパ配管４０１２、反応室４０３３に導入する４０１３によって導入される。マイクロ波と磁場を利用した反応は、反応圧力が10^{-1}Ｐａ以下と低いためにガスの流し方を非常に厳密にする必要は少ない。

【０１２１】

基板４０７５の表面に付着している炭素汚染物を除去するために、最初にトップ配管４００１から酸素を空洞共振室４０３０に導入する。圧力は10^{-3}～10^{-1}Ｐａ程度にする。本実施例では3×10^{-2}Ｐａにて行った。ソレノイドコイル４０２０に直流電流を流し空洞共振プラズマ領域４０４０にて８７５ガウスになる電流値を予め測定しておき、その電流値になるように流す。マイクロ波は２．４５ＧＨｚを導波管４００１から導入した。マイクロ波の電力は５００～２０００Ｗを導入し、本実施例では１２００Ｗを導入した。基板４０７５としては、シリコンウェハやガリウム砒素のような半導体、ガラスや石英などの絶縁体などを用いるが、本実施例では８インチのシリコンウェハを用いる。

【０１２２】

マイクロ波とソレノイドコイル４０２０による磁場によって空洞共振プラズマ領域４０４０では、電子密度の高い高密度プラズマが生成される。高密度プラズマの中で酸素は、酸素イオンや酸素ラジカルやオゾンにその一部が変化する。酸素イオンや酸素ラジカルやオゾンなどの活性な酸素はソレノイドコイル４０２０の拡散磁場に沿うように基板４０７５の表面に到達する。

【０１２３】

基板が空洞共振室４０３０の直径や、反射板４０３１の開口部に比較して例えば４インチφのシリコンウェハのように大きくない場合は、ソレノイドコイル４０２０のつくり出す拡散磁場によって基板４０７５に到達する活性な酸素によって、炭素の一重結合を除いた炭素汚染物を充分に除去できる。しかし、本実施例のように８インチφのシリコンウェハを基板４０７５とした場合は、８インチφのウェハの端部の除去を充分に行うために、空洞共振プラズマ領域４０４０で発生した活性な酸素を広範囲に広げるために、テーパ室４０３２に配置されている拡散磁石４０２１、４０２２を用いる。

【０１２４】

拡散磁石４０２１、４０２２は、基板４０７５に均一にプラズマが到達するように磁場を段階的に徐々に基板４０７５に近づくにしたがって緩やかに磁場が変化するように設定する。それによって、ソレノイドコイル４０２０の磁場だけでは急激に変化する磁場が大きく変化せずに、緩やかに変化し基板４０７５上でソレノイドコイル４０２０だけの場合より均一な活性な酸素をテーパプラズマ領域４０５１でつくりだすことができる。

【０１２５】

更に基板４０７５に多少のスパッタがあったとしても良いような場合は、高周波電源４０８０によって基板保持台４０７０に基板バイアスを印可する。酸素イオンは負であるために基板保持台４０７０がアノードになるようにバイアスを印可する。それによって、基板４０７５表面を酸素イオンによって基板プラズマ領域３０４２でたたくことで、より炭素の汚染物を除去しやすくなる。

【０１２６】

酸素をＥＣＲを利用して活性な酸素に変化させ、それによってＣ－Ｃのような炭素の一重結合を除いた炭素汚染物を除去することができる。

【０１２７】

次に、基板４０７５の表面に付着している炭素の一重結合を含む汚染物を除去するために、最初にトップ配管４００１から水素を空洞共振室４０３０に導入する。圧力は10^{-3}～10^{-1}Ｐａ程度にする。本実施例では3×10^{-2}Ｐａにて行った。ソレノイドコイル４０

２０に直流電流を流し空洞共振プラズマ領域４０４０にて８７５ガウスになる電流値を予め測定しておき、その電流値になるように流す。マイクロ波は２．４５ＧＨｚを導波管４００１から導入した。マイクロ波の電力は５００～２０００Ｗを導入し、本実施例では１２００Ｗを導入した。基板４０７５としては、シリコンウェハやガリウム砒素のような半導体、ガラスや石英などの絶縁体などを用いるが、本実施例では８インチのシリコンウェハを用いる。

【０１２８】

マイクロ波とソレノイドコイル４０２０による磁場によって空洞共振プラズマ領域４０４０では、電子密度の高い高密度プラズマが生成される。高密度プラズマの中で水素は、水素イオンや水素ラジカルにその一部が変化する。水素イオンや水素ラジカルなどの活性な水素はソレノイドコイル４０２０の拡散磁場に沿うように基板４０７５の表面に到達する。

【０１２９】

基板が空洞共振室４０３０の直径や、反射板４０３１の開口部に比較して例えば４インチφのシリコンウェハのように大きくない場合は、ソレノイドコイル４０２０のつくり出す拡散磁場によって基板４０７５に到達する活性な水素によって、炭素の一重結合を含む炭素汚染物を充分に除去できる。しかし、本実施例のように８インチφのシリコンウェハを基板４０７５とした場合は、８インチφのウェハの端部の除去を充分に行うために、空洞共振プラズマ領域４０４０で発生した活性な水素を広範囲に広げるために、テーパ室４０３２に配置されている拡散磁石４０２１、４０２２を用いる。

【０１３０】

拡散磁石４０２１、４０２２は、基板４０７５に均一にプラズマが到達するように磁場を段階的に徐々に基板４０７５に近づくにしたがって緩やかに磁場が変化するように設定する。それによって、ソレノイドコイル４０２０の磁場だけでは急激に変化する磁場が大きく変化せずに、緩やかに変化し基板４０７５上でソレノイドコイル４０２０だけの場合より均一な活性な水素をテーパプラズマ領域４０４１でつくりだすことができる。

【０１３１】

更に基板４０７５に多少のスパッタがあったとしても良いような場合は、高周波電源４０８０によって基板保持台４０７０に基板バイアスを印可する。水素イオンは正であるために基板保持台４０７０がカソードになるようにバイアスを印可する。それによって、基板４０７０表面を水素イオンによって基板プラズマ領域４０４２でたたくことで、より炭素の汚染物を除去しやすくなる。

【０１３２】

水素をマイクロ波と磁場を利用して活性な水素に変化させ、それによってＣ－Ｃのような炭素の一重結合を含む炭素汚染物を除去することができる。

【０１３３】

この装置を用いて、水素と酸素を同時にトップ配管４０１０からあるいはトップ配管４０１０と４０１１から別々に導入して、炭素汚染物の一重結合と二重結合の双方を含むものを同時に除去することも可能である。この場合は、水素イオンと酸素イオンの極性がそれぞれ正負と別であるので、高周波による基板バイアスをどちらか一方のイオンに対してだけしか基板をたたく効果を得ることはできない。

【０１３４】

水素と酸素を同時に導入する代わりに、水の入ったタンクを加熱してその蒸気圧から気化した水をチャンバーに導入することで同時に水素と酸素のクリーニングを行うこともよい。この場合は、チャンバー全体すなわち空洞共振室４０３０、テーパ室４０３２、反応室４０３３および水を導入するチャンバーまでの配管を全て加熱する。加熱の温度は６０～４００℃程度が必要になるが、本実施例では真空用のパッキンにバイトンＯリングを多数用いているために１５０℃で加熱する。

【０１３５】

このような装置によって、８インチシリコンウェハをクリーニングしたところ図１のグラ

フ１３に示すような清浄な表面をもつ基板にすることができる。
【０１３６】
また、このような装置を用いた場合は空洞共振室４０３０とテーパ室４０３２の間に反射板のようなものがないために、マイクロ波の進行波がさらに基板４０７５の近傍にまで進む。そのために拡散磁石４０３２によってテ―パプラズマ領域４０５１や基板プラズマ領域４０４２のような領域でもＥＣＲ条件を満たすことが可能になる。
【０１３７】
そのために、プラズマ密度の高いところで活性化された活性な水素や活性な酸を、活性状態が空洞共振ラズマ領域４０４０で活性化されたものよりも高いまま基板表面に到達させることができる。もちろん、そのような高いプラズマ密度をもつプラズマが基板近傍で発生するために基板もプラズマにさられるために、プラズマダメージを受けにくい基板であることが必要である。
【０１３８】
〔実施例３〕
図６に本発明の別の実施例を示す。図６は、実施例２で示した装置をマルチチャンバーシステムとして用いる場合を示している。図面は装置の縦断面を示している。図中左側は、実施例２で説明した装置と全く同じものを示している。左側に示している装置はマイクロ波と磁場を利用した装置６０００であり、その内容は実施例２で示した通りのものである。
【０１３９】
マイクロ波と磁場を利用した装置６０００は接続室６００１と接続されている。この接続室６００１はさらに処理装置６１００に接続している。この接続室６００１は、マイクロ波と磁場を利用し装置６０００と処理装置６１００以外の他のプロセス装置と接続していてもよい。つまり接続室６００１は各プロセス装置の共通室のような役割をもつこともできる。
【０１４０】
接続室６００１内には搬送ロボット６００２があり、マイクロ波と磁場を利用した装置６０００からゲート６００３を開いた状態で被処理物をマイクロ波と磁場を利用した装置から搬出したり逆に搬入させることができる。搬入搬出が終了するとゲート６００３を閉じる。マイクロ波と磁場を利用した装置６０００内にて、被処理物をクリーニングし炭素の一重結合あるいは二重結合を含む炭素汚染物を減少させたのちに、マイクロ波と磁場を利用した装置６０００内に残存する気体を排気する。その後に、ゲート６００３を開けて搬送ロボット６００２によって被処理物を接続室６００１内に移動する。接続室６００１内に被処理物が完全に移動し、ゲート６００３が閉じることが可能になったのちに、ゲート６００３を閉じる。
【０１４１】
接続室６００１は図示していないが、接続室６００１内を減圧にすることのできる真空ポンプに接続されており、被処理物の搬送の際にも必ず減圧状態になるようにする。接続室６００１の減圧は、汚染の少ないドライポンプシステムがよく、ターボポンプとドライポンプの組み合わせなどがよい。本実施例では、磁気浮上型ターボ分子ポンプとドライポンプの組み合わせで真空引きを行えるようになっている。
【０１４２】
接続室６００１は、他のプロセス装置からの汚染の影響を少なくするためにプロセス装置よりは若干圧力を高くして、気体の流れが接続室６００１からプロセス装置へ流れるようにすることも有効である。
【０１４３】
接続室６００１に被処理物が搬入された後に、ゲート６００４を開け被処理物を処理装置６１００へ移動する。被処理物を処理装置６１００に移動後ゲート６００４を閉じる。
【０１４４】
処理装置６１００は、平行平板型プラズマＣＶＤ装置で、反応室６０１０にポンプバルブ

６０１１とコンダクタンス制御器６０１２を通してポンプ６１３が接続されている。ポンプ６０１３にはエグゾースト６０１４がさらに接続されている。ポンプバルブ６０１１とコンダクタンス制御器６０１２の接続順序は逆になっていてもよい。

【０１４５】

反応室６０１０には、電極６０４０がチャンバーの接地電位から分離するインシュレータ６０４２を伴って接続されており、その電極６０４０を覆うように、寄生放電やホローカソードを防止するために、電極カバー６０４１が設置されている。電極６０４０には、整合器６０４３を通してプラズマ電源６０４４が接続されている。

【０１４６】

プラズマ電源６０４４は、その成膜目的に応じて低周波から高周波までの連続発振器や、パルス発振器、モジュレーション発振器等を用いる。本実施例では２０ＭＨｚのパルス発振可能な電源を用いている。

【０１４７】

反応室６０１０の中には基板を保持する手段がある。中心線６０２０の左側は基板６０３６を搬出あるいは搬入する際の位置を表している。中心線６０２０の右側は基板６０３５を固定した状態を表している。どちらの場合も実際には中心線６０２０に対して線対称に図示されていない半分があるが、図ではどちらの状態もわかるように半分づつ示している。

【０１４８】

搬入搬出の際の状態を示す中心線６０２０の左側では、基板６０３６は、プッシャーピン６０３２によって基板支持台６０３０から浮いている。さらに基板固定器６０３４もプッシャーピン６０３２と連動して基板６０３６の固定をはずれ基板６０３６が可動になるように動く。

【０１４９】

基板６０３５が固定されている状態を示す中心線６０２０の右側では、プッシャーピン６０３１は、基板支持台６０３０の中に収まり、プッシャーピン６０３１と連動して基板固定器６０３３は基板６０３５を基板支持台６０３０に密着するように固定する。

【０１５０】

基板支持台６０３０には、図示していないが基板６０３５を加熱できるヒータが埋め込まれている。ガスは、マスフローコントローラなどの流量制御器を通して導入配管６０５０から電極６０４０のシャワーヘッドを通して導入される。電極６０４０には、図示しないがガスを均一に流すための拡散板が設置されている。

【０１５１】

基板６０３５としてＰ⁻の１００面の８インチ単結晶シリコンウェハを用いて、マイクロ波と磁場を利用した装置６０００で基板６０３５の表面クリーニング後直ぐに、有機シランと酸素によって酸化珪素膜を成膜した。成膜条件としては、有機シランとして正珪酸四エチル（いわゆるＴＥＯＳ）を用いて、ＴＥＯＳ／酸素＝１／２０のガス比で、基板温度３５０℃、圧力１Ｔｏｒｒで成膜したのちに、ＭＯＳキャパシタを形成して、界面準位密度を測定したところ9×10^{9}～3×10^{10}ｃｍ$^{-2}$ｅＶ$^{-1}$と良好であった。

【０１５２】

〔実施例４〕

図７に本発明を実施するための装置を示している。図は装置の縦断面の構成になっている。マイクロ波の導波管７００１がマイクロ波の導入窓７００２を覆うようにして反応室７０３０に接続されている。導入窓７００２としては、石英、合成石英、フッ化マグネシウム等を用いるが本実施例では合成石英を用いている。

【０１５３】

反応室７０３０にはポンプバルブ７０３４、コンダクタンス調整器７０３５を介してポンプ７０３６に接続されている。ポンプ７０３６は、排気管７０３７へ不要気体などを排気する。ポンプバルブ７０３４とコンダクタンス調整器７０３５の接続順序は逆になっていても構わない。コンダクタンス調整器７０３５とポンプバルブ７０３４によって反応室７

０３０の圧力を制御している。ポンプ７０３６としては、ターボ分子ポンプや複合分子ポンプ、油拡散ポンプなどを用いる。これらのポンプは図示していないが、そのポンプの排気側に油回転ポンプなどの補助ポンプを接続して使用する。本実施例では、複合ターボ分子ポンプと補助ポンプとしてドライポンプを用いた。

【０１５４】

反応室７０３０は、可動なゲートバルブ７０５０が別の減圧室７０５４と接続されている。ここで、別の減圧室７０５４に接続されておらず、単体の装置として用いても無論よい。ゲートバルブ７０５０は、スライド式のバルブになっている。ここで、ゲートバルブ７０５０は、ヒンジなどを軸にして開状態として開くことができるようにしてもよい。

【０１５５】

反応室７０３０の中には基板を保持する手段がある。中心線７０６０の右側は基板７０７６を搬出あるいは搬入する際の位置を表している。中心線７０６０の左側は基板７０７５を固定した状態を表している。どちらの場合も実際には中心線７０６０に対して線対称に図示されていない半分があるが、図ではどちらの状態もわかるように半分づつ示している。

【０１５６】

搬入搬出の際の状態を示す中心線７０６０の右側では、基板７０７６は、プッシャーピン７０７２によって基板支持台７０７０から浮いている。さらに基板固定器７０７４もプッシャーピン７０７２と連動して基板７０７６の固定をはずれ基板７０７６が可動になるように動く。

【０１５７】

基板７０７５が固定されている状態を示す中心線７０６０の左側では、プッシャーピン７０７１は、基板支持台７０７０の中に収まり、プッシャーピン７０７１と連動して基板固定器７０７３は基板７０７５を基板支持台７０７０に密着するように固定する。

【０１５８】

基板支持台７０７０には、図示していないが基板７０７０を加熱できるヒータが埋め込まれている。基板支持台７０７０には、高周波バイアスを印加するための高周波電源７０８０が整合器７０８１を通して接続されている。整合器７０８１には、ブロッキングコンデンサが入っており基板７０７０には、そのブロッキングコンデンサにかかるセルフバイアスによって、高周波バイアスが印可される。

【０１５９】

反応室７０３０の周りには磁場を発生させるための分割コイル７０２０が設置されている。この分割コイル７０２０に直流電流を流すことで反応室７０３０内で、電子サイクロトロン共鳴に必要な磁場をつくり出す。導波管７００１から、２．４５ＧＨｚのマイクロ波が導入される場合は、コイルによって８７５ガウスの磁場を発生させることで高密度プラズマ領域としてＥＣＲ条件をもつくり出すことができる。

【０１６０】

分割コイル７０２０はそれぞれ独立して電流を流すことができるためにＥＣＲ条件などの高密度プラズマを満たす領域を反応室７０３０内に、複数箇所つくることもできる。また、ＥＣＲ条件などの高密度プラズマを満たす空間的位置を様々の位置に動かすことも可能である。そのために大きな基板の処理に適している。

【０１６１】

プラズマ拡散用の拡散磁石７０２１、７０２２が配置されている。この拡散磁石７０２１、７０２２は、永久磁石でも電磁石でもその目的に併せて用いる。また電磁石の場合でもコイル状である必要は必ずしも無い。

【０１６２】

ガスは反応室７０３０に導入するトップ配管７００１、反応室７０３０に導入する７０１３によって導入される。マイクロ波と磁場を利用した反応は、反応圧力が10^{-1}Ｐａ以下と低いためにガスの流し方を非常に厳密にする必要は少ない。

【０１６３】

基板７０７５の表面に付着している炭素汚染物を除去するために、最初にトップ配管７００１から酸素を反応室７０３０に導入する。圧力は10^{-3}～10^{-1}Ｐａ程度にする。本実施例では3×10^{-2}Ｐａにて行った。分割コイル７０２０に直流電流を流し所望の空間的な位置にて８７５ガウスになる電流値を予め測定しておき、その電流値になるように流す。マイクロ波は２．４５ＧＨｚを導波管７００１から導入した。マイクロ波の電力は５００～２０００Ｗを導入し、本実施例では１５００Ｗを導入した。基板７０７５としては、シリコンウェハやガリウム砒素のような半導体、ガラスや石英などの絶縁体などを用いるが、本実施例では３６０ｍｍ×４８０ｍｍ厚さ０．７ｍｍのホウケイ酸ガラスを用いる。

【０１６４】

マイクロ波と分割コイル７０２０による磁場によってＥＣＲ条件などの高密度プラズマが達成されることで電子密度の高い高密度プラズマが生成される。ＥＣＲなどの高密度プラズマの中で酸素は、酸素イオンや酸素ラジカルやオゾンにその一部が変化する。酸素イオンや酸素ラジカルやオゾンなどの活性な酸素は分割コイル７０２０によって独立につくり出される磁場に沿って基板７０７５へ到達する。また、ＥＣＲの空間的領域を反応室７０３０内にてうごかすこもよい。

【０１６５】

基板が反応室７０３０の直径に比較して例えば４インチφのシリコンウェハのように大きくない場合は、分割コイル７０２０のつくり出す磁場によって基板７０７５に到達する活性な酸素によって、炭素の一重結合を除いた炭素汚染物を充分に除去できる。しかし、本実施例のように３６０ｍｍ×４８０ｍｍ厚さ０．７ｍｍのホウケイ酸ガラスを基板７０７５とした場合は、ガラスの端部の除去を充分に行うために、活性な酸素を広範囲に広げるために、拡散磁石７０２１、７０２２を用いる。

【０１６６】

拡散磁石７０２１、７０２２は、基板７０７５に均一にプラズマが到達するように磁場を段階的に徐々に基板７０７５に近づくにしたがって緩やかに磁場が変化するように設定する。それによって、分割コイル７０２０の磁場だけでの制御とは別に緩やかに変化し基板７０７５上で分割コイル７０２０だけの場合より均一な活性な酸素を基板上でつくりだすことができる。

【０１６７】

更に基板７０７５に多少のスパッタがあったとしても良いような場合は、高周波電源７０８０によって基板保持台７０７０に基板バイアスを印可する。酸素イオンは負であるために基板保持台７０７０がアノードになるようにバイアスを印可する。それによって、基板７０７０表面を酸素イオンによってたたくことで、より炭素の汚染物を除去しやすくなる。

【０１６８】

酸素をＥＣＲを利用して活性な酸素に変化させ、それによってＣ－Ｃのような炭素の一重結合を除いた炭素汚染物を除去することができる。

【０１６９】

次に、基板７０７５の表面に付着している炭素の一重結合を含む汚染物を除去するために、最初にトップ配管７００１から水素を反応室７０３０に導入する。圧力は10^{-3}～10^{-1}Ｐａ程度にする。本実施例では3×10^{-2}Ｐａにて行った。分割コイル７０２０に直流電流を流し８７５ガウスになる電流値を予め測定しておき、その電流値になるように流す。マイクロ波は２．４５ＧＨｚを導波管７００１から導入した。マイクロ波の電力は５００～２０００Ｗを導入し、本実施例では１２００Ｗを導入した。基板７０７５としては、シリコンウェハやガリウム砒素のような半導体、ガラスや石英などの絶縁体などを用いるが、本実施例では３６０ｍｍ×４８０ｍｍ厚さ０．７ｍｍのホウケイ酸ガラスを用いる。

【０１７０】

マイクロ波と分割コイル７０２０による磁場によってＥＣＲ条件などの高密度プラズマが達成されることで電子密度の高い高密度プラズマが生成される。ＥＣＲプラズマなどの高密度プラズマの中で水素は、水素イオンや水素ラジカルにその一部が変化する。水素イオ

ンや水素ラジカルなどの活性な水素は分割コイル７０２０によって独立につくり出される磁場に沿って基板７０７５へ到達する。また、高密度プラズマ領域の空間的領域を反応室７０３０内にてうごかすこもよい

【０１７１】

基板が反応室７０３０の直径に比較して例えば４インチφのシリコンウェハのように大きくない場合は、分割コイル７０２０のつくり出す拡散磁場によって基板７０７５に到達する活性な水素によって、炭素の一重結合を含む炭素汚染物を充分に除去できる。しかし、本実施例のように３６０ｍｍ×４８０ｍｍ厚さ０．７ｍｍのホウケイ酸ガラスを基板７０７５とした場合は、ガラスの端部の除去を充分に行うために、拡散磁石７０２１、７０２２を用いる。

【０１７２】

拡散磁石７０２１、７０２２は、基板７０７５に均一にプラズマが到達するように磁場を段階的に徐々に基板７０７５に近づくにしたがって緩やかに磁場が変化するように設定する。それによって、分割コイル７０２０の磁場だけでの制御とは別に緩やかに変化し基板７０７５上で分割コイル７０２０だけの場合より均一な活性な酸素を基板上でつくりだすことができる。

【０１７３】

更に基板７０７５に多少のスパッタがあったとしても良いような場合は、高周波電源７０８０によって基板保持台７０７０に基板バイアスを印可する。水素イオンは正であるために基板保持台７０７０がカソードになるようにバイアスを印可する。それによって、基板７０７０表面を水素イオンによって基板プラズマ領域７０４２でたたくことで、より炭素の汚染物を除去しやすくなる。

【０１７４】

水素をマイクロ波と磁場を利用して活性な水素に変化させ、それによってＣ－Ｃのような炭素の一重結合を含む炭素汚染物を除去することができる。

【０１７５】

この装置を用いて、水素と酸素を同時にトップ配管７０１０から導入して、炭素汚染物の一重結合と二重結合の双方を含むものを同時に除去することも可能である。この場合は、水素イオンと酸素イオンの極性がそれぞれ正負と別であるので、高周波による基板バイアスをどちらか一方のイオンに対してだけしか基板をたたく効果を得ることはできない。

【０１７６】

水素と酸素を同時に導入する代わりに、水の入ったタンクを加熱してその蒸気圧から気化した水をチャンバーに導入することで同時に水素と酸素のクリーニングを行うこともよい。この場合は、チャンバー全体すなわち反応室７０３０および水を導入するチャンバーまでの配管を全て加熱する。加熱の温度は６０～４００℃程度が必要になるが、本実施例では真空用のパッキンにバイトンＯリングを多数用いているために１５０℃で加熱する。

【０１７７】

このような装置によって、３６０ｍｍ×４８０ｍｍ厚さ０．７ｍｍのホウケイ酸ガラスを基板をクリーニングしたところ密着水の接触角でみる、基板表面の炭素汚染は、クリーニング前と比較して著しく向上した。

【０１７８】

〔実施例５〕

図８に本発明の別の実施例を示す。図８は、実施例４で示した装置をマルチチャンバーシステムとして用いる場合を示している。図面は装置の縦断面を示している。図中左側は、実施例４で説明した装置と全く同じものを示している。左側に示している装置はマイクロ波と磁場利用の装置８０００であり、その内容は実施例４でしめした通りのものである。

【０１７９】

マイクロ波と磁場利用の装置８０００は接続室８００１と接続されている。この接続室８００１はさらに処理装置８１００に接続している。この接続室８００１は、マイクロ波と磁場利用の装置８０００と処理装置８１００以外の他のプロセス装置と接続していてもよ

い。つまり接続室８００１は各プロセス装置の共通室のような役割をもつこともできる。
【０１８０】
接続室８００１内には搬送ロボット８００２があり、マイクロ波と磁場利用の装置８０００からゲート８００３を開いた状態で被処理物をマイクロ波と磁場利用の装置から搬出したり逆に搬入させることができる。搬入搬出が終了するとゲート８００３を閉じる。マイクロ波と磁場利用の装置８０００内にて、被処理物をクリーニングし炭素の一重結合あるいは二重結合を含む炭素汚染物を減少させたのちに、マイクロ波と磁場利用の装置８０００内に残存する気体を排気する。その後に、ゲート８００３を開けて搬送ロボット８００２によって被処理物を接続室８００１内に移動する。接続室８００１内に被処理物が完全に移動し、ゲート８００３が閉じることが可能になったのちに、ゲート８００３を閉じる。
【０１８１】
接続室８００１は図示していないが、接続室８００１内を減圧にすることのできる真空ポンプに接続されており、被処理物の搬送の際にも必ず減圧状態になるようにする。接続室８００１の減圧は、汚染の少ないドライポンプシステムがよく、ターボポンプとドライポンプの組み合わせなどがよい。本実施例では、磁気浮上型ターボ分子ポンプとドライポンプの組み合わせで真空引きを行えるようになっている。
【０１８２】
接続室８００１は、他のプロセス装置からの汚染の影響を少なくするためにプロセス装置よりは若干圧力を高くして、気体の流れが接続室８００１からプロセス装置へ流れるようにすることも有効である。
【０１８３】
接続室８００１に被処理物が搬入された後に、ゲート８００４を開け被処理物を処理装置８１００へ移動する。被処理物を処理装置８１００に移動後ゲート８００４を閉じる。
【０１８４】
処理装置８１００は、平行平板型プラズマＣＶＤ装置で、反応室８０１０にポンプバルブ８０１１とコンダクタンス制御器８０１２を通してポンプ８０１３が接続されている。ポンプ８０１３にはエグゾースト８０１４がさらに接続されている。ポンプバルブ８０１１とコンダクタンス制御器８０１２の接続順序は逆になっていてもよい。
【０１８５】
反応室８０１０には、電極８０４０がチャンバーの接地電位から分離するインシュレータ８０４２を伴って接続されており、その電極８０４０を覆うように、寄生放電やホローカソードを防止するために電極カバー８０４１が設置されている。電極８０４０には、整合器８０４３を通してプラズマ電源８０４４が接続されている。
【０１８６】
プラズマ電源８０４４は、その成膜目的に応じて低周波から高周波までの連続発振器や、パルス発振器、モジュレーション発振器等を用いる。本実施例では２０ＭＨｚのパルス発振可能な電源を用いている。
【０１８７】
反応室８０１０の中には基板を保持する手段がある。中心線８０２０の左側は基板８０３６を搬出あるいは搬入する際の位置を表している。中心線８０２０の右側は基板８０３５を固定した状態を表している。どちらの場合も実際には中心線８０２０に対して線対称に図示されていない半分があるが、図ではどちらの状態もわかるように半分づつ示している。
【０１８８】
搬入搬出の際の状態を示す中心線８０２０の左側では、基板８０３６は、プッシャーピン８０３２によって基板支持台８０３０から浮いている。さらに基板固定器８０３４もプッシャーピン８０３２と連動して基板８０３６の固定をはずれ基板８０３６が可動になるように動く。
【０１８９】

基板８０３５が固定されている状態を示す中心線８０２０の右側では、プッシャーピン８０３１は、基板支持台８０３０の中に収まり、プッシャーピン８０３１と連動して基板固定器８０３３は基板８０３５を基板支持台８０３０に密着するように固定する。

【０１９０】

基板支持台８０３０には、図示していないが基板８０３５を加熱できるヒータが埋め込まれている。ガスは、マスフローコントローラなどの流量制御器を通して導入配管８０５０から電極８０４０のシャワーヘッドを通して導入される。電極８０４０には、図示しないがガスを均一に流すための拡散板が設置されている。

【０１９１】

基板８０３５としてP⁻の（１００）面の８インチ単結晶シリコンウェハを用いて、マイクロ波と磁場利用の装置８０００で基板８０３５の表面クリーニング後直ぐに、有機シランと酸素によって酸化珪素膜を成膜した。成膜条件としては、有機シランとして正珪酸四エチル（いわゆるＴＥＯＳ）を用いて、ＴＥＯＳ／酸素＝１／２０のガス比で、基板温度３５０℃、圧力１Ｔｏｒｒで成膜したのちに、ＭＯＳキャパシタを形成して、界面準位密度を測定したところ9×10^{9}～3×10^{10}ｃｍ$^{-2}$ｅＶ$^{-1}$と良好であった。

【０１９２】

〔実施例６〕

図９に本発明を実施するための装置を示している。図９は装置の縦断面の構成図を示している。マイクロ波の導波管９００１がマイクロ波の導入口になっており、アンテナ９００３はリジターノコイルを円盤状に広げた構造になっている。アンテナ９００３に開いているスリット９００４はいわゆる一筆書きになっている。導入窓９００２は反応室９０３０に接続されている。導入窓９００２としては、石英、合成石英、フッ化マグネシウム等を用いるが本実施例では合成石英を用いている。スリット９００４の上部に永久磁石９００５を設けスリット９００４に生じる電界によりスリット９００４の路にマイクロ波と磁場によるプラズマ９０４０を生成する。

【０１９３】

反応室９０３０にはポンプバルブ９０３４、コンダクタンス調整器９０３５を介してポンプ９０３６に接続されている。ポンプ９０３６は、排気管９０３７へ不要気体などを排気する。ポンプバルブ９０３４とコンダクタンス調整器９０３５の接続順序は逆になっていても構わない。コンダクタンス調整器９０３５とポンプバルブ９０３４によって反応室９０３０の圧力を制御している。ポンプ９０３６としては、ターボ分子ポンプや複合分子ポンプ、油拡散ポンプなどを用いる。これらのポンプは図示していないが、そのポンプの排気側に油回転ポンプなどの補助ポンプを接続して使用する。本実施例では、複合ターボ分子ポンプと補助ポンプとしてドライポンプを用いた。

【０１９４】

反応室９０３０は可動なゲートバルブ９０５０を介して、別の減圧室９０５４と接続されている。ここで、別の減圧室９０５４に接続されておらず、単体の装置として用いても無論よい。ゲートバルブ９０５０は、スライド式のバルブになっている。ここで、ゲートバルブ９０５０は、ヒンジなどを軸にして開状態として開くことができるようにしてもよい。

【０１９５】

反応室９０３０の中には基板を保持する手段がある。中心線９０６０の右側は基板９０７６を搬出あるいは搬入する際の位置を表している。中心線９０６０の左側は基板９０７５を固定した状態を表している。どちらの場合も実際には中心線９０６０に対して線対称に図示されていない半分があるが、図ではどちらの状態もわかるように半分づつ示している。

【０１９６】

搬入搬出の際の状態を示す中心線９０６０の右側では、基板９０７６は、プッシャーピン９０７２によって基板支持台９０７０から浮いている。さらに基板固定器９０７４もプッシャーピン９０７２と連動して基板９０７６の固定をはずれ基板９０７６が可動になるよ

うに動く。
【０１９７】
基板９０７５が固定されている状態を示す中心線９０６０の左側では、プッシャーピン９０７１は、基板支持台９０７０の中に収まり、プッシャーピン９０７１と連動して基板固定器９０７３は基板９０７５を基板支持台９０７０に密着するように固定する。
【０１９８】
基板支持台９０７０には、図示していないが基板９０７０を加熱できるヒータが埋め込まれている。基板支持台９０７０には、高周波バイアスを印加するための高周波電源９０８０が整合器９０８１を通して接続されている。整合器９０８１には、ブロッキングコンデンサが入っており基板９０７０には、そのブロッキングコンデンサにかかるセルフバイアスによって、高周波バイアスが印可される。
【０１９９】
反応室９０３０の周りには磁場を発生させるための永久磁石９００５が設置されている。この永久磁石９００５の磁場によって反応室９０３０内で、電子サイクロトロン共鳴に必要な磁場をつくり出す。導波管９００１から、２．４５ＧＨｚのマイクロ波が導入される場合は、永久磁石９００５によって８７５ガウスの磁場を発生させることでＥＣＲなどの高密度プラズマの条件をつくり出すことができる。
【０２００】
ガスは反応室９０３０に導入する配管９００１によって導入される。ＥＣＲなどの高密度プラズマをを利用した反応は、反応圧力が10^{-1}Ｐａ以下と低いためにガスの流し方を非常に厳密にする必要は少ない。
【０２０１】
基板９０７５の表面に付着している炭素汚染物を除去するために、最初に配管９００１から酸素を反応室９０３０に導入する。圧力は10^{-3}～10^{-1}Ｐａ程度にする。本実施例では3×10^{-2}Ｐａにて行った。マイクロ波は２．４５ＧＨｚを導波管９００１から導入した。マイクロ波の電力は５００～２０００Ｗを導入し、本実施例では８００Ｗを導入した。基板９０７５としては、シリコンウェハやガリウム砒素のような半導体、ガラスや石英などの絶縁体などを用いるが、本実施例では３６０ｍｍ×４８０ｍｍ厚さ０．７ｍｍのホウケイ酸ガラスを用いる。
【０２０２】
マイクロ波と永久磁石９００５による磁場によってＥＣＲなどの高密度プラズマの条件が達成されることで電子密度の高いＥＣＲプラズマが生成される。ＥＣＲなどの高密度プラズマの中で酸素は、酸素イオンや酸素ラジカルやオゾンにその一部が変化する。酸素イオンや酸素ラジカルやオゾンなどの活性な酸素は基板９０７５へ到達する。
【０２０３】
更に基板９０７５に多少のスパッタがあったとしても良いような場合は、高周波電源９０８０によって基板保持台９０７０に基板バイアスを印可する。酸素イオンは負であるために基板保持台９０７０がアノードになるようにバイアスを印可する。それによって、基板９０７０表面を酸素イオンによってたたくことで、より炭素の汚染物を除去しやすくなる。
【０２０４】
酸素をＥＣＲなどのマイクロ波と磁場を利用して活性な酸素に変化させ、それによってＣ－Ｃのような炭素の一重結合を除いた炭素汚染物を除去することができる。
【０２０５】
次に、基板７０７５の表面に付着している炭素の一重結合を含む汚染物を除去するために、最初に配管９００１から水素を反応室９０３０に導入する。圧力は10^{-3}～10^{-1}Ｐａ程度にする。本実施例では3×10^{-2}Ｐａにて行った。マイクロ波は２．４５ＧＨｚを導波管９００１から導入した。マイクロ波の電力は５００～２０００Ｗを導入し、本実施例では８００Ｗを導入した。基板９０７５としては、シリコンウェハやガリウム砒素のような半導体、ガラスや石英などの絶縁体などを用いるが、本実施例では３６０ｍｍ×４８０

ｍｍ厚さ０．７ｍｍのホウケイ酸ガラスを用いる。

【０２０６】

マイクロ波と永久磁石９００５による磁場によってＥＣＲなどの高密度プラズマの条件が達成されることで電子密度の高いＥＣＲなどの高密度プラズマが生成される。ＥＣＲなどの高密度プラズマの中で水素は、水素イオンや水素ラジカルにその一部が変化する。水素イオンや水素ラジカルなどの活性な水素は基板９０７５へ到達する。

【０２０７】

更に基板９０７５に多少のスパッタがあったとしても良いような場合は、高周波電源９０８０によって基板保持台９０７０に基板バイアスを印可する。水素イオンは正であるために基板保持台９０７０がカソードになるようにバイアスを印可する。それによって、基板９０７０表面を水素イオンによってたたくことで、より炭素の汚染物を除去しやすくなる。

【０２０８】

酸素をＥＣＲなどのマイクロ波と磁場を利用して活性な水素に変化させ、それによってＣ－Ｃのような炭素の一重結合を除いた炭素汚染物を除去することができる。

【０２０９】

〔実施例７〕

図１０に本発明の別の実施例を示す。図１０は、実施例６で示した装置をマルチチャンバーシステムとして用いる場合を示している。図面は装置の縦断面を示している。図中左側は、実施例４で説明した装置と全く同じものを示している。左側に示している装置はマイクロ波と磁場利用の装置１００００であり、その内容は実施例６でしめした通りのものである。

【０２１０】

マイクロ波と磁場利用の装置１００００は接続室１００００１と接続されている。この接続室１００００１はさらに処理装置１０１００に接続している。この接続室１００００１は、マイクロ波と磁場利用の装置１００００と処理装置１０１００以外の他のプロセス装置と接続していてもよい。つまり接続室１００００１は各プロセス装置の共通室のような役割をもつこともできる。

【０２１１】

接続室１００００１内には搬送ロボット１００００２があり、マイクロ波と磁場利用の装置１００００からゲート１００００３を開いた状態で被処理物をマイクロ波と磁場利用の装置から搬出したり逆に搬入させることができる。搬入搬出が終了するとゲート１００００３を閉じる。マイクロ波と磁場利用の装置１００００内にて、被処理物をクリーニングし炭素の一重結合あるいは二重結合を含む炭素汚染物を減少させたのちに、マイクロ波と磁場利用の装置１００００内に残存する気体を排気する。その後に、ゲート１００００３を開けて搬送ロボット１００００２によって被処理物を接続室１００００１内に移動する。接続室１００００１内に被処理物が完全に移動し、ゲート１００００３が閉じることが可能になったのちに、ゲート１００００３を閉じる。

【０２１２】

接続室１００００１には、接続室１００００１内を減圧にすることのできる図示しない真空ポンプが接続されており、被処理物の搬送の際にも必ず減圧状態になるようにする。接続室１００００１の減圧は、汚染の少ないドライポンプシステムがよく、ターボポンプとドライポンプの組み合わせなどがよい。本実施例では、磁気浮上型ターボ分子ポンプとドライポンプの組み合わせで真空引きを行えるようになっている。

【０２１３】

接続室１００００１は、他のプロセス装置からの汚染の影響を少なくするためにプロセス装置よりは若干圧力を高くして、気体の流れが接続室１００００１からプロセス装置へ流れるようにすることも有効である。

【０２１４】

接続室１００００１に被処理物が搬入された後に、ゲート１００００４を開け被処理物を処理

装置１０１００へ移動する。被処理物を処理装置１０１００に移動後ゲート１００００４を閉じる。

【０２１５】

処理装置１０１００は、平行平板型プラズマＣＶＤ装置で、反応室１００１０にポンプバルブ１００１１とコンダクタンス制御器１００１２を通してポンプ１００１３が接続されている。ポンプ１００１３にはエグゾースト１００１４がさらに接続されている。ポンプバルブ１００１１とコンダクタンス制御器１００１２の接続順序は逆になっていてもよい。

【０２１６】

反応室１００１０には、電極１００４０がチャンバーの接地電位から分離するインシュレータ１００４２を伴って接続されており、その電極１００４０を覆うように、寄生放電やホローカソードをぼうしするために電極カバー１００４１が設置されている。電極１００４０には、整合器１００４３を通してプラズマ電源１００４４が接続されている。

【０２１７】

プラズマ電源１００４４は、その成膜目的に応じて低周波から高周波までの連続発振器や、パルス発振器、モジュレーション発振器等を用いる。本実施例では２０ＭＨｚのパルス発振可能な電源を用いている。

【０２１８】

反応室１００１０の中には基板を保持する手段がある。中心線１００２０の左側は基板１００３６を搬出あるいは搬入する際の位置を表している。中心線１００２０の右側は基板１００３５を固定した状態を表している。どちらの場合も実際には中心線１００２０に対して線対称に図示されていない半分があるが、図ではどちらの状態もわかるように半分づつ示している。

【０２１９】

搬入搬出の際の状態を示す中心線１００２０の左側では、基板１００３６は、プッシャーピン１００３２によって基板支持台１００３０から浮いている。さらに基板固定器１００３４もプッシャーピン１００３２と連動して基板１００３６の固定をはずれ基板１００３６が可動になるように動く。

【０２２０】

基板１００３５が固定されている状態を示す中心線１００２０の右側では、プッシャーピン１００３１は、基板支持台１００３０の中に収まり、プッシャーピン１００３１と連動して基板固定器１００３３は基板１００３５を基板支持台１００３０に密着するように固定する。

【０２２１】

基板支持台１００３０には、図示していないが基板１００３５を加熱できるヒータが埋め込まれている。ガスは、マスフローコントローラなどの流量制御器を通して導入配管１００５０から電極１００４０のシャワーヘッドを通して導入される。電極１００４０には、図示しないがガスを均一に流すための拡散板が設置されている。

【０２２２】

基板１００３５としてＰ⁻の１００面の８インチ単結晶シリコンウェハを用いて、マイクロ波と磁場利用の装置１００００で基板１００３５の表面クリーニング後直ぐに、有機シランと酸素によって酸化珪素膜を成膜した。成膜条件としては、有機シランとして正珪酸四エチル（いわゆるＴＥＯＳ）を用いて、ＴＥＯＳ／酸素＝１／２０のガス比で、基板温度３５０℃、圧力１Ｔｏｒｒで成膜したのちに、ＭＯＳキャパシタを形成して、界面準位密度を測定したところ9×10^{9}～3×10^{10}ｃｍ$^{-2}$ｅＶ$^{-1}$と良好であった。

【０２２３】

〔実施例８〕

不揮発性半導体記憶装置のメモリは、それぞれ基本的な１つのメモリトランジスタが多数集まって構成されている。そのメモリトランジスタの製造に本発明を利用した。図１１にメモリトランジスタの基本的な断面構造を示す。Ｐ型シリコン基板１１０１上に、公知

のシリコンの熱酸化技術とＣＶＤ法とファトリソグラフィー技術によるレジストのパターニングとエッチング技術によって、トンネル酸化膜１１０２、ポリシリコンからなるフローティングゲート１１０３、層間絶縁膜１１０４、ポリシリコンからなるコントロールゲート１１０５、とから構成されるポリシリコン２層ゲート。燐または砒素のイオン注入によって形成されるソース拡散層１１０７とドレイン拡散層１１０６を含めて、メモリトランジスタは形成されている。

【０２２４】

フローティングゲート１１０３は、コントロールゲート１１０５からみたメモリトランジスタのしきい値を変化させるためのゲートとなっている。

フローティングゲート１１０３にホットエレクトロンが蓄積されている場合は、コントロール１１０５に与えられる正電位は、フローティングゲート１１０３に蓄積されたホットエレクトロンに打ち消されるので、ホットエレクトロンが蓄積されていない状態に比べてコントロールゲート１１０５からみたメモリトランジスタのしきい値は、高くなる。フローティングゲート１１０３へのホットエレクトロンの注入は、コントロールゲート１１０５、ドレイン１１０６およびソース１１０７にそれぞれ１０、５、０Ｖを印可することによって実施される。

メモリトランジスタのチャネルを移動する電子のいくつかがトンネル酸化膜１１０２を通過してフローティングゲート１１０３に達して蓄積される。フローティングゲート１１０３にホットエレクトロンが蓄積されている状態を書込み状態、その反対にフローティングゲート１１０３からホットエレクトロンの排出は、ドレイン１１０６を電気的に開状態にして、ソース１１０７とコントロールゲートにそれぞれ５、－１６Ｖを印可することにより行われる。

これにより、ソース１１０７とフローティングゲート１１０３のオーバーラップ領域１１０８でのトンネル酸化膜１１０２のトンネル電流であるＦｏｗｌｅｒＮｏｒｄｈｅｉｍ電流を生じさせ、トンネル酸化膜１１０２を経由して電子をフローティングゲート１１０３から排除する。このフローティングゲート１１０３にホットエレクトロンが蓄積されない状態をデータの消去状態という。

【０２２５】

このメモリトランジスタでは、電荷の蓄積に関与するものがフローティングゲート１１０３とコントロールゲート１１０５に接触している層間絶縁膜１１０４ならびにトンネル酸化膜１１０２になり、さらにその界面の構成が重要になるのは当然である。この界面の清浄に関して本発明を利用した。コントロールゲート１１０５の膜形成前後と層間絶縁膜１１０４形成前後に、本発明による活性な水素と活性な酸素によって炭素除去をおこなった。

【０２２６】

フローティングゲート１１０３の上のクリーニングを行うために活性な酸素の中の電荷による影響があるために基板１１０１に高周波バイアスを印加しないで、炭素の主として二重結合を含む炭素汚染物の除去を行う。圧力は1×10^{-3}～5×10^{-5}Ｔｏｒｒで行うが、典型的には3×10^{-4}Ｔｏｒｒで行う。マイクロ波電力は５００～２０００Ｗで典型的は１２００Ｗで行う。基板温度は室温～５００℃で典型的には２５０℃で行う。酸素の流量は５～２００ＳＣＣＭで典型的には８０ＳＣＣＭで行う。

【０２２７】

活性な酸素による炭素の主として二重結合を含む炭素汚染物の除去を行った後に、ＥＣＲなどのマイクロ波と磁場によるプラズマを利用して活性な水素によって炭素の主として一重結合を含む炭素汚染物の除去を行う。フローティングゲート１１０３の上のクリーニングを行うために活性な水素の中の電荷による影響があるために基板１１０１に高周波バイアスを印加しないで、炭素の主として一重結合を含む炭素汚染物の除去を行う。圧力は1×10^{-3}～5×10^{-5}Ｔｏｒｒで行うが、典型的には5×10^{-4}Ｔｏｒｒで行う。マイクロ波電力は５００～２０００Ｗで典型的は１２００Ｗで行う。基板温度は室温～５００℃で典型的には２５０℃で行う。水素の流量は５～２００ＳＣＣＭで典型的には８０ＳＣＣ

Ｍで行う。
【０２２８】
フローティングゲート１１０３上の炭素のクリーニングが終了後、大気に触れさせることなく層間絶縁膜１１０４を成膜する。層間絶縁膜１１０４としては、酸化珪素や窒素ドープの酸化珪素またはリンドープの酸化珪素、あるいは窒化珪素などを形成する。形成方法としては、減圧ＣＶＤやスパッタ、あるいは平行平板プラズマＣＶＤやＥＣＲプラズマＣＶＤやＩＣＰプラズマＣＶＤなどのプラズマＣＶＤ、などを用いる。典型的には、平行平板プラズマＣＶＤを用いる。
【０２２９】
次に層間絶縁膜１１０４上にコントールゲート１１０５を形成する前に層間絶縁膜１１０４の上のクリーニングを行う。活性な酸素の中の電荷による影響があるために基板１１０１に高周波バイアスを印加しないで、炭素の主として二重結合を含む炭素汚染物の除去を行う。圧力は1×10^{-3}～5×10^{-5}Ｔｏｒｒで行うが、典型的には3×10^{-4}Ｔｏｒｒで行う。マイクロ波電力は５００～２０００Ｗで典型的は１２００Ｗで行う。基板温度は室温～５００℃で典型的には２５０℃で行う。酸素の流量は５～２００ＳＣＣＭで典型的には８０ＳＣＣＭで行う。
【０２３０】
活性な酸素による炭素の主として二重結合を含む炭素汚染物の除去を行った後に、ＥＣＲなどのマイクロ波と磁場によるプラズマを利用して活性な水素によって炭素の主として一重結合を含む炭素汚染物の除去を行う。層間絶縁膜１１０４の上のクリーニングを行う。活性な水素の中の電荷による影響があるために基板１１０１に高周波バイアスを印加しないで、炭素の主として一重結合を含む炭素汚染物の除去を行う。圧力は1×10^{-3}～5×10^{-5}Ｔｏｒｒで行うが、典型的には5×10^{-4}Ｔｏｒｒで行う。マイクロ波電力は５００～２０００Ｗで典型的は１２００Ｗで行う。基板温度は室温～５００℃で典型的には２５０℃で行う。水素の流量は５～２００ＳＣＣＭで典型的には８０ＳＣＣＭで行う。
【０２３１】
層間絶縁膜１１０４上の炭素のクリーニングが終了後、大気に触れさせることなくコントロールゲート１１０５を成膜する。コントロールゲート１１０５としては、ドープドポリシリコンやポリシリコンを成膜後ドープするもの、あるいはアルミニウムなどの金属膜を形成する。形成方法としては、減圧ＣＶＤやスパッタ、あるいは平行平板プラズマＣＶＤやＥＣＲプラズマＣＶＤやＩＣＰプラズマＣＶＤなどのプラズマＣＶＤ、などを用いる。典型的には、減圧ＣＶＤによるポリシリコンを用いて後からイオン注入などでドープする方法を用いる。
【０２３２】
メモリトランジスタをフラッシュメモリとして形成しての特性を評価したところ、本発明を利用した場合と利用しなかった場合を比較したとき、１５０回の書換えを行った後のメモリのエラー率が、利用しない場合は、０．１％もあったものが、本発明を利用することで０．０１％と１桁も小さくなった。本発明によって炭素除去を行うことは、結晶半導体の積層構造にも大きな効果がある。
【０２３３】
〔実施例９〕
本実施例では、本発明を連続したラインアンドスペース配線に対して、その埋め込みと平坦化用の絶縁膜成膜に対して利用した例を示す。
図１２（Ａ）と（Ｂ）に、実施例の金属配線の埋め込みの様子を示す。
図１２（Ａ）と（Ｂ）は、それぞれ断面の様子を示している。
【０２３４】
図１２（Ａ）は、半導体基板１２０１とその表面に熱酸化させた熱酸化膜１２０２があり、その上に金属配線１２０３があり、さらにその上に埋め込み用の絶縁膜１２０４がある。半導体基板１２０１としては、単結晶シリコンウェハが主に用いられるが、ＧａＡｓ等の化合物半導体基板でもよく、多結晶半導体基板を用いてもよい。本実施例では、１００

面のＰ型シリコンウェハを用いている。熱酸化膜１２０２は、ウェット酸化でもドライ酸化でもよいが、本実施例ではドライ酸化による熱酸化膜１２０２を約５００Åを半導体基板１２０１の全面に拡散成長させた。そのうえの金属配線１２０３は、Ａｌをスパッタにて成膜した、Ａｌには、Ｓｉを２％混合したターゲットを用いて、Ａｌのヒロックを防止している。金属配線１２０３としてのＡｌは、厚さ１μｍ、幅１μｍのアスペクト比１になるよに、異方性ドライエッチングを行って形成してある。配線間隔は、０．３～１．０μｍの間で変化させた。

【０２３５】

絶縁膜１２０４の成膜において、本発明を実施した。活性な酸素の中の電荷による影響が少ないために半導体基板１２０１に高周波バイアスを印加して酸素イオンによるスパッタも同時に行い、炭素の主として二重結合を含む炭素汚染物の除去を行う。圧力は1×10^{-3}～5×10^{-5}Ｔｏｒｒで行うが、典型的には3×10^{-4}Ｔｏｒｒで行う。マイクロ波電力は５００～２０００Ｗで典型的は１２００Ｗで行う。基板温度は室温～５００℃で典型的には２５０℃で行う。酸素の流量は５～２００ＳＣＣＭで典型的には８０ＳＣＣＭで行う。基板バイアスは、高周波電力として０．０１～０．５Ｗ／ｃｍ^2 で典型的には０．１Ｗ／ｃｍ^2 を印加する。

【０２３６】

活性な酸素による炭素の主として二重結合を含む炭素汚染物の除去を行った後に、ＥＣＲなどのマイクロ波と磁場によるプラズマを利用して活性な水素によって炭素の主として一重結合を含む炭素汚染物の除去を行う。活性な水素の中の電荷による影響が全くないために半導体基板１２０１に高周波バイアスを印加して水素イオンによるスパッタも同時に行い、炭素の主として一重結合を含む炭素汚染物の除去を行う。圧力は1×10^{-3}～5×10^{-5}Ｔｏｒｒで行うが、典型的には5×10^{-4}Ｔｏｒｒで行う。マイクロ波電力は５００～２０００Ｗで典型的は１２００Ｗで行う。基板温度は室温～５００℃で典型的には２５０℃で行う。水素の流量は５～２００ＳＣＣＭで典型的には８０ＳＣＣＭで行う。基板バイアスは、高周波電力として０．０１～１．０Ｗ／ｃｍ^2 で典型的には０．２Ｗ／ｃｍ^2 を印加する。

【０２３７】

炭素のクリーニングが終了後、大気に触れさせることなく絶縁膜１２０４を成膜する。絶縁膜１２０４としては、酸化珪素や窒素ドープの酸化珪素またはリンドープの酸化珪素、あるいは窒化珪素などを成膜する。成膜方法としては、減圧ＣＶＤやスパッタ、あるいは平行平板プラズマＣＶＤやＥＣＲプラズマＣＶＤやＩＣＰプラズマＣＶＤなどのプラズマＣＶＤ、などを用いる。典型的には、平行平板型プラズマＣＶＤを用いる。平行平板型プラズマＣＶＤを用いるために炭素クリーニングを行う処理室とは別の処理室に基板を、減圧状態で移動した後に行う。

【０２３８】

成膜条件としては、基板温度３００～６００℃で典型的には４００℃。正珪酸四エチル（いわゆるＴＥＯＳ）：酸素＝１：１～２０で典型的には１：５で行う。圧力は０．１～２Ｔｏｒｒで典型的には１Ｔｏｒｒで行う。平行平板電極に印加する高周波としては５～３０ＭＨｚで典型的には１３．５６ＭＨｚで、電力は０．０５～３．０Ｗ／ｃｍ^2 で典型的には１．５Ｗ／ｃｍ^2 を印加する。絶縁膜１２０４の厚さとしては０．８～２．５μｍで、典型的には１μｍを成膜する。

【０２３９】

【０２４０】

正珪酸四エチルの代わりに、ＦＳｉ（OC_2H_5）$_4$ などのＦを含む有機シランを用いることで、SiO_X よりも誘電率の低いＦドープのSiO_X を作製することができるために、ＬＳＩでの配線間の横方向の容量を低減することが可能である。

【０２４１】

図１２（Ｂ）は、半導体基板１２０５とその表面に熱酸化させた熱酸化膜１２０６があり、その上に金属配線１２０７があり、さらにその上に埋め込み用の絶縁膜１２０８がある

。半導体基板１２０５としては、単結晶シリコンウェハが主に用いられるが、ＧａＡｓ等の化合物半導体基板でもよく、多結晶半導体基板を用いてもよい。本実施例では、１００面のＰ型シリコンウェハを用いている。熱酸化膜１２０６は、ウェット酸化でもドライ酸化でもよいが、本実施例ではドライ酸化による熱酸化膜１２０６を約５００Åを半導体基板１２０５の全面に拡散成長させた。そのうえの金属配線１２０７は、Ａｌをスパッタにて成膜した、Ａｌには、Ｓｉを２％混合したターゲットを用いて、Ａｌのヒロックを防止している。金属配線１２０７としてのＡｌは、厚さ１μｍ、幅１μｍのアスペクト比１になるよに、異方性ドライエッチングを行って形成してある。配線間隔は、０．３～１．０μｍの間で変化させた。

【０２４２】

絶縁膜１２０８の成膜において、本発明を実施した。活性な酸素の中の電荷による影響が少ないために半導体基板１２０５に高周波バイアスを印加して酸素イオンによるスパッタも同時に行い、炭素の主として二重結合を含む炭素汚染物の除去を行う。圧力は1×10^{-3}～5×10^{-5}Ｔｏｒｒで行うが、典型的には3×10^{-4}Ｔｏｒｒで行う。マイクロ波電力は５００～２０００Ｗで典型的は１２００Ｗで行う。基板温度は室温～５００℃で典型的には２５０℃で行う。酸素の流量は５～２００ＳＣＣＭで典型的には８０ＳＣＣＭで行う。基板バイアスは、高周波電力として０．０１～０．５Ｗ／cm^2 で典型的には０．１Ｗ／cm^2 を印加する。

【０２４３】

活性な酸素による炭素の主として二重結合を含む炭素汚染物の除去を行った後に、ＥＣＲなどのマイクロ波と磁場によるプラズマを利用して活性な水素によって炭素の主として一重結合を含む炭素汚染物の除去を行う。活性な水素の中の電荷による影響が全くないために半導体基板１２０５に高周波バイアスを印加して水素イオンによるスパッタも同時に行い、炭素の主として一重結合を含む炭素汚染物の除去を行う。圧力は1×10^{-3}～5×10^{-5}Ｔｏｒｒで行うが、典型的には5×10^{-4}Ｔｏｒｒで行う。マイクロ波電力は５００～２０００Ｗで典型的は１２００Ｗで行う。基板温度は室温～５００℃で典型的には２５０℃で行う。水素の流量は５～２００ＳＣＣＭで典型的には８０ＳＣＣＭで行う。基板バイアスは、高周波電力として０．０１～１．０Ｗ／cm^2 で典型的には０．２Ｗ／cm^2 を印加する。

【０２４４】

炭素のクリーニングが終了後、大気に触れさせることなく絶縁膜１２０４を成膜する。絶縁膜１２０８としては、酸化珪素や窒素ドープの酸化珪素またはリンドープの酸化珪素、あるいは窒化珪素などを成膜する。成膜方法としては、減圧ＣＶＤやスパッタ、あるいは平行平板プラズマＣＶＤやＥＣＲプラズマＣＶＤやＩＣＰプラズマＣＶＤなどのプラズマＣＶＤ、などを用いる。典型的には、ＥＣＲプラズマＣＶＤを用いる。ＥＣＲプラズマＣＶＤによって絶縁膜１２０８を成膜するために炭素除去を行う処理室と同じ処理室にて連続的行い、そのためにタクトタイムを向上できる。

【０２４５】

成膜条件としては、基板温度３００～６００℃で典型的には４００℃。シランと酸素によって行う。酸素をＥＣＲによって分解しＥＣＲ領域と半導体基板１２０５の間にシランを流して、そこでプラズマ化された活性な酸素とシランによって気相反応をおこす。シラン：酸素＝１：１～２０で典型的には１：５で行う。圧力は1×10^{-3}～5×10^{-5}Ｔｏｒｒで典型的には5×10^{-4}Ｔｏｒｒで行う。マイクロ波としては１～２０ＧＨｚで典型的には２．４５ＧＨｚで、電力は０．５～３．０ｋＷで典型的には１．５ｋＷを印加する。磁場としてはソレノイドコイルによって８７５ガウスを印加する。絶縁膜１２０８の厚さとしては０．８～２．５μｍで、典型的には１μｍを成膜する。

【０２４６】

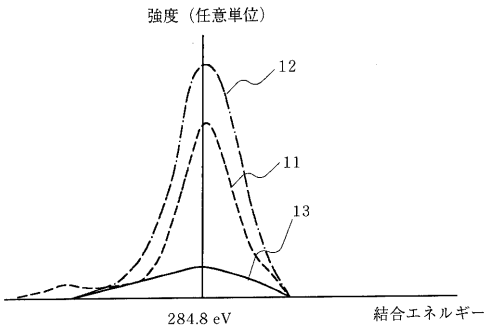
【０２４７】

シランの代わりに、フッ化シランとシランの混合気体などのＦを含む有機シランを用いることで、SiO_X よりも誘電率の低いＦドープのSiO_X を作製することができるために

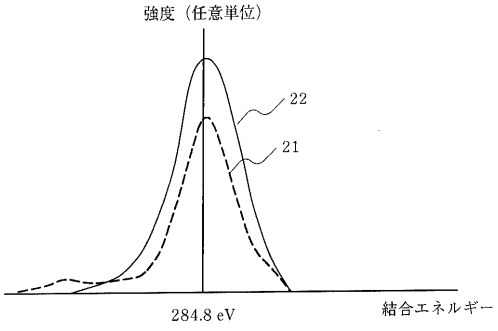
、ＬＳＩでの配線間の横方向の容量を低減することが可能である。
【０２４８】
ＥＣＲプラズマによる成膜のために絶縁膜１２０８を成膜すると金属配線１２０７の上のみ三角形状１２０９が発生する。これを平坦にするためには、エッチバックやスパッタまたは化学研磨（いわゆるＣＭＰ：Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ　Ｐｏｌｉｓｈｉｎｇ）などをもちいる。
【０２４９】
本発明を用いた炭素除去を行った後の、絶縁膜の成膜は、下地との密着性が高い。三次元デバイスの作製においても、層間膜を成膜に応用することで、安定して積層形成が行える。
【０２５０】
【発明の効果】
以上説明してきたように、本発明は、半導体装置製造方法における、炭素汚染物除去に関し、炭素の一重結合を含む全ての炭素汚染による基板の表面の汚染を除去することで、半導体界面が特に重要となるＭＯＳ、ＭＩＳ型構造などの半導体の特性ならびに信頼性の向上に大きな効果がある。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明による、基板表面のＸＰＳによる炭素不純物の除去程度をしめすグラフ。
【図２】従来の技術による、基板表面のＸＰＳによる炭素不純物の除去程度を示すグラフ。
【図３】本発明を実施するための装置を示す図。
【図４】本発明を実施するための装置を示す図。
【図５】本発明の原理の一部を表す図。
【図６】本発明を実施するための装置を示す図。
【図７】本発明を実施するための装置を示す図。
【図８】本発明を実施するための装置を示す図。
【図９】本発明を実施するための装置を示す図。
【図１０】本発明を実施するための装置を示す図。
【図１１】本発明を用いた半導体工程を示す図。
【図１２】本発明を用いた半導体工程を示す図。
【符号の説明】
３００１　導波管
３００２　導入窓
３０１０　トップ配管
３０１１　トップ配管
３０１２　テーパ配管
３０１３　テーパ配管
３０２０　ソレノイドコイル
３０２１　拡散磁石
３０２２　拡散磁石
３０３０　空洞共振室
３０３１　反射板
３０３２　テーパ室
３０３３　反応室
３０３４　ポンプバルブ
３０３５　コンダクタンス調整器
３０３６　ポンプ
３０３７　排気管
３０４０　空洞共振プラズマ領域
３０５０　ゲートバルブ

３０５１　ヒンジ
３０５２　開状態のゲートバルブ
３０５３　ゲートバルブ
３０５４　減圧室
３０６０　中心線
３０７０　基板支持台
３０７１　プッシャーピン
３０７２　プッシャーピン
３０７３　基板固定器
３０７５　基板
３０７６　基板
３０８０　高周波電源
３０８１　整合器
１２０１　半導体基板
１２０２　熱酸化膜
１２０３　金属配線
１２０４　絶縁膜

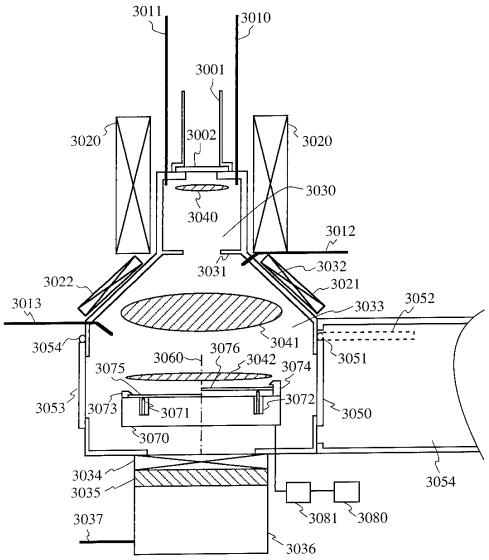
【図１】



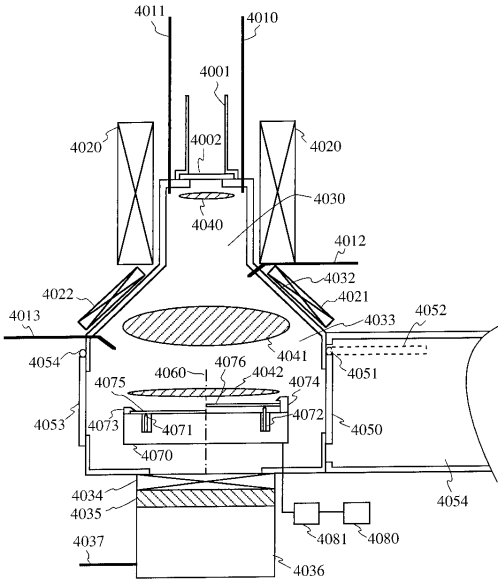
【図２】



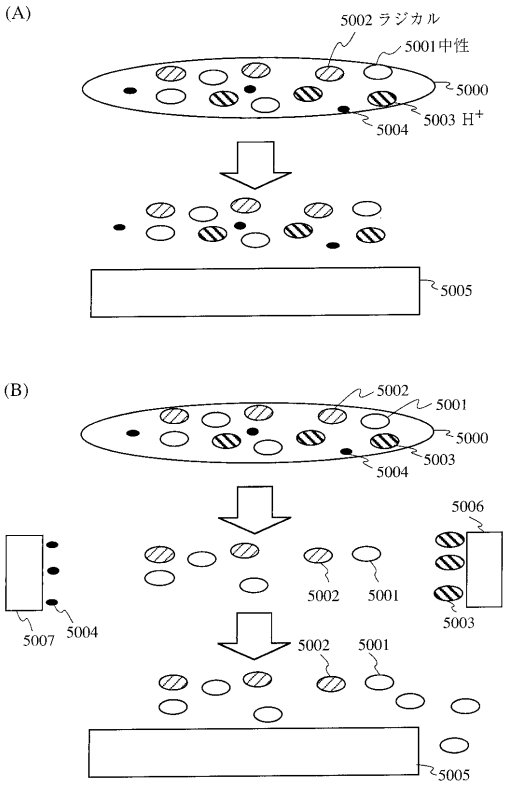
【図３】



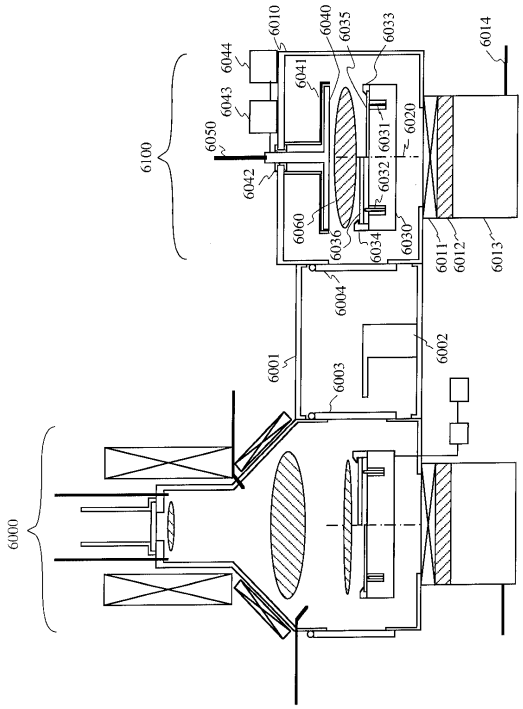
【図４】


4011
4010
4001
4020
4002
4020
4030
4040
4012
4032
4022
4021
4013
4033
4052
4054
4041
4076
4060
4042
4051
4075
4074
4053
4073
4071
4072
4050
4070
4034
4054
4035
4081
4080
4037
4036

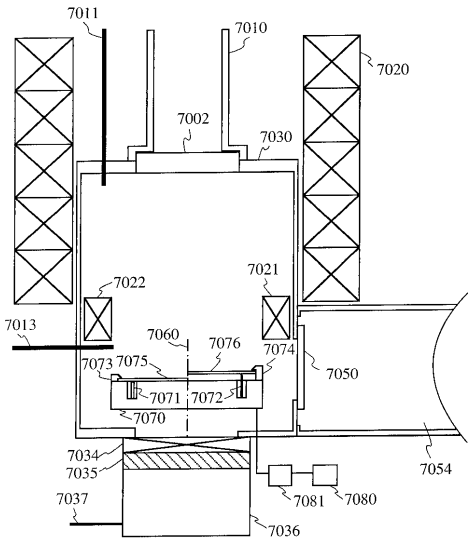
【図５】


(A)
5002 ラジカル
5001中性
5000
5003 H+
5004
5005
(B)
5002
5001
5000
5003
5004
5006
5002
5001
5007
5004
5003
5002
5001
5005

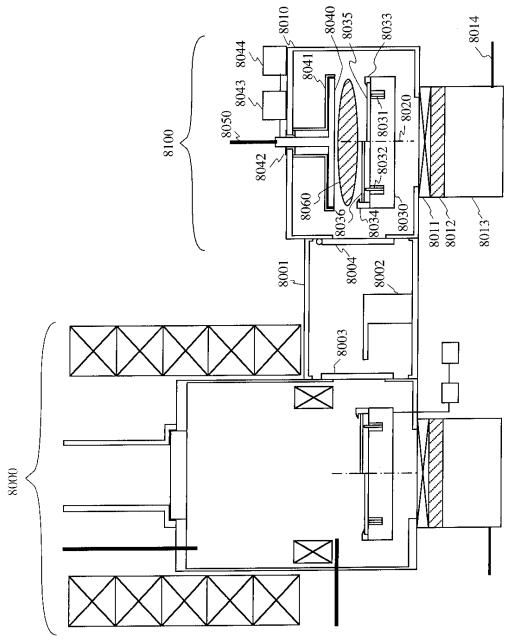
【図６】


6010
6040
6035
6033
6014
6044
6041
6043
6020
6050
6031
6100
6032
6042
6060
6036
6034
6030
6011
6012
6013
6004
6002
6001
6003
6000

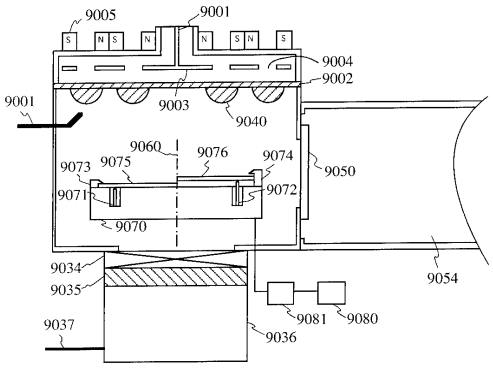
【図７】


7011
7010
7020
7002
7030
7022
7021
7013
7060
7076
7074
7073
7075
7050
7071
7072
7070
7034
7035
7054
7037
7081
7080
7036

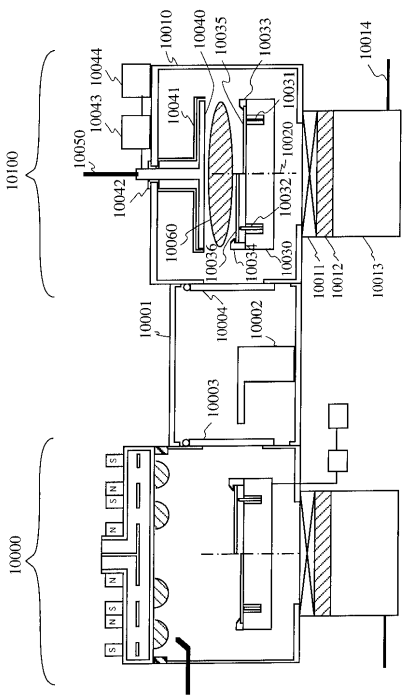
【図８】


8100
8000
8010
8040
8035
8033
8014
8044
8041
8043
8050
8042
8020
8031
8032
8060
8036
8034
8030
8011
8012
8013
8001
8004
8002
8003

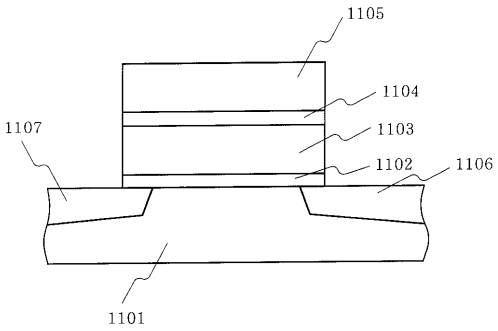
【図９】


9005
9001
9004
9002
9003
9040
9060
9076
9074
9073
9075
9050
9071
9072
9070
9034
9035
9054
9037
9081
9080
9036

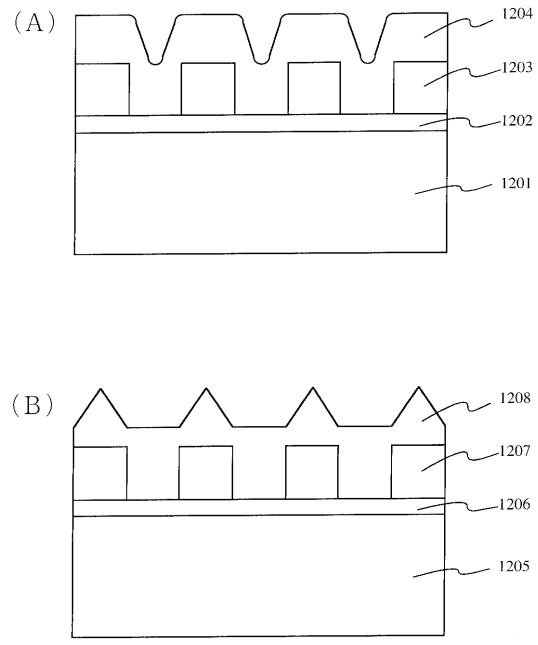
【図１０】


10100
10000
10010
10040
10035
10033
10014
10044
10041
10043
10031
10050
10020
10042
10032
10060
10036
10034
10030
10011
10012
10013
10001
10004
10002
10003

【図１１】


1105
1104
1107
1103
1102
1106
1101

【図１２】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平５－１３６１１１（ＪＰ，Ａ）
特開平５－１７２９１（ＪＰ，Ａ）
特開平５－１６００２２（ＪＰ，Ａ）
特開平９－１３９３７０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01L 21/205
H01L 21/304
H01L 21/3065