

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23C 16/44



[12] 发明专利申请公开说明书

B08B 5/00 H01L 21/311
H01L 21/3065 H01L 21/3213
H01L 21/00 C23C 14/56

[21] 申请号 02804007.4

[43] 公开日 2005 年 3 月 9 日

[11] 公开号 CN 1592798A

[22] 申请日 2002. 12. 12 [21] 申请号 02804007.4

[30] 优先权

[32] 2001. 12. 13 [33] JP [31] 379401/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/013002 2002. 12. 12

[87] 国际公布 WO2003/054247 英 2003. 7. 3

[85] 进入国家阶段日期 2003. 7. 23

[71] 申请人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 大野博基 大井敏夫

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 于 静 李 峥

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 用于半导体制造设备的清洁气体以及使用该气体的清洁方法

[57] 摘要

本发明提供一种用于除去制造半导体或液晶的设备中淀积物的清洁气体，包括含 1vol% 或更少的氧和/或含氧化合物的氟气。本发明的清洁气体能实现高效的半导体器件的制造工艺，能确保高蚀刻速率、高清洁效率以及优良的性能价格比。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于除去制造半导体或液晶的设备中淀积物的清洁气体, 包括含 1vol%或更少的氧和/或含氧化合物的氟气。

2. 根据权利要求 1 的清洁气体, 其中含在氟气中的氧和/或含氧化合物的含量为 0.5 vol%或更少。

3. 根据权利要求 2 的清洁气体, 其中含在氟气中的氧和/或含氧化合物的含量为 0.1 vol%或更少。

4. 根据权利要求 1 到 3 任何一个中的清洁气体, 其中氟气的纯度为 99 vol%或更多。

5. 根据权利要求 4 中的清洁气体, 其中氟气的纯度为 99.5vol%或更多。

6. 根据权利要求 1 到 3 任何一个中的清洁气体, 其中含氧化合物为选自 NO、N₂O、NO₂、CO、CO₂、H₂O、OF₂、O₂F₂ 以及 O₃F₂ 组成的组中的至少一种化合物。

7. 根据权利要求 6 中的清洁气体, 其中含氧化合物为选自 CO、CO₂ 和 H₂O 组成的组中的至少一种化合物。

8. 根据权利要求 1 到 7 任何一个中的清洁气体, 包括选自 He、Ar、N₂、Ne、Kr 以及 Xe 组成的组中的至少一种稀释气体。

9. 根据权利要求 8 中的清洁气体, 包括选自 He、Ar 和 N₂ 组成的组中的至少一种稀释气体。

10. 一种半导体或液晶器件的制造设备的清洁方法, 使用权利要求 1 到 9 任何一个中的清洁气体。

11. 根据权利要求 10 中的清洁方法, 其中激活以上权利要求 1 到 9 任何一个中介绍的清洁气体以产生等离子体, 在等离子体中除去半导体制造设备中的淀积物。

12. 根据权利要求 11 中的清洁方法, 其中用于等离子体的激活源为微波。

13. 根据权利要求 10 中的清洁方法, 其中在 50 到 500℃的温度范围

内使用清洁气体。

14. 根据权利要求 10 中的清洁方法，其中在无等离子体的系统中在 200 到 500℃ 的温度范围内使用清洁气体。

15. 一种制造半导体器件的方法，包括使用以上权利要求 1 到 9 任何一个中介绍的清洁气体的清洁步骤和分解清洁步骤排放的含氟化合物气体的分解步骤。

16. 根据权利要求 15 的制造半导体器件的方法，其中氟化合物为选自 SiF_4 、 HF 、 CF_4 、 NF_3 和 WF_6 组成的组中的至少一种化合物。

用于半导体制造设备的清洁气体以及使用该气体的清洁方法

相关申请的交叉参考

本申请依照 35 U. S. C. 章 111(a) 进行申请, 依照 35 U. S. C. 章 119(e) (1) 35 U. S. C. 章 111(a) 的规定要求 2002 年 6 月 27 日申请的 U. S. 临时申请序列号 No. 60/391, 622 的优先权。

技术领域

本发明涉及用于制造半导体或 TFT (薄膜晶体管) 液晶器件的设备的清洁气体以及使用该气体的清洁方法, 其中形成膜时或蚀刻硅、氮化硅、氧化硅、钨等时积累在膜形成设备或蚀刻设备内不需要的淀积物要被除去, 还涉及包括使用清洁气体的清洁步骤的制造半导体器件的方法。

背景技术

在制造半导体或 TFT 液晶器件的膜形成设备或蚀刻设备中, 形成膜时或蚀刻硅、氮化硅、氧化硅、钨等时积累在膜形成设备或蚀刻设备内的淀积物导致产生颗粒并阻碍了制造良好的膜, 因此, 必要时必须除去这些淀积物。

因此通过由如 NF_3 、 CF_4 以及 C_2F_6 的氟型蚀刻气体激发 (excited) 的等离子体蚀刻淀积物的方法除去半导体制造设备中的淀积物。然而, 使用 NF_3 的方法具有 NF_3 很昂贵的问题, 使用如 CF_4 和 C_2F_6 的全氟化碳的方法具有蚀刻速率低并且清洁效率低的问题。此外, 使用如全氟化碳的蚀刻气体的蚀刻方法会释放出大量未反应的气体, 需要消除污染性排放物的后工艺并由于释放出温室效应气体对环境产生沉重的负担。

另一方面, 作为增加清洁效率的技术, 采用了将 O_2 添加到如 CF_4 和 C_2F_6 的全氟化碳中的方法, 然而, 同样已知的是过量地添加 O_2 会负面地减小清洁效率。假设添加 O_2 具有通过 (1) 与受激期间分离的碳或硫反应产生 CO_x

或 SO_x ，以及 (2) 抑制了 C-C 键或 S-S 键的形成和再形成容易释放氟的效果。虽然与 C 和 O 或 S 和 O 之间的相互作用相比，F 和 O 之间的相互作用很弱，但过量的氧 (O) 会加速 F 基的活性降低。

使用 F_2 气体作为清洁气体的优点是消除污染性排放物的工艺很容易。就需要的能量而言，使用如全氟化碳和 NF_3 的气体的常规清洁方法在消除大量未反应的排放气体的过程中消耗了大量的能量，然而使用 F_2 的清洁方法由于能够容易地消除通常使用的常规工艺产生的污染性排放物的高反应性，很合算。

由于除去淀积物的工艺基于氟和淀积物之间的反应，如果引入的气体为纯氟，理论上，清洁效率将为最高值。

然而，目前可商业得到的氟气纯度很低，如 HF、 O_2 、 N_2 、 CO_2 、 H_2O 、 CF_4 以及 SF_6 等杂质含在其中。 O_2 、 CO_2 和 H_2O 会负面地影响使用 F_2 气体的清洁工艺，虽然通过吸收操作可以较容易地除去 HF，但可用做稀释气体或蚀刻气体的 N_2 、 CF_4 以及 SF_6 对使用 F_2 气体的清洁工艺产生有很小负面影响。

发明内容

在这些情况下形成本发明。因此，本发明的一个目的是提供一种清洁气体及使用气体的清洁方法，能确保高蚀刻速率、高清洁效率以及优良的性能价格比。此外，本发明的另一目的是提供一种半导体器件的制造方法。

经过广泛的研究以解决以上介绍的问题，本发明人发现包括氟并且其中氧和/或含氧化合物的含量极低的清洁气体增加了蚀刻速率并提高了清洁效率，由此完成了本发明。

也就是，如下面 (1) 和 (16) 中介绍的，本发明涉及清洁气体和清洁方法，以及制造半导体器件的方法。

(1) 用于除去制造半导体或液晶的设备中淀积物的清洁气体，包括含 1 vol% 或更少的氧和/或含氧化合物的氟气。

(2) 以上 (1) 中介绍的清洁气体，其中含在氟气中的氧和/或含氧化合物的含量为 0.5 vol% 或更少。

(3) 以上 (2) 中介绍的清洁气体，其中含在氟气中的氧和/或含氧化

化合物的含量为 0.1 vol%或更少。

(4) 以上(1)到(3)任何一个中介绍的清洁气体,其中氟气的纯度为 99 vol%或更多。

(5) 以上(4)中介绍的清洁气体,其中氟气的纯度为 99.5vol%或更多。

(6) 以上(1)到(3)任何一个中介绍的清洁气体,其中含氧化合物为选自 NO、N₂O、NO₂、CO、CO₂、H₂O、OF₂、O₂F₂以及 O₃F₂组成的组中的至少一种化合物。

(7) 以上(6)中介绍的清洁气体,其中含氧化合物为选自 CO、CO₂和 H₂O 组成的组中的至少一种化合物。

(8) 以上(1)到(7)任何一个中介绍的清洁气体,包括选自 He、Ar、N₂、Ne、Kr 以及 Xe 组成的组中的至少一种稀释气体。

(9) 以上(8)中介绍的清洁气体,包括选自 He、Ar 和 N₂组成的组中的至少一种稀释气体。

(10) 一种半导体或液晶器件的制造设备的清洁方法,使用以上(1)到(9)任何一个中介绍的清洁气体。

(11) 以上(10)中介绍的清洁方法,其中激活以上(1)到(9)任何一个中介绍的清洁气体以产生等离子体,在等离子体中除去半导体制造设备中的淀积物。

(12) 以上(11)中介绍的清洁方法,其中用于等离子体的激活源为微波。

(13) 以上(10)中介绍的清洁方法,其中在 50 到 500℃的温度范围内使用清洁气体。

(14) 以上(10)中介绍的清洁方法,其中在无等离子体的系统中在 200 到 500℃的温度范围内使用清洁气体。

(15) 一种制造半导体器件的方法,包括使用以上(1)到(9)任何一个中介绍的清洁气体的清洁步骤和分解清洁步骤排放的含氟化合物气体的分解步骤。

(16) 以上(15)中介绍的制造半导体器件的方法,其中氟化合物为

至少选自 SiF_4 、 HF 、 CF_4 、 NF_3 和 WF_6 组成的组中的至少一种化合物。

附图说明

图 1 示意性示出了使用本发明的清洁气体的蚀刻设备。

具体实施方式

下面详细介绍本发明。

用于本发明的半导体或液晶器件的制造设备的清洁气体包括含 1vol% 或更少的氧和/或含氧化合物的氟气。

在用于半导体的制造设备的清洁气体中，含在氟气中的氧和/或含氧化合物的含量优选为 0.5 vol% 或更少，更优选为 0.1 vol% 或更少。如果氟气中的氧和/或含氧化合物的含量超过 1 vol%，那么清洁效率将不希望地降低。

含氧化合物例如为选自 NO 、 N_2O 、 NO_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 OF_2 、 O_2F_2 以及 O_3F_2 组成的组中的至少一种化合物，本发明的清洁气体的特征在于包括含 1vol% 或更少的氧和/或含氧化合物的氟气。含氧化合物可以是选自 CO 、 CO_2 和 H_2O 组成的组中的一种或多种化合物。

通过消除含在其内的作为杂质的氧和/或含氧化合物确定的氟气纯度优选 99 vol% 或更多，更优选 99.5 vol% 或更多。此外，虽然本发明的清洁气体包括含有 1vol% 或更少的氧和/或含氧化合物的氟气，优选同时不稀释氟气，但是如果一些清洁条件需要，那么可以稀释氟气。用于稀释氟气的气体优选为选自 He 、 Ar 、 N_2 、 Ne 、 Kr 以及 Xe 组成的组中的至少一种稀释气体，更优选地为选自 He 、 Ar 和 N_2 组成的组中的至少一种稀释气体。

使用本发明的清洁气体清洁半导体制造设备时，可以在等离子体条件或无等离子体条件下使用气体。

当在等离子体条件下使用气体时，不特别地限定激发源，只要从本发明的清洁气体激发等离子体，但优选微波激发源，是由于可以获得良好的清洁效率。此外，当使用本发明的清洁气体时，不特别地限定温度和压力，只要能产生等离子体，但温度范围优选 50 到 500℃，压力范围优选 1 到

500Pa。

当在无等离子体条件时，清洁气体被引入室内，室的内部压力优选设置为1到500Pa，在200到500℃加热室的内部以及清洁气体的至少一部分或两者之一以激活清洁气体。然后，从室内和积累淀积物的其它区域蚀刻并除去淀积物，由此清洁了半导体制造设备。

在用于本发明的半导体制造设备的清洁气体中，

(1)能够以较低的能量级别解离并产生活性物种的 F_2 气体含在气体中，以及

(2)含在其内的氧和/或含氧化合物对氟自由基的产生和维持有负面影响，其含量减小到最小。通过这些特点，与常规使用 NF_3 气体相比，本发明显示出更多有利效果。与 NF_3 气体相比，在低能量级别和完成解离时 F_2 解离，仅产生F基。因此，由于当进行清洁时在系统中仅存在活性物种，因此与其内积累的淀积物的反应效率极高。

图1示出了使用本发明的清洁气体的蚀刻设备的一个例子。清洁气体由清洁气体进气口6引入到设置为恒温的室1内，此时由微波等离子体激发源激发气体并产生等离子体。在样品台3上蚀刻硅晶片2之后得到的气体由干燥泵5排出，并根据含在其内的气体种类使用分解剂变得无害。此外，通过随着蚀刻重复进行相同操作有效地除去了蚀刻之后积累的淀积物，由此可以有效地清洁室。

接下来，介绍用于本发明的半导体器件的制造工艺。

如上所述，根据本发明，可以有效地进行半导体制造设备的清洁。然而，除了用于清洁的 F_2 气体之外，使用本发明的清洁气体的清洁工艺期间排放的气体含有如 HF 、 CF_4 、 SiF_4 、 NF_3 以及 WF_6 的氟化合物。含 F_2 的这些化合物如果释放到大气中，由于它们是或者如果分解会产生酸性气体，极大地影响了全球变暖，因此需要将这些化合物变得完全无害。本发明提供了一种用于半导体器件的制造工艺，包括半导体制造设备的清洁步骤以及分解在半导体器件的制造工艺中由分解步骤排放的含氟化合物气体的分解步骤。

使用以上介绍的方法进行半导体制造设备的清洁步骤。此外，不特别

地限定在分解由清洁步骤排放的含氟化合物的分解步骤中使用的方法，根据含在排放气体中的化合物种类选择分解剂。优选地，稳定之后释放的氟化氢作为金属氟化物，分解之后释放碳成为二氧化碳。

实施本发明的最佳方式

下面通过参考例子和比较例更详细地介绍本发明，然而本发明不限于这些例子。

例 1 到 2

将图 1 中所示的测试装置调节到 300Pa 的装置内部压力。具有表 1 所示组成的清洁气体由 2.45GHz 和 500W 的微波等离子体激发源激发，然后引入到测试装置内以蚀刻放置在测试装置内的硅晶片。由蚀刻之后硅晶片的体积损失确定蚀刻速率，结果显示在表 1 中。

表 1

例子	使用的气体和混合比例 (体积%)		蚀刻速率 (nm/min)
	F ₂	O ₂	
1	100	0	2000
2	99	1	1800

显示出含 1vol%或更少氧的 F₂ 气体显示出相当高的蚀刻速率。

比较例 1

除了清洁气体改变为具有表 2 所示组成的气体之外，以与例 1 中相同的方式确定每种清洁气体的蚀刻速率。

表 2

比较例	使用的气体和混合比例 (体积比)		蚀刻速率 (nm/min)
	F ₂	O ₂	
1	95	5	1200

显示出 F₂ 气体含 5vol%或更多的氧时蚀刻速率显著减少。

例 3

代替硅晶片，对在其上积累有非晶硅、氮化硅等的淀积物的石英片进

行清洁。通过 2.45GHz 和 500W 的微波等离子体激发源激发例 1 中使用的清洁气体并引入到调节到 300Pa 内部压力的测试装置内,清洁石英片并取出。由此,可以确定淀积物被完全除去。

工业实用性

用于本发明的半导体制造设备的清洁气体蚀刻速率很高,因此,可以确保有效的清洁和优良的性能价格比。根据本发明的半导体制造设备的清洁方法,可以有效地除去形成膜时或蚀刻硅、氮化硅、氧化硅、钨等时积累在膜形成设备或蚀刻设备内的不需要的淀积物。此外,通过使用本发明的清洁气体的清洁步骤以及分解清洁步骤排放的含氟化合物气体的分解步骤,可以使其无害并且有效地制造半导体器件。

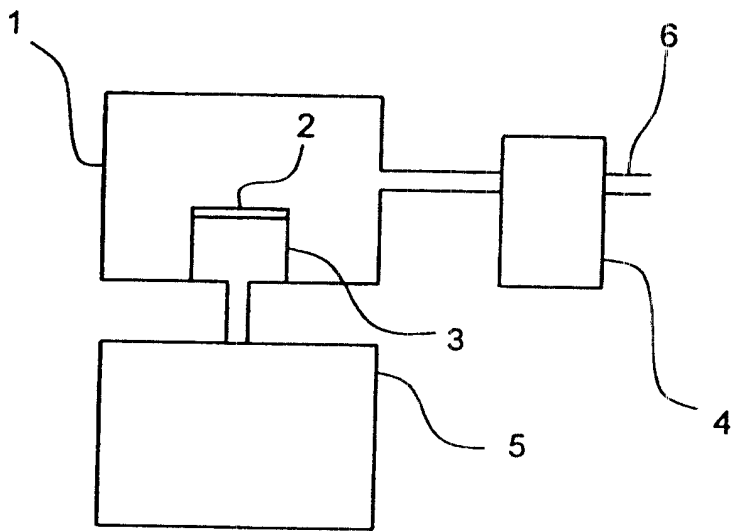


图1