

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4837894号  
(P4837894)

(45) 発行日 平成23年12月14日 (2011.12.14)

(24) 登録日 平成23年10月7日 (2011.10.7)

(51) Int. Cl. F I  
 H O 1 L 21/205 (2006.01) H O 1 L 21/205  
 H O 1 L 21/3065 (2006.01) H O 1 L 21/302 I O 1 G

請求項の数 18 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-586922 (P2003-586922)	(73) 特許権者	592010081
(86) (22) 出願日	平成15年3月21日 (2003.3.21)		ラム リサーチ コーポレーション
(65) 公表番号	特表2005-523584 (P2005-523584A)		LAM RESEARCH CORPOR
(43) 公表日	平成17年8月4日 (2005.8.4)		ATION
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/008702		アメリカ合衆国, カリフォルニア 945
(87) 国際公開番号	W02003/090263		38, フレモント, クッシング パークウ
(87) 国際公開日	平成15年10月30日 (2003.10.30)		エイ 4650
審査請求日	平成18年3月20日 (2006.3.20)	(74) 代理人	100076428
審判番号	不服2010-3371 (P2010-3371/J1)		弁理士 大塚 康德
審判請求日	平成22年2月16日 (2010.2.16)	(74) 代理人	100112508
(31) 優先権主張番号	60/373,489		弁理士 高柳 司郎
(32) 優先日	平成14年4月17日 (2002.4.17)	(74) 代理人	100115071
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 大塚 康弘
(31) 優先権主張番号	10/247,722	(74) 代理人	100116894
(32) 優先日	平成14年9月20日 (2002.9.20)		弁理士 木村 秀二
(33) 優先権主張国	米国 (US)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン部品の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体処理装置のシリコン部品の形成する方法において、

切断中に、銅又は銅合金を含むワイヤソーから少なくとも銅を含む金属不純物が除去されてシリコン板の切断面に付着するように前記ワイヤソーを使ってシリコン材料から前記シリコン板を切断することと、

前記シリコン板を切断した直後に、前記切断面を含む表面領域から少なくとも一部の銅を除去するために、溶液で前記シリコン板の少なくとも前記切断面を処理することと、

前記処理されたシリコン板を酸素雰囲気中で熱処理して酸素を前記シリコン板に導入することとを含み、

前記切断面は、少なくとも銅を含む前記金属不純物が前記シリコン板の前記切断面を含む前記表面領域から前記シリコン板の内部に拡散するのに十分な時間を有する前に前記溶液で処理され、前記処理は、前記表面領域の少なくとも銅を含む前記金属不純物を除去するものであり、前記表面領域は100ミクロン以下の厚さを有し、前記処理後の前記シリコン板の少なくとも前記切断面上の銅の濃度は $10 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ より低い、

ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記金属不純物は、亜鉛、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル及びアルカリ金属より成る群から選択された少なくとも1つの元素を更に含み、前

記処理後の前記シリコン板の少なくとも前記切断面上の前記少なくとも 1 つの元素の濃度は、 $100 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$  より低いことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記ワイヤソーは、実質的に銅又は銅合金からなる外側被覆を含み、前記銅は、前記外側皮膜から除去されて、前記切断中に前記シリコン板の少なくとも前記切断面に付着することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記処理は、前記シリコン板の少なくとも前記切断面を、前記付着した金属不純物を含有する前記シリコン板の部分を除去するために効果的な酸性溶液又は塩基性溶液と接触させることを含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 5】

実質的に全ての酸性溶液又は塩基性溶液を前記シリコン板から除去するために、処理後の前記シリコン板をリンスすることを更に含むことを特徴とする請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

前記シリコン部品はリングであることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

前記シリコン材料は単結晶シリコンであることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

前記シリコン部品はシリコン電極であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 9】

前記シリコン電極は平面状シャワーヘッド電極又は段付きシャワーヘッド電極であることを特徴とする請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

支持部材及び前記処理されたシリコン板の対向面を結合するために結合材料を提供することと、

前記支持部材と前記処理されたシリコン板との間に結合部を形成するために前記結合部材を硬化させることと、

を更に含むことを特徴とする請求項 8 記載の方法。

【請求項 11】

30

半導体処理装置の反応チャンバ内で半導体ウェハ等の基板を処理する方法において、半導体処理装置内のチャンバ内に請求項 8 記載の方法によって形成されるシリコン電極を配置することと、

処理ガスを前記チャンバ内に導入することと、

前記シリコン電極に高周波電力を供給し前記処理ガスをプラズマ状態に励起することによって前記処理ガスからプラズマを発生させることと、

前記チャンバ内の前記基板を前記プラズマで処理することと、

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 12】

前記シリコン電極を含む前記チャンバ内の複数の前記基板を処理することを更に含むことを特徴とする請求項 11 記載の方法。

40

【請求項 13】

前記シリコン板は、0.3 インチから 1 インチの範囲内の厚さを有することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 14】

前記シリコン板にガス排出流路をレーザドリル又は超音波ドリルによって形成することを更に含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 15】

前記ガス排出流路の前記ドリルによる形成の後に前記シリコン板を研磨して所望の表面仕上げにすることを更に含む請求項 14 記載の方法。

50

**【請求項 16】**

前記シリコン板の形状を段付き電極にすることを更に含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

**【請求項 17】**

前記シリコン板に搭載用の孔を形成することを更に含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

**【請求項 18】**

前記処理は、前記シリコン板の少なくとも前記切断面を、前記付着した前記金属不純物を含む前記シリコン板の部分の除去するのに効果的な塩基性溶液と接触させることを含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、半導体材料を処理するためのプラズマ反応チャンバ用シリコン部品に関する。また、本発明は、シリコン部品を作製する処理及び使用する処理に関する。

**【背景技術】****【0002】**

半導体材料処理の分野において、真空処理チャンバは材料のエッチング及び基板への化学気相成長 (CVD) のために使用される。高周波 (RF) フィールドのようなエネルギーが処理ガスに印加されてプラズマを発生する間、処理ガスは処理チャンバ内に流される。

**【0003】**

本発明と同一の譲受人に譲渡された米国特許第 6,376,385 号に記載される単一のウェハのエッチング装置のためのアセンブリ内の上部電極 (又は「シャワーヘッド電極」) 10 が、図 1 に示されている。通常、上部電極 10 は、上部電極 10 の下でウェハを支持する底部電極 (図示せず) を含む静電チャックと共に使用される。

**【0004】**

電極アセンブリは定期的な交換を必要とする消耗品である。交換を容易にするために電極アセンブリが温度制御部材に取り付けられるため、上部電極 10 の外縁の上面は支持リング 12 に結合している。支持リング 12 上の外側フランジは、クランピングリング 16 によって、水冷チャンネル 13 を有する温度制御部材 14 にクランプされる。水は水注入 / 排出接続部 13a 及び 13b を介して水冷チャンネル 13 内を循環する。プラズマ閉じ込めリング 17 は上部電極 10 を取り囲んでいる。プラズマ閉じ込めリング 17 は絶縁性ハウジング 18a に取り付けられた誘電性環状リング 18 に取り付けられる。プラズマ閉じ込めリング 17 は反応器内に差圧を発生させ、また、反応チャンバ壁とプラズマとの間の電気抵抗を増加させ、それによって上部電極 10 と下部電極との間にプラズマを集中させる。

**【0005】**

ガス供給源からの処理ガスは温度制御部材 14 内の開口 20 を介して上部電極 10 に供給される。処理ガスは 1 つ以上のバッフル板 22 を介して放散されて上部電極 10 内のガス流路 (図示せず) を通過し、反応チャンバ 24 内に分散される。上部電極 10 から温度制御部材 14 への熱伝導を促進するために、処理ガスは温度制御部材 14 と支持リング 12 との対向面間の空間を充填するように供給されることが可能である。更に、環状リング 18 又は閉じ込めリング 17 内のガス流路 (図示せず) に接続されるガス流路 27 は、反応チャンバ 24 内の圧力を監視することを可能にする。温度制御部材 14 と支持リング 12 との間の圧力下で処理ガスを維持するために、シール 28 は支持リング 12 の表面と部材 14 の対向面との間に提供され、シール 29 は支持リング 12 の上面と部材 14 の対向面との間に提供される。反応チャンバ 24 で真空環境を維持するために、追加シール 30 及び 32 は部材 14 と部材 18b との間及び部材 18b とハウジング 18a との間に提供される。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 6 】

このような平行平板プラズマ反応器において、処理されるべきウェハは下部電極上に置かれる。RFプラズマは下部電極とその下部電極に平行な上部電極との間で発生する。上部電極はグラファイトで形成されている。しかし、米国特許第6,376,977号に記載される通り、プラズマエッチング中、グラファイト製上部電極のパーティクルが反応チャンバ内で処理中のウェハ上に落下し且つそれを汚染する可能性がある。

## 【 0 0 0 7 】

また、平行平板プラズマ反応器の上部電極は単結晶シリコン材料で形成されている。しかし、米国特許第6,376,977号に記載される通り、重金属不純物は、上部電極の製造中に、単結晶シリコンに接着する可能性がある。金属不純物は、単結晶シリコン材料で製造された上部電極が半導体デバイスプロセスにおいて連続的に使用される場合、汚染問題を引き起こす可能性がある。

10

## 【 0 0 0 8 】

米国特許第5,993,597号は、シリコン製プラズマエッチング電極が、プラズマエッチング中、応力による塵や電極面上の微細な亀裂を発生することを開示する。

## 【 0 0 0 9 】

半導体材料の処理に関して高い純度が必要とされることに鑑みて、金属不純物のレベルを低下させ、処理中に金属不純物による半導体材料が汚染されること減少させることができる半導体処理装置の電極等の部品が必要となる。

## 【 発明の開示 】

20

## 【 0 0 1 0 】

半導体処理装置で使用するためのシリコン部品が提供される。このシリコン部品はシリコン内で高い移動度を有する金属不純物のレベルを減少させている。このシリコン部品はプラズマ処理チャンバ内で使用されることができ、半導体処理中に、そのような金属不純物によって半導体基板が汚染されることを減少させ、好ましくは最小限に減少させる。

## 【 0 0 1 1 】

シリコン部品を作製する方法の好ましい実施例は、シリコン材料からシリコン板を切断することを含む。切断中、金属不純物はシリコン板の切断面に付着する。シリコン板の少なくとも切断面はシリコン板から金属不純物を除去するように処理される。

## 【 0 0 1 2 】

30

金属不純物はシリコン内において高い移動度を有する金属を含有する可能性がある。金属不純物は、シリコン材料からシリコン板を切断するために使用される切断工具に主に起因する。シリコン板は金属不純物がシリコン板の切断面から切断面領域外へ移動するのに十分な時間を有する前に処理されるのが好ましい。この処理によって、切断面領域に含有される金属不純物が除去される。好ましい実施例において、シリコン板の切断面上の金属不純物の濃度は低レベルに減少されることができる。

## 【 0 0 1 3 】

好ましい実施例において、シリコン部品はシリコン電極又はシリコン電極アセンブリである。他の好ましい実施例において、シリコン電極は半導体処理装置のシャワーヘッドにおいて使用される。

40

## 【 0 0 1 4 】

本発明の好ましい実施形態は、添付の図面に関連した以下の詳細な説明によって容易に理解されるであろう。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 1 5 】

半導体処理装置において使用するのに適したシリコン部品が提供され、このシリコン部品はシリコン内の偶発的な不純物である低レベルの金属を含有する。このような金属不純物は、半導体材料処理中、汚染された半導体基板と同様にシリコン部品の性能に悪影響を及ぼすため、望ましくない。

## 【 0 0 1 6 】

50

好ましい実施例において、シリコン部品はシリコン電極である。他の好ましい実施例において、シリコン部品はシリコン電極アセンブリ内に提供される。他の例としてのシリコン部品はプラズマ反応チャンバ内で使用されるリングを含む。以下に説明する通り、このようなシリコン部品は、シリコンインゴットをスライスし且つスライスした部分を処理することによって形成することができ、部品内の金属不純物レベルを大幅に減少する。

#### 【0017】

シリコン部品は、切断工具を使用してシリコン材料からシリコン板を切断することによって製造される。切断工具は、切断中に、シリコン材料に接触する金属外表面を含む。例えば、切断工具は、金属被覆を有する金属ブレードを含むワイヤソーであっても良い。切断中において、金属被覆内に含有される金属はシリコン板の1つ以上の表面に対する磨耗や付着によってブレードから除去される可能性がある。

10

#### 【0018】

銅及び銅合金は、シリコン材料を切断するために使用されるワイヤソーのブレードの金属外側被覆を形成するために使用されている例示的な材料である。銅及び亜鉛を含有する黄銅は、ワイヤソーブレードにおける被覆として使用されている。例えば、黄銅の外側被覆は、ワイヤソーブレードにおいて鋼鉄等の鉄含有材料の上に塗布されている。M.B. Shabani等による出版物、「SIMOX Side or Polysilicon Backside which is the Stronger Gettering Side for the Metal Impurities」(Proceedings of the Seventh International Symposium on Silicon On Insulator Technology and Devices, The Electrochemical Society, Inc., 第96 3巻、162～175ページ、1996年)で説明される通り、銅はシリコン内において拡散による高い移動度を有する。銅はシリコン内で拡散するための低い活性化エンタルピーを有し、そのため、低温であってもシリコン結晶内で移動可能である。従って、銅は高温でも低温でもシリコン結晶のバルク内で容易に拡散することができる。更に銅は、昇温されたシリコンの冷却中にシリコン表面で外方拡散し、表面上に凝集することが可能である。このような凝集は室温で発生することも可能である。銅汚染は高純度のp型及びn型のシリコンウェハの製造において問題である。

20

#### 【0019】

銅以外に、シリコン内で高い移動度を有する他の金属は、亜鉛、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト及びニッケル等を含む。ナトリウム等のアルカリ金属も高い移動度を有する。W.R. Runyan及びK.E. BeanのSemiconductor Integrated Circuit Processing Technology (Addison Wesley, 414～415ページ、1994年)を参照されたい。これらの金属はシリコン内に深い電子状態を形成し、その結果、シリコンデバイスの性能を劣化させる可能性がある。C.R.M. GrovenorのMicroelectronic Materials (Institute of Physics Publishing, 28～32ページ、1994年)を参照されたい。

30

#### 【0020】

本発明者等は、シリコン材料からシリコン板を切断するために使用される切断処理が、シリコン板の1つ以上の面に付着する金属不純物の原因となりうることを発見した。これらの金属は切断工具の磨耗に起因することを発見した。切断工具に含有される金属不純物は、シリコン内で高い移動度を有する他の金属と同様に、銅及び鉄を含みうる。切断処理で使用される冷媒及びスラリも金属不純物を導入しうる。これらの高い移動度によって、これらの金属は低温及び昇温された温度においてシリコンバルク内へ容易に拡散することができる。本発明者等は、切断処理が完了した後に十分に短い時間内にこれらの金属がシリコン板の表面領域から除去されない限り、これらの金属は表面領域からシリコン材料の内部へ拡散しうることを発見した。次に、金属はシリコンバルクから移動し、シリコン板表面で凝集する。その結果、シリコン電極板が電極アセンブリ内に取り付けられて半導体材料処理中にプラズマ反応器内で使用される場合、電極の露出した表面領域の金属不純物は、プラズマ環境によってシリコン電極板から除去される可能性がある。除去された金属不純物はプラズマチャンバ内で処理されているウェハを汚染する可能性がある。

40

#### 【0021】

更に本発明者等は、シリコン電極板の表面領域外で銅及び/又は他の同様な移動金属が

50

移動した場合、シリコン電極板の表面を後で処理してシリコン表面で凝集している金属不純物を除去するとしても、このような処理では表面領域外のシリコンバルク内に存在する金属不純物を十分に除去できないことを発見した。その結果、シリコンバルク内に存在する金属不純物はシリコンバルクからシリコン表面へ移動を続け、そこに凝集することができ、それによって、プラズマ処理中に半導体基板を汚染しうる金属不純物の継続的な供給源を提供する。

【 0 0 2 2 】

シリコンウェハの作成処理が、William C. O'Mara等によって編集されたHandbook of Semiconductor Silicon Technology (Noyes, 1990年)のRichard L. Laneによる「Silicon Wafer Preparation」(第4章)で説明される。これらの処理は、シリコン結晶をウェハ状にスライスすることでウェハを切断し、次にウェハに熱処理を行なって抵抗率を正規化する。これらの処理はウェハの熱処理後に行なわれるウェハエッチング工程を含む。エッチング工程は化学的エッチャントを使用してウェハの損傷した表面層を除去する。しかし、エッチング工程は、スライスによってウェハ表面上に生じる金属不純物を除去することには効果がない。その結果、エッチング後にウェハに残留する金属不純物は汚染源を提供する可能性がある。

【 0 0 2 3 】

本発明者等は、切断動作が実行された後にスライスされたシリコン電極板を清浄化するための、槽及び界面活性剤溶液を利用する既知の清浄化技術では、銅及び同様な移動金属等の付着した金属不純物がシリコン電極板の表面領域から十分に除去されないことを発見した。実際、付着した金属がこのような清浄化技術によってシリコン電極板の表面から十分に除去されないため、シリコン電極板がシリコン材料からスライスされた直後にこのような清浄化技術が実行される場合においても、金属除去は不十分である。その結果、清浄化後、シリコン板の表面上又は表面付近に残留する銅及び高い移動度を有する他の金属不純物は、シリコン電極板バルク内に拡散する可能性がある。このような拡散は、例えば熱処理時又は電極アセンブリを形成するために行なわれる支持部材に対するシリコン板の結合時など、表面が汚染されたシリコン電極板が昇温された温度に加熱される場合に促進される。金属不純物は、昇温された温度からのシリコン電極板の冷却中において、バルクからシリコン電極板の表面領域へ移動可能である。結果として、シリコン電極板から生産された電極の品質はシリコン電極板内の金属不純物の存在によって不安定となる。

【 0 0 2 4 】

また、残留する金属不純物は、ウェハのプラズマ処理中に電極から除去され、その結果、上述の通り、ウェハを汚染する可能性がある。従って、汚染されたウェハから製造されたシリコンデバイスは不十分な性能を有する可能性がある。例えば、シリコン太陽電池において、銅、クロム、鉄、チタン及びバナジウムは「寿命減衰 (lifetime killer)」不純物であり、10%のデバイス効率に対して約  $10^{13} \sim 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$  の範囲の最大許容可能濃度レベルを有しており、約 10 ppb よりも高い濃度のシリコン材料から除外されるべきであることが報告されている。C.R.M. GrovenorのMicroelectronic Materials (452 ~ 453 ページ) を参照されたい。したがって、これらの金属がこのようなシリコンデバイスを形成するのに使用されるシリコン基板に導入されないように、これらの金属が低濃度となることがシリコン電極板にとって望ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明者等は、シリコン内に容易に拡散する銅及び他の金属が、反応チャンバ内にダミー半導体ウェハを設置してプラズマ反応器を動作させることで反応チャンバを調整することでは、シリコン電極板から十分に除去されないことを発見した。これは、金属不純物が電極のシリコンバルク内に位置し、基板処理における電極の使用中に電極の露出した表面への拡散を継続するためである。

【 0 0 2 6 】

上述の発見に鑑みて、シリコン内での高い移動性を特徴とし且つ半導体ウェハ等のシリコン電極及びシリコン基板内の望ましくない不純物である金属不純物が低レベルであるシ

10

20

30

40

50

リコン電極を形成する処理が提供され、このシリコン電極は、プラズマエッチング液チャンバ及びプラズマ蒸着チャンバ等の半導体処理装置における金属不純物レベルを減少させるために使用されることができる。

【0027】

図2はシリコン電極アセンブリ40の例示的な実施例を示す。シリコン電極アセンブリ40は、グラファイト製又は炭化ケイ素製支持リング等の支持リング44に結合される導電性シリコン電極（又はシリコン板）42を含む。シリコン電極42は平面であるのが好ましいが、一定でない厚さを有する可能性もある。例えば、いくつかの実施例において、シリコン電極42の厚さは約1/4インチであることができる。必要に応じて電極はより厚くなっても良い。厚い電極は約0.3～1インチの厚さであっても良い。シリコン電極アセンブリ40は、複数の離間したガス排出流路を備えるシャワーヘッド電極であるのが好ましい。流路は、要求される流量及び配分で処理ガスを処理チャンバに供給するために適した大きさと孔パターンを有する。電極は、電力が供給される電極であっても良いし、接地電極であっても良い。処理ガスは、シリコン電極アセンブリ下で反応チャンバ内にプラズマを形成するように、シリコン電極アセンブリ40によってエネルギーが印加されることができる。

10

【0028】

シリコン電極42及び支持リング44は任意の適した結合材料によって互いに結合されることができる。好ましくは、シリコン電極42及び支持リング44はエラストマ材料を使用して互いに結合される。結合処理は本発明と同一譲受人に譲渡された米国特許第6,376,385号に記載された処理であることが好ましい。例えば、エラストマ結合は真空環境に適しており、プラズマ処理中に生じる昇温された高温での熱劣化に抵抗する適当な高分子材料を含むことができる。

20

【0029】

シリコン電極42と支持リング44との結合面は平面であっても良く、非平面であっても良く、更には、結合面は連結及び/又はセルフアライメント構成を提供するために輪郭を示しても良い。

【0030】

高品質のエラストマ結合を達成するために、結合材料を結合面に提供するのに先立ってエラストマ結合材料の密度を高めるのが望ましい。例えば、エラストマ結合材料は室温又は高温の真空環境において振動にさらされる可能性がある。

30

【0031】

エラストマ結合材料は、シリコン電極42と支持リング44との少なくとも1つの結合面に提供されることができる。結合材料が提供された後、結合材料は高密度化されることができる。シリコン電極42及び支持部材44は結合面同士を加圧することによって組み立てられ、圧力は結合中に結合部に与えられても良い。

【0032】

エラストマ結合は任意の適した温度及び環境において硬化されることができる。例えば、電極アセンブリ40は炉内に配置され、シリコン電極又は支持部材に対して過度の熱応力を誘導せずに結合材料の硬化を促進するのに効果的な温度に加熱されることができる。上述の電極及び支持部材に関して、適当な時間（例えば3～5時間）、温度を60℃より低く（例えば45～50℃）維持することが望ましい。エラストマ結合を形成するための結合が硬化した後、電極アセンブリは冷却される。

40

【0033】

図3はシリコン電極（又はシリコン板）50の他の実施例を示す。参照により本明細書にその全体の内容が取り入れられている本発明と同一譲受人に譲渡された米国特許第6,391,787号に記載されている通り、シリコン電極50は、上面52と、段56を含む下面54とを含む。段56は、プラズマ処理中、露出された下面54に隣接して形成されるプラズマの密度を制御するために提供される。シリコン電極50は、例えば約0.25インチ又は0.33インチ、あるいはそれ以上の厚さを有することができる。

50

## 【 0 0 3 4 】

図 4 は平行平板プラズマ処理装置 6 0 に搭載されたシリコン電極 5 0 を示す。プラズマ処理装置 6 0 は基板支持部 6 2、基板支持部 6 2 上に配置された静電チャック 6 4、静電チャック上に支持された半導体ウェハ等の基板 6 6 及び縁リング 6 8 を含む。

## 【 0 0 3 5 】

ここで、シリコン電極及びシリコン電極アセンブリを形成する例示的方法を説明する。シリコン板はシリコン材料から切断される。シリコン材料は寿命を延長するために均一に磨耗されることができ、またパーティクルが最小限又はゼロの性能で動作できる単結晶シリコン材料であるのが好ましい。シリコン材料はドーパントを添加された材料でもよく、また添加されていない材料でも良い。例えば、シリコン材料は、要求される電氣的性質を提供するためにホウ素、リン又は他の適したドーパントを添加されることができ、シリコン板の結晶方位は制限されず、シリコン電極は ( 1 0 0 )、( 1 1 1 )、( 1 1 0 ) 面を有することができる。

10

## 【 0 0 3 6 】

シリコン電極は、単結晶シリコン板を形成するために単結晶シリコンインゴットを研磨により切断して生産されるのが好ましい。通常、スライス処理は切断ブレードを使用する。例えば、切断ブレードは、鋼鉄上に黄銅被覆を有する鋼鉄を含むことが可能である。インゴットのスライス中、この被覆は磨耗によってブレードから除去されうる。切断中に通常使用される冷媒、滑剤及びスラリもまた、導入不純物と同様に、ブレードからの金属除去に寄与しうる。除去された金属は、シリコン板の 1 つ以上の表面、特に切断中に直接ブレードに接触する切断面に付着する可能性がある。

20

## 【 0 0 3 7 】

上記の通り、シリコン板のあらる表面上の銅等の金属不純物の存在は、このような金属が汚染源となりシリコン板の品質を劣化させるため、望ましくない。更に、シリコン板がシリコン電極アセンブリ内に組み込まれて半導体処理中にプラズマ反応器内で使用された場合、金属不純物はそのプラズマ反応器で処理される半導体基板の汚染源を提供する。従って、これらの問題を解決するために、切断後のシリコン板の表面上の金属不純物のレベルを望ましい低レベルまで低下させることが望ましい。

## 【 0 0 3 8 】

金属汚染の問題は、金属がシリコンバルク内の非常に深い部分に拡散するための十分な時間を有する前にシリコン板の 1 つ以上の表面上の金属不純物を除去するためにシリコン板を処理することによって解決することができる。金属不純物は、スライス動作が完了した後において金属不純物がシリコン板の実質的に表面領域内に位置している間に、シリコン板から除去されることが好ましい。少なくとも表面領域を含む部分を除去し、これによって表面領域に含まれる金属不純物を除去するようにシリコン板を処理することによって、その後において半導体処理中にシリコン板表面へ移動し、処理される半導体ウェハに汚染源を提供する金属不純物の問題は減少される。

30

## 【 0 0 3 9 】

従って、固体拡散は時間に依存したプロセスであるため、インゴット等のシリコン材料からシリコン板がスライスされた直後に処理工程を実行することが望ましい。処理は、銅及び / 又はシリコン内で銅と同様の移動度を有する他の金属不純物がシリコン板の表面領域外、そして金属不純物除去が困難である深部へと拡散するのに十分な時間を有する前に実行されることが好ましい。このような銅以外の他の金属は、スライス中における一般には微量の他の不純物源の存在と同様に、シリコン板を切断するために使用される切断工具の成分に依存して、亜鉛、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト及びニッケル等のうち 1 つ以上を含みうる。他の金属不純物は、例えばカルシウム、カリウム及びナトリウム等を含むアルカリ金属を含みうる。銅がシリコン内で非常に高い移動度を有するため、表面領域内に存在する銅を十分に除去するシリコン板処理は、シリコン内で銅と同様に高い又は銅よりも低い移動度を有し銅と共に表面領域内に存在しうる他の金属を効果的に除去することもできる。

40

50



## 【 0 0 4 0 】

例えば、処理中に除去されうる切断されたままのシリコン板の表面領域は、少なくとも約  $25\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは少なくとも約  $100\text{ }\mu\text{m}$  の厚さを有することができる。 $25\text{ }\mu\text{m}$  より小さい又は  $100\text{ }\mu\text{m}$  より大きい異なる厚さを有する表面領域が処理によって除去されても良い。このような厚さを有する表面領域は化学溶液でシリコン電極板を処理することによって除去されうる。化学溶液処理はシリコン板の少なくとも切断面を化学溶液と接触させることを含む。切断面以外の箇所のウェハ表面に付着した任意の金属不純物も除去されることができるよう、シリコン板の外面全体が化学溶液と接触することが好ましい。

## 【 0 0 4 1 】

10

化学溶液処理はシリコン板を化学溶液に浸漬することを含むことができる。或いは、化学溶液は噴霧処理等の任意の他の適当な処理によってシリコン板表面の選択された箇所においてシリコン板に提供されうる。或いは、化学機械研磨法 (CMP) が使用されても良い。

## 【 0 0 4 2 】

化学溶液は、シリコン板の少なくとも表面領域を除去するのに効果的な任意の適当な化学組成を有することができる。シリコンをエッチングするためのエッチャント組成、エッチング速度及びエッチング手順は、上述の分野によく知られており、例えば、参照により本明細書に全体の内容が取り入れられている J.L. Vossen 及び W.Kern 編集の Thin Film Processes (Academic Press, Inc., ロンドン, 1978 年) の W.Kern 及び C.A. Deckart による「Chemical Etching」(第 V 1 章)がある。例えば、化学溶液は、フッ化水素酸 ( $\text{HF}$ )、硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) 及び  $\text{HF}$  の混合物、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HF}$  及びオブションとして酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) の混合物 (米国特許第 6,376,977 号を参照)、また  $\text{HF}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  及び  $\text{NaClO}_2$  の混合物、 $\text{HF}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  及び  $\text{HClO}_4$  の混合物、 $\text{HF}$ 、 $\text{HNO}_3$  及び  $\text{NaNO}_2$  の混合物、 $\text{HF}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  及び  $\text{KMnO}_4$  の混合物、 $\text{HF}$  及び  $\text{NH}_4\text{F}$  の混合物、及び  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HF}$  及び  $\text{NaF}$  の混合物を含む酸性溶液とすることができる。

20

## 【 0 0 4 3 】

W.R. Runyan 及び K.E. Bean の Semiconductor Integrated Circuit Processing Technology (249 ~ 251 ページ) に記載される通り、 $3\text{HF}$ 、 $5\text{HNO}_3$  及び  $3\text{CH}_3\text{COOH}$  を含有する混合物は、約  $25\text{ }\mu\text{m}$  / 分のシリコンの室温エッチング速度を有し、 $2\text{HF}$ 、 $15\text{HNO}_3$  及び  $5\text{CH}_3\text{COOH}$  を含有する混合物は、約  $3.5 \sim 5.5\text{ }\mu\text{m}$  / 分のシリコンの平均の室温エッチング速度を有する (全ての部分は容量で、49% の  $\text{HF}$ 、70% の  $\text{HNO}_3$ 、100% の  $\text{CH}_3\text{COOH}$ )。これらの除去速度に基づいて、第 1 の混合物は約 1 分間に約  $25\text{ }\mu\text{m}$  のシリコン電極板の表面領域厚さを除去するため、また約 4 分間に約  $100\text{ }\mu\text{m}$  の厚さを除去するために使用されることが出来る。第 2 の混合物は、より遅いシリコン除去速度を提供し、当量の材料を除去するのにより長い処理時間を必要とする。処理が望ましい処理時間内で行われるように、酸性溶液の濃度は調整されてシリコン及び金属不純物の除去速度を制御することができる。

30

## 【 0 0 4 4 】

40

或いは、化学溶液は、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムのうち 1 つ以上を含む溶液等の塩基性溶液であってもよい。エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 等の 1 つ以上の適当なキレート酸を化学溶液に追加して、シリコン板からの金属不純物除去を促進することができる。

## 【 0 0 4 5 】

化学溶液の濃度、溶液温度、pH 及び他のパラメータは選択されて、表面領域の望ましい除去速度を達成することができる。シリコン板は、シリコン板の望ましい部分を除去するのに効果的な時間、化学溶液と接触することができる。

## 【 0 0 4 6 】

処理は、シリコン板の表面において上記の銅及び他の同様な金属の望ましい低濃度を達

50

成するのが好ましい。例えば、処理は、シリコン板の表面で銅の濃度を約  $100 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$  より低く、更に好ましくは約  $10 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$  より低い値まで低下させられることが好ましい。また処理は、亜鉛、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト及びニッケル等の他の移動可能金属の濃度を約  $100 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$  より低く、更に好ましくは約  $10 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$  より低い値まで低下させられることが好ましい。

#### 【0047】

シリコン板が処理されて1つ以上の表面に存在する金属不純物が除去された後、シリコン板は水で洗浄されて、あらゆる残余の化学溶液が除去される。シリコン板は高純度な脱イオン水で洗浄され、シリコン板から実質的に全ての化学溶液が除去されることが好ましい。

10

#### 【0048】

水による洗浄後、シリコン板はアプリケーションに応じて更に処理されうる。水で洗浄されたままのシリコン板は、望ましい電気的性質を達成するために、必要に応じて熱処理されてもよい。この熱処理は、望ましい酸素濃度をシリコン板に導入するために酸素含有雰囲気内で実行することができ。通常、熱処理は約  $600^\circ\text{C}$  より高い温度で実行される。シリコン板が熱処理に先立って処理されているため、シリコン板に存在するであろう銅等の金属不純物の濃度は十分低いものとなり、熱処理温度からのシリコン板の冷却中においてシリコン板表面に相当な量の不純物が凝集する問題は解決される。

#### 【0049】

20

次にシリコン板は加工され、望ましい最終的なシリコン板構造を実現することができる。例えばシリコン板がシャワーヘッド電極アセンブリに組み込まれる好ましい実施例において、複数のガス排出流路は、レーザドリル、超音波ドリル等の任意の適した処理によってシリコン板内に形成されることができ。更に、搭載用の孔がシリコン板に形成されうる。

#### 【0050】

シリコン板は処理され、望ましい表面仕上げが実現される。このような処理はシリコン板上にガス排出流路、搭載用の孔及び/又は他の特徴が形成された後に実行されることが好ましく、その結果、切断及び/又は孔を形成することによってシリコン板表面上に生じる表面損傷が処理によって除去されうる。例えば、シリコン板は、研削、エッチング、研磨及び清浄化の工程を含む一連の連続する工程によって処理されることができ、表面の損傷を除去して望ましい表面仕上げを達成する。他の処理工程は望ましい最終的なシリコン板を達成するためにオプションとして使用されることができ。

30

#### 【0051】

望ましい最終的なシリコン板の作製した後、シリコン板は上述の例示的な組み立て処理によって図2に示される電極アセンブリ40等の電極アセンブリ内に組み込まれることができる。あるいは、シリコン板は図3に示される電極板50のような段付き電極板を形成するように形状が処理されうる。

#### 【0052】

シリコン電極は、他のアプリケーションと同様に、エッチング及び蒸着に関する多様な異なるプラズマ雰囲気中で使用されることができ。一般的なエッチング化学作用は、例えば、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$  及び  $\text{BCl}_3$  を含むがこれに限定されない塩素含有ガス、臭素及び  $\text{HBr}$  を含むがこれに限定されない臭素含有ガス、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{SO}_2$  を含むがこれに限定されない酸素含有ガス、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CHF}_3$  及び  $\text{SF}_6$  を含むがこれに限定されないフッ素含有ガス、及び  $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$  及び  $\text{N}_2$  を含むがこれに限定されない不活性ガス及び他のガスを含む。これらのガス及び他のガスは、望ましいプラズマに応じて任意の適した混合物において使用されうる。例示的なプラズマ反応器エッチング動作条件は、約  $25 \sim 90^\circ\text{C}$  の底部電極温度、約  $0 \sim 500 \text{ mTorr}$  のチャンバ圧力、約  $10 \sim 1000 \text{ sccm}$  のエッチャントガス流量、 $200 \text{ mm}$  のウェハに対して約  $0 \sim 3000 \text{ Watt}$  の電極電力、 $300 \text{ mm}$  のウェハに対して約  $0 \sim 6000 \text{ W}$

40

50

a t t の電極電力。

【 0 0 5 3 】

シリコン電極は任意の適したプラズマ反応器において使用されることができる。例えばシリコン電極は、カリフォルニア州フリモントのLam Reserch CorporationのExelan<sup>TM</sup>処理チャンバ等の、2周波数の閉じ込めプラズマ反応器(dual-frequency, confined plasma reactor)において使用されることができる。好ましい実施例において、中程度及び高濃度プラズマ反応器は使用されることができる。上述の反応チャンバがシリコン電極を使用可能なプラズマエッチング反応器の単なる一例であることは当業者によって理解されるであろう。シリコン電極は、ウェハの金属汚染の減少が必要とされる任意のエッチング反応器(例えば、金属エッチング反応器)又は他の型の半導体処理装置で使用されることができる。

10

【 0 0 5 4 】

上述のシリコン部品は、シリコン部品の性能及びシリコンウェハ等のシリコン基板にとって有害である銅及び他の移動可能な金属不純物の濃度を減少させた。その結果、シリコン部品は高品質となった。更に、半導体処理装置でシリコン部品を利用することによって、銅及び他の同様な移動可能金属不純物等の金属不純物による、装置内で処理される半導体基板の汚染は、減少されることができる。

【 0 0 5 5 】

本発明は特に上述の実施例に関して詳細に記載されたが、多様な変更及び変形が実施可能であり、後述する特許請求の範囲の規定から逸脱することなく同等の例が採用されうることは、当業者にとって明らかである。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 6 】

【図1】シャワーヘッド電極アセンブリの実施例を表す断面図である。

【図2】平面シリコン電極を含む電極アセンブリの実施例を表す断面図である。

【図3】段付きシリコン電極の実施例を表す図である。

【図4】図4は、図3に示す段付き電極を含む平行平板プラズマ装置を表す断面図である。

。



---

フロントページの続き

(74)代理人 100134175

弁理士 永川 行光

(72)発明者 レン, ダクシング

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94588, プレザントン, ストーンリッジ, モール  
ロード 6420, アpartment エム203

(72)発明者 ヒュバセク, ジェロム, エス.

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94539, フレモント, ホバート コート 644

(72)発明者 ウェップ, ニコラス, イー.

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95035, ミルピタス, ケネディ ドライブ 181  
2

合議体

審判長 鈴木 正紀

審判官 加藤 友也

審判官 田中 永一

(56)参考文献 特開平8-274068(JP,A)

特開2002-68885(JP,A)

特開平10-98015(JP,A)

特開平3-3244(JP,A)

特開平11-99463(JP,A)

特開2000-135663(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L21/3065

H01L21/205