(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-509461
(P2004-509461A)
(43)公表日　平成16年3月25日(2004.3.25)

| (51)Int.Cl.[7] | F I | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|
| H01L 21/205 | H01L 21/205 | | 4K030 |
| C23C 16/44 | C23C 16/44 | J | 5F045 |

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 42 頁）

(21)出願番号　特願2002-527548(P2002-527548)
(86)(22)出願日　平成13年8月30日(2001.8.30)
(85)翻訳文提出日　平成15年3月17日(2003.3.17)
(86)国際出願番号　PCT/EP2001/009969
(87)国際公開番号　WO2002/023594
(87)国際公開日　平成14年3月21日(2002.3.21)
(31)優先権主張番号　09/663,946
(32)優先日　平成12年9月15日(2000.9.15)
(33)優先権主張国　米国(US)
(81)指定国　EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),JP,KR,SG

（特許庁注：以下のものは登録商標）
テフロン

(71)出願人　502416947
マットソン　サーマル　プロダクツ　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフツング
ドイツ連邦共和国　ドルンシュタット　ダイムラーシュトラーセ　１０
(71)出願人　502337778
マットソン　サーマル　プロダクツ　インコーポレイテッド
アメリカ合衆国　カリフォルニア　サンノゼ　フォートラン　ドライヴ　４４２５
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100094798
弁理士　山崎　利臣

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱処理された半導体基板の汚染を減少させるための装置および方法

(57)【要約】
半導体基板、例えば半導体ウエハの熱処理のための装置および方法に関し、基板がチャンバー内に保持される際に各基板を反応ガスで処理するための反応チャンバーを提供する。チャンバーの一部またはチャンバーの付随物を形成する少なくとも１つのチャンバーは、熱処理に使用される反応ガスと接触し、シリコンまたはシリカ含有層で被覆された金属で構成される。主に使用されるシリコンまたはシリカ被覆金属は、ステンレススチールまたはアルミニウムまたはアルミニウム合金である。化学気相成長法（ＣＶＤ）により、ステンレススチールでは３００～４００℃、アルミニウムでは２００～６００℃の温度で、シリコンまたはシリカ－含有層を、１０００Åを越える、有利には１２００～４８００Åの被覆厚になるようにステンレススチール反応チャンバー入口および出口フランジおよび付随するチューブを被覆するのが特に有利であることが見出された。シリコン－またはシリカ－被覆ステンレススチールは、フランジおよびチューブが、反応ガス、例えば蒸気と接触する場合に起こる金属腐食を減少させ、それにより、反応チャンバー内で反応ガスにより熱処理された半導体基板上での、鉄および酸化鉄汚染等の汚染が減少する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
基板がチャンバー内に保持されている際に反応ガスで基板を処理するための反応チャンバーを含み、チャンバーの少なくとも一部またはチャンバーの付随物を形成する金属で構成されかつチャンバーへ導入される反応ガスと接触するように装備された少なくとも１つのエレメントを有し、反応ガスと接触するように装備された前記エレメントの少なくと一部が、シリコンまたはシリカ－含有層で被覆されていることを特徴とする、半導体基板を熱処理するための装置。
【請求項２】
金属から構成される少なくとも１つのエレメントが、ステンレススチール、アルミニウムまたはアルミニウム合金で構成されることを特徴とする、請求項１に記載の装置。
【請求項３】
反応チャンバーが、反応ガスをチャンバーへ導入するために装備された入口を有し、少なくとも１つのエレメントが前記チャンバーの前記入口部分へ取り付けられたフランジであり、前記フランジは金属で構成され、反応ガスと接触するように装備された前記フランジの少なくとも一部がシリコンまたはシリカ－含有層で被覆されていることを特徴とする、請求項１に記載の装置。
【請求項４】
反応チャンバーが、反応ガスをチャンバーから排出させるために装備された出口を有し、少なくとも１つのエレメントが、前記チャンバーの前記出口部分へ取り付けられたフランジであり、前記フランジは金属で構成され、反応ガスと接触するように装備された前記フランジの少なくとも一部がシリコンまたはシリカ－含有雄で被覆されていることを特徴とする、請求項１に記載の装置。
【請求項５】
反応チャンバーが、チャンバーへ反応ガスを導入するために装備された入口と、チャンバーから反応ガスを排出するために装備された出口とを有し、少なくとも１つのエレメントが、前記チャンバーの前記入口または前記出口に取り付けられた窒素カーテンフランジであり、前記窒素カーテンフランジが金属で構成され、反応ガスと接触するように装備された前記フランジの少なくとも一部がシリコンまたはシリカ－含有層で被覆されていることを特徴とする、請求項１に記載の装置。
【請求項６】
反応チャンバーが、チャンバーへ反応ガスを導入するために装備された入口と、チャンバーから反応ガスを排出するために装備された出口とを有し、１つ以上のチューブが入口に付随し、前記チューブが金属で構成され、反応ガスと接触するように装備された前記チューブの少なくとも一部がシリコンまたはシリカ－含有層で被覆されていることを特徴とする、請求項１に記載の装置。
【請求項７】
フランジがステンレススチールで構成されていることを特徴とする、請求項３に記載の装置。
【請求項８】
フランジがステンレススチールで構成されていることを特徴とする、請求項４に記載の装置。
【請求項９】
窒素カーテンフランジがステンレススチールで構成されていることを特徴とする、請求項５に記載の装置。
【請求項１０】
１つ以上のチューブがステンレススチールで構成されていることを特徴とする、請求項６に記載の装置。
【請求項１１】
シリコンまたはシリカ－含有層が、約１２００Å～約４８００Åの範囲の被覆厚でステン

レススチールへ適用されていることを特徴とする、請求項２に記載の装置。
【請求項１２】
シリコンまたはシリカ－含有層が、化学気相成長法（ＣＶＤ）により、３００℃～４００℃の範囲の温度でステンレススチールへ適用されていることを特徴とする、請求項１１に記載の装置。
【請求項１３】
シリコンまたはシリカ－含有層が、化学気相成長法（ＣＶＤ）により、２００℃～６００℃の範囲の温度でアルミニウムへ適用されていることを特徴とする、請求項２に記載の装置。
【請求項１４】
反応ガスが、酸素、水素、窒素、$NH_3$、$N_2O$、ＮＯ、アルゴン、塩素含有ガス、酸素含有ガス、窒素含有ガス、炭化水素化合物、金属－有機化合物、ラジカル、水蒸気および蒸気から成る群より選択される１種類のガスまたはガス混合物であることを特徴とする、請求項１に記載の装置。
【請求項１５】
前記チャンバーの一部または前記チャンバーの付随物を形成する金属で構成される少なくとも１つのエレメントが、チャンバーへ導入される反応ガスと接触するように装備された表面を有し、前記表面の全体が、シリコンまたはシリカ－含有層で被覆されていることを特徴とする、請求項１に記載の装置。
【請求項１６】
半導体基板を熱処理する際に、前記半導体基板表面の金属による汚染を減少させる方法において、前記方法が以下の工程：
－チャンバーの少なくとも１部またはチャンバーの付随物を形成する金属から構成されかつチャンバーへ導入される反応ガスと接触するように装備された少なくとも１つのエレメントを有し、反応ガスと接触するように装備された前記エレメントの少なくとも一部が、シリコンまたはシリカ－含有層で被覆されている反応チャンバーを準備し、
－半導体基板をチャンバーへ装入し、
－反応ガスをチャンバーへ導入し、
－半導体基板がチャンバー内に保持された状態で半導体基板を加熱する
を含むことを特徴とする、半導体基板表面の金属による汚染を減少させる方法。
【請求項１７】
金属で構成される少なくとも１つのエレメントが、ステンレススチール、アルミニウムまたはアルミニウム合金で構成されていることを特徴とする、請求項１６に記載の方法。
【請求項１８】
反応チャンバーが、チャンバーへ反応ガスを導入するために装備された入口を有し、少なくとも１つのエレメントが、前記チャンバーの前記入口へ取り付けられたフランジであり、前記フランジが金属で構成され、反応ガスと接触するように装備された前記フランジの少なくとも一部がシリコンまたはシリカ－含有層で被覆されていることを特徴とする、請求項１６に記載の方法。
【請求項１９】
反応チャンバーが、チャンバーから反応ガスを排出するために装備された出口を有し、少なくとも１つのエレメントが、前記チャンバーの前記出口に取り付けられたフランジであり、前記フランジが金属で構成され、反応ガスと接触するにように装備された前記フランジの少なくとも一部がシリコンまたはシリカ－含有層で被覆されていることを特徴とする、請求項１６に記載の方法。
【請求項２０】
反応チャンバーが、チャンバーへ反応ガスを導入するために装備された入口とチャンバーから反応ガスを排出するために装備された出口とを有し、少なくとも１つのエレメントが前記チャンバーの前記入口または前記出口へ取り付けられた窒素カーテンフランジであり、前記窒素カーテンフランジが金属で構成され、反応ガスと接触するように装備された前

記フランジの少なくとも一部が、シリコンまたはシリカ－含有層で被覆されていることを特徴とする、請求項１６に記載の方法。
【請求項２１】
反応チャンバーが、チャンバーへ反応ガスを導入するために装備された入口とチャンバーから反応ガスを排出するために装備された出口とを有し、１つ以上のチューブが入口に付随し、前記チューブが金属で構成され、反応ガスと接触するように装備された前記チューブの少なくとも一部がシリコンまたはシリカ－含有層で被覆されていることを特徴とする、請求項１６に記載の方法。
【請求項２２】
フランジがステンレススチールで構成されていることを特徴とする、請求項１８に記載の方法。
【請求項２３】
フランジがステンレススチールで構成されていることを特徴とする、請求項１９に記載の方法。
【請求項２４】
窒素カーテンフランジがステンレススチールで構成されていることを特徴とする、請求項２０に記載の方法。
【請求項２５】
１つ以上のチューブがステンレススチールで構成されていることを特徴とする、請求項２１に記載の方法。
【請求項２６】
シリコンまたはシリカ－含有層が、約１２００Å～約４８００Åの範囲の被覆厚でステンレススチールへ適用されていることを特徴とする、請求項１７に記載の方法。
【請求項２７】
シリコンまたはシリカ－含有層が、化学気相成長法（ＣＶＤ）により、３００℃～４００℃の範囲の温度でステンレススチールへ適用されていることを特徴とする、請求項１７に記載の方法。
【請求項２８】
シリコンまたはシリカ－含有層が、化学気相成長法（ＣＶＤ）により、２００℃～６００℃の範囲の温度でアルミニウムへ適用されていることを特徴とする、請求項１７に記載の方法。
【請求項２９】
反応ガスが、酸素、水素、窒素、$NH_3$、$N_2O$、ＮＯ、塩素含有ガス、酸素含有ガス、窒素含有ガス、炭化水素化合物、金属－有機化合物、ラジカル、水蒸気および蒸気からなる群より選択される１種類のガスまたはガス混合物であることを特徴とする、請求項１６に記載の方法。
【請求項３０】
チャンバーの一部またはチャンバーの付随物を形成する金属で構成される少なくとも１つのエレメントが、反応ガスと接触するように装備された表面を有し、前記表面の全体がシリコンまたはシリカ－含有層で被覆されていることを特徴とする、請求項１６に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
発明の背景
１．　発明の属する技術分野
本発明は、半導体基板の熱処理の分野に関し、特に、熱処理した半導体基板の表面の例えばアルミニウム、鉄および銅等の金属による汚染の減少に関する。
【０００２】
２．　発明の背景
半導体基板のデバイス、例えば半導体ウエハの製造時には、種々のレベルで伝導層を基板

へ適用する。基板の特徴、回路、バイアスおよびデバイスを規格通り製造するために、種々の技術を用いて、基板上に材料を沈積させ、食刻する。沈積技術には、例えば物理気相成長法（ＰＶＤ）、化学気相成長法（ＣＶＤ）、スパッタリングおよび電解溶液への基板の浸漬が含まれる。このような沈積後に、半導体基板をオーブン中または急速熱処理（ｒａｐｉｄ　ｔｈｅｒｍａｌ　ｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ、ＲＴＰ）チャンバー中で高温加熱することにより、基板上に形成される構造物を焼鈍する。

【０００３】

多くの半導体基板はシリコンから形成される。典型的に、シリコンウエハの熱処理または熱加工は、ＲＴＰチャンバー中で行われる。各ウエハは主に石英で形成されるＲＴＰ反応チャンバー中に個別に設置され、チャンバーの特定の成分はステンレススチール、アルミニウムまたは他の一般的な非腐食性材料から形成されていてよい。熱処理ガス、例えば蒸気、酸素、水素、窒素、$NH_3$、$N_2O$、ＮＯ、塩素含有ガス、酸素含有ガス、窒素含有ガス、オゾン、炭化水素化合物、金属－有機化合物、ラジカルまたはこのようなガスの組合せ、不活性ガス、例えば窒素（１１５０℃を下回る温度でのシリコン処理のため）またはアルゴンを、導入および排出するためのフランジおよびチューブは、ステンレススチールおよび／またはアルミニウムから形成されていてよい、ＲＰＴチャンバーに付随するエレメントである。

【０００４】

通常、未処理のステンレススチール表面は、表面の数千の微小な混在物、ひび割れおよび裂け目に、ある程度の遊離鉄（Ｆｅ）および酸化鉄（ＦｅＯ）を含有する。別の重金属表面汚染物質、例えば遊離ニッケルも存在する可能性がある。蒸気または他の腐食性の処理用気体あるいは流が、反応チャンバーまたはその付随エレメントのステンレススチール表面と接触する際、包埋されたＦｅ、ＦｅＯおよびその他の汚染粒子がステンレススチール表面から分離し、処理流とともに運び出される傾向がある。処理流により運搬されたこれらの除去粒子は、反応チャンバー中で熱処理される間に、半導体基板（ウエハ）表面と接触し汚染する。

【０００５】

半導体の製造者は、可能な限り高い純度の半導体基板を製造することを目標としている。例えば工業的には近年、鉄（Ｆｅ）および酸化鉄（ＦｅＯ）のレベルを$1E10/cm^3$以下、またはシリコン半導体基板の立方センチメートルあたりのＦｅ原子を１０ビリオンに制限すべく努力している（ヨーロッパでは１０ｍｉｌｌｉａｒｄに等しい）。

【０００６】

半導体基板処理チャンバーの構成要素を形成するために使用されるステンレススチールの腐食を制限するために、５つのアプローチ法がある：

第１のアプローチでは、自然に不活性化されたステンレススチールを使用してよい。ステンレススチール表面は、酸素に曝露すると最終的に不活性化する。酸素に曝露された清浄なステンレススチールは、ＣｒＯ層、いわゆる不活性層を形成する。不活性層は、スチール表面から重金属粒子、例えばＦｅが分離されるのを阻止する。しかし、自然な不活性化は、薄くかつ不均質なＣｒＯ層を形成する。この自然不活性化は、制御された条件下で不活性化した後に電解研磨することにより強化され得る。

【０００７】

第２のアプローチでは、電界研磨スチールを使用してよい。電界研磨中に、曝露されたスチール表面を、カソード（陰端子）に接続された金属板を含む加熱した電気分解浴へ浸漬する。アノードはスチール表面へ接続している。直流を使用する場合、電気反応は、スチール表面から金属粒子を除去するイオン伝導を誘起する。不所望な鉄のスケール、凸部、凹部および裂け目は、通常、電気分解反応で最初に除かれる。最終的に、スチール表面上の遊離Ｆｅは減少する。

【０００８】

第３のアプローチでは、ステンレススチールがテフロンまたは固形ポリマー材料で被覆されていてよい。被覆物は、汚染物質である重金属粒子をスチール表面に有している。残念

であるが、このような被覆物は約３００℃を越える温度に耐えることができず、ＲＴＰ法は１０００℃を越えることもあり、この場合には反応チャンバーの付随エレメントの温度はしばしば３００℃を越える。

【０００９】

第４のアプローチでは、電解研磨ステンレススチール表面が酸に浸漬させることにより不活性化されていてよく（クエン酸または硝酸）、標準的に推奨されるのは、例えばＡＳＴＭ３８０－９９である。酸浴中で、遊離鉄を除き、スチール表面は酸化され、その際Ｃｒ、ＮｉおよびＭｏは速やかに酸化されて余分の保護被膜を形成する。ＣｒＯの保護層は、自然に不活性化されたＣｒＯ層よりも厚く、腐食に対してより効果的である。しかし、スチール表面は必ずしも均一に被覆されておらず、このようなスチールから形成される反応チャンバー構成要素および付随エレメントを、腐食および熱処理された半導体基板を汚染する金属元素の放出から完全に保護できるわけではない。

【００１０】

第５のアプローチでは、ステンレススチール自体が特別に耐食性に製造されていてよい。特別な方法は、真空誘導溶融－真空アーク再溶融（ＶＩＭ－ＶＡＲ）法と称され、ＦｅおよびＦｅＯならびに他の表面汚染物質（例えばナトリウムまたはカリウム）の残留レベルが低いステンレススチールを製造する。この方法は、低い硫黄含量（標準３１６Ｌステンレスで０．０３％のものを、０．００５～０．０１５％とする）を有し、一般的に表面汚染の低い特殊な３１６Ｌ－ＳＣＱステンレススチール（半導体に使用するための非常に質の高いステンレススチール、ｓｕｐｅｒ　ｃｌｅａｎ　ｑｕａｌｉｔｙ）を製造するために利用される。さらに、別のステンレススチール合金、例えばＣｒ、ＮｉおよびＭｏの割合の高い３１７ＬＭも使用できる。このような特殊なスチールは標準的なステンレス、例えば３１６Ｌと比べて非常に高価である。また、Ｆｅおよび他の重金属による半導体表面の汚染を制限するために半導体産業がこのような厳しい要求を課す場合、腐食性の熱処理用ガスおよび流に曝露される際に過剰の汚染物質を遊離するのであれば、これらの特殊なステンレススチールであっても、更なる処理なしに使用することはできない。

【００１１】

従って、産業としては、従来技術の重金属汚染の欠点を示さない、ステンレススチールまたはアルミニウム構成要素から形成される半導体基板を熱処理するための反応チャンバーまたはそれに付随してステンレススチールまたはアルミニウム製のエレメントを有する半導体基板を熱処理するための反応チャンバーを模索している。

【００１２】

発明の概要

シリコン半導体ウエハ等の半導体基板を、反応ガス、例えば蒸気、酸素、水素、窒素、$NH_3$、$N_2O$、ＮＯ、塩素含有ガス、酸素含有ガス、窒素含有ガス、オゾン、炭化水素化合物、金属－有機化合物、ラジカルまたはこれらのガスの組合せで熱処理するための装置は、基板がチャンバー内に保持される際に基板を反応ガスで処理するための反応チャンバーを有する。反応チャンバーの一部または反応チャンバーの付随物を形成しかつチャンバーへ導入される反応ガスと接触するように装備された少なくとも１つのエレメントは、シリコンまたはシリカ－含有化合物を含む層で被覆された金属で形成される。有利には、シリコンまたはシリカ－含有化合物で被覆されたベース金属は、ステンレススチール、３１６Ｌステンレススチール、３１６Ｌ－ＳＣＱステンレススチール、３１７ＬＭステンレススチールまたはアルミニウムまたはアルミニウム合金から選択される。３１６Ｌ、３１７ＬＭおよび３１６－ＬＭ－ＳＣＱと同様の組成を有する別のステンレススチールを使用することも可能であった。例えば、より安価なステンレススチール、例えば３０４、およびアメリカ合衆国外でより一般的に市販されるスチール、例えば４４０４，Ｘ２ＣｒＮｉＭｏ１８－１４－３、Ｚ３ＣＮＤ１７－１２－０３、Ｚ３ＣＮＤ１８－１４－０３、３１６Ｓ１１、３１６Ｓ１３、３１６Ｓ１４、３１６Ｓ３１、ＬＷ２２、ＬＷＣ２２、ＬＷＣＦ２２、Ｘ２ＣｒＮｉＭｏ１７－１３、ＳＵＳ３１６Ｌ、２３５３、２３７５および２３６７を使用することも可能であった。アルミニウムまたはアルミニウム合金をベース金属と

して使用する場合、シリコンまたはシリカ－含有層は有利に$SiO_2$または$Si_3N_4$である。

【００１３】

前記基板を本発明に従って熱処理する場合、半導体基板の表面の金属汚染を減少させる方法は、以下の工程：

（ａ）チャンバーの一部または付随物を形成する金属から構成されかつ反応ガスをチャンバーへ導入するように装備されている少なくとも１つのエレメントを有し、反応ガスと接触するように装備されている前記エレメントの少なくとも一部がシリコンまたはシリカ－含有層で被覆されている反応チャンバーを準備し；

（ｂ）半導体基板をチャンバーへ装入し；

（ｃ）反応ガスをチャンバーへ導入し；

（ｄ）半導体基板がチャンバー内に保持される際に、半導体基板を加熱する

を含む。

【００１４】

金属で構成される少なくとも１つのエレメントは、ステンレススチール、３１６Ｌステンレススチール、３１６Ｌ－ＳＣＱステンレススチールまたは３１７ＬＭステンレススチールまたは前記の任意のスチールから成るのが有利である。金属はまた、アルミニウムまたはアルミニウム合金であってよい。反応ガスと接触するように装備されたステンレススチールエレメント上にシリコンまたはシリカ－含有被膜を施すことにより、鉄汚染（Ｆｅ）は１Ｅ１０／ｃｍ$^3$以下に近いレベルにまで減少できる。被覆条件、被覆厚、表面仕上げ（特に被覆前の表面のざらつきまたは物理的状態ならびに被覆前の表面の化学組成、例えばカリウムおよびナトリウム濃度）および被覆層を変化させることにより、鉄汚染のレベルをさらに１Ｅ１０／ｃｍ$^3$を下回るレベルにまで減少できる。ニッケル、亜鉛、銅、マグネシウムおよびその他の重金属による表面汚染も、容認できるレベルにまで減少する。

【００１５】

金属元素をシリコンまたはシリカ－含有層で被覆する方法の別の利点は、蒸気または塩素含有反応ガスを熱処理に使用する際、金属の腐食速度が低下する点である。

【００１６】

本発明は、蒸気または他の反応ガスと接触する反応チャンバーの全ての金属エレメントおよび反応チャンバーの付随物である全ての金属エレメントが、シリコンまたはシリカ－含有層で被覆される場合に最も優れた利点を示す。反応チャンバーに付随する１つのこのようなエレメントは、反応ガス用の入口で反応チャンバーに取り付けられたフランジである。フランジは有利に金属、例えばステンレススチールから構成され、反応ガスと接触するように装備されたフランジの少なくとも一部は、シリコンまたはシリカ－含有層で被覆されている。反応チャンバーに付随する別のこのようなエレメントは、反応ガス用の出口で反応チャンバーへ取り付けられたフランジである。フランジはステンレススチール等の金属から構成され、反応ガスと接触するように装備されているフランジの少なくとも一部がシリコンまたはシリカ－含有層で被覆されているのが有利である。他のフランジ、例えば反応ガスと接していてよい窒素カーテンフランジも、シリカまたはシリコン－被覆金属で構成されるのが有利である。さらに、反応チャンバーの入口および／または出口に付随する複数のチューブも金属で構成されていてよく、反応ガスと接触するように装備されているチューブの少なくとも一部がシリコンまたはシリカ－含有層で被覆されていてよい。

【００１７】

シリコンまたはシリカ－含有層を、金属（有利にはステンレススチールまたはアルミニウム）へ、１０００Åを上回る、有利には約１２００Å～約４８００Åの範囲の被覆厚で適用する。３００℃～４００℃の範囲の温度において、真空中でシリカを使用し、化学気相成長法（ＣＶＤ）によりシリカ－含有層をステンレススチール部材へ適用すると、良好な結果が得られる。最も有利な態様においては、反応ガスが接触する反応チャンバーの一部または反応チャンバーの付随物の全てのステンレススチール表面に、シリコンまたはシリカ－含有層を適用する。アルミニウム部材の場合、２００℃～６００℃の範囲の温度にお

いて、真空中でシリカを使用し、化学気相成長法（ＣＶＤ）によりシリカ－含有層を適用するのが有利である。

【００１８】

本発明は、中で半導体基板、例えばシリコン半導体ウエハを熱処理するために反応ガスが使用される熱処理系、特に急速熱処理（ＲＴＰ）系の反応チャンバーの被覆金属エレメントまたは反応チャンバーの付随物である被覆金属エレメントを焦点とする。反応ガスと接触する金属エレメントは、少なくとも部分的にシリコンまたはシリカの層で被覆され、反応ガスとの反応により基板から遊離される金属元素中に含まれる金属および／または不純物または合金元素によって誘起され得る半導体基板上の汚染を減少させる。被覆層はまた、未保護の金属を腐食させるかもしれない反応ガスを用いて熱処理を実施する場合に、金属エレメントの腐食速度を低下させるという利点を有する。被覆層は、金属エレメントが腐食される際にも生じると思われる汚染物質から、半導体基板（すなわちシリコンウエハ）を保護する。

【００１９】

一般的に、反応チャンバーで処理される半導体基板の組成に応じて、被覆層には別の組成物を選択してもよい。被覆層用の組成物は、半導体基板の組成を補足するように選択されるのが有利である。例えば処理される半導体基板がＩＩＩ－Ｖ、ＩＩ－ＶＩまたはＩＶ－ＩＶ半導体ウエハである場合、反応チャンバーの金属エレメントおよび反応チャンバーに付随する金属エレメントのための被覆層は化合物半導体ウエハの少なくとも１つの元素を含有し、化合物半導体ウエハが炭化ケイ素（ＳｉＣ）および／またはシリコン、ＳｉＣ、$SiO_2$または$Si_3N_4$である場合、シリコンまたはシリカを含有する。

【００２０】

有利な態様の詳細

図１において、例として挙げたステンレススチールＲＴＰ処理チャンバー１００の構成要素の側面断面図を示す。反応チャンバー２０はクオーツスリーブ２２を包含する。クオーツスリーブ２２は、半導体基板、例えば半導体ウエハ３０がそこへ装入されたりそこから排出されたりするエンベロープを構成する。クオーツスリーブは入口２３を有する。半導体ウエハ３０を、反応チャンバー２０の空洞中のクオーツスリーブ２２内に位置する保持台２８上に設置する（図３参照）。これと異なり、アルミニウムＲＴＰ処理チャンバーは一般的にクオーツスリーブが組み込まれておらず、チャンバーへ導入される蒸気および処理ガスはチャンバー表面と接触する。

【００２１】

自動装置１４は、図１にしか示されていないが、半導体ウエハ３０を反応チャンバー２０のスリーブ２２へ装入したり排出したりする。自動装置１４は、矢印１７で示される方向へ選択的に往復運動するアーム１６を装備する。

【００２２】

種々の自動輸送系が、半導体基板の熱処理に携わる当業者には公知である。

【００２３】

反応チャンバー２０中のクオーツスリーブ２２の上部および下部には、図１および図２に示されるように、加熱ランプ３２および３２’が配列されている。上部の配列では、一連の１４個の加熱ランプ３２が実質的に相互に平行になるように配置されている。下部の配列では、一連の１４個の加熱ランプ３２’が実質的に相互に平行になるようにかつ上部配列のランプ３２に対して実質的に直角になるように配置されている。加熱ランプは活性化されて、クオーツスリーブエンベロープ内に保持されている半導体基板および反応ガスを加熱する。ランプ３２および３２’が活性化される際、スリーブ２２の石英壁は半導体基板３０より冷たく維持される。

【００２４】

例えばこれまでのＵＳ特許明細書第４３３１４８５号、４３５６３８４号および４６８０４５１号に記載される典型的なＲＴＰ処理では、１～３００秒の間、室温から規定の高温処理温度、例えば２００℃～１７００℃まで、半導体基板を加熱することを含む。半導体

基板３０は、そのような高温には短時間、例えば３０～６０秒保持されるに過ぎない。温度および時間は、半導体基板の加工法または処理法ならびに半導体基板の材料によって変化する。シリコン半導体ウエハの場合、加熱処理法は主に２つ存在する：１つ目は注入アニール（ｉｍｐｌａｎｔ ａｎｎｅａｌｉｎｇ）またはフィルムアニール（ｆｉｌｍ ａｎｎｅａｌｉｎｇ）または再構成法（ｒｅｓｔｒｕｃｔｕｒｉｎｇ ｐｒｏｃｅｓｓ）であり；２つ目は、フィルム成長法（ｓｉｌｍ ｇｒｏｗｉｎｇ ｐｒｏｃｅｓｓ）、例えば半導体基板上で一定厚さの$SiO_2$層を形成するものである。シリコン半導体ウエハの処理では、多くの場合、１２５０℃を下回る温度が利用され、処理時間は１～１８０秒である。注入アニールＳｉＣ（ＩＶ～ＶＩダイアモンド）半導体の場合、より高い温度が利用される。そのようなウエハでは、６０秒までの数秒間、約１７００℃の温度が利用される。

【００２５】

反応チャンバー２０のクオーツスリーブ２２は、リアガスフランジ４６と吐き出しフランジ７の間に位置する。前面の窒素カーテンフランジ２４は有利に吐き出しフランジ７と隣接している。窒素供給器１２からクオーツスリーブ２２への窒素ガス流は、入口２６を通過して窒素カーテンフランジ２４へ流れ込み、次に反応チャンバー２０からフランジ６まで流れて、チャンバードア（記載なし）が開放されている場合にスリーブ２２から入り込む空気または他の雰囲気による汚染を阻止している。チャンバードアが開放されると、半導体ウエハ３０をチャンバー２０およびスリーブ２２へ装入したりチャンバーおよびスリーブから排出したりすることができる。半導体ウエハがチャンバー内で熱処理されている間、ドアは閉鎖されている。

【００２６】

窒素カーテンフランジ２４は、図１および図４に示されており、ステンレススチールから成りかつ同じくステンレススチールから形成されている一連のチューブ４５と連結する。窒素カーテンフランジ２４は、入口通路２６と内洞２７を含み、反応ガスが接触する開放部の全ては、シリコンまたはシリカ－含有層で、約１２００～４８００Åの厚さに被覆されている。

【００２７】

蒸気および処理ガス用の注入フランジ１８は、図１および図３に示され、ステンレススチールから成りかつ反応ガス、例えば蒸気または遊離に水蒸気が通過ｓる一連のチューブ５０と連結している。蒸気および処理ガス用の注入フランジ１８はさらに、クオーツエンベロープ２２のインテリア２３に通じる内洞４２を定義し、これを介して、自動輸送系１４が半導体ウエハ３０を、クオーツエンベロープ２２内へ装入したり、クオーツエンベロープ外へ排出したりする。その入口通路４４および内洞４２を含むガス用注入フランジ１８および反応ガスと接触する全ての開口部は、シリコンまたはシリカ－含有層で、被覆厚が約１２００～４８００Åになるように被覆されている。

【００２８】

反応チャンバー２０に付随し、クオーツスリーブ２２に隣接しかつ有利に窒素カーテンフランジ２４と隣接するのは、ガス吐き出しフランジ７であり、これは図１および図４に記載される。吐き出しフランジ７は、ガス用注入フランジ１８から導入されて反応チャンバークオーツスリーブ２２を通過した反応ガスを、選択的に排出する。吐き出しフランジ７は、クオーツスリーブ２２エンベロープのインテリアに通じる内洞２３を定義する。内洞２３は排出用の出口４５を有する。吐き出しフランジ７は有利にチャンバー２０中の気体内容物の酸素採取を行う装置としても機能する。吐き出しフランジ７はステンレススチールから形成され、シリコンまたはシリカ－含有層で、約１２００～４８００Åの被覆厚に被覆される。

【００２９】

リアフランジ６は、中央洞４０および窒素を漏出させるための出口３８を定義する。熱処理中、漏出した窒素は有利にフランジ６中のＯ－リング（記載なし）の外側の中央洞４０から排出される。リアフランジ６はステンレススチールで形成される。中央洞４０およびガスが窒素カーテンフランジ６へ流れる際に通過する全ての通路は、シリコンまたはシリ

カー含有層で、約１２００～４８００Åの均質な厚さに被覆されている。

【００３０】

有利には、反応ガスが通過するステンレススチールチューブアセンブリもシリコンまたはシリカー含有層で被覆されていてよい。例えば、ガス供給器（有利な態様においては蒸気発生器１０）をガス用注入フランジ１８へ連結させるステンレススチールチューブ５０も、シリコンで、被覆厚が約１２００～４８００Åとなるように被覆される。同様に、窒素供給器１２と窒素カーテンフランジ２４とを連結させるステンレススチールチューブ４８と出口として利用されるステンレススチールチューブ５２は、保護用のシリコンまたはシリカー含有層で被覆されている。

【００３１】

有利に、シリコンまたはシリカー含有層は化学気相成長法（ＣＶＤ）でステンレススチールへ適用され、その際、ステンレススチール部材は閉鎖したチャンバー中に設置される。チャンバー内は真空であり、シリカが３００℃～４００℃の範囲の温度で金属表面に沈着する。シリカー含有層は、１２００～４８００Åの厚さで適用される。このようなシリカ含有被膜で被覆されたステンレススチールは６００℃を越える温度まで安定である。より厚い被膜は粒子が剥がれる傾向があり、より薄い被膜はスチール表面を腐食または粒子放出から十分に保護できない。

【００３２】

Ｒｅｓｔｅｋ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ　ｏｆ　Ｂｅｌｌｅｆｏｎｔｅ（ペンシルベニア、アメリカ）は、このようなＣＶＤ法を利用して、ステンレススチールへ不活性シリカ被膜を適用し、この方法は、ＲｅｓｔｅｋでＳＩＬＩＣＯＳＴＥＥＬ（Ｒ）法と称される。ＳＩＬＩＣＯＳＴＥＥＬ法では、不活性シリカ層がベース金属へ永続的に結合し、ベース金属を酸およびアルコールから遮蔽することにより耐食性を向上させている。シリコン／シリカによりＳＩＬＩＣＯＳＴＥＥＬ法で被覆されたステンレススチールフランジおよびチューブを有利な態様のＲＴＰ熱処理装置へ組込むと、ＲＴＰ装置中で処理された半導体基板は、シリコンで被覆した部材を用いずに装置中で処理した場合と比べて、鉄の汚染が少ない。

【００３３】

チャンバーまたはそれに付随する部材がアルミニウムまたはアルミニウム合金で形成されている場合に、本発明の態様では、有利に約２００℃～６００℃の範囲の温度で行われるＣＶＤ法を利用して、シリコンまたはシリカー含有層を適用する。シリカー含有被膜は、少なくとも約１０００Å（１００ｎｍ）の厚さでアルミニウムへ適用される。蒸気または熱処理ガスに対する耐食性は、$SiO_2$－被膜を適用することにより、１０ファクター以上改善されると考えられる。

【００３４】

試験を行い、ステンレススチール上のシリコンまたはシリカー含有層が、腐食による質量損失を減少させることができるのかどうか、またどの程度できるのかを調査し、同様に半導体基板の汚染についても調査する。種々の等級のステンレススチールクーポン、例えば３１６Ｌ、３１７ＬＭこよび３１６－ＳＣＱを準備した。表Ｉにこれらのステンレススチールの等級別の典型的な組成を示す。

【００３５】

表ＩＩには、基板材料、シリコン被覆厚、処理およびスチール表面仕上げの関数として腐食速度を試験した実験結果を示す。３１６Ｌの数個のサンプルを電解研磨した。これらのサンプルの２つには耐食性が向上することを期待して不活性化を行った。ステンレススチールサンプル全てを１８％の塩酸溶液へ２４時間浸漬し、シリカー含有被膜を被覆した場合としない場合とで腐食速度を測定した。被覆したサンプルを塩酸溶液に２４時間浸漬し、腐食速度を測定した。試験の詳細および結果を表ＩＩに記載する。

【００３６】

表ＩＩから分かるように、シリカで被覆した３１６Ｌステンレススチールサンプルは、同じ等級の被覆していないスチールと比べて、電解研磨のみであっても不活性化させても、

５～６ファクターの耐食性の改善を示した。サンプル表面積の平方センチメートルあたり１時間に１００時間グラム（ｔｉｍｅｓ ｇｒａｍｓ）で表した腐食速度は、サンプルを１８％の塩酸溶液に２４時間浸漬させた後に質量損失を測定することにより評価した。

【００３７】

【表１】

表Ｉ　一般的なオーステナイトスチールの組成（％）（バランスはFe）

| タイプ | C | Mn | P | S | Si | Cr | Ni | Mo |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 316L | ‹0.003 | ‹2.0 | ‹0.045 | ‹0.03 | ‹1.0 | 16.0-18.0 | 10.0-14.0 | 2.0-3.0 |
| 316L-SCQ | ‹0.003 | ‹2.0 | ‹0.045 | 0.005-0.015 | ‹1.0 | 16.0-18.0 | 10.0-14.0 | 2.0-3.0 |
| 317LM | ‹0.003 | ‹2.0 | ‹0.045 | ‹0.03 | ‹1.0 | 18.0-20.0 | 12.0-16.0 | 4.0-4.5 |

【００３８】

【表２】

表ＩＩ　基板、シリコン被覆層、処理および表面仕上げの関数としての腐食速度の比較

| | 電解研磨あり | 電解研磨あり | 電解研磨あり | 電解研磨なし | 電解研磨なし | 電解研磨なし | 電解研磨なし |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 不活性化C#2 | 不活性化N#5 | 不活性化せず | 不活性化せず | 不活性化せず | 不活性化せず | 不活性化せず |
| ベース金属 | 316L | 316L | 316L | 316L-SCQ | 317LM | 316L | 316L |
| 表面仕上げ(マイクロ－インチ) | 16μ” | 16μ” | 16μ” | 16μ | 16μ” | 16μ” | 63μ” | 16μ” |
| 腐食速度Ａ w／o シリコン被覆 | 0.2136 | 0.2056 | 0.2106 | 0.2222 | 0.0061 | 0.2252 | 0.1149 | 0.2252 |
| シリコン被覆厚 | 2400Å | 2400Å | 2400Å | 2400Å | 2400Å | 2400Å | 2400Å | 4800Å |
| 腐食速度Ｂ（４００℃で被覆） | 0.0837 | 0.1708 | NA | 0.0006 | 0.0021 | 0.1745 | 0.1921 | 0.1553 |
| 腐食速度Ｃ（３４５℃で被覆） | 0.0402 | 0.0401 | 0.0353 | 0.0004 | 0.0011 | NA | 0.1149 | NA |
| 改善率 (A/C) | 5.3 | 5.1 | 6.0 | 517 | 5.6 | – | 1.0 | – |
| 改善率 C/C-316L-SCQ | 93 | 93 | 82 | 1 | 2.5 | – | 2.7 | – |

【００３９】

表ＩＩから、これらの腐食試験において、被覆したステンレススチールサンプルと被覆していないステンレススチールサンプルとの間での改良は一目瞭然であり、耐食性は１００ファクターより優れて改善されている。結果はまた、表面仕上げが耐食性に著しい影響を及ぼすことを示している。ＲＴＰ使用の場合、被覆前の表面仕上げは約６０マイクロ－インチより良好であるべきで、有利には２５－マイクロ－インチより良好であるべきで、特に有利には１～２０マイクロ－インチの範囲であるべきである。質の高い表面仕上げを得るのに係る費用を考慮すると、非常に良好な結果は、１６マイクロ－インチで取得される。しかしこの先、ＦｅまたはＦｅＯの汚染レベルの規定がより厳密になれば、より質の高い表面仕上げが必要とされるようになるであろう。

【００４０】

さらに、半導体基板の処理に用いる反応ガスが塩素を含む場合、被覆されるべき金属エレメントの形成にはむしろ３１７ＬＭ等のより多くのＭｏ濃度を示すスチールが選択されるであろうことが、試験結果に示されている。未被覆３１７－ＬＭステンレススチールは全ての未被覆スチールで最も良好な耐食性を示し、未被覆の３１６Ｌ－ＳＣＱステンレススチールは、一般の３１６Ｌステンレススチールと同等の速度を示す。しかし、３１６Ｌ－ＳＣＱ表面は被覆後により低い表面汚染を示すので、他のサンプルと比べてＨＣｌによる腐食に対して高い耐食性を有した。シリコンまたはシリカ－含有被膜は、ＮａおよびＫ等の表面不純物による影響を受ける（３１６Ｌ－ＳＣＱでは、そのＶＩＭ－ＶＡＲ処理のおかげで影響が少ない）。より高いＭｏ濃度を有する特殊なスチール（３１７ＬＭのように約３％）もＶＩＭ－ＶＡＲ処理を行われ、これによりＨＣｌに対する腐食性がさらに向上する。

【００４１】

また、２４００Åの被膜は４８００Åの被膜と同程度に良好な、またはより優良な耐食性を示し、３４５ＡＣでの被膜の適用は４００ＡＣの場合よりも改善されるが、いずれの被膜厚も被覆温度も確かに腐食を減少させる。

【００４２】

付加的な試験を実施して、シリコンまたはシリカ－含有被覆層を有するまたは有しないステンレススチール表面の耐食性効果を比較した（４００℃）。ステンレススチールテストクーポンを、高温（９５℃）の脱イオン水（ＤＩ）へ浸漬し、水中に４５０～５００時間放置した。次に、水中に浸出する鉄の量を、マイクロサンプルｘ線分析（ＭＸＡ）を利用して測定した。測定された水中の鉄ｐｐｂ（ｐｐｍ）は以下の通りであった：

未処理３１６Ｌ：　５．１ＰＰＭ
シリカで被覆した３１６Ｌ：　４．０ＰＰＭ
シリカで被覆した３１６Ｌ－ＳＣＱ　０．９ＰＰＭ

従って、被覆サンプルはＦｅ粒子の放出を抑制し、未被覆のサンプルよりも優れた耐食性を示した。

【００４３】

本発明を実施例および有利な態様の項目で説明したが、本発明は記載の態様に限定されるものではない。そうではなく、本明細書は、前記の特性を組み合わせて得られる変法を含む種々の変法および類似性を有する手段、本発明の性質および概念を有する全ての方法を包含するものである。

【図面の簡単な説明】

【図１】

図１は、ステンレススチール反応チャンバー、窒素供給器、蒸気発生器および半導体基板輸送装置の側面の横断面を示す図である。

【図２】

図２は、図１の２－２の線での横断面を示す図である。

【図３】

図３は、図１の３－３の線での横断面を示す図である。

【図４】

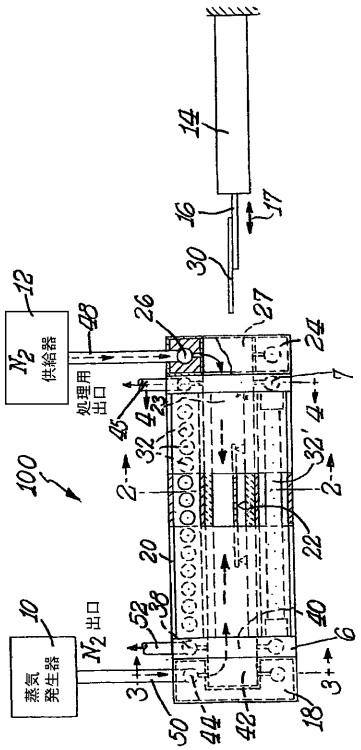
図４は、図１の４－４の線での横断面を示す図である。

【符号の説明】

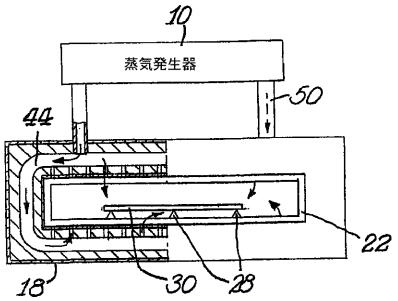
６　フランジ
７　吐き出しフランジ
１０　蒸気発生器
１２　窒素供給器
１４　自動装置
１６　アーム
１７　矢印
１８　注入フランジ

２０　反応チャンバー
２２　クオーツスリーブ
２３　内洞
２４　窒素カーテンフランジ
２６　入口
２７　内洞
２８　保持台
３０　半導体ウエハ
３２　加熱ランプ
３２’　加熱ランプ
３８　出口
４０　中央洞
４２　内洞
４４　入口通路
４５　チューブ
４８　チューブ
５０　チューブ
５２　チューブ
４６　リアガスフランジ
１００　ＲＴＰ処理チャンバー

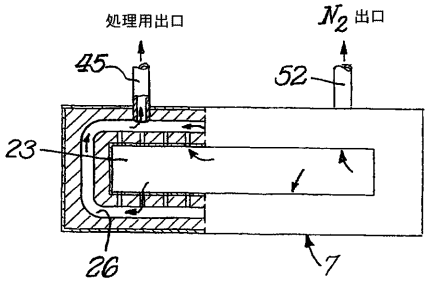
【図１】




【図３】




【図４】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
21 March 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/23594 A2

(51) International Patent Classification⁷: H01L 21/00

(21) International Application Number: PCT/EP01/09969

(22) International Filing Date: 30 August 2001 (30.08.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/663,946 15 September 2000 (15.09.2000) US

(71) Applicants: **MATTSON THERMAL PRODUCTS GMBH** [DE/DE]; Daimlerstrasse 10, 89160 Darmstadt (DE). **MATTSON THERMAL PRODUCTS, INC.** [US/US]; 4425 Fortran Drive, San Jose, CA 95134-2300 (US).

(72) Inventors: **ROTERS, Georg**; Weseler Strasse 37, 48249 Dülmen (DE). **DIETZ, Christoph**; Uhrenmachergasse 9, 89077 Ulm (DE). **CONOR, O'Carrol**; 134 Carroll St. 303, Sunnyvale, CA 94086 (US). **STROD, Arieh**; 10462 Scenic Cir., Cupertino, CA 95014 (US). **TAOKA, James**; 4950 Zeppelin Ct., San Jose, CA 95111 (US). **ZERNICKEL, Dieter**; Römerstrasse 21, D-73340 Amstetten (DE).

(81) Designated States *(national)*: JP, KR, SG.

(84) Designated States *(regional)*: European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

**Published:**
— *without international search report and to be republished upon receipt of that report*

*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

WO 02/23594 A2

(54) Title: APPARATUS AND METHOD FOR REDUCING CONTAMINATION ON THERMALLY PROCESSED SEMICONDUCTOR SUBSTRATES

(57) Abstract: In an apparatus and a method for thermal processing semiconductor substrates, such as semiconductor wafers, a reaction chamber for processing each substrate with a reactive gas when the substrate is held within the chamber is provided. At least one element forming part of the chamber or associated with the chamber, and which will contact the reactive gas(es) used for thermal processing, is constructed of a metal that is coated with a silicon or silica-containing layer. The primary silicon or silica-coated metals used are stainless steel or aluminum or an aluminum alloy. It has been found particularly advantageous to coat stainless steel reaction chamber inlet and exhaust flanges and associated tubing with the silicon or silica-containing layer to a coating thickness greater than about 1000Å, and preferably in the range of 1200Å to 4800Å, using a chemical vapor deposition (CVD) process at a temperature in the range of 300-400°C for stainless steel and 200-600° for aluminum. The use of silicon- or silica-coated stainless steel reduces metal corrosion that could occur when the flanges and tubing contact reactive gases, such as steam, and also thereby reduces or eliminates contamination, such as iron and iron oxide contamination, on the semiconductor substrates thermally processed with the reaction gases within the reaction chamber.

# Apparatus and Method for Reducing Contamination on Thermally Processed Semiconductor Substrates

## BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

This invention relates to the field of thermal processing of semiconductor substrates, and, more particularly, to reducing metal contamination, such as aluminum iron and copper contamination, on the surface of thermally processed semiconductor substrates.

2. Background of the Invention

In the manufacture of devices on semiconductor substrates, such as semiconductor wafers, multiple levels of conductive layers are applied to the substrate. In order to fabricate features, circuits, vias and devices on the substrate, various techniques are used to deposit and etch materials on the substrate. Deposition techniques include processes such as physical vapor deposition (PVD), chemical vapor deposition (CVD), sputtering, and immersion of the substrate into an electrolyte solution. Following such deposition, the semiconductor substrates may be heated to elevated temperatures in ovens or rapid thermal processing (RTP) chambers to anneal the structures formed thereon.

A large number of semiconductor substrates are formed from silicon. Typically, heat-treating or thermal processing of silicon wafers takes place in an RTP chamber. Each wafer is individually placed within an RTP reaction chamber formed primarily of quartz, and certain components of the chamber may be formed from stainless steel, aluminum or other generally non-corrosive material. Flanges and tubing for introducing and exhausting thermal processing gases, such as, *e.g.* , steam, oxygen, hydrogen, nitrogen, $NH_3$, $N_2O$, NO, chlorine containing gas, oxygen containing gas, nitrogen containing gas, ozone, hydrocarbon compounds, metal-organic compounds, radicals or a combination of such gases, and inert gases, such as nitrogen (for silicon processing with temperatures below 1150°C) or argon, are elements associated with the RTP chamber that may be formed from stainless steel and/or aluminum.

Untreated stainless steel surfaces generally contain some free iron (Fe) and iron oxide (FeO) in thousands of minute inclusions, cracks and crannies within the surfaces. Other possible heavy metal surface contaminants, such as free nickel, may also be present. As steam or other corrosive processing gases or fluids contact the stainless steel surfaces of the reaction chamber or its associated elements, some of the embedded Fe, FeO and other contaminant particles tend to separate from the stainless steel surfaces and be carried away with the processing fluids. These dislodged particles carried by processing fluids may contact and contaminate the semiconductor substrate (wafer) surfaces during thermal processing within the reaction chamber.

Semiconductor fabricators seek to produce semiconductor substrates of the highest possible purity. For example, the industry presently strives to limit iron (Fe) and iron oxide (FeO) levels to at or below 1 E10/$cm^3$, or 10 billion Fe atoms per cubic centimeter of silicon semiconductor substrate (10 milliard is the European equivalent).

Five approaches have been adopted to try to limit corrosion of stainless steel used to form components of semiconductor substrate processing chambers:

First, naturally passivated stainless steels may be used. Stainless steel surfaces eventually passivate when exposed to oxygen. A clean steel surface exposed to oxygen will form a CrO layer, called the passivated layer. The passivated layer retards heavy metal particles, such as Fe, from separating from the steel surface. However, natural passivation produces a thin and non-uniform CrO layer. This natural passivation can be enhanced by electropolishing followed by passivation under controlled conditions.

Second, electropolished steel may be used. During electropolishing, the exposed steel surface is immersed in a heated electrolytic bath that contains metal plates connected to a cathode (negative terminal). An anode is connected to the steel surface. When a direct current is applied, the electrical reaction causes an ionic conduction that removes particles of metal from the steel surface. The unwanted Fe scales, protrusions, nooks and crannies are normally first to be removed in the electrolytic reaction. The end result is less free Fe on the steel surfaces.

Third, the stainless steel may be coated with Teflon or a solid polymer material. The coating holds contaminant heavy metal particles onto the steel surface. Unfortunately, such coatings cannot withstand temperatures over about 300°C, and RTP processes may exceed 1000°C, in which case the temperatures of associated elements of the reaction chamber often exceeds 300°C.

As a fourth approach, an electropolished stainless steel surface may be passivated by being immersed in an acid (such as citric or nitric acid), as recommended by standards, such as ASTM 380-99. In the acid bath, the free iron is removed and the steel surface undergoes an oxidation in which the Cr, Ni and Mo are oxidized very quickly to form an extra protective coating. The protective layer of CrO is much thicker and more effective against corrosion than the CrO layer formed with natural passivation. Still, the steel surface may not always be sealed uniformly and completely enough to protect the reaction chamber components and associated elements formed from such steel against corrosion and subsequent release of metallic elements that contaminate thermally processed semiconductor substrates.

Fifth, the stainless steel itself may be specially fabricated to resist corrosion. A special process called vacuum induction melting-vacuum arc remelting (VIM-VAR) produces stainless steel with lower levels of residual Fe and FeO and other surface contaminants (such as sodium or potassium). It is used to produce a special 316L-SCQ (super clean quality for semiconductor applications) stainless steel with a lower sulfur content (0.005 to 0.015% versus 0.03% for a standard 316L stainless), and generally lower surface contaminants. In addition, other stainless steel alloys, such as 317LM with higher percentages of Cr, Ni and Mo, are also available. Such special steels are significantly more expensive than standard stainless, such as 316L. Moreover, where the semiconductor industry has imposed such exacting requirements to limit semiconductor surface contamination by Fe and other heavy metals and deposits, even these special stainless steels cannot be used without further treatment if they liberate excessive contaminants when exposed to corrosive thermal processing gases and fluids.

Therefore, the industry seeks a reaction chamber for thermally processing semiconductor substrates formed from stainless steel or aluminum components, or having stainless steel or aluminum elements associated therewith, which does not have the heavy metal contamination drawbacks associated with the prior art.

SUMMARY OF THE INVENTION

An apparatus for thermal processing a semiconductor substrate, such as a silicon semiconductor wafer, with reactive gases, such as *e.g.* steam, oxygen, hydrogen, nitrogen, $NH_3$, $N_2O$, NO, chlorine containing gas, oxygen containing gas, nitrogen containing gas, ozone, hydrocarbon compounds, metal-organic compounds, radicals or a combination of such gases, has a reaction chamber for processing the substrate with the reactive gas when the substrate is held within the chamber. At least one element forming a part of or associated with the reaction chamber and adapted for contacting the reactive gas introduced into the chamber is formed of a metal coated with a layer comprising silicon or a silica-containing compound. Preferably, the base metal that is coated with the silicon or silica-containing compound is selected from stainless steel, 316L stainless steel, 316L-SCQ stainless steel, 317LM stainless steel or aluminum or an aluminum alloy. Other stainless steels with similar compositions to those of 316L, 317LM and 316L-SCQ could be used. For example, less expensive stainless steels, such as 304, and steels more commonly found outside the United States, such as 4404, X2CrNiMo18-14-3, Z3CND17-12-03, Z3CND18-14-03, 316S11, 316S13, 316S14, 316S31, LW22, LWC22, LWCF22, X2CrNiMo17-13, SUS 316L, 2353, 2375 and 2367, could be used. If aluminum or an aluminum alloy is used as the base metal, then the silicon or silica-containing layer preferably is $SiO_2$ or $Si_3N_4$.

A method for reducing metal contamination on surfaces of a semiconductor substrate when said substrates are thermal processed according to this invention, includes the steps of: (a) providing a reaction chamber with at least one element constructed of a metal forming a part of or associated with said chamber and adapted for contacting a reactive gas introduced into the

chamber, wherein at least a portion of said element that is adapted for contacting the reactive gas is coated with a silicon or silica-containing layer;

(b) inserting the semiconductor substrate into the chamber;

(c) introducing reactive gases into the chamber; and

(d) heating the semiconductor substrate as it is held within the chamber.

Preferably, the at least one element constructed of metal is constructed of stainless steel, 316L stainless steel, 316L-SCQ stainless steel or 317LM stainless steel or any of the steels mentioned above. The metal also can be aluminum or an aluminum alloy. After applying a silicon or silica-containing coating on a stainless steel element adapted for contacting the reactive gas, the iron contamination (Fe) can be reduced to levels approaching 1 E10/$cm^3$ and below. Depending on the coating conditions, the coating thickness, the surface finish (especially the surface roughness or physical condition before the coating and the chemical composition of the surface before the coating, for example, potassium and sodium concentration), and the coating layer, the level of iron contamination can be further reduced to levels below 1 E10/$cm^3$. Nickel, zinc, copper, magnesium and other heavy metal surface contaminants are reduced to applicable acceptable levels as well.

A further advantage of the method in which metal elements are coated with a silicon or silica-containing layer is that the corrosion rate of that metal is reduced when steam or chlorine-containing reactive gases are used in the thermal processing.

The advantages of the invention are best obtained when all metal elements of the reaction chamber and associated with the reaction chamber that come into contact with steam or other reactive gases are coated with a silicon or silica-containing layer. One such element associated with the reaction chamber is a flange that is attached to the reaction chamber at the inlet for reactive gases. The flange preferably is constructed of a metal, such as stainless steel, and at least the portion of the flange adapted for contacting the reactive gas is coated with a silicon or silica-containing layer. Another such element associated with the reaction chamber is a flange that is attached to the chamber at the outlet for reactive gases. The flange preferably is

constructed of a metal, such as stainless steel, and at least the portion of the flange adapted for contacting the reactive gas is coated with a silicon or silica-containing layer. Other flanges, such as, *e.g.*, a nitrogen curtain flange, that may come into contact with the reactive gases preferably are also constructed of a silica or silicon-coated metal. In addition, various tubes associated with the inlet and/or outlet to the reaction chamber may be constructed of a metal, and have at least the portion of the tubes adapted for contacting the reactive gases coated with a silicon or silica-containing layer.

The silicon or silica-containing layer is applied to the metal (preferably stainless steel or aluminum) to a coating thickness greater than about 1000□, and preferably in the range of about 1200 Å to about 4800 Å. Good results have been achieved when the silica-containing layer is applied to the stainless steel parts with a chemical vapor deposition (CVD) process using silica in a vacuum at a temperature in the range of 300°C to 400°C. In the most preferred embodiment, the silicon or silica-containing layer is applied to all stainless steel surfaces of parts of the reaction chamber or associated with the reaction chamber that may come into contact with the reactive gases. For aluminum parts, the silica-containing layer is preferably applied with a chemical vapor deposition (CVD) process using silica in a vacuum at a temperature in the range of 200°C to 600°C.

The present invention focuses on coating metal elements of or associated with a reaction chamber for a thermal processing system, especially a rapid thermal processing (RTP) system, in which reactive gases are used for thermal processing of semiconductor substrates, such as silicon semiconductor wafers. The metal elements that come into contact with the reactive gases are at least partly coated with a silicon or silica-containing layer to reduce contamination on the semiconductor substrate that might otherwise be caused by the metal and/or impurities or alloy elements contained in the metal elements liberated therefrom by reaction with the reactive gases. The coating layer also may have an advantage in reducing the corrosion rate of the metal elements if the thermal processing is conducted with reactive gases that may cause corrosion of

unprotected metal. The coating layer protects the semiconductor substrate (*i.e.*, a silicon wafer) from contaminants that otherwise would be emitted when the metal elements corrode.

In general, other compositions for the coating layer may be chosen, depending upon the composition of the semiconductor substrate being processed in the reaction chamber. Preferably, the coating layer composition is chosen to complement the composition of the semiconductor substrate. For example, if the semiconductor substrates to be processed are III-V, II-VI or IV-IV semiconductor wafers, the coating layer for the metal elements of the reaction chamber and associated with the reaction chamber comprise at least one element of the compound semiconductor wafer – silicon or silica-containing if the compound semiconductor wafer is silicon carbide (SiC) and/or silicon, SiC, $SiO_2$ or $Si_3N_4$.

DESCRIPTION OF THE FIGURES

FIG. 1 is a schematic cross-sectional view in side elevation of a stainless steel reaction chamber, nitrogen supply, steam generator and semiconductor substrate transport device;

FIG. 2 is a schematic cross-sectional view taken along line 2-2 in FIG. 1;

FIG. 3 is a schematic cross-sectional view taken along line 3-3 in FIG. 1; and

FIG. 4 is a schematic cross-sectional view taken along line 4-4 in FIG 1.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

Referring to Figure 1, there is shown a schematic of a cross section in side elevation of the components of an example stainless steel RTP processing chamber **100**. The reaction chamber **20** houses a quartz sleeve **22**. The quartz sleeve **22** defines an envelope into which a semiconductor substrate, such as a semiconductor wafer **30**, is inserted and from which said substrate is extracted. The quartz sleeve has an inlet **23**. The semiconductor wafer **30** is held upon supports **28** while positioned within the quartz sleeve **22** inside the cavity of the reaction chamber **20** (See also FIG. 3). In contrast, an aluminum RTP processing chamber typically does

not incorporate a quartz sleeve and the steam and process gases introduced into the chamber will contact the chamber surfaces.

A robot **14**, shown only in schematic in Figure 1, transfers the semiconductor wafer **30** into and out of the sleeve **22** in the reaction chamber **20**. The robot **14** is provided with an arm **16** that selectively reciprocates back and forth in the directions as indicated by arrow **17**. Various robotic transfer systems are known to persons skilled in the art of thermal processing of semiconductor substrates.

Above and below the quartz sleeve **22** within the reaction chamber **20** are arrays of heat lamps **32** and **32'**, shown in Figures 1 and 2. The top array has a series of fourteen heat lamps **32** disposed substantially parallel to one another. The bottom array has a series of fourteen heat lamps **32'** disposed substantially parallel to one another and substantially perpendicularly to the lamps **32** in the top array. The heat lamps are activated to heat a semiconductor substrate and reactive gases held within the quartz sleeve envelope **22**. When the lamps **32, 32'** are activated, the quartz walls of the sleeve **22** remain cooler than the semiconductor substrate **30**.

Typical RTP treatments, such as, for example, described in prior U.S. Patent Nos. 4,331,485, 4,356,384 and 4,680,451, involve heating the semiconductor substrate from room temperature to a prescribed elevated process temperature, such as from 200°C to 1700°C in a matter of 1 to 300 seconds. The semiconductor substrate **30** is held at that elevated temperature for only a short time, such as 30 to 60 seconds. The temperature and time selected depend upon the processing or treatment intended for the semiconductor substrate and the type of semiconductor material. For silicon semiconductor wafers, there are mainly two types of heat treatment applications: first, an implant annealing or film annealing or restructuring process; and second, a film growing process, such as the formation of an $SiO_2$ layer of a certain thickness on the semiconductor substrate. Most processing for silicon semiconductor wafers uses temperatures below 1250°C and process times between 1 and 180 seconds. Higher temperatures are applied when implant annealing SiC (IV-IV diamond) semiconductors. For such wafers, temperatures of about 1700°C for several seconds up to 60 seconds are used.

The quartz sleeve **22** of the reaction chamber **20** is held between a rear gas flange **46** and a process exhaust flange **7**. A front nitrogen curtain flange **24** preferably is also provided adjacent the exhaust flange **7**. Nitrogen gas flows into the quartz sleeve **22** from the nitrogen supply **12** through an inlet **26** into the nitrogen curtain flange **24**, then into the reaction chamber **20** and all the way into the flange **6** to prevent air or other atmospheric contaminants from entering the sleeve **22** when the chamber door (not shown) is opened. The chamber door is opened to permit a semiconductor wafer **30** to be inserted into or extracted from the chamber **20** and sleeve **22**. The door remains closed when the semiconductor wafer is thermally processed within the chamber.

The nitrogen curtain flange **24**, shown in Figures 1 and 4, is formed from stainless steel and is connected to a series of tubes **45**, also formed of stainless steel. The nitrogen curtain flange **24**, including its inlet passageway **26** and inner cavity **27** and all openings through which reactive gases may contact, is coated with a silicon or silica-containing layer to a coating thickness of about from 1200 and 4800Å.

The steam and process gas inlet flange **18**, shown in Figures 1 and 3, is formed from stainless steel and is connected to a series of tubes **50** through which the reactive gas, such as steam or water vapor in the preferred embodiment, passes. The steam and process gas inlet flange **18** further defines an inner cavity **42** that communicates with the interior **23** of the quartz envelope **22** and through which the robotic transfer system **14** inserts and extracts the semiconductor wafer **30** into and out of the quartz envelope **22**. The steam and process gas inlet flange **18**, including its inlet passageway **44** and inner cavity **42** and all openings through which reactive gases may contact, is coated with a silicon or silica-containing layer to a coating thickness of about 1200 to 4800Å.

Associated with the reaction chamber **20** and adjacent to the quartz sleeve **22**, and preferably adjacent to the nitrogen curtain flange **24**, is a process gas exhaust flange **7**, shown in Figures 1 and 4. The exhaust flange **7** selectively exhausts reactive gases that come from the gas inlet flange **18** and through the reaction chamber quartz sleeve **22**. The exhaust flange **7** defines

an inner cavity **23** that communicates with the interior of the quartz sleeve **22** envelope. The inner cavity **23** communicates with an outlet **45** for the exhaust. The exhaust flange **7** preferably also serves as a means for conducting oxygen sampling for the gaseous contents held within the chamber **20**. The exhaust flange **7** is formed from stainless steel and is coated with a silicon or silica-containing layer to a coating thickness of about 1200 to 4800Å.

The rear flange **6** defines a central cavity **40** and an outlet **38** for leaking nitrogen. During thermal processing, leaking nitrogen preferably is exhausted from the central cavity **40** outside the O-rings (not shown) in flange **6**. The rear flange **6** is formed of stainless steel. The central cavity **40** and all passageways through which gases may flow in the nitrogen curtain flange **6** are coated with a silicon or silica-containing layer to a uniform thickness of about 1200 to 4800Å.

Preferably, any stainless steel tubing assemblies through which reactive gases may pass are also coated with a silicon or silica-containing layer. For example, the stainless steel tubing **50** that connects the gas supply (steam generator **10** in the preferred embodiment) to the gas inlet flange **18** is also coated with silicon at a coating thickness of about 1200 to 4800Å. Similarly, the stainless steel tubing **48** that connects the nitrogen supply **12** to the nitrogen curtain flange **24** and the stainless steel tubing **52** used for exhaust are coated with a protective silicon or silica-containing layer.

Preferably, the silicon or silica-containing layer is applied to the stainless steel using a chemical vapor deposition (CVD) process, in which the stainless steel parts are placed in a closed chamber. A vacuum is drawn in this chamber, and silica is deposited on the metal surfaces at a temperature in the range of 300°C to 400°C. The silica-containing coating is applied to a thickness of from 1200Å to 4800Å. Such silica-containing coated stainless steel is stable to temperatures over 600°C. Thicker coatings may be more apt to shed particles, and thinner coatings may not sufficiently protect the steel surface from corrosion or particle emission.

Restek Corporation of Bellefonte, Pennsylvania USA uses such a CVD process to apply inert silica coatings to stainless steel, which Restek calls the SILICOSTEEL® process. With the SILICOSTEEL process, a layer of inert silica is permanently bonded to the base metal to improve corrosion resistance by shielding the base metal from mineral acids and alcohols. When stainless steel flanges and tubing coated with silicon/silica using the SILICOSTEEL process were incorporated into a RTP thermal processing apparatus of the preferred embodiment, the semiconductor substrates processed in the RTP apparatus had lower iron contamination than those processed in an apparatus without silicon coated parts.

In the embodiment of the invention in which the process chamber or parts associated therewith are formed from aluminum or an aluminum alloy, the silicon or silica-containing layer preferably is applied using a CVD process conducted at temperatures in the range of about 200°C to 600°C. The silica-containing coating is applied to the aluminum to a thickness of at least about 1000Å (100nm). The corrosion resistivity to steam or thermal process gases may be improved by more than a factor of 10 when an $SiO_2$-coating is applied.

Tests were conducted to investigate whether and to what extent a silicon or silica-containing coating on stainless steel would reduce corrosion etching weight loss, and thus the likely contamination of semiconductor substrates. Stainless steel coupons of various grades, 316L, 317LM and 316L-SCQ, were prepared. Table I shows the typical compositions for these grades of stainless steel.

Table II shows the results of experiments to study the corrosion rate as a function of the substrate material, silicon coating thickness, treatments and steel surface finish. Several samples of 316L stainless steel were electropolished. Two of these samples were also passivated for expected increased corrosion resistance. All of the stainless steel samples were immersed in an 18% hydrochloric acid solution for 24 hours to determine the corrosion rates with and without a silica-containing coating applied. The coated samples were then immersed in the hydrochloric acid solution for 24 hours to determine the corrosion rates. Additional details and the results of the tests are set forth in Table II below.

As can be seen from Table II, silica-coated 316L stainless steel samples exhibit improved corrosion resistance by a factor of 5 to 6 over uncoated steel of equivalent grade, whether electropolished only or also passivated. The corrosion rate, expressed in 100 times grams per hour per square centimeter of sample surface area, was assessed by measuring weight loss after the sample was immersed 24 hours in the 18% hydrochloric acid solution.

Table I: Percent (%) composition of typical austenitic stainless steels (the balance is Fe)

| Type | C | Mn | P | S | Si | Cr | Ni | Mo |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 316L | <0.003 | <2.0 | <0.045 | <0.03 | <1.0 | 16.0-18.0 | 10.0-14.0 | 2.0-3.0 |
| 316L-SCQ | <0.003 | <2.0 | <0.045 | 0.005-0.015 | <1.0 | 16.0-18.0 | 10.0-14.0 | 2.0-3.0 |
| 317LM | <0.003 | <2.0 | <0.045 | <0.03 | <1.0 | 18.0-20.0 | 12.0-16.0 | 4.0-4.5 |

Table II: Comparing Corrosion Rate as a Function of Substrate, Silicon Coating Thickness, Treatments and Surface Finish

| | Electropolished | Electropolished | Electropolished | Not Electropolished | Not Electropolished | Not Electropolished | Not Electropolished | Not Electropolished |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Passivated C#2 | Passivated N#5 | Not Passivated | Not Passivated | Not Passivated | 317LM | Not Passivated | Not Passivated |
| Base Metal | 316L | 316L | 316L | 316L-SCQ | 317LM | 316L | 316L | 316L |
| Surface Finish in micro-inch | 16μ" | 16μ" | 16μ" | 16μ | 16μ" | 16μ" | 63μ" | 16μ" |
| Corrosion Rate A w/o silicon coating | 0.2136 | 0.2056 | 0.2106 | 0.2222 | 0.0061 | 0.2252 | 0.1149 | 0.2252 |
| Silicon coating thickness | 2400Å | 2400Å | 2400Å | 2400Å | 2400Å | 2400Å | 2400Å | 4800Å |
| Corrosion Rate B (Coating applied at 400°C) | 0.0837 | 0.1708 | NA | 0.0006 | 0.0021 | 0.1745 | 0.1921 | 0.1553 |
| Corrosion Rate C (Coating applied at 345°C) | 0.0402 | 0.0401 | 0.0353 | 0.0004 | 0.0011 | NA | 0.1149 | NA |
| Improvement Rate (A/C) | 5.3 | 5.1 | 6.0 | 517 | 5.6 | – | 1.0 | – |
| Improvement C/C-316L-SCQ | 93 | 93 | 82 | 1 | 2.5 | – | 2.7 | – |

From Table II, it is seen that in these corrosion tests the improvement between the coated and uncoated stainless steel samples is significant, and that corrosion resistance can be improved by more than a factor of 100. The results also show that the surface finish significantly influences the corrosion resistance. For RTP applications, the surface finish before coating should be better than about 60 micro-inch, preferably better than 25 micro-inch, and most preferably in the range between 1 and 20 micro-inch. Taking into account the costs for preparing a high quality surface finish, sufficiently good results are achieved with 16 micro-inch. However, if the requirements of Fe or FeO contamination levels become more exacting in the future, a higher surface finish quality may become necessary.

Further, if the reactive gas for processing the semiconductor substrate comprises chlorine, then the test results show that preferably steel with a higher Mo concentration, like 317LM, may be selected for forming the metal elements to be coated. A non-coated 317LM stainless steel had the best corrosion resistivity of all non-coated steels, with the non-coated 316L-SCQ stainless steel having a rate similar to that of ordinary 316L stainless steel. However, because the 316L-SCQ surface has lower surface contaminants, after coating, it had a higher corrosion resistivity against corrosion by HCl than the other samples. The silicon or silica-containing coating is influenced by surface impurities such as Na and K, which are lower for the 316L-SCQ due to its VIM-VAR processing. Special steel with a higher Mo concentration (such as above 3% like 317LM), may also undergo the VIM-VAR processing, and this may additionally increase the corrosion resistivity against HCl.

In addition, it was demonstrated that a 2400Å coating offers as good or better corrosion resistance as does a 4800Å coating, and applying the coating at 345AC shows some improvement over 400AC, although both coating thicknesses and both application temperatures have successfully reduced corrosion.

An additional experiment was conducted to compare the corrosion-resistant effectiveness of the stainless steel surface with and without a silicon or silica-containing coating layer (at 400°C). Stainless steel test coupons were submerged in hot (95°C) deionized (DI) water and

held in the water for from 450 to 500 hours. Then, the amount of iron leached into the water was measured using a microsample x-ray analysis (MXA). The measured parts per billion of iron (Fe) in the water were:

| | |
|---|---|
| 316L without treatment: | 5.1 PPB |
| 316L with silica-coating | 4.0 PPB |
| 316L-SCQ with silica-coating | 0.9 PPB |

Thus, the coated samples resisted emitting Fe particles and demonstrated greater corrosion resistance than the uncoated samples.

While the invention has been described by way of examples and in terms of several preferred embodiments, the invention should not be limited to the disclosed embodiments. On the contrary, applicants intend to cover various modifications and similar arrangements, including modifications resulting from combinations of the features described above, all within the spirit and scope of their invention as claimed in the following claims.

WE CLAIM:

1. An apparatus for thermal processing a semiconductor substrate, comprising:

a reaction chamber for processing the substrate with a reactive gas when the substrate is held within the chamber, with at least one element constructed of a metal forming at least a part of or associated with said chamber and adapted for contacting the reactive gas introduced into the chamber, wherein at least a portion of said element that is adapted for contacting the reactive gas is coated with a silicon or silica-containing layer.

2. The apparatus of claim 1, wherein the at least one element constructed of metal is constructed of stainless steel, aluminum or aluminum alloy.

3. The apparatus of claim 1, wherein the reaction chamber has an inlet adapted for introducing reactive gas into the chamber, and wherein the at least one element is a flange that is attached to said chamber at said inlet, and said flange is constructed of a metal, and at least the portion of said flange adapted for contacting the reactive gas is coated with the silicon or silica-containing layer.

4. The apparatus of claim 1, wherein the reaction chamber has an outlet adapted for exhausting reactive gas from the chamber, and wherein the at least one element is a flange that is attached to said chamber at said outlet, and said flange is constructed of a metal, and at least the portion of said flange adapted for contacting the reactive gas is coated with the silicon or silica-containing layer.

5. The apparatus of claim 1, wherein the reaction chamber has an inlet adapted for introducing reactive gas into the chamber and an outlet adapted for exhausting reactive gas from the chamber, and wherein the at least one element is a nitrogen curtain flange that is attached to said chamber at said inlet or said outlet, and said nitrogen curtain flange is constructed of a metal, and at least the portion of said flange adapted for contacting the reactive gas is coated with the silicon or silica-containing layer.

6. The apparatus of claim 1, wherein the reaction chamber has an inlet adapted for introducing reactive gas into the chamber and an outlet adapted for exhausting reactive gas from

the chamber, and wherein one or more tubes are associated with the inlet, and wherein said tubes are constructed of a metal, and at least the portion of said tubes adapted for contacting the reactive gases is coated with the silicon or silica-containing layer.

7. The apparatus of claim 3 wherein the flange is constructed of stainless steel.

8. The apparatus of claim 4, wherein the flange is constructed of stainless steel.

9. The apparatus of claim 5, wherein the nitrogen curtain flange is constructed of stainless steel.

10. The apparatus of claim 6, wherein the one or more tubes are constructed of stainless steel.

11. The apparatus of claim 2, wherein the silicon or silica-containing layer is applied to the stainless steel to a coating thickness in the range of about 1200 Å to about 4800 Å.

12. The apparatus of claim 11, wherein the silicon or silica-containing layer is applied to the stainless steel with a chemical vapor deposition (CVD) process at a temperature in the range of 300°C to 400°C.

13. The apparatus of claim 2, wherein the silicon or silica-containing layer is applied to the aluminum with a chemical vapor deposition (CVD) process at a temperature in the range of 200□C to 600□C.

14. The apparatus of claim 1, wherein the reactive gas comprises a single gas or a mixture of gases selected from the group consisting of oxygen, hydrogen, nitrogen, $NH_3$, $N_2O$, NO, argon, chlorine containing gases, oxygen containing gases, nitrogen containing gases, hydrocarbon compounds, metal-organic compounds, radicals, water vapor and steam.

15. The apparatus of claim 1, wherein the at least one element constructed of a metal forming a part of or associated with said chamber has surfaces adapted for contacting the reactive gas introduced into the chamber, and all of said surfaces are coated with a silicon or silica-containing layer

16. A method for reducing metal contamination on surfaces of a semiconductor substrate when said substrates are thermal processed, comprising the steps of:

providing a reaction chamber with at least one element constructed of a metal forming at least a part of or associated with said chamber and adapted for contacting a reactive gas introduced into the chamber, wherein at least a portion of said element that is adapted for contacting the reactive gas is coated with a silicon or silica-containing layer;

inserting the semiconductor substrate into the chamber;

introducing reactive gases into the chamber; and

heating the semiconductor substrate as it is held within the chamber.

17. The method of claim 16, wherein the at least one element constructed of metal is constructed of stainless steel, aluminum or an aluminum alloy.

18. The method of claim 16, wherein the reaction chamber has an inlet adapted for introducing reactive gas into the chamber, and wherein the at least one element is a flange that is attached to said chamber at said inlet, and said flange is constructed of a metal, and at least the portion of said flange adapted for contacting the reactive gas is coated with the silicon or silica-containing layer.

19. The method of claim 16, wherein the reaction chamber has an outlet adapted for exhausting reactive gas from the chamber, and wherein the at least one element is a flange that is attached to said chamber at said outlet, and said flange is constructed of a metal, and at least the portion of said flange adapted for contacting the reactive gas is coated with the silicon or silica-containing layer.

20. The method of claim 16, wherein the reaction chamber has an inlet adapted for introducing reactive gas into the chamber and an outlet adapted for exhausting reactive gas from the chamber, and wherein the at least one element is a nitrogen curtain flange that is attached to said chamber at said inlet or said outlet, and said nitrogen curtain flange is constructed of a metal, and at least the portion of said flange adapted for contacting the reactive gas is coated with the silicon or silica-containing layer.

21. The method of claim 16, wherein the reaction chamber has an inlet adapted for introducing reactive gas into the chamber and an outlet adapted for exhausting reactive gas from

the chamber, and wherein one or more tubes are associated with the inlet, and wherein said tubes are constructed of a metal, and at least the portion of said tubes adapted for contacting the reactive gases is coated with the silicon or silica-containing layer.

22. The method of claim 18 wherein the flange is constructed of stainless steel.

23. The method of claim 19, wherein the flange is constructed of stainless steel.

24. The method of claim 20, wherein the nitrogen curtain flange is constructed of stainless steel.

25. The method of claim 21, wherein the one or more tubes are constructed of stainless steel.

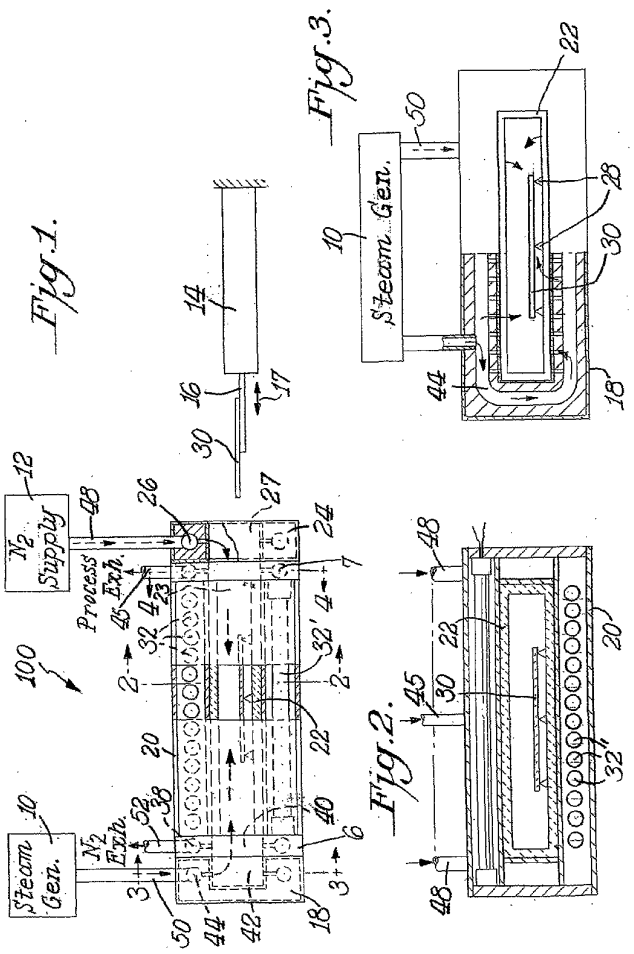
26. The method of claim 17, wherein the silicon or silica-containing layer is applied to the stainless steel to a coating thickness in the range of about 1200 Å to about 4800 Å.

27. The method of claim 17, wherein the silicon or silica-containing layer is applied to the stainless steel with a chemical vapor deposition (CVD) process at a temperature in the range of 300°C to 400°C.

28. The method of claim 17, wherein the silicon or silica-containing layer is applied to the aluminum with a chemical vapor deposition (CVD) process at a temperature in the range of 200°C to 600°C.

29. The method of claim 16, wherein the reactive gas comprises a single gas or a mixture of gases selected from the group consisting of oxygen, hydrogen, nitrogen, $NH_3$, $N_2O$, NO, chlorine containing gases, oxygen containing gases, nitrogen containing gases, hydrocarbon compounds, metal-organic compounds, radicals, water vapor and steam.

30. The method of claim 16, wherein the at least one element constructed of a metal forming a part of or associated with said chamber has surfaces that are adapted for contacting the reactive gas, and all of said surfaces are coated with a silicon or silica-containing layer



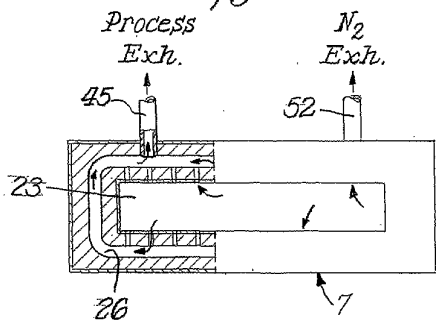







SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

Fig. 4.



【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
21 March 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/23594 A3

(51) International Patent Classification⁷: H01L 21/00, C23C 16/44, 14/22, C30B 33/02

(21) International Application Number: PCT/EP01/09969

(22) International Filing Date: 30 August 2001 (30.08.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/663,946 15 September 2000 (15.09.2000) US

(71) Applicants: MATTSON THERMAL PRODUCTS GMBH [DE/DE]; Daimlerstrasse 10, 89160 Darmstadt (DE). MATTSON THERMAL PRODUCTS, INC. [US/US]; 4425 Fortran Drive, San Jose, CA 95134-2300 (US).

(72) Inventors: ROTERS, Georg; Weseler Strasse 37, 48249 Dülmen (DE). DIETZ, Christoph; Ubrenmachergasse 9, 89077 Ulm (DE). CONOR, O'Carrol; 134 Carroll St. 303, Sunnyvale, CA 94086 (US). STROD, Arieh; 10462 Scenic Cir., Cupertino, CA 95014 (US). TAOKA, James; 4950 Zeppelin Ct., San Jose, CA 95111 (US). ZERNICKEL, Dieter; Römerstrasse 21, D-73340 Amstetten (DE).

(81) Designated States *(national)*: JP, KR, SG.

(84) Designated States *(regional)*: European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Published:
— *with international search report*
— *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments*

(88) Date of publication of the international search report:
6 June 2002

*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

(54) Title: APPARATUS AND METHOD FOR REDUCING CONTAMINATION ON THERMALLY PROCESSED SEMICONDUCTOR SUBSTRATES

(57) Abstract: In an apparatus and a method for thermal processing semiconductor substrates, such as semiconductor wafers, a reaction chamber for processing each substrate with a reactive gas when the substrate is held within the chamber is provided. At least one element forming part of the chamber or associated with the chamber, and which will contact the reactive gas(es) used for thermal processing, is constructed of a metal that is coated with a silicon or silica-containing layer. The primary silicon or silica-coated metals used are stainless steel or aluminum or an aluminum alloy. It has been found particularly advantageous to coat stainless steel reaction chamber inlet and exhaust flanges and associated tubing with the silicon or silica-containing layer to a coating thickness greater than about 1000Å, and preferably in the range of 1200Å to 4800Å, using a chemical vapor deposition (CVD) process at a temperature in the range of 300-400°C for stainless steel and 200-600° for aluminum. The use of silicon- or silica-coated stainless steel reduces metal corrosion that could occur when the flanges and tubing contact reactive gases, such as steam, and also thereby reduces or eliminates contamination, such as iron and iron oxide contamination, on the semiconductor substrates thermally processed with the reaction gases within the reaction chamber.

WO 02/23594 A3

【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern ial Application No
PCT/EP 01/09969

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01L21/00 C23C16/44 C23C14/22 C30B33/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C23C H01L C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br><br>Y | US 5 654 043 A (SHAO JIQUN ET AL)<br>5 August 1997 (1997-08-05)<br><br>column 3, line 47-51; figure 2A<br><br>column 4, line 45-47<br>column 5, line 12-16<br>--- | 1-3,6,<br>14-18,<br>21,29,30<br>12,13,<br>27,28 |
| X | US 5 647 953 A (HARSHBARGER WILLIAM ET AL) 15 July 1997 (1997-07-15)<br>column 5, line 12-22<br>column 5, line 50 -column 6, line 5<br>--- | 1,2,11,<br>14,15 |
| X | US 5 972 114 A (TACHIBANA MITSUHIRO ET AL) 26 October 1999 (1999-10-26)<br>column 4; figures 1,2<br>column 7, line 34-46<br>---<br>-/-- | 1,2,16,<br>17 |

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 19 March 2002 | 26/03/2002 |

| Name and mailing address of the ISA | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Castagné, C |

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna[illegible]al Application No
PCT/EP 01/09969

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | EP 0 387 656 A (FUJITSU LTD)<br>19 September 1990 (1990-09-19)<br>column 3, line 50 -column 4, line 3 | 12,13,<br>27,28 |
| A | US 5 599 732 A (RAZEGHI MANIJEH)<br>4 February 1997 (1997-02-04)<br>abstract | 1-30 |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...rmation on patent family members

Interna...nal Application No
PCT/EP 01/09969

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|---|---|---|---|---|---|
| US 5654043 | A | 05-08-1997 | CN | 1193555 A ,B | 23-09-1998 |
| | | | EP | 0838840 A2 | 29-04-1998 |
| | | | JP | 10121240 A | 12-05-1998 |
| | | | US | 5911832 A | 15-06-1999 |
| US 5647953 | A | 15-07-1997 | WO | 9723663 A1 | 03-07-1997 |
| US 5972114 | A | 26-10-1999 | JP | 8246154 A | 24-09-1996 |
| | | | TW | 396211 B | 01-07-2000 |
| EP 0387656 | A | 19-09-1990 | JP | 2240267 A | 25-09-1990 |
| | | | JP | 2708533 B2 | 04-02-1998 |
| | | | DE | 69004715 D1 | 05-01-1994 |
| | | | EP | 0387656 A1 | 19-09-1990 |
| | | | KR | 9411741 B1 | 23-12-1994 |
| | | | US | 5041311 A | 20-08-1991 |
| US 5599732 | A | 04-02-1997 | NONE | | |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(72)発明者 ゲオルク ロータース
ドイツ連邦共和国 デュルメン ヴェーゼラー シュトラーセ ３７
(72)発明者 クリストフ ディーツ
ドイツ連邦共和国 ウルム ウーレンマッハーガッセ ９
(72)発明者 オキャロル コーナー
アメリカ合衆国 カリフォルニア サニーヴェイル キャロル ストリート ３０３ １３４
(72)発明者 アリ ストロード
アメリカ合衆国 カリフォルニア クーパーティーノ シーニック サーカス １０４６２
(72)発明者 ジェイムズ タオカ
アメリカ合衆国 カリフォルニア サン ノゼ ツェッペリン コート ４９５０
(72)発明者 ディーター ツェルニッケル
ドイツ連邦共和国 アムステッテン レーマーシュトラーセ ２１

Ｆターム(参考) 4K030 BA29 BA44 CA04 CA12 DA06 JA01 JA10 KA08 KA46 KA47
5F045 BB14 DP02 EB03 EC05 EC08