

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5638238号  
(P5638238)

(45) 発行日 平成26年12月10日(2014.12.10)

(24) 登録日 平成26年10月31日(2014.10.31)

(51) Int. Cl. F I  
 HO 1 L 21/205 (2006.01) HO 1 L 21/205  
 C 2 3 C 16/24 (2006.01) C 2 3 C 16/24  
 HO 1 L 21/302 (2006.01) HO 1 L 21/302 2 O 1 A

請求項の数 24 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2009-502775 (P2009-502775)	(73) 特許権者	000219967
(86) (22) 出願日	平成19年1月30日(2007.1.30)		東京エレクトロン株式会社
(65) 公表番号	特表2009-532860 (P2009-532860A)		東京都港区赤坂五丁目3番1号
(43) 公表日	平成21年9月10日(2009.9.10)	(74) 代理人	100107766
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/002373		弁理士 伊東 忠重
(87) 国際公開番号	W02007/126460	(74) 代理人	100070150
(87) 国際公開日	平成19年11月8日(2007.11.8)		弁理士 伊東 忠彦
審査請求日	平成22年1月26日(2010.1.26)	(74) 代理人	100091214
審査番号	不服2013-24035 (P2013-24035/J1)		弁理士 大貫 進介
審査請求日	平成25年12月6日(2013.12.6)	(72) 発明者	ディップ, アンソニー
(31) 優先権主張番号	11/393, 736		アメリカ合衆国 テキサス州 78612
(32) 優先日	平成18年3月31日(2006.3.31)		, シーダー・クリーク, ペコス・ストリート 147
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素及び水素を使用する順次の酸化物の取り除き

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基体を加工するための方法であって、

プロセス・チャンバーにおいて基体を提供すること、前記基体がそれに形成された酸化物の層を有すること、並びに、

部分的に前記基体から前記酸化物の層を取り除くためにF<sub>2</sub>を具備する第一のエッチング・ガスの流動へ400 以下のものである第一の基体温度において前記基体を露出させること、

前記第一の基体温度から900 未満のものである第二の基体温度まで前記基体の温度を上昇させること、及び

さらに水素アニールにおいて前記酸化物の層及び前記基体に残留するいずれのFを含む不純物をも取り除くためにH<sub>2</sub>を具備する第二のエッチング・ガスの流動へ前記第二の基体温度において前記基体を露出させること

を具備する、順次の酸化物の取り除きのプロセスを行うことを具備すると共に、

F<sub>2</sub>を具備する前記第一のエッチング・ガスの流動は、部分的に前記基体から前記酸化物の層を取り除くことに追加して、残留する酸化物の層を変更すると共に、それによってH<sub>2</sub>を具備すると共にF<sub>2</sub>を具備するものではない前記第二のエッチング・ガスによる前記残留する酸化物の層のさらなる取り除きを容易にする、方法。

## 【請求項 2】

請求項 1 に従った方法において、  
前記第一の基体温度は、200 及び 400 の間におけるものである、  
方法。

## 【請求項 3】

請求項 2 に従った方法において、  
前記第一の基体温度は、200 及び 400 の間におけるものである、  
方法。

## 【請求項 4】

請求項 1 に従った方法において、  
前記第二の基体温度は、少なくとも 200 及び 900 未満である、  
方法。

10

## 【請求項 5】

請求項 4 に従った方法において、  
前記第二の基体温度は、少なくとも 800 及び 900 未満である、  
方法。

## 【請求項 6】

請求項 1 に従った方法において、  
前記第一の基体温度は、200 及び 400 の間におけるものであると共に、  
前記第二の基体温度は、少なくとも 800 及び 900 未満である、  
方法。

20

## 【請求項 7】

請求項 1 に従った方法において、  
前記第一のエッチング・ガスは、 $F_2$  及び  $N_2$ 、Ar、He、Ne、Kr、若しくは Xe、又はそれらの二つの若しくはより多いものの組み合わせを含有する不活性なガスを具備する、  
方法。

## 【請求項 8】

請求項 7 に従った方法において、  
上記の第一のエッチング・ガスは、前記エッチング・ガスの残余のものが  $N_2$  であることを備えたおおよそ 3% - 20% の  $F_2$  を具備する、  
方法。

30

## 【請求項 9】

請求項 1 に従った方法において、  
前記第一のエッチング・ガスは、 $F_2$  及び  $H_2$ 、H、又は  $NH_3$  を含有する還元するガスを具備する、  
方法。

## 【請求項 10】

請求項 1 に従った方法において、  
前記第一の基体温度において前記基体を露出させるステップ及び前記第二の基体温度において前記基体を露出させるステップは、0.1 トール ( $1.33 \times 10$  パスカル) 及び 100 トール ( $1.33 \times 10^4$  パスカル) の間におけるプロセス・チャンバーの圧力で行われる、  
方法。

40

## 【請求項 11】

請求項 1 に従った方法であって、  
さらに、  
前記順次の酸化物の取り除きのプロセスの後に続く、前記基体にフィルムを形成すること  
を具備する、

50

方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 1 に従った方法において、

前記順次の酸化物の取り除きのプロセス及び前記形成することは、周囲の空気へ前記基体を露出させることなしに同じプロセス・チャンバーにおいて行われる、

方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 1 に従った方法において、

前記形成することは、Si を含有するフィルムを堆積させるために Si を含有するガスへ前記基体を露出させることを具備する、

10

方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 3 に従った方法において、

前記 Si を含有するフィルムは、ポリ Si、非晶質の Si、エピタキシャル Si、又は Si Ge を具備する、

方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 3 に従った方法において、

前記 Si を含有するガスは、 $SiH_4$ 、 $SiCl_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $SiH_2Cl_2$ 、若しくは  $Si_2Cl_6$ 、又はそれらの二つの若しくはより多いものの組み合わせを具備する、

20

方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 1 に従った方法において、

前記形成することは、(1)  $SiH_4$ 、 $SiCl_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $SiH_2Cl_2$ 、若しくは  $Si_2Cl_6$ 、又はそれらの二つの若しくはより多いものの組み合わせを含有する、Si を含有するガス、及び、(2)  $GeH_4$  若しくは  $GeCl_4$ 、又はそれらの組み合わせを含有する、ゲルマニウムを含有するガスへ前記基体を露出させることを具備する、

方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 1 に従った方法において、

前記フィルムは、Ge のフィルム又は高い k のフィルムを具備する、

方法。

30

【請求項 1 8】

請求項 1 7 に従った方法において、

前記フィルムは、 $Ta_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $HfSiO_x$ 、 $HfO_2$ 、 $HfSiO_xN_y$ 、 $ZrO_2$ 、 $ZrSiO_x$ 、 $TaSiO_x$ 、 $ZrSiO_xN_y$ 、 $SrO_x$ 、 $SrSiO_x$ 、 $LaO_x$ 、 $LaSiO_x$ 、 $YO_x$ 、若しくは  $YSiO_x$ 、又はそれらの二つの若しくはより多いものの組み合わせを具備する高い k のフィルムを具備する、

方法。

40

【請求項 1 9】

請求項 1 1 に従った方法において、

前記フィルムは、選択的に前記基体の Si を含有する表面に形成される、

方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 1 に従った方法において、

前記フィルムは、Si Ge の基体に形成された引っ張られた Si フィルムである、

方法。

【請求項 2 1】

50

Siの基体を加工するための方法であって、

プロセス・チャンバーにおいてSiの基体を提供すること、前記Siの基体がそれに形成された酸化物の層を有すること、

部分的に前記Siの基体から前記酸化物の層を取り除くために20及び400の間における第一の基体温度においてF<sub>2</sub>を具備する第一のエッチング・ガスの流動へ前記Siの基体を露出させること、

前記第一の基体温度から900と比べてより低い第二の基体温度まで前記基体の温度を上昇させること、及び

さらに水素アニールにおいて前記酸化物の層及び前記基体に残留するいずれのFを含有する不純物をも取り除くためにH<sub>2</sub>を具備する第二のエッチング・ガスの流動へ前記第二の基体温度において前記基体を露出させること

を具備する、順次の酸化物の取り除きのプロセスを行うこと、並びに

前記順次の酸化物の取り除きのプロセスの後に続く、前記Siの基体にエピタキシャルSiフィルムを形成すること

を具備すると共に、

F<sub>2</sub>を具備する前記第一のエッチング・ガスの流動は、部分的に前記基体から前記酸化物の層を取り除くことに追加して、残留する酸化物の層を変更すると共に、それによってH<sub>2</sub>を具備すると共にF<sub>2</sub>を具備するものではない前記第二のエッチング・ガスによる前記残留する酸化物の層のさらなる取り除きを容易にする、

方法。

#### 【請求項22】

請求項21の方法であって、

さらに、上記の提供するステップに先行する前記基体のH<sub>2</sub>O：HFクリーニングを行うことを具備する、

方法。

#### 【請求項23】

請求項22の方法において、

前記第一のエッチング・ガスは、1トール(1.33×10<sup>2</sup>パスカル)のプロセス・チャンバーの圧力において8slmのN<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>における1slmの20%のF<sub>2</sub>を含有すると共に、

前記第一の基体温度は、300である、

方法。

#### 【請求項24】

請求項23の方法において、

前記第二の基体温度は、850である、

方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【技術分野】

##### 【0001】

本発明は、半導体プロセッシングに、及び、より詳しくは、基体からの酸化物の取り除き及び基体におけるフィルムのその後の形成についての低い温度のプロセスに係る。

##### 【背景技術】

##### 【0002】

ケイ素(Si)を含有するフィルムは、半導体産業における用途の幅広い様々なものに使用される。Siを含有するフィルムは、エピタキシャルSi、多結晶質のSi(ポリSi)、非晶質のSi、エピタキシャルケイ素ゲルマニウム(SiGe)、ケイ素ゲルマニウムの炭化物(SiGeC)、ケイ素の炭化物(SiC)、ケイ素の窒化物(SiN)、ケイ素の炭窒化物(SiCN)、及びケイ素の炭酸化物(SiCO)のようなフィルムを含む。回路の幾何学的配置が、今までのより小さい特徴のサイズまで縮む際に、より低い加工する温度は、例えば、半導体デバイスへの新しい材料の導入及び/又はソース及びド

10

20

30

40

50

レイン領域における浅いインプラントについての熱的な予算の低減の理由のために、好適なものである。その上、Siを含有するフィルムの非選択的な（総括的な）及び選択的な堆積が、将来のデバイスに必要とされることになることは、明白なことである。

【0003】

エピタキシャルSi堆積は、バルクのSiの結晶格子が、バルクより他の異なるドーピングレベルを有することがある新しいSiを含有するフィルムの成長を通じて拡張されるプロセスである。ターゲットのエピタキシャルフィルムの厚さ及び抵抗率のパラメータを調和させることは、デバイスを機能させる性質のその後の製作に重要なことである。Siの基体に、Siを含有するフィルム、例、エピタキシャルSi又はエピタキシャルSiGeフィルムを堆積させることに先立ち、高い質のエピタキシャルフィルムを堆積させるための適切な開始する成長の表面（即ち、シード層）を調製する為に、基体の表面から在来の酸化物の層を取り除くことは、要求されたことであることがある。在来の酸化物の層は、それが、少数のものから数個のオングストローム（ $1 = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$ ）の厚さまでのものであることがあるが、例えば、室温及び大気の圧力においてさえも、酸素を含有する環境（例、空気）へ露出されたとき、クリーンなSiの表面に簡単に形成する。基体が、基体にSiを含有するフィルムを堆積させることに先立ちクリーニングされないものである、即ち、全ての酸素及び他の汚染物質が、基体の表面から適切に取り除かれてきたものではない、とすれば、そのときには、基体にその後堆積させられたSiを含有するフィルムは、エピタキシャルに成長するものではないことがあると共にフィルムを通じた高い漏洩電流に至ると共にマイクロエレクトリックデバイスが最適に行うものではないことを引き起こすことができる欠陥を含有することがある。

【0004】

類似して、ポリSiフィルムは、電気的な接触を形成するためにポリSiフィルムに直接的に堆積させられることができる。しかしながら、他のプロセッシングが、典型的には、ポリSi堆積ステップの間で起こるという理由のために、基体（ウェハ）は、堆積ステップの間におけるプロセッシング・システムから取り除かれることができるが、その場合においては、在来の酸化物の層が、基体に形成するものである。在来の酸化物の層が、ポリSiフィルムを堆積させることに先立ち取り除かれられないものであるとすれば、結果として生じる接触は、高い電気的な抵抗及び/又は他の望ましくない性質を有することができる。

【0005】

例えば、基体に高い誘電定数（比誘電率）（高いk）のフィルムを堆積させることに先立ち、基体から在来の酸化物の層を取り除くことは、また、必要なことであることがあるが、そこでは高いkのフィルムは、ゲートスタックの部分である。高いkのフィルムの例は、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{HfSiO}_x$ 、 $\text{HfSiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZrSiO}_x$ 、及び $\text{ZrSiO}_x\text{N}_y$ を含む。酸化物の層の存在は、酸化物の層が、正常には、高いkのフィルムと比べてより低い誘電の定数を有するので、ゲートスタックの有効な誘電の定数を低減することができる。このように、より高い誘電の定数及び全体的な誘電の定数にわたるより高いレベルのコントロールは、酸化物の層が、高いkのフィルムを堆積させることの前に、有効に取り除かれるとすれば、達成されることである。

【0006】

伝統的には、水素雰囲気における900度での又はそれより上の高い温度のアニーリングは、基体から在来の酸化物の層を取り除くと共に堆積プロセスに先立ち他の不純物の基体をクリーニングするための（鉛直の）バッチ・プロセッシング・システムにおいて使用されてきたものである。しかしながら、このような高い温度のプロセスは、多数の進歩させられたプロセスについての現行の又は将来の熱的な予算の必要性を満たすものではないが、それは、デバイスを製造するプロセス・フローへのそれらの統合を予防することができる。例えば、現行のゲートの長さ及び現代的なマイクロエレクトリック構造は、低減された熱的な予算へデバイスを限定する。

【0007】

プラズマ・プロセッシングは、加工する間における基体温度の低下させることを許容するために見出されてきたものであると共に、このように水素雰囲気における高い温度のアニーリングに対する代替物を提示する。しかしながら、プラズマ源への基体の露出は、基体とのプラズマにおける励起された種の相互作用の結果として基体を損傷させることができる。別の酸化物の取り除きの方法は、水素のフッ化物 (hydrogen fluoride) (HF) に基礎がおかれるが、しかし、HFの使用は、基体の不完全な酸化物の取り除き及び所望されない腐食並びに基体における様々なフィルムに帰着することができる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

10

当該発明の実施形態は、基体から酸化物の層を取り除くことと関連させられた上に記載された問題と取り組む。当該発明の実施形態は、基体への損傷を最小にする一方で、相対的に低い基体温度における基体からの酸化物の層の有効な取り除きのための方法を提供する。低い基体温度は、デバイスを製造するスキームへの酸化物の取り除きのプロセスを統合することに必要とされた柔軟性を提供する。当該発明の実施形態に従って、低い基体温度において基体から酸化物の層を取り除くと共にその後基体に低い欠陥のフィルムを堆積させるための方法は、提供される。

【課題を解決するための手段】

【0009】

20

当該発明の実施形態に従って、当該方法は、プロセッシング・システムのプロセス・チャンパーにおいて基体を提供することを含むが、そこでは、基体は、それに形成された酸化物の層を有すると共に、当該方法は、順次の酸化物の取り除きのプロセスを行うことを含む。順次の酸化物の取り除きのプロセスは、基体から酸化物の層を部分的に取り除くために第一の基体温度において  $F_2$  を含有する第一のエッチング・ガスへ基体を露出させることを含む。その後で、基体は、第一の基体温度から第二の基体温度まで加熱されると共に、基体は、基体から酸化物の層をさらに取り除くために  $H_2$  を含有する第二のプロセス・ガスへ露出させられる。

【0010】

30

当該発明の実施形態に従って、基体は、Si、SiGe、Ge、ガラスの基体、LCDの基体、又は化合物半導体の基体を含むことができる。堆積させられたフィルムは、Si、若しくは、SiGe、Geのような、Siを含有するフィルム、又は、 $Ta_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $HfSiO_x$ 、 $HfO_2$ 、 $HfSiO_xN_y$ 、 $ZrO_2$ 、 $ZrSiO_x$ 、 $TaSiO_x$ 、 $ZrSiO_xN_y$ 、 $SrO_x$ 、 $SrSiO_x$ 、 $LaO_x$ 、 $LaSiO_x$ 、 $YO_x$ 、若しくは  $YSiO_x$  のような、高いkの誘電性のフィルムであることができる。当該発明の実施形態に従って、Siの基体及びSiのフィルムは、エピタキシャルSiであることができる。当該発明の別の実施形態に従って、Siの基体及びSiのフィルムは、ポリSiであることができる。

【0011】

40

当該発明の実施形態に従って、当該方法は、プロセッシング・システムのプロセス・チャンパーにおいてSiの基体を提供することを含むが、Siの基体は、それに形成された酸化物の層を有するものであると共に、当該方法は、順次の酸化物の取り除きのプロセスを行うことを含む。順次の酸化物の取り除きのプロセスは、Siの基体から酸化物の層を部分的に取り除くために約20及び約400の間における第一の基体温度において  $F_2$  を含有するエッチング・ガスへSiの基体を露出させることを含む。その後で、基体は、第一の基体温度から900と比べてより低い第二の基体温度まで加熱されると共に、基体は、基体から酸化物の層をさらに取り除くために  $H_2$  を含有する第二のエッチング・ガスへ露出される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の実施形態の特徴、利点、並びに、技術的な及び産業上の意義は、付随する図面

50

と関連して考慮されたとき、好適な実施形態の後に続く詳細な記述を読むことによって、より良好に理解されると思われるが、それらにおいて：

【0013】

図1は、当該発明の実施形態に従って基体を加工するために構成されたバッチ・プロセッシング・システムの単純化されたブロック図を図解する；

【0014】

図2Aは、当該発明の実施形態に従った基体からの酸化物の取り除きについてのフロー図を図解する；

【0015】

図2Bは、当該発明の実施形態に従った、基体からの酸化物の取り除き及び基体へのフィルムその後の堆積についての加工する時間の関数としての基体の温度における変動を図解する；

【0016】

図3A - 3Cは、当該発明の実施形態に従った酸化物の取り除き有り及び無しでSiの基体へと堆積させられたSiフィルムの二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectroscopy) (SIMS) の深度プロフィールを図解する；並びに、

【0017】

図4A - 4Dは、当該発明の実施形態に従った、パターニングされた構造からの酸化物の取り除き及びパターニングされた構造へのフィルムのその後の堆積を概略的に図解する。

【0018】

当該発明の実施形態は、基体へとフィルムを堆積させることに先立ち基体からの在来の酸化物の取り除き (native oxide removal) (NOR) に使用されることがある。例えば、在来の酸化物の取り除きは、Siの基体におけるエピタキシャルSiフィルム、ポリSiフィルム、又は高いkのフィルムを形成することに先立ち、実行されることができる。当該発明の実施形態は、また、薄い化学的な酸化物のフィルムの成長のような、在来の酸化物以外のタイプの酸化物を取り除くために使用された、又は、例えば、基体に堆積させられることがある。

【0019】

後に続く記述において、用語、在来の酸化物の層及び酸化物の層、は、基体にフィルムを形成することのようなさらなるプロセッシングに先立ち基体から取り除かれるためのいずれの酸化物の層をも参照するために交換可能に使用される。Siの基体について、酸化物の層又は在来の酸化物の層は、例えば、SiO<sub>2</sub>の層又はSiO<sub>x</sub> (x < 2) の層であることができる。

【0020】

上に留意されたように、さらなるプロセッシングに先立ち基体から酸化物の層及び他の不純物を取り除くために900における又はそれより上の伝統的な高い温度の水素アニールは、ある一定のプロセスについての現行の又は将来の熱的な予算の必要性を満たすものではない；さらには、これらの水素アニールは、基体から酸化物の層を適度に取り除くために、非常に高い基体温度における長い露出時間、例えば、900における60分 (分) と同程度に長いもの、を要求することができる。酸化物の層を取り除くための低い温度のプロセス並びに低い熱的な予算及びより短い加工する時間を要求する進歩させられたデバイス・プロセスと適合性のものであるものは、必要とされる。

【0021】

この認識に基づいて、本発明は、低い温度の酸化物の取り除きのプロセスにおいてF<sub>2</sub>を含有するガスの使用を研究した。フッ素を含有するガスが、強烈なエッチ・プロセスにのみ適切なものであることが考えられた強烈なエッチ特性を有することは、知られる。例えば、NF<sub>3</sub>及びClF<sub>3</sub>は、チャンバーのクリーニング・プロセスにおいて使用されてきたものであるが、それにおいては、堆積させられた材料は、チャンバーの内部の表面から取り除かれる。さらに、米国特許第6,194,327号明細書は、厚い犠牲的な酸化

10

20

30

40

50

物の層の急速な熱的なエッチングのためにフッ素ガスの使用を開示する。しかしながら、このプロセスは、800 - 1200 の温度で行われるが、それは、上で議論された水素アニーリングでのもののように、いくつかの現行の及び将来の熱的な予算の要件については過剰に高いものである。その上、本発明者は、高い温度のフッ素エッチングが、過剰に強烈なものであると共に、下にある基体のエッチング及びその後のフィルムの堆積について望ましくない粗い基体の表面を形成することに帰着することができることを認識した。追加で、高い温度のフッ素エッチングは、プロセス・チューブ及び基体ホルダーのようなプロセス・チャンバーの構成成分を強烈にエッチングすることがある。

#### 【0022】

薄い酸化物の層をエッチングするためのF<sub>2</sub>を含有するガスの使用を研究する際に、本発明者は、同時係属する米国特許出願第11/206,056号(代理人整理番号TPS-017)において、約400又はより低いものの基体温度において適用されたF<sub>2</sub>を含有するガスが、H<sub>2</sub>O : HFの湿式のクリーン後に続くものであるが、厚さにおいて少数オングストローム、例えば、2 - 3オングストロームと同程度に薄いようなもの、であることができる薄い従来の酸化物についての受容可能なエッチング特性を提供することができることを発見した。上側の温度の限界についての一つの理由は、下にあるSiの基体が、基体温度が、約300でさえも、過剰に高いものであるとすれば、粗いものになるということである。しかしながら、この温度における粗くする効果は、いくつかの用途について受容可能なものであることがある。この効果は、(部分的には)上にある従来の酸化物の層と比較された下にあるSiの基体のより速いエッチング速度のおかげである。Si対酸化物のこのより速いエッチングは、TEOSガスからの堆積プロセスにおいてSiの基体に形成された酸化物の層をエッチングするとき、観察されてきたものである。200においては、(ポリ)Siのエッチ速度は、約2.5オングストローム/分であったと共に、酸化物のエッチ速度は、約0.07オングストローム/分であった。300においては、(ポリ)Siのエッチ速度は、約8オングストローム/分であったと共に、酸化物のエッチ速度は、約0.1オングストローム/分であった。

#### 【0023】

上に記載されたように、高い温度の水素アニール及び低い温度のF<sub>2</sub>エッチングは、基体から酸化物の層を取り除くために使用されたとき、各々、欠点を有する、即ち、水素アニールは、高い基体温度を利用すると共にF<sub>2</sub>ガスは、露出された構造を粗くすると共に破壊することさえもできる酸化物の層と比べてより速くSi及びSiNをエッチングすることができる。追加で、F<sub>2</sub>ガスが、酸化物の層を完全に取り除くことができるものではないことがあると共にFを含有する不純物が、F<sub>2</sub>露出の後に続くものであるが、しばしば、基体の表面に放置されることは、観察されてきたものである。

#### 【0024】

現行の発明の実施形態は、上に述べられた問題を低減する又は除去するために順次の酸化物の取り除きプロセスにおいてF<sub>2</sub>エッチング及び水素アニールを利用する。当該発明の一つの実施形態に従って、それにおいて酸化物の層を含有する基体は、基体から酸化物の層を部分的に取り除くためにF<sub>2</sub>を含有する第一のエッチング・ガスの流動に対して第一の基体温度において露出される。その後で、第一のエッチング・ガスの流動は、停止させられると共に、基体の温度は、第一の基体温度から第二の基体温度まで上昇させられる。次に、基体は、基体から酸化物の層をさらに取り除くために、H<sub>2</sub>を含有する第二のエッチング・ガスの流動に対して第二の温度において露出される。

#### 【0025】

F<sub>2</sub>を含有する第一のエッチング・ガスは、低い温度のプロセスにおいて酸化物の層を部分的に取り除くと共に900より下の基体温度でのその後の水素アニールにおいて基体における残留する酸化物の層及びいずれのFを含有する不純物の完全な取り除きを可能とする。酸化物の層を部分的に取り除くことに追加で、第一のエッチング・ガスが、酸化物の層を粗くする又は変更するが、それによって900より下の基体温度における第二のエッチング・ガスによる酸化物の層のさらなる取り除きを容易にするものであることは

10

20

30

40

50

、企図されたことである。一つの実施形態において、水素アニールは、900 より上の従来の温度、例えば、900 - 1100、で、しかし、例えば、15分と比べてより少ない、より好ましくは5分と比べてより少ない、短縮された時間の間隔の間に、されることができる。すなわち、熱的な予算が、温度及び時間の積分として決定される場合、低い温度のF<sub>2</sub>プロセスからの熱的な予算の節約は、より低い温度における簡潔なH<sub>2</sub>プロセスによってH<sub>2</sub>プロセスにおいて使用されることがある。当業者によって理解されるようなものであろうが、H<sub>2</sub>プロセスの温度及び時間は、全体的な熱的な予算及び/又は加工される材料の温度の限界に基づいて、変動することになる。現行の発明の二つのステップのエッチ・プロセスは、また、二つのエッチ・プロセスの一方のみが酸化物の層を取り除くために使用されるときに必要とされた露出時間と比較された際に、必要とされた合計の露出時間を低減することができる。一つの場合において、酸化物の層は、15分の間にH<sub>2</sub>を含有する第二のエッチング・ガスへ約800及び約850の間の第二の基体温度において基体を露出させることが後に続けられた、15 - 30分の間にF<sub>2</sub>を含有する第一のエッチング・ガスへ約200及び約300の間の基体温度において基体を露出させることによって十分に取り除かれることができる。比較のために、900の基体温度における60分の水素アニールは、F<sub>2</sub>を含有する第一のエッチング・ガスへの先行の低い温度の露出の不在において同じ酸化物の層を十分に取り除くことが要求されることがある。このように、当該発明の実施形態に記載された二つのステップのプロセスは、個々のエッチ・ステップの各々の欠点を低減することができる。

10

#### 【0026】

20

当該発明の実施形態は、酸化物の層の二つのステップの取り除きの後に続くものである、基体におけるフィルムの形成をさらに提供する。一つの実施形態において、フィルムは、デバイスを製造するためには十分に高いものである堆積速度を達成するために、及び、堆積させられたフィルムが、望まれた材料の性質を有することを保証するために、第一の基体温度と比べてより大きい、しかし、第二の基体温度と比べてより低い、第三の基体温度において基体に形成される。望まれた材料の性質は、例えば、結晶の(即ち、エピタキシャルの、多結晶質の、又は非晶質の)構造、及び元素の組成を含むことができる。さらには、第三の基体温度は、基体の露出されたSiを含有する表面における選択的なフィルムの堆積、又は全部の基体における非選択的な(総括的な)フィルムの堆積を提供するために選択されることができる。基体における新しい酸化物の層の形成を予防する為には、Siを含有するフィルムは、周囲の空気又は他の酸素を含有する外界へ基体を露出させることの無い酸化物の取り除きのステップを後に続くものであるが、基体に形成されることができる。当該発明の一つの実施形態に従って、酸化物の取り除きのステップ及びクリーンな基体におけるフィルムのその後の形成は、同じプロセッシング・システムにおいて、又は、複数のプロセッシング・システムを含有する単一のプロセッシング・ツールにおいて、行われることがある。これらの二つのアプローチは、フィルムの形成に先立ち空気へのクリーニングされた基体の露出を回避するが、それによって、新しい酸化物の層の形成無しに高い質の基体/フィルムの界面を形成するものである。

30

#### 【0027】

当該発明の徹底的な理解をすることを容易にする為に、及び説明の目的のために、バッチ・プロセッシング・システムの特定の幾何学的配置及び様々な構成要素の記述のような、具体的な詳細は、述べられる。しかしながら、当該発明が、いずれの方式でも限定するものではないこれらの具体的な詳細から逸脱する他の実施形態において実用化されることがあることは、理解されたことであるべきである。

40

#### 【0028】

図1は、当該発明の実施形態に従った基体を加工するために構成されたバッチ・プロセッシング・システムの単純化されたブロック図を図解する。バッチ・プロセッシング・システム1は、プロセス・チャンパー10並びに排出パイプ80へ接続された上側の末端23及び円筒形のマニホールド2の蓋27へ密閉して接合された下側の末端24を有するプロセス・チューブ25を含有する。排出パイプ80は、プロセッシング・システム1において予

50

め決定された大気のはたは大気のはり下の圧力を維持するために、プロセス・チューブ25から真空ポンピング・システム88へガスを排出する。(鉛直な区間でのそれぞれの水平な平面において)横並び様の様式において複数の基体(ウェハ)40を保持するための基体ホルダー35は、プロセス・チューブ25に置かれる。基体ホルダー35は、蓋27を貫通する回転するシャフト21に載せられると共にモーター28によって駆動されるターンテーブル26に住する。ターンテーブル26は、全体的な酸化物のエッチ均一性及び/又は堆積させられたフィルムの均一性を改善するために加工する間に回転させられることができる、又は、交替に、ターンテーブルは、加工する間に静止のものであることができる。蓋27は、プロセス・チューブ25の中に及びそのの外に基体ホルダー35を移すためのエレベーター22に載せられる。蓋27が、そのの最上の位置に位置決めされるとき、蓋27は、マニホールド2の開放の末端を閉じるために構成される。

10

## 【0029】

ガス送出システム97は、プロセス・チャンバー10へとガスを導入するために構成される。複数のガス供給ラインは、ガス供給ラインを通じてプロセス・チューブ25へと複数のガスを供給するためにマニホールド2のまわりに配置されることが出来る。単純さのために、複数のガス供給ラインの中で一つのガス供給ライン45のみは、図1に示される。ガス供給ライン45は、第一のガス源94へ接続される。一般には、第一のガス源94は、基体40を加工するためのガスを供給することができるが、 $F_2$ を含有する第一のエッチング・ガス、 $H_2$ を含有する第二のエッチング・ガス、及び基体40へとフィルムを形成するためのガス(例、 $Si$ を含有するフィルムを堆積させるための $Si$ を含有するガス)を含むものである。

20

## 【0030】

あるいは、又は追加で、ガスの一つのもの又はより多くのは、ガス供給ライン45によって第二のガス源96へ及びプロセス・チャンバー10へ動作可能につながる(遠隔の)プラズマ源95から供給されることが出来る。プラズマ励起されたガスは、ガス供給ライン45によってプロセス・チューブ25へと導入される。プラズマ源95は、例えば、マイクロ波プラズマ源、無線周波数(radio frequency)(RF)プラズマ源、又は光放射によって動力が供給されたプラズマ源であることができる。マイクロ波プラズマ源の場合には、マイクロ波パワーは、約500ワット(W)及び約5,000Wの間にあることができる。使用されることが出来るであろうマイクロ波周波数の例は、2.45GHz又は8.3GHzである。一つの例において、遠隔のプラズマ源は、MKS Instruments, Wilmington, Massachusetts, USAによって製造された、Downstream Plasma Source Type AX7610であることができる。

30

## 【0031】

シリンドリカル熱反射器30は、反応チューブ25をカバーするためのものとして配置される。熱反射器30は、メイン・ヒーター20、ボトム・ヒーター65、トップ・ヒーター15、及び排出パイプヒーター70によって放射された放射熱の散逸を抑制するための鏡面仕上げされた内側の表面を有する。(示されたものではない)螺旋形の冷却する水の通路は、冷却する媒体の通路としてプロセス・チャンバー10の壁に形成される。ヒーター20、65、及び15は、例えば、約20及び約900の間の基体40の温度を維持することができる。

40

## 【0032】

真空ポンピングシステム88は、真空ポンプ86、トラップ84、及び自動の圧力コントローラー(automatic pressure controller)(APC)82を具備する。真空ポンプ86は、例えば、20,000リットル毎秒(及びより大きいもの)までのポンピングのスピードアップの可能な乾燥の真空ポンプを含むことができる。加工する間に、ガスは、ガス送出システム97のガス供給ライン45を介してプロセス・チャンバー10へと導入されることが出来ると共にプロセスの圧力は、APC82によって調節されることが出来る。トラップ84は、プロセス・チャンバー10からの未反応のプロセスの材料及び副産

50

物を収集することができる。

【0033】

プロセス・モニタリング・システム92は、リアルタイムのプロセス・モニタリングの可能なセンサー75を具備すると共に、例えば、質量分析器(mass spectrometer)(MS)、フーリエ変換赤外(Fourier Transform Infrared)(FTIR)分光計、又は粒子カウンターを含むことができる。コントローラー90は、マイクロプロセッサ、メモリ、及び、プロセッシング・システム1からのモニター出力のみならずプロセッシング・システム1へ入力を通信すると共に活動させるために十分な制御電圧を発生させることが可能なデジタルI/Oポートを含む。その上、コントローラー90は、ガス送出システム97、モーター28、プロセス・モニタリング・システム92、ヒーター20、15、65、及び70、並びに真空ポンピング・システム88へつながれると共にそれらと情報を交換することができる。コントローラー90は、DELL PRECISION WORKSTATION 610<sup>TM</sup>として実施されることがある。コントローラー90は、また、汎用性のコンピューター、プロセッサ、デジタル信号プロセッサ、などとして実施されることがあるが、それは、基体を加工する装置が、コンピューター読み取り可能な媒体に記憶された一つの又はより多くの命令の一つの又はより多くのシーケンスを実行するコントローラー90に対する応答において当該発明の加工するステップの部分又は全てを行うことを引き起こす。コンピューター読み取り可能な媒体又はメモリは、当該発明の教示に従ってプログラミングされた命令を保持するために、及び、データ構造、テーブル、レコード、又はここに記載された他のデータを記憶するために、構成される。コンピューター読み取り可能な媒体の例は、コンパクト・ディスク、ハード・ディスク、フロッピー・ディスク、テープ、磁気光学的なディスク、PROM(EPROM、EEPROM、フラッシュEPROM)、DRAM、SRAM、SDRAM、又はいずれの他の磁気的な媒体、コンパクト・ディスク(例、CD-ROM)、又はいずれの他の光学的な媒体、パンチ・カード、紙テープ、又は穴のパターンを備えた他の物理的な媒体、(下に記載された)搬送波、又はコンピューターが読み取ることができるいずれの他の媒体である。

【0034】

コントローラー90は、プロセッシング・システム1に相対的な、局所的に位置させられることがある、又は、それは、インターネット若しくはイントラネットを介して、プロセッシング・システム1に相対的な、遠隔に位置させられることがある。このように、コントローラー90は、直接的な接続、イントラネット、及びインターネットの少なくとも一つを使用することでプロセッシング・システム1とデータを交換することができる。コントローラー90は、カスタマー・サイト(即ち、デバイス・メーカー、など)においてイントラネットへつながれた又はベンダー・サイト(即ち、設備の製造業者)においてイントラネットへつながれることがある。さらには、別のコンピューター(即ち、コントローラー、サーバー、など)は、直接的な接続、イントラネット、及びインターネットの少なくとも一つを介してデータを交換するためにコントローラー90にアクセスすることができる。

【0035】

具体的なハードウェアの多数のバリエーションが、本発明を実用化するために使用されることができると共にこれらのバリエーションが、当業者には容易に明らかなものであると思われるように、図1に描かれたバッチ・プロセッシング・システム1が、例示的な目的のためにのみ示されることは、理解されるものである。図1におけるプロセッシング・システム1は、例えば、200mmの基体、300mmの基体、又はいっそうより大きい基体のような、いずれのサイズの基体をも加工することができる。さらには、プロセッシング・システム1は、一つの基体から約200個までの基体又はより多いものを同時に加工することができる。あるいは、プロセッシング・システムは、約25個までの基体を同時に加工することができる。基体は、例えば、Siの基体、SiGeの基体、Geの基体、ガラスの基体、LCDの基体、又は化合物半導体の基体のような、半導体の基体であることがで

10

20

30

40

50

きると共に、数多くのアクティブ・デバイス及び/又は分離領域を含むことができる。さらには、基体は、ピア若しくはトレンチ又はそれらの組み合わせを含有することができる。

#### 【0036】

参照は、今、図2A及び2Bへなされることになる。図2Aは、当該発明の実施形態に従った、プロセス・チャンパーにおける基体からの酸化物の取り除きについてのフロー図を図解する。図2Bは、当該発明の実施形態に従った、基体からの酸化物の取り除き及び基体へのフィルムのその後の堆積のための加工する時間の関数としての基体温度における変動を図解する。図2Aにおいて、プロセス200は、ステップ202において、プロセッシング・システムのプロセス・チャンパーにおいて基体を提供することを含むが、そこで、基体は、それに形成された酸化物の層を有する。プロセッシング・システムは、例えば、同時に少なくとも一つの基体を加工することが可能な図1に描かれたバッチ・プロセッシング・システム1であることができる。あるいは、プロセッシング・システムは、単一のウェハを加工するシステムであることができる。当該発明の実施形態に従って、酸化物の層は、1-3オングストロームの厚さであると共に $H_2O$ ： $HF$ の湿式のクリーニングの後に続くものであるが空気へ基体を露出させることによって形成される在来の酸化物の層であることができる。あるいは、酸化物の層は、1-3オングストロームと比べてより厚いもの、例えば、約10オングストロームまでのもの、又はいっそうより厚いもの、であることができる。一つの例において、基体における酸化物の層の存在は、取り除かれたものではないとすれば、適切な $S_i$ を含有する種(核形成)のフィルムの形成を阻害すると共にそれによって基体における $S_i$ を含有するフィルムの堆積に影響を及ぼすことができる。

10

20

#### 【0037】

ステップ202におけるプロセス・チャンパーに基体を提供することの後に、基体は、図2Bに示されたように、時間間隔 $t_1$ の間に第一の基体温度 $T_1$ まで加熱される。一つの実施形態において、 $T_1$ は、基体への又は基体における他の材料へのエッチ損傷のような、プロセスの損傷を低減するために、約400、又はより低いもの、であることができる。時間間隔 $t_1$ は、転移のステップであると共に、例えば、約2分及び約15分の間にあることができるが、しかし、これは、当該発明の実施形態において要求されないものである。

30

#### 【0038】

ステップ204において、時間間隔 $t_2$ の間に、基体は、基体から酸化物の層を部分的に取り除くために、第一の基体温度 $T_1$ において、 $F_2$ ガスを含有する第一のエッチング・ガスの流動へ露出されるが、それによって基体における低減された厚さを備えた酸化物の層を放置するものである。第一の基体温度 $T_1$ は、基体の材料又は第一のエッチング・ガスにおける $F_2$ から基体の材料に形成された他の材料のエッチングのような損傷を最小にする一方で、基体からの酸化物の層の効率的な取り除きの考慮において選択されることができる。例えば、基体のエッチングが、ほとんど関心のないものである場合、そのとき、 $T_1$ は、400を含む又はそれに近づくことがある。しかしながら、基体の損傷が、関心のものであるとき、基体温度 $T_1$ は、エッチ速度が、また低下させられることがあるとはいえ、はるかにより低いものであることができる。 $F_2$ の在来の酸化物の取り除きについての例示的なランタイムは、300における約15分及び約30分の間にある、又は200における約90分である。当該発明の実施形態に従って、第一の基体温度は、約20及び約400の間に、又は、約200及び約400の間に、又は、約300及び約400の間に、あることができる。

40

#### 【0039】

さらに、 $F_2$ プロセスは、このプロセスの終点を決定するためにモニターされることができる。このようなモニタリングは、知られたエッチ速度及び初期の酸化物の厚さに基礎が置かれた間接的なモニタリングであることができる。あるいは、プロセッシング・チャンパー及び/又は基体は、ステップ204についての終点を決定するために、直接的にモニ

50

ターされることができる。直接的なモニタリングは、例えば、質量分析法によって酸素及び/又は $F_2$ の信号を検出することを含むことがある。具体的には、酸化物の取り除きからの酸素の信号は、酸化物がほとんど取り除かれるとき次第に減るべきであるが、それは、 $F_2$ プロセスの終点を決めるために使用されることができる。終点を決定するための酸素及び/又は $F_2$ の精密な量は、実験計画法(Design of Experiment)(DOE)によって決定されることがある。しかしながら、基体が、厚い酸化物の他のエリアを有するとすれば、そのとき、取り除かれる薄い酸化物のおかげで酸素の信号は、厚い酸化物の信号によって“マスクされた”又は埋められることがある。一つの実施形態において、ステップ204は、基体に残留する酸化物の量が、 $F_2$ を使用するさらなる取り除きが、基体を損傷させることができるほどに十分に小さいものであるまで、行われる。

10

#### 【0040】

当該発明の実施形態に従って、第一の酸化物の取り除きのステップ204についての加工する条件は、プロセス・チャンバーにおいて約0.1トル(Torr)( $1.33 \times 10$ パスカル)及び約100トル( $1.33 \times 10^4$ パスカル)の間におけるガスの圧力を含むことができる。あるいは、ガスの圧力は、プロセス・チャンバーにおいて約1トル( $1.33 \times 10^2$ パスカル)及び約10トル( $1.33 \times 10^3$ パスカル)の間にあることができる。酸化物の取り除きについてのエッチング・ガスは、 $F_2$ ガスを含有すると共に、不活性なガスをさらに含有することができる。不活性なガスは、例えば、 $N_2$ 、アルゴン(Ar)、ヘリウム(He)、ネオン(Ne)、クリプトン(Kr)、若しくはキセノン(Xe)、又はそれらの二つのもの若しくはより多くのものの組み合わせを含有

20

#### 【0041】

一つの例において、 $F_2$ エッチャントガスは、ガス源から20%の $F_2$ 及び80%の $N_2$ まで希釈される。しかしながら、混合物は、残留するガスの $N_2$ で、3-20%の $F_2$ を提供するために希釈されることがある。エッチング・ガスの例示的な組成及び流動は、8.8slmの $N_2$ 及び0.2slmの $F_2$ (8slmの $N_2$ +1slmの $N_2$ における20%の $F_2$ )、並びに8.6slmの $N_2$ 及び0.4slmの $F_2$ (7slmの $N_2$ +2slmの $N_2$ における20%の $F_2$ )を含むが、しかし、当該発明の実施形態は、これらの組成及びガスの流量に限定されないものである。

30

#### 【0042】

ステップ204における基体からの酸化物の層の部分的な取り除きの後に続くものであるが、第一のエッチング・ガスの流動は、停止させられると共に、次に、ステップ206

40

において、基体は、第一の基体温度 $T_1$ から第一の基体温度 $T_1$ と比べてより大きい第二の基体温度 $T_2$ まで時間間隔 $t_3$ の間に加熱される。プロセス・チャンバーは、第一のエッチング・ガスが抜かれた及び/又は基体に対するエッチ損傷を最小にするために時間間隔 $t_3$ に先立ち又はその間にパージされる。時間間隔 $t_3$ は、転移ステップであると共に、システム設計並びに基体温度 $T_1$ 及び基体温度 $T_2$ における第一の酸化物の取り除きのステップ204の間における加工する温度の差異に依存することで長さにおいて可変なものであることがある。時間間隔 $t_3$ は、例えば、約5分及び約45分の間にあることができるが、しかし、これは、当該発明の実施形態において要求されないものである。当該発明の実施形態に従って、第二の基体温度 $T_2$ は、約200及び900と比べてより少ないものの間にあることができる。当該発明の別の実施形態に従って、第二の基体温度

50

$T_2$  は、約 700 及び 900 と比べてより少ないもの間にあることができる。当該発明のさらに別の実施形態に従って、第二の基体温度  $T_2$  は、約 850 及び 900 と比べてより少ないもの間にあることができる。最後に、上に留意されたもののように、いくつかの事例において、温度  $T_2$  は、900 に等しい又はそれより上のもの、例えば、900 - 1100、であることがあるが、そこではこの温度に対する基体の露出は、例えば、15分と比べてより少ないもの、より好ましくは5分と比べてより少ないもの、である。

#### 【0043】

ステップ 208 において、時間間隔  $t_4$  の間に、基体は、基体から酸化物の層をさらに取り除くために、第二の基体温度  $T_2$  において  $H_2$  ガスを含有する第二のエッチング・ガスの流動へ露出される。第一の基体温度  $T_1$  でのものように、第二の基体温度  $T_2$  は、全体的な熱的な予算の考慮において、及び / 又は、基体の材料又は基体の材料に形成された他の材料のエッチングのような損傷を最小にする一方で、基体からの酸化物の層の効率的なさらなる取り除きを許容するために、選択されることができる。例えば、熱的な予算が、より高い温度及び基体のエッチングがほとんど関心のないものであることを許容する場合に、そのとき、 $T_2$  は、900 に近づくことがある。しかしながら、より低い熱的な予算では、又は、基体の損傷が、関心のものであるとき、基体温度  $T_2$  は、エッチ速度が、また低下させられることがあるとはいえ、より低いものであることができる。ステップ 208 における酸化物の取り除きについての例示的なランタイムは、約 800 及び約 850 の間の基体温度において約 15分及び約 30分の間にある。

#### 【0044】

当該発明の実施形態に従って、第二の酸化物の取り除きのステップ 206 についての加工する条件は、プロセス・チャンバーにおいて約 0.1 トール ( $1.33 \times 10$  パスカル) 及び約 100 トール ( $1.33 \times 10^4$  パスカル) の間におけるガスの圧力を含むことができる。あるいは、ガスの圧力は、プロセス・チャンバーにおいて、約 1 トール ( $1.33 \times 10^2$  パスカル) 及び約 10 トール ( $1.33 \times 10^3$  パスカル) の間にある、例えば 5 トール ( $6.66 \times 10^2$  パスカル) である、ことができる。第二のエッチング・ガスは、希釈されたものではない  $H_2$  からなることがある、又は、交替に、 $H_2$  は、ガス源からの不活性なガスで希釈されることがある。不活性なガスは、例えば、 $N_2$ 、アルゴン (Ar)、ヘリウム (He)、ネオン (Ne)、クリプトン (Kr)、若しくはキセノン (Xe)、又は、それらの二つのもの又はより多くのものの組み合わせを含有することができる。約 0.010 標準リットル毎分 (slm) 及び約 20 slm の間におけるガスの流量率は、例えば、約 4.5 slm は、第二のエッチング・ガスに使用されることができる。当業者は、不活性なガスが、第二のエッチング・ガスにおける  $H_2$  の濃度を制御するために使用されることができることを、容易に認識すると思われる。

#### 【0045】

ステップ 208 における基体からの酸化物の層の取り除きの後に続くものであるが、基体は、半導体デバイスを形成するためにさらに加工されることがある。当該発明の一つの実施形態に従って、フィルムは、酸化物の層の取り除きのステップ 208 の後に続くことで、基体に形成されることがあるが、そこでは、基体の温度は、第二の基体温度  $T_2$  から第二の基体温度  $T_2$  と比べてより低い第三の基体温度  $T_3$  まで時間間隔  $t_5$  の間に第一に調節される。時間間隔  $t_5$  は、転移ステップであると共に、システム設計並びに基体温度  $T_2$  及び基体温度  $T_3$  における酸化物の取り除きのステップ 208 の間における加工する温度の差異に依存することで、長さにおいて可変なものであることがある。時間間隔  $t_3$  は、例えば、約 5分及び約 45分の間にあることができるが、しかし、これは、当該発明の実施形態において要求されないものである。当該発明の一つの実施形態に従って、基体に Si を含有するフィルムを堆積させるとき、第三の基体温度  $T_3$  は、約 650 及び約 750 の間にあることができる。当該発明の別の実施形態に従って、第三の基体温度  $T_3$  は、約 750 及び約 850 の間にあることができる。

#### 【0046】

フィルムは、基体に新しい酸化物の層を形成することができる周囲の空気へ基体を露出させること無しにステップ208における酸化物の層の取り除きの後に続くことで、基体に形成されることがある。フィルムは、Siを含有するガス、例えば、 $SiH_4$ 、 $SiCl_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $SiH_2Cl_2$ 、若しくは $Si_2Cl_6$ 、又はそれらの二つのもの若しくはより多くのものの組み合わせを含有するガスへ基体を露出させることによって基体に形成されるSiを含有するフィルムであることができる。当該発明の実施形態に従って、Siを含有するガスは、基体にSiGeフィルムを堆積させるために、例えば、 $GeH_4$ 、 $GeCl_4$ 、又はそれらの組み合わせ、を含む、ゲルマニウムを含有するガスをさらに含有することができる。交替に、フィルムは、ゲルマニウムを含有するガスから堆積させられたGeフィルムであることがある。堆積させられたフィルムは、例えば、エピタキシャルSiフィルムであることができるが、そこでは、結晶質のSi基体の結晶格子は、新しいSiフィルムの成長を通じて拡張される。あるいは、堆積させられたフィルムは、ポリSiフィルム又は非晶質のSiフィルムであることができる。又は、堆積させられたフィルムは、SiGeフィルムであることができる。さらに別の例においては、フィルムは、SiGeフィルムへと堆積させられた引っ張られたSiフィルムであることがある。

【0047】

上に記載されたように、Siを含有するフィルムは、図1におけるガス源94のような非プラズマガス源からのSiを含有するガスを提供することによって形成されることができる。あるいは、第二のガス源96からのSiを含有するガスは、基体におけるSiを含有するフィルムの堆積において支援するためのプラズマ源95によって励起されることがある。時間間隔 $t_6$ は、フィルムを形成するステップであると共に、一般に望まれたフィルムの厚さに依存する。約500オングストロームと比べてより少ないフィルムの厚さを備えた多数の用途のために、時間間隔 $t_6$ は、約一時間と比べてより少ないものであることができる。

【0048】

当該発明の別の実施形態に従って、フィルムは、高いkのフィルム、例えば、 $Ta_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $HfSiO_x$ 、 $HfO_2$ 、 $HfSiO_xN_y$ 、 $ZrO_2$ 、 $ZrSiO_x$ 、 $TaSiO_x$ 、 $ZrSiO_xN_y$ 、 $SrO_x$ 、 $SrSiO_x$ 、 $LaO_x$ 、 $LaSiO_x$ 、 $YO_x$ 、又は $YSiO_x$ 、であることができる。高いkのフィルムを堆積させるために、第三の基体温度 $T_3$ は、約200及び約600の間にあることができる。当該発明のさらに別の実施形態に従って、第三の基体温度 $T_3$ は、約400及び約500の間にあることができる。

【0049】

望まれた厚さを備えたフィルムが、基体に形成されてしまったものであるとき、堆積ガスの流動は、停止させられるが、基体は、間隔 $t_7$ の間に冷却することを許容されると共に、基体は、その後、プロセス・チャンバーから取り除かれた又はプロセス・チャンバーにおいてさらに加工されることがある。時間間隔 $t_1$ 、 $t_3$ 、及び $t_5$ と同様に、時間間隔 $t_7$ は、転移ステップであると共に長さにおいて可変なものであることがある。時間間隔 $t_7$ は、例えば、約2分及び約15分の間にあることができるが、しかし、これは、当該発明の実施形態において要求されないものである。

【0050】

図2に示されたものではないとはいえ、パージするステップは、プロセス200のステップの間において行われることがある。例えば、プロセス・チャンバーは、基体の表面をクリーンなものに保つために、間隔 $t_1$ 、 $t_3$ 、 $t_5$ 、 $t_7$ の間にパージされることがある。パージガスは、例えば、 $H_2$ 、 $N_2$ のような不活性なガス、又は貴ガスを含有することができる。さらには、パージステップの一つのもの又はより多くのものは、パージガスが流動させられないものであるポンプダウンステップと取り替えられた又は補完されることがある。

【0051】

当業者によって認識されるようなものであろうが、図2Aのフローチャートにおけるス

10

20

30

40

50

トップ又は段階の各々は、一つの又はより多くの別個のステップ及び/又は動作を包含することがある。それに応じて、202、204、206、及び208における四つのステップのみの記載は、単独で四つのステップ又は段階へ本発明の方法を限定するものとして理解されないものであるべきである。その上、各々の代表的なステップ又は段階202、204、206、及び208は、単一のプロセスへ限定されるとして理解されないものであるべきである。

【0052】

図3A-3Cは、当該発明の実施形態に従った酸化物の取り除き有りの及び無しのSiの基体へと堆積させられたポリSiフィルムのSIMS深度プロファイルを図解する。異なつて調製された基体について深度プロファイルの比較は、ポリSiフィルムが、ポリSiフィルムの堆積の後に続くものであるがSiの基体及びポリSiフィルムとの界面のさらなる酸化を予防するので、酸化物の取り除きのステップを評価することを許容する。受容されたようなSi基体は、標準的なHFの湿式のクリーニングを使用することで、エクスチューで(プロセス・チャンバーの外側で)第一にクリーニングされたと共に、その後で、Siの基体は、酸化物の取り除き及びポリSiの堆積のためにプロセス・チャンバーへ移された。

10

【0053】

図3Aは、HFでクリーニングされた基体へと堆積させられたポリSiフィルムのSIMS深度プロファイル深度プロファイルを図解するが、そこでは、ケイ素(Si)の信号302、酸素(O)の信号304、及び炭素(C)の信号306は、モニターされた。Oの信号304は、約 $9.6 \times 10^{14}$ 個の原子/cm<sup>2</sup>のOの表面の被覆率又は約2オングストロームの厚さ若しくは酸化物の約一つの単層を備えたSiO<sub>2</sub>の層に対応する。これは、SIMS深度プロファイルの感度を立証する。(H<sub>2</sub>O:HFのクリーニングの前に)受容されたようなSiの基体における在来の酸化物の層の厚さは、一般的には、約10-15オングストロームの間にあると共に、図3Aに示された薄い酸化物の層(約2オングストロームの厚さ)は、プロセス・チャンバーへの空気中でのH<sub>2</sub>O:HFでクリーニングされたSiの基体の移行の間に形成された。

20

【0054】

図3Bは、H<sub>2</sub>O:HFでクリーニングされたと共にプロセス・チャンバーにおいてさらにクリーニングされた基体へと堆積させられたポリSiフィルムのSIMS深度プロファイルを示す。在来の酸化物の層は、ポリSiフィルムの堆積に先立ちF<sub>2</sub>を含有するエッチング・ガスを使用することで、原位置でSiの基体から部分的に取り除かれた。エッチング・ガスは、8slmのN<sub>2</sub>+1slmのN<sub>2</sub>における20%のF<sub>2</sub>を含有したが、基体温度は、300であったし、プロセス・チャンバーの圧力は、1トール( $1.33 \times 10^2$ パスカル)であったと共に、酸化物の取り除きのプロセスは、30分の間に実行された。Siの信号312、Oの信号314、Cの信号316、及びFの信号318の信号は、図3Bにおいてモニターされたと共に、Oの信号314は、約 $0.24 \times 10^{14}$ 個の原子/cm<sup>2</sup>のOの表面の被覆率又は約0.05オングストロームの厚さを備えたSiO<sub>2</sub>の層に対応する。Oの表面の被覆率(及び、このように平均的なSiO<sub>2</sub>の厚さ)が、より高い純度のエッチング・ガスを利用することによって、さらに低減されることが

30

40

【0055】

図3A及び3Bに示された深度プロファイルの比較は、F<sub>2</sub>を含有するエッチング・ガスの使用が、低い基体温度における酸化物の層の有効な部分的な取り除きに帰着するが、しかし、Fを含有する不純物は、Fの信号318によって図解されたようにF<sub>2</sub>の露出の後に続くことで、基体の表面に放置されることができるとして立証する。

【0056】

図3Cは、当該発明の実施形態に従って、H<sub>2</sub>O:HFでクリーニングされたと共にプロセス・チャンバーにおいてさらにクリーニングされた基体へと堆積させられたポリSiフィルムのSIMS深度プロファイルを示す。第一に、在来の酸化物の層は、F<sub>2</sub>を含有

50

する第一のエッチング・ガスを使用することで、Siの基体から部分的に取り除かれた。第一のエッチング・ガスは、8 s l mのN<sub>2</sub> + 1 s l mのN<sub>2</sub>における20%のF<sub>2</sub>を含有したが、基体温度は、300であったし、プロセス・チャンバーの圧力は、1 トール ( $1.33 \times 10^2$  パスカル)であったと共に、酸化物の取り除きのプロセスは、15分の間に行われた。次に、在来の酸化物の層は、H<sub>2</sub>を含有する第二のエッチング・ガスを使用することで、Siの基体からさらに取り除かれたが、基体温度は、850であったと共に、酸化物の取り除きのプロセスは、15分の間に行われた。図3CにおけるSiの信号322、Oの信号324、Cの信号326、及びFの信号328は、いずれの残留する在来の酸化物及び第一のエッチング・ガスへの露出からのFを含有する不純物が、第二のエッチング・ガスによって十分に取り除かれたことを示す。Cの信号326が、H<sub>2</sub>O : HF浴からプロセス・チャンバーへの基体の移行の間における、空気中における有機の材料への露出に源を発生することは、信じられたことである。Cの信号326は、ポリSiフィルム及び基体の間における界面の場所を指示するために、使用されることがある。

10

#### 【0057】

図4A - 4Dは、当該発明の実施形態に従った、パターニングされた構造からの酸化物の取り除き及びパターニングされた構造へのSiを含有するフィルムのその後の堆積を概略的に図解する。図4Aは、基体410、パターニングされたフィルム420、及び開口部430における基体410に形成された酸化物の層440を含有するパターニングされた構造400、を図解する。図4Aに示されたものではないとはいえ、パターニングされたフィルム420は、また、酸化物の層を含有することがある。パターニングされたフィルム420は、例えば、SiO<sub>2</sub>フィルム、SiONフィルム、低いkのフィルム、又は高いkのフィルムのような誘電性のフィルムであることができる。開口部430は、例えば、ビア若しくはトレンチ、又はそれらの組み合わせであることができる。パターニングされた構造400は、デバイスを製造することに使用された例示的な構造であると共に、Siの基体410及び上にあるフォトリソグラフィーでパターニングされたフィルム420を含有することができる。

20

#### 【0058】

図4Bは、上に記載されたような当該発明の実施形態に従った開口部430からの酸化物の層440の取り除きの後に続くものであるがパターニングされた構造400を図解する。

30

#### 【0059】

図4Cは、当該発明の実施形態に従った基体410の露出された部分へのフィルム450の選択的な堆積の後に続くものであるがパターニングされた構造400を図解する。選択的に堆積させられたフィルム450は、例えば、結晶質のSiの基体410に堆積させられたエピタキシャルSiフィルムであることができる。エピタキシャルSiフィルム450は、例えば、Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (HCD)を含有するガス、約750及び約850の間におけるものの、例えば約800における、基体温度を使用することで、例えば、Siの基体410の露出された部分に選択的に堆積させられることができる。Siを含有するフィルムを堆積させるためのHCDガスを利用するというさらなる詳細は、“DEPOSITION OF SI-CONTAINING FILMS FROM HEXACHLORODISILANE”と題された、米国特許出願シリアル番号10/673,375に記載される。

40

#### 【0060】

エピタキシャルなSiを含有するフィルム450の選択的な堆積は、Siの基体410に生じさせられたエピタキシャルなSiを含有するフィルム450を形成するために、当業者に知られた方法を使用することでSiの基体410からのパターニングされたフィルム420のその後の取り除きを許容する。一般には、パターニングされたフィルム420は、酸化物のマスク(例、SiO<sub>2</sub>)及び窒化物のマスク(例、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)を含むことができる。エピタキシャルなSiを含有するフィルムの選択的な堆積の使用は、生じさせ

50

られたソース及びドレインの領域を備えた絶縁体上のケイ素 (silicon-on-insulator) (SOI) デバイスを製造するために使用されることができる。SOI デバイスの製作の間に、プロセッシングは、ソース及びドレインの領域における全体の Si フィルムを消費することがあるが、それによって、Si を含有するフィルムの選択的なエピタキシャルな成長 (selective epitaxial growth) (SEG) によって提供されることができるこれらの領域における余分な Si を要求するものである。Si を含有するフィルムの選択的なエピタキシャルな堆積は、必要とされるフォトリソグラフィー及びエッチのステップの数を低減することができるが、それは、デバイスを製造する際に伴われた全体的なコスト及び複雑さを低減することができる。

【0061】

図4Dは、当該発明の実施形態に従った、パターンニングされた構造400へのフィルム460の非選択的な(総括的な)堆積の後に続くものであるがパターンニングされた構造400を図解する。当該発明の一つの実施形態に従って、フィルム460は、Siのフィルムであることができる。Siのフィルム460は、基体410及びパターンニングされたフィルム420を具備する材料のタイプに無頓着な、実質的に均一な厚さを備えたパターンニングされた構造400に堆積させられることができる。一つの例において、Siのフィルム460は、 $Si_2Cl_6$  を含有するプロセス・ガス、約550及び約750の間における基体温度を使用することでパターンニングされた構造400に形成されることができる。別の例において、 $Si_2Cl_6$  及び  $SiH_4$  を含有するプロセス・ガスは、使用されることがある。当業者によって認識されるようなものであろうが、堆積させられたSiフィ

10

20

【0062】

この発明のある一定の実施形態のみが、上に詳細に記載されてきたものであるとはいえ、当業者は、この発明の新規な教示及び利点から著しく逸脱すること無しに例示的な実施形態において多数の変更が可能なものであることを、容易に認識すると思われる。それに応じて、全てのこのような変更は、この発明の範囲内に含まれることが、意図される。

【0063】

本発明は、“フッ素を使用する低い温度の酸化物の取り除き”と題された、米国特許出願第11/206,056号に関係付けられるが、その全体の内容は、これにより、参

30

[付記]

付記(1):

基体を加工するための方法であって、

プロセス・チャンバーにおいて基体を提供すること、前記基体がそれに形成された酸化物の層を有すること；及び

前記基体から前記酸化物の層を部分的に取り除くために  $F_2$  を具備する第一のエッチング・ガスの流動へ第一の基体温度において前記基体を露出させること、

前記第一の基体温度から第二の基体温度まで前記基体の温度を上昇させること、及び前記基体から前記酸化物の層をさらに取り除くために  $H_2$  を具備する第二のエッチン

40

グ・ガスの流動へ前記第二の温度において前記基体を露出させること

：を具備する、順次の酸化物の取り除きのプロセスを行うこと

：を具備する、方法。

付記(2):

付記(1)に記載の方法において、

前記第一の基体温度は、約200及び約400の間にある、方法。

付記(3):

付記(2)に記載の方法において、

前記第一の基体温度は、約200及び約400の間にある、方法。

付記(4):

50

付記(1)に記載の方法において、  
前記第二の基体温度は、少なくとも約200及び900未満である、方法。

付記(5)：

付記(4)に記載の方法において、  
前記第二の基体温度は、少なくとも約800及び900未満である、方法。

付記(6)：

付記(1)に記載の方法において、  
前記第一の基体温度は、約200及び約400の間にあると共に、  
前記第二の基体温度は、少なくとも約800及び900未満である、方法。

付記(7)：

付記(1)に記載の方法において、  
前記第一のエッチング・ガスは、 $F_2$ 及び $N_2$ 、 $Ar$ 、 $He$ 、 $Ne$ 、 $Kr$ 、若しくは $Xe$ 又はそれらの二つの若しくはより多くのものの組み合わせを含有する不活性なガスを具備する、方法。

10

付記(8)：

付記(7)に記載の方法において、  
前記第一のエッチング・ガスは、前記エッチング・ガスの残余のものが $N_2$ であることを備えたおおよそ3% - 20%の $F_2$ を具備する、方法。

付記(9)：

付記(1)に記載の方法において、  
前記第一のエッチング・ガスは、 $F_2$ 及び $H_2$ 、 $H$ 、又は $NH_3$ を含有する還元するガスを具備する、方法。

20

付記(10)：

付記(1)に記載の方法において、  
前記露出させるステップは、約0.1トール( $1.33 \times 10$ パスカル)及び約100トール( $1.33 \times 10^4$ パスカル)の間におけるプロセス・チャンバーの圧力で行われる、方法。

付記(11)：

付記(1)に記載の方法であって、  
前記順次の酸化物の取り除きのプロセスの後に続くことで前記基体にフィルムを形成すること

30

：をさらに具備する、方法。

付記(12)：

付記(11)に記載の方法において、  
前記順次の酸化物の取り除きのプロセス及び前記形成することは、周囲の空気へ前記基体を露出させることなしに同じプロセス・チャンバーにおいて行われる、方法。

付記(13)：

付記(11)に記載の方法において、  
前記形成することは、 $Si$ を含有するフィルムを堆積させるために $Si$ を含有するガスへ前記基体を露出させることを具備する、方法。

40

付記(14)：

付記(13)に記載の方法において、  
前記 $Si$ を含有するフィルムは、ポリ $Si$ 、非晶質の $Si$ 、エピタキシャル $Si$ 、又は $SiGe$ を具備する、方法。

付記(15)：

付記(13)に記載の方法において、  
前記 $Si$ を含有するガスは、 $SiH_4$ 、 $SiCl_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $SiH_2Cl_2$ 、若しくは $Si_2Cl_6$ 、又はそれらの二つの若しくはより多くのものの組み合わせを具備する、方法。

付記(16)：

50

付記(11)に記載の方法において、

前記形成することは、(1)  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、若しくは $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 、又はそれらの二つの若しくはより多くのものの組み合わせを含有する、 $\text{Si}$ を含有するガス、及び、(2)  $\text{GeH}_4$ 若しくは $\text{GeCl}_4$ 又はそれらの組み合わせを含有する、ゲルマニウムを含有するガスへ前記基体を露出させることを具備する、方法。

付記(17)：

付記(11)に記載の方法において、

前記フィルムは、 $\text{Ge}$ フィルム又は高い $k$ のフィルムを含有する、方法。

付記(18)：

付記(17)に記載の方法において、

前記フィルムは、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfSiO}_x$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{HfSiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZrSiO}_x$ 、 $\text{TaSiO}_x$ 、 $\text{ZrSiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{SrO}_x$ 、 $\text{SrSiO}_x$ 、 $\text{LaO}_x$ 、 $\text{LaSiO}_x$ 、 $\text{YO}_x$ 、若しくは $\text{YSiO}_x$ 、又はそれらの二つの若しくはより多くのものの組み合わせを具備する高い $k$ のフィルムを具備する、方法。

付記(19)：

付記(11)に記載の方法において、

前記フィルムは、前記基体の $\text{Si}$ を含有する表面に選択的に形成される、方法。

付記(20)：

付記(11)に記載の方法において、

前記フィルムは、 $\text{SiGe}$ の基体に形成された引っ張られた $\text{Si}$ フィルムである、方法。

付記(21)：

$\text{Si}$ の基体を加工するための方法であって、

プロセス・チャンバーにおいて $\text{Si}$ の基体を提供すること、前記 $\text{Si}$ の基体がそれに形成された酸化物の層を有すること；

前記 $\text{Si}$ の基体から前記酸化物の層を部分的に取り除くために約20及び約400の間における第一の基体温度において $\text{F}_2$ を具備する第一のエッチング・ガスの流動へ前記 $\text{Si}$ の基体を露出させること、

前記第一の基体温度から900と比べてより低い第二の基体温度まで前記基体の温度を上昇させること、及び

前記基体から前記酸化物の層をさらに取り除くために $\text{H}_2$ を具備する第二のエッチング・ガスの流動へ前記第二の基体温度において前記基体を露出させること

：を具備する、順次の酸化物の取り除きのプロセスを行うこと；並びに

前記順次の酸化物の取り除きのプロセスの後に続くことで前記 $\text{Si}$ の基体にエピタキシャル $\text{Si}$ フィルムを形成すること

：を具備する、方法。

付記(22)：

付記(21)に記載の方法であって、

前記提供するステップに先立ち前記基体の $\text{H}_2\text{O}$ ： $\text{HF}$ クリーニングを行うことをさらに具備する、方法。

付記(23)：

付記(22)に記載の方法において、

前記第一のエッチング・ガスは、約1トル(1.33×10<sup>2</sup>パスカル)のプロセス・チャンバーの圧力において8slmの $\text{N}_2 + \text{N}_2$ における1slmの20% $\text{F}_2$ を含有すると共に、前記第一の基体温度は、約300である、方法。

付記(24)：

付記(23)に記載の方法において、

前記第二の基体温度は、約850である、方法。

10

20

30

40

50

## 【図面の簡単な説明】

【0064】

【図1】図1は、当該発明の実施形態に従って基体を加工するために構成されたバッチ・プロセッシング・システムの単純化されたブロック図を図解する。

【図2A】図2Aは、当該発明の実施形態に従った基体からの酸化物の取り除きについてのフロー図を図解する。

【図2B】図2Bは、当該発明の実施形態に従った、基体からの酸化物の取り除き及び基体へのフィルムのその後の堆積についての加工する時間の関数としての基体の温度における変動を図解する。

【図3A】図3Aは、当該発明の実施形態に従った酸化物の取り除き有り及び無しでSiの基体へと堆積させられたSiフィルムの二次イオン質量分析法(SIMS)の深度プロフィールを図解する。

10

【図3B】図3Bは、当該発明の実施形態に従った酸化物の取り除き有り及び無しでSiの基体へと堆積させられたSiフィルムの二次イオン質量分析法(SIMS)の深度プロフィールを図解する。

【図3C】図3Cは、当該発明の実施形態に従った酸化物の取り除き有り及び無しでSiの基体へと堆積させられたSiフィルムの二次イオン質量分析法(SIMS)の深度プロフィールを図解する。

【図4A】図4Aは、当該発明の実施形態に従った、パターニングされた構造からの酸化物の取り除き及びパターニングされた構造へのフィルムのその後の堆積を概略的に図解する。

20

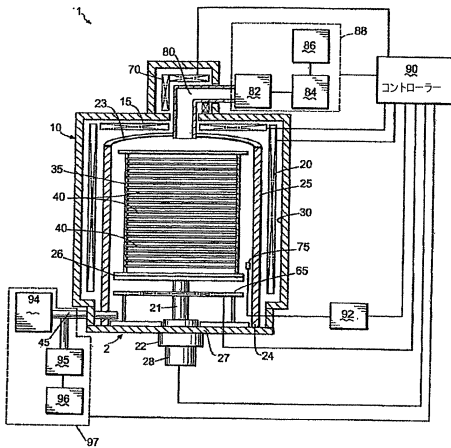
【図4B】図4Bは、当該発明の実施形態に従った、パターニングされた構造からの酸化物の取り除き及びパターニングされた構造へのフィルムのその後の堆積を概略的に図解する。

【図4C】図4Cは、当該発明の実施形態に従った、パターニングされた構造からの酸化物の取り除き及びパターニングされた構造へのフィルムのその後の堆積を概略的に図解する。

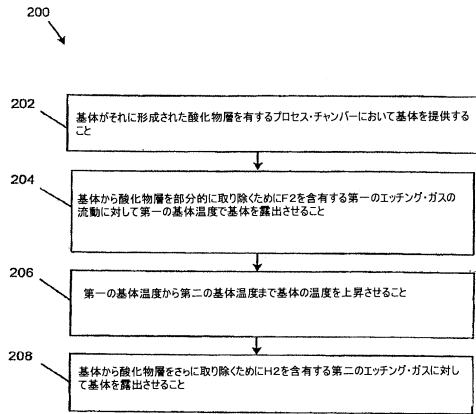
【図4D】図4Dは、当該発明の実施形態に従った、パターニングされた構造からの酸化物の取り除き及びパターニングされた構造へのフィルムのその後の堆積を概略的に図解する。

30

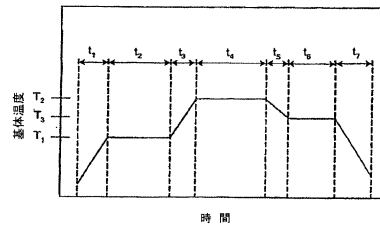
【図1】



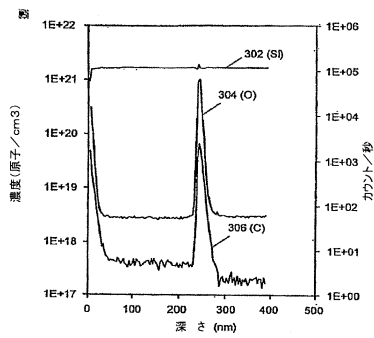
【図2A】



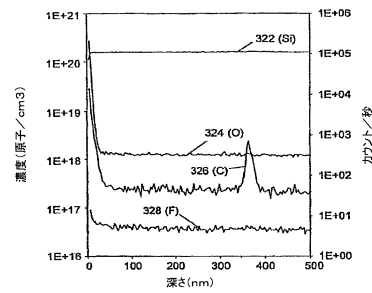
【図2B】



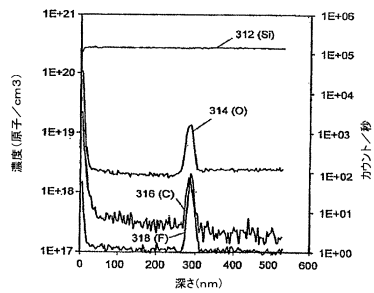
【図3A】



【図3C】



【図3B】



【図4A】

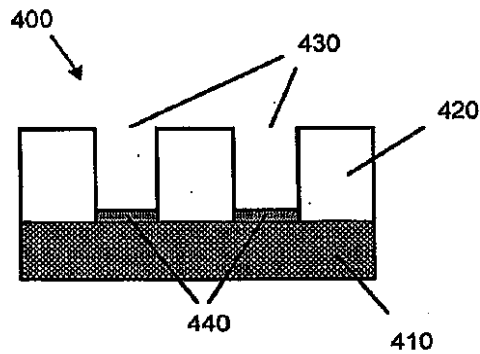


FIG. 4A

【 図 4 B 】

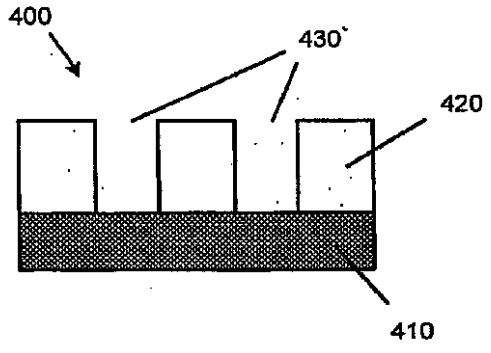


FIG. 4B

【 図 4 C 】

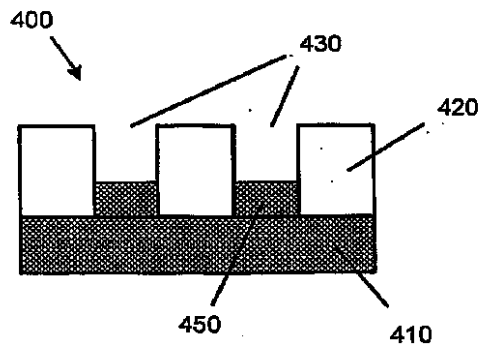


FIG. 4C

【 図 4 D 】

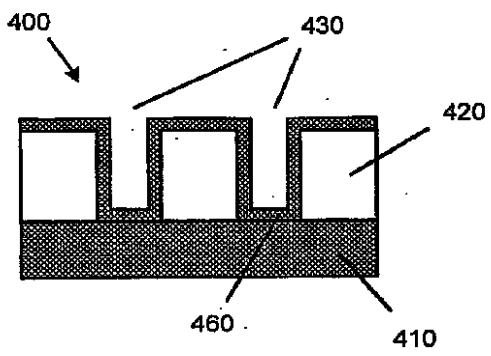


FIG. 4D

---

フロントページの続き

(72)発明者 リース, アレン, ジョン  
アメリカ合衆国 ペンシルヴァニア州 18707, マウンテン・トップ, ウッド・ベリー・ドライブ 1018

(72)発明者 オー, ソンホ  
アメリカ合衆国, テキサス州 78749, オースティン, メサ・グランデ・ドライブ 6101

合議体

審判長 松本 貢

審判官 恩田 春香

審判官 加藤 浩一

(56)参考文献 特開平4 - 96226 (JP, A)  
特開平7 - 263672 (JP, A)  
特開平7 - 37823 (JP, A)  
特開2005 - 19463 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L21/205

H01L21/3065

H01L21/31

C23C16/00-16/56