

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-270231

(P2007-270231A)

(43) 公開日 平成19年10月18日(2007. 10. 18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C23C 16/44 (2006.01)</b>	C 2 3 C 16/44 J	4 K 0 3 0
<b>H01L 21/285 (2006.01)</b>	H O 1 L 21/285 C	4 K 0 5 7
<b>C23F 1/08 (2006.01)</b>	C 2 3 F 1/08 I O 1	4 M 1 0 4

審査請求 未請求 請求項の数 27 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2006-96268 (P2006-96268)	(71) 出願人	000219967 東京エレクトロン株式会社 東京都港区赤坂五丁目3番6号
(22) 出願日	平成18年3月31日 (2006. 3. 31)	(71) 出願人	503037963 近藤 英一 山梨県甲府市千塚4丁目6-20
		(74) 代理人	100091513 弁理士 井上 俊夫
		(72) 発明者	松本 賢治 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレクトロン株式会社内
		(72) 発明者	近藤 英一 山梨県甲府市千塚4丁目6-20
		Fターム(参考)	4K030 BA01 CA04 CA12 DA06 4K057 WA10 WB04 WE11 WK01 WN01 最終頁に続く

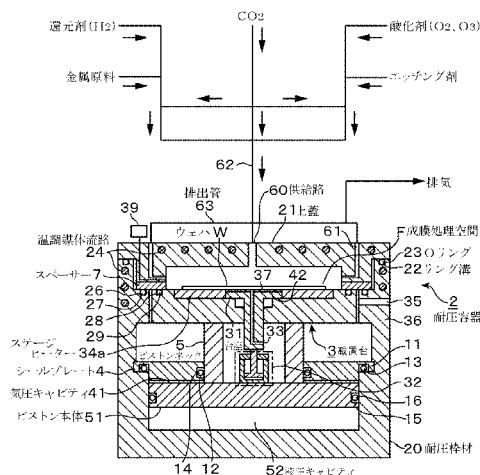
(54) 【発明の名称】 高圧処理装置用チャンバークリーニング方法、高圧処理装置及び記憶媒体

(57) 【要約】

【課題】 高圧処理装置の耐圧容器を開放せずに、また耐圧容器内を低い温度でクリーニングすること

【解決手段】 耐圧容器内へ酸化剤を供給して耐圧容器内の壁面等に堆積したCuを銅酸化物に酸化させ、次いで耐圧容器内へエッチング剤を供給してこの銅酸化物を超臨界状態の二酸化炭素に溶解可能な銅化合物に変化させ、その後超臨界状態の二酸化炭素を耐圧容器内へ供給してこの銅化合物を溶解して、耐圧容器内から排出することによって、耐圧容器内に堆積したCuを除去することができる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

耐圧容器内において超臨界流体と金属原料とを含む処理流体を用いて基板の表面に金属含有膜を成膜する成膜処理を行った後、耐圧容器内に付着した金属含有膜をクリーニングする方法において、

前記耐圧容器内にエッチング剤を供給し、金属含有膜とエッチング剤とを反応させて金属化合物を生成する工程と、

前記耐圧容器内に超臨界流体を供給して前記金属化合物を超臨界流体に溶解させる工程と、

前記耐圧容器内から前記金属化合物が溶解した超臨界流体を排出する工程と、を含むことを特徴とするクリーニング方法。 10

## 【請求項 2】

耐圧容器内において超臨界流体と金属原料とを含む処理流体を用いて基板の表面に金属含有膜を成膜する成膜処理を行った後、耐圧容器内に付着した金属含有膜をクリーニングする方法において、

前記耐圧容器内に超臨界流体を供給する工程と、

前記耐圧容器内に超臨界流体とエッチング剤とを含む処理流体を供給し、金属含有膜とエッチング剤とを反応させて金属化合物を生成すると共に、生成した前記金属化合物を超臨界流体に溶解させる工程と、

前記耐圧容器内から前記金属化合物が溶解した超臨界流体を排出する工程と、を含むことを特徴とするクリーニング方法。 20

## 【請求項 3】

耐圧容器内において超臨界流体と金属原料とを含む処理流体を用いて基板の表面に金属含有膜を成膜する成膜処理を行った後、耐圧容器内に付着した金属含有膜をクリーニングする方法において、

前記耐圧容器内に酸化剤とエッチング剤とを供給し、金属含有膜を酸化させて金属酸化物を生成すると共に、金属酸化物とエッチング剤とを反応させて金属化合物を生成する工程と、

前記耐圧容器内に超臨界流体を供給して前記金属化合物を超臨界流体に溶解させる工程と、 30

前記耐圧容器内から前記金属化合物が溶解した超臨界流体を排出する工程と、を含むことを特徴とするクリーニング方法。

## 【請求項 4】

耐圧容器内において超臨界流体と金属原料とを含む処理流体を用いて基板の表面に金属含有膜を成膜する成膜処理を行った後、耐圧容器内に付着した金属含有膜をクリーニングする方法において、

前記耐圧容器内に超臨界流体を供給する工程と、

前記耐圧容器内に超臨界流体と酸化剤とエッチング剤とを含む処理流体を供給し、金属含有膜を酸化させて金属酸化物を生成すると共に、金属酸化物とエッチング剤とを反応させて金属化合物を生成すると共に、生成した前記金属化合物を超臨界流体に溶解させる工程と、 40

前記耐圧容器内から前記金属化合物が溶解した超臨界流体を排出する工程と、を含むことを特徴とするクリーニング方法。

## 【請求項 5】

前記耐圧容器内に酸化剤を供給するよりも先に前記耐圧容器内にエッチング剤を供給することを特徴とする請求項 3 ないし 4 のいずれかに記載のクリーニング方法。

## 【請求項 6】

前記耐圧容器内に存在する前記酸化剤と前記エッチング剤とのモル比が、

酸化剤 < エッチング剤

であることを特徴とする請求項 3 ないし 5 のいずれか一つに記載のクリーニング方法。 50

## 【請求項 7】

前記耐圧容器内にエッチング剤を供給する前に、酸化剤を耐圧容器内に供給し、金属含有膜を酸化させて金属酸化物を生成する工程を行うことを特徴とする請求項 3 ないし 4 のいずれかに記載のクリーニング方法。

## 【請求項 8】

前記耐圧容器内にエッチング剤を供給する前に、超臨界流体と酸化剤とを含む処理流体を耐圧容器内に供給し、金属含有膜を酸化させて金属酸化物を生成する工程を行うことを特徴とする請求項 3 ないし 4 のいずれかに記載のクリーニング方法。

## 【請求項 9】

前記超臨界流体は、その主成分が二酸化炭素からなることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか一つに記載のクリーニング方法。 10

## 【請求項 10】

前記金属含有膜は、金属膜、金属酸化物膜、金属窒化物膜から選択されるものであることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか一つに記載のクリーニング方法。

## 【請求項 11】

前記金属膜は、その主成分が銅 (Cu) からなることを特徴とする請求項 10 に記載のクリーニング方法。

## 【請求項 12】

前記酸化剤は、酸素、オゾン、一酸化二窒素、二酸化窒素、一酸化窒素及び過酸化水素から選択されるものであることを特徴とする請求項 3 ないし 11 のいずれか一つに記載のクリーニング方法。 20

## 【請求項 13】

前記エッチング剤は、キレート化剤、酸、アミン及びハロゲン化物のいずれかから選択されるものであることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれか一つに記載のクリーニング方法。

## 【請求項 14】

金属化合物を超臨界流体に溶解させる工程は、基板を載置する載置台の設定温度を成膜時における前記設定温度以下で行うことを特徴とする請求項 1 ないし 13 のいずれか一つに記載のクリーニング方法。

## 【請求項 15】

金属化合物を超臨界流体に溶解させる工程は、前記耐圧容器の内部表面温度が 100 以下で行うことを特徴とする請求項 1 ないし 13 のいずれか一つに記載のクリーニング方法。 30

## 【請求項 16】

耐圧容器内において超臨界流体と金属原料とを含む処理流体を用いて基板の表面に金属含有膜を成膜する成膜処理を行った後、耐圧容器内に付着した金属含有膜をクリーニングする高圧処理装置において、

前記耐圧容器内にエッチング剤を供給するエッチング剤供給手段と、

前記耐圧容器内に超臨界流体を供給する超臨界流体供給手段と、

超臨界流体を前記耐圧容器内から排出する排出手段と、 40

耐圧容器内に付着した金属含有膜とエッチング剤とを反応させて金属化合物を生成するために前記耐圧容器内にエッチング剤を供給して、次いで前記金属化合物を超臨界流体に溶解させるために前記耐圧容器内に超臨界流体を供給するようにエッチング剤供給手段及び超臨界流体供給手段を制御する制御部と、を備えたことを特徴とする高圧処理装置。

## 【請求項 17】

耐圧容器内において超臨界流体と金属原料とを含む処理流体を用いて基板の表面に金属含有膜を成膜する成膜処理を行った後、耐圧容器内に付着した金属含有膜をクリーニングする高圧処理装置において、

前記耐圧容器内にエッチング剤を供給するエッチング剤供給手段と、

前記耐圧容器内に超臨界流体を供給する超臨界流体供給手段と、 50

エッチング剤と超臨界流体とを混合して前記耐圧容器内に供給するように前記エッチング剤供給手段と前記超臨界流体供給手段とに接続された混合手段と、

超臨界流体を前記耐圧容器内から排出する排出手段と、

前記耐圧容器内に超臨界流体を供給し、次いで前記耐圧容器内に超臨界流体とエッチング剤とを含む処理流体を供給して金属含有膜とエッチング剤とを反応させて金属化合物を生成すると共に、生成した前記金属化合物を超臨界流体に溶解させるように前記エッチング剤供給手段、前記超臨界流体供給手段及び前記混合手段を制御する制御部と、を備えたことを特徴とする高圧処理装置。

【請求項 18】

耐圧容器内において超臨界流体と金属原料とを含む処理流体を用いて基板の表面に金属含有膜を成膜する成膜処理を行った後、耐圧容器内に付着した金属含有膜をクリーニングする高圧処理装置において、

前記耐圧容器内にエッチング剤を供給するエッチング剤供給手段と、

前記耐圧容器内に酸化剤を供給する酸化剤供給手段と、

前記耐圧容器内に超臨界流体を供給する超臨界流体供給手段と、

超臨界流体を前記耐圧容器内から排出する排出手段と、

前記耐圧容器内に酸化剤を供給して金属含有膜を酸化させて金属酸化物を生成し、前記耐圧容器内にエッチング剤を供給して金属酸化物とエッチング剤とを反応させて金属化合物を生成し、生成した前記金属化合物を超臨界流体に溶解させるように前記エッチング剤供給手段、前記酸化剤供給手段及び前記超臨界流体供給手段を制御する制御部と、を備えたことを特徴とする高圧処理装置。

【請求項 19】

エッチング剤及び酸化剤を混合して前記耐圧容器内に供給するように前記エッチング剤供給手段及び前記酸化剤供給手段に接続された混合手段を備えていることを特徴とする請求項 18 に記載の高圧処理装置。

【請求項 20】

エッチング剤、酸化剤及び超臨界流体を混合して前記耐圧容器内に供給するように前記エッチング剤供給手段、前記酸化剤供給手段及び前記超臨界流体供給手段に接続された混合手段を備えていることを特徴とする請求項 18 に記載の高圧処理装置。

【請求項 21】

クリーニング工程において、前記耐圧容器内に酸化剤を供給するよりも先に前記耐圧容器内にエッチング剤を供給するように前記酸化剤供給手段及び前記エッチング剤供給手段を制御する制御部を備えていることを特徴とする請求項 18 ないし 20 のいずれか一つに記載の高圧処理装置。

【請求項 22】

クリーニング工程において、前記耐圧容器内に存在する前記酸化剤と前記エッチング剤とのモル比が、

酸化剤 < エッチング剤

となるように前記酸化剤供給手段及び前記エッチング剤供給手段を制御する制御部を備えていることを特徴とする請求項 18 ないし 21 のいずれか一つに記載の高圧処理装置。

【請求項 23】

前記耐圧容器内にエッチング剤を供給する前に、酸化剤を耐圧容器内に供給し、金属含有膜を酸化させて金属酸化物を生成するように前記酸化剤供給手段及び前記エッチング剤供給手段を制御する制御部を備えていることを特徴とする請求項 18 ないし 19 のいずれかに記載の高圧処理装置。

【請求項 24】

前記耐圧容器内にエッチング剤を供給する前に、超臨界流体と酸化剤とを含む処理流体を耐圧容器内に供給し、金属含有膜を酸化させて金属酸化物を生成するように前記酸化剤供給手段、前記エッチング剤供給手段及び前記超臨界流体供給手段を制御する制御部を備えていることを特徴とする請求項 18 ないし 19 のいずれかに記載の高圧処理装置。

10

20

30

40

50

## 【請求項 25】

金属化合物を超臨界流体に溶解させる工程において、基板を載置する載置台の設定温度を成膜時における前記設定温度以下に制御する制御部を備えていることを特徴とする請求項 16 ないし 24 のいずれか一つに記載の高圧処理装置。

## 【請求項 26】

金属化合物を超臨界流体に溶解させる工程において、前記耐圧容器の内部表面温度が 100 以下となるように制御する制御部を備えていることを特徴とする請求項 16 ないし 24 のいずれか一つに記載の高圧処理装置。

## 【請求項 27】

耐圧容器内において超臨界流体と金属原料とを含む処理流体を用いて基板の表面に金属含有膜を成膜する高圧処理装置に用いられるコンピュータプログラムを格納した記憶媒体において、

前記コンピュータプログラムは、請求項 1 ないし 15 のいずれか一つに記載のクリーニング方法を実施するようにステップ群が組まれていることを特徴とする記憶媒体。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、耐圧容器内に載置された基板例えば半導体ウェハに超臨界流体及び金属原料を含む処理流体により金属含有膜を成膜した後、その耐圧容器内をクリーニングする技術分野に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

半導体デバイスの高集積化に伴い、配線の形成についてもアスペクト比が高い微細なパターンに配線材料を埋め込む技術の開発が進められている。その手法の一つとして、超臨界流体を金属原料の媒体として用いた微細パターンの成膜方法が提案されている。例えば銅(Cu)配線を形成するためには、超臨界状態の二酸化炭素にCuを含む化合物例えば有機錯体化合物からなるプリカーサ(前駆体化合物)であるCu(hfac)<sub>2</sub>やCu(dibm)<sub>2</sub>などを溶解し、これに還元剤である例えば水素を添加した処理流体を半導体ウェハ(以下、「ウェハ」という)の表面に供給してCuの成膜が行われる。二酸化炭素は超臨界状態となるように、臨界圧力(7.4MPa)を超える圧力例えば12MPa及び臨界温度(31)を超える40~100の温度に維持される。この超臨界状態の二酸化炭素に溶解したプリカーサは熱分解による水素還元を起こしウェハ上にCuを生成するように、ウェハは例えば150~300の温度に保たれる。この時のウェハ加熱用のヒーターの設定温度は200~350である。この時超臨界状態の二酸化炭素が供給されてウェハ上にCuの成膜が行われるチャンパー内壁は、チャンパーに埋設されたヒーターの熱、二酸化炭素及びウェハ加熱用のヒーターの熱によって50~120程度に上昇する。

30

## 【0003】

超臨界状態とは、物質の温度・圧力が当該物質固有の値(臨界点)以上となったときに、当該物質が気体と液体との特徴を併せ持つ状態になることをいう。そのため、超臨界状態にある物質を媒体に用いると、液体に近い密度・溶解度を持つことから、気体の媒体に比べてプリカーサの溶解度を高く維持できる一方、気体に近い拡散係数を利用することで、プリカーサを液体の媒体よりも効率よくウェハに輸送することが可能である。そのため、超臨界状態の媒体にプリカーサを溶解した処理流体を用いた成膜では、成膜速度が高く、且つ微細パターンへのカバレッジが良好な成膜を行うことが可能となっている(例えば、特許文献1参照)。

40

## 【0004】

図6は上述の特許文献1の図2の高圧処理装置を簡略化して示した高圧処理装置100である。耐圧容器101の内部にはウェハWを載置するための載置部102と、耐圧容器

50

101 内部へ処理流体を供給するための供給路103と、その処理流体を排出するための排出路104とが設けられている。プリカーサ及び超臨界状態の二酸化炭素を含む処理流体は、処理流体供給部105から供給路103を介して耐圧容器101内へ供給されて、載置部102に埋設されたヒーター106によって熱分解による水素還元を起こして、ウェハW上にCuを生成した後、排出路104を介して排出されるように構成されている。

#### 【0005】

このような高圧処理装置100においてウェハW上にCuを成膜する時、CuはウェハWの表面だけでなく耐圧容器101内の壁面やヒーター106の露出部などにも堆積し、特にヒーター106を内蔵した載置部102への堆積が顕著である。このCuを除去せずに成膜を続けていくとCu膜が厚くなり、剥離や脱落を起こしてパーティクルの原因となり、ウェハWの歩留まりが低下する。そのため定期的に耐圧容器101内に堆積したCuを除去する必要がある、これまでは研磨剤や粘着テープ、あるいは薬剤などを用いて手作業によって行っていた。このCuの除去作業はウェハWを数枚あるいは数十枚処理する毎に行う必要がある、その度に装置の運転を停止して耐圧容器101を大気開放して行っていたため、メンテナンスが煩雑で長い作業時間を必要とし、ランニングコストアップの一因となっていた。

10

#### 【0006】

一方、ウェハにCu等の金属を成膜する技術として慣用されているCVD装置では、例えば特許文献2に記載されているように、酸素などの酸化剤をチャンバー内へ供給してチャンバー内の壁面などに堆積したCu等の金属を酸化させて酸化物とした後に、ヘキサフルオロアセチルアセトンなどのハロゲン系ガス（文献中では - ジケトン系ガス）をチャンバー内へ供給して、この金属酸化物を錯体化させる。チャンバー内全体は、あらかじめ錯体の昇華温度例えば210～230℃まで加熱されているので、その錯体を昇華させることでCu等の金属を除去するクリーニング方法が行われている。前述の高圧処理装置100においても、チャンバー壁に埋設のヒーターやヒーター106によって耐圧容器101内全体を前述の温度まで加熱することで、このCVD装置に用いられているクリーニング方法を適用することができる。

20

#### 【0007】

しかし、高圧処理装置100においては耐圧容器101内部の圧力及び温度を測定するために耐圧容器101に接続された圧力計などの電気部品107の耐熱温度が低い（70～80℃程度）ため、装置に与える熱的損傷の問題から現実的にはこのCVD装置に用いられているクリーニング方法を適用することができない。更に、この耐圧容器101は超臨界流体の圧力に耐えられるように高張力材（高張力が加わっても破断しない材料）である、SUS316等のステンレススチールから形成されているため、上述のような高温においてハロゲン系ガスを耐圧容器101内へ供給した場合、ハロゲン系ガスによってステンレススチールが腐食するおそれがあることから、高圧処理装置100にこのCVD装置に用いられているクリーニング方法を適用することは困難である。

30

#### 【0008】

【特許文献1】特開2004-228526（（0013）、（0113））

【特許文献2】特開平11-140652（（0020）、（0054））

40

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

本発明はこのような事情の下になされたものであり、その目的は、超臨界流体を用いてウェハ等の基板に金属含有膜を成膜する成膜処理装置において、耐圧容器を開放せずに、また耐圧容器内を低い温度でクリーニングすることのできるクリーニング方法及び高圧処理装置並びにクリーニング方法を実施することのできるプログラムを格納した記憶媒体を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

50

本発明のクリーニング方法は、

耐圧容器内において超臨界流体と金属原料とを含む処理流体を用いて基板の表面に金属含有膜を成膜する成膜処理を行った後、耐圧容器内に付着した金属含有膜をクリーニングする方法において、

前記耐圧容器内にエッチング剤を供給し、金属含有膜とエッチング剤とを反応させて金属化合物を生成する工程と、

前記耐圧容器内に超臨界流体を供給して前記金属化合物を超臨界流体に溶解させる工程と、

前記耐圧容器内から前記金属化合物が溶解した超臨界流体を排出する工程と、を含むことを特徴とする。

10

【0011】

本発明の他のクリーニング方法は、

耐圧容器内において超臨界流体と金属原料とを含む処理流体を用いて基板の表面に金属含有膜を成膜する成膜処理を行った後、耐圧容器内に付着した金属含有膜をクリーニングする方法において、

前記耐圧容器内に超臨界流体を供給する工程と、

前記耐圧容器内に超臨界流体とエッチング剤とを含む処理流体を供給し、金属含有膜とエッチング剤とを反応させて金属化合物を生成すると共に、生成した前記金属化合物を超臨界流体に溶解させる工程と、

前記耐圧容器内から前記金属化合物が溶解した超臨界流体を排出する工程と、を含むことを特徴とする。

20

【0012】

前記耐圧容器内にエッチング剤を供給する前に、酸化剤あるいは超臨界流体と酸化剤とを含む処理流体を耐圧容器内に供給し、金属含有膜を酸化させて金属酸化物を生成する工程を行うようにしてもよい。

【0013】

また、本発明の他のクリーニング方法は、

耐圧容器内において超臨界流体と金属原料とを含む処理流体を用いて基板の表面に金属含有膜を成膜する成膜処理を行った後、耐圧容器内に付着した金属含有膜をクリーニングする方法において、

30

前記耐圧容器内に酸化剤とエッチング剤とを供給し、金属含有膜を酸化させて金属酸化物を生成すると共に、金属酸化物とエッチング剤とを反応させて金属化合物を生成する工程と、

前記耐圧容器内に超臨界流体を供給して前記金属化合物を超臨界流体に溶解させる工程と、

前記耐圧容器内から前記金属化合物が溶解した超臨界流体を排出する工程と、を含むことを特徴とする。

【0014】

更に本発明の他のクリーニング方法は、

耐圧容器内において超臨界流体と金属原料とを含む処理流体を用いて基板の表面に金属含有膜を成膜する成膜処理を行った後、耐圧容器内に付着した金属含有膜をクリーニングする方法において、

40

前記耐圧容器内に超臨界流体を供給する工程と、

前記耐圧容器内に超臨界流体と酸化剤とエッチング剤とを含む処理流体を供給し、金属含有膜を酸化させて金属酸化物を生成すると共に、金属酸化物とエッチング剤とを反応させて金属化合物を生成すると共に、生成した前記金属化合物を超臨界流体に溶解させる工程と、

前記耐圧容器内から前記金属化合物が溶解した超臨界流体を排出する工程と、を含むことを特徴とする。

前記耐圧容器内に酸化剤を供給するよりも先に前記耐圧容器内にエッチング剤を供給し

50

てもよい。

【0015】

前記耐圧容器内に存在する前記酸化剤と前記エッチング剤とのモル比を、  
酸化剤<エッチング剤  
とすることが好ましい。

前記超臨界流体は、その主成分が二酸化炭素からなることを特徴とする。

前記金属含有膜は、金属膜、金属酸化物膜、金属窒化物膜から選択されるものであることを特徴とする。

前記金属膜は、その主成分が銅(Cu)からなることを特徴とする。

前記酸化剤は、酸素、オゾン、一酸化二窒素、二酸化窒素、一酸化窒素及び過酸化水素から選択されるものであることを特徴とする。 10

前記エッチング剤は、キレート化剤、酸、アミン及びハロゲン化物のいずれかから選択されるものであることを特徴とする。

【0016】

金属化合物を超臨界流体に溶解させる工程は、基板を載置する載置台の設定温度を成膜時における前記設定温度以下で行うことを特徴とする。

金属化合物を超臨界流体に溶解させる工程は、前記耐圧容器の内部表面温度が100以下で行うことを特徴とする。

【0017】

本発明の高圧処理装置は、

耐圧容器内において超臨界流体と金属原料とを含む処理流体を用いて基板の表面に金属含有膜を成膜する成膜処理を行った後、耐圧容器内に付着した金属含有膜をクリーニングする高圧処理装置において、 20

前記耐圧容器内にエッチング剤を供給するエッチング剤供給手段と、

前記耐圧容器内に超臨界流体を供給する超臨界流体供給手段と、

超臨界流体を前記耐圧容器内から排出する排出手段と、

耐圧容器内に付着した金属含有膜とエッチング剤とを反応させて金属化合物を生成するために前記耐圧容器内にエッチング剤を供給して、次いで前記金属化合物を超臨界流体に溶解させるために前記耐圧容器内に超臨界流体を供給するようにエッチング剤供給手段及び超臨界流体供給手段を制御する制御部と、を備えたことを特徴とする。 30

【0018】

また、本発明の高圧処理装置は、

エッチング剤と超臨界流体とを混合して前記耐圧容器内に供給するように前記エッチング剤供給手段と前記超臨界流体供給手段とに接続された混合手段と、

前記耐圧容器内に超臨界流体を供給し、次いで前記耐圧容器内に超臨界流体とエッチング剤とを含む処理流体を供給して金属含有膜とエッチング剤とを反応させて金属化合物を生成すると共に、生成した前記金属化合物を超臨界流体に溶解させるように前記エッチング剤供給手段、前記超臨界流体供給手段及び前記混合手段を制御する制御部と、を備えていることを特徴とする。

【0019】

更に、本発明の高圧処理装置は、

前記耐圧容器内にエッチング剤を供給する前に、酸化剤あるいは超臨界流体と酸化剤とを含む処理流体を耐圧容器内に供給し、金属含有膜を酸化させて金属酸化物を生成するように前記酸化剤供給手段及び前記エッチング剤供給手段を制御する制御部を備えていることを特徴とする。

【0020】

また、本発明の高圧処理装置は、

前記耐圧容器内に酸化剤を供給する酸化剤供給手段を備え、

前記耐圧容器内に酸化剤を供給して金属含有膜を酸化させて金属酸化物を生成し、前記耐圧容器内にエッチング剤を供給して金属酸化物とエッチング剤とを反応させて金属化合 50

物を生成し、生成した前記金属化合物を超臨界流体に溶解させるように前記エッチング剤供給手段、前記酸化剤供給手段及び前記超臨界流体供給手段を制御する制御部を備えていることを特徴とする。

**【0021】**

本発明の高圧処理装置は、

エッチング剤及び酸化剤を混合して前記耐圧容器内に供給するように前記エッチング剤供給手段及び前記酸化剤供給手段に接続された混合手段を備えていることが好ましく、さらに前記混合手段はエッチング剤、酸化剤及び超臨界流体を混合するように超臨界流体供給手段に接続されていることが好ましい。

**【0022】**

本発明の高圧処理装置は、

前記耐圧容器内に酸化剤を供給するよりも先に前記耐圧容器内にエッチング剤を供給するように前記酸化剤供給手段及び前記エッチング剤供給手段を制御する制御部を備えていることを特徴とする。

10

**【0023】**

本発明の高圧処理装置は、

前記耐圧容器内に存在する前記酸化剤と前記エッチング剤とのモル比が、

酸化剤 < エッチング剤

となるように前記酸化剤供給手段及び前記エッチング剤供給手段を制御する制御部を備えていることを特徴とする。

20

**【0024】**

本発明の高圧処理装置は、

金属化合物を超臨界流体に溶解させる工程において、基板を載置する載置台の設定温度を成膜時における前記設定温度以下に制御する制御部を備えていることを特徴とする。

**【0025】**

本発明の高圧処理装置は、

金属化合物を超臨界流体に溶解させる工程において、前記耐圧容器の内部表面温度が100以下となるように制御する制御部を備えていることを特徴とする。

**【0026】**

本発明の記憶媒体は、

耐圧容器内において超臨界流体と金属原料とを含む処理流体を用いて基板の表面に金属含有膜を成膜する高圧処理装置に用いられるコンピュータプログラムを格納した記憶媒体において、

前記コンピュータプログラムは、前記クリーニング方法を実施するようにステップ群が組み込まれていることを特徴とする。

30

**【発明の効果】****【0027】**

本発明では、耐圧容器内にエッチング剤を供給して耐圧容器内に付着した金属を超臨界流体に溶解可能な金属化合物に変化させ、その後超臨界流体を耐圧容器内に供給してこの金属化合物を耐圧容器内から排出するようにしているため、耐圧容器内に付着した金属を除去することができる。

40

**【0028】**

そして超臨界流体を用いることにより、前記金属化合物を例えば100以下の温度において溶解できるため、低温で耐圧容器内のクリーニングを行うことが可能であり、その結果圧力検出等に用いられる付属機器のコストを抑えることができると共に、付属機器へのダメージ(故障)をおさえることができる。

**【0029】**

このクリーニング作業は、耐圧容器を閉じたまま内部に流体を供給することにより大気開放することなく実施できるので、メンテナンスの手間とコストとを低減でき、装置の稼働率を向上させることができる。さらに、クリーニング作業によってパーティクルが低減

50

するので、製品の歩留まりを高く維持することが可能となる。

【0030】

また、他の本発明は、耐圧容器内にエッチング剤を供給する前に酸化剤を供給して金属を酸化させて金属酸化物を生成することで、金属酸化物は耐圧容器内から除去されやすくなるため、より耐圧容器内のクリーニングを効率的に行うことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

本発明のクリーニング方法に用いられる高圧処理装置1の一例について図1及び図2に基づいて説明する。図1中2は耐圧容器であり、この耐圧容器2は、側面及び底面を構成する耐圧枠材20と、前記耐圧枠材20の上側開口部を塞ぐ上蓋21と、被処理基板であるウェハWを載置するための載置台3とを備えている。前記耐圧枠材20と上蓋21とが接触する部分には、耐圧枠材20側にリング溝22が形成されており、このリング溝22内にはOリング23が収容され、耐圧枠材20と上蓋21との密着性を高めている。また前記耐圧枠材20及び前記上蓋21の内部には、図示しないチラーユニットからの温調媒体が通流する温調媒体流路24、前記耐圧枠材20及び前記上蓋21を加熱するためのヒーター（図示せず）が形成されている。また前記載置台3の下方側には後述するピストンを大気から分離するためのシールプレート4が設けられている。

【0032】

前記載置台3は前記シールプレート4を貫通したピストンネック5を介してピストン本体51に連結されている。前記ピストン本体51の下方側には液圧キャビティ52が形成されており、この液圧キャビティ52には図示しない液流体システムが接続されている。液流体システムにより液圧キャビティ52内に供給する液体の量を調整するようになっている。また前記シールプレート4とピストン本体51の間には、気圧キャビティ41が形成されており、この気圧キャビティ41により気圧キャビティ41内に供給する気体の量と気圧キャビティ41内に供給する気体の量とを調整することによって前記ピストン本体51を昇降するようになっている。即ちピストン本体51が昇降するのに伴って前記載置台3が昇降することになる。シールプレート4には、耐圧枠材20及びピストンネック5との間の気密性を高めるために、リング溝11及び12が形成されており、Oリング13及び14が収容されている。また、ピストン本体51には、耐圧枠材20との気密性を高めるためのリング溝15が形成され、Oリング16が収容されている。

【0033】

前記載置台3の中央部分には、キノコ型（縦断面がT字形状）の台座31が設けられており、この台座31の基端側には空気圧シリンダー32が接続されている。前記台座31の表面には吸引口42が多数穿設された真空チャック層37が形成されており、各吸引口42は真空ポート33に連通している。また、台座31に代えて、半導体製造装置でよく用いられるリフトピンによる三点支持方式のウェハ上下機構を用いることも可能である。前記空気圧シリンダー32は、前記ピストンネック5の中空の中央部分の底部に設けられ、前記空気圧シリンダー32によって前記台座31が昇降するようになっている。また前記載置台3の表面部には加熱手段である抵抗発熱体からなる加熱ヒーターが埋設されたステージヒーター34aが設けられており、図示しない電力供給部に接続されている。

【0034】

前記上蓋21の下面部と前記耐圧枠材20の上面部との間にはスペーサ7が設けられている。前記耐圧枠材20の上面と前記スペーサ7の下面とが接触する部分には、耐圧枠材20側にリング溝26が形成されており、このリング溝26内にはOリング27が収容され、耐圧枠材20とスペーサ7との間の密着性を高めている。また前記スペーサ7の下面と前記載置台3の上面とが接触する部分には、載置台3側にリング溝28が形成されており、このリング溝28内にはOリング29が収容され、載置台3とスペーサ7との密着性を高めている。温度履歴（昇温と降温を繰り返すこと）に弱い点、可動部分で滑りながら密着性を保持することが難しい点、エッチング剤により腐食される可能性がある点から、銅製のガスケットではなく後述の実施例のようにOリングを使用することが望ましい。

## 【 0 0 3 5 】

また図 1 に示すように前記上蓋 2 1 の内部には、処理媒体である超臨界流体及び金属原料などの処理流体を上蓋 2 1 と載置台 3 とで囲まれる成膜処理空間 F 内に供給するための供給路 6 0 が前記上蓋 2 1 の中央部に設けられている。前記上蓋 2 1 の端部には排出路 6 1 が例えば周方向に沿って等間隔に 4 箇所形成されており、前記供給路 6 0 から前記成膜処理空間 F 内に供給された処理流体は、ウェハ W の中央部から端部に向かって流れてこの排出路 6 1 から排出される。前記供給路 6 0 から前記成膜処理空間 F 内に供給された処理流体がウェハ W に均等に供給されるよう、シャワーヘッドなどの拡散機構を設置してもよい。

## 【 0 0 3 6 】

また、前記供給路 6 0 及び排出路 6 1 には、供給管 6 2 及び排出管 6 3 が夫々接続されており、排出管 6 3 の下流側には図 2 に示すように排気ライン 6 4 及び排出バルブ V 1 を介して排出手段をなす排出部 6 5 が接続されている。排出部 6 5 は図 2 に示すように上流側から圧力計 6 6、背圧弁 V 2、回収バルブ V 3、分離回収器 6 7 からなる高圧排気ライン 6 8 と、切替バルブ V 4、真空バルブ V 5、真空ポンプ 6 9、真空排気バルブ V 6 からなる真空排気ライン 7 0 からなる。分離回収器 6 7 は、液体回収部、気体回収部、粉体や固体プリカーサ等をトラップする固体回収部（いずれも図示せず）からなる。気体回収部の更に下流側には図示しない排気切り替え部が設けられており、制御部 1 0 によって使用する気体毎に排気先が切り替えられる構成となっている。例えば酸化剤は支燃系排気口（図示せず）へ、それ以外の気体は可燃系排気口または熱系排気口（いずれも図示せず）へ排気され、気体の分離、回収、精製等を行うことができる。

## 【 0 0 3 7 】

前記供給管 6 2 には、図 2 に示すように供給バルブ V 7 を介して供給ライン 7 1 が接続されており、成膜材料供給ライン 7 2 とクリーニング材料供給ライン 7 3 が夫々接続されている。成膜材料供給ライン 7 2 には上流側から還元剤供給ライン 7 4、金属原料供給ライン 7 5、成膜材料加圧ライン 7 6 が接続されている。還元剤供給ライン 7 4 には還元剤供給バルブ V 8 を介して還元剤供給部 7 7 が設けられており、金属原料供給ライン 7 5 には金属原料供給バルブ V 9 を介して金属原料供給部 7 8 が設けられており、成膜材料加圧ライン 7 6 には成膜材料加圧バルブ V 1 0 を介して加圧ライン 7 9 が接続されており、還元剤と金属原料と媒体とを任意の割合で混合して成膜処理空間 F 内へ供給することができる。

## 【 0 0 3 8 】

還元剤としてこの例では  $H_2$  を用いているが、他に  $CO$  等を用いることができる。金属原料としては、例えば  $Cu$  を含む化合物例えば有機錯体化合物からなるプリカーサ（前駆体物質）例えば  $Cu(hfac)_2$  を使用することができる。成膜材料供給ライン 7 2 はさらに成膜材料混合・加熱器 8 0 と成膜供給バルブ V 1 2 を介して供給ライン 7 1 に接続されており、還元剤と金属原料と媒体とを任意の割合で混合された成膜材料を成膜処理空間 F 内へ供給する前に一旦貯蔵する機能を有している。成膜材料混合・加熱器 8 0 には圧力計 8 1 と安全弁 V 1 1 が設けられており、成膜材料混合・加熱器 8 0 内部の圧力情報が制御部 1 0 に伝えられると共に、成膜材料混合・加熱器 8 0 の耐圧を超えた圧力がかった場合に安全弁 V 1 1 から圧力を逃して、安全を確保する役割を担っている。

## 【 0 0 3 9 】

一方、クリーニング材料供給ライン 7 3 には上流側から酸化剤供給ライン 8 2、エッチング剤供給ライン 8 3、クリーニング材料加圧ライン 8 6 が接続されている。酸化剤供給ライン 8 2 には酸化剤供給バルブ V 1 3 を介して酸化剤供給部 8 4 が設けられており、エッチング剤供給ライン 8 3 にはエッチング剤供給バルブ V 1 4 を介してエッチング剤供給部 8 5 が設けられており、クリーニング材料加圧ライン 8 6 にはクリーニング材料加圧バルブ V 1 5 を介して加圧ライン 7 9 が接続されており、酸化剤とエッチング剤と媒体とを任意の割合で混合して成膜処理空間 F 内へ供給することができる。酸化剤供給バルブ V 1 3 及び酸化剤供給部 8 4 は酸化剤供給手段をなしており、エッチング剤供給バルブ V 1 4

10

20

30

40

50

及びエッチング剤供給部 85 はエッチング剤供給手段をなしている。

【0040】

この例では酸化剤としてO<sub>2</sub>を用いているが、他にO<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O、NO、NO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等を用いることができる。エッチング剤としては表1に示すような例えばH(hfac)等のキレート化剤やカルボン酸等の酸、ジメチルアミン等のアミン又は臭化水素、三フッ化塩素等のハロゲン系化合物のうちの一種類以上の化合物を使用することができる。

(表1)

キレート化剤	β-ジケトン	Haca又はacaH又はacac(アセチルアセトン)又は(2,4-ペンタンジオン)				
		Hhfac(ヘキサフルオロアセチルアセトン)又は(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオン)				
		1,1,1,6,6,6-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオン				
		1,1,1-トリフルオロペンタン-2,4-ジオン				
		2,6-ジメチルヘプタン-3,5-ジオン				
		2,6-ジメチルペンタン-3,5-ジオン				
		2,2,7-トリメチルオクタン-2,4-ジオン				
		Hdpm又はthdH(2,2,6,6-テトラメチルヘプタン-3,5-ジオン)				
		EDTA(エチレンジアミン四酢酸)又は(エデト酸) ;カルボン酸でもある				
		NTA(ニトリロトリ酢酸) ;カルボン酸でもある				
酸	有機酸	カルボン酸	蟻酸			
			酢酸			
			TFAA(トリフルオロ酢酸)			
			PFPAA(ペンタフルオロプロピオン酸)			
			HFBA(ヘプタフルオロ-n-酢酸)			
			シュウ酸(ジカルボン酸に入る)			
			マロン酸(ジカルボン酸に入る)			
			マレイン酸(ジカルボン酸に入る。幾何異性体がフマル酸)			
			α-ヒドロキシ酸			
			グリコール酸			
			クエン酸			
			リンゴ酸			
			乳酸			
			アミノ酸			
			グリシン			
アラニン						
ロイシン						
バリン						
グルタミン						
リジン						
アミン	無機酸	塩酸	ジメチルアミン			
			ジイソプロピルアミン			
			ジグリコールアミン			
			第三級アミン			
			トリエタノールアミン			
			2-メチルアミノエタノール			
			PMDETA(ペンタメチルジエチレントリアミン)			
			トリエチルアミン			
			トリエチルアミン			
			トリイソプロピルアミン			
			ピリジン			
			2,2-ピピリジン			
			トリメチルアミン			
			ハロゲン化合物	OIF3		

10

20

30

【0041】

クリーニング材料供給ライン73はさらにクリーニング材料混合・加熱器87とクリーニング供給バルブV17を介して供給ライン71に接続されており、酸化剤とエッチング剤と媒体とを任意の割合で混合されたクリーニング材料を成膜処理空間F内へ供給する前に一旦貯蔵する機能を有している。クリーニング材料混合・加熱器87には圧力計88と安全弁V16が設けられており、クリーニング材料混合・加熱器87内部の圧力情報が制御部10に伝えられると共に、クリーニング材料混合・加熱器87の耐圧を超えた圧力がかかった場合に安全弁V16から圧力を逃がして、安全を確保する役割を担っている。これらのクリーニング材料混合・加熱器87、クリーニング供給バルブV17、圧力計88及び安全弁V16は混合手段をなしている。

40

【0042】

供給ライン71にはバイパス排気バルブV18を介してバイパス排気ライン89が接続されており、成膜材料供給ライン72、成膜材料混合・加熱器80、クリーニング材料供

50

給ライン73及びクリーニング材料混合・加熱器87内部の流体を排出部65に排出することが出来るように構成されている。排出部65には真空ポンプ69が設けられているのでバルブV8、V9、V10、V12、V13、V14、V15、V17を切り替えて前記成膜処理空間Fに供給する処理流体を変更したり、後述する準備工程等における真空引きをおこなったりする際に、成膜材料供給ライン72、成膜材料混合・加熱器80、クリーニング材料供給ライン73、クリーニング材料混合・加熱器87、供給ライン71、供給管62、供給路60、成膜処理空間F、排出路61や排出管63内部に残された処理流体を排出して複数の処理流体が混ざり合うことを防止するために用いられる。

#### 【0043】

高圧処理装置1には、図2に示すように超臨界流体供給手段をなす超臨界流体供給部90が接続されている。加圧ライン79には上流側から媒体供給源91、媒体供給バルブV19、冷却器92、加圧器93が設けられており、超臨界状態に加圧した媒体を成膜材料加圧ライン76、クリーニング材料加圧ライン86、耐圧容器加圧ライン94に供給することができるように構成されている。前記耐圧容器加圧ライン94は供給ライン71に接続されており、耐圧容器加圧バルブV20を介して加圧ライン79に接続されている。また、冷却器92と加圧器93を迂回するためのバイパスライン95が設けられており、バイパスライン95の導通を制御するためのバイパスバルブV21が設けられている。冷却器92と加圧器93にはチラー96が接続されている。加圧器93によって媒体を任意の圧力に加圧することが可能であり、その際媒体が液体となっていることで加圧が容易におこなえるよう、あらかじめ媒体を冷却器92によって媒体の液化温度よりも低い温度に冷却するようにしている。また、加圧器93内部の媒体流路も温度上昇を抑えて温度を制御するためにチラー96が接続されている。これらによって超臨界流体供給部90は構成されている。媒体としてこの例では二酸化炭素を使用しており、媒体供給源91として例えば圧縮ガスボンベ(内部圧力約6MPa)等を用いることができる。

#### 【0044】

また、超臨界流体が流れる加圧ライン79、成膜材料加圧ライン76、クリーニング材料加圧ライン86、耐圧容器加圧ライン94およびバルブV10、V15、V20と、処理流体が流れる成膜材料供給ライン72、成膜材料混合・加熱器80、クリーニング材料供給ライン73、クリーニング材料混合・加熱器87、供給ライン71、供給管62およびバルブV7、V8、V9、V12、V13、V14、V17、V18には、流体が超臨界状態を安定的に維持するように図示しない温度調整機構が設けられており、これらの内部の流体が例えば40～100、好ましくは70を保つように設定されている。

#### 【0045】

上記還元剤供給部77、金属原料供給部78、酸化剤供給部84、エッチング剤供給部85においては、供給すべき物質の状態が気体であるか、液体であるかによって供給部の構成が異なってくる。すなわち、供給物質が気体である場合には、図2.Aに示すようにガス供給部210を設置し、供給物質が液体である場合には、図2.Bあるいは図2.Cに示すように液体供給部220又は液体加圧供給部230を設置する。ガス供給部210はガス供給源211、減圧弁212、逆止弁213、質量流量コントローラ214、ガス供給ライン215、供給バルブ216から構成されており、出口の供給バルブ216によって仕切られている。流量コントローラ214は必要に応じて設置する。供給バルブ216は、図2ではV8、V9、V13、V14のいずれかに該当する。液体供給部220はN<sub>2</sub>やAr等の不活性ガス供給源221、減圧弁222、圧送ライン223、圧送バルブ224、液体容器225、液体供給バルブ226、液体供給ライン227、液体質量流量コントローラ228、供給バルブ229から構成されており、出口の供給バルブ229によって仕切られている。供給バルブ229は、図2ではV8、V9、V13、V14のいずれかに該当する。液体加圧供給部230はN<sub>2</sub>やAr等の不活性ガス供給源231、減圧弁232、圧送ライン233、圧送バルブ234、液体容器235、液体供給バルブ236、液体供給ライン237、液体加圧ポンプ238、供給バルブ239から構成されており、出口の供給バルブ239によって仕切られている。圧送ライン233は必要に応じて

設置する。供給バルブ 239 は、図 2 では V 8、V 9、V 13、V 14 のいずれかに該当する。

#### 【0046】

また前記耐圧枠材 20 の側面には、耐圧容器 2 に対してウェハ W を搬入出するための搬送口 35 が形成されており、図示しないゲートバルブを介して真空ロードロックなどのウェハ搬送機構と接続されている。耐圧容器 2 内のステージヒーター 34 a 及び各バルブは制御部 10 によってそのヒーター出力及び開閉動作を制御することができる。前記耐圧枠材 20 の側面には安全弁および温度・圧力測定部 39 が接続されており、その測定結果に基づいて制御部 10 からステージヒーター 34 a、加圧器 93、冷却器 92 及び背圧弁 V2 を介して処理媒体の圧力及び温度を制御することができる。制御部 10 は例えばコンピュータ及びコントローラなどから構成され、コンピュータ内には本装置を動作させるためのプログラムが格納されている。このプログラムは後述の作用が実施されるように、ステップ群（命令群）が組み立てられており、例えば CD-ROM、ハードディスク、マグネットオプティカルディスク、メモリーカードなどの記憶媒体に格納されてコンピュータ内にインストールされている。

10

#### 【0047】

次に上述の高圧処理装置 1 において、本発明のクリーニング処理を行う前の高圧処理について図 3 . A に基づいて簡単に説明する。先ず、成膜処理空間 F 内を排出部 65 を用いて真空排気する（ステップ S1）。

#### 【0048】

載置台 3 内のステージヒーター 34 a は予めオンの状態になっており、載置台 3 の表面は高温例えば 200 ~ 350、好ましくは 250 ~ 300 に設定されている（ステップ S2）。また、耐圧枠材 20 及び上蓋 21 の内部に設置された温調媒体流路 24 及び / 又はヒーター等の温度調整機構によって耐圧容器 2 の内壁を所定の温度例えば 40 ~ 100、好ましくは 70 に保持するよう設定されている。上述したステップ S1 とステップ S2 が終了した状態を高圧処理装置 1 のアイドル状態と呼び、夜間など高圧処理装置 1 での処理が行われない場合は、次の処理指令があるまでこの状態を維持する。

20

#### 【0049】

ピストン本体 51 によって載置台 3 を積載（ロード）位置に下げ、図示しない搬送アームによって真空雰囲気ロードロック室から被処理基板であるウェハ W を搬送口 35 を介して耐圧容器 2 内に搬入する。続いて台座 31 は空気圧シリンダー 32 により上昇して、搬送アームからウェハ W を持ち上げた後、当該搬送アームは耐圧容器 2 の外へ戻される。ウェハ W は真空チャック層 37 により台座 31 に真空吸着され、続いて台座 31 は空気圧シリンダー 32 によって下降して、ウェハ W は載置台 3 の上に載置される。しかる後、載置台 3 はピストン本体 51 によって上昇して、載置台 3 は Oリング 29 を介してスペーサー 7 と密着し、成膜処理空間 F を形成する（ステップ S3）。

30

#### 【0050】

以上の準備工程に続いて成膜工程の説明をおこなう。尚、以下の各ステップ間において処理流体を変更する際には、以下に示す作業を行い、成膜材料供給ライン 72、成膜材料混合・加熱器 80、供給ライン 71 内に残された処理流体の排出を行っているが記載を省略している。つまり、バルブ V8、V9、V10、V17、V20、V7、V5 及び V1 を閉じてバルブ V12、V18、V4、V3 を開け、背圧弁 V2 を用いて前記成膜材料供給ライン 72、成膜材料混合・加熱器 80、供給ライン 71 内に残された処理流体を徐々に排出して、圧力計 81 及び圧力計 66 の値が大気圧以下となった後に、バルブ V4、V3 を閉じてバルブ V5、V6 を開け、真空ポンプ 69 を用いて前記成膜材料供給ライン 72、成膜材料混合・加熱器 80、供給ライン 71 内に残された処理流体をさらに排出してバルブ V12、V18、V5、V6 を閉じる作業である。

40

#### 【0051】

バルブ V8 に次いでバルブ V12、V7 を開放して還元剤供給部 77 から成膜処理空間 F 内へ還元剤例えば H<sub>2</sub> を供給する（ステップ S4）。

50

バルブV19、V21及びV20に次いで供給バルブV7を開放し、図示しない温度調整機構によって所定の温度例えば40～100、好ましくは70に保持された二酸化炭素を前記成膜処理空間F内に導入することにより、成膜処理空間F内の圧力を媒体供給源91内部の圧力程度まで上昇させる。その後、媒体供給源91内部の圧力を超える圧力の二酸化炭素を導入するため、バイパスバルブV21を閉じると共に、冷却器92を経て、加圧器93により加圧した二酸化炭素を前記成膜処理空間F内へ導入する。この場合も導入する二酸化炭素を図示しない温度調整機構により所定の温度例えば40～100、好ましくは70に維持しながら、成膜処理空間F内を所定の処理圧力、例えば12MPaまで加圧して、超臨界状態の二酸化炭素（超臨界流体）を得る。媒体が液体となっていることで加圧器93において加圧が容易に行えるため、あらかじめ媒体を冷却器92によって媒体の液化温度よりも低い温度に冷却するようにしている。また、加圧器93内部の媒体流路も温度上昇を抑えて温度を制御するためにチラー96が接続されている。この時点で排出バルブV1及びV3を開放し、背圧弁V2の圧力制御によって所定の圧力例えば12MPaを維持する（ステップS5）。

10

#### 【0052】

バルブV9を開放して金属原料供給部78から成膜材料混合・加熱器80内へ所定の量の金属原料を供給する。その後バルブV9を閉じ、バルブV19、V21及びV10を開放し、図示しない温度調整機構によって所定の温度例えば40～100、好ましくは70に保持された二酸化炭素を前記成膜材料混合・加熱器80内に導入することにより、成膜材料混合・加熱器80内の圧力を媒体供給源91内部の圧力程度まで上昇させる。その後、媒体供給源91内部の圧力を超える圧力の二酸化炭素を導入するため、バイパスバルブV21を閉じると共に、冷却器92を経て、加圧器93により加圧した二酸化炭素を前記成膜材料混合・加熱器80内へ導入する。この場合も導入する二酸化炭素を図示しない温度調整機構により所定の温度例えば40～100、好ましくは70に維持しながら、成膜材料混合・加熱器80内を所定の処理圧力、例えば12MPaまで加圧して、金属原料が溶解した超臨界状態の二酸化炭素（超臨界流体）を得る。成膜材料混合・加熱器80内と成膜処理空間F内部の圧力は例えば12MPaでほぼ等しく加圧されているので、ここでバルブV12及びV7を開放することでこの金属原料が溶解した処理流体を成膜処理空間F内へ供給することができる（ステップS6）。金属原料としては、プリカーサであるCu(hfac)<sub>2</sub>等をアルコール等の有機溶媒に溶解させたものを用いることができ、この場合には金属原料供給部78の構成として液体供給部220又は液体加圧供給部230を用いることができる。

20

30

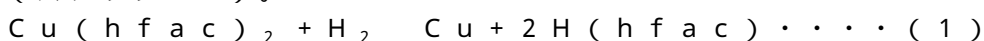
#### 【0053】

ここで、金属原料供給部78に液体加圧供給部230を備えるようにすれば、以下のよう金属原料が溶解した超臨界状態の二酸化炭素（超臨界流体）を成膜処理空間Fに供給することが可能である。すなわち、冷却器92を経て、加圧器93により所定の処理圧力、例えば12MPaまで加圧した二酸化炭素を前記成膜材料混合・加熱器80内へ導入すると共に、液体加圧供給部230の液体加圧ポンプ238を動作させてバルブV234、236、239を開けることにより、成膜材料混合・加熱器80内の圧力に打ち勝って金属原料を成膜材料混合・加熱器80内に導入する方法である。あらかじめ成膜処理空間F内部に超臨界媒体を導入しておけば、バルブV12及びV7を開放することでこの金属原料が溶解した処理流体を成膜処理空間F内へ供給することができる。

40

#### 【0054】

そして供給路60を通流してきた処理流体は成膜処理空間F内に入り、ウェハWの中央部から端部に向かって流れて排出路61へ排出される。この状態を所定の時間維持することで、載置台3に載置されているウェハWの表面では下記(1)式に示す反応が行われてプリカーサが熱分解により水素還元することにより、ウェハWの表面にCu膜が成膜される（ステップS7）。



#### 【0055】

50

このとき、成膜処理空間 F 内に供給した金属原料のほぼ 1 / 5 ~ 1 / 4、例えば 20 ~ 25 重量%はウェハ W の近傍で生成して表面に成膜されるが、残りの 75 ~ 80 重量%のうちの何割かが耐圧容器 2 内の壁面、上蓋 2 1 の下部またはステージヒーター 3 4 a の露出部など、およそ 130 ~ 180 以上の温度となっていて処理流体と接触する部分に堆積する。このため耐圧容器 2 内部にはウェハ W の処理を行う回数の増加と共に徐々に Cu 膜が堆積する。

#### 【0056】

ウェハ W 上に Cu 膜を形成した後、供給バルブ V 7、バルブ V 19、V 10 及び V 12 を閉じて処理流体の供給を停止する。そして、バルブ V 1 及び V 3 を開放し、背圧弁 V 2 の設定圧力を徐々に下げることによって背圧弁 V 2 を半開放状態とし、成膜処理空間 F 内の処理流体を、排出路 6 1 を介して排出部 6 5 により排出する（ステップ S 8）。分離回収器 6 7 において二酸化炭素が分離され、気体排出部から排出される。排出された二酸化炭素は回収精製して媒体供給源 9 1 に戻すことにより再利用しても構わない。なお、このステップ S 8 においては、成膜処理空間 F 内において超臨界状態が保てなくなるほど圧力を下げることがしないでおく。その理由は、圧力が下がりすぎて超臨界状態が保てなくなると、超臨界流体に溶解していた金属原料が耐圧容器 2 の内壁などに析出し始めて成膜処理空間 F 内を汚してしまうからである。

#### 【0057】

次に再度上述と同じ方法によって成膜処理空間 F 内へ超臨界状態の二酸化炭素を供給して（ステップ S 9）、再度超臨界状態の二酸化炭素と共に成膜処理空間 F に残された未反応の金属原料を排出し（ステップ S 8）、このステップ S 8 及びステップ S 9 を繰り返して行う。

#### 【0058】

そして処理媒体を排出して（ステップ S 10）成膜処理空間 F 内に未反応の金属原料がなくなった後、排出部 6 5 によって成膜処理空間 F 内を真空排気（ステップ S 11）し、その後上述の耐圧容器 2 内の載置台 3 の上にウェハ W を載置する一連の動作と逆の動作を行うことによって、ウェハ W を耐圧容器 2 から図示しない真空雰囲気のあるロードロック室に搬出する（ステップ S 12）。

#### 【0059】

次に、本発明のクリーニング方法の第 1 の実施の形態に相当するステップについて、図 3 . B のフローチャート及び図 4 に基づいて説明する。この時の耐圧容器 2 内の壁面及びステージヒーター 3 4 a の露出部には図 4 ( a ) に示すように Cu が堆積している。尚、同図において、耐圧容器 2 内の Cu を説明するため耐圧容器 2 については簡単に示している。

#### 【0060】

まずステージヒーター 3 4 a を低温例えば 50 ~ 150 好ましくは 70 ~ 100 に設定する（ステップ S 13）。一方、耐圧容器 2 の内壁温度については、耐圧材料 2 0 及び上蓋 2 1 の内部に設置された温調媒体流路 2 4 及び / 又はヒーター等の温度調整機構によって成膜工程のときと同様の温度、例えば 40 ~ 100、好ましくは 70 にて保持するよう設定する。

#### 【0061】

バルブ V 1 4 に次いでバルブ 1 7、V 7 を開放してエッチング剤供給部 8 5 から成膜処理空間 F 内へエッチング剤例えば T F A A（トリフルオロ酢酸）を所定量供給する（ステップ S 17）。エッチング剤として、前述のとおりキレート化剤やカルボン酸等の酸、ジメチルアミン等のアミン又は臭化水素や三フッ化塩素等のハロゲン系化合物のうちの一種類以上の化合物を用いることができる。

#### 【0062】

続くステップ S 18 では、成膜処理空間 F 内に二酸化炭素を導入して加圧することによって超臨界状態の二酸化炭素（超臨界流体）を得るが、このステップは前記ステップ S 5 と同様の内容であるので記述を省略する。

10

20

30

40

50

## 【0063】

成膜処理空間F内部が所定の圧力及び所定の温度となり、超臨界流体で満たされた状態となったら、バルブV19、V20及び供給バルブV7を閉じて加圧器93を停止して二酸化炭素の供給を停止し、この状態を所定の時間維持することで、耐圧容器2内に堆積したCu膜はエッチング剤と化学反応を起こし、図4(c)のように超臨界状態の二酸化炭素に溶解可能な化合物となる(ステップS19の前半)。一般的には、溶解とは、溶質と呼びあらわされる固体または気体が液体中に分散して均一系を形成する現象を指すが、この場合は、溶質である銅化合物が超臨界二酸化炭素中に分散して均一系を形成する現象を表している。ここで生成した銅化合物は例えば100以下の温度において超臨界状態の二酸化炭素に溶解可能であるので、従来例のように、チャンパー内全体を、あらかじめ錯体の昇華温度例えば210~230という高温まで加熱する必要がなく、クリーニング工程をおこなうことができる。その後銅化合物は図4(d)のように超臨界状態の二酸化炭素に溶解して成膜処理空間F内に分散して、二酸化炭素と共に成膜処理空間Fから排出可能となる(ステップS19の後半)。このステップS19における載置台3の表面及び耐圧容器2の内壁の温度は、載置台3内のステージヒーター34aの熱及び耐圧容器2内に供給される超臨界状態の二酸化炭素の熱の一方あるいは両方によって制御することができる。尚、このことは後述の各実施の形態についても同様である。

10

## 【0064】

なお、上記のステップS19では、供給バルブV7を閉じて成膜処理空間Fを密閉した状態でエッチング処理をおこなったが、このような処理方法を「バッチ方式」と呼ぶ。これに対して、成膜工程におけるステップS6のシーケンスを応用し、エッチング剤が溶解した超臨界流体をあらかじめクリーニング材料混合・加熱器87に生成しておき、クリーニング材料加圧ライン86から超臨界流体を導入することにより、前記エッチング剤が溶解した超臨界流体を成膜処理空間Fに所定の時間流し続ける方法もある。このような処理方法を「フロー方式」と呼ぶ。図3・Bにおいては、ステップS18'に相当する。

20

## 【0065】

そしてバルブV1及びV3を開放し、背圧弁V2の設定圧力を徐々に下げることで背圧弁V2を半開放状態とし、排出路61を介して排出部65により上述の銅化合物が溶解した二酸化炭素を排出することで成膜処理空間F内に分散していた銅化合物を除去する(ステップS20)。ただし、このステップS20においては、成膜処理空間F内において超臨界状態が保てなくなるほど圧力を下げることはしないでおく。その理由は、圧力が下がりにすぎると超臨界状態が保てなくなると、超臨界流体に溶解していた銅化合物が耐圧容器2の内壁などに析出し始めて成膜処理空間F内を汚してしまうからである。

30

## 【0066】

排出バルブV1を閉じて背圧弁V2を所定の圧力に設定した後、この銅化合物を成膜処理空間F内から完全に排出するため、再度上述と同じ方法によって成膜処理空間Fへ超臨界状態の二酸化炭素を供給して、再度超臨界状態の二酸化炭素と共に成膜処理空間F内に残された銅化合物を排出する(ステップS21)。

成膜処理空間F内から銅化合物が無くなるまでこのステップS20とステップS21とを繰り返しておこなうことができる。

40

## 【0067】

そしてバルブV1及びV3を開放すると共に、背圧弁V2の設定圧力を徐々に下げることで背圧弁V2を開放状態とし、排出路61を介して排出部65により超臨界状態の二酸化炭素を成膜処理空間Fから排出して(ステップS22)真空排気した後(ステップS1)、ステージヒーター34aを高温に設定して(ステップS2)次のウェハWの処理に備えられる。

以上のクリーニング工程(ステップS13~S22)によって、耐圧容器2内に堆積したCu膜を除去して耐圧容器2内のクリーニングを行うことができる。

## 【0068】

以上のように、成膜処理空間F内にエッチング剤を供給して耐圧容器2内に堆積したC

50

uを超臨界状態の二酸化炭素に溶解可能な化合物に変化させ、その後超臨界状態の二酸化炭素を成膜処理空間F内に供給してこのエッチング剤とCuとの反応物である銅化合物を排出することによって、耐圧容器2内からのCuの脱落によるウェハWの汚染やパーティクルの付着を防止することが可能である。また、耐圧容器2内に堆積したCuを除去するために耐圧容器2を大気開放してブラシや粘着テープなどを用いた手作業によってCuの除去を行う必要が無く、短時間で効率よく低い温度で耐圧容器2内の壁面に堆積したCuや露出したステージヒーター34aに堆積したCuを除去することが可能である。

【0069】

Cuとエッチング剤との反応物である銅化合物は例えば100以下の温度において超臨界状態の二酸化炭素に溶解するため、装置に熱的損傷を与えることなく低温でCuを除去することができ、その結果圧力検出等に用いられる付属機器のコストを抑えることができる。また、耐圧容器2としては高張力材であるステンレス材が用いられているが、この処理は低温で行われるため、処理容器としてアルミニウムが用いられているCVD装置にてCu等の金属を除去するために使用されている一般的なハロゲン系のガス等を使用することができる。

【0070】

なお、上述の実施の形態においてはクリーニング工程におけるステージヒーター34aを低温例えば50～150に設定し、耐圧容器2の内壁温度については、成膜工程のときと同様の温度、例えば40～100に設定したがこの限りではなく、堆積したCu膜の厚さやエッチング剤の種類、耐圧容器2の内壁や、ステージヒーター34aの表面処理状態等によっては変更することも可能である。一例を挙げると、エッチング剤の分解温度が高く、耐圧容器2の内壁やステージヒーター34aが耐腐食性のある表面処理がなされている場合や、ステージヒーター34aがSUSではなく、AlNやSiCなどのセラミックからなる場合などはステージヒーター34aを成膜時と同様の温度例えば200～350に設定しても構わない。

このCuのクリーニング工程は、耐圧容器2内に堆積したCuの量に応じて行うことが可能であり、つまりウェハWへのCuの成膜処理を行った後に毎回行っても構わないし、一定量例えば25枚のウェハWを処理する毎に行うようにしてもよい。

【0071】

エッチング剤には記述の表1に示すような化合物を用いることが可能であり、相互に影響を及ぼし合わない限り複数の化合物を同時に使用することもできる。このエッチング剤は耐圧容器2内に堆積したCuと直接的あるいは間接的に反応を起こし、超臨界流体に分散可能な反応物を生成することができるものであれば特に制限はない。また、その反応生成物は気体、液体、固体のいずれかあるいは複数であっても構わないし、超臨界状態の二酸化炭素に分散した反応生成物は気体、液体、固体のいずれかあるいは複数であっても構わない。

【0072】

次に、本発明の第2の実施の形態について、図3.Cのフローチャートに基づいて説明する。

ウェハWに対する処理が終わって、ステージヒーター34aを低温に設定(ステップS13)した後成膜処理空間F内へエッチング剤を所定量供給する際に同時に酸化剤も所定量供給する(ステップS17)。つまりバルブV13, V14に次いでバルブV17、供給バルブV7を開放してエッチング剤供給部85から成膜処理空間F内へエッチング剤例えばH(hfac)(ヘキサフルオロアセチルアセトン)を所定量供給すると同時に、酸化剤供給部84から成膜処理空間F内へ酸化剤例えば酸素を所定量供給する。

【0073】

続くステップS18では、成膜処理空間F内に二酸化炭素を導入して加圧することで超臨界状態の二酸化炭素(超臨界流体)を得るが、このステップは前記第1の実施の形態と同様の内容であるので記述を省略する。

【0074】

10

20

30

40

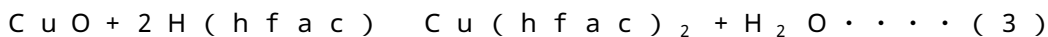
50

成膜処理空間 F 内部が所定の圧力まで加圧され、超臨界流体で満たされた状態となつたら、バルブ V 1 9、V 2 0 及び供給バルブ V 7 を閉じて加圧器 9 3 を停止して二酸化炭素の供給を停止し、この状態を所定の時間維持する。成膜処理空間 F 内に酸化剤が存在することで、耐圧容器 2 の内壁に堆積した Cu 膜は ( 2 ) 式および ( 2 ' ) 式に示すとおり酸化されて酸化銅 ( Cu O 又は Cu<sub>2</sub> O ) となる。



【 0 0 7 5 】

一方、酸化銅は ( 3 ) 式および ( 3 ' ) 式および図 5 右側に示すように、エッチング剤例えば H ( h f a c ) ( ヘキサフルオロアセチルアセトン ) と速やかに化学反応を起こし、図 4 ( c ) のように超臨界状態の二酸化炭素に溶解可能な化合物となる。



【 0 0 7 6 】

上述のように、酸化工程における Cu の酸化処理は必ずしも Cu O 単体にする必要は無く、Cu<sub>2</sub> O を含んでいても構わないし、金属 Cu が部分的に残っていても構わない。この ( 3 ) 式及び ( 3 ' ) 式において生成した銅化合物は、前述の第 1 の実施の形態のときと同様、例えば 1 0 0 以下の温度において超臨界状態の二酸化炭素に溶解可能である。つまり、耐圧容器 2 内に堆積した Cu 膜は酸化剤により酸化し ( 酸化工程 ) 、形成された酸化銅は速やかにエッチング剤と化学反応を起こし ( 錯化工程 ) 、超臨界状態の二酸化炭素に溶解する ( 溶解工程 ) という工程を経る ( ステップ S 1 9 ) 。尚、この実施の形態においても第 1 の実施の形態同様バッチ式またはフロー式のどちらの方式によっても Cu 膜の除去を行うことができる

【 0 0 7 7 】

エッチング剤としては前述の第 1 の実施の形態と同じ化合物を用いることができるため、Cu とエッチング剤との反応生成物についても第 1 の実施の形態と同様、気体、液体、固体のいずれかあるいは複数であっても構わないし、超臨界状態の二酸化炭素に分散した反応生成物は気体、液体、固体のいずれかあるいは複数であっても構わない。

【 0 0 7 8 】

第 2 の実施の形態におけるクリーニング工程についても、第 1 の実施の形態同様耐圧容器 2 内に堆積した Cu の量に応じて行うことが可能である。

その後第 1 の実施の形態と同様ステップ S 2 0 ~ S 2 2 を行ってから、ステップ S 1 及び S 2 によって次のウェハ W の処理に備えることができる。

【 0 0 7 9 】

銅はイオン化が難しく、クリーニングしづらい傾向にあるが、酸化銅に対しては錯化した銅化合物を形成することが比較的容易であるので、上述した第 2 の実施の形態に拠れば、さらに確実にクリーニングをおこなうことが可能となる。

【 0 0 8 0 】

次に、本発明の第 3 の実施の形態について、図 3 . D のフローチャートに基づいて説明する。

ウェハ W に対する処理が終わって、ステージヒーター 3 4 a を低温に設定 ( ステップ S 1 3 ) した後成膜処理空間 F 内へエッチング剤を所定量供給する ( ステップ S 1 7 ) 。つまりバルブ V 1 4 に次いでバルブ V 1 7、供給バルブ V 7 を開放してエッチング剤供給部 8 5 から成膜処理空間 F 内へエッチング剤例えば H ( h f a c ) ( ヘキサフルオロアセチルアセトン ) を所定量供給する。

【 0 0 8 1 】

続くステップ S 1 8 では、成膜処理空間 F 内に二酸化炭素を導入して加圧することで超臨界状態の二酸化炭素 ( 超臨界流体 ) を得るが、このステップは前記第 1 の実施の形態と同様の内容であるので記述を省略する。

10

20

30

40

50

## 【0082】

次に、バルブV13を開放して酸化剤供給部84からクリーニング材料混合・加熱器87内へ所定の量の酸化剤を供給する。その後バルブV13を閉じ、バルブV19、V21及びV15を開放し、図示しない温度調整機構によって所定の温度例えば40～100、好ましくは70に保持された二酸化炭素を前記クリーニング材料混合・加熱器87内に導入することにより、クリーニング材料混合・加熱器87内の圧力を媒体供給源91内部の圧力程度まで上昇させる。その後、媒体供給源91内部の圧力を超える圧力の二酸化炭素を導入するため、バイパスバルブV21を閉じると共に、冷却器92を経て、加圧器93により加圧した二酸化炭素を前記クリーニング材料混合・加熱器87内へ導入する。この場合も導入する二酸化炭素を図示しない温度調整機構により所定の温度例えば40～100、好ましくは70に維持しながら、クリーニング材料混合・加熱器87内を所定の処理圧力、例えば12MPaまで加圧して、酸化剤が溶解した超臨界状態の二酸化炭素（超臨界流体）を得る。クリーニング材料混合・加熱器87内と成膜処理空間F内部の圧力は例えば12MPaでほぼ等しく加圧されているので、ここでバルブV17及びV7を開放することでこの酸化剤が溶解した処理流体を成膜処理空間F内へ供給することができる（ステップS18'）。このフロー方式の状態を所定の時間維持して、前述の第2の実施の形態同様に耐圧容器2の内壁に堆積したCu膜の酸化及びエッチングを行う（ステップS19）。

## 【0083】

このようなステップ（S17～S19）を行うことにより、耐圧容器2の内壁に堆積したCu膜は表面から内部に向かって徐々に反応するため、Cu膜が例えば多孔質体となって除去できなくなることや、塊状のCu膜が脱落してパーティクルとなることを防ぐことができる。つまり、成膜処理空間F内にあらかじめ大量のエッチング剤及び超臨界状態の二酸化炭素を満たしておき、その後成膜処理空間F内に酸化剤を徐々に供給することで、全体のクリーニング工程におけるCu膜の酸化反応が律速となるため、Cu膜の一部において急激に内部まで反応が進行することを抑制することができる。

## 【0084】

エッチング剤としては前述の第1の実施の形態と同じ化合物を用いることができるため、Cuとエッチング剤との反応生成物についても第1の実施の形態と同様、気体、液体、固体のいずれかあるいは複数であっても構わないし、超臨界状態の二酸化炭素に分散した反応生成物は気体、液体、固体のいずれかあるいは複数であっても構わない。

## 【0085】

第3の実施の形態におけるクリーニング工程についても、第1の実施の形態同様耐圧容器2内に堆積したCuの量に応じて行うことが可能である。

その後第1の実施の形態と同様ステップS20～S22を行ってから、ステップS1及びS2によって次のウェハWの処理に備えることができる。

## 【0086】

次に、本発明の第4の実施の形態について、図3・Eのフローチャートに基づいて説明する。

ウェハWに対する処理が終わって、ステージヒーター34aを低温に設定（ステップS13）した後成膜処理空間F内へ酸化剤を所定量供給する（ステップS14）。つまりバルブV13に次いでバルブV17、供給バルブV7を開放して酸化剤供給部84から成膜処理空間F内へ酸化剤を所定量供給する。そして供給バルブV7に次いでバルブV13、バルブV17を閉じ、所定の時間保持して（ステップS15）耐圧容器2の内壁に堆積したCu膜を酸化する。その後バルブV1及びV3を開放すると共に、背圧弁V2の設定圧力を徐々に下げることで背圧弁V2を開放状態とし、排出路61を介して排出部65により酸化剤を成膜処理空間Fから排出して（ステップS16）真空排気する。

## 【0087】

次に、バルブV1～V3を閉じて、バルブV14に次いでバルブV17、供給バルブV7を開放してエッチング剤供給部85から成膜処理空間F内へエッチング剤を所定量供給

する（ステップS17）。

【0088】

続くステップS18では、成膜処理空間F内に二酸化炭素を導入して加圧することで超臨界状態の二酸化炭素（超臨界流体）を得るが、このステップは前記第1の実施の形態と同様の内容であるので記述を省略する。

【0089】

成膜処理空間F内部が所定の圧力まで加圧され、超臨界流体で満たされた状態となったら、バルブV19、V20及び供給バルブV7を閉じて加圧器93を停止して二酸化炭素の供給を停止し、この状態を所定の時間維持することで、耐圧容器2内に堆積し、前述のステップS15において酸化されて酸化膜となったCu膜はエッチング剤と化学反応を起

10

【0090】

なお、この実施の形態においても上記のステップS19では、供給バルブV7を閉じて成膜処理空間Fを密閉した状態でエッチング処理をおこなったが、フロー方式によっても行うことができる。その場合、図3・Eにおいては、ステップS18'に相当する。

【0091】

以上のように、酸化工程とエッチング工程とを別に行うこともできる。この方法を応用することで、以下のような効果が期待できる。すなわち、Cu膜の一部分において急激に内部まで反応が進行して、塊状のCu膜が脱落してパーティクルとなることなどを抑制するために、Cu膜のごく表層だけを酸化させ、次にこのごく表層にできた酸化膜だけをエッチングすることを繰り返して、耐圧容器2の内壁に堆積したCu膜を表面から内部に向かって徐々に取り除くことができる。具体的には、ステップS14からステップS22までの工程を繰り返すことにより、耐圧容器2の内壁に堆積したCu膜を表面から内部に向かって徐々に均等に取り除く。

20

【0092】

エッチング剤としては前述の第1の実施の形態と同じ化合物を用いることができるため、Cuとエッチング剤との反応生成物についても第1の実施の形態と同様、気体、液体、

30

【0093】

第4の実施の形態におけるクリーニング工程についても、第1の実施の形態同様耐圧容器2内に堆積したCuの量に応じて行うことが可能である。

その後第1の実施の形態と同様ステップS20～S22を行ってから、ステップS1及びS2によって次のウェハWの処理に備えることができる。

【0094】

以上のように、本発明のクリーニング方法では、耐圧容器2の内壁に堆積したCuをエッチング剤により銅化合物に変化させ、その後超臨界状態の二酸化炭素に溶解させて成膜処理空間F内から排出している。銅化合物を排出するためにこの銅化合物の昇華が必要な場合（例えば特許文献2に記載の技術）には使用できるエッチング剤の種類は限られるが、超臨界状態の二酸化炭素に溶解可能な銅化合物は非常に多く、銅化合物の生成に必要なエッチング剤も様々な化合物の中から選択することができる。そのためエッチング剤は純度、費用や安全性などを考慮して選定することができる。さらに、超臨界二酸化炭素に溶解させた銅化合物の除去速度は、従来例のような銅化合物の昇華に頼る場合よりも速い速度で除去可能と期待される。超臨界二酸化炭素の溶媒能により、従来例に比べてさまざまなエッチング剤を使用することができると共に、エッチング剤自体の供給速度を速くできる。また、超臨界二酸化炭素自体の密度が大きいので、多少のパーティクルが発生しても、密度の大きい超臨界二酸化炭素に同伴されて成膜処理空間Fから排出されやすい利点

40

50

もある。

【0095】

本発明のクリーニング方法は、Cu膜の除去に限られず、例えばウェハWに配線などの成膜を行うために使用される金属例えばW（タングステン）、Al（アルミニウム）、Au（金）、バリア金属のRu（ルテニウム）やCap Metal用のCoP、キャパシタ用のTaO（タンタル酸化物）、TiO<sub>2</sub>（チタン酸化物）、Low-k材料、あるいはHigh-k材料のHfO（ハフニウム酸化物）、ZrO（ジルコニウム酸化物）や、強誘電体のPZT、SBTまたはBLTなどの材料に対しても適用することができる。

【0096】

さらに、超臨界媒体としては、二酸化炭素に限られず、例えばエチレンなどの臨界温度が100以下の炭化水素を用いることができる。 10

【0097】

本手法はさらに、ウェハW上のCu酸化物などの還元、除去またはクリーニングなどにも適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0098】

【図1】本発明の高圧処理装置の一例を示す平面図である。

【図2】上述の高圧処理装置の構成の一例を示す図である。

【図2.A】上述の高圧処理装置のガス供給部の一例を示す図である。

【図2.B】上述の高圧処理装置の液体供給部の一例を示す図である。 20

【図2.C】上述の高圧処理装置の液体加圧供給部の一例を示す図である。

【図3.A】高圧処理装置における成膜処理方法の工程の一例を表すフローチャートである。

【図3.B】高圧処理装置における本発明のクリーニング方法の工程の一例を表すフローチャートである。

【図3.C】高圧処理装置における本発明のクリーニング方法の工程の一例を表すフローチャートである。

【図3.D】高圧処理装置における本発明のクリーニング方法の工程の一例を表すフローチャートである。

【図3.E】高圧処理装置における本発明のクリーニング方法の工程の一例を表すフローチャートである。 30

【図4】上述のクリーニング方法におけるCuの外観変化を表す一例である。

【図5】上述のクリーニング方法におけるCuの状態変化を表す一例である。

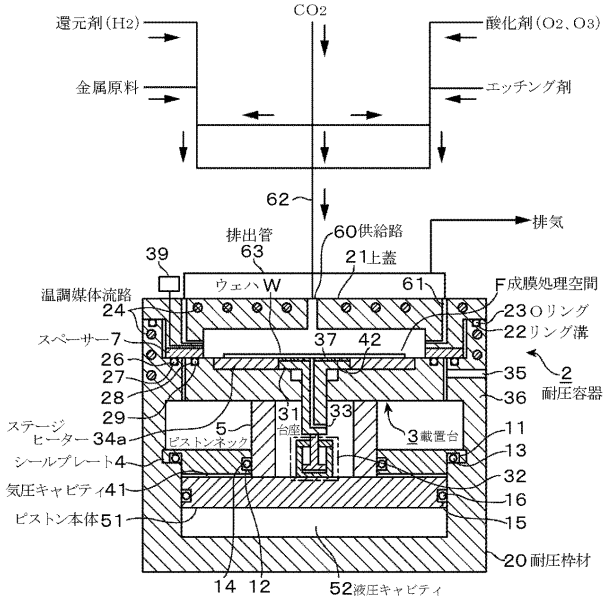
【図6】特許文献1に記載の高圧処理装置の簡略図である。

【符号の説明】

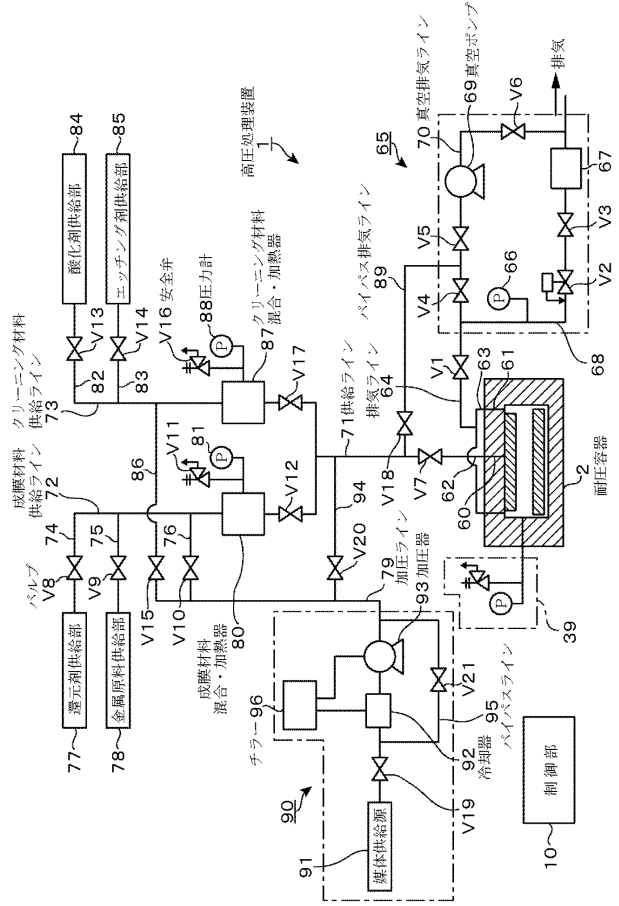
【0099】

- 1 高圧処理装置
- 2 耐圧容器
- 3 載置台
- 60 供給路
- 61 排出路
- 65 排出部
- 71 供給ライン
- 77 還元剤供給部
- 78 金属原料供給部
- 84 酸化剤供給部
- 85 エッチング剤供給部
- 90 超臨界流体供給部

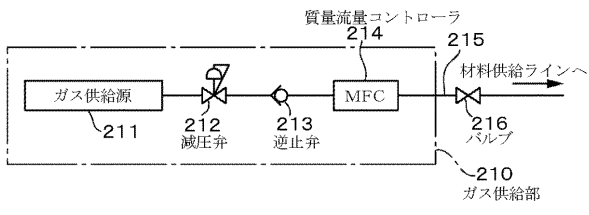
【図1】



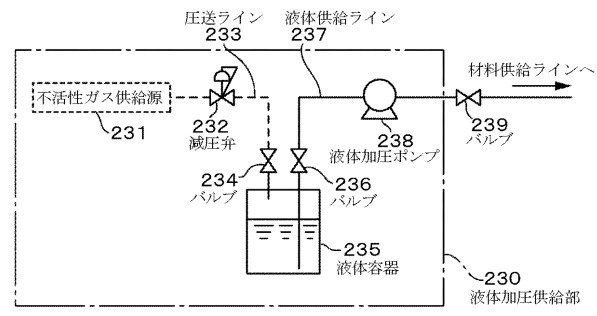
【図2】



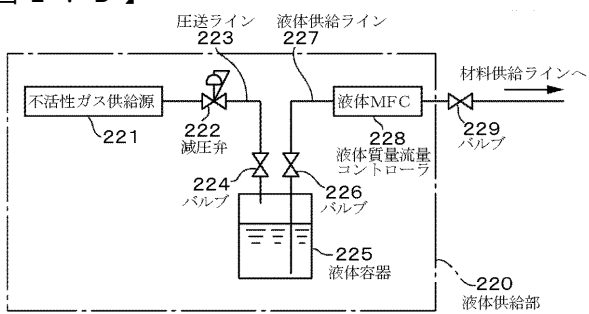
【図2.A】



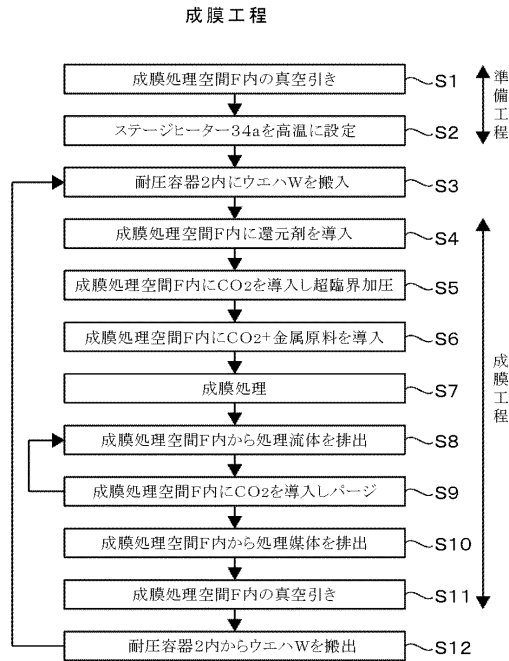
【図2.C】



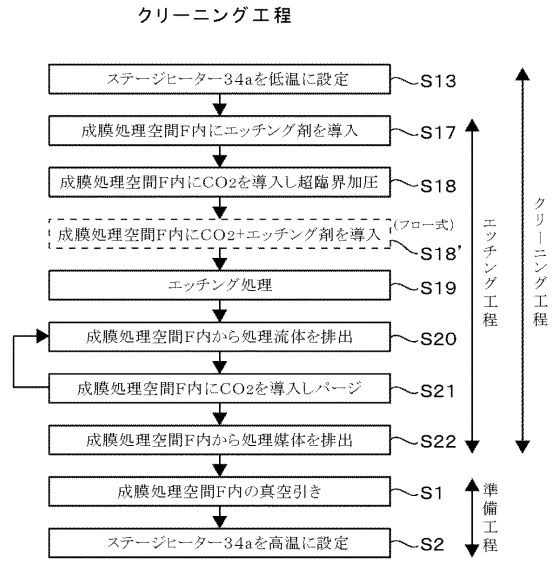
【図2.B】



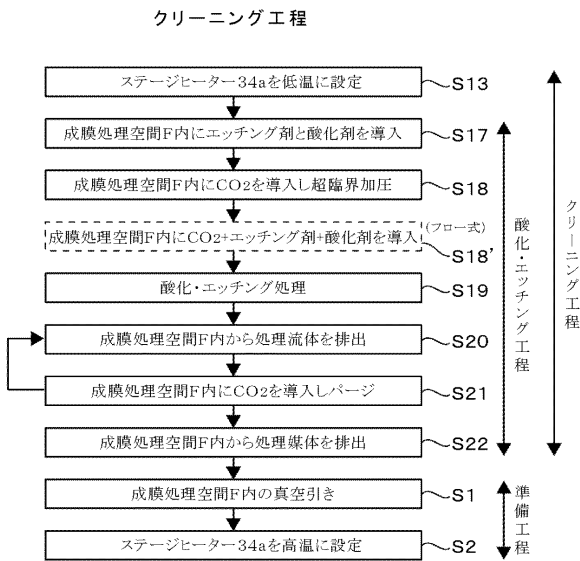
【 図 3 . A 】



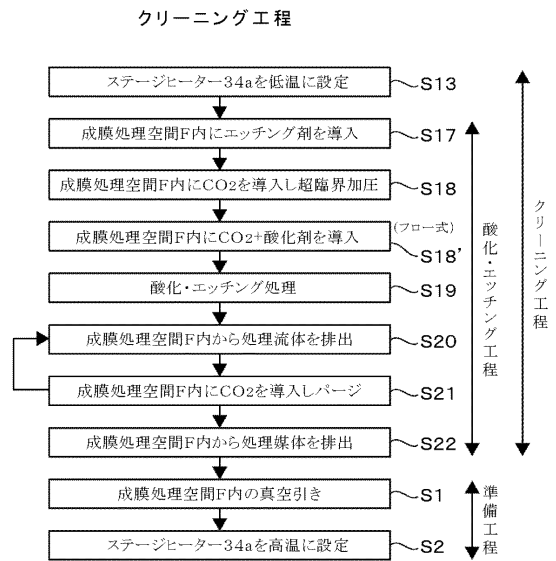
【 図 3 . B 】



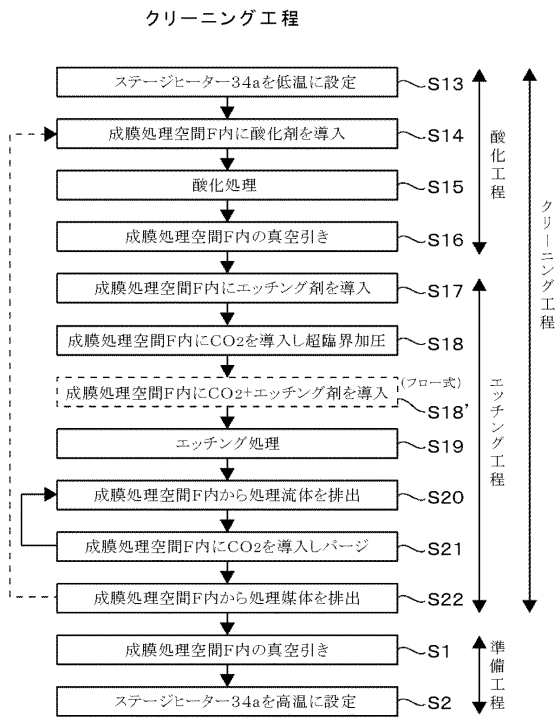
【 図 3 . C 】



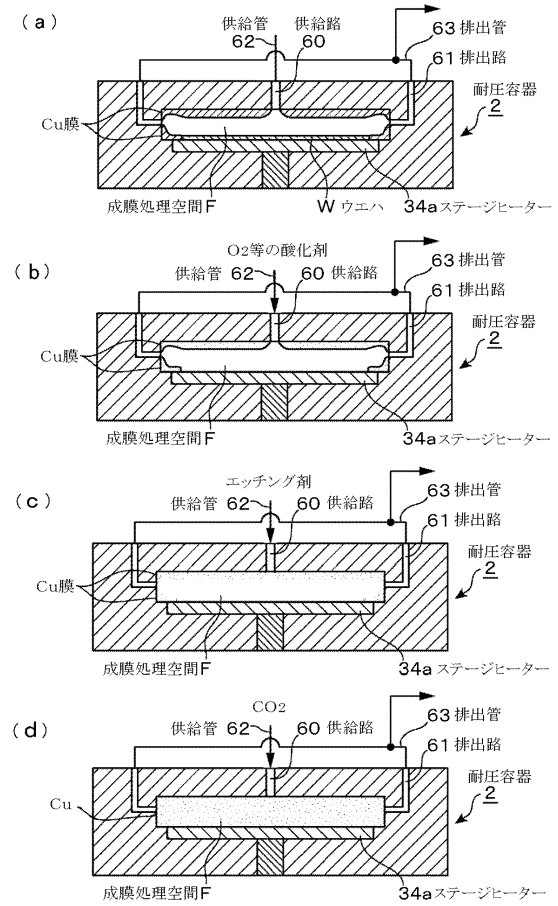
【 図 3 . D 】



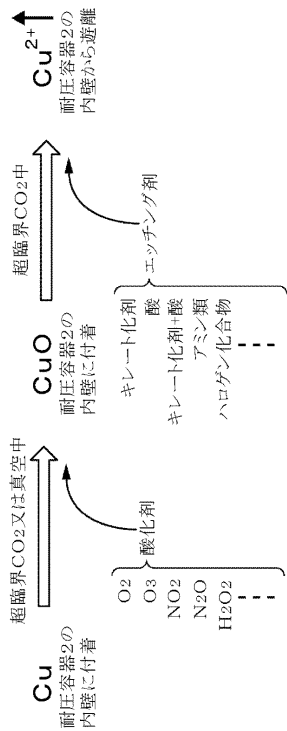
【図3.E】



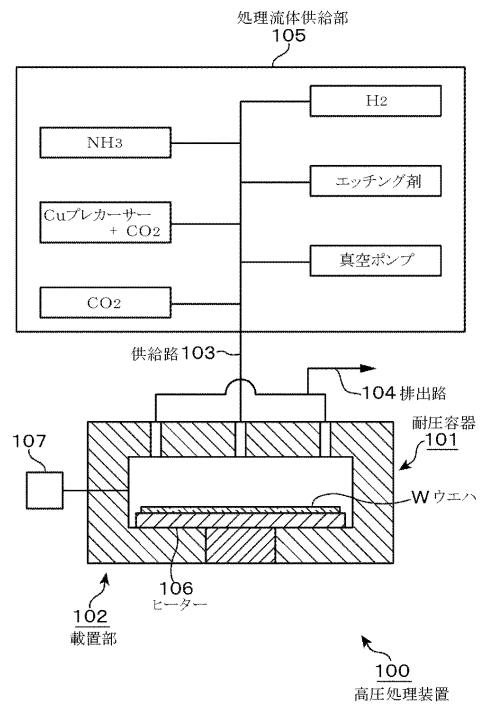
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4M104 BB02 BB04 BB09 BB18 DD43 DD44