

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年3月6日 (06.03.2003)

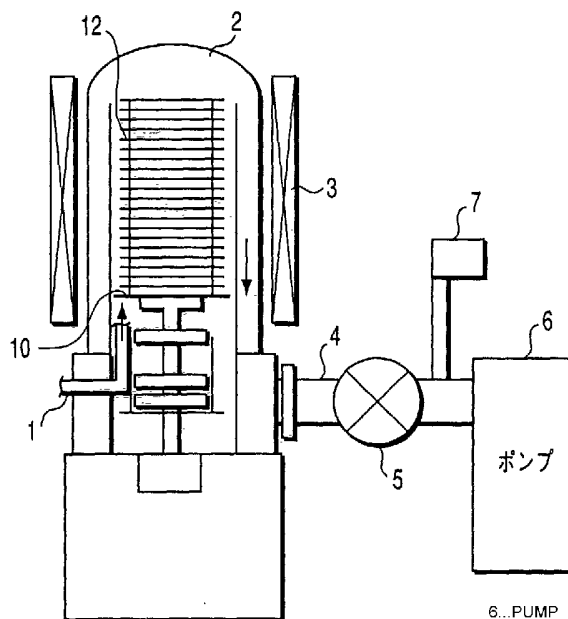
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/019634 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/205, C23C 16/44 (MIZUSHIMA, Ichiro) [JP/JP]; 〒240-0015 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岩崎町20-1-307 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/08742
- (22) 国際出願日: 2002年8月29日 (29.08.2002) (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外(SUZUYE, Takehiko et al.); 〒100-0013 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 鈴榮特許綜合法律事務所内 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願2001-262295 2001年8月30日 (30.08.2001) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒105-8001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水島 一郎 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PURGING METHOD FOR SEMICONDUCTOR PRODUCTION DEVICE AND PRODUCTION METHOD FOR SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 半導体製造装置のパージ方法及び半導体装置の製造方法



(57) Abstract: A purging method for a semiconductor production device comprising the step of etching, by a cleaning gas containing at least halogen gas, a CVD deposit film deposited in a chamber (2) constituting a semiconductor production device that has formed a CVD film on a semiconductor wafer (12) by a CVD method, and the step of purging, after the step of etching the above CVD deposit film by a cleaning gas, a cleaning gas remaining in the chamber (2) by passing a hydrogen-containing gas through the chamber (2).

[続葉有]



WO 03/019634 A1



---

(57) 要約:

半導体製造装置のパージ方法は、CVD法によって半導体ウェーハ（12）上にCVD膜を成膜処理した半導体製造装置を構成するチャンバー（2）内に堆積したCVD堆積膜を少なくともハロゲンガスを含むクリーニングガスによりエッチングする工程と、クリーニングガスにより前記CVD堆積膜をエッチングする工程の後に、前記チャンバー（2）内に水素を含んだガスを流して前記チャンバー（2）内に残留しているクリーニングガスをパージする工程とを備えている。

## 明 細 書

半導体製造装置のパージ方法及び半導体装置の製造方法  
技術分野

本発明は半導体製造装置のパージ工程に関するもので、特にCVD (Chemical Vapor Deposition)装置のドライクリーニング後のパージ工程に関する。

## 背景技術

半導体製造装置、例えば、LP (Low Pressure) - CVDなどのCVD装置は、使用することによって、その反応槽（以下、チャンバーという）内部にシリコン、シリコン酸化物、シリコン窒化物あるいはその他の、半導体装置で使用される薄膜材料が堆積する。このようなCVD堆積膜が厚くなり過ぎると、膜剥がれが生じてチャンバー内に汚染が発生するという問題がある。また、膜剥がれが生じてチャンバー内の堆積膜の膜厚が不均一になると半導体ウェーハ上に成膜されるCVD膜が均一に形成されないという問題がある。そこで、従来はこのような問題が顕著になる前に、 $\text{ClF}_3$ や $\text{F}_2$ などのハロゲンを含むクリーニングガスによるエッチング処理によりこの堆積膜を除去している。通常、チャンバー内に配置されたモニタウェーハ上での膜厚がある一定以上になった場合、経験的に十分であると判断される時間チャンバー内部をドライクリーニングしている。

上記したように、チャンバー内部に付着した堆積膜は $\text{ClF}_3$ 等のエッチングガスを用いてドライクリーニングにより除去している。ところで、 $\text{ClF}_3$ 等のエッチングガスを用

いてのクリーニング後には、クリーニング以降の通常のCVDプロセスを行う前に、チャンバー内の残留エッチングガスを十分にパージ（置換除去）する必要がある。

しかしながら、 $CF_3$ 等のエッチングガスは、電気陰性度の高いハロゲンを含有しており、そのため、チャンバー表面に吸着したエッチングガスは短時間のパージでは十分に脱離せず、結果として従来は長時間のパージを必要としていた。

チャンバーのクリーニング頻度が低くて済むようなCVD態様であれば、クリーニング後のパージ時間の長いことは特段の問題とはならないが、CVDプロセスを行う度にクリーニングを行わなければならないCVD態様の場合にはスループットの低下を招いてしまう。

#### 発明の開示

本発明は、このような事情によりなされたものであり、パージを短時間化することにより装置の稼働率を向上させて生産性を高めるCVD装置などの半導体製造装置のパージ方法及びこのパージ方法を用いてパージされた半導体製造装置を用いる半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

本発明は、CVD法によって半導体ウェーハ上にCVD膜を成膜処理した半導体製造装置を構成するチャンバー内を $CF_3$ などのハロゲンを含有するクリーニングガスを用いてドライクリーニングを行い、その後のパージ工程において、①水素、②水蒸気、③アンモニア等の水と反応して塩基となる材料のいずれかを含む、例えば、窒素、アルゴン、酸素あるいはこれらの混合物などからなるガスを用いることを特徴

としている。

すなわち、本発明の半導体製造装置のパージ方法は、CVD法によって半導体ウェーハ上にCVD膜を成膜処理した半導体製造装置を構成する反応構内に堆積したCVD堆積膜を少なくともハロゲンガスを含むクリーニングガスによりエッチングする工程と、前記CVD堆積膜をクリーニングガスによりエッチングする工程の後に、前記チャンバー内に水素を含んだガスを流して前記チャンバー内に残留しているクリーニングガスをパージする工程とを備えたことを特徴としている。

また、本発明の半導体製造装置のパージ方法は、CVD法によって半導体ウェーハ上にCVD膜を成膜処理した半導体製造装置を構成するチャンバー内に堆積したCVD堆積膜を少なくともハロゲンガスを含むクリーニングガスによりエッチングする工程と、前記CVD堆積膜をクリーニングガスによりエッチングする工程の後に、前記チャンバー内に水蒸気を含んだガスを流して、前記チャンバー内に残留しているクリーニングガスをパージする工程とを備えたことを特徴としている。

また、本発明の半導体製造装置のパージ方法は、CVD法によって半導体ウェーハ上にCVD膜を成膜処理した半導体製造装置を構成するチャンバー内に堆積したCVD堆積膜を少なくともハロゲンガスを含むクリーニングガスによりエッチングする工程と、前記CVD堆積膜をクリーニングガスによりエッチングする工程の後に、前記チャンバー内に水に溶

かすとアルカリとなる物質を含んだガスを流して、前記チャンパー内に残留しているクリーニングガスをパージする工程とを備えたことを特徴としている。

また、本発明の半導体製造装置のパージ方法は、CVD法によって半導体ウェーハ上にCVD膜を成膜処理した半導体製造装置を構成するチャンパー内に堆積したCVD堆積膜を少なくともハロゲンガスを含むクリーニングガスによりエッチングする工程と、前記CVD堆積膜をクリーニングガスによりエッチングする工程の後に、前記チャンパー内にアンモニアガスを流して、前記チャンパー内に残留しているクリーニングガスをパージする工程とを備えたことを特徴としている。

本発明の半導体装置の製造方法は、請求項1、5、9、12のいずれかに記載された半導体製造装置のパージ方法によりパージされたチャンパー内に半導体ウェーハを載置する工程と、前記チャンパー内において前記半導体ウェーハ上にCVD膜を形成する工程とを備えたことを特徴としている。

本発明は、さらに、請求項1、5、9、12のいずれかに記載された発明において、次のような構成を有するようにすることができる。

- (1) 前記チャンパー内に残留している残留ガスをモニタすることによってパージの終了を判定すること。
- (2) 残留ガスの質量分離によって前記残留ガスをモニタすること。
- (3) 前記パージを行う工程において、圧力変動を繰り返すことにより排気速度を変化させること。
- (4) 前記圧力変動の圧力変動値が3桁以上異なること。

るようにすること。 (5) 前記パージを行う工程において、前記チャンバー及びこのチャンバーに接続された排気管の温度を前記CVD膜を成膜する時の温度より高くすること。

(6) 前記チャンバー内に残留している残留ガスを次のプロセスにおけるドーピングガスとすること。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明の実施例に係るCVD装置の概略断面図である。

図2は本発明の実施例に係るパージ特性を示す特性曲線である。

#### 発明を実施するための最良の形態

図1を参照して第1の実施例を説明する。

図1は、半導体製造装置である縦型CVD装置の概略断面図である。縦型チャンバー2内にはボート10が設けられており、CVD工程に先立って、ボート上にシリコンなどの半導体ウェーハ12が載置される。チャンバー2の下部にはガス導入口1が取り付けられており、マスフロー制御バルブ(図示せず)の操作により、ここからチャンバー2の内部にクリーニングガスが導入される。チャンバー2内のボート10上の半導体ウェーハ12を加熱するために、ヒータ3がチャンバー2の外側に配置されている。チャンバー2には、圧力制御バルブ5を有する排気配管4を介してポンプ6が接続されており、圧力制御バルブ5の操作により、内部が適宜排気される。

図1に示すCVD装置を用いてボート10上の半導体ウェ

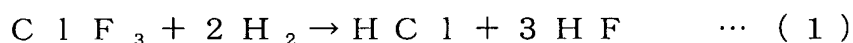
一ハ 1 2 上に L P - C V D プロセスによるシリコン膜を成膜した後に、 $C l F_3$  ガスをクリーニングガスとして用いてチャンバー内部のドライクリーニングを行った。ドライクリーニング前のチャンバー内部には、シリコン膜が 3 0 0 n m 程度付着した状態であった。ドライクリーニング条件は、次のようにした。すなわち、チャンバー内部のシリコン膜を除去するために、チャンバーを一旦減圧にした後、1 6 0 0 s c c m の窒素 ( $N_2$ ) で希釈した  $C l F_3$  ガス 9 0 0 s c c m を、チャンバー温度 3 5 0 °C、チャンバー圧力 2 0 T o r r の状態に保ったチャンバー内部に供給し、チャンバー内部のシリコン堆積膜と反応させた。クリーニング終了については、 $C l F_3$  ガスとシリコン膜との反応が発熱反応であることから、チャンバー内部の温度計(図示せず)の指示あるいはチャンバーを加熱するヒーターのパワーをモニタして、その変化から判定することができる。

クリーニング終了後、 $C l F_3$  ガスと窒素の供給を止め、この状態でチャンバー内部を 2 分間抽気した。このときのチャンバー内部の圧力は 0 . 8 m T o r r であった。この後、チャンバー内部に 5 s l m の窒素と、5 s l m の水素 ( $H_2$ ) との混合ガスを 2 分間流した。このときのチャンバー内部の圧力は 1 0 0 T o r r であった。この抽気ステップと混合ガスを流すステップとを 1 サイクルページとしてサイクルページを合計 3 回繰り返した結果、四重極質量計 ( Q - m a s s ) 7 によるモニタで、 $C l F_3$  の残留ガスは検知されなかった。また、 $C l F_3$  が分解してできる C l 、 F のい

ずれも検出されなかった。すなわち、十分なパーズが得られていることが確認された。

これに対して比較のため、水素と窒素の混合ガスの代わりに、窒素を 10 s l m 流した場合について同様に Q - m a s s によるモニタを行ったところ、上記と同一繰り返し回数（3 回）では C l 等の残留が見られ、パーズが不十分であることが確認された。

水素を含んだガスを用いてパーズを行うことで C l F<sub>3</sub> を効果的に除去できたのは、水素と C l F<sub>3</sub> とが、



で表される反応を起し、残留 C l F<sub>3</sub> を除去できたためであると考えられる。

なお水素の添加量としては、この実施例では窒素と同一量の 5 s l m としたが、必ずしもこれに限られるものではなく、100%の水素（つまり水素のみ）としてもかまわない。また水素の流量についても、この実施例では 5 s l m としたが、10 s c c m から 10 s l m の範囲であれば添加効果を発揮することができる。また窒素の流量についても、この実施例では 5 s l m としたが、0 s c c m から 10 s l m の範囲としてよい。10 s c c m から 10 s l m の範囲の水素と 0 s c c m から 10 s l m の範囲の窒素との混合ガスを流した場合を、窒素だけを流した場合と比較したところ、パーズを短時間で達成することが確認された。

この実施例によれば、パーズを短時間化することができ、装置の稼働率を向上させることが可能になる。

次に、第2の実施例を説明する。

この実施例でも第1の実施例と同様に、シリコン膜が付着した状態のチャンバー内部を $\text{C}_1\text{F}_3$ ガスを用いてクリーニングを行った。

このクリーニング後のパーージは、 $5\text{ s l m}$ の窒素に加えて、 $25\text{ s c c m}$ の水蒸気( $\text{H}_2\text{O}$ )を混合したガスを用いて行った。この時のチャンバー圧力は、 $100\text{ Torr}$ であり、したがって水蒸気分圧は、 $0.5\text{ Torr}$ （すなわち $0.5\text{ mmHg}$ ）となる。第1の実施例と同様の抽気ステップとガスを流すステップとのサイクルパーージを、合計5回繰り返した。そして $Q\text{-mass}$ によるモニタの結果、 $\text{C}_1\text{F}_3$ ガス起因と考えられる $\text{HCl}$ や $\text{HF}$ などの残留ガスが見られなくなったことが確認された。

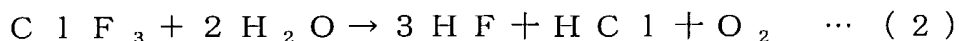
比較のために行った窒素のみを流した場合には、同一回数（5回）のサイクルパーージでは $\text{HF}$ や $\text{HCl}$ が残留していることが確認されており、この実施例のように水蒸気を加えることにより効果的に $\text{HF}$ や $\text{HCl}$ が除去できたものと判断できる。

水蒸気の流量について、この実施例では $25\text{ s c c m}$ としたが、 $5\text{ s c c m}$ から $500\text{ s c c m}$ の範囲であれば添加効果を発揮することができる。また窒素の流量についても、この実施例では $5\text{ s l m}$ としたが、 $10\text{ s c c m}$ から $10\text{ s l m}$ の範囲としてよい。

$5\text{ s c c m}$ から $500\text{ s c c m}$ の範囲の水蒸気と $10\text{ s c c m}$ から $10\text{ s l m}$ の範囲の窒素との混合ガスを流した場合

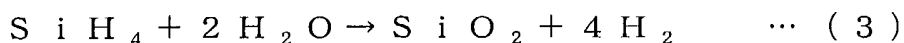
を、窒素だけを流した場合と比較したところ、HClやHFなどの残留ガスが見られなくなったことが確認された。

このように水蒸気の添加によってHFやHClが除去できたのは、水蒸気を加えることにより、水分と $\text{CF}_3$ とが、



で表される反応を起し、HFやHClがともに脱離できたためであると考えられる。このように、パージ時に水分を供給することにより、残留HF、HCl量を低減させることができる。

しかしながら、水蒸気を添加したパージにおいては、そのパージ直後において、残留HF、HCl量は低減できるものの、残留水蒸気により、以降のCVDプロセスやクリーニングプロセスにおいて、望ましくない反応が起きる。例えば $\text{SiH}_4$ を用いたシリコン膜のCVDプロセスにおいては、 $\text{SiH}_4$ と $\text{H}_2$ が反応して、



により $\text{SiO}_2$ が生成される。またクリーニングプロセスにおいては $\text{CF}_3$ ガスを流した際に、水分と $\text{CF}_3$ とが、

(2)式で表す反応を起してしまい、HF、HClが生成されてしまう。これを避けるために、水蒸気を含んだガスでのパージの後、水蒸気を含まないガスでのパージを続けて行うことが望ましい。この後続パージの条件としては、例えば、上述した水蒸気を添加したパージ条件において、水蒸気の添加を削除したパージ条件とすればよい。

パージ時に水蒸気を添加するという方法に関しては、特開

平5-331630号公報に示す「三フッ化塩素ガスの除去方法」がある。この公開公報においては、添加量として1 mmHg以上の分圧の水蒸気を含んだ空気もしくはガスを用いることが望ましいことが示されている。しかしながら、この実施例によれば、1 mmHgよりも低い水蒸気分圧においても水蒸気添加の効果があることが確認された。この実施例によれば、0.05 Torr (= 0.05 mmHg) 以上の水蒸気分圧であれば、水蒸気添加の効果は十分であることが確認された。また上記公開公報においては、水蒸気を空気または窒素に添加するプロセスのみが示されているが、実際には水蒸気が残留するという問題については述べられていない。また、水蒸気添加後のパージ後の水蒸気を添加しないガスでの後続パージを行うことも述べられていない。

この実施例によれば、パージを短時間化することができ、装置の稼働率を向上させることが可能になる。

次に、第3の実施例を説明する。

この実施例でも、第1の実施例と同様に、シリコン膜が付着した状態のチャンバー内部を $\text{ClF}_3$ ガスを用いてクリーニングを行った。

このクリーニング後のパージは、2 slmの窒素に加えて、500 sccmのアンモニア( $\text{NH}_3$ )を混合したガスを用いて行った。抽気ステップとガスを流すステップとのサイクルパージを、合計3回繰り返した結果、Q-massによるモニタにより、 $\text{ClF}_3$ ガス起因と考えられる $\text{HCl}$ や $\text{HF}$ などの残留ガスが、全く見られなくなったことが確認された。

アンモニアの流量について、この実施例では500 s c c mとしたが、100 s c c mから2 s l mの範囲であれば添加効果を発揮することができる。また窒素の流量についても、この実施例では2 s l mとしたが、10 s c c mから10 s l mの範囲としてよい。

100 s c c mから2 s l mの範囲のアンモニアと10 s c c mから10 s l mの範囲の窒素との混合ガスを流した場合を、窒素だけを流した場合と比較したところ、H C l や H F などの残留ガスが見られなくなったことが確認された。

このようにアンモニアを添加することによって、H F や H C l が除去できたのは、C l F<sub>3</sub>を流した際に、C l F<sub>3</sub>とチャンバー内部の残留水分との反応によって形成されたH F や H C l が、N H<sub>3</sub>と反応することでN H<sub>4</sub> F や N H<sub>4</sub> C l が生成されるためである。これによって、チャンバー内に残留した酸であるH F や H C l が、より安定な塩であるN H<sub>4</sub> F や N H<sub>4</sub> C l に変化し、この結果として装置内部の腐食され易い金属部分の腐食が低減される。またアンモニアを流した際に、石英チャンバー表面が窒化され、石英自体の内部に残ったハロゲンがチャンバー中に脱離してくるのを防ぐ効果が期待できる。この効果は、アンモニアを流す際の温度に依存しており、望ましくは800℃以上とすることで顕著な効果が得られる。

なおこの実施例においては、添加ガスとしてアンモニアを用いたが、H F や H C l と反応するガスとして、酸であるH F や H C l と中和するものであればよく、例えば、N a O H

やKOHなど、水に溶かすとアルカリとなる物質であればよい。

この実施例によれば、パージを短時間化することができ、装置の稼働率を向上させることが可能になる。

次に、図1及び図2を参照して第4の実施例を説明する。

図2は、残留ガスに対応するイオン電流のパージ回数依存性を示す特性図である。この実施例でも、第1の実施例と同様に、シリコン膜が付着した状態のチャンバー内部を $CF_3$ ガスを用いてクリーニングを行った。

このクリーニング後のパージは、5 s 1 mの窒素を流すことにより行った。チャンバーの排気側に設けられた四重極質量計(Q-mass)7(図1参照)により、抽気ステップごとにHF、HCl、Clの質量数を測定した。抽気ステップごとに測定したHF、HCl、Clの質量数のピーク強度の変化を図2に示した。図2の特性曲線から、抽気、ガス供給のサイクルを7回繰り返すことで、HF、HCl、Clのいずれについてもピークも検出されなくなり、十分なパージが行われたことがわかる。このようなモニタを行うことにより、必要で最小限の回数のパージを行うことができる。

この実施例ではパージ時のガスとして窒素のみを用いたが、第1の実施例から第3の実施例に示したように、ガスの添加を行う場合にも、この実施例は同様に有効であり、ガスの添加を行った場合はいずれの場合においても、上記7回よりも少ないサイクル回数で、残留FあるいはCl濃度が検出限界以下となっていることが確認され、サイクル回数、また時間

を一層低減できた。

この実施例によれば、パージを短時間化することができ、装置の稼働率を向上させることが可能になる。

次に、第5の実施例を説明する。

この実施例でも、第1の実施例と同様に、シリコン膜が付着した状態のチャンバー内部を $\text{CF}_3$ ガスを用いてクリーニングを行った。

このクリーニング後のパージは、窒素を用いて行った。抽気ステップと窒素を流すステップとのサイクルパージを繰り返した。この窒素を流すステップにおいて、この実施例では、特に、窒素を $10\text{ s } 1\text{ m}$ 流した状態で圧力を $400\text{ Torr}$ と高くなるように排気側のコンダクタンスを制御した。この結果を、 $Q\text{-mass}$ によるモニタリングにより調べたところ、第1の実施例ないし第4の実施例で示した排気側のコンダクタンス制御を行わなかった場合と比較して、サイクルパージ回数が5回必要なところを4回で済むようになることが確認された。

窒素を流す際に圧力を高くすることでこのような効果が現れる理由は、チャンバー壁等に付着している残留ハロゲンに対して、窒素のアタックする頻度が高くなるために、ハロゲンの脱離効率が上がり、少ないサイクルパージ回数で残留ハロゲンの十分な除去が可能となったからである。

なお、この実施例において、抽気時の圧力は、 $1\text{ m Torr}$ 、また窒素を流した時点での制御圧力は、 $400\text{ Torr}$ と、その圧力差が5桁以上あった。さまざまな圧力に制御し

た場合でパージ効率を比較したところ、抽気時と窒素を流した時点での圧力差が3桁以上あると、良好なパージ効率が実現できることが確認された。

この実施例によれば、パージを短時間化することができ、装置の稼働率を向上させることが可能になる。

次に、第6の実施例を説明する。

この実施例でも、第1の実施例と同様に、シリコン膜が付着した状態のチャンバー内部を $\text{CF}_3$ ガスを用いてクリーニングを行った。

クリーニングプロセスにおいては、チャンバー温度は、 $400^\circ\text{C}$ 、また排気配管は、 $50^\circ\text{C}$ に制御した。パージステップでは、チャンバー温度は、 $850^\circ\text{C}$ 、排気配管温度は $150^\circ\text{C}$ に制御した。このように、パージステップにおけるチャンバー温度および排気配管温度を、クリーニングステップにおけるよりも高い温度に制御することで、付着したガスの脱離効率を上げることができ、パージ効率を上げることができる。実際、 $Q - m a s s$ によりモニタした結果、サイクルパージ回数が5回必要なところを4回で済むようになることが確認された。

なおこの実施例では、パージステップを、 $\text{CF}_3$ を用いてのクリーニングプロセスに関連させて行なったが場合を説明したが、クリーニングプロセスに限らず、ソースガスとしてハロゲンを含むガスを用いるプロセスに関連させて行なってもよい。例えば、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ をソースガスとして用いるCVDプロセスに関連させて行なってもよい。

また、この実施例ではパージステップでのチャンバー温度は850℃、排気配管温度は、150℃に制御したが、温度はこれに限定されるものではなく、その装置が構成上各部位の温度をどこまで上げることができるか、また昇降温に要する時間がどの程度か、によって、適宜変更して応用することができる。

この実施例によれば、パージを短時間化することができ、装置の稼働率を向上させることが可能になる。

以上、第1の実施例から第6の実施例まで、パージ方法を示したが、当然のことながらこれらを組み合わせた方法によるパージももちろん可能であり、それはそれぞれを単独で実施するよりも良好なパージ効率を実現することができる。

次に、第7の実施例を説明する。

この実施例では、第1の実施例と同様に、シリコン膜が付着した状態のチャンバー内部を $\text{CF}_3$ ガスを用いてクリーニングを行った。

この後窒素を用いてチャンバー内部のパージを行った。Q-massによるモニタによりチャンバー内部にHFが残留していることが確認されている状態で、シランガス300scm、圧力1Torr、温度600℃の条件で半導体ウェーハ上に多結晶シリコン膜を堆積した。

堆積した膜中に含有された不純物をSIMSを用いて測定したところ、半導体ウェーハと堆積膜との界面に、ピーク濃度 $10^{18} \text{cm}^{-3}$ のF（フッ素）が存在することが確認された。

この膜をパターンニングしてMOSキャパシタのゲート電極を形成し、形成したMOSキャパシタについて、その耐圧をTDD B (Time Dependent Dielectric Breakdown) 測定により調べたところ、Fを含有しない多結晶シリコン膜をゲート電極としたMOSキャパシタの場合と比較して、短時間で耐圧不良となるMOSキャパシタの割合が低下していることが確認された。

このようなFの効果については、Y. Mitani 他, 1999 IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings. 37<sup>th</sup> Annual (Cat. No.99CH36296)(USA) P.P.93-8 に示されるように、Fにはゲート酸化膜に存在する欠陥を補償する働きがあるためと考えられる。

この実施例による方法においては、上記したように、チャンバー内に残留したガスを所与の分量だけ残した状態で半導体ウェーハ上に多結晶シリコン膜を堆積形成する。それにより、プロセス工程数を増やすことなく、デバイス上のメリットを有する構造を実現することができる。

以上、実施例で説明したパージ方法によりドライクリーニングされた半導体製造装置(CVD装置)のチャンバー2内にシリコンなどの半導体ウェーハを挿入しポート10上に載置する。そして、チャンバー2内において、半導体ウェーハ12上にシリコン酸化膜などのCVD膜を堆積させ、さらに後処理工程を行って半導体装置を形成する。

産業上の利用可能性

本発明によれば、パージ効率を向上させ、パージ時間を短

縮することにより、半導体製造装置の稼動効率を上げることができる、半導体製造装置のページ方法、及び半導体装置の製造方法が得られる。

## 請 求 の 範 囲

1. CVD法によって半導体ウェーハ上にCVD膜を成膜処理した半導体製造装置を構成するチャンバー内に堆積したCVD堆積膜を少なくともハロゲンガスを含むクリーニングガスによりエッチングする工程と、

クリーニングガスにより前記CVD堆積膜をエッチングする工程の後に、前記チャンバー内に水素を含んだガスを流して前記チャンバー内に残留しているクリーニングガスをパージする工程とを備えたことを特徴とする半導体製造装置のパージ方法。

2. 前記パージする工程における前記水素を含んだガスは水素と窒素との混合ガスであることを特徴とする請求項1記載の半導体製造装置のパージ方法。

3. 前記パージする工程における前記混合ガスの水素の含有量は約10sccmから約10slm、窒素の含有量は0sccmから約10slmであることを特徴とする請求項2記載の半導体製造装置のパージ方法。

4. 前記エッチングする工程における前記クリーニングガスは $\text{ClF}_3$ ガスであることを特徴とする請求項1記載の半導体製造装置のパージ方法。

5. CVD法によって半導体ウェーハ上にCVD膜を成膜処理した半導体製造装置を構成するチャンバー内に堆積したCVD堆積膜を少なくともハロゲンガスを含むクリーニングガスによりエッチングする工程と、

前記CVD堆積膜をクリーニングガスによりエッチングす

る工程の後に、前記チャンバー内に水蒸気を含んだガスを流して、前記チャンバー内に残留しているクリーニングガスをパーズする工程とを備えたことを特徴とする半導体製造装置のパーズ方法。

6. 前記パーズする工程における前記水蒸気を含んだガスは水蒸気と窒素との混合ガスであることを特徴とする請求項5記載の半導体製造装置のパーズ方法。

7. 前記パーズする工程における前記混合ガスの水蒸気の含有量は約5 s c c mから約500 s c c m、窒素の含有量は約10 s c c mから約10 s l mであることを特徴とする請求項6記載の半導体製造装置のパーズ方法。

8. 前記エッチングする工程における前記クリーニングガスはC1F<sub>3</sub>ガスであることを特徴とする請求項5記載の半導体製造装置のパーズ方法。

9. CVD法によって半導体ウェーハ上にCVD膜を成膜処理した半導体製造装置を構成するチャンバー内に堆積したCVD堆積膜を少なくともハロゲンガスを含むクリーニングガスによりエッチングする工程と、

前記CVD堆積膜とクリーニングガスによりエッチングする工程の後に、前記チャンバー内に水に溶かすとアルカリになる物質を含んだガスを流して、前記チャンバー内に残留しているクリーニングガスをパーズする工程とを備えたことを特徴とする半導体製造装置のパーズ方法。

10. 前記パーズする工程における前記水に溶かすとアルカリになる物質を含んだガスは水に溶かすとアルカリにな

る物質と窒素との混合ガスであることを特徴とする請求項 9 記載の半導体製造装置のパージ方法。

1 1 . 前記エッチングする工程における前記クリーニングガスは  $\text{C}_1\text{F}_3$  ガスであることを特徴とする請求項 9 記載の半導体製造装置のパージ方法。

1 2 . CVD 法によって半導体ウェーハ上に CVD 膜を成膜処理した半導体製造装置を構成するチャンバー内に堆積した CVD 堆積膜を少なくともハロゲンガスを含むクリーニングガスによりエッチングする工程と、

前記 CVD 堆積膜をクリーニングガスによりエッチングする工程の後に、前記チャンバー内にアンモニアガスを流して、前記チャンバー内に残留しているクリーニングガスをパージする工程とを備えたことを特徴とする半導体製造装置のパージ方法。

1 3 . 前記パージする工程における前記アンモニアガスはアンモニアと窒素との混合ガスであることを特徴とする請求項 1 2 記載の半導体製造装置のパージ方法。

1 4 . 前記パージする工程における前記混合ガスのアンモニアの含有量は約 1 0 0 s c c m から約 2 s l m、窒素の含有量は約 1 0 s c c m から約 1 0 s l m であることを特徴とする請求項 1 3 記載の半導体製造装置のパージ方法。

1 5 . 前記エッチングする工程における前記クリーニングガスは  $\text{C}_1\text{F}_3$  ガスであることを特徴とする請求項 1 2 記載の半導体製造装置のパージ方法。

1 6 . 前記チャンバー内にアンモニアガスを流す際の

前記チャンバー内の温度は約 800℃以上であることを特徴とする請求項 12 記載の半導体製造装置のパージ方法。

17. 請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載された半導体製造装置のパージ方法によりパージされたチャンバー内に半導体ウェーハを載置する工程と、

前記チャンバー内に載置された前記半導体ウェーハ上に CVD 膜を形成する工程とを備えたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

18. 請求項 5 乃至請求項 8 のいずれかに記載された半導体製造装置のパージ方法によりパージされたチャンバー内に半導体ウェーハを載置する工程と、

前記チャンバー内に載置された前記半導体ウェーハ上に CVD 膜を形成する工程とを備えたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

19. 請求項 9 乃至請求項 11 のいずれかに記載された半導体製造装置のパージ方法によりパージされたチャンバー内に半導体ウェーハを載置する工程と、

前記チャンバー内に載置された前記半導体ウェーハ上に CVD 膜を形成する工程とを備えたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

20. 請求項 12 乃至請求項 16 のいずれかに記載された半導体製造装置のパージ方法によりパージされたチャンバー内に半導体ウェーハを載置する工程と、

前記チャンバー内に載置された前記半導体ウェーハ上に CVD 膜を形成する工程とを備えたことを特徴とする半導体装

置の製造方法。

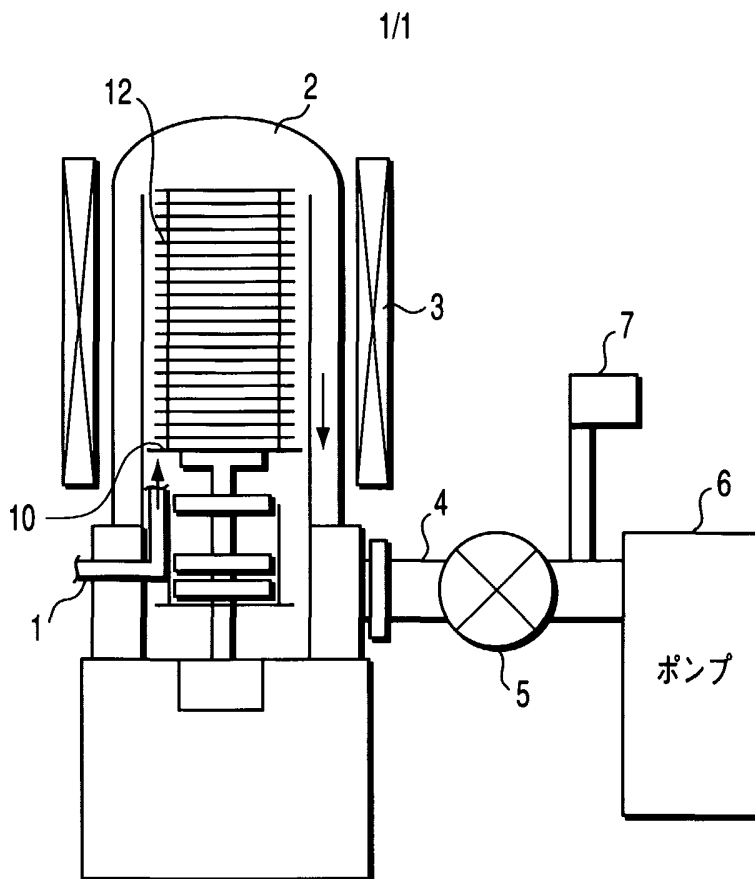


FIG. 1

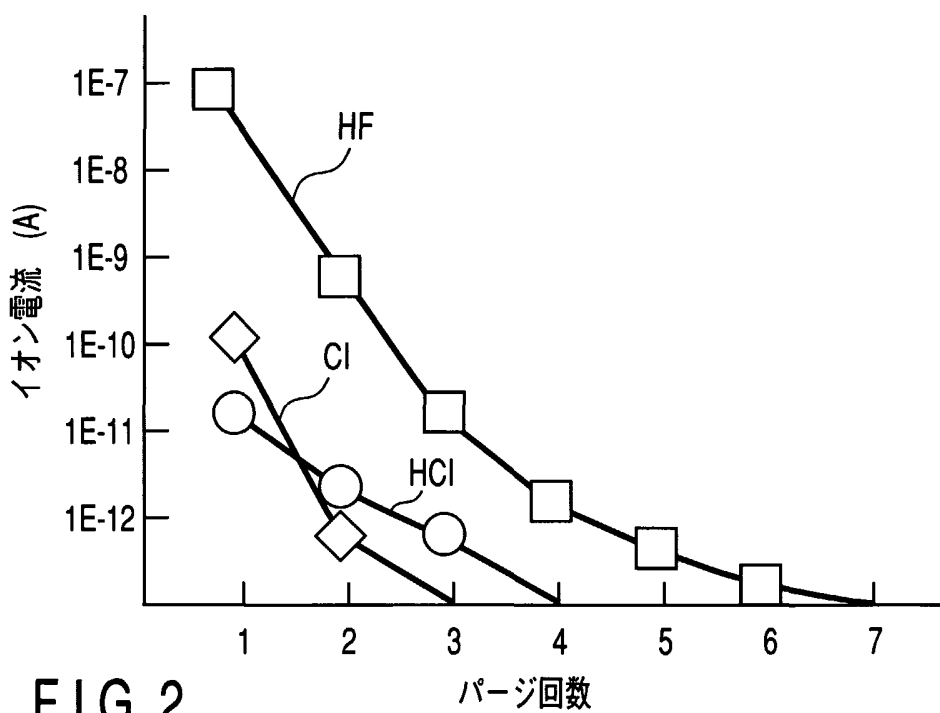


FIG. 2

WO 03/019634RNATIONAL SEARCH REPORT

International PCT/JP02/08742  
PCT/JP02/08742

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/205, C23C16/44</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/205, 21/306, 21/3065, C23C16/44</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2002</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2002</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2002</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002				
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002											
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 6-163485 A (Kyocera Corp.), 10 June, 1994 (10.06.94), Par. Nos. [0023] to [0026], [0036] (Family: none)</td> <td>1-4, 17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 1-152274 A (Iwatani &amp; Co., Ltd.), 14 June, 1989 (14.06.89), Full text (Family: none)</td> <td>1-4, 17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 5-259133 A (Fujitsu Ltd.), 08 October, 1993 (08.10.93), Full text (Family: none)</td> <td>5-7, 18</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 6-163485 A (Kyocera Corp.), 10 June, 1994 (10.06.94), Par. Nos. [0023] to [0026], [0036] (Family: none)	1-4, 17	X	JP 1-152274 A (Iwatani & Co., Ltd.), 14 June, 1989 (14.06.89), Full text (Family: none)	1-4, 17	X	JP 5-259133 A (Fujitsu Ltd.), 08 October, 1993 (08.10.93), Full text (Family: none)	5-7, 18
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	JP 6-163485 A (Kyocera Corp.), 10 June, 1994 (10.06.94), Par. Nos. [0023] to [0026], [0036] (Family: none)	1-4, 17												
X	JP 1-152274 A (Iwatani & Co., Ltd.), 14 June, 1989 (14.06.89), Full text (Family: none)	1-4, 17												
X	JP 5-259133 A (Fujitsu Ltd.), 08 October, 1993 (08.10.93), Full text (Family: none)	5-7, 18												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.    <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier document but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&amp;" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"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	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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	"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)	"&" document member of the same patent family	"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	
* Special categories of cited documents:	"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													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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													
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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													
"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)	"&" document member of the same patent family													
"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														
<p>Date of the actual completion of the international search 26 November, 2002 (26.11.02)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 10 December, 2002 (10.12.02)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p> <p>Facsimile No.</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>												


## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08742

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5963834 A (Tokyo Electron Ltd.), 05 October, 1999 (05.10.99), Claims & JP 10-189488 A Claims	5-8, 18
Y	JP 63-70428 A (Anelva Corp.), 30 March, 1988 (30.03.88), Full text (Family: none)	5-8, 18
X	JP 2-190472 A (Iwatani & Co., Ltd.), 26 July, 1990 (26.07.90), Full text (Family: none)	9-16, 19, 20
A	US 5609721 A (Fujitsu Ltd.), 11 March, 1997 (11.03.97), Full text & JP 08-88177 A Full text	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> H01L 21/205, C23C 16/44		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> H01L 21/205, 21/306, 21/3065, C23C 16/44		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 6-163485 A (京セラ株式会社) 1994. 06. 10, 【0023】-【0026】、【0036】 (ファミリーなし)	1-4, 17
X	J P 1-152274 A (岩谷産業株式会社) 1989. 06. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-4, 17
X	J P 5-259133 A (富士通株式会社) 1993. 10. 08, 全文 (ファミリーなし)	5-7, 18
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	26. 11. 02	国際調査報告の発送日
		<b>10.12.02</b>
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4R 9631
日本国特許庁 (ISA/J P)	酒井 英夫	
郵便番号100-8915		
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3469

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5963834 A (Tokyo Electron Ltd.) 1999. 10. 05, 特許請求の範囲 & JP 10-189488 A, 特許請求の範囲	5-8, 18
Y	JP 63-70428 A (日電アネルバ株式会社) 1988. 03. 30, 全文 (ファミリーなし)	5-8, 18
X	JP 2-190472 A (岩谷産業株式会社) 1990. 07. 26, 全文 (ファミリーなし)	9-16, 19, 20
A	US 5609721 A (Fujitsu Limited) 1997. 03. 11, 全文 & JP 08-88177 A, 全文	1-20