



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I732848 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：106111412

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 05 日

(51)Int. Cl. : H01L21/31 (2006.01)

H01L21/205 (2006.01)

C23C16/44 (2006.01)

(30)優先權：2016/04/05 日本

2016-075877

(71)申請人：日商關東電化工業股份有限公司(日本) KANTO DENKA KOGYO CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：高橋至直 TAKAHASHI, YOSHINAO (JP)；加藤惟人 KATO, KOREHITO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 577916

JP 平 4-181734A

審查人員：黃本立

申請專利範圍項數：2 項 圖式數：1 共 20 頁

(54)名稱

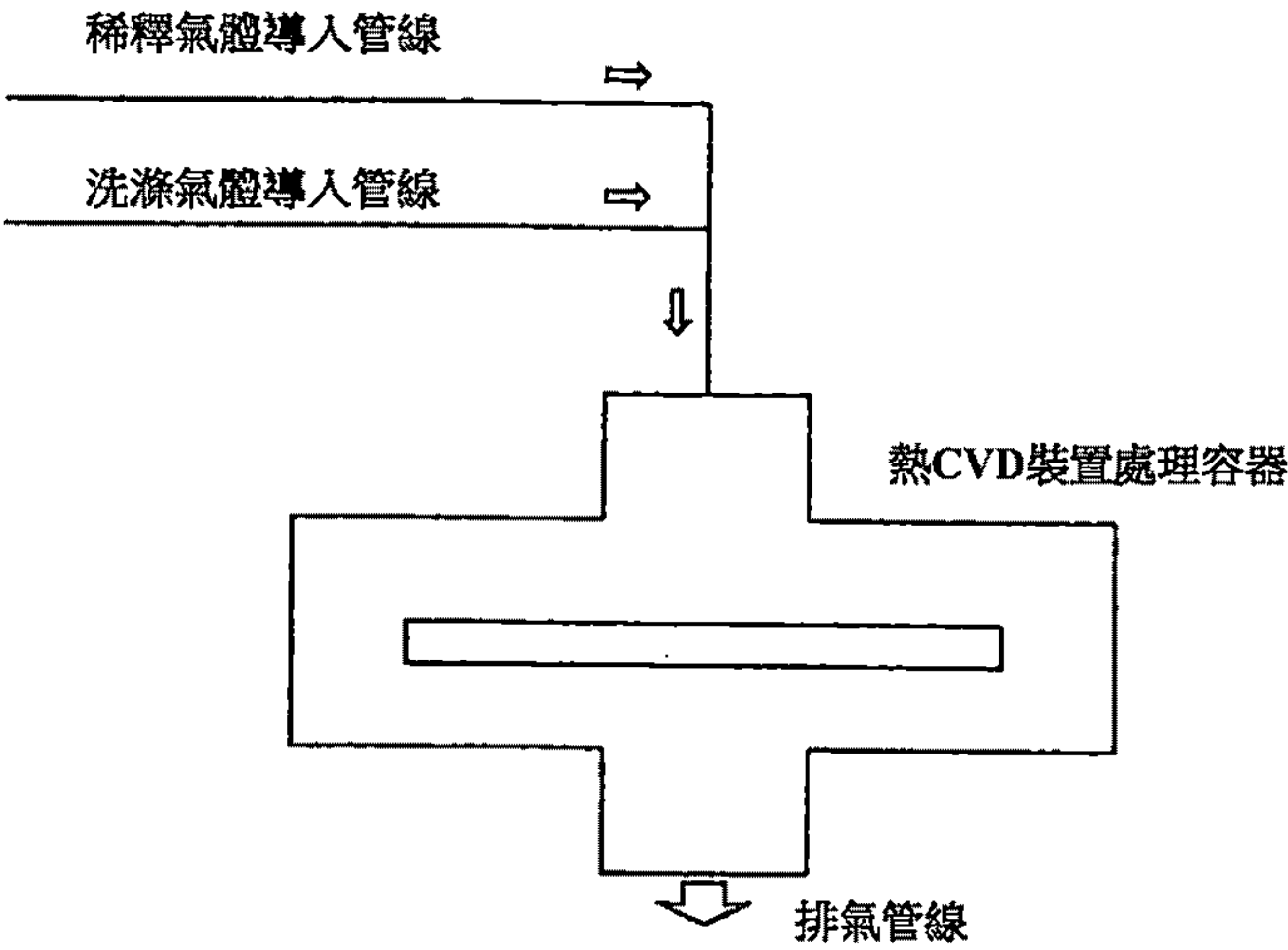
半導體製造裝置的洗滌方法

(57)摘要

本發明的課題是在於提供一種使用含有以 XF(X 是 Cl、Br 或 I)表示的單氟鹵化合物作為主成分的半導體製造裝置的洗滌氣體組成物之洗滌方法，且提供一種可藉由該單氟鹵化合物，不對處理室或處理容器內部造成損傷，控制性佳地洗滌堆積於處理室或處理容器內部的不要的膜之方法。其解決手段為一種洗滌方法，其特徵是在半導體裝置的製造所被使用的處理室或處理容器內部，除去在處理操作後附著於處理室或處理容器內部之含有 Si 的堆積物時，藉由對此處理室或處理容器內供給以 XF(X 是 Cl、Br 或 I)表示的單氟鹵氣體，除去含有 Si 的堆積物，對處理室或處理容器內供給前述單氟鹵氣體時的處理室或處理容器內的溫度為 400°C 以上。

指定代表圖：

圖 1



I732848

發明摘要

※申請案號：106111412

※申請日：106 年 04 月 05 日

※IPC 分類：H01L 21/31 (2006.01)
H01L 21/205 (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

半導體製造裝置的洗滌方法

【中文】

本發明的課題是在於提供一種使用含有以 XF(X 是 Cl、Br 或 I)表示的單氟鹵化合物作為主成分的半導體製造裝置的洗滌氣體組成物之洗滌方法，且提供一種可藉由該單氟鹵化合物，不對處理室或處理容器內部造成損傷，控制性佳地洗滌堆積於處理室或處理容器內部的不要的膜之方法。

其解決手段為一種洗滌方法，其特徵是在半導體裝置的製造所被使用的處理室或處理容器內部，除去在處理操作後附著於處理室或處理容器內部之含有 Si 的堆積物時，藉由對此處理室或處理容器內供給以 XF(X 是 Cl、Br 或 I)表示的單氟鹵氣體，除去含有 Si 的堆積物，

對處理室或處理容器內供給前述單氟鹵氣體時的處理室或處理容器內的溫度為 400℃ 以上。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

半導體製造裝置的洗滌方法

【技術領域】

[0001] 本發明是有關洗滌方法，有關用以除去堆積於半導體製造裝置的處理室或處理容器內的不要的矽系化合物之洗滌方法。

【先前技術】

[0002] 在半導體裝置的製造工程中是有藉由電漿化學氣相成長法(電漿 CVD)、熱化學氣相成長法(熱 CVD 法)、濺射法、離子電鍍(ion plating)法等來將目的之薄膜形成於基板上的工程。就該等的成膜方法而言，由裝置的構造或用在成膜的化學反應等的特性，以成膜為目的之基板以外的成膜裝置內壁等也會有堆積物附著。例如就熱 CVD 法而言，是藉由原料氣體的熱分解或熱能量所產生的化學反應的促進，在基板上形成目的之薄膜的成膜方法，所以在利用熱 CVD 法之成膜裝置的處理室或處理容器內，因熱分解物的吸附、基板以外的加熱部分的化學反應的進展等而產生不要的堆積物。如此的堆積物會藉由重複成膜的操作而成長，一旦成長至一定以上的大小則剝離。當如此的剝離物附著於製造中的半導體裝置基板時，

由於招致良品率的降低，因此半導體製造裝置的處理室或處理容器內部需要定期性地進行洗滌，除去不要的堆積物。

[0003] 作為半導體成膜裝置內部的不要的堆積物的洗滌方法，有(1)將半導體製造裝置開放，使用藥劑等來擦拭的方法，或(2)將反應性高的氣體，例如 F_2 或 ClF_3 等導入至成膜裝置，使和堆積物反應，作為揮發性高的物質，排出至處理室或處理容器外的乾式洗滌法。由於(1)的方法操作需要時間，且因開放而恐有裝置內部被污染之虞，因此如(2)般使用反應性高的氣體之乾式洗滌法為一般。

[0004] 例如在專利文獻 1 中揭示有關在真空處理裝置的石英製的放電管中，將產生於表面的氮化矽膜等的氮化物，予以利用藉由三氟化氮與氯氣的電漿化所產生的氟化氯，來對底層的石英選擇性地除去氮化物之方法。

[0005] 在此先行的發明中，雖使用有與本發明同樣單氟鹵化合物的 ClF ，但未明示為了效率佳地使 ClF 產生，重要的氣體流量比或壓力、放電管內的溫度等詳細的條件。在本發明中是檢討原料的氣體流量比、反應溫度，達成使 ClF 有效率地產生，藉此可更有效地利用 ClF 來除去堆積物。

[0006] 在專利文獻 2 中揭示有關在堆積有金屬或其化合物的薄膜形成裝置內，以靜置式或流通式導入 50~100 容量%的高濃度的一氟化氯、三氟化氯、五氟化氯

的其中至少 1 種類的氣體，並以未滿 400℃ 的低溫，使與堆積的金屬或其化合物反應，高速且無因侵蝕而傷及裝置表面的情形除去之方法。

[0007] 在此先行的發明中雖記載有與本發明同樣單氟鹵化合物的 ClF ，但在本發明中進行使用 ClF 的成膜裝置的處理室或處理容器內部的洗滌時，就先行的發明所記載般之未滿 400℃ 的溫度而言，此先行的發明與作為對象的薄膜形成裝置內的堆積物 (W 、 Si 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Se 、 Te 、 Mo 、 Re 、 Os 、 Ir 、 Sb 、 Ge 等的金屬及其化合物) 的反應性低，若與 ClF_3 作比較，則明顯洗滌速度慢。而且，本發明的發明者等進行檢討時，明確在 400℃ 以上， ClF_3 會腐蝕處理室或處理容器內部，造成損傷，但在使用單氟鹵化合物的 ClF 時，不引起處理室或處理容器內部的腐蝕，不會有對裝置造成損傷的情形，可進行洗滌。

[0008] 在專利文獻 3 中揭示有關對可減壓的成膜用或結晶成長用的處理室供給從由氟化氯、三氟化氯、五氟化氯、三氟化溴、五氟化溴、一氯化溴、五氟化碘及七氟化碘所成的群選擇之包含鹵素間化合物氣體單體或 2 個以上的鹵素間化合物氣體之混合鹵素間化合物氣體或前述鹵素間化合物氣體單體與相對於該氣體單體惰性的氣體的混合氣體或前述混合鹵素間化合物氣體與相對於該混合鹵素間化合物氣體惰性的氣體的混合氣體，且以 0.5kPa~80kPa 的壓力來處理前述吸氣配管內，藉此洗滌非晶形矽或微晶矽的碎屑(chipping)之粉體、成膜用或結晶成長用的材料

之非晶質矽、氮化矽、氧化矽、氧化氮化矽等的矽化合物、摻雜劑之鋁、鈮、鎢、砷、硼、磷、鍺、銻等的堆積膜之方法。

[0009] 在此先行的發明中雖記載有與本發明同樣單氟鹵化合物的 ClF ，但無記載有關以洗滌作為對象的裝置之進行加熱、洗滌的溫度。氟化氯以外的互鹵氣體之三氟化氯、五氟化氯、三氟化溴、五氟化溴、一氟化溴、五氟化碘及七氟化碘等的互鹵化合物是在洗滌操作中，依照裝置的溫度或氣體的混合的比例，過度的反應進展，對裝置造成損傷。在本發明中明確使用 ClF_3 時， 400°C 以上會腐蝕裝置內部，造成損傷，且明確藉由使用 ClF ，即使是 400°C 以上的條件，也可控制性佳進行不腐蝕裝置的洗滌。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

[0010]

[專利文獻 1] 日本特開 2011-96937 號報

[專利文獻 2] 日本特開平 10-81950 號報

[專利文獻 3] 日本特開 2011-208193 號報

【發明內容】

(發明所欲解決的課題)

[0011] 就到現在為止的無電漿洗滌方法及專利文獻

2、專利文獻 3 記載的洗滌方法而言，以洗滌時間的縮短、堆積物除去的完成、反應的低溫化等為目的，推薦使用反應性高，例如 ClF_3 或 BrF_3 、 IF_7 等的互鹵化合物、 FNO 、 F_2 等。藉由實際將該等反應性高的氣體使用於洗滌，特別是對於含矽的膜，即使是在比較低的溫度條件下，還是可以高速進行洗滌。

[0012] 但，該等的反應性高的化合物，在洗滌的對象之堆積物以外也與半導體製造裝置處理室或處理容器內部的構件反應，造成腐蝕或變形等的損傷，如此的腐蝕會成粒子導致半導體裝置製造的良品率降低，且對半導體製造裝置的壽命造成重大的影響。為了抑制如此的損傷，而進行利用惰性氣體的稀釋，施以降低進行洗滌的溫度等的對策，但因此產生洗滌時間的延長、堆積物的殘留等的問題。如以上般反應性高的化合物之半導體製造裝置的洗滌是有控制困難的問題。

[0013] 本發明是所欲解決以往的半導體製造裝置的處理室或處理容器內部的洗滌方法所具有的前述的課題者，提供一種藉由無電漿洗滌，不對容器內部造成損傷，控制性佳地除去在處理室或處理容器內部所堆積或附著之以矽為主成分的不要的膜之洗滌方法。

(用以解決課題的手段)

[0014] 本發明者等為了達成上述目的而經深入檢討後的結果，發現為了不對容器內部造成損傷，控制性佳地

除去在半導體製造裝置處理室或處理容器內部所堆積或附著之以矽為主成分的不要的膜，而以在 ClF 、 BrF 及 IF 等的分子內具有 1 個氟原子的氟化鹵化合物(鹵素是氟原子以外的鹵素)作為主要的反應活性成分含有的洗滌氣體組成物為有效，以致完成本發明。

若根據本發明，則可提供以下的形態。

[1]一種洗滌方法，其特徵為：

在半導體裝置的製造所被使用的處理室或處理容器的內部，除去在處理操作後附著於處理室或處理容器的內部之含有 Si 的堆積物時，藉由對此處理室或處理容器內供給以 XF (X 是 Cl 、 Br 或 I)表示的單氟鹵氣體，來除去含有 Si 的堆積物，

對處理室或處理容器內供給前述單氟鹵氣體時的處理室或處理容器內的溫度為 400°C 以上。

[2]

如[1]記載的方法，其中，前述處理室或處理容器內的溫度為 400°C 以上，未滿 2000°C 。

[3]

如[1]記載的方法，其中，前述處理室或處理容器內的溫度為 400°C 以上， 800°C 以下。

[4]

如[1]~[3]中的任一記載的方法，其中，前述單氟鹵氣體為包含 ClF 。

[5]

如 [1]~[4] 中的任一記載的方法，其中，含有前述 Si 的堆積物為包含二氧化矽 (SiO_2)、矽氮化物 (SiN)、碳化矽 (SiC)、多結晶矽 (Poly-Si)、單結晶矽、非晶形矽 (a-Si)、矽氧氮化物 (SiON)、矽碳氮化物 (SiCN)、矽氧碳氮化物 (SiOCN) 的 1 個以上。

在此，所謂「半導體製造裝置的處理室或處理容器」是意思被設置於半導體製造裝置內之具備附著有含 Si 的堆積物的表面之區劃或構件，有關其形狀是並未被特別限定。

[發明的效果]

[0015] 若根據本發明，則可提供一種解決以往的洗滌氣體組成物及洗滌方法的問題點，不使用電漿，對半導體製造裝置的處理室或處理容器的內部不造成損傷，可控制性佳地除去在處理室或處理容器的內部所堆積或附著之以矽為主成分的不要的膜的洗滌方法。

本發明的洗滌方法是取得以下的效果。

(1) 由於為不對半導體製造裝置處理室或處理容器內部造成損傷的洗滌氣體組成物，因此可抑制損傷所引起的粒子發生，提高半導體裝置製造的良品率，且拉長成膜裝置的壽命。

(2) 由於為控制性高的洗滌氣體組成物，因此即使在半導體製造裝置處理室或處理容器內部存在局部地溫度高之處，也不會產生過度的反應，可抑制損傷。

(3)由於即使在高溫的條件(400℃以上)也具有高的控制性，因此不會產生過度的反應，可抑制對半導體製造裝置處理室或處理容器內部的損傷。

(4)藉由 Si、C、S、B、P、As、W、Ge、Ta、Ir、Pt 等氟化，可效率佳地除去由產生蒸氣壓高的氟化物之元素所構成的堆積物，將處理室或處理容器內部洗滌成清淨的狀態。

(5)藉由與 F 結合的 X(X 是 Cl、Br 或 I)的效果，可效率佳地除去由與 Al、Ga、Zn、Hf、Zr 等鹵素元素結合產生蒸氣壓高的氟化物之元素所構成的堆積物，將處理室或處理容器內部洗滌成清淨的狀態。

(6)由於一般熱 CVD 法的成膜製程是在 400℃以上的高溫進行，因此在以往的洗滌方法中，為了抑制對裝置的損傷，而使處理室或處理容器內部的溫度從成膜製程的溫度降低至適於洗滌的溫度。但，藉由使用本發明的洗滌氣體組成物，可以和成膜製程接近的溫度進行控制性佳的洗滌，因此可縮短溫度調節的時間，可期待生產性的提升。

【圖式簡單說明】

[0016] 圖 1 是在實施例所使用的熱 CVD 裝置的概略圖。

【實施方式】

[0017] 在本發明的半導體製造裝置的處理室或處理

容器內部的洗滌方法中所被使用的洗滌氣體組成物是包含以 XF (X 是 Cl 、 Br 或 I) 表示的單氟鹵化合物，作為主要的活性成分。

[0018] 在本發明的洗滌方法所被使用的 XF (X 是 Cl 、 Br 或 I)，特別是在被要求控制性高的洗滌時，藉由從 N_2 、 CO_2 、 He 、 Ar 、 Ne 、 Kr 、 Xe 之中選擇的惰性氣體來稀釋為理想。 XF 的稀釋是將 XF 與惰性氣體的合計量設為 $100\text{vol}\%$ ，以能成為 XF 濃度 $10\sim90\text{vol}\%$ 的方式進行為理想，且以能成為 XF 濃度 $10\sim40\text{vol}\%$ 的方式進行更為理想。惰性氣體的任務是 XF 所產生的過度的反應的抑制，有效提升洗滌的控制性。加諸惰性氣體之處是將 XF 導入至處理室或處理容器的前段部分，或處理室或處理容器內。

[0019] 本發明的洗滌方法是在 400°C 以上的高溫下進行洗滌時有用。以往的洗滌氣體是反應性高，在 400°C 以上的高溫中有損傷處理室或處理容器內的問題。

在本發明的洗滌方法中，導入洗滌氣體組成物，進行半導體製造裝置處理室或處理容器內部的洗滌操作時，藉由將處理室或處理容器內部的溫度加熱至 400°C 以上，未滿 2000°C ，以 XF (X 是 Cl 、 Br 或 I) 表示的單氟鹵化合物與附著於處理室或處理容器內部的不要的堆積物會效率佳地反應，可使處理室或處理容器內部清淨化，解決上述的問題。

處理室或處理容器內部的溫度是 400°C 以上，未滿

1000℃，特別是 400℃ 以上 800℃ 以下，尤其加熱至 400℃ 以上 600℃ 以下為理想。

[0020] 在本發明的洗滌方法中，導入洗滌氣體組成物，進行半導體製造裝置的處理室或處理容器內部的洗滌操作時，藉由在 0.001~760Torr 的壓力範圍調節處理室或處理容器內部的壓力，以 XF(X 是 Cl、Br 或 I)表示的單氟鹵化合物與附著於處理室或處理容器內部的不要的堆積物會效率佳地反應，可使處理室或處理容器內部清淨化。特別是被要求不對半導體製造裝置的處理室或處理容器內部造成損傷的洗滌、控制性高的洗滌時，且藉由洗滌操作而產生比較蒸氣壓低的化合物時，將處理室或處理容器內部的壓力調節於 0.001~300Torr 的範圍為理想。

[實施例]

[0021] 以下，藉由實施例及比較例來更詳細說明本發明，但本發明並非限於該等。

以下的例子是使用記載於圖 1 的裝置來進行。

[0022]

[實施例 1]

將在 Si 基板上形成有 100nm 的 SiO₂ 膜及更在其上形成有 300nm 的多結晶矽 (Poly-Si) 膜之 Si 晶圓樣品設置於可加熱的真空裝置的處理容器內，作為單氟鹵化合物，使 ClF 作用。使 ClF 從捕集容器經由質量流控制器來以 100sccm 的流量供給至處理容器內，同時以 N₂ 作為稀釋

用惰性氣體，以 400sccm 的流量供給，將 ClF 設為 20vol%的濃度。將裝置內部的溫度設為 400℃，且將壓力設為 100Torr，進行 30 秒間處理。其結果，全部的 Poly-Si 膜及 SiO₂ 膜會被除去(Poly-Si 的蝕刻速率 600nm/min 以上，SiO₂ 的蝕刻速率 200nm/min 以上)，在 Si 基板是未被確認出外貌的變化，重量變化率是 -0.09%。

[0023]

[實施例 2]

使用與實施例 1 同樣的 Si 晶圓樣品及處理裝置，作為單氟鹵化合物，使 ClF 作用。使 ClF 從捕集容器經由質量流控制器來以 200sccm 的流量供給至處理容器內，同時以 N₂ 作為稀釋用惰性氣體，以 300sccm 的流量供給，將 ClF 設為 40vol%的濃度。將裝置內部的溫度設為 400℃，且將壓力設為 100Torr，進行 30 秒間處理。其結果，全部的 Poly-Si 膜及 SiO₂ 膜會被除去(Poly-Si 的蝕刻速率 600nm/min 以上，SiO₂ 的蝕刻速率 200nm/min 以上)，在 Si 基板是未被確認出外貌的變化，重量變化率是 -0.06%。

[0024]

[實施例 3]

使用與實施例 1 同樣的 Si 晶圓樣品和處理裝置，作為單氟鹵化合物，使 ClF 作用。使 ClF 從捕集容器經由質量流控制器來以 50sccm 的流量供給至處理容器內，同時以 N₂ 作為稀釋用惰性氣體，以 450sccm 的流量供給，將 ClF 設為 10vol%的濃度。將裝置內部的溫度設為 400℃，

且將壓力設為 100Torr，進行 30 秒間處理。其結果，全部的 Poly-Si 膜及 SiO₂ 膜會被除去(Poly-Si 的蝕刻速率 600nm/min 以上，SiO₂ 的蝕刻速率 200nm/min 以上)，在 Si 基板是未被確認出外貌的變化，重量變化率是-0.01%。

[0025]

[實施例 4]

使用與實施例 1 同樣的 Si 晶圓樣品和處理裝置，作為單氟鹵化合物，使 ClF 作用。使 ClF 從捕集容器經由質量流控制器來以 400sccm 的流量供給至處理容器內，同時以 N₂ 作為稀釋用惰性氣體，以 100sccm 的流量供給，將 ClF 設為 80vol%的濃度。將裝置內部的溫度設為 400℃，且將壓力設為 100Torr，進行 30 秒間處理。其結果，全部的 Poly-Si 膜及 SiO₂ 膜會被除去(Poly-Si 的蝕刻速率 600nm/min 以上，SiO₂ 的蝕刻速率 200nm/min 以上)，在 Si 基板是未被確認出外貌的變化，重量變化率是-0.17%。

[0026]

[比較例 1]

將與實施例 1 同樣的晶圓樣品設置於可加熱的真空裝置的處理容器內，使 ClF₃ 從捕集容器經由質量流控制器來以 100sccm 的流量供給，同時將 N₂ 設為稀釋用惰性氣體，以 400sccm 的流量供給，將 ClF₃ 設為 20vol%的濃度。進行 400℃，壓力為 100Torr，30 秒間處理。其結果，全部的 Poly-Si 膜及 SiO₂ 膜會被除去(Poly-Si 的蝕刻速率 600nm/min 以上，SiO₂ 的蝕刻速率 200nm/min 以

上)，在 Si 基板可見激烈的損傷，重量變化率是 -2.40%。

[0027]

[比較例 2]

將與實施例 1 同樣的晶圓樣品設置於可加熱的真空裝置的處理容器內，使 ClF_3 從捕集容器經由質量流控制器來以 200sccm 的流量供給，同時將 N_2 設為稀釋用惰性氣體，以 300sccm 的流量供給，將 ClF_3 設為 40vol% 的濃度。進行 400°C ，壓力為 100Torr，30 秒間處理。其結果，全部的 Poly-Si 膜及 SiO_2 膜會被除去(Poly-Si 的蝕刻速率 600nm/min 以上， SiO_2 的蝕刻速率 200nm/min 以上)，在 Si 基板可見激烈的損傷，重量變化率是 -2.32%。

[0028]

[比較例 3]

將與實施例 1 同樣的晶圓樣品設置於可加熱的真空裝置的處理容器內，使 ClF_3 從捕集容器經由質量流控制器來以 50sccm 的流量供給，同時以 N_2 作為稀釋用惰性氣體，以 450sccm 的流量供給，將 ClF_3 設為 10vol% 的濃度。進行 400°C ，壓力為 100Torr，30 秒間處理。其結果，全部的 Poly-Si 膜及 SiO_2 膜會被除去(Poly-Si 的蝕刻速率 600nm/min 以上， SiO_2 的蝕刻速率 200nm/min 以上)，在 Si 基板可見激烈的損傷，重量變化率是 -1.69%。

[0029]

[比較例 4]

將與實施例 1 同樣的晶圓樣品設置於可加熱的真空裝

置的處理容器內，使 ClF_3 從捕集容器經由質量流控制器來以 400sccm 的流量供給，同時以 N_2 作為稀釋用惰性氣體，以 100sccm 的流量供給，將 ClF_3 設為 80vol% 的濃度。進行 400°C 、30 秒間處理。其結果，全部的 Poly-Si 膜及 SiO_2 膜會被除去(Poly-Si 的蝕刻速率 600nm/min 以上， SiO_2 的蝕刻速率 200nm/min 以上)，在 Si 基板可見激烈的損傷，重量變化率是 -5.51%

[0030]

[比較例 5]

使用與實施例 1 同樣的 Si 晶圓樣品和處理裝置，作為單氟鹵化合物，使 ClF 作用。使 ClF 從捕集容器經由質量流控制器來以 100sccm 的流量供給至處理容器內，同時以 N_2 作為稀釋用惰性氣體，以 400sccm 的流量供給，將 ClF 設為 20vol% 的濃度。將裝置內部的溫度設為 300°C ，且將壓力設為 100Torr，進行 30 秒間處理。其結果，Poly-Si 會以 374nm/min 的蝕刻速率被蝕刻，平均 114nm 的 Poly-Si 膜留下。

[0031]

[實施例 5]

有關一般作為熱 CVD 裝置處理容器內部的材質使用之石墨 (C)、礬土 (Al_2O_3)、氮化鋁 (AlN)，分別為使用石墨：20×20×5mm(3.6619g)、礬土：20×20×2mm(3.2529g)、氮化鋁：20×20×2mm(2.6453g) 的試驗片，在 Ni 製、 $\phi 2\text{B}$ 、長度 1m 的反應器內封入試驗片，作為單氟鹵化合

物，使 ClF 作用，進行根據自未處理的狀態的重量變化率、SEM-EDX 的組成分析。實施方法是使用真空泵來將封入試驗片的反應器內成為真空狀態，惰性氣體不混合，使 ClF 從捕集容器經由質量流控制器來施加至成為常壓 (0.1MPaG) 為止，在 600°C 的條件下暴露 24 小時。其結果，試驗片的重量變化率是成為石墨：-0.40%，礬土：+0.03%，氮化鋁：+0.05%。

[0032]

[比較例 6]

使用與比較例 1 同樣的 ClF_3 來進行與實施例 5 同樣的實驗操作。使用的試驗片是石墨： $20\times 20\times 5\text{mm}$ (3.6577g)，礬土： $20\times 20\times 2\text{mm}$ (3.2476g)，氮化鋁： $20\times 20\times 2\text{mm}$ (2.7163g)。利用真空泵來使封入試驗片的反應器內成為真空狀態，惰性氣體不混合，使 ClF_3 從捕集容器經由質量流控制器來施加至成為常壓 (0.1MPaG) 為止，在 600°C 的條件下暴露 24 小時。其結果，試驗片的重量變化率成為石墨：-1.02%，礬土：+0.45%，氮化鋁：+0.66%。

[0033] 在以下的表 1，表 2、表 3 中顯示有關未處理的樣品及在實施例 5、比較例 6 處理後的樣品的組成，以 SEM-EDX 來分析的結果。若比較實施例 5 與比較例 6 的結果，則就比較例 6 而言，重量變化率、樣品表面的氟原子含有量皆比實施例 5 大。由此結果顯示，藉由使用以 XF (X 是 Cl、Br 或 I) 表示的氟化鹵化合物，對裝置內部的材質之損傷，即使在實際的半導體裝置洗滌操作中也小。

[0034]

[表1]

質量濃度[wt%]	C	O	F
坯料	98.9	1.1	—
實施例5	98.4	1.1	0.5
比較例6	97.6	1.0	1.4

[0035]

[表2]

質量濃度[wt%]	Al	O	F
坯料	46.3	53.7	—
實施例5	41.6	42.1	16.3
比較例6	33.2	25.0	41.8

[0036]

[表3]

質量濃度[wt%]	Al	N	O	F
坯料	32.2	54.7	13.1	—
實施例5	40.7	45.3	0.7	13.3
比較例6	44.9	19.3	0.0	35.9

申請專利範圍

1.一種洗滌方法，其特徵為：

在半導體裝置的製造所被使用的處理室或處理容器的內部，除去在處理操作後附著於處理室或處理容器的內部之含有 Si 的堆積物時，藉由對此處理室或處理容器內供給以 ClF 表示的單氟鹵氣體，不使用電漿來除去含有 Si 的堆積物，

處理室或處理容器的內部的材質為包含由石墨(C)、礬土(Al_2O_3)及氮化鋁(AlN)所成的群來選擇的至少 1 個，對處理室或處理容器內供給前述單氟鹵氣體時的處理室或處理容器內的溫度為 400°C 以上， 600°C 以下。

2.如申請專利範圍第 1 項之洗滌方法，其中，前述含有 Si 的堆積物為包含二氧化矽(SiO_2)、矽氮化物(SiN)、碳化矽(SiC)、多結晶矽(Poly-Si)、單結晶矽、非晶形矽(a-Si)、矽氧氮化物(SiON)、矽碳氮化物(SiCN)、矽氧碳氮化物(SiOCN)的 1 個以上。

圖式

圖 1

