フッ素系ガスによる薄膜堆積装置のクリーニング

毛利 勇*, 藤井 正*, 小林義幸**, 早川誠而***

Plasmaless Dry Cleaning of CVD System with Fluorine-Containing Gases

Isamu MOURI*, Tsukasa FUJII*,

Yoshiyuki KOBAYASHI** and Seiji HAYAKAWA***

Key Words : Fluoridation, Environmental Protection, ClF_3 , HF, NF_3

フッ素系ガスの化学反応によるクリーニングは配管を含めた装置全体をクリーニング可能な方法である。本報告では、 ClF_3 , HF, F_2 添加 NF_3 を用いた新規なクリーニング法について述べる。

1. 緒 言

LSI, TFT を始めとする薄膜デバイス製造工程では種々の物質がシリコンウエハなどの基板上に成膜されているが、成膜を行うと反応器内表面や配管内表面にも膜や反応副生成物が堆積する。これらの堆積物はプロセスパラメータの変動やパーティクル発生の要因となるため随時クリーニングする必要がある。

従来、これら不要な堆積物のクリーニングは、サンドブラस्टリングなどの物理的方法、フッ化水素酸や水酸化ナトリウム水溶液などを用いる湿式法で行われてきた。しかし、これらの方法は装置材料へのダメージが大きく、さらに、装置の解体・洗浄・組立を必要とするため時間と労力がかかり、装置稼働率を著しく低下させる原因となっている。これら従来行われてきたクリーニング法と比較してフッ素系ガスによるガスクリーニングは反応装置内にガスを導入するだけでよく非常に効率的である。

ガスクリーニングは、プラズマクリーニングとプラズマレスクリーニングに大別できる。プラズマクリーニングは、 SF_6 , CF_4 , C_2F_6 や NF_3 をプラズマで活性化させ、発生した F ラジカル (もしくは F イオン) でクリーニングする方法である。この方法もしくは使用されてい

るガスには以下のような問題が指摘される。

- 1) プラズマを発生させる機構を備えていることが必要であるため適応可能な装置が限定される。
- 2) イオン衝撃による装置材料に与える損傷が大きい。
- 3) 使用するガス種によってはクリーニング時に 2 次汚染物を生成する場合がある。
- 4) プラズマ中もしくは近傍しかクリーニングできず、配管内は全くクリーニングできない。
- 5) SF_6 やフロン系のガスは大気中での寿命が長く、かつ、GWP が高いため環境への悪影響が懸念される。
- 6) 比較的安定なガスを使用するため未反応排ガスの処理が困難である。

これらの問題を解決する方法としてフッ素系ガスによる熱化学反応を利用したプラズマレスクリーニング法がある。このクリーニング法には高反応性フッ化物ガスを用いるが、なかでも ClF_3 は半導体製造工程における多結晶シリコンやタンガスステン成膜装置の *in-situ* クリーニングガスとして需要が高まっている。横型熱 CVD 装置への ClF_3 クリーニング導入の効果は、Doped poly-Si の場合、パーティクル数が 60%, メンテナンス時間が 21% 低減可能であることが報告されている¹⁾。

以下、 ClF_3 , HF, F_2 添加 NF_3 のクリーニングガスとしての応用を中心に述べる。

2. 実験方法

エッチング試験および装置材料の耐食試験は、Ni 製ホットウォール型反応装置と石英製チャンバに Ni 製ヒータを備えたコールドウォール型装置を使用した。エッチング前後の膜厚測定は XRF を用いて行った。粉体やカレット状の試料とフッ化物ガスとの反応速度の測定には

* セントラル硝子(株) 化学研究所 (〒755 山口県宇部市大字沖字部 5253)

Chemical Res. Center, Central Glass Co., Ltd. (5253, Okiube, Ube-shi, Yamaguchi 755)

** セントラル化学(株) 技術課 (〒210 神奈川県川崎市川崎区浮島町 10-2)

Technical Planning Section, Central Chemical Co., Ltd. (10-2, Ukishima-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210)

*** 山口大学 農学部 (〒753 山口県山口市吉田 1677-1)

Fac. of Agriculture, Yamaguchi Univ. (1677-1, Yoshida, Yamaguchi-shi, Yamaguchi 753)

図1 ClF_3 雰囲気下における HDIG の TG 曲線
 ガス圧力: 760Torr
 ガス濃度: ClF_3 100vol%
 W_0 : 初期重量 (100mg)
 W : 暴露後重量

耐フッ素熱重量分析装置を使用した。クリーニング前後の試料は XRF, XRD, SEM を用いて解析した。試料とフッ化物ガスとの気体状の反応生成物の分析は FT-IR スペクトロメータ, 紫外可視分光光度計, ガスクロマトグラフを使用した。

3. ClF_3 によるガスクリーニング

ClF_3 は強力なフッ素化剤として知られているが, プラズマレスクリーニングガスとして使用するためには, ① 装置材料の ClF_3 に対する耐食性 ② 装置材料の耐食条件範囲での堆積物に対するエッチング速度 ③ 排ガス処理条件 (反応生成物の同定) ④ 可燃性ガスとの混合危険性を明らかにする必要がある。

3.1 装置材料の ClF_3 に対する耐食性

3.1.1 等方性高密度黒鉛 (HDIG)²⁾

等方性高密度黒鉛はシリコンウエハを保持するサセプタや装置内の種々の部品として広範に使用されている。

図1は, シリコンウエハのサセプタとして使用されている HDIG をカッティングした試料の ClF_3 雰囲気下における TG 曲線である。この TG 曲線の直線部の傾きから得た見かけ上の反応速度定数 (k) と雰囲気ガス温度との関係を図2に示した。20°C では急速な重量増加を示したが, 250°C までは温度の上昇にともない反応速度は減少した。この結果から 250°C 以下の温度領域では, 低温でより安定な HDIG と ClF_3 との層間化合物が生成するものと考えられる (式(1))。

一方, 250°C 以上の温度領域ではフッ化黒鉛 ($(\text{C}_n\text{F})_x$, $n \geq 1$) の生成が起こるため温度の上昇にともない反応

図2 ClF_3 と HDIG との反応における反応速度定数とガス温度との関係

図3 ClF_3 雰囲気下における HDIG の重量増加率とガス圧力との関係
 ガス温度: 300 (°C)
 ガス濃度: ClF_3 100vol%

表1 HDIG の重量増加と ClF_3 濃度との関係
 (系内圧力: 500Torr)

ガス温度 (°C)	ClF_3 濃度 (vol%)	暴露時間 (Hr)	重量増加率 (wt%)
200	1	0.5	ND
200	10	0.5	ND
200	100	0.5	2.612
250	1	0.5	ND
250	10	0.5	ND
250	100	0.5	0.800
250	1	7.0	0.006
300	1	0.5	ND
300	10	0.5	ND
300	100	0.5	1.114

*ND means not detected.

速度が増加する。また, 200°C から 300°C の温度領域では低濃度の ClF_3 に暴露しても層間化合物もフッ化黒鉛の生成もほとんど起こらなかった (表1)。図3に 300°C の温度条件下で HDIG を暴露し, 重量増加が止まった後の試料の重量増加率と ClF_3 ガス圧力との関係を示した。この結果は, HDIG の損傷が ClF_3 ガス圧力に比例

することを表わしている。

以上の結果から、HDIGのクリーニングは250℃前後の温度でクリーニングする必要がある、圧力条件は堆積している物質に対するエッチング速度からプロセス条件を勘案してできるだけ低い圧力で行う必要があることがわかる。また、クリーニング後に残留するF、Clについては加熱処理を行うことにより実用上問題ないレベルまで低減可能である。

現在では黒鉛に代えてグラッシーカーボンを用いている装置もある。グラッシーカーボンの場合は層間化合物の生成は認められず、その種類にもよるが300℃以下の温度条件下でなら実用上使用可能である。

3. 1. 2 ステンレスの耐食性

ClF₃に対してマグネシウム、アルミニウム、銅、ニッケル、鉄は表面にフッ化不動態膜を形成しそれ以上の反応を押さえるが高温ではさらにフッ素化される³⁾。150℃以上の温度でステンレス鋼(SUS 316L)をClF₃で暴露すると表面に粒子状の物質が生成し腐食する。230℃でClF₃に暴露して腐食させたステンレス基板表面をXRDで分析するとFeF₃の生成が確認できるが塩化物は検出できなかった。F₂による鉄系金属の腐食は、FeF₂がフッ素化されFeF₃が生成する際に両者の密度差から膜の亀裂やはく離が生じることで進行する。また、式(2)の反応は265℃以上の温度で起こり、この温度以下であればステンレスの腐食は起こらないことが知られている⁴⁾。

$$\text{FeF}_2 + 1/2\text{F}_2 \rightarrow \text{FeF}_3 \dots\dots\dots(2)$$
熱重量分析装置を用いてFeF₂のClF₃によるフッ素化を行ったところ250℃から重量増加を起こしFeF₃を生成した(式(3))。ところが、F₂の場合とは異なりステンレス(SUS 316)の腐食は250℃より低い温度で起こる。

ClF₃による腐食メカニズムはまだ明らかになっておらず、今後さらに検討を進めていく必要がある。

$$\text{FeF}_2 + 1/2\text{ClF}_3 \rightarrow \text{FeF}_3 + 1/2\text{ClF} \dots\dots\dots(3)$$

なお、フェライト系ステンレスはオーステナイト系ステンレスより耐食性が劣り、SUS 430の場合90℃以上では腐食する。

3. 2 ClF₃による薄膜材料のエッチング

製品の生産性の向上を図る場合クリーニングプロセスに要する時間はできる限り短時間であることが望まれる。クリーニングに要する時間を試算するうえでエッチング速度の測定は必要である。まず、ClF₃によるSiのエッチング特性について述べる。

Ibbotson らはClF₃による単結晶シリコンのエッチング速度が、20~30℃で極小値を持ち低温側と高温側で各々次式で表わされると報告している(式(4)、式(5))⁵⁾。

低温側

$$R_{LH} = 1.63 \times 10^{-23} n_{\text{ClF}_3} T^{1/2} \exp(11.0/kT) \dots\dots(4)$$

表2 ClF₃とポリシラン粉との反応における反応生成物

ClF ₃ /a-Si:H (mol/mol)	反応生成物
~3.6	SiF ₄ , HF, HCl, Cl ₂
3.6~4.7	SiF ₄ , HF, Cl ₂
4.7~5.5	SiF ₄ , HF, Cl ₂ , ClF
5.5~	SiF ₄ , HF, ClF

高温側

$$R_H = 1.60 \times 10^{-12} n_{\text{ClF}_3} T^{1/2} \exp(-4.1/kT) \dots\dots(5)$$

R_{L, H}: エッチング速度 (Å/min)

n_{ClF₃}: ClF₃の密度 (cm⁻³)

k: ボルツマン定数 (1.987×10⁻³ (kcal/mole/°K)

T: 基板温度 (°K)

低温側ではClF₃ガスの吸着確率が高くなるためエッチング速度が極小値を有すると考えられている。また、斎藤らは40℃付近で極小値を持ち、40~130℃の範囲ではIbbotson らの測定結果と同様の活性化エネルギーを持つが130℃以上では活性化エネルギーが高くなると報告している⁶⁾。

ClF₃と堆積物との反応機構は供給量、温度によって異なる⁷⁾。室温でのClF₃とポリシラン粉((a-Si₂H₅)_n)の混合mol比と検出される反応生成物との関係を表2に記した。室温下では検出されなかったが、高温(600℃)で多結晶シリコンをクリーニングした排ガス中にSiCl₄の生成を確認している。このことは、実際のクリーニングプロセスではSiに対してエッチング速度が比較的遅いことが知られているClF、Cl₂によるエッチングも起こっていることを示している。したがって、排ガス処理はクリーニング条件を勘案したうえで適切な条件を決定する必要がある。

次に、a-Si:H並びにa-SiN_x:H成膜用プラズマCVD装置への適用について述べる。これらの装置のクリーニング対象物は、硝子基板を保持するサセプタ上や反応器内壁に堆積した膜および主に排気系配管内に堆積するポリシラン粉(反応副生成物)である。現状、これらの装置ではC₂F₆とO₂の混合ガスやNF₃によるプラズマクリーニングが行われている。しかし、この方法では電極の裏面や配管内までをクリーニングすることは困難である。また、a-SiN_x:Hをプラズマクリーニングすると2次汚染物である(NH₄)₂SiF₆を生成し配管内に堆積する。一方、ClF₃は、a-Si:Hに対しては高いエッチング速度を有し(図4)、ポリシラン粉も速やかに除去可能である。しかし、a-SiN_x:Hに対するエッチング速度は比較的遅く、基板保持用サセプタ材料として一般的に使用されているSUS 430の耐食条件温度では十分なエッチング速度を確保することは難しい(図4)。この場合、HFを添加することでエッチング速度を高めることができる。図5にHFの添加量とエッチング速度

図4 ClF₃に対するa-Si:H, a-SiN_x:Hのエッチング速度の温存依存性
エッチング条件
a-Si:H
ClF₃濃度: 10vol%, 圧力: 240Torr
a-SiN_x:H
ClF₃濃度: 10vol%, 圧力: 700Torr

図5 ClF₃とHFの混合ガスによるa-SiN_x:Hのエッチング速度
エッチング条件
圧力: 700Torr, 温度: 70℃

との関係を示した。HFの添加量に対してエッチング速度は極大値を有するが、これはHFの基板表面でのカバレージが飽和するとClF₃の反応確率が低下するためと考えられる。なお、HFを添加してもステンレスの耐食性に影響しないことは確認している。

その他の材料としてTiNについて述べる(図6)。この反応では比較的昇華点が高いTiF₄(284℃)を生成し、ClF₃分圧を14Torrから70Torrに上げてエッチング速度は高くなかった。このことは、基板表面から気相へのTiF₄の拡散速度がエッチングを律速しているこ

図6 ClF₃雰囲気下におけるTiNのエッチング速度の温度依存性
エッチング条件
圧力: 700Torr

とを示している。また、厚くTiNが堆積した装置部品のクリーニングを行うと表面にフッ化物層ができエッチングが進行しない場合がある。Ti系、Ta系化合物のように高昇華点(もしくは高沸点化合物)を生成する系においては反応器、配管を十分に加熱しておき、生成物をトラップで捕集する必要がある。

3. 3 可燃性ガスとの混合危険性

CVD反応においてはSiH₄を始めとする可燃性ガスが使用されている。SiH₂Cl₂, SiH₄, TEOS, NH₃, H₂およびCH₄のN₂希釈ガスとClF₃との混合危険性について大谷, 李らにより報告されており, SiH₂Cl₂, SiH₄, TEOS, NH₃とは燃焼範囲内のすべての組成で自然発火すると述べられている^{8)~10)}。このことは、CVD反応で使用される他の支燃性ガスと比較して、爆発危険性の観点からは安全であることを示している。

4. HFによるガスクリーニング

半導体プロセスではTEOSを原料とした熱CVDでSiO₂が成膜されている。このCVD装置の排気系配管内にはTEOSの熱分解課程における中間体が多量に堆積する。この堆積物をClF₃やF₂でクリーニングすると微量のパーティクル(SiO₂)が生成し、反応器内のパーティクル量増加の原因となる。ところが、HFガスを用いるとパーティクルを生じることなくクリーニングできる^{11), 12)}。この反応ではH₂Oを生成するが、H₂OはHFのイオン化を促し反応速度の上昇に寄与する。しかし、液化するとHFを吸収しフッ化水素酸による金属腐食を起こすためクリーニング条件の設定を慎重に行わなければならない。また、HFは非化学量的組成のシリコン酸

化物に対しても優れたクリーニング性能を示すことから、今後、重要なクリーニングガスになりうると考えられる。

5. F₂添加NF₃

NF₃にF₂を添加することでNF₃単体の場合に比べて優れた機能を付加することができる。すなわち、①エッチング速度を大きく増加させることができるためプラズマレスクリーニングも可能である②強い支燃性を有するF₂の効果で可燃性ガスとの混合による爆発危険性を低減させることができる③配管内の堆積物もクリーニングできる。装置材料に対するダメージも比較的小さいため高耐食性の装置材料への変更の必要がなく、既設のCVD装置や現状NF₃プラズマクリーニングを導入している装置のクリーニングに特に有効であると考えられる。

6. 結 言

ClF₃は半導体プロセスにおける多結晶シリコン、タングステンシリサイドのCVD装置やアモルファス感光体の製造プロセスへの導入が積極的に進められている。また、F₂添加NF₃やHFも半導体などのプロセスに導入され始めている。プラズマクリーニングではラジカルが到達できない箇所のクリーニングはできなかったが、プラズマレスクリーニングは、反応器、排気系配管および真空ポンプ内までクリーニング可能な方法であり、今後もその応用範囲は広がって行くものと考えられる。

謝 辞

原稿作成に協力して下さった中川主席研究員、喜田主席研究員、田村所員に感謝する。

(1996-4-1 受理)

文 献

- 1) 高橋広成; サイエンスフォーラム講演予稿集 (「半導体製造ラインにおける次世代ウェハ汚染制御と除害設備対策」), 3-1-1 (1995)
- 2) I. Mouri, T. Fujii, Y. Kobayashi; Proc. of 7th Regular Meeting of Japanese-Soviet Fluorine Chemists
- 3) 渡辺信淳; フッ素化学と工業 (I), p. 52 (化学工業社, 1973)
- 4) 大見忠弘, 新田雄久; フッ素化学, p. 95 (リアライズ社, 1991)
- 5) D. E. Ibbotson, J. A. Mucha, D. E. Flamm; *J. Appl. Phys.*, **56** (10), 15, 2939 (1984)
- 6) 斎藤洋司, 山岡 修, 吉田 明; 電子情報通信学会誌, **13**, SDM 89-3 (1990)
- 7) 毛利 勇, 藤井 正, 小林義幸; 第13回フッ素フォーラム資料, 13-5 (1992)
- 8) S. G. Lee, H. Ohtani, Y. Uehara, M. Aramaki; *J. Loss Prev.*, **5**, (3), 192 (1992)
- 9) 李 相坤, 榎本隆光, 大谷英雄, 上原陽一; 燃焼の化学と技術, **1**, 129 (1993)
- 10) 李 相坤, 大谷英雄, 上原陽一; 安全工学, **33**, 2 (1994)
- 11) I. Mouri, T. Fujii, Y. Kobayashi, N. Nakagawa, Y. Kita; 14th Int. Sym. on Fluorine Chemistry, 1A 03, 3 (1994)
- 12) 藤井 正, 毛利 勇, 中川伸介, 小林義幸; 春季応用物理学会講演予稿集, 30aC 11/II, p. 783 (1995)