

明 細 書

発明の名称：

金属材料、金属材料の製造方法、半導体処理装置のパッシベーション方法、半導体デバイスの製造方法、および、充填済み容器の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜が金属基材の表面に設けられた金属材料に関する。さらに、本開示は、上記金属材料の製造方法、半導体処理装置のパッシベーション方法、半導体デバイスの製造方法、および、充填済み容器の製造方法に関する。

背景技術

[0002] MoF_6 は、 Mo の成膜材料およびエッチング材料として、半導体デバイスの製造過程で使用されるガスである。非特許文献1、非特許文献2および特許文献1には、 $\text{MoF}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Mo} + 6\text{HF}$ などの反応により、金属 Mo を生成できることが開示されている。

[0003] 一方、特許文献2には、 MoF_6 をエッチング材料として、半導体デバイスの製造過程で使用できることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭49-43573号公報

特許文献2：特表2019-502253号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：J. Electrochem. Soc., 134, 8, 2061 (1987)

非特許文献2：J. Electrochem. Soc., 135, 7, 1832 (1988)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、 MoF_6 を Mo の成膜材料として用いる際には、得られた Mo 膜の電気伝導度が十分でない場合があった。これは、 MoF_6 のガス中に含まれるパーティクルが Mo 膜に取り込まれることで、 Mo 膜の結晶性が低下し、電気伝導度が悪化するためと推測される。また、パーティクルが含まれる MoF_6 をエッチング材料として用いると、パーティクルが付着した部分のエッチング速度が低下する等の不具合が生じ、半導体デバイスに不良品が発生することが懸念される。

[0007] 上述した問題を解決するため、本開示は、半導体デバイスの製造過程で使用するのに適した MoF_6 を供給することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らが鋭意検討した結果、 MoF_6 が保存容器、配管、チャンバーなどの金属と反応することにより、 MoF_6 の純度が低下するとともに、低次の MoF_x (x は3、4または5)が生成すること、および、 MoF_x の融点が高いことから、ガス中においてパーティクルが形成されることを見出した。この MoF_x のパーティクルが、成膜中に取り込まれると成膜不良を起こし、また、半導体ウェハの表面に付着すると半導体デバイスの不良を起こすことになる。

[0009] そこで、金属材料を構成する金属基材の表面に対して、事前に MoF_6 を用いて前処理を行い、 MoO_xF_y (フッ化モリブデンまたは酸フッ化モリブデン)の皮膜を形成することにより、 MoF_6 と金属との反応を抑制し、パーティクルの発生と、さらには MoF_6 の純度の低下を防止する方法を見出した。

[0010] 本開示の金属材料は、金属基材と、上記金属基材の表面に設けられ、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜と、を備え、上記含フッ素モリブデン化合物が、一般式 MoO_xF_y (x は0～2の数、 y は2～5の数)で表される。

[0011] 本開示の金属材料においては、上記金属基材が、ステンレス鋼、マンガン鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケルおよびニッケル合金からなる群から選ばれるいずれか一つ以上から構成されることが好ましい。

- [0012] 本開示の金属材料においては、上記皮膜の厚さが1 nm以上20 μ m以下であることが好ましい。
- [0013] 本開示の金属材料においては、上記金属基材が、配管、保存容器またはチャンバーであり、上記皮膜が、上記金属基材の内面に設けられていることが好ましい。
- [0014] 本開示の金属材料の製造方法では、金属基材の表面を、300℃以下の温度で、 MoF_6 を含むガスに暴露することにより、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜を上記金属基材の表面に形成する。
- [0015] 本開示の金属材料の製造方法においては、上記ガス中の MoF_6 の濃度が5体積%以上100体積%以下であることが好ましい。
- [0016] 本開示の半導体処理装置のパッシベーション方法は、金属材料から構成されるチャンバーと、上記チャンバーに接続された配管とを備える半導体処理装置のパッシベーション方法であって、上記チャンバーおよび上記配管の内面を、300℃以下の温度で、 MoF_6 を含むガスに暴露することにより、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜を上記チャンバーの内面に形成する。
- [0017] 本開示の半導体処理装置のパッシベーション方法においては、上記配管が金属材料から構成され、上記配管の内面にも上記皮膜が形成されることが好ましい。
- [0018] 本開示の半導体デバイスの製造方法は、上記半導体処理装置のパッシベーション方法を行う工程と、上記半導体処理装置に、 MoF_6 を含むガスを流通させる工程と、を備える。
- [0019] 本開示の充填済み容器の製造方法は、金属材料から構成される保存容器の内面を、300℃以下の温度で、 MoF_6 を含むガスに暴露することにより、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜を上記保存容器の内面に形成する工程と、上記保存容器に、 MoF_6 を含むガスを充填する工程と、を備える。

発明の効果

- [0020] 本開示によれば、半導体デバイスの製造過程で使用するのに適した MoF_6 を供給することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、実施例および比較例で使用した半導体処理装置の一例を模式的に示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本開示について説明する。しかしながら、本開示は、以下の構成に限定されるものではなく、本開示の要旨を変更しない範囲において適宜変更して適用することができる。

[0023] [金属材料]

本開示の金属材料は、金属基材と、上記金属基材の表面に設けられ、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜と、を備える。

[0024] 本開示の金属材料においては、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜が金属基材の表面に設けられていることで、 MoF_6 と金属との反応が抑制される。その結果、パーティクルの発生と、さらには MoF_6 の純度の低下を防止することができる。

[0025] 金属基材は、例えば、配管、保存容器、チャンバーなどである。この場合、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜は、金属基材の内面に設けられている。

[0026] 金属基材を構成する材料としては、例えば、ステンレス鋼、マンガン鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ニッケル合金などの金属が挙げられる。金属基材は、ステンレス鋼またはマンガン鋼から構成されることが好ましい。

[0027] ステンレス鋼としては、例えば、マルテンサイト系ステンレス鋼、フェライト系ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼、その他の系のステンレス鋼を使用することができ、特に、SUS304、SUS304L、SUS316、SUS316Lが好ましい。

[0028] マンガン鋼としては、例えば、JIS G 4053：2016にて規定されるSMn420、SMn433、SMn438、SMn443、またはJIS G 3429：2013にて規定されるSTH11、STH12な

どを使用することができる。

[0029] アルミニウム合金としては、例えば、銅、マンガン、ケイ素、マグネシウム、亜鉛、ニッケル等とアルミニウムとの合金を使用することができる。

[0030] ニッケル合金としては、例えば、ハステロイ、インコネルなどを使用することができる。

[0031] 皮膜が設けられる前の金属基材の表面は、必要に応じて、鏡面処理が施されていてもよい。

[0032] 皮膜に含まれる含フッ素モリブデン化合物は、一般式 $M_oO_xF_y$ (x は 0 ～ 2 の数、 y は 2 ～ 5 の数) で表される。上記含フッ素モリブデン化合物は、 x が 0 の場合はフッ化モリブデンであり、 x が 0 以外の場合は酸フッ化モリブデンである。

[0033] 含フッ素モリブデン化合物の組成は、X線光電子分光分析 (XPS) により確認することができる。例えば、 $MgK\alpha$ 線 (1253.6 eV) または $AlK\alpha$ 線 (1486.6 eV) などの軟X線を試料に照射し、試料表面から放出される光電子の運動エネルギーを計測することで、試料表面を構成する元素の種類、存在量、化学結合状態に関する知見を得ることができる。

[0034] 皮膜の厚さは、1 nm 以上であることが好ましく、5 nm 以上であることがより好ましい。一方、皮膜の厚さは、20 μm 以下であることが好ましく、5 μm 以下であることがより好ましく、1 μm 以下であることがさらに好ましい。

[0035] 皮膜の厚さは、XPSとアルゴンイオンビームによるエッチングとを組み合わせた深さ分析により測定することができる。

[0036] 含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜は、例えば、後述の「金属材料の製造方法」において説明するように、金属基材の表面を、 M_oF_6 を含むガスに暴露することにより形成される。

[0037] 「金属材料の製造方法」

本開示の金属材料の製造方法では、金属基材の表面を、300℃以下の温度で、 M_oF_6 を含むガスに暴露することにより、含フッ素モリブデン化合物

を含む皮膜を上記金属基材の表面に形成する。

- [0038] 本開示の金属材料の製造方法においては、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜を金属基材の表面に形成することで、 MoF_6 と金属との反応が抑制される。その結果、パーティクルの発生と、さらには MoF_6 の純度の低下を防止することができる。
- [0039] まず、金属基材として、例えば、配管、保存容器、チャンバーなどを準備する。この場合、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜が金属基材の内面に形成される。
- [0040] 金属基材を構成する材料としては、[金属材料]で説明した金属を使用することができる。金属基材は、ステンレス鋼から構成されることが好ましい。
- [0041] 本開示の金属材料の製造方法においては、必要に応じて、金属基材の表面を電解研磨などにより、鏡面処理してもよい。半導体製造装置に使用される配管などの金属基材では、その表面を鏡面処理することが望ましい。金属基材の表面を鏡面処理することにより、表面の凹凸をなくすことができ、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜を均一に形成することができる。また、凹凸をなくすことにより金属基材の表面積を小さくすることができるため、皮膜を形成するために必要となる MoF_6 の量を少なくすることができる。なお、金属基材の表面の鏡面処理が不要な場合には、この工程を行わなくてもよい。
- [0042] 次に、金属基材の表面を十分に乾燥させた後、金属基材の表面を、 MoF_6 を含むガスに暴露する。これにより、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜が金属基材の表面に形成される。
- [0043] 含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜については、[金属材料]で説明したため省略する。
- [0044] MoF_6 を含むガスに暴露する際の温度を高くすることにより、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜を速やかに形成することができる。しかし、温度が高すぎると、金属基材が腐食して、パーティクルが発生するおそれがある。

。そのため、 MoF_6 を含むガスに暴露する際の温度は、 300°C 以下であることが好ましく、 200°C 以下であることがより好ましく、 150°C 以下であることがさらに好ましい。一方、 MoF_6 を含むガスに暴露する際の温度は、例えば、 0°C 以上であり、 20°C 以上であることが好ましく、 40°C 以上であることがさらに好ましい。

[0045] 金属基材の表面を暴露するガスは、 MoF_6 を100体積%含むガスであってもよいし、 MoF_6 を窒素、アルゴンなどの不活性ガスなどで希釈したガスであってもよい。

[0046] 金属基材の表面を暴露するガス中の MoF_6 の濃度は特に限定されないが、 MoF_6 の濃度が高いほど、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜を速やかに形成することができる。また、 MoF_6 の濃度が高いほど、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜を安定して強固に形成することができる。そのため、上記ガス中の MoF_6 の濃度は、100体積%であることが好ましい。

[0047] 一方、 MoF_6 の濃度が低すぎると、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜が形成される速度が遅くなり、皮膜が形成されるまでの時間が長くなるため、効率的に皮膜を形成することが難しくなる。そのため、上記ガス中の MoF_6 の濃度は、5体積%以上であることが好ましい。

[0048] MoF_6 を含むガスに暴露する際の圧力は特に限定されないが、例えば、10kPa以上、1MPa以下の範囲で適宜設定することができる。なお、大気圧であってもよい。

[0049] MoF_6 を含むガスに暴露する時間は特に限定されないが、例えば、1分以上72時間以下の範囲で適宜設定することができる。

[0050] 金属基材の表面を MoF_6 に暴露する方法としては、例えば金属基材が配管、保存容器またはチャンバーである場合には、これらの中に MoF_6 を含むガスを封じ込める方法が挙げられる。 MoF_6 を含むガスを封じ込めることにより、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜を効率的に形成することができる。また、過度の量の MoF_6 を必要としない点からも好ましい。

[0051] 一方、 MoF_6 を含むガスを封じ込めることができない場合には、金属基材

の表面に $\text{M} \circ \text{F}_6$ を含むガスを流通させることによって、金属基材の表面を $\text{M} \circ \text{F}_6$ に暴露することができる。この場合、予め $\text{M} \circ \text{F}_6$ を含むガスを所定の温度に加熱しておくことが好ましい。

[0052] [半導体処理装置のパッシベーション方法]

本開示の半導体処理装置のパッシベーション方法は、金属材料から構成されるチャンバーと、上記チャンバーに接続された配管とを備える半導体処理装置のパッシベーション方法であって、上記チャンバーおよび上記配管の内面を、 300°C 以下の温度で、 $\text{M} \circ \text{F}_6$ を含むガスに暴露することにより、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜を上記チャンバーの内面に形成する。

[0053] 本開示の半導体処理装置のパッシベーション方法においては、上記配管が金属材料から構成され、上記配管の内面にも上記皮膜が形成されることが好ましい。

[0054] 本開示の半導体処理装置のパッシベーション方法においては、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜をチャンバーの内面または配管の内面に形成することで、 $\text{M} \circ \text{F}_6$ と金属との反応が抑制される。その結果、半導体処理装置におけるパーティクルの発生と、さらには $\text{M} \circ \text{F}_6$ の純度の低下を防止することができる。

[0055] 本開示の半導体処理装置のパッシベーション方法において、チャンバーは、[金属材料]で説明した金属から構成されることが好ましい。チャンバーは、ステンレス鋼から構成されることが好ましい。

[0056] 本開示の半導体処理装置のパッシベーション方法において、配管が金属材料から構成される場合、配管は、[金属材料]で説明した金属から構成されることが好ましい。この場合、チャンバーを構成する金属と配管を構成する金属とは、同じであってもよいし、異なってもよい。

[0057] 本開示の半導体処理装置のパッシベーション方法において、配管は、樹脂材料から構成されてもよい。配管を構成する樹脂材料としては、例えば、 PFA （パーフルオロアルコキシアルカン）、 PCTFE （ポリクロロトリフルオロエチレン）、 PTFE （ポリテトラフルオロエチレン）などのフッ素

樹脂が挙げられる。

[0058] 本開示の半導体処理装置のパッシベーション方法において、 MoF_6 を含むガスに暴露する好ましい条件は、[金属材料の製造方法]と同じである。

[0059] [半導体デバイスの製造方法]

本開示の半導体デバイスの製造方法は、上記半導体処理装置のパッシベーション方法を行う工程と、上記半導体処理装置に、 MoF_6 を含むガスを流通させる工程と、を備える。

[0060] 半導体処理装置に流通させるガスは、 MoF_6 を100体積%含むガスであってもよいし、 MoF_6 を窒素、アルゴンなどの不活性ガスなどで希釈したガスであってもよい。半導体処理装置に流通させるガスは、チャンバーの内面に暴露するガスと同じであってもよいし、異なってもよい。

[0061] MoF_6 を含むガスを半導体処理装置に流通させることにより、例えば、基板上に Mo 膜を成膜することができる。あるいは、 MoF_6 を含むガスを半導体処理装置に流通させることにより、例えば、酸化膜などの層が形成された基板から、層の少なくとも一部をエッチングすることができる。これらの処理を行うことにより、半導体デバイスを製造することができる。

[0062] [充填済み容器の製造方法]

本開示の充填済み容器の製造方法は、金属材料から構成される保存容器の内面を、300℃以下の温度で、 MoF_6 を含むガスに暴露することにより、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜を上記保存容器の内面に形成する工程と、上記保存容器に、 MoF_6 を含むガスを充填する工程と、を備える。

[0063] 本開示の充填済み容器の製造方法においては、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜を保存容器の内面に形成することで、 MoF_6 と金属との反応が抑制される。その結果、保存容器におけるパーティクルの発生と、さらには MoF_6 の純度の低下を防止することができる。

[0064] 本開示の充填済み容器の製造方法において、保存容器は、[金属材料]で説明した金属から構成されることが好ましい。保存容器は、ステンレス鋼から構成されることが好ましい。

[0065] 本開示の充填済み容器の製造方法において、 MoF_6 を含むガスに暴露する好ましい条件は、[金属材料の製造方法]と同じである。

[0066] 保存容器に充填するガスは、 MoF_6 を100体積%含むガスであってもよいし、 MoF_6 を窒素、アルゴンなどの不活性ガスなどで希釈したガスであってもよい。保存容器に充填するガスは、保存容器の内面を暴露するガスと同じであってもよいし、異なってもよい。

実施例

[0067] 以下、本開示をより具体的に開示した実施例を示す。なお、本開示は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

[0068] 図1は、実施例および比較例で使用した半導体処理装置の一例を模式的に示す概略図である。

[0069] 図1に示す半導体処理装置1は、チャンバー10と、チャンバー10に接続された配管20とを備える。チャンバー10は、熱酸化 SiO_2 ウェハ11を載置するためのステージ12を具備する。

[0070] 配管20には、 MoF_6 ガスが充填された保存容器30が接続される。バルブV1およびV2を開くことにより、 MoF_6 ガスをチャンバー10に供給することが可能である。

[0071] バルブV1およびV2の間には、不活性ガス供給器40からの配管21が接続されている。バルブV2およびV3を開くことにより、不活性ガスをチャンバー10に供給することが可能である。

[0072] チャンバー10には、ガスを排出するための手段が配設される。図1では、真空機器50により、配管22を介してチャンバー10からガスが排出される。配管22には、バルブV4が配設されており、圧力を調整することができる。また、チャンバー10内には、圧力計P1が設置されている。

[0073] [実施例1]

実施例1では、樹脂(PFA)で構成されたチャンバー10および配管20～22を使用し、ステンレス鋼(SUS304)で構成された保存容器30を使用した。保存容器30に対して、以下の条件で前処理を行った。

[0074] <保存容器の前処理>

1. 保存容器30を40℃に加温し、不活性ガス(N₂/He)を用いて容器内を置換した後、保存容器30を真空引きした。

[0075] 2. 保存容器30内に、100体積%MoF₆ガスを50kPa導入して、24時間保持した。

[0076] 3. 保存容器30内のMoF₆ガスを真空排気した。

[0077] 上記と同じ条件で表面処理したテストピース(SUS304を20mm×20mmに切断した金属片)に対してXPS分析を行ったところ、表面にモリブデンとフッ素が検出され、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜がテストピースの表面に形成されていることが確認された。また、アルゴンイオンビームを用いたエッチングを行い、XPSの深さ分析を行った結果、皮膜の厚さは約85nmであった。

[0078] <MoF₆流通試験>

前処理を行った保存容器30に100体積%MoF₆ガスを充填した。その後、以下の条件でMoF₆流通試験を行った。

[0079] 1. チャンバー10内のステージ12に熱酸化SiO₂ウェハ11を設置した。ステージ12の温度は100℃とした。

[0080] 2. バルブV1、V2およびV4を開放して、チャンバー10内を真空機器50で真空引きを行った。

[0081] 3. 保存容器30から100sccmでMoF₆ガスを流通させた。この際、チャンバー10内の圧力計P1が示す圧力が10kPaとなるようにバルブV4の開度を調整した。

[0082] 4. MoF₆ガスを10分間流通させた後、チャンバー10内を不活性ガスを用いて置換した。

[0083] 5. チャンバー10内の熱酸化SiO₂ウェハ11を取り出した。

[0084] <評価>

走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、MoF₆流通試験後の熱酸化SiO₂ウェハ11の表面を観察し、ウェハの表面に付着しているパーティクル(直

径100nm以上)の個数をカウントした。

[0085] [比較例1]

前処理を行わなかった保存容器30に100体積%MoF₆ガスを充填したことを除いて、実施例1と同様にMoF₆流通試験を行い、ウェハの表面に付着しているパーティクルの個数をカウントした。

[0086] [実施例2]

実施例2では、ステンレス鋼(SUS304)で構成されたチャンバー10、配管20~22および保存容器30を使用した。保存容器30に対して、実施例1と同じ条件で前処理を行った。さらに、チャンバー10および配管20に対して、以下の条件で前処理を行った。その後、

[0087] <チャンバーおよび配管の前処理>

1. チャンバー10および配管20を150℃に加温し、不活性ガス(N₂/He)を用いてチャンバー10および配管20内を置換した後、真空引きした。

[0088] 2. チャンバー10および配管20内に、MoF₆ガスを50kPa導入して、24時間保持した。

[0089] 3. チャンバー10および配管20内のMoF₆ガスを真空排気した。

[0090] 上記と同じ条件で表面処理したテストピース(SUS304を20mm×20mmに切断した金属片)に対してXPS分析を行ったところ、表面にモリブデンとフッ素が検出され、含フッ素モリブデン化合物を含む皮膜がテストピースの表面に形成されていることが確認された。また、アルゴンイオンビームを用いたエッチングを行い、XPSの深さ分析を行った結果、皮膜の厚さは約10nmであった。

[0091] <評価>

前処理を行った保存容器30に100体積%MoF₆ガスを充填した。その後、前処理を行ったチャンバー10および配管20を使用して、実施例1と同様の条件でMoF₆流通試験を行い、ウェハの表面に付着しているパーティクルの個数をカウントした。

[0092] [比較例 2]

チャンバー 10 および配管 20 に対して前処理を行わないことを除いて、実施例 2 と同様に M o F₆ 流通試験を行い、ウェハ表面に付着しているパーティクルの個数をカウントした。

[0093] [比較例 3]

チャンバー 10 および配管 20 に対して前処理を行う際に 400℃に加温することを除いて、実施例 2 と同様に M o F₆ 流通試験を行い、ウェハ表面に付着しているパーティクルの個数をカウントした。

[0094] 表 1 に、前処理の条件および評価結果を示す。

[0095]

[表1]

	保存容器		配管		チャンバー		評価結果 (個/cm ²)
	材質	前処理	材質	前処理	材質	前処理	
実施例1	ステンレス鋼	有(40°C)	樹脂	無	樹脂	無	<10
比較例1	ステンレス鋼	無	樹脂	無	樹脂	無	>1,000
実施例2	ステンレス鋼	有(40°C)	ステンレス鋼	有(150°C)	ステンレス鋼	有(150°C)	<10
比較例2	ステンレス鋼	有(40°C)	ステンレス鋼	無	ステンレス鋼	無	>1,000
比較例3	ステンレス鋼	有(40°C)	ステンレス鋼	有(400°C)	ステンレス鋼	有(400°C)	>1,000

[0096] 実施例1および比較例1より、ステンレス鋼から構成される保存容器30に対して、M○F₆を用いた前処理を行うことにより、パーティクルの発生が抑えられる。

[0097] 実施例2および比較例2より、ステンレス鋼から構成されるチャンバー10および配管20に対しても、M○F₆を用いた前処理を行うことにより、パーティクルの発生が抑えられる。

[0098] 比較例3においては、400℃での MoF_6 による前処理により、ステンレス鋼が腐食してしまい、パーティクルが発生した。

[0099] 本願は、2020年1月6日に出願された日本国特許出願2020-000352号を基礎として、パリ条約ないし移行する国における法規に基づく優先権を主張するものである。該出願の内容は、その全体が本願中に参照として組み込まれている。

符号の説明

- [0100] 1 半導体処理装置
- 10 チャンバー
 - 11 熱酸化 SiO_2 ウェハ
 - 12 ステージ
 - 20、21、22 配管
 - 30 保存容器
 - 40 不活性ガス供給器
 - 50 真空機器
 - P1 圧力計
 - V1、V2、V3、V4 バルブ