

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4648900号  
(P4648900)

(45) 発行日 平成23年3月9日(2011.3.9)

(24) 登録日 平成22年12月17日(2010.12.17)

(51) Int.Cl.

H01L 21/027 (2006.01)

F 1

H01L 21/30 572A

請求項の数 15 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2006-517288 (P2006-517288)  
 (86) (22) 出願日 平成16年6月15日 (2004.6.15)  
 (65) 公表番号 特表2006-528418 (P2006-528418A)  
 (43) 公表日 平成18年12月14日 (2006.12.14)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2004/019054  
 (87) 國際公開番号 WO2004/111727  
 (87) 國際公開日 平成16年12月23日 (2004.12.23)  
 審査請求日 平成19年6月15日 (2007.6.15)  
 (31) 優先権主張番号 10/462,830  
 (32) 優先日 平成15年6月17日 (2003.6.17)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 592010081  
 ラム・リサーチ コーポレーション  
 LAM RESEARCH CORPORATION  
 アメリカ合衆国、カリフォルニア 945  
 38, フレモント, クッシング パークウ  
 エイ 4650  
 (74) 代理人 100076428  
 弁理士 大塚 康徳  
 (74) 代理人 100112508  
 弁理士 高柳 司郎  
 (74) 代理人 100115071  
 弁理士 大塚 康弘  
 (74) 代理人 100116894  
 弁理士 木村 秀二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】基板からフォトレジストを除去する方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

基板上の有機フォトレジストをエッチングする方法であって、  
 プラズマ反応器のプラズマ処理チャンバ内に基板を配置する工程であって、前記基板は  
 無機層と前記無機層の上に位置する有機フォトレジストとを含み、前記フォトレジストは  
 バルクフォトレジストの上に位置する炭素リッチ層を含む工程と、

処理ガスを前記プラズマ処理チャンバに供給する工程であって、前記処理ガスは、CH<sub>3</sub>F  
 および酸素含有ガスから構成される工程と、

前記処理ガスからプラズマを生成する工程と、

前記無機層に対して前記炭素リッチ層を選択的にエッチングする工程と、

を含むことを特徴とする方法。

10

## 【請求項2】

前記処理ガスは、体積当たり(i)約5%から約30%の前記CH<sub>3</sub>Fと、(ii)約95%  
 から約70%の前記酸素含有ガスと、を含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

## 【請求項3】

前記炭素リッチ層のエッチング速度は、約4000 /minから約6000 /minであり、

前記炭素リッチ層のエッチングの間に、前記無機層の厚さは、約5 未満又は約2 未  
 満だけ減少されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

## 【請求項4】

20

前記酸素含有ガスは、O<sub>2</sub>であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

**【請求項5】**

前記炭素リッチ層のエッティングの間に、前記基板に外部RFバイアスを印加する工程を更に含み、

イオンエネルギー及びイオンフラックスを独立制御するように前記印加された外部RFバイアス及び前記プラズマの生成が独立制御されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

**【請求項6】**

前記炭素リッチ層のエッティングの間に、前記基板を約150未満又は約200から約75の温度に維持する工程を更に含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

**【請求項7】**

光放出を用いて前記炭素リッチ層の除去のエンドポイントを検出する工程を更に含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。 10

**【請求項8】**

前記炭素リッチ層は、イオン注入層であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

**【請求項9】**

前記無機層は、シリコン含有層であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

**【請求項10】**

前記炭素リッチ層をエッティングした後に、前記プラズマ処理チャンバから前記基板を取り除き、アッシングチャンバ内に前記基板を配置する工程と、

前記アッシングチャンバに酸素を含むアッシングガスを供給する工程と、 20

前記アッシングガスからプラズマを生成する工程と、

前記バルクフォトレジストをエッティングする工程と、

を更に含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

**【請求項11】**

前記アッシングガスはO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>O蒸気を含み、前記基板は前記バルクフォトレジストのエッティングの間に、約200から約280の温度に維持されることを特徴とする請求項10に記載の方法。

**【請求項12】**

前記 plasma 反応器は、誘導結合 plasma 反応器であり、

平面アンテナが、誘電部材を通して前記 plasma 処理チャンバ内に RF エネルギを誘導結合し、 30

前記基板が、前記誘電部材に面して前記 plasma 処理チャンバ内に配置されていることを特徴とする請求項1に記載の方法。

**【請求項13】**

前記処理ガスは、(i) 約10%から約30%の前記CH<sub>3</sub>Fと、(ii) 約90%から約70%の前記酸素含有ガスと、を含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

**【請求項14】**

前記無機層は、シリコン含有層であり、前記シリコン含有層は、約5 /min未満のエッティング速度でエッティングされることを特徴とする請求項1に記載の方法。

**【請求項15】**

前記無機層は、シリコン含有層であり、前記シリコン含有層は、約2 /min未満のエッティング速度でエッティングされることを特徴とする請求項1に記載の方法。 40

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

**発明の背景**

プラズマ処理装置は、プラズマエッティング、物理気相成長、化学気相成長(CVD)、イオン注入及びおよびレジスト剥離を含むプロセスに使用される。

**【0002】**

フォトレジスト材料は、材料をパターニングする plasma 処理動作に使用される。商業 50

用のフォトレジストは、ポリマー材料、他の有機材料および無機材料の混合物である。フォトレジストは基板上に塗布され、パターニングされたマスクを通過した放射によって、パターンがレジスト層に転写される。フォトレジストを大きく2つに分類すると、ネガ形レジストとポジ形レジストに分けられる。これらは、負のイメージと正のイメージとをそれぞれ形成する。現像後、パターンはフォトレジスト内に存在する。パターニングされたフォトレジストは、基板上への材料の成膜又は基板内への材料の注入に加えて、エッチングによって、基板内のフィーチャ(features)を規定するために用いることができる。

【非特許文献1】E.Pavel, "Combining Microwave Downstream and RF Plasma Technology for Etch and Clean Applications," 196th Meeting of the Electrochemical Society, (October, 1999)

10

【非特許文献2】A.Kirkpatrick et al., "Eliminating heavily implanted resist in sub-0.25- $\mu\text{m}$  devices," MICRO, 71(July/August 1998)

#### 【発明の開示】

##### 【0003】

###### 発明の開示

基板上の有機フォトレジストをエッチングするための方法が提供される。本方法は、選択的に基板に対してフォトレジストをエッチングすることができる。

##### 【0004】

基板上の有機フォトレジストをエッチングする方法の好適な実施形態は、無機物層と前記無機物層の上に位置する有機フォトレジスト(このフォトレジストは、バルクフォトレジストの上に位置する炭素リッチ層を含む)とを含む基板をプラズマ処理チャンバ内に配置する工程と、CxHyFz(ただし、yはx以上であり、zは0以上である)並びに(i)酸素含有ガス及び(ii)CH3Fとは異なる水素含有ガスの少なくとも1つを含む処理ガスを前記処理チャンバに供給する工程と、前記処理ガスからプラズマを生成する工程と、前記無機物層に対して前記炭素リッチ層を選択的にエッチングする工程と、を含む。

20

##### 【0005】

前記バルクフォトレジストは、前記炭素リッチ層をエッチングするために用いられるものと同じプラズマ処理チャンバ内でエッチングされうる。また、バルクフォトレジストは、アッシングチャンバ内でエッチングされてもよい。バルクフォトレジストは、炭素リッチ層を除去するために用いられる化学反応(chemistry)とは異なる化学反応を用いてエッチングされることが好ましい。

30

##### 【0006】

基板上の有機フォトレジストをエッチングする方法の他の好適な実施形態は、CH3F並びに(i)酸素含有ガス及び(ii)CH3Fとは異なる水素含有ガスの少なくとも1つを含む処理ガスをプラズマ処理チャンバに供給する工程と、前記処理ガスからプラズマを生成する工程と、前記基板に外部RFバイアスを印加する間に、前記基板上の無機物層に対して前記基板上の炭素リッチ層を選択的にエッチングする工程と、を含む。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0007】

###### 発明の説明

集積回路(IC)では、イオン注入、デバイスサイズの縮小、イオン注入のエネルギーとドーズの増大及び新しい材料を用いる製造プロセスによって、残留物のないデバイスを製造することが益々困難になっている。エッチング及びアッシングプロセスから残ったままの残留物は、製造歩留まりを低下させる望ましくない電気的効果及び腐食を引き起こしうる。E.Pavel, "Combining Microwave Downstream and RF Plasma Technology for Etch and Clean Applications," 196th Meeting of the Electrochemical Society, (October, 1999)を参照されたい。

40

##### 【0008】

プラズマエッチング、反応性イオンエッチング(RIE)及びイオン注入などのプラズマ処理技術では、フォトレジストが基板上に塗布されて、基板の選択された領域がイオンや

50

フリーラジカルに曝されることから防止する。有機ポリマー成分は、このようなレジストアプリケーションに対して開発されている。

#### 【0009】

フォトレジストは、基板がエッチング、イオン注入などによって処理された後に、除去又は“剥離される”。フォトレジスト剥離のプロセスは、基板表面を出来るだけ清浄にしたままにすることが望ましく、如何なる残留ポリマー膜又はレジスト材料も存在しないことが望ましい。ウェット及びドライの剥離技術がフォトレジストを除去するために使用されうる。ウェット剥離技術は、有機溶媒又は酸を含む溶液を用いる。ドライ剥離（又は“アッシング”）技術は、フォトレジスト除去のために酸素プラズマを用いる。

#### 【0010】

イオン注入製造技術は、基板の領域に不純物をドープして、基板の電気的特性を変化させるために用いられる。イオン注入は、原子のドーピング源として又は基板内に異なる組成の領域を導入するために用いられうる。イオン注入の間、イオンは十分高い電圧で加速され、基板の表面を所望の深さまで入り込む。加速電圧を増加させると、不純物の濃度ピークの深さが増大する。

#### 【0011】

注入が望まれない基板の領域は、フォトレジストで保護される。しかしながら、フォトレジストは、注入の間に変化し、通常の（注入されていない）フォトレジストよりも注入後に除去することが難しくなる。特に、打ち込まれたイオンは、フォトレジストの領域にダメージを与え、それによって表面付近のC-H結合を破壊し、炭素-炭素の単結合及び二重結合を形成する。結果として生じる硬くて炭素リッチ又は“炭化された”交差結合された、打ち込まれたフォトレジストの層（或いは“表皮（skin）”又は“外皮（crust）”）は、別個の下地のバルクフォトレジストを封じ込める。炭素リッチ層の厚さは、イオン種、電圧、ドーズ及び電流の関数である。炭素リッチ層は、典型的には約200から約2000の厚さを持つ。A.Kirkpatrick et al., "Eliminating heavily implanted resist in sub-0.25- $\mu\text{m}$  devices," MICRO, 71(July/August 1998)を参照されたい。E.Pavelによれば、インプラントのドーズ及びエネルギーが増大するにつれて、打ち込まれたフォトレジストはより除去しにくくなりうる。

#### 【0012】

炭素リッチ層はまた、プラズマ処理技術の間に、有機フォトレジスト内に形成されうる。ここでは、フォトレジストのイオン照射も起こる。

#### 【0013】

酸素プラズマアッシング技術は、炭素リッチ層を除去しうるが、約500/min以下の遅い速度でしかない。これらの技術のエッチングメカニズムは、フォトレジスト内で酸素原子が炭化水素とラジカル反応してH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>を作り出すことである。

#### 【0014】

外部バイアスが基板に印加されると、交差結合された層の除去速度を促進することができることが分かっている。印加されるバイアスは、炭素リッチ層にエネルギーを与える。これは炭素の単結合を破壊し、それによって酸素ラジカルとの反応を促進する。

#### 【0015】

しかしながら、基板に外部バイアスを印加してフォトレジスト除去を促進すると、望まない効果をも引き起こしうることも分かっている。図1は、イオン注入された基板10から有機フォトレジストを除去するプロセスを示す図である。基板10は、イオン注入されるシリコン11と、上に位置する薄い無機層12（例えば、SiO<sub>x</sub>などのシリコン含有層）とを含む。無機層12の上に塗布されるフォトレジスト16は、バルクフォトレジスト18と、イオン注入プロセスによって形成された、上に位置する炭素リッチ層20とを含む。フォトレジスト16の間隔は、典型的には基板10上で約0.25 $\mu\text{m}$ 以下である。バイアスされたシステムでは、活性化したO<sub>2</sub>+イオンが無機層12のスペッタリングを引き起こしうる。無機層12のスペッタリングは望ましくないが、典型的なプロセス仕様では、炭素リッチ層20及びバルクフォトレジスト18の除去の間の無機材料（例えば酸化物

10

20

30

40

50

) の最大損失量は、約 2 未満であるからである。炭素リッチ層 2 0 は、典型的には約 2 0 0 から約 2 0 0 0 の厚さを持ち、バルクフォトレジスト 1 8 は、典型的には約数オングストロームの厚さを持つことが出来る。さらに、スパッタされた無機材料は、基板上及びフォトレジスト上に再堆積し、洗浄後に基板上に存在して有機残留物及び無機残留物となる。図 2 は、1 0 0 %O<sub>2</sub> 又は H<sub>2</sub>O 蒸気を用いた、RFバイアスされたプラズマ源の中で、フォトレジストアッシングした後に、基板上にフォトレジストが存在する領域で、打ち込み後のウエハの基板上に存在する残留物を示す走査型電子顕微鏡 (SEM) の顕微鏡写真である。

#### 【 0 0 1 6 】

炭素リッチ層の除去のために基板にバイアス電圧を印加する他の望ましくない効果は、  
10 プラズマの酸素イオンが無機層を貫通し、下地のシリコンを酸化するのに十分高いエネルギーを持つ恐れがあることである。

#### 【 0 0 1 7 】

上記の点に鑑みて、CxHyFz (ここで、y は x 以上、z は 0 以上である) を含む処理ガスは、無機材料の成長に加えて、無機材料の制御、好適には除去、スパッタリング及び再堆積をするために、有機フォトレジストエッチングプロセスに用いられうることが分かった。無機材料は、例えば、シリコン含有材料 (例えば、Si、SiO<sub>x</sub> [例えば、SiO<sub>2</sub>]、Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> [例えば、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>]、Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub> など) 及び HfO であってもよい。フォトレジストは、例えば、シリコン、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などを含む様々な基板材料の上に存在しうる。

#### 【 0 0 1 8 】

特に、CxHyFz ガス (ここで、y は x 以上、z は 0 以上である) を含むバルクフォトレジストの上に位置する炭素リッチを除去するための好ましい処理ガスは、例えば、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 及び C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F 好ましくは CH<sub>3</sub>F と、酸素含有ガス及び CxHyFz とは異なる水素含有ガスの少なくとも 1 つと、を含む。処理ガスは、N<sub>2</sub>などの 1 つ以上の他の随意的なガスを含んでもよい。また、処理ガスは、Ar、He などの 1 つ以上の不活性キャリアガスを含むことができる。

#### 【 0 0 1 9 】

酸素含有ガスは、好ましくは O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 蒸気又はこれらの混合物である。水素含有ガスは、H<sub>2</sub> などであってもよい。ガス混合物は、望ましくは、体積当たり約 5 % から約 30 % の CxHyFz (ここで、y は x 以上、z は 0 以上である) と、約 95 % から約 70 % の酸素含有ガス及び水素含有ガスの少なくとも 1 つと、任意の随意的なガスとを含む。さらに望ましくは、ガス混合物は、酸素含有ガス、水素含有ガス又はこれらの混合物及び随意的なガスをバランスさせて (with the balance)、少なくとも約 10 % の CxHyFz (ここで、y は x 以上、z は 0 以上である) を含む。

#### 【 0 0 2 0 】

ガス混合物内の CxHyFz の体積パーセンテージをある体積パーセンテージに増加させると、無機層の正味の除去 (すなわち、無機層の減少分の厚さ) よりもむしろ、無機層上への炭素含有膜の堆積が生じうることも分かった。しかしながら、ガス混合物内の CxHyFz の体積パーセンテージは、下地の基板中にフッ素が混入することを防ぐように十分に低いことが望ましい。

#### 【 0 0 2 1 】

H<sub>2</sub> が水素含有ガスとして用いられると、炭素リッチ層は柔らかくなって、この層がエッチングによってさらに容易に除去されることも分かった。

#### 【 0 0 2 2 】

CH<sub>3</sub>F を含む処理ガスは、適当に高いエッチング速度で、無機層に対して適当に高いエッチング速度用いて選択的に炭素リッチ層を除去するために使用されうることも分かった。例えば、CH<sub>3</sub>F 及び O<sub>2</sub> を含む処理ガス混合物は、2 0 0 0 の厚さを持つ炭素リッチ層を約 30 秒以下で (すなわち、少なくとも約 4 0 0 0 /min のエッチング速度で)、好ましくは約 20 秒以下で (すなわち、少なくとも約 6 0 0 0 /min のエッチング速度で) 除去するため用いられる。約 2 0 0 から約 2 0 0 0 の厚さを持つ炭素リッチ層の除去の間は、プラズマは約 5 未満、より好ましくは約 2 未満の露出した無機層を除去すること

10

20

30

40

50

が好ましい。

**【0023】**

炭素リッチ層を除去することができる他のガスは、CH<sub>4</sub>及びCH<sub>3</sub>Fを含む。しかしながら、これらのガスは、無機層（例えば、SiO<sub>x</sub>層）に対して選択性がない。したがって、これらのガスは炭素リッチ層の除去の間に、無機層を許容量を超えて除去しうるため、これらのガスは無機層に対する選択性が要求されるフォトレジスト除去プロセスでの使用には好ましくない。

**【0024】**

フォトレジストは、任意の適当な有機ポリマー成分であってもよい。例えば、フォトレジスト成分は、ノボラッククラス（Novolak class）、ポリスチレン成分などの樹脂を含むことができる。

10

**【0025】**

有機フォトレジストを除去するために、CxHyFz（ここで、yはx以上、zは0以上である）と、好ましくは酸素含有ガス及びCxHyFzとは異なる水素含有ガスの少なくとも1つと、を更に含む処理ガスが活性化されて、プラズマを生成する。

**【0026】**

プラズマは、高周波（RF）をプラズマ処理チャンバの外側の導電性コイルに印加することによって、処理ガスから生成されることが好ましい。ウェハは、プラズマ生成領域内に配置されることが望ましい。

20

**【0027】**

プラズマ反応器は、誘導結合プラズマ反応器であることが望ましい。基板からフォトレジストを除去する方法の実施形態は、図3に示す反応器100などの誘導結合プラズマ反応器で実行されうる。反応器100は、排出口104に接続された真空ポンプによって所望の真空中に維持された内部102を含む。

**【0028】**

プロセスガスは、ガス供給部106から誘電体窓110底面の周囲に延びるプレナム（plenum）108にガスを供給することによって、シャワーヘッド構成に供給されうる。高密度プラズマは、RFエネルギーをRF源112から外部RFアンテナ114に供給することによって、内部102に生成されうる。外部RFアンテナ114としては、反応器100上面の上の誘電体窓110の外側に配置された、1以上の巻き数を持つ平面スパイラルコイルなどがある。

30

**【0029】**

半導体ウェハなどの基板116は、基板支持体118上の反応器110の内部102の中で支持される。基板支持体118は、静電チャック120などのチャック装置を含むことができ、基板116は、誘電性のフォーカスリング122によって取り囲まれうる。チャック120は、基板116のプラズマ処理中に基板にRFバイアスを印加するために、RFバイアス電極を含むことができる。ガス供給部106によって供給される処理ガスは、誘電体窓110と下に位置するガス分配板124との間のチャネルを通じて流れ、板124の中のガス排出口を通じて内部102に入ることができる。反応器は、板124から延びるライナ126を含んでもよい。

40

**【0030】**

プラズマを生成するために使用可能な例示的なプラズマ反応器は、ラムリサーチ社製の2300TCP反応器である。プラズマ反応器に対する典型的な動作条件は、以下のとおりである。すなわち、上部電極（コイル）に与えられる誘電性の電力が約500から約1000ワット、反応チャンバ圧力が約1.5から約6.0 mTorr、そしてプロセスガスの総流量が約200から約600 sccmである。

**【0031】**

基板からフォトレジストを除去する方法の実施形態は、図4に示す反応器200などの平行平板プラズマ反応器で実行されてもよい。反応器200は、反応器の壁の中の排出口205に接続された真空ポンプ204によって所望の真空中に維持される内部202を含

50

む。処理ガスは、ガス供給部 206 からガスを供給することによってシャワーヘッド電極 212 に供給されうる。中密度 (medium-density) プラズマは、RFエネルギーを RF 源 208、210 及び RF 源 214、216 からシャワーヘッド電極 212 及び基板支持体 218 のチャック 220 の下部電極に供給することによって、内部 202 に生成されうる。また、シャワーヘッド電極 212 は、電気的に接地され、2 つの異なる周波数の RF エネルギーが下部電極に供給されうる。他の容量結合エッティング反応器は、シャワーヘッド又は上部電極だけに供給されるか又は下部電極だけに供給される RF パワーを持つようなものが用いられてもよい。

#### 【0032】

炭素リッチ層の除去の間は、この層の破壊 (rupturing) を防止するために、基板が基板支持体上で十分低温に維持されることが望ましい。例えば、炭素リッチ層は、フォトレジスト成分内の溶媒が加熱により蒸発したときに破壊し、基板上に堆積する恐れがあるパーティクルを生成する。炭素リッチ層のこのような破壊を防ぐために、基板は、約 150 未満、より好ましくは約 20 から約 75 に維持され、チャンバ圧力は、炭素リッチ層のエッティングの間に約 500 mTorr 未満に維持されることが好ましい。

#### 【0033】

炭素リッチ層のエッティングの間は、RFバイアスは、その上に基板が支持される基板支持体の中に設けられたバイアス電極を用いて基板に印加されることが望ましい。RFバイアスは、容量性であることが望ましい。印加されるRFバイアス及びプラズマの生成は、イオンエネルギー及びイオンフラックスをそれぞれ独立制御するために、独立に制御可能であることが望ましい。RFバイアスは、プラズマ中のイオンを加速させて、基板にエネルギーを与える。これは、炭素リッチ層の除去速度を増大させる。基板に印加されるRFバイアス電圧は、約 100 ボルト未満（接地に対して）であることが好ましく、約 20 ボルト未満であることがより好ましい。処理ガス中にフッ素を混ぜて用いること及び基板にRFバイアスを印加することは、基板上に存在する無機材料（例えば、酸化物）に高い選択性を与えるとともに、十分高い速度で炭素リッチ層を除去するのに効果的であることが意外にも分かった。処理ガス中に含まれる  $CxHyFz$  の特定の体積パーセンテージでは、RFバイアスは、炭素リッチ層のエッティングの間に、基板の無機材料の除去速度を減少させる低いレベルに維持されうることが分かった。

#### 【0034】

図 5 を参照すると、酸素含有ガス（好ましくは、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 蒸気又はこれらの混合物）を含む処理ガスへのフッ素の添加（好ましくは少量）は、無機層 12（例えば、酸化物層）のスパッタリング及びスパッタリングされた無機材料（もし、基板上に存在すれば）の再堆積を低減することができる。フッ素は、イオン注入後のフォトレジスト内又はフォトレジスト上に存在しうる無機材料の除去にも貢献しうる。

#### 【0035】

炭素リッチ層のエッティングに用いられる処理ガスに水素を添加すると、交差結合された炭素との反応によってエッティング速度が増大する。フッ素も炭素リッチ層のエッティング速度を促進すると考えられる。

#### 【0036】

炭素リッチ層のエッティングに用いられる処理ガスに CH<sub>x</sub> 種を添加することによって、酸化層 12 及びフォトレジスト 16 上にパッシベーション層 22 が形成される（図 5 を参照）。これは、イオンに起因する酸化物の成長及び酸化物のスパッタリングの量を低減する。

#### 【0037】

炭素リッチ層 20 を全て除去したことは、エンドポイント検出技術を用いることによって、エッティングプロセスの間に検出することができる。これは、下地のバルクフォトレジストが露出される時間を決定することができる。炭素リッチ層の除去のエンドポイントは、光放出技術によって決定されることが望ましい。例えば、光放出技術は、約 520 nm の波長での一酸化炭素 (CO) からの放出を検出することができる。炭素リッチ層の除去の

10

20

30

40

50

間は、微量のCO信号が低いエッティング速度によって作られる。炭素リッチ層が一旦開口されると、露出した下地のバルクフォトレジストは、炭素リッチ層よりも速い速度でエッティングされ、結果として、CO濃度とこれに対応するCO信号が増大する。

#### 【0038】

炭素リッチ層を除去した後は、下地のバルクフォトレジストは、異なるフォトレジストエッティングプロセスを用いて除去されることが望ましい。例えば、バルクフォトレジストは、炭素リッチ層のエッティング工程の間に好適に用いられる温度よりも高い温度で、酸素アッシングによって除去されうる。例えば、基板温度は、バルクフォトレジストエッティング工程の間に、約200から約280の範囲にわたってもよい。チャンバ圧力は、バルクフォトレジスト除去の間には、約500mTorrよりも高いことが望ましい。酸素アッシングはまた、バルクフォトレジストの高い除去速度を実現することができる。例えば、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>プラズマは、約4から約6ミクロン/minの速度でバルクフォトレジストを除去することができる。光学的なオーバーアッシング(overash)工程が用いられてもよい。フォトレジスト内の揮発性の溶媒は、フォトレジストがアッシングされるとプラズマ処理チャンバから排出されうる。10

#### 【0039】

バルクフォトレジストは、基板から上流に生成されたプラズマを用いて取り除かれることが望ましい。バルクフォトレジスト除去工程は、炭素リッチ層をエッティングするために用いられるものと同じ処理チャンバ内で実行されうる。また、バルクフォトレジストは、異なる処理チャンバ内でエッティングによって除去されうる。すなわち、基板は、炭素リッチ層をエッティングした後に処理チャンバから除去され、バルクフォトレジストをエッティングするために異なる処理チャンバに配置されうる。異なる処理チャンバを用いると、炭素リッチ層の除去及びアッシングの間に、ガス化学反応及び/又は基板温度の変化を未然に防ぐことができる。20

#### 【0040】

炭素リッチ層を除去するための例示的な処理条件は、次のとおりである。すなわち、チャンバ圧力が約90mTorr、上部電極(コイル)に印加される電力が約1000ワット、バイアス電極に印加される電力が約5ワット、処理ガスの総流量が約400sccm及び基板温度が約75である。バルクフォトレジストを除去するための例示的な処理条件は、次のとおりである。すなわち、チャンバ圧力が約1000mTorr、プラズマ源に与えられる電力が約2500ワット、処理ガスの総流量が約440sccm及び基板温度が約220である。30

#### 【0041】

図6は、好ましい実施形態に従ってフォトレジスト除去プロセスを実行した後の基板表面で撮られたSEM顕微鏡写真である。基板は、約2×10<sup>15</sup>atoms/cm<sup>2</sup>のドーズ及び40keVの注入エネルギーでヒ素がイオン注入された。エッティングプロセスは、基板に印加されたRFバイアスを利用してO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>Fを用いてバルクフォトレジスト上に形成された炭素リッチ層を除去する工程と、その後に、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>処理ガスを用いて下地のバルクフォトレジストを除去する工程とを含んでいた。図6に示すように、フォトレジストは完全に除去されて、ウエハ上にはエッティング後の残留物は存在していない。CH<sub>3</sub>Fの添加によって炭素リッチ層の除去のエンドポイント時間(removal endpoint time)もまた大幅に減少した。どの特定の理論にも制限されることを望まないが、この結果は、炭素リッチ層のエッティング速度を促進する処理ガス内に含まれるH(そして恐らくFも)によるものだと思われる。40

#### 【実施例】

#### 【0042】

##### 実施例

シリコンウエハは、約2×10<sup>15</sup>atoms/cm<sup>2</sup>のドーズ及び40keVの注入エネルギーでヒ素がイオン注入されて、下地のバルクフォトレジスト上に炭素リッチ層を作り出した。表は、O<sub>2</sub>含有処理ガスに異なるCH<sub>3</sub>Fを添加したときのシリコン酸化物、バルクフォトレジスト及び炭素リッチ層(体積パーセントに基づいて)に対して決定されたエッティング速度を示す。50

す。これは、炭素リッチ層を除去するプラズマを生成するために用いられた。炭素リッチ層の剥離の間、5ワットの電力レベルにおけるRFバイアスが基板に与えられた。

#### 【0043】

バルクフォトレジストのエッティング速度は、処理チャンバにおける既知の厚さを持った、注入されていない有機フォトレジストを配置し、部分的にフォトレジストを剥離することによって推定された。バルクフォトレジストはまた、注入されていない材料であり、計算されたバルクフォトレジストのエッティング速度は、打ち込まれた炭素リッチ層の下地のバルクフォトレジストのエッティング速度に近似する。炭素リッチ層の厚さは、剥離前にSEMを使用して測定された。炭素リッチ層のエッティング速度は、エッティングのエンドポイント時間を測定することによって計算し、炭素リッチ層の厚さの減少を決定することによって計算された。

【表1】

表

%CH <sub>3</sub> F (vol.%)	酸化物エッティング速度 (Å/min)	バルクフォトレジスト エッティング速度 (Å/min)	炭素リッチ層 エッティング速度 (Å/min)
0.0	1	4174	1300
2.5	5	4742	
10.0	3	5642	2400
15.0	-1	5004	
30	-8	>6000	

#### 【0044】

試験結果は、酸化物のエッティング速度が、CH<sub>3</sub>Fを少量添加したときに増加し、CH<sub>3</sub>Fの添加が増大するにつれて減少することを示している。酸化物の除去速度は、処理ガスに対してCH<sub>3</sub>F体積あたり2.5%を超える量を添加することによって減少される。バルクフォトレジストのエッティング速度は、CH<sub>3</sub>Fの体積パーセント(volume percent)を増加させることによって増加される。また、炭素リッチ層のエッティング速度は、CH<sub>3</sub>Fの添加によって促進される。

#### 【0045】

試験結果は、化学的及び/又は物理的な攻撃からSiO<sub>x</sub>表面をCH<sub>3</sub>Fがパッシベーションして保護する処理方式の存在を示している。酸化物のエッティング速度は、無機物層のエッティングを止めるために、無機物層のパッシベーションが十分大きなCH<sub>3</sub>Fパーセンテージまで、CH<sub>3</sub>Fを添加するにつれて増大する。どの特定の理論にも制限されることを望まないが、促進されたフォトレジストのエッティング速度は、プラズマ中のH及びFラジカルの両方の存在によるものだと考えられる。

#### 【0046】

比較のため、10%のCF<sub>4</sub>(バランス(balance)02)及び10%のCHF<sub>3</sub>(バランス02)を含むガス混合物が、プラズマを生成して、イオン注入されたシリコンウエハからバルクフォトレジスト上の炭素リッチ層を除去するために用いられた。CF<sub>4</sub>を含むガス混合物のための酸化物のエッティング速度は、27 /minであり、CHF<sub>3</sub>を含むガス混合物のための酸化物のエッティング速度は、15 /minであった。これらの酸化物のエッティング速度は、約5 /minの最大酸化物エッティング速度、特に約2 /min未満の最大酸化物エッティング速度を持つフォトレジストなどの厳しい最大酸化物除去仕様(stringent maximum oxide removal specification)

10

20

30

40

50

ions)を持つフォトレジスト剥離処理には高過ぎる。

#### 【0047】

本発明は、特定の実施形態を参照して詳細に記述されているが、当業者であれば添付の特許請求の範囲から逸脱しない限り、様々な変形や修正がなされ、均等物が使用されうることが明らかであろう。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0048】

【図1】図1は、基板にRFバイアスが印加され、100%O<sub>2</sub>又は100%H<sub>2</sub>O蒸気から生成されたプラズマを用いて、シリコン基板の上に位置するフォトレジスト上に形成された、イオン注入された炭素リッチ層を除去する処理を示す図である。

10

【図2】図2は、100%O<sub>2</sub>又は100%H<sub>2</sub>O蒸気を用いてRFバイアスされたプラズマ源の中で有機フォトレジストをエッティングした後に、イオン注入後の基板の表面に存在する典型的な残留物を示す走査型電子顕微鏡(SEM)の顕微鏡写真である。

【図3】図3は、基板からフォトレジストを除去する方法の実施形態を実行するために使用されうる例示的な誘導結合プラズマ反応室を示す図である。

【図4】図4は、基板からフォトレジストを除去する方法の実施形態を実行するために使用されうる例示的な平行平板プラズマ反応室を示す図である。

【図5】図5は、基板にRFバイアスが印加され、CH<sub>3</sub>F及びO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>O蒸気を含む処理ガスから生成されたプラズマを用いて、シリコン基板の上に位置する有機フォトレジスト上に形成された、イオン注入された炭素リッチ層を除去する処理を示す図である。

20

【図6】図6は、CH<sub>3</sub>F及びO<sub>2</sub>を含む処理ガスを用いて、RFバイアスされたプラズマ源の中でフォトレジストを除去した後の、イオン注入後のウエハの表面を示すSEM顕微鏡写真である。

【図1】

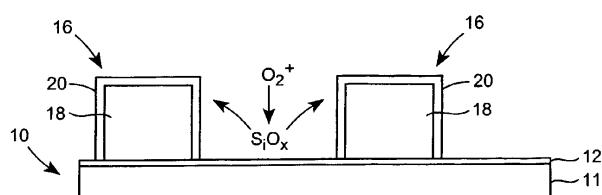


FIG. 1

【図3】

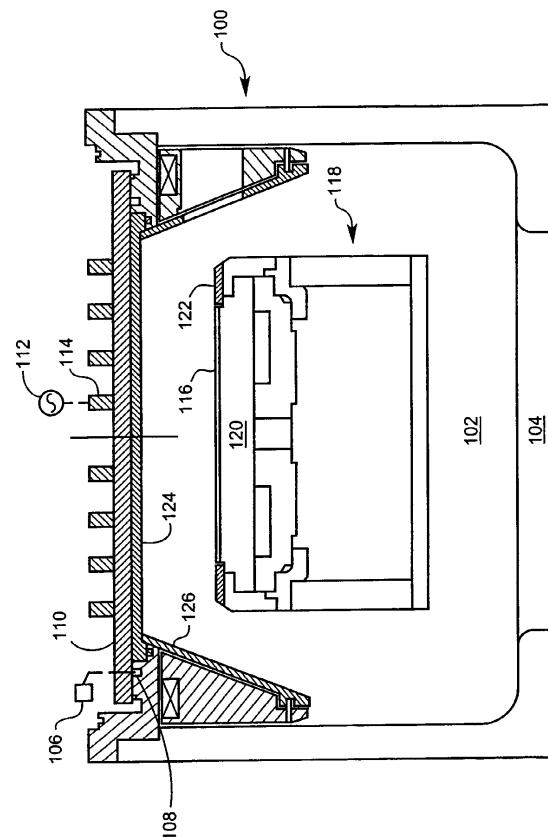


FIG. 3

【図4】

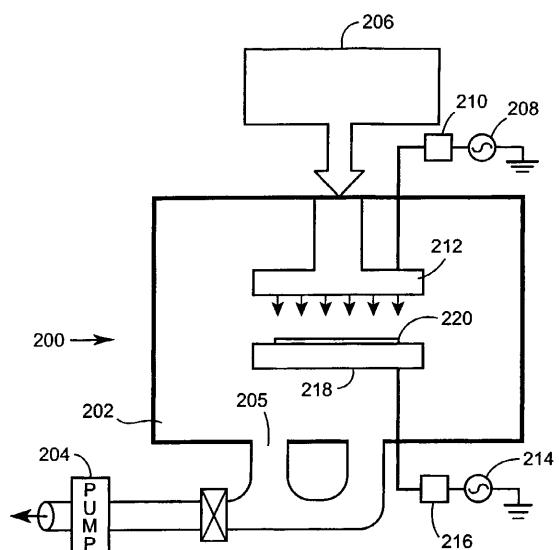


FIG. 4

【図5】

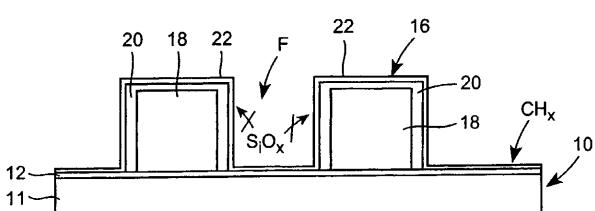


FIG. 5

【図2】

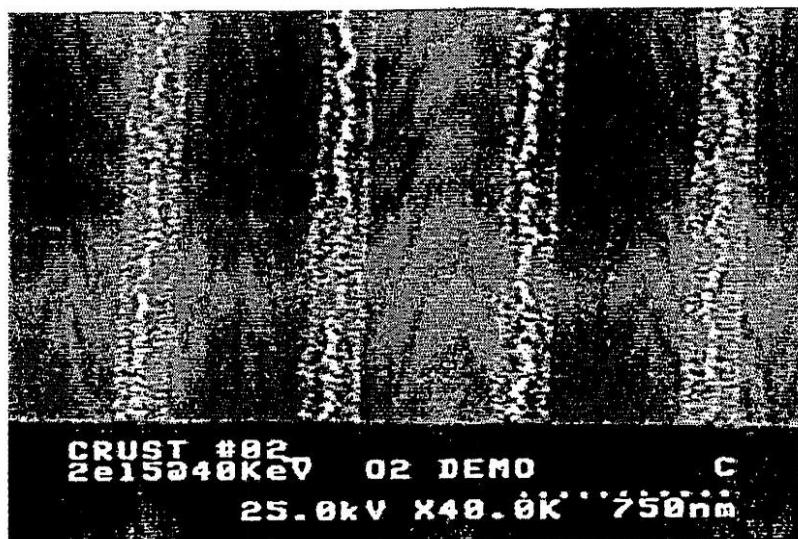


FIG. 2

【図6】

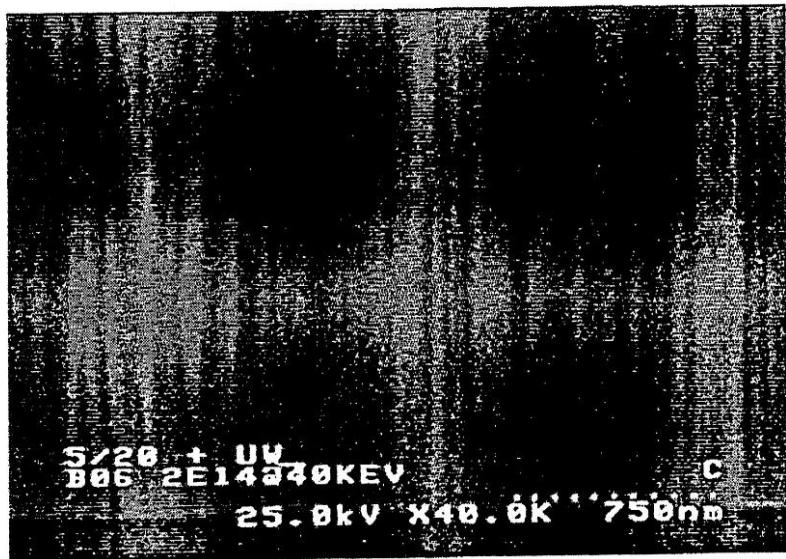


FIG. 6

---

フロントページの続き

(72)発明者 エデルバーグ， エリク， エー。

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94552， カストロ ヴァレー， チェスニー グレン  
ドライブ 5188

(72)発明者 チェビー， ロバート， ピー。

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94404， フォスター シティ， ブースペイ アヴェ  
ニュー 264

(72)発明者 ロウ， グラディス， ソワン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94538， フレモント， アンドロメダ サークル 5  
605

審査官 渡戸 正義

(56)参考文献 特開2001-308078(JP, A)

特開2002-158210(JP, A)

特開2000-231202(JP, A)

特開平05-275326(JP, A)

特開2003-332310(JP, A)

特開平11-087313(JP, A)

特開平06-196454(JP, A)

特開2002-100613(JP, A)

米国特許第05824604(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/027

H01L 21/3065

G03F 7/42