

(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
2012年8月16日(16.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/108321 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/3065 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052301
- (22) 国際出願日: 2012年2月1日(01.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-025462 2011年2月8日(08.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社アルバック(ULVAC, INC.) [JP/JP]; 〒2538543 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 井上 寛揚 (INOUE, Hiroaki) [JP/JP]; 〒4101231 静岡県裾野市須山1220-1 株式会社アルバック半導体電子技術研究所内 Shizuoka (JP). 樋口 靖 (HIGUCHI, Yasushi) [JP/JP]; 〒4101231 静岡県裾野市須山1220-1 株式会社アルバック半導体電子

技術研究所内 Shizuoka (JP). 石川 道夫 (ISHIKAWA, Michio) [JP/JP]; 〒4101231 静岡県裾野市須山1220-1 株式会社アルバック半導体電子技術研究所内 Shizuoka (JP).

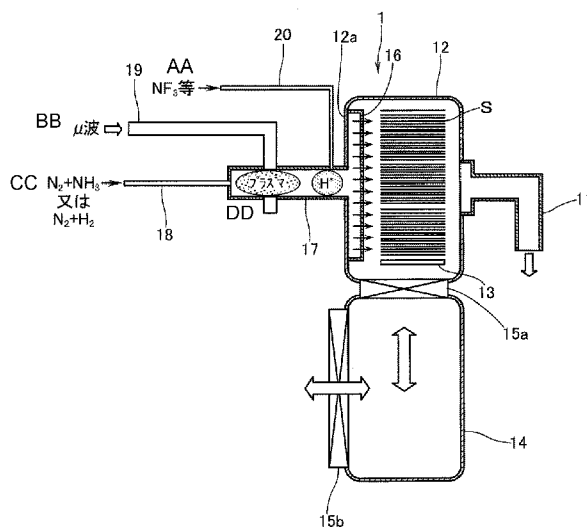
- (74) 代理人: 栗原浩之, 外 (KURIHARA, Hiroyuki et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾1丁目3番15号 岩崎ビル6階 栗原国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: RADICAL ETCHING DEVICE AND METHOD

(54) 発明の名称: ラジカルエッチング装置及び方法

[図1]



- AA NF₃ and the like
BB Microwaves
CC N₂ + NH₃ or N₂ + H₂
DD Plasma

(57) Abstract: The present invention has: a vacuum chamber in which substrates to be treated are placed; a pipe pathway, which is connected to the vacuum chamber, has an area in which plasma is generated, and is provided with a gas introducing means for N₂ gas and at least one selected from H₂ and NH₃ gas; a microwave application means that applies microwaves inside the pipe pathway; a gas introducing means for a source gas that supplies F, said gas introducing means provided in part of the pipe pathway between the vacuum chamber and the area in which plasma is generated; and a shower plate provided inside the vacuum chamber. Radical etching of SiO₂ formed on the substrates to be treated is carried out by introducing N₂ gas and at least one selected from H₂ and NH₃ gas into the pipe pathway having the area where plasma is generated, applying microwaves to generate plasma, decomposing the gas introduced by means of this plasma, generating active species decomposition products, exposing the source gas that supplies F to the decomposition products to react the same and produce radicals during the transporting of the decomposition products to the vacuum chamber, and exposing the substrates to be treated, which have been placed in the vacuum chamber, to these radicals via the shower plate provided inside the vacuum chamber.

(57) 要約:

[続葉有]



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

被処理基板が載置される真空槽、真空槽に接続されたプラズマを発生させる領域を有する管路であって、 N_2 ガスと H_2 及び NH_3 ガスから選ばれた少なくとも一種のガスとのガス導入手段を備えた管路、管路内にマイクロ波を印加するマイクロ波印加手段、真空槽とプラズマを発生させる領域との間の管路部分に設けたFの供給源ガスのガス導入手段、並びに真空槽内に設けられたシャワープレートとを有する。プラズマを発生させる領域を有する管路内に N_2 ガスと H_2 及び NH_3 ガスから選ばれた少なくとも一種のガスとを導入し、マイクロ波を印加してプラズマを発生させ、このプラズマにより導入されたガスを分解して活性種の分解生成物を生成させ、分解生成物を真空槽内へ輸送する途中で、Fの供給源ガスを分解生成物に照射して反応させラジカルを生成させ、このラジカルを真空槽内に設けられたシャワープレートを介して真空槽内に載置された被処理基板上に照射し、被処理基板上に形成されている SiO_2 をラジカルエッチングする。

明 細 書

発明の名称：ラジカルエッチング装置及び方法

技術分野

[0001] 本発明は、ラジカルエッチング装置及び方法に関し、特に、主としてHFラジカルによるラジカルエッチング装置及び方法に関する。

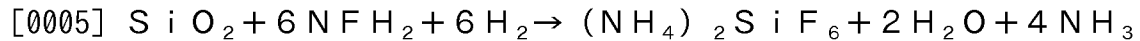
背景技術

[0002] Siトランジスターを作る工程に於いてソース、ドレインと配線とのコンタクトのためのNi及びCoのサリサイド形成の前工程として、また、ゲートPoly-Si膜と配線とのコンタクトの前工程として基板表面にある自然酸化膜を除去するために、以前はHF溶液による洗浄が行われていた。しかし、デバイスのシュリンクが進むにつれてHF溶液が微細なホールの中に入らず、自然酸化膜の除去が十分でなくなってきた。

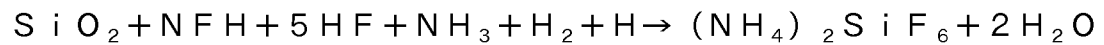
[0003] 上記問題を解決するために、 NF_2H や NFH_2 ラジカル等の NFH ラジカル(NF_xH_y ラジカル)を用いた気相でのラジカルエッチング技術(CDT)が使用され始めた。 NFH ラジカルで SiO_2 のエッチングを行うと残留生成物 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ が生成する。この残留生成物を除去するために、一般的には200℃程度に加熱して蒸発させている。これは $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ が120℃程度で蒸発する特性を応用したものである。 NFH ラジカルを形成するためには N_2 と H_2 又は NH_3 ガスとをマイクロ波(μ 波)プラズマで分解して真空槽にHラジカルを導入し、別途導入された NF_3 と反応させていた(例えば、特許文献1参照)。 μ 波によるプラズマの発生は、石英チューブ又はサファイアチューブ内に N_2 と H_2 又は NH_3 ガスとを導入し、 μ 波を照射することにより行われていた。しかし、Hラジカルは、その寿命が短く、真空槽内へ失活せずに輸送することが難しいという問題があった。

[0004] 従来、 NF_3 に直接にプラズマやイオンが照射されないようにしてHFの直接形成を抑えることにより NF_xH_y ラジカルの形成を促進し、この NF_xH_y ラジカルにより SiO_2 のエッチングを行っていた。この場合の反応式は、以

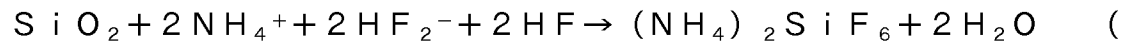
下の式（１）～（３）に示す通りである（NFHエッチングモード）。



（１）

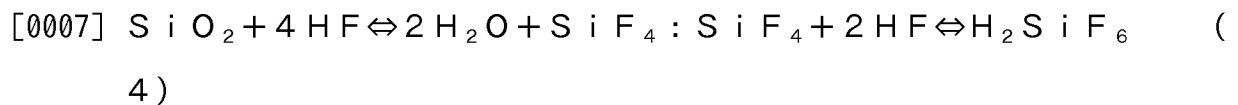


（２）

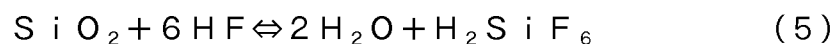


３)

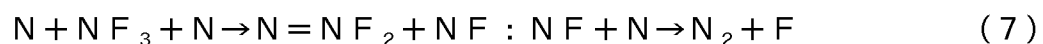
[0006] しかしながら、HFラジカルが直接SiO₂に到達すると、上記の３つの反応の他に、以下の式（４）及び（５）に示す通り、HFによる直接のエッチングが進行してしまう（HFエッチングモード）。



４)



[0008] 上記式（４）及び（５）の反応は、上記したNFHラジカルによる式（１）～（３）の反応とは異なり、以下の式（６）及び（７）の反応も同時に起こり、大量のFが発生し、この場合、Fエッチングモードとなる。従って、半導体デバイス上のSiN_x膜もエッチングされてしまう場合があるという問題がある。



[0010] しかし、このHFによる反応はNF_xH_yラジカルによる反応とは異なりセルフストップがかからないこと、エッチングレートが速いことの利点がある。従って、熱窒化膜（SiN膜）との選択比を必要としなければ、高速で厚膜をエッチングすることが可能である。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2010-165954号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明の課題は、上述の従来技術の問題点を解決することにある。すなわち、従来の NH_4F ラジカルだけによるエッチングでは膜厚 8 nm 程度がエッチングの上限であったが、本発明の課題は、 HF モードによるエッチングを行うことができるようにして、高速で厚膜（例えば、 100 nm 以上）のエッチングを可能とする、換言すれば深く削ることが可能なラジカルエッチング装置及び方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明のラジカルエッチング装置は、被処理基板が載置される真空槽、該真空槽に接続されたプラズマを発生させる領域を有する管路であって、 N_2 ガスと H_2 及び NH_3 ガスから選ばれた少なくとも一種のガスとのガス導入手段を備えた管路、該管路内にマイクロ波を印加するマイクロ波印加手段、該真空槽と該プラズマを発生させる領域との間の管路部分に設けた F の供給源ガスのガス導入手段、並びに該真空槽内に設けられたシャワープレートを有することを特徴とする。
- [0014] 上記ラジカルエッチング装置において、該被処理基板が、その上に SiO_2 が形成されたものであり、この SiO_2 がラジカルエッチングされたものであることを特徴とする。
- [0015] 上記ラジカルエッチング装置において、該 F の供給源ガスが、 NF_3 ガス、 HF ガス及び F_2 ガスから選ばれた少なくとも一種のガスであることを特徴とする。
- [0016] 上記ラジカルエッチング装置において、該真空槽内に、さらに F の供給源ガスのガス導入手段が設けられていることを特徴とする。
- [0017] 上記真空槽内にさらに F の供給源ガスのガス導入手段が設けられているラジカルエッチング装置において、被処理基板が、その上に SiO_2 が形成されたものであり、この SiO_2 がラジカルエッチングされたものであることを特徴とする。
- [0018] 上記真空槽内にさらに F の供給源ガスのガス導入手段が設けられているラ

ジカルエッチング装置において、Fの供給源ガスが、 NF_3 ガス、HFガス及び F_2 ガスから選ばれた少なくとも一種のガスであることを特徴とする。

[0019] 本発明のラジカルエッチング方法は、プラズマを発生させる領域を有する管路内に N_2 ガスと H_2 及び NH_3 ガスから選ばれた少なくとも一種のガスとを導入し、マイクロ波を印加してプラズマを発生させ、このプラズマにより該導入されたガスを分解して活性種の分解生成物を生成させ、該分解生成物を真空槽内へ輸送する途中で、Fの供給源ガスを該分解生成物に照射して反応させてラジカルを生成させ、このラジカルを真空槽内に設けられたシャワープレートを通じて真空槽内に載置された被処理基板上に照射し、該被処理基板上に形成されている SiO_2 をラジカルエッチングすることを特徴とする。

[0020] 上記ラジカルエッチング方法において、Fの供給源ガスが、 NF_3 ガス、HFガス及び F_2 ガスから選ばれた少なくとも一種のガスであることを特徴とする。

[0021] 上記ラジカルエッチング方法において、分解生成物が、主としてHラジカル及びHイオンであり、また、該分解生成物とFの供給源ガスとの反応により生成されるラジカルが、主としてHFラジカルであることを特徴とする。

[0022] 上記ラジカルエッチング方法において、エッチング反応が分解生成物とFの供給源ガスとの反応により生成されたHFにより支配的に生じながらも、熱窒化膜と熱酸化膜 SiO_2 とのエッチング選択比が1.0以下であることを特徴とする。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、HFモードによるエッチングを行うことで、高速で厚膜のエッチングが可能になるという効果を奏する。従来のNFHラジカルだけによるエッチングでは膜厚8nm程度がエッチングの上限であったが、HFモードの利用で膜厚100nm（エッチング厚さ）以上のエッチングも可能になる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明のラジカルエッチング装置の一構成例を示す模式的断面図。

[図2]図1に示すラジカルエッチング装置の模式的上面図。

[図3]本発明のラジカルエッチング装置の別の構成例を示す模式的断面図。

[図4]実施例1で得られた各圧力におけるエッチング時間（分）と SiO_2 のエッチング量（エッチング厚さ：nm）との関係を示すグラフ。

[図5]実施例2で得られた各 N_2 ガス流量（slm）におけるエッチング圧力（Pa）と SiO_2 のエッチング量（エッチング厚さ：nm）との関係を示すグラフ。

[図6]実施例3で得られたエッチング圧力（Pa）とHFピーク（Arb. unit）との関係を示すグラフ。

[図7]実施例4で得られた SiO_2 膜及び熱窒化膜（ SiN 膜）に対する N_2 （ガス）流量（slm）とエッチング量（エッチング厚さ：nm）との関係を示すグラフ。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明に係るラジカルエッチング装置の実施の形態によれば、このラジカルエッチング装置は、例えば犠牲層等の SiO_2 が表面に形成された被処理基板が載置される真空槽、真空槽に接続されたプラズマを発生させる領域を有する管路であって、 N_2 ガスと H_2 及び NH_3 ガスから選ばれたガスとのガス導入手段を備えた管路、管路内のプラズマを発生させる領域内にマイクロ波を印加するマイクロ波印加手段、真空槽とプラズマ発生領域との間の管路部分に設けたガス導入手段であって、 NF_3 ガス、HFガス及び F_2 ガスから選ばれた少なくとも一種のFの供給源ガスのガス導入手段、並びに真空槽内に設けられたシャワープレートを有してなり、被処理基板上の SiO_2 をラジカルエッチングするものである。

[0026] 上記ラジカルエッチング装置は、被処理基板を多数枚同時処理するバッチ装置であっても、1枚ずつ処理する枚葉装置であっても良い。

[0027] 上記ラジカルエッチング装置の別の実施の形態において、真空槽内に、さらにFの供給源ガスを導入するためのガス導入手段が設けられていても良い。

[0028] 本発明に係るラジカルエッチング方法の実施の形態によれば、このラジカルエッチング方法は、プラズマを発生させる領域を有する管路内に N_2 ガスと H_2 ガス及び NH_3 ガスから選ばれた少なくとも一種の H ラジカル生成用ガスとを導入し、この導入されたガスに対してマイクロ波を印加してプラズマを発生させ、このプラズマにより上記管路内へ導入されたガスを分解重合して得られる H 、 N 、 NH 、 NH_2 、 N_2H 、 N_3H 、及び N_2H_4 等のイオン並びにラジカルを真空槽内へ輸送する途中で、 NF_3 、 HF 及び F_2 ガスの内、少なくとも 1 種類の F の供給源ガス (F 含有ガス) と反応させ、エッチングに作用する F 、 HF 及び NF_xH_y ($x = 1 \sim 3$ 、 $y = 1 \sim 4$) のイオン並びにラジカルを形成し、このようにして反応により発生した F 、 HF 及び NF_xH_y のイオン及びラジカルを真空槽に設けられたシャワープレートを通じて真空槽内に設置された被処理基板上に照射し、基板上に形成されている SiO_2 膜をラジカルエッチングすることからなる。この際、最も寿命の短い活性種は H ラジカルであるので (H イオンの方が短い、中性化してもラジカル状態を保つ場合があるので、H ラジカルを考慮すれば良い)、H ラジカルが管路等の壁にぶつかるか若しくは気相反応で H_2 分子に戻る前に、 F 含有ガスと反応させる必要がある。 NH 及び NH_2 は安定なので、反応しない。 N_2H 、 N_3H 及び N_2H_4 は分解して H ラジカルを放出することが知られている。

[0029] 上記 NF_xH_y ($x = 1 \sim 3$ 、 $y = 1 \sim 4$) ラジカルとしては、例えば、 NF_2H や NFH_2 ラジカル等を挙げることができる。

[0030] 本発明のラジカルエッチング方法によれば、エッチング反応が分解生成物と F の供給源ガスとの反応により生成された HF により支配的に生じるが、半導体デバイス上の、例えば熱窒化膜 SiN と熱酸化膜 SiO_2 とのエッチング選択比は 1.0 以下である。

[0031] 以下、本発明に係るラジカルエッチング装置の実施の形態について、図 1 ～ 3 を参照して、詳細に説明する。図 1 は、本発明のラジカルエッチング装置の一構成例を示す模式的断面図であり、図 2 は、図 1 に示すラジカルエッチング装置の模式的上面図であり、図 3 は、本発明のラジカルエッチング装

置の別の構成例を示す模式的断面図である。図 1 ～ 3 において、同じ構成要素には同じ参照番号を付けてある。

- [0032] 図 1 及び 2 に模式的に示す本発明に係るラジカルエッチング装置の一構成例によれば、このラジカルエッチング装置 1 は、真空排気系 1 1 により内部を排気して真空状態にできる真空槽 1 2 を有し、真空槽 1 2 内は、所定の枚数の被処理基板（例えば、50 枚の Si ウェハ）S を載置するボート 1 3 が設置できるように構成されている。この真空槽 1 2 の底部には、被処理基板 S の仕込み取り出し室 1 4 がゲートバルブ 1 5 a を介して接続されており、この仕込み取り出し室 1 4 内に收容されている被処理基板 S はゲートバルブ 1 5 a を開いて、真空槽 1 2 内へ搬送できるよう構成されている。また、この仕込み取り出し室 1 4 内へは、大気との雰囲気遮断しているゲートバルブ 1 5 b から所定の枚数の被処理基板 S をボート 1 3 に乗せた状態で搬入される。真空槽 1 2 内には、エッチング用ラジカルを被処理基板 S の表面に均一に供給できるようにシャワープレート 1 6 が配置されている。
- [0033] 真空槽 1 2 の側壁 1 2 a には、プラズマを発生させる領域を有する、石英等から構成されている管路 1 7 がシャワープレート 1 6 に対向するように設けられている。この管路 1 7 の真空槽 1 2 と反対側の入口には N_2 ガスと H_2 ガス及び NH_3 ガスから選ばれた少なくとも一種の H プラズマ生成用ガスとを導入するためのガス導入手段 1 8 が設けられている。管路 1 7 には、その上流側のプラズマを発生させる領域に対応してマイクロ波照射手段 1 9 が設けられており、また、真空槽 1 2 の側壁 1 2 a と管路 1 7 内のプラズマを発生させる領域との間に、 NF_3 ガス、HF ガス及び F_2 ガスから選ばれた少なくとも一種の F の供給源ガスを導入するためのガス導入手段 2 0 が設けられている。このガス導入手段 2 0 は、プラズマ発生領域から輸送されてくる H ラジカルが活性を維持している位置に設け、H ラジカルが管路等の壁にぶつかるか若しくは気相反応で H_2 分子に戻る前に、F 含有ガスと反応させることが必要である。

- [0034] 上記ガス導入手段 1 8 から管路 1 7 内に導入されたガスにマイクロ波照射

手段 19 からマイクロ波を印加してプラズマを発生させ、このプラズマにより、導入されたガスを分解して、例えば H ラジカルを生成させ、この H ラジカルを N_2 ガスと共に真空槽 12 へと輸送する途中で、ガス導入手段 20 から、 NH_3 及び F の供給源ガスをこの H ラジカルに対して照射して、例えば、H ラジカル、F ラジカル、HF ラジカル、 NF_2 ラジカル、及び NF_xH_y ($x = 1 \sim 3$ 、 $y = 1 \sim 4$) ラジカル、主として HF ラジカルを生成させ、直ちにこれらのラジカルを真空槽 12 内に配置されているシャワープレート 16 を介して被処理基板 S へ供給し、この被処理基板 S の上に形成されている SiO_2 の犠牲層等をエッチング除去する。

[0035] 次に、図 3 を参照して、本発明に係るラジカルエッチング装置の別の実施の形態について説明する。

[0036] この装置 2 は、図 1 に示す装置 1 において、さらに F の供給源ガスを導入するガス導入手段 21 を真空槽 12 内のシャワープレート 16 の後ろに設けたものであり、これによりエッチングレートを上げることができる。図 3 に示す各構成要素は、上記したように、図 1 及び 2 に示すものと同じ構成要素については同じ参照番号を付けてあり、その詳細な説明は省略する。

[0037] 次に本発明に係るラジカルエッチング装置を用いるラジカルエッチング方法について説明する。

[0038] 図 1 及び 2 に示すラジカルエッチング装置を用いて、まず、仕込み取り出し室 14 内に、大気との雰囲気遮断しているバルブ 15 b を開いて、所定の枚数（例えば、50 枚）の Si ウェハ等の被処理基板 S をポート 13 に乗せた状態で搬入する。真空排気系 11 を用いて真空槽 12 内を所定の圧力になるまで排気後、バルブ 15 a を開けて Si ウェハ S を真空槽（反応室）12 内に搬入する。その後、 Si ウェハ S にシャワープレート 16 を介してエッチャントを照射し、エッチングプロセスを開始する。このエッチングの手順としては、ガス導入手段 18 より、例えば、 N_2 ガス：5 s l m 及び NH_3 ガス：0.9 s l m を導入し、マイクロ波照射手段 19 よりマイクロ波（例えば、2.45 GHz）を印加して、アプリーケータ（管路 17）内のプラズ

マ発生領域で放電を発生させ、プラズマを生成せしめる。このプラズマにより導入されたガスが分解され、生成したHイオン、Hラジカル等を真空槽12内に輸送する。この輸送の途中でガス導入手段20から、 NH_3 と NF_3 ガス、HFガス及び F_2 ガスから選ばれた少なくとも一種のFの供給源ガスを適量導入して、上流より輸送してきたHイオン、Hラジカルと合流し反応させる。ここで発生したエッチャントをシャワープレート16を介して真空槽12内に載置された被処理基板Sに対して均一に照射する。シャワープレート16と反対側に設置された排気系11により真空槽12内は所定の圧力になるように排気されている。一定時間のエッチング終了後、図示していないランプヒーターにて200℃まで被処理基板Sを加熱してエッチングにより生成した反応生成物を除去する。反応生成物は主として $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 、 H_2SiF_6 や H_2O である。従って、200℃加熱で除去可能であることが解っている。

[0039] 上記エッチング圧力としては、以下の実施例から、一般に200～1000 Pa、好ましくは300～1000 Pa、より好ましくは400～700 Paが導き出され、一般には、この圧力範囲で実施可能である。

[0040] また、図3に示すラジカルエッチング装置の場合には、図1及び2の場合と同様に実施すれば良い。但し、真空槽12内へ導入されたエッチャントに対して、さらにガス導入手段21から NH_3 と NF_3 ガス、HFガス及び F_2 ガスから選ばれた少なくとも一種のFの供給源ガスを適量導入して、シャワープレート16を介して上流より輸送してきたラジカル等に照射した後、エッチャントを真空槽12内に載置された被処理基板Sに対して均一に照射する。これによりエッチングレートが上がる。

[0041] 本発明によれば、HFモードエッチングは熱窒化膜との選択比を必要としなければ、すなわちデバイス上に熱窒化膜がない場合には、高速で厚膜をエッチングすることが可能である。従来はHFを作らないことを配慮していたが、本発明では積極的にHFを作ることにより厚膜のエッチングも可能になった。従って、プラズマで分解したHラジカル、Hイオン等が輸送管路の壁

面等に衝突して消滅する前に、Hラジカル等を NF_3 、 F_2 等と衝突させ、効率よくHFを形成するようなガス導入の配置を取ることが必要である。具体的には、従来、 NF_3 ガスについては、Hラジカルに直接照射するのではなく、Hラジカルとは別に、基板が載置されている真空槽内に導入していた。しかし、Hラジカルが N_2 ガスと共に真空槽に導入される前に、プラズマ発生領域と真空槽との間のプラズマ発生領域に近い位置でHラジカル、Hイオンと合流させることによりHFモードのエッチングが可能になる。このような構成を採用したのが図1～3にその構成例を示す本発明のラジカルエッチング装置である。すなわち、プラズマ発生領域の直後にガス導入手段20から NF_3 ガス等の導入を行うのである。その後、Hラジカル、Hイオンと反応してHFとして真空槽12内に導入される。当然、 NF_xH_y ラジカルも発生するので、上記式(1)～(3)に示す反応も同時に起こる。しかし、プラズマ発生領域内に直接 NF_3 ガス等を導入すると、プラズマ発生に使用している SiO_2 等から構成された管路の内壁がエッチングされてしまうため、本発明では、プラズマ中に NF_3 ガスが入らないようにしてある。

[0042] HFモードによる SiO_2 膜のエッチングの場合、被処理基板の最表面の数原子相は液相になってHF：OH状態でエッチングが進むとされている。この際に気相中のHFの特徴としてHF濃度が高くなると液層の厚さ、濃度が上がってエッチング速度が速くなる。また、液層が厚くなることでセルフストップに効いている H_2SiF_6 の濃度が薄まりセルフストップがかからなくなる。反応で生じた H_2SiF_6 は液体だが、 110°C で蒸発するため、 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ の蒸発とともに消滅する。すなわち、HF濃度を高くすることでエッチングレートが速くなりエッチング出来る厚さも厚くなる。

[0043] 以下、本発明の実施例について説明する。

実施例 1

[0044] 本実施例では、図1及び2に示すラジカルエッチング装置を用いて、ガス導入手段18から N_2 ガス：10slm及び NH_3 ガス：0.9slmを流し、 μ 波印加電力を2.5kWに設定し、また、ガス導入手段20から NH_3 ガ

ス：0.8 s l m及びNF₃ガス：1.0 s l mを流した。

[0045] エッチング圧力：100 Pa、400 Pa及び700 Paのそれぞれで、エッチング時間を5～50分の間で変化させて、被処理基板（Siウェハ）S上に形成されたSiO₂熱酸化膜をエッチングし、エッチング時間と得られたエッチング量（エッチング厚さ：nm）との関係を図4に示す。

[0046] 図4から明らかなように、50分エッチングすることにより、100 Paではエッチング厚さ：8 nmしかエッチングされないが、400 Paではエッチング厚さ：60 nm弱までエッチングされ、700 Paではエッチング厚さ：108 nmまでエッチングされた。しかも、700 Paの場合には、エッチング時間の経過と共にエッチング量は増加するが、100 Paでは20分以上でエッチング量は飽和しており、それ以上エッチングが進まないことが分かる。このことから、エッチング圧力は、200 Pa以上、好ましくは300～400 Pa以上であることが必要である。エッチング圧力の上限は、特に制限はないが、高過ぎるとガス流れの制御が難しくなり、エッチング分布を均一に保つことが困難になってくるので、1000 Pa以下、好ましくは700 Pa程度以下である。

実施例 2

[0047] 本実施例では、実施例1の場合と同様のラジカルエッチング装置を用いて、ガス導入手段18からN₂ガス：5 s l m、10 s l m及び15 s l m並びにNH₃ガス：0.9 s l mのそれぞれを流し、μ波印加電力を2.5 kWに設定し、また、ガス導入手段20からNH₃ガス：0.8 s l m及びNF₃ガス：1.0 s l mを流した。

[0048] エッチング時間を50分に設定し、エッチング圧力を100～1000 Paの範囲で変動させると共に、ガス導入手段18からのN₂ガス導入量を変動させて、被処理基板S上に形成されたSiO₂熱酸化膜をエッチングし、エッチング圧力（Pa）と得られたエッチング量（エッチング厚さ：nm）との関係を図5に示す。

[0049] 図5から明らかなように、N₂ガス流量が10 s l mの場合、エッチング厚

さはエッチング圧力が300Paから急激に増加することが分かる。 N_2 流量が15slmの場合、 N_2 ガス流量が10slmの場合と比べてエッチング厚さの増加は激しい。 N_2 流量が5slmの場合、 N_2 ガス流量が10slm及び15slmの場合と比べてエッチング厚さの増加は穏やかになる。従って、好ましいエッチング圧力の下限は300Paである。

[0050] 図4及び5から明らかなように、エッチング圧力300Pa前後を境として、エッチングのモードが変わっていることが分かる。また、高エッチング圧力、高 N_2 ガス流量程、エッチング厚さの増加は激しい。エッチング厚さは、エッチング圧力の増加と共に増加するが、実際には1000Paを超えるとガス流れの制御が難しくなり、エッチング分布を均一に保つのが困難になってくる。

実施例 3

[0051] 本実施例では、実施例1の場合と同様のラジカルエッチング装置を用いて、ガス導入手段18から N_2 ガス：10slm及び NH_3 ガス：0.9slmを流し、 μ 波印加電力を2.5kWに設定し、また、ガス導入手段20から NH_3 ガス：0.8slm及び NF_3 ガス：1.0slmを流した。

[0052] エッチング時間を50分に設定し、エッチング圧力を100～1000Paの範囲で変動させると共に、ガス導入手段18からの N_2 ガス及び NH_3 ガスの導入量を所定の値に設定し、被処理基板S上に形成された SiO_2 熱酸化膜をエッチングする際のエッチング圧力(Pa)とエッチング状態における Q_{mass} によるHFピーク強度(Arb. unit)について検討し、圧力とHFピーク強度との関係を図6に示す。

[0053] 図6から明らかなように、HFピークはエッチング圧力が300Pa近傍から急激に増加することが分かる。この結果から明らかなように、エッチング圧力が300Paより低いと、上記した式(1)～(3)における NF_xH_y モードのエッチングが起こっていることが分かる。従って、この場合、エッチングレートは低く、時間と共に飽和する傾向があることを示している。一方、エッチング圧力が300Pa以上であると、セルフストップがかかって

いないことから、式（４）～（７）に示すHFモードのエッチングが起きていると考えられる。この点は、 100 Pa でのエッチング量がエッチング時間に対して飽和していること、また、 700 Pa ではエッチング時間に比例してエッチング量が増加していることを示している図４の結果との関係からも明らかである。従って、エッチング時間の経過と共に飽和しない高速エッチングが可能であることが分かる。

[0054] 上記エッチング圧力は、上記実施例の結果を検討するに、一般に $200\sim 1000\text{ Pa}$ 、好ましくは $300\sim 1000\text{ Pa}$ 、より好ましくは $400\sim 700\text{ Pa}$ である。一般には、この圧力範囲で実施可能である。上記したように、エッチングレートのみを考慮すると、 1000 Pa 以上でもエッチング量（エッチング厚さ）は増加する傾向にあるが、このような高圧ではエッチングガスの流れの均一性が保てなくなる傾向があることから、上限を 1000 Pa としてある。しかし、ガス流れの均一性を保つような手段を取れば、 1000 Pa より高くても良いことは勿論である。

実施例 4

[0055] 本実施例では、実施例１の場合と同様のラジカルエッチング装置を用いて、ガス導入手段１８から N_2 ガス： $2\sim 10\text{ s l m}$ 及び NH_3 ガス： 0.9 s l m を流し、 μ 波印加電力を 2.5 kW に設定し、また、ガス導入手段２０から NH_3 ガス： 0.8 s l m 及び NF_3 ガス： 1.0 s l m を流した。

[0056] エッチング時間を５０分に設定し、エッチング圧力を所定の圧力： 700 Pa に設定し、 N_2 ガス導入量を上記のように変動させてエッチングを行った。かくして得られた被処理基板Ｓ上に形成された熱酸化膜（ SiO_2 膜）及び熱窒化膜（ SiN 膜）のそれぞれのエッチング厚さ（ nm ）と N_2 ガス導入量（流量： s l m ）との関係を図７に示す。

[0057] 図７から明らかなように、 SiO_2 膜についてみると、 N_2 ガス流量 5 s l m 近傍を境として急激にエッチング厚さが増加し始める。これは、 N_2 ガス流量の増加とともにＨラジカルがガス導入手段２０と管路１７とのジャンクションに到達し、 NF_3 ガスと直接反応を起こすために、HFの発生効率が大き

くなるためである。 N_2 ガス流量が少ない場合は、プラズマ中で発生したHラジカル、Hイオンは輸送の途中で消滅して N_2H 、 N_3H の形で輸送されると推測されている。従って、 NF_3 ガスとの反応効率も低く、発生するHFの量も少ない。しかし、同時にFも発生するために、熱窒化膜SiN膜のエッチングも増大する可能性がある。従って、Hラジカル、Hイオンが NF_3 と直接反応する条件で使うかどうかで、 NF_xH_y エッチングモード、HFエッチングモード、又は両方のエッチングモードの選択が出来る。しかし、 NF_xH_y エッチングモードではSiN膜はエッチングしないが、HFエッチングモードでは一般にSiN膜もエッチングしてしまう恐れがある。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明によれば、高速で厚膜（例えば、100nm以上）のエッチングを可能とするラジカルエッチング装置及び方法が提供されるので、被処理基板表面にある厚膜の自然酸化膜等を高速でエッチング除去することができる。従って、Siトランジスタ等の半導体デバイスを作製する工程で利用できる所以、半導体デバイス産業等で有効に利用可能である。

符号の説明

[0059]	1、2	ラジカルエッチング装置	11	真空排気系
	12	真空槽	12a	側壁
	13	ボート	14	仕込み取り出し室
	15a、15b	ゲートバルブ	16	シャワープレート
	17	管路	18、20、21	ガス導入手段
	19	マイクロ波照射手段	S	被処理基板（Siウェハ）

請求の範囲

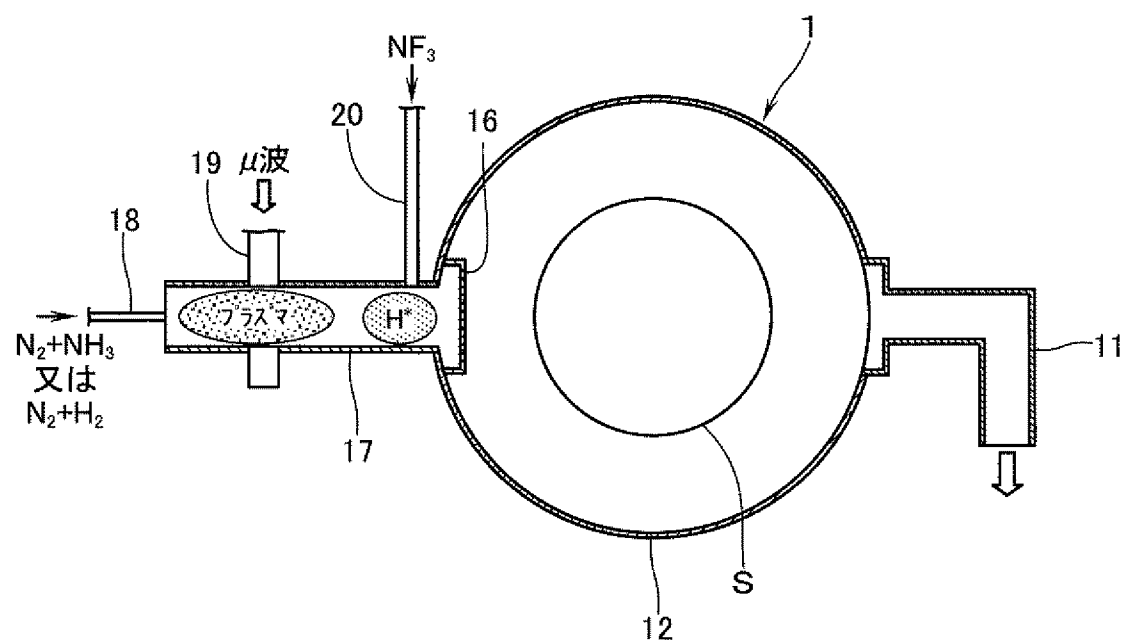
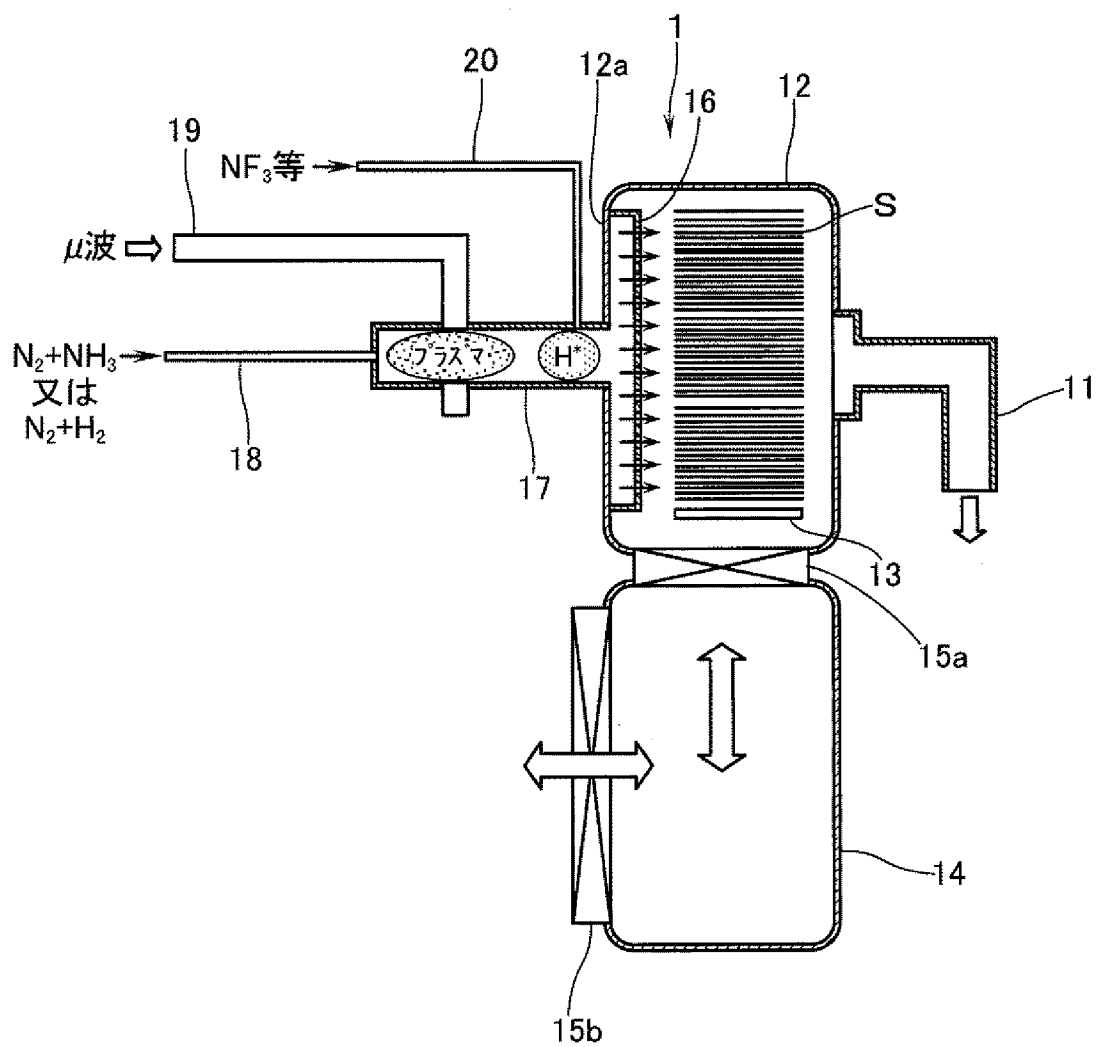
- [請求項1] 被処理基板が載置される真空槽、該真空槽に接続されたプラズマを発生させる領域を有する管路であって、 N_2 ガスと H_2 及び NH_3 ガスから選ばれた少なくとも一種のガスとのガス導入手段を備えた管路、該管路内にマイクロ波を印加するマイクロ波印加手段、該真空槽と該プラズマを発生させる領域との間の管路部分に設けたFの供給源ガスのガス導入手段、並びに該真空槽内に設けられたシャワープレートを有することを特徴とするラジカルエッチング装置。
- [請求項2] 請求項1に記載のラジカルエッチング装置において、該被処理基板が、その上に SiO_2 が形成されたものであり、この SiO_2 がラジカルエッチングされたものであることを特徴とするラジカルエッチング装置。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載のラジカルエッチング装置において、該Fの供給源ガスが、 NF_3 ガス、 HF ガス及び F_2 ガスから選ばれた少なくとも一種のガスであることを特徴とするラジカルエッチング装置。
- [請求項4] 請求項1に記載のラジカルエッチング装置において、該真空槽内に、さらにFの供給源ガスを導入するためのガス導入手段が設けられていることを特徴とするラジカルエッチング装置。
- [請求項5] 請求項4に記載のラジカルエッチング装置において、被処理基板が、その上に SiO_2 が形成されたものであり、この SiO_2 がラジカルエッチングされたものであることを特徴とするラジカルエッチング装置。
- [請求項6] 請求項4又は5に記載のラジカルエッチング装置において、Fの供給源ガスが、 NF_3 ガス、 HF ガス及び F_2 ガスから選ばれた少なくとも一種のガスであることを特徴とするラジカルエッチング装置。
- [請求項7] プラズマを発生させる領域を有する管路内に N_2 ガスと H_2 及び NH_3 ガスから選ばれた少なくとも一種のガスとを導入し、マイクロ波を印加してプラズマを発生させ、該プラズマにより導入されたガスを分解

して活性種の分解生成物を生成させ、該分解生成物を真空槽内へ輸送する途中で、Fの供給源ガスを該分解生成物に照射して反応させてラジカルを生成させ、該ラジカルを真空槽内に設けられたシャワープレートを通じて真空槽内に載置された被処理基板上に照射し、該被処理基板上に形成されている SiO_2 をラジカルエッチングすることを特徴とするラジカルエッチング方法。

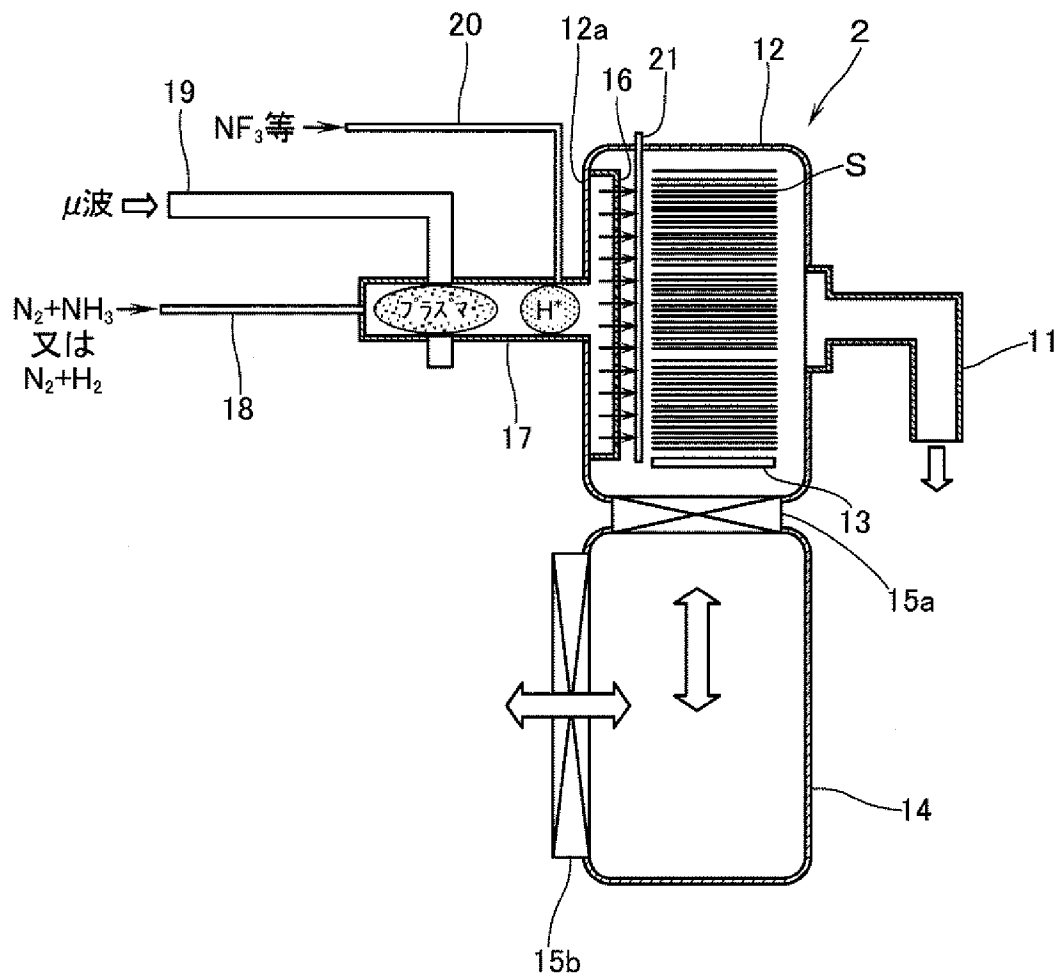
[請求項8] 請求項7に記載のラジカルエッチング方法において、Fの供給源ガスが、 NF_3 ガス、HFガス及び F_2 ガスから選ばれた少なくとも一種のガスであることを特徴とするラジカルエッチング方法。

[請求項9] 請求項7又は8に記載のラジカルエッチング方法において、分解生成物が、主としてHラジカル及びHイオンであり、また、該分解生成物とFの供給源ガスとの反応により生成されるラジカルが主としてHFラジカルであることを特徴とするラジカルエッチング方法。

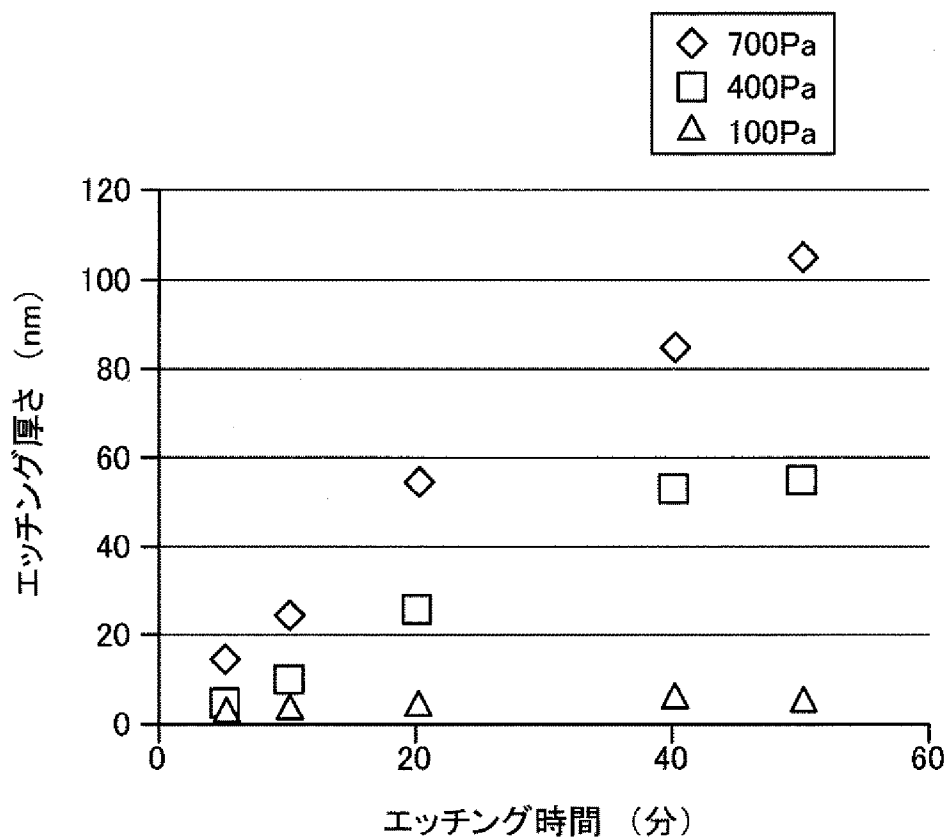
[請求項10] 請求項7～9のいずれか1項に記載のラジカルエッチング方法において、エッチング反応が分解生成物とFの供給源ガスとの反応により生成されたHFにより支配的に生じながらも、熱窒化膜と熱酸化膜 SiO_2 とのエッチング選択比が1.0以下であることを特徴とするラジカルエッチング方法。



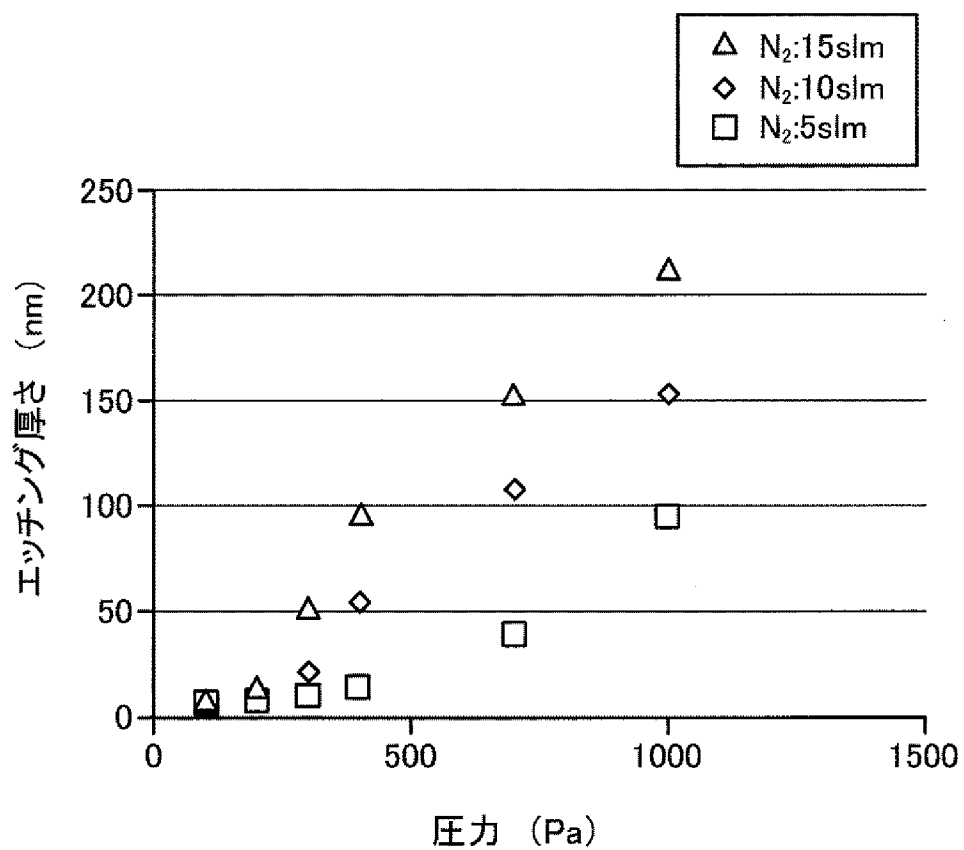
[図3]



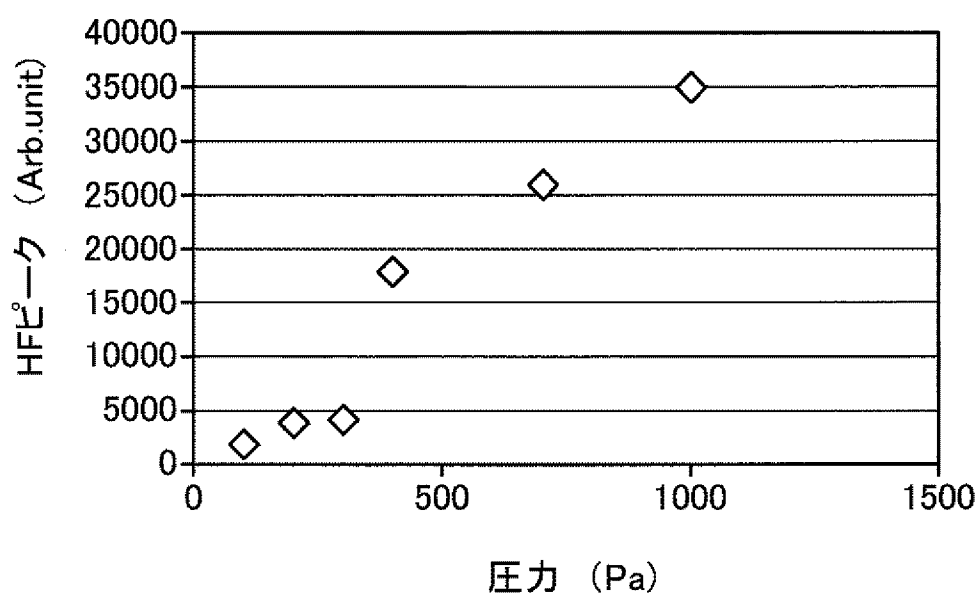
[図4]



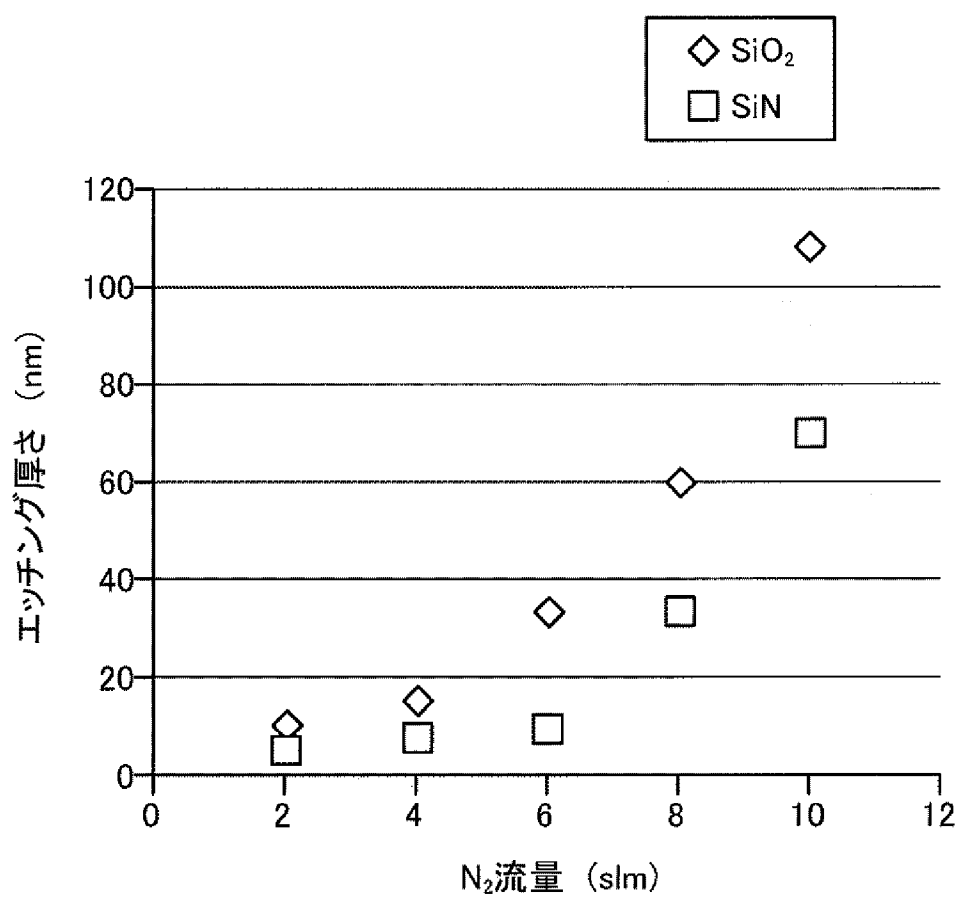
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052301

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/3065(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/3065

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-170813 A (Hitachi Kokusai Electric Inc.), 14 June 2002 (14.06.2002), paragraphs [0011] to [0086]; fig. 1 to 9 & US 2002/0036066 A1 & KR 10-2002-0024554 A & TW 518675 B	1-3, 7-9 4-6 10
Y	JP 2005-203408 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 28 July 2005 (28.07.2005), paragraph [0048]; fig. 2, 3 & US 2005/0153553 A1 & KR 10-2005-0074242 A	4-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 April, 2012 (18.04.12)Date of mailing of the international search report
01 May, 2012 (01.05.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052301

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-306675 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 22 November 1996 (22.11.1996), paragraphs [0008] to [0013]; fig. 1 (Family: none)	10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/3065 (2006. 01) i

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（I P C））

Int.Cl. H01L21/3065

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 請求項の番号
X Y A	JP 2002-170813 A（株式会社日立国際電気）2002. 06. 14, 【0 0 1 1】 - 【0 0 8 6】、【図 1】 - 【図 9】 & US 2002/0036066 A1 & KR 10-2002-0024554 A & TW 518675 B	1-3, 7-9 4-6 10
Y	JP 2005-203408 A（三星電子株式会社）2005. 07. 28, 【0 0 4 8】、【図 2】、【図 3】 & US 2005/0153553 A1 & KR 10-2005-0074242 A	4-6
A	JP 8-306675 A（株式会社半導体エネルギー研究所）1996. 11. 22, 【0 0 0 8】 - 【0 0 1 3】、【図 1】（ファミリーなし）	10

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

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

の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

1 8 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

関根 崇

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1

4 R

4 6 6 2