



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101958233 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 02

(21) 申请号 201010229682. 5

US 2005245099 A1, 2005. 11. 03, 全文.

(22) 申请日 2007. 10. 01

JP 2005052967 A, 2005. 03. 03, 全文.

(30) 优先权数据

审查员 柴春英

2006-269304 2006. 09. 29 JP

(62) 分案原申请数据

200780012931. 1 2007. 10. 01

(73) 专利权人 东京毅力科创株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 川村茂 林辉幸

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司
11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

H01L 21/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 4083340 A, 1992. 03. 17, 全文.

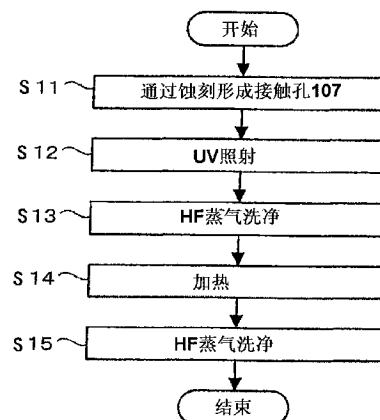
权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 18 页

(54) 发明名称

洗净方法

(57) 摘要

本发明提供基板处理方法和基板处理装置。该基板处理方法是对在表面上形成有含有氧化硅的无机物与含有碳和氟的有机物的复合生成物的基板进行的基板处理方法,其特征在于,包括:对上述基板的表面照射紫外线,除去上述有机物的一部分的紫外线处理工序;在上述紫外线处理工序之后进行,向上述基板的表面供给氟化氢的蒸气,除去上述无机物的至少一部分的氟化氢处理工序;和在上述紫外线处理工序之后进行,通过对上述基板进行加热,使尚未被除去的上述有机物的一部分收缩的加热处理工序。



1. 一种洗净方法,其为在处理容器内对基板进行在基板的表面上形成含有氧化硅的无机物与含有碳和氟的有机物的复合生成物的处理之后,对所述处理容器内和 / 或所述处理容器内的构成部件进行洗净的方法,其特征在于,包括:

对所述处理容器的内表面和 / 或所述处理容器内的构成部件的表面照射紫外线,除去形成在所述处理容器内和 / 或所述处理容器内的构成部件上的有机物的一部分的紫外线处理工序;和

在所述紫外线处理工序之后进行,向所述处理容器的内表面和 / 或所述处理容器内的构成部件的表面供给氟化氢的蒸气,除去形成在所述处理容器内和 / 或所述处理容器内的构成部件上的无机物的至少一部分的氟化氢处理工序,

由所述紫外线处理工序和所述氟化氢处理工序组成的工序组反复进行多次,

还包括通过对所述处理容器的内表面和 / 或所述处理容器内的构成部件的表面进行加热,使尚未被除去的所述有机物的一部分收缩的加热处理工序。

2. 如权利要求 1 所述的洗净方法,其特征在于:

在所述加热处理工序中,所述处理容器的内表面和 / 或所述处理容器内的构成部件的表面被加热到 100℃ 以上。

洗净方法

[0001] 本申请是 2007 年 10 月 1 日提出的申请号为 200780012931.1 的同名申请的分案申请

[0002] 技术领域

[0003] 本发明涉及有效去除由于相对基板例如进行等离子体处理而在该基板上生成的、含有氧化硅的无机物和氟类有机物的混合物或叠层体的技术。

[0004] 背景技术

[0005] 作为一种半导体器件的制造工序,存在使用等离子体进行基板的蚀刻的处理。进行该处理时,存在蚀刻气体与被蚀刻层、基底层反应,在基板上生成复合生成物,其残留在基板表面上的情况。

[0006] 例如,用于使电极与 MOS 晶体管的源极或漏极区域连接的接触孔,是通过使用 CF 类的蚀刻气体和氧气在硅基板上的氧化硅层中进行蚀刻而形成的。

[0007] 图 16 是示意性地表示在接触孔 208 的底面上生成有复合生成物 208a 的状态的图。复合生成物 208a 的成分也一并表示。当使用 CF 类的蚀刻气体和氧气对形成在基板 200 的硅层 201 上的氧化硅膜 202 进行蚀刻时,在接触孔 208 的下表面上,从上方开始依次生成由含有碳和氟的 CF 聚合物 205 与氧化硅层 204 构成的复合生成物 208a 以及非晶硅层 203。可以认为这是通过以下工艺形成的。

[0008] 当氧化硅膜 202 被蚀刻,硅层 201 露出表面时,如图 17B 所示,硅层 201 的表面由于等离子体的能量而变质,成为非晶硅层 203。进而,该非晶硅层 203 的上层被氧气的等离子体氧化,生成氧化硅层 204(图 17C)。之后,在该氧化硅层 204 的上层,含有碳和氟的 CF 聚合物 205 被堆积,形成复合生成物 208a(图 17D)。该复合生成物 208a 使接触电阻增大,成为成品率降低的主要原因。因此,必须除去该复合生成物 208a。

[0009] 使用 CF 类的蚀刻气体进行蚀刻后,为了除去 CF 类的残渣物,一直以来已知利用氧等离子体进行灰化处理的方法。但是,因为如果在上述基板 200 上使用氧等离子体,则会进一步进行硅层 201 的氧化,所以不能够使用氧等离子体。

[0010] 另外,根据进行各种实验所得的结果,可知复合生成物 208a 并不是图 17D 中概要表示的单纯的叠层体。即可知,氧化硅层 204 内,如图 18A 所示,是氧化硅 207 和 CF 类化合物 206 的混合物,或者,如图 18B 所示,是硅、氧、碳和氟等化学键合后的化合物,是非常稳定的状态。因此,通过在蚀刻后一般进行的利用有机溶剂、酸溶液等的洗净工艺,并不能够充分地除去复合生成物 208a。特别是,随着半导体器件的设计规则的缩小、深宽比(aspect ratio)的增大,洗净液不能够充分到达孔、槽内,由于该点不能够期待充分的洗净。

[0011] 因为复合生成物 208a 是有机物和无机物的复合物,所以要除去无机物时则不能够除去有机物,此外,要除去有机物时则不能够除去无机物。也就是说,复合生成物 208a 可以说是非常难以处理的残渣物。因此,开发从器件上除去这种残渣物的方法是紧要任务。

[0012] 另外,讨论在某种器件的制造工艺中,如图 19A 所示,相对氧化硅膜 210 和多晶硅膜 211 在硅膜 209 上交替地例如各叠层有两层的基板 200,利用抗蚀膜 215 进行蚀刻,形成凹部 220 的情况。

[0013] 在这种情况下,为了对多晶硅膜 211 和氧化硅膜 210 进行蚀刻,分别使用卤素类气体的等离子体与含有碳和氟的气体的等离子体。在多晶硅膜 211 的蚀刻中,含有卤素、硅和氧的卤化氧化硅 213 堆积在凹部 220 的侧壁上。另一方面,在氧化硅膜 210 的蚀刻中,含有碳和氟的聚合物 212 堆积在凹部 220 的侧壁上。结果,如图 19B 所示,在凹部 220 的侧壁上堆积有叠层卤化氧化硅 213 和聚合物 212 而成的叠层生成物 214。

[0014] 因为该叠层生成物 214 也是器件的成品率降低的主要原因,所以必须除去。但是,叠层生成物 214 是稳定的物质,因此难以确实地除去。

[0015] 日本特开平 4-83340(特别是第 2 页右栏第 23 ~ 44 行、第 7 页左 栏第 10 ~ 15 行)中,记载了由乙醇的蒸气洗净基板的表面之后,使用 HF 蒸气蚀刻基板时生成的颗粒的除去方法,但是没有提及如上所述的无机 / 有机复合生成物。

发明内容

[0016] 本发明着眼于上述问题,提出了能够有效解决这些问题的方法。本发明的目的在于,提供一种基板处理方法和基板处理装置,其能够可靠地除去由于等离子体处理而在基板上生成的无机物和有机物的复合生成物。另外,本发明也能够拓展地应用于如上所述的生成有复合生成物的处理容器或处理容器内的部件的洗净方法。

[0017] 本发明是一种基板处理方法,其为对表面上形成有含有氧化硅的无机物与含有碳和氟的有机物的复合生成物的基板进行的基板处理方法,其特征在于,包括:对上述基板的表面照射紫外线,除去上述有机物的一部分的紫外线处理工序;在上述紫外线处理工序之后进行,向上述基板的表面供给氟化氢的蒸气,除去上述无机物的至少一部分的氟化氢处理工序;和在上述紫外线处理工序之后进行,通过对上述基板进行加热,使尚未被除去的上述有机物的一部分收缩的加热处理工序。

[0018] 根据本发明,通过组合紫外线处理工序、氟化氢处理工序和加热处理工序,能够极为有效地除去形成在基板的表面上的无机物和有机物的复合生成物。

[0019] 例如,上述氟化氢处理工序在上述加热处理工序之前至少实施一次,并且在上述加热处理工序之后也至少实施一次。

[0020] 另外,优选在上述加热处理工序中,上述基板被加热到 100℃ 以上。

[0021] 或者,本发明是一种基板处理方法,其为对在表面上形成有含有氧化硅的无机物与含有碳和氟的有机物的复合生成物的基板进行的基板处理方法,其特征在于,包括:对上述基板的表面照射紫外线,除去上述有机物的一部分的紫外线处理工序;和在上述紫外线处理工序之后进行,向上述基板的表面供给氟化氢的蒸气,除去上述无机物的一部分的氟化氢处理工序,由上述紫外线处理工序和上述氟化氢处理工序组成的工序组反复进行多次。

[0022] 根据本发明,通过反复进行多次由紫外线处理工序和氟化氢处理工序组成的工序组,能够极为有效地除去形成在基板的表面上的无机物和有机物的复合生成物。

[0023] 在该情况下,优选还包括通过对上述基板进行加热,使尚未被除去的上述有机物的一部分收缩的加热处理工序。在该情况下,优选在上述加热处理工序中,上述基板被加热到 100℃ 以上。

[0024] 或者,本发明是一种基板处理方法,其特征在于,包括:对基板进行在基板的表面

上形成含有氧化硅的无机物与含有碳和氟的有机物的复合生成物的处理的复合生成物形成工序；在上述复合生成物形成工序之后进行，对上述基板的表面照射紫外线，除去上述有机物的一部分的紫外线处理工序；和在上述紫外线处理工序之后进行，向上述基板的表面供给氟化氢的蒸气，除去上述无机物的一部分的氟化氢处理工序，其中，上述复合生成物形成工序、上述紫外线处理工序和上述氟化氢处理工序均在真空气氛下进行。

[0025] 根据本发明，通过在真空气氛下进行紫外线处理工序和氟化氢处理工序，能够极为有效地除去形成在基板的表面上的无机物和有机物的复合生成物。

[0026] 在该情况下，优选在同一真空气氛下连续进行上述复合生成物形成工序、上述紫外线处理工序和上述氟化氢处理工序。

[0027] 例如，上述复合生成物形成工序是，利用使包括含有碳和氟的气体以及氧气的处理气体等离子体化而得到的等离子体，相对形成在基板上的硅层上的氧化硅膜，以规定的图案蚀刻至上述硅层的表面部，从而形成凹部的工序。

[0028] 或者，例如上述复合生成物形成工序是，相对在基板上从下方开始依次叠层有氧化硅膜和多晶硅膜的叠层体，通过以规定的图案进行蚀刻而形成凹部的工序，其包括：利用使含有卤素的处理气体等离子体化而得到的等离子体，对上述多晶硅膜进行蚀刻的工序；和利用使含有碳和氟的处理气体等离子体化而得到的等离子体，对上述氧化硅膜进行蚀刻的工序。

[0029] 或者，本发明是一种洗净方法，其为在处理容器内对基板进行在基板的表面上形成含有氧化硅的无机物与含有碳和氟的有机物的复合生成物的处理之后，对上述处理容器内和 / 或上述处理容器内的构成部件进行洗净的方法，其特征在于，包括：对上述处理容器的内表面和 / 或上述处理容器内的构成部件的表面照射紫外线，除去形成在上述处理容器内和 / 或上述处理容器内的构成部件上的有机物的一部分的紫外线处理工序；在上述紫外线处理工序之后进行，向上述处理容器的内表面和 / 或上述处理容器内的构成部件的表面供给氟化氢的蒸气，除去形成在上述处理容器内和 / 或上述处理容器内的构成部件上的无机物的至少一部分的氟化氢处理工序；和在上述紫外线处理工序之后进行，通过对上述处理容器的内表面和 / 或上述处理容器内的构成部件的表面进行加热，使尚未被除去的上述有机物的一部分收缩的加热处理工序。

[0030] 根据本发明，通过组合紫外线处理工序、氟化氢处理工序和加热处理工序，能够极为有效地除去并洗净形成在处理容器的内表面和 / 或处理容器内的构成部件的表面上的无机物和有机物的复合生成物。

[0031] 例如，上述氟化氢处理工序在上述加热处理工序之前至少实施一次，并且在上述加热处理工序之后也至少实施一次。

[0032] 另外，优选在上述加热处理工序中，上述基板被加热到 100℃ 以上。

[0033] 或者，本发明是一种洗净方法，其为在处理容器内对基板进行在基板的表面上形成含有氧化硅的无机物与含有碳和氟的有机物的复合生成物的处理之后，对上述处理容器内和 / 或上述处理容器内的构成部件进行洗净的方法，其特征在于，包括：对上述处理容器的内表面和 / 或上述处理容器内的构成部件的表面照射紫外线，除去形成在上述处理容器内和 / 或上述处理容器内的构成部件上的有机物的一部分的紫外线处理工序；和在上述紫外线处理工序之后进行，向上述处理容器的内表面和 / 或上述处理容器内的构成部件的表

面供给氟化氢蒸气,除去形成在上述处理容器内和 / 或上述处理容器内的构成部件上的无机物的至少一部分的氟化氢处理工序,由上述紫外线处理工序和上述氟化氢处理工序组成的工序组反复进行多次。

[0034] 根据本发明,通过反复进行多次由紫外线处理工序和氟化氢处理工序组成的工序组,能够极为有效地除去并洗净形成在处理容器的内表面和 / 或处理容器内的构成部件的表面上的无机物和有机物的复合生成物。

[0035] 该情况下,优选还包括通过对上述处理容器的内表面和 / 或上述处理容器内的构成部件的表面进行加热,使尚未被除去的上述有机物的一部分收缩的加热处理工序。在该情况下,优选在上述加热处理工序中,上述处理容器的内表面和 / 或上述处理容器内的构成部件的表面被加热到 100℃ 以上。

[0036] 另外,本发明是一种基板处理装置,其为对在表面上形成有含有氧化硅的无机物与含有碳和氟的有机物的复合生成物的基板进行处理的基板处理装置,其特征在于,包括:对上述基板的表面照射紫外线,除去上述有机物的一部分的紫外线处理模块;向上述基板的表面供给氟化氢的蒸气,除去上述无机物的至少一部分的氟化氢处理模块;通过对上述基板进行加热,使尚未被除去的上述有机物的一部分收缩的加热处理模块;以及与紫外线处理模块、氟化氢处理模块和加热处理模块连接,能够对它们进行控制的控制部,其中,控制部对各模块进行控制,使得在执行紫外线处理模块的处理后,氟化氢处理模块的处理和加热处理模块的处理相互以任意的顺序执行。

[0037] 根据本发明,通过组合紫外线处理模块、氟化氢处理模块和加热处理模块,能够极为有效地除去形成在基板的表面上的无机物和有机物的复合生成物。

[0038] 例如,控制部对各模块进行控制,使得氟化氢处理模块的处理在加热处理模块的处理前至少实施一次,并且在该加热处理模块的处理后也至少实施一次。

[0039] 另外,优选上述加热处理模块将上述基板加热到 100℃ 以上。

[0040] 另外,优选上述加热处理模块通过上述紫外线处理模块上设置加热机构,与上述紫外线处理模块重叠地形成。

[0041] 另外,本发明是一种基板处理装置,其为对在表面上形成有含有氧化硅的无机物与含有碳和氟的有机物的复合生成物的基板进行处理的基板处理装置,其特征在于,包括:对上述基板的表面照射紫外线,除去上述有机物的一部分的紫外线处理模块;向上述基板的表面供给氟化氢的蒸气,除去上述无机物的至少一部分的氟化氢处理模块;以及与紫外线处理模块和氟化氢处理模块连接,能够对它们进行控制的控制部,其中,控制部对各模块进行控制,使得反复进行多次由紫外线处理模块的处理和氟化氢处理模块的处理组成的处理组。

[0042] 根据本发明,通过反复进行多次由紫外线处理模块的处理和氟化氢处理模块的处理组成的处理组,能够极为有效地除去形成在基板的表面上的无机物和有机物的复合生成物。

[0043] 在该情况下,优选还包括通过对上述基板进行加热,使尚未被除去的上述有机物的一部分收缩的加热处理模块,控制部也与加热处理模块连接,也能够对该加热处理模块进行控制。在该情况下,优选上述加热处理模块将上述基板加热到 100℃ 以上。

[0044] 另外,优选上述加热处理模块通过上述紫外线处理模块上设置加热机构,与上

述紫外线处理模块重叠地形成。

[0045] 另外,优选还包括对基板进行在基板的表面上形成含有氧化硅的无机物与含有碳和氟的有机物的复合生成物的处理的处理模块。

[0046] 另外,优选还包括具有基板所搬入的腔室和设置在该腔室内的基板搬送机构的基板搬送模块。在该情况下,例如基板搬送模块的腔室内是真空气氛。在该情况下,优选基板搬送模块、紫外线处理模块和氟化氢处理模块相互气密地连接。

[0047] 另外,本发明是一种存储介质,其为使用于进行基板的处理的基板处理装置、并存储有在计算机上动作的计算机程序的存储介质,其特征在于:上述计算机程序编组有用于实施具有上述任一个特征的基板处理方法的步骤。

[0048] 另外,本发明是一种存储介质,其为使用于进行基板的处理的基板处理装置、并存储有在计算机上动作的计算机程序的存储介质,其特征在于:上述计算机程序编组有用于实施具有上述任一个特征的洗净方法的步骤。

附图说明

[0049] 图 1 是表示本发明的第一实施方式의 工序流程的说明图。

[0050] 图 2A 是第一实施方式中蚀刻前的基板的截面图。

[0051] 图 2B 是第一实施方式中蚀刻后的基板的截面图。

[0052] 图 3A ~ 图 3E 是第一实施方式中进行各工序时的基板的接触孔的底面的截面的概略图。

[0053] 图 4A ~ 图 4C 是第一实施方式中进行各工序时的基板的截面的概略图。

[0054] 图 5 是表示本发明的第二实施方式的工序流程的说明图。

[0055] 图 6 是第二实施方式中进行各工序时的基板的接触孔的底面的截面的概略图。

[0056] 图 7 是表示本发明的第三实施方式的工序流程的说明图。

[0057] 图 8A ~ 图 8F 是第三实施方式中进行各工序时的基板的接触孔的底面的截面的概略图。

[0058] 图 9 是表示本发明的基板处理装置的一个实施方式的水平截面图。

[0059] 图 10 是表示在本发明的等离子体处理中使用的等离子体处理装置的一个例子的纵截面图。

[0060] 图 11 是表示在本发明的 UV 照射工序中使用的 UV 照射装置的一个例子的纵截面图。

[0061] 图 12 是表示在本发明的 HF 蒸气洗净工序中使用的 HF 洗净装置的一个例子的纵截面图。

[0062] 图 13 是表示本发明的基板处理装置的另一实施方式的水平截面图。

[0063] 图 14 是表示本发明的基板处理装置的又一实施方式的水平截面图。

[0064] 图 15A ~ 图 15C 是表示本发明的实施例中基板的截面的 TEM 照片的概略图。

[0065] 图 16 是由于蚀刻而生成的复合生成物的说明图。

[0066] 图 17A ~ 图 17D 是说明生成图 16 的复合生成物的状况的说明图。

[0067] 图 18A 和图 18B 是表示图 16 的复合生成物内的组成例的概念图。

[0068] 图 19A 和图 19B 是由于蚀刻而生成的叠层生成物的说明图。

具体实施方式

[0069] （第一实施方式）

[0070] 作为本发明的基板处理方法的实施方式，对通过蚀刻形成接触孔之后的复合生成物的除去工艺即第一实施方式进行说明。

[0071] 图 1 表示该第一实施方式中，复合生成物从生成直到除去的流程。步骤 S11 中，对表面具有图 2A 的结构 of 晶片 W 进行蚀刻。图 2A 和图 2B 中，100 是硅基板，101 是例如作为绝缘膜的氧化硅膜，102 是抗蚀掩模。另外，103 是栅电极，104 是栅极氧化膜，105 是杂质扩散层，106 是元件分离膜。

[0072] （步骤 S11：氧化硅膜 101 的蚀刻工序）

[0073] 例如在后述的等离子体处理装置 51 中，例如由 CF_4 气体和 O_2 气体构成的处理气体被等离子体化，利用该等离子体对氧化硅膜 101 进行蚀刻。由此，如图 2B 所示，形成作为凹部的接触孔 107。通过该蚀刻，在接触孔 107 的底面（硅基板 100 的表面部）上，如上所述，生成复合生成物 111。此时，从接触孔 107 的底面露出的硅基板 100 的表层，如上所述，由于等离子体的能量而变质为非晶硅层 108。进而，该非晶硅层 108 的表层被氧气的等离子体氧化，生成氧化硅层 109。

[0074] 此处，为了能够直观地把握各处理工序与复合生成物 111 的状态之间的对应关系，在图 3A～图 3E 中示意性地表示接触孔 107 的底面的状况。在氧化硅层 109 的表面上生成有含有碳和氟的聚合物 110。该聚合物 110，实际上如上述图 18 所示，为粒子状或分子状的聚合物，进入氧化硅层 109 内，与氧化硅 112 复杂地混合。该聚合物 110 和氧化硅层 109 组成复合生成物 111。

[0075] 另外，宏观地来看，氧化硅层 109 上叠层有聚合物 110，但为了进行示意图的说明，设氧化硅层 109 由氧化硅 112 和聚合物 110a 构成，分开使用符号。

[0076] （步骤 S12：UV 照射工序）

[0077] 接下来，相对晶片 W 照射规定时间的例如波长为 172nm 的 UV，并且通过未图示的卤素灯等加热机构对晶片 W 进行加热，使得晶片 W 达到例如 200℃。

[0078] 通过该 UV 照射，例如碳与氟的键、碳之间的键被切断，如图 4A 所示，聚合物 110 例如气化而被除去。而且，相对由于聚合物 110 被去除而从表面露出的氧化硅层 109 也照射 UV，除去氧化硅层 109 的表面的聚合物 110a。另外，通过晶片 W 的加热，能够促进该工序中的聚合物 110 和聚合物 110a 的去除。

[0079] 结果，氧化硅层 109 内的氧化硅 112 被露出，如图 3B 所示，氧化硅层 109 的表面的氧化硅 112 的比例增加。另外，氧化硅层 109 的上层的聚合物 110，如上述图 3A 所示，与氧化硅层 109 内的聚合物 110a 相比较，为较厚的膜。但是，如上所述，聚合物 110 通过在照射 UV 的同时加热晶片 W，被迅速地除去。

[0080] （步骤 S13：HF 蒸气洗净工序）

[0081] 接下来，对晶片 W 供给例如 600 秒的 HF（氟化氢）蒸气。当晶片 W 暴露在该 HF 蒸气中时，如图 4B 所示，晶片 W 的表面的氧化硅 112 溶解在 HF 蒸气中，与 HF 蒸气一起从晶片 W 被除去。结果，氧化硅层 109 内的聚合物 110a 露出，如图 3C 所示，氧化硅层 109 的表面的聚合物 110a 的比例增加。

[0082] 另外, HF 蒸气也会蚀刻氧化硅膜 101 的表面(接触孔 107 的上表面和侧壁), 但其量极其微小, 所以在此省略说明。

[0083] (步骤 S14: 加热工序)

[0084] 接下来, 晶片 W 被加热至例如 300°C。

[0085] 通过该加热, 如图 4C 所示, 分散在氧化硅层 109 内的聚合物 110a、或者氧化硅层 109 内的与氧化硅 112 结合的聚合物 110a, 其键合力较弱的部分的键被切断而游离, 从而气化。该气体例如通过聚合物 110a 和氧化硅 112 之间的间隙等向晶片 W 的表面扩散, 从晶片 W 被除去。

[0086] 结果, 聚合物 110a 仅以键合力强的部分为主残留在氧化硅层 109 内, 如图 3D 所示, 体积收缩。通过该聚合物 110a 的收缩, 聚合物 110a 和氧化硅 112 之间的间隙扩大, 上述气体变得容易向晶片 W 的表面逸出。因此, 聚合物 110a 的收缩迅速地进行, 该收缩进一步被加速。

[0087] (步骤 S15: HF 蒸气洗净工序)

[0088] 接下来, 再次对晶片 W 供给例如 600 秒的 HF 蒸气。因为通过步骤 S14 的加热工序, 聚合物 110a 和氧化硅 112 之间的间隙被扩大, 所以 HF 蒸气能够从该间隙扩散到氧化硅层 109 的内部。由此, 氧化硅层 109 内的氧化硅 112 基本上都被除去。此时, 即使氧化硅层 109 内残留有少量的聚合物 110a, 由于聚合物 110a 周围的氧化硅 112 基本上消失, 所以物理上保持聚合物 110a 的力变弱。因此, 聚合物 110a 从氧化硅层 109 脱落或游离。随之, 少量地附着在聚合物 110a 上的氧化硅 112 也脱落或游离。结果, 如图 3E 所示, 氧化硅膜 109 被除去。之后, 经过 晶片 W 的洗净等工序, 电极被埋入接触孔 107。

[0089] 根据上述第一实施方式, 相对由聚合物 110 和氧化硅层 109 构成的复合生成物 111, 首先照射 UV, 接着通过进行利用 HF 蒸气的洗净, 一定程度地除去聚合物 110 和氧化硅层 109, 之后加热晶片 W 使残存的聚合物 110a 气化收缩。然后, 在该状态下再次进行利用 HF 蒸气的洗净, 因此 HF 蒸气能够容易地浸透到氧化硅层 109 的内部, 从而如上所述除去氧化硅 112 和聚合物 110a, 结果能够容易地除去氧化硅层 109。于是, 在其后电极被埋入接触孔 107 时, 能够抑制接触电阻的增大, 实现成品率的提高。

[0090] 通过进行上述一系列的工序, 复合生成物 111 被充分除去, 但是从下述实施例可知, 也可以在这些工序后进一步进行加热工序, 接着进一步进行 HF 洗净。

[0091] 进而, 也可以反复进行多次 UV 照射工序(步骤 S12) 和 HF 蒸气洗净工序(步骤 S13)。

[0092] 此外, 也可以在 UV 照射工序之后不进行步骤 13 的 HF 蒸气洗净工序就进行加热工序。该情况下, 因为聚合物 110a 会由于加热而收缩, 所以具有能够有效地进行后续的 HF 蒸气洗净工序(步骤 S15) 的优点。

[0093] 另外, 在多次进行 UV 照射工序的情况下, 因为在第一次的 UV 照射工序中作为较厚的膜的聚合物 110 已经被除去, 所以在第二次以后的 UV 照射工序中, 也可以不进行晶片 W 的加热。

[0094] (第二实施方式)

[0095] 接下来, 对本发明的基板处理方法的第二实施方式进行说明。

[0096] 本实施方式中, 对表面具有图 2A 的结构 of 晶片 W 进行以下工序。本实施方式中的

工序的流程图表示在图 5 中,各工序中的晶片 W 的接触孔 107 的底面的截面的示意图表示在图 6 中。

[0097] (步骤 S51:氧化硅膜 101 的蚀刻工序)

[0098] 与上述步骤 S11 同样地进行蚀刻。由此,在接触孔 107 的底面上生成复合生成物 111。

[0099] (步骤 S52:UV 照射工序)

[0100] 与上述步骤 S12 同样地对晶片 W 照射 UV,并且加热晶片 W。结果,如果图 6B 所示,聚合物 110 和从氧化硅层 109 的表层露出的聚合物 110a 被除去,氧化硅层 109 的表面上氧化硅 112 的比例增加。

[0101] (步骤 S53:HF 蒸气洗净工序)

[0102] 与上述步骤 S13 同样,通过对晶片 W 供给 HF 蒸气,从氧化硅层 109 的表面露出的氧化硅 112 被除去。结果,如图 6C 所示,氧化硅层 109 的表面上聚合物 110a 的比例增加。

[0103] (步骤 S54:反复工序)

[0104] 上述步骤 S52 和步骤 S53 反复进行预先设定的反复次数。在本实施方式中,虽然不进行相当于上述步骤 S14 的加热工序,但是如图 6D 和图 6E 所示,也能够依次除去氧化硅 112 和聚合物 110a,能够容易地除去复合生成物 111,能够抑制接触电阻的增大。另外,在本实施方式中,在第二次以后的 UV 照射工序中,也可以不进行晶片 W 的加热。

[0105] (第三实施方式)

[0106] 接下来,对本发明的基板处理方法的第三实施方式进行说明。

[0107] 图 7 是表示本实施方式的工序流程的图。图 8A 表示在硅基板 120 上,从下方开始依次叠层有氧化硅膜 121、多晶硅膜 122、氧化硅膜 123 和多晶硅膜 124 的晶片 W。对该晶片 W 进行以下工序。

[0108] 在本实施方式中,以下的各步骤全部在真空气氛下进行。另外,在各步骤之间(晶片 W 的搬送中),晶片 W 也被置于真空气氛,不暴露在大气中。

[0109] (步骤 S71:多晶硅膜 124 的蚀刻工序)

[0110] 与上述步骤 S11 大致相同地,含有卤素类气体的气体例如 HBr(溴化氢)气体被等离子体化,如图 8B 所示,多晶硅膜 124 被蚀刻,形成凹部 125。通过该蚀刻,在凹部 125 的侧壁上生成溴向氧化硅内扩散后的无机类的生成物,即卤化氧化硅 126。

[0111] (步骤 S72:氧化硅膜 123 的蚀刻工序)

[0112] 接下来,与上述步骤 S71 大致同样地,含有碳和氟的气体例如 CF_4 气体被等离子体化,如图 8C 所示,氧化硅膜 123 被蚀刻。通过该蚀刻,在凹部 125 的侧壁上,在上述卤化氧化硅 126 的外侧,生成含有碳和氟的有机类的生成物,即聚合物 127。

[0113] (步骤 S73:多晶硅膜 122 的蚀刻工序)

[0114] 与上述步骤 S71 同样,如图 8D 所示,多晶硅膜 122 被蚀刻。通过该蚀刻,在凹部 125 的侧壁上,再次生成卤化氧化硅 126。

[0115] (步骤 S74:氧化硅膜 121 的蚀刻工序)

[0116] 与上述步骤 S72 同样,如图 8E 所示,氧化硅膜 121 被蚀刻。通过该蚀刻,在凹部 125 的侧壁上,再次生成聚合物 127。

[0117] 这样,在凹部 125 的侧壁上,生成卤化氧化硅 126 和聚合物 127 的叠层体,即叠层

生成物 128。

[0118] (步骤 S75 :UV 照射工序)

[0119] 接下来,对晶片 W 进行与第二实施方式的步骤 S52 的 UV 照射工序相同的处理,除去凹部 125 的表面的聚合物 127。另外,在该工序中,也可以不进行晶片 W 的加热。

[0120] (步骤 S76 :HF 蒸气洗净工序)

[0121] 接下来,与第二实施方式中的步骤 S53 同样,通过向晶片 W 供给 HF 蒸气,除去凹部 125 的表面的卤化氧化硅 126。

[0122] (步骤 S77 :反复工序)

[0123] 然后,与第二实施方式中的步骤 S54 同样,步骤 S75 和步骤 S76 反复进行预先设定的反复次数。结果,如图 8F 所示,在凹部 125 的侧壁上生成的叠层生成物 128 被除去。其中,在本实施方式中,步骤 S75 和步骤 S76 的反复次数设为 2 次。之后,经过晶片 W 的洗净等工序,电极或金属配线被埋入凹部 125。

[0124] 根据上述第三实施方式,在进行作为卤化氧化硅 126 和聚合物 127 交替多层化的复合生成物的叠层生成物 128 的除去处理时,以不使晶片 W 暴露在大气氛中的方式,晶片 W 的搬送和各处理在真空气氛中进行。因此,在卤化氧化硅 126 进一步氧化、形成稳定的物质之前,就能够进行其除去处理。另外,利用卤素的吸湿,能够防止埋入凹部 125 中的金属膜的氧化等。进而,通过反复进行 UV 照射工序和 HF 蒸气的洗净工序,能够简便、可靠地除去叠层生成物 128。在该情况下,UV 照射工序和 HF 蒸气的洗净工序的反复次数,根据作为被蚀刻部分的氧化硅膜 121(123) 和多晶硅膜 122(124) 的叠层数决定即可。在上述叠层数为 1 层的情况下,也可以不重复各工序。

[0125] 根据上述各实施方式,能够分别获得上述的效果。作为共通的优点能够列举出:为了除去复合生成物 111 和叠层生成物 128,通过不是使用有机溶剂、酸溶液等液体,而是使用 UV 和 HF 蒸气,即使在接触孔 107(125) 的开口径较小的情况下,UV 和 HF 蒸气也能够进入接触孔 107(125) 内,因此能够迅速除去复合生成物 111 和叠层生成物 128。另外,因为没有使用氧气的等离子体,所以能够抑制硅基板 100(120) 的氧化,进而,即使在包括最近作为低介电常数膜被关注的含有硅、碳、氟和氢的 SiOCH 膜的情况下,也不会产生该 SiOCH 膜被氧灰化的缺陷。

[0126] 另外,作为叠层生成物 128 的除去工序,当然也能够使用第一实施方式的方法。

[0127] (装置结构)

[0128] 接下来,对于用于实施上述本发明的基板处理方法的基板处理装置的一个例子,参照图 9 进行简单说明。

[0129] 图 9 所示的基板处理装置 11,是用于进行上述基板处理的多腔室系统,包括:载体(carrier)室 12a~12c、作为装载模块的第一搬送室 13、负载锁定室 14、15、和作为基板搬送模块的第二搬送室 16。在第二搬送室 16 上气密地连接有:作为处理模块的等离子体处理装置 51~54、作为 UV 处理模块和加热模块的 UV 照射装置 55、和作为氟化氢模块的 HF 洗净装置 56。另外,在第一搬送室 13 的侧面设置有对准室 19。负载锁定室 14、15 上设置有未图示的真空泵和泄漏阀,构成为能够切换大气氛和真空气氛。即,第一搬送室 13 和第二搬送室 16 的气氛,能够分别保持在大气氛和真空气氛。因此,负载锁定室 14、15 在各个搬送室之间搬送晶片 W 时,能够调整晶片 W 被暴露于的气氛。

[0130] 在第一搬送室 13 和第二搬送室 16 上分别设置有第一搬送机构 17 和第二搬送机构 18。第一搬送机构 17 是用于在载体室 12a ~ 12c 与负载锁定室 14、15 之间、以及第一搬送室 13 与对准室 19 之间进行晶片 W 的交接的搬送臂。第二搬送机构 18 是用于在负载锁定室 14、15 与等离子体处理装置 51 ~ 54、UV 照射装置 55 和 HF 洗净装置 56 之间进行晶片 W 的交接的搬送臂。

[0131] 作为等离子体处理装置 51 (52 ~ 54)，例如能够使用公知的平行平板型等离子体处理装置。其结构例表示在图 10 中。该等离子体处理装置 51 包括能够将内部保持在真空的处理容器 21。在处理容器 21 内，设置在该处理容器 21 的底面中央的作为下部电极的载置台 3 与设置在该处理容器 21 的上部部的作为气体喷淋头的上部电极 4 相互相对。另外，处理气体从处理气体导入管 41 通过上部电极 4 导入处理容器 21 内，通过从高频电源 31 向载置台 3 和上部电极 4 之间施加高频电压，使处理气体等离子体化。进而，构成为通过从偏压电源 32 施加高频电压，将等离子体中的离子引向晶片 W，对静电吸附在载置台 3 上的晶片 W 进行蚀刻。另外，在图 10 中，24 是排气管，23 是真空泵，25 是晶片的搬送口，G 是闸。

[0132] 这样的等离子体处理装置 51 中，当晶片 W 从搬送口 25 通过第二搬送机构 18 被搬入并载置在载置台 3 上时，通过真空泵 23，经由排气管 24 对处理容器 21 内进行真空排气。之后，利用处理气体的等离子体进行上述等离子体处理（蚀刻）。另外，处理气体中也可以混合 Ar（氩）气等作为稀释气体。

[0133] 接下来，参照图 11 对 UV 照射装置 55 进行说明。UV 照射装置 55 在能够保持真空的处理容器 62 内包括：由透明材料例如石英构成的能够吸附晶片 W 的载置台 61；设置在载置台 61 的下方的作为晶片 W 的加热机构的卤素灯 63；和设置在载置台 61 的上方的 UV 灯单元 64。该 UV 照射装置 55 因为包括加热机构，所以兼用作对晶片 W 进行加热处理（例如图 1 的步骤 S14 等）的加热装置。

[0134] 载置台 61 被支撑台 61a 支撑在处理容器 62 的底面上，构成为能够例如通过与支撑台 61a 连接的电机 60 旋转。卤素灯 63 由同心圆状地例如设置有 5 圈的环状的灯构成，与未图示的电源连接，固定在上方开口的大致圆筒形状的反射器 63a 内。另外，在处理容器 62 内设置有用测定载置台 61 上的晶片 W 的温度的未图示的测定器。构成为能够基于该测定器的测定结果对卤素灯 63 的输出进行控制。

[0135] UV 灯单元 64 与未图示的电源相连接，其内部容纳有例如多个未图示的 UV 照射管。在处理容器 62 的侧面上设置有气体供给口 66，通过该气体供给口 66 从气体供给源 67 向处理容器 62 内供给例如氮气。在处理容器 62 的底面上形成有排气口 68，构成为能够通过真空泵 69 对处理容器 62 内的气氛进行排气。另外，在处理容器 62 的侧面上形成有晶片 W 的搬送口 65，能够通过闸 G 开闭。另外，在 UV 灯单元 64 内也可以设置例如直径不同的多个环状的放射管。

[0136] 这样的 UV 照射装置 55 中，当晶片 W 从搬送口 65 被搬入并载置在载置台 61 上时，载置台 61 通过电机 60 旋转，在利用真空泵 69 对处理容器 62 内进行真空排气，并且从气体供给源 67 供给例如氮气的状态下，进行上述 UV 照射工序或加热工序。即，在 UV 照射工序中，从 UV 灯单元 64 对晶片 W 照射 UV，在加热工序中，通过卤素灯 63 加热晶片 W。

[0137] 接下来，参照图 12 对 HF 洗净装置 56 进行说明。HF 洗净装置 56 包括处理容器 72、和通过支撑台 71a 固定在处理容器 72 的底面上的载置台 71。在处理容器 72 的上面以与

载置台 71 相对的方式形成有 HF 蒸气的供给口 76。该供给口 76 通过阀 80a 与用于供给 HF 蒸气的 HF 供给源 77 连接。HF 供给源 77 包括贮存例如 HF 溶液的贮存槽 73。在该贮存槽 73 内设置有用于使 HF 溶液蒸发的加热器 74。并且,在贮存槽 73 上连接有用于供给载气的气体供给口 80,以向贮存槽 73 内供给例如氮气等载气,能够将通过上述加热器 74 被蒸发的 HF 蒸气供给到处理容器 72 内的方式构成。在处理容器 72 的底面上形成有排气口 78,构成能够通过真空泵 79 对处理容器 72 内的气氛进行排气。另外,在处理容器 72 的侧面上形成有晶片 W 的搬送口 75,能够通过闸 G 开闭。

[0138] 在该 HF 洗净装置 56 中,当晶片 W 从搬送口 75 被搬入并载置在载置台 71 上时,通过真空泵 79 对处理容器 72 内进行真空排气。接着,贮存槽 73 内的 HF 溶液通过加热器 74 的加热成为 HF 蒸气,随着作为载气的氮气的供给,从 HF 供给源 77 供给到处理容器 72 内,并持续规定的时间。由此,进行上述 HF 蒸气洗净工序。

[0139] 如图 9 所示,在以上的基板处理装置 11 中设置有例如由计算机构成的控制部 2A。该控制部 2A 包括由程序、存储器、CPU 组成的数据处理部等,在上述程序中以从控制部 2A 向基板处理装置 11 的各部发送控制信号,进行上述各步骤的方式编组有命令(各步骤)。另外,例如在存储器中设有写入处理压力、处理温度、处理时间、气体流量或电力值等处理参数的值的区域,CPU 在执行程序的各命令时,读出这些处理参数,将与该参数值对应的控制信号发送至基板处理装置 11 的各部位。例如,该程序(也包括与处理参数的输入操作、显示相关的程序)被存储在作为计算机存储介质的例如软盘、光盘、硬盘、MO(光磁盘)等存储部 2B 中,并安装在控制部 2A 上。

[0140] (晶片 W 的流程)

[0141] 接下来,对该基板处理装置 11 中进行上述各处理(步骤)时的晶片 W 的流程(移动)进行说明。首先,作为晶片 W 的搬送容器的载体通过闸门 GT 从大气侧被搬入载体室 12a ~ 12c 中的任一个。接着,晶片 W 通过第一搬送机构 17 从载体被搬入(装载)到第一搬送室 13 内。接着,晶片 W 被搬送到对准室 19 中,在进行晶片 W 的方向、偏心的调整之后,被搬送到负载锁定室 14(或 15)中。在负载锁定室 14 内的压力已被调整之后,晶片 W 通过第二搬送机构 18 从负载锁定室 14 经由第二搬送室 16 搬送到等离子体处理装置 51 中。在等离子体处理装置 51 中进行上述等离子体处理。之后,晶片 W 通过第二搬送机构 18 从等离子体处理装置 51 中被取出,与上述各实施方式中的各步骤相对应地搬送到 UV 照射装置 55、HF 洗净装置 56 中,进行上述各工序。之后,晶片 W 通过与搬入的通路相反的通路,返回载体(卸载)。

[0142] 在等离子体处理之后,在真空气氛中搬送晶片 W,对处理容器 62 内和处理容器 72 内也进行真空排气,并进行上述 UV 照射工序和 HF 蒸气洗净工序。但是,在上述第一实施方式和第二实施方式中,在等离子体处理后,晶片 W 也可以暴露在大气气氛中。关于这样的装置的结构例,参照图 13 进行说明。

[0143] 图 13 表示作为能够用于上述第一实施方式和第二实施方式的装置的一个例子的基板处理装置 300。该基板处理装置 300 中,上述 HF 洗净装置 56 与第一搬送室 13 连接,第二搬送室 16 例如与另一个等离子体处理装置 57 连接。除此以外,与图 9 所示的基板处理装置 11 是相同的结构。另外,在基板处理装置 300 中,对与基板处理装置 11 相同的构成部位附加相同的附图编号进行表示。

[0144] HF 洗净装置 56 通过闸 G 与第一搬送室 13 连接。并且,在该 HF 洗净装置 56 上,设置有未图示的泄漏阀。构成为能够通过该泄漏阀和上述真空泵 79 使处理容器 72 内在大气气氛和真空气氛之间切换。

[0145] 对该基板处理装置 300 的作用进行简单说明。除 HF 蒸气洗净工序以外,都与上述第一实施方式和第二实施方式中的各步骤相同,在 HF 蒸气洗净工序中,如下所示对晶片 W 进行处理。

[0146] (HF 蒸气洗净工序)

[0147] 晶片 W 经由与上述搬送到基板处理装置 11 内时的通路相反的通路,从基板处理装置 300 内的第二搬送室 16 返回到为大气气氛的第一搬送室 13。接着,晶片 W 通过第一搬送机构 17 被载置在 HF 洗净装置 56 内的载置台 71 上。然后,调整真空泵 79 的输出和氮气的流量,使得处理容器 72 内的压力成为大气气氛,同时进行与上述 HF 蒸气洗净工序相同的处理。在供给规定的时间的 HF 蒸气之后,关闭阀 80a,停止 HF 蒸气的供给,通过真空泵 79 对处理容器 72 内的气体进行排气。然后,通过未图示的泄漏阀使处理容器 72 内恢复大气气氛之后,通过第一搬送单元 17 取出晶片 W,继续进行下一个工序。

[0148] 在上述基板处理装置 300 中, HF 蒸气洗净工序在大气气氛中进行,但也可以使 UV 照射装置 55 与第一搬送室 13 连接,使 UV 照射工序在大气气氛中进行。进而,还可以使这两个工序都在大气气氛下进行。

[0149] 在上述基板处理装置 11 和基板处理装置 300 中,在 UV 照射装置 55 内设置有作为加热机构的卤素灯 63,在进行 UV 照射工序的 UV 照射装置 55 内进行加热工序。因此,不需要另外设置进行各处理的装置,能够将基板处理装置 11、300 的设置面积抑制得较小。但是,也可以分别设置各个的装置。

[0150] 另外,在上述结构中各设置了 1 台 UV 照射装置 55 和 HF 洗净装置 56,但是也可以各设置有 2 台。进而,也可以采用虽然分别设置有 UV 照射装置 55 和 HF 洗净装置 56,但是在相同装置内进行两个处理的结构。此时,装置内的各部件优选由不会由于 UV 和 HF 蒸气引起劣化和腐蚀的材料构成。

[0151] 另外,在等离子体处理装置 51 的处理容器 21 内的部件等上,与晶片 W 的表面同样地,会由于蚀刻而附着氧化硅 112(或者卤化氧化硅 126)和聚合物 110(或聚合物 127)。在该情况下,可以卸下这些部件,将其搬入上述 UV 照射装置 55 和 HF 洗净装置 56,并进行与上述各实施方式中的各步骤相同的工序,进行洗净。在该情况下,在进行 HF 蒸气洗净时,优选适当变更处理时间、处理次数,使得仅除去各部件上附着的附着物,而不腐蚀各部件。

[0152] 本发明的基板处理装置并不限于组装在上述多腔室系统中的方式。例如,也可以与等离子体处理装置 51 分离,构成为在真空气氛下进行处理的独立(stand-alone)型装置。在图 14 中表示作为其一个例子的基板处理装置 400。此处,91 是载体台,92 是构成装置本体的箱体,该箱体 92 内设置有兼用作加热模块的 UV 处理模块 93 和 HF 处理模块 94,而且设置有搬送臂 95。在本例中,被搬入载体台 91 的 FOUP(密闭型载体)96 内的晶片 W,通过搬送臂 95 被取出,基于控制部 97 的控制信号,相对各模块 93、94 依次被搬送并进行各处理,以执行上述步骤。处理之后,晶片 W 返回 FOUP96。另外,该基板处理装置 400 内的气氛可以与上述第一实施方式和第二实施方式相对应,为大气气氛。

[0153] (实验例 1)

[0154] 以下说明对本发明进行的实验。在实验中,使用实验用的基板处理装置,并且使用在硅基板 100 上形成有氧化硅膜 101 的实验用的晶片 W。对该晶片 W 进行与上述第一实施方式的步骤 S11 相对应的氧化硅膜 101 的蚀刻工序,形成接触孔 107。接着,对该晶片 W 进行下表所示的处理。此处,在最初的 UV 照射工序中,照射 360 秒的 UV,并且将晶片 W 加热至 200℃。另一方面,在其后的 UV 照射工序中,照射 300 秒的 UV。另外,在 HF 蒸气洗净工序中,供给 1 小时的 HF 蒸气,在加热工序中,在空气中进行 1 小时的 300℃的热处理。

[0155] 进行各处理后,使用接触角计测定氧化硅层 109 的表面的水的接触角。因为氧化硅 112 呈亲水性,而含有碳和氟的聚合物 110a 呈疏水性,所以认为通过测定水的接触角,能够评价氧化硅层 109 的表面上两者的比例。另外,因为氧化硅层 109 的下层的非晶硅层 108 呈疏水性,所以认为在氧化硅层 109 已被除去时,水的接触角显示最大值。即,在混合有疏水性物质(聚合物 110a)和亲水性物质(氧化硅 112)的氧化硅层 109 上,认为水的接触角显示两者各自显示的值的中间值,但是如果氧化硅层 109 被除去,则是呈疏水性的物质(非晶硅层 108)的单层,因此水的接触角最大。表 1 中表示了该实验中进行的各处理和此时的水的接触角的计测结果。

[0156] [表 1]

[0157] 水的接触角的推移

单位:度

[0158]

处理 顺序	1	2	3	4	5	6
实施例 1-1	UV 照射 21	HF 洗净 53	加热 21	HF 洗净 70		
实施例 1-2	UV 照射 21	HF 洗净 53	UV 照射 6	HF 洗净 56	加热 35	HF 洗净 65
实施例 1-3	UV 照射 21	HF 洗净 53	UV 照射 6	HF 洗净 56	UV 照射 —	HF 洗净 62
实施例 1-4	UV 照射 21	加热 3	HF 洗净 52			
比较例 1-1	UV 照射 21	HF 洗净 53	加热 21			
比较例 1-2	UV 照射 21	HF 洗净 53	UV 照射 6			

[0159] 如表 1 所示,通过 UV 照射工序和 HF 蒸气洗净工序,氧化硅层 109 的表面的水的接触角发生很大变化。认为这是表示了,如上所述,如果通过 UV 照射而除去晶片 W 的表面的聚合物 110a,则氧化硅 112 的比例增大,呈亲水性(水的接触角变小),另一方面,如果通过 HF 蒸气洗净而除去氧化硅 112,则聚合物 110a 的比例增大,呈疏水性(水的接触角变大)。另

外,每次进行 HF 蒸气洗净工序,水的接触角都会变大,从而可知氧化硅层 109 被逐渐除去。而且,在实施例 1-1 中,第 4 次进行的 HF 蒸气洗净工序中,水的接触角变大到 70 度。认为这是氧化硅层 109 基本被除去的状态。

[0160] 在实施例 1-2、实施例 1-3 和比较例中,如表 1 所示,水的接触角表现小于实施例 1-1 的结果的值。认为这是因为通过之后进一步多次反复进行 UV 照射工序和 HF 蒸气洗净工序,能够进一步除去氧化硅层 109(水的接触角变大到 70 度左右)。另外,将实施例 1-1 中已进行处理的晶片 W 放置在大气中,则在 2 天后和 13 天后,水的接触角减小至 50 度和 46 度。这认为是由于大气中的水分的影响。

[0161] (实验例 2)

[0162] 相对与实验例 1 为相同结构的晶片 W,进行氧化硅膜 101 的蚀刻。此时的接触孔 107 的底面的 TEM 照片($\times 100$ 万倍)的概要图简单地表示在图 15A 中。可以确认氧化硅层 109 的上层的聚合物 110 作为聚合物 110a 进入氧化硅层 109 中,生成由聚合物 110 和氧化硅层 109 构成的复合生成物 111。

[0163] 接下来,对该晶片 W 进行表 2 所示的各处理。

[0164] [表 2]

[0165]

处理顺序	1	2	3	4	5
实施例 2	工序	UV 照射	HF 洗净	加热	HF 洗净
	处理内容	360 秒 200℃	2h	300℃, 1h	2h
比较例 2	工序	UV 照射	HF 洗净	UV 照射	
	处理内容	360 秒 200℃	2h	300 秒	

[0166] 在图 15B 和图 15C 中简单表示进行以上处理之后的实施例 2 和比较例 2 的晶片 W 的接触孔 107 的底面的 TEM 照片的概略图。通过实施例 2 中的一系列处理,复合生成物 111 基本被除去,在晶片 W 上仅能够确认到极少量的氧化硅层 109。因此,关于进行与实施例 2 大致相同程度的处理的实施例 1-1,认为氧化硅层 109 基本被除去。另一方面,在比较例 2 中,确认氧化硅层 109 的厚度残留有初始的一半左右。

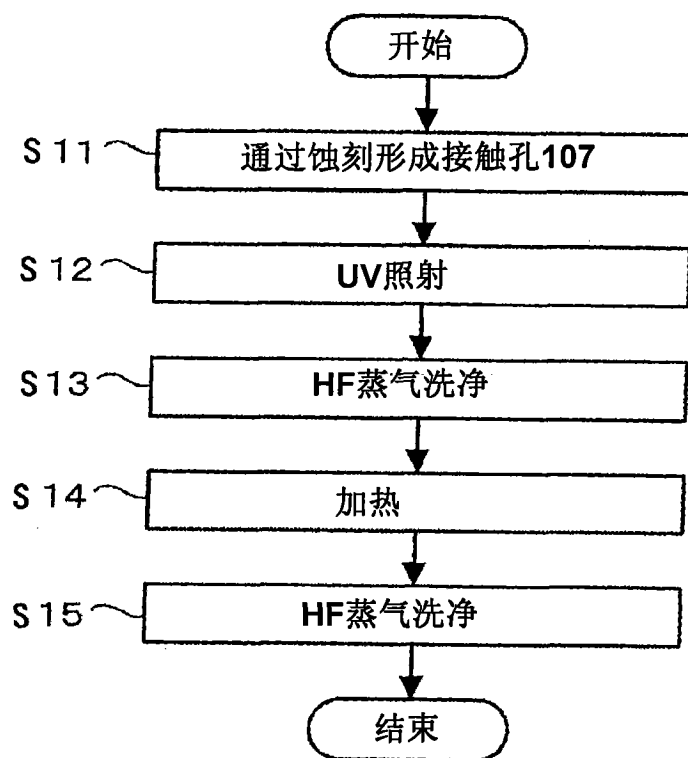


图 1

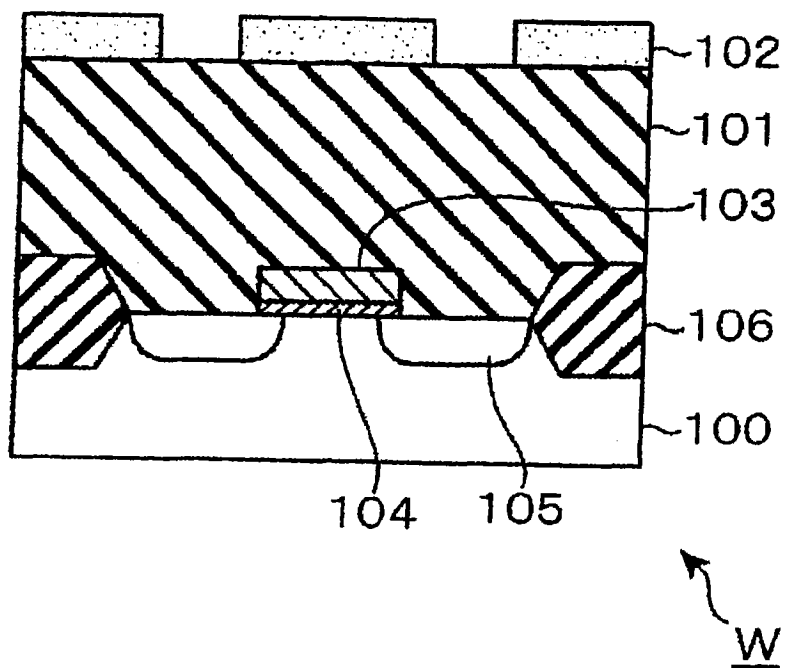


图 2A

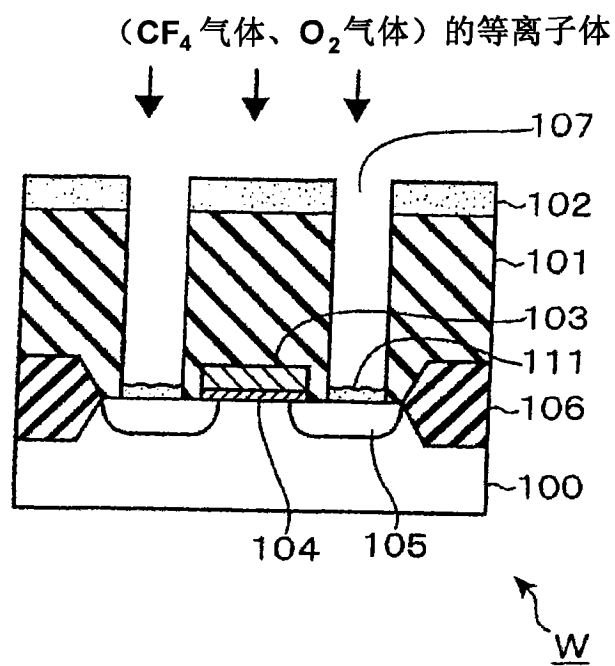


图 2B

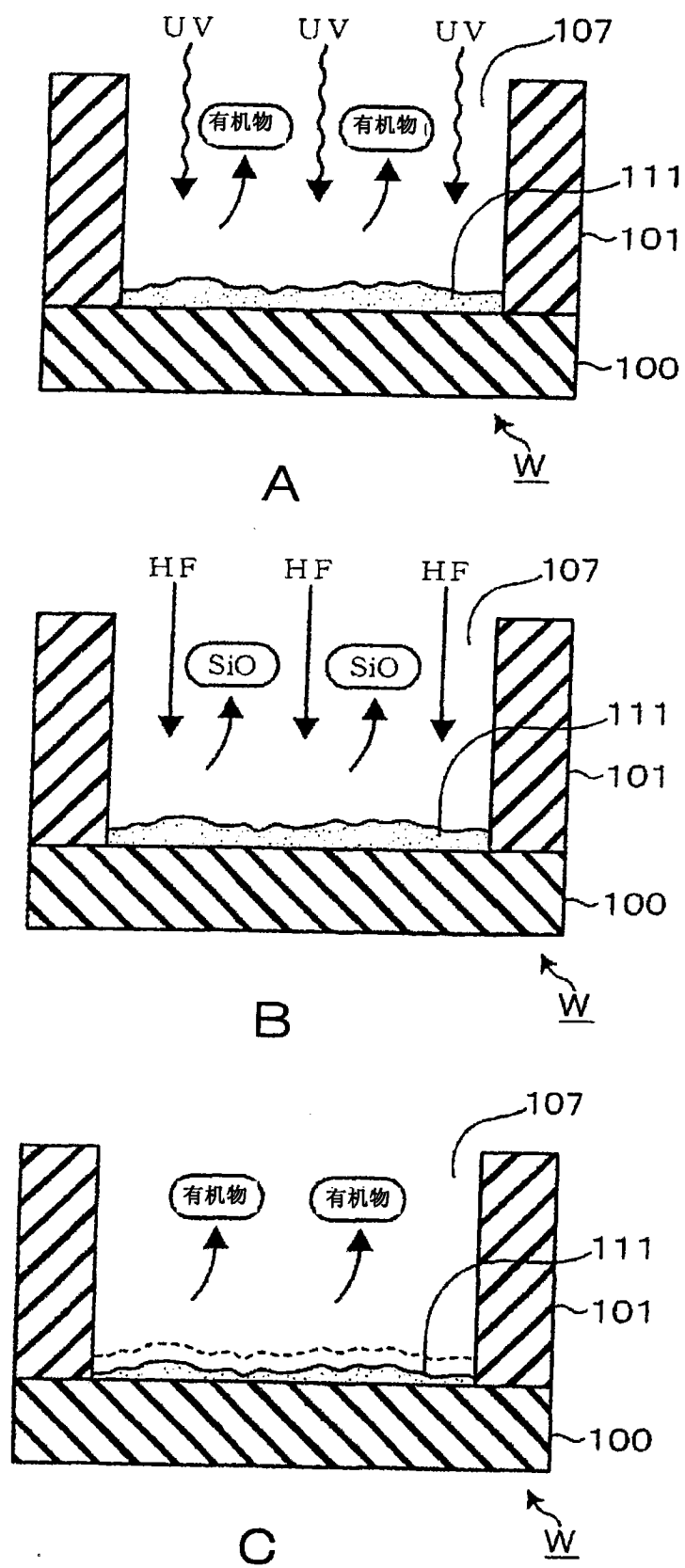


图 4

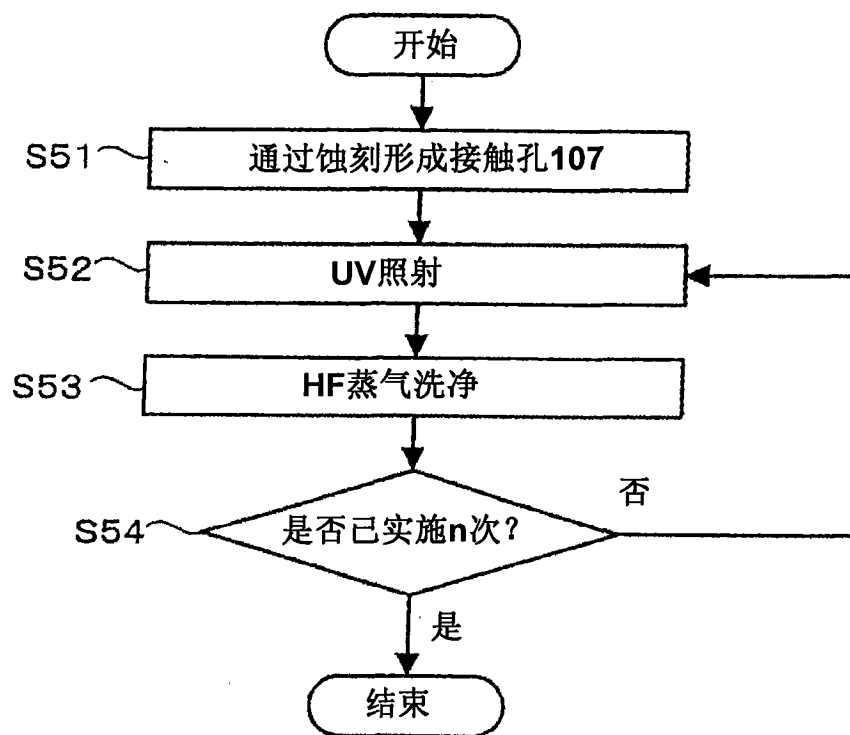


图 5

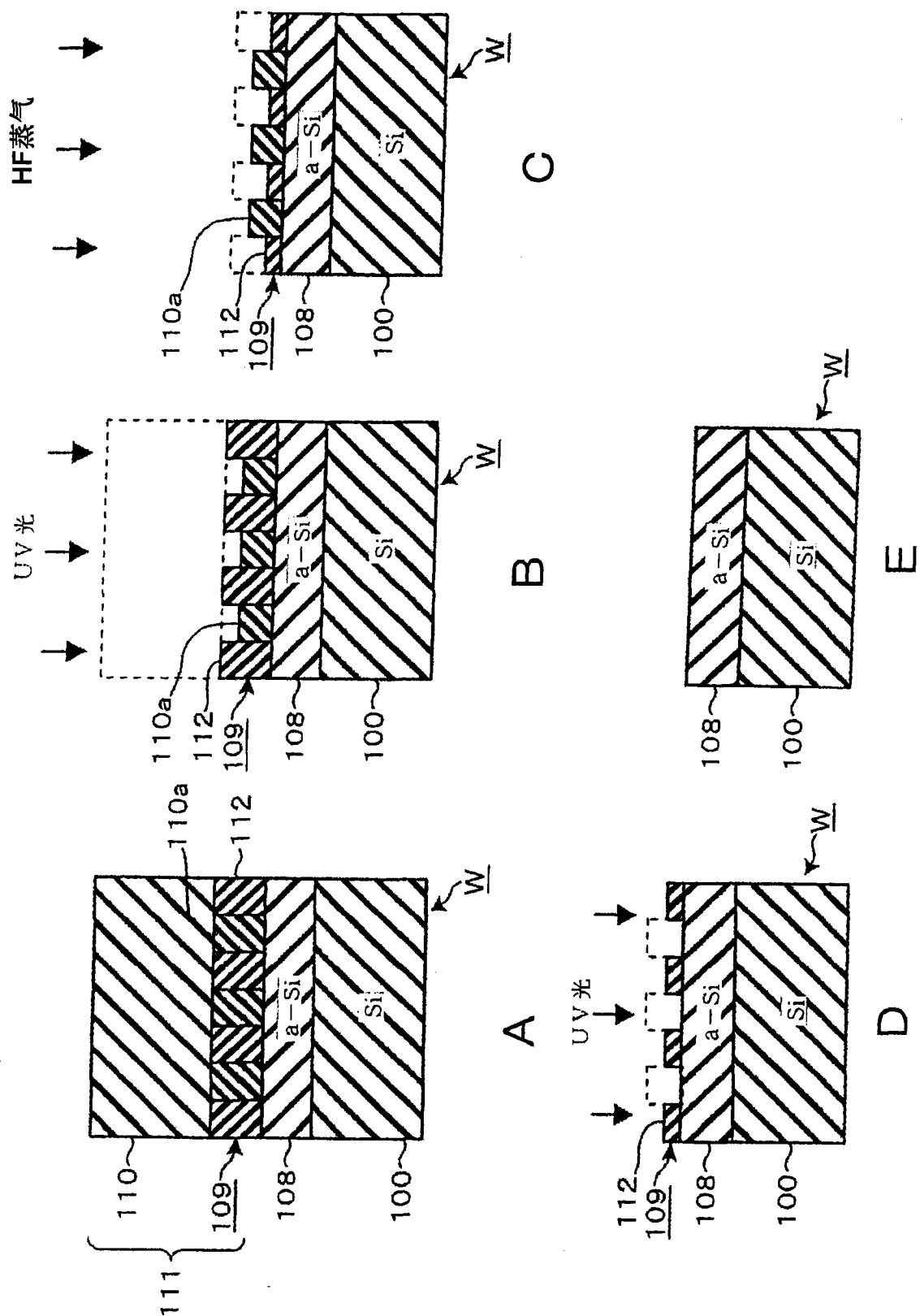


图 6

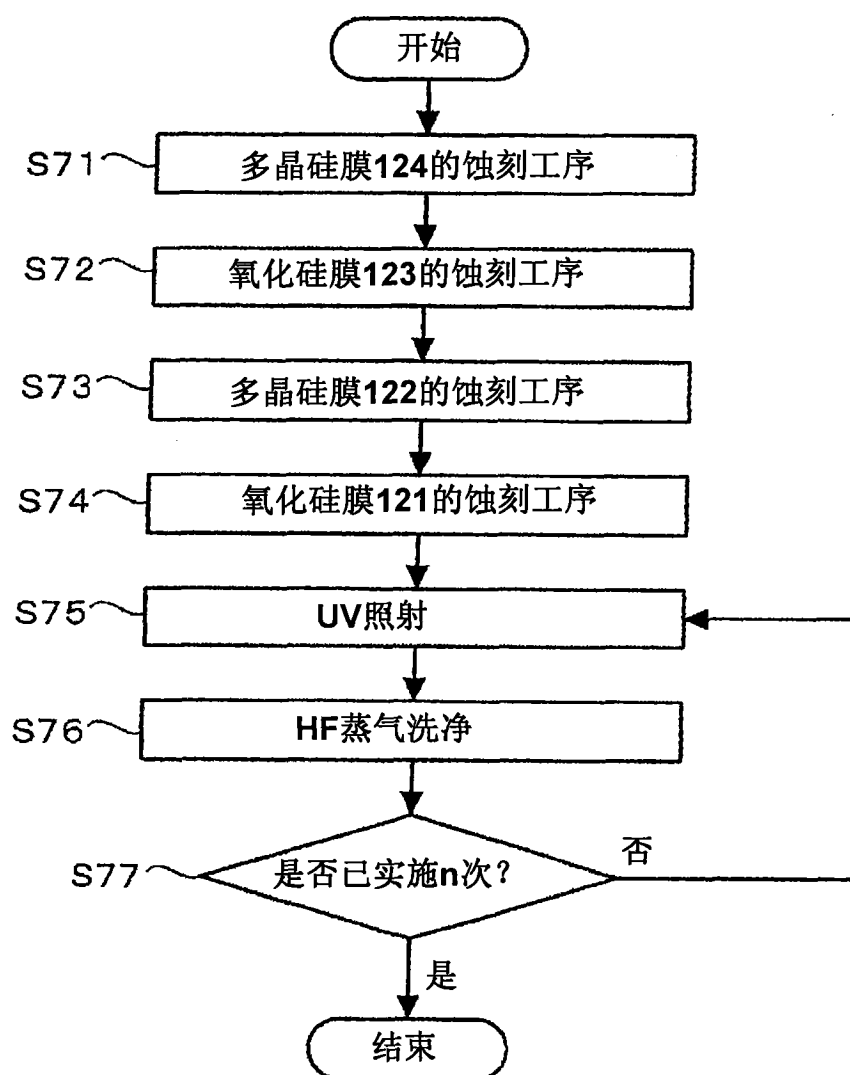


图 7

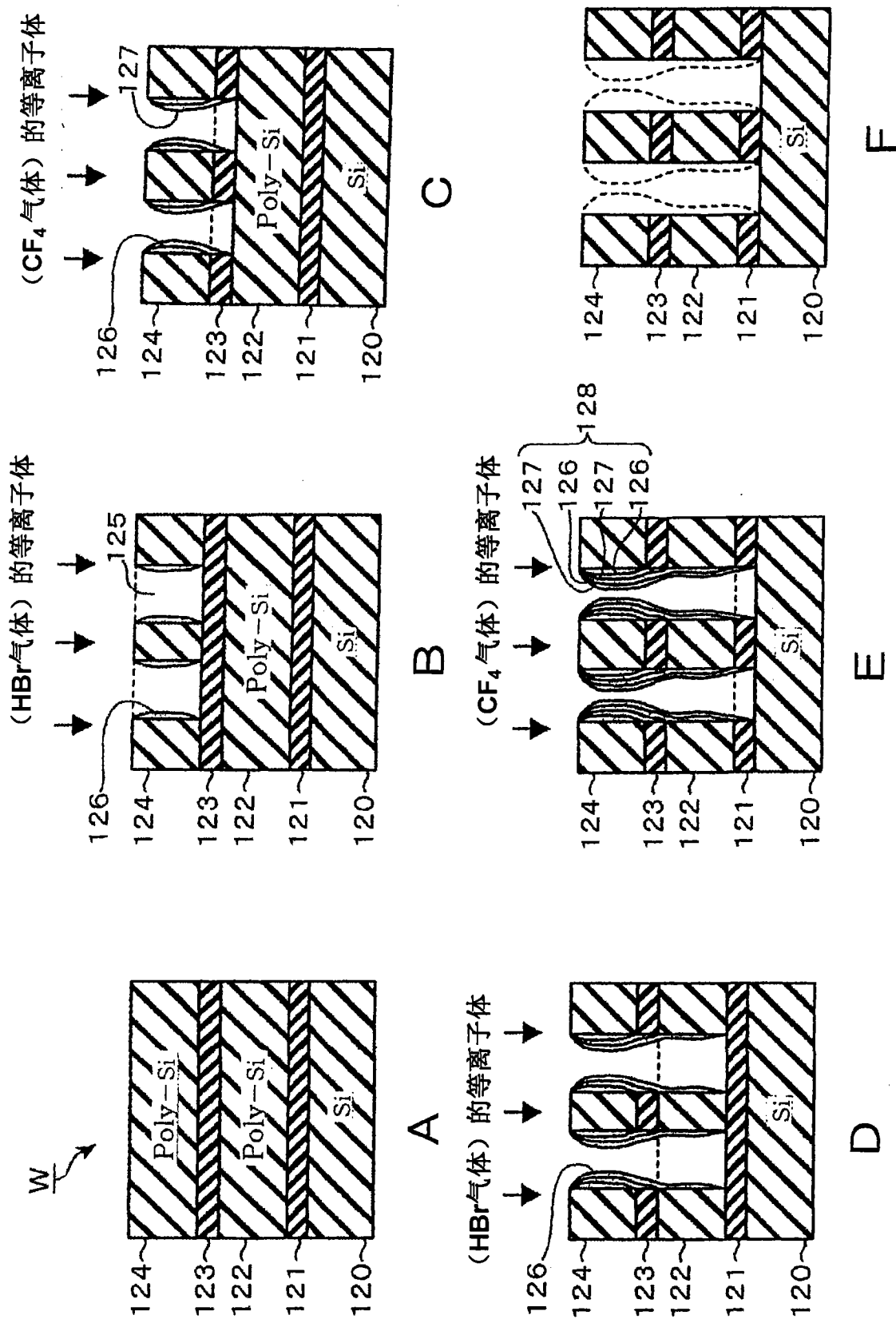


图 8

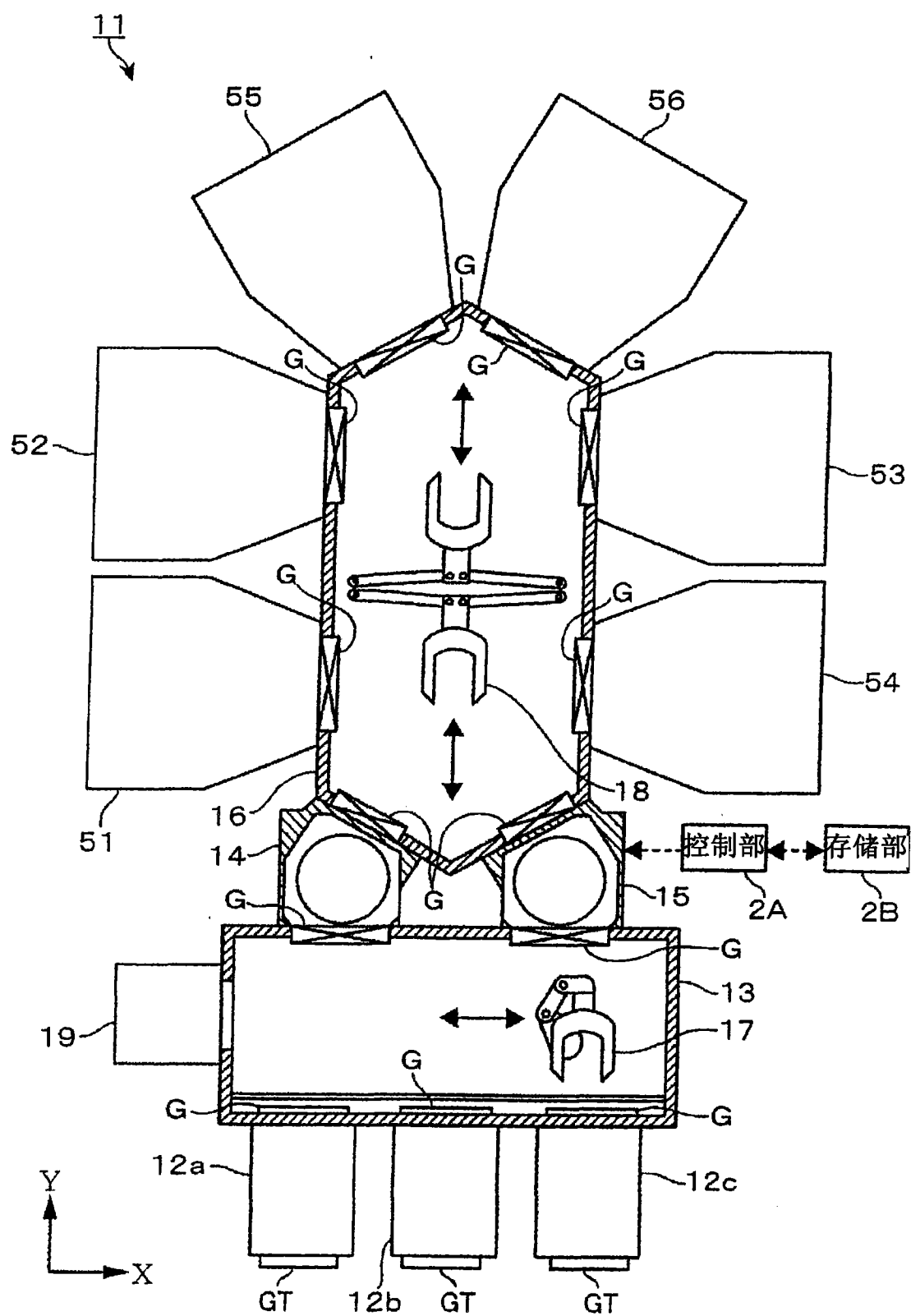


图 9

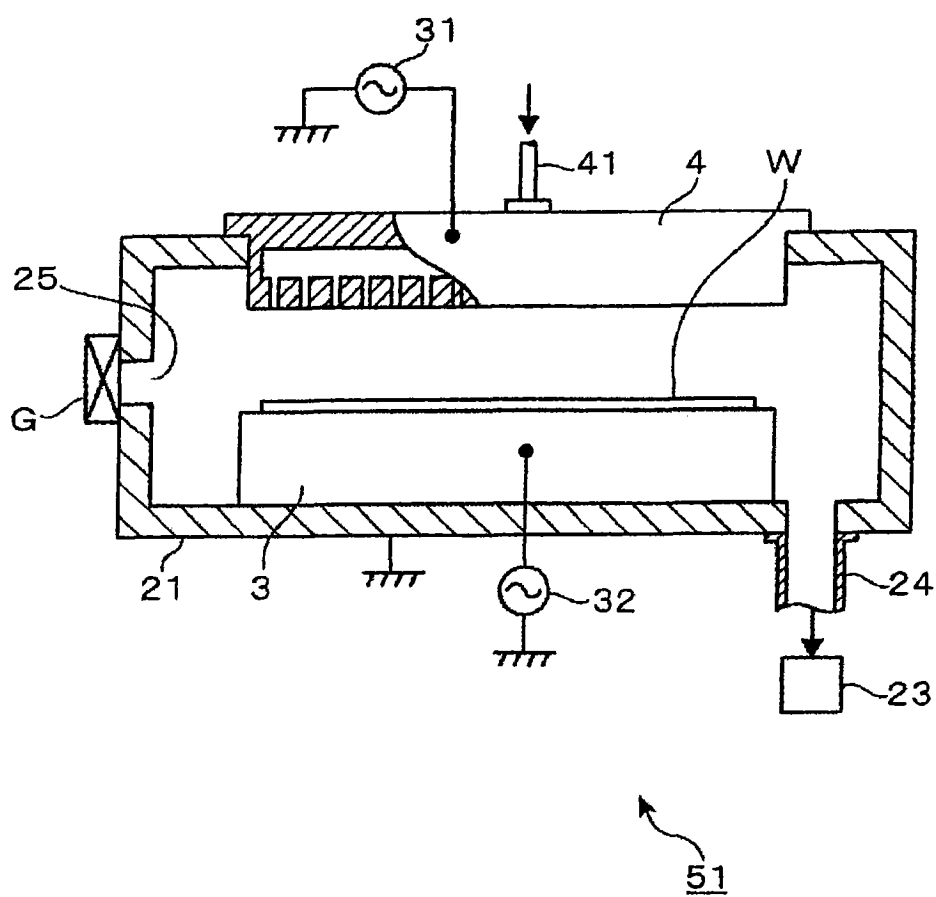


图 10

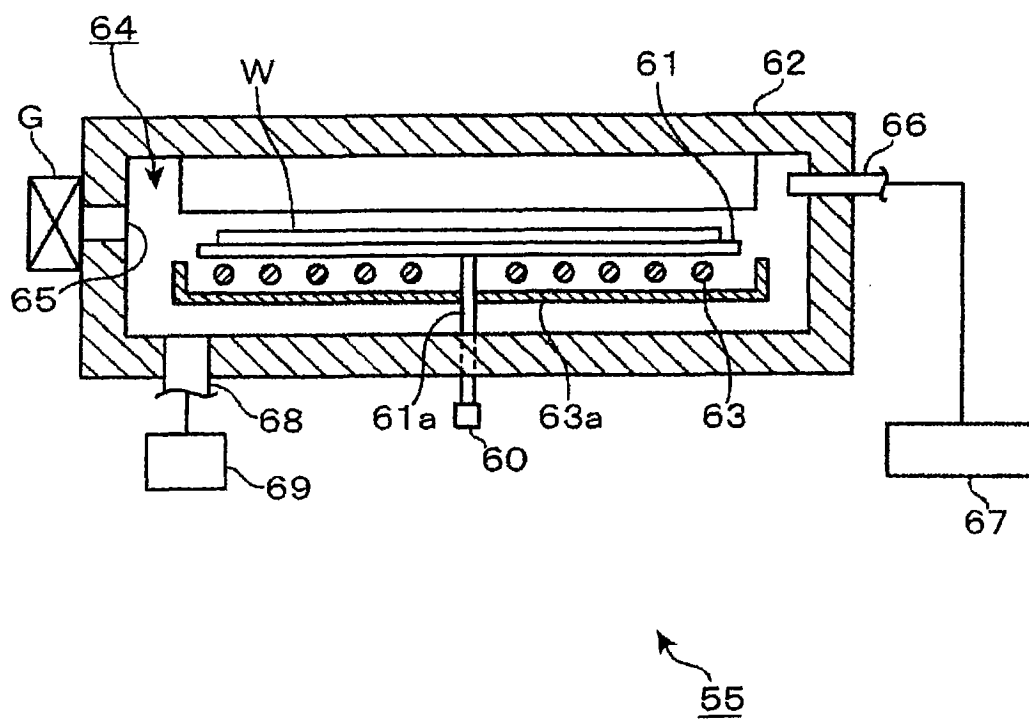


图 11

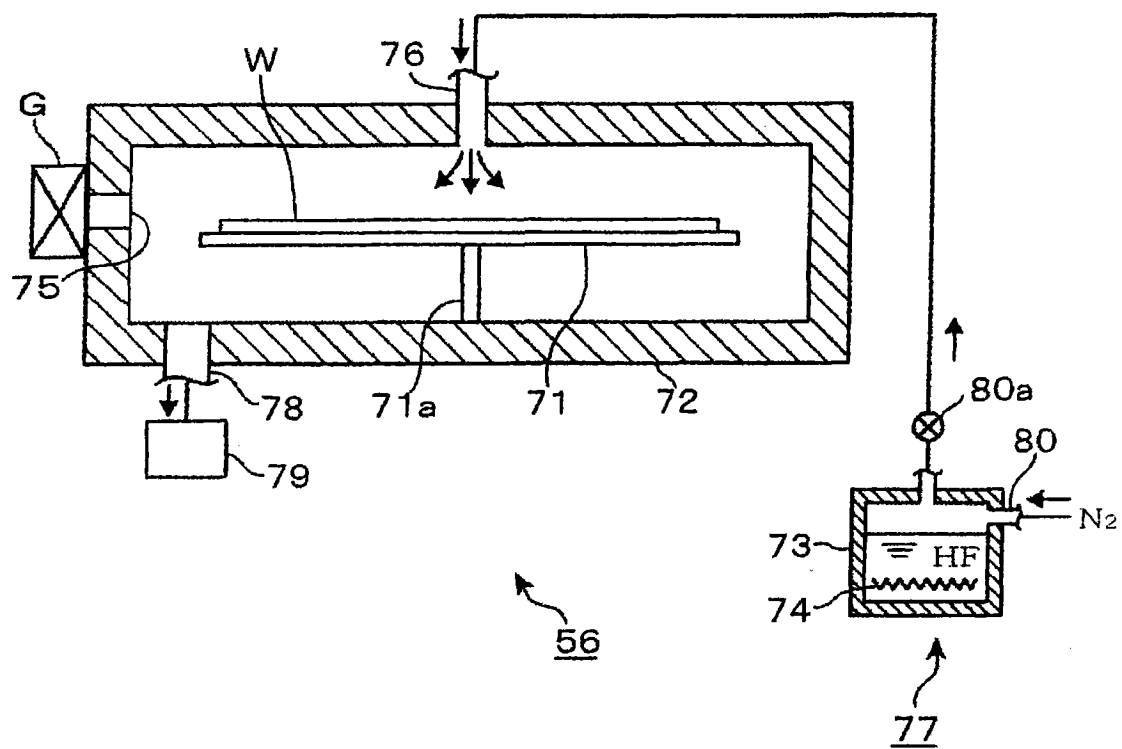


图 12

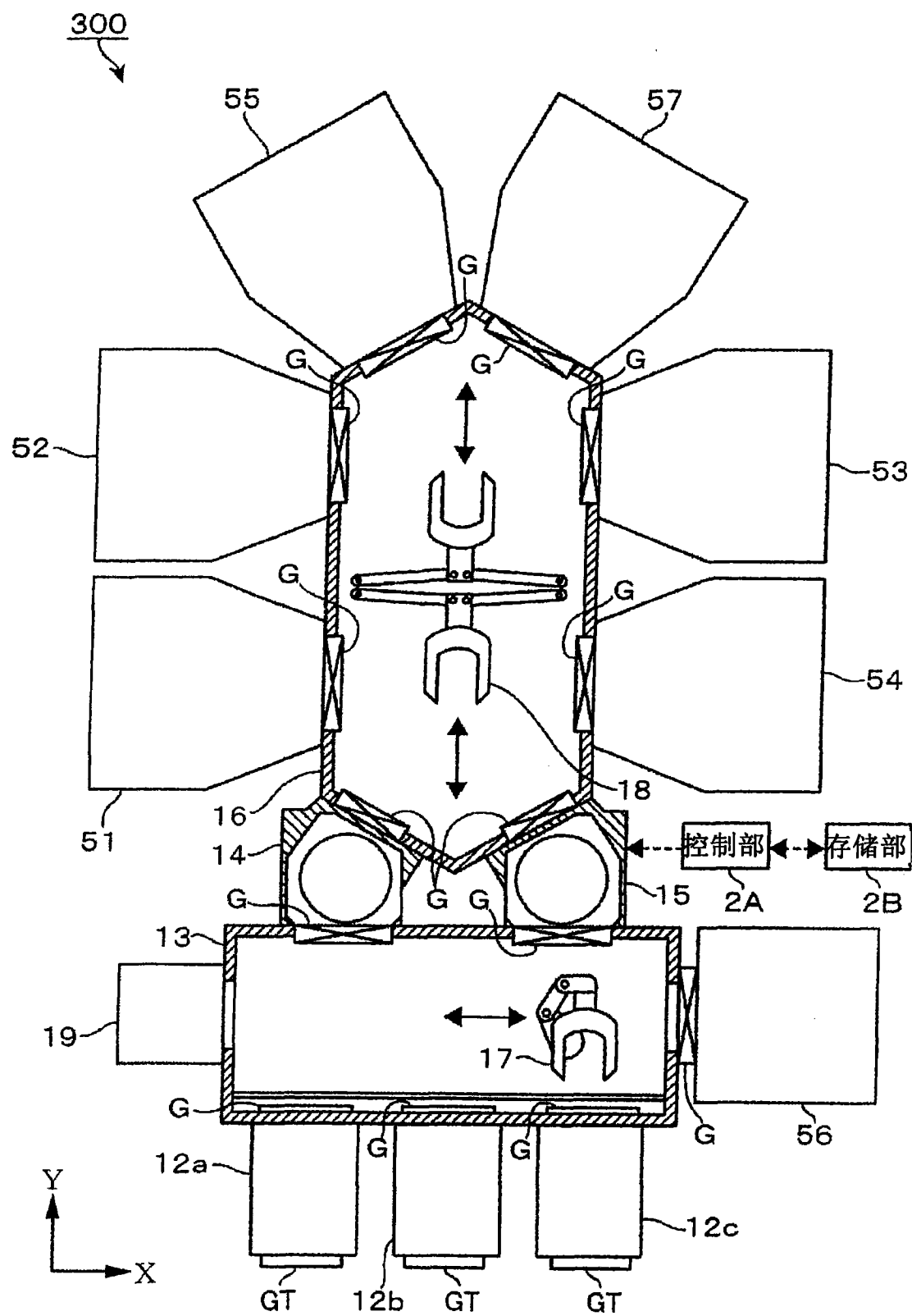


图 13

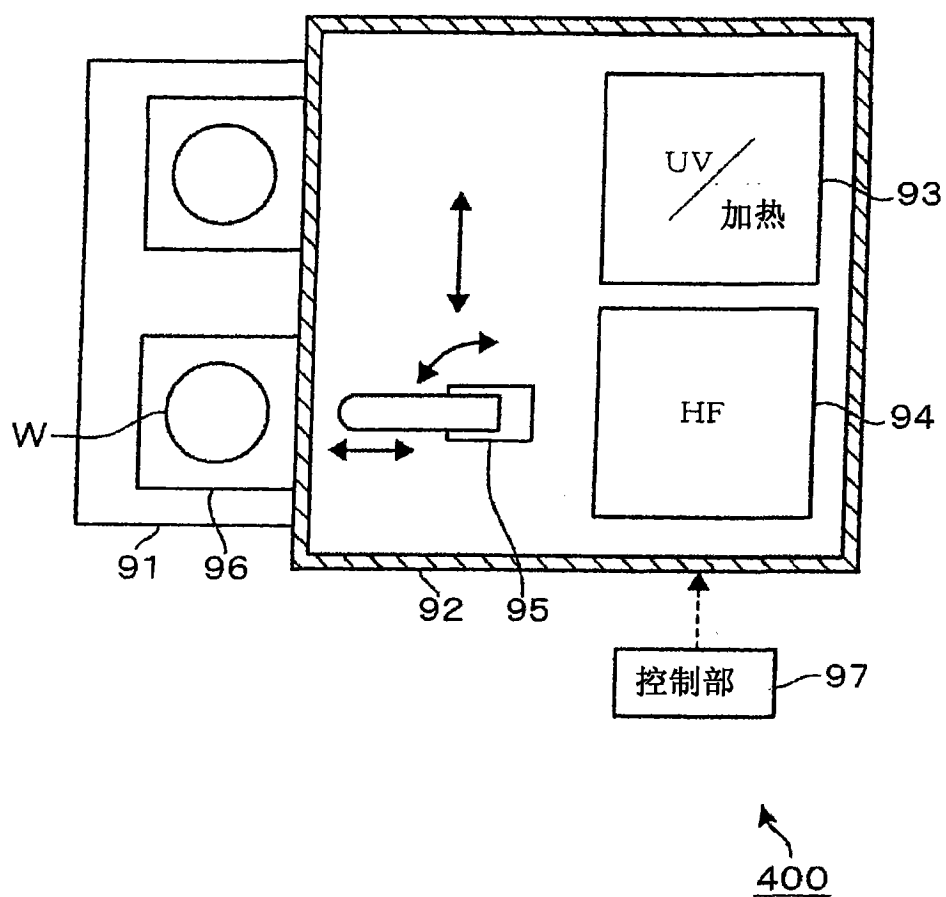
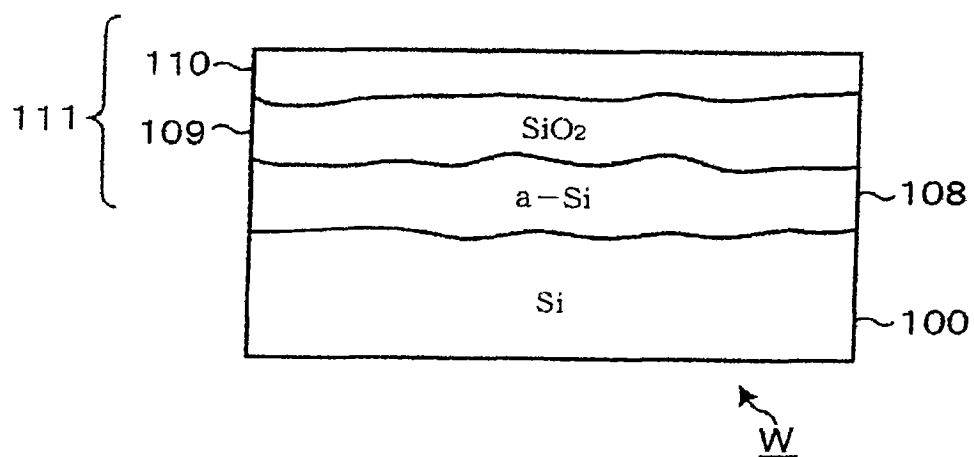
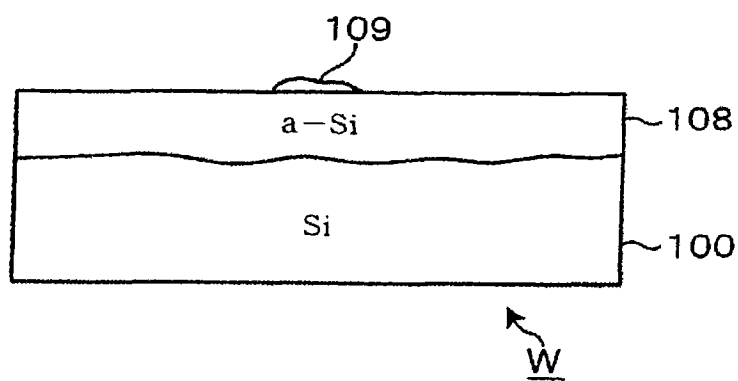


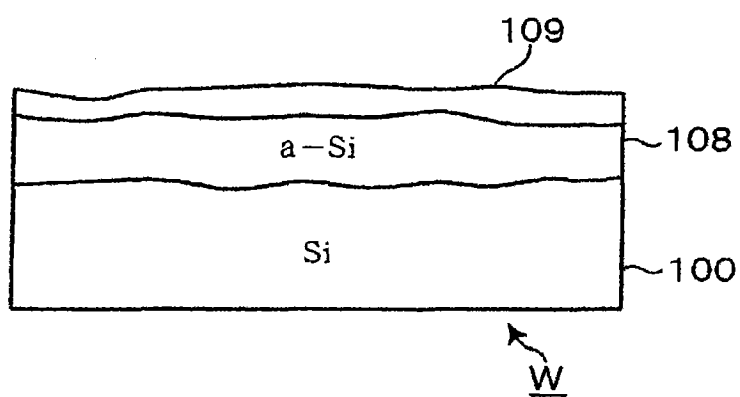
图 14



A



B



C

图 15

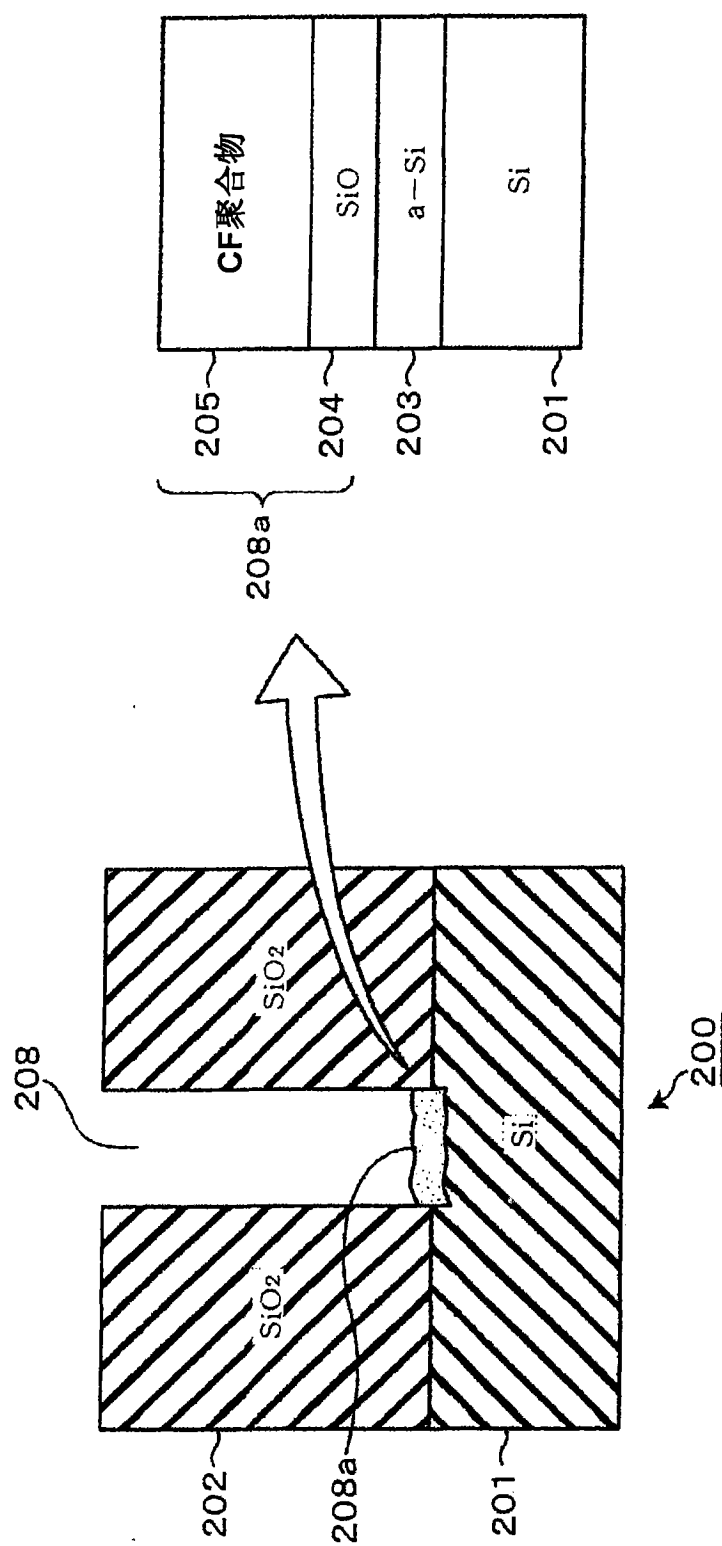


图 16

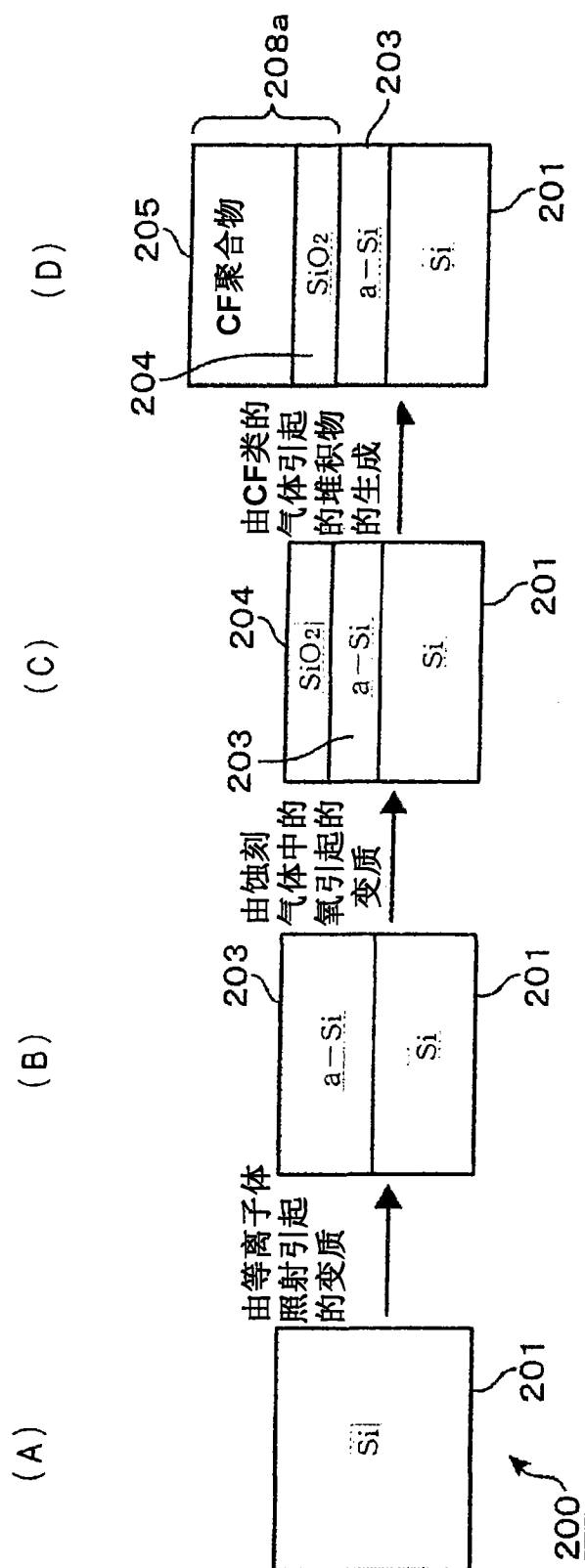
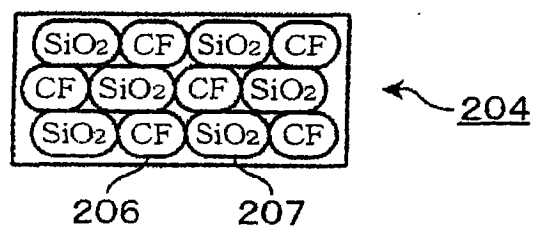
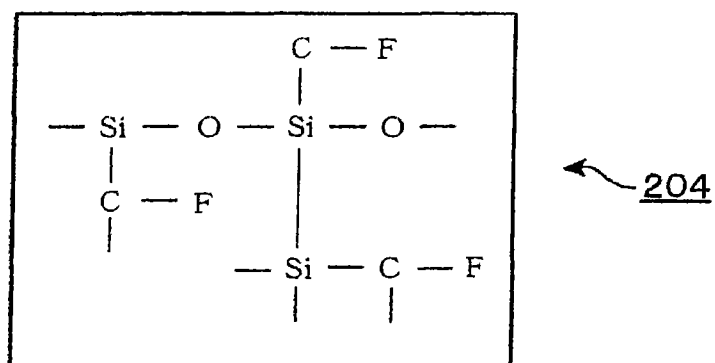


图 17



A



B

图 18

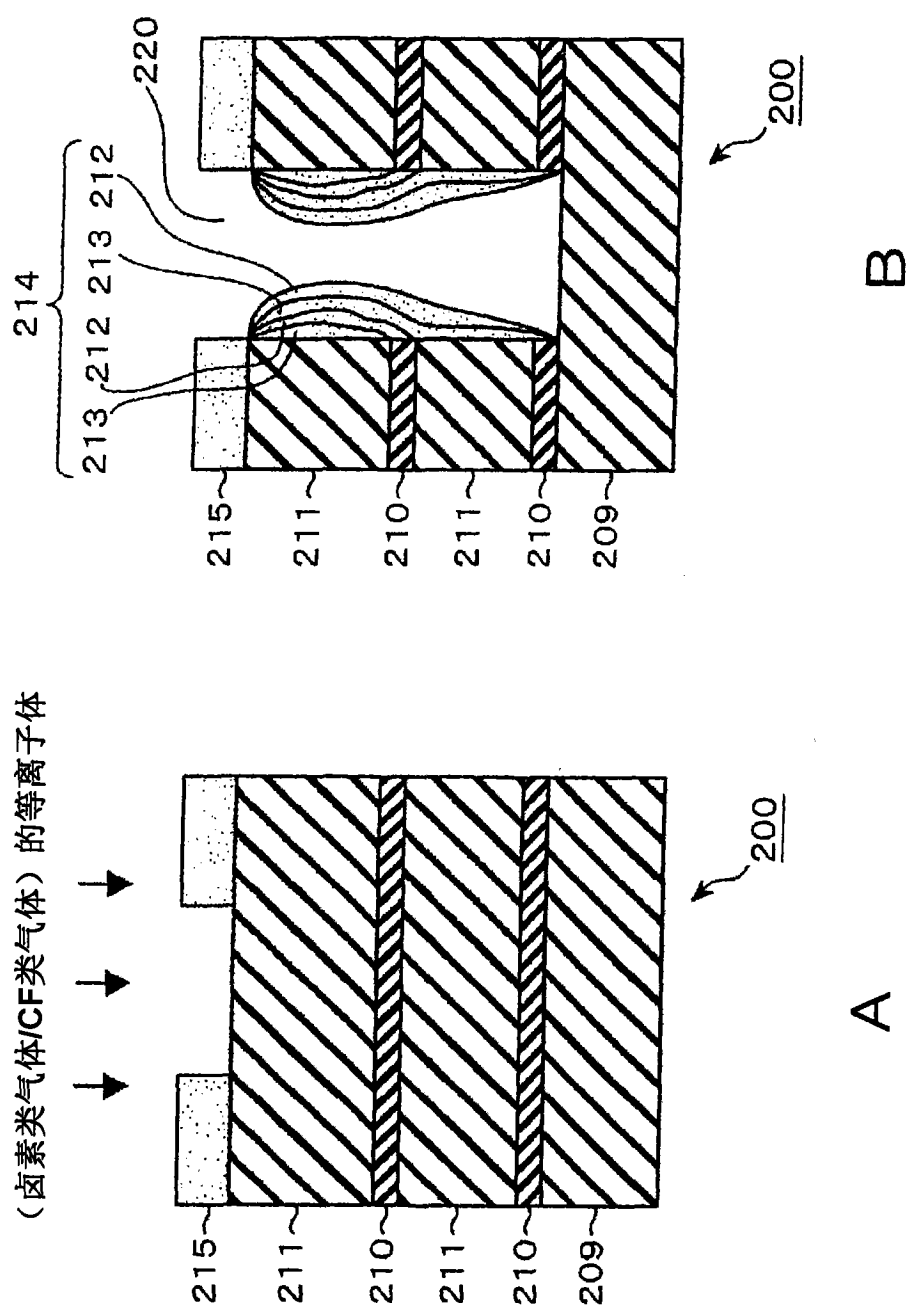


图 19