

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6742720号
(P6742720)

(45) 発行日 令和2年8月19日 (2020.8.19)

(24) 登録日 令和2年7月31日 (2020.7.31)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/3065 (2006.01)

H O 1 L 21/302 1 O 5 A

請求項の数 15 外国語出願 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2015-250922 (P2015-250922)	(73) 特許権者	592010081
(22) 出願日	平成27年12月24日 (2015.12.24)		ラム リサーチ コーポレーション
(65) 公開番号	特開2016-129227 (P2016-129227A)		LAM RESEARCH CORPOR
(43) 公開日	平成28年7月14日 (2016.7.14)		ATION
審査請求日	平成30年12月21日 (2018.12.21)		アメリカ合衆国、カリフォルニア 945
(31) 優先権主張番号	14/589,610		38, フレモント, クッシング パークウ
(32) 優先日	平成27年1月5日 (2015.1.5)		エイ 4650
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	110000028
			特許業務法人明成国際特許事務所
		(72) 発明者	トルステン・リル
			アメリカ合衆国 カリフォルニア州950
			51 サンタ・クララ, ミューア・アベニ
			ュー, 88

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物層のエッチング方法及びエッチング装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上の酸化物の層を制御可能にエッチングする方法であって、

(a) 前記基板上の前記酸化物の表面を改質するために、処理チャンバに収納されている前記基板を活性水素含有種と接触させることであって、前記活性水素含有種は、1つ以上のOH基を含む化合物であり、前記酸化物は、酸化シリコン、酸化ゲルマニウム、およびこれらの組み合わせからなる群より選択された酸化物であることと、

(b) 前記酸化物の前記表面が改質された後に、非表面結合活性水素種を前記処理チャンバから除去することと、

(c) (b) の後に、前記酸化物の前記改質された表面と反応する無水HFを前記処理チャンバに流すことであって、前記反応は水を生成することと、

(d) (c) で生成された前記水を、前記基板の前記表面から除去することであって、前記活性水素含有種は、(d) において水が前記酸化物の表面から脱離する条件下で前記酸化物の前記表面に吸着するまたは吸着を継続することができるアルコールであることと、

を含み、

(a) - (d) は、前記アルコールが前記酸化物の表面から脱離しないようにする温度および圧力で実施される、方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、

10

20

(c) および (d) は同時であり、水が前記反応で生成されながら前記基板の表面に吸着しない温度および圧力で実施される、方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の方法であって、

前記活性水素含有種は、ブタノール、ブトキシエタノール、ブタンジオール、エチレングリコール、メチレングリコール、プロピレングリコール、アミルアルコール、およびこれらの組み合わせからなる群より選択される、方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の方法であって、

前記活性水素含有種はブタノールである、方法。

10

【請求項 5】

請求項 4 に記載の方法であって、

(c) および (d) は同時に実施され、水は前記反応で生成されながら除去される、方法。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の方法であって、

前記活性水素含有種は、ブタノール、ブトキシエタノール、エチレングリコール、メチレングリコール、プロピレングリコール、アミルアルコール、およびこれらの組み合わせからなる群より選択され、

前記動作 (a) - (d) は同じ温度で実施され、

水は前記反応で生成されながら前記酸化物の表面から除去される、方法。

20

【請求項 7】

請求項 1 に記載の方法であって、

前記動作 (a) - (d) は同じ温度で実施され、

水は前記反応で生成されながら前記酸化物の表面から除去される、方法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の方法であって、

前記処理チャンバへの前記無水 H F の前記流れは、(d) の前に止まる、方法。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の方法であって、

(d) は、

(i) 前記基板の温度を上げることと、

(ii) 前記処理チャンバの圧力を下げることと、

(iii) 前記基板をプラズマで処理することと、

(iv) 前記基板を電子ビームで処理することと、

(v) 前記基板を電磁放射で照射することと、

これらの組み合わせ

からなる群より選択される方法によって水を除去することを含む、方法。

30

【請求項 10】

請求項 1 に記載の方法であって、

動作 (a) - (d) は、前記基板から前記酸化物の 0.5 ~ 10 原子層を除去する、方法。

40

【請求項 11】

請求項 1 に記載の方法であって、

動作 (a) - (d) を含むサイクルを少なくとも 2 サイクル実施することを含む、方法。

。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の方法であって、

動作 (a) - (d) は、80 以上の単一温度で実施される、方法。

【請求項 13】

50

請求項 1 に記載の方法であって、さらに、
前記基板にフォトレジストを塗布することと、
前記フォトレジストを露光することと、
前記フォトレジストをパターンニングして、パターンを前記基板に転写することと、
前記フォトレジストを前記基板から選択的に除去することと、
を含む、方法。

【請求項 1 4】

基板上的の酸化物を制御可能にエッチングするためのエッチング装置であって、
(a) 処理ガスの導入用の導入口を有する処理チャンバと、
(b) 前記基板上的の前記酸化物のエッチング時に、前記基板を定位置に保持するように
構成されている前記処理チャンバ内の基板支持体と、
(c) コントローラであって、
(i) 前記基板上的の前記酸化物の表面を改質するために、前記処理チャンバに収納さ
れている前記基板を活性水素含有種と接触させる工程を実行するプログラム命令であって
、前記活性水素含有種は、1 つ以上の O H 基を含む化合物であって、前記酸化物は、酸化
シリコン、酸化ゲルマニウム、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるプロ
グラム命令と、
(i i) 前記酸化物の表面が改質された後に、非表面結合活性水素種を前記処理チャ
ンバから除去するためのプログラム命令と、
(i i i) (i i) の後に、前記酸化物の前記改質された表面と反応する無水 H F を
前記処理チャンバに流す工程を実行するプログラム命令であって、前記反応は水を生成す
るプログラム命令と、
(i v) (i i i) で生成された前記水を、前記基板の前記表面から除去する工程を
実行するプログラム命令であって、前記活性水素含有種は、(i v) において水が前記酸
化物の表面から脱離する条件下で前記酸化物の前記表面に吸着するまたは吸着を継続す
ることができるアルコールであるプログラム命令と、を含み、
(v) (i) - (i v) は、前記アルコールが前記酸化物の表面から脱離しないよう
にする温度および圧力で実施される、コントローラと、
を備える、エッチング装置。

【請求項 1 5】

基板上的の酸化物の層を制御可能にエッチングする方法であって、前記方法は、
(a) 前記基板上的の前記酸化物の層上に H F 層を吸着させるために、処理チャンバに収
納されている前記基板を無水 H F と接触させることであって、前記酸化物は、酸化シリ
コン、酸化ゲルマニウム、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されることと、
(b) 前記 H F が吸着した後に、非表面結合 H F を前記処理チャンバから除去すること
と、
(c) 前記基板上的の前記 H F と反応させるために前記基板を活性水素含有種と接触さ
せることであって、前記活性水素含有種は、1 つ以上の O H 基を含む化合物であって、前記
反応は水を生成することと、
(d) (c) で生成された前記水を前記基板の表面から除去することであって、前記活
性水素含有種は、(d) において水が前記酸化物の表面から脱離する条件下で前記酸化物
の前記表面に吸着するまたは吸着を継続することができるアルコールであることと、
を含み、
(a) - (d) は、前記アルコールが前記酸化物の表面から脱離しないようにする温度
および圧力で実施される、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基板上的の材料の層を除去する方法に関する。この方法は、特に、半導体基板
上の二酸化シリコンおよび二酸化ゲルマニウムの原子スケールに忠実な正確な等方性除去

に有効である。

【背景技術】

【0002】

現代レベルの小型化における集積回路（ＩＣ）装置の製作には、原子スケールで動作できる技術が求められる。現在、あるＩＣ装置部品は、材料のわずかな数原子層に相当する数十オングストロームの大きさを有する。例えば、最新のＩＣトランジスタにおけるゲート誘電体は、二酸化シリコンのわずかな４原子層に相当するわずかな１２の厚さを有している。これらの部品の電子特性をそれらの大きさを変更することによって微調整することが望ましい場合が多く、これには材料の数原子層のみの堆積または除去が含まれるだろう。原子層堆積（ＡＬＤ）および原子スケールのエピタキシャル成長技術が開発されてきたが、１つまたは複数の原子層の制御された除去方法は今もなお限られている。

10

【0003】

酸化シリコン、二酸化シリコンならびに、その炭素ドーパ、ホウ素ドーパ、およびリンドーパ物は、ＩＣ装置で用いられる重要な誘電材料である。酸化シリコンは、バルク誘電体層では絶縁体として、トランジスタではゲート誘電体として、ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ（ＤＲＡＭ）などのメモリ装置では誘電体キャパシタとして機能する。酸化シリコンはまた、部分的に製作されたウエハが空気にさらされると、何らかの事情でシリコン層の上に形成されてしまう。自然酸化として知られるこの種類の酸化シリコンは、シリコン層の上に薄い膜を形成する。エッチングおよび／またはアッシング時に生成される酸化物残留とともに、自然酸化膜は、さらなる処理工程の問題となることが多い。自然酸化物および他の酸化物は、ビアが誘電材料で満たされた後にそれらがビアの全体的な電気抵抗を上げるため、シリコンが堆積したビアまたはコンタクトホールの中で形成される場合は、全く望まれない。

20

【0004】

酸化シリコンの気相エッチングについて述べている文献は豊富にある。それらの処理の大半は、本質的にはプラズマ処理である。そこでは、反応ガスが処理チャンバ内に位置するプラズマ源に導入されて、酸化シリコンの表面と反応するイオン種および準安定種を生成し、揮発性のエッチング副生成物を形成する。それらの処理のほとんどでは、酸化シリコンのエッチング速度は、反応ガスの流量および組成物、プラズマ電力、基板温度、またはチャンバ圧力によって制御される。酸化シリコンのエッチング速度は時間の経過と共にほぼ一定であるため、これらの種類の処理は、基板上の全ての露出面上で均一および正確にエッチングされる層の量を正確に制御するのに余り適していない。これらの処理は、原子スケールでの材料の規定量の除去には適用されない。

30

【0005】

そのため、原子スケールの均一性および低欠陥率を有する、原子スケールでの物質規定量の除去のための確実な方法が必要である。

【発明の概要】

【0006】

本明細書で述べる方法は、相互接続配線およびコンタクトの予備洗浄への適用、ゲート誘電体処理、メモリおよび論理装置の製造、または、１つもしくは複数の材料原子層の確実な除去が望ましい場合のその他の適用においてなど、集積回路を製造する過程で用いられてよい。酸化シリコンおよび酸化ゲルマニウムの混合物とともに、酸化シリコンおよび酸化ゲルマニウムの制御された量の等方性除去のための処理について述べる。

40

【0007】

ある態様では、基板上の酸化物層を制御可能にエッチングする方法が提供される。そこでは、酸化物は、酸化シリコン、酸化ゲルマニウム、および酸化シリコンと酸化ゲルマニウムの組み合わせからなる群より選択される。「酸化物」には、アンダーコート酸化物ならびに、ホウ素、炭素、またはリンがドーパされている酸化シリコンおよび酸化ゲルマニウムなどのドーパ酸化物の両方が含まれる。いくつかの実施形態では、エッチング方法は、露出したシリコンの存在下で、原子スケールに忠実にこれらの酸化物を制御可能および選択

50

的に除去する。この方法は、(a) 基板上の酸化物の表面を改質するために、処理チャンバに收容されている基板を活性水素含有種に接触させることであって、活性水素含有種は1つ以上のOH基を含む化合物、または水素プラズマで生成される水素含有種であることと、(b) 酸化物の表面が改質された後に、非表面結合活性水素種を処理チャンバから除去することと、(c) (b) の後に、酸化物の改質された表面と反応する無水HFを処理チャンバに流すことであって、反応は水を生成することと、(d) (c) で生成された水を基板の表面から除去することと、を含む。いくつかの実施形態では、(a) における酸化物の表面の改質は、酸化物の表面に対する活性水素含有種の吸着である。いくつかの実施形態では、(除去された平均厚さを参照すると) 動作(a) - (d) の単一サイクルで酸化物の約0.5 ~ 10原子層を除去する。いくつかの実施形態では、そのサイクルは繰り返され、動作(a) - (d) はエッチング時に少なくとも2回実施される。

10

【0008】

いくつかの実施形態では、HF反応および基板の表面からの除水は、水が反応で生成されながら基板表面に吸着を継続させない温度および圧力で同時に実施される。いくつかの実施形態では、動作(a) - (d) は約80 以上の単一温度(例えば、約100 以上)で実施される。

【0009】

いくつかの実施形態では、活性水素含有種は、水が酸化物の表面から脱離する条件下で、酸化物の表面に吸着するまたは吸着を継続できるアルコールである。かかるアルコールの例は、水の蒸気圧より低い蒸気圧を有するアルコール、または水の蒸気圧よりそれほど

20

高くはない蒸気圧を有するアルコール(イソプロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなど)を含む。いくつかの実施形態では、動作(a) - (d) は、これらのアルコールが基板の表面から脱離しないようにする温度および圧力で実施される。

【0010】

他の実施形態では、活性水素含有種は水素含有プラズマから形成され、水が酸化物の表面から脱離する条件下で基板を水素含有プラズマに接触させることによって、ヒドロキシ(OH)結合が酸化物の表面上に形成される。水素含有プラズマは、H₂、アンモニア、ヒドラジン、水、フッ化水素、塩化水素、シラン、ジシラン、メタン、エタン、ブタン、およびこれらの組み合わせなどの水素含有ガスを含むガスから形成される。必要に応じて、水素含有ガスを含むガスに第2のガスが追加されてよい。かかる第2のガスの例は、酸素、一酸化二窒素、一酸化窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、およびこれらの組み合わせを含む。必要に応じて、不活性ガス(例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、またはこれらの組み合わせ)は水素含有ガスを含むガスに追加されてよい。

30

【0011】

いくつかの実施形態では、活性水素含有種は、プロパノール、ブタノール、ブトキシエタノール、ブタンジオール、エチレングリコール、メチレングリコール、プロピレングリコール、アミルアルコール、カルボン酸、およびこれらの組み合わせからなる群より選択される。ある特定の実施形態では、ブタノールが用いられる。アルコール(例えば、ブタノール)は基板上に吸着し、次にHF処理が除水と同時に実施される。

40

【0012】

いくつかの実施形態では、活性水素含有種は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ブトキシエタノール、エチレングリコール、メチレングリコール、プロピレングリコール、アミルアルコール、およびこれらの組み合わせからなる群より選択され、動作(a) - (d) は同じ温度で実施される。水が反応で生成されながら酸化物の表面から除去されるように、処理はこの実施形態で構成されることが好ましい。

【0013】

いくつかの実施形態では、活性水素含有種は、動作(a) - (d) が同じ温度で実施され、水が反応で生成されながら酸化物の表面から除去される選択された条件における、水の蒸気圧より低いまたはそれほど高くはない蒸気圧に特徴がある。温度は、反応が終了する

50

前に、水が表面から脱離する一方で活性水素含有種は脱離しないように選択される。この実施形態では、除去される酸化物の量は、工程 (a) における表面改質の量によって決定され、H F は過剰に導入されうる。

【 0 0 1 4 】

他の実施形態では、活性水素含有種は、メタノール、エタノール、水、水 - アルコール共沸混合物、または水の蒸気圧より実質的に高い蒸気圧を有する O H 含有種である。メタノール (または、上記の種のうちの 1 つ) は、(a) において酸化物の表面に吸着し、処理は、無水 H F が (c) において制御された限量で供給されるように構成される。この実施形態では、エッチングされる酸化物の量は、導入される H F の量によって制御される。

10

【 0 0 1 5 】

いくつかの実施形態では、活性水素含有種は、(a) において第 1 の温度で酸化物の表面に吸着するメタノールまたはエタノールであり、(d) において基板の温度を第 1 の温度より高い第 2 の温度に上昇させることによって水が除去される。この方法のいくつかの実施形態では、無水 H F の処理チャンバへの流れは水が除去される前に停止する。

【 0 0 1 6 】

いくつかの実施形態では、水は、(i) 基板の温度を上げること、(i i) 処理チャンバの圧力を下げること、(i i i) 基板をプラズマで処理すること、(i v) 基板を電子ビームで処理すること、(i v) 基板を電磁放射で照射すること、およびこれらの方法の組み合わせからなる群より選択した方法によって除去される。

20

【 0 0 1 7 】

本発明の別の態様では、基板上の酸化物層を制御可能にエッチングする方法は、無水 H F を基板に吸着させることによって開始する。上述した方法と同様に、この方法は、酸化シリコン、酸化ゲルマニウム、およびこれら酸化物の組み合わせをエッチングするために用いられうる。いくつかの実施形態では、このエッチング方法は、露出したシリコンの存在下で制御可能にかつ選択的にこれらの酸化物を除去する。この方法は、(a) 処理チャンバに収納されている基板を無水 H F と接触させて、H F を基板上に吸着させることと、(b) 非表面結合 H F を処理チャンバから除去することと、(c) 基板上に吸着した H F と反応させるために基板を活性水素含有種で処理することであって、活性水素含有種は 1 つ以上の O H 基 (例えば、アルコール) を含む化合物、または水素プラズマで生成される水素含有種であることと、(d) (c) において生成された水を基板の表面から除去すること、を含む。除水方法は、上述したものと同じであってよい。

30

【 0 0 1 8 】

いくつかの実施形態では、本明細書で述べる方法は、フォトリソグラフィックデバイス処理とあわせて用いられる。例えば、これらの方法は、フォトレジストを基板に塗布することと、フォトレジストを露光することと、フォトレジストをパターニングしてパターンを基板に搬送することと、フォトレジストを基板から選択的に除去すること、をさらに含んでよい。

【 0 0 1 9 】

別の態様では、基板上の酸化物を制御可能にエッチングするためのエッチング装置について述べる。この装置は、処理ガス導入用の導入口を有する処理チャンバと、基板上の酸化物のエッチング時に基板を定位置に保持するように構成されている処理チャンバ内の基板支持体と、本明細書で述べるいずれかの方法の工程を実施するためのプログラム命令を備えるコントローラと、を備える。例えば、コントローラは、(a) 基板上の酸化物の表面を改質するために処理チャンバに収納されている基板を活性水素含有種と接触させるプログラム命令であって、活性水素含有種は 1 つ以上の O H 基を含む化合物、または水素含有プラズマで生成される水素含有種であり、酸化物は酸化シリコン、酸化ゲルマニウム (ドープ酸化物およびアンドープ酸化物を含む)、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるプログラム命令と、(b) 酸化物の表面が改質された後に、非表面結合活性水素種を処理チャンバから除去するプログラム命令と、(c) (b) の後に、酸化物の改

40

50

質された表面と反応する無水HFを処理チャンバに流すプログラム命令であって、反応は水を生成するプログラム命令と、(d)(c)で生成された水を基板の表面から除去するプログラム命令と、を備えてよい。いくつかの実施形態では、この装置は、基板における温度の急激かつ制御された変化を可能にする温度制御装置を備える。

【0020】

いくつかの実施形態では、上述の装置およびステッパを含むシステムが提供される。

【0021】

さらに別の態様では、本明細書で述べる装置を制御するために非一時的なコンピュータ機械可読媒体が提供される。この機械可読媒体は、本明細書で述べるいくつかの方法を実施するためのコードを含む。例えば、その方法は、(a)基板上の酸化物の表面を改質するために処理チャンバに収納されている基板を活性水素含有種と接触させることであって、活性水素含有種は、1つ以上のOH基を含む化合物、または水素含有プラズマで生成される水素含有種であり、酸化物は酸化シリコン、酸化ゲルマニウム、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されることと、(b)酸化物の表面が改質された後に、非表面結合活性水素種を処理チャンバから除去することと、(c)(b)の後に、酸化物の改質された表面と反応する無水HFを処理チャンバに流すことであって、反応は水を生成することと、(d)(c)で生成された水を基板の表面から除去すること、を含む。

【0022】

本発明のこれらおよび他の特徴ならびに利点は、関連する図面を参照して以下に詳述される。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本明細書で述べる実施形態に従うエッチング方法のプロセスフロー図。

【0024】

【図2A】本明細書で述べる実施形態に従うエッチング中の基板の断面図。

【図2B】本明細書で述べる実施形態に従うエッチング中の基板の断面図。

【図2C】本明細書で述べる実施形態に従うエッチング中の基板の断面図。

【図2D】本明細書で述べる実施形態に従うエッチング中の基板の断面図。

【0025】

【図3】本明細書で述べる実施形態に従うエッチング方法のプロセスフロー図。

【0026】

【図4】本明細書で示す実施形態に従うエッチング中の試薬の投与を示すタイミング図。

【0027】

【図5】ある実施形態に従って、本明細書に述べるエッチング反応を実施するのに適した装置の略図。

【発明を実施するための形態】

【0028】

本発明の態様は、半製品の集積回路など、酸化シリコンおよび酸化ゲルマニウム（ドーパおよびアンドーパ酸化シリコンおよび酸化ゲルマニウムを含む）の基板からの制御されたエッチングに関する。本発明の方法は、半導体基板の処理において特に用いられる一方で、他の適用にも採用されうる。記載される方法は、例えば約150以下の規模など、小規模で正確かつ等方的な材料の除去を達成する。実際に、それらの方法は、わずか数オングストロームまたは数十オングストロームの層の除去が望まれる場合に採用されうる。本明細書で述べる原子層エッチング方法は、エッチングサイクルを繰り返すことによってエッチングの深さを制御できるようにし、各サイクルは、わずか単原子層または準単原子層の材料を除去できる。これらの方法は、CVD型またはプラズマ型の装置（例えば、レジスト剥離チャンバ）で実施することができ、既存のウエハ製造処理に容易に統合できる。

【0029】

これらの方法は、酸化シリコン、酸化ゲルマニウム、およびこれら酸化物の混合物をエ

10

20

30

40

50

エッチングするために用いられうる。これらの酸化物は、（例えば、窒素、炭素、ホウ素、リンなどによって）ドーブまたはアンドーブされうる。本明細書で用いられる「酸化シリコン」は、様々な種類の酸化シリコン、ケイ酸塩、ならびに、テトラエチルオルトケイ酸塩（TEOS）、ホウケイ酸ガラス（BSG）、ホウリンケイ酸ガラス（BPSG）、高密度プラズマ（HDP）CVD酸化物、低大気圧（SA）CVD酸化物などのケイ酸系ガラスを含む。

【0030】

原子層除去方法の適用は、予備洗浄動作、ゲート誘電体製造、フィン状酸化物凹部の処理、ならびに、ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ（DRAM）およびフラッシュメモリ装置などのメモリ装置のキャパシタ誘電体の処理を含むが、これらに限定されない。配線の原子層エッチング予備洗浄は、シリコン、活性シリコン、ポリシリコン、シリサイドコンタクトの酸化シリコンからの除去を含んでよい。シリサイドコンタクトは、一般に配線に用いられる、ニッケルやコバルトシリサイドなどの金属シリサイド、白金ニッケルシリサイドや他のシリサイド材料などの3元シリサイドを含む。活性シリコンコンタクトとは、一般に電気活性ドーブシリコン材料で形成される電気活性コンタクトを指す。これらの方法は、10nm未満レベルでのデバイスの製作に特に適しており、FinFETや全周ゲート型（GAA）FETなどの二重ゲートトランジスタの製作に用いられうる。

【0031】

記載の方法は、露出したシリコン、ゲルマニウム、またはシリコンゲルマニウムの存在下で、酸化シリコン、酸化ゲルマニウム、またはこれらの組み合わせの選択的なエッチングを可能にする。選択的なエッチングとは、エッチング速度率が、少なくとも5：1である選択性を指す。

【0032】

記載の方法は、酸化シリコンと酸化ゲルマニウム両方のエッチングに用いられうるが、これらの方法は、例として酸化シリコンを用いて図示される。全ての記載される原理および実施形態の図は、酸化ゲルマニウムのエッチングにも適用されることを理解されたい。

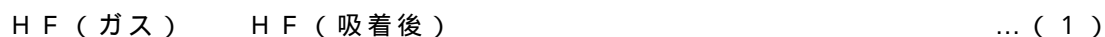
【0033】

エッチングは、凹状部分（ビア、トレンチ、コンタクトホールなど）を有するまたは有しない基板上で実施することができ、酸化シリコンは、凹状部分のフィールド領域、側壁、および底部を含む基板上の任意の位置から除去されうる。エッチング反応の自己制限式の吸着メカニズムによって、酸化シリコンは等方的に除去されうる。つまり、実質的に同量の酸化物が凹状部分のフィールド領域、側壁、および底部から除去され、除去された酸化物の量は、凹状部分のアスペクト比とは実質的に無関係である。さらに、酸化物は高い均一性で除去されうる。つまり、実質的に同量の酸化物が半導体ウエハ基板の中心部およびエッジから除去されうる。NH₄Fエッチング液に依存する方法と違い、本明細書で述べる方法は固体反応生成物を生成しないため、高アスペクト比の凹状部分内において低い欠陥率と優れた反復可能な等方性エッチングをもたらすことに注意することが重要である。

【0034】

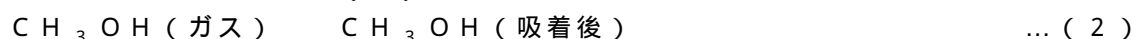
HFを用いる酸化シリコンのエッチング機構

無水HFは、水またはアルコールなどの活性水素含有種がないときは二酸化シリコンをエッチングしない。無水HFが酸化シリコンの表面に接触するとき、式（1）に示すように、表面をエッチングすることなく表面に吸着する。



【0035】

メタノールなどの活性水素含有種が表面に吸着するときは、吸着したHFと反応して、式（2）-（4）に示すように、活性エッチング種であるHF₂⁻イオンを形成する。このエッチング反応は、反応（4）に示すように、水および四フッ化ケイ素を生成する。



CH_3OH (吸着後) + HF (吸着後) HF_2^- (吸着後) + CH_3OH_2^+ (吸着後)

... (3)

SiO_2 (s) + 2HF_2^- (吸着後) + $2\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ (吸着後) SiF_4 (吸着後) + $2\text{H}_2\text{O}$ (吸着後) + $2\text{CH}_3\text{OH}$... (4)

【0036】

四フッ化ケイ素は、基板の表面から容易に脱離する揮発性化合物であるが、吸着した水は、二酸化シリコンの制御されたエッチングを困難な作業にする多くの問題を生じさせる。第一に、基板の表面上の水の存在は、活性水素含有種（メタノールなど）が元々限られた量で供給されたとしても、 HF_2^- の形成およびエッチング反応の進行をもたらす。そのため、吸着した水の存在下では、反応は自己制限式ではなく、 HF がある限り続行するだろう。さらに、基板上的の水の存在は、式5に示すように、 SiF_4 に酸化シリコン粒子を形成する。これらの粒子は、反応速度のより低い反復性ととも、エッチング時の不良および不均一性をもたらす。

$3\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{SiF}_6$... (5)

【0037】

活性水素含有種が、例えば加熱によって、水とともに基板の表面から脱離する場合、エッチング反応は停止することに注意することも重要である。そのため、エッチング反応で生成された水を脱離することと、少なくとも所望の量の酸化物がエッチングされるまで基板の表面上に活性水素含有種を維持することとの間に、微妙なバランスが求められるべきである。

【0038】

エッチング方法

図1は、本明細書で述べる実施形態に従う酸化シリコンおよび/または酸化ゲルマニウムのエッチング方法を示すプロセスフロー図である。図2A - 2Dは、制御されたエッチング中の酸化シリコン含有基板の断面図の略図を示す。図1によると、処理は、101において、1つ以上のOH基を含む活性水素含有種に基板を接触させることによって開始する。活性水素含有種は、アルコール（「アルコール」にはグリコールが含まれる）、カルボン酸、水素含有プラズマから生成される水素含有種、および、いくつかの実施形態では水であってよい。アンモニアは、適した化合物の一覧から除外されることに注意されたい。適したアルコールの例は、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノール、メチルブタノール、アミルアルコール、メチレングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどを含む。カルボン酸の例は、蟻酸、酢酸、プロピオン酸などを含む。様々な水素含有種の混合物も用いられる。水素含有プラズマから生成される水素含有種の例は、水素含有イオンおよびラジカルを含む。活性水素含有種は、一般に、気体の状態で基板を収容する処理チャンバに導入され、 N_2 、Ar、Ne、He、およびこれらの組み合わせなどのキャリアガスを伴ってよい。水素含有プラズマから生成される種は、基板を収容する処理チャンバでプラズマを形成することによって直接生成されうる、または、基板を収容しない処理チャンバで遠隔的に生成されて、基板を収容する処理チャンバに供給されうる。

【0039】

活性水素含有種は、例えば酸化シリコンに吸着することによって、および/または、基板の表面上のケイ素-酸素結合を修正することによって、基板上的酸化シリコン表面を改質する。例えば、アルコールまたはカルボン酸は、酸化シリコンの表面に化学吸着しうる。この工程は、基板の表面上にOH結合を形成することから、水酸化とも呼ばれる。この工程の温度および圧力などの処理条件は、化学吸着が水素含有種のバルク量の結露なしで起こるように選択される。いくつかの実施形態では、処理チャンバは、チャンバの壁に高級アルコールの結露を避けるために加熱されてよい。

【0040】

水素含有種が吸着したあるいは酸化シリコンの表面を改質した後、動作103では非表

10

20

30

40

50

面結合活性水素含有種が処理チャンバから除去される。これは、活性種（例えば、アルコールまたは酸）を除去するために、吸着した層を除去することなく、処理チャンバをパージおよび／または排気することで実行できる。水素プラズマで生成される種は、必要に応じてチャンバのパージングおよび／または排気と組み合わせて、単にプラズマを停止させて残留する種を減衰させることによって除去できる。パージングは、 N_2 、 Ar 、 Ne 、およびこれらの組み合わせなどの任意の不活性ガスを用いて実行できる。

【0041】

図2Aによると、酸化シリコン層を備える基板201が示されている。図2Bに示すように、水酸化および処理チャンバからの活性水素含有種のパルク量の除去の後には、基板201の上には表面層203のみが残る。表面層203は、例えばアルコールまたは他の水素含有種の化学吸着層であってよい。

10

【0042】

次に、図1の工程105によると、基板は無水HFに接触する。無水HFは、活性水素含有種（例えば、アルコール、または水素プラズマで生成される種）の並流なしでチャンバに流入し、図2Cに示すように、酸化シリコンの改質層と反応することができる。いくつかの実施形態では、吸着した水素含有種によって反応が限定されるため、処理チャンバに導入されるHFの量は限定されない。他の実施形態では、目標の材料量だけをエッチングするように、HFは制御された限定量で供給されてよい。活性水素含有種の早期吸着が反応の停止を引き起こす可能性があるため、少なくともHF投与の前半部分では、活性水素含有種が基板の表面に結合したままになるように、処理条件は維持されるべきである。活性水素含有種の吸着は、所望のエッチング量が発生した後に開始されてよい。

20

【0043】

動作107に示すように、エッチング反応で生成される水は、基板の表面から除去される。水を除去するために様々な方法が用いられる。例えば、基板の表面からの水脱離は、十分に高い温度の基板を用いることによって達成される。温度は、水脱離を引き起こすように、または、水が反応の過程で生成されながら吸着しないように選択される。別の例では、除水は、十分に低い圧力を用いることによって達成され、適切な温度と組み合わせて、水が基板の表面上に吸着を継続しないようにする、または、水が生成されながら吸着しないように水を除去する。

【0044】

30

いくつかの実施形態では、除水は、水を除去するのに十分な温度に基板の温度を上昇させることによって達成される。いくつかの実施形態では、HF投与は、水を除去するのに十分な温度で実施される。いくつかの実施形態では、活性水素含有種を用いる処理およびHF投与を含む全てのエッチング処理は、水が生成されながら基板の表面から除去されるのに十分な温度で実施される。いくつかの実施形態では、除水は、水を除去するのに十分な圧力まで処理チャンバ内の圧力を下げることによって達成される。いくつかの実施形態では、HF投与は、水を除去するのに十分な圧力で実施される。いくつかの実施形態では、除水は、水を除去するための温度の上昇と圧力の低下の両方を含む。

【0045】

いくつかの実施形態では、電磁照射（例えば、紫外線照射またはマイクロ波照射）、プラズマ処理（すなわち、電子、イオン、およびラジカル曝露）、および電子ビーム処理を用いて、水を表面から除去してよい。この照射、プラズマおよび電子ビーム処理のエネルギーは、基板の表面に損傷を及ぼさないように、またエッチングの等方性の妨げにならないように選択される。そのため、電子（プラズマまたは電子ビーム）処理のいくつかの実施形態では、約5～10 eVの間のエネルギーを有する電子など比較的低エネルギーの電子が用いられる。

40

【0046】

除水のタイミングは変えることが可能である。水の除去は、HF処理と同時に実施することができ、一部の時間帯にHF処理と重複してよい、またはHF処理の後に実施してよい。水の除去がHF処理の最初に実施される場合は、選択される除水方法は、酸化シリコ

50

ンの表面をHFエッチングに対して完全には不活性化しないことに注意することが重要である。そのため、いくつかの実施形態では、水の除去は、酸化シリコンの表面からのアルコールまたはカルボン酸の脱離をもたらさないような条件下で実施される。エッチング反応時に生成される四フッ化ケイ素は、図2Dに示すように、一般に水とともに、または水が除去される前に基板の表面から除去される揮発性化合物である。酸化ゲルマニウムのエッチング時に形成される四フッ化ゲルマニウムも同様にして除去される。

【0047】

図2Dに示す処理済みの基板では、制御された量の酸化シリコンが除去されているのがわかる。除去される酸化シリコンの量は、最初の水酸化工程における表面改質の量（例えば、吸着するアルコールの量）によって、および/または、基板上に投与されるHFの量によって決定される。重要なことには、活性水素含有種を過度の量にしないように、またHFを処理チャンバ内に同時に存在させないようにすることで制御が達成される。そのため、アルコールまたはカルボン酸が処理チャンバに投与されるときは、HFは処理チャンバに供給されない。同様に、HFが処理チャンバに供給されるときは、アルコールまたはカルボン酸は基板の表面上にのみ存在し、処理チャンバには供給されない。水の除去は、さらに、反応の原子スケールの制御に貢献する。一般に、1回のエッチングサイクルでは、約1～5層の原子層など約0.5～10層の酸化物原子層を除去する。ある実施形態では、約10の酸化シリコンが1回のエッチングサイクルで除去される。

【0048】

次に、動作109では、酸化シリコンの目標の厚さをエッチングするためにさらなるエッチングが必要であるかが決定される。最初のサイクルのエッチングで除去された量が十分であれば、エッチングは終了する。反応生成物またはHFがチャンバ内に残っているときは、処理チャンバはパージおよび/または排気される。必要に応じて、基板をアルコールに接触させて表面結合フッ化物を除去することによって、エッチング工程は111において終了する。

【0049】

動作109において、酸化シリコンの目標の厚さをエッチングするためにさらなるエッチングが必要であると決定された場合は、一連の動作が繰り返される。一般に、処理チャンバは、反応副生成物および余剰のHF（存在する場合）を除去するためにパージまたは排気され、基板の表面は再び活性水素含有種に接触する。次に、非表面結合活性水素含有種が除去され、次いでHF処理および除水が行われる。この処理は、必要な回数のサイクルで実施されうる。いくつかの実施形態では、約2～10サイクルの間など、少なくとも2サイクルが実施される。繰り返しのサイクルで用いられる活性水素含有種は同じ、または異なるサイクルでは異なることに注意する。例えば、いくつかの実施形態では、最初のサイクルでは水が活性水素含有種として用いられ、その後のサイクルではアルコールが採用されてよい。

【0050】

いくつかの実施形態では、水がエッチング反応で生成されながら反応時に除去されることが好ましい。この実施形態は、図3に示すプロセス図によって示される。動作301では、基板は活性水素含有種（例えば、アルコール、カルボン酸、プラズマで生成される水素含有種）と接触し、酸化シリコンの表面を改質する。改質（例えば、アルコールの化学吸着）の後、非表面結合活性水素含有種は、例えば動作303におけるパージングまたは排気によって処理チャンバから除去され、次に動作305で基板に接触させるためにHFが供給され、水がエッチング反応で生成されながら除去されるために条件が維持される。例えば、HF処理時の基板の温度は、酸化シリコンの表面への水の吸着が不可能なように、または、水の急速な脱離をもたらすほどに十分高くしてよい。他の実施形態では、圧力および温度は、水を表面から除去するのに十分なほど水脱離率が高くなるように維持される。さらに別の実施形態では、基板は、例えば紫外線放射、マイクロ波放射によって照射される、または、水を脱離するもしくは吸着することを防ぐのに十分なプラズマもしくは電子ビームによって処理されるが、基板はHFによって処理される。水がエッチング反応で

生成されながらその場 (i n s i t u) で除去される利点は、水はエッチング反応にさらなる触媒作用を及ぼさないであろうことである。そのため、この実施形態では、追加される H F の量に対してより少ない制御が求められる。いくつかの実施形態では、水が反応時に効率的かつ適時に除去される場合は、大量に過剰の H F を追加して、それでもなおエッチングされる酸化シリコンの量に対して原子スケールの制御を達成することも可能である。次に、反応が終了すると、処理チャンバは一般に、余剰の H F (存在する場合) および反応生成物を除去するためにパージまたは排気される。動作 3 0 7 においてさらなるエッチングが必要と判断された場合は、このサイクルが繰り返される。さらなるエッチングが必要ないときは、基板は、表面結合フッ素を除去するために必要に応じてアルコールによって処理されてよい。

10

【 0 0 5 1 】

図 1 および図 3 に示す処理は、基板の表面を整えるために様々な前処理および後処理によって修正されうる。いくつかの実施形態では、動作 1 0 1 の前に、基板はドライ H F によって処理され、酸化シリコンの表面上のシラノール結合を除去する。処理チャンバは、次にパージまたは排気されて H F を除去する。他の前処理は、炭化水素またはハイドロフルオロカーボンなどの表面吸着汚染物質を除去するためのプラズマ処理またはウェット洗浄処理を含む。

【 0 0 5 2 】

図 4 は、図 1 および図 3 に示す処理のための試薬の投与を示すタイミング図である。第 1 期間 P 1 では、活性水素含有種は、H F のない処理チャンバに供給される。いくつかの実施形態では、アルコールまたはカルボン酸は、P 1 時に反応チャンバに流入し、基板の表面上に化学吸着できる。他の実施形態では、水素含有プラズマから形成される活性水素含有種は、期間 P 1 時に基板に接触する。次に、期間 P 2 では、活性水素含有種および H F のいずれもチャンバに入ることは許されない。この期間に、基板の表面に結合していない活性水素含有種は、処理チャンバから除去される。これは、例えば、不活性ガス (例えば、N₂、Ar、He、Ne、およびその組み合わせ) による処理チャンバのパージングおよび / 排気によって達成されうる。次に、期間 P 3 では、無水 H F は、活性水素含有種 (アルコールなど) のない処理チャンバに流入し、基板の改質された表面と反応することができる。次に、期間 P 4 では、H F および活性水素含有種のいずれも処理チャンバに流入せず、処理チャンバはパージまたは排気されて、処理チャンバ内の非表面結合 H F および / または反応生成物を除去する。様々な実施形態において、除水は、H F 投与と同時に (H F 投与の全工程中に)、H F 投与の後半に、H F 投与の終了後に、およびこれらの組み合わせを用いて実施できる。記載した順序は、1 サイクルのエッチングで終了し、基板の表面上の酸化シリコンの約 0 . 5 ~ 1 0 層の原子層を制御可能にまた等方的にエッチングできる。次に、さらなるエッチングが必要な場合は、期間 P 5 で活性水素含有種を投与することなどによって処理を繰り返す。いくつかの実施形態では、前のサイクルで生成された水の除去は、少なくとも一部は、処理期間の第 1 期間中または全期間中に、次のサイクルの活性水素種によって実施される。例えば、いくつかの実施形態では、第 1 のエッチングサイクルで生成された表面結合水は、期間 P 4 で、または期間 P 5 の前半に除去される。

20

30

40

【 0 0 5 3 】

エッチングサイクルの各工程の温度および圧力などの処理条件は、活性水素含有種の性質、除水方法の種類、および除水のタイミングに依存し、本明細書で述べる指標の範囲内で変更できる。ほとんどの例では、温度は約 2 0 から約 3 0 0 の範囲、圧力は約 1 0 0 m T o r r から約 7 6 0 t o r r の範囲である。以下に示す例は、本明細書中に記載されるエッチング方法のいくつかの異なる実施形態である。

【 0 0 5 4 】

例 1 . この実施形態では、全てのエッチングサイクルは、水がエッチング反応で生成されながら吸着しないほどの十分な高温で実施される。いくつかの実施形態では、エッチング処理は、約 8 0 ~ 3 0 0 の間など (例えば、1 0 0 ~ 3 0 0 の間)、約 8 0

50

以上の温度で実施される。この方法の利点は、全エッチングサイクル時の温度が実質的に一定に保たれうることである。さらに、水がエッチング反応時に生成されながら除去されるため、この実施形態ではHFを過剰に加えることができる。第1の水酸化工程の後には、酸化物の改質された表面上の活性水素含有種の量によって反応は制限されるからである。しかし、この実施形態は、過剰な量のHFを用いることに限定されず、いくつかの実施形態では、制御された限定量のHFが投与される。

【0055】

この例のある特定の実施形態では、水の蒸気圧より低いまたは実質的に高くない（すなわち、200%より高くない）蒸気圧を有するアルコールまたはカルボン酸を処理で用いる。これらの化合物は、水が脱離している間に基板に吸着するまたは吸着を継続することができる。これらの化合物の例は、n-ブタノール、tert-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、およびn-プロパノールを含む。第1期間P1では、かかる化合物またはかかる化合物の混合物は、基板の温度が水脱離点より高い間は、処理チャンバに流入して基板の表面上に吸着できる。次に、化合物の流入が止まり、期間P2では、実質的に温度を変えずに処理チャンバはパージまたは排気される。次に、P3では、温度が十分に高いために、水が反応で生成されながら反応で生成した水を表面から除去する間に、無水HFは再び温度を変えずに処理チャンバに流入し、酸化物の改質された表面と反応できる。次に、反応が終了すると、期間P4では、処理チャンバはパージおよび/または排気される。必要があれば、このサイクルは繰り返される。ある例では、n-ブタノールまたはtert-ブタノールが、約100の温度および約100 Torrの圧力でN₂とともに処理チャンバに導入され、基板上に化学吸着できる。次に、ブタノールの流れが止まり、処理チャンバはN₂でパージされる。次に、温度の変化なく無水HFが処理チャンバに導入され、改質された酸化シリコンの表面層と反応できる。処理チャンバは次にN₂でパージされ、処理は必要に応じて1~3回繰り返される。

【0056】

例1の別の特定の実施形態では、酸化物の表面は、水素含有プラズマから形成される水素含有種と接触することによって改質される。期間P1では、基板は直接プラズマ（基板を収納する同じ処理チャンバで生成されるプラズマ）、または、活性水素含有種を含む遠隔プラズマ（異なるチャンバで生成されるプラズマ）と接触し、基板上の酸化シリコンの表面上にOH結合を形成する。様々なプラズマが用いられる。一般に、プラズマは、必要に応じて存在する第2のガス（例えば、酸素、一酸化二窒素、一酸化窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、水蒸気、およびその組み合わせ）とともに、水素含有ガス（例えば、H₂、アンモニア、ヒドラジン、水、フッ化水素、塩化水素、シラン、ジシラン、メタン、エタン、ブタン、およびその組み合わせ）を含むガスから生成される。このガスは、水素含有ガスに加えて、He、Ar、Ne、およびその組み合わせなどの不活性ガスも含んでよい。プラズマ処理後は、P2においてプラズマの生成またはプラズマ生成種のチャンバへの流入が停止し、プラズマ生成種はチャンバ内で急速に腐敗する。次に、無水HFは、酸化物の活性表面との反応時に水が生成されると、基板の表面から水を除去するのに十分な気圧と圧力で処理チャンバに流入する。

【0057】

例2. この実施形態では、水は、電磁波照射（例えば、紫外線照射）によって、プラズマ処理（例えば、プラズマで形成された電子、ラジカル、イオン）によって、または電子ビーム処理によって基板の表面から除去される。水は、反応で生成されながら基板表面から除去される。この実施形態の利点は、基板の放射線に依存しない加熱が必要ないことである。さらに、この実施形態では、酸化物の表面を改質できる活性水素含有種の選択が、例1よりも広範囲にわたる。例1と同様に、反応時に水が除去されるため、HFは過剰に流入でき、除去酸化物の量は第1の工程における改質された酸化物の量によって決定される。この実施形態では、活性水素含有種（水、アルコール、カルボン酸、または水素プラズマで生成される種）は、期間P1で基板と接触し、酸化物の表面を改質する。この工程での温度および圧力は、吸着または他の改質が起こりうるように選択される。この実施

形態は除水のための加熱に依存しないため、より低いアルコール（メタノールおよびエタノールなど）が用いられ、比較的低温（約 10 ～ 80 の間など）で吸着されうる。次に、期間 P 2 では、処理チャンバはパージおよび/もしくは排気され、または、プラズマで生成された水素含有種を減衰可能にする。期間 P 3 では、水がウエハから同時に除去されている間に、照射、プラズマ処理、または電子ビーム処理によって、無水 HF が導入される。

【 0 0 5 8 】

例 3 . この実施形態では、水を脱離するのに十分な温度に上昇させることによって、および/または、基板表面から水を脱離する条件を達成するために減圧することによって、基板の表面から水を除去する。

10

【 0 0 5 9 】

例えば、基板は、第 1 の温度で活性水素含有種によって処理されてよい。活性水素含有種による処理後のある時点で、温度は基板の表面から水を脱離するのに十分な第 2 の温度に上昇される。例えば、活性種が水素含有プラズマから生成される種の場合、または、活性種が水の蒸気圧より低いもしくはそれほど高くない蒸気圧を有するアルコールもしくはカルボン酸であって、第 2 の温度が基板の表面の脱水酸化を引き起こさない場合は、温度は、非表面結合活性水素種の除去中もしくは HF 導入と同時に、活性水素含有種による処理の後すぐにでも上昇させてよい。メタノールなど、水よりも著しく高い蒸気圧のアルコールが用いられる場合は（そのために第 2 の温度でメタノールは脱離する）、HF が導入されて反応が始まるまで温度の上昇を遅らせる方がより有利である。例えば、温度は HF 導入期間の後半で上昇させてよい。いくつかの実施形態では、HF の流れが停止した後に温度が上昇する。いくつかの実施形態では、期間 P 5 の前半（例えば、エッチングの第 2 サイクルにおけるメタノール導入時）に温度が上昇する、または高温が維持される。次に、期間 P 5 の残りで温度が下がる。

20

【 0 0 6 0 】

ある例では、メタノールは、期間 P 1 で処理チャンバに流入し、第 1 の温度（例えば、約 30 ）で化学吸着できる。次に、処理チャンバは非表面結合メタノールを除去するために期間 P 2 でパージされ、HF は期間 P 3 で処理チャンバに流入する。この実施形態では、制御された限定量の HF を導入することが好ましい。HF の量は、所望の酸化シリコンの制御された薄い層（約 0 . 5 ～ 10 原子層など）をエッチングするのに必要な量に限定される。反応はしばらく進行してよく、その後温度は水の脱離を引き起こす温度（約 100 など）まで上昇する。いくつかの実施形態では、HF が処理チャンバに流入しながら、温度は期間 P 2 で上昇する。他の実施形態では、温度は、HF の流れが止まってから（例えば、期間 P 5 の前半で）上昇する。

30

【 0 0 6 1 】

例 4 . この実施形態では、基板の表面からの水の除去を促進するために、メタノールおよび/またはケトン（例えば、アセトン）が用いられる。この例では、処理においてあらゆる活性水素含有種が用いられうるが、水の除去はメタノールおよび/またはケトン（例えば、アセトン）の存在下で促進されるため、エッチングの順序は、水をそれらと同時に除去するように構成される。メタノールおよび/またはケトンは、除水の前またはその最中のあらゆる適した段階で導入されうる。例えば、ある特定の例では、基板の表面は活性水素含有種によって水酸化され、次に処理チャンバがパージまたは排気され、続いて制御された量の HF が導入される。HF の導入時または反応が終了した後に、メタノールおよび/またはケトンは処理チャンバに流入し、条件は除水用に調整される（例えば、温度の上昇および/または減圧）。いくつかの実施形態では、処理を通して温度に変化がなく、水の脱離を引き起こさないように、しかし水/メタノール混合物および/または水/ケトン混合物の脱離を引き起こすように選択される。

40

【 0 0 6 2 】

例 5（代替実施形態）. 上述の実施形態では、処理が基板上の酸化シリコン表面の水酸化で開始したのに対し、代替の実施形態では、処理は基板の表面への無水 HF の吸着で

50

開始してよい。次に、HFが吸着した後に、非表面結合HFは（例えば、パージングおよび/または排気によって）処理チャンバから除去され、基板は活性水素含有種と接触する。本明細書で述べるあらゆる活性水素含有種が用いられてよい。吸着したHFは、活性水素含有種の存在下で酸化シリコン表面と反応し、エッチングされた材料の量は、基板上に吸着したHFの量によって制限されるだろう。水は、先の実施形態で述べたように処理チャンバから除去される。水は、エッチング反応時（活性水素含有種の導入時）に生成されながら、または反応が終了した後に除去されてよい。

【0063】

装置

本明細書で述べる方法は、気体試薬の連続的な供給のために構成されている供給ラインおよび制御機構を備える様々な装置で実施できる。適した処理チャンバの例は、プラズマエッチング、等方性エッチング、化学気相堆積処理チャンバ、およびレジスト剥離チャンバを含む。腐食性HFの使用からの損傷を防ぐため、この装置は、少なくともHFと直接接触する部分には耐HF材料を備えてよい。例えば、いくつかの実施形態では、処理チャンバは、Hallar（登録商標）として知られるエチレンとクロロトリフルオロエチレンとの共重合体などの耐HFポリマが塗布されている。いくつかの実施形態では、チャンバは陽極酸化またはニッケルめっきされている。HFを供給する供給ラインは、いくつかの実施形態ではニッケル製である。

【0064】

適した装置は、エッチング時に基板を定位置に保持する基板支持体を有する処理チャンバと、試薬導入用の導入口と、一般に処理チャンバを排気するポンプと接続する流出口と、記載する方法のいずれかの工程を実施するためのプログラム命令を有するコントローラとを備える。いくつかの実施形態では、この装置は、所望通りに基板を加熱もしくは冷却するように構成されている加熱器および/または冷却器を備える。加熱器および/または冷却器は、基板支持体に統合されてよい。いくつかの実施形態では、基板の加熱は、基板上に熱を放散する、基板の上方に位置するランプを用いて実施してよい。このランプは、加熱の主要な方法として、または基板保持体の加熱に加えて用いられてよい。いくつかの実施形態では、基板保持体はモータを備え、処理時に基板を回転するように構成されている。処理チャンバで直接プラズマが（水素含有プラズマからの活性水素含有種の生成用または除水時の基板処理用のいずれかで）用いられる実施形態では、この装置はRFまたはマイクロ波プラズマ発生装置を備える。遠隔プラズマが（水素含有プラズマからの活性水素含有種の生成用または除水時の基板処理用のいずれかで）用いられる実施形態では、この装置は、RFまたはマイクロ波プラズマ発生装置を用いて遠隔プラズマが生成される別のチャンバを備える。この遠隔プラズマチャンバは、供給導管を通じて基板を収納する処理チャンバに接続し、遠隔プラズマで生成される種を基板の表面に供給するように構成されている。基板の表面から水を除去するために紫外線照射および/またはマイクロ波照射などの電磁波放射が用いられる実施形態では、この装置は、紫外線ランプまたはマイクロ波発生装置などの電磁波放射源も備える。これらの発生源は、一般に、用いられている特定の種類の電磁波放射を送る窓によって基板から隔離される。例えば、処理チャンバの天井を、サファイヤ被覆石英またはバルク石英の窓など耐HFの紫外線通過用窓で置き換えて、窓の上方に位置する紫外線ランプからの紫外線放射の通過を可能にしてもよい。

【0065】

本明細書に記載するエッチング方法を実施するのに適した処理チャンバの例の略図が図5に示されている。処理チャンバ500は、遮断弁または流量制御弁と結合する気体試薬導入用の導入口502を備える。供給ライン504は、試薬源506を導入口502に接続する。いくつかの実施形態では、供給ライン504は、複数の個別のライン（例えば、無水HFラインやアルコール供給ライン）を含んでよい。いくつかの実施形態では、供給ラインは加熱源と接続し、ライン内の試薬の凝結を防ぐために試薬の供給時に加熱される。試薬源は無水HF源を含み、アルコールまたはカルボン酸が用いられる場合は、アルコール源またはカルボン酸源を含む。試薬源はまた、処理チャンバをパージするための不活

10

20

30

40

50

性ガス源、および、水素含有プラズマ形成のための水素含有ガス源も備えてよい。供給ラインを備える供給システムは、一般に、処理チャンバに流入する試薬量の正確な計測に用いられる1つ以上の流量計も備える。処理チャンバはまた、排出弁およびポンプ510と接続する排出口508も有する。余剰の試薬、反応生成物、およびパージ用ガスは、排出弁が開いているときは排出口を通してチャンバから排出する。処理チャンバ内の圧力は、試薬の流量を制御することによって、また処理チャンバから余剰のガスを排出することによって、正確に制御できる。

【0066】

基板512は、基板を加熱するように構成されている熱電チャック514をさらに備える基板保持台座516の上に固定される。図示された実施形態では、処理チャンバの天井は、必要に応じて透明または半透明の窓518であり、基板を紫外線で照射し、基板の表面から水を除去するのに用いられる紫外線ランプ520から処理チャンバを隔離する。他の実施形態では、放射熱を放出できる赤外線ランプは、処理チャンバの天井の上方に位置し、基板の表面を加熱するのに用いられる。いくつかの実施形態では、この装置は、基板上方に紫外線ランプおよび赤外線ランプまたは他の熱源の両方を備えてよい。コントローラ522は、この装置に電氣的に接続され、エッチング処理の全ての段階を制御するのに用いられる。コントローラ522は、プログラム命令または内蔵ロジックを含み、本明細書で述べる実施形態のいずれかに従ってエッチング方法を実施する。例えば、コントローラは、試薬供給のタイミング、エッチングサイクルの各段階での温度および圧力、基板照射に関連するパラメータを特定するコードを含んでよい。

【0067】

いくつかの実施形態では、コントローラは、上述の例の一部でありうるシステムの一部である。かかるシステムは、処理ツール、チャンバ、処理用のプラットフォーム、および/または特定の処理部品（ウエハ台座、ガス流システムなど）を含む半導体処理装置を備える。これらのシステムは、半導体ウエハまたは基板の処理前、処理中、および処理後にそれらの動作を制御する電子部品と統合されてよい。電子部品は「コントローラ」と呼ばれ、システムの様々な構成部品または補助部品を制御してよい。コントローラは、処理要件および/またはシステムの種類によって、処理ガス供給、温度設定（例えば、加熱および/または冷却）、圧力設定、真空設定、電力設定、周波数（RF）発生器の設定、RF整合回路の設定、周波数設定、流量設定、液体供給設定、位置および操作の設定、ツールおよび他の搬送ツールならびに/または特定のシステムと接続もしくはインターフェースするロードロックに対するウエハの搬出入を含む、本明細書に開示される処理のいずれかを制御するようにプログラムされてよい。

【0068】

概して、コントローラは、命令を受け取り、命令を発行し、動作を制御し、洗浄動作を可能にし、エンドポイント測定を可能にするなどの様々な集積回路、ロジック、メモリ、および/またはソフトウェアを有する電子装置として定義されてよい。集積回路は、プログラム命令を格納するファームウェア形式のチップ、デジタル信号プロセッサ（DSP）、特定用途向け集積回路（ASIC）として定義されるチップ、および/または1つ以上のマイクロプロセッサ、もしくはプログラム命令（例えば、ソフトウェア）を実行するマイクロコントローラを含んでよい。プログラム命令は、様々な個別設定（またはプログラムファイル）の形式でコントローラに伝達される命令であって、特定の処理を半導体ウエハ上でもしくは半導体ウエハ用に、またはシステムに対して実行する動作パラメータを定義してよい。いくつかの実施形態では、動作パラメータは、プロセスエンジニアによって定義されるレシピの一部であって、1つ以上の層および/またはウエハダイの製作時における1つ以上の処理工程を実現してよい。

【0069】

いくつかの実施形態では、コントローラは、システムと統合または結合された、そうでなければシステムにネットワーク接続された、もしくはこれらが組み合わされたコンピュータの一部であってよく、またはそのコンピュータに結合されてよい。例えば、コンピュ

10

20

30

40

50

ータは、「クラウド」内にある、または、ウエハ処理のリモートアクセスを可能にする全てもしくは一部のファブホストコンピュータシステムであってよい。コンピュータは、システムへのリモートアクセスを可能にして、製作動作の進捗状況を監視し、過去の製作動作の経歴を調査し、複数の製作動作から傾向または実施の基準を調査し、現在の処理のパラメータを変更し、現在の処理に続く処理工程を設定し、または新しい処理を開始してよい。いくつかの例では、リモートコンピュータ（例えば、サーバ）は、ネットワークを通じてプロセスレシピをシステムに提供でき、ネットワークにはローカルネットワークまたはインターネットを含んでよい。リモートコンピュータは、次にリモートコンピュータからシステムに連通されるパラメータおよび／もしくは設定のエントリまたはプログラミングを可能にするユーザインターフェースを含んでよい。いくつかの例では、コントローラは、1つ以上の動作時に実施される各処理工程のためのパラメータを特定するデータ形式の命令を受け取る。パラメータは、実施される処理の種類および、コントローラが接続または制御するように構成されているツールの種類に特有であってよいことを理解されたい。そのため、上述のように、コントローラは、例えば、互いにネットワーク接続されている1つ以上の離散コントローラを含み、本明細書で述べる処理や制御など共通の目的に向かって取り組むことにより配置されてよい。かかる目的で配置されたコントローラの例は、遠隔に（例えば、プラットフォームレベルまたは遠隔コンピュータの一部として）位置し、組み合わせてチャンバ上の処理を制御する1つ以上の集積回路と連通しているチャンバ上の1つ以上の集積回路である。

【0070】

制限するのではなく、例示のシステムは、プラズマエッチングチャンバまたはモジュール、堆積チャンバまたはモジュール、スピンドリンスチャンバまたはモジュール、金属めっきチャンバまたはモジュール、クリーンチャンバまたはモジュール、ベベルエッジエッチングチャンバまたはモジュール、物理気相堆積（PVD）チャンバまたはモジュール、化学気相堆積（CVD）チャンバまたはモジュール、原子層堆積（ALD）チャンバまたはモジュール、原子層エッチング（ALE）チャンバまたはモジュール、イオン注入チャンバまたはモジュール、トラックチャンバまたはモジュール、ならびに半導体ウエハの製作および／もしくは製造において関連してよいもしくは用いられてよいその他の半導体処理システムを含んでよい。上述のALEチャンバまたはモジュールを備える1つの製作設備において、様々なシステムが用いられてよい。

【0071】

上述のように、ツールによって実施される処理工程に応じて、コントローラは、1つ以上の他のツール回路もしくはモジュール、他のツール部品、クラスタツール、他のツールインターフェース、隣接するツール、近接するツール、工場全体に設置されたツール、メインコンピュータ、別のコントローラ、または半導体製造工場においてウエハ容器をツール位置および／もしくはロードポートに搬入出する材料搬送において用いられるツールと連通してよい。

【0072】

本明細書で上述した装置／処理は、例えば、半導体装置、ディスプレイ、LED、太陽電池パネルなどの製作もしくは製造向けのリソグラフィパターンニングツールまたは処理とともに用いられてよい。必ずしも一般的ではないが、かかるツール／処理は、共に同一の製作設備で使用または実施されるだろう。膜のリソグラフィパターンニングは、一般に、それぞれ多数の可能なツールによって可能になる以下の工程のいくつかまたは全てを含む：（1）スピンドリオンまたはスプレー塗布ツールを用いてワークピース（すなわち、基板）にフォトレジストを塗布する工程、（2）ホットプレート、炉、または紫外線硬化ツールを用いてフォトレジストを硬化する工程、（3）ウエハステッパなどのツールを用いてフォトレジストを可視線、紫外線、またはX線に曝露する工程、（4）選択的にレジストを除去し、それによりウェットベンチなどのツールを用いてパターンニングできるようにレジストを現像する工程、（5）ドライまたはプラズマ支援エッチングツールを用いることによって、レジストパターンを下地膜またはワークピースに搬送する工程、および（6）RF

またはマイクロ波プラズマレジストストリッパなどのツールを用いてレジストを除去する工程。

【 0 0 7 3 】

本明細書で述べる例および実施形態は図解のみを目的としており、これを踏まえた様々な修正または変更が当業者に示唆されることを理解されたい。明晰性のために様々な詳細が省略されているが、様々な設計代替案が実施されてよい。そのため、本明細書の例は限定的ではなく実施形態とみなし、本発明は本明細書で述べる詳細に限定されず、特許請求の範囲内で修正されてよい。

本発明は、以下の適用例としても実現可能である。

< 適用例 1 >

基板上の酸化物層を制御可能にエッチングする方法であって、

(a) 前記基板上の前記酸化物の表面を改質するために、処理チャンバに収納されている前記基板を活性水素含有種と接触させることであって、前記活性水素含有種は、1つ以上のOH基を含む化合物または水素プラズマで生成される水素含有種であり、前記酸化物は、酸化シリコン、酸化ゲルマニウム、およびこれらの組み合わせからなる群より選択された酸化物であることと、

(b) 前記酸化物の前記表面が改質された後に、非表面結合活性水素種を前記処理チャンバから除去することと、

(c) (b) の後に、前記酸化物の前記改質された表面と反応する無水HFを前記処理チャンバに流すことであって、前記反応は水を生成することと、

(d) (c) で生成された前記水を、前記基板の前記表面から除去することと、を含む方法。

< 適用例 2 >

適用例 1 に記載の方法であって、

(c) および (d) は同時であり、水が前記反応で生成されながら前記基板の表面に吸着しない温度および圧力で実施される、方法。

< 適用例 3 >

適用例 1 に記載の方法であって、

前記活性水素含有種は、水が酸化物の表面から脱離する条件下で前記酸化物の前記表面に吸着するまたは吸着を継続することができるアルコールである、方法。

< 適用例 4 >

適用例 1 に記載の方法であって、

前記活性水素含有種は、水素含有プラズマから形成され、水が前記酸化物の前記表面から脱離する条件下で水素含有プラズマを印加することによって前記酸化物の前記表面上にヒドロキシル (OH) 結合が形成される、方法。

< 適用例 5 >

適用例 4 に記載の方法であって、

前記水素含有プラズマは、 H_2 、アンモニア、ヒドラジン、水、フッ化水素、塩化水素、シラン、ジシラン、メタン、エタン、ブタン、およびこれらの組み合わせからなる群より選択される水素含有ガスを含むガスから形成される、方法。

< 適用例 6 >

適用例 5 に記載の方法であって、

前記水素含有プラズマは、前記水素含有ガスを含むガス、並びに、水蒸気、酸素、一酸化二窒素、一酸化窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、およびこれらの組み合わせからなる群より選択される第2のガス、から形成される、方法。

< 適用例 7 >

適用例 1 に記載の方法であって、

前記活性水素含有種は、プロパノール、ブタノール、ブトキシエタノール、ブタンジオール、エチレングリコール、メチレングリコール、プロピレングリコール、アミルアルコール、カルボン酸、およびこれらの組み合わせからなる群より選択される、方法。

10

20

30

40

50

< 適用例 8 >

適用例 1 に記載の方法であって、
前記活性水素含有種はブタノールである、方法。

< 適用例 9 >

適用例 8 に記載の方法であって、
(c) および (d) は同時に実施され、水は前記反応で生成されながら除去される、方法。

< 適用例 10 >

適用例 1 に記載の方法であって、
前記活性水素含有種は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ブトキシエタノール、エチレングリコール、メチレングリコール、プロピレングリコール、アミルアルコール、およびこれらの組み合わせからなる群より選択され、
前記動作 (a) - (d) は同じ温度で実施され、
水は前記反応で生成されながら酸化物の表面から除去される、方法。

10

< 適用例 11 >

適用例 1 に記載の方法であって、
前記活性水素含有種は、選択された条件における水の飽和蒸気圧より低い、または水の飽和蒸気圧と実質的に同じ飽和蒸気圧を特徴とし、
前記動作 (a) - (d) は同じ温度で実施され、
水は前記反応で生成されながら酸化物の表面から除去される、方法。

20

< 適用例 12 >

適用例 1 に記載の方法であって、
前記活性水素含有種は、メタノール、エタノール、水、および (a) で酸化物の表面に吸着する水 - アルコール共沸混合物からなる群より選択され、
前記無水 H F は、(c) において制御された限量で供給される、方法。

< 適用例 13 >

適用例 1 に記載の方法であって、
前記活性水素含有種は、(a) において第 1 の温度で酸化物の表面に吸着するメタノールまたはエタノールであって、
前記水は、(d) において前記基板の温度を前記第 1 の温度より高い第 2 の温度に上げることによって除去される、方法。

30

< 適用例 14 >

適用例 11 に記載の方法であって、
前記処理チャンバへの前記無水 H F の前記流れは、(d) の前に止まる、方法。

< 適用例 15 >

適用例 1 に記載の方法であって、
(d) は、
(i) 前記基板の温度を上げることと、
(i i) 前記処理チャンバの圧力を下げることと、
(i i i) 前記基板をプラズマで処理することと、
(i v) 前記基板を電子ビームで処理することと、
(v) 前記基板を電磁放射で照射することと、
これらの組み合わせ

40

からなる群より選択される方法によって水を除去することを含む、方法。

< 適用例 16 >

適用例 1 に記載の方法であって、
動作 (a) - (d) は、前記基板から酸化物の 0 . 5 ~ 10 原子層を除去する、方法。

< 適用例 17 >

適用例 1 に記載の方法であって、
動作 (a) - (d) を含むサイクルを少なくとも 2 サイクル実施することを含む、方法

50

°.

< 適用例 18 >

適用例 1 に記載の方法であって、動作 (a) - (d) は、約 80 以上の単一温度で実施される、方法。

< 適用例 19 >

適用例 1 に記載の方法であって、さらに、前記基板にフォトレジストを塗布することと、前記フォトレジストを露光することと、前記フォトレジストをパターンングして、前記パターンを前記基板に搬送することと、前記フォトレジストを前記基板から選択的に除去することと、を含む、方法。

< 適用例 20 >

基板上の酸化物を制御可能にエッチングするためのエッチング装置であって、(a) 処理ガスの導入用の導入口を有する処理チャンバと、(b) 前記基板上の前記酸化物のエッチング時に、前記基板を定位置に保持するように構成されている前記処理チャンバ内の基板支持体と、(d) コントローラであって、(i) 前記基板上の前記酸化物の表面を改質するために、前記処理チャンバに収納されている前記基板を活性水素含有種と接触させるためのプログラム命令であって、前記活性水素含有種は、1 つ以上の OH 基を含む化合物または水素含有プラズマで生成される水素含有種であって、前記酸化物は、酸化シリコン、酸化ゲルマニウム、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるプログラム命令と、(i i) 酸化物の表面が改質された後に、非表面結合活性水素種を前記処理チャンバから除去するためのプログラム命令と、(i i i) (b) の後に、酸化物の前記改質された表面と反応する無水 HF を前記処理チャンバに流すためのプログラム命令であって、前記反応は水を生成するプログラム命令と、(i v) (i i i) で生成された前記水を、前記基板の前記表面から除去するためのプログラム命令と、を含むコントローラと、を備える、装置。

< 適用例 21 >

基板上の酸化物層を制御可能にエッチングする方法であって、前記方法は、(a) 前記基板上の前記酸化物層上に HF 層を吸着させるために、処理チャンバに収納されている前記基板を無水 HF と接触させることであって、前記酸化物は、酸化シリコン、酸化ゲルマニウム、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されることと、(b) 前記 HF が吸着した後に、非表面結合 HF を前記処理チャンバから除去することと、(c) 前記基板上の前記 HF と反応させるために前記基板を活性水素含有種と接触させることであって、前記活性水素含有種は、1 つ以上の OH 基を含む化合物または水素プラズマで生成される水素含有種であって、前記反応は水を生成することと、(d) (c) で生成された前記水を前記基板の表面から除去することと、を含む方法。

10

20

30

40

【図 1】

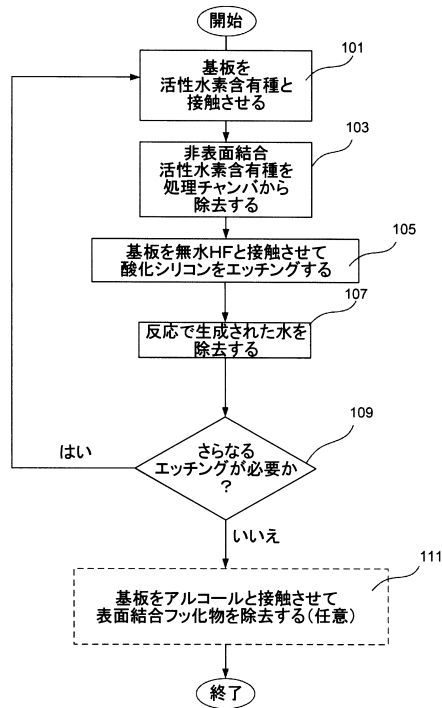


Figure 1

【図 2 A】

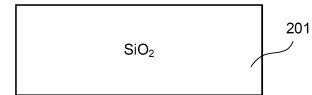


Figure 2A

【図 2 B】

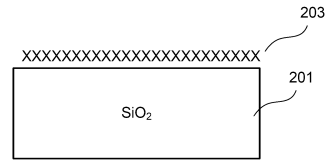


Figure 2B

【図 2 C】

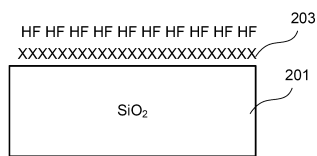


Figure 2C

【図 2 D】

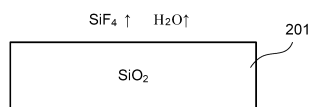


Figure 2D

【図 3】

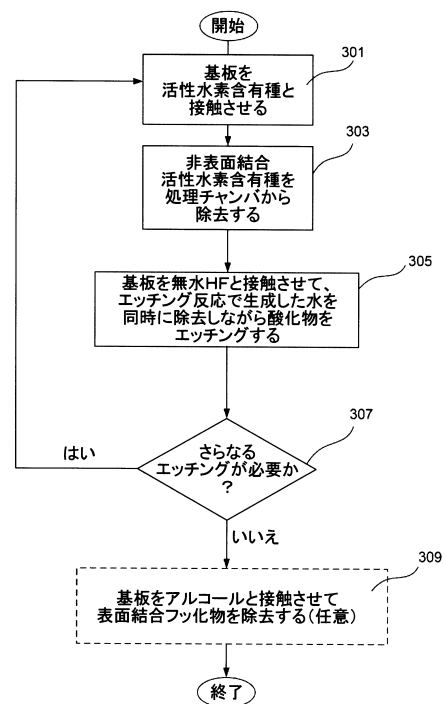


Figure 3

【図 4】

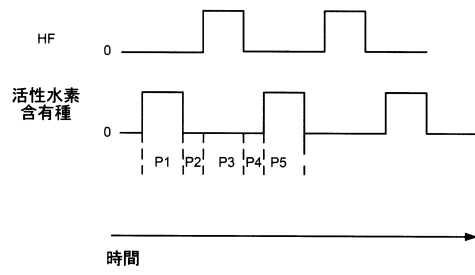


Figure 4

【図 5】

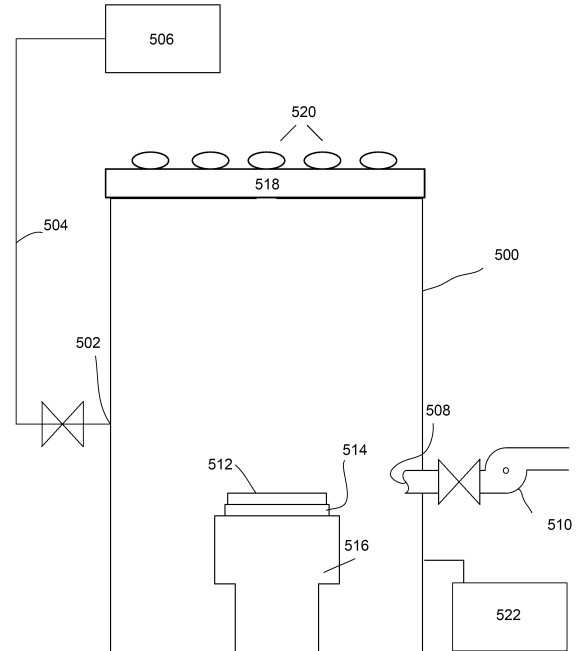


Figure 5

フロントページの続き

- (72)発明者 アイバン・エル．・ベリー・ザ サード
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 1 3 4 サン・ホセ，クレセント・ビレッジ・サークル，
3 3 0，ナンバー 2 4 1 9
- (72)発明者 メイファ・シェン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 5 3 9 フレモント，ベリー・コモン，6 9 4
- (72)発明者 アラン・エム．・シェップ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 0 0 5 ベン・ロモンド，ハイウェイ 9，1 0 0 1 0
- (72)発明者 デイビッド・ジェイ．・ヘンカー
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 1 2 7 サン・ホセ，エンチャント・ビスタ・ドライブ，
1 1 4 7 0

審査官 宇多川 勉

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 1 0 2 4 9 0 (J P , A)
米国特許第 0 7 4 1 6 9 8 9 (U S , B 1)
特開 2 0 0 6 - 2 6 1 4 5 1 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 2 0 7 9 6 8 (U S , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.，D B 名)
H 0 1 L 2 1 / 3 0 6 5