

(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
2017年1月19日(19.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/010194 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/3065 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)
H01L 21/302 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/066885
- (22) 国際出願日: 2016年6月7日(07.06.2016)
- (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 2015-140914 2015年7月15日(15.07.2015) JP
- (71) 出願人: 東京エレクトロン株式会社(TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目3番1号 Tokyo (JP). セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 林 軍(LIN, Jun); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン山梨株式会社内 Yamanashi (JP). 竹谷 考司(TAKEYA, Koji); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン山梨株式会社内 Yamanashi (JP). 河川 慎一(KAWAGUCHI, Shinichi); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン山梨株式会社内 Yamanashi (JP). 立花 光博(TACHIBANA, Mitsuhiro); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクト

ロン山梨株式会社内 Yamanashi (JP). 八尾 章史(YAO, Akifumi); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内 Yamaguchi (JP). 山内 邦裕(YAMAUCHI, Kunihiro); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 井上 俊夫, 外(INOUE, Toshio et al.); 〒2310058 神奈川県横浜市中区弥生町2丁目15番1号ストークタワー大通り公園3601号 Kanagawa (JP).

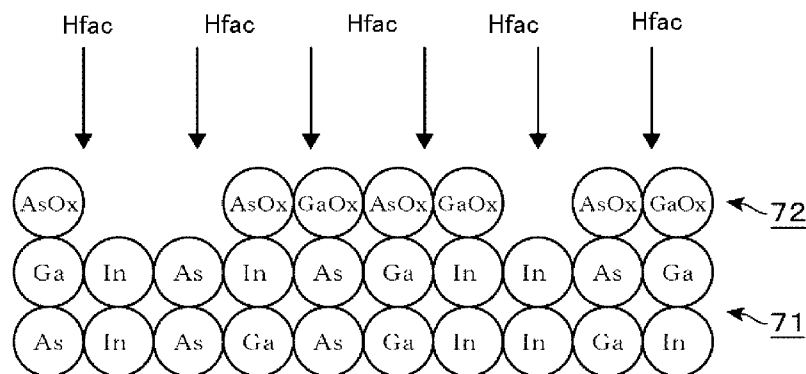
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: NATURALLY OXIDIZED FILM REMOVING METHOD AND NATURALLY OXIDIZED FILM REMOVING DEVICE

(54) 発明の名称: 自然酸化膜除去方法及び自然酸化膜除去装置



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a technology that can remove a naturally oxidized film formed on the surface of a semiconductor layer containing, as a main component, a compound of indium and an element other than indium, without relatively highly raising the temperature of the semiconductor layer. The present invention is characterized by comprising: a first step for feeding the semiconductor layer with a first etching gas which is a β -diketone and simultaneously heating the semiconductor layer, in order to remove an oxide of indium forming the naturally oxidized film; and a second step for feeding the semiconductor layer with a second etching gas and simultaneously heating the semiconductor layer, in order to remove an oxide of the element other than indium forming the naturally oxidized film. Since an oxide of indium can be removed even when the temperature of the semiconductor layer is relatively low by using the first etching gas, it is unnecessary to relatively highly raise the temperature of the semiconductor layer when removing the naturally oxidized film.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/010194 A1



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、インジウムとインジウム以外の元素との化合物を主成分として含む半導体層について、当該半導体層の温度を比較的高くすることなく、表面に形成された自然酸化膜を除去することができる技術を提供することを目的とする。本発明は、前記自然酸化膜を構成するインジウムの酸化物を除去するために、 β -ジケトンである第 1 のエッチングガスを前記半導体層に供給すると共に当該半導体層を加熱する第 1 の工程と、前記自然酸化膜を構成するインジウム以外の元素の酸化物を除去するために、第 2 のエッチングガスを前記半導体層に供給すると共に当該半導体層を加熱する第 2 の工程と、を備えたことを特徴とする。上記の第 1 のエッチングガスを用いることで、半導体層の温度が比較的低くてもインジウムの酸化物を除去することができるため、自然酸化膜を除去するにあたり半導体層の温度を比較的高くする必要が無い。

明 細 書

発明の名称：自然酸化膜除去方法及び自然酸化膜除去装置

技術分野

[0001] 本発明は、インジウムとインジウム以外の元素との化合物を含む半導体層に形成される自然酸化膜の除去方法及び当該自然酸化膜の除去装置に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスに含まれるトランジスタのチャンネルにSi（シリコン）が用いられているが、そのようにSiが用いられた構成では、キャリアの移動度（mobility）を十分に高くすることができないことから、当該チャンネルを流れる電流を十分に大きくすることができない。そのために当該Siがチャンネルに用いられた半導体デバイスの性能は、物理的に限界になりつつある。そこで、Siの代わりに例えばInGaAs（インジウムガリウム砒素）のような、Siよりキャリアの移動度が高い材料を用いることでチャンネルを流れる電流を増大させて、半導体デバイスの性能を大幅に向上させることが検討されている。

[0003] 上記のInGaAsを含むトランジスタを製造するために、基板である半導体ウエハ（以下、ウエハと記載する）にInGaAs層を形成した後、例えばCVD（Chemical Vapor Deposition）によって、High-K膜と呼ばれる高誘電率絶縁膜が積層される。しかしHigh-K膜の形成前にInGaAs層の表面に自然酸化膜が形成されてしまう場合がある。High-K膜とInGaAs層との間の界面にそのような自然酸化膜が形成されていると、界面準位密度が高くなることで、上記のようにチャンネルの電流を増大させることが難しくなり、トランジスタの性能が劣化してしまう。

[0004] ところで特許文献1には、レジスト膜中の酸化砒素を、フッ化水素を用いて除去することについて記載されている。特許文献2には、発光ダイオードを構成する導電体層を酸化ガリウムにより構成し、当該導電体層は塩化水素に

より化学的にエッチングできることについて記載されている。そこで、例えばエッチングガスとして塩化水素ガスあるいはフッ化水素ガスを用いて、上記の InGaAs 層の自然酸化膜を除去することが考えられる。しかし、そのように塩化水素ガスあるいはフッ化水素ガスを用いて上記の InGaAs 層の自然酸化膜を構成する In （インジウム）の酸化物を除去するためには、 In とフッ素とを含む化合物（ InF_3 ）あるいは In と塩素とを含む化合物（ GaF_3 ）を生成させ、これらの化合物を昇華させる必要が有る。そのような各化合物を生成させるには、比較的高い温度にウエハを加熱することが必要になる。例えば InF_3 を生成させるには 900°C 以上の温度、 GaF_3 を生成させるには 500°C 以上の温度にウエハを加熱することが必要となる。そのように高い温度にすると、ウエハに形成された半導体デバイスの配線が損傷するおそれがあるし、当該自然酸化膜の除去処理を行う装置の耐熱限界を超えてしまうおそれがある。

[0005] そこで自然酸化膜を除去するためにウエットエッチング処理を行うことが考えられるが、このウエットエッチング処理では自然酸化膜を十分に除去することができない。また、ウエットエッチング処理を行う装置でウエハを処理した後、High-K膜を成膜するために真空雰囲気形成される処理容器内に当該ウエハが搬入されるまでの間に、 InGaAs の表面が再度酸化されてしまうおそれがある。

[0006] また、特許文献3には、半導体デバイスの製造に用いられる基板の表面に汚染物として付着しているインジウムを、酸素及びヘキサフルオロアセチルアセトンを供給して除去することについて記載されている。しかし、特許文献3では半導体を構成する金属の自然酸化膜を除去することについての記載は無い。従って、既述の半導体層における自然酸化膜をいかに除去するかという問題を上記の特許文献3に基づいて当業者が容易に解決できるものではない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2008-103431号公報（段落0077）

特許文献2：特許5043835号公報（段落0010、段落0017）

特許文献3：特許2519625号公報（段落0041）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明はこのような事情の下になされたものであり、その目的は、インジウムとインジウム以外の元素との化合物を主成分として含む半導体層について、当該半導体層の温度を比較的高くすることなく、表面に形成された自然酸化膜を除去することができる技術を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の自然酸化膜の除去方法は、インジウムとインジウム以外の元素との化合物を主成分として含む半導体層の表面に形成された自然酸化膜を除去する方法において、

前記自然酸化膜を構成するインジウムの酸化物を除去するために、 β -ジケトンである第1のエッチングガスを前記半導体層に供給すると共に当該半導体層を加熱する第1の工程と、

前記自然酸化膜を構成するインジウム以外の元素の酸化物を除去するために、第2のエッチングガスを前記半導体層に供給すると共に当該半導体層を加熱する第2の工程と、

を備えたことを特徴とする。

[0010] 本発明の自然酸化膜の除去装置は、インジウムとインジウム以外の元素との化合物を主成分として含む半導体層の表面に形成された自然酸化膜を除去する装置において、

処理容器内に設けられ、前記半導体層を載置する載置部と、

前記載置部に載置された半導体層を加熱する加熱部と、

前記自然酸化膜を構成するインジウムの酸化物を除去するために、 β -ジケトンである第1のエッチングガスを前記半導体層に供給する第1のエッチングガス供給部と、

前記自然酸化膜を構成するインジウム以外の元素の酸化物を除去するために、第2のエッチングガスを前記半導体層に供給する第2のエッチングガス供給部と、

を備えることを特徴とする。

発明の効果

- [0011] 本発明によれば、 β -ジケトンからなるエッチングガスを用いることで、インジウムとインジウム以外の元素との化合物からなる半導体層の温度が比較的低くても、当該半導体層の表面の自然酸化膜を構成するインジウムの酸化物を除去することができる。従って、半導体層の温度を低く抑えつつ、当該半導体層の表面に形成された自然酸化膜を除去することができる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]本発明の一実施形態であるエッチング装置の縦断側面図である。
[図2]前記エッチング装置によって処理されるウエハの縦断側面図である。
[図3]前記エッチング装置の縦断側面図である。
[図4]前記エッチング装置の縦断側面図である。
[図5]前記エッチング装置の縦断側面図である。
[図6]前記エッチング装置の縦断側面図である。
[図7]前記ウエハに形成される半導体層の表面の変化を示す模式図である。
[図8]前記ウエハに形成される半導体層の表面の変化を示す模式図である。
[図9]前記ウエハに形成される半導体層の表面の変化を示す模式図である。
[図10]前記ウエハに形成される半導体層の表面の変化を示す模式図である。
[図11]前記ウエハに形成される半導体層の表面の変化を示す模式図である。
[図12]前記ウエハに形成される半導体層の表面の変化を示す模式図である。
[図13]前記ウエハに形成される半導体層の表面の変化を示す模式図である。
[図14]前記エッチング装置による処理後のウエハの縦断側面図である。
[図15]前記エッチング装置による処理後のウエハの縦断側面図である。
[図16]評価試験の結果を示すグラフ図である。
[図17]評価試験の結果を示すグラフ図である。

[図18]評価試験の結果を示すグラフ図である。

[図19]評価試験の結果を示すグラフ図である。

[図20]評価試験の結果を示すグラフ図である。

[図21]評価試験の結果を示すグラフ図である。

[図22]評価試験の結果を示すグラフ図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の自然酸化膜の除去装置の一例であるエッチング装置 1 について図 1 を参照しながら説明する。エッチング装置 1 は、横断面形状が概略円形の真空チャンバである処理容器 11 を備えている。図中 12 はウエハ W の受け渡しを行うために処理容器 11 の側面に開口した搬入出口であり、ゲートバルブ 13 により開閉される。また、処理容器 11 には、その内面を所定の温度に加熱する図示しないヒーターが設けられている。

[0014] 処理容器 11 の内部には、ウエハ W の載置部である円柱形状のステージ 2 が設けられている。図中 21 はステージ 2 に載置されるウエハ W を支持する支持ピンであり、支持ピン 21 は、当該ウエハ W をステージ 2 の上面から例えば 0.3 mm 浮いた状態で支持するように、当該ステージ 2 の上面に複数設けられている。ステージ 2 の内部には加熱部をなすヒーター 22 が設けられており、ステージ 2 に載置されるウエハ W が、設定温度になるように加熱される。

[0015] 図中 23 はステージ 2 及び処理容器 11 の底面を貫通する貫通孔であり、貫通孔 23 には昇降機構 24 により、ステージ 2 の上面にて突没するように設けられたウエハ W の受け渡し用の突き上げピン 25 が設けられている。図中 26 はペローズであり、突き上げピン 25 の下部側を覆い、処理容器 11 内の気密性を確保する。図中 14 は処理容器 11 の底面に開口する排気口であり、排気管 15 の一端が接続されている。排気管 15 の他端は、圧力調整バルブ 16、開閉バルブ 17 をこの順に介して、真空排気機構である真空ポンプ 18 に接続されている。

[0016] 処理容器 11 の上面に形成された開口部 19 を塞ぐように円形のガス供給

部 3 が設けられている。図中 3 1 はガス供給部 3 を構成する円形の拡散板であり、ステージ 2 に載置されるウエハ W と対向する。図中 3 2 は拡散板 3 1 を厚さ方向に貫通するガス供給孔であり、当該拡散板 3 1 はこのガス供給孔 3 2 が縦横に配列されたパンチングプレートとして構成されている。拡散板 3 1 の上方にはガス供給部 3 内においてウエハ W に供給する各ガスを分散させるための分散室 3 3 が形成されている。図中 3 4 は、ガス供給部 3 を加熱するヒーターである。

[0017] 図中 4 1、4 2、4 3 はガス供給管であり、下流端が分散室 3 3 に開口している。ガス供給管 4 1 の上流端は、バルブ V 1、V 2、流量調整部 5 1 をこの順に介して β -ジケトンであるヘキサフルオロアセチルアセトン (H f a c) ガスの供給源 6 1 に接続されている。ガス供給管 4 2 の上流端は、バルブ V 3、V 4、流量調整部 5 2 をこの順に介して塩化水素 (H C l) ガスの供給源 6 2 に接続されている。ガス供給管 4 3 の上流端は、バルブ V 5、V 6、流量調整部 5 3 をこの順に介してフッ化水素 (H F) ガスの供給源 6 3 に接続されている。H f a c ガス供給源 6 1 は第 1 のエッチングガス供給部を構成し、H C l ガス供給源 6 2 及び H F ガス供給源 6 3 は第 2 のエッチングガス供給部を構成する。

[0018] また、図中 6 4 は窒素 (N_2) ガスの供給源であり、ガス供給管 4 4 の上流端が接続されている。ガス供給管 4 4 には下流側に向けて流量調整部 5 4、バルブ V 7 が順に介設され、その下流端は 2 つに分岐し、ガス供給管 4 1 のバルブ V 1、V 2 間と、ガス供給管 4 2 のバルブ V 3、V 4 間とに夫々接続されている。図中 6 5 はアルゴン (A r) ガスの供給源であり、ガス供給管 4 5 の上流端が接続されている。ガス供給管 4 5 には下流側に向けて流量調整部 5 5、バルブ V 8 が順に介設され、その下流端はガス供給管 4 3 のバルブ V 5、V 6 間に接続されている。H f a c ガス、H C l ガス及び H F ガスは、後述の自然酸化膜を除去するためのエッチングガスである。N₂ ガスは H f a c ガス及び H C l ガスを希釈するための希釈ガスである。A r ガスは、H F ガスを希釈するための希釈ガスである。

[0019] ガス供給管 4 1 の H f a c ガス供給源 6 1 と流量調整部 5 1 との間には、バイパス配管 4 6 の上流端が接続されており、バイパス配管 4 6 の下流端は、流量調整部 5 6、バルブ V 9 を順に介して、排気管 1 5 の圧力調整バルブ 1 6 と開閉バルブ 1 7 との間に接続されている。ガス供給管 4 2 の H C l ガス供給源 6 2 と流量調整部 5 2 との間には、バイパス配管 4 7 の上流端が接続されており、バイパス配管 4 7 の下流端は、流量調整部 5 7、バルブ V 1 0 を順に介して、排気管 1 5 の圧力調整バルブ 1 6 と開閉バルブ 1 7 との間に接続されている。ガス供給管 4 3 の H F ガス供給源 6 3 と流量調整部 5 3 との間には、バイパス配管 4 8 の上流端が接続されており、バイパス配管 4 8 の下流端は、流量調整部 5 8、バルブ V 1 1 を順に介して、排気管 1 5 の圧力調整バルブ 1 6 と開閉バルブ 1 7 との間に接続されている。バイパス配管 4 6 ~ 4 8 は、後述の自然酸化膜の除去処理を行う際に、各エッチングガスを処理容器 1 1 内に供給しないときに排気管 1 5 へと供給することで、各エッチングガスを処理容器 1 1 に供給するときに各ガスの流量を安定させるための配管である。

[0020] さらにエッチング装置 1 は制御部 1 0 を備えている。この制御部 1 0 は例えばコンピュータからなり、プログラム、メモリ、C P U を備えている。プログラムは、後述の作用説明における一連の動作を実施するようにステップ群が組み込まれており、プログラムに従って、ウエハ W の温度の調整、各バルブ V 1 ~ V 1 1 の開閉、各ガスの流量の調整、処理容器 1 1 内の圧力の調整などを行う。このプログラムは、コンピュータ記憶媒体、例えばコンパクトディスク、ハードディスク、光磁気ディスク、メモリーカード等に収納され制御部 1 0 にインストールされる。

[0021] 続いて、エッチング装置 1 に搬入されるウエハ W について、図 2 の縦断側面図を参照して説明する。ウエハ W の表面には半導体層である I n G a A s 層 7 1 が形成されており、この I n G a A s 層 7 1 は例えば背景技術の項目で説明したように、トランジスタのチャネルを構成する。この I n G a A s 層 7 1 の表面（上面）は自然酸化され、自然酸化膜 7 2 が形成されている。こ

の図2に示すウエハWがエッチング装置1によりエッチング処理される様子を、エッチング装置1の動作を示す図3～図6を参照して説明する。図3～図6では各配管について、ガスが流通している箇所を、ガスの流通が停止している箇所よりも太い線で表示している。また、 InGaAs 層71を構成する各原子及び自然酸化膜72を構成する酸化インジウム、酸化ガリウム及び酸化砒素の各分子を模式的に示した図7～図13も適宜参照しながらエッチング処理を説明する。なお、以下では、酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化砒素を、夫々 InO_x 、 GaO_x 、 AsO_x として示す場合がある。

[0022] 先ず上記のウエハWがステージ2に載置され、ヒーター22により例えば Hf a c の分解温度（約 375°C ）より低い温度例えば $250^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲内の所定の温度に加熱される。そして、処理容器11が排気されて当該処理容器11内に真空雰囲気形成されると共に、バルブV1、V3、V5、V7、V8が開かれ、 N_2 ガス、 Ar ガスが処理容器11に供給される。この N_2 ガス及び Ar ガスの供給に並行して、バルブV9～V11が開かれ、 Hf a c ガス、 HCl ガス及び HF ガスが排気管15に供給される。図3は、このように各ガスが供給された状態を示している。排気により処理容器11内が所定の真空度、例えば 50 Torr ($6.67 \times 10^3\text{ Pa}$)とされた状態で、バルブV9が閉じられると共に、バルブV2が開かれ、図4、図7に示すように処理容器11に Hf a c ガスが供給される。 Hf a c ガスが InO_x と反応し、 In を含む錯体73が形成される（図8）。この錯体73は、ウエハWが上記の温度に加熱されていることで昇華し、 InGaAs 層71の表面から除去される（図9）。この InO_x の除去は選択的に行われる。つまり、 AsO_x 及び GaO_x は Hf a c ガスとは反応せず、 InGaAs 層71の表面に残留する。

[0023] その後、バルブV2が閉じられると共にバルブV9が開かれ、処理容器11への Hf a c ガスの供給が停止し、図3で示したように処理容器11及び排気管15に各ガスが供給される。処理容器11に供給される N_2 ガス及び Ar ガスにより、処理容器11に残留する Hf a c ガスがパージされて除去され

、それに並行して、ウエハWの温度が例えば50℃～300℃とされる。然る後、バルブV10が閉じられると共にバルブV4が開かれ、図5、図10に示すように、処理容器11にHClガスが供給される。このHClガスにより、 AsO_x がエッチングされてInGaAs層71の表面から除去される(図11)。このHClガスは、選択的に AsO_x と反応することで、当該 AsO_x が除去される。つまり、 GaO_x はInGaAs層71の表面に残留する。

[0024] その後、バルブV4が閉じられると共にバルブV10が開かれ、処理容器11へのHClガスの供給が停止し、図3で示したように処理容器11及び排気管15に各ガスが供給される。処理容器11に供給される N_2 ガス及びArガスにより、処理容器11に残留するHClガスがパージされて除去され、それに並行して、ウエハWの温度が例えば25℃～150℃とされる。然る後、バルブV11が閉じられると共にバルブV6が開かれ、図6、図12に示すように、処理容器11にHFガスが供給される。このHFガスにより、 GaO_x がエッチングされてInGaAs層71の表面から除去される(図13)。

[0025] その後、バルブV6が閉じられると共にバルブV11が開かれ、処理容器11へのHFガスの供給が停止し、図3で示したように処理容器11及び排気管15に各ガスが供給される。処理容器11に供給される N_2 ガス及びArガスにより、処理容器11に残留するHFガスがパージされて除去され、自然酸化膜72の除去処理が終了する。図14は、この自然酸化膜72の除去処理終了時におけるInGaAs層71を示している。その後、ウエハWは処理容器11から搬出される。処理容器11の外部は例えば真空雰囲気となっており、ウエハWはInGaAs層71の表面の再酸化が起らないように当該真空雰囲気中を搬送されて、CVDを行う成膜装置に搬入される。そして、図15に示すようにInGaAs層71の上側には背景技術の項目で説明したHigh-K膜74が積層される。

[0026] 上記のエッチング装置1では半導体層であるInGaAs層71の自然酸化

膜72を構成する InO_x 、 GaO_x 、 AsO_x について、 InO_x の除去に Hf a c ガスを、 GaO_x の除去に HCl ガスを、 AsO_x の除去に HF ガスを夫々用いている。このように InO_x の除去に Hf a c ガスを用いることで、ウエハWを比較的低い温度にした状態で InO_x を除去することができる。従って、自然酸化膜72を除去するにあたり、熱によってウエハWが受けるダメージを抑えることができるし、エッチング装置1に要求される耐熱性を低く抑えることができる。

[0027] ところで、上記の Hf a c ガスが分解される温度よりも低い温度において、 Hf a c ガス、 HF ガス、 HCl ガスは、 InO_x 、 AsO_x 、 GaO_x を夫々選択的に除去することができる。そこで、上記の処理例では InO_x 、 GaO_x 、 AsO_x の全てを除去しているが、 HCl ガス及び HF ガスのうちいずれか一方のみをウエハWに供給し、 GaO_x 及び AsO_x のうちのいずれか一方が InGaAs 層71上に残留するように処理を行ってもよい。このような処理を行う場合も本発明の権利範囲に含まれる。つまり、半導体層を構成する主成分である In と In 以外のもう一つの元素とについて、各々の酸化物が除去されるように処理を行う場合は、本発明の権利範囲に含まれる。また、 Hf a c ガス、 HCl ガス及び HF ガスについて、上記の順番でウエハWに供給することに限られず、どのような順番で供給してもよい。例えば、 HF ガス、 HCl ガス、 Hf a c ガスについてこの順番でウエハWに供給し、 GaO_x の除去、 AsO_x の除去、 InO_x の除去をこの順番で行うようにしてもよい。このような順番で処理を行う場合、 HF ガスの供給時にはウエハWの温度を第1の温度とし、 HCl ガスの供給時にはウエハWの温度を第2の温度とし、 Hf a c ガスの供給時にはウエハWの温度を第3の温度とする。そして、例えば温度の高さについて、第1の温度<第2の温度<第3の温度とする。このように温度を制御することで、 HCl 及び HF は比較的低い温度でウエハ表面の InO_x と反応することが出来ないため、ウエハW表面に不要な化合物が生成されてしまうことを、より確実に抑えることができる。なお、第1の温度と第2の温度とは、互いに同じ温度であってもよい。

[0028] 上記の図3～図13で説明した処理では、Hf a cガス、HClガス及びHFガスを互いに異なるタイミングで供給しているが、これらのガスを同時にウエハWに供給して、自然酸化膜72を除去してもよい。ただし、各ガスを互いに異なるタイミングで供給することで、各ガスが供給される際のウエハWの処理条件を適切なものとすることができる。具体的には各ガスの供給時におけるウエハWの温度を互いに異なる温度にしたり、各ガスの供給時における処理容器11内の圧力を互いに異なる圧力にすることができる。そのように処理条件を適切にすることで、より確実に自然酸化膜72を除去することができる。

[0029] 半導体層がInGaAsである例について説明したが、半導体層としてはInとIn以外の元素との化合物が主成分として構成されるものであればよい。従って、当該半導体層としては、InGa（インジウムガリウム）、InAs（インジウム砒素）、InSb（インジウムアンチモン）などであってもよい。アンチモンの酸化物を除去するためには、エッチングガスとして例えばHClガスが用いられる。

[0030] ところで、既述のようにHf a cガスによって比較的低い温度でInO_xを除去することが出来るのは、昇華温度がInO_xの昇華温度よりも低いInを含む錯体を形成することができるためである。Hf a c（1, 1, 1, 5, 5, 5－ヘキサフルオロ－2, 4－ペンタンジオンとも呼ばれる）以外のβ－ジケトンであるガスを用いても、このように昇華温度がInO_xより低い錯体を形成することができる。具体的には、例えばトリフルオロアセチルアセトン（1, 1, 1－トリフルオロ－2, 4－ペンタンジオンとも呼ばれる）、アセチルアセトンなどのガスについてもこのような錯体を形成できると考えられ、これらのガスをHf a cガスの代わりにInO_xのエッチングガスとして用いることができる。

[0031] （評価試験）

評価試験1

本発明に関連して行われた評価試験について説明する。図2で説明した複数

枚のウエハWについて、互いに異なる処理を行った。評価試験1-1として、上記のエッチング装置1を用いてH f a cガス、H C lガス及びH FガスのうちH FガスのみをウエハWに供給して、自然酸化膜72の除去処理を行った。評価試験1-2としては、ウエハWにI n O_xを除去できる薬液を用いてウエットエッチング処理を行った。評価試験1-3、1-4、1-5としては上記のエッチング装置1を用いてH f a cガス、H C lガス及びH FガスのうちH f a cガスのみをウエハWに供給して、自然酸化膜72の除去処理を行った。この評価試験1-3～1-5ではH f a cガスの供給時間は5分とし、H f a cガスの供給時の処理容器11内の圧力は50 T o r rとした。ただし、評価試験1-3～1-5において、H f a cガス供給時のウエハWの温度は互いに異なる温度としており、評価試験1-3では250℃、評価試験1-4では275℃、評価試験1-5では300℃とした。

[0032] 上記のように処理した各ウエハWのI n G a A s層71の表面について、X線光電分光法(X P S)による測定を行い、スペクトルを取得した。図16～図20は取得されたスペクトル中のI nの存在とI n O_xの存在とを表す箇所を示したものであり、横軸の数値は元素の結合エネルギー(単位: e V)を示している。実線でI nについての波形を、点線でI n O_xについての波形を夫々示しており、波形のピークが大きいほどI nまたはI n O_xについて検出された量が多いことを示す。また、得られたスペクトルから図21及び図22のグラフを作成した。図21のグラフは、I n G a A s層71の表面におけるI n O_x原子が存在する割合を評価試験ごとに示している。さらに図22のグラフは、I nに対してI n O_xが存在する割合(I n O_xの量/I nの量)を評価試験ごとに示している。

[0033] 図16のスペクトルに示すように、評価試験1-1ではI n O_xの波形のピークが比較的大きい。このスペクトルと図21及び図22のグラフから明らかのように、評価試験1-1ではI n G a A s層71の表面にI n O_xが比較的多く残留していることが分かる。また、図22のスペクトルに示すように評価試験1-2では評価試験1-1に比べてI n O_xのピークが低く抑えられて

いる。図 2 1 及び図 2 2 のグラフからも評価試験 1 - 1 に比べると評価試験 1 - 2 では InO_x が除去されていることが分かる。ただし、実用上、より多くの InO_x を除去することが求められる。

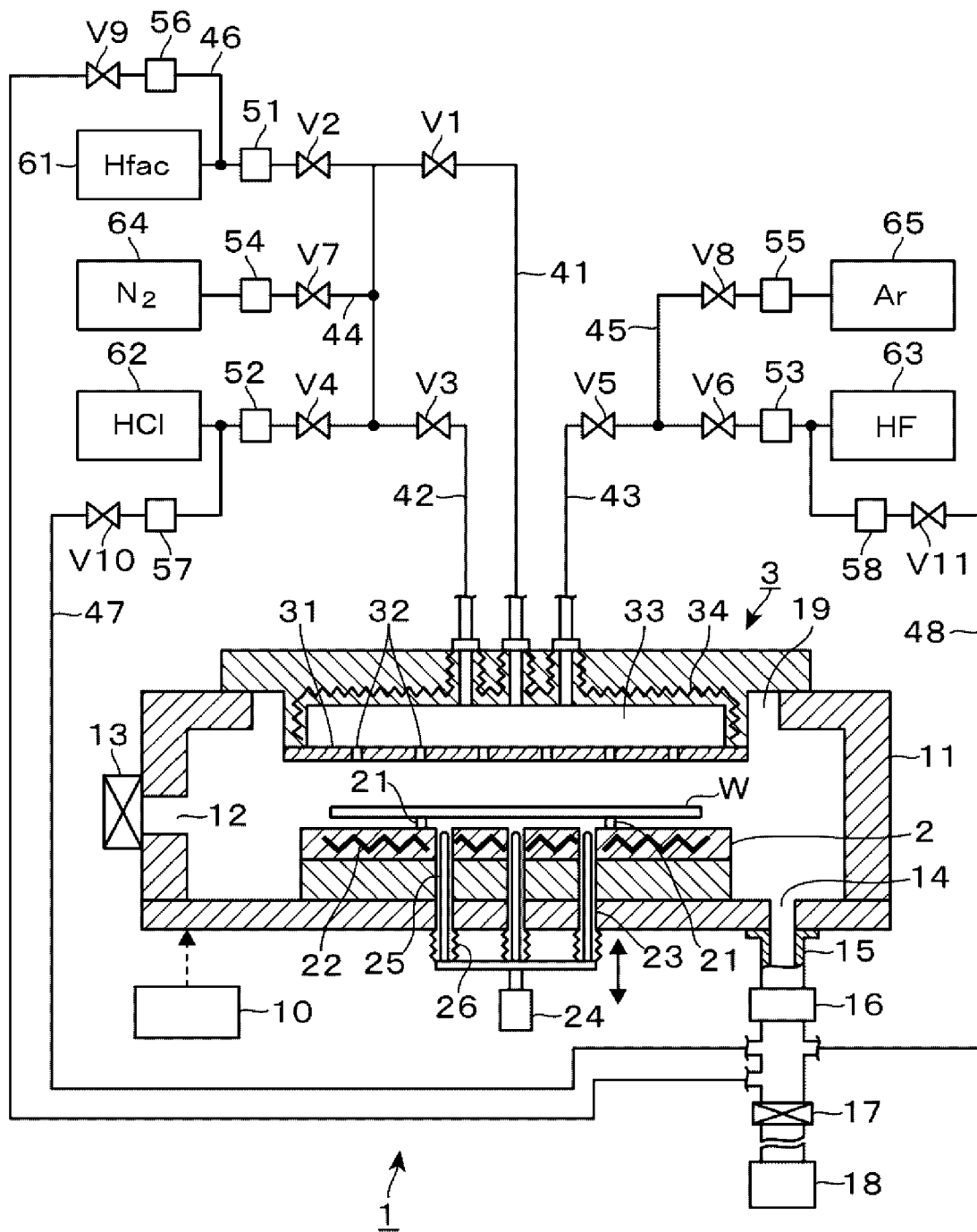
[0034] 図 1 8 ~ 図 2 0 のスペクトルに示すように、評価試験 1 - 3 ~ 1 - 5 では、評価試験 1 - 2 よりもさらに InO_x の波形のピークが小さい。これらのスペクトルと図 2 1 及び図 2 2 のグラフから明らかなように、評価試験 1 - 3 ~ 1 - 5 では InGaAs 層 7 1 の表面において、 InO_x の存在量が極めて少ない。なお、評価試験 1 - 3 ~ 1 - 5 ではエッチング装置 1 にてウエハ W を処理後、XPS を行う検査装置に搬送するまでに当該ウエハ W は大気雰囲気中に曝されている。従って、大気雰囲気中に曝される前のウエハ W の InO_x は、これら図 1 8 ~ 図 2 0 のスペクトル及び図 2 1、図 2 2 のグラフに示される量よりも少ないと考えられ、評価試験 1 - 3 ~ 1 - 5 では完全ないしは略完全に InO_x が除去されていたと推定される。このように評価試験 1 では 250℃ ~ 300℃ という比較的低い温度で Hf a c ガスにより処理を行うことで、 InO_x を除去できることが確認された。

請求の範囲

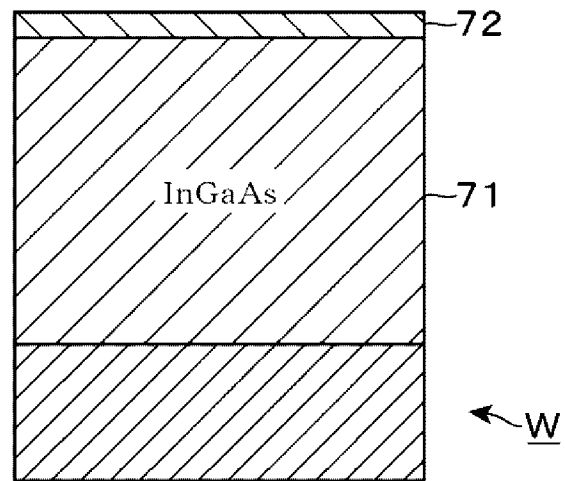
- [請求項1] インジウムとインジウム以外の元素との化合物を主成分として含む半導体層の表面に形成された自然酸化膜を除去する方法において、
- 前記自然酸化膜を構成するインジウムの酸化物を除去するために、 β -ジケトンである第1のエッチングガスを前記半導体層に供給すると共に当該半導体層を加熱する第1の工程と、
- 前記自然酸化膜を構成するインジウム以外の元素の酸化物を除去するために、第2のエッチングガスを前記半導体層に供給すると共に当該半導体層を加熱する第2の工程と、
- を備えたことを特徴とする自然酸化膜の除去方法。
- [請求項2] 前記第1の工程において、前記半導体層は前記第1のエッチングガスの分解温度よりも低い温度に加熱されることを特徴とする請求項1記載の自然酸化膜の除去方法。
- [請求項3] 前記インジウム以外の元素は、ガリウム、砒素及びアンチモンのうちのいずれかを含むことを特徴とする請求項1記載の自然酸化膜の除去方法。
- [請求項4] 第2のエッチングガスは、塩化水素ガス及びフッ化水素ガスのうちのいずれかを含むことを特徴とする請求項3記載の自然酸化膜の除去方法。
- [請求項5] 前記インジウム以外の元素は、ガリウム及び砒素であり、
- 第2のエッチングガスは、塩化水素ガス及びフッ化水素ガスであることを特徴とする請求項1記載の自然酸化膜の除去方法
- [請求項6] 前記第1の工程及び第2の工程は、各々異なるタイミングで行われることを特徴とする請求項1記載の自然酸化膜の除去方法。
- [請求項7] 前記 β -ジケトンは、ヘキサフルオロアセチルアセトンであることを特徴とする請求項1記載の自然酸化膜の除去方法。
- [請求項8] インジウムとインジウム以外の元素との化合物を主成分として含む半導体層の表面に形成された自然酸化膜を除去する装置において、

処理容器内に設けられ、前記半導体層を載置する載置部と、
前記載置部に載置された半導体層を加熱する加熱部と、
前記自然酸化膜を構成するインジウムの酸化物を除去するために、
 β -ジケトンである第1のエッチングガスを前記半導体層に供給する
第1のエッチングガス供給部と、
前記自然酸化膜を構成するインジウム以外の元素の酸化物を除去す
るために、第2のエッチングガスを前記半導体層に供給する第2のエ
ッチングガス供給部と、
を備えることを特徴とする自然酸化膜の除去装置。

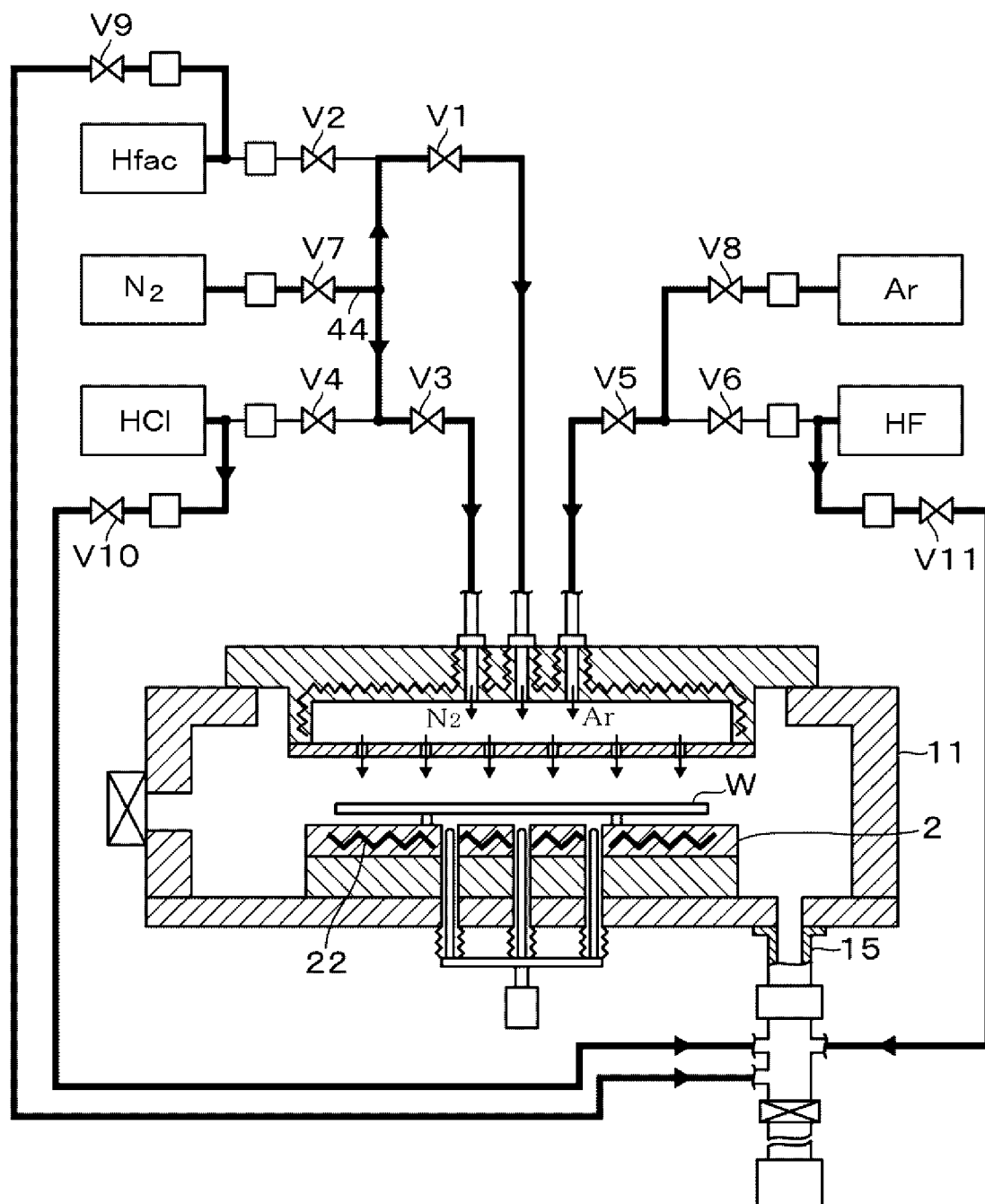
[図1]



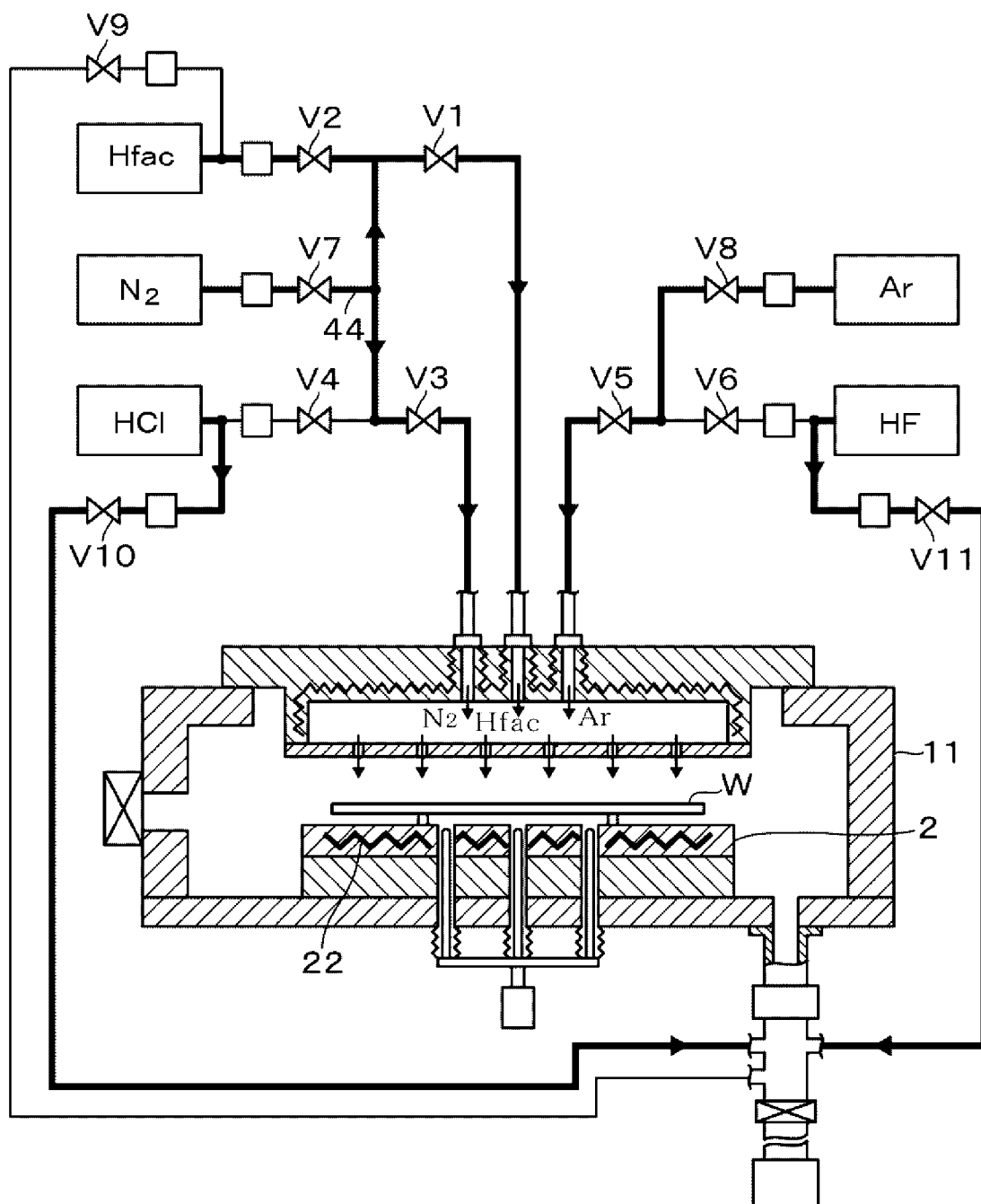
[図2]



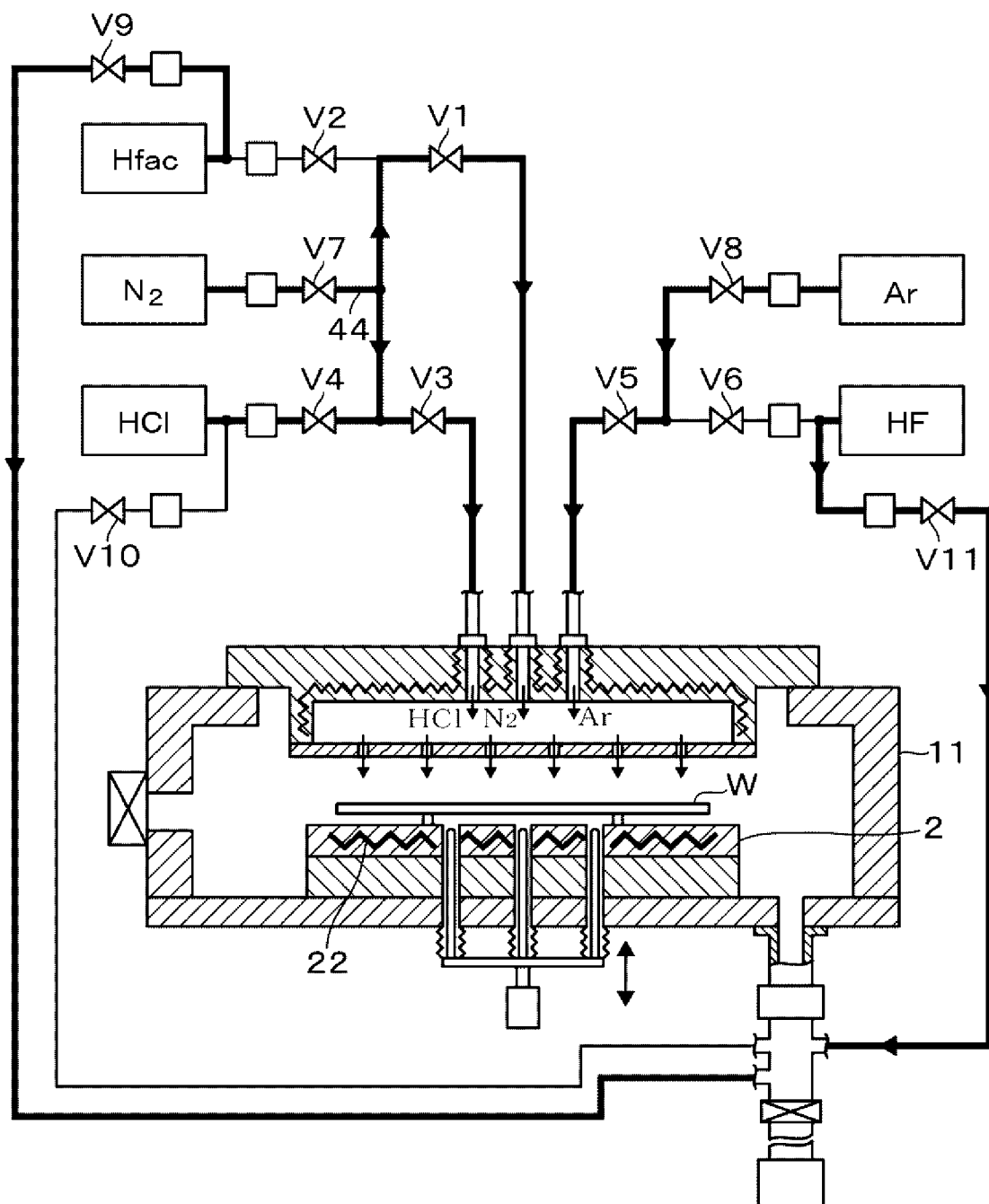
[図3]



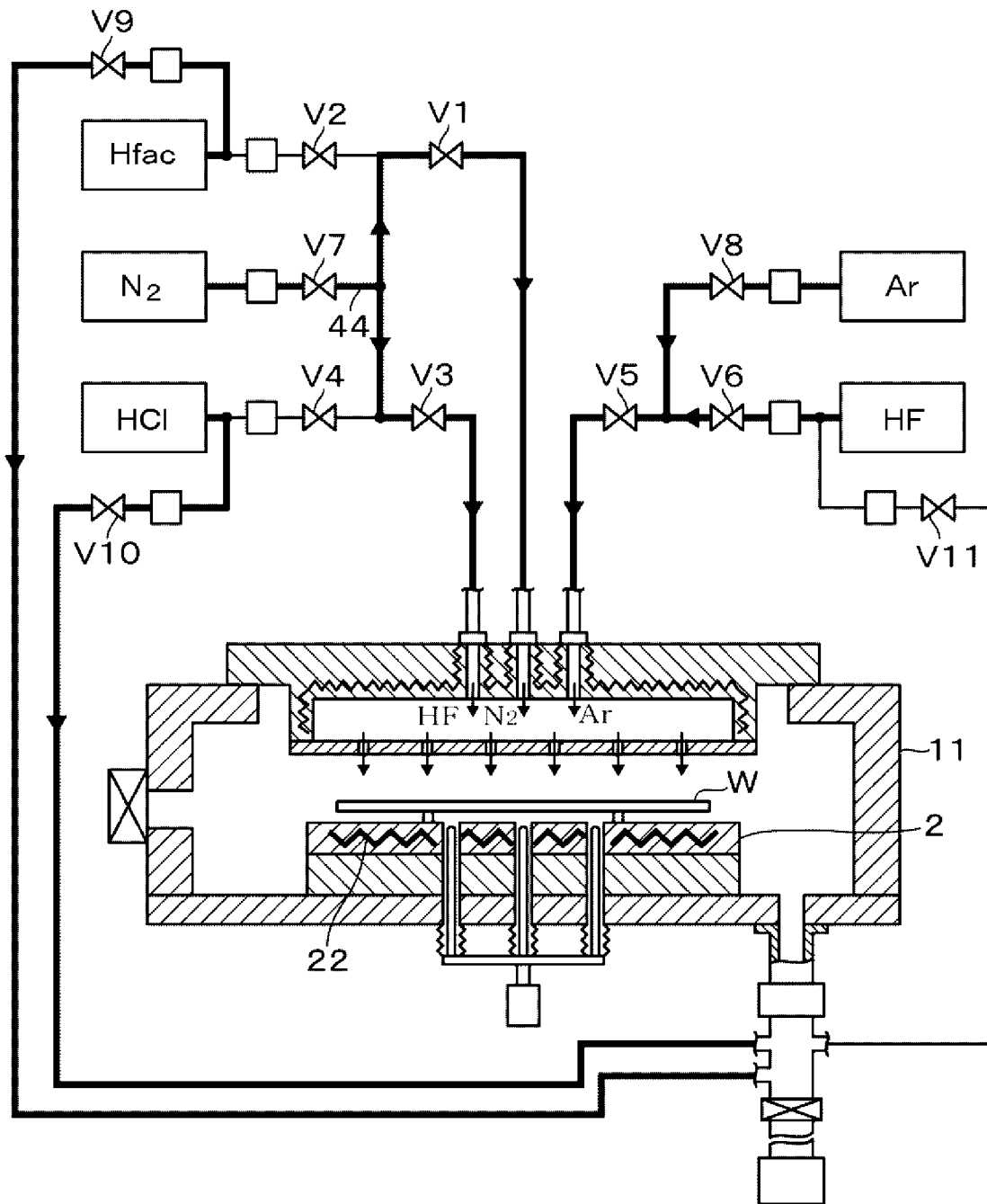
[図4]



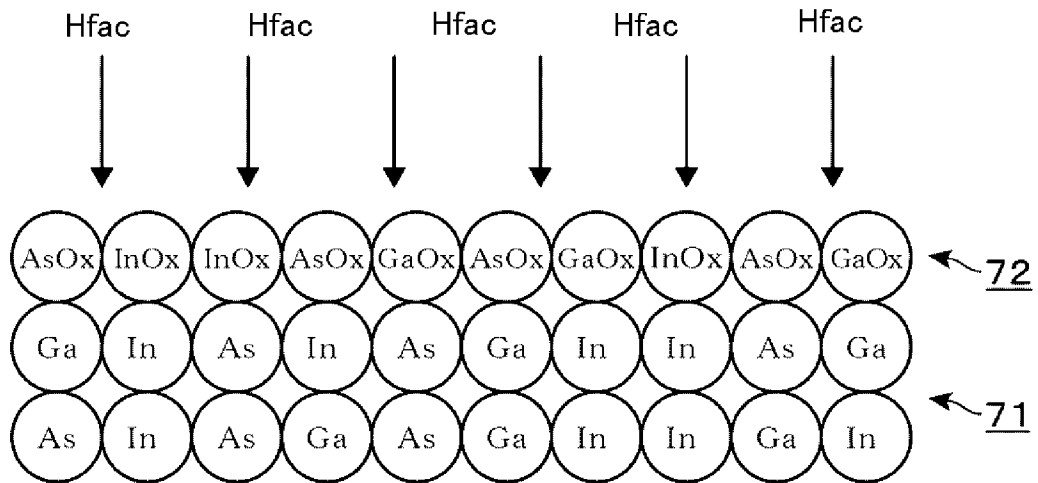
[図5]



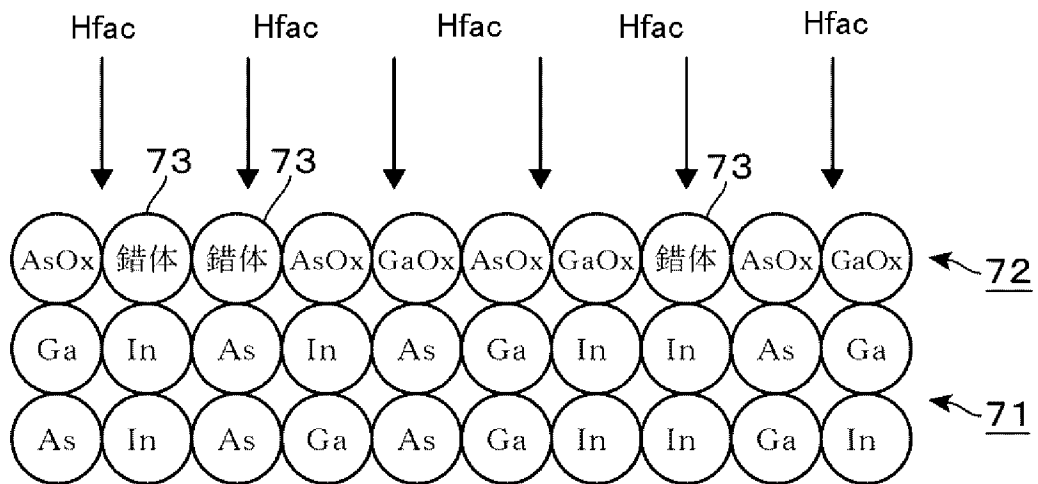
[図6]



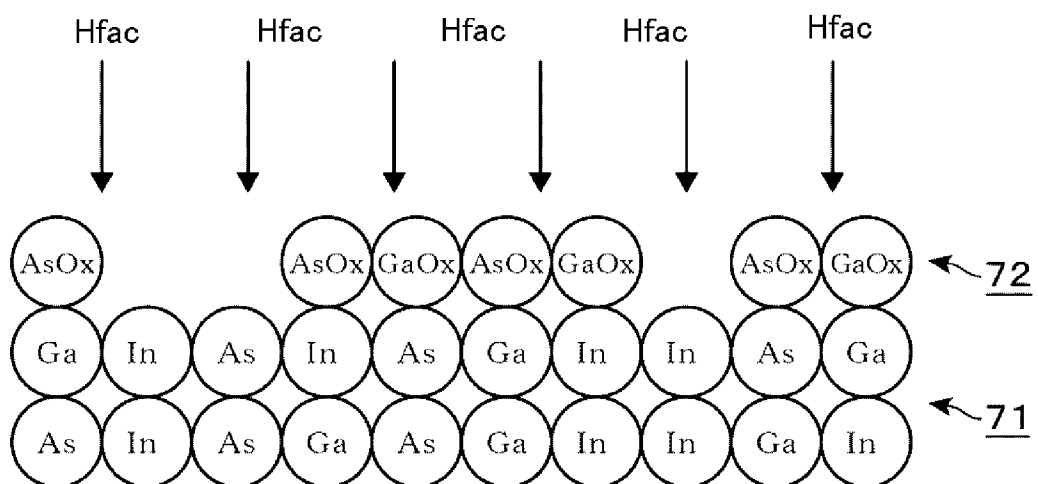
[図7]



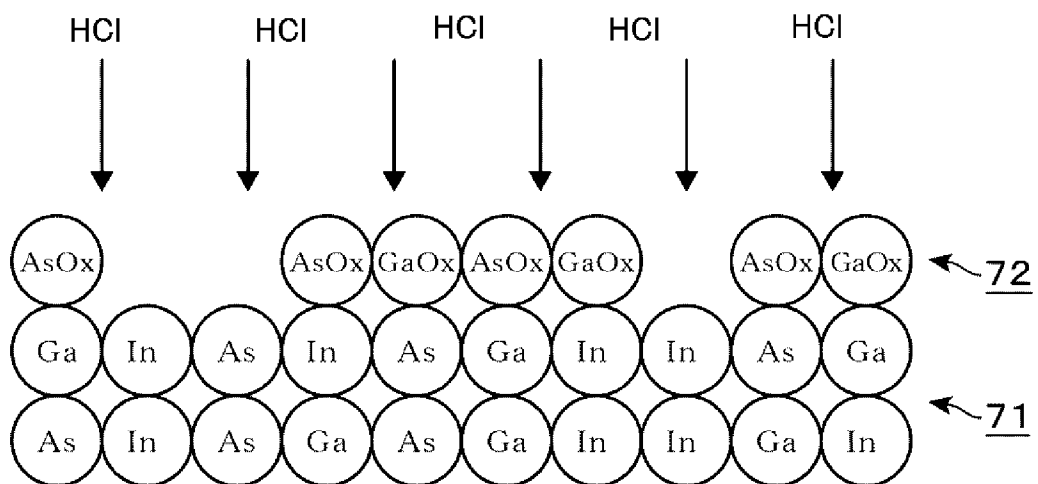
[図8]



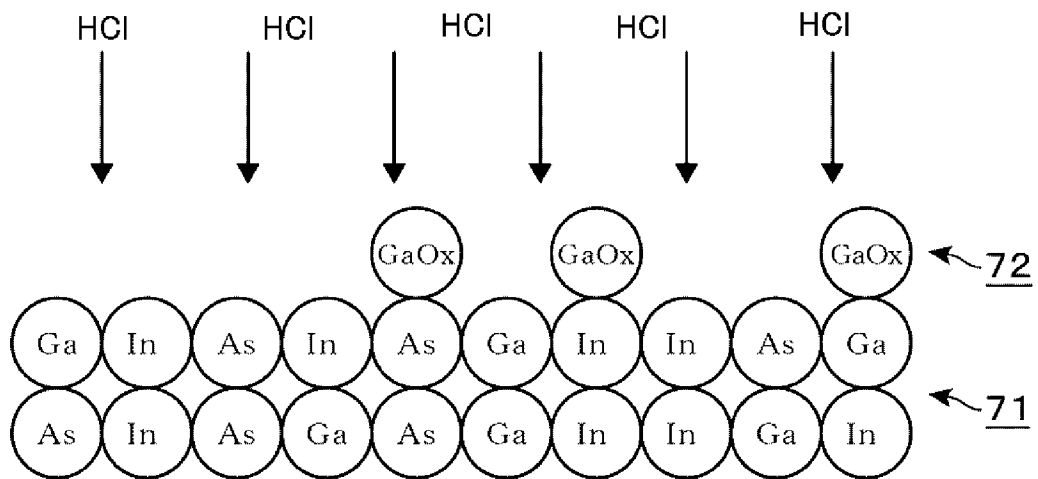
[図9]



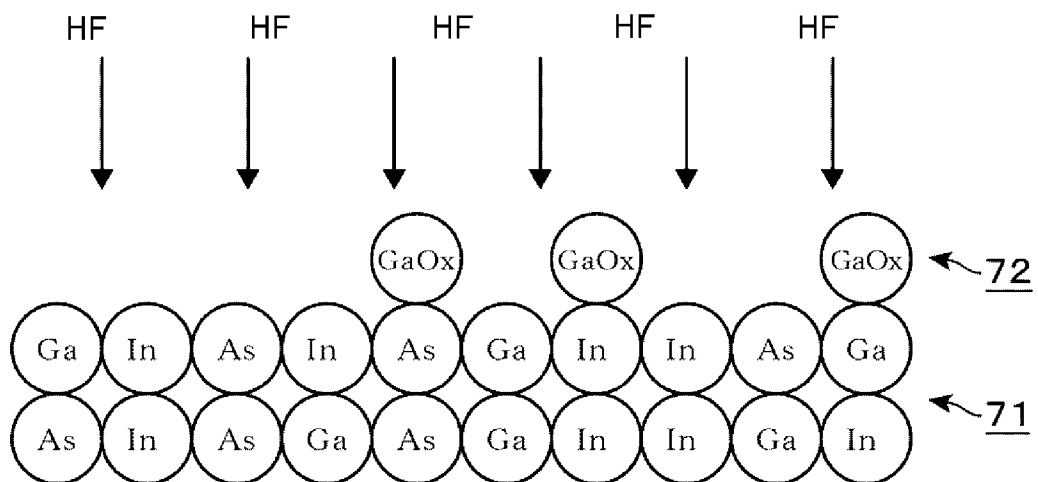
[図10]



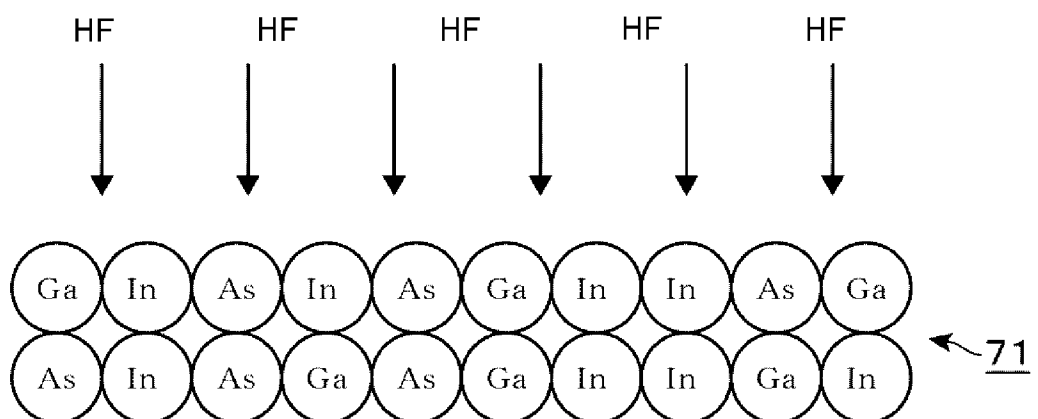
[図11]



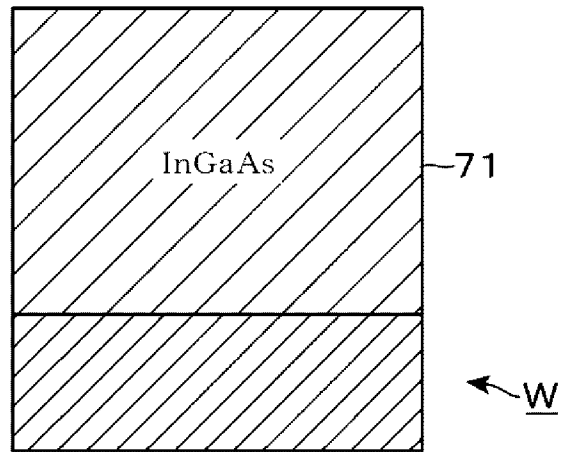
[図12]



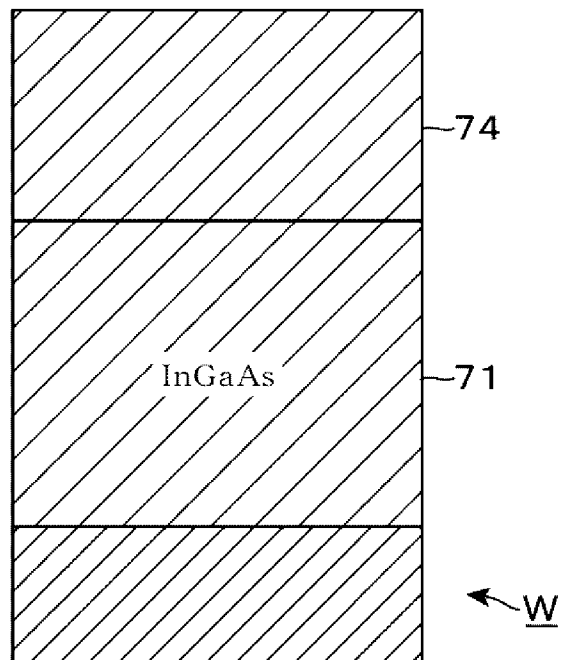
[図13]



[図14]

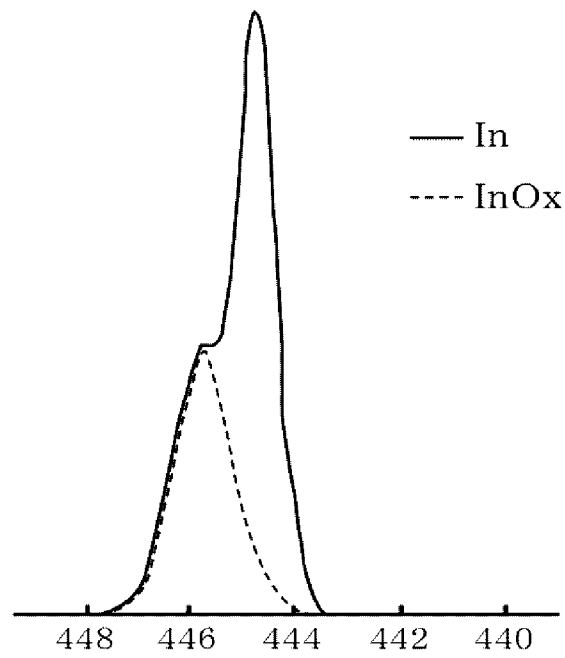


[図15]



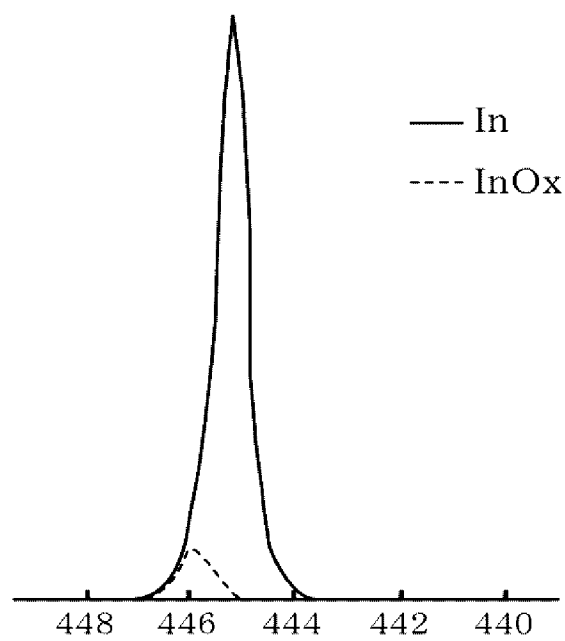
[図16]

評価試験1-1

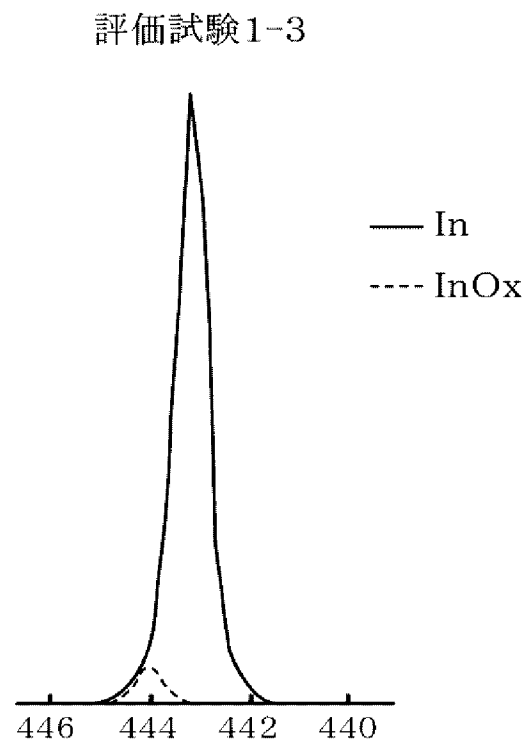


[図17]

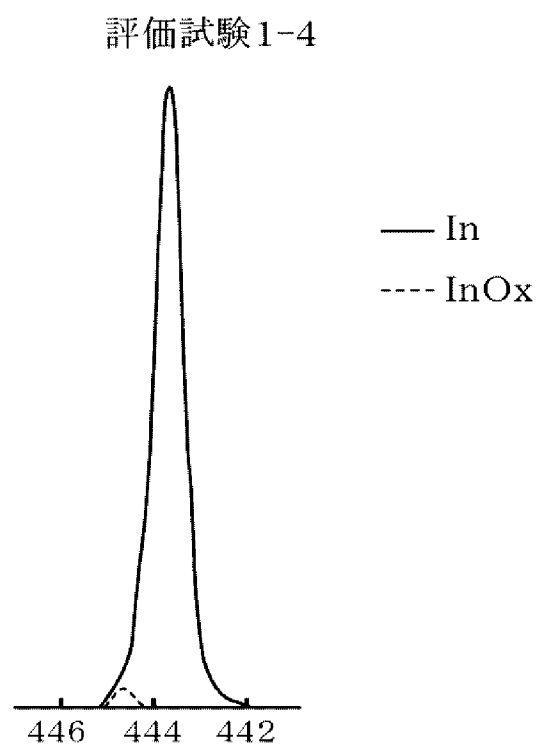
評価試験1-2



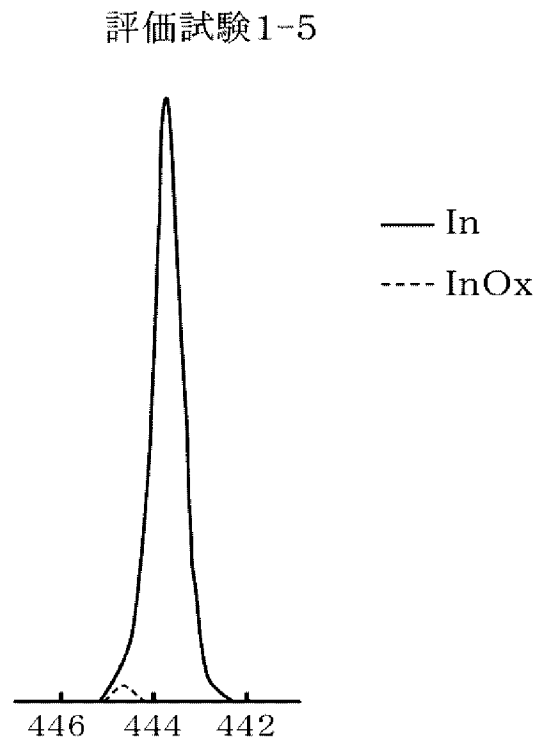
[図18]



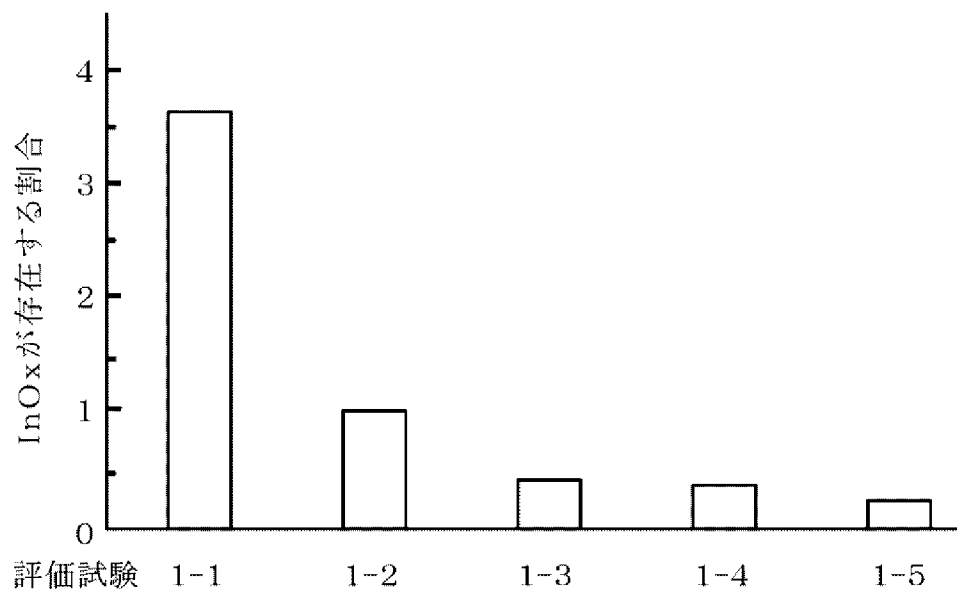
[図19]



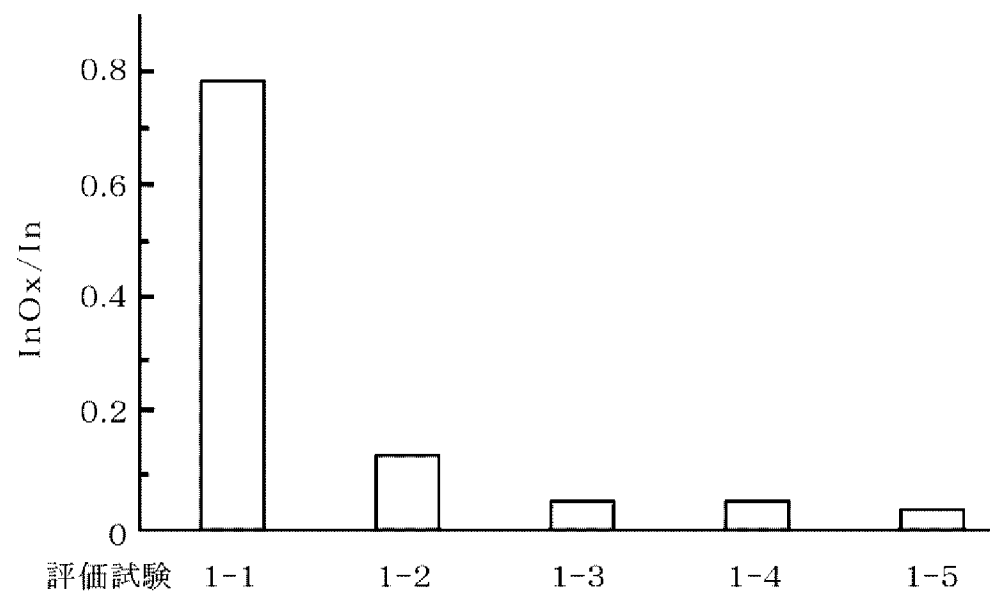
[図20]



[図21]



[図22]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/3065(2006.01)i, H01L21/302(2006.01)i, H01L21/304(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, H01L21/302, H01L21/304

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-536448 A (3M Innovative Properties Co.), 02 December 2004 (02.12.2004), entire text; all drawings & US 2003/0019841 A1 & WO 2002/086192 A1 & EP 1383939 A1 & DE 60207544 D1 & DE 60207544 T2 & AT 310838 T & CN 1505694 A & KR 10-2003-0092096 A	1-8
A	JP 2000-503805 A (FSI International, Inc.), 28 March 2000 (28.03.2000), entire text; all drawings & US 5782986 A & WO 97/25740 A1	1-8

☒ 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
28 June 2016 (28.06.16)

Date of mailing of the international search report
05 July 2016 (05.07.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066885

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 11-40546 A (Sony Corp.), 12 February 1999 (12.02.1999), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2006-501651 A (Tokyo Electron Ltd.), 12 January 2006 (12.01.2006), entire text; all drawings & US 2004/0110375 A1 & US 2007/0155181 A1 & WO 2004/030049 A2 & AU 2003272656 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/3065(2006.01)i, H01L21/302(2006.01)i, H01L21/304(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 (IPC))

Int.Cl. H01L21/3065, H01L21/302, H01L21/304

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

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
A	JP 2004-536448 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カ ンパニー) 2004.12.02, 全文、全図 & US 2003/0019841 A1 & WO 2002/086192 A1 & EP 1383939 A1 & DE 60207544 D1 & DE 60207544 T2 & AT 310838 T & CN 1505694 A & KR 10-2003-0092096 A	1-8
A	JP 2000-503805 A (エフエスアイ インターナショナル インコー ポレイテッド) 2000.03.28, 全文、全図 & US 5782986 A & WO 97/25740 A1	1-8

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

28.06.2016

国際調査報告の発送日

05.07.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

鈴木 聡一郎

50

3864

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

C (続き) . 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
A	JP 11-40546 A (ソニー株式会社) 1999. 02. 12, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2006-501651 A (東京エレクトロン株式会社) 2006. 01. 12, 全文、全図 & US 2004/0110375 A1 & US 2007/0155181 A1 & WO 2004/030049 A2 & AU 2003272656 A	1-8