(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 11 月 15 日(15.11.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/153534 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/3065 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/003070

(22) 国際出願日: 2012 年 5 月 10 日(10.05.2012)

(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 2011-106464 2011 年 5 月 11 日(11.05.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田原 慈(TAHARA, Shigeru) [JP/JP]; 〒9813629 宮城県黒川郡大和町テクノヒルズ１番 東京エレクトロン宮城株式会社内 Miyagi (JP). 西村 栄一(NISHIMURA, Eiichi) [JP/JP]; 〒9813629 宮城県黒川郡大和町テクノヒルズ１番 東京エレクトロン宮城株式会社内 Miyagi (JP). 冨田 寛(TOMITA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 大岩 徳久(OHIWA, Tokuhisa) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 大口 寿史(OKUCHI, Hisashi) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 大村 光広(OMURA, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所(SAKURA PATENT OFFICE, p.c.); 〒1010046 東京都千代田区神田多町二丁目１番地 神田東山ビル Tokyo (JP).

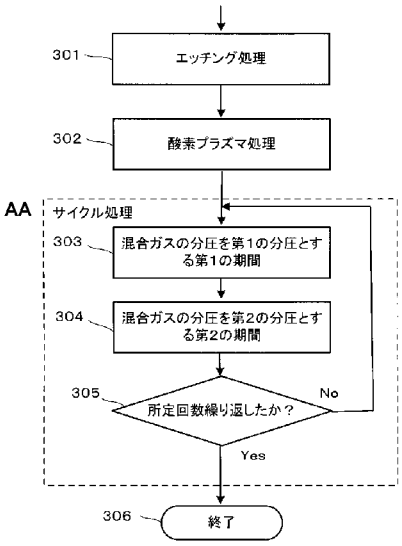
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

[続葉有]

(54) **Title**: DEPOSIT REMOVAL METHOD

(54) 発明の名称 : 堆積物除去方法

[図3]



301 Etching treatment
302 Oxygen plasma treatment
303 First period wherein partial pressure of mixed gas is brought to first partial pressure
304 Second period wherein partial pressure of mixed gas is brought to second partial pressure
305 Repeat specific number of times?
306 End
AA Cycle treatment

(57) **Abstract**: Provided is a deposit removal method for removing deposits that have accumulated on the surface of a pattern formed by etching on a substrate, comprising an oxygen plasma treatment step for exposing the substrate to oxygen plasma as it is being heated and a cycle treatment step for, after the oxygen plasma treatment step, repeating multiple cycles of a first period, wherein the substrate is exposed to a mixture of hydrogen fluoride gas and alcohol gas inside a treatment chamber and the partial pressure of the alcohol gas serves as the first partial pressure, and a second period, wherein the inside of the treatment chamber is evacuated and the partial pressure of the alcohol gas serves as the second partial pressure that is lower than the first partial pressure.

(57) 要約: 基板上にエッチングによって形成されたパターンの表面に堆積した堆積物を除去する堆積物除去方法であって、前記基板を加熱しながら酸素プラズマに晒す酸素プラズマ処理工程と、前記酸素プラズマ処理工程の後、前記基板を、処理チャンバー内でフッ化水素ガスとアルコールガスの混合ガスの雰囲気に晒し、かつ、前記アルコールガスの分圧を第１の分圧とする第１の期間と、処理チャンバー内を排気し前記アルコールガスの分圧を第１の分圧より低い第２の分圧とする第２の期間とを、複数サイクル繰り返すサイクル処理工程と、を具備する。

WO 2012/153534 A1

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, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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)）

明　細　書

発明の名称 ： 堆積物除去方法

技術分野

[0001] 本発明は、堆積物除去方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、半導体装置の製造分野においては、半導体ウエハ等の基板に、成膜処理やエッチング処理を行って、所望のパターンを形成することが行われている。このような半導体装置の製造工程において、ＳＴＩ（シャロー・トレンチ・アイソレーション）プロセスを実施すると、パターンの側壁部分にシリコン酸化物（例えば、SiO_2やＳｉＯＢｒ）の堆積物が堆積する。従来、このような堆積物の除去は、例えば、ＨＦ単ガスを用いた処理によって行われていた。

[0003] しかしながら、堆積物の組成や結合の状態がパターン中の構造物の二酸化シリコン（例えば、ゲート酸化膜）と近い場合、これらとの選択比が取れないという問題がある。なお、堆積物とＨＦとの反応（$SiO_2+4HF \rightarrow SiF_4+2H_2O$）によって生成される副産物の水が反応を加速して連鎖反応を引き起こし、堆積物のみではなくパターン中の構造物の二酸化シリコンが削られてしまう場合がある。

[0004] また、エッチング処理後の放置時間（ｑ－ｔｉｍｅ）が長くなると、堆積物の吸湿状態に依存して水分の影響が出てしまうため、更に選択比が悪くなる場合があるという問題がある。なお、シリコン基板表面に形成された自然酸化膜を除去する技術としては、ＨＦ蒸気およびH_2Oまたはアルコール蒸気を使用する技術が知られている（例えば、特許文献１参照。）。しかし、この技術は自然酸化膜を除去する技術であり、パターンの側壁部分に堆積した堆積物を除去する技術ではない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平７－２６３４１６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述したとおり、従来においては、パターンに堆積した堆積物を除去する際に、堆積物とパターン中の構造物の二酸化シリコンとの選択比が低く、パターン中の構造物の二酸化シリコンがダメージを受けるという問題があった。さらに、エッチング処理後の放置時間（ｑ－ｔｉｍｅ）が長くなると、堆積物の吸湿状態に依存して水分の影響が出てしまうため、更に選択比が悪くなるという問題があった。

[0007] 本発明は、上記従来の事情に対処してなされたもので、エッチング処理後の放置時間の長短に係わらず、効率的に堆積物を除去することができ、かつ、パターン中の構造物の二酸化シリコンに対するダメージを抑制することのできる堆積物の除去方法を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の堆積物除去方法の一態様は、基板上にエッチングによって形成されたパターンの表面に堆積した堆積物を除去する堆積物除去方法であって、前記基板を加熱しながら酸素プラズマに晒す酸素プラズマ処理工程と、前記酸素プラズマ処理工程の後、前記基板を、処理チャンバー内でフッ化水素ガスとアルコールガスの混合ガスの雰囲気に晒し、かつ、前記アルコールガスの分圧を第１の分圧とする第１の期間と、処理チャンバー内を排気し前記アルコールガスの分圧を第１の分圧より低い第２の分圧とする第２の期間とを、複数サイクル繰り返すサイクル処理工程と、を具備したことを特徴とする。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、エッチング処理後の放置時間の長短に係わらず、効率的に堆積物を除去することができ、かつ、パターン中の構造物の二酸化シリコンに対するダメージを抑制することのできる堆積物の除去方法を提供するこ

とができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態に用いるプラズマ処理装置の断面概略構成を示す図。

[図2]本発明の一実施形態に用いるガス処理装置の断面概略構成を示す図。

[図3]本発明の一実施形態の工程を示すフローチャート。

[図4]本発明の一実施形態における圧力の変化の状態を示すグラフ。

[図5]実施例におけるパターンの状態を示す電子顕微鏡写真。

[図6]比較例におけるパターンの状態を示す電子顕微鏡写真。

[図7]堆積物除去前と実施例及び比較例の堆積物除去後の状態を示す電子顕微鏡写真。

[図8]堆積物除去可能な圧力、メタノールガス流量、温度の関係を示すグラフ。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の詳細を、図面を参照して実施形態について説明する。

[0012] 図１は、本発明の一実施形態の堆積物除去方法における酸素プラズマ処理工程に使用するプラズマ処理装置１００の構成例を模式的に示す縦断面図である。同図に示すようにこのプラズマ処理装置１００は、内部を気密に閉塞可能とされた処理チャンバー１０１を具備している。この処理チャンバー１０１内には、半導体ウエハ（基板）Ｗを載置するためのステージ１０２が設けられている。ステージ１０２は、図示しない温度制御機構を具備しており、ステージ１０２上に載置された半導体ウエハＷの温度を所定温度に維持できるようになっている。

[0013] 処理チャンバー１０１は、例えばクォーツ等から構成されており、その天井部には、クォーツ製の窓１０３が形成されている。そして、この窓１０３の外側には、図示しない高周波電源に接続されたＲＦコイル１０４が設けられている。窓１０３の部分には、酸素ガスを含む所定の処理ガス（例えば、O_2ガス単ガス）を処理チャンバー１０１内に導入するためのガス導入部１０

５が設けられている。そして、ＲＦコイル１０４に供給された高周波の作用によって、ガス導入部１０５から導入された処理ガスのプラズマＰを発生させるようになっている。

[0014] 窓１０３の下方には、プラズマの遮蔽とガスの分散を行うためのガス拡散板１０６が設けられており、このガス拡散板１０６を介してプラズマ中のラジカルが分散した状態でステージ１０２上の半導体ウエハWに供給されるようになっている。なお、基板にプラズマを作用させる場合、直接基板とプラズマとを接触させてもよく、また本実施形態のように、リモートプラズマによる処理、すなわち、直接基板とプラズマとを接触させるのではなく、基板とは離間した部位で発生させたプラズマ中から引き出されたラジカルを基板に作用させてもよい。

[0015] また、処理チャンバー１０１の底部には、排気管１０７が設けられている。この排気管１０７は、図示しない真空ポンプ等に接続されており、処理チャンバー１０１内を所定の圧力に排気できるようになっている。

[0016] 図２は、本発明の一実施形態の堆積物除去方法におけるサイクル処理工程に使用するガス処理装置２００の構成例を模式的に示す縦断面図である。同図に示すようにこのガス処理装置２００は、内部を気密に閉塞可能とされた処理チャンバー２０１を具備している。この処理チャンバー２０１内には、半導体ウエハ（基板）Ｗを載置するためのステージ２０２が設けられている。ステージ２０２は、図示しない温度制御機構を具備しており、ステージ２０２上に載置された半導体ウエハWの温度を所定温度に維持できるようになっている。

[0017] 処理チャンバー２０１の上部には、処理チャンバー２０１内に所定の処理ガス（本実施形態ではＨＦガスとメタノールガスとの混合ガス）を導入するためのガス導入部２０３が設けられている。また、ガス導入部２０３が処理チャンバー２０１内に開口する開口部２０４の下方には、多数の透孔２０５が形成されたガス拡散板２０６が設けられており、このガス拡散板２０６の透孔２０５から、均一に分散された状態で処理ガスが半導体ウエハWの表面

に供給されるように構成されている。

[0018] また、処理チャンバー２０１の底部には、排気管２０７が設けられている。この排気管２０７は、図示しない真空ポンプ等に接続されており、処理チャンバー２０１内を所定の圧力に排気できるようになっている。

[0019] 上記構成のプラズマ処理装置１００及びガス処理装置２００を用いて本実施形態では、次のようにして堆積物除去処理を行う。

[0020] 図３のフローチャートに示すように、前工程においてエッチング処理が行われ（ステップ３０１）、所定のパターンが形成された半導体ウエハには、パターンの側壁部分にエッチング処理に伴う堆積物（所謂デポ物）が堆積する。例えば、ＳＩＴ（シャロー・トレンチ・アイソレーション）プロセスを実施すると、パターンの側壁部分にシリコン酸化物（例えば、SiO_2や$SiOBr$）の堆積物が堆積する。そこで、本実施形態における堆積物除去処理によって、パターンの側壁部分に堆積した堆積物を除去する。

[0021] 上記のエッチング処理（ステップ３０１）は、例えば、以下に示す２ステップのエッチング処理として実施される。

（ステップ１）

圧力：６．６５Ｐａ（５０ｍＴｏｒｒ）

高周波電力（周波数の高い高周波）／（周波数の低い高周波）：４００／１５００Ｗ

エッチングガス：$HBr/NF_3/O_2$＝４００／７５／５ｓｃｃｍ

ステージ温度：　１１０℃

時間：５秒

（ステップ２）

圧力：６．６５Ｐａ（５０ｍＴｏｒｒ）

高周波電力（周波数の高い高周波）／（周波数の低い高周波）：４００／１４００Ｗ

エッチングガス：$HBr/NF_3/O_2$＝３５０／３２／１９ｓｃｃｍ

ステージ温度：　１１０℃

時間：２０秒

[0022] 上記のエッチング処理の後、堆積物除去処理における酸素プラズマ処理を行う（ステップ３０２）。この酸素プラズマ処理は、図１に示したプラズマ処理装置１００等によって実施することができる。この堆積物除去処理は、上記エッチング処理の後、直ちに行ってもよく、ある程度の放置時間（ｑ－ｔｉｍｅ）（例えば、数時間から数日）の後に行ってもよい。

[0023] このプラズマ処理装置１００における酸素プラズマ処理工程は、例えば以下のように実施する。すなわち、酸素プラズマ処理工程では、予め所定温度に設定されたステージ１０２上に半導体ウエハWが載置され、図示しない静電チャック等によって吸着されることによって半導体ウエハWが所定温度に加熱された状態となる。この状態でガス導入部１０５から酸素ガスを含む所定の処理ガスが導入されるとともに、排気管１０７から排気が行われ、処理チャンバー１０１内が所定圧力の処理ガス雰囲気とされる。そして、ＲＦコイル１０４に高周波電力が印加されることによって、酸素ガスの誘導結合プラズマが生起される。このプラズマ中のイオンは、ガス拡散板１０６によって遮蔽され、電荷を有しない酸素ラジカルが分散した状態でステージ１０２上の半導体ウエハWに供給され、酸素ラジカルの作用による酸素プラズマ処理が行われる。

[0024] この酸素プラズマ処理は、エッチング処理後の放置時間（ｑ－ｔｉｍｅ）の長短に係わらず、パターン及び堆積物の吸湿状態を一定にする（脱水する）ために行うものである。これにより、後に行うサイクル処理工程において、吸湿状態の差異による影響を排除することによってパターンの側壁に堆積した堆積物であるシリコン酸化物（例えば、SiO_2や$SiOBr$）を除去することができ、かつ、反応が過剰になってパターン構造物であるゲート酸化膜等のSiO_2層がダメージを受けること等を抑制することができる。

[0025] この酸素プラズマ処理では、処理ガスとして酸素を含むガス例えば、酸素ガスの単ガス若しくは酸素ガスと窒素ガスの混合ガス等を使用し、半導体ウエハWの加熱温度（ステージ温度）は例えば２００℃～３００℃程度に設定

される。また、圧力は、例えば６６．５Ｐａ（０．５Ｔｏｒｒ）～２６６Ｐａ（２Ｔｏｒｒ）程度とされる。

[0026] 上記の酸素プラズマ処理の後、堆積物除去処理におけるサイクル処理を実施する（ステップ３０３～３０５）。このサイクル処理は、図２に示したガス処理装置２００等によって実施することができる。

[0027] ガス処理装置２００におけるサイクル処理工程は、以下のように実施される。すなわち、サイクル処理工程では、予め所定温度に設定されたステージ２０２上に半導体ウエハWが載置されることによって半導体ウエハWが所定温度に維持された状態となる。この状態でガス導入部２０３から所定の処理ガス（本実施形態ではＨＦガス＋メタノールガス）が導入されるとともに、排気管２０７から排気が行われ、処理チャンバー２０１内が所定圧力の処理ガス雰囲気とされる。

[0028] 図３のフローチャートに示すように、サイクル処理工程では、メタノールガスの分圧を第１の分圧とする第１の期間（ステップ３０３）と、処理チャンバー内を排気しメタノールガスの分圧を第１の分圧より低い第２の分圧とする第２の期間（ステップ３０４）とを、複数サイクル繰り返す（ステップ３０５）。このようにメタノールガスの分圧を変動させる方法としては、例えば、以下のような方法を用いることができる。

[0029] すなわち、ガスの供給を変化させ、例えば、第１の期間では所定流量の混合ガスを供給し、第２の期間では混合ガスの供給を停止し所定流量の窒素ガス等を供給する方法、また、第１の期間では所定流量の混合ガスを供給しつつ自動圧力制御装置（ＡＰＣ）で処理チャンバー内を所定圧力に維持し、第２の期間では自動圧力制御装置（ＡＰＣ）の設定圧力を低く又は全開として真空ポンプで全引きし、圧力を低くする方法、等である。本実施形態では、図４のグラフに示すように、後者の方法を用いて第１の期間と第２の期間とを設定する。

[0030] この時、半導体ウエハWの温度は、例えば数十度（例えば３０℃）以下の低温とすることが好ましい。また、第１の期間における圧力は、例えば６６

５Ｐａ（５Ｔｏｒｒ）～１３３０Ｐａ（１０Ｔｏｒｒ）程度が好ましく、処理ガスは、ＨＦガス＋アルコールガス（本実施形態ではCH_3OHガス）の混合ガスを使用する。

[0031] このようなサイクル処理において、第１の期間は、混合ガスの作用によって堆積物が除去され得るメタノールガスの分圧に設定する。また、第２の期間は、メタノールガスの分圧を低下させ、堆積物が除去されずに第１の期間中に堆積物と混合ガスとの反応によって生成された物質（H_2O等）を排気して処理チャンバー２０１外に排出する期間とする。このような第１の期間及び第２の期間は、夫々５秒から２０秒程度とし、このサイクルを複数回繰り返して行う。

[0032] そして、上記のサイクル処理を所定回数繰り返した後、堆積物除去処理が終了する（ステップ３０６）。

[0033] 以上のように、本実施形態の堆積物除去方法では、まず、酸素プラズマ処理によってパターン及び堆積物の吸湿状態をエッチング処理後の放置時間（ｑ－ｔｉｍｅ）の長短に係わらず一定にする。

[0034] 上記の酸素プラズマ処理を行うと、ＨＦ単ガスによる処理では堆積物の除去を行うことが困難になる。このため、本実施形態におけるサイクル処理では、ＨＦガス＋アルコールガス（本実施形態ではメタノールガス）の混合ガスを用いる。この場合、反応によって生じたH_2O量が過剰になり、パターン構造物であるゲート酸化膜等がダメージを受けたり、逆反応によって堆積（再デポ）が生じる場合がある。このため、サイクル処理により、堆積物の除去が行われる第１の期間と、堆積物の除去が行われず反応生成物が排気される第２の期間とを繰り返して行うことによってH_2O量が過剰になることを防止する。

[0035] これによって、パターンの側壁に堆積した堆積物であるシリコン酸化物（例えば、SiO_2や$SiOBr$）を除去することができ、かつ、H_2Oによる触媒作用によって反応が過剰に進行し、パターン構造物であるゲート酸化膜等のSiO_2層がダメージを受けることを抑制することができる。

[0036] 実施例として、エッチングによりパターンを形成した後１カ月放置した半導体ウエハに、堆積物除去プロセスを実施した。まず、酸素プラズマ処理を以下の処理条件によって行った。

圧力：１３３Ｐａ（１Ｔｏｒｒ）

高周波電力：１０００Ｗ

エッチングガス：O_2＝１９８０ｓｃｃｍ

ステージ温度：　２５０℃

時間：１２０秒

[0037] 次に、サイクル処理を以下の処理条件によって行った。

圧力：（９３１Ｐａ（７Ｔｏｒｒ）１０秒⇔１７３Ｐａ（１．３Ｔｏｒｒ）１０秒）×６サイクル

ＨＦ／CH_3OH＝２８００／４４ｓｃｃｍ

ステージ温度：１０℃

[0038] なお、上記のサイクル処理における圧力の設定は、前述したとおり、第１の期間では、ＡＰＣの圧力設定を９３１Ｐａ（７Ｔｏｒｒ）とした時間を１０秒維持し、第２の期間では、処理ガスを流した状態でＡＰＣを全開とした状態を１０秒維持したものであり、実際の処理チャンバー２０１内の圧力の変動は、図４のグラフに示したようになる。すなわち、ＡＰＣが全開の状態からＡＰＣの圧力設定を９３１Ｐａ（７Ｔｏｒｒ）としても、実際の圧力が９３１Ｐａ（７Ｔｏｒｒ）に到達するまで４～５秒程度かかる。また、ＡＰＣの圧力設定を９３１Ｐａ（７Ｔｏｒｒ）から全開にすると比較的短時間で圧力が１７３Ｐａ（１．３Ｔｏｒｒ）程度で一定となる。

[0039] ここで、上記のステージ温度及び処理ガスの流量の条件では、堆積物除去（デポ剥離）が可能となるメタノールガスの分圧となる圧力は、６６５Ｐａ（５Ｔｏｒｒ）程度となる。したがって、この場合のサイクル処理における１／２サイクルの時間は、５～２０秒程度とすることが好ましい。なお、第１の期間と第２の期間は、必ずしも同じにする必要はなく、異なるようにしてもよい。

[0040] 以上の堆積物除去工程を実施した後の半導体ウエハをＳＥＭで拡大して観察したところ、パターンの側壁部に堆積した堆積物が除去され、かつ、パターン構造物であるゲート酸化膜等のSiO_2層がダメージを受けていなかった。この実施例の電子顕微鏡写真を図５（ａ）～図５（ｃ）に示す。

[0041] 一方、比較例として、実施例における酸素プラズマ処理後、ＨＦ単ガスで実施例と同様なガス処理を行ったところ、堆積物はほとんど除去できなかった。この比較例の電子顕微鏡写真を図６（ａ）～図６（ｃ）に示す。図５の実施例の電子顕微鏡写真と図６の比較例の電子顕微鏡写真とを比較すると、図５の実施例ではパターン側壁の堆積物が除去されてゲート酸化膜の部分が白い線としてはっきり見えるが、図６の比較例ではパターン側壁の堆積物が除去されていないのでゲート酸化膜の部分が白い線として見えていない。

[0042] 図７（ａ）～（ｃ）は、パターンの電子顕微鏡写真（図中左側）とＥＥＬＳ（Electron Energy-Loss Spectroscopy）による酸素マップ（図中右側）を示したもので、図７（ａ）は、エッチング終了後（堆積物除去前）のパターン、図７（ｂ）は、上記実施例における堆積物除去後のパターンである。これらの電子顕微鏡写真に示されるように、実施例では、パターンの側壁部の堆積物が略完全に残すことなく除去されており、かつ、パターンの構造物であるゲート酸化膜が削られてダメージが発生することが抑制されている。なお、図７（ｃ）は、ＨＦ単ガスによる処理で条件を変えて堆積物を除去した場合を示している。この場合、パターンの構造物であるゲート酸化膜が削られてダメージが発生していることが分かる。

[0043] 次に、堆積物を除去可能となる処理の条件を調べた結果について説明する。まず、処理ガスにおけるメタノールガス添加量と堆積物の剥離力との関係を調べたところ、メタノールガスを添加しなかった場合に堆積物を除去できなかったサンプルに対して、メタノールガスを１００ｓｃｃｍ添加した場合は、堆積物を除去することができた。また、メタノールガスの添加量を２００ｓｃｃｍに増やすと、堆積物の剥離力が増大することを確認できた。但し、この実験は、サイクル処理を行うことなく、連続的にガス処理を行ったた

め、パターンの構造物であるゲート酸化膜が削られてダメージが発生した。

[0044] また、処理ガスの圧力と堆積物の剥離力との関係を調べるため、圧力を６５Ｐａ（５Ｔｏｒｒ）、１３３０Ｐａ（１０Ｔｏｒｒ）、１９９５Ｐａ（１５Ｔｏｒｒ）として、サンプルの堆積物の除去を行った。この結果、高圧化することによって、堆積物の剥離力が増大することを確認できた。但し、この実験は、サイクル処理を行うことなく、連続的にガス処理を行ったため、パターンの構造物であるゲート酸化膜が削られてダメージが発生した。

[0045] さらに、温度と堆積物の剥離力との関係を調べるため、温度を１０℃、３０℃、５０℃として、サンプルの堆積物の除去を行った。この結果、低温化することによって、堆積物の剥離力が増大することを確認できた。但し、この実験は、サイクル処理を行うことなく、連続的にガス処理を行ったため、パターンの構造物であるゲート酸化膜が削られてダメージが発生した。

[0046] 上記の結果から、縦軸を圧力、横軸をメタノールガス流量とした図８のグラフに示すように、各処理温度毎に、堆積物の除去が進行する領域と堆積物の除去が進行しない領域とを仕切る境界線を求めることができる。そして、この境界線を跨ぐように処理条件（圧力又はメタノールガス流量又はこれら双方）を変更すれば、サイクル処理における堆積物の除去が行われるメタノールガスの分圧となる第１の期間と、堆積物の除去が行われないメタノールガスの分圧となる第２の期間とを設定することができる。

[0047] 以上、本発明の実施形態及び実施例について説明したが、本発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではなく、各種の変形が可能であることは勿論である。例えば、上記実施形態及び実施例では、アルコールガスとしてメタノールガスを使用した場合について説明したが、他のアルコールガス、例えばエタノールガスやイソプロピルアルコールガス等を使用してもよい。

産業上の利用可能性

[0048] 本発明は、半導体装置の製造分野等で利用することができる。したがって、産業上の利用可能性を有する。

符号の説明

[0049] W……半導体ウエハ、１００……プラズマ処理装置、１０１……処理チャンバー、１０２……ステージ、１０３……窓、１０４……ＲＦコイル、１０５……ガス導入部、１０６……ガス拡散板、１０７……排気管、２００……ガス処理装置、２０１……処理チャンバー、２０２……ステージ、２０３……ガス導入部、２０４……開口部、２０５……透孔、２０６……ガス拡散板、２０７……排気管。

請求の範囲

［請求項1］ 基板上にエッチングによって形成されたパターンの表面に堆積した堆積物を除去する堆積物除去方法であって、

前記基板を加熱しながら酸素プラズマに晒す酸素プラズマ処理工程と、

前記酸素プラズマ処理工程の後、前記基板を、処理チャンバー内でフッ化水素ガスとアルコールガスの混合ガスの雰囲気に晒し、かつ、前記アルコールガスの分圧を第１の分圧とする第１の期間と、処理チャンバー内を排気し前記アルコールガスの分圧を第１の分圧より低い第２の分圧とする第２の期間とを、複数サイクル繰り返すサイクル処理工程と、

を具備したことを特徴とする堆積物除去方法。

［請求項2］ 請求項１記載の堆積物除去方法であって、

前記第１の分圧が、前記混合ガスの作用によって前記堆積物を除去可能な分圧である

ことを特徴とする堆積物除去方法。

［請求項3］ 請求項１又は２記載の堆積物除去方法であって、

前記第１の期間及び前記第２の期間が、５秒乃至２０秒の期間である

ことを特徴とする堆積物除去方法。

［請求項4］ 請求項１～３いずれか１項記載の堆積物除去方法であって、

前記堆積物が、シリコン酸化物を含む

ことを特徴とする堆積物除去方法。

［請求項5］ 請求項は１～４いずれか１項記載の堆積物除去方法であって、

前記パターンが、構造物として二酸化ケイ素を含む

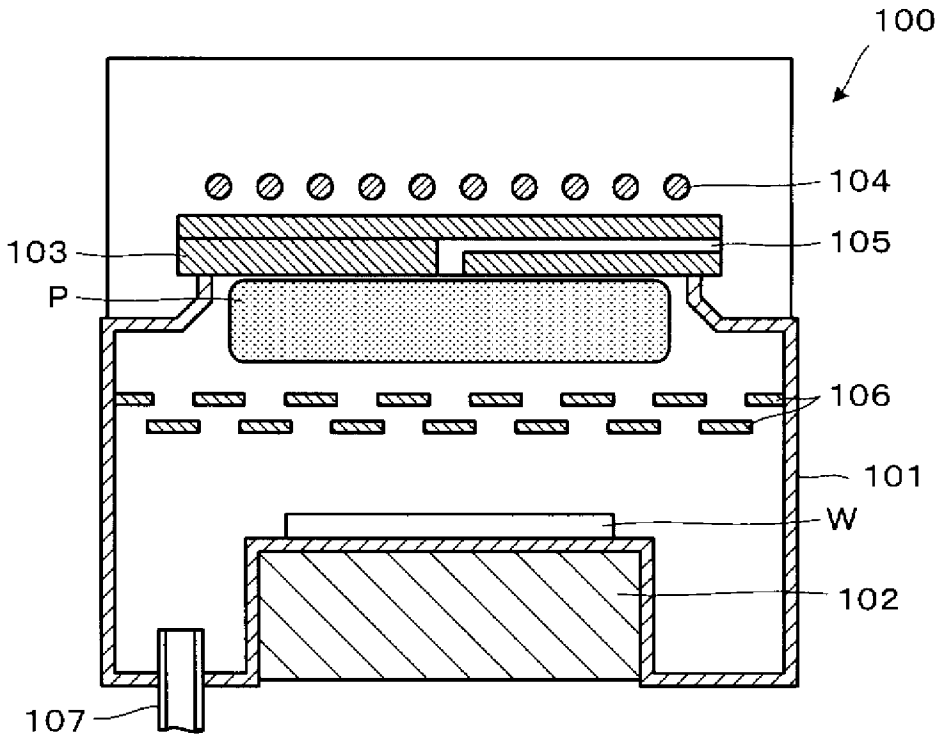
ことを特徴とする堆積物除去方法。

［請求項6］ 請求項１～５いずれか１項記載の堆積物除去方法であって、

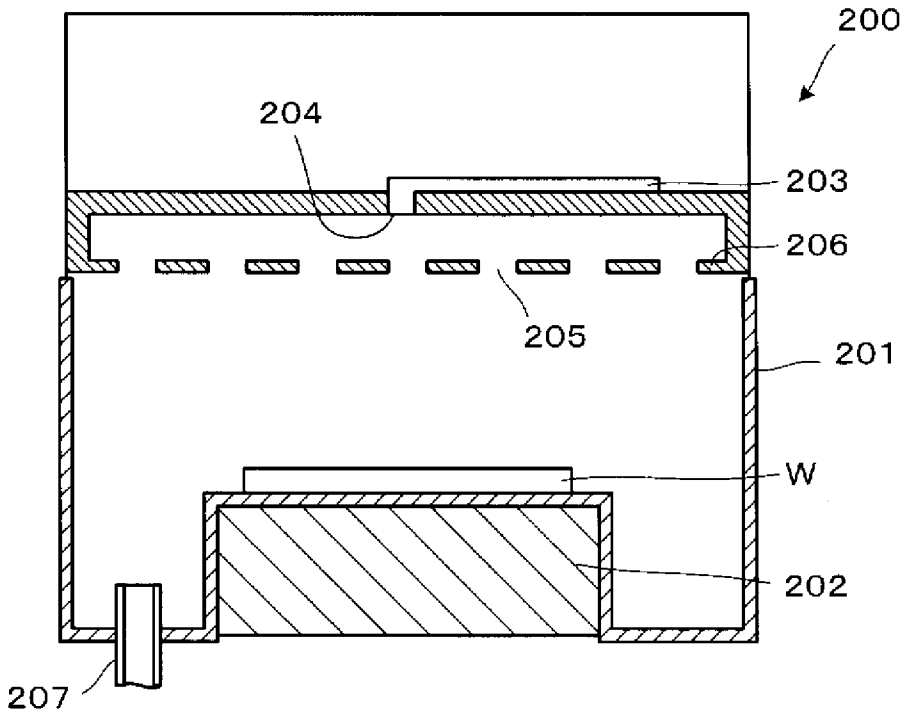
前記アルコールガスが、メタノールガスである

ことを特徴とする堆積物除去方法。

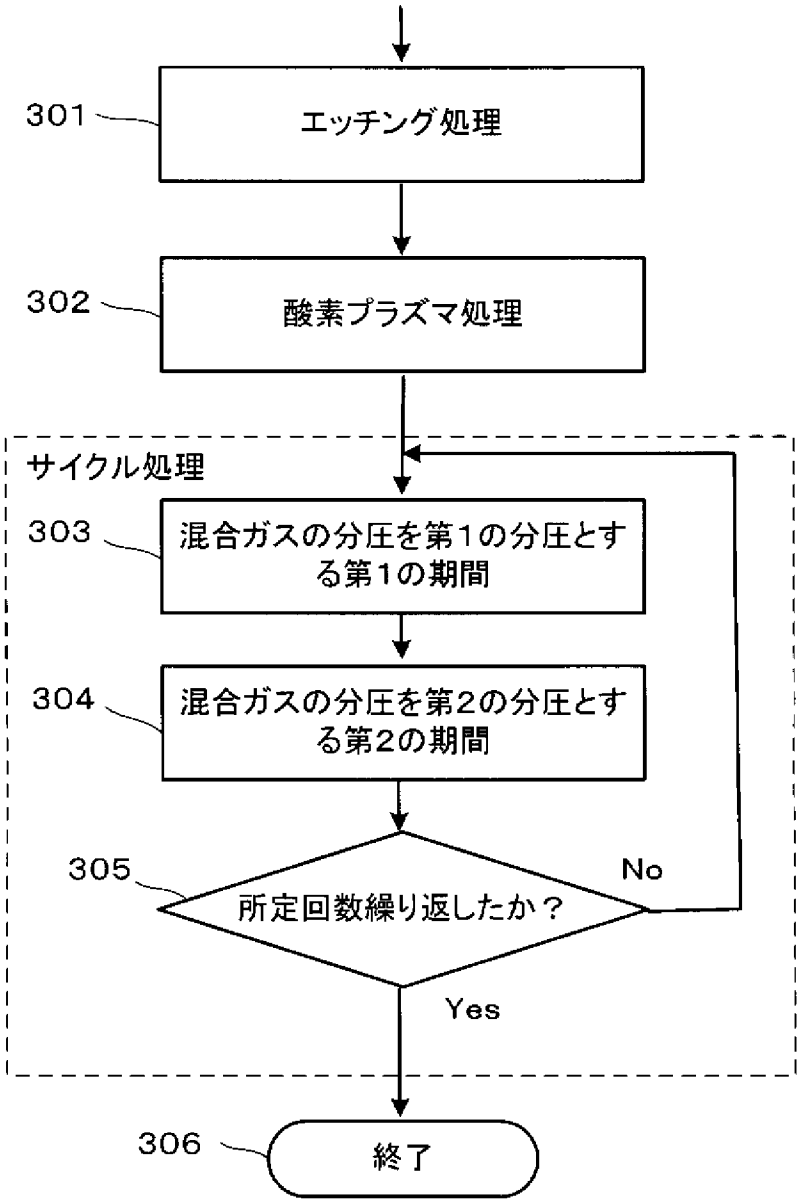
[図1]


100
104
103
105
P
106
101
W
102
107

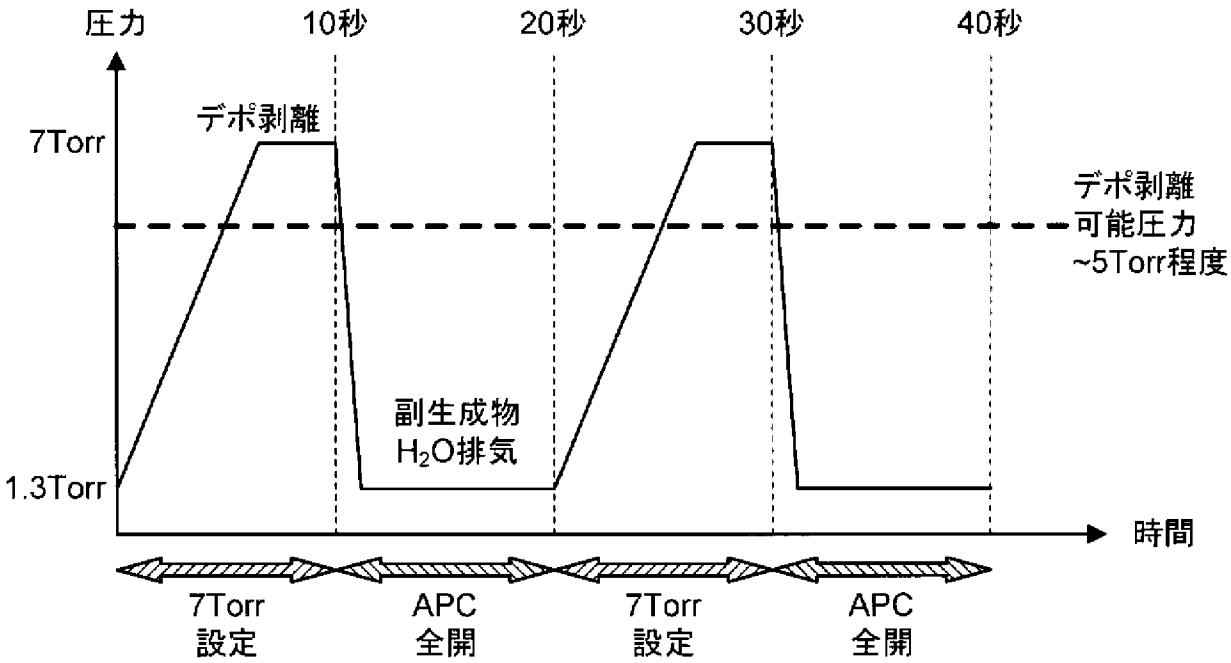
[図2]


200
204
203
206
205
201
W
202
207

[図3]

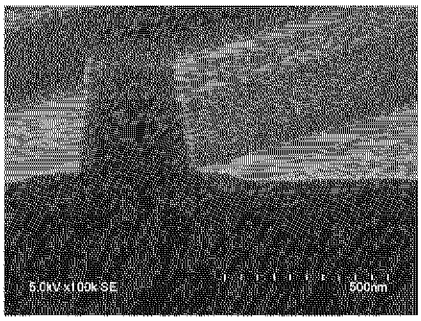

301
エッチング処理
302
酸素プラズマ処理
サイクル処理
303
混合ガスの分圧を第1の分圧とする第1の期間
304
混合ガスの分圧を第2の分圧とする第2の期間
305
所定回数繰り返したか？
No
Yes
306
終了

[図4]

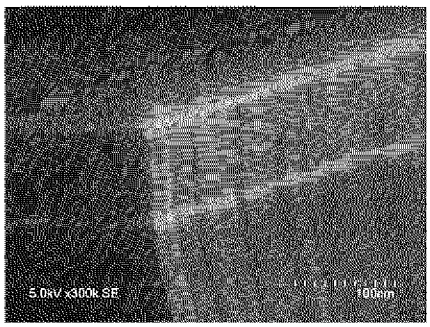

圧力
10秒
20秒
30秒
40秒
デポ剥離
7Torr
デポ剥離
可能圧力
~5Torr程度
副生成物
H_2O排気
1.3Torr
時間
7Torr
設定
APC
全開
7Torr
設定
APC
全開

[図5]

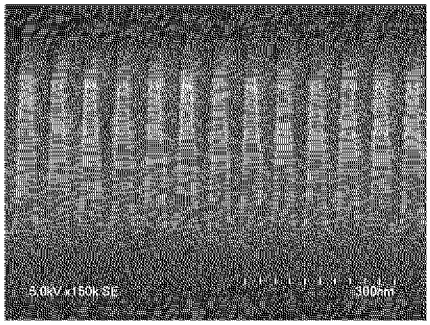
(a)



(b)

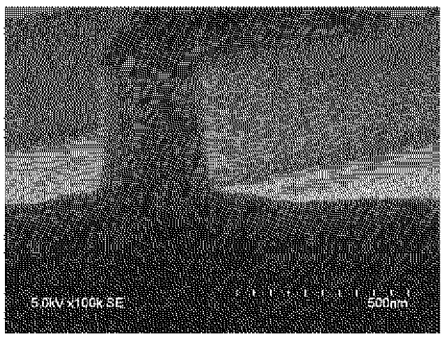


(c)

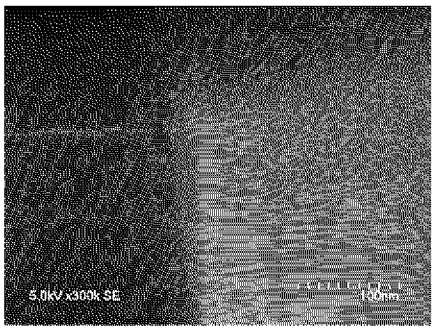


[図6]

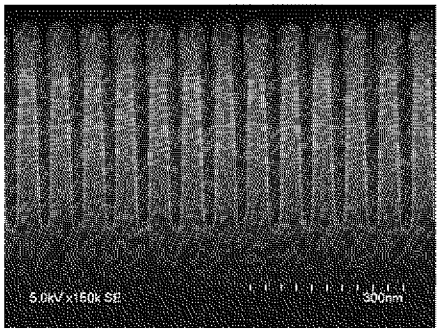
(a)



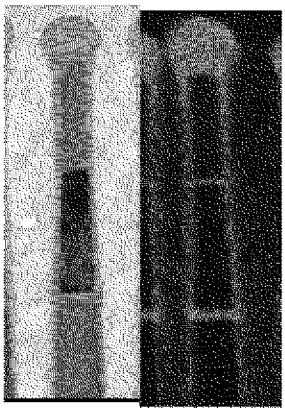
(b)



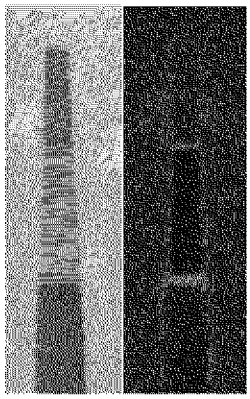
(c)



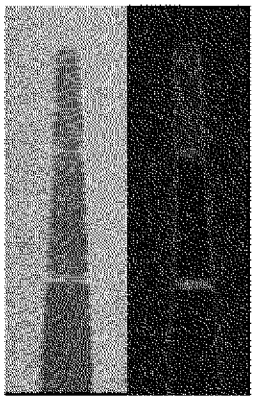
[図7]



(a)

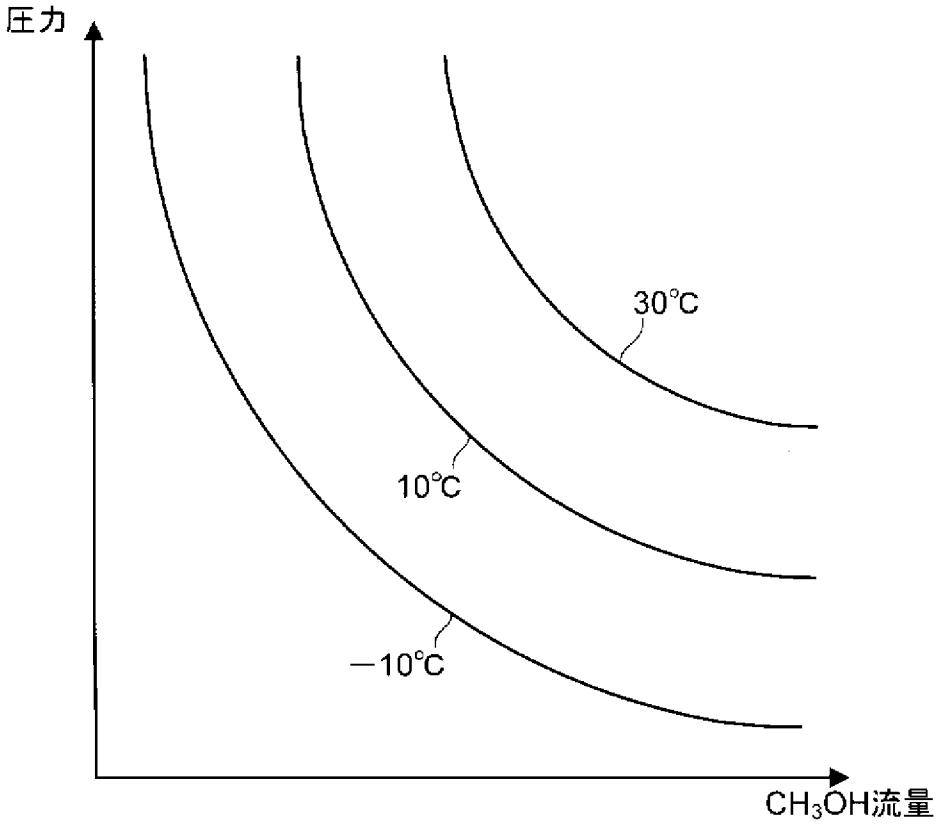


(b)



(c)

[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/003070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/3065(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, H01L21/304

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	1996-2012
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.
A	JP 2008-186865 A (Tokyo Electron Ltd.), 14 August 2008 (14.08.2008), entire text; all drawings & US 2008/0178914 A1 & KR 10-2008-0070560 A & CN 101252079 A & TW 200847269 A	1-6
A	JP 2008-117867 A (Tokyo Electron Ltd.), 22 May 2008 (22.05.2008), entire text; all drawings & US 2008/0099440 A1 & KR 10-2008-0039809 A & CN 101174562 A & TW 200832555 A	1-6
A	JP 08-081788 A (The Penn State Research Foundation), 26 March 1996 (26.03.1996), entire text; all drawings & US 5439553 A & EP 677870 A3	1-6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
03 July, 2012 (03.07.12)	10 July, 2012 (10.07.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/003070

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 03-080538 A (Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.), 05 April 1991 (05.04.1991), page 8, lower left column, line 2 to page 10, upper left column, line 16 (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／００３０７０

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, H01L21/304(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, H01L21/304

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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
A	JP 2008-186865 A (東京エレクトロン株式会社) 2008.08.14, 全文全図 & US 2008/0178914 A1 & KR 10-2008-0070560 A & CN 101252079 A & TW 200847269 A	1-6
A	JP 2008-117867 A (東京エレクトロン株式会社) 2008.05.22, 全文全図 & US 2008/0099440 A1 & KR 10-2008-0039809 A & CN 101174562 A & TW 200832555 A	1-6

☑　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 ０３．０７．２０１２	国際調査報告の発送日 １０．０７．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｒ　３３３９ 長谷部　智寿 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７１

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 08-081788 A（ザ　ペン　ステイト　リサーチ　ファウンデイション）1996.03.26, 全文全図 & US 5439553 A & EP 677870 A3	1-6
A	JP 03-080538 A（大日本スクリーン製造株式会社）1991.04.05, 第８頁左下欄第２行－第１０頁左上欄第１６行 （ファミリーなし）	1-6