

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5826746号
(P5826746)

(45) 発行日 平成27年12月2日 (2015. 12. 2)

(24) 登録日 平成27年10月23日 (2015. 10. 23)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 21/3065 (2006. 01)

H O 1 L 21/302 I O 1 C

H O 5 H 1/46 (2006. 01)

H O 5 H 1/46 L

請求項の数 4 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2012-515234 (P2012-515234)
 (86) (22) 出願日 平成22年12月14日 (2010. 12. 14)
 (65) 公表番号 特表2012-529777 (P2012-529777A)
 (43) 公表日 平成24年11月22日 (2012. 11. 22)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2010/060251
 (87) 国際公開番号 W02011/081921
 (87) 国際公開日 平成23年7月7日 (2011. 7. 7)
 審査請求日 平成23年12月9日 (2011. 12. 9)
 審判番号 不服2014-11554 (P2014-11554/J1)
 審判請求日 平成26年6月18日 (2014. 6. 18)
 (31) 優先権主張番号 61/286, 572
 (32) 優先日 平成21年12月15日 (2009. 12. 15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 511248249
 ユニバーシティ オブ ヒューストン
 システム
 アメリカ合衆国 77204-2015
 テキサス, ヒューストン, イーカレン ビ
 ルディング 316
 (74) 代理人 110000394
 特許業務法人岡田国際特許事務所
 (72) 発明者 ドネリー ビンセント エム
 アメリカ合衆国 77204-4404
 テキサス, ヒューストン, カルホーン ア
 ベニュー 4800

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パルスプラズマを用いた原子層エッチング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

螺旋状コイル電極を有するパルスプラズマ源と、
プロセスガス供給源と流体連通する注入口と、
前記螺旋状コイル電極が周囲に配置された反応チャンバと、
を有するシステムであって、
前記反応チャンバは、
該反応チャンバの底部に配置された基板サポートであって、パルス化された電圧
が印加される電極からなる基板サポートと、
前記反応チャンバの底部において前記基板サポートのまわりに同心円状に配置さ
れた境界電極であって、化学吸着層を形成した後、前記パルスプラズマ源が電源オフ期間
であるアフターグロー期間において、正のDC電圧パルスを印加するための電極である境界
電極と、
前記反応チャンバの上部の近くに配置されているとともに、少なくとも部分的に
前記反応チャンバの中に延びており前記基板サポートと垂直方向の反対側に配置されてい
るカウンタ電極と、
を有するシステム。

【請求項 2】

前記螺旋状コイル電極がパルスジェネレータに連結されており、このパルスジェネレータが、

少なくとも一つの高周波ファンクションジェネレータと、
インピーダンス整合回路と、
を有する請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 3】

前記注入口が、酸素、酸化ガス、希ガス、ハロゲン、ハロゲン化ガス、窒素、水素、およびそれらの組み合わせから構成されるグループから選択されたガス源へ連結されている請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 4】

前記境界電極が、反応チャンバ内でほぼ水平に基板サポートと隣接して配置されている請求項 1 に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連する出願の相互参照

非適用

【背景技術】

【0002】

連邦支援の研究開発に関する記述

米国政府はこの発明の一括払いライセンスを有しており、米国エネルギー省によって与えられた助成No. DE-PS02-09ER09-01および国立科学財団によって与えられたNo.CBET-0903426の条項によって規定されている妥当な項目に関して、ある限定された状況で特許所有者が他人に使用を許諾する権利を有している。

【0003】

発明の背景

技術分野

この発明はナノ製造プロセスに関する。さらに詳しくは、この発明は、原子層の精度を有する固体表面をエッチングする新しい循環式プロセスに関する。

【0004】

背景技術

原子層堆積 (ALD) は、金属 - 酸化物 - 半導体 - 電界 - 効果 - トランジスタ (MOSFET) におけるゲート絶縁体としてシリコン酸化物の代わりとしての“高k材料”としても知られている、大きな誘電率材料を成長させる重要な方法となっているナノ製造プロセスである。“デジタルエッチング”としても知られる原子層エッチング (ALET) は、ALDに代わるプロセスとして発展してきた。ALETはまず、塩素ガス (Cl_2) 吸着と電子ビームエッチングを交互に行うガリウムヒ素 (GaAs) エッチングに対して報告された。こうした方法の開発によって、シリコンのALETを行うためにイオン衝撃の可能性が別の研究によって検討されたが、各エッチサイクルに必要な期間は、研究室規模においてさえ許容可能な限界を超えている。

【0005】

原子層エッチング (ALET) に対する従来のアプローチのサイクル全体は、四つの段階から構成されている。まず、清浄な基板を反応ガスへ曝して基板の上へのガス吸着を容易にする段階を含む化学吸着段階。第2に、余分な Cl_2 ガスを不活性ガス流といっしょにページして、引き続き段階における気相の反応剤によるエッチングを避ける。第3に、化学的スパッタリングなどの反応段階を、通常は不活性ガスプラズマを介して、吸着されたガスと下側の固体反応物との間で行う。また、このプロセスは自己制御式であること、すなわちイオンは吸着されたガスへ結合した基板原子とのみ反応することが理想的である。塩素化された相が除去されたら、物理的スパッタリングによる基板のさらなるエッチングは起きるはならないか、あるいは十分に抑える必要がある。最後に、反応チャンバの排気によってエッチング生成物が排出される。第1の段階およびエッチングの第3の段階における化学吸着の期間が十分に長い持続時間であれば、エッチングレートはサイクル当たり1原子

10

20

30

40

50

層に近づく。ここで、原子層の厚みは塩素化された層の厚みであるが、必ずしも基板の1モノレイヤではない。さらに、繰り返されるALETサイクルの間、基板表面が原子的にほぼ滑らかなままであれば、サイクル当たりほぼ基板の1モノレイヤを除去するという理想的な条件を達成することが可能である。

【0006】

しかし、従来のALETプロセスを用いたほぼ原子的なモノレイヤの基板除去は、非常に長いエッチングサイクルを必要とし、サイクル当たり150秒に近いが、それを越える。また、従来のALETプロセスはさらに制限を有する。まず、ガスのパルス化は、 Cl_2 などの化学吸着ガスはチャンバ壁上への滞留時間が長く、不活性ガスプラズマを点火するまでに長い圧送期間を要するという事実による欠点がある。これによって、非常に薄い薄膜をエッチングするのに要する時間に対してさえ、エッチングレートは非常に遅くなる。第2に、サイクル当たりのエッチングレートは必ずしも一定でなく、制御可能でもない。特に、イオン衝撃によって誘起される荒れによって、飽和層の厚みがサイクル数とともに増大し、各サイクル数とともにエッチングレートが加速される。

【0007】

ムーアの法則や、半導体の引き続く発展によって、将来の集積回路におけるデバイスは厚みが1原子層で幅が数原子層以下にまで小さくなると予測されている。今日のプラズマエッチングプロセスは、そうした精密なパターンの転写を実現するには粗すぎ、基板の下側層に損傷を与える可能性がある。特に、従来のプラズマエッチング技術は、20nm以下の構造の精密なパターン転写に必要な制御レベルは有しておらず、また今日のパルス化ガスを用いた原子層エッチングは、将来における集積回路の大量の製造を実用化するには遅すぎる。さらに、今日の技術は塩素ガスなどの前駆物質の原材料を過剰に必要とし、このことはより効率的なプロセスを見つけることによるコスト削減の可能性を示している。

【0008】

したがって、遅いエッチング時間や基板の損傷、分解能の悪さ、非効率的な動作という問題を原子層エッチングが克服し、量子ドット及びノ又はワイヤ、自己組織化による薄膜、およびその他の原子層分解能を有する敏感なコンポーネントを組み込んだ将来のナノデバイスをより効率的なコストで製造するためにプラズマエッチングを使用できるようにするような新しい方法が求められている。

【発明の概要】

【0009】

発明の概要

この発明の一つの実施の形態によるシステムは、管の周囲に配置された螺旋状コイル電極を有するパルスプラズマ源と、管と螺旋状コイル電極との間に配置されていて流体流によって冷却されるファラデーシールドと、管の上部から少なくとも部分的に管の中に延びているカウンタ電極と、管の中に配置されていてプロセスガス供給源と流体的に連通しているガス注入口と、基板サポートと境界電極とを有する反応チャンバとから成っている。

【0010】

この発明の一つの実施例による基板をエッチングする方法は、不活性ガスと反応ガスから成る供給ガスをプラズマチャンバの中に導入する段階と、基板をプラズマチャンバの中に設置する段階と、反応剤と供給ガスからのイオンとを含むプラズマを発生する段階と、反応剤で基板表面を充満させて、反応剤の種からなるモノレイヤと基板の第1のモノレイヤ原子からなる生成層を形成する段階と、生成層をイオンに曝すことによってこの生成層を除去する段階から成っている。

【0011】

この発明の一つの実施の形態による基板を処理する方法は、プラズマのアフターグローからのイオンを、第1の物質で充満された基板表面の方へ導く段階から成っている。そして、ある実施の形態においては、第1の物質と、充満された基板原子のモノレイヤをイオンで除去する段階を有する。

【0012】

以上では、以下でのこの発明の詳しい説明をよりよく理解できるようにするために、この発明の特徴や技術的な利点をかなり大まかに述べた。この発明の請求項の主題を構成するこの発明の他の特徴や利点については、このあと説明する。

【 0 0 1 3 】

図面の簡単な説明

以下、添付図面を参照しながらこの発明の実施の形態を説明する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図 1】従来の原子層エッチング(ALET)プロセスを示している。

【図 2】この発明によるALETプロセスの一つの実施形態例を示している。

【図 3】この発明によるALETシステムの一つの実施形態例を示している。

【図 4】この発明によるALETプロセスの別の実施形態例を示している。

【図 5】この発明によるALETプロセスの別の実施形態例を示している。

【図 6】この発明によるALETシステムの別の実施形態例を示している。

【図 7】パルスプラズマのアフターグローにおいて、境界電極へ、30 V、50 V、70V、100 VのDC電圧を印加することによって得られたイオンエネルギー分布 (IED) の測定結果を示している。

【図 8】パルスプラズマのアフターグローの期間に、境界電極へ、30 V、50 V、70V、100 VのDC電圧を印加することによって得られるイオンエネルギー分布 (IED) のシミュレーション結果を示している。

【図 9】放電管の軸に沿った垂直位置の関数として、イオンおよび電子の密度を示している。

【図 10】レーザ誘起による熱脱離のあとの、Si基板上方におけるSiClおよびSiBrレーザ誘起蛍光のシミュレーションを示している。

【図 11】一定の圧力での、境界電極へ連続的に印加される様々なDCバイアスに対するIEDを示している。

【図 12】様々な圧力に対してラングミュアプローブで分解測定した電子温度を示している。

【図 13】境界電極へ連続的にDCバイアスを印加したときの規格化したIEDを示している。

【図 14】パルスプラズマ条件のもとでの、様々な圧力に対するIEDを示している。

【図 15】パルスプラズマのアフターグローの期間における様々な時刻で、同期したDCバイアス境界電極パルスを用いたときのIEDを示しており、(a)はアフターグローの初期にバイアスを開始したときのグラフで、(b)はアフターグローの後期にバイアスを開始したときのグラフである。

【図 16】パルスプラズマのアフターグローの期間における同じ時刻で、同期したDCバイアス境界電極パルスを用いたときのIEDのグラフを示しており、(a)はバイアスの持続時間が $t_b=50$ マイクロ秒のときのグラフで、(b)はバイアスの持続時間が $t_b=15$ マイクロ秒のときのグラフである。

【図 17】パルスプラズマのアフターグローの期間において、同期したDCバイアス境界電極パルスを用いたときのIEDのグラフを様々なプラズマ変調周波数に対して示しており、(a)はバイアスの持続時間が $t_b=50$ マイクロ秒に対するグラフで、(b)はFWHMで規格化されたIEDのグラフである。

【図 18】パルスプラズマのアフターグローの期間において、同期したDCバイアス境界電極パルスを用いたときのIEDのグラフを異なるデューティサイクルに対して示している。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

詳細な説明

従来の原子層エッチング

図 1 に示されているように、これまでの原子層エッチング (ALET) プロセスは四つのステ

10

20

30

40

50

ージを有している。すなわち、シリコン(Si)などの基板を塩素(Cl)などの反応ガスに曝す段階と、チャンバから余分な反応ガスをパージする段階と、吸着された反応ガスをプラズマなどの活発なフラックスへ曝す段階と、塩化珪素ラジカル(SiCl_x) (ここで、xは約0から約4の間の値である。)などのエッチング生成物をチャンバから排出する段階を有している。

【0016】

第1の段階は化学吸着段階(1)を有する。一般にシリコンからなる清浄な基板が塩素(Cl_2)などの反応ガスに曝される。化学吸着は利用可能なすべての表面サイトが占有されてしまうと停止するため、反応ガスの吸着は自己制御式である。反応ガス流は、この化学吸着段階のときのみ駆動される。第2の段階(2)は、基板あるいは基板表面の近傍にある余分な反応ガスを取り除いて、チャンバの壁の上に一時的に堆積することを防止するために必要である。さらに詳しく説明すると、引き続くエッチング段階(3)において壁から放出される気相の反応剤による自然エッチングが、余分な反応ガス(Cl_2)をパージすることによって防止される。余分な、あるいは残留する反応ガスによって引き起こされる自然エッチングによって、モノレイヤの精度が得られなくなる。第3の段階(3)においては、基板の表面を、イオンや電子、あるいは高速中性粒子などの活発なフラックスへ、通常、誘導結合プラズマ(ICP)などの不活性ガスプラズマを介して曝して、吸着されたガスとその下の固体との間で反応を起こさせる。この反応あるいは化学的スパッタリングも自己制御式である。なぜなら、イオンは化学吸着されたガスへ結合した基板原子のみと反応するからである。化学吸着層が除去されてしまったら、ほぼ単一の原子層エッチング分解能を維持するために、それ以上の基板エッチングは望ましくない。最後に、エッチング生成物や、存在するかもしれない基板-反応ガスラジカルを取り除くために、チャンバを排気する。

【0017】

この従来のALETプロセスは、非常に長いエッチングサイクル、すなわち例えばサイクル当たり約150秒(s)を要する。さらに、化学吸着(1)やエッチング(3)の期間を長くすれば、エッチングレートはサイクル当たり1原子層に近づくが、サイクル時間が長くなりプロセス効率が低下するという犠牲を払うことになる。繰り返されるサイクルの間、仮に基板表面が原子的に、あるいはほぼそれに近いほど滑らかであれば、サイクル当たり基板のほぼ1モノレイヤを除去するという理想的な条件を達成することが可能である。しかし、プロセスが長くなりすぎると、原子層の厚みは塩素化された層の厚みになり、必ずしも基板の1モノレイヤではなく、したがって少なくとも部分的にALETの目的に失敗してしまう。

【0018】

新ALETの概観

この明細書においては、ALETプロセスに対する技術やシステムのいくつかの実施の形態が記載されている。わかりやすくするため、また簡単のために、この明細書は一つあるいは複数の特定の例示的なシステム、および一つあるいは複数の特定の技術に焦点を絞っている。当該分野の技術者にはこれらの実施の形態は単に例にすぎないことが理解できよう。この発明は、ここに記載されている特定の実施の形態によって範囲が制限されるものではない。実際、当該分野の通常の技術者には、この明細書に対して、ここに記載されているもの以外の、その他の実施の形態や修正は明らかであろう。

【0019】

新ALETプロセスに対するシステムおよび方法は、パルスプラズマおよびパルス電極バイアス電圧をベースにしたプロセスである。ある実施の形態においては、システムはICP源や容量結合プラズマ(CCP)、あるいはヘリコン源などのプラズマ源を有している。ある実施の形態においては、プラズマ源はICP源である。プラズマ源には、連続電流あるいはパルス電流のDCあるいは高周波(RF)電源が設けられている。いくつかの実施の形態においては、基板の近傍に、あるいはプラズマ中に浸された少なくとも一つの電極が設けられている。ある場合には、ICPパルスシステムは高速のRFプラズマパルスを発生するために少

なくとも一つの高周波(RF)電源を有している。別の場合には、高速ALETシステムは、チャンバにバイアスを印加したり、チャンバ壁にバイアスを印加したり、プラズマにバイアスを印加したりするために、反応チャンバの中に配置された電極を有する。別の構造においては、プラズマパルスシステムは、パルスを印加するときにICPの安定化を助けるための二次的な、あるいは補助的なプラズマ源を有している。

【0020】

さらに、新ALETプロセスは、それに限定されるわけではないが、例えばガスパルスなど、従来のALETのレート制限する段階を省くための可能性がある手段を有している。いくつかの実施の形態においては、新ALETプロセス法は、二つのステージ、すなわち吸着ステージとエッチングステージを有する。いくつかの場合には、プロセスはICP源や反応チャンバの中に配置された電極へのスイッチング可能な電気パルスを利用して、化学吸着およびエッチングを制御している。例えば、電極はプラズマパルスとおおよそ同期させてプラズマ中にバイアス電圧を印加する。プラズマパルスと電極バイアス電圧を、差異をもって制御すれば、基板の上へ当たるイオンエネルギー分布を精密に制御できる。さらに別の場合には、新ALETプロセスは、プロセスガスや、毒性があり腐食性があると考えられる反応ガスの使用量が少ない。このため、従来のエッチング方法と比較して、ガスのコストが減り、安全性が向上し、プロセスに対する環境影響が改善する。

【0021】

新ALETプロセス

図2には、この発明によるALETプロセス200の実施の形態が示されている。図の上部はALETプロセスを描いており、一方、図の下部はプロセスパラメータを示している。この図に示されているように、ALETプロセスは二つのステージ、すなわち吸着ステージ212と、エッチングステージ252を有する。吸着ステージ212のときには、基板は吸着物に曝され、吸着物が基板の表面上に吸着する。ある場合には、吸着物は反応剤である。ある場合には、吸着物は、不対電子やダングリングボンドを有する解離反応剤原子や、解離反応剤分子からなる。それに限定されるわけではないが、反応剤は、ハロゲンや、フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)、あるいはヨウ素(I)からなっている。ある実施の形態においては、反応剤は、塩素反応ガス(Cl_2)から誘導された解離塩素(Cl)原子でもよい。理論的にはそれに限定されるわけではないが、他のハロゲンや、ハロゲン化した種、あるいはその他の反応剤を吸着物に用いてもよいことは熟練技術者には理解できよう。別の実施の形態においては、基板上の吸着物として、完全なあるいは解離していない反応剤を用いてもよい。さらに、“ガス”という用語は、それに限定されるわけではないが、室温において、あるいは標準的な温度および圧力において、固体状態あるいは液体状態の物質から発生する蒸気を含んでいることを熟練技術者は理解できよう。

【0022】

吸着物は、反応剤を含んだプラズマを発生することによって得られる。ある場合には、不活性ガスが反応剤といっしょにイオン化される。それに限定されるわけではないが、その結果得られるプラズマは、反応剤と、反応ガスイオンと、不活性ガスイオンを含んでいる。ある実施の形態においては、アルゴン(Ar)が不活性ガスとして用いられる。さらに、熟練技術者は任意の希ガス種、あるいは他の不活性ガス種を用いてもよいことがわかるであろう。

【0023】

ある実施の形態においては、もし反応剤が不活性ガスでイオン化されると、反応ガスの濃度は体積で約0.01%から約20%の間であり、また別の場合には、反応ガスの濃度は約0.01%から約15%の間であり、ある場合には反応ガスの濃度は合わせたガスの体積で約0.01%から約10%の間である。ある実施の形態においては、反応ガスは体積で約1%以下の濃度を有する。それに限定されるわけではないが、発生されるプラズマは主としてAr種と、少量のCl反応ガス種からなっている。

【0024】

ある実施の形態においては、プラズマ源が反応剤を発生するために使用される。非限定的

10

20

30

40

50

な例であるが、プラズマ源は、誘導結合プラズマ(ICP)源や、容量結合プラズマ(CCP)源、あるいはヘリコン源を含んでいる。ある実施の形態においては、プラズマ源はICP源である。ある場合には、ICP源は吸着ステージ2 1 2のときにRF電力が印加される。

【0025】

ある実施の形態においては、プラズマ源は吸着ステージ2 1 2の全体を通しては電力が印加されない。場合によって、プラズマ源に印加されるRF電力は吸着ステージ2 1 2の後半において低減される。非限定的な例であるが、プラズマ源は、図2に示されているように吸着ステージ2 1 2の最初の部分でRF電力が印加される。さらに、ステージ2 1 2の後半においてはプラズマ源への電力の印加は低減されるか、プラズマ源の電源を切ってアフターグローを発生させる。それとは違って、プラズマ源は吸着ステージ2 1 2全体にわたって連続的に駆動されてもよい。

10

【0026】

理論的にはそれに限定されるわけではないが、吸着プロセスは以下のように行われる。被膜層のない清浄な表面を有する基板は、不對電子あるいはダングリングボンドを有する。ある場合には、そのとき、基板表面に近いプラズマからの反応剤は、化学吸着を介して表面のダングリングボンドと容易に結合して、生成層を形成する。ある場合には、生成層は反応剤のモノレイヤと、関係する基板原子のモノレイヤからなっている。ある場合には、Cl反応剤は例えばシリコン(Si)基板の上に吸着されて、 SiCl_x からなる生成層を形成する。さらに、ある場合には、生成層は反応種のCl原子のモノレイヤとSi原子のモノレイヤからなっている。吸着は基板表面が反応剤で充満されるまで続く。それに限定されるわけではないが、充満は、不對電子やダングリングボンドなどの基板表面の利用可能なほぼすべてのサイトが占有されるか、あるいは反応剤と結合したときに達成される。熟練技術者には理解できるであろうが、ある場合には、基板表面の一部は反応剤によって覆われない。例えば、それに限定されるわけではないが、基板表面の一部は酸化物層などの被膜層を含んでいる。非限定的な例であるが、被膜層は利用可能なサイトや利用可能な不對電子あるいはダングリングボンドを含んでおらず、反応剤で覆われない。ある場合には、基板表面は生成層において少なくとも部分的に化学吸着された反応剤によって覆われ、少なくとも部分的に被膜層で覆われる。

20

【0027】

ある実施の形態においては、吸着ステージ2 1 2のときに反応ガスイオン及び/又は不活性ガスイオンをプラズマ中に存在させて、生成層を有する基板表面をイオンに曝す。ある場合には、基板に衝突するイオンのエネルギーを選択的に制御して、望ましくないエッチングや物理的あるいは化学的スパッタリングを避けるか、あるいは最小限に抑えている。例えば、ClイオンによってSiをエッチングするのに必要なエネルギーは約10-25 eVであり、一方、Arイオンによってスパッタリングを起こすのに必要なエネルギーは約30-60eVである。ある実施の形態においては、吸着ステージ2 1 2のときに基板に衝突するイオンのエネルギーは約10 eV以下に制御される。イオンエネルギーは例えばプラズマ源の静電シールド(例えばファラデーシールド)を行うことによって、及び/又は比較的高い圧力のもとでプロセスを実行することによって制御され、望ましくないエッチングや物理的あるいは化学的スパッタリングが最小限に抑えられる。さらに、Cl反応剤原子はp型の、あるいは中程度にドーパされたn型のSiを室温ではエッチングせず、プロセスの温度制御が必要になる。

30

40

【0028】

ある実施の形態においては、吸着ステージ2 1 2が完了したあと、エッチングステージ2 5 2が実行される。このエッチングステージ2 5 2のとき、イオンが基板に衝突して生成層を除去する。ある実施の形態においては、イオンは正に帯電したイオンか、負に帯電したイオンからなっている。ある場合には、正に帯電したイオンを用いて生成層が除去される。熟練技術者にはわかるように、エッチングステージ2 5 2のときに基板に衝突するイオンのエネルギーは、化学的にアシストされたスパッタリングに対する閾値よりも高く、物理的スパッタリングに対する閾値よりも低いことが好ましい。プラズマと基板との間の電

50

位の差を制御することによって、選択されたエネルギーを有するイオンが基板の方へ導かれる。正のイオンを基板の方へ導くには、プラズマの電位を基板の電位に対して高くするか、基板の電位をプラズマに対して低くするか、あるいは両方によって、間の電位差を大きくする。負のイオンを導くには、プラズマの電位を基板の電位に対して低くするか、基板の電位をプラズマに対して高くするか、あるいは両方によって、間の電位差を大きくする。エッチングステージ 252 のときには、正あるいは負の、DCあるいはRFのバイアスがプラズマ及び／又は基板へ印加される。さらに、図 2 に示されているように、プラズマ及び／又は基板へ連続的なバイアスが加えられる。それとは違って、図 4 に示されているように、一連のパルスバイアスを加えてもよい。

【0029】

ある実施の形態においては、プラズマ源は図 4 に示されているようにエッチングステージ 252 のときに RF 電力が印加される。ある場合には、プラズマ源にはパルス RF 電源が設けられており、RF 電源の各パルスは上述したバイアスパルスの間に加えられる。例えば、エッチングステージ 252 のときに一連の RF 電源パルスがプラズマ源へ印加され、一連の DC あるいは RF のバイアスパルスがプラズマ及び／又は基板へ印加される。各バイアスパルスは RF 電源パルスの間に加えられる。別の場合には、バイアスパルスは約 $1\mu\text{s}$ から約 $20\mu\text{s}$ の間であり、別の場合には各プラズマ源パルスのアフターグロー中への約 $10\mu\text{s}$ である。

【0030】

ある場合には、プラズマと基板との間の電位差を選択的に大きくすることによって、ここに記載されているある実施の形態においては塩素化された生成層からなる生成層を除去する。このプロセスにおいて、生成物と結合した基板原子のモノレイヤが基板からいっしょに除去される。さらに、吸着ステージ 212 とエッチングステージ 252 を繰り返して、基板原子の層をさらに一度に 1 層ずつ除去する。

【0031】

新 ALET システム

ここで図 3 を参照する。図にはこの発明による ALET システム 300 の一つの実施例が示されている。この発明の一つの実施形態による ALET システム 300 はプラズマチャンバ 326 を有し、プラズマチャンバ 326 は上壁 328 と、底壁 330 と、側壁 332 を有する。ALET システム 300 は、プラズマ源 302 と、プラズマチャンバ 326 とプラズマ源 302 との間に挟まれたシールド 304 と、基板サポート 306 と、境界電極 308 と、カウンタ電極 310 と、インレット 312 も有する。プラズマ源 302 はパルス発生システム 314 へ連結されている。一方で、基板サポート 306 はサポートシステム 316 へ連結されている。サポートシステム 316 は基板サポート 306 へ連続あるいはパルス状の、DC あるいは RF のバイアスを印加することのできる電源であってもよい。それとは違って、サポートシステム 316 は単にグラウンド、あるいはグラウンドへ接続されたコンポーネントでもよい。境界電極 308 は第 1 の電圧システム 318 へ連結されている。カウンタ電極 310 は第 2 の電圧システム 320 へ連結されている。

【0032】

ある実施の形態においては、ALET システムはさらに、プラズマチャンバ 326 へ連結されたポンプ 324 を有している。ALET システム 300 のある構造においては、少なくとも一つの冷却用導管 336 が設けられている。他の構造においては、基板サポート 306 は差動圧送導管 334 を有している。別の構造では、プラズマチャンバの上部 328 はカウンタ電極 310 とガス注入口 312 を有する。さらに別の構造では、システム 300 はさらに、プラズマチャンバ 326 へ連結された補助プラズマチャンバ 350 を有している。補助プラズマチャンバ 350 の近くには補助プラズマ源 352 が配置されている。

【0033】

ある実施の形態においては、プラズマ源 302 や補助プラズマ源 352 は、それらに限定されるわけではないが、ICP 源や CCP 源、ヘリコン源および熱源など、当該分野の技術者に周知である任意のタイプのプラズマ源である。ある実施の形態においては、プラズマ源 302 は ICP 源 302 である。ICP 源 302 は、平面状あるいは螺旋状のコイルを有する平

10

20

30

40

50

面的な、あるいは円筒形のICP源302である。それとは違って、ICP源は他の形状を有していてもよい。プラズマチャンバ326及び/又はプラズマ源302に隣接する補助チャンバ350及び/又は補助プラズマ源352の一部は、石英やアルミナなどの誘電体材料から形成されている。例えば、プラズマチャンバ326および補助プラズマチャンバ350の少なくとも一部、あるいはプラズマチャンバ326および補助プラズマチャンバ350の全体が誘電体材料から形成されている。ある場合には、ICP源302は、アルミナあるいは他の誘電体からなる放電管のまわりに配置された螺旋状コイル電極を有している。別の場合には、ICP源は3コイルの螺旋状電極を有している。

【0034】

シールド304はファラデーシールドからなっている。ある実施の形態においては、ファラデーシールドは、ICP源302との外部からの干渉を防止するのに適した任意の導電性材料からなっている。ある場合には、シールド304は銅からなっている。ある場合には、シールド304は、ICP源302のコイルとそれが発生するプラズマとの間の容量結合を防止するような構造を有している。別の場合には、シールド304はプラズマチャンバ326からどのような静電気信号も放出させないような構造を有する。

【0035】

基板サポート306はエッチングのときに半導体を支えるサポートからなっている。ある実施の形態においては、基板サポート306は電極からなっている。ある場合には、基板サポート306は接地電極である。ある場合には、基板サポート306は、RF電磁界あるいは直流電流(DC)パルスに応じてバイアス電圧を発生し維持するように構成されたバイアス電極からなっている。別の実施の形態においては、基板サポート306はプラズマチャンバ326の底部330を介してプラズマチャンバ326の中に入る。ある場合には、基板サポート306はプラズマチャンバ326の底部330で、あるいはその近傍で基板301を支える。

【0036】

境界電極308は基板サポート306に近接して配置された導電性材料からなっている。ある実施の形態においては、境界電極308は、プラズマチャンバ326の底部330の近くで基板サポート306のまわりに同心状に配置されている。ある場合には、境界電極308は、プラズマ源302、補助プラズマ源352、及び/又はカウンタ電極310へ印加されるRFあるいはDCの信号に応じてバイアスを印加するようになっている。

【0037】

カウンタ電極310は、基板サポート306と垂直方向の反対側に配置された導電性材料からなっている。ある実施の形態においては、カウンタ電極310はチャンバ326の中で境界電極308の反対側に配置されている。ある場合には、カウンタ電極310には、プラズマ源302、補助プラズマ電極352および境界電極308へ印加されるRFあるいはDCの信号に応じてバイアス電圧が印加される。ある場合には、カウンタ電極310は、境界電極308のバイアス電圧と反対のバイアス電圧あるいはパルスバイアス電圧を発生する。

【0038】

インレット312はチャンバ326の中へのガス導管からなる。ある実施の形態においては、インレット312はチャンバ326の上部に近接しているか、チャンバ326の上部128を貫いている。それに限定されるわけではないが、インレット312はプラズマチャンバ326の中へ不活性ガスおよび反応ガスを導く。ある場合には、インレット312はチャンバ326およびプラズマ源302へ加熱されたガスを供給する。ある場合には、インレット312はチャンバ326およびプラズマ源302へ非イオン化プロセスガスおよび反応ガスを導入する。別の場合には、インレット312は、少なくとも部分的にイオン化したプロセスガスおよび反応ガスをチャンバ326およびプラズマ源302へ導入するために、少なくとも一つの補助プラズマ源352と連通している。

【0039】

プラズマ源302はパルス発生システム314へ連結されている。ある実施の形態にお

10

20

30

40

50

いては、パルス発生システム 3 1 4 は、プラズマ源 3 0 2 へパルスの、あるいは連続な RF 及び / 又は DC の信号を印加することができる少なくとも一つの電源を有している。ある場合には、パルス発生システム 3 1 4 は少なくとも一つの RF あるいは DC の電源と、電力増幅器を有する。他のいくつかの場合には、パルス発生システム 3 1 4 は複数の RF あるいは DC の電源と、電力増幅器を有する。パルス発生システム 3 1 4 はインピーダンス整合回路（例えば L 形の）を介してプラズマ源 3 0 2 へ結合されている。パルス発生システム 3 1 4 はさらに、プラズマ源 3 0 2 へ任意の周波数で電力を供給するようになっている。ある場合には、パルス発生システム 3 1 4 は周期的なパルスの形でプラズマ源 3 0 2 からの電力を切断、あるいは除去するようになっている。ある場合には、RF あるいは DC の電源が、ゼ口電圧と、予め決められた高電圧との間の方形波を、予め決められた周波数でプラズマ源 3 0 2 へ印加する。当該分野の技術者にはわかるように、コイル中を流れる RF 電流を除去したり変更したりすると、プラズマの形成が解除されたり強められたりする。

10

【 0 0 4 0 】

基板サポート 3 0 6 はサポートシステム 3 1 6 へ連結されている。ある実施の形態においては、サポートシステム 3 1 6 は基板サポート 3 0 6 を含んだ電気回路からなっている。ある場合には、サポートシステム 3 1 6 は接地された電極である。ある場合には、サポートシステム 3 1 6 は RF ファンクションジェネレータあるいは DC 電源である。サポートシステム 3 1 6 は、RF ファンクションジェネレータあるいは DC 電源からの電気パルスに応じて、基板サポート 3 0 6 でバイアス電圧を発生するようになっている。ある構造においては、サポートシステム 3 1 6 は、基板サポート 3 0 6 におけるバイアス電圧としてパルス発生システム 3 1 4 から RF あるいは DC の電流を受け取る。さらに、基板サポート 3 0 6 のバイアス電圧はシステム 3 0 0 の他の電極に合わせてパルス化されてもよい。

20

【 0 0 4 1 】

境界電極 3 0 8 は第 1 の電圧システム 3 1 8 へ連結されている。ある実施の形態においては、第 1 の電圧システム 3 1 8 は、境界電極 3 0 8 を含んだ電気回路からなっている。ある場合には、第 1 の電圧システム 3 1 8 は、電氣的グラウンドか、RF ファンクションジェネレータか、あるいは DC 電源である。ある場合には、第 1 の電圧システム 3 1 8 は、DC 電源に応じて境界電極 3 0 8 でバイアス電圧を発生するようになっている。ある構造においては、第 1 の電圧システム 3 1 8 は、境界電極 3 0 8 におけるバイアス電圧としてパルス発生システム 3 1 4 から RF あるいは DC の電流を受け取る。さらに、境界電極 3 0 8 のバイアス電圧はシステム 3 0 0 の他の電極に合わせてパルス化されてもよい。

30

【 0 0 4 2 】

カウンタ電極 3 1 0 は第 2 の電圧システム 3 2 0 へ連結されている。ある実施の形態においては、第 1 の電圧システム 3 1 8 は、カウンタ電極 3 1 0 を含んだ電気回路からなっている。ある場合には、第 2 の電圧システム 3 2 0 は電氣的グラウンドか、RF ファンクションジェネレータか、あるいは DC 電源である。ある場合には、第 2 の電圧システム 3 2 0 は、DC 電源に応じてカウンタ電極 3 1 0 でバイアス電圧を発生するようになっている。ある構造においては、第 2 の電圧システム 3 2 0 は、カウンタ電極 3 1 0 におけるバイアス電圧としてパルス発生システム 3 1 4 から RF あるいは DC の電流を受け取る。さらに、カウンタ電極 3 1 0 のバイアス電圧はシステム 3 0 0 の他の電極に合わせてパルス化されてもよい。

40

【 0 0 4 3 】

ガス注入口 3 1 2 はガス源 3 2 2 へ流体的に連結されている。ある実施の形態においては、ガス源 3 2 2 は、プラズマ源 3 0 2 へ導入するためのプロセスガスと反応ガスの混合物からなっている。ある場合には、プロセスガスは、イオン化されてプラズマ源 3 0 2 でプラズマを形成する任意の不活性ガスからなっている。ある場合には、それらに限定されるわけではないが、プロセスガスは希ガス、窒素、水素、酸素、酸化ガスあるいはそれらの組み合わせからなっている。反応ガスは、プラズマ源 3 0 2 での部分的なイオン化のあと基板 3 0 1 によって化学吸着される任意のガスからなっている。ある場合には、それらに限定されるわけではないが、反応ガスはハロゲン、ハロカーボン、ハライド、あるいは他

50

のハロゲン化ガスからなっている。別の場合には、プロセスガスと反応ガスはALETに適した任意のガスでよい。ある実施の形態においては、ガス源は体積で約90%以上のプロセスガス濃度を有し、別の場合には体積で約95%以上であり、ある場合にはガス源は体積で約99%以上のプロセスガス濃度を有している。

【0044】

熱導管336はシステム内のガスの温度を変えるような構造になっている。ある実施の形態においては、冷却用導管はシステム300と熱的に接触していて冷却用の液体あるいはガスを運ぶようになった任意の導管である。ある場合には、冷却用導管336は円筒壁332およびシールド304と熱的に連通している。ある実施の形態においては、冷却用導管336は、円筒壁332とシールド304を連結するチャンバ底部330などのフランジと熱的に連通した状態に配置されている。

10

【0045】

ポンプ324は、反応チャンバ326内のガス圧力を約1 mトルまで下げるような任意のポンプである。ある実施の形態においては、ポンプ324はプラズマチャンバ326内の圧力を約1mトルから約500の間にまで、別の場合には約5mトルから約250 mトルの間にまで、別の場合には約10mトルから約100 mトルの間にまで下げて維持するようになっている。ある場合には、ポンプ324はチャンバ326内を約10 mトルと約75 mトルの間の圧力にする。ある場合には、ポンプ324は少なくとも一つの真空ポンプからなる。ある実施の形態においては、ポンプ324はターボ真空ポンプおよびドライポンプからなる。理論的にはそれに限定されるわけではないが、ポンプ324はチャンバから、イオン化したガス、エッチングされた生成物、およびその他の気体の汚染物質を排出するために、任意の圧力範囲で動作するようになっている。

20

【0046】

別のALETプロセス

ふたたび図4を参照する。図にはこの発明の別の実施の形態によるALETプロセスを制御するための別の方法が示されている。図4は、例えば図3に示されているALETシステムの様々なコンポーネントに印加されるRF/DC電力/電圧信号のタイミングシーケンスを示している。ある実施の形態においては、この信号を使ってALETプロセスのときにプラズマの物理および化学を制御している。

【0047】

ここで図3を簡単に参照する。プラズマ源302には、図2のステージ202におけるようなエッチングステージのときにおよそ1秒間、RF電力が印加され、反応剤（例えばCl原子）を供給して化学吸着層を形成する。ある実施の形態においては、プラズマ源には吸着ステージ全体にわたってRF電力が印加される。以前にここで説明したように、プラズマ源には吸着ステージの最初の部分でRF電力が印加され、ステージの後半では電力が低減される。ある実施の形態において、プラズマチャンバ326内のプラズマは、補助プラズマチャンバ350内で発生される低電力の補助プラズマの末端で点火される。プラズマの点火のとき、イオン衝突エネルギーは十分に低く（ $< 10\text{eV}$ ）、エッチングはいっさい起きない。図2のステージ252におけるようなエッチングステージのとき、およそ0.5 sのパルスICP期間によって、化学吸着層（例えば SiCl_x ）が除去される。13.56MHzの方形波変調が印加されたRF電圧のように、プラズマ源の電力をパルス化することは、以下で述べるようにいくつかの利点を有する。

30

40

【0048】

まず、例えば一般的に約 $100\mu\text{s}$ のオフ時間にわたって、プラズマ密度をあまり損失させることなく、電子エネルギー分布関数（EEDF）はアフターグローにおいてサイクルの電源オフ部分の最初の数 μs の間に急速に冷却する。その結果、低エネルギーの時間平均されたEEDFは、供給ガスの解離の度合いをあるレベルで制御する。第2に、約 $100\mu\text{s}$ のアフターグロー期間の大部分において、この研究室で最近示したように、基板への単一活性イオン流を発生することができる。この例においては、境界電極へ正のDC電圧パルス印加し、プラズマ電位を上げ、低い電位を有する基板表面の方へ正イオンを押している。したがって

50

、接地された基板には図7および図8に示されているように、 V_{DC1} に等しいエネルギーを有するイオンが衝突する。イオンエネルギー分布の制御は、下側の基板の物理的スパッタリングを行わずに、化学吸着されたハロゲン化層の化学的スパッタリングを実施するには重要であることから、極めて狭い、したがって極めて選択性のあるIEDを得るこの方法は、モノレイヤの精度を有するALETを実現する有効な手段である。同期したパルス状の、浸された電極のバイアス電圧期間を有するこのパルス状のメインICPは、ハロゲン化されたエッチング生成層をスパッタするには十分な長さ（例えば0.5秒）である。しかし、当該分野の通常の技術者は、例えば基板サポートを介して基板へ負のDCあるいはRFの電圧を印加しても良いことは理解できよう。このプロセスにおいては、基板の電位を下げて正イオンを引き付けてもよい。

10

【0049】

正味の正イオンの衝突によって正の電荷が基板上に溜まる。しかし、境界電圧パルスがゼロに戻り、プラズマがその自然な電位 V_p へ近づくチャンスを得たあとは、グラウンド電位以上の電位を有する任意の帯電表面が正イオン流を越えた電子流を最初に受け入れて、それらの電位をグラウンド電位に近いフローティング電位に戻す。正電荷の中和を加速するためには、例えばカウンタ電極310へ大きな負のDCバイアスを印加する一方で、連続波のICP電力をオンにする。この負の電圧は V_p には影響を与えない。しかし、その結果としてのカウンタ電極310の高エネルギーイオン衝突によって、二次電子が発生し、完全なシース電位にまで加速される。これら高エネルギーの“弾道”電子は小さな散乱断面積を有し、ほぼ垂直な入射角で基板へ衝突し、高アスペクト比の絶縁構造の底部でも正の電荷を補う。この弾道電子は、高プラズマ密度及び低バルク T_e など、バルクプラズマにもよい効果を有する。

20

【0050】

別の場合には、絶縁性基板に対しては、アフターグロー期間のときに基板電極へ同期したRFパルス電圧を印加する結果として、基板に負の自己バイアスがかかり、基板に活発な正イオンの衝突が起きる。プラズマ密度および印加周波数に応じて、RFバイアスがかかった基板301上のイオンエネルギーは、平均シース電位のところにピークを生じるか、あるいは二つのピークを有する。その結果、イオンエネルギー分布は、通常、ALETに必要とされる極端な選択性を達成するには広すぎることになる。非常に高い周波数（100MHz）のバイアスを印加することによってIEDを狭めることはできるが、IEDの幅はイオン質量に依存し、混合したガスプラズマ中ではIEDの制御は非常に困難になる。狭いイオンエネルギー分布は調整(tailored)バイアスパルスを用いて得ることが可能であろう。導電性基板に対しては、上で述べた境界電圧の場合と同じように、アフターグローのときに、同期したパルスDC負バイアスを基板サポート電極へ直接印加することができ、ほぼ単一の活性イオン衝突が所望の任意のエネルギーで達成が可能である。

30

【0051】

ここで図5を参照する。図にはALETプロセスのプロセスフロー図が示されている。図に示されているように、この方法500は一般に二つのステージ、すなわち吸着ステージ502とエッチングステージ550を有する。理解できるであろうが、各ステージは一つ以上の段階、又は連続して若しくは同期して行われた時に方法500を実現するだんだんと追加される段階からなる。言い換えると、図5は順番に実行される段階を示しているが、これらの段階は同時に実行してもよいし、その段階の少なくともいくつかの部分を同時に実行してもよい。図5におけるように、吸着ステージ502は、基板設置段階504、反応剤形成段階510、反応剤吸着段階520を有する。一方、エッチングステージ550は電位差増加段階570を有している。上述したように、プラズマと基板との間の電位差は、プラズマあるいは基板にRFあるいはDCの電圧を印加することによって増大する。オプションとして、エッチングステージ550は基板電荷中和段階552と、プラズマパルス駆動段階560と、エッチング生成物除去段階580も有する。上述したように、電荷中和段階552はカウンタ電極にバイアスを印加することによって実行される。このALETプロセス500は従来のALETプロセスよりもかなり高速である。さらに詳しくは、基板設置段

40

50

階 5 0 4 のあと、残りの吸着段階 5 2 0 は、約0.01秒から約10秒の間の、別の場合には約0.1秒から約5秒の間の、そしてある実施の形態においては約0.5秒から約1.5秒の間の時間が必要である。また、エッチングステージ 5 5 0 は、約0.01秒から約10秒の間の、別の場合には約0.1秒から約5秒の間の、そしてある実施の形態においては約0.2秒から約1秒の間の時間が必要である。エッチング生成物除去段階 5 8 0 のあとは、所望のエッチング深さに達するまで、ステージあるいは段階が全体的に、あるいは部分的に繰り返される。ある場合には、電荷中和段階 5 5 2 と、プラズマ源パルス駆動段階 5 6 0 と、電位差増加段階 5 7 0 は同時か、交互か、あるいは同期して実行される。

【 0 0 5 2 】

さらに詳しくは、吸着ステージ 5 0 2 は、基板上で反応剤を吸着するのに適した、説明した高速ALETプロセスにおける段階を有している。このステージにおける第1段階は基板設置段階 5 0 4 からなり、そこでは基板がチャンバ内に設置される。ある実施の形態においては、基板は基板サポートに取り付けられる。ある場合には、基板サポートは電極である。

10

【 0 0 5 3 】

基板をチャンバ内に設置するとき、チャンバ内の圧力が下がる。ある実施の形態においては、ALETプロセスのときの圧力は約1mトールから約500 mトールの間に、別の場合には約5 mトールから約250 mトールの間に、また別の場合には約10 mトールから約100 mトールの間に維持される。ある場合には、基板設置段階のとき、圧力は10 mトールから約75 mトールの間に維持され、ALETプロセス全体を通じてそれに維持される。別の場合には、圧力を 20 変更して、新ALETプロセス全体を通じた任意の時間においてIED制御を行う。当該分野の技術者には理解できるように、反応チャンバ内の圧力の増加は、ガス粒子およびラジカルの増加と関係する。理論的にはそれに限定されるわけではないが、圧力を上げるとイオンのピークエネルギーは減少するとともにIEDが広がり、その逆も言える。

20

【 0 0 5 4 】

反応剤形成段階 5 1 0 のときには、供給ガスがチャンバ内へ導入される。ある実施の形態においては、供給ガスは不活性ガスと反応ガスからなっている。理論的にはそれに限定されるわけではないが、反応ガスは、イオン化されると反応種を有する。この実施の形態においては、反応ガスは Cl_2 からなる。しかし、当該分野における技術者は、他のハロゲン含有ガスなど、他の反応ガスを用いてもよいことは理解できよう。一方、不活性ガスはAr 30 でよい。しかし、当該分野の技術者は他の不活性ガスを用いてもよいことは理解できよう。この実施の形態においては、不活性ガスは反応ガスよりも高い体積濃度を有している。ある場合には、不活性ガスは体積で、混合ガスの約0.01%から約20%の間の、別の場合には約0.01%から約15%の間の、また別の場合には約0.01%から約10%の間の濃度を有している。別の場合には、反応ガスは混合ガスの体積で約0%以上かつ約5%以下の任意の濃度を有している。

30

【 0 0 5 5 】

反応ガスおよび不活性ガスを含んだ供給ガスはプラズマ源によってイオン化されて、特に、反応剤と、反応ガスイオンと、不活性ガスイオンを含んだプラズマを形成する。上述したように、様々なタイプのプラズマ源を用いることができる。ある実施の形態においては、供給ガスは約200K以上の温度まで、別の場合には400K以上の温度まで加熱される。ある場合には、ガス流にはさらにRF電磁界が当てられる。種やラジカル、イオン、電子および光子の励起状態を組み合わせたものを含んだ成分がエッチングチャンバの中に注入される。部分的にイオン化された反応ガスは、チャンバ内の電荷バイアスに応じて、基板の方へ、あるいは基板から離れるように引っ張られる。

40

【 0 0 5 6 】

反応剤吸着段階 5 2 0 のときに、反応剤は基板表面上へ吸着あるいは化学吸着される。ある実施の形態においては、チャンバ内のバイアス電圧によってイオン化した反応ガスが基板へ引き付けられる。基板は、不対電子やダングリングボンドなどの反応剤を吸着するための表面サイトを限られた数しか有していない。基板上のすべての利用可能な表面サイト 50

あるいはダングリングボンドが反応剤で占有されて、吸着ステージが終わるまで、反応剤は基板表面の上に吸着し続ける。その結果、反応剤原子のモノレイヤと下側の基板原子のモノレイヤからなる生成層が形成される。反応剤吸着段階 520 のときのエッチングを避けるため、あるいは最小限に抑えるために、反応剤吸着段階 520 のときのプラズマおよびイオンは低いエネルギー（例えば 10 eV 以下）に維持される。

【0057】

吸着ステージ 502 が完了したあと、エッチングステージ 550 が実行される。上述したように、エッチングステージ 550 は電位差増加段階 570 を有する。この段階のとき、プラズマと基板との間の電位差が増大されて、プラズマからのイオンが所望のエネルギー範囲で基板へ衝突するようにされる。例えば、イオンエネルギーは、物理的スパッタリングの閾値以上で、化学的にアシストされたスパッタリングに対する閾値以下になるよう選択される。上述したように、電位差は、DCあるいはRFの電圧をプラズマ、基板、あるいは両方に印加することによって増大される。さらに、印加される電圧は連続的でも（図2に示されているように）、パルス化されていてもよい（図4に示されているように）。パルス化された電圧を印加する場合には、電圧パルス間にプラズマ源へRFパルスが印加される。ある実施の形態においては、RFパルスの印加は、プラズマ源（例えばICP源）に周期的な方形波ファンクションを加えることからなる。このときの方形波はゼロパワーから、予め決められた電力まで変化する。理論的にはそれに限定されるわけではないが、この予め決められた高電圧は、生成層を除去するのに十分なイオンエネルギーを有するイオンを発生するようにできる。ある場合には、このエネルギーを有するイオンがIEDに対するイオンエネルギーの下限を設定する。逆に、予め決められた高電圧は、基板に損傷を与えないような低いイオンエネルギーを有するイオンを発生するようにできる。ある場合には、このエネルギーを有するイオンはIEDに対するイオンエネルギーの上限を設定する。さらに詳しくは、ICPプラズマに対する高電圧パルスは、プラズマパルス駆動段階 560 のとき、IEDがこれらのパラメータ内に完全に入るように選ばれる。

【0058】

オプションとしてのプラズマパルス駆動段階 560 のとき、方形波ファンクションは約 1マイクロ秒から500マイクロ秒の間、別の場合には約 10マイクロ秒から約250マイクロ秒の間 でプラズマをパルス駆動し、またある場合にはプラズマは約 25マイクロ秒から約100マイクロ秒の間 でパルス駆動される。さらに、方形波ファンクションは、約 10マイクロ秒から約750マイクロ秒の間、別の場合には約 50マイクロ秒から約500マイクロ秒の間 で、また別の場合には約 100マイクロ秒から約250マイクロ秒の間 でプラズマを約ゼロ電圧までパルス駆動する。プラズマを約ゼロパワーまでパルス駆動したとき、アフターグローが残る。理論的にはそれに限定されるわけではないが、アフターグローは生成層を除去するのに必要なIEDの範囲内にあるイオンを含んでいる。

【0059】

オプションとしての電荷中和段階 552 において、カウンタ電極には負のバイアス電圧が印加される。ある場合には、カウンタ電極には、正に帯電したイオンをカウンタ電極の中へ引き付ける負の電圧が印加される。正に帯電したイオンがカウンタ電極の中に衝突することによって、基板へほぼ垂直に入射する高エネルギーの二次電子が発生する。さらに、二次電子はプラズマ密度を大きくし、バルク電子温度 T_e を下げる。

【0060】

プラズマへ印加されるパルスの間に、境界電極には正の電圧パルスが印加される。ある場合には、方形波ファンクションが境界電極をDCパルス駆動し、約 10マイクロ秒から約750マイクロ秒の間、別の場合には約 50マイクロ秒から約500マイクロ秒の間、また別の場合には約 100マイクロ秒から約250マイクロ秒の間 で正に帯電した電圧バイアスを加える。ある場合には、正に帯電した電圧バイアスは、高電圧プラズマパルスがないときにのみ加えられる。別の場合には、正に帯電した電圧バイアスは生成層 250 をエッチングする期間全体にわたって存在する。

【0061】

10

20

30

40

50

ある場合には、基板サポートは接地され、RFかDCか、あるいはその組み合わせによって駆動される。ある実施の形態においては、基板ステージは境界電極と同じようにパルス駆動される。さらに、いくつかの基板は異なる導電性を有することから、基板サポートバイアスをパルス駆動すると、システムの任意の電極に対して前述したようにIEDを制御する別の手段が提供される。さらに詳しくは、基板サポートには負のDC電圧を印加することもできる。別の場合には、絶縁性基板の場合や、その他の選ばれた条件のもとにおいては、高周波のRFパルスや、調整(tailored)DCパルスを基板サポートに印加しても良い。

【 0 0 6 2 】

ALETパルス駆動

上述したように、エッチングステージ 5 5 0 のときのオプションであるプラズマパルス駆動によって、供給ガスの解離およびIEDを制御できるようになる。エッチングステージ 5 5 0 のときにプラズマパルス駆動することによって、基板に当たるイオンの角度分布が小さくなる。衝突がない条件のもとでは、角度の広がりには式 1 によって与えられる。

$$\theta_{AD} \approx \arctan(\sqrt{T_e/2V})$$

式 (1)

シース電圧 $V = V_{sh} = 50V$ および $T_e = 0.3eV$ に対して、角度広がり $\theta_{AD} = 3^\circ$ である。非常に高いイオンエネルギーでの従来のプラズマエッチングに匹敵するこの小さな角度広がり、多数の原子層を貫いて確実に深いエッチングを行ったり、斜め角度の衝突による装置の側壁へのイオンエネルギー伝達や側壁の損傷を最小限に抑えたりするには非常に望ましい。

【 0 0 6 3 】

電荷や、イオン化、電磁的な電位に関するすべての議論は単に例にすぎないこと、また一つの実施の形態における材料(matter)の状態に関する任意の議論は反対の状態へも等しく適用可能であることは、技術者には理解できるであろう。さらに詳しくは、それに限定されるわけではないいくつかの実施例が負に帯電したイオンと電極との間の関係を記述していても、当該分野の技術者は、正に帯電したイオンと電極との間の相互作用も同じような特性を有することを理解できよう。

【 0 0 6 4 】

この発明の実施の形態を示して説明してきたが、当該分野の技術者は、発明の精神および教示から逸脱することなく、それらに修正を加えることが可能である。ここに記載されている実施の形態は単に例であり、発明を制限するものではない。ここに記載されているこの発明に対して多くの変形および修正が可能であり、それらはこの発明の範囲内である。数値的な範囲あるいは制限が明確に述べられているところでの、そうした明確な範囲あるいは制限は、その明確に述べられている範囲あるいは制限の中に入る同じような大きさの範囲あるいは制限を反復したものを含んでいると（例えば約1から約10というのは2、3、4などを含んでおり、0.1以上というのは、0.11、0.12、0.13を含んでいるなど）理解すべきである。請求項の要素に関して、“オプションとして(optionally)”という用語は、主題の要素が必要であること、あるいは別の場合には必要でないことを意味するために使われている。その両方ともがその請求項の範囲内にあることを意図している。成る、含む、有する、などより広い用語の使用は、構成されている、本質的に構成されている、実際に構成されているなどのより狭い用語をサポートしていると理解されるべきである。したがって、保護の範囲は以上の記述によって制限されるのではなく、以下の請求項によってのみ制限される。請求項の範囲は、請求項の主題のすべての等価物を含んでいる。それぞれの、またすべての請求項が、この発明の実施の形態として、明細書の中に組み込まれている。したがって、請求項はさらなる記述であり、この発明の実施の形態への追加である。関連技術の説明における参考文献についての議論は、特にこの明細書の優先日以降の公開日を有する任意の参考文献について、それがこの発明の先行技術であることを認めてい

10

20

30

40

50

るものではない。ここに引用されているすべての特許、特許願、公刊物の明細は、ここに述べられているものを補足する模範的な、手続き上の、あるいはその他の詳細を提供しているという範囲内で、参考のためにここに組み込まれている。

【0065】

この発明の様々な実施の形態をさらに説明するために、以下の例が提供されている。

【0066】

実施例

実験装置

図3および図6はこの研究で使用されている実験装置を示した図である。誘導結合プラズマ(ICP)を、長さ17.8cm、内径8.6cmのアルミナ管の中にある3ターンの螺旋状コイルによって点火した。銅のファラデーシールドがコイルとプラズマとの間の容量結合を防止している。アダプタフランジを介して放電管を立方体のステンレススチール(SS)のチャンバへ連結した。フランジ内の水路は、ファラデーシールドを冷却し、放電管の過熱を防止する働きを有している。システムはドライポンプによって支援された300l/sのターボポンプによって圧送される。圧力は、0.1 トールのフルスケール設定でプラズマの下流に取り付けられたMKS629キャパシタンスマノメータによって測定した。プラズマがないときの校正測定によって、放電領域の圧力は圧力ゲージの位置で測定した圧力よりも約30-40%高いことがわかった。以下で述べる圧力はすべて校正された値であり、プラズマ領域を参照している。

【0067】

ステンレススチール電極は、プラズマ源の上部電極からなっている。上部電極は電極に溶接された三つの同軸円筒SSリングを有していて、全表面積を約300cm²まで増大し、スパッタリングされた金属がチャンバをコーティングするのを最小限に抑えている。表面積を大きくすることは、プローブをV_p近くにバイアスしたときのラングミュアプローブ測定に必要であることがわかった。そのとき、適切な電流を供給し、V_pの人為的な増大を防止するためには、接地された大きな面積が必要である。99.999%の高純度のアルゴンガスを上部電極の中心にある1mmの直径の穴を通して放電管の中へ供給した。13.56MHzのプラズマ電力を、電力増幅器(ENI Model A-500)へつながるファンクションジェネレータ(HEWLETT PACKARD(R) Model 3325A) ((R)は登録商標)を用いて供給した。増幅器の出力はL形の整合回路を介してコイルへ接続した。進行電力と反射電力を整合回路の前に設置したインラインBirdメータによってモニタした。14mトールの一般的な連続波(CW)の300Wのアルゴンプラズマに対して、反射電力は1-2Wであった。プラズマ内で実際に消費される電力は、電力損失のために、整合ボックスへ供給される正味の電力よりもいくらか小さい。パルスプラズマ動作のために、RFパルスを別のファンクションジェネレータ(BNC Model 645)によって振幅変調した。波形は4チャンネルのオシロスコープ(TEKTRONIX(R) Model TDS 2024B) ((R)は登録商標)を用いてモニタした。パルスプラズマ実験に対する基本的なケースの条件は、120Wの時間平均進行電力、8Wの反射電力、10kHzの電力変調周波数、20%のデューティサイクル、14mトールの圧力、40立方センチメートル毎分(sccm)のアルゴンガス流量であった。印加した変調周波数とデューティサイクルの結果として、一つのパルスの100μsという時間の間で、20μs(マイクロ秒)がプラズマのオン(アクティブグロウ)時間になり、80μsがプラズマのオフ(アフターグロウ)時間になった。

【0068】

実験操作の概要

図2および図4は、プラズマの物理および化学を制御するために使用されるタイミングシーケンスの例を示している。まず、約1s(秒)の連続波のメインRF ICPを低パワーの補助プラズマの末端によって点火し、化学吸着層を形成するための反応剤(例えばCl)を用意する。この間、イオン衝突エネルギーはエッチングを行うには低すぎる(<10eV)。つぎに、一般的に~0.5sのパルス化されたICP期間によって、化学吸着された層(例えばSiCl_x)を除去する。メインのRF-ICPプラズマ源パワーをパルス駆動する(例えば13.56MHzの方形波変調が印加されたRF電圧)ことにはいくつかの利点がある。まず、例えば一般的に約

100 μ s のオフ時間にわたって、プラズマ密度をあまり損失させることなく、電子エネルギー分布関数 (EEDF) はアフターグローにおいてサイクルの電源オフ部分の最初の数 μ s の間に急速に冷却する。その結果、低エネルギーの時間平均された EEDF は、供給ガスの解離の度合いをあるレベルで制御する。第 2 に、約 100 μ s のアフターグロー期間の大部分において、この研究室で最近示したように、基板への単一活性イオン流を発生させることができる。この例においては、境界電極へ正の DC 電圧パルス印加し、プラズマ電位を上げ、低い電位を有する基板表面までイオンを“押している”。したがって、接地された基板には図 7 および図 8 に示されているように、 V_{DC1} に等しいエネルギーを有するイオンが衝突する。イオンエネルギー分布の制御は、下側の基板の物理的スパッタリングを行わずに、化学吸着されたハロゲン化層の化学的スパッタリングを実施するには重要であることから、極めて狭い、したがって極めて選択性のある IED を得るこの方法は、モノレイヤの精度を有する ALET を実現する有効な手段である。同期したパルス状の、浸された電極のバイアス電圧期間を有するこのパルス状のメイン ICP は、ハロゲン化されたエッチング生成層をスパッタするには十分な長さ (例えば 0.5 秒) である。

【 0 0 6 9 】

正味の正イオンの衝突によって正の電荷が絶縁性基板上に溜まる。しかし、境界電圧パルスがゼロに戻り、プラズマがその自然な電位 V_p へ近づくチャンスを得たあとは、グラウンド電位以上の電位を有する任意の帯電表面が正イオン流を越えた電子流を最初に受け入れて、それらの電位をグラウンド電位に近いフローティング電位に戻す。正電荷の中和を加速するためには、図 3、図 5 および図 6 におけるように、カウンタ電極 310 へ大きな負の DC バイアスを印加する一方で、連続波の ICP 電力をオンにする。この負の電圧は V_p には影響を与えない。しかし、その結果としてのカウンタ電極の高エネルギーイオン衝突によって、二次電子が発生し、完全なシース電位にまで加速される。これら高エネルギーの“弾道”電子は小さな散乱断面積を有し、ほぼ垂直な入射角で基板へ衝突し、高アスペクト比の絶縁構造の底部でも正の電荷を補う。この弾道電子は、高プラズマ密度及び低バルク T_e など、バルクプラズマにもよい効果を有する。

【 0 0 7 0 】

別の場合には、絶縁性基板に対しては、アフターグロー期間のときに基板電極へ同期した RF パルス電圧を印加する結果として、基板に負の自己バイアスがかかり、基板に活発な正イオンの衝突が起きる。プラズマ密度および印加周波数に応じて、RF バイアスがかかった基板上的イオンエネルギーは、平均シース電位のところにピークを生じるか、あるいは二つのピークを有する。その結果、イオンエネルギー分布は、通常、ALET に必要とされる極端な選択性を達成するには広すぎることになる。非常に高い周波数 (100 MHz) のバイアスを印加することによって IED を狭めることはできるが、IED の幅はイオン質量に依存し、混合したガスプラズマ中では IED の制御は非常に困難になる。狭いイオンエネルギー分布は調整 (tailored) バイアスパルスを用いて得ることが可能であろう。導電性基板に対しては、上で述べた境界電圧の場合と同じように、アフターグローのときに、同期したパルス DC 負バイアスを基板サポート電極へ直接印加することができ、ほぼ単一の活性イオン衝突が所望の任意のエネルギーで達成が可能である。

【 0 0 7 1 】

最も簡単な構造における ALET の段階が図 2 の例に示されており、例として Ar (アルゴン) 中の Cl_2 での Si エッチングを用いている。段階 1 (典型的には 1 秒続く) では、基板をグラウンド電位にして、サンプルを連続波の RF 誘導結合プラズマに曝す。プラズマは多くの場合は微量 (< 1%) の Cl_2 を含んだ不活性ガスである。誘導性源の静電シールドと、比較的高い圧力を用いると、基板に衝突するイオンのエネルギーは化学的スパッタリングの閾値よりも小さくなり、したがって段階 1 ではエッチングは行われない。Cl 原子は p 型の、あるいは中程度にドーピングされた n 型の Si を室温ではエッチングしない。供給ガス中の Cl_2 から解離した Cl 原子によって、約 1 秒で、塩素化された生成物 (例えば Si エッチングについては $SiCl_x$) の充満層を形成することができる。

【 0 0 7 2 】

約0.5秒続く段階2では、パルス駆動されたメインICPが用いられ、各メインICPパルスのアフターグローの中への約 $10\mu\text{s}$ にわたって同期させて正のDCバイアスパルス境界電極へ印加して、生成層を化学的にスパッタリングする。別の場合には、段階2のバイアスは(導電性)基板電極へ印加される負のDC電圧でもよいし、選ばれた条件のもとで(絶縁性)基板電極へ印加される高周波RFパルスあるいは調整(tailored)パルスでもよい。この段階は、各生成物からの発光によってモニタされ、化学的スパッタリングの産出物に関する情報とプロセスを制御する手段を提供する。1秒から数秒で1モノレイヤというエッチングレートは、すなわち将来のデバイスにおいてはナノメータスケールの構造に対して極めて実地的なものであり、パルス化されたガスおよびパージというスキームをベースにした従来の原子層エッチングよりもずっと高速である。

10

【0073】

エッチング段階においては、イオンエネルギーは、物理的スパッタリング閾値以下ではあるが、化学的にアシストされたスパッタリングに対する閾値以上であるように選ばれる。このレジームは非常に高い選択性を提供するとともに損傷を最小限に抑える。なぜなら、エッチング生成物の化学吸着層が化学的にスパッタリングで除去されたあと、(自己制御的に)エッチングが停止するからである。Siに対する閾値は、様々な条件のもとで一般に10-25eVである。

【0074】

ラングミュアプローブ

イオンおよび電子の密度(n_i および n_e)、プラズマ電位(VP)、フローティング電位、および電子エネルギー確率関数(EEPF)を測定するためにラングミュアプローブを用いた。プローブ先端の直径は0.19mmであり、露出長さは40mmであった。補償(compensation)電極やRFチョークによって、プラズマ電位の発振による電流-電圧(I-V)特性の歪みは最小限に抑えた。本システムではファラデーシールドのためにプラズマ電位のピーク-ピーク振動はわずか1-2Vであって、このことは問題とならなかった。プローブは放電管の軸に沿って移動可能であり、空間的に分解して測定が行える。ノイズを低減するために、高速のデータ取得電子回路によって(与えられた場所の与えられたプラズマ条件に対する)I-V特性の100sの平均をとった。電流-電圧(I-V)特性は製造業者が提供するソフトウェアを用いて処理した。この解析は、衝突のないシースに対するラフランボワーズ(Laframboise)の軌道運動-制限(OML)理論によった。I-V特性のイオン電流領域において、プローブに大きな負の電圧がかかったときはシース内の衝突によって(特に高い圧力で)イオン電流は減衰させられる。したがって、この解析はプラズマ中のイオン数密度を小さく見積もり過ぎてしまう。正のイオン密度は、 ~ 0 から50Vの範囲の電圧を印加することによってI-V特性のイオン飽和レジームから抜け出すことから、正のイオン密度は、 $\sim 0\text{mTorr}$ 以上の圧力でだんだんと過小評価される。プローブは、パルスプラズマ動作のときに時間分解されたプラズマ特性を測定するために、“ボックスカー”モードにおいても操作された。

20

30

【0075】

遅延フィールドエネルギーアナライザ

接地された基板ステージ上の格子を通過するイオンのエネルギー分布を測定するために、遅延フィールドエネルギーアナライザ(RFEA)を設けた。RFEAは、図6の挿入図に示されているように、三つのニッケル格子の積層と、3mm離間されたステンレススチールの電流コレクタプレートから形成されている。側部に設けられた18mmの方形穴で50%が開口されている上部格子は、プラズマと接触する0.3mmのピンホールを有する接地SSプレートへ取り付けられた。この格子によって、プラズマシースがピンホールの上にぴったりと合わさることがないようにされる。中央および下部の格子は側部に設けられた293mmの方形穴でそれぞれ85%が開口している。中央の格子は-30Vでバイアスされていて、プラズマに電子を寄せ付けず、一方で下部の格子は鋸歯状のランプ電圧でバイアスされていて、イオンエネルギー分布(IED)を測定するためのエネルギー弁別器として作用している。電流増幅器(KEITHLEY(R) model 427)((R)は登録商標)を用いてコレクタプレート上のイオン電流を測定した。パルスジェネレータと電力増幅器(AVTECHAVR-3-PS-P-UHFおよびAV-112AH-PS)を用い

40

50

て20Hzのランプ電圧を弁別器の格子へ印加した。実験はLabVIEW (NATIONAL INSTRUMENTS (R)) ((R)は登録商標) プログラムによって制御した。5000のI-V特性を平均化し“滑らかな”IEDを得ることによって、ノイズを低減した。RFEAは210l/sのターボポンプによって差動圧送して、アナライザ中のイオン-中性(ion-neutral)衝突を最小限に抑えた。アナライザ中の圧力は、放電管中の圧力よりも二桁低いと見積もられ、衝突のないイオン流が得られていた。RFEAのエネルギー分解能は公式： $\sim DE/E=2\%$ を用いて評価した。

【0076】

図9は、様々な圧力に対してラングミュアプローブ(LP)で測定したイオンおよび電子の密度を、放電管の軸に沿った垂直位置の関数として示している。電荷密度はコイルの中央付近で最大値に達し、圧力とともに増大している。50mトールの圧力に対して、 $1.5 \times 10^{12} / \text{cm}^3$ の最大イオン密度が得られている。上述したように、プローブシース内のイオン中性衝突によって、圧力が高くなると正のイオン密度はだんだんと過小評価されるようになる。したがって、正のイオン密度は、50 mトールで記録される値をかなり超える可能性がある。電子とイオンの密度は、3、7、14mトールの圧力に対してはほぼ等しい。28mトールに対しては、そして特に50mトールの中心付近では、電子密度は対応するイオン密度よりも小さい。これは、プローブが V_p 近くにバイアスされると大きな電流がプラズマから引き出されるという事実による。明らかに、プラズマと接触する境界電極の接地された表面は、これら大きな密度での電子損失を補うには十分な高さではない。ラングミュアプローブは、 V_p におけるこの強制シフトを検出してそれを修正する参照電極を有しているが、これは正しい V_p が観測される前にプローブ上の正電圧が最大値に達する点までである。Z=170mmでラングミュアプローブによって測定された V_p や T_e が、それぞれの対応する圧力の隣にカッコ内に示されている。ラングミュアプローブを取り除いて、RFEAをz=170mmへ配置した。300Wの電力および7から50mトールの圧力のcwプラズマに対して、バイアスを印加せずに測定したIEDは、ラングミュアプローブで測定したように、 V_p にほぼ等しいエネルギーにおいて単一のピークを有していた。

【0077】

エッチング生成物の時間分解検出のための発光分光

活性イオン流パルスのときに表面から化学的にスパッタリングされたエッチング生成物の時間依存性をモニタするには発光分光を用いることができる。 Cl_2 プラズマ中においてパルス駆動レーザ誘起の熱脱離においてわかっているのと同じように、塩素を用いたSiALETに対しては、我々はSi、SiCl、SiCl₂生成物からの発光が期待される(HBrプラズマにおいてはSiおよびSiBrも見つかる)。GaNエッチングに対しては、GaおよびGaClからの強い発光が期待される。もしN₂がGaNエッチングの主要な生成物であるとする、N₂発光を介してそれは容易にプラズマ中で検出することができる。レーザ周波数と、SiClおよびSiBrの励起状態との間の共振によって励起されるレーザ誘導蛍光に加えて、エッチング生成物(電子衝突の解離のあとの主要あるいは二次的な)の電子衝突によってこれらすべての種から発光が励起され、基板表面の近くの領域で観測が可能である。例えばSiClからの発光によって、化学的スパッタリングの産出物の量が、イオンパルス当たりに除去される物質の全量とともに、瞬時的なClのカバレッジの関数として測定される。この測定を用いて、実時間でエッチングレートを制御する(例えば、イオンパルスの持続時間を調整して一定のエッチングレートを得る)ことができる。いくつかのICPシステムにおいてこれまで示されてきたように、化学光量測定は絶対的なCl密度を測定することができる。

【0078】

In-situレーザ誘起熱脱離(LITD)

選ばれた実験においては、Cl、Br、そしておそらく他の表面種の瞬時的なカバレッジをモニタするために、レーザ誘起熱脱離が用いられる。この方法は、図10におけるように、プラズマ中で基板がエッチングするとき、10nsの時間分解能(レーザパルスの幅)でモニタの1%のカバレッジを検出することができる。利用可能なレーザを用いて80から5000パルス/sまでの各レーザパルスによって表面を急速に加熱すると、その結果、プラズマ中に形成されたSi-ハライド(ClあるいはBr)層の一般的に半分が熱脱離する。したがって

、化学吸着段階やエッチング段階のときに、表面を時間の関数として調べることができる。

【0079】

In-situ XPSおよびin-situAFM/STM表面粗さ計測

プラズマに曝したあと、サンプルを真空のもとで超真空チャンバまで移し、XPSで分析する。ClやBrなどの反応剤の侵入深さを測定するために、またSi_i-1、2および3-ハライド、および“oSi_x”部分、3ボンドのSiからSiと1ダングリングボンドの深さプロファイルを得るために、角度分解測定を実行する。マスクされたサンプルの上で、電子シャドウイングを用いて、斜めからのイオン衝突に曝された側壁の特性を調べた。これらの方法は、Cl₂およびHBrプラズマ中でのSiエッチングのあと、表面の特性を明らかにするためにこのシステムで用いられてきた。側壁のin-situキャラクタリゼーションはGaNの場合には特に重要である。この材料に対しては、XPSは表面のストイキオメトリにおける変化に関する豊富な情報を、ALETプロセスパラメータの関数として提供してくれる。In-situ AFM-STM装置によって、大気に曝することなく、処理された表面上での原子分解能測定が可能となる。高速ALETプロセスは原子層レベルの精度を提供してくれるため、実験結果をゆがめる可能性のある大気中の汚染物質によるサブモノレイヤのカバレッジさえも避けることが大切である。これらの測定は、ALETのサイクルを繰り返したあとの表面粗さを最小限に抑えるプロセスパラメータを識別し、その結果、サイクル当たり1モノレイヤまでの精度でのエッチングを実現する助けになる。

【0080】

境界電極上への連続DCバイアスの影響

図11は、境界電極へ印加される様々なDCバイアス値に対して14mトル、300WのcwのArプラズマに対するIEDを示している。各DCバイアス電圧に対してRFEAの位置においてラングミュアプローブで測定したV_pの値が垂直の点線によって図11に示されている。測定されたV_pの値はIEDのピークエネルギーと素晴らしく一致している。DCバイアスの正の値に対しては、V_pが上がり、IEDをもっと高いエネルギーへシフトさせる。負のDCバイアスに対しては、最初V_pは少し下がるが、印加バイアスがより負になるにつれて飽和する。DCバイアスなしの測定と比較すると、IEDのピークは、4、8、12Vの印加DCバイアスに対して、それぞれ3、7、11eVだけシフトする。印加バイアスとピークイオンエネルギーとの間の差の1Vはおそらく、V_pの若干の勾配によるものである。負のDCバイアスを印加したとき、ピークイオンエネルギーにおけるシフトはバイアスなしよりも4V低いところで飽和する。境界電極へDCバイアスを印加したときのV_pのシフトは容易に理解できる。正のバイアスはプラズマから電子を排出して、V_pを上昇させ、最も高いエネルギーの電子以外はプラズマ中に閉じ込められたままになる。小さな負のバイアス（数Te以下）を印加すると、境界電極への電流が遮断されるため、V_pの正の値はより低くなる。境界電極へより大きな負のバイアスを印加してもイオン電流の変化は無視でき、V_pにはほとんど影響を与えない。プラズマ密度あるいはTeに摂動がないと仮定すると、十分大きな負のバイアスではイオン電流は飽和する。

【0081】

パルス駆動プラズマ

ほぼ単一の活性イオン衝突を得るためには、一定のシース電位を維持することとともに、シースへ入るイオンのエネルギー広がりを低減することが望ましい。プラズマ電位のRF発振はファラデーシールドによって抑えられているため、シースへ入るイオンのエネルギーの広がりTeに対応している。したがって、Teを下げるとエネルギーの広がりも小さくなる。Teは、パルス駆動プラズマなどのようにプラズマ電力を変調することによって下げることができる。これらの条件のもとで境界電極へDCバイアスを印加すると、イオンは狭いエネルギー広がりですべてのエネルギーまで加速することができる。図12は様々な圧力に対して電子温度を時間分解ラングミュアプローブ計測した結果を示している。与えられた圧力に対して、プラズマをオンにしたあとTeは急激に増大し、オーバーシュートして、そのあと準定常値へ達する。予期されるように、定常状態のTeは圧力を増大させると低下する。プラズ

マをオフにしたあと、Teはアフターグローにおいて徐々によりゆっくりとしたレートで長く減少する。さらに、Teはより低い圧力ではより速く低下する。Arプラズマにおいては、アフターグローのときの、最低励起状態（11.55eVでの 3P_2 準安定状態）よりも低いエネルギーを有する電子に対しては、壁への拡散が主要な冷却メカニズムである。圧力がより低ければ、拡散レートはより速くなり、したがってアフターグロー中のTeの減衰はより速くなる。

【0082】

境界電極への連続DCバイアス

図13は、DCバイアスが境界電極へ連続的に印加されたときの、パルス駆動プラズマの条件のもとでのIEDを示している。DCバイアスの各値に対してIEDは二つのピークを有している。より高いエネルギーにおいてピークがより広がっていることは、プラズマがオンのとき基板へ衝突するイオンに対応している。これらのピークの形状およびエネルギーは、図11に示されているcwプラズマで観測されたものとほとんど同じである。より低いエネルギーでピークがより鋭いのは、アフターグローのとき基板へ衝突するイオンに対応している。これらのピークの平均エネルギーは、印加したDCバイアスに対応している。アフターグローにおいて、 V_p はDCバイアスがないときには非常に低い値になる。正のDCバイアスを印加すると、プラズマの電位はほぼそのDCバイアスに等しくなる。アフターグローにおいては、電子エネルギー（又はTe）は急速に冷えるため、IEDの幅はずっと小さくなる。同様の結果により、パルス駆動される容量結合プラズマのアフターグローにおいてDCバイアスを印加することによって、ほぼ単一の活性IEDが示された。

【0083】

境界電極への同期パルス駆動DCバイアス

以上のアプローチによって、狭くてチューナブルなIEDを形成できる一方で、サイクルのプラズマオン部分のときにシースへ入るイオンの広くてかつよく制御されていない集団も残る。プラズマON期間にDCバイアス電圧を止めることによって、これらのイオンのエネルギーをイオンアシストされた大部分の表面反応に対する閾値以下に下げることができる。以下の結果は、アフターグローのときの特定時間において、境界電極へ、同期したパルスの正のDCバイアスを印加してパルス駆動したプラズマ動作での報告である。

【0084】

圧力の影響

アフターグローにおいて、圧力の様々な値に対して、時間窓 $_tb = 45-95ms$ の間、+24.4VDCの同期バイアスを印加することによって測定したIEDが図14に示されている。~22-23VにおけるシャープなピークはDCバイアスに対応しており、一方、より低いエネルギーでのよりブロードなピークはサイクルのプラズマON部分から生じている。圧力が増大すると、図9におけるようにTeが、したがって V_p がそれに伴って低下するため、ブロードなピークはより低いエネルギーへとシフトする。図14に示されている二つのピークを有するIEDの最も重要な側面は、ブロードなピークと、対応するシャープなピークとの間の間隔を、DCバイアスとリアクタの圧力を変えることによって変化させられることである。そうした制御は、薄膜を、その下側の基板に対してエッチングするときに非常に高い選択性を実現するのに重要である。圧力は、低いエネルギーピークではエッチングがされないように選ぶことができる。薄膜をエッチングする閾値と基板をエッチングする閾値との間に高いエネルギーピークがくるように、これらの閾値の間が十分に離れていると仮定すれば、DCバイアスを選ぶことができる。つぎに述べるように、パルス駆動プラズマのデューティサイクル及び/又はアフターグロー中におけるDCバイアスを印加する時間の長さを変えることによって、各ピーク以下のイオンの部分も最適化することができる。

【0085】

アフターグロー中のバイアスタイミングの影響

様々な開始時間（tb）および時間窓（ $_tb$ ）に対して、アフターグロー中のIEDも、同期したDCバイアス（+24.4V）を境界電極へ印加して測定した。パルスプラズマは、10kHzで120Wの平均電力、20%のデューティサイクル、14mトル、40sccmのAr流量で発生した。

初期のアフターグローおよび後期のアフターグローにおいてDCバイアスを印加したIEDが、図15の(a)および(b)にそれぞれ示されている。図15(a)において、バイアス印加はアフターグロー中で徐々に遅い時間で開始されており、パルス中への60ms又はアフターグロー中への40msで終了し、したがって t_b は18から38msまで変化することになる。図14におけるように、より高いエネルギーピークは印加バイアスに対応しており、一方、より低いエネルギーピークはバイアスのない V_p に対応している。 $t_b=22ms$ でバイアス印加を開始すると、プラズマをOFFにした2ms後では、 T_e は図12に示されているように依然として高く、その結果、それぞれの高エネルギーピークの幅はより広くなる。 t_b がアフターグロー中へさらに遅れるにつれて、 T_e は減少し、したがってIEDの高エネルギーピークの幅も減少する。図15(b)においては、 T_e が図12に示されているように時間とともにあまり変化しないときであるアフターグロー中の深いところでバイアス印加は開始する。したがって、IEDの幅はバイアス印加開始時間 t_b によってほとんど影響を受けない。図15(a)および(b)の両方において、収集されるイオン電流は Dt_b が増大するとともに大きくなる。

【0086】

図16においては、 t_b を50 μs あるいは15 μs で一定に維持しながらバイアス開始時間 t_b を変えた。パルスプラズマ中への平均電力は120Wであった。バイアス窓が50 μs で T_e の減衰時間の $\sim 10\mu s$ に比べて長いとき、バイアス印加の開始時間は図16(a)に示されるように、イオンエネルギー分布にほとんど影響しない。これは、平均 T_e をこれらのバイアス窓で割った値が小さく、およそ等しいからである。しかし、 t_b が15 μs と短いとき、初期のアフターグロー中のバイアス開始時間($t_b=20\mu s$)では図16(b)に示されているようにブロードなIEDピークになる。 t_b がアフターグロー中のより遅い時間へシフトするにつれて、IEDの幅は徐々に狭くなる。このときも、IEDの幅は、対応するバイアス窓のとき、 T_e と相関がある。

【0087】

図17に示されているように、 $t_b=50\mu s$ を一定に維持しながら、プラズマ電力変調周波数を変えながら(5、7.5、10kHz)さらに実験を行った。パルスプラズマは、14mトールのAr圧力、20%のデューティサイクル、平均電力120Wで発生させた。同じデューティサイクルを維持して変調周波数を下げると、アクティブグローとアフターグローの両方の持続時間が増加する。この場合には、5kHz、7.5kHz、10kHzの変調周波数に対して t_b はそれぞれ145 μs 、75 μs 、45 μs であった。これら三つの変調周波数すべてに対して、低エネルギーピークはほぼ同じである。なぜなら、アクティブグローの持続時間は T_e の、したがって V_p の減衰時間に比べて長いからである。一方において、高エネルギーピークは変調周波数が低下するにつれてより狭くかつ、より小さくなる。なぜなら、プラズマは低い変調周波数においてはより長い期間で減衰し、その結果、 T_e がより低くなるからである。変調周波数が低下するにつれてピークのFWHMが狭くなることは、図17(b)の規格化された曲線によってより明瞭に示されている。

【0088】

二つの異なるデューティサイクル(20%および50%)での14mトールのArパルスプラズマに対するIEDが図18に示されている。アフターグロー中において、同期した+24.4VのDCバイアスを70から98 μs 印加した。平均電力は、10kHzの変調周波数で20%および50%のデューティサイクルに対してそれぞれ120Wおよび280Wであった。より長いデューティサイクルに対してピーク下側の面積はより大きい。プラズマがより長い時間にわたって減衰し、その結果、 T_e および V_p がより低くなるため、高エネルギーピークは20%のデューティサイクルに対して幅がより狭くなる。20%のデューティサイクルの場合と違って、図12に示されているように50%のデューティサイクルに対してはバイアスを印加しているとき T_e はなおかなり高く、その結果、残留 V_p は20%のデューティサイクルに対する1.9Vと比べて3.7Vと高くなる。この残留 V_p における違いが、図18におけるそれぞれのIEDの幅の違いを説明している。IEDのピーク下側の面積は、バイアス窓のときに集められるイオン電荷に比例する。この電荷は、イオンBohm流 $J_0 = e n_s u_B$ (ここで n_s はシースのエッジにおける

10

20

30

40

50

イオン密度、 u_B はBohm速度である)と既知のバイアス印加時間を用いて評価した。測定したイオン密度 n_b ($n_s = 0.6 n_b$)と、バイアスの持続時間にわたって平均した電子温度を用いて、評価したイオン電荷が実際に図15から図18の各ピーク下側の面積に比例していることがわかった。

【0089】

IEDのエネルギー広がり

印加されるDCバイアスに対応するピークの半値全幅(FWHM)は、図14において7 mTorrにおける1.7eVから50mTorrにおける2.5eVまで、圧力とともに増加している。これらのピークは、RFEAのエネルギー分解能よりはなお広いが、バイアスのないアクティブグローからのイオンのそれよりはずっと狭い。後者は $E=25V$ に対して、 $DE/E \sim 2\%$ 、あるいは0.5 eVのFWHMと見積もられた。局所圧力は放電圧力よりも大きさが二桁低いため、差動圧送されるRFEA中の衝突は無視でき、使用した最も高いプラズマ圧力に対応するイオンの平均自由行程は $\sim 15cm$ であり、アナライザの長さである $\sim 1cm$ よりずっと長い。シース内ではいくらかのイオン-中性衝突が確かに起きる。これらは高い圧力におけるピークの左側へIEDの“テール”に寄与はするが、アフターグロー中の1.7から2.5eVの観測幅の主要な原因ではない。例えば、14mTorrにおけるイオン平均自由行程は約 $l_i=0.2cm$ であり、これはChild法則から見積もられるシース幅 $\sim 250 \mu m$ よりも10倍大きい。この結果、イオン衝突確率 $P_c = 1 - \exp(-s/l_i)$ は $\sim 10\%$ である。プラズマ密度は圧力とともに大きく増加し、シース幅を減少させ、圧力による平均自由行程の減少を相殺することに留意すること。プリシース(pre-sheath)におけるイオン-中性衝突はIEDの広がり著しく寄与する可能性がある。イオン衝突事象に応じて、IEDのFWHMは T_e の数倍になり得る。

【図1】

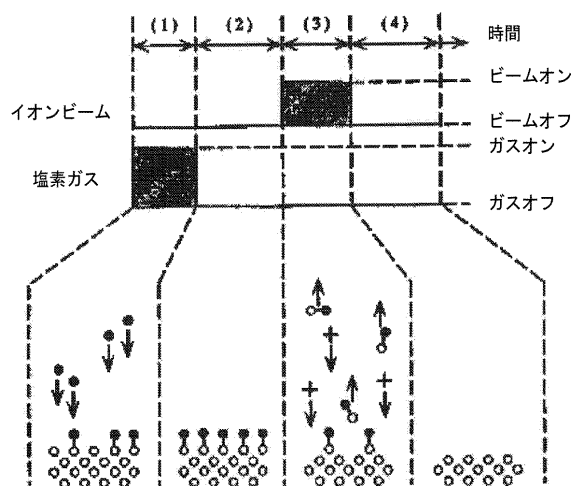


FIG. 1

【図2】

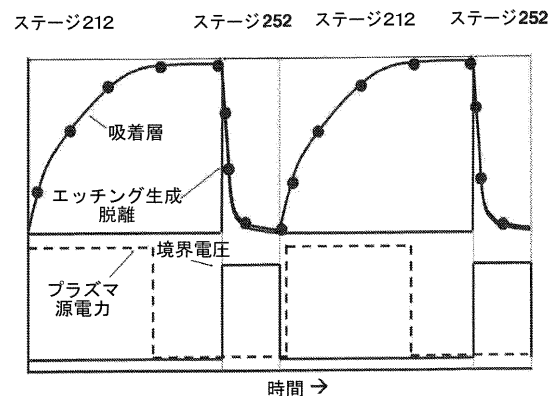


FIG. 2

【図 3】

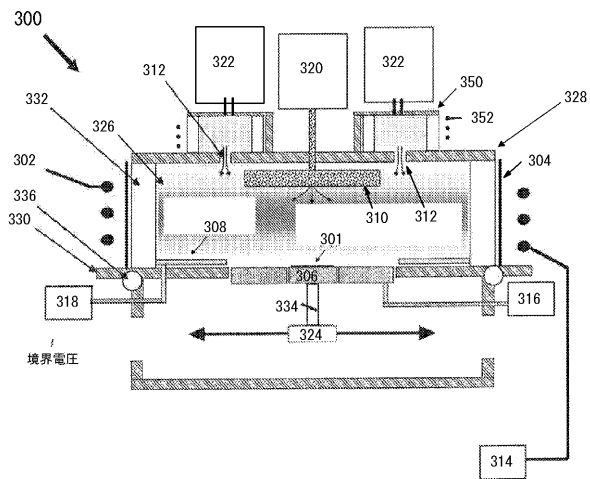


FIG. 3

【図 4】

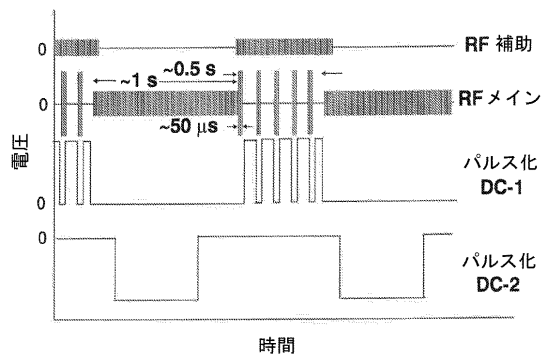


FIG. 4

【図 5】

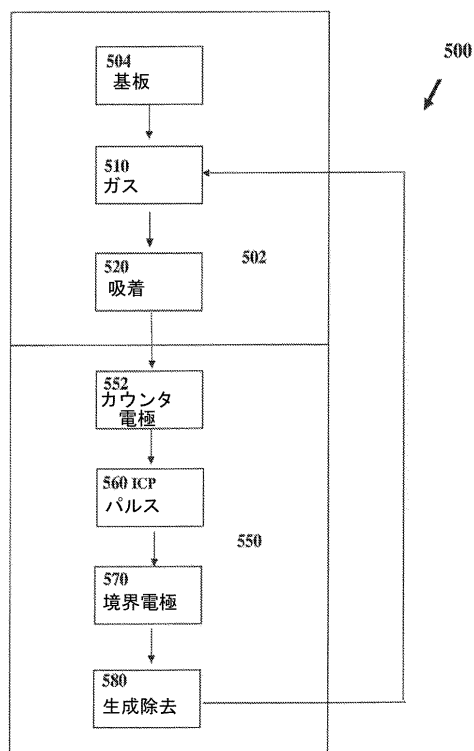


FIG. 5

【図 6】

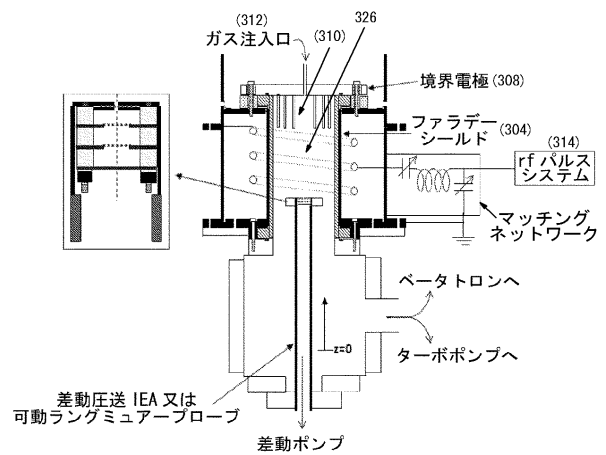


FIG. 6

【図 7】

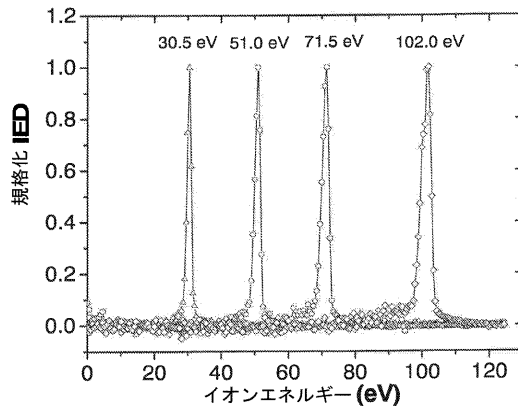


FIG. 7

【図 8】

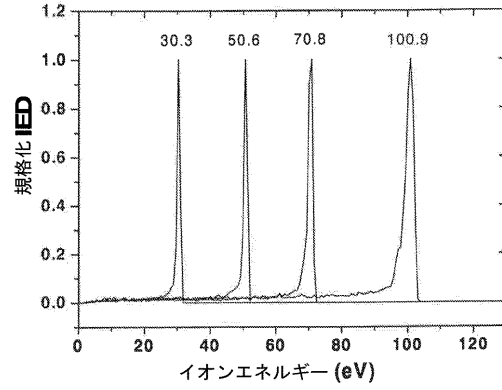


FIG. 8

【図 9】

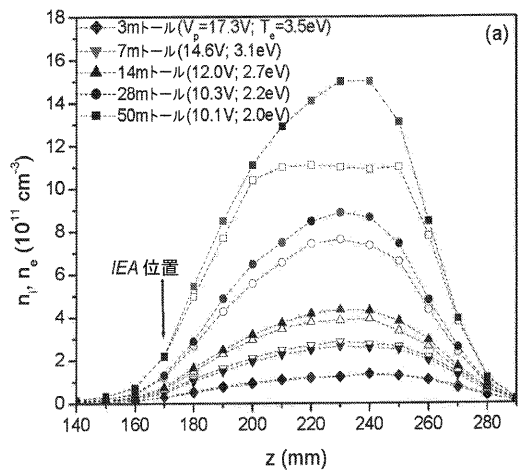


FIG. 9

【図 10】

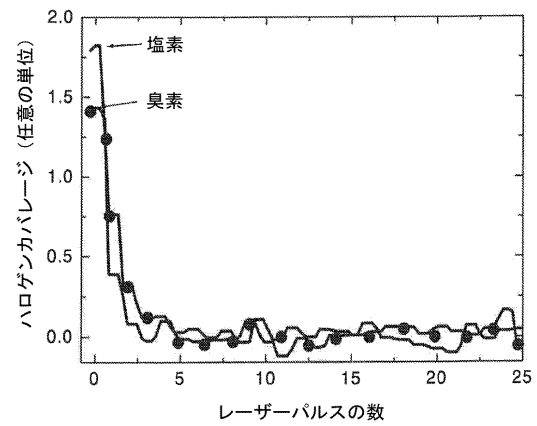


FIG. 10

【図 1 1】

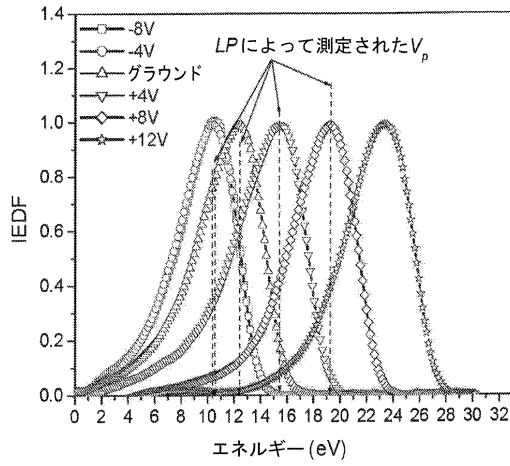


FIG. 11

【図 1 2】

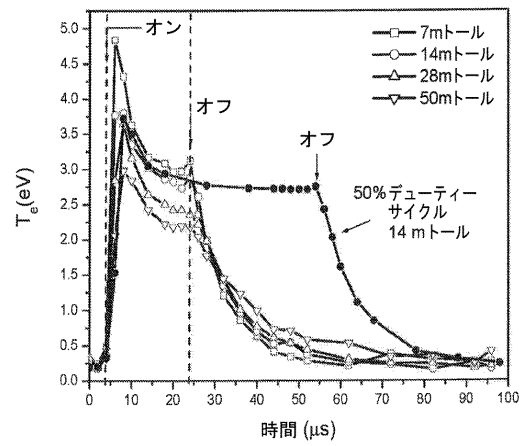


FIG. 12

【図 1 3】

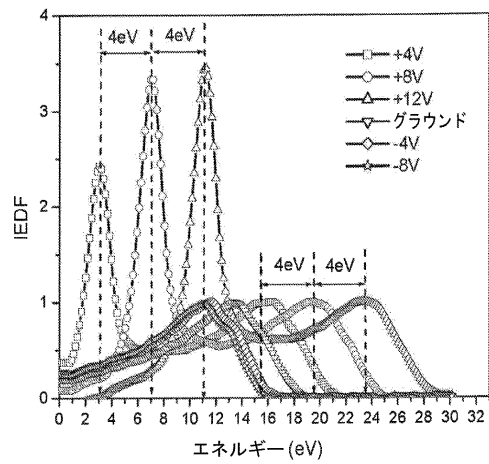


FIG. 13

【図 1 4】

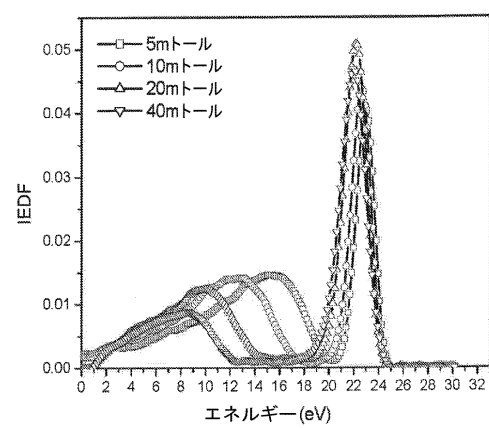


FIG. 14

【図 15】

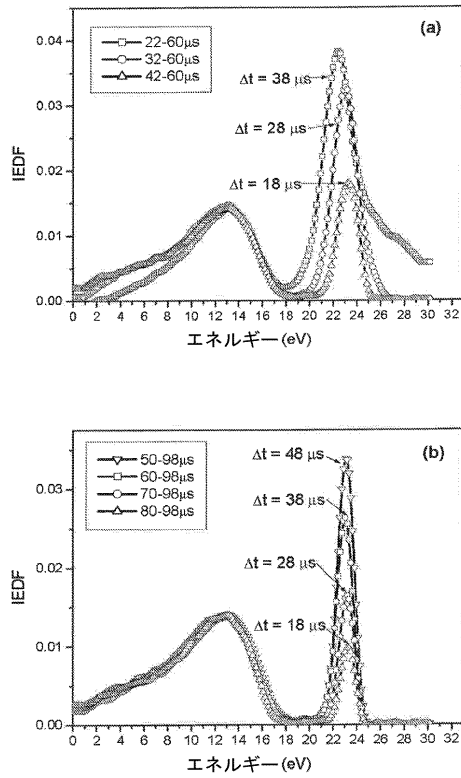


FIG. 15

【図 16】

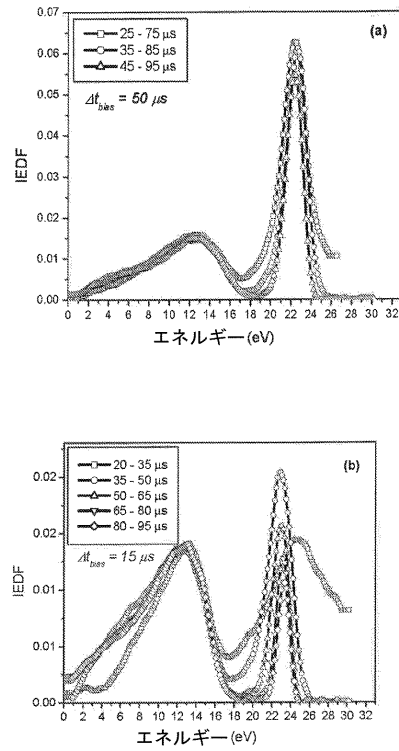


FIG. 16

【図 17】

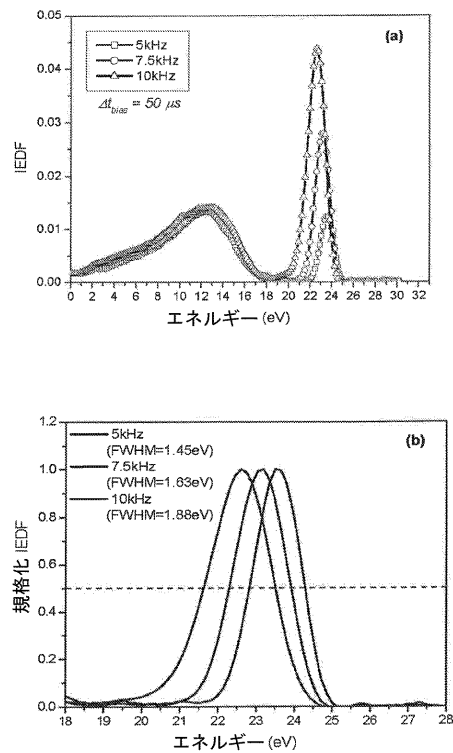


FIG. 17

【図 18】

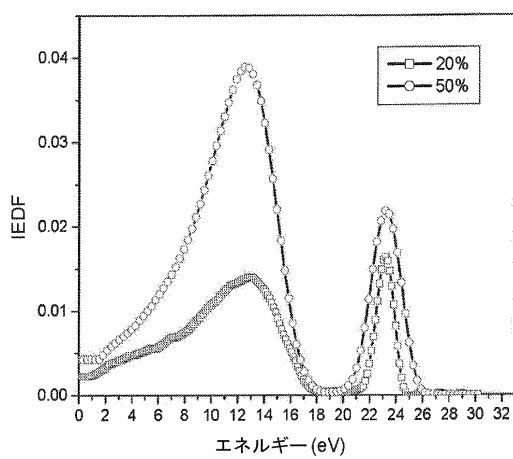


FIG. 18

フロントページの続き

(72)発明者 エコノモウ デミトレ ジェイ
アメリカ合衆国 77204-4004 テキサス, ヒューストン, カルホーン アベニュー 4
800

合議体

審判長 河口 雅英

審判官 小野田 誠

審判官 加藤 浩一

(56)参考文献 特開2006-49817(JP, A)
特開2002-289584(JP, A)
特開平4-279044(JP, A)
特開平3-263827(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L21/3065