



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I758640 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：108133773

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 19 日

(51)Int. Cl. : H01L21/3065(2006.01)

H05H1/24 (2006.01)

(30)優先權：2019/02/01 世界智慧財產權組織 PCT/JP2019/003601

(71)申請人：日商日立全球先端科技股份有限公司(日本)HITACHI HIGH-TECH CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：藤崎寿美子 FUJISAKI, SUMIKO (JP)；山口欣秀 YAMAGUCHI, YOSHIHIDE
(JP)；小林浩之 KOBAYASHI, HIROYUKI (JP)；篠田和典 SHINODA, KAZUNORI
(JP)；川村剛平 KAWAMURA, KOHEI (JP)；高妻豊 KOUZUMA, YUTAKA
(JP)；伊澤勝 IZAWA, MASARU (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2014-170894A

JP 2015-012243A

JP 2017-084965A

JP 2018-073962A

審查人員：董柏昌

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：7 共 34 頁

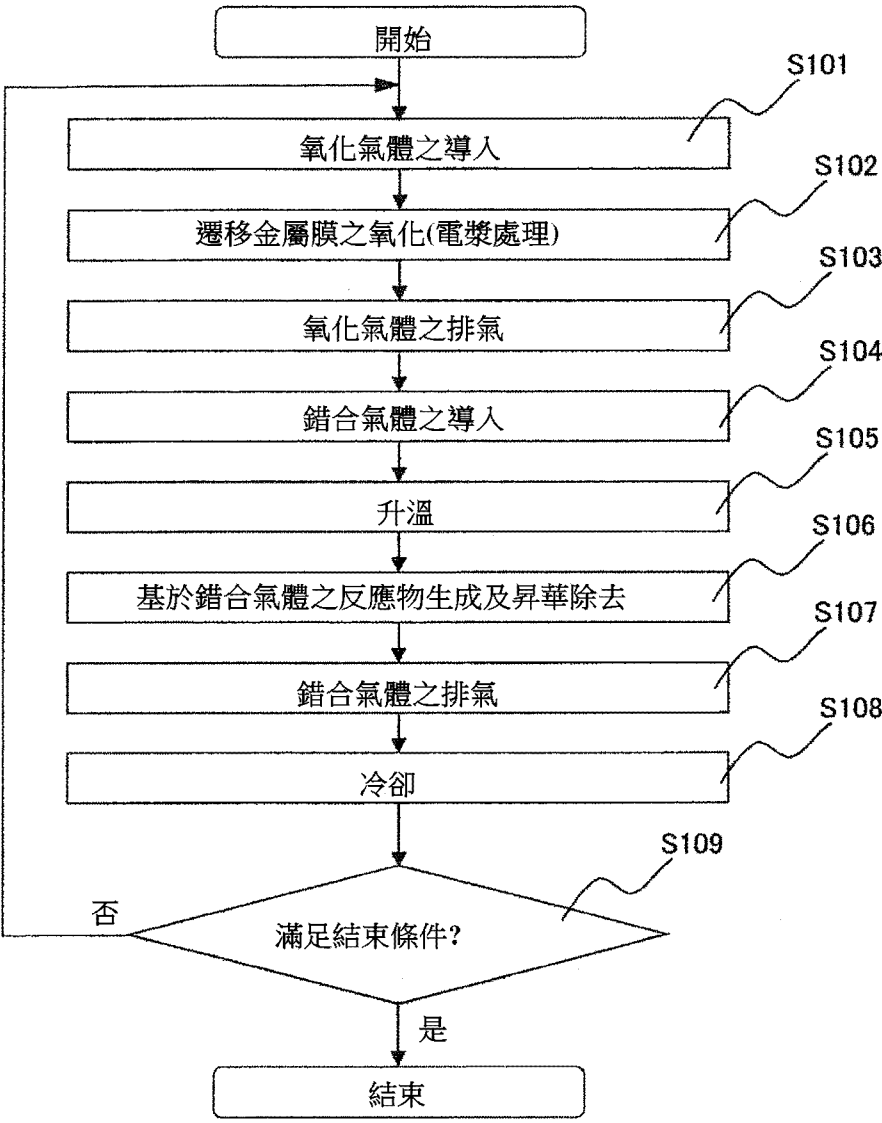
(54)名稱

蝕刻方法及電漿處理裝置

(57)摘要

可以抑制、減少遷移金屬膜之表面粗糙度並且可以高精度進行蝕刻。針對形成於試料的包含遷移金屬元素的遷移金屬膜，依據以下工程進行蝕刻：將試料之溫度保持於 100℃ 以下，並且於遷移金屬膜之表面各向同性地生成遷移金屬氧化物層的第 1 工程；對遷移金屬氧化物層供給錯合氣體，並且將試料之溫度升溫至 150℃ 以上 250℃ 以下之規定溫度的第 2 工程；將試料之溫度保持於 150℃ 以上 250℃ 以下，並且使錯合氣體與第 1 工程中形成的遷移金屬氧化物之反應所產生的反應物昇華而除去的第 3 工程；及對試料進行冷卻的第 4 工程。

指定代表圖：



【圖 2】



I758640

【發明摘要】

【中文發明名稱】

蝕刻方法及電漿處理裝置

【中文】

可以抑制、減少遷移金屬膜之表面粗糙度並且可以高精度進行蝕刻。針對形成於試料的包含遷移金屬元素的遷移金屬膜，依據以下工程進行蝕刻：將試料之溫度保持於 100°C 以下，並且於遷移金屬膜之表面各向同性地生成遷移金屬氧化物層的第1工程；對遷移金屬氧化物層供給錯合氣體，並且將試料之溫度升溫至 150°C 以上 250°C 以下之規定溫度的第2工程；將試料之溫度保持於 150°C 以上 250°C 以下，並且使錯合氣體與第1工程中形成的遷移金屬氧化物之反應所產生的反應物昇華而除去第3工程；及對試料進行冷卻的第4工程。

【指定代表圖】第(2)圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

蝕刻方法及電漿處理裝置

【技術領域】

【0001】本發明關於使用錯合氣體對包含遷移金屬(transition metal)元素的遷移金屬膜進行蝕刻的蝕刻方法及電漿處理裝置。

【先前技術】

【0002】電子機器之小型化・高性能化藉由構成電子機器的半導體元件之微細化・高集積化而進展。在使形成半導體元件之電路的配線微細化之際，Cu(銅)配線中，需要防止向周圍擴散之阻障層，因此對微細化不利，另外，存在電遷移(electro-migration)進一步顯著之可能性。又，W(鎢)配線具有較高的電阻係數。因此進行使用其他金屬材料的配線之檢討。

【0003】作為Cu或W之取代的配線材料被期待的金屬材料有Co(鈷)或Ru(鈳)等之遷移金屬。在微細配線之適用上，需要以奈米級高度的控制性對這樣的包含遷移金屬元素的遷移金屬膜進行加工。欲進行如此般高精度的蝕刻時，使用藥液對金屬膜進行加工的濕蝕刻是困難的，使用氣體的乾蝕刻是有利的。

【0004】例如專利文獻1中揭示，針對由可以形成 β -二酮與錯合物的金屬元素所成膜的金屬膜，藉由添加有 β -

二酮與 NO、N₂O、O₂、O₃等之氧化性氣體的蝕刻氣體進行的乾蝕刻方法。特別是揭示為了抑制蝕刻速度之偏差，而將包含於蝕刻氣體的水分含有量相對於β-二酮設為30質量ppm以下。

【0005】專利文獻2亦為使用β-二酮的乾蝕刻方法，揭示藉由添加有β-二酮、氧化性氣體亦即第1添加氣體、以及H₂O或H₂O₂亦即第2添加氣體的蝕刻氣體進行的乾蝕刻方法。特別是揭示為了蝕刻速度之高速化，將蝕刻氣體中的β-二酮之量、第2添加氣體之量進行優化。

【0006】專利文獻3揭示的遷移金屬膜之蝕刻方法，係在遷移金屬膜之蝕刻中具備：藉由包含氧離子的第1氣體各向異性地形成金屬氧化層的氧化工程；及導入使金屬氧化層配位的第2氣體，於金屬氧化層中形成金屬錯合物而進行蝕刻的錯合蝕刻工程。作為第2氣體而舉出β-二酮系氣體。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1]特開2018-110230號公報

[專利文獻2]特開2018-110229號公報

[專利文獻3]特開2017-84965號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0008】為了對薄膜進行加工形成微細的半導體元件，加工薄膜的蝕刻被課以高的要求。具體言之，需要於晶圓全面中以能夠進行均勻加工的方式將蝕刻量之晶圓面內之偏差抑制於規定之值例如 1nm 以下。又，加工後之薄膜界面對元件特性帶來大的影響，因此針對蝕刻後之薄膜之表面粗糙度，亦需要抑制在上述蝕刻量之晶圓面內之偏差程度以下。

【0009】發明人發現，例如 Co 的金屬膜之情況下，Co 氧化物在大約 100℃ 以上之溫度中形狀容易變化為粒狀或柱狀。具體言之，使用氧氣體作為氧化氣體之情況下，在 100℃ 以上之溫度中，使用電漿源生成氧電漿將氧離子照射於膜表面之情況，藉由離子遮蔽板遮蔽氧離子或電子將氧自由基照射於膜表面之情況，不使用電漿源直接將氧氣體照射於膜表面之情況之任一情況下，生成的 Co 氧化膜存在粒狀化或柱狀化之情況。如專利文獻 1 或專利文獻 2 般藉由在 β -二酮添加有氧化性氣體的蝕刻氣體進行蝕刻之情況下， β -二酮與 Co 反應形成的錯合物必須在可能氣化的溫度範圍內處理，因此基板溫度需要設為 100℃ 以上。因此 Co 氧化膜之生成與基於錯合的蝕刻同時進行，並且此時生成的 Co 氧化物成為粒狀化或柱狀化的結果，使得對蝕刻量高精度進行控制，或抑制蝕刻後之金屬膜之表面粗糙度變為困難。

【0010】因此，期待將氧化遷移金屬而生成金屬氧化物層的氧化工程，與錯合金屬氧化物層而形成金屬錯合物

的錯合工程予以分離，分別在適當的條件下進行處理。專利文獻3揭示將氧化工程與錯合工程予以分離的蝕刻方法，但在蝕刻時具有方向性，因此氧化工程以各向異性地進行。該情況下，在蝕刻後之包含遷移金屬的金屬膜中殘留表面粗糙度，反而有可能在蝕刻中增大表面粗糙度。

[解決課題的手段]

【0011】本發明之一實施態樣之蝕刻方法，該蝕刻方法係包含蝕刻工程，該蝕刻工程係將事先形成於試料的包含遷移金屬元素的遷移金屬膜蝕刻至預定厚度，並且殘留該遷移金屬膜，該蝕刻工程具有：將試料之溫度保持於 100°C 以下，並且於遷移金屬膜之表面各向同性地生成遷移金屬氧化物層的第1工程；對遷移金屬氧化物層供給錯合氣體，並且將試料之溫度升溫至 150°C 以上 250°C 以下之規定溫度的第2工程；將試料之溫度保持於 150°C 以上 250°C 以下，並且使由錯合氣體與在第1工程中形成的遷移金屬氧化物之反應產生的反應物昇華而將遷移金屬氧化物層除去的第3工程；及對試料進行冷卻的第4工程；錯合氣體係包含 β -二酮。

【0012】又，本發明之另一實施態樣之電漿處理裝置，具有：電漿源；設置有載台的處理室，該載台用於載置形成有包含遷移金屬元素的遷移金屬膜之試料；對電漿源供給氧化氣體的氣體供給部；將錯合氣體供給至處理室的錯合氣體供給器；設置於電漿源與載台之間的狹縫板；

對處理室進行排氣的排氣機構；及控制部；控制部係在將遷移金屬膜蝕刻至預定厚度，並且殘留該遷移金屬膜的蝕刻工程中執行以下工程：將試料之溫度保持於 100℃ 以下，並且從氣體供給部將氧化氣體供給至電漿源之同時產生電漿，藉由使通過狹縫板的中性之氧化氣體和自由基照射至試料而在遷移金屬膜之表面生成遷移金屬氧化物層，其後藉由排氣機構對處理室進行排氣的第 1 工程；從錯合氣體供給器對處理室供給錯合氣體，並且將試料之溫度升溫至 150℃ 以上 250℃ 以下之規定溫度的第 2 工程；藉由將試料之溫度保持於 150℃ 以上 250℃ 以下，使錯合氣體與在第 1 工程中形成的遷移金屬氧化物之反應所產生的反應物昇華而將遷移金屬氧化物層除去，其後藉由排氣機構對處理室進行排氣的第 3 工程；及對試料進行冷卻的第 4 工程；錯合氣體係包含 β -二酮。

[發明效果]

【0013】抑制、減少遷移金屬膜之表面粗糙度並且可以高精度進行蝕刻。

【0014】其他課題與新規的特徵可以經由本說明書之記述及添付圖面理解。

【圖式簡單說明】

【0015】

[圖 1]表示遷移金屬膜之蝕刻之模樣的模式圖。

[圖 2]表示進行遷移金屬膜之蝕刻的製程流程圖。

[圖 3]表示電漿處理裝置之概略構成的剖面圖。

[圖 4]蝕刻工程(1週期)之時序圖。

[圖 5]表示蝕刻工程(1週期)中的包含 Co 的膜之表面附近之狀態之變化的模式圖。

[圖 6]表示蝕刻量之週期數依存性的圖。

[圖 7]表示基於蝕刻的表面粗糙度與氧化溫度依存性的圖。

【實施方式】

【0016】以下，參照圖面說明本發明之實施形態。又，本說明書及圖面中，實質上具有具有同一功能的構成要素附加同一符號並省略重複說明。

【0017】本發明人針對 Co 之氧化過程詳細檢討之結果發現，Co 之氧化過程係同時進行：(1)Co 離子或氧離子向 Co 氧化物層中擴散的擴散現象；和(2)氧化氛圍中之氧之於 Co 表面的界面反應，及 Co 金屬原子從 Co 金屬層進入 Co 氧化物層中的 Co 金屬-Co 氧化物層間之界面反應，其平衡受到溫度而變化，與此有關而發現 Co 氧化物以 3 維方式成長與否之臨界溫度為 100℃。100℃ 以下之低溫度中生成的氧化層之厚度例如為 5nm 左右之較薄，3 維的成長被抑制難以成為粒狀化、柱狀化。

【0018】特別是，本發明之實施形態中，藉由各向同性地進行氧化工程來抑制表面粗糙度之增大，而能夠更進

一步減少表面粗糙度。圖 1 表示藉由本實施形態針對，膜表面具有由表面粗糙度引起的凹凸形狀之包含遷移金屬元素的金屬膜(以下稱為「遷移金屬膜」)之蝕刻之模樣的模式圖。又，遷移金屬膜除遷移金屬單體膜以外，亦包含由包含遷移金屬元素的多種元素構成的金屬膜。又，圖中為了容易理解而強調表面之凹凸。

【0019】如上述般，藉由對氧化過程之溫度進行控制，氧化以各向同性方式進行，金屬層-氧化物層界面以一定速度移動。於此，如圖 1 所示，假設於蝕刻前之遷移金屬膜之表面 110 存在凸部 111、凹部 112。於凸部 111 中，擴散而到達的氧之量比起其他部分多，因此更加局部地進行氧化，形成的氧化物層之厚度增加。另一方面，在凹部 112 中，擴散而到達的氧之量比起其他部分更少，因此不會局部地進行氧化。如此般，在凸部 111 中形成較厚的氧化物層，在凹部 112 中形成較薄的氧化物層。

【0020】藉由使用錯合氣體的蝕刻工程將生成的氧化物層 120 全部除去，則金屬層-氧化物層界面 130 在蝕刻後表現為遷移金屬膜之表面 140。如果將蝕刻前之遷移金屬膜之表面 110 之表面粗糙度設為 L_1 ，將蝕刻後之遷移金屬膜之表面 140 之表面粗糙度設為 L_2 時， $L_1 > L_2$ 之關係成立，遷移金屬膜之凹凸減少了。藉由以圖 1 所示工程為 1 週期重複進行時，則遷移金屬膜之表面之凹凸減少，表面形狀持續平坦化。只要適當地控制氧化條件，氧化是各向同性地進行則不會干擾平坦的金屬層-氧化物層界面。又，藉由

各向同性地進行氧化，使遷移金屬膜之表面之凹凸減少。結果，無論蝕刻前之遷移金屬膜之表面粗糙度之狀態如何，都能夠使蝕刻結束後之遷移金屬膜之膜表面平坦化，可以獲得良好的元件特性。

【0021】圖 2 係進行遷移金屬膜之蝕刻的製程流程圖，以下，說明各步驟。

【0022】步驟 S101 中，對載置有形成有遷移金屬膜的試料(例如晶圓)之電漿處理裝置之處理室內導入氧化氣體。例如氧化金屬元素為 Co 時，遷移金屬膜為包含 Co 的金屬膜，除 Co 單體膜以外，包含 FeCo 膜、NiCo 膜、CoPt 膜等。作為氧化氣體，除氧以外，可以是臭氧或一氧化氮等。本步驟中之試料之溫度調整為 100℃ 以下。

【0023】步驟 S102 中，藉由電漿源生成的電漿使氧化氣體活化，於包含 Co 的金屬膜之表面形成氧化物層。生成的氧化物層之厚度由氧化條件決定。此時，為了不增大氧化物層之表面粗糙度，因此將試料之溫度保持於 100℃ 以下之同時進行電漿處理。但是，若試料之溫度過低時，1 週期內之處理溫度之差變大無法快速進行升溫(步驟 S105)或冷卻(步驟 S108)，蝕刻之處理能力有可能降低。因此電漿處理時之試料之溫度以 -20℃ 以上為較佳。之後，快速對氧化氣體進行排氣，結束氧化處理(步驟 S103)。將基於步驟 S101~S103 的遷移金屬膜之氧化工程稱為第 1 工程。

【0024】步驟 S104 中，將與包含 Co 的金屬膜之氧化物層反應而生成 Co 錯合物的錯合氣體(Complex gas)導入處理

室內。作為錯合氣體以 β -二酮為較佳，以下，示出使用 β -二酮作為錯合氣體的例。本步驟中試料之溫度保持於第1工程之溫度之狀態。 β -二酮首先於低溫被物理吸附於包含Co的金屬膜之表面所生成的氧化物層表面。一邊將 β -二酮導入處理室內一邊將試料升溫至 $150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 之溫度(步驟S105)。升溫之過程中，已被物理吸附在包含Co的金屬膜之氧化物層表面之 β -二酮逐漸轉變為以化學吸附為優勢，而被活化。將步驟S104~S105之錯合氣體之導入與升溫工程稱為第2工程。

【0025】升溫後，藉由將試料之溫度保持於 $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍，使錯合物化及反應物亦即錯合物昇華而被除去，蝕刻被進行(步驟S106)。為了使該錯合物化反應進展，使生成的反應物昇華，需要 150°C 以上之溫度。但是，超出 250°C 時 β -二酮之聚合開始。若生成分子量較大的聚合體則蝕刻之進行變為困難。進一步超出 300°C 時 β -二酮自體之分解開始。為了避開錯合氣體之分解或聚合反應，因此較好是設為 250°C 以下之溫度。亦即，步驟S106之處理溫度需要為 $150 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍，進一步較好為 $150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 。第1工程中生成的氧化物層被昇華除去之後，對錯合氣體進行排氣(步驟S107)。將步驟S106~S107之氧化物層之除去與錯合氣體之排氣工程稱為第3工程。

【0026】又，作為使用的錯合氣體， β -二酮之中以不包含氟或氯等之鹵素元素之材料為佳。使用包含鹵素元素的 β -二酮，例如使用三氟乙醯丙酮、六氟乙醯丙酮等之情

況下，在上述處理溫度範圍中，除形成Co錯合物以外，亦生成作為副生成物的Co之鹵素化合物。Co之鹵素化合物之昇華除去需要300℃以上之高溫，因此在上述處理溫度範圍內無法被除去，而沈積在包含Co的金屬膜之表面，阻礙錯合物形成及其昇華除去之反應，會有導致蝕刻之穩定性降低，或引起蝕刻後之表面粗糙度增大等之可能性。

【0027】對錯合氣體進行排氣之後，快速冷卻至步驟S101之處理溫度(步驟S108)。將步驟S108之冷卻工程稱為第4工程。

【0028】以由以上之步驟S101~S108構成的第1~第4工程為週期重複進行，判斷是否滿足結束條件(步驟S109)，滿足結束條件之情況下，結束蝕刻。作為結束條件例如進行是否獲得所要之蝕刻量之判斷。

【0029】針對實施以上說明的包含Co的膜之蝕刻的電漿處理裝置進行說明。圖3表示電漿處理裝置100之概略構成的剖面圖。

【0030】處理室1係由基礎腔室11構成，於其中設置有載置被處理試料亦即晶圓2的晶圓載台4(以下標記為載台4)。在配置於基礎腔室11之上方的容器60，設置有石英腔室12及具備ICP線圈34及高頻電源20的電漿源。該例中，電漿源使用ICP(Inductively Coupled Plasma：感應耦合電漿)放電方式。在設置於圓筒型之石英腔室12之外側的ICP線圈34，經由匹配器22連接有電漿生成用之高頻電源20。高頻電力之頻率為13.56MHz等，設為使用數十MHz

之頻帶者。

【0031】於石英腔室12之上部設置有天板6。於天板6設置有噴淋板5，於天板6之下側設置有氣體分散板17。處理氣體從氣體分散板17之外周導入處理室1內。

【0032】處理氣體之供給流量藉由按每一氣體種設置的質量流量控制器50進行調整。圖3中示出作為處理氣體使用 H_2 、 O_2 、Ar之例，但氣體種不限定於彼等。

【0033】另一方面，作為錯合氣體使用 β -二酮的情況下，成為使用液體原料(液體錯合劑)。因此藉由錯合氣體供給器47使液體錯合劑氣化。錯合氣體供給器47具有收納液體錯合劑的槽45，藉由覆蓋槽45之周圍的加熱器46液加熱體錯合劑，使槽45上部充滿液體錯合劑之蒸氣。生成的錯合氣體藉由質量流量控制器50-5控制其流量並導入處理室1內。在錯合氣體未被導入處理室1內之期間，關閉閥53、54，將液體錯合劑從處理室1遮斷。

【0034】於處理室1之下部為了對處理室進行減壓，因此藉由真空排氣配管16連接有泵15。泵15例如由渦輪分子泵或機械增壓泵或乾式泵構成。又，為了調整處理室1或石英腔室12內之放電區域3之壓力，因此將調壓機構14設置於泵15之上游側。將調壓機構14、泵15、真空排氣配管16總稱為排氣機構。又，於載台4設置有將載台4與基礎腔室11之底面之間進行真空密封之O環81。

【0035】於載台4與構成ICP電漿源的石英腔室12之間設置有對晶圓2進行加熱的IR(Infrared)燈管單元。IR燈管

單元主要具備 IR 燈管 62，反射 IR 光的反射板 63，及 IR 光透過窗 74。IR 燈管 62 使用圓圈類型(圓形狀)之燈管。又，從 IR 燈管 62 放射的光(電磁波)，係放出以從可見光至紅外光區域之光為主的光(於此稱為 IR 光)。該例中，作為 IR 燈管 62 設置有 3 圈之 IR 燈管 62-1、62-2、62-3，但亦可以設置 2 圈、4 圈等。於 IR 燈管 62 之上方設置有使 IR 光向下方(晶圓 2 之載置方向)反射的反射板 63。

【0036】於 IR 燈管 62 連接有 IR 燈管用電源 64，於其中途設置有高頻遮斷濾波器 25，可以使高頻電源 20 產生的電漿生成用之高頻電力之雜訊不流入 IR 燈管用電源 64。又，IR 燈管用電源 64 具有相互獨立控制供給至 IR 燈管 62-1、62-2、62-3 的電力之功能，可以調節晶圓 2 之加熱量之徑向分布。

【0037】該例中，於 IR 燈管單元之中央，為了使供給至石英腔室 12 內的氣體流入處理室 1 而形成有氣體流路 75。於該氣體流路 75 設置有，將石英腔室 12 之內部產生的電漿中生成的離子或電子進行遮蔽，僅使中性之氣體或中性之自由基透過並向晶圓 2 照射的開設有複數個孔之狹縫板(離子遮蔽板)78。

【0038】另一方面，於載台 4，在內部形成有對載台 4 進行冷卻之冷媒流路 39，藉由冷卻器 38 循環供給冷媒。又，為了靜電吸附晶圓 2 並固定於載台 4，因此將板狀之電極板亦即靜電吸附用電極 30 埋設於載台 4，分別連接於靜電吸附用之 DC 電源 31。

【0039】又，為了有效冷卻晶圓2，因此對載置於載台4的晶圓2之背面與載台4之間可以供給He氣體(冷卻氣體)。又，即使在作動靜電吸附用電極30而對晶圓2進行靜電吸附的狀態下進行加熱·冷卻之情況下，為了不致於對晶圓2之背面帶來損傷，因此載台4之表面(晶圓載置面)設為藉由聚醯亞胺等之樹脂塗布者。另外，於載台4之內部設置有測定載台4之溫度之熱電偶70，該熱電偶連接於熱電偶溫度計71。

【0040】又，晶圓2之溫度進行測定之光纖92-1、92-2，係在載置於載台4的晶圓2之中心部附近、晶圓2之徑向中間部附近、及晶圓2之外周附近之3部位被設置。光纖92-1係將來自外部IR光源93之IR光導引至晶圓2之背面並照射至晶圓2之背面。另一方面，光纖92-2係將經由光纖92-1照射的IR光之中透過·反射晶圓2的IR光聚光並傳送至分光器96。

【0041】亦即，外部IR光源93所生成的外部IR光，係被傳送至開啟/關斷光路之光路開關94。之後，於光分配器95分歧為複數(該情況下分歧為3個)，經由3系統之光纖92-1照射至晶圓2之背面側之各別之位置。被晶圓2吸收·反射的IR光係藉由光纖92-2傳送至分光器96，於檢測器97獲得光譜強度之波長依存性之資料。檢測器97獲得的光譜強度之波長依存性之資料被傳送至控制部40之運算部41算出吸收波長，以該吸收波長為基準可以算出晶圓2之溫度。又，於光纖92-2之中途設置有光多工器98，可以將分

光計測之光切換為晶圓中心、晶圓中間、晶圓外周之哪一計測點中的光。據此，於運算部 41 可以算出晶圓中心、晶圓中間、晶圓外周分別之溫度。

【0042】控制部 40 對構成電漿處理裝置 100 的各機構進行控制。具體言之，對高頻電源 20 進行控制，控制對 ICP 線圈 34 之高頻電力供給之 ON-OFF (開啟/關閉)。又，對氣體供給部 51 進行控制，由各別之質量流量控制器 50-1~3 對供給至石英腔室 12 之內部的氣體之種類及流量進行調整。或者，對錯合氣體供給器 47 進行控制，對由質量流量控制器 50-5 供給至石英腔室 12 之內部的錯合氣體之流量進行調整。在供給蝕刻氣體之狀態下控制部 40 使泵 15 動作之同時對調壓機構 14 進行控制，使處理室 1 之內部成為所要之壓力(真空度)的方式進行調整。

【0043】又，控制部 40，使靜電吸附用之 DC 電源 31 動作將晶圓 2 靜電吸附於載台 4，在使對晶圓 2 與載台 4 之間供給 He 氣體的質量流量控制器 50-4 動作之狀態下，依據熱電偶溫度計 71 所測定之載台 4 之內部之溫度，及檢測器 97 計測之晶圓 2 之中心部附近、半徑方向中間部附近、外周附近之光譜強度資訊，藉由運算部 41 算出晶圓 2 之溫度分布資訊，依據該溫度分布資訊以使晶圓 2 之溫度成為規定之溫度範圍的方式，對 IR 燈管用電源 64 及冷卻器 38 進行控制。

【0044】圖 4 表示藉由電漿處理裝置 100 對包含遷移金屬元素之 Co 的金屬膜，依據圖 2 之流程圖，使用氧作為氧

化氣體，使用 β -二酮之代表性物質亦即乙醯丙酮作為錯合氣體進行蝕刻的情況下之1週期(S101~S108)中的時序圖。又，圖5中示意表示1週期中的包含Co的金屬膜之表面附近之狀態之變化。該圖中亦強調金屬膜表面之凹凸予以表示。

【0045】首先，經由設置於處理室1的搬送口(省略圖示)，將形成有待蝕刻之包含Co的金屬膜的晶圓2搬入處理室1，載置於載台4。控制部40使DC電源31動作將晶圓2靜電吸附於載台4將晶圓2固定於載台4，並且對氣體供給部51進行控制從與He氣體對應之質量流量控制器50-4將晶圓冷卻用之He氣體供給至晶圓2之背面與載台4之間，將晶圓2之背面與載台4之間之He氣體之壓力230設為規定之壓力231，並且將晶圓之溫度240設為溫度241。該例中將晶圓溫度241設為20℃，但可以在-20℃至100℃之範圍內進行設定。

【0046】接著，控制部40藉由質量流量控制器50-2對供給至處理室1內的氧化氣體亦即氧之流量進行調整，並且對調壓機構14之開度進行調整將處理室1之內部與石英腔室12之內部之壓力設為目標壓力。於該狀態下控制部40將高頻電源20設為開啟(ON)並投入放電電力211，據此，於石英腔室12之內部開始電漿放電，於石英腔室12之內部產生電漿10。此時，將晶圓2之溫度保持於20℃，因此對IR燈管62之施加電力220成為零之狀態(電力221)。

【0047】該狀態下，藉由電漿10使氧氣體之一部分離

子化、解離。在產生有該電漿 10 的區域中未被離子化的中性之氣體與自由基通過狹縫板 78 而照射至晶圓 2。該自由基被吸附於晶圓 2 之表面而與 Co 膜反應，生成 Co 氧化物層。該過程相當於從圖 5 所示狀態 (a) 至狀態 (b) 之變化。藉由狹縫板 78 之效應於電漿 10 中生成的離子幾乎不射入晶圓 2。因此，Co 膜之氧化主要藉由自由基以各向同性進行，於金屬膜 300 之表面生成 Co 氧化物層 302。生成的 Co 氧化物層 302 之厚度依存於使用氧氣體的電漿處理時間或處理溫度而增加，於該情況下之溫度中經過 60 秒後氧化量達到了飽和。因此使用氧氣體的電漿處理時間設為 60 秒。

【0048】為了形成 Co 氧化物層而經過必要的電漿處理時間之後，控制部 40 將高頻電源 20 設為關閉 (OFF) (放電電力 212)，停止電漿放電。又，處理室 1 內殘留的氣體藉由排氣機構進行排氣。接著，停止對晶圓背面之 He 氣體之供給，開啟閥 52 將晶圓 2 之背面之壓力設為和處理室 1 內之壓力同一程度。藉由晶圓背面之 He 氣體之釋出，使圖 4 之晶圓背面 He 壓力 230 成為壓力 232。以上為第 1 工程。

【0049】又，於第 1 工程中的氧化處理前、處理後、或處理前後，進行基於氫氣體的電漿處理使被處理體表面還原，而對包含 Co 的膜之氧化物層之氧化狀態進行調整亦可。

【0050】接著，開始將錯合氣體亦即乙醯丙酮供給至處理室 1。控制部 40，藉由錯合氣體供給器 47 之加熱器 46 使槽 45 內之乙醯丙酮氣化，開始從質量流量控制器 50-5 將

乙醯丙酮氣體供給至處理室 1。此時，在從錯合氣體供給器 47 對處理室 1 供給氣化之乙醯丙酮的配管中，以不使乙醯丙酮凝結的方式對配管進行加熱。

【0051】又，控制部 40 將 IR 燈管用電源 64 之出力設為開啟，點亮 IR 燈管 62 (電力 222)。從 IR 燈管 62 放射的 IR 光透過 IR 光透過窗 74 而對晶圓 2 進行加熱。據此，晶圓溫度如溫度 242 所示上升 (參照圖 4 所示晶圓之溫度 240)。在該加熱升溫之過程中乙醯丙酮從被晶圓 2 表面物理吸附變化為化學吸附。開始升溫 35 秒後晶圓溫度 240 到達 200°C ，結束第 2 工程。該例中，將到達的晶圓溫度設為 200°C ，但到達的晶圓溫度 243 可以在 150°C 至 250°C 之範圍內進行設定。

【0052】晶圓之溫度 240 到達 200°C (晶圓溫度 243) 之後，控制部 40 將 IR 燈管用電源 64 之輸出減低為電力 223，據此，在一定之時間內將晶圓 2 之溫度保持於恆定之溫度 243。如此般，將晶圓 2 之溫度維持於 200°C 之狀態下繼續乙醯丙酮之供給。壓力設為 100Pa ，乙醯丙酮之流量設為 250ccm 。Co 氧化物層與其表面吸附的乙醯丙酮起反應，據此，以乙醯丙酮鈷為主的反應生成物之生成及昇華除去被重複進行而使 Co 氧化物層之厚度逐漸減少。該過程相當於從圖 5 所示狀態 (b) 至狀態 (c) 之變化。Co 氧化物層 302 全部被除去而停止蝕刻，Co 金屬層 303 露出。

【0053】第 2 工程及本工程 (第 3 工程) 中，藉由來自 IR 燈管 62 之電磁波對晶圓 2 進行加熱、據此，可以有效使必

要加熱之晶圓表面升溫，例如即使是 175°C 左右之溫度差亦可以快速結束加熱。又，說明將晶圓2載置於載台4上之狀態下加熱，但亦可以使用升降銷等使晶圓2從載台4上升，在非熱接觸狀態下照射IR光(電磁波)。據此，可以抑制熱從晶圓2傳導至載台4，可以在更短時間使晶圓2上升至所要之溫度。該情況下，可以使用從IR燈管62放射，透過晶圓2到達光纖92-2的光，對晶圓2之溫度進行測定。又，可以依據晶圓2之面內之徑向之溫度分布，對IR燈管62-1、62-2、62-3之電力比進行控制。

【0054】之後，控制部40將IR燈管用電源64之輸出設為關閉(電力224)，停止晶圓2之加熱。又，處理室1殘留的氣體藉由排氣機構快速排氣。以上結束第3工程。

【0055】接著，控制部40對Ar氣體供給用之質量流量控制器50-1與He氣體供給用之質量流量控制器50-4進行控制，對處理室1之內部供給Ar氣體並且對晶圓2之背面與載台4之間供給He氣體，將晶圓2之背面與載台4之間之He氣體之壓力230設為規定之壓力233，並且開始晶圓2之冷卻(溫度244)。晶圓溫度被冷卻至 20°C ，冷卻所要時間為30秒。以上結束第4工程。

【0056】如此般，本實施例中第1工程中的氧化處理、第3工程中的錯合·昇華除去處理都以各向同性方式進行，據此，如圖5所示，金屬膜300表面之凹凸之高度從當初之Co金屬層301中的 L_1 減少為處理後之Co金屬層303中的 L_2 。藉由重複進行由第1~第4工程構成的週期，可以進

行金屬膜300之蝕刻，並且可以使其表面之凹凸平坦化。

【0057】圖6表示依據圖2所示製程流程進行包含Co的金屬膜之蝕刻處理的結果。橫軸表示實施的週期數，縱軸表示蝕刻量。重複進行14週期，總計獲得14.7nm之蝕刻量而結束蝕刻。圖6表示1、3、6、9、12、14週期結束時計測蝕刻量之結果。確認蝕刻量大致與週期數對應地呈線形變化。該情況下之每一週期之Co膜之蝕刻量，亦即蝕刻速率為0.94nm/週期。

【0058】圖7表示分別變化第1工程之溫度(氧化溫度)並依據圖2所示製程流程對包含Co的金屬膜進行蝕刻處理的結果。橫軸表示第1工程中的氧化溫度，縱軸表示表面粗糙度。第1工程中的氧化溫度設為-20℃、0℃、25℃、50℃、75℃、100℃、125℃、150℃、175℃。週期處理數設為10，第1工程中的氧化溫度以外之設定條件及處理方法為同一。但是，第3工程之溫度設為200℃，因此藉由第1工程中的氧化溫度，使第2工程中升溫的溫度幅度及第4工程中冷卻的溫度幅度不同，伴隨著升溫及冷卻所要時間亦不同。

【0059】使用原子力顯微鏡(AFM：Atomic Force Microscope)對如此般製作的9個蝕刻試料之表面粗糙度進行評價。評價的區域為1μm×1μm之正方形之區域。將評價區域內的測定點之凹凸值之均方根設為表面粗糙度之值。如此般，Co氧化物層在100℃以下之溫度形成之情況下，10週期蝕刻處理後之表面粗糙度為較小的不足1nm。另一

方面，若 Co 氧化物層形成溫度大於 100℃ 時蝕刻處理後之表面粗糙度為大於 1nm，粗糙度與溫度對應地急速增加。依據本評價結果顯示，藉由將第 1 工程之溫度亦即 Co 氧化物層之形成溫度設為 100℃ 以下，可以抑制蝕刻後之表面粗糙度。

【符號說明】

【0060】

- 1：處理室
- 2：晶圓
- 3：放電區域
- 4：晶圓載台
- 5：噴淋板
- 6：天板
- 10：電漿
- 11：基礎腔室
- 12：石英腔室
- 14：調壓機構
- 15：泵
- 16：真空排氣配管
- 17：氣體分散板
- 20：高頻電源
- 22：匹配器
- 25：高頻遮斷濾波器

- 30：靜電吸附用電極
- 31：靜電吸附用之 DC 電源
- 34：ICP 線圈
- 38：冷卻器
- 40：控制部
- 41：運算部
- 45：槽
- 46：加熱器
- 47：錯合氣體供給器
- 50：質量流量控制器
- 51：氣體供給部
- 52、53、54：閥
- 60：容器
- 62：IR 燈管
- 63：反射板
- 64：IR 燈管用電源
- 70：熱電偶
- 71：熱電偶溫度計
- 74：IR 光透過窗
- 75：氣體流路
- 78：狹縫板
- 81：O 環
- 92：光纖
- 93：外部 IR 光源

- 94：光路開關
- 95：光分配器
- 96：分光器
- 97：檢測器
- 98：光多工器
- 100：電漿處理裝置
- 110：遷移金屬膜之表面(蝕刻前)
- 111：凸部
- 112：凹部
- 120：氧化物層
- 130：遷移金屬層-氧化物層界面
- 140：遷移金屬膜之表面(蝕刻後)

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種蝕刻方法，該蝕刻方法包含蝕刻工程，該蝕刻工程係將事先形成於試料上的包含遷移金屬元素的遷移金屬膜蝕刻至預定厚度同時殘留該遷移金屬膜，

上述蝕刻工程具有：

將上述試料之溫度保持於 100°C 以下，並且於上述遷移金屬膜之表面各向同性地生成遷移金屬氧化物層的第1工程；

對上述遷移金屬氧化物層供給錯合氣體之同時，將上述試料之溫度升溫至 150°C 以上且 250°C 以下之規定溫度的第2工程；

將上述試料之溫度保持於 150°C 以上且 250°C 以下，並且使由上述錯合氣體與在上述第1工程中形成的遷移金屬氧化物之反應所產生的反應物昇華而將上述遷移金屬氧化物層除去第3工程；及

對上述試料進行冷卻的第4工程；

上述錯合氣體係包含 β -二酮。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之蝕刻方法，其中重複進行上述第1~第4工程。

【第3項】

如申請專利範圍第1項之蝕刻方法，其中在上述第1工程中，藉由將氧自由基照射至上述遷移

金屬膜，來生成上述遷移金屬氧化物層。

【第4項】

如申請專利範圍第1項之蝕刻方法，其中
上述錯合氣體不含鹵素元素且包含 β -二酮。

【第5項】

如申請專利範圍第1項之蝕刻方法，其中
上述第2工程中，藉由電磁波升溫上述試料之溫度。

【第6項】

如申請專利範圍第1項之蝕刻方法，其中
上述遷移金屬膜為包含Co(鈷)的金屬膜。

【第7項】

一種電漿處理裝置，具有：

電漿源；

處理室，設置有載台，該載台用於載置形成有包含遷移金屬元素的遷移金屬膜之試料；

氣體供給部，對上述電漿源供給氧化氣體；

錯合氣體供給器，將錯合氣體供給至上述處理室；

狹縫板，設置於上述電漿源與上述載台之間；

排氣機構，對上述處理室進行排氣；及

控制部；

上述控制部係在將上述遷移金屬膜蝕刻至預定厚度同時殘留該遷移金屬膜的蝕刻工程中執行以下工程：將試料之溫度保持於100℃以下，並且從上述氣體供給部將氧化氣體供給至上述電漿源之同時產生電漿，藉由使通過上述

狹縫板的中性之上述氧化氣體和自由基照射至上述試料而在上述遷移金屬膜之表面生成遷移金屬氧化物層，其後藉由上述排氣機構對上述處理室進行排氣的第1工程；從上述錯合氣體供給器對上述處理室供給上述錯合氣體，並且將上述試料之溫度升溫至150℃以上且250℃以下之規定溫度的第2工程；藉由將上述試料之溫度保持於150℃以上且250℃以下，使上述錯合氣體與在上述第1工程中形成的遷移金屬氧化物之反應所產生的反應物昇華而將上述遷移金屬氧化物層除去，之後藉由上述排氣機構對上述處理室進行排氣的第3工程；及對上述試料進行冷卻的第4工程；

上述錯合氣體係包含 β -二酮。

【第8項】

如申請專利範圍第7項之電漿處理裝置，其中
上述控制部重複執行上述第1~第4工程。

【第9項】

如申請專利範圍第7項之電漿處理裝置，其中
具有：對上述試料進行加熱的燈管單元，
上述控制部，係藉由上述燈管單元產生的電磁波使上述試料之溫度升溫。

【第10項】

如申請專利範圍第9項之電漿處理裝置，其中
具有：對形成於上述載台之內部的冷媒流路循環供給冷媒的冷卻器，
上述控制部控制上述冷卻器而對上述試料進行冷卻。

【第 11 項】

如申請專利範圍第 10 項之電漿處理裝置，其中
具有：對上述載台之溫度進行測定之溫度計；

上述控制部，係依據經由上述溫度計測定的上述載台之溫度、及照射至上述試料的電磁波被上述試料吸收的電磁波之光譜強度之波長依存性資料算出上述試料之溫度分布資訊，並依據該溫度分布資訊對上述燈管單元及上述冷卻器進行控制。

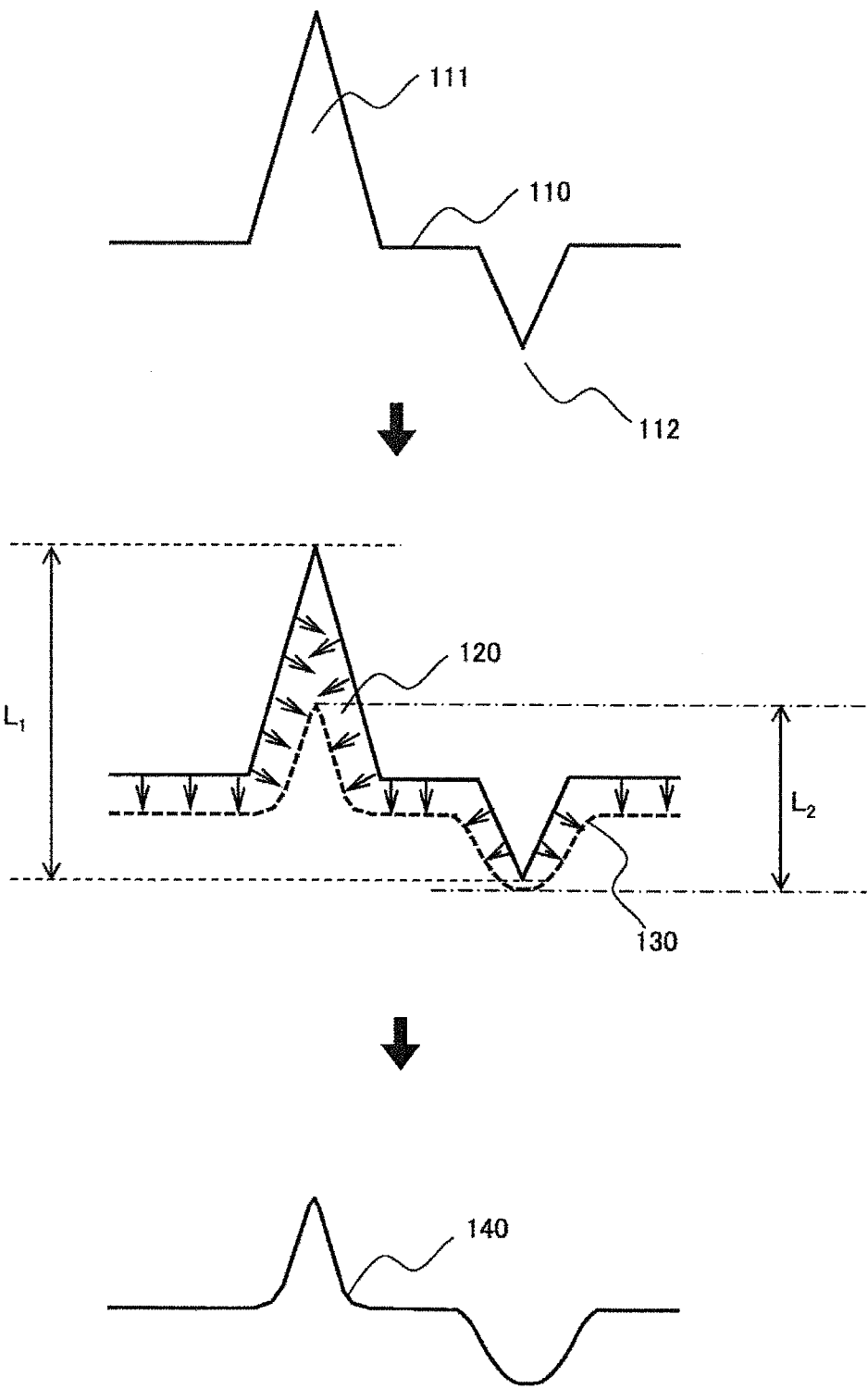
【第 12 項】

如申請專利範圍第 10 項之電漿處理裝置，其中

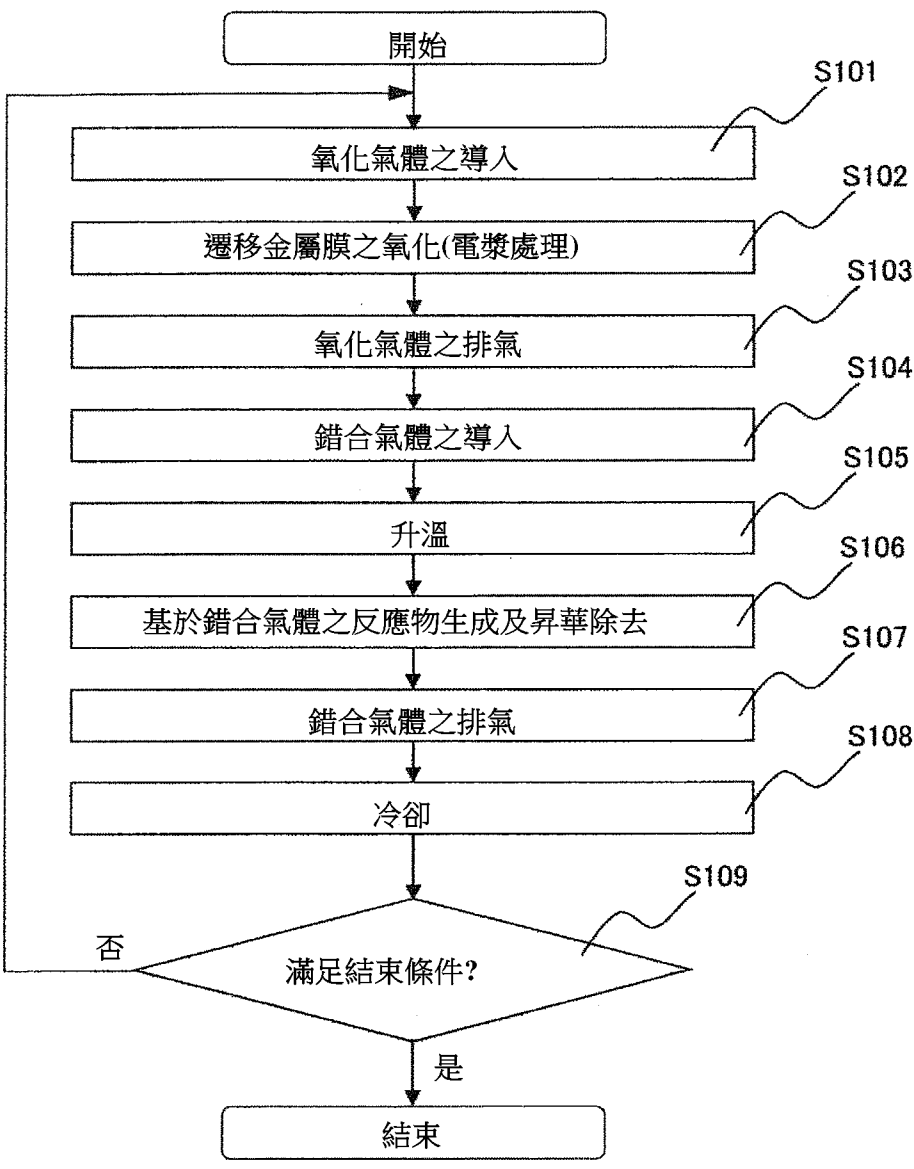
上述氣體供給部，可以將冷卻上述試料的冷卻氣體供給至上述試料與上述載台之間，

上述控制部，在上述第 1 工程與上述第 4 工程中，係對上述氣體供給部供給上述冷卻氣體。

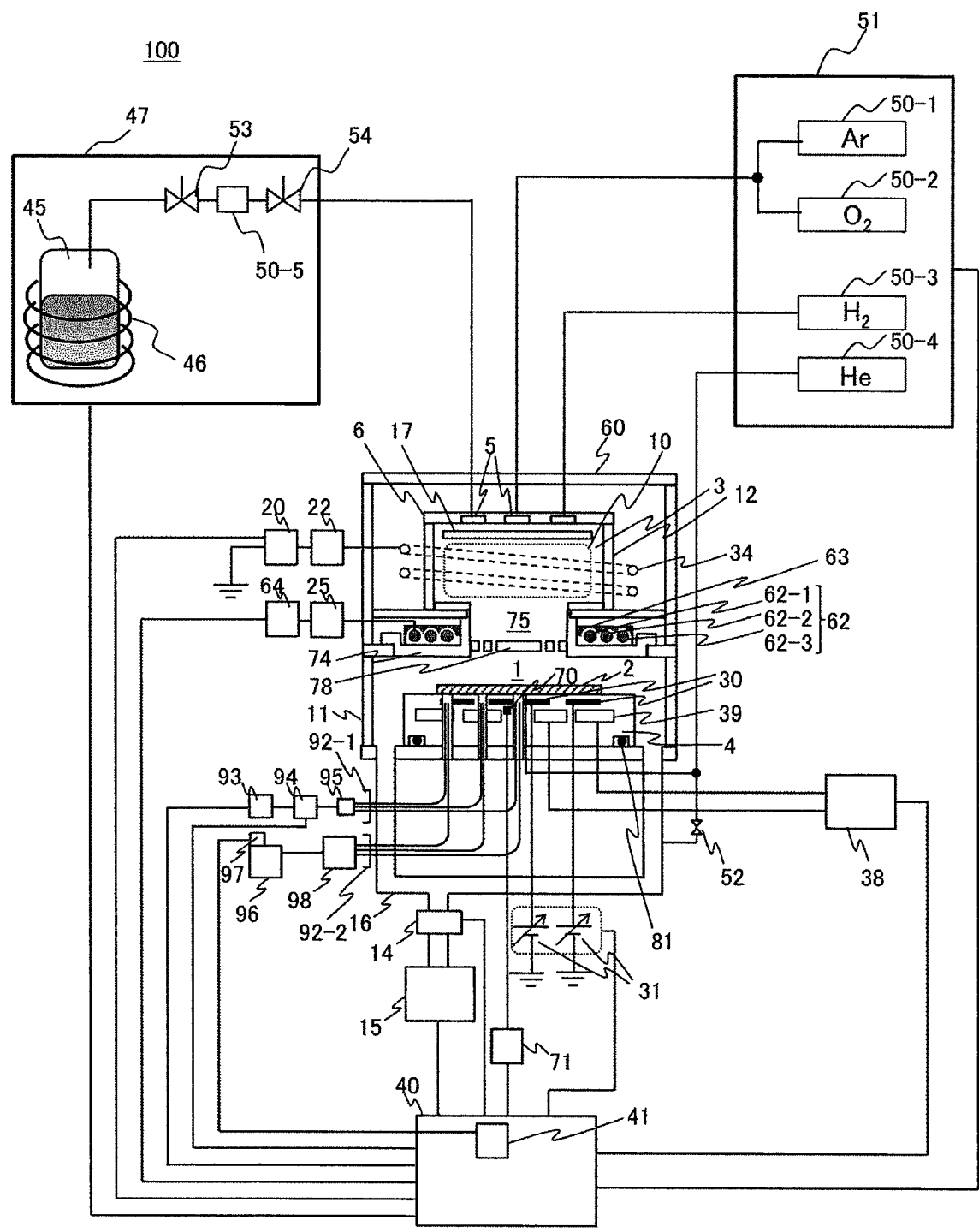
【發明圖式】



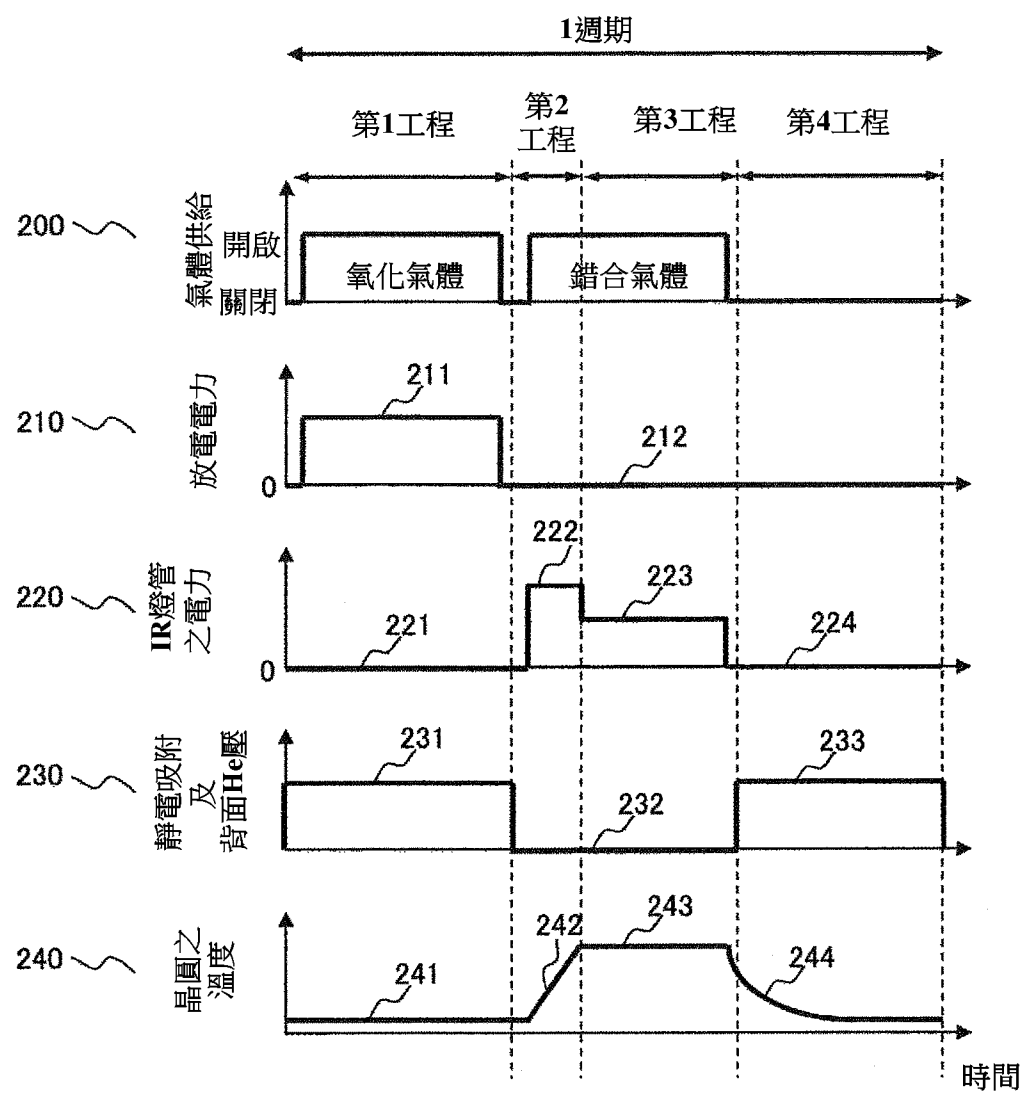
【圖 1】



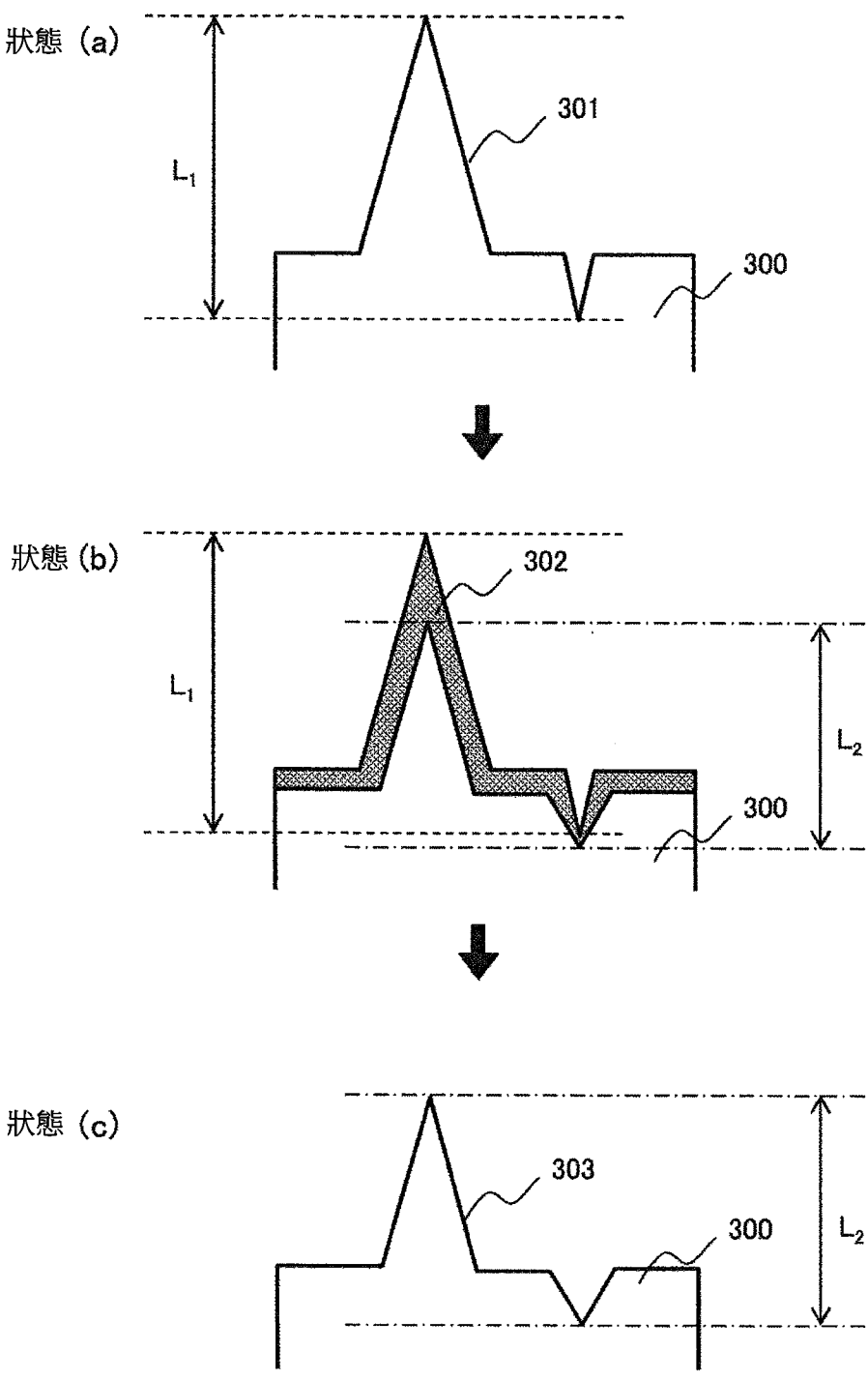
【圖 2】



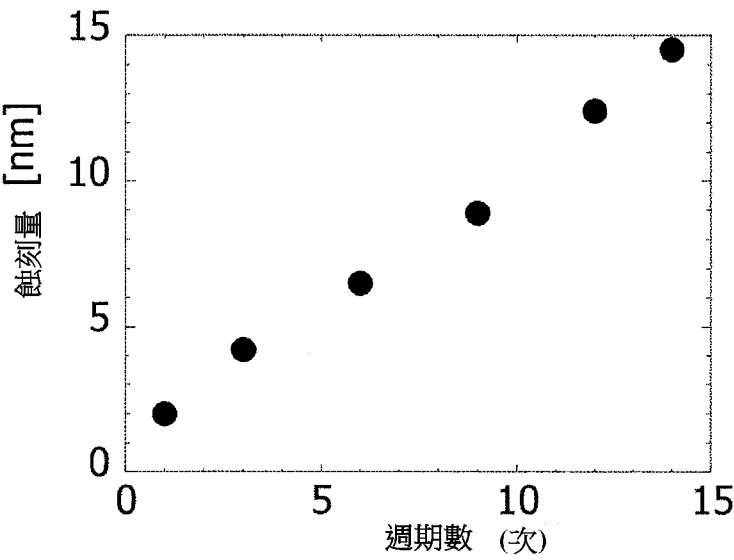
【圖 3】



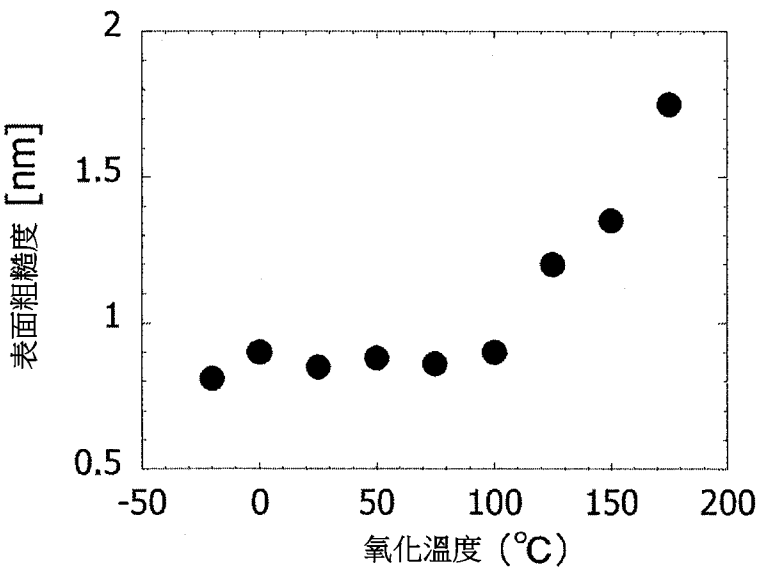
【圖 4】



【圖 5】



【圖 6】



【圖 7】