

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4847635号
(P4847635)

(45) 発行日 平成23年12月28日 (2011.12.28)

(24) 登録日 平成23年10月21日 (2011.10.21)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 3 F 4/00 (2006.01)	C 2 3 F 4/00 A
H O 1 L 21/302 (2006.01)	H O 1 L 21/302

請求項の数 24 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平10-517070	(73) 特許権者	390023711
(86) (22) 出願日	平成9年10月6日 (1997.10.6)		ローベルト ボツシュ ゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2000-502512 (P2000-502512A)		ミット ベシユレンクテル ハフツング
(43) 公表日	平成12年2月29日 (2000.2.29)		ROBERT BOSCH GMBH
(86) 国際出願番号	PCT/DE1997/002272		ドイツ連邦共和国 シュツツトガルト (
(87) 国際公開番号	W01998/015972		番地なし)
(87) 国際公開日	平成10年4月16日 (1998.4.16)		Stuttgart, Germany
審査請求日	平成16年10月6日 (2004.10.6)	(74) 代理人	100061815
審査番号	不服2008-12698 (P2008-12698/J1)		弁理士 矢野 敏雄
審査請求日	平成20年5月19日 (2008.5.19)	(74) 代理人	100094798
(31) 優先権主張番号	19641288.9		弁理士 山崎 利臣
(32) 優先日	平成8年10月7日 (1996.10.7)	(74) 代理人	100099483
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100128679
			弁理士 星 公弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 種々の基板を異方性プラズマ加工する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

等方的なプラズマエッチング工程、およびプラズマ加工を用いてエッチングされた構造体の側壁のプラズマによる不動態化工程を、互いに別個に交互に実施することにより、プラズマ加工を用いてエッチングされた構造体を基板中に製造する方法であって、基板 (2) が、ポリマー、金属または多成分系であり、エッチング工程において、形成すべき構造体のエッチング下地をエッチング除去すると共に、前記構造体の側壁上へイオンを斜めに入射するように制御することにより、側壁の不動態化工程の間に施こされた側壁不動態化層 (6) の一部分 (8) を、前記エッチング除去により新たに露出した側壁 (7) の側面 (7') に被覆させ、その際この側壁不動態化層が破壊されることがなく、それによって処理全体を異方的にする、基板中でのエッチングされた構造体の製造法。

【請求項 2】

形成すべき構造体の側壁上へのイオンの斜めの入射を $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ のプラズマ密度、 $10 \sim 100 \mu$ バールの処理圧力および $10 \sim 100 \text{ V}$ のイオン加速度 (イオン電圧) の適当な組合せによって制御する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

イオンの斜めの入射を $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ のプラズマ密度、 $10 \sim 20 \mu$ バールの処理圧力、 $30 \sim 50 \text{ V}$ のイオン加速度 (イオン電圧) の適当な組合せによって制御する、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

10

20

基板（２）をエッチング工程の間に、形成すべき構造体の側壁上へのイオンの斜めの入射のために、１０～１００ e Vのエネルギーを有するイオンの入射に晒す、請求項１から３までのいずれか１項に記載の方法。

【請求項５】

エッチング工程の間のイオンエネルギーは、３０～５０ e Vである、請求項４記載の方法。

【請求項６】

基板（２）を側壁の不動態化工程の間に、エッチング下地上に側壁の不動態化層が形成されないように、１０～１００ e Vのエネルギーを有するイオンの入射に晒す、請求項１から５までのいずれか１項に記載の方法。

10

【請求項７】

側壁不動態化層（６）をエッチング工程の間に、制御により傾斜させて入射させるイオンの一部分によって部分的に切削し、エッチング工程の方向に延在させ、こうしてエッチング工程の間に露出された側面（７'）を保護する、請求項１から６までのいずれか１項に記載の方法。

【請求項８】

多成分系はガリウム／砒素またはアルミニウム／ガリウム／砒素から形成されている、請求項１から７までのいずれか１項に記載の方法。

【請求項９】

ポリマーはフォトレジスト（"フォトラッカー"）または固体レジストである、請求項１から８までのいずれか１項に記載の方法。

20

【請求項１０】

エッチング工程をエッチングすべき媒体に対して自発的に作用するエッチング種を用いて実施する、請求項１から９までのいずれか１項に記載の方法。

【請求項１１】

エッチング工程を塩素、酸素、フッ素を供給するガス、フッ素を供給するガスと一緒の酸素を用いて実施する、請求項１から１０までのいずれか１項に記載の方法。

【請求項１２】

フッ素を供給するガスが硫黄ヘキサフルオリド（ SF_6 ）、窒素トリフルオリド（ NF_3 ）またはテトラフルオルメタン（ CF_4 ）である、請求項１１記載の方法。

30

【請求項１３】

フッ素を供給するガスに不活性ガスを添加する、請求項１から１２までのいずれか１項に記載の方法。

【請求項１４】

不活性ガスがアルゴン、ヘリウムまたはキセノンである、請求項１３記載の方法。

【請求項１５】

側壁の不動態化を四塩化炭素（ CCl_4 ）、トリクロルメタン（ CHCl_3 ）、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$ 、三塩化硼素（ BCl_3 ）、四塩化ケイ素（ SiCl_4 ）、トリフルオルメタン（ CHF_3 ）、四フッ化珪素 SiF_4 、シラン SiH_4 またはハロゲン化炭化水素と $\text{SiF}_4/\text{SiCl}_4$ との混合物、シラン SiH_4 、ヘキサメチルジシラン（ HMDS ）、ヘキサメチルジシロキサン（ HMDSO ）、ヘキサメチルジシラザン（ HMDSN ）、金属含有炭化水素、フッ素化炭化水素、芳香環を有する炭化水素、過フッ素化芳香族化合物、過フッ素化スチロール誘導体またはフルオルエーテル化合物を用いて実施する、請求項１から１４までのいずれか１項に記載の方法。

40

【請求項１６】

側壁の不動態化の間のイオンエネルギーは、１０～５０ e Vである、請求項１から１５までのいずれか１項に記載の方法。

【請求項１７】

側壁の不動態化の間のイオンエネルギーは、３０～４０ e Vである、請求項１６記載の方法。

50

【請求項 18】

側壁の不動態化の間のイオンエネルギーは、 $0 \sim 10 \text{ eV}$ であり、バイアス電圧を全く発生させない、請求項 1 から 17 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

エッチング工程および側壁の不動態化工程に使用される媒体は、イオン入射の間に $10 \sim 200 \text{ cm}^3/\text{秒}$ のガス流および $10 \sim 100 \mu\text{バール}$ ($1 \sim 10 \text{ パスカル}$) の処理圧力を有する、請求項 1 から 18 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 20】

プラズマの発生をマイクロ波の入射もしくは高周波の調節 (HF) によって $100 \sim 1500 \text{ ワット}$ の出力で行なう、請求項 1 から 19 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 21】

プラズマの発生をマイクロ波の入射もしくは高周波の調節 (HF) によって $300 \sim 1200 \text{ ワット}$ の出力で行なう、請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】

側壁のエッチング工程および／または不動態化の間に基板を冷却する、請求項 1 から 21 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 23】

エッチング工程および不動態化を $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ のプラズマ密度の反応性種およびイオンを用いて実施する、請求項 1 から 22 までのいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 24】

イオン密度、イオンエネルギー、および電荷を有する粒子 (=イオン) と電荷を有しない粒子 (=中性種) との関係の互いに無関係に制御する、請求項 1 から 23 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、請求項 1 の上位概念に記載された、基板を異方性プラズマ加工する方法から出発する。

プラズマ加工法を用いてシリコンをパターン化することは、公知である。プラズマ加工法の場合には、反応器内で反応性ガス混合物中での放電により化学反応性エッチング種および電荷を有する粒子、即ちイオンが発生される。こうして発生された、プラスの電荷を有するイオンは、シリコン基板に印加される初期電圧によって基板に向かって加速され、基板表面に対してほぼ垂直方向に入射し、この場合このイオンは、保護被膜上で反応性エッチング種とシリコンとの化学反応を加速させる。エッチング種のエッチング効果が基板表面に対するエネルギーによるイオンの流れと結び付いているイオン誘発される異方性プラズマ加工と、エッチング種がイオンの支持を全く必要としないかまたは極めて僅かにのみイオンの支持を必要とする自発的な等方性プラズマ加工とは、区別される。パターン化すべき材料としてのシリコンの場合に特に反応性の乏しいハロゲン、例えば塩素または臭素を用いて実施されるイオン誘発されるプラズマ加工は、比較的僅かな切削速度を有し、かつ湿分およびプラズマ汚染物に対して極めて敏感である。これとは異なり、パターン化すべき材料としてのシリコンの場合に主にフッ素ガスを用いて実施される自発的なプラズマ加工は、高い切削速度を有し、かつその上、高いエネルギーを不用とすることができる。それによって、適当なマスク材料を探究する場合には、専ら化学的視点からマスクングとエッチングすべき物質との間の選択度に関連して配慮することができ、したがって選択可能性が本質的に拡大する。シリコンとしてのパターン化すべき別の材料の場合には、多くの場合に概して自発的に作用するプラズマ化学を用いてのみマスクングが可能である。達成可能なマスクの選択度の程度は、前記のきっかけにより極めて高度であることができる。それというのも、イオンエネルギーが少ない場合には、イオン誘発されるマスクの切削または物理的マスクの切削は、全く起こらないかまたは極めて僅かにのみ起こり、純粋な化学反応は、顕著に物質選択的である。同様に、僅かなイオンエネルギーに基づき、ミ

30

40

50

クロマスキングは、エッチング表面上での無塵のマスク材料または非揮発性生成物に反応するマスク材料の微粒化および再析出によって実際には行なわれず、したがって平滑なエッチング表面は、パターンを損なうことなしには生じない。それにも拘わらず、自発的に作用するエッチング種は、プラズマ処理においては殆ど使用されないかまたは好ましくはないが使用されている。それというのも、この自発的に作用するエッチング種は、自発的な反応挙動のために等方的に、即ちマスクの縁部の下方でエッチングするからである。しかし、正確にパターンを転写するためには、マスクが下方でエッチングされることなしに高い異方性が不可欠に必要とされる。

自発的なプラズマ加工とイオン誘発されたプラズマ加工との利点を組み合わせるための1つの公知の方法は、処理の間に析出される薄膜によって側壁を保護することに使用することにある。極く僅かなイオンのみが入射するエッチングすべき構造体の側壁は、無機材料または有機材料、例えばポリマー材料の被膜によって被覆され、かつそれによって自発的に作用するエッチング種の攻撃から保護される。保護被膜は、エネルギーの少ないイオンの高度な流れを同時に作用させることによって、この保護被膜を含むことなしに留まり、したがって高い速度でエッチングさせることができる。それによって、異方性の異形成材が得られ、マスク縁部の下方でのエッチングは、回避される。しかし、プラズマ中に保護的、即ち不動態的でかつ攻撃性、即ち腐食性の種が同時に存在する場合には、不飽和の不動態種と自発的に作用するエッチング種との強力な再組合せにより、不活性の反応生成物が形成されるために、これらの種が対になって除去されることは、不利であることが証明されており、この場合このことは、提供すべき活性種の密度を著しく減少させる。エッチング種と不動態種との前記再組合せを回避するために、これらの種は、本発明による方法の一部の視点によれば、互いに別個に交互に使用される。しかし、直ぐ次の不動態化工程で初めて再び被覆されかつ保護されることができるとして新たな側壁領域は、エッチング工程の間に露出されるので、この方法の場合には、通常、側壁の相応して著しく顕著な段付けないし溝削りが結果として生じるであろう。この効果は、極めて望ましくないものであり、この方法それ自体が、使用不可能になるであろうし；この段付けないし溝削りは、前記のきっかけにより、個々のエッチング工程の幅、ひいては時間を極めて少なく選択することによってのみ回避されることができるとして、しかし、それによって再び極めて僅かなエッチング速度またはエッチングと不動態化との極めて頻繁な短時間の交換が生じ、このことは、供給管中およびプラズマ室中のガス容積のために決して実施不可能であろうし、このことは、この方法を同様に使用不可能にする。

発明の利点

これとは異なり、請求項1に記載された特徴を有する本発明による方法は、高い切削速度で多数の材料、殊にポリマー、金属または多成分系を異方的にパターン化することができる、自発的に反応するエッチング種を使用するという利点を有している。好ましくは、室温で殆ど揮発性でない化合物を形成しかつしたがって従来の方法で高いイオンエネルギーを使用することによって微粒化されなければならない、エッチングが困難な物質は、高められた温度および少ないイオンエネルギーの際に異方的に構造化することができる。

本発明には、側壁の不動態化工程の間に施こされた側壁不動態化層をエッチング工程の間に大部分ではあるが不完全に再び切削することが設けられている。切削された材料は、エッチング工程の間に直接隣接してかもしくは側壁の前方に留まり、かつ切削の種類によってエッチング工程の方向に前方に打ち出され、この場合には、この切削された材料は、元来の側壁での不動態化縁部の下方で再び沈殿しうる。即ち、元来の側壁不動態化層は、薄手にされ、かつ下向きでエッチングの進行の際に新たに生じる側壁上に引き伸ばされ、したがってこの元来の側壁不動態化層は、直ぐ次の側壁の不動態化工程の場合には最初保護されず、露出した際に直接に保護される。更に、直ぐ次の側壁の不動態化の際に、それぞれ元来の不動態化層および新たに形成された側壁上に存在する不動態化層は、再び例えば元来の厚さで強化され、その後に改めてエッチングされ、この場合には、前記層により再び1つの断片が下向きに引き伸ばされる。この効果によって、それ自体等方性のエッチング効果は、局部的に、即ち不動態化層の下縁部に直接隣接して異方性になる。この場合に

10

20

30

40

50

は、側壁不動態化層の前方への打ち出しは、主に正確に定められた線量／イオンの正確に定められた割合によって惹起され、このイオンは、構造体の下地に対して正確には垂直方向に作用しないが、しかし、僅かな角度をもって入射し、したがって側壁不動態化層上に衝突する。傾斜させて入射するイオンの或る程度の割合は、プラズマ加工処理の場合には、常に存在するが、通常極めて望ましくない。それというのも、この一定の割合は、イオン誘発される側壁でのエッチング、ひいてはマスク縁部の区別を生じるからであり、このことは、異方性および構造の正確さの損失に匹敵する。本発明による方法の場合には、保護被膜を制御して前方に打ち出させるために、まさにイオンの傾斜が正確に定められたイオンの入射が利用される。こうして、固有の妨害効果は、適当な条件を選択することによって制御しながらもたらされ、かつ有利に使用される。

10

即ち、好ましくは、等方的に、すなわち自発的に作用するエッチング種の利点が維持され、かつ異方性の特徴が拡大される。種々の処理工程でエッチング種および不動態化種を別々に使用することによって、化学的に活性の種の再組合せおよび対の消失が損なわれる。自発的に作用するエッチング種は、極めて高いエッチング速度で使用されることができるので、典型的にイオン誘発される処理の切削速度は、はるかに卓越している。

本発明方法により、エッチングするのが困難な物質に対して適当なマスク材料を探究することは、特に好ましいことが判明した。それというのも、自発的に作用する化学薬品の場合にマスクを選択する際の縁部条件は、殆ど減縮されないからである。本発明によれば、エネルギーの少ないイオンのみが使用され、したがってマスク材料の幅の広いパレットに対して高い選択度が生じる。エネルギーの少ないイオンは、マスク材料を殆ど損なわないので、マスク材料を選択する場合には、このマスク材料の化学的性質を配慮することが必要である。イオン誘発されるマスクの切削または微細化ならびにマスクの再析出は、殆ど生じない。

20

特に好ましくは、本発明による方法を用いた場合には、異方的にエッチングすることができ、この場合には、エッチングすべき材料に対してできるだけ攻撃的で特異的でなく自発的に作用するエッチング種が使用される。この場合には、例えば多成分系として実施される支持体、金属またはポリマーをエッチングすることが可能である。本発明との関連において、多成分系は、種々の材料成分、例えばガリウム／砒素またはガリウム／アルミニウム／砒素から形成されている支持体である。数多くの多成分系にとって共通することは、そのために従来使用されてきたイオン誘発されるエッチング種を用いての異方性のエッチングを実施するのが困難であり、かつ切削速度が低いことにある。多成分系の場合の異方性エッチングは、むしろ種々の材料成分を本発明によってできるだけ非特異的にエッチングすることが必要とされ、この場合には、エッチング工程の間に、構造体下地上での例えばガリウム、アルミニウムまたは砒素の含量の増大を全く形成させない。特に好ましくは、ガリウム／砒素またはガリウム／アルミニウム／砒素からなる支持体は、本発明による方法の場合に塩素により異方的に構造化することができる。本発明には、この種の実施態様において、不動態化ガス、例えば CCl_4 、 CHCl_3 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$ または BCl_3 を、場合によっては SiCl_4 との化合物で、 $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ エッチングに使用することが設けられている。この不動態化ガスは、有機塩素化炭化水素、塩素化炭化水素または BCl_3 類似物を含有しかつ場合によっては珪素骨格によって架橋（ SiCl_4 の添加の際に）されている適当な安定した側壁での不動態化層の形成を生じる。

30

また、本発明には、好ましくは、ポリマー層、特に厚手のポリマー層、例えば厚手の塗膜（フォトレジスト、固体レジスト）を異方的にエッチングすることが設けられている。高いアスペクト比、即ち著しい深さおよび僅かな構造体幅、例えば $>20:1$ ならびに垂直の側壁を有する厚手のポリマーを寸法に正確に構造化することは、付加的な方法にとって1つの重要な処理であり、この場合には、このような構造体は、ICウェファー上でまずネガ型として発生され、かつ電気メッキにより再び充填される。最後に、ポリマー型の除去後、自由に移動するセンサー素子、この場合には“成形”によるポジ型である、は、活性の（IC）チップ表面上に残存し、この場合には、開閉処理への係わりは、不必要である。このような付加的な方法は、集積されたセンサーの製造の場合には、常に重要である。

40

50

自発的に作用するエッチング種を形成させるために、特に酸素またはフッ素を供給するガス、例えば六フッ化硫黄 (SF_6) または三フッ化窒素 (NF_3) と組み合わせた酸素が使用される。この場合、固有のエッチング種は、フッ素ラジカルおよび酸素ラジカルである。側壁不動態化層は、エッチング処理からの保護のために、明らかにエッチングすべきポリマー層以外に形成されていなければならないが、しかし、それにも拘わらず、エッチング工程の間に前方に打ち出させうるために、“軟質”の性質を維持しなければならない。従って、側壁不動態化層は、特に炭化水素骨格とともにエッチングプラズマに対して耐性を発揮する付加的な元素、例えば珪素を含有する。特に酸化物またはアジ化物との結合で珪素を含有するポリマー骨格は、酸素およびフッ素に対して耐性能力を有し、かつポリマー側壁でのエッチング処理を妨害するが、しかし、制御された切削および保護被膜の前方への打ち出しを可能にする。また、本発明によれば、金属含有炭化水素または芳香環 (n -フェニル) の高い含量を有する炭化水素も側壁の不動態化ガスとして適当である。特に好ましくは、モノシラン SiH_4 、HMDS (ヘキサメチルジシラン)、HMDSO (ヘキサメチルジシロキサン) またはHMDSN (ヘキサメチルジシラゼン) が使用され、この場合には、珪素骨格を製造するために付加的に SiF_4 を“架橋剤”として添加することもできる。また、フッ素化炭化水素および SiF_4 または SiH_4 の混合物は、相応する方法で方法の請求項に十分に記載されている ($\text{C}_x\text{F}_y\text{H}_z + w \cdot \text{SiF}_4 \rightarrow \text{C}_x'\text{F}_y'\text{H}_z' + \text{Si}_w + \text{HF}$, F , CF (珪素塩素化炭化水素) + F) (SiF_4 の代わりに SiH_4 に相応する) 珪素含有有機ポリマー材料の形成を導く。更に、マスキング層として、例えばアルミニウム、クロム、ニッケル等またはプラズマCVD層または酸化物層、例えば Al_2O_3 等を使用することができる。

図面

本発明を図面につき詳説する。

図1は、側壁不動態化層の施与を示す略図であり、図2は、側壁不動態化層を同時に前方に打ち出させるエッチング工程を示す略図であり、かつ図3は、本発明による適当なイオン分布を示す略図である。

図1は、ガリウム／砒素基板を示し、この基板は、例えばフォトリソから製造されたエッチングマスク4で被覆されており、この場合エッチングマスク4は、基板2の領域5を覆っておらず、この領域は、異方的にエッチングされる。側壁7の不動態化は、不動態化ガス (長円内のx) を用いて実施され、この不動態化ガスは、例えば BCl_3 および SiCl_4 または CCl_4 および BCl_3 等からなる混合物であってもよい。この混合物は、 $10 \sim 100 \text{ cm}^3/\text{秒}$ のガス流および $20 \mu\text{バール} = 2 \text{ パスカル}$ の処理圧力を有している。電磁場、例えばマイクロ波のための結合装置上で、 $500 \sim 1000 \text{ W}$ の出力でマイクロ波電磁場または高周波電磁場は入射され、それによって高密度のプラズマが発生される。不動態化の間に、同時に基板に対して僅かなエネルギー (長円内の+) のイオンの作用が生じる。それによって、エッチング下地5上に不動態化層が塗布されないことが達成される。不動態化にするモノマーは、好ましくは側壁7に接して含量が増大し、そこで側壁不動態化層6を形成する。エネルギーの少ないイオンを用いての基板2上へのイオンの入射は、基板電極を用いて制御される。そのために、例えば30Vの基板初期電圧を生じる、例えば10Wの高周波出力を有する基板電極が反応作用する。更に、イオンエネルギーは、約40eVである。

また、不動態化工程の間にエネルギーの少ないイオンを用いての照射が不要であることも設けられている。即ち、不動態化工程の間に、側壁7だけでなく、エッチング下地5も均一に不動態化層で覆われている。エッチング下地5上に施こされた不動態化層は、次のエッチング工程の間に迅速に発現される。それというのも、不動態化層は、エッチング工程のイオン支持により極めて迅速に切削されるからである。エッチングすべき構造体の側壁7は、比較的に僅かな程度にのみイオンによって衝突され、したがってこの側壁は、エッチング工程の間に側壁不動態化層によって保護されたままである。しかし、側壁への入射は、側壁の被膜の前方への打ち出しの達成のために重要である。この側壁への入射は、イオンの密度、支持体へのイオンの加速および圧力 (衝突速度) によって制御される。

図2には、本発明による方法のエッチング工程が明示されている。エネルギーの少ないイオン照射（長円内の+）の影響下で、基板2は、エッチング化学、即ちエッチングプラズマに晒される。そのために、基板材料と比較して自発的に作用するエッチング種、例えば塩素（長円内のy）が使用され、この場合このエッチング種は、 $50 \sim 200 \text{ cm}^3/\text{秒}$ のガス流および $10 \sim 30 \mu\text{バール}$ （ $=1 \sim 3 \text{ Pa}$ ）の処理圧力を有する。この場合、プラズマは、特に高周波またはマイクロ波の入射により $300 \sim 1200 \text{ W}$ の出力で発生される。基板の電極には、イオンの加速のために基板初期電圧が存在する。基板初期電圧は、特に $30 \sim 40 \text{ V}$ の間にあり、かつ高周波の供給により $10 \sim 15 \text{ W}$ の出力で達成されることができる。エッチング工程の間、放電により化学的反應種および帯電された粒子は、高密度プラズマ中で発生される。こうして発生されたプラスに帯電されたイオンは、基板の電極に印加された初期電圧によって基板2に向かって加速され、エッチングマスク4によって覆われていない基板表面5に対してほぼ垂直に入射し、かつ反応性プラズマ種とガリウム／砒素基板2との化学反応を支持する。反応性プラズマ種は、等方的にエッチングし、かつ不特定のまま多成分系を離れる。基板2の側壁7は、側壁不動態化層6によって保護されている。塩素は、AlGaAs（冒頭に記載されているように珪素に対してではない）に対して自発的に作用するエッチング種であるので、イオンの入射による開始または支持に対してエッチング工程それ自体を断念することができる。しかし、イオンの入射は、側壁不動態化層6を前方に打ち出させ、エッチング下地5を析出物によってプラズマから防護し、かつ不動態化の間にイオンが不要である場合に、エッチング下地5上に存在する不動態化層を切削しかつ貫通するために必要とされる。垂直に入射するイオンに対して小さな角度（図3の角度 α ）で入射し、かつしたがって側壁不動態化層6に衝突するイオンは、部分的な側壁不動態化層6の切削を支持し、かつこの不動態化層の削減部6'を生じる。エッチング工程の間に、エッチング下地5は、深さTだけ下向きにエッチング除去され、したがって元来側壁不動態化層6によって覆われていない、側壁7の面7'が形成される。傾斜させて入射するイオンによって主に覆われていない、側壁不動態化層6のポリマークラスタは、直接に隣接して沈殿する傾向を有し、さらに元来の側壁不動態化層6の一部分を有する不動態化層8は、側壁7の露出された面7'を覆い、したがってこの露出された面7'は、次の不動態化層の場合に初めてではなく、既に直接に露出の際に保護される。この面7'の等方的なエッチング、ひいては側壁の段付けないし溝削りは、回避される。

基板表面上に対するエネルギーの少ないイオンの制御され傾斜させた入射は、処理圧力、プラズマ密度、ひいてはプラズマの衝突速度（即ち、高密度のプラズマ源中へのHF（高周波）出力もしくはマイクロ波出力の高さ）および基板電極でのイオン加速電圧ならびにこのイオン加速電圧の時間的挙動の組合せによって達成される。 $10 \sim 100 \mu\text{バール}$ 、特に $20 \mu\text{バール}$ の処理圧力の場合、ならびに $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 、特に $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ の高いイオン密度の場合には、極めて高い密度のプラスの電荷を有する種の相互の衝突のため、ならびに高いイオン密度の領域から、例えばウェファアの周囲に存在する低いイオン密度の領域へのイオンの拡散のために方向の異なるイオン流が形成される。基板への前記の方向の異なるイオン流は、加速電圧によって基板に向かって再び収束され、したがって多少とも狭く方向付けられたイオン流は、基板電極上に入射する。イオン密度に関連してイオン加速電圧がよりいっそう高くなるように選択されると、イオン方向の分布（図3の $n(\alpha)$ 参照）は、ますます鋭角になるように収束するよう思われ、即ちますます僅かな傾斜で入射するイオンが観察される。定められた角度 α でのイオンの数は、減少し、かつ小さい角度の方向に移動する（図3）。しかし、エネルギーがよりいっそう高い場合には、イオンの切削効果、即ち側壁の被膜に対するイオンの破壊力は、側壁上への傾斜させての入射の際に増大し、このことにより、イオンの僅かな数は前記角度の下で部分的に再び補償される。従って、比較的幅広の処理窓が提供され、この場合この機構は、使用可能であるように機能化され（ $10 \sim 100 \text{ V}$ 、特に $30 \sim 50 \text{ V}$ の電圧）、この処理結果に対する影響は、1つの恒常的な機能であり、このことは、異形押出ダイ上での簡単な最適化を可能にする。基板の初期電圧を一般に基板電極

10

20

30

40

50

でのH F出力によって生じさせる場合には、このH F電圧の零位通路の範囲内でイオン流を考慮に入れることができ、この零位通路の範囲内で発散率の高い極めてエネルギーの少ないイオンがウェファー表面上に入射し、かつこのイオンは放電する（高い密度のプラズマ）。

エッチング工程は、例えば深さ約2～3 μmのエッチング深さが達成されるまで実施させることができる。このことは、高密度のプラズマからの切削速度が高い場合には、例えば6秒～1分間のエッチング工程の時間を必要とする。

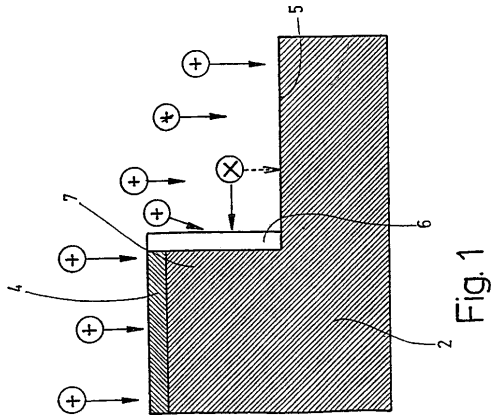
更に、このエッチング工程に続く不動態化工程の場合には、それぞれ最後に塗布された薄手の側壁不動態化層6'および新たに形成された側壁面7'上に存在する不動態化層8は、再び側壁不動態化層6の元来の厚さに強化され、その後再びエッチングされ、側壁不動態化層6は、再び1つの断片として下向きに延在される。エッチング工程と不動態化は、構造体の先に定められたエッチング深さが基板中に達成されるまで、しばしば交互に繰り返される。個々のエッチング工程は、例えば2～20 μm/分のエッチング速度を可能にする、マイクロ波により支持される方法の場合には継続され、したがってエッチング工程1回当たり例えば2～3 μmの深さでさらにエッチングが行なわれる。不動態化は、記載された種から構成されている、厚さ約5～200 nm、特に50 nmの側壁不動態化層6が析出されるまで実施される。そのために、一般に5秒ないし1分間の時間が必要とされる。

好ましくは、異方性エッチングは、極めて僅かなイオンエネルギーで達成されることができる。エッチング下地5上での不動態化の間に不動態化層を塗布しない場合には、そのために、原理的に既に約10～20 eVのイオンエネルギーで十分である。エッチング工程の間、本発明によれば、析出物を有する構造体下地をプラズマから防護しかつ側壁の動的被膜を維持するために、30～50 eVのエネルギーでのイオン照射を実施することが設けられている。この場合には、例えば多成分系として実施される支持体、金属またはポリマーをエッチングすることが可能である。本発明との関連において、多成分系は、種々の材料成分、例えばガリウム/砒素またはガリウム/アルミニウム/砒素から形成されている支持体である。

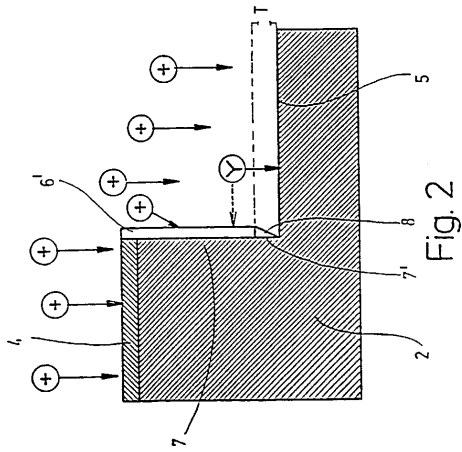
本発明による方法は高いエッチング速度を設けているので、基板が加熱されうる。従って、基板の冷却を入念に行なうことが必要とされる。このことは、例えばヘリウムガス流によって基板の裏面を冷却することによるか、エラストマーによるか、または冷却された電極上に基板を接着させることによって達成させることができる。

本発明によれば、発生されたイオンを基板に到達させる、同時に僅かではあるが正確に制御可能なエネルギーの際に使用されたプラズマ源が高密度の反応性の種およびイオンを有することは、本質的なことである。イオンエネルギーは、高い物質選択度を配慮してできるだけ小さく維持されなければならない。その上、高いイオンエネルギーは、微粒化されたかまたは切削された、制御されていない再析出された材料のフィードバックを損なう。勿論、構造体下地を析出物によって防護しかつこうして平滑なエッチング下地を製造するために、基板上に作用するイオンのエネルギーは、十分でなければならない。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

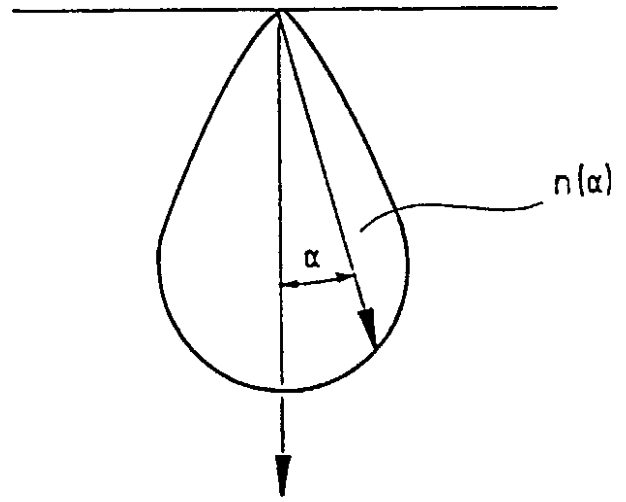


Fig. 3

フロントページの続き

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)復代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)復代理人 100143959

弁理士 住吉 秀一

(74)復代理人 100157451

弁理士 河辺 幸代

(74)復代理人 100167852

弁理士 宮城 康史

(74)復代理人 100114292

弁理士 来間 清志

(72)発明者 フランツ レルマー

ドイツ連邦共和国 D-70437 シュツットガルト ヴィティコヴェーク 9

(72)発明者 アンドレア シルプ

ドイツ連邦共和国 D-73525 シュヴェービッシュ グミュント ゼーレンバッハヴェーク

15

合議体

審判長 鈴木 正紀

審判官 藤原 敬士

審判官 川端 修

(56)参考文献 特表平7-503815 (JP, A)

特開平8-64585 (JP, A)

特開平8-195385 (JP, A)

特開平7-45585 (JP, A)