

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-511935

(P2018-511935A)

(43) 公表日 平成30年4月26日 (2018.4.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H O 1 L 21/3065 (2006.01)</b>	H O 1 L 21/302 3 O 1 S	5 F 0 0 4
<b>H O 1 L 21/302 (2006.01)</b>	H O 1 L 21/302 2 O 1 A	
	H O 1 L 21/302 3 O 1 M	
	H O 1 L 21/302 3 O 1 Z	
	H O 1 L 21/302 3 O 1 N	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)		

(21) 出願番号 特願2017-544596 (P2017-544596)  
 (86) (22) 出願日 平成28年2月25日 (2016.2.25)  
 (85) 翻訳文提出日 平成29年10月18日 (2017.10.18)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/019484  
 (87) 国際公開番号 W02016/138218  
 (87) 国際公開日 平成28年9月1日 (2016.9.1)  
 (31) 優先権主張番号 551/DEL/2015  
 (32) 優先日 平成27年2月25日 (2015.2.25)  
 (33) 優先権主張国 インド (IN)

(71) 出願人 390040660  
 アプライド マテリアルズ インコーポレ  
 イテッド  
 APPLIED MATERIALS, I  
 NCORPORATED  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95  
 054 サンタ クララ パウアーズ ア  
 ベニュー 3050  
 (74) 代理人 110002077  
 園田・小林特許業務法人  
 (72) 発明者 シャルマ, ビジャイ バーン  
 インド国 ラージャスターン 32100  
 1, バラトプル, アガプール, ハリ  
 ラム シャルマ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属窒化物を選択的に除去するためにアルキルアミンを使用する方法及び装置

## (57) 【要約】

本開示では、金属窒化物を、露出しているか或いは下層の誘電体もしくは金属層に関して選択的に除去する改善された方法及び装置が提供される。幾つかの実施態様では、基板上の金属窒化物層をエッチングする方法が、(a) 金属窒化物層を酸化させて金属窒化物層の表面に金属酸窒化物層 ( $MN_{1-x}O_x$ ) を形成することであって、式中、Mはチタン又はタンタルの一方であり、xは0.05~0.95の数であること、及び、(b) 金属酸窒化物層 ( $MN_{1-x}O_x$ ) を処理ガスに晒すことであって、金属酸窒化物層 ( $MN_{1-x}O_x$ ) が処理ガスと反応して、金属窒化物層の表面から脱離する揮発性の化合物を形成すること、を含む。

【選択図】 図1

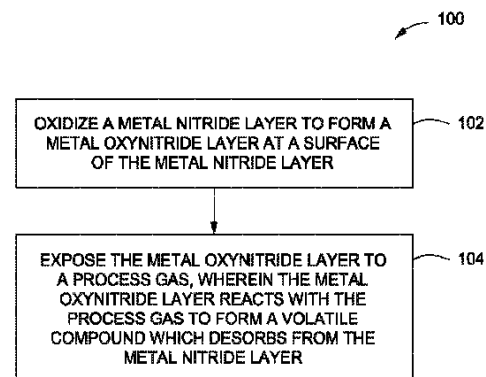


FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板上の金属窒化物層をエッチングする方法であって、

(a) 金属窒化物層を酸化させて前記金属窒化物層の表面に金属酸窒化物層 ( $MN_{1-x}O_x$ ) を形成することであって、式中、Mはチタン又はタンタルの一方であり、xは0.05から0.95の数であること、及び

(b) 前記金属酸窒化物層 ( $MN_{1-x}O_x$ ) を処理ガスに晒すことであって、前記金属酸窒化物層 ( $MN_{1-x}O_x$ ) が前記処理ガスと反応して、前記金属窒化物層の前記表面から脱離する揮発性の化合物を形成すること

を含む、方法。

10

## 【請求項 2】

(a) から (b) を繰り返して前記金属窒化物層を所定の厚さまでエッチングすることを更に含む、

請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記金属酸窒化物層 ( $MN_{1-x}O_x$ ) を前記処理ガスに晒す前に、前記金属窒化物層を酸化させる、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記金属窒化物層を酸素含有ガスに晒すことにより、前記金属窒化物層を酸化させる、請求項 3 に記載の方法。

20

## 【請求項 5】

前記酸素含有ガスが酸素 ( $O_2$ ) ガス又はオゾン ( $O_3$ ) ガスを含む、請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記金属酸窒化物層 ( $MN_{1-x}O_x$ ) を処理ガスに晒すことが、液体の処理溶液を少なくとも前記液体の処理溶液の沸点まで加熱することを更に含む、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記液体の処理溶液がエッチャント前駆体を含み、前記エッチャント前駆体が、ジエチルアミン、tert-ブチルアミン、エチルデンジアミン、トリエチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ヒドロキシルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、イソプロピルアミン、又はプロピルアミンを含む、請求項 6 に記載の方法。

30

## 【請求項 8】

前記金属酸窒化物層 ( $MN_{1-x}O_x$ ) を前記処理ガスに晒すのと同時に、前記金属窒化物層を酸化させる、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記金属酸窒化物層 ( $MN_{1-x}O_x$ ) を前記処理ガスに晒すことが、エッチャント前駆体と水との混合物を含む液体の処理溶液を、少なくとも前記液体の処理溶液の沸点まで加熱することを更に含む、請求項 8 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記エッチャント前駆体が、ジエチルアミン、tert-ブチルアミン、エチルデンジアミン、トリエチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ヒドロキシルアミン、ジプロピルアミン、又はジブチルアミンを含む、請求項 9 に記載の方法。

40

## 【請求項 11】

前記金属酸窒化物層 ( $MN_{1-x}O_x$ ) を、約 1 気圧から約 10 気圧の圧力で、約 60 から約 1200 秒間、前記処理ガスに晒すことを更に含む、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記金属酸窒化物層 ( $MN_{1-x}O_x$ ) を前記処理ガスに晒すことが、前記金属酸窒化物層 ( $MN_{1-x}O_x$ ) を、リアクタ本体とリアクタ蓋とを含むリアクタ容器内で前記処

50

理ガスに晒すことを更に含む、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記リアクタ本体が、液体の処理溶液を保持するように構成された処理容積を含む、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記リアクタ蓋が、前記リアクタ蓋に連結され、前記処理容積内で前記基板を保持するように構成された真空チャックを含み、前記リアクタ本体が、前記液体の処理溶液を気化させるのに十分な温度まで前記液体の処理溶液を加熱するように構成された第 1 のヒータを含み、前記リアクタ蓋が前記基板を加熱するための第 2 のヒータを含む、請求項 1 3 に記載の方法。

10

【請求項 1 5】

基板上の金属窒化物層をエッチングする装置であって、

液体の処理溶液を保持する処理容積、第 1 の端部における本体フランジ、及び前記第 1 の端部に対向する第 2 の端部においてリアクタ本体に埋め込まれるか或いは連結されて前記液体の処理溶液を加熱する第 1 のヒータ、を含む、リアクタ本体と、

前記本体フランジと嵌合するように構成された、第 1 の端部における蓋フランジを含む、リアクタ蓋と、

前記蓋フランジ及び前記本体フランジにおいて前記リアクタ本体を前記リアクタ蓋に固定するように構成された、周方向クランプと、

前記リアクタ蓋に埋め込まれ、基板上に配置された金属窒化物層が前記処理容積の底部を向くように前記基板を前記処理容積内に保持するように構成された、真空チャックと、

前記リアクタ蓋に埋め込まれるか或いは連結され、前記基板を加熱するように構成された、第 2 のヒータと、

前記リアクタ本体に連結されて前記処理容積から処理副生成物を放出する、排気システムと

を含む、装置。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示の実施態様は概して、金属窒化物を選択的に除去するためにアルキルアミンを使用する方法及び装置に関する。

30

【背景技術】

【0002】

半導体産業における多くの半導体用途、例えばマスキング材料又はバリア材料などにおいては、窒化チタン (TiN) 及び窒化タンタル (Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>) などの金属窒化物材料が用いられることが多い。しかしながら、金属窒化物マスキング材料を、他の構造物、例えば露出している層や下層の誘電体もしくは金属層を傷つけずに選択的に除去することは非常に困難である。溶液を用いた又はプラズマを用いた手法が現実的且つ / 又は望ましくない場合、他の構造物を傷つけずに金属窒化物マスキング材料を選択的に除去するという課題は、更に困難なものとなる。

40

【0003】

従って、本発明者らは、金属窒化物を、露出しているか或いは下層の誘電体もしくは金属層に関して選択的に除去する改善された方法及び装置を開発した。

【発明の概要】

【0004】

本明細書では、金属窒化物を、露出しているか或いは下層の誘電体もしくは金属層に関して選択的に除去する方法及び装置が提供される。幾つかの実施態様では、基板上の金属窒化物層をエッチングする方法が下記を含む。(a) 金属窒化物層を酸化させて金属窒化物層の表面で金属酸窒化物層 (M<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) を形成することであって、式中、M はチタン又はタンタルのうちの一方であり、x は 0.05 から 0.95 までの数であること、

50

及び、(b) 金属窒化物層 ( $MN_{1-x}O_x$ ) を処理ガスに晒すことであって、金属窒化物層 ( $MN_{1-x}O_x$ ) は処理ガスと反応して、金属窒化物層の表面から脱離する揮発性の化合物を形成すること。

【0005】

幾つかの実施態様では、窒化チタン層をエッチングする方法が、基板上の窒化チタン層を、ジエチルアミンと水とを含む処理溶液を気化させることにより形成された処理ガスに晒すことを含み、窒化チタン層が処理ガスと反応して、窒化チタン層の表面から脱離する揮発性の化合物を形成する。

【0006】

幾つかの実施態様では、基板上の金属窒化物層をエッチングする装置であって、当該装置は、液体の処理溶液を保持する処理容積、第1の端部における本体フランジ、及び第1の端部に対向する第2の端部においてリアクタ本体に埋め込まれるか或いは連結されて液体の処理溶液を加熱する第1のヒータ、を含む、リアクタ本体と、本体フランジと嵌合するように構成された、第1の端部における蓋フランジを含む、リアクタ蓋と、蓋フランジ及び本体フランジにおいてリアクタ本体をリアクタ蓋に固定するように構成された、周方向クランプと、リアクタ蓋に埋め込まれ、基板上に配置された金属窒化物層が処理容積の底部を向くように基板を処理容積内に保持するように構成された、真空チャックと、リアクタ蓋に埋め込まれるか或いは連結され、基板を加熱するように構成された、第2のヒータと、リアクタ本体に連結され、処理容積から処理副生成物を除去する、排気システムと、を含む。

10

20

【0007】

本開示の他の実施態様及び変形態様は下記で説明する。

【0008】

上記で簡潔に要約し、下記でより詳細に述べる本開示の実施形態は、添付図面に示す本開示の例示的な実施形態を参照することにより、理解可能である。しかし、本開示は他の等しく有効な実施形態も許容し得ることから、添付図面は本開示の典型的な実施形態のみを例示しており、従って範囲を限定するとみなすべきではないことに、留意されたい。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本開示の幾つかの実施態様による、基板上の金属窒化物層をエッチングする方法のフロー図を示す。

30

【図2A - 2C】本開示の幾つかの実施態様による、基板上の金属窒化物層をエッチングする各段階を示す。

【図3】本開示の幾つかの実施態様による、基板上の金属窒化物層をエッチングする方法の実施に適した装置の断面図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

理解を容易にするために、可能な場合には、複数の図に共通する同一の要素を示すのに同一の参照番号を使用した。図は縮尺どおりには描かれておらず、明確性のために単純化されていることがある。一実施形態の要素及び特徴は、更なる説明なしに他の実施形態に有益に組み込まれ得る。

40

【0011】

本開示では、金属窒化物を、露出しているか或いは下層の誘電体もしくは金属層に関して選択的にエッチングする方法及び装置が提供されている。幾つかの実施態様では、本開示に記載の発明の方法が、有利には、マスキング材料として利用される金属窒化物を、露出しているか或いは下層の誘電体もしくは金属層、例えばカリフォルニア州サンタクララの Applied Materials, Inc. から入手可能なブラックダイヤモンド（登録商標）誘電体材料（以降、「ブラックダイヤモンド」又は「BD」という）又は二酸化ケイ素層（例えば、 $SiO_x$ ）に関して選択的にエッチングするための革新的な方法を提供する。本開示に記載の発明の方法は、金属窒化物のエッチングを要し得る他の半

50

導体製造用途で使用されてもよい。幾つかの実施態様では、アミン系溶液が気化され金属窒化物材料に適用されて、構造物の上部から金属窒化物材料を、例えば下層の又は露出したブラックダイヤモンド、二酸化ケイ素、及び／又は銅（Cu）構造を損傷することなく、選択的にエッチングする。

#### 【0012】

図1は、本開示の幾つかの実施態様による、基板上の金属窒化物層をエッチングする方法100のフロー図である。図2A - 2Cは、本開示の幾つかの実施態様による、図1の処理シーケンスの種々の段階における基板の断面図である。本発明の方法は、図3に関して下記に述べるリアクタ容器などの適切なリアクタ容器内で実施され得る。

#### 【0013】

図3は、方法200の実施に適したリアクタ容器300の断面図を示す。リアクタ容器300は、閉ループ制御されるシステムであり、リアクタ容器300の湿式部品の材料には、後述する方法200で用いられる化学物質に適合するものが使われている。図3に示すリアクタ容器300はリアクタ本体302及びリアクタ蓋304を備える。リアクタ本体302及びリアクタ蓋304は、下記で述べるように、センサ、電力、及び減圧のインプットを付加するのに適した開口を備える。リアクタ本体302は処理容積306を有する。処理容積306は、下記で述べる方法100で使用する適切な液体の処理溶液318を保持している。幾つかの実施態様では、処理容積306が、約200から約300mlの適切な液体の処理溶液318を保持できる。

#### 【0014】

リアクタ本体302及びリアクタ蓋は、下記で述べる方法200で用いられる温度及び圧力に耐えるのに適した材料で作製されている。幾つかの実施態様では、リアクタ本体302及びリアクタ蓋が、例えば、テフロン又はマグナプレート（Magnaplate）10Kで被覆されたステンレス鋼（SST）材料製である。被覆は、方法200で用いられる化学物質、温度、及び圧力との適合性に基づいて選択できる。リアクタ本体302は、第1の端部324において本体フランジ322を備える。リアクタ蓋304は、第1の端部328において、本体フランジ322と嵌合するように構成された蓋フランジ326を備える。本体フランジ322は蓋フランジ326に固定され、漏れ防止Oリング330シールを有する。本体フランジ322は面取りされた裏面356を有する。蓋フランジ326は面取りされた裏面358を有する。本体フランジ322と蓋フランジ326は、面取りされた裏面356、358の周囲でボルト334により締め付けられる周方向クランプ332によって嵌合される。

#### 【0015】

Oリング330を高温から保護するため、冷却チャネル336がOリング330の近傍に付加されている。安全のためにリアクタ蓋304外側の温度を約70℃未満に維持するべく、冷却チャネル336はリアクタ蓋304の上部にも設けられている。水などの冷却流体を供給し、冷却チャネル336から除去するために、適切な入口344及び出口346が冷却チャネル336に連結されている。リアクタ本体302の外壁338は絶縁ジャケット340で覆われており、処理ガスの凝縮を防止し高温の表面から保護する。

#### 【0016】

真空源360に連結された真空チャック308が、リアクタ蓋304に埋め込まれ、基板314を処理容積306内で保持するように構成されている。真空チャック308は、基板314上に配置された金属窒化物層が処理容積306の底部316に向くように、基板314を保持する。

#### 【0017】

処理容積306内の液体の処理溶液318は、例えば、リアクタ本体302に第2の端部362において埋め込まれるか或いは連結された第1のヒータ310を用いて加熱される。第1のヒータ310は、適切な電源（図示せず）に連結されている。第1のヒータ310は、溶媒を気化するのに十分な温度まで、液体の処理溶液318を加熱する。

#### 【0018】

幾つかの実施態様では、基板 314 が、例えば、リアクタ蓋 304 に埋め込まれるか或いは連結された第 2 のヒータ 312 を用いて加熱される。第 2 のヒータ 312 は、適切な電源（図示せず）に連結されている。幾つかの実施態様では、第 1 のヒータ 310 及び第 2 のヒータ 312 が同じ温度であり得る。幾つかの実施態様では、第 1 のヒータ 310 及び第 2 のヒータ 312 が異なる温度であり得る。幾つかの実施態様では、第 1 のヒータが、約セ氏 25 度～約セ氏 300 度の温度であり得る。幾つかの実施態様では、基板 314 上に蒸気が凝縮することを避けるために、第 2 のヒータが第 1 のヒータよりも高温である。幾つかの実施態様では、第 2 のヒータ 312 が、第 1 のヒータの温度よりも約 10～約 15 度高い温度である。

#### 【0019】

幾つかの実施態様では、処理容積 306 を密封するために、リアクタ蓋 304 がリアクタ本体 302 の最上部にクランプ固定される。幾つかの実施態様では、リアクタ本体 302 が、例えば、リアクタ本体 302 内の加熱コイルを用いて加熱される。リアクタ本体 302 の加熱が、処理容積 306 の内面壁 320 における蒸気の凝縮を防止する。

#### 【0020】

液体の処理溶液 318 は、リアクタ本体 302 の開口 342 を通じて処理容積 306 内に注入される。液体の処理溶液 318 は手動バルブ 364 を用いて処理容積 306 から排出される。

#### 【0021】

リアクタ本体 302 に連結された閉ループ制御排気システム 348 は、圧力トランスデューサ 350 からのフィードバックを受けて、空圧バルブ 352 をトリガし、方法 200 の副生成物を、例えば、過圧ライン 354 を通ってスクラバーへと放出する。温度ループフィードバックは、ヒータコントローラを用いて、熱電対 354 及び過温スイッチ 366 によって維持される。

#### 【0022】

方法 100 は、102 で、図 2A に示すように、基板上 202 の金属窒化物層 204 を酸化させることで開始される。基板 202 は、半導体ウエハなどの任意の適切な基板であってよい。他の形状、例えば矩形、多角形、もしくはその他の幾何学的構成を有した基板が用いられてもよい。幾つかの実施態様では、基板 202 が第 1 の層 216 を含み得る。第 1 の層 216 は、基板 202 の基材（例えば、基板そのもの）であるか、或いは基板上に形成された層であり得る。例えば、幾つかの実施態様では、第 1 の層 216 が、第 1 の層 216 内にフィーチャを形成するのに適した層であり得る。例えば、幾つかの実施態様では、第 1 の層 216 が、酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）、窒化ケイ素（ $\text{SiN}$ ）、低誘電率材料などの誘電体層であり得る。幾つかの実施態様では、低誘電率材料が、炭素ドーパされた誘電体材料（炭素ドーパ酸化ケイ素（ $\text{SiOC}$ ）、カリフォルニア州サンタクララの Applied Materials, Inc. から入手可能なブラックダイヤモンド（登録商標）誘電体材料など）、有機ポリマー（ポリイミド、パリレンなど）、有機ドーパされたシリコンガラス（OSG）、フッ素ドーパされたシリコンガラス（FSG）などであり得る。一部の実施形態では、第 1 層 216 が銅層であってもよい。

#### 【0023】

幾つかの実施態様では、金属窒化物層 204 は窒化チタン（ $\text{TiN}$ ）又は窒化タンタル（ $\text{TaN}$ ）である。幾つかの実施態様では、金属窒化物層 204 が、物理的気相堆積（PVD）処理又は化学気相堆積（CVD）処理などの半導体製造産業において知られている任意の適切な堆積処理を用いて堆積される。幾つかの実施態様では、金属窒化物層が、下層の層にビアやトレンチなどのフィーチャを形成するのに用いるマスキング層であり得る。金属窒化物層 204 の酸化により、金属窒化物層 204 の表面 214 において、金属酸窒化物層（ $\text{MN}_{1-x}\text{O}_x$ ）208 が形成される。式中、M はチタン又はタンタルの一方であり、x は 0.05～0.95 の数である。

#### 【0024】

図 2A に示す幾つかの実施態様では、金属窒化物層 204 を酸素含有ガス 206 に晒す

10

20

30

40

50

ことによって金属窒化物層 204 が酸化する。幾つかの実施態様では、酸素含有ガスが、酸素 ( $O_2$ ) ガス又はオゾン ( $O_3$ ) ガス又はそれらの組み合わせである。幾つかの実施態様では、酸素含有ガス 206 が、約 2 s c c m ~ 約 20 s c c m の流量で約 2 ~ 約 30 秒間、供給される。

#### 【0025】

次に、104で、図2Bに示すように、金属酸窒化物層 ( $MN_{1-x}O_x$ ) 208 が処理ガス 210 に晒される。処理ガス 210 と金属酸窒化物層 ( $MN_{1-x}O_x$ ) 208 との反応により、金属窒化物層 204 の上部に、金属窒化物層 204 の表面 214 から脱離する揮発性の化合物 212 が形成される。揮発性の化合物 212 は、金属窒化物層 204 の表面 214 から、処理ガス 210 が形成される温度で脱離するので、揮発性の化合物 212 を脱離するため別途アニール処理をする必要がない。幾つかの実施態様では、処理ガス 210 が、リアクタ容器 300 内で液体の処理溶液を、少なくとも液体の処理溶液の沸点まで加熱することによって生成される。幾つかの実施態様では、処理溶液が、式  $R_1R_2NH$  を有する第2級アミンのエッチャント前駆体を含む。式中、 $R_1$  及び  $R_2$  はメチル、エチル、プロピル、又はブチルなどのアルキル基であり得る。幾つかの実施態様では、エッチャント前駆体が、ジエチルアミン、tert-ブチルアミン、エチルデングジアミン、トリエチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ヒドロキシルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、イソプロピルアミン、又はプロピルアミンである。

#### 【0026】

幾つかの実施態様では、液体の処理溶液が、少なくとも液体の処理溶液の沸点の温度まで加熱されるか、或いは、幾つかの実施態様では、少なくとも液体の処理溶液の沸点よりも高い温度まで加熱される。当技術分野で通常の知識を有する者は、液体の処理溶液が加熱される最大温度が、選択されたエッチャント前駆体の分子の分解温度によって限定されることを理解するであろう。例えば、幾つかの実施態様では、約セ氏55度の沸点を有するジエチルアミンを含む処理溶液が、約セ氏80~約175度の温度まで加熱される。例えば、幾つかの実施態様では、約セ氏255度の沸点を有するジシクロヘキシルアミンを含む処理溶液が、約セ氏300度の温度まで加熱される。本発明者らはまた、エッチャント前駆体の体積を、例えば約5mlから約30ml増大させて、より高い温度を用いて(選択されたエッチャント前駆体の分子の分解温度により依然として限定されるが)処理溶液を気化させることにより、リアクタ容器300内の圧力が増大することになり、金属窒化物層204のエッチング速度が向上することを見出した。約1気圧(atm)~約10atmの圧力レンジ、例えば、約7atmが金属窒化物層204のエッチング速度を向上させることを、本発明者らは発見した。幾つかの実施態様では、金属酸窒化物層 ( $MN_{1-x}O_x$ ) 208 が、約10~1200秒間、例えば約10~約300秒間、例えば約60~約1200秒間、処理ガス210に晒される。

#### 【0027】

幾つかの実施態様では、金属窒化物層204の酸化が、上記のように酸素含有ガスに晒すことなくリアクタ容器300内でなされる(即ち、in-situ酸化)。In-situ酸化の実施態様では、金属窒化物層がはじめに酸素含有ガスに晒されない。代わって、液体の処理溶液がエッチャント前駆体と水との混合物を含む。幾つかの実施態様では、液体の処理溶液が、エッチャント前駆体と水との混合物からなるか、或いは本質的にエッチャント前駆体と水との混合物からなる。幾つかの実施態様では、液体の処理溶液が、約0.1重量%~約5重量%の水と残部のエッチャント前駆体とを含む。液体の処理溶液中に水を加えることによって、図2Bに示す処理ガス210が、有利には、金属窒化物層204を1ステップで酸化させエッチングし得、更に、酸素含有ガスに晒すことによって金属窒化物層204をはじめに酸化することと比較して、金属窒化物層204のエッチング速度を向上させることを、本発明者らは見出した。例えば、in-situ酸化を実施することで、金属窒化物層204のエッチング速度が毎分約3~4オンゲストロームとなる一方、別途酸化する工程では、金属窒化物層204のエッチング速度がより低速である。

#### 【0028】

10

20

30

40

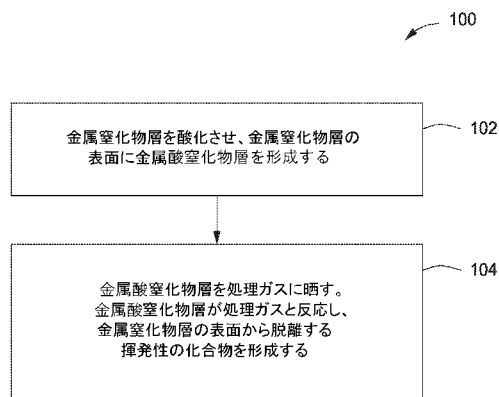
50

幾つかの実施態様では、方法 100 が、金属窒化物層 204 を所定の厚さまでエッチングするまで繰り返され得る。例えば、幾つかの実施態様では、方法 100 が、下層の第 1 の層 216 を損傷することなく、金属窒化物層 204 を完全に或いは実質的に完全にエッチングするまで繰り返される。

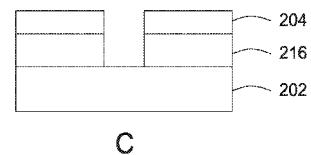
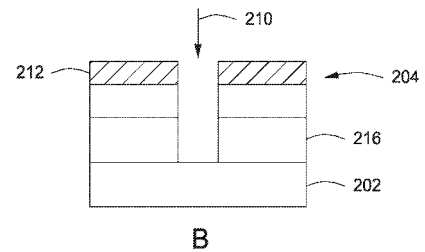
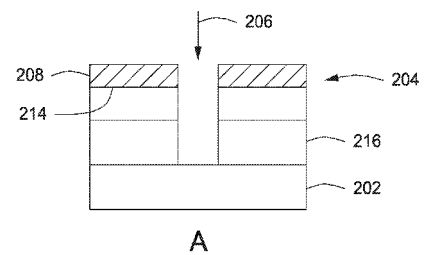
【0029】

上記は本開示の実施形態を対象とするが、本開示の基本的な範囲から逸脱することなく、本開示の他の実施形態及び更なる実施形態が考案され得る。

【図 1】

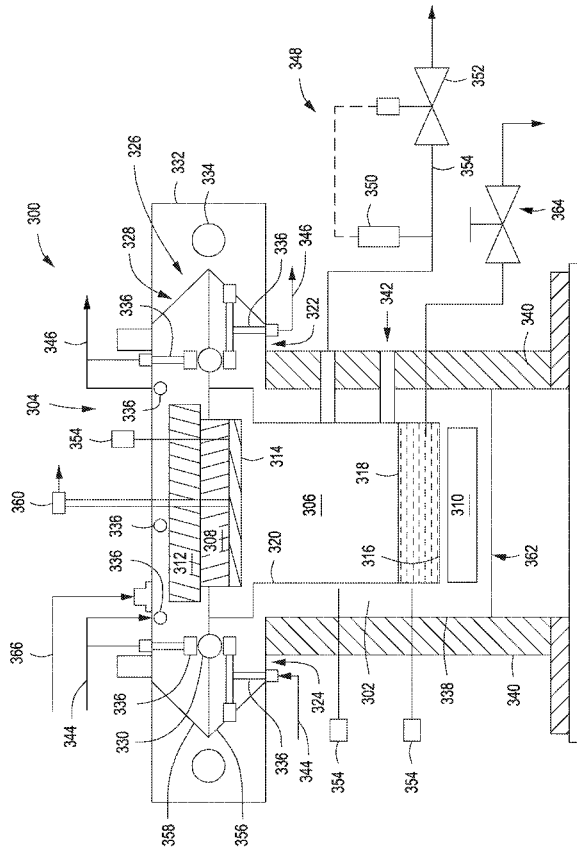


【図 2 A - 2 C】





【図 3】



## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. <b>PCT/US2016/019484</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>H01L 21/306(2006.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L 21/306; H01L 21/302; C09K 13/10; C23F 1/00; H01L 21/687; C09K 13/08; H01J 37/20; H01L 21/465		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: etching, titanium nitride, tantalum nitride, oxidizing, alkyl amine, gas, volatile		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6743720 B2 (GARY CHEN et al.) 01 June 2004 See abstract and claims 50-56.	1-15
A	US 2015-0027978 A1 (JEFFREY A. BARNES et al.) 29 January 2015 See abstract and claims 20-40.	1-15
A	US 2006-0016783 A1 (DINGJUN WU et al.) 26 January 2006 See abstract, paragraphs [0044]-[0056], claims 1-16 and figure 1.	1-15
A	US 2007-0117396 A1 (DINGJUN WU et al.) 24 May 2007 See abstract and claims 1-14.	1-15
A	US 2014-0224427 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 14 August 2014 See abstract, paragraphs [0049]-[0057], claims 1-11 and figure 1.	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 30 May 2016 (30.05.2016)		Date of mailing of the international search report <b>30 May 2016 (30.05.2016)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer CHOI, Sang Won Telephone No. +82-42-481-8291

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2016/019484**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6743720 B2	01/06/2004	US 2001-0003061 A1	07/06/2001
		US 2001-0050349 A1	13/12/2001
		US 2003-0057554 A1	27/03/2003
		US 2003-0151021 A1	14/08/2003
		US 2003-0166329 A1	04/09/2003
		US 2003-0194852 A1	16/10/2003
		US 2003-0203607 A1	30/10/2003
		US 2004-0124530 A1	01/07/2004
		US 6358788 B1	19/03/2002
		US 6455906 B2	24/09/2002
		US 6592777 B2	15/07/2003
		US 6686275 B2	03/02/2004
		US 6693354 B2	17/02/2004
		US 6703303 B2	09/03/2004
		US 6933580 B2	23/08/2005
		US 7211200 B2	01/05/2007
US 2015-0027978 A1	29/01/2015	CN 104145324 A	12/11/2014
		EP 2798669 A1	05/11/2014
		EP 2798669 A4	19/08/2015
		JP 2015-506583 A	02/03/2015
		KR 10-2014-0132708 A	18/11/2014
		SG 11201403556 A	30/07/2014
		TW 201333171 A	16/08/2013
		WO 2013-101907 A1	04/07/2013
US 2006-0016783 A1	26/01/2006	CN 1725442 A	25/01/2006
		CN 1725442 C	02/04/2008
		EP 1619268 A2	25/01/2006
		EP 1619268 A3	14/06/2006
		JP 2006-035213 A	09/02/2006
		JP 2009-050854 A	12/03/2009
		KR 10-2006-0053879 A	22/05/2006
		KR 10-2008-0058314 A	25/06/2008
US 2007-0117396 A1	24/05/2007	CA 2690697 A1	27/07/2010
		CN 101192508 A	04/06/2008
		CN 101847570 A	29/09/2010
		CN 101847570 B	07/11/2012
		CN 102592994 A	18/07/2012
		EP 1788120 A1	23/05/2007
		JP 2007-150305 A	14/06/2007
		JP 2010-177666 A	12/08/2010
		KR 10-2007-0054100 A	28/05/2007
		KR 10-2010-0087678 A	05/08/2010
		SG 132627 A1	28/06/2007
		TW 201029065 A	01/08/2010
		TW 1475611 B	01/03/2015
		US 2010-0022095 A1	28/01/2010

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2016/019484**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		US 8278222 B2	02/10/2012
US 2014-0224427 A1	14/08/2014	JP 2014-154866 A	25/08/2014

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(72)発明者 アルネバリ, ランガ ラオ

インド国 クリシュナ 5 2 1 1 0, バブラパドゥ, ウママーヘシュワラ プラム

(72)発明者 ゴーラディア, プレルナ

インド国 ムンバイ 4 0 0 0 5 6, マハーラーシュトラ, バイル, パール (ダブリュ)  
, エス・ヴィー・ロード, チャンダン 5 0 1

(72)発明者 フィッサー, ロバート ヤン

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 4 0 2 5, メンロー パーク, イーストリッジ アヴェ  
ニュー 2 3 2 0

Fターム(参考) 5F004 AA05 BA19 BB17 BB18 BB21 BB26 BB30 DA00 DA26 DA27

DB12 EB08