

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7683343号
(P7683343)

(45)発行日 令和7年5月27日(2025.5.27)

(24)登録日 令和7年5月19日(2025.5.19)

(51)国際特許分類 F I
H 0 1 L 21/302 (2006.01) H 0 1 L 21/302 2 0 1 A

請求項の数 7 (全22頁)

(21)出願番号	特願2021-101853(P2021-101853)	(73)特許権者	000219967 東京エレクトロン株式会社 東京都港区赤坂五丁目3番1号
(22)出願日	令和3年6月18日(2021.6.18)	(74)代理人	110002756 弁理士法人弥生特許事務所
(65)公開番号	特開2022-39965(P2022-39965A)	(72)発明者	竹谷 考司 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内
(43)公開日	令和4年3月10日(2022.3.10)	(72)発明者	楊 元 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内
審査請求日	令和6年6月11日(2024.6.11)	(72)発明者	リ ジョンチャ 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2020-144867(P2020-144867)		
(32)優先日	令和2年8月28日(2020.8.28)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エッチング方法及びエッチング装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

互いに開口部の大きさが異なる複数の凹部を備えた基板にエッチングガスを供給して、前記各凹部に埋め込まれた酸素を含有するシリコン膜をエッチングするエッチング方法において、

有機アミン化合物ガスを前記基板に供給して、前記酸素を含有するシリコン膜に吸着させる吸着工程と、

余分な前記有機アミン化合物ガスを前記基板から脱離させる脱離工程と、

前記有機アミン化合物ガスが吸着された基板に、ハロゲンを含む前記エッチングガスを供給して前記酸素を含有するシリコン膜を前記各凹部に対して選択的にエッチングするエッチング工程と、

を備え、

前記有機アミン化合物ガス及び前記エッチングガスの供給を開始してから予め設定された時間が経過すると、前記有機アミン化合物ガスの供給を停止する一方、前記エッチングガスの供給は継続するエッチング方法。

【請求項2】

前記吸着工程の後、前記脱離工程と前記エッチング工程とが並行して行われ、

当該脱離工程は、前記有機アミン化合物ガス及び前記エッチングガスのうちエッチングガスのみを前記基板に供給する工程を含む請求項1記載のエッチング方法。

【請求項3】

前記吸着工程とエッチング工程とは並行して行われる請求項 2 記載のエッチング方法。

【請求項 4】

前記凹部はシリコンを含む材料により構成される請求項 1 ないし 3 のいずれか一つに記載のエッチング方法。

【請求項 5】

前記シリコンを含む材料は窒化シリコンである請求項 4 記載のエッチング方法。

【請求項 6】

前記有機アミン化合物ガスは、 C_nH_{2n+1} で表されると共に、 n が 4 以上である直鎖状のアルキル基を有する化合物のガスである請求項 1 ないし 5 のいずれか一つに記載のエッチング方法。

10

【請求項 7】

互いに開口幅が異なる複数の凹部を備えた基板にエッチングガスを供給して、前記各凹部に埋め込まれた酸素を含有するシリコン膜をエッチングするエッチング装置において、処理容器と、

前記処理容器内に設けられた前記基板を載置するステージと、

前記酸素を含有するシリコン膜に吸着されるように前記処理容器内に有機アミン化合物ガスを供給する有機アミン化合物ガス供給部と、

余分な前記有機アミン化合物ガスを前記基板から脱離させるための脱離用機構と、

前記処理容器内にハロゲンを含む前記エッチングガスを供給し、前記有機アミン化合物ガスが吸着された前記酸素を含有するシリコン膜を前記各凹部に対して選択的にエッチングするためのエッチングガス供給部と、

20

を備え、

前記有機アミン化合物ガス及び前記エッチングガスの供給を開始してから予め設定された時間が経過すると、前記有機アミン化合物ガスの供給を停止する一方、前記エッチングガスの供給は継続するエッチング装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、エッチング方法及びエッチング装置に関する。

【背景技術】

30

【0002】

半導体装置を構成するにあたり、基板である半導体ウエハ（以下、ウエハと記載する）に形成された SiO_x （酸化シリコン）膜などの酸素を含有するシリコン膜に対してエッチングが行われる。例えば特許文献 1 には、 HF （フッ化水素）ガス及び有機アミン化合物ガスを供給して、当該 SiO_x 膜をエッチングすることについて記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特許第 6700571 号

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本開示は、基板において互いに異なる開口幅を有する複数の凹部に埋め込まれた酸素を含有するシリコン膜をエッチングするにあたり、基板の面内各部におけるエッチング量の制御性を高くすることができる技術を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示のエッチング方法は、互いに開口部の大きさが異なる複数の凹部を備えた基板にエッチングガスを供給して、前記各凹部に埋め込まれた酸素を含有するシリコン膜をエッチングするエッチング方法において、

50

有機アミン化合物ガスを前記基板に供給して、前記酸素を含有するシリコン膜に吸着させる吸着工程と、

余分な前記有機アミン化合物ガスを前記基板から脱離させる脱離工程と、

前記有機アミン化合物ガスが吸着された基板に、ハロゲンを含む前記エッチングガスを供給して前記酸素を含有するシリコン膜を前記各凹部に対して選択的にエッチングするエッチング工程と、

を備え、

前記有機アミン化合物ガス及び前記エッチングガスの供給を開始してから予め設定された時間が経過すると、前記有機アミン化合物ガスの供給を停止する一方、前記エッチングガスの供給は継続する。

【0006】

また本開示の他のエッチング方法は、基板にエッチングガスを供給して、酸素を含有するシリコン膜をエッチングするエッチング方法において、

有機アミン化合物ガスを前記基板に供給して、前記酸素を含有するシリコン膜に吸着させる吸着工程と、

次いで、前記基板へ不活性ガスを供給して、余分な前記有機アミン化合物ガスを前記基板から脱離させるための脱離工程と、

続いて、前記有機アミン化合物が吸着された基板に、ハロゲンを含む前記エッチングガスを供給して前記酸素を含有するシリコン膜をエッチングするエッチング工程と、

を備える。

【発明の効果】

【0007】

本開示は、基板において互いに異なる開口幅を有する複数の凹部に埋め込まれた酸素を含有するシリコン膜をエッチングするにあたり、基板の面内各部におけるエッチング量の制御性を高くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本開示のエッチング方法を実施するための一実施形態であるエッチング装置の側面図である。

【図2】前記エッチング装置によって処理されるウエハの一例を示す縦断側面図である。

【図3】第1のエッチング方法を示すフロー図である。

【図4】前記第1のエッチング方法におけるガスの給断のタイミングを示すチャート図である。

【図5A】処理中におけるウエハの縦断側面図である。

【図5B】処理中におけるウエハの縦断側面図である。

【図6A】処理中におけるウエハの縦断側面図である。

【図6B】処理中におけるウエハの縦断側面図である。

【図7A】処理中におけるウエハの縦断側面図である。

【図7B】処理中におけるウエハの縦断側面図である。

【図8A】処理中におけるウエハの縦断側面図である。

【図8B】処理中におけるウエハの縦断側面図である。

【図9A】処理中におけるウエハの縦断側面図である。

【図9B】処理中におけるウエハの縦断側面図である。

【図10】ウエハの縦断側面図である。

【図11】第2のエッチング方法におけるガスの給断のタイミングを示すチャート図である。

【図12A】処理中におけるウエハの縦断側面図である。

【図12B】処理中におけるウエハの縦断側面図である。

【図13A】処理中におけるウエハの縦断側面図である。

【図13B】処理中におけるウエハの縦断側面図である。

10

20

30

40

50

【図 1 4 A】前記ウエハの凹部内の様子を示す説明図である。

【図 1 4 B】前記ウエハの凹部内の様子を示す説明図である。

【図 1 5】第 3 のエッチング方法により処理中のウエハの縦断側面図である

【図 1 6】評価試験の結果を示すグラフ図である。

【図 1 7】評価試験の結果を示すグラフ図である。

【図 1 8】評価試験の結果を示すグラフ図である。

【図 1 9】評価試験にて撮像されたウエハ W の縦断側面を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本開示のエッチング装置の一実施形態に係るエッチング装置 1 について図 1 に示しており、このエッチング装置 1 は後述する第 1 ~ 第 3 のエッチング方法を実施できるように構成されている。第 1 ~ 第 3 のエッチング方法の概要を先に述べておくと、ウエハ W の表面に形成された酸素を含有する Si (シリコン) 膜である SiO_x 膜について、エッチングガスである HF (フッ化水素) ガスと、有機アミン化合物ガスであるトリメチルアミン (TMA) ガスと、を用いたエッチングを行う。

10

【0010】

より具体的に述べると後に評価試験で示すように、TMA ガスは SiO_x 膜に対して高い吸着性を有すると共に HF ガスと反応して、当該 HF ガスによる SiO_x 膜に対するエッチング性を高める。その性質を利用して第 1 ~ 第 3 のエッチング方法においては、ウエハ W の表面に形成される SiO_x 膜以外の膜に対して、SiO_x 膜を選択的にエッチングする。なお、エッチングにあたりプラズマは使用しない。

20

【0011】

エッチング装置 1 は、処理容器 11、ステージ 12、シャワーヘッド 13、排気機構 14 及び配管系 15 を備えている。処理容器 11 の内部は、例えば真空ポンプ、排気管及び排気管に介設されるバルブなどを含む上記の排気機構 14 によって排気され、所望の圧力の真空雰囲気とされる。また、処理容器 11 内に設けられる上記のステージ 12 は、ヒーターを備えており、当該ステージ 12 に載置されるウエハ W は、当該ヒーターによって所望の温度に加熱される。なお、処理容器 11 には開閉自在なウエハ W の搬送口、ステージ 12 には昇降自在なピンが夫々設けられ、搬送口を介して処理容器 11 内に進入したウエハ W の搬送機構とステージ 12 上との間でウエハ W が搬送されるが、これらの搬送口及びピンの図示は省略している。

30

【0012】

有機アミン化合物ガス供給部及びエッチングガス供給部であるシャワーヘッド 13 はステージ 12 に対向するように処理容器 11 内の天井部に設けられており、当該ステージ 12 に載置されたウエハ W 表面全体にガスを供給する。配管系 15 はシャワーヘッド 13 を介してウエハ W に対して、上記した HF ガス及び TMA ガスを供給できるように構成されている。続いて、配管系 15 の構成について説明すると、配管系 15 は、下流側がシャワーヘッド 13 に各々接続される配管 21A、21B を備えている。配管 21A の上流側はガス供給機器 22A を介して HF ガスの供給源 23A に接続され、配管 21B の上流側はガス供給機器 22B を介して TMA ガスの供給源 23B に接続される。

40

【0013】

配管 21A におけるガス供給機器 22A の下流側には配管 25A の下流側が接続され、配管 25A の上流側はガス供給機器 26A を介して不活性ガス、例えば N₂ (窒素) ガスの供給源 27 に接続されている。配管 21B におけるガス供給機器 22B の下流側には配管 25B の下流側が接続され、配管 25B の上流側はガス供給機器 26B を介して N₂ ガスの供給源 27 に接続されている。ガス供給機器 22A、22B、26A、26B は、ガスの供給源から供給される各ガスについての下流側への給断及び流量を制御できるように、バルブやマスフローコントローラ等の流量制御機器を備えている。

【0014】

なお、上記の N₂ ガスは、TMA ガスのキャリアガス、HF ガスのキャリアガス及び処理

50

容器 1 1 内をパージするパージガスとして用いられる。例えば、ウエハ W の処理中に配管 2 1 A、配管 2 1 B に常時 N_2 ガスが供給される。それにより、処理容器 1 1 内に TMA ガスまたは HF ガスが供給されているときには、当該 TMA ガスまたは HF ガスのキャリアガスとして使用され、HF ガス、TMA ガスのいずれも供給されていないときにはパージガスとして用いられる。なお、 N_2 ガスの代わりに Ar (アルゴン) ガスなどの他の不活性ガスを、キャリアガス及びパージガスとして用いてもよい。また、このようにパージガスを供給するシャワーヘッド 1 3、上記のステージ 1 2 のヒーター、排気機構 1 4 は、後述の各エッチング方法において、ウエハ W に吸着した余分な TMA ガスを脱離させるための脱離機構をなす。

【0015】

エッチング装置 1 は制御部 1 0 を備えており、この制御部 1 0 は、プログラムを備えている。当該プログラムには、後述するウエハ W の処理が行われるように命令 (各ステップ) が組み込まれている。このプログラムは、コンピュータ記憶媒体、例えばコンパクトディスク、ハードディスク、光磁気ディスク、DVD 等に格納され、制御部 1 0 にインストールされる。制御部 1 0 は当該プログラムによりエッチング装置 1 の各部に制御信号を出力し、各部の動作を制御する。具体的には、ステージ 1 2 のヒーターによるウエハ W の温度、ガス供給機器 2 2 A、2 2 B、2 6 A、2 6 B によるシャワーヘッド 1 3 への各ガスの給断、排気機構 1 4 による処理容器 1 1 内の圧力などが制御される。

【0016】

図 2 は、上記のエッチング装置 1 で処理されるウエハ W の表面の一例を示しており、後述の第 1 ~ 第 3 のエッチング方法は、このウエハ W に対して処理を行う場合を例に挙げて説明する。当該ウエハ W の表面には SiN (窒化シリコン) 膜 3 1 が形成されている。そして、SiN 膜 3 1 には互いに幅が異なるパターンとして、凹部 3 2、3 3 が形成されている。図 2 では溝である凹部 3 2、3 3 について、その伸長方向と直交する縦断面を示している。つまり凹部 3 2、3 3 は、各々紙面の表裏方向に伸びている。

【0017】

凹部 3 2 の幅の方が、凹部 3 3 の幅よりも大きい。従って、凹部 3 2 の開口部の大きさ (= 幅 L 1) の方が、凹部 3 3 の開口部の大きさ (= 幅 L 2) よりも大きい。幅 L 1 は例えば 100 nm 以上、幅 L 2 は例えば 100 nm 以下である。幅 L 2 がこのような比較的小さい範囲内の大きさとすると、後述の TMA による閉塞が発生しやすくなると考えられる。凹部 3 2、3 3 には SiO_x 膜 3 4 が埋め込まれており、ウエハ W の表面には当該 SiO_x 膜 3 4 及び SiN 膜 3 1 が露出した状態となっている。

【0018】

(第 1 のエッチング方法)

続いて本開示のエッチング方法の一実施形態に係る第 1 のエッチング方法について、処理手順を示すフローチャートである図 3、処理容器 1 1 内への HF ガス及び TMA ガスの給断を示すタイミングチャートである図 4 を参照しながら説明する。また、図 5 ~ 図 1 0 におけるウエハ W の表面状態を表す模式図も適宜参照する。これらの模式図においては、TMA ガスを 4 1、HF ガスを 4 2 として夫々示している。

【0019】

まず、図 2 で説明したウエハ W がステージ 2 1 に載置されて予め設定した温度に加熱されると共に、処理容器 1 1 内が予め設定した圧力になるように排気が行われる。そのようにウエハ W の温度及び処理容器 1 1 内の圧力が制御された状態で、処理容器 1 1 内に TMA ガス 4 1 が供給される (時刻 t_1 、ステップ S 1)。TMA ガス 4 1 は、 SiO_x 膜 3 4 への吸着性が高く、SiN 膜 3 1 への吸着性が低いため、凹部 3 2、3 3 に各々埋め込まれた SiO_x 膜 3 4 の表面に選択的に吸着される (図 5 A、図 5 B)。然る後、処理容器 1 1 内への TMA ガス 4 1 の供給が停止し (時刻 t_2 、ステップ S 2)、処理容器 1 1 内がパージガスによってパージされる。

【0020】

加熱されたウエハ W からの熱エネルギーの供給、処理容器 1 1 内の排気及びパージガスの

10

20

30

40

50

作用により、ウエハWに吸着したTMAガス41の一部はウエハWから脱離し、各凹部32、33におけるSiO_x膜34の表面には、TMAの薄層43が形成された状態となる(図6A)。この薄層43は、例えば1層程度のTMAの分子層である。つまり、単分子層あるいは数個の分子が重なった層である。

【0021】

時刻t2から予め設定された時間が経過すると、処理容器11内にHFガス42が供給される(時刻t3、ステップS3)。当該HFガス42は、SiO_x膜上で薄層43をなすTMAガス41と反応して活性化され、そのように活性化されたHFガス42はSiO_x膜34と反応し、生じた反応生成物が昇華する。つまりSiO_x膜34がエッチングされる(図6B、図7A)。既述した薄層43の厚さは極めて小さいため、上記の反応による各SiO_x膜34のエッチング量(エッチングされる膜厚)は僅かである。つまり、凹部32に埋め込まれたSiO_x膜34、凹部33に埋め込まれたSiO_x膜34は共に少量ずつエッチングされ、そのエッチング量は揃う。そして、後述の評価試験で示すようにHFガス42によるSiN膜31に対するエッチング性は低い。従って、SiN膜31及びSiO_x膜34のうち、SiO_x膜34が選択的にエッチングされる。

10

【0022】

時刻t3から予め設定された時間が経過すると、処理容器11内へのHFガス42の供給が停止し(時刻t4、ステップS4)、処理容器11内に供給されるパージガスにより、当該処理容器11内に残留するHFガス42がパージされる。そして、時刻t4から予め設定された時間の経過後、処理容器11内にTMAガス41が供給され(時刻t5)、既述の時刻t3~t4にてエッチングが行われたSiO_x膜34の表面に選択的に吸着され(図7B、図8A)、その後、処理容器11内へのTMAガス41の供給が停止する(時刻t6)。つまり、上記したステップS1、S2が再度実行される。

20

【0023】

時刻t6のTMAガス41の供給停止後は、処理容器11内がパージガスによってパージされ、時刻t2~t3と同様に当該パージガス、排気及びウエハWからの熱の供給により、SiO_x膜34に吸着したTMAガス41の一部が脱離する。そして、TMAの薄層43が、各SiO_x膜34の表面に再度形成され(図8B)、然る後、処理容器11内にHFガス42が供給される(時刻t7)。即ち、ステップS3が再度実行されて、各SiO_x膜34がエッチングされる(図9A、図9B)。この再度のエッチング時においても、各SiO_x膜34の表面にはTMAガス41が吸着して薄層43が形成されていることで、凹部32、33内の各SiO_x膜34は均一性高く、僅かに膜厚が減少するように選択的にエッチングされる。その後、処理容器11内へのHFガス42の供給が停止する(時刻t8)。即ち、ステップS4が再度実行される。

30

【0024】

例えば、その後もステップS1~S4からなるサイクルが繰り返し行われ、TMAガス41のSiO_x膜34への選択的吸着工程、SiO_x膜34からの余分なTMAガス41の脱離工程、HFガス42によるSiO_x膜34のエッチング工程が順に繰り返される。それにより、ウエハWの面内各部において、均一性高く且つ微量ずつSiO_x膜34の選択的なエッチングが進行する。そして、上記のサイクルが予め設定された回数繰り返されるとウエハWへの処理は終了し、当該ウエハWは処理容器11から搬出される。この処理終了したウエハWについては、上記のようにエッチングが進行したことにより、凹部32、33におけるSiO_x膜34のエッチング量の均一性は高く、当該凹部32、33内には、所望の厚さのSiO_x膜34が各々残留した状態となっている(図10)。

40

【0025】

なお、TMAガス及びHFガスの供給を停止している間においてTMAガスのウエハWからの脱離が起きるものとして説明したが、既述のようにウエハWからの熱供給、処理容器11内の排気が脱離に寄与するため、例えばウエハWへのTMAガスの供給時にもこのような脱離が起きる。つまり、TMAガスのウエハWからの脱離工程としては、TMAガスの吸着工程と異なるタイミングで行われることに限られず、当該吸着工程と並行して行わ

50

れるものであってもよい。

【0026】

また、HFガスの供給時における薄層43としては、上記したような単分子層あるいは数個の分子が積層された構成とすることには限られず、より厚い層としてもよく、その厚さは任意である。TMAガスの吸着量としては、ウエハWへのTMAガスの供給量やウエハWの温度などの処理条件を制御することで変更することができるので、当該処理条件の変更により、薄層43の厚さを調整することができる。

【0027】

ところで、上記の処理例ではステップS1～S4からなるサイクルは2回以上繰り返されるものとして述べたが、このサイクルの繰り返し回数としては2回でもよい。またサイクル数は1回、即ち当該ステップS1～S4について、繰り返さずに1回のみ行うようにしてもよい。

【0028】

(第2のエッチング方法)

第2のエッチング方法について、処理容器11内へのTMAガス41及びHFガス42の給断を示すタイミングチャートである図11、及びウエハWの表面状態を示す図12～図13を参照して、第1のエッチング方法との差異点を中心に説明する。図2で説明したウエハWがステージ21に載置されて予め設定した温度に加熱されると共に、処理容器11内が予め設定した圧力になるように排気が行われる。その状態で、処理容器11内にTMAガス41及びHFガス42が供給される(図12A、時刻t11)

【0029】

凹部32、33における各SiO_x膜34の表面へTMAガス41が吸着する。TMAガス41とHFガス42とが共に供給されていることで、そのように吸着したTMAガス41にHFガス42が速やかに反応し、SiO_x膜34の表面がエッチングされる。そして、そのエッチングされたSiO_x膜34の表面に新たにTMAガス41が吸着し、HFガス42と反応することで、SiO_x膜34の表面がさらにエッチングされる(図12B)。そして、TMAガス41及びHFガス42の供給を開始してから予め設定された時間が経過すると、TMAガス41の供給を停止する一方で、処理容器11内へのHFガス42の供給は継続する(図13A、時刻t12)。

【0030】

そのようにTMAガス41及びHFガス42のうち、HFガス42を単独で供給するように変更する理由について説明する。説明にあたり、SiN膜31の凹部33で発生していると考えられる状態を示す模式図である図14A、14Bも参照する。図14Aは、TMAガス41の供給を停止する直前の状態、図14BはTMAガス41の供給を停止した後の状態を夫々示している。

【0031】

TMAガス41の供給を停止するまで、SiN膜31の凹部32、33においては既述したようにSiO_x膜34のエッチングが進行し、SiO_x膜34の表面の高さが低下し、当該SiO_x膜34の表面を底面とする溝の深さが大きくなる。そのように底面がSiO_x膜34である溝について、凹部32に形成される溝を32A、凹部33に形成される溝を33Aとする。

【0032】

そのように溝32A、33Aの深さが増大したときに、溝32Aについてはその開口幅が広いことで、TMAガス41及びHFガス42が流入しやすい。そのためにSiO_x膜34のエッチングが引き続き進行する。その一方で溝33Aについてはその開口幅が狭いことにより、TMAガス41及びHFガス42が流入し難い。しかし、上記のようにTMAガス41のSiO_x膜34に対する吸着性が高いため、一旦、溝33Aに進入したTMAガス41については図14Aで示すようにSiO_x膜34の表面に吸着して留まりやすく、その吸着したTMAガス41の分子にさらにTMAガス41の分子が吸着して堆積する。

【0033】

10

20

30

40

50

そうして溝33AのSiO_x膜34上ではTMAの分子の堆積量が多くなり、当該溝33Aが閉塞される。その結果として、HFガス42のSiO_x膜34の表面への供給が阻害されてしまう。つまり、HFガス42はSiO_x膜34の表面に吸着しているTMAガス41と反応して当該SiO_x膜34をエッチングすることができなくなる。従って、凹部33においては、当該SiO_x膜34のエッチングの停止ないしはエッチング速度の低下が起きる。

【0034】

そこで上記したように時刻t12において、TMAガス41及びHFガス42のうち、TMAガス41についてのみ供給を停止する。このTMAガス41の供給停止後は、処理容器11内の排気、ウエハWからの熱エネルギーの付与、HFガス42のパーズ作用により、TMAガス41は次第に溝33AにおけるSiO_x膜34の表面から脱離する。その一方、供給が続けられているHFガス42については溝33A内に進入して、上記の脱離が起きたことでSiO_x膜34の表面に直接吸着するTMAガス41と反応することができる。即ち、凹部33において当該SiO_x膜34のエッチングが再開される。このように、TMAガス41の供給を停止した後は、凹部33内では残留するTMAガス41と新たに供給されるHFガス42とにより、SiO_x膜34のエッチングが進行する。

10

【0035】

なお、時刻t12においてTMAガス41の供給を停止したときに、溝32AにおいてもSiO_x膜34表面にTMAガス41が吸着して残留している場合は、時刻t12以降に供給されるHFガス及び当該TMAガス41により、溝32AのSiO_x膜34がエッチングされる。当該時刻t12から予め設定した時間が経過すると、処理容器11内へのHFガス42の供給が停止し(時刻t13)、エッチング処理が終了する(図13B)。

20

【0036】

上記したように第2のエッチング方法によれば、まず、TMAガス41の吸着工程とエッチング工程とが並行して行われ、TMAガスの供給を停止する時刻t12以降は、余分なTMAガス41の脱離工程とエッチング工程とが並行して行われる。それにより、開口幅が比較的狭い凹部33においてTMAガス41の過剰な滞留によるSiO_x膜34のエッチングの停止を防ぐことができる。従って、凹部33内のSiO_x膜34をより深くエッチングすることができるため、当該SiO_xの膜厚を所望の膜厚とすることができる。

【0037】

(第3のエッチング方法)

上記の第2のエッチング方法ではエッチング終了時の図13Bにおいて、凹部32と凹部33との間でSiO_x膜34のエッチング量が異なっているように示したが、このエッチング量を互いに揃えることもできる。この第3のエッチング方法においては、例えば第2のエッチング方法と同様に、図11で説明したタイミングチャートに沿ってTMAガス41及びHFガス42を各々処理容器11内に供給して、図2で説明したウエハWに対して処理を行う。

30

【0038】

従って、この第3のエッチング方法においては、時刻t11においてTMAガス41及びHFガス42をウエハWに供給開始する(図12A)。そして、これらTMAガス41及びHFガス42により、既述したように凹部32、33のSiO_x膜34の各々でエッチングが進行した後、開口幅が狭い凹部33においてはSiO_x膜34上にTMAガス41が溜まり、TMAの分子が堆積して、エッチングが停止する。一方、凹部32については開口幅が広いことにより、TMAガス41及びHFガス42が共に進入しやすいためにSiO_x膜34のエッチングが進行する。それにより、図12Bで示すように、凹部32内のエッチング量の方が凹部33内のエッチング量よりも大きい状態となる。

40

【0039】

然る後、時刻t12においてTMAガス41の供給を停止する。このTMAガス41の供給停止時に、凹部32ではそれまでにエッチングが継続して行われてきたことによってTMAガス41が消費されているため、SiO_x膜34上に吸着しているTMAガス41の

50

量が比較的少ない。従って、TMAガス41の供給停止後、凹部32のSiO_x膜34のエッチング量についてはゼロないし微量である。

【0040】

一方、第2のエッチング方法の説明で述べたように、上記時刻t12において凹部33ではSiO_x膜34上に多くの量のTMAガス41が吸着している。そして、当該時刻t12以後は、TMAガス41の脱離が進行することで当該SiO_x膜34のエッチングが再開されるが、そのように脱離がある程度進行してもSiO_x膜34上には元々多くのTMAガス41が吸着していたことで、時刻t12以降のエッチング量は比較的大きくなる。その結果、時刻t13でHFガス42の供給を停止するときには、図15に示すように凹部32と凹部33とで、SiO_x膜34のエッチング量が揃う。

10

【0041】

このように第3のエッチング方法によれば、TMAガスの供給停止時における凹部32、33におけるTMAガス41の吸着量の差を利用し、開口幅が異なるこれらの凹部32、33間でSiO_x膜34のエッチング量を揃えている。なお、上記のTMAガス41の供給停止時における凹部32、33のSiO_x膜34へのTMAガス41の吸着量については、TMAガス41の流量やウエハWの温度などの各種の処理条件を適切に設定することで制御すればよい。ただし、この第3のエッチング方法について凹部32、33間でSiO_x膜34のエッチング量を揃えるものとして説明してきたが、エッチング量に所望の差が生じるように、各種の処理条件を設定してもよい。

【0042】

ところで、第2及び第3のエッチング方法において、HFガスの単独供給を開始する時刻t12の前はTMAガス41及びHFガス42について同時に供給することによって、TMAガス41の吸着量について凹部32と凹部33との間で差が生じるように述べた。ただし、第1のエッチング方法のようにTMAガス41とHFガス42とを順番に供給するとしても、TMAガス41の流量などの処理条件次第で凹部33に比較的多くのTMAガス41が吸着され、凹部32、33間で差が生じる。つまり、既述した第2のエッチング方法及び第2のエッチング方法について、時刻t12以前においてTMAガス41とHFガス42とを順番に供給してもよく、従ってこれらのガスを同時に供給することには限られない。ただし、これらのガスを同時に供給することでエッチング時間の短縮化を図ることができるため好ましい。

20

【0043】

既述した第1～第3のエッチング方法を行うにあたっての処理条件の一例を示しておくとして、処理容器11内の圧力は0.13332Pa～13332Paである。また、処理容器11内へ供給するHFガスの流量は0.1sccm～2000sccm、処理容器11内へ供給するTMAガスの流量は0.1sccm～1000sccm、処理容器11内に供給するN₂ガスの流量は0.1sccm～2000sccmである。そして、ウエハWの温度は-50～200である。ウエハWをこのような温度として処理を行うことで、TMAなどの有機アミン化合物のガスを吸着及びSiO_xのエッチング(即ち、反応生成物を昇華)を行うことができる。つまり、上記した第1～第3のエッチング方法で説明した処理中に、ウエハWの温度変更をする必要が無いので好ましい。

30

【0044】

ところでSiO_x膜34が埋め込まれる凹部32、33を形成する膜としてはSiNにより構成されるとして説明したが、当該SiNにより構成されることに限られず、他のシリコンを含む材料により構成されていてもよい。例えばSi、SiC(炭化シリコン)、SiOC、SiCN、SiOCNによって構成されていてもよい。その場合であっても、TMAガスが選択的にSiO_x膜34に吸着することで、当該SiO_x膜34を選択的にエッチングすることができる。また、凹部32、33に対して選択的にエッチングされる酸素を含有するシリコン膜としては、SiO_x膜の他、後述のSiOCN膜や、後述の評価試験で示すオルトケイ酸テトラエチル(Tetraethyl ortho silicate :TEOS)などであってもよい。従って、当該酸素を含有するシリコン膜は、SiO_x膜に限られるものではな

40

50

い。なお、酸素を含有するとは不純物として含有する意味では無く、膜を構成する主成分として含む意味である。

【0045】

ところで有機アミン化合物ガスとしてトリメチルアミン(TMA)ガスを使用する例を示したが、TMAガスに限られず、公知の有機アミン化合物のガスを使用することができる。具体的には、例えばモノメチルアミン、ジメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノノルマルプロピルアミン、ジノルマルプロピルアミン、モノプロピルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、モノターシャリーブチルアミン、ジターシャリーブチルアミン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、ピリジン、ピラジンなどの有機アミン化合物のガスを用いることができる。

10

【0046】

また、有機アミン化合物の他の具体例として、上記化合物のC-H結合の一部、もしくは全部をC-F結合とした化合物(トリフルオロメチルアミン、1,1,1-トリフルオロジメチルアミン、パーフルオロジメチルアミン、2,2,2-トリフルオロエチルアミン、パーフルオロエチルアミン、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)アミン、パーフルオロジエチルアミン、3-フルオロピリジンなどを用いることができる。これらの有機アミン化合物は、共役酸のpKaがHFの3.2以上であり、HFと塩を形成することが可能である上に、20~100の温度範囲で一定の蒸気圧を有し、更にはこの温度範囲で分解せず、ガスとして供給することが可能である点で好ましい。

20

【0047】

また、エッチングガスとしてはハロゲンを含むものが使用可能であり、ハロゲンとしてフッ素を含有するHF以外にはHCl、HBr、HI、SF₄などの化合物のガスを用いることができる。なお、図2においてSiO_xが埋め込まれるSiN膜の凹部は溝であると説明したが、孔であってもよい。即ち、開口径(=開口部の大きさ)が互いに異なる複数の孔がSiN膜に設けられ、各孔内に埋め込まれたSiO_x膜を選択的にエッチングする場合にも本技術を適用することができる。

【0048】

なお、今回開示された実施形態は、全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。上記の実施形態は、添付の特許請求の範囲及びその趣旨を逸脱することなく、様々な形態で省略、置換、変更及び/または組み合わせが行われてもよい。

30

【0049】

続いて本技術に関連して行われた評価試験について説明する。

・評価試験1

評価試験1として、シミュレーションにより-50~200の範囲内におけるTMAについてのSiN膜及びSiO_x膜の各々に対する吸着エネルギーを測定した。なお、吸着エネルギーについては低い方がTMAの分子として安定な状態である、即ち吸着されやすいことを示す。

【0050】

図16はこの評価試験1の結果を示すグラフである。当該グラフについて、横軸は温度(単位:)、縦軸は吸着エネルギー(単位: eV)を夫々示している。このグラフに表されるように、同じ温度におけるSiO_x膜に対する吸着エネルギーと、SiN膜に対する吸着エネルギーとを比較すると、SiO_x膜に対する吸着エネルギーの方が低い。

40

【0051】

また、グラフに示されるように、SiN膜及びSiO_x膜の各々について、温度が高くなるにつれて吸着エネルギーの値は上昇するが、SiO_x膜については200であっても吸着エネルギーは0eVよりも若干高い程度の値であった。つまりこの評価試験1における温度範囲(-50~200)において、TMAはSiO_xに対して高い吸着性を有することが分かる。従ってこの評価試験1の結果から、TMAについては-50~200の範囲において、SiN膜及びSiO_x膜のうち、SiO_x膜に選択的に吸着するこ

50

とが確認された。このような結果となったのは、TMAが有する窒素原子とSiO_x膜中の水素原子（酸素原子に結合して存在）との間に水素結合が形成されること、及び分極したTMAと分極したSiO_xとの間に双極子相互作用が働くことによるものと考えられる。なお、TMA以外の有機アミンについても同様の理由でSiO_x膜に選択的に吸着すると考えられる。

【0052】

・評価試験2

評価試験2として、基板に形成されたSiO_x膜、SiN膜の各々に対してTMAガス及びHFガスを供給することでエッチング処理を行った。このエッチング処理は複数の基板に対して行い、処理毎に処理容器11内の圧力と、各ガスの供給時間との組み合わせを変更した。そして処理済みの基板について各膜のエッチング量を測定し、エッチング選択比として、SiO_x膜のエッチング量/SiN膜のエッチング量を算出した。

10

【0053】

なお、SiO_x膜は酸素を含む雰囲気でのSiの加熱処理により形成したものであり、SiN膜はALDにより成膜したものである。処理容器11内の圧力は2.1 Torr (280 Pa)、3 Torr (400 Pa)または4 Torr (533.2 Pa)とし、各ガスの供給時間は5秒、10秒または30秒とした。そして各エッチング処理は、ウエハWの温度を140℃に設定して行った。

【0054】

評価試験2の結果を図17に示している。この図17において、棒グラフはSiO_x膜のエッチング量を表し、折れ線グラフはエッチング選択比を表している。なお、各エッチング処理において、SiN膜のエッチング量は極めて微量(1nm未満)であったためにグラフに表示していない。グラフから明らかなように、各ガスの供給時間及び処理容器11内の圧力についていずれの組み合わせであっても、SiO_x膜のエッチング量及びエッチング選択比について比較的大きい値となっていた。またグラフから、処理容器11内の圧力が高いほど、SiO_x膜のエッチング量がより大きくなる傾向が有り、従ってエッチング選択比についてもより大きくなることが分かる。具体的には処理容器11内の圧力が4 Torr且つ当該ガスの供給時間が30秒であるときに、SiO_xのエッチング量が205 nm、エッチング選択比が3.16であり、エッチング量及びエッチング選択比の各々について最も大きい値となった。

20

30

【0055】

この評価試験2の結果から、HFガスによりSiO_x膜をエッチングするにあたり、TMAガスを供給することによって、SiN膜に対してSiO_x膜を選択的にエッチングすることができることが分かる。さらにこの評価試験2の結果から、TMAガスを吸着させる温度でSiO_xのエッチングを行うことができることが確認された。つまりTMAを吸着させるときと、TMAとHFガスとSiO_xとが反応して生成した反応生成物を昇華させるときとで、ウエハWの温度を切り替える必要が無いことが確認された。

【0056】

・評価試験3

評価試験3として、既述した第1のエッチング方法で説明した図3のサイクルに従ってTMAガス及びHFガスの供給を行うことで、基板に形成されたSiO_x膜及びTEOS膜の各々をエッチングした。サイクル数についてはエッチング処理毎に変更した。なお、SiO_x膜は、評価試験2のSiO_x膜と同様、酸素雰囲気でのSiの加熱処理により形成したものである。

40

【0057】

図18のグラフは評価試験3の結果を示しており、グラフの横軸、縦軸はサイクル数、エッチング量(単位: nm)を夫々示している。グラフに示すようにSiO_x膜、TEOS膜の各々について、サイクル数とエッチング量とが概ね比例関係にあり、1回のサイクルにおけるエッチング量は、SiO_x膜については5 nm程度、TEOS膜については6 nm程度である。このようにSiO_x膜、TEOS膜の各々について、1回のサイクルにお

50

けるエッチング量は原子層レベルであった。

【 0 0 5 8 】

このように評価試験 3 の結果からは、第 1 のエッチング方法で説明したサイクルを行うことで、酸素を含有するシリコン膜について原子層レベルのエッチングが可能であり、当該サイクルを繰り返し行うことで、所望のエッチング量となるように制御できることが確認された。従って第 1 のエッチング方法として述べたように、ウエハ W の面内各部における酸素を含有するシリコン膜のエッチング量について、所望の値とすると共にウエハ W の面内で均一性高くすることができると考えられる。

【 0 0 5 9 】

・評価試験 4

溝である凹部が形成されると共に当該凹部に SiO_x 膜が埋め込まれた SiN 膜を備える基板について、当該 SiO_x 膜のエッチング処理を行った。そして、エッチング処理後の基板について縦断側面を撮像し、当該エッチングによって形成された溝の深さ (= SiO_x 膜のエッチング量) を測定した。なお、凹部の開口部における幅は 1 nm である。

【 0 0 6 0 】

この評価試験 4 では、基板毎にガスの供給手法を変更して上記のエッチングを行っている。一の基板については、図 1 1 のタイミングチャートにおける時刻 t_{11} ~ t_{12} のように、HF ガス及び TMA ガスを同時にウエハ W に供給した。ただし、このタイミングチャートにおける時刻 t_{12} より後の HF ガス単独の供給は行わなかった。そのように各ガスを供給して行った試験を評価試験 4 - 1 とする。

【 0 0 6 1 】

また他の基板については、図 1 1 のタイミングチャートに示すようにガスを供給した。つまり、HF ガス及び TMA ガスを同時に供給した後に、HF ガスの単独供給を行った。この HF ガスの単独供給を行ったことを除いては、評価試験 4 - 1 と同様の処理条件でエッチングを行った。そのように各ガスを供給して行った試験を評価試験 4 - 2 とする。

【 0 0 6 2 】

図 1 9 は評価試験 4 - 1、4 - 2 における基板から取得された画像の模式図である。形成された溝の深さについて、評価試験 4 - 1、評価試験 4 - 2 で夫々 21 nm、36 nm であり、評価試験 4 - 2 の方が大きかった。評価試験 4 - 1 では TMA ガスの吸着が進行して TMA 分子の堆積が過剰になった後は、HF ガスが SiO_x 膜に供給されなくなったことで、エッチングが停止したと考えられる。その一方、評価試験 4 - 2 では TMA ガスの供給停止後は、第 2 のエッチング方法で説明したように、ウエハ W からの TMA ガスの脱離が進行したことで HF ガスが SiO_x 膜に供給されて、評価試験 4 - 1 よりもエッチングが進行したと考えられる。従って、この評価試験 4 によれば、TMA ガス及び HF ガスを供給した後、HF ガスを単独で供給することで、エッチング量を大きくすることが可能であることが確認された。

【 0 0 6 3 】

・評価試験 5

評価試験 5 - 1 として、 SiO_x 膜が表面に形成された基板に対して、図 3、図 4 で説明したステップ S 1 ~ S 4 からなるサイクルを 5 回行った。従って、1 つのサイクルにおいては TMA ガスの供給後に HF ガスの供給を行い、サイクルを繰り返すにあたり、TMA ガスの供給と HF ガスの供給とを行う間においては、基板を格納する処理容器内へのパージガスの供給及び処理容器の排気を行った。1 サイクルの時間は 30 秒であり、処理中の基板の温度は 40 °C とした。そのようにエッチングを行った後、処理済みの基板の表面に水を供給して基板に含まれる成分を水に溶出させた。そして、その水に対してイオンクロマトグラフ法により、フッ素の含有量を測定した。

【 0 0 6 4 】

また評価試験 5 - 2 として、評価試験 5 - 1 と同じく SiO_x 膜が表面に形成された基板に対して TMA ガス及び HF ガスによる処理を行い、処理済みの基板の表面に供給された水に対してイオンクロマトグラフ法を用いてフッ素の含有量を測定した。この評価試験 5

10

20

30

40

50

- 2については、基板に対してTMAガス及びHFガスを同時に4秒供給したことが、評価試験5-1との差異点として挙げられる。なお、評価試験5-1、5-2共に基板の温度は、既述した範囲内の温度としてエッチング処理を行った。

【0065】

評価試験5-1ではフッ素の含有量は 3.0×10^{14} atom/cm²であり、評価試験5-2ではフッ素の含有量は 5.8×10^{14} atom/cm²であった。このように評価試験5-1の方がフッ素の含有量について小さい値となった。従って、この評価試験5からは有機アミン化合物ガスに次いでハロゲンを含むエッチングガスを供給して、酸素を含有するシリコン膜をエッチングすることで、エッチング後の基板に残留するハロゲンの量を低く抑えることができることが分かる。上記のような試験結果となったのは、有機アミン化合物

10

【0066】

評価試験5では有機アミン化合物ガスとしてTMAガス、即ち分岐を有するアルキル基にアミノ基が結合した有機アミン化合物ガスを用いたが、分岐が無い直鎖状のアルキル基にアミノ基が結合した有機アミン化合物のガスを用いることが、より好ましい。その理由を説明すると、酸素含有シリコン膜に対する有機アミン化合物の吸着は、有機アミン化合物中のアミノ基が当該酸素含有シリコン膜に吸着することによってなされると考えられている。有機アミン化合物が分岐を有するアルキル基により構成されたとした場合、当該アルキル基の側鎖が膜に干渉することによって、当該アルキル基と同じ分子内のアミノ基につ

20

【0067】

しかし直鎖状のアルキル基を有する有機アミン化合物を用いた場合は、アルキル基の側鎖が無いことで、上記の側鎖による膜へのアミノ基の吸着阻害及び分子間の側鎖同士の干渉が発生しない。従って、酸素含有シリコン膜に対する有機アミン化合物の分子の吸着が、

30

【0068】

ところで上記のようにアミノ基が膜に対して吸着することで、当該アミノ基から見て直鎖状のアルキル基としては膜の反対側に向けて伸びる。従って、この直鎖状のアルキル基としては炭素の数が多きほど長くなり、上記の保護膜として見た場合には厚く、当該保護膜としての機能が高くなるためより好ましい。以上のことから、有機アミン化合物ガスとしては、 C_nH_{2n+1} として表される直鎖状のアルキル基を備えると共に、炭素数を示す C_nH_{2n+1} 中の n が4以上の整数である有機アミン化合物を用いることが好ましい。具体的には例えば、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミンなどを用い

40

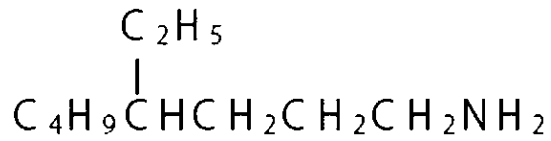
【0069】

なおアルキル基が分岐する構造であっても、上記の n (=炭素数)が比較的大きければ、十分にハロゲンの浸透を防止することができると考えられる。具体例として挙げた直鎖状のアルキル基を有するオクチルアミン、デシルアミンの他に、例えば下記の分子式1で示される分岐したアルキル基を有するデシルアミンについては、金属表面に対して比較的高い防食性を備える、つまり高い保護性能を有することが知られている。従って上記の酸素含有シリコン膜に対する保護膜として用いた場合においても、上記の浸透を十分に防止することができると考えられる。そのため、例えば n は10以上であればより好ましい。なお、以上に述べた各アミンについては、実施形態で述べた各エッチング方法に用いること

50

ができる。従って、各実施形態で述べた効果を得つつ、処理後のウエハWについてフッ素などのハロゲンが残留することを抑制して、当該ハロゲンがウエハWのエッチング後の処理に与える影響を抑えることができる。

〔分子式 1〕



10

【0070】

W ウエハ
32、33 凹部
34 SiO_x膜
41 TMAガス
42 HFガス

20

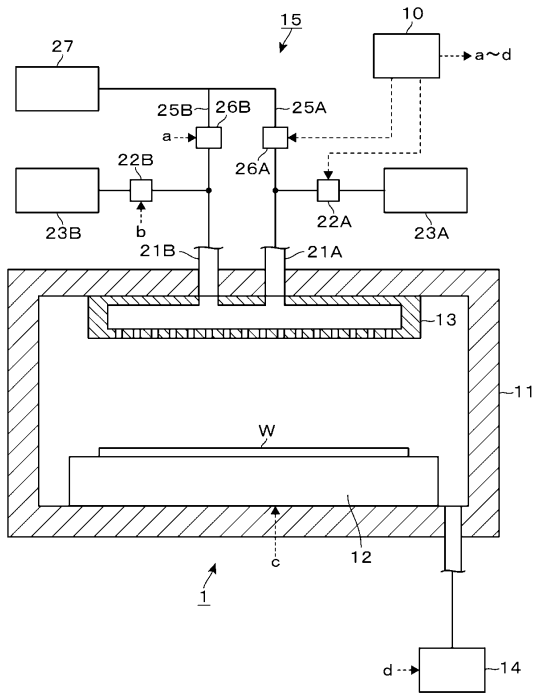
30

40

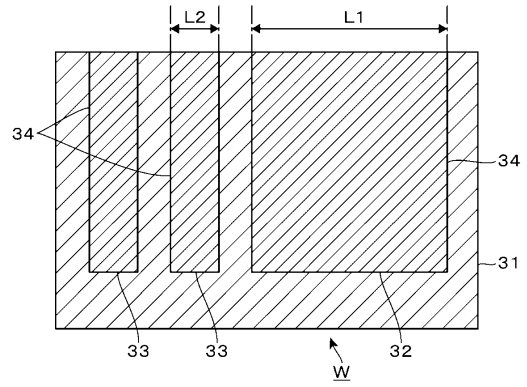
50

【図面】

【図 1】



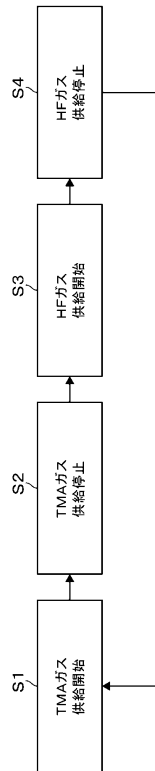
【図 2】



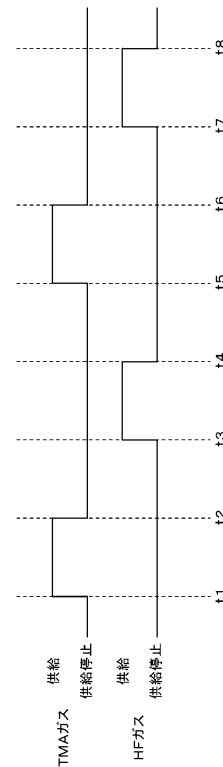
10

20

【図 3】



【図 4】

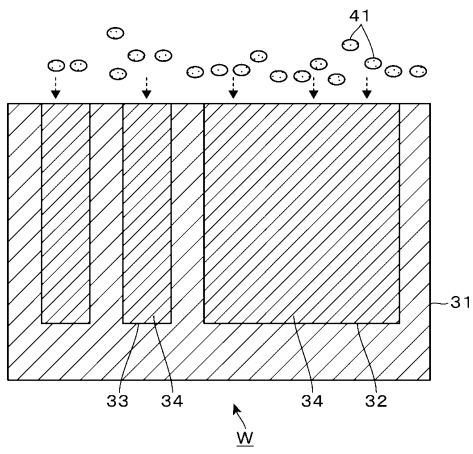


30

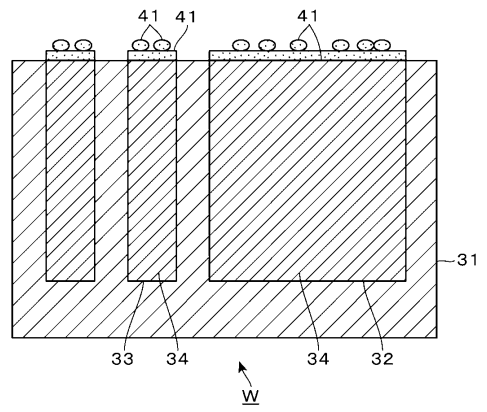
40

50

【図 5 A】

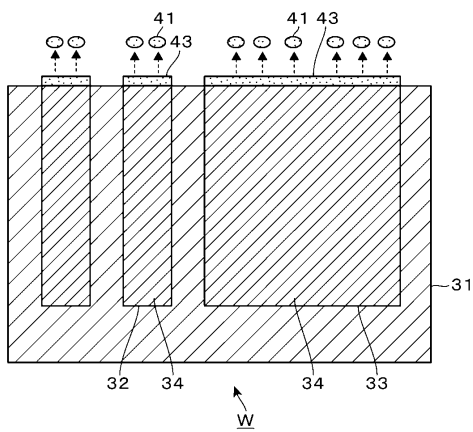


【図 5 B】

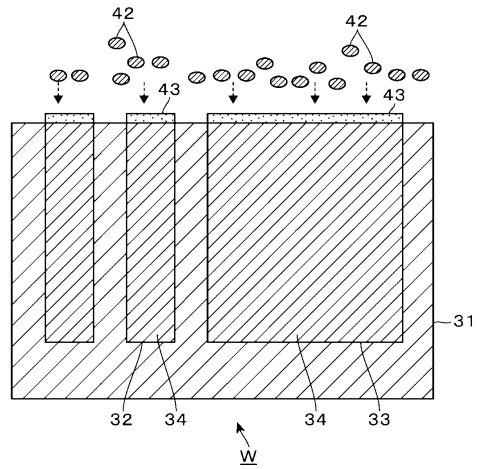


10

【図 6 A】



【図 6 B】



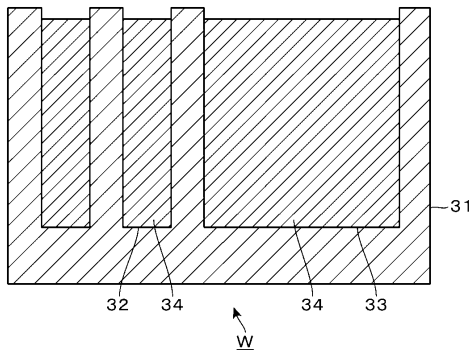
20

30

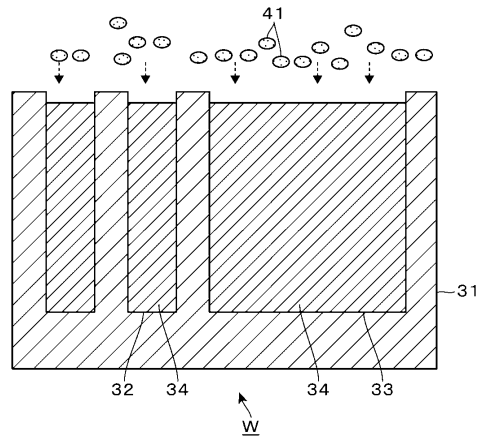
40

50

【図 7 A】

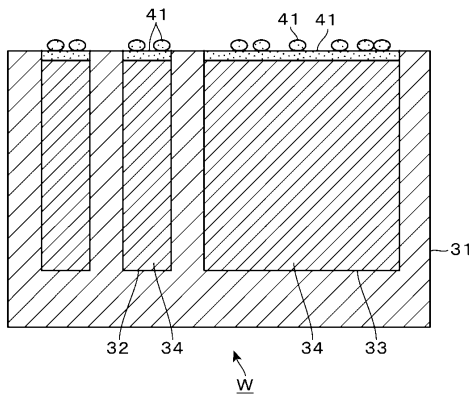


【図 7 B】

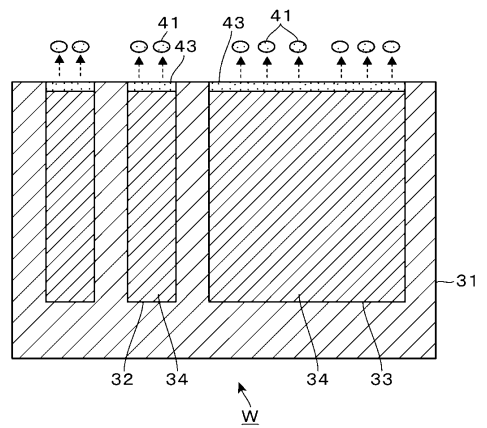


10

【図 8 A】



【図 8 B】



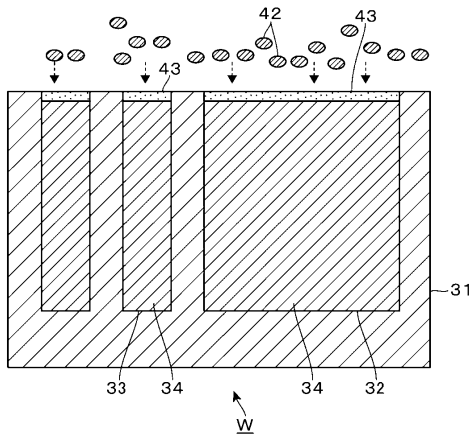
20

30

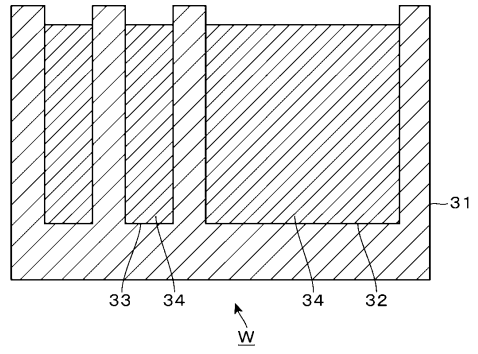
40

50

【図 9 A】

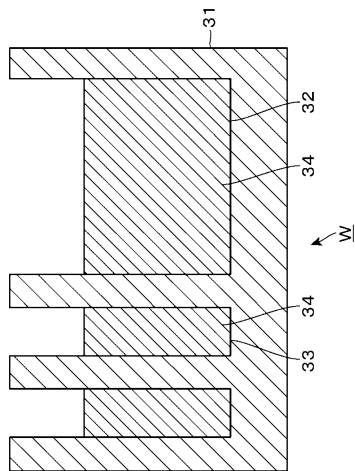


【図 9 B】

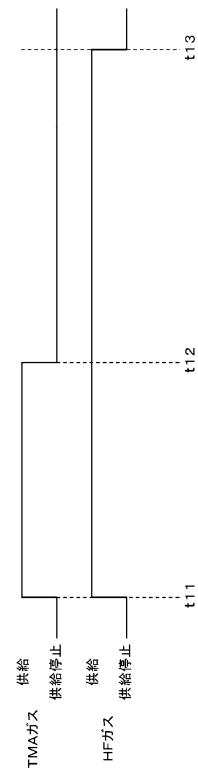


10

【図 1 0】



【図 1 1】




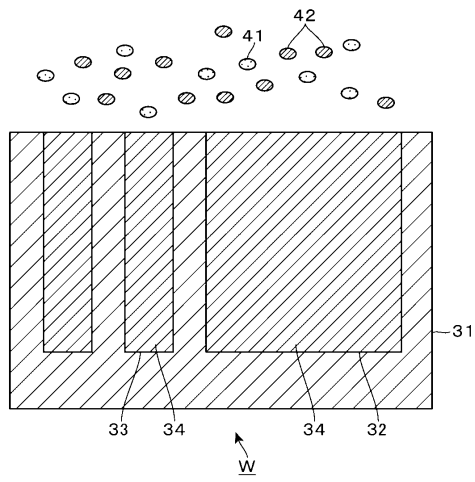
20


30

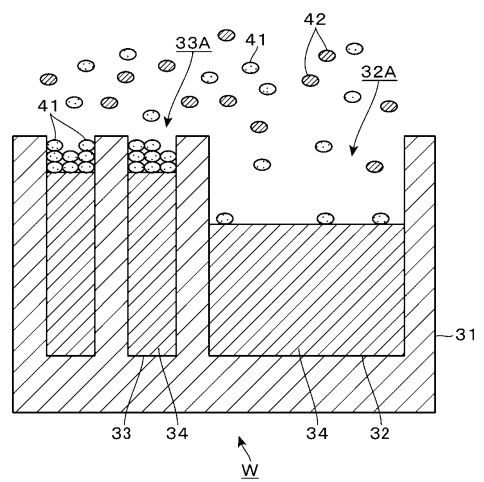
40

50


【 1 2 A】

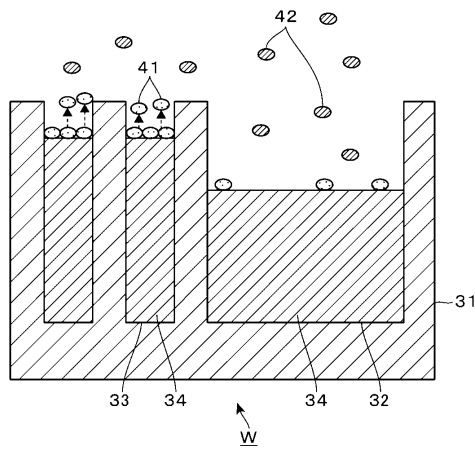



【 1 2 B】

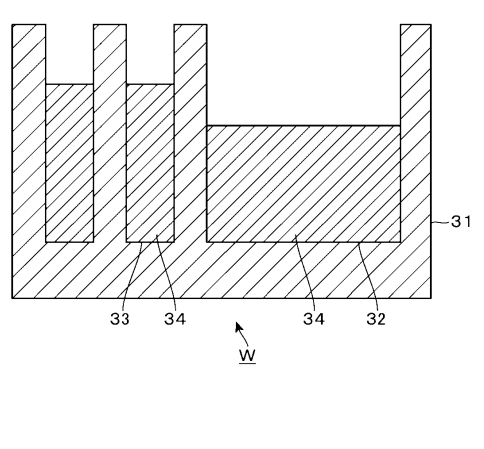


10

【 1 3 A】



【 1 3 B】



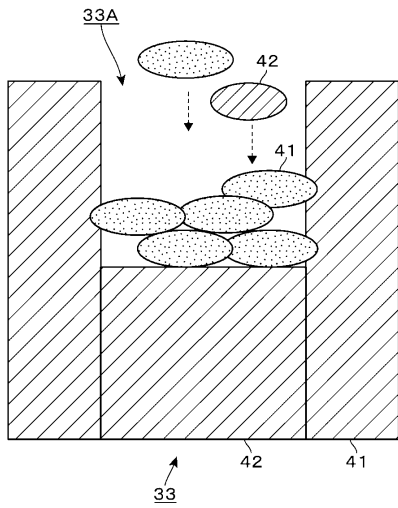
20

30

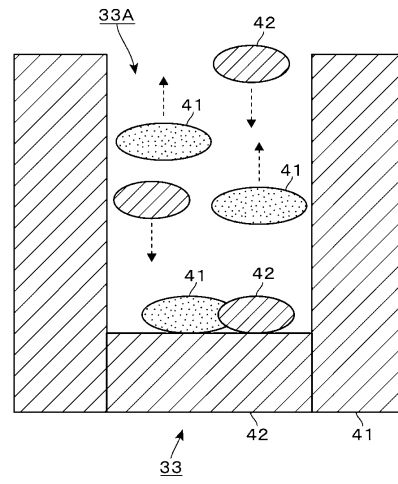
40

50

【図 14 A】

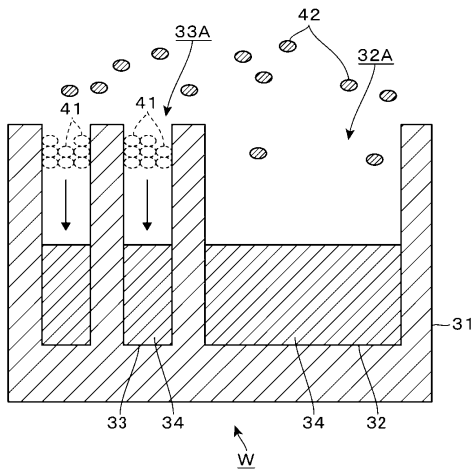


【図 14 B】

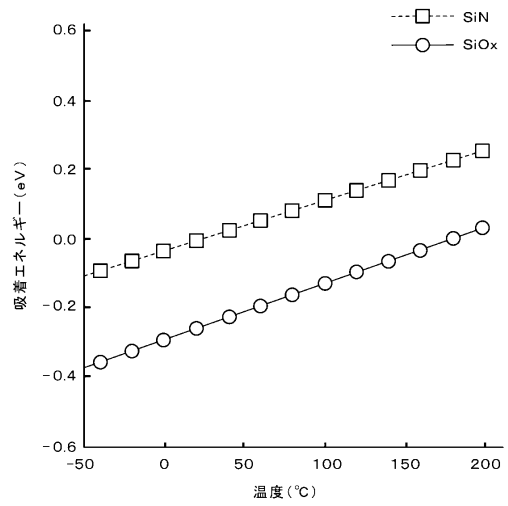


10

【図 15】



【図 16】

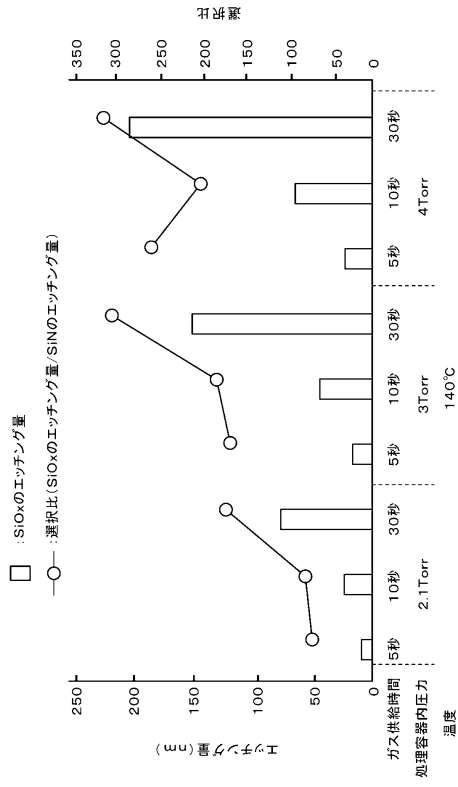


30

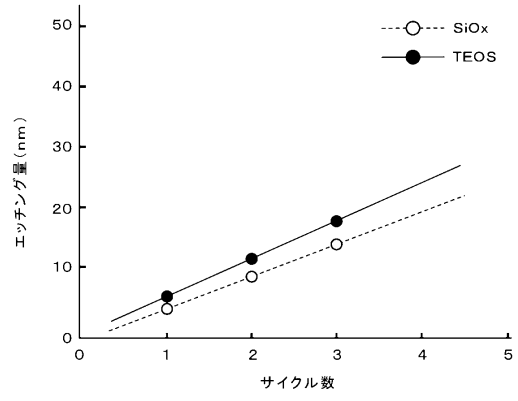
40

50

【図 17】



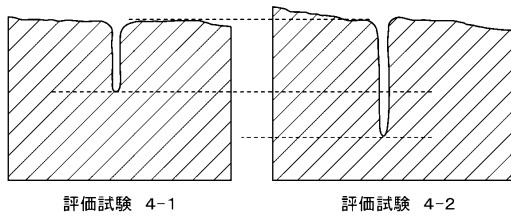
【図 18】



10

20

【図 19】



30

40

50

フロントページの続き

- レクtron テクノロジーソリューションズ株式会社内
(72)発明者 戸田 聡
山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内
- (72)発明者 羽田 敬子
山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内
- 審査官 河合 俊英
- (56)参考文献 国際公開第2020/054476(WO, A1)
特開2008-103645(JP, A)
特表2020-501373(JP, A)
米国特許出願公開第2017/0029664(US, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01L 21/302