

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 2 日(02.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/102139 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/302 (2006.01) H01J 37/317 (2006.01)
C23F 4/00 (2006.01) H01L 21/3213 (2006.01)
H01J 27/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/050869
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 17 日(17.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-013313 2011 年 1 月 25 日(25.01.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (Tokyo Electron Limited) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 軍司 勲男 (GUNJI, Isao) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP). 三好 秀典 (MIYOSHI, Hidenori) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP). 原 謙一 (HARA, Kenichi) [JP/JP]; 〒4070192 山

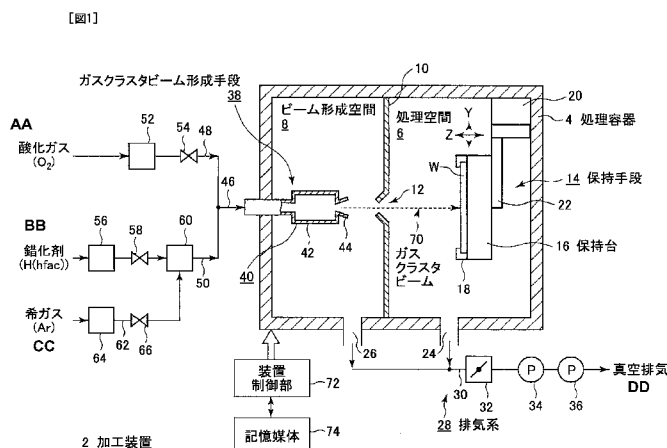
梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP).

- (74) 代理人: 伊東 忠彦 (ITO, Tadahiko); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号 丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 1 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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),

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR TREATING METAL FILM AND TREATMENT DEVICE

(54) 発明の名称: 金属膜の加工方法及び加工装置



2 Treatment device
4 Treatment vessel
6 Treatment space
8 Beam formation space
14 Support means
16 Support table
28 Exhaust system
38 Gas cluster beam formation means

70 Gas cluster beam
72 Device control unit
74 Storage medium
AA Oxidation gas (O₂)
BB Complexing agent (H(hfac))
CC Rare gas (Ar)
DD Evacuation

(57) Abstract: A method for treating a metal film that utilizes a gas cluster beam to treat a metal film (72) formed on a surface of an object to be treated (W). A gas cluster beam is formed by adiabatically expanding a mixed gas comprising an oxidation gas for forming an oxide by oxidizing the elements of the metal film, a complexing gas for forming an organic metal complex by reacting with the oxide, and a rare gas; and the gas cluster beam is used to bombard the metal film of the object to be treated in order to etch the metal film.

(57) 要約: 被処理体Wの表面に形成された金属膜72をガスクラスタービームにより加工する金属膜の加工方法において、金属膜の元素を酸化して酸化物を形成する酸化ガスと、酸化物と反応して有機金属錯体を形成する錯化ガスと、希ガスとの混合ガスを断熱膨張させてガスクラスタービームを形成し、ガスクラスタービームを被処理体の金属膜に衝突させることにより金属膜をエッチング加工する。

WO 2012/102139 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 金属膜の加工方法及び加工装置

技術分野

[0001] 本発明は、半導体ウエハ等の被処理体の表面に形成されている金属膜をガスクラスタビームにより加工する金属膜の加工方法及び加工装置に関する。

背景技術

[0002] 超ＬＳＩの配線は、現在では銅ダマシン法によって形成されている。銅ダマシン法とは、フォトリソグラフィー技術とドライエッチング技術を用いて絶縁膜にパターン化された溝を形成し、その表面を銅バリア膜で被覆してから銅めっきを溝に埋め込み、不要な上層部をＣＭＰ（Chemical Mechanical Polishing）で研磨して除去して金属パターンを形成する方法である（非特許文献１参照）。

[0003] 銅ダマシン法は、微細な溝に良好に銅バリア膜を被覆するプロセス、銅バリア膜上に良好に銅めっきシード膜を被覆するプロセス、銅めっきを微細構造に良好に埋め込むプロセスが必要とされ、より微細なパターンへの適用が難しくなっている。さらに、パターン形成にＣＭＰプロセスが必須となるため、ＴＳＶ（Through Silicon Via）に接続させるバンプのような、大きなパターン形成プロセスにはコスト高になってしまう。

[0004] ダマシン法以外の金属膜パターン形成プロセスの一つに、ウェットエッチング法がある。これは金属膜上にマスクをパターンングして、マスクがない金属膜部分を希塩酸などでウェットエッチング除去する手法である。しかし、この手法は金属を等方的にエッチングするため、微細な構造だとサイドエッチング量が制御できずに良好なパターン形成を保つことが難しい。

[0005] もう一つの手法として、ＲＩＥ（Reactive Ion Etching）法がある。この手法は、反応性プラズマによりマスクされていない金属部をエッチングする方法であり、ハロゲン化物の蒸気圧が高い金属元素であるＡｌ、Ｔｉ、Ｔａ、ＷなどをＲＩＥ法にてエッチングした場合には、良好なパターン形成が得ら

れることが確認されている（非特許文献2参照）。

[0006] しかし、ハロゲン化物の蒸気圧が低い金属であるC o、N i、C u、P t、R uなどをR I E法にてエッチングすることによりパターン形成する場合、ハロゲン化金属をガス化して取り除き、反応容器の壁への再付着を防ぐために基板と反応容器の壁の温度を高温に保つ必要がある。

[0007] しかも、このような高温R I Eプロセスでは、プラズマの活性種であるハロゲンイオンとラジカルがエッチングにより形成された開口（溝やホール）の側壁を腐食し、良好なパターン形状を保つことが難しい（非特許文献3）。さらには、これらのR I E法では、プラズマで分解されたエッチャントがポリマーや化合物の形で残渣として残り、エッチング後のウェットクリーニングでも除去しきれない問題が頻発する。

[0008] 一方で、クリーニングやエッチングガスを断熱膨張させることによって発生するガスクラスタビームを用いたクリーニング処理や加工処理が提案されている（特許文献1、2）。この場合、上記ガスクラスタビームをイオン化して加速させることも行われている。そして、上記ガスクラスタビームが材料の表面に衝突すると、その時に発生する熱や化学反応によって表面を清浄化したり、或いは材料をエッチングしたりするようになっている。

先行技術文献

非特許文献

[0009] 非特許文献1：D. Edelstein et al, IEDM Technical Digest, IEEE (1997).

非特許文献2：Y. Yasuda, Thin Solid Films, Volume 90, Issue 3, 23 April 1982, Pages 259-270.

非特許文献3：B.J. Howard and C. Steinbruchel, Applied Physics Letters, 59(8), 19p914, (1991).

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2009-043975号公報

特許文献2：国際公開第2010/021265

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 上述のようにガスクラスタビームを用いた場合にあっては、シリコン膜に対してエッチング加工を十分に行うことができることが知られている。しかしながら、前述したようなCu、Co、Pt、Ru等の金属により形成される金属ハロゲン化物の蒸気圧はかなり低い。このため、Cu、Co、Pt、Ru等の金属により形成される金属ハロゲン化物に上述したようなガスクラスタビームを衝突させた場合、依然として良好なパターン形成を保つことが難しい、といった問題があった。

[0012] 以上のような問題点に着目し、本発明の目的とするところは、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明は、従来のクラスタビーム法ではエッチングできなかった金属膜を酸化ガスと錯化ガスと希ガスとを用いたクラスタビームによりエッチングすることが可能な金属膜の加工方法及び加工装置である。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明のある態様によれば、前記金属膜の元素を酸化して酸化物を形成する酸化ガスと、前記酸化物と反応して有機金属錯体を形成する錯化ガスと、希ガスとの混合ガスを真空排気可能な処理容器内にて断熱膨張させてガスクラスタビームを形成する形成ステップと、前記ガスクラスタビームを前記被処理体の表面に形成された金属膜に衝突させることにより前記金属膜をエッチングする加工ステップと、を含む金属膜の加工方法が提供される。

[0014] 本発明の他の態様によれば、被処理体の表面に形成された金属膜をガスクラスタビームにより加工する金属膜の加工装置において、真空排気が可能になされた処理容器と、前記被処理体を保持する保持手段と、前記保持手段に対向させて設けられると共に、前記金属膜の元素を酸化して酸化物を形成する酸化ガスと前記酸化物と反応して有機金属錯体を形成する錯化ガスと希ガスとの混合ガスを前記処理容器内にて断熱膨張させてガスクラスタビームを形成するガスクラスタビーム形成手段と、を備え、前記ガスクラスタビーム

を前記被処理体の表面に形成された金属膜に衝突させることにより前記金属膜をエッチングする加工装置が提供される。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、金属膜を酸化ガスと錯化ガスと希ガスとを用いたクラスタービームによりエッチング加工することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の一実施形態に係る金属膜の加工装置の一例を示す構成図である。

[図2A]本発明の一実施形態に係る金属膜の加工方法の一例を示す工程図である。

[図2B]本発明の一実施形態に係る金属膜の加工方法の一例を示す工程図である。

[図2C]本発明の一実施形態に係る金属膜の加工方法の一例を示す工程図である。

[図3]銅をエッチングする時に発生する反応副生成物である $\text{Cu}(\text{h f a c})_2$ の蒸気圧曲線を示すグラフである。

[図4]本発明の一実施形態に係る加工装置の変形例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下に、本発明の一実施形態に係る金属膜の加工方法及び加工装置の一例を添付図面に基づいて詳述する。図1は本発明の一実施形態に係る金属膜の加工装置の一例を示す構成図である。本実施形態では金属膜として銅の薄膜に対してパターンニングエッチング加工を施す場合を例にとって説明する。

[0018] 図1に示すように、この加工装置2は、所定の長さの箱状になされた処理容器4を有している。この処理容器4は、アルミニウム、アルミニウム合金又はステンレススチール等の耐圧性に優れる材料により形成されている。この処理容器2内は、被処理体である例えば半導体ウエハWが設置される処理空間6と、加工のための後述するガスクラスタビームを発生させるビーム形成空間8とに容器内の中央に設けたスキム板10により左右に2つに区分さ

れている。このスキム板 10 の中央部には、直進性の高いガスクラスタビームのみを通過させるガススキム孔 12 が形成されている。

[0019] このガススキム孔 12 の開口面積は非常に小さいが、このガススキム孔 12 を介して上記処理空間 6 とビーム形成空間 8 とは連通状態になされている。そして、上記処理空間 6 内には、上記半導体ウエハ W を保持する保持手段 14 が設けられている。具体的には、この保持手段 14 は、ウエハ W を保持するために例えば円板状になされた保持台 16 を有している。この保持台 16 を上下方向に起立させて設け、この一側面にウエハ W の裏面を当接させて、ウエハ W の周辺部をクランパ 18 により固定するようになっている。この保持台 16 は、処理容器 4 の天井部に設けた走査アクチュエータ 20 により支持されている。

[0020] 具体的には、この走査アクチュエータ 20 は、下方に延びるアーム 22 を有しており、このアーム 22 に上記保持台 16 を取り付け固定している。このアーム 22 は、図中において上下方向〔Y 方向〕、左右方向〔Z 方向〕及び紙面の垂直方向〔X 方向〕（図示せず）へそれぞれ移動可能になされている。X 方向及び Y 方向へは、ウエハ W の少なくとも半径の長さだけ走査移動できるようになっており、この走査移動により図中左側から直進してくることになるガスクラスタビームをウエハ W の全面に照射できるようになっている。

[0021] また、上記処理空間 6 及びビーム形成空間 8 を区画する処理容器 4 の各底部には、それぞれ排気口 24、26 が設けられており、各排気口 24、26 には、真空引きを行う排気系 28 が接続されている。具体的には、この排気系 28 は、上記 2 つの排気口 24、26 に共通に接続された排気通路 30 を有している。そして、この排気通路 30 にその上流側より下流側に向けて圧力調整を行うための圧力調整弁 32 と第 1 の真空ポンプ 34 と第 2 の真空ポンプ 36 が順次介設されており、上記処理容器 4 内の全体を圧力調整して高真空状態に維持できるようになっている。上記第 1 の真空ポンプ 34 として例えばターボ分子ポンプが用いられ、上記第 2 の真空ポンプ 36 としては例

えばドライポンプが用いられる。

[0022] そして、この処理容器 4 内には、上記保持台 16 に対向させるようにしてガスクラスタビーム形成手段 38 が設けられている。具体的には、このガスクラスタビーム形成手段 38 は、ガスクラスタを高速で噴射する噴射機構 40 を有している。この噴射機構 40 は、ある程度の大きさの容量になされた横長の滞留チャンバ 42 と、この横長の滞留チャンバ 42 の先端側に設けられて噴射方向に向けて次第に拡径されたラッパ状のノズル部 44 とよりなり、全体として例えばラバールノズルを構成している。

[0023] そして、この滞留チャンバ 42 には、ガスクラスタビームの形成に必要な各種のガスを導入するためのガス導入通路 46 が接続されている。このガス導入通路 46 には、酸化ガスを流す酸化ガス通路 48 と錯化ガスを流す錯化ガス通路 50 とが共通に接続される。そして、上記酸化ガス通路 48 には、その上流側より下流側に向けてマスフローコントローラのような気体用の流量制御器 52 及び開閉弁 54 が順次介設されており、高い圧力の酸化ガスを流量制御しつつ供給できるようになっている。ここで酸化ガスとして例えば O_2 (酸素) が用いられる。

[0024] 本実施形態では、室温で液体の錯化剤が用いられる。このため、上記錯化ガス通路 50 には、その上流側より下流側に向けて液体用マスフローコントローラのような流量制御器 56、開閉弁 58 及び気化器 60 が順次介設されている。そして、上記気化器 60 には、キャリアガスとして機能する希ガスを流すための希ガス通路 62 が接続される。そして、この希ガス通路 62 は、その上流側より下流側に向けてマスフローコントローラのような気体用の流量制御器 64 及び開閉弁 66 が順次介設されており、高い圧力の希ガスをキャリアガスとして流量制御しつつ供給できるようになっている。

[0025] ここでは上記錯化剤として室温で液体のヘキサフルオロアセチルアセトン(1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-pentanedione: H (h f a c)) が用いられ、また、キャリアガスとなる希ガスとしては Ar が用いられる。上記液体の錯化剤は高い圧力で圧送されて流され、気化器 60 にて気化されて錯化ガスとな

り、高い圧力のキャリアガス（A r）との混合状態となって下流に向けて流れるようになっている。

[0026] そして、酸化ガス、錯化ガス及び希ガス（キャリアガス）は混合状態となってガス導入通路46から高压状態のまま滞留チャンバ42へ導入され、この先端のノズル部44より真空状態のビーム形成空間8に向けて断熱膨張させることにより、ガスクラスタビーム70を形成し得るようになっている。この場合、上記噴射機構40は、ノズル部44とガススキマ孔12の開口部の中央が同じ高さに位置し、噴射されるガスクラスタビーム70の中心がガススキマ孔12を通過するように設置される。ここで上記酸化ガスは半導体ウエハWの表面に形成されている金属膜の元素を酸化して酸化物を形成する作用を有す。また、上記錯化ガスは上記酸化物と反応して有機金属錯体を形成する作用を有す。また、上記希ガスはガスクラスタを形成する際の核となる作用を有している。

[0027] 尚、ここでは酸化ガスと錯化ガス（キャリアガスを含む）とを通路の途中で混合させたが、これに限定されず、これらの両ガスを別々に滞留チャンバ42に導入して滞留チャンバ42内で混合ガスを形成するようにしてもよい。また、錯化ガスに対して希ガスのキャリアガスが不要な場合には、希ガスを通路途中で酸化ガスや錯化ガスと混合させて混合ガスを形成したり、或いは希ガスを直接的に滞留チャンバ42内へ導入して混合ガスを形成するようにしてもよい。

[0028] 以上のように構成された加工装置2の全体の動作は、例えばコンピュータ等よりなる装置制御部72により制御されるようになっており、この動作を行うコンピュータのプログラムは、記憶媒体74に記憶されている。この記憶媒体74は、例えばフレキシブルディスク、CD（Compact Disc）、ハードディスク、フラッシュメモリ或いはDVD等よりなる。具体的には、この装置制御部72からの指令により、各種のガスの供給の開始、停止や流量制御、プロセス圧力の制御等が行われる。

[0029] また、上記装置制御部72は、装置制御部72とオペレータにより操作さ

れる装置とを接続するユーザインターフェース（図示せず）を有しており、ユーザインターフェースはオペレータが装置を管理するためにコマンドの入出力操作等を行なうキーボードや、装置の稼働状況を可視化して表示するディスプレイ等であってもよい。更に、装置制御部 7 2 は通信回線（図示せず）に接続され、通信回線を介して上記各制御のための情報の通信を上記装置制御部 7 2 に対して行なうようにしてもよい。

<加工方法>

次に、以上のように構成された加工装置 2 を用いて行われる本実施形態の金属膜の加工方法について、図 1 ～図 3 を参照して説明する。図 2 A ～図 2 C は本実施形態の金属膜の加工方法の一例を示す工程図、図 3 は銅をエッチングする時に発生する反応副生成物である $\text{Cu}(\text{h f a c})_2$ の蒸気圧曲線を示すグラフである。

[0030] まず、被処理体である半導体ウエハ W をクランプ 1 8 により固定することにより、半導体ウエハ W を処理容器 4 内に設けた保持手段 1 4 の保持台 1 6 上に保持する。この時、ウエハ W は被加工面が図中左側に向いており、ガスクラスタビーム形成手段 3 8 に向けて対向するような状態で配置する。ウエハ W の表面を拡大して示した図 2 A ～図 2 C を参照すると、まず、図 2 A に示すように、このウエハ W の表面である被加工面にはエッチングの加工対象となる金属膜 7 2 が予め形成されており、この金属膜 7 2 の表面にパターン化されたマスク 7 4 が形成されている。ここでは前述したように、上記金属膜として銅 (Cu) が用いられ、また上記マスク 7 4 としてはガスクラスタビームに対して耐性のある材料、例えばプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) によるシリコン酸化膜 (SiO_2) やシリコン窒化膜 (Si_3N_4) が用いられる。

[0031] さて、上述のようにウエハ W を保持台 1 6 に保持させたならば、この処理容器 4 内を密閉すると共に、排気系 2 8 を駆動して処理容器 4 内を真空引きし、処理空間 6 内及びビーム形成空間 8 内を高真空状態にする。

[0032] そして、ガスクラスタビーム形成手段 3 8 を駆動させてガスクラスタビー

ム 7 0 を発生させる。すなわち、酸化ガスと錯化ガスと希ガスとがそれぞれ高い圧力で流されてきて、それぞれ流量制御されつつ供給される。錯化ガスの原料である錯化剤、すなわち H (h f a c) は室温で液体なので、高い圧力で流量制御されつつ圧送され、気化器 6 0 にて気化されて錯化ガスとなる。この錯化ガスは気化器 6 0 に供給されるキャリアガスとしての A r ガス（希ガス）と混合されて流される。そして、上記酸化ガスと錯化ガスと希ガスとは混合ガスとなってガス導入通路 4 6 を通り、噴射機構 4 0 の滞留チャンバ 4 2 内へ供給される。この混合ガスは高圧状態になっており、この混合ガスはノズル部 4 4 から高真空状態になっているビーム形成空間 8 内に向けて断熱膨張により放射乃至噴射される。この時、処理容器 4 内は高真空状態になっているため、混合ガスは断熱膨張して放射され、ガスクラスタビーム 7 0 が形成されてウエハ W に向けて照射されることになる。

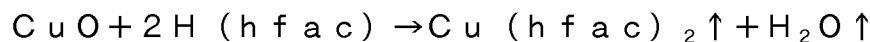
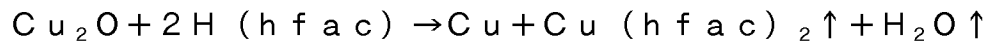
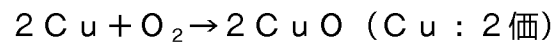
[0033] このガスクラスタビーム 7 0 は、拡散したガスクラスタは途中でスキム板 1 0 で遮断され、スキム板 1 0 に設けたガススキム孔 1 2 を直進性の高いガスクラスタビーム 7 0 のみが通過して、図 2 B に示すようにウエハ W に照射される。上記滞留チャンバ 4 2 内の圧力は、例えば 2 0 気圧程度であり、ビーム形成空間 8 内及び処理空間 6 内の圧力は 1 0 - 3 P a 以上で 1 0 5 P a 以下の圧力である。

[0034] 上記ガスクラスタビーム 7 0 を構成するガスクラスタ 7 0 A は、先のノズル部 4 4 における混合ガスの断熱膨張による冷却により、希ガスである A r を核として酸化ガスの原子或いは分子と錯化ガスの原子或いは分子と緩やかに束縛された状態となっている。すなわち、1 つのガスクラスタ 7 0 A は、例えば数個～数千個の原子、又は分子からなり、酸化ガスと錯化ガスと希ガスとが原子レベル或いは分子レベルで混在した状態となっている。

[0035] 上記ガスクラスタビーム 7 0 が図 2 B に示すように C u よりなる金属膜 7 2 に照射されると、この時の衝突エネルギーによって部分的に熱が発生する。この時、まず銅と酸化ガスとが反応して酸化物が形成され、この酸化物と錯化ガスとが反応して比較的蒸気圧の高い有機金属錯体が形成される。この

有機金属錯体がガス化して排気されていくことにより、Cuよりなる金属膜72が図2B及び図2Cに示すようにエッチングされることになる。このようにしてパターン化されたマスク74のパターン溝74内に露出している金属膜72をガスクラスタビームによるエッチングにより除去することができる。

[0036] また、走査アクチュエータ20により保持台16をX方向及びY方向へ走査することにより、ガスクラスタビーム70をウエハWの全面へ照射させてエッチングすることができる。また、Z方向へ保持台16を移動させることによってウエハWを噴射機構40に対して接近、或いは離間させてエッチングすることができる。このエッチング時の銅と酸化ガスであるO₂と錯化ガスであるH(hfac)との反応は次のように表される。



ここで矢印↑はガスとなって飛散して行くことを示す。反応副生成物として形成される有機金属錯体である錯体Cu(hfac)₂は比較的蒸気圧が高いため容易に昇華させて取り除くことができる。ここで酸化していない銅は、少なくとも265℃以上でなければH(hfac)と反応しないが、上述したように1価又は2価に酸化されている銅は150℃程度で容易にH(hfac)と反応するので、ガスクラスタビーム70の衝突エネルギーで局所的に容易に150℃以上になり、これより蒸気圧の比較的高い、すなわち昇華し易いCu(hfac)₂なる錯体(有機金属錯体)を形成することができる。

[0037] この錯体は、上述のように蒸気圧が比較的高いので、ウエハW自体を高温に加熱しなくても容易に昇華して除去されることになる。図3は錯体Cu(hfac)₂の蒸気圧曲線を示しており、例えば温度150℃程度で蒸気圧は100 Torr程度である。従って、ガスクラスタビーム70の衝突エネル

ギーは熱エネルギーに変換されて微視的に容易に150℃程度の温度になり、しかも処理空間6内のプロセス圧力は、例えば100 Torrよりも低いので、Cu(hfac)₂を容易に昇華させて除去できることが判る。

[0038] また、上述のようにガスクラスタビーム70がCuの金属膜72に最初に衝突した時にその衝突面でCuとの酸化反応により酸化ガスであるO₂がほとんど消費されてしまうので、衝突面より周囲に散乱された分子中にはほとんど酸素が含まれていない。仮に未反応のO₂が存在しても二次的な散乱で運動エネルギーを失っているため、側壁に衝突しても酸化反応を起こしにくい。このため、散乱された分子によって2次的なエッチングが行われる確立が非常に小さくなってサイドエッチングが抑制され、結果的に金属エッチング溝の側壁の形状を平滑に保つことができる。

[0039] この場合、特に、銅の酸化に寄与する酸化ガスの量を錯化ガスの量よりも少なく設定しておくことにより過剰な酸化ガスがなくなって、上述のようなサイドエッチングが発生することを一層抑制することができる。このサイドエッチングの抑制効果を十分に発揮させるには、錯化ガスの量を酸化ガスの量の5倍以上の大きさに設定しておくのが好ましい。特に、上記酸化ガスの量と錯化ガスの量の比とを適宜コントロールすることにより、上記したサイドエッチングの発生量も調整し、且つ抑制することができる。また希ガスの量は比較的少なくてもよく、例えば酸化ガスの1/10程度の量で十分であるが、この流量は特に限定されるものではない。

[0040] このように、本実施形態では例えば銅よりなる金属膜72の元素を酸化して酸化物を形成する酸化ガス、例えばO₂と上記酸化物を錯化して有機金属錯体を形成する錯化ガス、例えばH(hfac)と希ガスとの混合ガスを断熱膨張させてガスクラスタビーム70を形成し、上記ガスクラスタビームを上記被処理体、例えば半導体ウエハWの金属膜に衝突させることにより上記金属膜をエッチングするようにしたので、従来のクラスタビーム法ではエッチングできなかった金属膜を酸化ガスと錯化ガスと希ガスとを用いたクラスタビームによりエッチング加工することができる。

＜変形例＞

次に本発明の変形例に係る加工装置について説明する。先の実施形態ではガスクラスタビーム形成手段３８により形成したガスクラスタビーム７０を直接的に半導体ウエハＷに衝突させたが、これに限定されず、このガスクラスタビーム７０を途中でイオン化させると共に速度を更に加速してウエハに衝突させるようにしてもよい。このような加工装置の変形例は図４に示される。

[0041] 図４は本発明の変形例に係る加工装置の一例を示す図である。尚、図４中において、図１中に示す構成部分と同一構成部分については同一参照符号を付してその説明を省略する。図４に示すように、この加速装置では、処理容器４の処理空間６側に、スキム板１０と平行に区画壁８０を設けて、この区画壁８０と上記スキム板１０との間にイオン化空間８２を形成している。

[0042] そして、この区画壁８０の中央部には、上記スキム板１０のガススキム孔１２及び噴射機構４０のノズル部４４と直線上に位置するように小さな穴径の照射孔８４が形成されており、ここにガスクラスタビーム７０を通過させるようになっている。そして、このイオン化空間８２を区画する処理容器４の底部にも排気口８６が形成されており、この排気口８６は排気系２８の排気通路３０に接続されて、イオン化空間８２内を真空引きできるようになっている。

[0043] そして、イオン化空間８２内には、ガスクラスタビーム７０が通過する経路に対応させてイオナイザ８８が設けられており、このイオナイザ８８内を通過するガスクラスタビーム７０をイオン化できるようになっている。このイオナイザ８８としては、例えばイオン化のための熱電子を放出する白熱フィラメント（図示せず）を有する電子衝突イオナイザを用いることができる。

[0044] このイオナイザ８８の下流側の経路には、上記イオン化されたガスクラスタビーム７０を加速させる加速電極部９０が設けられている。この加速電極部９０は、ガスクラスタビーム７０の進行方向に沿って並列させて設けた複数組のリング状の電極９２を有している。そして、この複数組の電極９２間

に加速電源（図示せず）を接続してビーム加速用の高電圧を印加するようになっている。

[0045] この変形によれば、先の実施形態と同様な作用効果を発揮できるのみならず、イオナイザ 88 でイオン化したガスクラスタビーム 70 を加速電極部 90 で加速してウエハ W に衝突させることができるので、その分、効率的に金属膜のエッチング加工を行うことができる。

[0046] 以上、上記実施形態及び変形例に係る金属膜の加工方法及び加工装置によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。

[0047] 非プラズマプロセスなので、ハロゲンラジカルやイオンによる側壁表面の腐食がない。よって、RIE 法と比較して良好なエッチング形状を得られる。同様に、プラズマで活性化したエッチングガスがポリマー化してマスク表面やエッチング側壁に堆積することがない。このため、エッチング後の加工基板の洗浄工程が大幅に簡易化される。

[0048] 導入したガスから蒸気圧が高い有機金属錯体が形成され、排気されるため、処理容器側壁への副生成物付着量を劇的に低減できる。そのため、装置処理容器の内壁クリーニング回数を低減できて、装置の使用効率を高く保つことが出来る。

[0049] 被処理体の表面に形成された金属膜を加工するに際して、金属膜の元素を酸化して酸化物を形成する酸化ガスと上記酸化物と反応して有機金属錯体を形成する錯化ガスと希ガスとの混合ガスを断熱膨張させてガスクラスタビームを形成し、上記ガスクラスタビームを上記被処理体の金属膜に衝突させることにより上記金属膜をエッチングできるようにしたので、従来のクラスタビーム法ではエッチングできなかった金属膜を酸化ガスと錯化ガスと希ガスとを用いたクラスタビームによりエッチング加工することができる。

[0050] 以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らか

であり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

[0051] 例えば以上の実施形態では、酸化ガスとして O_2 ガスを用いた場合を例にとって説明したが、本発明はこれに限定されず、酸化ガスとしては、 O_2 と H_2O と H_2O_2 とよりなる群から選択される1以上の材料を用いることができる。

[0052] また、以上の実施形態では、錯化ガス（錯化剤）として有機酸の1つであるH（h f a c）を用いた場合を例にとって説明したが、本発明はこれに限定されず、錯化ガスとしては、アセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン(1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-pentanedione: H（h f a c）)、トリフルオロ酢酸(trifluoroacetic acid: T F A)、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、及び吉草酸とよりなる群から選択される1以上の材料を用いることができる。

[0053] また以上の実施形態では、希ガスとしてArを用いた場合を例にとって説明したが、本発明はこれに限定されず、He、Ne、Kr、Xe等の他の希ガスを用いてもよい。また以上の実施形態では、エッチングされる金属膜72の材料として銅をエッチングする場合を例にとって説明したが、本発明はこれに限定されず、金属膜72としてCuとCoとNiとPtとRuとよりなる群から選択される1の材料をエッチングする場合にも本発明を適用することができる。

[0054] また、上記実施形態では被処理体として半導体ウエハを例にとって説明したが、本発明の半導体ウエハにはシリコン基板やGaAs、SiC、GaNなどの化合物半導体基板も含まれ、更に、本発明はこれらの基板に限定されず、液晶表示装置に用いるガラス基板やセラミック基板等にも適用することができる。

[0055] 本国際出願は、2011年1月25日に提出された日本国特許出願2011-013313号に基づく優先権を主張するものであり、その全内容を本国際出願に援用する。

符号の説明

- [0056] 2 加工装置
- 4 処理容器
- 1 4 保持手段
- 1 6 保持台
- 2 8 排気系
- 3 8 ガスクラスタビーム形成手段
- 4 0 噴射機構
- 4 2 貯留チャンバ
- 4 4 ノズル部
- 4 8 酸化ガス通路
- 5 0 錯化ガス通路
- 6 0 気化器
- 6 2 希ガス通路
- 7 0 ガスクラスタビーム
- 7 0 A ガスクラスタ
- 7 2 金属膜
- 7 4 マスク
- W半導体ウエハ（被処理体）

請求の範囲

- [請求項1] 前記金属膜の元素を酸化して酸化物を形成する酸化ガスと、前記酸化物と反応して有機金属錯体を形成する錯化ガスと、希ガスとの混合ガスを真空排気可能な処理容器内にて断熱膨張させてガスクラスタビームを形成する形成ステップと、
- 前記ガスクラスタビームを前記被処理体の表面に形成された金属膜に衝突させることにより前記金属膜をエッチングする加工ステップと、
- を含む金属膜の加工方法。
- [請求項2] 前記酸化ガスは、 O_2 と H_2O と H_2O_2 の群から選択される1以上の材料よりなることを特徴とする請求項1記載の金属膜の加工方法。
- [請求項3] 前記錯化ガスは、アセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン(1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-pentanedione: H (h f a c))、トリフルオロ酢酸(trifluoroacetic acid: T F A)、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、及び吉草酸の群から選択される1以上の材料よりなることを特徴とする請求項1の金属膜の加工方法。
- [請求項4] 前記加工ステップは、ガスクラスタビームをイオン化し、加速して金属膜に衝突させる請求項1に記載の金属膜の加工方法。
- [請求項5] 前記形成ステップは、前記酸化ガスの量を前記錯化ガスの量よりも少なく設定した混合ガスからガスクラスタビームを形成する請求項1に記載の金属膜の加工方法。
- [請求項6] 前記加工ステップは、前記金属膜の表面に形成された、パターン化されたマスクを用いて前記金属膜を加工する請求項1に記載の金属膜の加工方法。
- [請求項7] 前記金属膜は、C uとC oとN iとP tとR uの群から選択される1の材料よりなる請求項1に記載の金属膜の加工方法。
- [請求項8] 真空排気可能な処理容器と、
- 前記被処理体を保持する保持手段と、

前記保持手段に対向させて設けられると共に、前記金属膜の元素を酸化して酸化物を形成する酸化ガスと、前記酸化物と反応して有機金属錯体を形成する錯化ガスと、希ガスとの混合ガスを前記処理容器内にて断熱膨張させてガスクラスタビームを形成するガスクラスタビーム形成手段と、

を備え、

前記ガスクラスタビームを前記被処理体の表面に形成された金属膜に衝突させることにより前記金属膜をエッチングする加工装置。

[請求項9] 更に、前記ガスクラスタビーム形成手段から前記ガスクラスタビームを放射するノズル部と、該ノズル部に対向配置され、前記保持手段により保持された被処理体との間に、前記ガスクラスタビームから所望の方向に向かうビームのみを選択して通過させるガススキム孔を有するスキム板を備えた請求項8記載の加工装置。

[請求項10] 更に、前記ガスクラスタビームをイオン化するイオナイザと、イオン化された前記ガスクラスタビームを加速させる加速電極部と、
を備えたことを特徴とする請求項8記載の加工装置。

[請求項11] 更に、前記スキム板と被処理体との間に前記スキム板に平行に設けられた区画壁を備え、

前記イオナイザと前記加速電極部とは、前記区画壁と前記スキム板とにより仕切られたイオン化空間に配置され、前記イオン化空間にてイオン化され、加速された前記ガスクラスタビームを前記区画壁に設けられた照射孔から被処理体に照射させる請求項10記載の加工装置。

[請求項12] 前記酸化ガスは、 O_2 と H_2O と H_2O_2 の群から選択される1以上の材料よりなることを特徴とする請求項8に記載の加工装置。

[請求項13] 前記錯化ガスは、アセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン(1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-pentanedione: H (h f a c))、

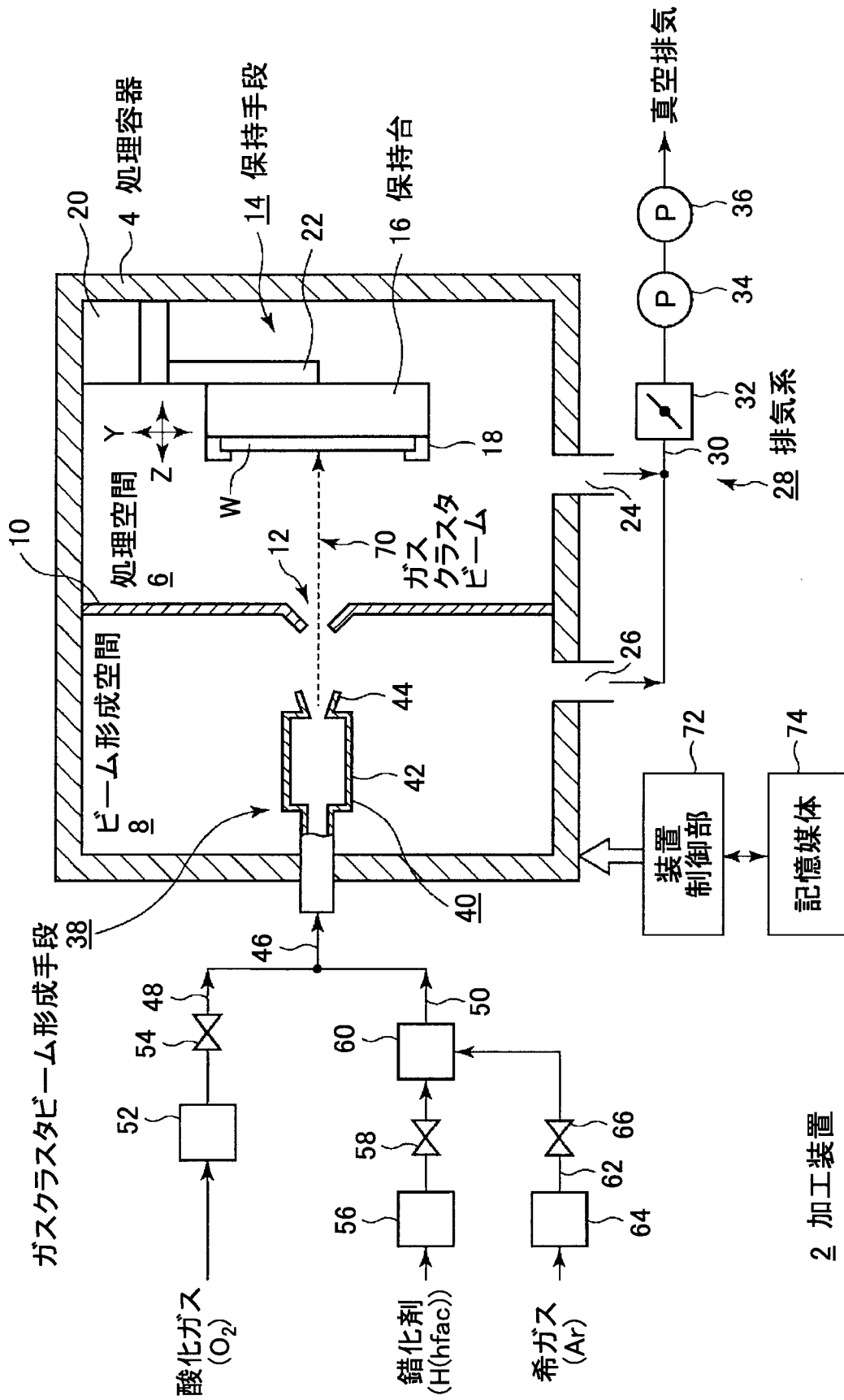
トリフルオロ酢酸(trifluoroacetic acid: T F A)、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、及び吉草酸の群から選択される 1 以上の材料よりなることを特徴とする請求項 8 に記載の加工装置。

[請求項14] 前記ガスクラスタビーム形成手段は、前記酸化ガスの量を前記錯化ガスの量よりも少なく設定した混合ガスからガスクラスタビームを形成する請求項 8 に記載の加工装置。

[請求項15] 前記加工装置は、前記金属膜の表面に形成された、パターン化されたマスクを用いて前記金属膜を加工する請求項 8 に記載の加工装置。

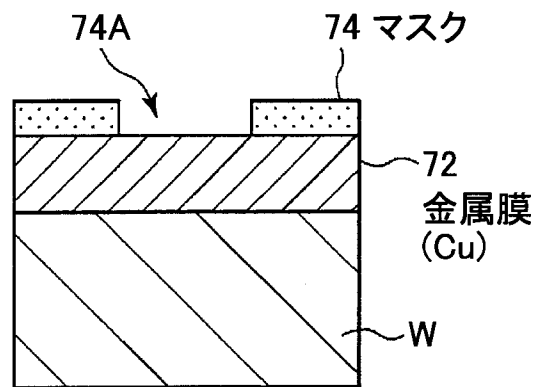
[請求項16] 前記金属膜は、C u と C o と N i と P t と R u の群から選択される 1 の材料よりなることを特徴とする請求項 8 に記載の加工装置。

[図1]

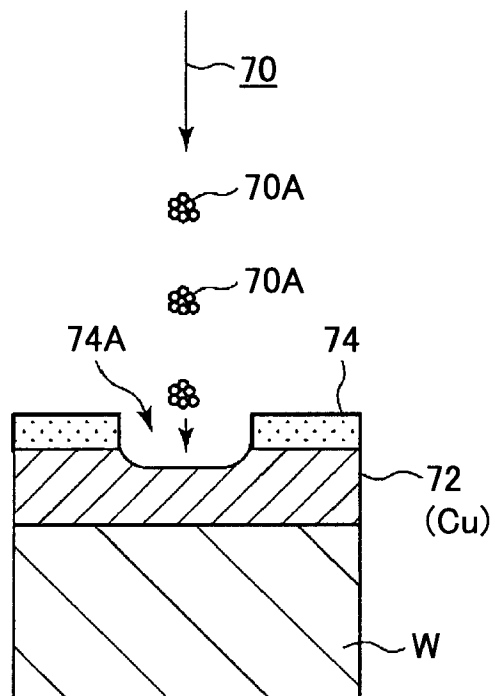


2 加工装置

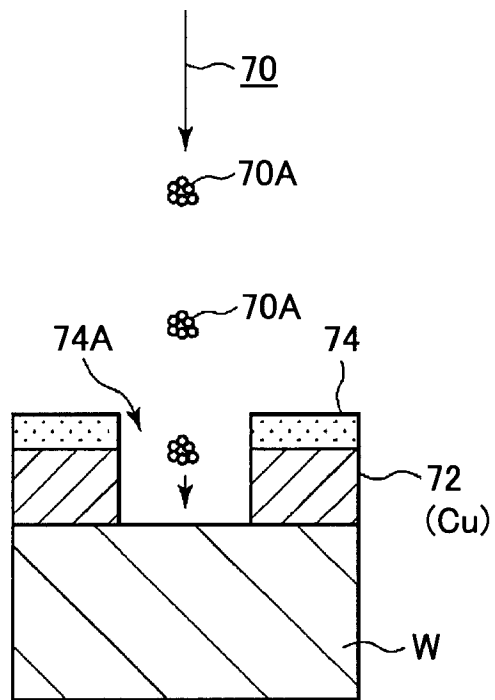
[図2A]



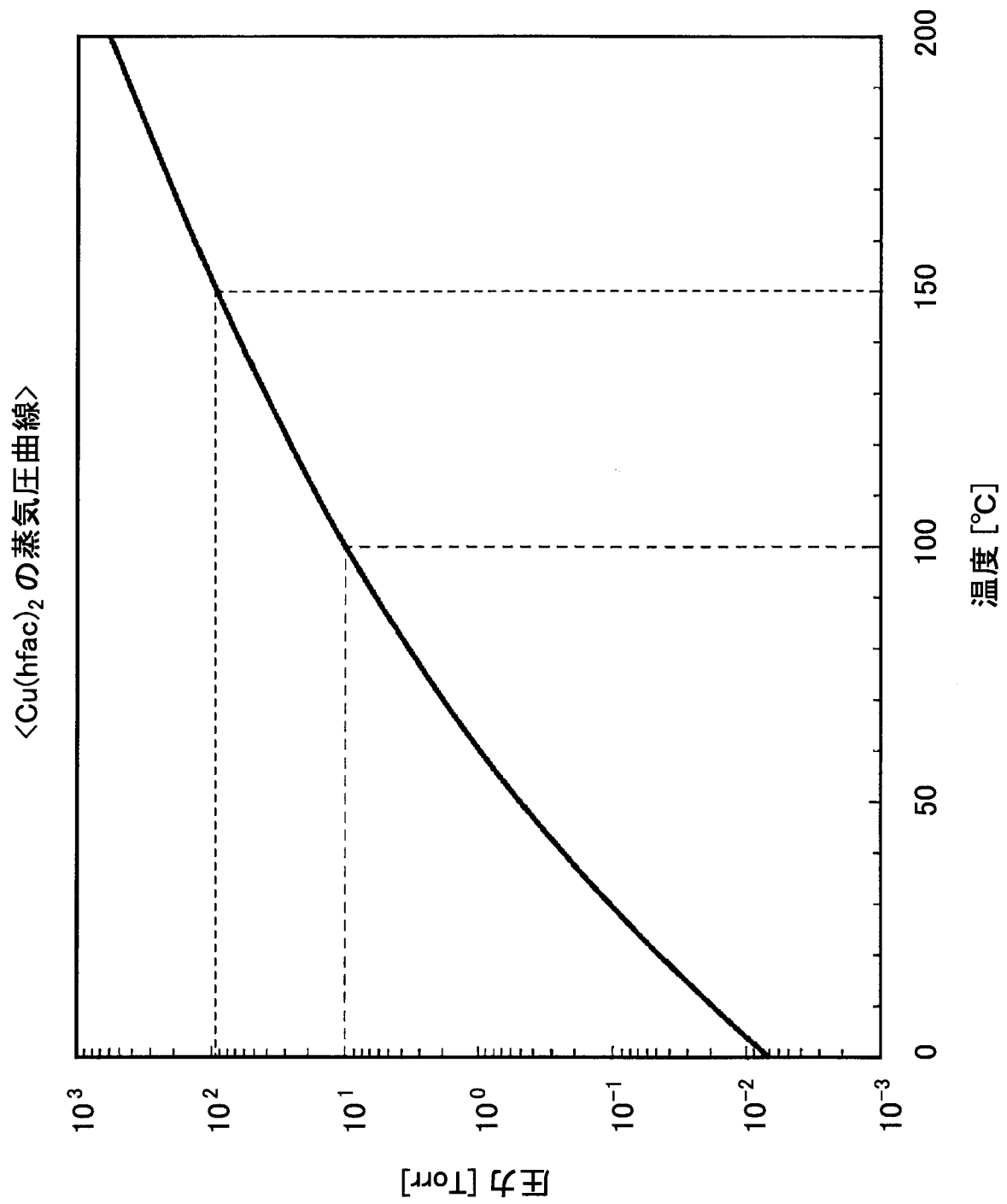
[図2B]



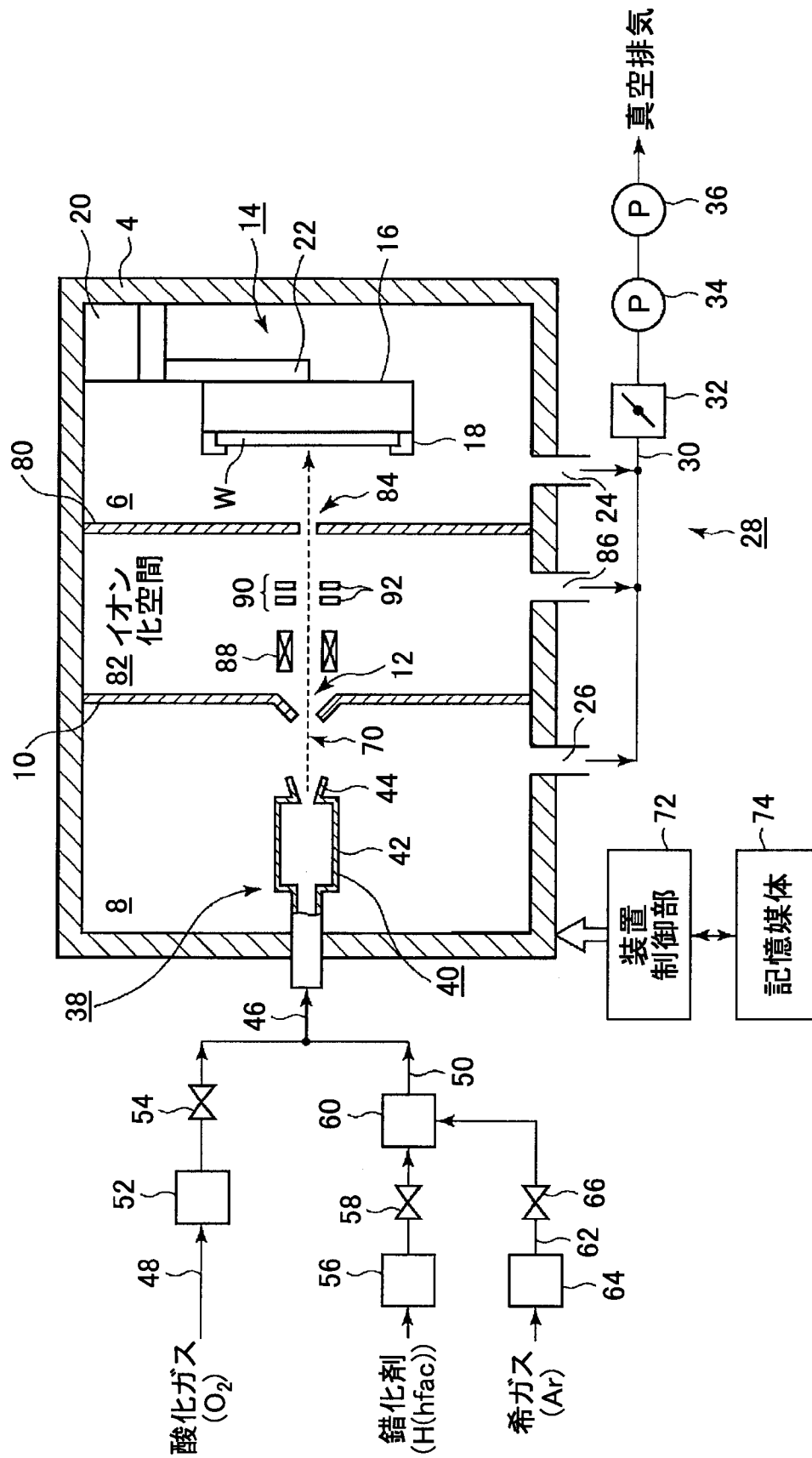
[図2C]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/302(2006.01)i, C23F4/00(2006.01)i, H01J27/02(2006.01)i, H01J37/317(2006.01)i, H01L21/3213(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/302, C23F4/00, H01J27/02, H01J37/317, H01L21/3213

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-027788 A (Tokyo Electron Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), paragraphs [0001], [0064], [0072] (Family: none)	1-16
A	JP 2009-043975 A (Tokyo Electron Ltd.), 26 February 2009 (26.02.2009), paragraphs [0036] to [0046], [0055] to [0059]; fig. 6 (Family: none)	1-16
A	JP 2005-512312 A (Epion Corp.), 28 April 2005 (28.04.2005), entire text; all drawings & US 2003/0073314 A1 & EP 1442153 A & WO 2003/048407 A1	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
23 March, 2012 (23.03.12)

Date of mailing of the international search report
03 April, 2012 (03.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050869

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-532349 A (Epion Corp.), 28 October 2003 (28.10.2003), entire text; all drawings & US 2002/0005676 A1 & EP 1305169 A & WO 2001/083238 A1 & AU 6058700 A	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/302(2006.01)i, C23F4/00(2006.01)i, H01J27/02(2006.01)i, H01J37/317(2006.01)i,
H01L21/3213(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/302, C23F4/00, H01J27/02, H01J37/317, H01L21/3213

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-027788 A (東京エレクトロン株式会社) 2010.02.04, 段落【0001】、【0064】、【0072】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2009-043975 A (東京エレクトロン株式会社) 2009.02.26, 段落【0036】 - 【0046】、【0055】 - 【0059】、 第6図 (ファミリーなし)	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長谷部 智寿

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1

4 R

3 3 3 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-512312 A (エピオン コーポレイション) 2005. 04. 28, 全文全図 & US 2003/0073314 A1 & EP 1442153 A & WO 2003/048407 A1	1-16
A	JP 2003-532349 A (エピオン コーポレイション) 2003. 10. 28, 全文全図 & US 2002/0005676 A1 & EP 1305169 A & WO 2001/083238 A1 & AU 6058700 A	1-16