

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年7月5日 (05.07.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/074695 A1

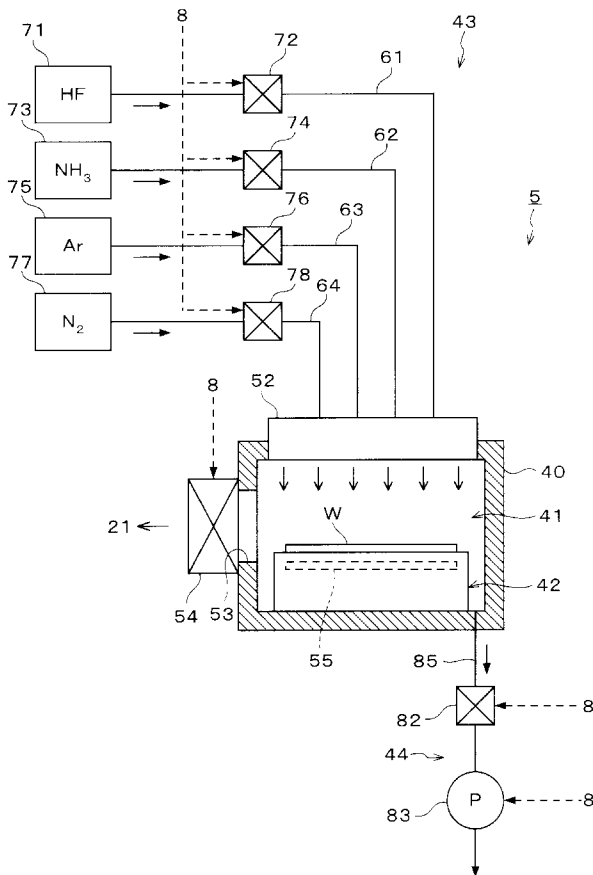
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/302 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/325369
- (22) 国際出願日: 2006年12月20日 (20.12.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2005-379494
2005年12月28日 (28.12.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目3番6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): 戸澤 茂樹 (TOZAWA, Shigeki) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎

- 市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロン九州株式会社内 Yamanashi (JP). 村木 雄介 (MURAKI, Yusuke) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロン九州株式会社内 Yamanashi (JP). 飯野 正 (IINO, Tadashi) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロン九州株式会社内 Yamanashi (JP).
- (74) 代理人: 萩原 康司, 外 (HAGIWARA, Yasushi et al.); 〒1620065 東京都新宿区住吉町1-12 新宿曙橋ビル はづき国際特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

[続葉有]

(54) Title: ETCHING METHOD AND RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: エッチング方法及び記録媒体



(57) Abstract: Disclosed is an etching method which enables to efficiently dry etch silicon oxide films of various kinds. Specifically disclosed is a method for etching a silicon oxide film in which an alteration step, wherein a mixed gas containing a hydrogen fluoride gas HF and an ammonia gas NH₃ is supplied onto the surface of the silicon oxide film, and the silicon oxide film and the mixed gas are chemically reacted with each other, thereby altering the silicon oxide film and producing a reaction product, is performed first and then a heating step, wherein the reaction product is removed by heating, is carried out. In the alteration step, the temperature of the silicon oxide film and the partial pressure of the hydrogen fluoride gas HF are adjusted according to the kind of the silicon oxide film.

(57) 要約: 【課題】様々な種類のシリコン酸化膜を効率よくドライエッチングできるエッチング方法を提供する。【解決手段】シリコン酸化膜をエッチングする方法において、シリコン酸化膜の表面に、フッ化水素ガスHF及びアンモニアガスNH₃を含む混合ガスを供給し、シリコン酸化膜と混合ガスを化学反応させ、シリコン酸化膜を変質させて反応生成物を生成する変質工程を行い、その後、反応生成物を加熱して除去する加熱工程を行う。かかる変質工程において、シリコン酸化膜の種類に応じて、シリコン酸化膜の温度、及び、混合ガス中のフッ化水素ガスHFの分圧を調節するようにした。

WO 2007/074695 A1



SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

(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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

エッチング方法及び記録媒体

技術分野

[0001] 本発明は、エッチング方法及び記録媒体に関する。

背景技術

[0002] 例えば半導体デバイスの製造プロセスにおいて、半導体ウェハ(以下、「ウェハ」という。)の表面に存在するシリコン酸化膜を、プラズマを用いずにドライエッチングする方法が知られている(特許文献1、2、3参照。)。かかるドライエッチング方法は、ウェハが収納されたチャンバー内を真空状態に近い低圧状態とし、ウェハを所定温度に温調しながら、チャンバー内にフッ化水素ガス(HF)とアンモニアガス(NH₃)とを含む混合ガスを供給して、シリコン酸化膜を変質させて反応生成物を生成する変質工程と、該反応生成物を加熱して気化(昇華)させる加熱工程からなり、シリコン酸化膜の表面を反応生成物に変質させてから加熱により除去することで、シリコン酸化膜をエッチングするものである。

[0003] ところで、シリコン酸化膜には、発生原因、成膜法等が異なる様々な種類のものがあり、例えば、ウェハを大気中に放置することでシリコン上に自然発生する自然酸化膜、薬液処理によって生じたケミカル酸化膜、CVD(Chemical Vapor Deposition)装置によってCVD反応により成膜されたCVD系酸化膜(熱酸化膜、BPSG等)等がある。これらのシリコン酸化膜のうち、上記エッチング方法の変質工程において、混合ガスの反応が選択的に活発に行われるのは、自然酸化膜やケミカル酸化膜等であり、同じシリコン酸化膜であっても、CVD系酸化膜などに対しては活発に行われなない。即ち、上記ドライエッチング方法では、自然酸化膜やケミカル酸化膜に対するエッチング選択比が高く、他の構造がエッチングされることを抑制しながら、自然酸化膜やケミカル酸化膜のみを効率よく除去することができる。そのため、このドライエッチング方法は、例えばウェハに成膜処理を行う前の前処理として、ウェハに付着した自然酸化膜やケミカル酸化膜を除去する工程に適している。

[0004] 一方、CVD系酸化膜をエッチングする方法としては、薬液を用いるウエットエッチン

グ、反応性ガスプラズマを利用したプラズマエッチング等が行われている。

特許文献1:米国特許出願公開第2004/0182417号明細書

特許文献2:米国特許出願公開第2004/0184792号明細書

特許文献3:特開2005-39185号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、CVD系酸化膜のウェットエッチングにおいては、ウェハ上に形成されたCVD系酸化膜以外の他の膜に、薬液による悪影響が生じやすい問題があった。また、プラズマエッチングでは、プラズマに起因する電氣的ダメージ(チャージアップダメージ)がウェハに生じる問題があった。そのため、CVD系酸化膜のエッチングとして、新たな方法の開発が望まれており、例えば、上記の変質工程と加熱工程からなるプラズマレスのドライエッチング方法の適用が考えられる。しかしながら、上記ドライエッチング方法では、CVD系酸化膜に対する変質工程での反応速度が遅いので、変質工程に長時間を要し、効率が悪いという問題があった。さらに、酸化膜の変質(反応生成物の生成)は、酸化膜の表面からある程度の深さまで進行すると、飽和状態(Saturation)になり、それ以上の深さには進まなくなるという性質がある。即ち、一回の変質工程及び加熱工程によってエッチングできるエッチング量には限界がある。そのため、CVD系酸化膜に要求される程度のエッチング量を得るためには、変質工程と加熱工程を複数回繰り返す必要がある、効率が悪かった。

[0006] 本発明は、上記の点に鑑みてなされたものであり、様々なシリコン酸化膜を、各シリコン酸化膜の種類に応じて、効率よくドライエッチングできるエッチング方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するため、本発明によれば、シリコン酸化膜をエッチングする方法であって、前記シリコン酸化膜の表面に、フッ化水素ガス及びアンモニアガスを含む混合ガスを供給し、前記シリコン酸化膜と前記混合ガスとを化学反応させ、前記シリコン酸化膜を変質させて反応生成物を生成する変質工程と、前記反応生成物を加熱して除去する加熱工程とを有し、前記変質工程において、前記シリコン酸化膜の種

類に応じて、前記シリコン酸化膜の温度、及び、前記混合ガス中のフッ化水素ガスの分圧を調節することを特徴とする、エッチング方法が提供される。かかるエッチング方法によれば、変質工程において、反応生成物が飽和状態になる深さを、シリコン酸化膜の種類に応じて調節することができる。

[0008] ここで、基板の表面に存在するシリコン酸化膜を変質させて反応生成物を生成する処理とは、例えばCOR (Chemical Oxide Removal) 処理 (化学的酸化物除去処理) である。COR処理は、フッ化水素ガス(HF)などのハロゲン元素を含むガスと、アンモニアガス(NH_3)などの塩基性ガスを処理ガスとして基板に供給することで、基板上のシリコン酸化膜と処理ガスのガス分子とを化学反応させ、反応生成物を生成させるものである。フッ化水素ガスとアンモニアガスを用いた場合、主にフルオロケイ酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$)や水分(H_2O)を含む反応生成物が生成される。また、反応生成物を加熱して除去する処理とは、例えばPHT (Post Heat Treatment) 処理である。PHT処理は、COR処理が施された後のウェハを加熱して、フルオロケイ酸アンモニウム等の反応生成物を気化(昇華)させる処理である。

[0009] 前記変質工程においては、前記シリコン酸化膜の温度を 35°C 以上にしても良い。また、前記変質工程において、前記混合ガス中の前記フッ化水素ガスの分圧は 15m Torr (約 2.00Pa)以上にしても良い。さらに、前記変質工程において、前記混合ガス中の前記アンモニアガスの分圧を前記フッ化水素ガスの分圧よりも小さくしても良い。前記反応生成物のエッチング量が 30ナノメートル 以上であっても良い。

[0010] 前記シリコン酸化膜は、CVD法により形成されたものであっても良い。また、前記シリコン酸化膜は、BPSG膜、又は、バイアス高密度プラズマCVD法を用いて形成されたシリコン酸化膜であっても良い。

[0011] さらに本発明によれば、処理システムの制御部によって実行することが可能なプログラムが記録された記録媒体であって、前記プログラムは、前記制御部によって実行されることにより、前記処理システムに、上記のいずれかのエッチング方法を行わせるものであることを特徴とする、記録媒体が提供される。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、様々なシリコン酸化膜を、各シリコン酸化膜の種類に応じて、効

率よくドライエッチングすることができる。プラズマを用いないので、ウェハ等に対してプラズマに起因するチャージアップダメージを与える心配が無い。エッチングの対象物以外の他の部分に悪影響を及ぼす心配が無い。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]BPSG膜のエッチングを行う前のウェハの表面の構造を示した概略縦断面図である。
- [図2]処理システムの概略平面図である。
- [図3]PHT処理装置の構成を示した説明図である。
- [図4]COR処理装置の構成を示した説明図である。
- [図5]COR処理後のウェハの状態を示した概略縦断面図である。
- [図6]PHT処理後のウェハの状態を示した概略縦断面図である。
- [図7]成膜処理後のウェハの状態を示した概略縦断面図である。
- [図8]別の実施形態にかかる処理システムの概略平面図である。
- [図9]別の実施形態にかかるウェハの表面の構造を示した概略縦断面図である。
- [図10]実験1の実験結果を示したグラフである。
- [図11]実験2の実験結果を示したグラフである。
- [図12]実験3の実験条件及び実験結果を示した表である。
- [図13]実験3の実験結果を示したグラフである。

符号の説明

- [0014] W ウェハ
- 1 処理システム
- 4 PHT処理装置
- 5 COR処理装置
- 8 制御コンピュータ
- 40 チャンバー
- 41 処理室
- 61 フッ化水素ガス供給路
- 62 アンモニアガス供給路

85 排気路

発明を実施するための最良の形態

- [0015] 以下、本発明の好適な実施形態を説明する。先ず、本実施の形態にかかるエッチング方法によって処理される基板であるウェハWの構造について説明する。図1は、半導体デバイスとしてDRAM(Dynamic Random Access Memory)が形成される製造過程途中のウェハWの概略断面図であり、ウェハWの表面(デバイス形成面)の一部分を示している。ウェハWは、例えば略円盤形に形成された薄板状をなすシリコンウェハであり、Si(シリコン)層100の表面上には、絶縁膜であるBPSG(Boron-Doped Phospho Silicate Glass)膜101が形成されている。BPSG膜101は、ボロン(B)とリン(P)が入れられたシリコン酸化膜(二酸化シリコン(SiO_2))である。このBPSG膜101は、CVD(Chemical Vapor Deposition)装置等において熱CVD法によりウェハWの表面上に形成されたCVD系のシリコン酸化膜である。
- [0016] BPSG膜101の上には、ゲート電極を有するゲート部Gが、並べて設けられている。各ゲート部Gは、ゲート電極102、ハードマスク層103及び側壁部(サイドウォール)104を備えている。ゲート電極102は、例えばPoly-Si(多結晶シリコン)層である。ゲート電極102は、BPSG膜102の上面に並べて形成されている。各Poly-Si層(ゲート電極102)の上には、例えばWSi(タングステンシリサイド)層105が形成されている。ハードマスク層103は、例えばSiN(窒化シリコン)等の絶縁体からなる。ハードマスク層103は、各WSi層105の上面にそれぞれ形成されている。側壁部104は、例えばSiN膜等の絶縁体である。側壁部104は、各Poly-Si層(ゲート電極102)、WSi層105及びハードマスク層103の両側面をそれぞれ覆うように形成されている。このSiN膜(側壁部104)の下端部は、BPSG膜101の上面に接触する位置まで形成されている。
- [0017] さらに、BPSG膜101の上方には、BPSG膜101及び各ゲート部G全体を覆うようにして、例えばHDP- SiO_2 膜(シリコン酸化膜)110が形成されている。このHDP- SiO_2 膜110は、バイアス高密度プラズマCVD法(HDP-CVD法)を用いて形成されたCVD系のシリコン酸化膜(プラズマCVD酸化膜)であり、層間絶縁膜として用いられる。なお、HDP- SiO_2 膜110とBPSG膜101は、共にCVD系酸化膜であるが、H

DP-SiO₂膜110の方がBPSG膜101と比較して密度が高く、硬い材料である。HDP-SiO₂膜110の表面には未だ膜が形成されておらず、露出された状態になっている。

[0018] HDP-SiO₂膜110において、2個のゲート部G同士の間(各ゲート部Gに形成されたSiN膜(側壁部104)同士の間)には、コンタクトホールHが形成されている。コンタクトホールHは、HDP-SiO₂膜110の上面からBPSG膜101の表面まで貫通するように形成されている。コンタクトホールHの内部側方においては、各ゲート部Gのハードマスク層103の上面の一部、及び、互いに対向するように設けられたSiN膜(側壁部104)がそれぞれ露出させられている。コンタクトホールHの底部においては、BPSG膜101の表面が露出させられている。コンタクトホールHは、例えばプラズマエッチング等によって、HDP-SiO₂膜110をゲート部GのSiN膜(側壁部104)及びハードマスク層103に対して選択(異方性)エッチングすることにより形成されたものである。

[0019] 次に、上記ウェハWに対してコンタクトホールHの底部に露出されたBPSG膜101のエッチング処理を行う処理システムについて説明する。図2に示す処理システム1は、ウェハWを処理システム1に対して搬入出させる搬入出部2、搬入出部2に隣接させて設けられた2つのロードロック室3、各ロードロック室3にそれぞれ隣接させて設けられ、加熱工程としてのPHT(Post Heat Treatment)処理工程を行うPHT処理装置4、各PHT処理装置4にそれぞれ隣接させて設けられ、変質工程としてのCOR(Chemical Oxide Removal)処理工程を行うCOR処理装置5、処理システム1の各部に制御命令を与える制御部としての制御コンピュータ8を有している。各ロードロック室3に対してそれぞれ連結されたPHT処理装置4、COR処理装置5は、ロードロック室3側からこの順に一直線上に並べて設けられている。

[0020] 搬入出部2は、例えば略円盤形状をなすウェハWを搬送する第一のウェハ搬送機構11が内部に設けられた搬送室12を有している。ウェハ搬送機構11は、ウェハWを略水平に保持する2つの搬送アーム11a、11bを有している。搬送室12の側方には、ウェハWを複数枚並べて収容可能なキャリア13aを載置する載置台13が、例えば3つ備えられている。また、ウェハWを回転させて偏心量を光学的に求めて位置合わせを行うオリエンタ14が設置されている。

- [0021] かかる搬入出部2において、ウェハWは、搬送アーム11a、11bによって保持され、ウェハ搬送装置11の駆動により略水平面内で回転及び直進移動、また昇降させられることにより、所望の位置に搬送させられる。即ち、載置台10上のキャリア13a、オリエンタ14、ロードロック室3に対して搬送アーム11a、11bが進退させられることにより、ウェハWの搬入出が行われる。
- [0022] 各ロードロック室3は、ゲートバルブ16を介して、搬送室12にそれぞれ連結されている。各ロードロック室3内には、ウェハWを搬送する第二のウェハ搬送機構17が設けられている。ウェハ搬送機構17は、ウェハWを略水平に保持する搬送アーム17aを有している。また、ロードロック室3の内部は真空引き可能である。
- [0023] かかるロードロック室3において、ウェハWは、搬送アーム17aによって保持され、ウェハ搬送機構17の駆動により略水平面内で回転及び直進移動、また昇降させられることにより搬送させられる。そして、各ロードロック室3に対して縦列に連結されたPHT処理装置4に対して搬送アーム17aが進退させられることにより、PHT処理装置4に対してウェハWが搬入出させられる。さらに、各PHT処理装置4を介してCOR処理装置5に対して、搬送アーム17aが進退させられることにより、COR処理装置5に対してウェハWが搬入出させられる。
- [0024] PHT処理装置4は、ウェハWを収納する密閉構造の処理室(処理空間)21を備えている。また、図示はしないが、ウェハWを処理室21内に搬入出させるための搬入出口が設けられており、この搬入出口を開閉するゲートバルブ22が設けられている。処理室21は、ゲートバルブ22を介して、ロードロック室3に連結されている。
- [0025] 図3に示すように、PHT処理装置4の処理室21内には、ウェハWを略水平にして載置させる載置台23が設けられている。さらに、処理室21に例えば窒素ガス(N_2)などの不活性ガスを加熱して供給する供給路25を備えた供給機構26、処理室21を排気する排気路27を備えた排気機構28が備えられている。供給路25は窒素ガスの供給源30に接続されている。また、供給路25には、供給路25の開閉動作及び窒素ガスの供給流量の調節が可能な流量調整弁31が設けられている。排気路27には、開閉弁32、強制排気を行うための排気ポンプ33が設けられている。
- [0026] なお、PHT処理装置4のゲートバルブ22、流量調整弁31、開閉弁32、排気ポンプ

33等の各部の動作は、制御コンピュータ8の制御命令によってそれぞれ制御されるようになっている。即ち、供給機構26による窒素ガスの供給、排気機構28による排気などは、制御コンピュータ8によって制御される。

[0027] 図4に示すように、COR処理装置5は、密閉構造のチャンバー40を備えている。チャンバー40の内部は、ウェハWを収納する処理室(処理空間)41になっている。チャンバー40の内部には、ウェハWを略水平にした状態で載置させる載置台42が設けられている。また、COR処理装置5には、処理室41にガスを供給する供給機構43、処理室41内を排気する排気機構44が設けられている。

[0028] チャンバー40の側壁部には、ウェハWを処理室41内に搬入出させるための搬入出口53が設けられており、この搬入出口53を開閉するゲートバルブ54が設けられている。処理室41は、ゲートバルブ54を介して、処理室21に連結されている。チャンバー40の天井部には、処理ガスを吐出させる複数の吐出口を有するシャワーヘッド52が備えられている。

[0029] 載置台42は、平面視において略円形をなしており、チャンバー40の底部に固定されている。載置台42の内部には、載置台42の温度を調節する温度調節器55が設けられている。温度調節器55は、例えば温調用の液体(例えば水など)が循環させられる管路を備えている。かかる管路内を流れる液体と熱交換が行われることにより、載置台42の上面の温度が調節され、さらに、載置台42と載置台42上のウェハWとの間で熱交換が行われることにより、ウェハWの温度が調節されるようになっている。なお、温度調節器55はかかるものに限定されず、例えば抵抗熱を利用して載置台42及びウェハWを加熱する電気ヒータ等であっても良い。

[0030] 供給機構43は、前述したシャワーヘッド52、処理室41にフッ化水素ガス(HF)を供給するフッ化水素ガス供給路61、処理室41にアンモニアガス(NH_3)を供給するアンモニアガス供給路62、処理室41に不活性ガスとしてアルゴンガス(Ar)を供給するアルゴンガス供給路63、処理室41に不活性ガスとして窒素ガス(N_2)を供給する窒素ガス供給路64を備えている。フッ化水素ガス供給路61、アンモニアガス供給路62、アルゴンガス供給路63、窒素ガス供給路64は、シャワーヘッド52に接続されている。処理室41には、シャワーヘッド52を介してフッ化水素ガス、アンモニアガス、アル

ゴンガス、窒素ガスが拡散されて吐出されるようになっている。

- [0031] フッ化水素ガス供給路61は、フッ化水素ガスの供給源71に接続されている。フッ化水素ガス供給路61には、フッ化水素ガス供給路61の開閉動作及びフッ化水素ガスの供給流量の調節が可能な流量調整弁72が設けられている。アンモニアガス供給路62はアンモニアガスの供給源73に接続されている。アンモニアガス供給路62には、アンモニアガス供給路62の開閉動作及びアンモニアガスの供給流量の調節が可能な流量調整弁74が設けられている。アルゴンガス供給路63はアルゴンガスの供給源75に接続されている。アルゴンガス供給路63には、アルゴンガス供給路63の開閉動作及びアルゴンガスの供給流量の調節が可能な流量調整弁76が設けられている。窒素ガス供給路64は窒素ガスの供給源77に接続されている。窒素ガス供給路64には、窒素ガス供給路64の開閉動作及び窒素ガスの供給流量の調節が可能な流量調整弁78が設けられている。
- [0032] 排気機構44は、開閉弁82、強制排気を行うための排気ポンプ83を有する排気路85を備えている。排気路85の上流端部は、チャンバー40の底部に開口されている。
- [0033] なお、COR処理装置5のゲートバルブ54、温度調節器55、流量調整弁72、74、76、78、開閉弁72、排気ポンプ83等の各部の動作は、制御コンピュータ8の制御命令によってそれぞれ制御されるようになっている。即ち、供給機構43によるフッ化水素ガス、アンモニアガス、アルゴンガス、窒素ガスの供給、排気機構44による排気、温度調節器55による温度調節などは、制御コンピュータ8によって制御される。
- [0034] 処理システム1の各機能要素は、処理システム1全体の動作を自動制御する制御コンピュータ8に、信号ラインを介して接続されている。ここで、機能要素とは、例えば前述したウェハ搬送機構11、ウェハ搬送機構17、PHT処理装置4のゲートバルブ22、流量調整弁31、排気ポンプ33、COR処理装置5のゲートバルブ54、温度調節器55、流量調整弁72、74、76、78、開閉弁72、排気ポンプ83等の、所定のプロセス条件を実現するために動作する総ての要素を意味している。制御コンピュータ8は、典型的には、実行するソフトウェアに依存して任意の機能を実現することができる汎用コンピュータである。
- [0035] 図2に示すように、制御コンピュータ8は、CPU(中央演算装置)を備えた演算部8a

と、演算部8aに接続された入出力部8bと、入出力部8bに挿着され制御ソフトウェアを格納した記録媒体8cと、を有する。この記録媒体8cには、制御コンピュータ8によって実行されることにより処理システム1に後述する所定の基板処理方法を行わせる制御ソフトウェア(プログラム)が記録されている。制御コンピュータ8は、該制御ソフトウェアを実行することにより、処理システム1の各機能要素を、所定のプロセスレシピにより定義された様々なプロセス条件(例えば、処理室41の圧力等)が実現されるように制御する。即ち、後に詳細に説明するように、COR処理装置5におけるCOR処理工程と、PHT処理装置4におけるPHT処理工程とをこの順番に行うエッチング方法を実現する制御命令を与える。

[0036] 記録媒体8cは、制御コンピュータ8に固定的に設けられるもの、あるいは、制御コンピュータ8に設けられた図示しない読み取り装置に着脱自在に装着されて該読み取り装置により読み取り可能なものであっても良い。最も典型的な実施形態においては、記録媒体8cは、処理システム1のメーカーのサービスマンによって制御ソフトウェアがインストールされたハードディスクドライブである。他の実施形態においては、記録媒体8cは、制御ソフトウェアが書き込まれたCD-ROM又はDVD-ROMのような、リムーバブルディスクである。このようなリムーバブルディスクは、制御コンピュータ8に設けられた図示しない光学的読取装置により読み取られる。また、記録媒体8cは、RAM(random access memory)又はROM(read only memory)のいずれの形式のものであっても良い。さらに、記録媒体8cは、カセット式のROMのようなものであっても良い。要するに、コンピュータの技術分野において知られている任意のものを記録媒体8cとして用いることが可能である。なお、複数の処理システム1が配置される工場においては、各処理システム1の制御コンピュータ8を統括的に制御する管理コンピュータに、制御ソフトウェアが格納されていても良い。この場合、各処理システム1は、通信回線を介して管理コンピュータにより操作され、所定のプロセスを実行する。

[0037] 次に、以上のように構成された処理システム1におけるウェハWの処理方法について説明する。先ず、図1に示したようにHDP-SiO₂膜110にコンタクトホールHが形成されたウェハWが、キャリア13a内に収納され、処理システム1に搬送される。

- [0038] 処理システム1においては、図2に示すように、複数枚のウェハWが収納されたキャリア13aが載置台13上に載置される。ウェハ搬送機構11によってキャリア13aから一枚のウェハWが取り出され、ロードロック室3に搬入される。ロードロック室3にウェハWが搬入されると、ロードロック室3が密閉され、減圧される。その後、ゲートバルブ22、54が開かれ、ロードロック室3と、大気圧に対してそれぞれ減圧されたPHT処理装置4の処理室21、COR処理装置5の処理室41が、互いに連通させられる。ウェハWは、ウェハ搬送機構17によってロードロック室3から搬出され、処理室21の搬入出口（図示せず）、処理室21、搬入出口53内をこの順に通過するように直進移動させられ、処理室41に搬入される。
- [0039] 処理室41において、ウェハWは、デバイス形成面を上面とした状態で、ウェハ搬送機構17の搬送アーム17aから載置台42に受け渡される。ウェハWが搬入されると搬送アーム17aが処理室41から退出させられる。搬入出口53が閉じられ、処理室41が密閉される。そして、COR処理工程が開始される。
- [0040] 処理室41が密閉された後、処理室41には、アンモニアガス供給路62、アルゴンガス供給路63、窒素ガス供給路64からそれぞれアンモニアガス、アルゴンガス、窒素ガスが供給される。また、処理室41内の圧力は、大気圧よりも低圧状態にされる。さらに、載置台42上のウェハWの温度は、温度調節器55によって所定の目標値（例えば約35℃程度）に調節される。
- [0041] その後、フッ化水素ガス供給路61から処理室41にフッ化水素ガスが供給される。ここで処理室41には、予めアンモニアガスが供給されているので、フッ化水素ガスを供給することにより、処理室41の雰囲気はフッ化水素ガスとアンモニアガスとを含む混合ガスからなる処理雰囲気にされる。こうして処理室41内のウェハWの表面に混合ガスが供給されることで、ウェハWに対してCOR処理が行われる。
- [0042] 処理室41内の低圧状態の処理雰囲気によって、ウェハW表面のコンタクトホールHの底部に存在するBPSG膜101は、混合ガス中のフッ化水素ガスの分子及びアンモニアガスの分子と化学反応して、反応生成物101'に変質させられる（図5参照）。反応生成物101'としては、フルオロケイ酸アンモニウムや水分等が生成される。なお、この化学反応は等方的に進行するので、化学反応は、コンタクトホールHの底部から

Si層の上面まで進行するとともに、Si層の上方において、コンタクトホールHの真下から横方向にも進行する。

[0043] COR処理中は、各処理ガスの供給流量、不活性ガスの供給流量、排気流量等を調節することにより、処理室41内の混合ガス(処理雰囲気)の圧力が大気圧より減圧された一定の圧力(例えば約80mTorr(約10.7Pa)程度)に維持されるように調節する。また、混合ガス中のフッ化水素ガスの分圧は、約15mTorr(約2.00Pa)以上になるように調節しても良い。また、前述のように、ウェハWの温度、即ち、BPSG膜101において化学反応が行われる部分の温度(BPSG膜101と混合ガスとが接触する部分(即ち、コンタクトホールHの底部)の温度)は、例えば約35°C以上の一定の温度に維持しても良い。これにより、化学反応を促進させ、反応生成物101'の生成速度を高め、反応生成物101'の層を迅速に形成することができる。また、化学反応が飽和状態になる深さ(BPSG膜101の表面から化学反応が止まる位置までの間の距離)を十分に深くすることができる。即ち、反応生成物101'がSi層100の上面に到達するまで、化学反応が途中で止まることなく十分に行われる。なお、反応生成物101'中のフルオロケイ酸アンモニウム(フッ化水素)の昇華点は約100°Cであり、ウェハWの温度を100°C以上にすると、反応生成物101'の生成が良好に行われなくなるおそれがある。そのため、ウェハWの温度は約100°C未満にすることが好ましい。

[0044] 上記の化学反応が飽和状態になる深さは、変質させる対象物であるシリコン酸化膜の種類(本実施形態においてはBPSG膜101)、シリコン酸化膜の温度(又はシリコン酸化膜に接触する混合ガスの温度)、混合ガス中のフッ化水素ガスの分圧等に依存する。即ち、シリコン酸化膜の種類に応じて、シリコン酸化膜の温度、及び、フッ化水素ガスの分圧をそれぞれ調節することで、化学反応が飽和状態になる深さ、反応生成物101'の生成量等を制御することができ、ひいては、後に詳細に説明するPHT処理後のエッチング量を制御することができる。化学反応が飽和状態になる深さ、即ちエッチング量は、BPSG膜101の場合、BPSG膜101の温度を35°C以上、及び、フッ化水素ガスの分圧を約15mTorr(約2.00Pa)以上に調節することで、約30nm(ナノメートル)以上にすることが可能である。

[0045] なお、従来行われていたCOR処理では、ウェハWの温度は約30°C以下程度にさ

れていた。また、混合ガス中のフッ化水素ガスの分圧を高くしても、ある程度の深さまでしか化学反応が進行しなかった。そのため、COR処理によるエッチング量には限界があると考えられており、一度のCOR処理で確実にエッチングできるエッチング量は、例えばBPSG膜101では約30nm未満程度とされていた。これに対し、本実施形態では、ウェハWの温度を従来の温度より高い35°C以上にし、かつ、混合ガス中のフッ化水素ガスの分圧を従来よりも高く、約15mTorr(約2.00Pa)以上に上昇させることで、化学反応が飽和状態になる深さを高めることができ、一度のCOR処理でも十分なエッチング量を施すことが可能である。

[0046] ところで、COR処理では、BPSG膜101の上方に形成されたHDP-SiO₂膜110においても、混合ガスとの化学反応が可能である。そのため、COR処理によってHDP-SiO₂膜110が変質させられてしまうおそれがある。このHDP-SiO₂膜110の変質を抑制するためには、混合ガス中のアンモニアガスの分圧を、フッ化水素ガスの分圧よりも小さくすると良い。即ち、アンモニアガスの供給流量を、フッ化水素ガスの供給流量よりも小さくすると良い。そうすれば、化学反応がBPSG膜101において活発に進行している間に、HDP-SiO₂膜110では、化学反応が進行することを防止できる。即ち、HDP-SiO₂膜110等の変質を抑制しながら、BPSG膜101のみを選択的に効率よく変質させることができる。従って、HDP-SiO₂膜110のダメージを防止できる。このように、混合ガス中のアンモニアガスの分圧を調節することで、BPSG膜101とHDP-SiO₂膜110、即ち同じシリコン酸化膜であるが密度、組成、成膜方法等が互いに異なるもの同士の間で、化学反応の反応速度、反応生成物の生成量等を互いに異なる値にすることができ、ひいては、後に詳細に説明するPHT処理後のエッチング量を互いに異なるものにすることができる。なお、アンモニアガスの分圧をフッ化水素ガスの分圧よりも小さくしたときの化学反応は、BPSG膜101と混合ガスとの化学反応によって反応生成物101'の生成速度が決まる反応律速ではなく、フッ化水素ガスの供給流量によって反応生成物101'の生成速度が決まる供給律速反応になると考えられる。

[0047] 反応生成物101'が十分に形成され、COR処理が終了すると、処理室41が強制排気されて減圧される。これにより、フッ化水素ガスやアンモニアガスが処理室41から

強制的に排出される。処理室41の強制排気が終了すると、搬入出口53が開口させられ、ウェハWはウェハ搬送機構17によって処理室41から搬出され、PHT処理装置4の処理室21に搬入される。以上のようにして、COR処理工程が終了する。

[0048] PHT処理装置4において、ウェハWは表面を上面とした状態で処理室21内に載置される。ウェハWが搬入されると搬送アーム17aが処理室21から退出させられ、処理室21が密閉され、PHT処理工程が開始される。PHT処理では、処理室21内が排気されながら、高温の加熱ガスが処理室21内に供給され、処理室21内が昇温される。これにより、上記COR処理によって生じた反応生成物101'が加熱されて気化し、コンタクトホールHの下方からコンタクトホールH内を通過して、HDP-SiO₂膜の外側(ウェハWの外部)に排出される。即ち、図6に示すように、BPSG膜101から反応生成物101'が除去されることにより、Si層100の上方に、コンタクトホールHの底部と連通する空間H'が形成される。このように、COR処理の後、PHT処理を行うことにより、反応生成物101'が除去され、BPSG膜101を等方的にドライエッチングすることができる。

[0049] こうして、COR処理の後にPHT処理を実施することで、BPSG膜101を所定の深さまでエッチングすることができる。なお、前述したCOR処理においては、シリコン酸化膜であるHDP-SiO₂膜110に対しても、混合ガスとの化学反応が若干生じるため、HDP-SiO₂膜110の表面が変質させられて少量の反応生成物が生じている。しかし、前述したように、BPSG膜101とHDP-SiO₂膜110とは、反応生成物の生成量が互いに異なっており、HDP-SiO₂膜110において反応生成物が生成された深さは、BPSG膜101において反応生成物101'が生成された深さと比較して非常に少ない。そのため、PHT処理によってHDP-SiO₂膜110から反応生成物が除去される深さ、即ち、HDP-SiO₂膜110のエッチング量は、BPSG膜110のエッチング量と比較して非常に少ない量に抑えられる。このように、COR処理において混合ガス中のアンモニアガスの分圧をフッ化水素ガスの分圧よりも小さく調節することで、各シリコン酸化膜(BPSG膜101、HDP-SiO₂膜110)のPHT処理後のエッチング量をそれぞれ調節することができる。即ち、エッチング選択比を調節することができる。本実施形態においては、BPSG膜101のエッチング選択比を、HDP-SiO₂膜110等の

他の構造に対して高くすることができる。

- [0050] PHT処理が終了すると、加熱ガスの供給が停止され、PHT処理装置4の搬入出口が開かれる。その後、ウェハWはウェハ搬送機構17によって処理室21から搬出され、ロードロック室3に戻される。こうして、PHT処理装置4におけるPHT処理工程が終了する。
- [0051] ウェハWがロードロック室3に戻され、ロードロック室3が密閉された後、ロードロック室3と搬送室12とが連通させられる。そして、ウェハ搬送機構11によって、ウェハWがロードロック室3から搬出され、載置台13上のキャリア13aに戻される。以上のようにして、処理システム1における一連のエッチング工程が終了する。
- [0052] なお、処理システム1においてエッチング処理が終了した後のウェハWは、他の処理システムにおいて、例えばCVD装置等の成膜装置に搬入され、ウェハWに対して例えばCVD法等による成膜処理が行われる。かかる成膜処理においては、図7に示すように、コンタクトホールH及び空間H'を埋めるように成膜が行われる。これにより、コンタクトホールH及び空間H'内にキャパシタCが形成される。キャパシタCは、ゲート部Gの間において、HDP-SiO₂膜110及びBPSG膜101を貫通するように形成され、キャパシタCの下端部は空間H'内においてSi層100の上面に接続される。
- [0053] かかる処理システム1によれば、プラズマを用いずにBPSG膜101を効率よくドライエッチングすることができる。従って、プラズマに起因するチャージアップダメージ等、ウェハW上に形成されたBPSG膜101以外の他の構造(膜や層など)に悪影響を与える心配が無い。また、フッ化水素ガスの分圧及びBPSG膜101の温度をそれぞれ調節することで、COR処理工程におけるBPSG膜101に対する化学反応の速度を向上させることができ、また、COR処理工程において化学反応が飽和状態になる深さを十分に深くすることができる。従って、COR処理工程のスループットを向上させ、かつ、BPSG膜101のエッチング量を向上させることができる。COR処理工程とPHT処理工程を複数回繰り返さなくても、一度で十分なエッチング量を得ることができる。
- [0054] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到しうることは明らかであり、それらについても

当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

- [0055] フッ化水素ガスやアンモニアガスの他に処理室41に供給されるガスの種類は、以上の実施形態に示した組み合わせには限定されない。例えば、処理室41に供給される不活性ガスはアルゴンガスのみであっても良い。また、かかる不活性ガスは、その他の不活性ガス、例えば、ヘリウムガス(He)、キセノンガス(Xe)のいずれかであっても良く、または、アルゴンガス、窒素ガス、ヘリウムガス、キセノンガスのうち2種類以上のガスを混合したものであっても良い。
- [0056] 処理システム1の構造は、以上の実施形態に示したものには限定されない。例えば、COR処理装置、PHT処理装置の他に、成膜装置を備えた処理システムであっても良い。例えば図8に示す処理システム90のように、ウェハ搬送機構91を備えた共通搬送室92を、搬送室12に対してロードロック室93を介して連結させ、この共通搬送室92の周囲に、COR処理装置95、PHT処理装置96、例えばCVD装置等の成膜装置97を配設した構成にしても良い。この処理システム90においては、ウェハ搬送機構91によって、ロードロック室92、COR処理装置95、PHT処理装置96、成膜装置97に対してウェハWをそれぞれ搬入出させるようになっている。共通搬送室92内は真空引き可能になっている。即ち、共通搬送室92内を真空状態にすることで、PHT処理装置96から搬出されたウェハWを大気中の酸素に接触させずに、成膜装置97に搬入できる。従って、PHT処理後のウェハWに自然酸化膜が付着することを防止でき、成膜(キャパシタCの形成)を好適に行うことができる。
- [0057] 以上の実施形態では、シリコン酸化膜を有する基板として、半導体ウェハであるシリコンウェハWを例示したが、基板はかかるものに限定されず、他の種類のもの、例えばLCD基板用ガラス、CD基板、プリント基板、セラミック基板などであっても良い。
- [0058] また、処理システム1において処理される基板の構造は、以上の実施形態において説明したものには限定されない。さらに、処理システム1において実施されるエッチングは、実施の形態に示したような、キャパシタCの形成前にコンタクトホールHの底部に行うためのものには限定されず、本発明は、様々な部分のエッチング方法に適用できる。
- [0059] 処理システム1においてエッチングを施す対象物となるシリコン酸化膜も、BPSG膜

には限定されず、例えばHDP-SiO₂膜等、他の種類のシリコン酸化膜であっても良い。この場合も、シリコン酸化膜の種類に応じて、COR処理工程におけるシリコン酸化膜の温度、及び、混合ガス中のフッ化水素ガスの分圧を調節することで、反応生成物が飽和状態になる深さ、エッチング量などを制御することができる。特に、従来の自然酸化膜やケミカル酸化膜において行われていたエッチング方法よりも、反応生成物が飽和状態になる深さを深くし、また、エッチング量を向上させることが可能である。

- [0060] また、基板に形成されたCVD系酸化膜については、そのCVD系酸化膜の成膜に用いられたCVD法の種類は、特に限定されない。例えば熱CVD法、常圧CVD法、減圧CVD法、プラズマCVD法等であっても良い。
- [0061] さらに、本発明は、CVD系酸化膜以外のシリコン酸化膜、例えば、自然酸化膜、レジスト除去工程等における薬液処理によって生じたケミカル酸化膜、熱酸化法により形成された熱酸化膜等のシリコン酸化膜のエッチングに適用することもできる。このようなCVD系酸化膜以外のシリコン酸化膜においても、COR処理におけるフッ化水素ガスの分圧とシリコン酸化膜の温度とを調節することで、エッチング量を増減させることができる。
- [0062] 例えば前の処理工程(レジスト除去工程等)で処理された後、次の処理工程(成膜工程)が行われるまでの間に、ウェハWが長時間放置され、ウェハW上に自然酸化膜が厚く形成されてしまった場合でも、次の処理工程を行う直前に、本発明にかかるエッチング方法による自然酸化膜の除去工程を行うことにより、自然酸化膜を十分に除去することができる。従って、前の処理工程が終了した後、自然酸化膜の除去工程や次の処理工程を実施するまでの待ち時間を延長することが可能である。そのため、管理時間(Q-time)に自由度を持たせることができる。
- [0063] なお、ウェハW上に自然酸化膜と層間絶縁膜等の他のシリコン酸化膜(BPSG)等が混在しており、自然酸化膜のみを除去したい場合は、COR処理において、ウェハWの温度を低めにするか、あるいは、混合ガス中のフッ化水素ガスの分圧を低めに調節すると良い。例えば、ウェハWの温度を約30℃以下、混合ガス中のフッ化水素ガスの分圧を約15mTorr(約2.00Pa)以下にしても良い。これにより、層間絶縁膜

等の他のシリコン酸化膜の変質を抑制しながら、自然酸化膜を効率よく変質させることができる。即ち、他の構造のダメージを抑制しながら、自然酸化膜を効率よく除去することができる。

[0064] ウェハ上に自然酸化膜と他の種類のシリコン酸化膜等が混在するものとしては、例えば図9に示すような構造がある。図9において、ウェハW'の表面にはSi層150が形成されており、その上面に、ゲート電極151を有するゲート部G'が、2つ並べて設けられている。各ゲート部G'は、ゲート電極151(SiO₂層)、ハードマスク(HM)層152(SiN層)及び側壁部(サイドウォール)153を備えている。即ち、Si層150の上面に、ゲート酸化膜である2つのSiO₂膜155が形成され、各SiO₂膜155の上面にゲート電極151としてのPoly-Si層がそれぞれ形成され、各Poly-Si層(ゲート電極151)の上面に、SiN層(ハードマスク(HM)層152)がそれぞれ形成されている。そして、各SiO₂膜155、Poly-Si層(ゲート電極151)、SiN層(ハードマスク(HM)層152)の両側面に、絶縁体からなる側壁部153がそれぞれ形成されている。さらに、これら2つのゲート部G'を覆うようにして、層間絶縁膜であるBPSG膜156が形成され、BPSG膜156の上面に、PE-SiO₂膜157が形成されている。このPE-SiO₂膜157は、プラズマCVD(PECVD; Plasma Enhanced CVD)法を用いて形成されたCVD系のシリコン酸化膜である。2つのゲート部G'の間(側壁部153の間)には、PE-SiO₂膜157とBPSG膜156を貫通するように、コンタクトホールHが形成されている。コンタクトホールHの底部においては、Si層150が露出させられており、このSi層150に、自然酸化膜160が形成される。即ち、この構造においては、3種類のシリコン酸化膜、即ち自然酸化膜160、BPSG膜156及びPE-SiO₂膜157が混在している。このようなウェハW'から自然酸化膜160を除去する場合も、ウェハW'の温度と、混合ガス中のフッ化水素ガスの分圧を適宜調節することで、BPSG膜156及びPE-SiO₂膜157のダメージ(CDシフト)を抑制しながら、自然酸化膜160を選択的に除去することができる。また、自然酸化膜160の厚さに応じて、ウェハW'の温度と、混合ガス中のフッ化水素ガスの分圧を調節すれば、長期間放置されて厚く形成された自然酸化膜160でも、確実に除去することができる。なお、かかるウェハW'に対して自然酸化膜160の除去後に行われるキャパシタの形成(成膜処理)においては、コンタクトホール

Hの底部に露出されたSi層150から自然酸化膜160が除去されていることにより、キャパシタの下端部をSi層150に確実に接続することができる。

実施例

[0065] (実験1)

本発明者らは、シリコン酸化膜に対するエッチングを行う場合の、COR処理工程における条件を検討する実験1を行った。エッチングを施す対象物は、熱酸化法により形成された熱酸化膜(SiO_2)とした。そして、ウェハWの温度を25℃、30℃、35℃、40℃としたときの、フッ化水素ガスの分圧とエッチング量との関係をそれぞれ測定した。フッ化水素ガスの分圧は、5mTorr(約0.67Pa)～35mTorr(約4.67Pa)の間で変化させた。その結果を図10のグラフに示す。図10に示すように、ウェハWの温度を25℃にした場合、エッチング量が最も多かったのは、フッ化水素ガスの分圧を約10mTorr(約1.33Pa)にしたときであり、そのときのエッチング量は約35nm程度であった。そして、フッ化水素ガスの分圧を約10mTorr(約1.33Pa)より低くするほどエッチング量が減少し、また高くするほどエッチング量が減少する結果となった。ウェハWの温度を30℃にした場合は、エッチング量が最も多かったのは、フッ化水素ガスの分圧を約30mTorr(約4.00Pa)にしたときであり、そのときのエッチング量は約40nm程度であった。ウェハWの温度を35℃にした場合は、フッ化水素ガスの分圧を高くするほどエッチング量が増加した。フッ化水素ガスの分圧が20mTorr(約2.67Pa)程度までは、ウェハWの温度を25℃、30℃にした場合と比較してエッチング量が少ないが、フッ化水素ガスの分圧が25mTorr(約3.33Pa)程度以上になると、ウェハWの温度を25℃、30℃にした場合よりエッチング量が多くなった。エッチング量が最も多かったのは、フッ化水素ガスの分圧を約35mTorr(約4.67Pa)にしたときであり、そのときのエッチング量は約50nm程度であった。ウェハWの温度を40℃にした場合も、35℃にしたときと同様に、フッ化水素ガスの分圧を高くするほどエッチング量が増加した。フッ化水素ガスの分圧が30mTorr(約4.00Pa)程度までは、ウェハWの温度を25℃、30℃にした場合と比較してエッチング量が少ないが、フッ化水素ガスの分圧が30mTorr(約4.00Pa)程度以上になると、ウェハWの温度を25℃、30℃にした場合よりエッチング量が多くなった。エッチング量が最も多かったのは、フッ化

水素ガスの分圧を約35mTorr(約4.67Pa)にしたときであり、そのときのエッチング量は約40nm程度であった。以上の結果より、約35nm程度以上のエッチング量が得られることが分かった。

[0066] (実験2)

本発明者らは、シリコン酸化膜に対するエッチングを行う場合の、COR処理工程における条件を検討する実験2を行った。エッチングを施す対象物は、プラズマCVD法により形成されたプラズマCVD酸化膜(SiO_2)とした。そして、ウェハWの温度を25°C、30°C、35°C、40°Cとしたときの、フッ化水素ガスの分圧とエッチング量との関係をそれぞれ測定した。フッ化水素ガスの分圧は、5mTorr(約0.67Pa)~35mTorr(約4.67Pa)の間で変化させた。その結果を図11のグラフに示す。図11に示すように、ウェハWの温度を25°Cにした場合、エッチング量が最も多かったのは、フッ化水素ガスの分圧を約20mTorr(約2.67Pa)にしたときであり、そのときのエッチング量は約30nm程度であった。そして、フッ化水素ガスの分圧を約20mTorr(約2.67Pa)より低くするほどエッチング量が減少し、また高くするほどエッチング量が減少する結果となった。ウェハWの温度を30°Cにした場合は、エッチング量が最も多かったのは、フッ化水素ガスの分圧を約30mTorr(約4.00Pa)にしたときであり、そのときのエッチング量は約35nm程度であった。ウェハWの温度を35°Cにした場合は、フッ化水素ガスの分圧を高くするほどエッチング量が増加した。フッ化水素ガスの分圧が25mTorr(約3.33Pa)程度までは、ウェハWの温度を25°C又は30°Cにした場合と比較してエッチング量が少ないが、フッ化水素ガスの分圧が30mTorr(約4.00Pa)程度以上になると、ウェハWの温度を25°C、30°Cにした場合よりエッチング量が多くなった。エッチング量が最も多かったのは、フッ化水素ガスの分圧を約35mTorr(約4.67Pa)にしたときであり、そのときのエッチング量は約40nm以上であった。ウェハWの温度を40°Cにした場合も、35°Cにしたときと同様に、フッ化水素ガスの分圧を高くするほどエッチング量が増加した。エッチング量が最も多かったのは、フッ化水素ガスの分圧を約35mTorr(約4.67Pa)にしたときであった。

[0067] (実験3)

本発明者らは、COR処理における混合ガス中のフッ化水素ガスの分圧とアンモニ

アガスの分圧とを変化させたときの、各種の材料に対するエッチング量を比較する実験3を行った。エッチングを行う対象物は、Poly-Si、SiN、プラズマCVD酸化膜、熱酸化膜の4種類とした。混合ガスとしては、フッ化水素ガス、アンモニアガス、アルゴンガスの3種類を混合したガスを用いた。そして、各対象物に対し、以下の4つの条件A、B、C、D(図12参照)において、それぞれCOR処理を行い、その後、PHT処理を行った。そして、PHT処理後の反応生成物の除去量、即ちエッチング量を測定した。さらに、エッチング量の平均値、標準偏差等を算出した。

(条件A)

混合ガス全体の圧力(Press)を40mTorr(約5.33Pa)とし、フッ化水素ガスの分圧及びアンモニアガスの分圧をそれぞれ18mTorr(約2.40Pa)とした。即ち、フッ化水素ガスの分圧とアンモニアガスの分圧を同じ値にした。

(条件B)

混合ガス全体の圧力を80mTorr(約10.7Pa)とし、フッ化水素ガスの分圧は26.7mTorr(約3.56Pa)、アンモニアガスの分圧は15.2mTorr(約2.03Pa)とした。即ち、アンモニアガスの分圧をフッ化水素ガスの分圧より低くした。

(条件C)

混合ガス全体の圧力を80mTorr(約10.7Pa)とし、フッ化水素ガスの分圧及びアンモニアガスの分圧はそれぞれ26.7mTorr(約3.56Pa)とした。即ち、混合ガス全体の圧力及びフッ化水素ガスの分圧を条件Bと同じにしなから、アルゴンガスの分圧を減少させ、アンモニアガスの分圧を上昇させることで、フッ化水素ガスの分圧とアンモニアガスの分圧を同じ値にした。

(条件D)

混合ガス全体の圧力を80mTorr(約10.7Pa)とし、フッ化水素ガスの分圧は32.9mTorr(約4.39Pa)、アンモニアガスの分圧は18.8mTorr(約2.51Pa)とした。即ち、アルゴンガスの分圧を条件Bより減少させ、フッ化水素ガスの分圧とアンモニアガスの分圧をそれぞれ条件Bより上昇させ、かつ、アンモニアガスの分圧をフッ化水素ガスの分圧より小さくした。

[0068] 以上の実験3の条件を図12の表に示し、実験3の結果を図12の表及び図13のグ

ラフに示す。図13に示されているように、いずれの条件A～Dにおいても、プラズマCVD酸化膜、熱酸化膜については、Poly-Si、SiNよりもエッチング量が多く得られ、プラズマCVD酸化膜、熱酸化膜に関して高いエッチング選択比が得られることが確かめられた。また、Poly-Si、SiNのエッチング量は、いずれの条件A～Dにおいても殆ど変わらないが、プラズマCVD酸化膜、熱酸化膜のエッチング量は、条件Aよりも条件B、C、Dの方が多かった。プラズマCVD酸化膜のエッチング量が比較的多かったのは条件C、Dであり、熱酸化膜のエッチング量が比較的多かったのは条件B、Dであった。また、熱酸化膜のエッチング量に対するプラズマCVD酸化膜のエッチング量の比率が最も少なかったのは条件Bであり、熱酸化膜のエッチング量に対するプラズマCVD酸化膜のエッチング量の比率が最も多かったのは条件Cであった。以上の結果より、プラズマCVD酸化膜と熱酸化膜が混在するウェハにおいて、プラズマCVD酸化膜のエッチングを防止しながら、熱酸化膜のみを選択的にエッチングしたい場合は、COR処理における混合ガスの状態を条件B、即ち、アンモニアガスの分圧をフッ化水素ガスの分圧より小さくした状態にすることが好ましいと考えられる。

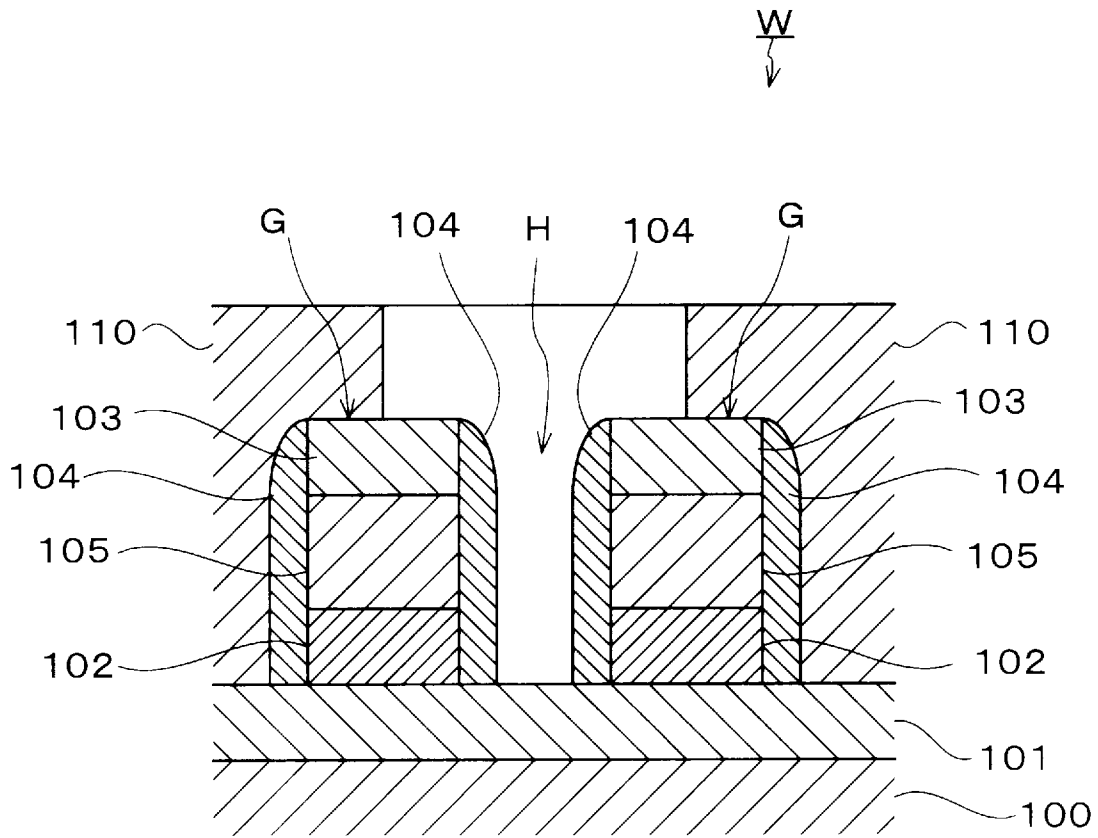
産業上の利用可能性

[0069] 本発明は、エッチング方法及び記録媒体に適用できる。

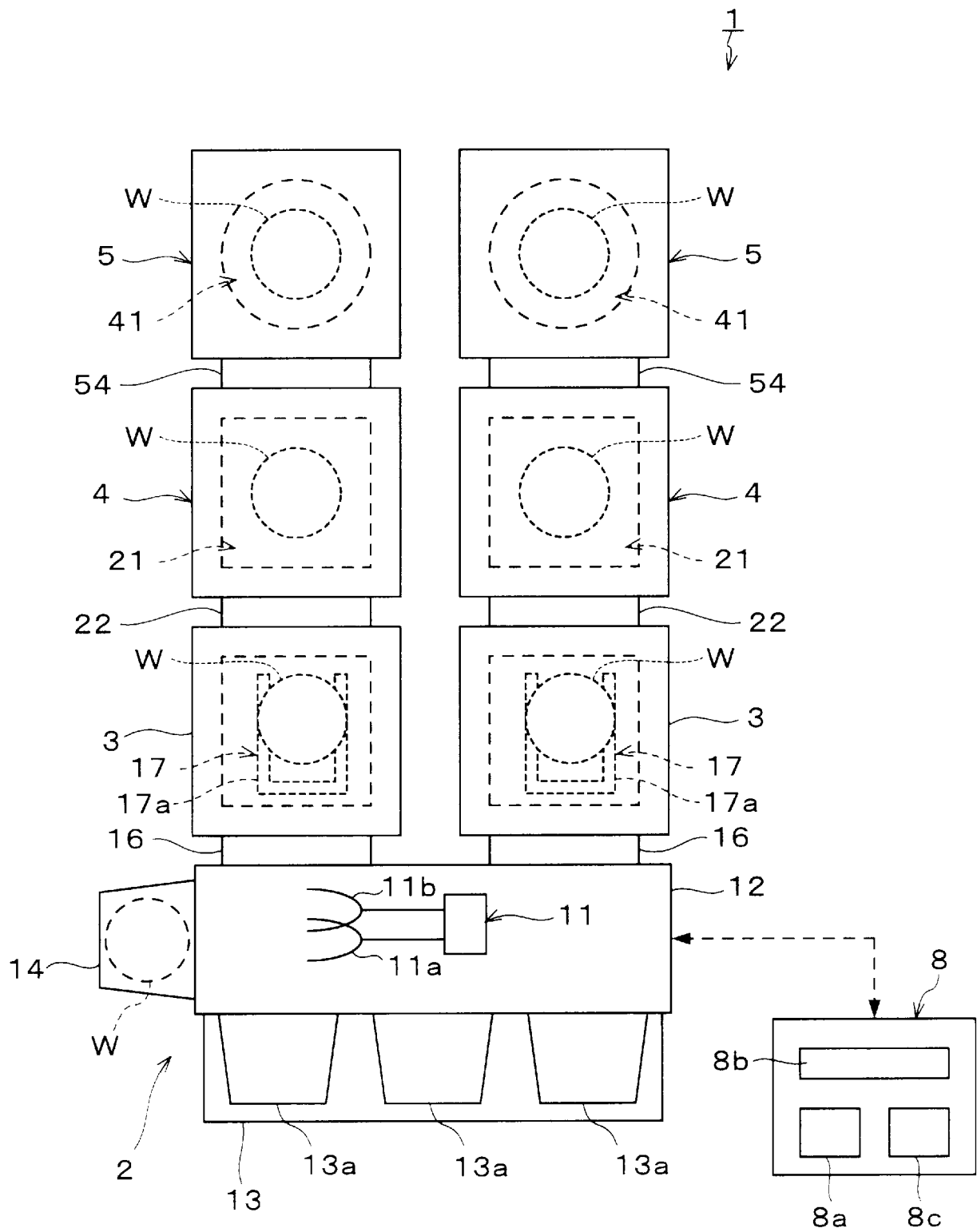
請求の範囲

- [1] シリコン酸化膜をエッチングする方法であって、
前記シリコン酸化膜の表面に、フッ化水素ガス及びアンモニアガスを含む混合ガスを供給し、前記シリコン酸化膜と前記混合ガスを化学反応させ、前記シリコン酸化膜を変質させて反応生成物を生成させる変質工程と、
前記反応生成物を加熱して除去する加熱工程とを有し、
前記変質工程において、前記シリコン酸化膜の種類に応じて、前記シリコン酸化膜の温度、及び、前記混合ガス中のフッ化水素ガスの分圧を調節することを特徴とする、エッチング方法。
- [2] 前記変質工程において、前記シリコン酸化膜の温度を35℃以上にすることを特徴とする、請求項1に記載のエッチング方法。
- [3] 前記変質工程において、前記混合ガス中の前記フッ化水素ガスの分圧を15mTorr以上にすることを特徴とする、請求項1に記載のエッチング方法。
- [4] 前記変質工程において、前記混合ガス中の前記アンモニアガスの分圧を前記フッ化水素ガスの分圧よりも小さくすることを特徴とする、請求項1に記載のエッチング方法。
- [5] 前記反応生成物のエッチング量が30ナノメートル以上であることを特徴とする、請求項1に記載のエッチング方法。
- [6] 前記シリコン酸化膜は、CVD法により形成されたものであることを特徴とする、請求項1に記載のエッチング方法。
- [7] 前記シリコン酸化膜は、BPSG膜、又は、バイアス高密度プラズマCVD法を用いて形成されたシリコン酸化膜であることを特徴とする、請求項1に記載のエッチング方法。
- [8] 処理システムの制御部によって実行することが可能なプログラムが記録された記録媒体であって、
前記プログラムは、前記制御コンピュータによって実行されることにより、前記処理システムに、請求項1に記載のエッチング方法を行わせるものであることを特徴とする、記録媒体。

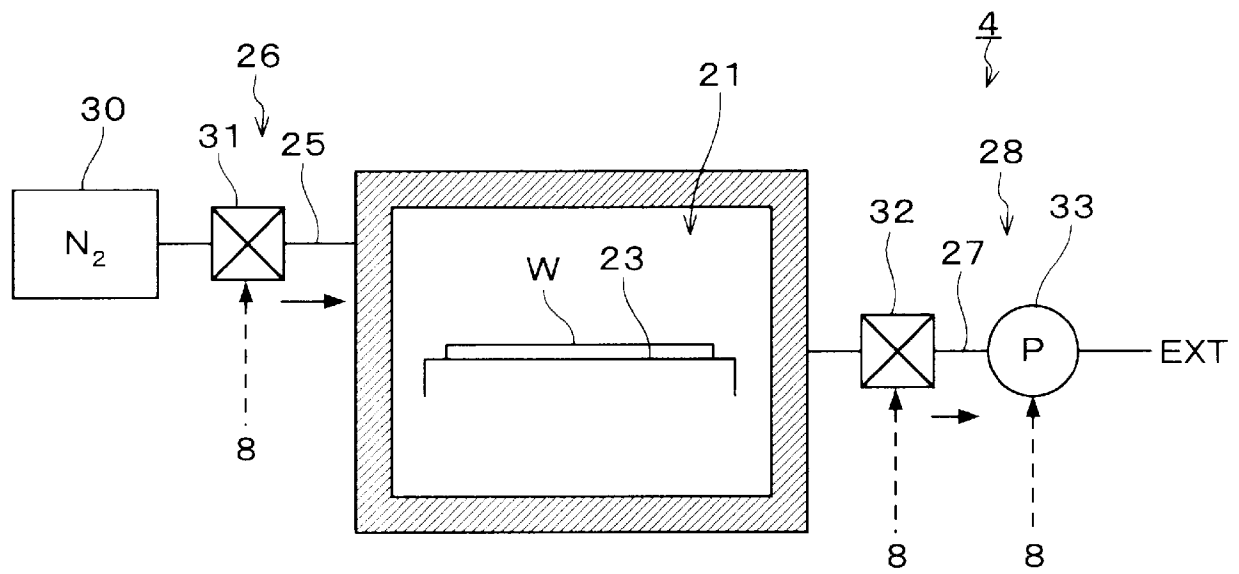
[図1]



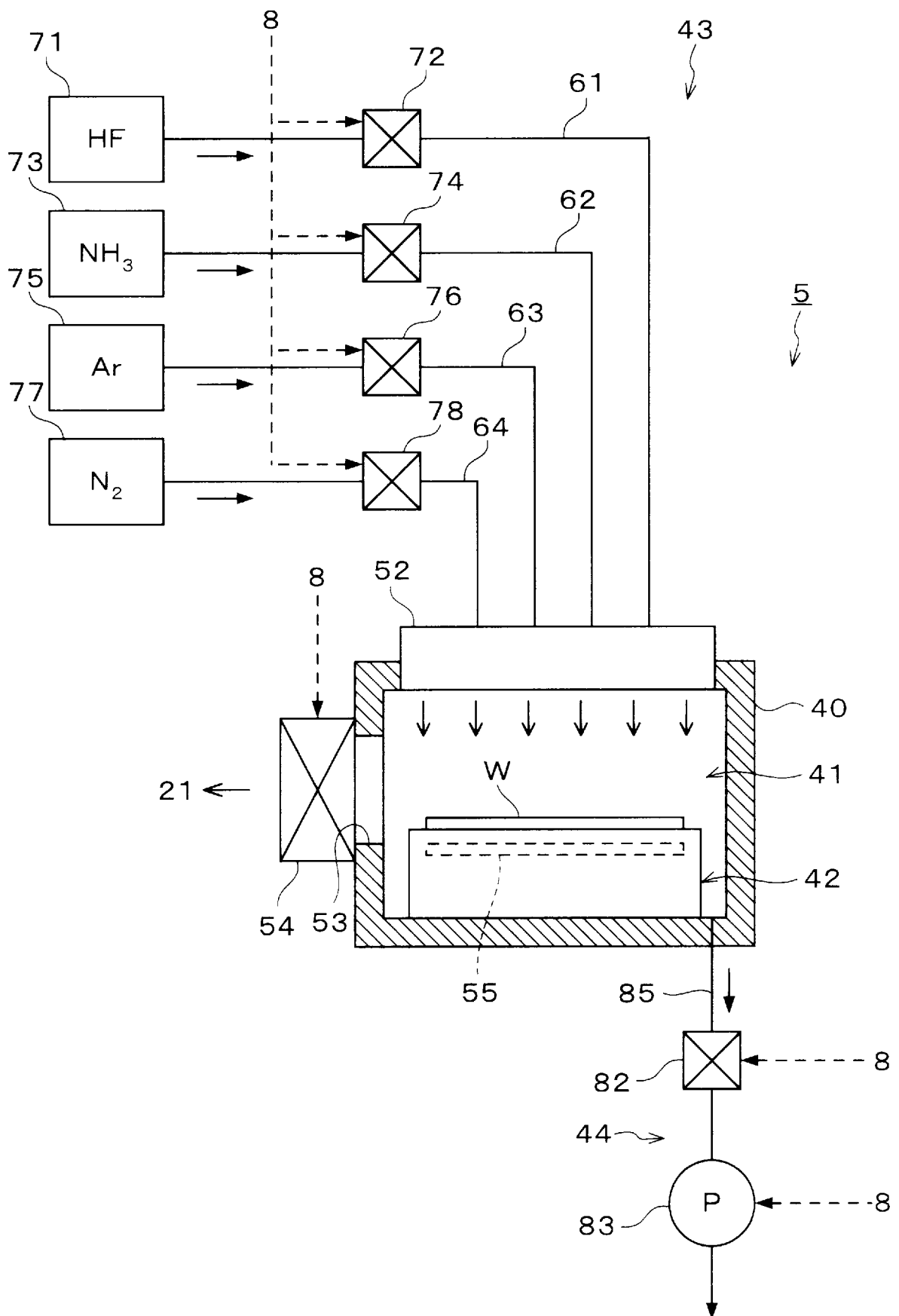
[図2]



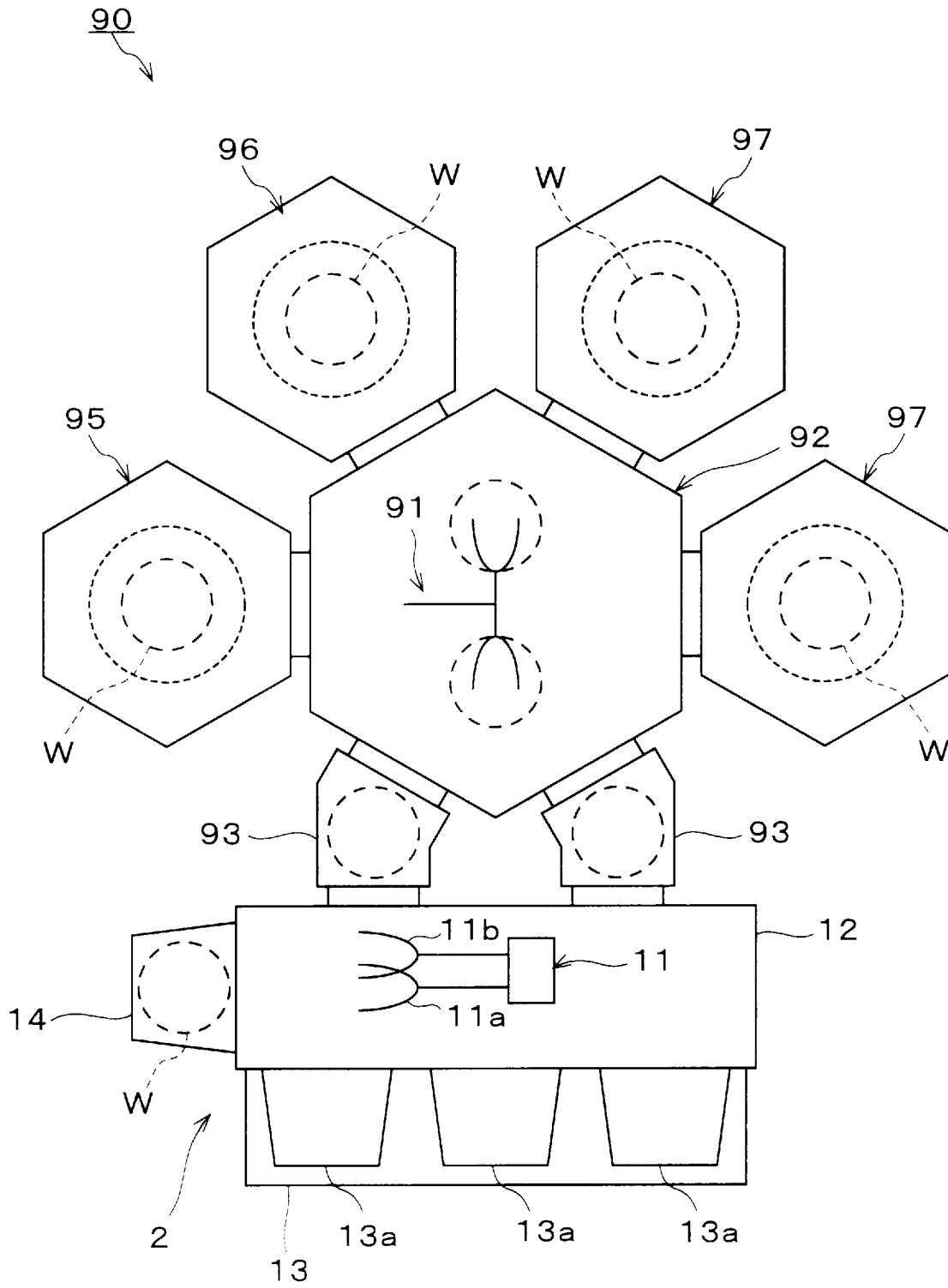
[図3]



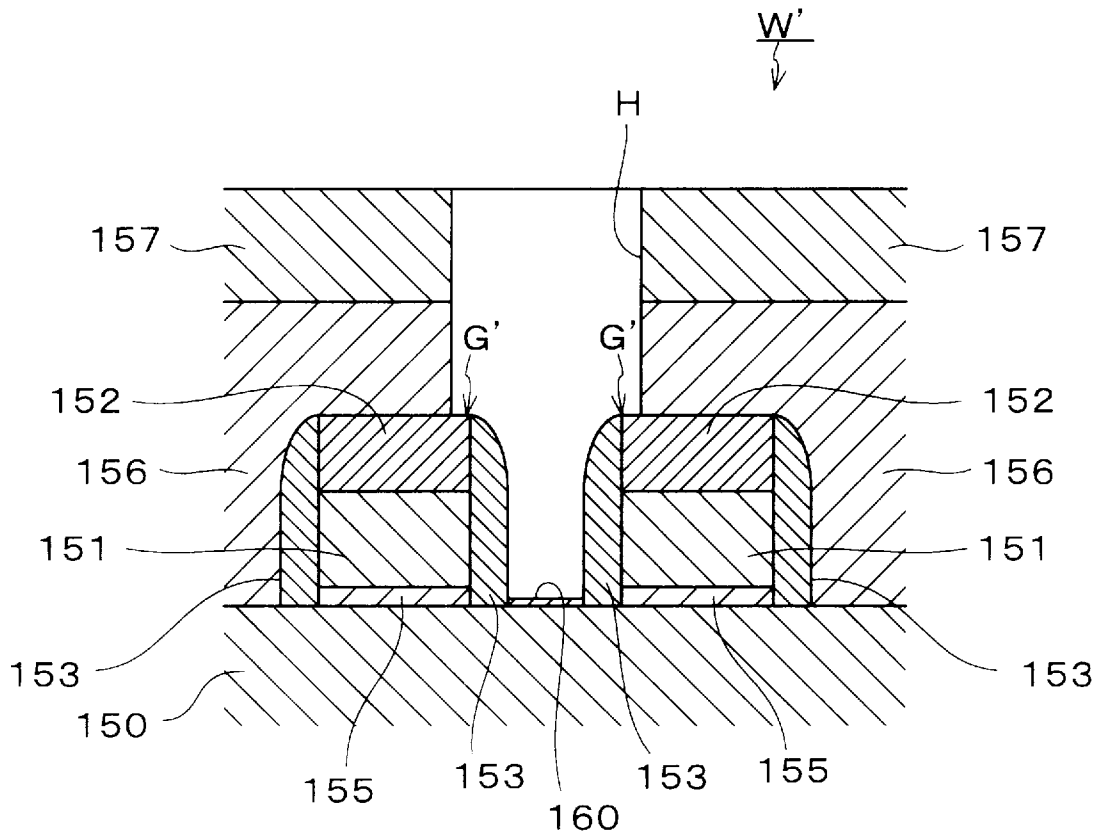
[図4]



[図8]

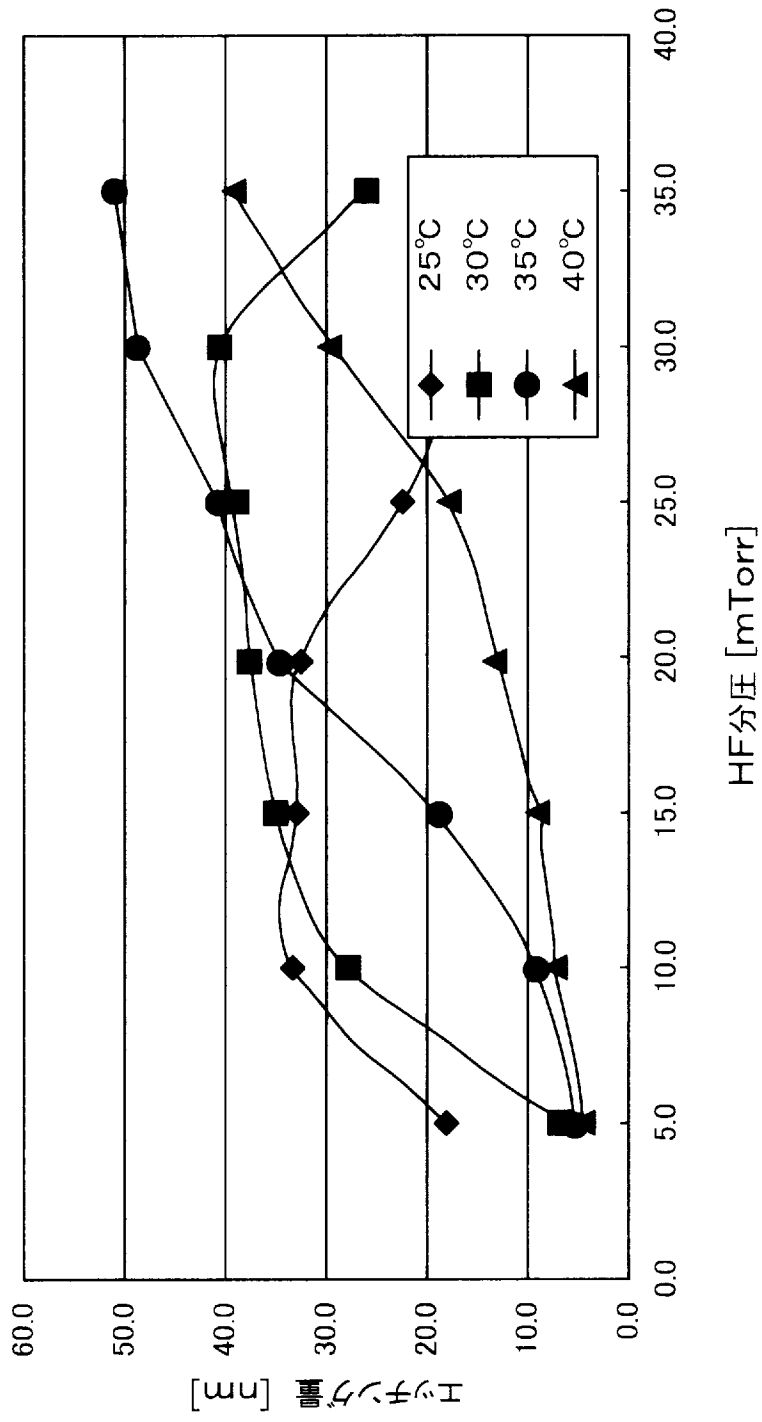


[図9]

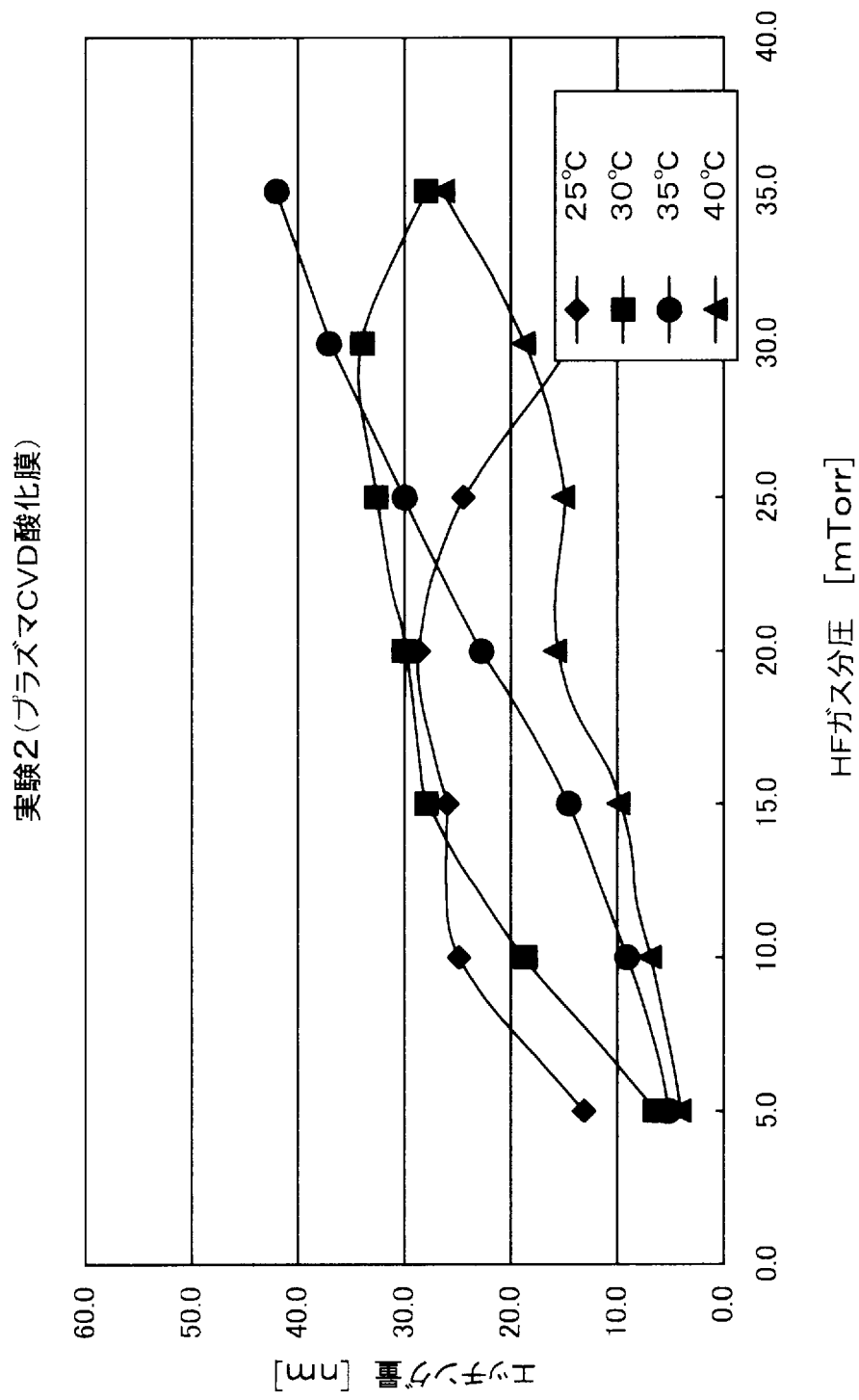


[図10]

実験1 (熱酸化膜)



[図11]



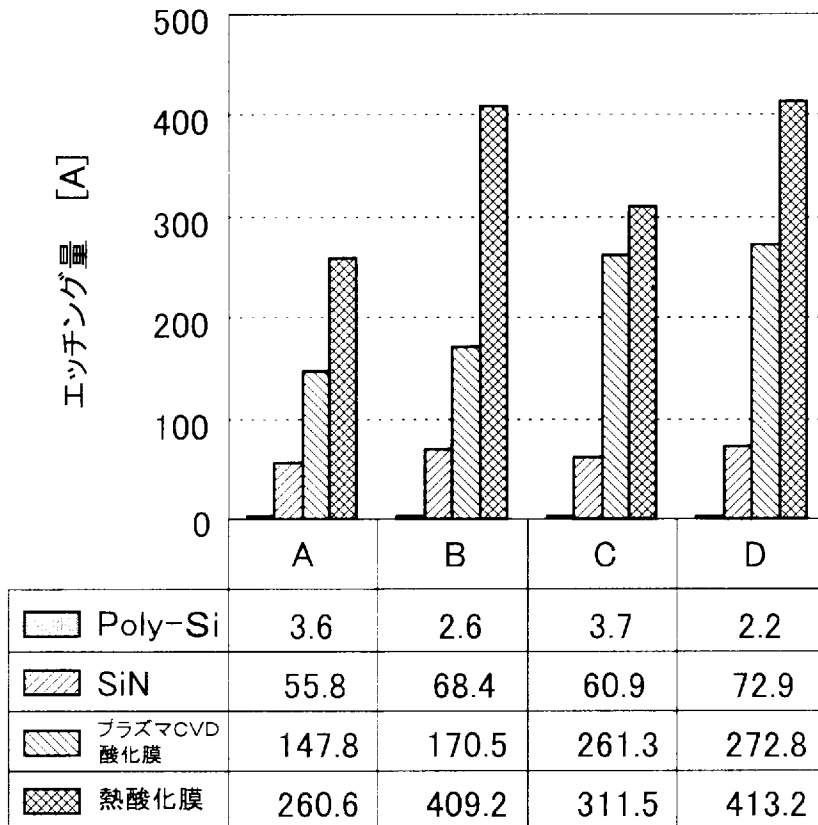
[図12]

実験3

Condition	COR										Result				
	Press (mTorr)	HF (sccm)	NH ₃ (sccm)	Ar (sccm)	HF/ (HF+NH ₃)	HF P/P (mTorr)	NH ₃ P/P (mTorr)	Ar P/P (mTorr)	Temp (°C)	Time (min)	Ave (A)	Range (A)	±%	3sigma (A)	3sigma (%)
A	400	40	40	9	0.50	18.0	18.0	40	40	3	260.6	9.9	1.9%	9.3	3.6%
B	800	70	40	100	0.64	26.7	15.2	38.1	40	3	419.2	13.6	1.6%	12.6	3.0%
C	800	70	40	40	0.50	26.7	26.7	26.7	40	3	311.5	3.8	6.1%	3.6	11.6%
D	800	70	40	60	0.64	32.9	18.8	28.2	40	3	413.2	10.0	12.1%	8.1	19.5%

[図13]

エッチング量の評価 (実験3)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/325369

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 2005-039185 A (Tokyo Electron Ltd.), 10 February, 2005 (10.02.05), Par. Nos. [0092] to [0094]; Figs. 3, 4 & US 2004/0262254 A1	1-8
A	WO 2004/084280 A1 (TOKYO ELECTRON LTD.), 30 September, 2004 (30.09.04), Par. Nos. [0077] to [0078] & JP 2006-526679 A & US 2004/0182315 A1	1-8
A	WO 2004/084281 A1 (TOKYO ELECTRON LTD.), 30 September, 2004 (30.09.04), Par. Nos. [0077] to [0078] & US 2004/0182315 A1	1-8
A	JP 2005-203407 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 28 July, 2005 (28.07.05), Par. Nos. [0060] to [0067] & US 2005/0150861 A1	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L21/302(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 (IPC)) Int.Cl. H01L21/302			
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 請求の範囲の番号	
X	JP 2004-193575 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション) 2004.07.08, 段落【0042】-【0094】 & US 2004/0110354 A1	1, 2, 5-8	
X	JP 2004-343094 A (東京エレクトロン株式会社) 2004.12.02, 段落【0010】-【0013】 & WO 2004/095559 A1	1-8	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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 02.03.2007		国際調査報告の発送日 13.03.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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	4 R 3339
		電話番号 03-3581-1101	内線 3471

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 請求の範囲の番号
X	JP 06-224153 A (インターナショナル・ビジネス・マシー ンズ・コーポレーション) 1994.08.12, 段落【0036】 - 【0083】 & US 5282925 A & EP 0597792 A2	1-8
A	JP 2005-039185 A (東京エレクトロン株式会社) 200 5.02.10, 段落【0092】- 【0094】、第3、4図 & US 2004/0262254 A1	1-8
A	WO 2004/084280 A1 (TOKYO ELECTRON LIMITED) 200 4.09.30, [0077] - [0078] & JP 2006-526679 A & US 2004/0182315 A1	1-8
A	WO 2004/084281 A1 (TOKYO ELECTRON LIMITED) 200 4.09.30, [0077] - [0078] & US 2004/0182315 A1	1-8
A	JP 2005-203407 A (三星電子株式会社) 2005.07. 28, 段落【0060】- 【0067】 & US 2005/0150861 A1	1-8