

明 細 書

発明の名称： エッチング方法及びエッチング装置

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

[0002] 半導体装置を製造するにあたり、基板である半導体ウエハ（以下、ウエハと記載する）の表面に形成された、酸化シリコン膜をエッチングする場合がある。特許文献1には、HFガス及びNH₃ガスをウエハの表面の酸化シリコン膜に供給して反応生成物であるケイフッ化アンモニウム（Ammonium Fluoro Silicate :AFS）を生成させた後、ウエハを加熱することで当該AFSを気化させることによって、上記のエッチングを行う技術について記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2021-180281号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、酸化シリコン膜に対して望ましいエッチングレートをもってエッチング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、酸化シリコン膜が形成された基板を格納する処理容器内に、第1期間にてフッ素含有ガスを供給する第1ガス供給工程と、
前記処理容器内に、前記第1期間に重なる共通供給期間を含む第2期間にて、塩基性ガスを供給する第2ガス供給工程と、
前記フッ素含有ガス及び前記塩基性ガスによる前記酸化シリコン膜のエッチングを行うために、前記共通供給期間における前記処理容器内の圧力が50

Torrよりも大きい第1圧力となるように、当該処理容器内を排気する第1排気工程と、
を含む。

発明の効果

[0006] 本開示は、酸化シリコン膜に対して望ましいエッチングレートをもってエッチングすることができる。

図面の簡単な説明

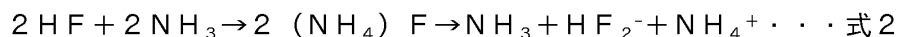
[0007] [図1]本開示の一実施形態に係るエッチング装置の縦断側面図である。
[図2]前記エッチング装置での処理の動作を示す説明図である。
[図3]前記エッチング装置での処理の動作を示す説明図である。
[図4]前記エッチング装置での処理の動作を示す説明図である。
[図5]前記エッチング装置での処理の動作を示す説明図である。
[図6]前記エッチング装置での処理の動作を示す説明図である。
[図7]処理容器へのガスの給断及び処理容器内の圧力変化を示すチャート図である。
[図8]エッチング前後のウエハの縦断側面図である。
[図9]評価試験の結果を示すグラフ図である。
[図10]評価試験での処理例を示す説明図である。
[図11]評価試験での処理例を示す説明図である。
[図12]評価試験での処理例を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0008] 本開示のエッチング方法の一実施形態について説明する。図1は、このエッチング方法を実施するエッチング装置1の縦断側面図である。このエッチング装置1は、基板であるウエハWの表面に形成された膜を、真空雰囲気、非プラズマ環境でエッチングする。このエッチング対象の膜としては、熱酸化膜11及び酸化シリコン膜12である。熱酸化膜11は、シリコン膜を非プラズマ環境である酸素雰囲気または水蒸気雰囲気において700℃以上の温度で加熱して得られる酸化シリコン膜である。

[0009] 酸化シリコン膜 1 2 は、熱酸化膜 1 1 とは種類が異なる酸化シリコン膜である。具体的には C V D (Chemical Vapor Deposition) や A L D (Atomic Layer Deposition) によって成膜した酸化シリコン膜や、P S G (Phosphorous Silicate Glass) 膜、B S G (Borosilicate Glass) 膜のような添加元素が含まれた酸化シリコン膜、シリコンをプラズマ環境下で酸化させた膜が、酸化シリコン膜 1 2 に該当する。C V D、A L D による成膜にはプラズマ環境での成膜及び非プラズマ環境での成膜の両方が含まれる。なお、C V D または A L D によって成膜される酸化シリコン膜としては、成膜ガスとして T E O S (tetra ethoxy silane) ガスをウエハ W に供給して成膜される酸化シリコン膜が挙げられ、当該酸化シリコン膜については、これ以降は T E O S 膜として表記する場合がある。また熱酸化膜 1 1 との混同を避けるために、これ以降、酸化シリコン膜 1 2 については非熱酸化膜 1 2 として記載する場合がある。

[0010] 熱酸化膜 1 1 のエッチングレート（単位時間あたりのエッチング量）を高くすることが望まれており、非熱酸化膜 1 2 のエッチングレートよりも大きいエッチングレートにすることが求められる場合がある。エッチング装置 1 は、その要請に応えられるように構成されている。エッチング装置 1 におけるエッチング処理では、フッ素含有ガスとして H F（フッ化水素）ガス、塩基性ガスとして N H₃（アンモニア）ガスを夫々用いる。H F と N H₃ とは互いに反応して (N H₄) F を生じて、この (N H₄) F が分解反応する。この分解反応としては下記の式 1、式 2 で示すように、2 通りの反応が起こり得る。このように N H₄ F の分解によって H F 及び N H₃ が生成する（即ち、N H₄ F の生成前の状態に戻る）か、あるいは H F₂⁻ が生成する。この H F₂⁻ については熱酸化膜 1 1 に対するエッチング性が比較的高い一方で、非熱酸化膜 1 2 に対するエッチング性は比較的低いことが知られている。



[0011] 後述の評価試験で示すように、比較的高い圧力下において H F₂⁻ の生成が促進

されることが確認された。そこで、エッチング装置 1 ではウエハ W を格納する処理容器 2 1 内へエッチングガスである H F ガス及び N H₃ ガスを供給するにあたり、当該処理容器 2 1 内について、そのように比較的高い圧力、具体的には 5 0 T o r r (6 6 6 5 P a) よりも高い圧力とする。それによって比較的多くの H F₂⁻ を生成させて、熱酸化膜 1 1 のエッチングレートが高くなるようにする。

[0012] また評価試験では、H F ガス、N H₃ ガスの処理容器 2 1 への供給開始のタイミングをずらすことや、H F ガス、N H₃ ガスの供給停止後において比較的高い圧力状態となっている処理容器 2 1 内へ不活性ガスを供給することによって、熱酸化膜 1 1 のエッチングレートがさらに高くなることが確認されている。エッチング装置 1 はそれらの動作制御についても行えるように構成されており、そのように動作制御を行うことで熱酸化膜 1 1 のエッチングレートが、非熱酸化膜 1 2 のエッチングレートよりも大きくなるようにする。

[0013] さらにエッチング装置 1 は、上記したように比較的高い圧力でのエッチングを行う一方で、エッチング後には処理容器 2 1 内が比較的低い圧力となるように高速で排気する。それにより、処理容器 2 1 内に残留するエッチングガスや、エッチングガスから生じた反応生成物を速やかに除去することができるよう構成されている。

[0014] エッチング装置 1 の構成について、より具体的に説明する。上記したようにエッチング装置 1 は、処理容器 2 1 を備える。図中 2 2 は、処理容器 2 1 の側壁に開口するウエハ W の搬送口であり、ゲートバルブ 2 3 により開閉される。処理容器 2 1 内にはウエハ W を載置するステージ 2 4 が設けられており、当該ステージ 2 4 には図示しない昇降ピンが設けられ、昇降ピンの上端はステージ 2 4 の上面に突没する。その昇降ピンを介して、図示しない基板搬送機構とステージ 2 4 とのウエハ W の受け渡しが行われる。

[0015] ステージ 2 4 には温度調整部 2 5 が埋設されており、ステージ 2 4 に載置されたウエハ W が例えば 1 0 0 ℃ 以上の設定温度になるように加熱される。この温度調整部 2 5 は、例えば温度調整用の流体が流通する循環路の一部とし

て構成され、チラーによって当該循環路における流体の流通がなされ、当該流体との熱交換でウエハWの温度が調整されるようにしてもよい。また、抵抗加熱を行うヒーターによって、温度調整部25が構成されていてもよい。

- [0016] 処理容器21内の上部側には、ステージ24に対向するように、ガスシャワーヘッド30が設けられている。ガスシャワーヘッド30には、ガス供給路31、32の下流側が接続されている。ガス供給路31の上流側は分岐してガス供給路31A、31Bを形成し、ガス供給路32の上流側は分岐してガス供給路32A、32Bを形成する。そして、ガス供給路31A、31B、32A、32Bの上流側は、流量調整部35を介してガス供給源41、42、43、44に夫々接続されている。各流量調整部35はバルブ及びマスフローコントローラを備えており、ガス供給源41～44から供給されるガスについての下流側への給断及び流量調整を行う。
- [0017] ガス供給源41、42、43、44からは、HFガス、Ar（アルゴン）ガス、NH₃ガス、N₂（窒素）ガスが、夫々接続される流路に供給される。なお、N₂ガス及びArガスは、上記した不活性ガスである。上記の各流量調整部35によって、これらのガス供給源41～44から処理容器21内に供給されるガスについての切り替えを行うことができる。ガス供給路31Aにおける流量調整部35及びHFガスを供給するガス供給源41は第1ガス供給部に相当し、ガス供給路32Aにおける流量調整部35及びNH₃ガスを供給するガス供給源43は第2ガス供給部に相当する。
- [0018] 処理容器21の底部には排気路51の上流端が接続されて、処理容器21内に開口している。排気路51には、下流側に向けてバルブV1、第2排気機構であるターボ分子ポンプ（turbo molecular pump）52が順に介設されており、当該排気路51の下流端は、第1排気機構であるドライ真空ポンプ（dry vacuum pump）53に接続されている。なお、第1排気機構としてこのようにドライ真空ポンプ53を例示するが、第1排気機構としてはドライ真空ポンプ53に限られず、例えばロータリーポンプによって構成してもよい。以下、ターボ分子ポンプ52はTMP52、ドライ真空ポンプ53はDP53

として記載する。

- [0019] 第1排気路である排気路51において、バルブV1の上流側には第2排気路である排気路54の上流端が接続され、TMP52の下流側には、当該排気路54の下流端が接続される。そして排気路54には、バルブV2が介設されている。第1バルブであるバルブV1及び第2バルブであるバルブV2は、APC (Auto Pressure Control) バルブと呼ばれるバルブであり、処理容器21内の圧力が予め設定された値となるように、後述の制御部20から出力される制御信号に従って、ウエハWの処理中における開度の変更が可能である。排気路51、54、バルブV1、V2、TMP52、DP53をまとめて、排気部5として呼称する。
- [0020] TMP52は、処理容器21内が比較的高い真空度となるように（即ち、比較的低い圧力となるように）排気するにあたって用いられる主ポンプである。そしてDP53は、そのように高い真空度とするにあたってTMP52が動作可能な圧力まで処理容器21内を排気し、且つTMP52の背圧について当該TMP52が動作可能な圧力となるように排気する補助ポンプである。つまり処理容器21内を比較的高い真空度にするにあたっては、真空ポンプであるTMP52、DP53の両方を用いる。その一方で、エッチングガスの供給時のように処理容器21内を比較的低い真空度とする（即ち、比較的高い圧力とする）にあたっては、TMP52及びDP53のうちDP53のみを用いる。
- [0021] 公知のようにTMP52は、回転する動翼によって吸気口から進入した分子を排気口へ向けて叩き出すように構成されることで、排気を高速に行うことができる。しかし、吸気口に臨む処理容器21内の圧力が比較的高いと、動翼が破損してしまうおそれがある。その一方で、既述したようにエッチングガスの供給時には HF_2^- の生成のために処理容器21内を比較的低い真空度とする必要があり、エッチングガスの供給停止後は、残留物の除去のために処理容器21内を比較的高い真空度とすることが好ましい。それ故に、処理容器21内の真空度を切り替え可能としつつTMP52が保護されるように、

上記の使用する真空ポンプについての切替えが行われる。

[0022] さらに具体的に排気部5の動作を述べる。処理容器21内の真空度を比較的高くするにあたり、バルブV1を開いてその開度を調整する一方でバルブV2を閉鎖し、TMP52及びDP53の作用によって処理容器21内を排気する動作（第1動作とする）が行われる。従って、この第1動作では排気路54及びバルブV2を経由せずに、処理容器21内の排気を行う。そして、処理容器21内の真空度を比較的低くするにあたり、バルブV2を開いてその開度を調整する一方でバルブV1を閉鎖し、TMP52及びDP53のうちDP53のみの作用によって処理容器21内を排気する動作（第2動作とする）が行われる。

[0023] 既述したように、エッチング装置1はコンピュータである制御部20を備えており、この制御部20は、プログラム、メモリ、CPUを備えている。プログラムには、既述したウエハWの処理及びウエハWの搬送が行われるように命令（各ステップ）が組み込まれており、このプログラムは、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20にインストールされる。制御部20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。そのように制御される動作には、例えばステージ24の温度（即ち、ウエハWの温度）の調整、排気部5の動作、流量調整部35によるガス供給源41～44からの処理容器21内への各ガスの給断、流量の調整などが含まれる。排気部5の動作の制御とは、具体的にはTMP52、DP53の動作、バルブV1、V2の開度の調整であり、それによって処理容器21内の圧力の調整がなされる。

[0024] 続いて、エッチング装置1における処理動作、及びウエハWの処理中に起きていると考えられる現象について、エッチング装置1を概略的に示した図2～図6の説明図と、図7のタイムチャートと、図8のウエハWの縦断面の模式図と、を用いて説明する。図2～図6では、排気部5において排気流が形成される流路を、排気流が形成されない流路よりも太く示し、排気部5中の

バルブV 1、V 2については弁体の角度によって開閉状態を区別して示す。
タイムチャートについては、処理容器2 1内の圧力変化及び処理容器2 1内への各ガスの給断のタイミングを示している。この各ガスの給断タイミングは、流量調整部3 5をなすバルブの開閉のタイミングとも言える。

[0025] 先ず図示しない搬送機構によって、ウエハWが処理容器2 1内に搬入される。図8の上段に示すように下層膜1 3の上側に、熱酸化膜1 1及び非熱酸化膜1 2が形成されており、これらの熱酸化膜1 1及び非熱酸化膜1 2が当該ウエハWの表面を形成している。そして、このウエハWはステージ2 4上に載置されて、処理容器2 1のゲートバルブ2 3が閉じられ、ガス供給機構3のガス供給路3 1、3 2の各々から不活性ガス（Arガス、N₂ガス）が供給される。排気部5はTMP 5 2を利用する第1動作の状態とされ、処理容器2 1内の圧力が比較的低い圧力P 0、例えば1 0 T o r r（1 3 3 3 P a）とされる。

[0026] その後、ガス供給路3 1から処理容器2 1内へのHFガスの供給が開始されることで、HFガス及びArガスの両方が当該ガス供給路3 1から供給される状態になると共に、バルブV 1の開度が変更されて処理容器2 1内の圧力が上昇開始する（チャート中の時刻t 1）。その後、バルブV 1が閉鎖される一方で、バルブV 2が開かれて排気部5が第2動作の状態に切り替わり、当該バルブV 2の開度が調整されることで、処理容器2 1内の圧力がさらに上昇する（図2）。この圧力の上昇に並行して、ウエハWの温度が既述した設定温度とされる。

[0027] そして、処理容器2 1内が5 0 T o r rよりも高い第1圧力である圧力P 1、例えば9 0 T o r r（ 1.2×10^4 P a）に達すると（時刻t 2）、処理容器2 1内の圧力の上昇が停止し、当該圧力はP 1に維持される。そのように圧力が維持されると、ガス供給路3 1、3 2から処理容器2 1内へのArガス、N₂ガスの供給が夫々停止すると共に、ガス供給路3 2から処理容器2 1内へのNH₃ガスの供給が開始される（図3、時刻t 2）。

[0028] 処理容器2 1内に供給されたエッチングガス（HFガス及びNH₃ガス）が、

既述した式2で示すように互いに反応することで HF_2^- を生じ、当該 HF_2^- がウエハWに供給される。この HF_2^- の作用により熱酸化膜11が比較的大きくエッチングされる一方、非熱酸化膜12のエッチングは抑えられる。なお、例えば処理容器21へ供給されるHFガス、 NH_3 ガスの流量は等しく、処理容器21内におけるHFガス、 NH_3 ガスの各分圧は、 $90\text{ Torr} / 2 = 45\text{ Torr}$ である。

[0029] その後、HFガス及び NH_3 ガスの処理容器21内への供給が停止すると共に、不活性ガス(Arガス及び N_2 ガス)の処理容器21内への供給が再開する(図4、時刻t3)。処理容器21内の圧力は、比較的高い圧力P1に維持されている。従って、処理容器21内の排気は抑えられ、当該処理容器21内には比較的多くのエッチングガス(HFガス、 NH_3 ガス)が残留した状態である。不活性ガスの供給によって、これらのHFガス、 NH_3 ガスの処理容器21内での流動が促進されて攪拌がなされ、互いの混合、反応が促進される。そのため引き続き HF_2^- が生成する。この HF_2^- は不活性ガスによってウエハWに向けて押し流され、熱酸化膜11のエッチングがさらに進行する。

[0030] 然る後、バルブV2の開度が大きくなり(時刻t4)、処理容器21内の圧力が低下して所定の圧力に達すると(図5)、バルブV2が閉じられる一方でバルブV1が開き、排気部5の動作が第2動作から第1動作に切り替わる。TMP52の作用によって急速に処理容器21内の排気が進行し(図6、時刻t5)、処理容器21内の圧力は、 50 Torr 以下であって例えば処理開始当初の圧力である圧力P0(10 Torr)よりも低い、圧力P2となる。当該圧力P2は第2圧力に該当する。そして、処理容器21内に残留するエッチングガス、及びエッチングガスの作用によって生じた各種の反応生成物が速やかに排気されて、エッチングが終了する。

[0031] 図8下段はエッチング終了時のウエハWを示している。既述したようにエッチングが進行したことで、熱酸化膜11のエッチング量の方が非熱酸化膜12のエッチング量よりも大きい。エッチングの終了後は、バルブV1の開度が調整されて処理容器21内の圧力が上昇し(時刻t6)、当該処理容器2

1 内の圧力が周囲の圧力と同程度の圧力となると、搬送機構によってウエハ W が処理容器 2 1 の外部へと搬出される。

[0032] 以上に述べたように、エッチング装置 1 によれば、熱酸化膜 1 1 を比較的高いエッチングレートをもってエッチングすることができ、当該熱酸化膜 1 1 のエッチングレートを、非熱酸化膜 1 2 のエッチングレートよりも大きくすることができる。以降は説明の便宜上、時刻 $t_1 \sim t_2$ におけるウエハ W の温度調整及び処理容器 2 1 内を圧力上昇させるステップを調圧ステップ、時刻 $t_2 \sim t_3$ における HF ガス及び NH_3 ガスの両方を処理容器 2 1 内に供給するステップを主エッチングステップと呼称する。そして時刻 $t_3 \sim$ 時刻 t_4 における、処理容器 2 1 内の圧力が比較的高い状態でエッチングガスの供給を行わずに不活性ガスのみを当該処理容器 2 1 内に供給するステップを、パージステップと呼称する。また、時刻 $t_4 \sim$ 時刻 t_6 における処理容器 2 1 内を比較的高い真空度として処理容器 2 1 内の残留物を除去するステップを、バキュームステップと呼称する。

[0033] なお、HF ガスが供給される時刻 $t_1 \sim t_3$ は第 1 期間であり、当該時刻 $t_1 \sim t_3$ での HF ガスの供給工程が第 1 ガス供給工程である。 NH_3 ガスが供給される時刻 $t_2 \sim t_3$ は第 2 期間であり、且つ第 1 期間に重なる共通供給期間である。当該時刻 $t_1 \sim t_3$ での NH_3 ガスの供給工程が第 2 ガス供給工程である。HF ガス、 NH_3 ガスが共に供給される時刻 $t_2 \sim t_3$ で、排気部 5 によって行われる処理容器 2 1 の排気工程が第 1 排気工程である。

[0034] また、バキュームステップが行われる時刻 $t_4 \sim t_6$ での排気部 5 によってなされる排気工程は第 2 排気工程であり、そのうち時刻 $t_4 \sim t_5$ の第 2 動作の排気部 5 によってなされる排気工程は先排気工程、時刻 $t_5 \sim t_6$ の第 1 動作の排気部 5 によってなされる排気工程は後排気工程である。そしてパージステップは、HF ガス及び NH_3 ガスの供給停止後も継続してエッチングを行うための継続エッチング工程に該当する。

[0035] 熱酸化膜 1 1 についての必要なエッチング量が比較的大きい場合には、調圧ステップ、主エッチングステップ、パージステップ、バキュームステップを

1つのサイクルとし、このサイクルを繰り返し行えばよい。つまり時刻 t_6 でバキュームステップを終えた後、処理容器 21 内からウエハ W を搬出する前に、時刻 $t_1 \sim t_6$ における装置の動作が再度行われるようにすればよい。サイクルの繰り返しの回数については、所望のエッチング量に応じて任意の設定とすることができる。なお調圧ステップについて、処理容器 21 内の圧力調整の他にウエハ W の温度調整がなされると説明したが、1 回目の調圧ステップでウエハ W の温度調整は完了するので、2 回目以降の調圧ステップでは処理容器 21 内の圧力調整のみ行われることになる。

[0036] ところで HF ガス、 NH_3 ガスについては、処理容器 21 内への供給開始、供給停止のタイミングが各々揃うようにしてもよい。つまり上記のチャートで示した処理で、HF ガスについては時刻 $t_1 \sim t_2$ では処理容器 21 内に供給せず、時刻 t_2 から処理容器 21 内に供給開始されるようにし、HF ガス及び NH_3 ガスについて供給時間が同じとなるようにしてもよい。

[0037] ただし評価試験で示すように、図 2～図 7 で説明した処理例のように HF ガスの供給開始時点を NH_3 ガスの供給開始時点よりも先行させ、HF ガスの供給時間の方が NH_3 ガスの供給時間よりも長い設定とすることで、非熱酸化膜 12 のエッチングレートに対する熱酸化膜 11 のエッチングレートを、より高くできるので好ましい。これは NH_3 ガスが処理容器 21 内に供給開始されるにあたり、既に処理容器 21 内には HF ガスが存在しているので、これらのガス同士の混合性及び反応性が高まることで HF_2^- の生成量が多くなることによる可能性が有る。なお、図 7 のチャート中で HF ガスを供給している時間で HF ガスの代わりに NH_3 ガスを、 NH_3 ガスを供給している時間で NH_3 ガスの代わりに HF ガスを夫々供給するようにしてもよい。つまり NH_3 ガスの供給開始時点を HF ガスの供給開始時点よりも先行させ、 NH_3 ガスの供給時間の方が HF ガスの供給時間よりも長くなるようにしてもよい。

[0038] HF ガスの供給停止及び NH_3 ガスの供給停止が揃う処理例を示したが、HF ガス及び NH_3 ガスが比較的高圧の処理容器 21 内に同時に供給される期間があれば HF_2^- を生成することができるので、これらのガスの供給停止時点につ

いてはずれていてもよい。つまり、ガス供給路31、32のうちの一方について処理容器21内へ供給するガスをエッチングガスから不活性ガスに切り替えた後も、ガス供給路31、32のうちの他方からは引き続きエッチングガスを供給する。その後にガス供給路31、32のうちの他方についても、エッチングガスから不活性ガスへと処理容器21内へ供給するガスが切り替わるようにしてもよい。

- [0039] また、主エッチングステップにおける処理容器21内の圧力、及びパージステップにおける処理容器21内の圧力について、上記の処理例では同じ圧力P1としているが、これらのステップ間で異なった圧力としてもよい。ただし、パージステップも主エッチングステップと同じく HF_2^- を生成して処理を行うステップであるため、主エッチングステップと同様に、50 Torrより大きい圧力とすることが好ましい。
- [0040] パージステップについては行われなくてもよく、主エッチングステップの後にバキュームステップを実施してもよい。ただし、評価試験で示すようにパージステップを行うことで非熱酸化膜12のエッチングレートに対する熱酸化膜11のエッチングレートを高くすることができるので好ましい。
- [0041] 主エッチングステップを行った後、例えば主エッチングステップ実行時と同じ圧力に処理容器21内の圧力が維持されるように排気を行うことで、処理容器21内に残留するエッチングガスや反応生成物を除去してもよい。つまり、処理容器21内を低圧とするバキュームステップについては行われなくてもよいが、上記の残留物の除去を速やかに行うにあたり、バキュームステップを行うことが好ましい。
- [0042] また、ウエハWを処理容器21内へ搬入した後、処理容器21内の圧力をP0とした状態で処理容器21内へ所望のガスを供給することで、前処理を行ってもよい。この前処理の種類は任意であるが一例を挙げておくと、ウエハW表面に熱酸化膜11及び非熱酸化膜12以外の膜が形成されているとする。この膜についても熱酸化膜11、非熱酸化膜12と共にエッチングされるようにするために、処理容器21内に酸素などの酸化ガスまたはO（酸素）

ラジカルを含んだガスを供給する酸化処理を前処理として行うことができる。なお、このように酸化処理用のガスを供給する前処理を行う場合は、そのような処理ができるように、当該ガス用のガス供給源及び流量調整部をエッチング装置 1 に設けるものとする。上記した調圧ステップは、そのように前処理を行った後の処理容器 2 1 内の圧力を調整するステップとして実施することができる。なお前処理を行わない場合には、図 7 で調圧ステップを行うとして説明した時刻 t_1 - 時刻 t_2 間の処理容器 2 1 内の圧力を P_0 としなくともよく、この時刻 t_1 - 時刻 t_2 間での処理容器 2 1 内の圧力が主エッチングステップ実行時の圧力と同じ P_1 となるように排気部 5 の動作を制御してもよい。

- [0043] ところで、熱酸化膜 1 1 及び非熱酸化膜 1 2 の両方が形成されたウエハ W が処理される例を示したが、これらの膜のうち熱酸化膜 1 1 のみが形成されたウエハ W について、本技術を用いて処理するようにしてもよい。また、熱酸化膜 1 1 が形成されず、非熱酸化膜 1 2 のみが形成されたウエハ W に対しても本技術によって処理を行い、当該非熱酸化膜 1 2 をエッチングするようにしてもよい。ただし、高いエッチングレートが得られるという点から、本技術は熱酸化膜 1 1 のエッチングに適用することが特に好ましい。
- [0044] NH_3 と構造が類似する化合物である各種のアミンを用いても同様に HF_2^- を産生できると考えられるので、塩基性ガスとしては、 NH_3 ガスの代わりにアミンガスを用いてもよい。また、フッ素含有ガスとして HF ガスの代わりに ClF_3 (三フッ化塩素) ガスまたは F_2 (フッ素) ガスを用いることで HF_2^- が産生するようにしてもよい。なお、エッチング装置 1 について、処理容器 2 1 内に 1 枚のウエハ W を収容して処理を行う、いわゆる枚葉式の処理装置の構成を示したが、処理容器 2 1 内に複数のウエハ W を収容して一括して処理を行う装置構成であってもよい。
- [0045] 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、組み合わせが

なされてもよい。

[0046] [評価試験]

本開示の技術に関連して行われた評価試験について説明する。

[0047] ・評価試験 1

式 1、式 2 で説明したように HF 及び NH_3 から生じる $(\text{NH}_4)\text{F}$ が分解することで、HF または HF_2^- が生じる。シミュレーションを行うことで、生成する HF の分子の数に対する生成する HF_2^- の分子の数の割合と、分解が起こる空間の圧力との対応を調べた。空間の圧力については、10 Torr 以上、100 Torr 未満の範囲で変更することでシミュレーションを行った。また、空間の温度については $70^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲で 10°C 毎に変化させ、各温度における上記の対応を調べた。

[0048] 図 9 は、シミュレーションの結果を示すグラフ図である。横軸は空間の圧力（単位：Torr）を示し、縦軸は、生成した HF_2^- の分子の数／生成した HF の分子の数 $\times 100$ （単位：%）を示す。なお、 $110^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ の結果については略同じとなったので、 110°C の結果のみを示している。グラフに示されるように、いずれの温度設定であっても測定を行った圧力範囲では圧力が高いほど、HF の分子の数に対する HF_2^- の分子の数の割合が大きくなっている。従ってこの評価試験 1 からは、 HF_2^- を多く産生するにあたって、処理容器 21 内の圧力を比較的高い圧力とすることが好ましいことが確認された。

[0049] ・評価試験 2

エッチング装置 1 を用いて、ウエハ W 毎に異なる手順で処理を行った。そして各ウエハ W に形成されている熱酸化膜 11、非熱酸化膜 12 の各々のエッチング量を測定し、非熱酸化膜 12 のエッチング量に対する熱酸化膜 11 のエッチング量の差（熱酸化膜 11 のエッチング量－非熱酸化膜 12 のエッチング量）を算出した。なお、熱酸化膜 11 及び非熱酸化膜 12 については、凹凸パターンが設けられておらずに平坦な下層膜 13 の表面上に形成した。従って、熱酸化膜 11 及び非熱酸化膜 12 についても、図 8 で示すように表

面が平坦な膜である。この評価試験2における非熱酸化膜12は、TEOS膜とした。

- [0050] 処理の手順として、第1手順～第4手順のいずれかを選択して実施した。そのうちの第4手順については、実施形態において図2～図7で説明した処理の手順であり、調圧ステップである時刻 t_1 ～ t_2 の時間は5秒、主エッチングステップである時刻 t_2 ～ t_3 の時間は5秒、パージステップである時刻 t_3 ～ t_4 の時間は60秒、バキュームステップである時刻 t_4 ～ t_6 の時間は30秒とした。処理中のウエハWの温度は、実施形態と同様に100℃以上に設定した。
- [0051] 図10、図11、図12は、第1手順、第2手順、第3手順を夫々示している。これら第1～第3手順について、第4手順との差異点を説明する。図10に示すように第1手順については調圧ステップでのHFガスの供給が行われず、図7のチャート中の時刻 t_2 でHFガスの供給が開始される。従って、HFガス及び NH_3 ガスが共に供給開始されることによって、主エッチングステップが開始される。そして、この第1手順ではパージステップが行われず、主エッチングステップに続いてバキュームステップが行われる。従って、HFガス及び NH_3 ガスの処理容器21内への供給停止と共に、処理容器21内の降圧が開始される。
- [0052] 図11に示すように第2手順については第4手順と同じく、調圧ステップの開始と共にHFガスが供給されるが、第1手順と同じくパージステップが行われない。そして、図12に示すように第3手順については第1手順と同じく、調圧ステップでのHFガスの供給が行われず、HFガス及び NH_3 ガスが供給開始されることによって主エッチングステップが開始される。第3手順では、第4手順と同じくパージステップが実施される。
- [0053] 第1～第4手順の実施後に測定されたエッチング量及び算出されたエッチング量の差について、所定の正の値で除すことで規格した値を、下記の表1に示す。なお、規格化した値が大きいほど、実際の値（規格化前の値）については大きい。

[0054] [表1]

	第1手順	第2手順	第3手順	第4手順
熱酸化膜のエッチング量 (規格値)	12.5	36.5	68.5	138.0
非熱酸化膜のエッチング量 (規格値)	26.1	39.2	72.5	111.0
エッチング差	-13.6	-2.7	-4.0	+27.0

[0055] 上記の第1～第4手順の結果より、 NH_3 ガスよりも HF ガスを先行して処理容器21内に供給すること、あるいはパージステップを実行することによって、熱酸化膜11のエッチングレートを高くできることが分かる。そして、 HF ガスの先行供給、パージステップの両方を行う第4手順では実施形態で説明したように、熱酸化膜11のエッチングレートを、 TEOS 膜である非熱酸化膜12のエッチングレートよりも高くすることができると確認された。

[0056] ところで、上記したようにこの成膜試験2において酸化シリコン膜である非熱酸化膜12は TEOS 膜である。 TEOS 膜の成膜過程においては、成膜ガスを構成する炭素や水素といったシリコン及び酸素以外の元素が膜中に混入する。つまり TEOS 膜は不純物が混入した酸化シリコン膜と見ることができ、シリコン(Si)、酸素(O)の各原子配列が密では無く、熱酸化膜11に比べて強固性が低い。非熱酸化膜12として例示したBSGなどの TEOS 膜以外の膜についても同様に、酸化シリコンに Si 及び O 以外の元素が混入した構造と見ることができ、熱酸化膜11に比べると強固性が低い。また、 Si 膜をプラズマ環境下で酸化させることで形成する酸化シリコン膜についても、形成時にプラズマのダメージを受けることか熱酸化膜11に比べて Si 、 O の配列が密では無く、強固性が低い。このように各膜の構造及び性質から考えて、非熱酸化膜12が TEOS 膜以外の既に例示した膜であったとしても、 TEOS 膜を用いた本評価試験2と同様の結果になることが予想される。

- [0057] また、この評価試験2の主エッチングステップ及びパージステップにおける処理容器21内の圧力は、実施形態と同じく90 Torrである。そして、既述した評価試験1において示されたように、100 Torr付近までは圧力が大きいほどHF₂⁻が多く生じ、また、比較的高い温度下では圧力が変化してもHFの産生量は大きく変動しない。このような評価試験1、2の結果を考えれば、主エッチングステップ及びパージステップにおける処理容器21内の圧力としては、例えば70 Torr (9.33×10³ Pa) ~ 100 Torr (1.33×10⁴ Pa) とすることが好ましいと考えられる。
- [0058] さらに評価試験2の第1、第2手順の結果と第3、第4手順の結果とを比較して、熱酸化膜11のエッチングレートを高くするにあたり、パージステップを行うことが有効であることが分かる。しかし、パージステップを行わない第1、第2手順においても、バキュームステップの開始直後においては処理容器21内の圧力が比較的高く、且つ処理容器21内には不活性ガスが供給される状態となっている。即ち、パージステップの実行時と同様の状態が形成されていることになる。つまり、比較的高い圧力で不活性ガスを供給するという処理が行われる時間が短い場合には、十分なエッチングの継続効果が得られない。
- [0059] そのため、パージステップについては十分な長さとなるように設定することが好ましい。例えばこの評価試験2の第3、第4手順のように、エッチングガスのいずれかが処理容器21内に供給される時間（時刻t1-t3間）よりも長い時間、パージステップが実行されるように設定することが好ましい。なお、上記したようにエッチングガスの供給停止のタイミングは図7のチャートに示した例のようにHFガスとNH₃ガスとの間で揃えることには限られないが、パージステップの開始時点は、処理容器21へのエッチングガスの供給がいずれも停止して、各ガス供給路31、32から不活性ガスの供給が行われる時点である。そして、パージステップの終了時点は図7で時刻t4として示したように、処理容器21内の圧力が50 Torr以下の圧力に向かうように下降を開始させる時点であって、処理容器21内の圧力が当該5

O T o r r 以下の圧力になるまで下げ続ける期間の始点である。

[0060] なお、パージステップを行わず、主エッチングステップを比較的長い時間行うことで熱酸化膜 1 1 のエッチングを行うことが考えられる。しかし、その場合は熱酸化膜 1 1 のエッチングレート为非熱酸化膜 1 2 のエッチングレートに対して十分に大きくすることができないことが確認されており、即ちパージステップを行うことの有効性について示されている。そのように熱酸化膜 1 1 のエッチングレートが十分に大きくならなかったのは、式 2 の反応に対して式 1 の反応の進行性が高くなり、背景技術で述べた A F S が產生されるエッチングが比較的進行する一方で、 HF_2^- の作用によるエッチングは進行し難かったことによると推測される。なお、評価試験 2 では凹凸パターンが形成されていない下層膜 1 3 上に形成された酸化膜 1 1、非熱酸化膜 1 2 に対してエッチングを行っているが、凹凸パターンの有無によって各膜の反応性は変化しないと考えられる。つまり、凹凸パターン上に形成された酸化膜 1 1、非熱酸化膜 1 2 に対してエッチングを行ってもよく、その場合においても酸化膜 1 1 及び非熱酸化膜 1 2 について、評価試験 2 で示されたエッチング選択性と同じ傾向のエッチング選択性が得られると考えられる。

符号の説明

[0061] W	ウエハ
1 1	熱酸化膜
2 1	処理容器

請求の範囲

- [請求項1] 酸化シリコン膜が形成された基板を格納する処理容器内に、第1期間にてフッ素含有ガスを供給する第1ガス供給工程と、
前記処理容器内に、前記第1期間に重なる共通供給期間を含む第2期間にて、塩基性ガスを供給する第2ガス供給工程と、
前記フッ素含有ガス及び前記塩基性ガスによる前記酸化シリコン膜のエッチングを行うために、前記共通供給期間における前記処理容器内の圧力が50 Torrよりも大きい第1圧力となるように、当該処理容器内を排気する第1排気工程と、
を含むエッチング方法。
- [請求項2] 前記フッ素含有ガスはフッ化水素ガスであり、前記塩基性ガスはアンモニアガスである請求項1記載のエッチング方法。
- [請求項3] 前記第1排気工程の後、前記処理容器内が前記第1圧力よりも低い50 Torr以下の第2圧力となるように、前記処理容器内を排気する第2排気工程を含む請求項2記載のエッチング方法。
- [請求項4] 前記処理容器には、下流端が第1排気機構に接続され、第1バルブ及び第2排気機構が下流側に向けて順に介設される第1排気路の上流端が接続され、
前記第1排気路における前記第1バルブの上流側、前記第1排気路における前記第2排気機構の下流側に、第2バルブが介設される第2排気路の上流端、下流端が夫々接続され、
前記第2排気工程は、
前記第1バルブが閉じられて、前記第1排気機構によって前記処理容器内が排気される先排気工程と、
続いて前記第2バルブが閉じられて、前記第1排気機構及び前記第2排気機構によって前記処理容器内が排気される後排気工程と、
を含む請求項3記載のエッチング方法。
- [請求項5] 前記第1排気工程の後で、前記第2圧力となるまで前記処理容器内の

圧力を下げ続ける前に、

前記フッ素含有ガス及び前記塩基性ガスの前記処理容器内への供給を停止した状態で前記エッチングを継続するために、不活性ガスを当該処理容器内に供給する継続エッチング工程を含む請求項3記載のエッチング方法。

[請求項6] フッ素含有ガス及び塩基性ガスのうちのいずれかが前記処理容器内へ供給される期間よりも、前記継続エッチング工程を行う期間の方が長い請求項5記載のエッチング方法。

[請求項7] 前記第1期間及び前記第2期間のうちの一方の期間は、前記第1期間及び前記第2期間のうちの他方の期間に先行し、且つ前記他方の期間よりも長い請求項3記載のエッチング方法。

[請求項8] 前記第1期間及び前記第2期間の一方の期間は、第1期間である請求項7記載のエッチング方法。

[請求項9] 前記第1圧力は70 Torr～100 Torrである請求項1記載のエッチング方法。

[請求項10] 前記共通供給期間における前記基板の温度を100℃以上にする工程を含む請求項1記載のエッチング方法。

[請求項11] 前記酸化シリコン膜は、熱酸化膜を含む請求項1ないし10のいずれか一つに記載のエッチング方法。

[請求項12] 前記酸化シリコン膜は、前記熱酸化膜と、当該熱酸化膜とは種類が異なる酸化シリコン膜と、を含む請求項11記載のエッチング方法。

[請求項13] 酸化シリコン膜が形成された基板を格納する処理容器と、
第1期間において、前記処理容器内にフッ素含有ガスを供給する第1ガス供給部と、
前記処理容器内に、前記第1期間に重なる共通供給期間を含む第2期間にて、塩基性ガスを供給する第2ガス供給部と、
前記フッ素含有ガス及び前記塩基性ガスによる前記酸化シリコン膜のエッチングを行うために、前記共通供給期間における前記処理容器内

の圧力が50 Torrよりも大きい第1圧力となるように、当該処理容器内を排気する排気部と、
を備えるエッチング装置。