



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I829892 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 21 日

(21) 申請案號：109108982

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 18 日

(51) Int. Cl. : H01L21/306 (2006.01)

H01L21/67 (2006.01)

(30) 優先權：2019/03/29 日本

2019-066761

(71) 申請人：日商東京威力科創股份有限公司 (日本) TOKYO ELECTRON LIMITED (JP)  
日本(72) 發明人：高橋信博 TAKAHASHI, NOBUHIRO (JP)；萩原彩乃 HAGIWARA, AYANO (JP)；  
淺田泰生 ASADA, YASUO (JP)；山口達也 YAMAGUCHI, TATSUYA (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

US 20180158693A1

US 2006/0183055A1

US 2018/0166255A1

WO 2018/159783A1

審查人員：賴文能

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：8 共 36 頁

(54) 名稱

蝕刻方法及蝕刻裝置

(57) 摘要

[課題]防止蝕刻氣體通過多孔質膜之孔部導致蝕刻非對象膜被蝕刻。

[解決手段]一種蝕刻方法，係對基板供給蝕刻氣體而對設置於該基板的含矽膜進行蝕刻的蝕刻方法，包含：對依序相鄰設置有前述含矽膜、多孔質膜、以及對於前述蝕刻氣體具有被蝕刻性的蝕刻非對象膜的基板供給胺氣體，使胺吸附於形成前述多孔質膜之孔部的孔壁的胺氣體供給工程；及對前述孔壁吸附有胺的基板供給對前述含矽膜進行蝕刻之蝕刻氣體的蝕刻氣體供給工程。

指定代表圖：

符號簡單說明：

12:氧化矽膜

13:凹部

14:多晶矽膜

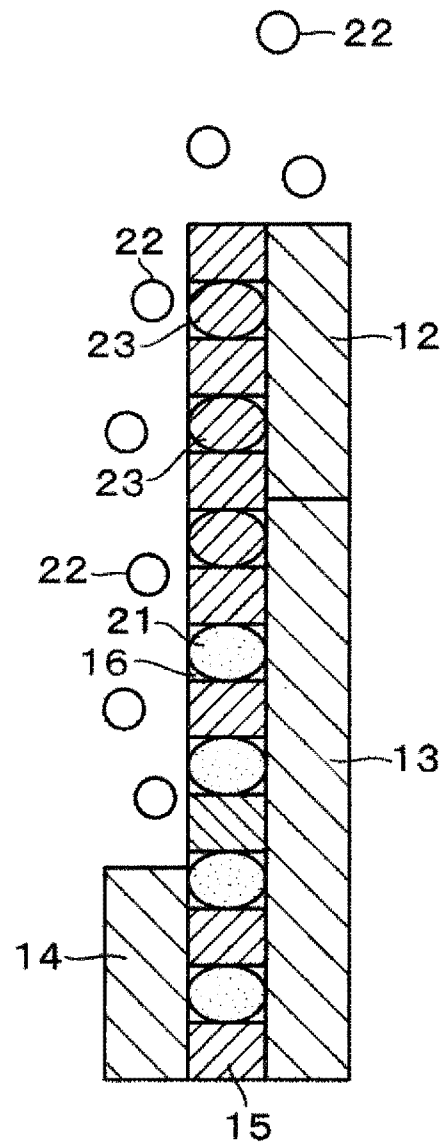
15:SiOCN 膜

16:孔部

21:胺

22:蝕刻氣體

23:反應生成物



【圖 3B】



I829892

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

蝕刻方法及蝕刻裝置

### 【中文】

[課題]防止蝕刻氣體通過多孔質膜之孔部導致蝕刻非對象膜被蝕刻。

[解決手段]一種蝕刻方法，係對基板供給蝕刻氣體而對設置於該基板的含矽膜進行蝕刻的蝕刻方法，包含：對依序相鄰設置有前述含矽膜、多孔質膜、以及對於前述蝕刻氣體具有被蝕刻性的蝕刻非對象膜的基板供給胺氣體，使胺吸附於形成前述多孔質膜之孔部的孔壁的胺氣體供給工程；及對前述孔壁吸附有胺的基板供給對前述含矽膜進行蝕刻之蝕刻氣體的蝕刻氣體供給工程。

【指定代表圖】第(3B)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

12:氧化矽膜

13:凹部

14:多晶矽膜

15:SiOCN膜

16:孔部

21:胺

22:蝕刻氣體

23:反應生成物

【特徵化學式】無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

蝕刻方法及蝕刻裝置

## 【技術領域】

【0001】本開示關於蝕刻方法及蝕刻裝置。

## 【先前技術】

【0002】作為填埋構成半導體裝置的配線之層間絕緣膜，存在由稱為low-k膜的低介電常數膜構成的情況，該low-k膜例如由多孔質膜構成。在半導體裝置的製造工程中，存在對形成有這樣的多孔質膜的半導體晶圓(以下記載為晶圓)進行蝕刻之情況。

【0003】例如專利文獻1記載有對形成有low-k膜之層間絕緣膜的晶圓進行蝕刻，來形成供配線填埋之凹部。在供給成膜氣體而於凹部內填埋配線之前為了防止暴露於大氣，而在該凹部內形成披膜。此外，專利文獻2中記載有，使用包含規定之量之二氧化碳的處理氣體之電漿，對形成於多孔質膜即低介電常數膜的凹部內所填埋的有機膜進行蝕刻。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]特開2016-63141號公報

[專利文獻2]專利第4940722號公報

**【發明內容】**

[發明所欲解決之課題]

**【0005】** 本開示提供防止蝕刻氣體通過多孔質膜之孔部導致蝕刻非對象膜被蝕刻的技術。

[解決課題之手段]

**【0006】** 本開示之蝕刻方法，對基板供給蝕刻氣體而對設置於該基板的含矽膜進行蝕刻的蝕刻方法，其特徵為包含：對依序相鄰設置有前述含矽膜、多孔質膜、以及對於前述蝕刻氣體具有被蝕刻性的蝕刻非對象膜的基板供給胺氣體，使胺吸附於形成前述多孔質膜之孔部的孔壁的胺氣體供給工程；及

對前述孔壁吸附有胺的基板供給對前述含矽膜進行蝕刻之蝕刻氣體的蝕刻氣體供給工程。

[發明效果]

**【0007】** 依據本開示，可以防止蝕刻氣體通過多孔質膜之孔部所導致的蝕刻非對象膜被蝕刻。

**【圖式簡單說明】**

**【0008】**

[圖1]進行本開示之一實施形態的蝕刻的晶圓之表面

之縱斷側視圖。

[圖 2A]對前述蝕刻進行說明的工程圖。

[圖 2B]對前述蝕刻進行說明的工程圖。

[圖 2C]對前述蝕刻進行說明的工程圖。

[圖 2D]對前述蝕刻進行說明的工程圖。

[圖 3A]對前述蝕刻進行說明的工程圖。

[圖 3B]對前述蝕刻進行說明的工程圖。

[圖 3C]對前述蝕刻進行說明的工程圖。

[圖 3D]對前述蝕刻進行說明的工程圖。

[圖 4]蝕刻結束之後之晶圓之表面之縱斷側視圖。

[圖 5]進行蝕刻之基板處理裝置的俯視圖。

[圖 6]設置於前述基板處理裝置的蝕刻模組之縱斷側視圖。

[圖 7]表示經由評估試驗取得的影像的說明圖。

[圖 8]表示評估試驗之結果的圖表。

### 【實施方式】

【0009】以下說明本開示之蝕刻方法之一實施形態的處理。圖 1 表示進行該處理的晶圓 W 之表面部之縱斷側視圖。圖中 11 為 SiGe(矽鍺)膜，在 SiGe 膜 11 之上側積層有氧化矽 (SiO<sub>x</sub>) 膜 12。於該氧化矽膜 12 與 SiGe 膜 11 之積層體形成有凹部 13，於該凹部 13 內填埋有多晶矽膜 14。又，在多晶矽膜 14 之側壁與凹部 13 之側壁之間設置有，包圍多晶矽膜 14 之側方、且與多晶矽膜 14 之側壁及凹部 13 之側壁分別

相接的 SiOCN 膜 15，亦即由矽、氧、氮及碳構成的膜。因此，由橫向觀察時多晶矽膜 14、SiOCN 膜 15、SiGe 膜 11 依序鄰接形成。SiOCN 膜 15 為多孔質膜的層間絕緣膜。多晶矽膜 14 為被蝕刻膜，SiGe 膜 11 為非蝕刻膜。氧化矽膜 12 為對多晶矽膜 14 進行蝕刻時的蝕刻遮罩膜。

【0010】說明該實施形態的處理之概要如下。除去上述多晶矽膜 14 時，交替重複進行對晶圓 W 的胺氣體之供給，及由  $\text{ClF}_3$  (三氟化氯) 氣體構成的蝕刻氣體之供給。假設不供給胺氣體而進行多晶矽膜 14 之蝕刻。該情況下，在進行多晶矽膜 14 之蝕刻過程中，蝕刻氣體通過 SiOCN 膜 15 之孔部，被供給至 SiGe 膜 11 之側壁，該側壁被蝕刻。亦即，多晶矽膜 14 及 SiGe 膜 11 對於蝕刻氣體具有被蝕刻性。上述胺氣體之供給，係為了防止蝕刻氣體通過 SiOCN 膜 15 之孔部，防止這樣的 SiGe 膜 11 之蝕刻。以下之說明中，有時將為了防止這樣的蝕刻氣體之通過而進行之氣體供給記載為封閉處理。又，前述專利文獻 1、2 記載的技術，並非如此般針對彼此鄰接的多晶矽膜 14、SiOCN 膜 15、SiGe 膜 11 之中之多晶矽膜 14 進行蝕刻者。也不是關於在對多晶矽膜 14 進行蝕刻時，可以解決上述 SiGe 膜 11 之側壁被蝕刻的問題者。

【0011】如上述般藉由胺氣體之供給來抑制 SiGe 膜 11 之蝕刻的理由可以考慮為以下這樣的理由。由於胺具有比較高的鹼度，比較容易吸附到含氧膜上。因此供給至晶圓 W 的胺較多量被吸附於上述 SiOCN 膜 15 之表面。亦即，較



多量被吸附至形成該 SiOCN膜 15 之孔部的孔壁，孔部被封閉。藉由該封閉來防止蝕刻氣體通過該孔部而供給至 SiGe 膜 11。

【0012】另外，如後述之評估試驗中詳細敘述，胺比起構成上述蝕刻氣體的  $\text{ClF}_3$  更容易反應。由於該反應使供給至 SiOCN膜 15 之孔部的蝕刻氣體對 SiGe 膜 11 的蝕刻性消失。除胺以外孔部內產生的胺與  $\text{ClF}_3$  之反應生成物亦使該孔部被封閉，防止蝕刻氣體之通過孔部。又，如上述般，胺作為氣體被供給至晶圓 W，但吸附於該孔部期間有可能成為液體或固體。如此般，對晶圓 W 之供給時和在孔部中之滯留時，胺之狀態不同亦可。

【0013】接著，參照圖 2A~圖 2D 及圖 3A~圖 3D 依序說明對晶圓 W 進行的處理。彼等圖 2A~圖 2D、圖 3A~圖 3D 係表示圖 1 中說明的晶圓 W 之表面部經由處理而變化的模樣的示意圖，彼等各圖所示處理為，晶圓 W 被搬入處理容器，該處理容器內被排氣設為規定之壓力之真空氛圍的狀態下進行。圖中，將形成於 SiOCN膜 15 的孔部標記為 16。又，各圖中胺標記為 21，該處理例中該胺 21 設為己胺 ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ )。又，如上該般，該胺 21 在孔部 16 內與孔部 16 外之狀態有可能變化，但在各圖中之表示對各狀態不予以區別。此外，如上述般該處理例中蝕刻氣體為  $\text{ClF}_3$  氣體，標記為 22。

【0014】首先，處理容器內被供給氣體狀的胺 21 (胺氣體) 進行封閉處理 (步驟 S1，圖 2A)。如上述般，胺 21 比

較容易吸附於 SiOCN 膜 15，比較多量之胺 21 吸附於構成孔部 16 的孔壁，滯留於該孔部 16。接著，停止對處理容器內之胺 21 之供給，處理容器內成為排氣例如進行 N<sub>2</sub>(氮)氣體之淨化氣體之供給的狀態(步驟 S2，圖 2B)，未流入孔部 16 的胺 21 隨著排氣的淨化氣體之氣流被除去。

【0015】接著，對處理容器內供給蝕刻氣體 22，多晶矽膜 14 被蝕刻，SiOCN 膜 15 之上部側之側壁露出(步驟 S3，圖 2C)。此時胺 21 滯留於 SiOCN 膜 15 之上部側之孔部 16，如上述說明，蝕刻氣體 22 與該胺 21 反應而生成反應生成物 23，抑制了其之到達 SiGe 膜 11。又，藉由這樣產生的反應生成物 23，防止接續供給至 SiOCN 膜 15 的蝕刻氣體 22 之通過孔部 16，進而防止對 SiGe 膜 11 之供給。之後，停止對處理容器內之蝕刻氣體 22 之供給，處理容器內成為進行排氣與淨化氣體之供給的狀態(步驟 S4，圖 2D)，處理容器內殘留的蝕刻氣體 22 隨著從處理容器內排氣的淨化氣體之氣流被除去。

【0016】之後，處理容器內被供給氣體狀的胺 21。亦即，再度實施步驟 S1。於上述步驟 S3 中多晶矽膜 14 被蝕刻，SiOCN 膜 15 之上部側之側壁露出。因此，該第 2 次之步驟 S1 中被供給的胺 21，係被供給到 SiOCN 膜 15 中比起第 1 次之步驟 S1 中已供給有胺 21 的孔部 16 更下方之孔部 16 並被吸附於孔壁(參照圖 3A)。

【0017】之後，再度進行步驟 S2 之處理容器內的排氣及淨化氣體之供給。接著，進行步驟 S3 之處理容器內之蝕

刻氣體 22 之供給，使多晶矽膜 14 朝向下方進一步被蝕刻，SiOCN 膜 15 之側壁中露出的區域向下方擴展。如上述般，藉由第 2 次之步驟 S1，SiOCN 膜 15 中供給有胺 21 的區域向下方擴展，由此，在經由多晶矽膜 14 之蝕刻而新露出的 SiOCN 膜 15 之側壁附近之孔部 16 滯留有該胺 21。因此，在該第 2 次之步驟 S3 中，亦可以防止蝕刻氣體通過 SiOCN 膜 15 之孔部 16 所導致 SiGe 膜 11 之側壁被蝕刻(圖 3B)。該蝕刻之後，再度進行步驟 S4 之排氣及淨化氣體之供給。

【0018】若將這樣依序進行的步驟 S1~S4 設為一個循環，則例如進行上述第 2 次之步驟 S4 之後亦重複進行該循環。藉此，藉由向 SiOCN 膜 15 下方逐漸擴展範圍的胺 21 來防止 SiGe 膜 11 之側壁之蝕刻之同時，對多晶矽膜 14 向下方進行蝕刻。

【0019】例如多晶矽膜 14 全部被蝕刻，規定次數之循環結束後(圖 3C)，晶圓 W 被加熱(步驟 S5)。該加熱使 SiOCN 膜 15 中的未反應之胺 21 及反應生成物 23 成為氣化的狀態，如圖 3D 所示從該 SiOCN 膜 15 予以除去。又，為了方便圖示，上述圖 3C 中未示出未反應之胺 21，以胺 21 全部變化為反應生成物 23 的方式表示。具體而言，該處理例之步驟 S5 中，如上述般胺 21 為己胺，己胺之沸點為 130°C 以上，因此將晶圓 W 加熱至 130°C 以上之溫度。圖 4 係表示如此般多晶矽膜 14 被蝕刻，胺 21 及反應生成物 23 被除去後的晶圓 W。在除去多晶矽膜 14 而形成的凹部 17 內，例如在後續工程中形成半導體裝置的閘極。

【0020】依據上述實施形態的處理，可以抑制SiGe膜11之側壁被蝕刻氣體進行蝕刻之同時，藉由該蝕刻氣體可以蝕刻多晶矽膜14。但是，作為除去多晶矽膜14的另一方法，可以考慮例如藉由使用電漿的各向異性蝕刻除去多晶矽膜之上部側之後，藉由濕蝕刻除去多晶矽膜14之下部側的方法。和上述蝕刻氣體比較，該濕蝕刻使用的蝕刻液對SiOCN膜之透過性較低，因此具有可以抑制SiGe膜11之蝕刻的可能性。

【0021】但是，將晶圓W之周圍的氛圍從進行電漿處理之真空氛圍切換為進行濕蝕刻之大氣氛圍需要花費功夫，處理上有可能需要花費較多時間。此外，SiOCN膜15之側壁之厚度有變小的趨勢，該SiOCN膜15之側壁之厚度將來進一步縮小的情況下，蝕刻液對SiOCN膜15的透過性有可能上升。亦即，即使進行濕蝕刻SiGe膜11亦有可能被蝕刻。因此，依據上述各圖中敘述的實施形態，具有能夠抑制處理上需要的勞力及時間之同時，可以更確實抑制SiGe膜11之蝕刻的效果。

【0022】另外，依據該實施形態的處理，無需使用電漿，晶圓W之表面之各膜不受該電漿之損傷。因此亦具有可以提高從晶圓W形成的半導體裝置的可靠性之優點。但是，不是禁止使用電漿對多晶矽膜14進行蝕刻。

【0023】此外，後述之評估試驗中示出進行胺及異氰酸酯之供給，利用具有脲鍵的化合物封閉孔部16，藉此來防止蝕刻氣體之通過該孔部16的處理例。上述實施形態中

對於胺及異氰酸酯之中僅供給胺而進行處理，因此和供給胺及異氰酸酯的處理例比較，具有降低處理裝置的運用成本或裝置的製造成本之優點。

【0024】上述步驟S1~S4中處理容器之排氣流量可以是恆定，為了更確實除去氣體，將處理容器內之不要的氣體予以除去之步驟S2、S4的排氣流量，可以設為比步驟S1、S3之排氣流量更大。此外，步驟S2、S4中不進行淨化氣體之供給，僅藉由排氣除去不要的氣體亦可。

【0025】但是，多晶矽膜14以外之含矽膜為被蝕刻膜亦可。該含矽膜為包含主成分之矽的膜，具體而言，例如含矽膜包含非晶矽膜、單晶矽膜、SiGe膜等。作為蝕刻氣體只要是可以蝕刻上述含矽膜者中即可。具體而言，作為該蝕刻氣體除 $\text{ClF}_3$ 氣體以外，可以使用例如氟( $\text{F}_2$ )氣體、 $\text{IF}_5$ (五氟化碘)氣體、 $\text{BrF}_3$ (三氟化溴)氣體、 $\text{IF}_7$ (七氟化碘)氣體等之包含氟的氣體。 $\text{IF}_7$ 氣體之分子量比較大，較難通過SiOCN膜15之孔部16，因此較佳。

【0026】上述實施形態中蝕刻非對象膜為SiGe膜11，但是例如為Si膜亦可。此外，關於蝕刻非對象膜，亦可以是彼等Si膜或SiGe膜11這樣的含矽膜以外之膜。另外，設置於SiGe膜11上的遮罩膜，只要在蝕刻時能夠抑制SiGe膜11從上方側被蝕刻即可，因此不限定於氧化矽膜12。又，亦可以取代該氧化矽膜12，而成為SiGe膜11之上側被SiOCN膜15覆蓋的構成。亦即，設為SiOCN膜15從SiGe膜11之側方跨越上方之構成。該情況下，對晶圓W供給蝕刻

氣體時成為胺氣體吸附於覆蓋 SiGe 膜 11 之上側的 SiOCN 膜 15 的狀態，因此可以防止蝕刻氣體從 SiGe 膜 11 之上側接觸該 SiGe 膜 11。另外，多孔質膜亦不限定於 SiOCN 膜 15，作為 SiOCN 膜 15 之取代而形成 SiCO 膜、SiCOH 膜等之多孔質膜亦可。如上述說明，多孔質膜係為了吸附胺，因此包含氧為較佳。又，此處所謂包含氧，並不意味作為雜質而包含氧，而是意味著作為構成膜的成分而包含氧。胺 21 亦不限定於己胺，之後詳細敘述。

【0027】關於進行步驟 S1~S4 之次數不限定於上述說明之例之進行 3 次以上，2 次以下亦可。又，步驟 S5 中以胺 21 及反應生成物 23 從 SiOCN 膜 15 被除去的方式對晶圓 W 進行加熱。但是，若是胺 21 及反應生成物 23 殘留於 SiOCN 膜 15 之孔部 16 實質上對 SiOCN 膜 15 之介電常數不影響的話，可以考慮胺 21 及反應生成物 23 殘留亦可。因此步驟 S5 之加熱處理不限定於必須者。

【0028】接著，參照圖 5 之俯視圖說明進行上述一連串處理之基板處理裝置 3。基板處理裝置 3 具備：對晶圓 W 進行搬出入之搬出入部 31；與搬出入部 31 鄰接設置的 2 個裝載室 41；與 2 個裝載室 41 分別鄰接設置的 2 個熱處理模組 40；及與 2 個熱處理模組 40 分別鄰接設置的 2 個蝕刻模組 5。

【0029】搬出入部 31 具備：常壓搬送室 33，其設置有第 1 基板搬送機構 32，且被設為常壓氛圍；及晶圓盒用載置台 35，其設置於該常壓搬送室 33 之側部，用於載置收納

晶圓 W 的晶圓盒 34。圖中 36 為與常壓搬送室 33 鄰接的定位室，係為了使晶圓 W 旋轉並以光學方式算出偏心量，進行晶圓 W 相對於第 1 基板搬送機構 32 的位置校正而設置。第 1 基板搬送機構 32 在晶圓盒用載置台 35 上之晶圓盒 34 與定位室 36 與裝載室 41 之間進行晶圓 W 之搬送。

【0030】於各裝載室 41 內設置有例如具有多關節手臂構造的第 2 基板搬送機構 42，藉由該第 2 基板搬送機構 42 在裝載室 41 與熱處理模組 40 與蝕刻模組 5 之間搬送晶圓 W。構成熱處理模組 40 的處理容器內及構成蝕刻模組 5 的處理容器內係作為真空氛圍之構成，裝載室 41 內以在彼等真空氛圍之處理容器內與常壓搬送室 33 之間進行晶圓 W 之交接的方式切換為常壓氛圍與真空氛圍。

【0031】圖中 43 自由開關的閘閥，分別設置於常壓搬送室 33 與裝載室 41 之間、裝載室 41 與熱處理模組 40 之間、和熱處理模組 40 與蝕刻模組 5 之間。熱處理模組 40 包含上述處理容器、對該處理容器內實施排氣而形成真空氛圍之排氣機構、及設置於處理容器內且可以對所載置的晶圓 W 進行加熱的載置台等，構成為可以執行上述步驟 S5。

【0032】接著，參照圖 6 之縱斷側視圖說明蝕刻模組 5。該蝕刻模組 5 係對晶圓 W 進行步驟 S1~S4 之處理之模組，例如具備圓形之處理容器 51。亦即，步驟 S1~S4 之處理係在同一處理容器內進行。處理容器 51 為氣密的真空容器，於該處理容器 51 內之下部側設置有在形成為水平的表面(上表面)載置晶圓 W 的圓形之載置台 61。圖中 62 為埋設

於載置台 61 的載台加熱器，以上述步驟 S1~S4 之處理可以進行的方式將晶圓 W 加熱至規定之溫度。圖中 63 為將載置部即載置台 61 支撐於處理容器 51 之底面的支柱。圖中 64 為垂直的升降銷，藉由升降機構 65 可以突搬/沒入載置台 61 之表面，在上述第 2 基板搬送機構 42 與載置台 61 之間進行晶圓 W 之交接。升降銷 64 設置有 3 個，但僅示出 2 個。

【0033】圖中 66 為設置於處理容器 51 之側壁的側壁加熱器，對處理容器 51 內之氛圍之溫度進行調整。又，於處理容器 51 之側壁設置有未圖示的自由開關的晶圓 W 之搬送口。圖中 67 為在處理容器 51 之底面開口的排氣口，經由排氣管與由真空泵及閥等構成的排氣機構 68 連接。藉由調整排氣機構 68 經由排氣口 67 之排氣流量來調整處理容器 51 內之壓力。

【0034】在載置台 61 之上方且在處理容器 51 之頂部以與該載置台 61 對向的方式設置有成為胺氣體供給部及蝕刻氣體供給部的氣體噴淋頭 7。氣體噴淋頭 7 具備噴淋板 71、氣體擴散空間 72 及擴散板 73。噴淋板 71 水平地設置以形成氣體噴淋頭 7 之下表面部，並且分散形成有多個氣體吐出孔 74，以便將噴淋狀氣體吐出至載置台 61。氣體擴散空間 72 為了對各氣體吐出孔 74 供給氣體，其下方側以被噴淋板 71 劃分的方式形成為扁平的空間。擴散板 73 水平設置而將該氣體擴散空間 72 上下分割。圖中 75 為形成於擴散板 73 的貫穿孔，在擴散板 73 分散設置多個貫穿孔。圖中 77 為頂部加熱器，對氣體噴淋頭 7 之溫度進行調整。



【0035】氣體擴散空間72之上部側與氣體供給管78、81之下游端連接。氣體供給管78之上游側經由流量調整部79與 $\text{ClF}_3$ 氣體之供給源70連接。流量調整部78由閥或質量流量控制器構成，對供給至氣體供給管68之下游側的氣體之流量進行調整。又，後述之各流量調整部亦和流量調整部78同樣地構成，對供給至設置有流量調整部的管之下游側的氣體之流量進行調整。

【0036】氣體供給管81之上游側依序經由流量調整部82、閥V1與氣化部83連接。氣化部83內以液體之狀態貯留有上述己胺，氣化部83具備對該己胺進行加熱的未圖示的加熱器。又，氣化部83與氣體供給管84之一端連接，氣體供給管84之另一端依序經由閥V2、氣體加熱部85與 $\text{N}_2$ (氮)氣體供給源86連接。藉由這樣的構成，已加熱的 $\text{N}_2$ 氣體被供給至氣化部83使該氣化部83內之己胺氣化作為胺氣體，和該氣化使用的 $\text{N}_2$ 氣體同時被供給至氣體噴淋頭7。

【0037】又，關於氣體供給管84，在氣體加熱部85之下游側且在閥V2之上游側的部位分歧形成氣體供給管87，該氣體供給管87之端部經由閥V3與氣體供給管81之閥V1之下游側且與流量調整部82之上游側連接。因此，胺氣體未供給至氣體噴淋頭7時，被氣體加熱部85加熱的 $\text{N}_2$ 氣體可以繞過氣化部83供給至氣體噴淋頭7。

【0038】於氣體供給管81，為了防止流通中之胺氣體液化，例如在各個管之周圍設置有對管內進行加熱的配管加熱器52。藉由該配管加熱器52、上述氣體加熱部85、以

及設置於氣化部 82 的加熱器，來調整從氣體噴淋頭 7 吐出的胺氣體之溫度。又，為了圖示之方便，配管加熱器 52 僅示出氣體供給管 81 之一部分，但是可以以能夠防止上述液化的方式在彼等管之比較廣的整個範圍設置。由氣體導入管 81 中的流量調整部 91 之上游側、流量調整部 82、氣化部 83、閥 V1~V3、氣體供給管 84、氣體加熱部 85 及 N<sub>2</sub> 氣體供給源 86 構成氣體供給機構 8。

【0039】示出蝕刻模組 5 中實施的上述步驟 S1~S4 與從氣體噴淋頭 7 供給的氣體之對應。於步驟 S1 中，從氣體供給機構 9 將胺氣體和胺之氣化用的 N<sub>2</sub> 氣體供給至氣體噴淋頭 7，供給至處理容器 51 內。於步驟 S2、S4 中，從氣體供給機構 8 將 N<sub>2</sub> 氣體供給至氣體噴淋頭 7，供給至處理容器 51 內作為淨化氣體。於步驟 S3 中，停止從氣體供給機構 8 之氣體之供給，從供給源 70 將 ClF<sub>3</sub> 氣體供給至氣體噴淋頭 7，供給至處理容器 51 內。

【0040】但是，如圖 5、圖 6 所示基板處理裝置 3 具備電腦之控制部 30，該控制部 30 具備程式、記憶體及 CPU。程式中以進行上述晶圓 W 之處理及晶圓 W 之搬送的方式組裝有指令(各步驟)，該程式儲存於電腦記憶媒體例如光碟、硬碟、磁性光碟、DVD 等，被安裝於控制部 30。控制部 30 依據該程式對基板處理裝置 3 之各部輸出控制信號，控制各部之動作。具體而言，藉由控制信號控制蝕刻模組 5 之動作、熱處理模組 40 之動作、第 1 基板搬送機構 32、第 2 基板搬送機構 42 之動作、以及定位室 36 之動作。上述蝕

刻模組5之動作包含各加熱器之輸出之調整、氣體噴淋頭7之各氣體之供給/停止、排氣機構68的排氣流量之調整、升降機構65的升降銷64之升降等之各動作。藉由該控制部30及蝕刻模組5構成蝕刻裝置。

【0041】對基板處理裝置3中的晶圓W之搬送路徑進行說明。如圖1中之說明，儲存有形成有各膜的晶圓W的晶圓盒34被載置於晶圓盒用載置台35。接著，該晶圓W依以下順序進行搬送：常壓搬送室33→定位室36→常壓搬送室33→裝載室41，經由熱處理模組40搬送至蝕刻模組5。接著，如上述說明重複進行由步驟S1~S4構成的循環，晶圓W被進行處理。接著，晶圓W被搬送至熱處理模組40接受步驟S5之處理。之後，晶圓W依以下順序進行搬送：裝載室41→常壓搬送室33，返回晶圓盒34。

【0042】又，亦可以構成為，胺氣體之供給和蝕刻氣體之供給係在互相不同的處理容器內進行，藉由搬送機構在彼等處理容器間進行晶圓W之搬送。但是，藉由在同一處理容器內進行彼等氣體之供給，則在重複進行上述循環時，可以節省晶圓W在模組間搬送的時間。因此依據基板處理裝置3之構成可以達成產出量之提升。

【0043】胺氣體及蝕刻氣體同時供給至處理容器51內亦可。亦即，對SiOCN膜15之孔部16供給胺21之同時，進行多晶矽膜14之蝕刻亦可。該情況下，在彼等胺氣體及蝕刻氣體之供給之後，供給淨化氣體實施處理容器51內之淨化。又，將胺氣體及蝕刻氣體之供給和之後之淨化氣體之

供給設為1個循環，對1片晶圓W重複進行該循環而進行處理亦可。又，上述例中胺氣體及蝕刻氣體係由同一噴淋頭7吐出，供給至晶圓W的方式不限定於此。例如在和氣體噴淋頭7不同的處理容器51設置噴嘴，從該噴嘴吐出胺氣體及蝕刻氣體之中之一方亦可。又，上述例中多晶矽膜14、SiOCN膜15、SiGe膜11係橫向並列設置，但本技術亦適用於縱方向並列亦即積層之情況。

【0044】又，應考慮為此次揭示的實施形態全部之點僅為例示，並非用來限定本發明。上述實施形態在不脫離申請專利範圍及其要點之範圍內可以各種各樣的形態進行省略、置換，變更。

#### 【0045】

(評估試驗)

對與本揭示之技術相關而進行的評估試驗進行說明。

#### ·評估試驗1

評估試驗1中，和上述蝕刻模組5同樣地使用對形成為真空氛圍的處理容器51內可以供給各種氣體而構成的試驗用之裝置，對具有圖1中說明的膜構造的複數個晶圓W，對多晶矽膜14進行了乾蝕刻處理。關於蝕刻開始前之各晶圓W，多晶矽膜14之膜厚為130nm，氧化矽膜12之膜厚為80nm。又，作為蝕刻處理，將處理容器51內之壓力設為0.1Torr(13.3Pa)~10Torr(1333Pa)，將ClF<sub>3</sub>氣體與N<sub>2</sub>氣體之混合氣體供給至處理容器51內。供給至處理容器51內的流量，ClF<sub>3</sub>氣體之流量設為50sccm~400sccm，N<sub>2</sub>氣體之流量

設為100sccm~1000sccm。此外，根據晶圓W在蝕刻之間進行了蝕刻氣體以外之氣體之供給。該蝕刻之間之氣體供給係用於防止蝕刻氣體通過SiOCN膜15之孔部16的封閉處理，該封閉處理係在處理容器51內之壓力設為0.1Torr(13.3Pa)~10Torr(1333Pa)下進行。

【0046】將120秒之封閉處理和接續該封閉處理而進行的90秒之蝕刻處理設為試驗用循環。作為評估試驗1-1、1-2係在進行了蝕刻處理90秒之後，進行2次試驗用循環。作為評估試驗1-3，係在進行了蝕刻處理90秒之後，進行3次試驗用循環。作為評估試驗1-4，係在進行了蝕刻處理90秒之後，進一步進行了蝕刻處理30秒。作為評估試驗1-5，係在進行了蝕刻處理90秒之後，進一步進行了蝕刻處理30秒，接著進一步進行了蝕刻處理30秒。因此，評估試驗1-4、1-5中未進行封閉處理。

【0047】評估試驗1-1之封閉處理中，和上述實施形態同樣地使用己胺。更詳細敘述如下：該評估試驗1-1之封閉處理，係將己胺的胺氣體及Ar(氬)氣體同時供給至處理容器51內而進行。胺氣體之流量設為10sccm~500sccm，Ar氣體之流量設為100sccm~1000sccm。又，評估試驗1-2之封閉處理，除了取代己胺之氣體而使用異氰酸叔丁酯之氣體以外都和評估試驗1-1之封閉處理同樣地進行。評估試驗1-3之封閉處理，係將己胺之氣體設為10sccm~500sccm，將異氰酸叔丁酯之氣體設為10sccm~500sccm，將Ar氣體設為100sccm~1000sccm而供

給至處理容器內。除了這樣地供給各氣體以外，評估試驗 1-3 之封閉處理都和評估試驗 1-1 之封閉處理同樣地進行。因此，該評估試驗 1-3 中，在試驗用循環中的蝕刻時，係在由彼等化合物生成的具有脲鍵的化合物堵塞 SiOCN 膜 15 之孔部 16 的狀態下進行。

【0048】針對如以上這樣地進行了處理的各評估試驗 1-1~1-5 之晶圓 W，調查了蝕刻量(被蝕刻的多晶矽膜 14 之膜厚)、殘留的多晶矽膜 14 之膜厚、SiGe 膜 11 之側壁中的損傷之有無。以下，說明該結果。關於評估試驗 1-1 之晶圓 W，蝕刻量為 120nm~130nm，殘留的多晶矽膜 14 之膜厚為 10nm 以下，SiGe 膜 11 之側壁之損傷大致無。關於評估試驗 1-2 之晶圓 W，蝕刻量為 130nm，殘留的多晶矽膜 14 之膜厚為 0nm，SiGe 膜 11 之側壁觀察到損傷。關於評估試驗 1-3 之晶圓 W，蝕刻量為 120nm~130nm，殘留的多晶矽膜 14 之膜厚為 10nm 以下，SiGe 膜 11 之側壁之損傷大致無。但是，比較評估試驗 1-1 之晶圓 W 與評估試驗 1-3 之晶圓 W 得知評估試驗 1-1 之晶圓 W 更能夠抑制損傷。關於評估試驗 1-4 之晶圓 W，蝕刻量為 90nm，殘留的多晶矽膜 14 之膜厚為 40nm 以下，SiGe 膜 11 之側壁觀察到損傷。關於評估試驗 1-5 之晶圓 W，蝕刻量為 120nm，殘留的多晶矽膜 14 之膜厚為 10nm，SiGe 膜 11 之側壁觀察到損傷。

【0049】比較評估試驗 1-1 之結果與評估試驗 1-3 之結果，得知評估試驗 1-3 進行上述試驗循環之次數較多因此進行蝕刻之時間較長，但蝕刻量為同等。而且，如上述般

評估試驗 1-1 中 SiGe 膜 11 之損傷較少。又，比較評估試驗 1-1 之結果與評估試驗 1-2 之結果得知，評估試驗 1-2 之蝕刻量較大，但評估試驗 1-2 之 SiGe 膜 11 之損傷亦較大。又，比較評估試驗 1-1 之結果與評估試驗 1-4、1-5 之結果得知，評估試驗 1-1 比評估試驗 1-4、1-5 更能夠抑制 SiGe 膜 11 之損傷。評估試驗 1-1 與評估試驗 1-5 中進行蝕刻的時間相同，蝕刻量之差大致無。

【0050】從該評估試驗 1 之結果可以理解，將胺氣體供給至晶圓 W，在該胺氣體吸附於 SiOCN 膜 15 的狀態下供給蝕刻氣體，由此可以抑制 SiGe 膜 11 之損傷。亦即從該評估試驗 1 之結果確認了上述實施形態的效果。此外，理解藉由胺氣體之供給，蝕刻量大致無影響。

#### 【0051】

##### ·評估試驗 2

作為評估試驗 2-1，係將表面已洗淨的由 Si(矽)形成的晶圓 W 收納在試驗用之裝置的處理容器內並將該處理容器內設為真空氛圍，供給叔丁胺氣體 5 分鐘。之後，對晶圓 W 供給 IF<sub>7</sub> 氣體 1 分鐘，之後，在 100°C ~ 400°C 下對該晶圓 W 進行加熱 5 分鐘的退火處理。又，作為評估試驗 2-2，除了取代叔丁胺氣體而供給異氰酸叔丁酯氣體 1 分鐘以外，進行了和評估試驗 2-1 同樣之處理。針對彼等評估試驗 2-1、2-2，在叔丁胺氣體或異氰酸叔丁酯氣體之供給後且在 IF<sub>7</sub> 氣體之供給前、在 IF<sub>7</sub> 氣體之供給後且在退火處理前、以及在退火處理後分別對晶圓 W 之表面進行攝影。另外，對

IF<sub>7</sub>氣體之供給前與供給後的晶圓W之重量差進行了測量。

【0052】圖7表示在該評估試驗2中取得的晶圓W之影像。配列於圖之左側上下的影像為評估試驗2-1中取得的影像，配列於圖之右側上下的影像為評估試驗2-2中取得的影像。又，各列之上段之影像為在叔丁胺氣體或異氰酸叔丁酯氣體之供給後且在IF<sub>7</sub>氣體之供給前取得的影像，中段之影像為在IF<sub>7</sub>氣體之供給後且在退火處理前取得的影像，下段之影像為退火處理後取得的影像。

【0053】觀察評估試驗2-1的上段之影像及中段之影像可以理解，藉由IF<sub>7</sub>氣體之供給使晶圓W之表面狀態產生變化。該表面狀態之變化係由於形成了叔丁胺氣體與IF<sub>7</sub>氣體之反應生成物的膜所導致者。又，從評估試驗2-1之下段之影像確認了晶圓W之表面露出。亦即，確認了藉由退火處理除去了反應生成物之膜。此外，在該影像之露出的晶圓W之表面未觀察到蝕刻引起的損傷。另一方面，觀察評估試驗2-2的上段之影像及中段之影像時，理解未形成如評估試驗2-1這樣的反應生成物之膜。因此，從評估試驗2-1之下段之影像可以理解，晶圓W之表面受到蝕刻引起的損傷而變為粗糙。

【0054】又，關於重量變化，評估試驗2-1中，和IF<sub>7</sub>氣體之供給前之晶圓W之重量比較，IF<sub>7</sub>氣體之供給後之晶圓W之重量增大19ppm。此可以推測為上述反應生成物之膜之形成、及晶圓W之表面之蝕刻被抑制造成者。另一方面，評估試驗2-2中，和IF<sub>7</sub>氣體之供給前之晶圓W之重量



比較， $\text{IF}_7$ 氣體之供給後之晶圓W之重量小了118ppm。此可以推測為如上述般晶圓W之表面被蝕刻造成者。

【0055】從該評估試驗2確認了，藉由將胺供給至晶圓W，與蝕刻氣體亦即 $\text{IF}_7$ 氣體起反應而形成反應生成物之膜，從而抑制了晶圓W之表面之蝕刻。晶圓W之表面之蝕刻被抑制可以推測為，基於這樣的反應生成物之產生而使 $\text{IF}_7$ 氣體之晶圓W表面中的蝕刻性失活，以及反應生成物之膜對 $\text{IF}_7$ 成為保護晶圓W之表面的保護膜而導致者。因此，從該評估試驗2可以理解，如實施形態中所敘述對SiOCN膜15供給胺來進行封閉處理，可以抑制SiGe膜11之蝕刻。此外，該評估試驗2中，作為蝕刻氣體雖使用 $\text{IF}_7$ 氣體，但如後述之評估試驗4所示使用 $\text{ClF}_3$ 氣體的情況下對胺比較容易起反應，容易生成反應生成物。可以推測同樣地可以抑制SiGe膜11之蝕刻。

### 【0056】

#### ·評估試驗3

作為評估試驗3，係針對分別含有N(氮)的分子即 $\text{NH}_3$ (氨)、丁胺、己胺、三甲胺，藉由模擬測量對於含有Si的各種分子的吸附能。具體而言測量了對於Si(矽)、SiC(碳化矽)、SiN(氮化矽)、 $\text{SiO}_2\text{CN}$ 、及SiO(氧化矽)的吸附能。

【0057】圖8係表示該評估試驗3之結果的條狀圖。條狀圖之縱軸表示吸附能(單位：eV)，該吸附能越低越容易吸附。如該圖8所示， $\text{NH}_3$ 、丁胺、己胺及三甲胺之任一

都難吸附在 Si、SiC 及 SiN。但是 NH<sub>3</sub>、丁胺、己胺及三甲胺之任一都容易吸附在 SiO<sub>2</sub>CN 及 SiO。此乃因為胺及氨之吸附部位為 O 原子之故。

【0058】因此，從該評估試驗 3 之結果示出，在上述實施形態中將胺供給至 SiOCN 膜 15 時，SiOCN 膜 15 中含有 O 原子，因此該胺比較容易吸附於 SiOCN 膜 15。亦即，將蝕刻氣體之供給時該胺容易殘留於 SiOCN 膜 15 之孔部 16，如以上之敘述，容易防止蝕刻氣體之通過孔部 16。亦即，該評估試驗之結果 3 成為可以確認上述實施形態的效果者。

#### 【0059】

##### ·評估試驗 4

作為評估試驗 4，係算出丁胺、己胺、癸胺分別與 ClF<sub>3</sub> 反應時之活化能(單位：eV)、自由能之變化量(單位：eV)。關於 ClF<sub>3</sub> 與丁胺之反應，活化能為 0.889eV，自由能之變化量為 -1.018eV。關於 ClF<sub>3</sub> 與己胺之反應，活化能為 0.888eV，自由能之變化量為 -1.019eV。關於 ClF<sub>3</sub> 與丁胺之反應，活化能為 0.889eV，自由能之變化量為 -1.018eV。關於 ClF<sub>3</sub> 與癸胺之反應，活化能為 0.888eV，自由能之變化量為 -1.022eV。又，作為比較例而示出 ClF<sub>3</sub> 與 NH<sub>3</sub> 之反應之活化能、自由能之變化量時分別為 1.559eV、-0.492eV。

【0060】如此般，使用丁胺、己胺、癸胺時之活化能比較低，反應之自由能變化亦為負之值因此絕對值比較較大。亦即，ClF<sub>3</sub> 與彼等胺之間之反應性較高。因此，示出

了作為蝕刻氣體使用  $\text{ClF}_3$  氣體的情況下，藉由使用彼等胺對 SiOCN 膜 15 進行封閉處理時，如評估試驗 2 中之敘述降低了蝕刻氣體之蝕刻活性，並且可以形成保護膜。因此，從評估試驗 4 之結果推斷可以獲得如上述實施形態中敘述的效果。

**【0061】** 如此般，從各評估試驗可以理解，藉由使用各種胺進行封閉處理，如上述實施形態中說明的可以抑制含矽膜之蝕刻。實施形態中說明的封閉處理使用的胺並無限制。作為胺之具體例可以列舉如下：丁胺、己胺、二丙胺、正辛胺、叔丁胺、癸胺、十二胺、二環己胺、十四胺等。如此般例示的各胺之沸點包含於  $100^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$  之範圍內。因此，上述實施形態的步驟 S5 中將胺設為氣化狀態而欲從 SiOCN 膜 15 除去時，如此般在  $100^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$  加熱晶圓 W 為較佳。

### **【符號說明】**

#### **【0062】**

W: 晶圓

11: SiGe 膜

14: 多晶矽膜

15: SiOCN 膜

16: 孔部

21: 胺

22: 蝕刻氣體

## 【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種蝕刻方法，係對基板供給蝕刻氣體而對設置於該基板的含矽膜進行蝕刻的蝕刻方法，其特徵為包含：

對依序相鄰設置有前述含矽膜、多孔質膜、以及對於前述蝕刻氣體具有被蝕刻性的蝕刻非對象膜的前述基板供給胺氣體，使胺吸附於形成前述多孔質膜之孔部的孔壁的胺氣體供給工程；及

對前述孔壁吸附有胺的基板供給對前述含矽膜進行蝕刻之蝕刻氣體的蝕刻氣體供給工程；

該蝕刻方法還包含：依序重複多次前述胺氣體供給工程和前述蝕刻氣體供給工程的重複工程。

【請求項 2】如請求項 1 之蝕刻方法，其中包含：在供給前述胺氣體的期間與供給前述蝕刻氣體的期間之間，對前述基板之周圍實施排氣的工程。

【請求項 3】如請求項 1 之蝕刻方法，其中同時進行對前述基板之前述蝕刻氣體之供給和對前述基板之前述胺氣體之供給。

【請求項 4】如請求項 1 至 3 之任一項之蝕刻方法，其中

包含：在進行了前述胺氣體供給工程及前述蝕刻氣體供給工程之後，為了從前述孔部除去胺而對前述基板進行加熱的加熱工程。

【請求項 5】如請求項 4 之蝕刻方法，其中

前述加熱工程係在 100°C ~400°C 下加熱前述基板。

【請求項 6】如請求項 1 至 3 之任一項之蝕刻方法，其中

前述多孔質膜為含有氧的膜。

【請求項 7】如請求項 1 至 3 之任一項之蝕刻方法，其中

前述含矽膜、前述多孔質膜、前述蝕刻非對象膜在橫向相鄰，在該蝕刻非對象膜之上側形成有蝕刻遮罩膜。

【請求項 8】一種蝕刻裝置，係對基板供給蝕刻氣體而對設置於該基板的含矽膜進行蝕刻的蝕刻裝置，其特徵為包含：

處理容器；

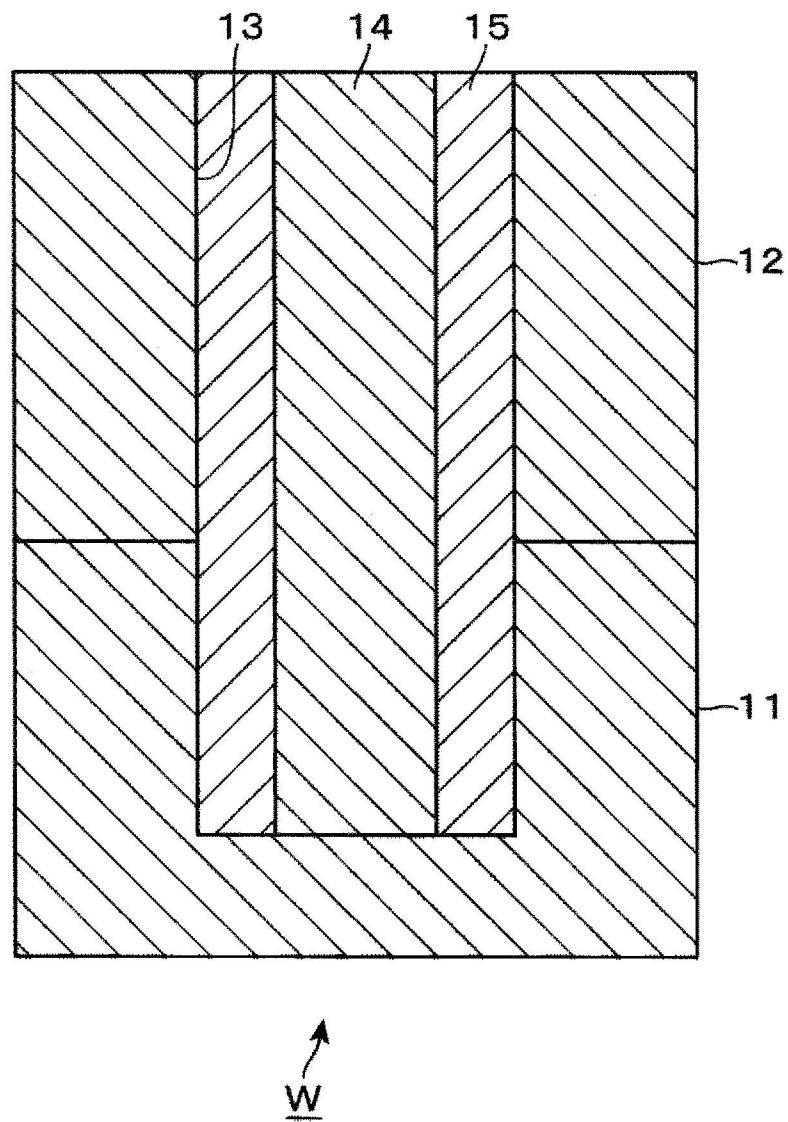
載置部，設置於前述處理容器內，用於載置前述基板，於該基板依序相鄰設置有前述含矽膜、多孔質膜、以及對於前述蝕刻氣體具有被蝕刻性的蝕刻非對象膜；

胺氣體供給部，對前述基板供給胺氣體，使胺吸附於形成前述多孔質膜之孔部的孔壁；及

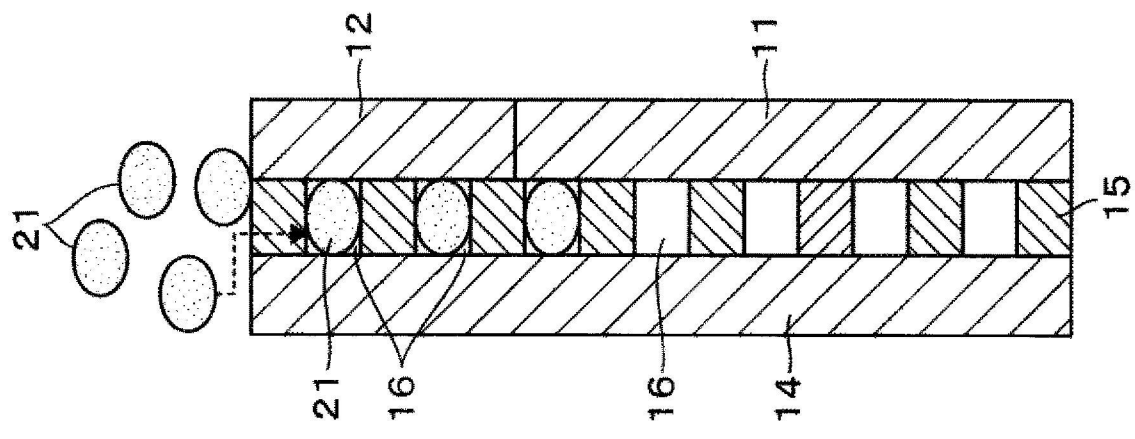
蝕刻氣體供給部，對前述孔壁吸附有胺的基板供給對前述含矽膜進行蝕刻之蝕刻氣體；

在該蝕刻裝置中重複進行：依序重複多次供給前述胺氣體和供給前述蝕刻氣體。

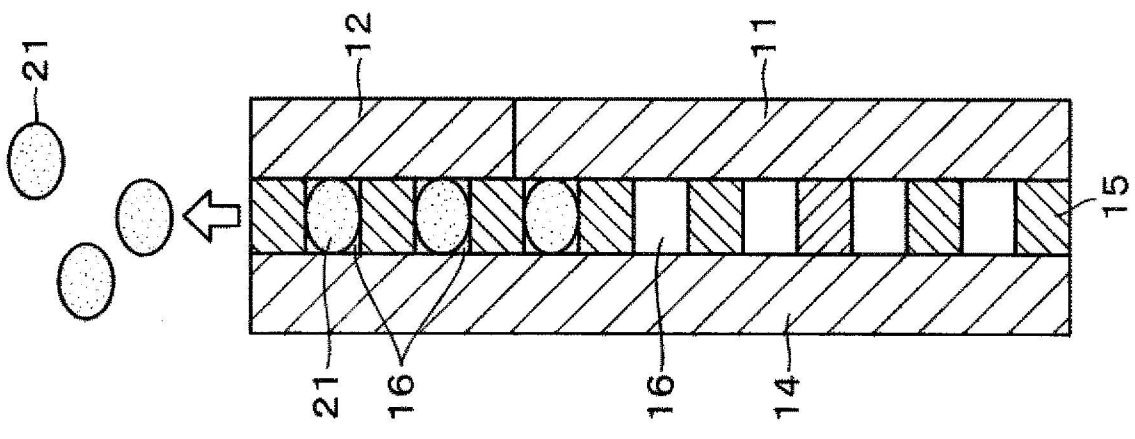
【發明圖式】



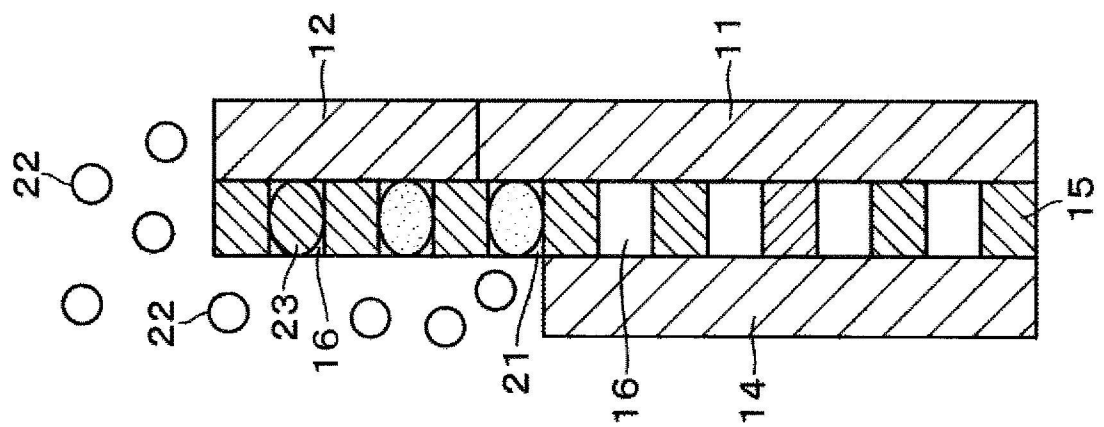
【圖 1】



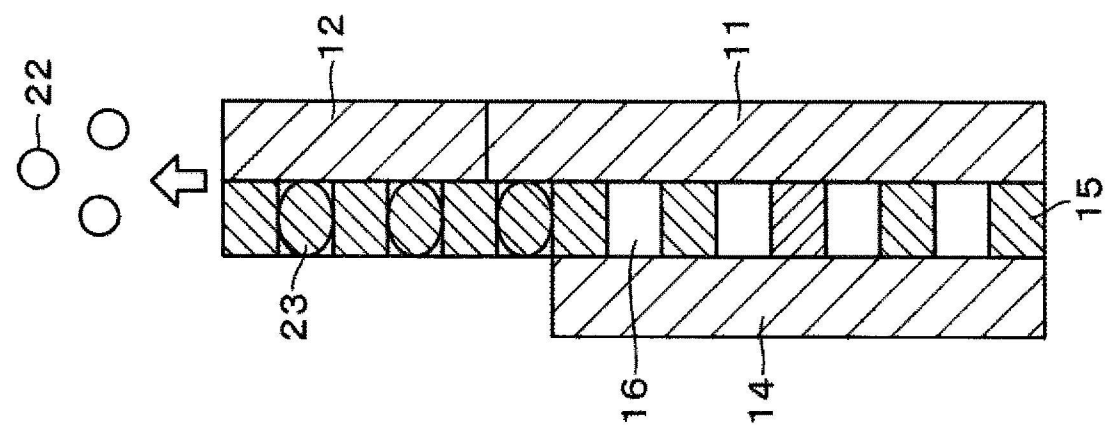
【圖 2A】



【圖 2B】

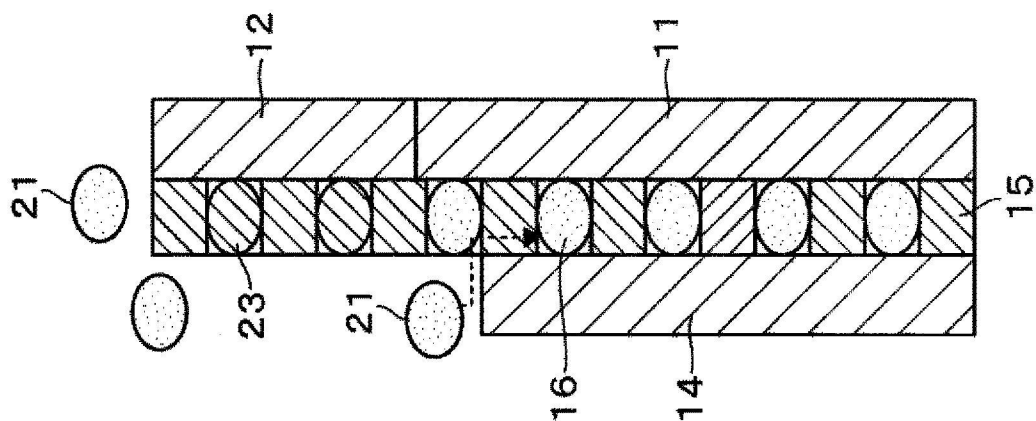


【圖 2C】

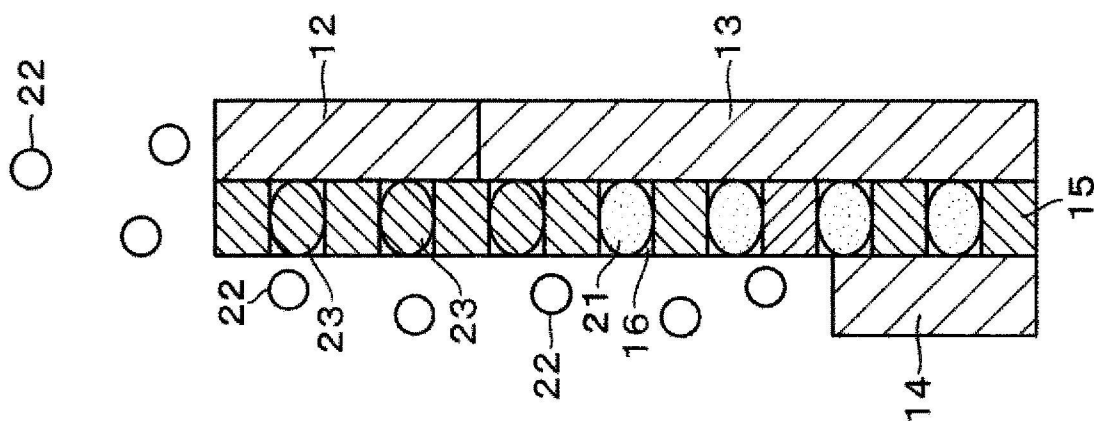


【圖 2D】

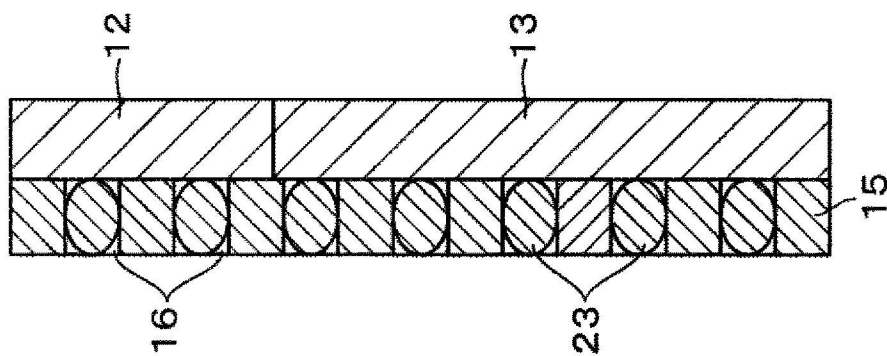




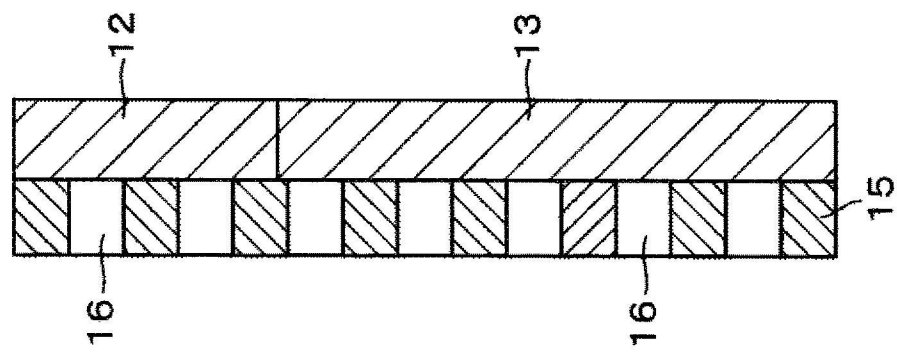
【圖 3A】



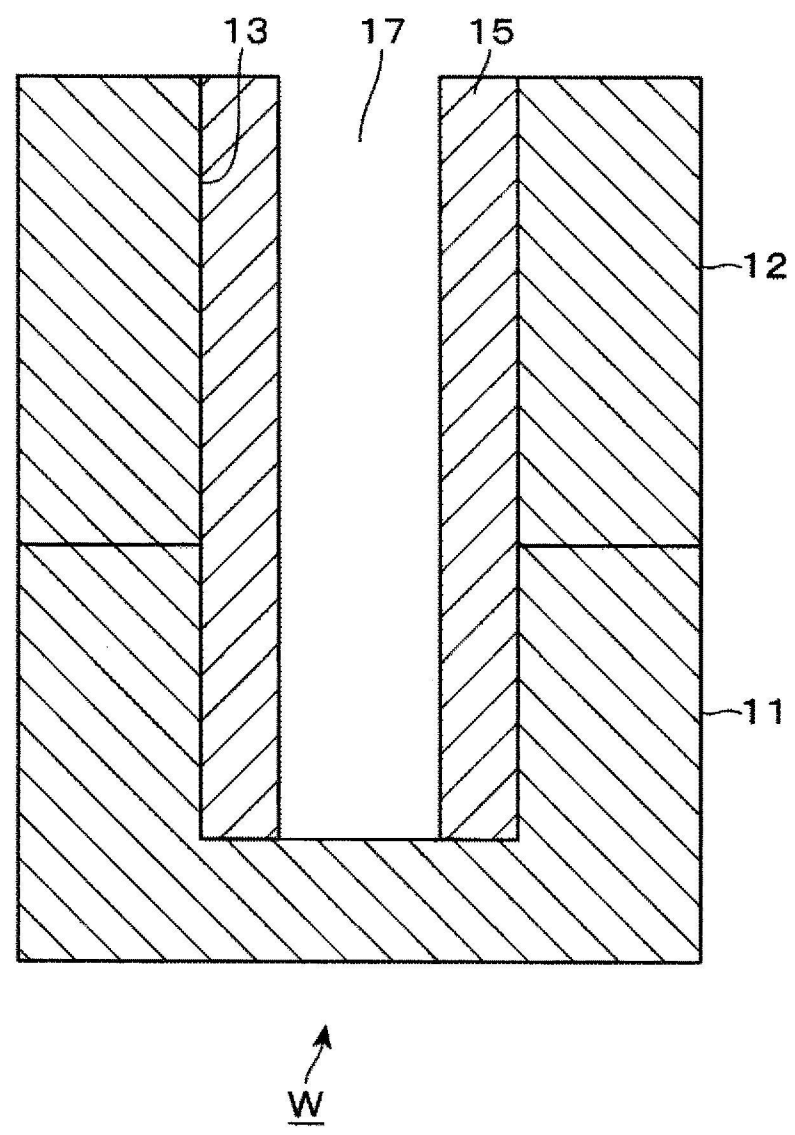
【圖 3B】



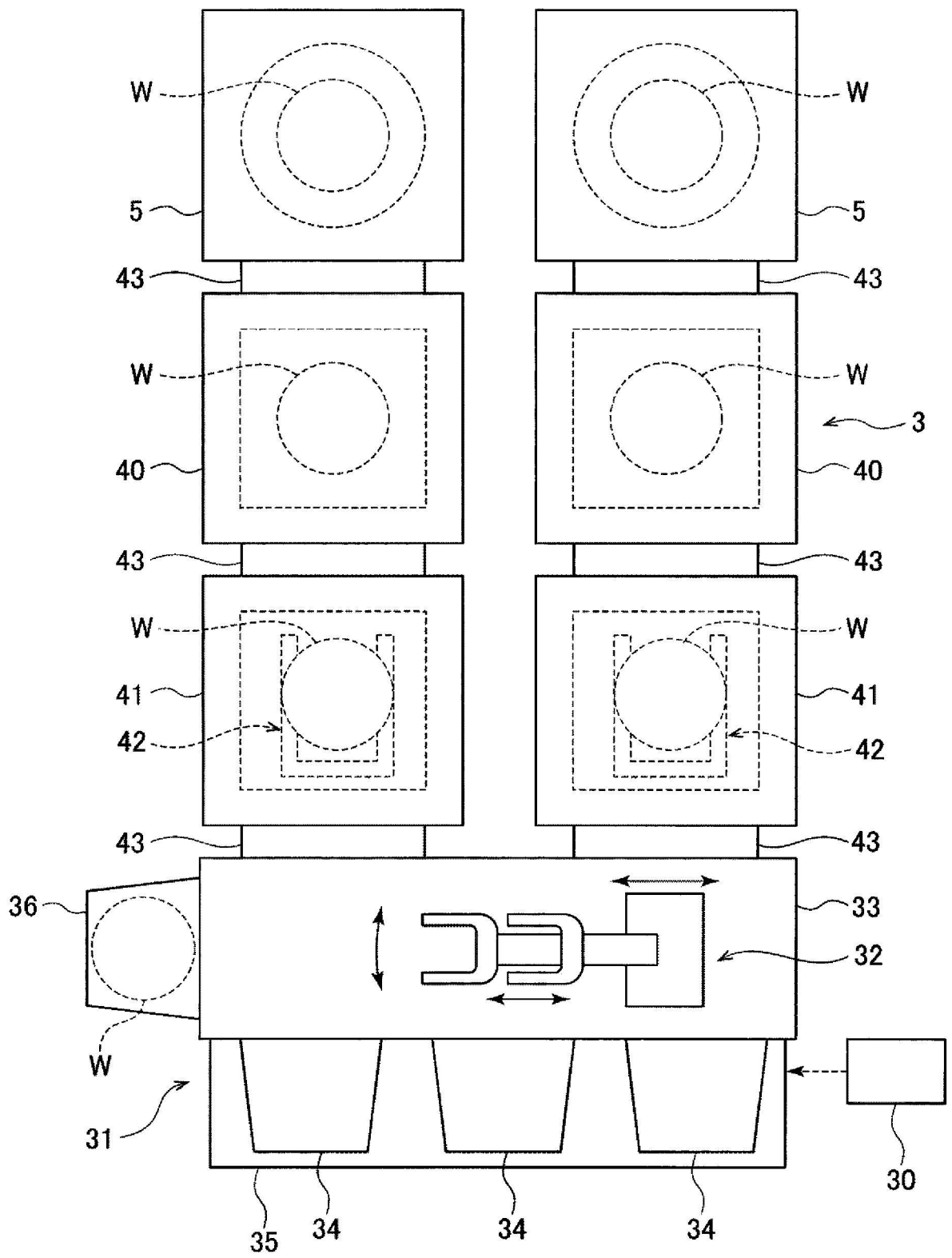
【圖 3C】



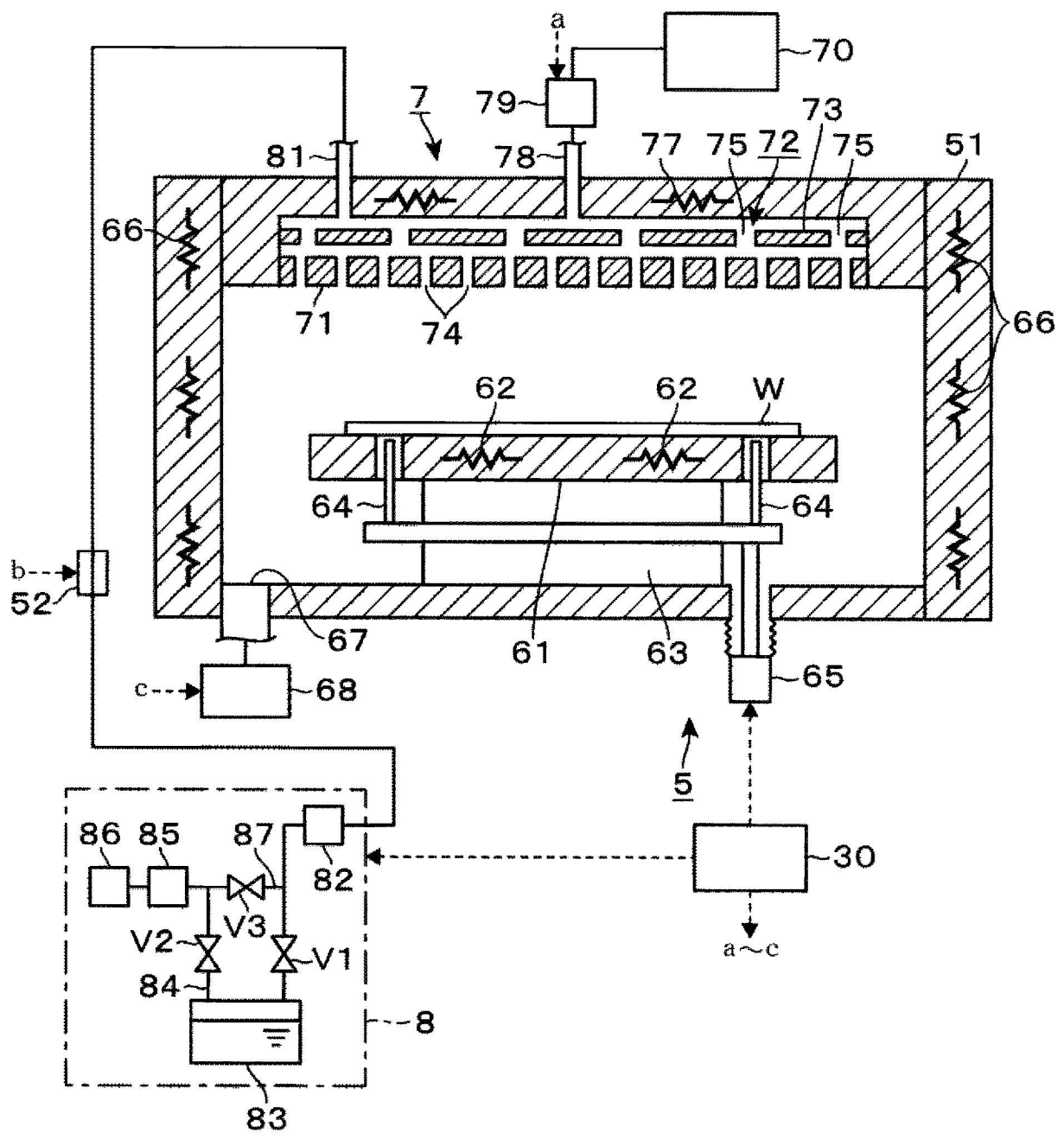
【圖 3D】



【圖 4】



【圖 5】

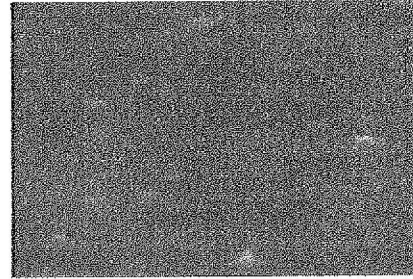
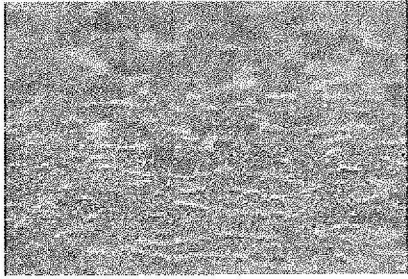


【圖 6】

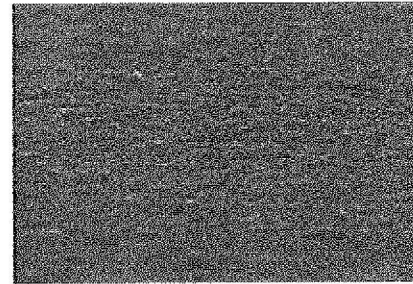
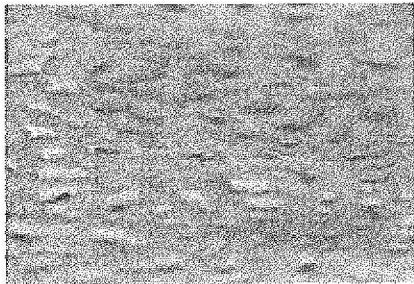


2-1 (叔丁胺)

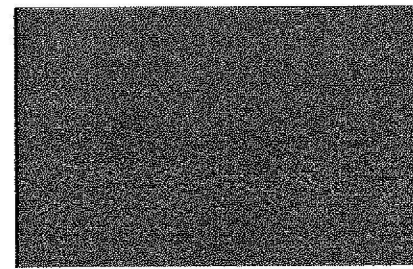
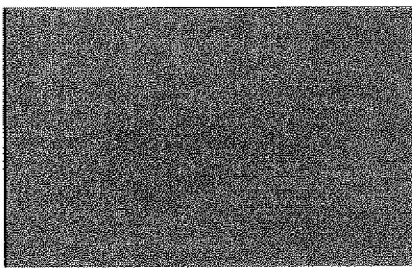
2-2 (異氰酸叔丁酯)



1 F<sub>7</sub> 氣體  
供給前

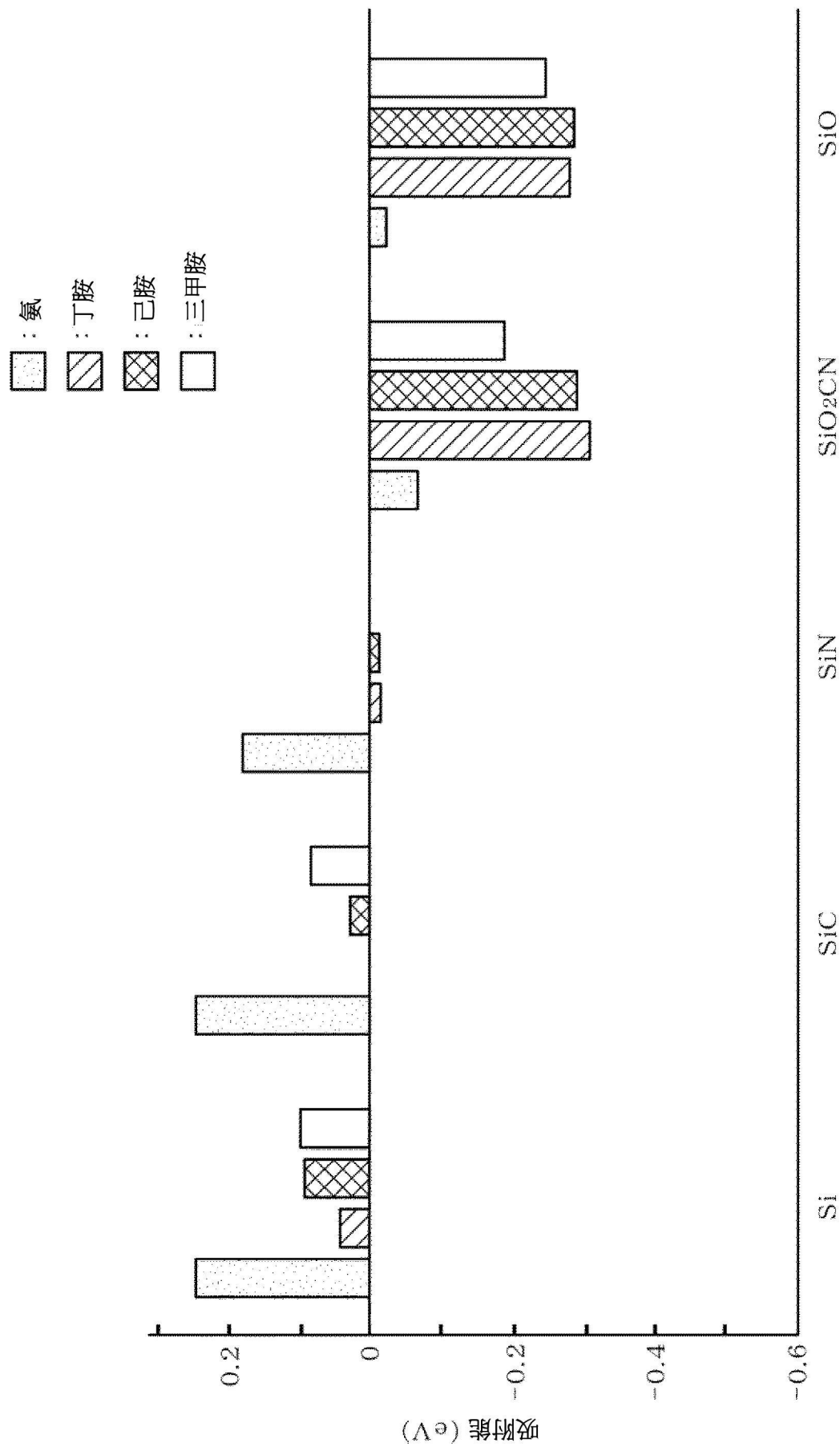


1 F<sub>7</sub> 氣體  
供給後



200°C、  
5分鐘  
加熱後

【圖 7】



【圖 8】