

明 細 書

発明の名称：ドライエッチング方法

技術分野

[0001] 本開示は、含フッ素不飽和炭化水素を含むドライエッチング剤を用いたドライエッチング方法に関する。

背景技術

[0002] 今日、半導体製造においては、微細化が物理的な限界に近づきつつあり、それを補うため、構造物を高さ方向に積層して集積する方法が開発されている。この傾向はNANDフラッシュメモリにおいて特に顕著に見られ、三次元NANDフラッシュメモリの研究開発が活発化している。

[0003] 例えば、三次元NANDフラッシュメモリでは、多結晶シリコン（以下、 poly-Si または p-Si と呼ぶ）層とシリコン酸化物（以下、 SiO_x と呼ぶ）層が基板上に交互に多数積層され、積層膜に対して垂直方向に電極となる構造物が埋め込まれた構造がとられている。しかしながら、実際にこのような素子を作製する場合、下地である基板と積層膜に含まれる層のいずれもが Si であることから、積層膜のエッチング工程において、基板にダメージが及んでしまい、 p-Si と SiO_x からなる積層膜のみをエッチング加工することが困難であった。

[0004] そこで、 p-Si と SiO_x からなる積層膜に代えて、窒化シリコン（以下 SiN と呼ぶ）と SiO_x からなる積層膜を用いたNANDフラッシュメモリも検討されている。その場合の作製方法の一例では、図1（a）のように、基板4の上に SiN 層1と SiO_x 層2からなる交互積層膜を予め作製し、図1（b）のように、積層膜に対して垂直方向に貫通孔5をエッチング加工により作製する。その後、図示していないが、 SiN 層を除去し、ゲートを形成する工程などを行う。

[0005] この積層膜の層に対して垂直方向に貫通孔を形成する工程においては、 SiN と SiO_2 の交互積層膜に対して、 SiN のエッチングと SiO_2 のエッチ

ングを、それぞれの独立した工程として交互に繰り返して貫通孔を形成する工程が検討されている。

[0006] しかしながら、層ごとに独立した工程としてエッチングを行っていたのでは、積層数の増加に伴い、工程数も大幅に増加することになる。また、従来のCF系のガスのみでは、SiNのエッチング速度が遅く、場合によっては、SiN層にデポジションが発生し、所望するエッチング形状が得られない。そこで、特許文献1に示されるように、少なくとも1層のシリコン酸化膜層と少なくとも1層のシリコン窒化膜層とを含む積層膜に対するエッチング方法において、CF系のガスと、CHF系のガスとを含む混合ガスにより1回のプラズマエッチングで異なる種類の層を同時にエッチングする方法が用いられることもある。

[0007] また、特許文献2には、基板上に形成されたシリコン酸化物層とシリコン窒化物層の積層膜に対して、ドライエッチング剤をプラズマ化し、500V以上のバイアス電圧を印加したエッチングを行い、該層に対して垂直方向の貫通孔を形成するドライエッチング方法において、 $\text{HFO}-1234ze$ (E) と C_xF_y ($x=2\sim5$ の整数、 $y=2, 4, 6, 8$ 、または10、 $y\leq 2x$) で表される不飽和パーフルオロカーボンと、酸化性ガスと、を含み、前記ドライエッチング剤に含まれる前記不飽和パーフルオロカーボンの体積が、前記ドライエッチング剤に含まれる前記 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$ の体積の0.1～10倍の範囲であることドライエッチング方法が公開されている。

[0008] 特許文献3では、ヘキサフルオロプロペンとジフルオロメタンの混合ガスをプラズマ化して、シリコン窒化物に対してシリコン酸化物を選択的にエッチングするドライエッチング方法が開示されている。

[0009] 特許文献4には、ヘキサフルオロプロペンと酸素ガスを含むドライエッチングガスをプラズマ化して、シリコン酸化物やシリコン窒化物などのシリコン系材料をエッチングするドライエッチング方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2003-86568号公報
特許文献2：特開2017-50529号公報
特許文献3：特表2001-517868号公報
特許文献4：特開2017-92357号公報

発明の概要

- [0011] 前述のように、特許文献1には、 C_4F_8 を始めとするCF系のガスと、水素を含むCHF系のガスとを含む混合ガスにより1回のプラズマエッチングで異なる種類の積層膜上部に設けられたレジストをマスクとして同時にエッチングする方法が示されている。しかしながら、これらの方法では、マスクとのエッチング選択性が十分に取れず、積層膜の膜厚が厚い場合には、エッチング完了までマスクが耐えられないという問題があった。また、そのエッチング過程においても側壁保護膜の形成が不十分であり、ボウイング等のエッチング形状の異常が発生するという問題があった。特に、SiN層のエッチング速度がSiO_x層のエッチング速度に比べて過剰に大きくなる場合は、異方性エッチングに加えて、SiN層の等方的なエッチングが進行してしまい、エッチング形状の異常を引き起こすことがあった。
- [0012] また、特許文献3では、シリコン酸化物を選択的にエッチングするため、SiNとSiO₂の積層膜に貫通孔を形成することができない。また、特許文献4のように、ヘキサフルオロプロペンと酸素ガスのプラズマでは、本願の比較例1にて検討したように、シリコン酸化物のエッチング速度がシリコン窒化物のエッチング速度よりも早くなるため、やはりSiNとSiO₂の積層膜に貫通孔を形成する工程には適していない。
- [0013] 一方、特許文献2によれば、 $HF O-1234ze(E)$ と C_xF_y ($x=2\sim 5$ の整数、 $y=2, 4, 6, 8$ 、または 10 、 $y\leq 2x$)で表される不飽和パーフルオロカーボンと、酸化性ガスと、を含むエッチングガスを用いることにより、SiN層とSiO_x層のエッチング速度を有効に制御でき、かつエッチング形状の異常の発生も抑制できることが記載されている。
- [0014] ところで、一般的な半導体素子において、エッチングされたホールの底部

に被エッチング層が残存することによるコンタクト（電気伝導）の不良を防ぐため、1. 1～2倍程度エッチング時間を延長し必要以上にエッチングを行うことが一般的である。しかし一方で過剰なエッチングの発生を防ぐため、ホール底部にはエッチストップ層を予め形成しておく。これは、多くの3D NANDと呼ばれる素子の構造を形成する際においても同様である。つまり、上記積層膜エッチングにおいても、高アスペクト比かつ深さ数 μm にわたるエッチング工程が存在するが、ホール底部、即ち貫通孔の底部に存在する数 nm から数十 nm 程度のエッチストップ層で過剰なエッチングを停止させる必要がある。

- [0015] エッチストップ層に用いられる材質は、前後の工程や素子全体の構造に依存するため、一概には決まらないが、多くの場合、単結晶Si、多結晶Si（以下p-Si）、W、WSi、Ti、TiNまたは TiO_x などが用いられる。
- [0016] 本発明者が、特許文献2に記載された方法を用いたところ、確かに高アスペクト比の積層膜のエッチング工程において、形状不良なくエッチングが可能である反面、フルオロカーボン膜がエッチストップ層上に過剰に堆積してエッチング残渣となる結果、ホール底部のコンタクト不良が発生する場合があることがわかった。
- [0017] アスペクト比が10程度と浅いホールであれば、エッチング工程の後のアッシングや加熱によりエッチストップ層上のフルオロカーボン膜も除去されるが、アスペクト比20以上の深いホールの場合には、効果的に除去されず、残存する場合があると考えられる。
- [0018] これらの事情から、アスペクト比20以上の高アスペクト比エッチング工程においても、形状の異常のないエッチングが可能で、かつエッチストップ層上での過剰なデポジションの発生のないエッチング方法が望まれていた。
- [0019] 本開示は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、SiNのエッチング速度を SiO_x のエッチング速度で除した値（ SiN/SiO_x エッチング速度比）を0.90～1.5の間で任意に制御でき、かつエッチング残渣のな

いエッチング方法を提供するものである。

[0020] 本発明者等は、上記目的を達成すべく種々検討した結果、 SiN と SiO_x が基板上に交互に多数積層された被エッチング層に対して垂直な貫通孔を形成する工程において、少なくとも C_3F_6 と炭素数が1～4である含水素飽和フルオロカーボンとを所定の割合で含むドライエッチング剤を使用し、プラズマエッチングを行うことで、 SiN のエッチング速度を SiO_x のエッチング速度で除した値(SiN/SiO_x エッチング速度比)を0.90以上1.5以下の間で任意の制御でき、かつ、エッチストップ層との選択性を有しつつも該層上への過剰なデポジションが抑制されること見出し、本開示に至った。

[0021] すなわち、本開示は、基板上に形成されたシリコン酸化物層とシリコン窒化物層の積層膜に対して、前記積層膜上に形成された所定の開口パターンを有するマスクを介して、ドライエッチング剤をプラズマ化し、絶対値で500V以上の負の直流の自己バイアス電圧を印加したエッチングを行い、積層膜に対して垂直方向の貫通孔を形成するドライエッチング方法であって、前記ドライエッチング剤が、少なくとも、 C_3F_6 と、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ (x は1以上4以下の整数、 y は1以上 $2x+1$ 以下の整数、 z は $2x+2-y$ で表される整数)で表される含水素飽和フルオロカーボンと、酸化性ガスと、を含み、前記ドライエッチング剤に含まれる前記含水素飽和フルオロカーボンの体積が、前記ドライエッチング剤に含まれる前記 C_3F_6 の体積の0.1～100倍の範囲であることを特徴とするドライエッチング方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0022] [図1](a)、(b)貫通孔を形成する前と後の素子の積層構造の概略図である。

[図2]実施例・比較例で使用した反応装置の概略図である。

[図3](a)～(c)実施例および比較例の SiN/SiO_x エッチング速度比とエッチング選択比($\text{SiO}_x/\text{レジスト}$)、金属タングステン(W)膜及びTiN膜上への CF_n 膜の堆積量を示す図である。

発明を実施するための形態

- [0023] 以下、本開示の実施方法について以下に説明する。なお、本開示の範囲は、これらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本開示の趣旨を損なわない範囲で適宜変更し、実施することができる。
- [0024] 本開示のドライエッチング方法では、図1（a）のように、基板4の上にSiN層1とSiO_x層2からなる交互積層膜と、所定の開口パターンを有するマスク3とを予め作製し、図1（b）のように、マスク3を介して、積層膜に対して垂直方向、即ち基板4に対して垂直方向に貫通孔5をエッチング加工により作製する。ここで、交互積層膜は、実用的には32層や48層の積層膜であるため、貫通孔5は、アスペクト比（貫通孔の深さaをマスク3の開口部の幅bで割った値）が20以上の非常に細長い孔である。なお、SiO_xのxは1以上2以下であるが、SiO_xは通常はSiO₂である。また、SiNは、化学式ではSiN_x（xは0.3以上9以下）で表され、通常はSi₃N₄である。
- [0025] 本開示によるドライエッチング方法では、C₃F₆と、C_xH_yF_z（xは1以上4以下の整数、yは1以上2x+1以下の整数、zは2x+2-yで表される整数）で表される含水素飽和フルオロカーボンと、酸化性ガスと、を含み、C₃F₆と、前記含水素飽和フルオロカーボンの混合比が、体積比で1：0.1～10の範囲であるドライエッチング剤を使用し、プラズマエッチングを行うことで、基板上に形成されたSiO_x層とSiN層の積層膜をエッチングする。使用する基板4としては特に限定されないが、シリコンウエハを使用することができる。なお、マスク3を構成する材料としては、アモルファスカーボンや光硬化性樹脂からなるフォトレジストを使用することができる。
- [0026] C_xH_yF_zで表される含水素飽和フルオロカーボンとしては、例えば、CHF₃、CH₂F₂、CH₃F、C₂H₅F、C₂H₆F、C₂H₃F₃、C₂H₄F₂、C₂H₅F、C₃H₇F、C₃H₂F₆、C₃H₃F₅、C₃H₄F₄、C₃H₅F₃、C₃H₆F₂、C₃H₇F、C₄H₉F、C₄H₈F₂、C₄H₇F₃、C₄H₆F₄、C₄H₅F₅、C₄H₄F₆、C₄H₃F₇、C₄H₂F₈及び、C₄H₅F₉が挙げられる。

- [0027] $C_xH_yF_z$ 中に含まれるC原子に対するH原子の量が多いとSiN層のエッチング速度が速くなりすぎてしまう傾向にあることから、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 C_2HF_5 、 $C_2H_2F_4$ 、 $C_2H_3F_3$ 、 C_3HF_7 、 $C_3H_2F_6$ 、 $C_3H_3F_5$ 、 $C_3H_4F_4$ が好ましく、添加量が少なくて済むことから、 CH_2F_2 、 $C_2H_2F_4$ 、 $C_2H_3F_3$ 、 C_3HF_7 、 $C_3H_2F_6$ 、 $C_3H_3F_5$ が特に好ましい。
- [0028] なお、 C_3F_6 で表されるフルオロカーボンには、構造異性体、すなわち直鎖のヘキサフルオロプロペンと環状のシクロヘキサフルオロプロパンが存在する。本開示においては、いずれかの構造を単体もしくは両者の混合物として用いることができる。
- [0029] $C_3H_2F_4$ 、即ち1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンのような含水素不飽和フルオロカーボンは、不飽和結合を分子中に有するため、プラズマ中で重合して高分子化し、貫通孔の側壁に堆積して保護膜を形成する。この保護膜は水素数が増加するに従い、その膜厚が厚くなる傾向にある。一方で、ヘキサフルオロプロペンは、 $C_3H_2F_4$ と同様に保護膜の形成は生じるものの、その厚みは $C_3H_2F_4$ に比べて薄い。このことが、 C_3F_6 を使用する場合に、エッチストップ層との選択性を有しつつも積層膜上への過剰なデポジションが抑制される理由と考えられる。
- [0030] 一方、 C_3F_6 の代わりに、広くエッチングガスとして使用されている C_4F_6 や $c-C_4F_8$ を使用する場合に関して検討する。 C_4F_6 を使用する場合は、 C_4F_6 は二重結合が2つ含まれるため、二重結合が1つである C_3F_6 や $C_3H_2F_4$ に比べてさらに重合が進みやすいため、過剰な保護膜が形成し易い。そのため、効果的なエッチングを行うために、相対的に O_2 等の酸化性ガス濃度を高めに設定せざるを得ず、結果としてマスクとの十分な選択性が得られない。また、 $c-C_4F_8$ を使用する場合には、重合性が低いため、保護膜の形成が進みにくいために、同じくマスクとの十分な選択性が得られない。
- [0031] C_3F_6 の濃度は、十分なエッチングレートを得るうえで、 C_3F_6 と $C_xH_yF_z$ に、後述する酸化性ガス、不活性ガスなども含めたドライエッチング剤の総流量に対して、1体積%以上であることが好ましく、5体積%以上であるこ

とが特に好ましい。また、ドライエッチング剤中の C_3F_6 と $C_xH_yF_z$ の濃度の合計が総流量の5体積%以上であることが好ましい。一方で、 C_3F_6 と $C_xH_yF_z$ の濃度の合計が総流量の60体積%を超えると、十分な割合の酸化性ガスの濃度が確保できず、高価な含フッ素不飽和炭化水素を多量に含む割には、エッチングレートが上がらず、費用対効果の点で好ましくない。

[0032] また、 C_3F_6 と $C_xH_yF_z$ で表される含水素飽和フルオロカーボンの混合比は、体積比で1:0.1以上10以下が好ましく、1:0.2以上5以下がより好ましく、1:0.4以上3以下が特に好ましい。 $C_xH_yF_z$ で表される含水素飽和フルオロカーボンが多すぎると、 SiO_x のエッチング速度が低下するとともに、 SiN 層の水平方向への等方性エッチング速度が大きく上昇し、貫通孔の側壁に凹凸が生じ、所望するエッチング形状が得られなくなることがある。

[0033] 本開示においては、 SiN 層と SiO_x 層のエッチング速度を任意に制御できるため、一つの工程で SiN 層と SiO_x 層の積層膜をエッチングすることができる。さらに、エッチング速度が同等であるため、積層膜に形成された孔の壁（内面）の凹凸が少なく、かつ上部と下部で孔径の均一な孔を積層膜に形成することができる。

[0034] また、ドライエッチング剤には、酸化性ガスを添加する。酸化性ガスとしては、 O_2 、 O_3 、 CO 、 CO_2 、 $COCl_2$ 、 COF_2 、 NO_2 、 $C_aF_bI_c$ （ a は1以上3以下の整数、 b と c は1以上の整数、 $b+c \leq 2a+2$ 、 $b+c$ は偶数）などを使用することができる。特に、入手・取り扱いの容易さから、酸素を使用することが好ましい。酸化性ガスの添加量は、エッチング剤全体の1体積%以上50体積%以下であることが好ましく、2体積%以上30体積%以下であることがより好ましく、5体積%以上10体積%以下であることが特に好ましい。

[0035] また、ドライエッチング剤には、コストを下げつつ取り扱いの安全性を増すため、不活性ガスを含むことが好ましい。不活性ガスとしては、アルゴンガス、ヘリウムガス、ネオンガス、クリプトンガス、キセノンガスの希ガス

類や、窒素ガスを用いることができる。中でも、入手の容易さや相互作用の少なさから、アルゴンガスが特に好ましい。

[0036] また、ドライエッチング剤が、 C_3F_8 と含水素飽和フルオロカーボンと酸化性ガスと不活性ガスのみからなってもよい。

[0037] 発生させる負の直流の自己バイアス電圧は、層に対して垂直方向に直進性の高いエッチングを行うため、絶対値で500V以上であることが求められ、絶対値で1000V以上であることが好ましい。負の直流の自己バイアス電圧の絶対値が高ければ高いほどサイドエッチを減少させることが可能であるが、一方、負の直流の自己バイアス電圧の絶対値が10000Vを超えると、基板へのダメージが大きくなり、好ましくない。

[0038] エッチングガスに含有されるガス成分についてはそれぞれ独立してチャンバー内に導入してもよく、または予め混合ガスとして調整した上で、チャンバー内に導入しても構わない。反応チャンバーに導入するドライエッチング剤の総流量は、反応チャンバーの容積、及び排気部の排気能力により、前記の濃度条件と圧力条件を考慮して適宜選択できる。

[0039] エッチングを行う際の圧力は、安定したプラズマを得るため、およびイオンの直進性を高めてサイドエッチを抑制するため、10Pa以下が好ましく、5Pa以下がより好ましく、1Pa以下が特に好ましい。一方で、チャンバー内の圧力が低すぎると、電離イオンが少なくなり十分なプラズマ密度が得られなくなることから、0.05Pa以上であることが好ましい。

[0040] また、エッチングを行う際の基板温度は50℃以下が好ましく、特に異方性エッチングを行うためには20℃以下とすることが望ましい。50℃を超える高温では、側壁へのフルオロカーボンラジカルを主成分とする保護膜の生成量が減少し、等方的にエッチングが進行する傾向が強まり、必要とする加工精度が得られない。また、レジスト等のマスク材が著しくエッチングされることがある。

[0041] エッチング時間は素子製造プロセスの効率を考慮すると、60分以内であることが好ましい。ここで、エッチング時間とは、チャンバー内にプラズマ

を発生させ、ドライエッチング剤と試料とを反応させている時間である。

[0042] 積層膜中の層数や形成する貫通孔の深さは特に限定されないが、積層による集積効果を得る上で、層数は6層以上、貫通孔の深さは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0043] また、本開示のドライエッチング剤を用いたエッチング方法は、容量結合型プラズマ（CCP）エッチング、反応性イオンエッチング（RIE）、誘導結合型プラズマ（ICP）エッチング、電子サイクロトロン共鳴（ECR）プラズマエッチング及びマイクロ波エッチング等の各種エッチング方法に限定されず、行うことができる。

[0044] また、SiN層とSiO_x層からなる交互積層膜に貫通孔を形成する際に、ドライエッチング剤に含まれるC₃F₆とC_xH_yF_zの組成を、エッチング工程中に段階的又は周期的に変化させてもよい。

[0045] さらに、貫通孔を形成する際に、ドライエッチング剤にC_xH_yF_zを加えないでエッチングする工程、すなわち、C₃F₆と酸化性ガスを含むドライエッチング剤を用いてエッチングする工程を含んでもよい。

[0046] 例えば、一つの例としては、交互積層膜の半分程度（例えば、交互積層膜の厚さの $1/2 \sim 5/8$ ）までエッチングする際には、C_xH_yF_zを加えたドライエッチング剤を用いてエッチングを行い、交互積層膜を半分程度削った後に、C_xH_yF_zの量を減らすか加えないドライエッチング剤を用いてエッチングを行うことが考えられる。

この方法により、水平方向のSiNエッチングが起きにくい貫通孔を削り始めた段階では、C_xH_yF_zを添加して高速エッチングを行うことができ、水平方向のSiNエッチングが問題となる貫通孔を削り終わる段階では、ドライエッチング剤にC_xH_yF_zを加えないで、または加える量を減らすことで水平方向のSiNエッチングを抑制しつつ交互積層膜をエッチングすることができる。すなわち、水平方向へのSiNエッチングを防ぎながら、貫通孔を形成するのに必要な時間を短縮することができる。

[0047] また、他の例としては、交互積層膜のSiN層をエッチングする際には本

開示のエッチング方法を適用し、 SiO_x 層をエッチングする際には、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ を添加せずにエッチングすることが考えられる。

この方法により、 SiN 層のエッチング時には、 SiO_2 エッチング速度に比べて SiN エッチング速度の速い、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ を添加したドライエッチング剤で SiN をエッチングすることができ、 SiO_x 層のエッチング時には、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ を添加しないドライエッチング剤で SiN のエッチング速度を下げることで SiN 層の横方向エッチングを抑制できる。

なお、この方法では、 SiN 層と SiO_x 層の積層数に応じて、供給するドライエッチング剤を変更する必要があるが、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ の供給の有無を切り替えればドライエッチング剤を変更することができるため、各層のエッチング方法の切り替えに大きな作業が必要なく、工程はそれほど煩雑ではない。

[0048] 本開示のエッチング方法において、 SiN のエッチング速度を SiO_x のエッチング速度で除した値（ SiN/SiO_x エッチング速度比）を0.90以上1.5以下であることが好ましく、1以上1.3以下であることがより好ましい。

[0049] また、本開示のエッチング方法においては、エッチングの際に基板上に形成される、ドライエッチング剤に由来するフルオロカーボン膜の生成速度が、 $1\text{ nm}/\text{min}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\text{ nm}/\text{min}$ 以下であることがより好ましい。

[0050] また、本開示のエッチング方法においては、シリコン酸化物のエッチング速度をレジストのエッチング速度で割った値である $\text{SiO}_x/\text{レジスト}$ エッチング速度比が、3以上であることが好ましく、5以上であることがより好ましく、8以上であることが特に好ましい。

[0051] さらに、本開示のエッチング方法は、マスクに対しても高い選択性を有する。そのため、本開示のエッチング方法を、三次元NANDフラッシュメモリを製造する過程において、 SiN と SiO_x の交互積層膜に、アスペクト比20を超える貫通孔を形成する工程に使用することができる。その結果、積層膜に形成された貫通孔内に露出した SiN 層の過剰な等方性エッチングを

抑制し、アスペクト比20を超えるような貫通孔のエッチングにおいてもエッチング形状の異常を防止し、且つ良好な電気特性を実現することができる。

- [0052] なお、本開示のエッチング方法により、SiN層とSiO_x層からなる交互積層膜に貫通孔を形成した後に、貫通孔の側壁などに堆積したC_xF_yなどから生成した反応性生成物や、マスクを除去するため、酸素ガスを含む処理ガスから生成されたプラズマでアッシングするアッシング工程を行ってもよい。

実施例

- [0053] 以下に本開示の実施例を比較例とともに挙げるが、本開示は以下の実施例に制限されるものではない。

- [0054] [実施例1]

(エッチング工程)

図2は、実施例・比較例で用いた反応装置10の概略図である。チャンバー11内には、試料18を保持する機能を有しステージとしても機能する下部電極14と、上部電極15と、圧力計12が設置されている。また、チャンバー11上部には、ガス導入口16が接続されている。チャンバー11内は圧力を調整可能であると共に、高周波電源(13、56MHz)13によりドライエッチング剤を励起させることができる。これにより、下部電極14上に設置した試料18に対し励起させたドライエッチング剤を接触させ、試料18をエッチングすることができる。ドライエッチング剤を導入した状態で、高周波電源13から高周波電力を印加すると、プラズマ中のイオンと電子の移動速度の差から、上部電極15と下部電極14の間に自己バイアス電圧と呼ばれる直流電圧が発生させることができるように構成されている。チャンバー11内のガスはガス排出ライン17を経由して排出される。

- [0055] 試料18として、SiN層を有するシリコンウエハA、および、SiO₂層を有するシリコンウエハB、フォトレジスト膜を有するシリコンウエハC、TiN層を有するシリコンウエハD、W層を有するシリコンウエハEをステージ上に設置した。SiN層やSiO₂層およびW層についてはCVD法によ

り作製し、TiN層はスパッタ法により作製した。

[0056] ここに、エッチング剤として、 C_3F_6 （ヘキサフルオロプロペン）、 CHF_3 、 O_2 およびArをそれぞれ、総流量に対して10体積%、5体積%、15体積%、70体積%で混合し、合計100sccmとして、流通させ高周波電力を400Wで印加してエッチング剤をプラズマ化させることにより、エッチングを行った。なお、圧力は1Paであり、印加電力は1.0W/cm²であり、負の直流の自己バイアス電圧の絶対値は1000Vであり、時間は2分間である。

[0057] シリコンウエハAのSiN層と、シリコンウエハBのSiO₂層と、シリコンウエハCのレジスト膜の、エッチング前後の厚さの変化からエッチング速度を求めた。また、シリコンウエハDのTiN層と、シリコンウエハEのW層に堆積したフルオロカーボン膜（CF_n膜）の厚さを測定した。

[0058] [実施例2～12、比較例1～6]

添加ガスとして、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 CH_3F 、 $C_3H_3F_5$ （1，1，1，3，3-ペンタフルオロプロパン、HFO-245fa）、 $C_3H_2F_4$ （HFO-1234ze（E））、 C_4F_6 （ヘキサフルオロ1，3ブタジエン）、 CF_4 を用い、表1に記載の割合で混合した以外は実施例1と同じ条件でエッチングを行った。

[0059] 各実施例・比較例の結果を表1に記載した。表1中のエッチング速度比は、SiNのエッチング速度をSiO_xのエッチング速度で除した値（SiN/SiO_x比）であり、エッチング選択比はSiO_xのエッチング速度をレジストのエッチング速度で除した値（SiO_x/レジスト比）である。

[表1]

	主エッチングガス		添加ガス		酸化性ガス		不活性ガス		SiO ₂ エッチング 速度 [nm/min]	SiN エッチング 速度 [nm/min]	レジスト エッチング 速度 [nm/min]	CFn膜厚 (TiN膜上) [nm]	CFn膜厚 (W膜上) [nm]	エッチング 速度比 (SiN/SiO ₂)	エッチング 選択比 (SiO ₂ /レジスト)
	分子式	濃度 [体積%]	分子式	濃度 [体積%]	分子式	濃度 [体積%]	分子式	濃度 [体積%]							
実施例1	C ₃ F ₆	10	CHF ₃	5	O ₂	15	Ar	70	168.5	150.9	54.4	<1	<1	0.90	3.10
実施例2	C ₃ F ₆	10		10	O ₂	20	Ar	60	170.1	155.5	49.5	<1	<1	0.91	3.44
実施例3	C ₃ F ₆	10		20	O ₂	30	Ar	40	172.9	161.4	49.7	<1	<1	0.93	3.48
実施例4	C ₃ F ₆	10	CH ₂ F ₂	5	O ₂	15	Ar	70	165.2	153.9	43.4	<1	<1	0.93	3.81
実施例5	C ₃ F ₆	10		10	O ₂	20	Ar	60	166.5	163.6	42.2	<1	<1	0.98	3.94
実施例6	C ₃ F ₆	10		20	O ₂	30	Ar	40	164.1	168.7	39.5	<1	<1	1.03	4.15
実施例7	C ₃ F ₆	10	CH ₃ F	5	O ₂	15	Ar	70	161.3	156.2	36.1	1	1	0.97	4.46
実施例8	C ₃ F ₆	10		10	O ₂	20	Ar	60	163.7	170.7	31.5	1	1	1.04	5.20
実施例9	C ₃ F ₆	10		20	O ₂	30	Ar	40	158.0	178.5	24.4	1	1	1.13	6.46
実施例10	C ₃ F ₆	10	C ₃ H ₈ F ₅	5	O ₂	15	Ar	70	179.0	182.6	21.1	1	1	1.02	8.50
実施例11	C ₃ F ₆	10		10	O ₂	20	Ar	60	182.0	211.1	19.8	1	1	1.16	9.20
実施例12	C ₃ F ₆	10		20	O ₂	30	Ar	40	185.0	229.4	14.8	2	1	1.24	12.48
比較例1	C ₃ F ₆	10	添加せず		O ₂	10	Ar	80	165.0	140.3	68.0	<1	<1	0.85	2.50
比較例2	C ₃ F ₆	10	C ₃ H ₂ F ₄	10	O ₂	10	Ar	70	132.5	178.9	12.5	7	6	1.35	10.61
比較例3	C ₃ F ₆	10		20	O ₂	15	Ar	55	138.2	150.6	8.5	12	10	1.09	16.32
比較例4	C ₃ F ₆	10	C ₄ F ₆	20	O ₂	20	Ar	60	115.2	181.2	48.1	10	9	1.57	2.40
比較例5	C ₃ F ₆	10	CF ₄	10	O ₂	20	Ar	60	130.1	115.8	65.9	<1	<1	0.89	1.97
比較例6	C ₃ F ₆	2	CH ₃ F	40	O ₂	10	Ar	48	104.8	178.2	29.3	3	5	1.70	3.58

[0060] 少なくともC₃F₆と含水素飽和フルオロカーボンとを所定の割合で含むドラ

イエッチング剤を使用し、プラズマエッチングを行った各実施例では、 SiN/SiO_x エッチング速度比は0.90以上1.5以下であり、レジストとの選択比も未添加の場合に比べて同等以上であった。また、 TiN 上、および W 上への CF_n 膜の生成はほとんど見られなかった。すなわち、このドライエッチング方法により、 SiN/SiO_x エッチング速度比を0.90以上1.5以下の間で任意に制御でき、マスクとの選択比を悪化させることなく、エッチストップ層との選択性を維持しつつも、エッチストップ膜上への CF_n 膜の生成を抑制できる。

- [0061] 一方で、比較例1においては、含水素飽和フルオロカーボンを含まないため、 SiN エッチング速度が低く、 SiN エッチング速度と SiO_x エッチング速度の比は0.85であった。また、比較例2、3においては、添加ガスとして二重結合を有する含水素不飽和フルオロカーボンを使用している。その結果 SiN エッチング速度と SiO_x エッチング速度の比は0.90以上1.5未満であるものの、 W や TiN 上への CF_n 膜の生成が認められた。このような場合には、電気特性に対して悪影響が及ぶと考えられる。
- [0062] 比較例4、5においては、水素を含まない飽和あるいは不飽和フルオロカーボンを添加ガスとして用いた。これらの場合、 SiN のエッチング速度が不十分であり、 SiN エッチング速度と SiO_x エッチング速度の比は0.9を下回った。さらに、比較例5では、 TiN や W のエッチングが進行していた。このような場合、エッチング時間によってはエッチストップ膜としての役割を果たさない可能性が高い。
- [0063] 比較例6においては、含水素飽和フルオロカーボンが C_3F_6 に対して10を超える比率で添加しており、 SiN エッチング速度が上昇しすぎ、 SiN エッチング速度と SiO_x エッチング速度の比は1.7となっており、 TiN や W 上にフルオロカーボン膜の生成が確認された。
- [0064] 図3(a)、(b)、(c)は、実施例1から12および比較例1から6の SiN/SiO_x エッチング速度比とエッチング選択比($\text{SiO}_x/\text{レジスト}$)、 W および TiN 上に形成された CF_n 膜の膜厚を示す図である。図3(

a) に示すように、 SiN/SiO_x エッチング速度比は、含水素飽和フルオロカーボンである CHF_3 （実施例1～3）、 CH_2F_2 （実施例4～6）、 CHF_3 （実施例7～9）、 $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_5$ （実施例10～12）を添加した場合に、無添加の場合（比較例1）や、水素を含まない飽和パーフルオロカーボンを用いた場合（比較例5）よりも高くすることができる。また、添加量や添加ガスの種類によりコントロールできる。また、図3（b）に示すように、エッチング選択比（ $\text{SiO}_x/\text{レジスト}$ ）は、分子内水素数の多いガス、炭素数の多いガス、二重結合を有する含水素不飽和フルオロカーボン（比較例2、3の $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$ ）を添加したときに高くなる傾向にある。図3（c）では、二重結合を有する含水素不飽和フルオロカーボン（比較例2、3）や二重結合を2個有する C_4F_6 を用いた場合（比較例4）に顕著に CF_n 膜の生成が確認された。また、添加ガス量が C_3F_6 の10倍を超える量で加えた際（比較例6）も CF_n 膜の生成が確認された。

[0065] これらの通り、 C_3F_6 を用いたエッチングにおいて、レジストとの十分な選択比を有し、 SiN のエッチング速度を SiO_x のエッチング速度で除した値（ SiN/SiO_x 比）が0.9～1.5の範囲に収まり、かつエッチストップ膜上に顕著な CF_n 膜の生成が生じないといった特徴をもつ添加ガスは含水素飽和フルオロカーボンのみであった。更に、 $\text{C}_3\text{F}_3\text{F}_5$ を添加する実施例10～12では、エッチング選択比（ $\text{SiO}_x/\text{レジスト}$ ）が8以上であり、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$ を添加する比較例2～3に匹敵する値であった。

[0066] 比較例1においては、 C_3F_6 のみ、すなわち不飽和パーフルオロカーボンのみを用いたため、 SiN エッチング速度が遅く、 SiN エッチング速度と SiO_x エッチング速度の比は0.85となっている。そのため、 SiN 層と SiO_x 層の積層膜に比較例1を適用しても、 SiN 層にガス由来の堆積物が堆積し、 SiN のエッチング速度が遅いため、貫通孔を形成できないと考えられる。

産業上の利用可能性

[0067] 本開示は、半導体製造プロセスにおいて、三次元的に集積されたNAND

フラッシュメモリ等の素子への配線形成に有効である。

符号の説明

- [0068]
- 1 : SiN層
 - 2 : SiO_x層
 - 3 : マスク
 - 4 : 基板
 - 5 : 貫通孔
 - 10 : 反応装置
 - 11 : チャンバー
 - 12 : 圧力計
 - 13 : 高周波電源
 - 14 : 下部電極
 - 15 : 上部電極
 - 16 : ガス導入口
 - 17 : 排ガスライン
 - 18 : 試料