

明 細 書

発明の名称：

エッチング方法、半導体デバイスの製造方法、エッチング装置及びエッチングガス

技術分野

[0001] 本開示は、HFガスと、スルホニル化合物、カルボニル化合物、スルホニルイソシアネート化合物、及びイソシアネート化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物とを用いるエッチング方法、半導体デバイスの製造方法、エッチング装置及びエッチングガスに関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造において、単結晶シリコン基板上にて、窒化ケイ素（SiN）が、酸化ケイ素（SiO₂）と隣接する構造から、SiNを選択的にエッチングする工程を行う場合がある。

[0003] SiNのエッチング方法としては、熱リン酸を用いたウェットエッチングや、CF₄等のハロカーボン等の化合物ガスから生成されたプラズマを用いたドライエッチングが知られている。

[0004] 例えば、特許文献1には、SiO₂、ケイ化金属又はシリコンの存在下でSiNを選択的にプラズマエッチングするため、式：CH_xF_{4-x}（xは2又は3を表す。）で表される化合物のガス及び酸素ガス等を含むエッチングガスを用いるドライエッチング方法が記載されている。特許文献1では、SiO₂膜の開口部からSiN膜を選択的にエッチングし、その下のp-Si膜をエッチング停止層として用いることが記載されている。

[0005] しかし、熱リン酸を用いたウェットエッチングや、プラズマを用いたドライエッチングでは、SiNだけでなくSiO₂もエッチングしてしまうため、SiNのSiO₂に対する選択比を高くしにくいという懸念があった。

[0006] そこで、特許文献2には、プラズマレスの加熱雰囲気下でHFガスを流通することによってSiO₂膜上に形成されたSiN膜をエッチングする方法が記

載されている。しかし、特許文献2に記載の方法は、SiN膜をHFガスでエッチングすると、HF及び反応生成物であるNH₃によって、SiO₂膜もエッチングされることがあり、SiN/SiO₂の選択比を高くできないといったこともあった。

- [0007] そこで、特許文献3には、HF及び含フッ素カルボン酸の混合ガスでSiN膜をSiO₂膜に対して高選択比でエッチングする方法が記載されている。含フッ素カルボン酸は、HFによるSiN膜のエッチングで副生するNH₃をトラップすることでSiO₂膜をエッチングせず、また、HFによるSiNのエッチングを阻害しないという特性を持つことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平8-59215号公報
特許文献2：特開2008-187105号公報
特許文献3：特開2019-91890号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本開示は、少なくともSiとOを含む膜と少なくともSiとNを含む膜を有する基板において、少なくともSiとOを含む膜のエッチングを抑制しつつ、少なくともSiとNを含む膜をエッチングすることができる技術を提供することを目的とする。

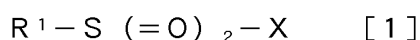
課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、鋭意検討の結果、スルホニル化合物、カルボニル化合物、スルホニルイソシアネート化合物、又はイソシアネート化合物は、SiN膜表面のSi-NH₂に結合することにより、本来、HFとSiNとの反応で副生するNH₃を生成させず、かつHFとの組合せによってSiN膜をエッチングすることで、上記課題が解決できることを見出し、本開示を完成させるに至った。

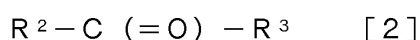
[0011] 特許文献3に記載の方法は、含フッ素カルボン酸と副生する NH_3 により塩を形成することで NH_3 をトラップし、 SiO_2 膜のエッチングを抑制していた。一方、本開示におけるスルホニル化合物、カルボニル化合物、スルホニルイソシアネート化合物、及びイソシアネート化合物は、プロトン(H^+)を放出せず、 SiN 膜表面の $\text{Si}-\text{NH}_2$ に直接結合することで、そもそも NH_3 の生成自体を抑制することができる。そのため、 SiO_2 膜のエッチング抑制効果がさらに向上していると推察される。

[0012] すなわち、本開示は、以下の〔1〕－〔18〕に記載のエッチング方法、半導体デバイスの製造方法及びエッチング装置を提供する。

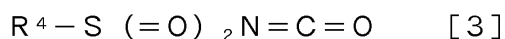
〔1〕 少なくとも Si と O を含む膜と少なくとも Si と N を含む膜とを有する基板に対して、(I) HF ガスと、(II) 下記一般式〔1〕で表されるスルホニル化合物、下記一般式〔2〕で表されるカルボニル化合物、下記一般式〔3〕で表されるスルホニルイソシアネート化合物、及び下記一般式〔4〕で表されるイソシアネート化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物と、を接触させて、上記 Si と N を含む膜をエッチングするエッチング方法。



(一般式〔1〕中、 R^1 は、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～6の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、又はハロゲン原子である。 X は、ハロゲン原子である。)

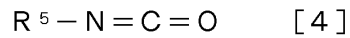


(一般式〔2〕中、 R^2 と R^3 は、それぞれ独立に、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～6の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、水素原子、ハロゲン原子、又はイソシアネート基である。)



(一般式〔3〕中、 R^4 は、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～6の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、又は

ハロゲン原子である。)



(一般式 [4] 中、 R^5 は、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が 1 ～ 10 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である。)

[2] プラズマ状態を伴わずに上記 S i と N を含む膜をエッチングする、上記 [1] に記載のエッチング方法。

[3] 上記 S i と N を含む膜を選択的にエッチングすることを特徴とする、上記 [1] 又は [2] に記載のエッチング方法。

[4] 上記エッチングが、上記 S i と N を含む膜に対して選択的に行われ、かつ、上記 S i と O を含む膜に対するエッチングが 1.0 nm/min 以下の速度で行われる、上記 [1] 又は [2] に記載のエッチング方法。

[5] 上記一般式 [1] の R^1 がフルオロアルキル基又はフッ素原子であり、X がフッ素原子である、上記 [1] ～ [4] のいずれかに記載のエッチング方法。

[6] 上記一般式 [1] で表されるスルホニル化合物が、トリフルオロメタンスルホニルフルオリド ($\text{CF}_3\text{S}(=\text{O})_2\text{F}$)、又はスルフリルフルオリド (SO_2F_2) である、上記 [1] ～ [5] のいずれかに記載のエッチング方法。

[7] 上記一般式 [2] で表されるカルボニル化合物が、ヘキサフルオロアセトン ($\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3$)、トリフルオロアセトアルデヒド ($\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$)、又はフルオロカルボニルイソシアネート ($\text{FC}(=\text{O})\text{N}=\text{C}=\text{O}$) である、上記 [1] ～ [6] のいずれかに記載のエッチング方法。

[8] 上記一般式 [3] で表されるイソシアネート化合物がフルオロスルホニルイソシアネート ($\text{FS}(=\text{O})_2\text{N}=\text{C}=\text{O}$) である、上記 [1] ～ [7] のいずれかに記載のエッチング方法。

[9] 上記エッチングはチャンバー内に上記基板を設けて行われ、上記チャンバー内を減圧状態に付す工程を含む、上記 [1] ～ [8] のいずれかに記載のエッチング方法。

〔10〕上記（I）HFガスと上記（I1）の化合物とを同時に上記基板に接触させる、上記〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のエッチング方法。

〔11〕上記（I）HFガスを上記基板に接触させる第一のエッチング工程と、上記（I1）の化合物を上記基板に接触させる第二のエッチング工程と、を含む、上記〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のエッチング方法。

〔12〕上記第一のエッチング工程と、上記第二のエッチング工程とを繰り返すことによりエッチングが行われる、上記〔11〕に記載のエッチング方法。

〔13〕上記第二のエッチング工程を行った後、続いて上記第一のエッチング工程を行う、上記〔11〕又は〔12〕に記載のエッチング方法。

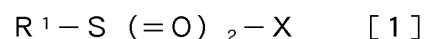
〔14〕上記SiとOを含む膜は酸化ケイ素（SiO₂）膜である、上記〔1〕～〔13〕のいずれかに記載のエッチング方法。

〔15〕上記SiとNを含む膜は窒化ケイ素（SiN）膜である、上記〔1〕～〔14〕のいずれかに記載のエッチング方法。

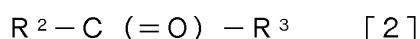
〔16〕上記基板において、上記SiとOを含む膜は酸化ケイ素（SiO₂）膜であり、上記SiとNを含む膜は窒化ケイ素（SiN）膜であり、窒化ケイ素膜が酸化ケイ素膜に隣接し、酸化ケイ素膜と窒化ケイ素膜とが露出する、上記〔1〕～〔13〕のいずれかに記載のエッチング方法。

〔17〕窒化ケイ素膜及び酸化ケイ素膜を有する基板に対して、上記〔1〕～〔16〕のいずれかに記載のエッチング方法を適用して、選択的に窒化ケイ素膜をエッチングする工程を含む、半導体デバイスの製造方法。

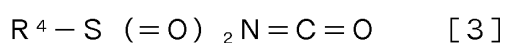
〔18〕基板を載置する載置台と、上記（I）HFガスを供給するHFガス供給部と、（I1）下記一般式〔1〕で表されるスルホン化合物、下記一般式〔2〕で表されるカルボニル化合物、下記一般式〔3〕で表されるスルホンイソシアネート化合物、及び下記一般式〔4〕で表されるイソシアネート化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物のガスを供給するガス化合物（I1）供給部と、を具備する、エッチング装置。



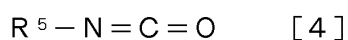
(一般式 [1] 中、 R^1 は、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が 1 ～ 6 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、又はハロゲン原子である。X は、ハロゲン原子である。)



(一般式 [2] 中、 R^2 と R^3 は、それぞれ独立に、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が 1 ～ 6 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、水素原子、ハロゲン原子、又はイソシアネート基である。)

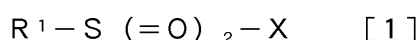


(一般式 [3] 中、 R^4 は、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が 1 ～ 6 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、又はハロゲン原子である。)

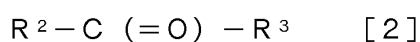


(一般式 [4] 中、 R^5 は、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が 1 ～ 10 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である。)

[19] (I) HF ガスと、(II) 下記一般式 [1] で表されるスルホニル化合物、下記一般式 [2] で表されるカルボニル化合物、下記一般式 [3] で表されるスルホニルイソシアネート化合物、及び下記一般式 [4] で表されるイソシアネート化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物と、を含むエッチングガス。

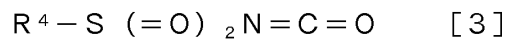


(一般式 [1] 中、 R^1 は、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が 1 ～ 6 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、又はハロゲン原子である。X は、ハロゲン原子である。)

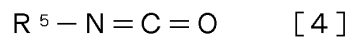


(一般式 [2] 中、 R^2 と R^3 は、それぞれ独立に、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が 1 ～ 6 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、水素原子、ハロゲン原子、又はイソシアネート基である

。)



(一般式 [3] 中、 R^4 は、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が 1 ～ 6 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、又はハロゲン原子である。)



(一般式 [4] 中、 R^5 は、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が 1 ～ 10 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である。)

発明の効果

[0013] 本開示によれば、少なくとも Si と O を含む膜と少なくとも Si と N を含む膜とを有する基板において、HF ガスと、一般式 [1] で表されるスルホン化合物、一般式 [2] で表されるカルボニル化合物、一般式 [3] で表されるスルホンイソシアネート化合物、及び一般式 [4] で表されるイソシアネート化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物とを含むエッチングガスを用いることで、少なくとも Si と O を含む膜のエッチングを抑制しつつ、少なくとも Si と N を含む膜をエッチングすることができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] 図 1 は、本開示の一実施形態に係るエッチング装置を模式的に示す概略図である。

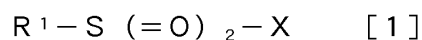
発明を実施するための形態

[0015] 以下、本開示を詳細に説明する。本開示は以下の実施態様に限定されるものではなく、本開示の趣旨を損なわない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて適宜実施することができる。

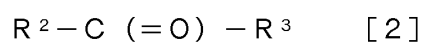
[0016] <エッチング方法>

本開示のエッチング方法は、少なくとも Si と O を含む膜と少なくとも Si と N を含む膜とを有する基板に対して、(I) HF ガスと、(II) 下記一般式 [1] で表されるスルホン化合物、下記一般式 [2] で表されるカル

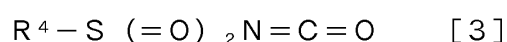
ボニル化合物、下記一般式〔3〕で表されるスルホニルイソシアネート化合物、及び下記一般式〔4〕で表されるイソシアネート化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（以下、「(11)の化合物」ともいう）と、を接触させて、上記SiとNを含む膜をエッチングすることを特徴とする。



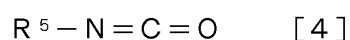
（一般式〔1〕中、 R^1 は、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～6の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、又はハロゲン原子である。Xは、ハロゲン原子である。）



（一般式〔2〕中、 R^2 と R^3 は、それぞれ独立に、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～6の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、水素原子、ハロゲン原子、又はイソシアネート基である。）



（一般式〔3〕中、 R^4 は、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～6の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、又はハロゲン原子である。）



（一般式〔4〕中、 R^5 は、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である。）

[0017] 少なくともSiとOを含む膜としては、酸化ケイ素（ SiO_2 ）膜が挙げられる。

少なくともSiとNを含む膜としては、窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）膜が挙げられる。

[0018] 一般式〔1〕の R^1 である、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～6の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-

ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等が挙げられる。
一般式〔1〕の R^1 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

R^1 は、フルオロアルキル基又はフッ素原子が好ましい。 R^1 は、トリフルオロメチル基又はフッ素原子がより好ましい。

一般式〔1〕の X であるハロゲン原子としては、 R^1 と同じものが挙げられる。
 X はフッ素原子が好ましい。

[0019] 上記一般式〔1〕で表されるスルホニル化合物の具体例としては、例えば、トリフルオロメタンスルホニルフルオリド ($CF_3S(=O)_2F$)、スルフリルフルオリド (SO_2F_2)、トリフルオロメタンスルホニルクロリド ($CF_3S(=O)_2Cl$)、塩化スルフリル (SO_2Cl_2) 等が挙げられる。上記スルホニル化合物は、トリフルオロメタンスルホニルフルオリド ($CF_3S(=O)_2F$)、又はスルフリルフルオリド (SO_2F_2) であることが好ましい。

[0020] 一般式〔2〕の R^2 と R^3 である、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～6の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基とハロゲン原子は、一般式〔1〕の R^1 で例示したものが挙げられる。 R^2 と R^3 としては、アルキル基、トリフルオロアルキル基又は水素原子が好ましく、メチル基、トリフルオロメチル基又は水素原子がより好ましい。 R^2 と R^3 のいずれか一方がハロゲン原子で他方がイソシアネート基であるカルボニル化合物も好ましい。

[0021] 上記一般式〔2〕で表されるカルボニル化合物の具体例としては、ヘキサフルオロアセトン ($CF_3C(=O)CF_3$)、トリフルオロアセトアルデヒド ($CF_3C(=O)H$)、アセトン ($CH_3C(=O)CH_3$)、アセトアルデヒド ($CH_3C(=O)H$)、フルオロカルボニルイソシアネート ($FC(=O)N=C=O$)、クロロカルボニルイソシアネート ($ClC(=O)N=C=O$) 等が挙げられる。

上記カルボニル化合物は、ヘキサフルオロアセトン ($CF_3C(=O)CF_3$)

）、トリフルオロアセトアルデヒド ($\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$)、フルオロカルボニルイソシアネート ($\text{FC}(=\text{O})\text{N}=\text{C}=\text{O}$) であることが好ましく、ヘキサフルオロアセトン ($\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3$)、トリフルオロアセトアルデヒド ($\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$) であることがより好ましい。

アセトアルデヒドやトリフルオロアセトアルデヒドは、これら自身、自己重合体、水和体、ヘミアセタール体、アセタール体及び、これらの構造的特徴が組み合わさった化合物等の安定な等価体が存在し得るため、本発明では、これらの安定な等価体も一般式〔2〕で表されるカルボニル化合物に含まれるものとして扱う。

[0022] 一般式〔3〕の R^4 である、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～6の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基とハロゲン原子は、一般式〔1〕の R^1 で例示したものが挙げられる。 R^4 としては、ハロゲン原子が好ましく、より好ましくはフッ素原子である。

上記一般式〔3〕で表されるスルホニルイソシアネート化合物の具体例としては、フルオロスルホニルイソシアネート ($\text{FS}(=\text{O})_2\text{N}=\text{C}=\text{O}$)、クロロスルホニルイソシアネート ($\text{ClS}(=\text{O})_2\text{N}=\text{C}=\text{O}$) 等が挙げられる。

上記スルホニルイソシアネート化合物は、フルオロスルホニルイソシアネート ($\text{FS}(=\text{O})_2\text{N}=\text{C}=\text{O}$) であることが好ましい。

[0023] 一般式〔4〕の R^5 である、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基は、一般式〔1〕の R^1 で例示したもの、及び n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等が挙げられる。

上記一般式〔4〕で表されるイソシアネート化合物の具体例としては、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、 n -プロピルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、 n -ブチルイソシアネート、 $tert$ -ブチルイソシアネート等が挙げられる。

上記イソシアネート化合物は、S i とNを含む膜との反応性の観点から、メ

チルイソシアネート、エチルイソシアネート、*n*-プロピルイソシアネートが好ましい。

- [0024] 上記基板に形成された膜と、(I) HF ガスを接触させるプロセス温度としては、20℃以上200℃以下であることが好ましく、30℃以上150℃以下であることがより好ましく、40℃以上130℃以下であることがさらに好ましい。上記基板に形成された膜と、(II) の化合物を接触させるプロセス温度、上記基板に形成された膜と、(I) HF ガスと(II) の化合物とを同時に接触させるプロセス温度も、上記温度が好ましい。プロセス温度が上記温度範囲であると、SiとNを含む膜との反応性が良く、生産性が良く、基板へのダメージも小さい。
- [0025] 本開示のエッチング方法は、プラズマ状態を伴わずに上記SiとNを含む膜をエッチングすることが好ましい。基板が半導体デバイス基板である場合、プラズマガスを接触させると、プラズマガスに起因する電氣的ダメージを基板に与えてしまうおそれがあるからである。
- [0026] 本開示のエッチング方法は、上記SiとNを含む膜を選択的にエッチングする場合に好適である。本開示のエッチング方法は、エッチングが、上記SiとNを含む膜に対して選択的に行われ、かつ、上記SiとOを含む膜に対するエッチングが1.0nm/min以下の速度で行われることが好ましい。より好ましくは0.5nm/min以下の速度である。エッチング速度は、HF ガスの接触時間に基づいて算出した値である。
- 本明細書において、「SiとNを含む膜を選択的にエッチングする」とは、上記SiとNを含む膜と、上記SiとOを含む膜とのエッチング速度の比（ $\text{SiとNを含む膜} / \text{SiとOを含む膜}$ ）が、5以上であることを意味する。上記エッチング速度の比は、10以上が好ましく、15以上がより好ましく、30以上が特に好ましい。
- [0027] 本開示のエッチング方法において、基板は半導体デバイス基板であることが好ましく、シリコン基板、化合物半導体基板、石英基板、ガラス基板等を挙げることができる。基板の表面には、少なくともSiとOを含む膜と少なく

ともS iとNを含む膜以外に、多結晶シリコン膜、金属の窒化物を含む膜、シリコン膜、金属配線膜等が形成されていてもよい。窒化ケイ素膜が酸化ケイ素膜に隣接し、酸化ケイ素膜と窒化ケイ素膜とが露出している態様が、本開示のエッチング方法に好適である。窒化ケイ素膜が酸化ケイ素膜及び多結晶シリコン膜に隣接し、酸化ケイ素膜と多結晶シリコン膜と窒化ケイ素膜とが露出している態様が、本開示のエッチング方法に好適である。

基板は、例えば後述のエッチング装置の載置台に載置され、載置台を加熱することで、基板、並びに、基板の表面に形成された上記S iとOを含む膜及び上記S iとNを含む膜が加熱される。

[0028] 基板表面への膜の形成方法は特に限定されないが、例えば、化学的気相成長（CVD）法や、スパッタリング法を挙げることができる。また、上記S iとOを含む膜及び上記S iとNを含む膜の厚さも特に限定されないが、例えば、0.1 nm以上1 μ m以下の厚さとすることができる。

[0029] 本開示のエッチング方法は、チャンバー内に上記基板を設けて上記エッチングを行うことが好ましい。本開示のエッチング方法は、チャンバー内を減圧状態に付す工程を含むことが好ましい。本開示のエッチング方法は、チャンバー内で上記（I）のHFガスと上記（II）の化合物とを、少なくともS iとOを含む膜と少なくともS iとNを含む膜とを有する基板に接触させた後に、チャンバー内を減圧状態に付す工程を含むことがより好ましい。エッチング時に生成する副生成物を除去することが可能だからである。

減圧状態とは、チャンバー内の圧力がエッチング時の圧力（プロセス圧力）よりも小さい圧力の状態のことであり、概ね0.133 kPa以下であることを意味する。

[0030] 本開示のエッチング方法は、チャンバー内を不活性ガスで置換する工程を含むことが好ましい。本開示のエッチング方法は、上記（I）のHFガスと上記（II）の化合物とを接触させた後に、チャンバー内を不活性ガスで置換する工程を含むことがより好ましい。エッチング時に生成する副生成物を除去することが可能だからである。

本開示のエッチング方法は、チャンバー内を減圧状態に付す工程を行った後、チャンバー内を不活性ガスで置換する工程を行ってもよい。

例えば、SiとNを含む膜の一例であるSiNの表面には、通常酸化膜や窒化膜等が形成されているため、本開示のエッチング方法では、上記(Ⅰ) HFガスと上記(Ⅱ)の化合物とを基板に接触させる前に、これらの膜を除去する工程を行ってもよい。

[0031] [第1のエッチング方法]

まず、本開示のエッチング方法として、上記(Ⅰ) HFガスと上記(Ⅱ)の化合物とを同時に上記基板に接触させる第1のエッチング方法について説明する。以下では、第1のエッチング方法に用いるエッチングガスをエッチングガスAと記載し、エッチングガスAは少なくとも上記(Ⅰ) HFガス及び上記(Ⅱ)の化合物を含む。

[0032] 以下の説明では、少なくともSiとOを含む膜と少なくともSiとNを含む膜を、被エッチング膜ともいう。

加熱した状態の上記被エッチング膜に(Ⅰ) HFガスと(Ⅱ)の化合物とを同時に接触させると、(Ⅱ)の化合物とSiとNを含む膜(特にSiN膜)表面のSi-NH₂とが直接結合することでNH₃の生成が抑制されると推測され、NH₃によるSiとOを含む膜のエッチングが抑制されて、被エッチング膜のSiとNを含む膜を選択的にエッチングすることができると考えられる。

[0033] 上記(Ⅱ)の化合物は、上述と同じものが挙げられる。

[0034] (Ⅰ) HFガスと(Ⅱ)の化合物との体積比は、HFガス：(Ⅱ)の化合物＝10：0.01以上10以下であることが好ましく、10：0.01以上6以下であることがより好ましい。HFガスの割合が少なすぎるとエッチング速度が低下する傾向にあり、多すぎると高価になりすぎてしまう。また、(Ⅱ)の化合物が多すぎてもエッチングが進みにくくなる。

(Ⅱ)の化合物は微量でも効果を発揮するため、HFガス、(Ⅱ)の化合物及び後述の添加ガスとの合計を100体積%として、(Ⅱ)の化合物

は1体積ppm以上あればよい。

- [0035] エッチングガスAは、(I) HFガスと(II)の化合物のみからなっているが、 O_2 、 NO 、 N_2O 、 CO 、 CO_2 、 H_2O_2 及びアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種の添加ガスをさらに含んでもよいし、 N_2 、 Ar 、 He 、 Ne 及び Kr からなる群より選ばれる少なくとも1種の不活性ガスをさらに含んでもよい。また、アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール等を使用することができる。
- [0036] 添加ガスを用いる場合、添加ガスの合計の含有率は、(I) HFガス、(II)の化合物、上記添加ガス、上記不活性ガスの合計を100体積%として、10体積%以上90体積%以下とすることができる。
- [0037] エッチングガスAが不活性ガスを含む場合、エッチングガスA中に含まれる不活性ガスの含有率は、(I) HFガス、(II)の化合物、上記添加ガス、上記不活性ガスの合計を100体積%として、1体積%以上90体積%以下であることが好ましく、10体積%以上80体積%以下であることがより好ましく、30体積%以上50体積%以下であることがさらに好ましい。
- [0038] エッチングガスA中の水分量は、1質量%未満であることが好ましい。水分量が多いと、気化させた場合に H_2O を生じ、 $HF + H_2O$ により Si と O を含む膜(SiO_2 膜)のエッチングが発生する可能性があるためである。
- [0039] 第1のエッチング方法は、好ましくは、チャンバー内で上記(I)のHFガスと上記(II)の化合物とを同時に上記基板に接触させる工程と、チャンバー内を減圧状態に付す工程とを含み、これらの工程を繰り返すことによりエッチングが行われる。チャンバー内を減圧状態に付す工程の代わりにチャンバー内を不活性ガスで置換する工程を行ってもよいし、チャンバー内を減圧状態に付す工程の後でチャンバー内を不活性ガスで置換する工程を行ってもよい。一態様として、第1のエッチング方法では、チャンバー内で上記(I)のHFガスと上記(II)の化合物とを同時に上記基板に接触させる工程を行った後、チャンバー内を減圧状態に付す工程及び／又はチャンバー内

を不活性ガスで置換する工程を行うことが好ましい。

[0040] [第2のエッチング方法]

次に、本開示のエッチング方法として、上記(1)のHFガスを上記基板に接触させる第一のエッチング工程と、上記(11)の化合物を上記基板に接触させる第二のエッチング工程とを含む、第2のエッチング方法について説明する。以下では、第2のエッチング方法の第一のエッチング工程で用いるエッチングガスをエッチングガスBと記載し、第二のエッチング工程で用いるエッチングガスをエッチングガスCと記載する。エッチングガスBは少なくとも上記(1)のHFガスを含み、エッチングガスCは少なくとも上記(11)の化合物を含む。

[0041] 加熱した状態の上記被エッチング膜に、第二のエッチング工程である、(11)の化合物を含むエッチングガスCを上記被エッチング膜と接触させると、プロトン(H^+)を放出せずに、(11)の化合物がSiとNを含む膜(特にSiN膜)表面のSi-NH₂に直接結合する。この後、第一のエッチング工程として、(1)HFガスを含むエッチングガスBを接触させると、NH₃を生成させずに上記SiとNを含む膜を選択的にエッチングすることができると考えられる。

本開示の第2のエッチング方法では、被エッチング膜を繰り返しエッチングするために、上記工程を複数回繰り返してもよい。1サイクルのエッチング工程において、一定厚さエッチングすることが可能であるので、サイクル数を特定することにより、精密に所望の厚さの層をエッチングすることができる。

[0042] (11)の化合物としては、上述と同じものを用いることができる。

[0043] 上記エッチングガスBは、(1)HFガスのみからなってもよく、エッチングガスCは(11)の化合物のみからなってもよいが、エッチングガスB及びエッチングガスCはそれぞれ、O₂、NO、N₂O、CO、CO₂、H₂O₂及びアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種の添加ガスをさらに含んでもよい。エッチングガスB及びエッチングガスCはそれぞれ、

N_2 、 Ar 、 He 、 Ne 及び Kr からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の不活性ガスをさらに含んでもよい。また、アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール等を使用することができる。

[0044] エッチングガス B が添加ガスを含む場合、エッチングガス B 中に含まれる添加ガスの合計の含有率は、(I) HF ガス、上記添加ガス、上記不活性ガスの合計を 100 体積%として、10 体積%以上 90 体積%以下とすることができる。

また、エッチングガス C が添加ガスを含む場合、エッチングガス C 中に含まれる添加ガスの合計の含有率は、(II) の化合物、上記添加ガス、上記不活性ガスの合計を 100 体積%として、10 体積%以上 90 体積%以下とすることができる。

[0045] エッチングガス B が不活性ガスを含む場合、エッチングガス B に含まれる不活性ガスの含有率は、(I) HF ガス、上記添加ガス、上記不活性ガスの合計を 100 体積%として、1 体積%以上 90 体積%以下であることが好ましく、10 体積%以上 80 体積%以下であることがより好ましく、30 体積%以上 50 体積%以下であることがさらに好ましい。

エッチングガス C が不活性ガスを含む場合、エッチングガス C に含まれる不活性ガスの含有率は、(II) の化合物、上記添加ガス、上記不活性ガスの合計を 100 体積%として、1 体積%以上 90 体積%以下であることが好ましく、10 体積%以上 80 体積%以下であることがより好ましく、30 体積%以上 50 体積%以下であることがさらに好ましい。

[0046] エッチングガス B 中の水分量、及びエッチングガス C 中の水分量は、いずれも 1 質量%未満であることが好ましい。水分量が多いと、気化させた場合に H_2O を生じ、 $HF + H_2O$ により Si と O を含む膜 (SiO_2 膜) のエッチングが発生する可能性があるためである。

[0047] 第 2 のエッチング方法は、好ましくは、チャンバー内で第一のエッチング工程と、第二のエッチング工程とを行い、さらにチャンバー内を減圧状態に付

す工程とを含む。これらの工程を繰り返すことにより、エッチングが行われることが好ましい。チャンバー内を減圧状態に付す工程の代わりにチャンバー内を不活性ガスで置換する工程を行ってもよいし、チャンバー内を減圧状態に付す工程の後でチャンバー内を不活性ガスで置換する工程を行ってもよい。一態様として、第2のエッチング方法では、第二のエッチング工程を行った後、チャンバー内を減圧状態に付す工程及び／又はチャンバー内を不活性ガスで置換する工程を行い、次いで第一のエッチング工程を行った後、チャンバー内を減圧状態に付す工程及び／又はチャンバー内を不活性ガスで置換する工程を行うことが好ましい。

[0048] また、多結晶シリコン膜と少なくともS iとNを含む膜とを有する基板に対して(I) HFガスと、(I I) 上記一般式[1] で表されるスルホニル化合物、上記一般式[2] で表されるカルボニル化合物、上記一般式[3] で表されるスルホニルイソシアネート化合物、及び上記一般式[4] で表されるイソシアネート化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物と、を接触させて、上記S iとNを含む膜をエッチングするエッチング方法も、本開示の一つである。

[0049] 上記基板の表面には、多結晶シリコン膜と少なくともS iとNを含む膜以外に、少なくともS iとOを含む膜、金属の窒化物を含む膜、シリコン膜、金属配線膜等が形成されていてもよい。

[0050] 基板に接触させる上記(I I) の化合物、エッチング条件は、上述の少なくともS iとOを含む膜と少なくともS iとNを含む膜とを有する基板に対して行うエッチング方法と同様の化合物、条件を採用することができる。

[0051] [エッチング装置]

本開示のエッチング方法は、例えば、下記のエッチング装置を使用することにより実現することができる。このようなエッチング装置も、本開示の1つである。

本開示のエッチング装置は、基板を載置する載置台と、上記(I) HFガスを供給するHFガス供給部と、(I I) 一般式[1] で表されるスルホニル

化合物、一般式〔2〕で表されるカルボニル化合物、一般式〔3〕で表されるスルホニルイソシアネート化合物、及び一般式〔4〕で表されるイソシアネート化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物のガス（以下、ガス化合物（11）とも記載する）を供給するガス化合物（11）供給部と、を具備する。本開示のエッチング装置は、不活性ガスを上記チャンバー内に供給する不活性ガス供給部を、さらに備えていてもよい。

[0052] 図1は、本開示の一実施形態に係るエッチング装置を模式的に示す概略図である。

図1に示すエッチング装置100は、基板113を配置するチャンバー110と、チャンバー110に接続してHFガスを供給するHFガス供給部140と、ガス化合物（11）を供給するガス化合物（11）供給部150と、不活性ガスを供給する不活性ガス供給部130と、チャンバー110を加熱する加熱手段111と、を備える。なお、エッチング装置100は、不活性ガス供給部130を備えていなくてもよい。

[0053] さらにエッチング装置100は、図示しない制御部を備えている。この制御部は、例えばコンピュータからなり、プログラム、メモリ、CPUを備えている。プログラムは、第1のエッチング方法又は第2のエッチング方法における一連の動作を実施するようにステップ群が組み込まれており、プログラムに従って、基板113の温度の調整、各供給部のバルブの開閉、各ガスの流量の調整、チャンバー110内の圧力の調整等を行う。このプログラムは、コンピュータ記憶媒体、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、メモリーカード等に収納され制御部にインストールされる。

[0054] チャンバー110は、基板113を載置するための載置台112を具備する。チャンバー110は、使用するHFガスに対する耐性があり、所定の圧力に減圧できるものであれば特に限定されるものではないが、通常、半導体のエッチング装置に備えられた一般的なチャンバー等が適用される。また、エッチングガスを供給する供給管やその他の配管等もHFガスに対する耐性があるものであれば特に限定されるものではなく一般的なものを使用すること

ができる。

[0055] HF ガス供給部 140 は、バルブ 143 及び 144 と流量調整手段 142 で供給量を調整して、HF ガスを配管 141 及び 145 から配管 121 に供給する。

[0056] ガス化合物 (11) 供給部 150 は、バルブ 153 及び 154 と流量調整手段 152 で供給量を調整して、ガス化合物 (11) を配管 151 及び 155 から配管 121 に供給する。

[0057] 不活性ガス供給部 130 は、バルブ 133 及び 134 と流量調整手段 132 で供給量を調整して、不活性ガスを配管 131 及び 135 から配管 121 に供給する。

[0058] チャンバー 110 の外部には、チャンバー 110 を加熱する加熱手段 111 が配設される。また、載置台 112 の内部には、第 2 の加熱手段として、ヒーター (図示せず) を備えてもよい。なお、複数の載置台をチャンバー 110 に配置する場合は、載置台毎にヒーターを備えることにより、それぞれの載置台上の基板の温度を個別に所定の温度に設定することができる。

[0059] チャンバー 110 の一方には、反応後のガスを排出するためのガス排出手段が配設される。ガス排出手段の真空ポンプ 127 により、配管 122 を介してチャンバー 110 から反応後のガスが排出される。反応後のガスは、配管 122 と真空ポンプ 127 との間に液体窒素トラップ (不図示) を配設して回収することができる。配管 121 及び 122 には、バルブ 125 及び 126 を配設して、圧力を調整することができる。また、図 1 中、P1123 及び 124 は、圧力計であり、その指示値を基に、制御部が各流量調整手段及び各バルブを制御することができる。

[0060] このエッチング装置 100 を例として、具体的にエッチング方法を説明する。

[上記エッチング装置を用いた第 1 のエッチング方法]

本開示の第 1 のエッチング方法では、(I) HF ガス及び (II) の化合物を含むエッチングガス A を被エッチング膜と接触させる。

[0061] 第1のエッチング方法では、まず、少なくともSiとOを含む膜と少なくともSiとNを含む膜とを含む被エッチング膜が形成された基板113をチャンバー110内に配置する。次に、真空ポンプ127により、チャンバー110、配管121及び122、配管131及び135、配管141及び145、配管151及び155の内部を所定の圧力まで真空排気後、加熱手段111により、基板113を加熱する。

基板113が所定の温度に到達したら、HFガス供給部140とガス化合物(11)供給部150とからHFガスとガス化合物(11)を所定の流量で配管121に供給する。なお、不活性ガス供給部130から不活性ガスを所定の流量で配管121に供給してもよい。

[0062] HFガスとガス化合物(11)は所定の組成で混合され、チャンバー110に供給される。混合されたエッチングガスをチャンバー110内に導入しながら、チャンバー110内を所定の圧力に制御する。所定の時間、エッチングガスAと被エッチング膜とを反応させることにより、エッチングを行う。このエッチング方法では、プラズマ状態を伴わないプラズマレスでエッチング可能であり、エッチングの際、プラズマ等でのエッチングガスAの励起は不要である。エッチングガスAの流量は、チャンバーの容積と圧力等に基づいて適宜設定することができる。

[0063] なお、プラズマ状態を伴うエッチングとは、反応装置の内部に、例えば、0.01～1.33kPa程度のガス等を入れ、外側のコイルあるいは対向電極に高周波電力を与えて反応装置中に低温のガスプラズマを発生させ、その中にできるイオンやラジカル等活性化学種によりエッチングを行うことをいう。

本開示のエッチング方法では、ガスを、プラズマ状態を伴わずに接触させ、上記したガスプラズマを発生させることなく、ドライエッチングを行う。

[0064] エッチング工程が終了した後、加熱手段111による加熱を停止し降温するとともに、真空ポンプ127を停止し、不活性ガスで置換して真空を開放する。以上のように、上記エッチング装置を用いた第1のエッチング方法によ

り、被エッチング膜のSiとNを含む膜を選択的にエッチングすることができる。

[0065] (第1のエッチング方法におけるエッチング条件)

本開示の第1のエッチング方法において、エッチングガスAを上記被エッチング膜と接触させる際の被エッチング膜の温度は、エッチングガスAとSiとNを含む膜(SiN膜)が反応する温度であればよく、特に、除去対象の被エッチング膜の温度が、20℃以上200℃以下であることが好ましく、30℃以上150℃以下であることがより好ましく、40℃以上130℃以下であることがさらに好ましい。

[0066] また、被エッチング膜に、上記エッチングガスAを接触させる際、上記被エッチング膜が形成された基板が置かれるチャンバー内の圧力は、特に限定されないが、通常、0.01kPa以上101.3kPa以下の圧力範囲である。

[0067] 十分なエッチング速度を得る観点から、エッチング工程におけるチャンバー内の圧力は、0.01kPa以上101.3kPa以下が好ましく、0.1kPa以上50kPa以下がより好ましく、1kPa以上20kPa以下がさらに好ましい。

[0068] エッチング工程の処理時間は、特に限定されないが、半導体デバイス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、エッチング工程の処理時間とは、基板が設置されているチャンバー内にエッチングガスAを導入し、その後、エッチング処理を終えるためにチャンバー内のエッチングガスAを真空ポンプ等により排気するまでの時間を指す。

[0069] [上記エッチング装置を用いた第2のエッチング方法]

本開示の第2のエッチング方法では、HFガスを含むエッチングガスBを被エッチング膜と接触させる第一のエッチング工程と、(I I)の化合物を含むエッチングガスCを被エッチング膜と接触させる第二のエッチング工程とを備える。

[0070] 第2のエッチング方法では、まず、少なくともSiとOを含む膜と少なくとも

もSiとNを含む膜が形成された基板113をチャンバー110内に配置する。次に、真空ポンプ127により、チャンバー110、配管121及び122、配管131及び135、配管141及び145、配管151及び155の内部を所定の圧力まで真空排気後、加熱手段111により、基板113を加熱する。

[0071] 基板113が所定の温度に到達したら、最初に、ガス化合物(11)供給部150からガス化合物(11)を所定の流量で配管121に供給する。なお、不活性ガス供給部130から不活性ガスを所定の流量で配管121に供給してもよい。ガス化合物(11)又はガス化合物(11)と不活性ガスとをチャンバー110内に導入しながら、チャンバー110内を所定の圧力に制御する。所定の時間、ガス化合物(11)をチャンバー110内に導入することにより、ガス化合物(11)を被エッチング膜に吸着させる。

ガス化合物(11)を含むガスを真空排気した後、HFガス供給部140からHFガスを所定の流量で配管121に供給する。なお、不活性ガス供給部130から不活性ガスを所定の流量で配管121に供給してもよい。HFガス又はHFガスと不活性ガスとをチャンバー110内に導入しながら、チャンバー110内を所定の圧力に制御する。所定の時間、HFガスをチャンバー110内に導入することにより、上記被エッチング膜のSiとNを含む膜を選択的にエッチングすることができる。

[0072] 本開示の第2のエッチング方法では、HFガスをチャンバー110内に導入する第一のエッチング工程とガス化合物(11)をチャンバー110内に導入する第二のエッチング工程を1サイクルとする工程を複数サイクル繰り返して行うことができる。

本開示の第2のエッチング方法では、1サイクルのエッチング条件を所定の条件に設定することにより、1サイクルでエッチングできる被エッチング膜の厚さをコントロールすることができるので、1サイクルでエッチングできる被エッチング膜の厚さを薄く設定することにより、精密にエッチングする厚さをコントロールすることができる。

本開示の第2のエッチング方法では、第二のエッチング工程を行った後、チャンバー内を減圧状態に付す工程を行い、次いで第一のエッチング工程を行うことが好ましい。また、1サイクル毎にチャンバー内を減圧状態に付す工程を行うことが好ましい。

[0073] なお、第2のエッチング方法でも、プラズマ状態を伴わないプラズマレスでエッチング可能であり、エッチングの際、プラズマ等でのエッチングガスの励起は不要である。HFガスとガス化合物(11)との流量は、チャンバーの容積と圧力等に基づいて適宜設定することができる。

[0074] このように、上記エッチング装置を用いた本開示の第2のエッチング方法では、ガスを、プラズマ状態を伴わずに接触させることができ、上記したガスプラズマを発生させることなく、ドライエッチングを行うことができる。

[0075] エッチング工程が終了した後、加熱手段111による加熱を停止し降温するとともに、真空ポンプ127を停止し、不活性ガスで置換して真空を開放する。上記エッチング装置を用いた第2のエッチング方法により、被エッチング膜のSiとNを含む膜を選択的にエッチングすることができる。

[0076] (第2のエッチング方法におけるエッチング条件)

本開示の第2のエッチング方法において、エッチング工程を行う際の被エッチング膜の温度は、エッチングガスBとSiとNを含む膜(SiN膜)が反応する温度、かつエッチングガスCとSiとNを含む膜(SiN膜)が反応する温度であればよく、特に、除去対象の被エッチング膜の温度が、20℃以上200℃以下であることが好ましく、30℃以上150℃以下であることがより好ましく、40℃以上130℃以下であることがさらに好ましい。第一のエッチング工程と第二のエッチング工程における被エッチング膜の温度は、同じであることが望ましい。

[0077] また、エッチング工程におけるチャンバー内の圧力は、特に限定されないが、通常、0.01kPa以上101.3kPa以下の圧力範囲である。

[0078] 十分なエッチング速度を得る観点から、第一のエッチング工程及び第二のエッチング工程におけるチャンバー内の圧力は、0.01kPa以上101.

3 k P a 以下が好ましく、0. 1 k P a 以上 5 0 k P a 以下がより好ましく、1 k P a 以上 2 0 k P a 以下がさらに好ましい。第二のエッチング工程におけるチャンバー内の圧力は、第一のエッチング工程におけるチャンバー内の圧力より高いことが望ましい。

[0079] 第一のエッチング工程及び第二のエッチング工程における処理時間は、特に限定されないが、第一のエッチング工程の1サイクルにおける処理時間は、60分以内であることが好ましく、第二のエッチング工程の1サイクルにおける処理時間は、60分以内であることが好ましい。ここで、エッチング工程の処理時間とは、基板が設置されているチャンバー内にエッチングガスを導入し、その後、エッチング処理を終えるためにチャンバー内のエッチングガスを真空ポンプ等により排気するまでの時間を指す。

[0080] [半導体デバイスの製造方法]

上述した本開示のエッチング方法は、窒化ケイ素膜及び酸化ケイ素膜を有する基板に対して上記のエッチング方法を適用して、選択的に窒化ケイ素膜をエッチングする方法として使用可能である。本開示のエッチング方法を用いて基板上の窒化ケイ素膜を選択的にエッチングすることにより、半導体デバイスを安価に製造することができる。

本開示の半導体デバイスの製造方法は、窒化ケイ素膜及び酸化ケイ素膜を有する基板に対して、上記のエッチング方法を適用して、選択的に窒化ケイ素膜をエッチングする工程を備えることを特徴とする。上記窒化ケイ素膜及び酸化ケイ素膜を有する基板に H F ガス及び (I I) の化合物を反応させて、プラズマ状態を伴わずに選択的に窒化ケイ素膜をエッチングする工程は、上述した本開示のエッチング方法により行うことができる。上記基板は、さらに多結晶シリコン膜を有していてもよい。上記基板は、好ましくはシリコン基板である。

[0081] [エッチングガス]

(I) H F ガスと、(I I) 上記一般式 [1] で表されるスルホニル化合物、上記一般式 [2] で表されるカルボニル化合物、上記一般式 [3] で表さ

れるスルホニルイソシアネート化合物、及び上記一般式〔4〕で表されるイソシアネート化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物と、かなるエッチングガスも、本開示の一つである。本開示のエッチングガスは、上述のエッチングガスAと同じ態様であってもよい。すなわち、本開示のエッチングガスは、少なくとも上記（I）HFガス及び上記（II）の化合物を含む混合物である。

実施例

[0082] 以下、実施例により本開示を詳細に説明するが、本開示はこれらの実施例に限られない。

まず、被処理基板として、それぞれSiN膜が形成されたシリコンウェハ、SiO₂膜が形成されたシリコンウェハ、及び多結晶シリコン（p-Si）膜が形成されたシリコンウェハを準備した。被処理基板は、分光エリプソメーター（日本セミラボ株式会社製、製品名：SE-2000）を用いてエッチング処理前後の膜厚を測定し、エッチング量とSiO₂、及びp-Siに対するSiNの選択比（SiN/SiO₂選択比、及びSiN/p-Si選択比）を求めた。

[0083] [実施例1]

図1に示すエッチング装置100を用いた。まず、チャンバー内の載置台上に被処理基板を載置し、チャンバー内を十分に真空引きしたのち、載置台の温度を120℃にした。基板の温度は、載置台の温度と同じであり、実質的に被エッチング膜の温度に等しい。次に、チャンバー内にN₂ガスを流通させて十分に乾燥させた。その後、チャンバー内にHFガスとCF₃S(=O)₂F（トリフルオロメタンスルホニルフルオリド）ガスを1min流通させた。このときのガス流量はHFガス=200sccm、CF₃S(=O)₂Fガス=100sccm、チャンバー内の圧力は6.66kPaとした。最後に、チャンバー内を真空引きし、N₂ガスで置換した後に被処理基板を取り出した。結果を表1に示す。被処理基板として、SiN膜が形成されたシリコンウェハ、SiO₂膜が形成されたシリコンウェハ、及び多結晶シリコン（p-

S i) 膜が形成されたシリコンウェハをすべて同一チャンバー内に載置し、同時にエッチング処理を行った。

[0084] [実施例 2]

H F ガスと $\text{CF}_3\text{S}(\text{=O})_2\text{F}$ ガスのかわりに、H F ガスと $\text{CF}_3\text{C}(\text{=O})\text{CF}_3$ (ヘキサフルオロアセトン) ガスを 15 min 流通させた以外は実施例 1 と同様の条件で試験を行った。結果を表 1 に示す。

[0085] [実施例 3]

H F ガスと $\text{CF}_3\text{S}(\text{=O})_2\text{F}$ ガスのかわりに、H F ガスと $\text{FS}(\text{=O})_2\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (フルオロスルホニルイソシアネート) ガスを 15 min 流通させた以外は実施例 1 と同様の条件で試験を行った。結果を表 1 に示す。

[0086] [実施例 4]

H F ガスと $\text{CF}_3\text{S}(\text{=O})_2\text{F}$ ガスのかわりに、H F ガスと $\text{S}(\text{=O})_2\text{F}_2$ (スルフリルフルオリド) ガスを 15 min 流通させた以外は実施例 1 と同様の条件で試験を行った。結果を表 1 に示す。

[0087] [比較例 1]

H F ガスと $\text{CF}_3\text{S}(\text{=O})_2\text{F}$ ガスのかわりに、H F ガスと N_2 ガスを 10 min 流通させた以外は実施例 1 と同様の条件で試験を行った。結果を表 1 に示す。

[0088] [実施例 5]

まず、チャンバー内の載置台上に被処理基板を載置し、チャンバー内を十分に真空引きしたのち、載置台温度を 120℃にした。次に、チャンバー内に N_2 ガスを流通させて十分に乾燥させた。

(A) その後、チャンバー内に $\text{CF}_3\text{S}(\text{=O})_2\text{F}$ ガスを流通させた後、十分な真空引きと N_2 ガスによる置換を行った。このときのガス流量は $\text{CF}_3\text{S}(\text{=O})_2\text{F}$ ガス = 100 sccm、圧力は 6.66 kPa とし、 $\text{CF}_3\text{S}(\text{=O})_2\text{F}$ ガス流通時間は 2 min とした。

(B) その次に、チャンバー内に H F ガスを N_2 ガスで希釈しながら流通させた後、十分な真空引きと N_2 ガスによる置換を行った。このときのガス流量は

H F ガス = 2 0 0 s c c m、N₂ ガス = 1 0 0 s c c m、圧力は 6 . 6 6 k P a と、H F ガス / N₂ ガス流通時間は 1 m i n とした。

ここで、(A) と (B) を 1 0 回繰り返すことにより、サイクルエッチングを行った。最後に、チャンバー内から被処理基板を取り出した。結果を表 2 に示す。なお、エッチング速度は、H F ガス / N₂ ガス流通時間に基づいて求めた。

[0089] [実施例 6]

チャンバー内の圧力を 5 . 3 3 k P a として、H F ガスと C F₃ S (= O)₂ F ガスを 3 m i n 流通させた以外は、実施例 1 と同様の条件で試験を行った。結果を表 3 に示す。

[0090] [実施例 7]

載置台の温度を 5 0 ° C にして、H F ガスと C F₃ S (= O)₂ F ガスを 3 m i n 流通させた以外は、実施例 1 と同様の条件で試験を行った。結果を表 3 に示す。

[0091] [実施例 8]

チャンバー内の圧力を 4 . 0 0 k P a として、H F ガスと C F₃ S (= O)₂ F ガスを流通させた以外は、実施例 7 と同様の条件で試験を行った。結果を表 3 に示す。

[0092] [実施例 9]

チャンバー内の圧力を 2 . 0 0 k P a として、H F ガスと C F₃ S (= O)₂ F ガスを流通させた以外は、実施例 7 と同様の条件で試験を行った。結果を表 3 に示す。

[0093] [実施例 1 0]

載置台の温度を 3 0 ° C にして、H F ガスと C F₃ S (= O)₂ F ガスを 3 m i n 流通させた以外は、実施例 1 と同様の条件で試験を行った。結果を表 3 に示す。

[0094] [実施例 1 1]

チャンバー内の圧力を 4 . 0 0 k P a として、H F ガスと C F₃ S (= O)₂

F ガスを流通させた以外は、実施例 10 と同様の条件で試験を行った。結果を表 3 に示す。

[0095] [実施例 12]

チャンバー内の圧力を 2.00 kPa として、HF ガスと $\text{CF}_3\text{S}(=\text{O})_2$ F ガスを流通させた以外は、実施例 10 と同様の条件で試験を行った。結果を表 3 に示す。

[0096] [比較例 2]

チャンバー内の圧力を 13.33 kPa として、HF ガスと $\text{CF}_3\text{S}(=\text{O})_2$ F ガスのかわりに、HF ガスと N_2 ガスを 30 min 流通させた以外は実施例 6 と同様の条件で試験を行った。結果を表 3 に示す。

[0097] [比較例 3]

チャンバー内の圧力を 4.00 kPa として、HF ガスと $\text{CF}_3\text{S}(=\text{O})_2$ F ガスのかわりに、HF ガスと N_2 ガスを 30 min 流通させた以外は実施例 6 と同様の条件で試験を行った。結果を表 3 に示す。

[0098]

[表1]

	プロセス 圧力 [kPa]	プロセス 温度 [°C]	HFガス 流量 [sccm]	ガス化合物(Ⅰ) 流量 [sccm]	添加 ガス	添加ガス 流量 [sccm]	時間 [min]	SiN エッチング速度 [nm/min]	SiO ₂ エッチング速度 [nm/min]	SiN/SiO ₂ 選択比	p-Si エッチング速度 [nm/min]	SiN/p-Si 選択比
実施例1	6.66	120	200	CF ₃ S(=O) ₂ F	-	-	1	2.2	0.0	∞	0.0	∞
実施例2	6.66	120	200	CF ₃ C(=O)CF ₃	-	-	15	3.6	0.1	36	0.0	∞
実施例3	6.66	120	200	FS(=O) ₂ N=C=O	-	-	15	0.8	0.0	∞	0.0	∞
実施例4	6.66	120	200	S(=O) ₂ F ₂	-	-	15	3.6	0.2	18	0.0	∞
比較例1	6.66	120	200	-	N ₂	100	10	3.5	1.8	1.9	0.0	∞

[0099] [表2]

	プロセス 圧力 [kPa]	プロセス 温度 [°C]	ガス流通 (A)		ガス流通 (B)			SiN エッチング速度 [nm/min]	SiO ₂ エッチング速度 [nm/min]	SiN/SiO ₂ 選択比	p-Si エッチング速度 [nm/min]	SiN/p-Si 選択比
			ガス化合物 (II)	ガス化合物 (I)	HFガス 流量 [sccm]	添加 ガス	添加ガス 流量 [sccm]					
実施例5	6.66	120	CF ₃ S(=O) ₂ F	100	200	N ₂	100	5.5	0.0	∞	0.0	∞

[0100]

[表3]

	プロセス 圧力 [kPa]	プロセス 温度 [°C]	HFガス 流量 [sccm]	ガス化合物(Ⅱ)	ガス化合物(Ⅱ) 流量 [sccm]	添加 ガス	添加ガス 流量 [sccm]	時間 [min]	SIN エッチング速度 [nm/min]	SiO ₂ エッチング速度 [nm/min]	SIN/SiO ₂ 選択比	p-Si エッチング速度 [nm/min]	SIN/p-Si 選択比
実施例6	5.33	120	200	CF ₃ S(=O) ₂ F	100	-	-	3	4.7	0.1	47	0.0	∞
実施例7	6.66	50	200	CF ₃ S(=O) ₂ F	100	-	-	3	7.3	0.1	73	0.0	∞
実施例8	4.00	50	200	CF ₃ S(=O) ₂ F	100	-	-	3	3.7	0.0	∞	0.0	∞
実施例9	2.00	50	200	CF ₃ S(=O) ₂ F	100	-	-	3	1.8	0.0	∞	0.0	∞
実施例10	6.66	30	200	CF ₃ S(=O) ₂ F	100	-	-	3	3.2	0.1	32	0.0	∞
実施例11	4.00	30	200	CF ₃ S(=O) ₂ F	100	-	-	3	1.9	0.0	∞	0.0	∞
実施例12	2.00	30	200	CF ₃ S(=O) ₂ F	100	-	-	3	0.8	0.0	∞	0.0	∞
比較例2	13.33	120	200	-	-	N ₂	100	30	1.9	2.8	0.7	0.0	∞
比較例3	4.00	120	200	-	-	N ₂	100	30	1.9	3.1	0.6	0.0	∞

[0101] 表 1 には、実施例 1～4 と比較例 1 の各ガスの流通条件と被処理基板のエッチング速度、 SiN/SiO_2 選択比、及び $\text{SiN}/\text{p-Si}$ 選択比の結果を示す。表 2 には、実施例 5 の各ガスの流通条件と被処理基板のエッチング速度、 SiN/SiO_2 選択比、及び $\text{SiN}/\text{p-Si}$ 選択比の結果を示す。表 3 には、実施例 6～12 と比較例 2～3 の各ガスの流通条件と被処理基板のエッチング速度、 SiN/SiO_2 選択比、及び $\text{SiN}/\text{p-Si}$ 選択比の結果を示す。

SiO_2 膜のエッチング速度については、実施例 1～12 では 0.0～0.2 nm であるのに対し、比較例 1～3 では ≥ 1.0 nm となり、実施例 1～12 では SiO_2 膜のエッチングを抑制した。

SiN/SiO_2 選択比については、実施例 1、3、5、8～9 及び 11～12 は ∞ 、実施例 2 は 3.6、実施例 4 は 1.8、実施例 6 は 4.7、実施例 7 は 7.3、実施例 10 は 3.2 であった。

また、 $\text{SiN}/\text{p-Si}$ 選択比については、実施例 1～12 では選択比は ∞ であった。比較例 1 は、 $\text{SiN}/\text{p-Si}$ 選択比は ∞ 、 SiN/SiO_2 選択比は 1.9 ではあるが、 SiO_2 表面が削れている結果となった。

以上の実施例 1～12 の結果より、HF ガスと $\text{CF}_3\text{S}(=\text{O})_2\text{F}$ ガス等の (I I) の化合物とを流通させることにより、 SiO_2 や p-Si のエッチングを抑制しつつ、 SiN をエッチングすることが可能であることが明らかになった。

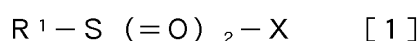
符号の説明

- [0102] 100 エッチング装置
110 チャンバー
111 加熱手段
112 載置台
113 基板
121、122 配管
123、124 PI (圧力計)

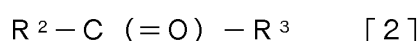
- 1 2 5、1 2 6 バルブ
- 1 2 7 真空ポンプ
- 1 3 0 不活性ガス供給部
- 1 3 1、1 3 5 配管
- 1 3 2 流量調整手段
- 1 3 3、1 3 4 バルブ
- 1 4 0 H F ガス供給部
- 1 4 1、1 4 5 配管
- 1 4 2 流量調整手段
- 1 4 3、1 4 4 バルブ
- 1 5 0 ガス化合物（I I）供給部
- 1 5 1、1 5 5 配管
- 1 5 2 流量調整手段
- 1 5 3、1 5 4 バルブ

請求の範囲

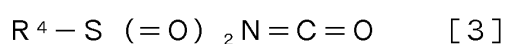
- [請求項1] 少なくともS iとOを含む膜と少なくともS iとNを含む膜とを有する基板に対して、(I) HFガスと、(II) 下記一般式[1]で表されるスルホニル化合物、下記一般式[2]で表されるカルボニル化合物、下記一般式[3]で表されるスルホニルイソシアネート化合物、及び下記一般式[4]で表されるイソシアネート化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物と、を接触させて、前記S iとNを含む膜をエッチングするエッチング方法。



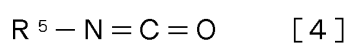
(一般式[1]中、 R^1 は、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～6の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、又はハロゲン原子である。 X は、ハロゲン原子である。)



(一般式[2]中、 R^2 と R^3 は、それぞれ独立に、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～6の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、水素原子、ハロゲン原子、又はイソシアネート基である。)



(一般式[3]中、 R^4 は、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～6の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、又はハロゲン原子である。)



(一般式[4]中、 R^5 は、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である。)

- [請求項2] プラズマ状態を伴わずに前記S iとNを含む膜をエッチングする、請求項1に記載のエッチング方法。

- [請求項3] 前記S iとNを含む膜を選択的にエッチング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。

- [請求項4] 前記エッチングが、前記S iとNを含む膜に対して選択的に行われ、かつ、前記S iとOを含む膜に対するエッチングが 1.0 nm/min 以下の速度で行われる、請求項1に記載のエッチング方法。
- [請求項5] 前記一般式〔1〕のR¹がフルオロアルキル基又はフッ素原子であり、Xがフッ素原子である、請求項1に記載のエッチング方法。
- [請求項6] 前記一般式〔1〕で表されるスルホン化合物が、トリフルオロメタンスルホンフルオリド($\text{CF}_3\text{S(=O)}_2\text{F}$)、又はスルフリルフルオリド(SO_2F_2)である、請求項1に記載のエッチング方法。
- [請求項7] 前記一般式〔2〕で表されるカルボニル化合物が、ヘキサフルオロアセトン($\text{CF}_3\text{C(=O)CF}_3$)、トリフルオロアセトアルデヒド($\text{CF}_3\text{C(=O)H}$)、又はフルオロカルボニルイソシアネート(FC(=O)N=C=O)である、請求項1に記載のエッチング方法。
- [請求項8] 前記一般式〔3〕で表されるイソシアネート化合物がフルオロスルホンイソシアネート($\text{FS(=O)}_2\text{N=C=O}$)である、請求項1に記載のエッチング方法。
- [請求項9] 前記エッチングはチャンバー内に前記基板を設けて行われ、前記チャンバー内を減圧状態に付す工程を含む、請求項1に記載のエッチング方法。
- [請求項10] 前記(Ⅰ)HFガスと前記(Ⅱ)の化合物とを同時に前記基板に接触させる、請求項1に記載のエッチング方法。
- [請求項11] 前記(Ⅰ)HFガスを前記基板に接触させる第一のエッチング工程と、前記(Ⅱ)の化合物を前記基板に接触させる第二のエッチング工程と、を含む、請求項1に記載のエッチング方法。
- [請求項12] 前記第一のエッチング工程と、前記第二のエッチング工程とを繰り返すことによりエッチングが行われる、請求項11に記載のエッチング

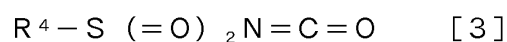
方法。

- [請求項13] 前記第二のエッチング工程を行った後、続いて前記第一のエッチング工程を行う、請求項11に記載のエッチング方法。
- [請求項14] 前記SiとOを含む膜は酸化ケイ素（SiO₂）膜である、請求項1に記載のエッチング方法。
- [請求項15] 前記SiとNを含む膜は窒化ケイ素（SiN）膜である、請求項1に記載のエッチング方法。
- [請求項16] 前記基板において、前記SiとOを含む膜は酸化ケイ素（SiO₂）膜であり、前記SiとNを含む膜は窒化ケイ素（SiN）膜であり、窒化ケイ素膜が酸化ケイ素膜に隣接し、酸化ケイ素膜と窒化ケイ素膜とが露出する、請求項1に記載のエッチング方法。
- [請求項17] 窒化ケイ素膜及び酸化ケイ素膜を有する基板に対して、請求項1～15のいずれか一項に記載のエッチング方法を適用して、選択的に窒化ケイ素膜をエッチングする工程を含む、半導体デバイスの製造方法。
- [請求項18] 基板を載置する載置台と、
 (I) HFガスを供給するHFガス供給部と、
 (II) 下記一般式[1]で表されるスルホニル化合物、下記一般式[2]で表されるカルボニル化合物、下記一般式[3]で表されるスルホニルイソシアネート化合物、及び下記一般式[4]で表されるイソシアネート化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物のガスを供給するガス化合物(II)供給部と、
 を具備する、エッチング装置。

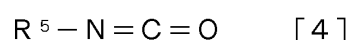
$$R^1-S(=O)_2-X \quad [1]$$
 (一般式[1]中、R¹は、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～6の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、又はハロゲン原子であり、Xは、ハロゲン原子である。)

$$R^2-C(=O)-R^3 \quad [2]$$

(一般式 [2] 中、 R^2 と R^3 は、それぞれ独立に、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～6の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、水素原子、ハロゲン原子、又はイソシアネート基である。)



(一般式 [3] 中、 R^4 は、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～6の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、又はハロゲン原子である。)

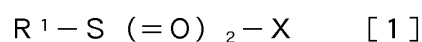


(一般式 [4] 中、 R^5 は、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である。)

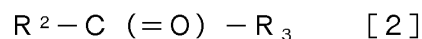
[請求項19]

(I) HFガスと、

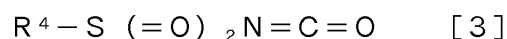
(I I) 一般式 [1] で表されるスルホニル化合物、一般式 [2] で表されるカルボニル化合物、一般式 [3] で表されるスルホニルイソシアネート化合物、及び一般式 [4] で表されるイソシアネート化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物と、
を含むエッチングガス。



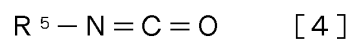
(一般式 [1] 中、 R^1 は、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～6の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、又はハロゲン原子である。 X は、ハロゲン原子である。)



(一般式 [2] 中、 R^2 と R^3 は、それぞれ独立に、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が1～6の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、水素原子、ハロゲン原子、又はイソシアネート基である。)



(一般式 [3] 中、 R^4 は、一部もしくは全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が 1 ～ 6 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、又はハロゲン原子である。)



(一般式 [4] 中、 R^5 は、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い炭素数が 1 ～ 10 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である。)