

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、表面処理ガス組成物、及び表面処理材料含有エッチングガス組成物

技術分野

[0001] 本開示は、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、表面処理ガス組成物、及び表面処理材料含有エッチングガス組成物に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造プロセスにおいて、CVD系酸化膜や熱酸化膜、自然酸化膜として半導体ウェハの表面に存在するシリコン酸化膜をエッチングする工程がある。このようなシリコン酸化膜のエッチング方法として、薬液を用いるウェットエッチングや、反応性ガスプラズマを利用したプラズマエッチングが行われている。

[0003] しかしながら、ウェットエッチングにおいては、エッチング対象でない部材に、薬液による悪影響が生じやすいという問題があった。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をウェハに与えてしまうという問題があった。

[0004] これらの問題に対して、プラズマを用いずにドライエッチングする方法が試みられている。例えば、特許文献1では、シリコン酸化物に、気体のフッ化水素及び気体の有機アミン化合物を、プラズマ状態を伴わず、反応させることにより、ドライエッチングを行う方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2020/054476号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載の方法では、プラズマ状態を伴わず、シリコン酸化物のドライエッチングを行うことが可能なものの、本開示者らが鋭意検討した結果、S i とOを含み、Nを含まない膜を選択的にエッチングする点について改善の余地があることが判明した。

[0007] 本開示は、本開示者らが新たに見出した前記課題を解決し、S i とOを含み、Nを含まない膜を選択的にエッチング可能なエッチング方法、該エッチング方法を適用した半導体デバイスの製造方法、エッチング装置、表面処理ガス組成物、及び表面処理材料含有エッチングガス組成物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

[0008] 本開示者らが鋭意検討した結果、少なくともS i とOを含み、Nを含まない膜と少なくともS i とNを含む膜とを有する基板に対して、(I) HF ガスを含むエッチングガス組成物と、(II) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物と、を接触させることにより、S i とOを含み、Nを含まない膜を選択的にエッチング可能であることを見出し、本開示を完成した。

[0009] すなわち、本開示(1)は、少なくともS i とOを含み、Nを含まない膜と少なくともS i とNを含む膜とを有する基板に対して、(I) HF ガスを含むエッチングガス組成物と、(II) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物と、を接触させて、前記S i とOを含み、Nを含まない膜を選択的にエッチングするエッチング方法に関する。

[0010] 本開示(2)は、前記表面処理材料が、前記S i とNを含む膜の表面を化学修飾する、本開示(1)に記載のエッチング方法に関する。

[0011] 本開示(3)は、前記表面処理材料が、前記S i とNを含む膜の表面及び前記S i とOを含み、Nを含まない膜の表面を化学修飾する、本開示(1)に記載のエッチング方法に関する。

[0012] 本開示(4)は、前記表面処理材料が、一般式[A]で表される化合物である、本開示(1)～(3)のいずれか一項に記載のエッチング方法に関する。

。



(一般式 [A] 中、Rは、1価の基であり、Xは、Br、Cl、I、F、 $-C(O)Cl$ 、 $-C(O)F$ 、 $-C(O)H$ 、又は $-NCO$ である。)

[0013] 本開示(5)は、前記一般式[A]のRが、HFと反応しない基である、本開示(4)に記載のエッチング方法に関する。

[0014] 本開示(6)は、前記一般式[A]のRが、アミノ基、及び／又は水酸基を含まない基である、本開示(5)に記載のエッチング方法に関する。

[0015] 本開示(7)は、前記一般式[A]のRが、電子吸引性基である、本開示(4)に記載のエッチング方法に関する。

[0016] 本開示(8)は、前記一般式[A]のRが、 XSO_2- (Xはハロゲン原子である)、 $XCO-$ (Xはハロゲン原子である)、又は $C_nR^{1_{2n+1}}SO_2-$ (R^1 は、同一若しくは異なって、水素原子、又はハロゲン原子であり、nは6以下の整数である。)である、本開示(7)に記載のエッチング方法に関する。

[0017] 本開示(9)は、前記一般式[A]のRが、 $F SO_2-$ 、 $F CO-$ 、 CF_3SO_2- 、又は CH_3SO_2- である、本開示(7)に記載のエッチング方法に関する。

[0018] 本開示(10)は、前記一般式[A]のRが、 $C_nR^{2_{2n+1}}-$ (R^2 は、同一若しくは異なって、水素原子、又はハロゲン原子であり、nは6以下の整数である。)、又は $(C_nR^{3_{2n+1}})_3Si-$ (R^3 は、同一若しくは異なって、水素原子、又はハロゲン原子であり、nは6以下の整数である。)である、本開示(4)に記載のエッチング方法に関する。

[0019] 本開示(11)は、前記一般式[A]のRが、炭素数6以下のアルキル基、又は $(CH_3)_3Si-$ である、本開示(4)に記載のエッチング方法に関する。

[0020] 本開示(12)は、前記エッチングガス組成物は、さらに、不活性ガス、 NH_3 、有機アミン化合物、及びアルコールからなる群より選択される少なくとも

も1種を含む、本開示(1)～(11)のいずれか一項に記載のエッチング方法に関する。

[0021] 本開示(13)は、プラズマ状態を伴わずに前記SiとOを含み、Nを含まない膜を選択的にエッチングする、本開示(1)～(12)のいずれか一項に記載のエッチング方法に関する。

[0022] 本開示(14)は、前記(1)HFガスを含むエッチングガス組成物と、前記(11)表面処理材料を含む表面処理ガス組成物とを同時に前記基板に接触させる、本開示(1)～(13)のいずれか一項に記載のエッチング方法に関する。

[0023] 本開示(15)は、前記(11)表面処理材料を含む表面処理ガス組成物を前記基板に接触させる表面処理工程と、前記表面処理工程を行った後、前記(1)HFガスを含むエッチングガス組成物を前記基板に接触させるエッチング工程と、を含む、本開示(1)～(13)のいずれか一項に記載のエッチング方法に関する。

[0024] 本開示(16)は、エッチング時の基板温度が20～300℃である、本開示(1)～(15)のいずれか一項に記載のエッチング方法に関する。

[0025] 本開示(17)は、エッチング時の圧力が1Pa～10kPaである、本開示(1)～(16)のいずれか一項に記載のエッチング方法に関する。

[0026] 本開示(18)は、エッチング時の圧力が1Pa以上1kPa未満である、本開示(1)～(17)のいずれか一項に記載のエッチング方法に関する。

[0027] 本開示(19)は、前記SiとOを含み、Nを含まない膜は酸化ケイ素(SiO)膜である、本開示(1)～(18)のいずれか一項に記載のエッチング方法に関する。

[0028] 本開示(20)は、前記SiとNを含む膜は窒化ケイ素(SiN)膜である、本開示(1)～(19)のいずれか一項に記載のエッチング方法に関する。

[0029] 本開示(21)は、前記基板において、前記SiとOを含み、Nを含まない膜は酸化ケイ素(SiO)膜であり、前記SiとNを含む膜は窒化ケイ素(

S i N) 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、本開示 (1) ~ (20) のいずれか一項に記載のエッチング方法に関する。

[0030] 本開示 (22) は、少なくとも S i と O を含み、N を含まない膜と少なくとも S i と N を含む膜とを有する基板に対して、本開示 (1) ~ (21) のいずれか一項に記載のエッチング方法を適用して、選択的に前記 S i と O を含み、N を含まない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に関する。

[0031] 本開示 (23) 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、本開示 (1) ~ (21) のいずれか一項に記載のエッチング方法を適用して、選択的に酸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に関する。

[0032] 本開示 (24) は、基板を載置する載置台と、
(I) 前記基板に対して、H F ガスを供給する H F ガス供給部と、
(I I) 前記基板に対して、表面処理材料を含む表面処理ガス組成物を供給する表面処理ガス供給部と、
を具備する、エッチング装置に関する。

[0033] 本開示 (25) は、表面処理材料を含む表面処理ガス組成物に関する。

[0034] 本開示 (26) は、H F ガスと、表面処理材料とを含む表面処理材料含有エッチングガス組成物に関する。

発明の効果

[0035] 本開示のエッチング方法は、少なくとも S i と O を含み、N を含まない膜と少なくとも S i と N を含む膜とを有する基板に対して、(I) H F ガスを含むエッチングガス組成物と、(I I) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物と、を接触させて、前記 S i と O を含み、N を含まない膜を選択的にエッチングするエッチング方法である。(I) H F ガスを含むエッチングガス組成物と共に、(I I) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物を用いるため、S i と O を含み、N を含まない膜を選択的にエッチングできる。

[0036] 本開示の半導体デバイスの製造方法は、少なくともS i とOを含み、Nを含まない膜と少なくともS i とNを含む膜とを有する基板に対して、本開示のエッチング方法を適用して、選択的に前記S i とOを含み、Nを含まない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又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、本開示のエッチング方法を適用して、選択的に酸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である。本開示の半導体デバイスの製造方法は、本開示のエッチング方法を適用して、エッチングする工程を含むため、半導体基板上のS i とOを含み、Nを含まない膜（例えば、酸化ケイ素膜）を選択的にエッチングでき、高品質な半導体デバイスを製造できる。

[0037] 本開示のエッチング装置は、基板を載置する載置台と、
（I）前記基板に対して、HFガスを供給するHFガス供給部と、
（II）前記基板に対して、表面処理材料を含む表面処理ガス組成物を供給する表面処理ガス供給部と、
を具備する。（I）HFガスと共に、（II）表面処理材料を含む表面処理ガス組成物を用いるため、S i とOを含み、Nを含まない膜を選択的にエッチングできる。

[0038] 本開示の表面処理ガス組成物は、表面処理材料を含むため、S i とOを含み、Nを含まない膜を選択的にエッチングできる。

[0039] 本開示の表面処理材料含有エッチングガス組成物は、HFガスと、表面処理材料とを含むため、S i とOを含み、Nを含まない膜を選択的にエッチングできる。

図面の簡単な説明

[0040] [図1]図1は、S i N膜に、表面処理材料である $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ （T f F）を接触させた場合の試験結果の一例を示す模式図である。

[図2]図2は、S i O₂膜に、表面処理材料である $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ （T f F）を接触させた場合の試験結果の一例を示す模式図である。

[図3]図3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

[0041] 以下、本開示について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は本開示の実施形態の一例であり、これらの具体的内容に限定はされない。その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0042] 本明細書において、数値範囲の説明における「X～Y」との表記は、特に断らない限り、X以上Y以下のことを表す。例えば、「1～5質量%」とは「1質量%以上5質量%以下」を意味する。

[0043] <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を含み、Nを含まない膜と少なくともSiとNを含む膜とを有する基板に対して、(I) HF ガスを含むエッチングガス組成物と、(II) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物と、を接触させて、前記SiとOを含み、Nを含まない膜を選択的にエッチングすることを特徴とする。

[0044] 少なくともSiとOを含み、Nを含まない膜（単に、SiとOを含む膜とも記載する）としては、酸化ケイ素（SiO₂、ここでSiO₂とは、各元素の量論比を示しておらず、シリコン原子、酸素原子を含む膜を指す。例えば、SiO_x（xは1以上2以下）、例えばSiO₂）膜が挙げられる。

本明細書において、少なくともSiとOを含み、Nを含まない膜とは、膜100質量%中、Nの含有量が1質量%以下、好ましくは0.1質量%以下、より好ましくは0.01質量%以下、さらに好ましくは0.00質量%であることを意味する。

[0045] 少なくともSiとNを含む膜（単に、SiとNを含む膜とも記載する）としては、窒化ケイ素（SiN₄、ここでSiN₄とは、各元素の量論比を示しておらず、シリコン原子、窒素原子を含む膜を指す。例えば、SiN_x（xは0.3以上9以下）やSi₃N₄）膜、窒化炭化酸化ケイ素（SiOCN、ここで、SiOCNとは、各元素の量論比を示しておらず、シリコン原子、酸素原子、炭素原子、窒素原子を含む膜を指す。）膜、酸窒化ケイ素（SiON、

ここでSiONとは、各元素の量論比を示しておらず、シリコン原子、酸素原子、窒素原子を含む膜を指す。例えば、 $\text{Si}_4\text{O}_x\text{N}_y$ （ x は3以上6以下、 y は2以上4以下）や $\text{Si}_4\text{O}_5\text{N}_3$ ）膜、窒化炭化ケイ素（SiCN、ここで、SiCNとは、各元素の量論比を示しておらず、シリコン原子、炭素原子、窒素原子を含む膜を指す。例えば、シリコン20～50原子%、炭素5～30原子%、窒素10～30原子%含む材料が挙げられる。）膜が挙げられる。なかでも、窒化ケイ素膜が好ましい。

- [0046] 前記基板に形成された膜と、（I）HFガスを含むエッチングガス組成物を接触させるプロセス温度（基板温度）としては、20℃～300℃であることが好ましく、20℃～250℃であることがより好ましく、20℃～200℃であることがさらに好ましい。より好適にSiとOを含む膜を選択的にエッチングできるという観点からは、130℃～250℃であることが好ましく、160℃～230℃であることが好ましい。また、基板に形成された膜へのダメージを抑えるという観点からは、20℃～200℃、30℃～150℃又は50℃～120℃であってもよい。前記基板に形成された膜と、（II）表面処理材料を含む表面処理ガス組成物を接触させるプロセス温度、前記基板に形成された膜と、（I）HFガスを含むエッチングガス組成物と（II）表面処理材料を含む表面処理ガス組成物とを同時に接触させるプロセス温度も、前記温度が好ましい。
- [0047] 本開示のエッチング方法は、プラズマ状態を伴わずに前記SiとOを含む膜を選択的に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。
- [0048] 本開示のエッチング方法は、SiとO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、SiとOを含む膜に対して選択的に行われ、かつ、SiとN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。

本明細書において、「S i と O を含む膜を選択的にエッチングする」とは、S i と O を含む膜と、S i と N を含む膜とのエッチング速度の比（S i と O を含む膜／S i と N を含む膜）が、2 以上であることを意味する。前記エッチング速度の比は、5 以上が好ましく、1 0 以上がより好ましく、1 5 以上が更に好ましく、3 0 以上が特に好ましく、1 0 0 以上が最も好ましく、3 5 0 以上がより最も好ましく、4 0 0 以上がさらに最も好ましい。上限は特に限定されないが、例えば、1 0 0 0 0 以下である。

本明細書において、エッチング速度は、分光エリプソメーターを用いてエッチング処理前後の膜厚を測定することにより、エッチングガスの流通時間に基づいて算出した値である。

[0049] 本開示のエッチング方法において、S i と O を含む膜に対するエッチングが 1 . 5 n m / m i n 以上の速度で行われることが好ましく、前記速度は、より好ましくは 1 0 n m / m i n 以上、さらに好ましくは 3 0 n m / m i n 以上、特に好ましくは 5 0 n m / m i n 以上であり、上限は特に限定されないが、例えば、1 0 μ m / m i n 以下である。これにより、より好適に S i と O を含む膜を選択的にエッチングできる傾向がある。

[0050] 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 S i 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 S i と O を含む膜及び S i と N を含む膜が加熱される。

[0051] 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、前記SiとOを含む膜及び前記SiとNを含む膜の厚さも特に限定されないが、例えば、0.1nm～1μmの厚さとすることができる。

[0052] 本開示のエッチング方法は、チャンバー内に前記基板を設けて前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（I）HFガスを含むエッチングガス組成物と、（II）表面処理材料を含む表面処理ガス組成物とを、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0.133kPa以下であることを意味する。

[0053] 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、（I）HFガスを含むエッチングガス組成物と、（II）表面処理材料を含む表面処理ガス組成物と、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、通常酸化膜や酸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、（I）HFガスを含むエッチングガス組成物と、（II）表面処理材料を含む表面処理ガス組成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。

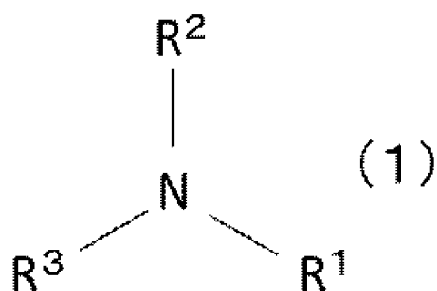
[0054] << (I) HF ガスを含むエッチングガス組成物 >>

エッチングガス組成物 (I) は、HF ガスを含む限り特に限定されず、エッチングガス組成物 (I) 100 体積%中、HF ガスを 100 体積%含有していてもよいが、エッチングガス組成物 (I) は、さらに、不活性ガス、 NH_3 、有機アミン化合物、及びアルコールからなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましく、 NH_3 、有機アミン化合物、及びアルコールからなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことがより好ましく、有機アミン化合物、及びアルコールからなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことがさらに好ましく、有機アミン化合物を含むことが特に好ましい。これにより、より好適に Si と O を含む膜を選択的にエッチングできる傾向がある。これらは単独で用いてもよく 2 種以上を併用してもよい。

[0055] 不活性ガスとしては、例えば、Ar、 N_2 、He、Ne、Kr 等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく 2 種以上を併用してもよい。なかでも、安定かつ安価という理由から、Ar が好ましい。

[0056] 有機アミン化合物としては、下記の一般式 (1) に示される化合物を使用することができる。これらは単独で用いてもよく 2 種以上を併用してもよい。

[化1]



(一般式 (1) において N は窒素原子である。R¹ は、炭素数 1 ~ 10 の環やヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基である。R²、R³ は、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の環やヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基である。但し、炭化水素基は、炭素数が 3 以上の場合

にあつては、分岐鎖構造あるいは環状構造をとっていてもよい。炭化水素基のヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子又はリン原子である。さらに、 R^1 と R^2 が共に炭素数1以上の炭化水素基の場合、 R^1 と R^2 が直接結合して環状構造をとっていてもよい。さらに、 R^1 又は R^2 が二重結合で直接結合して環状構造を取る場合に、 R^3 が存在せずに芳香環を形成してもよい。また、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同じ炭化水素基であってもよく、異なる炭化水素基であってもよい。）

[0057] R^1 としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、これらの有機基を構成する一部の水素がフッ素、塩素等のハロゲンにより置換されていてもよい。 R^2 及び R^3 としては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、これらの有機基を構成する一部又は全部の水素がフッ素、塩素等のハロゲンにより置換されていてもよい。前記一般式(1)に示される有機アミンは、五員環構造又は六員環構造を有する複素環式アミンであってもよい。

[0058] 有機アミン化合物の具体例としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノノルマルプロピルアミン、ジノルマルプロピルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、モノターシャリーブチルアミン、ジターシャリーブチルアミン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、ピリジン、ピラジンなどが挙げられる。また、他の具体例として、前記化合物のC-H結合の一部、もしくは全部をC-F結合とした化合物（トリフルオロメチルアミン、1, 1, 1-トリフルオロジメチルアミン、パーフルオロジメチルアミン、2, 2, 2-トリフルオロエチルアミン、パーフルオロエチルアミン、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)アミン、パーフルオロジエチルアミン、3-フルオロピリジンなど）が挙げられる。これらの有機アミン化合物は、共役酸の pK_a がHFの3.2以上であり、フッ化水素と塩を形成することが可能である上に、20~100℃の温度範囲で-

定の蒸気圧を有し、さらにはこの温度範囲で分解せず、ガスとして供給することが可能である点で好ましい。

[0059] 特に、入手が容易であるという点などから、前記有機アミン化合物としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、モノプロピルアミン、イソプロピルアミン、1, 1, 1-トリフルオロジメチルアミン、2, 2, 2-トリフルオロエチルアミン、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)アミンが好ましい。

[0060] また、シリコン酸化物などSiとOを含む膜のエッチング速度が速い点で、前記有機アミン化合物としては、二級アミン及び三級アミンが好ましい。二級アミンの具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジノルマルプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジターシャリーブチルアミンが挙げられる。三級アミンの具体例としては、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミンが挙げられる。

[0061] アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0062] エッチングガス組成物(Ⅰ) 100体積%中、HFガスの含有量は、100体積%であってもよいが、好ましくは10~90体積%、より好ましくは20~80体積%、さらに好ましくは30~70体積%、特に好ましくは40~60体積%である。

エッチングガス組成物(Ⅰ) 100体積%中、不活性ガス、NH₃、有機アミン化合物、又はアルコールの含有量(これらのうち2種以上を併用する場合は、不活性ガス、NH₃、有機アミン化合物及びアルコールの合計含有量)は、好ましくは10~90体積%、より好ましくは20~80体積%、さらに好ましくは30~70体積%、特に好ましくは40~60体積%である。

エッチングガス組成物(Ⅰ)のガス組成が前記範囲内であると、より好適にSiとOを含む膜を選択的にエッチングできる傾向がある。

エッチングガス組成物（Ⅰ）１００体積％中、HFガス、不活性ガス、NH₃、有機アミン化合物、及びアルコールの合計含有量は、好ましくは８０体積％以上、より好ましくは９０体積％以上、さらに好ましくは９５体積％以上、特に好ましくは９８体積％以上であり、１００体積％であってもよい。

本明細書において、ガス組成物中の各ガス成分の含有量は、赤外分光法により測定することができる。

[0063] <<（ⅠⅠ）表面処理材料を含む表面処理ガス組成物>>

（ⅠⅠ）表面処理材料としては、基板の表面を処理できる化合物であれば特に限定されないが、SiとNを含む膜の表面を化学修飾できる化合物であることが好ましく、SiとNを含む膜の表面及びSiとOを含む膜の表面を化学修飾できる化合物であることがより好ましい。表面処理材料は単独で用いてもよく２種以上を併用してもよい。

本明細書において、化学修飾とは、化学的に結合することを意味する。

[0064] 表面処理材料が、SiとNを含む膜の表面を化学修飾することが好ましく、SiとNを含む膜の表面及び前記SiとOを含む膜の表面を化学修飾することがより好ましい。

図１は、SiN膜に、表面処理材料であるCF₃SO₂F（TfF）を接触させた場合の試験結果の一例を示す模式図である。図１より、SiN膜に、表面処理材料であるCF₃SO₂F（TfF）を接触させることにより、SiN膜の表面が化学修飾されていることが分かる。

また、図２は、SiO₂膜に、表面処理材料であるCF₃SO₂F（TfF）を接触させた場合の試験結果の一例を示す模式図である。図２より、SiO₂膜に、表面処理材料であるCF₃SO₂F（TfF）を接触させることにより、SiO₂膜の表面が化学修飾されていることが分かる。

本開示者らの検討の結果、SiとNを含む膜の表面は化学修飾によりHFに対して反応性が低下してエッチングが阻害され、SiとOを含む膜の表面は化学修飾によりHFに対する反応性が向上してエッチングが促進されると想定している。

なお、SiとOを含む膜の表面に比べて、SiとNを含む膜の表面の方が、より表面処理材料によって化学修飾されている場合でも、上記のエッチング阻害効果と促進効果により、SiとOを含む膜の方が、SiとNを含む膜よりもエッチングが進行すると考えられている。

[0065] SiとNを含む膜の表面及びSiとOを含む膜の表面を化学修飾できる化合物の具体例としては、例えば、下記一般式[A]で表される化合物が挙げられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。



(一般式[A]中、Rは、1価の基であり、Xは、Br、Cl、I、F、 $-C(O)Cl$ 、 $-C(O)F$ 、 $-C(O)H$ 、又は $-NCO$ である。)

[0066] 一般式[A]のRは、1価の基であれば特に限定されないが、HFと反応しない基であることが好ましく、アミノ基、及び／又は水酸基を含まない基であることがより好ましい。これにより、HFガスによるSiとOを含む膜のエッチングを阻害することなく、SiとNを含む膜の表面及びSiとOを含む膜の表面を化学修飾できる傾向がある。

[0067] より好適にSiとOを含む膜を選択的にエッチングできるという理由から、一般式[A]のRは、電子吸引性基であることが好ましい。電子吸引性基の具体例としては、 XSO_2- (Xはハロゲン原子である)、 $XCO-$ (Xはハロゲン原子である)、 $C_nR^{1}_{2n+1}SO_2-$ (R¹は、同一若しくは異なって、水素原子、又はハロゲン原子であり、nは6以下の整数である。)が挙げられる。

X、R¹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。なかでも、フッ素原子が好ましい。

R¹としては、水素原子、フッ素原子が好ましい。

nとしては、1～5が好ましく、1～3がより好ましく、1がさらに好ましい。

電子吸引性基の好ましい具体例としては、 $F SO_2-$ 、 $F CO-$ 、 $CF_3 SO_2-$ 、 $CH_3 SO_2-$ が挙げられる。なかでも、 $F SO_2-$ 、 $CF_3 SO_2-$ が好ま

しい。

[0068] より好適に Si と O を含む膜を選択的にエッチングできるという理由から、一般式 [A] の R は、 $C_n R^{2 \cdot 2n+1} -$ (R^2 は、同一若しくは異なって、水素原子、又はハロゲン原子であり、 n は 6 以下の整数である。)、又は $(C_n R^{3 \cdot 2n+1})_3 Si -$ (R^3 は、同一若しくは異なって、水素原子、又はハロゲン原子であり、 n は 6 以下の整数である。) も好ましい。当該基の好ましい具体例としては、炭素数 6 以下のアルキル基、 $(CH_3)_3 Si -$ が挙げられる。

R^2 、 R^3 のハロゲン原子は、好ましい態様も含めて X、 R^1 のハロゲン原子と同様である。

R^2 、 R^3 としては、水素原子、フッ素原子が好ましく、水素原子がより好ましい。

n としては、1～5 が好ましく、1～3 がより好ましく、1 がさらに好ましい。

[0069] 一般式 [A] の X は、Br、Cl、I、F、 $-C(O)Cl$ 、 $-C(O)F$ 、 $-C(O)H$ 、又は $-NCO$ である。これにより、Si と N を含む膜の表面及び Si と O を含む膜の表面と化学反応を起こし、化学修飾することが可能となる。なかでも、Cl、I、F、 $-C(O)Cl$ 、 $-NCO$ が好ましく、 $-C(O)Cl$ 、 $-NCO$ がより好ましく、 $-NCO$ がさらに好ましい。

[0070] 一般式 [A] で表される化合物としては、例えば、 CH_3I 、 CH_3Br 、 CH_3Cl 、 CH_3F 、 $tBu-NCO$ 、 CH_3NCO 、 FSO_2NCO 、 CF_3SO_2NCO 、 CH_3COCl 、 CH_3COF 、 CH_3COH 、 CF_3SO_2F 、 CF_3SO_2Cl 、 CF_3SO_2Br 、 CF_3SO_2I 、 CH_3SO_2F 、 CH_3SO_2Cl 、 CH_3SO_2Br 、 CH_3SO_2I 、 $FCOF$ 、 $FCOCl$ 、 $FCOBr$ 、 $FCOI$ 等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく 2 種以上を併用してもよい。なかでも、 CH_3I 、 $tBu-NCO$ 、 FSO_2NCO 、 CH_3COCl 、 CF_3SO_2F 、 CF_3SO_2Cl が好ましく、 FSO_2NCO がより好ましい。

[0071] 表面処理ガス組成物 (I I) は、表面処理材料を含む限り特に限定されず、表面処理ガス組成物 (I I) 100体積%中、表面処理材料を100体積%含有していてもよいが、表面処理ガス組成物 (I I) は、さらに、不活性ガス、 NH_3 、有機アミン化合物、及びアルコールからなる群より選択される少なくとも1種（好ましくは不活性ガス）を含んでもよい。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。不活性ガス、有機アミン化合物、アルコールについては、<< (I) HF ガスを含むエッチングガス組成物 >> で説明した通りである。

[0072] 表面処理ガス組成物 (I I) 100体積%中、表面処理材料の含有量は、好ましくは60体積%以上、より好ましくは80体積%以上、さらに好ましくは90体積%以上、特に好ましくは95体積%以上であり、100体積%であってもよい。表面処理ガス組成物 (I I) のガス組成が前記範囲内であると、より好適にSiとOを含む膜を選択的にエッチングできる傾向がある。

[0073] [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、前記 (I) HF ガスを含むエッチングガス組成物と、前記 (I I) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物とを同時に前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表面処理材料含有エッチングガス組成物と記載し、表面処理材料含有エッチングガス組成物は、前記 (I) HF ガスを含むエッチングガス組成物と、前記 (I I) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物とを混合したものであり、少なくともHFガスと、表面処理材料とを含む。

[0074] 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。

加熱した状態の被エッチング膜に (I) HF ガスを含むエッチングガス組成物と、(I I) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物とを同時に接触させると、(I I) の表面処理材料が、SiとNを含む膜の表面及び前記SiとOを含む膜の表面を化学修飾することで、SiとNを含む膜の表面は化学修

飾によりHFに対して反応性が低下してエッチングが阻害され、SiとOを含む膜の表面は化学修飾によりHFに対する反応性が向上してエッチングが促進され、被エッチング膜のSiとO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。

[0075] (I) HF ガスを含むエッチングガス組成物、(II) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物は、好ましい態様も含めて前記と同様である。

[0076] (I) HF ガスを含むエッチングガス組成物と(II) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物との体積比は、(I) HF ガスを含むエッチングガス組成物：(II) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物＝10：0.01～10であることが好ましく、10：0.05～6であることがより好ましく、10：0.3～3であることがさらに好ましい。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) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物が多すぎてもエッチングが進みにくくなる傾向がある。

(II) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物は微量でも効果を発揮するため、表面処理材料含有エッチングガス組成物100体積%中、(II) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物は1体積ppm以上あればよい。

[0077] 表面処理材料含有エッチングガス組成物は、前記(I) HF ガスを含むエッチングガス組成物と、前記(II) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物とを混合したものであり、少なくともHF ガスと、表面処理材料とを含む。

[0078] 表面処理材料含有エッチングガス組成物100体積%中、HF ガスの含有量は、好ましくは10～80体積%、より好ましくは20～70体積%、さらに好ましくは30～60体積%、特に好ましくは40～50体積%である。

表面処理材料含有エッチングガス組成物100体積%中、表面処理材料の含有量は、好ましくは1～35体積%、より好ましくは2～25体積%、さらに好ましくは3～20体積%、特に好ましくは5～15体積%である。

表面処理材料含有エッチングガス組成物100体積%中、不活性ガス、NH₃、有機アミン化合物、又はアルコールの含有量（これらのうち2種以上を併

用する場合は、不活性ガス、 NH_3 、有機アミン化合物及びアルコールの合計含有量は、好ましくは10～80体積%、より好ましくは20～70体積%、さらに好ましくは30～60体積%、特に好ましくは40～50体積%である。

表面処理材料含有エッチングガス組成物100体積%中、HFガス、表面処理材料、不活性ガス、 NH_3 、有機アミン化合物、及びアルコールの合計含有量は、好ましくは80体積%以上、より好ましくは90体積%以上、さらに好ましくは95体積%以上、特に好ましくは98体積%以上であり、100体積%であってもよい。

表面処理材料含有エッチングガス組成物のガス組成が前記範囲内であると、より好適にSiとOを含む膜を選択的にエッチングできる傾向がある。

[0079] 第1のエッチング方法は、好ましくは、チャンバー内で前記(Ⅰ)HFガスを含むエッチングガス組成物と、前記(Ⅱ)表面処理材料を含む表面処理ガス組成物を同時に前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、チャンバー内で前記(Ⅰ)HFガスを含むエッチングガス組成物と、前記(Ⅱ)表面処理材料を含む表面処理ガス組成物とを同時に前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。

[0080] [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、前記(Ⅱ)表面処理材料を含む表面処理ガス組成物を前記基板に接触させる表面処理工程と、前記表面処理工程を行った後、前記(Ⅰ)HFガスを含むエッチングガス組成物を前記基板に接触させるエッチング工程と、を含む、第2のエッチング方法について説

明する。

- [0081] 加熱した状態の前記被エッチング膜に、表面処理工程である、前記（１１）表面処理材料を含む表面処理ガス組成物を前記被エッチング膜と接触させると、（１１）の表面処理材料が、ＳｉとＮを含む膜の表面及び前記ＳｉとＯを含む膜の表面を化学修飾することで、ＳｉとＮを含む膜の表面は化学修飾によりＨＦに対して反応性が低下してエッチングが阻害され、ＳｉとＯを含む膜の表面は化学修飾によりＨＦに対する反応性が向上してエッチングが促進される状況となる。この後、エッチング工程として、前記（１）ＨＦガスを含むエッチングガス組成物を前記基板に接触させると、被エッチング膜のＳｉとＯ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、前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、一定厚さで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。
- [0082] （１）ＨＦガスを含むエッチングガス組成物、（１１）表面処理材料を含む表面処理ガス組成物は、好ましい態様も含めて前記と同様である。
- [0083] 第２のエッチング方法は、好ましくは、チャンバー内で表面処理工程と、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、表面処理工程を行った後、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。

[0084] [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、前記基板に対して、前記（１）ＨＦガスを供給するＨＦガス供給部と、前記基板に対して、（１）表面処理材料を含む表面処理ガス組成物を供給する表面処理ガス供給部と、を具備する。本開示のエッチング装置は、不活性ガスを前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。また、本開示のエッチング装置は、 NH_3 、有機アミン化合物、又はアルコールを前記チャンバー内に供給する追加ガス供給部を、さらに備えていてもよい。

[0085] 図３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３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、表面処理材料を含む表面処理ガス組成物を供給する表面処理ガス供給部１５０と、不活性ガスを供給する不活性ガス供給部１３０と、 NH_3 、有機アミン化合物、又はアルコールを供給する追加ガス供給部１６０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及び追加ガス供給部１６０を備えていなくてもよい。

[0086] 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。

- [0087] 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 ガスに対する耐性に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。
- [0088] 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。
- [0089] 表面処理ガス供給部 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、表面処理ガス組成物を配管 151 及び 155 から配管 121 に供給する。
- [0090] 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。
- [0091] 追加ガス供給部 160 は、バルブ 163 及び 164 と流量調整手段 162 で供給量を調整して、 NH_3 、有機アミン化合物、又はアルコールを配管 161 及び 165 から配管 161 に供給する。追加ガス供給部 160 は、 NH_3 、有機アミン化合物、アルコールの混合物を供給してもよい。エッチング装置 100 は、複数の追加ガス供給部 160 を有していてもよい。
- [0092] 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。
- [0093] 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3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。

[0094] 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。

〔前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、前記（I）HFガスを含むエッチングガス組成物と、前記（II）表面処理材料を含む表面処理ガス組成物とを同時に前記基板に接触させる。すなわち、HFガスと、表面処理材料とを含む表面処理材料含有エッチングガス組成物を被エッチング膜と接触させる。

[0095] 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と表面処理ガス供給部150とからHFガスと表面処理ガス組成物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。また、追加ガス供給部160から、 NH_3 、有機アミン化合物、又はアルコールを所定の流量で配管121に供給してもよい。

[0096] HFガスと表面処理ガス組成物は所定の組成で混合され、チャンバー110に供給される。混合された表面処理材料含有エッチングガス組成物をチャン

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、表面処理材料含有エッチングガス組成物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、プラズマ等での表面処理材料含有エッチングガス組成物の励起は不要である。表面処理材料含有エッチングガス組成物の流量は、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。

[0097] 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、 $0.01 \sim 1.33 \text{ kPa}$ 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、前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。

[0098] 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共に、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、前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Ｏを含む膜を選択的にエッチングすることができる。

[0099] （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、表面処理材料含有エッチングガス組成物を前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、表面処理材料含有エッチングガス組成物とＳｉとＯを含む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、前述のプロセス温度（基板温度）であることが好ましい。基板温度は、実質的に被エッチング膜の温度に等しいが、エッチング反応時には、反応熱により、基板温度や被エッチング膜の温度が上昇する場合もありうる。本開示では、少なくともプロセス温度（基板温度）、すなわちチャンバー内の温度又は基板が置かれる

載置台の温度が上記温度範囲内であることが好ましい。

- [0100] また、被エッチング膜に、前記表面処理材料含有エッチングガス組成物を接触させる際、前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（エッチング時の圧力）は、特に限定されないが、通常、 $0.1\text{ Pa} \sim 101.3\text{ kPa}$ の圧力範囲である。
- [0101] より好適にSiとOを含む膜を選択的にエッチングできる傾向があることから、エッチング工程におけるチャンバー内の圧力は、 $1\text{ Pa} \sim 100\text{ kPa}$ が好ましく、 $1\text{ Pa} \sim 10\text{ kPa}$ がより好ましく、 10 Pa 以上 1 kPa 未満がさらに好ましく、 100 Pa 以上 1 kPa 未満が最も好ましい。
- [0102] 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表面処理材料含有エッチングガス組成物を導入し、その後、エッチング処理を終えるためにチャンバー内の表面処理材料含有エッチングガス組成物を真空ポンプ等により排気するまでの時間を指す。
- [0103] [前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、前記(11)表面処理材料を含む表面処理ガス組成物を前記基板に接触させる表面処理工程と、前記表面処理工程を行った後、前記(1)HFガスを含むエッチングガス組成物を前記基板に接触させるエッチング工程とを備える。
- [0104] 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。
- [0105] 基板113が所定の温度に到達したら、最初に、表面処理ガス供給部150から表面処理ガス組成物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。表面処理ガス組成物又は表面処理ガス組成物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、表面処理ガス組成物をチャンバー 110 内に導入することにより、表面処理ガス組成物を被エッチング膜に吸着（反応）させる。

表面処理ガス組成物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。また、追加ガス供給部 160 から、 NH_3 、有機アミン化合物、又はアルコールを所定の流量で配管 121 に供給してもよい。HF ガス又は HF ガスと他の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、前記被エッチング膜の Si と O を含む膜を選択的にエッチングすることができる。

[0106] 本開示の第 2 のエッチング方法では、表面処理ガス組成物をチャンバー 110 内に導入する表面処理工程と HF ガスをチャンバー 110 内に導入するエッチング工程を 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、表面処理工程を行った後、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。

[0107] 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ガスと表面処理ガス組成物との流量は、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。

[0108] このように、前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、前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。

[0109] 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共に、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。前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Oを含む膜を選択的にエッチングすることができる。

[0110] (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、被エッチング膜の温度は、(11) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物とSiとNを含む膜及び前記SiとOを含む膜が反応する温度、かつ(1) HFガスを含むエッチングガス組成物とSiとOを含む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、前述のプロセス温度(基板温度)であることが好ましい。表面処理工程と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。基板温度は、実質的に被エッチング膜の温度に等しいが、エッチング反応時には、反応熱により、基板温度や被エッチング膜の温度が上昇する場合もありうる。本開示では、少なくともプロセス温度(基板温度)、すなわちチャンバー内の温度又は基板が置かれる載置台の温度が上記温度範囲内であることが好ましい。

[0111] また、エッチング工程におけるチャンバー内の圧力は、第1のエッチング方法におけるエッチング条件で説明した条件と同様である。

一方、表面処理工程におけるチャンバー内の圧力は、好ましくは1Pa~100kPa、より好ましくは10Pa~10kPa、さらに好ましくは10Pa~2kPaである。また、1kPa~20kPaであってもよい。これにより、より好適にSiとOを含む膜を選択的にエッチングできる傾向があ

る。

[0112] 表面処理工程及び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、表面処理工程の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、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。

[0113] [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、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（好ましくは窒化ケイ素膜及び酸化ケイ素膜を有する基板）に対して前記のエッチング方法を適用して、選択的にSiとOを含む膜（好ましくは酸化ケイ素膜）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SiとOを含む膜（好ましくは酸化ケイ素膜）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、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（好ましく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、前記のエッチング方法を適用して、選択的にSiとOを含む膜（好ましくは酸化ケイ素膜）をエッチングする工程を備えることを特徴とする。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（好ましくは窒化ケイ素膜及び酸化ケイ素膜を有する基板）にHFガス及び（11）の表面処理材料を反応させて、プラズマ状態を伴わずに選択的にSiとOを含む膜（好ましくは酸化ケイ素膜）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。前記基板は、さらに多結晶シリコン膜を有していてもよい。前記基板は、好ましくはシリコン基板である。

実施例

[0114] 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/SiN選択比を求めた。

[0115] （同時流通法）

〔実施例1-1〕

図3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、トリメチルアミンガス、及びCH₃COClガスを1min流通させた。このときのガス流量、チャンバー内の圧力は表1に示す通りである。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。なお、HFガス及びトリメチルアミンガスにより、エッチングガス組成物(I)が構成され、CH₃COClガスにより、表面処理ガス組成物(II)が構成され、HFガス、トリメチルアミンガス、及びCH₃COClガスにより、表面処理材料含有エッチングガス組成物が構成される。

[0116] 〔実施例1-2〕～〔実施例1-4〕、〔比較例1-1〕

表1に示す条件に変更した点以外は実施例1-1と同様の条件で試験を行った。結果を表1に示す。

[0117] （交互流通法）

[実施例 2-1]

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°C 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、表 2 に示す条件で、チャンバー内に CH_3I 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。

(B) その次に、表 2 に示す条件で、チャンバー内に HF ガス及びトリメチルアミン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。

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、エッチングガスの流通時間に基づいて求めた。被処理基板として、 SiN 膜が形成されたシリコンウェハ、 SiO_2 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、同時に処理を行った。また、明記していない条件は、実施例 1-1 と同様の条件とした。

[0118] [実施例 2-2] ~ [実施例 2-24]、[比較例 2-1] ~ [比較例 2-3]

表 2 に示す条件に変更した点以外は実施例 2-1 と同様の条件で試験を行った。結果を表 2 に示す。

[0119]

[0120] [表2]

		前処理条件				エッチング条件						エッチング後の評価結果					
		前処理ガス	流量 sccm	圧力 Pa	温度 deg C	時間 min	エッチング添加ガス		流量 sccm	エッチングガス	流量 sccm	圧力 Pa	温度 deg C	時間 min	SiO ₂ エッチング量 nm	SiNエッチング量 nm	SiO ₂ /SiN選択比 -
実施例2-1	CH ₃ I		50	2000	120	5	トリメチルアミン	50	HF	50	100	120	1	38	0.1	980	
実施例2-2			50	100	120	5	トリメチルアミン	50	HF	50	100	120	1	98	0.2	490	
実施例2-3			50	10,000	120	5	トリメチルアミン	50	HF	50	100	120	1	98	0.1	980	
実施例2-4			50	2000	200	5	トリメチルアミン	50	HF	50	100	200	1	258	0.2	1290	
実施例2-5			50	2000	60	5	トリメチルアミン	50	HF	50	100	60	1	43	<0.1	>430	
実施例2-6			50	2000	120	5	トリメチルアミン	50	HF	50	800	120	1	384	0.2	1920	
実施例2-7			50	2000	120	5	エタノール	50	HF	50	800	120	1	251	0.3	837	
実施例2-8		tBu-NCO	50	2000	120	5	トリメチルアミン	50	HF	50	100	120	1	103	0.1	1030	
実施例2-9	FSD2NCO	50	2000	120	5	トリメチルアミン	50	HF	50	100	120	1	123	<0.1	>1230		
実施例2-10	CH ₃ COCl	50	2000	120	5	トリメチルアミン	50	HF	50	100	120	1	72	<0.1	>720		
実施例2-11	CF ₃ SO ₂ F	50	2000	120	5	トリメチルアミン	50	HF	50	100	120	1	101	0.2	505		
実施例2-12	CF ₃ SO ₂ Cl	50	2000	120	5	トリメチルアミン	50	HF	50	100	120	1	99	0.2	445		
実施例2-13	CH ₃ I	50	2000	120	5	アンモニア	50	HF	50	100	120	1	21	0.1	210		
実施例2-14	tBu-NCO	50	2000	120	5	アンモニア	50	HF	50	100	120	1	24	0.1	240		
実施例2-15	FSD2NCO	50	2000	120	5	アンモニア	50	HF	50	100	120	1	31	<0.1	>310		
実施例2-16	CH ₃ COCl	50	2000	120	5	アンモニア	50	HF	50	100	120	1	18	<0.1	>180		
実施例2-17	CF ₃ SO ₂ F	50	2000	120	5	アンモニア	50	HF	50	100	120	1	25	0.2	125		
実施例2-18	CF ₃ SO ₂ Cl	50	2000	120	5	アンモニア	50	HF	50	100	120	1	29	0.2	145		
実施例2-19	CH ₃ I	50	2000	120	5	Ar	50	HF	50	100	120	1	5	<0.1	>50		
実施例2-20	tBu-NCO	50	2000	120	5	Ar	50	HF	50	100	120	1	6	<0.1	>60		
実施例2-21	FSD2NCO	50	2000	120	5	Ar	50	HF	50	100	120	1	7	<0.1	>70		
実施例2-22	CH ₃ COCl	50	2000	120	5	Ar	50	HF	50	100	120	1	2	<0.1	>20		
実施例2-23	CF ₃ SO ₂ F	50	2000	120	5	Ar	50	HF	50	100	120	1	6	<0.1	>60		
実施例2-24	CF ₃ SO ₂ Cl	50	2000	120	5	Ar	50	HF	50	100	120	1	8	<0.1	>80		
比較例2-1	Ar	50	2000	120	5	トリメチルアミン	50	HF	50	100	120	1	96	9	10.7		
比較例2-2	Ar	50	2000	120	5	アンモニア	50	HF	50	100	120	1	23	19	1.2		
比較例2-3	Ar	50	2000	120	5	Ar	50	HF	50	100	120	1	9	7	1.3		

[0121] 表1、2より、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 ガスを含むエッチングガス組成物と、(II) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物と、を接触させた実施例において、SiとOを含む膜を選択的にエッチングすることができた。これにより、(I) HF ガスを含むエッチングガス組成物と共に、(II) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物を用いることにより、SiとOを含む膜を選択的にエッチングできることが分かった。

符号の説明

- [0122] 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)
- 125、126 バルブ
- 127 真空ポンプ
- 130 不活性ガス供給部
- 131、135 配管
- 132 流量調整手段
- 133、134 バルブ
- 140 HF ガス供給部
- 141、145 配管
- 142 流量調整手段
- 143、144 バルブ
- 150 表面処理ガス供給部
- 151、155 配管
- 152 流量調整手段

153、154 バルブ

160 追加ガス供給部

161、165 配管

162 流量調整手段

163、164 バルブ

請求の範囲

- [請求項1] 少なくともS iとOを含み、Nを含まない膜と少なくともS iとNを含む膜とを有する基板に対して、(I) HF ガスを含むエッチングガス組成物と、(II) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物と、を接触させて、前記S iとOを含み、Nを含まない膜を選択的にエッチングするエッチング方法。
- [請求項2] 前記表面処理材料が、前記S iとNを含む膜の表面を化学修飾する、請求項1に記載のエッチング方法。
- [請求項3] 前記表面処理材料が、前記S iとNを含む膜の表面及び前記S iとOを含み、Nを含まない膜の表面を化学修飾する、請求項1に記載のエッチング方法。
- [請求項4] 前記表面処理材料が、一般式[A]で表される化合物である、請求項1に記載のエッチング方法。
- R-X [A]
- (一般式[A]中、Rは、1価の基であり、Xは、Br、Cl、I、F、-C(O)Cl、-C(O)F、-C(O)H、又は-NC Oである。)
- [請求項5] 前記一般式[A]のRが、HFと反応しない基である、請求項4に記載のエッチング方法。
- [請求項6] 前記一般式[A]のRが、アミノ基、及び／又は水酸基を含まない基である、請求項5に記載のエッチング方法。
- [請求項7] 前記一般式[A]のRが、電子吸引性基である、請求項4に記載のエッチング方法。
- [請求項8] 前記一般式[A]のRが、XSO₂- (Xはハロゲン原子である)、XCO- (Xはハロゲン原子である)、又はC_nR'_{2n+1}SO₂- (R'₁は、同一若しくは異なって、水素原子、又はハロゲン原子であり、nは6以下の整数である。)である、請求項7に記載のエッチング方法。

- [請求項9] 前記一般式 [A] の R が、 F SO_2- 、 $\text{F CO}-$ 、 CF_3SO_2- 、又は CH_3SO_2- である、請求項 7 に記載のエッチング方法。
- [請求項10] 前記一般式 [A] の R が、 $\text{C}_n\text{R}^{2n+1}-$ (R^2 は、同一若しくは異なって、水素原子、又はハロゲン原子であり、 n は 6 以下の整数である。)、又は $(\text{C}_n\text{R}^{3n+1})_3\text{Si}-$ (R^3 は、同一若しくは異なって、水素原子、又はハロゲン原子であり、 n は 6 以下の整数である。) である、請求項 4 に記載のエッチング方法。
- [請求項11] 前記一般式 [A] の R が、炭素数 6 以下のアルキル基、又は $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$ である、請求項 4 に記載のエッチング方法。
- [請求項12] 前記エッチングガス組成物は、さらに、不活性ガス、 NH_3 、有機アミン化合物、及びアルコールからなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 に記載のエッチング方法。
- [請求項13] プラズマ状態を伴わずに前記 Si と O を含み、N を含まない膜を選択的にエッチングする、請求項 1 に記載のエッチング方法。
- [請求項14] 前記 (I) HF ガスを含むエッチングガス組成物と、前記 (II) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成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15] 前記 (II) 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物を前記基板に接触させる表面処理工程と、前記表面処理工程を行った後、前記 (I) HF ガスを含むエッチングガス組成物を前記基板に接触させるエッチング工程と、を含む、請求項 1 に記載のエッチング方法。
- [請求項16] エッチング時の基板温度が $20 \sim 300^\circ\text{C}$ である、請求項 1 に記載のエッチング方法。
- [請求項17] エッチング時の圧力が $1\text{ Pa} \sim 10\text{ kPa}$ である、請求項 1 に記載のエッチング方法。
- [請求項18] エッチング時の圧力が 1 Pa 以上 1 kPa 未満である、請求項 1 に記載のエッチング方法。
- [請求項19] 前記 Si と O を含み、N を含まない膜は酸化ケイ素 (SiO) 膜であ

- る、請求項 1 に記載のエッチング方法。
- [請求項20] 前記 S i と N を含む膜は窒化ケイ素 (S i N) 膜である、請求項 1 に記載のエッチング方法。
- [請求項21] 前記基板において、前記 S i と O を含み、N を含まない膜は酸化ケイ素 (S i O) 膜であり、前記 S i と N を含む膜は窒化ケイ素 (S i N) 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22] 少なくとも S i と O を含み、N を含まない膜と少なくとも S i と N を含む膜とを有する基板に対して、請求項 1 ～ 2 1 のいずれか一項に記載のエッチング方法を適用して、選択的に前記 S i と O を含み、N を含まない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23] 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 ～ 2 1 のいずれか一項に記載のエッチング方法を適用して、選択的に酸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24] 基板を載置する載置台と、
(I) 前記基板に対して、H F ガスを供給する H F ガス供給部と、
(I I) 前記基板に対して、表面処理材料を含む表面処理ガス組成物を供給する表面処理ガス供給部と、
を具備する、エッチング装置。
- [請求項25] 表面処理材料を含む表面処理ガス組成物。
- [請求項26] H F ガスと、表面処理材料とを含む表面処理材料含有エッチングガス組成物。