

明 細 書

発明の名称：

金属酸化物のパターン形成方法及び半導体素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属酸化物のパターン形成方法及び半導体素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 酸化スズや酸化インジウムなどの金属酸化物は、フィン型電界効果トランジスタ（F i n F E T）におけるフィンのパターンの形成を行う際のスペーサーや、極端紫外線（E U V）リソグラフィ用のハードマスクなどとして用いられる。また、酸化スズと酸化インジウムの混合物である酸化インジウムスズ（I T O）は、透明電極の製造に用いられる。

上記のような半導体の製造プロセスにおいて金属酸化物を所望の形状に微細加工するには、エッチングガスを用いたプラズマエッチングにより金属酸化物をエッチングする工程がある。この半導体の製造プロセスでのエッチングにおいては、エッチングガスによるエッチングの対象ではないマスク等の非エッチング対象物に比べて、エッチングガスによるエッチングの対象であるエッチング対象物（金属酸化物）を選択的にエッチングできること（すなわちエッチング選択性）が重要である。

金属酸化物をエッチングするためのエッチングガスとして、ハロゲン化水素が提案されている。例えば特許文献1及び特許文献2には、臭化水素や塩化水素を含有するエッチングガスを用いたプラズマエッチングによって酸化スズをエッチングする技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許公表公報 2020年第510994号

特許文献2：日本国特許公開公報 2018年第6742号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1及び特許文献2に開示の技術では、エッチングガスのプラズマがフォトレジスト、アモルファスカーボン等の含炭素材料をエッチングしたり脆化させたりするおそれがあった。そのため、被エッチング部材の非エッチング対象物が含炭素材料で形成されている場合には、金属酸化物のパターン形成のテンプレートとなる非エッチング対象物のパターン形状が崩れるので、金属酸化物を所望の形状のパターンに形成できないおそれがあった。

[0005] 本発明は、金属酸化物を含有するエッチング対象物を非エッチング対象物に比べて選択的にエッチングすることができ、且つ、金属酸化物のパターン形成のテンプレートとなる非エッチング対象物のパターン形状に沿った形状の金属酸化物のパターンを形成することができる金属酸化物のパターン形成方法及び半導体素子の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の[1]～[14]の通りである。

[1] スズ及びインジウムの少なくとも一方の酸化物を含有する金属酸化物を、エッチングガスを用いてエッチングして、前記金属酸化物のパターンを形成する方法であって、

基材と、前記金属酸化物を含有し且つ前記基材の上に直接又は下地層を介して積層された金属酸化物層と、含炭素材料を含有し且つ前記金属酸化物層の上に積層されたテンプレート層と、を有し、前記金属酸化物層が、前記エッチングガスによるエッチングの対象であるエッチング対象物であり、前記基材、前記下地層、及び前記テンプレート層が、前記エッチングガスによるエッチングの対象ではない非エッチング対象物である被エッチング部材を準備する準備工程と、

前記被エッチング部材の前記テンプレート層に所定のパターンを形成する

テンプレート作製工程と、

フッ素原子、臭素原子、及び炭素原子を分子内に有し且つ前記炭素原子の数が1以上3以下であるハロンを含有するガスを前記エッチングガスとして使用し、前記テンプレート作製工程で前記テンプレート層に前記所定のパターンを形成した前記被エッチング部材に、前記エッチングガスをプラズマ存在下で接触させ、前記被エッチング部材を支持する下部電極にバイアスパワーを印加しつつエッチングを行い、前記基材、前記テンプレート層、及び前記下地層に比べて前記金属酸化物層を選択的にエッチングして、前記テンプレート層が有する前記所定のパターンを前記金属酸化物層に転写するエッチング工程と、

を備える金属酸化物のパターン形成方法。

[0007] [2] 前記エッチングガスが、前記ハロンと不活性ガスを含有する混合ガスである[1]に記載の金属酸化物のパターン形成方法。

[3] 前記エッチングガスが、前記ハロンと不活性ガスと前記ハロン以外の含フッ素化合物とを含有する混合ガスである[1]に記載の金属酸化物のパターン形成方法。

[4] 前記混合ガス中の前記ハロンの濃度が1体積%以上50体積%以下である[2]又は[3]に記載の金属酸化物のパターン形成方法。

[0008] [5] 前記含炭素材料がフォトレジスト及びアモルファスカーボンの少なくとも一方である[1]～[4]のいずれか一項に記載の金属酸化物のパターン形成方法。

[6] 前記金属酸化物層は、含ケイ素材料を含有する前記下地層を介して前記基材の上に積層される[1]～[5]のいずれか一項に記載の金属酸化物のパターン形成方法。

[7] 前記含ケイ素材料がポリシリコン、酸化ケイ素、及び窒化ケイ素のうちの少なくとも1種である[6]に記載の金属酸化物のパターン形成方法。

[0009] [8] 前記ハロンがブロモフルオロメタン、ブロモフルオロエチレン、及

びブロモフルオロプロペンのうちの少なくとも1種である[1]～[7]のいずれか一項に記載の金属酸化物のパターン形成方法。

[9] 前記ブロモフルオロメタンがジブロモジフルオロメタンである[8]に記載の金属酸化物のパターン形成方法。

[0010] [10] 前記ブロモフルオロエチレンが、ブロモトリフルオロエチレン、1-ブロモ-2, 2-ジフルオロエチレン、(E)-1-ブロモ-1, 2-ジフルオロエチレン、(Z)-1-ブロモ-1, 2-ジフルオロエチレン、1-ブロモ-1-フルオロエチレン、(E)-1-ブロモ-2-フルオロエチレン、(Z)-1-ブロモ-2-フルオロエチレン、1, 1-ジブロモ-2-フルオロエチレン、(E)-1, 2-ジブロモ-2-フルオロエチレン、(Z)-1, 2-ジブロモ-2-フルオロエチレン、及びトリブロモフルオロエチレンのうちの少なくとも1種である[8]に記載の金属酸化物のパターン形成方法。

[0011] [11] 前記ブロモフルオロプロペンが、(E)-1-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロメチルプロペン、(Z)-1-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロメチルプロペン、及び2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロメチルプロペンのうちの少なくとも1種である[8]に記載の金属酸化物のパターン形成方法。

[0012] [12] 1 Pa以上10 Pa以下のプロセス圧力でエッチングを行う[1]～[11]のいずれか一項に記載の金属酸化物のパターン形成方法。

[13] 前記被エッチング部材を支持する下部電極に10 W以上1200 W以下のバイアスパワーを印加しつつエッチングを行う[1]～[12]のいずれか一項に記載の金属酸化物のパターン形成方法。

[0013] [14] [1]～[13]のいずれか一項に記載の金属酸化物のパターン形成方法を用いて半導体素子を製造する半導体素子の製造方法であって、

前記被エッチング部材が、前記エッチング対象物及び前記非エッチング対象物を有する半導体基板であり、

前記半導体基板から前記エッチング対象物の少なくとも一部を前記エッチ

ングにより除去する処理工程を備える半導体素子の製造方法。

発明の効果

- [0014] 本発明によれば、金属酸化物を含有するエッチング対象物を非エッチング対象物に比べて選択的にエッチングすることができ、且つ、金属酸化物のパターン形成のテンプレートとなる非エッチング対象物のパターン形状に沿った形状の金属酸化物のパターンを形成することができる。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]本発明に係る金属酸化物のパターン形成方法の一実施形態を説明するプラズマエッチング装置の一例の概略図である。
- [図2]エッチング前の被エッチング部材の一例と、エッチング後の被エッチング部材の一例を説明する断面図である。
- [図3]比較例7の結果を説明する被エッチング部材の断面図である。

発明を実施するための形態

- [0016] 本発明の一実施形態について以下に説明する。なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。
- [0017] 本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法は、スズ（Sn）及びインジウム（In）の少なくとも一方の酸化物を含有する金属酸化物を、エッチングガスを用いてエッチングして、金属酸化物のパターンを形成する方法である。この金属酸化物のパターン形成方法は、被エッチング部材を準備する準備工程と、被エッチング部材にテンプレートを作製するテンプレート作製工程と、被エッチング部材をエッチングするエッチング工程と、を備える。
- [0018] 準備工程は、基材と、上記金属酸化物を含有し且つ基材の上に直接又は下地層を介して積層された金属酸化物層と、含炭素材料を含有し且つ金属酸化物層の上に積層されたテンプレート層と、を有する被エッチング部材を準備する工程である。金属酸化物層が、エッチングガスによるエッチングの対象

であるエッチング対象物であり、基材、下地層、及びテンプレート層が、エッチングガスによるエッチングの対象ではない非エッチング対象物である。金属酸化物層は、基材との密着性の観点から、含ケイ素材料を含有する下地層を介して基材の上に積層されることが好ましい。

[0019] テンプレート作製工程は、被エッチング部材のテンプレート層に所定のパターンを形成して、エッチングのテンプレートを作製する工程である。

エッチング工程は、フッ素原子、臭素原子、及び炭素原子を分子内に有し且つ炭素原子の数が1以上3以下であるハロンを含有するガスをエッチングガスとして使用して、金属酸化物層をエッチングする工程である。

[0020] 詳述すると、テンプレート作製工程でテンプレート層に所定のパターンを形成した被エッチング部材に、エッチングガスをプラズマ存在下で接触させ、被エッチング部材を支持する下部電極にバイアスパワーを印加しつつエッチングを行い、基材、テンプレート層、及び下地層に比べて金属酸化物層を選択的にエッチングして、テンプレート層が有する所定のパターンを金属酸化物層に転写する工程である。

[0021] エッチングガスを被エッチング部材に接触させると、エッチングガス中のハロンとエッチング対象物中の上記酸化物とが反応するため、エッチング対象物である金属酸化物層のエッチングが進行する。これに対して、非エッチング対象物である基材、テンプレート層、及び含ケイ素材料を含有する下地層はハロンとほとんど反応しないので、非エッチング対象物のエッチングはほとんど進行しない。よって、本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法によれば、非エッチング対象物に比べてエッチング対象物を選択的にエッチングすることができる。

[0022] 例えば、非エッチング対象物のエッチング速度に対するエッチング対象物のエッチング速度の比が2以上となるようにエッチングすることが可能であり、また、エッチングをより安定的に制御する観点では、上記エッチング速度の比が4以上となるようにエッチングすることが可能である。

[0023] また、本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法によれば、テンプレ

レート層がエッチングされにくいので、テンプレート層に形成されたパターン形状が崩れにくい。そのため、本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法によれば、金属酸化物のパターン形成のテンプレートとなるテンプレート層のパターン形状に沿った形状の金属酸化物のパターンを形成することができるので、金属酸化物を所望の形状のパターンに形成することができる。

[0024] 本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法は、半導体素子の製造に利用することができる。すなわち、本実施形態に係る半導体素子の製造方法は、本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法を用いて半導体素子を製造する半導体素子の製造方法であって、被エッチング部材が、エッチング対象物及び非エッチング対象物を有する半導体基板であり、半導体基板からエッチング対象物の少なくとも一部をエッチングにより除去する処理工程を備える。

[0025] よって、本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法を半導体素子の製造プロセスに適用すれば、例えば、フォトレジストに形成されたパターンを金属酸化物層に転写することや、非エッチング対象物の膜上に存在する金属酸化物の膜又は残渣を除去することが可能となる。

[0026] 以下、本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法及び半導体素子の製造方法について、さらに詳細に説明する。

本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法におけるエッチングは、プラズマエッチングによって達成できる。プラズマエッチングにおけるプラズマ源の種類は特に限定されるものではなく、市販されている装置を用いればよい。例えば、誘導結合プラズマ（ICP：Inductively Coupled Plasma）、容量結合プラズマ（CCP：Capacitively Coupled Plasma）等の高周波放電プラズマや、電子サイクロトロン共鳴プラズマ（ECRP：Electron Cyclotron Resonance Plasma）等のマイクロ波放電プラズマが挙げられる。

[0027] なお、後に詳述する図1のプラズマエッチング装置は、ICPをプラズマ源とするプラズマエッチング装置である。

また、本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法においては、プラズマ発生室と被エッチング部材を設置するチャンバーとを分けて、プラズマをプラズマ発生室で発生させてもよい（すなわち、遠隔プラズマを用いてもよい）。

[0028] [エッチングガス]

本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法において使用されるエッチングガスは、フッ素原子、臭素原子、及び炭素原子を分子内に有し且つ炭素原子の数が1以上3以下であるハロンを含有するガスである。本発明におけるハロンとは、炭化水素が有する水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換されたハロゲン化炭化水素のうち、フッ素原子及び臭素原子を有するものである。

[0029] ハロンの種類は、フッ素原子、臭素原子、及び炭素原子を分子内に有し且つ炭素原子の数が1以上3以下であれば特に限定されるものではないが、入手が容易で且つ取り扱いが容易なブロモフルオロメタン、ブロモフルオロエチレン、及びブロモフルオロプロペンのうちの少なくとも1種が好ましい。ブロモフルオロメタンとは、上記ハロンのうち炭素原子の数が1である化合物を指し、ブロモフルオロエチレンとは、上記ハロンのうち炭素原子の数が2である不飽和化合物を指し、ブロモフルオロプロペンとは、上記ハロンのうち炭素原子の数が3である不飽和化合物を指す。ブロモフルオロメタン、ブロモフルオロエチレン、ブロモフルオロプロペンいずれにおいても、フッ素原子と臭素原子の数は特に限定されない。

[0030] ブロモフルオロメタンの具体例としては、ブロモトリフルオロメタン (CBrF_3)、ジブロモジフルオロメタン (CBr_2F_2)、トリブロモフルオロメタン (CBr_3F)、ブロモジフルオロメタン (CHBrF_2)、モノブロモモノフルオロメタン (CH_2BrF) が挙げられる。特に、常温常圧で容易に気化でき、且つ、環境負荷が比較的小さいという観点から、ジブロモジフルオ

ロメタンが好ましい。

[0031] ブロモフルオロエチレンの具体例としては、プロモトリフルオロエチレン、1-ブロモ-2, 2-ジフルオロエチレン、(E)-1-ブロモ-1, 2-ジフルオロエチレン、(Z)-1-ブロモ-1, 2-ジフルオロエチレン、1-ブロモ-1-フルオロエチレン、(E)-1-ブロモ-2-フルオロエチレン、(Z)-1-ブロモ-2-フルオロエチレン、1, 1-ジブロモ-2-フルオロエチレン、(E)-1, 2-ジブロモ-2-フルオロエチレン、(Z)-1, 2-ジブロモ-2-フルオロエチレン、及びトリブロモフルオロエチレンが挙げられる。

[0032] これらの中でも、常温常圧で容易に気化可能であるという観点から、臭素原子を1個有するブロモフルオロエチレンがより好ましい。臭素原子を1個有するブロモフルオロエチレンの例としては、プロモトリフルオロエチレン、1-ブロモ-2, 2-ジフルオロエチレン、(E)-1-ブロモ-1, 2-ジフルオロエチレン、(Z)-1-ブロモ-1, 2-ジフルオロエチレン、1-ブロモ-1-フルオロエチレン、(E)-1-ブロモ-2-フルオロエチレン、(Z)-1-ブロモ-2-フルオロエチレンが挙げられる。

[0033] ブロモフルオロプロペンの具体例としては、常温常圧で容易に気化できるという観点から、臭素原子を1個有するブロモフルオロプロペンが好ましい。臭素原子を1個有するブロモフルオロプロペンとしては、例えば、 $C_3H_xBrF_{5-x}$ (xは0以上4以下の任意の整数である) の示性式で表されるハロンが例示できる。

[0034] 具体的には、(E)-1-ブロモペンタフルオロプロペン、(Z)-1-ブロモペンタフルオロプロペン、2-ブロモペンタフルオロプロペン、3-ブロモペンタフルオロプロペン、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、(E)-1-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、(Z)-1-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、(Z)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、(E)-1-ブロモ-2,

3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、(Z)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、(Z)-1-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、(E)-1-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、3-ブロモ-2, 3, 3-トリフルオロプロペン、(E)-1-ブロモ-1, 2-ジフルオロプロペン、(Z)-1-ブロモ-1, 2-ジフルオロプロペン、(E)-1-ブロモ-1, 3-ジフルオロプロペン、(Z)-1-ブロモ-1, 3-ジフルオロプロペン、(E)-1-ブロモ-2, 3-ジフルオロプロペン、(Z)-1-ブロモ-2, 3-ジフルオロプロペン、(E)-1-ブロモ-1, 3-ジフルオロプロペン、(Z)-1-ブロモ-1, 3-ジフルオロプロペン、(E)-1-ブロモ-1-フルオロプロペン、(Z)-1-ブロモ-1-フルオロプロペン、(E)-1-ブロモ-2-フルオロプロペン、(Z)-1-ブロモ-2-フルオロプロペン、(E)-1-ブロモ-3-フルオロプロペン、(Z)-1-ブロモ-3-フルオロプロペン、(E)-2-ブロモ-1-フルオロプロペン、(Z)-2-ブロモ-1-フルオロプロペン、(E)-2-ブロモ-3-フルオロプロペン、(Z)-2-ブロモ-3-フルオロプロペン、(E)-3-ブロモ-1-フルオロプロペン、(Z)-3-ブロモ-1-フルオロプロペン、(E)-3-ブロモ-2-フルオロプロペン、(Z)-3-ブロモ-2-フルオロプロペン、3-ブロモ-3-フルオロプロペン等が挙げられる。

なお、ブロモフルオロメタン、ブロモフルオロエチレン、ブロモフルオロプロペン等のハロンは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0035] エッチングガスは、ハロンのみで形成されているガスでもよいが、ハロンと不活性ガスとを含有する混合ガスであってもよいし、ハロンと不活性ガスとハロン以外の含フッ素化合物とを含有する混合ガスであってもよい。

不活性ガスの種類は特に限定されるものではないが、例えば、窒素ガス (N_2)、ヘリウム (He)、ネオン (Ne)、アルゴン (Ar)、クリプトン (Kr)、及びキセノン (Xe) が挙げられる。これら不活性ガスは、1種

を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

- [0036] エッチングガスに含フッ素化合物や酸化性ガスを含有させることにより、被エッチング部材のエッチング速度やエッチング選択比を制御できる場合がある。混合ガスに用いる含フッ素化合物は、フッ素原子を分子内に有する常温常圧で気体の化合物であり、且つ、上記ハロン以外の化合物であり、例えば、フッ素ガス (F_2)、二フッ化酸素 (F_2O)、三フッ化塩素 (ClF_3)、五フッ化臭素 (BrF_5)、七フッ化ヨウ素 (IF_7)、三フッ化窒素 (NF_3)、六フッ化硫黄 (SF_6)、フルオロカーボンが挙げられる。フルオロカーボンの例としては、テトラフルオロメタン (CF_4)、トリフルオロメタン (CHF_3)、ジフルオロメタン (CHF_2)、フルオロメタン (CH_3F)、ヘキサフルオロエタン (C_2F_6)、オクタフルオロプロパン (C_3F_8)、オクタフルオロシクロブタン (C_4F_8)、ヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエン (C_4F_6)、フッ化カルボニル (COF_2) が挙げられる。
- [0037] 酸化性ガスとしては、酸素原子、塩素原子、及び臭素原子のうち少なくとも1種を分子内に有し、且つ、上記ハロン及び含フッ素化合物以外の化合物であれば特に限定されるものではないが、例えば、酸素ガス (O_2)、オゾン (O_3)、亜酸化窒素 (N_2O)、一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO_2)、塩素ガス (Cl_2)、塩化水素 (HCl)、臭素 (Br_2)、臭化水素 (HBr)、二酸化硫黄 (SO_2)、三酸化硫黄 (SO_3)、四塩化ケイ素 (SiCl_4) などが挙げられる。
- [0038] 混合ガス中のハロンの濃度は特に限定されるものではなく、0体積%超過100体積%未満とすることができるが、プラズマの着火性等を考慮して調整してもよい。プラズマの着火性をより十分なものとするためには、混合ガス中のハロンの濃度は、1体積%以上50体積%以下とすることが好ましく、5体積%以上30体積%以下とすることがより好ましい。
- [0039] 混合ガス中のハロンの濃度が上記の数値範囲内であれば、高いエッチング選択比が実現されやすく、例えばエッチング選択比が3以上となりやすい。ここで、エッチング選択比とは、エッチング対象物のエッチング速度を非エ

ッチング対象物のエッチング速度で除することにより算出される値である。

[0040] また、混合ガス中の含フッ素化合物の濃度は特に限定されるものではなく、含フッ素化合物の種類にもよるが、0.5体積%以上80体積%以下とすることができる。ただし、プラズマの着火性を考慮すると、1体積%以上40体積%以下とすることが好ましく、5体積%以上20体積%以下とすることがより好ましい。

[0041] なお、本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法におけるエッチングガスの使用量、例えば、プラズマエッチング装置においてプラズマエッチングが行われるチャンバーへのエッチングガスの総流量は、チャンバーの内容積、排気能力、及びプロセス圧力等に応じて調整するとよい。

[0042] [エッチング工程の条件]

本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法におけるエッチング工程の圧力条件は特に限定されるものではないが、プラズマエッチングは0.2Pa以上30Pa以下のプロセス圧力下で行うことが好ましく、1Pa以上15Pa以下のプロセス圧力下で行うことがより好ましく、1Pa以上10Pa以下のプロセス圧力下で行うことがさらに好ましく、2Pa以上8Pa以下のプロセス圧力下で行うことが特に好ましい。上記の圧力範囲内であれば、プラズマの組成が安定するため、エッチングの再現性を高めやすい。

[0043] プラズマエッチング装置においては、例えばRF (radio frequency) コイルに高周波のソースパワーを印加して電界及び磁界を形成することにより、エッチングガスをプラズマ化してプラズマを発生させることができる。ソースパワーの大きさは特に限定されるものではないが、0W超過3000W以下とすることが好ましく、100W以上1500W以下とすることがより好ましく、200W以上1000W以下とすることがさらに好ましい。ソースパワーの大きさが上記の数値範囲内であれば、エッチング対象物のエッチング速度が十分に大きくなるとともに、エッチング選択比が十分に高くなる。

[0044] 本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法におけるエッチング工程の温度条件は特に限定されるものではないが、プラズマエッチング時の被エ

ッチング部材（例えば半導体基板）の温度は、 -20°C 以上 250°C 以下とすることが好ましく、 0°C 以上 100°C 以下とすることがより好ましく、 20°C 以上 70°C 以下とすることがさらに好ましい。プラズマエッチング時の被エッチング部材の温度が上記の数値範囲内であれば、例えば、半導体基板上に形成されたレジスト膜の変質、昇華等による変形が抑制されるので、高いパターンニング精度でプラズマエッチングを行うことができる。ここで、上記温度条件の温度とは、被エッチング部材の温度であるが、プラズマエッチング装置のチャンバー内に設置された、被エッチング部材を支持する下部電極の温度を使用することもできる。

[0045] プラズマエッチング時には、被エッチング部材を支持する下部電極に0W超過のバイアスパワーを印加する必要がある。非エッチング対象物に対するエッチング対象物のエッチング選択比を十分に高くするためには、下部電極に印加するバイアスパワーは10W以上1200W以下とすることが好ましく、20W以上800W以下とすることがより好ましく、30W以上300W以下とすることがさらに好ましい。なお、バイアスパワーは、ソースパワーに対して5%以上90%以下とすることが好ましい。

[0046] [被エッチング部材]

本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法によりエッチングする被エッチング部材は、エッチング対象物と非エッチング対象物を有するが、エッチング対象物で形成されている部分と非エッチング対象物で形成されている部分とからなる部材でもよいし、エッチング対象物で形成されている部分と非エッチング対象物で形成されている部分とに加えて、エッチング対象物、非エッチング対象物以外のものを有する部材でもよい。

また、被エッチング部材の形状は特に限定されるものではなく、例えば、板状、箔状、膜状、粉末状、塊状であってもよい。被エッチング部材の例としては、前述した半導体基板が挙げられる。

[0047] [エッチング対象物]

本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法におけるエッチング対象

物は、スズ及びインジウムの少なくとも一方の酸化物、すなわち酸化スズ、酸化インジウム、又は酸化インジウムスズを含有する金属酸化物層である。酸化スズの例としては SnO 、 SnO_2 が挙げられ、酸化インジウムの例としては In_2O_3 が挙げられる。エッチング対象物、すなわち金属酸化物層は、上記酸化物のみで形成されているものであってもよいし、上記酸化物のみで形成されている部分と他の材質で形成されている部分とを有するものであってもよいし、上記酸化物と他の材質の混合物で形成されているものであってもよい。

[0048] また、エッチング対象物は、実質的に特定金属（スズ、インジウム）の酸化物のみからなる材料だけでなく、上記特定金属の酸化物を10モル%以上、より好ましくは20モル%以上、さらに好ましくは30モル%以上含有する材料であってもよく、例えば、不純物を含有する材料や、上記特定金属の窒化物、酸窒化物、酸フッ化物などに対しても、本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法を適用することできる。

[0049] ここでいう酸化物とは、金属と酸素を有する化合物を指す。この酸化物は、例えば M_yO_z （Mはスズ又はインジウム、y及びzは任意の自然数）で表される化合物であり、少なくとも金属を10モル%以上、より好ましくは15モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上含有する化合物である。具体的には、 MO 、 M_2O_3 、 MO_2 、 MO_3 、 M_3O_4 、 M_2O_5 で表される化合物などが挙げられる。

[0050] また、ここでいう窒化物とは、金属と窒素を有する化合物を指す。この窒化物は、例えば M_aN_b （Mはスズ又はインジウム、a及びbは任意の自然数）で表される化合物であり、少なくとも金属を10モル%以上、より好ましくは15モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上含有する化合物である。具体的には、 MN 、 M_2N 、 M_3N_2 、 M_3N_4 、 M_4N 、 M_7N_3 、 M_{16}N_2 で表される化合物などが挙げられる。

[0051] さらに、ここでいう酸窒化物とは、金属と酸素と窒素を有する化合物を指す。この酸窒化物は、例えば $\text{M}_c\text{N}_d\text{O}_e$ （Mはスズ又はインジウム、c、d、e

は任意の自然数)で表される化合物であり、少なくとも金属を10モル%以上、より好ましくは15モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上含有する化合物である。

[0052] さらに、ここでいう酸フッ化物は、金属と酸素とフッ素を有する化合物を指す。この酸フッ化物は、例えば $M_f F_g O_h$ (Mはスズ又はインジウム、f、g、hは任意の自然数)で表される化合物であり、少なくとも金属を10モル%以上、より好ましくは15モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上含有する化合物である。

特定金属を含有する材料の形状は特に限定されるものではなく、粒状、塊状、膜状、箔状、粉末状であってもよい。

[0053] [非エッチング対象物]

本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法における非エッチング対象物は、基材と、任意に設けられた含ケイ素材料を含有する下地層と、含炭素材料を含有するテンプレート層である。下地層は、金属酸化物層の下地となる層であり、基材上に形成されていることが好ましい。テンプレート層は、金属酸化物層にエッチングにより形成するパターンのテンプレートとなるパターンが形成される層である。基材は、本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法によって得られるパターン形成体の基礎をなす部分であり、シリコン基板が好ましい。

[0054] 下地層に用いられる含ケイ素材料とは、ケイ素原子を有する化合物を意味し、例としては、酸素原子及び窒素原子の少なくとも一方とケイ素原子とを有する化合物や、ポリシリコン、ポリシリコンカーボン、アモルファスシリコン(Si)、炭化ケイ素が挙げられる。酸素原子及び窒素原子の少なくとも一方とケイ素原子とを有する化合物としては、例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素が挙げられる。

[0055] 酸化ケイ素とは、ケイ素及び酸素を任意の割合で有する化合物を指し、例としては二酸化ケイ素(SiO_2)を挙げることができる。酸化ケイ素の純度は特に限定されないが、好ましくは30質量%以上、より好ましくは60質

量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。

- [0056] 窒化ケイ素とは、ケイ素及び窒素を任意の割合で有する化合物を指し、例としては Si_3N_4 を挙げることができる。窒化ケイ素の純度は特に限定されないが、好ましくは30質量%以上、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。

酸窒化ケイ素とは、ケイ素、酸素、及び窒素を任意の割合で有する化合物を指し、例としては $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ を挙げることができる。

- [0057] また、テンプレート層に用いられる含炭素材料とは、炭素原子を有する化合物を意味し、例としては、アモルファスカーボン(C)、フォトレジストが挙げられる。

フォトレジストは、溶解性をはじめとする物性が光や電子線などによって変化する感光性の組成物のことを意味する。例えば、g線用、h線用、i線用、KrF用、ArF用、F2用、EUV用などのフォトレジストが挙げられる。フォトレジストの組成は、半導体製造工程で一般的に使用されるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、鎖状オレフィン、環状オレフィン、(メタ)アクリロイル基含有化合物、エポキシ基含有化合物、シロキサン、及び多官能アルコール(例えばグリコール)から選ばれる少なくとも一種のモノマーから合成されるポリマーを含有する組成物が挙げられる。なお、本明細書においては、「(メタ)アクリロイル基」とは、アクリロイル基及びメタクリロイル基の少なくとも一方の基を意味する。

- [0058] 含ケイ素材料及び含炭素材料は、上記ハロンとの反応が極めて遅いため、本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法によりエッチングを行っても、エッチングがほとんど進行しない。また、含ケイ素材料及び含炭素材料は、上記ハロンとの反応生成物の蒸気圧が低く、前記反応生成物が非エッチング対象物の表面に堆積して保護膜として機能するため、本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法によりエッチングを行っても、エッチングが殆ど進行しない。

- [0059] 本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法を用いて、エッチング対

象物と非エッチング対象物を有する被エッチング部材をエッチングすると、非エッチング対象物をほとんどエッチングすることなく、エッチング対象物を選択的にエッチングすることができる。よって、非エッチング対象物であるテンプレート層に形成されたパターン形状が崩れにくいので、非エッチング対象物である下地層の損傷を抑制しつつ、テンプレート層のパターン形状を金属酸化物層に正確に転写することができる。

[0060] 例えば、酸化スズで形成された金属酸化物層と、フォトレジスト及びアモルファスカーボンの少なくとも一方で形成されたテンプレート層と、ポリシリコン、酸化ケイ素、及び窒化ケイ素のうちの少なくとも１種で形成された下地層と、シリコン基板等の板状の基材と、を有する半導体基板に対して、本実施形態に係る金属酸化物のパターン形成方法を用いてエッチングを行うと、酸化スズを選択的にエッチングして、テンプレート層に形成されたパターンを金属酸化物層に転写することができる。

[0061] 以下に、図１に示すプラズマエッチング装置を用いて、半導体基板（被エッチング部材に相当する）の表面に形成された酸化スズ膜、アモルファスシリコン膜、酸化ケイ素膜、窒化ケイ素膜、フォトレジスト膜のプラズマエッチングを行う例について説明する。図１のプラズマエッチング装置は、ＩＣＰをプラズマ源とするプラズマエッチング装置である。まず、図１のプラズマエッチング装置について説明する。

[0062] 図１のプラズマエッチング装置は、内部でプラズマエッチングが行われるチャンバー１と、プラズマエッチングする被エッチング部材２０をチャンバー１の内部に支持する下部電極２と、下部電極２にバイアスパワーを印加するバイアスパワー用電源（図示せず）と、エッチングガスをプラズマ化するための電界及び磁界をチャンバー１の内部に形成するＲＦコイル１５と、ＲＦコイル１５に高周波のソースパワーを印加するソースパワー用電源（図示せず）と、チャンバー１の内部を減圧する真空ポンプ１３と、チャンバー１の内部の圧力を測定する圧力計１４と、プラズマの発生に伴い生じるプラズマ発光を取り込むセンサー１６と、センサー１６で取り込んだプラズマ発光

を分光してプラズマ発光の時間的変化をモニターする分光器 17 と、を備えている。

[0063] 被エッチング部材 20 は、図 2 において矢印の左側に描画された図のように、シリコン基板 24 と、シリコン基板 24 の表面上に形成された下地層 23 と、下地層 23 の上に積層された金属酸化物層 22 と、金属酸化物層 22 の上に積層されたテンプレート層 21 と、を備えている。テンプレート層 21 は、フォトリソスト及びアモルファスカーボンの少なくとも一方で形成されており、金属酸化物層 22 に転写すべき所定のパターンが形成されている。

[0064] 下地層 23 の数は、図示のように 1 層でもよいが、金属酸化物層 22 とシリコン基板 24 の間に下地層 23 を 2 層以上設けてもよい。下地層 23 は、含ケイ素材料を含有するが、含ケイ素材料とともに金属材料を含有してもよい。金属材料の例としては、コバルト、ニッケル、銅、チタン、タンタル、ルテニウム、ゲルマニウム、アルミニウム、ランタン、ハフニウム、ジルコニウム等の単体や、それらの酸化物、窒化物、酸窒化物、炭化物、金属シリサイドなどが挙げられる。

[0065] センサー 16 としては、例えば、CCD (Charge-Coupled Device) イメージセンサーを用いることができる。ただし、センサー 16 と分光器 17 を設ける代わりに、チャンバー 1 に覗き窓を設けて、その覗き窓からチャンバー 1 の内部を目視で観察し、プラズマ発光の時間的変化を確認してもよい。

[0066] また、チャンバー 1 は、チャンバー 1 の内部にエッチングガスを供給するエッチングガス供給部を備えている。エッチングガス供給部は、ハロンガスを供給するハロンガス供給部 3 と、不活性ガスを供給する不活性ガス供給部 4 と、ハロンガス供給部 3 とチャンバー 1 を接続するエッチングガス供給用配管 11 と、エッチングガス供給用配管 11 の中間部に不活性ガス供給部 4 を接続する不活性ガス供給用配管 12 と、を有している。

[0067] そして、エッチングガスとしてハロンガスをチャンバー 1 に供給する場合には、ハロンガス供給部 3 からエッチングガス供給用配管 11 にハロンガス

を送り出すことにより、エッチングガス供給用配管 11 を介してハロンガスがチャンバー 1 に供給されるようになっている。

[0068] エッチングガスを供給する以前のチャンバー 1 内の圧力は、エッチングガスの供給圧力以下、又は、エッチングガスの供給圧力よりも低圧であれば特に限定されるものではないが、例えば、 10^{-5} Pa 以上 100 k Pa 未満であることが好ましく、1 Pa 以上 80 k Pa 以下であることがより好ましい。

[0069] また、エッチングガスとしてハロンガスと不活性ガスの混合ガスを供給する場合には、ハロンガス供給部 3 からエッチングガス供給用配管 11 にハロンガスを送り出すとともに、不活性ガス供給部 4 からエッチングガス供給用配管 11 に不活性ガス供給用配管 12 を介して不活性ガスを送り出す。これにより、エッチングガス供給用配管 11 の中間部においてハロンガスと不活性ガスが混合されて混合ガスとなり、この混合ガスがエッチングガス供給用配管 11 を介してチャンバー 1 に供給されるようになっている。

[0070] なお、エッチングガスとしてハロンガスと不活性ガスと含フッ素化合物ガスの混合ガスを供給する場合には、エッチングガス供給部の構成を、ハロンガス供給部 3、不活性ガス供給部 4、エッチングガス供給用配管 11、及び不活性ガス供給用配管 12 とともに含フッ素化合物ガス供給部及び含フッ素化合物ガス供給用配管を有する構成として、エッチングガスとしてハロンガスと不活性ガスの混合ガスを供給する場合と同様の操作を行えばよい。

[0071] このようなプラズマエッチング装置を用いてプラズマエッチングを行う場合には、チャンバー 1 の内部に配された下部電極 2 の上に被エッチング部材 20 を載置し、真空ポンプ 13 によりチャンバー 1 の内部の圧力を例えば 1 Pa 以上 10 Pa 以下に減圧した後に、エッチングガス供給部によりチャンバー 1 の内部にエッチングガスを供給する。そして、RF コイル 15 に高周波（例えば 13.56 MHz）のソースパワーを印加すると、チャンバー 1 の内部に電界及び磁界が形成されることで電子が加速し、この加速した電子がエッチングガス中のハロン分子と衝突して新たにイオンと電子が生成され、その結果放電が起こればプラズマが形成される。プラズマの発生は、センサ

ー 16 及び分光器 17 を用いて確認することができる。

- [0072] プラズマが発生すると、被エッチング部材 20 の表面に形成された金属酸化物層 22 がエッチングされる。図 2 を参照しながら詳述すると、金属酸化物層 22 のうち、テンプレート層 21 に覆われた領域はエッチングされず、テンプレート層 21 に覆われておらず露出している領域はエッチングされる。その結果、テンプレート層 21 に形成されたパターンが金属酸化物層 22 に転写され、テンプレート層 21 に形成されたパターンの形状に沿った形状のパターンが、金属酸化物層 22 に形成される（図 2 において矢印の右側に描画された図を参照）。
- [0073] ここで、図 2 において矢印の右側に描画された図に示したポリマー層 50 について説明する。このポリマー層 50 のポリマーは、エッチングガスであるハロンに由来するものである。例えば、ハロンが 1-ブロモ-1-フルオロエチレンである場合は、1-ブロモ-1-フルオロエチレンがプラズマによって分解して CF_2 が生成し、この CF_2 からポリテトラフルオロエチレンが生成する。そして、生成したポリテトラフルオロエチレンがテンプレート層 21、金属酸化物層 22、下地層 23 の上に堆積してポリマー層 50 が形成される。また、1-ブロモ-1-フルオロエチレンがプラズマによって分解して Br が生成し、この Br がテンプレート層 21、金属酸化物層 22、下地層 23 と反応して蒸気圧の低い物質が生成し、テンプレート層 21、金属酸化物層 22、下地層 23 の表面に上記蒸気圧の低い物質からなる膜が形成される。
- [0074] テンプレート層 21、下地層 23 の表面にポリマーが堆積したり、蒸気圧の低い物質からなる膜が形成されたりすることによって、テンプレート層 21、下地層 23 のエッチングが抑制される。そのため、前述したエッチング選択比が高くなる。また、テンプレート層 21 に形成されたパターン形状が崩れにくいので、テンプレート層 21 のパターン形状を金属酸化物層 22 に正確に転写することができる。
- [0075] 堆積するポリマーの量が少なすぎると、前述したエッチング選択比が低下

する。一方、堆積するポリマーの量が多すぎると、テンプレート層 21 に形成されたパターンがポリマーによって閉塞し金属酸化物層 22 のエッチングが進行しなくなるおそれがある。テンプレート層 21 の頂部 30 と側壁部 40 に薄く均一な膜厚でポリマー層 50 が形成されることが好ましい。そのためには、ポリマーの堆積速度は、 0.1 nm/min 以上 30 nm/min 以下であることが好ましく、 1 nm/min 以上 20 nm/min 以下であることがより好ましい。

[0076] エッチングガスのチャンバー 1 への供給量や、エッチングガス（混合ガス）中のハロンガスの濃度は、エッチングガス供給用配管 11 及び不活性ガス供給用配管 12 にそれぞれ設置されたマスフローコントローラー（図示せず）でハロンガス及び不活性ガスの流量をそれぞれ制御することによって調整することができる。

[0077] チャンバー 1 内に供給されたエッチングガスの圧力は、被エッチング部材 20 の表面を均一にエッチングするという観点から、 0.01 Pa 以上 500 Pa 以下であることが好ましく、 0.1 Pa 以上 100 Pa 以下であることがより好ましく、 1 Pa 以上 30 Pa 以下であることがさらに好ましく、 2 Pa 以上 10 Pa 以下であることが特に好ましい。チャンバー 1 内のエッチングガスの圧力が上記範囲内であれば、エッチング対象物が十分な速度でエッチングされやすくなるとともに、非エッチング対象物とのエッチング速度の比、すなわちエッチング選択比が高くなりやすい。

実施例

[0078] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をより具体的に説明する。

（実施例 1）

図 1 のプラズマエッチング装置と略同様の構成を有するサムコ株式会社製の ICP エッチング装置 RIE-200iP を用いて、被エッチング部材のプラズマエッチングを行った。

この被エッチング部材は、図 2 において矢印の左側に描画された図と同様の構成を有している。すなわち、一辺 2 インチの正形状のシリコン基板 2

4の上に膜厚100nmの下地層23が形成されており、下地層23の上に膜厚100nmの金属酸化物層22が形成されており、金属酸化物層22の上に膜厚500nmのテンプレート層21が形成されている。

[0079] 下地層23はポリシリコンで形成されており、金属酸化物層22は酸化スズで形成されており、テンプレート層21はフォトレジスト（東京応化工業株式会社製のTARF（登録商標））又はアモルファスカーボンで形成されている。

テンプレート層21には、幅250nmのラインアンドスペースでパターンニングされたパターンが形成されている。テンプレート層21がフォトレジストで形成されている場合は、所定のパターンが描画されたフォトマスクを介してフォトレジストを露光した後に、露光された部分を溶剤で除去することによってパターンニングを行った。

[0080] テンプレート層21がアモルファスカーボンで形成されている場合は、次のようにパターンニングした。まずアモルファスカーボン層の上に酸窒化ケイ素膜を製膜し、その上に前記と同様の方法でパターンニングされたフォトレジスト膜を形成した。その後、プラズマエッチングによりフォトレジストが形成されていない部分の酸窒化ケイ素とアモルファスカーボンを除去して、フォトレジスト膜のパターンを酸窒化ケイ素膜及びアモルファスカーボン膜に転写した。最後に、酸窒化ケイ素膜及びフォトレジスト膜を除去することによってパターンニングされたアモルファスカーボン層を有する被エッチング部材を調製した。

[0081] また、チャンバーの内部の体積は46000cm³であり、エッチングガスは1-ブロモ-1-フルオロエチレンガスとアルゴン（Ar）の混合ガスである。1-ブロモ-1-フルオロエチレンガスの流量を10sccm、アルゴンの流量を90sccmとすることにより、エッチングガス中の1-ブロモ-1-フルオロエチレンガスの濃度を10体積％に調整した。ここでsccmは、0℃、1気圧の条件で規格化された1分間当たりの体積流量（cm³）である。

[0082] チャンバーの内部のプロセス圧力を3 Pa、ソースパワーを600 W、バイアスパワーを50 W、被エッチング部材の温度を20℃とした上、1-ブromo-1-フルオロエチレンガスの流量、アルゴンの流量、プロセス圧力、ソースパワー、及びバイアスパワーをそれぞれ常時モニターし、それぞれの設定値と実行値に差がないことを確認しながら、5分間プラズマエッチングを行った。

[0083] エッチングが終了したら、エッチング装置のチャンバーから被エッチング部材を取り出し、被エッチング部材を走査電子顕微鏡（SEM）で分析した。すなわち、エッチング終了後の被エッチング部材を目視で観察し、テンプレート層21のパターン形状が金属酸化物層22へ転写されていることを確認した。金属酸化物層22のエッチング速度は、エッチング前の金属酸化物層22の膜厚をエッチング時間で除することにより求めた。結果を表1に示す。

[0084] また、エッチング終了後の被エッチング部材の表面には、ハロンに由来するポリマーが堆積してなるポリマー層50が形成されているので（図2において矢印の左側に描画された図を参照）、テンプレート層21の頂部30及び側壁部40に形成されているポリマー層50の厚さをそれぞれ測定した。そして、ポリマー層50の厚さをエッチング時間で除することにより、テンプレート層21の頂部30及び側壁部40へのポリマーの堆積速度を算出した。結果を表1に示す。

[0085] なお、SEMの測定条件は以下の通りである。

測定機器：日本電子株式会社製JSM-7900F

加速電圧：5 kV

倍率：10000倍

[0086]

[表1]

	エッチングガス		下部電極 の温度 (°C)	チャンバー 内の圧力 (Pa)	ソース パワー (W)	バイアス パワー (W)	エッチング 時間 (min)	金属酸化物層 の種類	エッチング速度 (nm/min)		含ケイ素材料の種類	テンプレート層*1 ポリマーの厚さ(μm)		下地層 堆積したポリマ ーの膜厚(nm)
	組成	流量 (mL/min)							金属酸化物層 の種類	エッチング速度 (nm/min)		頂部	側部	
実施例1	1-7FDE-1-7M4EtFリン /Ar	10/90	20	3	200	50	5	酸化スズ	20以上		アモルファスカーボン フトレジスト	8	5	ポリシロコン
実施例2	1-7FDE-1-7M4EtFリン /Ar	10/90	20	3	200	50	5	酸化インジウム	20以上		アモルファスカーボン フトレジスト	7	4	ポリシロコン
実施例3	1-7FDE-1-7M4EtFリン /Ar	10/90	20	3	200	50	5	酸化インジウム	20以上		アモルファスカーボン フトレジスト	7	5	ポリシロコン
実施例4	(E)-1-7FDE-2-7M4EtFリン /Ar	10/90	20	3	200	50	5	酸化スズ	20以上		アモルファスカーボン フトレジスト	11	8	ポリシロコン
実施例5	(Z)-1-7FDE-2-7M4EtFリン /Ar	10/90	20	3	200	50	5	酸化スズ	20以上		アモルファスカーボン フトレジスト	12	8	ポリシロコン
実施例6	シブチリン /Ar	10/90	20	3	200	50	5	酸化スズ	20以上		アモルファスカーボン フトレジスト	14	12	ポリシロコン
実施例7	7FDE-1-7M4EtFリン /Ar	10/90	20	3	200	50	5	酸化スズ	20以上		アモルファスカーボン フトレジスト	15	9	ポリシロコン
実施例8	1-7FDE-2-7M4EtFリン /Ar	10/90	20	3	200	50	5	酸化スズ	20以上		アモルファスカーボン フトレジスト	18	7	ポリシロコン
実施例9	1-7FDE-1-7M4EtFリン /Ar	10/90	20	3	200	150	2.5	酸化スズ	40以上		アモルファスカーボン フトレジスト	3	1	ポリシロコン
実施例10	1-7FDE-1-7M4EtFリン /Ar	10/90	80	3	200	50	3	酸化スズ	33以上		アモルファスカーボン フトレジスト	7	5	ポリシロコン
実施例11	1-7FDE-1-7M4EtFリン /Ar	10/90	-10	3	200	50	10	酸化スズ	10以上		アモルファスカーボン フトレジスト	16	10	ポリシロコン
実施例12	1-7FDE-1-7M4EtFリン /Ar	10/90	20	7	200	50	5	酸化スズ	20以上		アモルファスカーボン フトレジスト	14	10	ポリシロコン
実施例13	1-7FDE-1-7M4EtFリン /Ar	10/90	20	3	600	50	5	酸化スズ	20以上		アモルファスカーボン フトレジスト	19	15	ポリシロコン
実施例14	1-7FDE-1-7M4EtFリン /Ar	10/90	20	3	200	50	5	酸化スズ	20以上		アモルファスカーボン フトレジスト	17	15	ポリシロコン
実施例15	1-7FDE-1-7M4EtFリン /Ar	10/90	20	3	200	50	5	酸化スズ	20以上		アモルファスカーボン フトレジスト	8	4	酸化ケイ素
実施例16	(E)-1-7FDE-3,3,3-トリ フルオロベンゼン/Ar	10/90	20	3	200	50	5	酸化スズ	20以上		アモルファスカーボン フトレジスト	8	4	酸化ケイ素
実施例17	(Z)-1-7FDE-3,3,3-トリ フルオロベンゼン/Ar	10/90	20	3	200	50	5	酸化スズ	20以上		アモルファスカーボン フトレジスト	9	6	ポリシロコン
実施例18	2-7FDE-3,3,3-トリフル オロベンゼン/Ar	10/90	20	3	200	50	5	酸化スズ	20以上		アモルファスカーボン フトレジスト	7	8	ポリシロコン
比較例1	7FDE-1-7M4EtFリン/Ar	10/90	20	3	200	50	5	酸化スズ	10		アモルファスカーボン フトレジスト	-30	0	ポリシロコン
比較例2	HBz/Ar	10/90	20	3	200	50	5	酸化スズ	13		アモルファスカーボン フトレジスト	-35	0	ポリシロコン
比較例3	SF ₆ /Ar	10/90	20	3	200	50	5	酸化スズ	15		アモルファスカーボン フトレジスト	-20	0	ポリシロコン
比較例4	BCl ₃ /Ar	10/90	20	3	200	50	5	酸化スズ	測定不可		アモルファスカーボン フトレジスト	-59	0	ポリシロコン
比較例5	1-7FDE-1-7M4EtFリン /Ar	10/90	20	3	200	0	5	酸化スズ	※1-堆積		アモルファスカーボン フトレジスト	-77	0	ポリシロコン

*1) ポリマーの堆積速度の値は、ポリマーは堆積せずテンプレート層のエッチングが進行していることを意味し、数値の絶対値はテンプレート層のエッチング速度を示す。

*2) テンプレート層がほぼエッチングされ、バウアー形状が崩壊した。

*3) 金属酸化物層のエッチングが完了せず下部層が露出したため、下地層へのポリマー堆積がなかった。

[0087] (実施例2～18及び比較例1～5)

エッチングガスの種類、金属酸化物層22を形成する金属酸化物の種類、
下地層23を形成する含ケイ素材料の種類、及び各種エッチング条件を、表
1に記載のとおりとした点以外は、実施例1と同様にしてプラズマエッチン

グを行い、金属酸化物層 22 のエッチング速度、頂部 30 及び側壁部 40 へのポリマーの堆積速度をそれぞれ算出した。結果を表 1 に示す。なお、表 1 のエッチングガスの種類の欄に記載されている「HBr」は臭化水素であり、「SF₆」は六フッ化硫黄であり、「BCl₃」は三塩化ホウ素である。

[0088] 実施例 1～3 の結果から、以下のことが分かる。すなわち、1-ブロモ-1-フルオロエチレンをエッチングガスとして用いることにより、膜厚 100 nm の金属酸化物層が完全にエッチングされて下地層が現れ、その下地層の上部及びテンプレート層の頂部と側壁部にポリマーが堆積するまでの間にテンプレート層及び下地層のエッチングはほとんど進まなかったため、テンプレート層及び下地層に比べて酸化スズ、酸化インジウム、酸化インジウムスズが選択的にエッチングされたことになる。これらのことにより、テンプレート層及び下地層のエッチングを抑制しつつ、テンプレート層のパターンを金属酸化物層に転写することができた。

[0089] 実施例 4～8 及び 16～18 の結果から、(E)-1-ブロモ-2-フルオロエチレン、(Z)-1-ブロモ-2-フルオロエチレン、ジブロモジフルオロメタン、ブロモトリフルオロエチレン、1-ブロモ-2, 2-ジフルオロエチレン、(E)-1-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロメチルプロペン、(Z)-1-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロメチルプロペン、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロメチルプロペンをエッチングガスとして用いても、テンプレート層のパターンを金属酸化物層に問題なく転写できることが分かる。

[0090] 実施例 9 の結果から、バイアスパワーを上げると金属酸化物層（酸化スズ）のエッチング速度が向上し、ポリマーの堆積が抑制されることが分かる。

実施例 10、11 の結果から、下部電極の温度が高いほど金属酸化物層（酸化スズ）のエッチング速度が向上し、ポリマーの堆積が抑制されることが分かる。

実施例 12 の結果から、チャンバー内の圧力を高めても金属酸化物層へのパターンの転写は問題なく行えることが分かる。

[0091] 実施例 13 の結果から、ソースパワーを高めても金属酸化物層へのパターンの転写は問題なく行えることが分かる。

実施例 14、15 の結果から、下地層を形成する含ケイ素材料を酸化ケイ素又は窒化ケイ素に変更しても、下地層をエッチングすることなくテンプレート層のパターンを金属酸化物層へ転写できることが分かる。

[0092] 比較例 1～4 の結果から、テトラフルオロメタン、臭化水素、六フッ化硫黄、三塩化ホウ素をエッチングガスとして用いた場合には、金属酸化物層（酸化スズ）のエッチング速度よりもテンプレート層のエッチング速度が大きく、金属酸化物層よりも非エッチング対象物であるテンプレート層のエッチングが優先して進行することが分かる。よって、これらのガスは、金属酸化物層へのパターンの転写には不適である。

比較例 5 の結果から、バイアスパワーが 0 W である場合には、金属酸化物層がエッチングされないことが分かる。よって、バイアスパワーを 0 W とすることは、金属酸化物層へのパターンの転写には不適である。

[0093] （実施例 19）

金属酸化物層 22 の膜厚が 20 nm である点と、テンプレート層 21 の膜厚が 200 nm である点と、幅 100 nm のラインアンドスペースでパターンニングされたパターンがテンプレート層 21 に形成されている点と、チャンバー内の圧力が 1 Pa である点と、バイアスパワーが 100 W である点と、エッチング時間が 30 秒である点とを除いては実施例 1 と同様にしてプラズマエッチングを行い、金属酸化物層 22 のエッチング速度、頂部 30 及び側壁部 40 へのポリマーの堆積速度をそれぞれ算出した。結果を表 2 に示す。

[0094]

[表2]

	エッチングガス		下部電極 の温度 (°C)	チャンバー 内の圧力 (Pa)	ソース パワー (W)	バイアス パワー (W)	エッチング 時間 (s)	金属酸化物層		テンプレート層 ^{*1}		下地層		
	組成	流量 (mL/min)						金属酸化物 の種類	エッチング速度 (nm/min)	ポリマーの堆積速度 (nm/min)		含炭素材料の種類	含炭素材料 の種類	堆積したポリマ ーの厚さ(nm)
										頂部	側壁部			
実施例19	1-ブDE-1-フルオロエチレン /Ar	10/90	20	1	200	100	30	酸化スズ	40以上	62	35	フォトレジスト	ポリシリコン	23
実施例20	1-ブDE-1-フルオロエチレン /Ar	10/90	20	1	200	500	30	酸化スズ	40以上	51	40	フォトレジスト	ポリシリコン	23
実施例21	1-ブDE-1-フルオロエチレン /Ar	10/90	80	1	200	500	30	酸化スズ	40以上	35	30	フォトレジスト	ポリシリコン	15
実施例22	1-ブDE-1-フルオロエチレン /CF ₄ /Ar	10/10/80	80	1	200	500	30	酸化スズ	40以上	18	16	フォトレジスト	ポリシリコン	0
実施例23	ブDE/フルオロ エチレン/CF ₄ /Ar	10/10/80	80	1	200	500	30	酸化スズ	40以上	18	16	フォトレジスト	ポリシリコン	4
実施例24	1-ブDE-2,2-ジフルオロエ チレン/CF ₄ /Ar	10/10/80	80	1	200	500	30	酸化スズ	40以上	15	14	フォトレジスト	ポリシリコン	2
実施例25	1-ブDE-2,2-ジフルオロエ チレン/O ₂ /Ar	10/10/80	80	1	200	500	30	酸化スズ	40以上	8	8	フォトレジスト	ポリシリコン	1
実施例26	ジブDE/フルオロ エチレン/CF ₄ /Ar	10/10/80	80	1	200	500	30	酸化スズ	40以上	12	13	フォトレジスト	ポリシリコン	5
実施例27	(E)-1-ブDE-2-フルオロエ チレン/CF ₄ /Ar	10/10/80	80	1	200	500	30	酸化スズ	40以上	14	11	フォトレジスト	ポリシリコン	1
実施例28	(Z)-1-ブDE-2-フルオロエ チレン/CF ₄ /Ar	10/10/80	80	1	200	500	30	酸化スズ	40以上	14	11	フォトレジスト	ポリシリコン	1
比較例6	CF ₄ /Ar	10/90	80	1	200	500	30	酸化スズ	6	-40	-18	フォトレジスト	ポリシリコン	* 3
比較例7	C ₄ F ₈ /Ar	10/90	80	1	200	500	30	酸化スズ	* 2	* 2		フォトレジスト	ポリシリコン	* 2
比較例8	1-ブDE-1-フルオロエチレン /Ar	10/90	80	1	200	0	30	酸化スズ	ポリマー堆積	測定せず		フォトレジスト	ポリシリコン	測定せず

^{* 1} ポリマーの堆積速度の数値が負の場合は、ポリマーは堆積せずテンプレート層のエッチングが進行していることを意味し、数値の絶対値はテンプレート層のエッチング速度を示す。

* 1) ポリマーの堆積速度の値がある場合は、ポリマーは堆積せずテンプレート層のエッチングは進行していることを意味し、数値の絶対値はテンプレート層のエッチング速度を示す。
* 2) テンプレート層の開口部が開通したため、酸化スズのエッチングは進行しなかった。
* 3) 金属酸化物層のエッチングが完了せず下地層が露出しなかったため、下地層へのポリマー堆積がなかった。

[0095] (実施例20～28及び比較例6～8)

エッチングガスの種類及び各種エッチング条件を表2に記載のとおりとした点以外は、実施例19と同様にしてプラズマエッチングを行い、金属酸化物層22のエッチング速度、頂部30及び側壁部40へのポリマーの堆積速度をそれぞれ算出した。結果を表2に示す。なお、表2のエッチングガスの種類の欄に記載されている「 CF_4 」はテトラフルオロメタンであり、「 C_4F_8 」はオクタフルオロシクロブタンである。

[0096] 実施例19～21の結果から、1-ブロモ-1-フルオロエチレンをエッチングガスとして用いた場合には、幅100nmのラインアンドスペースでパターンニングされたパターンを用いてプラズマエッチングを行うことができることが分かる。特に、バイアスパワーを上げたり、下部電極の温度を高くしたりすることによって、堆積するポリマーの膜厚を薄くすることができる。

[0097] また、実施例22～28の結果から、ブロモトリフルオロエチレン、1-ブロモ-2,2-ジフルオロエチレン、ジブロモジフルオロメタン、(E)-1-ブロモ-2-フルオロエチレン、(Z)-1-ブロモ-2-フルオロエチレンをエッチングガスとして用いた場合には、テンプレート層に形成されたパターンを金属酸化物層に転写できることが分かる。また、エッチングガスにテトラフルオロメタンや酸素ガスを添加することによって、頂部や側壁部に堆積するポリマーの膜厚を薄くすることができる。

[0098] 比較例6の結果から、テトラフルオロメタンをエッチングガスとして用いた場合には、金属酸化物層（酸化スズ）のエッチング速度よりもテンプレート層のエッチング速度が大きく、金属酸化物層のエッチングよりも非エッチング対象物であるテンプレート層のエッチングが優先して進行することが分かる。よって、テトラフルオロメタンは、金属酸化物層へのパターンの転写には不適である。

[0099] 比較例7の結果から、オクタフルオロシクロブタンをエッチングガスとして用いた場合には、図3に示すように、ポリマー層150がテンプレート層121の上部を覆うように堆積して、テンプレート層121の開口部がポリ

マー層 150 によって閉塞し、金属酸化物層 122 のエッチングが進行しなかった。よって、オクタフルオロシクロブタンは、金属酸化物層へのパターンの転写には不適である。なお、図 3 の符号 123 は下地層であり、符号 124 はシリコン基板である。

[0100] 比較例 8 の結果から、バイアスパワー以外のエッチング条件が実施例 21 と同一であっても、バイアスパワーが 0 W である場合には、金属酸化物層がエッチングされないことが分かる。よって、バイアスパワーを 0 W とすることは、金属酸化物層へのパターンの転写には不適である。

符号の説明

- [0101]
- 1 . . . チャンバー
 - 2 . . . 下部電極
 - 3 . . . ハロンガス供給部
 - 4 . . . 不活性ガス供給部
 - 11 . . . エッチングガス供給用配管
 - 12 . . . 不活性ガス供給用配管
 - 13 . . . 真空ポンプ
 - 14 . . . 圧力計
 - 15 . . . RF コイル
 - 16 . . . センサー
 - 17 . . . 分光器
 - 20 . . . 被エッチング部材
 - 21 . . . テンプレート層
 - 22 . . . 金属酸化物層
 - 23 . . . 下地層
 - 24 . . . シリコン基板
 - 30 . . . 頂部
 - 40 . . . 側壁部
 - 50 . . . ポリマー層

請求の範囲

- [請求項1] スズ及びインジウムの少なくとも一方の酸化物を含有する金属酸化物を、エッチングガスを用いてエッチングして、前記金属酸化物のパターンを形成する方法であって、
- 基材と、前記金属酸化物を含有し且つ前記基材の上に直接又は下地層を介して積層された金属酸化物層と、含炭素材料を含有し且つ前記金属酸化物層の上に積層されたテンプレート層と、を有し、前記金属酸化物層が、前記エッチングガスによるエッチングの対象であるエッチング対象物であり、前記基材、前記下地層、及び前記テンプレート層が、前記エッチングガスによるエッチングの対象ではない非エッチング対象物である被エッチング部材を準備する準備工程と、
- 前記被エッチング部材の前記テンプレート層に所定のパターンを形成するテンプレート作製工程と、
- フッ素原子、臭素原子、及び炭素原子を分子内に有し且つ前記炭素原子の数が1以上3以下であるハロンを含有するガスを前記エッチングガスとして使用し、前記テンプレート作製工程で前記テンプレート層に前記所定のパターンを形成した前記被エッチング部材に、前記エッチングガスをプラズマ存在下で接触させ、前記被エッチング部材を支持する下部電極にバイアスパワーを印加しつつエッチングを行い、前記基材、前記テンプレート層、及び前記下地層に比べて前記金属酸化物層を選択的にエッチングして、前記テンプレート層が有する前記所定のパターンを前記金属酸化物層に転写するエッチング工程と、
- を備える金属酸化物のパターン形成方法。
- [請求項2] 前記エッチングガスが、前記ハロンと不活性ガスを含有する混合ガスである請求項1に記載の金属酸化物のパターン形成方法。
- [請求項3] 前記エッチングガスが、前記ハロンと不活性ガスと前記ハロン以外の含フッ素化合物とを含有する混合ガスである請求項1に記載の金属酸化物のパターン形成方法。

- [請求項4] 前記混合ガス中の前記ハロンの濃度が1体積%以上50体積%以下である請求項2又は請求項3に記載の金属酸化物のパターン形成方法。
- [請求項5] 前記含炭素材料がフォトレジスト及びアモルファスカーボンの少なくとも一方である請求項1～4のいずれか一項に記載の金属酸化物のパターン形成方法。
- [請求項6] 前記金属酸化物層は、含ケイ素材料を含有する前記下地層を介して前記基材の上に積層される請求項1～5のいずれか一項に記載の金属酸化物のパターン形成方法。
- [請求項7] 前記含ケイ素材料がポリシリコン、酸化ケイ素、及び窒化ケイ素のうちの少なくとも1種である請求項6に記載の金属酸化物のパターン形成方法。
- [請求項8] 前記ハロンがブロモフルオロメタン、ブロモフルオロエチレン、及びブロモフルオロプロペンのうちの少なくとも1種である請求項1～7のいずれか一項に記載の金属酸化物のパターン形成方法。
- [請求項9] 前記ブロモフルオロメタンがジブロモジフルオロメタンである請求項8に記載の金属酸化物のパターン形成方法。
- [請求項10] 前記ブロモフルオロエチレンが、ブロモトリフルオロエチレン、1-ブロモ-2, 2-ジフルオロエチレン、(E)-1-ブロモ-1, 2-ジフルオロエチレン、(Z)-1-ブロモ-1, 2-ジフルオロエチレン、1-ブロモ-1-フルオロエチレン、(E)-1-ブロモ-2-フルオロエチレン、(Z)-1-ブロモ-2-フルオロエチレン、1, 1-ジブロモ-2-フルオロエチレン、(E)-1, 2-ジブロモ-2-フルオロエチレン、(Z)-1, 2-ジブロモ-2-フルオロエチレン、及びトリブロモフルオロエチレンのうちの少なくとも1種である請求項8に記載の金属酸化物のパターン形成方法。
- [請求項11] 前記ブロモフルオロプロペンが、(E)-1-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロメチルプロペン、(Z)-1-ブロモ-3, 3, 3-

トリフルオロメチルプロペン、及び2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロメチルプロペンのうちの少なくとも1種である請求項8に記載の金属酸化物のパターン形成方法。

[請求項12] 1 Pa以上10 Pa以下のプロセス圧力でエッチングを行う請求項1～11のいずれか一項に記載の金属酸化物のパターン形成方法。

[請求項13] 前記被エッチング部材を支持する下部電極に10 W以上1200 W以下のバイアスパワーを印加しつつエッチングを行う請求項1～12のいずれか一項に記載の金属酸化物のパターン形成方法。

[請求項14] 請求項1～13のいずれか一項に記載の金属酸化物のパターン形成方法を用いて半導体素子を製造する半導体素子の製造方法であって、
前記被エッチング部材が、前記エッチング対象物及び前記非エッチング対象物を有する半導体基板であり、
前記半導体基板から前記エッチング対象物の少なくとも一部を前記エッチングにより除去する処理工程を備える半導体素子の製造方法。