

明 細 書

発明の名称： プラズマエッチング方法及び半導体素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明はプラズマエッチング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、金属配線のパターンの形成や、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、透明電極の製造にしばしば用いられる。

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。

例えば特許文献1及び特許文献2には、臭化水素やヨウ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金属酸化物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 2002年第506572号

特許文献2：日本国特許公開公報 平成6年第151375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に開示の技術は、優れたエッチ

ング選択性で金属酸化物をエッチングできない場合があった。

本発明は、スズ及びインジウム少なくとも一方の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るプラズマエッチング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

[0005] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の〔１〕～〔９〕の通りである。

〔１〕 フッ素原子及び臭素原子を分子内に有する不飽和化合物を含有するエッチングガスを、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と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とを有する被エッチング部材に、プラズマの存在下で接触させ、前記被エッチング部材を支持する下部電極に０Ｗ超過のバイアスパワーを印加しつつエッチングを行い、前記非エッチング対象物に比べて前記エッチング対象物を選択的にエッチングするエッチング工程を備え、

前記エッチング対象物がスズ及びインジウム少なくとも一方の酸化物を含有し、前記非エッチング対象物が含ケイ素化合物及びフォトレジストの少なくとも一方を含有するプラズマエッチング方法。

[0006] 〔２〕 前記エッチングガスが、前記不飽和化合物と不活性ガスを含有する混合ガスである〔１〕に記載のプラズマエッチング方法。

〔３〕 前記混合ガス中の前記不飽和化合物の濃度が１体積％以上５０体積％以下である〔２〕に記載のプラズマエッチング方法。

〔４〕 前記不飽和化合物がブロモフルオロエチレンである〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載のプラズマエッチング方法。

[0007] 〔５〕 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[4]に記載のプラズマエッチング方法。

[0008] [6] 前記含ケイ素化合物が、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、又は、アモルファスシリコンである[1]～[5]のいずれか一項に記載のプラズマエッチング方法。

[7] 1Pa以上10Pa以下のプロセス圧力でエッチングを行う[1]～[6]のいずれか一項に記載のプラズマエッチング方法。

[8] 前記被エッチング部材を支持する下部電極に10W以上1200W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]～[7]のいずれか一項に記載のプラズマエッチング方法。

[0009] [9] [1]～[8]のいずれか一項に記載のプラズマエッチング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

[0010] 本発明によれば、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る。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明に係るプラズマエッチング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。

発明を実施するための形態

[0012] 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。

[0013] 本実施形態に係るプラズマエッチング方法は、フッ素原子及び臭素原子を分子内に有する不飽和化合物を含有するエッチングガスを、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と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とを有する被エッチング部材に、プラズマの存在下で接触させ、被エッチング部材を支持する下部電極に0 W超過のバイアスパワーを印加しつつエッチングを行い、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エッチング工程を備える。エッチング対象物は、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し、非エッチング対象物は、含ケイ素化合物及びフォトレジストの少なくとも一方を含有する。

[0014] 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上記不飽和化合物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は上記不飽和化合物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、本実施形態に係るプラズマエッチング方法によれば、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。

[0015] 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。

[0016] なお、本発明におけるエッチングとは、被エッチング部材が有するエッチング対象物の一部又は全部を除去して被エッチング部材を所定の形状（例えば三次元形状）に加工すること（例えば、被エッチング部材が有する上記酸化物からなる膜状のエッチング対象物を所定の膜厚に加工すること）を意味

するとともに、エッチング対象物からなる残留物、堆積物を被エッチング部材から除去してクリーニングすることなどを意味する。

[0017] 本実施形態に係るプラズマエッチング方法は、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、本実施形態に係るプラズマエッチング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。

[0018] よって、本実施形態に係るプラズマエッチング方法を半導体素子の製造プロセスに適用すれば、例えば、フォトリソに形成されたパターンを金属酸化物の膜に転写することや、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。

[0019] 以下、本実施形態に係るプラズマエッチング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。

本実施形態のエッチングは、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。

[0020] 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、本実施形態に係るプラズマエッチング方法においては、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）。

[0021] [エッチングガス]

本実施形態に係るプラズマエッチング方法において使用されるエッチングガスは、フッ素原子及び臭素原子を分子内に有する不飽和化合物を含有するガスである。不飽和化合物の種類は、フッ素原子及び臭素原子を分子内に有してい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エチレンが好ましい。

[0022] ブロモフルオロエチレンの具体例としては、ブロモフルオロエチレン、ブロモトリフルオロエチレン、1-ブromo-2, 2-ジフルオロエチレン、(E)-1-ブromo-1, 2-ジフルオロエチレン、(Z)-1-ブromo-1, 2-ジフルオロエチレン、1-ブromo-1-フルオロエチレン、(E)-1-ブromo-2-フルオロエチレン、(Z)-1-ブromo-2-フルオロエチレン、1, 1-ジブromo-2-フルオロエチレン、(E)-1, 2-ジブromo-2-フルオロエチレン、(Z)-1, 2-ジブromo-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。

[0023] 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、ブロモトリフルオロエチレン、1-ブromo-2, 2-ジフルオロエチレン、(E)-1-ブromo-1, 2-ジフルオロエチレン、(Z)-1-ブromo-1, 2-ジフルオロエチレン、1-ブromo-1-フルオロエチレン、(E)-1-ブromo-2-フルオロエチレン、(Z)-1-ブromo-2-フルオロエチレンが挙げられる。

なお、ブロモフルオロエチレン等の不飽和化合物は、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。

[0024] エッチングガスは、ブロモフルオロエチレン等の不飽和化合物のみで形成されているガスでもよいが、ブロモフルオロエチレン等の不飽和化合物と不活性ガスとを含有する混合ガスであってもよいし、ブロモフルオロエチレン等の不飽和化合物と酸素原子含有ガスと不活性ガス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。

[0025] 酸素原子含有ガスとしては、酸素原子を分子内に有し且つ標準状態において気体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)、二酸化硫黄 (SO_2)、三酸化硫黄 (SO_3) などが挙げられる。酸素原子含有ガスを添加することにより、非エッチング対象物上に堆積するポリマーの膜厚を任意の厚さに制御できる場合がある。

[0026] 混合ガス中の不飽和化合物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、混合ガス中の不飽和化合物の濃度は、1 体積%以上 50 体積%以下とすることが好ましく、1 体積%以上 40 体積%以下とすることがより好ましく、3 体積%以上 30 体積%以下とすることがさらに好ましく、5 体積%以上 30 体積%以下とすることが特に好ましい。

[0027] また、混合ガス中の不飽和化合物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。

[0028] なお、本実施形態に係るプラズマエッチング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。

[0029] [エッチング工程の条件]

本実施形態に係るプラズマエッチング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0.2 Pa以上30 Pa以下のプロセス圧力下で行うことが好ましく、1 Pa以上15 Pa以下のプロセス圧力下で行うことがより好ましく、1 Pa以上10 Pa以下のプロセス圧力下で行うことがさらに好ましく、2 Pa以上8 Pa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。

[0030] 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、0 W超過3000 W以下とすることが好ましく、1000 W以上1500 W以下とすることがより好ましく、2000 W以上1000 W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。

[0031] 本実施形態に係るプラズマエッチング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℃以上250℃以下とすることが好ましく、0℃以上100℃以下とすることがより好ましく、20℃以上70℃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ステージの温度を使用することもできる。

[0032] 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0 W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、20W以上500W以下とすることがさらに好ましく、30W以上300W以下とすることが特に好ましい。

[0033] 〔被エッチング部材〕

本実施形態に係るプラズマエッチング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を有する部材でもよいし、エッチング対象物と非エッチング対象物の混合物で形成されている部材でもよい。また、被エッチング部材は、エッチング対象物、非エッチング対象物以外のものを有していてもよい。

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。

[0034] 〔エッチング対象物〕

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。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。

[0035] 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）の単体又はその化合物のみからなる材料だけでなく、特定金属の単体又はその化合物を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、別の金属との合金や、不純物を含有する材料、酸化物、窒化物、酸窒化物、酸フッ化物などに対しても、本実施形態に係るプラズマエッチング方法を適用することできる。

[0036] 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_xO_y （Mはスズ又はインジウム、 x 及び y 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。

[0037] 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。

[0038] 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 $M_cN_dO_e$ （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。

[0039] 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 $M_fF_gO_h$ （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。

[0040] 〔非エッチング対象物〕

非エッチング対象物は、含ケイ素化合物及びフォトレジストの少なくとも一方を含有する。非エッチング対象物は、上記不飽和化合物と実質的に反応しないか、又は、上記不飽和化合物との反応が極めて遅いため、本実施形態

に係るプラズマエッチング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。あるいは、上記不飽和化合物と非エッチング対象物との反応生成物の蒸気圧が低いため、エッチングが殆ど進行しない。

- [0041] 含ケイ素化合物の種類は、ケイ素原子を有する化合物であれば特に限定されるものではないが、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、アモルファスシリコン（ Si ）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。
- [0042] 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。
- [0043] 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。
- [0044] 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、スチレン、ビニルフェノール、アクリル酸、メタクリレート、エポキシ、メラミン、及び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。
- [0045] また、非エッチング対象物は、エッチングガスによるエッチング対象物の

エッチングを抑制するためのレジスト又はマスクとして使用することができる。よって、本実施形態に係るプラズマエッチング方法は、パターニングされた非エッチング対象物をレジスト又はマスクとして利用して、エッチング対象物を所定の形状に加工する（例えば、被エッチング部材が有する膜状のエッチング対象物を所定の膜厚に加工する）などの方法に利用することができるので、半導体素子の製造に対して好適に使用可能である。また、非エッチング対象物がほとんどエッチングされないので、半導体素子のうち本来エッチングされるべきでない部分がエッチングされることを抑制することができる、エッチングにより半導体素子の特性が失われることを防止することができる。

[0046] なお、パターニング後に残った非エッチング対象物は、半導体素子製造工程で一般的に用いられる除去方法により除去可能である。例えば、酸素プラズマやオゾンなどの酸化性ガスによるアッシングや、A P M（アンモニア水と過酸化水素水の混合液）、S P M（硫酸と過酸化水素水の混合液）や有機溶剤などの薬液を用いる溶解除去が挙げられる。

[0047] 以下に、図1に示すプラズマエッチング装置を用いて、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、I C P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。

[0048] 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基板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R Fコイル15と、R F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。

[0049] 基板 20 は、その表面に、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、フォトレジスト膜が形成されている。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。

[0050] 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、不飽和化合物ガスを供給する不飽和化合物ガス供給部 3 と、不活性ガスを供給する不活性ガス供給部 4 と、不飽和化合物ガス供給部 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。

[0051] そして、エッチングガスとして不飽和化合物ガスをチャンバー 1 に供給する場合には、不飽和化合物ガス供給部 3 からエッチングガス供給用配管 11 に不飽和化合物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 を介して不飽和化合物ガスがチャンバー 1 に供給されるようになっている。

[0052] 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 kPa 未満であることが好ましく、1 Pa 以上 50 kPa 以下であることがより好ましく、1 Pa 以上 20 kPa 以下であることがさらに好ましい。

[0053] また、エッチングガスとして不飽和化合物ガスと不活性ガスの混合ガスを供給する場合には、不飽和化合物ガス供給部 3 からエッチングガス供給用配管 11 に不飽和化合物ガスを送り出すとともに、不活性ガス供給部 4 からエ

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 の中間部において不飽和化合物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。

[0054] 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 の上に基板 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不飽和化合物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り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。

[0055] プラズマが発生すると、基板 20 の表面に形成された酸化スズ膜がエッチングされる。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）中の不飽和化合物の濃度は、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）で不飽和化合物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。

[0056] チャンバー 1 内に供給されたエッチングガスの圧力は、基板 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、1 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

[0057] 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 R I E - 2 0 0 i P を用いて、5 種の基板のプラズマエッチングを行った。第一の基板は、一辺 2 インチの正形状のシリコン基板上に膜厚 3 0 0 n m の酸化スズ (SnO_2) 膜を成膜したもの (セーレン K S T 株式会社製) である。第二の基板は、一辺 2 インチの正形状のシリコン基板上に膜厚 8 0 0 n m のアモルファスシリコン膜を成膜したもの (セーレン K S T 株式会社製) である。

[0058] 第三の基板は、一辺 2 インチの正形状のシリコン基板上に膜厚 6 0 0 n m の酸化ケイ素 (SiO_2) 膜を成膜したもの (セーレン K S T 株式会社製) である。第四の基板は、一辺 2 インチの正形状のシリコン基板上に膜厚 8 0 0 n m の窒化ケイ素 (Si_3N_4) 膜を成膜したもの (セーレン K S T 株式会社製) である。

[0059] 第五の基板は、一辺 2 インチの正形状のシリコン基板上に膜厚 6 0 0 n m のフォトレジスト膜を成膜したものである。このフォトレジスト膜は、東京応化工業株式会社製の i 線用フォトレジスト T S C R (登録商標) をシリコン基板上に塗布し露光して硬化させることによって成膜したものである。

酸化スズ膜がエッチング対象物であり、アモルファスシリコン膜、酸化ケイ素膜、窒化ケイ素膜、及びフォトレジスト膜が非エッチング対象物である。

[0060] また、チャンバーの内部の体積は 4 6 0 0 0 c m³ であり、エッチングガスはブロモトリフルオロエチレンガスとアルゴンの混合ガスである。ブロモトリフルオロエチレンガスの流量を 1 0 s c c m、アルゴンの流量を 9 0 s c c m とすることにより、エッチングガス中のブロモトリフルオロエチレンの濃度を 1 0 体積% に調整した。ここで s c c m 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 (cm^3) である。

[0061] 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 200 W 、基板の温度を 20°C とした上、ブロモトリ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、プラズマエッチングを行った。結果を表1に示す。

[0062] 表1には、エッチング対象物及び非エッチング対象物の各エッチング速度、並びに、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 ($[\text{非エッチング対象物のエッチング速度}] / [\text{エッチング対象物のエッチング速度}]$ であり、以下「エッチング選択比」と記す。) を示してある。

[0063]

[表1]

	エッチングガス		ステージの温度 (°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)	エッチング対象物		エッチング速度 (nm/min)		エッチング 選択比
	組成	流量(mL/min)					エッチング対象物	非エッチング対象物			
実施例1	プロモトリフルオロ エチレン/Ar	10/90	20	3	600	200	酸化スズ	71	酸化ケイ素	22	3.2
									窒化ケイ素	15	4.7
									アモルファスシリコン	3	23.7
									フォトレジスト	1	71.0
実施例2	プロモトリフルオロ エチレン/Ar	10/90	20	3	600	200	酸化インジウム	52	酸化ケイ素	22	2.4
									窒化ケイ素	15	3.5
									アモルファスシリコン	3	17.3
									フォトレジスト	1	52.0
実施例3	プロモトリフルオロ エチレン/Ar	10/90	20	3	600	200	酸化インジウム	67	酸化ケイ素	22	3.0
									窒化ケイ素	15	4.5
									アモルファスシリコン	3	22.3
									フォトレジスト	1	67.0
実施例4	プロモトリフルオロ エチレン/Ar	10/90	0	3	600	200	酸化スズ	55	酸化ケイ素	9	6.1
									窒化ケイ素	6	9.2
									アモルファスシリコン	1	55.0
									フォトレジスト	1	55.0
実施例5	プロモトリフルオロ エチレン/Ar	10/90	50	3	600	200	酸化スズ	88	酸化ケイ素	42	2.1
									窒化ケイ素	33	2.7
									アモルファスシリコン	7	12.6
									フォトレジスト	4	22.0
実施例6	プロモトリフルオロ エチレン/Ar	10/90	20	3	300	200	酸化スズ	115	酸化ケイ素	56	2.1
									窒化ケイ素	40	2.9
									アモルファスシリコン	12	9.6
									フォトレジスト	7	16.4
実施例7	プロモトリフルオロ エチレン/Ar	10/90	20	3	1000	200	酸化スズ	11	酸化ケイ素	4	2.8
									窒化ケイ素	4	2.8
									アモルファスシリコン	ポリマー堆積	100超過
									フォトレジスト	ポリマー堆積	100超過
									酸化ケイ素	1	17.0
実施例8	プロモトリフルオロ エチレン/Ar	10/90	20	3	600	30	酸化スズ	17	窒化ケイ素	2	8.5
									アモルファスシリコン	ポリマー堆積	100超過
									フォトレジスト	ポリマー堆積	100超過
									酸化ケイ素	3	25.3
									窒化ケイ素	4	19.0
実施例9	プロモトリフルオロ エチレン/Ar	10/90	20	10	600	200	酸化スズ	76	アモルファスシリコン	1	76.0
									フォトレジスト	ポリマー堆積	100超過

[0064] なお、エッチング対象物及び非エッチング対象物の膜厚の測定は、フィル

メトリクス社製の反射率分光膜厚計 F 2 0 を用いて行った。また、エッチング対象物及び非エッチング対象物のエッチング速度は、エッチング前の膜厚からエッチング後の膜厚を差し引いて、それをエッチング時間で除することにより算出した。膜厚の測定条件は、以下のとおりである。

[0065] 測定雰囲気は空気中であり、測定温度は 2 5 °C である。測定波長範囲は、Goodness of fit が 0. 9 以上となる波長範囲であり、具体的には以下の波長範囲を目安として測定した。すなわち、酸化スズは 3 5 0 ~ 7 0 0 nm、アモルファスシリコンは 5 0 0 ~ 1 2 0 0 nm、酸化ケイ素は 3 0 0 ~ 1 1 0 0 nm、窒化ケイ素は 5 0 0 ~ 1 5 0 0 nm、フォトレジストは 4 0 0 ~ 1 0 0 0 nm である。

[0066] (実施例 2 ~ 1 5)

エッチング条件を表 1、2 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、エッチング対象物及び非エッチング対象物のエッチング速度及びエッチング選択比を測定した。結果を表 1、2 に示す。

[0067]

[表2]

	エッチングガス		ステージの温度 (°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)	エッチング対象物		エッチング速度 (nm/min)		エッチング 選択比
	組成	流量 (mL/min)					エッチング対象物	非エッチング対象物			
実施例10	プロモトリフルオロ エチレン/Ar	3/97	20	3	600	200	酸化スズ	41	酸化ケイ素 窒化ケイ素 アモルファスシリコン フォトレジスト	9 4 1 1	4.6 10.3 41.0 41.0
実施例11	プロモトリフルオロ エチレン/Ar	30/70	20	3	600	200	酸化スズ	139	酸化ケイ素 窒化ケイ素 アモルファスシリコン	40 30 5	3.5 4.6 27.8
実施例12	1-プロモ-1-フル オロエチレン/Ar	10/90	20	3	600	200	酸化スズ	89	酸化ケイ素 窒化ケイ素 アモルファスシリコン フォトレジスト	3 31 14 1	2.9 6.4 100超過 100超過
実施例13	1-プロモ-2,2- ジフルオロエチレン /Ar	10/90	20	3	600	200	酸化スズ	79	酸化ケイ素 窒化ケイ素 アモルファスシリコン フォトレジスト	22 10 2 1	3.6 7.9 39.5 79.0
実施例14	(E)-1-プロモ- 2-フルオロエチレン /Ar	10/90	20	3	600	200	酸化スズ	75	酸化ケイ素 窒化ケイ素 アモルファスシリコン フォトレジスト	15 9 2 1	4.9 8.1 36.5 73.0
実施例15	(Z)-1-プロモ- 2-フルオロエチレン /Ar	10/90	20	3	600	200	酸化スズ	73	酸化ケイ素 窒化ケイ素 アモルファスシリコン フォトレジスト	59 81 402 93	0.2 0.1 0.03 0.1
比較例1	SF ₆ /Ar	10/90	20	3	600	200	酸化スズ	12	酸化ケイ素 窒化ケイ素 アモルファスシリコン フォトレジスト	84 72 48 20	0.5 0.6 0.9 2.1
比較例2	ヘキサフルオロ ブタジエン/Ar	10/90	20	3	600	200	酸化スズ	42	酸化ケイ素 窒化ケイ素 アモルファスシリコン フォトレジスト	50 59 289 48	1.2 1.0 0.2 1.2
比較例3	HB _r /Ar	10/90	20	3	600	200	酸化スズ	59	酸化ケイ素 窒化ケイ素 アモルファスシリコン フォトレジスト	59 59 289 48	1.0 1.0 0.2 1.2
比較例4	プロモトリフルオロ エチレン/Ar	10/90	20	3	600	0	酸化スズ	ポリマー堆積	酸化ケイ素 窒化ケイ素 アモルファスシリコン フォトレジスト	ポリマー堆積 ポリマー堆積 ポリマー堆積 ポリマー堆積	— — — —

[0068] (比較例1～3)

エッチングガス中のプロモトリフルオロエチレンを、六フッ化硫黄 (SF₆) ガス、ヘキサフルオロブタジエン (C₄F₆) ガス、臭化水素 (HBr) ガス

にそれぞれ変更した点以外は、実施例 1 と同様にしてプラズマエッチングを行い、エッチング対象物及び非エッチング対象物のエッチング速度及びエッチング選択比を測定した。結果を表 2 に示す。

[0069] (比較例 4)

バイアスパワーを 0 W とする以外は実施例 1 と同様にしてプラズマエッチングを行い、エッチング対象物及び非エッチング対象物のエッチング速度及びエッチング選択比を測定した。結果を表 2 に示す。

[0070] 実施例 1 ～ 3 の結果から、ブロモトリフルオロエチレンをエッチングガスに用いることにより、酸化スズ、酸化インジウム、酸化インジウムスズを非エッチング対象物に対して選択的にエッチングできることが分かる。

実施例 1、4、5 の結果から、ステージ温度が高いほど酸化スズのエッチング速度が向上することが分かる。一方で、ステージ温度が低いほど非エッチング対象物のエッチングが抑えられるため、エッチング選択比が高くなることが分かる。

実施例 1、6、7 の結果から、ソースパワーを低くするほど酸化スズのエッチング速度が高くなることが分かる。このことは、高いソースパワーほどエッチングを阻害する化学種が発生していることを示唆している。

[0071] 実施例 1、8 及び比較例 4 の結果から、バイアスパワーを下げると非エッチング対象物のエッチングが抑えられるため、エッチング選択比が高まることが分かる。特に、アモルファスシリコン膜とフォトレジスト膜の上には、ブロモトリフルオロエチレンの重合により生成したポリマーが堆積したため、アモルファスシリコン膜とフォトレジスト膜のエッチングが抑制された。そのため、アモルファスシリコンとフォトレジストについては、酸化スズに対して特に高いエッチング選択比が発現したと考えられる。

[0072] 実施例 1、9 の結果から、チャンバー内の圧力を高めても、酸化スズのエッチング速度に与える影響は僅かであるのに対し、非エッチング対象物のエッチング速度は低下することが分かる。その結果、エッチング選択比は向上した。

実施例 10、11 の結果から、エッチングガス中のブロモフルオロエチレンの割合が高くなるほど、酸化スズのエッチング速度が上がる事が分かる。

[0073] 実施例 12～15 の結果から、1-ブロモ-1-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-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に用いても、酸化スズの選択的エッチングが問題なく実施できる事が分かる。

[0074] 比較例 1～3 の結果から、六フッ化硫黄、ヘキサフルオロブタジエン、臭化水素をエッチングガスに用いた場合には、酸化スズのエッチング速度及びエッチング選択比が低くなる傾向にある事が分かる。

符号の説明

- [0075] 1・・・チャンバー
 2・・・下部電極
 3・・・不飽和化合物ガス供給部
 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・・・基板