

明 細 書

発明の名称：

ドライエッチング方法及び半導体デバイスの製造方法

技術分野

- [0001] 本開示は、ヨウ化フッ化炭素化合物又は臭化フッ化炭素化合物を含むドライエッチング剤を用いたドライエッチング方法に関する。
- [0002] 今日、半導体デバイスの製造においては、微細化が進められており、エッチング技術についても線幅の縮小に対応した新たな手法または材料が求められている。
- [0003] 通常、半導体デバイスの製造においては、シリコン窒化物やシリコン酸化物などのシリコン化合物に対して、ホールやトレンチなどのパターンを形成するエッチング工程が存在する。このようなエッチング工程においては、シリコン化合物からなる被エッチング材の上に、特定のパターンを形成したフォトレジストやアモルファスカーボンなどからなるマスク層を形成し、プラズマエッチングを行う。こうすることにより、シリコン化合物に対して、異方的なエッチングが可能となり、所望するパターンをシリコン化合物上に形成することができる。
- [0004] 線幅の縮小で問題となるのは、フォトレジストやアモルファスカーボンなどのマスク材と被エッチング材であるシリコン窒化物やシリコン酸化物などのシリコン化合物とのエッチング選択比が十分に得られないことによるパターンの崩壊の発生があげられる。
- [0005] このような不具合を防止するため、エッチングガスとして CF_4 などの飽和フッ化炭素に代えて $\text{c-C}_4\text{F}_8$ や C_4F_6 などの不飽和フッ化炭素が用いられるようになってきた。これらの不飽和フッ化炭素ガスは、プラズマ中で CF_2 ラジカルや CF ラジカルを多く生成することが知られている。これらのラジカル種は、エッチングにより形成されたトレンチ又はエッチング孔の側壁及びマスク上に重合膜を形成することにより、フッ素ラジカルなどによる過剰な

エッチングを抑制する効果が得られる。

[0006] しかしながら、このような不飽和フッ化炭素を用いた場合、 CF_2 ラジカルや CF ラジカルおよび主なエッチング種である CF_3 イオンの比率を制御することが困難であったため、十分なエッチング速度と選択比を両立することが困難であった。

[0007] 上記課題を解決するため、例えば、特許文献1では、分子内に少なくとも第1のハロゲン元素と該第1ハロゲン元素よりも原子番号の大きい第2のハロゲン元素を含有するガスを用い、励起手段により前記ガス分子に対し、該分子内における第2のハロゲン元素の結合解離エネルギーよりも大きくかつ第1のハロゲン元素の結合解離エネルギーよりも小さいエネルギーを供給して前記ガス分子から第2のハロゲン元素を選択的に取り去った活性種を生成し、当該活性種をシリコンウエハ上に SiO_2 を堆積し、レジストを形成した基板に照射することを特徴とする基板処理方法が開示されている。上記、分子内に少なくとも第1のハロゲン元素と該第1ハロゲン元素よりも原子番号の大きい第2のハロゲン元素を含有するガスとしては、例えば CF_3I や $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ などのヨウ化フッ化炭素化合物や CF_2Br_2 などの臭化フッ化炭素化合物があげられる。

[0008] また、特許文献2には、所定のパターンが形成されたレジスト層をマスクとして基板上のシリコン含有層を、 CF_3I を用いてエッチングする第一エッチング工程が開示されている。特許文献3には、レジストマスクに覆われた、基板上的 SiO_2 の層間絶縁膜を CF_3I 等のヨウ化フッ化炭素化合物ガスや CF_3Br 等の臭化フッ化炭素化合物ガスを用いてエッチングするドライエッチング方法が開示されている。

[0009] また、特許文献4には、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$ と、不飽和パーフルオロカーボンと、酸化性ガスと、を含むドライエッチング剤を用いて、シリコン酸化物層とシリコン窒化物層の積層膜をエッチングするドライエッチング方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開平 1 1－3 4 0 2 1 1 号公報
特許文献2：特開 2 0 0 9－1 2 3 8 6 6 号公報
特許文献3：特開 2 0 0 6－1 0 8 4 8 4 号公報
特許文献4：国際公報第 2 0 1 7／0 2 6 1 9 7 号

発明の概要

- [0011] 前述のように、特許文献 1～3 には、 CF_3I を始めとするヨウ化フッ化炭素化合物または CF_2Br_2 など臭化フッ化炭素化合物をエッチングガスとして用いたエッチング方法が示されており、所望のエッチング形状を得るうえで有用である。しかしながら、この方法によりエッチングを行った場合、プラズマ分解によって生じたヨウ素原子または臭素原子が系内に滞在し、基板上に付着することでエッチング処理後も基板上にヨウ素原子または臭素原子が残存し、素子特性に影響を及ぼすという問題点があることが判明した。より具体的には、基板上へのヨウ素原子または臭素原子の残存量は 1 cm^2 あたりおよそ 1×10^{11} 原子以下であることが好ましいとされ、先端材料であれば、工程によっては、 5×10^{10} 原子以下まで低減することが求められる場合もある。
- [0012] これらの事情から、ヨウ化フッ化炭素化合物または臭化フッ化炭素化合物をエッチングガスとして用いた際にも、基板上へのヨウ素原子又は臭素原子の残存の少ないエッチングガスおよびエッチング方法が望まれていた。
- [0013] また、特許文献 4 には、添加ガスとして、ヨウ化フッ化炭素化合物及び臭化フッ化炭素化合物は挙げられておらず、基板上へのヨウ素原子又は臭素原子の残存については言及されていない。
- [0014] 本開示は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、ヨウ化フッ化炭素化合物または臭化フッ化炭素化合物を用いて、基板上のシリコン化合物膜をエッチングする際にも、基板上にヨウ素原子又は臭素原子の残存の少ないエッチング方法を提供するものである。
- [0015] 本発明者等は、上記目的を達成すべく種々検討した結果、不飽和結合を有

する不飽和フルオロカーボンおよび不飽和結合を有する含水素不飽和フルオロカーボンを、ヨウ化フッ化炭素化合物または臭化フッ化炭素化合物と併用することにより、イオン種の比率を制御しつつも基板上へのヨウ素原子または臭素原子の残存が抑えられることを見出し、本開示に至った。

[0016] すなわち、本開示は、シリコン化合物膜を有する基板に対して、前記シリコン化合物膜上に形成された所定の開口パターンを有するマスクを介して、ドライエッチング剤をプラズマ化した上で、前記シリコン化合物膜をエッチングする方法であって、前記ドライエッチング剤が、少なくとも、ヨウ化フッ化炭素化合物または臭化フッ化炭素化合物を含み、さらに C_nF_m ($n = 2 \sim 5$ の整数、 $m = 2, 4, 6, 8$ で表される整数、ただし、 $n : m = 2 : 6, 2 : 8, 3 : 2, 3 : 8, 5 : 2$ の組み合わせを除く) で表される不飽和フルオロカーボンと、 $C_xH_yF_z$ ($x = 2 \sim 4$ の整数、 $y + z = 2, 4, 6, 8$ で表される整数、ただし、 $x : y + z = 2 : 6, 2 : 8, 3 : 2, 3 : 8$ の組み合わせを除く、で表される整数) で表される含水素不飽和フルオロカーボンと、酸化性ガスと、を含むことを特徴とするドライエッチング方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]実施例・比較例で使用した反応装置の概略図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本開示の実施形態について以下に説明する。なお、本開示の範囲は、これらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本開示の趣旨を損なわない範囲で適宜変更し、実施することができる。

[0019] [ドライエッチング方法]

本実施形態によるドライエッチング方法では、第1のガス～第4のガスを全て含むドライエッチング剤を使用し、プラズマエッチングを行うことで、基板上に形成された SiO_2 や Si_3N_4 といったシリコン化合物膜をエッチングする。第1のガスは、ヨウ化フッ化炭素化合物及び臭化フッ化炭素化合物からなる群から選ばれる1以上の化合物である。第2のガスは、 C_nF_m ($n = 2$

～5の整数、 $m=2, 4, 6, 8$ で表される整数、ただし、 $n:m=2:6$ 、 $2:8$ 、 $3:2$ 、 $3:8$ 、 $5:2$ の組み合わせを除く)で表される不飽和フルオロカーボンである。第3のガスは、 $C_xH_yF_z$ ($x=2\sim4$ の整数、 $y+z=2, 4, 6, 8$ で表される整数、ただし、 $x:y+z=2:6$ 、 $2:8$ 、 $3:2$ 、 $3:8$ の組み合わせを除く、で表される整数)で表される含水素不飽和フルオロカーボンである。第4のガスは、酸化性ガスである。

[0020] ヨウ化フッ化炭素化合物としては、例えば、 CF_3I 、 CF_2I_2 、 CFI_3 、 C_2F_5I 、 $C_2F_4I_2$ 、 $C_2F_3I_3$ 、 $C_2F_2I_4$ 、 C_2FI_5 、 C_3F_7I が挙げられる。また、臭化フッ化炭素化合物としては、例えば、 CF_3Br 、 CF_2Br_2 、 $CFBr_3$ 、 C_2F_5Br 、 $C_2F_4Br_2$ 、 $C_2F_3Br_3$ 、 $C_2F_2Br_4$ 、 C_2FBr_5 、 C_3F_7Br が挙げられる。なお、ヨウ化フッ化炭素化合物と臭化フッ化炭素化合物は、単独または併用して用いることができる。

[0021] C_nF_m で表される不飽和フルオロカーボンとしては、例えば、 C_2F_2 、 C_2F_4 、 C_3F_4 、 C_3F_6 、 C_4F_2 、 C_4F_4 、 C_4F_6 、 C_4F_8 、 C_5F_4 、 C_5F_6 、 C_5F_8 が挙げられ、製造の容易さから C_3F_6 、 C_4F_6 、 C_5F_8 が好ましい。

[0022] $C_xH_yF_z$ で表される含水素不飽和フルオロカーボンとしては、例えば、 C_2HF 、 C_2H_3F 、 $C_2H_2F_2$ 、 C_2HF_3 、 C_3HF_3 、 $C_3H_2F_2$ 、 C_3H_3F 、 C_3H_5F 、 $C_3H_4F_2$ 、 $C_3H_3F_3$ 、 $C_3H_2F_4$ 、 C_3HF_5 、 C_4HF 、 C_4HF_3 、 $C_4H_2F_2$ 、 C_4H_3F 、 C_4HF_5 、 $C_4H_2F_4$ 、 $C_4H_3F_3$ 、 $C_4H_4F_2$ 、 C_4H_5F 、 C_4HF_7 、 $C_4H_2F_6$ 、 $C_4H_3F_5$ 、 $C_4H_4F_4$ 、 $C_4H_5F_3$ 、 $C_4H_6F_2$ 、 C_4H_7F が挙げられ、製造の容易さから $C_3H_3F_3$ 、 $C_3H_2F_4$ 、 C_3HF_5 が好ましい。なお、エッチング性能の観点からは、その選択比の高さから $C_3H_2F_4$ であることがさらに好ましい。

[0023] シリコン化合物膜は、シリコン酸化物膜及びシリコン窒化物膜からなる群から選ばれる1以上の膜である。シリコン酸化物膜とシリコン窒化物膜は、単独又は併用して用いることができる。シリコン酸化物は SiO_x (x は1以上2以下)の化学式で表され、通常は SiO_2 である。また、シリコン窒化物は SiN_x (x は0.3以上9以下)の化学式で表され、通常は Si_3N_4 である。

- [0024] 本実施形態のドライエッチング方法を行う基板としては、シリコン化合物膜を有すれば特に限定されない。但し、ヨウ素原子又は臭素原子の残存を減らす効果を顕著に示すため、基板はシリコンで構成された部材を有することが好ましい。シリコンとしては、単結晶、多結晶、アモルファスのいずれであってもよい。すなわち、基板自体がシリコンウエハであるか、基板上にシリコン化合物膜以外にシリコン膜を有するかのいずれか又は両方であることが好ましい。具体的には、シリコン化合物膜を有するシリコンウエハ、シリコン化合物膜とシリコン膜の両方を有するシリコンウエハ、またはシリコン化合物膜とシリコン膜の両方を有するシリコンウエハ以外の基板に対して、本実施形態のドライエッチング方法を用いることができる。
- [0025] 本実施形態において、基板上にヨウ素原子又は臭素原子の残存を減らすことができるメカニズムは定かではないが、以下のように推測される。
- [0026] ヨウ化フッ化炭素化合物または臭化フッ化炭素化合物をエッチングガスとして用いた場合には、前記特許文献1によれば、プラズマ中はヨウ素原子または臭素原子と炭素原子の結合が切れやすく、ヨウ素原子または臭素原子のラジカル、イオンまたはその両方が遊離する。
- [0027] これらのラジカル、イオンまたはその両方は電気的な引力や拡散によって基板上に搬送される。その際、基板表面上のシリコンのダングリングボンドと結合することにより、エッチング処理後もヨウ素原子または臭素原子が基板上に残存してしまう。
- [0028] 通常、エッチング処理後にはアッシングまたは熱アニーリングによって基板上に堆積した重合膜を除去する工程を経て、洗浄液による洗浄工程が実施される。しかしながら、近年の半導体の微細化により洗浄工程で発生するパターン倒れと呼ばれる不具合が深刻となり、一部ラインでは洗浄工程を実施しない場合がある。そのような場合には、これまで洗浄工程にて除去されていた基板表面上のヨウ素原子または臭素原子の残存がより顕著に生じると考えられる。
- [0029] 本実施形態では、不飽和フルオロカーボンおよび含水素不飽和フルオロカ

ーボンを用いるが、含水素不飽和フルオロカーボンに含まれる水素原子は分子から分解され、原子量の小ささからプラズマ中でも容易に拡散し、ダングリングボンドと優先的に結合する。つまり、水素原子がシリコンのダングリングボンドとすばやく結合して、ヨウ素原子または臭素原子のラジカル等がシリコンのダングリングボンドと結合することを防ぐ効果が見込まれる。更には、水素原子がヨウ素原子あるいは臭素原子と結合した場合には、H IあるいはH B rとして、これらの元素を系外に排出する効果が見込まれる。これらの効果により、含水素不飽和フルオロカーボンに含まれる水素原子は、エッチングガス中に含まれるヨウ素原子または臭素原子が基板表面上に結合を生成し、基板表面上にとどまることを妨げる効果があると考えられる。

[0030] さらに、不飽和フルオロカーボンおよび含水素不飽和フルオロカーボンは、不飽和結合を有しない飽和フルオロカーボンおよび含水素飽和フルオロカーボンに比べて重合性が高いという特徴がある。特に水素を含まない不飽和フルオロカーボンの方が重合性は高い。プラズマエッチング中に基板上にもフルオロカーボンの重合膜を形成され、この重合膜はエッチング中には保護膜として働き、過剰なエッチングを抑制する効果がある。しかし、エッチング後には不要となるため、アッシング又は熱アニーリングにより除去される。系外に排出されなかったヨウ素原子又は臭素原子はこの重合膜にも取り込まれることになるが、その後のアッシング又は熱アニーリングによって、重合膜と同時に除去されることが考えられる。

[0031] つまり、ヨウ素原子または臭素原子が基板表面上へ結合するのを水素原子によって抑制する効果、および、重合膜へ取り込まれたヨウ素原子または臭素原子が重合膜と同時に除去される効果の両方によって、基板上へのヨウ素原子又は臭素原子の残存が抑えられると考えられる。

[0032] 本実施形態のドライエッチング方法を行った後の、ドライエッチング剤が接触した基板の表面に残存する、ヨウ素原子及び臭素原子の量が、 1×10^{11} 原子/cm²以下であることが好ましい。

[0033] 第1のガスに含まれるヨウ素原子及び臭素原子の数が、第3のガスに含ま

れる水素原子の数の2倍以下であることが好ましく、1倍以下であることがより好ましい。ドライエッチング剤中のヨウ素原子又は臭素原子が、水素原子の量の2倍より多いと、ヨウ素原子又は臭素原子の基板上への残存が多くなるためである。

すなわち、前記第1のガスに含まれるヨウ化フッ化炭素化合物または臭化フッ化炭素化合物1分子に含まれるヨウ素原子または臭素原子の数を N_A 、前記含水素不飽和フルオロカーボン分子に含まれる水素原子の数を N_B とし、ドライエッチング剤中の体積分率をそれぞれ V_A 、 V_B としたとき、

$$N_A \times V_A \leq 2 \times N_B \times V_B$$

となることが好ましく、

$$N_A \times V_A \leq N_B \times V_B$$

となることがより好ましい。

[0034] ヨウ化フッ化炭素化合物または臭化フッ化炭素化合物、不飽和フルオロカーボン、および含水素不飽和フルオロカーボンの混合比については、ヨウ化フッ化炭素化合物または臭化フッ化炭素化合物（第1のガス）の体積が、不飽和フルオロカーボン（第2のガス）と含水素不飽和フルオロカーボン（第3のガス）の合計の体積の0.01倍以上2倍以下の範囲であることが望ましく、ヨウ化フッ化炭素化合物または臭化フッ化炭素化合物の効果をより高めるためには、0.1倍以上1倍以下の範囲であることがさらに望ましい。

[0035] 不飽和フルオロカーボンと含水素不飽和フルオロカーボンの混合比については、含水素不飽和フルオロカーボンの混合比が低すぎると、水素原子によるヨウ素原子または臭素原子の基板上への残存を抑える効果が低下してしまい、不飽和フルオロカーボンの混合比が低すぎると重合膜の生成量が減少する。そのため、不飽和フルオロカーボンと含水素不飽和フルオロカーボンの混合比については、不飽和フルオロカーボンと含水素不飽和フルオロカーボンの体積比が、不飽和フルオロカーボン（第2のガス）：含水素不飽和フルオロカーボン（第3のガス）＝1：0.05以上20以下であることが好ましく、1：0.1以上10以下であることがさらに好ましい。なお、これらの

混合比はエッチング形状に対しても影響することから、被エッチング対象膜の種類やその構造によって上記範囲のなかで適宜変更すればよい。特に、ヨウ素原子又は臭素原子の残存をより抑えるためには、第3のガスが第2のガスより多いことが好ましい。

[0036] また、ドライエッチング剤には、第4のガスとして酸化性ガスを添加する。酸化性ガスとしては、 O_2 、 O_3 、 CO 、 CO_2 、 $COCl_2$ 、 COF_2 、 NO_2 などを使用することができる。特に、入手・取り扱いの容易さから、 O_2 を使用することが好ましい。酸化性ガスの添加量は、ドライエッチング剤全体の1体積%以上50体積%以下であることが好ましく、2体積%以上30体積%以下であることがより好ましく、5体積%以上20体積%以下であることが特に好ましい。

[0037] また、ドライエッチング剤には、コストを下げつつ取り扱いの安全性を増すため、第5のガスとして不活性ガスを含むことが好ましい。不活性ガスとしては、アルゴンガス、ヘリウムガス、ネオンガス、クリプトンガス、キセノンガスの希ガス類や、窒素ガスを用いることができる。中でも、入手の容易さや相互作用の少なさから、アルゴンガス、ヘリウムガス、ネオンガス、クリプトンガスが特に好ましい。不活性ガスの添加量は、ドライエッチング剤全体の0体積%以上98体積%以下であることが好ましく、5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70体積%以下であることが特に好ましい。

[0038] プラズマエッチングを行う際には、負の直流の自己バイアス電圧を発生させることが好ましい。発生させる負の直流の自己バイアス電圧は、膜に対して垂直方向に直進性の高いエッチングを行うため、絶対値で500V以上であることが好ましく、絶対値で750V以上であることがより好ましい。負の直流の自己バイアス電圧の絶対値が高ければ高いほどサイドエッチを減少させることが可能であるが、一方、負の直流の自己バイアス電圧の絶対値が10000Vを超えると、基板へのダメージが大きくなり、あまり好ましくない。

- [0039] ドライエッチング剤に含有されるガス成分についてはそれぞれ独立してチャンバー内に導入してもよく、または予め混合ガスとして調整した上で、チャンバー内に導入しても構わない。反応チャンバーに導入するドライエッチング剤の総流量は、反応チャンバーの容積、及び排気部の排気能力により、前記の濃度条件と圧力条件を考慮して適宜選択できる。
- [0040] エッチングを行う際の圧力は、安定したプラズマを得るため、およびイオンの直進性を高めてサイドエッチを抑制するため、10 Pa以下が好ましく、5 Pa以下がより好ましく、1 Pa以下が特に好ましい。一方で、チャンバー内の圧力が低すぎると、電離イオンが少なくなり十分なプラズマ密度が得られなくなることから、0.05 Pa以上であることが好ましい。
- [0041] また、エッチングを行う際の基板温度は50℃以下が好ましく、特に異方性エッチングを行うためには20℃以下とすることが望ましい。50℃を超える高温では、トレンチやエッチング孔の側壁への重合膜の生成量が減少し、等方的にエッチングが進行する傾向が強まり、必要とする加工精度が得られない。また、レジスト等のマスク材が著しくエッチングされることがある。
- [0042] エッチング時間は素子製造プロセスの効率を考慮すると、60分以内であることが好ましい。ここで、エッチング時間とは、チャンバー内にプラズマを発生させ、ドライエッチング剤と試料とを反応させている時間である。
- [0043] また、本実施形態のドライエッチング剤を用いたエッチング方法は、容量結合型プラズマ（CCP）エッチング、反応性イオンエッチング（RIE）、誘導結合型プラズマ（ICP）エッチング、電子サイクロトロン共鳴（ECR）プラズマエッチング及びマイクロ波エッチング等の各種エッチング方法に限定されず、行うことができる。
- [0044] また、異なる種類の膜種が積層構造の膜をエッチングする際に、ドライエッチング剤に含まれるヨウ化フッ化炭素化合物または臭化フッ化炭素化合物、不飽和フルオロカーボン、および含水素不飽和フルオロカーボンの組成を、エッチング工程中に段階的又は周期的に変化させてもよい。

[0045] 本実施形態のエッチング方法は、高いアスペクト比のトレンチやホール構造を形成するエッチング工程に適用することができる。

[0046] [半導体デバイスの製造方法]

本実施形態のドライエッチング方法は、従来の半導体デバイスのシリコン化合物膜に所定のパターンを形成するためのエッチング方法として使用可能である。本実施形態のドライエッチング方法により基板上のシリコン化合物膜をエッチングすることにより、基板上にヨウ素原子又は臭素原子の残存の少ない、良好な特性を持つ半導体デバイスを製造することができる。

[0047] なお、本実施形態のエッチング方法により半導体デバイスを製造する際には、エッチング工程においてシリコン化合物膜に所望の形状を形成した後に、基板上に堆積した重合膜及び／又はマスクを、酸素ガスを含む処理ガスから生成されたプラズマで除去するアッシングまたは、空気雰囲気での100℃以上500℃以下に加熱して除去する熱アニーリングによって除去工程を行ってもよい。

実施例

[0048] 以下に本開示の実施例を比較例とともに挙げるが、本開示は以下の実施例に制限されるものではない。

[0049] [実施例1]

(エッチング工程)

図1は、実施例・比較例で用いた反応装置10の概略図である。チャンバー11内には、試料18を保持する機能を有しステージとしても機能する下部電極14と、上部電極15と、圧力計12が設置されている。また、チャンバー11上部には、ガス導入口16が接続されている。チャンバー11内は圧力を調整可能であると共に、13.56MHzの高周波電力を出力する高周波電源13によりドライエッチング剤を励起させることができる。これにより、下部電極14上に設置した試料18に対し励起させたドライエッチング剤を接触させ、試料18をエッチングすることができる。ドライエッチング剤を導入した状態で、高周波電源13から高周波電力を印加すると、プ

ラズマ中のイオンと電子の移動速度の差から、上部電極 15 と下部電極 14 の間に自己バイアス電圧と呼ばれる直流電圧が発生させることができるように構成されている。チャンバー 11 内のガスはガス排出ライン 17 を経由して排出される。

[0050] 実施例 1 では、エッチング試験用の試料 18 として、S i ウエハ上に膜厚 200 nm の S i O₂膜を成膜し、さらにその上にマスクとして直径 100 nm のホールパターンを形成した膜厚 100 nm の A r F 用フォトレジストを成膜したウエハ A、および、S i ウエハ上に膜厚 200 nm の S i₃N₄膜を成膜し、さらにその上にマスクとして直径 100 nm のホールパターンを形成した膜厚 100 nm の A r F 用フォトレジストを成膜したウエハ B を用いた。また、コンタミネーション測定試験用の試料 18 としては、S i ウエハ上に膜厚 200 nm の S i O₂膜のみを成膜したウエハ C を用いた。

[0051] ここに、エッチング剤として、C F₃I、C₃F₆（ヘキサフルオロプロペン）、C₃H₂F₄（トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン）、O₂および A r をそれぞれ、総流量に対して 5 体積%、10 体積%、5 体積%、15 体積%、65 体積%で混合し、合計 100 s c c m として、流通させ高周波電力を 400 W で印加してエッチング剤をプラズマ化させることにより、エッチングを行った。なお、負の直流の自己バイアス電圧の絶対値は 550 V である。エッチング中のチャンバー内の圧力は、絶対圧で 1 P a であった。

[0052] （エッチング形状評価）

エッチング形状評価用ウエハ A および B を、ステージ上に設置した。上記の条件で、5 分間のエッチングを行ったのち、断面 S E M 写真を撮影し、そのエッチング形状を観察した。

その結果、肩落ちやボウイング、マスクの変形やホールの閉塞といったエッチング形状異常のない、エッチングができていることを確認した。

[0053] （ウエハ上のヨウ素原子及び臭素原子の量の測定）

S i O₂膜を有するシリコンウエハ C 上に付着した金属の量を測定する試験

を実施した。エッチング条件はエッチング形状評価に記載した条件と同様であるが、その後に5分間、酸素プラズマでアッシングした。金属量の測定は、J I S K 0 1 6 0 : 2 0 0 9 に規定された方法を用いて行った。即ち、ふっ化水素酸をプラスチック製ビーカーに入れてV P D（気相分解）容器と呼ばれるP F A（ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂）製の容器内に置き、エッチング後のウエハCをV P D容器内に設置したウエハスタンドに置いた。次に、V P D容器を閉じ、ふっ化水素酸蒸気で前記ウエハ上のS i O₂膜を10分間分解した。S i O₂を分解した後のウエハの表面に、100 μLの走査溶液（超純水）を滴下し、ウエハの表面全体を走査した。走査後、走査した液滴全体を乾燥し、再び超純水で溶解したのち、I C P - M S（誘導結合プラズマ質量分析計）で分析した。得られた分析値は溶解液量と、ウエハの表面積から、ウエハ1 c m²あたりの金属原子数に換算した。その結果、ヨウ素原子の分析値は、 $1.2 \times 10^{10} \text{ a t m s} / \text{c m}^2$ であり、臭素原子の分析値は検出限界の $1.0 \times 10^{10} \text{ a t m s} / \text{c m}^2$ 未満であった。

[0054] [実施例2～9]

C F₃I、C₃F₆、C₃H₂F₄、A rの混合割合を変えた以外は実施例1と同じ条件でエッチングを行った。

[0055] [実施例10、11]

C F₃Iの代わりにC₂F₅I、C F₂B r₂を用いた以外は実施例1と同じ条件でエッチングを行った。

[0056] [実施例12、13]

C₃F₆の代わりにC₄F₆（ヘキサフルオロ-1,3-ブタジエン）、C₅F₈（オクタフルオロシクロペンタジエン）、C₃F₈（パーフルオロプロパン）を用いた以外は実施例1と同じ条件でエッチングを行った。

[0057] [実施例14]

C₃H₂F₄（トランス-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン）の代わりにC₃H₂F₄の構造異性体である2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを用いた以外は実施例1と同じ条件でエッチングを行った。

[0058] [比較例 1]

C_3F_6 および $C_3H_2F_4$ を使用しなかった以外は実施例 1 と同じ条件でエッチングを行った。

[0059] [比較例 2]

C_3F_6 の代わりに C_3F_8 （パーフルオロプロパン）を用いた以外は実施例 1 と同じ条件でエッチングを行った。

[0060] [比較例 3、4]

$C_3H_2F_4$ （トランス－1，3，3，3－テトラフルオロプロペン）の代わりに $C_3H_2F_6$ （1，1，1，2，3，3－ヘキサフルオロプロパン）、 $C_3H_2F_4O$ （ヘキサフルオロプロピレンオキサイド）を用いた以外は実施例 1 と同じ条件でエッチングを行った。

[0061] 各実施例・比較例の結果を表 1 に記載した。なお、シリコンウエハ上のヨウ素原子及び臭素原子の残存量を、「ウエハ上の原子濃度」の欄に示す。

[表1]

	ガスの種類					ガスの割合					エッチング形状	シリコン上の原子濃度	
	体積%					体積%						ヨウ素	炭素
	第1のガス	第2のガス	第3のガス	酸化剤ガス	不活性ガス	第1のガス	第2のガス	第3のガス	酸化剤ガス	不活性ガス			
実施例1	CF ₃ I	C ₃ F ₆	C ₃ H ₂ F ₄	O ₂	Ar	5	10	5	15	65	良好	1.2×10 ¹⁰	<1.0×10 ¹⁰
実施例2	CF ₃ I	C ₃ F ₆	C ₃ H ₂ F ₄	O ₂	Ar	10	10	5	15	60	良好	4.3×10 ¹⁰	<1.0×10 ¹⁰
実施例3	CF ₃ I	C ₃ F ₆	C ₃ H ₂ F ₄	O ₂	Ar	20	10	5	15	50	選択比低下	9.5×10 ¹⁰	<1.0×10 ¹⁰
実施例4	CF ₃ I	C ₃ F ₆	C ₃ H ₂ F ₄	O ₂	Ar	30	10	5	15	40	選択比低下	1.1×10 ¹¹	<1.0×10 ¹⁰
実施例5	CF ₃ I	C ₃ F ₆	C ₃ H ₂ F ₄	O ₂	Ar	5	5	10	15	65	良好	<1.0×10 ⁻¹³	<1.0×10 ¹⁰
実施例6	CF ₃ I	C ₃ F ₆	C ₃ H ₂ F ₄	O ₂	Ar	10	5	10	15	60	良好	1.1×10 ¹⁰	<1.0×10 ¹⁰
実施例7	CF ₃ I	C ₃ F ₆	C ₃ H ₂ F ₄	O ₂	Ar	15	5	10	15	55	良好	2.8×10 ¹⁰	<1.0×10 ¹⁰
実施例8	CF ₃ I	C ₃ F ₆	C ₃ H ₂ F ₄	O ₂	Ar	20	5	10	15	50	選択比低下	6.1×10 ¹⁰	<1.0×10 ¹⁰
実施例9	CF ₃ I	C ₃ F ₆	C ₃ H ₂ F ₄	O ₂	Ar	30	5	10	15	40	選択比低下	8.1×10 ¹⁰	<1.0×10 ¹⁰
実施例10	C ₂ F ₅ I	C ₃ F ₆	C ₃ H ₂ F ₄	O ₂	Ar	5	5	10	15	65	良好	<1.0×10 ⁻¹³	<1.0×10 ¹⁰
実施例11	CF ₂ Br ₂	C ₃ F ₆	C ₃ H ₂ F ₄	O ₂	Ar	5	5	10	15	65	良好	<1.0×10 ⁻¹³	4.1×10 ¹⁰
実施例12	CF ₃ I	C ₄ F ₆	C ₃ H ₂ F ₄	O ₂	Ar	5	10	5	15	65	良好	2.7×10 ¹⁰	<1.0×10 ¹⁰
実施例13	CF ₃ I	C ₆ F ₈	C ₃ H ₂ F ₄	O ₂	Ar	5	10	5	15	65	一部ホールで閉塞が発生	2.9×10 ¹⁰	<1.0×10 ¹⁰
実施例14	CF ₃ I	C ₃ F ₆	C ₃ H ₂ F ₄ (実態体)	O ₂	Ar	5	10	5	15	65	良好	1.2×10 ¹⁰	<1.0×10 ¹⁰
比較例1	CF ₃ I			O ₂	Ar	30	0	0	15	55	選択比低下	>5.0×10 ⁻¹²	<1.0×10 ¹⁰
比較例2	CF ₃ I	C ₃ F ₆	C ₃ H ₂ F ₄	O ₂	Ar	5	10	5	15	65	選択比低下	3.8×10 ¹¹	<1.0×10 ¹⁰
比較例3	CF ₃ I	C ₃ F ₆	C ₃ H ₂ F ₆	O ₂	Ar	5	10	5	15	65	選択比低下	1.4×10 ¹¹	<1.0×10 ¹⁰
比較例4	CF ₃ I	C ₃ F ₆	C ₃ H ₂ O	O ₂	Ar	5	10	5	15	65	選択比低下	3.8×10 ¹¹	<1.0×10 ¹⁰

[0062] 実施例1～14に示した通り、ヨウ化フッ化炭素化合物または臭化フッ化

炭素化合物を含み、さらに C_nF_m で表される不飽和フルオロカーボンと、 $C_xH_yF_z$ で表される含水素不飽和フルオロカーボンと、酸化性ガスと、を含むドライエッチング剤を使用し、プラズマエッチングを行った各実施例では、比較例1のように不飽和フルオロカーボンも含水素不飽和フルオロカーボンも含まない場合に比べてウエハ上のヨウ素原子又は臭素原子の残存量が大幅に低下している。ただし、実施例3、4、8、9のようにエッチングガス中に占めるヨウ化フッ化炭素化合物の割合が多くなると、ヨウ素原子の残存量は増える傾向にあり、さらに、マスク材であるフォトレジストと、被エッチング材である SiO_2 や Si_3N_4 とのエッチング選択比が低下した。

[0063] 実施例1～3、5～14は、第1のガスに含まれるヨウ素原子及び臭素原子の数が、第3のガスに含まれる水素原子の数の2倍以下であるため、ウエハ上のヨウ素原子又は臭素原子の残存量を、 1×10^{11} 原子/cm²以下まで低減することができた。

[0064] 特に、実施例1、2、5～7、10～14は、第1のガスに含まれるヨウ素原子及び臭素原子の数が、第3のガスに含まれる水素原子の数の1倍以下であり、 CF_3I の体積が含水素不飽和フルオロカーボンと不飽和フルオロカーボンの合計の体積の0.1～1倍の範囲であるため、ウエハ上のヨウ素原子又は臭素原子の残存量を、 5×10^{10} 原子/cm²以下まで低減することができた。

[0065] 一方、不飽和フルオロカーボンと含水素不飽和フルオロカーボンの効果について実施例4と実施例9とを比較すると、実施例9のように含水素不飽和フルオロカーボンが多い方が、ヨウ素原子の残存量は少なかった。これは、ヨウ素原子が基板表面上へ結合するのを水素原子によって抑制する効果の影響が大きいことを示していると考えられる。

[0066] 実施例12、13では、不飽和フルオロカーボンとして C_4F_6 または C_5F_8 を使用している。これらの不飽和フルオロカーボンは C_3F_6 に比べて重合性が高いとされている。 C_3F_6 と同条件で比較した結果、ウエハ上へのヨウ素原子の残存は少なかったが、エッチングホールの一部に閉塞が発生する場合があ

った。

- [0067] 実施例 14 では $C_3H_2F_4$ の構造異性体である 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを使用した、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン同様良好な結果が得られた。
- [0068] 比較例 2 では、不飽和フルオロカーボンのかわりに飽和フルオロカーボンである C_3F_8 を使用している。この場合には、重合膜が形成されにくいため、マスク材であるフォトレジストと、被エッチング材である SiO_2 や Si_3N_4 とのエッチング選択比も低下する傾向にあり、かつウエハ上へのヨウ素原子の残存も多くなっている。
- [0069] 含水素不飽和フルオロカーボンのかわりに、比較例 3 の $C_3H_2F_6$ や比較例 4 の $C_3H_2F_4O$ のように、水素を含んでいても不飽和結合を含まない化合物を使用した場合には、ヨウ素原子が十分に除去されておらず、マスク材であるフォトレジストと、被エッチング材である SiO_2 や Si_3N_4 とのエッチング選択比も低下した。含水素不飽和フルオロカーボンは、分子内に不飽和結合を含むことにより、プラズマ中での分解が促進されることにより、効果的に水素が分子から放出されるため、効果的にヨウ素原子が基板表面上へ結合するのが抑制されるが、不飽和結合を含まない化合物はその効果が十分でないため、と考えられる。また、不飽和結合を含まない化合物は、重合性が低く、基板上にフルオロカーボンの重合膜を形成しにくいため、マスク材と被エッチング剤の選択比が低下し、さらに、重合膜に取り込まれたヨウ素原子が重合膜と同時に除去される効果が十分でないためにヨウ素原子の残存が多くなったと考えられると考えられる。
- [0070] 上述の通り、本開示によれば、ヨウ化フッ化炭素化合物または臭化フッ化炭素化合物を用いて、基板上のシリコン化合物膜をエッチングする際にも、基板上にヨウ素原子又は臭素原子の残存の少ないエッチング方法を提供することができる。また、本開示により、半導体デバイスの製造において、微細構造のエッチングや高アスペクト比構造のエッチング工程において、基板上にヨウ素原子および臭素原子の残存を少なくすることができる。

符号の説明

- [0071] １０： 反応装置
 １１： チャンバー
 １２： 圧力計
 １３： 高周波電源
 １４： 下部電極
 １５： 上部電極
 １６： ガス導入口
 １７： 排ガスライン
 １８： 試料