

明 細 書

発明の名称：

窒化ケイ素のエッチング方法及び半導体素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は窒化ケイ素の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] 半導体の製造工程における窒化ケイ素のパターニングや除去には、エッチングが用いられる。例えば、特許文献1には、1，3，3，3-テトラフルオロプロペンを含むドライエッチング剤をプラズマ化させて得られるプラズマガスを用いて、酸化ケイ素に対して窒化ケイ素を選択的にエッチングする方法が開示されている。しかしながら、プラズマを用いるエッチング方法は、高コストであるという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2016/181723号

特許文献2：日本国特許公報 第6032033号

特許文献3：国際公開第2016/056300号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] プラズマを用いないエッチング方法（以下、「プラズマレスエッチング方法」又は「プラズマレスエッチング」と記すこともある）として、例えば、特許文献2には、七フッ化ヨウ素（ IF_7 ）を用いるポリシリコン膜のエッチング方法が開示されている。また、特許文献3には、一フッ化塩素（ ClF ）等のハロゲンフッ化物を主成分とするエッチングガス組成物を用いるケイ素化合物のエッチング方法が開示されている。

[0005] しかしながら、特許文献2においては、マスク材料として窒化ケイ素が挙

げられており、特許文献2に開示のプラズマレスエッチング方法では窒化ケイ素はエッチングされない旨が示唆されていた。また、特許文献3に開示のプラズマレスエッチング方法は、窒化ケイ素に対して酸化ケイ素を選択的にエッチングする方法であり、窒化ケイ素が選択的にエッチングされることは開示されていなかった。

本発明は、プラズマを用いることなく窒化ケイ素を選択的にエッチングすることができる窒化ケイ素のエッチング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]～[11]の通りである。

[1] 臭素又はヨウ素とフッ素との化合物であるハロゲンフッ化物を含有するエッチングガス中に、窒化ケイ素を含有するエッチング対象物を配し、1Pa以上80kPa以下の圧力で、プラズマを用いずに前記エッチング対象物の前記窒化ケイ素をエッチングするエッチング工程を備える窒化ケイ素のエッチング方法。

[0007] [2] 前記エッチングガス中に含有されるフッ化水素の含有量が100体積ppm未満である[1]に記載の窒化ケイ素のエッチング方法。

[3] 前記エッチング対象物の温度が155℃以上500℃以下である[1]又は[2]に記載の窒化ケイ素のエッチング方法。

[4] 前記エッチングガス中に含有される前記ハロゲンフッ化物の含有量が1体積%以上である[1]～[3]のいずれか一項に記載の窒化ケイ素のエッチング方法。

[0008] [5] 前記エッチングガスが、前記ハロゲンフッ化物のみからなるガス、又は、前記ハロゲンフッ化物と不活性ガスからなる混合ガスである[1]～[4]のいずれか一項に記載の窒化ケイ素のエッチング方法。

[6] 前記不活性ガスが、窒素ガス、ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、及びキセノンから選ばれる少なくとも一種である[5]に記載の窒化ケイ素のエッチング方法。

[0009] [7] 前記ハロゲンフッ化物が、三フッ化臭素、五フッ化臭素、五フッ化ヨウ素、及び七フッ化ヨウ素から選ばれる少なくとも一種である [1] ~ [6] のいずれか一項に記載の窒化ケイ素のエッチング方法。

[8] 前記エッチング対象物が、前記窒化ケイ素と、前記エッチングガスによる前記窒化ケイ素のエッチングを抑制する耐エッチング材料と、を含有し、前記エッチングガスにより前記エッチング対象物のうち前記窒化ケイ素を選択的にエッチングする [1] ~ [7] のいずれか一項に記載の窒化ケイ素のエッチング方法。

[0010] [9] 前記耐エッチング材料が、二酸化ケイ素、フォトレジスト、及びアモルファスカーボンから選ばれる少なくとも一種を含有する [8] に記載の窒化ケイ素のエッチング方法。

[10] 前記耐エッチング材料のエッチング速度に対する前記窒化ケイ素のエッチング速度の比であるエッチング選択比が10以上である [8] 又は [9] に記載の窒化ケイ素のエッチング方法。

[11] [1] ~ [10] のいずれか一項に記載の窒化ケイ素の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。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、プラズマを用いることなく窒化ケイ素を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

[0012] [図1]本発明に係る窒化ケイ素のエッチング方法の一実施形態を説明するエッチング装置の一例の概略図である。

[図2]実施例15~20で用いたエッチング対象物を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0013] 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。

- [0014] 本実施形態の窒化ケイ素のエッチング方法は、臭素又はヨウ素とフッ素との化合物であるハロゲンフッ化物を含有するエッチングガス中に、窒化ケイ素 (Si_3N_4 等) を含有するエッチング対象物を配し、1 Pa 以上 80 k Pa 以下の圧力で、プラズマを用いずにエッチング対象物の窒化ケイ素をエッチングするエッチング工程を備える。
- [0015] プラズマを用いることなく窒化ケイ素を選択的にエッチングすることができるので、高価なプラズマ発生装置を用いてエッチングを行う必要がない。そのため、窒化ケイ素のエッチングを低コストで行うことができる。また、プラズマを用いないことから、エッチング装置を構成する部材やエッチング装置に接続する配管の腐食が生じにくい。
- [0016] なお、本発明におけるエッチングとは、エッチング対象物が含有する窒化ケイ素の一部又は全部を除去してエッチング対象物を所定の形状（例えば三次元形状）に加工すること（例えば、エッチング対象物が有する窒化ケイ素膜を所定の膜厚に加工すること）を意味するとともに、窒化ケイ素からなる残留物、堆積物をエッチング対象物から除去してクリーニングすることなどを意味する。
- [0017] 上記のような本実施形態の窒化ケイ素のエッチング方法は、3D-NAND型フラッシュメモリ等の半導体素子の製造に対して使用することができる。例えば、二酸化ケイ素膜と窒化ケイ素膜が交互に積層されてなる積層物に、積層方向に沿って延び且つ積層物を貫通する貫通孔が形成されたもの（図2を参照）に対して、本実施形態の窒化ケイ素のエッチング方法を適用することにより、貫通孔の内面に露出する窒化ケイ素膜が選択的且つ等方的にエッチングされるため、二酸化ケイ素膜の端部が貫通孔内に突出した構造を形成することができる。このような構造を有する構造体を形成するプロセスは、該構造体を半導体素子の構造体として利用することができるので、3D-NAND型フラッシュメモリ等の半導体素子の製造に利用される。
- [0018] 上記構造をエッチングにより形成するプロセスは、従来はリン酸等を含有する薬液を用いて行われてきたが、薬液を用いるエッチングよりもエッチン

グガスを用いるエッチングの方が微細加工性に優れている。そのため、本実施形態の窒化ケイ素のエッチング方法は、半導体素子の更なる微細化や高集積化に対する貢献が期待できる。

[0019] また、同様に、後述する耐エッチング材料自身を半導体素子の構造体として利用する場合は、耐エッチング材料として、ハロゲンフッ化物と実質的に反応しない材料又はハロゲンフッ化物との反応が極めて遅い材料が用いられる。具体的には、例えば、二酸化ケイ素 (SiO_2)、フォトレジスト、アモルファスカーボンから選ばれる少なくとも1種の材料を使用できる。

[0020] さらに、本実施形態の窒化ケイ素のエッチング方法は、前述したように、クリーニングにも利用できる。例えば、窒化ケイ素を含有する材料からなる膜を基板上に成膜する工程や、基板上に形成された窒化ケイ素を含有する材料の膜をエッチングする工程をチャンバー内で行った後に、チャンバーの内面に付着した窒化ケイ素を含有する付着物を、本実施形態の窒化ケイ素のエッチング方法によって除去してクリーニングすることができる。

[0021] 以下、本実施形態の窒化ケイ素のエッチング方法について、さらに詳細に説明する。

〔エッチングガス〕

エッチングガスは、臭素又はヨウ素とフッ素との化合物であるハロゲンフッ化物を含有するガスである。ハロゲンフッ化物の種類は、臭素又はヨウ素とフッ素との化合物であれば特に限定されるものではないが、一フッ化臭素 (BrF)、三フッ化臭素 (BrF_3)、五フッ化臭素 (BrF_5)、五フッ化ヨウ素 (IF_5)、及び七フッ化ヨウ素 (IF_7) から選ばれる少なくとも一種が好ましい。これらのハロゲンフッ化物の中でも、取扱性及び入手容易性の観点から、三フッ化臭素、五フッ化臭素、五フッ化ヨウ素、及び七フッ化ヨウ素から選ばれる少なくとも一種がより好ましい。

[0022] エッチングガスは、ハロゲンフッ化物のみからなるガスであってもよいし、ハロゲンフッ化物と他種のガスを含有する混合ガスであってもよい。エッチングガスがハロゲンフッ化物と他種のガスを含有する混合ガスである場合

には、エッチングガス中に含有されるハロゲンフッ化物の含有量は、1体積%以上であることが好ましく、5体積%以上であることがより好ましく、10体積%以上であることがさらに好ましい。

[0023] エッチングガスがハロゲンフッ化物と他種のガスを含有する混合ガスである場合、他種のガスとして不活性ガスを用いることができる。すなわち、エッチングガスは、ハロゲンフッ化物と不活性ガスからなる混合ガスであってもよい。不活性ガスとしては、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) から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。エッチングガス中に含有される不活性ガスの含有量は、特に限定されるものではないが、0体積%超過99体積%以下とすることができる。

[0024] また、エッチングガス中に含有されるフッ化水素の含有量は、100体積ppm未満であることが好ましく、50体積ppm未満であることがより好ましい。フッ化水素の含有量が100体積ppm未満であれば、後述する耐エッチング材料のエッチング速度に対する窒化ケイ素のエッチング速度の比であるエッチング選択比が高くなりやすい。

[0025] [エッチング時の圧力]

本実施形態の窒化ケイ素のエッチング方法のエッチング工程においては、エッチングガス中にエッチング対象物を配し、プラズマを用いずにエッチング対象物の窒化ケイ素をエッチングするが、エッチングは1Pa以上80kPa以下の圧力下で行う。

[0026] 例えば、チャンバー内にエッチング対象物を配し、チャンバーにエッチングガスを流通させながらエッチングを行うことができるが、エッチングガスの流通時のチャンバー内の圧力は1Pa以上80kPa以下とする。エッチングガスの流量は、チャンバーの大きさやチャンバー内を減圧する排気設備の能力に応じて、チャンバー内の圧力が一定に保たれるように適宜設定すればよい。

[0027] [エッチング時の温度]

本実施形態の窒化ケイ素のエッチング方法のエッチング工程においては、エッチングガス中にエッチング対象物を配し、プラズマを用いずにエッチング対象物の窒化ケイ素をエッチングするが、エッチング対象物の温度を155℃以上500℃以下としてエッチングを行うことが好ましい。

[0028] エッチング対象物の温度が155℃以上であれば、ハロゲンフッ化物が気体状で存在することができるとともに、窒化ケイ素のエッチング速度がより高くなりやすい。エッチング対象物の温度は、170℃以上とすることが好ましく、200℃以上とすることがより好ましく、250℃以上とすることがさらに好ましい。一方、エッチング対象物の温度が500℃以下であれば、過大な時間とエネルギーを要することなく加熱することができる、エッチングに用いる装置や部材に損傷が生じにくい、耐エッチング材料がエッチングを受けにくい等の利点がある。

[0029] ハロゲンフッ化物は、プラズマを発生させない条件且つ500℃以下の温度では、二酸化ケイ素、フォトレジスト等の耐エッチング材料とほとんど反応しない。そのため、エッチング対象物が耐エッチング材料と窒化ケイ素の両方を有する場合は、本実施形態の窒化ケイ素のエッチング方法を用いると、耐エッチング材料をほとんどエッチングすることなく窒化ケイ素を選択的にエッチングすることができる。よって、本実施形態の窒化ケイ素のエッチング方法は、パターニングされた耐エッチング材料をマスクとして利用し、窒化ケイ素を所定の形状へ加工するなどの方法に利用できる。

[0030] さらに、エッチング対象物の温度が500℃以下であれば、エッチング選択性が高くなりやすい。例えば、後述する耐エッチング材料のエッチング速度に対する窒化ケイ素のエッチング速度の比であるエッチング選択比が、10以上となりやすい。

なお、エッチング対象物の温度の上限値は、500℃以下であることが好ましいが、450℃以下であることがより好ましく、350℃以下であることがさらに好ましい。

[0031] [エッチング対象物]

本実施形態の窒化ケイ素のエッチング方法によりエッチングするエッチング対象物は、窒化ケイ素を含有する。すなわち、エッチング対象物は、窒化ケイ素のみで形成されている部材でもよいし、窒化ケイ素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部材でもよいし、窒化ケイ素と他の材質の混合物で形成されている部材でもよい。

[0032] 窒化ケイ素とは、実質的にケイ素及び窒素のみを任意の割合で有する化合物を指し、例えば、 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。また、エッチング対象物全体の形状や、エッチング対象物のうち窒化ケイ素のみで形成されている部分の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、箔状、膜状、粉末状、塊状であってもよい。

[0033] エッチング対象物が、窒化ケイ素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部材である場合や、窒化ケイ素と他の材質の混合物で形成されている部材である場合には、上記の他の材質を、エッチングガスによる窒化ケイ素のエッチングを抑制する耐エッチング材料としてもよい。すなわち、エッチング対象物が、窒化ケイ素と、エッチングガスによる窒化ケイ素のエッチングを抑制する耐エッチング材料と、を含有する場合には、耐エッチング材料がマスクとして利用され、エッチングガスによりエッチング対象物のうち窒化ケイ素が選択的にエッチングされる。

[0034] 耐エッチング材料は、ハロゲンフッ化物と実質的に反応しない材料又はハロゲンフッ化物との反応が極めて遅い材料であって、エッチングガスによる窒化ケイ素のエッチングを抑制することができれば特に限定されるものではないが、例えば、二酸化ケイ素、フォトレジスト、アモルファスカーボンや、ニッケル、コバルト等の金属や、これら金属の酸化物、窒化物が挙げられる。これらの中でも、取扱性及び入手容易性の観点から、二酸化ケイ素、フォトレジスト、アモルファスカーボンがより好ましい。

[0035] 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用などのフォトリソが挙げられる。フォトリソの組成は、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。

[0036] 次に、図1を参照しながら、エッチング装置の構成の一例と、該エッチング装置を用いた窒化ケイ素のエッチング方法の一例を説明する。図1のエッチング装置は、プラズマを用いないプラズマレスエッチング装置である。まず、図1のエッチング装置について説明する。

[0037] 図1のエッチング装置は、内部でエッチングが行われるチャンバー10と、エッチングするエッチング対象物12をチャンバー10の内部に支持するステージ11と、エッチング対象物12の温度を測定する温度計14と、チャンバー10の内部のガスを排出するための排気用配管13と、排気用配管13に設けられチャンバー10の内部を減圧する真空ポンプ15と、チャンバー10の内部の圧力を測定する圧力計16と、を備えている。

[0038] また、図1のエッチング装置は、チャンバー10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。このエッチングガス供給部は、ハロゲンフッ化物のガスを供給するハロゲンフッ化物ガス供給部1と、不活性ガスを供給する不活性ガス供給部2と、ハロゲンフッ化物ガス供給部1とチャンバー10を接続するハロゲンフッ化物ガス供給用配管5と、ハロゲンフッ化物ガス供給用配管5の中間部に不活性ガス供給部2を接続する不活性ガス供給用配管6と、を有している。

[0039] さらに、ハロゲンフッ化物ガス供給用配管5には、ハロゲンフッ化物ガスの圧力を測定する圧力計7と、ハロゲンフッ化物ガスの流量を制御するハロゲンフッ化物ガス流量制御装置3と、が設けられている。さらに、不活性ガス供給用配管6には、不活性ガスの圧力を制御する不活性ガス圧力制御装置

8と、不活性ガスの流量を制御する不活性ガス流量制御装置4と、が設けられている。

[0040] そして、エッチングガスとしてハロゲンフッ化物ガスをチャンバー10に供給する場合には、ハロゲンフッ化物ガス供給部1からハロゲンフッ化物ガス供給用配管5にハロゲンフッ化物ガスを送り出すことにより、ハロゲンフッ化物ガス供給用配管5を介してハロゲンフッ化物ガスがチャンバー10に供給されるようになっている。

[0041] また、エッチングガスとしてハロゲンフッ化物ガスと不活性ガスの混合ガスを供給する場合には、ハロゲンフッ化物ガス供給部1からハロゲンフッ化物ガス供給用配管5にハロゲンフッ化物ガスを送り出すとともに、不活性ガス供給部2からハロゲンフッ化物ガス供給用配管5に不活性ガス供給用配管6を介して不活性ガスを送り出す。これにより、ハロゲンフッ化物ガス供給用配管5の中間部においてハロゲンフッ化物ガスと不活性ガスが混合されて混合ガスとなり、この混合ガスがハロゲンフッ化物ガス供給用配管5を介してチャンバー10に供給されるようになっている。

[0042] なお、ハロゲンフッ化物ガス供給部1及び不活性ガス供給部2の構成は特に限定されるものではなく、例えば、ボンベやシリンダーなどであってもよい。また、ハロゲンフッ化物ガス流量制御装置3及び不活性ガス流量制御装置4としては、例えば、マスフローコントローラーやフローメーターなどが利用できる。

[0043] エッチングガスをチャンバー10へ供給する際には、エッチングガスの供給圧力（すなわち、図1における圧力計7の値）を所定値に保持しつつ供給することが好ましい。すなわち、エッチングガスの供給圧力は、1 kPa以上1.0 MPa以下であることが好ましく、10 kPa以上0.5 MPa以下であることがより好ましく、30 kPa以上0.3 MPa以下であることがさらに好ましい。エッチングガスの供給圧力が上記範囲内であれば、チャンバー10へのエッチングガスの供給が円滑に行われるとともに、図1のエッチング装置が有する部品（例えば、前記各種装置や前記配管）に対する負

荷が小さい。

[0044] また、チャンバー 10 内に供給されたエッチングガスの圧力は、エッチング対象物 12 の表面を均一にエッチングするという観点から、1 Pa 以上 80 kPa 以下である必要があり、5 Pa 以上 50 kPa 以下であることが好ましい。チャンバー 10 内のエッチングガスの圧力が上記範囲内であれば、十分なエッチング速度が得られるとともに、エッチング選択比が高くなりやすい。

[0045] エッチングガスを供給する以前のチャンバー 10 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 10 kPa 未満であることが好ましく、1 Pa 以上 2 kPa 以下であることがより好ましい。

[0046] エッチングガスの供給圧力と、エッチングガスを供給する以前のチャンバー 10 内の圧力との差圧は、1.0 MPa 以下であることが好ましく、0.5 MPa 以下であることがより好ましく、0.3 MPa 以下であることがさらに好ましい。差圧が上記範囲内であれば、チャンバー 10 へのエッチングガスの供給が円滑に行われやすい。

[0047] エッチングガスをチャンバー 10 へ供給する際には、エッチングガスの温度を所定値に保持しつつ供給することが好ましい。すなわち、エッチングガスの供給温度は、10℃以上 150℃以下であることが好ましい。

エッチングを行う際のエッチング対象物 12 の温度は、155℃以上 500℃以下とすることが好ましい。この温度範囲内であれば、窒化ケイ素のエッチングが円滑に進行するとともに、エッチング装置に対する負荷が小さく、エッチング装置の寿命が長くなりやすい。

[0048] エッチングの処理時間（以下、「エッチング時間」と記すこともある）は、窒化ケイ素をどの程度エッチングしたいかによって任意に設定できるが、半導体素子製造プロセスの生産効率を考慮すると、60分以内であることが好ましく、40分以内であることがより好ましく、30分以内であることがさらに好ましい。なお、エッチングの処理時間とは、チャンバー 10 の内部

にエッチングガスを導入してから、エッチングを終えるためにチャンバー 10 の内部のエッチングガスを排気するまでの時間を指す。

[0049] 本実施形態の窒化ケイ素のエッチング方法は、図 1 のエッチング装置のような、半導体素子製造工程に使用される一般的なプラズマレスエッチング装置を用いて行うことができ、使用可能なエッチング装置の構成は特に限定されない。

例えば、ハロゲンフッ化物ガス供給用配管 5 とエッチング対象物 12 との位置関係は、エッチングガスをエッチング対象物 12 に接触させることができるならば、特に限定されない。また、チャンバー 10 の温度調節機構の構成についても、エッチング対象物 12 の温度を任意の温度に調節できればよいので、ステージ 11 上に温度調節機構を直接備える構成でもよいし、外付けの温度調節器でチャンバー 10 の外側からチャンバー 10 に加温又は冷却を行ってもよい。

[0050] また、図 1 のエッチング装置の材質は、使用するハロゲンフッ化物に対する耐腐食性を有し、且つ、所定の圧力に減圧できるものであれば特に限定されない。例えば、エッチングガスに接触する部分には、ニッケル、ニッケル基合金、アルミニウム、ステンレス鋼、白金等の金属や、アルミナ等のセラミックや、フッ素樹脂等を使用することができる。ニッケル基合金の具体例としては、インコネル（登録商標）、ハステロイ（登録商標）、モネル（登録商標）等が挙げられる。また、フッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合体（PFPA）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テフロン（登録商標）、バイトン（登録商標）、カルレッツ（登録商標）等が挙げられる。

実施例

[0051] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をより詳細に説明する。

（実施例 1）

図 1 のエッチング装置と略同様の構成を有するエッチング装置を用いて、

エッチング対象物のエッチングを行った。このエッチング対象物は、一辺2インチの正方形のシリコン基板上に膜厚1014nmの窒化ケイ素膜を成膜したものであり、ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社によって製造されたものである。

[0052] このエッチング対象物をエッチング装置のチャンバーの内部のステージ上に載置し、ステージの温度を155℃に昇温した。次に、流量50mL/minの五フッ化臭素ガスと流量450mL/minのアルゴンとを混合して混合ガスとし、この混合ガスをエッチングガスとした。そして、このエッチングガスをチャンバーの内部に流量500mL/minで供給し、10分間流通させてエッチングを行った。エッチングガスの流通時のチャンバーの内部の圧力は10kPa、五フッ化臭素ガスの分圧は1kPaとした。エッチングガスの流通が終了したらステージの加熱を終え、チャンバーの内部をアルゴンで置換した。

[0053] なお、エッチングガス中に含有されるフッ化水素の含有量を赤外分光分析法により測定したところ、30体積ppm未満であった。測定条件は以下のとおりである。

測定機器：Nicolet iS5 (Thermo Scientific 社製)

測定温度：60℃

測定圧力：0.01MPa

窓材：フッ化カルシウム

積算回数：8回

測定波長範囲：1200–4000cm⁻¹

フッ化水素の含有量の測定に使用したピークの波長：3877cm⁻¹

[0054] チャンバーを開放してエッチング対象物を取り出し、窒化ケイ素膜の膜厚を測定した。窒化ケイ素膜の膜厚は、フィルメトリクス株式会社製のF20膜厚測定システムを用いて測定した。なお、膜厚の測定条件は以下のとおりである。

測定圧力：大気圧（101.3 kPa）

測定温度：28℃

測定雰囲気：大気中

二酸化ケイ素の測定波長領域：200～1000 nm

窒化ケイ素の測定波長領域：900～1700 nm

[0055] 膜厚の測定結果を下記式に代入することにより、窒化ケイ素のエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。

エッチング速度（nm/min）＝ {エッチング前の窒化ケイ素膜の膜厚（nm）－エッチング後の窒化ケイ素膜の膜厚（nm）} / エッチング時間（min）

[0056]

[表1]

	エッチング対象物	ステージの温度 (°C)	エッチングガス			圧力 (kPa)		エッチング時間 (min)	エッチング速度 (nm/min)
			ハロゲン化合物	不活性ガス	体積比 ^{*)}	チャンバー内部	ハロゲン化合物(分圧)		
実施例1	窒化ケイ素	155	BrF ₅	Ar	10/90	10	1	10	1.0
実施例2	窒化ケイ素	220	BrF ₅	Ar	10/90	10	1	10	8.5
実施例3	窒化ケイ素	300	BrF ₅	Ar	10/90	10	1	10	23.0
実施例4	窒化ケイ素	500	BrF ₅	Ar	10/90	10	1	10	72.3
実施例5	窒化ケイ素	300	BrF ₅	—	100/0	10	10	10	88.3
実施例6	窒化ケイ素	300	BrF ₅	N ₂	10/90	10	1	10	4.2
実施例7	窒化ケイ素	300	BrF ₅	Ar+N ₂	10/90	10	1	10	5.8
実施例8	窒化ケイ素	300	BrF ₅	Ar	10/90	50	5	10	93.7
実施例9	窒化ケイ素	300	BrF ₅	Ar	10/90	0.5	0.05	10	4.7
実施例10	窒化ケイ素	300	IF ₇	Ar	10/90	10	1	10	6.1
実施例11	窒化ケイ素	300	BrF ₅	Ar	3/97	10	0.3	10	5.7
実施例12	窒化ケイ素	100	BrF ₅	Ar	10/90	10	1	100	0.08
比較例1	二酸化ケイ素	300	BrF ₅	Ar	10/90	10	1	100	0.16
比較例2	二酸化ケイ素	500	BrF ₅	Ar	10/90	10	1	10	1.2
比較例3	フォトレジスト	300	BrF ₅	Ar	10/90	10	1	10	1.6
比較例4	アモルファスカーボン	300	BrF ₅	Ar	10/90	10	1	10	0.5

*)ハロゲン化合物と不活性ガスの体積比であり、例えばハロゲン化合物：不活性ガス＝10：90である場合は10／90と記す

[0057] (実施例2)

ステージの温度を220℃とした点以外は、実施例1と同様にしてエッチング対象物のエッチングを行い、窒化ケイ素のエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。

(実施例3)

ステージの温度を300℃とした点以外は、実施例1と同様にしてエッチング対象物のエッチングを行い、窒化ケイ素のエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。

(実施例4)

ステージの温度を500℃とした点以外は、実施例1と同様にしてエッチング対象物のエッチングを行い、窒化ケイ素のエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。

[0058] (実施例5)

エッチングガスに不活性ガスを混合せず、エッチングガスが五フッ化臭素ガスのみからなる点と、ステージの温度を300℃とした点以外は、実施例1と同様にしてエッチング対象物のエッチングを行い、窒化ケイ素のエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。

(実施例6)

不活性ガスとして窒素ガスを用いた点と、ステージの温度を300℃とした点以外は、実施例1と同様にしてエッチング対象物のエッチングを行い、窒化ケイ素のエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。

[0059] (実施例7)

不活性ガスとして窒素ガスとアルゴンの混合気体を用いた点と、ステージの温度を300℃とした点以外は、実施例1と同様にしてエッチング対象物のエッチングを行い、窒化ケイ素のエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。なお、窒素ガスとアルゴンの混合比は、50体積%対50体積%である。

(実施例8)

チャンバーの内部の圧力を50kPaとした点と、ステージの温度を30

0℃とした点以外は、実施例1と同様にしてエッチング対象物のエッチングを行い、窒化ケイ素のエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。

[0060] (実施例9)

チャンバーの内部の圧力を0.5 kPaとした点と、ステージの温度を300℃とした点以外は、実施例1と同様にしてエッチング対象物のエッチングを行い、窒化ケイ素のエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。

(実施例10)

ハロゲンフッ化物を七フッ化ヨウ素とした点と、ステージの温度を300℃とした点以外は、実施例1と同様にしてエッチング対象物のエッチングを行い、窒化ケイ素のエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。

[0061] (実施例11)

五フッ化臭素ガスの流量を30 mL/min、アルゴンガスの流量を970 mL/minとした点と、ステージの温度を300℃とした点以外は、実施例1と同様にしてエッチング対象物のエッチングを行い、窒化ケイ素のエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。

(実施例12)

ステージの温度を100℃とした点と、エッチング時間を100分間とした点以外は、実施例1と同様にしてエッチング対象物のエッチングを行い、窒化ケイ素のエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。

[0062] (比較例1)

一辺2インチの正方形形状のシリコン基板上に膜厚142 nmの二酸化ケイ素膜を成膜したものをエッチング対象物とした点と、ステージの温度を300℃とした点と、エッチング時間を100分間とした点以外は、実施例1と同様にしてエッチング対象物のエッチングを行い、膜厚の測定結果を上記式と同様の式に代入することにより、二酸化ケイ素のエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。なお、エッチング対象物は、ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社によって製造されたものである。

(比較例2)

ステージの温度を500℃とした点以外は、比較例1と同様にしてエッチング対象物のエッチングを行い、二酸化ケイ素のエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。

[0063] (比較例3)

一辺2インチの正方形形状のシリコン基板にフォトレジスト（東京応化工業株式会社製のTSCR（登録商標））を塗布し、露光し硬化させて膜厚130nmのフォトレジスト膜を形成したものをエッチング対象物とした点と、ステージの温度を300℃とした点以外は、実施例1と同様にしてエッチング対象物のエッチングを行い、フォトレジストのエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。

[0064] (比較例4)

一辺2インチの正方形形状のシリコン基板にアモルファスカーボン（メルク社製）を塗布し、膜厚150nmのアモルファスカーボン膜を形成したものをエッチング対象物とした点と、ステージの温度を300℃とした点以外は、実施例1と同様にしてエッチング対象物のエッチングを行い、アモルファスカーボンのエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。

[0065] (実施例13)

実施例1で用いたエッチング対象物と比較例1で用いたエッチング対象物との両方をエッチング対象物として、2つのエッチング対象物をチャンバー内のステージ上に並べて載置した点と、ステージの温度を300℃とした点以外は、実施例1と同様にしてエッチング対象物のエッチングを行い、窒化ケイ素と二酸化ケイ素のエッチング速度とエッチング選択比を算出した。なお、エッチング選択比とは、（窒化ケイ素のエッチング速度）／（二酸化ケイ素のエッチング速度）である。結果を表2に示す。

[0066] (実施例14)

エッチングガスがフッ化水素を1000体積ppm含有する点（すなわち、流量50mL/minの五フッ化臭素ガスと流量450mL/minのアルゴンとを混合し、さらにフッ化水素を1000体積ppm含有させた混合

ガスをエッチングガスとした) 以外は、実施例 13 と同様にしてエッチング対象物のエッチングを行い、窒化ケイ素と二酸化ケイ素のエッチング速度を算出した。結果を表 2 に示す。

[0067] (比較例 5)

チャンバーの内部の圧力を 100 kPa とした点以外は、実施例 13 と同様にしてエッチング対象物のエッチングを行い、窒化ケイ素と二酸化ケイ素のエッチング速度を算出した。結果を表 2 に示す。

[0068]

[表2]

	エッチング 対象物	ステージの温度 (°C)	エッチングガス		圧力 (kPa)		エッチング時間 (min)	エッチング速度 (nm/min)		エッチング 選択比
			ハロゲンフッ化物	不活性ガス	チャンバ-内部	ハロゲンフッ化物分圧		窒化ケイ素	二酸化ケイ素	
実施例13	窒化ケイ素 二酸化ケイ素	300	BrF ₅	Ar	10	1	10	8.5	0.1	85.0
実施例14	窒化ケイ素 二酸化ケイ素	300	BrF ₅	Ar	10	1	10	19.0	3.2	5.9
比較例5	窒化ケイ素 二酸化ケイ素	300	BrF ₅	Ar	100	10	10	54.2	12.0	4.5

* 1)ハロゲンフッ化物と不活性ガスの体積比であり、例えばハロゲンフッ化物:不活性ガス=10:90である場合は10/90と記す。
* 2)ハロゲンフッ化物と不活性ガスの他に1000体積ppmのフッ化水素を含有する。

[0069] 実施例1～4の結果から、ステージの温度が高くなるにしたがって、窒化

ケイ素のエッチング速度が速くなることが分かる。

実施例 5 の結果から、不活性ガスを添加しない場合は、添加する場合に比べて、窒化ケイ素のエッチング速度が速いことが分かる。この理由は、チャンバーの内部のハロゲンフッ化物の分圧が高まることにより、窒化ケイ素膜の表面とハロゲンフッ化物の接触頻度が増加し、エッチングが速やかに進行したためであると考えられる。

[0070] 実施例 6、7 の結果から、不活性ガスとして窒素ガス又は窒素ガスとアルゴンの混合気体を用いる場合でも、不活性ガスとしてアルゴンのみを用いる場合と同等の結果であることが分かる。この結果から、不活性ガスの種類はエッチングの性能にほとんど影響を与えないということが示唆された。また、実施例 11 の結果から、エッチングガス中の不活性ガスの割合が高いとエッチング速度が低下することが分かった。

[0071] 実施例 8、9 の結果から、チャンバーの内部の圧力が高くなると窒化ケイ素のエッチング速度が速くなるのに対し、チャンバーの内部の圧力が低くなると窒化ケイ素のエッチング速度が遅くなることが分かる。この結果から、チャンバー内のハロゲンフッ化物の分圧が高ければエッチング速度が速くなり、分圧が低ければエッチング速度が遅くなることが示唆された。

[0072] 実施例 10 の結果から、セフ化ヨウ素を含有するエッチングガスを用いてエッチングを行った場合でも、窒化ケイ素のエッチングが可能であることが分かる。

比較例 1～4 の結果から、五フッ化臭素を含有するエッチングガスを用いてエッチングを行っても、二酸化ケイ素、フォトレジスト、アモルファスカーボンのエッチング速度は極めて遅いことが分かる。

[0073] 実施例 12 の結果から、100℃以下の温度では、五フッ化臭素を含有するエッチングガスを用いてエッチングを行った場合は、窒化ケイ素のエッチング速度は遅いものの、エッチングは可能であることが分かる。

実施例 13 の結果から、窒化ケイ素と二酸化ケイ素が同一チャンバー内に共存していても、問題なく窒化ケイ素が選択的にエッチングされることが分

かる。

実施例 14 の結果から、エッチングガス中のフッ化水素の含有量が 100 0 体積 ppm になると、窒化ケイ素と二酸化ケイ素のエッチング選択比が低下するが、エッチングは可能であることが分かる。

比較例 5 の結果から、チャンバーの内部の圧力が 80 kPa を超えると、窒化ケイ素と二酸化ケイ素のエッチング選択比が大幅に低下することが分かる。

[0074] (実施例 15)

実施例 15 において用いたエッチング対象物について、図 2 を参照しながら説明する。図 2 のエッチング対象物は、シリコン基板 31 上に膜厚 100 nm の窒化ケイ素膜 32 と膜厚 100 nm の二酸化ケイ素膜 33 が交互に 5 層ずつ積層した構造を有している。さらに、図 2 のエッチング対象物は、5 層の窒化ケイ素膜 32 と 5 層の二酸化ケイ素膜 33 を積層方向に貫通する直径 100 nm の貫通孔 34 を有している。

[0075] このエッチング対象物を、図 1 のエッチング装置と略同様の構成を有するエッチング装置のステージ上に載置し、ステージの温度を 300℃ に昇温した。次に、流量 10 mL/min の五フッ化臭素ガスと流量 90 mL/min のアルゴンとを混合して混合ガスとし、この混合ガスをエッチングガスとした。そして、このエッチングガスをチャンバーの内部に供給し、10 分間流通させてエッチングを行った。エッチングガスの流通時のチャンバーの内部の圧力は 10 kPa、五フッ化臭素ガスの分圧は 1 kPa とした。エッチングガスの流通が終了したらステージの加熱を終え、チャンバーの内部をアルゴンで置換した。

[0076] チャンバーを開放してエッチング対象物を取り出した。エッチングされたエッチング対象物は、窒化ケイ素膜 32 のうち貫通孔 34 の内面に露出する部分がエッチングされ、特に二酸化ケイ素膜 33 に比べて窒化ケイ素膜 32 が優先的にエッチングされるので、貫通孔 34 の内面の一部が径方向外方に広がっていた。二酸化ケイ素膜 33 のうち貫通孔 34 の内面に露出する部分

はエッチングされないため、二酸化ケイ素膜 33 の端部が貫通孔 34 内に突出した構造が形成されていた。

[0077] 取り出したエッチング対象物を切断し、5 層の窒化ケイ素膜 32 の断面を走査型電子顕微鏡により分析した。詳述すると、5 層の窒化ケイ素膜 32 それぞれについて、窒化ケイ素膜 32 のうち貫通孔 34 の内面に露出する部分と、二酸化ケイ素膜 33 のうち貫通孔 34 の内面に露出する部分との間の径方向距離を測定した。すなわち、エッチングにより貫通孔 34 の内面が径方向外方に広がって貫通孔 34 の半径が大きくなるが、その半径の差分を測定した。そして、それをエッチング時間で除することにより、二酸化ケイ素に対する窒化ケイ素の相対的なエッチング速度を算出した。

[0078] そして、5 層の窒化ケイ素膜 32 のエッチング速度の平均値及び標準偏差を算出して、窒化ケイ素膜 32 の面内方向（窒化ケイ素膜 32 の表面に平行な方向）の相対的なエッチング速度が窒化ケイ素膜 32 の積層方向位置によって変化するか否か、相対的なエッチング速度の均一性を評価した。結果を表 3 に示す。

[0079]

[表3]

	ステージの温度 (°C)	エッチングガス			圧力(kPa)		エッチング時間 (min)	エッチング速度の平均値 (nm/min)		標準偏差
		ハロゲン化合物	不活性ガス	体積比*	チャンバー内部	ハロゲン化合物(分圧)				
実施例15	300	BrF ₅	Ar	10/90	10	1	10	5.2		0.7
実施例16	500	BrF ₅	Ar	10/90	10	1	10	67.4		5.2
実施例17	300	BrF ₅	—	100/0	10	10	10	63.6		5.3
実施例18	300	BrF ₅	Ar	10/90	50	5	10	87.6		9.6
実施例19	300	BrF ₅	Ar	10/90	0.5	0.05	10	5.1		0.4
実施例20	300	IF ₇	Ar	10/90	10	1	10	6.5		0.5

*)ハロゲン化合物と不活性ガスの体積比であり、例えばハロゲン化合物：不活性ガス＝10：90である場合は10／90と記す

[0080] (実施例16～20)

ステージの温度、ハロゲンフッ化物の種類、不活性ガスの使用の有無、チャンバーの内部の圧力、ハロゲンフッ化物の分圧、エッチング時間のいずれかを、表3に示すように変更した点以外は、実施例15と同様にしてエッチング対象物のエッチングを行い、窒化ケイ素のエッチング速度の平均値及び標準偏差を算出した。結果を表3に示す。

[0081] 実施例15～20の結果から、ステージの温度を高くするか、又は、ハロゲンフッ化物の分圧を高くすることにより、窒化ケイ素のエッチング速度が高くなることが分かる。また、窒化ケイ素のエッチング速度の平均値に対するエッチング速度の標準偏差の比は、およそ7～13%であるため、窒化ケイ素膜32の積層方向位置に関係なく、5層の窒化ケイ素膜32のエッチングがほぼ均一に進行していることが分かる。

[0082] 上記のように積層方向位置に関係なく窒化ケイ素膜のエッチングがほぼ均一に進行するという特性を生かすことにより、例えば、二酸化ケイ素膜の端部が貫通孔内に突出した構造を形成することができる。このような構造は、例えば3D-NAND型フラッシュメモリ等の半導体素子の構造体として利用されている。すなわち、本発明は、例えば、3D-NAND型フラッシュメモリ等の半導体素子の製造に利用することができるという技術的意義がある。

符号の説明

- [0083]
- 1・・・ハロゲンフッ化物ガス供給部
 - 2・・・不活性ガス供給部
 - 3・・・ハロゲンフッ化物ガス流量制御装置
 - 4・・・不活性ガス流量制御装置
 - 5・・・ハロゲンフッ化物ガス供給用配管
 - 6・・・不活性ガス供給用配管
 - 7、16・・・圧力計
 - 10・・・チャンバー
 - 11・・・ステージ

- 1 2 . . . エッチング対象物
- 1 3 . . . 排気用配管
- 1 4 . . . 温度計
- 1 5 . . . 真空ポンプ
- 3 1 . . . シリコン基板
- 3 2 . . . 窒化ケイ素膜
- 3 3 . . . 二酸化ケイ素膜
- 3 4 . . . 貫通孔

請求の範囲

- [請求項1] 臭素又はヨウ素とフッ素との化合物であるハロゲンフッ化物を含有するエッチングガス中に、窒化ケイ素を含有するエッチング対象物を配し、1 Pa 以上80 k Pa 以下の圧力で、プラズマを用いずに前記エッチング対象物の前記窒化ケイ素をエッチングするエッチング工程を備える窒化ケイ素のエッチング方法。
- [請求項2] 前記エッチングガス中に含有されるフッ化水素の含有量が100体積ppm未満である請求項1に記載の窒化ケイ素のエッチング方法。
- [請求項3] 前記エッチング対象物の温度が155℃以上500℃以下である請求項1又は請求項2に記載の窒化ケイ素のエッチング方法。
- [請求項4] 前記エッチングガス中に含有される前記ハロゲンフッ化物の含有量が1体積%以上である請求項1～3のいずれか一項に記載の窒化ケイ素のエッチング方法。
- [請求項5] 前記エッチングガスが、前記ハロゲンフッ化物のみからなるガス、又は、前記ハロゲンフッ化物と不活性ガスからなる混合ガスである請求項1～4のいずれか一項に記載の窒化ケイ素のエッチング方法。
- [請求項6] 前記不活性ガスが、窒素ガス、ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、及びキセノンから選ばれる少なくとも一種である請求項5に記載の窒化ケイ素のエッチング方法。
- [請求項7] 前記ハロゲンフッ化物が、三フッ化臭素、五フッ化臭素、五フッ化ヨウ素、及び七フッ化ヨウ素から選ばれる少なくとも一種である請求項1～6のいずれか一項に記載の窒化ケイ素のエッチング方法。
- [請求項8] 前記エッチング対象物が、前記窒化ケイ素と、前記エッチングガスによる前記窒化ケイ素のエッチングを抑制する耐エッチング材料と、を含有し、前記エッチングガスにより前記エッチング対象物のうち前記窒化ケイ素を選択的にエッチングする請求項1～7のいずれか一項に記載の窒化ケイ素のエッチング方法。
- [請求項9] 前記耐エッチング材料が、二酸化ケイ素、フォトレジスト、及びア

モルファスカーボンから選ばれる少なくとも一種を含有する請求項 8 に記載の窒化ケイ素のエッチング方法。

[請求項10] 前記耐エッチング材料のエッチング速度に対する前記窒化ケイ素のエッチング速度の比であるエッチング選択比が 10 以上である請求項 8 又は請求項 9 に記載の窒化ケイ素のエッチング方法。

[請求項11] 請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の窒化ケイ素の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。