

明 細 書

発明の名称： 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いては、ドライエッチング装置のエッチングガスや化学蒸着装置（CVD装置）のチャンバークリーニングガス等として、四フッ化炭素（ CF_4 ）、六フッ化硫黄（ SF_6 ）等のパーフルオロ化合物のガスが使用されてきた。これらのパーフルオロ化合物は安定な化合物であり地球温暖化に対する影響が大きい（地球温暖化係数が高いため）、大気に放出した場合の環境への悪影響が懸念されている。そのため、地球温暖化係数が低い代替ガスの開発が望まれている。例えば特許文献1及び特許文献2には、少なくとも一つの不飽和結合を有するフルオロカーボンのガスが、地球温暖化係数が比較的低いガスとして提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許公開公報 平成10年第223614号

特許文献2：日本国特許公報 第6079649号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1及び特許文献2に開示のフルオロカーボンのガスを用いれば、シリコン膜、二酸化ケイ素膜、窒化ケイ素膜、金属シリサイド等の含ケイ素膜をエッチングできるものの、窒化ケイ素膜を選択的にエッチングすることができるか否かについては特許文献1及び特許文献2では言及されていない。

本発明は、窒化ケイ素を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〕～〔１１〕の通りである。

〔１〕 炭素－酸素二重結合及びエーテル結合の少なくとも一方の結合を分子内に有する炭素数３以下のフッ素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、

前記エッチングガス中の前記フッ素化合物の濃度が０．５体積％以上４０体積％以下であり、前記エッチング対象物が窒化ケイ素を有するエッチング方法。

[0006] 〔２〕 前記非エッチング対象物が、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有する〔１〕に記載のエッチング方法。

〔３〕 前記エッチング工程を１Ｐａ以上３ｋＰａ以下の圧力条件で行う〔１〕又は〔２〕に記載のエッチング方法。

[0007] 〔４〕 前記エッチング工程を０℃以上２００℃以下の温度条件で行う〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載のエッチング方法。

〔５〕 前記エッチングガス中の前記フッ素化合物の濃度が１体積％以上３０体積％以下である〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載のエッチング方法。

[0008] 〔６〕 前記エッチングガスが、前記フッ素化合物と希釈ガスを含有する混合ガスである〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載のエッチング方法。

〔７〕 前記希釈ガスが、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〔６〕に記載のエッ

チング方法。

〔８〕 前記エッチングガスが、前記フッ素化合物と希ガスと窒素ガスを含む混合ガスであり、前記エッチングガス中の前記窒素ガスの濃度が１０体積％以下である〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載のエッチング方法。

[0009] 〔９〕 前記エッチングガスが、前記フッ素化合物と希ガスと窒素ガスに加えて、さらに前記フッ素化合物以外の含酸素ガスを含有する混合ガスである〔８〕に記載のエッチング方法。

〔１０〕 前記フッ素化合物が、フッ化カルボニル、フッ化オキサリル、及びヘキサフルオロプロピレンオキドから選ばれる少なくとも一種である〔１〕～〔９〕のいずれか一項に記載のエッチング方法。

[0010] 〔１１〕 〔１〕～〔１０〕のいずれか一項に記載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

[0011] 本発明によれば、窒化ケイ素を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

[0012] [図１]本発明に係る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１～２７及び比較例１～５で用いた被エッチング部材を説明する図である。

[図３]実施例２８～３５で用いた被エッチング部材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。

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] 本実施形態に係るエッチング方法は、フッ素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、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。

[0015] 上記フッ素化合物は、炭素数が3以下で、且つ、炭素-酸素二重結合（カルボニル基）及びエーテル結合の少なくとも一方の結合を分子内に有するフッ素化合物である。また、エッチングガス中のフッ素化合物の濃度は、0.5体積%以上40体積%以下である。さらに、エッチング対象物は窒化ケイ素を有する。

[0016] 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フッ素化合物とエッチング対象物中の窒化ケイ素とが反応するため、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フッ素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。

[0017] また、本実施形態に係るエッチング方法によれば、地球温暖化係数が高い四フッ化炭素、六フッ化硫黄等のパーフルオロ化合物のガスを用いることなく、窒化ケイ素を有する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、本実施形態に係るエッチング方法は、エッチングガスの使用による環境負荷を低減して、地球温暖化に対する悪影響を抑制することができる。

[0018] 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窒化ケイ素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。

[0019] 本実施形態に係るエッチング方法は、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。

[0020] 例えば、本実施形態に係るエッチング方法では、酸化ケイ素(例えば SiO_2)よりも窒化ケイ素(例えば Si_3N_4)の方が速やかにエッチングが進行する。この特性を利用することにより、本実施形態に係るエッチング方法を、3D-NAND型フラッシュメモリ、ロジックデバイス等の半導体素子の製造に対して使用することができる。

[0021] 例えば、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3を参照)に対して、本実施形態に係る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、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、ロジックデバイス等の半導体素子の製造に利用される。

[0022] 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、本実施形態に係るエッチング方法には、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。

[0023] また、同様に、非エッチング対象物自身を半導体素子の構造体として利用する場合は、非エッチング対象物として、フッ素化合物と実質的に反応しない材料又はフッ素化合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、酸化ケイ素（例えば SiO_2 ）、フォトレジスト、及びアモルファスカーボン（C）から選ばれる少なくとも一種の材料を使用できる。

[0024] さらに、本実施形態に係るエッチング方法は、前述したように、クリーニングにも利用することができる。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、本実施形態に係る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。なお、このようなクリーニングにおいては、チャンバーが、本発明の構成要件である被エッチング部材に相当し、付着物が、本発明の構成要件であるエッチング対象物に相当する。

[0025] 以下、本実施形態に係る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。

[0026] また、プラズマは、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）。遠隔プラズマを用いたエッチングにより、窒化ケイ素を有するエッチング対象物を高い選択性でエッチングできる場合がある。

なお、プラズマ発生源によってチャンバー外で発生させたエッチングガスのプラズマにより、エッチングをチャンバー内で行うエッチング方法を、「遠隔プラズマエッチング」と記すこともある。

[0027] [エッチングガス]

エッチングガスは、炭素－酸素二重結合及びエーテル結合の少なくとも一方の結合を分子内に有する炭素数3以下のフッ素化合物を含有するガスである。炭素－酸素二重結合を有する官能基としては、カルボニル基（ $-(C=O)-$ ）、ホルミル基（ $-(C=O)H$ ）が挙げられる。エーテル結合（ $-O-$ ）は、環状エーテル結合であってもよい。フッ素化合物の種類は、前記要件を満たしていれば特に限定されるものではないが、例えば、フッ化ホルミル、フッ化カルボニル、フッ化オキサリル、2, 2, 2-トリフルオロアセチルフルオリド、2, 2-ジフルオロアセチルフルオリド、2-フルオロアセチルフルオリド、アセチルフルオリド、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパノイルフルオリド、2, 2, 3, 3, -テトラフルオロプロパノイルフルオリド、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパノイルフルオリド、3, 3, 3-トリフルオロプロパノイルフルオリド、2, 3, 3-トリフルオロプロパノイルフルオリド、2, 2, 3-トリフルオロプロパノイルフルオリド、2, 2-ジフルオロプロパノイルフルオリド、2, 3-ジフルオロプロパノイルフルオリド、3, 3-ジフルオロプロパノイルフルオリド、2-フルオロプロパノイルフルオリド、3-フルオロプロパノイルフルオリド、プロパノイルフルオリド、パーフルオロイソプロパノイルフルオリド、ヘキサフルオロアセトン、ヘキサフルオロプロピレンオキシド、テトラフルオロエチレンオキシド、トリフルオロメチルエーテルなどが挙げられる。これらのフッ素化合物は1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。これらのフッ素化合物の中でも、取扱性及び入手容易性の観点から、フッ化カルボニル（ COF_2 ）、フッ化オキサリル（ $(COF)_2$ ）、ヘキサフルオロプロピレンオキシド（ C_3F_6O ）から選ばれる少なくとも一種がより好ましい。なお、炭素－酸素二重結合及びエーテル結合の少なくとも一

方の結合を分子内に有する炭素数4以上のフッ素化合物の多くは、揮発性が低く、エッチングガスとしての取り扱いが困難になるため好ましくない。

[0028] エッチングガスは、フッ素化合物のガスと他種のガスとを含有する混合ガスであるが、エッチングガス中のフッ素化合物の濃度は、0.5体積%以上40体積%以下である必要があり、1体積%以上30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い。

[0029] エッチングガス中のフッ素化合物の濃度を上記の範囲内としてプラズマエッチングを行えば、窒化ケイ素を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。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であるエッチング選択比が、5以上となりやすい。エッチング選択比は、5以上であることが好ましく、7以上であることがより好ましく、10以上であることがさらに好ましい。

[0030] エッチングガスをフッ素化合物のガスとともに構成する他種のガスとして、不活性の希釈ガスを用いることができる。すなわち、エッチングガスを、フッ素化合物と希釈ガスを含有する混合ガスとすることができる。

希釈ガスとしては、窒素ガス(N₂)、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。

[0031] 特に、エッチングガスが少量の窒素ガスを含有していると、すなわち、エッチングガスがフッ素化合物と希ガスと窒素ガスを含有する混合ガスであると、窒化ケイ素のエッチング速度が向上する場合がある。エッチングガス中の窒素ガスの濃度は、例えば、10体積%以下が好ましく、5体積%以下がより好ましく、3体積%以下がさらに好ましい。なお、希ガスとは、ヘリウム、ネオン、アルゴン、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。

[0032] また、エッチングガスが希ガスと少量の窒素ガスを含有している場合に、さらに含酸素ガスを添加すると、窒化ケイ素のエッチング速度が向上し、エ

エッチング選択比が向上する場合がある。ここで、含酸素ガスとは、標準状態で気体である化合物であり、且つ、上記フッ素化合物以外で、分子内に酸素原子を有している化合物である。含酸素ガスの例としては、酸素ガス (O_2)、オゾン (O_3)、一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO_2)、亜酸化窒素 (N_2O)、二酸化硫黄 (SO_2)、三酸化硫黄 (SO_3)、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO_2) などが挙げられる。特に、取り扱いの容易さの観点から、酸素ガス、一酸化窒素、二酸化窒素、亜酸化窒素、二酸化硫黄、二酸化炭素が好ましく、酸素、一酸化窒素、亜酸化窒素がより好ましい。

[0033] エッチングガス中の窒素ガスに対する含酸素ガスの体積比（含酸素ガス／窒素ガス）は、0.1以上2以下が好ましく、0.15以上1以下がより好ましく、0.2以上0.6以下がさらに好ましい。含酸素ガスに対する窒素ガスの体積比が上記範囲内であれば、窒化ケイ素のエッチング速度の向上効果やエッチング選択比の向上効果が得られやすい。

[0034] [エッチング工程の圧力条件]

本実施形態に係る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、1 Pa以上3 kPa以下とすることが好ましく、3 Pa以上2 kPa以下とすることがより好ましく、10 Pa以上1.5 kPa以下とすることがさらに好ましい。圧力条件が上記の範囲内であれば、プラズマを安定して発生させやすい。

[0035] 例えば、チャンバー内に被エッチング部材を配し、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1 Pa以上3 kPa以下とすることができる。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。

[0036] [エッチング工程の温度条件]

本実施形態に係る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、0℃以上200℃以下とすることが好ましく

、5℃以上170℃以下とすることがより好ましく、20℃以上150℃以下とすることがさらに好ましい。温度条件が上記の範囲内であれば、フッ素化合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。ここで、温度条件の温度とは、被エッチング部材の温度であるが、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。

[0037] フッ素化合物は、200℃以下の温度では、酸化ケイ素、フォトレジスト、アモルファスカーボン等の非エッチング対象物とほとんど反応しない。そのため、本実施形態に係るエッチング方法によって被エッチング部材をエッチングすれば、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窒化ケイ素を有する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、本実施形態に係るエッチング方法は、パターン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、窒化ケイ素を有するエッチング対象物を所定の形状へ加工する方法などに利用可能である。

[0038] さらに、エッチング対象物及び非エッチング対象物の温度が200℃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、非エッチング対象物のエッチング速度に対する窒化ケイ素を有するエッチング対象物のエッチング速度の比であるエッチング選択比が、5以上となりやすい。

[0039] [被エッチング部材]

本実施形態に係る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。

[0040] [エッチング対象物]

エッチング対象物は窒化ケイ素を有するが、窒化ケイ素のみで形成されているものであってもよいし、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ものであってもよいし、窒化ケイ素と他の材質の混合物で形成されているものであってもよい。

[0041] 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。

また、エッチング対象物の形状は、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。

[0042] [非エッチング対象物]

非エッチング対象物は、フッ素化合物と実質的に反応しないか、又は、フッ素化合物との反応が極めて遅いため、本実施形態に係る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ものである。非エッチング対象物は、上記のような性質を有するならば特に限定されるものではないが、例えば、酸化ケイ素、フォトレジスト、アモルファスカーボン、窒化チタンや、銅、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、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。

[0043] 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。

[0044] 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、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。

[0045] 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。

[0046] 次に、図 1 を参照しながら、本実施形態に係るエッチング方法を実施可能な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、遠隔プラズマエッチングを行う遠隔プラズマ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。

[0047] 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、プラズマ発生源である遠隔プラズマ発生装置 20 と、エッチングする被エッチング部材 12 をチャンバー 10 の内部に支持するステージ 11 と、被エッチング部材 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。

[0048] 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、フッ素化合物のガスを供給するフッ素化合物ガス供給部 1 と、希ガスを供給する希ガス供給部 2 と、窒素ガスを供給する窒素ガス供給部 3 と、フッ素化合物ガス供給部 1 とチャンバー 10 を接続するフッ素化合物ガス供給用配管 7 と、フッ素化合物ガス供給用配管 7 の中間部に希ガス供給部 2 を接続する希ガス供給用配管 8 と、希ガス供給用配管 8 の中間部に窒素ガス供給部 3 を接続する窒素ガス供給用配管 9 とを有している。

[0049] なお、図 1 のエッチング装置は、チャンバー 10 の外部に遠隔プラズマ発生装置 20 を有している。詳述すると、図 1 のエッチング装置は、フッ素化合物ガス供給用配管 7 における希ガス供給用配管 8 との接続部とチャンバー 10 との間の位置に、遠隔プラズマ発生装置 20 を有している。

[0050] さらに、フッ素化合物ガス供給用配管 7 には、フッ素化合物のガスの圧力を制御するフッ素化合物ガス圧力制御装置 17 と、フッ素化合物のガスの流量を制御するフッ素化合物ガス流量制御装置 4 が設けられている。さらに、希ガス供給用配管 8 には、希ガスの圧力を制御する希ガス圧力制御装置 18 と、希ガスの流量を制御する希ガス流量制御装置 5 とが設けられている。さらに、窒素ガス供給用配管 9 には、窒素ガスの圧力を制御する窒素ガス圧力制御装置 19 と、窒素ガスの流量を制御する窒素ガス流量制御装置 6 と、が設けられている。

[0051] そして、エッチングガスとしてフッ素化合物のガスをチャンバー 10 に供給する場合には、フッ素化合物ガス供給部 1 からフッ素化合物ガス供給用配管 7 にフッ素化合物のガスを送り出すことにより、フッ素化合物ガス供給用配管 7 を介してフッ素化合物のガスが遠隔プラズマ発生装置 20 に供給されるようになっている。

[0052] また、エッチングガスとしてフッ素化合物ガス、希ガス、及び窒素ガスの混合ガスを供給する場合には、フッ素化合物ガス供給部 1 からフッ素化合物ガス供給用配管 7 にフッ素化合物のガスを送り出すとともに、希ガス供給部 2 及び窒素ガス供給部 3 からフッ素化合物ガス供給用配管 7 に希ガス供給用

配管 8 及び窒素ガス供給用配管 9 を介して希ガス及び窒素ガスをそれぞれ送り出すことにより、フッ素化合物ガス供給用配管 7 を介して混合ガスが遠隔プラズマ発生装置 20 に供給されるようになっている。

[0053] そして、フッ素化合物のガス又は混合ガスは遠隔プラズマ発生装置 20 においてプラズマ化され、チャンバー 10 の内部に供給されるようになっている。なお、遠隔プラズマ発生装置 20 とチャンバー 10 は直結されていてもよいし、配管で接続されていてもよい。

フッ素化合物ガス供給部 1、希ガス供給部 2、及び窒素ガス供給部 3 の構成は特に限定されるものではなく、例えば、ポンプやシリンダーなどであってもよい。また、フッ素化合物ガス流量制御装置 4、希ガス流量制御装置 5、及び窒素ガス流量制御装置 6 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。

[0054] エッチングガスをチャンバー 10 へ供給する際には、エッチングガスの圧力（すなわち、図 1 におけるフッ素化合物ガス圧力制御装置 17 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 Pa 以上 0.2 MPa 以下であることが好ましく、10 Pa 以上 0.1 MPa 以下であることがより好ましく、50 Pa 以上 50 kPa 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。

[0055] 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、被エッチング部材 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 以下であることが好ましく、10 Pa 以上 50 kPa 以下であることがより好ましく、100 Pa 以上 20 kPa 以下がさらに好ましい。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。

[0056] 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、 1.0×10^{-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。

[0057] 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、0.5 MPa 以下であることが好ましく、0.3 MPa 以下であることがより好ましく、0.1 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。

[0058] 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、0℃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被エッチング部材 12 の温度は、0℃以上 200℃以下とすることが好ましく、5℃以上 170℃以下とすることがより好ましく、20℃以上 150℃以下とすることがさらに好ましい。この温度範囲内であれば、被エッチング部材 12 が有するエッチング対象物（特に窒化ケイ素）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。

[0059] 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、被エッチング部材 12 が有するエッチング対象物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、20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 の内部において、プラズマ化したエッチングガスを被エッチング部材 12 に接触させている時間を指す。

[0060] 本実施形態に係るエッチング方法は、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、フッ素化合物ガス供給用配管 7 と被エッチング部材 12 との位置

関係は、エッチングガスを被エッチング部材 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、被エッチング部材 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。

[0061] また、図 1 のエッチング装置の材質は、使用するフッ素化合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、ニッケル基金、アルミニウム、ステンレス鋼、白金、銅、コバルト等の金属や、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。

[0062] ニッケル基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（PFA）、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

[0063] 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、被エッチング部材のエッチングを行った。実施例 1 において用いた被エッチング部材について、図 2 を参照しながら説明する。

[0064] 一辺 2 インチの正形状のシリコン基板 21 上に膜厚 1 μm の窒化ケイ素膜 22 を成膜したもの（ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製）を用意し、その窒化ケイ素膜 22 上に、寸法 1 インチ×2 インチの長形状の二酸化ケイ素基板 23 を、グリース（ダイキン工業株式会社製のデムナムグリース

L-200)を用いて接着し、このようにして作製した積層物を被エッチング部材とした。二酸化ケイ素基板23は、図2に示すように、窒化ケイ素膜22の略半分の部分を覆うように接着した。なお、窒化ケイ素膜22がエッチング対象物であり、非エッチング対象物である二酸化ケイ素基板23をレジストとして使用している。

[0065] また、上記被エッチング部材において、エッチング対象物である窒化ケイ素膜22を、非エッチング対象物である二酸化ケイ素、フォトリソ、及びアモルファスカーボンのいずれかの膜に置き換えた対比用積層物を、それぞれ作製した。

上記被エッチング部材と、これら3つの対比用積層物とを、エッチング装置のチャンバーの内部のステージ上に並べて載置し、ステージの温度を20℃とした。

[0066] 次に、流量30mL/minのフッ化カルボニルガスと流量970mL/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1000mL/minで供給し、3分間流通させて遠隔プラズマ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500Paとした。また、遠隔プラズマ発生装置として、日本MKS株式会社製のインテリジェントリモートプラズマソースASTRON Paragon（登録商標）を使用し、ソースパワーは100Wとした。これにより、上記被エッチング部材の窒化ケイ素膜22のうち二酸化ケイ素基板23に覆われていない露出部分がエッチングされた。エッチングガスの流通が終了したら、チャンバーの内部をアルゴンで置換した。

[0067] エッチングが終了したらチャンバーを開放して被エッチング部材を取り出し、取り出した被エッチング部材から二酸化ケイ素基板23を取り外して、接着面をエタノールで洗浄してグリースを除去した。そして、株式会社キーエンス製の原子間力顕微鏡VN-8010を用いて、二酸化ケイ素基板23に覆われていてエッチングされていない窒化ケイ素膜22のカバー面22a

と、二酸化ケイ素基板 23 に覆われておらずエッチングされた窒化ケイ素膜 22 のエッチング面 22 b との段差の大きさを測定した。測定された段差の大きさ (nm) をエッチング時間 (min) で除することにより、窒化ケイ素のエッチング速度 (nm/min) を算出した。結果を表 1 に示す。

[0068] また、3 つの対比用積層物についても被エッチング部材と同様の操作を行って、段差の大きさ (nm) をエッチング時間 (min) で除することにより、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のエッチング速度 (nm/min) をそれぞれ算出した。さらに、窒化ケイ素のエッチング速度に対する非エッチング対象物のエッチング速度の比 (エッチング選択比) をそれぞれ算出した。結果を表 1 に示す。

[0069] なお、原子間力顕微鏡による段差の大きさの測定条件は、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

走査範囲：幅 80.0 μm、高さ 20.0 μm、角度 0°

[0070]

[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)	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
	組成	流量 [*]					エッチング対象物	非エッチング対象物	
実施例1	COF ₂ /Ar	30/970	20	500	100	3	窒化ケイ素	酸化ケイ素 フトレジスト	2 1
実施例2	COF ₂ /Ar	30/970	20	500	400	3	窒化ケイ素	アモルファスカーボン	1
								酸化ケイ素	2
実施例3	COF ₂ /Ar	30/970	20	500	800	3	窒化ケイ素	フトレジスト	2
								アモルファスカーボン	2
実施例4	COF ₂ /Ar	150/850	20	500	400	3	窒化ケイ素	酸化ケイ素	2
								フトレジスト	1
実施例5	COF ₂ /Ar	10/990	20	500	400	3	窒化ケイ素	アモルファスカーボン	1
								酸化ケイ素	3
実施例6	COF ₂ /Ar	300/700	20	500	400	3	窒化ケイ素	フトレジスト	3
								アモルファスカーボン	2
実施例7	COF ₂ /Ar	30/970	20	100	400	3	窒化ケイ素	酸化ケイ素	2
								フトレジスト	1
実施例8	COF ₂ /Ar	30/970	20	1500	400	3	窒化ケイ素	酸化ケイ素	2
								フトレジスト	2
実施例9	COF ₂ /Ar	30/970	150	500	400	3	窒化ケイ素	酸化ケイ素	2
								フトレジスト	1
							窒化ケイ素	酸化ケイ素	15
								フトレジスト	8
							窒化ケイ素	酸化ケイ素	4
								フトレジスト	22

*)フルオロカーボンガスと希釈ガスの流量であり、例えばフルオロカーボンガスの流量が30mL/minで、希釈ガスの流量が970mL/minである場合は、30/970と記す

[0071] (実施例2～15)

エッチング対象物を窒化ケイ素膜とし、非エッチング対象物を二酸化ケイ素、フォトレジスト、及びアモルファスカーボンとするとともに、エッチングの条件（エッチングガスの組成、ステージの温度、チャンバー内の圧力、エッチング時間、遠隔プラズマ発生装置のソースパワー）を表 1 に示すとおりにして、実施例 1 と同様に遠隔プラズマエッチングを行った。そして、エッチング対象物、非エッチング対象物のエッチング速度をそれぞれ算出し、その数値からエッチング選択比を算出した。結果を表 1、2 に示す。

[0072]

[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)	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
	組成	流量*					エッチング対象物	非エッチング対象物	
実施例10	(COF ₂) ₂ /Ar	30/970	20	500	400	3	窒化ケイ素	酸化ケイ素 フトレジスト	2 1
実施例11	ヘキサフルオロ プロピレン オキソド/Ar	30/970	20	500	400	3	窒化ケイ素	酸化ケイ素 フトレジスト	1 3
実施例12	COF ₂ /Ar /N ₂	30/960/20	20	500	400	3	窒化ケイ素	酸化ケイ素 フトレジスト	2 7
実施例13	COF ₂ /Ar /N ₂	30/965/5	20	500	400	3	窒化ケイ素	酸化ケイ素 フトレジスト	4 28
実施例14	COF ₂ /Ar /N ₂ /O ₂	30/962/5/3	20	500	400	3	窒化ケイ素	酸化ケイ素 フトレジスト	1 43
実施例15	COF ₂ /Ar	30/970	5	500	400	3	窒化ケイ素	酸化ケイ素 フトレジスト	1 56
比較例1	SF ₆ /Ar	30/970	20	500	400	1	窒化ケイ素	酸化ケイ素 フトレジスト	282 2
比較例2	COF ₂ /Ar	300/700	150	500	0	30	窒化ケイ素	酸化ケイ素 フトレジスト	3 1
比較例3	COF ₂ /Ar	800/200	20	500	400	3	窒化ケイ素	酸化ケイ素 フトレジスト	13 2

*)フルオロカーボンガスと希釈ガスの流量であり、例えばフルオロカーボンガスの流量が30mL/minで、希釈ガスの流量が970mL/minである場合は30/970と記す

[0073] (比較例1)

エッチングガスを六フッ化硫黄ガスとアルゴンの混合ガスとした点と、遠隔プラズマ発生装置のソースパワーを400Wとした点と、エッチング時間を1分間とした点以外は、実施例1と同様にして遠隔プラズマエッチングを行った。そして、エッチング対象物、非エッチング対象物のエッチング速度をそれぞれ算出し、その数値からエッチング選択比を算出した。結果を表2に示す。

[0074] (比較例2)

エッチングガスを流量300mL/分のフッ化カルボニルガスと流量700mL/分のアルゴンの混合ガスとした点と、ステージ温度を150℃とした点と、遠隔プラズマ発生装置のソースパワーを0Wとした点（すなわち、プラズマを発生させなかった）と、エッチング時間を30分間とした点以外は、実施例1と同様にしてエッチングを行った。そして、エッチング対象物、非エッチング対象物のエッチング速度をそれぞれ算出し、その数値からエッチング選択比を算出した。結果を表2に示す。

[0075] (比較例3)

エッチングガスを流量800mL/分のフッ化カルボニルガスと流量200mL/分のアルゴンの混合ガスとした点と、遠隔プラズマ発生装置のソースパワーを400Wとした点以外は、実施例1と同様にして遠隔プラズマエッチングを行った。そして、エッチング対象物、非エッチング対象物のエッチング速度をそれぞれ算出し、その数値からエッチング選択比を算出した。結果を表2に示す。

[0076] (実施例16～27)

サムコ株式会社製のICPエッチング装置RIE-200iPを用いてエッチングガスのプラズマをチャンバー内で発生させ、エッチングガスのプラズマによりチャンバー内でエッチングを行う通常のプラズマエッチングを行う点と、エッチングの条件（エッチングガスの組成、ステージの温度、チャンバー内の圧力、エッチング時間、プラズマ発生装置のソースパワー及びバイアスパワー）を表3に示すとおりとする点以外は、実施例1と同様にして

被エッチング部材と対比用積層物に対してエッチングを行った。そして、実施例 1 と同様にして、エッチング対象物、非エッチング対象物のエッチング速度をそれぞれ算出し、その数値からエッチング選択比を算出した。結果を表 3 に示す。

[0077]

[表3]

	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)	エッチング時間 (min)	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*						窒化ケイ素	酸化ケイ素	非エッチング対象物		
実施例16	COF ₂ /Ar	10/40	20	3	400	20	1	窒化ケイ素	83	酸化ケイ素	7	12
								窒化ケイ素	15	フオトリジスト	15	6
								窒化ケイ素	8	アモルファスカーボン	8	10
実施例17	COF ₂ /Ar	10/40	20	3	400	80	1	窒化ケイ素	101	酸化ケイ素	14	7
								窒化ケイ素	22	フオトリジスト	22	5
								窒化ケイ素	12	アモルファスカーボン	12	8
実施例18	COF ₂ /Ar	10/40	20	3	400	250	1	窒化ケイ素	121	酸化ケイ素	22	14
								窒化ケイ素	17	フオトリジスト	17	7
								窒化ケイ素	11	アモルファスカーボン	11	11
実施例19	COF ₂ /Ar	10/40	20	3	800	20	1	窒化ケイ素	87	酸化ケイ素	11	8
								窒化ケイ素	15	フオトリジスト	15	6
								窒化ケイ素	8	アモルファスカーボン	8	11
実施例20	COF ₂ /Ar	10/40	5	3	400	80	1	窒化ケイ素	95	酸化ケイ素	13	7
								窒化ケイ素	10	フオトリジスト	10	10
								窒化ケイ素	7	アモルファスカーボン	7	14
実施例21	COF ₂ /Ar	10/40	5	3	400	250	1	窒化ケイ素	103	酸化ケイ素	21	5
								窒化ケイ素	12	フオトリジスト	12	9
								窒化ケイ素	15	アモルファスカーボン	15	7
実施例22	COF ₂ /Ar	5/45	20	3	400	80	1	窒化ケイ素	88	酸化ケイ素	7	13
								窒化ケイ素	12	フオトリジスト	12	7
								窒化ケイ素	9	アモルファスカーボン	9	10
実施例23	COF ₂ /Ar	10/40	20	6	400	80	1	窒化ケイ素	111	酸化ケイ素	5	22
								窒化ケイ素	12	フオトリジスト	12	9
								窒化ケイ素	9	アモルファスカーボン	9	12
実施例24	(COF) ₂ /Ar	10/40	20	3	400	80	1	窒化ケイ素	55	酸化ケイ素	2	28
								窒化ケイ素	3	フオトリジスト	3	18
								窒化ケイ素	2	アモルファスカーボン	2	28
実施例25	ヘキサフル オキシレン オキド/Ar	10/40	20	3	400	80	1	窒化ケイ素	79	酸化ケイ素	14	6
								窒化ケイ素	3	フオトリジスト	3	26
								窒化ケイ素	6	アモルファスカーボン	6	13
実施例26	COF ₂ /Ar	10/38/2	20	3	400	80	1	窒化ケイ素	380	酸化ケイ素	7	54
								窒化ケイ素	12	フオトリジスト	12	32
								窒化ケイ素	9	アモルファスカーボン	9	42
実施例27	COF ₂ /Ar	10/36/2/1	20	3	400	80	1	窒化ケイ素	419	酸化ケイ素	5	84
								窒化ケイ素	12	フオトリジスト	12	35
								窒化ケイ素	15	アモルファスカーボン	15	28
								窒化ケイ素	220	アモルファスカーボン	220	3
比較例4	SF ₆ /Ar	10/40	20	3	400	80	1	窒化ケイ素	566	酸化ケイ素	193	3
								窒化ケイ素	176	フオトリジスト	176	3
								窒化ケイ素	60	アモルファスカーボン	60	0.9
比較例5	COF ₂ /Ar	40/10	20	3	400	20	1	窒化ケイ素	51	酸化ケイ素	18	3
								窒化ケイ素	18	アモルファスカーボン	18	3

*) フルオロカーボンガスと希釈ガスの流量であり、例えばフルオロカーボンガスの流量が30mL/minで、希釈ガスの流量が970mL/minである場合は、30/970と記す

[0078] (比較例4)

エッチングガスを六フッ化硫黄ガスとアルゴンの混合ガスとした点と、プラズマ発生装置のバイアスパワーを80Wとした点以外は、実施例16と同様にしてプラズマエッチングを行った。そして、エッチング対象物、非エッチング対象物のエッチング速度をそれぞれ算出し、その数値からエッチング選択比を算出した。結果を表3に示す。

[0079] (比較例5)

エッチングガスを流量40mL/分のフッ化カルボニルガスと流量10mL/分のアルゴンの混合ガスとした点以外は、実施例16と同様にしてプラズマエッチングを行った。そして、エッチング対象物、非エッチング対象物のエッチング速度をそれぞれ算出し、その数値からエッチング選択比を算出した。結果を表3に示す。

[0080] (実施例28)

実施例28において用いた被エッチング部材について、図3を参照しながら説明する。図3の被エッチング部材は、シリコン基板31上に膜厚35nmの窒化ケイ素膜32と膜厚35nmの酸化ケイ素膜33が交互に30層ずつ積層した構造を有している(図3においては、便宜上、交互に5層ずつ積層した構造を示してある。)。また、図3の被エッチング部材は、最上層の酸化ケイ素膜33の上に、膜厚300nmのアモルファスカーボン膜35がさらに積層された構造を有している。ここで、窒化ケイ素膜32と酸化ケイ素膜33がエッチング対象物であり、アモルファスカーボン膜35が非エッチング対象物である。さらに、図3の被エッチング部材は、30層の窒化ケイ素膜32と30層の酸化ケイ素膜33と1層のアモルファスカーボン膜35を積層方向に貫通する直径100nmの貫通孔34を有している。

[0081] この被エッチング部材を、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20℃とした。次に、流量30mL/minのフッ化カルボニルガスと流量970mL/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遠隔プラズマによりプラズマ化したも

のをチャンバーの内部に供給し、3分間流通させて遠隔プラズマ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500Paとした。エッチングガスの流通が終了したら、チャンバーの内部をアルゴンで置換した。

[0082] チャンバーを開放して被エッチング部材を取り出した。エッチングされた被エッチング部材は、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。

[0083] 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、窒化ケイ素膜32に比べてエッチングされにくく、またアモルファスカーボン膜35はほとんどエッチングされないため、酸化ケイ素膜33及びアモルファスカーボン膜35の端部が貫通孔34内に突出した構造が形成されていた。

[0084] 取り出した被エッチング部材を切断し、30層の窒化ケイ素膜32の断面及び30層の酸化ケイ素膜33の断面を走査型電子顕微鏡によりそれぞれ分析した。詳述すると、30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、アモルファスカーボン膜35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。また、30層の酸化ケイ素膜33それぞれについて、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、アモルファスカーボン膜35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。

[0085] 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、アモルファスカーボンに対する窒化ケイ素及び酸化ケイ素の相対的なエッチング速度を算出した。なお、アモルファスカーボンのエッチング速度は、エッチング前後の貫通孔34の直径を比較することにより算出したが、直径の変化はほとんど見られなかった。

[0086] そして、30層の窒化ケイ素膜32及び酸化ケイ素膜33のエッチング速

度の平均値及び標準偏差を算出して、面内方向（膜の表面に平行な方向）の相対的なエッチング速度が膜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4に示す。

[0087]

[表4]

	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)	エッチング時間 (min)		エッチング速度 の平均値 (nm/min)	エッチング速度 の標準偏差 (nm/min)
	組成	流量 ^{*)}							
実施例28	COF ₂ /Ar	30/970	20	500	200	3	窒化ケイ素 酸化ケイ素 アモルファスカーボン	17 1 2	0.9 0.5未満 -
実施例29	COF ₂ /Ar	30/970	20	500	400	3	窒化ケイ素 酸化ケイ素 アモルファスカーボン	32 2 3	1.4 0.5未満 -
実施例30	COF ₂ /Ar	30/970	20	500	800	3	窒化ケイ素 酸化ケイ素 アモルファスカーボン	19 1 2	1.1 0.5未満 -
実施例31	COF ₂ /Ar /N ₂	30/967/3	20	500	400	3	窒化ケイ素 酸化ケイ素 アモルファスカーボン	45 1 3	1.2 0.5未満 -

*)フルオロカーボンガスと希釈ガスの流量であり、例えばフルオロカーボンガスの流量が30mL/minで、
希釈ガスの流量が970mL/minである場合は、30/970と記す

[0088] (実施例29～31)

エッチングの条件（エッチングガスの組成、ステージの温度、チャンバー内の圧力、エッチング時間、プラズマ発生装置のソースパワー）を表4に示すとおりにして、実施例28と同様にプラズマエッチングを行った。そして、実施例28と同様に、アモルファスカーボンに対する窒化ケイ素及び酸化ケイ素の相対的なエッチング速度を算出して、各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4に示す。

[0089]（実施例32～35）

実施例28と同様の被エッチング部材に対して、サムコ株式会社製のICPEエッチング装置RIE-200iPを用いてエッチングを行った。プラズマ発生装置のバイアスパワーは0Wとし、その他のエッチングの条件（エッチングガスの組成、ステージの温度、チャンバー内の圧力、エッチング時間、プラズマ発生装置のソースパワー）は表5に示すとおりである。そして、実施例28と同様に、アモルファスカーボンに対する窒化ケイ素及び酸化ケイ素の相対的なエッチング速度を算出して、各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5に示す。

[0090]

[表5]

	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)	エッチング時間 (min)		エッチング速度 の平均値 (nm/min)	エッチング速度 の標準偏差 (nm/min)
	組成	流量*)							
実施例32	COF ₂ /Ar	10/40	20	3	200	1	窒化ケイ素 酸化ケイ素 アモルファスカーボン	78	5.0
実施例33	COF ₂ /Ar	10/40	20	3	400	1	窒化ケイ素 酸化ケイ素 アモルファスカーボン	85	1.4
実施例34	COF ₂ /Ar	10/40	20	3	800	1	窒化ケイ素 酸化ケイ素 アモルファスカーボン	12	3.0
実施例35	COF ₂ /Ar /N ₂	10/38/2	20	3	400	1	窒化ケイ素 酸化ケイ素 アモルファスカーボン	63	1.1
								8	2.0
								9	-
								357	17.0
								9	2.0
								11	-

*)フルオロカーボンガスと希釈ガスの流量であり、例えばフルオロカーボンガスの流量が30mL/minで、
希釈ガスの流量が970mL/minである場合は、30/970と記す

[0091] 実施例1～3の結果から、ソースパワーを400Wとした場合は、ソース

パワーを100W、800Wとした場合に比べて、窒化ケイ素のエッチング速度が大きかった。一方、非エッチング対象物のエッチングは、ソースパワーによらず殆ど進行しなかった。

実施例4～6の結果から、エッチングガス中のフッ化カルボニルの濃度に、窒化ケイ素のエッチング速度が極大となるポイントが存在することが示唆された。一方で、非エッチング対象物のエッチングは、エッチングガス中のフッ化カルボニルの濃度によらず殆ど進行しなかった。

[0092] 実施例7、8の結果から、チャンバー内の圧力を100Pa、1500Paとした場合でも、窒化ケイ素のエッチングは問題なく進行することが分かる。一方で、非エッチング対象物のエッチングは殆ど進行しなかった。

実施例9、15の結果から、ステージの温度を高くすると、エッチング対象物である窒化ケイ素及び非エッチング対象物である酸化ケイ素、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が向上することが分かる。

[0093] 実施例10、11の結果から、エッチングガスとしてフッ化オキサリル、ヘキサフルオロプロピレンオキシドを用いた場合でも、窒化ケイ素のエッチングは進行し、非エッチング対象物のエッチングは殆ど進行しないことが分かる。

実施例12、13の結果から、エッチングガスとしてフッ化カルボニル、アルゴン、及び窒素ガスの混合ガスを用いた場合は、窒化ケイ素のエッチング速度が向上することが分かる。また、非エッチング対象物のエッチングもわずかに進行した。窒化ケイ素のエッチング速度が向上した理由としては、窒素ガスを添加することによってフッ化カルボニルからのフッ素原子の乖離が促進されたことが考えられる。

[0094] 実施例14の結果から、エッチングガスとしてフッ化カルボニル、アルゴン、及び窒素ガスに加えてさらに酸素ガスを含有する混合ガスを用いた場合は、窒化ケイ素のエッチング速度及びエッチング選択比がさらに向上することが分かる。酸素ガスを添加することによって、フッ化カルボニルからのフッ素原子の乖離がさらに促進されたことが考えられる。

[0095] 比較例 1 の結果から、エッチングガスとして六フッ化硫黄を用いると、窒化ケイ素と非エッチング対象物の両方がエッチングされることが分かる。

比較例 2 の結果から、プラズマを発生させない条件では、窒化ケイ素と同等の速度で酸化ケイ素、フォトレジスト、アモルファスカーボンのエッチングが進行するため、窒化ケイ素の選択的なエッチングが困難であることが分かる。

比較例 3 の結果から、エッチングガス中のフッ化カルボニルの濃度が高すぎる場合も、窒化ケイ素と共に酸化ケイ素、フォトレジスト、アモルファスカーボンのエッチングが進行することが分かる。

[0096] 実施例 16～27 の結果から、ICP エッチング装置を用いても、非エッチング対象物に比べて窒化ケイ素を選択的にエッチングすることが可能であることが分かる。また、バイアスパワーを高くした場合や、エッチングガスとして窒素ガスを添加した混合ガスを使用した場合には、窒化ケイ素のエッチング速度が向上することが分かる。また、エッチングガスとして窒素ガス及び酸素ガスを添加した混合ガスを使用した場合には、窒化ケイ素のエッチング速度がさらに向上することが分かる。一方で、ソースパワーを上げた場合、エッチングガス中のフッ化カルボニルの濃度を下げた場合、フッ化オキサリル、ヘキサフルオロプロピレンオキシドをエッチングガスとして用いた場合には、窒化ケイ素及び非エッチング対象物のエッチング速度に顕著な影響は見られなかった。

[0097] 比較例 4 の結果から、エッチングガスとして六フッ化硫黄を用いると、窒化ケイ素と共に、非エッチング対象物である酸化ケイ素、フォトレジスト、アモルファスカーボンがエッチングされることが分かる。

比較例 5 の結果から、エッチングガス中のフッ化カルボニルの濃度が高すぎる場合も、窒化ケイ素と共に、非エッチング対象物である酸化ケイ素、フォトレジスト、アモルファスカーボンがエッチングされることが分かる。

[0098] 実施例 28～35 の結果から、アモルファスカーボン、窒化ケイ素、及び酸化ケイ素の積層膜に対してエッチングを行うと、窒化ケイ素の層を選択的

にエッチングできることが分かる。

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2～7%であるため、窒化ケイ素膜32の積層方向位置に関係なく、30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った。これに対して、酸化ケイ素及びアモルファスカーボンのエッチング速度はいずれの条件においても窒化ケイ素のエッチング速度よりも小さかった。また、酸化ケイ素のエッチング速度の標準偏差はいずれの条件においても3以下であった。

符号の説明

- [0099]
- 1・・・フッ素化合物ガス供給部
 - 2・・・希ガス供給部
 - 3・・・窒素ガス供給部
 - 4・・・フッ素化合物ガス流量制御装置
 - 5・・・希ガス流量制御装置
 - 6・・・窒素ガス流量制御装置
 - 7・・・フッ素化合物ガス供給用配管
 - 8・・・希ガス供給用配管
 - 9・・・窒素ガス供給用配管
 - 10・・・チャンバー
 - 11・・・ステージ
 - 12・・・被エッチング部材
 - 13・・・排気用配管
 - 14・・・温度計
 - 15・・・真空ポンプ
 - 16・・・圧力計
 - 17・・・フッ素化合物ガス圧力制御装置
 - 18・・・希ガス圧力制御装置
 - 19・・・窒素ガス圧力制御装置

- 2 0 . . . 遠隔プラズマ発生装置
- 2 1 . . . シリコン基板
- 2 2 . . . 窒化ケイ素膜
- 2 3 . . . 二酸化ケイ素基板
- 3 1 . . . シリコン基板
- 3 2 . . . 窒化ケイ素膜
- 3 3 . . . 酸化ケイ素膜
- 3 4 . . . 貫通孔
- 3 5 . . . アモルファスカーボン膜