



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114512399 B

(45) 授权公告日 2025.06.24

(21) 申请号 202210020327.X

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限

(22) 申请日 2016.07.01

责任公司 11287

(65) 同一申请的已公布的文献号

专利代理人 刘锋

申请公布号 CN 114512399 A

(51) Int.CI.

(43) 申请公布日 2022.05.17

H01L 21/311 (2006.01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

2015-159517 2015.08.12 JP

JP 2008300616 A, 2008.12.11

2015-172721 2015.09.02 JP

JP 2012114402 A, 2012.06.14

(62) 分案原申请数据

审查员 王萍萍

201680044981.7 2016.07.01

(73) 专利权人 中央硝子株式会社

权利要求书2页 说明书10页 附图3页

地址 日本山口

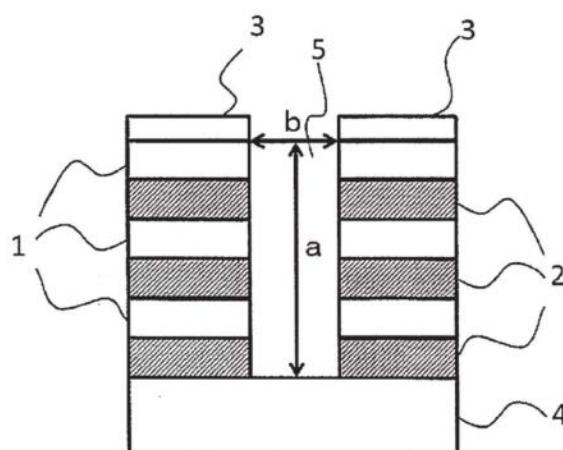
(72) 发明人 大森启之 八尾章史

## (54) 发明名称

干式蚀刻方法

## (57) 摘要

本发明的干式蚀刻方法的特征在于：其是对形成在基板上的硅氧化物层与硅氮化物层的积层膜，隔着形成在所述积层膜上的掩模，进行使干式蚀刻剂等离子体化并施加500V以上的偏压电压的蚀刻，从而对该层形成垂直方向的贯通孔的方法，并且所述干式蚀刻剂至少包含C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>所表示的不饱和全氟碳及氧化性气体，且所述干式蚀刻剂中所含的所述不饱和全氟碳的体积为所述干式蚀刻剂中所含的所述C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>的体积的0.1~10倍的范围。通过该干式蚀刻方法，可以将SiO<sub>x</sub>的蚀刻速度相对于SiN的蚀刻速度的比(SiN/SiO<sub>x</sub>比)任意地控制在0.90~1.5之间，并且也可以对掩模实现高蚀刻选择性。



1. 一种干式蚀刻方法,其特征在于:其是对形成在基板上的硅氧化物层与硅氮化物层的积层膜,隔着形成在所述积层膜上的具有特定开口图案的掩模,进行使干式蚀刻剂等离子体化并施加500V以上的偏压电压的蚀刻,从而对所述积层膜形成垂直方向的贯通孔的方法,并且

所述干式蚀刻剂至少包含 $C_3H_2F_4$ 、 $C_xF_y$ 所表示的不饱和全氟碳及氧化性气体,其中 $x=2 \sim 5$ 的整数, $y=2、4、6、8$ 或 $10$ , $y \leq 2x$ ,

所述干式蚀刻剂中所含的所述不饱和全氟碳的体积为所述干式蚀刻剂中所含的所述 $C_3H_2F_4$ 的体积的0.1~10倍的范围,且

使 $C_3H_2F_4$ 与 $C_xF_y$ 的组成比阶段性地或周期性地变化,以兼顾贯通孔的形成时间的缩短化与水平方向上的SiN蚀刻的抑制。

2. 根据权利要求1所述的干式蚀刻方法,其特征在于:所述不饱和全氟碳是选自由 $C_3F_6$ 、 $C_4F_6$ 、 $C_4F_8$ 及 $C_5F_8$ 所组成的群中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的干式蚀刻方法,其特征在于:所述干式蚀刻剂中的所述不饱和全氟碳与 $C_3H_2F_4$ 的合计浓度为5体积%以上。

4. 根据权利要求1所述的干式蚀刻方法,其特征在于:所述氧化性气体是选自由 $O_2$ 、 $O_3$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $COCl_2$ 、 $COF_2$ 及 $NO_2$ 所组成的群中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的干式蚀刻方法,其特征在于:所述干式蚀刻剂还包含惰性气体,且

所述惰性气体是选自由He、Ne、Ar、Kr、Xe及 $N_2$ 所组成的群中的至少一种。

6. 根据权利要求5所述的干式蚀刻方法,其特征在于:所述干式蚀刻剂仅包含 $C_3H_2F_4$ 、所述不饱和全氟碳、所述氧化性气体及所述惰性气体。

7. 根据权利要求1所述的干式蚀刻方法,其特征在于: $C_3H_2F_4$ 为1,3,3,3-四氟丙烯。

8. 根据权利要求1所述的干式蚀刻方法,其特征在于:所述掩模包含非晶形碳。

9. 根据权利要求1所述的干式蚀刻方法,其特征在于:所述贯通孔的深度为 $0.5\mu m$ 以上。

10. 根据权利要求1所述的干式蚀刻方法,其特征在于:所述贯通孔的深度除以所述开口图案的宽度所得的纵横比为20以上。

11. 根据权利要求1所述的干式蚀刻方法,其特征在于:所述积层膜为32层以上的交替积层膜。

12. 根据权利要求1所述的干式蚀刻方法,其特征在于:硅氮化物的蚀刻速度除以硅氧化物的蚀刻速度所得的值 $SiN/SiOx$ 蚀刻速度比为 $0.9 \sim 1.5$ 。

13. 根据权利要求1所述的干式蚀刻方法,其特征在于:硅氧化物的蚀刻速度除以抗蚀剂的蚀刻速度所得的 $SiOx/抗蚀剂$ 蚀刻速度比为2.5以上。

14. 根据权利要求5所述的干式蚀刻方法,其特征在于:

所述 $C_3H_2F_4$ 为1,3,3,3-四氟丙烯,

所述不饱和全氟碳是选自由 $C_3F_6$ 、 $C_4F_6$ 、 $C_4F_8$ 及 $C_5F_8$ 所组成的群中的至少一种,

所述惰性气体为Ar,

所述氧化性气体为 $O_2$ 。

15. 根据权利要求14所述的干式蚀刻方法,其特征在于:所述干式蚀刻剂仅包含 $C_3H_2F_4$ 、所述不饱和全氟碳、所述氧化性气体及所述惰性气体。

16. 根据权利要求1所述的干式蚀刻方法,其特征在于:所述积层膜为所述硅氧化物层与所述硅氮化物层的交替积层膜,所述硅氧化物层与所述硅氮化物层的合计层数为6层以上。

17. 根据权利要求1所述的干式蚀刻方法,其特征在于:所述不饱和全氟碳为C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>。

## 干式蚀刻方法

[0001] 分案申请的相关信息

[0002] 本案是分案申请。该分案的母案是申请日为2016年7月1日、申请号为201680044981.7、发明名称为“干式蚀刻方法”的发明专利申请案。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及一种使用含有含氟不饱和烃的干式蚀刻剂的干式蚀刻方法。

### 背景技术

[0004] 目前,在半导体制造中,微细化不断接近物理极限,为了弥补此情况,业界正开发在高度方向上积层构造物而集成的方法。该倾向在NAND闪存中尤为显著地观察到,且正积极进行三维NAND闪存的研究开发。

[0005] 例如,在非专利文献1中记载的三维NAND闪存中,采用如下结构:将多晶硅(以下称为poly-Si或p-Si)层与硅氧化物(以下称为 $\text{SiO}_x$ )层在基板上交替地积层多层,对该层于垂直方向上嵌入有成为电极的构造物。然而,在实际制作此种元件的情况下,由于作为基底的基板与积层膜中所含的层均为Si,所以在积层膜的蚀刻步骤中,会对基板造成损伤,难以仅对包含p-Si与 $\text{SiO}_x$ 的积层膜进行蚀刻加工。

[0006] 因此,如非专利文献2所示,也研究使用包含氮化硅(以下称为SiN)与 $\text{SiO}_x$ 的积层膜代替包含p-Si与 $\text{SiO}_x$ 的积层膜的NAND闪存。在此情况下的制作方法的一例中,如图1(a)所示,在基板4上预先制作包含SiN层1与 $\text{SiO}_x$ 层2的交替积层膜,如图1(b)所示,通过蚀刻加工对该层于垂直方向上制作贯通孔5。其后,虽未图示,但也进行除去SiN层而形成闸极的步骤等。

[0007] 在对该积层膜的层于垂直方向上形成贯通孔的步骤中,如非专利文献3所示,揭示有如下步骤:在形成被称作BiCS(Bit Cost Scalable,位成本可调节)的大容量存储器时,作为各自独立的步骤,对Si与 $\text{SiO}_2$ 的交替积层膜交替地重复进行Si的蚀刻与 $\text{SiO}_2$ 的蚀刻而形成贯通孔。

[0008] 然而,由于作为对每层分别独立的步骤进行蚀刻,所以伴随积层数的增加,步骤数也大幅地增加。另外,如果仅有以往的CF系气体,则对SiN的蚀刻速度缓慢,根据情况会于SiN层产生沉积,无法获得所需的蚀刻形状。因此,如专利文献1所示,也有使用如下方法的情况:通过包含CF系气体与CHF系气体的混合气体,利用1次等离子体蚀刻同时对不同种类的层进行蚀刻。

[0009] 另外,在专利文献2中揭示有包含以HF0-1234ze(E)为主的含氟不饱和烃的蚀刻剂具有对SiN及 $\text{SiO}_2$ 均较高的蚀刻速度,且与掩模的选择性高,能够进行高纵横比的蚀刻。

[0010] [现有技术文献]

[0011] [专利文献]

[0012] [专利文献1]日本专利特开2003-86568号公报

[0013] [专利文献2]日本专利特开2012-114402号公报

- [0014] [非专利文献]
- [0015] [非专利文献1]青地英明、另外2名,东芝评论,2011年9月,66卷,9号,p16~19
- [0016] [非专利文献2]Jim Handy'An Alternative Kind of Vertical 3D NAND String',[online];The Memory Guy,[2013年11月8日发行],网址<URL:<http://thememoryguy.com/an-alternative-kind-of-vertical-3d-nand-string/>>
- [0017] [非专利文献3]市川尚志、另外2名,东芝评论,2011年5月,66卷,5号,p29~33

## 发明内容

- [0018] [发明要解决的问题]
- [0019] 如上所述,如专利文献1般揭示有如下方法:通过包含以C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>为主的CF系气体与包含氢的CHF系气体的混合气体,利用1次等离子体蚀刻同时对不同种类的层进行蚀刻。然而,这些方法中存在如下问题:未充分获得与掩模的蚀刻选择性,在积层膜的膜厚较厚的情况下,掩模无法耐受至蚀刻完成。另外,存在于该蚀刻过程中侧壁保护膜的形成也不充分,产生翘起(Bowing)等蚀刻形状异常的问题。
- [0020] 另一方面,如专利文献2中所揭示般,包含1,3,3,3-四氟丙烯、添加气体及惰性气体的蚀刻剂与以C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>或C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>为主的CF系气体相比,掩模的蚀刻选择性更高,并且可以抑制掩模的刻面或翘起等蚀刻形状的异常。
- [0021] 此处,根据专利文献2的实施例也明确得知,在包含1,3,3,3-四氟丙烯、添加气体及惰性气体的蚀刻气体中,SiN的蚀刻速度大小为相对于SiO<sub>x</sub>的蚀刻速度1.2倍左右。该特性在防止因仅使用所述CF系气体的情况下产生的于SiN层的蚀刻速度的降低所导致的蚀刻形状异常的方面有效,但对于用以形成具有如纵横比超过20的极大纵横比的贯通孔的积层膜的深层蚀刻而言,可能成为蚀刻形状异常的新原因。得知其原因在于,本发明人等为了获得充分的蚀刻速度与离子的直线性,而赋予相对较大的电力及离子能量来实施,结果该蚀刻气体的分解过度进行,或因而导致SiN层的蚀刻与SiO<sub>x</sub>层的蚀刻相比变得过大,且该比最大达到2.0倍以上,造成除各向异性蚀刻以外,SiN层的各向同性蚀刻也会进行。
- [0022] 已知构成SiN的Si-N键与构成SiO<sub>x</sub>的Si-O键相比键结能弱。因此,如果SiO<sub>x</sub>不为处于通过施加偏压电压而提高离子能量的状态,则蚀刻基本不会进行。另一方面,SiN是在使用包含H原子与F原子的蚀刻气体来进行蚀刻的情况下,即便未施加偏压电压,也相对容易地进行蚀刻。因此,认为在实施所述高纵横比的蚀刻时SiN选择性地于水平方向上各向同性地被蚀刻。另外,构造上,有SiN层存在于SiO<sub>x</sub>层上的情况,在此种情况下,与相对于该层垂直方向上的SiO<sub>x</sub>蚀刻速度相比,反而相对于该层水平方向的SiN蚀刻速度变大。其结果,如图2所示,会过度产生SiN层的水平方向的SiN蚀刻。
- [0023] 该水平方向的SiN蚀刻过度产生的机制探讨为如下内容。在通常的蚀刻制程中,在电洞内始终存在具有对SiN既进行各向异性蚀刻也进行各向同性蚀刻的电位的活性物质,此处再加上经偏压电压加速的离子,由此,除各向同性蚀刻以外,各向异性蚀刻也成为优势。但是一般认为,在下层的SiO<sub>x</sub>层露出的情况下,因在相对于该层垂直方向上不存在SiN,所以所述针对于SiN的活性物质无法对所述各向异性蚀刻起到助益,而有助于对所有水平方向上的各向同性蚀刻。因此,认为与贯通SiO<sub>x</sub>层而使下层的SiN层露出的情况相比,SiN层的水平方向上的各向同性蚀刻会加速进行。

[0024] 在产生所述SiN层的水平方向上的过度蚀刻的情况下,于积层构造形成未预期的空隙而导致构造的崩解。因此,必须使 $\text{SiO}_x$ 的蚀刻速度相对于SiN的蚀刻速度的比(SiN/ $\text{SiO}_x$ 比)降低,抑制SiN层的水平方向上的过度蚀刻。具体而言,期待将 $\text{SiO}_x$ 的蚀刻速度相对于SiN的蚀刻速度的比(SiN/ $\text{SiO}_x$ 比)任意地控制在0.90~1.5之间的干式蚀刻方法。

[0025] 在专利文献2中虽揭示有选择性地对SiN或 $\text{SiO}_x$ 进行蚀刻的方法,但任意控制SiN与 $\text{SiO}_x$ 的蚀刻速率的具体方法尚未揭示。

[0026] 本发明是鉴于所述问题而完成的,其目的在于提供一种蚀刻方法,其是使用1,3,3,3-四氟丙烯作为蚀刻气体进行等离子体蚀刻的方法,且对于 $\text{SiO}_x$ 与SiN的积层膜,可以将 $\text{SiO}_x$ 的蚀刻速度相对于SiN的蚀刻速度的比(SiN/ $\text{SiO}_x$ 比)任意地控制在0.90~1.5之间,并且也对掩模具有高选择性。

[0027] [解决问题的技术手段]

[0028] 本发明人等为了达成所述目的而进行各种研究,结果发现:于使SiN与 $\text{SiO}_x$ 在基板上交替地积层有多层的部位形成相对于该层垂直的贯通孔的步骤中,使用以特定比率至少包含1,3,3,3-四氟丙烯与碳数为2~5的不饱和全氟碳的干式蚀刻剂进行等离子体蚀刻,由此可以将 $\text{SiO}_x$ 的蚀刻速度相对于SiN的蚀刻速度的比(SiN/ $\text{SiO}_x$ 比)任意地控制在0.90以上且小于1.5之间,并且也对掩模具有高蚀刻选择性,从而完成了本发明。

[0029] 即,本发明提供一种干式蚀刻方法,其特征在于:其是对形成在基板上的硅氧化物层与硅氮化物层的积层膜,隔着形成在所述积层膜上的具有特定开口图案的掩模,进行使干式蚀刻剂等离子体化并施加500V以上的偏压电压的蚀刻,从而对该层形成垂直方向的贯通孔的方法,并且所述干式蚀刻剂至少包含 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$ 、 $\text{C}_x\text{F}_y$ (x=2~5的整数,y=2、4、6、8或10,y≤2x)所表示的不饱和全氟碳及氧化性气体,且所述干式蚀刻剂中所含的所述不饱和全氟碳的体积为所述干式蚀刻剂中所含的所述 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$ 的体积的0.1~10倍的范围。

[0030] 所述不饱和全氟碳是选自由 $\text{C}_3\text{F}_6$ 、 $\text{C}_4\text{F}_6$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 及 $\text{C}_5\text{F}_8$ 所组成的群中的至少一种,且干式蚀刻剂中的所述不饱和全氟碳与 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$ 的合计浓度优选5体积%以上。

[0031] 另外,所述干式蚀刻剂也可以仅包含 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$ 、所述不饱和全氟碳、所述氧化性气体及所述惰性气体。

[0032] 另外,优选 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$ 为1,3,3,3-四氟丙烯。

[0033] 根据本发明,于如三维NAND闪存的制造过程般的在使SiN与 $\text{SiO}_x$ 在基板上交替地积层有多层的部位形成相对于该层垂直的贯通孔的步骤中,能够进行可以将 $\text{SiO}_x$ 的蚀刻速度相对于SiN的蚀刻速度(SiN/ $\text{SiO}_x$ 比)任意地控制在0.90以上且小于1.5之间、并且也对掩模具有高选择性的蚀刻。其结果,可以抑制于形成在积层膜的贯通孔内露出的SiN层的过度的各向同性蚀刻,且可以防止如纵横比超过20的贯通孔的蚀刻中积层构造的崩解。

## 附图说明

[0034] 图1(a)、(b)是形成贯通孔之前与之后的元件的积层构造的概略图。

[0035] 图2是在进行蚀刻时产生的未预期的SiN各向同性蚀刻的概略图。

[0036] 图3是在实施例、比较例中使用的反应装置的概略图。

[0037] 图4(a)、(b)是表示实施例2、5、7、比较例1、2、3、4、7的SiN/ $\text{SiO}_x$ 蚀刻速度比与蚀刻选择比( $\text{SiO}_x$ /抗蚀剂)的图。

## 具体实施方式

[0038] 以下,对本发明的实施方法进行说明。此外,本发明的范围并不局限于这些说明,也可以在以下例示以外且无损本发明的主旨的范围内进行适当变更,从而实施。

[0039] 在本发明的干式蚀刻方法中,如图1(a)所示,在基板4上预先制作包含SiN层1与SiO<sub>x</sub>层2的交替积层膜及具有特定开口图案的掩模3,并如图1(b)所示,隔着掩模3,于相对于该层垂直的方向、即相对于基板4垂直的方向上通过蚀刻加工制作贯通孔5。此处,交替积层膜于实用性方面为32层、48层或更多数量的层积层而成的积层膜,因此贯通孔5是纵横比(用交替积层膜的厚度a除以掩模3的开口部的宽度b所得的值)为20以上的非常细长的孔。

[0040] 在本发明的干式蚀刻方法中,通过使用如下干式蚀刻剂进行等离子体蚀刻,从而对形成在基板上的SiO<sub>x</sub>层与SiN层的积层膜进行蚀刻,该干式蚀刻剂至少包含C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>(x=2~5的整数,y=2、4、6、8或10,y≤2x)所表示的不饱和全氟碳及氧化性气体,且C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>与所述不饱和全氟碳的混合比以体积比计为1:0.1~10的范围。所使用的基板没有特别限定,可以使用硅晶片。作为构成掩模3的材料,可以使用非晶形碳。

[0041] 作为C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>所表示的不饱和全氟碳,可以列举选自由C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>2</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>10</sub>所组成的群中的化合物及这些的混合物。如果C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>中所含的F原子相对于C原子的量较少,则有不仅SiN层的蚀刻速度,甚至SiO<sub>x</sub>层的蚀刻速度也会降低的倾向,因此优选C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>10</sub>,如果考虑蒸气压或爆炸性等操作的容易性,则特别优选C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>。

[0042] C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>所表示的不饱和全氟碳具有一个以上的双键或三键,可以是直链状也可以是环状。此外,在C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>所表示的不饱和全氟碳中有存在结构异构体或立体异构体(反式体(E体)与顺式体(Z体))的情况。在本发明中,可以任一异构体或两者的混合物的形式使用。作为C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>,可以列举四氟乙烯。作为C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>,可以列举六氟丙烯。作为C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>,可以列举六氟-1,3-丁二烯、六氟-2-丁炔、六氟环丁烯。作为C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>,可以列举八氟-2-丁烯、八氟-1-丁烯、八氟异丁烯。作为C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>,可以列举八氟-1,4-戊二烯、八氟环戊烯。作为C<sub>5</sub>F<sub>10</sub>,可以列举十氟-1-戊烯。

[0043] 作为C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>,也可以使用2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)、反式-1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze(E))、顺式-1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze(Z))中的任一种。特别优选使用反式体及/或顺式体的1,3,3,3-四氟丙烯。

[0044] C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>所表示的不饱和全氟碳在分子中具有不饱和键,因此在等离子体中聚合而高分子化,堆积在贯通孔的侧壁而形成保护膜。因此,能够抑制仅由C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>进行的SiN的各向同性蚀刻。

[0045] 就获得充分的蚀刻速率的方面而言,C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>的浓度优选相对于在C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>与C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>中也包含下述氧化性气体、惰性气体等的干式蚀刻剂的总流量为1体积%以上,特别优选5体积%以上。另外,干式蚀刻剂中的C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>与C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>的合计浓度优选总流量的5体积%以上。另一方面,如果C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>与C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>的合计浓度超过总流量的50体积%,则无法确保充分比率的氧化性气体的浓度,虽然包含大量高价的含氟不饱和烃,但蚀刻速率反而不上升,在成本效益的方面不佳。

[0046] 另外,C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>与C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>所表示的不饱和全氟碳的混合比以体积比计优选1:0.1~10,更优选1:0.2~1.0,特别优选1:0.4~0.7。如果C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>所表示的不饱和全氟碳过多,则有SiN层于垂直方向上的各向异性蚀刻速度也大幅降低,而无法获得所需的蚀刻形状的情况。

[0047]  $C_xF_y$  所表示的不饱和全氟碳通过在分子内具有双键或三键,而在等离子体中聚合从而高分子化,于抗蚀剂等掩模上也形成保护膜。由此,也可以对抗蚀剂获得充分的蚀刻选择比。另一方面,在使用饱和全氟碳的情况下,虽能够稍微控制  $SiO_x$  的蚀刻速度相对于  $SiN$  的蚀刻速度 ( $SiN/SiO_x$  比),但其程度并不充分,另外,无法获得与掩模的蚀刻选择比,作为如纵横比超过20的超高纵横比蚀刻用蚀刻气体并不适合。

[0048] 在本发明中,由于能够任意控制  $SiN$  层与  $SiO_x$  层的蚀刻速度,所以可在一个步骤中对  $SiN$  层与  $SiO_x$  层的积层膜进行蚀刻。此外,由于蚀刻速度同等,所以形成在积层膜的孔的壁(内面)的凹凸少,并且可以在积层膜形成上部与下部的孔径均匀的孔。

[0049] 另外,在干式蚀刻剂中添加氧化性气体。作为氧化性气体,可以使用  $O_2$ 、 $O_3$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $COCl_2$ 、 $COF_2$ 、 $NO_2$  等。特别是就获得、操作的容易性而言,优选使用氧气。氧化性气体的添加量优选干式蚀刻剂整体的1体积% ~ 50体积%,更优选2体积% ~ 30体积%,特别优选5体积% ~ 10体积%。

[0050] 另外,为了降低成本并且提高操作的安全性,在干式蚀刻剂中优选包含惰性气体。作为惰性气体,可以使用氩气、氦气、氖气、氪气、氙气的稀有气体类或氮气。在实现获得的容易性此外可以期待离子辅助效果的方面上,特别优选氩气。另外,干式蚀刻剂也可以仅由  $C_3H_2F_4$ 、 $C_xF_y$  所表示的不饱和全氟碳、氧化性气体及惰性气体构成。

[0051] 干式蚀刻剂中还可以添加公知的气体。作为添加气体,可以列举  $C_1H_mF_n$  ( $l=1 \sim 5$  的整数,  $m$  与  $n$  为正整数,  $m+n=21$  或  $21+2$ ) 所表示的饱和氟碳、烃气、含卤气体、还原性气体等。作为  $C_1H_mF_n$  所表示的饱和氟碳,可以列举:  $CHF_3$ 、 $CH_2F_2$ 、 $CH_3F$ 、 $C_2H_2F_4$ 、 $C_2HF_5$ 、 $C_3HF_7$ 、 $C_3H_2F_6$ 、 $C_3H_3F_5$ 、 $C_3H_4F_4$ 、 $C_3H_5F_3$ 、 $C_4HF_9$  等。作为烃气,可以列举:  $CH_4$ 、 $C_2H_2$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_3H_4$ 、 $C_3H_6$ 、 $C_3H_8$  等。作为含卤气体,可以列举:  $F_2$ 、 $Cl_2$ 、 $Br_2$ 、 $I_2$ 、 $YF_n$  ( $Y=Cl$ 、 $Br$  或  $I$ ,  $n=1 \sim 7$  的整数)、 $NF_3$ 、 $HF$ 、 $HCl$ 、 $HBr$ 、 $HI$  等。作为还原性气体,可以列举:  $H_2$ 、 $NH_3$ 、 $NO$  等。另外,干式蚀刻剂也可以仅由  $C_3H_2F_4$ 、 $C_xF_y$  所表示的不饱和全氟碳、氧化性气体、惰性气体及所述添加气体构成。

[0052] 为了对层于垂直方向上进行直线性高的蚀刻,要求所产生的偏压电压为500V以上,优选1000V以上。偏压电压越高越可减少侧蚀,另一方面,如果偏压电压超过10000V,则对基板的损伤变大,因此不佳。

[0053] 关于蚀刻气体中所含有的气体成分,可以分别独立导入至腔室内,或也可以预先调整为混合气体后导入至腔室内。导入至反应腔室的干式蚀刻剂的总流量可以根据反应腔室的体积及排气部的排气能力,并考虑所述浓度条件与压力条件而适当选择。

[0054] 为了获得稳定的等离子体、及为了提高离子的直线性而抑制侧蚀,进行蚀刻时的压力优选10Pa以下,更优选5Pa以下,特别优选1Pa以下。另一方面,如果腔室内的压力过低,则电离离子变少,而无法获得充分的等离子体密度,因此优选0.05Pa以上。

[0055] 另外,进行蚀刻时的基板温度优选50°C以下,尤其为了进行各向异性蚀刻,理想为设为20°C以下。在超过50°C的高温下,侧壁上的以氟碳自由基为主成分的保护膜的生成量减少,各向同性地进行蚀刻的倾向加强,而无法获得所需的加工精度。另外,有抗蚀剂等掩模材料明显被蚀刻的情况。

[0056] 如果考虑元件制造制程的效率,则蚀刻时间优选30分钟以内。此处,所谓蚀刻时间是指在腔室内产生等离子体,使干式蚀刻剂与试样反应的时间。

[0057] 积层膜中的层数或形成的贯通孔的深度没有特别限定,就获得积层的集成效果的

方面而言,优选SiN层与SiO<sub>x</sub>层的合计层数为6层以上,贯通孔的深度为0.5μm以上。

[0058] 另外,使用本发明的干式蚀刻剂的蚀刻方法可以不限定于电容耦合型等离子体(CCP)蚀刻、反应性离子蚀刻(RIE)、电感耦合型等离子体(ICP)蚀刻、电子回旋共振(ECR)等离子体蚀刻及微波蚀刻等各种蚀刻方法而进行。

[0059] 另外,于在包含SiN层与SiO<sub>x</sub>层的积层膜形成贯通孔时,无需在蚀刻步骤中将干式蚀刻剂中所含的C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>与C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>的组成固定为一定的组成比,也可以使其在蚀刻步骤中阶段性地或周期性地变化。如果减少C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>的量,则能够以高速对SiN进行蚀刻,如果增加C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>的量,则虽能够抑制水平方向上的SiN蚀刻,但SiN蚀刻速度会降低,因此,通过在蚀刻步骤中使C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>的量适当变化,可以兼顾贯通孔的形成时间的缩短化与水平方向上的SiN蚀刻的抑制。例如,在贯通孔形成的后半段中,因对构成贯通孔上部的侧壁的SiN层的水平方向的蚀刻的影响大,所以与贯通孔的形成的前半段中的量相比,也可以增加干式蚀刻剂中所含的不饱和全氟碳的量。另外,在对积层膜的SiN层进行蚀刻时,为了提高蚀刻速度,可以使干式蚀刻剂中所含的不饱和全氟碳的量减少,在对SiO<sub>x</sub>层进行蚀刻时,为了抑制SiN层的水平方向上的蚀刻,可以使干式蚀刻剂中所含的不饱和全氟碳的量增多。

[0060] 此外,在形成贯通孔时,也可以包括利用在干式蚀刻剂中未添加C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>的干式蚀刻剂进行蚀刻的干式蚀刻步骤,即,使用包含C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>与氧化性气体且实质上不含C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>的干式蚀刻剂进行蚀刻的步骤。此外,蚀刻用C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>中以杂质的形式包含的C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>的含量通常为0.1体积%以下。因此,包含C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>与氧化性气体且实质上不含C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>的干式蚀刻剂中的C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>的含量通常为0.1体积%以下。

[0061] 例如,作为一例,考虑在贯通孔形成的前半段、即蚀刻至积层膜的一半左右(例如积层膜的厚度的1/2~5/8)时,进行使用包含C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>与氧化性气体且实质上不含C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>的第1干式蚀刻剂的第1干式蚀刻步骤,在贯通孔形成的后半段、即将积层膜切削一半左右之后,进行使用包含C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、氧化性气体及C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>的第2干式蚀刻剂的第2干式蚀刻步骤。根据该方法,不易产生水平方向的SiN蚀刻,在开始切削贯通孔的阶段中,可以通过第1蚀刻步骤进行SiN的高速蚀刻,在结束切削水平方向的SiN蚀刻成为问题的贯通孔的阶段中,通过第2干式蚀刻步骤,可以在干式蚀刻剂中添加C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>而抑制水平方向的SiN蚀刻并且对积层膜进行蚀刻。即,可以防止水平方向上的SiN蚀刻,并且缩短形成贯通孔所需的时间。

[0062] 另外,作为其他例,考虑在对积层膜的SiN层进行蚀刻时,应用未添加C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>而进行蚀刻的第1蚀刻步骤,在对积层膜的SiO<sub>x</sub>层进行蚀刻时应用本发明的蚀刻方法即第2蚀刻步骤。根据该方法,在SiO<sub>x</sub>层的蚀刻时,可以应用能够抑制SiN层的横向蚀刻的第2蚀刻步骤,在SiN层的蚀刻时,可以应用SiN蚀刻速度快且利用未添加C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>的干式蚀刻剂对SiN进行蚀刻的第1蚀刻步骤。

[0063] 此外,该方法中,必须根据SiN层与SiO<sub>x</sub>层的积层数变更供给的干式蚀刻剂,但只要切换有无C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>的供给即可变更干式蚀刻剂,因此各层的蚀刻方法的切换上无需较大的作业,步骤并不这般繁杂。

[0064] 另一方面,在非专利文献3中,由于在Si层的蚀刻时使用卤气,在SiO<sub>2</sub>层的蚀刻时使用氟碳系气体,因此在各层的蚀刻的切换时必须进行腔室的抽真空,且需要大量作业,步骤繁杂且费时。

[0065] 本发明的蚀刻方法能够进行如下蚀刻,即,可以将SiO<sub>x</sub>的蚀刻速度相对于SiN的蚀

刻速度(SiN/SiO<sub>x</sub>比)任意地控制在0.90以上且小于1.5之间,并且也对掩模具有高选择性。因此,在制造三维NAND闪存的过程中,可以将本发明的蚀刻方法用于在SiN与SiO<sub>x</sub>的交替积层膜形成纵横比超过20的贯通孔的步骤。

[0066] 根据本发明的蚀刻方法,为了于在包含SiN层与SiO<sub>x</sub>层的积层膜形成贯通孔后去除堆积在贯通孔的侧壁等的由C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>等生成的反应性生成物或掩模,也可以进行利用由包含氧气的处理气体生成的等离子体使这些物质灰化的灰化步骤。

[0067] [实施例]

[0068] 以下同时列举本发明的实施例及比较例,但本发明并非局限于以下的实施例。

[0069] [实施例1]

[0070] (蚀刻步骤)

[0071] 图3是在实施例、比较例中使用的反应装置10的概略图。在腔室11内设置有具有保持试样18的功能且也作为载台发挥功能的下部电极14、上部电极15及压力计12。另外,在腔室11上部连接有气体导入口16。在腔室11内能够调整压力,并且通过高频电源(13.56MHz)13可以使干式蚀刻剂激发。由此,可以使被激发的干式蚀刻剂与设置在下部电极14上的试样18接触,从而对试样18进行蚀刻。其构成为如下:如果在导入干式蚀刻剂的状态下施加来自高频电源13的高频电力,则能够由等离子体中的离子与电子的移动速度差,在上部电极15与下部电极14之间产生被称作偏压电压的直流电压。腔室11内的气体经由气体排出管线17而被排出。

[0072] 作为试样18,将具有SiN层的硅晶片A及具有SiO<sub>2</sub>层的硅晶片B设置在载台上。SiN层或SiO<sub>2</sub>层是利用CVD(chemical vapor deposition,化学气相沉积)法制作。

[0073] 此处,作为蚀刻剂,将C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(HF0-1234ze(E))、C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>、O<sub>2</sub>及Ar分别以相对于总流量为10体积%、1体积%、6体积%、83体积%进行混合,合计设为100sccm,使其流通,并以400W施加高频电力使蚀刻剂等离子体化,由此进行蚀刻。此外,偏压电压为500V。

[0074] 根据硅晶片A的SiN层与硅晶片B的SiO<sub>2</sub>层在蚀刻前后的厚度变化求出蚀刻速度。

[0075] [实施例2]

[0076] 作为蚀刻剂,将C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(HF0-1234ze(E))、C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>(六氟丙烯)、O<sub>2</sub>及Ar分别以相对于总流量为10体积%、3体积%、6体积%、81体积%进行混合,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行蚀刻。

[0077] [实施例3]

[0078] 作为蚀刻剂,将C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(HF0-1234ze(E))、C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>、O<sub>2</sub>及Ar分别以相对于总流量为10体积%、5体积%、6体积%、79体积%进行混合,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行蚀刻。

[0079] [实施例4]

[0080] 作为蚀刻剂,将C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(HF0-1234ze(E))、c-C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>(八氟环戊烯)、O<sub>2</sub>及Ar分别以相对于总流量为10体积%、1体积%、6体积%、83体积%进行混合,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行蚀刻。

[0081] [实施例5]

[0082] 作为蚀刻剂,将C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(HF0-1234ze(E))、c-C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>、O<sub>2</sub>及Ar分别以相对于总流量为10体积%、3体积%、9体积%、78体积%进行混合,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行

蚀刻。

[0083] [实施例6]

[0084] 作为蚀刻剂,将C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(HF0-1234ze(E))、C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>(六氟-1,3-丁二烯)、O<sub>2</sub>及Ar分别以相对于总流量为10体积%、1体积%、6体积%、83体积%进行混合,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行蚀刻。

[0085] [实施例7]

[0086] 作为蚀刻剂,将C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(HF0-1234ze(E))、C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>、O<sub>2</sub>及Ar分别以相对于总流量为10体积%、3体积%、9体积%、78体积%进行混合,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行蚀刻。

[0087] [实施例8]

[0088] 作为蚀刻剂,将C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(HF0-1234ze(E))、C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>、O<sub>2</sub>及Ar分别以相对于总流量为5体积%、10体积%、6体积%、79体积%进行混合,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行蚀刻。

[0089] [比较例1]

[0090] 作为蚀刻剂,将C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(HF0-1234ze(E))、O<sub>2</sub>及Ar分别以相对于总流量为10体积%、6体积%、84体积%进行混合,且不添加不饱和全氟碳,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行蚀刻。

[0091] [比较例2]

[0092] 作为蚀刻剂,将C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(HF0-1234ze(E))、c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>(八氟环丁烷)、O<sub>2</sub>及Ar分别以相对于总流量为10体积%、3体积%、9体积%、78体积%进行混合,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行蚀刻。

[0093] [比较例3]

[0094] 作为蚀刻剂,将C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(HF0-1234ze(E))、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>(六氟乙烷)、O<sub>2</sub>及Ar分别以相对于总流量为10体积%、3体积%、9体积%、78体积%进行混合,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行蚀刻。

[0095] [比较例4]

[0096] 作为蚀刻剂,将C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(HF0-1234ze(E))、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>(八氟丙烷)、O<sub>2</sub>及Ar分别以相对于总流量为10体积%、3体积%、9体积%、78体积%进行混合,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行蚀刻。

[0097] [比较例5]

[0098] 作为蚀刻剂,将C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(HF0-1234ze(E))、C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>、O<sub>2</sub>及Ar分别以相对于总流量为1体积%、11体积%、6体积%、82体积%进行混合,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行蚀刻。

[0099] [比较例6]

[0100] 作为蚀刻剂,将C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>、O<sub>2</sub>及Ar分别以相对于总流量为10体积%、6体积%、84体积%进行混合,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行蚀刻。

[0101] [比较例7]

[0102] 作为蚀刻剂,将C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(HF0-1234ze(E))、TFPy(3,3,3-三氟丙炔)、O<sub>2</sub>及Ar分别以相对于总流量为10体积%、3体积%、9体积%、78体积%进行混合,除此以外,在与实施例1相

同的条件下进行蚀刻。

[0103] 将各实施例、比较例的结果记载于表1。表1中的蚀刻速度比为 $\text{SiO}_x$ 的蚀刻速度相对于 $\text{SiN}$ 的蚀刻速度的比( $\text{SiN}/\text{SiO}_x$ 比),蚀刻选择比为抗蚀剂的蚀刻速度相对于 $\text{SiO}_x$ 的蚀刻速度的比( $\text{SiO}_x/\text{抗蚀剂}$ 比)。

[0104] [表1]

	主蚀刻气体		添加气体		氧化性气体		惰性气体		压力 [Pa]	施加电 力 [W/cm <sup>2</sup> ]	偏压 电压 [V]	$\text{SiO}_x$ 蚀刻 速度 [nm/min]	$\text{SiN}$ 蚀刻 速度 [nm/min]	抗蚀剂蚀 刻速度 [nm/min]	蚀刻速度 比 ( $\text{SiN}/\text{SiO}_x$ )	蚀刻选择 比( $\text{SiO}_x/\text{抗蚀剂}$ )
	种类	浓度 [体积%]	种类	浓度 [体积%]	种类	浓度 [体积%]	种类	浓度 [体积%]								
实施例 1	$\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_2$	10	$\text{C}_3\text{F}_6$	1	$\text{O}_2$	6	$\text{Ar}$	83	1	1.0	1000	122.3	179.2	36.3	1.47	3.37
实施例 2	$\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_2$	10	$\text{C}_3\text{F}_6$	3	$\text{O}_2$	6	$\text{Ar}$	81	1	1.0	1000	124.4	160.1	11.7	1.29	10.61
实施例 3	$\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_2$	10	$\text{C}_3\text{F}_6$	5	$\text{O}_2$	6	$\text{Ar}$	79	1	1.0	1000	120.9	131.7	7.4	1.09	16.32
实施例 4	$\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_2$	10	$\text{c-C}_5\text{F}_8$	1	$\text{O}_2$	6	$\text{Ar}$	83	1	1.0	1000	116.9	174.1	17.3	1.49	6.77
实施例 5	$\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_2$	10	$\text{c-C}_5\text{F}_8$	3	$\text{O}_2$	9	$\text{Ar}$	78	1	1.0	1000	118.1	133.1	17.1	1.13	6.91
实施例 6	$\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_2$	10	$\text{C}_4\text{F}_6$	1	$\text{O}_2$	6	$\text{Ar}$	83	1	1.0	1000	125.0	184.3	25.8	1.47	4.85
实施例 7	$\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_2$	10	$\text{C}_4\text{F}_6$	3	$\text{O}_2$	9	$\text{Ar}$	78	1	1.0	1000	135.0	164.1	36.3	1.22	3.72
实施例 8	$\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_2$	5	$\text{C}_4\text{F}_6$	10	$\text{O}_2$	6	$\text{Ar}$	79	1	1.0	1000	139.0	129.3	55.6	0.93	2.50
比较例 1	$\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_2$	10	未添加		$\text{O}_2$	6	$\text{Ar}$	84	1	1.0	1000	114.6	187.2	34.5	1.63	3.32
比较例 2	$\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_2$	10	$\text{c-C}_4\text{F}_8$	3	$\text{O}_2$	9	$\text{Ar}$	78	1	1.0	1000	108.6	177.6	42.2	1.64	2.57
比较例 3	$\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_2$	10	$\text{C}_2\text{F}_6$	3	$\text{O}_2$	9	$\text{Ar}$	78	1	1.0	1000	113.4	179.4	45.1	1.58	2.51
比较例 4	$\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_2$	10	$\text{C}_3\text{F}_8$	3	$\text{O}_2$	9	$\text{Ar}$	78	1	1.0	1000	115.2	181.2	48.1	1.57	2.40
比较例 5	$\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_2$	1	$\text{C}_3\text{F}_6$	11	$\text{O}_2$	6	$\text{Ar}$	82	1	1.0	1000	130.1	115.8	40.1	0.89	3.24
比较例 6	未添加		$\text{C}_3\text{F}_6$	10	$\text{O}_2$	6	$\text{Ar}$	84	1	1.0	1000	137.6	116.9	55.0	0.85	2.50
比较例 7	$\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_2$	10	TFPy	3	$\text{O}_2$	9	$\text{Ar}$	78	1	1.0	1000	92.3	153.1	3.1	1.66	49.39

[0106] 在使用至少包含 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$ 与 $\text{C}_x\text{F}_y$ 所表示的不饱和全氟碳且1,3,3,3-四氟丙烯与所述不饱和全氟碳的混合比以体积比计为1:0.1~10的范围的干式蚀刻剂的各实施例中, $\text{SiN}$ 相对于 $\text{SiO}_x$ 的蚀刻速度比为0.90以上且小于1.5,与未添加的情形相比,与抗蚀剂的选择比也为同等以上。通过该干式蚀刻方法,能够抑制 $\text{SiN}$ 层的过度蚀刻并且进行包含 $\text{SiO}_x$ 及 $\text{SiN}$ 的积层膜的各向异性蚀刻。另外,根据实施例6~8等明确可知,通过调整 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$ 与不饱和全氟碳的比率,可以控制 $\text{SiN}$ 相对于 $\text{SiO}_x$ 的蚀刻速度比。

[0107] 另一方面,比较例1中,由于不含 $\text{C}_x\text{F}_y$ 所表示的不饱和全氟碳,所以 $\text{SiN}$ 蚀刻速度过高, $\text{SiN}$ 蚀刻速度与 $\text{SiO}_x$ 蚀刻速度的比为1.63。另外,比较例2、3及4中,使用不具有双键的饱和全氟碳作为添加气体。结果 $\text{SiN}$ 蚀刻速度与 $\text{SiO}_x$ 蚀刻速度的比为1.5以上,并且与未添加的情形相比,与抗蚀剂的选择性也变差。认为在此种饱和全氟碳的情况下,等离子体中所含的 $\text{CF}_3$ 自由基的比率相对变大,聚合性高的 $\text{CF}_2$ 或 $\text{C}_2\text{F}_4$ 等自由基的比率相对较小。因此,认为聚合膜在 $\text{SiN}$ 或抗蚀剂上的附着变少,未有效地表现出对 $\text{SiN}$ 及抗蚀剂的保护效果。因此,如果将比较例1~4应用于 $\text{SiN}$ 与 $\text{SiO}_x$ 的积层膜,则 $\text{SiN}$ 层的水平方向上的蚀刻会进行,有可能引起积层膜的结构崩解。另外,比较例2~4因与抗蚀剂的蚀刻选择比变差,所以难以形成纵横比20以上的高纵横比的贯通孔。

[0108] 图4(a)、(b)是表示无添加气体的比较例1与添加气体量为3体积%但气体种类不同的实施例2、5、7、比较例2、3、4、7的 $\text{SiN}/\text{SiO}_x$ 蚀刻速度比与蚀刻选择比( $\text{SiO}_x/\text{抗蚀剂}$ )的图。如图4(a)所示,在添加有作为具有双键的不饱和全氟碳即 $\text{C}_3\text{F}_6$ 、 $\text{C}_5\text{F}_8$ 、 $\text{C}_4\text{F}_6$ 的情况下,与未添加的情形相比, $\text{SiN}/\text{SiO}_x$ 蚀刻速度比成功降低,但在添加有作为不具有双键的饱和全氟碳的 $\text{c-C}_4\text{F}_8$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 的情况下,或在添加虽具有三键但具有氢的TFPy的情况下,与未添加的情形大致同等。另外,如图4(b)所示,在添加有作为具有双键的不饱和全氟碳的 $\text{C}_3\text{F}_6$ 、 $\text{C}_5\text{F}_8$ 时,与未添加的情形相比,蚀刻选择比( $\text{SiO}_x/\text{抗蚀剂}$ )显著提高,在添加有 $\text{C}_4\text{F}_6$ 的情况下也发现略微提高,但添加有作为不具有双键的饱和全氟碳的 $\text{c-C}_4\text{F}_8$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 的情形与未添加的情形相比,选择比反而降低,在添加虽具有三键但具有氢的TFPy的情况下,选择比大幅提

高。

[0109] 如上所述,不具有不饱和键的饱和全氟碳在SiN或抗蚀剂上的保护膜的附着少,未有效地表现出保护效果,具有双键或三键的氟碳在等离子体中高分子化而形成保护膜,能够抑制SiN或抗蚀剂的蚀刻。但是,含氢的氟碳(主蚀刻气体的C<sub>3</sub>F<sub>4</sub>H<sub>2</sub>或TFPy等)会生成更多SiN蚀刻用活性物质,因此无法抑制SiN蚀刻速度。可以进一步提高抗蚀剂选择比并且能够抑制SiN蚀刻速度的添加气体是具有不饱和键且不具有氢的不饱和全氟碳。

[0110] 比较例5中,以相对于C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>超过10的比率添加C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>所表示的不饱和全氟碳,SiN蚀刻速度过低,SiN蚀刻速度与SiO<sub>x</sub>蚀刻速度的比成为0.89,与未添加的情形相比,与抗蚀剂的选择性也变差。

[0111] 比较例6中,由于仅使用C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>、即不饱和全氟碳,所以SiN蚀刻速度缓慢,SiN蚀刻速度与SiO<sub>x</sub>蚀刻速度的比成为0.85。因此,认为即便将比较例6应用于SiN层与SiO<sub>x</sub>层的积层膜,来自气体的堆积物也会堆积在SiN层,而无法形成贯通孔。

[0112] 比较例7中添加有包含氢原子且具有三键的TFPy,SiO<sub>x</sub>/抗蚀剂的蚀刻选择比大幅提高,但SiN/SiO<sub>x</sub>蚀刻速度比与比较例1相比无太大变化。即,认为源自TFPy的保护膜主要形成在抗蚀剂上,而几乎未形成在SiN层。

[0113] [产业上的可利用性]

[0114] 本发明在半导体制造制程中,对在经三维集成的NAND闪存等元件上形成配线而言有效。

[0115] [附图标记说明]

[0116] 1 SiN层

[0117] 2 SiO<sub>x</sub>层

[0118] 3 掩模

[0119] 4 基板

[0120] 5 贯通孔

[0121] 10 反应装置

[0122] 11 腔室

[0123] 12 压力计

[0124] 13 高频电源

[0125] 14 下部电极

[0126] 15 上部电极

[0127] 16 气体导入口

[0128] 17 排气管线

[0129] 18 试样

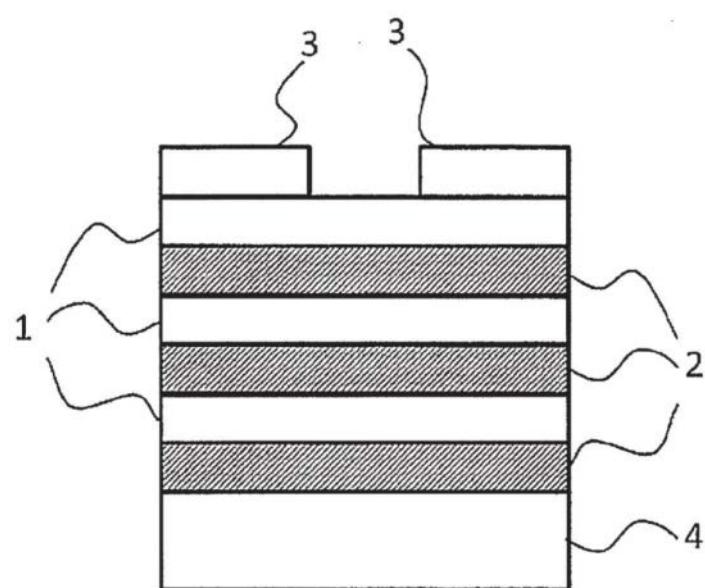


图1(a)

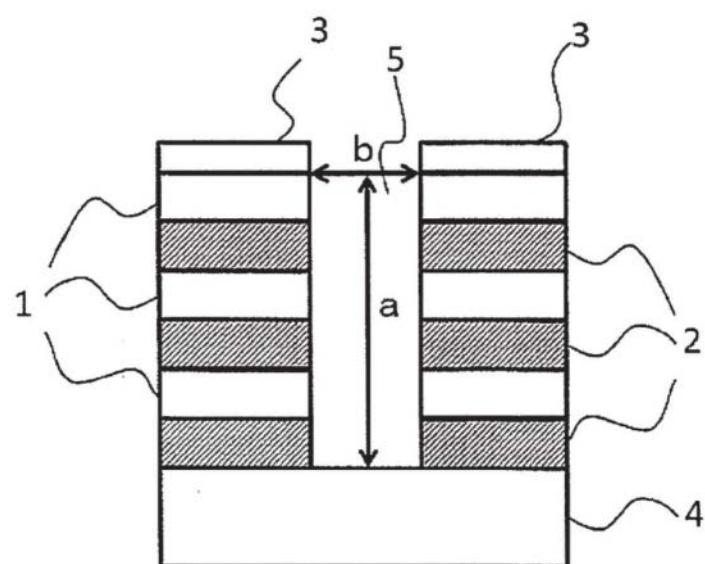


图1(b)

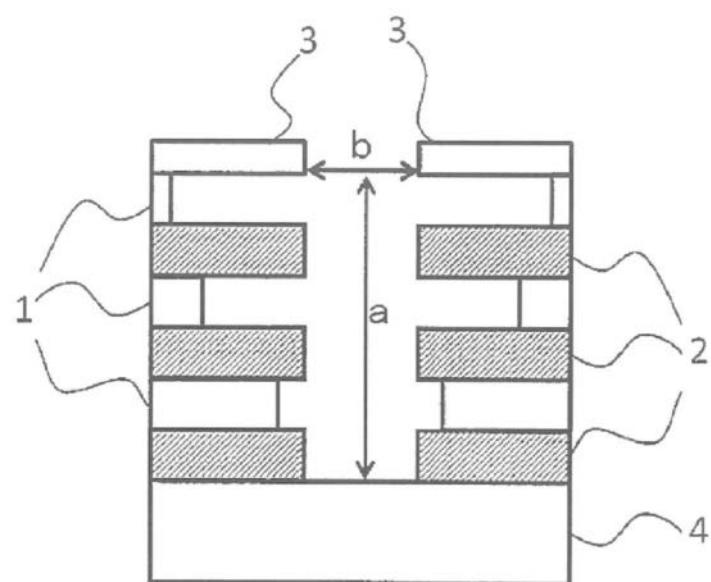


图2

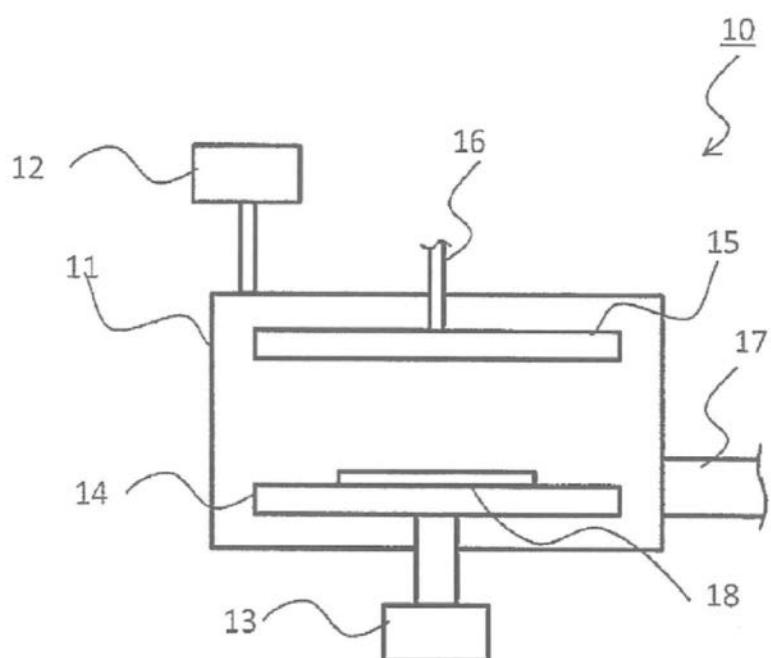
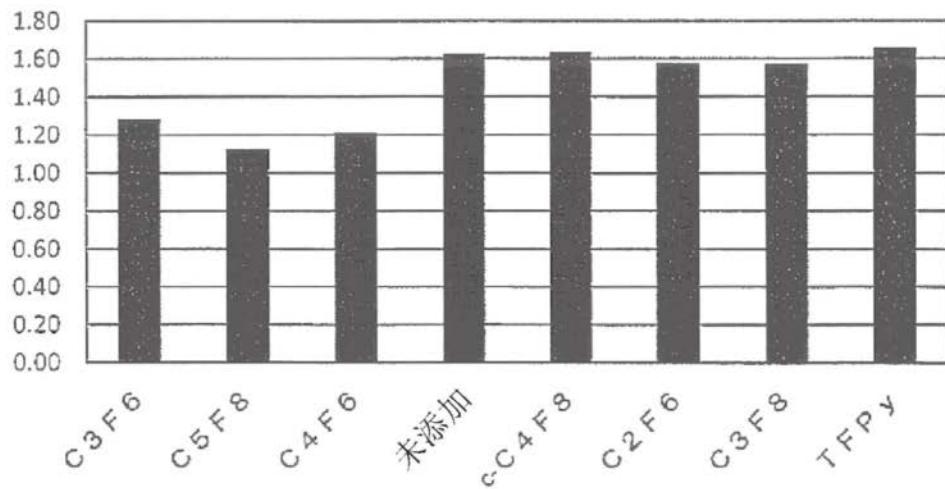


图3

(a)

蚀刻速度比 ( $\text{SiN}/\text{SiO}_x$ )

(b)

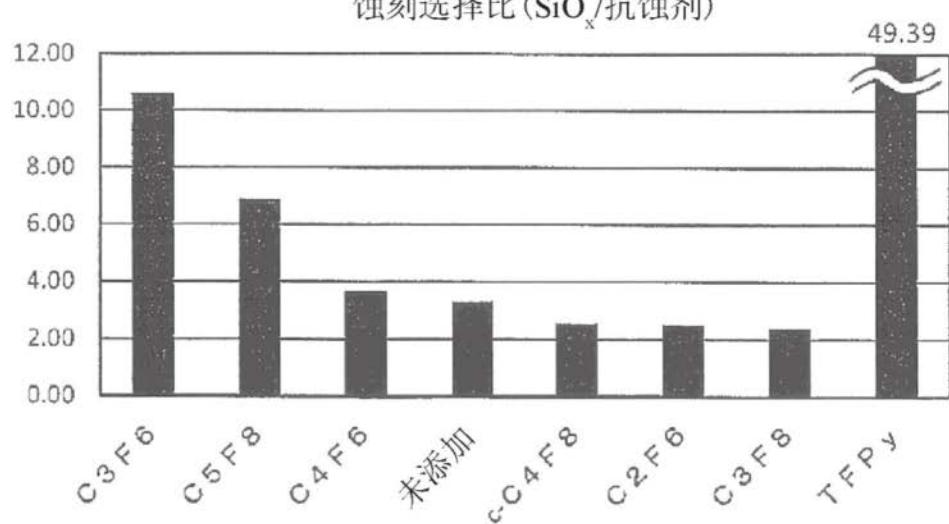
蚀刻选择比 ( $\text{SiO}_x/\text{抗蚀剂}$ )

图4