

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5932599号
(P5932599)

(45) 発行日 平成28年6月8日 (2016.6.8)

(24) 登録日 平成28年5月13日 (2016.5.13)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/3065 (2006.01)

H O 1 L 21/302 1 O 5 A

H O 1 L 21/302 3 O 1 S

H O 1 L 21/302 3 O 1 Z

請求項の数 10 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2012-229411 (P2012-229411)
 (22) 出願日 平成24年10月17日 (2012.10.17)
 (65) 公開番号 特開2013-118359 (P2013-118359A)
 (43) 公開日 平成25年6月13日 (2013.6.13)
 審査請求日 平成27年1月23日 (2015.1.23)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-238166 (P2011-238166)
 (32) 優先日 平成23年10月31日 (2011.10.31)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 501387839
 株式会社日立ハイテクノロジーズ
 東京都港区西新橋一丁目24番14号
 (74) 代理人 100100310
 弁理士 井上 学
 (74) 代理人 100098660
 弁理士 戸田 裕二
 (74) 代理人 100091720
 弁理士 岩崎 重美
 (72) 発明者 渡辺 智行
 山口県下松市大字東豊井794番地
 株式会社 日立ハイ
 テクノロジーズ 笠戸事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマエッチング方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコン酸化膜に対してシリコン窒化膜を選択的にエッチングするプラズマエッチング方法において、

フルオロカーボンガスとO₂ガスとSiF₄ガスとを含む混合ガスまたはフルオロカーボンガスとCO₂ガスとSiF₄ガスとを含む混合ガスを用いて前記シリコン窒化膜をプラズマエッチングすることを特徴とするプラズマエッチング方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のプラズマエッチング方法において、

前記混合ガスは、さらに不活性ガスを含むことを特徴とするプラズマエッチング方法。

10

【請求項 3】

シリコン酸化膜に対してシリコン窒化膜を選択的にエッチングするプラズマエッチング方法において、

CH₄ガスとフッ素含有ガスとO₂ガスとSiF₄ガスとを含む混合ガスまたはCH₄ガスとフッ素含有ガスとCO₂ガスとSiF₄ガスとを含む混合ガスを用いて前記シリコン窒化膜をプラズマエッチングすることを特徴とするプラズマエッチング方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載のプラズマエッチング方法において、

前記フルオロカーボンガスは、CH₃Fガスであることを特徴とするプラズマエッチング方法。

20

【請求項 5】

ポリシリコン膜に対してシリコン窒化膜を選択的にエッチングするプラズマエッチング方法において、

フルオロカーボンガスと O_2 ガスと SiF_4 ガスとを含む混合ガスまたはフルオロカーボンガスと CO_2 ガスと SiF_4 ガスとを含む混合ガスを用いて前記シリコン窒化膜をプラズマエッチングすることを特徴とするプラズマエッチング方法。

【請求項 6】

シリコン基板に対してシリコン窒化膜を選択的にエッチングするプラズマエッチング方法において、

フルオロカーボンガスと O_2 ガスと SiF_4 ガスとを含む混合ガスまたはフルオロカーボンガスと CO_2 ガスと SiF_4 ガスとを含む混合ガスを用いて前記シリコン窒化膜をプラズマエッチングすることを特徴とするプラズマエッチング方法。

10

【請求項 7】

ポリシリコン膜に対してシリコン窒化膜を選択的にエッチングするプラズマエッチング方法において、

CH_4 ガスとフッ素含有ガスと O_2 ガスと SiF_4 ガスとを含む混合ガスまたは CH_4 ガスとフッ素含有ガスと CO_2 ガスと SiF_4 ガスとを含む混合ガスを用いて前記シリコン窒化膜をプラズマエッチングすることを特徴とするプラズマエッチング方法。

【請求項 8】

シリコン基板に対してシリコン窒化膜を選択的にエッチングするプラズマエッチング方法において、

CH_4 ガスとフッ素含有ガスと O_2 ガスと SiF_4 ガスとを含む混合ガスまたは CH_4 ガスとフッ素含有ガスと CO_2 ガスと SiF_4 ガスとを含む混合ガスを用いて前記シリコン窒化膜をプラズマエッチングすることを特徴とするプラズマエッチング方法。

20

【請求項 9】

請求項 5 または請求項 6 に記載のプラズマエッチング方法において、

前記混合ガスは、さらに不活性ガスを含むことを特徴とするプラズマエッチング方法。

【請求項 10】

請求項 5 または請求項 6 に記載のプラズマエッチング方法において、

前記フルオロカーボンガスは、 CH_3F ガスであることを特徴とするプラズマエッチング方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラズマを用いてエッチングを行うプラズマエッチング方法に関する。

【背景技術】

【0002】

シリコン酸化膜及びシリコン窒化膜は、絶縁膜として優れた特性を有するため、半導体装置の製造において多くの工程で使用される。半導体装置の製造工程において、シリコン酸化膜上に形成されたシリコン窒化膜をエッチングする工程は多くみられる。例えば、トランジスタにおけるドーピング層形成にあたり、ゲート電極の両側に配置されるスペーサ構造の製造工程がある。上記のスペーサ構造には、一般的にシリコン窒化膜が用いられ、ゲート電極の周囲に形成されたシリコン酸化膜上にシリコン窒化膜が形成され、このシリコン窒化膜をエッチングすることによって製造される。シリコン窒化膜エッチングの際のストッパ膜としてシリコン酸化膜が用いられる。

40

【0003】

このようなシリコン酸化膜上に形成されたシリコン窒化膜のシリコン酸化膜に対するエッチング選択比を大きくする技術としては、例えば特許文献 1 のように CHF_3 ガス、または、 CH_2F_2 ガス等のフルオロカーボンガスをエッチングガスとしてシリコン窒化膜をエッチングすることが開示されている。

50

【 0 0 0 4 】

特許文献 1 に開示された技術において、シリコン窒化膜は、フッ素ラジカル (F^{\cdot}) を主エッチング種とするラジカル反応に基づいてエッチングされ、シリコン酸化膜上にはフルオロカーボン系の堆積膜が堆積することにより、エッチング速度を低下させることができる。シリコン酸化膜に対するエッチング選択比を大きくすることができる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開平 1 0 - 3 0 3 1 8 7 号公報

【 発明の概要 】

10

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

上記従来技術によれば、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比を大きくすることができる。しかし、シリコン酸化膜に対しても、主に CF_3 イオンを主エッチング種とするイオン・アシスト反応機構に基づくエッチングが進行する。このため、シリコン窒化膜エッチング速度の向上、上記のスペーサ構造の製造工程などにおいての形状制御の目的でウエハに高バイアスを印加した際、シリコン酸化膜でもエッチングが進行してしまい、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜の選択比が低下してしまう。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、近年の半導体装置の微細化に伴い、上記スペーサ構造の製造工程において、シリコン窒化膜エッチング用のストッパ膜として用いられるシリコン酸化膜の薄膜化も顕著である。このため、更なるシリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜の選択比向上が要求されている。

20

【 0 0 0 8 】

このような課題に鑑みて、本発明は、高微細化された半導体装置の製造に係るシリコン酸化膜上のシリコン窒化膜エッチングにおいて要求される、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜の選択比を得ることができるプラズマエッチング方法を提供する。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明は、シリコン酸化膜に対してシリコン窒化膜を選択的にエッチングするプラズマエッチング方法において、フルオロカーボンガスと O_2 ガスと SiF_4 ガスとを含む混合ガスまたはフルオロカーボンガスと CO_2 ガスと SiF_4 ガスとを含む混合ガスを用いて前記シリコン窒化膜をプラズマエッチングすることを特徴とする。

30

【 0 0 1 0 】

また、本発明は、シリコン酸化膜に対してシリコン窒化膜を選択的にエッチングするプラズマエッチング方法において、 CH_4 ガスとフッ素含有ガスと O_2 ガスと SiF_4 ガスとを含む混合ガスまたは CH_4 ガスとフッ素含有ガスと CO_2 ガスと SiF_4 ガスとを含む混合ガスを用いて前記シリコン窒化膜をプラズマエッチングすることを特徴とする。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 1 】

40

本発明の構成により、被エッチング膜と異なる膜に対する被エッチング膜のエッチング選択比を従来技術より向上させることができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 2 】

【 図 1 】 本発明に適用したマイクロ波プラズマエッチング装置の構成を示した図である。

【 図 2 】 実施例 1 の条件と従来条件における、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比を比較した結果を示す図である。

【 図 3 】 X 線光電子分光法を用いた分析結果を示す図である。

【 図 4 】 実施例 1 のエッチング経過を示す図である。

【 図 5 】 シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比における CH_3F ガ

50

スと O_2 ガスからなる混合ガスに対する SiF_4 ガス流量の依存性を示す図である。

【図6】シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比における CH_3F ガスと SiF_4 ガスからなる混合ガスに対する O_2 ガス流量の依存性を示す図である。

【図7】実施例2の条件と従来条件における、ポリシリコン膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比を比較した結果を示す図である。

【図8】実施例2のエッチング経過を示す図である。

【図9】実施例2のシリコン窒化膜のスペーサ形成のエッチング経過を示す図である。

【図10】実施例3のエッチング経過を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、図1ないし図10を参照しながら、本発明の一実施例を説明する。

【0014】

図1は、本実施例で使用するマイクロ波プラズマエッチング装置の構成の縦断面図である。図1において、プラズマエッチング装置は、真空容器101と、真空容器101内部にマイクロ波を供給する手段と、真空容器101内部を排気する排気手段とを備えている。

【0015】

真空容器101内部には、その内側にプラズマが形成される空間であって内側に配置された処理対象の試料100がプラズマにより処理される処理室103と、処理室103内に配置されて試料100がその上面に載せられて保持される試料台107が備えられている。また、真空容器101上方には、マイクロ波を供給するマグネトロン電源104とマイクロ波を伝播して処理室103内に導く管路である導波管105と、導波管105と接続され導波管105内部を伝播してきたマイクロ波が導入されて内部の空間で共振する共振容器106とが配置されている。

【0016】

さらに、真空容器101内に磁場を発生させるソレノイドコイル108が配置されている。ソレノイドコイル108は、円筒形状の真空容器101の上部の外周を囲んで配置され、これに供給された電流により磁場を発生する。本実施例では、ソレノイドコイル108は複数の段数で配置されており、上下方向の中心軸の周りに等磁場が軸対象で下向きに末広がりとなる形状の磁界が処理室103内側に導入される。

【0017】

また、真空容器101の下方には、排気手段であるターボ分子ポンプ等の真空ポンプ102が配置され、処理室103下部で試料台107の直下に配置された円形の排気用の開口と連通している。

【0018】

円筒形状の処理室103の上方には、軸を合わせた円筒形状を有する共振容器106内の共振用の空間である共振室106が配置されている。この共振室106と処理室103との間は、共振室106の底面を構成する誘電体製の円板状の窓部材109が配置されている。

【0019】

窓部材109の下方には窓部材109の下面とすき間を空けて並列に誘電体製の円板状のシャワープレート110が配置されており、シャワープレート110の下面が処理室103の天井面を構成している。

【0020】

シャワープレート110は、試料台107の上面と対向して配置されて、その中央部には、上方からウエハ処理用のガスが処理室103内に導入される貫通孔が複数配置されている。上記窓部材109とシャワープレート110との間のすき間は、マイクロ波プラズマエッチング装置が設置されるクリーンルーム等建屋に設置されたガス源（図示せず）から供給されるエッチング用ガスが通流する管路が連通されており、ガス源からのエッチング用のガスは、管路を通り上記すき間に導入された後、貫通孔を通り、下方の試料台10

10

20

30

40

50

7 方向に流入する。

【 0 0 2 1 】

試料台 1 0 7 は、内部に導電体製の電極が配置され、この電極が所定の周波数の高周波電力を試料台 1 0 7 に供給する高周波バイアス電源 1 1 1 と電氣的に接続されている。試料台 1 0 7 上面の載置面上にウエハが載せられた状態で、この高周波バイアス電源 1 1 1 から供給された高周波電力によりウエハ表面にバイアス電位が形成され、試料台 1 0 7 上方の処理室 1 0 3 内に形成されるプラズマとの間の電位差によりイオンをウエハ上面に引き込む。

【 0 0 2 2 】

さらに、試料台 1 0 7 の上部には試料の載置面を構成する Al_2O_3 や Y_2O_3 等の誘電体の材料から構成された誘電体膜（図示せず）が配置されているが、その内部にはウエハを誘電体膜表面上に静電気力により吸着する静電吸着電極が配置されており、この静電吸着電極に直流電力を供給する直流電源 1 1 2 が電氣的に接続されている。

10

【 0 0 2 3 】

上記の構成を備えたマイクロ波プラズマエッチング装置では、処理室 1 0 3 内にガス源からアルゴン等の不活性ガスが導入されるとともに排気手段により排気されることで減圧された状態で、ロボットアーム等の搬送手段（図示せず）により、ゲートバルブ（図示せず）を通り試料 1 0 0 であるウエハが試料台 1 0 7 上に搬送されてこれに受け渡される。

【 0 0 2 4 】

試料 1 0 0 であるウエハは、試料台 1 0 7 の載置面を構成する誘電体膜上に載せられた後、直流電源 1 1 2 から誘電体膜内の電極に電力が供給され静電気力が形成されて誘電体膜上に吸着されて保持される。

20

【 0 0 2 5 】

ガス源から上記シャワープレート 1 1 0 の貫通孔を通り、処理室 1 0 3 内にエッチング用ガスが導入されるとともに、真空ポンプ 1 0 2 による排気とのバランスにより、処理室 1 0 3 内部は、所定の圧力に調節される。マグネトロン電源 1 0 4 から発振されたマイクロ波は、導波管 1 0 5 内を伝播して共振容器 1 0 6 に到達し、所定の強度の電界が内部の共振室 1 0 6 で形成される。この電界は、窓部材 1 0 9、シャワープレート 1 1 0 を透過して処理室 1 0 3 内に供給される。

【 0 0 2 6 】

30

ソレノイドコイル 1 0 8 から供給された磁場と共振容器 1 0 6 から供給されたマイクロ波との相互作用により、エッチング用ガスが励起されてプラズマ化され、処理室 1 0 3 内の試料台 1 0 7 上方の空間にプラズマが形成される。この形成されたプラズマによりウエハにエッチング処理を施す。

【 0 0 2 7 】

次に、上述したマイクロ波プラズマエッチング装置を用いた本発明の各実施例について以下に説明する。

【実施例 1】

【 0 0 2 8 】

表 1 に示すような CH_3F ガスと O_2 ガスと SiF_4 ガスからなる混合ガスを用いてエッチングする本実施例の条件と従来条件において、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜をそれぞれエッチングして、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比を比較検討した。比較検討結果を図 2 に示す。

40

【 0 0 2 9 】

【表 1】

表1

CH ₃ Fガス	50sccm
O ₂ ガス	20sccm
SiF ₄ ガス	5sccm
ガス圧力	0.5Pa
マイクロ波電源パワー	1400W
バイアス電源パワー	40W

10

【0030】

図2に示す通り、従来条件ではシリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比は約1.7と高い値を示しているが、シリコン酸化膜のエッチング速度は正であるので、シリコン酸化膜のエッチングは進行している。

【0031】

一方、本実施例の条件では、シリコン窒化膜のエッチング速度は、従来条件よりも増加している。また、シリコン酸化膜のエッチング速度は負の値となり、シリコン酸化膜上に堆積物が形成されていることを示している。このため、本実施例の条件では、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比は となる。

20

【0032】

このように本実施例は、従来条件より、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比を大幅に向上させることができた。言い換えると、高微細化された半導体装置の製造に係るシリコン酸化膜上のシリコン窒化膜エッチングにおいて要求される、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜の選択比を得ることができる。

【0033】

ここで、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比とは、シリコン窒化膜のエッチング速度をシリコン酸化膜のエッチング速度で除した値のことである。

【0034】

次に、本実施例によるシリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比向上のメカニズムを調査するため、本実施例の条件と従来条件での処理後のシリコンウエハ表面をX線光電子分光法(X-Ray Photoelectron Spectroscopy：以下、XPSと称する)を用いて分析し、分析結果を図3に示す。

30

【0035】

本実施例の条件と従来条件ともシリコンウエハ表面に堆積物が形成された。この堆積物をXPSにより分析したところ、図3に示すように、従来条件が2.2nm、実施例の条件が6.6nmと約3倍の厚さの堆積物が形成されていることが確認できた。また、実施例の条件では、従来条件と比較し、堆積物にSi-O結合が多く含まれていることも確認できた。この分析結果からすると、Si-O結合を多く含んだ堆積物がシリコン酸化膜上に堆積することにより選択比が向上したと考えられる。

40

【0036】

上記のXPSの分析結果を踏まえると、Si-O結合を多く含んだ堆積物により、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比が大幅に向上したメカニズムは以下のように考えられる。

【0037】

図4は、実施例の条件にて、下地膜がシリコン酸化膜、マスクがシリコン酸化膜、被エッチング膜がシリコン窒化膜であるウエハをエッチング処理した際のエッチングの進行経過を示した図である。

【0038】

図4(a)は、プラズマ発生直後を示し、プラズマにより発生したラジカル、イオンに

50

よって、イオン・アシスト反応を主体としてウエハのエッチングが行われる。また、 SiF_4 ガス、 O_2 ガスがそれぞれプラズマにより解離されることによって、プラズマ中に Si 、 O が生成される。これらの Si と O は、図4(b)に示すように、シリコン酸化膜のマスク表面に $\text{Si}-\text{O}$ 結合の堆積膜として付着する。

【0039】

一方、シリコン窒化膜表面上では、上記の Si と O は、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合する前に、 O は、シリコン窒化膜の N と結合して揮発性が高い NO_x となるため、シリコン窒化膜表面上に $\text{Si}-\text{O}$ 結合の堆積膜が生成され難い。これは、 $\text{N}-\text{O}$ 結合の結合エネルギー(150 Kcal/mol)が $\text{Si}-\text{N}$ 結合の結合エネルギー(105 Kcal/mol)よりも高いので、 O がシリコン窒化膜表面上に付着すると、シリコン窒化膜の N を引き抜き易くなるからである。

10

【0040】

このため、図4(c)に示すように、シリコン酸化膜のマスクは、エッチングされず、シリコン窒化膜だけエッチングが進行する状態となる。

【0041】

シリコン窒化膜がエッチングにより除去されると、下地膜のシリコン酸化膜が露出するが、図4(d)に示すように、下地膜のシリコン酸化膜表面上でもシリコン酸化膜のマスク表面上と同様にプラズマ中の Si と O が $\text{Si}-\text{O}$ 結合の堆積膜として付着する。

【0042】

この時、シリコン窒化膜のエッチング形状は、テーパ形状のため、垂直形状にするための追加のエッチングが必要であるが、下地膜のシリコン酸化膜表面上に $\text{Si}-\text{O}$ 結合の堆積膜が生成されているため、下地膜のシリコン酸化膜はエッチングされない。

20

【0043】

このため、図4(e)のように下地膜のシリコン酸化膜にダメージを与えることなく垂直形状を得ることができる。

【0044】

次に、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比における CH_3F ガスと O_2 ガスからなる混合ガスに対する SiF_4 ガス流量の依存性を調べ、結果を図5に示す。

【0045】

30

図5に示すように、 SiF_4 ガスを添加するとシリコン窒化膜のエッチング速度は増加し、シリコン酸化膜のエッチング速度は負になりエッチングが進行しない状態となる。シリコン窒化膜のエッチング速度は、 CH_3F ガスと O_2 ガスからなる混合ガスに対する SiF_4 ガスの流量比が7%の付近で最大となり、それ以上に上記の流量比が増加するとエッチング速度が減少する。

【0046】

上記の流量比が20%を超えるとシリコン窒化膜のエッチング速度は3.0 nm/min程度になり、さらに上記の流量比が増加するとシリコン窒化膜のエッチングが進行しないエッチストップの状態になる。このため、 SiF_4 ガスは、 CH_3F ガスと O_2 ガスからなる混合ガスに対して20%以下になる流量で使用方法が望ましい。

40

【0047】

次に、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比における CH_3F ガスと SiF_4 ガスからなる混合ガスに対する O_2 ガス流量の依存性を調べ、結果を図6に示す。

【0048】

図6に示すように、 CH_3F ガスと SiF_4 ガスからなる混合ガスに対する O_2 ガスの流量比に関係なく、シリコン酸化膜のエッチング速度は負の値のため、シリコン酸化膜のエッチングが進行していないことがわかる。

【0049】

一方、シリコン窒化膜のエッチング速度は、 O_2 ガスの流量比に依存して大きく変化する

50

る。O₂ガスの流量比が25%以下と45%以上の領域では、シリコン窒化膜はエッチングがストップしているため、O₂ガスの流量比が25%から45%の領域で使用した方がよい。

【0050】

また、O₂ガスの流量比によって、シリコン窒化膜のエッチング速度が大きく変化するため、O₂ガスの流量比を適切に設定することで、シリコン窒化膜のエッチング速度を所望のエッチング速度に制御することができる。

【0051】

近年の半導体装置の微細化により、本実施例でエッチングの対象としているシリコン窒化膜も薄膜化している。このような薄膜をエッチングする際には、シリコン窒化膜のエッチング速度を遅くすることにより、エッチング量を制御し易くなる。本実施例では、上述した通り、O₂ガスの流量比によりシリコン窒化膜のエッチング速度を所望のエッチング速度に制御できるため、上記のようなエッチングに対しても有効である。

【0052】

本実施例では、CH₃FガスとO₂ガスとSiF₄ガスからなる混合ガスを用いたが、CH₃FガスとO₂ガスは、それぞれ、フルオロカーボンガス、酸素含有ガスを用いても本実施例と同様の効果を得ることができる。フルオロカーボンガスとしては、CH₃Fガス、CH₂F₂ガス、CHF₃ガスの中で少なくとも一つのガスを用いることができる。

【0053】

また、酸素含有ガスとしては、O₂ガス、COガス、CO₂ガスの中で少なくとも一つのガスを用いることができる。さらに、フルオロカーボンガスと酸素含有ガスとSiF₄ガスからなる混合ガスに不活性ガスを添加しても良い。不活性ガスとしてHeガス、Neガス、Arガス、Xeガス、Krガスの中で少なくとも一つのガスを用いることができる。

【0054】

また、上記のフルオロカーボン系ガスの代替ガスとして、CH₄ガスとフッ素含有ガスからなる混合ガスを用いても、本実施例と同様の効果を得ることができる。フッ素含有ガスとしては、SF₆ガス、CF₄ガスの中で少なくとも一つのガスを用いることができる。

【0055】

また、本実施例では、被エッチング膜をシリコン窒化膜としたが、窒化シリコン酸化膜(SiON膜)、窒化炭化シリコン酸化膜(SiOCN膜)を被エッチング膜としても本実施例と同様の効果を得ることができる。また、シリコン炭化膜(SiC膜)、炭化シリコン酸化膜(SiOC膜)を被エッチング膜としても本実施例と同様の効果を得ることができる。シリコン炭化膜(SiC膜)、炭化シリコン酸化膜(SiOC膜)の場合は、エッチングの際にO₂ガスの解離により発生したOと被エッチング膜中のCが結合し、揮発性の高いCO_xが生成されるため、シリコン酸化膜に対する被エッチング膜のエッチング選択比を向上させることができる。

【0056】

また、本実施例では、マイクロ波を用いたECR(Electron Cyclotron Resonance)方式のマイクロ波プラズマエッチング装置での適用例について説明したが、これに限定されるものではなく、容量結合型、誘導結合型のプラズマ生成手段を用いたプラズマエッチング装置に適用しても良い。

【0057】

以上、上述した通り、本発明は、被エッチング膜と異なる膜と、同様の成分の堆積膜を生成させることができるガスを用いて、前記堆積膜の生成が抑制される被エッチング膜をエッチングするプラズマエッチング方法である。このため、本発明により、被エッチング膜と異なる膜に対する、前記堆積膜の生成が抑制される被エッチング膜のエッチング選択比を従来技術より、大幅に向上させることができる。

【0058】

本発明の他の実施例としては、下地膜としてメタル電極材料を用いたポリシリコン膜のエッチングにおいても、例えば、下地膜にTa₂N膜やWN膜を用いた場合、TaF₅ガス

10

20

30

40

50

、または WF_6 ガスを用いて、ポリシリコン膜をエッチングすることによって、 TaN 膜や WN 膜上に Ta や W を含んだ堆積膜が形成されるため、 TaN 膜や WN 膜に対するポリシリコン膜のエッチング選択比を従来技術より大幅に向上させることができる。

【実施例 2】

【0059】

最近の半導体デバイスの製造工程におけるシリコン窒化膜のスペーサ形成等において、従来技術による、ポリシリコン膜またはシリコン基板に対するシリコン窒化膜の選択比が不十分という課題が顕著になってきている。このため、本実施例では、ポリシリコン膜またはシリコン基板に対するシリコン窒化膜の選択比を向上できる手段について説明する。

【0060】

まず最初に、シリコン基板に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比を比較検討した。表2に示すような CH_3F ガスと O_2 ガスと SiF_4 ガスからなる混合ガスを用いてエッチングする本実施例の条件と従来条件において、シリコン基板の代わりにシリコン基板上に成膜されたポリシリコン膜(Poly-Si)及びシリコン窒化膜をそれぞれエッチングして、ポリシリコン膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比を比較検討した。比較検討結果を図7に示す。

【0061】

尚、シリコン基板に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比を求めるのにシリコン基板の代わりにポリシリコン膜を使用したのは、シリコン基板が単結晶、ポリシリコン膜が多結晶と結晶の違いはあるものの、構成元素は、シリコン基板およびポリシリコン膜ともシリコン(Si)元素であるためである。

【0062】

【表2】

表2

CH ₃ Fガス	50sccm
O ₂ ガス	20sccm
SiF ₄ ガス	5sccm
ガス圧力	0.5Pa
マイクロ波電源パワー	1400W
バイアス電源パワー	40W

【0063】

図7に示す通り、従来条件ではポリシリコン膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比は、約10であるが、ポリシリコン膜のエッチング速度は正であるのでポリシリコン膜のエッチングは進行している。

【0064】

一方、本実施例の条件では、ポリシリコン膜のエッチング速度は負の値となり、ポリシリコン膜上に堆積層が形成されていることを示している。このため、本実施例の条件ではポリシリコン膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比は となる。

【0065】

このように本実施例は、従来条件より、ポリシリコン膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比を大幅に向上させることができた。言い換えると、高微細化された半導体装置の製造に係るシリコン基板上のシリコン窒化膜エッチングにおいて要求される、シリコン基板に対するシリコン窒化膜の選択比を得ることができる。

【0066】

ここで、ポリシリコン膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比とは、シリコン窒化膜のエッチング速度をポリシリコン膜のエッチング速度で除した値のことである。

【0067】

10

20

30

40

50

本実施例で用いたガス系は、実施例 1 で用いたガス系と同様のものであるので、図 3 で示した X P S を用いた分析の結果から、従来条件と比較して表 2 に示す条件では S i - O 結合を含んだ堆積膜を生成しやすく、この堆積膜がポリシリコン膜上に堆積することが選択比の向上に寄与したと考えられる。

【 0 0 6 8 】

この結果を踏まえて、表 2 に示す条件によりポリシリコン膜に対するシリコン窒化膜の選択比が大幅に向上したメカニズムを、図 8 を用いて以下、説明する。

【 0 0 6 9 】

図 8 は、本実施例の条件にて、下地がシリコン基板、マスクがシリコン酸化膜、被エッチング膜がシリコン窒化膜であるウエハをエッチング処理した際のエッチングの進行経過を示した図である。

10

【 0 0 7 0 】

図 8 (a) はプラズマ発生直後を示し、プラズマにより発生したラジカル、イオンにより、ウエハはイオン・アシスト反応を主体としたエッチングが行われる、また、 S i F ₄ ガス、 O ₂ ガスがそれぞれプラズマにより解離されることによって、プラズマ中に S i 、 O が生成される。これらの S i と O は、図 8 (b) に示すように、シリコン酸化膜のマスク表面に S i - O 結合を含む堆積膜として付着する。

【 0 0 7 1 】

一方、シリコン窒化膜表面上では、上記の S i と O は、 S i - O 結合する前に、 O は、シリコン窒化膜の N と結合して揮発性が高い N O x となるため、シリコン窒化膜表面上に S i - O 結合の堆積膜が生成され難い。これは、 N - O 結合の結合エネルギー (1 5 0 K c a l / m o l) が S i - N 結合の結合エネルギー (1 0 5 K c a l / m o l) よりも高いので、イオンによりシリコン窒化膜の S i - N 結合が切断された後に、 N がシリコン窒化膜上に付着した O と結合しやすいからである。

20

【 0 0 7 2 】

このため、図 8 (c) に示すように、堆積膜が生成されるシリコン酸化膜のマスクはエッチングされず、堆積膜が生成され難いシリコン窒化膜のエッチングだけが進行する状態となる。

【 0 0 7 3 】

シリコン窒化膜がエッチングにより除去されると、下地のシリコン基板が露出しプラズマによってエッチングされる状態になる。しかし、シリコン基板表面上にも同様に堆積物が付着し、堆積物に含まれる O によってシリコン基盤表面が酸化され、シリコン酸化膜が形成される。

30

【 0 0 7 4 】

このため、図 8 (d) に示すように、マスクのシリコン酸化膜と同様にシリコン基板表面上にも S i - O 結合を含む堆積膜が生成される。この堆積膜が生成されるためにシリコン基板のエッチングが進行せず、被エッチング膜のシリコン窒化膜との高い選択比が得られる。シリコン基板表面上にシリコン酸化膜が形成されるのは、イオンのエネルギーによりシリコン基板表面上で S i - S i 結合 (結合エネルギー : 7 6 K c a l / m o l) が切断された後、 S i が再結合する際に、 S i - S i 結合や S i - F 結合 (結合エネルギー : 1 3 0 K c a l / m o l) を生成するよりも、堆積膜に含まれる O と結合エネルギーの高い S i - O 結合 (結合エネルギー : 1 9 2 K c a l / m o l) を生成しやすいためである。

40

【 0 0 7 5 】

図 8 (d) の時、シリコン窒化膜のエッチング形状は、テーパ形状のため、垂直形状にするための追加のエッチングが必要であるが、下地のシリコン基板表面上に S i - O 結合を含む堆積膜が生成されており、下地のシリコン基板はエッチングされない。

【 0 0 7 6 】

このため、図 8 (e) のように下地のシリコン基板にダメージを与えることなく垂直形状を得ることができる。

【 0 0 7 7 】

50

ここでは、シリコン窒化膜の下地をシリコン基板としているが、下地としてポリシリコン膜としても、同様にシリコン窒化膜と高い選択比が得られ、ダメージを与えることなくエッチングすることができる。

【0078】

次に、シリコン基板に対するシリコン窒化膜の高い選択比とポリシリコン膜に対するシリコン窒化膜の高い選択比が必要なシリコン窒化膜のスペーサ形成に本発明を適用した例について以下説明する。

【0079】

図9(a)に示すようなポリシリコン膜(Poly-Si)からなるゲート電極を覆うように成膜されているシリコン窒化膜にスペーサを形成するには、ゲート電極上部のシリコン窒化膜とシリコン基板上部のシリコン窒化膜をエッチングし、ゲート電極の側面のシリコン窒化膜を残してシリコン窒化膜のスペーサを形成する。

10

【0080】

ゲート電極の側面を覆っているシリコン窒化膜はエッチングせずに残さなければならないので、高周波バイアス電源111から高い高周波電力を供給し、イオンを垂直に引き込み、異方性の高いエッチングを行うことが必要である。しかし、高い高周波電力を供給することでイオンエネルギーは高くなるため、ポリシリコン膜やシリコン基板もエッチングされやすくなる。

【0081】

このため、従来方法では異方性の高いエッチングにおいて、シリコン基板やポリシリコン膜にダメージが入る可能性があった。つまり、従来方法でのシリコン窒化膜のスペーサ形成においては、シリコン基板に対するシリコン窒化膜の選択比とポリシリコン膜に対するシリコン窒化膜の選択比は不十分であったと言える。

20

【0082】

また、半導体デバイスの微細化に伴い、スペーサ形成においても更なるエッチングの異方性が求められるため、使用する高周波バイアス電力は高くなっている。このため、従来方法では必要な選択比が得られない可能性がある。

【0083】

図9(d)に示すようなシリコン窒化膜のスペーサ形成に本実施例を適用すると、ポリシリコン膜やシリコン基板の表面に堆積物が選択的に堆積するため、ポリシリコン膜やシリコン基板のエッチングが進行せず、ダメージのない形状を得ることができる。以下、シリコン窒化膜のスペーサ形成に本実施例を適用した例を説明する。

30

【0084】

エッチング条件は表2と同じ条件を用いた。プロセスガスは処理室103内でプラズマ化し、ラジカルやイオンを生成する。また、SiF₄ガス、O₂ガスがそれぞれプラズマにより解離されることによって、プラズマ中にSi、Oが生成される。

【0085】

生成されたラジカルやイオンによるイオン・アシスト反応を主体としたエッチングが行われる。ここで、試料台107に印加した高周波バイアス電力によりイオンが引き込まれるため、図9(b)のようにシリコン基板上部およびゲート電極上部のシリコン窒化膜がエッチングされる。また、上記のSiとOは、Si-O結合を含む堆積膜として堆積するが、本実施例で説明したようにシリコン窒化膜上ではSi-O結合する前に、Oは、シリコン窒化膜のNと結合して揮発性が高いNO_xとなるため、シリコン窒化膜表面上にSi-O結合の堆積膜が生成され難く、シリコン窒化膜のエッチングは進行する。

40

【0086】

シリコン窒化膜のエッチングが進むと、図9(c)のようにシリコン基板が先に露出し、ゲート電極上部のシリコン窒化膜が残るような状態となる。ゲート電極上部のシリコン窒化膜のエッチングが終了するまでの間、露出したシリコン基板がプラズマにさらされるため、従来方法ではシリコン基板にダメージが入ってしまうことがあった。しかし、本実施例では、シリコン基板上にSi-O結合を含んだ堆積膜が堆積するので、シリコン基

50

板のエッチングが進行しない。このため、ゲート電極上部のシリコン窒化膜のエッチングが終了するまでの時間も、シリコン基板はエッチングされない。

【 0 0 8 7 】

また、ゲート電極上部が露出した後に、追加でエッチングを行う際は、図 9 (d) のようにポリシリコン膜の上部にも $\text{Si} - \text{O}$ 結合を含む堆積膜が堆積することにより、ポリシリコン膜はエッチングされない。これにより図 9 (d) に示すようにシリコン基板およびポリシリコン膜にダメージなく、シリコン窒化膜のスペーサを形成することができる。

【 0 0 8 8 】

図 9 (c) では、シリコン基板上のシリコン窒化膜が先になくなり、シリコン基板が露出しているが、先にゲート電極上部のシリコン窒化膜がなくなり、ポリシリコン膜が露出する場合でも同様である。

10

【 0 0 8 9 】

また、本実施例ではゲート電極の下地としてシリコン基板を用いたが、ゲート電極の下地としてシリコン酸化膜を用いた場合でも、本実施例と同様に、シリコン窒化膜がエッチングされ露出したシリコン酸化膜表面に、 $\text{Si} - \text{O}$ 結合を含む堆積膜が堆積するため、シリコン酸化膜はエッチングされない。このため、シリコン基板の場合と同様に、下地のシリコン酸化膜およびポリシリコン膜にダメージなく、シリコン窒化膜のスペーサを形成することができる。

【 0 0 9 0 】

本実施例では、プロセスガスとして CH_3F ガスと O_2 ガスと SiF_4 ガスからなる混合ガスを用いたが、 CH_3F ガスと O_2 ガスは、それぞれ、フルオロカーボンガス、酸素含有ガスを用いても本実施例と同様の効果を得ることができる。フルオロカーボンガスとしては、 CH_3F ガス、 CH_2F_2 ガス、 CHF_3 ガスの中で少なくとも一つのガスを用いることができる。

20

【 0 0 9 1 】

また、酸素含有ガスとしては、 O_2 ガス、 CO ガス、 CO_2 ガスの中で少なくとも一つのガスを用いることができる。さらに、フルオロカーボンガスと酸素含有ガスと SiF_4 ガスからなる混合ガスに不活性ガスを添加しても良い。不活性ガスとして He ガス、 Ne ガス、 Ar ガス、 Xe ガス、 Kr ガスの中で少なくとも一つのガスを用いることができる。

【 0 0 9 2 】

30

また、上記のフルオロカーボン系ガスの代替ガスとして、 CH_4 ガスとフッ素含有ガスからなる混合ガスを用いても、本実施例と同様の効果を得ることができる。フッ素含有ガスとしては、 SF_6 ガス、 CF_4 ガスの中で少なくとも一つのガスを用いることができる。

【 0 0 9 3 】

また、本実施例では、被エッチング膜をシリコン窒化膜としたが、窒化シリコン酸化膜 (SiON 膜)、窒化炭化シリコン酸化膜 (SiOCN 膜) を被エッチング膜としても本実施例と同様の効果を得ることができる。

【 0 0 9 4 】

また、シリコン炭化膜 (SiC 膜)、炭化シリコン酸化膜 (SiOC 膜) を被エッチング膜としても本実施例と同様の効果を得ることができる。シリコン炭化膜 (SiC 膜)、炭化シリコン酸化膜 (SiOC 膜) の場合は、エッチングの際に O_2 ガスの解離により発生した O と被エッチング膜中の C が結合し、揮発性の高い CO_x が生成されるため、シリコン基板またはポリシリコン膜に対する被エッチング膜のエッチング選択比を向上させることができる。

40

【 0 0 9 5 】

また、本実施例では、マイクロ波を用いた ECR (Electron Cyclotron Resonance) 方式のマイクロ波プラズマエッチング装置での適用例について説明したが、これに限定されるものではなく、容量結合型、誘導結合型のプラズマ生成手段を用いたプラズマエッチング装置に適用しても良い。

【 実施例 3 】

50

【0096】

本実施例では、被エッチング膜と異なる膜と、同様の成分の堆積膜を生成させることができるガスを用いて、前記被エッチング膜と異なる膜に対して前記被エッチング膜を選択的にプラズマエッチングするプラズマエッチング方法として、金属材料を下地膜としたポリシリコン膜のエッチングであるメタルゲート電極形成方法について以下、説明する。

【0097】

図10(a)に示すように、マスクをハードマスク(HM)、下地膜の金属材料を窒化タンタル膜(TaN)としてポリシリコン膜(Poly-Si)をエッチングする。ポリシリコン膜のエッチングには、プロセスガスとしてHBrやCl₂などのハロゲン系ガスを用いるが、ハロゲン系ガスは、窒化タンタルもエッチングする。

10

【0098】

ここで、ハロゲン系ガスに下地膜の窒化タンタル膜と同じ成分をもった堆積膜を生成するTaF₅ガスおよびN₂ガスをハロゲン系ガスに添加する。これらのガスを用いてエッチングを行うと、図10(b)のようにポリシリコン膜表面にプラズマ中からタンタルが供給されるが、ClやBrなどのハロゲンによってポリシリコン膜とともに除去される。ポリシリコン膜がエッチングにより除去されると、下地膜の窒化タンタルが露出する。

【0099】

しかし、窒化タンタルの表面にはポリシリコン膜表面より窒化タンタルを含んだ堆積物が吸着しやすいため、図10(c)のように窒化タンタルを含んだ堆積膜が形成され、窒化タンタルのエッチングは進行しない。また、ポリシリコン膜の形状を垂直化するための追加エッチングが必要となるが、窒化タンタルのエッチングは進行しないため、窒化タンタルにダメージを与えることなく図10(d)のような垂直形状を得ることができる。

20

【0100】

本実施例では金属材料として窒化タンタルを用いたが、窒化タングステンを用いた場合でも、プロセスガスにWF₆およびN₂を添加することで同様の効果を得ることができる。

【0101】

また、本実施例では、マイクロ波を用いたECR(Electron Cyclotron Resonance)方式のマイクロ波プラズマエッチング装置での適用例について説明したが、これに限定されるものではなく、容量結合型、誘導結合型のプラズマ生成手段を用いたプラズマエッチング装置に適用しても良い。

30

【0102】

以上、上述した通り、本発明は、被エッチング膜と異なる膜と、同様の成分の堆積膜を生成させることができるガスを用いて、前記被エッチング膜と異なる膜に対して前記被エッチング膜を選択的にプラズマエッチングするプラズマエッチング方法である。このため、本発明により、被エッチング膜と異なる膜に対する前記被エッチング膜のエッチング選択比を従来技術より、大幅に向上させることができる。

【0103】

また、本発明は、Si-O結合を含む堆積膜を生成させることができるガスを用いて、被エッチング膜と異なる膜に対して前記被エッチング膜を選択的にプラズマエッチングするプラズマエッチング方法である。このため、本発明により、前記被エッチング膜と異なる膜に対する前記被エッチング膜のエッチング選択比を従来技術より、大幅に向上させることができる。

40

【符号の説明】

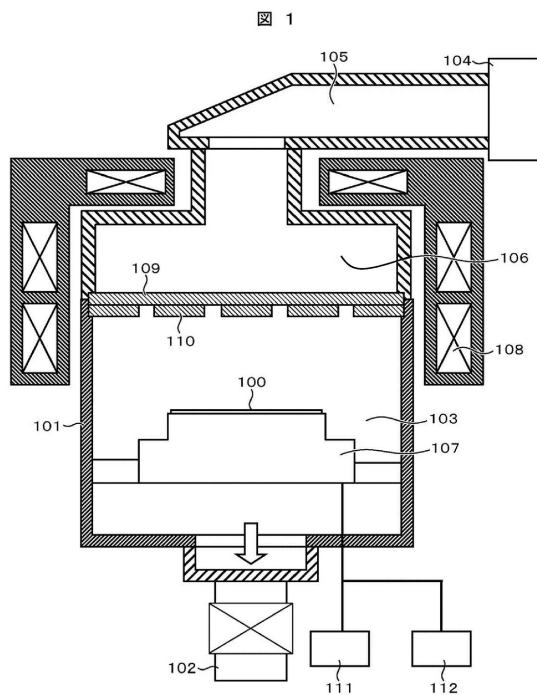
【0104】

- 100 試料
- 101 真空容器
- 102 真空ポンプ
- 103 処理室
- 104 マグネトロン電源

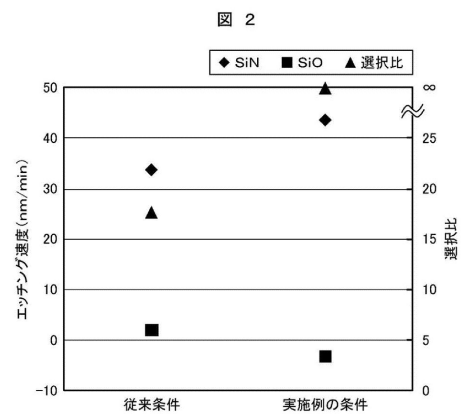
50

- 105 導波管
- 106 共振容器
- 106 共振室
- 107 試料台
- 108 ソレノイドコイル
- 109 窓部材
- 110 シャワープレート
- 111 高周波バイアス電源
- 112 直流電源

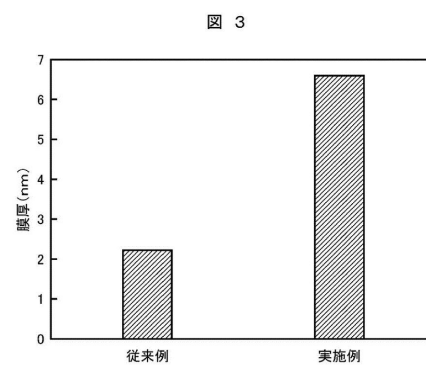
【図1】



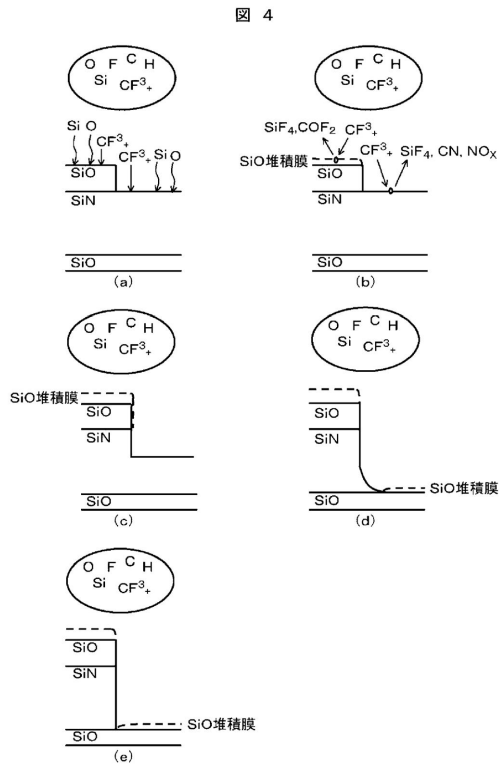
【図2】



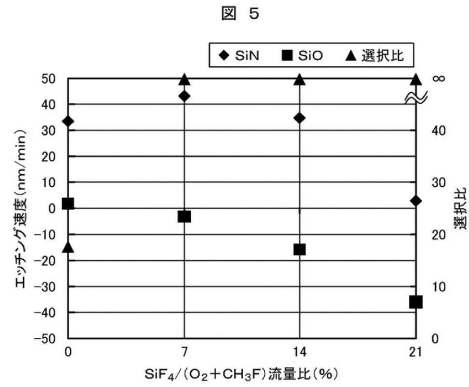
【図3】



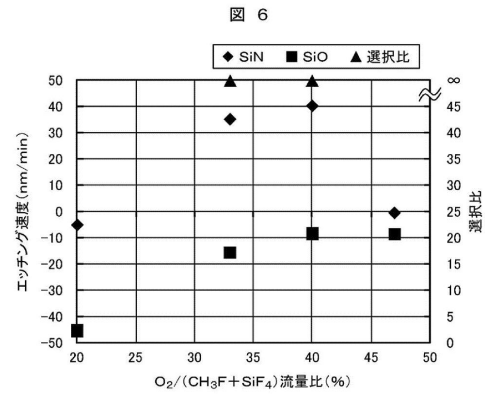
【図 4】



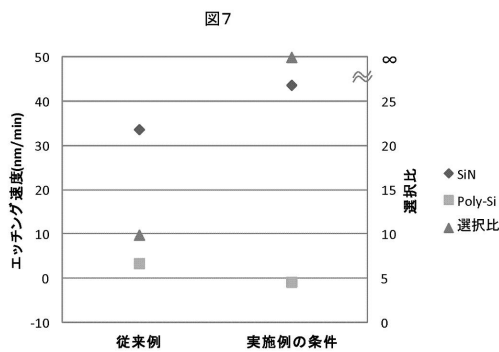
【図 5】



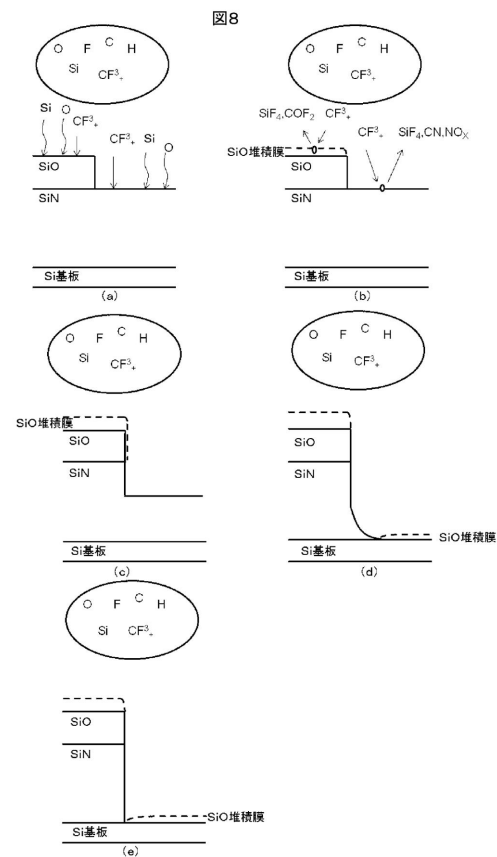
【図 6】



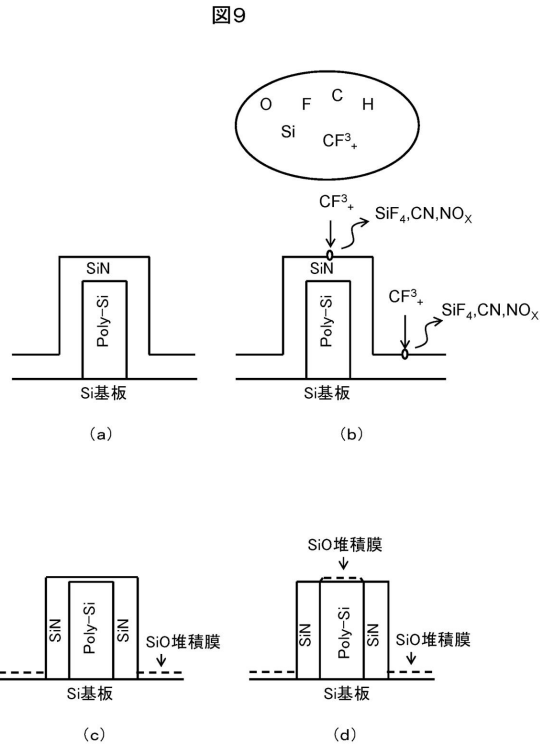
【図 7】



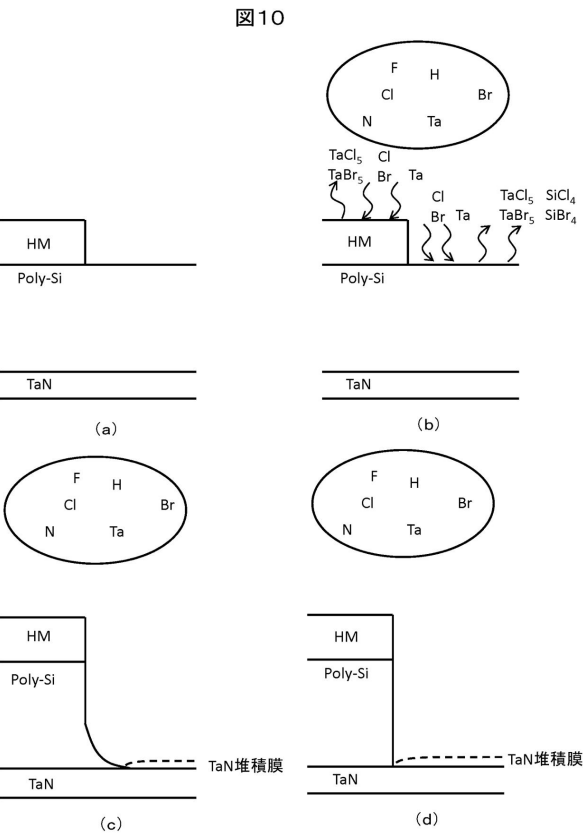
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

- (72)発明者 森本 未知数
山口県下松市大字東豊井794番地
ズ 笠戸事業所内 株式会社 日立ハイテクノロジー
- (72)発明者 薬師寺 守
山口県下松市大字東豊井794番地
ズ 笠戸事業所内 株式会社 日立ハイテクノロジー
- (72)発明者 小野 哲郎
山口県下松市大字東豊井794番地
ズ 笠戸事業所内 株式会社 日立ハイテクノロジー

審査官 溝本 安展

- (56)参考文献 特開2001-217230(JP,A)
特開平03-145725(JP,A)
特開平07-058087(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/3065