(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월11일
(11) 등록번호 10-2765856
(24) 등록일자 2025년02월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/311 (2006.01) *C09K 13/08* (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/31116 (2013.01)
C09K 13/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7032482
(22) 출원일자(국제) 2020년03월02일
심사청구일자 2021년10월08일
(85) 번역문제출일자 2021년10월08일
(65) 공개번호 10-2021-0136102
(43) 공개일자 2021년11월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/008570
(87) 국제공개번호 WO 2020/195559
국제공개일자 2020년10월01일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-054437 2019년03월22일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2010192825 A*
JP2018141146 A*
KR1020170065449 A*
KR1020180030145 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드
일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253
(72) 발명자
오오모리 히로유키
일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠겡큐쇼 내
후루타니 슌타
일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠겡큐쇼 내
(74) 대리인
특허법인(유)화우

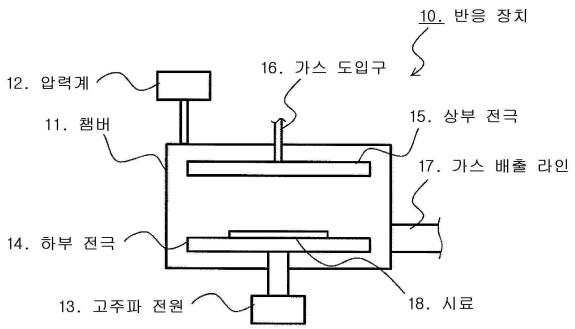
전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 최상원

(54) 발명의 명칭 **드라이 에칭 방법 및 반도체 디바이스의 제조 방법**

(57) 요 약

본 개시의 드라이 에칭 방법은, 실리콘 화합물막을 가지는 기판에 대하여, 상기 실리콘 화합물막 상에 형성된 소정의 개구 패턴을 가지는 마스크를 개재하여, 드라이 에칭제를 플라즈마화한 다음에, 상기 실리콘 화합물막을 에칭하는 방법으로서, 상기 드라이 에칭제가, 이하의 제 1 가스 내지 제 4 가스를 모두 포함하는 것을 특징으로 한다. 제 1 가스: 요오드화 불화탄소 화합물 및 브롬화 불화탄소 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 이상의 화합물; 제 2 가스: C_nF_m으로 나타나는 불포화 플루오로카본; 제 3 가스: $C_xH_yF_z$로 나타나는 함수소 불포화 플루오로카본; 제 4 가스: 산화성 가스.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 21/02063 (2013.01)
H01L 21/02164 (2013.01)
H01L 21/0217 (2013.01)
H01L 21/31144 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

실리콘 화합물막을 가지는 기판에 대하여, 상기 실리콘 화합물막 상에 형성된 소정의 개구 패턴을 가지는 마스크를 개재하여, 드라이 에칭제를 플라즈마화한 다음에 상기 실리콘 화합물막을 에칭하는 방법으로서,

상기 드라이 에칭제가, 이하의 제 1 가스 내지 제 4 가스를 모두 포함하는 것을 특징으로 하고,

상기 제 1 가스에 포함되는 요오드 원자 및 브롬 원자의 수가, 상기 제 3 가스에 포함되는 수소 원자의 수의 2배 이하이고, 상기 드라이 에칭제 중의 상기 제 1 가스의 체적이, 상기 제 2 가스와 상기 제 3 가스의 합계의 체적의 0.01배 이상인 것을 특징으로 하는 드라이 에칭 방법.

제 1 가스: 요오드화 불화탄소 화합물 및 브롬화 불화탄소 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 이상의 화합물.

제 2 가스: C_nF_m(n=2~5의 정수, m=2, 4, 6, 8로 나타나는 정수, 단, n:m=2:6, 2:8, 3:2, 3:8, 5:2의 조합을 제외함)으로 나타나는 불포화 플루오로카본.

제 3 가스: $C_xH_yF_z$(x=2~4의 정수, y+z=2, 4, 6, 8로 나타나는 정수, 단, x:y+z=2:6, 2:8, 3:2, 3:8의 조합을 제외함)로 나타나는 함수소 불포화 플루오로카본.

제 4 가스: 산화성 가스.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 드라이 에칭제 중의 상기 제 1 가스의 체적이, 상기 제 2 가스와 상기 제 3 가스의 합계의 체적의 2배 이하인 것을 특징으로 하는, 드라이 에칭 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 드라이 에칭제에 있어서, 체적비로 상기 제 2 가스:상기 제 3 가스=1:0.05 이상 20 이하인 것을 특징으로 하는, 드라이 에칭 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 드라이 에칭제에 있어서, 상기 산화성 가스가 상기 드라이 에칭제의 1체적% 이상 50체적% 이하인 것을 특징으로 하는, 드라이 에칭 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 불포화 플루오로카본이, C_3F_6, C_4F_6 및 C_5F_8로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나로서,

상기 함수소 불포화 플루오로카본이 $C_3H_2F_4$인 것을 특징으로 하는, 드라이 에칭 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 불포화 플루오로카본이 헥사플루오로프로펜이며,

상기 함수소 불포화 플루오로카본이 트랜스-1,3,3,3 테트라플루오로프로펜인 것을 특징으로 하는, 드라이 에칭 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 산화성 가스가, O_2, O_3, CO, CO_2, $COCl_2$, COF_2 및 NO_2로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, 드라이 에칭 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 드라이 에칭제가, 추가로 제 5 가스로서 불활성 가스를 포함하고,

상기 불활성 가스가 He, Ne, Ar, Kr, Xe 및 N_2로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, 드라이 에칭 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

플라즈마화한 상기 드라이 에칭제를, 절대값으로 500V 이상의 부의 직류의 자기 바이어스 전압을 인가하여, 상기 실리콘 화합물막을 에칭하는 것을 특징으로 하는, 드라이 에칭 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 실리콘 화합물막을 에칭한 후에, 상기 드라이 에칭제가 접촉한 상기 기판의 표면에 잔존하는 요오드 원자 및 브롬 원자의 양이, 1×10^{11} 원자/cm^2 이하인 것을 특징으로 하는, 드라이 에칭 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 기판이, 실리콘 웨이퍼인 것을 특징으로 하는, 드라이 에칭 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 기판이, 실리콘막을 가지는 것을 특징으로 하는, 드라이 에칭 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 실리콘 화합물막은, 실리콘 산화물막 및 실리콘 질화물막으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 이상의 막인 것을 특징으로 하는, 드라이 에칭 방법.

청구항 14

기판 상의 실리콘 화합물막을, 제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 드라이 에칭 방법에 의해 에칭하는 에칭 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 반도체 디바이스의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 에칭 공정 후에, 애싱 또는 열 어닐링에 의해, 상기 마스크 및/또는 상기 에칭 공정에 있어서 상기 기판 상에 생성한 플루오로카본 중합막을 제거하는 제거 공정을 행하는 것을 특징으로 하는, 반도체 디바이스의 제조

방법.

청구항 16

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는, 요오드화 불화탄소 화합물 또는 브롬화 불화탄소 화합물을 포함하는 드라이 에칭제를 이용한 드라이 에칭 방법에 관한 것이다.

[0002] 요즘, 반도체 디바이스의 제조에 있어서는, 미세화가 진행되고 있으며, 에칭 기술에 대해서도 선폭의 축소에 대응한 새로운 방법 또는 재료가 요구되고 있다.

[0003] 통상, 반도체 디바이스의 제조에 있어서는, 실리콘 질화물이나 실리콘 산화물 등의 실리콘 화합물에 대하여, 홀이나 트렌치 등의 패턴을 형성하는 에칭 공정이 존재한다. 이와 같은 에칭 공정에 있어서는, 실리콘 화합물로 이루어지는 피에칭재 상에, 특정의 패턴을 형성한 포토레지스트나 어모퍼스 카본 등으로 이루어지는 마스크층을 형성하여, 플라즈마 에칭을 행한다. 이와 같이 함으로써, 실리콘 화합물에 대하여, 이방적인 에칭이 가능해져, 원하는 패턴을 실리콘 화합물 상에 형성할 수 있다.

[0004] 선폭의 축소에 의해 문제가 되는 것은, 포토레지스트나 어모퍼스 카본 등의 마스크재와 피에칭재인 실리콘 질화물이나 실리콘 산화물 등의 실리콘 화합물과의 에칭 선택비가 충분히 얻어지지 않는 것에 의한 패턴의 붕괴의 발생을 들 수 있다.

[0005] 이와 같은 문제를 방지하기 위해, 에칭 가스로서 CF_4 등의 포화 불화탄소 대신에 c-C_4F_8이나 C_4F_6 등의 불포화 불화탄소가 이용되도록 되어 왔다. 이들 불포화 불화탄소 가스는, 플라즈마 중에서 CF_2 라디칼이나 CF 라디칼을 많이 생성하는 것이 알려져 있다. 이들 라디칼종은, 에칭에 의해 형성된 트렌치 또는 에칭 구멍의 측벽 및 마스크 상에 중합막을 형성함으로써, 불소 라디칼 등에 의한 과잉한 에칭을 억제하는 효과가 얻어진다.

[0006] 그러나, 이와 같은 불포화 불화탄소를 이용한 경우, CF_2 라디칼이나 CF 라디칼 및 주된 에칭종인 CF_3 이온의 비율을 제어하는 것이 곤란했기 때문에, 충분한 에칭 속도와 선택비를 양립하는 것이 곤란했다.

[0007] 상기 과제를 해결하기 위해, 예를 들면, 특허 문헌 1에서는, 분자 내에 적어도 제 1 할로겐 원소와 당해 제 1 할로겐 원소보다 원자 번호가 큰 제 2 할로겐 원소를 함유하는 가스를 이용하고, 여기 수단에 의해 상기 가스 분자에 대하여, 당해분자 내에 있어서의 제 2 할로겐 원소의 결합 해리 에너지보다 크고 또한 제 1 할로겐 원소의 결합 해리 에너지보다 작은 에너지를 공급하여 상기 가스 분자로부터 제 2 할로겐 원소를 선택적으로 제거한 활성종을 생성하고, 당해 활성종을 실리콘 웨이퍼 상에 SiO_2를 퇴적하여, 레지스트를 형성한 기판에 조사하는 것을 특징으로 하는 기판 처리 방법이 개시되어 있다. 상기, 분자 내에 적어도 제 1 할로겐 원소와 당해 제 1 할로겐 원소보다 원자 번호가 큰 제 2 할로겐 원소를 함유하는 가스로서는, 예를 들면 CF_3I나 C_2F_5I 등의 요오드화 불화탄소 화합물이나 CF_2Br_2 등의 브롬화 불화탄소 화합물을 들 수 있다.

[0008] 또한, 특허 문헌 2에는, 소정의 패턴이 형성된 레지스트층을 마스크로서 기판 상의 실리콘 함유층을, CF_3I를 이용하여 에칭하는 제 1 에칭 공정이 개시되어 있다. 특허 문헌 3에는, 레지스트 마스크에 덮여진, 기판 상의 SiO_2의 층간 절연막을 CF_3I 등의 요오드화 불화탄소 화합물 가스나 CF_3Br 등의 브롬화 불화탄소 화합물 가스를 이용하여 에칭하는 드라이 에칭 방법이 개시되어 있다.

[0009] 또한, 특허 문헌 4에는, $C_3H_2F_4$와, 불포화 퍼플루오로 카본과, 산화성 가스를 포함하는 드라이 에칭제를 이용하여, 실리콘 산화물층과 실리콘 질화물층의 적층막을 에칭하는 드라이 에칭 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 특개평11-340211호 공보

(특허문헌 0002) 일본 공개특허 특개2009-123866호 공보

(특허문헌 0003) 일본 공개특허 특개2006-108484호 공보

(특허문헌 0004) 국제공보 제2017/026197호

발명의 내용

[0011] 상기한 바와 같이, 특허 문헌 1~3에는, CF_3I를 비롯한 요오드화 불화탄소 화합물 또는 CF_2Br_2 등 브롬화 불화탄소 화합물을 에칭 가스로서 이용한 에칭 방법이 나타나 있으며, 원하는 에칭 형상을 얻는데 유용하다. 그러나, 이 방법에 의해 에칭을 행한 경우, 플라즈마 분해에 의해 발생한 요오드 원자 또는 브롬 원자가 계(系) 내에 체류하고, 기판 상에 부착함으로써 에칭 처리 후에도 기판 상에 요오드 원자 또는 브롬 원자가 잔존하여, 소자 특성에 영향을 미친다고 하는 문제점이 있는 것이 판명되었다. 보다 구체적으로는, 기판 상에의 요오드 원자 또는 브롬 원자의 잔존량은 $1cm^2$당 대략 1×10^{11} 원자 이하인 것이 바람직하다고 되고, 첨단 재료이면, 공정에 따라서는, 5×10^{10} 원자 이하까지 저감하는 것이 요구되는 경우도 있다.

[0012] 이러한 사정으로부터, 요오드화 불화탄소 화합물 또는 브롬화 불화탄소 화합물을 에칭 가스로서 이용하였을 때에도, 기판 상에의 요오드 원자 또는 브롬 원자의 잔존이 적은 에칭 가스 및 에칭 방법이 요망되고 있었다.

[0013] 또한, 특허 문헌 4에는, 첨가 가스로서, 요오드화 불화탄소 화합물 및 브롬화 불화탄소 화합물은 들어져 있지 않고, 기판 상에의 요오드 원자 또는 브롬 원자의 잔존에 대해서는 언급되고 있지 않다.

[0014] 본 개시는, 상기의 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 요오드화 불화탄소 화합물 또는 브롬화 불화탄소 화합물을 이용하여, 기판 상의 실리콘 화합물막을 에칭할 때에도, 기판 상에 요오드 원자 또는 브롬 원자의 잔존이 적은 에칭 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 다양하게 검토한 결과, 불포화 결합을 가지는 불포화 플루오로카본 및 불포화 결합을 가지는 함수소 불포화 플루오로카본을, 요오드화 불화탄소 화합물 또는 브롬화 불화탄소 화합물과 병용함으로써, 이온종의 비율을 제어하면서도 기판 상에의 요오드 원자 또는 브롬 원자의 잔존을 억제할 수 있는 것을 찾아내어, 본 개시에 이르렀다.

[0016] 즉, 본 개시는, 실리콘 화합물막을 가지는 기판에 대하여, 상기 실리콘 화합물막 상에 형성된 소정의 개구 패턴을 가지는 마스크를 개재하여, 드라이 에칭제를 플라즈마화한 다음에, 상기 실리콘 화합물막을 에칭하는 방법으로서, 상기 드라이 에칭제가, 적어도, 요오드화 불화탄소 화합물 또는 브롬화 불화탄소 화합물을 포함하고, 추가로 C_nF_m(n=2~5의 정수, m=2, 4, 6, 8로 나타나는 정수, 단, n:m=2:6, 2:8, 3:2, 3:8, 5:2의 조합을 제외함)으로 나타나는 불포화 플루오로카본과, $C_xH_yF_z$(x=2~4의 정수, y+z=2, 4, 6, 8로 나타나는 정수, 단, x:y+z=2:6, 2:8, 3:2, 3:8의 조합을 제외함)로 나타나는 함수소 불포화 플루오로카본과, 산화성 가스를 포함하는 것을 특징으로 하는 드라이 에칭 방법을 제공 하는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 실시예·비교예에서 사용한 반응 장치의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 개시의 실시 형태에 대하여 이하에 설명한다. 또한, 본 개시의 범위는, 이러한 설명에 구속되지 않고, 이하의 예시 이외에 대해서도, 본 개시의 취지를 손상시키지 않는 범위에서 적절히 변경하여, 실시할 수 있다.

[0019] [드라이 에칭 방법]

[0020] 본 실시 형태에 의한 드라이 에칭 방법에서는, 제 1 가스~제 4 가스를 모두 포함하는 드라이 에칭제를 사용하여, 플라즈마 에칭을 행함으로써, 기판 상에 형성된 SiO_2나 Si_3N_4와 같은 실리콘 화합물막을 에칭한다.

제 1 가스는, 요오드화 불화탄소 화합물 및 브롬화 불화탄소 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 이상의 화합물이다. 제 2 가스는, C_nF_m(n=2~5의 정수, m=2, 4, 6, 8로 나타나는 정수, 단, n:m=2:6, 2:8, 3:2,

3:8, 5:2의 조합을 제외함)으로 나타나는 불포화 플루오로카본이다. 제 3 가스는, $C_xH_yF_z$(x=2~4의 정수, y+z=2, 4, 6, 8로 나타나는 정수, 단, x:y+z=2:6, 2:8, 3:2, 3:8의 조합을 제외함)로 나타나는 함수소 불포화 플루오로카본이다. 제 4 가스는, 산화성 가스이다.

[0021] 요오드화 불화탄소 화합물로서는, 예를 들면, CF_3I, CF_2I_2, CFI_3, C_2F_5I, $C_2F_4I_2$, $C_2F_3I_3$, $C_2F_2I_4$, C_2FI_5, C_3F_7I를 들 수 있다. 또한, 브롬화 불화탄소 화합물로서는, 예를 들면, CF_3Br, CF_2Br_2, $CFBr_3$, C_2F_5Br, $C_2F_4Br_2$, $C_2F_3Br_3$, $C_2F_2Br_4$, C_2FBr_5, C_3F_7Br을 들 수 있다. 또한, 요오드화 불화탄소 화합물과 브롬화 불화탄소 화합물은, 단독 또는 병용하여 이용할 수 있다.

[0022] C_nF_m으로 나타나는 불포화 플루오로카본으로서는, 예를 들면, C_2F_2, C_2F_4, C_3F_4, C_3F_6, C_4F_2, C_4F_4, C_4F_6, C_4F_8, C_5F_4, C_5F_6, C_5F_8을 들 수 있고, 제조의 용이성으로부터 C_3F_6, C_4F_6, C_5F_8이 바람직하다.

[0023] $C_xH_yF_z$로 나타나는 함수소 불포화 플루오로카본으로서는, 예를 들면, C_2HF, C_2H_3F, $C_2H_2F_2$, C_2HF_3, C_3HF_3, $C_3H_2F_2$, C_3H_3F, C_3H_5F, $C_3H_4F_2$, $C_3H_3F_3$, $C_3H_2F_4$, C_3HF_5, C_4HF, C_4HF_3, $C_4H_2F_2$, C_4H_3F, C_4HF_5, $C_4H_2F_4$, $C_4H_3F_3$, $C_4H_4F_2$, C_4H_5F, C_4HF_7, $C_4H_2F_6$, $C_4H_3F_5$, $C_4H_4F_4$, $C_4H_5F_3$, $C_4H_6F_2$, C_4H_7F를 들 수 있고, 제조의 용이성으로부터 $C_3H_3F_3$, $C_3H_2F_4$, C_3HF_5가 바람직하다. 또한, 에칭 성능의 관점에서는, 그 선택비의 높이로부터 $C_3H_2F_4$인 것이 더 바람직하다.

[0024] 실리콘 화합물막은, 실리콘 산화물막 및 실리콘 질화물막으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 이상의 막이다. 실리콘 산화물막과 실리콘 질화물막은, 단독 또는 병용하여 이용할 수 있다. 실리콘 산화물은 SiO_x(x는 1 이상 2 이하)의 화학식으로 나타나고, 통상은 SiO_2이다. 또한, 실리콘 질화물은 SiN_x(x는 0.3 이상 9 이하)의 화학식으로 나타나고, 통상은 Si_3N_4이다.

[0025] 본 실시 형태의 드라이 에칭 방법을 행하는 기판으로서는, 실리콘 화합물막을 가지면 특별히 한정되지 않는다. 단, 요오드 원자 또는 브롬 원자의 잔존을 줄이는 효과를 현저하게 나타내기 때문에, 기판은 실리콘으로 구성된 부재를 가지는 것이 바람직하다. 실리콘으로서는, 단결정, 다결정, 어모퍼스 중 어느 것이어도 된다. 즉, 기판 자체가 실리콘 웨이퍼이거나, 기판 상에 실리콘 화합물막 이외에 실리콘막을 가지거나 중 어느 양방인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 실리콘 화합물막을 가지는 실리콘 웨이퍼, 실리콘 화합물막과 실리콘막의 양방을 가지는 실리콘 웨이퍼, 또는 실리콘 화합물막과 실리콘막의 양방을 가지는 실리콘 웨이퍼 이외의 기판에 대하여, 본 실시 형태의 드라이 에칭 방법을 이용할 수 있다.

[0026] 본 실시 형태에 있어서, 기판 상에 요오드 원자 또는 브롬 원자의 잔존을 줄일 수 있는 메커니즘은 확실하지는 않지만, 아래와 같이 추측된다.

[0027] 요오드화 불화탄소 화합물 또는 브롬화 불화탄소 화합물을 에칭 가스로서 이용한 경우에는, 상기 특허 문헌 1에 의하면, 플라즈마 중에는 요오드 원자 또는 브롬 원자와 탄소 원자의 결합이 끊어지기 쉬워, 요오드 원자 또는 브롬 원자의 라디칼, 이온 또는 그 양방이 유리하다.

[0028] 이들 라디칼, 이온 또는 그 양방은 전기적인 인력(引力)이나 확산에 의해 기판 상에 반송된다. 그 때, 기판 표면 상의 실리콘의 단글링 본드와 결합함으로써, 에칭 처리 후에도 요오드 원자 또는 브롬 원자가 기판 상에 잔존해버린다.

[0029] 통상, 에칭 처리 후에는 애싱 또는 열 어닐링에 의해 기판 상에 퇴적한 중합막을 제거하는 공정을 거쳐, 세정액에 의한 세정 공정이 실시된다. 그러나, 최근의 반도체의 미세화에 의해 세정 공정에서 발생하는 패턴 붕괴라고 불리는 문제가 심각해져, 일부 라인에서는 세정 공정을 실시하지 않는 경우가 있다. 그와 같은 경우에는, 지금까지 세정 공정에 의해 제거되고 있던 기판 표면 상의 요오드 원자 또는 브롬 원자의 잔존이 보다 현저하게 발생한다고 생각된다.

[0030] 본 실시 형태에서는, 불포화 플루오로카본 및 함수소 불포화 플루오로카본을 이용하지만, 함수소 불포화 플루오로카본에 포함되는 수소 원자는 분자로부터 분해되어, 원자량의 작음으로부터 플라즈마 중에도 용이하게 확산하여, 단글링 본드와 우선적으로 결합한다. 즉, 수소 원자가 실리콘의 단글링 본드와 빠르게 결합하여, 요오드 원자 또는 브롬 원자의 라디칼 등이 실리콘의 단글링 본드와 결합하는 것을 막는 효과가 예상된다. 나아가서는, 수소 원자가 요오드 원자 혹은 브롬 원자와 결합한 경우에는, HI 혹은 HBr로서, 이들 원소를 계 밖으로 배출하는 효과가 예상된다. 이들 효과에 의해, 함수소 불포화 플루오로카본에 포함되는 수소 원자는, 에

칭 가스 중에 포함되는 요오드 원자 또는 브롬 원자가 기판 표면 상에 결합을 생성하여, 기판 표면 상에 머무는 것을 방해하는 효과가 있다고 생각된다.

[0031] 또한, 불포화 플루오로카본 및 함수소 불포화 플루오로카본은, 불포화 결합을 가지지 않는 포화 플루오로카본 및 함수소 포화 플루오로카본에 비해 중합성이 높다고 하는 특징이 있다. 특히 수소를 포함하지 않는 불포화 플루오로카본의 쪽이 중합성은 높다. 플라즈마 에칭 중에 기판 상에도 플루오로카본의 중합막이 형성되고, 이 중합막은 에칭 중에는 보호막으로서 작용하여, 과잉한 에칭을 억제하는 효과가 있다. 그러나, 에칭 후에는 불필요해지기 때문에, 애싱 또는 열 어닐링에 의해 제거된다. 계 밖으로 배출되지 않은 요오드 원자 또는 브롬 원자는 이 중합막에도 투입되게 되지만, 그 후의 애싱 또는 열 어닐링에 의해, 중합막과 동시에 제거된다고 생각된다.

[0032] 즉, 요오드 원자 또는 브롬 원자가 기판 표면 상에 결합하는 것을 수소 원자에 의해 억제하는 효과, 및, 중합막으로 투입된 요오드 원자 또는 브롬 원자가 중합막과 동시에 제거되는 효과의 양방에 의해, 기판 상에의 요오드 원자 또는 브롬 원자의 잔존을 억제할 수 있다고 생각된다.

[0033] 본 실시 형태의 드라이 에칭 방법을 행한 후의, 드라이 에칭제가 접촉한 기판의 표면에 잔존하는, 요오드 원자 및 브롬 원자의 양이, 1×10^{11} 원자/cm^2 이하인 것이 바람직하다.

[0034] 제 1 가스에 포함되는 요오드 원자 및 브롬 원자의 수가, 제 3 가스에 포함되는 수소 원자의 수의 2배 이하인 것이 바람직하고, 1배 이하인 것이 보다 바람직하다. 드라이 에칭제 중의 요오드 원자 또는 브롬 원자가, 수소 원자의 양의 2배보다 많으면, 요오드 원자 또는 브롬 원자의 기판 상에의 잔존이 많아지기 때문이다.

[0035] 즉, 상기 제 1 가스에 포함되는 요오드화 불화탄소 화합물 또는 브롬화 불화탄소 화합물 1분자에 포함되는 요오드 원자 또는 브롬 원자의 수를 N_A, 상기 함수소 불포화 플루오로카본 분자에 포함되는 수소 원자의 수를 N_B로 하고, 드라이 에칭제 중의 체적 분율을 각각 V_A, V_B로 하였을 때,

[0036] $N_A\times V_A\leq 2\times N_B\times V_B$

[0037] 가 되는 것이 바람직하고,

[0038] $N_A\times V_A\leq N_B\times V_B$

[0039] 가 되는 것이 보다 바람직하다.

[0040] 요오드화 불화탄소 화합물 또는 브롬화 불화탄소 화합물, 불포화 플루오로카본, 및 함수소 불포화 플루오로카본의 혼합비에 대해서는, 요오드화 불화탄소 화합물 또는 브롬화 불화탄소 화합물(제 1 가스)의 체적이, 불포화 플루오로카본(제 2 가스)과 함수소 불포화 플루오로카본(제 3 가스)의 합계의 체적의 0.01배 이상 2배 이하의 범위인 것이 바람직하고, 요오드화 불화탄소 화합물 또는 브롬화 불화탄소 화합물의 효과를 보다 높이기 위해서는, 0.1배 이상 1배 이하의 범위인 것이 더 바람직하다.

[0041] 불포화 플루오로카본과 함수소 불포화 플루오로카본의 혼합비에 대해서는, 함수소 불포화 플루오로카본의 혼합비가 지나치게 낮으면, 수소 원자에 의한 요오드 원자 또는 브롬 원자의 기판 상에의 잔존을 억제하는 효과가 저하되어버리고, 불포화 플루오로카본의 혼합비가 지나치게 낮으면 중합막의 생성량이 감소한다. 이 때문에, 불포화 플루오로카본과 함수소 불포화 플루오로카본의 혼합비에 대해서는, 불포화 플루오로카본과 함수소 불포화 플루오로카본의 체적비가, 불포화 플루오로카본(제 2 가스):함수소 불포화 플루오로카본(제 3 가스)=1:0.05 이상 20 이하인 것이 바람직하고, 1:0.1 이상 10 이하인 것이 더 바람직하다. 또한, 이들의 혼합비는 에칭 형상에 대해서도 영향을 주는 점에서, 피에칭 대상막의 종류나 그 구조에 의해 상기 범위 중에서 적절히 변경하면 된다. 특히, 요오드 원자 또는 브롬 원자의 잔존을 보다 억제하기 위해서는, 제 3 가스가 제 2 가스보다 많은 것이 바람직하다.

[0042] 또한, 드라이 에칭제에는, 제 4 가스로서 산화성 가스를 첨가한다. 산화성 가스로서는, O_2, O_3, CO, CO_2, $COCl_2$, COF_2, NO_2 등을 사용할 수 있다. 특히, 입수·취급의 용이성으로부터, O_2를 사용하는 것이 바람직하다. 산화성 가스의 첨가량은, 드라이 에칭제 전체의 1체적% 이상 50체적% 이하인 것이 바람직하고, 2체적% 이상 30체적% 이하인 것이 보다 바람직하며, 5체적% 이상 20체적% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0043] 또한, 드라이 에칭제에는, 비용을 낮추면서 취급의 안전성을 늘리기 위해, 제 5 가스로서 불활성 가스를 포함하

는 것이 바람직하다. 불활성 가스로서는, 아르곤 가스, 헬륨 가스, 네온 가스, 크립톤 가스, 크세논 가스의 희가스류나, 질소 가스를 이용할 수 있다. 그 중에서도, 입수의 용이성이나 상호 작용의 적음으로부터, 아르곤 가스, 헬륨 가스, 네온 가스, 크립톤 가스가 특히 바람직하다. 불활성 가스의 첨가량은, 드라이 에칭제 전체의 0체적% 이상 98체적% 이하인 것이 바람직하고, 5체적% 이상 80체적% 이하인 것이 보다 바람직하며, 30체적% 이상 70체적% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0044] 플라즈마 에칭을 행할 때에는, 부(負)의 직류의 자기 바이어스 전압을 발생시키는 것이 바람직하다. 발생시키는 부의 직류의 자기 바이어스 전압은, 막에 대하여 수직 방향으로 직진성이 높은 에칭을 행하기 때문에, 절대값으로 500V 이상인 것이 바람직하고, 절대값으로 750V 이상인 것이 보다 바람직하다. 부의 직류의 자기 바이어스 전압의 절대값이 높으면 높을수록 사이드 에칭를 감소시키는 것이 가능하지만, 한편, 부의 직류의 자기 바이어스 전압의 절대값이 10000V를 초과하면, 기판에의 데미지가 커져, 그다지 바람직하지 않다.

[0045] 드라이 에칭제에 함유되는 가스 성분에 대해서는 각각 독립하여 챔버 내에 도입해도 되거나, 또는 미리 혼합 가스로서 조정한 다음에, 챔버 내에 도입해도 상관없다. 반응 챔버에 도입하는 드라이 에칭제의 총 유량은, 반응 챔버의 용적, 및 배기부의 배기 능력에 의해, 상기 농도 조건과 압력 조건을 고려하여 적절히 선택할 수 있다.

[0046] 에칭을 행할 때의 압력은, 안정된 플라즈마를 얻기 위해, 및 이온의 직진성을 높여 사이드 에칭을 억제하기 위해, 10Pa 이하가 바람직하고, 5Pa 이하가 보다 바람직하며, 1Pa 이하가 특히 바람직하다. 한편, 챔버 내의 압력이 지나치게 낮으면, 전리 이온이 적어져 충분한 플라즈마 밀도가 얻어지지 않게 되는 점에서, 0.05Pa 이상인 것이 바람직하다.

[0047] 또한, 에칭을 행할 때의 기판 온도는 50℃ 이하가 바람직하고, 특히 이방성 에칭을 행하기 위해서는 20℃ 이하로 하는 것이 바람직하다. 50℃를 초과하는 고온에서는, 트렌치나 에칭 구멍의 측벽에의 중합막의 생성량이 감소하여, 등방적으로 에칭이 진행되는 경향이 강해져, 필요로 하는 가공 정밀도가 얻어지지 않는다. 또한, 레지스트 등의 마스크재가 현저하게 에칭되는 경우가 있다.

[0048] 에칭 시간은 소자 제조 프로세스의 효율을 고려하면, 60분 이내인 것이 바람직하다. 여기서, 에칭 시간이란, 챔버 내에 플라즈마를 발생시켜, 드라이 에칭제와 시료를 반응시키고 있는 시간이다.

[0049] 또한, 본 실시 형태의 드라이 에칭제를 이용한 에칭 방법은, 용량 결합형 플라즈마(CCP) 에칭, 반응성 이온 에칭(RIE), 유도 결합형 플라즈마(ICP) 에칭, 전자 사이클로트론 공명(ECR) 플라즈마 에칭 및 마이크로파 에칭 등의 각종 에칭 방법에 한정되지 않고, 행할 수 있다.

[0050] 또한, 상이한 종류의 막종이 적층 구조의 막을 에칭할 때에, 드라이 에칭제에 포함되는 요오드화 불화탄소 화합물 또는 브롬화 불화탄소 화합물, 불포화 플루오로카본, 및 함수소 불포화 플루오로카본의 조성을, 에칭 공정 중에 단계적 또는 주기적으로 변화시켜도 된다.

[0051] 본 실시 형태의 에칭 방법은, 높은 애스펙트비의 트렌치나 홀 구조를 형성하는 에칭 공정에 적용할 수 있다.

[0052] [반도체 디바이스의 제조 방법]

[0053] 본 실시 형태의 드라이 에칭 방법은, 종래의 반도체 디바이스의 실리콘 화합물막에 소정의 패턴을 형성하기 위한 에칭 방법으로서 사용 가능하다. 본 실시 형태의 드라이 에칭 방법에 의해 기판 상의 실리콘 화합물막을 에칭함으로써, 기판 상에 요오드 원자 또는 브롬 원자의 잔존이 적은, 양호한 특성을 가지는 반도체 디바이스를 제조할 수 있다.

[0054] 또한, 본 실시 형태의 에칭 방법에 의해 반도체 디바이스를 제조할 때에는, 에칭 공정에 있어서 실리콘 화합물막에 원하는 형상을 형성한 후에, 기판 상에 퇴적한 중합막 및/또는 마스크를, 산소 가스를 포함하는 처리 가스로부터 생성된 플라즈마로 제거하는 애싱 또는, 공기 분위기에서의 100℃ 이상 500℃ 이하로 가열하여 제거하는 열 어닐링에 의해 제거 공정을 행해도 된다.

[0055] **실시예**

[0056] 이하에 본 개시의 실시예를 비교예와 함께 들지만, 본 개시는 이하의 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0057] [실시예 1]

[0058] (에칭 공정)

[0059] 도 1은, 실시예·비교예에서 이용한 반응 장치(10)의 개략도이다. 챔버(11) 내에는, 시료(18)를 보지(保持)하

는 기능을 가져 스테이지로서도 기능하는 하부 전극(14)과, 상부 전극(15)과, 압력계(12)가 설치되어 있다. 또한, 챔버(11) 상부에는, 가스 도입구(16)가 접속되어 있다. 챔버(11) 내에는 압력을 조정 가능함과 함께, 13.56MHz의 고주파 전력을 출력하는 고주파 전원(13)에 의해 드라이 에칭제를 여기시킬 수 있다. 이에 따라, 하부 전극(14) 상에 설치한 시료(18)에 대하여 여기시킨 드라이 에칭제를 접촉시켜, 시료(18)를 에칭할 수 있다. 드라이 에칭제를 도입한 상태에서, 고주파 전원(13)으로부터 고주파 전력을 인가하면, 플라즈마 중의 이온과 전자의 이동 속도의 차로부터, 상부 전극(15)과 하부 전극(14)의 사이에 자기 바이어스 전압이라고 불리는 직류 전압을 발생시키는 것이 가능하도록 구성되어 있다. 챔버(11) 내의 가스는 가스 배출 라인(17)을 경유하여 배출된다.

[0060] 실시예 1에서는, 에칭 시험용의 시료(18)로서, Si 웨이퍼 상에 막 두께 200㎚의 SiO_2막을 성막하고, 추가로 그 위에 마스크로서 직경 100㎚의 홀 패턴을 형성한 막 두께 100㎚의 ArF용 포토레지스트를 성막한 웨이퍼 A, 및, Si 웨이퍼 상에 막 두께 200㎚의 Si_3N_4막을 성막하고, 추가로 그 위에 마스크로서 직경 100㎚의 홀 패턴을 형성한 막 두께 100㎚의 ArF용 포토레지스트를 성막한 웨이퍼 B를 이용했다. 또한, 컨태미네이션 측정 시험용의 시료(18)로서는, Si 웨이퍼 상에 막 두께 200㎚의 SiO_2막만을 성막한 웨이퍼 C를 이용했다.

[0061] 여기에, 에칭제로서, CF_3I, C_3F_6(헥사플루오로프로펜), $C_3H_2F_4$(트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜), O_2 및 Ar을 각각, 총 유량에 대하여 5체적%, 10체적%, 5체적%, 15체적%, 65체적%로 혼합하고, 합계 100sccm으로 하여, 유통시켜 고주파 전력을 400W로 인가하여 에칭제를 플라즈마화시킴으로써, 에칭을 행했다. 또한, 부의 직류의 자기 바이어스 전압의 절대값은 550V이다. 에칭 중의 챔버 내의 압력은, 절대압으로 1Pa이었다.

[0062] (에칭 형상 평가)

[0063] 에칭 형상 평가용 웨이퍼 A 및 B를, 스테이지 상에 설치했다. 상기의 조건으로, 5분간의 에칭을 행한 후, 단면 SEM 사진을 촬영하고, 그 에칭 형상을 관찰했다.

[0064] 그 결과, 견락(肩落, shoulder loss)이나 보잉, 마스크의 변형이나 홀의 폐색과 같은 에칭 형상 이상이 없는, 에칭이 되어 있는 것을 확인했다.

[0065] (웨이퍼 상의 요오드 원자 및 브롬 원자의 양의 측정)

[0066] SiO_2막을 가지는 실리콘 웨이퍼 C 상에 부착된 금속의 양을 측정하는 시험을 실시했다. 에칭 조건은 에칭 형상 평가에 기재한 조건과 마찬가지이지만, 그 후에 5분간, 산소 플라즈마로 애싱했다. 금속량의 측정은, JIS K0160:2009에 규정된 방법을 이용하여 행했다. 즉, 불화수소산을 플라스틱제 비커에 넣어 VPD(기상 분해) 용기라고 불리는 PFA(퍼플루오로알콕시 불소 수지)제의 용기 내에 두고, 에칭 후의 웨이퍼 C를 VPD 용기 내에 설치한 웨이퍼 스탠드에 두었다. 이어서, VPD 용기를 닫고, 불화수소산 증기로 상기 웨이퍼 상의 SiO_2막을 10분간 분해했다. SiO_2를 분해한 후의 웨이퍼의 표면에, 100μL의 주사 용액(초순수)을 적하하고, 웨이퍼의 표면 전체를 주사했다. 주사 후, 주사한 액적 전체를 건조하고, 다시 초순수로 용해한 후, ICP-MS(유도 결합 플라즈마 질량 분석계)로 분석했다. 얻어진 분석값은 용해 액량과, 웨이퍼의 표면적으로부터, 웨이퍼 $1cm^2$당의 금속 원자수로 환산했다. 그 결과, 요오드 원자의 분석값은, $1.2\times10^{10}atms/cm^2$이며, 브롬 원자의 분석값은 검출 한계인 $1.0\times10^{10}atms/cm^2$ 미만이었다.

[0067] [실시예 2~9]

[0068] CF_3I, C_3F_6, $C_3H_2F_4$, Ar의 혼합 비율을 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일한 조건으로 에칭을 행했다.

[0069] [실시예 10, 11]

[0070] CF_3I 대신에 C_2F_5I, CF_2Br_2를 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 조건으로 에칭을 행했다.

[0071] [실시예 12, 13]

[0072] C_3F_6 대신에 C_4F_6(헥사플루오로-1,3-부타디엔), C_5F_8(옥타플루오로시클로펜타디엔)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 조건으로 에칭을 행했다.

[0073] [실시예 14]

[0074] $C_3H_2F_4$(트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜) 대신에 $C_3H_2F_4$의 구조 이성체인 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 조건으로 에칭을 행했다.

[0075] [비교예 1]

[0076] C_3F_6 및 $C_3H_2F_4$를 사용하지 않은 것 이외는 실시예 1과 동일한 조건으로 에칭을 행했다.

[0077] [비교예 2]

[0078] C_3F_6 대신에 C_3F_8(퍼플루오로프로판)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 조건으로 에칭을 행했다.

[0079] [비교예 3, 4]

[0080] $C_3H_2F_4$(트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜) 대신에 $C_3H_2F_6$(1,1,1,2,3,3-헥사플루오로프로판), $C_3H_2F_4O$(헥사플루오로프로필렌옥사이드)를 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 조건으로 에칭을 행했다.

[0081] 각 실시예·비교예의 결과를 표 1에 기재했다. 또한, 실리콘 웨이퍼 상의 요오드 원자 및 브롬 원자의 잔존량을, 「웨이퍼 상의 원자 농도」의 란에 나타낸다.

표 1

	가스의 종류					가스의 비율					에칭 형상	웨이퍼 상의 원자 농도	
	제 1 가스	제 2 가스	제 3 가스	산화성 가스	불활성 가스	제 1 가스	제 2 가스	제 3 가스	산화성 가스	불활성 가스		atoms/cm^2	
												요오드	브롬
실시예 1	CF_3I	C_3F_8	$C_3H_2F_4$	O_2	Ar	5	10	5	15	65	양호	1.2×10^{10}	$<1.0\times10^{10}$
실시예 2	CF_3I	C_3F_8	$C_3H_2F_4$	O_2	Ar	10	10	5	15	60	양호	4.3×10^{10}	$<1.0\times10^{10}$
실시예 3	CF_3I	C_3F_8	$C_3H_2F_4$	O_2	Ar	20	10	5	15	50	선택비 저하	9.5×10^{10}	$<1.0\times10^{10}$
실시예 4	CF_3I	C_3F_8	$C_3H_2F_4$	O_2	Ar	30	10	5	15	40	선택비 저하	1.1×10^{11}	$<1.0\times10^{10}$
실시예 5	CF_3I	C_3F_8	$C_3H_2F_n$	O_2	Ar	5	5	10	15	65	양호	$<1.0\times10^{10}$	$<1.0\times10^{10}$
실시예 6	CF_3I	C_3F_8	$C_3H_2F_4$	O_2	Ar	10	5	10	15	60	양호	1.1×10^{10}	$<1.0\times10^{10}$
실시예 7	CF_3I	C_3F_8	$C_3H_2F_n$	O_2	Ar	15	5	10	15	55	양호	2.8×10^{10}	$<1.0\times10^{10}$
실시예 8	CF_3I	C_3F_8	$C_3H_2F_4$	O_2	Ar	20	5	10	15	50	선택비 저하	6.1×10^{10}	$<1.0\times10^{10}$
실시예 9	CF_3I	C_3F_8	$C_3H_2F_n$	O_2	Ar	30	5	10	15	40	선택비 저하	8.1×10^{10}	$<1.0\times10^{10}$
실시예 10	C_2F_5I	C_3F_8	$C_3H_2F_n$	O_2	Ar	5	5	10	15	65	양호	$<1.0\times10^{-3}$	$<1.0\times10^{10}$
실시예 11	CF_2BrI_2	C_3F_8	$C_3H_2F_4$	O_2	Ar	5	5	10	15	65	양호	$<1.0\times10^{-3}$	4.1×10^{10}
실시예 12	CF_3I	C_4F_8	$C_3H_2F_4$	O_2	Ar	5	10	5	15	65	양호	2.7×10^{10}	$<1.0\times10^{10}$
실시예 13	CF_3I	C_3F_8	$C_3H_2F_4$	O_2	Ar	5	10	5	15	65	일부 홈에서 패턴이 휨생	2.9×10^{10}	$<1.0\times10^{10}$
실시예 14	CF_3I	C_3F_6	$C_3H_2F_4$ (이성체)	O_2	Ar	5	10	5	15	65	양호	1.2×10^{10}	$<1.0\times10^{10}$
비교예 1	CF_3I			O_2	Ar	30	0	0	15	55	선택비 저하	$>5.0\times10^{-2}$	$<1.0\times10^{10}$
비교예 2	CF_3I	C_3F_8	$C_3H_2F_4$	O_2	Ar	5	10	5	15	65	선택비 저하	3.8×10^{11}	$<1.0\times10^{10}$
비교예 3	CF_3I	C_3F_6	$C_3H_2F_6$	O_2	Ar	5	10	5	15	65	선택비 저하	1.4×10^{11}	$<1.0\times10^{10}$
비교예 4	CF_3I	C_3F_6	$C_3H_2F_4O$	O_2	Ar	5	10	5	15	65	선택비 저하	1.8×10^{11}	$<1.0\times10^{10}$

[0082]

[0083] 실시예 1~14에 나타낸 바와 같이, 요오드화 불화탄소 화합물 또는 브롬화 불화탄소 화합물을 포함하고, 추가로 C_nF_m으로 나타나는 불포화 플루오로카본과, $C_xH_yF_z$로 나타나는 함수소 불포화 플루오로카본과, 산화성 가스를 포함하는 드라이 에칭제를 사용하며, 플라즈마 에칭을 행한 각 실시예에서는, 비교예 1과 같이 불포화 플루오로카본도 함수소 불포화 플루오로카본도 포함하지 않는 경우에 비해 웨이퍼 상의 요오드 원자 또는 브롬 원자의 잔존량이 대폭 저하되고 있다. 단, 실시예 3, 4, 8, 9와 같이 에칭 가스 중에 차지하는 요오드화 불화탄소 화합물의 비율이 많아지면, 요오드 원자의 잔존량은 증가하는 경향이 있고, 또한, 마스크재인 포토레지스트와, 피에칭재인 SiO_2나 Si_3N_4와의 에칭 선택비가 저하되었다.

[0084] 실시예 1~3, 5~14는, 제 1 가스에 포함되는 요오드 원자 및 브롬 원자의 수가, 제 3 가스에 포함되는 수소 원자의 수의 2배 이하이기 때문에, 웨이퍼 상의 요오드 원자 또는 브롬 원자의 잔존량을, 1×10^{11} 원자/cm^2 이하까지

저감할 수 있었다.

[0085] 특히, 실시예 1, 2, 5~7, 10~14는, 제 1 가스에 포함되는 요오드 원자 및 브롬 원자의 수가, 제 3 가스에 포함되는 수소 원자의 수의 1배 이하이며, CF_3I의 체적이 함수소 불포화 플루오로카본과 불포화 플루오로카본의 합계의 체적의 0.1~1배의 범위이기 때문에, 웨이퍼 상의 요오드 원자 또는 브롬 원자의 잔존량을, 5×10^{10} 원자/cm^2 이하까지 저감할 수 있었다.

[0086] 한편, 불포화 플루오로카본과 함수소 불포화 플루오로카본의 효과에 대하여 실시예 4와 실시예 9를 비교하면, 실시예 9와 같이 함수소 불포화 플루오로카본이 많은 쪽이, 요오드 원자의 잔존량은 적었다. 이것은, 요오드 원자가 기판 표면 상에 결합하는 것을 수소 원자에 의해 억제하는 효과의 영향이 큰 것을 나타내고 있다고 생각된다.

[0087] 실시예 12, 13에서는, 불포화 플루오로카본으로서 C_4F_6 또는 C_5F_8을 사용하고 있다. 이들 불포화 플루오로카본은 C_3F_6에 비해 중합성이 높게 되어 있다. C_3F_6과 동일한 조건으로 비교한 결과, 웨이퍼 상에의 요오드 원자의 잔존은 적었지만, 에칭 홀의 일부에 폐색이 발생하는 경우가 있었다.

[0088] 실시예 14에서는 $C_3H_2F_4$의 구조 이성체인 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 사용했지만, 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜과 마찬가지의 양호한 결과가 얻어졌다.

[0089] 비교예 2에서는, 불포화 플루오로카본 대신에 포화 플루오로카본인 C_3F_8을 사용하고 있다. 이 경우에는, 중합막이 형성되기 어렵기 때문에, 마스크재인 포토레지스트와, 피에칭재인 SiO_2나 Si_3N_4와의 에칭 선택비도 저하되는 경향이 있고, 또한 웨이퍼 상에의 요오드 원자의 잔존도 많아지고 있다.

[0090] 함수소 불포화 플루오로카본 대신에, 비교예 3의 $C_3H_2F_6$이나 비교예 4의 $C_3H_2F_4O$와 같이, 수소를 포함하고 있어도 불포화 결합을 포함하지 않는 화합물을 사용한 경우에는, 요오드 원자가 충분히 제거되어 있지 않아, 마스크재인 포토레지스트와, 피에칭재인 SiO_2나 Si_3N_4와의 에칭 선택비도 저하되었다. 함수소 불포화 플루오로카본은, 분자 내에 불포화 결합을 포함하는 것에 의해, 플라즈마 중에서의 분해가 촉진됨으로써, 효과적으로 수소가 분자로부터 방출되기 때문에, 효과적으로 요오드 원자가 기판 표면 상으로 결합하는 것이 억제되지만, 불포화 결합을 포함하지 않는 화합물은 그 효과가 충분하지 않기 때문이라고 생각된다. 또한, 불포화 결합을 포함하지 않는 화합물은, 중합성이 낮고, 기판 상에 플루오로카본의 중합막을 형성하기 어렵기 때문에, 마스크재와 피에칭제의 선택비가 저하되고, 또한 중합막에 투입된 요오드 원자가 중합막과 동시에 제거되는 효과가 충분하지 않기 때문에 요오드 원자의 잔존이 많아졌다고 생각할 수 있다고 생각된다.

[0091] 전술한 바와 같이, 본 개시에 의하면, 요오드화 불화탄소 화합물 또는 브롬화 불화탄소 화합물을 이용하여, 기판 상의 실리콘 화합물막을 에칭할 때에도, 기판 상에 요오드 원자 또는 브롬 원자의 잔존이 적은 에칭 방법을 제공할 수 있다. 또한, 본 개시에 의해, 반도체 디바이스의 제조에 있어서, 미세 구조의 에칭이나 고애스펙트비 구조의 에칭 공정에 있어서, 기판 상에 요오드 원자 및 브롬 원자의 잔존을 적게 할 수 있다.

부호의 설명

[0092] 10: 반응 장치

11: 챔버

12: 압력계

13: 고주파 전원

14: 하부 전극

15: 상부 전극

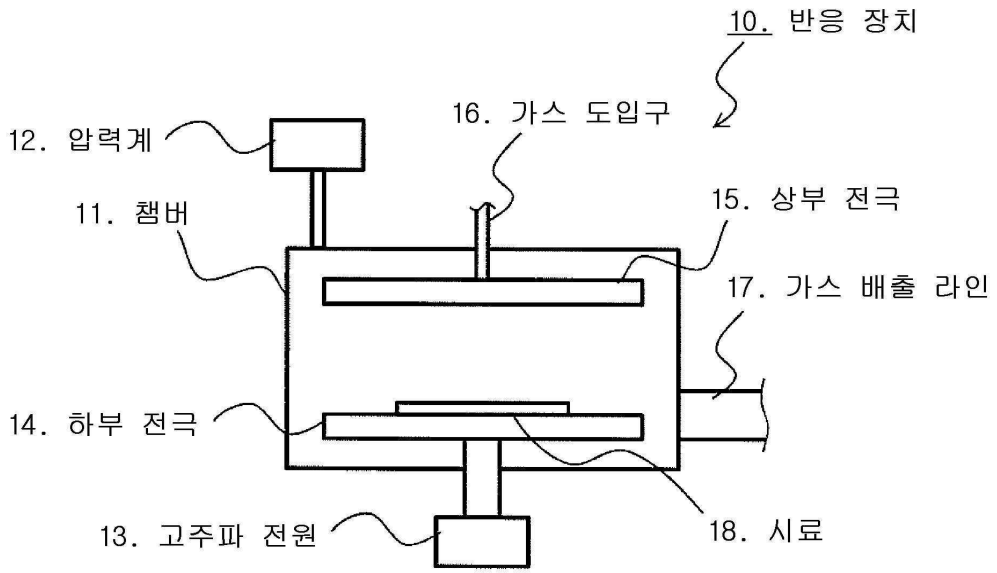
16: 가스 도입구

17: 배기 가스 라인

18: 시료

도면

도면1


10. 반응 장치
16. 가스 도입구
12. 압력계
15. 상부 전극
11. 챔버
17. 가스 배출 라인
14. 하부 전극
13. 고주파 전원
18. 시료