

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7561579号  
(P7561579)

(45)発行日 令和6年10月4日(2024.10.4)

(24)登録日 令和6年9月26日(2024.9.26)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 L 21/302 (2006.01)

H 0 1 L 21/302 2 0 1 A

請求項の数 18 (全15頁)

(21)出願番号	特願2020-188278(P2020-188278)	(73)特許権者	000219967
(22)出願日	令和2年11月11日(2020.11.11)		東京エレクトロン株式会社
(65)公開番号	特開2022-77419(P2022-77419A)		東京都港区赤坂五丁目3番1号
(43)公開日	令和4年5月23日(2022.5.23)	(74)代理人	100099944
審査請求日	令和5年8月14日(2023.8.14)		弁理士 高山 宏志
		(72)発明者	出張 俊憲
			山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京
			エレクトロン テクノロジーソリューシ
			ョンズ株式会社内
		(72)発明者	笹原 麗紅
			山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京
			エレクトロン テクノロジーソリューシ
			ョンズ株式会社内
		(72)発明者	奥村 哲平
			山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エッチング方法およびエッチング装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の酸化シリコン系膜と窒化シリコン系膜と第2の酸化シリコン系膜とを積層してなる3層積層膜を有する基板をチャンバー内に設ける工程と、

前記チャンバー内で、HF-NH<sub>3</sub>系ガスをを用い、前記3層積層膜を、各膜におけるガス比を調整しつつ一括してエッチングする工程と、  
を有する、エッチング方法。

【請求項2】

前記第1の酸化シリコン系膜、前記窒化シリコン系膜、および前記第2の酸化シリコン系膜の各膜のエッチングは、HF-NH<sub>3</sub>系ガスを供給して反応生成物を生成させる操作と、チャンバー内をパージして反応生成物を昇華させる操作とを繰り返し実施するサイクルエッチングにより行う、請求項1に記載のエッチング方法。

【請求項3】

前記第1の酸化シリコン系膜、前記窒化シリコン系膜、および前記第2の酸化シリコン系膜の前記パージする操作の時間を3～5minとする、請求項2に記載のエッチング方法。

【請求項4】

前記エッチングする工程の後、前記チャンバーから前記基板を搬出する工程と、搬出された前記基板を加熱して残渣除去を行う工程とをさらに有し、

前記第1の酸化シリコン系膜および前記窒化シリコン系膜の前記パージする操作の時間

を 3 ~ 5 m i n とし、前記第 2 の酸化シリコン系膜の前記パージする操作の時間を 3 0 ~ 6 0 s e c とする、請求項 2 に記載のエッチング方法。

【請求項 5】

前記基板は、前記 3 層積層膜以外の部分に S i N 膜を有し、前記窒化シリコン系膜をエッチングする際に、前記パージする操作の時間を 3 ~ 5 m i n とする、請求項 2 に記載のエッチング方法。

【請求項 6】

前記第 1 の酸化シリコン系膜および前記第 2 の酸化シリコン系膜をエッチングする際には、前記 H F - N H <sub>3</sub> 系ガスとして、H F ガスと N H <sub>3</sub> ガスを H F / ( H F + N H <sub>3</sub> ) が 3 ~ 2 0 % になるようなガス比で供給し、前記窒化シリコン系膜をエッチングする際には、前記 H F - N H <sub>3</sub> 系ガスとして、H F ガスと N H <sub>3</sub> ガスを H F / ( H F + N H <sub>3</sub> ) が 9 9 % 以上になるようなガス比で供給する、請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載のエッチング方法。

10

【請求項 7】

前記第 1 の酸化シリコン系膜および前記第 2 の酸化シリコン系膜をエッチングする際には、前記チャンバー内の圧力を 6 6 7 P a 以下とし、前記窒化シリコン系膜をエッチングする際には、前記チャンバー内の圧力を 6 6 7 ~ 1 3 3 3 2 P a の範囲とする、請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載のエッチング方法。

【請求項 8】

前記窒化シリコン系膜をエッチングする際の前記基板の温度は、8 0 ~ 1 0 0 である、請求項 1 から請求項 7 のいずれか一項に記載のエッチング方法。

20

【請求項 9】

前記 3 層積層膜をエッチングする際の前記基板の温度は、8 0 ~ 1 0 0 である、請求項 8 に記載のエッチング方法。

【請求項 1 0】

前記基板は、前記 3 層積層膜に隣接して S i を有し、前記 3 層積層膜をエッチングする際の前記基板の温度は 9 0 ~ 1 0 0 の範囲である、請求項 9 に記載のエッチング方法。

【請求項 1 1】

前記 3 層積層膜のエッチングは、前記第 1 の酸化シリコン系膜から開始され、前記第 2 の酸化シリコン系膜で終了し、

30

前記第 1 の酸化シリコン系膜は、熱酸化膜または T E O S 膜であり、前記第 2 の酸化シリコン系膜は、A L D で成膜された酸化シリコン膜、または S i O N 膜である、請求項 1 から請求項 1 0 のいずれか一項に記載のエッチング方法。

【請求項 1 2】

前記第 2 の酸化シリコン系膜のエッチングの際に、H F ガス流量が前記第 1 の酸化シリコン系膜のエッチングの際よりも少なくなるようにする、請求項 1 1 に記載のエッチング方法。

【請求項 1 3】

第 1 の酸化シリコン系膜と窒化シリコン系膜と第 2 の酸化シリコン系膜とを積層してなる 3 層積層膜を有する基板を収容するチャンパーと、

40

前記チャンパー内で前記基板を載置する載置台と、

前記チャンパー内に塩基性ガスとフッ素含有ガスを供給するガス供給部と、

前記チャンパー内を排気する排気部と、

前記載置台上の基板の温度を調節する温調部と、

制御部と、

を具備し、

前記制御部は、前記チャンパー内の前記載置台に載置された前記基板に対し、H F - N H <sub>3</sub> 系ガスをを用い、前記 3 層積層膜が、各膜におけるガス比を調整しつつ一括してエッチングされるように、前記ガス供給部と、前記排気部と、前記温調部とを制御する、エッチング装置。

50

**【請求項 14】**

前記制御部は、前記第1の酸化シリコン系膜、前記窒化シリコン系膜、および前記第2の酸化シリコン系膜の各膜のエッチングが、 $\text{HF}-\text{NH}_3$ 系ガスを供給して反応生成物を生成させる操作と、チャンバー内をパージして反応生成物を昇華させる操作とを繰り返し実施することにより行われるように制御する、請求項13に記載のエッチング装置。

**【請求項 15】**

前記制御部は、前記第1の酸化シリコン系膜および前記第2の酸化シリコン系膜をエッチングする際には、前記 $\text{HF}-\text{NH}_3$ 系ガスとして、 $\text{HF}$ ガスと $\text{NH}_3$ ガスを $\text{HF}/(\text{HF}+\text{NH}_3)$ が3~20%になるようなガス比で供給させ、前記窒化シリコン系膜をエッチングする際には、前記 $\text{HF}-\text{NH}_3$ 系ガスとして、 $\text{HF}$ ガスと $\text{NH}_3$ ガスを $\text{HF}/(\text{HF}+\text{NH}_3)$ が99%以上になるようなガス比で供給させる、請求項13または請求項14に記載のエッチング装置。

10

**【請求項 16】**

前記制御部は、前記第1の酸化シリコン系膜および前記第2の酸化シリコン系膜をエッチングする際には、前記チャンバー内の圧力を667Pa以下に制御し、前記窒化シリコン系膜をエッチングする際には、前記チャンバー内の圧力を667~13332Paの範囲に制御する、請求項13から請求項15のいずれか一項に記載のエッチング装置。

**【請求項 17】**

前記制御部は、前記3層積層膜をエッチングする際の前記基板の温度を、80~100に制御する、請求項13から請求項16のいずれか一項に記載のエッチング装置。

20

**【請求項 18】**

前記3層積層膜のエッチングは、前記第1の酸化シリコン系膜から開始され、前記第2の酸化シリコン系膜で終了し、前記第1の酸化シリコン系膜は、熱酸化膜またはTEOS膜であり、前記第2の酸化シリコン系膜は、ALDで成膜された酸化シリコン膜、またはSiON膜であり、

前記制御部は、前記第2の酸化シリコン系膜のエッチングの際に、 $\text{HF}$ ガス流量が前記第1の酸化シリコン系膜のエッチングの際よりも少なくなるように制御する、請求項13から請求項17のいずれか一項に記載のエッチング装置。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】**

30

**【0001】**

本開示は、エッチング方法およびエッチング装置に関する。

**【背景技術】****【0002】**

近時、半導体デバイスの製造過程で、チャンバー内でプラズマを生成することなく化学的にエッチングを行う化学的酸化物除去処理(Chemical Oxide Removal; COR)と呼ばれる手法が知られている。CORとしては、基板である半導体ウエハの表面に存在するシリコン酸化膜( $\text{SiO}_2$ 膜)に、フッ素含有ガスであるフッ化水素( $\text{HF}$ )ガスと塩基性ガスであるアンモニア( $\text{NH}_3$ )ガスを用いる技術が知られている(例えば特許文献1、2)。この技術では、 $\text{HF}$ ガスと $\text{NH}_3$ ガスをシリコン酸化膜と反応させてケイフッ化アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ; AFS)を生成させ、加熱によりこのケイフッ化アンモニウムを昇華させることにより、シリコン酸化膜がエッチングされる。

40

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0003】**

【文献】特開2005-39185号公報

【文献】特開2008-160000号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】**

50

## 【 0 0 0 4 】

本開示は、第 1 の酸化シリコン系膜と窒化シリコン系膜と第 2 の酸化シリコン系膜の 3 層積層膜を一括して除去することができるエッチング方法およびエッチング装置を提供する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 5 】

本開示の一態様に係るエッチング方法は、第 1 の酸化シリコン系膜と窒化シリコン系膜と第 2 の酸化シリコン系膜とを積層してなる 3 層積層膜を有する基板をチャンバー内に設ける工程と、前記チャンバー内で、 $\text{HF}-\text{NH}_3$  系ガスを用い、前記 3 層積層膜を、各膜におけるガス比を調整しつつ一括してエッチングする工程と、を有する。

10

## 【発明の効果】

## 【 0 0 0 6 】

本開示によれば、第 1 の酸化シリコン系膜と窒化シリコン系膜と第 2 の酸化シリコン系膜の 3 層積層膜を一括して除去することができるエッチング方法およびエッチング装置が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 0 7 】

【図 1】一実施形態のエッチング方法の実施に用いられるエッチング装置の一例を示す断面図である。

【図 2】一実施形態に係るエッチング方法を示すフローチャートである。

20

【図 3】一実施形態に係るエッチング方法が適用される基板の構造例を模式的に示す断面図である。

【図 4】図 3 の基板において、 $\text{ONO}$  積層膜をエッチングした状態を模式的に示す断面図である。

【図 5】一実施形態に係るエッチング方法におけるステップ  $\text{ST}2$  のエッチング工程を詳細に示す図である。

【図 6】 $\text{NH}_3$  ガスと  $\text{HF}$  ガスの比率を変化させて  $\text{SiO}_2$  膜と  $\text{SiN}$  膜をエッチングした際の、 $\text{HF}/(\text{HF}+\text{NH}_3)$  と、 $\text{SiN}$  に対する  $\text{SiO}_2$  の選択比との関係を示す図である。

【図 7】 $\text{ALD}-\text{SiN}$  膜と  $\text{Th}-\text{SiO}_2$  膜を、載置台温度を  $90\sim120$  で変化させてエッチングした際における、載置台温度と各膜のエッチング量との関係、および  $\text{ALD}-\text{SiN}$  膜の  $\text{Th}-\text{SiO}_2$  膜に対する選択比を示す図である。

30

【図 8】 $\text{ONO}$  積層膜をエッチングする際に  $\text{Si}$  がエッチングされるメカニズムを示す図である。

【図 9】各温度で  $\text{HF}$  ガスと  $\text{NH}_3$  ガスにより  $\text{Th}-\text{SiO}_2$  膜をエッチングしたときの、 $\text{Th}-\text{SiO}_2$  膜のエッチング量と  $\text{a}-\text{Si}$  膜のエッチング量との関係を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 0 8 】

以下、図面を参照しながら、実施形態について説明する。

## 【 0 0 0 9 】

40

## &lt; エッチング装置 &gt;

図 1 は、一実施形態のエッチング方法の実施に用いられるエッチング装置の一例を示す断面図である。

## 【 0 0 1 0 】

図 1 に示すように、エッチング装置 1 は、密閉構造のチャンバー 10 を備えており、チャンバー 10 の内部には、基板  $W$  を略水平にした状態で載置させる載置台 12 が設けられている。

## 【 0 0 1 1 】

また、エッチング装置 1 は、チャンバー 10 に処理ガスを供給するガス供給機構 13、チャンバー 10 内を排気する排気機構 14 を備えている。

50

## 【 0 0 1 2 】

チャンバー 1 0 は、チャンバー本体 2 1 と蓋部 2 2 とによって構成されている。チャンバー本体 2 1 は、略円筒形状の側壁部 2 1 a と底部 2 1 b とを有し、上部は開口となっており、この開口が内部に凹部を有する蓋部 2 2 で閉止される。側壁部 2 1 a と蓋部 2 2 とは、シール部材（図示せず）により密閉されて、チャンバー 1 0 内の気密性が確保される。

## 【 0 0 1 3 】

蓋部 2 2 の内部には、載置台 1 2 に臨むようにガス導入部材であるシャワーヘッド 2 6 がはめ込まれている。シャワーヘッド 2 6 は円筒状をなす本体 3 1 と、本体 3 1 の底部に設けられたシャワープレート 3 2 とを有している。本体 3 1 とシャワープレート 3 2 とで形成される空間には、シャワープレート 3 2 と平行に中間プレート 3 3 が設けられており、本体 3 1 の上部壁 3 1 a と中間プレート 3 3 との間は第 1 の空間 3 4 a となっており、中間プレート 3 3 とシャワープレート 3 2 との間は第 2 の空間 3 4 b となっている。

10

## 【 0 0 1 4 】

第 1 の空間 3 4 a には、ガス供給機構 1 3 の第 1 のガス供給配管 6 1 が挿入されており、第 1 の空間 3 4 a に繋がる複数のガス通路 3 5 が中間プレート 3 3 から第 2 空間 3 4 b に設けられたスペーサ 3 6 を通ってシャワープレート 3 2 の上面まで延びている。このガス通路 3 5 は、シャワープレート 3 2 に形成された複数の第 1 のガス吐出孔 3 7 に繋がっている。一方、第 2 の空間 3 4 b には、ガス供給機構の第 2 のガス供給配管 6 3 が挿入されており、この第 2 の空間 3 4 b には、シャワープレート 3 2 に形成された複数の第 2 のガス吐出孔 3 8 が繋がっている。

20

## 【 0 0 1 5 】

そして、第 1 のガス供給配管 6 1 から第 1 の空間 3 4 a に供給されたガスがガス通路 3 5 および第 1 のガス吐出孔 3 7 を経てチャンバー 1 0 内へ吐出される。また、第 2 のガス供給配管 6 3 から第 2 の空間 3 4 b に供給されたガスが第 2 のガス吐出孔 3 8 から吐出される。すなわち、第 1 のガス供給配管 6 1 から供給されたガスと、第 2 のガス供給配管 6 3 から供給されたガスがシャワーヘッド 2 6 から吐出した後に混合されるポストミックスタイプとなっている。

## 【 0 0 1 6 】

なお、第 1 のガス供給配管 6 1 から供給されたガスと、第 2 のガス供給配管 6 3 から供給されたガスがシャワーヘッド内で混合されるプレミックスタイプであってもよい。

30

## 【 0 0 1 7 】

チャンバー本体 2 1 の側壁部 2 1 a には、基板 W を搬入出する搬入出口 4 1 が設けられており、この搬入出口 4 1 はゲートバルブ 4 2 により開閉可能となっており、隣接する他のモジュールとの間で基板 W が搬送可能となっている。

## 【 0 0 1 8 】

載置台 1 2 は、平面視略円形をなしており、チャンバー 1 0 の底部 2 1 b に固定されている。載置台 1 2 の内部には、載置台 1 2 の温度を調節する温調器 4 5 が設けられている。温調器 4 5 は、例えば、温度を調節する温調媒体（例えば水など）が循環する温調媒体流路や、抵抗ヒーターで構成することができる。温調器 4 5 により載置台 1 2 が所望の温度に温調され、これにより載置台 1 2 に載置された基板 W の温度制御がなされる。

40

## 【 0 0 1 9 】

ガス供給機構 1 3 は、H F ガス供給源 5 1、A r ガス供給源 5 2、N H<sub>3</sub> ガス供給源 5 3、および N<sub>2</sub> ガス供給源 5 4 を有している。

## 【 0 0 2 0 】

H F ガス供給源 5 1 は H F ガスを供給するものであり、N H<sub>3</sub> ガス供給源 5 3 は N H<sub>3</sub> ガスを供給するものである。A r ガス供給源 5 2 および N<sub>2</sub> ガス供給源 5 4 は、希釈ガス、パージガス、キャリアガスとしての機能を兼ね備えた不活性ガスとして、N<sub>2</sub> ガス、A r ガスを供給するものである。ただし、両方とも A r ガスまたは N<sub>2</sub> ガスであってもよい。また、不活性ガスは A r ガスおよび N<sub>2</sub> ガスに限定されず、H e ガス等の他の希ガスをを用いることもできる。

50

## 【 0 0 2 1 】

これらガス供給源 5 1 ~ 5 4 には、それぞれ第 1 ~ 第 4 のガス供給配管 6 1 ~ 6 4 の一端が接続されている。H F ガス供給源 5 1 に接続された第 1 のガス供給配管 6 1 は、上述したようにその他端がシャワーヘッド 2 6 の第 1 の空間 3 4 a に挿入されている。A r ガス供給源 5 2 に接続された第 2 のガス供給配管 6 2 は、その他端が第 1 のガス供給配管 6 1 に接続されている。N H <sub>3</sub> ガス供給源 5 3 に接続された第 3 のガス供給配管 6 3 は、上述したようにその他端がシャワーヘッド 2 6 の第 2 の空間 3 4 b に挿入されている。N<sub>2</sub> ガス供給源 5 4 に接続された第 4 のガス供給配管 6 4 は、その他端が第 3 のガス供給配管 6 3 に接続されている。

## 【 0 0 2 2 】

H F ガスと N H <sub>3</sub> ガスは、それぞれ不活性ガスである A r ガスおよび N<sub>2</sub> ガスとともに、それぞれシャワーヘッド 2 6 の第 1 の空間 3 4 a および第 2 の空間 3 4 b に至り、ガス吐出孔 3 7 およびガス吐出孔 3 8 からチャンバー 1 0 内に吐出される。

## 【 0 0 2 3 】

第 1 ~ 第 4 のガス供給配管 6 1 ~ 6 4 には、流路の開閉動作および流量制御を行う流量制御部 6 5 が設けられている。流量制御部 6 5 は例えば開閉弁およびマスフローコントローラ ( M F C ) またはフローコントロールシステム ( F C S ) のような流量制御器により構成されている。

## 【 0 0 2 4 】

排気機構 1 4 は、チャンバー 1 0 の底部 2 1 b に形成された排気口 7 1 に繋がる排気配管 7 2 を有しており、さらに、排気配管 7 2 に設けられた、チャンバー 1 0 内の圧力を制御するための自動圧力制御弁 ( A P C ) 7 3 およびチャンバー 1 0 内を排気するための真空ポンプ 7 4 を有している。

## 【 0 0 2 5 】

チャンバー 1 0 の側壁には、チャンバー 1 0 内の圧力制御のために高圧用および低圧用の 2 つのキャパシタンスマノメータ 7 6 a , 7 6 b が設けられている。載置台 1 2 に載置された基板 W の近傍には、基板 W の温度を検出する温度センサ ( 図示せず ) が設けられている。

## 【 0 0 2 6 】

エッチング装置 1 を構成するチャンバー 1 0 、シャワーヘッド 2 6 、載置台 1 2 は、アルミニウムのような金属材料で形成されている。これらの表面には酸化皮膜等の皮膜が形成されていてもよい。

## 【 0 0 2 7 】

エッチング装置 1 は、さらに制御部 8 0 を有している。制御部 8 0 はコンピュータで構成されており、C P U を備えた主制御部と、入力装置、出力装置、表示装置、記憶装置 ( 記憶媒体 ) を有している。主制御部は、エッチング装置 1 の各構成部の動作を制御する。主制御部による各構成部の制御は、記憶装置に内蔵された記憶媒体 ( ハードディスク、光ディスク、半導体メモリ等 ) に記憶された制御プログラムに基づいてなされる。記憶媒体には、制御プログラムとして処理レシピが記憶されており、処理レシピに基づいてエッチング装置 1 の処理が実行される。

## 【 0 0 2 8 】

## &lt; エッチング方法 &gt;

次に、以上のように構成されるエッチング装置 1 において行われる一実施形態に係るエッチング方法について説明する。以下のエッチング方法は、制御部 8 0 による制御のもとで行われる。

## 【 0 0 2 9 】

図 2 は、一実施形態に係るエッチング方法を示すフローチャートである。

まず、第 1 の酸化シリコン系膜と窒化シリコン系膜と第 2 の酸化シリコン系膜とをその順で積層してなる 3 層積層膜を有する基板 W をチャンバー 1 0 内に設ける ( ステップ S T 1 ) 。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 0 】

次いで、チャンバー 1 0 内で、 $\text{HF} - \text{NH}_3$ 系ガスを用い、3層積層膜を各膜でガス比を調整しつつ一括してエッチングする（ステップ S T 2）。

## 【 0 0 3 1 】

このとき、第 1 の酸化シリコン系膜、窒化シリコン系膜、および第 2 の酸化シリコン系膜のエッチングは、ローディングを最小限に抑制するために、各膜が良好な選択比で適切にエッチングされるように、ガス比を制御して実施される。また、各膜のエッチングは、載置台 1 2 の温度およびチャンバー 1 0 内の圧力を適切に制御して実施される。

## 【 0 0 3 2 】

酸化シリコン系膜および窒化シリコン系膜を  $\text{HF} - \text{NH}_3$ 系ガスでエッチングする際には、反応生成物としてケイフッ化アンモニウム（ $\text{AFS}$ ）が生成される。このため、チャンバー 1 0 内で 3 層積層膜を構成する各膜を一括してエッチングするために、各膜のエッチングにおいて、 $\text{HF} - \text{NH}_3$ 系ガスを供給する操作と、チャンバー 1 0 内をパージする操作とを繰り返し行うサイクルエッチングを用いることが好ましい。これにより、 $\text{HF} - \text{NH}_3$ 系ガスを供給した際の  $\text{AFS}$  の生成と、パージによる  $\text{AFS}$  の昇華とが繰り返し行われ、エッチングを進行させることができる。繰り返し回数は、各膜の膜厚に応じて適宜設定される。

10

## 【 0 0 3 3 】

以下、より具体的に説明する。

ステップ S T 1 において、基板 W は 3 層積層膜を有していればその構造は限定されないが、構造例として、例えば、図 3 に模式的に示すようなものを挙げることができる。図 3 の例では、基板 W は、基体（図示せず）上に、 $\text{Si}$  膜 1 0 1 が形成され、その上に、エッチング対象の 3 層積層膜である  $\text{ONO}$  積層膜 1 0 2 が形成されている。 $\text{ONO}$  積層膜 1 0 2 は、下から順に第 2 の酸化シリコン系膜 1 1 3、窒化シリコン系膜 1 1 2、および第 1 の酸化シリコン系膜 1 1 1 が積層して構成されている。第 1 の酸化シリコン系膜 1 1 1、窒化シリコン系膜 1 1 2、および第 2 の酸化シリコン系膜 1 1 3 のそれぞれの膜厚は、6 ~ 12 nm の範囲であることが好ましい。 $\text{ONO}$  積層膜 1 0 2 の上には、 $\text{Si}$  膜 1 0 3 および  $\text{SiN}$  膜 1 0 4 が形成され、 $\text{Si}$  膜 1 0 3 および  $\text{SiN}$  膜 1 0 4 には、凹部（トレンチまたはホール）1 0 5 が形成されている。なお、 $\text{Si}$  膜 1 0 1、1 0 3 は  $\text{poly-Si}$  膜でもアモルファス  $\text{Si}$  膜（ $\text{a-Si}$  膜）でもよい。

20

30

## 【 0 0 3 4 】

図 3 の基板 W に、ステップ S T 2 の第 1 の酸化シリコン系膜 1 1 1、窒化シリコン系膜 1 1 2、および第 2 の酸化シリコン系膜 1 1 3 の一括エッチングを施すことにより、図 4 に示すように、下地の  $\text{Si}$  膜 1 0 1 が露出した状態となる。

## 【 0 0 3 5 】

第 1 の酸化シリコン系膜 1 1 1 と第 2 の酸化シリコン系膜 1 1 3 は、 $\text{Si}$  と  $\text{O}$  とを主成分とし、添加物を含んでもよい。これらは同じ材料であってもよいが、異なる材料であることが好ましい。第 1 の酸化シリコン系膜としては、熱酸化膜（ $\text{Th-SiO}_2$  膜）および  $\text{TEOS}$  膜（ $\text{CVD-SiO}_2$  膜）が例示される。 $\text{TEOS}$  膜とは、 $\text{Si}$  プリカーサとして、テトラエトキシシラン（ $\text{TEOS}$ ）を用いて  $\text{CVD}$  法により形成された膜である。 $\text{TEOS}$  膜は、プラズマ  $\text{CVD}$  法により形成した  $\text{PTEOS}$  膜であってもよい。第 2 の酸化シリコン系膜 1 1 3 としては、 $\text{ALD}$  により成膜された  $\text{SiO}_2$  膜（ $\text{ALD-SiO}_2$  膜）や  $\text{SiON}$  膜が例示される。これらは第 1 の酸化シリコン系膜 1 1 1 として用いる熱酸化膜や  $\text{TEOS}$  膜と比べて低密度の膜である。このように第 2 の酸化シリコン系膜 1 1 3 を第 1 の酸化シリコン系膜よりも低密度の膜とすることにより、第 2 の酸化シリコン系膜 1 1 3 を第 1 の酸化シリコン系膜 1 1 1 に対して選択的にエッチングすることができる。

40

## 【 0 0 3 6 】

窒化シリコン系膜 1 1 2 は、 $\text{Si}$  と  $\text{N}$  とを主成分とし、添加物を含んでもよい。窒化シリコン系膜 1 1 2 としては、 $\text{CVD}$  法や  $\text{ALD}$  法で成膜された  $\text{SiN}$  膜（ $\text{CVD-S}$

50

i N膜、A L D - S i N膜) が例示される。

【 0 0 3 7 】

ステップ S T 2 においては、図 5 に示すように、第 1 の酸化シリコン系膜 1 1 1 をエッチングする段階 ( S T 2 - 1 )、窒化シリコン系膜 1 1 2 をエッチングする段階 ( S T 2 - 2 )、および第 2 の酸化シリコン系膜 1 1 3 をエッチングする段階 ( S T 2 - 3 ) が実施される。これらの段階で所望のエッチングを行うために、酸化シリコン系膜をエッチングする段階である S T 2 - 1 および S T 2 - 3 と、窒化シリコン系膜をエッチングする段階である S T 2 - 2 とで、H F - N H <sub>3</sub> 系ガスのガス比を調整する。

【 0 0 3 8 】

図 6 は、N H <sub>3</sub> ガスと H F ガスの比率を変化させて S i O <sub>2</sub> 膜 ( T h - S i O <sub>2</sub> 膜 ) と S i N 膜をエッチングした際の、H F ガスおよび N H <sub>3</sub> ガスに対する H F ガスの比 ( H F ガス比 ;  $H F / ( H F + N H _3 ) \times 1 0 0 ( \% )$  ) と、S i N に対する S i O <sub>2</sub> の選択比 (  $S i O _2 / S i N$  ) との関係を示す図である。この図に示すように、S i O <sub>2</sub> 膜は、N H <sub>3</sub> ガスがリッチの範囲においてエッチングが進行しやすく、H F ガス比が 2 0 % 以下で窒化シリコン膜に対して 1 0 0 以上の高選択比が得られることがわかる。ただし、H F ガス比が 3 % 未満になると反応が進行し難くなる。一方、S i N 膜は、H F ガスがリッチの範囲においてエッチングが進行しやすく、H F ガス比が 9 9 % 以上程度で高選択比が得られることがわかる。具体的には、H F ガス比が 1 0 0 % で  $S i O _2 / S i N$  が 0 . 0 1 以下、つまり S i O <sub>2</sub> に対する S i N の選択比が 1 0 0 以上となっていることがわかる。

【 0 0 3 9 】

したがって、酸化シリコン系膜をエッチングする段階である S T 2 - 1 および S T 2 - 3 では、H F ガス比が 3 ~ 2 0 % であることが好ましい。より好ましくは 3 ~ 9 % の範囲である。この範囲で選択比に加え十分なエッチング量を得ることができる。

【 0 0 4 0 】

一方、窒化シリコン系膜をエッチングする段階である S T 2 - 2 では、H F ガス比が 9 9 % 以上であることが好ましい。より好ましくは H F ガス比が 1 0 0 % である。

【 0 0 4 1 】

ステップ S T 2 のエッチング工程において、第 2 の酸化シリコン系膜 1 1 3 をエッチングする段階である S T 2 - 3 を実施するに際しては、第 1 の酸化シリコン系膜 1 1 1 に対して選択的にエッチングされることが好ましい。第 1 の酸化シリコン系膜 1 1 1 が T h - S i O <sub>2</sub> 膜または C V D - S i O <sub>2</sub> 膜で、第 2 の酸化シリコン系膜 1 1 3 が A L D - S i O <sub>2</sub> 膜または S i O N 膜の場合には、以下により、第 2 の酸化シリコン系膜 1 1 3 を選択的にエッチングすることができる。すなわち、第 2 の酸化シリコン系膜 1 1 3 をエッチングする際の H F ガスの比率を、第 1 の酸化シリコン系膜 1 1 1 のエッチングよりも減少させることにより、第 2 の酸化シリコン系膜 1 1 3 を第 1 の酸化シリコン系膜 1 1 1 に対して選択的にエッチングすることができる。

【 0 0 4 2 】

以上のような好ましいガス比率で各膜をエッチングする際のガス流量は、以下のような範囲が好ましい。

- ・第 1 の酸化シリコン系膜 1 1 1 のエッチング段階 ( S T 2 - 1 )

H F ガス : 5 0 ~ 1 0 0 s c c m

N H <sub>3</sub> ガス : 4 5 0 ~ 5 5 0 s c c m

N <sub>2</sub> ガス + A r ガス : 3 0 0 ~ 6 0 0 s c c m

- ・窒化シリコン系膜 1 1 2 のエッチング段階 ( S T 2 - 2 )

H F ガス : 8 0 0 ~ 1 0 0 0 s c c m

N H <sub>3</sub> ガス : 0 ~ 1 0 s c c m

N <sub>2</sub> ガス + A r ガス : 3 0 0 ~ 6 0 0 s c c m

- ・第 2 の酸化シリコン系膜 1 1 3 のエッチング段階 ( S T 2 - 3 )

H F ガス : 3 0 ~ 5 0 s c c m ( 第 1 の酸化シリコン系膜のエッチングの際よりも少なくする。 )

10

20

30

40

50



$\text{NH}_3$  ガス：450～550 sccm

$\text{N}_2$  ガス + Ar ガス：300～600 sccm

【0043】

ステップST2における圧力に関しては、第1および第2の酸化シリコン系膜111, 113をエッチングする段階(ST2-1およびST2-3)においては、相対的に低圧にすることが好ましい。これにより、第1および第2の酸化シリコン系膜111, 113を窒化シリコン系膜112に対して選択的にエッチングすることができる。一方、窒化シリコン系膜112をエッチングする段階(ST2-2)においては、相対的に高圧にすることが好ましい。これにより、窒化シリコン系膜112を第1および第2の酸化シリコン系膜111, 113に対して選択的にエッチングすることができる。

10

【0044】

より好ましくは、第1および第2の酸化シリコン系膜111, 113をエッチングする段階(ST2-1およびST2-3)においては5 Torr (667 Pa) 以下であり、窒化シリコン系膜112をエッチングする段階(ST2-2)においては5～100 Torr (667～13332 Pa) である。

【0045】

窒化シリコン系膜112をエッチングする段階(ST2-2)の基板温度(載置台温度)は80～100 が好ましく、90～100 がより好ましい。温度をこの範囲にすることにより、窒化シリコン系膜112を現実的なエッチング量で第1および第2の酸化シリコン膜111, 113に対して高選択比でエッチングすることができる。

20

【0046】

図7は、HFガス100%、圧力20 Torrおよび50 Torrで、ALD-SiN膜とTh-SiO<sub>2</sub>膜を、載置台温度を90～120 で変化させてエッチングした際における、載置台温度と各膜のエッチング量との関係、およびALD-SiN膜のTh-SiO<sub>2</sub>膜に対する選択比を示す図である。この図に示すように、90～100 において、SiN膜を現実的なエッチング量で、かつSiO<sub>2</sub>膜に対して高選択比でエッチング可能である。105 においては、選択比は高いがエッチング量が少なくなってしまう。

【0047】

また、図3の構造の基板Wにおいては、ONO積層膜102の各膜のエッチングにおいてSi膜101および103に対する選択比が高いことが求められるが、温度が低いとSiがエッチングされてしまう。そのモデルは以下の通りである。図8はONO積層膜をエッチングする際にSiがエッチングされるモデルを示す図である。例えば、第1および第2の酸化シリコン系膜111, 113をエッチングする際には、図8に示すように、HFガスおよびNH<sub>3</sub>ガスによりエッチングを行ってAFSが生成する過程でH<sub>2</sub>Oが発生する。そして、温度が低いとH<sub>2</sub>Oが残存し、H<sub>2</sub>Oと導入ガスであるNH<sub>3</sub>とが反応して、Siがアルカリエッチングされてしまう。この反応を抑制するためには、基板温度を上昇させてH<sub>2</sub>Oを除去することが好ましい。図9は、各温度でHFガスとNH<sub>3</sub>ガスによりTh-SiO<sub>2</sub>膜をエッチングしたときの、Th-SiO<sub>2</sub>膜のエッチング量とa-Si膜のエッチング量との関係を示す図である。この図に示すように、85 ではTh-SiO<sub>2</sub>膜のa-Si膜に対する選択比が低い傾向にあるが、90 においてはある程度高い選択比が得られており、温度が上昇するに従ってa-Siのエッチング量が低下している。したがって、ステップST2において各膜をSiに対して選択的にエッチングするためには、載置台温度(基板温度)は90 以上が好ましい。上述したように、105 ではSiN膜のエッチング量が少ないため、90～100 が好ましい。

30

40

【0048】

以上のSiN膜のSiO<sub>2</sub>膜に対する選択性およびSiO<sub>2</sub>膜のSi膜に対する選択性の結果を考慮すると、ステップST2のONO積層膜102のエッチングの際の基板温度(載置台温度)は、80～100 が好ましく、90～100 がより好ましい。この範囲内で各膜をエッチングする段階(ST2-1～ST2-3)で温度を変化させてもよいが、実質的に同一温度とすることが好ましい。

50

## 【 0 0 4 9 】

ステップ S T 2 における各膜をエッチングする段階 ( S T 2 - 1 ~ S T 2 - 3 ) においては、上述したように、 H F - N H <sub>3</sub> 系ガスを供給して反応生成物を生成させる操作と、チャンバー 1 0 内をパージして反応生成物を昇華させる操作とを繰り返し実施するサイクルエッチングが好ましい。また、 O N O 積層膜 1 0 2 のエッチングが終了した後は、基板 W をチャンバー 1 0 から搬出して加熱装置により残渣除去のための加熱処理を行うことが好ましい。

## 【 0 0 5 0 】

各膜のサイクルエッチの際の 1 回の H F - N H <sub>3</sub> 系ガスを供給する操作の時間は、 2 0 ~ 6 0 s e c の範囲が好ましい。また、 1 回のパージする操作の時間は、十分に A F S を除去する観点から 3 m i n 以上が好ましく、 3 ~ 5 m i n の範囲がより好ましい。ただし、 O N O 積層膜 1 0 2 のエッチングが終了した後に残渣除去のための加熱処理を行う場合は、最後の第 2 の酸化シリコン系膜 1 1 3 をエッチングする段階 ( S T 2 - 3 ) の際のパージ時間は短くてよく、 3 0 ~ 6 0 s e c の範囲が好ましい。

10

## 【 0 0 5 1 】

また、パージする操作は、チャンバー 1 0 内を真空引きするのみであってもよいし、真空引きしながらパージガスを供給してもよい。パージガスとしては、 A r ガス供給源 5 2 および / または N <sub>2</sub> ガス供給源 5 4 から供給される A r ガスおよび / または N <sub>2</sub> ガスを用いることができる。 A F S を効果的に排出するためには真空引きのみを実施することが好ましい。

20

## 【 0 0 5 2 】

パージする操作の際には、基板 W に生成された A F S の昇華が進行し得る温度になるように載置台 1 2 の温度が設定される。載置台 1 2 の温度が上述した 8 0 ~ 1 0 0 の温度範囲であれば、サイクルエッチングにおけるパージする操作で反応生成物である A F S を十分に除去可能である。

## 【 0 0 5 3 】

図 3 の構造の基板 W においては、 O N O 積層膜 1 0 2 をエッチングする際に S i N 膜 1 0 4 に対する選択性も要求される。 S i N 膜 1 0 4 は O N O 積層膜 1 0 2 の窒化シリコン系膜 1 1 2 と同種の膜であるが、窒化シリコン系膜 1 1 2 をサイクルエッチングする際のパージ時間を長くして A F S と H <sub>2</sub> O を極力低減することにより、 S i N 膜 1 0 4 のロスを低減することができる。これにより、窒化シリコン系膜 1 1 2 をエッチングする際に S i N 膜 1 0 4 に対する選択性も確保することができる。この際のパージ時間は 3 ~ 5 m i n の範囲であることが好ましい。

30

## 【 0 0 5 4 】

各膜のエッチングが終了した後は、チャンバー 1 0 内をパージする。パージガスとしては、 A r ガス供給源 5 2 および / または N <sub>2</sub> ガス供給源 5 4 から供給される A r ガスおよび / または N <sub>2</sub> ガスを用いることができる。第 2 の酸化シリコン系膜 1 1 3 のエッチングが終了した後、このようにチャンバーのパージを行い、その後、基板 W をチャンバー 1 0 から搬出する。

## 【 0 0 5 5 】

上述の特許文献 1 に示すように、 S i O <sub>2</sub> 膜を H F ガスおよび N H <sub>3</sub> ガスによりガスエッチングすることは従来から知られている。一方、半導体装置の構造中には、本実施形態で対象とするような O N O 積層膜が多用されており、 O N O 積層膜のエッチングが求められる。 O N O 積層膜のエッチングに際しては、ローディングを最小限に抑制するため、 S i O <sub>2</sub> 膜と S i N 膜を高い選択性でエッチングする必要があり、従来、 S i O <sub>2</sub> 膜のガスエッチングと S i N 膜のウェットエッチングが併用されてきた。

40

## 【 0 0 5 6 】

これに対し、本実施形態では、 O N O 積層膜を構成する第 1 の酸化シリコン系膜、窒化シリコン系膜、第 2 の酸化シリコン系膜のガス比率等の条件を最適化し、さらにサイクルエッチを適用することにより、 O N O 積層膜をガスエッチングによる一括エッチングでエ

50

ッチングすることが可能となる。これにより、ONO積層を従来よりも簡易な工程により高スループットでエッチングすることができる。

【0057】

また、ONO積層膜に隣接する位置にSi膜が存在する場合には、Si膜に対して高選択比でONO積層膜をエッチングすることが要求される。特に、図3のように、ONO積層膜102の下地となるSi膜101は、トランジスタの機能部（チャネル等）となることが多く、ONO積層膜102をエッチングした際に極力エッチングされないことが要求される。これに対して、本実施形態では、上述したように、ONO積層膜をSi膜に対しても高選択比でエッチングすることができる。

【0058】

<他の適用>

以上、実施形態について説明したが、今回開示された実施形態は、全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。上記の実施形態は、添付の特許請求の範囲およびその主旨を逸脱することなく、様々な形態で省略、置換、変更されてもよい。

【0059】

例えば、上記実施形態の装置は例示に過ぎず、種々の構成の装置を適用することができる。また、基板として半導体ウエハを例示したが、FPD（フラットパネルディスプレイ）基板や、セラミックス基板等の他の基板であってもよい。

【符号の説明】

【0060】

- 1 ; エッチング装置
- 10 ; チャンバー
- 12 ; 載置台
- 13 ; ガス供給機構
- 14 ; 排気機構
- 26 ; シャワーヘッド
- 45 ; 温調器
- 51 ; HFガス供給源
- 53 ; NH<sub>3</sub>ガス供給源
- 80 ; 制御部
- 101, 103 ; Si膜
- 102 ; ONO積層膜
- 104 ; SiN膜
- 105 ; 凹部
- 111 ; 第1の酸化シリコン系膜
- 112 ; 窒化シリコン系膜
- 113 ; 第2の酸化シリコン系膜
- W ; 基板

10

20

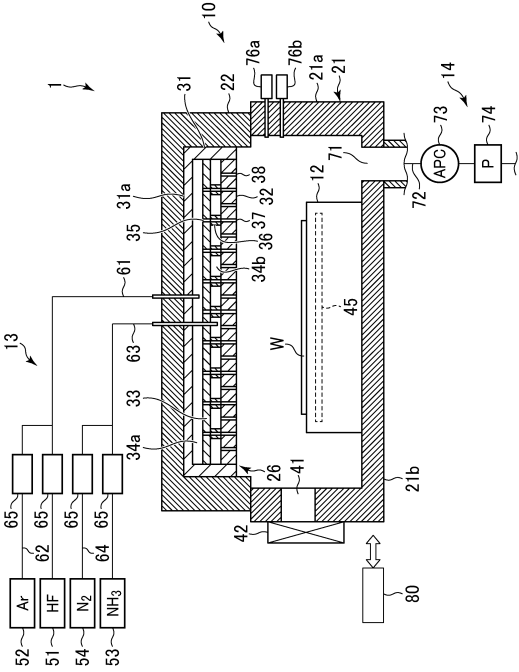
30

40

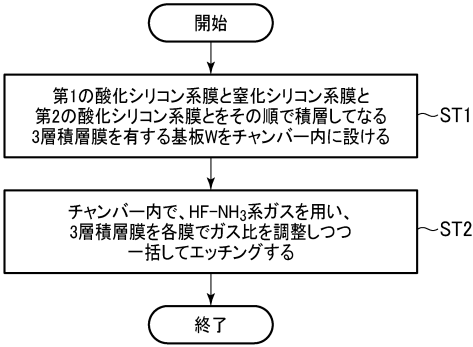
50

【図面】

【図 1】



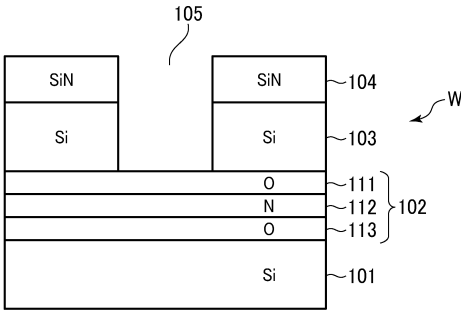
【図 2】



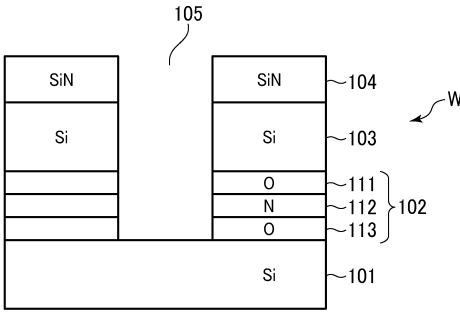
10

20

【図 3】



【図 4】

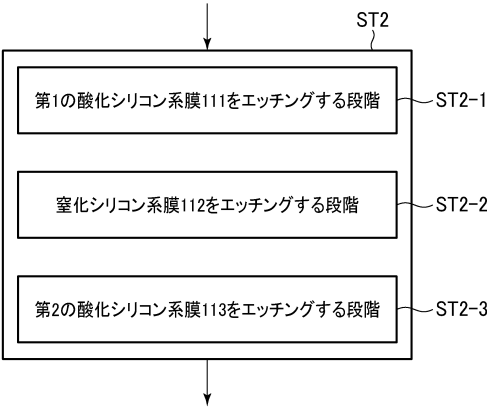


30

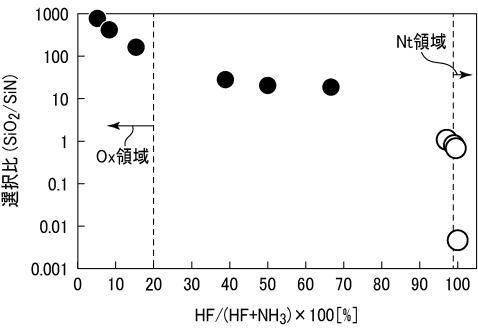
40

50

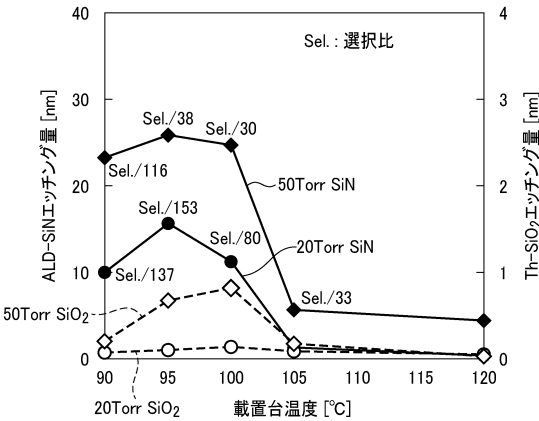
【 図 5 】



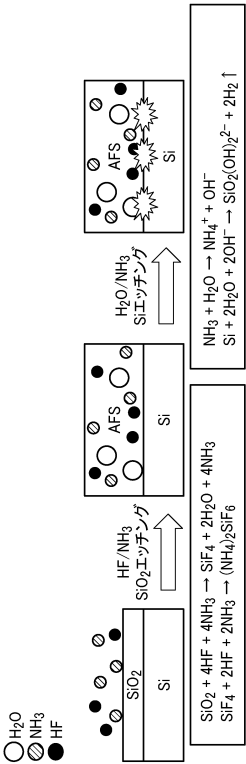
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



10

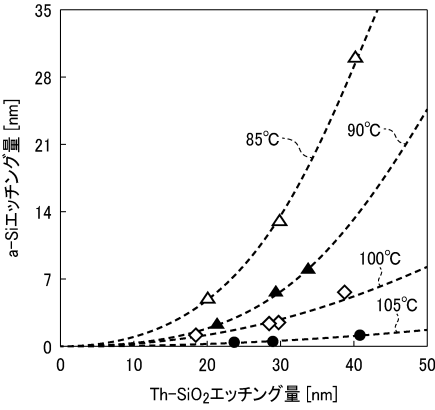
20

30

40

50

【図 9】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内
- (72)発明者 鄭 雄鉉
- 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内
- (72)発明者 旭 健史郎
- 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内
- (72)発明者 阿部 寛之
- 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内
- (72)発明者 金 承 ミン
- 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内
- 審査官 宇多川 勉
- (56)参考文献 特開 2 0 1 8 - 2 0 7 0 8 8 ( J P , A )
- 特開 2 0 1 4 - 0 6 0 2 2 0 ( J P , A )
- 特開 2 0 1 6 - 1 5 4 2 0 9 ( J P , A )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- H 0 1 L 2 1 / 3 0 2