

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4782596号

(P4782596)

(45) 発行日 平成23年9月28日(2011.9.28)

(24) 登録日 平成23年7月15日(2011.7.15)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/3065 (2006.01)

H O 1 L 21/302 1 O 5 A

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2006-80846 (P2006-80846)	(73) 特許権者	501387839
(22) 出願日	平成18年3月23日(2006.3.23)		株式会社日立ハイテクノロジーズ
(65) 公開番号	特開2007-258440 (P2007-258440A)		東京都港区西新橋一丁目24番14号
(43) 公開日	平成19年10月4日(2007.10.4)	(74) 代理人	110000062
審査請求日	平成21年1月8日(2009.1.8)		特許業務法人第一国際特許事務所
前置審査		(72) 発明者	島田 剛
			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
		(72) 発明者	藤本 幸太郎
			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】 プラズマ処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

被エッチング物質が設置された処理室内に、エッチングガスを導入し、このエッチングガスをプラズマ状態に励起して、前記被エッチング物質をエッチングするプラズマ処理方法において、

前記被エッチング物質は、カルコゲン元素であるテルル(Te)とカルコゲン元素以外であるゲルマニウム(Ge)及びアンチモン(Sb)とからなるカルコゲン化合物半導体膜であり、

前記エッチングガスは、塩化水素(HCl)、臭化水素(HBr)から成る第1反応ガス群の中から一種類を選んで成る第1反応ガスと、ヘリウム(He)、ネオン(Ne)、アルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)から成る第2反応ガス群の中から一種類を選んで成る第2反応ガスとの混合ガスを前記カルコゲン化合物半導体膜の途中までのエッチングに用い、該エッチング後の前記カルコゲン化合物半導体膜のエッチングに前記混合ガスの流量と同じガス流量である前記第2反応ガスのみを用いることを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項2】

請求項1記載のプラズマ処理方法において、前記被エッチング物質を有するウエハ処理間で、前記処理室内部に付着したカルコゲン化合物を含む反応生成物の除去を目的としたプラズマクリーニングを、三塩化ホウ素(BCl₃)をクリーニングガスの全量に対して10%~90%、塩素(Cl₂)をクリーニングガスの全量に対して10%~90%の割

10

20

合で含まれているクリーニングガスを用いてロット内およびロット内の任意のウエハ毎で行なうことを特徴とするプラズマ処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、相変化メモリデバイスの製造工程の関し、特にカルコゲン元素（例えば、S、Se、Te）を含んだカルコゲン化合物半導体膜のエッチング処理およびクリーニング処理を行なうのに好適なプラズマ処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスは、大量の情報を扱う要求が高くなり、高速、低消費電力、小型な不揮発性メモリが切望されている。中でも、相変化型不揮発性メモリが近年注目を集めている。このデバイスは、硫黄（S）、セレン（Se）、テルル（Te）、といったカルコゲン元素を含むカルコゲン化合物を利用しており、これらは、レーザーパルスや電気パルスにより非結晶状態と結晶状態を可逆的に遷移することができ、この二つの状態間には、光の反射率や電気伝導度などの相違が存在する。この相違を利用して記憶媒体を構成することを可能としたのが、相変化型不揮発性メモリである。なお、カルコゲン化合物を使用するメモリデバイスのデバイス構造、動作理論については、オブシンスキーらによって開示されている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

また、これらの半導体デバイスを製造するためには、成膜技術はもとより、集積回路を形成するための微細加工技術が必要であり、その製造方法の開発が望まれている。カルコゲン化合物の微細加工として、アンモニア溶液等を用いたウェットエッチング方法が、公知技術として開示されている（例えば、特許文献2参照）。しかし、この手法では、エッチング加工は可能であるが、配線幅が1 μm以下の微細な加工では、所望なエッチング形状を得るのが難しい。また、フッ素ガスを用いたドライエッチング方法が公知技術として開示されている（例えば、特許文献3参照）。

【特許文献1】特許第3454821号公報（米国特許第5296716号）

【特許文献2】特公昭59-4848号公報

【特許文献3】特開2004-146500号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、この手法では、微細加工には適しているが、処理室内を構成する材料の一部に、アルミニウム（Al）若しくはアルミニウム含有金属を用いていると、揮発性の悪いフッ化アルミニウム（AlF）が形成され、これが処理室内に堆積し、ウエハ上に剥がれ落ちると、製品の歩留まり低下となって問題となる。

【0005】

これらの半導体デバイスを製造するためには、デバイスの微細加工技術はもとより、量産性を考慮して、高スループット、低パーティクルに優れた製造技術が望まれる。しかし、従来の技術には、これらの半導体デバイスの詳細な製造方法は開示されておらず、特にカルコゲン元素を含むカルコゲン化合物半導体膜の製造方法において、処理室内を構成する材料の一部に、アルミニウム（Al）若しくはアルミニウム含有金属を用いた半導体製造装置に対し、低パーティクルを実現したエッチング方法およびクリーニング方法については開示されていない。

【0006】

そこで、本発明は、前記従来の課題を解決し、相変化メモリデバイス（半導体デバイス）で使用されるカルコゲン化合物半導体膜のプラズマ処理方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

上記課題を解決するために、本発明は、被エッチング物質が設置された処理室内に、エッチングガスを導入し、このエッチングガスをプラズマ状態に励起して、前記被エッチング物質をエッチングするプラズマ処理方法において、前記被エッチング物質は、カルコゲン元素であるテルル (T e) とカルコゲン元素以外であるゲルマニウム (G e) 及びアンチモン (S b) とからなるカルコゲン化合物半導体膜であり、前記エッチングガスは、塩化水素 (H C l) 、臭化水素 (H B r) から成る第 1 反応ガス群の中から一種類を選んで成る第 1 反応ガスと、ヘリウム (H e) 、ネオン (N e) 、アルゴン (A r) 、クリプトン (K r) 、キセノン (X e) から成る第 2 反応ガス群の中から一種類を選んで成る第 2 反応ガスとの混合ガスを前記カルコゲン化合物半導体膜の途中までのエッチングに用い、
該エッチング後の前記カルコゲン化合物半導体膜のエッチングに前記混合ガスの流量と同じガス流量である前記第 2 反応ガスのみを用いることである。

10

【 0 0 0 9 】

また、本発明は、前記被エッチング物質を有するウエハ処理間で、前記処理室内部に付着したカルコゲン化合物を含む反応生成物の除去を目的としたプラズマクリーニングを、三塩化ホウ素 (B C l ₃) をクリーニングガスの全量に対して 1 0 % ~ 9 0 % 、塩素 (C l ₂) をクリーニングガスの全量に対して 1 0 % ~ 9 0 % の割合で含まれているクリーニングガスをを用いてロット内およびロット内の任意のウエハ毎で行なうことである。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

20

以上の説明から明らかなように、カルコゲン元素を含むカルコゲン化合物半導体膜のドライエッチング工程で微細加工ができ、プラズマ処理装置のドライクリーニングが随時可能のため、低コストで量産性に優れた半導体デバイスの製造が実現できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

以下、本発明について図 1 ~ 図 7 、表 1 ~ 表 5 を用いて説明する。本発明にかかるプラズマ処理方法が適用されるプラズマエッチング処理装置であるエッチング装置としては、半導体基板 (半導体ウエハ) 上に形成された半導体デバイスを、プラズマエッチング処理する半導体ウエハのプラズマエッチング処理装置において、プラズマ形成用ガスの供給を受け、ガスプラズマを発生し、基板上に形成された金属材料をエッチングするプラズマエッチング処理装置を使用した。なお、プラズマエッチング処理装置としては、マイクロ波プラズマエッチング装置、誘導結合型プラズマエッチング装置、ヘリコン波プラズマエッチング装置、2 周波励起平行平板型プラズマエッチング装置等が採用される。

30

【 0 0 1 2 】

図 1 を用いて、本発明のプラズマ処理方法が適用されるプラズマ処理装置である誘導結合型プラズマエッチング装置の構造の概要を説明する。処理室内部は、プラズマ生成部を形成する石英もしくはアルミナの非導電性材料で成る放電部 2 、半導体デバイスが形成される被処理物である半導体ウエハ 1 2 、半導体ウエハを載置し R F バイアスを印加する電極 6 が配置された反応室 (処理部) 3 とから成る。反応室 (処理部) 3 はアースに接地されており、電極 6 は絶縁材を介して反応室 (処理部) 3 に配置される。放電部 2 はプラズマを生成するため、誘導結合アンテナ 1 a / 1 b 、整合器 4 、第 1 の高周波電源 1 0 等が取り付けられている。本実施例は典型的な例として、放電部 2 の外周にコイル状の誘電結合アンテナ 1 a / 1 b を配置したエッチング装置を使用した。処理室内部には、ガス供給装置 5 から処理ガスが供給される一方で、排気装置 8 によって所定の圧力に減圧排気される。ガス供給装置 5 より処理室内部に処理ガスを供給し、該処理ガスを誘導結合アンテナ 1 a / 1 b により発生する電界の作用によってプラズマ化する。また、プラズマ 7 中に存在するイオンを半導体ウエハ 1 2 上に引き込むために、電極 6 に第 2 の高周波電源 1 1 によりバイアス電圧を印加する。発光モニタリング装置 1 3 は、発光するエッチングガスの強度または反応生成物の発光強度の変化をとらえてエッチングの終点を定める。

40

【 0 0 1 3 】

50

また、このプラズマエッチング装置は低パーティクルに対応した構造を有している。すなわち、ファラデーシールド9へ電圧印加することによって、放電部2への反応生成物付着抑制および「除去が可能となる。反応室（処理部）3の内側に設置されているインナーカバー15の表面および「電極6の表面には粗面加工を施し、一旦付着した反応生成物が剥がれ落ちないようにしている。半導体ウエハ12を電極6上に設置するためのサセプタ14の裏面には金属溶射が施され、プラズマ7による電圧印加によってサセプタ14表面の反応生成物付着抑制を行なっている。なお、これらの部品は交換可能な部品（スワップパーツ）となっており、ウェットクリーニング等のメンテナンス時には、容易に交換することが可能となっている。また、反応室（処理部）3、電極6、サセプタ14、インナーカバー15は、アルミニウム（Al）を材料として使用されている。

10

【0014】

図2を用いて、本発明のプラズマ処理方法が適用される被エッチング物質となる半導体ウエハの構造の例を説明する。半導体ウエハは、半導体シリコン基板21上にシリコン熱酸化膜22が成膜されており、このシリコン熱酸化膜22上にカルコゲン元素を含んだカルコゲン化合物半導体膜23が成膜されている。このカルコゲン化合物とは、その組成が、カルコゲン元素である、硫黄（以下、Sとも記す）、セレン（以下、Seとも記す）、テルル（以下、Teとも記す）、の中から選ばれる一種以上を含み、カルコゲン元素以外である、炭素（以下、Cとも記す）、ケイ素（以下、Siとも記す）、ゲルマニウム（以下、Geとも記す）、スズ（以下、Snとも記す）、リン（以下、Pとも記す）、ヒ素（以下、Asとも記す）、アンチモン（以下、Sbとも記す）、銀（以下、Agとも記す）、インジウム（以下、Inとも記す）の中から選ばれる一種以上の元素を含む化合物のことである。本明細書においては、このうち、ゲルマニウム+アンチモン+テルル（GeSbTe）を100nm成膜したものを一例として使用した。さらに、カルコゲン化合物半導体膜23上には、フォトレジスト膜24がマスク材として成膜されており、集積回路のパターンを形成している。なお、マスク材は微細加工のため、一酸化シリコン（以下、SiOとも記す）、二酸化シリコン（以下、SiO₂とも記す）、窒化シリコン（以下、SiNとも記す）、窒化酸化シリコン（以下、SiONとも記す）などが採用されることがある。

20

【0015】

【比較例】

まず、本発明のプラズマ処理方法を理解するために、従来技術である比較例を説明する。フッ素を含まないハロゲンガス、四塩化ケイ素（以下、SiCl₄とも記す）、三塩化ホウ素（以下、BCl₃とも記す）、塩素（以下、Cl₂とも記す）、塩化水素（以下、HClとも記す）、臭化水素（以下、HBrとも記す）、を使用して、図2に示す半導体ウエハのエッチングを行った。それぞれのガス流量を15ml/min（全量の23%）と固定し、処理圧力を0.3Pa、バイアス高周波電力を50W、圧力調整のために不活性ガスとしてアルゴン（以下、Arとも記す）を50ml/min（全量の77%）添加した。図3（a）に、SiCl₄またはBCl₃を使用した結果を示す。いずれも、カルコゲン化合物膜23に大きくサイドエッチが発生し、集積回路のパターンが消失している。図3（b）に、Cl₂、HCl、HBrを使用した結果を示す。この場合は、いずれも、カルコゲン化合物膜23にサイドエッチが発生している。そのため、サイドエッチの無い形状を得るためには、ガス種の選択はもとより、ガス流量の調整や側壁保護を行なうデボガスの添加などが必要となってくる。

30

40

【実施例1】

【0016】

図4を用いて、本発明の第1の実施例を説明する。第1の実施例は、カルコゲン元素を含んだカルコゲン化合物半導体膜をプラズマ処理してエッチングするプラズマ処理方法である。図4は、塩素（Cl₂）とアルゴン（Ar）の混合ガス、塩化水素（HCl）とArの混合ガス、臭化水素（HBr）とArの混合ガスの、それぞれのガス流量比率を変更してエッチングを行ったときの、カルコゲン化合物半導体膜のサイドエッチ量（マスクか

50

らの後退量)を示す。

【0017】

【表1】

実施例1におけるエッチング条件

ステップ	Cl ₂ ,HCl, HBr	Ar	処理圧 力	ソース高 周波電 力	バイアス 高周波 電力	ファラ デーシ ールド電 圧	コイル電 流比	電極温 度	終点判定
	(ml/min)	(ml/min)	(Pa)	(W)	(W)	(V)	(-)	(°C)	
1	**	**	0.3	800	50	900	0.8	40	GST J.E+10%O.E

10

【0018】

表1に、このときのエッチング条件を示す。このエッチング条件は、Cl₂またはHClもしくはHBrとAr混合ガスの流量が65ml/minであり、処理圧力が0.3Pa、ソース高周波電力が800W、バイアス高周波電力が50W、ファラデーシールド電圧が900V、コイル電流比が0.8、電極温度が40であり、終点判定は、Ge-Sb-Teのジャストエッチからさらに10パーセントオーバーエッチした時点としている。

【0019】

この実験から明らかのように、カルコゲン化合物半導体膜23をオーバーエッチングするまでCl₂、HCl、HBrと、Arとを特定の比率で混合したエッチングガスを用いて一括してエッチングすることにより、サイドエッチ量を-1~1nm(マイナス表示は、マスク寸法より大きくなっていることを意味する)にすることができる。すなわち、エッチングガスのCl₂とAr、HClとAr、HBrとArとの割合が、それぞれ、Cl₂とArの混合ガスでは、Cl₂が3ml/minに対しArが62ml/min(以下、3/62のように表す)でサイドエッチ量は0となり13/52までサイドエッチ量はほぼ0である。HClとArとの混合ガスでは3/62でサイドエッチ量はほぼ-1となり13/52までサイドエッチ量は0である。HBrとArの混合ガスでは6/59でサイドエッチ量はほぼ-1となり13/52までサイドエッチ量は0である。このように、Cl₂またはHClもしくはHBrとArとの割合は、Cl₂またはHClもしくはHBrをエッチングガスの全量に対して5%~20%、Arをエッチングガスの全量に対して80%~95%の割合である。なお、この実施例は、処理圧力の調整のために、Arを用いたが、不活性ガスであれば同様な効果を得ることができる。例えば、ヘリウム(以下、Heとも記す)、ネオン(以下、Neとも記す)、クリプトン(以下、Krとも記す)、キセノン(以下、Xeとも記す)がある。

20

30

【実施例2】

【0020】

図5を用いて、本発明の第2の実施例を説明する。第2の実施例は、塩素(Cl₂)とアルゴン(Ar)の混合ガスを用いてカルコゲン化合物半導体膜を途中までエッチングし、その後Arガスを用いてカルコゲン化合物半導体膜を所望の量(例えばカルコゲン化合物半導体膜が確実に除去されるまでエッチングするプラズマ処理方法である。図5(a)に、Cl₂とArの混合ガスで、カルコゲン化合物半導体膜を途中までエッチングを行なったとき(ステップ1)のエッチング形状を、図5(b)に、引き続き、Arのみでカルコゲン化合物半導体膜を追加エッチングを行なったとき(ステップ2)のエッチング形状を示す。この半導体ウエハには、半導体シリコン基板21の上にシリコン熱酸化膜22が形成され、さらにその上にカルコゲン化合物半導体膜23とフォトリソ膜24が形成されている。

40

【0021】

【表 2】

実施例 2 におけるエッチング条件

ステップ	Cl ₂	Ar	処理圧力	ソース高周波電力	バイアス高周波電力	ファラデーシールド電圧	コイル電流比	電極温度	エッチング時間
	(ml/min)	(ml/min)	(Pa)	(W)	(W)	(V)	(-)	(°C)	(s)
1	10	55	0.3	800	50	900	0.8	40	20
2	0	65	0.3	800	50	900	0.8	40	60

10

【0022】

表 2 に、このときのエッチング条件を示す。このエッチング条件は、ステップ 1 では、Cl₂ が 10 ml/min で Ar が 55 ml/min であって混合ガスの総流量が 65 ml/min であり、処理圧力が 0.3 Pa、ソース高周波電力が 800 W、バイアス高周波電力が 50 W、ファラデーシールド電圧が 900 V、コイル電流比が 0.8、電極温度が 40、エッチング時間が 20 秒である。ステップ 2 では、Cl₂ が 0 ml/min で Ar が 65 ml/min であって混合ガスの総流量が 65 ml/min であり、処理圧力が 0.3 Pa、ソース高周波電力が 800 W、バイアス高周波電力が 50 W、ファラデーシールド電圧が 900 V、コイル電流比が 0.8、電極温度が 40、エッチング時間が 60 秒である。

20

【0023】

図 5 (a) のステップ 1 では、下地層 (シリコン熱酸化膜) 22 に達することのない途中までカルコゲン化合物半導体膜 23 が垂直にエッチングされており、図 5 (b) のステップ 2 では、この垂直形状を維持しつつカルコゲン化合物半導体膜 23 がすべてエッチングされており、サイドエッチの無い形状が得られている。なお、サイドエッチの無い形状を得るには、初めから Ar のみでエッチングすることも考えられるが、エッチング形状が大きく太ること、およびエッチング処理時間が長くなるため、量産性を考慮すると適切でない。また、この実施例は、ハロゲンガスに、Cl₂ を用いたが、HCl、HBr を用いても同様な結果が得られることが推測できる。また、処理圧力の調整用ガスおよび最終ステップに、Ar を用いたが、不活性ガスであれば同様な効果を得ることができる。例えば He、Ne、Kr、Xe がある。

30

【実施例 3】

【0024】

図 6 を用いて、本発明の第 3 の実施例を説明する。第 3 の実施例は、塩素 (Cl₂) とアルゴン (Ar)、塩化水素 (HCl) と Ar、臭化水素 (HBr) と Ar のそれぞれの混合ガスに、側壁保護を行なうデポガスとして、メタン (以下、CH₄ と記す) を適宜添加してエッチングを行うプラズマ処理方法である。図 6 に、Cl₂ と Ar、HCl と Ar、HBr と Ar のそれぞれの混合ガスに、側壁保護を行なうデポガスとして、メタン (以下、CH₄ と記す) を適宜添加してエッチングを行ったときの、カルコゲン化合物半導体膜のサイドエッチ量 (マスクからの後退量) を示す。

40

【0025】

【表 3】

実施例 3 におけるエッチング条件

ステップ	Cl ₂ , HCl, HBr	Ar	CH ₄	処理圧力	ソース高周波電力	バイアス高周波電力	ファラデーシールド電圧	コイル電流比	電極温度	終点判定
	(ml/min)	(ml/min)	(ml/min)	(Pa)	(W)	(W)	(V)	(-)	(°C)	
1	**	**	**	0.3	800	50	900	0.8	40	GST J.E+10%O.E

【0026】

50

表 3 に、このときのエッチング条件を示す。このエッチング条件は、 Cl_2 または HCl もしくは HBr と Ar 混合ガスの流量が 65 ml/min であり、添加する CH_4 の流量が $0 \sim 8 \text{ ml/min}$ であり、処理圧力が 0.3 Pa 、ソース高周波電力が 800 W 、バイアス高周波電力が 50 W 、ファラデーシールド電圧が 900 V 、コイル電流比が 0.8 、電極温度が 40 であり、終点判定は、 Ge-Sb-Te のジャストエッチからさらに 10 パーセントオーバーエッチした時点としている。この実験では、 Cl_2 と Ar または HCl と Ar もしくは HBr と Ar の割合を、それぞれ $3/62$ または、 $13/52$ とした。

【0027】

この実験から明らかのように、 Cl_2 と Ar または HCl と Ar もしくは HBr と Ar の混合ガスに、 CH_4 を特定の比率で混合することにより、サイドエッチ量を $-5 \sim 0 \text{ nm}$ (マイナス表示は、マスク寸法より大きくなっていることを意味する) にすることができる。その割合は、 Cl_2 または HCl もしくは HBr をエッチングガスの全量に対して $5\% \sim 20\%$ 、 Ar をエッチングガスの全量に対して $70\% \sim 94\%$ 、 CH_4 をエッチングガスの全量に対して $1\% \sim 10\%$ の割合である。なお、この実施例は、処理圧力の調整のために、 Ar を用いたが、不活性ガスであれば同様な効果を得ることができる。例えば、 He 、 Ne 、 Kr 、 Xe がある。また、この実施例は、側壁保護を行なうデボガスとして、 CH_4 を用いたが、 CH 基であれば同様な効果を得ることができる。例えば、エチレン (以下、 C_2H_4 とも記す)、アセチレン (以下、 C_2H_2 とも記す) がある。なお、 H 成分が多すぎると、サイドエッチに寄与することがある。

【実施例 4】

【0028】

図 7 を用いて本発明の第 4 の実施例を説明する。第 4 の実施例は、塩素 (Cl_2) とアルゴン (Ar) とメタン (CH_4) との混合ガスで、カルコゲン化合物半導体膜を途中までエッチングした後、 Ar のみで追加エッチングを行なうプラズマ処理方法である。図 7 (a) に、 Cl_2 と Ar と CH_4 との混合ガスで、カルコゲン化合物半導体膜を途中までエッチングしたとき (ステップ 1) のエッチング形状を、図 7 (b) に、引き続き、 Ar のみで追加エッチングを行なったとき (ステップ 2) のエッチング形状を示す。

【0029】

【表 4】

実施例 4 におけるエッチング条件

ステップ	Cl_2	Ar	CH_4	処理圧力	ソース高周波電力	バイアス高周波電力	ファラデーシールド電圧	コイル電流比	電極温度	エッチング時間
	(ml/min)	(ml/min)	(ml/min)	(Pa)	(W)	(W)	(V)	(-)	($^{\circ}\text{C}$)	(s)
1	10	53	2	0.3	800	50	900	0.8	40	20
2	0	65	0	0.3	800	50	900	0.8	40	60

【0030】

表 4 に、このときのエッチング条件を示す。このエッチング条件は、ステップ 1 では、 Cl_2 が 10 ml/min で Ar が 53 ml/min で CH_4 が 2 ml/min であって混合ガスの総流量が 65 ml/min であり、処理圧力が 0.3 Pa 、ソース高周波電力が 800 W 、バイアス高周波電力が 50 W 、ファラデーシールド電圧が 900 V 、コイル電流比が 0.8 、電極温度が 40 、エッチング時間が 20 秒である。ステップ 2 では、 Cl_2 が 0 ml/min で Ar が 65 ml/min で CH_4 が 0 ml/min であり、処理圧力が 0.3 Pa 、ソース高周波電力が 800 W 、バイアス高周波電力が 50 W 、ファラデーシールド電圧が 900 V 、コイル電流比が 0.8 、電極温度が 40 、エッチング時間が 60 秒である。

【0031】

図7(a)では、途中までカルコゲン化合物半導体膜23が順テーパにエッチングされており、図7(b)では、この順テーパ形状を維持しつつカルコゲン化合物半導体膜23がすべてエッチングされており、サイドエッチの無い形状が得られている。なお、この実施例は、 Cl_2 を用いたが、 HCl 、 HBr を用いても同様な結果が得られることが推測できる。また、側壁保護を行なうデボガスとして、 CH_4 を用いたが、 C_2H_4 、 C_2H_2 を用いても同様な結果が得られることが推移できる。また、処理圧力の調整用ガスおよび最終ステップ2に、 Ar を用いたが、不活性ガスであれば同様な効果を得ることができる。例えば、 He 、 Ne 、 Kr 、 Xe がある。

【実施例5】

【0032】

図8を用いて、本発明の第5の実施例を説明する。第5の実施例は、三塩化ホウ素(BCl_3)と塩素(Cl_2)の混合ガスを用いて、ゲルマニウム+アンチモン+テルル(以下、 GeSbTe とも記す)のカルコゲン化合物半導体膜をエッチングするプラズマ処理方法である。図8に、 BCl_3 と Cl_2 のガス流量比率を変更させたときの、 GeSbTe 、およびフォトレジストのエッチングレートを示す。

【0033】

【表5】

実施例5におけるエッチング条件

ステップ	BCl_3	Cl_2	処理圧力	ソース高周波電力	バイアス高周波電力	ファラデーシールド電圧	コイル電流比	電極温度
	(ml/min)	(ml/min)	(Pa)	(W)	(W)	(V)	(-)	($^{\circ}\text{C}$)
1	**	**	0.5	1800	0	1500	0.8	40

【0034】

表5に、このときのエッチング条件を示す。このエッチング条件は、 BCl_3 と Cl_2 混合ガスの割合が、0/100、10/90、20/80、40/60、60/40、80/20、90/10、100/0ml/minであり、処理圧力が0.5Pa、ソース高周波電力が1800W、バイアス高周波電力が0W、ファラデーシールド電圧が1500V、コイル電流比が0.8、電極温度が40であった。 BCl_3 の比率が多いほど、 GeSbTe のエッチングレートが速くなり、逆に Cl_2 の比率が多いほど、フォトレジストのエッチングレートが速くなる。

【0035】

GeSbTe の反応生成物を多く除去するためには、 BCl_3 比率が多い方が良く、フォトレジスト成分およびデボガスに含まれるC系物質を多く除去するためには、 Cl_2 の比率が多い方は良い。よって、これらを適宜除去するためには、 BCl_3 がクリーニングガスの全量に対して10%~90%、 Cl_2 がクリーニングガスの全量に対して10%~90%の割合で含まれていることが望ましい。

【0036】

処理室内部に付着したカルコゲン化合物を含む反応生成物を除去するために、カルコゲン化合物半導体膜を有するウエハ処理間で、三塩化ホウ素(BCl_3)と塩素(Cl_2)とが含まれているクリーニングガスを用いてロット内およびロット内の任意のウエハ毎でプラズマクリーニングを行なう。このプラズマクリーニングは、三塩化ホウ素(BCl_3)をクリーニングガスの全量に対して10%~90%、塩素(Cl_2)をクリーニングガスの全量に対して10%~90%の割合で含まれているクリーニングガスを用いる。

【0037】

また、クリーニング頻度について、被エッチング膜の種類や膜厚、エッチングガスの種類や流量によって、処理室内部に付着する堆積物の量が増減する。そのため、場合によってはエッチング処理枚数1枚毎、2枚毎、或いはn枚毎にクリーニングを実施し、適宜ク

10

20

30

40

50

リーニング間隔を調整する必要がある。

【 0 0 3 8 】

また、上述の実施例では反応生成物付着抑制機能を有した装置を用いている。これは、図 1 のファラデーシールド 9 へ電圧印加することで、放電部 2 への反応生成物付着抑制および除去が可能となる。ファラデーシールド 9 への電圧は変更可能なため、放電部 2 の内壁状態を変化させることができる。この電圧が高いほど、反応生成物付着抑制および除去効果が大きい。ファラデーシールド電圧が高い状態でエッチングを行えば、放電部内壁への反応生成物付着が抑制される。そのため、装置内部に付着する堆積物量が低減されるため、クリーニング時間および回数を減らす事ができる。生産性を考慮すると、クリーニングは少ない方が望ましい。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 9 】

【図 1】本発明にかかるプラズマ処理方法が適用される一例であるプラズマエッチング処理装置の構造を模式的に説明する断面図。

【図 2】本発明にかかるプラズマ処理方法が適用される半導体ウエハに形成される半導体デバイスの構造を模式的に説明する断面図。

【図 3】従来のプラズマ処理方法による半導体ウエハの加工結果を説明する断面図。

【図 4】本発明の実施例 1 にかかるプラズマ処理方法における各ガス流量比率におけるサイドエッチ量を説明する図。

【図 5】本発明の実施例 2 にかかるプラズマ処理方法による半導体ウエハのエッチング加工工程を説明する図。

20

【図 6】本発明の実施例 3 にかかるプラズマ処理方法における各ガス流量比率におけるサイドエッチ量を説明する図。

【図 7】本発明の実施例 4 にかかるプラズマ処理方法による半導体ウエハのエッチング加工工程を説明する図。

【図 8】本発明の実施例 5 にかかるプラズマ処理方法によるガス流量比とカルコゲンフォトレジスト化合物半導体膜のエッチングレートを説明する図。

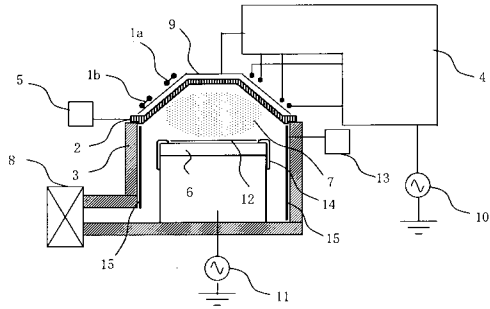
【符号の説明】

【 0 0 4 0 】

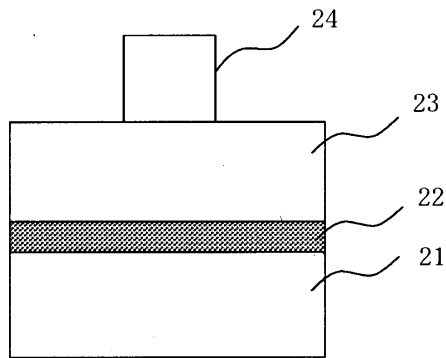
1 a / 1 b ...誘導結合アンテナ、2 ...放電部、3 ...反応室（処理部）、4 ...整合器、5 ...ガス供給装置、6 ...電極、7 ...プラズマ、8 ...排気装置、9 ...ファラデーシールド、10 ...第 1 の高周波電源、11 ...第 2 の高周波電源、12 ...半導体ウエハ、13 ...発光モニタリング装置、14 ...サセプタ、15 ...インナーカバー、21 ...半導体シリコン基板、22 ...シリコン熱酸化膜、23 ...カルコゲン化合物半導体膜、24 ...フォトレジスト膜

30

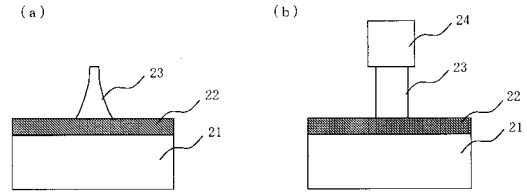
【図 1】



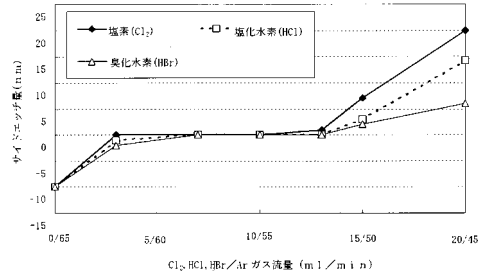
【図 2】



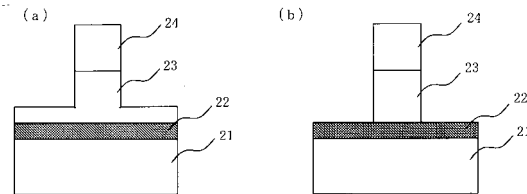
【図 3】



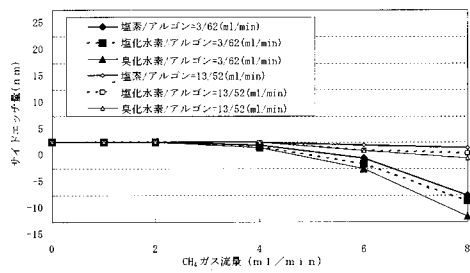
【図 4】



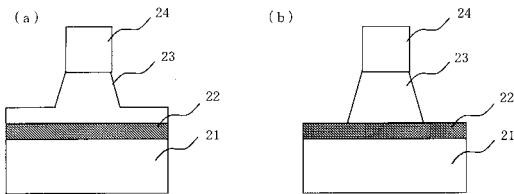
【図 5】



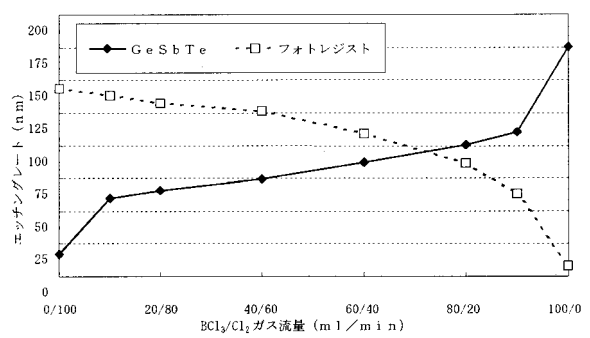
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 須山 淳

山口県下松市大字東豊井794番地 日立笠戸エンジニアリング株式会社内

審査官 長谷部 智寿

(56)参考文献 特開2006-528432(JP,A)

特開平03-204926(JP,A)

特開平03-036725(JP,A)

特開平02-299227(JP,A)

YOON Sung-Min, LEE Nam-Yeal, RYU Sang-Ouk, PARK Young-Sam, LEE Seung-Yun, CHOI Kyu-Jeong, YU Byoung-Gon, Etching Characteristics of Ge₂Sb₂Te₅ Using High-Density Helicon Plasma for the Nonvolatile Phase-Change Memory Applications, Japanese Journal of Applied Physics Part2, 日本, 2005年 7月10日, Vol.44 No.24-27, Page.L869-L872

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/3065

H01L 27/105

H01L 45/00

IEEE Xplore

JSTPlus(JDreamII)