

(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.

H01L 21/3065 (2006.01)

F 1

H01L 21/302 105A

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2006-80846 (P2006-80846)  
 (22) 出願日 平成18年3月23日 (2006.3.23)  
 (65) 公開番号 特開2007-258440 (P2007-258440A)  
 (43) 公開日 平成19年10月4日 (2007.10.4)  
 審査請求日 平成21年1月8日 (2009.1.8)

前置審査

(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 110000062  
 特許業務法人第一国際特許事務所  
 (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】

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

前記被エッティング物質は、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、

前記エッティングガスは、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ティングに用い、該エッティング後の前記カルコゲン化合物半導体膜のエッティ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、前記被エッティ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 (BCl<sub>3</sub>) をクリーニングガスの全量に対して 10% ~ 90%、塩素 (Cl<sub>2</sub>) 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あり、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、オブシンスキーラによって開示されている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

10

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1μm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

30

【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(A1)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(A1F)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(A1)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】

40

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】

50

## 【0007】

上記課題を解決するために、本発明は、被エッティング物質が設置された処理室内に、エッティングガスを導入し、このエッティングガスをプラズマ状態に励起して、前記被エッティング物質をエッティングするプラズマ処理方法において、前記被エッティング物質は、カルコゲン元素であるテルル(  $\text{Te}$  )とカルコゲン元素以外であるゲルマニウム(  $\text{Ge}$  )及びアンチモン(  $\text{Sb}$  )とからなるカルコゲン化合物半導体膜であり、前記エッティングガスは、塩化水素(  $\text{HCl}$  )、臭化水素(  $\text{HBr}$  )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(  $\text{He}$  )、ネオン(  $\text{Ne}$  )、アルゴン(  $\text{Ar}$  )、クリプトン(  $\text{Kr}$  )、キセノン(  $\text{Xe}$  )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ティングに用い、該エッティング後の前記カルコゲン化合物半導体膜のエッティ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

## 【0009】

また、本発明は、前記被エッティ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(  $\text{BCl}_3$  )をクリーニングガスの全量に対して10%～90%、塩素(  $\text{Cl}_2$  )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】

## 【0010】

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ティ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隨時可能のため、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。20

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

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ティング処理装置であるエッティング装置としては、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、プラズマエッティング処理する半導体ウエハのプラズマエッティ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ティングするプラズマエッティング処理装置を使用した。なお、プラズマエッティング処理装置としては、マイクロ波プラズマエッティング装置、誘導結合型プラズマエッティング装置、ヘリコン波プラズマエッティング装置、2周波励起平行平板型プラズマエッティング装置等が採用される。30

## 【0012】

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ティ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12、半導体ウエハを置しRF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1a/1b、整合器4、第1の高周波電源10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1a/1bを配置したエッティ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1a/1b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12上に引き込むために、電極6に第2の高周波電源11によりバイアス電圧を印加する。発光モニタリング装置13は、発光するエッティ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ティングの終点を定める。40

## 【0013】

10

20

30

40

50

また、このプラズマエッティ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(A1)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ティ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、SiO<sub>2</sub>と記す)、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]

30

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、SiCl<sub>4</sub>とも記す)、三塩化ホウ素(以下、BCl<sub>3</sub>とも記す)、塩素(以下、Cl<sub>2</sub>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ティングを行った。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、SiCl<sub>4</sub>またはBCl<sub>3</sub>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、Cl<sub>2</sub>、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、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ポガスの添加などが必要となってくる。

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ティングするプラズマ処理方法である。図4は、塩素(Cl<sub>2</sub>)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ティ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におけるエッティング条件

ステップ	Cl <sub>2</sub> ,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	電極溫 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、このときのエッティング条件を示す。このエッティング条件は、C<sub>1</sub><sub>2</sub>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をオーバーエッティングするまでC<sub>1</sub><sub>2</sub>、HCl、HBrと、Arとを特定の比率で混合したエッティングガスを用いて一括してエッティ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、エッティングガスのC<sub>1</sub><sub>2</sub>とAr、HClとAr、HBrとArとの割合が、それぞれ、C<sub>1</sub><sub>2</sub>とArの混合ガスでは、C<sub>1</sub><sub>2</sub>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、C<sub>1</sub><sub>2</sub>またはHClもしくはHBrとArとの割合は、C<sub>1</sub><sub>2</sub>またはHClもしくはHBrをエッティングガスの全量に対して5%~20%、Arをエッティ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

【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(C<sub>1</sub><sub>2</sub>)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ティングし、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ティングするプラズマ処理方法である。図5(a)に、C<sub>1</sub><sub>2</sub>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ティングを行なったとき(ステップ1)のエッティング形状を、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工エッティングを行なったとき(ステップ2)のエッティング形状を示す。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とフォトレジスト膜24が形成されている。

30

【0021】

40

【表2】

実施例2におけるエッティング条件

ステップ	Cl <sub>2</sub>	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	エッティング時間
	(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、このときのエッティング条件を示す。このエッティング条件は、ステップ1では、Cl<sub>2</sub>が10ml/minでArが55ml/minであって混合ガスの総流量が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、エッティング時間が20秒である。ステップ2では、Cl<sub>2</sub>が0ml/minでArが65ml/minであって混合ガスの総流量が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、エッティング時間が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が垂直にエッティングされており、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がすべてエッティングされており、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のみでエッティングすることも考えられるが、エッティング形状が大きく太ること、およびエッティ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、Cl<sub>2</sub>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(Cl<sub>2</sub>)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、CH<sub>4</sub>とも記す)を適宜添加してエッティングを行うプラズマ処理方法である。図6に、Cl<sub>2</sub>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、CH<sub>4</sub>とも記す)を適宜添加してエッティ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におけるエッティング条件

ステップ	Cl <sub>2</sub> ,HCl, HBr	Ar	CH <sub>4</sub>	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

50

## 【0026】

表3に、このときのエッティング条件を示す。このエッティング条件は、Cl<sub>2</sub>またはHC1もしくはHBrとAr混合ガスの流量が65ml/minであり、添加するCH<sub>4</sub>の流量が0~8ml/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°C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<sub>2</sub>とArまたはHC1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<sub>2</sub>とArまたはHC1とArもしくはHBrとArの混合ガスに、CH<sub>4</sub>を特定の比率で混合することにより、サイドエッチ量を-5~0nm（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<sub>2</sub>またはHC1もしくはHBrをエッティングガスの全量に対して5%~20%、Arをエッティングガスの全量に対して70%~94%、CH<sub>4</sub>をエッティングガスの全量に対して1%~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ポガスとして、CH<sub>4</sub>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<sub>2</sub>H<sub>4</sub>とも記す）、アセチレン（以下、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>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<sub>2</sub>)とアルゴン(Ar)とメタン(CH<sub>4</sub>)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ティングした後、Arのみで追加工エッティングを行なうプラズマ処理方法である。図7(a)に、Cl<sub>2</sub>とArとCH<sub>4</sub>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ティングしたとき（ステップ1）のエッティング形状を、図7(b)に、引き続き、Arのみで追加工エッティングを行なったとき（ステップ2）のエッティング形状を示す。

#### 【0029】

#### 【表4】

実施例4におけるエッティング条件

ステップ	Cl <sub>2</sub>	Ar	CH <sub>4</sub>	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	エッティング時間
	(ml/min)	(ml/min)	(ml/min)	(Pa)	(W)	(W)	(V)	(-)	(°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、このときのエッティング条件を示す。このエッティング条件は、ステップ1では、Cl<sub>2</sub>が10ml/minでArが53ml/minでCH<sub>4</sub>が2ml/minであって混合ガスの総流量が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°C、エッティング時間が20秒である。ステップ2では、Cl<sub>2</sub>が0ml/minでArが65ml/minでCH<sub>4</sub>が0ml/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°C、エッティング時間が60秒である。

#### 【0031】

10

20

30

40

50

図7(a)では、途中までカルコゲン化合物半導体膜23が順テープにエッティングされており、図7(b)では、この順テープ形状を維持しつつカルコゲン化合物半導体膜23がすべてエッティングされており、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、 $HC1$ 、 $HB$ r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ポガスとして、 $CH_4$ 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】

10

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ティ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ティングレートを示す。

【0033】

【表5】

実施例5におけるエッティング条件

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)	(-)	(°C)
1	**	**	0.5	1800	0	1500	0.8	40

20

【0034】

表5に、このときのエッティング条件を示す。このエッティング条件は、 $BCl_3$ 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、100/0 ml/minであり、処理圧力が0.5 Pa、ソース高周波電力が1800 W、バイアス高周波電力が0 W、ファラデーシールド電圧が1500 V、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、 $GeSbTe$ のエッティ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ティングレートが速くなる。

30

【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ポガスに含まれるC系物質を多く除去するには、 $Cl_2$ 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。

30

【0036】

40

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、被エッティング膜の種類や膜厚、エッティ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、場合によつてはエッティング処理枚数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

50

リーニング間隔を調整する必要がある。

【0038】

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なえば、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】

【0039】

【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。

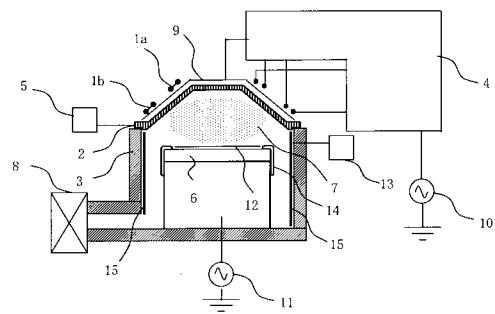
【符号の説明】

【0040】

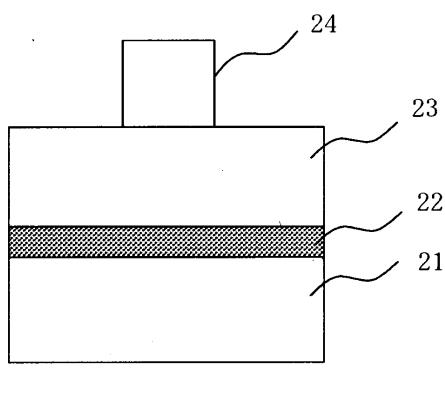
1 a / 1 b ...誘導結合アンテナ、2 ...放電部、3 ...反応室（処理部）、4 ...整合器、5 ...ガス供給装置、6 ...電極、7 ...プラズマ、8 ...排気装置、9 ...ファラデーシールド、10 ...第1の高周波電源、11 ...第2の高周波電源、12 ...半導体ウエハ、13 ...発光モニタリング装置、14 ...サセプタ、15 ...インナーカバー、21 ...半導体シリコン基板、22 ...シリコン熱酸化膜、23 ...カルコゲン化合物半導体膜、24 ...フォトレジスト膜

30

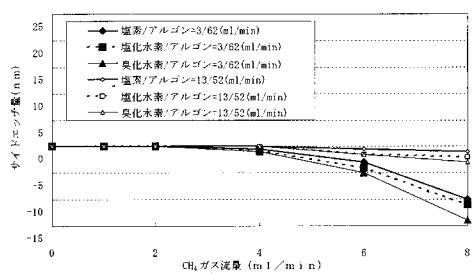
【 図 1 】



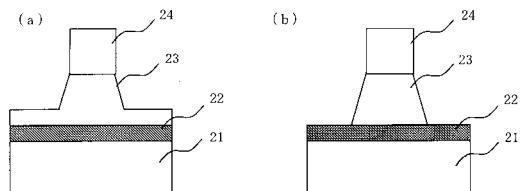
【 図 2 】



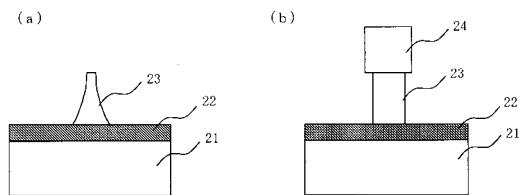
【図6】



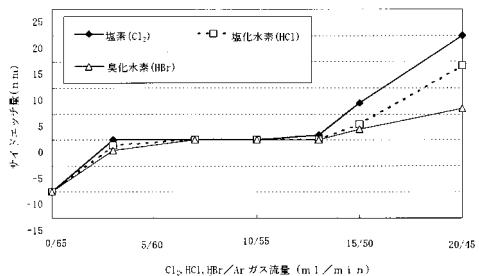
【図7】



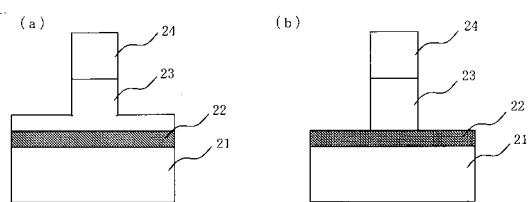
【図3】



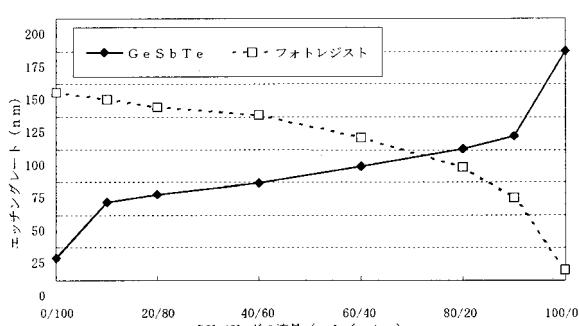
【 図 4 】



【 図 5 】



【 四 8 】



四

---

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 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 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)

H 01 L 21/3065

H 01 L 27/105

H 01 L 45/00

I E E E X p l o r e

J S T P l u s ( J D r e a m I I )