

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6385915号  
(P6385915)

(45) 発行日 平成30年9月5日(2018.9.5)

(24) 登録日 平成30年8月17日(2018.8.17)

(51) Int.Cl. F I  
 HO 1 L 21/3065 (2006.01) HO 1 L 21/302 I O 5 A  
 HO 1 L 21/768 (2006.01) HO 1 L 21/90 A

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-250060 (P2015-250060)	(73) 特許権者	000219967
(22) 出願日	平成27年12月22日(2015.12.22)		東京エレクトロン株式会社
(65) 公開番号	特開2017-117883 (P2017-117883A)		東京都港区赤坂五丁目3番1号
(43) 公開日	平成29年6月29日(2017.6.29)	(74) 代理人	100107766
審査請求日	平成30年6月14日(2018.6.14)		弁理士 伊東 忠重
早期審査対象出願		(74) 代理人	100070150
			弁理士 伊東 忠彦
		(72) 発明者	▲高▼島 隆一
			東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i zタワー 東京エレクトロン株式会社内
		(72) 発明者	後平 拓
			東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i zタワー 東京エレクトロン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エッチング方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プラズマ生成用の高周波電力により水素含有ガス、及びフッ素含有ガスを含むガスからプラズマを生成し、生成されたプラズマによりシリコン酸化膜をエッチングする第1工程を有するエッチング方法であって、

前記フッ素含有ガスは、ハイドロフルオロカーボンガスを含み、

前記ハイドロフルオロカーボンガスから生成されるラジカルは、四フッ化炭素(CF<sub>4</sub>)から生成されるラジカルよりも付着係数が大きく、

前記第1工程は、ウェハの温度が-35以下<sup>10</sup>の極低温環境において実施される、

エッチング方法。

【請求項2】

前記ハイドロフルオロカーボンガスは、ジフルオロメタン(CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)ガス、モノフルオロメタン(CH<sub>3</sub>F)ガス及びフルオロホルム(CHF<sub>3</sub>)ガスの少なくともいずれかである、

請求項1に記載のエッチング方法。

【請求項3】

前記ハイドロフルオロカーボンガスは、ジフルオロメタン(CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)ガスであり、前記ハイドロフルオロカーボンガスから生成されるラジカルは、CH<sub>2</sub>FラジカルおよびCHF<sub>2</sub>ラジカルである、

請求項2に記載のエッチング方法。<sup>20</sup>

## 【請求項 4】

プラズマ生成用の高周波電力により水素含有ガス、第1のフッ素含有ガス、及び第2のフッ素含有ガスを含むガスからプラズマを生成し、生成されたプラズマによりシリコン酸化膜をエッチングする第1工程を有するエッチング方法であって、

前記第2のフッ素含有ガスは、ヒドロフルオロカーボンガスを含み、

前記ヒドロフルオロカーボンガスから生成されるラジカルは、前記第1のフッ素含有ガスから生成されるラジカルよりも付着係数が大きく、

前記第1工程は、ウェハの温度が - 35 以下の極低温環境において実施される、エッチング方法。

## 【請求項 5】

前記水素含有ガスは、水素 ( $H_2$ ) ガスであり、

前記第1のフッ素含有ガスは、四フッ化炭素 ( $CF_4$ ) ガスであり、

前記第2のフッ素含有ガスは、ジフルオロメタン ( $CH_2F_2$ ) ガス、モノフルオロメタン ( $CH_3F$ ) ガス及びフルオロホルム ( $CHF_3$ ) ガスの少なくともいずれかである、

請求項4に記載のエッチング方法。

## 【請求項 6】

水素 ( $H_2$ ) ガスと四フッ化炭素 ( $CF_4$ ) ガスのプラズマによりプラズマエッチングを行う第2工程を更に有し、

水素ガスと、四フッ化炭素ガスと、ジフルオロメタン ( $CH_2F_2$ ) ガス、モノフルオロメタン ( $CH_3F$ ) ガス及びフルオロホルム ( $CHF_3$ ) ガスの少なくともいずれかと、

によりプラズマエッチングを行う前記第1工程と、前記第2工程とを交互に行う、

請求項5に記載のエッチング方法。

## 【請求項 7】

前記第2のフッ素含有ガスは、ジフルオロメタン ( $CH_2F_2$ ) ガスであり、前記四フッ化炭素ガスから  $CF_3$  ラジカルが生成され、前記ジフルオロメタンガスから  $CH_2F$  ラジカル及び  $CHF_2$  ラジカルが生成される、

請求項5に記載のエッチング方法。

## 【請求項 8】

前記シリコン酸化膜は、マスク膜を介してエッチングされ、

前記マスク膜がタングステン (W) の場合のマスク選択比は、10以上である、

請求項4～7のいずれか一項に記載のエッチング方法。

## 【請求項 9】

前記シリコン酸化膜は、マスク膜を介してエッチングされ、

前記マスク膜がポリシリコンの場合のマスク選択比は、5以上である、

請求項4～8のいずれか一項に記載のエッチング方法。

## 【請求項 10】

前記第2のフッ素含有ガスは、ジフルオロメタン ( $CH_2F_2$ ) ガス、モノフルオロメタン ( $CH_3F$ ) ガス及びフルオロホルム ( $CHF_3$ ) ガスのうちの少なくとも2種類を含み、該2種類のガスの流量を制御することによりマスク膜に堆積する反応生成物の形状を調整する、

請求項4～9のいずれか一項に記載のエッチング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、エッチング方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

低温領域において、 $CH_2F_2$  ガスを含むエッチングガスを用いたシリコン酸化膜等のエッチング方法が提案されている（例えば、特許文献1を参照）。特許文献1には、開示

10

20

30

40

50

したエッチングガスにより、高アスペクト比のコンタクトホール等のパターンを形成することが記載されている。

【0003】

また、水素ガス、臭化水素ガス及び三フッ化窒素ガスを含み、かつ、炭化水素ガス、フルオロカーボンガス、及びハイドロフルオロカーボンガスの少なくとも何れか一つを含むガスを励起させて、多層膜をその表面から積層方向の途中位置までエッチングしてホールを形成する方法が提案されている（例えば、特許文献2を参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2015-159308号公報

【特許文献2】特開2015-153941号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1及び特許文献2では、プラズマエッチング中に発生する反応生成物をマスク膜の何れの位置に付着させるかの制御を、適切なガスの組み合わせを選択して行うことには着目していない。よって、特許文献1及び特許文献2では、マスク膜の何れの位置に反応生成物を堆積させるかの制御を、エッチングガスに添加するガスにより行うことは難しい。

【0006】

上記課題に対して、一側面では、本発明は、マスク膜の間口の形状を調整しながらエッチングを行うことを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために、一の態様によれば、プラズマ生成用の高周波電力により水素含有ガス、及びフッ素含有ガスを含むガスからプラズマを生成し、生成されたプラズマによりシリコン酸化膜をエッチングする方法であって、前記フッ素含有ガスは、ハイドロフルオロカーボンガスを含み、前記ハイドロフルオロカーボンガスから生成されるラジカルは、四フッ化炭素( $CF_4$ )から生成されるラジカルよりも付着係数が大きい、エッチング方法が提供される。

【発明の効果】

【0008】

一の側面によれば、マスク膜の間口の形状を調整しながらエッチングを行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】一実施形態に係るエッチング装置の縦断面を示す図。

【図2】 $H_2$ 及び $CF_4$ によるシリコン酸化膜のエッチング結果の一例を示す図。

【図3】一実施形態に係る $H_2$ 及び $CHF_3$ によるシリコン酸化膜のエッチング結果の一例を示す図。

【図4】一実施形態に係る $H_2$ 及び $CH_2F_2$ によるシリコン酸化膜のエッチング結果の一例を示す図。

【図5】一実施形態に係る $H_2$ 及び $CH_3F$ によるシリコン酸化膜のエッチング結果の一例を示す図。

【図6】一実施形態に係る $CF_4$ 又は $CH_2F_2$ の流量を一定、水素の流量を変動にしたときのマスク選択比の一例を示す図。

【図7】一実施形態に係るエッチング方法による間口の形状の一例を示す図。

【図8】一実施形態に係るエッチング方法による間口の形状の制御の一例を示す図。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 0 】

以下、本発明を実施するための形態について図面を参照して説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の構成については、同一の符号を付することにより重複した説明を省く。

## 【 0 0 1 1 】

[ エッチング装置の全体構成 ]

まず、本発明の一実施形態のエッチング装置について、図 1 に基づき説明する。図 1 は、本実施形態のエッチング装置の縦断面の一例を示す図である。

## 【 0 0 1 2 】

エッチング装置 1 は、例えば表面がアルマイト処理（陽極酸化処理）されたアルミニウムからなる円筒形の処理容器 1 0 を有している。処理容器 1 0 は、接地されている。 10

## 【 0 0 1 3 】

処理容器 1 0 の内部には載置台 1 7 が設けられている。載置台 1 7 は、例えばアルミニウム（A l）やチタン（T i）、炭化ケイ素（S i C）等の材質からなり、絶縁性の保持部 1 4 を介して支持部 1 6 に支持されている。これにより、載置台 1 7 は、処理容器 1 0 の底部に設置される。

## 【 0 0 1 4 】

処理容器 1 0 の底部には、排気管 2 6 が設けられ、排気管 2 6 は排気装置 2 8 に接続されている。排気装置 2 8 は、ターボ分子ポンプやドライポンプ等の真空ポンプから構成され、処理容器 1 0 内の処理空間を所定の真空度まで減圧すると共に、処理容器 1 0 内のガスを排気路 2 0 及び排気口 2 4 に導き、排気する。排気路 2 0 にはガスの流れを制御するためのパッフル板 2 2 が取り付けられている。 20

## 【 0 0 1 5 】

処理容器 1 0 の側壁にはゲートバルブ 3 0 が設けられている。ゲートバルブ 3 0 の開閉により処理容器 1 0 からウェハ W の搬入及び搬出が行われる。

## 【 0 0 1 6 】

載置台 1 7 には、プラズマを生成するための第 1 高周波電源 3 1 が整合器 3 3 を介して接続され、ウェハ W にプラズマ中のイオンを引き込むための第 2 高周波電源 3 2 が整合器 3 4 を介して接続されている。例えば、第 1 高周波電源 3 1 は、処理容器 1 0 内にてプラズマを生成するために適した第 1 周波数、例えば 6 0 M H z の第 1 高周波電力 H F（プラズマ生成用の高周波電力）を載置台 1 7 に印加する。第 2 高周波電源 3 2 は、載置台 1 7 上のウェハ W にプラズマ中のイオンを引き込むのに適した第 1 周波数よりも低い第 2 周波数、例えば 1 3 . 5 6 M H z の第 2 高周波電力 L F（バイアス電圧発生用の高周波電力）を載置台 1 7 に印加する。このようにして載置台 1 7 は、ウェハ W を載置すると共に、下部電極としての機能を有する。 30

## 【 0 0 1 7 】

載置台 1 7 の上面にはウェハ W を静電吸着力で保持するための静電チャック 4 0 が設けられている。静電チャック 4 0 は導電膜からなる電極 4 0 a を一对の絶縁層 4 0 b（又は絶縁シート）の間に挟み込んだものであり、電極 4 0 a には直流電圧源 4 2 がスイッチ 4 3 を介して接続されている。静電チャック 4 0 は、直流電圧源 4 2 からの電圧により、クーロン力によってウェハ W を静電チャック上に吸着して保持する。静電チャック 4 0 には温度センサ 7 7 が設けられ、静電チャック 4 0 の温度を測定するようになっている。これにより、静電チャック 4 0 上のウェハ W の温度が測定される。 40

## 【 0 0 1 8 】

静電チャック 4 0 の周縁部には、載置台 1 7 の周囲を囲むようにフォーカスリング 1 8 が配置されている。フォーカスリング 1 8 は、例えばシリコンや石英から形成されている。フォーカスリング 1 8 は、エッチングの面内均一性を高めるように機能する。

## 【 0 0 1 9 】

処理容器 1 0 の天井部には、ガスシャワーヘッド 3 8 が接地電位の上部電極として設けられている。これにより、第 1 高周波電源 3 1 から出力される第 1 高周波電力 H F が載置 50

台 17 とガスシャワーヘッド 38 との間に容量的に印加される。

【0020】

ガスシャワーヘッド 38 は、多数のガス通気孔 56a を有する電極板 56 と、電極板 56 を着脱可能に支持する電極支持体 58 とを有する。ガス供給源 62 は、ガス供給配管 64 を介してガス導入口 60a からガスシャワーヘッド 38 内に処理ガスを供給する。処理ガスは、ガス拡散室 57 にて拡散され、多数のガス通気孔 56a から処理容器 10 内に導入される。処理容器 10 の周囲には、環状又は同心円状に延在する磁石 66 が配置され、磁力により上部電極と下部電極とのプラズマ生成空間に生成されるプラズマを制御する。

【0021】

静電チャック 40 には、ヒータ 75 が埋め込まれている。ヒータ 75 は、静電チャック 40 内に埋め込む替わりに静電チャック 40 の裏面に貼り付けるようにしてもよい。ヒータ 75 には、給電線を介して交流電源 44 から出力された電流が供給される。これにより、ヒータ 75 は、載置台 17 を加熱する。

10

【0022】

載置台 17 の内部には冷媒管 70 が形成されている。チラーユニット 71 から供給された冷媒（以下、「ブライン（Brine）」ともいう。）は冷媒管 70 及び冷媒循環管 73 を循環し、載置台 17 を冷却する。

【0023】

かかる構成により、載置台 17 は、ヒータ 75 により加熱されると共に、所定温度のブラインが載置台 17 内の冷媒管 70 を流れることにより冷却される。これにより、ウェハ W が所望の温度に調整される。また、静電チャック 40 の上面とウェハ W の裏面との間には、伝熱ガス供給ライン 72 を介してヘリウム（He）ガス等の伝熱ガスが供給される。

20

【0024】

制御部 50 は、CPU 51、ROM（Read Only Memory）52、RAM（Random Access Memory）53 及び HDD（Hard Disk Drive）54 を有する。CPU 51 は、ROM 52、RAM 53 又は HDD 54 の記録部に記録されたレシピに設定された手順に従い、エッチング等のプラズマエッチングを行う。また、記録部には、後述されるデータテーブル等の各種データが記録される。制御部 50 は、ヒータ 75 による加熱機構やブラインによる冷却機構の温度を制御する。

【0025】

30

処理容器 10 内で生成されたプラズマによりエッチングを行う際には、ゲートバルブ 30 の開閉が制御され、ウェハ W が処理容器 10 内に搬入され、静電チャック 40 上に載置される。ゲートバルブ 30 は、ウェハ W を搬入後に閉じられる。処理容器 10 内の圧力は、排気装置 28 により設定値に減圧される。静電チャック 40 の電極 40a に直流電圧源 42 からの電圧を印加することで、ウェハ W は、静電チャック 40 上に静電吸着される。

【0026】

次いで、所定のガスがガスシャワーヘッド 38 からシャワー状に処理容器 10 内に導入され、所定パワーのプラズマ生成用の第 1 高周波電力 HF が載置台 17 に印加される。導入されたガスが第 1 高周波電力 HF により電離及び解離することによりプラズマが生成され、プラズマの作用によりウェハ W にプラズマエッチングが施される。載置台 17 には、ウェハ W にプラズマ中のイオンを引き込むために、バイアス電圧発生用の第 2 高周波電力 LF が印加されてもよい。プラズマエッチング終了後、ウェハ W は処理容器 10 から搬入される。

40

【0027】

[エッチング方法]

次に、かかる構成のエッチング装置 1 を用いてウェハ W をエッチングするエッチング方法の一実施形態について説明する。具体的には、図 2 ~ 図 5 の最左に積層膜の初期状態を示すように、ウェハ W 上には、エッチング対象膜であるシリコン酸化（SiO<sub>2</sub>）膜 200、シリコン窒化（SiN）膜 190、ポリシリコンのマスク膜 180 が積層されている。シリコン酸化膜 200 に対するエッチングレート（以下、「ER」とも表記する。）が

50

高くなると、マスク膜180に対するエッチングレートが下がるので、マスク選択比が向上し、高アスペクト比のホール等をシリコン酸化膜200に形成することができる。その際、マスク膜180の形状を制御することで、シリコン酸化膜200のエッチング形状を良好にすることができる。

#### 【0028】

そこで、本実施形態にかかるエッチング方法では、マスク膜の間口の形状を調整しながらエッチングを行う。その際、チラーの設定温度を-60以下に設定することでウェハWの温度を-35以下に制御し、極低温環境においてシリコン酸化膜200を高エッチングレートでエッチングする。ウェハWは、例えばシリコンウェハである。マスク膜180は、例えばポリシリコン、タングステン(W)が好ましく、有機膜、アモルファスカーボン膜、窒化チタン膜であってもよい。

<プロセス条件1(図2の場合)>

チラーの設定温度 -60

ガス 水素( $H_2$ ) / 四フッ化炭素( $CF_4$ )

ガス流量  $H_2$  変動 /  $CF_4$  一定

第1高周波電力HF 2500W、連続波

第2高周波電力LF 4000W、パルス波(周波数 5kHz) Duty比50%

(第2高周波電力LFの実効値: 2000W)

プロセス条件1に従い、 $H_2$ ガス及び $CF_4$ ガスからプラズマを生成し、生成されたプラズマによりマスク膜180及びシリコン窒化膜190を介してシリコン酸化膜200をエッチングした。その際、 $CF_4$ ガスの流量を一定に制御し、 $H_2$ ガスを、図2の(a)では0sccm、図2の(b)では50sccm、図2の(c)では100sccm、図2の(d)では150sccm、図2の(e)では300sccmに制御した。

#### 【0029】

その結果、マスク選択比は、図2の(a)では1.0、図2の(b)では9.0、図2の(c)では6.9、図2の(d)では8.0、図2の(e)では4.1であった。この結果から、フッ素含有ガスに $H_2$ ガス等の水素含有ガスを含めた方が、水素含有ガスを含めない場合と比べてマスク選択比が向上することがわかった。

<プロセス条件2(図3の場合)>

チラーの設定温度 -60

ガス 水素( $H_2$ ) / フルオロホルム( $CHF_3$ )

ガス流量  $H_2$  変動 /  $CHF_3$  一定

第1高周波電力HF 2500W、連続波

第2高周波電力LF 4000W、パルス波(周波数 5kHz) Duty比50%

(第2高周波電力LFの実効値: 2000W)

プロセス条件2に従い、 $H_2$ ガス及び $CHF_3$ ガスからプラズマを生成し、生成されたプラズマによりマスク膜180及びシリコン窒化膜190を介してシリコン酸化膜200をエッチングした。その際、 $CHF_3$ ガスの流量を一定に制御し、 $H_2$ ガスを、図3の(a)では0sccm、図3の(b)では25sccm、図3の(c)では50sccm、図3の(d)では100sccmに制御した。

#### 【0030】

その結果、マスク選択比は、図3の(a)では9.7、図3の(b)では16.9、図3の(c)では12.8、図3の(d)では9.5であった。この結果から、エッチングガスを $H_2$ 及び $CF_4$ ガスから $H_2$ 及び $CHF_3$ ガスに変えることで、エッチング中に生成される反応生成物がマスク膜180に堆積する量がより多くなり、シリコン酸化膜200のエッチングにおけるマスク選択比が向上することがわかった。

<プロセス条件3(図4の場合)>

チラーの設定温度 -60

ガス 水素( $H_2$ ) / ジフルオロメタン( $CH_2F_2$ )

ガス流量  $H_2$  変動 /  $CH_2F_2$  一定

10

20

30

40

50

第1高周波電力HF 2500W、連続波

第2高周波電力LF 4000W、パルス波(周波数 5kHz) Duty比50%  
(第2高周波電力LFの実効値:2000W)

プロセス条件3に従い、 $H_2$ ガス及び $CH_2F_2$ ガスからプラズマを生成し、生成されたプラズマによりマスク膜180及びシリコン窒化膜190を介してシリコン酸化膜200をエッチングした。その際、 $CH_2F_2$ ガスの流量を一定に制御し、 $H_2$ ガスを、図4の(a)では0sccm、図4の(b)では50sccm、図4の(c)では100sccm、図4の(d)では200sccmに制御した。

【0031】

その結果、図4の(a)ではエッチング中にマスクが削れず、マスク選択比は無限大となった。図4の(b)では22.7、図4の(c)では20.6、図4の(d)では26.2であった。この結果から、エッチングガスを $H_2$ ガス及び $CF_4$ ガスから $H_2$ ガス及び $CH_2F_2$ ガスに変えることで、シリコン酸化膜200をエッチングする際のマスク選択比が向上することがわかった。

・プロセス条件4(図5の場合)

チラーの設定温度 -60

ガス 水素( $H_2$ )/モノフルオロメタン( $CH_3F$ )

ガス流量  $H_2$ 変動/ $CH_3F$ 一定

第1高周波電力HF 2500W、連続波

第2高周波電力LF 4000W、パルス波(周波数 5kHz) Duty比50%  
(第2高周波電力LFの実効値:2000W)

プロセス条件4に従い、 $H_2$ ガス及び $CH_3F$ ガスからプラズマを生成し、生成されたプラズマによりマスク膜180及びシリコン窒化膜190を介してシリコン酸化膜200をエッチングした。その際、 $CH_3F$ ガスの流量を一定に制御し、 $H_2$ ガスを、図5の(a)では0sccm、図5の(b)では25sccm、図5の(c)では50sccm、図5の(d)では100sccmに制御した。

【0032】

その結果、マスク選択比は、図5の(a)では18.0、図5の(b)では13.7、図5の(c)では12.9、図5の(d)では21.8であった。この結果から、エッチングガスを $H_2$ ガス及び $CF_4$ ガスから $H_2$ ガス及び $CH_3F$ ガスに変えることで、シリコン酸化膜200をエッチングする際のマスク選択比が向上することがわかった。

【0033】

以上から、マスク膜180にポリシリコンを使用した場合、水素含有ガス及びフッ素含有ガスのエッチングガスに、 $CHF_3$ ガス、 $CH_2F_2$ ガス、 $CH_3F$ ガスの少なくともいずれかを添加することで、 $H_2$ 及び $CF_4$ ガスを供給してプラズマ処理を行ったときよりもマスク選択比を高くできることがわかる。例えば、 $H_2$ ガス及び $CF_4$ ガスのエッチングガスに、 $CHF_3$ ガス、 $CH_2F_2$ ガス、 $CH_3F$ ガスの少なくともいずれかを加えることで、マスク選択比を5以上、好ましくは、9以上にすることができる。

【0034】

また、本実施形態にかかるエッチング方法では、水素含有ガスの一例として $H_2$ ガスが供給され、フッ素含有ガスの一例として $CF_4$ ガスが供給される。ガスに含まれる $H_2$ ガスによるシリコン酸化膜のエッチングの結果、 $H_2O$ が反応生成物として発生する。一般的な蒸気圧曲線によれば、 $H_2O$ は飽和蒸気圧が低い。蒸気圧曲線上は液体と気体とが混在した状態である。よって、チラーの設定温度を-60程度の極低温にすると、シリコン酸化膜の表面の $H_2O$ は、飽和してある程度液体の状態で存在していると考えられる。シリコン酸化膜の表面に存在する液体には、反応生成物の水の他に、 $CF_4$ ガスから反応して生成されたHF系ラジカルも含有されている。このため、HF系ラジカルと水とによってフッ化水素酸(HF)が発生する。これにより、シリコン酸化膜の表面で水に溶けているフッ化水素酸によって主に化学反応によるエッチングが促進され、エッチングレートが特異的に上昇すると考えられる。よって、本実施形態にかかるエッチング方法では、H

10

20

30

40

50

$\text{CF}_2$  ガス及び  $\text{CF}_4$  ガスに、 $\text{CHF}_3$  ガス、 $\text{CH}_2\text{F}_2$  ガス、 $\text{CHF}_3$  ガスの少なくともいずれかを加えてエッチングを行ってもシリコン酸化膜 200 のエッチングは阻害されない。つまり、本実施形態にかかるエッチング方法では、ウェハ W の温度を  $-35$  以下に制御した極低温環境において、シリコン酸化膜 200 の表面に存在するフッ化水素酸の液体の作用によりシリコン酸化膜 200 のエッチングが促進され、エッチングレートを高く維持できる。

#### 【0035】

なお、上記プロセス条件 1 ~ 4 では、第 2 高周波電力 LF は、パルス波で出力される。このときの第 2 高周波電力 LF のオン時間を「Ton」とし、第 2 高周波電力 LF のオフ時間を Toff とする。この場合、 $1 / (\text{Ton} + \text{Toff})$  の周波数の第 2 高周波電力のパルス波が印加される。また、Duty 比は、オン時間 Ton 及びオフ時間 Toff の総時間に対するオン時間 Ton の比率、すなわち、 $\text{Ton} / (\text{Ton} + \text{Toff})$  にて示される。

10

#### 【0036】

上記エッチング結果によれば、第 2 高周波電力 LF をパルス波で出力することで、第 2 高周波電力 LF のオフ時間 Toff にプラズマからの入熱を抑制し、これにより、ウェハ W の温度上昇を抑えて温度制御性を高めることができる。この結果、ウェハ W の温度を  $-35$  以下に制御し、極低温環境において高エッチングレートでシリコン酸化膜 200 をエッチングすることができる。

20

#### 【0037】

なお、第 2 高周波電力 LF のみならず、第 1 高周波電力 HF をパルス波で出力してもよい。また、第 2 高周波電力 LF を印加せず、第 1 高周波電力 HF のみを印加してもよい。第 2 高周波電力 LF を印加しない場合、バイアス電圧発生用の高周波電力がオフになり、シリコン酸化膜 200 のエッチングに対するマスク膜 180 への反応生成物の堆積を促進させることができる。

#### 【0038】

[マスク膜にタングステン W を使用した場合のエッチング結果]

次に、マスク膜 180 に、ポリシリコンに替えてタングステン W を使用したときのマスク選択比について説明する。本実施形態では、タングステン W のブランケット (W Blanket) とシリコン酸化膜 200 とをエッチングする。シリコン酸化膜 200 のエッチングレート (Ox ER) を図 6 の (a) 及び図 6 の (b) の左の縦軸に示す。また、タングステン W のブランケットのエッチングレート (W Blanket ER) を図 6 の (a) 及び図 6 の (b) の右の縦軸に示す。図 6 の (a) の横軸は、 $\text{CF}_4$  ガスの流量を一定に制御し、 $\text{H}_2$  ガスを変動させたときの  $\text{H}_2$  ガスの流量を示す。図 6 の (b) の横軸は、 $\text{CH}_2\text{F}_2$  ガスの流量を一定に制御し、 $\text{H}_2$  ガスを変動させたときの  $\text{H}_2$  ガスの流量を示す。ガス以外のプロセス条件は以下である。

30

チラーの設定温度  $-60$

第 1 高周波電力 HF  $2500\text{W}$ 、連続波

第 2 高周波電力 LF  $4000\text{W}$ 、パルス波 (周波数  $5\text{kHz}$ ) Duty 比  $50\%$

(第 2 高周波電力 LF の実効値:  $2000\text{W}$ )

40

図 6 の (a) と図 6 の (b) とのエッチングの結果を比較すると、 $\text{CF}_4$  ガス及び  $\text{CH}_2\text{F}_2$  ガスのいずれのガスを使用しても、かつ  $\text{H}_2$  ガスの流量が変動しても、シリコン酸化膜 200 のエッチングレートに対してタングステン W のブランケットのエッチングレートは十分に低い。図 6 の (b) のエッチング結果では、エッチングガスに  $\text{H}_2$  ガス及び  $\text{CH}_2\text{F}_2$  ガスを含むガスを使用し、マスク膜 180 にタングステン W を使用した場合において、高いマスク選択比 (10 以上) を得ることができる。

#### 【0039】

[シリコン酸化膜の間口の形状の制御]

次に、ハイドロフルオロカーボンガスによるシリコン酸化膜 200 の間口の形状の制御について、図 7 を参照しながら説明する。図 7 の最左にシリコン酸化膜 200 の初期状態

50

を示す。シリコン酸化膜 200 の上にマスク膜はない。シリコン酸化膜 200 にはホールが形成されている状態である。プロセス条件は以下である。

ガス 図 7 ( a )  $H_2 / CF_4$   
 図 7 ( b )  $H_2 / CH_2F_2$   
 第 1 高周波電力 HF 2500W、連続波  
 第 2 高周波電力 LF 印加しない

以上のプロセス条件において、エッチングを行ったところ、シリコン酸化膜 200 上に徐々に反応生成物が堆積することがわかる。図 7 の ( a ) では、時間  $t_1$  経過後において堆積した反応生成物 202 上に、さらに時間  $t_2$  経過後 ( $t_2 > t_1$ ) にはより多くの反応生成物 202 が堆積していることがわかる。

10

#### 【0040】

図 7 の ( b ) も同様に、時間  $t_3$  ( $t_3 < t_1$ ) 経過後において堆積する反応生成物 203 上に、さらに時間  $t_4$  経過後 ( $t_4 > t_3$ 、 $t_4 < t_2$ ) にはより多くの反応生成物 203 が堆積していることがわかる。また、図 7 の ( a ) に示す反応生成物 202 の形状と、図 7 の ( b ) に示す反応生成物 203 の形状とは異なることが分かる。具体的には、反応生成物 203 に形成されたホールの最も狭い部分  $w d 1$  は、反応生成物 202 に形成されたホールの最も狭い部分  $w d 2$  よりも上部に位置し、反応生成物 202 よりもトップ側に堆積することがわかる。

#### 【0041】

さらに、図 7 の ( a ) 及び図 7 の ( b ) では、反応生成物 202、203 の高さと同じになったときの膜の断面を示しているが、反応生成物 203 の堆積速度は反応生成物 202 の堆積速度よりも早い。

20

#### 【0042】

反応生成物 202 は、処理容器 10 に供給される  $H_2$  ガス及び  $CF_4$  ガスのうち、 $CF_4$  ガスから生成されるプラズマ中の  $CF_3$  ラジカル ( $CF_3^*$ ) が堆積したものである。一方、反応生成物 203 は、 $H_2$  ガス及び  $CH_2F_2$  ガスのうち、 $CH_2F_2$  ガスから生成されるプラズマ中の  $CH_2F$  ラジカル ( $CH_2F^*$ )、 $CHF_2$  ラジカル ( $CHF_2^*$ ) が堆積したものである。

#### 【0043】

$CF_3$  ラジカルの付着係数は、 $CH_2F$  ラジカル及び  $CHF_2$  ラジカルの付着係数よりも小さい。よって、付着係数が小さい  $CF_3$  ラジカルは、ホールの奥まで飛来し、付着する確率が高い。一方、付着係数が大きい  $CH_2F$  ラジカル及び  $CHF_2$  ラジカルは、ホールの手前側でホールの壁面や反応生成物の上面等に付着する確率が高い。その結果、反応生成物 202 は、反応生成物 203 よりもホールの間口の奥側の壁面に堆積し易く、反応生成物 203 は、反応生成物 202 よりもホールの間口に近い壁面や堆積物の上部に堆積し易い。

30

#### 【0044】

また、 $CH_2F$  ラジカル及び  $CHF_2$  ラジカルは、 $CF_3$  ラジカルよりも付着係数が大きいことから、反応生成物 203 の堆積速度は、反応生成物 202 の堆積速度よりも早くなる。その結果、 $H_2$  ガス及び  $CH_2F_2$  ガスを供給したときに生成される反応生成物 203 は、 $H_2$  ガス及び  $CF_4$  ガスを供給したときに生成される反応生成物 202 よりもマスク選択比が上がる。加えて、 $H_2$  ガス及び  $CH_2F_2$  ガスを供給したときに生成される反応生成物 203 は、 $H_2$  ガス及び  $CF_4$  ガスを供給したときに生成される反応生成物 202 よりもホールの間口に近い壁面や堆積物の上部に堆積し易い。このため、堆積される反応生成物 203 のホール形状を、反応生成物 202 のホール形状よりも垂直に制御することができる (図 7 の ( c ) を参照)。

40

#### 【0045】

以上から、本実施形態にかかるエッチング方法では、プラズマ生成用の第 1 高周波電力 HF により  $H_2$  ガス、 $CF_4$  ガス及び  $CH_2F_2$  ガスからプラズマを生成し、生成されたプラズマよりシリコン酸化膜をエッチングする。これによれば、 $CH_2F_2$  ガスから生成

50

されるラジカルは、 $CF_4$  ガスから生成されるラジカルよりも付着係数が大きい。このため、 $CH_2F_2$  ガスの  $CF_4$  ガスに対する流量等を制御することで、マスク膜 180 に堆積する反応生成物 203 の形状を制御することができる。これにより、マスク膜 180 の間口の形状を微調整しながらエッチングを行うことで、シリコン酸化膜 200 のエッチング形状をより垂直にすることができる。

【0046】

[ ハイドロフルオロカーボンガスの種類 ]

本実施形態にかかるエッチング方法において、 $H_2$  ガス及び  $CF_4$  ガスとともに供給するガスは、 $CH_2F_2$  ガスに限られず、他のハイドロフルオロカーボンガスであってもよい。ただし、ハイドロフルオロカーボンガスから生成されるラジカルがフッ素含有ガスから生成されるラジカルよりも付着係数が大きいことが必要である。

10

【0047】

例えば、本実施形態にかかるエッチング方法では、3種類以上のガスを使用し、 $H_2$  ガス及び  $CF_4$  ガスのエッチングガスに添加するハイドロフルオロカーボンガスは、 $CH_2F_2$  ガス、 $CH_3F$  ガス及び  $CHF_3$  ガスの少なくともいずれかであってもよい。 $H_2$  ガス及び  $CF_4$  ガスに添加するハイドロフルオロカーボンガスの種類を2種類以上にしてもよい。添加した複数のハイドロフルオロカーボンガスのそれぞれの流量を制御することで、マスク膜 180 に堆積する反応生成物 203 の形状をさらに微調整することができる。

【0048】

また、本実施形態にかかるエッチング方法では、 $H_2$  及び  $CF_4$  ガスを供給してプラズマエッチングを行う工程と、 $H_2$ 、 $CF_4$  及びハイドロフルオロカーボンガスを供給してプラズマエッチングを行う工程と、を交互に行いながらエッチングを実行してもよい。

20

【0049】

[ エッチング結果 ]

図8の(a)~(d)は、上記のプロセス条件において、ハイドロフルオロカーボンガスの種類及び流量を次のように変え、堆積する反応生成物の高さが等しくなるように、本実施形態にかかるエッチング方法を実行したときの結果を示す。

【0050】

図8の(a)の場合  $H_2 / CF_4 = 150 \text{ sccm} / 100 \text{ sccm}$

図8の(b)の場合  $H_2 / CHF_3 = 100 \text{ sccm} / 100 \text{ sccm}$

図8の(c)の場合  $H_2 / CH_2F_2 = 100 \text{ sccm} / 100 \text{ sccm}$

図8の(d)の場合  $H_2 / CH_3F = 0 \text{ sccm} / 100 \text{ sccm}$

30

ウェハWの温度を  $-35$  以下の極低温に維持した状態でエッチングを行ったところ、図8の(a)、図8の(b)、図8の(c)、図8の(d)に示すように、シリコン酸化膜 200 上に反応生成物 202、204、203、205 がそれぞれ堆積した。これによれば、 $CH_2F_2$  ガス、 $CH_3F$  ガス及び  $CHF_3$  ガスの少なくともいずれかのハイドロフルオロカーボンガスと  $H_2$  ガスとを含むガスを使用したエッチングにおいて生成される反応生成物 203 ~ 205 は、 $CF_4$  ガスと  $H_2$  ガスとを含むガスを使用したエッチングにおいて生成される反応生成物 202 よりも反応生成物に形成される間口の上方に堆積し、間口の側壁側に堆積しないため、より垂直な形状を形成できることがわかる。

40

【0051】

また、 $H_2$  ガス及び  $CH_3F$  ガスを供給した場合(図8の(d))、 $H_2$  ガス及び  $CH_2F_2$  ガスを供給した場合(図8の(c))、 $H_2$  ガス及び  $CHF_3$  ガスを供給した場合(図8の(b))の順に堆積速度が速い。つまり、ハイドロフルオロカーボンガス  $CH_xF_y$  の  $H$  が多くなるほど堆積速度が高くなり、マスク選択比が向上することがわかる。

【0052】

以上に説明したように、本実施形態のエッチング方法によれば、 $H_2$  ガス及び  $CF_4$  ガスに、前記フッ素含有ガスから生成されるラジカルよりも付着係数が大きいラジカルを生成するハイドロフルオロカーボンガスを添加することで、マスク膜 180 の間口の形状を調整しながらエッチングを行うことができる。これにより、マスク膜 180 の下層のシリ

50

コン酸化膜 200 のエッチング形状を垂直にすることができる。

【0053】

なお、 $CF_4$  ガスは、第 1 のフッ素含有ガスの一例である。ハイドロフルオロカーボンガスは、第 2 のフッ素含有ガスの一例である。第 2 のフッ素含有ガスは、ジフルオロメタン ( $CH_2F_2$ ) ガス、モノフルオロメタン ( $CHF_3$ ) ガス及びフルオロホルム ( $CHF_3$ ) ガスの少なくともいずれかであってもよい。

【0054】

以上、上記実施形態にかかるエッチング方法を説明したが、本発明にかかるエッチング方法は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々の変形及び改良が可能である。上記複数の実施形態に記載された事項は、矛盾しない範囲で組み合わせることができる。

10

【0055】

例えば、本発明に係るエッチング方法は、エッチング装置 1 に示す容量結合型プラズマ (CCP:Capacitively Coupled Plasma) 装置だけでなく、その他のプラズマ処理装置に適用可能である。その他のプラズマ処理装置としては、誘導結合型プラズマ (ICP:Inductively Coupled Plasma)、ラジアルラインスロットアンテナを用いたプラズマ処理装置、ヘリコン波励起型プラズマ (HWP:Helicon Wave Plasma) 装置、電子サイクロトロン共鳴プラズマ (ECR:Electron Cyclotron Resonance Plasma) 装置等であってもよい。

【0056】

20

本明細書では、エッチング対象として半導体ウェハ W について説明したが、LCD (Liquid Crystal Display)、FPD (Flat Panel Display) 等に用いられる各種基板や、フォトマスク、CD 基板、プリント基板等であっても良い。

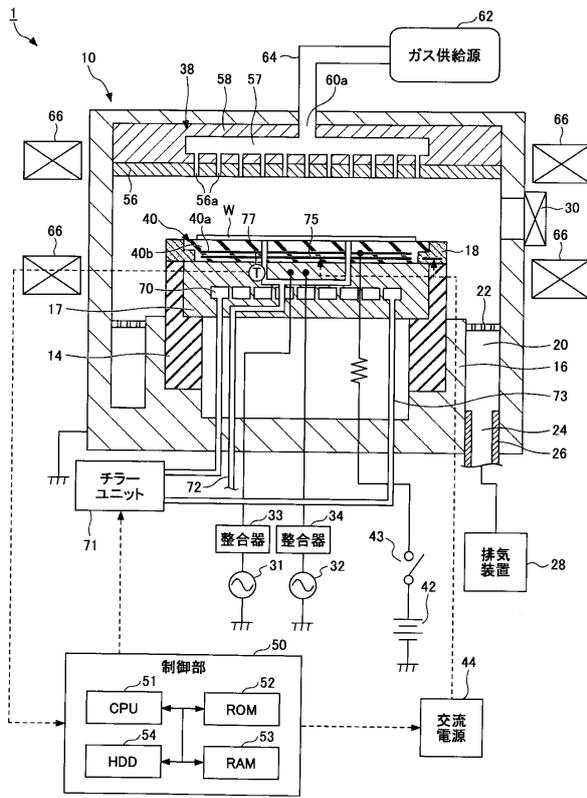
【符号の説明】

【0057】

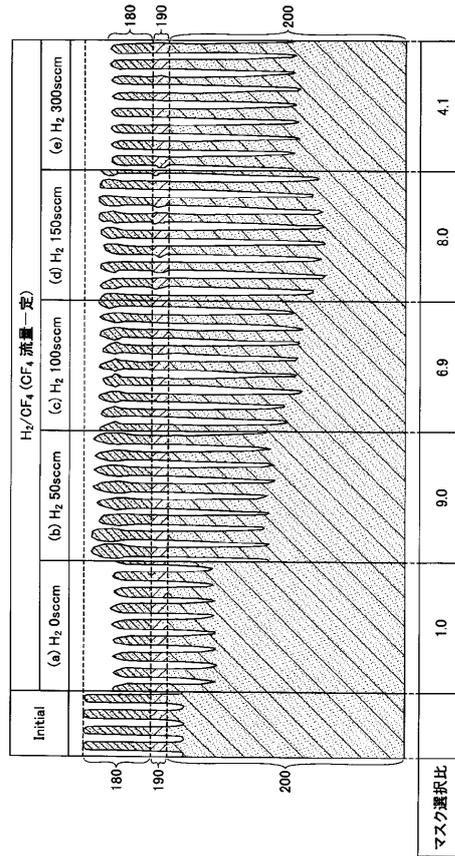
- 1 エッチング装置
- 10 処理容器
- 31 第 1 高周波電源
- 32 第 2 高周波電源
- 17 載置台
- 71 チラーユニット
- 180 マスク膜
- 190 シリコン窒化 (SiN) 膜
- 200 シリコン酸化 ( $SiO_2$ ) 膜
- HF 第 1 高周波電力
- LF 第 2 高周波電力

30

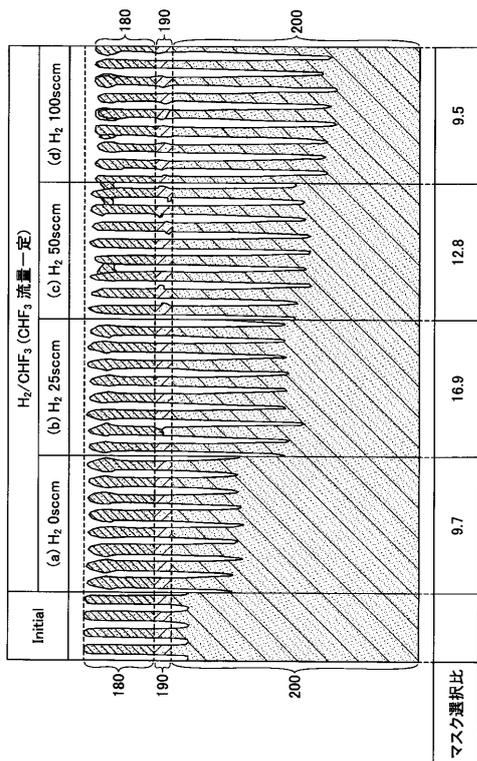
【図1】



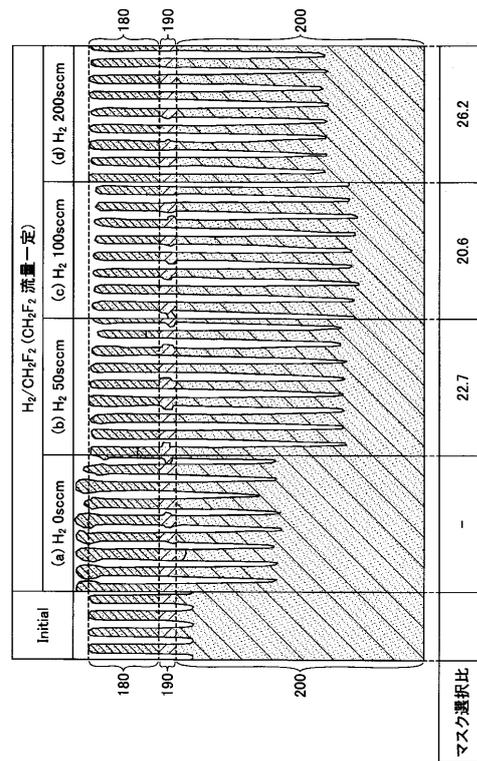
【図2】



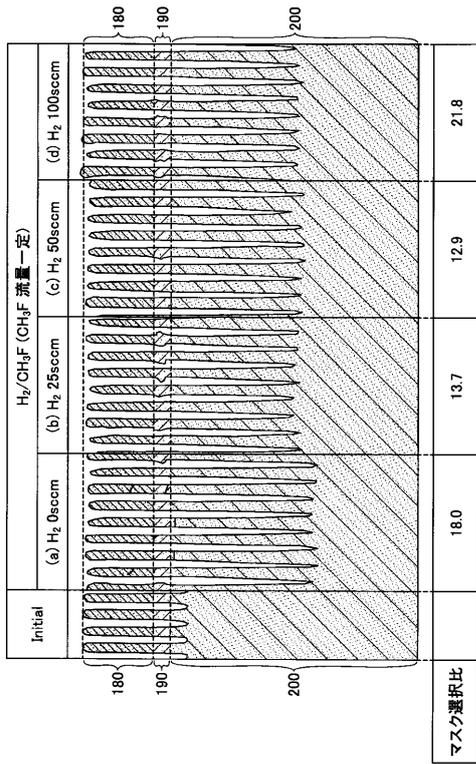
【図3】



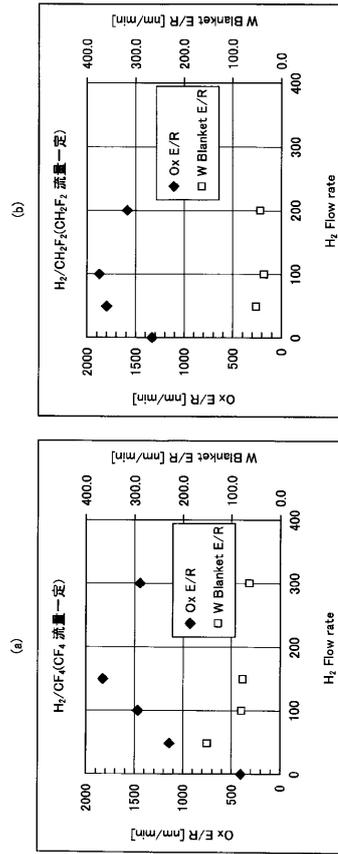
【図4】



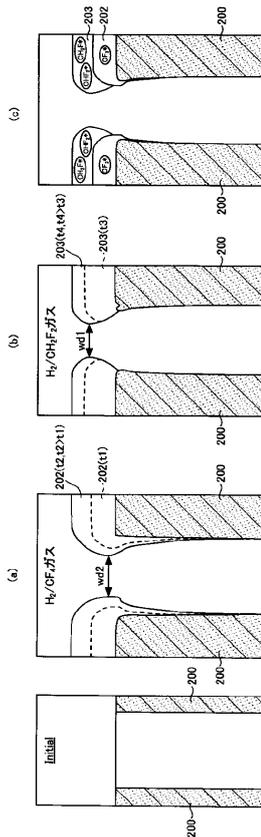
【図5】



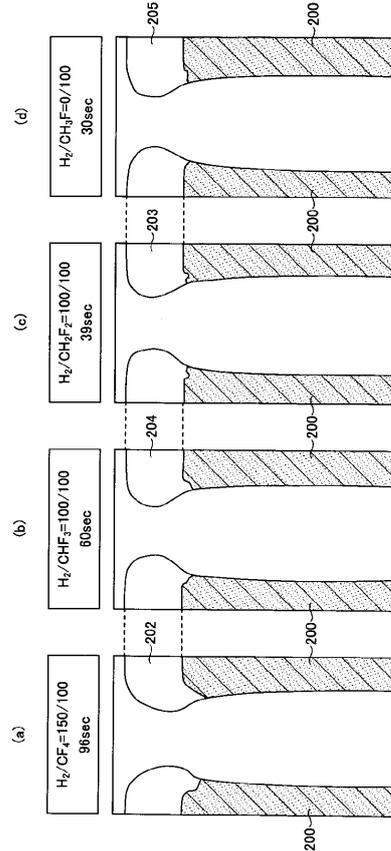
【図6】



【図7】



【図8】



---

フロントページの続き

(72)発明者 大矢 欣伸

東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内

審査官 宇多川 勉

(56)参考文献 特開平07-273089(JP,A)  
特開2015-079793(JP,A)  
特開平07-066280(JP,A)  
特開2014-045077(JP,A)  
特開平09-134907(JP,A)  
特開平07-090633(JP,A)  
特開平06-151388(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/3065

H01L 21/768