明　細　書

発明の名称 ： エッチング方法

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]　最先端のドライエッチングプロセスには、エッチング選択比、エッチング速度、垂直加工性等のエッチング特性が優れていることが要求される。そして、その要求を満たす新規なエッチングガスの開発が望まれている。

特許文献１、２には、硫黄含有化合物をエッチング化合物として含有するエッチングガスを用いて、アモルファスカーボン等の炭素材料をマスクとして酸化ケイ素、窒化ケイ素等のシリコン材料をエッチングするドライエッチング方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２０２０／０８５４６８号

特許文献2：日本国特許公開公報　２０２０年第１５５７７３号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　半導体装置の微細化や三次元化に伴い、ドライエッチングプロセスには、前記エッチング特性、特に、炭素材料のエッチング速度に対するシリコン材料のエッチング速度の比であるエッチング選択比のさらなる向上が要求されている。

本発明は、炭素材料のエッチング速度に対するシリコン材料のエッチング速度の比であるエッチング選択比が高いエッチング方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005]　前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の［１］～［７］の通り

である。

［１］　エッチング化合物を含有するエッチングガスを、前記エッチングガスによるエッチングの対象であるエッチング対象物と前記エッチングガスによるエッチングの対象ではない非エッチング対象物とを有する被エッチング部材に接触させ、前記非エッチング対象物に比べて前記エッチング対象物を選択的にエッチングするエッチング工程を備え、

前記エッチング対象物はシリコン材料を有し、前記非エッチング対象物は炭素材料を有し、

前記エッチング化合物は、化学式$C_xF_yS_2$で表されるフルオロジチエタンであり、前記化学式中のｘは２以上６以下、ｙは４以上１２以下であり、

前記エッチングガスは、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及びモリブデンのうちの少なくとも１種の金属を含有するか又は含有せず、前記金属を含有する場合は、含有する全種の前記金属の濃度の総和が３００質量ｐｐｂ以下であるエッチング方法。

[0006] ［２］　前記フルオロジチエタンは、２，２，４，４－テトラフルオロ－１，３－ジチエタン、１，１，２，２，３，３，４，４－オクタフルオロ－１，３－ジチエタン、２，２，４－トリフルオロ－４－トリフルオロメチル－１，３－ジチエタン、２，４－ジフルオロ－２，４－ビス（トリフルオロメチル）－１，３－ジチエタン、及び２，２，４，４－テトラキス（トリフルオロメチル）－１，３－ジチエタンのうちの少なくとも１種を有する［１］に記載のエッチング方法。

[0007] ［３］　前記シリコン材料は、ケイ素化合物及びポリシリコンのうち少なくとも一方を有し、前記ケイ素化合物は、酸素原子及び窒素原子のうち少なくとも一方とケイ素原子とを有する化合物である［１］又は［２］に記載のエッチング方法。

［４］　前記炭素材料は、フォトレジスト及びアモルファスカーボンのうち少なくとも一方を有する［１］～［３］のいずれか一項に記載のエッチング

方法。

［５］　前記エッチングガスは、前記フルオロジチエタンと、第二のエッチング化合物及び不活性ガスのうち少なくとも一方と、を含有する［１］～［４］のいずれか一項に記載のエッチング方法。

[0008] ［６］　前記第二のエッチング化合物は、三フッ化窒素、六フッ化硫黄、塩素ガス、水素ガス、及び炭素数１以上７以下のフルオロカーボンのうちの少なくとも１種である［５］に記載のエッチング方法。

［７］　前記フルオロカーボンは、テトラフルオロメタン、ジフルオロメタン、及びヘキサフルオロブタジエンのうちの少なくとも１種である［６］に記載のエッチング方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、炭素材料のエッチング速度に対するシリコン材料のエッチング速度の比であるエッチング選択比が高い。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明に係るエッチング方法の一実施形態を説明するエッチング装置の一例を示す概略図である。

[図2]フルオロジチエタン又は六フッ化硫黄を精製する精製装置の一例を示す概略図である。

[図3]フルオロジチエタン中の金属の濃度測定に使用する硝酸水溶液を調製する調製装置の一例を示す概略図である。

[図4]六フッ化硫黄中の金属の濃度測定に使用する硝酸水溶液を調製する調製装置の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の一実施形態について以下に説明する。なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。

[0012] 本実施形態に係るエッチング方法は、エッチング化合物を含有するエッチ

ングガスを、エッチングガスによるエッチングの対象であるエッチング対象物とエッチングガスによるエッチングの対象ではない非エッチング対象物とを有する被エッチング部材に接触させ、非エッチング対象物に比べてエッチング対象物を選択的にエッチングするエッチング工程を備える。

[0013] エッチング対象物はシリコン材料を有し、非エッチング対象物は炭素材料を有する。また、エッチング化合物は、化学式$C_xF_yS_2$で表されるフルオロジチエタンである。そして、前記化学式中のｘは２以上６以下であり、ｙは４以上１２以下である。

さらに、エッチングガスは、ナトリウム（Ｎａ）、マグネシウム（Ｍｇ）、アルミニウム（Ａｌ）、カリウム（Ｋ）、カルシウム（Ｃａ）、クロム（Ｃｒ）、マンガン（Ｍｎ）、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、及びモリブデン（Ｍｏ）のうちの少なくとも１種の金属を含有するか又は含有せず、前記金属を含有する場合は、含有する全種の前記金属の濃度の総和が３００質量ｐｐｂ以下である。

[0014] エッチング化合物を含有するエッチングガスを被エッチング部材に接触させると、エッチング対象物であるシリコン材料とエッチングガス中のエッチング化合物とが反応するため、シリコン材料のエッチングが進行する。これに対して、非エッチング対象物である炭素材料はエッチング化合物とほとんど反応しないので、炭素材料のエッチングはほとんど進行しない。よって、本実施形態に係るエッチング方法によれば、炭素材料に比べてシリコン材料を選択的にエッチングすることができる（すなわち、高いエッチング選択性が得られる）。

[0015] さらに、本実施形態に係るエッチング方法は、上記のように、金属を含有していないか、又は、含有していても極微量であるエッチングガスを使用してエッチングを行うため、炭素材料のエッチング速度に対するシリコン材料のエッチング速度の比であるエッチング選択比が高い。

[0016] これらのことから、本実施形態に係るエッチング方法によれば、炭素材料のエッチング速度に対するシリコン材料のエッチング速度の比であるエッチ

ング選択比を、例えば１．２以上とすることができる。エッチング選択比は、２以上であることが好ましく、３０以上であることがより好ましい。

[0017] よって、本実施形態に係るエッチング方法は、半導体素子の製造に利用することができる。例えば、シリコン材料からなる薄膜及び炭素材料からなる薄膜を有する半導体基板に対して、本実施形態に係るエッチング方法を適用し、炭素材料からなる薄膜をマスクとしてシリコン材料からなる薄膜のエッチングを行えば、三次元的に集積された半導体素子を製造することができる。

[0018] なお、本発明におけるエッチングとは、被エッチング部材が有するエッチング対象物の一部又は全部を除去して被エッチング部材を所定の形状（例えば三次元形状）に加工すること（例えば、被エッチング部材が有する、シリコン材料からなる膜状のエッチング対象物を、所定の膜厚に加工すること）を意味する。また、本発明における「金属の濃度」の「金属」には、金属原子と金属イオンが包含される。

[0019] 以下、本実施形態に係るエッチング方法について、さらに詳細に説明する。

〔エッチング方法〕

本実施形態に係るエッチング方法には、プラズマを使用するプラズマエッチング、プラズマを使用しないプラズマレスエッチングのいずれも用いることができる。プラズマエッチングとしては、例えば、反応性イオンエッチング（ＲＩＥ：Ｒｅａｃｔｉｖｅ Ｉｏｎ Ｅｔｃｈｉｎｇ）、誘導結合型プラズマ（ＩＣＰ：Ｉｎｄｕｃｔｉｖｅｌｙ Ｃｏｕｐｌｅｄ Ｐｌａｓｍａ）エッチング、容量結合型プラズマ（ＣＣＰ：Ｃａｐａｃｉｔｉｖｅｌｙ Ｃｏｕｐｌｅｄ Ｐｌａｓｍａ）エッチング、電子サイクロトロン共鳴（ＥＣＲ：Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｃｙｃｌｏｔｒｏｎ Ｒｅｓｏｎａｎｃｅ）プラズマエッチング、マイクロ波プラズマエッチングが挙げられる。

[0020] また、プラズマエッチングにおいては、プラズマは被エッチング部材が設置されたチャンバー内で発生させてもよいし、プラズマ発生室と被エッチン

グ部材を設置するチャンバーとを分けてもよい（すなわち、遠隔プラズマを用いてもよい）。遠隔プラズマを用いたエッチングにより、エッチング対象物であるシリコン材料をより高い選択性でエッチングできる場合がある。

[0021]〔エッチング化合物〕

エッチングガスに含有されるエッチング化合物は、炭素材料とは反応しにくく、シリコン材料と反応してシリコン材料のエッチングを進行させる化合物である。エッチング化合物は、化学式$C_xF_yS_2$で表されるフルオロジチエタンであり、前記化学式中のｘが２以上６以下で、ｙが４以上１２以下であるが、入手の容易さ及び取り扱い易さの観点から、前記化学式中のｘが２以上４以下で、ｙが４以上１２以下であるフルオロジチエタンが好ましい。エッチング化合物は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0022] また、化学式$C_xF_yS_2$で表されるフルオロジチエタンとしては、１，２－ジチエタン構造を有するフルオロジチエタンと１，３－ジチエタン構造を有するフルオロジチエタンとがあり、いずれも本実施形態に係るエッチング方法においてエッチング化合物として使用できる。ただし、入手の容易さの観点から、１，３－ジチエタン構造を有するフルオロジチエタンが好ましく、１，３－ジチエタン構造を有し且つ不飽和結合を有しないフルオロジチエタンがより好ましい。

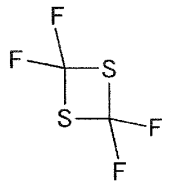
[0023] 前記フルオロジチエタンを含有するエッチングガスを用いてエッチングを行うと、炭素材料の表面に、炭素－硫黄結合を有する化合物の膜が形成される。この化合物の膜は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、酸素原子、炭素原子、窒素原子等の化学種の組み合わせから生じ且つシリコン材料のエッチングに有効な活性種に対して、比較的高い耐性を有する。そのため、この化合物の膜は、炭素材料のエッチングを抑制する作用を有する。その結果、炭素材料に比べてシリコン材料が選択的にエッチングされることとなる。

[0024] １，３－ジチエタン構造を有し且つ不飽和結合を有しないフルオロジチエタンの例としては、２，２，４，４－テトラフルオロ－１，３－ジチエタン

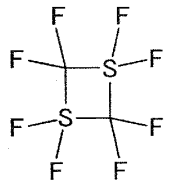
（$C_2F_4S_2$、化１を参照）、１，１，２，２，３，３，４，４－オクタフルオロ－１，３－ジチエタン（$C_2F_8S_2$、化２を参照）、１，１，２，２，４，４－ヘキサフルオロ－１，３－ジチエタン（$C_2F_6S_2$、化３を参照）、１，１，１，１，２，２，３，３，３，３，４，４－ドデカフルオロ－１，３－ジチエタン（$C_2F_{12}S_2$、化４を参照）、２，２，４－トリフルオロ－４－トリフルオロメチル－１，３－ジチエタン（$C_3F_6S_2$、化５を参照）、２，４－ジフルオロ－２，４－ビス（トリフルオロメチル）－１，３－ジチエタン（$C_4F_8S_2$、化６を参照）、及び２，２，４，４－テトラキス（トリフルオロメチル）－１，３－ジチエタン（$C_6F_{12}S_2$、化７を参照）が挙げられる。

[0025] これらのフルオロジチエタンの中でも、入手が比較的容易であることから、フルオロジチエタンは、２，２，４，４－テトラフルオロ－１，３－ジチエタン、１，１，２，２，３，３，４，４－オクタフルオロ－１，３－ジチエタン、２，２，４－トリフルオロ－４－トリフルオロメチル－１，３－ジチエタン、２，４－ジフルオロ－２，４－ビス（トリフルオロメチル）－１，３－ジチエタン、及び２，２，４，４－テトラキス（トリフルオロメチル）－１，３－ジチエタンがより好ましく、気化が比較的容易であることから、２，２，４，４－テトラフルオロ－１，３－ジチエタンがさらに好ましい。

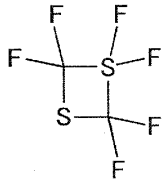
[0026] [化1]



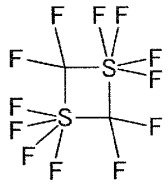
[0027] [化2]



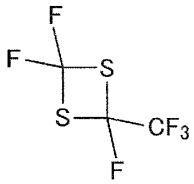
[0028] [化3]



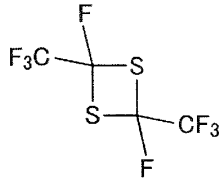
[0029] [化4]



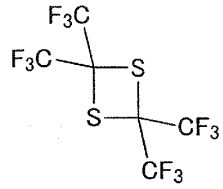
[0030] [化5]



[0031] [化6]



[0032] [化7]



[0033] 〔エッチングガス〕

エッチングガスは、エッチング化合物（フルオロジチエタン）を含有するガスであるが、エッチング化合物のみからなるガスであってもよいし、エッ

チング化合物とエッチング化合物以外の他種のガスとを含有する混合ガスであってもよい。

[0034] エッチングガスがエッチング化合物と他種のガスを含有する混合ガスである場合には、エッチングガス中に含有されるエッチング化合物の濃度は、シリコン材料の加工が可能な濃度であれば特に限定されるものではない。エッチングガス中に含有されるエッチング化合物の濃度は、例えば０体積％超過１００体積％未満とすることができるが、１体積％以上５０体積％以下であることが好ましく、３体積％以上３０体積％以下であることがより好ましく、５体積％以上２０体積％以下であることがさらに好ましく、１０体積％以上２０体積％以下であることが特に好ましい。

[0035] エッチングガス中のエッチング化合物の濃度が上記の数値範囲内であれば、シリコン材料のエッチング速度が高くなりやすい。また、炭素材料のプラズマエッチング耐性が高まるため、炭素材料に対するシリコン材料のエッチング選択比が高くなりやすい。

エッチングガスに含有されるエッチング化合物以外の他種のガスとしては、例えば、第二のエッチング化合物、不活性ガスが挙げられる。エッチングガスには、第二のエッチング化合物及び不活性ガスのいずれか一方が含有されていてもよいし、両方が含有されていてもよい。

[0036] エッチングガス中の各成分を混合する方法としては、エッチング化合物が収容されている容器にエッチング化合物以外の他種のガスを任意の割合で導入する方法、エッチング化合物の流量とエッチング化合物以外の他種のガスの流量をそれぞれ制御しながら容器又はエッチング装置に供給する方法などが挙げられる。

[0037] 第二のエッチング化合物とは、被エッチング部材の少なくとも一部分をエッチング可能な化合物であり且つ前記フルオロジチエタン以外の化合物である。第二のエッチング化合物の例としては、含ハロゲン化合物、含酸素化合物、水素ガス（H_2）が挙げられる。含ハロゲン化合物とは、分子内にフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子を有する化合物で

ある。含酸素化合物とは、分子内に酸素原子を有する化合物である。第二のエッチング化合物は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。なお、第二のエッチング化合物には、後に不純物として例示する化合物は包含されない。

[0038] エッチングガスがエッチング化合物とともに第二のエッチング化合物を含有していると、エッチング特性を改善できる場合がある。エッチング特性の改善例としては、垂直加工性の精度の向上、シリコン材料のエッチング速度の向上、エッチング選択比の向上、ウエハ面内でのエッチング速度分布の均一性の向上などが挙げられる。

[0039] この観点では、第二のエッチング化合物として特に水素ガスを用いることが好ましく、エッチングガス中に含有される水素ガスの濃度は、例えば０体積％以上３０体積％以下とすることができ、０体積％超過２０体積％以下とすることが好ましく、３体積％以上１０体積％以下とすることがより好ましい。

[0040] 例えば、エッチングガスがフルオロジチエタンとともに第二のエッチング化合物として含ハロゲン化合物を含有している場合は、エッチングガスがフルオロジチエタンを含有せず含ハロゲン化合物を含有している場合と比べて、炭素材料のエッチング速度に対するシリコン材料のエッチング速度の比であるエッチング選択比が、１．２倍以上改善される場合がある。そして、好ましい条件が整えば、エッチング選択比が１．５倍以上改善される場合があり、より好ましい条件が整えば、エッチング選択比が２倍以上改善される場合がある。

[0041] 含ハロゲン化合物の例としては、フッ素ガス（F_2）、塩化メチル（CH_3Cl）、ジクロロメタン（CH_2Cl_2）、クロロホルム（$CHCl_3$）、四塩化炭素（CCl_4）、塩素ガス（Cl_2）、三塩化ホウ素（BCl_3）、臭素（Br_2）、臭化水素（ＨＢｒ）、ヨウ素（I_2）、ヨウ化水素（ＨＩ）、二フッ化酸素（OF_2）、三フッ化塩素（ClF_3）、三フッ化臭素（BrF_3）、五フッ化臭素（BrF_5）、五フッ化ヨウ素（IF_5）、七フッ化ヨウ素（IF_7）、三フ

ッ化窒素（NF_3）、六フッ化硫黄（SF_6）、フッ化ニトロシル（ＮＯＦ）、フルオロカーボンが挙げられる。

[0042] フルオロカーボンとは、炭化水素が有する水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された化合物である。フルオロカーボンの中でも、入手の容易さの観点から、炭素数が１以上７以下のものが好ましく、１以上５以下のものがより好ましく、１以上４以下のものがさらに好ましい。なお、フルオロカーボンは、炭素原子及びフッ素原子以外の原子を有していてもよく、例えば、水素原子（Ｈ）、窒素原子（Ｎ）、酸素原子（Ｏ）、硫黄原子（Ｓ）、塩素原子（Ｃｌ）、臭素原子（Ｂｒ）、ヨウ素原子（Ｉ）等の原子を有していてもよい。

[0043] フルオロカーボンの具体例としては、テトラフルオロメタン（CF_4）、トリフルオロメタン（CHF_3）、ジフルオロメタン（CH_2F_2）、フルオロメタン（CH_3F）、ジブロモジフルオロメタン（CBr_2F_2）、ヨードトリフルオロメタン（CF_3I）、フッ化カルボニル（COF_2）、ヘキサフルオロエタン（C_2F_6）、クロロトリフルオロエチレン、（C_2F_3Cl）、１－クロロ－１－フルオロエチレン（C_2H_2FCl）、ブロモトリフルオロエチレン（C_2F_3Br）、１－ブロモ－１－フルオロエチレン（C_2H_2FBr）、オクタフルオロプロパン（C_3F_8）、オクタフルオロシクロブタン（ｃ－C_4F_8）、ヘキサフルオロブタジエン（例えばヘキサフルオロ－１，３－ブタジエン（C_4F_6））、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－ブテン（$C_4H_2F_6$、Ｅ体及びＺ体）、パーフルオロシクロペンテン（C_5F_8）、ヘキサフルオロベンゼン（C_6F_6）、オクタフルオロトルエン（C_7F_8）等が挙げられる。

[0044] これらの含ハロゲン化合物の中でも、入手の容易さの観点から、塩素ガス、三フッ化窒素、六フッ化硫黄、テトラフルオロメタン、オクタフルオロシクロブタン、トリフルオロメタン、ジフルオロメタン、ヘキサフルオロ－１，３－ブタジエンが好ましく、塩素ガス、三フッ化窒素、六フッ化硫黄、テトラフルオロメタン、ジフルオロメタン、ヘキサフルオロ－１，３－ブタジエンがより好ましい。

[0045] エッチングガス中に含有される含ハロゲン化合物の濃度は、特に限定されるものではない。含ハロゲン化合物の種類にもよるが、エッチングガス中に含有される含ハロゲン化合物の濃度は、例えば０体積％以上１００体積％未満とすることができ、０体積％超過３０体積％以下であることが好ましく、３体積％以上２５体積％以下であることがより好ましく、１０体積％以上２０体積％以下であることがさらに好ましい。

[0046] 含酸素化合物の例としては、酸素ガス（O_2）、オゾン（O_3）、亜酸化窒素（N_2O）、一酸化窒素（ＮＯ）、二酸化窒素（NO_2）、三酸化硫黄（SO_3）が挙げられる。前述したように、エッチング中には、フルオロジチエタンに由来する、炭素－硫黄結合を有する化合物の膜が炭素材料の表面に形成されるが、エッチングガスに含酸素化合物を加えることによって、この化合物の膜の過剰な堆積が抑制される場合がある。エッチングガス中に含有される含酸素化合物の濃度は、含酸素化合物の種類にもよるが、例えば０体積％以上３０体積％以下とすることができ、０体積％超過２０体積％以下とすることが好ましく、３体積％以上１０体積％以下とすることがより好ましい。

[0047] 不活性ガスの種類は、プラズマが発生していない条件でフルオロジチエタンや第二のエッチング化合物と殆ど反応しないものであれば、特に限定されない。不活性ガスの例としては、ヘリウム（Ｈｅ）、ネオン（Ｎｅ）、アルゴン（Ａｒ）、クリプトン（Ｋｒ）、及びキセノン（Ｘｅ）等の希ガスが挙げられる。これらの不活性ガスの中でも、入手の容易さの観点から、ヘリウム及びアルゴンが好ましく、アルゴンがより好ましい。不活性ガスは、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0048] 不活性ガスを添加することにより、プラズマが安定しやすく均一なプラズマを得やすい等の効果が奏されやすい。エッチングガス中に含有される不活性ガスの濃度は、例えば０体積％以上１００体積％未満とすることができ、３０体積％以上９５体積％以下であることが好ましく、５０体積％以上９０体積％以下であることがより好ましく、６０体積％以上８０体積％以下であることがさらに好ましい。

[0049] エッチングガスは、エッチングガスを構成する複数の成分（エッチング化合物、第二のエッチング化合物、不活性ガス等）を混合することにより得ることができるが、複数の成分の混合は、エッチングが行われるチャンバー内外いずれで行ってもよい。すなわち、エッチングガスを構成する複数の成分をそれぞれ独立してチャンバー内に導入し、チャンバー内で混合してもよいし、エッチングガスを構成する複数の成分を混合してエッチングガスを得て、得られたエッチングガスをチャンバー内に導入してもよい。

[0050] また、エッチングガスは、不純物を含有している場合がある。不純物とは、エッチングガスの成分のうち、エッチング化合物及び前記他種のガスとは別の成分である。エッチングガスに含有され得る不純物としては、例えば、水（H_2O）、フッ化水素（ＨＦ）、塩化水素（ＨＣｌ）、硫化水素（H_2S）、二酸化硫黄（SO_2）等の不純物ガスや、金属が挙げられる。金属については、後に詳述する。

[0051] 前記の不純物ガスである水（水蒸気）、フッ化水素、塩化水素、硫化水素、及び二酸化硫黄は、ガスを送気するガス配管、エッチングが行われるチャンバー、フルオロジチエタンの貯蔵容器などを腐食するおそれがある。よって、不純物ガスは、エッチングガス中からなるべく除去することが好ましい。そうすれば、エッチングの再現性が高くなりやすい。

[0052] ただし、エッチングガス中から不純物ガスを除去するために過度な精製を行うと、エッチングガスの製造コストの増大に繋がるため、少量の不純物ガスであればエッチングガス中に含有されていても差し支えない。エッチングガス中の不純物ガスの濃度は、１体積％以下であることが好ましく、１０００体積ｐｐｍ以下であることがより好ましく、１００体積ｐｐｍ以下であることがさらに好ましい。

[0053] 〔金属〕

エッチングガス中に金属が存在すると、その金属が炭素材料の表面に残留して、フルオロジチエタン由来の硫黄原子と結合する場合がある。金属とフルオロジチエタン由来の硫黄原子とが結合すると、炭素材料の表面の炭素原

子とフルオロジチエタン由来の硫黄原子との結合が十分に形成されなくなったり、フルオロジチエタンから生じる活性種の割合が変化したりするおそれがある。

[0054] その結果、炭素材料がエッチングされやすくなったり、シリコン材料のエッチング速度が低下したりするため、炭素材料のエッチング速度に対するシリコン材料のエッチング速度の比であるエッチング選択比が低下するおそれがある。したがって、エッチングガス中に金属の濃度は、可能な限り低いことが好ましく、エッチングガスやエッチング化合物が金属を含有している場合には、精製によって可能な限り除去することが好ましい。金属の除去方法としては、蒸留、昇華、ろ過、膜分離、吸着、再結晶等の一般的な精製方法を用いることができる。

[0055] 濃度を低くすべき金属の種類としては、周期表の第３周期～第６周期の金属元素が該当し、例えば、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛（Ｚｎ）、アンチモン（Ｓｂ）、モリブデン、及びタングステン（Ｗ）が挙げられる。

[0056] これらの金属のうちナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及びモリブデンは、エッチングガスが接触する部材（例えば金属配管、保管容器）の素材に含まれていることが多いため、エッチングガスに混入しやすい。

[0057] よって、エッチングガスは、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及びモリブデンのうちの少なくとも１種の金属を、不純物として含有するか又は含有せず、エッチングガスが前記金属を含有する場合は、含有する全種の前記金属の濃度の総和を３００質量ｐｐｂ以下とする必要がある。

[0058] そうすれば、炭素材料のエッチング速度に対するシリコン材料のエッチング速度の比であるエッチング選択比が高くなる。例えば、フルオロジチエタンを含有し且つ含有する全種の前記金属の濃度の総和が３００質量ｐｐｂ以

下であるエッチングガスを用いた場合には、用いるフルオロジチエタンの種類にもよるが、フルオロジチエタンを含有し且つ含有する全種の前記金属の濃度の総和が３００質量ｐｐｂ超過であるエッチングガスを用いた場合に比べて、炭素材料のエッチング速度に対するシリコン材料のエッチング速度の比であるエッチング選択比が、１．１倍以上改善される場合がある。そして、好ましい条件が整えば、エッチング選択比が１．２倍以上改善される場合があり、より好ましい条件が整えば、エッチング選択比が１．３倍以上改善される場合がある。

[0059] これらの金属は、単体及び／又は金属化合物としてエッチングガスに含有される可能性がある。金属化合物とは金属元素を有する化合物を意味し、例えば、金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物、金属塩化物、金属臭化物、金属ヨウ化物、金属硫化物等が挙げられる。

[0060] エッチングガス中の金属の濃度は、誘導結合プラズマ質量分析計（ＩＣＰ－ＭＳ）で定量することができる。ここで、金属を含有しないとは、誘導結合プラズマ質量分析計で定量することができない場合を意味する。

なお、エッチングガスが含有する全種の前記金属の濃度の総和は、１質量ｐｐｂ以上３００質量ｐｐｂ以下であることが好ましく、５質量ｐｐｂ以上２００質量ｐｐｂ以下であることがより好ましく、１０質量ｐｐｂ以上１００質量ｐｐｂ以下であることがさらに好ましい。

[0061]〔被エッチング部材〕

本実施形態に係るエッチング方法によりエッチングされる被エッチング部材は、エッチングガスによるエッチングの対象であるエッチング対象物と、エッチングガスによるエッチングの対象ではない非エッチング対象物を有する。エッチング対象物はシリコン材料を有し、非エッチング対象物は炭素材料を有する。

[0062] 被エッチング部材は、エッチング対象物で形成されている部分と非エッチング対象物で形成されている部分とを有する部材でもよいし、エッチング対象物と非エッチング対象物の混合物で形成されている部材でもよい。また、

被エッチング部材は、エッチング対象物、非エッチング対象物以外のものを有していてもよい。

また、被エッチング部材の形状は特に限定されるものではなく、例えば、板状、箔状、膜状、粉末状、塊状であってもよい。被エッチング部材の例としては、前述した半導体基板が挙げられる。

[0063]〔エッチング対象物〕

エッチング対象物は、シリコン材料を有するが、シリコン材料のみで形成されているものであってもよいし、シリコン材料のみで形成されている部分と他の材質で形成されている部分とを有するものであってもよいし、シリコン材料と他の材質の混合物で形成されているものであってもよい。また、エッチング対象物の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、板状、箔状、膜状、粉末状、塊状であってもよい。

[0064] シリコン材料とは、組成中に１０モル％以上１００モル％以下のケイ素（Ｓｉ）を有する材料を指し、２０モル％以上１００モル％以下のケイ素を有することが好ましく、３０モル％以上１００モル％以下のケイ素を有することがより好ましい。シリコン材料は、ケイ素の他に、水素（Ｈ）、炭素（Ｃ）、窒素（Ｎ）、酸素（Ｏ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）等の元素を有していてもよい。

[0065] このようなシリコン材料の例としては、単結晶シリコン、ポリシリコン、アモルファスシリコン、窒化ケイ素、酸化ケイ素、酸窒化ケイ素（ＳｉＯＮ）、シリコンゲルマニウム（Si_tGe_{100-t}、ｔは係数）が挙げられる。これらのシリコン材料の中でも、ケイ素化合物及びポリシリコンが好ましい。ここで、ケイ素化合物とは、酸素原子及び窒素原子のうち少なくとも一方とケイ素原子とを有する化合物であり、例えば、窒化ケイ素、酸化ケイ素、酸窒化ケイ素である。

[0066] 酸化ケイ素の例としては、二酸化ケイ素（SiO_2）が挙げられる。また、窒化ケイ素とは、ケイ素及び窒素を任意の割合で有する化合物を指し、例としてはSi_3N_4を挙げることができる。窒化ケイ素の純度は特に限定されない

が、好ましくは３０質量％以上、より好ましくは６０質量％以上、さらに好ましくは９０質量％以上である。

[0067] なお、シリコン材料は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。また、シリコンゲルマニウムを示す化学式を付記したが、これらはあくまで一例であり、製膜条件や使用する原料によって化学組成や係数が変化することは、当業者であれば容易に想到できる。

[0068]〔非エッチング対象物〕

非エッチング対象物は、上記のエッチング化合物と実質的に反応しないか、又は、上記のエッチング化合物との反応が極めて遅いため、本実施形態に係るエッチング方法によりエッチングを行っても、エッチングがほとんど進行しないものである。

[0069] 非エッチング対象物は、炭素材料を有するが、炭素材料のみで形成されているものであってもよいし、炭素材料のみで形成されている部分と他の材質で形成されている部分とを有するものであってもよいし、炭素材料と他の材質の混合物で形成されているものであってもよい。また、非エッチング対象物の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、板状、箔状、膜状、粉末状、塊状であってもよい。

[0070] 炭素材料とは、組成中に２０質量％以上１００質量％以下の炭素を有する材料を指し、５０質量％以上１００質量％以下の炭素を有することが好ましく、６０質量％以上１００質量％以下の炭素を有することがより好ましい。炭素材料は、炭素以外の元素を有していてもよい。

[0071] このような炭素材料の例としては、アモルファスカーボン、炭素添加酸化ケイ素、フォトレジストが挙げられる。これらの炭素材料の中でも、アモルファスカーボン及びフォトレジストが好ましい。なお、炭素材料は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0072] また、非エッチング対象物は、エッチングガスによるエッチング対象物のエッチングを抑制するためのレジスト又はマスクとして使用することができる。よって、本実施形態に係るエッチング方法は、パターニングされた非エ

ッチング対象物をレジスト又はマスクとして利用して、エッチング対象物を所定の形状に加工する（例えば、被エッチング部材が有する膜状のエッチング対象物を所定の膜厚に加工する）などの方法に利用することができるので、半導体素子の製造に対して好適に使用可能である。また、非エッチング対象物がほとんどエッチングされないので、半導体素子のうち本来エッチングされるべきでない部分がエッチングされることを抑制することができ、エッチングにより半導体素子の特性が失われることを防止することができる。

[0073] 炭素材料の形成方法に特に制限はなく、炭素材料の製膜に一般的に用いられる方法、例えば、スプレーコーティング、スピンコーティング、熱堆積法（ＣＶＤ）、プラズマ堆積法（ＰＥＣＶＤ）等を用いることができる。特に、アモルファスカーボンの製膜では炭化水素前駆体を用いるＰＥＣＶＤ法が一般的に用いられるが、炭化水素前駆体の種類に特に制限はなく、アルカン、アルケン、アルキンのいずれも用いることができる。

[0074] より具体的には、炭化水素前駆体としては、メタン（CH_4）、エタン（C_4H_6）、エチレン（C_2H_4）、プロピレン（C_3H_6）、プロピン（C_3H_4）、プロパン（C_3H_8）、ブタン（C_4H_{10}）、ブテン（C_4H_8、異性体を含む）、ブタジエン（C_4H_6）、アセチレン（C_2H_2）、トルエン（C_7H_8）、及びこれらの混合物が挙げられる。

[0075] 〔エッチング工程の温度条件〕

本実施形態に係るエッチング方法におけるエッチング工程の温度条件は特に限定されるものではないが、エッチング時の被エッチング部材の温度を－６０℃以上１００℃以下とすることが好ましく、－４０℃以上８０℃以下とすることがより好ましく、－２０℃以上６０℃以下とすることがさらに好ましく、１０℃以上４０℃以下とすることが特に好ましい。被エッチング部材の温度を上記範囲内としてエッチングを行えば、エッチング選択比がより高くなりやすい。

[0076] 〔エッチング工程の圧力条件〕

本実施形態に係るエッチング方法におけるエッチング工程の圧力条件は特

に限定されるものではないが、エッチングが行われるチャンバー内の圧力は０．１Ｐａ以上１００Ｐａ以下とすることが好ましく、０．５Ｐａ以上２０Ｐａ以下とすることがより好ましく、１Ｐａ以上１０Ｐａ以下とすることがさらに好ましい。圧力条件が上記の範囲内であれば、プラズマが安定しやすく均一なプラズマを得やすい。

[0077] なお、本実施形態に係るエッチング方法におけるエッチングガスの使用量、例えば、プラズマエッチング装置においてプラズマエッチングが行われるチャンバーへのエッチングガスの総流量は、チャンバーの内容積、チャンバー内を減圧する排気設備の能力、チャンバー内の圧力等に応じて適宜調整するとよい。

[0078] 次に、図１を参照しながら、本実施形態に係るエッチング方法を実施可能なエッチング装置の構成の一例と、該エッチング装置を用いたエッチング方法の一例を説明する。図１のエッチング装置は、容量結合型プラズマをプラズマ源としてエッチングを行うプラズマエッチング装置である。まず、図１のエッチング装置について説明する。

[0079] 図１のエッチング装置２００は、内部でプラズマエッチングが行われるチャンバー２１０と、エッチングガスをプラズマ化するための電界及び磁界をチャンバー２１０の内部に形成する上部電極２２０と、プラズマエッチングする被エッチング部材４００をチャンバー２１０の内部に支持する下部電極２２１と、チャンバー２１０の内部を減圧する真空ポンプ２３０と、チャンバー２１０の内部の圧力を測定する圧力計２４０と、を備えている。

[0080] また、上部電極２２０と下部電極２２１には、高周波を発生させる高周波電源２６０が接続されている。さらに、下部電極２２１と高周波電源２６０は、整合器２６１を介して接続されている。整合器２６１は、高周波電源２６０の出力インピーダンスと上部電極２２０及び下部電極２２１のインピーダンスとを整合させるための回路を有している。なお、上部電極２２０と下部電極２２１には、それぞれ別の周波数の高周波電源を接続してもよい。その場合には、上部電極２２０及び下部電極２２１と高周波電源とのそれぞれ

の接続は、いずれも整合器を介して行うことが好ましい。

[0081] また、図１のエッチング装置２００は、チャンバー２１０の内部にエッチングガスを供給するエッチングガス供給部を備えている。このエッチングガス供給部は、フルオロジチエタンのガスを供給するフルオロジチエタンガス供給部３００と、不活性ガスを供給する不活性ガス供給部３１０と、第二のエッチング化合物のガスを供給する第二のエッチング化合物ガス供給部３２０と、フルオロジチエタンガス供給部３００とチャンバー２１０を接続するエッチングガス供給用配管３３０と、エッチングガス供給用配管３３０の中間部に不活性ガス供給部３１０を接続する不活性ガス供給用配管３１１と、エッチングガス供給用配管３３０の中間部に第二のエッチング化合物ガス供給部３２０を接続する第二のエッチング化合物ガス供給用配管３２１と、を有している。

[0082] そして、エッチングガスとしてフルオロジチエタンのガスをチャンバー２１０に供給する場合には、フルオロジチエタンガス供給部３００からエッチングガス供給用配管３３０にフルオロジチエタンのガスを送り出すことにより、エッチングガス供給用配管３３０を介してフルオロジチエタンのガスがチャンバー２１０に供給されるようになっている。

[0083] エッチングガスを供給する以前のチャンバー２１０内の圧力は、エッチングガスの供給圧力以下、又は、エッチングガスの供給圧力よりも低圧であれば特に限定されるものではないが、例えば、10^{-5}Ｐａ以上１００ｋＰａ未満であることが好ましく、１Ｐａ以上８０ｋＰａ以下であることがより好ましい。

[0084] また、エッチングガスとしてフルオロジチエタンのガスと不活性ガスの混合ガスをチャンバー２１０に供給する場合には、フルオロジチエタンガス供給部３００からエッチングガス供給用配管３３０にフルオロジチエタンのガスを送り出すとともに、不活性ガス供給部３１０からエッチングガス供給用配管３３０の中間部に不活性ガス供給用配管３１１を介して不活性ガスを送り出す。これにより、エッチングガス供給用配管３３０の中間部においてフ

ルオロジチエタンのガスと不活性ガスが混合されて混合ガスとなり、この混合ガスがエッチングガス供給用配管３３０を介してチャンバー２１０に供給されるようになっている。

[0085] さらに、上記と同様の操作を行うことにより、フルオロジチエタンのガスと第二のエッチング化合物のガスの混合ガス、又は、フルオロジチエタンのガスと第二のエッチング化合物のガスと不活性ガスの混合ガスを、エッチングガスとしてチャンバー２１０に供給することができる。

[0086] なお、フルオロジチエタンの気化を促進するため、フルオロジチエタンガス供給部３００を外部ヒーター（図示せず）等で加熱してもよいし、フルオロジチエタンを含有するエッチングガスが配管内で液化することを防ぐため、不活性ガス供給用配管３１１、第二のエッチング化合物ガス供給用配管３２１、エッチングガス供給用配管３３０を外部ヒーター（図示せず）等で加熱してもよい。

[0087] このようなエッチング装置２００を用いてプラズマエッチングを行う場合には、チャンバー２１０の内部に配された下部電極２２１の上に被エッチング部材４００を載置し、真空ポンプ２３０によりチャンバー２１０の内部を減圧した後に、エッチングガス供給部によりチャンバー２１０の内部にエッチングガスを供給する。そして、高周波電源２６０により上部電極２２０及び下部電極２２１に高周波の電力を印加すると、チャンバー２１０の内部に電界及び磁界が形成されることで電子が加速し、この加速した電子がエッチングガス中のフルオロジチエタン等と衝突して新たにイオンと電子が生成され、その結果、放電しプラズマが形成される。

[0088] プラズマが発生すると、被エッチング部材４００がエッチングされる。エッチングガスのチャンバー２１０への供給量や、エッチングガス（混合ガス）中のフルオロジチエタンの濃度は、エッチングガス供給用配管３３０、第二のエッチング化合物ガス供給用配管３２１、及び不活性ガス供給用配管３１１にそれぞれ設置されたマスフローコントローラー（図示せず）で、フルオロジチエタンのガス、第二のエッチング化合物のガス、及び不活性ガスの

流量をそれぞれ制御することによって調整することができる。

実施例

[0089] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。金属を種々の濃度で含有するフルオロジチエタンのガス、及び、第２のエッチング化合物のガスをそれぞれ調製した。フルオロジチエタンのガス、及び、第２のエッチング化合物のガスの調製例を以下に説明する。

[0090]（調製例１）

図２に示す精製装置を用いて、フルオロジチエタンを精製した。１ｋｇの２，２，４，４－テトラフルオロ－１，３－ジチエタンが充填された原料容器１０（マンガン鋼製、容量３Ｌ）が、ＳＵＳ３１６製の配管１１を介して、ガスフィルター１２（インテグリス株式会社製のＷａｆｅｒｇａｒｄ（登録商標））の入口側に接続されている。原料容器１０には元栓が装着されている。

[0091] ガスフィルター１２の出口側は、十字状に分岐したＳＵＳ３１６製の分岐配管１３の一つの枝管に接続されている。そして、分岐配管１３の他の３つの枝管は、それぞれ真空ポンプ６０、真空計４０、受け容器５０（マンガン鋼製、容量３Ｌ）に接続されている。原料容器１０、配管１１、及び分岐配管１３は、外部ヒーター（図示せず）によって任意の温度に加熱できるようになっている。

[0092] 真空ポンプ６０が接続されている枝管の中間部には、真空ポンプ行バルブ３０が設けられている。受け容器５０は、ガスフィルター１２を通すことによって精製されたフルオロジチエタンを収容する容器であり、受け容器５０の質量を測定する受け容器質量計４１の上に設置されている。また、受け容器５０には元栓が装着されている。

[0093] 受け容器５０が接続されている枝管の中間部から分岐配管１５が延びており、気化器７０（マンガン鋼製、容量３０ｍＬ）に接続されている。気化器７０は、ガスフィルター１２を通すことによって精製されたフルオロジチエタンを収容する容器であり、気化器７０の質量を測定する気化器質量計７３

の上に設置されている。気化器７０には、入口気化器バルブ７１と出口気化器バルブ７２が装着されており、入口気化器バルブ７１が分岐配管１５に接続されており、出口気化器バルブ７２は常時閉止されている。

[0094] 原料容器１０を７０℃、配管１１、分岐配管１３、分岐配管１５を１００℃に加熱し、原料容器１０の元栓を閉状態、受け容器５０の元栓と入口気化器バルブ７１を開状態とした上で、真空ポンプ行バルブ３０を開き、真空ポンプ６０によって配管１１、分岐配管１３、分岐配管１５、受け容器５０、気化器７０の内部の圧力が１０Ｐａ以下になるまで減圧した。

[0095] その後、真空ポンプ行バルブ３０を閉じ、原料容器１０の元栓及び分岐配管１３の元バルブを開いて、原料容器１０から２，２，４，４－テトラフルオロ－１，３－ジチエタンを受け容器５０へ５００ｇ、気化器７０へ１０ｇそれぞれ送った。原料容器１０内の未精製の２，２，４，４－テトラフルオロ－１，３－ジチエタンをサンプル１－１、精製処理が施されて受け容器５０及び気化器７０に充填された２，２，４，４－テトラフルオロ－１，３－ジチエタンをサンプル１－２とする。さらに、上記と同様の操作によってサンプル１－２をさらに精製した。精製処理が２回施された２，２，４，４－テトラフルオロ－１，３－ジチエタンを、サンプル１－３とする。

[0096] サンプル１－２とサンプル１－３に含有される金属の濃度（Ｍ）を、以下のようにして求めた。まず、図３に示す調製装置を用いて、フルオロジチエタンと硝酸水溶液の混合液を調製した。以下に、混合液の調製方法を説明する。精製されたフルオロジチエタンが充填された気化器７０を、図２の精製装置から取り外し、図３の調製装置に装着した。すなわち、気化器７０の入口気化器バルブ７１は、アルゴン用配管７６を介してマスフローコントローラー７５とアルゴン供給部７４に接続されており、出口気化器バルブ７２は、接続配管７７を介して硝酸容器７９に接続されている。硝酸容器７９には濃度１質量％の硝酸水溶液７８が４０ｇ収容されており、接続配管７７の先端が硝酸水溶液７８中に配されている。また、硝酸容器７９には排気口８０が設けられている。

[0097] 気化器７０を外部ヒーター（図示せず）で８０℃に加熱し、接続配管７７を外部ヒーター（図示せず）で１００℃に加熱した。そして、アルゴン供給部７４からアルゴン用配管７６を介して流量４０ｍＬ／ｍｉｎのアルゴンを気化器７０へ供給することにより、気化器７０内のフルオロジチエタンを硝酸容器７９の硝酸水溶液７８にバブリングした。バブリング終了後に気化器質量計７３で気化器７０の質量を測定したところ、バブリング前よりも１０ｇ（Ａ）減少していた。したがって、気化器７０内のフルオロジチエタンの全量が気化して、硝酸容器７９の硝酸水溶液７８に供給されたと考えられる。

[0098] 次に、硝酸容器７９中の収容物の質量が５０ｇ（Ｂ）になるように、濃度１質量％の硝酸水溶液を加えて、フルオロジチエタンと硝酸水溶液の混合液を得た。この混合液の水層部を１ｇ抜き取って、誘導結合プラズマ質量分析計を用いて金属の分析を行い、混合液に含有されているナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及びモリブデンの信号強度をそれぞれ計測した（ｙ）。そして、検量線を用いて前記信号強度から前記各金属の濃度を算出し、それらを合計して金属の濃度の総和を求めた。

[0099] 使用した検量線は、下記のようにして作成した。すなわち、金属の濃度が０質量ｐｐｂ（金属を含有しない）、１０質量ｐｐｂ、１００質量ｐｐｂ、３００質量ｐｐｂ、７００質量ｐｐｂ、及び１２００質量ｐｐｂの硝酸標準溶液を製造し、誘導結合プラズマ質量分析計を用いて分析を行った。そして、横軸に金属の濃度、縦軸に信号強度をプロットした検量線を作成し、その傾き（ａ）と切片（ｂ）を求めた。ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及びモリブデンについて同様の操作を行い、各金属の検量線をそれぞれ作成した。

[0100] フルオロジチエタンに含有される金属の濃度Ｍは、下記式によって算出することができる。

Ｍ＝｛（ｙ－ｂ）／ａ｝×（Ｂ／Ａ）

なお、アルゴン中の金属の濃度は、誘導結合プラズマ質量分析計の検出限界未満であり、検出限界は０．１質量ｐｐｂなので、アルゴン中の金属の濃度は無視した。

同様にして、原料容器１０に充填された未精製のフルオロジチエタン（サンプル１－１）についても、含有される各金属の濃度とその総和を求めた。サンプル１－１、サンプル１－２、サンプル１－３の分析結果を表１に示す。

[0101]

[表1]

	Na	Mg	Al	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo	合計
サンプル1-1	32	17	31	39	38	211	101	189	121	98	75	101	1053
サンプル1-2	6	8	6	6	6	43	21	55	13	11	11	12	198
サンプル1-3	4	4	5	4	4	5	4	5	4	4	4	5	52
サンプル2-1	41	34	43	25	27	258	98	171	144	101	81	121	1144
サンプル2-2	4	4	3	4	3	5	5	4	4	4	4	4	48
サンプル3-1	42	55	51	26	30	189	157	179	118	54	37	103	1041
サンプル3-2	4	4	4	4	4	8	5	5	6	7	5	4	60
サンプル4-1	27	55	55	31	37	257	198	157	96	22	76	88	1099
サンプル4-2	4	4	4	5	4	5	4	6	4	5	4	4	53
サンプル5-1	32	12	23	11	26	251	108	110	83	91	101	161	1009
サンプル5-2	4	4	4	5	4	4	5	4	4	4	4	4	50
サンプル6-1	12	10	57	10	7	101	206	99	141	101	87	212	1043
サンプル6-2	4	4	4	4	5	4	4	5	5	4	5	4	52

＊）数値の単位は質量ppbである。

[0102] （調製例２～５）

調製例１の場合と同様にして、各フルオロジチエタンをそれぞれ精製し、

未精製のフルオロジチエタンと精製したフルオロジチエタンとについて、含有される各金属の濃度とその総和を求めた。結果を表１に示す。

[0103] 調製例２のフルオロジチエタンは１，１，２，２，３，３，４，４－オクタフルオロ－１，３－ジチエタンであり、未精製品をサンプル２－１、精製品をサンプル２－２とする。調製例３のフルオロジチエタンは２，２，４－トリフルオロ－４－トリフルオロメチル－１，３－ジチエタンであり、未精製品をサンプル３－１、精製品をサンプル３－２とする。

[0104] 調製例４のフルオロジチエタンは２，４－ジフルオロ－２，４－ビス（トリフルオロメチル）－１，３－ジチエタンであり、未精製品をサンプル４－１、精製品をサンプル４－２とする。調製例５のフルオロジチエタンは２，２，４，４－テトラキス（トリフルオロメチル）－１，３－ジチエタンであり、未精製品をサンプル５－１、精製品をサンプル５－２とする。

[0105] （調製例６）

ＳｙｎＱｕｅｓｔ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ社製の六フッ化硫黄を、図２に示す精製装置を用いて調製例１の場合と同様にして精製した。未精製品をサンプル６－１、精製品をサンプル６－２とする。

[0106] 次に、サンプル６－２に含有される各金属の濃度とその総和を、調製例１の場合と同様にして求めた。また、サンプル６－１に含有される各金属の濃度とその総和を、以下のようにして求めた。まず、図４に示す調製装置を用いて、六フッ化硫黄と硝酸水溶液の混合液を調製した。以下に、混合液の調製方法を説明する。六フッ化硫黄５０ｇが充填された容器９０の元弁は、接続配管９３を介して硝酸容器９６に接続されている。硝酸容器９６には濃度１質量％の硝酸水溶液９４が１００ｍＬ収容されており、接続配管９３の先端が硝酸水溶液９４中に配されている。また、硝酸容器９６には排気口９５が設けられている。さらに、接続配管９３の中間部には、圧力調整器９１とマスフローコントローラー９２が設置されている。

[0107] 容器９０の元弁を開き、圧力調整器９１とマスフローコントローラー９２によって供給圧力と流量をそれぞれ制御しながら、接続配管９３を介して六

フッ化硫黄のガスを硝酸容器９６の硝酸水溶液９４にバブリングし、排気口９５から排出した。バブリング時の圧力はゲージ圧で０．１ＭＰａ、流量は１００ｍＬ／ｍｉｎとし、六フッ化硫黄が１０ｇバブリングされるまでバブリングを継続した。これにより、六フッ化硫黄と硝酸水溶液の混合液を得た。このようにして調製した混合液を、調製例１の場合と同様にして分析し、サンプル６－１に含有される各金属の濃度とその総和を求めた。結果を表１に示す。

[0108]（実施例１）

サムコ株式会社製のＩＣＰエッチング装置ＲＩＥ－２００ｉＰを用いて、５種類のエッチング試験体を同時にプラズマエッチングした。５種類のエッチング試験体は、シリコン基板上に膜厚２０００ｎｍのポリシリコン（Ｐｏｌｙ－Ｓｉ）膜を成膜したもの（セーレンＫＳＴ株式会社製）、シリコン基板上に膜厚１０００ｎｍの二酸化ケイ素膜を成膜したもの（セーレンＫＳＴ株式会社製）、シリコン基板上に膜厚１０００ｎｍの窒化ケイ素（Si_3N_4）膜を成膜したもの（セーレンＫＳＴ株式会社製）、シリコン基板上に膜厚１０００ｎｍのフォトレジスト膜を成膜したもの、シリコン基板上に膜厚１０００ｎｍのアモルファスカーボン膜を成膜したもの（アプライドマテリアルズ株式会社製のＡＰＦ（登録商標））である。

[0109] フォトレジスト膜は、東京応化工業株式会社製のフォトレジストＴＳＣＲ（登録商標）をシリコン基板上に塗布した後に、露光して硬化させることにより成膜した。また、これら５種類のエッチング試験体において使用したシリコン基板は、いずれも一辺２センチの正方形状である。

[0110] 次に、プラズマエッチングの条件について説明する。ＩＣＰエッチング装置のチャンバーの容積は４６０００ｃｍ^{3}であり、エッチングガスはサンプル１－３の２，２，４，４－テトラフルオロ－１，３－ジチエタンとアルゴンの混合ガスである。チャンバーに導入するサンプル１－３の流量を２０ｍＬ／ｍｉｎ、アルゴンの流量を８０ｍＬ／ｍｉｎとすることにより、チャンバー内のエッチングガス中の２，２，４，４－テトラフルオロ－１，３－ジチ

エタンの濃度を２０体積%に調整した。ここで用いたアルゴンに含有される金属の濃度は、検出限界未満であった。

[0111] また、この時のエッチングガス中の各金属の濃度の総和は、次の式により算出した。

エッチングガス中の各金属の濃度の総和＝$M_1\times V_1\times X_1$／（$M_1\times V_1+M_2\times V_2$）

ただし、M_1はフルオロジチエタンの分子量、M_2は不活性ガス（アルゴン）の原子量、V_1はフルオロジチエタンのガスの流量、V_2は不活性ガスの流量、X_1はフルオロジチエタンが含有する各金属の濃度の総和である。

[0112] チャンバーの内部の圧力を３Ｐａ、ソースパワーを４００Ｗ、バイアスパワーを２００Ｗ、エッチング試験体の温度を２０℃に設定した上で、２，２，４，４－テトラフルオロ－１，３－ジチエタンのガスの流量、アルゴンの流量、圧力、ソースパワー、バイアスパワー、及びエッチング試験体の温度をそれぞれ常時モニターし、それぞれの設定値と実行値に差がないことを確認しながら、プラズマエッチングを行った。

[0113] エッチングが終了したら、チャンバー内からエッチング試験体を取り出して、シリコン基板上に形成されている各膜の膜厚を測定し、各膜のエッチング速度を算出した。膜厚の測定は、フィルメトリクス社製の反射率分光膜厚計Ｆ２０を用いて行った。また、各膜のエッチング速度は、エッチング前の膜厚からエッチング後の膜厚を差し引いて、それをエッチング時間で除することにより算出した。結果を表２に示す。

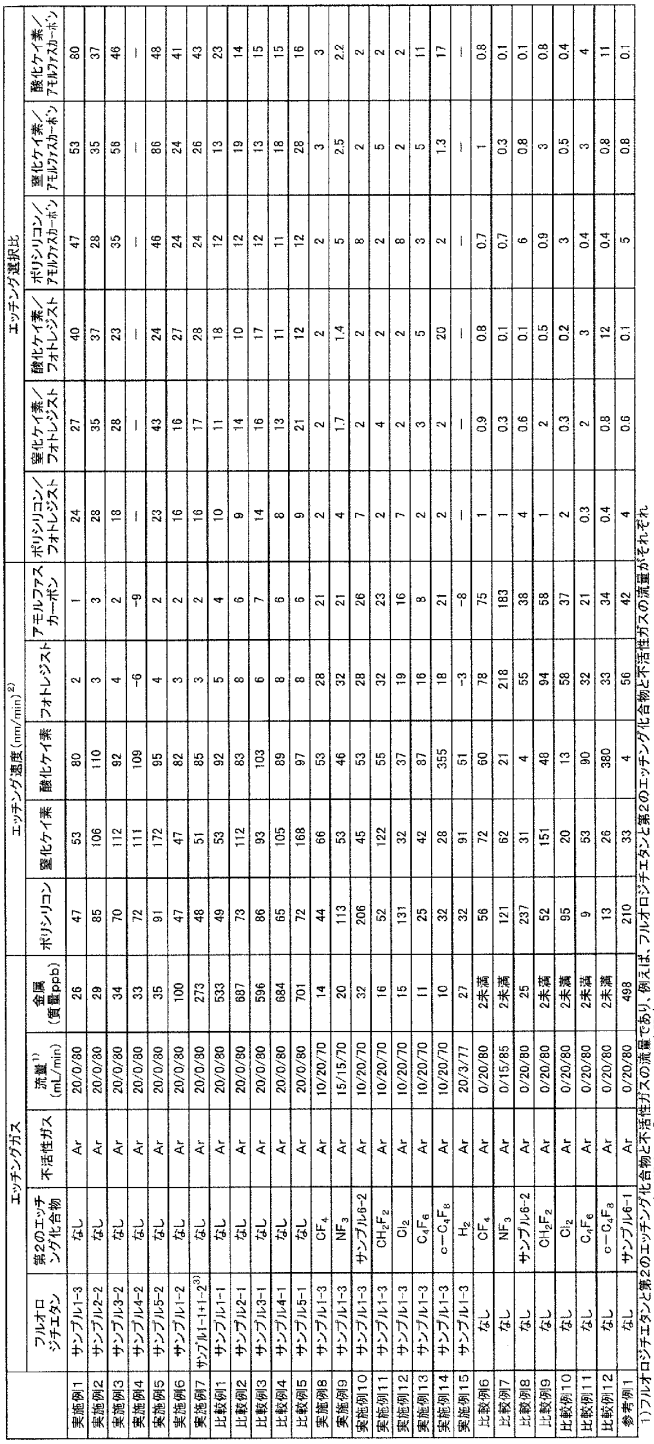
[0114] 膜厚の測定条件は以下の通りである。すなわち、測定雰囲気は空気、測定温度は２５℃である。また、測定波長の範囲は、Ｇｏｏｄｎｅｓｓ　ｏｆｆｉｔが０．９以上となる波長範囲である。具体的には、以下の波長範囲を目安とした。すなわち、ポリシリコンは５００～１２００ｎｍ、二酸化ケイ素は３００～１１００ｎｍ、窒化ケイ素は５００～１５００ｎｍ、フォトレジストは４００～１０００ｎｍ、アモルファスカーボンは４００～８００ｎｍである。

[0115] そして、上記のようにして求めた各膜のエッチング速度から、エッチング選択比を算出した。すなわち、フォトレジストのエッチング速度に対するポリシリコンのエッチング速度の比（ポリシリコンのエッチング速度／フォトレジストのエッチング速度）、フォトレジストのエッチング速度に対する二酸化ケイ素のエッチング速度の比（二酸化ケイ素のエッチング速度／フォトレジストのエッチング速度）、フォトレジストのエッチング速度に対する窒化ケイ素のエッチング速度の比（窒化ケイ素のエッチング速度／フォトレジストのエッチング速度）を算出した。

[0116] また、アモルファスカーボンのエッチング速度に対するポリシリコンのエッチング速度の比（ポリシリコンのエッチング速度／アモルファスカーボンのエッチング速度）、アモルファスカーボンのエッチング速度に対する二酸化ケイ素のエッチング速度の比（二酸化ケイ素のエッチング速度／アモルファスカーボンのエッチング速度）、アモルファスカーボンのエッチング速度に対する窒化ケイ素のエッチング速度の比（窒化ケイ素のエッチング速度／アモルファスカーボンのエッチング速度）を算出した。結果を表２に示す。

[0117]

[表2]



	エッチングガス					エッチング速度 (nm/min)[2]					エッチング選択比					
	フルオロジエチエタン	第2のエッチング化合物	不活性ガス	流量[1] (mL/min)	金属 (質量ppb)	ポリシリコン	窒化ケイ素	酸化ケイ素	フォトレジスト	アモルファスカーボン	ポリシリコン／フォトレジスト	窒化ケイ素／フォトレジスト	酸化ケイ素／フォトレジスト	ポリシリコン／アモルファスカーボン	窒化ケイ素／アモルファスカーボン	酸化ケイ素／アモルファスカーボン
実施例1	サンプル1-3	なし	Ar	20/0/80	26	47	53	80	2	1	24	27	40	47	53	80
実施例2	サンプル2-2	なし	Ar	20/0/80	29	85	106	110	3	3	28	35	37	28	35	37
実施例3	サンプル3-2	なし	Ar	20/0/80	34	70	112	92	4	2	18	28	23	35	58	46
実施例4	サンプル4-2	なし	Ar	20/0/80	33	72	111	109	-6	-9	—	—	—	—	—	—
実施例5	サンプル5-2	なし	Ar	20/0/80	35	91	172	95	4	2	23	43	24	46	86	48
実施例6	サンプル1-2	なし	Ar	20/0/80	100	47	82	82	3	2	16	16	27	24	24	41
実施例7	サンプル1-1+1-2[3]	なし	Ar	20/0/80	273	48	51	85	3	2	16	17	28	24	26	43
比較例1	サンプル1-1	なし	Ar	20/0/80	533	49	53	92	5	4	10	11	18	12	13	23
比較例2	サンプル2-1	なし	Ar	20/0/80	687	73	112	83	8	6	9	14	10	12	19	14
比較例3	サンプル3-1	なし	Ar	20/0/80	596	86	93	103	6	7	14	16	17	12	13	15
比較例4	サンプル4-1	なし	Ar	20/0/80	684	65	105	89	8	8	8	13	11	11	18	15
比較例5	サンプル5-1	なし	Ar	20/0/80	701	72	168	97	8	6	9	21	12	12	28	16
実施例8	サンプル1-3	CF_4	Ar	10/20/70	14	44	66	53	28	21	2	2	2	2	3	3
実施例9	サンプル1-3	NF_3	Ar	15/15/70	20	113	53	46	32	21	4	1.7	1.4	5	2.5	2.2
実施例10	サンプル1-3	サンプル6-2	Ar	10/20/70	32	206	45	53	28	28	7	2	2	8	2	2
実施例11	サンプル1-3	CH_2F_2	Ar	10/20/70	16	52	122	55	32	23	2	4	2	2	5	2
実施例12	サンプル1-3	Cl_2	Ar	10/20/70	15	131	32	37	19	16	7	2	2	8	2	2
実施例13	サンプル1-3	C_4F_8	Ar	10/20/70	11	25	42	87	16	8	2	3	5	3	5	11
実施例14	サンプル1-3	c-C_4F_8	Ar	10/20/70	10	32	28	355	18	21	2	2	20	2	1.3	17
実施例15	サンプル1-3	H_2	Ar	20/3/77	27	32	91	51	-3	-8	—	—	—	—	—	—
比較例6	なし	CF_4	Ar	0/20/80	2未満	58	72	60	78	75	1	0.9	0.8	0.7	1	0.8
比較例7	なし	NF_3	Ar	0/15/85	2未満	121	62	21	218	183	1	0.3	0.1	0.7	0.3	0.1
比較例8	なし	サンプル6-2	Ar	0/20/80	25	237	31	4	55	38	4	0.6	0.1	6	0.8	0.1
比較例9	なし	CH_2F_2	Ar	0/20/80	2未満	52	151	48	94	58	1	2	0.5	0.9	3	0.8
比較例10	なし	Cl_2	Ar	0/20/80	2未満	95	20	13	58	37	2	0.3	0.2	3	0.5	0.4
比較例11	なし	C_4F_8	Ar	0/20/80	2未満	9	53	90	32	21	0.3	2	3	0.4	3	4
比較例12	なし	c-C_4F_8	Ar	0/20/80	2未満	13	26	380	33	34	0.4	0.8	12	0.4	0.8	11
参考例1	なし	サンプル6-1	Ar	0/20/80	498	210	33	4	56	42	4	0.6	0.1	5	0.8	0.1

1) フルオロジエチエタンと第2のエッチング化合物と不活性ガスの流量であり，例えば，フルオロジエチエタンと第2のエッチング化合物と不活性ガスの流量がそれぞれ20mL/min、0mL/min、80mL/minである場合は、「20／0／80」と記す。
2) エッチング速度が負の値である場合は，フルオロジエチエタンに由来する化合物からなる膜が形成されたことを意味し，その数値は膜の堆積速度を示す。
3) 40体積%のサンプル1－1と80体積%のサンプル1－2との混合物

[0118] （実施例２～７及び比較例１～５）

サンプル１－３のフルオロジチエタンの代わりに表２に示すフルオロジチエタンを使用した点以外は、実施例１の場合と同様の操作を行って、エッチング試験体のエッチングを行った。そして、実施例１の場合と同様に、シリコン材料と炭素材料のエッチング速度を測定し、炭素材料のエッチング速度に対するシリコン材料のエッチング速度の比であるエッチング選択比を算出した。結果を表２に示す。

[0119]（実施例８～１５）

エッチングガスが、サンプル１－３の２，２，４，４－テトラフルオロ－１，３－ジチエタンと表２に示す第２のエッチング化合物（テトラフルオロメタン、三フッ化窒素、六フッ化硫黄、ジフルオロメタン、塩素ガス、ヘキサフルオロ－１，３－ブタジエン、オクタフルオロシクロブタン、又は水素ガス）のガスとアルゴンの混合ガスである点と、これら３種のガスの流量が表２に示すとおりである点以外は、実施例１の場合と同様の操作を行って、エッチング試験体のエッチングを行った。そして、実施例１の場合と同様に、シリコン材料と炭素材料のエッチング速度を測定し、炭素材料のエッチング速度に対するシリコン材料のエッチング速度の比であるエッチング選択比を算出した。結果を表２に示す。

[0120] なお、エッチングガス中の各金属の濃度の総和は、次の式により算出した。

エッチングガス中の各金属の濃度の総和＝（$M_1\times V_1\times X_1+M_3\times V_3\times X_3$）／（$M_1\times V_1+M_2\times V_2+M_3\times V_3$）

ただし、M_1はフルオロジチエタンの分子量、M_2は不活性ガス（アルゴン）の原子量、M_3は第２のエッチング化合物の分子量、V_1はフルオロジチエタンのガスの流量、V_2は不活性ガスの流量、V_3は第２のエッチング化合物の流量、X_1はフルオロジチエタンが含有する各金属の濃度の総和、X_3は第２のエッチング化合物が含有する各金属の濃度の総和である。

[0121]（比較例６～１２及び参考例１）

エッチングガスが、表２に示す第２のエッチング化合物のガスとアルゴン

の混合ガスである点と、これら２種のガスの流量が表２に示すとおりである点以外は、実施例１の場合と同様の操作を行って、エッチング試験体のエッチングを行った。そして、実施例１の場合と同様に、シリコン材料と炭素材料のエッチング速度を測定し、炭素材料のエッチング速度に対するシリコン材料のエッチング速度の比であるエッチング選択比を算出した。結果を表２に示す。

[0122] なお、エッチングガス中の各金属の濃度の総和は、次の式により算出した。

エッチングガス中の各金属の濃度の総和＝$M_3 \times V_3 \times X_3$／（$M_2 \times V_2 + M_3 \times V_3$）

ただし、M_2は不活性ガス（アルゴン）の原子量、M_3は第２のエッチング化合物の分子量、V_2は不活性ガスの流量、V_3は第２のエッチング化合物の流量、X_3は第２のエッチング化合物が含有する各金属の濃度の総和である。

[0123] 実施例１～７及び比較例１～５の結果から、以下のことが分かった。すなわち、フルオロジチエタンを含有し且つ金属の濃度を低減したエッチングガスを用いることにより、炭素材料であるフォトレジストとアモルファスカーボンのエッチング速度がシリコン材料のエッチング速度に比べて遅いか、又は、フルオロジチエタンに由来する化合物からなる膜が炭素材料上に形成され炭素材料がエッチングされなかった。その結果、炭素材料に比べてシリコン材料が選択的にエッチングされた。

[0124] また、含有する各金属の濃度の総和が１００質量ｐｐｂであるエッチングガスを用いた実施例６や、２７５質量ｐｐｂであるエッチングガスを用いた実施例７は、５０質量ｐｐｂ未満であるエッチングガスを用いた他の実施例に比べて、炭素材料に対するシリコン材料のエッチング選択比が若干低下する傾向が見られたものの十分に高かった。一方、含有する各金属の濃度の総和が５００質量ｐｐｂ以上であるエッチングガスを用いた場合（比較例１～５）は、炭素材料に対するシリコン材料のエッチング選択比が低かった。これらのことから、フルオロジチエタンから不純物である金属を取り除くこと

によって、炭素材料に対するシリコン材料のエッチング選択比を向上させることが可能であることが示唆された。

[0125] 実施例８～１５及び比較例６～１２の結果から、以下のことが分かった。すなわち、フルオロジチエタンと第二のエッチング化合物でエッチングを行った実施例８～１５は、フルオロジチエタンを用いず第二のエッチング化合物のみでエッチングを行った比較例６～１２に比べて、炭素材料に対するシリコン材料のエッチング選択比が高かった。

[0126] また、第二のエッチング化合物として水素ガスを用いた実施例１５は、水素ガスを含有しないエッチングガスを用いた場合に比べて、炭素材料に対するシリコン材料のエッチング選択比が高かった。このことから、第二のエッチング化合物として水素ガスを用いることにより、炭素材料に対するシリコン材料のエッチング選択比を向上させることが可能であることが分かった。

[0127] 金属の濃度が高い六フッ化硫黄をエッチングガスに用いた参考例１と、金属の濃度が低い六フッ化硫黄をエッチングガスに用いた比較例８とを比べると、シリコン材料、炭素材料ともにエッチング速度が同程度であった。このことから、金属の濃度の低減によるエッチング選択比の向上効果は、特定のエッチングガスに特有のものであることが示唆された。

符号の説明

[0128] ２００・・・エッチング装置

２１０・・・チャンバー

２２０・・・上部電極

２２１・・・下部電極

３００・・・フルオロジチエタンガス供給部

３１０・・・不活性ガス供給部

３２０・・・第二のエッチング化合物ガス供給部

４００・・・被エッチング部材

請求の範囲

[請求項1] エッチング化合物を含有するエッチングガスを、前記エッチングガスによるエッチングの対象であるエッチング対象物と前記エッチングガスによるエッチングの対象ではない非エッチング対象物とを有する被エッチング部材に接触させ、前記非エッチング対象物に比べて前記エッチング対象物を選択的にエッチングするエッチング工程を備え、

前記エッチング対象物はシリコン材料を有し、前記非エッチング対象物は炭素材料を有し、

前記エッチング化合物は、化学式$C_xF_yS_2$で表されるフルオロジチエタンであり、前記化学式中のｘは２以上６以下、ｙは４以上１２以下であり、

前記エッチングガスは、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及びモリブデンのうちの少なくとも１種の金属を含有するか又は含有せず、前記金属を含有する場合は、含有する全種の前記金属の濃度の総和が３００質量ｐｐｂ以下であるエッチング方法。

[請求項2] 前記フルオロジチエタンは、２，２，４，４－テトラフルオロ－１，３－ジチエタン、１，１，２，２，３，３，４，４－オクタフルオロ－１，３－ジチエタン、２，２，４－トリフルオロ－４－トリフルオロメチル－１，３－ジチエタン、２，２，４－ジフルオロ－２，４－ビス（トリフルオロメチル）－１，３－ジチエタン、及び２，２，４，４－テトラキス（トリフルオロメチル）－１，３－ジチエタンのうちの少なくとも１種を有する請求項１に記載のエッチング方法。

[請求項3] 前記シリコン材料は、ケイ素化合物及びポリシリコンのうち少なくとも一方を有し、前記ケイ素化合物は、酸素原子及び窒素原子のうち少なくとも一方とケイ素原子とを有する化合物である請求項１又は請求項２に記載のエッチング方法。

[請求項4] 前記炭素材料は、フォトレジスト及びアモルファスカーボンのうち

少なくとも一方を有する請求項１又は請求項２に記載のエッチング方法。

[請求項5] 前記エッチングガスは、前記フルオロジチエタンと、第二のエッチング化合物及び不活性ガスのうち少なくとも一方と、を含有する請求項１又は請求項２に記載のエッチング方法。

[請求項6] 前記第二のエッチング化合物は、三フッ化窒素、六フッ化硫黄、塩素ガス、水素ガス、及び炭素数１以上７以下のフルオロカーボンのうちの少なくとも１種である請求項５に記載のエッチング方法。

[請求項7] 前記フルオロカーボンは、テトラフルオロメタン、ジフルオロメタン、及びヘキサフルオロブタジエンのうちの少なくとも１種である請求項６に記載のエッチング方法。