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。特許文献１、２に開示のドライエッチング方法で炭素材料にホール（例えば貫通孔）を形成する際には、エッチングに対して耐性を有するポリマーがエッチング化合物から生成され、該ポリマーからなる保護膜がホールの側壁面に形成される。そのため、ホールの側壁面のエッチングが抑制されるので、ボーイング（ｂｏｗｉｎｇ）が生じにくい。すなわち、ホールの深さ方向（エッチング方向）の中間部の側壁面がホールの径方向（ホールの深さ方向に対して直交する方向）にエッチングされることにより側壁面が円柱形状ではなく樽型形状となる現象が生じにくい。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許公報　第６６７６７２４号

特許文献2：日本国特許公開公報　２０２１年第１０６２１２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、垂直加工性のさらなる向上が要求されている。

すなわち、エッチングによりホールを形成する際にホールの側壁面にボーイングが生じにくいドライエッチングプロセスが求められている。

本発明は、エッチングによるホールの形成時にホールの側壁面にボーイングが生じにく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を有する被エッチング部材に接触させて、前記エッチング対象物をプラズマエッチングし、前記エッチング対象物にホールを形成するエッチング工程を備え、

前記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１００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］ 前記炭素材料は、アモルファスカーボン及び炭素ドープ酸化ケイ素のうち少なくとも一方を有する［１］又は［２］に記載のエッチング方法。

［４］　前記エッチングガスは、前記フルオロジチエタンと、第２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］～［３］のいずれか一項に記載のエッチング方法。

[0008] ［５］　前記第２のエッチング化合物は、酸素ガス、窒素ガス、及びフルオロカーボンのうちの少なくとも１種である［４］に記載のエッチング方法。

［６］　前記エッチング工程の温度条件が０℃以上４０℃以下である［１］～［５］のいずれか一項に記載のエッチング方法。

［７］　前記エッチング工程の圧力条件が１Ｐａ以上５Ｐａ以下である［１］～［６］のいずれか一項に記載のエッチング方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、エッチングによるホールの形成時にホールの側壁面にボーイングが生じにくい。

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]エッチング前の被エッチング部材の一例を示す断面図である。

[図5]エッチング後の被エッチング部材に形成されている反射防止膜層の開口部の形状を示す平面図である。

[図6]エッチング後の被エッチング部材に形成されたホールの形状を示す断面図である。

[図7]エッチング後の被エッチング部材に形成されている反射防止膜層の開口部の形状を示す平面図である。

[図8]エッチング後の被エッチング部材に形成されたホールの形状を示す断面図である。

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を有する被エッチング部材に接触させて、エッチング対象物をプラズマエッチングし、エッチング対象物にホールを形成するエッチング工程を備える。

[0013] 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１００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炭素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、炭素材料のエッチングが進行する。よって、本実施形態に係るエッチング方法によれば、プラズマエッチングによりエッチング対象物にホールを形成することができる。

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、ホールの側壁面にボーイングが生じることを抑制することができる。

[0015] 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、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にホールを形成するプラズマ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。

[0016] なお、本発明におけるホールとは、エッチング対象物の表面に開口し、エッチング対象物の表面に対して直交する方向に延びる孔である。ホールは、エッチング対象物を貫通する貫通孔でもよいし、貫通しない有底孔でもよい。ホールの平面形状（開口の形状）としては、円形、楕円形、多角形（例えば矩形）、自由閉曲線状、線状（例えばスリット状）等が挙げられる。

[0017] また、本発明におけるエッチングは、被エッチング部材が有するエッチング対象物の一部を除去してホールを形成することを意味し、被エッチング部材が有するエッチング対象物の一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、炭素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）をさらに包含してもよい。

さらに、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。

[0018] 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が用いられる。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。

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）。

[0019] 〔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、プラズマ化したエッチングガス環境下において炭素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。

[0020] 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可能である。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。

[0021] 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、炭素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。

[0022] エッチング対象物にホールを形成するエッチング工程においては、上記化合物の膜がホールの側壁面に形成される。その結果、ホールの側壁面のエッチングが抑制されるので、ホールを形成する際にホールの側壁面にボーイン

グが生じにくい。

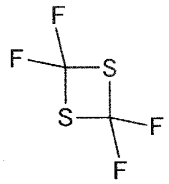
また、前記フルオロジチエタンは、分子内にフッ素原子を有しているため、前記フルオロジチエタンを含有するエッチングガスは、炭素材料を垂直方向にエッチングする作用が優れている。すなわち、エッチング対象物の表面に対して直交する方向に延びる孔を、エッチング対象物に形成する性能が優れている。

[0023] 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。

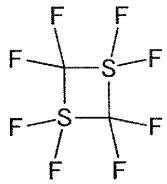
[0024] これらのフルオロジチエタンの中でも、入手が比較的容易であることから、フルオロジチエタンは、２，２，４，４－テトラフルオロ－１，３－ジチエタン、１，１，２，２，３，３，４，４－オクタフルオロ－１，３－ジチエタン、２，２，４－トリフルオロ－４－トリフルオロメチル－１，３－ジチエタン、２，４－ジフルオロ－２，４－ビス（トリフルオロメチル）－１，３－ジチエタン、及び２，２，４，４－テトラキス（トリフルオロメチル）－１，３－ジチエタンがより好ましく、気化が比較的容易であることから、２，２，４，４－テトラフルオロ－１，３－ジチエタンがさらに好ましい。

[0025]

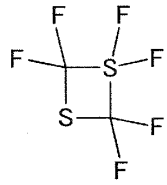
[化1]



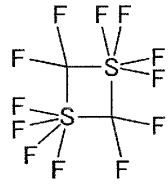
[0026] [化2]



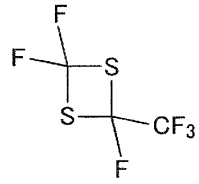
[0027] [化3]



[0028] [化4]

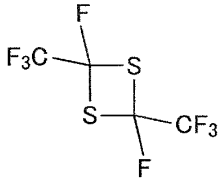


[0029] [化5]

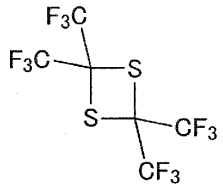


[0030]

[化6]



[0031] [化7]



[0032] 〔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。

[0033] 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、炭素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く、例えば０体積%超過１００体積%未満とすることができる。

[0034] ただし、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、本実施形態に係るエッチング方法におけるエッチングプロセスの種類に応じて適宜調整してもよい。例えば、本実施形態に係るエッチング方法におけるエッチングプロセスが非交互プロセスであるか交互プロセスであるかによって、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を適宜変更してもよい。

[0035] ここで、非交互プロセスとは、ホールの深さを増大させる炭素材料のエッチングとフルオロジチエタンから生成されるポリマーからなる保護膜のホールの側壁面への形成とを同時に実施し、且つ、エッチング開始からエッチン

グ終了までプラズマを発生させ続けるエッチングプロセスである。

[0036] また、交互プロセスとは、ホールの深さを増大させるエッチングを行うプロセス（以下、「深堀プロセス」と記す）と、フルオロジチエタンから生成されるポリマーからなる保護膜をホールの側壁面に堆積させることを主に行うプロセス（以下、「側壁面保護プロセス」と記す）とを、交互に繰り返すエッチングプロセスである。深堀プロセスと比較するとホールの深さの増大の程度は小さいものの、側壁面保護プロセスにおいても、ホールの深さを増大させるエッチングは進行する。また、交互プロセスでは、深堀プロセスと側壁面保護プロセスを切り替える際に、プラズマの発生を停止する。

[0037] 非交互プロセスの場合は、ホールの側壁面への保護膜の過剰な堆積を抑制するために、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比較的低くてもよく、例えば０．１体積％以上４０体積％以下であることが好ましく、０．５体積％以上２０体積％以下であることがより好ましく、１体積％以上１０体積％以下であることがさらに好ましい。

[0038] 交互プロセスの場合は、深堀プロセスにおいて用いられるエッチングガスと、側壁面保護プロセスにおいて用いられるエッチングガスとで、エッチング化合物の濃度は同一でもよいし異なっていてもよいが、深堀プロセスにおいて用いられるエッチングガスの方が側壁面保護プロセスにおいて用いられるエッチングガスよりも、エッチング化合物の濃度が低いことが好ましい。

[0039] 深堀プロセスにおいては、炭素材料のエッチング速度を高めるために、エッチングガスはエッチング化合物を含有しなくてもよいし、あるいは、エッチングガスのエッチング化合物の濃度は低くてもよく、例えば０体積％超過１０体積％以下であることが好ましく、０体積％超過５体積％以下であることがより好ましい。

側壁面保護プロセスにおいては、保護膜の形成を速めるために、エッチングガスのエッチング化合物の濃度は比較的高くてもよく、例えば２０体積％以上１００体積％以下であることが好ましく、３５体積％以上９０体積％以下であることがより好ましい。

[0040] エッチングガスのエッチング化合物の濃度が上記の数値範囲内で、且つ、エッチングガスが前記金属を含有しないか又は含有する全種の前記金属の濃度の総和が１００質量ｐｐｂ以下であれば、良好な形状のホールが形成されやすい。すなわち、ホールの側壁面のエッチングが抑制されるので、ホールを形成する際にホールの側壁面にボーイングが生じにくく、ホールの深さ方向（エッチング方向）の中間部の側壁面が樽型形状ではなく円柱形状になりやすい。

[0041] 例えば、ボーイングが生じているホールの側壁面のうち、ホールの径方向（ホールの深さ方向に対して直交する方向）に最も大きくエッチングされた部分の直径ＤＡと、ホールの底部の直径ＤＢとの比ＤＡ／ＤＢ（図６を参照）が、小さい数値となりやすく、例えば１．５以下となりやすい。

[0042] また、ホールを形成するために炭素材料の表面に積層するマスクには、炭素材料に転写するホールのパターンが形成されているが、エッチングガスのエッチング化合物の濃度が上記の数値範囲内で、且つ、エッチングガスが前記金属を含有しないか又は含有する全種の前記金属の濃度の総和が１００質量ｐｐｂ以下であれば、マスクに形成されているパターンの開口部の長径ＬＤと短径ＳＤの比ＬＤ／ＳＤ（図５を参照）は、エッチング終了後においても１．１０以下となりやすい。

[0043] マスクに形成されているパターンの開口部の正円性がエッチング中に損なわれると、ホールにボーイングやネッキングが生じやすくなり、ホールの加工形状が悪化するおそれがある。すなわち、本実施形態に係るエッチング方法は、ホールを形成するためにマスクに形成されているパターンを高い精度で炭素材料に転写することが可能なエッチング方法である。

[0044] なお、エッチング対象物に形成するホールの平面形状（開口の形状）としては、円形、楕円形、多角形（例えば矩形）、自由閉曲線状、線状（例えばスリット状）等が挙げられる。

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２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２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。

[0045] エッチングガスがエッチング化合物とともに第２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、炭素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。

[0046] 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２のエッチング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第２のエッチング化合物を含有している場合と比べて、上記のエッチング特性を改善できる場合がある。

なお、エッチング選択比とは、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のエッチング速度に対する、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（例えばシリコン材料）のエッチング速度の比である。

[0047] 第２のエッチング化合物とは、炭素材料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。また、第２のエッチング化合物は、分子内に酸素原子（Ｏ）、窒素原子（Ｎ）、及びフッ素原子（Ｆ）のうち少なくとも１種を有する化合物である。エッチング速度、エッチング選択比等のエッチング特性を任意の値に調整する目的で、エッチングガスに第２のエッチング化合物を添加してもよい。

[0048] 第２のエッチング化合物の例としては、酸素ガス（O_2）、オゾン（O_3）、窒素ガス（N_2）、亜酸化窒素（N_2O）、一酸化窒素（ＮＯ）、二酸化窒素（NO_2）、フッ化ニトロシル（ＮＯＦ）、硫化カルボニル（ＣＯＳ）、二酸化硫黄（SO_2）、三酸化硫黄（SO_3）、フッ素ガス（F_2）、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）、フルオロカーボンが挙げられる。第２

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。

[0049] フルオロカーボンとは、炭化水素が有する水素原子（Ｈ）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（Ｃ）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、窒素原子、酸素原子、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。

[0050] 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）、ヘキサフルオロエタン（C_2F_6）、オクタフルオロプロパン（C_3F_8）、オクタフルオロ－２－ブテン（C_4F_8、Ｅ体及びＺ体）、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））、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）、フッ化カルボニル（COF_2）等が挙げられる。

これらの第２のエッチング化合物の中でも、入手の容易さと炭素材料のエッチング速度の高さの観点から、酸素ガス、窒素ガス、テトラフルオロメタン、フッ化カルボニル、オクタフルオロ－２－ブテン、ヘキサフルオロ－１，３－ブタジエンがより好ましい。

[0051] エッチングガス中に含有される第２のエッチング化合物の濃度は、特に限定されるものではない。例えば非交互プロセスの場合は、エッチングガス中に含有される第２のエッチング化合物の濃度は、８０体積％以上１００体積％未満であることが好ましく、９０体積％以上９９体積％以下であることがより好ましく、９５体積％以上９９体積％以下であることがさらに好ましい。

[0052] また、例えば交互プロセスの深堀プロセスの場合は、エッチングガス中に含有される第２のエッチング化合物の濃度は、０体積％超過１００体積％以下とすることができるが、炭素材料のエッチング速度を高速化できるという観点から、５０体積％以上１００体積％以下とすることが好ましく、８０体積％以上１００体積％以下とすることがより好ましい。

[0053] さらに、例えば交互プロセスの側壁面保護プロセスの場合は、エッチングガス中に含有される第２のエッチング化合物の濃度は、０体積％超過１００体積％未満とすることができるが、０体積％超過５０体積％以下とすることが好ましく、０体積％超過４０体積％以下とすることがより好ましい。

エッチングガス中に含有される第２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、ホールの側壁面への保護膜の過剰な堆積を抑制することができる作用や、炭素材料のエッチング速度を高速化できる作用などが奏されやすい。

[0054] 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２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。

[0055] エッチングガスに含有される不活性ガスの濃度は、０体積％以上１００体積％未満とすることができるが、０体積％超過９０体積％以下とすることが好ましく、１体積％以上７０体積％以下とすることがより好ましく、３体積％以上５０体積％以下とすることがさらに好ましい。不活性ガスの濃度が前記範囲内であれば、ホールの側壁面への保護膜の過剰な堆積を抑制することができる作用や、プラズマの着火性を向上させる作用などが奏されやすい。

[0056] 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２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。

[0057] 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、水素ガス（H_2）、二酸化炭素（CO_2）、水（H_2O）、フッ化水素（ＨＦ）、塩化水素（ＨＣＩ）、硫化水素（H_2S）、二酸化硫黄（SO_2）、メタン（CH_4）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。

[0058] 前記不純物ガスのうち水、フッ化水素、塩化水素、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。

[0059] 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。

[0060] 〔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。

[0061] その結果、マスクに形成されているパターンの開口部の正円性がエッチング中に損なわれ、ホールにボーイングやネッキングが生じやすくなり、ホールの加工形状が悪化するおそれがある。したがって、エッチングガス中の金属の濃度は、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、クロマトグラフィー等の一般的な精製方法を用いることができる。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 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１００質量ｐｐｂ以下とする必要がある。そうすれば、エッチングによるホールの形成時にホールの側壁面にボーイングが生じることを抑制することができる。

[0065] 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及び非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。

[0066] 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１００質量ｐｐｂ以下であることが好ましく、１質量ｐｐｂ以上８０質量ｐｐｂ以下であることがより好ましく、２質量ｐｐｂ以上５０質量ｐｐｂ以下であることがさらに好ましい。

[0067]〔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、エッチング工程で任意の形状に加工される部材であり、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を有する。エッチング対象物は炭素材料を有する。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、エッチング対象物とともに、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していてもよい。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。

[0068] 被エッチング部材がエッチング対象物と非エッチング対象物を有する場合、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。

[0069]〔エッチング対象物〕

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、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、２０質量％以上１００質量％以下の炭素（Ｃ）を有する材料を指し、５０質量％以上１００質量％未満の炭素を有することが好ましく、７０質量％以上１００質量％未満の炭素を有することがより好ましい。炭素材料の具体例としては、アモルファスカーボン、炭素ドープ酸化ケイ素（ＳｉＯＣ）、フォトレジスト材料等が挙げられる。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。なお、炭素ドープ酸化ケイ素とは、炭素原子、酸素原子、及びケイ素原子を有する化合物である。ただし、炭素ドープ酸化ケイ素は、炭素原子、酸素原子、及びケイ素原子以外の原子をさらに有していてもよく、例えば水素原子をさらに有していてもよい。

[0071] 炭素材料を有するエッチング対象物を被エッチング部材に形成する方法は、特に限定されるものではなく、炭素材料の製膜に一般的に用いられる方法を採用することができる。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。

[0072] ＰＥＣＶＤ法を用いる炭素材料の製膜には炭化水素前駆体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。炭化水素前駆体の具体例としては、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。

[0073] 〔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。

[0074] 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物質を有するが、このような物質のみで形成されているものであってもよいし、上記物質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、上記物質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。

[0075] 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転写層（レジスト又はマスク）として利用して、非エッチング対象物のパターンをエッチング対象物に転写し、エッチング対象物を所定の形状にパターニングする（例えばホールを形成する）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。

[0076] 非エッチング対象物が有する上記物質は、炭素の含有量が少ないことが好ましく、炭素の含有量が２０質量％未満であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることがさらに好ましく、３質量％以下であることが特に好ましい。

[0077] このような物質の例としては、ポリシリコン、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素、反射防止膜、金属窒化物、金属酸化物、金属シリサイド等が挙げられる。これらの物質は、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。

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。

[0078] さらに、反射防止膜とは、底面反射防止コーティング（ＢＡＲＣ：Bottom Anti-Reflective Coating）層として一般的に使用されるもの等を指し、具体例としては、ポリスルホン、ポリアミド等の樹脂が挙げられる。この樹脂は、炭素の含有量が２０質量％未満であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることがさらに好ましい。

[0079] さらに、金属窒化物、金属酸化物、金属シリサイドが有する金属としては、半導体製造におけるハードマスクとして一般的に用いられるものが利用できる。例えば、チタン（Ｔｉ）、スズ（Ｓｎ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ハフニウム（Ｈｆ）、ランタン（Ｌａ）、タングステン、銅、コバルト、ニッケル等が挙げられる。

[0080] 転写層のパターニング方法は、転写層を所望の形状にパターニングすることが可能であれば特に限定されるものではないが、例えば、選択的堆積法（Ｓｅｌｅｃｔｉｖｅ　ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）、フォトリソグラフィ、エッチング等のパターニング方法を用いることができる。

[0081] 〔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、－２０℃以上６０℃以下とすることがより好ましく、０℃以上４０℃以下とすることがさらに好ましい。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、ホールの形成時にホールの側壁面にボーイングが生じにくい。

[0082] 〔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、０．１Ｐａ以上５Ｐａ以下とすることがより好ましく、１Ｐａ以上５Ｐａ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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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２のエッチング化合物のガスを供給する第２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２のエッチング化合物ガス供給部３２０を接続する第２のエッチング化合物ガス供給用配管３２１と、を有している。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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２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２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。

[0092] 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２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。

[0093] 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。

[0094] 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２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２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

[0095] 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。

[0096]（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。

[0097] 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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] 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。

[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] 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。

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] 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であるので、アルゴン中の金属の濃度は無視した。後述する他の調製例並びに各実施例及び各比較例においても同様に、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ったので、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。

[0107]

[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	44	10	8	11	10	387	81	380	23	12	15	81	1062
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。

[0108] （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。

[0109] 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。

[0110] 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。

[0111]（調製例６）

調製例１の場合と同様にして、ＳｙｎＱｕｅｓｔ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ社製の硫化カルボニルを精製し、未精製の硫化カルボニルと精製した硫化カルボニルとについて、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。未精製品をサンプル６－１、精製品をサンプル６－２とする。

[0112]（実施例１－１）

本実施例は、前述の非交互プロセスの実施例である。サムコ株式会社製の容量結合型プラズマエッチング装置ＲＩＥ－１０ＮＲを用いて、エッチング試験体のプラズマエッチングを行った。エッチング試験体は、図４に示す構造を有している。すなわち、一辺２ｃｍの正方形状のシリコン基板１００の上に膜厚１００ｎｍのエッチストップ層１０１が形成されており、エッチストップ層１０１の上に膜厚５００ｎｍのカーボン層１０２が形成されており、カーボン層１０２の上に転写層として膜厚４０ｎｍの反射防止膜層１０３が形成されている。

[0113] エッチストップ層１０１は酸窒化ケイ素で形成されており、カーボン層１

０２はアモルファスカーボンで形成されており、反射防止膜層１０３は日産化学株式会社製のリソグラフィー用反射防止コーティング材ＡＲＣ（登録商標）で形成されている。上記アモルファスカーボン中の炭素の含有量は７７質量％であり、ＡＲＣ（登録商標）中の炭素の含有量は３質量％である。

[0114] また、反射防止膜層１０３にはホールパターンが形成されている。すなわち、図４に示すように、反射防止膜層１０３には複数の貫通孔１０３ａが形成されている。この貫通孔１０３ａの平面形状（開口の形状）は円形であり、その直径は１００ｎｍである。反射防止膜層１０３のホールパターンは、以下のような手順で形成した。

[0115] まず、反射防止膜層１０３の上に膜厚２５０ｎｍのフォトレジスト層（図示せず）を形成した後に、所定のパターンが描画されたフォトマスク（図示せず）を介してフォトレジストを露光した。そして、フォトレジスト層の露光された部分を溶剤で除去することによってパターニングを行った。

[0116] 次に、パターニングされたフォトレジスト層をマスクとして反射防止膜層１０３をエッチングし、フォトレジスト層のパターンを反射防止膜層１０３に転写することによって、反射防止膜層１０３に貫通孔１０３ａを形成した。なお、フォトレジストとしては、東京応化工業株式会社製のＴＡＲＦ（登録商標）を使用した。

[0117] 次に、プラズマエッチングの条件について説明する。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、第２のエッチング化合物である酸素ガスとの混合ガスである。チャンバーに導入するサンプル１－３の流量を５ｍＬ／ｍｉｎ、酸素ガスの流量を９５ｍＬ／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５体積％に調整した。

[0118] 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＝（$M_1 \times V_1 \times X_1 + M_3 \times V_3 \times$

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。

[0119] チャンバーの内部の圧力を１Ｐａ、ＲＦパワー（高周波電源のパワー）を４００Ｗ、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、酸素ガスの流量、圧力、ＲＦ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。

[0120] 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、エッチング試験体の反射防止膜層１０３の貫通孔１０３ａを日本電子株式会社製の走査顕微鏡ＪＳＭ－７９００Ｆを用いて観察した。すなわち、反射防止膜層１０３の貫通孔１０３ａを、反射防止膜層１０３の表面に直交する方向の上方側から観察し、貫通孔１０３ａの開口部の長径ＬＤと短径ＳＤを測定した（図５を参照）。そして、長径ＬＤと短径ＳＤの比（長径ＬＤ／短径ＳＤ）を算出した。結果を表２に示す。

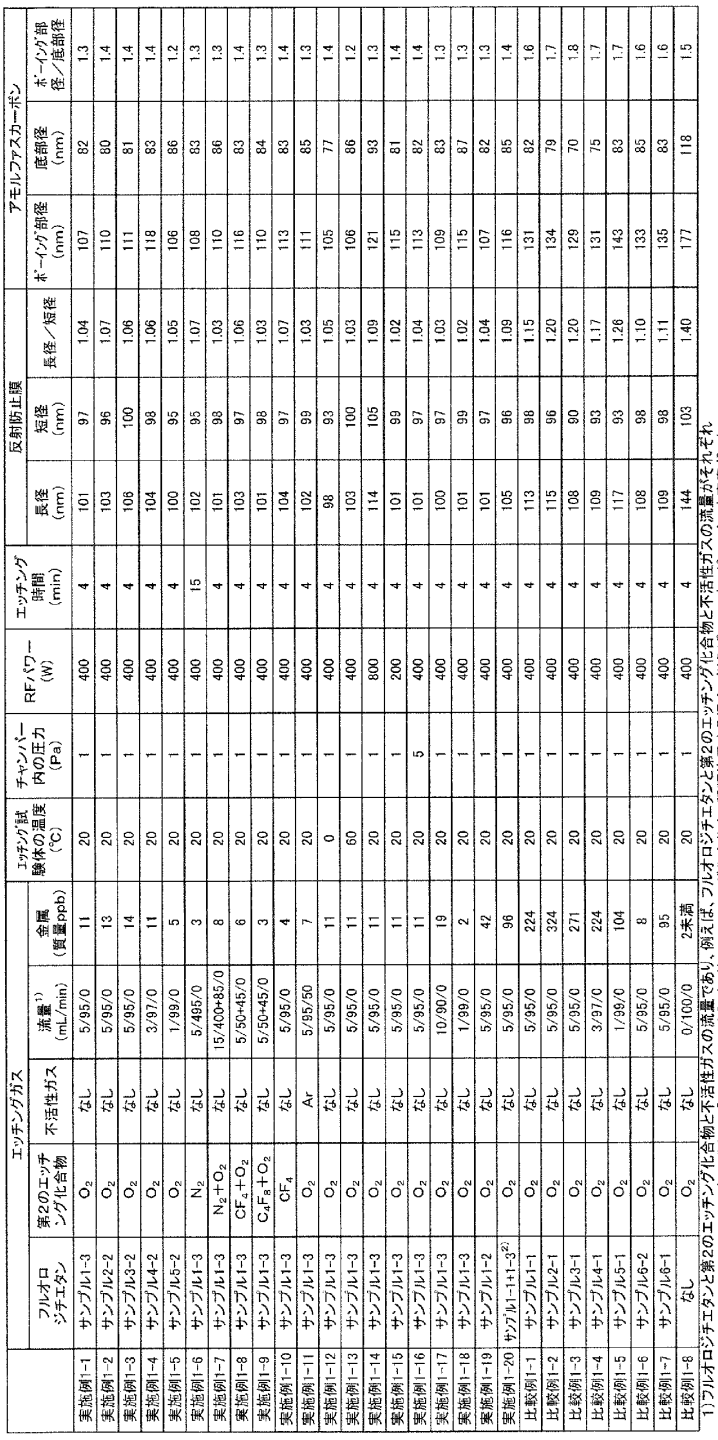
[0121] また、エッチング終了後にチャンバー内から取り出したエッチング試験体を切断し、その断面を走査顕微鏡で観察した。すなわち、切断により現れる断面が、反射防止膜層１０３の表面に直交する平面となるように且つ貫通孔１０３ａの中心を通るように、エッチング試験体を切断し、反射防止膜層１０３のパターンが転写されてカーボン層１０２に形成されたホール１０５の断面を観察した。

[0122] そして、ボーイングが生じているホール１０５の側壁面１０５ａのうち、ホール１０５の径方向（ホール１０５の深さ方向に対して直交する方向）に最も大きくエッチングされた部分の直径ＤＡ（以下、「ボーイング部径ＤＡ

」と記すこともある）を測定するとともに、ホール１０５の底部の直径ＤＢ（以下、「底部径ＤＢ」と記すこともある）を測定した（図６を参照）。このボーイング部径ＤＡと底部径ＤＢとの比（ＤＡ／ＤＢ）を算出することにより、ホール１０５の側壁面１０５ａの形状を分析した。結果を表２に示す。なお、ホール１０５の底部とは、ホール１０５の側壁面１０５ａのうち、カーボン層１０２とカーボン層１０２の直下に存在する層（本実施例の場合はエッチストップ層１０１）との境界の近傍部分を意味する。

[0123]

[表2]



	エッチングガス				エッチング試験体の温度(℃)	チャンバー内の圧力(Pa)	RFパワー(W)	エッチング時間(min)	反射防止膜			アモルファスカーボン		
	フルオロシクロペンテン	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)				長径(nm)	短径(nm)	長径／短径	ボーイング部径(nm)	底部径(nm)	ボーイング部径／底部径
実施例1-1	サンプル1-3	O_2	なし	5/95/0	11	20	1	400	4	101	97	1.04	107	82	1.3
実施例1-2	サンプル2-2	O_2	なし	5/95/0	13	20	1	400	4	103	96	1.07	110	80	1.4
実施例1-3	サンプル3-2	O_2	なし	5/95/0	14	20	1	400	4	106	100	1.06	111	81	1.4
実施例1-4	サンプル4-2	O_2	なし	3/97/0	11	20	1	400	4	104	98	1.06	118	83	1.4
実施例1-5	サンプル5-2	O_2	なし	1/99/0	5	20	1	400	4	100	95	1.05	106	86	1.2
実施例1-6	サンプル1-3	N_2	なし	5/495/0	3	20	1	400	15	102	95	1.07	108	83	1.3
実施例1-7	サンプル1-3	N_2+O_2	なし	15/400+85/0	8	20	1	400	4	101	98	1.03	110	86	1.3
実施例1-8	サンプル1-3	CF_4+O_2	なし	5/50+45/0	6	20	1	400	4	103	97	1.06	116	83	1.4
実施例1-9	サンプル1-3	$C_4F_8+O_2$	なし	5/50+45/0	3	20	1	400	4	101	98	1.03	110	84	1.3
実施例1-10	サンプル1-3	CF_4	なし	5/95/0	4	20	1	400	4	104	97	1.07	113	83	1.4
実施例1-11	サンプル1-3	O_2	Ar	5/95/50	7	20	1	400	4	102	99	1.03	111	85	1.3
実施例1-12	サンプル1-3	O_2	なし	5/95/0	11	0	1	400	4	98	93	1.05	105	77	1.4
実施例1-13	サンプル1-3	O_2	なし	5/95/0	11	60	1	400	4	103	100	1.03	106	86	1.2
実施例1-14	サンプル1-3	O_2	なし	5/95/0	11	20	1	800	4	114	105	1.09	121	93	1.3
実施例1-15	サンプル1-3	O_2	なし	5/95/0	11	20	1	200	4	101	99	1.02	115	81	1.4
実施例1-16	サンプル1-3	O_2	なし	5/95/0	11	20	5	400	4	101	97	1.04	113	82	1.4
実施例1-17	サンプル1-3	O_2	なし	10/90/0	19	20	1	400	4	100	97	1.03	109	83	1.3
実施例1-18	サンプル1-3	O_2	なし	1/99/0	2	20	1	400	4	101	99	1.02	115	87	1.3
実施例1-19	サンプル1-2	O_2	なし	5/95/0	42	20	1	400	4	101	97	1.04	107	82	1.3
実施例1-20	サンプル1-1+1-3[2]	O_2	なし	5/95/0	96	20	1	400	4	105	96	1.09	116	85	1.4
比較例1-1	サンプル1-1	O_2	なし	5/95/0	224	20	1	400	4	113	98	1.15	131	82	1.6
比較例1-2	サンプル2-1	O_2	なし	5/95/0	324	20	1	400	4	115	96	1.20	134	79	1.7
比較例1-3	サンプル3-1	O_2	なし	5/95/0	271	20	1	400	4	108	90	1.20	129	70	1.8
比較例1-4	サンプル4-1	O_2	なし	3/97/0	224	20	1	400	4	109	93	1.17	131	75	1.7
比較例1-5	サンプル5-1	O_2	なし	1/99/0	104	20	1	400	4	117	93	1.26	143	83	1.7
比較例1-6	サンプル6-2	O_2	なし	5/95/0	8	20	1	400	4	108	98	1.10	133	85	1.6
比較例1-7	サンプル6-1	O_2	なし	5/95/0	95	20	1	400	4	109	98	1.11	135	83	1.6
比較例1-8	なし	O_2	なし	0/100/0	2未満	20	1	400	4	144	103	1.40	177	118	1.5

1)フルオロシクロペンテンと第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、フルオロシクロペンテンと第2のエッチング化合物と不活性ガスの流量がそれぞれ5mL/min、95mL/min、0mL/minである場合は、「5／95／0」と記す。第2のエッチング化合物を2種類使用する場合、例えば、フルオロシクロペンテンと窒素ガスと酸素ガスと不活性ガスの流量がそれぞれ15mL/min、400mL/min、85mL/min、0mL/minである場合は、「15／400＋85／0」と記す。

2)40体積%のサンプル1－1と60体積%のサンプル1－3との混合物

[0124] （実施例１－２～１－１０、１－１２～１－２０及び比較例１－１～１－５

）

フルオロジチエタンとして表２に示すものを使用した点と、第２のエッチング化合物として表２に示すものを使用した点と、フルオロジチエタンのガスと第２のエッチング化合物のガスの流量が表２に示すとおりである点と、エッチング試験体の温度等の各種エッチング条件が表２に示すとおりである点以外は、実施例１－１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。なお、実施例１－７、１－８、１－９については、表２に示すとおり、２種類の第２のエッチング化合物を併用した。

[0125] そして、実施例１－１の場合と同様に、貫通孔１０３ａの開口部の長径ＬＤと短径ＳＤを測定して、長径ＬＤと短径ＳＤの比（長径ＬＤ／短径ＳＤ）を算出するとともに、ホール１０５のボーイング部径ＤＡと底部径ＤＢを測定して、ボーイング部径ＤＡと底部径ＤＢの比（ＤＡ／ＤＢ）を算出した。結果を表２に示す。

[0126] （実施例１－１１）

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－ジチエタンと酸素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１－１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１－１の場合と同様に、長径ＬＤと短径ＳＤの測定及びこれらの比の算出、並びに、ボーイング部径ＤＡと底部径ＤＢの測定及びこれらの比の算出を行った。結果を表２に示す。

[0127] （比較例１－６、１－７）

サンプル１－３のフルオロジチエタンの代わりに未精製の硫化カルボニル（サンプル６－１）又は精製した硫化カルボニル（サンプル６－２）を使用した点以外は、実施例１－１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１－１の場合と同様に、長径ＬＤと短径ＳＤの測定及びこれらの比の算出、並びに、ボーイング部径ＤＡと底部径ＤＢの測定及びこれ

らの比の算出を行った。結果を表２に示す。

[0128]（比較例１－８）

エッチングガスが酸素ガスである点以外は、実施例１－１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１－１の場合と同様に、長径ＬＤと短径ＳＤの測定及びこれらの比の算出、並びに、ボーイング部径ＤＡと底部径ＤＢの測定及びこれらの比の算出を行った。結果を表２に示す。

[0129]（実施例２－１）

本実施例は、前述の交互プロセスの実施例である。以下に説明する点以外は、実施例１－１と同様にエッチングを行った。実施例１－１に用いたエッチング試験体と同様のエッチング試験体を、前述の交互プロセスでエッチングした。まず深堀プロセスを実施し、次に側壁面保護プロセスを実施した。これを１サイクルとして、合計５サイクル行った。

[0130] 深堀プロセス用のエッチングガスとして、第２のエッチング化合物である酸素ガスを用いた。エッチング条件は、酸素ガスの流量１００ｍＬ／ｍｉｎ、ＲＦパワー４００Ｗ、チャンバーの内部の圧力１Ｐａ、エッチング試験体の温度２０℃、エッチング時間４０秒間である。

[0131] 側壁面保護プロセス用のエッチングガスとして、サンプル１－３の２，２，４，４－テトラフルオロ－１，３－ジチエタンと第２のエッチング化合物である酸素ガスとの混合ガスを用いた。エッチング条件は、サンプル１－３の流量２０ｍＬ／ｍｉｎ、酸素ガスの流量３０ｍＬ／ｍｉｎ、ＲＦパワー４００Ｗ、チャンバーの内部の圧力１Ｐａ、エッチング試験体の温度２０℃、ガスの流通時間２０秒間である。

エッチングが終了したら、実施例１－１の場合と同様に、長径ＬＤと短径ＳＤの測定及びこれらの比の算出、並びに、ボーイング部径ＤＡと底部径ＤＢの測定及びこれらの比の算出を行った。結果を表３に示す。

[0132]

[表3]

	深堀プロセスのエッチングガス			側壁面保護プロセスのエッチングガス				エッチング試験体の温度(℃)		反射防止膜			アモルファスカーボン		
	第2のエッチング化合物	添加ガス	流量[1)] (mL/min)	金属 (質量ppb)	フルオロシクロエタン	第2のエッチング化合物	流量[2)] (mL/min)	金属 (質量ppb)	深堀プロセス	側壁面保護プロセス	長径 (nm)	短径 (nm)	長径／短径	ボーイング部径 (nm)	底部径 (nm)	ボーイング部径／底部径
実施例2-1	O_2	なし	100/0	2未満	サンプル1-3	O_2	20/30	40	20	20	101	98	1.03	107	82	1.3
実施例2-2	O_2	なし	100/0	2未満	サンプル1-3	なし	10/0	52	20	20	100	96	1.04	113	76	1.5
実施例2-3	O_2	Ar	80/20	2未満	サンプル1-3	O_2	20/30	40	20	20	100	97	1.03	108	76	1.4
実施例2-4	O_2	なし	100/0	2未満	サンプル1-3	O_2	20/30	40	20	40	103	99	1.04	108	85	1.3
実施例2-5	O_2	なし	100/0	2未満	サンプル1-3	O_2	20/30	40	40	40	100	99	1.01	115	86	1.3
実施例2-6	O_2	サンプル1-3	95/5	11	サンプル1-3	O_2	20/30	40	20	20	100	98	1.02	106	83	1.3
比較例2-1	O_2	なし	100/0	2未満	サンプル1-1	O_2	20/30	815	20	20	114	95	1.20	131	82	1.6

1)第2のエッチング化合物と添加ガスの流量であり、例えば、第2のエッチング化合物と添加ガスの流量がそれぞれ100mL/min、0mL/minである場合は、「100／0」と記す。
2)フルオロシクロエタンと第2のエッチング化合物の流量であり、例えば、フルオロシクロエタンと第2のエッチング化合物の流量がそれぞれ20mL/min、30mL/minである場合は、「20／30」と記す。

[0133] （実施例２－２～２－６及び比較例２－１）

深堀プロセス用のエッチングガス及び側壁面保護プロセス用のエッチングガスの種類と流量、及び、エッチング試験体の温度が表３に示すとおりである点以外は、実施例２－１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１－１の場合と同様に、長径ＬＤと短径ＳＤの測定及びこれらの比の算出、並びに、ボーイング部径ＤＡと底部径ＤＢの測定及びこれらの比の算出を行った。結果を表３に示す。

[0134]（実施例３－１）

エッチストップ層１０１が窒化ケイ素で形成されており、カーボン層１０２が炭素ドープ酸化ケイ素で形成されている点と、反射防止膜層１０３の貫通孔１０３ａの直径が５０ｎｍである点と、第２のエッチング化合物としてヘキサフルオロ－１，３－ブタジエンと酸素ガスを使用した点以外は、実施例１－１７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。

[0135] 炭素ドープ酸化ケイ素は、アプライドマテリアルズ社製のＢｌａｃｋ　Ｄｉａｍｏｎｄ－３（登録商標）であり、Ｂｌａｃｋ　Ｄｉａｍｏｎｄ－３（登録商標）中の炭素の含有量は２７質量％である。

そして、実施例１－１の場合と同様に、長径ＬＤと短径ＳＤの測定及びこれらの比の算出、並びに、ボーイング部径ＤＡと底部径ＤＢの測定及びこれらの比の算出を行った。結果を表４に示す。

[0136]

[表4]

	エッチングガス				エッチング試験体の温度（℃）	チャンバー内の圧力（Pa）	RFパワー（W）	エッチング時間（min）	反射防止膜			炭素添加酸化シリコン		
	フルオロジチエタン	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）				長径（nm）	短径（nm）	長径／短径	ボーイング部径（nm）	底部径（nm）	ボーイング部径／底部径
実施例3-1	サンプル1-3	$C_4F_6+O_2$	なし	10/40-50/0	8	20	1	400	4	51	48	1.06	54	46	1.2
実施例3-2	サンプル2-2	$C_4F_6+O_2$	なし	10/40-50/0	10	20	1	400	4	53	49	1.08	56	42	1.3
実施例3-3	サンプル3-2	$C_4F_6+O_2$	なし	10/40-50/0	12	20	1	400	4	53	49	1.08	55	45	1.2
実施例3-4	サンプル4-2	$C_4F_6+O_2$	なし	10/40-50/0	13	20	1	400	4	55	50	1.10	55	45	1.2
実施例3-5	サンプル5-2	$C_4F_6+O_2$	なし	10/40-50/0	15	20	1	400	4	54	49	1.10	57	48	1.2
実施例3-6	サンプル1-3	$C_4F_6+N_2$	なし	15/85+400/0	8	20	1	400	4	52	48	1.08	56	43	1.3
実施例3-7	サンプル1-3	$C_4F_6+O_2$	なし	20/40+40/0	15	20	1	400	4	51	49	1.04	53	42	1.3
実施例3-8	サンプル1-3	$C_4F_6+O_2$	Ar	10/40+50/50	7	20	1	400	4	50	47	1.06	61	44	1.4
実施例3-9	サンプル1-3	$C_4F_6+O_2$	なし	10/40+50/0	8	0	1	400	4	50	46	1.09	57	40	1.4
実施例3-10	サンプル1-3	$C_4F_6+O_2$	なし	10/40+50/0	8	60	1	400	4	52	48	1.08	53	46	1.2
実施例3-11	サンプル1-3	$C_4F_6+O_2$	なし	10/40+50/0	8	20	1	800	4	55	50	1.10	54	44	1.2
実施例3-12	サンプル1-3	$C_4F_6+O_2$	なし	10/40+50/0	8	20	5	400	4	51	47	1.09	50	36	1.4
実施例3-13	サンプル1-3	$C_4F_6+O_2$	なし	10/40+50/0	8	20	1	400	4	53	48	1.10	52	43	1.2
実施例3-14	サンプル1-3	$C_4F_6+O_2$	なし	10/40+50/0	8	20	1	400	4	50	47	1.06	58	46	1.3
実施例3-15	サンプル1-3	$C_4F_6+O_2$	なし	10/40+50/0	8	20	1	400	4	51	48	1.06	54	46	1.2
実施例3-16	サンプル1-2	$C_4F_6+O_2$	なし	10/40+50/0	33	20	1	400	4	51	48	1.06	54	46	1.2
比較例3-1	サンプル1-1	$C_4F_6+O_2$	なし	10/40+50/0	178	20	1	400	4	54	45	1.20	67	41	1.6
比較例3-2	サンプル2-1	$C_4F_6+O_2$	なし	10/40+50/0	262	20	1	400	4	50	38	1.32	66	37	1.8
比較例3-3	サンプル3-1	$C_4F_6+O_2$	なし	10/40+50/0	218	20	1	400	4	51	43	1.19	66	41	1.6
比較例3-4	サンプル4-1	$C_4F_6+O_2$	なし	10/40+50/0	271	20	1	400	4	50	42	1.19	65	35	1.9
比較例3-5	サンプル5-1	$C_4F_6+O_2$	なし	10/40+50/0	313	20	1	400	4	55	46	1.20	61	38	1.6
比較例3-6	サンプル6-2	$C_4F_6+O_2$	なし	10/40+50/0	4	20	1	400	4	58	47	1.23	83	44	1.9
比較例3-7	サンプル6-1	$C_4F_6+O_2$	なし	10/40+50/0	73	20	1	400	4	59	47	1.26	83	44	1.9
比較例3-8	なし	$C_4F_6+O_2$	なし	0/40+50/0	2未満	20	1	400	4	63	47	1.34	88	57	1.5

1）フルオロジチエタンと第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、フルオロジチエタンとC_4F_6と酸素ガスと不活性ガスの流量がそれぞれ10mL/min、40mL/min、50mL/min、0mL/minである場合は、「10／40＋50／0」と記す。

[0137]（実施例３－２～３－７、３－９～３－１６及び比較例３－１～３－５）

フルオロジチエタンとして表４に示すものを使用した点と、第２のエッチング化合物として表４に示すものを使用した点と、フルオロジチエタンのガスと第２のエッチング化合物のガスの流量が表４に示すとおりである点と、エッチング試験体の温度等の各種エッチング条件が表４に示すとおりである点以外は、実施例３－１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１－１の場合と同様に、長径ＬＤと短径ＳＤの測定及びこれらの比の算出、並びに、ボーイング部径ＤＡと底部径ＤＢの測定及びこれらの比の算出を行った。結果を表４に示す。

[0138]（実施例３－８）

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－ジチエタンと酸素ガスとヘキサフルオロ－１，３－ブタジエンとアルゴンの混合ガスである点と、これら４種のガスの流量が表４に示すとおりである点以外は、実施例３－１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１－１の場合と同様に、長径ＬＤと短径ＳＤの測定及びこれらの比の算出、並びに、ボーイング部径ＤＡと底部径ＤＢの測定及びこれらの比の算出を行った。結果を表４に示す。

[0139]（比較例３－６、３－７）

サンプル１－３のフルオロジチエタンの代わりに未精製の硫化カルボニル（サンプル６－１）又は精製した硫化カルボニル（サンプル６－２）を使用した点以外は、実施例３－１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１－１の場合と同様に、長径ＬＤと短径ＳＤの測定及びこれらの比の算出、並びに、ボーイング部径ＤＡと底部径ＤＢの測定及びこれらの比の算出を行った。結果を表４に示す。

[0140]（比較例３－８）

エッチングガスが酸素ガスとヘキサフルオロ－１，３－ブタジエンの混合

ガスである点以外は、実施例３－１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１－１の場合と同様に、長径ＬＤと短径ＳＤの測定及びこれらの比の算出、並びに、ボーイング部径ＤＡと底部径ＤＢの測定及びこれらの比の算出を行った。結果を表４に示す。

[0141]（実施例４－１）

本実施例は、前述の交互プロセスの実施例である。実施例３－１で用いたものと同様のエッチング試験体を用いた点と、深堀プロセスにおける第２のエッチング化合物としてヘキサフルオロ－１，３－ブタジエンと酸素ガスを使用した点と、フルオロジチエタンのガスと第２のエッチング化合物のガスの流量が表５に示すとおりである点以外は、実施例２－１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１－１の場合と同様に、長径ＬＤと短径ＳＤの測定及びこれらの比の算出、並びに、ボーイング部径ＤＡと底部径ＤＢの測定及びこれらの比の算出を行った。結果を表５に示す。

[0142]

[表5]

	深堀プロセスのエッチングガス			側壁面保護プロセスのエッチングガス			エッチング試験体の温度(℃)		反射防止膜			炭素添加酸化シリコン	
	第2のエッチング化合物	添加ガス	流量[1](mL/min)	金属(質量ppb)	フルオロシチエタン	第2のエッチング化合物	流量[2](mL/min)	金属(質量ppb)	深堀プロセス	側壁面保護プロセス	長径(nm)	短径(nm)	長径／短径	ボーイング部径(nm)	底部径(nm)	ボーイング部径／底部径
実施例4-1	$C_4F_6+O_2$	なし	50+50/0	2未満	サンプル1-3	O_2	10/40	29	20	20	51	48	1.06	51	44	1.2
実施例4-2	$C_4F_6+O_2$	なし	50+50/0	2未満	サンプル1-3	O_2	15/35	36	20	20	50	48	1.04	50	45	1.1
実施例4-3	$C_4F_6+O_2$	Ar	50+50/20	2未満	サンプル1-3	O_2	10/40	29	20	20	50	47	1.06	53	44	1.2
実施例4-4	$C_4F_6+O_2$	なし	50+50/0	2未満	サンプル1-3	O_2	10/40	29	20	40	51	49	1.04	52	45	1.2
実施例4-5	$C_4F_6+O_2$	なし	50+50/0	2未満	サンプル1-3	O_2	10/40	29	40	20	52	48	1.08	52	46	1.1
実施例4-6	$C_4F_6+O_2$	なし	50+50/0	2未満	サンプル1-3	O_2	10/40	29	40	40	51	50	1.02	55	46	1.2
実施例4-7	$C_4F_6+O_2$	サンプル1-3	45+50/5	4	サンプル1-3	O_2	10/40	29	20	20	51	47	1.09	52	40	1.3
比較例4-1	$C_4F_6+O_2$	なし	50+50/0	2未満	サンプル1-1	O_2	10/40	592	40	40	53	42	1.26	58	35	1.7

1)第2のエッチング化合物と添加ガスの流量であり、例えば、C_4F_6と酸素ガスと添加ガスの流量がそれぞれ50mL/min、50mL/min、0mL／minである場合は、「50／50／0」と記す。
2)フルオロシチエタンと第2のエッチング化合物の流量であり、例えば、フルオロシチエタンと第2のエッチング化合物の流量がそれぞれ10mL/min、40mL/minである場合は、「10／40」と記す。

[0143] （実施例４－２～４－７及び比較例４－１）

深堀プロセス用のエッチングガス及び側壁面保護プロセス用のエッチングガスの種類と流量、及び、エッチング試験体の温度が表５に示すとおりである点以外は、実施例４－１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１－１の場合と同様に、長径ＬＤと短径ＳＤの測定及びこれらの比の算出、並びに、ボーイング部径ＤＡと底部径ＤＢの測定及びこれらの比の算出を行った。結果を表５に示す。

[0144]（実施例５－１）

エッチング試験体の反射防止膜層１０３に形成された貫通孔１０３ａの平面形状が線状（図７を参照）である点以外は、実施例１－１の場合と同様にして、エッチング試験体のエッチングを行った。図７から分かるように、反射防止膜層１０３は、貫通孔１０３ａによって、複数の線状部分に分割されていて、この線状部分の幅は４００ｎｍであり、線状の貫通孔１０３ａの幅は２００ｎｍである。

[0145] エッチングが終了したら、実施例１－１の場合と同様にして、エッチング試験体の反射防止膜層１０３の貫通孔１０３ａを観察した。すなわち、反射防止膜層１０３の貫通孔１０３ａを、反射防止膜層１０３の表面に直交する方向の上方側から観察し、線状の貫通孔１０３ａの開口部の最大幅ＳＷを測定した（図７を参照）。結果を表６に示す。

[0146] また、実施例１－１の場合と同様にして、エッチング試験体を切断し、その断面を観察した。すなわち、切断により現れる断面が、反射防止膜層１０３の表面に直交する平面となるように且つ線状に延伸する反射防止膜層１０３の線状部分の延伸方向に直交する平面となるように、エッチング試験体を切断し、反射防止膜層１０３のパターンが転写されてカーボン層１０２に形成されたホール１０５の断面を観察した。

[0147] そして、ボーイングが生じているホール１０５の側壁面１０５ａのうち、ホール１０５の幅方向に最も大きくエッチングされた部分の幅ＷＡ（以下、「ボーイング部幅ＷＡ」と記すこともある）を測定するとともに、ホール１

０５の底部の幅ＷＢ（以下、「底部幅ＷＢ」と記すこともある）を測定した（図８を参照）。このボーイング部幅ＷＡと底部幅ＷＢとの比（ＷＡ／ＷＢ）を算出することにより、ホール１０５の側壁面１０５ａの形状を分析した。結果を表６に示す。

[0148]

[表6]

	エッチングガス				エッチング試験体の温度（℃）	チャンバー内の圧力（Pa）	RFパワー（W）	エッチング時間（min）	反射防止膜	アモルファスカーボン		
	フルオロジエタン	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）				最大幅（nm）	ボーイング部幅（nm）	底部幅（nm）	ボーイング部幅／底部幅
実施例5-1	サンプル1-3	O_2	なし	5/95/0	11	20	1	400	4	200	200	190	1.1
実施例5-2	サンプル2-2	O_2	なし	5/95/0	13	20	1	400	4	205	221	190	1.2
実施例5-3	サンプル3-2	O_2	なし	5/95/0	14	20	1	400	4	200	210	190	1.1
実施例5-4	サンプル4-2	O_2	なし	3/97/0	11	20	1	400	4	200	205	183	1.1
実施例5-5	サンプル5-2	O_2	なし	1/99/0	5	20	1	400	4	207	224	193	1.2
実施例5-6	サンプル1-3	N_2	なし	5/495/0	3	20	1	400	15	200	200	172	1.2
実施例5-7	サンプル1-3	N_2+O_2	なし	15/400+85/0	8	20	1	400	4	200	210	186	1.1
実施例5-8	サンプル1-3	CF_4+O_2	なし	5/50+45/0	6	20	1	400	4	200	212	191	1.1
実施例5-9	サンプル1-3	$C_4F_8+O_2$	なし	5/50+45/0	3	20	1	400	4	200	200	177	1.1
実施例5-10	サンプル1-3	CF_4	なし	5/95/0	4	20	1	400	4	200	200	169	1.2
実施例5-11	サンプル1-3	O_2	Ar	5/95/50	7	20	1	400	4	200	200	182	1.1
実施例5-12	サンプル1-3	O_2	なし	5/95/0	11	0	1	400	4	200	217	178	1.2
実施例5-13	サンプル1-3	O_2	なし	5/95/0	11	60	1	400	4	200	200	193	1.0
実施例5-14	サンプル1-3	O_2	なし	5/95/0	11	20	1	800	4	200	205	181	1.1
実施例5-15	サンプル1-3	O_2	なし	5/95/0	11	20	1	200	4	200	200	172	1.2
実施例5-16	サンプル1-3	O_2	なし	5/95/0	11	20	5	400	4	200	200	181	1.1
実施例5-17	サンプル1-3	O_2	なし	10/90/0	19	20	1	400	4	200	200	182	1.1
実施例5-18	サンプル1-3	O_2	なし	1/99/0	2	20	1	400	4	200	210	185	1.1
実施例5-19	サンプル1-2	O_2	なし	5/95/0	42	20	1	400	4	200	227	178	1.3
実施例5-20	サンプル1+1-3[2]	O_2	なし	5/95/0	96	20	1	400	4	205	229	175	1.3
比較例5-1	サンプル1-1	O_2	なし	5/95/0	224	20	1	400	4	221	231	162	1.4
比較例5-2	サンプル2-1	O_2	なし	5/95/0	324	20	1	400	4	214	233	170	1.4
比較例5-3	サンプル3-1	O_2	なし	5/95/0	271	20	1	400	4	210	235	169	1.4
比較例5-4	サンプル4-1	O_2	なし	3/97/0	224	20	1	400	4	212	233	172	1.4
比較例5-5	サンプル5-1	O_2	なし	1/99/0	104	20	1	400	4	224	231	169	1.4
比較例5-6	サンプル6-2	O_2	なし	5/95/0	8	20	1	400	4	212	251	185	1.4
比較例5-7	サンプル6-1	O_2	なし	5/95/0	95	20	1	400	4	210	249	182	1.4
比較例5-8	なし	O_2	なし	0/100/0	2未満	20	1	400	4	287	311	209	1.5

1）フルオロジエタンと第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5mL/min、95mL/min、0mL/minである場合は、「5／95／0」と記す。第2のエッチング化合物を2種類使用する場合、例えば、フルオロジエタンと窒素ガスと酸素ガスと不活性ガスの流量がそれぞれ15mL/min、400mL/min、85mL/min、0mL/minである場合は、「15／400＋85／0」と記す。

2）40体積%のサンプル1－1と60体積%のサンプル1－3との混合物

[0149] （実施例５－２～５－１０、５－１２～５－２０及び比較例５－１～５－５

）

フルオロジチエタンとして表６に示すものを使用した点と、第２のエッチング化合物として表６に示すものを使用した点と、フルオロジチエタンのガスと第２のエッチング化合物のガスの流量が表６に示すとおりである点と、エッチング試験体の温度等の各種エッチング条件が表６に示すとおりである点以外は、実施例５－１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。なお、実施例５－７、５－８、５－９については、表６に示すとおり、２種類の第２のエッチング化合物を併用した。また、実施例５－２０については、表６に示す通り、フルオロジチエタンとしてサンプル１－１とサンプル１－３の混合物を使用した。

そして、実施例５－１の場合と同様に、線状の貫通孔１０３ａの開口部の最大幅ＳＷを測定するとともに、ボーイング部幅ＷＡと底部幅ＷＢを測定して、ボーイング部幅ＷＡと底部幅ＷＢとの比（ＷＡ／ＷＢ）を算出した。結果を表６に示す。

[0150]（実施例５－１１）

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－ジチエタンと酸素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６に示すとおりである点以外は、実施例５－１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５－１の場合と同様に、線状の貫通孔１０３ａの開口部の最大幅ＳＷを測定するとともに、ボーイング部幅ＷＡと底部幅ＷＢを測定して、ボーイング部幅ＷＡと底部幅ＷＢとの比（ＷＡ／ＷＢ）を算出した。結果を表６に示す。

[0151]（比較例５－６、５－７）

サンプル１－３のフルオロジチエタンの代わりに未精製の硫化カルボニル（サンプル６－１）又は精製した硫化カルボニル（サンプル６－２）を使用した点以外は、実施例５－１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５－１の場合と同様に、線状の貫通孔１０３ａの開口部の最大幅ＳＷを測定するとともに、ボーイング部幅ＷＡと底部幅ＷＢを測定して、ボーイング部幅ＷＡと底部幅ＷＢとの比（ＷＡ／ＷＢ）を算出した。結果を表６に示す。

[0152] （比較例５－８）

エッチングガスが酸素ガスである点以外は、実施例５－１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５－１の場合と同様に、線状の貫通孔１０３ａの開口部の最大幅ＳＷを測定するとともに、ボーイング部幅ＷＡと底部幅ＷＢを測定して、ボーイング部幅ＷＡと底部幅ＷＢとの比（ＷＡ／ＷＢ）を算出した。結果を表６に示す。

[0153] （実施例６－１）

本実施例は、前述の交互プロセスの実施例である。実施例５－１に用いたエッチング試験体を用いた点以外は、実施例２－１と同様にエッチングを行った。エッチングが終了したら、実施例５－１の場合と同様に、線状の貫通孔１０３ａの開口部の最大幅ＳＷを測定するとともに、ボーイング部幅ＷＡと底部幅ＷＢを測定して、ボーイング部幅ＷＡと底部幅ＷＢとの比（ＷＡ／ＷＢ）を算出した。結果を表７に示す。

[0154]

[表7]

	深堀プロセスのエッチングガス				側壁面保護プロセスのエッチングガス				エッチング試験体の温度(℃)		反射防止膜	アモルファスカーボン	
	第2のエッチング化合物	添加ガス	流量[1)] (mL/min)	金属 (質量ppb)	フルオロシクロエタン	第2のエッチング化合物	流量[2)] (mL/min)	金属 (質量ppb)	深堀プロセス	側壁面保護プロセス	最大幅 (nm)	ボーイング部幅 (nm)	底部幅 (nm)	ボーイング部幅／底部幅
実施例6-1	O_2	なし	100/0	2未満	サンプル1-3	O_2	20/30	40	20	20	200	200	190	1.1
実施例6-2	O_2	なし	100/0	2未満	サンプル1-3	なし	10/0	52	20	20	200	200	187	1.1
実施例6-3	O_2	Ar	80/20	2未満	サンプル1-3	O_2	20/30	40	20	20	200	200	189	1.1
実施例6-4	O_2	なし	100/0	2未満	サンプル1-3	O_2	20/30	40	20	40	200	200	191	1.0
実施例6-5	O_2	なし	100/0	2未満	サンプル1-3	O_2	20/30	40	40	40	200	200	189	1.1
実施例6-6	O_2	サンプル1-3	95/5	11	サンプル1-3	O_2	20/30	40	20	20	200	200	190	1.1
比較例6-1	O_2	なし	100/0	2未満	サンプル1-1	O_2	20/30	815	20	20	220	231	170	1.4

1)第2のエッチング化合物と添加ガスの流量であり、例えば、第2のエッチング化合物と添加ガスの流量がそれぞれ100mL/min、0mL/minである場合は、「100／0」と記す。
2)フルオロシクロエタンと第2のエッチング化合物の流量であり、例えば、フルオロシクロエタンと第2のエッチング化合物の流量がそれぞれ20mL/min、30mL/minである場合は、「20／30」と記す。

[0155] （実施例６－２～６－６及び比較例６－１）

深堀プロセス用のエッチングガス及び側壁面保護プロセス用のエッチングガスの種類と流量、及び、エッチング試験体の温度が表７に示すとおりである点以外は、実施例６－１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５－１の場合と同様に、線状の貫通孔１０３ａの開口部の最大幅ＳＷを測定するとともに、ボーイング部幅ＷＡと底部幅ＷＢを測定して、ボーイング部幅ＷＡと底部幅ＷＢとの比（ＷＡ／ＷＢ）を算出した。結果を表７に示す。

[0156] 実施例１－１～１－５、１－１９の結果から、以下のことが分かる。すなわち、フルオロジチエタンと酸素ガスの混合ガスをエッチングガスとして用いることにより、反射防止膜層の開口部直下のカーボン層が、エッチストップ層が露出するまでエッチングされたことが分かる。この際、エッチング後の反射防止膜層の開口部の長径ＬＤと短径ＳＤの比（ＬＤ／ＳＤ）は１．０４～１．０７であり、長径ＬＤは１００～１０６ｎｍ、短径ＳＤは９５～１００ｎｍであった。また、ボーイング部径ＤＡと底部径ＤＢとの比（ＤＡ／ＤＢ）が１．２～１．４であることから、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。

[0157] 実施例１－６～１－１０の結果から、以下のことが分かる。すなわち、第２のエッチング化合物として窒素ガス、窒素ガスと酸素ガスの混合ガス、テトラフルオロメタンと酸素ガスの混合ガス、オクタフルオロシクロブタンと酸素ガスの混合ガス、テトラフルオロメタンを用いても、エッチングは問題なく進行し、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。

[0158] 実施例１－１１の結果から、エッチングガスに希釈ガスとしてアルゴンを加えてもエッチングは問題なく進行することが分かる。

実施例１－１２、１－１３の結果から、エッチング試験体の温度を０℃、６０℃とした場合でも、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。また、温度が高くなるにしたがって、反射防止膜層

の開口部の長径ＬＤと短径ＳＤの比（ＬＤ／ＳＤ）及びボーイング部径ＤＡと底部径ＤＢとの比（ＤＡ／ＤＢ）が１に近づく傾向がみられた。

[0159] 実施例１－１４、１－１５の結果から、ＲＦパワーを２００Ｗ、８００Ｗとした場合でも、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。また、ＲＦパワーを向上させると、反射防止膜層の開口部の長径ＬＤ、短径ＳＤ及びボーイング部径ＤＡ、底部径ＤＢがいずれも長くなる傾向がみられた。

[0160] 実施例１－１６の結果から、圧力を５Ｐａとした場合でも、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。

実施例１－１７、実施例１－１８の結果から、フルオロジチエタンと酸素ガスの流量比を変更した場合でも、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。

[0161] 比較例１－１～１－５では、未精製のフルオロジチエタンを用いたため、反射防止膜層の開口部の長径ＬＤと短径ＳＤの比（ＬＤ／ＳＤ）が１．１５以上となり、ボーイング部径ＤＡと底部径ＤＢとの比（ＤＡ／ＤＢ）が１．６以上となった。この結果より、金属を含有するフルオロジチエタンをエッチングガスに用いると、ボーイングが生じてカーボン層の加工形状が悪化することが分かる。

[0162] 比較例１－６、１－７の結果から、硫化カルボニルを用いて反射防止膜層のパターンをカーボン層に転写する場合は、硫化カルボニル中の金属の有無にかかわらず、フルオロジチエタンを含有するガスをエッチングガスとして用いた場合よりも、カーボン層の加工形状は悪化した。この結果から、金属の含有量の低減によるカーボン層の加工形状の改善効果は、特定の硫黄化合物でしか発現しないものであることが示唆された。

また、比較例１－８では、フルオロジチエタンを含有しないエッチングガスを用いたため、カーボン層の加工形状が悪化した。このことから、フルオロジチエタンの使用がカーボン層の加工形状の改善に効果的であることが分かる。

[0163] 実施例２－１の結果から、交互プロセスでエッチングを行っても、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。

実施例２－２の結果から、側壁面保護プロセスに使用するエッチングガスに酸素ガスが含有されていなくても、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。

実施例２－３の結果から、エッチングガス中にアルゴンが含有されていても、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。

[0164] 実施例２－４、２－５の結果から、深堀プロセスと側壁面保護プロセスでエッチング試験体の温度を変更した場合や、深堀プロセスと側壁面保護プロセスのエッチング試験体の温度をいずれも４０℃とした場合でも、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。

比較例２－１の結果から、金属を含有するフルオロジチエタンをエッチングガスに用いると、ボーイングが生じてカーボン層の加工形状が悪化することが分かる。

[0165] 実施例３－１～３－５、３－１５、３－１６の結果から、フルオロジチエタンを含有するエッチングガスを用いれば、反射防止膜層に形成したパターンの貫通孔の直径が５０ｎｍである場合でも、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。

実施例３－６～３－１４の結果から、エッチング試験体の温度、ＲＦパワー等の各種エッチング条件を種々変更しても、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。

[0166] 比較例３－１～３－５では、未精製のフルオロジチエタンを用いたため、反射防止膜層の開口部の長径ＬＤと短径ＳＤの比（ＬＤ／ＳＤ）が１．１９以上となり、ボーイング部径ＤＡと底部径ＤＢとの比（ＤＡ／ＤＢ）が１．６以上となった。この結果より、金属を含有するフルオロジチエタンをエッチングガスに用いると、ボーイングが生じてカーボン層の加工形状が悪化することが分かる。

[0167] 比較例３－６、３－７の結果から、硫化カルボニルを用いて反射防止膜層のパターンをカーボン層に転写する場合は、硫化カルボニル中の金属の有無にかかわらず、フルオロジチエタンを含有するガスをエッチングガスとして用いた場合よりも、カーボン層の加工形状は悪化した。この結果から、金属の含有量の低減によるカーボン層の加工形状の改善効果は、特定の硫黄化合物でしか発現しないものであることが示唆された。

また、比較例３－８では、フルオロジチエタンを含有しないエッチングガスを用いたため、カーボン層の加工形状が悪化した。このことから、フルオロジチエタンの使用がカーボン層の加工形状の改善に効果的であることが分かる。

[0168] 実施例４－１～４－６の結果から、フルオロジチエタンを含有するエッチングガスを用いれば、反射防止膜層に形成したパターンの貫通孔の直径が５０ｎｍである場合でも、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。

比較例４－１の結果から、金属を含有するフルオロジチエタンをエッチングガスに用いると、ボーイングが生じてカーボン層の加工形状が悪化することが分かる。

[0169] 実施例５－１～５－５、５－１９の結果から、以下のことが分かる。すなわち、フルオロジチエタンと酸素ガスの混合ガスをエッチングガスとして用いることにより、反射防止膜層の開口部直下のカーボン層が、エッチストップ層が露出するまでエッチングされたことが分かる。この際、エッチング後の反射防止膜層の線状の貫通孔１０３ａの開口部の最大幅ＳＷは２００～２０７ｎｍであった。また、ボーイング部幅ＷＡと底部幅ＷＢとの比（ＷＡ／ＷＢ）が１．１～１．３であることから、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。

[0170] 実施例５－６～５－１０の結果から、以下のことが分かる。すなわち、第２のエッチング化合物として窒素ガス、窒素ガスと酸素ガスの混合ガス、テトラフルオロメタンと酸素ガスの混合ガス、オクタフルオロシクロブタンと

酸素ガスの混合ガス、テトラフルオロメタンを用いても、エッチングは問題なく進行し、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。

[0171] 実施例５－１１の結果から、エッチングガスに希釈ガスとしてアルゴンを加えてもエッチングは問題なく進行することが分かる。

実施例５－１２、５－１３の結果から、エッチング試験体の温度を０℃、６０℃とした場合でも、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。また、温度が高くなるにしたがって、ボーイング部幅ＷＡと底部幅ＷＢとの比（ＷＡ／ＷＢ）が１に近づく傾向がみられた。

[0172] 実施例５－１４、５－１５の結果から、ＲＦパワーを２００Ｗ、８００Ｗとした場合でも、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。また、ＲＦパワーを向上させると、反射防止膜層の線状の貫通孔１０３ａの開口部の最大幅ＳＷ、及び、ボーイング部幅ＷＡ、底部幅ＷＢがいずれも長くなる傾向がみられた。

[0173] 実施例５－１６の結果から、圧力を５Ｐａとした場合でも、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。

実施例５－１７、５－１８の結果から、フルオロジチエタンと酸素ガスの流量比を変更した場合でも、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。

[0174] 比較例５－１～５－５では、未精製のフルオロジチエタンを用いたため、反射防止膜層の線状の貫通孔１０３ａの開口部の最大幅ＳＷが２１０ｎｍ以上となり、ボーイング部幅ＷＡと底部幅ＷＢとの比（ＷＡ／ＷＢ）が１．４となった。この結果より、金属を含有するフルオロジチエタンをエッチングガスに用いると、ボーイングが生じてカーボン層の加工形状が悪化することが分かる。

[0175] 比較例５－６、５－７の結果から、硫化カルボニルを用いて反射防止膜層のパターンをカーボン層に転写する場合は、硫化カルボニル中の金属の有無にかかわらず、フルオロジチエタンを含有するガスをエッチングガスとして

用いた場合よりも、カーボン層の加工形状は悪化した。この結果から、金属の含有量の低減によるカーボン層の加工形状の改善効果は、特定の硫黄化合物でしか発現しないものであることが示唆された。

[0176] また、比較例５－８では、フルオロジチエタンを含有しないエッチングガスを用いたため、カーボン層の加工形状が悪化した。このことから、フルオロジチエタンの使用がカーボン層の加工形状の改善に効果的であることが分かる。

実施例６－１の結果から、交互プロセスでエッチングを行っても、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。

[0177] 実施例６－２の結果から、側壁面保護プロセスに使用するエッチングガスに酸素ガスが含有されていなくても、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。

実施例６－３の結果から、エッチングガス中にアルゴンが含有されていても、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。

[0178] 実施例６－４、６－５の結果から、深堀プロセスと側壁面保護プロセスでエッチング試験体の温度を変更した場合や、深堀プロセスと側壁面保護プロセスのエッチング試験体の温度をいずれも４０℃とした場合でも、反射防止膜層のパターンがカーボン層に問題なく転写されたことが分かる。

比較例６－１の結果から、金属を含有するフルオロジチエタンをエッチングガスに用いると、ボーイングが生じてカーボン層の加工形状が悪化することが分かる。

符号の説明

[0179] １００・・・シリコン基板
１０２・・・カーボン層
１０３・・・反射防止膜層
１０３ａ・・・貫通孔
１０５・・・ホール

１０５ａ・・・側壁面

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２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を有する被エッチング部材に接触させて、前記エッチング対象物をプラズマエッチングし、前記エッチング対象物にホールを形成するエッチング工程を備え、

前記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１００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、２，４－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] 前記炭素材料は、アモルファスカーボン及び炭素ドープ酸化ケイ素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4] 前記エッチングガスは、前記フルオロジチエタンと、第２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5] 前記第２のエッチング化合物は、酸素ガス、窒素ガス、及び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４に記載のエッチング方法。

[請求項6] 前記エッチング工程の温度条件が０℃以上４０℃以下である請求項１又は請求項２に記載のエッチング方法。

[請求項7] 前記エッチング工程の圧力条件が１Ｐａ以上５Ｐａ以下である請求項１又は請求項２に記載のエッチング方法。